



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.12.74 (P. 176403)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C03C 3/30

Twórcy wynalazku: Roland Ehrt, Erich Heidenreich, Werner Vogel

Uprawniony z patentu: VEB Kombinat Technisches Glas Ilmenau,
Ilmenau (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania materiału szklano-ceramicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału szklano-ceramicznego o bardzo dobrej odporności chemicznej, względnie małej rozszerzalności cieplnej i dużej odporności na zmiany temperatur, nadającego się do obróbki maszynowej.

Dotychczas materiały szklano-ceramiczne wytwarza się na drodze regulowanej krystalizacji. Dzięki ich znakomitym własnościom można było znacznie rozszerzyć zakres zastosowania szkła. Jednak dopiero ostatnio udało się opracować materiały szklano-ceramiczne nadające się do obróbki maszynowej, co stworzyło dodatkowe możliwości zastosowania materiałów szklano-ceramicznych.

W opisie patentowym RFN DOS nr 2 133 652 opisano po raz pierwszy wytwarzanie fluoromikowych materiałów szklano-ceramicznych nadających się do obróbki maszynowej. Fluoromikę określa ogólny wzór $X_{0,5-1}Y_{2-3}Z_4O_{10}F_2$, przy czym kationy oznaczone X, Y i Z mają następujące promienie: $X = 1-1,6 \text{ \AA}$, $Y = 0,6-0,9 \text{ \AA}$, $Z = 0,3-0,5 \text{ \AA}$. Wychodzi się przy tym ze szkła o składzie $SiO_2-R_2O_3-R_2O-MgO-F$, przy czym R_2O_3 może być Al_2O_3 i B_2O_3 , a R_2O może być Li_2O , Na_2O , Rb_2O lub Cs_2O . Podatność na obróbkę maszynową materiału szklano-ceramicznego o prostym składzie $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F$ osiąga się przez dodanie znacznej ilości B_2O_3 .

Dla osiągnięcia wysokich dielektrycznych wła-

2

sności materiału szklano-ceramicznego stosuje się szczególnie K_2O do obsadzenia pozycji X wzoru ogólnego fluoromiki. Jednak odporność chemiczna tak otrzymanych materiałów jest obniżona skutkiem wprowadzenia B_2O_3 i K_2O .

Celem otrzymania materiału szklano-ceramicznego o doskonałych własnościach dielektrycznych, nadającego się do obróbki maszynowej, zrezygnowano ze stosowania B_2O_3 (opis patentowy RFN DOS nr 2 224 990). Wymagana duża zawartość BaO względnie SrO w szklach wyjściowych prowadzi jednak do otrzymania materiałów szklano-ceramicznych o silnie pogorszonej odporności chemicznej, oraz dodatkowo wpływa niekorzystnie na własności termiczne, podwyższając współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Celem niniejszego wynalazku jest wytworzenie materiału szklano-ceramicznego o polepszonej odporności chemicznej, dobrych własnościach termicznych oraz wysokiej wytrzymałości mechanicznej, nadającego się do obróbki maszynowej.

Cel ten osiągnięto na drodze regulowanej krystalizacji sposobem według wynalazku, który polega na tym, że szkło o składzie, wyrażonym w % wagowych tlenków, wynoszącym 45-75 SiO_2 , 10-35 Al_2O_3 , 5-25 MgO , 2-10 F, 3-15 Na_2O i ewentualnie 0-15 R_2O , przy czym R_2O może stanowić sumę $Li_2O + K_2O$ względnie K_2O i Na_2O , wygrzewa się wystarczająco długo w przedziale

temperatur 600—1100°C wskutek czego powstaje stały roztwór kryształów flogopitu w ilości co najmniej 20% objętościowych. R_2O oznacza przy tym Na_2O lub ewentualnie sumy mieszaniny Na_2O i K_2O lub K_2O i Li_2O .

Nieoczekiwanie stwierdzono, że ze szkielek o składzie $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F$ można wytworzyć materiały szklano-ceramiczne nadające się do obróbki maszynowej, chociaż zawierają fazę krystaliczną porównywalną do naturalnych flogopitów w ilości nie większej niż 50% objętościowych całej masy.

Uzyskanie materiałów szklano-ceramicznych ze szkielek o prostym składzie $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F$ daje możliwość pominięcia takich składników jak K_2O , B_2O_3 , BaO lub SrO , które niezbędne są do wystąpienia budowy mikowej a zatem i możliwości maszynowej obróbki materiału. Świadome wykluczenie tych składników prowadzi do polepszenia własności materiałów szklano-ceramicznych co umożliwia zrealizowanie celu wynalazku. Ponieważ takie składniki jak K_2O , B_2O_3 , BaO i oraz SrO znacznie obniżają chemiczną odporność szkielek i z nich wytworzonych materiałów szklano-ceramicznych, więc wyeliminowanie ich prowadzi do uzyskania materiałów szklano-ceramicznych o wysokiej odporności chemicznej. Odporność chemiczną dodatkowo podwyższa wysoka zawartość SiO_2 i dodatek Al_2O_3 .

Ponieważ wprowadzenie do struktury szkła tak dużych kationów jak K_2O , BaO lub SrO podwyższa jednocześnie współczynnik rozszerzalności termicznej, więc przez pominięcie tych składników osiąga się korzystne termiczne własności i lepszą odporność na zmiany temperatury. Sposobem według wynalazku można więc wytwarzać materiały nadające się do obróbki maszynowej, które odznaczają się dodatkowo doskonałymi własnościami chemicznymi, termicznymi i mechanicznymi i przewyższają wszystkie dotychczasowe materiały szklano-ceramiczne w możliwych ich zastosowaniach.

Częściowe zastąpienie Na_2O przez K_2O prowadzi w niektórych przypadkach do polepszenia podatności na obróbkę maszynową, pogarszając jednak jednocześnie odporność chemiczną oraz własności termiczne. W zależności od przewidywanego zastosowania materiałów szklano-ceramicznych może okazać się ewentualnie korzystne użycie mieszaniny Na_2O i K_2O lub K_2O i Li_2O .

Szkło wyjściowe ma następujący skład, wyrażony w % wagowych tlenków: 50—69 SiO_2 , 15—28 Al_2O_3 , 8—18 MgO , 3—7 F i 5—12 Na_2O .

Szkło wyjściowe może też zawierać niewielki procent, ale nie więcej niż w sumie 9%, tolerowanych tlenków: Fe_2O_3 , FeO , NiO , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , CaO , BeO lub CoO .

Dodatki te mają znaczenie dla dopasowania szkła wyjściowego do warunków stapiania lub dla zmiany własności chemicznych lub fizycznych szkła wyjściowego względnie produktu szklano-ceramicznego. Należy uwzględnić, że w niektórych przypadkach, tak np. przy wyższej zawartości tlenku żelaza, ulega pogorszeniu podatność, na obróbkę maszynową lub, że dodatek takich

składników jak CaO zmniejsza chemiczną odporność szkła i materiałów szklano-ceramicznych.

Sposobem według wynalazku wytwarza się materiał szklano-ceramiczny nadający się do obróbki maszynowej zawierający fazę krystaliczną analogiczną jak w naturalnym flogopicie, w ilości do 50% objętościowych całej masy, który to materiał jednocześnie posiada bardzo wysoką odporność chemiczną, relatywnie mają rozszerzalność termiczną i wysoką odporność na zmiany temperatury.

W przypadku niektórych innych znanych materiałów szklano-ceramicznych wspomina się wprawdzie o podobnych składach (opis patentowy RFN DOS nr 1 421 942), jednak dochodzi tam bez wyjątku przy obróbce cieplnej szkła do wydzielenia się kordierytu, mulitu, lub trydymitu jako fazy krystalicznej. Nigdy nie osiąga się flogopitu i w przeciwieństwie do niniejszego wynalazku nie można osiągnąć wymienionych doskonałych własności materiałów szklano-ceramicznych.

Sposób według wynalazku zostanie bliżej objaśniony na przykładzie realizacji.

Stopione szkło o składzie $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F$ formuje się chłodząc w temperaturze transformacji. Następnie ciało szkliste poddaje się ukierunkowanej obróbce cieplnej celem wydzielenia niezbędnej ilości kryształów flogopitu. Tak więc szkło utrzymuje się w ciągu dostatecznie długiego czasu w temperaturze 600—1100°C, przy czym wydziela się flogopitowa faza krystaliczna stanowiąca 20—50% objętościowych całkowitej masy szkła wyjściowego.

Dla wytworzenia materiałów szklano-ceramicznych okazało się korzystne prowadzenie obróbki cieplnej dwustopniowo, przy czym w pierwszym etapie szkło wygrzewa się w określonym czasie w temperaturze maksymalnego powstawania zarodków kryształów. Na tych tak wydzielonych zarodkach kryształów wzrastają kryształy flogopitu w czasie dalszego wygrzewania w pobliżu temperatury maksymalnego wzrostu kryształów.

Ze względów ekonomicznych korzystne jest wygrzewanie w temperaturze możliwie dokładnie maksymalnego powstawania zarodków kryształów, względnie w temperaturze maksymalnego wzrostu kryształów. W tym celu konieczne jest określenie tych temperatur. Określa się je za pomocą różnicowej analizy termicznej, metod rentgenograficznych lub za pomocą pomiarów gęstości, względnie kombinacji jednej z tych metod z obróbką cieplną w piecu gradientowym. Tak określona temperatura maksymalnego tworzenia się zarodków leży około 70—90°C powyżej oznaczonej dylatometrycznie temperatury zeszklenia. Dla szkielek według wynalazku odpowiada to zakresowi temperatur 600—750°C. Określone za pomocą różnicowej analizy termicznej temperatury maksymalnego wzrostu kryształów leżą w obszarze 800—1100°C.

Dlatego też korzystne jest ogrzewanie szkielek do temperatury 600—750°C i utrzymywanie w tej temperaturze tak długo, aż zasadniczo zakończy

się tworzenie się zarodków, następnie ogrzewanie szkła do temperatury 800—1100°C i utrzymywanie w tej temperaturze aż do zakończenia krystalizacji. Dla utworzenia się zarodków na ogół wystarcza utrzymywanie szkła w pierwszym obszarze temperatur w ciągu 2—5 godzin, zaś dla wzrostu kryształów — utrzymywanie w ciągu 1—3 godzin w drugim obszarze temperatur.

W niektórych przypadkach można osiągać zadowalające rezultaty przy jednostopniowej obróbce cieplnej w obszarze temperatur 700—1040°C.

Tabela 1 zawiera przykłady wykonania szkła, z których przy obróbce cieplnej według wynalazku wytwarza się materiały szklano-ceramiczne o doskonałych właściwościach (dane w % wagowych).

Jako surowce do mieszanki szklarskiej użyto: dwukrotnie zmielony kwarcyt względnie piasek, tlenek glinu lub zasadowy tlenek glinu, węglan magnezu, fluorek magnezu względnie fluorek glinu.

Dla utrzymania parowania fluoru podczas procesu stapiania na możliwie minimalnym poziomie wskazane jest stosowanie do mieszanki możliwie bezwodnych surowców. W ten sposób ponad 50% wprowadzonej ilości fluoru zostaje wbudowane do szkła.

Tabela 1

Składniki	Szkła Nr							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	62,5	60,2	58,4	60,0	59,9	60,1	50,1	70,1
Al ₂ O ₃	20,5	20,0	18,4	19,2	18,1	19,0	30,0	10,2
MgO	7,4	10,0	13,0	8,1	7,0	7,8	8,2	8,1
Na ₂ O	5,7	6,0	6,3	8,9	11,3	7,0	8,0	7,9
F	3,9	3,8	3,9	3,8	3,7	6,1	3,7	3,8

Składniki mieszanki homogenizuje się w młyńnię kulowym, po czym stapia się je w piecu gazowym w temperaturze 1500—1550°C w sztaby, bloki lub krążki. Stopione szkła są przezroczyste (szkła Nr 1—5 i Nr 7) lub wskutek rozpadu mieszaniny zmętniałe (szkło Nr 6 i 8).

Następnie szkła poddaje się różnicowanej obróbce cieplnej, przy czym szybkość nagrzewania

od jednej ustalonej temperatury wygrzewania do następnej wynosi 3°C na minutę, chociaż może być też wyższa. Po zakończonej krystalizacji próbki studzi się z szybkością studzenia się pieca.

Właściwości materiałów szklano-ceramicznych, szczególnie podatność na obróbkę maszynową, zależną w dużym stopniu od wybranego programu obróbki cieplnej. Przedstawiono to w tabelicy 2, gdzie podano niektóre programy obróbki cieplnej, której poddano szkła Nr 1 do Nr 5.

Niektóre z najważniejszych właściwości wytworzonych sposobem według wynalazku materiałów szklano-ceramicznych uzyskanych przez odpowiednią obróbkę cieplną szkła z tabelicy 1 podano w tabelicy 3.

Podaną klasę hydrolityczną, klasę odporności na ług i odporność oznaczono według standardowych przepisów (normy niemieckie: TGL-14809, TGL-14862 i TGL-14801 odpowiednio).

Tabela 2

Program obróbki cieplnej	Fazy krystaliczne	Uwagi
22 godz. 670°C 4 godz. 860°C	sodowo-fluorowoflogopitowa	bardzo dobra podatność na obróbkę maszynową
1 godz. 700°C 2 godz. 960°C	sodowo-fluorowoflogopitowa	bardzo dobra podatność na obróbkę maszynową
22 godz. 960°C	sodowo-fluorowoflogopitowa	dobra podatność na obróbkę maszynową
21 godz. 870°C 2 godz. 1050°C	z trudem dające się ocenić rentgenorefleksy	materiał łamliwy
1 godz. 700°C 2 godz. 1170°C	brak krystalizacji	materiał kruchy jak szkło

Tabela 3

Własność	Wyniki badań materiałów szklano-ceramicznych ze szkła Nr 1—8							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Współczynnik cieplnej rozszerzalności liniowej [w 10 ⁻⁷ /°C]	60	64	70	73	75	62	58	50
Klasa hydrolityczna	1	1	1	1	1	1	1—2	1
Klasa odporności na ług	1—2	2	2	2	2	1—2	2	1
Odporność na kwas wytrawienie w mg/dm ²)	—	8,3	11,8	12,4	—	15,7	—	4,5
Podatność na obróbkę maszynową	doskonała	doskonała	bardzo dobra	doskonała	bardzo dobra	dobra	zadowalająca	zadowalająca

Odporność chemiczna wytworzonych sposobem według wynalazku materiałów odpowiada więc w pełni postawionemu zadaniu. Tak samo zostały osiągnięte odpowiednie wartości własności termicznych i mechanicznych. Współczynnik cieplnej rozszerzalności liniowej materiałów szklano-ceramicznych wynosi od 50 do $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Poza tym drobnokrystaliczne materiały szklano-ceramiczne wykazują nie tylko stosunkowo wysoką wytrzymałość na zginanie (18—20 Kg/mm²), lecz także wysoką odporność na zmiany temperatury.

Dla uzyskania wymienionych własności korzystne jest także prowadzenie procesu krystalizacji, aby wytworzyć kryształy o średniej wielkości wynoszącej 2 μm .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału szklano-ceramicznego o bardzo dobrej odporności chemicznej,

relatywnie małej rozszerzalności cieplnej i dużej odporności na zmiany temperatury, nadającego się do obróbki maszynowej, **znamienny tym**, że szkło o składzie, wyrażonym w % wagowych tlenków, wynoszącym 45—75 SiO₂, 10—35 Al₂O₃, 5—25 MgO, 2—10 F, 3—15 Na₂O i ewentualnie 0—15 R₂O, przy czym R₂O może stanowić sumę Li₂O + K₂O względnie K₂O i Na₂O, wygrzewa się wystarczająco długo w przedziale temperatur 600—1100°C otrzymując fluoroflogopitowy materiał szklano-ceramiczny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że szkło utrzymuje się w ciągu 3—30 godzin w temperaturze 700—1040°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że szkło najpierw utrzymuje się w ciągu 2—5 godzin w temperaturze 600—750°C, a następnie w ciągu 1—4 godzin w temperaturze 800—1100°C.

Errata

Na stronie 2, w łamie 4, w wierszu 9 od góry
jest: „ność chemiczną, relatywnie mają rozszerzalność
powinno być: „ność chemiczną, relatywnie małą rozszerzalność

Na stronie 3, w łamie 6, w wierszu 6, 7
jest: szczególnie podatność na obróbkę maszynową, zależną w dużym stopniu od wybranego programu
powinno być: szczególnie podatność na obróbkę maszynową, zależną w dużym stopniu od wybranego programu