

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2002 - 2513**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26.01.2000**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.03.2003**  
(Věstník č. 3/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/CA00/00070**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/055052**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> :

**C 04 B 22/16**

//(C 04 B 22/12, C 04 B 103:61)

(71) Přihlašovatel:

**DOMTAR INC., Montreal, CA;**

(72) Původce:

**Malric Bernard, Divonne les Bains, FR;**  
**Lutz Theophil, Morges, CH;**

(74) Zástupce:

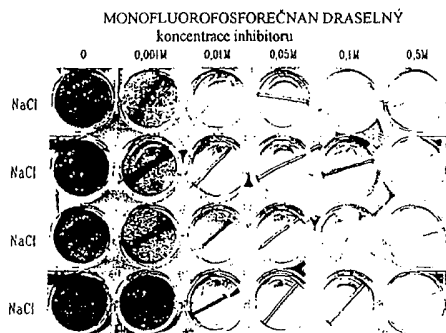
**PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,**  
**14000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Monofluorofosforečnan draselný jako inhibitor  
koroze**

(57) Anotace:

Způsob bránění korozi ve vyztuženém betonu obsahuje ocelové výztužné prvky se provádí tak, že se vodný roztok monofluorofosforečnanu draselného aplikuje na povrch vyztuženého betonu, přičemž dochází k usnadnění penetrace monofluorofosforečnanu draselného do betonu.



**CZ 2002 - 2513 A3**

Monofluorofosforečnan draselný jako inhibitor koroze

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zabránění koroze ocelových výztuží v betonu a upraveného vyztuženého betonu.

### Dosavadní stav techniky

US Patent 5 071 579, vydaný 10. prosince 1991 Domtar Inc., popisuje použití fluorofosforečnanu sodného, také známého jako „monofluorofosforečnan sodný“ pod zkratkou „MFP“, k prevenci koroze vyztuženého betonu obsahujícího ocelové pruty v případech, kdy je beton vystaven korozivnímu prostředí, např. chloridovým iontům.

Karbonizace betonu vyplývá z pronikání oxidu uhličitého ze vzduchu do betonu, kde reaguje s hydroxidy, jako je hydroxid vápenatý, v betonu. Karbonizace snižuje alkalitu betonu. Vysoká alkalita je potřebná k ochraně zapuštěných ocelových prutů proti korozi.

Jak je popsáno v US Patentu, tvorba galvanických článků koroze vede u ocelových prutů ke korozi ocele s tvorbou expanzivních sil, které ničí beton.

Beton se používá při stavbě budov a při výrobě dlažebních desek, konstrukčních prvků, obrubníků, kanálů, rour a dalších betonových výrobků.

WO 92/14 796, publikovaný 3. září 1992 Dotmar Inc., popisuje použití výše zmíněného fluorofosforečnanu sodného ke snížení oddrolování vlivem mrznutí a tání betonu, zejména pokud je k odmrazení povrchu betonu použit odmrazovač, jako je chlorid sodný.

Předkládaný vynález usiluje o zlepšení ochrany proti korozi ocelových výztužných prvků v betonu a o zlepšení upraveného betonu s použitím monofluorofosforečnanu draselného místo, nebo v kombinaci s monofluorofosforečnanem sodným.

### Podstata vynálezu

Jedním aspektem předkládaného vynálezu je způsob zabránění koroze ocelových výztuží v betonu aplikací monofluorofosforečnanu draselného na povrch betonu.

Dalším aspektem vynálezu je příprava betonu vyztuženého ocelovými výztužemi, jehož betonový povrch obsahuje monofluorofosforečnan draselný.

## POPIS VÝHODNÝCH PROVEDENÍ

## i) Použití monofluorofosforečnanu draselného

Výhodně se vodný roztok monofluorofosforečnanu draselného aplikuje na povrch vyztužený beton tak, že roztok obsahující rozpuštěný monofluorofosforečnan draselný penetruje do betonu a uloží monofluorofosforečnan draselný v penetrační zóně, která se rozšiřuje dovnitř betonu a odtud monofluorofosforečnan draselný migruje k ocelovým výztužím.

„Penetrační zóna“ označuje vrstvu betonu prosycenou roztokem, z níž se roztok monofluorofosforečnanu draselného rozšiřuje k ocelovým výztužím, např. ocelovým prutům.

Ve vodném roztoku mohou být přítomny i jiné přísady k dalším účelům, ale roztok by neměl obsahovat chemikálie, které podporují korozi, nebo jinak brání ochraně proti korozi.

Monofluorofosforečnan draselný by mohl být na betonový povrch aplikován i v jiném ředidle, např. organickém rozpouštědle, bez změny podstaty vynálezu. Z praktického hlediska se nejvýhodněji použije voda.

Běžně vodný roztok podle vynálezu obsahuje až 35 hmotnostních procent, výhodně 5 až 20 hmotnostních procent monofluorofosforečnanu draselného.

Roztok může být na beton nanesen různými způsoby, závislými na druhu betonového výrobku nebo na struktuře, která má být upravena. Například může být vodný roztok monofluorofosforečnanu draselného na betonový povrch nastříkán, natřen, nebo jinak aplikován jako nátěr. Roztok by měl být aplikován v množství dostatečném pro požadovanou penetraci do betonu k ocelovým výztužným prutům.

Beton může být také do roztoku ponořen, kdy pro tento účel může být kolem betonu vystavena hráz k udržení roztoku během nasakování.

Vynález neomezuje na aplikaci roztokem monofluorofosforečnanu draselného, ten může být na betonový povrch aplikován ve formě prášku nebo gelu.

Monofluorofosforečnan draselný by měl penetrovat do vyztuženého betonu a proniknout k ocelovým prutům, které jsou v betonu jako výztuže. Typicky jsou ocelové pruty rozmístěny do 35 mm od betonového povrchu u budov a do 60 mm u dálničních staveb. V těchto místech je koroze prutů problémem.

Zvláště výhodná je aplikace monofluorofosforečnanu draselného na povrch vyztuženého betonu, který je v naprosto suchém stavu. Tehdy jsou kapilární průchody v betonu otevřené k migraci monofluorofosforečnanu draselného do betonu.

## ii) Zabránění koroze

Bylo zjištěno, že monofluorofosforečnan draselný je nejen inhibitorem koroze pro vyztužený beton, ale také brání korozi daleko lépe, než fluorofosforečnan sodný.

To nebylo dříve známo a účinnost monofluorofosforečnanu draselného jako inhibitoru koroze vyztuženého betonu nebyla předvídána, stejně jako fakt, že je v tomto ohledu lepší než známý inhibitor koroze fluorofosforečnan sodný.

Chemikálie, která má být účinným inhibitorem koroze, musí být účinná v alkalickém i v neutrálním prostředí odpovídajícímu nekarbonizovaným vyztuženým betonům znečištěným chloridy, tak i karbonizovaným vyztuženým betonům.

Chemikálie musí vykazovat takové migrační a penetrační vlastnosti, aby bylo dosaženo potřebné penetrace do vyztuženého betonu. Zvláště by měla být schopná migrace podél sítě pórů a kapilár betonu a proniknout k výztužným ocelovým prutům, které podléhají korozi.

Nejvýhodněji by chemikálie, která má být účinným inhibitorem koroze, měla korozi ocelových prutů zabraňovat v nízkých koncentracích.

Zatímco fluorofosforečnan sodný je účinným inhibitorem koroze výztužných ocelových prvků vyztuženého betonu, ostatní fluorofosforečnany tuto vlastnost nemají. Například byly hodnoceny monofluorofosforečnan lithný, amonný, fluorofosforečnan vápenatý a strontnatý, ale jako inhibitory koroze ocelových výztuží v betonu nepůsobily. Ačkoliv jsou monofluorofosforečnany, jako je monofluorofosforečnan amonný, rozpustné ve vodě a umožňují tak aplikaci na povrch betonu, bylo zjištěno, že se u nich neobjevuje účinná penetrace nebo migrace monofluorofosforečnanu do betonu.

Rozpustnost fluorofosforečnanů je různá. Ukázalo se, že zatímco fluorofosforečnanový anion hraje roli při bránění korozi, doprovodný kation má význam jak pro účinnost sloučeniny proti korozi, tak pro její schopnost migrace nebo pronikání do betonu skrze síť pórů a kapilár.

V předkládaném vynálezu bylo zjištěno, že monofluorofosforečnan draselný je účinným inhibitorem koroze ocelových výztužných prvků, na rozdíl od monofluorofosforečnanu lithného, amonného, tris, vápenatého a strontnatého; ale také že monofluorofosforečnan draselný je jako inhibitor koroze daleko lepší, než monofluorofosforečnan sodný.

Bylo zjištěno, že monofluorofosforečnan draselný je až pětikrát účinnější než monofluorofosforečnan sodný. Monofluorofosforečnan draselný poskytne stejnou úroveň ochrany proti korozi jako monofluorofosforečnan sodný v množství jedné pětiny množství monofluorofosforečnanu sodného.

## STRUČNÝ POPIS OBRÁZKŮ

Předkládaný vynález a zlepšená účinnost proti korozi vytvořená monofluorofosforečnanem draselným jsou ilustrovány přiloženými obrázky, kde:

**Obrázek 1** je fotografie ilustrující účinek monofluorofosforečnanu draselného na zabránění koroze;

**Obrázek 2** je fotografie ilustrující pro srovnání účinek monofluorofosforečnanu sodného na zabránění koroze za stejných podmínek, jako u monofluorofosforečnanu draselného na obr. 1;

**Obrázek 3** ilustruje penetraci různých monofluorofosforečnanů do betonu.

### Příklady provedení vynálezu

#### Příklad 1: Působení v alkalickém prostředí

Byly připraveny roztoky hydroxidu sodného v destilované vodě a vodovodní vodě (obsahující vápník) s hodnotou pH okolo 13, simulující prostředí nekarbonizovaného betonu. Byl přidán 0,5 M chlorid sodný, aby simuloval korozivní prostředí betonu kontaminovaného odmrazovacími solemi. Vzorky 2 ml roztoku byly použity na standardní plastové testovací destičce s 24 pozicemi. Do každé komůrky byla dána různá množství monofluorofosforečnanu draselného a monofluorofosforečnanu sodného. Do různých roztoků byly ponořeny hřebíky a vizuelně hodnoceny na tvorbu důlkové koroze, která obvykle v těchto případech vzniká během třiceti dnů. Hřebíky byly očištěny v ethylalkoholu s přidáním 1 % kyseliny dusičné, poté opláchnuty destilovanou vodou a ihned přeneseny do testovacích roztoků.

Po očištění hřebíků a pozorování pod zvětšovací sklem bylo zjištěno, že chlorid sodný v takovém prostředí způsobuje tvorbu korozivních míst bez tvorby celkové koroze na povrchu hřebíku. Monofluorofosforečnan draselný poskytuje při koncentraci 0,1 M lepší ochranu než monofluorofosforečnan sodný: nebyly nalezeny žádné důlky, zatímco s monofluorofosforečnanem sodným byly drobné důlky pozorovány. Při koncentraci 0,5 M nebyla koroze pozorována u žádného inhibitoru.

### Příklad 2: Působení v neutrálním prostředí

Bylo simulováno chemické prostředí karbonizovaného betonu. Byla použita vodovodní voda, protože obsahuje vápníkové ionty, které jsou také přítomny v betonu a hrají významnou roli v procesu koroze.

Do některých roztoků byl přidán 0,5 M NaCl, aby simuloval karbonizovaný beton znečištěný rozmrazovacími solemi.

Do roztoků byla přidána různá množství monofluorofosforečnanu sodného a draselného. Na hřebících ponořených na třicet dní do těchto roztoků byla vizuálně hodnocena tvorba koroze. Příprava roztoků a hřebíků byla stejná jako v příkladě 1.

Fotografie na obrázku 1 a 2 ukazují, že běžná koroze, typická pro neutrální prostředí, se začíná tvořit již za několik hodin. Vliv chloridů je v tomto případě sekundární. Inhibitory jsou účinné v nižších koncentracích, než v alkalickém prostředí. Monofluorofosforečnan draselný je jasně mnohem účinnějším inhibitorem koroze, než monofluorofosforečnan sodný: poskytuje při koncentraci okolo 0,01 M stejnou ochranu, jako monofluorofosforečnan sodný při koncentraci okolo 0,05 M. Monofluorofosforečnan draselný je pětikrát účinnější inhibitor koroze než monofluorofosforečnan sodný.

Na fotografiích obrázků 1 a 2 koroze způsobí tmavnutí hřebíků. Světle zbarvené hřebíky jsou výsledkem účinné ochrany proti korozi.

### Příklad 3: Testy penetrace betonu

Betonové desky o rozměrech 15 x 15 x 2 cm byly jednotlivě ponořeny jedním koncem na 12 hodin do 20% vodných roztoků:

- monofluorofosforečnanu sodného
- monofluorofosforečnanu draselného
- monofluorofosforečnanu amonného
- tris monofluorofosforečnanu

Testy se známým inhibitorem monofluorofosforečnanem sodným byly zopakovány pro zajištění reprezentativnosti výsledků.

Profily koncentrací monofluorofosforečnanu jako tajkového byly měřeny s použitím iontové chromatografie.

Výsledky ukazují, že pouze monofluorofosforečnany sodný a draselný byly schopny významně penetrovat do betonu, oba stejnou měrou. Mezi penetrací obou produktů není žádný významný rozdíl.

Co ale bylo patrné a snad neočekávané, že monofluorofosforečnan amonný a tris monofluorofosforečnan nepenetrují do betonu, ačkoliv oba mají vysokou rozpustnost ve vodě. Zdá se, že penetrace monofluorofosforečnanu do betonu je významně závislá na přítomném kationtu.

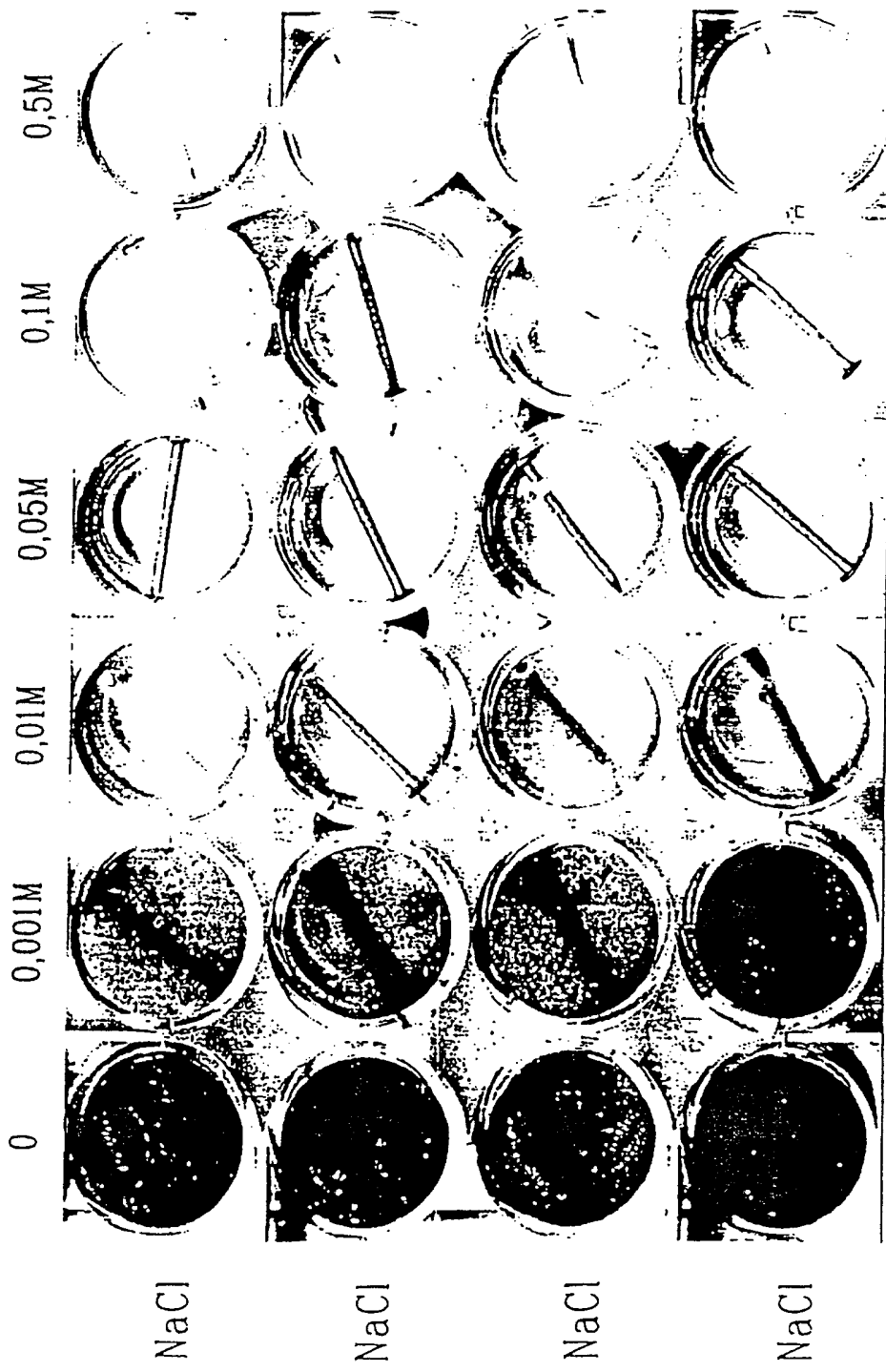
#### Průmyslová využitelnost

Monofluorofosforečnan draselný podle předkládaného vynálezu je využitelný zvláště ve stavebním průmyslu jako inhibitor koroze ocelových výztužných prvků betonu.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zabránění koroze ve vyztuženém betonu obsahujícím ocelové výztužné prvky v y z n a č u j í c í s e t í m, že se k vyztuženému betonu přidá monofluorofosforečnan draselný.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije vodný roztok monofluorofosforečnanu draselného.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se na povrch vyztuženého betonu aplikuje vodný roztok monofluorofosforečnanu draselného, který penetruje do betonu.
4. Způsob podle nároku 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije roztok obsahující až 35 hmotnostních procent monofluorofosforečnanu draselného.
5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije roztok obsahující 5 až 20 hmotnostních procent monofluorofosforečnanu draselného.
6. Vyztužený beton obsahující ocelové výztužné prvky a mající betonový povrch, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje monofluorofosforečnan draselný.
7. Vyztužený beton podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že monofluorofosforečnan draselný obsažený v zóně betonu se uvnitř betonu šíří.

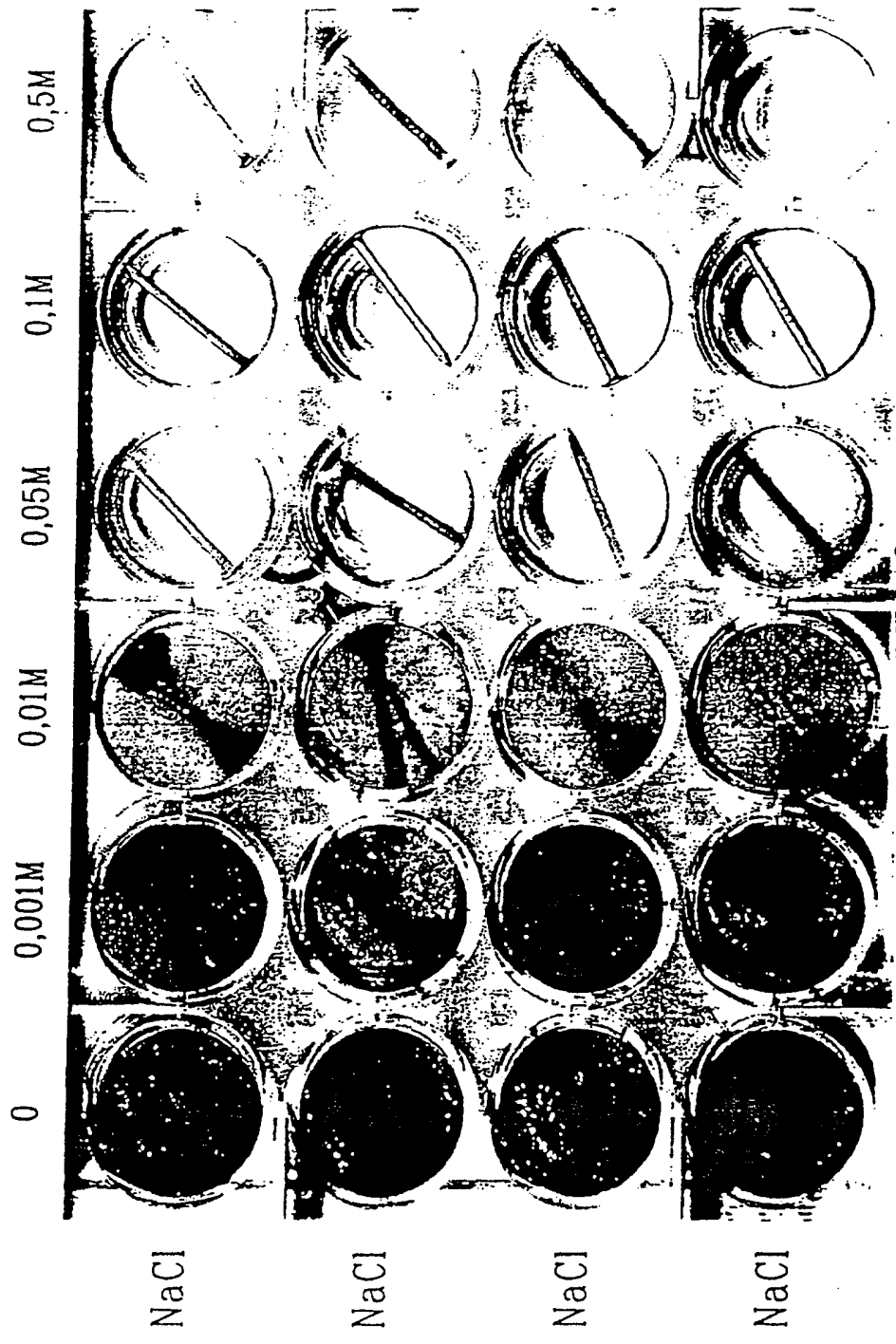
MONOFLUOROFOSFOREČNAN DRASELNÝ  
Koncentrace inhibitoru



Obr. 1

2/3

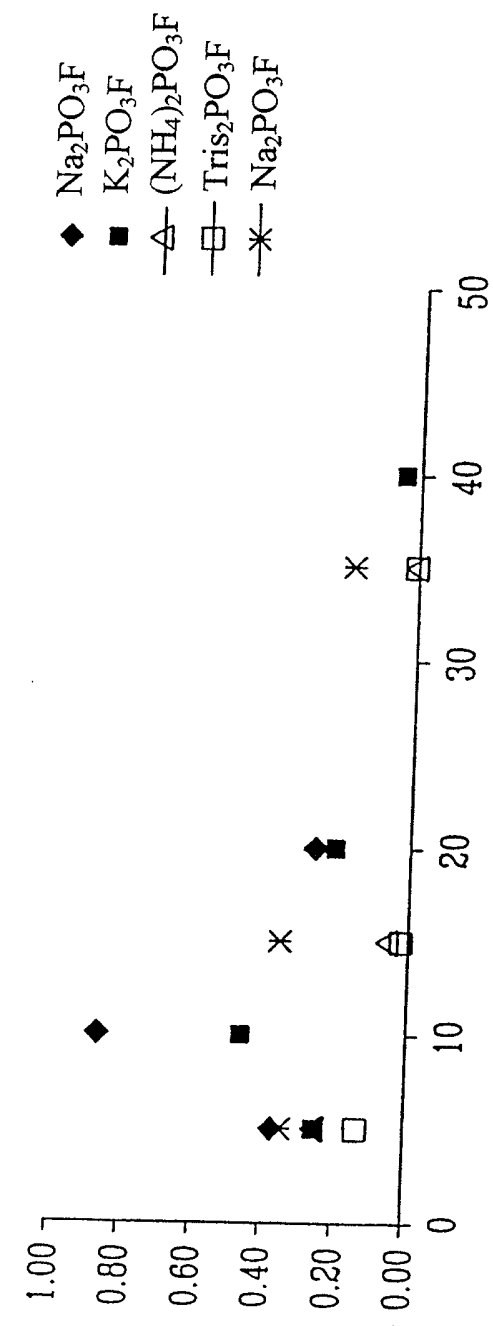
MONOFLUOROFOSFOREČNAN SODNÝ  
Koncentrace inhibitoru



Obr. 2

3/3

Penetrace fluorofosforečnanů do betonu



Obr. 3