



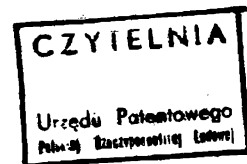
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.05.75 (P. 180098)

Pierwszeństwo: 02.05.74 Niemiecka Republika
Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 16.07.1979



Int. Cl.² C03C 3/22
C03B 32/00

Twórcy wynalazku: Dieter Reif, Rolf Greiner

Uprawniony z patentu: VEB Kombinat Technisches Glas Ilmenau,
Ilmenau (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Materiał szklanoceramiczny zawierający mikę oraz sposób wytwarzania materiału szklanoceramicznego zawierającego mikę

1

Przedmiotem wynalazku jest materiał szklanoceramiczny zawierający mikę, który odznacza się bardzo dobrymi własnościami obróbki mechanicznej na zwykłych obrabiarkach do metali przy użyciu tradycyjnych typów narzędzi skrawających i jest przeznaczony do zastępowania innych materiałów, zwłaszcza żeliwa szarego.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania materiału szklanoceramicznego zawierającego mikę.

Znany jest sposób wytwarzania przez kontrolowaną obróbkę cieplną materiałów szklanoceramicznych zawierających mikę i składających się z glinokrzemianów metali ziem alkalicznych oraz z metali ziem alkalicznych zawierających fluorki.

W zachodnioniemieckim opisie zgłoszeniowym nr 2 133 652 są opisane materiały szklanoceramiczne zawierające mikę o następującym składzie w procentach wagowych 25 — 60 SiO₂, 15 — 35 R₂O₃, przy czym R₂O₃ składa się z 3 — 15 R₂O₃, 5 — 25 Al₂O₃, lub 2 — 20 R₂O, a R₂O z 0 — 15 Na₂O, 0 — 15 K₂O, 0 — 15 Rb₂O, 0 — 20 Cs₂O, 4 — 25 MgO i 0 — 7 Li₂O, przy czym MgO + Li₂O wynosi 6 — 25 i 4 — 25 F, w których ze szkła wyjściowego o wymienionym składzie poprzez kontrolowaną obróbkę cieplną w zakresie temperatur 750 — 1100°C uzyskuje się według jedno- lub dwustopniowego schematu obróbki cieplnej — kryształy fluoroflogopitu, które pozwalają się obrabiać maszynowo.

Znane jest z zachodnioniemieckiego opisu zgłoszeniowego nr 2 208 236 wytwarzanie zawierającego mikę materiału szklanoceramicznego dającego się obrabiać maszynowo o następującym składzie w procentach wagowych: 45 — 70

2

SiO₂, 3 — 20 MgO, 8 — 15 MgF₂, ogółem 3 — 25 R₂O + RO, ogółem 0 — 10 As₂O₃, lub Sb₂O₃, i ogółem 0 — 5% zabarwiających części składowych, przy czym R₂O wynosi 5 — 25% i składa się z jednego lub z kilku tlenków 0 — 20 K₂O, 0 — 23 Rb₂O, 0 — 25 Cs₂O, a RO wynosi 0 — 20% i składa się z jednego lub kilku tlenków SrO, BaO, CdO gdzie szkło wyjściowe poddaje się stapianiu w składzie występującym w wymienionym zakresie, chłodzi się do temperatury leżącej co najmniej poniżej zakresu transformacji, a w końcu poddaje się kontrolowanej obróbce cieplnej w zakresie temperatur 650 — 1200°C dla uzyskania kryształów fluoromikowych kwasu czterokrzemowego.

Następnie znane jest z zachodnioniemieckiego opisu zgłoszeniowego nr 2 224 990 wytwarzanie zawierających mikę materiałów szklanoceramicznych pozwalających się obrabiać maszynowo o następującym składzie w procentach wagowych: 3 — 30 RO, 10 — 35 MgO, 5 — 26 Al₂O₃, 30 — 65 SiO₂, i 3 — 15 F, przy czym RO składa się z 3 — 30 SrO i z 0 — 35 BaO, poprzez topienie szkła wyjściowego o składzie nie przekraczającym podanego zakresu, końcowe ochłodzenie do temperatury leżącej co najmniej poniżej temperatury transformacji i następnie przez kontrolowaną obróbkę cieplną w zakresie temperatur 700 — 1200 stopni Celsjusza dla wydzielenia fazy fluoromikowej.

Sposoby wytwarzania wszystkich znanych materiałów szklanoceramicznych zawierających mikę cechuje konieczność kontrolowanej obróbki cieplnej szkła wyjściowego dla sterowanego procesu krystalizacji kryształów fluoromikowych. Ponadto koniecznym jest ochłodzenie materiału stopionego względnie uformowanego z niego przedmiotu

do temperatury co najmniej równej zakresu transformacji szkła, a następnie trzeba go ponownie nagrzewać do temperatur leżących w zakresie 800 — 1200°C według jedno- lub dwustopniowego schematu obróbki cieplnej. Wysokie temperatury w tej części sposobu wytwarzania oraz konieczne temperatury topnienia sięgające często ponad 1500°C, a co najmniej do 1300°C w zależności od składu chemicznego, znacznie zwiększają koszty wytwarzania materiałów szklanocericznych zawierających mikę. Również i ze względu na parowanie łatwo lotnych fluorków wysokie temperatury topnienia są tu niekorzystne. Opisane dotychczas materiały szklanocericzne zawierające mikę wykazują ponadto taką wadę, że do ich wytwarzania potrzebne są duże ilości drogich surowców takich jak magnez, aluminium oraz odpowiednie fluorki metali.

W związku z zastępowaniem materiałów metalowych materiałami krzemowymi istnieje niezaprzeczalna społeczna potrzeba uzyskania efektów ekonomicznych związanych ze wspomnianym zastępowaniem tych materiałów — poprzez ekonomiczne pod względem kosztów ustalenie sposobu wytwarzania i przez zastosowanie tańszych, krajowych surowców.

Celem wynalazku jest zmniejszenie wad występujących w znanych materiałach szklanocericznych zawierających mikę, oraz tkwiących w samych sposobach ich wytwarzania.

Zadaniem wynalazku jest udoskonalenie składów chemicznych materiałów szklanocericznych zawierających mikę i wykazujących dużą podatność na obróbkę maszynową, które przy obecnym stanie techniki cechują niskie temperatury topnienia, a zatem niewielkie wyparowywanie fluorków podczas topienia i w przypadku których najwyższe temperatury potrzebne do krystalizacji przy obróbce cieplnej dla wytworzenia kryształów miki — są możliwe niskie.

Niespodziewanie stwierdzono, że dający się obrabiać mechanicznie i zawierający mikę materiał szklanocericzny można wytwarzać przy zastosowaniu następującego składu chemicznego w procentach wagowych: 35 — 55 SiO_2 , 15 — 35 Al_2O_3 , 5 — 15 FeO , 5 — 15 K_2O , 1 — 15 F , 0 — 5 Li_2O , 0 — 5 Fe_2O_3 , 0 — 5 TiO_2 , 0 — 3 MnO , 0 — 5 CaO , i 0 — 5 Na_2O i że duża część stopionego materiału o wymienionym zakresie składu podczas jego schładzania do temperatury otoczenia przechodzi w zakresie temperatur od 1250 do 500°C w materiał szklanocericzny zawierający mikę dający się obrabiać mechanicznie, jeśli będzie przeprowadzone kontrolowane chłodzenie, a szybkość chłodzenia nie przekroczy maksymalnie 500°C/minutę.

Substancje otrzymane ze stopienia, które po ochłodzeniu do temperatury otoczenia zestalają się w postaci szklistej lub tylko przy niewielkim udziale kryształów miki, poddaje się kontrolowanej jedno- lub dwustopniowej obróbce cieplnej celem kierowanej krystalizacji w zakresie temperatur od 450°C do 900°C, przy czym przy jednostopniowej obróbce cieplnej krystalizującą termicznie substancję należy podgrzać do temperatury w granicach od 650 do 900°C z szybkością nagrzewania pomiędzy 1 i 5°C na minutę i pozostawić ją w tej temperaturze na 1 do 5 godzin, podczas gdy w przypadku dwustopniowej obróbki cieplnej substancję należy dodatkowo przetrzymać przez okres 1 do 4 godzin w temperaturze od 450 do 650°C.

Szczególnie korzystne jest wytwarzanie zawierających mikę materiałów szklanocericznych, dających się obrabiać maszynowo, przy użyciu występującej w stanie naturalnym fluoromiki o następującym składzie w procentach wagowych: 45 — 47 SiO_2 , 20 — 22 Al_2O_3 , 10 — 12 FeO ,

0,5 — 1,3 Fe_2O_3 , 0,5 — 1,5 TiO_2 , 0,5 — 1,5 MnO , 0 — 0,5 CaO , 0,5 — 1,5 Na_2O , 9,5 — 10,5 K_2O , 1,5 — 3 Li_2O , 1,0 — 8,0 F przy dodaniu nadmiaru fluorków. Dodanie fluorków odbywa się zwłaszcza w postaci trwałego AlF_3 , może ono jednak również nastąpić w postaci fluorków metali alkalicznych i/lub w postaci fluorków metali ziem alkalicznych oraz ich mieszanin z AlF_3 .

Okazuje się, że skłonność do tworzenia się drobnokrystalicznego, łatwo obrabialnego maszynowo materiału szklanocericznego wzrasta przy kontrolowanym chłodzeniu stopu wraz ze wzrostem zawartości AlF_3 , jednocześnie jednak na skutek wzrastającej zawartości aluminium, obniża się podatność szklistych materiałów ceramicznych na obróbkę. Dodatek AlF_3 do fluoromiki poniżej 5 procent wagowych znacznie pogarsza skłonność stopionej masy do krystalizacji przy kontrolowanym chłodzeniu. Stopiona masa fluoromiki bez dalszych dodatków fluorków zestala się przy ochłodzeniu do temperatury otoczenia w postaci szklistej i ulega krystalizacji tylko po kontrolowanej obróbce cieplnej. Ilość kryształów miki, jaka się przy tym wytwarza tj. ok. 20 procent objętościowych, nie wystarcza jednak dla zapewnienia dobrej podatności na obróbkę maszynową.

Przy identyfikacji fazy krystalicznej na drodze rentgenograficznej wszystkie zbadane próbki wykazują obecność kryształów miki. Ze względu jednak na kompleksowość układu nie ma możliwości przyporządkowania refleksów określonym rodzajom miki.

Zawierające mikę materiały szklanocericzne podatne na obróbkę maszynową charakteryzują się liniowymi, termicznymi współczynnikami wydłużenia w zakresie od $90 \cdot 10^{-7}$ do $120 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$. Ich trwałość hydrolytyczna odpowiada klasie 1, a gęstości leżą w zakresie od 2,70 do 2,80 g/cm^3 . Temperatury topnienia dla składów według wynalazku leżą w zakresie od 1250 do 1350°C.

W stosunku do obecnego stanu techniki dzięki rozwiązaniu według wynalazku nakład techniczny i ekonomiczny na wytwarzanie zawierających mikę materiałów szklanocericznych podatnych na obróbkę maszynową uległ znacznemu zmniejszeniu, na skutek zredukowania stopnia ceramiczacji przy sposobie według wynalazku względnie przez obniżenie potrzebnych temperatur dla procesu ceramiczacji, dalej dzięki niskim temperaturom topnienia składników według wynalazku i dzięki zastosowaniu tanich, krajowych surowców.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony poniżej na podanych przykładach wykonania.

Przykład I. Występującą w stanie naturalnym fluoromikę topi się w tyglu ze spiekane go korundu przy temperaturze 1300°C przez jedną godzinę, ze stopionej masy formuje się próbkę do badań i ochładza się ją do temperatury otoczenia. Uzyskuje się przy tej obróbce cieplnej szkło krystalizujące o następującym składzie w procentach wagowych: 45 SiO_2 , 21 Al_2O_3 , 11,3 FeO , 9,7 K_2O , 3,9 F , 1,5 Na_2O , 1,5 MnO , 2,5 Li_2O , 0,2 CaO , 1,5 TiO_2 , 1,5 Fe_2O_3 , które jest mocno zabarwione na czarno i w celu spowodowania kierowanej krystalizacji poddaje się go kontrolowanej obróbce cieplnej. Ponadto ogrzewa się go do temperatury 850°C z szybkością 1,5°C/minutę, przy tej temperaturze przetrzymuje się go przez jedną godzinę, a w końcu ochładza się go do temperatury otoczenia. Uzyskany materiał szklanocericzny zawiera kryształki miki i pozwala obrabiać się maszynowo.

Przykład II. 95 procent wagowych fluoromiki i 5 procent wagowych AlF_3 miesza się i topi jak w przykładzie 1. Stopioną masę w formie chłodzi się z szybkością 100°C/

/minutę do temperatury 650°C, a następnie z szybkością 3°C/minutę do temperatury otoczenia. Uzyskany w ten sposób materiał szklanoceramiczny zawiera 40 procent objętościowych kryształów miki, charakteryzuje się bardzo dobrą podatnością na obróbkę maszynową, bardzo dobrą odpornością na hydrolizę, oraz cechuje go liniowy, termiczny współczynnik rozszerzalności wynoszący $107 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Jego skład w procentach wagowych jest następujący: 46 SiO₂, 24 Al₂O₃, 12 FeO, 10,5 K₂O, 5,0 Na₂O, 0,8 MnO, 0,5 Li₂O, 0,2 CaO, 0,7 TiO₂ i 0,3 Fe₂O₃.

Przykład III. 84 procent wagowych fluoromiki i 16 procent wagowych AlF₃ miesza się i topi jak w przykładzie 1. Stopioną masę chłodzi się z szybkością 300°C/minutę do temperatury 650°C a na koniec z szybkością 3°C/minutę do temperatury otoczenia. Otrzymany materiał szklanoceramiczny zawiera 50 procent objętościowych kryształów miki i charakteryzuje się dobrą podatnością na obróbkę maszynową. Jego skład w procentach wagowych jest następujący: 39 SiO₂, 30 Al₂O₃, 8,5 FeO, 10,0 K₂O, 9,1 F, 0,8 Na₂O, 0,5 MnO, 0,6 Li₂O, 0,1 CaO, 1,0 TiO₂, 0,5 Fe₂O₃.

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał szklanoceramiczny o dobrych właściwościach skrawających, zawierających mikę, **znamienny tym**, że posiada skład: 35 — 55% wagowych SiO₂, 15 — 35% wagowych Al₂O₃, 5 — 15% wagowych FeO, 5 — 15% wagowych K₂O, 1 — 15% wagowych F, 0 — 5% wagowych

Li₂O, 0 — 5% wagowych Fe₂O₃, 0 — 5% wagowych TiO₂, 0 — 3% wagowych MnO, 0 — 5% wagowych CaO i 0 — 5% wagowych Na₂O.

2. Sposób wytwarzania materiału szklanoceramicznego o dobrych właściwościach skrawających, zawierającego mikę oraz posiadającego skład: 35 — 55% wagowych SiO₂, 15 — 35% wagowych Al₂O₃, 5 — 15% wagowych FeO, 5 — 15% wagowych K₂O, 1 — 15% wagowych F, 0 — 5% wagowych Li₂O, 0 — 5% wagowych Fe₂O₃, 0 — 5% wagowych TiO₂, 0 — 3% wagowych MnO, 0 — 5% wagowych CaO, 0 — 5% wagowych Na₂O, **znamienny tym**, że stopioną masę w odpowiedniej do tego celu formie poddaje się krystalizacji przez kontrolowane chłodzenie w zakresie temperatur od 1250°C do 500°C z szybkością chłodzenia co najwyżej 500°C na minutę.

3. Sposób wytwarzania materiału szklanoceramicznego o dobrych właściwościach skrawających, zawierającego mikę oraz posiadającego skład: 35 — 55% wagowych SiO₂, 15 — 35% wagowych Al₂O₃, 5 — 15% wagowych FeO, 5 — 15% wagowych K₂O, 1 — 15% wagowych F, 0 — 5% wagowych Li₂O, 0 — 5% wagowych Fe₂O₃, 0 — 5% wagowych TiO₂, 0 — 3% wagowych MnO, 0 — 5% wagowych CaO, 0 — 5% wagowych Na₂O, z dającego się termicznie krystalizować szkła ochłodzonego do co najmniej zakresu transformacji poprzez kontrolowaną jedno- lub dwustopniową obróbkę cieplną, **znamienny tym**, że kontrolowaną obróbkę cieplną przeprowadza się w zakresie temperatur od 450°C do 900°C.