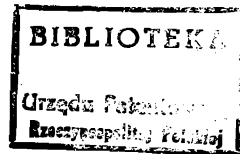


Warszawa, dnia 7 marca 1951 r.

URZĄD PATENTOWY



C22d 5/100



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34031

Kl. 40 c, 8

5700

Erik Harry Eugen Johansson
(Sztokholm, Szwecja)

Sposób wytwarzania proszków metali albo stopów metali, np. żelaza, niklu, chromu i miedzi

Zgłoszono 5 czerwca 1946 r.

Udzielono 9 lutego 1950 r.

Pierwszeństwo: 3 listopada 1941 r. dla zastrz. 1, 3, 5 (Szwecja)

Jak wiadomo, proszki metalowe, a zwłaszcza proszek żelazny, wytwarza się na dużą skalę przez rozcieranie w młynach kulowych albo w wirowych młynach udarowych żelaza, otrzymanego na drodze elektrolitycznej.

Wada sposobu wymienionego polega na tym, że materiał części trących młynów, wykonanych z twardych stopów albo z twardych mas ceramicznych takich, jak porcelana, dostaje się przy tym do proszku metalowego.

Wad tych unika się, wytwarzając proszek sposobem według wynalazku. Sposób ten polega na tym, że przy użyciu anod z metalu, przeznaczonego do sproszkowania, przeprowadza się elektrolizę w stopionej soli albo w bezwodnym roztworze soli metalu albo rodnika mniej szlachetnego od metalu anody.

Metale, jak również stopy metali, stosowane jako materiał początkowy, mogą być czyste lub zanieczyszczone. Korzystnie jest, jeśli i katoda

jest wykonana także z metalu albo ze stopu metalu, przeznaczonego do sproszkowania.

Jeżeli np. poddaje się elektrolizie sól kuchenna przy użyciu anody żelaznej, to na katodzie powstaje sól, a w stopionej masie — chlorki żelaza, które przy katodzie reagują z sodem, wskutek czego tworzy się żelazo w postaci sproszkowanej i odtwarza się z powrotem sól kuchenna.

Elektrolizę wykonywa się celowo w przestrzeni zamkniętej, wypełnionej gazem obojętnym albo redukującym, np. wodorem. Zwłaszcza, jeżeli elektroliza zachodzi w wysokiej temperaturze, należy ją prowadzić w podwójnościennym i (albo) podwójnodennym naczyniu metalowym, w którym przestrzeń pomiędzy ściankami albo dnami jest wypełniona gazem redukującym. Takie urządzenie zapobiega przenikaniu tlenu do komory elektrolitycznej. Naczynie wewnętrzne jest wykonane przy tym z metalu, przeznaczonego do przeprowadzenia w postać proszku, albo jest po-

wleczone tym metalem. Jeśli proszkuje się stop, naczynie do elektrolizy wykonywa się z metalu stanowiącego składnik najbardziej szlachetny tego stopu.

Naczynie, w którym wykonywana jest elektroliza, może być połączone z katodą albo może służyć jako katoda.

Jako elektrolit stosuje się stopioną sól albo bezwodny roztwór soli, zawierającej, jako składnik elektrododatni, metal albo kilka metali lub rodników mniej szlachetnych niż metal, przeznaczony do sproszkowania. Jako składnik elektrolujemny stosuje się np. chlorowec albo rodnik zawierający chlorowec.

Jako metal mniej szlachetny w przypadku wytwarzania proszku żelaznego albo proszku z metalu o takim samym cieple tworzenia jego związków z chlorowcem stosuje się potas, sód, bar, wapń albo magnez, a jako składnik elektrolujemny — fluor, chlor albo brom albo też elektrolujemny rodnik, np. SiF_6 albo BF_4 .

Te sole elektrolitowe, które zawierają metal mniej szlachetny lub rodnik bardziej elektrododatni niż metal, przeznaczony do sproszkowania, mogą również występować w różnych stopniach nasycenia, warunki jednak muszą być tak dobrane, żeby sole te nie ulegały częściowej redukcji działaniem metalu, przeznaczonego do sproszkowania, oraz żeby powstająca podczas elektrolizy sól o małym stężeniu nie ulegała utlenianiu, wskutek czego stężenie jonów metalu przeznaczonego do sproszkowania byłoby niekorzystne do wytwarzania proszku lub wytworzony proszek ulegałby utlenianiu. Jako przykład związku odpowiadającego tym wymogom można podać trójklorek wanadu, gdy anoda jest wykonana ze srebra i elektroliza odbywa się bez dostępu powietrza. Podczas elektrolizy VCl_3 powstaje na katodzie wanad metaliczny a VCl_3 redukuje się na VCl_2 . VCl_2 redukuje $AgCl$ do Ag , dzięki czemu odtworza się z powrotem VCl_3 . Natomiast nie można stosować do elektrolizy ani VCl_4 ani VCl_5 , ponieważ srebro redukuje te związki na VCl_3 , skutkiem czego nie wypada z roztworu jako proszek.

Aby uniknąć zanieczyszczenia proszku metalowego siarką i fosforem, najlepiej jest stosować sole czyste.

Aby móc w ogóle uniknąć zanieczyszczeń, dobrze jest zarówno anodę jak i katodę wykonywać z czystych metali lub stopów metali, które mają być sproszkowane, np. przy wytwarzaniu proszku żelaznego — najlepiej z żelaza otrzymanego na drodze elektrolitycznej. Ewentualna zawartość wodoru w żelazie nie stanowi tu niedogodności, ponieważ wódor uwalnia się przy elektrolizie.

Zwykle zbyt częste jest stosowanie przegrody przy elektrolizie. Można jednak stosować przegrodę, jeżeli jest ona dostatecznie porowata. Zwłaszcza przy wytwarzaniu czystych proszków z metali zanieczyszczonych dobrze jest oddzielić przegrodą anodę od katody. Jeżeli metal anody zawiera węgiel, to przegroda może służyć do zatrzymywania węgla.

Aby zapobiec porywaniu tlenków przez proszek, a także żeby zapobiec powstawaniu grubszego proszku metalu, ważną jest rzeczą, aby anoda, katoda, naczynie elektrolityczne oraz elektrolity były wolne od tlenków lub innych związków utleniających, wobec czego należy uprzednio wyprażyć naczynie i elektrody w atmosferze wodoru.

Dalsze zabiegi, zapobiegające utlenianiu proszku, polegają na tym, że do elektrolitów dodaje się w postaci metalicznej metalu albo kilku metali mniej szlachetnych niż metal, przeznaczony do sproszkowania, dzięki czemu usuwa się teoretycznie wszelkie możliwości utleniania proszku podczas jego wytwarzania. Jako takie metale można wymienić Na , K , Li , Rb , Ca , Ba , Sr . Tak więc na przykład można dodawać sodu metalicznego, aby zredukować tlenki, zwłaszcza przy wytwarzaniu stopów, zawierających chrom, mangan i inne metale, których tlenki wykazują wyższe ciepło tworzenia się niż tlenki żelaza. Na ogół wystarcza zwykle wódór. Ca nadaje się do wytwarzania stopów zawierających Al ; Ba i Sr — do stopów zawierających Cr i Mn ; K i Rb tylko do stopów zawierających Fe i Ni , zaś Li i Na — do stopów zawierających Cr i Mn . Te metale nie stapiają się z żelazem.

Sód jest łatwotopliwy i łatwolotny i praca z tym metalem jest połączona z trudnościami. Zamiast sodu można niekiedy stosować mieszaninę bezwodnego wodorotlenku sodowego i proszku magnezowego. Podczas stapiania wodorotlenku sodowego powstaje zarówno wódor, jak i sól metaliczny.

Do roztopionej soli można dodawać również potasu metalicznego, magnezu albo mieszaniny fluorku potasu i glinu metalicznego ($6KF + Al = 3K + K_3AlF_6$), z mieszaniny tej uwalnia się potas.

Jeżeli dodawane metale, np. łatwotopliwe metale jak potas, sód i magnez, mają tak mały ciężar właściwy, iż pływają po powierzchni soli roztopionej, to może nastąpić zwarcie elektryczne. Aby tego uniknąć, można metale dodawane trzymać oddzielone od roztopionej soli. W tym celu można zastosować oddzielne naczynia w postaci rur, które sięgają w głąb roztopionej soli i wystają nad jej powierzchnię. Rury te są od dołu zamknięte i posiadają ponad powierzchnią so-

li otwór, którego wielkość można regulować zaworem. Metale zapobiegające utlenianiu, wprowadza się do rur. Podczas elektrolizy pary metalu, powstające w rurze, uchodzą przez otwór, położony ponad powierzchnią roztopionej soli, do przestrzeni znajdującej się powyżej powierzchni soli i zapobiegają w ten sposób wszelkiemu utlenianiu proszku. W razie potrzeby można zastosować urządzenia do wprowadzania do rur np. wodoru, w celu ułatwienia uchodzenia par metalowych z rur. Podczas otwierania naczynia elektrolitycznego otwory w rurach zamyka się zaworami tak, iż metal w rurach zabezpieczony zostaje od dostępu powietrza zewnętrznego. Przez długotrwałe przepuszczanie w naczyniu elektrolitycznym wodoru można z całą pewnością zapobiec utlenianiu wytwarzanego proszku metalowego.

Rury zawierające metale dodawane mogą służyć jednocześnie jako katody i mogą być osadzone w sposób wymienny. Nadają się one szczególnie w przypadku dodawania sodu, potasu i litu w postaci metali czystych albo też w postaci chemicznych związków zmieszanych z metalami działającymi redukująco.

Natężenie prądu przy katodzie powinno wynosić 12 — 120 A/dm². Wydajność otrzymana podczas prób, wynosiła w przybliżeniu 1 g żelaza (A)godz.

Okazało się, zwłaszcza przy wytwarzaniu proszku żelaza, że przy stosowaniu anod z żelaza, otrzymanego na drodze elektrolitycznej, dobrze jest utrzymywać przestrzeń poniżej elektrod w temperaturze niższej niż temperatura strefy naprzeciwko elektrod, ażeby zapobiec spiekaniu się powstałego proszku. Korzystnie stosuje się przy tym kąpiel o niskiej temperaturze topnienia o składzie $KBr + NaCl + BaCl_2$, przy czym przez odpowiednie wydłużenie naczynia elektrolitycznego poniżej elektrod można osiągnąć wszelką dowolną różnicę temperatury pomiędzy strefą elektrolizy a przestrzenią w pobliżu dna.

Grubszy proszek otrzymuje się, jeżeli do soli stopionej dodaje się soli chlorowcowych, zwłaszcza fluorków, metalu albo metali anody, korzystnie zmieszanych z fluorkami potasowców.

Przez zastosowanie kilku anod z różnych metali takich, jak żelazo, chrom i nikiel, otrzymuje się, stosując odpowiednie gęstości prądu na różnych anodach, stop, np. ze stali nierdzewnej w postaci proszku osadzonego na katodzie. Zamiast kilku anod z różnych metali można również stosować jedną tylko anodę ze stopu i także w tym przypadku otrzymać stop w postaci proszku. Zależnie od okoliczności można stosować anodę z dwu lub większej liczby metali.

Sposób według wynalazku szczególnie nadaje

się do wytwarzania proszku żelaznego, proszku ze stali chromowej oraz proszku ze stali nierdzewnej. Może jednak z powodzeniem być stosowany do wytwarzania proszku innych metali, np. do wytwarzania proszku niklowego, chromowego i miedzanego.

W celu wyjaśnienia sposobu według wynalazku opisano poniżej otrzymywanie proszku żelaza przez elektrolizę soli roztopionej.

Podwójnościenne i podwójnodenne naczynie elektrolityczne napienia się mieszaniną chlorku potasowego i chlorku sodowego. Mieszaninę tę topi się a naczynie przykrywa się szczelnie przylegającą pokrywą. W pokrywie osadzone są rurki przewodowe do elektrod oraz rurki dopływowe, lub rurki odpływowe do gazu. Elektrody umieszcza się możliwie blisko siebie. Produkty rozkładu, powstające podczas elektrolizy, reagują ze sobą w soli roztopionej w ten sposób, iż na katodzie osadza się żelazo w postaci gąbki albo proszku. Następnie rozdrabnia się to żelazo przy czym zależnie od twardości metalu mniejsza lub większa część powstałego żelaza w postaci gąbki albo proszku opada na dno naczynia elektrolitycznego.

Zależnie od tego, czy na katodzie osadza się metal w postaci gąbki czy proszku, aby uniknąć zwarcia produkt ten zeskrobuje się. Można to osiągnąć albo za pomocą skrobaczki uruchomianej od zewnątrz i wprowadzonej do naczynia elektrolitycznego z zastosowaniem uszczelnienia, albo przez zastosowanie katod obrotowych, współdziałających z urządzeniem do zeskrobywania.

Przed elektrolizą usuwa się z naczynia elektrolitycznego za pomocą strumienia wodoru powietrze, aby zapobiec utlenieniu proszku oraz utlenieniu aparatury, służącej do zapobiegania powstawaniu grubego proszku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania proszków metali albo stopów metali, np. żelaza, niklu, chromu i miedzi, znamienny tym, że przeprowadza się elektrolizę stosując anodę z metalu mającego być sproszkowanym, jako zaś elektrolit — stop soli metalu mniej szlachetnego niż metal przeznaczony do sproszkowania.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że przeprowadza się elektrolizę w bezwodnym roztworze soli w skład której wchodzi metal albo rodnik mniej szlachetny niż metal przeznaczony do sproszkowania.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako elektrolit stosuje się roztopioną sól chlorowcową, korzystnie chlorek potasowca.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że elektrolizę przeprowadza się w elektrolicie