



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85869 (13) C2

(51) МПК (2009)
C04B 35/482
B22C 1/00
B22D 41/22
F27D 1/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ВИПАЛЕНИЙ ВОГNETРИВКИЙ ФОРМОВАНИЙ ВИРІБ

1

2

(21) а200610198

(22) 02.06.2005

(24) 10.03.2009

(86) РСТ/ЕР2005/005916, 02.06.2005

(31) 10 2004 029 389.9

(32) 17.06.2004

(33) DE

(46) 10.03.2009, Бюл.№ 5, 2009 р.

(72) МЮЛЛЕР МІРА, FІ/АТ, ВІЗЕЛЬ МАРТИН, DE/АТ

(73) РЕФРЕКТОРІ ІНТЕЛЕКТУАЛ ПРОПЕРТІ
ГМБХ & КО. КГ

(56) US 5363995 А, 15.11.1994

ЕР 0293600 А, 07.12.1988

US 5151201 А, 29.09.1992

(57) 1. Випалений вогнетривкий формований виріб, який відрізняється тим, що його структура принаймні на 75мас. % складається з попередньо випаленого вогнетривкого вторинного матеріалу з розміром зерен до 3мм і характеризується об'ємом пор від 10 до 30%, які після випалення формованого виробу принаймні частково заповнені вуглецевмісним матеріалом, і вміст вуглецю в якому перевищує 3мас. % у перерахунку на масу цього формованого виробу.

2. Формований виріб за п. 1, який відрізняється тим, що вторинний матеріал має фракцію зерен з розміром d_{50} менше 1мм.

3. Формований виріб за п. 1, який відрізняється тим, що об'єм відкритих пор перед їх заповненням вуглецевмісним матеріалом становить від 20 до 30%.

4. Формований виріб за п. 1, який відрізняється тим, що вміст вуглецю становить більше 5мас. %.

5. Формований виріб за п. 1, який відрізняється тим, що вторинний матеріал принаймні на 90мас.% складається з ZrO_2 .

6. Формований виріб за п. 1, який відрізняється тим, що вторинний матеріал складається зі стабілізованого, частково стабілізованого або псевдо-стабілізованого ZrO_2 або з їх суміші.

7. Формований виріб за п. 1, який відрізняється тим, що відкрита пористість після заповнення пор вуглецевмісним матеріалом і наступної витримки при заданій температурі становить від 4,5 до 7,5об. %.

8. Формований виріб за п. 1, який відрізняється тим, що містить у своїй структурі від 5 до 25мас. % вогнетривкого первинного матеріалу.

9. Формований виріб за п. 8, який відрізняється тим, що первинний матеріал мінералогічно, хімічно або мінералогічно та хімічно відповідає вторинному матеріалу.

10. Формований виріб за п. 8 або 9, який відрізняється тим, що первинний матеріал має фракцію зерен з розміром d_{50} менше 0,3мм.

11. Формований виріб за п. 1, який відрізняється тим, що вторинний матеріал являє собою матеріал повторного використання.

12. Формований виріб за п. 1, який відрізняється тим, що має такий розподіл пор за розмірами, що на графіку логарифмічної залежності діаметра пор від відносної пористості або графіку розподілу пор за розмірами є принаймні два максимуми.

13. Формований виріб за п. 12, який відрізняється тим, що перший максимум припадає на значення, менше 5мкм, а другий максимум - на значення, що перевищує 8мкм.

Даний винахід стосується випаленого вогнетривкого формованого виробу.

Вогнетривкі формовані вироби використовують у вигляді цегли або виробів особливих (нестандартних) розмірів, наприклад, у вигляді труб, зливальних носків, сталерозливних склянок, плит,

насамперед для оснащення металургійних плавильних посудин.

Даний винахід стосується головним чином так названої функціональної продукції, тобто вищевказаних виробів особливих (нестандартних) розмірів.

(13) C2

(11) 85869

(19) UA

Необхідність у застосуванні високоякісних вогнетривких виробів існує, наприклад, у системах із шибєрними затворами, які використовуються для регулювання витрати рідкої сталі, яку зливають. Для застосування в таких системах вогнетривкі вироби повинні крім іншого мати наступні властивості:

- стійкість до впливу агресивних компонентів рідкої сталі, відповідно компонентів шлаку, які утворюються при її плавлі,
- високою термостійкістю (термоциклічною стійкістю) щоб уникнути їх розтріскування, наприклад, при першому контакті з ними гарячої сталі,
- високими антифрикційними властивостями у випадку плит, оскільки вони переміщуються одна відносно одної, при цьому одночасно повинна забезпечуватися стовідсоткова герметичність вздовж площини плит (за винятком випускної зони).

Аналогічні вимоги щодо принаймні термостійкості (термоударної стійкості) і гарячої міцності висуваються й до склянок для розливання вільним струменем або іншої функціональної вогнетривкої продукції.

Для дотримання зазначених вимог відповідно до рівня техніки використовують матеріали на основі діоксиду цирконію, тобто на основі ZrO_2 . Для надання вогнетривким виробам, наприклад, високої густини їх виготовляють методами, прийнятими у виробництві тонкої кераміки. При цьому вихідні матеріали, наприклад, баделеїт, використовують у вигляді фракції зерен з розміром менше 0,5мм, які піддають розмелу до фракції зерен з розміром d_{50} близько 5мкм і менше. Після цього такий матеріал гранулюють, до грануляту додають сполучне та одержану суміш формують шляхом пресування при тиску, наприклад, 120-160МПа. Наступне випалення формованого виробу, наприклад, в окисній атмосфері при температурі від 1600 до 1700°C, дозволяє досягти уявної густини близько 4,7г/см³ та об'єму відкритих пор близько 15%. Усадка при випаленні становить при цьому близько 10%.

Після цього вогнетривкий виріб для поліпшення його властивостей піддають одно- або багаторазовому просоченню смолою, зменшуючи таким чином відкриті пористість виробу до порядку 4-5об.%. Далі вогнетривкий виріб витримують при температурі близько 500°C для видалення з нього летких компонентів смоли. В одержаному таким чином готовому формованому виробі залишковий вміст вуглецю становить близько 1-2мас.% у перерахунок на всю масу виробу.

Вогнетривкі вироби подібного типу в основному добре зарекомендували себе на практиці. Однак їх недолік полягає у високій усадці при випаленні. Висока ж густина таких вогнетривків і той факт, що переважну частину їх відкритої пористості становлять мікропори ($d_{50} < 3\text{мкм}$), перешкоджають їх подальшому інтенсивному просоченню смолою, а також є причиною їх недостатньої термостійкості.

Виходячи з вищевикладеного, в основу даного винаходу була покладена задача запропонувати випалений вогнетривкий формований виріб, насамперед для виготовлення функціональної про-

дукції зазначеного на початку опису типу, з оптимальним сполученням описаних вище властивостей, які взаємно доповнюють одна одну.

При проведенні авторами даного винаходу систематичних експериментів докладно досліджувалися різні параметри вогнетривких матеріалів, такі як конфігурація їх зерен, пористість, просоченість та інші. За результатами таких експериментів було встановлено, що один з недоліків відомих з рівня техніки вогнетривких виробів полягає крім іншого в їх значній усадці при випаленні. Ступінь усадки при випаленні можна істотно зменшити, якщо як основний матеріал для виготовлення вогнетривких формованих виробів використовувати вже один раз підданий випаленню матеріал, нижче названий вторинним матеріалом. Як подібний вторинний матеріал можна використовувати матеріал, розглянутий вище як відомий з рівня техніки. Відповідно до винаходу, такий матеріал піддають як вторинний матеріал подрібненню до зерен необхідного розміру, подрібнений матеріал скріплюють сполучним, наприклад, крохмалем, і з одержаної маси пресують необхідний формований виріб, який потім піддають випаленню. Застосування випаленого вторинного матеріалу дозволяє значно зменшити ступінь усадки, яка відбувається при випаленні, виготовленого з нього формованого виробу. Одночасно із цим зростає пористість формованого виробу після випалення, оскільки між зернами вторинного матеріалу утворюються додаткові пори. Подібні пори набагато крупніше пор у кожному окремому зерні (вторинного вихідного матеріалу) і тому полегшують наступне просочення формованого виробу смолою та дозволяють істотно збільшити кількість вуглецю, яку може поглинути формований виріб.

Відповідно до цього, даний винахід у найбільш загальному варіанті його здійснення стосується випаленого вогнетривкого формованого виробу, структура якого принаймні на 75мас.% складається з попередньо випаленого вогнетривкого вторинного матеріалу з розміром зерен до 3мм і характеризується об'ємом пор від 10 до 30%, які після випалення формованого виробу принаймні частково заповнені вуглецевмісним матеріалом, і вміст вуглецю в якому перевищує 3мас.% у перерахунок на масу цього формованого виробу.

У різних варіантах здійснення винаходу на частку вогнетривкого вторинного матеріалу у формованому виробі припадає більше 80, 85, 90 або навіть більше 95мас.% при розмірі зерен цього вторинного матеріалу, що може становити також менше 2мм або менше 1мм. В одному з варіантів здійснення винаходу для виготовлення формованого виробу пропонується використовувати вторинний матеріал з розміром d_{50} зерен від 0,4 до 0,6мм. Відповідно на частку інших компонентів суміші (до яких не відноситься вуглецевмісний наповнювач) припадає менше 5, 10, 15, 20 або 25мас.%, наприклад, мінімум припадає 3, 5, 8, 10, 15 або 20мас.%.

У той час як пористість окремого зерна вогнетривкого матеріалу (відповідно до рівня техніки) становить, наприклад, 10 або 15об.%, друге випалення формованого виробу дозволяє істотно збі-

льшити об'єм відкритих пор, утворених порожнинами (промілками) між окремими зернами вторинного матеріалу. Так, наприклад, діаметр принаймні 50% пор становить більше 6мкм, тоді як відповідно до рівня техніки діаметр переважної частини пор становить менше 3мкм. Відповідно до винаходу пори можуть також мати діаметр 10мкм і більше.

В одному з варіантів здійснення винаходу нижнє граничне значення об'єму відкритих пор (після випалення, але до просочення) дорівнює не 10%, а 15% або 20%.

Формований виріб можна одно- або багаторазово просочувати вуглецевмісним матеріалом, наприклад, смолою, пеком або аналогічним матеріалом. Завдяки більшому об'єму пор та їх більшому діаметру залишковий вміст вуглецю в просоченому, а потім підданому витримці при заданій температурі формованому виробі можна збільшити до значень, що перевищують 5мас.%.

Відповідно до одного з варіантів здійснення винаходу попередньо випалений вогнетривкий вторинний матеріал принаймні на 90мас.% складається з ZrO_2 . При цьому мова може йти про чистий діоксид цирконію або діоксид цирконію, повністю або частково стабілізований оксидом магнію (MgO) і/або оксидом кальцію (CaO). Придатні для застосування в подібних цілях вихідні матеріали описані у Schulle в "Feuerfeste Werkstoffe", 1-е вид., 1990, сс.221-223 (ISBN 3-342-00306-5). Одним з придатних для виготовлення пропонованого у винаході формованого виробу вторинним матеріалом є також оборотний матеріал (матеріал для вторинної переробки). Він може являти собою виробничі відходи або матеріал, який відпрацював свій термін служби. Так само як вторинний матеріал можна використовувати розплавлений, затверділий, а потім подрібнений матеріал.

Відповідно до одного з варіантів здійснення винаходу залишкова пористість формованого виробу після його просочення вуглецевмісним матеріалом і наступної витримки при заданій температурі становить від 4,5 до 7,5об.%.

До суміші для виготовлення формованого виробу поряд з передбаченими винаходом принаймні 75мас.% вторинного вихідного матеріалу аналогічно можна додавати до 25мас.% інших вогнетривких компонентів, наприклад, первинних матеріалів аналогічного мінералогічного, відповідно хімічного складу, тобто, наприклад, баделеїту. Такий первинний матеріал бажано використовувати у вигляді дрібнозернистої фракції. Відповідно до цього подібний первинний матеріал одночасно використовується для часткового заповнення порожнин між більш грубодисперсними зернами вторинного вихідного матеріалу.

Нижче винахід більш докладно розглянутий на двох прикладах.

Приклад 1

85мас.% попередньо випаленого та подрібненого до зерен розміром менше 1мм ZrO_2 і 15мас.% баделеїту (не підданого попередньому випаленню) з розміром зерен менше 1мм змішують із крохмалем (який використовується як сполучне) і потім з одержаної суміші при тиску 130МПа пресують формований виріб.

Після сушіння формований виріб піддають випаленню в окисній атмосфері при температурі 1640°C. Після випалення формований виріб має уявну густину близько 4,2г/см³ і пористість 25об.%. Усадка при випаленні становить 1,5мас.%.

Після випалення формований виріб просочують смолою та витримують при температурі 500°C. Потім цю операцію просочення формованого виробу смолою з наступною витримкою при зазначеній температурі повторюють ще один раз. Залишковий вміст вуглецю у формованому виробі становить у перерахунку на його масу 5,5мас.%.

Одержаний в цьому прикладі формований виріб незважаючи на свою меншу в порівнянні зі згаданим на початку опису, відомим з рівня техніки виробом (виготовленим винятково з первинних вихідних матеріалів) міцність на згин у холодному та гарячому станах проявляє значно меншу усадку при випаленні (лише близько 1,0%), а також має істотно більшу стійкість до просочування контактуючими з ним рідкими (розплавленими) фазами та гарною термостійкістю, що має набагато більш важливе значення для зазначеного вище застосування подібних формованих виробів як плит шибєрних затворів, відповідно як склянок для розливання вільним струменем.

Приклад 2

Спочатку розплавляють баделеїт, а потім його охолоджують. Далі одержаний таким чином "злиток" подрібнюють до зерен розміром від 0,2 до 3мм. Цим подрібненим вторинним матеріалом заміняють половину кількості вторинного матеріалу, яка використовувалася в прикладі 1. Результати випробувань виготовленого в цьому прикладі формованого виробу аналогічні результатам випробувань формованого виробу із прикладу 1.

Відмінності між відомим з рівня техніки та пропонованим у винаході вогнетривкими формованими виробами очевидні також при розгляді прикладених до опису фотографій відповідних шліфів. Показаний на Фіг.1 фрагмент формованого виробу має в основному однорідну структуру з винятково дрібною та тонко дисперсною пористістю. На Фіг.2 показана структура пропонованого у винаході виробу. При цьому чітко видні крупні зерна вторинного вихідного матеріалу та більш крупні пори на границях між зернами, заповнені вуглецевмісним матеріалом.

Розходження між відомим з рівня техніки та пропонованим у винаході вогнетривкими формованими виробами можна також виявити на основі відповідного розподілу пор за розмірами (яке в даному випадку визначали ртутною порометрією).

На відміну від вторинного вихідного матеріалу як такого, котрий у більшому або меншому ступені має лише пори діаметром менше 3мкм (у будь-якому разі діаметр менше 3мм мають більше 50% пор), у пропонованого у винаході, підданого дворазовому випалення формованого виробу розподіл пор за розмірами зміщується у бік пор набагато більшого діаметра, насамперед у діапазон значень більше 10мкм.

На графіку (логарифмічної) залежності діаметра пор від розподілу пор за розмірами, відповідно від відносної відкритої пористості (виражених у

кожному випадку у %) у пропонованого у винаході формованого виробу перший максимум розподілу пор за розмірами припадає на значення поблизу 3мкм, а другий максимум - на значення поблизу 10мкм. При цьому другий максимум обумовлений додатковою переробкою випаленого вторинного вихідного матеріалу і його повторним випаленням.

У загальному ж випадку перший максимум припадає на діаметр пор, менший 5мкм, а другий максимум - на діаметр пор, що перевищує 8мкм.

Представлені в даному описі чисельні значення характеристик вогнетривкого матеріалу або

результати вимірювань одержували у відповідності з наступними стандартами:

уявна густина і пористість: DIN EN 993-1

міцність при згині: DIN EN 993-6,7

гранулометричний склад (для зерен крупніше приблизно 100мкм): DIN ISO 3310

гранулометричний склад

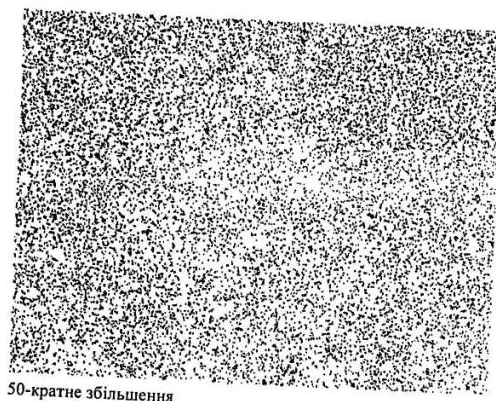
(для зерен дрібніше 100мкм): DIN ISO 13320

теплове розширення (усадка при випаленні): DIN 51045

залишковий вміст вуглецю: ASTM C 831-93

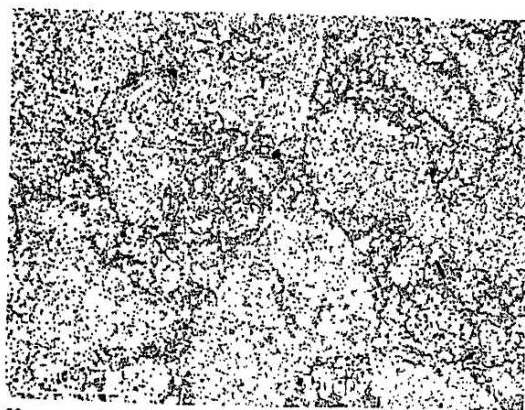
розподіл пор за розмірами: DIN 66133.

Фіг. 1



50-кратне збільшення

Фіг. 2



50-кратне збільшення