



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.01.77 (P. 195556)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.78

Opis patentowy opublikowano: 20.03.1981

Int. Cl.³ C04B 35/48
C04B 35/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Marian Chreszczyk, Roman Kielar, Justyn
Stachurski, Władysław Bieda, Bolesław Jackiewicz,
Władysław Straś

Uprawniony z patentu: Instytut Materiałów Ogniotrwałych, Gliwice
(Polska)

**Sposób wytwarzania topionych i odlewanych wyrobów korundowo-
-cyrkonowych o zawartości tlenku cyrkonu powyżej 35%**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania topionych i odlewanych korundowo-cyrkonowych wyrobów ogniotrwałych powyżej 35% wagowych ZrO_2 , służących do wyłożenia basenów pieców szklarskich. Dotychczasowy sposób wytwarzania bloków topionych korundowo-cyrkonowych polega na przygotowaniu mieszanki składającej się z krzemianu cyrkonu i tlenku glinu w odpowiedniej proporcji, stapiania tej mieszanki w łukowym piecu elektrycznym i odlewaniu płynnej masy do form piaskowych lub grafitowych. Zawartość ZrO_2 w tego rodzaju wyrobach wynosi od 30 do 50% wagowych.

Stwierdzono, że przy zawartości ZrO_2 przekraczającej 35% wagowych powstają w odlewach w czasie krystalizacji mikropęknięcia zwiększające porowatość wyrobów i tym samym obniżające ich własności fizyko-chemiczne, a przede wszystkim odporność na erozję, korozję i wytrzymałość mechaniczną. Odporność na korozję i erozję w wyrobach bez domieszek modyfikatorów jest tylko dwa razy większa niż odporność wyrobów spiekanych (wypalanych). Wytrzymałość na ściskanie wynosi 1800 kG/cm². Mikropęknięcia powstałe w czasie krystalizacji są rezultatem zmian jakimi ulegają wskutek przemian polimorficznych kryształy ZrO_2 w procesie odprężania i krystalizacji odlewów w przedziale temperatur 1100—1300°C. Wadę tę eliminuje sposób otrzymania topionych

2

wyrobów korundowo-cyrkonowych według wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na wprowadzeniu do stapianej mieszanki wsadowej domieszki V_2O_5 w ilości 0,05—2,5% wagowych, korzystnie 0,1—1,4% wagowych, albo CeO_2 w ilości 0,05—1,5% wagowych, korzystnie 0,1—0,8% wagowych, albo La_2O_3 w ilości 0,05—0,8% wagowych, korzystnie 0,05—0,3% wagowych. Następnie mieszankę wsadową odlewa się do form, sezonuje i poddaje krystalizacji. Domieszki V_2O_5 , CeO_2 i La_2O_3 utrwalają czyli stabilizują odmianę krystalograficzną ZrO_2 powstającą w procesie krystalizacji ze stopionego materiału i nie dopuszczają tym samym do zmian objętości kryształów ZrO_2 w temperaturze 1100—1300°C, związanych z zachodzącą w tym przedziale temperatur przemianą polimorficzną. W wyniku stosowania domieszek CeO_2 , V_2O_5 lub La_2O_3 zmniejsza się do minimum liczba mikropęknięć i porowatość wyrobów, polepszają się natomiast znacznie własności fizykochemiczne, jak i odporność na korozję, erozję i wytrzymałość mechaniczną.

Przykład I. Do wsadu do produkcji topionych i odlewanych wyrobów korundowo-cyrkonowych o składzie ZrO_2 w ilości 41% wagowych, Al_2O_3 w ilości 46% wagowych, SiO_2 w ilości 12% wagowych, Na_2O w ilości 1% wagowych wprowadza się V_2O_5 w ilości 0,3% wagowych w stosunku do łącznej ilości składników podstawowych tj. Al_2O_3 , ZrO_2 i Na_2O , a następnie stapia się w łuko-

wym piecu elektrycznym i odlewa do form ceramicznych lub metalowych. Odlane wyroby odpręża się i krystalizuje w kasetach termostatycznych lub w piecach tunelowych. Odporność wyrobów z domieszką V_2O_5 na korozję i erozję (np. masy szklanej) jest trzy razy większa niż odporność wyrobów spiekanych (wypalanych). Wytrzymałość na ściskanie wynosi 2500 kG/cm^2 .

Przykład II. Do mieszanki wsadowej o składzie: ZrO_2 w ilości 38% wagowych, Al_2O_3 w ilości 48% wagowych, SiO_2 w ilości $12,5\%$ wagowych, Na_2O w ilości $1,5\%$ wagowych wprowadza się domieszkę CeO_2 w ilości $0,8\%$ wagowych i La_2O_3 w ilości $0,1\%$ wagowych w stosunku do łącznej ilości składników podstawowych tj. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 i Na_2O , a następnie stapia się w łukowym piecu elektrycznym i odlewa do form grafitowych. Odlewy w formach odpręża się i krystalizuje w ciągu 8 dni w kasetach termostatycznych. Forma z odlewem obłożona jest warstwą izolacyjną ziemi okrzemkowej o grubości 20 cm. Schładzanie wyrobów następuje samoczynnie. Odporność wyrobów na korozję i erozję wywołaną działaniem masy szklanej jest trzy razy większa niż odporność odpowiednich wyrobów spiekanych. Wytrzymałość na ściskanie wynosi 2400 kG/cm^2 .

Przykład III. Do mieszanki wsadowej o składzie: Al_2O_3 w ilości 44% wagowych ZrO_2 w ilości 45% wagowych, SiO_2 w ilości 1% wagowego wpro-

wadza się domieszkę CeO_2 w ilości $1,5\%$ wagowych w stosunku do łącznej ilości składników podstawowych tj. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 i Na_2O , a następnie wsadza się w elektrycznym piecu łukowym i odlewa do form grafitowych. Odlewy po powierzchniowym skrzepnięciu wyjmują się z form i umieszcza w piecu tunelowym o temperaturze wejściowej 1500°C . W piecu tunelowym następuje sterowane schładzanie wyrobów w czasie 60 godzin zgodnie z ustaloną krzywą temperatury. Odprężone i skryształizowane wyroby opuszczają piec w temperaturze 50°C . Odporność otrzymanych wyrobów na korozję i erozję jest trzy razy większa niż odporność odpowiednich wyrobów spiekanych. Wytrzymałość na ściskanie wynosi 2500 kG/cm^2 .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania topionych i odlewanych wyrobów korundowo-cykonowych o zawartości ZrO_2 powyżej 35% , polegający na stopieniu mieszanki wsadowej składającej się z ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , uformowaniu oraz krystalizacji, **znamienny tym**, że do stopionej wsadowej mieszanki wprowadza się domieszki V_2O_5 w ilości $0,05$ — $2,5\%$ wagowych, korzystnie $0,1$ — $1,4\%$ wagowych, CeO_2 w ilości $0,05$ — $1,5\%$ wagowych, korzystnie $0,1$ — $0,8\%$ wagowych, lub La_2O_3 w ilości $0,05$ — $0,8\%$ wagowych, korzystnie $0,05$ — $0,3\%$ wagowych.