

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 644

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. : ⁷

C 04 B 35/105

C 04 B 35/106

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-4521**
(22) Přihlášeno: **10.06.1998**
(30) Právo přednosti: **01.07.1997 DE 1997/19727917**
(40) Zveřejněno: **11.07.2001**
(Věstník č. 07/2001)
(47) Uděleno: **21.12.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.02.2005**
(Věstník č. 2/2005)
(86) PCT číslo: **PCT/EP1998/003513**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/001399**

(73) Majitel patentu:

DIDIER-WERKE AG, Wiesbaden, DE

(72) Původce:

Mossal Karl-Heinz, Idstein, DE

Yesiltas Selim, Oestrich, DE

Kleinevoss Albert, Hoeher, DE

Weichert Thomas, Bad Schwalbach, DE

(74) Zástupce:

Ing. Jiří Malůšek, Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300

(54) Název vynálezu:

**Žáropevný materiál na bázi chrom-korund,
chrom-korundový výstelkový kámen a jeho
použití**

(57) Anotace:

Žáropevný materiál obsahuje 5 až 35 % hmotnostních,
s výhodou 10 až 30 % hmotnostních, Cr_2O_3 s velikostí zrna
< 0,1 mm, 1 až 10 % hmotnostních, s výhodou 3 až 6 %
hmotnostních, ZrO_2 s velikostí zrna mezi 0,5 a 4,0 mm a dále
55 až 94 % hmotnostních, s výhodou 64 až 87 %
hmotnostních Al_2O_3 s velikostí zrna mezi 0,2 a 4,0 mm.

CZ 294644 B6

Žáropevný materiál na bázi chrom–korund, chrom–korundový výstelkový kámen a jeho použití

5 Oblast techniky

Vynález se týká žárovevného materiálu na bázi chrom–korund, chrom–korundového výstelkového kamene a jeho použití.

10

Dosavadní stav techniky

V publikaci „Feuerfeste Werkstoffe“ z roku 1990, se na str. 288 a 289 uvádí, že jsou známy žárovevné materiály na bázi chrom–korundu s podílem asi 10 % hmotnostních Cr_2O_3 a asi 90 % hmotnostních Al_2O_3 . Jsou zde zmíněny i žárovevné materiály na bázi $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Zároveň je uvedeno, že možnost použití takových materiálů jako žárovevné keramiky je jen málo známá.

Ve spise EP 0 242 769 (A2) je popsán hutný keramický kámen, který může sestávat z 10 % až 90 % hmotnostních Al_2O_3 a z 90 % až 10 % hmotnostních a z 0 až 40 % hmotnostních ZrO_2 , přičemž kámen má mít hustotu nejméně 92 % své teoretické hustoty. Zmíněné oxidy jsou použity v odpovídajícím výhradně velmi jemných frakcích zrna menších než 50 μm . Tyto kameny se používají například v pecích na tavení skla.

Znamé kameny jsou v důsledku své velké hustoty relativně drobné a vykazují zvláště při vyšších teplotách nad 1500 °C nedostatečnou odolnost proti korozi. Nelze je tedy použít například ve válcových otáčivých pecích, jaké se používají u spalování odpadů, zvláště pro spalování speciálních odpadů.

Cílem vynálezu je představit žárovevný materiál a z něj vyrobený výstelkový kámen, který je vhodný pro použití do struskotvorných pecí, kde jsou velké nároky na odolnost vůči vysokým teplotám při provozních teplotách až kolem 1650 °C, ale který zároveň uchovává co nejvyšší strukturální pružnost výstelky.

35 Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody odstraňuje do značné míry žárovevný materiál na bázi chrom–korund podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje 5 až 35 % hmotnostních, s výhodou 10 až 30 % hmotnostních, Cr_2O_3 s velikostí zrna < 0,1 mm, dále 1 až 10 % hmotnostních, s výhodou 3 až 6 % hmotnostních, ZrO_2 s velikostí zrna mezi 0,5 až 4,0 mm a dále 55 až 94 % hmotnostních, s výhodou 64 až 87 % hmotnostních, Al_2O_3 s velikostí zrna mezi 0,2 až 4,0 mm. Takovýto žárovevný materiál na bázi chrom–korund lze zpracovávat na výstelkové kameny s velkou strukturální pružností, které jsou vhodné pro použití např. ve válcových otáčivých pecích pro spalování speciálního odpadu při teplotách až 1700 °C.

45

Podle výhodného provedení má Cr_2O_3 jemnou velikost zrna do 0,05 mm.

Podle dalšího výhodného provedení je podíl SiO_2 < 3,0 % hmotnostní. Jako surovinu pro dosažení tohoto podílu SiO_2 lze použít např. mullit. Když se k naplnění podílu ZrO_2 použije zirkonmullit, platí i zde, že podíl mullitu musí být započten do komponent pro zajištění podílu SiO_2 . Korundová matrice sestává např. ze slínkového korundu, taveninového korundu nebo jejich směsí.

50

Takovýto žárovevný materiál lze zpracovávat na výstelkové kameny lisováním nebo pechováním a ty se pak vypalují při teplotách 1450 až 1700 °C.

55

Specifická struktura zrn jednotlivých materiálových složek stejně jako přídavek ZrO_2 neboli baddeleyitu jsou příčinou vysoké stálosti při změnách teplot a malého modulu elasticity takového výstelkového kamene.

5

Odpovídajícím výběrem surovin stejně jako adaptací množství podílů Cr_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 a případně i SiO_2 a Fe_2O_3 a jejich velikosti zrna lze dosáhnout toho, že teplotám 1450 až 1700 °C vystavený výstelkový kámen vykazuje otevřenou porozitu mezi 9 a 18 % objemovými při modulu elasticity $< 30\,000\text{ N/mm}^2$. Vhodnou úpravou výše uvedených parametrů lze dosáhnout snížení

10

modulu elasticity až na hodnotu $15\,000\text{ N/mm}^2$.

Přípustné zatížení při změnách teplot měřeno podle normy DIN EN 993, díl 11 je na hodnotě > 30 . Odolnost proti korozi kamenů je dobrá.

15

Takovýto výstelkový kámen na bázi chrom–korund lze s výhodou použít pro výstelku válcových otáčivých pecí pro spalování speciálního odpadu. Kameny jsou odolné při teplotách až 1700 °C aniž by ztrácely velkou strukturální pružnost a výbornou odolnost proti korozi.

20

Příklady použití vynálezu

Jako vzorek č.1 byl vybrán referenční výstelkový kámen známý ze stavu techniky. Sestával z 82 % hmotnostních z korundu o velikosti zrna 0,2 až 3 mm, 8 % hmotnostních vápenaté hlíny stejné velikosti zrn a 10 % hmotnostních zeleného oxidu chromu.

25

Vzorek kamene z materiálu podle vynálezu měl č.2 a sestával ze 70 % hmotnostních z korundu o velikosti zrna 0,2 až 3 mm, 10 % hmotnostních vápenaté hlíny stejné velikosti zrn, 10 % hmotnostních zirkonmullitu o velikosti zrna 1,6 až 3,2 mm stejně jako 10 % hmotnostních zeleného oxidu chromu $< 45\text{ }\mu\text{m}$.

30

Další vzorek kamene z materiálu podle vynálezu měl č.3 a sestával ze 70 % hmotnostních z korundu o velikosti zrna 0,2 až 3 mm, 10 % hmotnostních vápenaté hlíny stejné velikosti zrn, 10 % hmotnostních baddeleyitu (ZrO_2) o velikosti zrna 0,5 až 2,5 mm stejně jako 10 % hmotnostních zeleného oxidu chromu $< 45\text{ }\mu\text{m}$.

35

Po malém přídavku vody v množství asi 1,0 % hmotnostního vztaženo na směs pevných látek byly výstelkové kameny lisovány a ve všech případech vypáleny za teploty 1510 °C v rozmezí teplot 1450 až 1600 °C.

40

Otevřená pórozita kamenů byla u referenčního vzorku č.1 15,4 % objemových, u vzorku č.2 17,6 % objemových a u vzorku č.3 16,3 % objemových.

Pevnost v tlaku za studena byla u referenčního vzorku č.1 313 N/mm^2 , u vzorku č.2 98 N/mm^2 a u vzorku č.3 116 N/mm^2 .

45

Modul elasticity byl u referenčního vzorku č.1 $79\,900\text{ N/mm}^2$, u vzorku č.2 $22\,356\text{ N/mm}^2$ a u vzorku č.3 $28\,200\text{ N/mm}^2$.

50

Podle normy DIN EN 993, díl 11 byla odolnost proti změně teplot při použití vody u referenčního vzorku č.1 na čtyřech cyklech, u vzorku č.2 na 32 cyklech a u vzorku č.3 na 31 cyklech.

Provedené pokusy vyzdvihují v porovnání s referenčním vzorkem č.1 podstatnou převahu výstelkových kamenů z materiálu podle vynálezu, zvláště co se týče modulu elasticity, který mohl být snížen o 63 až 73 %. Paralelně s tím se zvýšila odolnost proti změnám teploty o faktor > 7 .

55

Je výhodné když žárovebný materiál obsahuje ZrO_2 tvořený slínkovým zirkonmullitem, taveninovým zirkonmullitem, slínkovým zirkonkorundem, taveninovým zirkonkorundem nebo výstelkovým materiálem Corhart ZAC, a to jednotlivě nebo ve směsi. Přítomnost ZrO_2 ovlivňuje podstatně strukturální elasticitu a tím i stálost při změnách teplot. Když se k naplnění podílu ZrO_2 použijí korund obsahující suroviny, je třeba počítat se zvýšením podílu korundu v celé směsi na 55 až 94 % hmotnostních.

Materiál označený jako Corhart ZAC je na trhu běžně dostupný výstelkový materiál, který dodávají výrobci s malými povolenými odchylkami, a který odborník obeznámený v oboru dokáže aplikovat. Materiál může mít např. následující složení:

	Al_2O_3	48,94 % hmotn.
	SiO_2	15,11 % hmotn.
	TiO_2	0,44 % hmotn.
15	Fe_2O_3	0,78 % hmotn.
	ZrO_2	32,51 % hmotn.
	$CaO+MgO$	0,36 % hmotn.
	NaO_2	1,89 % hmotn.

20

PATENTOVÉ NÁROKY

25

1. Žárovebný materiál na bázi chrom–korund, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje 5 až 35 % hmotnostních, s výhodou 10 až 30 % hmotnostních, Cr_2O_3 s velikostí zrna < 0,1 mm, dále 1 až 10 % hmotnostních, s výhodou 3 až 6 % hmotnostních, ZrO_2 s velikostí zrna mezi 0,5 a 4,0 mm, a dále 55 až 94 % hmotnostních, s výhodou 64 až 87 % hmotnostních, Al_2O_3 s velikostí zrna mezi 0,2 a 4,0 mm.

30

2. Žárovebný materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje SiO_2 < 3,0 % hmotnostních.

35

3. Žárovebný materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje Fe_2O_3 < 0,5 % hmotnostních.

4. Žárovebný materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje Cr_2O_3 o velikosti zrna < 0,05 mm.

40

5. Žárovebný materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje ZrO_2 tvořený surovinou obsahující baddeleyit.

45

6. Žárovebný materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje ZrO_2 ve velikosti zrna mezi 1,5 a 3,0 mm.

7. Žárovebný materiál podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje SiO_2 tvořený surovinou obsahující mullit.

8. Výstelkový kámen ze žárovevního materiálu podle jednoho z nároků 1 až 7, **v y z n a ě u -**
j í c í s e t í m, že sestává z Cr_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 a případně i SiO_2 a Fe_2O_3 , který při vystavení
teplotám 1450 až 1700 °C vykazuje otevřenou pórozitu mezi 9 a 18 % objemovými při modulu
5 elasticity $< 30\,000\text{ N/mm}^2$.

9. Použití chrom–korundového výstelkového kamene podle nároku 8 v otáčivých pecích pro
spalování odpadů.

10

Konec dokumentu

15