

Warszawa, 14 czerwca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



0046 35/10

TEKA

2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 26461.

Kl. 80 b, 8/03.

Pilkington Brothers Limited
(Liverpool, Wielka Brytania).

**Sposób wytwarzania materiału ogniotrwałego, zawierającego zasadniczo
wyłącznie kryształy korundu spojone masą szklaną.**

Zgłoszono 19 września 1936 r.

Udzielono 5 kwietnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 21 września 1935 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy materia-
łów ogniotrwałych oraz sposobu ich wytwa-
rzania.

Produkty ogniotrwałe wytwarza się
zwykle przez wypalanie mieszaniny, zawie-
rającej głównie tlenek glinu i krzemionkę
albo ich związki, z dodatkiem lub bez do-
datku topnika takiego, jak spat polny, oraz
z dodatkiem zmieszanych odpadków mate-
riału ogniotrwałego. Wytworzony produkt,
jeżeli był wypalony w wysokiej temperatu-
rze, składa się z kryształów mullitu rozmie-
szczonych w masie szklistej i zawiera małą
ilość kryształów korundu albo go nie zawie-
ra wcale.

Jakość produktu ogniotrwałego zależy
od różnych jego cech charakterystycznych,
takich, jak odporność w wysokich tempera-
turach, wytrzymałość na zgniatanie, odpor-
ność na działanie topników i innych stopio-
nych substancji oraz gęstość.

Korund (będący tlenkiem glinowym w
postaci krystalicznej) jest znany, jako ma-
teriał bardzo odporny na działanie topni-
ków innych substancji stopionych. Prócz te-
go ma on bardzo wysoki punkt topnienia, a
mianowicie powyżej 2200°C. Materiał, skła-
dający się ze znacznej ilości korundu oraz
małej ilości szklistej substancji macierzy-
stej, wykazuje w wysokim stopniu właści-

wości korundu, jeśli idzie o odporność na działanie topników i t. d.

Dotychczas jedynym sposobem wytwarzania materiałów, zawierających głównie korund, jest stapianie tlenku glinowego w bardzo wysokiej temperaturze (około 2300°C) w piecu, ogrzewanym łukiem elektrycznym, po czym pozwala się tlenkowi glinowemu wykryształizować w postaci korundu. Cena takich materiałów jest bardzo wysoka i stosowanie ich poza kilkoma specjalnymi przypadkami nie opłaca się.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym materiał, zawierający w masie szklistej kryształy — głównie korundu — w większej ilości, wytwarza się w temperaturze zasadniczo niższej od punktu topnienia tlenku glinowego. Wytwarza się go z mieszaniny, złożonej zasadniczo z tlenku glinowego, krzemionki i (albo) ich związków oraz substancji zawierającej fluor. Temperatura wypalania materiału jest niższa od 1770°C. Stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki w mieszaninie obiera się tak, aby otrzymać w materiale wypalonym żądaną ilość korundu, przy czym temperaturę wypalania stosuje się dostatecznie niską, a ilość substancji zawierającej fluor — dostatecznie dużą, w celu zapewnienia nieobecności kryształów mullitu w materiale wypalonym. Zwiększając w mieszaninie stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki można dowolnie otrzymywać żądany stosunek ilości korundu do ilości szklistej masy, dzięki czemu możliwe się staje wytwarzanie materiału, składającego się całkowicie z korundu i niedużej ilości masy szklistej, wystarczającej jedynie do nadania materiałowi zwartości.

Przez dodawanie do mieszaniny tlenku glinowego z krzemionką substancji zawierającej fluor można regulować rodzaj oraz ilość kryształów w wytwarzanym materiale. Obierając odpowiednio stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki w mieszaninie, rodzaj i ilość substancji zawie-

rającej fluor oraz temperaturę wypalania można wytworzyć materiały o następujących składach:

1) materiał zawierający same kryształy mullitu rozmieszczone w masie szklistej;

2) materiał zawierający mieszaninę kryształów mullitu i korundu w masie szklistej;

3) materiał zawierający same kryształy korundu w masie szklistej, przy czym ilość tej masy można zmniejszyć do niezbędnego minimum, a wtedy produkt składa się prawie całkowicie z korundu.

Przy tak wielu zmiennych danych niemożliwe jest określenie materiałów otrzymywanych przy wszystkich zestawieniach składników masy, wskutek tego opisano poniżej tylko materiały otrzymane z pewnych określonych zestawień składników masy, a następnie ogólne wyniki, powodowane zmianą każdej ze zmiennych danych. W zakończeniu podano zestawienia składników, dające najlepsze produkty handlowe.

Ogólny skutek dodawania fluorku do mieszaniny, złożonej zasadniczo z tlenku glinowego i krzemionki, wynika z poniższego opisu materiałów, wytworzonych z szeregu mieszanin, w których ilości tlenku glinowego były kolejno coraz większe, przy czym do mieszaniny dodawano 10% fluorytu i wypalano mieszaninę w temperaturze 1720°C.

Stosując jako materiał wyjściowy jedynie kaolin, w którym stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki wynosi 0,81, otrzymuje się materiał, złożony z dużych kryształów mullitu, rozmieszczonych w znacznej ilości masy szklistej i wykazujący punkt mięknięcia około 1675°C. Dodając do kaolinu tlenku glinowego w ilościach stopniowo wzrastających osiąga się najpierw stopniowy wzrost ilości kryształów mullitu w stosunku do ilości masy szklistej i stopniowy wzrost punktu mięknięcia. Wyniki te osiągać maksimum przy stosunku ilości tlenku glinowego do ilości

krzemionki równym 1,34, przy czym temperatura mięknięcia wynosi 1730°C.

Przy dalszym zwiększaniu ilości tlenku glinowego zjawiają się kryształy korundu, zmieszane z kryształami mullitu; zwiększając ilość tlenku glinowego zwiększa się stosunek ilości korundu do ilości masy szklistej, a w wyniku zwiększenia ilości masy szklistej obniża się punkt mięknięcia materiału, aż do minimum wynoszącego około 1650°C przy stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równym około 2,7. Przy stosunku zbliżonym do tej wartości (przewyższającym nieco stosunek tych składników w mullicie) mullit znika i produkt składa się z kryształów korundu, rozmieszczonych w znacznej ilości szklistej masy macierzystej.

Przy zwiększaniu stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki powyżej wzmiankowanej wartości ilość masy szklistej obniża się, a temperatura mięknięcia materiału znowu wzrasta. Stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki można zwiększać korzystnie, aż do stosunku, przy którym ilość masy szklistej osiągnie minimum potrzebne do wytworzenia materiału zwartego, złożonego głównie, to jest prawie całkowicie, z korundu i posiadającego punkt topliwości 1730°C. Okazało się, że punkt ten osiąga się przy stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki wynoszącym około 15,6. Ze względu na koszt materiałów surowych oraz na łatwość postępowania korzystniejszy jest ze względów handlowych stosunek niższy.

Jeżeli ten sam szereg mieszanin wypala się w temperaturze 1540°C zamiast 1720°C, to okazuje się, w przeciwieństwie do tego, co zwykle następuje w mieszaninach gliny bez dodatku fluorku, że głównym wynikiem zastosowania niższej temperatury wypalania jest wzrost ilości korundu w stosunku do ilości mullitu w mieszaninach o małym stosunku ilości tlenku glinowego do krzemionki. Mullit znika, pozosta-

je zaś jedynie korund w przybliżeniu przy tym samym stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równym 2,7, a ilość korundu w stosunku do ilości masy szklistej można zwiększyć przy jednoczesnym wzroście punktu mięknięcia materiału podnosząc dalej wartość stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki.

W ten sposób przez dodanie 10% fluorku do mieszaniny tlenku glinowego z krzemionką można wypalając w stosunkowo niskiej temperaturze wytworzyć materiał ogniotrwały, w którym występują jedynie kryształy korundu. Zwiększając dalej stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki otrzymuje się produkt o bardzo wysokim punkcie mięknięcia, a ilość szklistej masy macierzystej można zmniejszyć do żadanego minimum.

Jeżeli obniży się ilość fluorku do 5% i wypali mieszaninę w temperaturze około 1720°C, to otrzymuje się produkty o bardzo wysokich punktach mięknięcia, lecz korund zjawia się dopiero przy znacznie wyższym stosunku ilości tlenku glinowego do krzemionki, wynoszącym powyżej 3, podczas gdy mullit występuje jeszcze nawet przy stosunku 2,8.

Jeżeli mieszaninę wypali się w temperaturze 1500°C, to mullit znika przy stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki, wynoszącym około 2,5, a przy wszystkich wyższych stosunkach występują jedynie kryształy korundu.

W temperaturze pośredniej 1600°C mullit występuje jeszcze przy stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równym około 3.

Jeżeli ilość fluorytu obniży się do 3%, a mieszaninę wypali w temperaturze 1600°C, to mullit występuje jeszcze przy wyższych stosunkach ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki. Zwiększenie ilości fluorytu powyżej 10% powoduje niepożądane obniżenie punktu mięknięcia wytwarzanego materiału.

Wynik zastąpienia fluorytu kriolitem, jako substancją zawierającą fluor, opisano poniżej. Kriolit może być minerałem naturalnym albo też może mieć syntetyczną postać fluorku sodowo-glinowego.

Przy użyciu 10% kriolitu oraz zastosowaniu temperatury wypalania 1700°C, otrzymuje się jako fazę krystaliczną wyłącznie mullit, aż do stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki, wynoszącego nieco powyżej 1, przy czym wytworzony produkt ma bardzo wysoki punkt mięknięcia około 1760°C. Przy zwiększaniu tego stosunku zjawiają się kryształy korundu, a punkt mięknięcia spada do minimum około 1700°C, gdy wartość stosunku jest równa około 1,75, a mullit znika. Przy wyższych stosunkach ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki fazę krystaliczną tworzy jedynie korund i w miarę zwiększania wzmiankowanego stosunku punkt mięknięcia materiału osiąga znowu bardzo wysokich temperatur.

Podczas wypalania tej mieszaniny w temperaturze około 1500°C zjawia się korund w większej ilości przy prawie tym samym stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki a mullit znika przy stosunku raczej niższym od około 1,6.

Na ogół zatem wynik dodawania kriolitu jest podobny do wyniku stosowania fluorytu przy wytwarzaniu produktów, zawierających w miarę wzrostu stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki najpierw tylko mullit (ze wzrostem punktu mięknięcia), następnie mullit i korund (z obniżeniem punktu mięknięcia), a wreszcie tylko korund, jako fazę krystaliczną (ze wzrostem punktu mięknięcia). Drugie i trzecie stadium występuje zresztą z kriolitem przy niższych stosunkach, a temperatury mięknięcia są wyższe.

Przy użyciu 20% lepidolitu (zawierającego około 5% fluoru), jako substancji zawierającej fluor, mieszanina, wypalana w temperaturze 1760°C, wytwarza jedynie

kryształy mullitu, aż do stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równego około 2,6 i tylko kryształy korundu powyżej stosunku równego około 4,7. Jeżeli mieszaninę wypala się w temperaturze 1600°C, to odpowiednie stosunki ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki wynoszą odpowiednio około 1,9 i 3,6.

Przy użyciu 10% fluorokrzemianu sodowego mieszanina, wypalana w temperaturze 1600°C, wytwarza jedynie kryształy mullitu, aż do stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równego około 1,6, a tylko kryształy korundu — powyżej stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równego około 2,4.

Jako substancji zawierającej fluor można użyć szkła opalowego. Mieszaninę, zawierającą 20% szkła opalowego z zawartością 6% fluoru, wypala się w temperaturze 1730°C, przy czym otrzymuje się tylko kryształy mullitu, aż do stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równego około 2,2.

Mieszanina, zawierająca 10% szkła opalowego, wytwarza jedynie kryształy mullitu, aż do stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równego 1,6, oraz tylko kryształy korundu — powyżej stosunku równego około 3,7; punkty te nie różnią się znacznie w temperaturach wypalania wynoszących 1600 i 1760°C.

Przy użyciu 10% fluorku magnezu mullit znika z mieszaniny, wypalanej w temperaturze 1750°C, przy stosunku ilości tlenku glinowego do krzemionki równym około 2,6.

Co się tyczy substancji zawierającej fluor, to należy używać substancji nie łatwo rozpuszczalnej w wodzie, a to wskutek tego, że jeżeli którakolwiek z substancji zostanie rozpuszczona w wodzie, której należy użyć koniecznie w mieszaninie, to substancja ta zostanie nierównomiernie rozmieszczona w mieszaninie podczas parowania wody w ciągu procesu suszenia. Dopu-

szczalny stopień rozpuszczalności zależy od ilości wody, użytej w mieszaninie, wobec czego nie można go ściśle określić. Wyrażenie „nie łatwo rozpuszczalna substancja zawierająca fluor” oznacza substancję, której tak mało rozpuszcza się w wodzie użytej w mieszaninie, iż można zupełnie pominąć wszelkie naruszenie jednorodności wytworzonego produktu, spowodowane rozpuszczeniem się tej substancji.

Najlepiej jest, zwłaszcza jeżeli ma się wytworzyć produkt złożony prawie całkowicie z korundu, używać substancji zawierającej fluor, tak lotnej w stosowanych temperaturach, aby większość jej zniknęła z produktu drogą ulotnienia.

Spośród substancji, zawierających fluor, najlepszym okazał się (przy uwzględnieniu również kosztu oprócz innych czynników) kriolit; odpowiednia jego ilość wynosi 6 — 10%.

Przy użyciu handlowych surowców najlepszymi mieszaninami były następujące:

bauksytu	93%
kriolitu	7%

z gliny o składzie 42,4% Al_2O_3 , 54,8% SiO_2 , 1,5% Fe_2O_3
0,2% CoO i 1,1% zasad i t. d.... 20%
tlenku glinowego 72%
kriolitu 8%

Stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki w tej mieszaninie wynosi 7,3, a otrzymany produkt zawiera około 85% korundu.

Można stosować mniej czyste materiały niż wyżej wzmiankowana glina i bauksyt, lecz wytworzone produkty ogniotrwałe są gorsze, zwłaszcza jeżeli zanieczyszczenia zawierają topniki.

Jeżeli pożądanym jest wytworzenie produktu, zawierającego jedynie korund (jako fazę krystaliczną) w masie szklistej i wykazującego określony procent korundu przy użyciu danej ilości substancji, zawie-

przy czym użyty bauksyt wykazywał następujący skład:

Al_2O_3	82,9%
SiO_2	14,3%
Fe_2O_3	0,5%
CaO	0,1%
zasady i t. d.	2,2%

Stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki w tej mieszaninie wynosi 5,8, przy czym otrzymuje się materiał, zawierający około 82% korundu.

W opisie podane ilości są obliczone w stosunku do materiału bezwodnego.

Dobry materiał wytworzono z powyższej mieszaniny przy użyciu 30% surowych materiałów i 70% odłamków materiału wytworzonego z tych samych surowców oraz dodatku 7% wody i wypaleniu w temperaturze 1510 — 1520°C.

Inną mieszaniną, dającą nawet lepszy materiał, wypalana w przybliżeniu w tej samej temperaturze, lecz droższa składa się:

rającej fluor, to oblicza się odpowiedni stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki i wytwarza mieszaninę o wyższym stosunku, pozostawiając pewien zapas na niedokładne zmieszanie składników oraz wliczając krzemionkę, wprowadzaną ewentualnie z substancją zawierającą fluor. Jeżeli wybrany stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki wynosi 5 lub więcej, wtedy prawie we wszystkich przypadkach, jakie mogą się zdarzyć w praktyce przy użyciu ilości substancji, zawierającej fluor, i temperatury wypalania, podanych w przykładach opisanych powyżej,

produkt będzie zawierał tylko korund, jako fazę krystaliczną. Jeśli jednakże okaże się, że produkt zawiera mullit, to należy albo obniżyć temperaturę wypalania, albo też należy zwiększyć ilość substancji zawierającej fluor albo wreszcie trzeba zastosować oba te zabiegi, aż mullit zniknie z produktu i otrzyma się produkt o wysokim punkcie mięknienia; obniżanie temperatury wypalania i (albo) zwiększanie ilości substancji zawierającej fluor należy stosować aż poza punkt, w którym zniknie mullit.

Próby, jakie mogą być konieczne do ustalenia warunków, w których znika mullit, można wykonywać wytwarzając bardzo małe bloki lub stożki, rozpuszczając szklistą masę macierzystą w kwasie fluoro-wodorowym i oglądając pozostające kryształy pod mikroskopem, czy nie ma kryształów mullitu w kształcie wydłużonych igieł. Należy zaznaczyć, że w produkcie wytworzonym z mieszaniny, która właściwie daje sam korund, może się znajdować nieco kryształów mullitu z powodu niedokładnego zmieszania materiałów.

Rozumie się, że produkt taki podlega również ochronie według wynalazku.

Głównymi składnikami mieszaniny, służącej do wytwarzania materiału, zawierającego sam korund, jako fazą krystaliczną, muszą być oprócz substancji zawierającej fluor także tlenek glinowy i krzemionka albo ich związki, lecz część tych materiałów musi się znajdować w postaci plastycznej, gdyż w przeciwnym przypadku wytworzone produkty są proszkowate; bauksyt np. jest dostatecznie plastyczny.

Okres czasu wypalania mieszanin jest czynnikiem, którego nie można określić, gdyż zależy on w znacznym stopniu od wielkości i kształtu wytworzonego bloku oraz od szybkości, z jaką podnosi się temperaturę pieca. Należy go więc określić za pomocą prób w odniesieniu do każdego poszczególnego kształtu i typu bloku oraz do rodzaju użytego pieca. Jako wskazówkę o-

rientacyjną można podać, że energia potrzebna do wytworzenia produktów według wynalazku jest zasadniczo mniejsza od energii potrzebnej do wytworzenia produktów o dobrej jakości bez dodatku substancji zawierającej fluor.

Bloki, wytworzone zgodnie z wynalazkiem niniejszym, mogą mieć rozmaite kształty, zwykle stosowane przy wyrobie takich bloków ogniotrwałych. Można je wytwarzać bezpośrednio z materiałów surowych, lecz wtedy zmniejszanie się objętości bloku jest zbyt duże. Najlepiej jest rozetrzeć odpadki bloków, wytworzonych z mieszaniny według wynalazku i złożonej z kryształów korundu rozmieszczonych w masie szklistej, i dodać spoiwa, złożonego w przybliżeniu z tych samych surowców, a potem z tej mieszaniny wytworzyć produkt i następnie wypalić go.

Kryształy, nazywane w opisie „mullitem”, są najprawdopodobniej jedynie mullitem. Ponieważ jednak kryształy syllimanitu niezbyt łatwo można odróżnić od kryształów mullitu, więc niektóre kryształy, o ile są drobne, mogą być syllimanitem.

Szklista masa jest na ogół bezpostaciowa, lecz przypadkowo może zawierać nieco substancji krystalicznej rozpuszczalnej w kwasie fluorowodorowym. Taka substancja krystaliczna jest użyteczna tylko o tyle, o ile użyteczna jest szklista masa przy wytwarzaniu produktu zwartego, wobec czego też uważa się ją za część tej masy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania materiału ogniotrwałego, zawierającego zasadniczo wyłącznie kryształy korundu spojone masą szklistą, znamienny tym, że mieszaninę, złożoną zasadniczo z tlenku glinowego i krzemionki i ich związków oraz substancji zawierającej fluor albo z samych tylko związków tlenku glinowego i krzemionki oraz substancji zawierającej fluor, wypala się w temperaturze zasadniczo niższej od

temperatury punktu topnienia tlenku glinowego.

2. Sposób według zastrz. 1 znamieny tym, że jako substancji zawierającej fluor używa się nie łatwo rozpuszczalnej substancji zawierającej fluor, a część mieszaniny, złożonej zasadniczo z tlenku glinowego i krzemionki albo ich związków, — w postaci materiału plastycznego, przy czym produkt wytworzony z tej mieszaniny wypala się w temperaturze poniżej 1770°C .

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że w celu zapewnienia nieobecności w wypalonym materiale kryształów mullitu obiera się stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki, jak również ilość substancji zawierającej fluor dostatecznie duże, a temperaturę wypalania — stosunkowo niską.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że jako substancji zawierającej fluor używa się fluorytu, kriolitu, lepidolitu, fluorokrzemianu sodowego, fluorku magnezu, szkła opalowego lub mieszaniny kilku tych substancji.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że do mieszaniny tlenku glinowego z krzemionką dodaje się 5 — 10% kriolitu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 3 albo 5, znamieny tym, że stosuje się mieszaninę tlenku glinowego z krzemionką, składającą się z bauksytu z dodatkiem lub bez dodatku tlenku glinowego, albo z gliny zawierającej 40 — 50% Al_2O_3 , albo z kaolinu z dodatkiem tlenku glinowego.

7. Sposób według zastrz. 1 — 3, 5 i 6, znamieny tym, że do mieszaniny tlenku glinowego i krzemionki dodaje się rozdrobnionego produktu, wytworzonego z mieszaniny tlenku glinowego, krzemionki i substancji zawierającej fluor, po czym otrzymaną mieszaninę wypala się w temperaturze 1770°C .

Pilkington Brothers
Limited.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.