

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 120064

Int. Cl. C 04 b 35/04 Kl. 80b-8/01

Patentsøknad nr. 163.003 Inngitt 13.V 1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 17.VIII 1970

Prioritet begjært fra: 14.V-65 Østerrike,
nr. A 4420/65

Veitscher Magnesitwerke-Actien-Gesellschaft,
Schubertring 10-12, Wien 1, Østerrike.

Oppfinner: Erich Kaltner, Magnesitstrasse 6,
Leoben-Göss, Østerrike.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Brent, med carbon gjennomsett, basisk, ildfast
sten og fremgangsmåte for fremstilling av samme.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en carbonholdig, basisk, ildfast sten, som særlig i forbindelse med under oxygentilførsel forløpende stålfremstillingsprosesser er bestemt til foring av de beholdere som brukes ved disse prosesser. Slike prosesser er f.eks. "LD"-, "Kaldo"- eller rotorprosessen.

I den senere tid har man som foring for disse beholdere foreslått magnesiasten som erholdes ved en høytemperaturbrenning av et temmelig rent sintermateriale til et stenrålegeme med bestemt porøsitet, og ved efterfølgende gjennomgående impregnering med en carbonbærer. Resultatene erholdt med slike sten er særlig virkningsfulle i "Kaldo"-ovnen.

Den foreliggende oppfinnelse representerer en forbedring av sten av den ovenfor nevnte art, da den viser en måte på hvilken man un-

der bruk av mindre rene, altså lettere tilgjengelige utgangsstoffer, kan erholde sten av den ovenfor nevnte art, idet slitasjeegenskapene av de ved fremgangsmåten fremstillede sten i det minste er like gode som av de tidligere kjente sten. Det må imidlertid her nevnes at det ifølge oppfinnelsen er mulig å redusere slitasjehastigheten betydelig av denne stenart, hvilken kjennsgjering er viktig for den økonomiske drift av stålverk som arbeider med "LD"-konvertere, "Kaldo"-ovner eller rotoror.

Den foreliggende oppfinnelse angår således en brent, med en carbonbærer gjennomsatt, basisk, ildfast sten på grunnlag av magnesia og en fremgangsmåte for fremstilling av samme. Uttrykket "sten" omfatter herved alle for de nevnte stålfremstillingsbeholdere bestemte bygningslegemer av hvilken som helst form og størrelse.

Stenen ifølge oppfinnelsen er kjennetegnet ved kombinasjon av i og for sig kjente trekk, idet

- (a) at Fe_2O_3 -innholdet, beregnet på glødetapsfritt materiale, utgjør 2 - 5 vekt%, fortrinnsvis 2,5 - 4 vekt%, og SiO_2 -innholdet, likeledes beregnet på glødetapsfritt materiale, utgjør mindre enn 2 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 1 vekt%, at de i stenen foreliggende andeler av jernoxyd, kalk og kiselsyre i det vesentlige i sin helhet foreligger bundet som dikalsiumsilikat og dikalsiumferritt, og
- (b) at stenen mest mulig fullstendig og jevnt er gjennomsatt med en carbonbærer.

Restporøsiteten av den med en carbonbærer gjennomsatt sten bør hensiktsmessig utgjøre høyst 2 volum%.

For å fremstille den ildfaste sten ifølge oppfinnelsen innstilles jernoxyd-, kalk- og kiselsyreinnholdet i stenutgangsmaterialet således at Fe_2O_3 -andelen, beregnet glødetapsfritt, utgjør 2 - 5 vekt%, fortrinnsvis 2,5 - 4 vekt%, og at disse tre komponenter i det vesentlige i sin helhet kan være bundet som dikalsiumsilikat og dikalsiumferritt, hvorefter man fra dette materiale på i og for sig kjent måte og med en passende kornklassifisering former stener, brenner dem og gjenomsetter dem mest mulig fullstendig og jevnt med en carbonbærer.

I motsetning til kjente stenutgangsblandinger eller fremgangsmåter til fremstilling av basiske sten, som benytter et utgangsmateriale som inneholder såvel jernoxyd som kalk, sørger man i foreliggende tilfelle for en stökiometrisk innstilling av materialet på en slik måte at praktisk talt det samlede jern i sluttproduktet foreligger som di-

kalsiumferritt og at det ikke opptrer noen nevneverdig andel av fri kalk. Jernoxydinnholdet i utgangsmaterialet utgjør, beregnet glødetapsfritt, 2 - 5 %, fortrinnsvis 2,5 - 4 %, således at den ved brenningen dannede mengde av dikalsiumferritt utgjør 3,5 - 8,5 % og fortrinnsvis 4 - 7 %. Kalkinnholdet er videre bestemt av den foreliggende mengde kiselsyre, da kiselsyren forbinder sig under brenningen med kalk til dikalsiumsilikat. SiO_2 -innholdet bør fortrinnsvis være lavt, da ökende forhold av fasemengden av dikalsiumferritt til dikalsiumsilikat minsker slitastjehastigheten av stener ifølge oppfinnelsen.

Således har stenene hensiktsmessig følgende kjemiske sammensetning, beregnet glødetapsfritt (i vektprosent):

MgO	84	- 95 %,	fortrinnsvis	88	- 93 %
SiO_2	0,1	- 2 %,	"	0,3	- 1 %
Fe_2O_3	2	- 5 %,	"	2,5	- 4 %
CaO	2	- 8 %,	"	3	- 6 %

Andelen av de øvrige bestanddeler bør være lav og tilsammen ikke overstige 1 %.

Innstillingen av stenmaterialet på den ønskede sammensetning kan foretas ved den for stendannelsen bestemte blanding, idet denne blanding sammensettes således fra de forskjellige sintermagnesiasorter, under innføring av kalk og jernoxyd-leverende tilsetninger, at man tilsammen oppnår den ønskede sammensetning. Dannelsen av dikalsiumferritt- og dikalsiumsilikat-faser skjer under brenningen av stenen.

Det er imidlertid fordelaktigere å utnytte også sintermaterialet for fasedannelsen, og foreta således innstillingen til den ønskede sammensetning allerede på utgangsråmaterialet. Som utgangsmateriale egner sig herved et hvilket som helst magnesitt hvis sammensetning svarer til de ovenfor nevnte angivelser, men særlig også et hvilket som helst magnesitt som svarer til de nevnte betingelser vedrørende dets jerninnhold. I betraktning kommer tallrike jernholdige natriummagnesitter, som imidlertid ofte har et høyere kalk- og/eller kiselsyreinnhold enn ønskelig i foreliggende tilfelle. Disse andeler kan minskes ved hjelp av kjente oppberedningsprosesser, f.eks. flotasjon, sinkflyteprosessen, til den ønskede mengde. Mens der imidlertid ved kjente stenutgangsmaterialer ofte kreves en stor renhet, dvs. et høyt MgO-innhold og et lavt innhold av andre bestanddeler, brukes ifølge foreliggende fremgangsmåte et vesentlig større kalkinnhold, således at det er mulig å oppnå ved oppberedningen et høyere utbytte. Dersom kalkinnholdet i utgangsmaterialet er for lavt, må man tilsette kalk, idet der som

egnede kalkbærere kommer på tale f.eks. råkalk eller rådolomitt. Det er også mulig å blande et kalkfattigere jernholdig råmagnesitt eller et magnesitt hvis kalk innhold er minsket ved flotasjon med et jernfattig rådolomitt, i et slikt mengdeforhold at der oppnåes den angitte sammensetning. Oppfinnelsen kan også brukes for syntetisk magnesia, som da på i og for sig kjent måte må anrikes med jernoxyd og kalk.

Dersom råmaterialet ikke allerede ved oppberedningen foreligger i tilstrekkelig fin form, males det før sinterbrenningen på kjent måte finest mulig, for å oppnå ved brenningen en vidtgående faseutjevning. Fordelaktige er malinger som gir en maksimal kornstørrelse på 500 mikron, fortrinnsvis på 100 mikron og mindre. For at et slikt produkt kan brennes, briketteres det på kjent måte, f.eks. ved hjelp av valsepresser, strengpresser eller på annen måte, og de erholdte formlegemer brennes i sjakt- eller dreieovner. Brenningen skal skje ved temperaturer ved hvilke man oppnår en vidtgående faseutjevning. Disse temperaturer ligger vanligvis over 1500°C, fortrinnsvis ved ca. 1800°C, men også høyere temperaturer kan brukes. Det erholdte sintermateriale knuses på kjent måte, f.eks. ved å bibeholde kornspalter, klassifiseres og formes til stener. Disse stener underkastes derefter brenning ved høyere temperaturer, f.eks. ved ca. 1650°C, idet der erholdes keramiske legemer med stor fasthet. Gjennomsetningen av dette legeme med en carbonbærer, f.eks. tjære, eller andre destillasjonsprodukter av stenkull, jordolje eller tre, skjer best, som allerede foreslått, ved en impregnering i vakuum, hvorved der oppnåes at restporøsiteten av det fylgte legeme ligger under 2 volum%.

Under begge brenningsprosesser, nemlig under sinterbrenningen av den brikettede utgangsblanding og/eller under brenningen av stene, letter dikalsiumferrittet fortetningen av magnesia og også vekten av periklaskrystaller, og man får et produkt som utmerker sig ved sin lave porøsitet og store krystaller. Porøsiteten av det brente stenlegeme før impregneringen utgjør f.eks. ca. 13 - 15 volum%, sammenlignet med ca. 20 volum% ved den kjente fremgangsmåte. Slitasjehastigheten av de ifølge oppfinnelsen erholdte stener er merkbart mindre enn av stener i hvilke jernet ikke i det vesentlige er fullstendig bundet med kalk til dikalsiumferritt. Dette kan forklares derved at bare ved en praktisk talt fullstendig binding av jernet med kalk til dikalsiumferritt oppnåes de gunstige strukturegenskaper av stenen, som en høy tetthet og store periklaskrystaller. Når derimot på den ene side ved et for lite kalkinnhold av utgangsblandingen jernet er bundet til magnesia, og der på den annen side ved et for høyt kalkinnhold opptrer fri kalk, kan man ikke oppnå den høye stentetthet som synes å være vesentlig for

en liten slitasjehastighet av stenene.

Den mindre slitasjehastighet av stenene ifølge oppfinnelsen kan riktignok forklares med den vesentlig mindre stenporøsitet og de større periklaskrystaller, de særlig gode egenskaper av stenene ifølge oppfinnelsen er dog forsåvidt bemerkelsesverdige og overraskende at kalsiumferritt i og for sig representerer en lavtsmeltende forbindelse som danner et flussmiddel og derfor normalt fremmer stenslitasjen. Flussmiddelvirkningen av dikalsiumferritt er kjent, og det ble derfor allerede foreslått å innstille sammensetningen av et magnesiaholdig materiale på dikalsiumferritt og å anvende dette materiale som hurtigsintret foring i "Siemens-Martin"-ovner (tysk patentskrift nr. 767 579).

Når man imidlertid bruker stenene ifølge oppfinnelsen som foring for oxygen-blåsestålbeholdere, opptrer overraskende nok flussmiddelvirkningen av dikalsiumferrittet ikke, og stenene tåler også større belastninger. Det antas at dikalsiumferritt derfor her ikke virker skadelig, da der ved med oxygentilførsel arbeidende metallurgiske prosesser under blåsingens hersker en CO-holdig reduserende atmosfære som sammen med den fra impregneringen kommende carbonandel av stenene i høy grad reduserer dikalsiumferrittet til metallisk jern og fri kalk, idet sistnevnte igjen danner en høyildfast fase.

For at dikalsiumferrittet under sinterbrenningen og/eller stenbrenningen skal virke fordelaktig på sluttproduktets egenskaper, og ikke oppvise noen skadelige virkninger under den praktiske drift, er det derfor vesentlig at de angitte analysegrenser for Fe_2O_3 -andelen på 2 - 5 % opprettholdes (glødetapsfritt) som er bestemmende for dikalsiumferrittinnholdet. Ved en jernoxydandel på under 2 % dannes der for lite dikalsiumferritt til at man oppnår den ønskede sintervirkning under brenningen, mens der ved en jernoxydandel på over 5 % i utgangsmaterialet opptrer en for høy andel av dikalsiumferritt som fører til ulemper såvel under brenningen av stenene som under den praktiske drift, på grunn av den ikke tilstrekkelige ildfasthet forårsaket av den for høye smeltefaseandel. Det er videre vesentlig at de fra en således innstilte sintermagnesia fremstillede stener brennes og gjennomsettes med en carbonbærer, og at stenene under driften utsettes minst i en kort tid for en reduserende atmosfære, hvilket er tilfelle ved oxygen-blåsestålbeholdere. Det er dessuten konstatert at når den på dikalsiumferritt innstilte sintermagnesia brukes for fremstilling av ubrente tjærebundede stener, opptrer ikke de bemerkelsesverdige holdbarhetsforbedringer sammenlignet med vanlig sintermagnesia.

120064

P a t e n t k r a v

1. Brent, med en carbonbærer gjennomsett, basisk, ildfast sten på magnesia-grunnlag til bruk i beholdere, i hvilke stål smeltes under oxygentilførsel, k a r a k t e r i s e r t v e d kombinasjonen av de i og for sig kjente trekk:

- (a) at Fe_2O_3 -innholdet, beregnet på glödetapsfritt materiale, utgjör 2 - 5 vekt%, fortrinnsvis 2,5 - 4 vekt%, og SiO_2 -innholdet, likeledes beregnet på glödetapsfritt materiale, utgjör mindre enn 2 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 1 vekt%, at de i stenen foreliggende andeler av jernoxyd, kalk og kiselsyre i det vesentlige i sin helhet foreligger bundet som dikalsiumsilikat og dikalsiumferritt, og
- (b) at stenen mest mulig fullstendig og jevnt er gjennomsett med en carbonbærer.

2. Ildfast sten ifölge krav 1, karakterisert ved at restporositeten av den med en carbonbærer gjennomsatte sten er höyst 2 volum%.

3. Fremgangsmåte ved fremstilling av ildfast sten ifölge krav 1 eller 2, karakterisert ved at stenutgangsmaterialet innstilles således med henblikk på jernoxyd-, kalk- og kiselsyreinnholdet at Fe_2O_3 -andelen, beregnet på glödetapsfritt materiale, utgjör 2 - 5 vekt%, fortrinnsvis 2,5 - 4 vekt%, og SiO_2 -innholdet, likeledes beregnet på glödetapsfritt materiale, utgjör mindre enn 2 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 1 vekt%, idet disse tre komponenter i det vesentlige fullstendig kan være bundet som dikalsiumsilikat og dikalsiumferritt, hvorefter det av dette materiale på i og for sig kjent måte og med en passende kornklassifisering formes og brennes sten, som mest mulig fullstendig og jevnt gjennomsettes med en carbonbærer.

4. Fremgangsmåte ifölge krav 3, karakterisert ved at innstillingen av sammensetningen av utgangsmaterialet foretas med henblikk på dannelselse av dikalsiumferritt og dikalsiumsilikat, at det således innstilte materiale gis en kornstörrelse på under 500 mikron og fortrinnsvis på under 100 mikron, at dette finprodukt derefter formes til legemer, og at disse legemer brennes ved höye temperaturer til sintermagnesia.

5. Fremgangsmåte ifölge krav 3 eller 4, karakterisert ved at gjennomsetningen av de brente sten med en carbonbærer skjer ved impregnering i vakuum.

Anførte publikasjoner:

Tysk patent nr. 767.579
østerriksk patent nr. 239.121