



УКРАЇНА

(19) UA (11) 82288 (13) C2
(51) МПК (2006)
C04B 35/443 (2006.01)
C04B 35/66

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ВИПАЛЕНИЙ ВОГNETРИВКИЙ КЕРАМІЧНИЙ ВИРІБ ТА СУМІШІ ДЛЯ ЙОГО ВИГОТОВЛЕННЯ

1

2

(21) а200609738

(22) 19.01.2005

(24) 25.03.2008

(86) РСТ/ЕР2005/000460, 19.01.2005

(31) 10 2004 007 062.8

(32) 13.02.2004

(33) DE

(46) 25.03.2008, Бюл.№ 6, 2008 рік

(72) БУХБЕРГЕР БЕРНД, НІЛІКА РОЛАНД

(73) РЕФРЕКТОРІ ІНТЕЛЛЕКТУАЛ ПРОПЕРТІ
ГМБХ & КО. КГ

(56) ZAWRAH M F M: "Effect of Cr2O3 on sinterability and properties of mullite-spinel composites" BRITISH CERAMIC TRANSACTIONS INST. MATER UK, vol. 102, no. 3, June 2003 (2003-06), pages 114-118, XP008045917, ISSN: 0967-9782.

EP 0122572 A, 24.10.1984

US 3060040 A, 23.10.1962

US 2045494 A, 23.06.1936

(57) 1. Випалений вогнетривкий керамічний виріб, який відрізняється тим, що містить наступні мінералогічні фази:

- стехіометричну шпінель $MgO-Al_2O_3$ у кількості від 70 до 98 мас. %,

- форстерит у кількості від 1 до 15 мас. %,

- периклаз у кількості від 1 до 15 мас. %,

- інші компоненти у кількості до 10 мас. %,

при цьому сумарний вміст зазначених компонентів становить 100 мас. %.

2. Виріб за п. 1, який відрізняється тим, що містить наступні мінералогічні фази:

- стехіометричну шпінель $MgO-Al_2O_3$ у кількості від 70 до 97 мас. %,

- форстерит у кількості від 1 до 10 мас. %,

- периклаз у кількості від 1 до 10 мас. %,

- ZrO_2 і/або принаймні одну Ca-Al-оксидну фазу в кількості від 1 до 10 мас. %.

3. Виріб за п. 1, який відрізняється тим, що його густина становить більше ніж $3,35 \text{ г/см}^3$.

4. Суміш для виготовлення вогнетривкого виробу за будь-яким з пп. 1-3, яка відрізняється тим, що містить наступні компоненти:

- нестехіометричну шпінель $MgO-Al_2O_3$ у кількості від 70 до 98 мас. %,

- муліт у кількості від 2 до 30 мас. %,

- інші компоненти у кількості до 10 мас. %,

при цьому сумарний вміст зазначених компонентів становить 100 мас. %.

5. Суміш за п. 4, яка відрізняється тим, що муліт являє собою спечений муліт.

6. Суміш за п. 4, яка відрізняється тим, що розмір частинок її компонентів становить менше 50 мкм.

7. Суміш за п. 4, яка відрізняється тим, що її компоненти в змішаному між собою вигляді перероблено у гранули.

8. Суміш за п. 4, яка відрізняється тим, що як інші компоненти вона містить ZrO_2 або ZrO_2 -вмісний компонент у кількості до 10 мас. %.

9. Суміш за п. 4, яка відрізняється тим, що нестехіометрична шпінель $MgO-Al_2O_3$ має наступний склад:

Al_2O_3 від 58 до 70 мас. %,

MgO від 29 до 40 мас. %,

інші компоненти менше 5 мас. %,

при цьому сумарний вміст зазначених компонентів становить 100 мас. %.

Даний винахід стосується випаленого вогнетривкого керамічного виробу, а також суміші, з якої його можна виготовляти. У суміші для виготовлення подібного вогнетривкого виробу та у готовому випаленому керамічному вогнетривкому виробі використовуються шпінелі, які складаються з MgO та Al_2O_3 (нижче скорочено позначені МА-шпінелями).

Для виготовлення вогнетривких виробів придатні численні шпінелі. Подібні шпінелі можна одержувати штучним шляхом у вигляді спеченої шпінелі (наприклад, спіканням в обертових трубчастих печах або шахтних печах) або у вигляді плавленої шпінелі (наприклад, в електродугових печах).

З мінералогічної точки зору основними компонентами магнезитових вогнетривів є

C2
(13)

82288
(11)

UA
(19)

периклаз (MgO) та МА-шпінель ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) при вмісті в них MgO принаймні 40мас.%. При виготовленні вогнетривких виробів МА-шпінель можна додавати у відповідну суміш у попередньо синтезованому вигляді або ж можна утворювати з домішок MgO та Al_2O_3 in situ у процесі випалення [DE 3617904 C2].

Випалені вироби з МА-шпінеллю стехіометричного складу звичайно мають у порівнянні з виробами зі шпінеллю нестехіометричного складу кращі вогнетривкі властивості, насамперед більш високу шлакостійкість. Стехіометричному складу МА-шпінелі, розрахованому з точністю до другого знаку після коми, відповідає вміст MgO 28,33мас.% та Al_2O_3 71,67мас.%. Однак враховуючи промислово-технічні можливості, у поняття "stechіометрична МА-шпінель" відповідно до даного винаходу включені МА-шпінелі всіх тих складів, у яких вміст кожного з компонентів може відхилятися від вищевказаного точного стехіометричного вмісту на абсолютну величину, яка дорівнює $\pm 0,5\text{мас.}\%$. Подібне припущення зроблено також з урахуванням того факту, що відтворюване одержання МА-шпінелей постійного стехіометричного складу в промислових умовах є надзвичайно складним завданням.

Разом з тим на ринку постійно зростає попит на вироби, які задовольняють особливо високим вимогам, які висуваються до їх якості, і мають підвищену стійкість до впливу агресивних шлаків. Так, наприклад, у паперовій промисловості при газифікації лугів у так називаному газифікаторі чорного лугу піддають спалюванню органічні компоненти, після якого в реакторі залишається суміш із солей сильних лугів, що агресивно впливає на вогнетривкий матеріал, яким футерований реактор. Подібний вплив на традиційні, відлиті з розплаву вогнетривкі вироби на основі α - β -корунду приводить до швидкого їх зносу внаслідок корозії та об'ємного розширення. Крім цього відомі магнезитові вогнетриви інтенсивно просочуються шлаком.

В основу даного винаходу була покладена задача запропонувати продукт (виріб), який можна було б з високим ступенем відтворюваності та з високою якістю виготовляти в промислових умовах та який мав би також високу стійкість до впливу агресивних шлаків зазначеного вище типу.

Об'єктами даного винаходу відповідно до найбільш загального варіанта його здійснення є випалений вогнетривкий керамічний виріб, заявлений у п. 1 формули винаходу, та суміш для його виготовлення, заявлена в п. 4 формули винаходу.

В основу даного винаходу були покладені при цьому наступні міркування. Основним компонентом суміші є шпінель нестехіометричного складу, насамперед шпінель з вмістом MgO , який перевищує його вміст у шпінелі стехіометричного складу. У процесі випалення при виготовленні вогнетривкого виробу подібну МА-шпінель необхідно перетворити в шпінель в основному стехіометричного складу. Із цієї метою до суміші потрібно додавати додаткові компоненти, які в

процесі випалення реагують із присутнім у МА-шпінелі у надstechіометричній кількості MgO і таким шляхом знижують вміст MgO у шпінелі як компоненті суміші до стехіометричного інтервалу.

Як подібний додатковий компонент пропонується використовувати муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Властивості вогнетривкого керамічного виробу, який утворюється в процесі випалення із зазначених компонентів (з МА-шпінелі з високим вмістом MgO та з муліту) можна пояснити на основі діаграми стану трикомпонентної системи $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, представленої на фіг.1.

Складу суміші, яка складається зі збагаченої MgO неstechіометричної шпінелі та з муліту, відповідає уявна лінія, що проходить між складом шпінелі, тобто MgO та $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, і складом муліту, тобто $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Умови випалення суміші в процесі виготовлення вогнетривкого виробу слід регулювати з таким розрахунком, щоб при температурі близько 1710°C можна було досягти потрібної евтектики. Для цього склад суміші передбачається вибирати в межах конодного трикутника "периклаз (MgO)-МА-mniHeflb-форстерит ($2\text{Mg} \cdot \text{SiO}_2$)".

При зазначеній вище евтектиці шпінель стехіометричного складу, форстерит і периклаз знаходяться у взаємній рівновазі.

MgO , який міститься у надstechіометричній кількості виділяється у вигляді периклазу.

Для протікання реакції в суміші в процесі випалення та спікання її компонентів важливе значення в цьому випадку мають проміжні рідкі фази розплаву, які утворюються під час спікання. Завдяки утворенню подібних рідких фаз вдається одержувати щільні спечені вироби, густина яких може перевищувати 90% від теоретичної густини виробів, спечених з особливо чистих речовин. Наявність таких рідких фаз має важливе значення для вогнетривкості випаленого виробу остільки, оскільки в процесі випалення, насамперед у процесі спікання, ці рідкі фази перетворюються в тупоплавкі сполуки.

У безпосередньому оточенні мулітового зерна в суміші склад матеріалу може відрізнитися від середнього складу всієї системи. У результаті можлива поява локальних складів з температурою плавлення нижче 1710°C , наприклад, в області евтектики при температурі 1365°C . Вище цієї температури в цих областях можуть утворюватися рідкі фази. Різні склади вирівнюються внаслідок дифузійних процесів. Зміні складів, які локально відрізняються від середнього складу всієї системи, відповідає уявна лінія, яка проходить між неstechіометричною, збагаченою MgO вихідною шпінеллю та мулітом у напрямку середнього складу системи. Рідкі фази, які утворюються, полегшують протікання реакцій, що забезпечують подібне вирівнювання складів.

Муліт можна використовувати, наприклад, у вигляді спеченого або плавненого муліту. Вирішальне значення при цьому має додавання принаймні частини муліту до суміші в готовому вигляді та максимум часткове його утворення в

процесі випалення суміші (тобто *in situ*) при виготовленні з її вогнетривкого виробу. Відносний вміст муліту в суміші варіюється від 2 до 30мас.%, наприклад, від нижнього граничного значення, яке дорівнює 2, 3 або 4мас.%, до верхнього граничного значення, яке дорівнює 6, 7 або 10мас.%.
 На частку МА-шпінелі з надлишком MgO у суміші припадає від 70 до 98мас.%, наприклад, від 80 до 98мас.%, від 85 до 98мас.% або від 92 до 96мас.%. Відносний вміст MgO у нестехіометричній шпінелі може досягати, наприклад, 40 мас.%, зокрема може варіюватися від нижнього граничного значення, яке дорівнює 29, 30, 31 або 32мас.%, до верхнього граничного значення, яке дорівнює 33-36мас.%. Нижче як приклад наведений склад промислово одержаної нестехіометричної шпінелі:

MgO	31,9 мас.%
Al ₂ O ₃	67,5 мас.%
CaO	0,25 мас.%
Fe ₂ O ₃	0,20 мас.%
Na ₂ O	0,15 мас.%
	100,00 мас.%

Суміш може містити побічні компоненти, наприклад, Fe₂O₃, CaO, SiO₂, Na₂O та K₂O, наприклад, у вигляді домішок. Вміст кожного із цих компонентів не повинен перевищувати 2мас.%. Сумарний вміст у суміші побічних компонентів, насамперед оксидів, становить менше 5мас.%.
 Поряд з шпінеллю та мулітом суміш може також містити діоксид цирконію (ZrO₂) або ZrO₂-вмісний компонент. Діоксид цирконію, який додається до суміші, практично не впливає на реакції, які протікають у зазначеній вище трикомпонентній системі. Однак діоксид цирконію за рахунок його введення в структуру та утворення мікротріщин дозволяє підвищити пружність структури випаленого виробу (з домішкою ZrO₂). Як діоксид цирконію, який додається до суміші, можна використовувати синтетичний або такий, що зустрічається в природі ZrO₂ (баделіт). Відносний вміст діоксиду цирконію у всій суміші може становити від 1 до 10мас.%, наприклад, може варіюватися від нижнього граничного значення, яке дорівнює 1, 2 або 3мас.%, до верхнього граничного значення, яке дорівнює 5, 6 або 7мас.%.
 Нижче як приклад розглянутий один з можливих способів приготування пропонованої у винаході суміші.

Спочатку збагачену MgO МА-шпінель подрібнюють, наприклад, у вібраційному млині. Після подрібнювання шпінель може мати наступний гранулометричний склад:

d ₁₀ :	0,9мкм
d ₅₀ :	4,6мкм
d ₉₀ :	14,1мкм

У кожному разі розмір частинок подрібненої шпінелі бажано повинен становити менше 50мкм, особливо краще менше 30мкм.

Потім шпінель змішують зі спеченим мулітом і одержану суміш подрібнюють у кульовому млині. Відносний вміст компонентів у суміші можна відрегулювати в такий спосіб:

- нестехіометрична, збагачена	93-97
MgO МА-шпінель	мас.%
- спечений муліт	3-7 мас.%
- інші компоненти	до 4 мас.%

Далі одержану суміш змішують зі сполучним, наприклад, з полівініловим спиртом у кількості від 0,2 до 3мас. частин на 100мас. частин зазначеної суміші, і гранулюють у грануляторі із псевдозрідженим шаром. Вміст води в грануляті (із середнім діаметром приблизно 1-5мм) може становити від 1 до 2мас.% у перерахунку на масу всієї суміші.

Після цього гранули пресують у виріб необхідної форми й одержаний фасонний виріб сушать. Потім пресований виріб піддають випаленню (спіканню) при температурі близько 1700°C, у процесі якого протікають розглянуті вище реакції.

Випалений виріб, виготовлений з використанням описаної вище як приклад суміші, має наступний склад:

Компонент	мас.%
стехіометрична МА-шпінель	94,5
периклаз	3,0
форстерит	2,5

Подібний виріб має густину 3,37г/см³, що становить 94% від теоретичної густини, яка дорівнює 3,58г/см³.

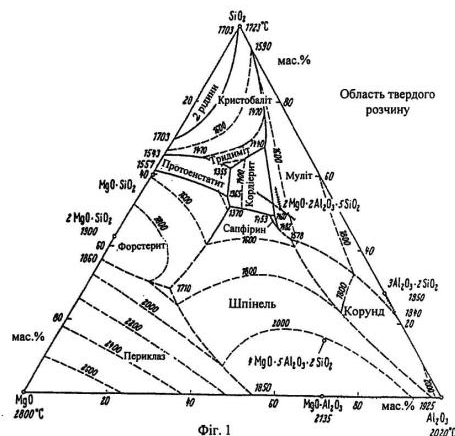
Вміст стехіометричної шпінелі в випаленому виробі загалом може становити від 70 до 98мас.% при типовому нижньому граничному значенні, що варіюється від 70 до 85мас.%, і типовому верхньому граничному значенні, що варіюється від 90 до 98мас.% або від 90 до 96мас.%.
 Відносний вміст форстериту в випаленому виробі становить, наприклад, від 1 до 15мас.%, зокрема від 1 до 7мас.%, від 1,5 до 4мас.% або від 1 до 5мас.%.
 Відносний вміст периклазу в випаленому виробі може становити від 1 до 15мас.%, наприклад, від 1 до 8мас.%, від 3 до 7мас.% або від 2 до 5мас.%.
 Можливий вміст ZrO₂ в випаленому виробі (цілеспрямовано доданого в суміш або такого, який попадає в неї у вигляді домішок, у процесі виготовлення вогнетривкого виробу) становить від 1 до 10мас.%, наприклад, від 1 до 7мас.% або від 2 до 5мас.%.
 Домішками CaO (наприклад, з використовуваної вихідної шпінелі) може бути обумовлена наявність в випаленому виробі Ca-Al-оксидів (таких як CaAl₂O₄, які нижче стисло позначаються як "CA"). Як приклад інших Ca-Al-оксидів можна назвати "C₂A", "CA₂", "C₃A", "C₁₂A₇" і/або "CA₆".
 Переваги пропонованого у винаході вогнетривкого виробу перед відомими вогнетривкими виробами пояснюються нижче з посиланням на фіг.2-4.
 Кожен з тиглів однакової конструкції заповнювали однаковими кількостями шлаку з установки для газифікації чорного лугу та піддавали термічному навантаженню, витримуючи

протягом 48 год. в однакових умовах при температурі 1100°C.

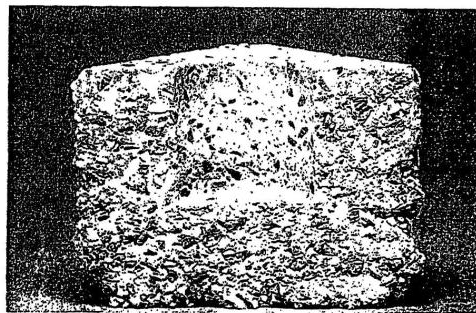
Тигель А (фіг.2) виконаний із пропонованого у винаході матеріалу. Після термічного навантаження в тиглі практично відсутні тріщини. Ступінь просочування тигля шлаком мінімальна. Тигель не змінив своєї первісної форми.

Тигель Б (фіг.3) виконаний з корунду-мультиту звичайної якості. Спостерігається повне просочування структури тигля шлаком.

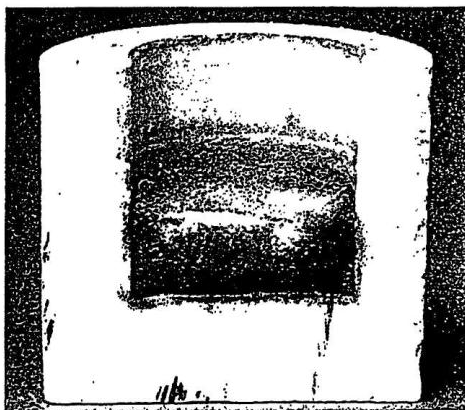
Матеріалом тигля В (фіг.4) є MgO +шпінель. Внаслідок утворення β -корунду в ході дослідів спостерігається свого роду "роздування" тигля. Тигель повністю просочений шлаком.



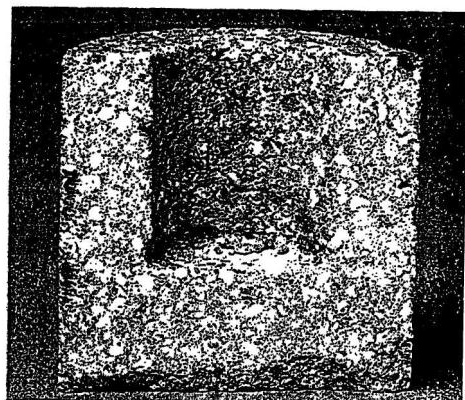
Фиг. 1



Фиг. 4



Фиг. 2



Фиг. 3