



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 164883

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁸ B 01 D 39/20

(21) Patentsøknad nr.	851573	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	19.04.85	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Løpedag	19.04.85	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	24.10.85
		(44) Utlegningsdag	20.08.90
(71)(73) Søker/Patenthaver	SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG, CH-3965 Chippis, CH.	(72) Oppfinner	JERRY WAYNE BROCKMEYER, Hendersonville, NC, US.

(74) Fullmektig Siv.ing. Henrik Levkowitz,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 23.04.84, US, nr. 602683,
26.09.84, US, nr. 654391.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV KERAMIKK-
SKUMFILTER.

(57) Sammendrag Et filter av keramikk med åpen skumstruktur for filtrering av metallsmelter er fremstilt ved impregnering av et polymerskum med en keramisk oppslemning som inneholder et fosfatbindemiddel. Etter impregneringen presses overskuddsmengde av oppslemningen ut, hvorpå skummaterialet tørkes og oppvarmes i sådan grad at polymerskummet nedbrytes og flyktiggjøres. Det resulterende keramiske skum brennes så inn med temperaturer på 1660° eller mer og derved sintres således at nevnte keramikk med åpen skumstruktur oppnås. Ved en lignende fremgangsmåte kan det også anvendes en oppslemning som inneholder et forenet aluminiumhydroksyd, og innbrenningen finner da sted ved minst 1093°C. Det oppnås i begge tilfeller et keramikkfilter med åpencellet skumstruktur og hvor keramikken er hovedsakelig fosfatfri, mens de enkelte keramikkkrystaller er fast innbyrdes sammensintret. Et sådant filter egner seg for filtrering av mange slags metallsmelter, og særlig for filtrering av jern- og stålsmelter.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 148381 (C22B 9/02),
Int.(WO) patentsøknad, publ.nr. 82/03339,
BRD (DE) patent nr. 944725 (12d 25/02),
USA (US) patent nr. 3893917 (210/69).

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av et filter av kermaikk med åpen skumstruktur for filtrering av metallsmelter.

Fra teknikkens stand er det kjent å anvende porøse keramiske skummaterialer som filter for metallsmelter, særlig aluminium, slik det f.eks er beskrevet i US-PS 3.893.917, 3.947.363, 3.962.081, 4.024.056, 4.024.212, 4.075.303, 4.265.659, 4.342.644 og 4.343.704. Disse filtre fremstilles først og fremst av fosfatbundne ildfaste materialer under tilførsel av forskjellige andre tilsatsstoffer, samt ved innbrenning ved temperaturer på omtrent 1.093°C for å oppnå fast binding. Se f.eks den fremgangsmåte som er beskrevet i US-PS 3.962.081. Sådanne ildfaste materialer er egnet for anvendelse i aluminiumsindustrien og motstår lett de fleste aluminiumlegeringer, som vanligvis støpes ved 704°C . De er imidlertid uegnet for mange andre potensielle anvendelser på grunn av sin lave fasthet og ringe kjemiske bestandighet. For å overvinne noen av disse ulemper er det videre kjent, f.eks. fra NO patent nr. 148.381 og internasjonal (WO) patentansøkning nr. 82/03339, å fremstille keramiske filtre ved hjelp av fosfatbindemiddel, f.eks. fremstilling av et filter av aluminiumoksyd ved hjelp av et aluminiumortofosfat-bindemiddel. Slike filtre har imidlertid ikke alltid tilfredsstillende egenskaper, da de oppviser lav materialfasthet og dårlig kjemisk stabilitet, særlig ved filtrering ved høyere temperaturer, spesielt ved filtrering av jernholdige metallsmelter.

Det er derfor et formål for foreliggende oppfinnelse å komme frem til en fremgangsmåte for fremstilling av et filter som har de ønskede egenskaper ved de kjente keramiske filtre, særlig deres høye porøsitet, deres lave trykktap, deres store geometriske overflate og slyngede strømningsbaner, men dessuten har overvunnet disse filtres nevnte ulemper med hensyn til manglende mekanisk og termisk fasthet og lave kjemiske bestandighet samt dessuten tillater et utvidet anvendelsesområde, særlig ved høye temperaturer og i forbindelse med jernmetaller.

De fremstilte produkter ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen bør herunder fremfor alt utmerke seg ved høy fasthet og gunstige kjemiske egenskaper, hvilket innebærer at de bør ha forbedrede mekaniske, termiske og kjemiske egenskaper sammenlignet med hittil kjente keramiske skumstoffer.

Oppfinnelsen gjelder således en fremgangsmåte for fremstilling av et keramikkskumfilter for filtrering av smeltet metall, hvor det først dannes åpencellet organisk polymerskum og derpå dette skummaterial impregneres med en vandig oppslemming av en tiksotrop keramisk materialsammensetning med et fosfatbindemiddel i en mengdeandel på minst 8%, hvorpå det impregnerte polymerskum tørkes og oppvarmes for å fjerne dets organiske komponent.

På denne bakgrunn av kjent teknikk har så fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen som særtrekk at det keramiske material innbrennes ved forhøyet temperatur til minst 1.660°C i slik forut bestemt tid at fosfatbindemiddelet fordampes og det gjenværende fosfatfri ildfaste keramikkmaterial sammensintres til et skumfiltermaterial med nedsatt porøsitet mellom keramikk-kornene, tilsvarende en mikroporøsitet på mindre enn 5%.

Et filter fremstilt ved oppfinnelsens fremgangsmåte er kjennetegnet ved at det i det vesentlige er fosfatfritt og fortrinnsvis inneholder mindre enn 2 vekt% fosfat i form P_2O_5 , og de enkelte keramikkpartikler er tett sammensintret for derved å nedsette porøsiteten mellom partiklene i så høy grad som mulig og derved danne den nevnte mikroporøsitet på mindre enn ca. 5%.

Den keramikk som filteret kan bestå av, fremstilles fortrinnsvis fra en oppslemming som inneholder 8 - 30 vekt% og helst 9 - 25 vekt% fosfatbindemiddel.

Et foretrukket bindemiddel er aluminiumortofosfat, men også andre fosfatbindemidler kan anvendes, slik som f.eks. fosforsyre, aluminiumfosfat, alkalimetallfosfat, slik som natriumheksametafosfat, etc. Oppslemmingens andel av fosfatbindemiddel er beregnet ut i fra den foreliggende mengde keramisk material i fast form.

Den angitte mengdeandel av bindemiddelet er således alltid oppgitt i forhold til den totale mengde tørrmaterial i den keramiske sammensetning, hvilket vil si uten hensyn til vanninnholdet i oppslemmingen.

Fremgangsmåten for fremstilling av nevnte filter utføres slik at et nettaktig utformet, åpencellet organisk polymerskum impregneres med en vandig oppslemming som oppviser tiksotrope egenskaper og inneholder keramiske materialer og bindemiddel, hvorpå overskuddsmengden av oppslemmingen fjernes og det sjiktpåførte polymerskum tørkes og oppvarmes i sådan grad at det organiske polymerskum spaltes og flyktiggjøres. Det resulterende keramiske skum innbrennes ved nevnte forhøyede temperatur, således at det frembringes et keramisk skum, hvis nettverk består av keramisk material, og det fremstilte filter oppviser en åpen cellestruktur bestående av et stort antall innbyrdes forbundne hulrom som er omgitt av et nettverk av keramikk.

Ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse anvendes et fortrinnsvis hydrofobt, åpencellet organisk polymerskum, fortrinnsvis et polyuretanskum.

I henhold til oppfinnelsen fremstilles keramikken med åpencellet skumstruktur med utgangspunkt fra et åpencellet, fortrinnsvis hydrofobt og fleksibelt organisk polymerskum, slik som f.eks. polymeruretan-skum eller cellulosederivat-skum. Et sådant skum kan oppvise mellom 2 og 40, fortrinnsvis mellom 20 og 30 porer pr. cm lineær lengde. Skummet må utbrennes eller flyktiggjøres ved en temperatur som ligger under innbrenningstemperaturen for det anvendte keramiske material.

164883

4

Den anvendte vandige keramiske oppslemming er tiksotrop og bør oppvise gode flyteegenskaper samt inneholde de materialer som skal anvendes for fremstilling av vedkommende keramiske skum suspendert i vann i en andel som ikke er kritisk og kan beløpe seg til 10 - 50 vekt%. Typiske keramiske materialer som kan anvendes omfatter aluminiumoksyd, oksydleire, zirkoniumoksyd, zirkoniumsand, mullitt og silisiumkarbid eller blandinger av disse materialer. Partikkelstørrelsen bør tilsvare 75 mesh og finere samt fortrinnsvis 270 til 400 mesh og finere. Oksydleire foretrekkes som ildfast material, men i prinsipp kan det anvendes ethvert ildfast material som egner seg for bruk sammen med et fosfatbindemiddel og oppviser en sintringstemperatur som ligger høyere enn den temperatur som er nødvendig for å drive bort fosforbestanddelene.

Et passende stykke fleksibelt organisk skumstoff av nevnte art impregneres på sådan måte med vandig keramisk oppslemming at skumstoffets nettverk helt overtrekkes av oppslemmingen og dets hulrom fylles. Vanligvis neddykkes skummaterialet i oppslemmingen bare en kortere tid som er tilstrekkelig til å sikre en fullstendig impregnering av skummet, som herunder eventuelt sammentrykkes og deretter atter tillates utvidet til opprinnelig form og størrelse.

Det impregnerte skum presses så sammen for å fjerne en del, men ikke mer av oppslemmingen enn at vedkommende nettverk av organisk skummaterial forblir overtrukket med oppslemming, mens et antall porer jevnt fordelt og uten opphopning gjennom hele skumstoffstykket forblir lukket av oppslemming. Derved oppnås sterkt slyngede gjennomløpskanaler i sluttproduktet. Ved en kontinuerlig utført fremstillingsprosess kan således det impregnerte skum føres gjennom en eller flere forinnstilte valsepar, for derved å presse ut den ønskede mengde av oppslemming fra skumstykket, samtidig som den ønskede impregneringsgrad opprettholdes. Pressingen kan naturligvis også utføres manuelt, idet det fleksible skumstoff sammentrykkes i ønsket grad. I denne fase er skumaterialet fremdeles elastisk og kan, hvis så ønskes, formes til passende strukturer

for spesielle filtreringsformål, f.eks. krumme plater, hulsylindere, etc. Det er imidlertid da nødvendig å fastholde det således formede skummaterial på vanlig måte i den oppnådde form inntil det organiske substrat er nedbrudt eller fortrinnsvis inntil keramikkmaterialer er sintret. Det impregnerte skum tørkes så på i og for seg kjent måte, f.eks. ved lufttørring eller hurtigtørring ved temperaturer på 100 - 700° C og i løpet av et tidsrom på 15 min. til 6 timer eller eventuelt ved mikrobølgetørk. Lufttørring fordrer ca. 8 til 24 timer. Etter tørringen oppvarmes det behandlede skumstykke inntil nedbrytning og utdrivning av skumstoffet og sintring av det keramiske overtrekk oppnås.

Innbrenningen finner sted ved en temperatur på minst 1.660° C, fortrinnsvis ved minst 1.676° C, og denne temperatur bør opprettholdes 15 min. til 10 timer for å oppnå fullstendig nedbrytning og utdrivning av det foreliggende nettverk av fleksibelt organisk skum, samt derpå utdrivning av fosfatan delen og endelig sintring av det keramiske material.

Det oppnådde produkt er en porøs, sintret keramikk med skumstruktur og som hovedsakelig er fosfatfri, hvilket vil si at den inneholder mindre enn 2 vekt% fosfat, uttrykt som P_2O_5 , og som utmerker seg ved bedre mekaniske, termiske og kjemiske egenskaper enn de hittil kjente keramiske skumstoffer. Keramikk med åpen celler struktur er kjennetegnet ved at den inneholder et stort antall innbyrdes forbundne hulrom, som er omgitt av et nettverk av keramisk material. Ved fremstilling i henhold til oppfinnelsens fremgangsmåte er de enkelte keramikpartikler i keramikknettverket tett sammensintret, for derved å holde porøsiteten mellom partiklene så lav som mulig og oppnå en mikroporøsitet som er mindre enn ca. 5%. Fortrinnsvis oppviser keramikken i åpen celler struktur et antall lukkede porer som er regelmessig fordelt over strukturen, hvilket øker slyngningen av strømningsbanene gjennom keramikkstrukturen.

164883

6

Den nevnte fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen fører til at strukturen som helhet krymper inntil 15% i hver lengderetning, og det fremkommer da keramikklegemer som med utgangspunkt fra polymerskum med 2 til 40 porer pr. lengdeenhet oppviser 1,7 - 34 porer pr. cm lengde, og det oppnås en nedsettelse av makroporøsiteten eller grovporøsiteten av filterlegemet som helhet. Ved et filter fremstilt i samsvar med oppfinnelsens fremgangsmåte beløper makroporøsiteten seg til ca. 85%, mens den uten fremgangsmåte-trinnene i henhold til oppfinnelsen vil være omtrent 90%.

Forskjellige fremgangsmåter for fremstilling av keramiske skummaterialer for metallsmeltefiltre er også beskrevet i US-PS 3.962.081, 4.075.303 og 4.024.212, og opplysningene i disse skrifter kan hensiktsmessig også anvendes i forbindelse med foreliggende oppfinnelsesgjenstand.

Filteret fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse er på grunn av sine gunstige mekaniske, termiske og kjemiske egenskaper vel egnet for filtrering av metallsmelter, slik som smelter av jern, jernlegeringer og stål.

Utførelseseksempel

Forskjellige prøver ble fremstilt ved impregnering av et handelsvanlig, hydrofobt og åpencellet polyuretanskumstoff med keramisk oppslemming, idet oppslemmingens faststoff inneholdt 98 vekt% oksydleire og 2 vekt% montmorillonitt som reologisk hjelpemiddel. Tilsatt ble også ca. 30 vekt% aluminiumortofosfat i form av en 50 vekt% vandig løsning, hvor prosentandelen er angitt som andel av den samlede vekt. Prøvene ble tørket ved temperaturer på henholdsvis 1.093° C, 1.577° C, 1.635° C, 1.660° C, 1.676° C og 1.699° C, samt innbrent i løpet av et tidsrom på 5 timer. Prøvene ble så underkastet kjemisk analyse og utprøving med hensyn på trykkfastighet og kjemisk bestandighet. Det vil nå bli redegjort for resultatene av disse prøver.

Prøveresultatene viser tydelig at de prøver som ble innbrent ved ca. 1.093° C, hovedsakelig inneholdt mer enn 2 vekt% fosfat, uttrykt ved P_2O_5 , mens de innbrente prøver ved 1.660° C og høyere temperaturer i det vesentlige ble funnet fosfatfrie, hvilket vil si at de inneholdt mindre enn 2 vekt% fosfat, uttrykt som P_2O_5 . Videre var i alle tilfeller de prøver som var innbrent ved 1.660° C og høyere temperaturer kjennetegnet ved at de enkelte keramikpartikler var tett sammensintret, og at porøsiteten mellom partiklene var nedsatt i størst mulig grad, således at mikroporøsiteten var mindre enn 5%.

De etterfølgende tabeller I og II viser de forskjellige oppnådde egenskaper ved de forskjellige innbrenningstemperaturer, hvorunder utgangsmaterialets tykkelse i alle tilfeller var 5,10 cm.

TABELL I

Trykkfasthet, densitet og tykkelse for keramiske skum innbrent ved forskjellige temperaturer.

Innbrenning °C	1.093	1.577	1.635	1.660	1.676	1.699
Antall prøvestykker	8	10	9	11	10	10
Trykkfasthet kg/cm ²	10,28	11,01	9,70	10,12	14,30	18,52
Tilsynelatende densitet g/cm ³	0,31	0,36	0,33	0,37	0,37	0,39
Tykkelse cm	5,10	4,87	4,82	4,64	4,41	4,48

De fasthetsdata som er angitt øverst i tabell I oppviser en sterk økning ved temperaturer over 1.676° C, mens en godtagbar fasthet allerede er oppnådd ved 1.660° C. De angitte data viser videre at den tilsynelatende densitet tiltar og tykkelse

164883

8

sen avtar, hvilket tyder på en krympning som fremkommer ved tap av porøsitet i veggene, nemlig ved den dannede mikroporøsitet.

TABELL II

Kjemisk bestandighet av keramiske skummaterialer innbrent ved forskjellige temperaturer.

Innbrenningstemperatur/Vekttap i (%):

°C	10%NaOH	10%HNO ₃	10%H ₂ SO ₄	10%HCL	10%CH ₃ COOH
1.093	Prøvene forfalt i løsningene				
1.577	13,4	12,5	12,6	10,5	1,5
1.635	10,4	10,5	10,6	10,6	1,4
1.660	8,8	10,1	8,1	9,2	1,6
1.676	3,6	4,9	4,4	5,5	1,1
1.699	2,7	2,0	2,2	1,4	0,9

Prøvenes kjemiske bestandighet ble bestemt ved at forut innveide filterprøver ble neddykket i de forskjellige løsninger i 5½ dag. Prøvene ble så fjernet fra løsningene, vasket og tørket samt veid på nytt. De innbrente prøver ved 1.093° C forfalt eller myknet i sådan grad at de ikke kunne tas ut i ett stykke fra løsningene. Ingen vekttapsdata ble således registrert for denne innbrenningstemperatur. For de andre prøvestykker var vekttapene som ovenfor angitt i tabellen. Ved 1.660° C og i enda høyere grad ved 1.676° C synes en sterk endringstendens å ha inntrådt.

På denne måte oppnår man, slik det vil fremgå av det ovenfor angitte, et keramisk skumstoff med forbedrede fasthetsegenskaper og øket kjemisk holdbarhet.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et keramikkskumfilter for filtrering av smeltet metall, hvor det først dannes åpencellet organisk polymerskum og derpå dette skummaterial impregneres med en vandig oppslemming av en tikotrop keramisk materialsammensetning med et fosfatbindemiddel i en mengdeandel på minst 8%, hvorpå det impregnerte polymerskum tørkes og oppvarmes for å fjerne dets organiske komponent,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det keramiske material innbrennes ved forhøyet temperatur til minst 1.660° C i slik forut bestemt tid at fosfatbindemiddelet fordampes og det gjenværende fosfatfri ildfaste keramikkmaterial sammensintres til et skumfiltermaterial med nedsatt porøsitet mellom keramikkkornene, tilsvarende en mikroporøsitet på mindre enn 5%.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som nevnte polymerskum anvendes et polyuretanskum.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det keramiske material innbrennes ved nevnte temperatur på minst 1.660° C i en forut bestemt tid fra 15 minutter til 10 timer.
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det keramiske material innbrennes ved en temperatur større eller lik 1.676° C.
5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminiumoksyd anvendes som nevnte keramiske material.

164883

10

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminiumortofos-
fat anvendes som nevnte fosfatbindemiddel.