



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.02.78 (P. 204773)

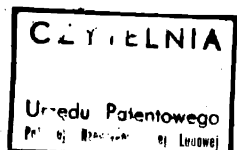
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.10.79

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1982

Int. Cl.²

CO8J 7/08



Twórcy wynalazku: Lech Cacha, Bolesław Jakowlew, Franciszek Rozpłoch, Andrzej Szymański, Władysław Włosiński

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych,
Warszawa (Polska).

Sposób wytwarzania zeszkłonego polimeru monopierwiastkowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zeszkłonego polimeru monopierwiastkowego, stosowanego do wyrobu tygli używanych w laboratoriach chemicznych, tygli do wytopu metali szlachetnych, tygli do wzrostu monokryształów półprzewodnikowych i optycznych oraz jako elektrody, osłony termopar, osłony i dysze do raket, jak również jako formy i filierki do produkcji szkła.

Dotychczas materiały odporne na wysoką temperaturę z jednoczesną odpornością na korozję chemiczną i gazową wytwarza się z tworzyw nieorganicznych. Przez stopniowe ogrzewanie aż do spiekania w przypadku materiałów ceramicznych otrzymuje się tworzywo o strukturze polikrystalicznej. Natomiast w przypadku materiałów ze szkła, uzyskuje się po spieczeniu tworzywo o strukturze bezpostaciowej.

Niedogodnością dotychczasowych sposobów jest ograniczenie zakresu użytkowego uzyskanych materiałów, ponieważ w mikroobszarach wykazują one obniżoną odporność na wysokie temperatury i korozję, co przyspiesza ich zużycie oraz zanieczyszcza materiały stykające się z nimi.

Przyczyną tego niekorzystnego zjawiska jest to, że wykonane materiały zawierają w swoim składzie jeden pierwiastek w postaci tlenku lub węgla lub kilka pierwiastków połączonych topliwą fazą szklaną, która podczas ogrzewania materiałów w czasie użytkowania upływnia się poniżej

2

temperatury mięknięcia składnika podstawowego.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie tych niedogodności przez opracowanie sposobu wytwarzania zeszkłonego polimeru monopierwiastkowego, posiadającego większe walory eksploatacyjne niż dotychczas stosowane tworzywa tlenkowe lub węglkowe, a przede wszystkim większą odporność na wysoką temperaturę i korozję chemiczną.

Cel ten osiągnięto według wynalazku przez opracowanie procesu technologicznego na wykonanie z żywicy organicznej zeszkłonego polimeru monopierwiastkowego o odporności od 1000 do 2950°C w atmosferze inertej i do 550°C w atmosferze utleniającej, przy równoczesnej odporności na korozję chemiczną w wysokich temperaturach.

Sposób wytwarzania według wynalazku obejmuje dwa etapy: przygotowanie żywicy i obróbkę termiczną.

Przygotowanie żywicy. Podstawową żywicą wyjściową do wytwarzania zeszkłonego polimeru monopierwiastkowego jest znana żywica fenolowo-formaldehadowa. Warunkiem uzyskania właściwej jakości żywicy do wytwarzania polimeru według wynalazku jest całkowite odwodnienie, które wykonuje się przez wygrzewanie polikondensatu w temperaturze 70 do 80°C przez 3—4 godzin pod obniżonym ciśnieniem $p < 10^{-1,333224} \cdot 10^{-1}$ kPa ze znanym dodatkiem alkoholu furfurylowego, który przedłuża czas utwardzania żywicy fenolowo-formaldehadowej. Optymalne efekty w

tym zakresie uzyskuje się przez dodanie 10% alkoholu furfurylowego. Ponadto do fenolu cz. d. a. dodaje się formaliny czystej do analizy z 10% nadmiarem molowym w stosunku do fenolu a jako katalizatora dodaje się 5% wody amoniakalnej w stosunku do fenolu.

Polikondensację żywicy przeprowadza się w kolbie z chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej o temperaturze 100°C a po upływie około 1 godziny uzyskaną żywicę poddaje się odwodnieniu w suszarce próżniowej w czasie 3–4 godzin w temperaturze 70–80°C. Następnie gorącą żywicę przelewa się do szklanych lub aluminiowych form i utwardza się ją w temperaturze 80–90°C. Utwardzona żywica powinna być przezroczysta, bez pęcherzy i pęknięć.

W celu otrzymania kształtek i detali uzyskaną żywicę poddaje się znanymi metodami obróbce mechanicznej.

Obróbka termiczna. Wykonane z żywicy kształtki według wynalazku poddaje się zwęglaniu w piecu gazoszczelnym, w stałym przepływie gazu obojętnego na przykład argonu o regulowanej temperaturze pieca $\pm 1^\circ\text{C}$. W początkowej fazie zwęglania temperaturę pieca podnosi się z prędkością 1°C na godzinę, z tym, że w przypadku kształtek o ściankach cięszych od 3 mm prędkość ta wynosi 2 do 4°C na godzinę. W temperaturze powyżej 500°C zwiększa się stopniowo szybkość podwyższania temperatury pieca i w temperaturze 1000°C wynosi ona 4°C na godzinę, a w przypadku kształtek cienkościennych do około 10°C na godzinę. Powyżej 1000°C szybkość podnoszenia temperatury pieca zwiększa się stopniowo aż do 50°C na godzinę w temperaturze 1800°C.

Proces zwęglania według wynalazku kończy się w temperaturze 2400°C, lecz walory użytkowe tworzywa uzyskuje się począwszy od 1000°C, przy czym końcowa wysokość temperatury obróbki termicznej jest graniczną temperaturą użytkową tworzywa i w zależności od przeznaczenia, materiał ten można poddawać różnemu stopniowi zeszklenia w zakresie 1000–2600°C.

Otrzymany produkt powolnego zwęglania spolimeryzowanej żywicy nie jest substancją krystaliczną; analiza rentgenowska wykazuje stan bezpostaciowy. Jedyną znaną odmianą bezpostaciową węgla jest sadza będąca materiałem pylistym o twardości mniejszej niż 1 według skali Mohsa. Badania w podczerwieni wykazują w zwęglonym tworzywie koloru czarnego ślady wiązań tlenowo-węglowych będących dowodem zachowania szkieletowej struktury spolimeryzowanej żywicy. Dowodzi to domenowej otrzymywanego tworzywa, która w świetle badań J. Zarzyckiego (1962) jest charakterystyczna dla szkielek wszelkiego typu. Wobec stwierdzonej mikrokrystaliczności szkielek, które różnią się od kryształów stanem lokalnego uporządkowania przyjmuje się ostatnio, że szkła mają budowę polimeryczną. Usunięcie ze spolimeryzowanej żywicy pozostałych pierwiastków przy zachowaniu wiązań litego stanu tworzywa i monopierwiastkowym w zasadzie składzie oraz wysokiej twardości pozwala nazwać tworzywo zeszkłonym polimerem monopierwiastkowym.

Wykorzystanie sposobu wytwarzania zeszkłonego polimeru monopierwiastkowego według wynalazku pozwala uzyskać materiał o korzystniejszych parametrach. Materiał ten posiada twardość według Vickersa $Hv_{30}:180.9806650$ Pa, twardość według Mohsa 6,5 odporność na ściskanie 2480-98066,5 Pa, przewodność cieplną $0,06 \text{ cal/cm/cm}^\circ\text{C}$, ciężar właściwy $1,57 \text{ G/cm}^3$ oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej $L_{600}:3,6 \times 10^{-6}$, co pozwala na szerokie zastosowanie wyrobów z polimeru do wytwarzania tygli odpornych na wysoką temperaturę oraz detali do formowania szkła konwencjonalnego.

Sposób wytwarzania zeszkłonego polimeru monopierwiastkowego według wynalazku podano w przykładzie jego wykonania.

Przykład. W celu wytworzenia zeszkłonego polimeru monopierwiastkowego przygotowuje się żywicę według wynalazku, a po wykonaniu kształtek i detali znaną metodą wykonuje się według wynalazku obróbkę termiczną.

Podstawowym materiałem wyjściowym do wytworzenia zeszkłonego polimeru monopierwiastkowego jest żywica fenolowo-formaldehidowa, którą poddaje się całkowitemu odwodnieniu przez wygrzewanie polikondensatu w temperaturze do 80°C pod obniżonym ciśnieniem $p < 10^{-1}, 333224 \cdot 10^{-1} \text{ kPa}$ ze znanym dodatkiem alkoholu furfurylowego, który przedłuża czas utwardzania żywicy fenolowo-formaldehidowej. W celu uzyskania najkorzystniejszych efektów dodaje się 10% alkoholu furfurylowego. Ponadto do fenolu cz. d. a. dodaje się formaliny cz. d. a. z 10% nadmiarem molowym w stosunku do fenolu. Natomiast jako katalizatora dodaje się 5% wody amoniakalnej w stosunku do fenolu.

Polimeryzację żywicy przeprowadza się w kolbie z chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej o temperaturze 100°C a po upływie około 1 godziny uzyskaną żywicę poddaje się odwodnieniu w suszarce próżniowej w czasie 3–4 godzin w temperaturze 70–80°C. Następnie gorącą żywicę przelewa się do szklanych form i utwardza się ją w temperaturze 80–90°C do stanu przezroczystości.

Po wykonaniu i utwardzeniu żywicy wytoczono na tokarni znanym sposobem tygły o wymiarach $\Phi 20 \times 20$ mm oraz pokrywki z nadładkiem uwzględniającym około 24% skurczliwości procesu zwęglania oraz filierki do ciągnięcia włókna szklanego.

Wytoczone kształtki poddaje się obróbce termicznej według wynalazku. Obróbkę termiczną tygli wykonuje się w temperaturze granicznej 1500°C a obróbkę termiczną filierek w temperaturze granicznej 1000°C.

Wykonane tygły eksploatowano w ciągu pięciu miesięcy w kontakcie z kwasem fosforowym i siarkowym w temperaturze do 1500°C i stwierdzono ubytek masy $< 2\%$. Natomiast w wyniku topienia metali w temperaturze do 1500°C stwierdzono ślady wdyfundowania w ścianki tygla, nie wykazujące wyraźnych śladów korozji.

Wykonane filierki wykorzystano do wyciągania włókna szklanego przy temperaturze szkła $< 1000^\circ\text{C}$

i uzyskano pozytywne wyniki, natomiast uległy one zniszczeniu przy temperaturze topliwości szkła $>1000^{\circ}\text{C}$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania zeszkłonego polimeru monopierwiastkowego, zwłaszcza dla przemysłu elektronicznego z polikondensatu żywicy fenolowo-formaldehydowej z dodatkiem alkoholu furfurylo-

wego, znamienny tym, że żywicę poddaje się odwodnieniu próżniowemu w temperaturze $70-80^{\circ}\text{C}$ przez 3-4 godzin, a następnie po wylaniu jej do form, utwardza się ją w temperaturze $80-90^{\circ}\text{C}$ do stanu przezroczystości i poddaje się powolnemu zwęglaniu w piecu gazoszczelnym w przepływie gazu obojętnego w temperaturze od $1000-2600^{\circ}\text{C}$, przy czym wysokość stosowanej temperatury uzależniona jest od przeznaczenia i wymaganych parametrów użytkowych polimeru.

5

10