

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZASTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (6)

Izdan 1 januara 1933.

PATENTNI SPIS BR. 9427

**Vereinigte Glühlampen und Electricitäts Aktiengesellschaft, Ujpest
kod Budimpešte, Mađarska.**

Postupak za izradu velikokristalnih metalnih tela.

Prijava od 3 novembra 1931.

Važi od 1 marta 1932.

Traženo pravo prvenstva od 14 februara 1931 (Nemačka).

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za izradu velikokristalnih metalnih tela, kao metalnih blokova, šipki, žica, limova, užica (trakova), jednostruko ili višestruko spiraliziranih žarnih tela i t. d. od metala, koji se tope pri visokoj temperaturi, kao reniuma, volframa (tungstena), molibdena i t. d.

Za izradu velikokristalnih metalnih tela, kao na pr. volfraskih žica, predlagani su do sad već razni postupci. Prema jednom poznatom postupku se volfram-metalu pri njegovoj izradi inkorporira neka dodatna materija koja sa kojim bilo metalnim oksidima koji se nalaze u volfram-metalu, ili sa ostalim jedinjenjima ili nečistoćama, obrazuje isparljivu zguru. Kod tog postupka je najvažnije da dodatne materije, koje se inkorporiraju volfram-metalu, treba da budu takve vrste da one, a i zgure obrazovane iz tih dodatnih materija, i metalnih oksida i ostalih nečistoća, isparuju pre nego što metalno telo proizvedeno iz volframskog praška pri svom termičnom tretiranju postigne temperaturu brzog raste-nja zrna t. j. temperaturu aglucinacije (sinterovanja). Glavno obeležje tog postupka sastoji se u tome, što sve dodatne materije odn. od njih obrazovane zgure isparuju pre nego što se postigne temperatura aglucinacije metalnog tela ili najdocije, čim se postigne ta temperatura.

Mi smo pronašli da se preimućstveno mogu izradivati velikokristalna metalna tela pa čak jednokristalna tela i to ne

samo žice nego i šipke, blokovi i t. d. kao na pr. tela od volfram-metala po postupku, koji se potpuno razlikuje od dosadašnjih postupaka. Ovaj se postupak zasniva na našem saznanju, da se na konačnu veličinu kristala pojedinih kristala nekog metalnog tela, koliko pri kristalizaciji nekog nedeformisanog, tolko i pri rekristalizaciji nekog deformisanog metalnog tela, uopšte utiče vrlo povoljno time, što se metalu inkorporiraju dodatne materije, koje i za vreme procesa kristalizacije i rekristalizacije ne isparuju iz metalnog tela, pa zbog parnog pritiska, koji prouzrokuju te dodatne materije, a koji nastaje pri temperaturi potrebnoj za kristalizaciju, a koja temperatura leži iznad temperature aglucinacije, proizvode unutrašnje napone čime se potpomaže obrazovanje velikih kristala.

Utvrdeno je da postoje vrlo mnoga jedinjenja, koja odgovaraju napred navedenim potrebama, pa je zbog toga potpuno nemoguće da se sva ona imenuju. Ali u svako doba se može opitima utvrditi da li neka određena dodatna materija ima sposobnost da se upotrebi za ovaj novi postupak.

Pri ispitivanju vrlo velikog broja jedinjenja nađeno je, da se mogu upotrebiti kao naročito podesne dodatne materije za metale, koji se tope pri visokoj temperaturi na pr. za volframa, izvesni jednostruki i složeni silikati, borati, fosfati, titanati, fluoridi, oksifluoridi i druge materije sa sličnim dejstvom na pr. cirkonfosfat, tor-

fosfat, silikat gvožđa, silikat aluminijuma, silikat torijuma, silikat magnezijuma, silikat cirkona, kalcium-titanat, aluminijum-borat, kalcium-fluorid, barijum-fluorid, cirkon-oksifluorid i druge materije sa sličnim dejstvom kao i njihova složena ili kompleksna jedinjenja, kao na pr. silikat gvožđa i aluminijuma, silikat magnezijuma i aluminijuma, kalcium-titanat-silikat, borat gvožđa i magnezijuma, kalcium-fluorofosfat i slična jedinjenja, kao i međusobne mešavine od više ovih materija, pošto one ne izlaze ili bar ne izlaze potpuno iz metalnog tela za vreme aglucinacije (sinterovanja).

Za nameravano dejstvo ovog novog postupka igra glavnu ulogu, kao što je već rečeno, da te dodatne materije i posle aglucinacije metala, koji se tope na visokoj temperaturi, kao na pr. volfram, bar delimično ostaju u metalnom telu, pa time pri docnijoj kristalizaciji ili rekristalizaciji metalnog tela dovode do obrazovanja velikih pojedinih kristala i to zbog postanka unutrašnjih napona, koji nastaju zbog dodatnih materija pri temperaturi kristalizacije ili rekristalizacije, koja je više od temperature aglucinacije. Po sebi se razume da je bez uticaja da li pomenute dodatne materije ostaju još i dalje u metalnom telu, pošto su one izvršile svoje dejstvo potpomaganja rastezanja kristala pri konačnoj kristalizaciji ili dekristalizaciji, ili odlaze docnije potpuno ili delimično iz metalnog tela. Zatim je za ovaj novi postupak sporedno ako polazna metalna tela sadrže i materije, koje su isparljive ispod temperature aglucinacije, kao nečistoće, na pr. oksid gvožđa, alkalije i slične materije, koje odlaze iz metalnog tela pri njegovom tretiranju toplotom pre kristalizacije odn. rekristalizacije, pošto dejstvo na kome se zasniva ovaj postupak ispoljavaju samo takve dodatne materije, koje pri aglucinaciji još ne odlaze nego se još nalaze u metalnom telu za vreme docnije kristalizacije ili rekristalizacije pa proizvode unutrašnje napone.

Pošto se kod ovog novog postupka u glavnom radi o unutrašnjim naponima, koji izazivaju odgovarajući pritisak pare u metalnim telima za vreme njihove kristalizacije ili rekristalizacije, to se po sebi razume, da je sve jedno da li odgovarajući pritisak pare prouzrokuju same dodatne materije ili proizvodi dodatnih materija ili zajedničko dejstvo tih materija.

Osim toga mi smo pronašli da se na napred navedeno dejstvo potpomaganja rastezanja kristala kod deformisanih metalnih tela, kao na pr. kod žica, jednostruko ili dvostruko spiraliziranih žarnih tela i slič-

nog, može povoljno uticati odn. pojačati, kad se za vreme izvođenja ovog postupka, metalni blokovi ne agluciniraju (sinteruju) potpuno, nego da se naknadna odn. konačna aglucinacija izvrši u žicama, spiralama i slično deformisanim metalnim telima, proizvedenim iz metalnih tela, koja nisu do kraja aglucinirana (sinterovana) docnije istovremeno sa njihovom rekristalizacijom. Prema iskustvu pod takvim uslovima unutrašnji naponi, prouzrokovani od pristiska pare dodatnih materija, daju jače dejstvo, koje potpomaže rastezanju kristala.

Dodatne materije koje se upotrebljavaju prema ovom pronalasku mogu se na razne načine prisno inkorporisati sa metalom. One dejstvuju s istim uspehom bilo da se pomešaju pri samoj izradi metala sa metalom ili sa polaznim materijama za izradu metala, bilo da se te dodatne materije obrazuju u samom metalu iz njihovih komponenata ili iz njihovih jedinjenja ili iz jedinjenja njihovih komponenata u toku kog bilo termičkog tretiranja metala, koje je u vezi sa izradom metala. Na pr. kod izrade tela od volfram-metala pokazalo se kao vrlo shodno kad su dodatne materije ili njihove komponente ravnomerno pomešane bilo sa volframskom kiselinom, bilo sa reduciranim praškom volfram-metala, i to na taj način, da je volframska kiselina ili prašak volfram metala natopljen pravim ili koloidalnim rastvorima dodatnih materija ili njihovih komponenata.

Praktično izvođenje ovog novog postupka objašnjavaju navedeni primeri:

1. Za izradu tela od volfram-metala sa strukturom velikih kristala ili sa jednokristalnom strukturom najpre se pomešaju u žitku kašu oko 10,8 kg hidrata volframske kiseline koji je na uobičajeni način prečišćen, a kome odgovara 10,0 kg anhidrida volframske kiseline, sa 8 lit. vode. Toj se kaši doda 1 lit. rastvora barijum hlorida, koji sadrži u litru 13,8 gr. kristaliziranog barijum-hlorida sastava $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i 1 lit. rastvora natrium florida, koji sadrži u litru 5,6 gr. kristaliziranog natrium-fluorida (NaF). Tako dobijena žitka kaša se potom ravnomerno promeša, pa cdvoji od vode i osuši pri 300°C . Dobijena mešavina se redukuje u vodonikovoj struji pri nekih 820°C . Po 70 g. ovog metalnog praška se zatim u poddesnim kalupima za tisak (presu) tiskaju u šipke, koje se potom, da bi im se dala čvrstoća, potrebna za dalje tretiranje usijavaju u vodonikovoj struji od prilike za trajanje jednog časa pri 1100°C . Zatim se tako učvršćene šipke sprovođenjem naizmenične struje niske voltaže a velike amperaže usijavaju radi obrazovanja strukture

velikih kristala, u atmosferi vodonika na temperaturi, koja je viša od temperature aglucinacije (sinterovanja).

Umesto rastvora natrium-fluorida pomenutog u ovom primeru može se upotrebiti 1 litar rastvora amonijum-fluorida koji sadrži u litru 4,94 gr. kristaliziranog amonijum-fluorida (H_4NF).

2. Izrada velikokristalnih tela od volfram metala može se izvesti i na sledeći način: najpre se pomeša u žitku kašu oko 10,8 kgr. hidrata volframske kiseline, koji je na uobičajeni način prečišćen, a kome odgovara 10 kgr. anhidrida volframske kiseline sa 8 litara vode. Toj se kaši doda 1,18 litra, 0,5%-nog koloidalnog rastvora silicijske kiseline i 1 litar rastvora aluminijum hlorida, koji sadrži u litru 100 cm^3 razredene hlorofodonične kiseline (sa sp. tež. 1,19) i 47,4 gr. kristaliziranog aluminijum hlorida sastava $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Dobijena žitka kaša se potom dobro pomeša, odvoji od vode i osuši pri 300°C . Na ovaj način pripremljena volframska kiselina reducira se u vodoničkoj struji pri nekih 850°C . Potom se po 150 gr. tog metaličnog praška tiskaju u podesnim kalupima za tisak u šipke, koje se zatim u vodoničkoj struji oko pola časa usijavaju na 1100°C . da bi im se dala čvrstoća, koja im je potrebna za dalje tretiranje. Tako izradene šipke zatim se sprovođenjem naizmenične struje sa niskom voltažom i velikom amperažom agluciniraju u atmosferi vodonika. Potom se aglucinirane šipke na poznati način mehaničkim obradivanjem izvlače u žice. Zatim se žice radi obrazovanja njihove konačne velikokristalne strukture usijavaju nekoliko minuta na najviše belo usijanje.

3. Za izradu velikokristalnih tela od volfram-metala može se postupak prema ovom pronalasku izvesti pored drugih načina i na sledeći način: najpre se uz 10 kgr. sitnog praška od volfram-metala, koji je na poznati način reduciran iz volframske kiseline doda 1 litar azotno-kiselog rastvora cirkon-nitrata, koji sadrži u litru bazisnu količinu cirkon-nitrata, koja odgovara 25 gr. cirkon-dioksida i 50 cm^3 azotne kiseline (spec. tež. 1,41). Potom se doda 2,48 litra 0,5%-nog koloidalnog rastvora silicijske kiseline pa se cela masa ravnomerno pomeša i odvoji od vode te potom, radi izbegavanja oksidacije, osuši u struji vodonika pri 300°C pa proseje. Zatim se po 150 gr. tako pripremljenog metaličnog praška tiskaju u šipke u podesnim kalupima za tisak (presu) i onda se te šipke usijavaju u vodonikovoju struji pola časa pri nekih 1100°C da bi im se dala čvrstoća, potrebna za dalje tretiranje. Tako učvršćene šipke se zatim sprovođenjem naizme-

nične struje male voltaže i velike amperaže usijavaju u atmosferi vodonik na temperaturu, koja prevazilazi temperaturu aglucinacije radi obrazovanja velikokristalne strukture.

Velika preimućstva ovog novog postupka su s jedne strane ta da se nezavisno od raspodele veličine zrna kod polaznog metala, mogu potpuno pouzdano postići velikokristalna tela, a s druge strane da se metalna tela, izradena prema ovom postupku, radi obrazovanja njihove velikokristalne strukture, konačno obrazuju sasvim nezavisno od vrste tretiranja toplotom, pri kristalizaciji ili rekristalizaciji, zbog unutrašnjih napona, koji nastaju i koji su potrebni kod postupka prema ovom pronalasku. Postojanost oblika i čvrstoća metalnih tela izradenih prema ovom postupku, kao na pr. žica, žarnih tela i sličnog, su naročito pri visokim temperaturama mnogo veće nego odgovarajuća svojstva metalnih tela izradenih prema poznatim postupcima pa su prema tome ova metalna tela naročito podesna za izradu višestruko spiraliziranih žarnih tela.

Velikokristalna metalna tela izradena prema ovom novom postupku odlikuju se i velikom ravnomernošću njihove kristalne strukture.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu velikokristalnih metalnih tela, kao blokova, šipki, limova, uzica (trakova), žica, jednostruko ili višestruko spiraliziranih žarnih tela i t. d. iz metala, koji se tope pri visokoj temperaturi na pr. reniuma, volframa (tungstena), molidbena i t. d. ili njihovih mešavina, pri upotrebi dodatnih materija, koje se inkorporišu sa tim metalima ili njihovim jedinjenjima i usijavanjem metalnih tela, koja su izradena iz tih mešavina na proizvoljan poznati način, najpre na temperaturu aglucinacije (sinterovanja) pa zatim na temperaturu kristalizacije odn. rekristalizacije, naznačen time, što se kao dodatne materije upotrebljavaju bar delimično takve materije, koje ne nestaju isparivanjem pri temperaturi aglucinacije (sinterovanja) tih metala i koje pri usijavanju metalnih tela na temperaturu kritsalizacije odn. rekristalizacije, razvijaju u metalnim telima pritisak pare i time izazivaju unutrašnje naprezanje.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se kao dodatne materije bar delimično upotrebljavaju fosfati, silikati, titanati, borati, fluoridi, oksifluoridi, materije sa sličnim dejstvom ili proizvoljne mešavine od više ovih materija.

3. Postupak prema zahtevima 1 i 2, na-

značen time, što se kod dodatne materije upotrebljavaju bar delimično cirkon-fosfat, tor-fosfat, silikat gvožđa, silikat aluminijuma, torijum-silikat, magnezijum-silikat, cirkon-silikat, kalcijum-titanat, aluminijum-borat, kalcijum-fluorid, barijum-fluorid, cirkon-oksifluorid i materije sa sličnim dejstvom, kao i njihova složena jedinjenja, kao na pr. silikat gvožđa i aluminijuma, silikat magnezijuma i aluminijuma, silikat kalcijuma i titana, borat gvožđa i magnezijuma, fosfat kalcijuma i fluora ili proizvoljne mešavine od više ovih jedinjenja.

4. Postupak prema zahtevima 1 do 3, pome se sa metalima inkorporišu hemiski sastojci dodatnih materija ili jedinjenja tih sastojaka na inače poznati način, naznačen time što se dodatne materije proizvode iz njihovih hemiskih sastojaka ili iz njihovih jedinjenja ili iz jedinjenja sastojaka u samom metalu pomoću toplotnih tretiranja, koja se vrše pri izradi metala ili metalnih tela.