

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

PATENTU TYMCZASOWEGO

72895

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.12.1970 (P. 144797)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1974

Kl. 31b³,3/10

MKP B22f 3/10

Twórca wynalazku: Aleksander Cyunczyk

**Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy
Przemysłu Budowy Urządzeń Chemicznych,
Kraków (Polska)**

Sposób wytwarzania wysokoporowatych spieków z włókien metalowych, ceramicznych i metalowo-ceramicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokoporowatych spieków z włókien metalowych, ceramicznych i metalowo-ceramicznych o porowatości do 97%.

Dotychczas znany sposób wytwarzania wysokoporowatych spieków z włókien polega na wytwarzaniu włókien, cięciu tych włókien, następnie na filcowaniu formówek z włókien oraz na spiekaniu tych formówek, przy czym włókna metalowe wytwarza się metodami mechanicznymi ze stanu stałego, ze stopionych metali, metodami chemicznymi oraz znaną techniką metalurgii proszków.

Metoda mechaniczna polega na ciągnięciu drutów na małe przekroje, cięciu cienkich pasków z folii, toczeniu i struganiu metali, przy czym te ostatnie sposoby prowadzą do uzyskania wełny metalowej. Wytwarzanie włókien ze stopionych metali polega na wyciskaniu płynnego metalu przez dyszę o małej średnicy otworu lub na rozbijaniu strugi płynnego metalu na szybko wirującej tarczy.

Znane metody chemiczne polegają na trawieniu drutów do mniejszych średnic, redukcję halogenków w wodorze lub kondensację z par metali. Dwa ostatnie sposoby prowadzą do uzyskania bardzo cienkich kryształów, tak zwanych wiskerów.

Technika metalurgii proszków polega na wyciskaniu mieszanin proszków metali z plastifikatorami przez małe otwory, a następnie na wyżarzaniu włókien, celem wypalenia plastifikatora. Ostatnim etapem w tej metodzie jest spiekanie włókien w atmo-

2

sferze redukującej. Sposób ten jest stosowany również dla materiałów metalowo-ceramicznych i ceramicznych, chociaż w tym ostatnim przypadku nie ma potrzeby stosowania atmosfery ochronnej podczas spiekania. Jeśli chodzi o włókna ceramiczne, to stosowanych jest cały szereg metod hodowania wiskerów, specyficznych dla każdego rodzaju materiału oraz znane są sposoby polegające na równoczesnym topieniu i ciągnięciu włókien z prętów ceramicznych na przykład z krzemionki. Dla uzyskania materiałów wysokoporowatych o dobrych własnościach, wymagana jest średnica włókien poniżej 100 mikrometrów.

Tak wytworzone włókna lub wełna poddawane są następnie cięciu na odcinki o długości od kilku do kilkunastu milimetrów, gdyż tylko włókna o takich wymiarach zapewniają podczas filcowania otrzymanie materiału o jednorodnym rozkładzie porowatości w całej objętości formówki. Ze względu na małą średnicę włókien, cięcie przeprowadza się na specjalnych urządzeniach o dużej wydajności. Filcowanie polega na osadzaniu pociętych włókien w cieczy dyspergującej, w formach z porowatym dnem o kształcie odpowiadającym końcowemu produktowi. Ciecz dyspergująca może spływać grawitacyjnie przez porowate dno lub można ją usuwać pod zmniejszonym ciśnieniem, względnie przez odwirowanie.

Konieczność stosowania filcowania wynika stąd, że włókna w przeciwieństwie do proszku mają bar-

dzo złą sytkość i niską gęstość nasypową. Podczas filcowania występuje zjawisko samoregulacji równomierności osadzania, które polega na tym, że przy odsysaniu cieczy w obszarach o większej grubości lub zagęszczeniu filcu maleje siła ssąca, a zatem włókna będą osiadały głównie w miejscach o mniejszym zagęszczeniu włókien. Ostatnim etapem w procesie wytwarzania wysokoporowatych materiałów z włókien jest operacja spiekania, którą przeprowadza się w sposób analogiczny jak dla materiałów proszkowych.

Wadą znanych sposobów wytwarzania wysokoporowatych spieków z włókien jest to, że składają się aż z czterech podstawowych operacji, z których każda wymaga stosowania specjalnych urządzeń, zatem jest bardzo pracochłonna i nieekonomiczna.

Celem wynalazku jest usunięcie tych wad i niedogodności przez opracowanie sposobu wytwarzania spieków, który eliminuje cięcie i filcowanie włókien. Aby osiągnąć ten cel wytyczono zadanie opracowania sposobu wytwarzania wysokoporowatych spieków z włókien metalowych, ceramicznych i metalowo-ceramicznych, w którym proces wytwarzania włókien i spiekania kształtek prowadzony byłby równocześnie.

Istota wytwarzania wysokoporowatych spieków sposobem według wynalazku polega na tym, że tkaninę z włókien organicznych nasycy się lub pokrywa związkiem metalu ulegającym rozkładowi na tlenek lub kilkoma związkami różnych metali, po czym formuje w wielowarstwowe pakiety za pomocą układania względnie nawijania oraz wyżarza w atmosferze utleniającej, a następnie spieka się w atmosferze redukującej w przypadku spieków metalowych i metalowo-ceramicznych, zaś w przypadku spieków ceramicznych spieka się bez stosowania atmosfery ochronnej.

Sposób według wynalazku nie wymaga żadnych urządzeń pomocniczych poza piecem do spiekania, co czyni go bardzo prostym i ekonomicznym.

Sposób wytwarzania według wynalazku polega na tym, że tkaninę z włókien organicznych, na przykład bawełnianą, nasycy się w roztworach wodnych soli metali lub w niskotopliwych solach metali, z których to metali lub ich tlenków ma zostać wykonany spiek.

Stosuje się sole, które podczas prażenia przechodzą w tlenki metali, na przykład azotany. W przypadku, gdy dostępne są sole nieulegające rozkładowi na tlenek, postępuje się inaczej, a mianowicie nasycy się tkaninę wstępnie w amoniaku a następnie zanurza w roztworze wodnym soli metalu. Na tkaninie wytrąci się wtedy wodorotlenek metalu, przechodzący podczas następnego prażenia w tlenek.

W przypadku wodorotlenków ulegających rozpuszczeniu w nadmiarze soli metalu, postępuje się odwrotnie: najpierw nasycy się tkaninę w roztworze soli metalu a następnie zanurza się ją w roztworze amoniaku. Nasyconą lub pokrytą solami tkaninę układa się w pakiety złożone z wielu warstw, których ilość zależy od założonej grubości spieku. Tkaninę można nie tylko układać w płaskie pakiety, lecz również nawijać na formy o różnych kształtach na przykład cylindryczne, stożkowe itp. Tak utworzone pakiety suszy się, a następnie wyżarza w po-

wietrzu w zakresie temperatur około 700°C w celu wypalenia nośnika organicznego. Pozostaje szkielet tlenku metalu, który zachowuje kształt tkaniny.

W przypadku spieków metalowych i metalowo-ceramicznych szkielet tlenkowy redukuje się i równocześnie spieka w atmosferze wodoru przy temperaturach zwykle stosowanych podczas spiekania proszków metali. W przypadku gdy chcemy uzyskać spiek ceramiczny, tlenkowy, spiekanie przeprowadza się w powietrzu. Porowatość i wielkość porów spieku można regulować przez dobór tkaniny organicznej o odpowiedniej gęstości oraz stężeniu roztworów stosowanych do nasycania i okresem nasycania. Czas i temperatura spiekania nie mają istotnego wpływu na porowatość, lecz decydują o wytrzymałości mechanicznej spieku. Spieki wytworzone w opisany powyżej sposób mogą zawierać oprócz makroporów między włóknami, również mikropory wewnątrz włókien. Roztwory używane do nasycenia tkaniny mogą zawierać kilka soli różnych metali i wtedy po redukcji i spiekaniu otrzymuje się spiek stopowy. W przypadku gdy jeden ze składników jest metalem o dużym powinowactwie do tlenu i tworzy tlenek, którego nie można zredukować do metalu w atmosferze wodorowej, na przykład aluminium, to otrzymuje się po redukcji i spiekaniu materiał metalowo-ceramiczny, a w szczególnym przypadku spiekany stop dyspersyjnie umocniony fazą nierozpuszczalną.

Przykład 1. Tkaninę bawełnianą wygotowaną w wodzie i wysuszoną, zanurza na okres 8 godzin w roztworze wodnym azotanu niklowego, zawierającego 800 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ w 1 litrze wody. Temperatura roztworu wynosiła około 20°C. Jeszcze mokrą tkaninę ułożono w płaski pakiet składający się z 20 warstw, który pod lekkim obciążeniem, aby uniknąć deformacji materiału suszono, a następnie prażono w powietrzu przy temperaturze 700°C aż do całkowitego wypalenia nośnika organicznego i rozkładu azotanu na tlenek. Prażenie wykonywano w piecu przystosowanym do spiekania w atmosferze wodorowej. Z kolei doprowadzono do pieca atmosferę wodorową i podwyższono temperaturę do 1100°C. Przy tej temperaturze przetrzymywano materiał w piecu przez 4 godziny. Otrzymano spiek metaliczny o porowatości około 80% i grubości włókien około 80 mikrometrów, który dawał się łatwo odkształcać plastycznie.

Przykład 2. Tkaninę bawełnianą wygotowaną w wodzie i wysuszoną, zanurza na 8 godzin w roztworze wodnym azotanu glinu, zawierającym 400 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ na 1 litrze wody. Temperatura roztworu wynosiła około 20°C. Jeszcze mokrą tkaninę ułożono w płaski pakiet składający się z 20 warstw, który pod lekkim obciążeniem, dla uniknięcia deformacji materiału, suszono a następnie prażono w powietrzu przy temperaturze 700°C, aż do całkowitego wypalenia nośnika organicznego i rozkładu azotanu na tlenek. Spiekanie wykonywano w powietrzu, przy temperaturze 1700°C przez okres 6 godzin. Otrzymano spiek ceramiczny z tlenku glinu, o porowatości około 70% i grubości włókien około 150 mikrometrów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wysokoporowatych spieków z włókien metalowych, ceramicznych i metalowo-ceramicznych, **znamienny tym**, że tkaninę z włókien organicznych nasycą się albo pokrywa związkami metalu ulegającym rozkładowi na tlenek, lub kilko-

ma związkami różnych metali, po czym formuje się w wielowarstwowe pakiety przez układanie względnie nawijanie, wyżarza w atmosferze redukującej w przypadku spieków metalowych i metalowo-ceramicznych lub bez stosowania atmosfery ochronnej w przypadku spieków ceramicznych.