



УКРАЇНА

(19) UA (11) 29070 (13) U

(51) МПК (2006)

C04B 35/035 (2006.01)

C04B 35/10

C04B 35/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ШПІНЕЛЬНОКОРУНДОВОГО МАТЕРІАЛУ

1

2

(21) u200701245

(22) 06.02.2007

(24) 10.01.2008

(72) ОСТАПЕНКО ІГОР АНАТОЛІЙОВИЧ, UA,
ЛАКТИОНОВ ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, UA,
ДРОЗДОВ ГЕОРГІЙ МИХАЙЛОВИЧ, UA,
ПАВЛОВА НАТАЛІЯ МИКОЛАЇВНА, UA,
КАЛІБЕРДА ЛАРИСА БОРИСІВНА, UA(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
"МАРИУПОЛЬСЬКИЙ МЕТАЛУРГІЙНИЙ КОМБІНАТ
ІМ.ІЛЛІЧА", UA

(56)

(57) 1. Спосіб виготовлення шпінельнокорундового
матеріалу, що включає одержання суміші
периклазу і глиноземовмісного компонента,
здрібнювання суміші до фракції менше 0,063 мм,
формування брикету і випал, який **відрізняється**
тим, що для суміші використовують периклаз з
вмістом Mg більше 96 мас. % і глиноземовміснийкомпонент з вмістом Al_2O_3 більше 96 мас. %, при
співвідношенні в суміші $Mg:Al_2O_3$, що дорівнює (16-
26):(84:74) при перерахуванні суми $Mg+Al_2O_3$ на
100 %.2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що в
суміш через спільне здрібнювання з периклазом і
глиноземовмісним компонентом вводять понад
100 % спікаючу добавку - ільменіт або рутил, або
оксид хрому, кількість якої визначають відповідно
до наступної залежності:

$$CД = 0,5 + (M - 16) \cdot (0,1 \div 0,2),$$

де: CД - кількість спікаючої добавки, мас. %,

M - вміст Mg у суміші, мас. %.

3. Спосіб за пп. 1 і 2, який **відрізняється** тим, що в
суміш для спільного здрібнювання вводять
каустичний магнезит або магнезію, випалену в
кількості 3-5 мас. % понад 100 %.

Корисна модель належить до вогнетривкої
промисловості і може бути використаною при
виробництві вогнетривів, застосовуваних для
випуску і розливання сталі.

Шпінель є унікальним вогнетривким
матеріалом, здатним стійко працювати в
агресивних середовищах при високій температурі.
Сприятливими для властивостей шпінелі є так
само невисокий температурний коефіцієнт
лінійного розширення і здатність шпінелі при його
синтезі включати різні домішки, у тому числі
шкідливі, наприклад Fe_2O_3 , без погіршення його
властивостей.

Практичне значення у вогнетривкому
виробництві має алюмомагнезійний шпінель
($Mg \cdot Al_2O_3$), одержуваний синтетичним шляхом - чи
плавленням спіканням сировинних матеріалів, що
містять Mg і Al_2O_3 . Твердофазна взаємодія між Mg
і Al_2O_3 протікає досить інтенсивно і повно при
помірних і підвищених температурах, тому такий
спосіб виготовлення шпінелі є найбільш,
енергозберігаючим.

У практиці звичайно одержують
шпінельновмісний матеріал з надлишком Mg
(периклазу), рідше - з надлишком Al_2O_3 (корунду).
Наявність другої фази сприяє більш активному
спіканню шихти на стадії виготовлення -
шпінельновмісного матеріалу і на стадії
виготовлення виробів з нього. При цьому для
виготовлення шпінельновмісних матеріалів
доцільно використовувати високоякісні чисті
вихідні сировинні матеріали з мінімальним змістом
домішок, присутність яких веде до утворення
легкоплавких фаз, зокрема - силікатних розплавів,
що застигають у виді прошарків між зернами
шпінелі. Наявність таких прошарків у вогнетривких
виробах знижує їхню якість і не дозволяє повною
мірою використовувати унікальні властивості
шпінелі - високу хімічну і термічну стійкість до дії
металевих і жужільних розплавів. Відомий спосіб
одержання шпінельновмісного матеріалу на основі
магнезитового порошку і керамічно синтезованої
магнезійновмісної шпінелі [див. Антонов Г.І.,
Щербенко Г.Н., Пятикоп П.Д. и др. Получение
керамически синтезированной

(13) U

(11) 29070

(19) UA

магнезиальноглиноземистой шпинели для сводовых огнеупоров. Огнеупоры, 1972 г., №2, с. 41-49]. Матеріал одержували зі спеченого периклазу зі змістом Mg 92 мас.% і близько 8% силікатів. Брикет мав, крім шпінелі, другу фазу - периклаз у кількості 10-20 мас. %

Недоліком способу є використання для синтезу шпінельновмісного матеріалу периклазу з низьким змістом Mg (92 мас. %) і високим змістом силікатів (8 мас. %), що приводять до утворення в брикеті легкоплавких фаз. Крім того, унаслідок великих розходжень коефіцієнтів термічного лінійного розширення (КТЛР) у структурі виробу при охолодженні з'являється велика кількість мікротріщин, що знижують термостійкість і хімічну стійкість.

Відомий спосіб виготовлення шпінельновмісного вогнетривкого матеріалу (прототип) з попереднім одержанням павленої або керамічної шпінелі, що потім додавалися в периклазову шихту в кількості 30 або 60 мас.% [див. Антонов Г.И., Недосвитий В.П., Подпалов П.Л., и др. Огнеупоры, 1973 г., №12, с. 16-21]. Брикет керамічно отриманого матеріалу містив шпінель і периклаз у кількості 18-20 мас. %.

Недоліком способу є використання для синтезу шпінельновмісного матеріалу периклазу з низьким змістом Mg (92 мас. %) і відповідно - підвищеним змістом домішок, що утворюють підвищену кількість силікатів - плавнів. Унаслідок присутності в шпінельновмісному матеріалі (брикеті) периклазу, що значно відрізняється від шпінелі по величині КТЛР матеріал має низьку термічну стійкість.

Задача, що стоїть перед авторами, полягає в розробці способу виготовлення шпінельнокорундового матеріалу з високою хімічною і термічною стійкістю.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі виготовлення шпінельнокорундового матеріалу, що включає одержання суміші периклазу і глиноземовмісного компонента, здрібнювання суміші до фракції менш 0,063мм, формування брикету і випал, відповідно до корисної моделі, для суміші використовують периклаз зі змістом Mg більш 96 мас.% і глиноземовмісний компонент зі змістом Al_2O_3 більш 96 мас. %, при співвідношенні в суміші Mg: Al_2O_3 , рівному (16-26): (84-74), при перерахуванні суми Mg + Al_2O_3 на 100 %. Разом з тим, в суміш через спільне здрібнювання з периклазом і глиноземовмісним компонентом можуть вводити понад 100% спікаючу добавку - ільменіт або рутіл, або оксид хрому, кількість якої визначають відповідно до наступної залежності: $CD = 0,5 + (M - 16) \cdot (0,1 + 0,2)$, де: CD - кількість спікаючої добавки, мас. %; M - зміст Mg у суміші, мас. %. Крім того, в суміш для спільного здрібнювання можуть вводити каустичний магнезит або магнезію випалену в кількості 3-5 мас.% понад 100 %.

Спосіб забезпечує одержання шпінельнокорундового матеріалу зі змістом 52-87 мас.% шпінелі і відповідно 48-13 мас.% корунду (при перерахуванні суми цих компонентів на 100 %). Обов'язковою вимогою при цьому є

присутність у брикеті двох основних фаз: шпінелі - більш 50 мас.% і корунду - менш 50 мас. %, відсутність периклазу у формі вільної фази.

Сутність пропонованого способу виготовлення шпінельнокорундового матеріалу полягає в одержанні брикету, що складається з двох основних фаз: алюмомагнезійної шпінелі і корунду, що мають близькі КТЛР, при повній відсутності периклазу, що значно відрізняється по КТЛР від зазначених фаз.

При цьому для синтезу шпінельнокорундового матеріалу використовуються периклаз з високим змістом Mg (більш 96 мас. %) і глиноземовмісний компонент зі змістом Al_2O_3 більш 96 мас. %, у яких відповідно міститься невелика кількість домішок, здатних утворювати при випалі матеріалу і виробу легкоплавкі рідкі фази, що застигають при охолодженні у виді прошарків між зернами шпінелі і корунду. Наявність таких прошарків знижує термостійкість і хімічну стійкість виробів, одержуваних відомими способами з відомих периклазошпінельних мас.

Для активації процесу синтезу шпінелі й ущільнення брикету в суміш, відповідно до корисної моделі, вводять спікаючу добавку: ільменіт або рутіл, або оксид хрому, кількість якої регулюється, виходячи з приведеної залежності.

Процес спікання активізується внаслідок утворення твердих розчинів оксидів-добавок (Fe_2O_3 , Ti_2 , Cr_2O_3) зі шпінеллю і корундом шпінельнокорундового матеріалу.

Інтенсивність процесу спікання в пропонованому способі виготовлення шпінельнокорундового матеріалу підвищують також введенням у суміш каустичного магнезиту або магнезії випаленої у кількості 3-5 мас.% понад 100% унаслідок високої реакційної здатності Mg зазначених компонентів з Al_2O_3 суміші й утворенням шпінелі.

У таблиці наведені приклади реалізації способу виготовлення шпінельнокорундового матеріалу різного складу. Шпінельнокорундовий матеріал одержували в лабораторних і виробничих умовах Кондратієвського вогнетривкого заводу. Використовували периклаз спечений зі змістом Mg 95,0 і 96,5 мас. %, корунд спечений зі змістом Al_2O_3 95 і 96 мас. %, технічний глинозем зі змістом Al_2O_3 98 мас. %.

Суміш периклазу і глиноземовмісних компонентів подрібнювали до фракції менш 0,063мм, готували зразки діаметром і висотою 36мм пресуванням при тиску 100Н/мм², обпалювали при 1700°C з витримкою 6г.

Для активізації процесу спікання в суміш для спільного помелу вводили спікаючі добавки, кількість яких регулювали по приведеній залежності, представлений в описі і таблиці.

Для активації процесу утворення шпінелі як магнезійний компонент через спільний помел у суміш вводили каустичний магнезит або магнезію випалену, що відрізняється високою реакційною здатністю з Al_2O_3 .

З аналізу результатів таблиці випливає, що термостійкість шпінельнокорундового матеріалу, отриманого по пропонованому способі, відповідно

до корисної моделі, приблизно, у 2 рази вище термостійкості периклазошпінельного матеріалу, отриманого по прототипі. При цьому введення спікаючих добавок (ільменіт, рутил або оксиду хрому) і каустичного магнезиту або магnezії випаленої, відповідно до винаходу, підвищують додатково термостійкість шпінельнокорундового матеріалу.

Запропонована корисна модель реалізується при використанні в способі виготовлення шпінельнокорундового матеріалу спеченого або плавленого периклазу зі змістом Mg більш 96 мас. %, глиноземовмісного компонента у виді технічного глинозему, спеченого або плавленого корунду зі змістом Al_2O_3 більш 96 мас. %, каустичного магнезиту, магnezії випаленої, ільменіту, рутилу, оксиду хрому.

Пропонований спосіб виготовлення шпінельнокорундового матеріалу в порівнянні з прототипом забезпечує підвищення термостійкості, приблизно, у 2 рази; при цьому введення спікаючих добавок (ільменіт, рутил, оксид хрому), а також каустичного магнезиту або магnezії випаленої додатково підвищують термостійкість матеріалу.

Таблиця

№№ прикладів	*) Співвідношення, мас. %		СД=0,5+(М-16)·(0,1÷0,2) ^{*)} , мас. %			Компоненти ^{*)} , мас. %		Термостійкість (1300°С- вода) теплостмін
	MgO	Al ₂ O ₃	И	Р	ОХ	КМ	МЖ	
1	16	84	-	-	-	-	-	7
2	21	79	-	-	-	-	-	8
3	26	74	-	-	-	-	-	11
4 ^{**)}	15	85	-	-	-	-	-	3
5 ^{**)}	27	73	-	-	-	-	-	4
6	16	84	-	0,50	-	-	5	7
7	21	79	-	-	1	-	-	9
8	26	74	0,5	-	-	3	-	10
9	26	74	-	2,50	-	-	-	9
10	16	84	-	-	-	5	-	8
11	21	79	-	-	1,50	-	-	8
12	26	74	1,0	-	-	-	3	9
13 ^{**)}	16	84	-	-	-	-	-	3
14 ^{**)}	26	74	-	-	-	-	-	4
За прототипом								
15	41,11	54,32	-	-	0,96	-	-	3

^{*)} И - ільменіт, Р - рутил, ОХ - оксид хрому, КМ - каустичний магнезит, МЖ - магnezія випалена; Mg + Al_2O_3 у перерахуванні на 100 %.

^{**)} Позначені склади, що виходять за межі зазначені у формулі корисної моделі: приклади 4,5 - по співвідношенню Mg: Al_2O_3 ; у прикладах 13, 14 - використаний для суміші периклазу зі змістом Mg 95 мас.% і глиноземовмісний компонент зі змістом Al_2O_3 - 95 мас. %.