



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК  
**B22D 41/50** (2006.01)  
**B22D 41/18** (2006.01)  
**B22D 41/32** (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2003130473/02**, **22.03.2002**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**22.03.2002**

(30) Конвенционный приоритет:  
**27.03.2001 US 09/818,219**

(43) Дата публикации заявки: **10.04.2005**

(45) Опубликовано: **20.07.2006 Бюл. № 20**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 4870037 A**, **26.09.1989**. **WO 9534395 A1**, **21.12.1995**. **EP 0669293 A1**, **30.08.1995**. **US 5185300 A**, **09.02.1993**. **RU 2146186 C1**, **10.03.2000**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
**14.10.2003**

(86) Заявка РСТ:  
**US 02/09014 (22.03.2002)**

(87) Публикация РСТ:  
**WO 02/092263 (21.11.2002)**

Адрес для переписки:  
**119034, Москва, Пречистенский пер., д.14,  
стр.1, Гоулингз Интернэшнл Инк., пат.пов.  
В.Н.Дементьеву**

(72) Автор(ы):  
**ДЕСАЙ Приядарши (US),  
РИШО Жоан (CA),  
ДЕБАСТИАНИ Дуэн (US)**

(73) Патентообладатель(и):  
**ВЕЗУВИУС КРУСИБЛ КОМПАНИ (US)**

## (54) ОГНЕУПОРНОЕ ИЗДЕЛИЕ

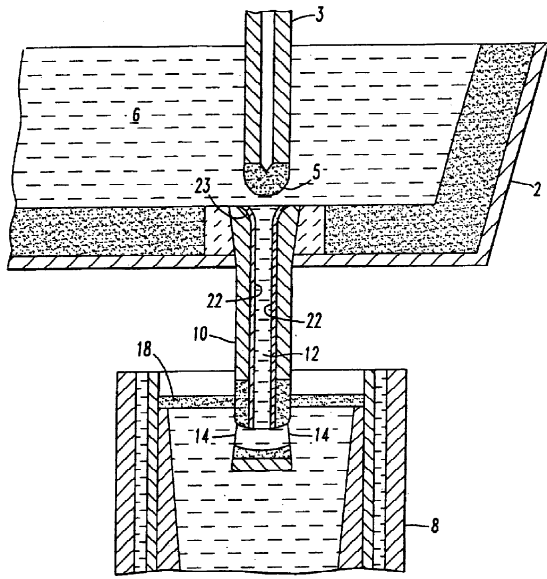
(57) Реферат:

Огнеупорное изделие может быть использовано при непрерывной разливке стали, в частности для изготовления носовой части стопорного стержня или вкладыша сопла, защитного кожуха или пластины шибера затвора. Изделие содержит первую композицию и вторую композицию по меньшей мере на участке поверхности, контактирующей с расплавленным металлом.

Вторая композиция образована из огнеупорной смеси, которая содержит огнеупорный агрегат, отверждаемое связующее на базе смолы и химически активный металл. Связанная смолой огнеупорная композиция позволяет уменьшить отложение включений на поверхности, контактирующей с потоком расплавленного металла. 11 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.

RU 2 279 948 C2

RU 2 279 948 C2





FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
**B22D 41/50** (2006.01)  
**B22D 41/18** (2006.01)  
**B22D 41/32** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2003130473/02, 22.03.2002**  
(24) Effective date for property rights: **22.03.2002**  
(30) Priority:  
**27.03.2001 US 09/818,219**  
(43) Application published: **10.04.2005**  
(45) Date of publication: **20.07.2006 Bull. 20**  
(85) Commencement of national phase: **14.10.2003**  
(86) PCT application:  
**US 02/09014 (22.03.2002)**  
(87) PCT publication:  
**WO 02/092263 (21.11.2002)**

Mail address:  
**119034, Moskva, Prechistsenskij per., d.14,  
str.1, Goulingz Internehshnl Ink., pat.pov.  
V.N.Dement'evu**

(72) Inventor(s):  
**DESAJ Prijadarshi (US),  
RISHO Zhoan (CA),  
DEBASTIANI Duehn (US)**  
(73) Proprietor(s):  
**VEZUVIUS KRUSIBL KOMPANI (US)**

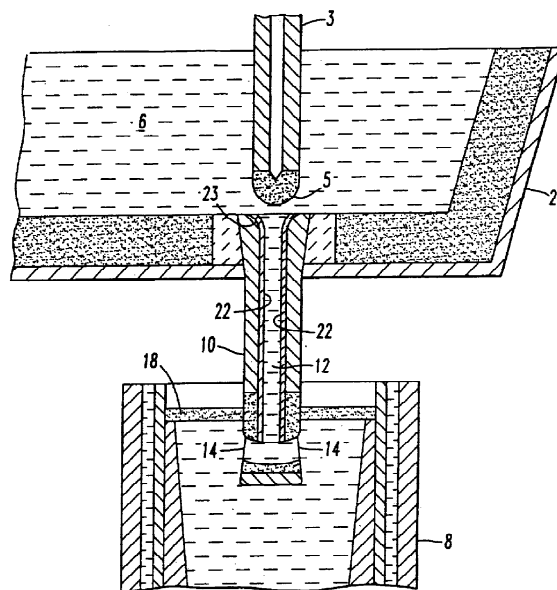
(54) **REFRACTORY COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: continuous pouring of steel; manufacture of nose part of locking rod or insert of nozzle, protective coat of gate valve plate.

SUBSTANCE: proposed composition has first composition and second composition at section of surface which is in contact with molten metal. Second composition is formed from refractory mixture which contains refractory aggregate, resin-based hardened binder and chemically active metal. Refractory composition by bonded resin makes it possible to reduce deposition of inclusions on surface which is in contact with molten metal flow.

EFFECT: enhanced efficiency.  
12 cl, 1 dwg, 1 tbl, 2 ex



RU 2 2 7 9 9 4 8 C 2

RU 2 2 7 9 9 4 8 C 2

Настоящее изобретение в общем имеет отношение к созданию огнеупорных изделий, которые используют при разливке стали, а в частности к таким изделиям, которые являются стойкими к отложению (осаждению) на стенках изделий включений, таких как, например, оксид алюминия и оксид титана.

5 При непрерывной разливке стали огнеупорные изделия позволяют осуществлять перемещение расплавленной стали между различными резервуарами, в особенности между разливочным ковшом и распределительным устройством, и между  
10 распределительным устройством и кристаллизатором для непрерывной разливки стали. В качестве примера таких изделий можно привести (но без ограничения) стопорные стержни, защитные кожухи, сопла и пластины (заслонки) шибберных затворов.

Огнеупорные изделия не только направляют поток расплавленной стали, но и защищают сталь от кислорода, который может понизить качество стали. Несмотря на эти  
15 предосторожности значительные количества кислорода все же могут растворяться в расплавленном металле и вступать с ним в реакцию. Растворенный кислород может выделяться из стали и вступать в реакцию с углеродом с образованием оксида углерода. Эти газы создают нежелательную пористость, трещины и внутренние дефекты, которые снижают качество готовой стали. Для исключения растворенного кислорода расплавленную сталь часто раскисляют, например, при помощи добавления металлического алюминия. В раскисленной алюминием стали металлический алюминий вступает в реакцию с  
20 растворенным кислородом или с оксидом железа и образует частицы мелко диспергированного оксида алюминия, некоторые из которых плавают в шлаке поверх расплавленного металла, а некоторые остаются в виде дисперсных частиц в расплавленном металле и в затвердевшей стали.

Эти мелко диспергированные частицы оксида алюминия имеют сродство со связанными  
25 углеродом огнеупорными материалами, в особенности с теми, которые содержат графит, который широко используют при непрерывной разливке стали. В ходе разливки мелко диспергированные частицы оксида алюминия могут выделяться из расплавленного металла на огнеупорные поверхности. Альтернативно, оксид алюминия может вступать в химическую реакцию с огнеупорными поверхностями и прилипать к ним. Накопление  
30 оксида алюминия на носовой части стопорного стержня может мешать четкой отсечке потока расплавленного металла. Отложение (оксида алюминия) в разливочном канале сопла, на защитном кожухе или на пластине шибберного затвора может приводить к нежелательному закупориванию (забиванию) разливочного канала и существенно снижать поток расплавленной стали.

35 Изделия могут быть очищены от отложений при помощи кислородной фурмы, однако продувка кислородом прерывает процесс разливки, снижает срок службы огнеупора, а также понижает эффективность разливки и качество полученной стали. Полное перекрытие разливочного канала оксидом алюминия снижает предполагаемую долговечность изделия, причем устранение этого явления является весьма дорогостоящим для производителей  
40 стали и занимающим много времени. Например, сталь, которая первоначально имеет высокое содержание растворенного кислорода, может перекрывать защитный кожух всего при 2-3 разливках за счет сильного отложения оксида алюминия в разливочном канале.

Общей промышленной практикой для снижения отложения оксида алюминия является нагнетание инертного газа, такого как аргон. Инертный газ образует защитный барьер и  
45 тормозит отложение мелко диспергированного оксида алюминия на содержащих графит огнеупорах и вступление с ними в реакцию. Инертный газ также снижает парциальное давление кислорода вокруг расплавленного металла, что дополнительно снижает образование и отложение оксида алюминия. Пример использования нагнетания инертного газа приведен в заявке на патент Великобритании GB 2111880 и в патенте США №  
50 4836508, в которых описана разливочная труба из газопроницаемого огнеупорного материала, охватывающая разливочный канал. Однако нагнетание инертного газа требует использования больших объемов инертного газа и сложной конструкции огнеупоров, причем не всегда дает эффективное решение проблемы. Инертный газ под высоким

давлением может также растворяться в расплавленном металле, что создает дефекты в виде отверстий малого диаметра в стали.

Вместо нагнетания инертного газа или совместно с ним вторая огнеупорная композиция может быть помещена (нанесена) на огнеупорные поверхности, которые открыты для  
5 потока расплавленного металла. Например, поверхностная композиция может закрывать носовую часть стопорного стержня или разливочный канал разливочной трубы. Поверхностной композицией может быть огнеупор с более низкой температурой плавления, который обрушается (отслаивается) при отложении оксида алюминия на поверхности. Такие композиции содержат эвтектики  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ , как это описано в заявке на  
10 патент Великобритании GB 2170131, или  $\text{MgO}$ , как это описано в заявке на патент Великобритании GB 2135918. Эти композиции могут гидратировать и используются в ходе разливки, причем их высокие коэффициенты теплового расширения могут также приводить к образованию трещин на поверхности. По указанным причинам эксплуатационная долговечность поверхностного слоя является ограниченной. Для повышения срока службы  
15 указанного слоя могут быть использованы огнеупорные изделия, имеющие композиции, содержащие оксид кальция или цирконат кальция. Эти композиции стремятся непрерывно замещать  $\text{CaO}$  эвтектик на поверхности. К сожалению,  $\text{CaO}$  не диффундирует к поверхности достаточно быстро для того, чтобы обеспечить полную эффективность.

Другие поверхностные композиции, которые тормозят отложение оксида алюминия,  
20 содержат огнеупоры  $\text{SiAlON}$ -графит, что описано в патентах США 4870037 и 4871698.  $\text{SiAlON}$  содержит твердый раствор и/или дисперсию оксида алюминия и нитрида алюминия в матрице нитрида кремния, причем можно полагать, что этот материал имеет пониженное смачивание расплавленным металлом. Графит имеет повышенную термостойкость и часто используется в качестве основного компонента стопорных стержней, сопел, защитных  
25 кожухов и пластин шибберных затворов. Несмотря на эти преимущества огнеупоры  $\text{SiAlON}$ -графит являются дорогими, причем графит делает композицию подверженной окислению. Окисление графита ускоряет отложение оксида алюминия и эрозию огнеупора. Для снижения окисления в патенте США № 5185300 предложено вводить дибориды металлов в качестве расходуемых геттеров (газопоглотителей) кислорода.

В патенте США № 5691061 описаны не имеющие углерода поверхностные композиции,  
30 полученные за счет управляемого окисления содержащего углерод материала. В этом патенте заявлена исходная композиция оксида металла, углерода и предшественника спекания и описан нагрев композиции в окисляющей атмосфере, преимущественно при температуре свыше  $1000^\circ\text{C}$ , в результате чего получают уплотненный, не имеющий  
35 углерода, газонепроницаемый материал, который является стойким к отложению оксида алюминия. На практике окисление углерода обычно осуществляют в ходе предварительного нагрева. Предварительный нагрев представляет собой известную технологию повышения температуры огнеупорного изделия ранее его действительного использования, в результате чего снижается термический удар, прикладываемый к  
40 изделию при контакте с расплавленным металлом. Несмотря на то что режим предварительного нагрева устраняет проблемы, связанные с окислением углерода, режим предварительного нагрева обязательно приводит к выгоранию углерода и к изменениям требуемого состава, которые не всегда являются желательными на практике.

В патенте США 5286685 описана огнеупорная композиция, которая содержит огнеупор с  
45 высокой температурой плавления, такой как оксид алюминия, оксид магния или шпинель  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , нитрид алюминия ( $\text{AlN}$ ) и нитрид бора.  $\text{AlN}$  представляет собой связующую фазу и поэтому позволяет исключить проблемы, связанные с окислением углерода в связанных углеродом огнеупорах. Связанные при помощи  $\text{AlN}$  огнеупоры являются стойкими к отложению оксида алюминия, к окислению, эрозии и не способствуют реакциям,  
50 связанным с отложением оксида алюминия; эти материалы являются стойкими к термическим ударам и практически не смачиваются расплавленной сталью. Связывание при помощи  $\text{AlN}$  осуществляют путем формования детали, которая содержит порошковый металлический алюминий, и обжига детали на месте нахождения в атмосфере азота. Этот

процесс является опасным за счет наличия порошка химически активного металла, дорогим и занимающим много времени.

5 Существует необходимость в создании дешевой и простой в изготовлении огнеупорной композиции, которая тормозит отложение оксида алюминия и является стойкой к окислению и эрозии. Такая композиция могла бы быть особенно полезной в качестве  
поверхностного слоя, открытого к воздействию потока расплавленного металла, например, в носовой части стопорного стержня или во вкладыше в разливочном канале огнеупорного сопла, в разливочной трубе или в пластине шибберного затвора.

10 В соответствии с настоящим изобретением предлагается огнеупорное изделие, предназначенное для использования при разливке расплавленной стали, которое снижает накопление включений, в особенности оксида алюминия, на поверхностях, открытых для воздействия потока расплавленной стали. Такой поверхностью может быть, например, носовая часть стопорного стержня или вкладыш в защитном кожухе, сопле или в пластине шибберного затвора.

15 В широком аспекте изделие содержит первую огнеупорную композицию, образующую массу изделия, и вторую огнеупорную композицию, определяющую контактную поверхность. Первой композицией может быть любой из ряда таких огнеупорных материалов, как связанные углеродом или связанные оксидом огнеупорные материалы. Вторую огнеупорную композицию образуют из смеси, которая содержит огнеупорный  
20 агрегат, связующее и химически активный металл. Указанную смесь отверждают при температуре ниже ориентировочно 200°C, что позволяет получить связанную смолой композицию. После проведения отверждения связанную смолой композицию преимущественно подвергают термообработке при температуре ниже ориентировочно 800 °C.

25 Вторую огнеупорную композицию можно описать как отвержденный связанный смолой материал в отличие от материалов, которые являются обожженными, связанными углеродом или связанными оксидом, или которые содержат огнеупорный цемент. В соответствии с первым вариантом вторая композиция содержит 50-90 вес.% огнеупорного агрегата, 1-10 вес.% связующего и 0,5-15 вес.% химически активного металла. Вторая  
30 композиция может также содержать углерод, карбиды и соединения бора. В соответствии с другим вариантом отвержденное изделие содержит 65-80 вес.% плавленного глинозема, 2-30 вес.% спеченного глинозема, 0,5-10 вес.% металлического алюминия, до 15 вес.% диоксида циркония и менее чем 1 вес.% диоксида кремния. Как любой обработанный при  
35 низкой температуре материал, вторая огнеупорная композиция сохраняет химически активный металл главным образом в непрореагировавшем состоянии до проведения операций предварительного нагрева или разливки.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предлагается первая огнеупорная композиция в виде обожженного материала, который прессуют совместно со  
40 второй огнеупорной композицией. В соответствии с еще одним аспектом первую огнеупорную композицию заливают вокруг детали, которая содержит второй огнеупорный материал.

На чертеже показано поперечное сечение разливочной машины для разливки стали, которая имеет разливочное устройство, стопорный стержень, нижнее сопло с погружным  
45 впуском и кристаллизатор.

Огнеупорное изделие, предназначенное для использования при разливке расплавленной стали, содержит огнеупорную деталь, которая содержит первую огнеупорную композицию и вторую огнеупорную композицию, которая покрывает, по  
50 меньшей мере частично, поверхность, открытую для потока расплавленной стали. Изделием может быть, например, стопорный стержень, сопло, в том числе сопло металлоприемника, защитный кожух или пластина шибберного затвора, а также их комбинации. Вторая композиция должна быть более стойкой, чем первая композиция, к проникновению и/или диффузии кислорода при непрерывной разливке стали. Проникновение и/или диффузия кислорода вероятнее всего связаны с отложением

включений, в особенности оксида алюминия, на поверхностях, которые контактируют с потоком расплавленного металла. Вторая огнеупорная композиция может быть использована на любой поверхности для торможения отложения включений из расплавленной стали.

5 На чертеже показано поперечное сечение типичного устройства, предназначенного для использования при непрерывной разливке стали. Разливочное устройство 2 содержит расплавленный металл 6, который протекает через разливочный канал 12 сопла 10 в кристаллизатор непрерывной разливки 8. На чертеже сопло 10 показано в виде сопла с погружным впуском, имеющего выпускные проходы 14 ниже поверхности шлака 18. Поток расплавленного металла может регулироваться при помощи стопорного стержня 3, имеющего носовую часть 5, которая может взаимодействовать и входить в плотный контакт с седлом 23 сопла 10 в донном отверстии 7 разливочного устройства 2. При опускании носовой части 5 и ее контакте с седлом 23 донное отверстие 7 закрывается и поток расплавленного металла из разливочного устройства 2 в кристаллизатор 8 прекращается.

10 15 Альтернативно, для прекращения потока расплавленного металла вместо стопорного стержня может быть использован механизм с шиберным затвором (не показан). Такой механизм содержит множество огнеупорных пластин, каждая из которых имеет по меньшей мере один разливочный канал, который при совмещении с разливочным каналом (каналами) в другой пластине (пластинах) позволяет протекать расплавленному металлу. Сопло металлоприемника разливочного устройства и защитный кожух с погружным впуском часто используют совместно с механизмом с шиберным затвором. Настоящее изобретение может быть также применено для огнеупоров, которые используют для перемещения расплавленной стали между ковшем и разливочным устройством.

Первая огнеупорная композиция может содержать любой подходящий огнеупорный материал. Желательными, но не обязательными характеристиками первого материала являются легкая шлифуемость, высокая проницаемость и низкая удельная теплопроводность по сравнению со второй композицией. Легкая шлифуемость позволяет упростить механическую обработку огнеупорного изделия до окончательных размеров. Высокая проницаемость позволяет нагнетать в изделие инертный газ. Низкая удельная теплопроводность изолирует расплавленную сталь и снижает вероятность застывания стали в сопле.

Первая огнеупорная композиция часто содержит связанные углеродом огнеупоры и жидкотекучие материалы; однако возможно также и использование связанных оксидом огнеупоров. В качестве примера связанных углеродом огнеупоров можно указать смеси огнеупорного агрегата, графита и связующего, которые обожжены в условиях восстановления. Под обжигом понимают нагревание композиции до температуры, при которой могут образовываться карбиды металлов, а в частности карбид алюминия. Такие температуры обычно превышают 800°C, однако они могут быть еще выше в зависимости от времени обжига. Огнеупорный агрегат содержит любой огнеупорный материал, подходящий для разливки стали, в том числе (но без ограничения) оксид алюминия, оксид магния, оксид кальция, диоксид циркония, диоксид кремния, а также их соединения и смеси. Первая огнеупорная композиция преимущественно может содержать жидкотекучий материал, который может быть залит вокруг второго огнеупорного материала или в него. Жидкотекучим материалом могут быть любые материалы типа огнеупорного цемента, которые широко используют в промышленности.

Вторая огнеупорная композиция содержит связанный смолой материал, который является стойким к отложению оксида алюминия. Связанный смолой материал содержит по меньшей мере один огнеупорный агрегат, отверждаемое связующее на базе смолы и химически активный металл. Отверждаемое связующее на базе смолы подвергают отверждению, но не обжигу. Обычно используют органическое связующее, которым типично является углеродная смола, такая как углеродистое связующее, полученное из пека или смолы. Однако связующее может содержать и другие типы органических связующих, такие как фенольные соединения, крахмалы или лигносульфонат. Связующее

должно присутствовать в количестве, достаточном для обеспечения адекватной прочности сырого материала необожженной детали после отверждения. Отверждение обычно осуществляют при температуре ниже ориентировочно 300°C. Термообработка предусматривает нагревание детали до температуры ниже температуры обжига, а преимущественно ниже ориентировочно 800°C, а еще лучше, ниже ориентировочно 500°C. Количество связующего зависит, например, от типа использованного связующего и желательной прочности сырого материала. Достаточное количество связующего обычно составляет 1-10 вес.%.

Химически активный металл представляет собой алюминий, магний, кремний, титан, а также их смеси и сплавы. Обычно химически активные металлы добавляют в виде порошков, флокенов и т.п. Химически активный металл должен присутствовать в достаточном количестве для того, чтобы в ходе разливки расплавленной стали химически активный металл удалял любой кислород, который может диффундировать в огнеупорное изделие или выделяться из него. За счет этого кислород не может контактировать или вступать в реакцию с расплавленной сталью или другими огнеупорными компонентами. Различные факторы влияют на количество химически активного металла, которое достаточно для удаления кислорода. Например, включения, содержащие выделяющие кислород компоненты, такие как диоксид кремния, требуют использования более высоких уровней химически активного металла, чтобы удалять выделившийся кислород. Само собой разумеется, что защита связанного смолой материала при помощи инертного газа будет уменьшать количество кислорода, который вступает в реакцию со связанным смолой материалом и, следовательно, уменьшать требуемое количество химически активного металла. Ограничения количества химически активного металла снижают стоимость и факторы опасности. Химически активные металлы обычно являются более дорогими, чем огнеупорные агрегаты, причем химически активные металлы в виде порошков могут приводить к возникновению взрыва в ходе обработки. Типичное количество химически активного металла составляет 0,5-10 вес.%.

Важным обстоятельством является то, что второй огнеупорный материал отверждают, но не обжигают до его использования. Под использованием понимают предварительный нагрев или операции разливки. Обжиг может разрушать связующее на базе смолы и компоненты химически активного металла. В ходе обжига связующее может окисляться, в результате чего ухудшается физическая целостность изделия, причем химически активный металл может образовывать нежелательные компоненты. Например, металлический алюминий может вступать в реакцию с образованием карбида алюминия в условиях восстановления или оксида алюминия в стандартной атмосфере. Изделие, которое содержит карбид алюминия, подвержено гидратации и деструктивному расширению. Оксид алюминия не тормозит отложение глинозема и может даже ускорять его. В любом случае благоприятное воздействие металлического алюминия теряется.

Вторая огнеупорная композиция может также содержать углерод, стойкие карбиды, бораты и антиоксиданты. Углерод часто добавляют в виде графита для снижения термического удара и смачиваемости композиции сталью. Углерод может присутствовать в количестве до 30 вес.%, но преимущественно в количестве менее ориентировочно 15 вес.%. Стойкие карбиды представляют собой карбиды, которые не образуют нестабильных оксидов, оксидов, имеющих низкое давление насыщенного пара, или оксидов, которые не восстанавливаются при помощи оксида алюминия, оксида титана или оксидов редкоземельных элементов, используемых при обработке стали, таких как, например, церий и лантан. В качестве примеров стойких карбидов можно привести карбид алюминия, карбид титана и карбид циркония. Следует принять меры для того, чтобы карбид не гидратировал до его использования. Карбиды могут приводить к образованию трещин в изделии в ходе предварительного нагрева.

Антиоксидантами могут быть любые огнеупорные соединения, которые преимущественно вступают в реакцию с кислородом, в результате чего снижается количество кислорода в расплавленной стали. Особенно эффективными антиоксидантами



являются соединения бора, которые включают в себя элементарный бор, оксид бора, нитрид бора, карбид бора, буру, а также их смеси. Соединения бора действуют одновременно как флюс и как антиоксидант. В качестве флюса соединения бора снижают пористость и проницаемость, в результате чего создается физический барьер для

5 диффузии и доступа кислорода. В качестве антиоксиданта соединения бора удаляют свободный кислород, исключая его наличие в стали. Аналогично химически активным металлам обжиг разрушает антиоксиданты, в то время как отверждение сохраняет их полезные свойства. Эффективное количество антиоксиданта зависит от его типа. Эффективное количество соединений бора обычно составляет от 0,5-7 вес.%.

10 В изделии в соответствии с настоящим изобретением первая огнеупорная композиция образует массу изделия, а вторая огнеупорная композиция покрывает по меньшей мере участок поверхности, открытый для воздействия потока расплавленного металла. Например, из второй композиции может быть образован по меньшей мере один участок вкладыша 22 на внутренней поверхности разливочного канала 12 сопла 10 или носовой

15 участок 5 стопорного стержня 3. Преимущественно из второй композиции образуют всю внутреннюю поверхность разливочного канала и/или область седла носового участка стопорного стержня.

Первую и вторую композиции соединяют для образования единого огнеупорного изделия. Например, композиции могут быть совместно отпрессованы; одна композиция

20 может быть образована в другой композиции или вокруг нее; или могут быть соединены вместе детали из первой и второй композиции, например, при помощи раствора. Совместное прессование полезно в том случае, когда используют первую и вторую композиции в виде порошков, особенно в том случае, когда требуются аналогичные виды обработки композиций, такие как, например, циклы отверждения. Прессованием может

25 быть изостатическое и обычное прессование. Совместное прессование все еще возможно в том случае, когда одну композицию запрессовывают в черновую деталь из другой композиции. Например, первая композиция может быть отпрессована и обожжена для создания связанной углеродом заготовки. Затем вторая композиция может быть отпрессована вместе с обожженной первой композицией, после чего вторая композиция

30 может быть отверждена для образования огнеупорного изделия.

Альтернативно, второй материал может быть отпрессован, а первый материал может быть отформован или залит вокруг второго материала. В одном из таких вариантов пластина шибберного затвора может иметь вкладыш, содержащий второй материал, причем

35 остальная часть пластины может содержать жидкотекучий материал. Жидкотекучий материал часто отверждают в течение нескольких часов или дней в условиях повышенной влажности. Другой метод комбинирования первой и второй композиций предусматривает соединение первой детали, содержащей обожженную первую композицию, со второй деталью, содержащей отвержденную вторую композицию. Обычно для соединения двух деталей используют огнеупорный раствор (мертель).

40 Ранее уже были описаны связанные смолой композиции, однако без указания стойкости таких композиций к отложению оксида алюминия. Например, в патенте EP 0669293 указана стойкость к окислению связанной смолой композиции, но не приведена стойкость к отложению оксида алюминия. Связанные смолой композиции могут быть также более подвержены растрескиванию, вызванному термическим ударом, чем связанные углеродом

45 или литые материалы. Огнеупорное изделие не должно быть полностью образовано из связанной смолой композиции, потому что такое изделие будет иметь тенденцию к растрескиванию за счет тепловых воздействий в ходе операций предварительного нагрева и заливки. Опасность растрескивания лежит в диапазоне от проблематичного для сопел металлоприемника разливочного устройства до катастрофического для сопел с погружным

50 впуском и защитных кожухов. Для преодоления указанного недостатка в соответствии с настоящим изобретением комбинируют связанный смолой огнеупор с первой композицией.

Для управления (снижения) вызываемого при нагревании растрескивания пропорция связанного смолой огнеупора относительно первой композиции должна контролироваться.

Пропорция связанного смолой огнеупора зависит от множества факторов, в том числе от состава огнеупорных композиций, от вида использования огнеупорного изделия и от геометрии изделия. В одном из примеров сопло содержит вкладыш из второго материала, образующий разливочный канал. Вкладыш охвачен наружным корпусом из первого

5 материала. Разливочный канал имеет радиус  $R$ , вкладыш имеет радиальную толщину  $(R_1 - R)$ , а наружный корпус имеет радиальную толщину  $(R_2 - R_1)$ . В этом случае отношение площади поверхности поперечного сечения вкладыша к площади наружного корпуса равно:

$$(R_1^2 - R^2) / (R_2^2 - R_1^2).$$

Аналогичное конструктивное отношение может быть получено и в том случае, когда

10 второй материал окружает первый материал. В сопле с погружным впуском конструктивное отношение до 60% можно считать приемлемым для обеспечения удовлетворительной стойкости к термическому удару. В сопле металлоприемника разливочного устройства не требуется очень высокая стойкости к термическому удару, поэтому конструктивное отношение может достигать 80%.

15 Коэффициенты теплового расширения первой и второй огнеупорных композиций преимущественно должны быть достаточно близкими, для того чтобы снизить или исключить серьезные термические напряжения между двумя материалами. Например, если первый огнеупорный материал содержит оксид алюминия, то разумно использование

20 второго огнеупорного материала, который также содержит оксид алюминия. Тщательный выбор состава содействует адгезии между двумя огнеупорными композициями и снижает поверхностное и/или межфазное растрескивание.

#### Пример 1

Были приготовлены смеси с составами, приведенными в таблице. Из каждой смеси отпрессовывали плоскую деталь, которую отверждали при температуре ниже 500°C. Смеси

25 В-D дополнительно обжигали в восстановительной атмосфере (газовой среде) при температуре свыше 800°C. Детали разрезали на прямоугольные образцы для испытаний. Смесь А представляет собой разновидность связанных смолой композиций в соответствии с настоящим изобретением. Смесь В представляет собой стандартный материал, а именно

30 связанный углеродом оксид алюминия-графит, который обычно используют для изготовления корпусов разливочных труб. Смеси С и D представляют собой обожженные композиции, которые снижают отложение оксида алюминия.

Четыре образца погружали в расплавленную, агрессивную, раскисленную алюминием сталь. После заданного промежутка времени образцы извлекали из стали. Композиции из

35 смеси А имеют малое отложение оксида алюминия или совсем его не имеют. Смесь В имеет толстый слой отложения оксида алюминия. Смеси С и D имеют умеренное отложение оксида алюминия.

	Таблица			
	Смесь А	Смесь В	Смесь С	Смесь D
Огнеупорный агрегат, вес. %	80-93	73	86	69
Графит, вес. %	до 7.5	18	4	22
Связующее на базе смолы, вес. %	2.5-4.0	7.5	4	9
Химически активный металл, вес. %	4.0-7.0	1.5	6	0
Нарастание оксида алюминия, мм	0.3	3.0	2.0	2.0

#### Пример 2

45 Внутреннее сопло первого разливочного устройства было изготовлено из стандартной огнеупорной композиции. Внутреннее сопло второго разливочного устройства было изготовлено с разливочным каналом, окруженным смесью А. Оба сопла были использованы для разливки раскисленной алюминием стали. После операции разливки сопла извлекали и анализировали остаточное количество стали, которое затвердело в

50 разливочном канале после закрывания затвора. Остаточное количество стали в первом сопле содержит существенное отложение оксида алюминия вдоль разливочного канала. Во втором сопле, выполненном в соответствии с настоящим изобретением, не наблюдается отложение оксида алюминия в остаточном количестве стали.

Несмотря на то что был описан предпочтительный вариант осуществления изобретения, совершенно ясно, что в него специалистами в данной области могут быть внесены изменения и дополнения, которые не выходят, однако, за рамки приведенной далее формулы изобретения.

5

## Формула изобретения

1. Огнеупорное изделие, предназначенное для использования при разливке расплавленного металла, содержащее корпус, выполненный из первой огнеупорной композиции, и имеющее поверхность, контактирующую с потоком расплавленного металла, причем по меньшей мере один участок контактной поверхности выполнен из второй огнеупорной композиции, отличающееся тем, что вторая огнеупорная композиция образована из связанной смолой огнеупорной смеси, которая содержит по меньшей мере один огнеупорный агрегат, отверждаемое связующее на базе смолы и химически активный металл.
2. Огнеупорное изделие по п.1, отличающееся тем, что оно представляет собой стопорный стержень, сопло, защитный кожух, пластину шиберного затвора или их комбинации.
3. Огнеупорное изделие по п.1, отличающееся тем, что изделие имеет внутреннюю поверхность, ограничивающую разливочный канал, и контактную поверхность, содержащую, по меньшей мере, участок разливочного канала.
4. Огнеупорное изделие по п.1, отличающееся тем, что контактная поверхность включает по меньшей мере носовой участок стопорного стержня.
5. Огнеупорное изделие по одному из пп.1-4, отличающееся тем, что первая огнеупорная композиция содержит связанный углеродом огнеупор, связанный оксидом огнеупор или жидкотекучий материал.
6. Огнеупорное изделие по одному из пп.1-5, отличающееся тем, что связанная смолой огнеупорная смесь содержит 50-90 вес.% огнеупорного агрегата, 1-10 вес.% связующего и 0,5-15 вес.% химически активного металла.
7. Огнеупорное изделие по одному из пп.1-6, отличающееся тем, что огнеупорный агрегат содержит по меньшей мере один огнеупорный материал, выбранный из группы, включающей оксид алюминия, диоксид циркония, оксид кальция, оксид магния, диоксид кремния, а также их смеси и сплавы.
8. Огнеупорное изделие по одному из пп.1-7, отличающееся тем, что химически активный металл представляет собой по меньшей мере один металл, выбранный из группы, включающей алюминий, магний, кремний, титан, а также их смеси и сплавы.
9. Огнеупорное изделие по одному из пп.1-8, отличающееся тем, что связанная смолой огнеупорная смесь содержит соединение бора, выбранное из группы, включающей элементарный бор, оксид бора, нитрид бора, карбид бора, металлические бориды, а также их смеси.
10. Огнеупорное изделие по одному из пп.1-9, отличающееся тем, что связанная смолой огнеупорная смесь содержит стойкий карбид.
11. Огнеупорное изделие по п.10, отличающееся тем, что стойкий карбид выбран из группы, включающей карбид алюминия, карбид титана и карбид циркония.
12. Огнеупорное изделие по п.1, отличающееся тем, что вторая огнеупорная композиция образована из смеси, содержащей 65-80 вес.% плавленного глинозема, 2-30 вес.% обожженного глинозема, 1-10 вес.% связующего, 0,5-10 вес.% металлического алюминия, до 15 вес.% диоксида циркония и менее 3 вес.% диоксида кремния.

50