

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 127966

Int. Cl. C 03 c 3/22 Kl. 32b-3/22

Patentsøknad nr. 1825/70 Inngitt 13.5.1970

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 16.11.1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 10.9.1973

Prioritet begjært fra: 14.5.1969 Frankrike,
nr. PV 6915707

Compagnie de Saint-Gobain,
62, Boulevard Victor-Hugo,
92-Neuilly-sur-Seine, (Hauts-de-Seine),
Frankrike.

Oppfinner: Jean Paul Tochon, 12, Parc de la Bérengère,
92-Saint-Cloud, Frankrike.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Glasskeramisk produkt og fremgangsmåte
til fremstilling derav.

Glasskrystallinske (glasskeramiske, vitrokeramiske, vitrokrystallinske) produkter fremstilles ut fra smeltet glass som formes på kjente måter og overføres mer eller mindre fullstendig til polykrystallinsk tilstand ved egnet varmebehandling, i det følgende kalt keramisering, som gjenstanden underkastes etter forming. Mengdeforholdet av glassfase som forblir i ferdigproduktet avhenger av den valgte temperaturkurve under keramiseringen.

Slik behandling omfatter vanligvis to bestemte faser, et trinn som kalles kjernedanningen hvorunder man søker å danne kjerner i glasset ved hjelp av spesielt tilsatte kjernedanningsmidler, og en avsluttende fase som får kjernene til å vokse på bekostning

127966

av glassmassen. Kjernedanningen foretas vanligvis ved en temperatur som ligger litt høyere enn glassets mykningstemperatur og krystallveksten ved ennå høyere temperaturer.

Fremstilling av glasskrystallinske produkter krever vanligvis spesialsammensetninger som ofte er vanskelige å fremstille.

Videre er kjernedanningen samt den umiddelbart følgende oppvarmingsfase eller krystallisasjonsfase, som er nødvendig for å oppnå den gunstigste temperatur for krystalldannelse, ikke noen enkel prosess. Glasset befinner seg da i det temperaturområde hvor glassfasen, som foreligger i absolutt overveiende mengde, befinner seg i plastisk tilstand. Ettersom krystalliseringsbehandlingen vanligvis varer i flere timer, har produktene tendens til å deformere. Særlig vil glasskeramiske produkter som er plane og har store dimensjoner samt gjenstander med sterkt krumme former lett miste utgangsformen.

Oppfinnelsen dreier seg om fremstilling av glasskeramiske eller glasskrystallinske produkter ut fra utgangsstoffer som er vanlige innen glassindustrien og med tilsetning av de vanlige opakiseringsmidler bestående av fluorider.

Oppfinnelsen omfatter likeledes behandling for kjernedanning og krystallisasjon i et temperaturområde hvor produktene holder seg tilstrekkelig stive til ikke å deformeres.

Oppfinnelsen gjør det likeledes mulig å senke det temperaturnivå som er nødvendig for å oppnå smelting og keramisering av produktene. På denne måten kan man benytte installasjoner av den type som vanligvis brukes i industrien for vanlig glass til visse varmebehandlinger.

Produkter i henhold til oppfinnelsen har, samtidig som de er fremstilt med lave omkostninger, gode fysiske og kjemiske egenskaper for forskjellige formål, som f.eks. fliser eller plater for vegg eller gulv, gjenstander med forskjellig form og til forskjellig formål som skal tåle store påkjenninger av varme og kjemiske reagenser f.eks. til kjemisk industri eller til husholdningsbruk, gjenstander med gode mekaniske egenskaper, etc.

Foreliggende oppfinnelse består således i glasskeramiske produkter fremstilt ved smelting av forglassbare råstoffer, fulgt av en forming av glassmassen og en varmebehandling omfattende kjernedannelse og krystallisasjon, kjennetegnet ved at de i

127966

det vesentlige består av følgende bestanddeler angitt i vektprosent:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$: 57 - 63 %, hvorav Al_2O_3 utgjør 4 - 10 %
 $\text{CaO} + \text{MgO}$: 20 - 26 %, hvorav CaO utgjør 13 - 20 %
 og MgO 3,5 - 8 %

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 9 - 12 % og $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$

F : 5 - 9 %

idet $\text{BaO} < 10$ % og $\text{ZnO} < 5$ % kan være tilstede istedenfor ekvimolare mengder av MgO .

I henhold til oppfinnelsen utgjør de ovenstående essensielle bestanddeler generelt minst 95 vektprosent av utgangsmassen. De stoffer som innføres som forurensninger i råstoffene begrenset til maksimalt 5 % forandrer ikke definisjonen på sammensetningen i henhold til oppfinnelsen.

Således kan man innenfor de mengdeforhold som er angitt for de essensielle stoffer benytte forskjellige råstoffer med lav pris, som naturlig feltspat (som kan inneholde omtrent 1 % Li_2O , 0,5 % P_2O_5 , 0,1 % SnO_2 , 0,1 % BeO , etc.), eller høyovnsslagg (som vanligvis inneholder omkring 1 % FeO , 1 % TiO_2 , 1 % MnO , 0,3 % P_2O_5 , 1 % svovel), og hvor mengden av forurensninger vanligvis ikke er kritisk. Sammensetningen i henhold til oppfinnelsen muliggjør fremstilling av glasskeramiske produkter med forskjellig farge, takket være blandingens forenlighet med forskjellige fargereagenser som CoO , CuO , Cr_2O_3 , NiO , etc. Men når slike fargeoksyder ikke tilsettes frivillig eller ufrivillig som forurensning, vil de fremstilte produkter være hvite eller opake ved oksyderende smelting.

Oppfinnelsen omfatter likeledes en fremgangsmåte for fremstilling av slike glasskeramiske produkter hvor utgangsmaterialer som i det vesentlige består av masovnsslagg, talkum, flussspat, natriumsulfat, aluminiumhydroksyd og et mineral som gir silisiumoksyd smeltes, formes og varmebehandles ved 650 - 850°C i opptil 3 timer for kjernedannelse og krystallisasjon.

I henhold til en utførelse gjennomføres hele kjerne-danningen ved en temperatur på minst 650°C og i løpet av under 3 timer.

Ifølge et annet trekk ved oppfinnelsen gjennomføres krystallisasjonen ved en temperatur som ikke overstiger 900°C og vanligvis ligger mellom 800 og 850°C.

127966

De følgende eksempler er angitt i illustrerende hensikt og skal ikke begrense oppfinnelsen.

Eksempel 1

Varmebehandlingsens innvirkning er alltid meget avgjørende, og resultatene som vises i foreliggende eksempel illustrerer dette klart.

Man raffinerer et glass med nedenstående sammensetning ved 1350°C:

Glass	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	F
1	55,38	5,95	19,36	4,60	9,50	5,20

Mengdeforholdet mellom de forskjellige råstoffer som ble brukt er oppført i en senere tabell.

Man helte plater av dette glass og utsatte platene for nedenstående forskjellige varmebehandlinger:

	Oppvarming	Platå	Oppvarming	Platå	Avkjøling
A)	inntil 600°C med 5°C/min.	ved 600°C i 15 min.	fra 600 til 850°C med 5°C/min.	ved 850°C i 15 min.	naturlig
B)	"	ved 600°C 1 time	"	ved 850°C 1 time	naturlig
C	inntil 650°C med 5°C/min.	ved 650°C 2 timer	fra 650 til 900°C med 5°C/min	ved 900°C 2 timer	naturlig
D	"	"	"	ved 900°C 8 timer	naturlig

. Med naturlig avkjøling menes naturlig avkjøling i den behandlingsovn som brukes og som har liten varmekapasitet (varmetap ca. 500°C pr. time).

Den mekaniske styrke for glasskeramiske produkter ifølge oppfinnelsen er bestemt med en innretning som omfatter et system for sirkulær nedbøyning på prøvestykker med parallelepipedform, dimensjoner 130 x 10 x 4 mm, skåret ut av de støpte plater.

Man har målt følgende resultater:

127966

Glasskeramisk materiale	1A	1B	1C	1D
Bøyningsmotstand (kg/mm ²)	10	13,3	14,4	16,3

Ved sammenligning mellom behandlingene 1A/1B på den ene side og 1C/1D på den annen side, viser det seg at bøyningsmotstanden blir noe mindre forbedret ved forlengning av behandlingstiden, men at tilstrekkelig høye verdier for en rekke anvendelser kan oppnås med relativt korte behandlingstider, hvorved man oppnår en mer økonomisk fremstilling.

Eksempel 2

Man smelter og raffinerer nedenstående glass ved 1350°C:

Glasstype	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	F
2A	55,75	5,95	17,30	6,20	9,60	5,2

Glassplatene utsettes for følgende varmebehandling:

Oppvarming til 600°C	Platå ved 600°C	Oppvarming 600 - 800°C	Platå ved 800°C
5°C/min.	1 time	5°C/min.	1 time

Naturlig avkjøling

Resultatene fra styrkeprøve ført til knusing ved sirkulær nedbøyning som beskrevet ovenfor er følgende:

Glasstype nr.	2A	2B
Bøyningsmotstand (kg/mm ²)	10	9

Man ser av dette eksempel at i visse tilfelle vil forandringer av innholdet av jordalkalioksyder bare ha liten innvirkning på de mekaniske egenskaper for det keramiske glass, når innholdene av CaO og MgO varieres på bekostning av det andre. Men man vet på den annen side at slike forandringer i vesentlig grad modifierer visse andre egenskaper hos glasset, f.eks. viskosi-

127966

teten, og avglassingsegenskapene. Denne tosidige betraktning muliggjør valg av en sammensetning som er spesielt tilpasset ønsket fremstilling og anvendelse.

De optimale mekaniske egenskaper oppnås vanligvis ved et vektforhold CaO/MgO på omkring 4. I praksis vil man vanligvis på grunn av prisen ikke ha interesse av å holde verdien under 2.

Eksempel 3

Den følgende tabell viser egenskapene for fire glass-typer som har et konstant innhold av CaO , men forskjellig innhold av andre oksyder av toverdige metaller. Første kolonne angir vektsammensetningen, de tre siste kolonner angir respektivt karakteristika for kjerne-dannelse og krystallisasjon (varighet, temperatur) og den målte bøyningssmotstand for de fremstilte glasskeramiske produkter. Oppvarming og avkjøling er foretatt på samme måte som tidligere. Man ser først at en sterk økning av innholdet av MgO vanligvis ikke fører til vesentlige resultater. Videre fremgår at økende innhold av BaO eller ZnO vanligvis har gunstig innvirkning på de nødvendige varmebehandlingstemperaturer under keramiseringen, men krever en økning av behandlingstidene.

Glass-type	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	ZnO	Na_2O	F	t °C	t °C	kg/mm ²
3B	54,70	5,86	19,00	4,66	-	6,15	4,70	4,9	2 580	2 780	12,6
3C	51,96	5,55	18,00	2,17	8,22	-	8,90	5,2	4 550	4 750	11
3D	55,30	8,00	17,64	4,18	1,00	-	8,68	6	1 600	1 845	11,9

Eksempel 4

Man smelter glass med de nedenstående analyseverdier hvor utgangsblandingen er den samme bortsett fra at fluorinnholdet (i vektprosent) er høyere i glasstype 5 med følgende senkning av innholdet av andre bestanddeler i glasset:

Glasstype	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	F
4	55,80	6,0	19,50	4,63	9,57	4,5
5	54,33	5,84	18,99	4,51	9,32	7

127966

Glassplatene behandles på følgende måte for å oppnå keramisering:

Glass-type	Oppvarming til 600°C	Platå ved 600°C	Oppvarming 600 - 800°C	Platå ved 800°C	Avkjøling
A	5°C/min.	1 time	5°C/min.	1 time	naturlig
B	"	2 timer	"	2 timer	"

Man måler böyningsmotstanden som ovenfor angitt på de fremstilte glasskeramiske produkter, og böyningsmotstanden viser seg å ha øket med ca. 30 % ved en økning av fluorinnholdet fra 4,5 - 7 %.

Glasskeramisk produkt	4A	5A	4B	5B
Böyningsmotstand (kg/mm ²)	7,8	10,2	8,4	11,0

Det skal bemerkes at en glass-sammensetning som glassene 4 og 5, men som bare inneholder 4 % fluor, fortsatt befinner seg i glassfasen etter samme varmebehandling.

Eksempel 5

De keramiserbare glasstyper 4 og 5 med sammensetning som ovenfor, på samme blandingsbasis, men med respektivt 5,2 og 7% fluor, brukes for fremstilling av prøveplater hvorpå man bestemmer strekk-flyt under varmebehandlingen.

Prøvestykkene måler 120 x 25 x 8 mm og spennes opp vertikalt med største dimensjon (120 mm) uten ekstra last, og utsettes for følgende behandlinger:

Oppvarming			Platå	Avkjøling
til 550°C med 5°C/min.	550 - 750°C med 1°C/min.	750 - 830°C med 3°C/min.	ved 830°C 1 time	naturlig

Deformasjonen observeres målt ved forlengelsen fra opp-

127966

spenningspunktet, med en last som tilsvarer bare en del av prøvestykkevekten - ca. 100 mm av stykkenes lengde, hvilket tilsvarer en belastning på ca. 25 g/cm².

Den målte forlengelse er ca. 4 % for glass nr. 4 med 5,2 % fluor og bare 1 % for glass nr. 5 med 7 % fluor.

Eksempel 6

Man smelter glasstyper med samme sammensetning som ovenfor oppført under glasstyper 4 og 5, men hvor en del av mengden Na₂O er erstattet med K₂O, mol for mol, hvilket fremgår av nedenstående kjemiske analyse:

Glasstype	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F
6A	57,32	5,98	17,77	4,54	6,12	3,11	5,14
6B	56,25	5,85	17,40	4,45	6,0	3,05	7

Deformasjonsforsøk under varmebehandling, på samme måten som beskrevet i eksempel 5, foretas på denne glass-sammensetning. Man prøver samtidig identiske prøvebiter hvor strekkraften varierer.

Prøvestykkene i første serie utsettes bare for egenvekt som tilsvarer ca. 10 cm høyde fra oppspenningspunktet.

Prøvestykkene i en andre serie belastes dessuten med en vekt som tilsvarer en høyde på ca. 50 cm, fra oppspenningspunktet, og en tredje serie belastes tilsvarende 150 cm.

Man fant følgende forlengelser, som middelerverdier:

	Glasstype 6			Glasstype 7		
Belastning i g/cm ² målt ved oppspenningspunktet	25	125	375	25	125	375
Belastning uttrykt i cm prøvestykkeshøyde	10	50	150	10	50	150
Forlengelse %	0,5	1	1,5	ikke målbar		

127966

Det fremgår av ovenstående tabell at det økede innhold av fluor fører til sterkt nedsatt belastningsflyt. En delvis utbytning av Na_2O med K_2O fører likeledes til nedsatt flyt. Sammensetninger som spesielt glasstyper 6 og 7 har derfor spesiell interesse for fremstilling av gjenstander som viser risiko for deformering under de varmebehandlinger som kreves ved keramisering.

Sammensetninger av en slik type gjør det mulig å nedsette varmebehandlingens varighet med derav følgende lettere fremstilling av produktene.

Eksempel 7

Tabellen nedenfor viser et eksempel på innvirkningen av forskjellig innhold av alkaligrunnstoffer og utbytning av K_2O og Na_2O i glass med lignende sammensetning. Varmebehandlingene foretas alltid på samme måten.

Glass-type	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	F	$t \text{ } ^\circ\text{C}$	$t \text{ } ^\circ\text{C}$	kg/mm^2
7A	56,56	5,92	19,76	4,68	6,48	1,40	5,2	1 600	1 600	11,5
7C	55,70	5,83	19,47	4,60	3,64	5,54	5,2	1 600	1 800	6,7

Nedenfor gis et eksempel (glasstype 8) hvortil man som en del av råstoffene har benyttet slagg fra høyovn.

Eksempel 8

Vekt i gram av råstoffer pr. 100 gram glass:

slag	30,9
talkum	8,7
fluorspat	14,0
Na_2SO_4	21,8
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,3
sand	40,7

Sammensetningen av slagget er følgende, uttrykt i vektprosent:

SiO_2	33,38
CaO	40,50
Al_2O_3	16,20
MgO	5,80

127966

Innholdet av forurensninger (TiO_2 , MnO , FeO , P_2O_5 , S) er av størrelsesorden som ovenfor angitt i innledningen.

Glass-type	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	F	t °C	t °C	kg/mm ²
8	53,00	5,6	21,2	4,4	9,0	6,2	2 600	2 850	13,5

Varmebehandlingen av produkter ifølge oppfinnelsen kan gjennomføres i alle typer egnede installasjoner hvor gjenstandene kan utsettes for hurtig keramiseringsbehandling uten at gjenstandene behøver å understøttes, og særlig i installasjoner hvor gjenstandene kan opphenges hvorved man på beste måte utnytter disponerbar plass i behandlingsovnene.

Glasskeramiske produkter i henhold til oppfinnelsen oppviser en rekke interessante egenskaper som søkeren i det foregående ikke spesielt har pekt på, men som ikke desto mindre gjør det mulig å bruke produktene til en rekke formål.

Således har glasset i tillegg til nevnte gode bøyingsmotstand som vanligvis ligger mellom 10 og 20 kg/mm²:

- stor korrosjonsbestandighet overfor kjemiske reagenser (ved forsøk med påvirkning av vann utført på samme måten målte man en utløsning på 29 mg glass fra ubehandlet glass og under 12 mg glass fra glasskrystallinsk produkt med sammensetning nr. 3 som ovenfor, etter keramiseringsbehandling B,

- mykningstemperatur på 900 til 1000°C,
- hårdhet (målt i Reichert's mikrohårdhetsmåler) på omkring 700 kg/mm²,
- god slitasjebestandighet,
- en utvidelseskoeffisient på 60 - 130 x 10⁻⁷ (hvilket f.eks. er forenlig med fremstilling av glasskeramiske plater armert med metalltråd),

- god bestandighet mot temperatursjokk (f.eks. kan prøvestykker på 80 x 30 x 5 mm på forhånd oppvarmet til 400°C stikkes ned i vann med værelsetemperatur uten å sprekke),

Man vil naturligvis forstå at alle disse egenskaper ikke oppnås samtidig for samme sammensetning. Bestemte egenskaper oppnås for samme sammensetning ved en bestemt varmebehandling, og dette blir da først og fremst et økonomisk spørsmål.

127966

Man må således velge den sammensetning og den varmebehandling som er egnet for de spesielle krav som stilles til sluttproduktet, og som kan variere meget sterkt.

Egenskapene hos glasskeramiske produkter fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse gjør det mulig å anvende disse på så forskjellige områder som arkitektur (fliser og plater på vegg eller gulv, skifer, taksten etc.), i industrien (plater eller i kanaler og ledninger motstandsdyktige mot slitasje, korrosjon etc.), servise, kjøkkentøy etc.

I den nedenstående tabell oppføres mengdeforholdene mellom de råstoffer som brukes for fremstilling av glassblanding-
en brukt i tidligere nevnte eksempler (i gram pr. 100 gram glass).

Glasstypens nr.	1	2A	2B	4	5	6A	6B
Sand	47,97	55,75	56,52	56	54,42	14,80	14,38
Aluminiumoksyd- hydrat		4,99	4,99	9,21	3,38		
Kaolin	15,82						
Feltspat						54,31	52,60
Natriumkarbonat	16,32	8,05	10,38	16,47	4,58	8,43	8,16
Kryolitt		11,02	11,02		15,28		
Fluorspat	12,83			11,10		12,83	17,27
Kalkstein	4,26	30,89	23,51	4,45	34,50		
Magnesium- karbonat		12,96	19,58		11,32		4,44
Dolomitt	26,28			26,46		25,71	15,30

Denne blanding tilsvarer de hyppigst anvendte sammensetninger fordi blandingen forener lav pris med en rekke egenskaper som ønskes for de fleste av nevnte formål: lettsmeltbarhet, (temperatur, fluortap), liten tendens til spontan avglassing, lett vint krystallisasjon (varighet, temperatur, krystallisasjonsflyt), god kjemisk og mekanisk motstandskraft.

P a t e n t k r a v .

Glasskeramiske produkter fremstilt ved smelting av forglassbare råstoffer, fulgt av en forming av glassmassen og en varmebehandling omfattende kjernedannelse og krystallisasjon,

127966

k a r a k t e r i s e r t v e d at de i det vesentlige består av følgende bestanddeler angitt i vektprosent:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	: 57 - 63 %	hvorav Al_2O_3 utgjør 4 - 10 %
$\text{CaO} + \text{MgO}$	: 20 - 26 %	hvorav CaO utgjør 13 - 20 % og MgO 3,5 - 8 %
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	: 9 - 12 %	og $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$
F	: 5 - 9 %	

idet $\text{BaO} < 10\%$ og $\text{ZnO} < 5\%$ kan være tilstede istedenfor ekvimolare mengder av MgO .

2. Glasskeramiske produkter ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de inneholder høyst 5 vektprosent forurensninger, fortrinnsvis høyst 2,5 vektprosent.

3. Fremgangsmåte til fremstilling av glasskeramiske produkter som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at utgangsmaterialer som i det vesentlige består av masovnnsslagg, talkum, fluss-spat, natriumsulfat, aluminiumhydroksyd og et mineral som gir silisiumoksyd, smeltes, formes og varmebehandles ved $650 - 850^\circ\text{C}$ i opptil 3 timer for kjernedannelse og krystallisasjon.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes 31 vektprosent slagg, 8,7 vektprosent talkum, 14 vektprosent fluss-spat, 22 vektprosent sulfat, 0,3 vektprosent aluminiumhydroksyd og 41 vektprosent sand.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 986289, 1019667

127966

