

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237720**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411128**

(51) Int.Cl.
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **02.02.2015**

(54)

Sposób wytwarzania zwarteo wysokoogniotrwałego tworzywa

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.08.2016 BUP 17/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

17.05.2021 WUP 10/21

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL
ZAKŁADY MAGNEZYTOWE ROPCZYCE
SPÓŁKA AKCYJNA, Ropczyce, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JACEK SZCZERBA, Kraków, PL
DOMINIKA MADEJ, Skała, PL
MIROŚLAW BUĆKO, Kraków, PL
MAREK GRABOWY, Olchowa, PL
ARTUR BRADECKI, Tarnów, PL
ILONA JASTRZĘBSKA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Elżbieta Postolek

PL 237720 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zwarteo wysokoogniotrwałego tworzywa, stanowiącego wyrób ceramiczny, będący istotnym elementem z otworem przelotowym dozatorowego zestawu wylewowego do kadzi pośrednich.

Znany jest powszechnie sposób wytwarzania wylewów ogniotrwałych z masy ogniotrwałej na bazie tlenku cyrkonu częściowo stabilizowanego jonami wapnia lub magnezu. Masę tę otrzymuje się z naturalnego dwutlenku cyrkonu, minerału o nazwie badeleit i kamienia wapiennego lub tlenku magnezu przez kalcynację oraz właściwe spiekanie w przedziale temperatur odpowiednio 900–1100°C oraz 1500–1700°C, a następnie prasowanie izostatycznie lub jednoosiowe odpowiednich kształtek i ich wypalanie w temperaturze 1500–1700°C.

W amerykańskim opisie patentowym nr US 4835123 A podano, że materiał z częściowo stabilizowanego tlenku cyrkonu wytwarza się z naturalnego tlenku cyrkonu o zawartości co najmniej 0,05% masowych krzemionki. Materiał ten częściowo stabilizowany jonami magnezu uzyskuje się na drodze odpowiedniej obróbki termicznej fazy jednoskośnej ZrO_2 z dodatkiem tlenku magnezu, która polega na nagrzewaniu, wygrzewaniu i chłodzeniu do zadanych temperatur, co zapewnienia przemiany polimorficznej ZrO_2 w odmianę tetragonalną oraz regularną. Efektem takiego działania jest otrzymanie tworzywa o świadomie kontrolowanym składzie fazowym, zwłaszcza w odniesieniu do zawartości jednoskośnego ZrO_2 , mikrostrukturze i pożądanej odporności na nagłe zmiany temperatury.

Z opisów patentowych znane są również masy ogniotrwałe zawierające tlenek SiO_2 , który tworzy na wewnętrznej powierzchni wylewu kadziowego szklistą warstewkę o lepkości pozwalającej na jej dobrą przyczepność oraz zapobiegającą osadzaniu Al_2O_3 , co w konsekwencji zapobiega zatykaniu wylewu.

Z opisu patentowego US 506647 A wiadomo jest, że takie masy są wytwarzane z ZrO_2 w ilości od 50 do 94% masowych, C w ilości od 5 do 40% masowych, SiO_2 w ilości od 1 do 10% masowych, z tlenków Al_2O_3 , Y_2O_3 w łącznej ilości maksymalnie 5% masowych i z tlenków CaO i MgO w łącznej ilości maksymalnie 1% masowy. Przedstawiono również sposób otrzymywania wewnętrznej części wylewu kadziowego z masy ogniotrwałej zawierającej tlenki CaO i SiO_2 w stosunku od 0,18 do 1,86, co zapewnia utworzenie niskotopliwych związków pomiędzy tymi tlenkami, a osadzającym się na wylewie Al_2O_3 . Utworzone związki spływają ze stałą, nie powodując zatykania wylewu, jednak szkodliwie wpływają na jakość stali.

Z kolei z opisu patentowego US 4279655 A znana jest metoda wytwarzania ceramicznych tworzyw cyrkonowych z proszku ZrO_2 zawierającego nie więcej niż 0,03% SiO_2 z dodatkiem MgO w ilości od 2,8% do 4,0% masowych. Kontrolowana obróbka termiczna materiału prowadzi do otrzymania trójfazowej budowy kompozytu ceramicznego na bazie tlenku ZrO_2 występującego w trzech odmianach polimorficznych – regularnej, tetragonalnej oraz jednoskośnej o stosunkowo niskiej zawartości SiO_2 , charakteryzującego się pożądaną wytrzymałością oraz dobrą odpornością na nagłe zmiany temperatury.

Amerykański opis patentowy US 5244130 A przedstawia sposób otrzymywania wylewu kadziowego z otworem przelotowym, w którym dolna część wylewu wykonana jest z klinkieru cyrkonowego w ilości 40–89% masowych, który zawiera głównie $CaZrO_3$, z grafitu w ilości 10–35% masowych oraz z roztworu stałego krzemianu dwu- i trójwapniowego w ilości 1–30% masowych. Klinkier cyrkonowy otrzymywany jest poprzez stopienie mieszaniny tlenków CaO i ZrO_2 w piecu elektrycznym w temperaturze powyżej 1600°C. Zadaniem wprowadzonych do masy krzemianów wapnia jest powolne uwalnianie tlenku CaO z $CaZrO_3$ na powierzchnię ziaren klinkieru, który następnie reaguje z Al_2O_3 pochodzącym z odtleniania stali.

W polskim opisie patentowym PL 212579 B1 ujawniono sposób wytwarzania zwarteo wysokoogniotrwałego, który polega na tym, że naturalny dolomit miesza się przez wspólny przemiał z tlenkiem cyrkonu, przy czym ilość wprowadzanych surowców jest taka, aby zapewniała przereagowanie całej ilości tlenku wapnia z tlenkiem cyrkonu do cyrkonian wapnia. Następnie z młewa formuje się brykiety lub kształtki, które wypala się w jednostopniowym procesie w temperaturze 1400–1800°C lub w dwustopniowym procesie wypalania. W pierwszym etapie wstępnie wypalanie przebiega w temperaturze do 1200°C, po czym powstały półprodukt miele do uziarnienia poniżej 0,2 mm, z młewa ponownie formuje brykiety lub kształtki, które wypala się w temperaturze 1400–1600°C. Zastosowany dolomit surowy może zawierać domieszki w łącznej ilości do 2,5%, a użyty tlenek cyrkonu może być niestabilizowany lub stabilizowany wapniem lub magnezem.

Publikacja Jacek Szczerba i in. pt. „The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution”, *Ceramics International* Volume 36, Issue 2, March 2010 przedstawia analogiczne rozwiązanie jak w powyższym patencie, w której opisano proces otrzymywania wyrobów o dominującej zawartości cyrkonianu wapnia i peryklazu otrzymanych drogą dwustopniowego spiekania z mieszanin naturalnych dolomitów z technicznym tlenkiem cyrkonu.

Sposób wytwarzania zwartego wysokoogniotrwałego tworzywa według wynalazku, polega na tym, że dolomit o łącznej zawartości domieszek poniżej 0,2% masowych miesza się przez wspólny przemiał z technicznym tlenkiem cyrkonu wprowadzanym w ilości zapewniającej całkowite przereagowanie tlenku wapnia, pochodzącego z rozkładu dolomitu, na cyrkonian wapnia oraz uzyskanie w tworzywie tlenku cyrkonu, który jest stabilizowany tlenkiem magnezu w ilości 10–15% molowych, a także wolnego tlenku magnezu w ilości 15–45% masowych. Następnie z mlewa formuje się brykiety, które poddaje się dwustopniowej obróbce termicznej, przy czym w pierwszym etapie obróbki brykiety poddaje się kalcynacji w zakresie temperatur 1000–1200°C, a w drugim kalcynat dolomitowo-cyrkonowy poddaje się wypalaniu w temperaturze od 1650°C do 1800°C lub topieniu w temperaturze powyżej 2100°C. Otrzymany półprodukt wstępnie rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 2 mm, a następnie miele na mokrą, a uzyskaną zawieszynę proszku suszy się i granuluję, po czym z granulatu formuje się na drodze prasowania jednoosiowego i ewentualnie dogęszczania izostatycznego kształtki z otworem przelotowym, które wypala się jednostopniowo w temperaturze 1600–1800°C. Do zawiesziny proszku dodaje się masowo: lepiszcze w ilości 0,2–2,0%, środek poślizgowy w ilości 0,1–0,3% oraz plastyfikator w ilości 0,2–2,0%. Jako lepiszcze stosuje się alkohol poliwinylowy, ług posiarczynowy, melasę, dekstrynę, żywice roślinne, żywice syntetyczne, karboksymetylocelulozę. Jako środek poślizgowy stosuje się emulsję olejową, olej rycynowy, stearynian cynku. Jako plastyfikator stosuje się glicerynę, parafinę, wosk, ligniany.

Tlenek cyrkonu ZrO_2 dodaje się do dolomitu $CaMg(CO_3)_2$ w ilości zapewniającej całkowite przereagowanie CaO do $CaZrO_3$, przy czym nadmiar ZrO_2 jest stabilizowany jonami magnezu pochodzącymi z dolomitu, przy czym w wyniku procesu termicznej obróbki $CaMg(CO_3)_2$ następuje zjawisko dekarbonizacji, czyli rozkładu węglanu z utworzeniem mieszaniny CaO i MgO .

W wyniku prowadzonego w pierwszym etapie obróbki termicznej procesu kalcynacji następuje dekarbonatyzacja dolomitu oraz wstępne przereagowanie powstałego tlenku wapnia z tlenkiem cyrkonu, natomiast otrzymany po drugim etapie półprodukt zawiera głównie cyrkonian wapnia, tlenek magnezu i tlenek cyrkonu domieszkowany jonami magnezu. W wyniku wypalania lub topienia otrzymuje się tworzywo ogniotrwałe spiekane lub topione, zawierające w przeważającej ilości cyrkonian wapnia $CaZrO_3$ o temperaturze topnienia 2345°C, tlenek cyrkonu ZrO_2 w odmianie polimorficznej regularnej stabilizowany jonami magnezu oraz tlenek magnezu MgO o temperaturze topnienia 2825°C. W wyniku syntezy wysokotemperaturowej powstaje zwarte wysokoogniotrwałe tworzywo o korzystnej mikrostrukturze zawierającej kryształy cyrkonianu wapnia, tlenku magnezu i tlenku cyrkonu o rozmiarach zależnych od zastosowanej metody otrzymywania. W mikrostrukturze tworzywa topionego przeważają kryształy $CaZrO_3$ o wymiarach do około 200–300 μm , a w mikrostrukturze tworzywa spiekane go osiągają one rozmiary w granicach od 50 do 100 μm , z homogenicznie rozmieszczonymi w obydwu przypadkach kryształami MgO oraz ZrO_2 stabilizowanego jonami magnezu. Natomiast w wyniku końcowego procesu jednostopniowego wypalania uformowanej kształtki następuje proces jej konsolidacji odbywający się poniżej temperatury eutektyki w układzie $MgO-CaZrO_3$ warunkujący otrzymanie gęstego, charakteryzującego się nieporowatą mikrostrukturą tworzywa ogniotrwałego na bazie spiekanych lub topionych faz: cyrkonianu wapnia, tlenku magnezu i stabilizowanego jonami magnezu tlenku cyrkonu, stanowiącego element zestawu wylewowego dozatorowego do kadzi pośrednich. Ponadto charakteryzujące się ono specyficznymi właściwościami użytkowymi, związanymi z jego bardzo dobrą odpornością na działanie wysokiej temperatury i czynników chemicznych, a także bardzo dobrą odpornością na wstrząsy cieplne.

P r z y k ł a d 1

Do sporządzenia zwartego wysokoogniotrwałego tworzywa na bazie cyrkonianu wapnia, tlenku magnezu i tlenku cyrkonu stabilizowanego jonami magnezu wykorzystano dolomit naturalny oraz techniczny tlenek cyrkonu. Surowce: kamień dolomitowy o zawartości domieszek poniżej 0,2% i tlenek cyrkonu w ilości zapewniającej pełne przereagowanie CaO , powstałego po dekarbonatyzacji dolomitu, na cyrkonian wapnia i uzyskanie w tworzywie tlenku cyrkonu, który jest stabilizowany jonami magnezu w ilości 10% molowych i wolnego tlenku magnezu w ilości około 38% masowych. Następnie mieszaninę surowców miele się w młynie kulowym do uziarnienia poniżej 0,2 mm, a z mlewa formuje się brykiety pod ciśnieniem 120 MPa, które wypala się jednostopniowo w temperaturze 1200°C przez 2 h. Następnie

otrzymany kalcynat dolomitowo-cyrkonowy kruszy się i ponownie miele do uziarnienia poniżej 0,2 mm, po czym formuje się brykiety pod ciśnieniem 120 MPa, które wypala się w temperaturze 1740°C przez 10 h. Otrzymany półprodukt wstępnie rozdrabnia się w młynie planetarnym, po czym miele na mokro w młynie atrycyjnym przez 10 minut do uzyskania zawiesiny proszku, do której dodaje się lepiszcze w postaci alkoholu poliwinylowego w ilości 1% w stosunku do masy proszku, środka poślizgowego w postaci emulsji olejowej w ilości 0,2% w stosunku do masy proszku oraz plastyfikatora w postaci gliceryny w ilości 1% w stosunku do masy proszku. Następnie zawiesinę suszy się w temperaturze 105°C i otrzymuje granulát przecierając wysuszoną masę najpierw przez sito o oczku 1 mm, a potem – 0,5 mm. Z granulatu formuje się kształtki w postaci elementów z otworem przelotowym metodą prasowania jednoosiowego, które następnie poddaje się dogęszczaniu izostatycznego pod ciśnieniem 66,4 MPa i wypalaniu w temperaturze 1620°C przez okres 10 h.

Tworzywo wytworzone powyższym sposobem wykazuje następujące właściwości:

gęstość pozorna 4,21 [g/cm³]

porowatość otwarta 1,6 [%].

P r z y k ł a d 2

Do sporządzenia zwarteo wysokoogniotrwałego tworzywa z cyrkonianu wapnia, tlenku magnezu i tlenku cyrkonu stabilizowanego jonami magnezu wykorzystano dolomit naturalny o zawartości domieszek poniżej 0,2% oraz techniczny tlenek cyrkonu. Surowce: kamień dolomitowy i tlenek cyrkonu w ilości zapewniającej pełne przereagowanie CaO, powstałego po dekarbonatyzacji dolomitu, na cyrkonian wapnia i wytworzenie w masie tlenku cyrkonu, który stabilizowano jonami magnezu w ilości 15% molowych oraz wolnego tlenku magnezu w ilości około 36% masowych poddaje się mieleniu w młynie kulowym do uziarnienia poniżej 0,2 mm i z młewa formuje się brykiety pod ciśnieniem 120 MPa, które poddaje się kalcynacji przez wypalenie jednostopniowe w temperaturze 1200°C przez 2 h. Następnie kalcynat dolomitowo-cyrkonowy kruszy się i ponownie miele do uziarnienia poniżej 0,2 mm, po czym formuje się brykiety pod ciśnieniem 120 MPa, które wypala się w temperaturze 1740°C przez 10 h. Otrzymany półprodukt wstępnie rozdrabnia się w młynie planetarnym, a następnie miele na mokro w młynie atrycyjnym przez 10 minut do uzyskania zawiesiny proszku, do której dodaje się lepiszcze w postaci alkoholu poliwinylowego w ilości 1% w stosunku do masy proszku, środka poślizgowego w postaci emulsji olejowej w ilości 0,2% w stosunku do masy proszku oraz plastyfikatora w postaci gliceryny w ilości 1% w stosunku do masy proszku. Następnie zawiesinę suszy się w temperaturze 105°C i otrzymuje granulát przecierając wysuszoną masę najpierw przez sito o oczku 1 mm, a potem – 0,5 mm. Z granulatu formuje się kształtki w postaci elementów z otworem przelotowym metodą prasowania jednoosiowego bez odpowietrzania pod ciśnieniem 120 MPa, które wypala się w temperaturze 1660°C przez 8 godzin. Tworzywo wytworzone powyższym sposobem wykazuje następujące właściwości:

gęstość pozorna 4,16 [g/cm³]

porowatość otwarta 1,8 [%].

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zwarteo wysokoogniotrwałego tworzywa polegający na tym, że dolomit o łącznej zawartości domieszek poniżej 0,2% masowych miesza się przez wspólny przemiał z technicznym tlenkiem cyrkonu wprowadzanym w ilości zapewniającej całkowite przereagowanie tlenku wapnia, pochodzącego z rozkładu dolomitu, na cyrkonian wapnia oraz uzyskaniu w tworzywie tlenku cyrkonu, który jest stabilizowany tlenkiem magnezu w ilości 10–15% molowych oraz wolnego tlenku magnezu w ilości 15–45% masowych, po czym z młewa formuje się brykiety, które poddaje się dwustopniowej obróbce termicznej, przy czym w pierwszym etapie obróbki brykiety poddaje się kalcynacji w zakresie temperatur 1000–1200°C, a w drugim kalcynat dolomitowo-cyrkonowy poddaje się wypalaniu w temperaturze od 1650°C do 1800°C lub topieniu w temperaturze powyżej 2100°C, **znamienny tym**, że otrzymany półprodukt wstępnie rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 2 mm, a następnie miele na mokro, a uzyskaną zawiesinę proszku suszy się i granuluje, zaś z granulatu formuje się na drodze prasowania jednoosiowego i ewentualnie dogęszczania izostatycznego kształtki z otworem przelotowym, które wypala się jednostopniowo w temperaturze 1600–1800°C, przy czym do

zawiesiny proszku dodaje się masowo; lepiszcze w ilości 0,2–2,0%, środek poślizgowy w ilości 0,1–0,3% oraz plastyfikator w ilości 0,2–2,0%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lepiszcze stosuje się alkohol poliwinylowy, ług posiarczynowy, melasę, dekstrynę, żywice roślinne, żywice syntetyczne, karboksymetylocelulozę.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek poślizgowy stosuje się emulsję olejową, olej rycynowy, stearynian cynku.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako plastyfikator stosuje się glicerynę, parafinę, wosk, ligniniany.