

20 września 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



C 204 M/16

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 7874.

Kl. 48 d 4.

Parker Rust Proof Company
(Detroit, Michigan, Stany Zjednoczone Ameryki).

48 d 4, M/16

Sposób zabezpieczania od rdzy wyrobów żelaznych lub zawierających żelazo.

Zgłoszono 9 czerwca 1926 r.

Udzielono 30 czerwca 1927 r.

Pierwszeństwo: 25 stycznia 1926 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu zabezpieczania od rdzy żelaza i polega na pokrywaniu wyrobów żelaznych lub zawierających żelazo powłoką fosforanów nierozpuszczalnych. Żelazo i niektóre inne metale tworzą szereg fosforanów, z których jedne są rozpuszczalne, a drugie nierozpuszczalne. Żelazo potraktowane odpowiednio można pokryć powłoką fosforanów nierozpuszczalnych.

Wynalazek niniejszy podaje sposób otrzymywania materiału potrzebnego do utworzenia roztworu zabezpieczającego żelazo od rdzy. Wynalazek obejmuje materiał zabezpieczający od rdzy, sposób otrzymywania tego materiału oraz sposób stosowania rzeczonoego materiału do zabezpieczania żelaza od rdzy.

Znaleziono mianowicie taki sposób połączenia ze sobą chemikalji, zabezpieczających od rdzy, iż można je z łatwością przewozić i przechowywać aż do chwili zużytkowywania, przyczem stosowanie ich do zabezpieczania od rdzy wykonywa się z łatwością i skutecznie bez uciekania się do pomocy pracowników wykwalifikowanych.

Fosfor tworzy z żelazem rozmaite fosforany w zależności od poszczególnych warunków. Fosforany te tworzą szereg rozpoczynający się od wysoko kwaśnych fosforanów i kończący się na fosforanach zasadowych, przyczem fosforany zmieniają się w zależności od postaci kwasu fosforowego, który może być kwasem metafosforowym, kwasem ortofosforowym lub pirofo-

sforowym. Fosforany nierozpuszczalne tworzą się na powierzchni żelaza, zanurzonego w roztwór, zawierający kwas fosforowy, dopiero wówczas, gdy w kąpeli nie ma szeregu fosforanów. Przekonano się na podstawie badań, że zasadniczymi składnikami kąpeli zabezpieczającej od rdzy są dwuwodorowy ortofosforan żelaza, trochę wolnego kwasu ortofosforowego i trochę jednowodorowego fosforanu żelaza. Jeżeli w działającej kąpeli na powierzchni żelaza znajduje się fosforan dwuwodorowy i wolny kwas, to wówczas część żelaza jest zaatakowana i tworzy się nieco fosforanu jednowodorowego, który jest bardzo mało rozpuszczalny w zwykłej kąpeli zabezpieczającej od rdzy. Osadzanie się powłoki zabezpieczającej na żelazie, którego przynajmniej pewna część styka się z kąpielą, rozpoczyna się dopiero wówczas gdy kąpiel ta jest nasycona fosforanem jednowodorowym, którego mały ułamek procentu wystarczy do nasycenia kąpeli zwykłej. Po rozpuszczeniu fosforanu dwuwodorowego w wodzie, wskutek dysocjacji hydrolitycznej lub hydrolizy, wytwarza się trochę wolnego kwasu oraz fosforan jednowodorowy w ilości wystarczającej do nasycenia roztworu. Wobec powyższego przy rozważaniu materiałów potrzebnych do utworzenia kąpeli zabezpieczającej od rdzy można pominąć fosforan jednowodorowy. Metafosforany i pirofosforany metali zabezpieczających od rdzy oraz ortofosforany żelazowe są zasadniczo nierozpuszczalne w roztworach zabezpieczających od rdzy.

Ten ostatni wprowadzono wprawdzie do kąpeli zabezpieczającej od rdzy, lecz nie wykazał on działania zabezpieczającego od rdzy za wyjątkiem jedynie tego, iż następowało wówczas pewne przegrupowanie atomów, wywołujące uwolnienie w roztworze kwasu fosforowego, który działa tak, jak gdyby był wprowadzony bezpośrednio do kąpeli, jak to podaje sposób opisany przez Coslett'a.

Dwuwodorowy ortofosforan żelaza rozpuszcza się w wodzie w ilości dostatecznej do wytworzenia kąpeli zabezpieczającej od rdzy i nadaje się doskonale do omawianych celów.

Pierwszym zadaniem wynalazku niniejszego jest otrzymanie możliwie jak najczystszej dwuwodorowej ortofosforanu żelaza lub podobnego fosforanu innych metali. Podaje się więc poniżej początkowo opis otrzymywania fosforanu żelaza. W tym celu do mocnego roztworu kwasu ortofosforowego wkłada się opiłki żelazne lub małe kawałki żelaza metalicznego.

Stopień stężenia kwasu może być różny w zależności od rozmaitych warunków, należy jednak zaznaczyć, że z przyczyn podanych na wstępie, stężenie to powinno wynosić od 60% do 75%. Najlepiej jest wówczas ogrzać kwas do 100°C albo utrzymać roztwór kwasu w temperaturze będącej pomiędzy rzeczoną temperaturą i punktem wrzenia, który dla roztworu 65% wynosi około 115°C. Opiłki wprowadza się powoli, aby uniknąć zbytniego pienienia się roztworu, który należy potem mieszać, aż do całkowitego rozpuszczenia się opiłków. Czas potrzebny do rozpuszczenia żelaza zależy od mocy roztworu, rodzaju żelaza, temperatury i wielkości naczynia. Przy stężeniu i temperaturze określonych powyżej, w roztworze można rozpuścić dostateczną ilość żelaza w przeciągu jednej godziny w wypadku, gdy naczynie jest takiej wielkości, iż roztwór może się pienić do objętości 5 razy większej od swej objętości początkowej.

Jeżeli w naczyniu nie ma tyle miejsca na pienienie się roztworu, to na rozpuszczenie żelaza trzeba więcej czasu.

Podczas rozpuszczania się żelaza w kwasie wydziela się wodór i jednocześnie uchodzi pewna ilość pary wodnej. Rzeczony wodór i para wodna nie pozwalają na dłuższe stykanie się roztworu z powietrzem, co można osiągnąć w stopniu jeszcze

doskonalszym, zamykając naczynie pokrywą zaopatrzoną jedynie w niezbędny wyłot dla wywiązanego wodoru i pary wodnej; wówczas powierzchnia roztworu pokryta jest wodorem i parą wodną, które nie dopuszczają powietrza. Roztwór nie powinien się stykać swobodnie z powietrzem z tego powodu, iż dwuwodorowy fosforan żelaza skłonny jest do utleniania się, co nadaje mu postać mniej rozpuszczalną. Ilość żelaza, którą można rozpuścić w danej ilości roztworu zmienia się w szerokich granicach zależnie od okoliczności, aczkolwiek przekonano się, że proporcja wyrażająca się jedną częścią wagową żelaza na 10 części wagowych 65%-owego roztworu kwasu fosforowego daje dobre wyniki.

Roztwór otrzymany w sposób powyższy filtruje się następnie, co można wykonać dowolnie. Filtrowanie ma na celu usunięcie z roztworu wszelkich zanieczyszczeń nierozpuszczalnych, jak np. węgla, który dostaje się wraz z żelazem, oraz wszelkich pozostałych części nierozpuszczonego żelaza. Obecność żelaza w materiale zabezpieczającym od rdzy zmniejsza bowiem znacznie skuteczność tego materiału ponieważ kąpiel zabezpieczająca od rdzy działa na to żelazo i traci na niem swą moc tak, jak gdyby już działała na wyrób podlegający zabezpieczeniu od rdzy, czyli że pewna określona ilość materiału zabezpieczającego wykonać może znacznie mniej pracy zabezpieczania od rdzy, jeżeli do rzezonego materiału wprowadzono żelazo metaliczne.

Po przefiltrowaniu roztworu umieszcza się go w zbiorniku krystalizacyjnym, przez który przebiega węzownica, służąca do przepuszczania pary wodnej lub chłodnej wody. Fosforan żelaza rozpuszcza się łatwiej w 50%-ym roztworze kwasu fosforowego, aniżeli w roztworze tegoż kwasu o wyższym stężeniu. Krystalizacja ma na celu wykrystalizowanie z roztworu możliwie jak najwięcej dwuwodorowego fosforanu żelaza, wobec czego dobrze jest mieć w

zbiorniku krystalizacyjnym bardzo mocny roztwór. Jeżeli roztwór otrzymany z filtru jest słabszy niż należy, to można zeń wydzielić wodę, przepuszczając parę wodną przez węzownicę i ogrzewając przez to roztwór aż do chwili doprowadzenia go dożądanego stężenia. Najlepiej jest jednak przeprowadzać proces tak, aby roztwór w chwili dojścia do zbiornika krystalizacyjnego posiadał w przybliżeniu potrzebny stopień stężenia. Celem strącania kryształów z roztworu w zbiorniku krystalizacyjnym, przepuszcza się przez węzownicę jego chłodną wodę.

Krystalizację należy przeprowadzać dość powoli, ponieważ otrzymuje się wówczas większe kryształy, co jest dogodniejsze z przyczyn podanych następnie. Otrzymane kryształy umieszcza się w suszarce wirówkowej i osusza je dokładnie odprowadzając ciecz pozostałą zpowrotem do zbiornika rozpuszczającego. Po wyjęciu kryształów z wirówki, należy je jeszcze szybko wysuszyć wystawiając możliwie jak najmniej na wpływy utleniające, a to dlatego, iż kryształy wilgotne utleniają się w obecności powietrza do tego stopnia, iż stają się w znacznej części nierozpuszczalnymi. Otrzymany produkt wykrystalizowany nie powinien więc zawierać wody za wyjątkiem wchodzącej do kryształów, w postaci wody krystalizowanej. Kryształy zachowują swoją wodę krystalizacyjną przy suszeniu ich w temperaturze nie wyższej od 60° C. Kryształy wysuszone w sposób powyższy nie pochłaniają wilgoci z powietrza tak, iż po należytem osuszeniu są względnie niezmiennie pomimo zetknięcia się z otaczającą atmosferą. Pomimo to jednak, jest zawsze pewne niebezpieczeństwo utleniania się kryształów wskutek obecności wilgoci i powietrza i dlatego właśnie lepiej jest mieć większe kryształy, ponieważ wówczas suma powierzchni kryształów narażonych na utlenianie jest mniejsza aniżeli w wypadku kryształów drobnych. W razie po-

trzeby kryształy można ogrzewać podczas osuszania tak, aby usunąć z nich wodę krystalizacyjną. Materiał bezwodny jest lżejszy od kryształów zawierających wodę krystalizacyjną o ciężar usuniętej wody i przez pewien czas jest mniej podatny na utlenianie, ale jednocześnie trzeba dodać, że materiał bezwodny pochłania wodę z powietrza, stając się przez to bardziej podatnym na utlenianie oraz posiada inne jeszcze wady; jak okazuje się więc materiał bezwodny ma pewne zalety, lecz materiał krystaliczny zawierający wodę krystalizacyjną i pozbawiony nadmiaru wilgoci jest naogół biorąc lepszym do użytku.

Jak już było powiedziane, najlepiej jest użyć kwas o stężeniu od 60% do 75% i wówczas, jeżeli objętość roztworu utrzymywana jest na jednym poziomie, aż do chwili rozpoczęcia się krystalizacji, to otrzymuje się dużą wydajność dobrych kryształów. W wypadku użycia kwasu 50%-go i utrzymywania w stałej objętości aż do chwili rozpoczęcia się krystalizacji, otrzymuje się małą wydajność małych kryształów, a to częściowo z tej przyczyny, iż dwuwodorowy fosforan żelaza jest o wiele więcej rozpuszczalny w kwasie o stężeniu powyższym, aniżeli w kwasie mocniejszym. W razie kwasu 85%-wego trudno jest otrzymać dobrą krystalizację.

Jeżeli kwas użyty nie daje roztworowi odpowiedniej mocy, to roztwór ten można doprowadzić do potrzebnego stężenia w czasie samej krystalizacji, chociaż najlepiej jest stosować kwas o takiej mocy, aby trzeba było tylko trochę albo wcale nie poprawiać stężenia roztworu w celu otrzymania zeń odpowiednich kryształów. Dwuwodorowy fosforan manganu można otrzymać zasadniczo w taki sam sposób, jak podobną sól żelaza. Najważniejsze zmiany polegają na tem, iż do otrzymania tego samego stopnia nasycenia roztworu trzeba nieco więcej manganu aniżeli żelaza, i że niema potrzeby zabezpieczać od utlenienia fosfo-

ranu manganowego. W pewnych wypadkach pożądanym jest jednocześnie użycie soli manganu i żelaza, a w tym wypadku ferromangan czyli żelazo manganowe może służyć w razie potrzeby jako dogodny źródło potrzebnego manganu, przyczem zarówno żelazo jak i mangan zawarte w żelazie manganowym przemienia się w fosforany zapomocą tego samego sposobu. Dwuwodorowe fosforany cynku można otrzymać w taki sam sposób, jak podobne sole manganu i żelaza z tą różnicą jednak, że do otrzymania tego samego stopnia nasycenia w roztworze trzeba znacznie większą ilość cynku aniżeli żelaza, przyczem należy strzec się przegrzania podczas suszenia kryształów, ponieważ stapiają się one w temperaturze poniżej 60°C. Dwuwodorowy ortofosforan żelaza dodany do wody wytwarza dobry roztwór zabezpieczający od rdzewienia bez potrzeby dodawania jakichkolwiek innych ciał. Przy rozpoczynaniu pracy ze zbiornikiem zawierającym roztwór zabezpieczający od rdzy, najlepiej jest w wypadku użycia jedynie soli powyższej, gotować roztwór przez godzinę przed wzięciem go do użytku.

Sole stosować można w rozmaitych proporcjach. Dobry środek zabezpieczający od rdzy otrzymano biorąc 3,15 kg soli na 567 litrów wody lub biorąc aż 31,5 kg soli na tę samą ilość wody. W wypadku żelaza zupełnie czystego, otrzymuje się dobre wyniki biorąc 6,75 kg soli do 567 l wody, przyczem przekonano się, że większa ilość soli daje szybsze wyniki na żelazie gorzej oczyszczonem, wobec czego za moc normalną przyjęto 15,75 kg soli na 567 litrów wody.

Moc roztworu tworzącego kąpiel zabezpieczającą od rdzy zmniejsza się w miarę pokrywania wyrobu fosforanami nierozpuszczalnymi. Wrzący dwuwodorowy fosforan żelaza w wodzie wytwarza, jak już było powiedziane, trochę fosforanu jednowodorowego i trochę wolnego kwasu. Przeko-

nano się przytem, że kwasowość kąpeli jest dobrym wskaźnikiem mocy roztworu do celów zabezpieczania od rdzy, co jest dogodnym sposobem, służącym do określania, ile soli trzeba dodać do roztworu w danym czasie, aby doprowadzić jego moc do wysokości normalnej. Kwasowość kąpeli można wyrazić punktami oznaczającymi ilość cm^3 jedno dziesiętnego normalnego roztworu alkalicznego potrzebnego do zobojętnienia 10 cm^3 roztworu zabezpieczającego od rdzy, stosując fenoltaleinę jako wskaźnik. Znalaziono mianowicie, że $0,45 \text{ kg}$ soli na 567 litrów wody zwiększa w przybliżeniu o jeden punkt kwasowość roztworu próbowanego w sposób wymieniony wyżej. Jeżeli do zbiornika weźmiemy $15,75 \text{ kg}$ soli i 567 litrów wody, to roztwór posiada kwasowość równą około 35 punktom. Do roztworu można w każdym czasie dodać dodatkową ilość soli, celem przywrócenia go do mocy normalnej. Jeżeli chce się zabezpieczyć wyroby od rdzy bez przerwy przez cały dzień, to najdogodniej jest dodawać do roztworu sól w nocy w ilości wskazanej stopniem kwasowości roztworu. Jeżeli np. kąpiel wykazuje po ukończeniu dnia roboczego kwasowość równą 28 punktom, to wówczas do 567 litrów roztworu należy dodać $3,15 \text{ kg}$ soli. Ogrzewanie zbiornika przerywa się na noc tak, aby kąpiel nie wrzała, lecz była tylko ciepła, przekonano się bowiem, że dodawanie potrzebnej ilości soli w nocy i pozostawianie jej w ciepłym lecz nie wrzącym roztworze przez kilka godzin jest najskuteczniejszym sposobem podnoszenia mocy roztworu. W razie nieprzerwanej 24-godzinnej pracy dopełnianie zbiornika można uskutecznić w każdym czasie.

Dwuwodorowy fosforan manganu i dwuwodorowy fosforan cynku, każde oddzielnie lub zmieszane w rozmaitych proporcjach ze sobą lub z dwuwodorowym fosforanem żelaza, można stosować zasadniczo w ten sam sposób, jak opisano powy-

żej w wypadku użycia samej tylko soli żelaza. Użycie mieszaniny soli żelaza i manganu nie zmienia wyraźnie ilości soli potrzebnych do wytwarzania kąpeli o danej kwasowości, ale za to w kąpeli takiej można zabezpieczyć od rdzewienia znacznie większą ilość wyrobów, obniżając przez to kwasowość kąpeli w stopniu jednakim, aniżeli w wypadku użycia samej tylko soli żelaza, przyczem powłoka jest nieco gładszą i bardziej odporną na rdzewienie.

Ilość metali, którą można użyć z wynikiem zadawalniającym do zabezpieczenia od rdzy, ograniczona jest przez pewną ilość czynników, a mianowicie powinny one tworzyć fosforany podobne pod względem rodzaju i rozpuszczalności do fosforanów żelaza i nie mogą znajdować się niżej od żelaza w szeregu elektro-napięciowym. Otóż metale uszeregowane pod względem elektronapięciowym poczynając od manganu do żelaza włącznie odpowiadają tym warunkom. Kadm nie może być użyty w roli głównego składnika materiału zabezpieczającego od rdzy ponieważ jest zbyt drogi, ale że pewna ilość kadmu znajduje się zazwyczaj w cynku handlowym, więc trochę kadmu może znajdować się w solach będących w sprzedaży. Kwas fosforowy potrzebny do celów zabezpieczania od rdzy dostarczano dotychczas w butlach oplecionych. Dzięki sposobowi niniejszemu, umożliwiającemu otrzymywanie materiału do powyższego celu w postaci kryształów lub proszku, a nie roztworu kwasowego osiąga się wiele korzyści, a mianowicie: materiał zabezpieczający od rdzy może być przygotowany pod dozorem wykwalifikowanego robotnika, dużą dogodność przy przewożeniu i przechowywaniu materiału oraz łatwość, ekonomję, skuteczność i bezpieczeństwo w użyciu. Materiał w postaci suchej można stosować w proporcjach, zmieniających się w szerokich granicach i bez specjalnych ostrożności, a pomimo to materiał ten wydajniej zabezpiecza od

rdzy przy danej ilości użytego kwasu i daje lepszą powłokę zabezpieczającą aniżeli w wypadku użycia stosowanego dotychczas roztworu kwasowego, za wyjątkiem może specjalnych wypadków oraz w razie bardzo wytrawnego i starannego stosowania roztworu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zabezpieczania od rdzy wyrobów żelaznych lub zawierających żelazo, znamieny tem, że zastosowano jako środek zabezpieczający ziarnisty lub sproszkowany, rozpuszczalny, wysokokwasowy fosforan metalu, znajdującego się w elektro-napięciowym szeregu metali pomiędzy manganem i żelazem włącznie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że rzeczonym fosforanem jest ortofosforan dwuwodorowy.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że środek zabezpieczający zawiera fosforany żelaza i manganu.

4. Sposób według zastrz. 1, 2, 3, znamieny tem, że środek zabezpieczający zawiera fosforan żelaza.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tem, że stosuje się fosforany w postaci kryształów.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamieny tem, że kryształy soli żelaza są wolne od nadmiaru wilgoci.

7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że metal będący w elektro-napięciowym szeregu metali pomiędzy manganem i żelazem włącznie rozpuszcza się w roztworze kwasu fosforowego i tworzy rozpuszczalny fosforan tego metalu, który to fosforan wykryształizowuje się i usuwa następnie z cieczy macierzystej.

8. Sposób według zastrz. 7, znamieny tem, że użyty metal jest żelazem, przyczem kryształy soli żelaza osusza się w warunkach nie wpływających na nie utleniająco.

9. Sposób według zastrz. 7 i 8, znamieny tem, że roztwór utrzymuje się w stanie gorącym aż do chwili rozpuszczenia się całej ilości wprowadzonego doń metalu.

10. Sposób według zastrz. 7, 8 i 9, znamieny tem, że przed wykryształizowaniem z roztworu fosforanu, roztwór ten filtruje się.

11. Sposób według zastrz. 9 i 10, znamieny tem, że roztwór utrzymywany jest w stanie gorącym, aż do chwili filtrowania.

12. Sposób według zastrz. 7 do 11, znamieny tem, że stosuje się w nim roztwór kwasu fosforowego o stężeniu 60% do 75%.

13. Sposób według zastrz. 7 do 12, znamieny tem, że metal stosowany w nim jest żelazem manganowem.

14. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że w wodzie rozpuszcza się jeden ze związków według zastrz. 1 do 6, poczem otrzymany roztwór gotuje się, a następnie zanurza w nim wyrób żelazny aż do chwili utworzenia się na wyrobie powłoki fosforanu nierozpuszczalnego.

15. Sposób według zastrz. 14, znamieny tem, że roztwór zabezpieczający od rdzy próbuje się od czasu do czasu na kwasowość i dopełnia go się dodając odpowiednią ilość związku chemicznego w celu podniesienia kwasowości roztworu do mocy żądanej.

Parker Rust Proof Company.

Zastępca: I. Myszczynski.

rzecznik patentowy