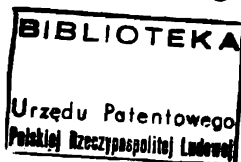


MON 1102



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47039

Kl. 21 g, 39/03
Kl. internat. H 05 d

Zakład Materiałów Magnetycznych „Polfer“*)

Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania tlenków metali i ich mieszanin na drodze elektrolitycznego strącania, przeznaczonych do wytwarzania ferrytów magnetycznych o wysokiej jakości

Patent trwa od dnia 6 kwietnia 1962 r.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania tlenków metali i ich mieszanin na drodze anodowego rozpuszczania metali pod wpływem prądu elektrycznego w wodnych roztworach chlorków potasowców.

Otrzymane na tej drodze tlenki metali nadają się do wytwarzania ferrytów magnetycznych o wysokiej jakości. Uzyskiwanie pojedynczych tlenków lub ich mieszaniny polega na hydroli-tycznym rozkładzie tworzących się w elektroli-cie chlorków w procesie anodowego rozpuszcza-nia metali i ich strącaniu pod wpływem prądu elektrycznego.

Uzyskane tą drogą tlenki nadają się szczegól-nie do wyrobu ferrytów magnetycznych o wyso-

kiej jakości, magnetycznie miękkich i magne-tycznie twardych.

Wiadomo, że magnetyczne ferryty o budowie krystalicznej sześciennej lub heksagonalnej uzyskuje się najczęściej na drodze konwencjo-nalnej technologii ceramicznej. Technologia ta polega na: wymieszaniu w odpowiedniej pro-porcji tlenków metali (lub wodorotlenków, wę-glanów czy też siarczanów), ferrytyzacji tej mie-szaniny, przemiale tak uzyskanej masy ferry-towej, sprasowaniu (lub wytłoczeniu) kształtek oraz ich spieczeniu w odpowiednich piecach w temperaturze zawierającej się między 1000°C i 1400°C.

Wadą tego procesu jest konieczność stosowa-nia wielu pracochłonnych i kosztownych ope-racji technologicznych, wymienionych powyżej a dla uzyskania ferrytów magnetycznych o wy-sokiej jakości należy stosować bardzo czyste

*) Właściciel patentu oświadczył, że współ-twórcami wynalazku są mgr inż. Fryderyk Fo-niok i mgr inż. Waldemar Nowakowski.

i „aktywne” surowce wyjściowe, których produkcja na drodze chemicznej jest trudna i kosztowna.

Wad tych nie posiada sposób wg wynalazku, w którym jako surowców wyjściowych używa się kształtek metalicznych, o dużej czystości. Kontrola czystości metali jest dokładna, jednoznaczna i nieuciążliwa, a przeprowadzony zgodnie z wynalazkiem proces technologiczny pozwala dodatkowo na ominięcie niedogodności konwencjonalnej technologii ceramicznej. Produktem strącania elektrolitycznego tlenków metali lub ich mieszaniny jest czysty, drobnoziarnisty i „aktywny” proszek z którego bezpośrednio na drodze prasowania i spiekania mogą być wykonywane kształtki ferrytowe o wysokiej jakości.

Fig. 1 przedstawia schemat ideowy aparatury dla elektrolitycznego strącania tlenków metali lub ich mieszanin. Naczynie wykonane z materiału elektrycznie nieprzewodzącego 13 wypełnione jest wodnym roztworem chlorków potasowców o odpowiednim stężeniu. W roztworze tym zanurzone są katody 11 metaliczne (lub niemetaliczne) o dużej elektrycznej przewodności właściwej oraz anody metaliczne 8, 9, 10, między którymi są przegrody szklane 4, jako ekrany. Urządzenie to pozwala na regulowanie głębokości zanurzenia poszczególnych anod w roztworze. Do roztworu, w przestrzeni między anodami i katodami jest doprowadzone powietrze lub tlen 12, w celu uniknięcia redukcji tlenków a ilość przepływającego gazu kontrolowana jest za pomocą rotametu i utrzymywana jest na stałym poziomie. Anody są połączone ze źródłem prądu stałego B, (np. stabilizator napięcia sieci prądu zmiennego 1, prostownik 2, i bateria akumulatorów 3) poprzez zespół amperomierzy A i oporników o regulowanej oporności 5, 6, 7 w sposób podany na Fig. 1. Termostat zewnętrzny łącznie z wymiennikiem ciepła umieszczony w elektrolicie zapewnia stałość temperatury kąpieli elektrolitycznej 14. Proces strącania elektrolitycznego przeprowadza się kontrolując: temperaturę elektrolitu, i jego stężenie, wielkość przepływu gazu, wielkość prądu w obwodach poszczególnych anod i początkowe gęstości prądów, poszczególnych anod (ich zanurzenie w elektrolicie). W przypadku strącania pojedynczych tlenków metali stosuje się tylko jedną anodę i usuwa z naczynia przegrody szklane 4.

Przy strącaniu mieszaniny tlenków metali, jej założony skład chemiczny uzyskuje się według wynalazku przez dobranie odpowiedniej war-

tości stosunku prądów płynących w obwodach poszczególnych anod i jest łatwy do skontrolowania przez pomiar natężeń tych prądów.

Wartości prądów strącania decydują według wynalazku o wydajności procesu, nie mogą być jednak mniejsze od wartości określonych potencjałami zaporowymi poszczególnych anod.

Optymalne własności produktu uzyskuje się według wynalazku przez dobór odpowiedniej wartości temperatury kąpieli elektrolitycznej, która jest stała podczas procesu strącania. Ponadto utrzymuje się stałe stężenie chlorków potasowców w roztworze, stały przepływ gazu oraz stały stosunek natężenia prądów w obwodach poszczególnych anod.

Produkt strącania dekantuje się kilkakrotnie wodą destylowaną i suszy. Otrzymany proszek służy do syntezy ferrytów. W przypadku strącania mieszaniny tlenków, użytkowe detale ferrytowe uzyskuje się według wynalazku, przez sprasowanie (lub inny sposób ukształtowania) wysuszonego proszku i spiekanie kształtek w temperaturze powyżej 600°C.

Przykład 1.

W prostokątnym naczyniu szklanym 13 napełnionym roztworem wodnym chlorku sodowego 14 o stężeniu 2% NaCl umieszczono po przeciwnych bokach dwie katody płytkowe ze stali żaroodpornej 11 i połączono je ze wspólnym biegunem źródła prądu stałego B. Anodę płytkową 9 z żelaza elektrolitycznego o dużej czystości (99,9% Fe) umieszczono w środku naczynia i poprzez amperomierz A oraz opornik suwakowy 6 połączono z dodatnim biegunem źródła prądu stałego B'. Zanurzenie anody w elektrolicie było takie, że początkowa gęstość prądu strącania wynosiła 0,1 A/cm². W dalszym ciągu procesu była utrzymana stała wartość prądu.

Do elektrolitu w przestrzeniach między anodą i katodami było doprowadzone poprzez bełkotki szklane 12 powietrze, utrzymując stały jego przepływ około 2×5 l/min. Stałość temperatury elektrolitu (33—37°C) była utrzymana za pomocą węzownicy szklanej która była zanurzona w elektrolicie, w której krążyła woda w termostatacznym (zewnętrznym) układzie zamkniętym. Temperatura elektrolitu była kontrolowana termometrem ręcznym. Po zakończeniu procesu strącania, uzyskany produkt był dekantowany czterokrotnie wodą destylowaną a następnie wysuszony na czystych tacach metalowych w 60°C przez okres 24 godzin.

Wysuszony proszek posiadał następujące własności:

a) skład chemiczny:

zawartość całkowita Fe	61,5%	wag.
w tym zawartość Fe ⁺²	2,67%	"
zawartość wilgoci	3,0%	"
" Na	0,04%	"
" K	0,00%	"
" SO ₄	0,00%	"
" Ca	0,00%	"
" części nierozpuszczalnych w HCL (1:1)	0,00%	"

b) własności fizyczne:

gęstość nasypu z usadem	0,53 g/cm ³
powierzchnia właściwa określona metodą adsorpcji azotu w temperaturze -173°C	91 m ² /g
czas rozpuszczania 0,5 g w HCL o stężeniu 1:3	44,5 "

Z części uzyskanego proszku wyprasowano pod ciśnieniem 800 kg/cm² krążki o średnicy 22 mm i wysokości 10 mm. Krążki te były spiekane w temperaturze 1000°C przez okres 4 godzin i studzone z szybkością średnią 100°C/godz. do temperatury 100°C. Liniowy skurcz tych krążków wynosił 34%.

Pozostała część proszku była mieszana w ciągu 16 godzin na mokro w stalowym młynie kulowym z technicznym tlenkiem cynku i zasadowym węglanem niklu w stosunku molowym Fe₂O₃ : ZNO : NiO = 50 : 35 : 15 (stosunek ma-

sa : woda : kule = 1 : 2 : 2). Z wysuszonej mieszanki były prasowane pierścienie o średnicy zewnętrznej 12 mm i przekroju 5×3 mm. Pierścienie te były spiekane przez okres 4 godzin w temperaturach od 1100 do 1350°C i studzone wolno z piecem do temperatury 100°C. Całość procesu była prowadzona w atmosferze powietrza.

Analogicznie były przygotowane pierścienie z najlepszego technicznie wodorotlenku żelaza i tych samych surowców w ZnO i Ni(CO)₃ sto-
sując dla części mieszanki spiekanie wstępne 1000°C/4 godz. i następujący po nim przemiał 32 godzinny w warunkach opisanych powyżej.

Pierścienie te następnie były uzwojone i zmierzone zostały ich właściwości magnetyczne statyczne i dynamiczne. Wyniki pomiarów są przedstawione na Fig. 2 a własności optymalne zestawione w poniższej tablicy. Fig. 2 przedstawia wpływ temperatury spiekania na początkową przenikalność magnetyczną ferrytów niklowo-cynkowych uzyskanych z mieszanek wg przykładu 1. Krzywa I odnosi się do ferrytu wykonanego z mieszanek z technicznym tlenkiem żelaza, krzywa II dotyczy ferrytu wykonanego z mieszanki z elektrolitycznym tlenkiem żelaza uzyskanym wg przykładu 1.

Zestawienie optymalnych własności magnetycznych statycznych i dynamicznych pierścieni ferrytowych.

Parametr mierzony	Jedn.	Sposób pomiaru	Pierścienie wykonane z uwodnionego tlenku żelaza elektrolitycznego i tech. surowców Ni i Zn	Pierścienie wykonane z tych samych surowców Ni i Zn oraz najlepszego technicznego wodorotlenku żelaza
1	2	3	4	5
Początkowa przenikalność magnetyczna μ_0	Gs/Oe	f = 50 kHz H = 5 mOe	2050	880
Zredukowany tangens kąta strat $\frac{\tan \delta}{\mu_0}$	—	"	$229 \cdot 10^{-6}$	$334 \cdot 10^{-6}$
Temperatura punktu Curie T _c	°C	f = 10 kHz H = 5 mOe	98	92
Indukcja nasycenia B _s	Gs	układ statyczny H = 10 Oe	2600	2350
Pozostałość magnetyczna B _r	Gs	układ statyczny H = 10 Oe	850	1200
Nateżenie powściąga- jące H _c	Oe	"	0,18	0,3
Maksymalna przenikalność statyczna μ_{maks}	$\frac{Gs}{Oe}$	układ statyczny	4500	2500

Z Fig. 2 i z powyższego zestawienia widoczna jest bezwzględnie lepsza jakość uwodnionego tlenku żelaza uzyskanego na drodze strącania elektrolitycznego w stosunku do analogicznego surowca technicznego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania tlenków metali i ich mieszanin na drodze elektrolitycznego strącania, przeznaczonych do wytwarzania ferrytów magnetycznych o wysokiej jakości znamiennej jest tym, że proces strącania tlenków metali ulb ich mieszaniny przebiega w roztworach wodnych chlorków potasowców o stężeniach nie większych od 5%, a elektrolit w czasie procesu elektrolizy ulega samoregeneracji, przy czym surowcami wyjściowymi przy otrzymywaniu uwodnionych tlenków metali lub ich mieszanin są elementy metalowe odpowiedniej czystości, stanowiące anody układu elektrolitycznego, które w procesie anodowego rozpuszczania metali pod wpływem prądu elektrycznego strącają się w postaci drobnoziarnistych tlenków lub wodorotlenków tych metali.
2. Sposób wg zastrzeżenia 1 i 2 znamiennej jest tym, że katodę układu elektrolitycznego stanowi element metaliczny lub niemetaliczny o dużej elektrycznej przewodności właściwej, odporny na działanie produktów reakcji katodowych.
3. Sposób wg zastrzeżenia 1, 2 znamiennej jest tym, że w czasie procesu strącania do kąpiel elektrolitycznej jest wprowadzane powietrze lub tlen.
4. Sposób wg zastrzeżeń 1, 2 i 3 znamiennej jest tym, że temperatura elektrolitu, zawiera się w granicach od 10°C do temperatury wrzenia elektrolitu.
5. Sposób wg zastrzeżeń 1—4 znamiennej jest tym, że skład chemiczny mieszaniny kontrolowany jest przez pomiar wartości prądów płynących w obwodach poszczególnych anod.
6. Sposób wg zastrzeżeń 1—5 znamiennej jest tym, że spiekanie uformowanych kształtek odbywa się w temperaturze powyżej 600°C.

Zakład Materiałów
Magnetycznych „Polfer”

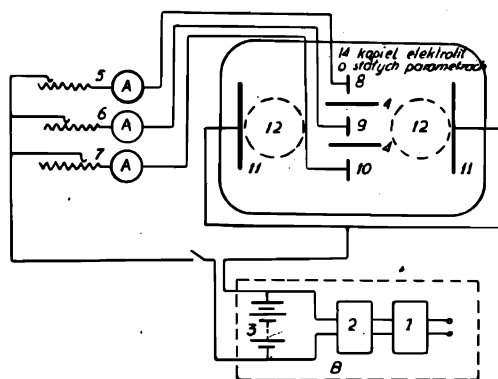


Fig 1

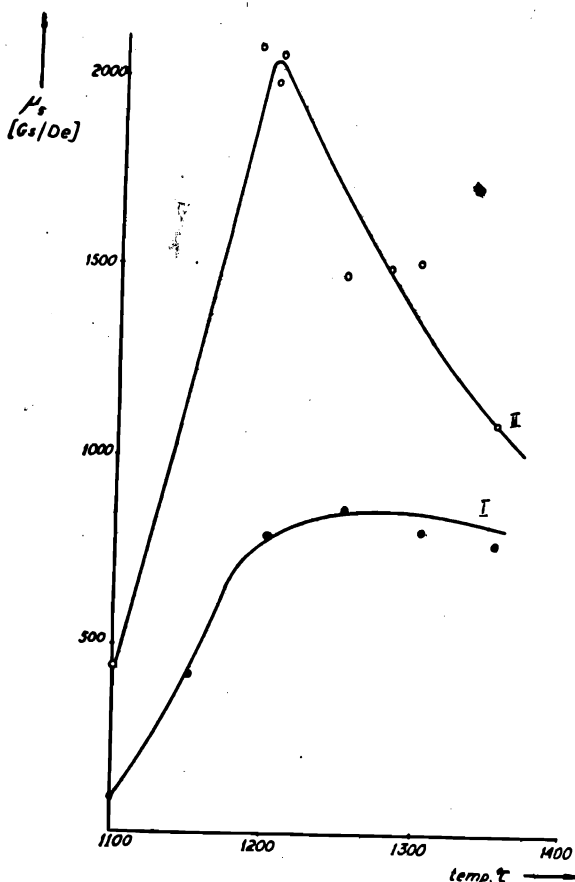


Fig 2

