

01/346

Zobov, E.V., Luganzeva, L.N., Petrov, L.N.

SCHUTZEIGENSCHAFTEN KORROSION SINHIBIERENDER PIGMENTE

Deutsche Vollübersetzung aus:

Lakokrasoňye materialy i ich primeneniye.  
Moskva, 1987, Nr. 6, S. 27-29

Russ.: **Защитные свойства ряда пассивирующих пигментов**

Zaščitnyye svojstva passivirujuščich pigmentov

**Schutzigenschaften  
korrosionsinhibierender  
Pigmente**

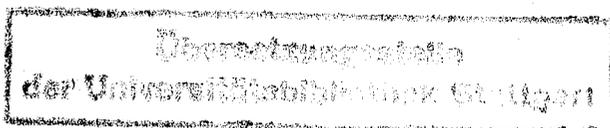
E. V. Zobov, L. N. Luganzeva, L. N. Petrov: „Zaščitnyye svojstva rjada passivirujuščich pigmentov“. Lakokrasoňnye Materialy i ich Primenenie H. 5 (1987), S. 27-29

Diskutiert werden die Schutzigenschaften einer Reihe von Polyphosphaten in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Temperatur des Arbeitsmediums; im einzelnen handelt es sich um Natriumpolyphosphat (1), Natriumpolymetaphosphat (2), Natriumtripolyphosphat (3), Calciumtripolyphosphat (4), Zinktripolyphosphat (5), Natriumhexametaphosphat (6) und Calciumhexametaphosphat (7).

Die Löslichkeit der Polyphosphate in Wasser nimmt wie folgt ab: (1) > (7) > (5) > (4). Korrosionstests in Gegenwart gesättigter wäßriger Polyphosphatlösungen mit einem pH-Wert zwischen 6,0 und 1,5 haben gezeigt, daß alle Polyphosphate als Inhibitoren wirken. Man nimmt an, daß das hauptsächlich auf das phosphorhaltige Anion zurückzuführen ist, welches mit den Ionen des korrodierenden Metalls schwerlösliche Verbindungen bildet. Die inhibierenden Eigenschaften der Polyphosphate sind bei pH-Werten von 5,5 bis 3,5 und bei Temperaturen von 0 bis 60°C voll und ganz gewährleistet. (7), (4) und (5) wurden dem Bindemittel A-15-0 (verseiftes Copo-

lymer aus Vinylchlorid und Vinylacetat) zugesetzt, dann bestimmte man den Einfluß dieser Zusätze durch Messungen des statischen Potentials, wobei (7) die besten Werte zeigte. (z)

Eine der wirksamsten Methoden zur Erhöhung der korrosionsinhibierenden Eigenschaften von Lackschichten ist die Beimischung von passivierenden Pigmenten. Infolge ihrer Toxizität können diese jedoch nicht für Schutzschichten bei der Herstellung von Lebensmitteln verwendet werden. Es war daher notwendig, für die Lebensmittelindustrie ungiftige Lackschichten zu entwickeln. Als ungiftige, passivierende Pigmente lassen sich insbesondere die Polyphosphate verwenden. Hieraus ergibt sich als Ziel dieser Untersuchung, die Schutzigenschaften (korrosionsinhibierenden Eigenschaften)



von Polyphosphaten für die Bedingungen der Herstellung von Lebensmitteln (in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Temperatur der Arbeitsmedien) zu bestimmen.

Als Untersuchungsobjekt diente eine Reihe von Polyphosphaten mit inhibierender Wirkung /1, S. 48/: Natriumpolyphosphat, Natriumpolymetaphosphat, Natriumtripolyphosphat  $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ , Calciumtripolyphosphat  $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , Zinktripolyphosphat  $\text{Zn}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Natriumhexametaphosphat  $\text{Na}_6\text{P}_2\text{O}_{18}$ , Calciumhexametaphosphat  $\text{Ca}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$ .

Zink- und Calciumtripolyphosphat ebenso wie Calciumhexametaphosphat wurden durch Ausfällen aus 20-prozentiger Lösung der Salze von Natriumtripolyphosphat und -hexametaphosphat mittels Calcium- oder Zinkchlorid gewonnen, wobei anschliessend mit destilliertem Wasser zur Freisetzung der Chlorionen gespült wurde. Die übrigen Polyphosphate sind reaktionsfähig in der Qualifikation "č". (Bedeutung konnte nicht festgestellt werden - Anm.d.Übers.). Die Zusammensetzung (Angabe des Gehalts an Elementen in %) der genannten Polyphosphate wurde mit dem Spektrophotometer C-320 bei der Absorption und mit dem Flammenphotometer bei der Emission nach der Methode GOST 19.53.17-79 präzisiert.\*)

Ein wichtiges Merkmal für die Wirksamkeit der Schutzwirkung von Pigmenten auf der Oberfläche ist ihre Wasserlöslichkeit. Sie sollte für die Entwicklung der korrosionsinhibierenden Wirkung ausreichend, jedoch so minimal sein, um ein Auswaschen des Pigments und eine Verringerung des osmotischen Druckes, der zur Zerstörung der Oberflächenschicht führt, zu verhindern /2, S. 164/. Zur Bestimmung der Löslichkeit der Polyphosphate (Zinktripolyphosphat, Calciumtripolyphosphat, Natriumhexametaphosphat/ wurde die Methode zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit ihrer gesättigten Lösungen angewandt (Tabelle 1).

\*) Unter GOST versteht man die sowjetische DIN-Norm, wörtliche Übersetzung "Staatlicher Standard". Die letzte Zahl nach dem Bindestrich gibt die Zahl des Jahres an, wann diese Norm veröffentlicht wurde, hier also im Jahre 1979. Anm.d.Übers.

Übersetzung der Begriffe der Tabelle No. 1

- I Bezeichnung, Zusammensetzung
- II Löslichkeit g-Äquiv.
- III Zusammensetzung %
- IV Feuchtigkeit

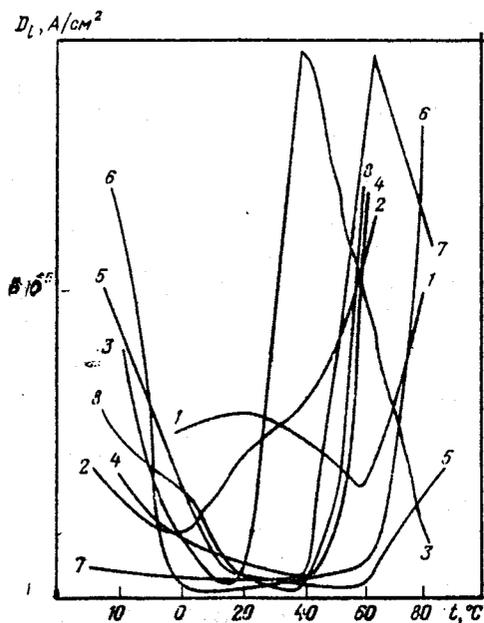
Übersetzung der Nummerierung der Lösungen:

- 1 Calciumhexametaphosphat
- 2 Zinktripolyphosphat
- 3 Calciumtripolyphosphat
- 4 Natriumpolyphosphat
- 5 Natriumtripolyphosphat
- 6 Natriumhexametaphosphat

I Наимено- вание	II Растворимость, г-экв/л	III Состав, %			
		Zn	Ca	Na	IV влага
1 ГМФК	$0,6 \cdot 10^{-4}$	—	23,04	0,15	13,93
2 ТПФЦ	$0,8 \cdot 10^{-5}$	35,6	—	1,35	22,86
3 ТПФК	$0,4 \cdot 10^{-5}$	—	19,2	0,09	16,12
4 ПФН	$0,24 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
5 ТПФН	Растворим	—	—	38,4	0,22
6 ГМФН	» löslich	—	—	72	4,67

ABB. 1

Die Abhängigkeit von  $D_i$  (Löslichkeit) des Stahls von der Temperatur in gesättigten Lösungen



- 2 Natriumpolyphosphat
- 3 Natriumtripolyphosphat
- 4 Natriumpolyphosphat
- 5 Zinktripolyphosphat
- 6 Calciumhexametaphosphat
- 7 Calciumtripolyphosphat
- 8 Natriumhexametaphosphat

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, nimmt die Löslichkeit der Polyphosphate in Wasser wie folgt ab:

Natriumpolyphosphat - Calciumhexametaphosphat - Zinktripolyphosphat - Calciumtripolyphosphat.

Es ist anzunehmen, dass die genannten Stoffe als korrosionsinhibierende Pigmente für Oberflächen angewendet werden können.

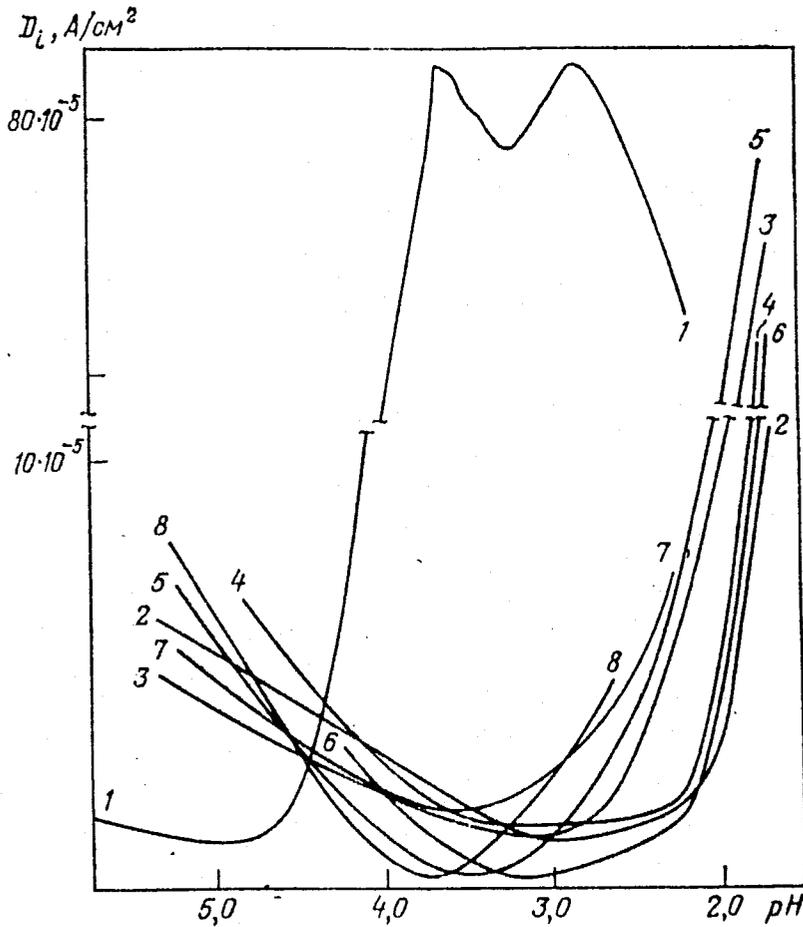
Um die Frage der Verwendbarkeit der erwähnten Polyphosphate als Pigmente endgültig zu klären, muss man die Abhängigkeit ihrer inhibierenden Wirkung vom pH-Wert des Mediums und von der Temperatur, die den Betriebsbedingungen entsprechen, klären. Interessant sind hier Medien mit einem pH-Wert zwischen 6 und 1,5, wie er in Obstkonserven und Säften anzutreffen ist. Festgestellt wurden die Abhängigkeiten des korrodierenden Stroms im Stahl der Sorte St3 vom pH-Wert und der Temperatur des Mediums. Als Medium wurden gesättigte wässrige Polyphosphatlösungen, die auf den notwendigen pH-Wert angesäuert wurden. Die Dichte des korrodierenden Stroms wurde gemäss der Polarisationsabhängigkeit festgestellt /3, S.145/. Als Stahlmuster wurden geschliffene Platten von der Grösse 60 x 60 mm verwendet, auf die Glaszylinder geklebt wurden, die mit gesättigter, wässriger Lösung inhibierender Pigmente gefüllt sind. In den genannten Lösungen verweilten die Muster 5 Tage zwecks Bildung eines festen, inhibierenden Films. Dann wurden von der Oberfläche mittels eines Potentiostats P-5848 die Polarisationskurven abgenommen (Abb. 1, 2).

Die erzielten Angaben weisen darauf hin, dass alle erwähnten Polyphosphate eine elektrochemische Reaktion auf der Stahloberfläche hemmen, d.h. der Korrosionsprozess wird unterdrückt. Man nimmt an, dass das wichtigste, inaktivierende Ion in den Polyphosphaten, das ihre inhibierende Wirkung hervorruft, das phosphorhaltige Anion ist, das mit den Ionen des korrodierenden Metalls schwerlösliche Verbindungen bildet. Die Entstehung von hemmenden Schichten, die das Metall inaktivieren, erfolgt offensichtlich in zwei Etappen: die erste Etappe ist die Bildung des schwerlöslichen komplexen Fe-Polyphosphat-Ions, die zweite Etappe ist die Hydrolyse dieser Ionen zu Eisenorthophosphaten.

Im Falle jedoch von Calciumhexametaphosphat und Calcium- und Zinktripolyphosphaten ist ebenfalls die Bildung von schwerlöslichen Zink- und Calciumoxyden oder -hydroxyden möglich, die eine Kathodenreaktion im Korrosionsprozess hemmen /4/.

Aus den Angaben auf Abb. 1 und Abb. 2 folgt, dass die inaktivierenden (inaktivierenden) Eigenschaften der Polyphosphate bei pH-Werten von 5,5 bis 3,5 und Temperaturen von 0° bis 60° C voll und ganz gewährleistet sind, d.h. unter solchen Bedingungen, die für das Abfüllen und Lagern von Fertigprodukten in der Konservenfertigung charakteristisch sind.

Abb. 2 Die Abhängigkeit von  $D_i$  des Stahl vom pH-Wert (1 - 8 = siehe Abb. 1)



Aufgrund dieser Ergebnisse verwendeten wir die Polyphosphate Calciumhexametaphosphat, Calciumtripolyphosphat, Zinktripolyphosphat zur Entwicklung von inhibierenden Grundierungen auf der Grundlage des Bindemittels A-15-0 (verseiftes Copolymer aus Vinylchlorid und Vinylacetat). Der Einfluß der Zusätze von inhibierenden Pigmenten auf die Schutzeigenschaften von Oberflächengrundierungen bestimmte man durch Messungen des stationären Potentials der Stahlmuster (Stahlsorte St 13) und durch visuelle Kontrolle der Metalloberfläche. Die Pigmente wurden dem Bindemittel A-15-0 in der Menge von 15% beigegeben. Das stationäre Potential ( $\varphi_{st}$  nach den sowjetischen Meßangaben - waren nicht zu ermitteln - Anm. des Übers.) wurde mit dem Ionenmesser EV-74 (Eingangswiderstand  $10^{11} \Omega$ ) im Verlauf von 14 Monaten im Glaszylinder gemessen. Diese Glaszylinder wurden auf die Stahlmuster mit den Untersuchungsoberflächen geklebt und mit Nährsubstrat und destilliertem Wasser gefüllt. Gleichzeitig exponierte man Muster, die mit einer Grundierung ohne Zusatz von inhibierenden Pigmenten (der gleichen Stärke) beschichtet waren.

Anhand der erzielten Ergebnisse (Tab. 2) läßt sich feststellen, daß das Beigeben von schwerlöslichen inhibierenden Pigmenten auf die Oberfläche in allen Fällen eine starke Aushärtung des Metallpotentials bewirkt. Es ist bezeichnend, daß unter den erforschten, inhibierenden Pigmenten das Calciumhexametaphosphat den größten Einfluß auf die Schutzeigenschaften der Oberfläche hat ( $\varphi_{st}$  entsprechend dem sowjetischen Index - die wissenschaftliche Bedeutung dieses war nicht zu ermitteln - beträgt +190 mV).

Die erzielten Ergebnisse gestatten eine Anwendung von Calciumhexametaphosphat zur Herstellung von Schutzschichten, die von uns unter Produktionsbedingungen getestet wurden.

Tabelle 2

Dauer der Exposition (Monate)	Destilliertes Wasser		2%ige Lösung der Essig-Säure + NaCl		2%ige Lösung der Zitronensäure		20%ige Lösung von Äthylalkohol	
	Stationäres Potential mV	Aussehen des Metalls	Station. Potential mV	Aussehen des Metalls	Station. Potential mV	Aussehen des Metalls	Station. Potential mV	Aussehen d. Metalls
<b>A-15-0</b>								
1	-200	Geringe Korrosion	-200	Geringe Korrosion	-250	Geringe Korrosion	-240	Geringe Korrosion
14	-595	Ausgiebige Korrosion	-635	Ausgiebige Korrosion	-664	Ausgiebige Korrosion	-573	Ausgiebige Korrosion
<b>A-15-0 + ZINKTRIPOLYPHOSPHAT</b>								
1	-95	Keine Korrosion	-10	Keine Korrosion	-10	Keine Korrosion	-55	Keine Korrosion
14	+90	Keine Korrosion	+95	Einige Korrosionsflecken	+60	Keine Korrosion	+45	35% Korrosionsflecken
<b>A-15-0 + CALCIUMTRIPOLYPHOSPHAT</b>								
1	-85	Keine Korrosion	-55	Keine Korrosion	-80	Keine Korrosion	-70	Keine Korrosion
14	+35	Keine Korrosion	+90	Einige Korrosionsflecken	+20	Keine Korrosion	+85	2% Korrosionsflecken
<b>A-15-0 + CALCIUMHEXAMETAPHOSPHAT</b>								
1	-10	Keine Korrosion	-60	Keine Korrosion	-65	Keine Korrosion	-20	Keine Korrosion
14	+180	Keine Korrosion	+125	Keine Korrosion	+185	Keine Korrosion	+115	Keine Korrosion

Die Tests zeigen, daß eine Beimischung von Calciumhexameta-  
phosphat die Schutzeigenschaften von Oberflächen um 5 - 10-  
mal erhöht. So eröffnet die Modifizierung der Oberflächen  
die Möglichkeit, hocheffektive, rostschützende Oberflächen  
für die Lebensmittelindustrie herzustellen.

Verzeichnis der benutzen Literatur

1. **Антропов Л. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф. Ингиби-  
торы коррозии металлов. Кишинев, Техника, 1981. 183 с.**

Antropov, L.D., Makušin, E.M., Panasenko, V.F.  
Inhibitory korrozii metallov.  
Kišinev: Technika, 1981, 183 S.  
/Korrosionsinhibitoren der Metalle; russ./

2. **Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Анतिकоррозионные  
грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия.  
М., Химия, 1980. 200 с.**

Rozenfel'd, I.L., Rubinštejn, F.I.  
Antikorrozionnye gruntovki i ingibirovannye lakokrasočnye  
pokrytyja.  
Moskva: Chimija, 1980, 200 S.  
/Antikorrosionsgrundierungen und inhibierte Lackschichten;  
russ./

3. **Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы кор-  
розионных испытаний металлов (теория и практика). М.,  
Металлургия, 1966. 325 с.**

Rozenfel'd, I.L., Zigalova, K.A.  
Uskorennye metody korrozionnych ispytaniy metallov  
(teorija i praktika).  
Moskva: Metallurgija, 1966, 325 S.  
/Beschleunigte Korrosionsprüfungen von Metallen  
(Theorie und Praxis); russ./

4. **Lahodny-Sarc, Olga, Kastelan, L.:**  
**Inhibition of mild steel by polyphosphates.**  
In: Corrosion Science. Oxford, 16 (1976), Nr 1, S. 25-34.

Stuttgart, den 17.6.1991

Übersetzt von

*Andrea Ulrich-v. Oertzen*  
Andrea Ulrich-von Oertzen  
(Diplom-Übersetzerin)

