

Warszawa, 14 lutego 1950 r.

C22c 5/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 33747

Kl. 40 b, A

5/00

Baker Platinum Limited

(Londyn, Wielka Brytania)

**Tworzywo, zawierające zasadniczo platynę lub pokrewne metale
bądź ich stopy**

Zgłoszono 11 lipca 1946 r.

Udzielono 4 lipca 1949 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy tworzywa, zawierającego zasadniczo platynę lub jakikolwiek pokrewny metal z grupy platyny, mianowicie: rod, iryd, ruten i palad lub ich stopy. Wynalazek dotyczy również przedmiotów, wykonanych z tych metali lub ich stopów, odpornych na działanie ciepła w wysokiej temperaturze i na nadżeranie.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest tworzywo, posiadające minimalną tendencję do rekryształizacji początkowej drobnoziarnistej obrobionej na zimno, włóknistej struktury na mniej więcej gruboziarnistą strukturę wskutek poddawania jej ogrzewaniu do wysokiej temperatury, co powoduje w następstwie pogorszenie jego właściwości mechanicznych. Wynalazek niniejszy dotyczy również przedmiotów wykonanych z tego materiału oraz sposobu wyzyskiwania ich.

Wynalazek obejmuje tworzywo i przedmioty, wykonane z niego w postaci zwartych i spieczonych aglomeratorów, zawierających zasadniczo platynę lub jeden z pokrewnych jej metali lub

ich stopy oraz trudnotopliwe tlenki, w postaci mało rozdrobnionej.

Tworzywo, zawierające zasadniczo platynę i jej stopy, którego dotyczy wynalazek niniejszy, poddaje się rekryształizacji i zwiększaniu ziarn przez ogrzewanie ich w temperaturze tak niskiej, jak 500°C w przypadku zawartości czystej platyny, i w temperaturze wyższej, gdy zawiera jej stopy. Temperatura rekryształizacji stopów zależy od rodzaju stopów i od ilości składników stopowych. Głównym celem wynalazku jest zmniejszenie do minimum normalnego dążenia metali i stopów do zamiany pierwotnej, drobnoziarnistej, włóknistej struktury na gruboziarnistą strukturę podczas ogrzewania ich do wysokiej temperatury, wskutek czego pierwotne ich właściwości zostają istotnie utrzymane. Doniosłe znaczenie posiada okoliczność, aby wyroby, wykonane z tych metali lub stopów, zachowały wymaganą odporność na działanie ciepła w wysokiej temperaturze i na nadżeranie lub na działanie obydwóch tych czynników.

Do wyrobu tworzyw, zawierających zasadniczo platynę, można stosować czystą pod względem handlowym platynę, a w przypadku wyrobu tworzywa, zawierającego jej stopy, używa się jakiegokolwiek odpowiedniego stopu platyny z innym metalem lub metalami, np. rodem, irydem, rutenem lub paladem w ilości do 30%, wziętych osobno lub łącznie, najkorzystniej w ilości 5—30%. Można również wprowadzać do stopów metale inne niż rzadkie, lecz takie, które nie topią się w temperaturze spiekania wytwarzanego tworzywa lub nie tworzą z platyną lub innymi przetwarzanymi metalami połączeń, topiących się w temperaturze spiekania, np. otrzymuje się szczególnie korzystny stop przez dodanie wolframu lub molibdenu w ilości do 8%, najkorzystniej 1 — 8% lub 4 — 6% wagowo.

Wymagany warunek stosowania takich materiałów w stanie silnie rozdrobnionym uzyskuje się w jakikolwiek znany sposób, np. przez strącanie lub rozkład i redukcję wodorem, i w tych warunkach wytwarzane tworzywo miesza się ściśle z odpowiednim, drobno sproszkowanym, trudnotopliwym tlenkiem. Jeden z najbardziej skutecznych sposobów jest zastosowanie roztworu właściwej soli, np. azotanu, octanu, szczawianu itd. Po wprowadzeniu do tych roztworów podstawowych, wysuszonych produktów wyjściowych rozkłada się sole przez ogrzewanie na tlenki. W podobny sposób można przygotować metaliczne materiały wyjściowe, redukując jakikolwiek odpowiedni roztwór soli, np. roztwór chlorków za pomocą elektrolizy i ten sposób można stosować do każdego składnika tworzywa osobno lub łącznie do dwóch lub kilku metali przez łączne ich osadzanie. Warunki pracy należy dobierać w taki sposób, aby metale te osadzały się w postaci nie zlepiającego się miękkiego proszku. Według innego sposobu suchy proszek składników metalowych i tlenków o odpowiednim stopniu rozdrobnienia miesza się dokładnie w jakikolwiek odpowiedni sposób, np. za pomocą cyklonu, zapewniający zawsze jednostajne wymieszanie powyższego proszku i równomierne rozmieszczenie tlenków w całej masie metalicznego proszku.

Następnie mieszaninę tej nadaje się stan zwarty przez prasowanie a następnie spieka się oraz poddaje kuciu, walcowaniu, wyciąganiu lub innej obróbce w celu nadania jej żadanego kształtu, np. drutu lub arkusza, odpowiedniej do przeróbki na żądane przedmioty. W celu wytworzenia materiału, posiadającego najkorzystniejsze właściwości, pożądane jest kontrolować przebieg spiekania pracując w sposób poniżej podany. Temperaturę spiekania zasadniczo utrzymuje się możliwie najniższą, odpowiednio do

przebiegu spiekania. Odpowiednie zabiegi spiekania wykonuje się w ten sposób, że tworzywo, zawierające zasadniczo samą platynę spieka się w ciągu godziny w temperaturze 1100 — 1300° C, podczas gdy tworzywo, zawierające stopy platyny z wolframem lub rodem, najlepiej jest spiekać w wyższej temperaturze do 1400 — 1500° C. Jest rzeczą pożądaną, aby zabieg doprowadzania do stanu zwartego mógł być przeprowadzony uprzednio na gorąco, lecz temperatura ogrzewania przy tym zabiegu nie może w żadnym przypadku przekraczać temperatury spiekania i najlepiej jest, gdy jest ona stopniowo obniżana podczas przebiegu procesu. W końcu tworzywo może być poddane obróbce na zimno w takim zakresie, aby jego porowatość została zmniejszona najmniej do 90%.

Stosowany trudnotopliwy tlenek powinien być trwały w temperaturze spiekania bez względu na to, czy spiekanie przeprowadza się w obecności wodoru, czy innego gazu redukcyjnego. Następujące trudnotopliwe tlenki okazały się korzystne przy zastosowaniu w praktyce, mianowicie: a) tlenek toru, b) jeden lub kilka tlenków potasowców grupy II układu okresowego, mianowicie: baru, strontu, magnezu i berylu, c) jeden lub kilku tlenków cyrkonu, hafnu, ceru (Ce_2O_3) i tytanu TiO_2 , d) tlenki glinu, e) jeden lub kilka tlenków metali ziem rzadkich, posiadających liczbę atomową 57-62, tworzących podgrupę 1, 63-65, tworzących podgrupę 2, 66-71, tworzących podgrupę 3, oraz skandu i itru, szczególnie zaś tlenki pierwiastków lantanu i neodynu, f) jeden lub kilka tlenków pewnej liczby pierwiastków V grupy układu okresowego, mianowicie wanadu, kolumbu i tantalu oraz g) szczególny tlenek pierwiastka grupy VI układu okresowego, mianowicie trójtlenek chromu (Cr_2O_3). Jakikolwiek z wyżej wymienionych tlenków może być zastosowany osobno lub w połączeniu z sobą lub z jednym bądź kilkoma innymi tlenkami. Tlenku dodaje się zwykle w ilości 0,01 — 1%, np. 0,1 — 1% najlepiej zaś 0,2 lub 0,25%. W niektórych przypadkach ilość tlenku może być zwiększona do 2% lub nawet do 5% albo do 10%.

Następujące przykłady przedstawiają sposób przygotowywania tworzywa.

Przykład 1. Jako jeden przykład zabiegu stosuje się chloroplatynian amonu w wystarczającej ilości do wytworzenia 100 g platyny przez rozpuszczenie i dokładne wymieszanie w wodnym roztworze azotanu baru z równoważnikiem do 0,25 g tlenku baru BaO . Otrzymaną pastę odprowadza się do sucha, mieszając stale, a następnie suchą masę powoli ogrzewa się do temperatury 850° C aż do rozłożenia soli platyny na pla-

tynę sproszkowaną oraz soli baru na tlenek baru. Otrzymany produkt przesiewa się, wkłada do stalowej formy i w celu nadania produktowi postaci zwartej masy prasuje pod ciśnieniem około 4700 kg/cm². Następnie poddaje się go ogrzewaniu w powietrzu w temperaturze 1100 — 1300° C. Wskutek ogrzewania masa spieka się i osiąga odpowiednią gęstość, która wystarcza, aby można ją było poddać kuciu, walcowaniu wyciąganiu lub podobnej obróbce w celu nadania jej kształtu drutu lub arkusza bądź innego odpowiedniego kształtu, jak opisano wyżej.

Przykład 2.

W tym przykładzie przygotowywania tworzywa według wynalazku bierze się 90 g bardzo drobnoziarnistej platyny i dodaje się do niej wodnego roztworu sześcioklororodanianu amonowego, zawierającego 10 g rodu, i wodnego roztworu azotanu toru, zawierającego 0,5 g tlenku toru (ThO₂). Otrzymaną pastę odparowuje się do sucha, mieszając stale, aby zapewnić jednolite wymieszanie składników. Następnie suchą masę ogrzewa się w strumieniu wodoru w temperaturze około 850° C w celu rozłożenia soli rodu i toru, otrzymując mieszaninę tlenków platyny, rodu i toru. Otrzymany produkt przesiewa się, ładuje się do stalowej formy i w celu otrzymania ściślej masy prasuje się pod ciśnieniem około 7800 kg/cm². Sprasowany materiał ogrzewa się w temperaturze około 1400 — 1550° C w atmosferze wodoru w ciągu jednej godziny. W wyniku otrzymuje się tworzywo, zawierające stop rodu z platyną w postaci spieczonej zwartej masy, wystarczająco trwałej do kucia, walcowania, wyciągania lub podobnej obróbki w celu nadania jej kształtu drutu, arkusza lub innegożądanego kształtu.

Przykład 3.

W tym przykładzie stosuje się 96 g platyny rozpuszczonej w królewskiej wodzie, roztwór wolframanu amonowego, zawierającego 4g wolframu i inny lub ten sam roztwór, zawierający azotan toru o 0,2% tlenku toru. Roztwór wolframu i toru dodaje się do roztworu platyny i po zobojętnieniu tej mieszaniny amoniakiem odparowuje do sucha. Otrzymany proszek ogrzewa się w temperaturze 800° C przy dostępie powietrza i następnie ogrzewa się w atmosferze wodoru do temperatury 1000° C. Produkt, składający się z platyny, wolframu i tlenku toru w stanie drobno sproszkowanym, prasuje się w stalowej formie pod ciśnieniem 7800 kg/cm², nadając mu kształt pręta. Następnie pręt spieka się w atmosferze wodoru w ciągu około dwóch godzin i w temperaturze 1450° C oraz nadaje się mu żądany

kształt i wymiary przez kucie, walcowanie lub wyciąganie.

Przykład 4.

Bierze się 2551 g drobno sproszkowanej platyny, do której dodaje się 283,5 g drobno sproszkowanego rodu i miesza się je razem z wodnym roztworem azotanu cyrkonu, zawierającym równoważnik 0,2 g tlenku cyrkonu (ZrO₂), mieszaninę odparowuje się do sucha, mieszając stale i powoli ogrzewa w temperaturze 600° C w strumieniu wodoru w celu rozkładu azotanu cyrkonu na tlenek. Produkt rozdrabia się, rozpościerna na tacach i ogrzewa do temperatury około 850° C w strumieniu wodoru w celu zredukowania ewentualnie obecnego tlenku rodu. Końcowy proszek składa się z dokładnie wzajemnie wymieszanych platyny, rodu i tlenku cyrkonu. Otrzymany produkt przesiewa się, wkłada do stalowej formy i prasuje pod ciśnieniem 4700 kg/cm² w celu otrzymania zwartej masy. Następnie materiał ogrzewa się w temperaturze około 1400 — 1550° C w atmosferze wodoru w ciągu około godziny i otrzymuje stop rodu z platyną. Masę tę spieka się na zwartą masę, wystarczająco trwałą do poddania jej kuciu, walcowaniu lub wyciąganiu lub innej obróbce w celu nadania jej żadanego kształtu drutu, blachy lub podobnego przedmiotu.

Tworzywa wytworzone według wynalazku odznaczają się dużą wytrzymałością na rozrywanie, większą twardością niż twardość danego materiału, otrzymanego w inny sposób, oraz szczególną strukturą, posiadającą zadowalającą trwałość w wysokiej temperaturze. Utwardzone tworzywo, otrzymane w zwykły sposób, ulega rekryształizacji, dając gruboziarnistą strukturę, spowodowaną przez znaczny wzrost ziarn po poddaniu go długiemu ogrzewaniu w wysokich temperaturach. Ścisłe badanie mikroskopowe tworzywa według wynalazku ujawniły, że tworzywo to, ogrzewane w podobnych wysokich temperaturach, posiada cieniokłóknistą, zwartą strukturę, charakterystyczną dla wyżarzonego tworzywa, nie zachodzi jednak rekryształizacja i wzrost ziarn nawet w skrajnych przypadkach. Zwykły wzrost kryształów lub wchłanianie małych kryształków zasadniczo w tym przypadku nie zachodzi. Zachowanie włóknistej struktury umożliwia zachowanie pierwotnych korzystnych właściwości mechanicznych tworzywa w znacznie szerszych granicach, niż to byłoby możliwe w przypadku wytworzenia w zwykły sposób; a ponadto zmniejsza się niebezpieczeństwo przenikania substancji szkodliwych do przestrzeni między kryształami i zapobiega się erozji kryształów. Uszkodzenie tworzywa, które występuje wskutek krawcowo trudnych warunków pracy, jest tylko powierz-

chowne i np. nie powoduje zmniejszenia średnicy drutu w takim stopniu, jak to stwierdzono w materiale otrzymanym w sposób zwykły.

Tworzywo, zawierające zasadniczo platynę i stopy platynowe, wytworzone według wynalazku, szczególnie nadaje się do wyrobu przedmiotów, od których jest wymagana odporność na działanie wysokiej temperatury, np. temperatury 1000°C lub wyższej, oraz odporność na nadżeranie, podczas gdy tworzywo, wytworzone w zwykły sposób, podlega wzrostowi gruboziarnistej struktury lub innemu pogorszeniu właściwości mechanicznych, jak wytrzymałość lub twardość. Tworzywo to nadaje się szczególnie do wyrobu elektrycznych świec zapłonowych, katalizatorów, służących do utleniania amoniaku na tlenki azotu, do wyrobu gwintowników lub innych urządzeń lub ich części, służących do obróbki roztopionego szkła, jak również do wyrobu termoelementów, siatek katalitycznych, aparatów chemicznych lub podobnych urządzeń.

Przy wyrobie elektrycznych świec zapłonowych stosuje się tworzywo, zawierające platynę, jak opisano wyżej, najkorzystniej zaś stop platyny i wolframu, np. 96% platyny i 4% wolframu, do wyrobu zaś katalizatorów, służących do utleniania amoniaku, stosuje się najkorzystniej stop platyny i rodru, np. zawierający od 1% do około 10% rodru. Szczęki gwintowników lub inne aparaty lub ich części, służące do obróbki roztopionego szkła, wykonywa się w podobny sposób najkorzystniej z aglomeratów stopów platyny, zawierających około 1 — 10% rodru. Wyroby te odznaczają się tym, że nie następuje w nich wzrost ziarn podczas pracy nawet w wyższej temperaturze oraz posiadają dużą odporność na nadżeranie lub erozję przez substancje, z jakimi zwykle się stykają podczas pracy.

Jeżeli chodzi o urządzenie lub jego części, służące do obróbki roztopionego szkła, szczególnie szkła ciekłego, to należy zaznaczyć, iż takie aparaty lub ich części nadają się do pracy w temperaturach wyższych niż graniczna temperatura dla takich znanych urządzeń, wskutek czego urządzenia wykonane z tworzywa według wynalazku niniejszego mogą być stosowane do wyrobu lub obróbki roztopionego szkła, wymagającego wyższych temperatur w celu osiągnięcia odpowiedniej minimalnej płynności. Ponadto nadają się one do pracy w ciągu dłuższego czasu niż urządzenia ze znanego tworzywa. Im wyższa jest temperatura robocza, tym większą posiada takie urządzenie zdolność do szybkiego przeprowadzania płynnego szkła, co korzystnie wpływa

na jakość gotowego produktu. W katalizatorach z tworzywa, zawierającego zasadniczo platynę lub stopy platynowe, służących do utleniania amoniaku, stosowanych zwykle w postaci siatki, utrzymywanie pierwotnej struktury włóknistej oraz odporności na rekrystalizację zmniejsza możliwości złamania cienkich drutów katalizatorów, występujących wskutek naprężeń mechanicznych podczas procesu, który jest zwykle prowadzony w temperaturze, powodującej rekrystalizację i zmękczenie tworzywa. Druk z takiego tworzywa jest bardziej odporny na wyciąganie w płdach i krosnach warsztatów tkackich, służących do wyrobu tego rodzaju siatek katalizatorowych.

Wynalazek niniejszy dotyczy więc tworzywa, zawierającego zasadniczo platynę, metale grupy platyny osobno lub w postaci stopów w wzajemnym połączeniu i przy ewentualnym dodaniu innego metalu, posiadających postać zwartej i spieczonej masy, zawierającej jeden lub kilka trudno topliwych tlenków, przy czym wszystkie składniki wyjściowe stosuje się w stanie drobno sproszkowanym. Nadaje się ono zwłaszcza do wyrobu świec zapłonowych, katalizatorów, części urządzeń chemicznych, szczęk do gwintowników oraz części urządzeń, służących do wyrobów i obróbki roztopionego szkła itp. oraz dotyczy sposobu wytwarzania tego tworzywa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Tworzywo, zawierające zasadniczo platynę lub pokrewne metale bądź ich stopy, znamienne tym, że posiada postać zwartej i spieczonej masy, utworzonej z platyny, rodru, irydu, rutenu lub paladu, bądź stopu którychkolwiek z tych metali i niemetalicznego składnika w rodzaju trudno topliwego tlenku, przy czym wyjściowe składniki posiadają postać drobno sproszkowaną.
2. Tworzywo według zastrz. 1, znamienne tym, że posiada postać zwartej i spieczonej masy, utworzonej ze stopu platyny z rodem lub wolframem lub irydem, bądź rutenem, użytych w odpowiednich stosunkach, oraz trudno topliwego tlenku, którego zawartość wynosi około 0,1 — 1% wagowo, przy czym materiały wyjściowe posiadają postać drobno sproszkowaną.
3. Tworzywo według zastrz. 2, znamienne tym, że jako trudno topliwą tlenek zawiera tlenek toru.

Baker Platinum Limited
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy