

I września 1925 r.

URZĄD PATENTOWY

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

C22c 1/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1868.

Guillaume Justine Kroll
(Luxemburg, Luxemburg).

Kl. 40 b

1/10

Postępowanie przy sporządzaniu stopów metalowych z zawartością metali ziem alkalicznych.Zgłoszono 31 maja 1920 r.
Udzielono 9 kwietnia 1925 r.

Możliwym jest sporządzanie stopów różnych metali jako ołów, cynk, antymon, bizmut, glin i t. d. w ten sposób, że stop odnośnego metalu z jednym z metali alkalicznych (albo mechaniczną mieszaniną metalu z metalem alkalicznym, o ile one nie tworzą stopów), ogrzewa się z chlorowcowymi połączeniami metali ziem alkalicznych. W tym wypadku następuje wymiana między chlorowcowym połączeniem ziem alkalicznych, a metalem alkalicznym w ten sposób, że metal ziem alkalicznych wchodzi w stop, a w połączeniu chlorowcowym zostaje zastąpiony przez metal alkaliczny. Okazało się jednak w praktyce, że ta wymiana po pewnym czasie ustaje, zanim jeszcze cała ilość metalu alkalicznego została ze stopu usunięta. Jako przyczynę tego zjawiska uważa wynalazca, że

sól chlorowcowa staje się zczasem zbyt gęstopłynna, (prawdopodobnie wskutek powstawania trudno topliwych tlenochlorków) i traci przez to zdolność do reagowania, a następnie, że reakcja dochodzi do stanu równowagi, spowodowanej tem, że metal ziem alkalicznych, który wszedł w kąpiel metalową, zredukował w stopie soli tyle metalu alkalicznego, ile ten wyprodukował go z dodatku soli.

Mając za podstawę to spostrzeżenie, niniejszy wynalazek polega na tem, że staramy się o stale dobrą zdolność reagowania soli chlorowcowej. To zadanie można rozwiązać w rozmaity sposób. Najpierw można, w myśl niniejszego wynalazku, nadać stopowi soli chlorowcowych już na-przód możliwie wysoki stopień płynności, a możliwie niski punkt topliwości, uży-

wajac zamiast pojedynczych soli chlorowcowych ich mieszanin (włączając chemicznie zdefiniowane sole podwójne i wielokrotne). Przez zmianę jakości, liczby jak i stosunków ilościowych mieszanin soli można sporządzać ich stopy, których punkt topliwości leży poniżej punktu topliwości pojedynczych ich składników, nawet najłatwiej topliwych, i za pomocą których można uzyskać potrzebną do szybkiego i zupełnego przeprowadzenia postępowania rzadkość stopów najczęściej już przy użyciu najprostszych urządzeń grzewnikowych, jak żelazny kocioł opalany węglem.

Wynalazek obejmuje znaczną ilość sposobów wykonania, z których kilka objaśnia się poniżej.

Jeżeli się chce wprowadzić w stop jeden tylko metal ziem alkalicznych, to mieszaninę soli sporządza się np. w ten sposób, że zawiera ona dwie lub więcej soli chlorowcowych (np. chlorek, fluorek i t. p.) tego metalu, który ma wejść w stop, albo że obok jednej lub więcej różnych soli chlorowcowych tego metalu ziem alkalicznych, który ma wejść w stop, zawiera jeden lub więcej innych jego związków chemicznych albo zawiera jeden lub więcej innych związków chlorowcowych innych metali (z wyjątkiem innych metali ziem alkalicznych), albo wogóle inne dowolne związki chemiczne (z wyjątkiem związków chemicznych innych metali ziem alkalicznych). Po wprowadzeniu w stop jednego metalu ziem alkalicznych, można, w razie potrzeby, dodać do niego, powtarzając proces, inne metale ziem alkalicznych, traktując go w opisany sposób mieszaniną soli, które zawierają odpowiednie metale ziem alkalicznych.

Wynalazek umożliwia także wprowadzenie w stop naraz, a więc w jednym okresie postępowania dwóch lub więcej metali ziem alkalicznych, używając mieszaniny soli, zawierających te metale. Te mie-

szaniny soli mogą się składać np. tylko z jednego lub kilku jednakowych lub różnorodnych związków chlorowcowych metali, mających wejść w stop albo mogą obok jednakowych lub różnych soli chlorowcowych metali ziem alkalicznych zawierać jeszcze jeden lub więcej innych ich związków chemicznych, albo jeden lub więcej związków chlorowcowych innych metali, lub innych związków chemicznych.

Używane do sporządzania mieszanin soli, w myśl niniejszego wynalazku, inne związki chlorowcowe mogą być także takie, których metal przy stapianiu może być wymieniony przez metal alkaliczny np. glin, kadm, miedź, cynk, ołów, bizmut, a więc takie, które wchodzi w stop poza metalami ziem alkalicznych, albo takie, które w stopie zachowują się obojętnie wobec metali alkalicznych (np. chlorowce sodu wobec sodu). Inne związki chemiczne, używane do zmiany punktu topliwości mieszaniny soli, mogą to być np. tlenki, siarczany, węglany, borany, krzemiany, fosforany, siarczki, węgliki, krzemki i t. p. Związki te mogą przy przemianie zachowywać się obojętnie albo współdziałać w reakcji, działając na metale lub sole.

Jako metale podstawowe nadają się wszystkie metale, mogące tworzyć stopy z metalami ziem alkalicznych. O ile one się nie mieszają, to działa się stopioną mieszaniną soli na mechaniczną mieszaninę metalu z metalem alkalicznym. Metal podstawowy może stanowić również stop dwóch lub więcej metali, a stop, sporządzony na zasadzie niniejszego wynalazku, może zawierać oprócz metali ziem alkalicznych także jeszcze metal alkaliczny i można tu dodawać inne metale dowolne.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek:

1. Do wytworzenia stopu ołowiu z wapniem działa się stopioną mieszaniną chlorku wapnia i fluorku wapnia (mieszanina, która zawiera np. 85 części chlorku

wapnia i 15 części fluorku wapnia, topniejąca przy 650°) na płynny stop ołowiu z sodem. Zawarty w płynnej masie chlorek i fluorek wapniowy wymienia się z sodem, a wapien wchodzi w stop z ołowiem.

Stop ołowiu z barem otrzymuje się w podobny sposób, używając mieszaniny chlorku i fluorku barowego, a stop ołowiu z magnezem przy użyciu karnalitu albo mieszaniny karnalitu i chlorku sodowego.

2. Stop ołowiu z wapniem i barem otrzymuje się przez działanie stopu ołowiu z sodem na stopioną mieszaninę chlorków wapnia i baru (np. mieszaninę 1 części chlorku wapniowego i 1 części chlorku barowego, topniejącą przy 600°).

Ta mieszanina soli może być zastąpiona przez mieszaninę 80 części chlorku wapniowego, 10 części węglanu wapniowego i 10 części węglanu barowego, topniejącą przy 500°.

Stop ołowiu, zawierający wapń (lub bar) i magnez, sporządza się używając mieszaniny chlorku wapniowego (barowego) i chlorku manganowego.

3. Stop glinu z magnezem sporządza się przez działanie mechanicznej i zbrykietowanej mieszaniny glinu i metalicznego sodu, którą reaguje się na stopioną mieszaninę soli, składającą się z kryolitu i chlorku (fluorku) manganowego. Można użyć też karnalitu, do którego dodaje się, celem obniżenia punktu topliwości, chlorku sodowego.

Stop glinu z berylem otrzymuje się również działaniem zbrykietowanej mieszaniny glinu i sodu na mieszaninę fluorków berylu i sodu.

4. Do sporządzenia stopu miedzi i wapnia używa się mieszaniny chlorku wapniowego z kwasem borowym lub z jakimś boranem i działa się tą mieszaniną na mieszaninę miedzi-sodu. Otrzymuje się stop zawierający obok miedzi i wapnia także bor.

5. Stop ołowiu, zawierający obok baru mangan, otrzymuje się przez użycie mieszaniny soli, zawierającej obok chlorku (fluorka) barowego także związku manganowe, np. tlenek manganu lub siarczek manganu. W podobny sposób otrzymuje się stop miedzi i glinu wapnia, używając mieszaniny chlorku (fluorku) wapnia i siarczku glinowego.

Możliwie długotrwałą zdolność reagowania stopu soli chlorowcowych podtrzymuje się tak przy użyciu pojedynczych soli jak i mieszanin przez silne przegrzewanie ponad punkt topliwości, przyczem podtrzymuje się też ich rzadkość. W myśl niniejszego wynalazku przegrzewa się do potrzebnej wysokości stop soli, niezależnie od ogrzania stopu metalu alkalicznego. Można np. stopić stop sodu w zwykłym kotle żelaznym, a stop soli sporządzić w piecu tyglowym lub elektrycznym i przegrzać do odpowiedniego stopnia. Wymiana składników odbywa się przez dodanie przegrzanej mieszaniny soli do kąpieli metalowej w żelaznym kotle. Można również wykonać przegrzewanie stopu soli w ten sposób, że stop ten, znajdujący się w kotle żelaznym nad kąpielą metalową, ogrzewa się dodatkowo do wymaganego stopnia płynności, zapomocą prądu elektrycznego albo umieszczonego nad tym stopem paleniska muflowego.

Dalszym środkiem do możliwie szybkiego i dokładnego przeprowadzenia postępowania jest staranie się o zdolność reagowania stopu soli chlorowcowych ziem alkalicznych, przez kilkakrotne odnawianie go w ciągu postępowania. Można np., gdy reakcja wymiany nie postępuje już dostatecznie szybko, usunąć zgęstniałe pokrycie soli ze stopu metalowego i dać nowy stop chlorowców metali ziem alkalicznych. Można naturalnie po usunięciu nieczynnego już pokrycia zlać kąpiel metalową do innego naczynia, w którym przedtem stopiono nowe pokrycie ze świeżych chlorków

ziem alkalicznych. Aby oszczędzić soli ziem alkalicznych, można odlany stop soli, użyty w drugim okresie reakcji, a dobrany w ten sposób, aby nie był za gęsty, użyć do reakcji ze świeżym stopem metali alkalicznych w pierwszym okresie reagowania. Gęstość tego już użytego stopu zmniejsza się przez dodanie pewnej ilości świeżej soli.

Przykład. 80 kg stopu ołowiu, zawierającego 28,4% sodu, wiano do 15 kg stopionej mieszaniny równych części chlorków baru i wapnia, kąpiel ogrzewano i mieszano kilkakrotnie. W 5 minut po wlewniu zawierała kąpiel metalowa 0,58% Ca i 1,83% Ba i 1,25% Na. Po pół godzinie, zmienił się skład następująco: 0,68% Ca 2,25% Ba i 0,99% Na. Po dalszej godzinie okazał się następujący skład: 0,64% Ca, 2,30 Ba i 0,87% Na. Po ½ godzinem zatem działaniu nie nastąpiło praktycznie ani zmniejszenie się zawartości sodu, ani zwiększenie się zawartości metali ziem alkalicznych. Po tem 1½ godzinem działaniu odlano zgęstniałe pokrycie soli, a kąpiel metalową zlano do poprzednio stopionej mieszaniny 5 kg chlorku barowego i 5 kg chlorku wapniowego. Po ¼ godzinem ogrzewaniu zawierał stop: 0,75% Ca, 2,60% Ba i 0,20% Na. Przy ponownej zmianie pokrycia soli i ogrzewaniu sól, biorąc praktycznie, zniknął zupełnie ze stopu. Reakcję podnieca się przy tem postępowaniu, gdy, stosownie do niniejszego wynalazku, płynną kąpiel ze stopu metali alkalicznych lub stop soli albo równocześnie obie partje razem utrzymuje się w ciągu procesu wymiany w stanie płynnym. Jeżeli np. stop soli i kąpiel metalowa płyną strumieniami względem siebie przeciwbieżnymi, to świeży stop soli, reagując, styka się ciągle ze stopem uboższym w metal alkaliczny i trudniej reagującym, a już zużyty stop soli styka się ze stopem metalowym łatwiej reagującym i bogatszym w metale alkaliczne. Inna moż-

liwość wykonania postępowania polega na tem, że kąpiel metalowa i stop soli poruszają się względem siebie strumieniem, zgodnie bieżnym płynącym pionowo lub pod innym dowolnym kątem.

Dalsza forma postępowania polega na użyciu wielokrotności obliczonych ilości soli chlorowcowych, potrzebnych do reakcji. Przy użyciu takiego znacznego nadmiaru soli chlorowcowej w stosunku do ilości zawartego w stopie metalowym metalu alkalicznego, można utrzymać dostateczną zdolność reagowania stopu solnego, aż do kompletnego przejścia sodu w stop. Ilość tworzących się przez przechodzenie metalu alkalicznego w stop solny trudno topliwych tleno chlorków jest tak mała w stosunku do użytej ogólnej ilości użytych chlorowców, że niekorzystny wpływ, jaki wywierają tleno chlorki na stopień płynności soli chlorowcowej, zostaje przytłumiony. Z reguły wystarcza do przeprowadzenia reakcji w dostatecznie krótkim czasie dwu do pięciokrotna ilość wyrachowanej soli chlorowcowej. Do sporządzenia stopu ołowiu z 2% wapnia, przez oddziaływanie chlorku wapniowego na 100 kg stopu ołowiu i sodu, zawierającego 2,3 kg sodu, użyje się np. 15 kg chlorku wapniowego, podczas gdy teoretyczna ilość, potrzebna do wymiany, wynosi tylko 5,6 kg.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Postępowanie przy sporządzaniu stopów metalowych z zawartością metali ziem alkalicznych (włącznie z magnezem i berylem) przez wymianę związków chlorowcowych metali ziem alkalicznych w stanie płynnym ze stopem (mieszaniną) innego metalu z metalem alkalicznym, znamiennie tem, że w ciągu trwania reakcji wymiennej, podtrzymuje się stałą, dobrą zdolność reagowania stopu soli.

2. Wykonanie postępowania według zastrzeżenia 1, znamiennie tem, że używa się stopu soli, składających się z mieszanin (włącznie z chemicznie zdefiniowanymi sodami podwójnymi i wielokrotnymi) samych związków chlorowcowych ziem alkalicznych, lub mieszanin tych ostatnich związków z innymi związkami chlorowcowymi lub innymi związkami chemicznymi.

3. Odmiana postępowania według zastrzeżenia 1, znamiennie tem, że stop związków chlorowcowych ziem alkalicznych przegrzewa się zapomocą osobnych środków, niezależnie od kąpieli metalowej.

4. Odmiana postępowania według zastrzeżenia 1, znamiennie tem, że stop, zawierający metal ziem alkalicznych, względ-

nie stop soli, lub obydwie równocześnie — utrzymuje się w czasie wymiany w stanie płynnym.

5. Odmiana postępowania według zastrzeżenia 1, znamiennie tem, że stop soli odnawia się w ciągu wymiany raz lub więcej razy.

6. Odmiana postępowania według zastrzeżenia 1, znamiennie tem, że do wykonania reakcji wymiennej, używa się wielokrotności teoretycznie obliczonej ilości soli.

Guillaume Justine Kroll.

Zastępca: M. Kryzan,

rzecznik patentowy.