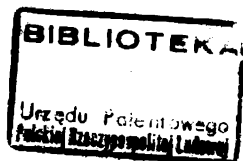




c22c 29/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44208

Kl. 40 b, *29/00*

Pechiney Compagnie de Produits
Chimiques et Electrometallurgiques

Paryż, Francja

Sposób wytwarzania materiałów ogniotrwałych

Patent trwa od dnia 25 listopada 1959 r.

Pierwszeństwo: 28 listopada 1958 r. (Francja).

Wynalazek dotyczy wytwarzania materiałów ogniotrwałych odpornych nie tylko na wysokie temperatury, lecz także na próżnię i działanie chemiczne, specjalnie szkodliwe w tych warunkach.

Do tego celu można stosować węgliki, borki i azotki metali ogniotrwałych, takich jak wolfram, molibden, tytan, tantal, cyrkon itd.

Czyniono już próby wytwarzania tych związków na drodze syntetycznej z pierwiastków przez rozdrobnienie utworzonych węglików, azotków lub borków wyżej wymienionych metali i następnie ich aglomerowanie i spiekanie w wysokiej temperaturze, w celu wytworzenia kształtek, na przykład cegieł, rur itd., które następnie można stosować do budowy pieców.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania specjalnych materiałów ogniotrwałych, polegający na przeprowadzeniu jednoczesnej operacji syntezy węglików, borków lub azotków metali ogniotrwałych, wychodząc z pierwiastków, metali i metaloidów i spiekania otrzymana-

nych produktów w wysokiej temperaturze. W ten sposób materiał ogniotrwały zostaje wytworzony w trakcie procesu spiekania, co pozwala na uniknięcie niepożądanych związków i rozdrobnienie pierwiastków oraz zaoszczędzenie kosztownych manipulacji i operacji.

Połączenie metaloidów z metalami ogniotrwałymi jest zasadniczo reakcją egzotermiczną. Uwolnienie ciepła tej reakcji może spowodować zbyt gwałtowne zwiększenie temperatury części materiałów ogniotrwałych w trakcie ich wytwarzania, co może spowodować utworzenie się pęknięć i pojawienie się odkształceń, dyskwalifikujących ich przydatność.

Istotną cechą wynalazku jest przyjęcie takiego sposobu ładowania pieca i szybkości podnoszenia jego temperatury, aby uniknąć wszelkich pęknięć i odkształceń otrzymywanych produktów.

Stosowana gęstość ładowania pieca, to znaczy ciężar materiału ogniotrwałego na jednostkę objętościową pieca, zależy zarówno od rodzaju

materiału ogniotrwałego jak i od kształtu wytworzonych części, sposobem według wynalazku bez szczególnych ostrożności oraz przy wysokiej gęstości ładowania i regularnym podnoszeniu temperatury o 50°C na godzinę, aż do osiągnięcia temperatury spiekania, wynoszącej 1900°C. Przy syntezie węgliku w temperaturze 1000°C krzywa temperatury zasadniczo nie ulega zmianie. Przeciwnie, przy syntezie borku tytanowego TiB_2 z tytanu i boru uwalnia się wielką ilość ciepła i gęstość ładowania pieca powinna być niższa, niż w przypadku syntezy węgliku molibdenowego. Dla kształtek ogniotrwałych w postaci elementów rurowych, o bardzo dużej powierzchni zewnętrznej w porównaniu z ich ciężarem, gęstość ładowania może być wyższa od gęstości ładowania na przykład cegieł o wymiarach znormalizowanych (220 mm × 110 × 30 mm), posiadających ciężar na jednostkę powierzchni zewnętrznej około 40 razy większy.

W istocie, przy ceglach z mieszaniny boru i tytanu, o wyżej podanych rozmiarach i przy gęstości ładowania pieca 200 g na litr, stwierdza się w temperaturze syntezy, wynoszącej 900°C nagle podniesienie temperatury o 160°C, które nie obniża jakości cegieł tytanoborowych i które są w doskonałym stanie po zakończeniu spiekania. Korzystnym jest jednak nieprzekraczanie tej gęstości ładowania.

Przy kształtkach żwirowych z tytanu i boru o 55 mm średnicy zewnętrznej, 40 mm średnicy wewnętrznej i 70 mm długości i gęstości ładowania 500 g/litr, uwolnione ciepło w czasie syntezy praktycznie nie wpływa na przebieg krzywej temperatury. W konsekwencji jest możliwe, bez pogorszenia wyników zwiększyć gęstość ładowania, jeśli tylko pozwolą na to wymiary wszystkich części kształtek.

Przeciwnie przy ceglach o większych wymiarach, a mianowicie od 200 mm, 110 mm, 30 mm należy przyjąć gęstość ładowania niższą od 200 g/litr. Najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu należy określić doświadczalnie.

W szczególnym przypadku metaloid można wprowadzać w postaci gazowej, a metal uprzednio kształtuje się pod ciśnieniem. W przypadku azotków lub węglików azot można wprowadzać w postaci gazowej azotu lub amoniaku, a węgiel w postaci węglowodorów. W tym przypadku należy przerwać podnoszenie się temperatury w trakcie syntezy przez ograniczenie prądu wtryskiwanego gazu, co pozwala na zwiększenie gęstości ładowania pieca bez niekorzystnych następstw.

Węgiel może być także wprowadzany w postaci ciekłych lub stałych węglowodorów, np. smoły, która służy również jako plastifikator.

Wynalazek pozwala również na jednoczesne otrzymanie jednego lub kilku pierwiastków ze związków wchodzących w reakcję. W ten sposób wytwarzanie kształtek z borków ogniotrwałych można wytwarzać z boru technicznego (bor techniczny otrzymany przez redukcję bezwodnika borowego przy pomocy magnezu zawiera od 20 do 25% Mg). W tych warunkach prowadzi się jednocześnie trzy różne operacje, a mianowicie: oczyszczanie boru, synteza borku, aglomeracje.

Z drugiej strony stwierdzono według wynalazku, że można wytwarzać w jednym procesie kształtki ogniotrwałe z metali o grubym ziarnie, jeżeli wprowadzi się metaloid w postaci gazowej. Np. teoretycznie czyste części azotku cyrkonowego otrzymuje się z metalu o wymiarach ziarna 10 mm.

Niżej przytoczone są przykłady stosowania sposobu według wynalazku.

Przykład 1. Produkcja cegieł z węgliku molibdenowego. Miesza się na sucho:

210 kg sproszkowanego molibdenu o ziarnach mniejszych od 0,08 mm,

21 kg suchej smoły zawierającej 60% związanego węgla o ziarnach mniejszych od 0,2 mm,

Shomogenizowany produkt w ilości 3800 g na jedną sztukę formowane cegły prasuje się pod ciśnieniem 1 ton/cm² w stalowych formach 200 × 100 mm przez okres 1 minuty. Otrzymane brykiety posiadają 35 mm grubości.

Następnie do tygla pieca elektrycznego o mocy 100 KW i wysokości 0,30 m ładuje się 60 brykietów (około 225 kg w całości), po czym do pieca wprowadza się strumień wodoru, podnosi się temperaturę do 1900°C z szybkością 50°/godz. Po osiągnięciu tej temperatury utrzymuje się ją w ciągu 6 godzin. Następnie piec oziębia się w atmosferze wodoru. Wyladowanie następuje w temperaturze od 150 do 200°C, wymiary cegieł wynoszą 194 × 97 × 31 mm i gęstość ich tworzywa wynosi około 6,5.

Przykład 2. Wytwarzanie cegieł z borku tytanowego. Miesza się na sucho:

30 kg sproszkowanego tytanu (o ziarnach mniejszych od 0,7 mm),

17 kg 80%-owego sproszkowanego boru technicznego (o ziarnach mniejszych od 0,08 mm).

Shomogenizowany produkt sprasowany pod ciśnieniem 1 tony/cm², w ilości 1800 g na 1 sztukę formuje się w formach o wymiarach 200 × 110 mm.

Otrzymane brykiety mają 30 mm grubości.

Do tygla (1 m × 0,75) pieca elektrycznego, jak w przykładzie pierwszym, ładuje się 25 brykietów o łącznej wadze 45 kg, ułożonych na powierzchni o wymiarach 220 × 30 mm. Temperaturę pieca znajdującego się pod próżnią (niższą od 0,1 mm Hg) podnosi się z szybkością 50°/godzinę aż do 900°C. W tym momencie zaczyna się tworzenie borku. Egzotermiczność reakcji wywołuje przejściowy wzrost temperatury masy reakcyjnej o 160° w ciągu 15 minut. Po zakończeniu reakcji ładunek ogrzewa się w ciągu 10 godzin do temperatury 1900°C i temperaturę tę utrzymuje się w ciągu 6 godzin.

Cegły wyładowane po oziębieniu w próżni posiadają następujące wymiary: 226 × 113 × 31 mm, są one całkowicie pozbawione magnezu. Doświadczenie wykazało, że praktycznie jest niemożliwe ładowanie więcej niż 25 cegieł na jedną operację.

Przykład 3. Wytwarzanie rur z borku tytanowego. Miesza się na sucho:

17 kg sproszkowanego tytanu (o ziarnach mniejszych od 0,7 mm)

2,6 kg 80%-owego sproszkowanego boru technicznego (o ziarnach mniejszych od 0,08 mm).

Suchy wymieszany produkt sprasowuje się pod ciśnieniem 1,22 tony/cm², w ilości 250 g na jedną sztukę i formuje się w komorze w kształcie pierścienia pomiędzy pustym cylindrem o średnicy 55 mm i współosiowym trzpieniem o średnicy 40 mm. Otrzymuje się surowe elementy rurowe o długości 70 mm.

W tyglu (0,45 m × 0,45 m) pieca o mocy 50 KW i wysokości 0,44 m ładuje się 100 elementów rurowych, umieszczonych swymi poziomymi osiami w 2 równoległych pionowych rzędach.

Elementy te po usunięciu powietrza z tygla pieca znajdują się w próżni (0,1 mm Hg abs). Temperaturę w piecu podnosi się z szybkością 50°/godzinę do temperatury 1900°C, następnie temperaturę tę utrzymuje się w ciągu 6 godzin.

Rury wyładowane po oziębieniu zachowują praktycznie swoje początkowe wymiary.

Przykład 4. Wytwarzanie rur z azotku cyrkonowego. W formy, wymienione w przykładzie trzecim ładuje się 300 g metalicznego cyr-

konu, o ziarnach mniejszych od 2 mm. Następnie prasuje się je pod ciśnieniem 1,2 ton/cm². Otrzymywane elementy rurowe posiadają długość 74 mm. Do pieca próżniowego w przykładzie trzecim ładuje się 100 takich elementów. Piec opróżnia się z powietrza i ładunek ogrzewa się do temperatury 1200°C w ciągu 2 godzin. Następnie wtryskuje się czysty azot w ilości 20 litrów/minutę. Koniec reakcji wskazuje zatrzymanie absorpcji azotu. Następnie w ciągu 3 godzin podnosi się temperaturę do temperatury 1900°C. Maksymalną temperaturę utrzymuje się w ciągu 6 godzin.

Po oziębieniu rury z czystego azotku cyrkonowego wyładowuje się. Posiadają one w przybliżeniu następujące wymiary: średnica wewnętrzna — 43,5 mm, średnica zewnętrzna — 66,0 mm, długość — 81,0 mm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiałów ogniotrwałych z węglików, borków i azotków metali takich jak wolfram, molibden, tantal, tytan, cyrkon itd., znamienny tym, że w jednym procesie prowadzi się syntezę tych związków z pierwiastków: metali i metaloidów oraz ich spiekanie w wysokich temperaturach, przy czym ciężar ładowanego materiału ogniotrwałego na jednostkę pieca zależy od ilości ciepła uwolnionego przez połączenie pierwiastków i od stosunku powierzchni promieniowania do ciężaru wytwarzanych elementów.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wytwarza się materiały ogniotrwałe z węglików lub azotków otrzymywanych przez wprowadzenie metaloidu w postaci strumienia gazu wyregulowanego tak, żeby zapobiegał nagłemu podnoszeniu temperatury.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przy wprowadzeniu metaloidu w stanie gazowym stosuje się metal w ziarnach o wymiarach do 10,0 mm.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że co najmniej jeden z reagujących pierwiastków oczyszcza się w trakcie wytwarzania materiału ogniotrwałego.

Pechiney Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy