



УКРАЇНА

(19) UA (11) 45165 (13) A

(51) 7 C04B35/01, C04B35/03

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОГНЕТРИВУ

1

2

(21) 2001063842

(22) 06 06 2001

(24) 15 03 2002

(46) 15 03 2002, Бюл. № 3, 2002 р.

(72) Рунова Раїса Федорівна, Єндржиєвський Віктор Якович, Палій Олександр Павлович, Гончар Вадим Петрович

(73) Єндржиєвський Віктор Якович, Палій Олександр Павлович, Гончар Вадим Петрович

(57) 1 Спосіб виготовлення вогнетриву, що включає приготування шихти, яка містить один або декілька компонентів з ковалентним хімічним зв'язком та формування виробів, який відрізняється тим, що один або декілька компонентів до приготування шихти, або саму шихту, частково або повністю, піддають активації до часткового або повного переходу в метастабільний стан хоча б одного з вищевказаних компонентів, а потім формують

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що активацію проводять до часткового або повного переходу речовини в аморфний та/або субмікрокристалічний та/або нестабільний кристалічний стан

3 Спосіб за п. 1 або п. 2, який відрізняється тим, що активацію здійснюють шляхом обробки водою або водяною парою із наступною дегідратацією

4 Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що обробку водою або водяною парою проводять до проткання гідратації в межах, що забезпечують одержання 50-90% активного оксиду

5 Спосіб за п. 3 або п. 4, який відрізняється тим,

що дегідратацію гідратованих компонентів проводять до проходження дегідратації гідрооксиду на 80-95%

6 Спосіб за п. 1 або п. 2, який відрізняється тим, що активацію здійснюють шляхом термічного розкладання відповідного гідрооксиду або солі в температурному інтервалі від температури початку дисоціації використовуваної сполуки при відповідному зовнішньому тиску до температури спікання

7 Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що термічне розкладання проводять при тиску, відмінному від атмосферного

8 Спосіб за п. 1 або п. 2, який відрізняється тим, що активацію компонентів вогнетривкої шихти проводять шляхом синтезу в інтервалі температур від термодинамічно визначеної температури початку взаємодії вихідних речовин до температури початку кристалізації з фіксацією аморфного стану структури отриманого продукту

9 Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який відрізняється тим, що в процесі приготування шихту зволожують водою до вологості, мас. % 1-5

10 Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, який відрізняється тим, що для приготування шихти використовують хімічно чисті сполуки

11 Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який відрізняється тим, що після формування виробів здійснюють випалювання при температурах до 1650-1750°C

Винахід відноситься до вогнетривної промисловості і може бути використаний у виробництві вогнетривів для кладки теплових агрегатів різноманітних галузей промисловості, у тому числі для плавильних печей чорної і кольорової металургії, а також для футеровок металургійних агрегатів обробки чорних і кольорових металів

Найбільше близьким до винаходу по технічній сутності і результату, що досягається є спосіб виготовлення безвипалювальних вогнетривких виробів методом пресування з шихти, що містить заповнювач: магнезит і хромит, наповнювач тонкомолоту суміш складу, мас.% магнезит 60 - 70, хромит

10 - 20, бокситовий шамот 15 - 25, зв'язку складу, мас.% сечовино-формальдегідна смола 45 - 55, кальцієво-натрієва сіль лігнін-сульфонових кислот 45 - 50 при такому співвідношенні компонентів, мас.% магнезит 40 - 50, хромит 10 - 20, тонкомолота суміш 30 - 40, зв'язка 3 - 7 (див. А. С. СССР № 876606, кл. C04B35/04, 1981)

Недоліком цього способу є необхідність використання для забезпечення формованості тимчасової технологічної зв'язки. Цілісність виробу забезпечується дією адгезійних сил, які не дозволяють отримати виріб з достатньою сирцевою міцністю. Тимчасова технологічна зв'язка не приймає

(13) A

(11) 45165

(19) UA

участі у процесах структуроутворення вогнетриву при нагріванні і службі в умовах підвищеної температури і, це призводить до, підвищення пористості виробу та зниження міцності при нагріванні. Присутність солей натрію в складі вогнетриву призводить до утворення легкоплавких евтектик і зниженню вогнетривкості. Випал і служба вогнетриву, отриманого відповідно до даного способу, супроводжується виділенням летучих компонентів зв'язки, піролізом присутніх у її складі сечовино-формальдегідних смол і лігнін-сульфонових кислот, що призводить до забруднення навколишнього середовища формальдегідом, сполуками азоту (аміаком, окислами азоту різних ступенів окиснення), окислами сірки, циклічними і ароматними вуглеводнями.

В основу винаходу поставлено задачу створити такий спосіб виготовлення вогнетриву, у якому шляхом додаткової обробки шихти або її компонентів досягається можливість реалізації контактної тверднення за механізмом когезійної конденсації, що дозволяє виключити із складу шихти тимчасову зв'язку, тобто, підвищити вогнетривкість при збереженні високої сирцевої міцності. Крім того, даний спосіб дозволяє знизити температуру випалу вогнетриву та зменшити кількість викидів, що забруднюють навколишнє середовище.

Поставлена задача вирішується тим, що запропоновано спосіб виготовлення вогнетриву, що включає приготування шихти, яка містить один або декілька компонентів з ковалентним хімічним зв'язком та формування виробів, у якому, згідно з винаходом, один, або декілька компонентів до приготування шихти, або саму шихту, частково або повністю, піддають активації до часткового або повного переходу в метастабільний стан хоча б одного з вищевказаних компонентів, а потім формують.

Під компонентом шихти ми розуміємо складову частину, яка відрізняється від інших за хімічним та/або фазовим та/або гранулометричним складом.

Фізико-хімічну основу способу складає механізм контактної тверднення силікатних речовин аморфної або нестабільної кристалічної структури не поширений раніше на системи вогнетривких оксидів. У відповідності до цього механізму, речовина, структура якої знаходиться в метастабільному стані, здатна до контактної тверднення, тобто, до утворення міцного штучного каменю безпосередньо після ущільнення дисперсії.

Під метастабільним станом структури речовини ми розуміємо стан з підвищеною (надлишковою) внутрішньою енергією. Метастабільним станом відрізняються аморфні, субмікрокристалічні, або ультраподрібнені речовини, схильні до кристалізації та рекристалізації (збільшення розміру кристалів із зменшенням питомої поверхні), або речовини, кристалічна решітка яких знаходиться в нестабільному стані, не характерному для даних зовнішніх умов (наприклад, переохолоджені високотемпературні поліморфні модифікації), що робить речовину схильною до перекристалізації у стан із стабільною кристалічною решіткою. В залежності від методу активації, ми отримуємо речовини з різними метастабільними станами структури.

Як компоненти шихти застосовують вогнетрив-

кі оксидні системи: периклаз, хромомагнетит, магнетитохроміт, шпінелідні системи, безкисневі системи на основі карбідів або нітрідів, або інші вогнетривкі матеріали.

Відповідно до описуваного способу, активація компонентів оксидних систем можлива шляхом їх обробки водою або водяною парою до повного або часткового проходження процесів гідратації із наступною повною або частковою дегідратацією, у результаті чого функції зв'язки виконують продукти гідратації та дегідратації вогнетривких оксидів, одержані в процесі активації в субмікрокристалічному стані структури речовини. Такий окремий випадок виконання способу дозволяє знизити собівартість вогнетриву.

Також, для отримання більш вогнетривких матеріалів, можлива активація компонентів шляхом термічного розкладання відповідного гідроксида або солі в температурному інтервалі від температури початку дисоціації використаної сполуки при відповідному зовнішньому тиску до температури спікання, або іншими відомими методами, що дозволяють одержувати матеріал, який характеризується аморфною, субмікрокристалічною або нестабільною кристалічною структурою.

При термічному розкладанні солей оксид утворюється у вигляді аморфної псевдоморфози по вихідній солі, структура такого оксиду є нестабільною, нехарактерною для оксидних систем, тобто, вибір солей за щільністю кристалічної структури дає змогу керувати густиною отриманого оксиду та вогнетриву в цілому.

Проведення процесу розкладання при тиску, відмінному від атмосферного, дозволяє регулювати співвідношення кристалічної та аморфної частин матеріалу і, таким чином, керувати його основними властивостями.

При використанні безкисневих вогнетривких систем активація можлива шляхом синтезу вогнетривких сполук при знижених температурах (наприклад, синтез карбідів кремнію з оксиду кремнію та вуглецю при 1500 - 1800°C чи з кремнійорганічних сполук при 600 - 950°C), шляхом конденсації з парогазової фази, вакуумної сублімації та іншими відомими методами. Активовані не оксидні вогнетривкі системи характеризуються аморфною або нестабільною кристалічною структурою.

Підвищення вогнетривкості виробів, які виготовляються за даним способом, можливе за рахунок використання для виготовлення компонентів шихти хімічно чистих оксидів.

Випалювання вогнетриву при температурі наступної експлуатації призводить до стабілізації його структури та експлуатаційних властивостей за рахунок кристалізації аморфних компонентів.

Зволоження шихти незначною кількістю води дає змогу знизити пілоутворення та покращити формувальну придатність шихти за рахунок додаткової дії сил капілярного притягування між зернами вогнетриву.

Виготовлення зразків вогнетривів у загальному вигляді здійснювали таким способом:

З вихідних матеріалів у заданих співвідношеннях готували шихту, яку або використовували в сухому стані, або зволожували водою до вологості 2% і старанно перемішували протягом 5 хв. З гото-

вої шихти формували зразки у вигляді кубів із стороною рівною 52 мм. Формування виробів можливо методами звичайного або гарячого пресування, прокату, трамбування, вібропресування й іншими методами, що дозволяють чинити на сировинну масу тиск, що забезпечує одержання відразу після пресування матеріалу з заданими властивостями. У отриманих зразків визначали межу міцності при стиску, відкриту пористість і уявну щільність, температуру початку розм'якшення під навантаженням і вогнетривкість. Результати випробувань фізико-технічних характеристик занесені в таблицю.

Приклад 1 Беруть компоненти шихти, що містить, мас % периклазового порошка (фракції 0 - 3мм) 70, тонкомолотого периклаза 30. До приготування шихти проводять активацію 50 мас% тонкомолотого периклаза шляхом змішування з водою

при водотвердому відношенні В/Т = 2,5 і температурі 45°C протягом 72 год із наступним випалюванням при температурі 400°C протягом 6 год. В процесі приготування шихти спочатку старанно перемішують протягом 3 - 5 хв активований компонент і тонкомолотий периклаз. Потім вводять при перемішуванні зернистий компонент шихти і ще раз остаточно перемішують протягом 3 - 5 хв. Після цього формують на гідравлічному пресі стандартні зразки - кубики з розміром сторони 52 мм при питомому тиску пресування 100Н/мм<sup>2</sup>. На виготовлених зразках визначають основні фізико-технічні характеристики, приведені в табл. Для визначення температури деформації під навантаженням і вогнетривкості (табл.), частину зразків випалюють при температурах 1650 - 1700 °C.

Таблиця

Властивості вогнетривів

Властивості	Склад				
	1	2	3	4	5 (за прототипом)
Межа міцності при стиску безпосередньо після формування при 20°C, Н/мм <sup>2</sup>	31,3	25,7	35,8	44,3	20
Температура початку розм'якшення під навантаженням 0,2 Н/мм <sup>2</sup> , °C	1450	1500	1450	1600	1400
Пористість відкрита, %	12,4	11,5	13,7	10,1	12,6
Уявна щільність, %	2,85	2,95	2,80	2,80	3,01
Вогнетривкість, °C	1800	вище 1800	1770	вище 1800	1700
Вміст компонентів, що вигорають, (втрати при прожарюванні)	0	2	0	0	7
Лінійна усадка після випалу при температурі 1650°C, %	1,04	1,46	1,49	1,21	2,13
Температура термообробки, °C	—	—	—	—	вище 100

Приклад 2 Беруть компоненти шихти, що містить, мас % хромомангнізового порошка (фракції 0 - 3 мм) 80, тонкомолотого периклазу 10, активного компоненту, одержаного шляхом термічного розкладання хлориду магнію при температурі 550°C і тиску 0,43атм 10. В процесі приготування шихти спочатку звожують при перемішуванні зернисту частину маси водою до вологості 2,5 %. Потім старанно перемішують протягом 3 - 5 хв активний компонент і тонкомолотий периклаз, після чого вводять зернистий компонент шихти і ще раз остаточно перемішують протягом 3 - 5 хв. Після цього формують на гідравлічному пресі стандартні зразки - кубики з розміром сторони 52 мм при питомому тиску пресування 100Н/мм<sup>2</sup>.

Приклад 3 Беруть компоненти шихти, що містить, мас % магнізитохромітового порошка (фракції 0 - 3мм) 70, тонкомолотого магнізитохроміту 30. Шихту для виготовлення вогнетриву одержують шляхом змішування компонентів на протязі 5 хвилин. Після приготування шихту в повному обсязі активують автоклавуванням за режимом 2 + 4 + 2 год з ізотермічною витримкою при температурі 175 ± 5°C із наступним випалюванням при температурі 450°C протягом 6 год. З активної шихти формують на гідравлічному пресі стандартні зразки - кубики з розміром сторони 52 мм при питомому тиску пресування 100Н/мм<sup>2</sup>.

Приклад 4 Беруть компоненти шихти, що містить, мас % кристалічного карбід кремнію (фракції 0 - 3мм) 60, тонкомолотого карбід кремнію 15, активного компоненту 25. Активацію компоненту проводять шляхом взаємодії оксиду кремнію з вуглецем при температурі 1650°C. Шихту для виготовлення вогнетриву одержують шляхом змішування компонентів на протязі 5 хвилин. З одержаної шихти формують на гідравлічному пресі стандартні зразки - кубики з розміром сторони 52 мм при питомому тиску пресування 100Н/мм<sup>2</sup>.

Наведені приклади не обмежують обсяг прав, які заявлені у формулі, а тільки ілюструють суть винаходу.

Як видно з таблиці, вогнетривки виробі, отримані за запропонованим способом, відрізняються відсутністю органічних домішок, що вигорають, високою міцністю безпосередньо після формування, низькою пористістю, малою усадкою після випалу у порівнянні з виробами, виготовленими за відомим способом, й вогнетривкістю вище 1800°C.

Ці властивості обумовлені тим, що активні компоненти шихти аморфної, докристалічної або нестійкої кристалічної структури мають здатність утворювати монолітний міцний штучний камінь миттєво при зближенні дисперсних часток (пресуванні). Початкова міцність формованих виробів залежить від величини прикладеного тиску.

пресування

Вогнетриви, отримані на основі запропонованого способу, можуть бути використані як у якості безбезвипалювальних вогнетривів, так і після ви-

палу. Також можливе використання запропонованого способу у виробництві сумішей для виготовлення неформованих вогнетривких матеріалів