

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62794

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 80 b, 8/11

Zgłoszono: 21.XII.1968 (P 130 785)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 04 b, 35/56

Opublikowano: 15.V.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Błażej Sołtysik, Felicjan Biolik, Leszek Wipszycki, Antoni Kucharczyk, Julian Blacha, Stanisław Pawłowski, Alfons Wieczorek, Henryk Łapuszek, Józef Gruca

Właściciel patentu: Zakłady Metalurgiczne „Trzebinia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Trzebinia — Siersza (Polska)

Sposób wytwarzania karborundowych wyrobów ogniotrwałych na wiązaniu azotkowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania karborundowych wyrobów ogniotrwałych na wiązaniu azotkowym, odpornych na korozję, służących zwłaszcza jako wyłożenie w elektrolizerach do produkcji aluminium i do budowy kolumn rektyfikacyjnych cynku typu New — Jersey.

Dotychczas wyroby karborundowe na wiązaniu azotkowym wytwarzano z mas składających się w ilości od 50 do 90% wagowych z karborundu i w ilości od 10 do 50% wagowych z krzemu krystalicznego o zawartości powyżej 95,5% wagowych Si.

Wyroby po wysuszeniu wypalano w obecności azotu lub w zasypce węglowej w kapslach ogniotrwałych. W procesie wypalania w masie tworzy

2

się azotek krzemu Si_3N_4 względnie tlenoazotek krzemu Si_2ON_2 lub SiON . Wytworzone w ten sposób wyroby karborundowe charakteryzują się własnościami podanymi w tablicy 1.

Wadą wyrobów karborundowych na wiązaniu azotkowym wytworzonych tym znanym sposobem jest ich mała stosunkowo odporność na korozję pod wpływem żużli i stopionych soli oraz znaczna przepuszczalność gazów.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wykonywania wyrobów karborundowych na wiązaniu azotkowym, które będą odporne na korozję w obecności żużli i stopionych soli, oraz będą charakteryzowały się małą przepuszczalnością gazów.

Stwierdzono, że aby ten cel osiągnąć należy do masy stosowanej w znanym sposobie wytworzenia wyrobów karborundowych na wiązaniu azotkowym wprowadzić odpowiednie substancje katalizujące proces azotkowania.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do masy składającej się w ilości od 50 do 90% wagowych z karborundu oraz w ilości od 10 do 50% wagowych z wysoko zdyspergowanego krzemu krystalicznego wprowadza się katalizator reakcji azotkowania w postaci fluorków, fluorokrzemianów, fluoroglinianów, cyjanamidów lub cyjanów metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych względnie ich mieszaniny. Ilość katalizatora w stosunku do masy podstawowej zawiera się w granicach 1 do 3% wagowych. Z tak przygotowanej

Tablica 1

Własności	Jednostka miary	Wskaźnik
Wytrzymałość na ścislenie co najmniej	kp/cm ²	500
Ogniotrwałość pod obciążeniem 4 kp/cm ² co najmniej (tm)	°C	1600
Gazoprzepuszczalność	1 · m	0,25 —
	m ² · godz. mm H ₂ O	— 1,00
Średni promień kapilar otwartych	mikrony	6—12

masy formuje się wyroby, suszy je i następnie wypala w strumieniu gazowego azotu w zakresie temperatury od 1200 do 1500°C albo wypalanie wyrobów prowadzi się w zasypce węglowej w kapslach ogniotrwałych w zakresie temperatur od 1400 do 1600°C bez doprowadzenia gazowego azotu. Zasypka węglowa spełnia tu rolę filtra przeprowadzającego tlen i dwutlenek węgla w CO co zapobiega utlenianiu się Si do SiO lub SiO₂.

Wprowadzone do masy karborundowej fluorki, fluorokrzemiany, fluorogliniany cyjanamidki lub cyjanki metali alkalicznych lub ziem alkalicznych katalizują już w zakresie niższych temperatur proces azotkowania, dzięki czemu tworzą się dobrze wykształcone kryształy azotku względnie tlenoazotków krzemu. Ponadto substancje te uaktywniają powierzchnię ziarn karborundowych, umożliwiając tym samym otrzymanie wyrobów o zwartym i trwałym monolitycznym czerepie.

Wyroby karborundowe wytworzone sposobem według wynalazku posiadają własności podane w tablicy 2.

Tablica 2

Własności	Jednostka miary	Wskaźnik
Wytrzymałość na ściskanie co najmniej	kp/cm ²	1000
Ogniotrwałość pod obciążeniem 4 kp/cm ² co najmniej	°C	1650
Gazoprzepuszczalność najwyżej	1 · m m ² · godz. mm H ₂ O	0,25
Średni promień kapilar otwartych	mikrony	3 — 6

Wyroby karborundowe produkowane według wynalazku oznaczają się szczególnie niską gazoprzepuszczalnością oraz bardzo małym promieniem kapilar otwartych, co warunkuje ich wysoką odporność na penetrację i niszczące działanie par i gazów oraz stopionych soli, metali i żużli.

Wyroby wytwarzane sposobem według wynalazku mogą być stosowane jako wyłożenie w elektrolizerach do produkcji aluminium, do budowy kolumn rektyfikacyjnych cynku, w przemyśle metali nieżelaznych do wyłożenia agregatów do otrzymywania metalicznego ołowiu, niklu, miedzi, kadmu i innych metali nieżelaznych o bardzo wysokim stopniu czystości, a ponadto mogą znaleźć także zastosowanie w przemyśle chemicznym ceramicznym i innych przemysłach, gdzie wymagana jest wysoka trwałość i odporność na korozję wyłożyń.

Przykład: Masę składającą się w ilości 70% wagowych granulowanego karborundu, pyłu karborundowego w ilości 10% wagowych oraz w ilości 20% wagowych wysoko zdyspergowanego krzemu krystalicznego dokładnie wymieszano z katalizatorem, który stanowił fluorokrzemian wapnia i fluoroglinian wapnia, użytym w ilości 1% wagowego w stosunku do masy podstawowej oraz z ługiem posiarzynowym i glikolem jako plastifikatorem. Karborund granulowany stosowany do produkcji

wyrobów według wynalazku zawierał 95% wagowych SiC, a żelaza w przeliczeniu na Fe₂O₃ 0,25% wagowych. Karborund granulowany posiadał ziarnistość do 2 mm a pył karborundowy ziarnistość poniżej 0,06 mm. Krzem krystaliczny zawierał 95,5% wagowych Si i 1% wagowy Fe, przy czym ziarna tego składnika masy posiadały granulację poniżej 0,06 mm.

Lepiszczce otrzymano przez dokładne wymieszanie 30% wagowych ługu posiarzynowego, 30% wagowych gorącej wody o temperaturze od 80 do 90°C i 20% wagowych wodnego roztworu żelu glikocyłu. Żel glikocyłu otrzymano przez zalanie 10 części wagowych glikocyłu 90 częściami wagowymi wody o temperaturze od 20 do 30°C. Po upływie od 1 do 2 dni żel zmieszano w celu uzyskania jednolitej konsystencji. Katalizator stanowił fluorokrzemian wapnia i fluoroglinian wapnia, o granulacji około 0,06 mm, zmieszane po równych częściach wagowych.

Poszczególne składniki masy zmieszano w ten sposób, że najpierw mieszano przez 15 do 30 minut w młynie wibracyjnym na sucho pył karborundowy o granulacji poniżej 0,06 mm z krzemem krystalicznym o granulacji poniżej 0,06 mm, uprzednio zmieszanym z katalizatorem. Następnie w mieszkadle przeciwbieżnym bez domielenia, mieszano karborund granulowany o granulacji do 2 mm z mieszkanką pyłu karborundowego, pyłu krzemu krystalicznego i katalizatora początkowo na sucho przez 5 do 8 minut a z kolei stale mieszając dodano powoli lepiszcze w ilości 10% wagowych w stosunku do masy suchej i mieszano przez dalsze od 5 do 10 minut.

Po wymieszaniu masę przetarto przez sito o wielkości oczek od 3 do 5 mm. Z wymieszanej masy sypkiej formowano wyroby karborundowe maszynowo na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 500 kG/cm². Wyformowane z masy o powyższym składzie wyroby suszono najpierw do zawartości poniżej 2% wagowych wilgoci, po czym wypalano je w strumieniu gazowego azotu w zakresie temperatur od 1200 do 1500°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania karborundowych wyrobów ogniotrwałych na wiązaniu azotkowym, na drodze formowania wyrobów z masy składającej się w ilości od 50 do 90% wagowych z karborundu oraz w ilości od 10 do 50% wagowych z wysokozdyspergowanego krzemu krystalicznego, suszenia wyrobów i wypalania ich w strumieniu gazowego azotu lub też w zasypce węglowej w kapslach ogniotrwałych, **znamienny tym**, że przed formowaniem do masy wprowadza się w ilości od 1 do 3% wagowych katalizator w postaci fluorków, fluorokrzemianów, fluoroglinianów, cyjanamidów lub cyjaneków alkalicznych metali lub ziem alkalicznych względnie ich mieszaniny, a uformowane i wysuszone wyroby wypala się w strumieniu gazowego azotu w zakresie temperatur 1200—1500°C lub też w zasypce węglowej w kapslach ogniotrwałych w zakresie temperatur 1400—1600°C.