ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199542
(11) (B2)

(51) Int. Cl.[3]
C 04 B 41/02

(22) Přihlášeno 08 07 71
(21) (PV 5049-71)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 07 70
(27345 A/70) Itálie

(40) Zveřejněno 31 10 79

(45) Vydáno 15 06 83

(72) (73)
Autor vynálezu a současně majitel patentu
CEVALES GIACOMO, BENÁTKY (Itálie)

(54) Způsob tepelného zpracování zvyšujícího odolnost proti korozi žárovzdorných materiálů, vyrobených tavbou

1

Vynález se týká způsobu tepelného zpracování zvyšujícího odolnost proti korozi žárovzdorných materiálů vyrobených tavbou ze vsázky obsahující na bázi kysličníků 45 až 65 hmot. % Al_2O_3, 10 až 40 hmot. % ZrO_2, 12 až 20 hmot. % SiO_2 a 0,8 až 1,4 hmot. % Na_2O a tvořené na počátku 30 až 60 hmot. proc. korundu, 10 až 40 hmot. % baddeleyitu, stopy až 40 hmot. % mullitu jako krystalickými fázemi a 15 až 25 hmot. % sklovité fáze.

Je známo, že při ochlazování roztavených žárovzdorných materiálů se vznikající pevný materiál skládá z fází, které jsou ve stavu metastability a v důsledku toho mohou být modifikovány dalším zpracováním. Je dále známo, že při použití takových materiálů jako vyzdívky pro pece na tavení skla nebo pro pece, ve kterých jsou roztavovány ocelové bloky — přičemž přicházejí do styku s roztaveným sklem nebo se struskou — má sklovitá fáze důležitou úlohu v souvislosti s korozními jevy.

Vynález vychází z úlohy snížit za pomoci nového postupu sklovitou fázi v materiálech vyráběných elektrotavbou tak, že se tyto materiály stanou odolnějšími vůči korozi.

2

Tohoto účelu se podle vynálezu dosáhne tím, že se žárovzdorný materiál udržuje 8 až 12 dní na teplotě mezi 1300 °C a 1600 °C.

Podle výhodného provedení je tepelné zpracování prováděno při teplotě 1500 až 1600 °C.

Tepelné zpracování se provádí účelně po dobu deseti dnů.

Tepelné zpracování může být prováděno nejen na žárovzdorném materiálu již tvarovaném, nýbrž také na takovém materiálu, který je ještě ve stavu zpracovávání. Zejména lze zpracování provádět po nalití materiálu do formy a po uplynutí takové doby, že se mohla vytvořit první pevná kůra. Aby proměny, popř. změny mohly vzniknout ve fázích, které tvoří výchozí materiál, a tím se mohla vytvořit stabilní rovnováha, je zapotřebí, aby se v tepelném zpracovávání pokračovalo po časové období mezi 8 a 12 dny, celkem obvykle 10 dnů.

Po tepelném zpracování se dostane výrobek, jehož jednotlivé fáze podle teplot zpracovávání leží uvnitř následujících intervalů:

Fáze	Teploty zpracovávání v °C			
	1300	1400	1500	1600
korund	30—50 %	30—40 %	20—30 %	10—22 %
baddeleyit	10—40 %	9—38 %	9—35 %	9—35 %
mullit	10—40 %	15—48 %	18—54 %	35—60 %
sklovitá fáze	14—18 %	12—14 %	10—12 %	7— 9 %

Sklovitá fáze může být redukována až na 7 %; také složení této fáze se mění, jak lze seznat z následujících tabulek. Určení jednotlivých fází bylo provedeno chemickou analýzou a analýzou ohybem rentgenových paprsků. Metodou použitou k analýze sklovité fáze bylo běžná extrakce kyselinou fluorovodíkovou.

Pro tepelné zpracovávání lze užít libovolné pece poháněné plynnými nebo kapalnými palivy, za předpokladu, že tam lze provádět potřebné řízení teploty.

Po potřebném zpracovávání po příslušné období v peci a při stanovené teplotě se nechá materiál schladnout, a to průměrným poklesem teploty 120—150 °C za den.

Příklad 1

Vzorek žárovzdorného materiálu „Zetacor A", vyrobeného elektrotavbou, zhotoveného firmou Montecatini Edison a majícího následující složení:

Al_2O_3	47,7 %
ZrO_2	36,1 %
SiO_2	14,7 %
Na_2O	1,0 %
Fe_2O_3	0,06 %
TiO_2	0,04 %
CaO	0,22 %
MgO	0,05 %

byl zahříván v peci otápěné olejovými hořáky na teploty mezi 1300 a 1600 °C. Doba zpracovávání bylo 240 hodin.

V následující tabulce 1 jsou sestaveny údaje, které se týkají jednak krystalických fází a sklovité fáze výchozího materiálu, jednak vzorků po 240 hodinách zpracovávání při teplotě 1300, 1400, 1500 a 1600 °C.

Tabulka 1

Fáze	Výchozí materiál jako takový	Výrobek pro zpracování při teplotách			
		1300 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
Korund	43 %	38 %	29 %	20 %	12 %
baddeleyit	36 %	35 %	34 %	34 %	34 %
mullit	3 %	15 %	25 %	36 %	46 %
sklovitá fáze	18 %	14 %	12 %	10 %	8 %

V následující tabulce 1bis jsou sestavena složení sklovitých fází výchozího materiálu a vzorků po tepelném zpracování.

Tabulka 1bis

Složky	Sklovitá fáze (v %), extrahovaná z výchozího materiálu	vzorku po 240 hodinovém zpracování při teplotách			
		1300 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
Al_2O_3	21,9	29,10	34,20	42,9	47,6
ZrO_2	4,9	6,91	9,07	12,0	15,7
SiO_2	67,05	57,10	49,52	38,44	30,99
Na_2O	5,45	5,93	6,10	5,20	3,87
Fe_2O_3	0,21	0,27	0,27	0,35	0,60
TiO_2	0,13	0,11	0,13	0,14	0,24
CaO	0,36	0,58	0,71	0,97	1,00

Příklad 2

Další vzorek stejného materiálu, jakého bylo použito v příkladu 1, který měl následující složení

Al_2O_3	46,7 %
ZrO_2	39,0 %
SiO_2	14,0 %
Na_2O	1,06 %
Fe_2O_3	0,05 %
TiO_2	0,04 %
CaO	0,22 %
MgO	0,05 %

byl zahříván 240 hodin na teplotu mezi 1300 a 1600 °C.

V následující tabulce 2 jsou sestaveny údaje o rozsahu krystalických fází a sklovitých fází ve výchozím materiálu a ve vzorcích po chemickém zpracování; v další tabulce 2bis jsou údaje o složení různých sklovitých fází.

Tabulka 2

Fáze	Výchozí materiál jako takový	Výrobek po zpracování při teplotách 1300 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
korund	42 %	38 %	30 %	20 %	12 %
baddeleyit	37 %	37 %	36 %	35 %	35 %
mullit	2 %	10 %	22 %	35 %	44 %
sklovitá fáze	19 %	15 %	12 %	10 %	9 %

Tabulka 2bis

Složky	Složení sklovité fáze v % extrahované z výchozího materiálu	materiálu vzorku po 240 hodinách zpracování při 1300 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
Al_2O_3	23,2	25,3	28,6	35,4	49,6
ZrO_2	5,6	5,92	7,13	8,30	18,0
SiO_2	64,93	61,75	56,68	49,20	27,92
Na_2O	5,6	6,14	6,44	5,8	2,75
Fe_2O_3	0,17	0,20	0,35	0,29	0,49
TiO_2	0,15	0,15	0,13	0,13	0,19
CaO	0,35	0,54	0,67	0,84	1,05

Příklad 3

Vzorek výrobku ZAC 1681 o složení

Al_2O_3	50,0 %
ZrO_2	31,5 %
SiO_2	16,8 %
Na_2O	1,43 %
Fe_2O_3	0,08 %
TiO_2	0,06 %
CaO	0,28 %
MgO	0,05 %

byl zahříván 240 hodin při teplotě mezi 1300 a 1600 °C. V následující tabulce 3 jsou sestaveny údaje o oblastech krystalických fází a sklovitých fází ve výchozím materiálu a ve vzorcích po tepelném zpracování; v další tabulce 3bis jsou údaje o složení různých sklovitých fází.

Tabulka 3

Fáze	Výchozí materiál jako takový	Výrobek po zpracování při teplotách 1300 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
korund	45 %	44 %	33 %	22 %	15 %
baddeleyit	31 %	30 %	29 %	29 %	29 %
mullit	0 %	10 %	26 %	29 %	47 %
sklovitá fáze	24 %	16 %	12 %	10 %	9 %

Tabulka 3bis

Složky	Složení sklovité fáze v % extrahované z materiálu vzorku po 240 hodinovém zpracování při			
	Výchozího materiálu	1300 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
Al_2O_3	21,1	22,6	27,6	33,2	42,6
ZrO_2	3,63	4,36	5,54	5,59	11,6
SiO_2	68,94	65,98	59,26	52,29	39,51
Na_2O	5,60	6,32	6,65	6,54	4,70
Fe_2O_3	0,18	0,15	0,21	0,43	0,52
TiO_2	0,20	0,18	0,19	0,18	0,19
CaO	0,35	0,41	0,55	0,77	0,88

Příklad 4

Vzorek výrobku „Zetacor A" následujícího složení:

Al_2O_3	48,3 %
ZrO_2	34,7 %
SiO_2	15,1 %
Na_2O	1,04 %
Fe_2O_3	0,07 %
TiO_2	0,05 %
CaO	0,13 %

byl 240 hodin zpracováván při teplotě 1450 °C způsobem popsaným u příkladu 1. V tabulkách 4 a 4bis jsou obdobně k hořejším příkladům sestaveny výsledky vyšetřování.

Tabulka 4

Fáze	Výchozí materiál jako takový	Výrobek po zpracování při teplotě 1450 °C
korund	47 %	35 %
baddeleyit	33 %	33 %
mullit	2 %	19 %
sklovitá fáze	18 %	13 %

Tabulka 4bis

Složky	Sklovitá fáze extrahovaná z výchozího výrobku v %	Sklovitá fáze extrahovaná po 240hodinovém zpracování při 1450 °C v %
Al_2O_3	20,7	28,9
ZrO_2	6,0	8,7
SiO_2	67,13	54,79
Na_2O	5,3	6,77
Fe_2O_3	0,37	0,18
TiO_2	0,18	0,13
CaO	0,32	0,53

Příklad 5

Vzorek výrobku „Zetacor A" o složení

Al_2O_3	49,6 %
ZrO_2	31,2 %
SiO_2	16,9 %
Na_2O	1,26 %
Fe_2O_3	0,05 %
TiO_2	0,05 %
CaO	0,12 %

byl zpracováván 240 hodin při teplotě 1450 stupňů Celsia způsobem popsaným v příkladu 1. V tabulce 5 jsou údaje o rozsahu krystalické a sklovité fáze ve výchozím materiálu a ve vzorku, který byl zpracován při 1450 °C. V další tabulce 5bis jsou údaje o složení obou sklovitých fází.

Tabulka 5

Fáze	Výchozí materiál jako takový	Výrobek po zpracování při teplotě 1450 °C
korunnd	47 %	39 %
baddeleyit	30 %	30 %
mullit	3 %	19 %
sklovitá fáze	20 %	12 %

Tabulka 5bis

Složky	Sklovitá fáze extrahovaná z výchozího výrobku v %	Sklovitá fáze extrahovaná po 240hodinovém zpracování při při 1450 °C v %
Al_2O_3	20,6	32,6
ZrO_2	5,7	7,4
SiO_2	67,10	51,64
Na_2O	5,7	7,4
Fe_2O_3	0,33	0,29
TiO_2	0,24	0,21
CaO	0,33	0,46

Příklad 6

Vzorek materiálu „Mecsial C/15", který byl vyroben firmou Montecatini Edison a měl následující složení

Al_2O_3	63,5 %
SiO_2	20,5 %
Fe_2O_3	0,53 %
CaO	0,27 %
ZrO_2	12,0 %
Na_2O	1,28 %
TiO_2	1,95 %

byl zahříván 240 hodin na 1350 °C. V tabulkách 6 a 6bis jsou jako v předcházejících příkladech sestaveny výsledky tohoto vyšetřování.

Tabulka 6

Fáze	Výchozí materiál jako takový	Výrobek po zpracování při 1350 °C
korund	36 %	29 %
baddeleyit	11 %	11 %
mullit	34 %	45 %
sklovitá fáze	19 %	15 %

Tabulka 6bis

Složky	Sklovitá fáze extrahovaná z výchozího výrobku v %	Sklovitá fáze extrahovaná po 240hodinovém zpracování při 1350 °C v %
Al_2O_3	16,1	18,9
ZrO_2	1,26	2,02
SiO_2	72,67	68,19
Na_2O	4,60	5,78
Fe_2O_3	2,09	2,32
TiO_2	2,95	2,22
CaO	0,35	0,57

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob tepelného zpracování zvyšujícího odolnost proti korozi žárovzdorných materiálů vyrobených tavbou ze vsázky obsahující na bázi kysličníků 45 až 65 hmot. proc. kysličníku hlinitého, 10 až 40 hmot. proc. kysličníku zirkoničitého, 12 až 20 hmot. % kysličníku křemičitého a 0,8 až 1,4 hmot. % kysličníku sodného a tvořené na počátku 30 až 60 hmot. % korundu, 10 až 40 hmot. % baddeleyitu, stopy až 40 hmot. % mullitu jako krystalickými fázemi a 15 až 25 hmot. % sklovité fáze, vyznačující se tím, že se žárovzdorný materiál udržuje 8 až 12 dní na teplotě mezi 1300 stupni Celsia a 1600 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že tepelné zpracování je prováděno při teplotě 1500 až 1600 °C.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že tepelné zpracování se provádí po dobu deseti dnů.

Severografia, n. p., závod 7, Most