



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **92624** (13) **C2**
(51) МПК (2009)
C04B 35/03
C04B 35/035 (2006.01)
C04B 35/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) МАГНЕЗІАЛЬНО-МАГНЕЗИТО-ВУГЛЕЦЕВИЙ ВОГНЕТРИВ

1

(21) а200809148
(22) 14.07.2008
(24) 25.11.2010
(46) 25.11.2010, Бюл.№ 22, 2010 р.
(72) АФТАНДІЛЯНЦ ЄВГЕН ГРИГОРОВИЧ, ЗАЗИМКО ОКСАНА ВОЛОДИМИРІВНА, ЛОПАТЬКО КОСТЯНТИН ГЕОРГІЙОВИЧ
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
(56) RU 2108311, 10.04.1998, С1
JP 05-221711, 31.08.1993, А
JP 06-072758, 15.03.1994, А, Y
JP 5221735, 31.08.1993, А
JP 6072758, 15.03.1994, А

2

JP 04-119962, 21.04.1992, А
(57) Магnezіально-магnezито-вуглецевий вогнетрив, який містить випалений магнезит з вмістом оксиду магнею 95 %, вуглець у складі графіту, антиокислювач та зв'язуюче, який **відрізняється** тим, що як антиокислювач вогнетрив містить титан, співвідношення вмісту у вогнетриві титану до вуглецю складає від 4 до 5,32 за наступного співвідношення компонентів, мас. %:
вуглець - 5-6
титан - 20-32
зв'язуюче - 4,8-6,5
випалений магнезит - решта.

Винахід стосується вогнетривкої промисловості, зокрема виробництва магнезіально-вуглецевих вогнетривів на основі магнезиту для футеровки сталеплавильних, сталерозливних та інших металургійних агрегатів.

Відома шихта, яка вміщує периклазовий порошок, графіт і в'язуче лігносульфонат технічний [1. Стрелов К.К., Кашеев И.Д., Мамыкин П.С. "Технология огнеупоров", Москва, Металлургия, 1988, стр.44]. Однак вироби, виготовленні із такої шихти мають недостатню щільність та стійкість до окислювання і не задовольняють вимогам металургійного виробництва.

Відомий вогнетрив з вуглицем, який містить зернистий періклаз у вигляді обкатаних гранул (розмір фракцій <5мм), дисперсний плавлений періклаз (розмір фракцій <0,1мм), вуглецеве в'язуче і графіт [2. Патент РФ №1458352, кл. C04B35/04, 1988]. Недоліком даного технічного рішення є те, що при вказаному співвідношенні компонентів і речовинному складі вихідних матеріалів утворюється слаборозвинена керамічна зв'язка з низьким термічним розширенням. Внаслідок чого в процесі роботи в робочій зоні, після вигорання вуглецю, вироби сколюються при термоциклуванні, а також вимиваються металом і шлаком.

Відомий також вуглецевий вогнетрив, який містить вогнетривкий наповнювач, такий як оксид магнею або оксид алюмінію, або боксит, або карбід кремнію, або доломіт, або діоксид цирконію, окре-

мо або в суміші -64,0%, антиоксидант такий як: металічний алюміній або кристалічний кремній, або металічний магнеїт або їх сплави - 2,5%, компонент, що містить вуглець такі як: графіт або сажка, або кокс, або твердий вуглець окремо або в суміші - 16,0%, органічне в'язуче - 17,5%, яке складається із резорцин-альдегідної смоли (5,5%), речовини для затвердіння гексаметилентетраміна (0,35) і ПАР олігооксіпропіленгліколя (0,1) [3. Патент RU2172308 МПК⁶ C04B35/532]. Проте цей склад маси характеризується недостатньо високою межею міцності при стисненні (42,3МПа) і при триточковому згині (5,1МПа), а також високою пористістю (9,0%).

Найбільш близьким за своїм складом до запропонованого магнезіально-вуглецевого вогнетриву є магнезіально-вуглецевий вогнетрив, що включає вогнетривку основу - випалений і (або) плавлений магнезит, графіт, тонко-дисперсний антиокислювач - алюмінієво-магнеїєвий сплав евтектичного складу, пасивований кремнієорганічним покриттям та органічне в'язуче з таким співвідношенням компонентів (мас.%):

- тонко-дисперсний алюмінієво-магнеїєвий сплав евтектичного складу, пасивований кремнієорганічним покриттям	2-4
- кристалічний графіт	7-20
- органічне в'язуче (понад 100%)	5-7

(19) **UA** (11) **92624** (13) **C2**

- вогнетривка основа - випалений магнетит і (або) плавлений - магнетит решта.
[4. Патент RU25808 МПК⁷ C04B35/04 - прототип].

Недоліком даного технічного рішення є низька тріщиностійкість пропонованого вогнетриву в окислювальних середовищах, що пов'язано з високим вмістом вуглецю у вогнетриві та використанням, у якості антиокислювача, алюмінієво-магнієвого сплаву.

Винаходом ставиться завдання підвищення тріщиностійкості магнезально-но(магнезито) - вуглецевих вогнетривів.

Поставлене винаходом завдання досягається тим, що магнезально-вуглецевий вогнетрив, який включає магнезит, графіт, антиокислювач та в'язуче, згідно винаходу вогнетрив містить у якості антиокислювача титанову речовину з таким співвідношенням компонентів (мас.%): графіт, із розрахунку отримання у вогнетриві від 5 до 6% вуглецю; титанову речовину, з розрахунку отримання у вогнетриві від 20 до 32% титану; магнезит - решта; - в'язуче (понад 100%) від 5 до 7%, при цьому відношення вмісту у вогнетриві титану до вуглецю повинно бути від 4 до 5,32.

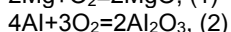
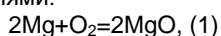
Відомо [6. Очакова И.Г. Периклазоуглеродистые огнеупорные изделия. М.: Черметниформация, Сер. Огнеупорное производство, вып.1, 1985. - с.36], що окислення вуглецю здійснює вирішальний вплив на працездатність магнезально-вуглецевих вогнетривів. Основними чинниками, що істотно впливають на швидкість окислення вуглецю є відкрита пористість вогнетрива, яка залежить від вмісту вуглецю в вогнетриві та присутність антиокислювачів, що мають спорідненість до кисню вищу ніж вуглець.

Нашими дослідженнями встановлено, що при збільшенні вмісту вуглецю з 5-6% до 7-20% відкрита пористість магнезально-вуглецевих вогнетривів після прожарювання збільшується з 17-18 % до 22-35%.

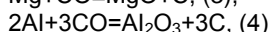
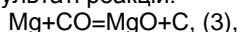
Вміст вуглецю в межах від 5 до 6% є оптимальним, оскільки в цьому випадку відкрита пористість магнезально-вуглецевого вогнетривів після прожарювання зменшується в 1,3-1,9 разів у порівнянні з відомим рішенням (Патент RU25808 МПК⁷ C04B35/04 - прототип), що створює передумови для збільшення тріщиностійкості вогнетриву.

Вміст вуглецю менше 5% є недоцільним, оскільки збільшується проникнення шлаку у вогнетрив, інтенсифікується процес взаємодії шлаку з вогнетривом і як наслідок руйнування вогнетриву. Вміст вуглецю більше 6% призводить до збільшення відкритої пористості і як наслідок до інтенсифікації процесу окислення вуглецю.

Для зменшення швидкості окислення вуглецю у вогнетрив вводять компоненти, що мають вищу спорідненість до кисню, ніж вуглець, наприклад, алюміній і магній, які, взаємодіють з киснем за реакціями:



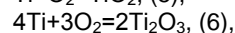
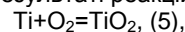
ускладнюють окислення вуглецю киснем, а в результаті реакцій:



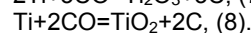
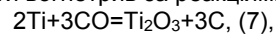
відновлюють вуглець з продуктів окислення, ущільнюють вогнетрив внаслідок того, що об'єм продуктів реакцій 3 та 4, відповідно, в 1,2 та 2,4 рази більший, ніж вихідних реагентів і, як наслідок, ускладнюють доступ кисню до вуглецю.

При використанні алюмінієво-магнієвого сплаву у якості антиокислювача, при температурах вище 1107°C починається кипіння магнію, що призводить до збільшення пористості вогнетриву і розвитку поверхні зневуглицювання вуглецю киснем. Використання алюмінію як антиокислювача призводить до того, що в результаті взаємодії алюмінію з киснем утворюється включення Al_2O_3 , коефіцієнт лінійного розширення якого на 45-50% відрізняється від коефіцієнта лінійного розширення магнезиту [5. Физико-химические свойства окислов / Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. // Справочник. М.: Металлургия, 1978. - с.472], що створює передумови для зародження тріщин при нагріві і охолодженні магнезально-вуглецевого вогнетриву у разі його використання як футеровки плавильних або розливних агрегатів металургійного виробництва. Вищезазначений вплив магнію і алюмінію призводить до того, що магнезально-вуглецеві вогнетриви з антиокислювачами у вигляді магнію і алюмінію мають тріщиностійкість недостатню для використовування в сучасних плавильних або розливних агрегатах.

Застосування, титану як антиокислювача, дозволяє не тільки захистити вуглець від окислення в результаті реакцій:



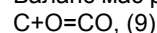
але і більш ефективно, у 2,5-2,9 рази, ущільнити вогнетрив за реакціями:



Відомо, що температура плавлення титану становить 1662°C, отже при температурах виплавки сталі (1600-1650°C) в магнезитових вогнетривах, що містять титан, напруги між частинками титана і магнезиту практично не виникає. Порівняння коефіцієнтів лінійного розширення оксидів магнію і титану показує, що при температурах 1000-1600°C різниця між ними становить 2-5%. Для оксидів алюмінію така відмінність складає 45-46%. Це вказує на те, що при використанні титану замість алюмінію, створюються передумови для зниження в 9-23 рази вірогідності утворення тріщин, внаслідок різного розширення компонентів магнезитового вогнетриву.

Проте вміст титану в магнезально-вуглецевому вогнетриві повинен бути в кількості, достатній для захисту вуглецю від окислення, а у разі його окислення - відновлення з оксиду до первинної кількості.

Баланс мас реакції окислення вуглецю



показує, що окислення 1г вуглецю супроводжується витратою 1,33г кисню і утворенням 2,33г СО. Згідно балансу мас реакцій 5-8 для захисту вуглецю від окислення необхідно від 2,0 до 2,66г титану і для відновлення вуглецю з 2,33г СО також необхідно від 2,0 до 2,66г титану. Для комплексного захисту 1г вуглецю від окислення, а, у разі окислення, для відновлення необхідно від 4 до 5,32г

титану. Отже, вміст титану в вогнетриві повинен бути в 4...5,32 рази більший ніж вуглецю. При співвідношенні титану до вуглецю меншому за 4 збільшується швидкість окислення вуглецю і, як наслідок, схильність вогнетриву до розтріскування. При співвідношенні титану до вуглецю більше 5,32 збільшується не раціональна витрата титану, яка не супроводжується підвищенням ефективності його впливу.

Приклад

Запропонований винахід реалізується у використанні як наповнювача випаленого магнезиту з вмістом MgO 95%; графіту штучного дрібного марки НК-Б-2-4 з вмістом вуглецю 96%; як антиокислювача титанової губки марки ТГ-ТВ з вмістом титану 98,4%; як в'язучого - фенол формальдегідної смоли (ГОСТ 4959-78).

Приготування дослідних мас запропонованого вогнетриву здійснювали наступним чином. Масу готували у лабораторному скребковому змішувачі. У змішувач завантажували зернисті фракції наповнювача і змішували їх з рідким в'язучим. Потім вводили у змішувач титанову губку та графіт. Перемішували їх із зернистими наповнювачами. Після цього додавали дрібнодисперсну складову шихти, в'язуче і перемішували шихту до гомогенного стану.

Приготування маси вогнетриву відповідно прототипу здійснювали відповідно патенту RU №25808 МПК⁷ C04B35/04.

З приготованих мас формували гільзи зовнішнім діаметром 350мм, внутрішнім діаметром 250мм, висотою 450мм. Відпресовані гільзи термічно обробляли у повітряному середовищі при 200°C для затвердіння в'язучого.

Тріщиностійкість вогнетриву оцінювали за кількістю та довжиною тріщин, що з'являлись після заливання рідкого металу з температурою 1600°C у гільзи, які стояли на піддоні з вогнетривкою масою, та охолоджувались на повітрі.

Склад вогнетривів відповідно винаходу, що заявляється (№1-3), за межами винаходу, що заявляється (№4-5) та відповідно прототипу (№6), а також тріщиностійкість (кількість та довжина тріщин) наведено у таблиці.

Як видно з даних таблиці, зразки з вогнетривом за запропонованим винаходом перевершують прототип за параметрами тріщиностійкості. Вихід за межі заявленого складу призводить до погіршення властивостей вогнетриву. Вогнетрив за винаходом відрізняється від прототипу підвищеною у 3,5-34 рази тріщиностійкістю.

Вказане зумовлює підвищену здатність запропонованого вогнетриву до роботи у порівнянні з прототипом у футеруванні металургійних агрегатів.

Застосування винаходу дозволить підвищити надійність роботи футерівки сталеплавильних, сталерозливних та інших металургійних агрегатів.

Таблиця

Склад та тріщиностійкість вогнетривів

№ вогнетриву	Компоненти вогнетриву, мас. %							Тріщиностійкість	
	Графіт	Вуглець	Титанова губка	Титан	Магнезит	Зв'язка (понад 100%)	Алюмінієво-магнієвий сплав	Кількість тріщин	Сумарна довжина тріщин, мм
1	5,2	5	20,3	20	решта	6	-	2	15
2	5,7	5,5	26,4	26	решта	6	-	1	13
3	6,3	6	32,5	32	решта	6	-	1	14
4	4,2	4	19,3	19	решта	6	-	3	22
5	7,3	7	33,5	33	решта	6	-	4	26
6 (прототип)	14	13,4			решта	6	3	7	443