



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232 078

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 02 83
(21) (PV 1286-83)

(51) Int. Cl. C 23 F 11/10

(40) Zveřejněno 14 05 84
(45) Vydáno 01 04 87

(75)
Autor vynálezu

NĚMCOVÁ JITKA ing. CSc.,
ŠÍROVÁ ANNA ing., PRAHA,
TULKA JAROMÍR ing., BRNO,
BARTOŇ KAREL ing. CSc., PRAHA

(54) Směsný inhibitor koroze s kontaktním a vypařovacím účinkem, zejména pro aplikaci na obalový materiál

Směsný inhibitor koroze je určen pro ochranu kovů 6. a 8. skupiny periodické soustavy prvků a jejich slitin vzájemných nebo s jinými kovy s obsahem nejméně 50 % hm. uvedených kovů, obsahuje od 0,5 do 5 % hm. alkylesterů aromatických kyselin s alifatickými alkoholy s 2 až 4 atomy uhlíku v alkylu, například etylesteru kyseliny benzoové, od 90 do 96 % hm. solí aromatických kyselin s amoniakem a/nebo s aminoalkoholy s 2 až 5 atomy uhlíku v řetězci, například benzoanem 2-monoe tanolaminu, a od 0,2 do 7 % hm. amidů mastných kyselin s 6 až 24 atomy uhlíku v řetězci a/nebo solí mastných kyselin s 6 až 24 atomy uhlíku v řetězci s kovy 2. skupiny periodické soustavy prvků, například amidu kyseliny olejové a/nebo stearanu zinečnatého, vztaženo na celkovou hmotnost směsného inhibitoru.

Vynález se týká směsného inhibitoru koroze s kontaktním a vypařovacím účinkem zejména pro aplikaci na obalový materiál, pro protikorozní ochranu kovů 6. a 8. skupiny periodické soustavy prvků, zejména chromu, molybdenu, wolframu, železa a niklu a jejich slitin vzájemných nebo s jinými kovy, obsahujících nejméně 50 % uvedených kovů.

Atmosférická koroze kovových materiálů na bázi kovů 6. a 8. skupiny periodické soustavy prvků je podmíněna porušením jejich pasivity působením tenké vrstvy roztoku elektrolytu, který vzniká kapalnými srážkami, kondenzací atmosférické vodní páry při teplotách nižších než je rosný bod anebo sorpční přeměnou vodní páry na kapalnou vodu, jsou-li na povrchu kovového předmětu přítomny rozpustné, hygroskopické látky. Takto vzniklá vrstvička vody rozpouští ionogenní i neionogenní látky prostředí z atmosféry nebo přítomné na povrchu kovového předmětu a vytváří roztok elektrolytu, který vzhledem k malé tloušťce - např. méně než 10 μm , může obsahovat rozpuštěné látky v takových koncentracích, které postačí k porušení pasivity kovového materiálu. Zvláště aktivně se na depasivaci kovu podílejí anionty Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SO_4^{2-} a značný vliv mohou mít ionty H_3O^+ v oblastech $\text{pH} < 6$. Zdroji těchto iontů jsou zejména tuhé, kapalné a plynné nečistoty atmosféry, které se sorpcí nebo spadem hromadí na kovovém povrchu, případně zbytky technologických prostředí po předchozím zpracování kovových materiálů, ulpělé složky potu aj. Při výrobě, přepravní a skladovací manipulaci s výrobky z uvedených kovů vznikají ekonomické škody, jejichž

příčinou je napadení povrchu výrobků atmosférickou korozí, která je funkčně i esteticky znehodnocuje změnami povrchového reliéfu, např. u přesných výrobků, a vznikem těžko odstranitelných vrstev korozních zplodin, u materiálu na bázi železa rzi.

Znamé systémy dočasné ochrany kovových výrobků proti atmosférické korozi v průběhu výroby, přepravy a skladování jsou například vytváření podmínek kryptoklimatu, bránících vzniku roztoku elektrolytu, zejména kondenzací vodní páry, použití filmotvorných prostředků dočasné ochrany s inhibiční a bariérovou funkcí, použití kontaktních inhibitorů koroze pasivačního případně jiného účinku, vytvoření kryptoklimatu s trvalým obsahem vypařovacího inhibitoru koroze, který se sorpcí a kondenzací zachycuje na chráněném povrchu a v případě vytvoření povrchového roztoku elektrolytu zabezpečuje zachování pasivity chráněného kovového povrchu, nahrazení atmosféry kryptoklimatu inertním plynem, popřípadě kombinace některých z těchto způsobů. Kontaktní a vypařovací inhibitory se aplikují buď přímo, tj. jejich nanesením na vhodném nosiči na chráněný povrch, vnesením do kryptoklimatu obalu ve formě aerosolu, nebo pomocí vlastního obalového materiálu spoluvytvářejícího kryptoklima chráněných výrobků. Pro tento účel jsou známé zejména tyto kontaktní inhibitory: dusitany kovů I.A skupiny periodické soustavy prvků, chromany kovů I., II.A a II.B skupiny periodické soustavy prvků, benzoany, salicylany, fosfáty, alifatické a cyklické aminy kovů uvedených skupin. Jako vypařovací inhibitory jsou známé a používány zejména dusitany cyklických aminosloučenin, např. dicyklohexylaminiumnitrit, dusitan a benzoan amonný, chromany nízkomolekulárních cyklických a alifatických aminosloučenin, nitrofenoly. Tyto látky vykazují sice při aplikaci na obalované materiály výhodné ochranné vlastnosti, ale použití jimi upravených obalových materiálů je spojeno s potížemi jak v oblasti vlastní výroby obalových materiálů, tak v jejich používání. Řada ze známých

kontaktních a vypařovacích inhibitorů patří totiž mezi zdraví škodlivé látky a obalový materiál jimi upravený způsobuje vážné pracovní hygienické problémy při trvalém styku pracovníků s tímto materiálem. Další nevýhodou známých inhibitorů koroze aplikovaných na obalový materiál je nutnost vyvážit těkavost vypařovací složky inhibitoru tak, aby inhibitor chránil v pokud možno krátké době po uzavření obalu, ale aby jeho těkavost nebyla tak vysoká, aby obalový materiál při případné náhodné netěsnosti uzavření kryptoklimatu předčasně neztratil svou ochrannou účinnost. Navíc vznikají potíže při přímém styku obalového materiálu s nánosem vypařovacího inhibitoru s chráněným předmětem. Obalový materiál, zejména papír, často obsahuje korozi stimulující látky například chloridy, sírany apod., jejichž kontaktní účinnost není vypařovacím inhibitorem dostatečně ztlumena.

Nedostatky známého stavu techniky v této oblasti se do značné míry odstraňují směsným inhibitorem koroze s kontaktním a vypařovacím účinkem, zejména pro aplikaci na obalový materiál, podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že směsný inhibitor koroze obsahuje od 0,5 do 5 % hm. alkylesterů aromatických kyselin s alifatickými alkoholy s 2 až 4 atomy uhlíku v alkylu, například etylesteru kyseliny benzoové, od 90 do 96 % hm. solí aromatických kyselin s amoniakem a/nebo s aminoalkoholy s 2 až 5 atomy uhlíku v řetězci, například benzoanem 2-monoetanolaminu, a od 0,2 do 7 % hm. amidů mastných kyselin s 6 až 24 atomy uhlíku v řetězci a/nebo solí mastných kyselin s 6 až 24 atomy uhlíku v řetězci s kovy 2. skupiny periodické soustavy prvků, například amidu kyseliny benzoové a/nebo stearanu zinečnatého, vztaženo na celkovou hmotnost směsného inhibitoru. Alkylestery aromatických kyselin s alifatickými alkoholy tvoří složku inhibitoru, která má vysokou těkavost, soli aromatických kyselin tvoří složku se sníženou těkavostí a amidy a soli mastných kyselin představují adsorpčně účinnou netěkavou složku. Složka s vysokou těkavostí zabezpečí počáteční ochranu a složka s nižší

těkavostí, která obsahově převažuje, udrží ochrannou schopnost směsného inhibitoru pro potřebný časový úsek. Navíc je ve směsném inhibitoru složka s charakterem kontaktního inhibitoru, jehož ochranný mechanismus je založen na chemisorpčním blokování povrchu kovu. Všechny složky směsného inhibitoru podle vynálezu jsou netoxické a nemohou ohrožovat pracovní hygienu ani při dlouhém používání. Jsou též zcela nezávadné z širšího ekologického hlediska. Jejich kombinací podle vynálezu v uvedených poměrech a aplikací na obalový materiál se dosáhne podstatně vyššího ochranného účinku obalového materiálu, než jaký skýtá obalový materiál s vypařovacími inhibitory.

Vynález je dále podrobněji vysvětlen pomocí popisů příkladů konkrétního složení směsného inhibitoru a způsobů jeho nanášení na obalový materiál.

Tabulka 1

Číslo směsi	Skupina inhibitorů	Látka	Podíl ve směsi (hmot.%)
1	I II III IV	ethylester kyseliny benzoové benzoan 2 monoetanolaminu amid kyseliny olejové stearan zinečnatý	1,5 95 2 1,5
2	I II III IV	propylester kyseliny benzoové směs benzoanu diethanolaminu a benzoanu triethanolaminu amidy směsi mastných kyselin s počtem uhlíků v řetězci 18 až 24 stearan vápenatý	2 93 4 1
3	I II III IV	ethylester kyseliny salicylové salicylan triethanolaminu amid kyseliny olejové -	5 94 4 -
4	I II III IV	propylester kyseliny salicylové salicylan triethanolaminu - stearan zinečnatý	2,5 95 - 2,5

Tabulka 1 uvádí příklady složení inhibitorů. V tabulce je skupina inhibitorů s vysokou těkavostí označena I, inhibitorů se sníženou těkavostí II, kontaktních inhibitorů na bázi amidů mastných kyselin III, kontaktních inhibitorů na bázi solí mastných kyselin s kovy 2, skupiny periodické soustavy prvků IV.

Připravené směsi byly nanášeny na obalový materiál alternativně:

A - z roztoku složek směsi I a II v ethanolu s emulgovanými složkami III, IV,

B - z práškové směsi složek I až IV,

C - z práškové směsi složek I a II nanášené na materiál předem upravený pastou s příslušným obsahem složek III a IV.

Všechny alternativy nanášení byly aplikovány se všemi směsami, a to na obalový sulfátový papír gramáže 70 g.m^{-2} , s obsahem 0,12 hmot.% SO_4^{2-} .

S takto připravenými vzorky byly provedeny zkoušky ochranné účinnosti podle přílohy 03 ČSN 03 8205/ST SEV 992-78 se vzorky uhlíkové oceli, niklu, kobaltu, molybdénu a wolframu. Navíc ke vzorkům zkoušeným v parní fázi byly ve zkušebních nádobách umístěny ocelové vzorky, které se hranou dotýkaly ověřovaného obalového materiálu se směsným inhibitorem. Výsledky, tj. počet cyklů do objevení první stopy rzi na vzorcích oceli, jsou uvedeny v tabulce 2.

Vysoká ochranná účinnost pro ostatní kovy - Mo, W, Ni, Cr byla potvrzena stejnými zkouškami, při nichž nebyly zjištěny žádné vzhledové závady vyvolané korozí na rozdíl od vzorků neinhibitovaných, s výjimkou chromu, které vykazaly vzhledové změny.

Pro srovnání účinků byla připravena směs inhibitorů s vysokou těkavostí a sníženou těkavostí, která je v tabulce označena číslem 5. Její konkrétní složení bylo 2 hmot.% etylésteru kyseliny benzoové a 98 hmot.% benzoanu diethanolaminu.

Ochranná účinnost obalových materiálů
se směsným inhibítorem koroze - ocel

Tabulka 2

Číslo směsi	Způsob nanesení	Počet cyklů zkoušky do prvního vzniku rzi	
		v parní fázi	při kontaktu s obalovým materiálem
1	A	více než 12	12
	B	více než 12	12
	C	více než 12	12
2	A	více než 12	9
	B	více než 12	9
	C	více než 12	9
3	A	více než 12	6
	B	více než 12	6
	C	více než 12	6
4	A	více než 12	6
	B	více než 12	6
	C	více než 12	6
5	A	více než 12	3
	B	více než 12	3
	C	více než 12	3

Neinhibovaný materiál vykázal v obou případech první vznik rzi již po jednom cyklu zkoušky.

Výsledky zkoušek dokládají vysokou účinnost obalového materiálu se směsným inhibítorem koroze podle vynálezu.

Vynález je možno používat pro ochranu proti atmosférické korozi u výrobků strojírenského průmyslu při výrobě, přepravní i skladovací manipulaci.

Směsný inhibitor koroze s kontaktním a vypařovacím účinkem, zejména pro aplikaci na obalový materiál, vyznačující se tím, že obsahuje od 0,5 do 5 % hm. alkylesterů aromatických kyselin s alifatickými alkoholy s 2 až 4 atomy uhlíku v alkylu, například etylesteru kyseliny benzoové, od 90 do 96 % hm. solí aromatických kyselin s amoniakem a/nebo s aminoalkoholy s 2 až 5 atomy uhlíku v řetězci, například benzoanem 2-monoetanolaminu, a od 0,2 do 7 % hm. amidů mastných kyselin s 6 až 24 atomy uhlíku v řetězci a/nebo solí mastných kyselin s 6 až 24 atomy uhlíku v řetězci s kovy 2. skupiny periodické soustavy prvků, například amidu kyseliny olejové a/nebo stearanu zinečnatého, vztaženo na celkovou hmotnost směsného inhibitoru.