



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259344

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 5/08  
C 01 B 25/38  
C 01 G 53/00

(22) Přihlášeno 10 04 86

(21) PV 2617-86.B

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 14 04 89

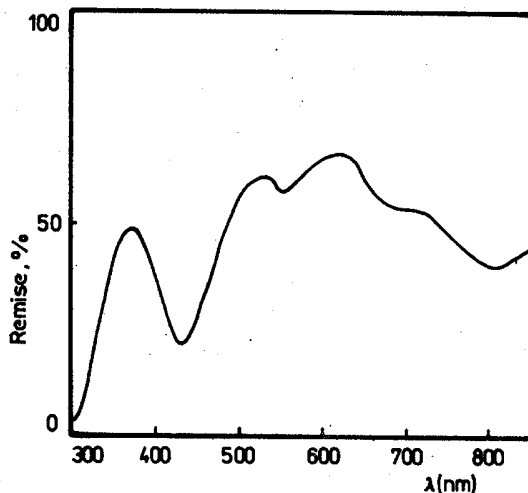
(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Antikorozní termicky vysoce stabilní žlutozelený pigment

Řešení se týká použití difosforečnanu dinikelnatého jako antikorozního termicky vysoce stabilního pigmentu, který je navíc žlutozelený. Je snadno aplikovatelný do nátěrových a jiných ochranných hmot. Pigment je zcela stabilní až téměř do 1 400 °C, takže je použitelný i pro speciální vysoko-teplotní účely. Koncentrace pigmentu v ochranné hmotě nutná k docílení dostatečných antikorozních účinků je poměrně nízká. Řešení může mít použití v pigmentářské technologii, v průmyslu nátěrových hmot i jiných protikorozně ochranných vrstev.



Vynález se týká použití difosforečnanu dinikelnatého jako antikoroziního termicky vysoce stabilního žlutozeleného pigmentu.

Do nedávné doby byly nejpoužívanějšími antikoroziními pigmenty některé sloučeniny olova a sloučeniny na základě chromanu zinečnatého. Jednalo se o velmi kvalitní a účinné pigmenty, avšak jejich použití vzhledem k toxicitě uvedených látek sebou neslo hygienicko-ekologické problémy. Proto jsou v poslední době nahrazovány fosforečnými sloučeninami, které mají schopnost potlačovat korozi kyslíkem ve vlhkém, vodném prostředí, zejména u železných, ocelových a litinových materiálů. V nich obsažené fosforečné anionty vážou totiž korozi uvolňované ionty železa do formy nerozpustného fosforečnanu, jež pak vytváří povlak, zároveň pasivující povrch kovu.

Příznivě se na antikoroziním působení fosforečnanů mohou projevovat také jejich kationty. Známá je jednak použití některých jednoduchých fosforečnanů a dále použití resp. navrhované použití některých kondenzovaných fosforečnanů. Z kondenzovaných fosforečnanů to jsou tzv. polyfosforečná skla /vyšší lineární fosforečnany/ a dále nejnověji autorem tohoto vynálezu navrhované použití cyklo-tetrafosforečnanů některých dvojmocných kovů a také použití některých nebarevných difosforečnanů - zinku, manganu, mědi a dále modrofialového difosforečnanu dikobaltnatého. /Navrhování či použití difosforečnanu dinikelnatého jako antikoroziního pigmentu není zatím známo/.

Z jednoduchých fosforečnanů je v současné době poměrně rozšířené použití dihydrátu dvou fosforečnanů zinečnatých -  $\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CaZn}_2/\text{PO}_4/2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a dále se používá i trihydrát fosforečnanu chromitého -  $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a také fosforečnany některých kovů alkalických zemí. Jednoduché fosforečnany však nedosahují svými antikoroziními účinky úrovně nejlepších pigmentů ze sloučenin olova. Proto je nutné aplikovat je do nátěrových hmot v poměrně velkých množstvích /koncentracích/, aby antikoroziní působení bylo dostatečně účinné. Jejich další nevýhoda je založena na skutečnosti, že je třeba použít je ve formě definovaných hydrátů /tj. s určitým obsahem krystalové vody/, neboť jen tyto jsou dostatečně účinné.

Tím je také výrazně omezena jejich termická stabilita /maximálně do teplot okolo  $150^\circ\text{C}$ / a nelze je tedy použít do antikoroziních vrstev - povlaků pro vyšeteplovní účely. Navíc může tato termická nestabilita komplikovat závěrečné mechanicko-tepelné operace úpravy pigmentu nebo také jeho dispergaci do antikoroziních hmot. V některých případech použití, může být další nevýhodou jednoduchých fosforečnanů, také jejich určitá rozpustnost ve vodných především v ne zcela neutrálních prostředích /např. působením tzv. kyselých dešťů/. Mohou se tak časem znehodnocovat nátěry v důsledku jejich částečného vymývání. To při širokém použití některých těchto látek jako antikoroziních pigmentů může vést i k určitým hygienicko-ekologickým problémům /zejména v případě fosforečnanu chromitého, částečně i zinečnatého/. Příprava jednoduchých fosforečnanů, vzhledem k nutnosti získat je v poměrně čisté podobě a vždy s přesným obsahem krystalové vody, není technologicky jednoduchou operací.

Navíc vyžadují použití poměrně kvalitních surovin a mají poměrně vysoký obsah surovinově většinou náročnější složky kovu, jež je z hlediska antikoroziního působení méně účinná než složka fosforečná. Většina jednoduchých fosforečnanů /s výjimkou chromitého/ je navíc také pouze bílá, resp. bezbarvá s jen nepatrnými krycími vlastnostmi.

Ze skupiny kondenzovaných fosforečnanů, navrhovaných či používaných pro antikoroziní účely, jsou zatím nejznámější tzv. polyfosforečná skla. Jsou to vyšší lineární fosforečnany, které mají fosforečné anionty uspořádány do polymerního řetězce. Jako kationty obsahují většinou alkalické kovy /Na, K/, dále kovy alkalických zemí /Ca, Mg/ a v některých případech také další kationty /Zn, Cd, Al, Fe/.

/Případ použití či navržení vyšších lineárních fosforečnanů nikelnatých jako antikoroziních pigmentů není dosud znám/. Polyfosforečnanová skla však mají pro použití jako antikoroziní pigmenty rovněž některé nedostatky. Před svými antikoroziními účinky opět nedosahují úrovně nejlepších ze sloučenin olova.

I když je jejich termická stabilita výrazně vyšší než v případě hydrátů jednoduchých fosforečnanů, je rovněž omezená. Při teplotách 400 až 600 °C totiž dochází k jejich rekrystalizaci - ztrátě sklovitého charakteru a často také ztrátě charakteru aniontu v podobě vyššího polymeru, nelze je tedy použít do protikorozně-ochranných vrstev pro teploty ještě vyšší. Při aplikaci vyšších lineárních fosforečnanů vadí také jejich vyšší rozpustnost a dokonce sklon k navlhávání, jsou-li v práškovité-pigmentové podobě. Jejich částice aplikované v ochranných vrstvách pak mohou působením vlhkosti přecházet až na dihydrogenfosforečnany, které jsou snadno rozpustné a snadno se mohou vymývat, čímž se zmíněné vrstvy /např. nátěrové filmy/ rozrušují.

To je nevýhodné z hlediska požadavku na jejich dlouhodobé antikorozní působení, neboť se vrstvy stávají propustnými pro plynná a kapalná média způsobující korozi. Navíc při širokém použití některých těchto látek /např. s kationty Cd a Zn/ pak z toho mohou vznikat i určité hygienicko-ekologické problémy. Zřejmě největší nevýhodou vyšších lineárních fosforečnanů je energetická, materiálově-konstrukční a také technologická náročnost jejich přípravy. Je třeba je získávat cestou přes taveninu, při vysokých teplotách 800 až 1 300 °C, která je značně agresivní a z níž do určité míry i vytěká fosforečná složka. Oproti druhým typům fosforečnanových pigmentů jsou navíc vyšší lineární fosforečnany vzhledem ke svému sklovitému charakteru, náročnější na závěrečné operace jejich úpravy do podoby pigmentových částic /zejména drcení a mletí/. Komplikovanější je také jejich dispergace do nátěrových či jiných ochranných hmot. Většina polyfosforečnanových skel je rovněž prakticky nebarevná.

Dalším typem ze skupiny kondenzovaných fosforečnanů vhodných pro použití jako antikorozní pigmenty jsou v poslední době navrhované cyklo-tetrafosforečnany některých dvojmocných kovů, mj. i niklu. Tyto sloučeniny odstraňují většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany i pro vyšší lineární fosforečnany. Jsou to látky termicky velice stabilní, až do teplot svého tání, jež pro jednotlivé z nich leží v intervalu 800 až 1 280 °C. Nad teplotou tání však ztrácejí svoji strukturu i charakter cyklotetrafosforečnanu. Jsou také chemicky velice stabilní a jejich rozpustnost ve vodných i v ne zcela neutrálních prostředcích je velmi malá, takže jejich antikorozní působení má dlouhodobý charakter.

To však může být v některých případech jejich použití, zejména do vlhkých agresivních prostředí, kde je třeba rychlejšího uvolňování fosforečných pasivujících aniontů, rovněž určitou nevýhodou. Cyklo-tetrafosforečnany mají vysoký podíl fosforečné složky, který je 2 až 3krát vyšší než u jednoduchých fosforečnanů. To je předností těchto látek, neboť jde o složku z antikorozního hlediska nejužitečnější, avšak v některých případech může být při přípravě cyklotetrafosforečnanů složkou i surovinově náročnější. Operace přípravy cyklo-tetrafosforečnanů nejsou tak technologicky, energeticky a konstrukčně náročné jako bylo uvedeno u druhých fosforečných sloučenin, ale někdy jsou obtížnější zvládnutelné z hlediska docílení dostatečných výtěžností čistého produktu. Také většina cyklo-tetrafosforečnanů je bílá či bezbarvá. Barevný ve žlutozeleném odstínu je cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý, který je stabilní do teploty 1 280 °C. Jeho barevný odstín však nemá vysokou intenzitu.

Další skupina kondenzovaných fosforečnanů - difosforečnany některých kovů - navrhované nejnověji jako antikorozní pigmenty dále doplňuje výhody uvedené pro cyklo-tetrafosforečnany a posunuje oblast termické stability k ještě vyšším teplotám. Z dosud navrhovaných difosforečnanů je však pouze difosforečnan dikobaltnatý výrazně barevný v modrofialovém odstínu. Difosforečnan, který byl navržený či používán jako antikorozní termicky stabilní pigment ve žlutém či zeleném odstínu, dosud není znám.

Použití difosforečnanu dinikelnatého jako antikorozního termicky vysoce stabilního žlutozeleného pigmentu odstraňuje nedostatek uvedený pro druhé difosforečnany, doplňuje výhody pro cyklo-tetrafosforečnany, zejména pro cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý a odstraňuje nedostatky uvedené pro jednoduché fosforečnany a vyšší lineární fosforečnany.  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  má základní fyzikální vlastnosti - hustotu, měrný povrch, spotřebu oleje-odpovídající běžným anorganickým pigmentům a je snadno dispergovatelný do organických pojiv nátěrových hmot i do

jiných druhů pojiv, včetně anorganických. Jeho barevnost je intenzivně žlutozelená a je zcela stabilní až do vysokých teplot. Taje až při teplotě 1 365 °C a i nad touto teplotou se jeho složení nemění /je-li aplikován v inertním prostředí/ a po snížení teploty pod teplotu tání přechází zpět do polohy tuhých částic  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Rozpustnost difosforečnanu dinikelnatého ve vodných prostředích je o něco vyšší než u cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého a tak u něho může docházet k vychlejšímu uvolňování fosforečných pasivujících aniontů. Difosforečnan se ale rozpouští také stupňovitě a prakticky regulovaně, podle míry korozního působení prostředí. Regulovaně se tedy uvolňují i pasivující fosforečné anionty. V prvním stupni antikoročního působení uvolňuje  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  pozvolna jednu polovinu aniontů a zbytek přechází na jednoduchý fosforečnan. Ten je stále v podobě pevné částice, takže se nerozrušuje v této fázi nátěrový film resp. jiná ochranná vrstva, do kterých byl fosforečnan jako antikorozní pigment použit.

Navíc je jednoduchý fosforečnan opět ve žlutozeleném barevném odstínu a antikorozně rovně působí, takže celkové působení difosforečnanu je dlouhodobějšího charakteru. Difosforečnan dinikelnatý má molární poměr P/Ni rovný jedné, což je hodnota vyšší a z antikoročního hlediska výhodnější než v případě jednoduchých fosforečnanů a naopak je zase nižší než u cyklo-tetrafosforečnanů čímž je v tomto směru surovinově nenáročnější. Při technologii přípravy difosforečnanu dinikelnatého se poměrně snadno dosáhne vysoké výtěžnosti čistého produktu, který má prakticky pigmentovou podobu a přitom nejsou velké nároky na kvalitu výchozích surovin.

K jeho přípravě je možné použít i odpadních katalyzátorů na bázi niklu a rovněž fosforečná složka může být ve formě zředěné, méně kvalitní /extrakční/ kyseliny fosforečné.

V dalším jsou uvedeny příklady některých stanovených pigmentových vlastností  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , jež zhruba odpovídají běžným anorganickým pigmentům. Rovněž jsou uvedeny příklady stanovených antikorozně-inhibičních schopností difosforečnanu dinikelnatého, jež jsou lepší než u komerčních antikorozních pigmentů na základě dihydrátu jednoduchého fosforečnanu zinečnatého. Dále je dokumentována barevnost difosforečnanu a jeho termická stabilita.

#### P ř í k l a d 1

Byly stanoveny některé vlastnosti difosforečnanu dinikelnatého, mající vztah k jeho pigmentovému použití a inhibičnímu působení:

|                                                      |                                                       |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| hustota                                              | 3,95 g/cm <sup>3</sup>                                |
| měrný povrch                                         | 2,17 m <sup>2</sup> /g                                |
| spotřeba lněného oleje                               | 21,75 g oleje/100 g $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| pH vodného výluhu                                    | 6,42                                                  |
| - 8 dní po vložení ocel. plechu                      | 6,75                                                  |
| - 8 dní po vyjmutí ocel. plechu                      | 6,45                                                  |
| inhibiční vlastnosti vodného výluhu                  |                                                       |
| - korozní úbytky oceli po 8 dnech                    | 5,45 g/m <sup>2</sup>                                 |
| ponoření do výluhu $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |                                                       |

#### P ř í k l a d 2

Byly srovnávány schopnosti nátěrů připravených s pomocí tří olejových nátěrových hmot (a, b, c) obsahujících jako antikorozní pigment:

- difosforečnan dinikelnatý ( $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )
- komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částech oxidu železitého (železitě červeně) ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vytvářeným

na částečkách oxidu titaničitého (titanové běloby)  $(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2)$ .

Nátěrová hmota s  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  měla složení (hmot. %): 29 % lněného oleje, 43 % pigmentu železitě červeně, 10 % pigmentu zinkové běloby, 7 % mastku, 1 % sikativ (1 % oktanátu kobaltnatého v benzínu) a 10 %  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Nátěrové hmoty s jádrovými pigmenty obsahovaly: 29 % lněného oleje, 7 % mastku, 1 % sikativ a 63 % jádrového pigmentu; jádrové pigmenty obsahovaly vždy 16 % fosforečnanu zinečnatého, což odpovídalo 10 % jednoduchého fosforečnanu zinečnatého v nátěrové hmotě.

S nátěry připravenými podle ČSN 67 3004 na ocelovém plechu tloušťky 0,6 mm válcovaném za studena, byly provedeny korozní zkoušky (tabulka).

T a b u l k a

|                                                                                                                                                                                                                 | Nátěry s komerčními<br>jádrovými pigmenty                                      |                                                                       | Nátěr s                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                 | $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ | $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$              |
| Korozní úbytky ocel. plechu (resp. plechy poškozeného nátěru v okolí 100 mm řezu) v kondenzační komoře s $\text{SO}_2$ po 21 dnech (ČSN 03 0130)                                                                | 43,8 g/m <sup>2</sup><br>(38 mm <sup>2</sup> )                                 | 31,6 g/m <sup>2</sup><br>(52 mm <sup>2</sup> )                        | 10,4 g/m <sup>2</sup><br>(22 mm <sup>2</sup> ) |
| Korozní úbytky ocel. plechu v komoře s parami 18 % kys. chlorovodíkové po 8 dnech                                                                                                                               | 15,2 g/m <sup>2</sup>                                                          | 11,9 g/m <sup>2</sup>                                                 | 5,5 g/m <sup>2</sup>                           |
| Plochy poškozeného nátěru při zrychlené ponorové zkoušce odolnosti proti podkorodování-podle Macha a Schiffmana (ČSN 67 3087)                                                                                   | 28 mm <sup>2</sup>                                                             | 18 mm <sup>2</sup>                                                    | 18 mm <sup>2</sup>                             |
| Plochy poškozeného nátěru (v okolí podélného 100 mm řezu) po 14 dnech ponoření v 1 000 ml vodného roztoku obsahujícího 50 g NaCl a 10 ml $\text{H}_2\text{O}_2$                                                 | 38,5 mm <sup>2</sup>                                                           | 32 mm <sup>2</sup>                                                    | 32 mm <sup>2</sup>                             |
| Relativní hmot. úbytky ocel. plechu po 21 dnech ponoření do vodných výluhů nátěrového filmu (10 % hmot. suspenze nátěr. filmu po 14 dnech vyluhování)-vztaženo na úbytky ocel. plechu po 21 dnech v dest. vodě. | 14,7 %                                                                         | 17,9 %                                                                | 15,86 %                                        |

#### P ř í k l a d 3

Ocelové destičky s nátěry připravenými podle příkladu 2 z olejových nátěrových hmot s obsahem 10 hmot. %  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , resp. 63 % jádrových pigmentů, byly po dobu 2 roků (resp. 1 roku) vystaveny působení povětrnostních podmínek východočeské chemicko-průmyslové aglomerace. Hmotnostní úbytky v důsledku koroze (ČSN 03 8140) se pohybovaly při použití nátěru s  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  po dvou letech v rozmezí 13,9 až 23,1 g/m<sup>2</sup>, zatímco při použití nátěrů s komerčními jádrovými pigmenty činily již po jednom roce 25 až 28 g/m<sup>2</sup>.

#### P ř í k l a d 4

Ocelové destičky s nátěry připravenými podle příkladu 2 z olejové nátěrové hmoty s obsahem 10 hmot. %  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  byly po dobu 2 roků vystaveny působení povětrnostních podmínek východočeské chemicko-průmyslové aglomerace. Hmotnostní úbytky v důsledku koroze (ČSN 03 8140) se pohybovaly v rozmezí 3 až 5 mg/g.

## P ř í k l a d 5

Byla zhodnocena barevnost a termická stabilita difosforečnanu dinikelnatého. Barevnost pigmentu je vyjádřena remisní křivkou na obr.

Při posuzování termické stability difosforečnanu dinikelnatého jeho kalcinováním v elektrické peci na různé teploty do 1 500 °C a následným rozbořem kalcinátů metodami instrumentální analýzy,  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  byl zcela stabilní až do 1 365 °C, kdy tál, avšak z hlediska složení byl stabilní až do sledované teploty 1 500 °C. Po ochlazení a ztuhnutí opět přestavoval krystalický difosforečnan.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Použití difosforečnanu dinikelnatého jako antikoroziního termicky vysoce stabilního žlutozeleného pigmentu.

1 výkres

259344

