

Warszawa, 12 września 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



C 22 b 9/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20255.

Kl. 40 a, 15/01.

9/12

Hans Osborg
(Maywood, New Jersey, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób oczyszczania i uszlachetniania metali w stanie płynnym.

Zgłoszono 8 lipca 1931 r.

Udzielono 23 czerwca 1934 r.

Pierwszeństwo: 8 lipca 1930 r. dla zastrz. 9—17; 12 lipca 1930 r. dla zastrz. 1—4 i 6—8; 6 września 1930 r. dla zastrz. 5 i 18—20 (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania i uszlachetniania stopionych metali i stopów metali, według którego można uzyskać znaczne polepszenie własności fizycznych i chemicznych odlewów i produktów ostatecznych, tak że przewyższają one znacznie produkty, otrzymywane według dotychczas znanych sposobów.

Znanych jest wiele sposobów oczyszczania i uszlachetniania metali i ich stopów i znaczna część tych sposobów jest w użyciu. Tak np. stosuje się do tego celu mangan, krzem, glin, magnez, związki fosforu, np. miedź fosforową, fosforki, krzemki wapnia, krzemki magnezu, lit, wapń. Z takimi cia-

łami, jak mangan, krzem, miedź fosforowa i podobne otrzymywano nawet technicznie i gospodarczo stosunkowo zadowalające rezultaty, tak że sposoby, według których stosuje się te ciała, mają dość duże znaczenie, jakkolwiek z drugiej strony sposoby te wywołują również poważne niedogodności. Mangan i krzem np. pozostawiają w stali szkodliwe wrostki (Einschlüsse). Przy stosowaniu dodatków miedzi fosforowej otrzymuje się wprawdzie miedź o dostatecznych własnościach mechanicznych, jednak przewodność elektryczna takiej miedzi jest znacznie gorsza. Te i inne wady były bodźcami dla fachowców do poszukiwań, mają-

2

cych na celu ulepszenie sposobów oczyszczania metali, jak o tem świadczy bogata literatura fachowa i patentowa. W tym dążeniu zwłaszcza zwrócono uwagę na zastosowanie do tych celów takich ciał, jak lit metaliczny i wapń metaliczny. Wyniki tych prób dawały nadzieję na osiągnięcie ulepszeń w znanych sposobach tak długo, dopóki nie były one przeprowadzone w rozmiarach fabrycznych, gdzie, jak się okazało, nie doprowadziły do rezultatów, któreby uzasadniały szersze ich zastosowanie. W szczególności okazało się, że przy stosowaniu takich ciał powstają niepożądane zjawiska uboczne, np. powstawanie zanieczyszczeń nowego rodzaju, wywieranie ujemnego wpływu na niezbędną gęstość odlewów i t. d., tak że osiągnano raczej skutki szkodliwe zamiast żądanych pożytecznych. Również i wysoka cena litu i wapnia stanowiła znaczną przeszkodę do ich stosowania.

Okazało się niespodziewanie, że zastosowanie pewnych stopów litu przy oczyszczaniu stopionych metali i stopów metali daje zupełnie nowe wyniki. Jako składniki stopów wchodzi przytem w rachubę poza litem (wzięte zosobna lub w rozmaitych mieszaninach ze sobą) krzem i takie metale, których tlenki posiadają charakter zasadowy i które nie mają zdolności tworzenia trudno rozpuszczalnych siarczków, a więc metale grupy potasowców, wapniowców oraz ziem rzadkich, które można określić jako metale alkaliczne w najszerszym tego słowa pojęciu, gdyż w danym przypadku metale ziem rzadkich zachowują się zupełnie równowartościowo z wapniowcami.

Z metali tych należy jednak wyłączyć beryl, który w tym przypadku zupełnie wyraźnie wykazał, jak niesłusznie, o czem zresztą i podręczniki wspominają, został on zaliczony do tej grupy, w której go stale wymieniają, zamiast do grupy glinu, z którym w technice stopów wykazuje te same, co i glin, dostatecznie znane szkodliwe

działanie przy stosowaniu go jako środka odtleniającego.

Działanie wchodzących w grę czynnych dodatków, które są stosowane zosobna lub w mieszaninach ze sobą oraz w połączeniu z litem, można wyjaśnić tem, że te dodatki są zdolne wiązać czynny lit tak, że ciśnienie jego pary w wyższych temperaturach znacznie zostaje obniżone, niezależnie od tego, że przez sprowadzenie strat z powodu wyparowywania do minimum musiały odpasć uzasadnione dotychczas zastrzeżenia (o tyle tylko uzasadnione, że przecież przy stosowaniu czystego metalu pewnych strat z powodu wyparowywania nigdy nie da się uniknąć). Ten rodzaj wiązania się litu nie przeszkadza bynajmniej ciału, zawierającemu lit, oddziaływać najbardziej czynnie na traktowane nim metale lub stopy metali i w ten sposób powodować najdalej posunięte oczyszczenie wytwarzanego produktu metalicznego a zatem polepszenie i uszlachetnienie własności i gatunku traktowanych metali, nadając im większą odporność przeciw nadżeraniu, lepsze zdolności polerownicze, (wskutek nieobecności drobniutkich wrostków), znaczne ulepszenie własności mechanicznych i elektrycznych, jak ciągliwości, wytrzymałości na ciągnięcie, rozszerzalności, przewodności elektrycznej. Własności te uzyskują nie tylko odlewy, ale i metal, w ten sposób uzyskany i dalej przerabiany i stosowany, zachowuje je na stałe, odróżniając się tem od produktów dotychczas znanych.

Miedzy innemi wykryto, że przy stosowaniu wyżej wymienionych stopów litu względnie mieszanin jego związków, np. mieszanin krzemków litu i stopów litu, zawierających niewielką ilość wolnego litu i podobnych materiałów, unika się praktycznie całkowicie niepożądanych objawów, występujących przy stosowaniu samych metali, np. samego litu lub samego wapnia. Uszlachetnione metale i stopy wyróżniają się tem, że w każdym stanie, to jest suro-

wym lub przerobionym, jako półprodukty lub produkty gotowe, zawierają dające się wykryć spektrograficznie resztki środka lub środków, stosowanych do oczyszczania, i to nie tylko w przypadku stosowania litu, pozostającego w traktowanym metalu w ilości poniżej 0,03% i wywierającego techniczny wpływ, oraz nadającego produktowi cechy, pożądane pod względem gospodarczym, lecz również prawie we wszystkich przypadkach można dowieść, że traktowany materiał zawiera pozostałości ciał, towarzyszących litowi w środku, stosowanym do oczyszczania, nawet wówczas, gdy ciała te dają się z łatwością usunąć z traktowanego metalu. Nawet w przypadku, gdy nie można dowieść obecności resztek tych ciał, zawartych w środku oczyszczającym, co ma miejsce np. z wodorem, gdy się stosuje wodorki, to jednak można stwierdzić w traktowanym materiale ich poprzednie współdziałanie lub wpływ na lit, ponieważ metal, traktowany samym litem lub też litem w innej postaci, nieopisanej w niniejszym patencie, zawiera co prawda często wykrywalne resztki litu, lecz jego własności są znacznie gorsze od własności metalu, otrzymanego według niniejszego wynalazku. Znaczne techniczne zalety tego wynalazku są tem ważniejsze, że sposób ten jest bardzo oszczędny.

W poniższych przykładach przytoczono rozmaite ciała, które doskonale nadają się do tego celu, są to pierwiastki grupy potasowców, grupy wapniowców, z wyjątkiem berylu, jak również pierwiastki grupy ziem rzadkich w szerokim znaczeniu, których tlenki są zasadowe lecz nie posiadają natury amfoterycznej i nie tworzą trudno rozpuszczalnych siarczków, jak również krzem zamiast tych pierwiastków lub oprócz nich. Jak wspomniano, lit może przytem występować bądź wraz z jednym lub kilkoma innymi ciałami, np. jako lit metaliczny z krzemem, bądź jako mieszanina krzemku

litu i wolnego litu, względnie wolnego krzemu, bądź zmieszany ze stopem litu, albo jako wodorek litu lub lit metaliczny z wodorkami dodawanych ciał, z krzemkami dodawanych ciał lub podobnymi związkami. Można również stosować sam lit, częściowo nakrzemiony i częściowo uwodorniony, np. uwodornioną resztę wolnego litu wraz z krzemkiem litu lub też nienasycony wodorek litu, którego nadmiar litu stapia się z krzemem i t. d. W pewnych przypadkach można stosować powyżej opisane środki wraz z częściami traktowanego materiału, np. jako brykiet miedziany, zawierający stop litowo - krzemowy, lub jako brykiet miedziany, zawierający lub otaczający wodorek litu lub podobny związek.

Można również stosować w pewnym stopniu rozcieńczone mieszaniny, zawierające lit i krzem, zawierające wolny lit lub niezawierające go, lub np. mieszaniny, zawierające lit i krzem wraz z jednym lub kilkoma wodorkami o charakterze soli z krzemkami, względnie stopami krzemu i traktowanego materiału, a zwłaszcza z tak zwanymi krzemkami ciężkich metali, jak np. z krzemkiem żelaza, krzemkiem miedzi, krzemkiem niklu.

Dodatki, zawierające lit, stosowane według wynalazku, wynoszą 2%. Można jednak stosować większe lub mniejsze ilości. Zawartość litu nie powinna naogół przekraczać 1% i należy ją utrzymywać w granicach od 0,005% do 0,5%. W poszczególnych przypadkach ilości dodawanych ciał oraz ilość zawartego w nich litu zależy w dużej mierze od danych warunków pracy; prócz tego należy w pierwszym rzędzie mieć na uwadze ilość zanieczyszczeń i gazów w traktowanych metalach i stopach oraz zamierzony ostateczny cel procesu uszlachetniania. Poniżej przytoczono kilka przykładów wykonywania sposobu w celu lepszego wyjaśnienia wynalazku. Należy przytem zaznaczyć, że w celu umożliwienia lepszego porównania wyników otrzyma-

nym przy zastosowaniu niniejszego wynalazku, przykłady dotyczą głównie stosowania litu i wapnia. Należy również zaznaczyć, że najrozmaitsze zestawienia według wynalazku, przy stosowaniu innych wymienionych składników, jak np. strontu i podobnych, prowadzą praktycznie do takich samych wyników, choć oczywiście własności stosowanych ciał powodują pewne drobne różnice, np. użycie litu i strontu pozwala uzyskać z reguły szczególnie zwartą budowę.

Przykład I. Przy przeróbce stopionego żelaza lub stali wprowadza się do topnika substancję aktywną, zawierającą lit, np. stop litu i wapnia, a mianowicie mniej więcej do 2% stopu litu i wapnia o zawartości litu około 50% stopu. Wprowadzanie środka dodatkowego do topnika skutecznia się w ten sposób, że umieszcza się go w zbiorniku, który ze względu na oddziaływanie stopu litowego posiada o ile możliwości jak największą powierzchnię oraz liczne otwory przepływowe, a następnie szybko i o ile możliwości jak najgłębiej zanurza w kąpeli i miesza.

Podobnie jak przy przeróbce miedzi lub niklu albo też ich stopów, tak i tutaj otrzymuje się w wyniku lepszą płynność przy przelewaniu, bardziej rzadkoplłynny żużel oraz bardziej wartościowe odlewy, odznaczające się, między innymi, większą gęstością. Ostateczne produkty są również bardziej czyste i wykazują znacznie lepsze własności fizyczne i mechaniczne. Próby wykazały między innymi wyższy stopień twardości, większą odporność na nadżeranie, mniejszą ilość porów, brak niepożądanych ciał towarzyszących, jak tlenu, siarki i t. d. Przy przeróbce miedzi otrzymano w szczególności zdolność przewodzenia wyższą od tych samych wartości gatunków miedzi, otrzymywanych według znanych metod.

Przykład II. Przy wytwarzaniu odlewów dowolnego rodzaju ze stopów stali lub

ze stali można osiągnąć korzystniejsze wyniki przez oddziaływanie na kąpiel topielną zapomocą aktywnej substancji litowej, jak np. połączeniem litu i krzemu albo mieszaniną tego połączenia z aktywnym stopem litu. Do kąpeli można dodawać do 1% wspomnianych substancji litowych, co skuteczniejsza się tak, jak to podano w przykładzie I. Ponieważ aktywne połączenia litu i krzemu są ciałami dość trwałymi o stosunkowo wysokim punkcie topliwości, zaleca się wprowadzanie materiału w postaci np. brykietów. Stal i stopy stalowe, przerobione według podanego sposobu, wykazują doskonalszą strukturę krystaliczną, przedewszystkiem zaś są prawie wolne od zanieczyszczeń takich, jak tlen, azot, jak również od siarki i fosforu. Przy odlewaniu stal taka posiada znacznie lepszą płynność, a odlewy są całkowicie albo prawie całkowicie wolne od błędów i mają większy ciężar właściwy, niż odlewy, otrzymane w normalnych warunkach.

Przykład III. Do wielkiego tygla odlewniczego wprowadza się na 1.500 części żeliwa 0,45% stopu litu i wapnia. Okazuje się, że stop ten doskonale się rozprawia, a próba wytworzonego żeliwa wykazuje, że oczyszczenie i uszlachetnienie dokonało się równomiernie w całej masie żeliwa. W szczególności można stwierdzić lepszą płynność przy odlewaniu i znaczne polepszenie właściwości mechanicznych i fizycznych w porównaniu z materiałem, niepoddanym takiej przeróbce. Grafit jest rozdrobniony aż do najmniejszych cząstek i rozmieszczony równomiernie, a część jego przetwarza się w węgiel. Gazy i tlen są usunięte, praktycznie biorąc, w zupełności. Z pomiędzy fizycznych i mechanicznych zalet należy zwłaszcza podnieść większą wytrzymałość na ciągnięcie, spotęgowanie twardości według Brinell'a, a przytem większą obrabialność. Na przetomie posiada żeliwo subtelniejszą i jaśniejszą strukturę krystaliczną, a miejsca twarde, tak

często występujące w żeliwie, są tu nieobecne.

Przykład IV. Do 250 części stopionej stali węglistej dodaje się 0,075 części stopu litu i wapnia. Przy odlewaniu stal okazuje się nadzwyczaj łatwopłynną, a odlane bloki są lepszej jakości, niż bloki z materiału porównawczego, niepoddanego przeróbce według niniejszego wynalazku. Między innymi próby wykazują znaczne zwiększenie wytrzymałości na ciągnięcie i podwyższenie granicy elastyczności oraz twardości według Brinell'a, a więc np. wytrzymałość na ciągnięcie 4550 kg/cm² do 4900 kg/cm², przy twardości według Brinell'a 119, rozciągliwość 35% i zmniejszenie przekroju poprzecznego 45%. Odpowiednia, niepoddana przeróbce według wynalazku, stal węglista posiada wytrzymałość na ciągnięcie 3500 kg/cm² oraz twardość według Brinell'a 98,5.

W innym przypadku udało się podnieść granicę elastyczności z 2100 kg/cm² do 3710 kg/cm².

Przykład V. 700 części stali niklowo-chromowej zadano 0,15 częściami stopu litu i wapnia. Stal chromowa zawierała 28% chromu i 10% niklu. Przeróbka wywołała początkowo podwyższenie temperatury kąpieli topielnej oraz większą płynność przy odlewaniu. Metal, wytworzony w ten sposób, przewyższał pod każdym względem metal, niepoddany przeróbce według wynalazku, a mianowicie np. struktura krystaliczna była czystsza, własności fizyczne i mechaniczne były ulepszone, a odporność na nadżeranie powiększona.

Przykład VI. 0,48 części stopu litu i wapnia dodano do 1200 części miedzi w wielkim piecu indukcyjnym, przyczem stopioną miedź przemieszano starannie ze stopem. Miedź, otrzymana w ten sposób, posiadała znacznie większą przewodność elektryczną, około 99 — 102% i więcej, np. ponad 102%, w odniesieniu do międzynarodowo ustalonej absolutnej przewodności

elektrycznej 58,00 = 100%. Ciężar właściwy był z reguły bardzo duży i wykazywał 8,92 — 8,94, a mimo to należy oczekiwać jeszcze większych wartości. Przełom prętów miedzianych wykazywał doskonałą strukturę krystaliczną, a mianowicie tak zwaną „sunburst structure”, bardzo cenną przy wyrobie miedzianych rur bez szwów albo też nadzwyczaj drobno ziarnistą strukturę „silky structure”, bardzo ważną do nienagannej obróbki zapomocą walcowania. Miedź, wytworzona według niniejszego wynalazku, poddano próbom porównawczym w wielkiej hucie miedzianej w warunkach przemysłowych, miarodajnych pod względem praktycznego zastosowania technicznego. Przy tej sposobności otrzymano ciężar właściwy 8,92, jakość przełomu 100% oraz elektryczne przewodnictwo 101,3 w porównaniu z miedzią, przerobioną według dotychczasowych metod z fosforem i wykazującą ciężar właściwy 8,83, jakość przełomu 93% i elektryczne przewodnictwo 88%; miedź, przerabiana z cynkiem, miała ciężar właściwy 8,05, jakość przełomu 90% i elektryczne przewodnictwo 97,6%. Próba mikroskopowa wykazała w miedzi, przerobionej sposobem według wynalazku, w przeciwstawieniu do miedzi, przerobionej według innych metod, całkowity brak tlenu.

Przykład VII. Przy przeróbce stopionego niklu uzyskano oczyszczenie i uszlachetnienie metalu przez dodanie 0,2 części stopu litu i wapnia do 700 części starego niklu średniej jakości. Nikiel, otrzymany w ten sposób, przewyższał znacznie zwykły metal. W celu porównania potraktowano pewną część niklu z tej samej kąpieli topielnej zapomocą 0,1% magnezu. Okazało się, że nikiel ten na granicach kryształów był zanieczyszczony silnie tlenkiem niklu, podczas gdy nikiel, przerobiony według niniejszego wynalazku, był praktycznie biorąc czysty i wykazywał wybitniejsze własności fizyczne i mechaniczne. Tak np. stwierdzono, że nikiel, przerobiony według

niniejszego wynalazku, posiada większą wytrzymałość na ciągnięcie i lepiej się daje polerować.

Przykład VIII. 800 części stopu niklu i miedzi o typie tak zwanym metalu Monela potraktowano 0,24 częściami stopu litu i wapnia, dzięki czemu otrzymano znacznie większą wytrzymałość na ciągnięcie, większą rozciągliwość i t. d. w porównaniu ze zwykłym metalem, przerobionym według dotychczasowych metod z magnezem. Badanie wykazało wyraźnie wyższość metody według wynalazku. Podczas gdy współczynniki wytrzymałości na ciągnięcie i rozciągliwość w materiale, przerobionym z magnezem, wahały się pomiędzy 2590 kg/cm² do 2730 kg/cm², względnie 6 i 11 %, to w materiale, przerobionym ze stopem litu i wapnia, stwierdzono wytrzymałość na ciągnięcie od 4000 kg/cm² do 4550 kg/cm² i rozciągliwość, wynoszącą 18 — 25 %. Z przykładu tego wynika szczególnie wyraźnie postęp, jaki daje sposób niniejszy, ponieważ uzyskuje się dzięki niemu po raz pierwszy możliwość podniesienia własności materiału odpadkowego, który dotychczas z ledwością nadawał się na odlewy, przynajmniej do poziomu własności samorodnego metalu. Także badanie zapomocą mikroskopu wykazuje, że stop, przerobiony według niniejszego sposobu, jest praktycznie biorąc wolny od zanieczyszczeń.

Nawiązując do powyższych przykładów, należy jeszcze raz podkreślić, że sposób według wynalazku nie ogranicza się do opisanych przykładów wykonania, ponieważ w zakreślonych granicach można zmieniać skład środków, zawierających lit i stosowanych do traktowania, jak np. stopów litu z jednym lub kilkoma metalami rzadzi-ny potasowców, wapniowców lub podobnych, związków litu z krzemem oraz ich stopów, krzemków litu z metalami alkalicznymi lub podobnymi albo z nakrzemionymi powyższymi składnikami lub z krzemkami metalu, poddawanych traktowaniu, wraz z

mieszaninami wodorków o charakterze soli. Przy zastosowaniu w praktyce wymienionych mieszanin, zawierających lit i krzem, okazało się korzystne osadzanie ich w metalach lub stopach, które mają być traktowane, a zwłaszcza w ich krzemkach, względnie rozcieńczenie ich temi ostatnimi. Okazało się również, że w pewnych przypadkach w celu zwiększenia skutku działania mieszanin, zawierających lit i krzem, należy je (np. stopy krzemowo-wapniowe) nakrzemiac, a następnie stosować otrzymane nakrzemione stopy litu.

Do otrzymywania powyżej opisanych stopów litu można stosować wszelkie znane metody, lecz okazało się, że najlepsze wyniki uzyskuje się zapomocą elektrolizy w stanie stopionym. Wykryto mianowicie niespodziewanie, że w ten sposób otrzymuje się stopy litu bardzo dogodnie, przyczem produkt jest bardzo czysty i umożliwia doskonałe oczyszczanie i uszlachetnienie, jeżeli, wzięwszy pod uwagę charakter składników mieszanin soli, poddawanych elektrolizie, dobiera się odpowiedni skład lub zwraca uwagę, aby napięcia rozkładowe poszczególnych składników otrzymywanych stopów litu były stosunkowo bliskie. Badania wykazały, że napięcia rozkładowe soli składników, tworzących omawiane stopy litu, są zawarte w wąskich granicach, przez co wychodzi się z założenia, że pożądane składniki wspólnie się wydzielają, jeżeli dobierze się takie warunki cieplne, które są w stosunku do ciepła powstawania danych związków jednakowe lub pozostają jednakowe. Jeżeli równoważne stężenie mieszaniny soli dobiera się proporcjonalnie do równoważnego stężenia poszczególnych pierwiastków wydzielanego stopu, wówczas można otrzymywać na katodzie, przy całkowicie równomiernym stosunku i jednocześnie przy stałych warunkach pracy, stopy litu o stałym składzie i uprzednio określonych stosunkach stężenia.

Jeżeli do kąpieli początkowej dodaje

się kolejno określone ilości soli, z których ma się wydzielać poszczególne składniki, a podczas trwania procesu dodaje odpowiednie ilości tych soli, wówczas można otrzymywać stopy litu o pożądanym składzie.

Dla uzyskania np. stopu litowo-wapniowego o zawartości 50% litu i 50% wapnia stosuje się kąpiel początkową o zawartości 14,5% chlorku wapnia, 15,5% chlorku potasu i 70% chlorku litu, poczem dodaje się do tej kąpieli mieszaninę 67% chlorku litu i 33% chlorku wapnia. Aby uzyskać stop o zawartości około 25% litu i 75% wapnia stosuje się kąpiel o zawartości 34,5% chlorku wapnia, 15,5% chlorku potasu i 50% chlorku litu, poczem dodaje się mieszaninę 32% chlorku litu i 68% chlorku wapnia.

Biorąc pod uwagę powyższe wskazówki można otrzymywać w sposób oszczędny i technicznie korzystny najrozmaitsze jednorodne stopy litu z pierwiastkami grupy alkaliów i (względnie lub) z metalami wapieniowców lub podobnymi.

W celu lepszego wyjaśnienia powyższych rozważań poniżej przytoczono kilka przykładów.

Przykład IX. Skład kąpieli: 50% chlorku litu, 50% chlorku wapnia, temperatura $500^{\circ}\text{C} \pm 100^{\circ}\text{C}$, dodatkowe ogrzewanie z zewnątrz, 4,9 V, 21 A, powierzchnia anody 75 cm^2 , powierzchnia katody $1,5\text{ cm}^2$. Mała próba: elektroliza rozpoczyna się natychmiast po włączeniu prądu i również natychmiast zaczyna się wydzielanie metalu. Wyniki analizy po krótszem, jak również po dłuższem trwaniu elektrolizy: 80,6% do 81,9% wapnia, reszta litu.

Powyższy wynik jest dowodem, że przy zastosowanych warunkach prądu i kąpieli, uzyskuje się podczas elektrolizy, praktycznie biorąc, w każdej chwili stały skład stopu wapnia i litu.

Przykład X. Skład kąpieli topielnej: 48% chlorku litu, 32% chlorku potasu, 20% chlorku wapnia, 5 V, 15 A. Pozostałe wa-

runki jak w przykładzie IX. Otrzymane stopy litu i wapnia posiadały zawartość wapnia 53,6% dochodzącą aż do 57,9%. Wzrost zawartości wapnia tłumaczy się tem, że elektroliza przeciągała się za długo i nie dodawano nowych ładunków.

Przykład XI. Skład kąpieli: 54,5% chlorku litu, 30,4% chlorku potasu, 9,1% chlorku wapnia, 5,0 V, 12,0 A. Pozostałe warunki jak w przykładzie IX. Próbkę z wytworzonego stopu, czerpane w różnych okresach, wykazywały zawartość wapnia od 38,5% do 41,0%.

Przykład XII. Podczas gdy przykłady IX do XI odtwarzają zasadnicze próby laboratoryjne, to niniejszy przykład jest wzięty z próby, przeprowadzonej fabrycznie. Pojemność wanny 51 kg. soli. Skład kąpieli: 14,5% chlorku wapnia, 15,5% chlorku potasu, 70% chlorku litu. Anody są rozmieszczone w kwadrat, katoda z żelaza o niskiej zawartości węgla znajduje się w środku kąpieli. Gęstość prądu anodowego: $0,65\text{ A na cm}^2$, gęstość prądu katodowego: $3,75\text{ A na cm}^2$, 9,8 V . 1000 A. Godzinny ładunek wynosi 885 gr chlorku wapnia i 1800 gr chlorku litu. Wytworzony stop daje przeciętnie 50% wapnia z różnicą w jedną lub w drugą stronę do 1% (49% — 51%), podczas tego okresu roboczego.

Przykład XIII. Wśród warunków tych samych, co w przykładzie XII, skład kąpieli wynosił: 69% chlorku strontu, 16% chlorku potasu, 15% chlorku litu, a ładunek na godzinę tak był dostosowany, aby stosunek zawartości metali dodawanych soli wynosił: 45 — 48 litu wobec 55 do 52 strontu. Otrzymano stop litu i strontu o przeciętnej zawartości około 51,5% strontu.

Przy opisanych powyżej pracach okazało się, że zamiast otrzymywania omawianych stopów litu jako takich przy zastosowaniu wspomnianej katody żelaznej, można zwłaszcza korzystnie używać również katody, która posiada zdolność wchłaniania w siebie wytworzonego stopu litu lub

też tworzenia z nim stopu. Tak np. można, stosując katodę ołowianą, otrzymywać najrozmaitsze stopy ołowiowe stopów litowych albo też np. sporządzać stężony stop wstępny, nadający się na metal łożyskowy. Tego rodzaju stopy wstępne otrzymywano dotychczas przez mieszanie rozmaitych składników metalowych w stanie roztopionym. Poszczególne składniki stopu dodawano również do metalu zasadniczego, np. ołowiu, zapomocą elektrolizy. Dotychczas jednak nie było rzeczą możliwą osadzać elektrolitycznie większej liczby składników o należytem stopniowaniu w metalu głównym i tym sposobem bezpośrednio wytwarzać stop wstępny albo stop metalu łożyskowego. W przeciwieństwie do tego, przy uwzględnieniu wymienionych wskazań, można skład kąpeli oraz warunki cieplne i elektryczne dobrać w ten sposób, ażeby na katodzie ołowianej wydzielił się lit, wapń i sól, np. w następującym stosunku: 0,4% litu, 0,7% wapnia i 0,6% sodu. Katoda ołowiana wykazywała zatem w tym przypadku ten sam skład co stop, znany pod nazwą kolejowego metalu łożyskowego.

Jak podano powyżej, lit stosuje się z korzyścią w postaci stopów litowo-krzemowych, gdyż odznaczają się one dużą odpornością na tlen, azot w suchym powietrzu, a przede wszystkim dużą odpornością na wysokie temperatury. Tego rodzaju niehigroskopijne a przede wszystkim łatwe do stosowania mieszaniny litowo-krzemowe, np. w postaci brykietów, otrzymuje się, wbrew dotychczasowym przypuszczeniom fachowców, przez połączenie litu z krzemem w wyższych temperaturach.

Sposób według wynalazku polega na tem, że mieszaninę litu i krzemu ogrzewa się do temperatur od 400 do 700°C, a najkorzystniej do temperatur powyżej 600°, przyczem okazuje się, że zawartość każdego ze składników w stopie ostatecznym odpowiada, praktycznie biorąc, całkowicie

zawartości składników reakcyjnych w mieszaninie. Reakcję uskutecznia się najkorzystniej w próżni, a mianowicie w próżni absolutnej lub w atmosferze obojętnej, np. w atmosferze gazów szlachetnych. Reakcję można również przeprowadzać w atmosferze litu, a w najrozmaitszych powyżej przytoczonych warunkach można bezpośrednio działać litem na krzem w stanie pary.

Zamiast stosowania krzemu w stanie czystym można stosować ten ostatni w postaci krzemu metalu, np. krzemu żelaza (żelazokrzem), krzemu miedzi, krzemu niklu lub podobnego.

Oprócz tego jako środek rozcieńczający można dodawać krzemu metalu zamiast krzemu, wskutek czego otrzymany stop litowo-krzemowy zostaje do pewnego stopnia osadzony w tego rodzaju krzemu metalu. Stosując nadmiar krzemu można również w ten sposób uskutecznić tę operację, że w otrzymanym stopie litowo-krzemowym, wskutek nadmiaru zawartości krzemu lub nadmiaru litu, następuje osadzenie litu lub krzemu, zamiast zaś metalicznego litu można zastosować stop litu z jednym lub kilkoma przedstawicielami grup potasowców, wapniowców lub ziem rzadkich.

Poniżej podano kilka szczególnie ważnych i korzystnych sposobów otrzymywania stopów litowo-krzemowych, odznaczających się twardością, spoistością i kruchością oraz własnością nierozpływania się na powietrzu.

Przykład XIV. Mieszaninę 53 części stopu litu i 47 części krzemu ogrzewa się w odpowiednim tyglu w próżni do temperatury około 600°C. Wkrótce po stopieniu się stopu litu następuje reakcja i stop litu oraz krzem wytwarzają substancję o jednorodnym składzie. Po ostygnięciu otrzymuje się ciało stałe, składające się z równomiernych ciemno srebrzystych kryształów. Na przełomach kryształy te zmieniają swą barwę na kolor czerwono-niebieski wkrótce po

wystawieniu na działanie powietrza. Badanie analityczne wykazało, że wytworzone ciało zawierało 47% krzemu i 53% stopu litu. Niezależnie od wspomnianej zmiany barwy stwierdzono jednak, że kryształy nie rozptywały się i w suchym powietrzu mogły podlegać obróbce, przyczem nie było rzeczą konieczną stosować specjalne środki ochronne przeciw działaniu powietrza.

Przykład XV. Wśród tych samych warunków, jak w przykładzie XIV, poddano reakcji mieszaninę 20,8 części stopu litu i 28,3 części krzemu. Wytworzone ciało było zewnętrznie ciemno szare, a na przełomie wewnętrznym srebrzysto-szare i składało się z drobnych kryształów. Analiza wykazała 58 — 60% krzemu i 40 — 42% stopu litu. Poza tem wytworzone ciało zachowywało się tak samo, jak i w przykładzie XIV.

Przykład XVI. Wśród tych samych warunków, jak w przykładzie XIV, poddano reakcji 41,6 części stopu litu i 28 części krzemu. Kolor wytworzonego produktu był srebrzysto szary, a analiza wykazała 40% krzemu i 60% stopu litu. Poza tem wytworzone ciało zachowywało się tak, jak w przykładzie XIV.

Chociaż w poprzednich przykładach zalecone było ogrzewanie w próżni, to jednak wynalazek nie ogranicza się do tej specjalnej metody. Poza tem istnieje możność użycia zamiast stopu litowego — litu metalicznego. Wytwarzanie tych różnych połączeń krzemu z litem i stopami litu może się odbywać także w inny sposób. Reakcję można przeprowadzać również w atmosferze gazu obojętnego, np. w atmosferze gazów szlachetnych. Można proces również przeprowadzić w atmosferze litu lub krzemu albo w mieszaninie tych dwóch atmosfer.

Wytwarzanie uwodornionych stopów litu lub też uwodornionych składników, względnie grup tychże, np. wytwarzanie wodorku litowego lub uwodornionego metalu grupy alkaliów, wapniowców i ziem

rzadkich może się odbywać w dowolny sposób, jednakże szczególnie wartościowym okazał się sposób opisany poniżej.

Działanie wodoru na lit, jego stopy i podobne ciała wywołuje się przy jednoczesnem ogrzewaniu ich np. w ten sposób, że materiał, przeznaczony do uwodorniania, poddaje się w tyglu, działaniu wodoru przy jednoczesnem ogrzewaniu, przyczem za najkorzystniejszą temperaturę do wchłaniania wodoru należy uważać temperaturę pomiędzy 500 a 700°C. Przebieg reakcji należy przytem kontrolować zapomocą odpowiednich instrumentów, np. mierników ciśnienia, i ewentualnie przerywać go w odpowiednich chwilach.

Przy traktowaniu kąpieli metalowej uwodornionym litem albo takimiż stopami litu, należy zważyć, że metale i stopy pod względem zachowania się wobec wodoru dają się podzielić na dwie grupy, z pomiędzy których — jedna okazuje wybitne powinowactwo do wodoru, druga zaś — niewielkie lub żadne. Do pierwszej grupy należą, jak wiadomo, miedź, żelazo, nikiel, platyna i ich stopy. Do drugiej grupy należą takie metale, jak kadm, ołów, bizmut, antymon, złoto, srebro, cynk, cyna, tal, rod i ich stopy. Otóż podczas gdy przy przeróbce wodorkami kąpieli z metali, należących do drugiej grupy, praktycznie biorąc, można dodawać wszelkie ilości wodorku, ponieważ metale te lub stopy prawie zupełnie nie łączą się z wodorem, traktowanie zaś kąpieli z metali, należących do pierwszej grupy, wymaga specjalnego postępowania, ponieważ tego rodzaju stopy i metale chętnie wchłaniają nadmiar wodoru, ale, zastygając, ponownie go zwalniają; w ten sposób wytwarzają się w odlewie jamy gazowe, miejsca wadliwe i t. d. Zaleca się zatem unikać nadmiaru wodorku. Oczywiście, procentowa zawartość wodorku lub wodorków powinna być zatem dostosowana do rodzaju poddanych przeróbce metali i stopów. Należy jeszcze wspomnieć, że wchodzące tu w

grę wodorki mają taką naturę, że wodór w stanie roztopionym zachowuje się jak anion w soli, a więc np. jak chlor w chlorku sodu.

Przy dodawaniu wodorków do metalicznego topniwa okazało się zwłaszcza korzystnem dodawanie z początku wodorku lub wodorków w ilości mniejszej, niż teoretycznie wymagano, następnie zaś pozostawianie kąpieli przez krótki czas w spokoju, ewentualnie również dobre przemieszczanie jej, np. zapomocą prądu indukcyjnego, i wreszcie dodanie drugiej porcji dodatków.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania i uszlachetniania metali w stanie płynnym, znamienny tem, że do roztopionych metali dodaje się stopu, który obok litu, zawiera krzem, lub obok krzemu zawiera jeden lub kilka pierwiastków z grupy potasowców z włączeniem wodoru, oraz wapniowców i ziem rzadkich.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że dodatek oczyszczający względnie uszlachetniający wprowadza się do traktowanego stopu metalicznego, np. przez mieszanie, tak, aby wytworzyć jak największą powierzchnię styku tego dodatku ze stopem wewnątrz kąpieli, co uskutecznia się najkorzystniej w dolnej części kąpieli z traktowanego stopu.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że stosuje się jako dodatek stop litu z wapniem.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że ukrzemione całkowicie lub częściowo stopy litu, np. w postaci ukrzemionego litu lub stopu lit — krzem, zawierające wolny lit, stosuje się jako takie lub ewentualnie wraz z krzemkami metali lub stopów metali, które mają być traktowane.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że stosuje się stopy litu lub poszczególne ich składniki w postaci uwodornionej, np. całkowicie lub częściowo uwodornione stopy litu, mieszaniny wodorków o charakterze soli, nasycone lub nienasycone wodorki, jak wodorki litu, wapnia, ceru.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że stosuje się dodatki, częściowo składające się z całkowicie lub częściowo ukrzemionych stopów litu oraz ewentualnie z krzemków mających być traktowanymi metali lub stopów metali, a częściowo z całkowicie lub częściowo uwodornionych stopów litu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że stosuje się dodatki w postaci mniej lub więcej stałej (twardej). otrzymywane np. przez połączenie dodatków uszlachetniających z tworzywem metalicznym, jakie ma być poddane traktowaniu lub też z jego składnikami.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że stosuje się stopy litu, uprzednio stopione z innymi składnikami stopu lub niemi obłożone, np. litem metalicznym, ukrzemionym składnikiem stopu litu, np. krzemkiem metalu, jak krzemkiem miedzi lub podobnym.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stopy litu wytwarza się zapomocą elektrolizy roztopionego metalu w takiego rodzaju cieplnych warunkach pracy, iż temperatury powstawania soli metalu lub metali, mających być razem z litem wydzielonemi, i odpowiedniej soli litu, są w przybliżeniu lub całkowicie jednakowe, przy czem wskutek odpowiedniego doboru stężenia kationów, mających być wydzielonemi w postaci metali, po włączeniu prądu elektrycznego wydzielają się stopy litu o składzie niezmiennym w stosunku do zgóry określonego.

10. Sposób według zastrz. 1 i 9, znamienny tem, że skład żadanego stopu ustala się zgóry przez obliczenie ilości mieszaniny soli, poddawanych elektrolizie, w taki sposób, iż w celu wytworzenia stopu litu i wapnia o jednakowej zawartości obydwu

metali bierze się 14,5% chlorku wapnia, 15,5% chlorku potasu i 70% chlorku litu i zadaje je mieszaniną 67% chlorku litu i 33% chlorku wapnia.

11. Sposób według zastrz. 1, 9 — 10, znamienny tem, że poddaje się elektrolizie mieszaninę halogenków litu, np. chlorku litu z jednym lub kilkoma halogenkami, np. chlorkami wapniowców.

12. Sposób według zastrz. 1 i 9 — 11, znamienny tem, że poddaje się elektrolizie mieszaninę chlorku litu z chlorkiem wapnia i chlorkiem strontu lub chlorkiem strontu.

13. Sposób według zastrz. 1 i 9—12, znamienny tem, że stosuje się temperatury robocze, wahające się mniej więcej między 350°C i 800°C.

14. Sposób według zastrz. 1 i 9 — 12, znamienny tem, że do elektrolizy stosuje się katodę obojętną, np. katodę ze stali węglistej o małej zawartości węgla.

15. Sposób według zastrz. 1 i 9 — 14, znamienny tem, że składniki wytwarzanych stopów są pochłaniane zapomocą katody, np. ołowianej, która posiada zdolność rozpuszczania tych stopów litu albo łączenia się z niemi.

16. Sposób według zastrz. 1 i 9 — 15, znamienny tem, że do kąpieli elektrolitycznej dodaje się soli, które, jak np. chlorek potasu, nie podlegają rozkładowi.

17. Sposób według zastrz. 1, 4 i 6, znamienny tem, że wytwarza się stopy krzemu lub też całkowicie albo częściowo ukrzemione mieszaniny lub stopy przez ogrzewanie składników z krzemem w obojętnej atmosferze do temperatur, leżących pomiędzy 400° i 700°C, ewentualnie jeszcze wyżej.

18. Sposób według zastrz. 1, 5 i 6, znamienny tem, że wytwarza się uwodornione stopy przez ogrzewanie składników takich, jak np. lit, wapń, stopy litu, częściowo ukrzemione stopy litu i podobnych metali wraz z wodorem do wyższych temperatur w taki sposób, iż przeprowadza się tylko częściowe uwodornienie, zwracając uwagę, aby otrzymywać produkty jednolite.

19. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się jeden lub kilka takich związków wodoru z metalem litu, potasowców, wapniowców i ziem rzadkich, w których jon wodorowy w masie topnej zachowuje się jak anjon.

20. Sposób według zastrz. 1 i 19, znamienny tem, że stosuje się wodorki jednego lub kilku metali grupy potasowców, wapniowców i ziem rzadkich.

Hans Osborg.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.