



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 066

(21) PV 5366-87.Y
(22) Přihlášeno 15 07 87

(40) Zveřejněno 11 04 90
(45) Vydáno 30 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 04 B 35/18

(75) Autor vynálezu FIALA MILOŠ ing., PLZEŇ
GACH JIŘÍ ing., HORNÍ BŘÍZA
KOUDELE VÁCLAV; ONDŘEJOV
HLOUŠEK FRANTIŠEK ing., HORNÍ BŘÍZA

(54) Způsob výroby mullitokorundových tvarovek
pro teploty použití do 1 700 °C

(57) Mullitokorundové výrobky s teplotou použití do 1 700 °C jsou určeny pro použití na nejvíce tepelně a mechanicky namáhaných místech vyzdívek tepelných zařízení pracujících s vysokými teplotami, a jako speciální palíci pecní pomůcky. Jde o výrobky vyráběné závody žárovzdorné keramiky. Podstatou způsobu výroby je vytváření výlisků a jejich tepelné zpracování vyznačené tím, že tvárnice se vytvářejí z hmoty, jejíž korundová oetřivová složka je mělněním upravena na zrnění od 0,2 mm do 2 mm, zatímco vazební hlinitokřemič. složka je jemným mletím upravena na zrnění pod 0,06 mm. Výpal tvárnic se uskutečňuje s nárůstem teploty 10 až 120 °C/h a následnou výdrží 2 až 10 h na teplotě 1 650 až 1 700 °C a chlazení pak se spádem 10 až 50 °C/h až do teploty 1 400 °C; dále pak se spádem až 100 °C/h do teploty 850 °C a posléze se spádem teploty 100 až 200 °C/h do teploty okolí.

Vynález se týká způsobu výroby mullitokorundových tvarovek s teplotou použití do 1700 °C, určených pro nejvíce tepelně i mechanicky namáhaná místa vyzdívek vysokoteplotních zařízení, nebo určených pro použití jako vysokoteplotní palíci pomůcky.

Je znám způsob výroby mullitokorundových výrobků, založený na vysokoteplotní syntéze směsi oxidů hliníku a křemíku přítomných v přírodních surovinách s případným obohacením obsahu Al_2O_3 přísadou technického oxidu hlinitého. Na tomto základě je založen i způsob podle čs. autorských osvědčení č. 210 751 a 224 866. Podle těchto způsobů se z uvedené směsi vytvářejí briky, které se vypalují, drtí, mění a jemně utírají. Vzniklý materiál sloučí jako ostřivová složka budoucí pracovní hmoty. Ze směsi ostřiva, obsahující značný podíl mullitu, za přídavku syrové směsi kaolína žárovzdorných jílo, za přísady pojiva se potom vyrábějí výlisky, ty se dají vypálit a zchladit. Je znám i způsob výroby mullitové keramiky podle autorského osvědčení SSSR č. 1 071 607, založený na syntéze mullitu z oxidu hliníku a křemíku, přičemž jeden druh výrobku je vyroben s přebytkem oxidu hlinitého. Nevýhodou této technologie je, že výrobek je nutné vypalovat ve vakuu. Je znám i způsob výroby mullitových výrobků podle autorského osvědčení SSSR č. 643 472 založený na syntéze z křemence a technického oxidu hlinitého v množstvích odpovídajících stechiometrickému složení mullitu, jehož podstatou je použití hrubozrnného křemence a velmi jemně utřeného korundu. Pro teploty použití 1 700 °C tento materiál nevyhovuje. Nevýhodou je také nutná, přísná kontrola velmi úzce vymezené sypané hmotnosti, na které závisí reprodukovatelnost vlastností. Je známo, že dodržování sypané hmotnosti směsi je problematické. Nevýhodou tohoto způsobu výroby mullitových výrobků je také potřeba jemného mletí korundu o tvrdosti 9. stupně Mohsovy stupnice, přičemž o dva stupně méně tvrdý křemenec je drcen na hrubé frakce.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby mullitokorundových tvarovek podle vynálezu, zabezpečující použitelnost výrobků při provozních teplotách až 1 700 °C. Jejich zrna korundu jsou pevně spojena jehličkami mullitu, vyrůstajícími z povrchové vrstvy korundových zrn. Předmět vynálezu je založen na poznatku, že v soustavě oxidů hliníku a křemíku se již při teplotě 1 587 °C ± 10 °C začíná objevovat vysoce viskózní tavenina o eutektickém složení 95 % oxidu křemičitého a 5 % oxidu hlinitého. Tato velmi kyselá tavenina obklopuje přítomná velká zrna korundu, silně narušuje jejich povrch, a se spádem viskozity při dalším zvyšování teploty, pronikají do zrn korundu difúzí atomy křemíku. Nastává orientovaný růst krystalů mullitu, dobře uspořádaných a pevně spojujících korundová zrna hmoty. Působí zde i vzájemné difúzní prolínání složek v důsledku narůstání částíček křemence při současném smršťování zrn oxidu hlinitého.

Podstatou vynálezu je způsob výroby mullitokorundových tvárnic s teplotou použití do 1 700 °C vytvářením výlisků a jejich tepelným zpracováním, kde korundová ostřivová složka vytvářecí hmoty je mēlněním upravena na zrnitost od 0,2 do 2 mm, zatímco vazební hlinitokřemičitá složka je jemným mletím upravena na velikost částic pod 0,06 mm. Tvárnice se potom zpracovávají tepelně tím způsobem, že rychlost zahřívání probíhá s nárůstem 10 až 120 °C/h a následnou výdrží 2 a 10 h na maximální teplotě 1 650 až 1 700 °C, a chlazení se spádem teploty 10 až 50 °C/h do teploty 1 400 °C, dále potom se spádem až 100 °C/h až do teploty 860 °C a posléze se spádem 100 až 200 °C/h do teploty okolí.

Pokrokovost řešení podle vynálezu a jeho vyšší účinek v porovnání se známými způsoby výroby mullitokorundových tvárnic spočívá v tom, že jde o jednoduchý výrobní postup, zabezpečující reprodukovatelnost vlastních výrobků, použitelných dlouhodobě v provozních podmínkách teplot až 1 700 °C. Velmi jemná a stejnorodá struktura hmoty výrobků zabezpečuje stabilitu tepelněmechanických vlastností. V důsledku sekundární, dodatečné tvorby mullitu ve hmotě výrobků při jejich dlouhodobé aplikaci tyto vlastnosti ještě rostou. Velmi výhodná z mnoha hledisek je také potřeba hrubšího mēlnění velmi tvrdého korundu jako ostřivové složky, zatímco velmi jemné utírání reaktivní vazby pod 0,06 mm bylo zde

přenecháno méně tvrdému křemenci, dinasovému zlonkem a technickému oxidu hlinitému, ne-
hledě ke skutečnosti, že současně používaný křemičitý úlet z výroby ferosilicia není
třeba zrnitostně vůbec upravovat.

Tvarovky podle předmětu vynálezu jsou určeny v hutnictví oceli a ve strojírenství
pro vyzdívky vysoce tepelně namáhaných agregátů; zejména hořákových partií; pro nejvíce
namáhaná místa mezipánví při plynulém liti oceli; v energetice pro vyzdívky spalovacích
komor kotlů; ve sklářství jako vyzdívka vrchní stavby vanových pecí; zejména jejich hořá-
kových vletů; v chemickém průmyslu pro vyzdívky krakovacích pecí; rotačních pecí atp.
Tvarovky podle vynálezu jsou i vhodnými pálicími pomůckami pro výpal pouzder mikroelek-
tronických čipů.

Způsob výroby a technologický postup objasňující blíže tři příklady provedení, kde
procenta jsou míněna hmotnostně.

Příklad 1

Mletím zrnitého elektrotaveného korundu byl získán granulát o zrnitostním složení
70 % 0,2 až 0,5 mm; a 30 % velikosti 0,5 až 1 mm; jako ostřivová složka budoucí vytváře-
cí hmoty. Současně byla drcením; mletím a velmi jemným třením kusového křemence na zr-
no pod 0,06 mm s přísadou křemičitého úletu a technického oxidu hlinitého připravena
směsná složka reaktivní vazby obsahující 45 % oxidu křemičitého a 55 % oxidu hlinitého.
Intenzivním mísením složek ostřiva a reaktivní vazby v poměru 7 : 3, s přísadou nad
100 % 5% vodného roztoku dextransu byla připravena vytvářecí hmota. Z této hmoty byly hy-
draulickým lisováním pod tlakem 50 MPa vytvářeny normalizované cihly 300 x 148 x 65 mm.
Po vysušení na zbytkovou vlhkost pod 2 % byly normálky vypáleny s teplotním vzestupem
120 °C/h až do teploty 1 670 °C s výdrží 5 hodin na této teplotě. Chlazení se v peci dě-
lo až do teploty 1 400 °C se spádem 28 °C/h; dále potom až do teploty 860 °C se spádem
150 °C/h až do teploty okolí.

Hotové tvarovky normalizovaného typu měly tyto vlastnosti:

Obsah oxidu hlinitého	81 %
Obsah oxidu křemičitého	17,5 %
Objemová hmotnost	2 592 kg.m ⁻³
Pevnost v ohybu při teplotě 1 400 °C	16,1 MPa
Střední součinitel teplotní roztažnosti v rozmezí 20 až 1 400 °C	7,3 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹

Příklad 2

Byl opakován způsob podle příkladu 1. Ostřivovou složku tvořil opět granulát získa-
ný mletím zrnitého korundu na stejné zrnitostní složení; tj. 0,2 až 1,0 mm. Směsná slož-
ka reaktivní vazby byla však upravena tak; aby obsahovala 20 % oxidu křemičitého a 76 %
oxidu hlinitého

Vytvářecí hmota byla připravena smísením 7 dílů ostřiva se 3 díly reaktivní vazby, za
přidání pojiva jako v příkladu 1. I výpal se uskutečnil teplotním režimem jako v příkladu

1. Vypálené tvarovky měly tyto vlastnosti:

Obsah oxidu hlinitého	85 %
Obsah oxidu křemičitého	13,5 %
Objemová hmotnost	2 691 kg.m ⁻³
Pevnost v ohybu při teplotě 1 400 °C	11,2 MPa
Střední součinitel teplotní roztažnosti v rozmezí 20 až 1 400 °C	7,8 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹

Příklad 3

Byl opakován způsob podle příkladu 1 s tím rozdílem, že v reaktivní vazbě byl křemenec nahrazen dinasovými zlomkami. Tato upravená reaktivní vazba obsahovala 50 % oxidu křemičitého a 50 % oxidu hlinitého. Pro sestavení vytvářecí hmoty byl zvolen poměr složek ostřivo : vazba 3,5 : 1,5 hmotnostně.

Vypálené tvarovky měly tyto vlastnosti:

Obsah oxidu hlinitého	77 %
Obsah oxidu křemičitého	21 %
Objemová hmotnost	2 521 kg.m ⁻³
Střední součinitel teplotní roztažnosti v rozsahu 20 až 1 400 °C činil	6,5 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹

Ve všech třech příkladech provedení vynálezu byly naměřeny dodatečné délkové změny při teplotě 1 500 °C/2 h minus 0,03 % a odolnost proti deformaci v žáru při zatížení 0,2 MPa 1 710 °C.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby mullitokorundových tvárnic s teplotou použití 1 700 °C vytvářením výlis-
ků a jejich tepelným zpracováním; vyznačující se tím; že mělněním se korundová ostřiv-
ová složka hmoty upraví na zrnitost 0,2 a 2 mm, a křemičitoahlinitá vazební složka se
upraví jemným mletím na velikost částic pod 0,06 mm.
2. Způsob výroby mullitokorundových tvárnic s teplotou použití 1 700 °C podle bodu 1,
vyznačující se tím; že se tvárnice tepelně zpracují zahříváním při rychlosti 10 až
120 °C h⁻¹ s výdrží 2 až 10 h na maximální teplotě 1 650 až 1 700 °C; potom se chladí
rychlostí 10 až 50 °C h⁻¹ až na teplotu 1 400 °C, dále potom se chladí rychlostí až
100 °C h⁻¹ až na teplotu 850 °C a potom dochladí rychlostí 100 až 200 °C h⁻¹ až na
teplotu 30 °C.