RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236573**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411126**

(22) Data zgłoszenia: **02.02.2015**

(51) Int.Cl.
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania wysokoogniotrwałego tworzywa**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
16.08.2016 BUP 17/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
25.01.2021 WUP 02/21

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL
ZAKŁADY MAGNEZYTOWE ROPCZYCE SPÓŁKA AKCYJNA, Ropczyce, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JACEK SZCZERBA, Kraków, PL
DOMINIKA MADEJ, Skała, PL
JERZY LIS, Skawina, PL
MAREK GRABOWY, Olchowa, PL
PAWEŁ STOCH, Kraków, PL
RYSZARD PROROK, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Elżbieta Postołek

PL 236573 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokoogniotrwałego tworzywa, mającego zastosowanie jako zwarty dozator ceramiczny, stanowiący istotny element z otworem przelotowym dozatorowego zestawu wylewowego do kadzi pośrednich.

Znany jest powszechnie sposób wytwarzania wylewów ogniotrwałych na bazie tlenku cyrkonu częściowo stabilizowanego jonami wapnia, itru lub magnezu. Materiały takie otrzymuje się z naturalnego dwutlenku cyrkonu, minerału o nazwie badeleit i substancji będących nośnikami tlenków stabilizujących, najczęściej węglanów lub tlenków. Proces stabilizacji polega na kalcynacji w temperaturze 900–1100°C, a następnie spiekaniu w temperaturze 1500–1700°C uformowanych kształtek.

W amerykańskim zgłoszeniu US 4835123 A ujawniono sposób wytwarzania materiałów z naturalnego tlenku cyrkonu o zawartości co najmniej 0,05% masowych krzemionki. Częściowo stabilizowany jonami magnezu materiał na bazie tlenku cyrkonu uzyskuje się na drodze odpowiedniej obróbki termicznej fazy jednoskośnej ZrO_2 z dodatkiem tlenku magnezu, która polega na nagrzewaniu, wygrzewaniu i chłodzeniu do zadanych temperatur co zapewnia przemianę odmiany polimorficznej ZrO_2 w tetragonalną oraz regularną. Efektem takiego działania jest otrzymanie tworzywa o świadomie kontrolowanym składzie fazowym, zwłaszcza w odniesieniu do zawartości jednoskośnego ZrO_2, mikrostrukturze i pożądanej odporności na nagłe zmiany temperatury.

W opisie US 3722821 A przedstawiono między innymi metodę otrzymywania materiałów ceramicznych opartych na tlenku cyrkonu stabilizowanym jonami Mg^{2+}. Dodatek tlenku magnezu w przypadku tych materiałów wynosi od 2,8 do 3,1% masowych, który umożliwia znaczącą poprawę odporności na nagłe zmiany temperatury w zakresie temperatur pracy wylewów kadziowych, do wytwarzania których materiał jest przeznaczony.

Kolejnym rozwiązaniem, w którym wykorzystano tlenek MgO do stabilizacji tlenku cyrkonu jest amerykański patent US 4506023, w którym przedstawiono sposób wytwarzania tworzywa ceramicznego opartego na częściowo stabilizowanym tlenku cyrkonu oraz glinowym spoiwie hydraulicznym. W przypadku tych materiałów podstawowy składnik stanowi tlenek cyrkonu w ilości 96–98% masowych, stabilizowany jednym z tlenków: magnezu, wapnia bądź itru lub ich kombinacją oraz z udziałem od 2 do 4% masowych glinowego spoiwa hydraulicznego. Stabilizacji dokonuje się poprzez kalcynację w temperaturze 1000–1200°C przez okres godziny jednoskośnej odmiany tlenku cyrkonu z węglanem tlenku stabilizującego, w ilości zależnej od jego rodzaju i tak w przeliczeniu na tlenek CaO – 2,7–4,3%; MgO – 2,7–3,5%; Y_2O_3 – 5,36–8,80%. Następnie powstały kalcynat miesza się i mieli z hydraulicznym spoiwem glinowym w ilości 2–4% do uzyskania frakcji zawierającej 90% masowych o uziarnieniu 0,1–10 μm. Do uzyskanej mieszaniny dodaje się wodę w ilości około 15% i formuje kształtki na drodze odlewania bądź wibrowania, które wypala się w temperaturze 1600–1700°C przez okres od 2 do 10 godzin. W przedstawionej metodzie otrzymuje się tworzywo ceramiczne o wysokiej zwartości, umożliwiające formowanie skomplikowanych kształtów.

Z kolei z dokumentu US 4279655 A znana jest metoda wytwarzania ceramicznych tworzyw cyrkonowych z proszku ZrO_2, zawierającego nie więcej niż 0,03% masowych SiO_2 oraz MgO w ilości od 2,8% do 4,0% masowych. Kontrolowana obróbka termiczna materiału prowadzi do otrzymania trójfazowej budowy kompozytu ceramicznego na bazie tlenku ZrO_2 występującego w trzech odmianach polimorficznych – regularnej, tetragonalnej oraz jednoskośnej o stosunkowo niskiej zawartości SiO_2, charakteryzującego się pożądaną wytrzymałością oraz dobrą odpornością na nagłe zmiany temperatury.

Z opisów patentowych znane są także masy ogniotrwałe zawierające tlenek wapnia, których skład przeciwdziała zjawisku zarastania wylewów kadziowych związkami glinu (α-Al_2O_3) przez tworzenie niskotopliwych glinianów wapnia.

Z opisu patentowego US 5902511 wiadomo, że tego typu materiały są wytwarzane z cyrkonianu wapnia w ilości od 20 do 75% masowych, grafitu w ilości od 5 do 30% masowych i dwukrzemku wapnia w ilości od 0,5 do 15% masowych, przy czym mogą one zawierać także tlenek cyrkonu oraz lepiszcza. Z mas formuje się całe kształtki rurowe lub co najmniej jeden wybrany element kształtki z otworem przelotowym. Następnie materiały poddaje się procesowi koksowania w przedziale temperatur 800–1500°C.

W opisie patentowym US 52144130 zostały ujawnione składy mas ogniotrwałych zawierających tlenek wapnia, które poprzez tworzenie ze związkami glinu zawartymi w ciekłej surówce niskotopliwych glinianów wapnia, zapobiegają zjawisku zarastania wylewów kadziowych. Zgodnie z opisem patentowym masy te są wytwarzane z klinkieru cyrkonowego, którego główny składnik stanowi cyrkonian wapnia w ilości 40–89% masowych, z grafitu w ilości 10–35% masowych i ze stabilizowanych krzemianów

wapnia w ilości 1–30% masowych, a także z lepiszcza organicznego. Poszczególne składniki mas uzyskuje się poprzez topienie odpowiednich surowców, a następnie ich przemiału do odpowiednich frakcji. Zaformowane wylewy poddaje się procesowi wypalania w atmosferze redukcyjnej w temperaturze 1000–1200°C.

Z innego opisu patentowego US 4989762 znany jest sposób otrzymywania wylewu kadziowego z otworem przelotowym, którego dolna część kontaktująca się bezpośrednio z ciekłym żużlem wykonana jest z klinkieru cyrkonowego, zawierającego tlenek ZrO_2 w odmianie polimorficznej regularnej, z cyrkonianu wapnia w ilości 40–85% masowych, z grafitu w ilości 10–30% masowych oraz z krzemionki albo z magnezji w ilości 1–15% masowych. Klinkier cyrkonowy otrzymywany jest przez topienie tlenków CaO i ZrO_2 w piecu elektrycznym w temperaturze powyżej 1600°C.

Ponadto w chińskim dokumencie CN 1420103 A tworzywo na wyroby ceramiczne otrzymuje się z jednoskośnej odmiany tlenku cyrkonu o czystości powyżej 97% zmieszanej z kalcytem o czystości powyżej 54%, które poddaje się topieniu w piecu łukowym. Stosunek wagowy kalcytu do tlenku cyrkonu waha się w zakresie (63–43) : (37–57), co po stopieniu zestawu pozwala na otrzymanie cyrkonianu wapnia o stosunku $2,3 \leq ZrO_2/CaO \leq 3,3$ przy czym preferowany stosunek wynosi 2,67. Czas topienia określono na 0,5–1,5 godziny przy zastosowaniu napięcia od 80–120 V oraz natężenia 2000–4000 A. Sposobem tym otrzymano tworzywo charakteryzujące się wysoką gęstością oraz stabilną i powtarzalną jakością.

Sposób wytwarzania wysokoogniotrwałego tworzywa, według wynalazku, polega na tym, że uprzednio otrzymane półprodukty w postaci brykietów z cyrkonianu wapnia w ilości 5–95% masowych oraz stabilizowanego jonami magnezu tlenku cyrkonu w ilości 5–95% masowych poddaje się wstępnemu rozdrobnieniu do uziarnienia poniżej 2 mm, następnie mieleniu na mokro, a uzyskaną zawiesinę proszku poddaje się suszeniu i granulacji, po czym formuje się kształtki z otworem przelotowym stosując prasowanie jednoosiowe z ewentualnym dogęszczaniem izostatycznym, a uzyskany wyrób wypala się w temperaturze 1600–1800°C. Cyrkonian wapnia w postaci kształtek otrzymuje się na drodze wspólnego przemiału kamienia wapiennego z tlenkiem cyrkonu, wprowadzanym w ilości zapewniającej pełne przereagowanie tlenku wapnia na cyrkonian wapnia, po czym z miewa formuje się kształtki, które poddaje się dwustopniowej obróbce termicznej. Pierwszy etap obróbki polega na kalcynacji w temperaturze 1000–1200°C, a drugi na wypalaniu w temperaturze 1650–1800°C lub topieniu w temperaturze powyżej 2345°C. Natomiast stabilizowany jonami magnezu tlenek cyrkonu otrzymuje się poprzez poddanie mieszaniny tlenków cyrkonu i magnezu wypaleniu w temperaturze powyżej 1700°C lub topieniu w temperaturze powyżej 2700°C, przy czym MgO wprowadza się w ilości 10–15% molowych w stosunku do masy ZrO_2.

Korzystnym jest dodanie do zawiesiny proszku lepiszcza w ilości 0,2–2,0% masowych, środka poślizgowego w ilości 0,1–0,3% masowych oraz plastyfikatora w ilości 0,2–2,0% masowych.

Jako lepiszcze stosuje się alkohol poliwinylowy, ług posiarczynowy, melasę, dekstrynę, żywice roślinne, żywice syntetyczne, karboksymetylocelulozę.

Jako środek poślizgowy stosuje się emulsję olejową, olej rycynowy, stearynian cynku.

Jako plastyfikator stosuje się glicerynę, parafinę, wosk, ligniniany.

W procesie otrzymywania cyrkonianu wapnia na etapie kalcynacji następuje rozkład węglanu wapnia oraz wstępne przereagowanie powstałego tlenku wapnia z tlenkiem cyrkonu, a uzyskany kalcynat zawiera głównie tlenek cyrkonu domieszkowany jonami wapnia, tlenek wapnia oraz niewielką ilość cyrkonianu wapnia. Po etapie wypalania lub topienia otrzymuje się spiekany lub topiony półprodukt, zawierający powyżej 98,5% masowych $CaZrO_3$, śladowe ilości ZrO_2 w regularnej odmianie polimorficznej stabilizowanego jonami wapnia.

Natomiast w procesie otrzymywania tlenku cyrkonu następuje stabilizacja ZrO_2 w odmianie regularnej.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się gęste, charakteryzujące się nieporowatą mikrostrukturą tworzywo ogniotrwałe, stanowiącego dozator ceramiczny, który jest istotnym elementem z otworem przelotowym dozatorowego zestawu wylewowego do kadzi pośrednich. Ponadto pozwala on uzyskać wysokoogniotrwałe tworzywo na bazie spiekanego lub topionego cyrkonianu wapnia oraz spiekanego lub topionego tlenku cyrkonu o specyficznych właściwościach użytkowych, związanych z jego bardzo dobrą odpornością na działanie wysokiej temperatury i czynników korozyjnych, a także bardzo dobrą odpornością na wstrząsy cieplne.

P r z y k ł a d 1.

Do wytwarzania wysokoogniotrwałego tworzywa z cyrkonianu wapnia i stabilizowanego tlenku cyrkonu wykorzystano naturalny kamień wapienny, tlenek cyrkonu o czystości powyżej 98,5% oraz topiony tlenek magnezu o czystości powyżej 98,5%. Cyrkonian wapnia otrzymuje się z kamienia wapiennego i tlenku cyrkonu, wprowadzonego w ilości zapewniającej pełne przereagowanie tlenku wapnia, powstałego w wyniku dekarbonatyzacji węglanu wapnia. Mieszaninę surowców mieli się w młynie kulowym do uziarnienia poniżej 0,2 mm, a następnie z mlewa formuje się brykiety pod ciśnieniem 120 MPa i wypala jednostopniowo w temperaturze 1200°C przez 2 h. Otrzymany kalcynat wapniowo-cyrkonowy, kruszy się i ponownie mieli do uziarnienia poniżej 0,2 mm i formuje brykiet pod ciśnieniem 120 MPa, który poddaje się wypalaniu w temperaturze 1650°C przez 10 h. Stabilizowany jonami magnezu tlenek cyrkonu przygotowuje się z tlenku cyrkonu o czystości powyżej 98,5% oraz topionego tlenku magnezu dodanego w ilości 15% molowych w stosunku do masy ZrO_2. Zmieloną do uziarnienia poniżej 0,2 mm mieszaninę składników formuje się w postaci brykietów pod ciśnieniem 120 MPa, które spieka się w temperaturze 1740°C przez okres 5 godzin.

Otrzymane półprodukty w postaci brykietów z cyrkonianu wapnia w ilości 5% masowych oraz ze stabilizowanego jonami magnezu tlenku cyrkonu w ilości 95% masowych poddaje się wstępnemu rozdrobnieniu w młynie planetarnym oraz mieli się na mokro w młynie atrycyjnym przez 10 minut do uzyskania zawiesiny proszku obu składników. Do zawiesiny proszku dodaje się lepiszcza w postaci alkoholu poliwinylowego w ilości 1% w stosunku do masy proszku, środka poślizgowego w postaci emulsji olejowej w ilości 0,2% w stosunku do masy proszku oraz plastyfikatora w postaci gliceryny w ilości 1% w stosunku do masy proszku. Następnie zawiesinę suszy się w temperaturze 105°C i otrzymuje granulaty prasownicze przecierając wysuszoną masę najpierw przez sito 1 mm, potem 0,5 mm. Z granulatu formuje się wypraski w kształcie elementów z otworem przelotowym, metodą prasowania jednoosiowego, po czym poddaje się dogęszczaniu izostatycznego pod ciśnieniem 66,4 MPa i wypala w temperaturze 1800°C przez okres 10 godzin.

Tworzywo wytworzone powyższym sposobem wykazuje następujące właściwości:

gęstość pozorna	5,48 [g/cm^3]
porowatość otwarta	2,70 [%]

P r z y k ł a d 2.

Do wytwarzania wysokoogniotrwałego tworzywa z cyrkonianu wapnia i stabilizowanego tlenku cyrkonu wykorzystano naturalny kamień wapienny, tlenek cyrkonu o czystości powyżej 98,5% oraz topiony tlenek magnezu o czystości powyżej 98,5%. Cyrkonian wapnia otrzymuje się w sposób podany w przykładzie 1, natomiast stabilizowany jonami magnezu tlenek cyrkonu przygotowuje się z tlenku cyrkonu o czystości powyżej 98,5% oraz topionego tlenku magnezu dodanego w ilości 15% molowych w stosunku do masy ZrO_2. Zmieloną do uziarnienia poniżej 0,2 mm mieszaninę składników formuje się w postaci brykietów pod ciśnieniem 120 MPa, które spieka się w temperaturze 1740°C przez okres 5 godzin.

Otrzymane półprodukty w postaci brykietów z cyrkonianu wapnia w ilości 95% masowych oraz ze stabilizowanego jonami magnezu tlenku cyrkonu w ilości 5% masowych poddaje się wstępnemu rozdrobnieniu w młynie planetarnym oraz mieli się na mokro w młynie atrycyjnym przez 10 minut do uzyskania zawiesiny proszku obu składników. Do zawiesiny proszku dodaje się lepiszcza w postaci alkoholu poliwinylowego w ilości 1% w stosunku do masy proszku, środka poślizgowego w postaci emulsji olejowej w ilości 0,2% w stosunku do masy proszku oraz plastyfikatora w postaci gliceryny w ilości 1% w stosunku do masy proszku. Następnie zawiesinę suszy się w temperaturze 105°C i otrzymuje granulaty prasownicze przecierając wysuszoną masę najpierw przez sito 1 mm, potem 0,5 mm. Z granulatu formuje się wypraski w kształcie elementów z otworem przelotowym, metodą prasowania jednoosiowego, po czym poddaje się dogęszczaniu izostatycznego pod ciśnieniem 66,4 MPa i wypala w temperaturze 1650°C przez okres 10 godzin.

Tworzywo wytworzone powyższym sposobem wykazuje następujące właściwości:

gęstość pozorna	4,44 [g/cm^3]
porowatość otwarta	3,00 [%]

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokoogniotrwałego tworzywa polegający na termicznej obróbce surowców, **znamienny tym**, że uprzednio otrzymane półprodukty w postaci brykietów z cyrkonianu wapnia w ilości 5–95% masowych oraz ze stabilizowanego jonami magnezu tlenku cyrkonu w ilości 5–95% masowych poddaje się wstępnemu rozdrobnieniu do uziarnienia poniżej 2 mm, następnie mieleniu na mokro, a uzyskaną zawiesinę proszku poddaje się suszeniu i granulacji, po czym formuje się kształtki z otworem przelotowym stosując prasowanie jednoosiowe z ewentualnym dogęszczaniem izostatycznym, a uzyskany wyrób wypala się w temperaturze 1600–1800°C, przy czym cyrkonian wapnia otrzymuje się na drodze wspólnego przemiału kamienia wapiennego z tlenkiem cyrkonu, wprowadzanym w ilości zapewniającej pełne przereagowanie tlenku wapnia na cyrkonian wapnia, po czym z mlewa formuje się brykiety, które poddaje się dwustopniowej obróbce termicznej, a pierwszy etap obróbki polega na kalcynacji w temperaturze 1000–1200°C, zaś drugi na wypalaniu w temperaturze 1650–1800°C lub topieniu w temperaturze powyżej 2345°C, natomiast stabilizowany jonami magnezu tlenek cyrkonu otrzymuje się poprzez poddanie mieszaniny tlenków cyrkonu i magnezu wypaleniu w temperaturze powyżej 1700°C lub topieniu w temperaturze powyżej 2700°C, przy czym MgO wprowadza się w ilości 10–15% molowych w stosunku do masy ZrO_2.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do zawiesiny proszku dodaje się lepiszcze w ilości 0,2–2,0% masowych , środek poślizgowy w ilości 0,1–0,3% masowych oraz plastyfikator w ilości 0,2–2,0% masowych.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako lepiszcze stosuje się alkohol poliwinylowy, ług posiarczynowy, melasę, dekstrynę, żywice roślinne, żywice syntetyczne, karboksymetylocelulozę.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako środek poślizgowy stosuje się emulsję olejową, olej rycynowy, stearynian cynku.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako plastyfikator stosuje się glicerynę, parafinę, wosk, ligniniany.