

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 356 869** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

[C04B 35/103 \(2006.01\)](#)[C04B 35/65 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 07.09.2012)

(21)(22) Заявка: [2007132387/03](#), 27.08.2007(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.08.2007(45) Опубликовано: [27.05.2009](#) Бюл. № 15(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2270179 C2, 20.02.2006. RU
2163900 C1, 10.03.2001. RU 2152915 C1,
20.07.2000. US 6461991 B1, 08.10.2002. JP 05-
043309 A, 23.02.1993.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
ГОУ ВПО "УГТУ-УПИ", Центр
интеллектуальной собственности, Т.В.
Маркс

(72) Автор(ы):

Земляной Кирилл Геннадьевич (RU),
Кашеев Иван Дмитриевич (RU),
Вислогузова Эмилия Александровна (RU),
Серова Людмила Викторовна (RU),
Чудинова Елена Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное общеобразовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Уральский государственный
технический университет -УПИ" (RU)

(54) ОКСИДНО-УГЛЕРОДИСТЫЙ ОГНЕУПОР

(57) Реферат:

Изобретение относится к огнеупорной промышленности, в частности к производству огнеупорных изделий для футеровки сталеплавильных конверторов и сталеразливочных ковшей. Оксидноуглеродистый огнеупор содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %: корунд фракции 3-6 мм 5,0-20,0, фракции 1-3 мм 40,0-50,0, фракции 1-0 мм 4,0-22,0; глиноземсодержащий компонент фракции менее 0,063 мм (в том числе фракции менее 0,020 мм не менее 70 мас. %) 7,0-9,0; периклаз плавленный фракции менее 0,063 мм 3,5-15,0; графит кристаллический 1,0-7,0; технический углерод 0,1-7,0; высокотемпературный пек 0,2-5,0; органическое связующее 2,0-3,5; растворитель органического связующего (сверх 100%) 1,0-2,0; антиоксидант 0,5-6,0. Органическое связующее используют либо в виде сухого фенольного связующего СФП, либо композиции из СФП, гексаметилентетрамина ГМТА и эпоксиноволачной смолы ЭНС в соотношении, мас.ч.: СФП 100, ГМТА 6-12, ЭНС 10-100. В качестве растворителя органического связующего используют высшие органические спирты. Углеродсодержащая часть шихты содержит, кроме кристаллического графита, искусственный или синтетический углерод и высокотемпературный пек, а тонкомолотая минеральная часть шихты содержит оптимальные количества глиноземсодержащего компонента, магнийсодержащего компонента и антиоксиданта, что позволяет уплотнить и упрочнить структуру огнеупора и снизить его окисляемость в процессе его изготовления и службы. 2 з.п. ф-лы, 2 табл.

Изобретение относится к огнеупорной промышленности, в частности к производству огнеупорных изделий для футеровки сталеплавильных конверторов и сталеразливочных ковшей.

Известны углеродсодержащие огнеупоры, изготовленные из масс, содержащих периклаз и/или корунд, углеродсодержащий компонент, антиоксидант и временное связующее, например изобретения по патентам РФ 2068823, С04В 35/04, 1996 [1]; 96102434, С04В 35/04, 1998 [2]; 2210459, В22Д 41/32, 2003 [3]; 2120925, С04В 35/103, 1998 [4]; 2145584, С04В 35/66, С04В 35/103, 2000 [5]; 2171243, С04В 35/035, С04В 35/103, 2001 [6]; 2151125, С04В 35/035, С04В 35/103, 2000 [7]; 2163900, С04В 35/103, 2001 [8]; 2270179, С04 35/103, 2004 [9].

По совокупности общих существенных признаков наиболее близким к патентуемому составу можно отнести углеродсодержащий огнеупор по патенту РФ №2270179, С04В 35/103, 2004 [9].

Он содержит, мас. %: глиноземсодержащий компонент (плавленый корунд) фракции 6.0-0.5 мм - 42-67 и фракции менее 0.063 мм - 16-20 (в том числе фракции менее 0.02 мм не менее 8-10); периклазсодержащий компонент (плавленый периклаз) фракции 0.5-1.0 мм - 4-12; углеродсодержащий компонент (графит) 6-10; органическое связующее (порошкообразное фенолформальдегидное связующее с содержанием свободного фенола не более 1 мас. %) - 2.7-3.3; растворитель связующего (этиленгликоль) - 1.5-1.8 и антиоксиданты - металлический алюминий 1-5 и металлический кремний 2-5.

Положительными качествами данного огнеупорного изделия являются высокая механическая прочность, объемопостоянство в процессе службы и плотная структура, а недостатками - высокая окисляемость и недостаточная высокотемпературная прочность структуры, вызванная наличием только органической связки в изделии, при окислении которой происходит полное разрушение структуры.

Задачей настоящего изобретения является устранение указанных недостатков с сохранением положительных свойств огнеупора.

Технический результат состоит в повышении плотности, прочности (в том числе высокотемпературной) и снижении окисляемости огнеупора.

Для достижения технического результата согласно формуле изобретения оксидно-углеродистый огнеупор изготавливается из массы, которая содержит, мас. %:

Корунд

фракции 3-6 мм	5.0-20.0
фракции 1-3 мм	40.0-50.0
фракции 1-0 мм	4.0-22.0
Глиноземсодержащий компонент фракции менее 0.063 мм	7.0-9.0

(в том числе фракции менее 0.020 мм не менее 70 мас. %)

Периклаз плавленый, фракции менее 0.063 мм	3.5-15.0
Графит кристаллический	1.0-7.0
Технический углерод	0.1-7.0
Высокотемпературный пек	0.2-5.0
Органическое связующее	2.0-3.5
Растворитель органического связующего, сверх 100%	1.0-2.0
Антиоксидант	0.5-6.0

Сущность изобретения состоит в том, что углеродсодержащая часть шихты содержит, кроме кристаллического графита (природного или искусственного), компоненты, имеющие меньшую тенденцию к ориентации во время прессования - искусственный или синтетический углерод (технический углерод, сажу, пироуглерод, наноуглерод) и высокотемпературный пек (нефтяной или угольный), а тонкомолотая минеральная часть шихты содержит оптимальные количества глиноземсодержащего компонента (электроплавленного корунда, спеченного корунда, табулярного глинозема, реактивного глинозема), магнийсодержащего компонента (электроплавленного периклаза) и антиоксиданта (металлического кремния, металлического алюминия, сплавов на основе алюминия и кремния), что позволяет уплотнить и упрочнить структуру огнеупора и снизить его окисляемость в процессе его изготовления и службы за счет образования первичного и вторичного углеродистого каркаса и образования керамической высокоплотной связки в процессе управляемого шпинелеобразования при службе огнеупорного изделия. Использование предлагаемой органической связующей композиции позволяет увеличить механическую прочность огнеупора и снизить вредные выбросы в процессе его термообработки и эксплуатации.

Введение в шихту огнеупора высокотемпературного пека приводит к тому, что уже при температуре обработки 180°C начинает образовываться первичный углеродистый каркас изделия с высокой стойкостью к окислению. При дальнейшем нагревании пек образует углеродистую жидкую фазу в огнеупоре, что частично компенсирует термические напряжения в огнеупоре в ходе реакций шпинелеобразования и способствует связыванию летучих компонентов связующего и растворителя, способствуя снижению вредных выбросов и образованию вторичного углеродистого каркаса на поверхности и в порах минеральной части шихты и образуя высокоплотную структуру. Содержание пека ниже 0.2 мас.% в шихте не позволяет получить стойкий к окислению каркас огнеупора и достаточное количество жидкой фазы при высоких температурах, а содержание пека выше 5.0 мас.% приводит к нестабильности процесса образования углеродистого каркаса и снижению стойкости огнеупора к воздействию железосодержащих расплавов.

Для повышения активности пека, увеличения скорости образования углеродистого каркаса огнеупора, повышения вязкости жидкой фазы при высокой температуре и предотвращения образования анизотропной структуры в процессе формования в шихту вводится искусственный или синтетический углерод. При его содержании менее 0.1 мас.% не наблюдается увеличение скорости образования углеродистого каркаса изделия и повышения вязкости углеродистой жидкой фазы при высоких температурах, а при его содержании более 7.0 мас.% в процессе формования огнеупора возникают дефекты структуры.

В качестве органического композиционного связующего может использоваться сухое фенольное связующее (СФП) или композиция фенолформальдегидной смолы (СФП), гексаметилентетрамина (ГМТА) и эпоксиноволачной смолы (ЭНС) при следующем соотношении компонентов, мас.ч.: СФП 100, ГМТА 6-12, ЭНС 10-100. Предложенные органические связующие в указанных пределах концентраций обеспечивают достаточную механическую прочность изделий как до термообработки, так и термообработанных, за счет образования плотного связующего углеродистого каркаса. Содержание в шихте связующего менее 2.0 мас.% не позволяет получать достаточную механическую прочность изделий, а содержание связующего более 3.5 мас.% приводит к повышенной потере механической прочности изделий при высоких температурах и увеличению окисляемости огнеупора.

Использование растворителя органического связующего позволяет получать формовочную массу с высокой насыпной плотностью, с хорошими формовочными свойствами и равномерным распределением компонентов шихты.

В качестве растворителя, обеспечивающего равномерное распределение связующего по всей поверхности зерен шихты, используются высшие органические спирты из ряда: этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, полиэтиленгликоль и их смеси, а также фурфуриловый спирт или глицерин.

Введение растворителя менее 1.0 мас.% недостаточно для полного увлажнения шихты и растворения связующего, а введение более 2.0 мас.% ведет к переувлажнению массы и вызывает дефекты при формовании изделий.

Оптимальный состав минеральной части шихты огнеупора обеспечивает высокую плотность и механическую прочность изделия. Совместное введение в тонкомолотую часть шихты глиноземсодержащего и магнийсодержащего компонентов в оптимальных количествах и рекомендуемого зернового состава обеспечивает объемопостоянство изделий в процессе их эксплуатации за счет контролируемой реакции шпинелеобразования. Алюмомагниева шпинель уменьшает износ изделия, повышает его стойкость к расплавам на основе железа, создает в изделии керамическую высокопрочную и стойкую к окислению связующую массу, но процесс ее образования происходит с объемным расширением $\Delta V \approx +7.8\%$, что может вести к разрушению огнеупора при нагревании. Для осуществления контролируемого процесса шпинелеобразования в заявляемом изделии используется только химически менее активный плавленный периклаз фракции менее 0.063 мм в количестве от 3.5 до 15.0 мас.%.

Использование плавленного периклаза позволяет замедлить процесс шпинелеобразования, использование его в тонкомолотой фракции позволяет обеспечить его равномерное распределение по объему шихты и минимальный размер кристаллов образующейся шпинели, что позволяет компенсировать объемные эффекты ее образования. Введение периклаза в шихту менее 3.5 мас.% не обеспечивает равномерность смешения шихты и объемопостоянство изделий в службе. Введение периклаза в шихту более 15.0 мас.% приводит к структурному растрескиванию огнеупора в процессе службы.

Корунд обладает высокой термодинамической стабильностью и объемопостоянством при высоких температурах, что обуславливает высокие

эксплуатационные свойства предлагаемого огнеупора.

Применяемый глиноземистый компонент во фракции менее 0.063 мм обладает высокой реакционной способностью, обеспечивает регулируемое шпинелеобразование и активирует спекание обезуглероженного слоя в процессе службы огнеупора, а также создает прочную и плотную керамическую связку изделия, препятствуя дальнейшему окислению и растрескиванию огнеупора.

Для получения огнеупора заявляемого состава использовали:

- электроплавленый белый корунд (Al_2O_3 -98-99%), ГОСТ 28818-90, фракций 3-6 мм, 1-3 мм, 1-0 мм, вибромолотый фракции менее 0.063 мм с содержанием фракции менее 0.02 мм 78-80 мас.%;
- спеченный табулярный глинозем марки Т-60 производства фирмы "Al-matis" фракции менее 0.063 мм с содержанием фракции менее 0.020 мм 80-85 мас.%;
- спеченный при 1450°C в течение 4 часов вибромолотый глинозем фракции менее 0.063 мм с содержанием фракции менее 0.02 мм 83-85 мас.%;
- реактивный глинозем марки СТС-50 производства фирмы "Almatis" фракции менее 0.01 мм;
- плавленый белый периклаз ПППЛ-95, ТУ 322-24-009-94, вибромолотый фракции менее 0.063 мм с содержанием фракции менее 0.02 мм 63-65 мас.%;
- графит кристаллический, ГОСТ 7478-75;
- углерод технический, ГОСТ 25699.6-90;
- пек каменноугольный, ГОСТ 1038-75;
- связующее фенольное порошкообразное, ТУ 2257-241-00203447-97;
- смола ЭН-6Э, ТУ 6-05-1585-89 (эпоксисиловолачная смола);
- гексаметилендиамин фармацевтический, ФС 42-2488-93;
- этиленгликоль, ГОСТ 19710-83;
- пропиленгликоль, ТУ 6-09-2434-81;
- диэтиленгликоль, ГОСТ 10136-77;
- полиэтиленгликоль ПЭГ-200, ТУ 2483-167-05757587-2000;
- фурфуроловый спирт, ТУ 6-09-37-1037-90;
- алюминий пассивированный, ТУ 1790-466652423-01-99, фракции менее 0.01 мм;
- кремний кристаллический, ГОСТ 2169-69, фракции менее 0.01 мм.

Вышеуказанные компоненты дозировали в количествах, приведенных в формуле изобретения, смешивали, формовали изделия на фрикционном или гидравлическом прессе и термообработывали при 190-230°C.

Примеры составов массы для изготовления оксидно-углеродистого огнеупора и их свойства представлены в таблицах 1 и 2.

Из таблиц видно, что предлагаемый к патентованию огнеупор имеет высокую остаточную механическую прочность и низкую окисляемость после термообработки при 1350°C. Оксидно-углеродистый огнеупор, кроме указанных преимуществ, обладает большей стабильностью свойств при длительном контакте с железосодержащими расплавами, более низкой анизотропией структуры и теплопроводностью, а также меньшим количеством вредных выбросов при его термообработке.

Высокие эксплуатационные свойства заявляемого огнеупора позволяет успешно эксплуатировать его в футеровке сталеразливочных ковшей, металлургических конверторов и электросталеплавильных печей.

Остаточное изменение размеров при термообработке определяли по ГОСТ 5402.1-2000. Окисляемость и предел прочности при сжатии определяли после термообработки при изделий в окислительной атмосфере при 1350°C в течение 1 часа. Окисляемость определяли как отношение количества углерода, оставшегося в изделии на расстоянии 15 мм от его поверхности, к его исходному количеству, в процентах. Предел прочности при сжатии определяли по ГОСТ 4071.1-94 на изделиях из тех же обжигов.

Источники информации

1. Патент РФ 2068823, С04В 35/04, 1996.
2. Патент РФ 96102434, С04В 35/04, 1998.
3. Патент РФ 2210459, В22D 41/32, 2003.
4. Патент РФ 2120925, С04В 35/103, 1998.
5. Патент РФ 2171243, С04В 35/035, С04В 35/103, 2001.
6. Патент РФ 2151125, С04В 35/035, С04В 35/103, 2000.
7. Патент РФ 2163900, С04В 35/103, 2001.
8. Патент РФ 2270179 С04В 35/103, 2004.

Таблица 1. Составы массы оксидноуглеродистого огнеупора

Компоненты	Содержание, мас. %																				Известный состав
	Заявляемый состав																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Корунд																					
фракции 6 - 3	5	16.5	20	9.9	10.5	19	12.8	20	5	7.5	6	5.5	5.5	8.5	6	9	5.5	6	12.5		
фракции 3 - 1	50	45	45	48	45	49	46	45	45	50	40	45	40	48	42	49	43	41	50		
фракции 1 - 0	11.5	6	4.9	12	11	8.5	12	5.5	15.4	17	15.8	17	22	6	19	13	19	13.9	10.9		
Глинозёмсодержащий компонент																					
электрокорунд	8	-	-	-	-	4	-	5	-	7	2	3	-	9	7	-	4	-	-		
табулярный глинозём Т-60		7	-	-	7	4	-	-	7	-	-	-	-	-	-	8	-	-	18		
спеченный глинозём			9				5	-	-	5	-	-	-	-	-	7	3	-	-		
реактивный глинозём				8			4	4	-	-	-	5	8	-	-	-	-	-	7		
Периклаз плавяный	14.0	12.0	5.5	8.0	9.0	3.5	5.0	7.5	14.0	3.5	15.0	6.5	7.0	15.0	13.0	5.0	7.0	14.0	4.0		
Графит кристаллический	6.0	1.0	5.5	4.0	2.5	3.0	1.4	7.0	6.5	2.0	3.0	5.5	2.0	6.5	4.0	7.0	1.5	3.5	7.0		
Технический углерод	0.5	4.5	1.5	2.9	5.0	4.5	6.4	0.5	0.1	2.2	6.0	0.5	0.5	2.0	3.0	0.5	1.5	3.5	1.0		
Высокотемпературный пёк	2.5	3.7	2.0	0.1	0.5	0.3	0.2	1.5	2.5	5.0	0.2	3.5	7.0	0.5	2.0	1.5	6.5	3.5	1.0		
Органическое связующее																					
фенолформальдегидное композиционное	2.0	3.3	1.6	-	-	-	2.7	-	2.5	-	3.5	3.0	2.5	-	-	3.5	-	2.6	-		
Растворитель органического связующего	-	-	-	2.1	3.5	2.2	-	3.0	-	3.3	-	-	-	2.5	2.5	-	3.5	-	2.1		
диэтиленгликоль	-	-	1.0	-	-	0.2	-	-	-	2.0	-	-	-	2.0	0.1	0.1	-	2.0	-		
этиленгликоль	1.1	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	1.5	-	-	-	-	0.2	-	1.7		
пропиленгликоль	-	1.7	-	-	-	1.7	-	-	0.5	-	-	0.2	-	-	1.6	-	-	-	1.1		
полиэтиленгликоль	-	-	-	1.2	-	-	-	-	1.3	-	-	-	1.4	-	-	-	1.5	-	-		
фурфуроловый спирт	-	-	-	-	2.0	-	1.5	-	-	-	1.6	-	-	-	-	1.8	-	-	0.6		
Антиоксидант	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
кремний кристаллический	0.5	-	5.0	3.0	-	1.0	3.0	1.0	-	-	-	5.5	2.0	2.0	1.5	1.0	3.0	2.5	3.5		
алюминий пассивированный	-	1.0	-	2.0	6.0	1.0	1.5	-	2.0	2.5	3.5	-	3.5	-	-	2.5	2.5	2.5	1.0		

14	15	16	17	1
28	34	31	38	3
0.35	0.3	0.2	0.1	0
64	69	68	69	6

Таблица 2. Свойства оксидноуглеродистого огнеупора

	Свойства оксидноуглеродистого огнеупора												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Предел прочности при сжатии после термообработки при 1350 °С, Н/мм ²	28	28.5	26	28.5	32	30.4	32	26	27	27	31	32	35
Дополнительный линейный рост после термообработки при 1350 °С, %	0.4	0.35	0.2	0.35	0.2	0.15	0.3	0.2	0.35	0.1	0.2	0.2	0.2
Окисляемость, %	64	66	68.5	67.4	65.4	68	68.2	64	67	65	67	68	71

Формула изобретения

1. Оксидно-углеродистый огнеупор, полученный из массы, включающей корунд, глиноземсодержащий компонент фракции менее 0,063 мм, периклаз, углеродсодержащий компонент, металлический алюминий, кристаллический кремний, органическое связующее с высоким коксовым остатком и растворитель органического связующего, отличающийся тем, что глиноземсодержащий компонент фракции менее 0,063 мм состоит из активированного к спеканию электроплавленного, или спеченного, или табулярного, или реактивного глинозема с содержанием фракции менее 0,02 мм не менее 70%, периклаз используют во фракции менее 0,063 мм, с содержанием фракции менее 0,02 мм не менее 50%, углеродсодержащий компонент состоит из смеси кристаллического графита, технического углерода и высокотемпературного пека, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Корунд	
фракции 3-6 мм	5,0-20,0
фракции 1-3 мм	40,0-50,0
фракции 1-0 мм	4,0-22,0
Глиноземсодержащий компонент фракции менее 0,063 мм (в том числе фракции менее 0,020 мм не менее 70 мас.%)	7,0-9,0
Периклаз плавленный фракции менее 0,063 мм	3,5-15,0
Графит кристаллический	1,0-7,0
Технический углерод	0,1-7,0

Высокотемпературный пек	0,2-5,0
Органическое связующее	2,0-3,5
Растворитель органического связующего, сверх 100%	1,0-2,0
Антиоксидант	0,5-6,0

2. Оксидно-углеродистый огнеупор по п.1, отличающийся тем, что органическое связующее используют либо в виде сухого фенольного связующего СФП, либо композиции из сухого фенольного связующего СФП, гексаметилентетрамина ГМТА и эпоксиноволачной смолы ЭНС в соотношении, мас.ч.: СФП 100, ГМТА 6-12, ЭНС 10-100.

3. Оксидно-углеродистый огнеупор по п.1, отличающийся тем, что в качестве растворителя органического связующего используют высшие органические спирты из ряда этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, полиэтиленгликоль, и их смеси, а также фурфуриловый спирт.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **28.08.2009**

Дата публикации: [20.03.2011](#)