



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85418 (13) C2

(51) МПК (2009)

C04B 35/10

C04B 35/103 (2006.01)

B22D 41/02

B22D 41/52

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СТАЛЕРОЗЛИВНИЙ ВОГНЕТРИВ

1

2

(21) а200612753

(22) 04.12.2006

(24) 26.01.2009

(46) 26.01.2009, Бюл.№ 2, 2009 р.

(72) ОСТАПЕНКО ІГОР АНАТОЛІЙОВИЧ, UA, ЛАКТИОНОВ ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, UA, ДРОЗДОВ ГЕОРГІЙ МИХАЙЛОВИЧ, UA, ЛАРЮКІНА НІНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA, ПАВЛОВА НАТАЛЛЯ МИКОЛАЇВНА, UA, КАЛІБЕРДА ЛАРИСА БОРИСІВНА, UA

(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "МАРІУПОЛЬСЬКИЙ МЕТАЛУРГІЙНИЙ КОМБІНАТ ІМ.ІЛЛІЧА", UA

(56) SU, 1 168 538, A, 23.07.1985

SU, 1 328 333, A1, 07.08.1987

UA, 71 038, C2, 15.11.2004

Заявка UA, 20041210764, A, 17.07.2006

RU, 2 157 352, C1, 10.10.2000

RU, 2 226 450, C1, 10.04.2004

EP, 0 100 306, B2, 04.09.1991

WO, 99/42419, A1, 26.08.1999

US, 4 735 771, A, 05.04.1988

US, 5 185 300, A, 09.02.1993

JP, 09-255439, A, 30.09.1997

JP, 2000-203953, A, 25.07.2000

Ильин Г.И., Аксельрод Л.М., Мигаль В.П. Внедрение новых видов стаканов-дозаторов для про-

жучочных ковшей МНЛЗ // Огнеупоры. - 1990. - №7. - С. 50-52

(57) 1. Сталерозливний вогнетрив, який включає компонент, який містить глинозем, графіт, антиоксидант і сполучне, який відрізняється тим, що як сполучне він містить фенолоформальдегідну смолу, як компонент, що містить глинозем - мулітокорунд з вмістом  $Al_2O_3$  більше 72 мас. %, а як антиоксидант - алюмінієвмісний компонент, при наступному компонентному складі, мас. %:

графіт	3-9
алюмінієвмісний компонент	3-5
фенолоформальдегідна смола	4-7
мулітокорунд	решта.

2. Сталерозливний вогнетрив за п. 1, який відрізняється тим, що він додатково містить магнезіальний компонент у кількості 3-5 мас. % по  $MgO$  (понад 100 мас. % компонентного складу) у вигляді каустичного магнезиту, магнезії паленої й/або периклазу фракції менше 0,063мм.

3. Сталерозливний вогнетрив за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що як алюмінієвмісний компонент він містить суміш металевого алюмінію і карбїду кремнію в співвідношенні (мас.ч.) 1:2, відповідно, або карбїд кремнію.

Винахід належить до вогнетривкої промисловості, конкретно - до вогнетривких виробів для розливання сталі.

Застосовувані для розливання сталі ковшові стакани, стакани-колектори, стакани-дозатори повинні мати високу термічну і хімічну стійкість. Ці якості визначаються в основному компонентним складом виробу і його фізико-хімічними показниками, що забезпечують стійкість до механічного і хімічного впливу металургійних розплавів.

Відомий вогнетрив для розливання сталі - склянка-дозатор, що включає плавлений корунд,

графіт, глину і фосфатне сполучне; зміст у виробі  $Al_2O_3$  - 77%, вуглецю - 15,6-17,3%, пористість відкрита 14,3-17,8%, межа міцності при стиску 18-22Н/мм [див. Ильин Г.И., Аксельрод Л.М., Мигаль В.П. Внедрение новых видов стаканов-дозаторов для промежуточных ковшей МНЛЗ. Огнеупоры. 1990, №7. С.50-52]. Недоліком вогнетриву є підвищена пористість і низька механічна міцність.

Відомий, також, вогнетрив для розливання сталі - стакан складу: 60% високоглиноземистого шамоту, 15% лускатого графіту, 15% глини, 10% електрокорунда; як зв'язування використаний во-

(13) C2

(11) 85418

(19) UA

дяний розчин алюмохромфосфатного сполучного (АХФС). Недоліком виробу є підвищена пористість і низька механічна міцність стаканів унаслідок того, що фосфатне сполучне вогнетриву не може засвоїти підвищену кількість графіту без розпушення його структури.

Найбільш близьким до заявленого винаходу є вогнетрив, що включає глиноземомісткий компонент ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  більш 60%), фракції більш 0,1мм - 45-65%, суміш спільного помелу обпаленого або плавленого глиноземомісткого матеріалу і необпаленого глиноземомісткого матеріалу ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  25-60% у співвідношенні (2-6): 1 фракції < 0,088мм) - 25-45%, графіт - 5-13%, алюміній металевої фракції < 0,2мм - 2-4%, фосфатне сполучне - 3-8% [Пат. России № 2157352, С 04В35/103, 28/34, 1999; Ru БИПМ, № 28, 10.10.2000].

Однак такий склад сталерозливного вогнетриву у реальних промислових умовах має недостатню стійкість при розливанні сталі унаслідок використання водяного розчину фосфатного сполучного, що погано змочує графіт, що приводить до ослаблення структури вогнетриву до механічного і хімічного зносу. Крім того, складною є підготовка складу вогнетриву. Задача, що стоїть перед авторами полягає в одержанні ресурсозберігаючого складу сталерозливного вогнетриву з низькою пористістю, високою механічною і хімічною стійкістю при розливанні сталі.

Це досягається тим, що сталерозливний вогнетрив, що включає мулітокорунд, графіт, антиоксидант і органічне сполучне - фенолформальдегідну смолу, має наступний компонентний склад, мас. %:

Графіт	3-9
Антиоксидант	2-4
Фенолформальдегідна смола	4-7
Мулітокорунд	решта

При цьому використовують мулітокорунд зі вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  більш 72%; крім того вогнетрив додатково містить магнезійний матеріал (Mg не менш 92%), у якості якого використовують каустичний магнезит, випалену магнезію і/або периклаз фракції менш 0,063мм. Як антиоксидант вогнетрив містить суміш алюмінію металевого і карбиду кремнію в співвідношенні (мас.ч.) відповідно 1:2 або карбід кремнію.

Сутність корисної моделі полягає в розробці ресурсозберігаючого складу вогнетриву, що забезпечує його високі споживчі властивості при розливанні сталі. Ресурсозбереження і зниження витрат на виробництво вогнетриву досягається використанням менш дефіцитних і менш дорогих компонентів у порівнянні з відомими технічними рішеннями: замість плавленого корунду - мулітокорунд спечений, замість алюмінію металевого - карбід кремнію або його суміш з алюмінієм металевим, зниженням вмісту графіту до оптимального значення.

Механізм зносу вогнетриву при розливанні сталі полягає в наступному. У результаті термічних ударів, що виникають на початку розливання сталі і при перекритті струменя, у структурі вогнетриву з'являються термонапруги, що викликають утворення тріщин. Розміри тріщин і інтенсивність

їхнього утворення визначається термостійкістю вогнетривкового виробу. Проникнення металургійних розплавів по тріщинах розміщує структуру і руйнує вогнетрив. Утворення термічних тріщин збільшує площу хімічної взаємодії металургійних розплавів з вогнетривом, підвищує кількість утворення легкоплавких сполук.

Унаслідок значних динамічних навантажень струменя сталі, що розливають, відбувається змив шару стакану, що розміщено, збільшення його внутрішнього діаметра.

Діючі фактори зносу визначають основні вимоги до складу і структури сталерозливного вогнетриву: висока термічна і хімічна стійкість, що може бути забезпечено визначеним компонентним складом вогнетриву, його високою міцністю і щільністю, низькою змочуваністю металургійними розплавами.

Тому в пропонований склад вогнетриву введені графіт і смоляне зв'язування, що забезпечують зниження змочуваності вогнетриву, підвищуючи його стійкість до хімічного зносу, проникненню розплаву у вогнетрив. Ці ж компоненти забезпечують і підвищення термічної стійкості виробу внаслідок підвищення його теплопровідності, сприяючи відтоку тепла від робочої поверхні, вирівнюючи температурний градієнт у стінці стакану, знижуючи тріщиноутворення.

Підвищення термостійкості виробу забезпечується так само використанням у пропонованому винаході мулітокорунда, що володіє більш високою термічною стійкістю в порівнянні з плавленим корундом, застосовуваному у відомому винаході. При цьому вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у мулітокорунді повинно бути більш 72%, що забезпечує досить високу його хімічну стійкість.

Використання смоли як зв'язуючого в графітомістких виробках замість фосфатного сполучного відомих технічних рішень забезпечує одержання більш щільної структури і більш високої міцності вогнетриву унаслідок високої пластичності смоли і гарної змочуваності нею графіту при формуванні, на відміну від водяного розчину фосфатного сполучного.

Карбід кремнію або його суміш з металевим алюмінієм забезпечують як антиоксиданти достатній захист графіту і смоляного зв'язування від вигорання при розливанні сталі.

Добавка до складу вогнетриву високоактивних магнезійних компонентів - каустичного або магнезиту магнезії випаленої і/або тонкомолотого периклаза при взаємодії їх з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мулітокорунда під впливом температури сталі, що розливається, приводить до утворення шпінелі, що володіє високою хімічною стійкістю, що ущільнює структуру виробу, сприяючи, у підсумку, підвищенню хімічної і фізичної стійкості вогнетриву при розливанні сталі.

У такий спосіб причинно-наслідковий зв'язок полягає в розробці комплексу властивостей компонентів пропонованого складу сталерозливного вогнетриву, міцність і пористість якого забезпечують високі споживчі якості виробу, прийнятну собівартість і конкурентноздатність що досягається за рахунок суми приведених ознак обмежува-

льної і відмітної частини формули винаходів тобто в ознаках вищенаведеного нового співвідношення складу компонентів запропонованого сталерозливного вогнетриву.

#### Приклади

Виробу запропонованого складу, відповідно до винаходу, і складу по прототипу одержували у виробничих умовах Кондратіївського заводу вогнетривів. Використовували порошки мулітокорунду ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  72,6% і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  88,1%) фракцій 3-1, 1-0 і менш 0,063мм зі співвідношенням у масі відповідно 30,45 і 25%; графіт лускатий, алюмінієвий порошок у суміші з карбідом кремнію, карбід кремнію, каустичний магнезит, випалену магнезію, спечений периклаз, фенолформальдегідну смолу, для виробів по прототипу - алюмохромофосфатні сполучні (АХФС).

Сталерозливочні ковшові стакани і стакани-колектори формують на гідравлічних пресах за звичайною технологією напівсухого пресування. Сирець після провалювання протягом 2-4 годин термообробляють при температурі 180-195°C.

У таблиці 1 приведені склади вогнетривів по запропонованому винаході і прототипові, отримані в промислових умовах. У таблиці 2 приведені властивості цих вогнетривів і результати їхніх іспитів у промислових умовах при розливанні сталі з ковша ємністю 150т.

При цьому для складів №№4, 5, 6, 8, 10, 11 використаний мулітокорунд зі вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  88,1%; для складів №№ 1, 2, 3, 7, 9 використаний мулітокорунд зі вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  72,6%. Використано антиоксиданти: у складах 2, 5, 7, 8, 9, 11 - суміш алюмінію металевого і карбиду кремнію (мас.ч.) 1:2 - відповідно; у складах 1, 3, 4, 6, 10 - карбід кремнію. Аналіз отриманих результатів показує переваги виробів запропонованих складів, відповідно до винаходу, у порівнянні з прототипом: міцність виробів підвищується в 1,3-1,8 рази, стійкості виробів (по числу розлитих плавів) підвищується в 2-3 рази.

Обґрунтування меж змісту компонентів у вогнетриві випливає з таблиць 1,2. При нижньому (менш 2%) позамежному вмісті графіту погіршується стійкість виробу внаслідок збільшення змочуваності вогнетриву металургійним розплавом; при верхньому (більш 9%) позамежному вмісті графіту знижується міцність виробу внаслідок невисоких механічних властивостей самого графіту.

При нижньому (менш 3%) позамежному вмісті антиоксиданту знижується стійкість виробу внаслідок недостатнього захисту смоляного зв'язування і графіту від вигорання; при верхньому (більш 5%) позамежному вмісті антиоксиданту властивості виробів змінюються незначно, але підвищена витрата антиоксиданту - дорогого матеріалу стає економічно недоцільним.

При нижньому (менш 4%) позамежному вмісті фенолформальдегідної смоли знижуються показники і стійкість виробу внаслідок недостатньої кількості зв'язування в його структурі; при верхньому (більш 7%) позамежному вмісті смоли знижується міцність виробу, тому що руйнування йде переважно по стовщених прошарках зв'язування; відповідно знижується стійкість вогнетриву.

При нижньому позамежному вмісті магнезійного компонента (Mg менш 3%) кількість шпінелі, що утвориться, стає недостатньою; при верхньому позамежному вмісті магнезійного компонента (Mg більш 5%) його вплив зменшується і підвищена витрата економічно недоцільна.

Пропонований сталерозливочний вогнетрив у порівнянні з прототипом забезпечує:

- підвищення міцності виробів у 1,3-1,8 рази;
- підвищення стійкості виробів при розливанні сталі в 2-3 рази;
- зниження собівартості виробів на 15-20% унаслідок використання менш дефіцитних сировинних матеріалів.

Таблиця 1

№ прикладів	Вміст компонентів <sup>*)</sup> , мас. %				
	МК	Г	А	С	М
1	80	9	4	7	-
2	88,5	3	3,5	5	-
3	77	10 <sup>**)*)</sup>	5	8	-
4	89 <sup>**)*)</sup>	2 <sup>**)*)</sup>	5	4	2 <sup>**</sup>
5	86	6	3	5	3
6	82,5	7	4,5	6	5
7	86,5	5	3,5	5	-
8	85	6	3	6	6 <sup>**</sup> )
9	89	6	2 <sup>**</sup> )	3 <sup>**)*)</sup>	-
10	79 <sup>**</sup> )	8	5 <sup>**</sup> )	8 <sup>**)*)</sup>	-
11	86	5	4	5	-

Продовження таблиці 1

Прототип					
12	Корунд плавлений 55	8	Алюміній мета- левий 2,5	АХФС 4,5	Муліт плавлений + глина вогнетри- вка 33

<sup>\*)</sup> МК - мулітокорунд;

Г - графіт;

А - антиоксидант;

С - смола фінолформальдегідна;

М - магнезійний компонент;

АХФС - алюмохромофосфатне сполучне

<sup>\*\*)</sup> Позначені склади, які виходять за межі, що вказані у формулі винаходу.

Таблиця 2

№ прикладів	Показники властивостей		
	Пористість відкрита, %	Межа міцності при стис- ненні, МПа	Стійкість стакан-колектора, пла- вок
1	10,8	48,7	2
2	11,1	72,0	3
3*)	10,9	37,8	1
4*)	12,0	40,1	1
5	11,0	63,3	3
6	10,3	58,4	3
7	11,2	59,0	2
8*)	10,9	62,3	2
9*)	13,0	39,3	МЕНШ 1
10*)	10,2	40,8	1
11	10,7	68,4	3
Прототип			
12	11,3	35,0	1

<sup>\*)</sup> Позначені приклади, склади яких виходять за межі, що вказано у формулі винаходу (див. табл. 1).