



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84340 (13) C2
(51) МПК (2006)
C04B 35/103 (2008.01)
C04B 35/565

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ВОГНЕТРИВКА КОМПОЗИЦІЯ

(21) a200612653

(22) 01.12.2006

(24) 10.10.2008

(46) 10.10.2008, Бюл.№ 19, 2008 р.

(72) АНГОЛЕНКО ЛЮДМИЛА ОЛЕКСАНДРІВНА,
UA, СЕМЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, UA, ТИ-
ЩЕНКО СЕРГІЙ ВАСИЛЬОВИЧ, UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA

(56) UA 50776, C2, 15.11.2002

UA 71038, C2, 15.11.2004

SU 1028640, A, 15.07.1983

RU 2033404, C1, 20.04.1995

RU 2285581, C1, 20.10.2006

US 4282288, 04.08.1981

SU 948954, 07.08.1982

SU 1121250, 30.10.1984

RU 2226450, 10.04.2004

RU 2090813, 20.09.1997

RU 2136633, 10.09.1999

RU 2116280, 27.07.1998

US 4605635, 12.08.1986

GB 176437, 02.03.1922

(57) Вогнетривка композиція, що включає плавле-
ний корунд, графіт, кремній кристалічний, карбід
кремнію та зв'язуюче, яка **відрізняється** тим, що
як зв'язуюче містить суміш гідролізату
етилсилікату, гексаметафосфату натрію та пудри
алюмінієвої у співвідношенні 5:1:1 при такому
співвідношенні компонентів, мас. %:

графіт	3-7
кремній кристалічний	1,5-3,5
карбід кремнію	5-20
зв'язуюче	5-10
плавлений корунд	решта.

Вінахід, що пропонується, належить до виро-
бництва вогнетривів, конкретно для виробництва
вогнетривів для розливки сталі, конкретно для
виробництва стаканів для розливки сталі, а також
може бути використаний при виготовленні вогне-
тривких композицій для ремонту агрегатів сталев-
варного виробництва та виготовлення жолобів.

Відомий склад матеріалу для футерівки стал-
леливарних ковшів, що містить, мас. % : корунд -
40-85; вуглець - 10-40; карбід кремнію - 5 - 20 [1].

Недоліком відомого складу є низькі фізико-
механічні показники виробів, що виготовляються з
нього, конкретно , низька щільність, незадовільна
міцність.

Відомий також склад шихти для виготовлення
вогнетривів, що містить, мас. % : лускатий графіт -
18,0 - 28,0 ; металічний кремній - 7,0 - 11,0 ; висо-
котемпературний кам'яновугільний пек - 10,0 - 20,0
; вогнетривка глина -1,715 - 3,640 ; сульфідно-
спиртова барда - 0,285 - 0,390 ; етилсилікат - 2,0 -
5,0; карбід кремнію - 2,0 - 6,0 ; електрокорунд -
решта [2].

Недоліком цього відомого складу є низька міц-
ність, недостатня щільність та висока поруватість
виробів, що обумовлено його хімічним складом,
внаслідок чого вироби при експлуатації окислю-
ються з підвищенням поруватості та зменшенням
міцності та щільності.

Найбільш близьким до заявляемого по техніч-
ній суті і призначенню є склад вогнетривкого виро-
бу, що включає, мас. % : плавлений корунд - 55,0 -
75,0; графіт - 15,0 - 28,0 ; кремній кристалічний -
1,0 - 6,0 ; карбід кремнію - 1 - 6; боросилікатну
скляну фритту- 1,0 - 6,0 ; фенольне порошкоподіб-
не зв'язуюче - 2,5 - 4,0 ; рідке органічне зв'язуюче
(зверх 100 %) - 1,0 - 5,0 [3].

Цей склад, у порівнянні з аналогами,, характе-
ризується більш високими експлуатаційними влас-
тивостями при застосуванні його як вогнетривкої
композиції для виготовлення виробів та при засто-
суванні його як композиції для ремонту сталепла-
вильних агрегатів.

(13) C2

(11) 84340

(19) UA

Основним і суттєвим недоліком складу-прототипу є незадовільні міцність, щільність виробів та стійкість до окислення.

Основною причиною цього є несбалансованість хімічного складу вогнетривкого виробу, що не дозволяє досягти високих показників міцності внаслідок високого вмісту склофази, що створюється за рахунок боросилікатної шихти. Фенольне порошкоподібне зв'язуюче у сукупності з рідким органічним зв'язуючим при температурах служби вигоряють без коксового залишку, тим самим знижується щільність виробів або футерівки і, як наслідок, зменшується міцність. Крім того, при зменшенні щільності виробів проникненість кисню в об'єм виробу стає більш інтенсивним, що, в свою чергу, призводить до більш інтенсивного окислення графіту та карбїду кремнію з падінням міцності виробів. Наявність в складі-прототипі графіту, що підлягає інтенсивному окисленню, в кількості до майже третини складу теж призводить до падіння щільності та міцності виробів при їх експлуатації, в кінцевому результаті до зниження термінів служби виробів.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення вогнетривкої композиції шляхом введення комплексного додатку, що дозволяє забезпечити підвищену міцність, щільність та підвищену стійкість до окислення, в т.ч. в області температур вище 1500 °С, що дозволить суттєво збільшити термін служби вогнетривких виробів.

Технічний результат забезпечується тим, що в рішення, яке пропонується і яке включає плавлений корунд, графіт, кремній кристалічний, карбїд кремнію та зв'язуюче, відповідно до винаходу як зв'язуюче містить суміш гідролізату етилсилікату, гексаметафосфату натрію та пудри алюмінієвої у співвідношенні 5 : 1:1, при такому співвідношенні компонентів, мас. % : графіт- 3,0 - 7,0 ; кремній кристалічний - 1,5-3,5 ; карбїд кремнію - 5,0-20,0; зв'язуюче - 5,0 - 10,0 ; плавлений корунд - решта.

Позитивний ефект пояснюється наступним: в результаті використання оптимізованого комплексно підібраного складу інгредієнтів, що пропонується, а також оптимальним пропорціям складових частин забезпечено прояв дії складових зв'язуючого, що приводить до формування міцної щільної структури матеріалу вогнетривкої композиції. Механізм дії комплексного антиоксидантного додатку пояснюється дією окремих компонентів, які, доповнюючи один одного, дозволяють отримати адитивний ефект.

Введення в комплексний антиоксидантний додаток гідролізованого етилсилікату сприяє утворенню міцного полімерного каркасу та зшиванню керамічної матриці силоксановими зв'язками $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$, а після випалу - за рахунок утворення ультрадисперсного SiO_2 та його взаємодії з електрорундом -мулітизації композиції, яка сприяє зміцненню композиту. Також в результаті синтезу муліту зневульцевоаний та перехідний шари набувають додаткової міцності. Додатково, завдяки добрій змочуваності гідролізованим етилсилікатом графіту, на контактах з графітом утворюються "містки", які надають міцності та перешкоджають вигорянню графіту, а при випалі завдяки карботермі-

чному відновлюванню кремнеземистого геля інтенсифікується утворення $\beta\text{-SiC}$ на межах графітових лусок, сповільнюючи їх окислення.

Гексаметафосфат натрію виконує в складі комплексного антиоксидантного додатку, перш за все, функцію пластифікатора, тобто, знижуючи міжзеренне тертя, сприяє найбільш щільному пакуванню часток маси, що призводить до підвищеної щільності та після випалу - міцності матеріалу вогнетривкої композиції, що перешкоджає проникненню кисню в матеріал, знижуючи його окислення. При випалі гексаметафосфат натрію сприяє утворенню рідкої фази, яка стягує зерна вогнетривкого наповнювача, сприяючи зниженню поруватості та збільшенню щільності і стійкості до окислення графіту. Алюмінієва пудра виконує роль антиоксидантної добавки, маючи більше споріднення до кисню, ніж графіт, що перешкоджає вигоранню графіта та розміцненню матеріалу. Крім того, в процесі випалу алюмінієва пудра, окислюється до Al_2O_3 , який, утворюючи з SiO_2 гідролізованого етилсилікату нитковидний муліт в міжзереному просторі керамічної матриці, що призводить до самоармування структури виробів новоутвореним мулітом з значним підвищенням міцності, щільності та зменшенням поруватості, що утруднює доступ кисню і в підсумку підвищує стійкість до окислення.

Використання рішення, що пропонується, введення комплексного додатку, дозволяє сформувати однорідну субмікроскопічну структуру з максимально рівномірним розподілом в її об'ємі твердих фаз, результатом чого є підвищені міцність, щільність, збільшена в порівнянні з прототипом стійкість до окислення.

Приклад.

Компоненти вогнетривкої композиції: плавлений корунд у кількості 725 г, графіт у кількості 50 г, кремній кристалічний у кількості 25 г, карбїд кремнію у кількості 125 г змішують до одержання однорідної маси. Для отримання комплексного антиоксидантного додатку гексаметафосфат натрію в кількості 10,7 г змішують з гідролізованим етилсилікатом в кількості 53,6 г, в одержану суміш додають 10,7 г алюмінієвої пудри і перемішують до одержання однорідної маси. Одержаний таким чином комплексний антиоксидантний додаток вводять в одержану раніше суху суміш і перемішують до отримання однорідної маси. З одержаної таким чином вогнетривкої композиції формують вироби.

Гідролізат етилсилікату отримують гідролізом етилсилікату - 32 стехіометричною кількістю води з введенням кислого каталізатору HCl .

Для одержання цього складу вогнетривкої композиції застосовувався електроплавлений корунд марки 24А дисперсністю 10 мкм за ГОСТ 3647-80; карбїд кремнію зелений марки 64С дисперсністю 50 мкм за ТУ 2-036-0220937-004-90; графіт марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75-00149452-96; пудра алюмінієва АГІВ-П за ТУ 1791-114-0019491 дисперсністю 4-30 мкм; кремній металевий марки КР-І за ГОСТ 5279-74 фракції менш 0,063 мкм; етилсилікат марки ЕТС-32 за ТУ-6-02-895-86.

Конкретні склади вогнетривкої композиції для виготовлення виробів, що пропонується, відомий

склад-прототип, а також їх властивості, які визначені на зразках вогнетривкої композиції, наведено в таблиці.

При випробуваннях зразків межа міцності при стисненні визначалась відповідно вимогам ДОСТ 4071-80, уявна щільність ДОСТ 2409-80, окисненість визначалась по втраті маси при витримці виробів при 1300°C на протязі 2 годин по методиці прототипа.

Як видно із даних, які представлено в таблиці, найкращі властивості має склад № 2. Крім того, цей склад має властивості, вище за показниками, ніж відомий склад-прототип та склади, що виготовлені з відхилом від складу, що пропонується.

Таким чином, винахід, що пропонується, володіє рядом переваг у порівнянні з відомим.

Використання вогнетривкої композиції, що пропонується, найбільш ефективно для виготовлення стаканів для розливки сталі, а також для виготовлення та ремонту окремих елементів вогнетривких футерівок сталеливарного обладнання, ковшів, тощо.

Застосування винаходу, що пропонується, забезпечує у порівнянні з відомими такі переваги:

- суттєво збільшує термін придатності виробів;
- зменшує витрати матеріалу на кількість виплавленої сталі;
- зменшує кількість викидів в атмосферу продуктів окислення вогнетривкого матеріалу;
- вироби можна виготовляти пресуванням, віброформуванням, пневмотрамбуванням та набивкою, що дозволяє механізувати процес та знизити долю ручної праці.

У сукупності ці переваги забезпечать значний економічний, соціальний та екологічний ефекти.

Таблиця.

Склад та властивості вогнетривкої композиції.

Найменування показників	Прототип	Параметри шихти				
		Показник	1	2	3	Показник
Компоненти вогнетривкої композиції, мас. %						
Плавлений корунд	62,5	93,0	85,5	72,5	59,5	52,0
Графіт	22,0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
Кремній кристалічний	4,0	1,0	1,5	2,5	3,5	4,0
Карбід кремнію	4,0	2,5	5,0	12,5	20,0	22,5
Зв'язуюче: суміш гідролізату стивісилікату, гексаметафосфату натрію, нудри алюмінієвої 5:1:1		2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
Боросилікатна скляна фрита	4,0	—	—	—	—	—
Фенольне порошкоподібне зв'язуюче	3,5	—	—	—	—	—
Рідке органічне зв'язуюче	1,5 (плот. 2,4, 100%)	—	—	—	—	—
Властивості вогнетривкої композиції						
Межа міцності на стиск, МПа	29,4	70,0	75,0	80,0	73,0	65,0
Уявна щільність, кг/м ³	2400	2450	2680	2700	2630	2500
Стійкість до окислення, %	3,8	1,0	1,5	1,5	1,5	2,0

Література:

1. №52-10127 Японія. МПК⁷ С 04 В 35/52 // Акэти тайка рэнга к.к. Матеріал для футеровки сталеразливочных ковшей. Заявл. 20.03.73, опубл. 22.03.77.
2. Ах. №1095566 ССРСР. МПК⁷ С04 В 35/10. Шихта для изготовления огнеупоров. Заявка №3470787, опубл. 01.02.1984.
3. № 2226450 RU. МПК⁷ СІ В 22 D 41/54, 41/58, 11/103 // Богдановичское ОАО "Огнеупоры". Составное огнеупорное изделие. Заявка 2002121681/02, опубл. 10.04.2004.