

URZĄD PATENTOWY



C 227 3/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22726.

Kl. 40 d, 1/30

Vereinigte Glühlampen und Electricitäts Actiengesellschaft
(Ujpest, Węgry).

3/00

Sposób wytwarzania wyrobów o strukturze grubokrystalicznej z metali wysokotopliwych.

Zgłoszono 23 listopada 1931 r.

Udzielono 27 stycznia 1936 r.

Pierwszeństwo: 14 lutego 1931 r. (Niemcy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wyrobów o strukturze grubokrystalicznej z metali wysokotopliwych, np. z renu, wolframu lub molibdenu albo ze stopów tych metali.

Wyroby mogą posiadać kształt bloków metalowych, prętów, drutów, blachy, taśm, jedno- lub kilkakrotnie śrubowo skręconych drucików żarowych i t. d.

Do wytwarzania wyrobów metalowych o strukturze grubokrystalicznej, np. drutów wolframowych, stosowano dotychczas różne sposoby. Według jednego z tych sposobów do wolframu podczas jego wytwarzania dodaje się domieszki, która z (któ-

remikolwiek) tlenkami metalowymi lub z innymi związkami względnie zanieczyszczeniami, zawartymi w wolframie, tworzy krzemian, dający się odparować. Istotą tego sposobu jest to, że domieszki, wcielenne do wolframu metalicznego, muszą być tego rodzaju, aby wraz z krzemianami, powstałymi z tych domieszek i z tlenków metalowych oraz z innych zanieczyszczeń, ulatniały się, zanim wyrób metalowy, wytwarzany z proszku wolframowego, osiągnie podczas obróbki cieplnej temperaturę szybkiego wzrostu ziarn, to znaczy temperaturę spiekania. Głównym znamięm tego sposobu jest to, że wszystkie domieszki

względnie wytworzone z nich krzemiany ułatwiają się, zanim osiągnie się temperaturę spiekania wyrobu metalowego, lub najpóźniej w chwili, w której osiągnięta zostaje ta temperatura. Jako domieszki znane są: dwutlenek krzemu względnie dwutlenek krzemu i tlenek torowy ze związkiem metalu alkalicznego.

Znany jest również sposób, w którym materiał wyjściowy stanowi np. tlenek wolframowy, zupełnie wolny od materiałów takich, jak tlenek torowy lub dwutlenek krzemu, które hamują lub zwalniają wzrost kryształów; materiał wyjściowy miesza się w pewnym stosunku ze związkami chlorowymi metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, poczem mieszaninę tę spieka się w znany sposób przy równoczesnem ułatwianiu się domieszek. Z tego wynika, że w sposobie tym domieszki ułatwiają się przed osiągnięciem temperatury spiekania. Niedogodnością tego sposobu jest między innemi to, że wspomniany materiał wyjściowy daje się tylko z trudnością wytwarzać, oraz że niepewne jest osiągnięcie jednolitej struktury krystalicznej.

Sposób według wynalazku, różniący się zupełnie od sposobów dotychczas znanych, daje możność wytwarzania grubokrystalicznych a nawet jednokrystalicznych wyrobów metalowych w postaci włókien, prętów, bloków i t. d. np. z wolframu. Sposób ten polega na doświadczeniu, że na ostateczną wielkość kryształów poszczególnych, zarówno podczas krystalizacji nieodkształconego wyrobu metalowego, jako też podczas rekrytalizacji już odkształconego wyrobu metalowego, oddziaływają, ogólnie biorąc, bardzo dodatnio domieszki (do metalu), które w toku krystalizacji lub rekrytalizacji nie ułatwiają się z wyrobu metalowego i które wskutek odpowiedniego ciśnienia pary, wywoływanego przez jedną z domieszek w temperaturze, wymaganej podczas krysta-

lizacji względnie rekrytalizacji i wyższej od temperatury spiekania, wytwarzają wewnętrzne naprężenia, oddziałujące dodatnio na wzrost kryształów. Przytem jest rzeczą obojętną, czy odpowiednie ciśnienie pary wywołane zostaje samemi domieszkami, czy też produktami rozkładu względnie produktami reakcji tych domieszek lub wspólnem działaniem tych substancyj.

Okazało się, że do wytwarzania struktury grubokrystalicznej nadają się takie domieszki, które wskutek ciśnienia pary w temperaturze, wyższej od temperatury krystalizacji względnie rekrytalizacji, zmniejszają co najmniej o 10% skurcz, wywoływany w temperaturze, niższej od temperatury krystalizacji względnie rekrytalizacji.

Badanie licznych związków wykazało, że jako domieszki do metali wysokotopliwych, np. do wolframu, nadają się najlepiej niektóre proste i złożone krzemiany, borany, fosforany, tytaniany, fluorki, tlenofluorki i inne podobnie działające substancje, np. fosforan cyrkonu, fosforan toru, krzemian żelaza, krzemian glinu, krzemian toru, krzemian magnezu, krzemian cyrkonu, tytanian wapnia, boran glinu, fluorek wapnia, fluorek baru, utleniony fluorek cyrkonu i inne podobnie działające materiały, jako też złożone lub zespolone związki tych materiałów, jak np. krzemian żelazo-glinowy, krzemian magnezo-glinowy, krzemian wapniowo-tytanowy, boran żelazawo-magnezowy, fosforan fluoro-wapniowy, i podobne związki oraz mieszaniny kilku tych materiałów, gdyż materiały te podczas spiekania nie ułatwiają się z wyrobu metalowego wcale, albo ułatwiają się tylko częściowo.

Jest oczywiście rzeczą obojętną, czy wspomniane domieszki, po wyżej opisanem dodatniem oddziaływaniu, przyspieszającym wzrost kryształów podczas ostatecznej krystalizacji lub rekrytalizacji

wyrobu metalowego, pozostają nadal w wyrobie metalowym, czy też ułatwiają się później częściowo lub całkowicie.

Jest również rzeczą obojętną, czy wyściowe wyroby metalowe, w danym przypadku nawet w temperaturze niższej od temperatury spiekania, zawierają lotne substancje jako zanieczyszczenia, np. tlenek żelaza, zasady i podobne materiały, ułatwiające się z wyrobów metalowych podczas obróbki cieplnej przed krystalizacją względnie rekrytalizacją.

Oprócz tego stwierdzono, że można spotęgować wyżej opisane działanie, przyspieszające wzrost kryształów w odkształconych wyrobach metalowych, np. w drucie nieskręconym, albo jednokrotnie lub kilkakrotnie skręconym śrubowo, jeżeli bloki metalowe nie spieka się ostatecznie, lecz jeśli skutecznia się dodatkowe względnie ostateczne spiekanie bloków już w postaci drutów, zwojów lub podobnie odkształconych przedmiotów metalowych, wykonanych w znany sposób z niecałkowicie spieczonych wyrobów metalowych, później, równocześnie z rekrytalizacją tych przedmiotów, aż do osiągnięcia stanu końcowego (ostatecznego) wyrobów. Naprężenia wewnętrzne, spowodowane ciśnieniem pary materiałów dodatkowych, oddziałują w tych warunkach, jak to wykazuje doświadczenie, korzystnie na wzrost kryształów.

Domieszki, stosowane w myśl wynalazku niniejszego, można wprowadzić do metalu w sposób rozmaity. Działają one równie dobrze, jeżeli podczas wytwarzania metalu miesza się je z materiałami wyjściowymi, z których ma być wykonany wyrób, lub też jeśli domieszki te w trakcie dowolnej obróbki cieplnej, związanej z wytwarzaniem metalu, wytwarza się w metalu z części składowych lub ze związków części składowych tych domieszek. Przy wytwarzaniu wyrobów z wolframu okazało się celowym np. równomierne dodawanie domieszek lub części składowych tych

domieszek albo do kwasu wolframowego, albo do zredukowanego proszku metalu wolframowego w ten sposób, że kwas wolframowy lub proszek metalu przesyca się zwykłymi lub koloidalnymi roztworami tych domieszek lub ich części składowych.

Wykonywanie sposobu według wynalazku w praktyce opisano poniżej.

Przykład Ia. Około 10,8 kg wodzianu kwasu wolframowego, oczyszczonego w znany sposób, któremu odpowiada 10,0 kg bezwodnika kwasu wolframowego, miesza się na cienką papkę z 8,0 l wody.

b. Do papki dodaje się 1,0 l roztworu chlorku barowego, zawierającego w jednym litrze 13,8 g krystalicznego chlorku barowego o składzie $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, oraz 1,0 l roztworu fluorku sodowego, zawierającego w jednym litrze 5,6 g krystalicznego fluorku sodowego (NaF).

c. Otrzymaną rzadką papkę miesza się równomiernie, odwadnia i suszy w 300°C.

d. Mieszaninę tę redukuje się w strumieniu wodoru w około 820°C.

e. Każde 70 g tego metalowego proszku stłacza się w odpowiednich formach tłocznych na pręty, które następnie ogrzewa się w strumieniu wodoru przez około ½ godziny w temperaturze 1100°C, w celu nadania im pożądanej wytrzymałości.

f. Pręty, wzmocnione w ten sposób, ogrzewa się następnie do temperatury, wyższej od temperatury spiekania w atmosferze wodoru, przepuszczając przez pręty prąd zmienny o małym napięciu lecz o dużym natężeniu, w celu wytworzenia struktury grubokrystalicznej.

Zamiast wyżej wspomnianego roztworu fluorku sodowego można zastosować 1,0 l roztworu fluorku amonowego, zawierającego w jednym litrze 4,94 g krystalicznego fluorku amonowego (NH_4F).

Przykład II a. To samo, co w przykładzie I.

b. Do papki dodaje się 1,18 l 0,5%-

owego koloidalnego roztworu kwasu krzemowego i 1,0 l roztworu chlorku glinowego, zawierającego w jednym litrze 100 cm³

kwasu solnego (o ciężarze gatunkowym 1,19) i 47,4 g krystalicznego chlorku glinowego o wzorze $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

c. Jak w przykładzie I.

d. " " " , przyczem temperatura wynosi 850°C.

e. " " " , stosując po 150 g proszku metalowego.

f. " " " , lecz pręty po spiekaniu wyciąga się drogą mechaniczną na druty, ogrzewając je przez kilka minut do żaru białego, w celu wytworzenia grubokrystalicznej struktury ostatecznej.

Przykład III a. Do 10,0 kg dobrze rozdzielonego proszku wolframowego, zredukowanego w znany sposób z kwasu wolframowego, dodaje się 1,0 l roztworu azotanu cyrkonowego w kwasie azotowym, zawierającego w jednym litrze taką ilość zasadowego azotanu cyrkonowego, jaka odpowiada 25 g dwutlenku cyrkonu, oraz

50 cm³ kwasu azotowego (o ciężarze gatunkowym 1,41).

b. Następnie dodaje się 2,48 l 0,5%owego koloidalnego roztworu kwasu krzemowego.

c. Całą masę miesza się równomiernie, odwadnia i suszy w strumieniu azotu w 300°C w celu uniknięcia ewentualnego utleniania się masy.

d i e. Jak w przykładzie I, lecz po 150 g proszku metalowego.

f. " " " "

Wynalazek posiada wybitne zalety, gdyż grubokrystaliczną strukturę wyrobów można osiągnąć niezależnie od wielkości ziarn materiału wyjściowego, a wyrobów metalowych, wytwarzanych opisanym sposobem, w celu osiągnięcia struktury grubokrystalicznej nie trzeba poddawać osobnej obróbce cieplnej; ostateczna struktura grubokrystaliczna powstaje niezależnie od rodzaju i sposobu cieplnej obróbki podczas krystalizacji lub rekrytalizacji wyrobu, a to dzięki wewnętrznym naprężeniom, występującym przy zastosowaniu sposobu niniejszego. Stałość postaci i wytrzymałość wyrobów metalowych, wytwarzanych sposobem według wynalazku, jak np. drutu lub drucików żarowych, np. skręconych śrubowo drutów lub taśemek wolframowych, zwłaszcza w wysokich temperaturach, jest znacznie większa, niż stałość i wytrzymałość wyrobów metalowych, wytworzonych sposobami dotychczas stosowa-

nemi. Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do wyrobu kilkakrotnie skręconych śrubowo włókien do drucików żarowych lamp elektrycznych.

Wyroby metalowe o strukturze grubokrystalicznej, wytwarzane sposobem według wynalazku, odznaczają się również nadzwyczajną jednolitością struktury krystalicznej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wyrobów o strukturze grubokrystalicznej z metali wysokotopliwych, np. z renu, wolframu lub molibdenu albo ze stopów tych metali, przez ogrzewanie do temperatury rekrytalizacji metalu w postaci bloku sprasowanego, wykonanego z tych metali oraz z domieszki, przyspieszającej tworzenie się dużych kryształów, znamienny tem, że jako materiałów dodatkowych używa się co

najmniej częściowo takich materiałów, jakie dopiero podczas ogrzewania do temperatury rekrytalizacji wytwarzają parę, której ciśnienie wywołuje naprężenia wewnętrzne w tych wyrobach.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako materiałów dodatkowych używa się fosforanów, np. cyrkonu lub toru, krzemianów, np. glinu, toru, magnezu, cyrkonu lub wapnia, boranów, np. boranu glinowego, fluorków, np. wapnia lub baru, albo tlenofluorków, np. tlenofluorku cyrkonu.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamieny tem, że jako materiałów dodatko-

wych używa się dwukrzemianów lub krzemianów zespolonych, np. krzemianu glinowo-żelazowego, krzemianu glinowo-magnezowego, krzemianu tytanowo-wapniowego, dwuboranów lub boranów zespolonych, np. boranu magnezowo-żelazowego, lub dwufosforanów albo fosforanów zespolonych, np. fosforanu fluoro-wapniowego.

Vereinigte Glühlampen
und Electricitäts
Actiengesellschaft.
Zastępca: Dr. techn. A. Bolland,
rzecznik patentowy.