

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010138043/03, 21.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.03.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.04.2008 DE 102008019529.4

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2012 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 27.11.2012 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: GB 1296860 A, 22.11.1972. US 1952120 A,
21.04.1931. SU 833859 A, 30.05.1981. US
4212679 A, 15.07.1980. CN 1837151 A,
27.09.2006.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 18.11.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2009/002090 (21.03.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/127312 (22.10.2009)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., д.2,
стр. 1, секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ",
пат.пов. И.А. Веселицкой, рег.№ 11

(72) Автор(ы):

НИЛИКА Роланд (АТ),
МЮЛЛЕР Мира-Анника (АТ)

(73) Патентообладатель(и):

РИФРЭКТОРИ ИНТЕЛЛЕКТУАЛ
ПРОПЕРТИ ГМБХ УНД КО. КГ (АТ)(54) ОГНЕУПОРНОЕ КЕРАМИЧЕСКОЕ ИЗДЕЛИЕ И ОТНОСЯЩЕЕСЯ К НЕМУ
ФОРМОВАННОЕ ИЗДЕЛИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к огнеупорному керамическому изделию для облицовки высокотемпературных агрегатов черной и цветной металлургии, а также печей для обжига минерального сырья. При изготовлении формованного огнеупорного керамического изделия используют добавку, образованную из затвердевшего расплава и состоящую на ≥ 95 мас.% MgO и цирконата

кальция, с долей MgO между 45 и 65 мас.% и долей цирконата кальция между 35 и 55 мас.%. Формованное огнеупорное изделие с матрицей на основе MgO содержит указанную добавку в количестве 3-30 мас.%, при этом оно более чем на 95 мас.% состоит из структурных фаз периклаза и цирконата кальция. Технический результат изобретения - улучшенные свойства механики разрушения изделий. 3 н. и 10 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 467 982** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C04B 35/043 (2006.01)

C04B 35/484 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010138043/03, 21.03.2009**

(24) Effective date for property rights:
21.03.2009

Priority:

(30) Convention priority:
18.04.2008 DE 102008019529.4

(43) Application published: **27.05.2012 Bull. 15**

(45) Date of publication: **27.11.2012 Bull. 33**

(85) Commencement of national phase: **18.11.2010**

(86) PCT application:
EP 2009/002090 (21.03.2009)

(87) PCT publication:
WO 2009/127312 (22.10.2009)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., d.2, str. 1,
sektcija 1, ehtazh 3, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A. Veselitskoj, reg.№ 11**

(72) Inventor(s):

**NILIKA Roland (AT),
MJuLLER Mira-Annika (AT)**

(73) Proprietor(s):

**Refractory Intellectual Property GmbH & CO. KG
(AT)**

(54) HEAT-RESISTANT CERAMIC ARTICLE AND ASSOCIATED MOULDED ARTICLE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a heat-resistant ceramic article for facing high-temperature ferrous and non-ferrous metallurgy assemblies, as well as mineral material kilns. The moulded fire-resistant ceramic article is made using an additive formed from a solidified melt and consisting of ≥ 95 wt % MgO and calcium zirconate, with MgO content

between 45 wt % and 65 wt % and content of calcium zirconate between 35 wt % and 55 wt %. The moulded heat-resistant article with a MgO-based matrix contains said additive in amount of 3-30 wt %, and consists of more than 95 wt % periclase and calcium zirconate structural phases.

EFFECT: improved fracture mechanics properties of articles.

13 cl, 1 tbl, 1 dwg

Изобретение относится к огнеупорному керамическому изделию, а также к формованному изделию, получаемому путем применения этого изделия.

Огнеупорные керамические материалы на основе оксида магния (MgO), а также получаемые из них массы и формованные изделия для облицовки высокотемпературных агрегатов, например промышленных печей для черной металлургии и производства стали, для промышленности цветных металлов (не черной металлургии) в такой же степени известны, как и для облицовки печей для обжига минерального сырья.

Недостаток более или менее очищенных продуктов MgO состоит в относительно плохой стойкости к перемене температур. В связи с этим известны многочисленные различные меры для того, чтобы улучшить механические показатели свойств основных формованных изделий, следовательно, формованных изделий на основе MgO . К ним относятся продукты MgO , которые содержат шпинельные добавки, такие как герцинит (DE 4403869). Соответствующие продукты, в принципе, себя оправдали. Однако иногда термическая устойчивость является неудовлетворительной.

Недостаток добавок хромита к изделиям MgO состоит в том, что при применении согласно предписанию огнеупорного материала это может приводить к образованию токсического хромата.

В основе изобретения лежит задача предоставить в распоряжение огнеупорный керамический продукт на основе MgO с хорошими свойствами механики разрушения.

В основе изобретения лежит следующее соображение: в огнеупорном керамическом формованном изделии на основе MgO , следовательно, с главной структурной фазой периклаза, связывается вторая структурная фаза, которая, в принципе, обладает отличающимися свойствами, чтобы при механической нагрузке добиться ветвления трещин, и тем самым повышения энергии разрушения.

В ходе систематических экспериментов в качестве такой пригодной второй фазы было обнаружено огнеупорное керамическое изделие, которое более чем на 95 мас.% состоит из MgO и цирконата кальция, и было получено из расплава.

Для получения этого изделия в электропечи (например, электрической дуговой печи) совместно расплавляют сырьевой материал MgO (например, окись магния или жженую магнезию), кальциевый носитель (например, негашеную известь), а также диоксид циркония (ZrO_2). Массовые доли компонентов сырья выбирают таким образом, что после реакции в процессе плавления периклаз и цирконат кальция находятся в равновесии. К примеру, доли MgO могут составлять от 50 до 60 мас.%, доли оксида кальция - от 10 до 18 мас.% и доли ZrO_2 - от 25 до 35 мас.%.

Посредством совместного расплавления сырьевых компонентов и последующей кристаллизации образуются структурные фазы MgO и цирконата кальция, которые срастаются друг с другом, то есть взаимосвязано схватываются, по меньшей мере, частично трехмерно. Это структурное состояние характеризует проникающую структуру (англ.: *myrmekitic intergrowths; penetration textures*), дальнейшее уточнение которой следует из учебника Dr. Paul Ramdohr „The Ore Minerals And Their Intergrowths”, Pergamon Press, Akademie-Verlag GmbH, New York, 1969, 109-127. Здесь делается ссылка на соответствующее раскрытие.

Это изделие может подвергаться дальнейшей обработке (дроблению) в качестве закладочного компонента (гранулометрический состав) с окисью магния или жженой магнезией в соответствующем гранулометрическом составе, а также обычными добавками, такими как временное связующее вещество до получения огнеупорного

керамического формованного изделия.

Тогда как огнеупорное, образованное из затвердевшего расплава, керамическое изделие (далее обозначается как расплавленное зерно) в своей самой общей форме выполнения содержит на >95 мас.% компоненты MgO и цирконата кальция, то
 5 огнеупорное керамическое формованное изделие на основе MgO в своей самой общей форме выполнения отличается долей между 3 и 30 мас.% изделия указанного вида.

Согласно одной форме выполнения расплавленное зерно имеет долю $MgO > 15$ мас.%. В соответствии с другой формой выполнения массовая доля цирконата кальция
 10 составляет >30%.

Согласно соответствующим предварительным опытам доля MgO в расплавленном зерне выгодно оказалась между 45 и 65 мас.%, а также доля цирконата кальция - между 35 и 55 мас.%.

Является важным, что примеси (указаны и рассчитаны как оксиды), такие как
 15 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 или Fe_2O_3 , содержатся в как можно более незначительных количествах, в любом случае в сумме ≤ 5 мас.%, причем содержание оксида алюминия согласно одной форме выполнения должно составлять <2 мас.% и содержание SiO_2 согласно другой форме выполнения должно составлять <1 мас.%, чтобы не ставить
 20 под угрозу высокую точку плавления и тем самым выгодную термическую устойчивость расплавленного зерна.

На основе получения этой добавки из расплава она обладает относительно незначительной открытой пористостью, которая согласно одной форме выполнения
 25 составляет <8 объемн.%.

Доля образованной от расплавленного зерна структурной фазы в огнеупорном керамическом формованном изделии может быть ограничена в пределах указанных предельных значений (от 3 до 30 мас.%) до значений >5 соответственно <20 мас.%.

Благодаря MgO структурной матрице формованное изделие согласно одной форме
 30 выполнения, по меньшей мере, на 95 мас.% состоит из структурных фаз периклаза и цирконата кальция.

Также к обожженному огнеупорному керамическому формованному изделию относится то, что отдельные структурные фазы расплавленного материала срастаются друг с другом трехмерно, следовательно, взаимосвязано окружаются (охватываются).
 35 Это имеет существенные последствия для свойств механических разрушений формованного изделия. Если расплавленное зерно включает трещину, то трещина проходит характерным образом сквозь зерно. При этом трещина проходит спайность MgO, следуя к поверхности раздела к цирконату кальция, и уходит от цирконата кальция в другом направлении. При новом попадании на MgO трещина
 40 снова отклоняется в направлении спайности MgO. Таким образом, часто образуются ступенчато сформированные и зубчатые боковые поверхности трещин.

Высокие точки плавления MgO (периклаз) и цирконата кальция приводят к высокой инвариантной точке четко выше 2.000° , следовательно, к хорошим значениям для
 45 термической стабильности.

Нижеследующие примеры демонстрируют данные механики разрушения продуктов согласно изобретению по сравнению с обычным MgO формованным изделием (камень). При этом речь идет о конкретных опытных данных, которые позволяют
 50 распознать основную тенденцию, как можно улучшить свойства механики разрушения огнеупорного керамического формованного изделия с долей расплавленного зерна согласно изобретению по сравнению с чистыми MgO продуктами.

Другие признаки изобретения следуют из признаков зависимых пунктов формулы изобретения, а также других материалов заявки. К ним относится выбор пригодной крупности зерен для расплавленного зерна, например, от 0,3 до 3 мм, в особенности от 0,5 до 2 мм, и MgO компонент матрицы (<5 мм, также <3 мм с долей зерна мелкой фракции <100 $\mu\text{м}$). Доля MgO + цирконата кальция также может составлять ≥ 97 мас.%. Далее, формованное изделие может иметь открытую пористость <20 объемн.%, также <15 объемн.%.

В нижеследующих примерах применяли образованное из затвердевшего расплава керамическое изделие (расплавленное зерно), которое содержит прибл. 52 мас.% MgO и прибл. 46 мас.% цирконата кальция, остаток примесей, таких как Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 .

	Сравнительный пример (СП)	Пример 1 (1)	Пример 2 (2)
Оксид магния <3 мм, с долей мелкого зерна <100 $\mu\text{м}$ в прибл. 1/3	100,0	88,0	94,8
Расплавленное зерно 0,5-1,0 мм	0	6,0	5,2
Расплавленное зерно 1,0-2,0 мм	0	6,0	
Плотность в необожженном состоянии (г/см^3)	3,10	3,12	3,12
1) Открытая пористость (объемн.%)	13,7	13,9	12,8
2) Термическая прочность на изгиб (МПа) при 1600°C	14,4	10,8	14,3
3) Замер клинового зазора окислительный 1400°C (Дж/м^2)	780	2595	1312
4)			

Для получения соответствующих формованных изделий в каждом случае добавляли поливиниловый спирт (20%-ый раствор) в количестве 2,5 мас.%, в пересчете на 100 мас.% MgO матричного компонента, прессовали до получения формованных изделий и обжигали при 1750°C .

Результаты замера клинового зазора (выраженного как энергия разрушения в Дж/м^2) графически представлены на фигуре 1, причем представлено вертикальное смещение σ_v [мм] относительно вертикальной нагрузки F_v [N]. Цифры в графах соответствуют номенклатуре примеров в вышеуказанной таблице. Из этого можно узнать, что удельная энергия разрушения камня посредством добавления расплавленного зерна в смещении существенно повышается.

- 1) определено согласно DIN EN 993-1
- 2) определено согласно DIN EN 993-1
- 3) определено согласно DIN-EN 993-7
- 4) определено согласно WO2005/085155 A1

Формула изобретения

1. Огнеупорная образованная из затвердевшего расплава керамическая добавка, состоящая на ≥ 95 мас.% из MgO и цирконата кальция с долей MgO между 45 и 65 мас.% и долей цирконата кальция между 35 и 55 мас.%.

2. Добавка по п.1, состоящая на ≥ 97 мас.% из MgO и цирконата кальция.

3. Добавка по п.1 с долей $\text{MgO} > 15$ мас.%.

4. Добавка по п.1 с долей цирконата кальция > 30 мас.%.

5. Добавка по п.1 с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 < 2$ мас.%.

6. Добавка по п.1 с содержанием $\text{SiO}_2 < 1$ мас.%.

7. Добавка по п.1 с открытой пористостью <8 об.%.

8. Огнеупорное керамическое формованное изделие с матрицей на основе MgO и долей между 3 и 30 мас.% добавки по одному из пп.1-7.

5 9. Огнеупорное керамическое формованное изделие с долей между 5 и 20 мас.% добавки по одному из пп.1-7.

10. Формованное изделие по п.8, состоящее на >95 мас.% из структурных фаз периклаза и цирконата кальция.

10 11. Формованное изделие по п.8, состоящее на >97 мас.% из структурных фаз периклаза и цирконата кальция.

12. Формованное изделие по п.8, в котором изделие имеет проникающую структуру.

13. Формованное изделие по п.8 с открытой пористостью <20 об.%.

15

20

25

30

35

40

45

50

