

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 103649

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

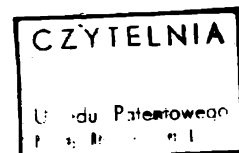
Zgłoszono: 02.06.76 (P. 190114)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.12.77

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979

Int. Cl². C04B 35/10



Twórcy wynalazku: Stanisław Malec, Stefan Drabik, Marian Kawecki, Krystyna Kania,
Leszek Nowak, Halina Siwczak

Uprawniony z patentu: Skawińskie Zakłady Materiałów Ogniotrwałych, Skawina;
Instytut Szkła i Ceramiki Filia w Krakowie,
Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania korundowych wyrobów ogniotrwałych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania korundowych wyrobów ogniotrwałych, przeznaczonych do budowy pieców przemysłowych. Znany jest sposób wytwarzania rdzeni elektrokorundowych z masy zawierającej w swoim składzie elektrokorund w ilości 95–98% wagowych, tlenek chromu w ilości 2–5% oraz lepiszcze w postaci związku $\text{Al}_3(\text{OH})_8\text{NO}_3$, przedstawiony w opisie patentowym ZSRR nr 228585. Proces przygotowania wyrobów polega na wymieszaniu składników podstawowych, które następnie wprowadza się do wodno-spirytusowego roztworu $\text{Al}_3(\text{OH})_8\text{NO}_3$, formuje uzyskaną masę i suszy początkowo w temperaturach rzędu 150°C, a następnie 500–600°C w celu usunięcia wody chemicznie związanej.

Inny rodzaj masy ogniotrwałej przedstawiony jest w opisie patentowym ZSRR nr 443852, gdzie masa zawierająca 40–90% korundu, 3–12% gliny i 5–50% tlenku chromu wiązana jest 2–6% dodatkiem kwasu ortofosforowego.

Wyroby z tej masy wypala się w temperaturze 800–1600°C.

Materiały ogniotrwałe zawierające w swoim składzie kaolin lub glinę ogniotrwałą posiadają niską odporność korozyjną, wynikającą z obecności w ich strukturze fazy szklistej, łatwo rozpuszczalnej w żużlach, oraz z mniejszej odporności korozyjnej mullitu w stosunku do korundu.

Wprowadzenie natomiast jako surowca elektrokorundu, posiadającego wysoką odporność na działanie żużla, nastręczało do tej pory znacznych trudności ze względu na jego niską reaktywność i trudność w dobrym spieczeniu wyrobów przy stosowaniu znanych technologii. Inną niekorzystną cechą elektrokorundu jako wypełniacza mas ogniotrwałych jest znaczny współczynnik rozszerzalności cieplnej, obniżający odporność na zmiany temperatury.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie dotychczasowych wad i niedogodności korundowych materiałów ogniotrwałych przez opracowanie sposobu wytwarzania wyrobów korundowych zapewniającego uzyskanie wyrobów wysokich parametrach technicznych, wymaganych w wysokotemperaturowych urządzeniach termicznych.

Istotą sposobu według wynalazku jest odpowiedni skład masy wyjściowej, co zapewniło maksymalne wykorzystanie pozytywnych cech elektrokorundu z jednoczesnym zneutralizowaniem jego cech niekorzystnych.

Sposób wytwarzania korundowych materiałów ogniotrwałych według wynalazku z masy zawierającej elektrokorund, tlenek chromu i lepiszcze fosforanowe polega na tym, że najdrobniejszą frakcją elektrokorundu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 33–47% wagowych, poddaje się wspólnemu przemiałowi z tlenkiem chromu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm i w ilości 6,0–20,0% wagowych korzystnie 7,0–10% wagowych, oraz z krzemianem cyrkonu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 0,1–3,0% wagowych. Powyższe składniki miesza się kolejno dokładnie z frakcją elektrokorundu o uziarnieniu 1,0–3,0 mm i w ilości 30–50% wagowych, a następnie z frakcją elektrokorundu o uziarnieniu 0,2–1,0 mm i w ilości 15–25% wagowych całości. W dalszej kolejności miesza się masę z lepiszczem fosforanowym w ilości 2,0–3,5% wagowych w stosunku do suchej masy i formuje z niej wyroby metodą prasowania pod naciskiem jednostkowym co najmniej 800 kG/cm².

Uformowane wyroby suszy się i wypala w temperaturze 1650–1700°C.

Korzystnie jako lepiszcze fosforanowe stosuje się kwaśny fosforan glinu z dodatkiem bezwodnika kwasu chromowego, o gęstości 1,45–1,60 g/cm³. Dobrze ujednorodniona mieszanina najdrobniejszej frakcji Al₂O₃, Cr₂O₃ i ZrSiO₄ w zestawieniu z pozostałymi składnikami zapewnia masie właściwą strukturę wyjściową.

Specjalny dobór składu ziarnowego masy pozwala na bardzo dobre wypełnienie przestrzeni międzyziarnowych, co bezpośrednio wpływa na wzrost wytrzymałości w stanie surowym i parametry wyrobów po wypaleniu.

W czasie wypalania w temperaturze 1650–1700°C Al₂O₃ i Cr₂O₃ tworzą roztwory stałe. Jednocześnie ZrSiO₄ rozkłada się, a powstała krzemionka wchodzi w reakcję z Al₂O₃ tworząc igiełkowaty mulit, który zapewnia wysoką odporność mechaniczną i korozyjną osnowy, wraz z Cr₂O₃. Pozostały z rozkładu ZrO₂ sabilizuje wzrost ziarn korundu i mulitu.

Główna faza krystaliczna utworzona przez roztwór stały α(Al₂O₃ – Cr₂O₃) o korzystnej strukturze, oraz wyeliminowanie fazy szklistej sprawiają, że wyroby otrzymane sposobem według wynalazku posiadają nieoczekiwane wysokie parametry mechaniczne, niską skurczliwość wtórną i dobrą odporność na nagłe zmiany temperatury. Najważniejszą jednak zaletą tych wyrobów jest bardzo wysoka odporność korozyjna na działanie masy szklanej, par i pyłów szklarskich zestawów surowcowych, a także żużli alkalicznych.

Przykład I. Frakcję elektrokorundu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 47% poddano wspólnemu przemiałowi w młynie rurowym z tlenkiem chromu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 7% i krzemianem cyrkonu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 1%. Tak przygotowane składniki wymieszano następnie w mieszarce przeciwbieżnej z frakcją elektrokorundu o uziarnieniu 1,0–3,0 mm w ilości 30%, frakcją elektrokorundu o uziarnieniu 0,2–1,0 mm w ilości 15%, po czym dodano 2,5% kwaśnego fosforanu glinu w stosunku do masy suchej. Z powyższej masy sypkiej formowano na prasie mechanicznej pod ciśnieniem 1000 kp/cm² prostki o wymiarach 500 x 200 x 150, które następnie po wysuszeniu wypalano w temperaturze 1650°C.

Otrzymane wyroby posiadały następujące parametry:

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| – ogniotrwałość pod obciążeniem | – powyżej 1700°C; |
| – wytrzymałość na ściskanie | – min. 1400 kG/cm ² |
| – porowatość | – 18–20% |
| – odporność na wstrząsy cieplne | – min. 9 zmian wodnych. |

Przykład II. Frakcję elektrokorundu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 33% poddano wspólnemu przemiałowi w młynie rurowym z tlenkiem chromu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 6% i krzemianem cyrkonu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 1%. Tak przygotowane składniki wymieszano następnie w mieszarce przeciwbieżnej z frakcją elektrokorundu o uziarnieniu 1,0–3,0 mm w ilości 45%, z frakcją elektrokorundu o uziarnieniu 0,2–1,0 mm w ilości 15%, po czym dodano 3,0% kwaśnego fosforanu glinu w stosunku do masy suchej. Z powyższej masy sypkiej formowano na prasie mechanicznej pod ciśnieniem 1000 kp/cm² prostki o wymiarach 500x200x150, które następnie po wysuszeniu wypalano w temperaturze 1650°C. Otrzymane wyroby posiadały następujące parametry:

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| – ogniotrwałość pod obciążeniem | – powyżej 1700 °C |
| – wytrzymałość na ściskanie | – min. 1000 kG/cm ² |
| – porowatość | – max. 20% |
| – odporność na wstrząsy cieplne | – min. 12 zmian wodnych. |

Przykład III. Frakcję elektrokorundu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 40% poddano wspólnemu przemiałowi w młynie rurowym z tlenkiem chromu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 12% i krzemianem cyrkonu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 3%. Tak przygotowane składniki wymieszano następnie w mieszarce przeciwbieżnej z frakcją elektrokorundu o uziarnieniu 1,0–3,0 mm w ilości 30%, z frakcją elektrokorundu o uziarnieniu 0,2–1,0 mm w ilości 15%, po czym dodano 2,5% kwaśnego fosforanu glinu w stosunku do masy suchej. Z powyższej masy sypkiej formowano na prasie mechanicznej pod ciśnieniem 1000 kp/cm² prostki o wymiarach 500x200x150, które następnie po wysuszeniu wypalano w temperaturze 1650 °C. Otrzymane wyroby posiadały następujące parametry:

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| – ogniotrwałość pod obciążeniem | – powyżej 1700°C |
| – wytrzymałość na ściskanie | – min. 1200 kG/cm ² |
| – porowatość | – 18–20% |
| – odporność na wstrząsy cieplne | – min. 9 zmian. |

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania korundowych wyrobów ogniotrwałych z masy zawierającej elektrokorund, tlenek chromu i lepiszcze fosforanowe, z n a m i e n n y t y m , że frakcję elektrokorundu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 33–47% wagowych poddaje się wspólnemu przemiałowi z tlenkiem chromu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm i w ilości 6,0–20,0% wagowych, korzystnie 7,0–10,0% wagowych, oraz z krzemianem cyrkonu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm w ilości 0,1–3,0% wagowych, po czym miesza się z frakcją elektrokorundu o uziarnieniu 1,0–3,0 mm w ilości 30–50% wagowych, a następnie z frakcją elektrokorundu o uziarnieniu 0,2–1,0 mm w ilości 15–25% wagowych, następnie całość miesza się z lepiszczem fosforanowym w ilości 2,0–3,5% wagowych w stosunku do suchej masy a z otrzymanej masy formuje się wyroby przez prasowanie pod naciskiem jednostkowym co najmniej 800 kG/cm², zaś otrzymane wyroby suszy się i wypala w temperaturze 1650–1700°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako lepiszcze fosforanowe stosuje się kwaśny fosforan glinu z dodatkiem bezwodnika kwasu chromowego, o gęstości 1,45–1,60 g/cm³.