



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

200 971
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 05 02 79

(21) PV 767-79

(51) Int. Cl.³ C 04 B 35/04
C 04 B 35/70

(40) Zverejnené 31 01 80

(45) Vydané 01 03 83

(75)

Autor vynálezu STAROŇ JOZEF ing.CSc., EICHNER ALEXANDER ing., BRATISLAVA

ŠOTEK PAVEL ing., KOŠICE

(54) Spôsob výroby magnéziochromitých stavív odolných proti zmenám teplôt

Proces sa vyznačuje tým, že sa pripraví spinelitická magnézia spekaním zmesi magnézie s chrómovou rudou. Z tohto základného materiálu sa obvyklým spôsobom pripraví vytváracia zmes, ktorá sa heterogenizuje prídavkom 3-15 % chrómovej rudy. Zo zmesi sa pripravia výlisky, ktoré sa obvyklým spôsobom vypaľujú na stavivá.

Vynález sa týka spôsobu výroby magnéziochromitých tvarových žiaruvzdorných stavív zo spinelitickej magnézie, pripravenej spekaním zmesi magnézie s chrómovou rudou, odolných proti náhlým zmenám teplôt, určených pre vymurovanie hutníckych pecí a nádob, cementárskych a iných pecí.

Odolnosť žiaruvzdorných stavív proti náhlým zmenám teplôt charakterizuje známy zjednodušený vzťah $K = \frac{\sigma}{E}$, kde σ je pevnosť pri vysokých teplotách, pri ktorých dochádza k teplotným zmenám a E je modul pružnosti. Čím je hodnota kritéria K vyššia, tým vyššia je aj relatívna miera odolnosti žiaruvzdorného staviva proti náhlým zmenám teplôt.

Magnéziochromité tvarové stavivá pripravované v súčasnosti z vytváracích zmesí zložených výlučne zo spinelitickej magnézie s obsahom od 3 do 15 % hmotn. kysličníka chromitého $/Cr_2O_3/$ alebo zo zmesi takejto spinelitickej magnézie so slinutou magnéziou, vykazujú po výpale pri teplote 1600 až 1820 °C veľmi vysoké hodnoty modulov pružnosti, a to až na úrovni hodnôt modulov pružnosti magnéziových stavív. Odolnosť takýchto magnéziochromitých stavív proti zmenám teplôt je nízka. Dôsledkom je, že magnéziochromité stavivá zo spinelitickej magnézie s obsahom kysličníka chromitého $/Cr_2O_3/$ od 5 do 15 % hmotn. nie sú vyhovujúce pre tie miesta hutníckych pecí a nádob, v ktorých dochádza k zmene teplôt, resp. k jednostrannému termickému namáhaniu, avšak s ohľadom na veľmi dobrú odolnosť proti účinku trosiek by použitie magnéziochromitých stavív zo spinelitickej magnézie bolo účelné.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob výroby magnéziochromitých tvarových stavív odolných proti zmenám teplôt zo spinelitickej magnézie, ktorej podstatou je spekanie zmesi magnézie s chrómovou rudou podľa predloženého vynálezu, vyznačujúci sa tým, že sa heterogenizuje črep staviva vnesením chrómovej rudy do vytváracej zmesi, ktorá sa zloží z 85 až 97 % hmotn. spinelitickej magnézie s obsahom kysličníka kremičitého $/SiO_2/$ od 1 do 3,5 % hmotn., kysličníka chromitého $/Cr_2O_3/$ od 3 do 15 % hmotn., z 3 až 15 % hmotn. chrómovej rudy s obsahom najviac 4 % hmotn. kysličníka kremičitého $/SiO_2/$, že vytváracia zmes obsahuje 20 až 40 % hmotn. podielu pod 0,2 mm a 20 až 65 % podielu od 1 do 6 mm, že sa vytváracia zmes zvlhčí a opatrí spojivami, tvaruje tlakom 70 až 200 MPa na výlisky, ktoré sa po vysušení vypália pri teplote 1600 až 1820 °C alebo sa výlisky obalia plechom a vytvrdia pri teplote 50 až 200 °C.

Vnesením chrómovej rudy do vytváracej zmesi sa pri výpale tvarových stavív pri teplotách 1600 až 1820 °C heterogenizuje ich črep, čím sa výrazne zníži hodnota modulu pružnosti E bez zníženia pevnosti σ . Tým sa význačne zvýši hodnota kritéria K . Možnosti ovplyvniť pevnosť pri vysokých teplotách sú veľmi obmedzené a preto ani ich prípadným miernym zvýšením sa nedajú docieľiť také výrazné zvýšenia hodnoty kritéria K aké sa docieľia výrazným znížením modulu pružnosti E heterogenizáciou črepu prídavkom chrómovej rudy. Názorne to dokazuje príklad 1.

Heterogenizácia črepu magnéziochromitých zásaditých stavív zo spinelitickej magnézie

200 971

je podľa vynálezu možná v širokej škále použitia formy a množstva vnesenej chrómovej rudy do vytvárackej zmesi, z ktorej sa lisovaním pripravujú výlisky tvarových stavív. Vnášanú chrómovú rudu možno použiť v jemne disperznej forme v zrnitosti pod 0,2 mm v množstve 3 až 15 % hmotn., s výhodou 7 až 12 % hmotn., vzťahenom na hmotnosť suchých zložiek spinelitickej magnézie a vnesenej chrómovej rudy bez vlhkosti a spojív. Výhodné je taktiež použiť do vytvárackej zmesi chrómovú rudu v zrnitej forme s veľkosťou maximálneho zrna $x_0 = 3$ mm, s výhodou však v zrnitosti pod 2 mm a s podielom častíc menších ako 0,2 mm najviac do 40 % hmotn., vzťahených na hmotnosť vnášanej zrnitej chrómovej rudy. Zrnitá chrómová ruda sa vnáša do vytvárackej zmesi v množstve 3 až 15 % hmotn., s výhodou 5 až 10 % hmotn., vzťahenom taktiež na hmotnosť suchých zložiek vytvárackej zmesi.

Chrómová ruda, použitá na heterogenizáciu črepu tvarových stavív, vnesená do vytvárackej zmesi ako jej súčasť, obsahuje najviac 4 % hmotn. kyslíčnika kremičitého $/\text{SiO}_2/$ a viac ako 35 % hmotn. kyslíčnika chromitého $/\text{Cr}_2\text{O}_3/$.

Vytváracia zmes, z ktorej sa zhotovujú tvarové magnéziochromité žiaruvzdorné stavivá odolné proti zmenám teplôt sa komponuje tak, že obsahuje vysokodisperzný podiel matrixu v zrnitosti pod 0,2 mm od 20 do 40 % hmotn. a zrnitý podiel, v ktorom obsah frakcie v zrnitosti od 1 do 6 mm je od 20 do 65 % hmotn., pričom vo všetkých prípadoch sa hmotnostné percentá vzťahujú na hmotnosť suchých zložiek spinelitickej magnézie a chrómovej rudy, tvoriacich súčasť vytvárackej zmesi.

Vytváracia zmes zvlhčená a opatrená známymi spojivami sa po zamiešaní obvyklým spôsobom lisuje tlakom 70 až 200 MPa na výlisky, ktoré sa po vysušení vypaľujú pri teplote 1600 až 1820 °C. V prípade nepálených chemicky viazaných tvarových magnéziochromitých stavív sa tieto po vysušení vypaľujú priamo v službe po ich zabudovaní do hutníckych pecí a nádob, cementárskych a iných pecí.

Príklad 1

Vytváracie zmesi pre prípravu magnéziochromitých žiaruvzdorných stavív sa pripravili zo spinelitických magnéziochromitých slinkov a chrómovej rudy s vlastnosťami podľa tab. 1 a 2.

Obsah hlavných zložiek %/

Tabuľka 1

Hlavné zložky	Spinelitická magnézia		Chrómová ruda
	I.	II.	
SiO_2	3,05	2,80	2,66
Cr_2O_3	9,15	14,00	53,80
CaO	1,35	1,10	0,40
MgO	76,70	70,00	20,08

Zrnitost zrnitých podielov

Tabuľka 2

Zrnitost	Spinelitická magnézia /%/		Chrómová ruda /%/
	I.	II.	
+ 3	6,3	10,1	-
2 - 3	25,1	28,4	-
1 - 2	34,5	36,4	30,5
0,5 - 1	28,6	20,0	35,8
- 0,5	5,5	5,1	33,7

Vysoko disperzné podiely matrixu spinelitickéj magnézie i chrómovej rudy mali zrnitosť charakterizovanú zostatkom na site s otvormi 0,09 mm v rozmedzí 8 až 9 % hmotn.

Vytváracie zmesi sa skladali z jednotlivých zložiek s vlastnosťami podľa tab. 1 a 2 v pomeroch uvedených v tab. 3 v hmotnostných percentách.

Skladba vytváracích zmesí /% hmotn./

Tabuľka 3

Druh	Spinelitická magnézia				Chrómová ruda	
	I.		II.			
	zrnitá	matrix	zrnitá	matrix	zrnitá	matrix
1	70	30				
2			70	30		
3	65	30			5	
4			65	30	5	
5	60	30			10	
6			60	30	10	
7	70	20				10
8			70	20		10

Vytváracie zmesi zložené podľa tab. 3 po ovlhčení 1 % váh. vody a po pridaní spojív 1 % hmotn. nasýteného roztoku síranu horečnatého MgSO_4 a 1 % hmotn. roztoku sulfátového výluhu s hustotou 24 °Bé, pričom tieto hmotnostné percentá sú vzťahované na hmotnosť suchých zložiek vytváracie zmesi, sa o sebe známym spôsobom zamiešali, lisovali tlakom 100 MPa na výlisky. Výlisky sa vysušili pri teplote 120 °C po dobu 24 h a vypálili pri teplote 1700 °C s výdržou 5 h pri tejto teplote. Vlastnosti magnéziochromitých stavív po výpale udáva tab. 4.

Vlastnosti stavív po výpale

Tabuľka 4

Druh	Podiel vnesenej chrómovej rudý /% hmotn./	Skutočná porovitost' /% obj./	Pevnosť v ohybe pri 1500 °C σ_{Po} /MPa/	Modul pružnosti E /GPa/	$K = \frac{\sigma_{Po}}{E} \cdot 10^{-2}$
1	0	16,3	2,5	125,9	2,0
2	0	15,6	3,9	54,7	7,1
3	5 x	17,6	2,8	30,5	9,2
4	5 x	15,2	3,3	33,7	9,8
5	10 x	17,7	2,9	21,5	13,5
6	10 x	15,9	3,3	20,5	16,1
7	10 xx	17,7	4,3	32,4	13,3
8	10 xx	16,7	3,5	29,5	11,9

x chrómová ruda v zrnitej forme

xx chrómová ruda vo forme matrixu

Výhodnosť spôsobu výroby magnéziachromitých stavív zo spinelitickej magnézie odolných proti zmenám teplôt podľa predloženého vynálezu je zjavná z vlastností uvedených v tabuľke 4. Stavivá druhu 1 a 2 majú vysoké hodnoty modulu pružnosti E a nízke hodnoty kritéria K. Na rozdiel od nich stavivá druhu 3 až 8, do vytváracích zmesí ktorých spôsobom podľa vynálezu bola vnesená chrómová ruda heterogenizujúca črep po spekaní, vykazujú nízke hodnoty modulu pružnosti E a vysoké hodnoty kritéria K, čo charakterizuje ich odolnosť proti zmenám teplôt a účinkom jednostranného termického namáhania.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby magnéziachromitých žiaruvzdorných tvarových stavív odolných proti zmenám teplôt zo spinelitickej magnézie pripravenej vypaľovaním zmesí magnézie s chrómovou rudou, vyznačujúci sa tým, že vytváracia zmes, pozostávajúca z 85 až 97 % hmotn. spinelitickej magnézie s obsahom kyslíčnika kremičitého $/SiO_2/$ najviac do 3,5 % hmotn. a kyslíčnika chromitého $/Cr_2O_3/$ od 3 do 15 % hmotn. a z 3 až 15 % hmotn. chrómovej rudy s obsahom kyslíčnika kremičitého $/SiO_2/$ najviac do 4 % hmotn. a kyslíčnika chromitého $/Cr_2O_3/$ najmenej 35 % hmotn., že vo vytvárackej zmesi podiel frakcie pod 0,2 mm je od 20 do 40 % hmotn. a podiel frakcie od 1 do 6 mm je od 20 do 65 % hmotn., že sa vytváracia zmes zvlhčí a opatrí spojivami, zlisuje tlakom od 70 do 200 MPa na výlisky, ktoré sa po vysušení vypaľujú pri teplote 1600 až 1820 °C alebo sa výlisky obalia plechom a vytvrdia pri teplote 50 až 200 °C.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že chrómová ruda ako súčasť vytváracej zmesi sa použije s výhodou v množstve 5 až 10 % hmotn. a v zrnitosti menšej ako 3 mm, s výhodou menšej ako 2 mm s obsahom častíc menších ako 0,2 mm najviac 40 % hmotn.
3. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že chrómová ruda ako súčasť vytváracej zmesi sa použije v množstve s výhodou 7 až 12 % hmotn. v zrnitosti pod 0,2 mm.