



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **109475** (13) **C2**

(51) МПК

C04B 35/10 (2006.01)**C04B 35/66** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2013 09977	(72) Винахідник(и): Примаченко Володимир Васильович (UA), Мартиненко Валерій Владленович (UA), Бабкіна Ліна Олексіївна (UA), Савіна Людмила Костянтинівна (UA), Тінігін Андрій Станіславович (UA)
(22) Дата подання заявки: 12.08.2013	
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.08.2015	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.02.2015, Бюл.№ 4	(73) Власник(и): ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО", вул. Гуданова, 18, м. Харків, 61024 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.08.2015, Бюл.№ 16	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 19242 C1, 25.12.1997 UA 49023 C2, 16.09.2002 UA 82520 C2, 25.04.2008 RU 2178395 C2, 20.01.2002 SU 532592 A1, 22.12.1976 US 4326040 A, 20.04.1982 CN 1740115 A, 01.03.2006 CN 103145432 A, 02.01.2013 CN 103145432 A, 12.06.2013 CN 103145433 A, 12.06.2013

(54) ШИХТА ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КОРУНДОВИХ ВОГНЕТРИВКИХ ВИРОБІВ НА СІАЛОНОВІЙ ЗВ'ЯЗЦІ**(57) Реферат:**

Винахід належить до вогнетривкої промисловості і може бути використаний для виготовлення корундових вогнетривких виробів на сіалоновій зв'язці для футерування теплових агрегатів металургійної промисловості на контакті з розплавами металу при температурах до 1600 °С. Запропонований винахід забезпечує зниження вмісту залишкового кремнію у виробі за рахунок більш повного проходження реакції синтезу сіалону, підвищення щільності, міцності, термостійкості і металостійкості виробів. Шихта для виготовлення корундових вогнетривких виробів на сіалоновій зв'язці містить, мас. %:

корунд фракції 3-0 мм з вмістом Al_2O_3 , не меншим від 99 %	76,5-82,3
глинозем з розміром часток, меншим від 4 мкм, не менше ніж 50 %	3-5
кремній дрібнодисперсний	14-18
феросиліцій з вмістом кремнію, не меншим від 75 %	0,5-0,7.

UA 109475 C2

Запропонований винахід належить до вогнетривкої промисловості і може бути використаний для виготовлення корундових вогнетривких виробів на сіалонівій зв'язці для футерування теплових агрегатів металургійної промисловості на контакті з розплавами металу при температурах до 1600 °С.

Відома шихта для виготовлення вогнетривких виробів, яка містить корунд, карбід кремнію, кремній кристалічний, збагачений каолін та α - глинозем [Р.М. Федорук, В.В. Примаченко, Л.К. Савіна, О.В. Полтарак. Патент України № 89240 від 11.01.2010 р.].

Однак, вироби, виготовлені з такої шихти, мають недостатню стійкість до окиснення та через наявність карбіду кремнію і високого залишкового кремнію можуть використовуватися при температурі до 1500 °С.

Найбільш близькою до винаходу, що заявляється, за технічною суттю і досягнутому результату є шихта для виготовлення вогнетривких виробів, яка містить мас. %: корунд фракції 3-0 мм з вмістом Al_2O_3 , не меншим від 99 % - 80,0; кремній дрібнодисперсний - 16,0 і глинозем - 4,0 [Примаченко В.В. Влияние температуры обжига и количества тонкомолотой составляющей массы на свойства корундового огнеупора на силонсодержащей связке / В.В. Примаченко, Л.К. Савина, Л.А. Бабкина [и др.] // Сб. научн. трудов ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного».- Х.: Каравелла, 2009.- № 109.-С. 10-15].

Однак, отримані на основі такої шихти вогнетривкі вироби характеризуються підвищеним вмістом залишкового (що не прореагував) кремнію, утворенням муліту через недостатню дифузію газоподібного азоту до реакційних компонентів шихти у міру утворення нітриду кремнію і сіалону, що приводить до зниження міцності, підвищення відкритої пористості, зниження стійкості до дії розплаву металу.

В основу винаходу поставлено задачу створення шихти для виготовлення корундових вогнетривких виробів на сіалонівій зв'язці, в якій наявність глинозему з розміром часток, меншим від 4 мкм, не менше ніж 50 % та додаткове введення феросиліцію з вмістом кремнію, не меншим від 75 % забезпечує, за рахунок більш повного проходження реакції синтезу сіалону, зниження вмісту залишкового кремнію і відкритої пористості, підвищення уявної щільності та міцності виробів, а також підвищення термостійкості і стійкості до дії розплаву металу.

Поставлена задача вирішується тим, що:

Шихта для виготовлення корундових вогнетривких виробів на сіалонівій зв'язці, яка вміщує корунд фракції 3-0 мм з вмістом Al_2O_3 , не меншим від 99 %, глинозем та кремній дрібнодисперсний, відрізняється тим, що вона містить глинозем з розміром часток, меншим від 4 мкм, не менше ніж 50 %, та додатково містить феросиліцій з вмістом кремнію, не меншим від 75 %, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

корунд фракції 3-0 мм з вмістом Al_2O_3 , не меншим від 99 %	76,5-82,3
глинозем з розміром часток, меншим від 4 мкм, не менше ніж 50 %	3,0-5,0
кремній дрібнодисперсний	14,0-18,0
феросиліцій з вмістом кремнію, не меншим від 75 %	0,5-0,7.

Особливістю винаходу, що заявляється, є те, що глинозем з розміром часток, меншим від 4 мкм, не менше ніж 50 % та додатково введений у шихту для виготовлення вогнетривких виробів, які випаляються в середовищі газоподібного азоту, феросиліцій з вмістом кремнію не меншим від 75 % сприяє більш повному проходженню реакції синтезу сіалону. При цьому знижується вміст залишкового кремнію у готових виробах.

Присутність у шихті дисперсних часток елементарного заліза, які розподілено на атомному рівні серед часток кремнію, сприяє утворенню легкоплавких залізовмісних фаз з температурою плавлення нижче 1100 °С, які, насичуючись азотом, проникають по порах у середину виробу та забезпечують більш тісний контакт азоту з частками реакційного кремнію. Утворення рідкої фази забезпечує дифузію азоту по усьому об'єму виробу, утворенню нітриду кремнію при більш низьких температурах, більш повне проходження реакції утворення β' -сіалону, відсутність залишкового кремнію і утворення щільної керамічної зв'язки у корундовому вогнетриві, представленою β' - сіалоном ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{N}_{8-z}\text{O}_z$) з числом $z=2$ і невеликою кількістю β - Si_3N_4 (1-2 %) і $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (3-5 %).

Крім цього, присутність рідких фаз інтенсифікує видалення окисних плівок, активує випаровування кремнію і його монооксиду, що призводить до утворення зародків і кристалів α - Si_3N_4 та не дає можливості проходженню реакції утворення муліту у процесі випалу виробів, що знижує міцність та підвищує пористість виробів.

При спіканні зерен корунду у середовищі газоподібного азоту в присутності тільки кремнію дрібнодисперсного і глинозему, згідно з прототипом, синтез β' - сіалону приводить до часткового

- перекриття пор у вогнетриві внаслідок реакції утворення Si_3N_4 із Si та N_2 , яка йде зі збільшенням об'єму до 40 %, і зниження дифузії азоту у вогнетриві, а також утворення муліту із SiO_2 , який утворився на поверхні зерен Si (внаслідок його часткового окиснення) і Al_2O_3 (поверхня зерен корунду), що обумовлює жорстке розсування зерен Al_2O_3 кристалами муліту, розпушення структури виробу, зниження його міцності і щільності, підвищення пористості.

В лабораторії і на дослідному виробництві ПАТ "УКРНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО" були виготовлені корундові вироби згідно з винаходом і прототипом наступним чином.

Склад шихт і властивості корундових вогнетривких виробів на сіалоновій зв'язці, виготовлених методом напівсухого пресування

Найменування компонентів, показники властивостей	Приклади					
	№1 прототип	№2 оптимальний	№3 пропонований	№4 пропонований	№5 поза межний	№6 поза межний
Найменування компонентів:						
Корунд фракції 3-0 мм з вмістом Al_2O_3 не меншим від 99 %	80,0	79,4	76,5	82,3	85,7	72,0
Кремній дрібнодисперсний	16,0	16,0	18,0	14,0	12,0	20,0
Глинозем	4,0	-	-	-	-	-
Глинозем з розміром часток, меншим від 4 мкм, не менше ніж 50 %	-	4,0	5,0	3,0	2,0	7,0
Феросиліцій з вмістом кремнію не меншим від 75 %	-	0,6	0,5	0,7	0,3	1,0
Показники властивостей виробів після обпалу в середовищі газоподібного азоту при температурі 1560 °C:						
Масова частка залишкового Si, %	0,3	нет	нет	нет	0,2	0,5
Відкрита пористість, %	17,0	16,4	16,6	16,7	17,5	18,5
Уявна щільність, г/см ³	2,79	2,82	2,81	2,79	2,84	2,73
Границя міцності при стисненні, МПа	105	145	140	133	95	115
Металостійкість*, г/см ² ч	0,015	0,005	0,008	0,010	0,030	0,02
Термостійкість (1300 °C-вода), теплзмін	16	19	20	20	12	19
*) при 1550 °C						

- Корунд фракції 3-0 мм, кремній дрібнодисперсний і глинозем в заданих кількостях змішували з феросиліцієм з вмістом кремнію, не меншим від 75 % та тимчасовою зв'язкою до заданої вологості. Вироби формували методом напівсухого пресування, сушили при температурі 110 °C і обпалювали у муфельній печі в середовищі газоподібного азоту при температурі 1560 °C.

Запропонований винахід пояснюється прикладами, що приведені в таблиці.

- Як видно з таблиці, вироби, виготовлені згідно з винаходом, порівняно з прототипом, мають більшу на 38 % міцність, більшу на 0,03 г/см³ уявну щільність, меншу на 0,6 % пористість, більшу термостійкість і металостійкість, а також не мають залишкового кремнію.

Промислове виробництво корундових виробів на сіалонівій зв'язці буде здійснено на дослідному виробництві ПАТ "УКРНДІВ імені А.С. БЕРЕЖНОГО" у 2014 році.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

5

Шихта для виготовлення корундових вогнетривких виробів на сіалонівій зв'язці, яка містить корунд фракції 3-0 мм з вмістом Al_2O_3 , не меншим від 99 %, глинозем та кремній дрібнодисперсний, яка **відрізняється** тим, що вона містить глинозем з розміром часток, меншим від 4 мкм, не менше ніж 50 %, та додатково містить феросиліцій з вмістом кремнію, не меншим від 75 % при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

10

корунд фракції 3-0 мм з вмістом Al_2O_3 , не меншим від 99 %	76,5-82,3
глинозем з розміром часток, меншим від 4 мкм не менше ніж 50 %	3,0-5,0
кремній дрібнодисперсний	14,0-18,0
феросиліцій з вмістом кремнію, не меншим від 75 %	0,5-0,7.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601