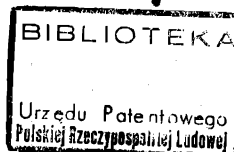


Opublikowano dnia 10 maja 1956 r.



6220 1/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 38772

Kl. 40 b, 21
1/04

Aktiebolaget Kanthal

Hollstahammar, Szwecja

Tworzywo odporne na działanie ciepła i na utlenianie oraz sposób jego wytwarzania

Patent trwa od dnia 13 kwietnia 1954 r.

Pierwszeństwo: 27 kwietnia 1953 r. dla zastrz. 1 — 8, 10 czerwca 1953 r. dla zastrz. 9 — 13
(Szwecja)

Wiadomo, że stopy zawierające krzem przeciwstawiają się korozji na ogół znacznie lepiej, niż odnośne metale czyste. Odnosi się to zwłaszcza do ich odporności na utlenianie w temperaturze wysokiej, co się zdarza zwłaszcza w stopach z krzemem metali grupy IV, V i VI układu okresowego. Już Moissan wykrył przy próbach ze związkami o wysokiej temperaturze topnienia, iż faza pośrednia MoSi_2 jest nadszpodziewanie odporna na utlenianie w temperaturze czerwonego żaru. Tego samego spostrzeżenia dokonał Watts, który wskazał w rozprawie z roku 1903 (University of Wisconsin) na trwałość tego związku i podobnych mu związków. Takie same spostrzeżenia opisał również Hönigschmied w swej książce „Karbide und Silicide“. Nernst w patencie swym z roku 1904 proponował stosowanie stopów Si, Ti i Zr, jak również Th do wy-

tworzenia elektrycznych elementów grzejnych do pieców (patenty niemieckie 166374 i 164802). W patencie niemieckim 294267 Wedekind omawiając sposób wytwarzania krzemków wskazał, że podobne krzemki można stosować do wyrobu elementów żarzących i jarzących. Spostrzeżenia te zrealizowano w praktyce tylko w czasach ostatnich na skutek tego, że krzemki wykazują na ogół niedostateczne właściwości mechaniczne.

Wielkie wysiłki były dokonane obecnie w celu wytworzenia tworzyw, które nadawałyby się do zastosowania w temperaturze wysokiej, a mianowicie w temperaturze 1400 — 1800°C, rezultatem czego są liczne propozycje wykorzystania szczególnych właściwości krzemków. I tak Campbell i współpracownicy zaproponowali w „Journal of Elektrochemical Society“ z roku 1947 osadzanie krzemu z mieszaniny SiCl_4 i H_2 .

na drucie lub innymi przedmiotami molibdenowym, który ogrzewa się uprzednio do temperatury 1000°C i wyższej. W ten sposób wytwarza się powłokę zasadniczo z MoSi_2 , która znakomicie przeciwdziała utlenianiu i zabezpiecza znajdujący się pod nią metal przed korozją. W ten sposób osadzono Si, np. na przedmiotach z W i Ta, otrzymując powłokę z odpowiednich dwukrzemków. Kieffer i współpracownicy proponowali wytwarzać powłoki ze stopu krzemowo-aluminiowego, np. na drutach molibdenowych przez zanurzanie takiego drutu w roztopionym stopie. Podczas ogrzewania w atmosferze, powłoka utworzona na drucie utlenia się na krzemian (zasadniczo na $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), który zabezpiecza znajdujący się pod powłoką metal przed utlenianiem. Oba wspomniane sposoby nie zyskały w praktyce znaczenia, gdyż powłoka taka zabezpiecza tworzywo przed utlenianiem tylko dopóty, dopóki nie zostanie ona uszkodzona. Ponieważ powłoka ta jest stosunkowo łamliwa, łatwo się więc tworzą przy manipulacjach gotowym produktem pęknięcia, które ułatwiają chemiczne nadżeranie materiału pokrytego powłoką. Ponadto dalszą niedogodność stanowi okoliczność, że krzem zawarty w powłoce stykając się z atmosferą ulega częściowemu utlenianiu na SiO_2 , a częściowo przenika do materiału znajdującego się pod powłoką, wskutek czego jego zawartość w powłoce maleje stopniowo i ostatecznie spada poniżej minimalnej ilości niezbędnej do osiągnięcia zadawalającej odporności na korozję.

Z powyższych względów zaproponowano wytwarzać materiał całkowicie z krzemków, na przykład w rozprawie Fitzera (Berg- und Hüttenmännisches Monatsheft 1952) oraz Kieffer'a i współpracowników (Journal Metal 1952) stwierdzono, że odporność na utlenianie wspomnianych materiałów, a przede wszystkim krzemków Mo, W, Cr i Ta jest dostateczna w temperaturze powyżej 1700°C. Bliższe dane praktyczne można zaczerpnąć ze znanych ogólnie sposobów, polegających na stosowaniu materiałów w postaci proszków. Tego rodzaju produkty wykazują jednak tę niedogodność, iż w postaci faz pośrednich są łamliwe. Pod względem wytrzymałości mechanicznej krzemki można porównać z materiałem ceramicznym, nie wykazujące plastyczności w temperaturze zwykłej; posiadają one tę właściwość w temperaturze charakterystycznej dla każdego związku, np. dla MoSi_2 temperatura ta wynosi około 1600°C.

Mechaniczną wytrzymałość produktów krzemkowych można polepszyć przez dodanie innych

metali, zalecane np. przez Kieffer'a (w czasopiśmie Metall 1952). Miał on na celu wytworzenie materiału o budowie podobnej do węglików metali twardych, w którym cząstki krzemku byłyby scementowane z materiałem łatwiej topliwym. W ten sposób jest rzeczą możliwą polepszenie wytrzymałości mechanicznej tworzywa, lecz stwierdzono później, iż zdolność związków przeciwstawiania się utlenianiu zmniejsza się tak dalece, iż produkt w praktyce nie nadaje się do zastosowania w temperaturze wysokiej. Wypróbowano znaczną ilość tych dodatków, lecz próby dały wyniki niezadawalające.

Proponowano również dodawanie materiału ceramicznego do krzemków sposobem hutniczym w postaci proszków (Kieffer, Metall 1952). Okazało się to rzeczą bardzo trudną częściowo z tego względu, iż między krzemkami i materiałem ceramicznym zachodzą reakcje niepożądane, a częściowo ze względu na trudność stopienia podobnego połączenia, które byłoby wolne od por. W temperaturze roboczej, tj. w temperaturze 1400 — 1800°C krzem zawarty w krzemkach wykazuje tak wysoką aktywność, iż niektóre tlenki odtleniają się w pewnym stopniu i wytwarzają niepożądane produkty reakcji. Sproszkowane mieszaniny krzemków i materiałów ceramicznych trudno jest stopić w ten sposób, aby były one wolne od por, tak iż na ogół należy brać pod uwagę istnienie pewnej porowatości i odnosi się to do większości mieszanin krzemków i materiałów ceramicznych. Ponieważ stopień utleniania pewnych materiałów jest w przybliżeniu proporcjonalny do powierzchni utlenianej i nawet umiarkowana liczba por połączonych z atmosferą powoduje znaczne zwiększenie wspomnianej powierzchni utleniania. Nadżeranie związków porowatych jest znacznie szybsze, niż powierzchni pozbawionej por, w której tylko zewnętrzna powierzchnia ulega utlenieniu. Porowatość posiada również zasadnicze znaczenie dla wytrzymałości mechanicznej produktów. Na przykład Ryszkiewicz stwierdził (Journal of the Ceramical Society of America 1953), iż porowatość 10%-owa powoduje zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej w przybliżeniu o 50%.

Dalszy problem tego rodzaju połączeń stanowi kontrola przewodnictwa elektrycznego i współczynnika rozszerzalności cieplnej w przypadku, gdy tego rodzaju połączenia są używane jako elementy grzejne w piecach elektrycznych. Jest rzeczą oczywistą, iż w połączeniu utworzonym z bardzo rozdrobnionej mieszaniny metalicznego materiału przewodzącego elektrycznie,

jak krzemek i materiału izolacyjnego, jak np. materiału ceramicznego przewodnictwo będzie tym niższe, im wyższa jest procentowa zawartość składnika ceramicznego w połączeniu. Przy zawartości 70 — 80% wagowych materiału ceramicznego połączenie to nie posiada już przewodnictwa materiału metalicznego, gdyż bezpośredni kontakt elektryczny między cząstkami przewodzącymi jest przerywany.

Współczynnik rozszerzalności cieplnej zależy od składnika przewodzącego elektrycznie. Warunki te zmieniają się w temperaturze wysokiej, gdy większa część materiałów ceramicznych wykazuje pewne przewodnictwo, które na ogół wzrasta gwałtownie wraz z temperaturą. Przewodnictwo połączenia według powyższego zależy więc w temperaturze niskiej zasadniczo od składnika metalicznego, w danym przypadku od zawartości krzemu, lecz w temperaturze wyższej około 800 — 1000° C zależy ono coraz bardziej od składnika ceramicznego. Z powyższego wynika, że przewodnictwo cieplne w pewnej temperaturze jest maksymalne, w innej zaś minimalne, co stanowi znaczną trudność przy zastosowaniu w praktyce elementów z takiego tworzywa, gdyż niezbędne urządzenia pomiarowe musiałyby być stosunkowo bardzo złożone.

Wykryto obecnie, że wspomniane trudności mogą być w znacznym stopniu usunięte przez odpowiedni dobór krzemków i zmieszanie ich z materiałami ceramicznymi według pewnej zasady. Ważną jest ta okoliczność, aby krzemki i materiał ceramiczny wykazywały pewną zawartość krzemu. Pod wyrażeniem „składnik krzemkowy” rozumie się związek krzemu, mieszaninę krzemków, ich roztwory stałe lub też jeden lub więcej związków chemicznych krzemków. W składniku krzemkowym rozumie się zawartość Si winna być tak wysoka, aby mógł się wytworzyć krzemek odporny na utlenianie a jego zawartość, jak wykryto obecnie, w składniku krzemkowym powinna wynosić w związku z tym co najmniej 10%. Niższa zawartość krzemu nie wystarcza do wytworzenia dostatecznie zabezpieczającej powłoki SiO_2 na powierzchni cząstek. Wykryto ponadto, że zawartość krzemu nie powinna przekraczać 70%, ponieważ temperatura topnienia przy wyższej zawartości krzemu jest tak niska, iż składnik krzemkowy w praktyce nie może być użyty. Rozumie się, iż temperatura topnienia składnika krzemkowego w stanie równowagi musi być znacznie wyższa, niż temperatura w jakiej pracuje wyrób gotowy i w każdym bądź razie wyższa niż 1400°C.

W wyrażeniu „składnik tlenkowy” użytym po-

niżej rozumie się składnik ceramiczny kompozycji, utworzony z tlenku lub mieszaniny tlenków albo roztworu stałego tlenków lub też jednego lub więcej związków chemicznych tlenków. W składniku tlenkowym zawartość krzemu jest na ogół znacznie niższa, niż w składniku krzemkowym. Według wynalazku składnik tlenkowy może być utworzony z czystego SiO_2 , a najwyższa granica zawartości Si odpowiada czystemu dwutlenkowi krzemu, czyli wynosi 47%. W większości przypadków składnik tlenkowy zawiera inne tlenki i większa część składnika tlenkowego jest utworzona z innego tlenku niż SiO_2 . Doświadczenia wykazały, że zawartość tylko 1% SiO_2 posiada decydujący wpływ na porowatość materiału pewnych kompozycji, przy czym porowatość ta zostaje zmniejszona dzięki tak nieznacznej obecności SiO_2 z około 10 do 3%. Jednakże, zawartość Si w składniku tlenkowym nie powinna być niższa niż 0,5%, gdyż niższa zawartość SiO_2 nie wykazuje dostatecznego wpływu na porowatość.

Stosunek ilości składnika krzemkowego do składnika tlenkowego w tej kompozycji posiada wielkie znaczenie ze względu na właściwości, jakie zamierza się osiągnąć. Powyżej podano, iż przy zawartości składnika tlenkowego, przewyższającej 70 — 80% i zależnej od doboru składników, nie można być pewnym, aby końcowy produkt ostateczny wykazywał dostateczne przewodnictwo elektryczne. Zawartość więc składnika tlenkowego nie powinna przewyższać 80% kompozycji. Z drugiej zaś strony wykryto, że w pewnych przypadkach bardzo niska zawartość składnika tlenkowego posiada decydujący wpływ na właściwości materiałów, zwłaszcza gdy składnik tlenkowy stanowi czysty SiO_2 . Wykryto obecnie, iż zawartość składnika tlenkowego tylko w ilości 0,1% ułatwia znacznie spiekanie i tworzenie się produktów pozbawionych por. Według wynalazku 20 — 80% składnika krzemkowego może się składać z krzemków co najmniej jednego z metali W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Hf, Zr i Ti. W celu zmiany właściwości składnika krzemkowego dodaje się jednego lub więcej z następujących metali: Al, Be, B, Ca, Ce, Co, Cu, Mg, Fe, Mn i Ni. Wspomniany dodatek nie powinien przewyższać jednak 30% składnika krzemkowego.

Przy dodawaniu do krzemu 1 — 33% składnika tlenkowego może się składać z co najmniej jednego metalu grupy zawierającej Zr, Be, Al, Th, Ce i innych metali ziem rzadkich a ponadto oczywiście z pewnej ilości tlenu niezbędnego do utworzenia tlenku, który byłby trwały w

temperaturze wchodzącej w grę. Do powyżej wspomnianych metali można dodać ponadto małe ilości innych metali dodawanych w celu ich przemiany lub utrwalaenia tych tlenków lub zmiany ich przewodności elektrycznej w temperaturze pokojowej lub temperaturze wyższej. Wiadomo np. iż dodatek do ZrO_2 niedużej ilości MgO lub CaO utrwala fazę tetragonalną. Jeśli jest rzeczą pożądaną dokonanie zmiany powyższej stwierdzono, że najodpowiedniejszym jest spośród wspomnianych krzemków krzemek molibdenowy $MoSi_2$ ze względu na swoją temperaturę topnienia i odporność na utlenianie.

Pośród tlenków tlenek toru ma najwyższą temperaturę topnienia, lecz ze względu na swą wysoką cenę znalazł tylko ograniczone zastosowanie. Z wielu względów odpowiednim składnikiem tlenkowym jest składnik stanowiący 5 — 50% tworzywa kompozycyjnego, który zawiera przeważnie ZrO_2 co najmniej w ilości 5% ciężarowo, obliczonej w stosunku do ciężaru tworzywa kompozycyjnego i ustabilizowany, jak podano powyżej, i który zawiera SiO_2 co najmniej w ilości 1% ciężarowo. Wiadomo, że spośród materiałów ceramicznych $ZrSiO_4$ wykazuje szczególnie dobre właściwości pod względem wytrzymałości mechanicznej i trwałości na uderzenie. Jeżeli nawet związek ten nie jest trwały w temperaturze wysokiej, zwłaszcza w warunkach odtleniających wykryto, iż nadają się najbardziej związki tlenkowe typu $ZrO_2 + ZrSiO_4$ i $ZrSiO_4 + SiO_2$.

Przewodnictwo cieplne tego materiału posiada wielkie znaczenie. Należy wziąć pod uwagę, iż podobne materiały ogrzewane w bardzo wysokiej temperaturze mogą być nagle ochładzane i jeśli przewodność cieplna tego materiału jest niedostateczna, występują w nim mechaniczne naprężenia między zewnętrznymi częściami chłodzonymi i wewnętrznymi częściami, które są jeszcze gorące. Naprężenia te mogą wywołać tworzenie się pęknięć i zniszczenie materiału. Jeżeli nawet próby praktyczne wykazały, że pęknięcia utworzone w ten sposób często wzrastają przy ponownym ogrzewaniu, ma to miejsce tylko wówczas, gdy pęknięcia te są nadzwyczaj małe. Jest rzeczą interesującą, iż tego rodzaju pęknięcia w temperaturze wysokiej, nie zmniejszają przewodności elektrycznej materiału w rozmiarach, jakichby należało oczekiwać gdyby prąd przepływał przez szczeliny o przekroju po poddaniu materiału ochładzaniu. Prawdopodobnie spowodowane jest to tym, iż gazy wypełniające mikroskopijne pęknięcia ulegają jonizacji w wy-

sokiej temperaturze, tak iż przewodzą one prąd elektryczny.

Wykryto, że jest rzeczą korzystną, aby materiał wyjściowy był bardzo dokładnie rozdrobniony. Okoliczność ta ułatwia spiekanie bez wytwarzania się znaczniejszej ilości por. Ponadto nadaje materiałowi lepsze właściwości mechaniczne i zmniejsza możliwość tworzenia się pęknięć spowodowanych naprężeniami mechanicznymi, wywołanymi działaniem ciepła.

Na ogół materiał surowy winien być rozdrobniony do wielkości ziarn 1 — 5 mikronów lub co najwyżej do 10 mikronów. Jednak wykryto, że w przypadku użycia materiałów bardzo specjalnych, gdy zawierają one składniki krzemkowe o wysokiej zawartości krzemu, korzystne jest, aby cząstki składnika krzemkowego miały wielkość 0,5 — 1,0 mm. Tłumaczy się to tym, że całkowita powierzchnia krzemku jest przez to znacznie zmniejszona i odpada niebezpieczeństwo zachodzenia reakcji z otaczającym go składnikiem tlenkowym.

Przykład I. $MoSi_2$ o wielkości cząstek około 5 mikronów miesza się z SiO_2 w ilości 0,2% w stosunku do całkowitego ciężaru wspomnianego tlenku, przy czym tlenek ten ma postać żelu i jest nadzwyczaj dokładnie rozdrobniony. Mieszaninę tę prasuje się i stapia w sposób zwykły w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 1600 — 1700°C.

Przykład II. $MoSi_2$, zawierający 5% $CrSi_2$ w postaci roztworu stałego, miesza się z 50% wagowo składnika tlenkowego, utworzonego z 90% ZrO_2 i 10% SiO_2 w postaci roztworu stałego. Wspomnianą mieszaninę prasuje się i spieka w próżni w temperaturze 1800°C.

Przykład III. $CrSi_2$ miesza się z podwójną ilością wagowo minerału znanego pod nazwą mulit ($3Al_2O_3 : 2SiO_2$); mieszaninę tę prasuje się i spieka w atmosferze gazu obojętnego (H_2) w temperaturze 1550°C.

Przykład IV. Mieszaninę (95% W + 5% B) Si_2 miesza się z krzemianem berylu $BeOSiO_2$ w stosunku 70 : 30 ciężarowo; mieszaninę tę prasuje się i spieka w temperaturze 1800°C.

Proponowano już wytwarzanie materiałów odpornych na działanie ciepła i utlenianie ze sproszkowanej mieszaniny krzemków i tlenków (porównaj Kieffer, Zeitschrift für Metallkunde 1951 i Metall 1952), przy czym wspomniany materiał jest przeznaczony do stosowania w temperaturze powyżej 1400°C, np. w elektrycznych piecach oporowych. Co najmniej 1% składnika tlenkowego produktu ostatecznego powinien być

utworzony z SiO_2 . Dwutlenek krzemu może występować w produkcie ostatecznym w różnej postaci, odpowiadającej stanowi równowagi danej kompozycji. Na przykład dwutlenek krzemu może być obecny w stanie wolnym, np. nie związany chemicznie, może być zmieszany z innym tlenkiem np. z CrO_3 , nie tworząc związku chemicznego i rozpuszczalność jego może być nieznaczna. Dwutlenek krzemu może występować w postaci roztworu stałego, jak na przykład w ZrO_2 , który rozpuszcza SiO_2 w ilości powyżej 6%. Inna możliwość polega na tym, że dwutlenek krzemu tworzy związki chemiczne z jednym lub więcej tlenkami. Na przykład tworzy on mniej lub więcej stałe krzemiany ZrO_2 , Al_2O_3 i BeO . Ponieważ materiał ten jest przeznaczony do stosowania w temperaturze wysokiej, przeto związki wspomniane muszą mieć oczywiście bardzo, wysoką temperaturę topnienia.

Wykryto obecnie niezależnie od tego, czy dwutlenek krzemu jest obecny w produkcie końcowym, że sposób dodawania dwutlenku krzemu podczas wytwarzania materiałów ma duży wpływ na właściwości produktu ostatecznego. Ponadto gdy dwutlenek krzemu dodaje się w postaci czystego SiO_2 lub w postaci związku utworzonego zasadniczo z SiO_2 o niższej temperaturze topnienia niż inne składniki materiału, to porowatość produktu końcowego jest mniejsza i wskutek tego jego właściwości zwłaszcza wytrzymałość mechaniczna i jego odporność na utlenianie jest znacznie wyższa, niż w przypadku gdy dwutlenek krzemu jest dodawany bezpośrednio w postaci gotowego związku tlenowego, jak na przykład krzemianu, mającego wysoką temperaturę topnienia. Objaśnia się to w ten sposób, iż jak wykazały próby dwutlenek krzemu posiada z jednej strony nadzwyczajną zdolność zwilżania, z drugiej zaś strony krzemki utworzone z co najmniej jednego metalu należącego do grupy IV, V i VI układu okresowego i liczne tlenki wykazują wysoką temperaturę topnienia. Dwutlenek krzemu ułatwia więc spiekanie z innymi nie topliwymi składnikami, zawartymi w materiale, jak również i przebieg reakcji wymaganej do ustalenia równowagi.

Według wynalazku dwutlenek krzemu dodaje się w rozmaity sposób. Najprostszy sposób polega na tym, że dwutlenek krzemu miesza się w postaci bardzo miążkiego proszku z materiałem wyjściowym, stanowiącym mieszaninę sproszkowaną składników krzemkowego i tlenkowego. W razie potrzeby, do sproszkowanej mieszaniny dodaje się substancji obniżających tempe-

ratwę topnienia dwutlenku krzemu lub zmniejszających jego napięcie powierzchniowe. Tytułem przykładu stosowanie substancji obniżających temperaturę topnienia można wymienić kwas borny, kwas fosforowy i związki alkaliczne, a jako substancje zmniejszające napięcie powierzchniowe — tlenek molibdenu i tlenek wolframu.

Inna możliwość dodawania dwutlenku krzemu polega na dodawaniu go w postaci krzemowego związku organicznego, jako krzemian etylowy lub w postaci związków krzemowych. Dodatki organiczne służą jako materiał spajający podczas kształtowania produktów w temperaturze pokojowej; dodatki te w temperaturze wysokiej po rozłożeniu prowadzą do wytwarzania się SiO_2 w postaci, praktycznie biorąc czystej lub w postaci pozostałości.

Inny sposób stosowania dwutlenku krzemu polega na dodawaniu go w postaci łatwotopliwego związku, np. krzemianu w postaci dokładnie rozdrobnionego i zmieszanego z materiałem wyjściowym. Tego rodzaju związkami są np. krzemiany alkaliczne i ołowiane. Wykryto jednak, że nie można dodawać zbyt znacznych ilości ani związków alkalicznych, ani moliwanych, ani związków podobnie topliwych metali do produktu końcowego, gdyż ten ostatni miałby zbyt niską temperaturę topnienia. Związki dodawane muszą być więc podczas wytwarzania odpowiednio rozdrobnione i składniki szkodliwe muszą być usunięte, np. przez destylację.

Dwutlenku krzemu można ponadto dodawać w ten sposób, iż do materiału wyjściowego dodaje się metalicznego krzemu, stopu krzemowego lub związku krzemowego i dodatek ten utlenia się podczas spiekania do SiO_2 . W tym przypadku jest rzeczą niezbędną doprowadzać podczas spiekania dostateczną ilość gazu utleniającego, np. pary wodnej zamiast wymaganej i zwykle stosowanej atmosfery wodoru lub argonu lub też próżni. Stwierdzono, że w niektórych przypadkach jest rzeczą ważną, aby gaz utleniający był dodawany tylko przy istnieniu pewnych warunków spiekania w celu umożliwienia łatwiejszej kontroli utleniania.

P r z y k ł a d V. Mieszaninę, składającą się ciężarowo z 65% MoSi_2 , 25% ZrO_2 , 9% SiO_2 i 1% B_2O_3 , miele się w młynie kulowym i sprasowuje się w kształcie prętów. Pręty te spieka się w atmosferze czystego argonu w temperaturze 1600°C w ciągu dwóch godzin.

P r z y k ł a d VI. Mieszaninę, składającą się ciężarowo z 70% WSi_2 , 20% Al_2O_3 i 8,5% SiO_2 , miele się w młynie kulowym na cząstki

o wielkości około 10 mikronów. Do mieszaniny tej dodaje się pewnej ilości krzemianu etylowego, odpowiadającego 1,5% SiO_2 , tj. około dziesięciokrotnie więcej, niż wynosi ciężar użytego SiO_2 . Do otrzymanej w ten sposób pasty dodaje się metylowego spirytusu wodnego w takiej ilości, aby masa stała się płynną. Masę tę odlewa się w formie poddaje wibracji i zestala, a krzemian etylowy ulega żelatynowaniu. Przedmiot tak uformowany ogrzewa się powoli, wskutek czego krzemian etylowy rozkłada się stopniowo i następnie spieka w temperaturze 1600°C w próżni lub atmosferze argonu.

Przykład VII. Do mieszaniny składającej się ciężarowo z 70 części (95 Mo + 5 Ti) Si_2 i 25 części ZrSiO_4 , dodaje się szkła wodnego w ilości, odpowiadającej 5 częściom ciężarowo SiO_2 . Mieszaninę tę formuje się, suszy i spieka. W temperaturze wysokiej krzemian rozkłada się i większa część alkali zawartych zostaje oddestylowana. Po spiekaniu pozostaje składnik krzemkowy i krzemian cyrkonowy oraz nadmiar SiO_2 .

Przykład VIII. Mieszaninę, składającą się ciężarowo z 75% mieszaniny (70% MoSi_2 + 5% metalicznego krzemu) i 25% BeO , miele się w młynie kulowym. Metaliczny krzem wciela się uprzednio do składnika krzemkowego. Mieszaninę tę prasuje się i spieka w próżni lub w atmosferze argonu. Z chwilą, gdy temperatura osiągnie 1200 — 1300°C dodaje się do tej atmosfery obojętnej pary wodnej o ciśnieniu cząsteczkowym 1 — 10 mm słupa Hg. Ilość pary winna być dostateczna do utleniania metalicznego krzemu do SiO_2 . Spiekanie prowadzi się dalej, jak zwykle w temperaturze 1600 — 1700°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Tworzywo odporne na działanie ciepła i na utlenianie, zwłaszcza o dużym oporze elektrycznym, zawierające zanieczyszczenia i utworzone z dwóch składników, z których pierwszy stanowi składnik krzemkowy (utworzony z krzemu lub mieszaniny krzemków lub roztworu stałego krzemków lub związków chemicznych krzemków o temperaturze topnienia powyżej 1400°C, którego 10 — 70% ciężarowo stanowi krzem, pozostałość zaś jest utworzona co najmniej z jednego z następujących metali W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Hf, Zr lub Ti, drugi zaś stanowi składnik tlenkowy (tj. tlenek lub mieszanina tlenków lub roztwór stały tlenków lub związki chemiczne tlenków) o temperaturze

topnienia powyżej 1400°C i utworzony z 0,1 — 30% ciężarowo materiału odpornego na działanie ciepła, znamienne tym, że zawiera 0,5 — 47% ciężarowo składnika tlenkowego w postaci krzemu, a 1 — 88 1% tego składnika stanowi co najmniej jeden z następujących metali Al, Be, Ce, Cr, Hf, Mg, Ti, Zr, Th i lub inne metale ziem rzadkich, oraz resztę stanowi tlen.

2. Tworzywo według zastrz. 1, znamienne tym, że zawiera obok jednego z następujących metali W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Hf, Zr lub Ti co najmniej 30% ciężarowo najmniej jednego z następujących metali Al, Be, B, Ce, Co, Cu, Mg, Fe, Mn i (lub) Ni, stanowiącego składnik związku krzemkowego.
3. Tworzywo według zastrz. 1 i 2, znamienne tym, że 1 — 88% jego składnika tlenkowego zawiera oprócz Si i odpowiedniej ilości O co najmniej jeden metal grupy obejmującej Zr, Be, Al, Th i inne metale ziem rzadkich.
4. Tworzywo według zastrz. 1 — 3, znamienne tym, że zawiera krzem jako składnik związku tlenkowego co najmniej częściowo w postaci wolnego SiO_2 lub szkła.
5. Tworzywo według zastrz. 1 — 4, znamienne tym, że zawiera 60 — 100% składnika krzemkowego utworzonego z krzemu molibdenu.
6. Tworzywo według zastrz. 1 — 5, znamienne tym, że zawiera składnik tlenkowy, utworzony z SiO_2 i ZrO_2 i stabilizowany w razie potrzeby, przez dodatek CaO , MgO lub inny tlenek.
7. Tworzywo według zastrz. 1 — 6, znamienne tym, że zawiera 50 — 94% ciężarowo składnika krzemkowego o zawartości co najmniej 1% SiO_2 i co najmniej 5% ZrO_2 .
8. Tworzywo według zastrz. 1 — 7, znamienne tym, że składa się z cząstek materiału o wielkości przeciętnie mniejszej niż 10 mikronów.
9. Sposób wytwarzania tworzywa według zastrz. 1 — 8, znamienne tym, że stosuje się sproszkowaną mieszaninę, składającą się z krzemków utworzonych z krzemu i jednego z metali należących do grupy IV, V i VI układu okresowego i ze składnika tlenkowego oraz ewentualnie z krzemu metalicznego, stopów krzemowych i innych związków krzemowych, które podczas ogrzewania przechodzą łatwo w krzemionkę, przy czym materiały wyjściowe spieka się w dwóch stadiach przy dodaniu substancji obniżającej temperaturę topnienia krzemionki lub jej napięcia powierzchniowego w obec-

- ności wolnej krzemionki lub masy roztopionej, obfitującej w krzemionkę.
10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że co najmniej 25% krzemionki w materiale wyjściowym stosuje się w postaci wolnej krzemionki lub szkła krzemionkowego.
11. Sposób według zastrz. 9 lub 10, znamienny tym, że do materiału wyjściowego dodaje się krzemionki w postaci związku organicznego lub nieorganicznego i materiał ten spieka się aż do rozłożenia wspomnianego związku i wytworzenia wolnej krzemionki.
12. Sposób według zastrz. 9 — 11, znamienny tym, że do materiału wyjściowego dodaje się krzemu metalicznego, stopu krzemowego lub związku krzemowego i poddaje się spiekaniu w celu utleniania i (lub) co najmniej częściowego rozłożenia go aż do wytwarzania krzemionki.
13. Sposób według zastrz. 11 lub 12, znamienny tym, że stop lub związek tworzący składnik krzemkowy lub w nim zawarty rozkłada się i (lub) utlenia na krzemionkę podczas spiekania.

Aktiebolaget Kanthal

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych