

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 132 802

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 04 11 /P. 223424/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 10 16

Opis patentowy opublikowano: 1987 04 30



Int. Cl.³ C04B 35/04

Twórcy wynalazku:

Zofia Patzek, Ryszard Gwiżdż, Józef Wojas,
Stefan Śliwiński, Janusz Suszcożyński, Henryk Duka

Uprawniony z patentu:

Instytut Materiałów Ogniotrwałych,
Gliwice /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA MAGNEZJOWO-CHROMITOWYCH WYROBÓW O PODWYŻSZONEJ ODPORNOŚCI NA DZIAŁANIE ŻUŻLI STAŁOWNICZYCH, ZWŁASZCZA W ATMOSFERZE PRÓŻNI

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania magnezjowo-chromitowych wyrobów o podwyższonej odporności na działanie żużli stalowniczych, zwłaszcza w atmosferze próżni.

Nowe procesy pozapiecowej obróbki stali wymagają zastosowania materiałów ogniotrwałych o podwyższonej odporności na działanie żużli stalowniczych.

Bardzo złożony mechanizm zużywania się wymurówki zbiorników, konwertorów i kadzi próżniowych w procesie pozapiecowej obróbki stali, jest wywołany przez czynniki chemiczne, fizyczne i mechaniczne. Niszczenie wymurówki na drodze chemicznej następuje w wyniku ciągłego jej rozpuszczania przez żużel, jak również wskutek miejscowego ataku agresywnych dodatków, /jak np. wszystkich rodzajów składników krzemonożnych/. Oddziaływanie próżni zwiększa intensywność zużywania się powierzchni materiału ogniotrwałego wskutek zjawisk odparowywania tlenków ogniotrwałych oraz reakcji redukcji i utleniania.

W warunkach roboczych, w okresie odgazowywania, zachodzi przede wszystkim proces niszczenia spoiwa krzemianowego przez odparowanie SiO_2 . W mniejszym stopniu wyparowują tlenki magnezu i chromu, mające niższe energie swobodne tworzenia tlenków, a więc termodynamicznie trwalsze. Redukujące działania próżni na tlenkowe składniki wyrobów, polegają przede wszystkim na szybkim odprowadzeniu gazowych produktów reakcji np. CO. Przykładowo, uzależniona od ciśnienia redukcja: $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{SiO}$, w wyniku szybkiego odprowadzenia gazowych produktów reakcji, przebiega ona we wskazanym kierunku, przy czym ostatecznie dochodzi do częściowej redukcji SiO do metalu. Stwierdzono, że w pewnych warunkach procesu ruda chromowa w wyrobie magnezjowo-chromitowym zostaje zredukowana do metalicznego chromu. Skład chemiczny żużla ma decydujący wpływ na rodzaj wyrobów ogniotrwałych stosowanych jako wymurówka kadzi próżniowych, konwertorów AOD itp. Jest ogólnym prawidłem, że dla zmniejszenia szybkości korozji charakter chemiczny wyrobu powinien być możliwie zgodny z charakterem żużla.

Skład chemiczny żużla w procesach próżniowej obróbki stali zmienia się w zależności od gatunku produkowanej stali i w trakcie jednej kampanii materiał ogniotrwały może podlegać oddziaływaniu różnych czynników. Ogólnie w procesach: odgazowywania próżniowego, wprowadzenia dodatków stopowych, wprowadzenia dodatków redukujących, odwęglania, występują żużle o stosunku $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ od 1:1 do 2:1, lecz w procesie odsiarczania wymagana jest wysoka zasadowość żużli - pow. 2. W tym ostatnim przypadku żużel o wysokiej zasadowości wytwarzany jest zazwyczaj pod koniec procesu, w odróżnieniu od początkowych stadiów obróbki próżniowej. Przedstawiona złożoność procesów zachodzących w urządzeniach metalurgicznych stawia szczególnie wysokie wymagania stosowanym tam materiałom ogniotrwałym.

Do wymienionych procesów, zwłaszcza w Japonii, stosuje się najczęściej wyroby dolomitowo-magnezytowe. Stosowanie tego typu wyrobów wiąże się jednak z wieloma niedogodnościami, z których najważniejszą jest ich skłonność do hydratacji. Natomiast stosowane również wyroby magnezjowe o wysokiej czystości /powyżej 98% MgO / wzmiankowane w literaturze mogą nadawać się tylko do produkcji stali niskochromowych przy ograniczonej do minimum ilości dodatków redukujących.

Obecnie produkowane wyroby zasadowe typu magnezytowo-chromitowego jak i chromitowo-magnezytowego na bazie klinkierów magnezytowych wysokich czystości i rud chromowych, a nawet z topionych kruszyw zasadowych wykazują za małą trwałość w strefie żużla kadzi próżniowej, w wyniku wysokiej prężności par MgO i Cr_2O_3 w próżni, a także dużej rozpuszczalności MgO w żużlu o obniżonej, w redukcyjnej fazie procesu, zasadowości.

Poprawę trwałości w wyrobach nowego typu osiągnięto przez odpowiedni dobór składu mineralnego, tak aby uzyskać maksymalną zawartość spinelu $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, który cechuje się większą stabilnością w próżni niż MgO i Cr_2O_3 . Wyroby magnezjowo-chromitowe według wynalazku zawierają w swym składzie od 12-30% Cr_2O_3 , przy czym co najmniej 75% Cr_2O_3 związane jest w spinel oraz że zawartość SiO_2 w tych wyrobach nie przekracza 2,3%.

Sposób według wynalazku polega na zmieszaniu w ilości co najmniej 50% wagowych klinkieru magnezjowo-chromitowego topionego lub spiekanego o zawartości 8-30% Cr_2O_3 i najwyżej 2,3% SiO_2 ze składnikami chromonośnymi jak koncentrat rudy chromowej o zawartości SiO_2 najwyżej 2,5% lub techniczny Cr_2O_3 , lub selekcyjonowaną rudę chromową o zawartości SiO_2 najwyżej 5%, lub wszystkie wymienione składniki łącznie, lub dwa wymienione łącznie w ilościach wyliczonych do osiągnięcia w wyrobach zawartości Cr_2O_3 12-30% i SiO_2 do 2,3%. Z tak otrzymanej masy formuje się wyroby i następnie wypala w temperaturze co najmniej 1680°C, korzystnie 1750°C.

P r z y k ł a d. 88% klinkieru Britmag 15 CP o zawartości SiO_2 0,9% i zawartości Cr_2O_3 14,4% miesza się z koncentratem rudy filipińskiej o zawartości SiO_2 1,88% i zawartości Cr_2O_3 35,42% oraz technicznym Cr_2O_3 o zawartości Cr_2O_3 98%. Do sklejenia masy użyto żugu posiarzynowego o gęstości 1,22 g/cm³ w ilości 3%. Proces mieszania składników przeprowadzono w gniotowniku. Ze świeżo wymieszanej masy formowano kształtki pod ciśnieniem 120 MPa, wysuszono je w suszarni tunelowej do wilgotności poniżej 0,5% i wypalono w piecu tunelowym w temperaturze 1720°C. Tak otrzymane kształtki zawierają 17,5% Cr_2O_3 , 1% SiO_2 i 85% spinelu $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Posiadają one porowatość otwartą rzędu 19% wytrzymałość na ściskanie - 42 MPa, wytrzymałość na zginanie w temp. 1450°C - 42 MPa, skurczliwość wtórną w temperaturze 1750°C - 4h-0,2%.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania magnezjowo-chromitowych wyrobów o podwyższonej odporności na działanie żużli stalowniczych, zwłaszcza w atmosferze próżni, formowanych i wypalanych z masy na bazie klinkierów magnezytowych i rudy chromowej, z n a m i e n n y t y m, że klinkier magnezjowo-chromitowy topiony lub spiekany o zawartości 8-30% Cr_2O_3 i najwyżej 2,3% SiO_2 w ilości co najmniej 50% wagowych miesza się ze składnikami chromonośnymi, takimi jak koncentrat rudy chromowej o zawartości SiO_2 najwyżej 2,5% lub techniczny Cr_2O_3 , lub selekcyjonowana ruda chromowa o zawartości SiO_2 najwyżej 5%, lub wszystkie wymienione składniki łącznie,

lub dwa z nich łącznie, w ilościach takich, by w wyrobach zawartość Cr_2O_3 wynosiła 12-30%, SiO_2 najwyżej 2,3% oraz by zawierały 75% fazy spinelowej $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, po czym z tak otrzymanej masy formuje się wyroby i wypala w temperaturze co najmniej 1680°C , korzystnie 1750°C .