

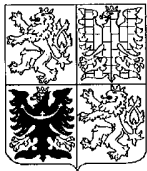
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 4521

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.06.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **01.07.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19727917**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.07.2001**
(Věstník č. 7/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/03513**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/01399**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 04 B 35/105

C 04 B 35/106

(71) Přihlašovatel:
DIDIER-WERKE AG, Wiesbaden, DE;

(72) Původce:
Mossal Karl-Heinz, Idstein, DE;
Yesiltas Selim, Oestrich, DE;
Kleinevoss Albert, Hoehr, DE;
Weichert Thomas, Bad Schwalbach, DE;

(74) Zástupce:
Malůšek Jiří Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Žáropevný materiál na bázi chrom-korundu,
chrom-korundový výstelkový kámen a jeho
použití**

(57) Anotace:

Žáropevný materiál na bázi chrom-korundu, chrom-korundového výstelkového kamene a jeho použití, přičemž žáropevný materiál sestává z 5 až 35% hmotnostních, s výhodou 10 až 30% hmotnostních Cr₂O₃ s velikostí zrna < 0,1 mm, z 1 až 10% hmotnostních, s výhodou 3 až 6% hmotnostních ZrO₂ s velikostí zrna mezi 0,5 a 4,0 mm a dále z 55 až 94% hmotnostních, s výhodou 64 až 87% hmotnostních Al₂O₃ s velikostí zrna mezi 0,2 a 4,0 mm.

CZ 1999 - 4521 A3

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

Oblast techniky

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

Dosavadní stav techniky

Z publikace „Feuerfeste Werkstoffe“ z roku 1990, je na str. 288 a 289 informace o tom, 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 odpovídajcně výhradně velmi jemných frakcích zrna menších než 50 μm . Tyto kameny se používají např. v pecích na tavení skla.

Známé kameny jsou v důsledku své velké hustoty relativně drobné a vykazují zvláště při vyšších teplotách nad 1 500 °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 1 650 °C, ale který zároveň uchovává co nejvyšší strukturální pružnost výstelky.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody odstraňuje do značné míry žárovevný materiál na bázi chrom-korundu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že sestává z 5 až 35% hmotnostních, s výhodou 10 až 30% hmotnostních, Cr_2O_3 s velikostí zrna < 0,1 mm, dále z 1 až 10% hmotnostních, s výhodou 3 až 6% hmotnostních, ZrO_2 , s velikostí zrna mezi 0,5 a 4,0 mm a dále z 55 až 94% hmotnostních, s výhodou 64

až 87% hmotnostních, Al_2O_3 s velikostí zrna mezi 0,2 a 4,0 mm. Takovýto žárovevný materiál na bázi chrom-korundu 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 1 700 °C.

Ve výhodném provedení má Cr_2O_3 jemnou velikost zrna do 0,05 mm.

V dalším výhodném provedení je podíl ZrO_2 tvořen surovinou obsahující baddeleyit nebo je tvořen slínkovým zirkonmullitem, taveninovým zirkonmullitem, slínkovým zirkonkorundem, taveninovým zirkonkorundem nebo ZAC materiálem 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.

Ve výhodném provedení je podíl $\text{SiO}_2 < 3,0\%$ hmotnostních. 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.

Takovýto žárovevný materiál lze zpracovávat na výstelkové kameny lisováním nebo pechováním a ty se pak vypalují při teplotách 1 450 až 1 700 °C.

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.

Odpovídajícím výběrem surovin stejně jako adaptací množstevních 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 1 450 až 1 700 °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 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.

Takovýto výstelkový kámen na bázi chrom-korundu lze s výhodou použít pro výstelku válcových otáčivých pecích pro spalování speciálního odpadu. Kameny jsou odolné při teplotách až 1 700 °C aniž by ztrácely velkou strukturální pružnost a výbornou odolnost proti korozi.

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.

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 μm .

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 μm .

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 1 510 °C v rozmezí teplot 1 450 až 1 600 °C.

Otevřená porozita 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 .

Modul elasticity byl u referenčního vzorku č.1 - 79 900 N/mm^2 , u vzorku č.2 - 22 356 N/mm^2 a u vzorku č.3 - 28 200 N/mm^2 .

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 cyklu.

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.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Žáropevný materiál na bázi chrom-korundu sestávající z 5 až 35% hmotnostních, s výhodou 10 až 30% hmotnostních, Cr_2O_3 s velikostí zrna $< 0,1$ mm, dále z 1 až 10% hmotnostních, s výhodou 3 až 6% hmotnostních, ZrO_2 , s velikostí zrna mezi 0,5 a 4,0 mm a dále z 55 až 94% hmotnostních, s výhodou 64 až 87% hmotnostních, Al_2O_3 s velikostí zrna mezi 0,2 a 4,0 mm.
2. Žáropevný materiál podle nároku 1 s podílem $\text{SiO}_2 < 3,0\%$ hmotnostních.
3. Žáropevný materiál podle nároku 1 s podílem $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,5\%$ hmotnostních.
4. Žáropevný materiál podle nároku 1, kde je Cr_2O_3 o velikosti zrna $< 0,05$ mm
5. Žáropevný materiál podle nároku 1, kde je podíl ZrO_2 tvořen surovinou obsahující baddeleyit
6. Žáropevný materiál podle nároku 5, kde je podíl ZrO_2 tvořen slínkovým zirkonmullitem, taveninovým zirkonmullitem, slínkovým zirkonkorundem, taveninovým zirkonkorundem nebo ZAC Materiálem a to jednotlivě nebo ve směsi.
7. Žáropevný materiál podle nároku 1, kde je podíl ZrO_2 ve velikosti zrna mezi 1,5 a 3,0 mm.
8. Žáropevný materiál podle nároku 2, kde je podíl SiO_2 tvořen surovinou obsahující mullit.
9. Výstelkový kámen ze žárovevného materiálu podle jednoho z nároků 1 až 8, kde jsou množstevní podíly Cr_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 a případně i SiO_2 a Fe_2O_3 a jejich velikosti zrna vzájemně upraveny tak, že teplotám 1 450 až 1 700 °C vystavený výstelkový kámen vykazuje otevřenou porozitu mezi 9 a 18 % objemovými při modulu elasticity $< 30\ 000$ N/mm².
10. Použití chrom-korundového výstelkového kamene podle nároku 9 v otáčivých pecích pro spalování odpadů.