

Warszawa, 14 czerwca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C 046 35/10

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Warszawa

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26460.

Kl. 80 b, 8/03.

Pilkington Brothers Limited
(Liverpool, Wielka Brytania).

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

Zgłoszono 19 września 1936 r.

Udzielono 5 kwietnia 1938 r.

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

Wynalazek niniejszy dotyczy materiałów ogniotrwałych oraz sposobu ich wytwarzania.

Materiały ogniotrwałe, zawierające kryształy mullitu, wytwarzano z mieszanin zawierających głównie tlenek glinu i krzemionkę albo ich związki, zwykle z dodatkiem topnika takiego, jak spat polny (skałki), oraz wypalano w temperaturze niższej od temperatury punktu topliwości mullitu. Produkty te składały się zawsze z kryształów mullitu albo z kryształów mullitu i kryształów korundu, rozmieszczonych w znacznej ilości szklistej masy, przy czym kryształy mullitu były na ogół zawsze drobne.

Obecnie do niektórych celów wielką wartość mają produkty, zawierające znaczną ilość mullitu w postaci dużych kryształów, ponieważ wykazują one dużą odporność na zgniatanie. Kryształy mullitu stanowią dość długie pręciki, wykazujące dużą zdolność do wkleśniania się ze sobą i tworzenia w ten sposób masy odpornej na odkształcenia.

Produkty ogniotrwałe wytwarzano przez stapianie mieszanin gliny z tlenkiem glinowym w piecu ogrzewanym łukiem elektrycznym, po czym podczas ostygnięcia pozwalano tym mieszaninom wykryształizować w postaci mullitu albo mullitu i korundu, lecz koszt wyrobu takich produktów jest

bardzo wysoki, gdyż stapianie surowca wymaga bardzo wysokich temperatur.

Dotychczas uważano, że przez wypalanie wyżej wspomnianych mieszanin w temperaturach niższych od temperatury punktu topliwości mullitu (1810°C) nie można wytwarzać materiału, zawierającego znaczną stosunkowo ilość dużych kryształów mullitu. Jeżeli stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki w tej mieszaninie zwiększy się aż do wartości ich stosunku w mullicie, wynoszącego 2,55, to powstają kryształy korundu (który jest odmianą tlenku glinowego), w reszcie zaś materiału zostaje nadmiar krzemionki, tak iż materiał składa się z kryształów mullitu i korundu obok znacznej ilości masy szklistej. Poza tym kryształy mullitu są bardzo drobne.

Tak więc w przypadku mieszaniny kaolinu i tlenku glinowego z 20%-ami spatu polnego, wypalanej w temperaturze 1750°C , jeżeli stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki jest mały, skutek czego stosunek mullitu do szklistej masy macierzystej jest również mały, otrzymywane kryształy są duże. Jeżeli zwiększy się stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki tak, aby ilość mullitu wzrosła, to wielkość kryształów maleje, a gdy stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki osiągnie wartość 1,80, kryształy są już bardzo drobne i zaczyna się pojawiać korund; stanowi to powód, dla którego nie można zwiększyć ilości mullitu przez dalsze zwiększenie stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki. W niższej temperaturze wypalania (1500°C) korund zaczyna się pojawiać przy stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki = 0,87, przy czym otrzymuje się znacznie mniejszą ilość mullitu.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać w temperaturze wypalania niższej od temperatury punktu topnienia mieszaniny produkty złożone głównie z dużych

kryształów mullitu w dowolnej proporcji względem masy szklistej, aż do minimum tej masy, niezbędnego do wytworzenia produktu zwartego.

Jakość produktu ogniotrwałego zależy od różnych cech charakterystycznych takich, jak jego wytrzymałość w wysokich temperaturach bez mięknięcia, jego odporność na zgniatanie, jego odporność na działanie topników i innych stopionych substancji oraz jego gęstość. Do niektórych celów pewne z tych cech charakterystycznych mają znaczenie większe od innych, do innych zaś celów większe znaczenie mają znowuż inne właściwości. Wysoki punkt mięknięcia produktu ma znaczenie przy zastosowaniu go do większości celów, natomiast odporność na zgniatanie jest ważna w blokach, podlegających znacznemu obciążeniu, odporność zaś na działanie topników jest bardzo ważna w blokach stosowanych np. w zbiornikach do szkła.

Aby nadać określone znaczenie wyrażeniu „duży”, stosowanemu do kryształów mullitu, podano poniżej granice wymiaru kryształów mullitu w dużej liczbie produktów ogniotrwałych, wytworzonych w sposób według wynalazku; granice te wynoszą od 0,005 do 0,025 mm, przy czym bierze się w rachubę średni wymiar kryształu w danym produkcie. Kryształy o wielkości 0,025 mm są uważane za duże.

Zgodnie z wynalazkiem produkt, złożony z kryształów w szklistej masie macierzystej, w którym kryształy są zasadniczo tylko mullitem i stanowią jego większą część, wytwarza się z mieszaniny, złożonej zasadniczo z tlenku glinowego oraz krzemionki i (albo) ich związków oraz z substancji zawierającej fluor. Temperatura wypalania jest niższa od 1770°C . Stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki w mieszaninie obiera się w zależności od rodzaju i ilości substancji zawierającej fluor oraz od temperatury wypalania tak, aby produkt po wypaleniu składał się gło-

wnie z mullitu. Jest rzeczą najlepszą, gdy stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki ma wartość zbliżoną do tej wartości, której przekroczenie wzwyz powoduje już powstawanie kryształów korundu.

Przez dodawanie do mieszaniny tlenku glinowego z krzemionką substancji zawierającej fluor można regulować rodzaj i ilość fazy krystalicznej w wytwarzanym produkcie. Stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki w mieszaninie, rodzaj i ilość substancji, zawierającej fluor, oraz temperatura wypalania są ze sobą związane. W zależności od tego otrzymany produkt może być jednym z następujących:

- 1) masą kryształów mullitu rozmieszczonych w masie szklistej; ilość masy szklistej daje się redukować do niezbędnego minimum przez odpowiedni dobór stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki, rodzaju oraz ilości substancji, zawierającej fluor, oraz temperatury wypalania; produkt składa się wtedy prawie całkowicie z mullitu;

- 2) mieszaniną kryształów mullitu i korundu rozmieszczonych w masie szklistej;

- 3) mieszaniną kryształów korundu rozmieszczonych w masie szklistej.

Przy tak wielu zmiennych czynnikach niemożliwe jest określenie jakości produktów, otrzymywanych przy wszystkich zestawieniach tych czynników zmiennych. Wskutek tego też opisano poniżej tylko produkty, otrzymywane przy pewnych zestawieniach tych czynników, a następnie podano ogólne wyniki zmiany każdego z czynników zmiennych. W zakończeniu podano zestawienia czynników dających najlepsze produkty handlowe.

Ogólny wynik dodawania fluorku do mieszaniny, złożonej zasadniczo z tlenku glinowego i krzemionki, podano w poniższym opisie produktów, otrzymywanych z szeregu mieszanin o wzrastającym stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki, przy czym dodawano 10% fluory-

tu i wypalano mieszaninę w temperaturze 1720°C.

Jeżeli użyje się jako materiału wyjściowego tylko kaolinu, w którym stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki wynosi 0,81, to wytworzony produkt składa się z dużych kryształów mullitu, znajdujących się w znacznej ilości w masie szklistej, i ma punkt mięknięcia około 1675°C. Jeżeli do kaolinu dodaje się tlenku glinowego w ilości stopniowo coraz większej, to przede wszystkim zachodzi stopniowy wzrost stosunku ilości kryształów mullitu do ilości masy szklistej oraz stopniowy wzrost punktu mięknięcia. Osiągają one maksimum przy stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki, wynoszącym 1,34, przy czym punkt mięknięcia wynosi 1730°C.

Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) wykazuje stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki = 2,55. Produkt, w którym stosunek tlenku glinowego do krzemionki wynosi 1,35, złożony z mullitu i masy szklistej, będzie zawierał około 80% mullitu (przyjmując, że wszystek tlenek glinowy znajduje się w mullicie i że mieszanina jest doskonale przemieszana). W produktach, wytworzonych zgodnie z wynalazkiem, zasadniczo wszystek tlenek glinu przechodzi w mullit, a produkt wytworzony, jak opisano powyżej, zawiera znaczną ilość mullitu w postaci dużych kryształów.

Jeżeli ilość tlenku glinowego w mieszaninie jeszcze się zwiększy, to zjawiają się kryształy korundu; pobierają one z mieszaniny jedynie tlenek glinu pozostawiając większą ilość krzemionki, która tworzy masę szklistą. Ze wzrostem stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki stosunkowa ilość korundu i masy szklistej wzrasta, a jako skutek zwiększenia ilości tej masy punkt mięknięcia obniża się osiągając minimum około 1650°C przy stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równym około 2,7. Przy tym w przybliżeniu stosunku (który nieco przewyższa

stosunek tych składników w mullicie) mullit znika z produktu, składającego się obecnie z kryształów korundu rozmieszczonych w znacznej ilości masy szklistej. W miarę wzrostu ilości kryształów korundu w produkcie kryształy mullitu stają się coraz mniejsze.

W razie dodania 10% fluorytu i wypalania w temperaturze 1720°C otrzymuje się najlepszy produkt mullitowy ze stosunkiem ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równym w przybliżeniu 1,34.

Jeżeli ten sam szereg mieszanin wypala się w temperaturze 1540°C zamiast w 1720°C, to w przeciwieństwie do tego, co na ogół występuje w mieszaninach glinianych bez dodatku fluorku, kryształy korundu zjawiają się już przy niższym stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki, a wytworzone kryształy mullitu są mniejsze. Przy wypalaniu w temperaturze 1540°C najlepszy produkt mullitowy, jaki można wytworzyć, zawiera 76% mullitu, pod warunkiem doskonałego zmieszania.

Jeżeli zaś obniży się ilość fluorytu do 5% i wypala ten szereg mieszanin w temperaturze 1720°C, to kryształy korundu nie występują dopóty, dopóki stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki jest wyższy niż w mullicie, i otrzymuje się produkt, w którym stosunek tych składników wynosi około 2,5 i który jest złożony prawie całkowicie z mullitu w postaci dużych kryształów oraz z masy szklistej w ilości zaledwie dostatecznej do nadania mu zwartości. Produkt wykazuje bardzo wysoki punkt mięknięcia (powyżej 1750°C) i dużą odporność na zgniatanie.

Jeżeli temperaturę wypalania obniży się do 1650°C, to można otrzymać produkt mullitowy, wykazujący stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki powyżej około 1,5 i zawierający przeszło 84% mullitu w postaci kryształów o dużych rozmiarach.

W jeszcze niższej temperaturze wypalania (1500°C) przy stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki zbliżonym do 1 można otrzymać produkt mullitowy zawierający aż do 70% mullitu w postaci kryształów znacznie mniejszych.

Jeżeli ilość fluorytu obniży się do 3% i wypala mieszaninę w temperaturze 1600°C, to wyniki są zasadniczo takie same, jak przy użyciu 5% fluorytu, lecz kryształy mullitu są drobniejsze.

Jeżeli zamiast 10% fluorytu zastosuje się 10% fluorku magnezu, to produkty wytworzone w temperaturze wypalania 1720°C są podobne do powyżej opisanych.

Przy użyciu 20% lepidolitu (zawierającego około 5% fluoru) mieszanina o stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki wynoszącym około 2,6 po wypaleniu w temperaturze 1760°C składa się prawie wyłącznie z mullitu. Przy wypalaniu w temperaturze 1600°C otrzymuje się produkt o bardzo znacznej stosunkowej ilości mullitu. Punkty mięknięcia tych produktów są bardzo wysokie, lecz kryształy mullitu są bardzo drobne.

Przy użyciu 10% szkła opalowego, zawierającego około 6% fluoru, można wytwarzać produkty, zawierające około 80% mullitu i wykazujące bardzo wysokie punkty mięknięcia, jeżeli temperatura wypalania wynosi od 1600 do 1760°C. Przy użyciu 20% szkła opalowego oraz zastosowaniu temperatury wypalania 1730°C otrzymuje się produkty podobne.

Przy użyciu 10% kriolitu i temperaturach wypalania od 1600 do 1750°C kryształy korundu zjawiają się już przy niskich stosunkach ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki, wynoszących nieco powyżej 1, wskutek czego nie można otrzymać produktów zawierających powyżej 70% mullitu, lecz produkty te mają bardzo wysokie punkty mięknięcia.

Przy użyciu 10% fluoro-krzemianu sodowego oraz zastosowaniu temperatury

wypalania 1600°C można otrzymywać produkty, zawierające do 80% mullitu.

Przy użyciu 10% fluorku glinowego w temperaturze wypalania 1750°C korund nie zjawia się, dopóki stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki jest wyższy od 2, lecz kryształy mullitu maleją w miarę zbliżania się wzmiankowanego stosunku do tej wartości.

Przy użyciu 10% fluorku cynkowego albo fluorku ołowiu i temperaturze wypalania 1750°C otrzymuje się mullit o dużych kryształach przy stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki równym 1,4. Powyżej tego stosunku mullit staje się drobniejszy. Produkty wytworzone przy użyciu fluorków glinu, cynku i ołowiu wykazują wysokie punkty mięknięcia.

Z powyższego wynika, że najlepszy produkt mullitowy otrzymuje się przy użyciu mieszaniny glinki z krzemionką, w której stosunek obu tych składników wynosi 2,5, z dodatkiem 5% fluorytu i przy wypalaniu tej mieszaniny w temperaturze 1720°C, lecz wynika również, że można wytwarzać produkty o bardzo wysokiej jakości, nawet i w niższych temperaturach wypalania oraz przy użyciu innych substancji zawierających fluor.

Przy użyciu danej substancji zawierającej fluor w danej ilości oraz przy wypalaniu w danej temperaturze jakość wytworzonego produktu mullitowego pogarsza się, skoro tylko zjawiają się kryształy korundu, gdyż zarówno obniża się punkt mięknięcia, jak i zmniejsza się wielkość kryształów mullitu, natomiast wzrasta ilość korundu zmieszanego z mullitem. Fakt ten ułatwia ustalanie najlepszego stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki za pomocą próby w danym zestawieniu warunków przez wypalanie bardzo małych bloków lub stożków, wytworzonych z szeregu mieszanin o wzrastającym stosunku ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki, po czym rozpuszcza się masę szklistą w kwasie fluoro-

wodorowym i bada pozostające kryształy pod mikroskopem. W ten sposób można znaleźć stosunek, przy którym zjawia się korund, a produkt, wytworzony przy stosunku zbliżonym do tej wartości, zawiera największą ilość mullitu oraz wykazuje najwyższy punkt mięknięcia przy danym zespole warunków.

Przy użyciu pewnych fluorków, np. fluorków glinu, cynku i ołowiu, większe kryształy otrzymuje się poniżej tego stosunku, wobec czego do pewnych celów zaleca się stosowanie tego niższego stosunku.

Co się tyczy substancji zawierającej fluor, to należy używać substancji nie łatwo rozpuszczalnej w wodzie, wskutek tego że jeśli którakolwiek z substancji rozpuści się w wodzie, której należy koniecznie użyć w mieszaninie, to substancja ta zostanie nierównomiernie rozmieszczona w mieszaninie podczas parowania wody w okresie suszenia. Dopuszczalny stopień rozpuszczalności zależy od ilości wody użytej w mieszaninie, wobec czego nie można go określić dokładnie. Wyrażenie „nie łatwo rozpuszczalna substancja zawierająca fluor” oznacza substancję, której tak małe ilości rozpuszczają się w wodzie użytej w mieszaninie, iż wszelka niedokładność jednorodności wytworzonego bloku ogniotrwałego, spowodowana rozpuszczeniem substancji, jest nieznaczna.

Zaleca się, zwłaszcza jeżeli ma się wytworzyć produkt złożony przeważnie z mullitu, używanie substancji zawierającej fluor, tak lotnej w stosowanych temperaturach, aby większość jej znikła z produktu wskutek ulatniania się.

Głównymi składnikami mieszaniny, z której ma powstać produkt zawierający jedynie mullit, jako fazę krystaliczną, poza substancją zawierającą fluor, muszą być tlenek glinu i krzemionka albo ich związki, lecz znaczne ilości tych materiałów powinny znajdować się w postaci plastycznej,

gdyż w przeciwnym razie wytworzone produkty mają postać proszku.

Czas wypalania mieszaniny jest czynnikiem, którego nie można określić, gdyż zależy on w znacznym stopniu od wielkości i kształtu wytwarzanego produktu oraz od szybkości, z jaką podnosi się temperaturę w zastosowanym piecu. Należy więc czas ten ustalić drogą prób w odniesieniu do pewnego kształtu i typu produktu oraz w odniesieniu do użytego pieca. Jako wskazówkę można podać, że wyniki wyszczególnione powyżej otrzymano przy znacznie mniejszym nakładzie energii cieplnej, niżby to było potrzebne do wytworzenia produktów o dobrej jakości bez dodatku substancji zawierającej fluor. Jako dalszą wskazówkę można podać wyniki następujące: mieszanina 80% kaolinu i 20% spatu polnego, wypalana w temperaturze 1500°C w ciągu 6 godzin, dała produkt, zawierający mullit w postaci drobnych kryształów. Po zastąpieniu $\frac{1}{4}$ części spatu polnego fluorytem otrzymano w tej samej temperaturze kryształy o wiele większe w ciągu 3 godzin. Przy użyciu mieszanin według wynalazku niniejszego wytwarzanie kryształów mullitu oraz ich wielkość polepszają się, jeżeli zwiększy się okres czasu wypalania.

Produkty, wytworzone zgodnie z wynalazkiem niniejszym, mogą mieć rozmaity kształt, zwykle nadawany przy wytwarzaniu produktów ogniotrwałych. Można je wytwarzać bezpośrednio z surowców, lecz wtedy ich kurczenie się jest do wielu celów zbyt wielkie. Zaleca się wytworzyć odłamki z mieszaniny według wynalazku, rozetrzeć je, a następnie w celu wytworzenia produktu z tej mieszaniny dodać spoiwa zawierającego w przybliżeniu te same surowce, a następnie całość wypalić.

Kryształy, nazywane w tym opisie nazwą „mullit”, są najprawdopodobniej jedynie mullitem. Ponieważ jednakże kryształy syllimanitu bardzo trudno jest odróżnić od

kryształów mullitu, więc kryształy drobne mogą być także syllimanitem.

Masa szklista jest na ogół bezpostaciowa, lecz może przypadkowo zawierać materiał krystaliczny, łatwo rozpuszczalny w kwasie fluorowodorowym. Taki materiał krystaliczny jest użyteczny o tyle, o ile użyteczna jest masa szklista przy wytwarzaniu produktu zwartego, wobec czego uważa się go za część tej masy.

Zastrzeżenia patentowe.

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

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancji zawierającej fluor używa się nie łatwo rozpuszczalnej w wodzie 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. 2, znamienny tym, że stosunek ilości tlenku glinowego do ilości krzemionki dobiera się tak, aby posiadał wartość zbliżoną do tej, której przekroczenie powoduje powstawanie kryształów korundu.

4. Sposób według zastrz. 2 lub 3, znamienny tym, że jako substancji zawierającej fluor używa się fluorytu, lepidolitu, fluorynu magnezu, fluorku glinu, fluorku cynku, fluorku ołowiu, szkła opalowego, kriolitu, fluorokrzemianu sodowego lub mieszaniny kilku tych substancji.

5. Sposób według zastrz. 2 lub 3, znamieny tym, że do mieszaniny tlenku glinowego z krzemionką dodaje się fluorytu w ilości od 3 do 10%.

6. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że do mieszaniny tlenku glinowego i krzemionki dodaje się fluorytu w ilości od 4 do 7%, a temperaturę wypalania stosuje się 1600 — 1770°C, przy czym ilość tlenku glinowego do ilości krzemionki w mieszaninie wynosi od 1,5 do 3,5.

7. Sposób według zastrz. 1 — 3, 5, 6,

znamienny tym, że do mieszaniny tlenku glinowego i krzemionki dodaje się rozdrobionego produktu, wytworzonego z tlenku glinowego, krzemionki i substancji zawierającej fluor, po czym otrzymaną mieszaninę wypala się w temperaturze niższej od 1770°C.

Pilkington Brothers
Limited.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.