



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.07.76 (P. 191457)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.01.78

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1981

Int. Cl.²

B22F 1/00

B22F 9/00

//C22B 34/36

Twórcy wynalazku: Jacek Kościelny, Remigiusz Rudnicki, Zygmunt Gontarz

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania proszku wolframowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania proszku wolframowego dla przemysłu lampowego.

Wolfram metaliczny otrzymuje się przez redukcję związków wolframowych, takich jak na przykład kwas wolframowy, parawolframian amonowy, trójtlenek wolframu i inne.

Metaliczny wolfram już od dawna znajduje szerokie zastosowanie do otrzymywania włókien żarowych, ponieważ dobrze przewodzi prąd elektryczny, wykazuje najwyższą ze wszystkich metali temperaturę topnienia, małe straty parowania oraz znaczną emisję elektronów.

Już w roku 1904 S. Just i F. Hanaman podali w węgierskim opisie patentowym nr 34541 oraz angielskim opisie patentowym nr 23899 możliwość wykorzystania metalicznego wolframu do otrzymywania cienkiego drutu przeznaczonego dla celów oświetleniowych. W sposób analogiczny, jak przy otrzymywaniu włókien osmowych i tantalowych, czysty, metaliczny wolfram w postaci proszku mieszało z substancją wiążącą, a następnie formowano druty sposobem wytłaczania. Tak otrzymane włókna wolframowe były jednak bardzo kruche.

Zmiana obróbki mechanicznej, na przykład zgodnie z opisami patentowymi Stanów Zjednoczonych Ameryki nrnr 1026429, 1077674 i 1082933, polegającej na prasowaniu proszku wolframowego na sztaby, które po spieczeniu poddawano

2

młotkowaniu i wyciąganiu, tylko w niewielkim stopniu poprawiły właściwości włókien wolframowych. Otrzymane włókna nie były trwałe, szybko rekrytalizowały i wykazywały tendencję do tzw. „zwisania”.

Wynika z tego, że nie tylko warunki obróbki plastycznej proszku wolframowego stanowią o jakości uzyskiwanych włókien wolframowych.

5 Zupełnie przypadkowo Z. Pacz stwierdził (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1410499), że niewielkie ilości pewnych substancji, zwanych domieszkami, dodawane do związków wolframowych jeszcze przed otrzymaniem z nich metalicznego wolframu powodują, że
10 otrzymane włókna wolframowe charakteryzują się lepszymi właściwościami, niż włókna wytworzone z czystego proszku wolframowego. Od tego czasu prace badawcze poszły w kierunku poszukiwania
15 składu jakościowego i ilościowego domieszek do związków wolframowych. Okazało się, że korzystne właściwości wykazują te włókna wolframowe, które zawierają potas, krzem i glin, przy czym efektywne oddziaływanie wywiera tylko ta część
20 domieszek, która jest rozproszona w strukturze krystalicznej wolframu w postaci rdzeni atomo-
25 wych potasu, glinu i krzemu.

Jak wykazali H. L. Spier: Philips Res. Repts. Suppl. nr 3 (1962) oraz T. Millner: Acta Techn. Acad. Sci. Hung. 17, (1957), wnikięcie obcych rdzeni do struktury metalicznego wolframu możli-

we jest tylko podczas redukcji związku wolframowego, na przykład trójtlenku wolframu preparowanego przedtem domieszkami. Jako domieszki zawierające potas, krzem i glin stosuje się powszechnie wodne roztwory krzemianu potasowego K_2SiO_3 i azotanu glinowego $Al(NO_3)_3$.

Trójtlenek wolframu zarabia się wodą do uzyskania masy o konsystencji ciastowatej, a następnie dodaje roztworu krzemianu potasowego i azotanu glinowego i miesza na gorąco, aż do całkowitego odparowania wody. Tak spreparowany trójtlenek wolframu poddaje się następnie stopniowej redukcji w strumieniu suchego wodoru.

Otrzymany do redukcji proszek wolframowy składa się z metalicznego wolframu, zawierającego w sieci krystalicznej minimalne ilości potasu, krzemu, glinu, oraz domieszek powstałych w wyniku redukcji i termicznego rozkładu wprowadzonych substancji preparujących. Domieszki te w czasie dalszej obróbki termicznej proszku wolframowego odparowują wprawdzie w znacznym stopniu, ale utrudniają jednak powstanie prawidłowej struktury krystalicznej sztab wolframowych. Dlatego sztaby spieczone wstępnie poddaje się działaniu silnych kwasów i dopiero potem dalszej obróbce plastycznej i termicznej. Tak więc rodzaj i ilość domieszek, sposób preparowania oraz warunki prowadzenia redukcji wpływają na właściwości proszku wolframowego.

Według opisu patentowego RFN nr 1169677 proszek wolframowy otrzymuje się przez redukcję parawolframianu amonowego w obecności krzemianu potasowego, jako środka aktywującego. Po redukcji, podczas której produktem pośrednim jest amonowy brąz wolframowy $(NH_4)_xWO_3$, otrzymuje się proszek wolframowy zawierający około 2,1% amoniaku, który następnie, zgodnie z opisem patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2806774, odmywa się silnymi kwasami.

W przedstawionych sposobach wytwarzania proszku wolframowego wydzielają się w czasie redukcji duże ilości NH_3 , wpływające niekorzystnie na trwałość aparatury oraz utrudniające ponowne wykorzystanie wodoru do redukcji. Oprócz tego uzyskiwany proszek wolframowy jest zanieczyszczony powstającym w tych warunkach, trudnym do usunięcia i szkodliwym azotkiem wolframu, a ponadto wymaga posługiwania się do wypłukiwania zanieczyszczeń, dużymi ilościami, działającego silnie toksycznie kwasu fluorowodorowego, co powoduje nie tylko usunięcie szkodliwych domieszek, ale dodatkowo straty wolframu zawartego w proszku wolframowym.

W sposobie wytwarzania proszku wolframowego według opisu patentowego RFN nr 1078333, jako domieszkę do związku wolframowego, którym jest parawolframian amonowy stosuje się krzemo-12-wolframian czteropotasowy o wzorze $K_4SiW_{12}O_{40}$, ewentualnie uwodniony, z dodatkiem azotanu glinowego, korzystnie w ilości 4—4,5 g $K_4SiW_{12}O_{40}$ i 0,06—0,12 g Al na 100 g wolframu.

Uzyskany w ten sposób proszek wolframowy nie nadaje się jednak do otrzymywania włókien wolframowych posiadających odpowiednie właściwości antyzwisowe.

Sposób według wynalazku polega także na preparowaniu związku wolframu mieszaniną zawierającą pierwiastki: potas, krzem i glin, które, jak wynika z wyżej przedstawionego znanego stanu techniki, są niezbędne do uzyskania proszku wolframowego nadającego się do przerobu dla potrzeb przemysłu lampowego, oraz na redukcji preparowanego związku wolframu.

Istotą sposobu według wynalazku jest preparowanie związku wolframu dotychczas nie stosowaną kompozycją związków zawierających wymienione pierwiastki, a mianowicie wodorokrzemowolframianami potasowymi z dodatkiem soli glinowej. Można stosować także w tym celu krzemowolframian potasowy o wzorze $K_4SiW_{12}O_{40}$, stosowany w sposobie według cytowanego wyżej opisu patentowego RFN nr 1078333.

W sposobie według wynalazku szkodliwe produkty powstałe podczas redukcji spreparowanego trójtlenku wolframu trawi się wodą, co jest drugą istotną cechą sposobu, odróżniającą go od sposobów znanych.

Okazało się, że zastosowanie krzemowolframianów do preparowania trójtlenku wolframu wraz z połączeniem z końcową obróbką produktów redukcji, polegającą na trawieniu wodą, umożliwiło uzyskanie proszku wolframowego o nieoczekiwanie dobrej przetwarzalności i w efekcie uzyskanie wyrobów końcowych lepszych (co uzasadnia tabela II przedstawiona w dalszej części opisu), niż było to możliwe do osiągnięcia z proszków wytwarzanych znanymi sposobami.

Sposób otrzymywania proszku wolframowego dla przemysłu lampowego na drodze redukcji preparowanego związku wolframowego według wynalazku polega na tym, że preparuje się trójtlenek wolframu mieszaniną składającą się ze związku krzemowolframowego o wzorze $K_mH_n-mSiW_{12-k}O_{40-k} \cdot xH_2O$, w którym m oznacza 0 lub liczbę 1—8, n oznacza liczbę 4 lub 8, k jest równe 0 lub 1, a x oznacza 0 lub liczbę 1—32, przy czym gdy k jest równe 0, to n oznacza 4, a m oznacza 0 lub liczbę 1—4, natomiast gdy k jest równe 1, to n oznacza 8, a m oznacza 0 lub liczbę 1—8 i w przypadku gdy m jest równe 0 z dodatkiem soli potasowej w ilości 0,01—1,30 części wagowych w przeliczeniu na tlenek potasowy oraz związku glinowego w ilości 0,01—0,1 części wagowych w przeliczeniu na tlenek glinowy na 100 części wagowych trójtlenku wolframu. Tak spreparowany trójtlenek wolframu redukuje się dwustopniowo w znany sposób, na przykład w atmosferze suchego wodoru w temperaturze 500—600°C w I stopniu redukcji i w temperaturze 700—850°C w II stopniu redukcji.

Po redukcji preparowanego trójtlenku wolframu otrzymuje się proszek wolframowy, z którego usuwa się zbędne domieszki, szkodliwe dla dalszej obróbki plastycznej, przez trawienie wodą destylowaną.

Jako związki krzemowolframowe korzystnie stosuje się kwasy krzemowolframowe o wzorach: $H_4SiW_{12}O_{40}$ i $H_8SiW_{11}O_{39}$, ewentualnie uwodnione i ich różne podstawione sole potasowe.

Jako sole potasowe używane w przypadku, gdy w stosowanym według wynalazku związku krzemowolframowym o podanym wyżej wzorze ogólnym m jest równe 0, stosuje się korzystnie chlorek potasowy, węglan potasowy, siarczan potasowy, wodorotlenek potasowy lub wolframian potasowy.

Jako związki glinowe wchodzące w skład mieszaniny preparującej stosuje się korzystnie azotan glinowy, chlorek glinowy lub siarczan glinowy.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się proszek wolframowy, z którego otrzymuje się prawidłowo spieczone sztaby wolframowe, a następnie po obróbce plastycznej włókna o nieoczekiwaniu korzystnych właściwościach.

Struktura krystaliczna drutów wolframowych uzyskanych z proszku wolframowego wytworzonego sposobem według wynalazku powoduje, że są one wytrzymałe na rozciąganie, są giętkie i ciągliwe oraz charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami antyzwisowymi. Ponadto osiąga się z nich 100% uzysk skrętek.

Proszki wolframowe uzyskane sposobem według wynalazku zapewniają znaczne podwyższenie początku temperatury rekrytalizacji skrętek do 2200°, podczas gdy początek temperatury rekrytalizacji skrętek wykonanych z czystego proszku wolframowego wynosi 1000°C, a z proszku otrzy-

mywanego dotychczas znanymi sposobami wynosi około 1850°C.

Przykład I. W ogrzewanej parownicy rozpuszcza się w temperaturze 80°C w 5 l wody destylowanej 1,455 kg krzemio-12-wolframianu dwupotasowego o wzorze $K_2H_5SiW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$, a następnie wprowadza 0,025 kg azotanu glinowego $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Do mieszaniny tej dodaje się 10 kg trójtlenku wolframu i ciągle mieszając ogrzewa w temperaturze 100°C przez 10 godzin. Tak spreparowany suchy trójtlenek wolframu przesiewa się przez sito o średnicy 1300 μm i ujednarodnia w mieszalniku, a następnie redukuje dwustopniowo w atmosferze suchego wodoru.

Otrzymany proszek wolframowy wprowadza się do silnie mieszanej wody destylowanej (1 l/1 kg proszku) na przeciąg 10 minut, po czym, po wyłączeniu mieszadła, dekantuje roztwór z nad osadu. Proces przemysławania powtarza się, a otrzymany proszek suszy. Z roztworów wodnych z przemysławania proszku wydziela się wolframian potasowy. Otrzymuje się 6,6 kg proszku wolframowego. Z analizy spektralnej i fotometrycznej wynika, że zawiera on 0,035% potasu w przeliczeniu na K_2O i 0,025% glinu w przeliczeniu na Al_2O_3 . Średnia średnica ziarna wynosi 3,2 μm , a powierzchnia właściwa 100 m^2/kg . Temperatura początku rekrytalizacji skrętek o średnicy 96 μm z otrzymanego proszku wolframowego wynosi 2200°C.

Tabela I

Przy- kład nr	Składniki mieszaniny preparującej			Właściwości proszku wolframowego po trawieniu wodą					
	$K_mH_n-mSiW_{12-k}O_{40-k} \cdot xH_2O$	sól glinowa	sól pota- sowa	WO_3	otrzy- mano prosz- ku	zawartość		śred- nia średni- ca zia- rna	powie- rznia właści- wa
						K_2O	Al_2O_3		
	kg	kg	kg	kg	kg	%	%	μm	m^2/kg
III	$KH_5SiW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ 2,50	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0,027	—	10,0	6,80	0,085	0,028	3,55	140
IV	$K_3HSiW_{12}O_{40} \cdot H_2O$ 2,50	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0,027	—	10,0	6,60	0,145	0,027	3,80	130
V	$K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 18H_2O$ 2,80	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0,027	—	10,0	6,50	0,150	0,025	5,20	100
VI	$K_4H_4SiW_{11}O_{39} \cdot 8H_2O$ 2,63	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,032	—	10,0	6,45	0,120	0,026	5,00	150
VII	$K_9SiW_{11}O_{39} \cdot 12H_2O$ 1,25	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,032	—	10,0	6,25	0,130	0,028	5,50	270
VIII	$H_9SiW_{11}O_{39} \cdot 6H_2O$ 1,10	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,032	K_2CO_3 0,028	10,0	6,40	0,050	0,030	3,15	180

Przykład II. W sposób podany w przykładzie I rozpuszcza się w 5 l wody destylowanej 2,486 kg kwasu krzemo-12-wolframowego o wzorze $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 7H_2O$ i wprowadza 0,032 kg chloru glinowego $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, a następnie dodatkowo 0,066 kg wolframanu potasowego K_2WO_4 otrzymanego z roztworów wodnych po trawieniu proszku wolframowego w przykładzie I. Do tak sporządzonej mieszaniny preparującej dodaje się 10 kg trójtlenku wolframu, całość miesza i ogrzewa przez 10 godzin. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 6,50 kg proszku wolframowego zawierającego 0,030% potasu w przeliczeniu na K_2O i 0,029% glinu w przeliczeniu na Al_2O_3 . Średnia średnica ziarna wynosi 4,8 μm , a powierzchnia właściwa 200 m^2/kg .

Przykłady III—VIII. Sposobem opisanym w przykładzie I, stosując inne mieszaniny preparujące, uzyskano proszek wolframowy o właściwościach przedstawionych w tabeli I.

Przykłady IX—XIV. Sposobem opisanym w

przykładzie I, stosując mieszanki preparujące przedstawione w tabeli II, wytworzono proszek wolframowy, z którego po odpowiedniej obróbce plastycznej uzyskano drut wolframowy.

W celu porównania poddawano także obróbce plastycznej proszek wolframowy otrzymany w analogiczny sposób lecz bez stosowania trawienia wodą produktów redukcji.

W tabeli II przedstawiono przerabialność proszku trawionego i nietrawionego wodą oraz wartości zwiśu uzyskanego drutu wolframowego.

Z powyższych danych wynika, że jedynie z proszków wolframowych trawionych wodą można otrzymać włókna wolframowe odpowiadające wymagom stawianym w przemyśle lampowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania proszku wolframowego dla przemysłu lampowego polegający na preparowaniu związków wolframowych za pomocą zwią-

Tabela II

Przy- kład nr	Składniki mieszaniny preparującej				Trawienie wodą proszku wolframo- wego	Zachowanie proszku wolframowego podczas obróbki plastycznej do drutu	Wartości zwisu dla otrzyma- nych włókien wolframo- wych (·10 ⁻³ m)
	stosowane związki	zawartość na 100 g wolframu w WO ₃					
		K ₂ O (g)	SiO ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (g)			
IX	K ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ ·18H ₂ O Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, WO ₃	0,15	0,05	0,03	nie stosowano	drut kruchy, częściowo wady wewnętrzne	4,5
					stosowano	dobrze przerabialny, drut bez wad, plastyczny	3,0
X	K ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ ·18H ₂ O Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, WO ₃	0,6	0,2	0,03	nie stosowano	drutu nie otrzymano, gdyż proszku nie udało się spiec	—
					stosowano	dobrze przerabialny, drut bez wad, plastyczny	1,5
XI	K ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ ·18H ₂ O Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, WO ₃	1,2	0,4	0,03	nie stosowano	drutu nie otrzymano, gdyż proszku nie udało się spiec	—
					stosowano	dobrze przerabialny, drut bez wad, plastyczny	0,5
XII	KH ₂ SiW ₁₂ O ₄₀ ·12H ₂ O Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, WO ₃	0,3	0,4	0,03	nie stosowano	drut kruchy, defekty wewnętrzne	5,0
					stosowano	dobrze przerabialny, drut bez wad, plastyczny	1,0
XIII	K ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀ ·H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, WO ₃	0,9	0,4	0,03	nie stosowano	drutu nie otrzymano, gdyż proszku nie udało się spiec	—
					stosowano	dobrze przerabialny, drut bez wad, plastyczny	0,8
XIV	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ ·7H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, K ₂ CO ₃ , WO ₃	0,15	0,2	0,03	nie stosowano	drutu nie otrzymano, gdyż proszku nie udało się spiec	—
					stosowano	dobrze przerabialny, drut bez wad, plastyczny	1,2

ków zawierających potas, krzem i glin i redukcji otrzymanej mieszaniny **znamienny tym**, że preparuje się trójtlenek wolframu mieszaniną składającą się ze związku krzemowolframowego o wzorze ogólnym $K_m H_n - m Si W_{12-k} O_{40-k} \cdot x H_2 O$, w którym ⁵ m oznacza 0 lub liczbę 1—8, n oznacza liczbę 4 lub 8, k jest równe 0 lub 1, a x oznacza 0 lub liczbę 1—32, przy czym gdy k jest równe 0, to n oznacza 4, a m oznacza 0 lub liczbę 1—4, natomiast gdy k jest równe 1, to n oznacza 8, a m ¹⁰ oznacza 0 lub liczbę 1—8 i w przypadku, gdy m

jest równe 0 z dodatkiem soli potasowej w ilości 0,01—1,30 części wagowych w przeliczeniu na tlenek potasowy oraz ze związku glinowego w ilości 0,01—0,1 części wagowej w przeliczeniu na tlenek glinowy na 100 części wagowych trójtlenku wolframu, po czym, po redukcji uzyskany proszek wolframowy poddaje się trawieniu wodą.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że trójtlenek wolframu preparuje się mieszaniną składającą się z $H_4 Si W_{12} O_{40}$, ewentualnie uwodnionego i soli potasowej oraz z azotanu glinowego.