

15 grudnia 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



CO3C, 3/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 4151.

Vladislav Skola
(Pilzno, Czechosłowacja).

Kl. 32-1.

32 b 3/14

Sposób wyrobu szkła.

Zgłoszono 22 sierpnia 1923 r.
Udzielono 6 lutego 1926 r.

Szkło borowokrzemowe wyrabia się z mieszaniny, zawierającej oprócz tlenu krzemowego i tlenu borowego również tlenki metalów ciężkich, które zwiększają topliwosć mieszaniny i odporność szkła borowokrzemowego na odczynniki chemiczne (np. ZnO , Al_2O_3). Tlenki te podnoszą jednak znacznie współczynnik rozszerzalności szkła. Szkło borowokrzemowe, zawierające tylko tlenek krzemowy, borowy i alkalia, rozpuszczałoby się z łatwością w substancjach chemicznych, a zwłaszcza w ługach; w celu uczynienia go przeto odporniejszem na wpływy chemiczne należy dodawać doń ciał, któreby tę odporność powiększały.

Dodatek tlenu wapniowego i magnezowego lub im podobnych połączeń w układzie perjodycznym uważany jest za

nieodpowiedni, gdyż, zwiększając znacznie współczynnik rozszerzalności szkła, szkło borowokrzemowego jednak nie czyni odpornym.

Tego zdania są Sullivan i Taylow w amerykańskim swym patencie z dnia 27/V 1919 r. Nr 304625, str. 3, wiersz 66 — 73.

Ponieważ stwierdzono, że żaden z tlenków odpowiedniej grupy wapniowej lub magnezowej układu perjodycznego nie podnosi odporności szkła i nie ułatwia jego wyrobu (formowania), a obecność ich czyni szkło twardem i bardzo rozszerzalnem, należy ich wobec tego unikać.

Magnezja jest przez hutników zapoznawana; można rzec, iż się jej obawiają; do szkła umyślnie dodawana nie bywa, a wchodzi doń jedynie z tlenkiem glinu, do którego się dostaje podczas wytapiania te-

goż w naczyniach, lub też jako zanieczyszczenia surowców używanych do wyrobu szkła (piasek i podobne materjały).

Okazało się jednak, że dodanie magnezji polepsza jakość szkła tak pod względem współczynnika rozszerzalności, a więc i odporności na zmiany cieplne, jak również i odporności na odczynniki chemiczne; ponadto szkło to daje się łatwiej wyrabiać.

Czynniki wpływające na współczynnik wytrzymałości na ściskanie:

(Patrz Drolle: „Fabrikation des Glases”).

SiO_2	1,23
B_2O_3	0,90
MgO	1,1
Al_2O_3	1,0
Na_2O	0,52
K_2O	0,05

Z przytoczonych liczb wynika jasno, iż dodanie MgO do szkła borowokrzemowego powiększa pewność stapiania się szkła i to w stopniu znacznie silniejszym niż dodanie wszystkich tlenków przytoczonych na ostatku, a oprócz tego wzrasta współczynnik odporności na działanie ciepła.

Czynniki wpływające na współczynnik rozszerzalności:

B_2O_3	0,1
MgO	0,1
SiO_2	0,8
ZnO	1,8
Al_2O_3	5,0
K_2O	8,5
Na_2O	10,0

Rzecz prosta, że dodanie MgO musi obniżyć współczynnik rozszerzalności szkła borowokrzemowego, gdyż dodatek tlenków przytoczonych poniżej MgO , podnosi ten współczynnik, a więc dodanie MgO powiększa współczynnik odporności na działanie cieplne.

Spółczynnik ciężaru właściwego:

ZnO	5,65
Al_2O_3	3,85
MgO	3,40

Ze wszystkich tlenków dodawanych do szkła w celu zwiększenia jego odporności na działanie chemikaljów, MgO wykazuje najmniejszą spółczynność, a wskutek tego największy współczynnik odporności.

Odporność na działanie chemikaljów zależy od rozpuszczalności poszczególnych składników szkła w wodzie:

Ilość miligramów rozpuszczających się w 100 g wody następujących związków jest:

K_2O	125,000
Na_2O	80,000
BaO	2,890
CaO	126
B_2O_3	2,450
MgO	0,6
ZnO	0,2

Z powyższego wynika, że MgO praktycznie jest w wodzie nierozpuszczalnym, wskutek czego musi wydatnie zwiększać odporność szkła na działanie chemikaljów.

Na zasadzie powyższych danych, można sądzić o właściwościach, jakie szkło zyskuje dzięki magnezji.

Trudnem było ze względów praktycznych rozstrzygnąć, w jakiej postaci należy dodawać do szkła tlenek magnezowy, aby otrzymać szkło jasne i jednolite.

Próby dodawania higroskopijnego chloru magnezowego nie doprowadziły do celu, ponieważ surowiec ten zawsze zawiera składniki, mogące wchłaniać wodę z powietrza. Ta wielka skłonność wiązania wody uniemożliwia zastosowanie chloru magnezowego. Ponadto, należałoby przeprowadzić proces utleniania, aby nastąpił dokładny rozkład MgCl_2 . Przeprowadzenie tego procesu w technice okazało się niewykonalnem.

Również dodanie siarczanu magnezowego okazało się niedogodnem, gdyż rozkład jego następuje podczas topienia nader powolnie, ponadto w obecności węgla siarczan redukuje się na siarczyn, gdyż reakcja ta przebiega szybciej. Z tego wynika, że sposób ten nie nadaje się do wy-

robu szkła borowokrzemowego, gdyż to ostatnie czarnałoby w obecności węgla.

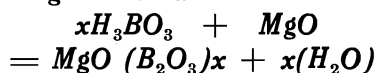
Węglan magnezowy nie dawał wyników dodatnich; szkło często spiekało się, było niejednolite wskutek tego, że dysocjacja

$$MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$$
 przebiega nadzwyczaj powoli.

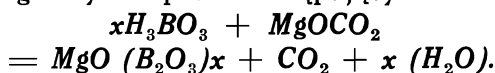
Magnezja palona dawała również szkło twarde i nadzwyczaj niejednolite, gdyż materiał ten dzięki swej lekkości wyrzuca podczas stapiania prąd cieczy ku górze, co sprawia niejednostajne gromadzenie się MgO w górnych warstwach szkła, czyniące je nieprzydatnem.

Aby usunąć przeszkody, o jakich mowa była powyżej, i osiągnąć łatwą topliwosć szkła, nawet po dodaniu MgO , należy postępować w sposób następujący:

Pewną odważoną ilość kwasu borowego (H_3BO_3) i tlenku magnezowego umieszcza się w piecu do kalcynowania, przystosowanym odpowiednio do tego celu. Mieszając ustawicznie żelazną kopystką, przeprowadza się kalcynację mieszaniny. Następuje rozkład kwasu borowego, wydziela się woda związana i w nadmiarze tejże kwas borowy reaguje z obecną magnezją. Produktem końcowym tej reakcji jest wieloboran magnezowy, który utworzył się według równania:



Gdyby zamiast tlenku magnezowego użyć węglanu magnezowego, reakcja przebiegałaby w sposób następujący:



Po zakończeniu reakcji, co rozpoznaje się po spiekaniu się masy, masę w postaci ziarn różnej wielkości wyjmuje się z pieca i miele. Proszek w ten sposób uzyskany, po przesianiu przez sита, był użyty do stapiania. Okazuje się, że dodanie MgO znacznie zwiększa szybkość topienia szkła, to jest czas stapiania skraca się, szkło oczyszcza się lepiej i wykazuje przy wyro-

bie większą plastyczność. Dzięki temu udało się zmniejszyć dodatek alkaliów. Jest to więc znaczny postęp w porównaniu ze sposobami dotychczasowymi, a szczególnie w porównaniu z wyrobem szkła, otrzymywanego z dodaniem tlenku glinowego.

Szkło otrzymane z kalcynatu jest plastyczne i jednolite, ponieważ zdradza wielką odporność na działanie chemikaliów zarówno kwaśnych, jak i alkalicznych. Ponadto zużywa mniej węgla do stapiania.

W sposób ten udało się wprowadzić aż do 10% MgO , a pomimo to przezroczystość szkła nie uległa zmianie, a współczynnik rozszerzalności się zmniejszył.

Jako przykład szkła, otrzymanego w ten sposób można uważać szkło o składzie:

SiO_2	78,2%
B_2O_3	13,0%
K_2O	1,3%
MgO	6,0%
CaO	ślady
Al_2O_3	0,3%
	98,8%

Szkło powyższe wykazuje następujący współczynnik rozszerzalności: (według Schott'a i Winkelmann'a).

$$3 \alpha = 0,0000025$$

$$\alpha = 0,0000008$$

Szkło to wykazuje więc najniższy znany współczynnik rozszerzalności, co stanowi wynik bardzo dodatni.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wyrobu szkła borowokrzemowego, znamieny tem, że szkło to zawiera tlenek magnezowy, dodany do szkła w postaci wieloboranu magnezowego, otrzymanego kalcynowaniem kwasu borowego, względnie boraksu i tlenku lub węglanu magnezowego.

Vladislav Skola.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.