



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85262 (13) C2
(51) МПК (2006)
C04B 35/101
C04B 35/443 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ШПІНЕЛЕКОРУНДОВОГО МАТЕРІАЛУ І ВОГНЕТРИВКА МАСА НА ЙОГО ОСНОВІ

1

(21) а200701138
(22) 05.02.2007
(24) 12.01.2009
(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.
(72) ОСТАПЕНКО ІГОР АНАТОЛІЙОВИЧ, UA, ЛАКТИОНОВ ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, UA, ДРОЗДОВ ГЕОРГІЙ МИХАЙЛОВИЧ, UA, ПАВЛОВА НАТАЛЬЯ МИКОЛАЇВНА, UA, КОЛІБЕРДА ЛАРИСА БОРИСІВНА, UA
(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "МАРІУПОЛЬСЬКИЙ МЕТАЛУРГІЙНИЙ КОМБІНАТ ІМ. ІЛЛІЧА", UA
(56) UA 70373, C2, 15.10.2004
SU 300443, 07.04.1971
SU 1707006, A1, 23.01.1992
RU 2116989, C1, 10.08.1998
JP 4002665, 07.01.1992
JP 2002193681, 10.07.2002
US 2005255986, A, 17.11.2005
WO 2005080293, 01.09.2002
(57) 1. Спосіб виготовлення шпінелекорундового матеріалу, що включає одержання суміші периклазу і глиноземовмісного компонента, здрібнювання суміші до фракції, меншої від 0,063мм, формування брикету і випал, який відрізняється тим, що для суміші використовують периклаз з вмістом MgO більше 96мас. % і глиноземовмісний компонент з вмістом Al₂O₃ більше 96мас. % при співвідношенні в суміші MgO:Al₂O₃, рівному (16-26):(84-74), при перерахуванні суми оксидів MgO + Al₂O₃ на 100мас. %.

2

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що в суміш, через спільне здрібнювання з периклазом і глиноземовмісним компонентом, вводять понад 100мас. % суміші спікаючу добавку - ільменіт або рутил, або оксид хрому, кількість якої визначають відповідно до наступної залежності:
$$CД = 0,5 + (M - 16) \cdot (0,1 \div 0,2),$$
 де
CД - кількість спікаючої добавки, мас. %;
М - вміст MgO у суміші, мас. %.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що в суміш, для спільного здрібнювання з периклазом і глиноземовмісним компонентом, додатково вводять каустичний магnezит або магnezію, випалену в кількості 3-5мас. % понад 100мас. % суміші.
4. Вогнетривка маса на основі шпінелекорундового матеріалу, виготовленого за одним із пп. 1-3, яка відрізняється тим, що вона має наступний мінеральний склад, мас. %:

алюмомагnezіальна шпінель	52-87
корунд	13-48,

при перерахуванні їхньої суми на 100мас. %.

5. Маса за п. 4, яка відрізняється тим, що вона додатково містить понад 100мас. % спікаючу добавку - ільменіт або рутил, або оксид хрому, кількість якої визначають відповідно до залежності:
$$CД = 0,5 + (Ш - 52) \cdot (0,03 \div 0,06),$$
 де
CД - кількість добавки, мас. %;
Ш - вміст шпінелі в масі, мас. %.

Винахід стосується вогнетривкої промисловості і може бути використаний при виробництві вогнетривів, застосовуваних для випуску і розливання сталі.

Шпінель є унікальним вогнетривким матеріалом, здатним стійко працювати в агресивних середовищах при високій температурі. Сприятливіми для властивостей шпінелі є так само невисокий температурний коефіцієнт лінійного розширення і здатність шпінелі при його синтезі включати різні

домішки, у тому числі шкідливі, наприклад Fe₂O₃, без погіршення його властивостей.

Практичне значення у вогнетривкому виробництві має алюмомагnezіальна шпінель (MgO-Al₂O₃), одержувана синтетичним шляхом - плавленням чи спіканням сировинних матеріалів, що містять MgO і Al₂O₃. Твердофазна взаємодія між MgO і Al₂O₃ протікає досить інтенсивно і повно при помірних і підвищених температурах, тому такий спосіб виготовлення шпінелі є найбільш енергозберігаючим.

C2
(13)

85262
(11)

UA
(19)

У практиці звичайно одержують шпінелевмісний матеріал з надлишком MgO (периклазу), рідше - з надлишком Al_2O_3 (корунду). Наявність другої фази сприяє більш активному спіканню шихти на стадії виготовлення шпінелевмісного матеріалу і на стадії виготовлення виробів з нього. При цьому для виготовлення шпінелевмісних матеріалів доцільно використовувати високоякісні чисті вихідні сировинні матеріали з мінімальним вмістом домішок, присутність яких веде до утворення легкоплавких фаз, зокрема силікатних розплавів, що застигають у виді прошарків між зернами шпінелі. Наявність таких прошарків у вогнетривких виробках знижує їхню якість і не дозволяє повною мірою використовувати унікальні властивості шпінелі - високу хімічну і термічну стійкість до дії металевих і жувільних розплавів. Відомий спосіб одержання шпінельовмісного матеріалу на основі магнезитового порошку і керамічно синтезованої магнезіальної шпінелі [див. Антонов Г.И., Щербенко Г.Н., Пятикоп П.Д. и др. Получение керамически синтезированной магнезальноглиноземистой шпинели для сводовых огнеупоров. Огнеупоры, 1972г., №2, с.41-49]. Матеріал одержували зі спеченого периклазу зі змістом Mg 92мас.% і близько 8% силікатів. Брикет мав, крім шпінелі, другу фазу - периклаз у кількості 10-20мас.%.

Недоліком способу є використання для синтезу шпінелевмісного матеріалу периклазу з низьким вмістом MgO (92мас.%) і високим вмістом силікатів (8мас.%), що приводять до утворення в брикеті легкоплавких фаз.

Крім того, внаслідок великих розходжень коефіцієнтів термічного лінійного розширення (КТЛР), у структурі виробу при охолодженні з'являється велика кількість мікротріщин, що знижують термостійкість і хімічну стійкість.

Відомий спосіб виготовлення шпінелевмісного вогнетривкого матеріалу (прототип) з попереднім одержанням павленої або керамічної шпінелі, що потім додавалися в периклазову шихту в кількості 30 або 60мас.% [див. Антонов Г.И., Недосвятий В.П., Подпалов П.Л., и др. Огнеупоры, 1973г., №12, с.16-21]. Брикет керамічно отриманого матеріалу містив шпінель і периклаз у кількості 18-20мас.%. Недоліком способу є використання для синтезу шпінелевмісного матеріалу периклазу з низьким змістом MgO (92мас.%) і відповідно - підвищеним вмістом домішок, що утворюють підвищену кількість силікатів - плавнів. Внаслідок присутності в шпінелевмісному матеріалі (брикеті) периклазу, що значно відрізняється від шпінелі по величині КТЛР, матеріал має низьку термічну стійкість.

Відома маса для виготовлення вогнетривких виробів, що включає магнезитовий преспорошок і добавку павленої алюмомагнезіальної шпінелі фракції 0-5мм [див. авт. свид. СССР №292926, С04В35/06, 1968г. Бюл. 1970г., №36]. Недоліком даної маси є висока енергоємність попереднього одержання алюмомагнезіальної шпінелі методом плавлення, мікротріщинуватість структури виробу з неї внаслідок великих розходжень КТЛР магнезитового преспорошку і шпінелі, що знижує термічну і хімічну стійкість виробу.

Відома маса для виготовлення периклазошпінельних вогнетривів, що містить зернистий периклаз фракції 3-0,1мм, алюмомагнезіальну шпінель фракції 0,5-0,1мм і дисперсний периклазошпінельний матеріал фракції менше 0,1мм [див. патент RU 2148048, С04В35/04, 1974р. Бюл. 2000р., №12]. Вогнетрив, отриманий з маси зазначеного складу, має низьку термостійкість внаслідок несумісності периклазу і шпінелі по КТЛР.

Найбільш близьким до заявленого винаходу є вогнетривка маса з периклазу і 20-60мас.% шпінелі [див. Френкель А.С., Шаповалов В.С., Антонов Г.И. и др. Магнезильные сводовые огнеупоры с павленной шпинелью в шихте. Огнеупоры. 1971г., №1, с.24-28].

Плавлений шпінелевмісний матеріал, крім шпінелі, містив 10-20мас.% периклазу у вигляді самостійної фази. Недоліком маси є низька термічна стійкість і механічна міцність отримуваних з неї виробів через велику різницю у КТЛР шпінелі і периклазу. Крім того, одержання шпінелі методом плавлення є дуже енергоємним процесом.

Метою винаходу є розробка способу виготовлення шпінельнокорундового матеріалу з високою хімічною і термічною стійкістю і розробка складу маси на його основі для одержання вогнетривких виробів з високими і стабільними значеннями механічної міцності, термостійкості, хімічної стійкості до агресивного впливу розплавів сталі і шлаку.

Зазначений технічний результат досягається тим, що в способі виготовлення шпінелекорундового матеріалу, що включає одержання суміші периклазу і глиноземовмісного компонента, здрібнювання суміші до фракції, меншої від 0,063мм, формування брикету і випал, відповідно до винаходу для суміші використовують периклаз з вмістом MgO більше 96мас.% і глиноземовмісний компонент з вмістом Al_2O_3 більше 96мас.% при співвідношенні в суміші $MgO:Al_2O_3$, рівному (16-26):(84-74), при перерахуванні суми оксидів ($MgO+Al_2O_3$) на 100%. А також тим, що в суміш, через спільне здрібнювання з периклазом і глиноземовмісним компонентом додатково вводять понад 100мас.% суміші спікаючу добавку-ільменіт або рутил, або оксид хрому, кількість якої визначають відповідно до наступної залежності:

$$CD=0,5+(M-16)\cdot(0,1\div0,2), \text{ де}$$

CD - кількість опікаючої добавки, мас.%;

M - вміст MgO у суміші, мас.%.
А також тим, що для спільного здрібнювання

додатково вводять каустичний магнезит або магнезію випалену в кількості 3-5мас.% понад 100% суміші.

Спосіб забезпечує одержання шпінелекорундового матеріалу з вмістом 52-87мас.% шпінелі і відповідно 48-13мас.% корунду (при перерахуванні суми цих компонентів на 100мас.%). Обов'язковою вимогою при цьому є присутність у брикеті двох основних фаз: шпінелі - більше 50мас.% і корунду - менше 50мас.%, відсутність периклазу у формі вільної фази.

Сутність пропонованого способу виготовлення шпінелекорундового матеріалу полягає в одержанні брикету, що складається з двох основних фаз: алюмомагнезіальної шпінелі і корунду, що

мають близькі КТЛР, при повній відсутності периклазу, що значно відрізняється по КТЛР від зазначених фаз.

При цьому для синтезу шпінелекорундового матеріалу використовуються периклаз з високим вмістом MgO (більше 96мас.%) і глиноземовмісний компонент з вмістом Al_2O_3 більше 96мас.%, у яких відповідно міститься невелика кількість домішок, здатних утворювати при випалі матеріалу і виробу легкоплавкі рідкі фази, що застигають при охолодженні у вигляді прошарків між зернами шпінелі і корунду. Наявність таких прошарків знижує термостійкість і хімічну стійкість виробів, одержуваних відомими способами з відомих периклазошпінельних мас.

Для активації процесу синтезу шпінелі й ущільнення брикету в суміш, відповідно до винаходу, уводять спікаючу добавку: ільменіт або рутил, або оксид хрому, кількість якої регулюється, виходячи з приведеної залежності.

Процес спікання активізується внаслідок утворення твердих розчинів оксидів-добавок (Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3) зі шпінеллю і корундом шпінелекорундового матеріалу.

Інтенсивність процесу спікання в пропонованому способі виготовлення шпінелекорундового матеріалу підвищують також введенням у суміш каустичного магнезиту або магнезії випаленої у кількості 3-5мас.% понад 100мас.% суміші, внаслідок високої реакційної здатності MgO зазначених компонентів з Al_2O_3 суміші й утворенням шпінелі.

Для досягнення зазначеного технічного результату вогнетривка маса, відповідно до винаходу, на основі шпінелекорундового матеріалу, одержаного за пропонованим способом, має наступний мінеральний склад, мас.%:

алюомагнезійна шпінель 52-87

корунд 13-48,

у перерахуванні їхньої суми на 100мас.%.

Крім того, маса додатково містить понад 100мас.% спікаючу добавку-ільменіт або рутил, або оксид хрому, кількість якої визначають відповідно до залежності:

$CD = 0,5 + (Ш - 52) \cdot (0,03 \div 0,06)$, де

CD - кількість добавки, мас.%;

Ш - вміст шпінелі в масі, мас.%.

Відмінною рисою маси, відповідно до винаходу, є наявність у її складі двох основних мінеральних фаз: алюомагнезійної шпінелі і корунду, з переважним вмістом шпінелі. Зазначені фази мають близькі КТЛР, що забезпечує відсутність термічних напруг обпалених виробів і високу їхню механічну міцність, хімічну і термічну стійкість.

У відомих шпінелевмісних масах основними мінеральними фазами є периклаз і алюомагнезійна шпінель, з переважним змістом периклазу. Зазначені фази мають великі розходження в КТЛР, що приводить до утворення в обпалених виробках великих термічних напруг, реалізованих у виді тріщин і мікротріщин у службі цих вогнетривів, що знижують їхню хімічну стійкість. Для активізації процесу спікання при виготовленні вогнетривких виробів маса, відповідно до винаходу, додатково містить спікаючі добавки - ільменіт або рутил, або

оксид хрому в кількості відповідно до приведеної залежності.

Механізм дії опікаючих добавок у прискоренні процесу спікання обумовлений утворенням твердих розчинів між зазначеними спікаючими добавками, шпінеллю і корундом.

У таблиці 1 приведені приклади реалізації способу виготовлення шпінелекорундового матеріалу різного складу. Шпінелекорундовий матеріал одержували в лабораторних і виробничих умовах Кондратієвського вогнетривкового заводу. Використовували периклаз спечений з вмістом MgO 95,0 і 96,5мас.%, корунд спечений з вмістом Al_2O_3 95 і 96мас.%, технічний глинозем з вмістом Al_2O_3 98мас.%.

Суміш периклазу і глиноземовмісних компонентів подрібнювали до фракції, меншої від 0,063мм, готували зразки діаметром і висотою 36мм пресуванням при тиску $100Н/мм^2$, обпалювали при $1700^\circ C$ з витримкою 6 годин.

Для активації процесу спікання в суміш для спільного помелу вводили спікаючі добавки, кількість яких регулювали по приведеній залежності, представлений в описі і таблиці 1.

Для активації процесу утворення шпінелі як магнезійний компонент через спільний помел у суміш додатково вводили каустичний магнезит або магнезію випалену, що відрізняються високою реакційною здатністю з Al_2O_3 .

З аналізу результатів таблиці 1 випливає, що термостійкість шпінелекорундового матеріалу, одержаного по пропонованому способу, відповідно до винаходу, приблизно, у 2 рази вище термостійкості периклазошпінельного матеріалу, одержаного по прототипу. При цьому введення спікаючих добавок (ільменіт, рутил або оксиду хрому) і каустичного магнезиту або магнезії випаленої, відповідно до винаходу, підвищують додатково термостійкість шпінелекорундового матеріалу.

У таблиці 2 приведені приклади реалізації маси, одержаної на основі шпінелекорундового матеріалу різного складу, виготовленого по пропонованому способу. Із зазначених мас у промислових умовах Кондратієвського вогнетривкового заводу готували вкладиші шибєрних плит: брикет дробили до фракції 2-0,5; 0,5-0 і менше 0,063мм, вміст яких у шихті складав відповідно 50 ± 3 , 30 ± 2 , і 20 ± 2 мас.%.

Регульована кількість добавок приведена в таблиці 2. Вкладиші для складених шибєрних плит формувались на дугогнаторному пресі Ф 1738 методом напівсухого формування, обпікалися в тунельній печі при температурі $1750^\circ C$ і витримці 6 годин.

Шибєрні складені плити випробувалися у виробничих умовах при розливанні сталі з ковшів ємністю 250т. Визначалися основні показники властивостей вкладиша (таблиця 2): механічна міцність на стиск (МЦ, $Н/мм^2$), термостійкість - ТС («1300 - вода», $теплотзмін$), розмиття вкладиша - збільшення діаметра зливного каналу вкладиша шибєрної плити (АД, мм) після розливання сталі. Аналіз результатів таблиці 2 показує переваги вкладишів, отриманих із пропонованих мас, відповідно до винаходу, у порівнянні з вкладиша-

ми, отриманими по прототипу: приблизно в 2 рази збільшилася механічна міцність, у 2-4 рази підвищилася термостійкість, приблизно, у 2 рази підвищилася стійкість вкладишів до розмиття сталлю, що розливається.

Пропоновані винаходи реалізуються при використанні в способі виготовлення шпінелекорундового матеріалу спеченого або плавленого периклазу з вмістом MgO більше 96мас.%, глиноземовмісного компонента у вигляді технічного глинозему, спеченого або плавленого корунду з вмістом Al_2O_3 більше 96мас.%, каустичного магнезиту, магnezії випаленої, ільменіту, рутилу, оксиду хрому.

Вогнетривка маса на основі шпінелекорундового матеріалу шихтується з порошків брикету, одержаного способом, що заявляється.

Пропонований спосіб виготовлення шпінелекорундового матеріалу, в порівнянні з прототипом, забезпечує підвищення термостійкості приблизно у 2 рази; при цьому введення спікаючих добавок (ільменіт, рутил, оксид хрому), а також каустичного магнезиту або магnezії випаленої додатково підвищують термостійкість матеріалу.

Вогнетривка маса на основі шпінелекорундового матеріалу, отриманого по пропонованому способу, забезпечує:

- підвищення механічної міцності виробів приблизно у 2 рази;
- збільшення термостійкості виробів у 2 рази;
- підвищення хімічної стійкості виробів до агресивного впливу сталей у 2 рази.

Таблиця 1

№№ при- кладів	*)Співвідношення, мас.%		СД=0,5+(М-16)·(0,1÷0,2)*), мас.%			Компоненти*), мас.%		Термостійкість (1300°С-вода) теплозмін
	MgO	Al ₂ O ₃	I	P	OX	КМ	МЖ	
1	16	84	-	-	-	-	-	7
2	21	79	-	-	-	-	-	8
3	26	74	-	-	-	-	-	11
4**)	15	85	-	-	-	-	-	3
5*)	27	73	-	-	-	-	-	4
6	16	84	-	0,50	-	-	5	7
7	21	79	-	-	1	-	-	9
8	26	74	0,5	-	-	3	-	10
9	26	74	-	2,50	-	-	-	9
10	16	84	-	-	-	5	-	8
11	21	79	-	-	1,50	-	-	8
12	26	74	1,0	-	-	-	3	9
13**)	16	84	-	-	-	-	-	3
14**)	26	74	-	-	-	-	-	4
По прототипу								
15	41,11	54,32	-	-	0,96	-	-	3

*) I - ільменіт, P - рутил, OX - оксид хрому, КМ - каустичний магнезит, МЖ - магnezія випалена; Mg + Al_2O_3 у перерахуванні на 100%.

**) Позначені склади, що виходять за межі зазначені у формулі винаходу: приклади 4,5 - по співвідношенню Mg : Al_2O_3 ; у прикладах 13,14 - використаний для суміші периклазу зі вмістом Mg 95мас. % і глиноземовмісний компонент зі вмістом Al_2O_3 - 95мас. %.

Таблиця 2

№№ при- кладів	Вміст ^{*)} , мас. %			СД=0,5+(Ш-52)·(0,03÷0,06) ^{*)} , мас. %			ПР ^{*)} , Н/мм ²	ТС ^{*)} , те- пловмін	ΔД ^{*)} , мм
	Ш	ДО	П	Р	І	ОХ			
1	52	48	-	-	-	-	146	8	7
2	70	30	-	-	-	-	150	9	6
3	87	13	-	-	-	-	189	12	4
4 ^{**)}	49	51	-	-	-	-	130	5	8
5 ^{**)}	90	10	-	-	-	-	141	6	8
6	54	46	-	0,50	-	-	170	8	6
7	70	30	-	-	-	1,40	176	9	5
8	87	13	-	2,60	-	-	201	11	4
9	87	13	-	-	-	2,60	206	12	4
10	54	46	-	-	0,5	-	148	7	5
11	70	30	-	1,34	-	-	179	7	3
12	87	13	-	-	1,55	-	203	8	4
13 ^{**)}	52	48	-	-	-	-	138	4	9
14 ^{**)}	87	13	-	-	-	-	131	5	10
По прототипу									
15	60	-	40	-	-	2,48	61,1	2	18

^{*)} Ш - шпінель, ДО - корунд, П - периклаз, Р - рутил, І - ільменіт, ОХ - оксид хрому, ПР - межа міцності при стиску, ТС - термостійкість (1300°З-вода), АД - збільшення діаметра зливального каналу вкладиша шибєрної плити після розливання сталі, ківш 250т., Ш+ДО в перерахуванні на 100%.

^{**)} Позначені склади, що виходять за межі, зазначені у формулі винаходу: приклади 4,5 - по змісту шпінелі і корунду; приклад 13 - виріб зі складу 13, табл.1; приклад 14 - виріб зі складу 14, табл.1.