



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.10.77 (P. 201412)

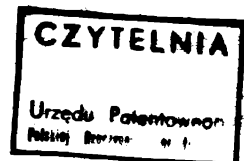
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.05.79

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1982

Int. Cl.²

C01B 25/32



Twórcy wynalazku: Kazimierz Bednarczyk, Alfred Sikorski, Adam Marciszewski, Zygmunt Musioł, Maria Dobosz, Jerzy Ganczarek, Jan Ładziak, Jan Czyż

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania fosforanu wapniowego

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosforanu wapniowego przydatnego do sporządzania pokryć do form odlewniczych, szczególnie w hutnictwie miedzi.

Dla uniknięcia trudności z usuwaniem wlewków z form jak również dla uzyskania wlewków o odpowiedniej powierzchni, formy odlewnicze powlekane są, przed napełnieniem ich stopioną miedzią, cienką warstewką substancji mineralnej. Powlekanie prowadzi się za pomocą pędzli lub natrysku stosując wodną zawiesinę substancji. Jako substancję mineralną do wlewków na druty stosuje się fosforan wapniowy. Ponieważ otrzymywany z kości zwierzęcych fosforan wapniowy nie zapewnia powtarzalności wyników w odlewnictwie, wprowadza się fosforan syntetyczny otrzymywany przez reakcję kwasu fosforowego z związkami wapnia. Zarówno fosforan wapniowy naturalny jak i syntetyczny posiadają typowe widmo rentgenowskie hydroksyapatytu i skład chemiczny odpowiadający wzorowi: $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Znany sposób wytwarzania syntetycznego hydroksyapatytu dla odlewnictwa przedstawiony w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3,378,541, polega na neutralizacji, wodorotlenku lub węglanu wapnia za pomocą kwasu fosforowego użytego w ilości stechiometrycznej w stosunku do związku wapniowego tak, by otrzymać produkt neutralizacji stanowiący zawiesinę hydroksyapatytu w wodzie. Następnie zawiesinę tę suszy się do zawartości 30%

2 wody, kalcynuje w zakresie temperatur $700^\circ - 1100^\circ\text{C}$ i mieli.

Produkt otrzymany opisanym sposobem nie spełnia warunków stawianych przy stosowaniu fosforanu wapnia do powlekania form odlewniczych, jeśli chodzi o zmywalność.

Badania własne wykazały, że syntetyczny hydroksyapatyt nadaje się do powlekania, jeżeli spełnia między innymi dwa warunki, a mianowicie: przylega cienką warstwą do formy i nie ulega zdmuchiowaniu sprężonym powietrzem oraz jest dobrze zmywalny wodą po ukończonym cyklu odlewniczym zarówno z wlewków jak i form odlewniczych.

Pozostałe i znane z praktyki warunki to niskie straty prażenia i niska zawartość niektórych zanieczyszczeń. Warunki te mogą być spełnione w prosty i oczywisty sposób przez dobór odpowiednich substratów oraz dobór czasu i temperatury kalcynacji.

Sposób wytwarzania fosforanu wapniowego przydatnego do powlekania form odlewniczych według wynalazku, polega również na neutralizacji wodnej zawiesiny węglanu, tlenku lub wodorotlenku wapnia kwasem fosforowym. Badania wykazały, że stosowanie stechiometrycznych ilości reagentów przy neutralizacji nie ma żadnego wpływu na własności użytkowe produktu jeżeli stosunek molowy Ca/P zawarty jest w granicach od 1,4 — 1,85; stosunek

ten w przypadku ilości stechiometrycznych wynosi 1,666.

Taki stosunek molowy uzyskuje się jeżeli neutralizację prowadzi się przez dozowanie kwasu fosforowego do zawiesiny wodnej związku wapnia, aż do uzyskania pH w granicach od 5,0 do 8,0 przy czym stężenie zawiesiny przed i po neutralizacji nie ma znaczenia pod warunkiem, że zawiesina zdalna jest do dokładnego wymieszania.

Otrzymany osad po odfiltrowaniu i podsuszeniu, poddaje się kalcynacji w temperaturze ponad 700°C. Następnie kalcynat miesza się z wodą w stosunku wagowym 1 część kalcynatu na 1 do 6 części wody, mieli i suszy w suszarce rozpyłowej tak, by przynajmniej 50% produktu posiadało ziarno o średnicy poniżej 2 mikronów.

Produkt po zmieszaniu z wodą w ilości takiej, aby zawartość fazy stałej wynosiła do około 20% wagowych wykazuje bardzo dobre własności jako smar odlewniczy przy nanoszeniu go przez natrysk na gorące formy stosowane przy odlewaniu wlewków miedzianych.

Przykład. Do zawiesiny 776 g wapna hydratyzowanego w 6677 g wody demineralizowanej dodaje się 75% kwas ortofosforowy, dozując równomiernie w czasie około 2 godzin, ciągle mieszając aż do uzyskania pH = 6,2. Wytrącony osad oddziela się na prasie filtracyjnej, podsusza i kalcynuje

w temperaturze 800°C w ciągu 1 godziny. Kalcynat miesza się z wodą w stosunku wagowym 1 : 2, mieli i następnie suszy na suszarce rozpyłowej. Otrzymany w ilości 970 g produkt, posiada następujące własności:

- Straty prażenia w czasie 1 godziny w temperaturze 800°C 1,5%
- Ilość materiału o średnicy ziarn poniżej 2 mikronów 55%
- Waga pokrycia 10 mg/cm²
- Przyczepność do form dobra
- Zmywalność wodą bardzo dobra

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania fosforanu wapniowego zwłaszcza do sporządzania pokryć do form odlewniczych, przez neutralizację wodnej zawiesiny węglanu, tlenku lub wodorotlenku wapnia kwasem fosforowym, **znamienny tym**, że neutralizację prowadzi się ciągle mieszając do uzyskania pH zawiesiny w zakresie 5 do 8, a otrzymany osad po odfiltrowaniu, podsuszeniu i kalcynacji, miesza się z wodą w stosunku 1 części kalcynatu na 1 do 6 części wagowych wody, mieli i suszy w suszarce rozpyłowej w taki sposób, by przynajmniej 50% produktu posiadało ziarno o średnicy poniżej 2 mikronów.