

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 180661

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 312170

⑤① IntCl⁷

㉑ Data zgłoszenia: 05.01.1996

C04B 35/64

C04B 35/10

C04B 35/03

⑤④

Sposób wytwarzania wyrobów ceramiki ogniotrwałej

④③

Zgłoszenie ogłoszono:

07.07.1997 BUP 14/97

④⑤

O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.03.2001 WUP 03/01

⑦③

Uprawniony z patentu:

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława
Staszica, Kraków, PL

⑦②

Twórcy wynalazku:

Marian Klisch, Kraków, PL
Franciszek Nadachowski, Kraków, PL
Dorota Szwagierczak, Kraków, PL

⑦④

Pełnomocnik:

Kopta Barbara, Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica

⑤⑦

1. Sposób wytwarzania wyrobów ceramiki ogniotrwałej, polegający na mieszaniu, formowaniu i wypalaniu, **znamienny tym**, że składniki wyjściowe w ilości 65-67% wagowych Al_2O_3 i 33-35% wagowych $CaCO_3$ miesza się poprzez wspólny przemiał, po czym brykietuje się i praży wstępnie w temperaturze 1000 - 1200°C, wyprażoną mieszaninę aktywizuje się, mieląc ponownie do uziarnienia poniżej 0,1 mm, pył ten brykietuje się i praży ponownie w temperaturze 1300 - 1500°C, otrzymany kalcynat rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 0,5 mm, a z powstałego mlewa z dodatkiem plastyfikatora formuje się pod ciśnieniem 20 - 100 MPa wyroby ceramiczne, które wypala się w temperaturze 1400 - 1600°C.

PL 180661 B1

Sposób wytwarzania wyrobów ceramiki ogniotrwałej

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania wyrobów ceramiki ogniotrwałej, polegający na mieszaniu, formowaniu i wypalaniu, **znamienny tym**, że składniki wyjściowe w ilości 65-67% wagowych Al_2O_3 i 33-35% wagowych $CaCO_3$ miesza się poprzez wspólny przemiał, po czym brykietuje się i praży wstępnie w temperaturze 1000 - 1200°C, wyprażoną mieszaninę aktywizuje się, mieląc ponownie do uziarnienia poniżej 0,1 mm, pył ten brykietuje się i praży ponownie w temperaturze 1300 - 1500°C, otrzymany kalcynat rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 0,5 mm, a z powstałego mlewa z dodatkiem plastyfikatora formuje się pod ciśnieniem 20 - 100 MPa wyroby ceramiczne, które wypala się w temperaturze 1400 - 1600°C.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów ceramiki ogniotrwałej, znajdującej zastosowanie jako sprzęt laboratoryjny oraz części konstrukcyjne urządzeń pracujących w wysokich temperaturach.

Znane są wyroby o małej rozszerzalności cieplnej, których skład opiera się na takich substancjach jak szkło krzemionkowe, glinokrzemiany litu, glinokrzemiany magnezu. Substancje te odznaczają się jednak dość niskimi temperaturami topnienia. Wysoką ogniotrwałość przy dość małej rozszerzalności cieplnej wykazują niektóre związki nietlenkowe jak węgiel krzemu, azotek krzemu. Są one jednak nieprzydatne do zastosowań w wysokich temperaturach w powietrzu, ponieważ ulegają szybkiemu utlenieniu. Niektóre krzemiany jak mullit i cyrkon charakteryzujące się także wysoką ogniotrwałością przy małej rozszerzalności cieplnej wykazują jednak w niektórych zastosowaniach zbyt małą odporność na korozyjne oddziaływanie chemiczne, spowodowane obecnością w ich składzie krzemionki. Z polskiego opisu patentowego nr 101685 znany jest sposób wytwarzania kształtek wysokoogniotrwałych, który polega na tym, że mieszaniny chemiczne czystych lub technicznych substratów w postaci tlenku cyrkonu i węgla strontu w stosunku molowym 1:1, wypala się w temperaturze około 1300°C i przetrzymuje w tej temperaturze przez 2 godziny. Następnie otrzymany półprodukt rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 60µm, miesza się z lepiszczem, na przykład z alkoholem poliwinylowym w ilości do 6% ciężarowych, formuje się kształtki pod ciśnieniem 500 - 2000 kG/cm² i powtórnie wypala w temperaturze 1700°C, przetrzymując przez 2 godziny.

Celem wynalazku jest otrzymanie ceramiki bezkrzemianowej, odznaczającej się zarówno ogniotrwałością jak i niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej.

Sposób według wynalazku polega na syntezie czystych chemicznie materiałów wyjściowych, wziętych w proporcjach odpowiadających składowi tlenkowemu dwuglinianu wapniowego. Składniki w ilości 65 - 67% wagowych Al_2O_3 i 33 - 35% wagowych $CaCO_3$ miesza się poprzez wspólny przemiał, brykietuje się i praży wstępnie w temperaturze 1000 - 1200°C. Na tym etapie następuje rozkład termiczny węgla wapniowego z utworzeniem CaO i wstępne powierzchniowe przereagowanie cząstek tego tlenku z ziarnami Al_2O_3 . Wyprażoną wstępnie mieszaninę aktywizuje się poprzez ponowne zmielenie do uziarnienia poniżej 0,1 mm, po czym pył ten brykietuje się i praży w temperaturze 1300 - 1500°C. Otrzymany kalcynat, w którym proces syntezy dwuglinianu wapniowego został doprowadzony niemal do końca, rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 0,5 mm następnie z powstałego mlewa z dodatkiem plastyfikatora, korzystnie w ilości około 5%, formuje się wyroby ceramiczne pod ciśnieniem 20 - 100 MPa. Wyroby wypala się w temperaturze 1400 - 1600°C, co zapewnia silne spieczenie i przereagowanie pozostałych jeszcze resztek tlenków wyjściowych na dwuglinian wapniowy.

Dwuglinian wapniowy ma wysoką temperaturę topnienia i odznacza się bardzo niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Dotychczas nie był stosowany do produkcji wypalanych wyrobów ceramicznych. Wyroby otrzymane sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie jako sprzęt laboratoryjny (części pieców, tygle, rurki) oraz kształtki ogniotrwałe do budowy urządzeń pracujących w wysokich temperaturach np. w metalurgii, przemyśle chemicznym i ceramicznym. Mała rozszerzalność cieplna tych wyrobów zapewnia stabilność konstrukcji urządzeń w czasie ich ogrzewania i doskonałą odporność na naprężenia cieplne.

P r z y k ł a d

Do wykonania kształtek przeznaczonych na sklepienie laboratoryjnego pieca elektrycznego przygotowano mieszaninę 66% wagowych reaktywnego tlenku glinu firmy Alcoa i 34% wagowych węglanu wapniowego, przy czym zawartość domieszek tlenkowych, w tym SiO_2 w obu materiałach nie przekraczała 1%. Mieszaninę zmielono na mokro w młynie kulowym z kulami korundowymi, po czym zbrykietowano i wyprażono brykiety w piecu elektrycznym w temperaturze 1100°C . Po ostygnięciu brykiety mielono w tym samym młynie w ciągu 8 godzin. Pyłowy materiał ponownie zbrykietowano i wyprażono w temperaturze 1400°C . Powstały kalcynat pokruszono, zmielono na sucho, przesiano przez sito 0,5 mm. Tak otrzymane mlewo zarobiono z 5% wagowych rozcieńczonego alkoholu poliwinylowego i z tej masy sprasowano kształtki pod ciśnieniem 50 MPa. Kształtki wypalono w temperaturze 1500°C , uzyskując silnie spieczone tworzywo o porowatości otwartej poniżej 2% i średniej wytrzymałości na ściskanie ok. 100 MPa. Gęstość tworzywa wynosiła średnio $3,19 \text{ g/cm}^3$. Współczynnik rozszerzalności cieplnej $1,87 - 3,43 \cdot 10^{-6}$ w przedziale temperatur 300 - 500°C . Kształtki poddane kilkunastu wstrząsom cieplnym (ogrzone do temperatury 800°C i wrzucone do zimnej wody) nie wykazały pęknięć.