



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1008931-4 B1



(22) Data do Depósito: 17/02/2010

(45) Data de Concessão: 14/04/2020

(54) Título: MÉTODO DE PRODUÇÃO DE REFRATÁRIO CARBONÁCEO

(51) Int.Cl.: C04B 35/52; C21B 7/06.

(30) Prioridade Unionista: 17/02/2009 JP 2009-033979.

(73) Titular(es): NIPPON ELECTRODE CO., LTD; NIPPON STEEL CORPORATION.

(72) Inventor(es): HIROYUKI INOUE; MICHIO NITA; TAIJIRO MATSUI; TSUTOMU WAKASA; YOSHIYUKI YAMAGAMI; TORU MOCHIDA.

(86) Pedido PCT: PCT JP2010052801 de 17/02/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/095757 de 26/08/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/08/2011

(57) Resumo: "REFRATÁRIO CARBONÁCEO E MÉTODO DE PRODUÇÃO DO MESMO E TAMBÉM FUNDO OU PAREDES LATERAIS DE ALTO-FORNO". A presente invenção refere-se a um refratário carbonáceo e um método de produção do mesmo, o qual previne uma queda na resistência à corrosão pelo ferro gusa fundido, resistência à penetração de ferro gusa fundido e outras propriedades de refratários carbonáceos requeridas para refratários de fundo de alto-forno, ainda, aumento da resistência mecânica dos refratários de maneira a suprimir quebra devido a estresse térmico, isto é, um refratário carbonáceo caracterizado por compreender um material carbonáceo compreendido de um ou mais de antracita calcinada, coque calcinado, grafite natural ou grafite artificial em 60 a 85% em massa, um óxido de metal refratário em 5 a 15% em massa, silício de metal em 4 a 15% em massa e negro de fumo a 2 até 10% em massa, perfazendo um total de 1 00% e sendo obtido através da adição de um ligante orgânico aos materiais refratários perfazendo um total de 1 00%, amassamento dos materiais, então moldagem dos mesmos e queima dos mesmos em uma atmosfera não oxidante.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"MÉTODO DE PRODUÇÃO DE REFRATÁRIO CARBONÁCEO".

Campo da Técnica

[0001] A presente invenção refere-se a um refratário carbonáceo (bloco de carbono) que é usado como um refratário de revestimento interno de uma fornalha de atmosfera não oxidante, em particular uma parte de fundo de alto-forno e partes da parede lateral do fundo.

Técnica Antecedente

[0002] Recentemente, fornos de atmosfera não oxidante, por exemplo, altos-fornos, passaram a ser de tamanho maior. Junto com isso, operações se tornaram mais severas. Operações de alta pressão, operações de sopro em carvão em pó fino, etc, têm levado a dano crescente em refratários de revestimento interno.

[0003] Por outro lado, em particular em altos-fornos, vida de serviço mais longa tem sido necessária a fim de compensar o investimento inicial alto. O fator que tem um efeito grande sobre a vida de tal alto-forno é a durabilidade dos materiais de revestimento interno nas paredes laterais e no fundo da lareira do alto-forno. Como os materiais de revestimento interno para tais locais, refratários carbonáceos estão sendo usados. Isto é, melhoria da durabilidade dos refratários carbonáceos que são usados com materiais de revestimento interno teria um efeito direto de prolongamento da vida do alto-forno.

[0004] Desta maneira, até agora, várias propostas foram feitas com relação à formulação, condições de produção, métodos de uso, etc, de refratários carbonáceos para prolongamento da vida de alto-forno.

[0005] Por exemplo, a PLT 1 descreve um método de produção de um refratário carbonáceo para uso em alto-forno compreendendo mistura do pó fino de silício metálico com um agregado carbonáceo e

queima do produto moldado em pó de coque de maneira a causar uma reação com o gás N_2 ou CO que está presente nos poros do produto moldado, formar fios baseados em Si-O-N nos poros e reduzir o tamanho de poros de 1 μm ou maiores onde ferro de gusa fundido pode penetrar e então reduzir a penetração de ferro gusa fundido ou gás nos poros.

[0006] Ainda, a PLT 2 descreve um método de adição de Al, Si ou outro pó de metal a um material refratário geral para então produzir a estrutura resultante da expansão de volume devido à produção de carbonetos de metal e condensador de óxidos de metal, supressão da penetração de gás oxidante e escória na estrutura do refratário e aperfeiçoamento da resistência à oxidação e resistência à corrosão.

[0007] Ainda, a PLT 3 descreve o método de adição de grânulos de piche contendo liga de Al-Mg e Al-Si e negro de fumo em refratários não moldados contendo carbono de maneira a causar a formação de uma rede de fios na matriz e então aperfeiçoar a resistência ao calor e a resistência ao desgaste.

[0008] A PLT 4 descreve, como lama para redução do uso de um material baseado em SiO_2 , uma carga de carbono para vedação de um furo de conexão de alto-forno compreendida de um agregado contendo um material de carbono, pó superfino de alumina e um pó de metal ou alumínio e silício ou alumínio em combinação com a qual um ligante orgânico é ligado, de maneira a suprimir a queda na resistência à escória e resistência ao calor da carga (lama) para vedação de um furo de conexão do alto-forno e descreve o uso de negro de fumo com sua absorção pequena de iodo para parte do material de carbono.

[0009] As PLTs 5 e 6 descrevem refratários carbonáceos contendo carbono, alumina, silício metálico e um ou mais de carboneto de titânio, titânio metálico, nitrida de titânio e carbonitrida de titânio para equilíbrio da resistência à escória e resistência de perda por fusão. Isto

é, adição de alumina a um refratário carbonáceo é eficaz para resistência de perda por fusão e contribui para redução da taxa de consumo, mas adição excessiva causa uma queda na resistência à escória, então do ponto de vista de equilíbrio da resistência à perda por fusão e resistência à formação de escória, a quantidade de adição de alumina é mantida em um ponto que não cause uma queda na resistência à formação de escória e o grau insuficiente de resistência à formação de escória é obtido através da adição de titânio metálico ou um composto titânio.

[00010] Ainda, as PLTs 5 e 6 descrevem, como refratários carbonáceos que são adequados para revestimentos internos de paredes laterais e fundos de bacias de alto-forno, refratários carbonáceos compreendidos de misturas de um material de carbono, pó fino de alumina, pó fino de silício metálico e um ou mais de pó de titânio, pó de nitrida de titânio e pó de carbonitrida de titânio aos quais um ligante orgânico é adicionado e amassado, moldado e queimado em uma atmosfera não oxidante.

Lista de Citação

Literatura de Patente

PLT 1: Publicação de Patente Japonesa (B2) Nº 58-43350

PLT 2: Publicação de Patente Japonesa (A) Nº 7-291712

PLT 3: Publicação de Patente Japonesa (A) Nº 2003-73175

PLT 4: Publicação de Patente Japonesa (A) Nº 2000-247755

PLT 5: Patente Japonesa Nº 3593101

PLT 6: WO01/074738

Sumário da Invenção

Problema Técnico

[00011] Conforme explicado acima, os fatores que causam dano a refratários de revestimento interno em altos-fornos têm aumentado.

Como os fatores que causam dano a refratários carbonáceos de revestimento interno em altos-fornos, dissolução de carbono no ferro gusa fundido, fratura devido à penetração de ferro gusa derretido nos poros, formação de quebras devido à penetração e reação com álcali ou vapor de zinco, formação de quebras devido a estresse térmico, etc, podem ser mencionados.

[00012] No entanto, a PLT 1 apenas descreve a redução do tamanho de poros de 1 µm ou maiores em uma estrutura carbonácea refratária de maneira a suprimir a penetração de ferro gusa fundido. Supressão da formação de quebras devido a estresse térmico através do aperfeiçoamento da resistência mecânica de um refratário não é descrita ou sugerida de maneira alguma.

[00013] Ainda, as PLTs 2 e 3 têm como seus objetivos a adição de pó de metal de maneira a causar a formação de óxidos de metal, fios, etc, na estrutura refratária e aperfeiçoamento da resistência à oxidação, resistência à corrosão, resistência à abrasão e resistência ao calor. Dados de quantidades de adição de pó de metal de cerca de 1 a 2% em peso são descritos, mas de acordo com estudos dos inventores, com uma quantidade de adição de pó de metal do grau de 1 a 2% em peso, a quantidade de fios e outros produtos de reação será insuficiente. Foi aprendido que quando usados como os refratários de revestimento interno para os fundos de altos-fornos, havia o problema que os refratários eram insuficientes em resistência mecânica e quebra devido a estresse térmico não poderia ser suprimida.

[00014] A lama da PLT 4 é usada com uma carga de uso de vedação sem queima. Ela é queimada e endurecida após carregamento. Para assegurar a capacidade de carregamento, uma quantidade relativamente grande de um agente de resina é adicionada. No momento de queima e endurecimento, furos de ar

grandes permanecem, a resistência mecânica é baixa e assegurar resistência suficiente para formação de fundos ou paredes laterais de altos-fornos se torna difícil. Ainda, uma vez que isso é usado como um agente de vedação, a resistência tem que ser exibida na região de temperatura baixa. Por exemplo, metal de Al tem que ser adicionado para assegurar resistência da região de temperatura de 600° C. Por esta razão, no momento da queima, Al_4C_3 é produzido através do Al e C, mas no momento de produção de Al_4C_3 , o C circundante é roubado, a microestrutura muda e uma queda em qualidade é provocada, então isto não é preferível como um refratário de formação do fundo e paredes laterais de um alto-forno.

[00015] As PLTs 5 e 6 têm titânio metálico ou um composto de titânio adicionado. Embora eles sejam superiores em termos de resistência à formação de escória e resistência a perdas por fusão, não pode ser dito que resistência mecânica suficiente é provida para formação do fundo ou paredes laterais de um alto-forno.

[00016] Ainda, os refratários carbonáceos das PLTs 5 e 6 são superiores em redução de perda devido à fusão pelo ferro gusa, mas a resistência mecânica dos refratários não pode ser dita ser suficiente.

[00017] A presente invenção foi feita para resolver os problemas acima na técnica anterior e tem como objetivo a provisão de um refratário carbonáceo, e um método de produção do mesmo, o qual previne uma queda na resistência à corrosão pelo ferro gusa fundido, resistência à penetração do ferro gusa derretido e outras propriedades de refratários carbonáceos requeridas para refratários de fundo de alto-forno e, ainda, aumentar a resistência mecânica dos refratários de maneira a suprimir quebra devido a estresse terminal e, também, fundo ou paredes laterais de alto-forno usando os mesmos.

Solução para o Problema

[00018] Para resolver o problema acima, os inventores estudaram

as quantidades de negro de fumo e silício metálico incluídas nos refratários carbonáceos convencionalmente usados e obtiveram resistência maior de um refratário carbonáceo.

(1) Um refratário carbonáceo caracterizado por ser obtido através da adição de um ligante orgânico a materiais refratários que incluem um material carbonáceo compreendido de um ou mais de antracita calcinada, coque calcinado, grafite natural ou grafite artificial em 60 a 85% em massa, um óxido de metal refratário em 5 a 15% em massa, silício metálico em 4 a 15% em massa e negro de fumo em 2 a 10% em massa, perfazendo um total de 100%, amassamento dos mesmos, então moldagem e queima dos mesmos em uma atmosfera não oxidante.

(2) Um refratário de carbono conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de conter ainda, nos materiais refratários, carboneto de titânio ou titânio metálico em 20% em massa ou menos.

(3) Um refratário carbonáceo conforme descrito na reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o óxido de metal refratário é alumina.

(4) Fundo ou paredes laterais de um alto-forno, caracterizados pelo fato de serem revestidos em seu interior com um refratário carbonáceo conforme descrito na reivindicação 1 ou 2.

(5) Fundo ou paredes laterais de um alto-forno, caracterizados pelo fato de serem revestidos em seu interior com um refratário carbonáceo conforme descrito em (3).

(6) Um método de produção de refratário carbonáceo, caracterizado por mistura dos materiais refratários compreendidos de um material carbonáceo compreendido de um ou mais de antracita calcinada, coque calcinado, grafite natural ou grafite artificial em 60 a 85% em peso de massa, óxido de metal refratário em 5 a 15% em

massa, silício metálico em 4 a 15% em massa e negro de fumo em 2 a 10% em massa, para dar 100% em massa, adição de um ligante orgânico aos materiais refratários, amassamento dos mesmos, então moldagem dos mesmos, embutir os produtos moldados em pó de coque e queima dos mesmos em uma atmosfera não oxidante a 1200 a 1300° C.

(7) Um método de produção de refratário carbonáceo conforme descrito em (6) caracterizado pelo fato de incluir ainda, nos materiais refratários, carboneto de titânio ou titânio metálico em 20% em massa ou menos.

(8) Um método de produção de refratário carbonáceo conforme descrito em (6) ou (7), caracterizado pelo fato do óxido de metal refratário ser alumina.

Efeito Vantajoso da Invenção

[00019] De acordo com a presente invenção, um refratário carbonáceo com uma resistência mecânica alta pode ser produzido enquanto mantendo as propriedades requeridas para refratários de fundo de alto-forno, isto é, resistência à penetração de ferro gusa e resistência à corrosão de ferro gusa derretido, em níveis equivalentes com materiais convencionais. Desta maneira, usando o refratário carbonáceo da presente invenção como os refratários de revestimento interno de fundos de alto-forno, é possível suprimir a dissolução de carbono no ferro gusa e a penetração de ferro gusa nos poros enquanto suprimindo a quebra causada por estresse térmico.

Breve Descrição dos Desenhos

[00020] A figura 1 é uma fotografia, sob um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, de uma face fraturada de um refratário carbonáceo do Exemplo Comparativo 3.

[00021] A figura 2 é uma fotografia, sob um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, de uma face fraturada de um

refratário carbonáceo do Exemplo da Invenção 5.

[00022] A figura 3 é uma fotografia, sob um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, de uma face fraturada de um refratário carbonáceo do Exemplo da Invenção 6.

[00023] A figura 4 é um gráfico mostrando um exemplo da relação entre a quantidade de adição de negro de fumo e o diâmetro médio de fios de SiC.

DESCRIÇÃO DE MODALIDADES

[00024] Abaixo, modalidades preferidas da presente invenção serão explicadas em detalhes enquanto se referindo aos desenhos anexos:

[00025] Os inventores constataram recentemente que através da adição de uma quantidade ótima de negro de fumo a materiais refratários carbonáceos incluindo Si de metal, desenvolvimento de fios de SiC formados em poros durante a queima é promovido e o refratário carbonáceo obtido pode ser produzido em alta resistência e então terminaram a presente invenção. Isto será explicado em detalhes abaixo.

[00026] Conforme explicado acima, o refratário carbonáceo da presente invenção é obtido adicionando um aglutinante orgânico a materiais refratários que incluem um material carbonáceo compreendido de um ou mais de antracita calcinada, coque calcinado, grafite natural ou grafite artificial em 60 a 85% em massa, um óxido de metal refratário em 5 a 15% em massa, silício metálico em 4 a 15% em massa e negro de fumo em 2 a 10% em massa, perfazendo um total e 100% em massa, amassamento dos mesmos, então moldagem e queima dos mesmos em uma atmosfera não oxidante.

[00027] O material carbonáceo que é compreendido de um ou mais de antracita calcinada, coque calcinado, grafite natural ou grafite artificial, se menos do que 60% em massa, tem uma condutividade de calor insuficiente, enquanto se mais de 85% em massa, dá um

refratário com um tamanho de poro excessivamente grande e resulta em uma queda na resistência à penetração de ferro gusa fundido, de maneira que o teor é levado de 60% em massa a 85% em massa.

[00028] Se o teor do óxido de metal refratário for menos do que 5% em massa, a resistência para o ferro gusa fundido se torna insuficiente, enquanto que se maior do que 15% em massa, a resistência à formação de escória e a condutividade de calor caem, de maneira que o teor é levado de 5 a 15% em massa.

[00029] Aqui, a matéria-prima do óxido de metal refratário, por exemplo, a alumina, é preferivelmente um pó fino. Através da adição de um pó fino do óxido de metal refratário tal como alumina, a área de superfície específica do carbono exposto sobre a superfície do refratário carbonáceo pode ser reduzida, de maneira que a resistência à corrosão pelo ferro gusa fundido é aperfeiçoada. Nenhum limite superior quanto ao tamanho de partícula é particularmente ajustado, mas do ponto de vista de aproveitamento dos efeitos acima, 74 µm ou menos é recomendado. Por outro lado, o limite inferior do tamanho de partícula não é particularmente definido, mas para prevenir que a via de escape de gás que é produzido no interior no momento de queima seja bloqueada, o tamanho de partícula é preferivelmente 1 µm ou mais.

[00030] Ainda, no refratário carbonáceo da presente invenção, o óxido de metal refratário é um óxido de metal que tem um ponto de fusão de 100° C ou mais e que tem resistência mecânica até o ponto de fusão. Embora não particularmente limitado, como o óxido de metal refratário, em adição à alumina, zircônio, magnésia, mulita, spinel, sílica, zircônia, hafnia e outros óxidos de metal refratários são preferidos. Ao adicionar pós finos dos mesmos, um efeito similar àquele no caso de adição de alumina é obtido para a resistência à corrosão por ferro gusa fundido. Isto é conforme descrito pela

requerente na Publicação de Patente Japonesa (B2) Nº 56-18559.

[00031] Nota-se que alumina, que pode ser facilmente feita como um pó fino e que ainda é de custo baixo, é mais preferida.

[00032] Se o teor do silício metálico for menor do que 4% em massa, fios de SiC não são suficientemente formados nos poros, então o efeito de fabricação de poros mais finos é insuficiente e a resistência à penetração por ferro gusa fundido cai. Ainda, mesmo se adicionar negro de fumo suficientemente conforme explicado mais tarde a quantidade dos fios que é formada é pequena, de maneira que quase nenhum efeito de aumento da resistência é obtido. Por outro lado, se mais de 15% em massa silício metálico não reagido permanecerem e a resistência à corrosão cair, então o teor é 4 a 15% em massa. O valor limite inferior do teor do silício metálico, do ponto de vista de formação de fios de SiC com mais segurança nos poros, é mais preferivelmente 8% em massa.

[00033] Ainda, a matéria-prima do silício metálico é preferivelmente um pó fino. Ao adicionar um pó fino de silício metálico, a reatividade com o negro de fumo aumenta e desenvolvimento de fios é promovido. O limite superior do tamanho de partícula não é particularmente ajustado, mas para prevenir silício metálico não reagido de permanecer, um tamanho de partícula máximo de 74 µm ou menos é recomendado. Por outro lado, o valor limite inferior do tamanho de partícula também não é particularmente ajustado, mas para prevenir que a via de escape de gás que é produzido no interior no momento da queima seja bloqueada, este é preferivelmente o tamanho de partícula mínimo de 1 µm ou mais. Nota-se que o tamanho de partícula do silício metálico de pó fino pode ser medido, por exemplo, usando um aparelho de medição de distribuição de tamanho de partícula do tipo de difração por espalhamento de laser.

[00034] Nota-se que se alumínio de metal estiver presente nos

materiais refratários, ele vai reagir e se ligar ao carbono circundante durante a queima do negro de fumo e se tornar carboneto de alumínio. Neste momento, o carbono circundante é roubado, de maneira que a microestrutura muda e uma queda em qualidade é provocada. Devido a isso, o alumínio de metal tem que ser evitado de contaminar os materiais refratários o máximo possível.

[00035] A presente invenção é caracterizada ainda por conter negro de fumo em 2 a 10% em massa.

[00036] Se menos do que 2% em massa, mesmo se o teor de silício metálico acima estiver dentro de uma faixa adequada, uma vez que a quantidade de fios formada é pequena, quase nenhum efeito de aumento de resistência sobre aquela de um refratário carbonáceo convencional pode ser obtido. Por outro lado, se mais do que 10% em massa, negro de fumo não reagido permanece facilmente, o refratário carbonáceo obtido aumenta em porosidade e a resistência mecânica no final cai. Desta maneira, o teor de negro de fumo é 2 a 10% em massa.

[00037] A título de nota, os inventores estudaram isso enquanto mudando a quantidade de adição de negro de fumo, de maneira que eles constataram que até 5% em massa o refratário aumenta em resistência junto com um aumento na quantidade de adição de negro de fumo, mas se aumentar mais a quantidade de adição de negro de fumo, a resistência do refratário cai um pouco como uma tendência geral. Isto é, eles aprenderam que se a quantidade de adição de negro de fumo for 4 a 6% em massa, a resistência do refratário atinge o pico e que um efeito de aperfeiçoamento de resistência de cerca de 25% comparado com refratário carbonáceo convencional é obtido. Desta maneira, se tendo como objetivo a maximização da resistência do refratário, a quantidade de adição de negro de fumo é preferivelmente 4 a 6% em massa.

[00038] As partículas de negro de fumo que são adicionadas são de tamanho de partícula pequeno. O limite superior não é particularmente definido, mas quanto menor o tamanho de partícula, maior a área de superfície específica e maior a reatividade com o pó fino de silício metálico, de maneira que tamanho de partícula médio é preferivelmente 300 nm ou menos.

[00039] Por outro lado, o valor limite inferior do tamanho de partícula médio das partículas de negro de fumo não é particularmente definido, mas do ponto de vista de manuseamento, 30 nm ou mais são recomendados. Nota-se que o tamanho de partícula médio das partículas de negro de fumo pode, por exemplo, ser o tamanho médio aritmético encontrado através de observação sob um microscópio eletrônico.

[00040] Ainda, quando reforçando mais a resistência a ferro gusa fundido, os materiais refratários incluem ainda preferivelmente carboneto de titânio ou titânio metálico em 20% em massa ou menos (vide PLT 6).

[00041] Se mais de 20% em massa, o efeito sobre a resistência do ferro gusa fundido permanece sem modificação, enquanto usinagem se torna difícil. Por outro lado, o limite inferior não é particularmente definido. Se incluído, há um efeito no aperfeiçoamento da resistência do ferro gusa fundido, mas para aproveitar o efeito com mais segurança, 5% em massa ou mais são preferivelmente incluídos.

[00042] Ainda, a carboneto de titânio ou titânio metálico adicionado é preferivelmente um pó fino. Quanto menor o tamanho de partícula, maior a formação de uma camada de proteção na superfície de operação do refratário é promovida e menor a perda devido à dissolução de carbono. Desta maneira, a partir de um ponto de vista prático, o tamanho é preferivelmente 35 μ m ou menos. O limite inferior do tamanho de partícula não é particularmente definido, mas a partir

do ponto de vista de manuseamento, 1 µm ou mais é recomendado. Um ligante orgânico é adicionado aos materiais refratários acima, então a mistura é amassada, moldada e queimada em uma atmosfera não oxidante para obter o refratário carbonáceo da presente invenção.

[00043] Aqui, como o ligante orgânico, é preferível usar piche de alcatrão mineral, resina fenol, etc, contendo um ingrediente carbono.

[00044] Ainda, o amassamento, moldagem e queima podem ser realizados através dos métodos amplamente conhecidos comuns. No entanto, para a queima, uma vez que um material carbonáceo é coberto, uma atmosfera não oxidante deve ser usada para a queima. Ainda, a queima é realizada a 1200 a 1300° C comum ou mais.

[00045] Detalhes do mecanismo de aumento de resistência da presente invenção não são claros, mas isto é acreditado ter uma relação íntima com a adição de pó fino de silício metálico e negro de fumo contidos como materiais aditivos.

[00046] Antracita calcinada, grafite artificial, etc, são misturados para obter o agregado de carbono. Ainda, pó fino de silício metálico e ligante orgânico são adicionados a eles e amassados. O resultado é moldado em um bloco de um formato predeterminado, então este bloco é enterrado em pó de coque. Ar aquecido é enviado para este para aquecê-lo para cerca de 1300° C e queimá-lo. Ao fazer isso, a maior parte do silício metálico reage com o agregado de carbono e forma SiC.

[00047] Ainda, parte do silício metálico que fazia as superfícies internas dos poros se liga ao oxigênio dentro dos poros para formar SiO₂ (Fórmula 1). Este SiO₂ se liga ainda a outro silício metálico para formar um gás de SiO (Fórmula 2).

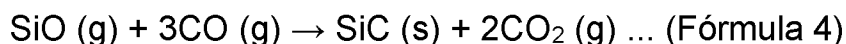


[00048] Ainda, o carbono que fazia as superfícies internas dos

poros também reage com o oxigênio nos poros e se transforma em gás de CO (fórmula 3).



[00049] Devido à reação do gás de SiO e do gás de CO então formados, fios de SiC são formados nos poros (Fórmula 4).



[00050] Nota-se que o gás de CO que é fornecido para a reação de (Fórmula 4) inclui não apenas o gás resultante da Fórmula (3), mas também o gás que é fornecido dos arredores no ambiente de uso.

[00051] Quando há negro de fumo presente neste sistema de reação, a área de superfície específica do negro de fumo é muito maior do que aquela do grafite artificial ou outro agregado de carbono contido, de maneira que a reatividade química é muito maior do que com as fontes de carbono do agregado de carbono. Devido a isso, a reação de (Fórmula 3) é promovida, a reação de (Fórmula 4) que forma cristais de fios de SiC nos poros se torna mais pronunciada e, conforme mostrado nos últimos exemplos explicados, os fios de SiC se tornam maiores em diâmetro. Como resultado, o refratário carbonáceo é acreditado aumentar em resistência mecânica.

[00052] Ainda, o método de produção de um refratário carbonáceo da presente invenção precisa ser apenas um método que adicione um ligante orgânico aos materiais refratários acima, os amasse, os molde e os queime em uma atmosfera não oxidante, mas quando queimar os produtos moldados em uma atmosfera não oxidante, o método de embutir os produtos moldados em pó de coque e, neste estado, aquecer os produtos moldados e queimar os mesmos em uma atmosfera não oxidante de 1200 a 1300° C é recomendado a partir do ponto de vista de custos, etc. Como o método de aquecimento dos produtos moldados, por exemplo, o método de uso de ar aquecido para queimar óleo pesado ou outro combustível, uso de gás de

combustão provocou uma temperatura alta para a combustão aquecer as paredes do forno de aquecimento, e uso de condução de calor a partir das paredes para aquecer os produtos moldados enterrados em pó de coque ajustado no forno de aquecimento pode ser mencionado. O período de queima pode ser adequadamente ajustado de acordo com a razão de composição dos materiais refratários, etc, mas, por exemplo, em uma atmosfera não oxidante, através do aumento da temperatura para uma temperatura de pico máxima de 1250° C e queima durante duas semanas ou mais, então mantendo a temperatura de pico máxima por dois dias, o refratário carbonáceo desejado pode ser produzido.

[00053] Conforme acima explicado, o refratário carbonáceo da presente invenção tem uma resistência suficiente à penetração pelo ferro gusa e resistência à corrosão por ferro gusa fundido e é de resistência mecânica alta, então ele é preferivelmente usado como o material de revestimento interno de fundos de alto-forno ou paredes laterais de fundo de alto-forno. Devido a isso, é possível suprimir a dissolução de carbono para o ferro gusa fundido e penetração de ferro gusa derretido no poro enquanto suprimindo quebra devido a estresse térmico e possível reduzir dano ao material de revestimento interno e prolongar a vida do alto-forno.

Exemplos

[00054] Abaixo, serão usados exemplos para explicar a presente invenção em mais detalhes.

[00055] De acordo com as formulações mostradas na tabela 1, o procedimento abaixo foi seguido para obter refratários carbonáceos dos Exemplos da Invenção 1 a 9 e Exemplos Comparativos 1 a 6.

[00056] Como o material carbonáceo, grafite artificial foi usado. Ainda, como os óxidos de metal refratários de alumina e zircônia (ZrO_2), pó fino de alumina de tamanho de partícula médio 3 a 4 μm e

pó fino de zircônia (ZrO_2) foram usados, enquanto como o material de silício, um pó fino de silício metálico de 74 μm ou menos foi usado. Ainda, como o negro de fumo, um com um tamanho de partícula médio de 50 nm foi usado. Ainda, como o ligante orgânico, uma mistura de resina fenol e piche de alcatrão mineral em uma razão em massa de 3:2 foi usada.

[00057] Ainda, como o procedimento para produção do refratário, o ligante orgânico acima foi separadamente adicionado em 19% em massa para um total de 100% em massa dos materiais refratários mostrados na tabela 1. A mistura foi amassada, então a mistura amassada foi injetada em um molde em uma pressão de cerca de 20 MPa para formar um bloco de tamanho de 55x100x200. Este bloco foi enterrado em pó de coque, ar aquecido foi usado para queimar o óleo pesado e o gás de combustão foi usado para aumentar a temperatura em uma atmosfera não oxidante (em uma atmosfera de gás de CO) durante duas semanas até 1250° C para queima para obter cada refratário carbonáceo mostrado na tabela 1. Notar que a unidade da composição de materiais mostrada na tabela 1 era % em massa (apenas ligante orgânico separadamente aplicado).

[00058] Cada refratário carbonáceo obtido foi avaliado quanto à resistência mecânica através do corte de formato em bloco de 25x25x160 mm e submetendo o mesmo a teste flexural de três pontos em temperatura ambiente para comparar a resistência à dobra. Notar que o teste flexural de três pontos foi realizado de acordo com JIS R 7212 ao apoiar um pedaço de teste em formato de bloco em dois rolos, aplicação de uma carga a partir da parte central superior por um rolo e realização de cálculos da carga máxima até a fratura e a distância entre os pontos de apoio.

[00059] A partir das amostras restantes após o teste de resistência à dobra, formatos de bloco de 9x9x18 mm foram cortados e

investigados quanto à porosidade através de porosímetro de mercúrio. Notar que para a medição de porosidade com porosímetro de mercúrio, uma amostra foi posta em um recipiente permitindo tratamento com vácuo, a amostra foi coberta por mercúrio, então pressão foi aplicada ao mercúrio como um todo de maneira que o mercúrio penetre nos poros da amostra, então a relação entre a pressão aplicada neste momento e o volume do mercúrio penetrado foi medida.

[00060] Ainda, um teste de penetração pressurizado foi usado para observar o grau de penetração do ferro gusa fundido. As condições de teste do teste de penetração pressurizado foram processamento do refratário carbonáceo obtido para um formato do cadinho, então colocação de ferro gusa a 1550° C na amostra do cadinho e então pressionamento adicional do interior desta amostra do cadinho em uma atmosfera de alta temperatura por gás argônio 0,5 MPa por 4 horas. Após isso, o interior do cadinho foi gradualmente esfriado enquanto deixando o ferro gusa fundido no mesmo. Após o ferro gusa fundido no cadinho ter solidificado, a amostra de cadinho foi cortada aberta e transmissão de raios X foi usada para confirmar visualmente a presença de qualquer penetração de ferro gusa fundido no refratário e avaliar a habilidade de penetração de ferro gusa fundido.

[00061] Ainda, para os refratários carbonáceos dos Exemplos da Invenção 5, 8 e 9, a taxa de erosão foi verificada através de um teste de avaliação de resistência à corrosão de ferro gusa fundido. As condições de teste foram processamento dos refratários carbonáceos obtidos em formatos em coluna de 20 mmφ x 180 mm e imersão em ferro gusa fundido em cerca de 1550° C por 1 hora em uma atmosfera de argônio. A taxa de erosão foi encontrada a partir da fórmula que segue através da medição do tamanho da amostra antes e após imersão.

$$\text{Taxa de erosão (\%)} = \frac{(\text{Diâmetro antes do teste})^2 - (\text{Diâmetro após o teste})^2}{(\text{Diâmetro antes do teste})^2}$$

[00062] Ainda, para os refratários carbonáceos do Exemplo Comparativo 3 e Exemplos da Invenção 5 e 6, formatos em bloco de 7x7x10 mm foram cortados e as partes do centro dos lados longos foram separadas para expor as faces da fratura. Essas faces da fratura foram observadas usando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM). Foi feita uma comparação dos fios de SiC formados nos poros do refrator. As fotografias são mostradas nas figuras 1 a 3.

[00063] Com base nessa fotografia, as espessuras de qualquer um dos 30 fios de SiC foram medidas. Conforme mostrado na Figura 4, a relação dos diâmetros dos fios de SiC (diâmetro médio de qualquer um dos 30 fios de SiC) para a quantidade de adição de negro de fumo foi determinada.

(Efeito de Inclusão de Negro de fumo)

[00064] A partir da tabela 1, comparado com os Exemplos Comparativos 1 a 5 onde nenhum negro de fumo é adicionado, o Exemplo Comparativo 6 e os Exemplos da Invenção 1 a 9 onde negro de fumo foi adicionado mostraram um aumento na resistência à dobra como uma tendência geral. No entanto, o Exemplo Comparativo 6 continha pó fino de silício metálico em no mínimo 3% em massa, de maneira que a resistência à dobra aumentou apenas um pouco.

[00065] Em particular, nos Exemplos da Invenção 5 e 9 onde negro de fumo é adicionado em 5% em massa sob condições de pó fino de silício metálico de 8% em massa, a resistência aumentou mais, cerca de 39%, comparado com o Exemplo Comparativo 3 onde nenhum negro de fumo foi adicionado.

(Efeito de Inclusão de Silício metálico)

[00066] A partir da tabela 1, nos Exemplos Comparativos 2 a 5 e

Exemplos da Invenção 1 a 9 aos quais pó fino de silício metálico foi adicionado a 5% em massa ou mais, nenhuma penetração de ferro gusa foi observada, enquanto que nos Exemplos Comparativos 1 a 6 aos quais pó fino de silício metálico foi adicionado em 3% em massa, penetração de ferro gusa fundido foi observada. No entanto, os Exemplos Comparativos 2 a 5 não têm nenhum negro de fumo adicionado, de maneira que a resistência à dobra foi baixa. Isto mostra que o desenvolvimento de fios e enchimento dos poros por eles resultam em um aperfeiçoamento na resistência à corrosão.

(Efeito de Inclusão de TiC)

[00067] A partir da tabela 1, foi aprendido que no Exemplo da Invenção 8 onde TiC foi adicionado uma taxa de erosão de 5,0% foi mostrada, enquanto nos Exemplos da Invenção 5 e 9 onde nenhum TiC foi adicionado, havia uma resistência à corrosão por ferro gusa fundido mais ou menos dupla.

[00068] Abaixo, é aprendido que mesmo nos Exemplos da Invenção 5 e 9, há uma resistência à corrosão por ferro gusa fundido suficiente, enquanto no Exemplo da Invenção 8 há uma resistência à corrosão por ferro gusa fundido extremamente excelente. Ainda, a partir das fotografias FE-SEM das faces fraturadas desses refratários carbonáceos (figuras 1 a 3), foi aprendido que comparado com o Exemplo Comparativo 3 que tinha pó fino de silício metálico em 8% em massa e não tinha nenhum negro de fumo adicionado, nos Exemplos da Invenção 5 e 6 onde negro de fumo foi adicionado, os fios de SiC se desenvolveram e os fios de SiC ficaram mais grossos.

[00069] A figura 4 mostra a relação entre a quantidade de adição de negro de fumo e o diâmetro médio de fios de SiC. O diâmetro dos fios no Exemplo Comparativo 3 onde negro de fumo não é ainda adicionado foi cerca de 23 nm, enquanto no Exemplo da Invenção 5 onde negro de fumo foi adicionado a 5% em massa ele foi cerca de 40

nm e ainda no Exemplo da Invenção 6 onde ele foi adicionado em 8% em massa foi 80 nm. Foi observada a tendência do diâmetro dos fios de SiC em aumentar junto com um aumento na quantidade de adição de negro de fumo.

[00070] Desta maneira, comparado com não adição de negro de fumo, acredita-se que através da adição de negro de fumo a 5% em massa desenvolvimento de fios de SiC produzidos nos poros seja promovido, o aumento no diâmetro dos fios de SiC causa uma estrutura mais densa e a resistência mecânica aumenta.

[00071] No entanto, acredita-se que, quando adicionando negro de fumo a 8% em massa ou mais, os fios de SiC aumentam mais em diâmetro, mas negro de fumo não reagido permanece facilmente e a porosidade aumenta, então a resistência mecânica no final cai. Desta maneira, a quantidade de negro de fumo adicionado tem que estar em uma faixa de 2 a 10% em massa, mas quando objetivando a resistência à dobra máxima, inclusão em torno de 5% em massa é desejável.

[00072] Conforme explicado acima, foi confirmado que adição de negro de fumo promove o desenvolvimento de fios de SiC formados dentro da estrutura e que, como resultado, a porosidade cai e a resistência mecânica aumenta, mas quando a quantidade de adição de Si de metal é 3% em massa, isto é, não é suficientemente adicionado, o desenvolvimento de fios de SiC se torna insuficiente e ferro gusa fundido acaba penetrando. Isto é, foi confirmado que em um refratário carbonáceo igual ao da presente invenção onde a resistência mecânica é aperfeiçoada e ferro gusa fundido não penetra, adição da quantidade desejada de pó fino de silício metálico e a quantidade desejada de negro de fumo é importante.

Tabela 1

		Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 3	Ex. Comp. 4	Ex. Comp. 5	Ex. Comp. 6	Ex. Inv. 1	Ex. Inv. 2	Ex. Inv. 3	Ex. Inv. 4	Ex. Inv. 5	Ex. Inv. 6	Ex. Inv. 7	Ex. Inv. 8	Ex. Inv. 9
Materiais	Grafite artificial	87	85	82	77	72	85	83	80	78	75	77	74	72	68	77
	Pó fino de Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	-
	Pó fino de ZrO ₂ (zircônia)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	Pó fino de silício metálico	3	5	8	13	18	3	5	8	10	13	8	8	8	8	8
	Negro de fumo	-	-	-	-	-	2	2	2	2	2	5	8	10	5	5
	Pó fino de TiC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	-
	(Subtotal de material)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
	Ligante orgânico	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Propriedades	Resistência à dobra(MPa)	15,9	16,1	16,5	17,0	16,7	18	19,9	20,8	21,0	21,2	22,9	19,9	18,4	23,6	22,9
	Porosidade (%)	26,5	25,9	25,7	25,5	25,6	23,9	22,4	21,5	21,2	21,1	19,8	22,4	23,6	18,6	19,8
	Taxa de erosão (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,2	-	-	5,0	9,2
	Penetração de ferro gusa fundido	Sim	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	No
Foto de FE-SEM de fratura		-	-	Figura 1	-	-	-	-	-	-	-	Figura 2	Figura 3	-	-	-

[00073] Acima, modalidades preferidas da presente invenção foram explicadas, mas a presente invenção não é limitada a esses exemplos, com certeza. Um versado na técnica poderia conceber claramente vários tipos de modificações ou revisões dentro do escopo descrito nas reivindicações. Será compreendido que isso também se encaixa no escopo técnico da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de produção de refratário carbonáceo, caracterizado por mistura dos materiais refratários compreendidos de um material carbonáceo compreendendo de um ou mais de antracita calcinada, coque calcinado, grafite natural ou grafite artificial em 60 a 85% em massa, um óxido de metal refratário em 5 a 15% em massa, silício metálico que apresenta tamanho de partícula de 1 a 74 μm em 4 a 15% em massa e negro de fumo que apresenta tamanho médio de partícula de 30 a 300 nm em 2 a 8% em massa para dar 100% em massa, adição de um ligante orgânico aos ditos materiais refratários, amassamento dos mesmos, então moldagem dos mesmos, embutir os produtos moldados em pó de coque e queima dos mesmos em uma atmosfera não oxidante de 1.200 a 1.300° C.

2. Método de produção de refratário carbonáceo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que inclui ainda, nos ditos materiais refratários, carboneto de titânio ou titânio metálico em 20% em massa ou menos.

3. Método de produção de refratário carbonáceo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o dito óxido de metal refratário é alumina.

FIG.1

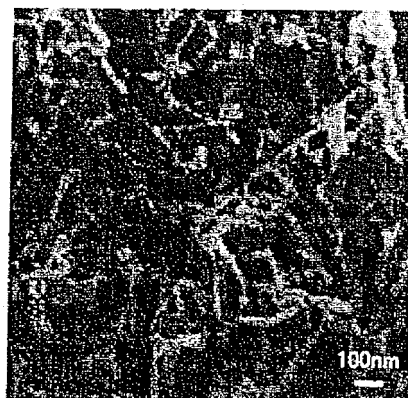


FIG.2



FIG.3

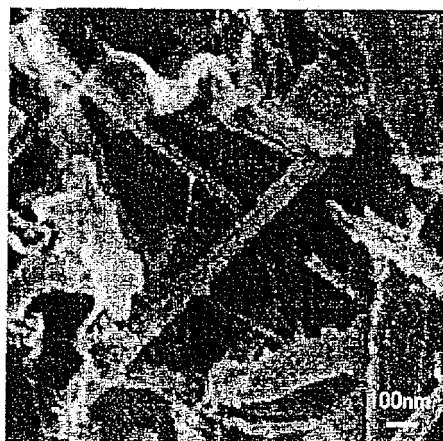


FIG.4

