

Warszawa, 12 października 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21958.

Kl. 40 b, *1/04*

G. Dillon
(Moskwa, Z. S. S. R.).

Sposób wytwarzania twardych stopów metali.

Zgłoszono 10 sierpnia 1933 r.

Udzielono 22 sierpnia 1935 r.

Zwykły sposób wytwarzania twardych stopów metali polega, jak wiadomo, na tem, że sproszkowany węgiel wolframu lub inne trudno topliwe węgliki miesza się z również sproszkowanymi, łatwiej topliwymi metalami albo też ze sproszkowanymi stopami tychże metali. Mieszaninę tę prasuje się następnie i ogrzewa mniej więcej do temperatury topnienia składnika łatwiej topliwego aż do chwili, gdy stanie się ona gęstym t. j. prawie nieporowatym kawałkiem metalu. Proces spiekania nie polega jednakże na tem, że metal dodatkowy zaczyna topnieć i wypełniać przestrzenie pomiędzy ziarnami węglika, lecz na tem, że sąsiadujące ze sobą cząsteczki metalu i węglika przenikają się wzajemnie (dyfundują).

Stop, otrzymany w ten sposób, jest, jak wiadomo, mniej lub bardziej porowaty. Jednakże ta porowatość, a właściwie mówiąc ta niejednostajność budowy, znacznie obniża wartość otrzymanego stopu. Obecność porów lub miejsc, osłabionych pod względem mechanicznym, zmniejsza całkowitą wytrzymałość stopu nie tyle wskutek zmniejszenia się poprzecznego przekroju kawałka metalu, ile raczej wskutek tego, że dookoła tych niejednorodnych miejsc powstają bardzo duże napięcia i pomimo małej objętości ogólnej tych miejsc, właściwości mechaniczne stopu ulegają znacznemu pogorszeniu. Próby, dążące w kierunku usunięcia porowatości twardego stopu, np. przez wprowadzenie metalu do-

datkowego w postaci złożonych stopów lub przez dokładniejsze zmielenie materiałów wyjściowych, a zwłaszcza węgla, spiekanie pod ciśnieniem i tym podobne czynności — nie dały rezultatów. Długotrwałe mienienie daje wprawdzie lepsze wyniki, niż zwykłe mieszanie, nie usuwa jednakże całkowicie porowatości, wywołuje jedynie rozbicie skupień ziarn oraz zapewnia dokładniejsze zmieszanie, praktycznie nie wywiera jednakowoż żadnego wpływu na wymiary poszczególnych ziarn. Spiekanie każdej cząsteczki tegoż materiału pod ciśnieniem, trwającym dwie godziny, daje lepsze wyniki, ale jest zbyt kosztowne. Zasadniczo ani zmiana chemicznego składu dodatków, ani zmiany w samym procesie spiekania nie mogą zapewnić pożądanego skutku, a więc otrzymania nieporowatego stopu.

Według znanych już metod wytwarzania twardych stopów metali metal w postaci pyłu uzyskuje się przez redukcję zapomocą wodoru lub węgla. Jednakże zapomocą redukcji nie można naogół uzyskiwać ziarn znacznie mniejszych od 1 mikronu. Ziarna łatwiej topliwego metalu dodatkowego, np. kobaltu, stają się nawet jeszcze większe od ziarn metalu trudniej topliwego, np. wolframu, a zatem i od ziarn węgla wolframu. Zmielenie zmienia bardzo nieznacznie stosunek wielkości ziarn węgla i ziarn np. kobaltu lub zmienia go w ten sposób, że cząsteczki węgla stają się mniejsze od cząsteczek kobaltu, są bowiem bardziej od nich kruche. W każdym razie można przyjąć, że po zmieleniu ziarna kobaltu są równe ziarnom węgla wolframu względnie są większe od nich. Wreszcie stosunek ziarn węgla i metalu dodatkowego po najdokładniejszym zmieszaniu (przez zmielenie) zostaje określony prawami prawdopodobieństwa. W przypadku np. użycia mieszaniny węgla wolframu z 6% kobaltu przypada przy jednakowej wielkości ziarn węgla i kobaltu przeciętnie na 9 ziarn węgla 1 ziarno kobaltu. Poniższa tabela sto-

suje się do przypadków, w których na każde 10, 20, 30 ziarn węgla nie przypada ani jednego ziarna kobaltu.

Liczba ziarn węgla	Stopień prawdopodobieństwa
10	35%
20	13%
30	4,2%
40	1,5%
50	0,5%

Stopnie prawdopodobieństwa odchylają się nieco od powyżej podanych w zależności od rozmieszczenia ziarn według ich wielkości, to jest zależnie od tego, jak się rozmieszczają ziarna w stosunku do ich średniej wielkości (jednakowej zarówno w odniesieniu do węgla, jak i kobaltu). Odchylenia te są jednak nieznaczne i nie przekraczają w praktyce 10% liczb przytoczonych powyżej. Prawdopodobieństwo, że pomiędzy 40 lub 50 ziarnami węgla znajdzie się co najwyżej jedno ziarno kobaltu wynosi odpowiednio:

przy 40 ziarnach	7,9%
przy 50 ziarnach	3,3%

Możliwość, że 40 lub 50 ziarn węgla spieczę się z jednym co najwyżej ziarnem kobaltu, leżącym pomiędzy nimi, jest oczywiście całkowicie wykluczona. W tem miejscu nie powstaną oczywiście pory o wielkości równej 40 ziarnom; natomiast powstanie słabo spieczone porowate miejsce, w którym wielkość porów odpowiada wielkości ziarn. Rozumie się, że te pory znacznie zmniejszają wytrzymałość stopu, a zwiększają jego kruchość. W rzeczywistości stop, wykonany jak najstaranniej w ten sposób, posiada przy jednakowym składzie chemicznym $1\frac{1}{2}$ razy mniejszą wytrzymałość według skali Brinella od metalu jednorodnego (1200—1250 zamiast 1600). Pod względem kruchości różnica jest jeszcze większa. Rzecz prosta, że przy zwiększeniu procen-

towej zawartości kobaltu zmniejsza się coraz bardziej prawdopodobieństwo znalezienia się nieznaczej ilości kobaltu w pewnej określonej objętości. Zjawisko to zostaje częściowo wyrównane przez nieuniknioną zmianę w układzie międzycząsteczkowym, jak również przez zmianę warunków temperatury w procesie spiekania, w którym małe objętości, zawierające więcej kobaltu niż w przypadku pierwszym (jedno co najwyżej ziarno kobaltu na 40 — 50 ziarn węgla), mimo to spiekają się wadliwie.

Przy większych ilościach materiałów dodatkowych i staranniejszym wytwarzaniu unika się praktycznie całkowicie powstawania porów, jednakże budowa stopu jest nierównomierna.

Niniejszy wynalazek umożliwia rozwiązanie powyższego zagadnienia. Zasada wynalazku polega na tem, że metal dodatkowy wprowadza się pod postacią cząstek nieporównanie mniejszych od cząstek węgla, np. pod postacią roztworu. Metale tworzą, jak wiadomo, w cieczach tak zwane roztwory koloidalne. Cząstki metalu w postaci koloidu wykazują około 0,00001 do 0,0000000003-wą część masy średniej cząstki metalu, otrzymanej przez redukcję. Przeciętnie można przyjąć 0,000001. Poniżej rozpatrzony jest przypadek, w którym, podobnie jak to podano powyżej, zawartość kobaltu wynosi 6% objętości, odpowiadającej 40 wzmiankowanym poprzednio cząsteczkom.

Prawdopodobieństwo waha się w zależności od okoliczności (prawdopodobieństwo równości cząstek, prawdopodobieństwo jednostajności rozłożenia przestrzennego i t. d.); współczynniki prawdopodobieństw podano pod postacią prawdopodobieństw odchylenia od normy w kierunku zmniejszenia ilości kobaltu.

Prawdopodobieństwo odchylenia od normy powyżej 50% (prawdopodobieństwo zawartości kobaltu poniżej 3%)

mniej niż 0,0000000001%

Prawdopodobieństwo odchylenia o 23% (zawartość kobaltu mniej niż 4,6%)

mniej niż ... 0,0001%

Prawdopodobieństwo odchylenia o 20% (kobaltu mniej niż 4,8%)

mniej niż 0,004%

Prawdopodobieństwo odchylenia o 13% (kobaltu mniej niż 5,2%)

mniej niż 0,4%

Prawdopodobieństwo odchylenia nawet o 20% jest, jak widać, zupełnie niedostrzegalne, podczas gdy w zwykłym sposobie otrzymywania stopów prawdopodobieństwo odchylenia o 75% przekracza 7%.

Zastosowanie metalu dodatkowego pod postacią koloidu umożliwia otrzymywanie bardzo jednorodnych twardych stopów zupełnie nieporowatych, bardzo wytrzymałych i trwałych nawet przy niewielkiej zawartości metalu dodatkowego. Prócz tego zastosowanie roztworów koloidalnych zapewnia następujące jeszcze możliwości. Jako metal dodatkowy stosuje się w zwykłym sposobie wytwarzania metal względnie mieszaninę metali, zredukowanych wodorem. Nie można jednak prawie zupełnie stosować stopu dwóch lub kilku metali, ponieważ stopy, jako metale dodatkowe, nie zawsze dają czysty proszek. Wytwarzanie stopów w postaci proszków przez redukcję soli zespolonych, jak np. CoMnO_4 , FeWO_4 , i t. d., do CoMn , FeW i t. d. — jest znane. W ten sposób można wytworzyć bardzo ograniczoną ilość stopów. Sposób ten wymaga jednak bezwzględnej obecności metali kwasotwórczych, ponieważ metale stapiają się ze sobą tylko w określonych stosunkach. Stosowanie roztworów koloidalnych daje natomiast pod tym względem możliwości nieograniczone, ponieważ przez rozpylenie można wytworzyć roztwór dowolnych stopów o dowolnej liczbie składników we wszelkim stosunku (np. Co-Ni , Co-Pt , Ni-Ag-Co , i t. d.).

Jeżeli nawet mieszać poprostu roztwory koloidalne rozmaitych metali, to cząstki

metali w stanie dostatecznego rozproszenia i po słabem ogrzaniu, np. przy pierwszym spiekaniu, bardzo szybko wzajemnie dyfundują dzięki swym nieznacznym rozmiarom i wytwarzają stop, zanim rozpocznie się właściwe spiekanie się twardego metalu.

Zwykły sposób formowania w celu wytwarzania przedmiotów z twardego stopu polega na stłaczaniu sproszkowanej mieszaniny metali.

Takie sproszkowane metale nie są jednak plastyczne, wskutek czego wytworzone z nich wyroby nie posiadają pożądanej wytrzymałości, przeto wyrób przedmiotów o bardziej złożonych kształtach przez stłaczanie jest zupełnie niemożliwy.

Dalsze traktowanie wytłoczonych przedmiotów jest bardzo utrudnione z powodu ich niedostatecznej trwałości.

Takie wytłoczone kształtki poddaje się spiekaniu w stosunkowo niskich temperaturach. Kształtki uzyskują wówczas nieco większą trwałość i stają się nadającymi się do obróbki. Zawsze pozostają jednak bardzo kruchymi. Wskutek tego w ten sposób można wytwarzać tylko niektóre wyroby. Nie można z takich kształtek wyrabiać drutu, cienkiej blachy, przedmiotów wydrążonych i podobnych.

Ponieważ ze sproszkowanego materiału sypkiego można przez tłoczenie wytwarzać tylko najprostsze kształtki, wszelkie prawie przeto przedmioty, wytwarzane w ten sposób, należy po spieczeniu poddawać dalszej obróbce, co jest oczywiście związane ze znacznymi stratami metalu i czasu. Wprowadzanie dodatkowego metalu pod postacią roztworu koloidalnego umożliwia usunięcie wszystkich tych trudności. Roztwory koloidalne metali posiadają w większym lub mniejszym stopniu lepkość, zależnie od sposobu wytwarzania rozpuszczalnika-solwatyzatora. Zmieszanie sproszkowanego węgla z takimi roztworami koloidalnymi i następnie nadanie miesza-

nie gęstości ciasta umożliwia obróbkę tegoż w sposób dowolny, np. przez wytłaczanie w formach, przeciskanie przez kształtowane otwory, wyciąganie, modelowanie a nawet odlewanie pod ciśnieniem (podobnie do wyrobu porcelany). Ponieważ dodatkowe metale, użyte pod postacią koloidu o dużym rozproszeniu rozdzielają się bardzo równomiernie, przyczem dopuszczalna jest jednak pewna niewielka nierównomierność, więc pod postacią koloidu można wprowadzać nie całkowitą ilość dodatkowego metalu, lecz tylko pewną jego część, nie mniej jednak niż 35%. Przy mniejszej ilości metalu koloidalnego zalety niniejszego sposobu występują mniej wyraźnie.

Według wynalazku niniejszego postępuje się w sposób następujący.

Proszek bardzo trudnego topliwego węgla, np. sproszkowany węgiel wolframu, wytworzony w jakimkolwiek znany sposób, np. przez nawęglanie wolframu węglem w temperaturze około 1500°, miele się dokładnie w celu usunięcia ewentualnie istniejących skupień, poczem miesza się z hydrosolom względnie organosolom metalu dodatkowego. Roztwór koloidalny może składać się bądź z czystego metalu względnie stopu, bądź z mieszaniny roztworów koloidalnych. Można również dodawać część metalu pod postacią drobnego proszku, jednakże w tym przypadku koloidalna część dodatku metalu musi wynosić co najmniej 35% całkowitej ilości metalu dodatkowego.

Po zmieszaniu, rozpuszczalnik odparowuje się w sposób ciągły przy ustawicznym mieszaniu. Mieszaninę miesza się (miele) dokładnie jeszcze przez czas pewien, wytłacza i spieka w sposób zwykły raz jeden lub dwukrotnie. W przypadku bardziej złożonej postaci wytwarzanych kształtek masę można wysuszyć tylko do stanu ciastowatego, poczem tłoczy się ją, walcuje, modeluje lub nawet odlewa. Można również wydzielić (osadzać) metal z roztworu ko-

loidального i dokładnie zmieszać suche proszki.

Metal dodatkowy można również wprowadzać do stopu w postaci koloidalnego roztworu jego tlenku względnie wodorotlenku, poczem mieszaninę węglika z tlenkiem redukuje się w niskiej temperaturze (około 75°).

Takie same mniej więcej wyniki uzyskuje się, wprowadzając dodatkowy metal pod postacią świeżo strąconego bardzo rozproszanego półkoloidalnego wodorotlenku względnie wodzianu tlenku metalu. Przy gwałtownym przemieszaniu takiego osadu ze sproszkowanym węglikiem, a zwłaszcza po dodaniu niewielkiej ilości solwatyzatora, t. j. środka, sprzyjającego przejściu odpowiedniego ciała w roztwór koloidalny, np. żelatyny, powstaje mieszanina, która, zależnie od stopnia rozproszenia metalu dodatkowego, nie różni się od mieszaniny, otrzymanej z prawdziwego roztworu koloidalnego. Po wysuszeniu mieszaninę redukuje się, jak to już wspomniano powyżej.

Metale wytwarzają, jak wiadomo, z gazami szereg stopów o niestałej ilościowej zawartości rozmaitych składników, w zależności od ciśnienia gazu i temperatury. Takie stopy zawierają zazwyczaj bliżej powierzchni większą ilość gazu, a głębiej — mniejszą. Powierzchnia jest wogóle pokryta cząsteczkową warstwą gazu. Przy ogrzewaniu z azotem wolfram wytwarza nietylko stop, lecz nawet wchodzi z nim w związek chemiczny (Patent niemiecki Nr 259647).

Żelazo i kobalt tworzą również podobne związki. Trudno powiedzieć, jakie stopy metale te wytwarzają z innymi gazami. Doświadczenia wykazują, że wszystkie te metale, a zwłaszcza w postaci miazgi proszku, stosowanego właśnie przy wytwarzaniu metalu twardego, zawierają bardzo wielkie ilości gazu w stanie rozpuszczonym lub pochłoniętym. Rozpuszczony gaz przeszkadza, jak wiadomo, spiekaniu się metali.

Jako przykład typowy służy tantal, który pod ciśnieniem atmosferycznym wogóle nie spieka się. Zawartość gazu w węgliku wolframu i w metalach dodatkowych nie jest tak wielka, aby mógł on przeszkadzać spiekaniu. W niepomysłnych warunkach spiekania absorbcja gazów (azotu i wodoru) może się tak spotęgować, że twardy metal podwaja prawie swą objętość.

W warunkach normalnych zawartość gazu jest znacznie mniejsza i nie przeszkadza spiekaniu, jednakże wyraźnie obniża jakość metalu twardego. Metale, pochłaniające gaz, są bardziej kruche, niekiedy kosztem zwiększenia twardości, jak np. żelazo azotowane; naogół jednak twardość nawet się obniża.

Zwiększenie kruchości metali twardych jest bardzo niepożądane. Prócz tego obecność gazu powiększa czas trwania spiekania, utrudnia je i zmniejsza gęstość gotowego produktu. Wszystko to daje się z łatwością zauważyć w zwykłym procesie wytwarzania metalu twardego z drobnego proszku, a jeszcze bardziej w przypadku stosowania metalu dodatkowego w postaci koloidalnej, wskutek znacznego jego rozproszenia.

Wszystkie te niedogodności można według wynalazku usunąć w ten sposób, że drugie względnie pierwsze i drugie spiekanie uskutecznia się nie w środowisku gazowym (obojętnym względnie redukującym) lecz w próżni.

W tym przypadku, zwłaszcza wprowadzając metal dodatkowy względnie metale dodatkowe w postaci koloidalnej, otrzymuje się stop twardy nadzwyczaj wysokiej jakości, który pod względem twardości i ciągliwości znacznie przewyższa stop, wytwarzany w środowisku gazowym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania twardych stopów metali, zawierających węgliki metali

trudnotopliwych, jak węgielk wolframu, molibdenu lub tytanu, z dodatkiem łatwotopliwych metali lub stopów metali, znamieny tem, że łatwiej topliwe metale lub stopy metali wprowadza się pod postacią roztworu koloidalnego, poczem uzyskaną mieszaninę suszy się, formuje w sposób znany pod ciśnieniem i spieka.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamieny tem, że całkowitą ilość łatwiej topliwego metalu lub stopu metali wprowadza się pod postacią aerosolu.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 2, znamieny tem, że pod postacią koloidu wprowadza się tylko część dodawanego metalu, nie mniej jednak niż 35%.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamieny tem, że stłaczanie i formowanie mieszaniny uskutecznia się jeszcze przed ostatecznem wysuszeniem.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamieny tem, że metal dodatkowy wprowadza się w postaci koloidalnego roztworu jego tlenku lub wodorotlenku, przyczem następującą potem redukcję mieszaniny węglik i tlenków uskutecznia się w niskiej temperaturze.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamieny tem, że metal dodatkowy wprowadza się pod postacią półkoloidalnego osadu (żelu) wodorotlenku lub wodzianu tlenku tegoż metalu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że spiekanie uskutecznia się w próżni.

G. Dillon.

Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.