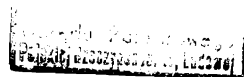


Warszawa, 20 marca 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



CO4 b 35/68



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 24468.

Kl. 80 b, 8/08.

Victor Moritz Goldschmidt  
(Oslo, Norwegia).

### **Sposób wytwarzania ogniotrwałych materiałów budowlanych, zwłaszcza zapraw.**

Zgłoszono 10 października 1935 r.

Udzielono 26 stycznia 1937 r.

Pierwszeństwo: 24 listopada 1934 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania ogniotrwałych materiałów budowlanych, zwłaszcza nadających się do użycia jako zaprawa lub cement i mogących służyć np. do wiązania ogniotrwałych kształtówek, jako środek wiążący do mas betonowych oraz do podobnych celów. Znanne zaprawy służące do wiązania ogniotrwałych kształtówek mają tę wadę, że mogą być użyte albo tylko do wiązania cegieł zasadowych, albo tylko do cegieł kwaśnych. Nieznana jest dotąd zaprawa, która mogłaby być w sposób na ogół zadowalający użyta np. do wiązania jednocześnie cegieł dy-

nasowych i magnezytowych. Zaprawy sporządzone z rudy żelazno-chromowej posiadają wprawdzie tę właściwość, iż ani z zasadowymi, ani z kwaśnymi materiałami budowlanymi nie tworzą łatwo topliwych szkliw, jednakowoż ich ogólnemu zastosowaniu stoi na przeszkodzie fakt, że ulegają one w atmosferze redukującej zniszczeniu przy równoczesnym wydzielaniu metalu. Zaprawy magnezjowe tworzą w połączeniu z materiałami budowlanymi, których istotnym składnikiem jest krzemionka albo krzemiany glinowe, już w obrębie temperatur średnich łatwo topliwe szkliwa. Odkry-

to, że produkty obfitujące w ortokrzemian magnezowy, jak np. oliwin, stanowią jedyny materiał podstawowy do wytwarzania zapraw ogniotrwałych, który nie reaguje z materiałami ogniotrwałymi stosowanymi obecnie w technice budowlanej. Ścisłe badania wykazały, że oliwiny zachowują się w temperaturze 1600°C, a nawet wyższej, obojętnie pod względem chemicznym wobec produktów z rudy chromowej, dolomitu, kwarcu, magnezytu i materiałów o dużej zawartości tlenku glinowego, jak np. cegieł korundowo-mulitowych i podobnych. Wyjątek stanowią, jak się okazało, materiały ogniotrwałe, zawierające mniej tlenku glinowego niż krzemionki, a więc zwykłe szamoty. Reakcja oliwinu z tymi materiałami następuje już w nieco niższych temperaturach pieca. Wskutek swej obojętności chemicznej i odporności wobec różnorodnych kwaśnych i zasadowych ogniotrwałych materiałów budowlanych w wysokich temperaturach oliwin odróżnia się bardzo korzystnie od innych krzemianów magnezowych, jak np. talku, azbestu, steatyту i serpentynu, które oprócz tego są za mało ogniotrwałe, a w dodatku zmieniają swą objętość wskutek utraty wody. Podczas gdy zaprawa magnezjowa powoduje już w temperaturach 1500°C zniszczenie cegieł dynasowych, oliwin w tych samych warunkach zupełnie jescze z nimi nie reaguje.

Przedmiotem wynalazku jest materiał budowlany, którego składnikiem podstawowym oprócz innych ubocznych dodatków jest produkt obfitujący w ortokrzemian magnezowy, jak np. oliwin. Zadaniem składników ubocznych jest nadanie materiałowi podstawowemu dobrej plastyczności i dobrej zdolności wiązania. Jako składniki tego rodzaju wchodzi tu w rachubę przede wszystkim takie, które już przy ogrzaniu do średnich temperatur, to jest poniżej temperatury twardnienia oliwinu, są zdolne do wytworzenia ciągliwego stopu szklistego.

Materiały takie, jak krzemian sodowy,

cement obfitujący w tlenek glinowy, glinian sodowy, wystarczają wprawdzie do utwardzenia masy na zimno; nie dają jednak żadnego zadowalającego wiązania przy ogrzaniu mieszaniny materiałów w zakresie temperatur od 275 — 1150°C. Już w obrębie tych temperatur traci krzemian sodowy dużo ze swej twardości, podczas gdy z drugiej strony podgrzanie nie jest jeszcze wystarczające, aby spowodować stwardnienie oliwinu.

Według wynalazku dodaje się do materiału podstawowego, zwłaszcza oliwinu, takich substancji, które są zdolne do utwardzania mieszaniny w zakresie temperatur, w których odbywa się twardnienie ogniotrwałego materiału budowlanego. Osiąga się to np. w ten sposób, iż do materiału zawierającego oliwin dodaje się z jednej strony środków wiążących na zimno, z drugiej zaś takich materiałów, jak np. borany, fosforany, szkło krzemowe lub mieszaniny tych materiałów, które reagują z zawierającymi oliwin materiałami już w temperaturach średnich w ten sposób, iż wywołują należyte związanie i stwardnienie masy. Korzystnym zwłaszcza do tego celu okazał się dodatek takich materiałów, które wytwarzają ciągliwe szkło już w temperaturach średnich. Dobrymi spoiwami okazały się między innymi szkła borokrzemowe, natomiast szkła ołowiane okazały się mało przydatnymi do tych celów. Pod temperaturami średnimi rozumiane są temperatury wyższe od zwyczajnej, niższe jednak od temperatur, w których odbywa się twardnienie materiałów zawierających oliwin.

Ilość ubocznych składników wiążących może wynosić 20% wagowych ilości całkowitej materiału budowlanego. Zależnie jednak od rodzaju zastosowania zaprawy ilość składników wiążących obok oliwinu może być mniejsza lub większa. Rzeczą jest za-dziwiająca, że nawet przy zawartości około 25% wagowych składników szklanych ogniotrwałość materiału budowlanego istot-

nie nie bardzo się obniża. Zaprawy o tak dużej zawartości składników szklawych okazały się nawet w temperaturze 1700°C dość wytrzymałymi na obciążenie.

Materiał podstawowy zawierający ortokrzemian magnezowy może być częściowo zastąpiony innymi materiałami, zwłaszcza takimi, które nie wchodzi z nim w żadną reakcję. Do takich materiałów zastępczych należy np. przepalony magnezyt, ruda żelazo-chromowa i t. d. Okazało się, że oliwiny mogą być nawet w 30% zastąpione takimi materiałami bez istotnego wpływu ujemnego na właściwości materiału budowlanego.

Podobnie jak oliwin zachowują się mieszaniny mineralne lub rozdrobione skały, które obok oliwinu, jako składnika głównego, zawierają podrzędne ilości innych krzemianów magnezowych. Zamiast naturalnego oliwinu w stanie surowym można używać także oliwinu wyprażonego, sztucznie otrzymanego ortokrzemianu magnezowego lub wreszcie mieszaniny oliwinu naturalnego z ortokrzemianem magnezowym otrzymanym sztucznie, jak np. odpadków materiałów ogniotrwałych zawierających przeważnie oliwin względnie sztucznie otrzymany ortokrzemian magnezowy.

Zaprawa może być sporządzona w postaci suchej lub mokrej. Do sporządzenia zaprawy mokrej, która nawet w tym stanie nadaje się do przewożenia, można użyć środków wiążących na zimno, np. stężonego lub rozcieńczonego roztworu krzemianu sodowego ewentualnie z dodatkiem wody. W ten sposób można zaprawę upłynnić w żądanym stopniu.

W niektórych przypadkach okazało się korzystnym dodanie do zaprawy materiałów uplastyczniających w celu uczynienia jej zdątną do formowania. Do takich materiałów należy guma arabska lub podobny środek klejący. Dodatek gumy arabskiej może dochodzić np. do 0,5% wagowych mieszaniny.

Sposób według wynalazku niniejszego daje możliwość nie tylko wyrobu zapraw do wiązania kształtówek ogniotrwałych, jak np. cegieł magnezytowych, forsterytowych, dynasowych itd., do naprawy uszkodzonych miejsc budowli ogniotrwałych i do podobnych celów, lecz raczej materiał wytworzony w ten sposób może być użyty jako spoiwo do luźnych materiałów, z którymi można go ubijać w formach, prasować lub odlewać; może służyć również jako spoiwo do luźnych gruboziarnistych lub bryłowych, albo częściowo ziarnistych a częściowo bryłowych mas w rodzaju betonu. W ten sposób zaprawa lub mieszanina zawierająca tę zaprawę jako składnik istotny może być użyta także do sporządzania cegieł i kształtówek budowlanych względnie całych części pieców i podobnych urządzeń, przy czym tak sporządzone części budowlane mogą być albo wmurowywane na surowo i potem wypalane, albo też mogą być użyte do budowy po uprzednim utwardzeniu ich na zimno.

Przykład I. 80 części wagowych oliwinu miesza się z 20 częściami wagowymi spoiwa o następującym składzie:

25% -wagowych boranu wapniowego, np. w postaci minerału kolomanitu,

35% -suchego krzemianu sodowego ( $Na_2O : SiO_2 — 1 : 3.25$ ),

20% -gliny ogniotrwałej lub kaolinu (np. z 61%  $SiO_2$  . 25%  $Al_2O_3$ ),

20% -drobnej mączki kwarcowej.

W tej mieszaninie materiałów oliwin jest stałym składnikiem ogniotrwałym. Krzemian sodowy powoduje silne twardnienie masy na zimno. W temperaturach między 500 i 800°C krzemian sodowy, który w tych temperaturach traci wiele ze zdolności wiązania na zimno, tworzy z resztą składników spoiwa szkło ciągliwe. Szkło to działa później jako spoiwo aż do osiągnięcia temperatur, w których odbywa się normalne twardnienie materiału budowlanego (w tym przypadku oliwinu).

Do przeróbki nadają się zwłaszcza oliwiny składające się głównie z ortokrzemianu magnezowego.

Dobre wyniki uzyskano np. z oliwinem o przybliżonym składzie:

$SiO_2$	— 42%
$MgO$	— 48%
$FeO$	— 10%

Grubość ziarna zaprawy może być obliczona według ogólnie przyjętych w tej dziedzinie zasad. W zaprawie, która ma być nakładana kielnią, całkiem korzystną okazała się wielkość ziarn oliwiny, które przechodzą przez sito o 12 oczkach na 1 cm liniijny.

Spoiwo może się składać także z innych materiałów, niż wzmiankowane w przykładzie I. Jako tworzywo szklivne może być użyty np. skaleń lub inne topniki; zamiast kolomanitu mogą być użyte inne związki borowe, np. boracyt, pandermit, borokalcyt, albo także sztucznie otrzymane borany, borokrzemiany lub borofosforany. W niektórych przypadkach okazał się korzystnym dodatek związków wapniowych np. w postaci szlamowanej kredy. Zamiast kaolinu, który sam przez się nie jest koniecznie potrzebny do uzyskania plastyczności masy, może np. być użyty kwas krzemowy.

Obok krzemianu sodowego może być użyty, jako wiążący na zimno, cement obfitujący w tlenek glinowy, np. cement o składzie następującym:

$SiO_2 + MgO$	— 3 do 5%
$Al_2O_3$	— 42%
$CaO$	— 40%
$Fe_2O_3$	— 13 — 15%

Przykład II. 85 — 75 części wagowych mielonego oliwiny miesza się z 15 — 25 częściami wagowymi spoiwa zawierającego 25% cementu obfitującego w tlenek glinowy, 15% boranu sodowego, 25% kre-

dy szlamowanej i 35% kwarcytu mielonego.

Jako spoiwo może być użyty także krzemian sodowy lub inny środek wiążący na zimno, w połączeniu ze szkłem sproszkowanym.

Krzemian sodowy powoduje tu z jednej strony wiązanie masy na zimno, podczas gdy przy ogrzaniu mieszaniny osiąga się przez wzajemne oddziaływanie krzemianu sodowego na szkło odpowiednie obniżenie temperatury topliwości szkła.

Zaprawy sporządzone według wynalazku mogą być z korzyścią użyte do wiązania gruboziarnistego albo bryłowatego, albo też gruboziarnistego i bryłowatego materiału oliwinowego.

Przykład III. Zaprawa złożona z 10% wagowych boraksu, 5% wagowych kredy, 10% wagowych mączki kwarcowej i 75% wagowych oliwiny mielonego o grubości ziarn najwyżej 0.2 mm może być użyta do wiązania pięciokrotnej ilości gruboziarnistego lub bryłowatego materiału ogniotrwałego zawierającego oliwin.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ogniotrwałych materiałów budowlanych, zwłaszcza zapraw, w skład których wchodzi jako główny składnik ortokrzemian magnezowy, zwłaszcza oliwin, oraz substancje dodatkowe, znamienny tym, że ortokrzemian magnezowy, zwłaszcza oliwin, miesza się z takimi składnikami, jak krzemiany, borany metali potasowców i wapniowców, glina lub ich mieszaniny, które tworzą w średnich temperaturach ciągliwe, szkliste lub do szkła podobne stopy, powodujące przy wypalaniu masy wystarczające jej stwardnienie w temperaturach pomiędzy 500° a 1400°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako jeden ze składników mieszaniny stosuje się spoiwo nadające się do

utwardzania na zimno, np. krzemian potasowy, a oprócz tego składniki, które, jak np. borany, zdolne są przez reakcję ze środkiem utwardzania na zimno wytwarzać w średnich temperaturach ciągliwe, szkliste lub do szkła podobne substancje, np. borokrzemiany.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do ortokrzemianu magnezowego lub materiałów obfitujących w krzemian magnezowy, zwłaszcza oliwinu, dodaje się chromitu, magnezytu lub podobnych materiałów ogniotrwałych w ilościach najwyżej do 30% ilości materiału obfitującego w krzemian magnezowy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że ilość dodawanych składników zdolnych do wytwarzania ciągliwych, szklistych lub do szkła podobnych substancji dobiera się tak, aby ona nie przekraczała 30% wagowych materiału budowlanego.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że do wytworzonej masy dodaje się małe ilości substancji uplastyczniających, jak np. gumy arabskiej.

Victor Moritz Goldschmidt.

Zastępca: Inż. L. Skarżeński,  
rzecznik patentowy.