



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36162

Kl. 80 b, 8/01

Slovenské magnezitové závody, národní podnik
(Bratislava, Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania kamieni magnezytowych, odpornych na zmiany temperatury

Udzielono patentu z mocą od dnia 4 września 1947 r.

Pierwszeństwo: 31 sierpnia 1943 r. (Czechosłowacja)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kamieni magnezytowych, odpornych na zmiany temperatury, bez stosowania znanych substancji dodatkowych w rodzaju chromitu lub substancji, zawierających glinę. Wiadomo, że spośród wszystkich wyrobów ceramicznych kamienie magnezytowe są najbardziej wrażliwe na nagłe zmiany temperatury, wskutek czego stosowanie tych kamieni do różnych celów jest ograniczone. Mała odporność na zmiany temperatury jest spowodowana przez wysoki współczynnik rozszerzalności tlenku magnezu oraz przez nadzwyczaj wrażliwe łączące ziarna topniki, składające się z topliwych w niskiej temperaturze trzecio — i czwartorzędowych związków tlenków SiO_2 , Al_2O_3 i MgO , które wskutek swojej szklistej struktury powodują tworzenie się bardzo sztywnego i nieelastycznego zespołu ziarn.

Proponowano już stosowanie najrozmaitszych połączeń ziarn do wytwarzania kamieni ognioodpornych, posiadających różne przerwy ziarnistości, jednakże tak wytworzone kamienie magnezytowe wykazywały w mniejszym lub większym stopniu te same wady, co poprzednio. Istnieje również szereg prac naukowych, zmierzających do odkrycia drogi, prowadzącej do usunięcia tych wad. Między innymi w roku 1934 ukazała się w czasopiśmie „Sprechsaal für Keramik, Glas, Email” praca H. Salmanga i P. Nemitz o „Wpływie ziarnistości kamieni magnezytowych na ich właściwości”, opierająca się na bardzo obszernym materiale doświadczalnym. Jednakże również na podstawie bogatych materiałów tej pacy nie można ustalić reguł wytwarzania kamieni magnezytowych o wysokiej odporności na zmiany temperatury. Kamienie magnezytowe, wytwarzane na podstawie przepisów, podanych przez profesora Salmanga i je-

go współpracowników, wykazują przy próbach nagłego studzenia bardzo słabe wyniki, których nie można porównywać z postępem, uzyskanym za pomocą niniejszego wynalazku.

W celu uzyskania możliwości formowania nieplastycznych z natury tworzyw ceramicznych, znane jest stosowanie magnezji jako lepiszcza lub w postaci drobno zmielonej albo przeprowadzonej w zwykły sposób w stan koloidalny. Znane jest również wytwarzanie odpornych na zmiany temperatury kamieni magnezytowych np. w sposób, stanowiący przedmiot austriackiego patentu nr 111083, w którego pierwszym zdaniu jednak wyraźnie podkreślono, że takie masy magnezytowe można wytwarzać jedynie w przypadku, gdy magnezyty zamiast spiekania poddaje się topieniu, przy czym wszakże wysoki współczynnik rozszerzalności periklasu przemawia raczej przeciwko odporności na zmiany temperatury. Według niemieckiego patentu nr 274039 stosuje się do wytwarzania wysokoodpornych przedmiotów z tworzyw, nieplastycznych z natury, najdrobniejsze tworzywo o charakterze koloidalnym w całej ilości masy, a więc nie tylko jako lepiszcze, lecz jako całość masy bez dodatku jakichkolwiek tworzyw o bardziej grubym ziarnie, podobnie jak według patentu brytyjskiego nr 11771 z 1912 r., prawie identycznego z powyższym patentem niemieckim. W patencie szwajcarskim nr 226878 opisano służącą do wytwarzania kamieni magnezytowych, odpornych na zmiany temperatury mieszaninę zawierającą 5—15 % drobno zmielonych substancji, a w patencie austriackim nr 158208 i w patencie brytyjskim nr 418580 — podobny wybór ziarn z zastosowaniem tlenku glinu, przy czym jednakże ilości, podane w tych patentach, całkowicie odbiegają od ilości, podanych w sposobie według wynalazku.

Wspólnym elementem niniejszego wynalazku oraz powyższych jak również i podobnych patentów i publikacji jest zasada stosowania najdrobniej zmielonych substancji, jednakże sposób według niniejszego wynalazku różni się od sposobów, podanych w powyższych patentach, co najmniej w takim samym stopniu, w jakim patenty te różnią się między sobą, ponadto zaś różni się sposób według wynalazku od tych znanych sposobów wydajnym i skokowym wzrostem odporności na zmiany temperatury kamieni magnezytowych, wytworzonych tym sposobem

Proponowano również zwiększyć odporność kamieni magnezytowych na zmiany temperatury przez dodawanie ognioodpornych substancji, jak bauxyt, korund, substancje zawierające glinę

lub chromit. Sposoby te są jednak o tyle niekorzystne, że są one skuteczne jedynie wówczas, gdy substancjami tymi zastąpi się stosunkowo dużą część spiekającego się magnezytu, co wpływa niekorzystnie na inne cenne właściwości cegieł magnezytowych (zmniejszanie się pod wpływem ciśnienia, wytrzymałość mechaniczna itd.). W przeciwieństwie do tego można według wynalazku powiększyć odporność kamieni magnezytowych na zmiany temperatury bez żadnych dodatków substancji obcych, stosując wyłącznie dostępną w handlu spiekającą się magnezję, posługując się jednak przy tym specjalnym sposobem postępowania.

Dużą siłą łączącą lepiszcza uzyskanego z magnezji spiekającej się i stosowanego zgodnie z wynalazkiem otrzymuje się przez zmielenie na mokro spiekającej się magnezji na najdrobniejsze ziarenka o wielkości poniżej $40\ \mu$, przy czym siła łącząca zostaje jeszcze zwiększona przez występujące przy mieleniu uwodnienie. Przygotowywanie lepiszcza można przeprowadzić również w dwóch lub więcej zabiegach roboczych, przy czym mielenie na najdrobniejsze cząstki i uwodnienie przeprowadza się oddzielnie w taki sposób, że w pierwszym zabiegu roboczym miele się na najdrobniejsze cząstki na sucho, a zmieloną substancję poddaje się w drugim zabiegu roboczym w odpowiedni sposób działaniu wody lub pary albo obydwóch tych czynników, najlepiej dodając jednocześnie elektrolitu, zwłaszcza o reakcji kwaśnej, otrzymując w ten sposób lepiszcze o dużej sile łączącej.

Ilość wysokoplastycznego lepiszcza, dodawanego do roztworu spiekającej się magnezji, winna być tak dobrana, by gwarantowała niezawodne pokrycie lub otulenie ziarn magnezytu, przy czym ilość lepiszcza wynosi zwykle 15—30 % w stosunku do mieszanej substancji.

Stwierdzono, że kamienie magnezytowe, wytworzone sposobem według wynalazku, przy próbie nagłego studzenia w powietrzu, polegającej na rozgrzaniu kamienia do czerwoności, ostudzenie go strumieniem powietrza pod ciśnieniem 1 atm i powtarzaniu tego zabiegu, aż kamień rozpadnie się na dwa duże kawałki, wytrzymują 50 i nawet znacznie większą liczbę ostudzeń, podczas gdy normalne kamienie magnezytowe nie wytrzymują więcej niż 4—6 takich prób.

Pomysł wynalazczy jest oparty na teoretycznym rozważaniu, że powodem wysokiej termicznej wrażliwości kamieni magnezytowych jest zasadniczo okoliczność, że masa topnika, tworząca spójnię ziarn, nie posiada ilościowo granic optymalnych, a ponadto wykazuje nieregularne

rozmieszczenie w strukturze kamienia i niejednolitą strukturę chemiczną. Przypuszczenie, że właśnie te czynniki powodują małą odporność cieplną kamieni magnezytowych, było już wypowiadane przez wielu badaczy magnezytu, jednakże mimo szeroko zakrojonych prac doświadczalnych nie znaleziono takich środków, któreby powodowały skokowe polepszenie odporności na zmiany temperatury. Przy zabiegu wypalania kamieni magnezytowych występują częściowe topniki, które powodują zlepianie ziarn. Ilość tych tworzących się topników zależy — poza składem chemicznym zastosowanej magnezji spiekającej się — w dużej mierze od zawartości najdrobniej zmielonego tworzywa (poniżej $40\ \mu$). Proces roboczy według wynalazku kontroluje ilość tworzących się częściowych topników i utrzymuje ją na optymalnej wysokości, wynoszącej około 20 % i umożliwiającą niezawodne otulenie i pokrycie ziarn magnezytu, a tym samym wskutek jednolitego zlepiania gwarantującą wysoką odporność na zmiany temperatury.

Jak to wykazały przeprowadzone próby oraz wytwarzanie kamieni sposobem według wynalazku, zmielenie na najdrobniejsze cząsteczki stanowi istotnie podstawowy warunek osiągnięcia zamierzonych wyników. Tak np. przy cząstkach o średnicy $0-100\ \mu$ nie można jeszcze zauważyć żadnego zwiększenia odporności na zmiany temperatury, podczas gdy przy średnicy $0-40\ \mu$ i tym samym składzie wagowym, odporność cieplna zwiększa się już w nadspodziewanie wysokim stopniu.

Uwodnienie, występujące przy mieleniu na mokro, powoduje częściowe pęcznienie ziarn magnezytu, co oprócz drobnego zmielenia prowadzi jeszcze do dalszego zwiększenia czynnej warstwy powierzchniowej.

Przy wytwarzaniu plastycznego lepiszcza sposobem według wynalazku z zastosowaniem mielenia na mokro, stosuje się dodatek elektrolitu o reakcji kwaśnej, który umożliwia dalszą aktywację powierzchni cząstek magnezytu. Związane z tym zalety objawiają się w postaci upłynnienia i utrwalenia zawiesiny koloidalnej, wskutek czego zawiesina ta również przy małej zawartości wody wykazuje gęstość, odpowiednią do dalszej przeróbki. Jako elektrolitu używa się najkorzystniej ługu siarczynowego.

Wysoki stopień rozdrobnienia wraz z uwodnieniem zwiększają w dużym stopniu plastyczność lepiszcza, wskutek czego obok nadspodziewanego polepszenia innych własności technicznych (odporności na zmiany temperatury, gęstości itd.) otrzymuje się cegły o trwałych na-

rożnikach i obrzeżach i silnej spoiwości ziarn oraz dobrym dźwięku. Zalety te są najbardziej cenne przy wytwarzaniu cegieł chromo-magnezytowych.

W sposobie według wynalazku stosuje się lepiszcze w ilości 15—30 %, najlepiej jednak w ilości mniejszej od 20 %. Jak wykazały przeprowadzone doświadczenia, ilość użytych cząsteczek najdrobniejszych (lepiszcza) mieści się właśnie w powyższych granicach i jest uzależniona od fizycznych właściwości (twardości, stopnia spiekania, kształtu itd.) zastosowanych części gruboziarnistych, jak również od dalszego procesu przeróbki (stłaczania, wypiekanie). Dokładną ilość drobnych cząsteczek należy doświadczalnie ustalić osobno dla każdego materiału. Zabieg ten ma na celu dokładne ilościowe ustalenie mas topnikowych, tworzących się podczas wypalania cegieł.

Usunięcie drobnych do średnich frakcji ziarn (do 1 mm) z mas magnezytowych powoduje dalsze zwiększenie odporności na zmiany temperatury. Najczęściej stosuje się tworzywo zmielone o ziarnistości $0-2$ lub $0-3$ mm, a więc o ziarnistości zwykle stosowanej przy wyrobie cegieł, przy czym po usunięciu drobnych cząsteczek o ziarnistości do $0,5$ mm, a w razie potrzeby do 1 mm, które to ostatnie po odpowiednim zmieleniu nadają się doskonale do wyrobu lepiszcza, przeprowadza się obróbkę sposobem według wynalazku.

W przeciwieństwie do dotychczasowej nieokreśloności wynalazek daje ściśle określenie grubości, ilości i sposobu wytwarzania lepiszcza oraz sposobu użycia lepiszcza do wytwarzania kamieni magnezytowych o nadspodziewanie zwiększonej odporności na zmiany temperatury, wskutek czego umożliwia on pewne i gospodarczo znacznie ułatwione wytwarzanie kamieni magnezytowych.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku można też stosować znane już dawniej substancje dodatkowe, takie jak chromit, masy zawierające glinę itd., przez co uzyskuje się dalsze polepszenie odporności termicznej. Poza tym jednak sposób według wynalazku wykazuje tę zaletę, że przy jego stosowaniu można używać znacznie mniejszych ilości substancji dodatkowych, a uzyskane wytwory odznaczają się dobrymi właściwościami o ile chodzi o zmiękczenie pod ciśnieniem, odporność na działanie żuźla i wytrzymałość mechaniczną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kamieni magnezytowych, odpornych na zmiany temperatury, ze spiekającej się magnezji i miękkiej mączki

jako lepiszcza, znamienny tym, że do spiekającej się magnezji o zwykłej ziarnistości dodaje się lepiszcza, otrzymanego przez najdrobniejsze zmielenie na mokro drobnych cząsteczek o ziarnistości 0 — 1 mm, najlepiej 0,5 mm, usuniętych z wspomnianego tworzywa podstawowego przy jego przygotowywaniu, na cząsteczki o średnicy mniejszej od 40 μ .

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przy wytwarzaniu lepiszcza, otrzymanego

przez mielenie na mokro, dodaje się elektrolitu o reakcji kwaśnej, najlepiej ługu siarczynowego, w celu aktywacji lepiszcza.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że lepiszcze dodaje się w ilości 15—30 %, a najlepiej w ilości mniejszej od 20 % w stosunku do mieszanych substancji.

Slovenské magnezitové závody,
národný podnik

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

