



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210035

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/64

/22/ Přihlášeno 08 06 79  
/21/ /PV 3977-79/

(40) Zveřejněno 28 11 80

(45) Vydáno 15 07 82

(75)

Autor vynálezu

KALININ VIKTOR PAVLOVIČ, MOSKVA, AVDJUCHIN SERGEJ PAVLOVIČ,  
ŽELEZNODOROŽNYJ, LEBEDĚV VSEVOLOD IVANOVIČ, ŽILIN VIKTOR FEDORVIČ,  
FROLOV VLADIMIR SERGEJEVIČ, ANISIMOV JURIJ VASILJEVIČ, SLAVIN JURIJ  
TIMOFEJEVIČ a LARIONOV VALENTIN NIKOLAJEVIČ, MOSKVA /SSSR/

## (54) Způsob výroby vysocežárovzdorných keramických výrobků

Vynález se týká způsobu výroby vysoce žáruvzdorných keramických výrobků z kysličníku hlinitého a kysličníku hořečnatého, při němž se tyto výchozí kysličníky vpraví a upěchují do formy s ohříváčem. Potom se zhotovovaný keramický výrobek suší a spéká. Podstata vynálezu je v tom, že se zhotovovaný keramický výrobek suší na teplotu 400 až 450 °C a potom ve vakuu na teplotu 950 až 1 050 °C. Následné spékání se provádí v inertním plynu, vždy za předem určené rychlosti zvyšování teploty, na teplotu do 1 850 °C po dobu nejvýše 1 hod. a posléze ve vakuu.

Způsobem podle vynálezu se vyrábějí zejména kelímky pro tavení a odlévání slitin a lící kanály pro odlévání slitin.

Vynález se týká způsobu výroby vysocežáruvzdorných, za tepla stálých keramických výrobků, používaných v hutnictví.

Způsob podle vynálezu lze využít například pro výrobu kelímků, používaných při tavení a odlévání žáruvzdorných slitin, například niklových slitin, obsahujících jako legující složky chrom, wolfram, molybden, niob, tantal, hliník, titan, zirkon, uhlík a prvky vzácných zemin, které vyžadují přehřátí při dokončování tavby a při odlévání do teploty 1 650 °C nebo ocelí, které obsahují jako legující složky nikl, chrom, molybden, vanad, hliník a titan, které vyžadují přehřátí při dotavení a při odlévání do teploty 1 750 °C. Kromě toho způsob podle vynálezu lze využít při výrobě licích kanálů pro odlévání těchto slitin do licích forem.

Je známý způsob výroby žáruvzdorných, za tepla stálých keramických výrobků ze syntetického hlinitohořečnatého spinelu, který sestává ze dvou fází. V první fázi tohoto způsobu výroby se provádí syntéza hlinitohořečnatého spinelu vypalováním při teplotě 1 750 °C briket, vyliisovaných ze směsi 65 až 70 % hmot. kysličníku hlinitého a 35 až 30 % hmot. kysličníku hořečnatého, nebo tavením této směsi kysličníků. Briky se ochladí, rozdrtí a rozmělní na zrna. Zrna se rozsejí na frakce a potom se z nich připraví vzdívková hmota. Z této hmoty se lisují polotovary, které se suší a vypalují v tunelových plynových pecích při teplotě 1 700 °C.

Přítom rychlost zvyšování teploty je vymezena přípustným teplotním spádem ve hmotě polotovaru, protože určuje intenzitu tvoření par a velikost tepelných prnutí ve hmotě polotovaru. Proto rychlosti zvyšování teploty při vypalování polotovarů dosahují řádově několik desetin stupně za hodinu a celý cyklus vypalování trvá 3,5 až 4 dny. Viz například str. 225 a 230, 132 až 134 publikace "Chemická technologie keramiky v žáruvzdorných materiálech" redigované akademikem AV USSR P. P. Butnikovem a Dr. ing. prof. D. N. Polubojarinovem, Nakladatelství literatury pro výstavbu, Moskva, r. 1972.

Tento způsob výroby má řadu nedostatků. Především je to pracnost přípravy vsázky a rovněž dlouhá doba vypalování polotovaru.

Také je znám způsob výroby žáruvzdorných keramických výrobků, a to kelímků ze syntetického hlinitohořečnatého spinelu, stavením hmoty sestávající z těchto složek: ze 70 % hmot. taveného magnezitu, obsahující 90 až 96 % kysličníku hořečnatého, z 25 % hmot. elektrokorundu, obsahujícího 99 % kysličníku hlinitého, z 3,5 % hmot. kysličníku zirkoničitého a z 1,5 % hmot. kysličníku titaničitého.

Ve druhé etapě tohoto způsobu výroby žáruvzdorného keramického výrobku, po rozdrcení stavením získané hroudy, rozemletí a rozsetí prášků, se tyto prášky smísí podle potřebného poměru zrnitosti. Do induktoru, podle duté kovové šablony se upěchuje kelímek, potom se provádí přirozené sušení po dobu 20 až 24 hod. a nato sušení pomocí vsazovacího elektrického ohřivače po dobu 8 až 10 hod. při teplotě 650 až 700 °C. Potom se kelímek žihá po dobu 3 až 4 hod. při teplotě ohřivače 1 350 až 1 400 °C, načež se spéká tak, že se do šablony vsadí litina, která se taví a udržuje na teplotě 1 450 až 1500 °C po dobu 15 až 20 min., potom se litina sleje do kokily a v kelímku se následně taví vsázka slitiny, která se používá pro výrobní tavby a jež odstraní ze stěn kelímku propláchnutím prvky škodící vyráběným slitinám obsaženým v materiálu šablony a v litině, načež se tato promývací

slitina sleje do kokily. Tímto způsobem vyrobený pýchovaný kelímek má strukturu, která sestává z vrstvy slabě slinutého pracovního povrchu kelímku, pouze několik mm silné a z další vrstvy neslinutých zrn spinelu.

Pýchované kelímky, vyrobené tímto výrobním postupem, mají vysoce žáruvzdorný pracovní povrch a přiměřeně vysokou stálost za tepla. Avšak i tento způsob výroby má řadu nedostatků, mezi něž patří především pracnost přípravy vsázky, slabé slinutí pracovní plochy kelímku kvůli nízké teplotě spékání a následkem toho snížení jeho odolnosti proti působení strusky, vyřazení tavicích a licích pecí z výroby po dobu výměny kelímku, tj. po dobu vytloukání použitého kelímku, pýchování a spékání nového kelímku a ztráty hodnotných výrobních slitin používaných při promývací tavbě.

Cílem vynálezu je odstranit tyto nedostatky. Základním úkolem vynálezu je stanovit takový způsob výroby vysocežáruvzdorných keramických výrobků, který lze provádět v takových podmínkách, při nichž by se při výrobě za tepla stále struktury keramického výrobku zkrátila doba výrobního procesu, snížily vlastní náklady a zlepšila jakost keramických výrobků.

Tento úkol řeší způsob výroby vysocežáruvzdorných keramických výrobků z kysličníku hlinitého a z kysličníku hořečnatého, při němž se tyto výchozí kysličníky vpraví a upěchují do formy, v jejímž středu je umístěn ohřivač, potom se natavený keramický výrobek suší a následně spéká, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se natavený keramický výrobek suší při zvyšování teploty ohřivače rychlostí 30 až 60 °C/min na teplotu 400 až 450 °C a potom ve vakuu od 13 do 0,13 Pa rychlostí 30 až 100 °C/min na teplotu 950 až 1 050 °C, načež se natavený keramický výrobek spéká v prostředí inertního plynu při zvyšování teploty ohřivače rychlostí nejméně 100 °C/min na teplotu 1 800 až 1 850 °C a při teplotě 1 800 až 1 850 °C se spéká po dobu nejvýše 1 hodiny a potom ve vakuu rovném 13 až 0,13 Pa při stejné teplotě.

Dosahovaný účinek způsobu výroby keramického výrobku podle vynálezu spočívá v tom, že doba výroby keramického výrobku se zkrátí z 5 až 7 dnů na 2 až 4 hodiny, pracovní povrch keramického výrobku má dobře slinutou hutnou keramickou strukturu s pracovní žáruvzdorností do 1 850 °C, s vysokou chemickou netečností a odolností vůči dynamickému působení žáruvzdorných slitin a vysocelegovaných ocelí při jejich tavení a odlévání, vysokou pracovní stálostí za tepla keramického výrobku vlivem keramické struktury, která se vytváří při jednostranně směřovaném spékání keramického výrobku, představující 60 až 70 tepelných změn na vzduchu, přičemž jedna tepelná změna představuje změnu teploty z 1 600 stupňů C na +20 °C.

Další cíle a přednosti způsobu výroby podle vynálezu vyplývají z následujícího podrobného popisu způsobu výroby vysocežáruvzdorných keramických výrobků a z příkladů jeho provedení.

Základní hmotou pro výrobu žáruvzdorných keramických výrobků, které se vyznačují vysokou chemickou netečností vůči taveninám žáruvzdorných slitin na bázi niklu a vysocelegovaných ocelí, tvoří tavený kysličník hořečnatý a tavený kysličník hlinitý.

Kromě jednoduchých kysličníků v binární soustavě MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je jediná chemická sloučenina MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - hlinitohořečnatý spinel, tvořící se při vzájemném působení MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a obsahující 71,7 % hmot. kyslič-

níku hlinitého a 28,3 % hmot. kysličníku hořečnatého. Spinel má teplotu tavení 2 135 °C a tvoří s kysličníkem hořečnatým eutektickou směs, obsahující 32,5 % mol. kysličníku hlinitého, jejíž teplota tavení je 1 995 °C, a s kysličníkem hlinitým tvoří eutektickou směs, obsahující 95,5 % mol. kysličníku hořečnatého, jejíž teplota tavení je 1 920 °C.

Hlinitohořečnatý spinel ve srovnání s kysličníkem hořečnatým a s kysličníkem hlinitým se vyznačuje největší netečností vůči taveninám uvedených slitin, avšak rovněž při teplotě nad 1 750 °C se nedostačtěně spéká. Pro zlepšení slinování jeho zrn se k hlinitohořečnatému spinelu přidává přebytečné množství jedné ze složek, a to buď kysličník hořečnatý nebo kysličník hlinitý.

Pro výrobu žáruvzdorných keramických výrobků na bázi hlinitohořečnatého spinelu se navrhuje používat směs kysličníků, která obsahuje 28 až 35 % hmot. kysličníku hořečnatého, technicky čistého, tj. s obsahem do 4 % hmot. příměsí CaO, SiO<sub>2</sub> a dalších, a 72 až 65 % hmot. kysličníku hlinitého technicky čistého, tj. s obsahem do 1 % hmot. citovaných příměsí.

V přírodě se vyskytující hlinitohořečnatý spinel je znečištěn příměsími, které zmenšují jeho žáruvzdornost a chemickou odolnost vůči taveninám slitin, například na bázi niklu nebo železa. Z tohoto důvodu se pro výrobu žáruvzdorných hmot spinel syntetizuje.

Nejhospodárnějším postupem syntézy spinelu je spékání, při němž mezi kysličníky hořečnatými a kysličníky hlinitými probíhá heterogenní difusní reakce za vzniku pevné fáze.

Spojením syntézy uvedeného spinelu s tepelným zpracováním vyrobených keramických výrobků dochází k objemovému vzrůstu keramického výrobku, který dosahuje 20 až 30 %. Tato skutečnost se vysvětluje tím, že hořečnatý spinel má méně hutnou krystalickou strukturu mřížky, tj. krychlovou, na rozdíl od šesterečné u elektrokorundu a hexacyklické u periklasu, čímž hutnost tohoto spinelu je pouze 3,27 g/cm<sup>3</sup>, zatímco současně u korundu činí 3,8 g/cm<sup>3</sup> a u periklasu 3,58 g/cm<sup>3</sup>. Spojení syntézy spinelu s tepelným zpracováním vyráběného keramického výrobku, v důsledku poklesu teploty v keramickém výrobku, vyvolává různé rychlosti průběhu syntézy v objemu keramických výrobků a smršťování a současně různou rychlost změny těchto objemů, což je příčinou deformací a praskání keramických výrobků. Za tepelné nejstálější žáruvzdorné keramické výrobky, schopné odolávat dynamickému působení tavenin, lze pokládat ty, které mají tenkou hutně slinutou vrstvu, která tvoří pracovní povrch žáruvzdorného materiálu a pórovitou, slabě slinutou strukturu v objemu keramického výrobku.

Tím, že velikost tepelných pnutí v žáruvzdorném materiálu je úměrná teplotnímu spádu v něm, a to jak při jeho spékání, tak i při jeho provozním využívání, pnutí vznikající v málo hutné, pórovité, slabě slinuté části keramického výrobku se uvolňuje rozrušením vazeb ve struktuře, a v napjatém stavu je pouze vrstva dobře slinuté keramiky. Čím tenší je tato vrstva, tím menší je v ní pokles teploty, a tím jsou i menší pnutí vznikající při teplotních změnách během provozního využití keramického výrobku.

Bylo zjištěno, že takovou strukturu v keramickém výrobku lze dosáhnout jednostranně směřovaným spékáním, dosaženým vytvořením určitého teplotního poklesu ve

spékaném keramickém výrobku. V této souvislosti, pro spojení tepelného zpracování vyráběného keramického výrobku se syntézou hlinitohořečnatého spinelu a pro získání za tepla stálé struktury v keramickém výrobku, schopné odolávat dynamickému působení tavenin, které rozrušuje povrch keramického keramiku, se podle vynálezu navrhuje tyto podmínky sušení a spékání polotovaru keramického výrobku:

Spékání polotovaru keramického výrobku se musí provádět jednostranně a ve směru od osy k obvodu polotovaru.

Částice materiálu polotovaru keramického výrobku musí být navzájem spojeny pouze strukturálně-mechanickou vazbou - vnitřním třením, tj. polotovar keramického výrobku nemá počáteční mechanickou pevnost nebo může mít pouze minimální pevnost.

Struktura slinutého polotovaru keramického výrobku musí sestávat ze dvou nebo ze tří vrstev, přičemž vnitřní pracovní vrstva musí být přípustně tenká, musí být vysoce pevná a hutná v důsledku hlubokého spékání, následující obvodové vrstvy musí mít nižší pevnost a pórovitou strukturu. Taková struktura keramického výrobku zajišťuje minimální napětí v tahu a napětí při stlačování ve vnitřní pracovní době slinuté vrstvě keramického výrobku, a to jak při spékání, tak i v průběhu pracovního využití keramického výrobku v podmínkách teplotních změn a to proto, že napětí vznikající v nepevných pórovitých vrstvách se uskutečňují v trhlinách a tlumí se v pórech špatně spečené části keramického výrobku. Kromě toho tepelný spád v hutné, pevné a tenké vnitřní pracovní vrstvě keramického výrobku je minimální, v důsledku její vysoké tepelné vodivosti a nízké tepelné vodivosti neslinuté pórovité obvodové vrstvy.

Tato struktura polotovaru keramického výrobku vyrovnává zvětšení objemu polotovaru keramického výrobku při vrstevnatém jednostranně vedeném jeho spékání, za současné syntézy hlinitohořečnatého spinelu.

Podmínky spékání musí vyloučit vzájemné chemické působení zdroje ohřevu a prostředí s výchozími kysličníky a ze spinelem, které se vytváří při spékání keramického výrobku.

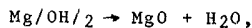
Tyto podmínky jsou zajištěny při jednostranně směřovaném spékání směsi kysličníku hořečnatého a kysličníku hlinitého, která je uložena ve formě, ochlazené z vnější strany a tvarující vnější plochu keramického výrobku spékaného pomocí ohříváče, který je umístěn ve středu formy a tvaruje vnitřní pracovní plochu keramického výrobku, a to při dodržení parametrů podle vynálezu.

Jako výchozí materiál pro výrobu keramických výrobků lze použít směs, která sestává z 65 až 72 % hmot. kysličníku hlinitého a 28 až 35 % hmot. kysličníku hořečnatého. Po upravení této směsi do formy, například upěchováním, provádí se sušení při zvyšování teploty ve středu formy uloženého ohříváče, a to na začátku na vzduchu a rychlostí 30 až 60 °C/min na teplotu rovnou 400 až 450 °C a potom rychlostí 30 až 100 °C/min na teplotu rovnou 950 až 1 050 °C, ve vakuu od 13 do 0,13 Pa. Následující spékání vyráběného keramického výrobku se provádí v prostředí inertního plynu, například argonu nebo hélia, při zvyšování teploty ohříváče rychlostí nejméně 100 °C/min na teplotu rovnou 1 800 až 1 850 °C a potom se tato hodnota teploty, rovná 1 850 °C, udržuje nejvýše 1 hodinu, tj. po dobu dostačující pro volné oddělení ohříváče od vyráběného keramického výrobku, načež se spéká ve vakuu rovném 13 až 0,13 Pa při stejné teplotě 1 800 až 1 850 °C.

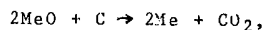
Dále následují rozbory procesů, které

probíhají při spékání a objasňují výsledky dosahované způsobem výroby vysocežárových za tepla stálých keramických výrobků.

Při ohřevu polotovaru z výchozí teploty  $t_v$  na teplotu začátku spékání  $t_{zs}$  představuje polotovar rovnoměrně v celém objemu upéčovanou směs zrn kysličníku hlinitého  $Al_2O_3$  a kysličníku hořečnatého  $MgO$ . Jeho ohřev v oksylišovací ovzduší na  $400^\circ C$  a ve vaku od  $400^\circ C$  na teplotu začátku spékání  $t_{zs}$  je doprovázen těmito procesy a jevy: odstraněním fyzikální vlhkosti od výchozí teploty do  $120$  až  $150^\circ C$  a chemicky pohlcené vlhkosti při vyšších teplotách za průběhu reakce



chemickými reakcemi, a to redukcí řady kysličníků - příměsí, včetně  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ , uhlíkem ohříváče, podle rovnice



zvětšením objemu plynů v polotovaru v důsledku ohřevu a následně snížení tlaku při vakuování spékání komory, vytvořením rozdílu tlaku v objemu spékací komory a v samotném polotovaru při vakuování, zvětšením objemu polotovaru při jeho ohřevu a vznikem napětí v samotném polotovaru i na rozhraní polotovaru a ohříváče i na rozhraní polotovaru a formy.

Uvedené procesy a jevy vymezují rychlosti jednostranného ohřevu polotovaru v rozmezí  $30$  až  $100^\circ C/min$ , jako jednoho z hlavních činitelů určujících velikost příčného spádu teplot.

Napětí vznikající v polotovaru při ohřevu v rozmezí uvedených teplot nevymezují rychlost zvyšování teploty ohříváče, protože se mohou uvolnit díky pohyblivosti zrn, mezi nimiž není pevné spojení a je dostatečně volný prostor v podobě pórů.

Při dalším jednostranném ohřevu polotovaru z teploty začátku spékání  $t_{zs}$  na teplotu konce spékání  $t_{ks}$ , tj.  $1850^\circ C$  je polotovar nutno pokládat nikoliv za strukturálně sourodé těleso, ale za těleso sestávající z jednotlivých strukturálně odlišných pásem.

Je zřejmé, že při vysoké rychlosti zvyšování teploty ohříváče, vzniká v důsledku nízké tepelné vodivosti polotovaru a ochlazování formy značný pokles teploty ze středu polotovaru směrem k jeho obvodu. Přitom čím vyšší bude rychlost ohřevu, tím větší bude pokles teploty v materiálu polotovaru, a tím tenčí bude vrstva polotovaru vzniklá při teplotě efektivního spékání  $t_{ef}$  polotovaru. Tato podmínka je podmínkou čelního spékání polotovaru ze středu z jeho obvodu, při němž objemové změny, probíhající v tenké slinující vrstvě polotovaru na základě tvorby spinelu, se budou kompenzovat v strukturálně pohyblivých nespojených zrncích neslinuté části polotovaru, která je umístěna při nižší teplotě, než je teplota efektivního spékání  $t_{ef}$  na hranici s frontou spékání. Napětí vznikající v této tenké efektivně spékané základní vrstvě se budou uvolňovat v pórech mezi pohyblivými zrny v sousedním prostoru.

Je zřejmé, že v průběhu doby teplotní pokles v polotovaru se bude vyrovnávat, a že slinuté části přiléhající vrstvy výrobku se budou ohřívát na teplotu  $t_{ef}$  a začnou se spékat. Je důležité, aby parametry spékání tento jev vyloučily. K těmto parametrům, za jinak stejných dalších podmínek, patří rychlost zvyšování teploty ohříváče, doba výdrže na teplotě spékání a zbytkový tlak plynů při spékání a při výdrži na teplotě spékání.

Takto podle velikosti čelního spékání, napětí vznikající v základní vrstvě se ruší prostřednictvím sousedních pórovitých nepevných vrstev, ve kterých nejsou zrna mezi sebou spojena a kde je značné množství pórů. Čím tenčí je vrstva čelního spékání, tím lze snadněji vyrovnat její objemový růst. Pro čelní spékání jsou nejuhodnější rychlosti zvyšování teploty ohříváče podle vynálezu.

Nejnižší rychlost zvyšování teploty ohříváče se určuje poměrem doby potřebné k dosažení teploty efektivního spékání vrstvy, která přiléhá k ohříváči, k době potřebné pro vytvoření pevné spojovací kostry v této vrstvě. Tento poměr musí být vždy vyšší než 1. V opačném případě rozměrově se roztažující ohříváč poruší tvořící se spojovací kostru mezi zrny kysličníků, a tím vzniknou trhliny ve vrstvě keramického výrobku, která přiléhá k ohříváči.

Je známo, že účinnost difusních procesů, zajišťujících slinování pevné fáze za vzniku hutné a pevné keramické struktury, je úměrná teplotě.

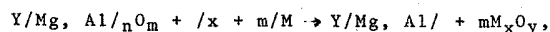
V této souvislosti je nutno, aby ohříváč měl nejvýše přípustnou teplotu pro spékání vrstvy kysličníků přiléhajících k ohříváči. Činitelem vymezujícím teplotu spékání je vznik kapalně fáze při spékání, tj. otavení žáruvzdorného materiálu. Při tomto se stálost za tepla keramického výrobku prudce zmenšuje. U kysličníků soustavy  $MgO - Al_2O_3$  je tavící teplota eutektické směsi, obsahující  $95,5\%$  mol.  $Al_2O_3$ , rovna  $1920^\circ C$ . U kysličníků technicky čistých se teplota eutektické přeměny snižuje o  $50$  až  $60^\circ C$  a kapalná fáze se může při spékání vytvořit při teplotě řádově  $1860$  až  $1880^\circ C$ .

Z tohoto důvodu je podle vynálezu nejvyšší přípustná teplota ohříváče při spékání kysličníků keramického výrobku vymezena hranicí  $1800$  až  $1850^\circ C$ .

Materiál ohříváče za shora uvedených podmínek spékání musí být vysoce termodynamicky odolný vůči kysličníkům, které tvoří materiál polotovaru keramického výrobku.

Materiál ohříváče nesmí měnit své složení ani vlastnosti v průběhu ohřevu na spékací teplotu a během spékání keramického výrobku a přitom musí být vícekrát použitelný.

Použití některých materiálů, které omezeně reagují s kysličníky hořečnatým a hlinitým a nespékají se s nimi při vysokých teplotách, je často z technických nebo z ekonomických důvodů nemožné. Avšak existuje řada materiálů, které omezeně reagují s uvedenými kysličníky za vzniku plynné fáze. Obecně lze tuto reakci napsat v této formě:



kde M značí materiál ohříváče.

Rovnováha takové reakce se vyznačuje konstantou K:

$$K = \frac{A^{Y/Mg, Al/} \cdot A^{mM_xO_y}}{A^{Y/Mg, Al/nO_m} \cdot A^M + x},$$

kde A značí aktivitu přiměřené složky.

V prvním přiblížení aktivita kysličníku hořečnatého a kysličníku hlinitého, a aktivita materiálu ohříváče a aktivita vyráběných kovů může být vzata jako 1 a aktivita vznikajícího plynného kysličníku hořečnatého  $MgO$  může být vyjádřena parciálním tlakem  $P_{M_xO_y}$ , potom  $K = \frac{P_{M_xO_y}}{P_{M_xO_y}}$ , tj. v takovém případě rychlost vzájemné reakce může být snížena předem změřeným zvýšením parciálního tlaku vznikající plynné fáze.

Technicky není možné vždy v dostatečném množství vyrobit požadovanou plynnou fázi.

Aby se reakce posunula vlevo, je účelné spékací prostor naplnit inertním plynem a takto zpomalit difuzi, která probíhá za spolupůsobení plynné fáze, tj. přenést reakci vzájemného působení z kinetické do difusní oblasti, a tak snížit rychlost vzájemného působení.

Po spečení kysličníků až vznikne pojivá kostra, schopná odolávat tlaku za slinutou vrstvou se rozpínající směsi kysličníků a na začátku smršťování této vrstvy, je účelné oddělit ohříváč od vypalovaného keramického výrobku vytvořenou mezerou, aby se zabránilo vzájemnému působení dotykem mezi ohříváčem a kysličníky keramického výrobku.

Další spékání se musí provádět ve vakuu, aby se zabránilo vzájemnému chemickému působení mezi ohříváčem a kysličníky, a aby se prodloužila doba čelního spékání, přičemž se sníží tepelná vodivost spékaného keramického výrobku, a to odstraněním konvekční výměny tepla v keramickém výrobku a zpomalením vyrovnávacího účinku poklesu teploty ze středu k obvodu keramického výrobku.

Vysoká teplota ohříváče, tj. do 1 850 °C, předávání tepla keramickému výrobku sáláním a snížení tepelné vodivosti keramickému výrobku ve vakuu, vytvářejí příznivé podmínky, při kterých se v průběhu stanovené doby udržuje pokles teplot v keramickém výrobku a současně i podmínky hlubokého spékání povrchové vrstvy keramického výrobku, která přiléhá bezprostředně k ohříváči, a vrstevnatého spékání dalších vrstev. Poměr tloušťek těchto vrstev se řídí především rychlostí zvyšování teploty ohříváče, a to přibližně z 950 na 1 850 °C v prostředí argonu, dobou výdrže při spékání v argonu nebo v heliu před oddělením ohříváče od keramického výrobku a dobou spékání keramického výrobku ve vakuu o hodnotě od 13 do 0,13 Pa.

Pro spojení syntézy hořečnatého spinelu z kysličníku hořečnatého MgO a kysličníku hlinitého Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s vypalováním žáruvzdorného keramického výrobku a k získání tepelně stálé struktury žáruvzdorných materiálů je proto třeba: dodržovat rychlost zvyšování teploty ohříváče v rozmezích stanovených podle vynálezu; v průběhu spékání kysličníků musí mít ohříváč teplotu okolo 1 850 °C; zmenšit rychlost chemického vzájemného působení ohříváče a kysličníku hořečnatého a kysličníku hlinitého při vzájemném dotyku tím, že se spéká v argonu, a že ohříváč a keramický výrobek se navzájem nedotýkají; ukončit spékání keramického výrobku ve vakuu po oddělení ohříváče od keramického výrobku.

Spékání a vytváření struktury žáruvzdorných keramických výrobků způsobem podle vynálezu se provádí ve formě, v jejímž středu je umístěn ohříváč.

Pomocí ohříváče se vytváří vnitřní pracovní plocha žáruvzdorných keramických výrobků, a suší se a vypalují kysličníky.

Tvar ohříváče musí umožnit jeho oddělení od keramického výrobku v průběhu jeho vypalování, jakmile se vytvoří mezera mezi ohříváčem a keramickým výrobkem.

Materiál ohříváče musí být vysoce žáruvzdorný, řádově 2 000 °C, a stálý za tepla, musí se ohřívát v elektromagnetickém poli střední frekvence, a nesmí při vypalování keramických výrobků vytvářet s kysličníkem hořečnatým a s kysličníkem hlinitým tuhé fáze. Tyto požadavky například splňuje grafit.

Při spékání keramických výrobků se pomocí formy vytváří tvar polotovaru keramického výrobku při zhutnění kysličníků a řízeném předávání tepla z ohříváče k formě. Způsobem podle vynálezu se například vy-

ráběji tavicí kelímky o obsahu od 5 do 60 kg žáruvzdorných slitin a ocelí.

K tomuto účelu se použije směs kysličníku hořečnatého a kysličníku hlinitého, obsahující 28 až 35 % MgO a 72 až 65 % hmot. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, která se upěchuje do formy, v jejímž středu je ohříváč z grafitu. Připravená forma - polotovar kelímku se uloží do induktoru spékací komory, která je opatřena ústrojím pro vytvoření argonového ovzduší a vakuu uvnitř komory.

Ohříváč se napojí na sekundární obvod induktoru a začne se s tepelným zpracováním tímto postupem: zvýšení teploty ohříváče v oksylichovacím ovzduší na 400 až 450 °C rychlostí 40 °C/min, od 400 do 1 050 °C ve vakuu rychlostí 70 °C/min. Při teplotě ohříváče rovné 950 až 1 050 °C se spékací komora naplní argonem pod tlakem 13,33 až 79,98 kPa a teplota ohříváče se zvyšuje na 1 800 až 1 850 °C, rychlostí 120 °C/min až do oddělení ohříváče od polotovaru kelímku a další spékání kelímku se provádí při teplotě 1 800 až 1 850 °C ve vakuu, přičemž ohříváč se nedotýká kelímku. Po skončení spékání se ohříváč odpojí od sekundárního obvodu induktoru, kelímek se ochlazuje a vyjímá z formy.

Kelímek vyrobený způsobem podle vynálezu, ve vrstvě, která je ve styku s taveninou, obsahuje do 90 % hlinitohořečnatého spinelu, má hutně slinutý lesklý pracovní povrch a vydrží v rozsahu nejméně 70 taveb při správném provozním užívání.

Je samozřejmé, že v popisu způsobu podle vynálezu nejsou uvedeny technologické postupy, které jsou známé odborníkům v oblasti výroby objemových keramických výrobků.

#### P ř í k l a d 1

Kelímky pro tavení ocelí a slitin o objemu 5 kg ocelí se vyrobí ze směsi kysličníků, předem sušených po dobu 2 hod při teplotě 200 °C, která sestává ze 70 % hmot. kysličníku hlinitého a z 30 % hmot. kysličníku hořečnatého.

Směs kysličníků se upěchuje do keramické formy, v jejímž středu je vystředěno grafitové jádro - ohříváč. Po upěchování kysličníků se keramická forma uloží do indukční pece a ohříváč se napojí na sekundární obvod induktoru. Teplota ohříváče se zvyšuje na vzduchu na 400 °C, a to rychlostí 60 °C/min, od 400 °C se teplota zvyšuje na 1 000 °C rychlostí 100 °C/min ve vakuu o hodnotě 6,5 Pa, při zbytkovém tlaku vzduchu. Při teplotě ohříváče 1 000 °C se indukční pec naplní argonem a teplota ohříváče se zvyšuje na 1 850 °C rychlostí 200 °C/min a na této teplotě se ohříváč udržují. Po volném oddělení ohříváče od stěn kelímku se teplota 1 850 °C dále udržuje, avšak ve vakuu a bez styku ohříváče s kelímekem.

Celý cyklus tepelného zpracování kelímků nepřesahuje 80 min. Struktura vyrobených kelímků se vyznačuje třemi vrstvami, z nichž první, pevně slinutá vrstva, má tloušťku 0,5 až 2 mm, druhá, méně slinutá vrstva, má tloušťku 5 až 15 mm a třetí vrstva je spečená pouze v místech vzájemného styku zrn a sestává prakticky z výchozích kysličníků. Porovitost kelímků se zvyšuje od první vrstvy, tvořící vnitřní povrch kelímku, ke třetí vrstvě, která tvoří vnější povrch kelímku. Obsah spinelu v první vrstvě kolísá v závislosti na době spékání, a to od 60 do 90 % objem. Stálost za tepla vyrobených kelímků představuje 60 tepelných změnových cyklů.

#### P ř í k l a d 2

Kelímky pro výrobu ocelí, o obsahu 60 kg oceli, se vyrobí z kysličníků navlhčených

při mletí a smíchaných v poměru 65 % hmot. kysličníku hlinitého a 35 % hmot. kysličníku hořečnatého. Směs kysličníků se upěchuje do šamotové formy, v jejímž středu je vystředěno jádro - ohřivač z grafitu, na povrchu nasyceném křemíkem. Po upěchování kysličníků se šamotová forma vloží do indukční pece a ohřivač se napojí na sekundární obvod induktoru. Teplota ohřivače se do 450 °C zvyšuje na vzduchu rychlostí 30 °C za min, od teploty 450 °C se zvyšuje na 1 050 °C ve vakuu o hodnotě 0,65 Pa, a to rychlostí 30 °C/min. Při teplotě ohřivače 1 050 °C se indukční pec zaplní argonem a teplota ohřivače se rychlostí 100 °C/min zvyšuje na 1 800 °C, a na této teplotě je výdrž. Po volném oddělení ohřivače od stěn kelímku se výdrž na teplotě 1 800 °C provádí ve vakuu, přičemž ohřivač se nedotýká kelímku. Celý cyklus tepelného zpracování kelímku nepřesáhne 150 min. Struktura kelímku se vyznačuje třemi vrstvami, z nichž první je pevně slinutá a má tloušťku 1 až 3 mm, druhá méně slinutá vrstva má tloušťku 10 až 20 mm a třetí vrstva je spečená pouze v místech vzájemného dotyku zrn a prakticky sestává z výchozích kysličníků.

Pórovitost kelímku se zvyšuje od první vrstvy, vytvářející vnitřní povrch kelímku, ke třetí vrstvě, která tvoří vnější povrch kelímku. Obsah spinelu v první vrstvě kolísá v závislosti na době spékání, a to od 55 do 90 % objem. Stálost za tepla vyrobených kelímku činí 70 tepelných změnových cyklů.

#### P ř í k l a d 3

Trubky pro lící kanály používané pro odlévání oceli, jejichž poměr středního průměru k délce činí od 2:1 do 1:10, se vyrábějí z kysličníků navlhčených při mletí a přirozeně vysušených, tj. při teplotě 20 až 30 °C, a smíchaných v poměru 28,3 % hmot. MgO a 71,7 % hmot. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Směs kysličníků se upěchuje do korundové formy, v jejímž středu je vystředěno jádro - ohřivač z grafitu. Po upěchování směsi kysličníků se korundová forma vloží do indukční pece a ohřivač se zapojí na sekundární obvod induktoru. Teplota ohřivače na 430 °C se zvyšuje na vzduchu rychlostí 40 °C/min a od teploty 430 °C se zvyšuje na 950 °C ve vakuu 6,5 Pa, a to rychlostí 80 °C/min. Při teplotě ohřivače 950 °C se indukční pec zaplní argonem a teplota ohřivače se rychlostí 120 °C/min zvyšuje na 1 830 °C a na této teplotě je výdrž.

Po volném oddělení ohřivače od stěn trubky se výdrž na této teplotě provádí ve vakuu a ohřivač se nedotýká stěn trubky. Celý cyklus výroby trubek nepřesáhne 180 min, čímž se snížily jejich vlastní náklady. Struktura trubek se vyznačuje třemi vrstvami, z nichž první, pevně slinutá vrstva, má tloušťku 0,5 až 3 mm, druhá, méně slinutá vrstva má tloušťku 5 až 20 mm a třetí vrstva je spečená pouze v místě, kde se zrna navzájem dotýkají a sestává prakticky z výchozích kysličníků.

Pórovitost trubek se zvyšuje od první vrstvy tvořící vnitřní povrch trubek, ke třetí vrstvě, která vytváří vnější povrch trubek. Taková struktura umožňuje, že trubky vydrží nejméně 70 tepelných směn na vzduchu. Obsah spinelu v první vrstvě kolísá v závislosti na době spékání od 60 do 95 % objem., čímž jsou trubky velice odolné vůči taveninám slitin ve srovnání s dosud známými trubkami.

#### P ř í k l a d 4

Kelímky o obsahu 10 kg oceli se vyrábějí z kysličníků navlhčených při mletí a přirozenou cestou vysušených, které jsou smíchané v poměru 28,3 % hmot. MgO a 71,7 % hmot. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Směs kysličníků se upěchuje do korundové formy, v jejímž středu je vystředěno jádro - ohřivač z grafitu, na povrchu nasyceném křemíkem. Po upěchování kysličníků se korundová forma vloží do indukční pece a ohřivač se zapojí na sekundární obvod induktoru. Teplota ohřivače se zvyšuje na vzduchu rychlostí 30 °C/min na 400 °C, potom ze 400 °C se zvyšuje ve vakuu 0,65 Pa na 1 000 °C, a to rychlostí 60 °C/min. Při teplotě ohřivače 1 000 °C se indukční pec zaplní argonem a teplota ohřivače se rychlostí 120 °C/min zvyšuje na 1 850 °C a na této teplotě je výdrž. Po volném oddělení ohřivače od stěn kelímku se výdrž na této teplotě provádí ve vakuu bez vzájemného dotyku ohřivače s kelímek. Celý cyklus tepelného zpracování nepřesáhne 100 min.

Struktura kelímku se skládá ze tří vrstev, přičemž první pevně slinutá vrstva má tloušťku 0,5 až 2 mm, druhá, méně slinutá vrstva má tloušťku 5 až 15 mm a třetí vrstva, spečená pouze v místech vzájemného dotyku zrn, prakticky sestává z výchozích kysličníků. Přitom pórovitost kelímku se zvyšuje od první vrstvy, která tvoří vnitřní povrch, ke třetí vrstvě, která tvoří vnější povrch. Obsah spinelu v první vrstvě činí do 95 %.

Stálost za tepla vyrobených kelímku činí nejméně 65 tepelných změnových cyklů.

#### P ř í k l a d 5

Trubky, které se vyznačují poměrem středního průměru k délce rovným 1:10, se vyrábějí z kysličníků, při mletí navlhčených a sušených při teplotě 200 °C po dobu 2 hod a smíchaných v poměru 35 % hmot. kysličníku hořečnatého a 65 % hmot. kysličníku hlinitého.

Tyto kysličníky se upěchují do šamotových forem, v jejich středu je umístěno jádro - ohřivač z grafitu, na povrchu nasyceném křemíkem. Po upěchování kysličníků se šamotová forma umístí do indukční pece a ohřivač se napojí na sekundární obvod induktoru. Teplota ohřivače na 420 °C se zvyšuje na vzduchu rychlostí 60 °C/min a od 420 °C se zvyšuje na 1 010 °C ve vakuu 6,5 Pa, a to rychlostí 80 °C/min. Při teplotě ohřivače 1 010 °C se indukční pec zaplní argonem a teplota ohřivače se zvyšuje na 1 820 °C rychlostí 300 °C/min a na této teplotě je výdrž. Po volném oddělení ohřivače od stěn trubek se výdrž teploty ohřivače provádí ve vakuu a ohřivač se nedotýká stěn trubek.

Struktura trubek se vyznačuje třemi vrstvami, z nichž první, pevně slinutá vrstva má tloušťku 1 až 3,5 mm, druhá, rovněž slinutá vrstva má tloušťku 10 až 25 mm a třetí vrstva, spečená pouze v místech vzájemného dotyku zrn, prakticky sestává z výchozích kysličníků.

Pórovitost trubek se zvyšuje od první vrstvy, tvořící vnitřní povrch trubek, ke třetí vrstvě. Obsah spinelu v první vrstvě kolísá v závislosti na době spékání od 60 do 90 % objem. Stálost za tepla vyrobených trubek činí 70 tepelných změnových cyklů.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby vysocežáruvzdorných keramických výrobků z kysličníku hlinitého a kysličníku hořečnatého, při němž se tyto výchozí kysličníky vpraví a upěchují do formy, v jejímž středu je umístěn ohříváč, potom se zhotovený keramický výrobek suší a následně spéká, vyznačený tím, že se hotovený keramický výrobek suší při zvyšování teploty ohříváče rychlostí 30 až 60 °C/min na teplotu 400 až 450 °C a potom ve vakuu

rovném od 13 do 0,13 Pa rychlostí 30 až 100 °C/min na teplotu 950 až 1 050 °C, načež se hotovený keramický výrobek spéká v prostředí inertního plynu při zvyšování teploty ohříváče rychlostí nejméně 100 °C za min na teplotu 1 800 až 1 850 °C a při teplotě 1 800 až 1 850 °C se spéká po dobu nejvýše 1 hodiny a potom ve vakuu rovném od 13 do 0,13 Pa při stejné teplotě.