


 ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009120576/03**, **19.09.2007**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.09.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
02.11.2006 DE 102006051661.3(43) Дата публикации заявки: **10.12.2010** Бюл. № 34(45) Опубликовано: **20.12.2011** Бюл. № 35(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 215044 C1**, **10.06.2000**. **SU 1818319 A1**, **30.05.1993**. **SU 1698226 A1**, **15.12.1991**. **US 3892584 A**, **01.07.1975**. **US 4069057 A**, **17.01.1978**.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **02.06.2009**(86) Заявка РСТ:
EP 2007/059897 (19.09.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/052844 (08.05.2008)

Адрес для переписки:

101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10, кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ"

(72) Автор(ы):

**ФОН-РИМОН-ЛИПИНСКИ Тадеуш (DE),
ТОНТРУП Кристоф (DE),
ЛОРТЦ Вольфганг (DE),
БАТЦ-ЗОН Кристоф (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

ЭВОНИК ДЕГУССА ГМБХ (DE)**(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции для изготовления огнеупорных материалов и к способу ее изготовления. Техническим результатом изобретения является повышение прочности, коррозионной стойкости изделий. Композиция для изготовления огнеупорных материалов включает один или более измельченных огнеупорных компонентов и одно или более вяжущих средств. Причем измельченный огнеупорный компонент содержит частицы со средним диаметром более 0,3 мкм, а вяжущее средство выбрано из группы, включающей, в мас. %, очень

тонкоизмельченное вяжущее средство, содержащее частицы со средним диаметром, равным от 10 нм до 0,3 мкм, выбранное из группы, включающей оксид алюминия, диоксид титана, диоксид циркония и/или смешанные оксиды указанных выше оксидов - 0,05-50%; неорганическое вяжущее средство - 0-20%; гидравлически твердеющее вяжущее средство - 0-20%; органическое не содержащее кремния вяжущее средство - 0-15%. Композиция дополнительно содержит от 3 до 15 мас. % воды, причем доля измельченного огнеупорного компонента равна 100, а выраженные в процентах содержания других

материалов в композиции выражаются в и 14 з.п. ф-лы, 8 табл.
пересчете на измельченный компонент. 6 н.

RU 2 4 3 6 7 5 1 C 2

RU 2 4 3 6 7 5 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009120576/03, 19.09.2007**

(24) Effective date for property rights:
19.09.2007

Priority:

(30) Priority:
02.11.2006 DE 102006051661.3

(43) Application published: **10.12.2010 Bull. 34**

(45) Date of publication: **20.12.2011 Bull. 35**

(85) Commencement of national phase: **02.06.2009**

(86) PCT application:
EP 2007/059897 (19.09.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/052844 (08.05.2008)

Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15,
"EVROMARKPAT"**

(72) Inventor(s):

**FON-RIMON-LIPINSKI Tadeush (DE),
TONTRUP Kristof (DE),
LORTTs Vol'fgang (DE),
BATTs-ZON Kristof (DE)**

(73) Proprietor(s):

EhVONIK DEGUSSA GMBKh (DE)

(54) COMPOSITION FOR PRODUCING REFRACTORY MATERIALS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a composition for producing refractory materials and a method of preparing said composition. The composition for producing refractory materials contains one or more ground refractory components and one more binding agents. The ground refractory component contains particles with average diameter greater than 0.3 mcm, and the binding agent is selected from a group comprising the following, in wt %: very finely ground binding agent containing particles with average diameter ranging from 10 nm to 0.3 mcm, selected

from a group comprising aluminium oxide, titanium dioxide, zirconium dioxide and/or mixed oxides of said compounds 0.05-50; inorganic binding agent 0-20; hydraulically hardening binding agent 0-20; organic binding agent which does not contain silicon 0-15. The composition additionally contains 3-15 wt % water, where the fraction of the ground refractory component is equal to 100, and content of other materials in the composition expressed in percentages is expressed in terms of the ground component.

EFFECT: high strength and corrosion resistance of the articles.

20 cl, 8 ex, 8 tbl

Настоящее изобретение относится к композиции для изготовления огнеупорных материалов и к ее изготовлению. Настоящее изобретение также относится к сырцу, который можно приготовить с помощью композиции. Настоящее изобретение также относится к способу изготовления огнеупорного материала с помощью композиции или сырца.

Огнеупорные материалы являются керамическими продуктами, которые используют для защиты от высоких температур на различных промышленных предприятиях. Основными потребителями огнеупорных материалов являются сталелитейная, стекольная, цементная промышленность и цветная металлургия. В зависимости от типа продукции и используемой технологии огнеупорные материалы применяют в виде формованных и неформованных продуктов.

Для изготовления формованных продуктов, например кирпича, обрабатывают сырье, обладающее частицами различных размеров, получают композиции для прессования и их подвергают осевому или изостатическому прессованию, иногда при очень высоких давлениях прессования, в подходящих пресс-формах. Затем готовые брикеты направляют на следующие технологические стадии, такие как сушка и обжиг.

Другой методикой изготовления готовых компонентов является отливка сырья, которое переработано с образованием шликера. Шликер помещают в подходящие формы для литья и уплотняют с образованием твердого продукта. После извлечения из формы сырец можно направить на следующие технологические стадии, такие как сушка и обжиг.

В случае неформованных огнеупорных продуктов сырье обрабатывают с обеспечением необходимой консистенции и размещают на место в виде отливаемой, торкретируемой или трамбуемой композиции с получением огнеупорного слоя (облицовки).

При обработке огнеупорного сырья используют различные добавки и вспомогательные вещества. В этом случае особенно важны вяжущие средства.

В случае формованных продуктов вяжущие средства обеспечивают достаточную прочность сырца, так чтобы его можно было транспортировать и направлять на следующие технологические стадии.

Подходящие вяжущие средства играют важную роль и для неформованных огнеупорных материалов. После отверждения они придают исходной композиции необходимую прочность и тем самым делают возможным установку бездефектной огнеупорной облицовки.

Обычные органические вяжущие средства, такие как производные целлюлозы, сульфитный щелок, гудрон, деготь, смолы, в особенности фенольные смолы, разлагаются или улетучиваются при температурах выше примерно 250°C и тем самым увеличивают пористость и подверженность коррозии. Кроме того, это приводит к образованию "диапазона нарушения прочности" при температурах <1000°C. В этом температурном диапазоне материалы обладают очень низкой или даже нулевой механической прочностью.

Если используются обычные неорганические вяжущие средства, такие как фосфорная кислота, водные растворы солей, растворимое стекло и золидиоксида кремния, то введение посторонних веществ может привести к нежелательному загрязнению продукта, полученного плавлением или обжигом, например стали, который соприкасается с огнеупорным материалом. Кроме того, может происходить ухудшение коррозионной стойкости и термомеханических характеристик огнеупорного материала.

В случае гидравлических вяжущих средств, таких как цементы, в особенности огнеупорные цементы на основе алюмината кальция и гидратирующихся оксидов алюминия, недостатком является то, что они разлагаются в диапазоне $<1000^{\circ}\text{C}$ и поэтому значительно снижается механическая прочность (образование диапазона нарушения прочности). Введение инородного СаО в микроструктуру материала может привести к ухудшению коррозионной стойкости и термомеханических характеристик.

В основу настоящего изобретения была положена задача изготовления композиции, которая при производстве огнеупорных материалов лишена указанных выше недостатков предшествующего уровня техники. Таким образом, композиция, в частности, должна делать возможным уменьшение количества традиционных вяжущих средств, или в ней вообще не должны использоваться эти вяжущие средства.

Настоящее изобретение относится к композиции для изготовления огнеупорных материалов, которые включают один или большее количество измельченных огнеупорных компонентов и одно или большее количество вяжущих средств, где

- измельченный огнеупорный компонент содержит частицы со средним диаметром $>0,3$ мкм и

- вяжущее средство выбрано из группы, включающей:
- от 0,05 до 50 мас.% очень тонкоизмельченного вяжущего средства, содержащего частицы со средним диаметром, равным от 10 нм до 0,3 мкм, выбранного из группы, включающей оксид алюминия, диоксид титана, диоксид циркония и/или смешанные оксиды указанных выше оксидов,

- от 0 до 20 мас.% неорганического вяжущего средства,
- от 0 до 20 мас.% гидравлически твердеющего вяжущего средства,
- от 0 до 15 мас.% органического не содержащего кремния вяжущего средства;
- и композиция дополнительно содержит от 0 до 35 мас.% воды, где

доля измельченного огнеупорного компонента равна 100 и выраженные в процентах содержания других материалов в композиции выражаются в пересчете на измельченный компонент.

Выражение "доля измельченного огнеупорного компонента равна 100 и выраженные в процентах содержания других материалов в композиции выражаются в пересчете на измельченный компонент" означает, что содержания компонентов в композиции указаны не в пересчете на саму композицию, а в пересчете на измельченный огнеупорный компонент, доля которого равна 100. Например, количество измельченного огнеупорного компонента в композиции равно 150 г, и содержание очень тонкоизмельченного вяжущего средства равно 30 мас.%, что соответствует 45 г.

Сумма содержаний измельченного компонента и очень тонкоизмельченного вяжущего средства в композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, предпочтительно составляет не менее 70 мас.%, особенно предпочтительно - не менее 85 мас.% в пересчете на полное количество композиции, средний диаметр частицы.

Очень тонкоизмельченное вяжущее средство, содержащееся в композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, обладает частицами со средним диаметром, равным от 10 нм до 0,3 мкм. В случае более крупнозернистых материалов прочность в сыром состоянии, которую можно обеспечить при таком же прибавленном количестве, значительно уменьшается. Установлено, что очень небольшие диаметры могут обеспечить преимущества будущего огнеупорного материала. Установлено, что

частицы, обладающие средним диаметром, равным от 40 до 300 нм, являются весьма подходящими. Если частицы содержатся в агрегированной форме, то средний диаметр частицы равен среднему диаметру агрегата. Средний диаметр частицы или средний диаметр агрегата можно определить, например, с помощью динамического светорассеяния.

Содержание очень тонкоизмельченного вяжущего средства предпочтительно может составлять от 0,1 до 20 мас.% и особенно предпочтительно - от 0,1 до 3 мас.%.

Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, которая содержит оксид алюминия или диоксид титана, или диоксид циркония в качестве очень тонкоизмельченного вяжущего средства может быть предпочтительной. Очень тонкоизмельченное вяжущее средство также может представлять собой комбинацию оксида алюминия и диоксида титана, или оксида алюминия и диоксида циркония, или оксида алюминия и смешанного оксида оксида алюминия и диоксида титана, или оксида алюминия и смешанного оксида оксида алюминия и диоксида циркония, или оксида алюминия и смешанного оксида диоксида титана и диоксида циркония; или оксида алюминия и диоксида титана и диоксида циркония; или диоксида титана и диоксида циркония, или диоксида титана и смешанного оксида оксида алюминия и диоксида циркония, или диоксида титана и смешанного оксида диоксида титана и диоксида циркония; или диоксида циркония и смешанного оксида оксида алюминия и диоксида титана, или диоксида циркония и смешанного оксида оксида алюминия и диоксида титана, или диоксида циркония и смешанного оксида диоксида титана и диоксида циркония.

В принципе, на тип оксидов металлов не налагаются ограничения, только необходимо, чтобы средний диаметр частиц находился в диапазоне от 10 нм до 0,3 мкм. Так, например, в композиции могут содержаться продукты, полученные осаждением или по методике золь-гель. К ним относятся, например, диспергирующийся оксид алюминия в форме бомита (например, Disperal HP 14/2, выпускающегося фирмой Sasol).

Установлено, что для изготовления огнеупорных материалов предпочтительно использовать композиции, которые содержат пирогенные оксиды алюминия, диоксиды титана или диоксиды циркония.

В этом случае пирогенные оксиды представляют собой оксиды алюминия, диоксиды титана и смешанные оксиды алюминия-титана, которые можно получить путем гидролиза в пламени и/или окисления в пламени, и их получают путем гидролиза и/или окисления соединений металлов в газовой фазе в пламени, обычно в водород/кислородном пламени. В этом случае сначала образуются тонкоизмельченные непористые первичные частицы и по мере протекания реакции они растут совместно и образуют агрегаты, и последние могут агломерироваться с образованием агломератов. Первичные частицы в основном не содержат пор и на их поверхности находятся кислые и основные центры. Определенная по методике БЭТ (по изотерме адсорбции Брунауэра-Эметта-Теллера) площадь поверхности этих первичных частиц находится в диапазоне от 5 до 600 м²/г, и площадь поверхности БЭТ оксида алюминия, диоксида титана, диоксида циркония и их смешанных оксидов обычно равна от 20 до 200 м²/г.

Пирогенные оксиды металлов обладают высокой чистотой. В частности, композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, может содержать один или большее количество пирогенных оксидов металлов, обладающих содержанием

щелочного металла и содержанием щелочноземельного металла, не превышающим 0,01 мас.%, и/или содержанием SiO_2 , не превышающим 0,2 мас.%.
 5

Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, в которой от 0,05 до 20 мас.% пирогенного оксида алюминия, обладающего площадью поверхности БЭТ, равной
 10 от 40 до 180 $\text{м}^2/\text{г}$ и средним диаметром агрегата, равным от 40 до 300 нм, содержится только в виде очень тонкоизмельченного вяжущего средства, может быть особенно предпочтительной.

Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, в которой от 0,1 до 10 мас.% пирогенного оксида алюминия, обладающего площадью поверхности БЭТ, равной
 15 от 50 до 150 $\text{м}^2/\text{г}$, предпочтительно - от 50 до 130 $\text{м}^2/\text{г}$, и средним диаметром агрегата, равным от 60 до 150 нм, содержится только в виде очень тонкоизмельченного вяжущего средства, может быть еще более предпочтительной.

Измельченный огнеупорный компонент, который содержится в композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, может предпочтительно быть выбран из группы, включающей оксид алюминия, оксид магния, алюминат магния, диоксид циркония, оксид кальция, диоксид кремния, силикат магния, силикат кальция, силикат циркония, муллит, алюминат кальция, карбид кремния, нитрид кремния, SiALON,
 20 нитрид алюминия, оксинитрид алюминия и оксид хрома. Предпочтение отдается среднему размеру частиц измельченного огнеупорного компонента, не превышающему 10 мм.

Для улучшения характеристик огнеупорных материалов композиция, предлагаемая
 25 в настоящем изобретении, может содержать добавки, такие как порошки металлов алюминия, кремния, магния, сплавы этих металлов, карбиды, бориды бора, нитриды алюминия, металлические волокна, полимерные волокна или углеродные волокна. Обычно их содержание составляет от 0,1 до 10 мас.% в пересчете на измельченный компонент композиции. Кроме того, для улучшения характеристик можно прибавить
 30 свободный углерод, такой как графит и техническая сажа, в количестве, составляющем <30 мас.% в пересчете на измельченный компонент композиции.

Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, содержит от 0 до 35 мас.% воды, что означает, что она может не содержать воды. Композиция, предлагаемая в
 35 настоящем изобретении, предпочтительно содержит от 3 до 15 мас.% воды. В этом диапазоне композиция обладает наилучшими технологическими характеристиками.

Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, содержит от 0 до 20 мас.% неорганических вяжущих средств. Подходящими неорганическими вяжущими средствами могут быть соли серной кислоты, соли хлористоводородной кислоты, соли
 40 фосфорной кислоты, хлорид магния, сульфат магния, моноалюминийфосфат, фосфат щелочного металла, силикат щелочного металла, растворимое стекло или коллоидный диоксид кремния. Содержание, составляющее от 0 до 5 мас.%, является предпочтительным. Особое предпочтение отдается композиции, предлагаемой в
 45 настоящем изобретении, которая не содержит неорганических вяжущих средств.

Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, содержит от 0 до 15 мас.% гидравлических вяжущих средств. Предпочтение отдается содержанию,
 50 составляющему от 0 до 5 мас.%. Особое предпочтение отдается композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, которая не содержит гидравлических вяжущих средств.

Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, содержит от 0 до 15 мас.% органических не содержащих кремния вяжущих средств. Предпочтение отдается содержанию, составляющему от 0 до 5 мас.%. Особое предпочтение отдается

композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, которая не содержит органических не содержащих кремния вяжущих средств.

В этом контексте "не содержит" означает, что композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, не содержит неорганического, гидравлического или органического не содержащего кремния вяжущего средства в качестве вяжущего средства, но эти компоненты могут содержаться в качестве примесей в очень тонкоизмельченном вяжущем средстве.

Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, может дополнительно содержать добавки в виде пластификаторов, регуляторов схватывания, диспергирующих веществ, модифицирующих поверхность веществ и/или веществ, регулирующих pH. Обычно они содержатся в количествах, составляющих от 0,01 до 3 мас. %.

Особенно предпочтительная композиция содержит от 0,1 до 4 мас. % пирогенного оксида алюминия, обладающего частицами со средним диаметром, равным от 40 до 300 нм, содержит от 3 до 15 мас. % воды и не содержит неорганических, гидравлических и органических, не содержащих кремния вяжущих средств.

Настоящее изобретение также относится к способу, в котором измельченный огнеупорный компонент и очень тонкоизмельченное вяжущее средство смешивают, если это является подходящим, то в присутствии воды, неорганических вяжущих средств, гидравлических вяжущих средств, органических не содержащих кремния вяжущих средств и/или добавок.

В настоящем изобретении "смешивание" включает, например, смешивание компонентов путем перемешивания, диспергирования, сдвигового воздействия, встряхивания или вибрации. Количества компонентов композиции, которые требуются, являются такими же, как содержащиеся в композиции. Идеально, если компоненты композиции смешиваются очень однородно.

В качестве очень тонкоизмельченного вяжущего средства предпочтение отдается применению пирогенного оксида алюминия, обладающего площадью поверхности БЭТ, равной от 50 до 180 м²/г. Особенно подходящими пирогенными оксидами алюминия являются, например, AEROXIDE® Alu C, AEROXIDE® Alu 65, AEROXIDE® VP Alu 130 Degussa; Spectral™ 51, Spectral™ 81, Spectral™ 100, все выпускающиеся фирмой Cabot.

Кроме того, предпочтительно можно использовать пирогенный диоксид титана, обладающий площадью поверхности БЭТ, равной от 40 до 100 м²/г.

Предпочтение также отдается AEROXIDE TiO₂ P25, Degussa, и диоксидам титана, раскрытым в DE-A-102004055165. Они содержатся в виде агрегатов первичных частиц, обладающих площадью поверхности БЭТ, равной от 20 до 200 м²/г, предпочтительно - от 40 до 60 м²/г и от 80 до 120 м²/г, и обладающих шириной на половине высоты (ШПВ), в нанометрах, распределения первичных частиц по размерам, равным ШПВ [нм]=а×БЭТ^f, где а=670×10⁻⁹ м³/г и -1,3≤f≤-1,0 и содержанием частиц, обладающих диаметром, равным более 45 мкм, находящимся в диапазоне от 0,0001 до 0,05 мас. %.

Предпочтение также отдается порошкообразным диоксидам циркония, раскрытым в EP-A-717008 и DE-A-102004039139.

В EP-A-717008 раскрыт пирогенный порошкообразный диоксид циркония, обладающий площадью поверхности БЭТ, равной от 20 до 200 м²/г, проросшими первичными частицами, обладающими размером от 7 до 100 нм, плотностью после

уплотнения, равной от 40 до 150 г/л, числом Сирса, равным от 1 до 20 мл/2 г и содержанием хлорида, равным менее 0,6 мас. %.

Также является особенно подходящим содержащий ZrO_2 порошок, раскрытый в заявке Германии DE-A-102004039139, который обладает следующими характеристиками:

- площадь поверхности БЭТ: от 40 до 100 м²/г,
- d_n = от 3 до 30 нм, d_n - среднечисловой диаметр первичных частиц,
- содержание иттрия в пересчете на оксид иттрия Y_2O_3 , определенное химическим анализом, равно от 5 до 15 мас. % в пересчете на смешанный порошкообразный оксид,
- содержание индивидуальных первичных частиц иттрия в пересчете на оксид иттрия Y_2O_3 и определенное с помощью трансмиссионной электронной микроскопии-энергодисперсионного анализа соответствует содержанию в порошке, равному $\pm 10\%$,
- содержание при комнатной температуре, определенное с помощью рентгенографии в пересчете на смешанный порошкообразный оксид,
- содержание моноклинного оксида циркония равно от <1 до 10 мас. %,
- содержание тетрагонального оксида циркония равно от 10 до 95 мас. %,
- где содержание моноклинного оксида циркония после нагревания при 1300°C в течение 2 ч 1 мас. %,
- содержание углерода составляет менее 0,2 мас. %.

Предпочтительные варианты осуществления и определения параметров приведены в DE-A-102004039139.

Кроме того, может быть предпочтительным содержащий ZrO_2 порошок, который обладает следующими характеристиками:

- площадь поверхности БЭТ 60 ± 15 м²/г,
- средний диаметр первичных частиц <20 нм,
- параметры агрегатов:
- средняя площадь поверхности <10000 нм²,
- средний диаметр эквивалентной окружности <100 нм,
- средняя длина окружности агрегата <700 нм,
- содержание, в каждом случае в пересчете на полное количество порошка:
- диоксида циркония (ZrO_2) от 95 до 99,9 мас. %,
- диоксида гафния (HfO_2) от 0,1 до 5 мас. %,
- углерода от 0 до 0,15 мас. %,
- хлорида от 0 до 0,05 мас. %,

где сумма содержаний диоксида циркония и диоксида гафния составляет не менее 99,8 мас. %.

Предпочтительные варианты осуществления и определения параметров приведены в DE-A-102004061698.

Очень тонкоизмельченное вяжущее средство также можно использовать в виде водной дисперсии. Однако очень тонкоизмельченное вяжущее средство также можно использовать в виде дисперсии, жидкая фаза которой в основном или полностью состоит по меньшей мере из одного C_1 - C_4 -спирта, такого как метанол, этанол, изопропанол, н-пропанол, н-бутанол, изобутанол, и/или диола, такого как этиленгликоль. Этиленгликоль является наиболее предпочтительной жидкой фазой.

В частности, дисперсия может предпочтительно содержать оксид алюминия или диоксид титана в виде очень тонкоизмельченного вяжущего средства и этиленгликоль в качестве жидкой фазы. Такая дисперсия может быть особенно подходящей для

использования с композицией, содержащей оксид магния.

Предпочтение отдается зольям и дисперсиям, которые содержат коллоидные неагрегированные частицы, осажденные агрегированные частицы и/или пирогенные частицы. В частности, это может быть коллоидный неагрегированный золь оксида алюминия, осажденный агрегированный оксид алюминия, пирогенный оксид алюминия или коллоидный неагрегированный золь диоксида титана, осажденный агрегированный диоксид титана, пирогенный диоксид титана или коллоидный неагрегированный золь оксида циркония, осажденный агрегированный оксид циркония или пирогенный оксид циркония.

Содержание твердых веществ дисперсии должно быть очень большим. Оно предпочтительно должно составлять не менее 15 мас.%, особенно предпочтительно - не менее 30 мас.% и еще более предпочтительно - не менее 40 мас.%.

В идеальном случае дисперсия должна быть стабильной по отношению к гелеобразованию и осаждению в течение относительно длительного периода времени. Это можно обеспечить, например, путем регулирования pH или увеличения дзета-потенциала.

Особое предпочтение отдается применению дисперсии оксида алюминия, которая обладает значением pH, равным от 3 до 9, и содержанием оксида алюминия, равным от 35 до 80 мас.%, и средним диаметром агрегата, равным менее 200 нм. Ее можно получить путем диспергирования порошкообразного оксида алюминия, обладающего в водной фазе площадью поверхности БЭТ, равной от 40 до 200 м²/г.

Еще более особое предпочтение отдается применению дисперсии оксида алюминия, которая обладает значением pH, равным от 6 до 9, и содержанием оксид алюминия, равным от 35 до 65 мас.%, и средним диаметром агрегата, равным от 40 до 150 нм. Ее можно получить путем диспергирования порошкообразного оксида алюминия, обладающего в водной фазе площадью поверхности БЭТ, равной от 50 до 120 м²/г, при котором к водной фазе прибавлена одна или большее количество по меньшей мере двухосновных гидроксикарбоновых кислот, предпочтительно - лимонная кислота, содержащаяся в виде раствора в дисперсии, прибавляемой к водной фазе. Такая дисперсия раскрыта в пока не опубликованной заявке на патент Германии №DE-A-102005032427.4 от 12 июля 2005.

Подходящими имеющимися в продаже дисперсиями являются, например, NYACOL® AL 20, выпускающаяся фирмой Nyacol; CAB-O-SPERSE™ PG 003, CAB-O-SPERSE™ PG 008, обе выпускающиеся фирмой Cabot; Wesol® D30, выпускающаяся фирмой Wesbond; AERODISP® W 630, VP Disp. W 640 ZX, VP Disp. W 630 X, VP Disp. W 440, VP Disp. W 460 ZX, VP Disp. W 740 X, VP Disp. W 2730 X, VP Disp. W 2650 X, VP Disp. W 2550 X, все выпускающиеся фирмой Degussa.

Настоящее изобретение также относится к способу изготовления сырца, в котором композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, уплотняется при температурах от 10 до 50°C и затем при температурах от >50 до 200°C путем сушки и/или путем прибавления коагулирующего агента.

Для этого композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, может быть обработана по методикам, обычным для технологии огнеупорных материалов, например путем отливки, вибрации, трамбовки или торкретирования.

В настоящем изобретении коагулирующий агент является агентом, который осуществляет коагуляцию путем увеличения ионной силы, путем изменения значения pH или путем использования своего поверхностного заряда в случае очень тонкоизмельченного вяжущего средства. Содержание коагулирующего агента

предпочтительно составляет от 0,05 до 10 мас.% и особенно предпочтительно - от 0,1 до 5 мас.% в пересчете на измельченный компонент композиции. Коагулирующим агентом, который предпочтительно используют, является оксид магния.

Настоящее изобретение также относится к сырцу, обладающему достаточно высокой прочностью в сыром состоянии, которая обеспечивается способом, предлагаемым в настоящем изобретении. Сырец обладает высокой краевой прочностью после формования и хорошими характеристиками высушивания.

Настоящее изобретение также относится к способу изготовления формованных и неформованных огнеупорных материалов, в котором сырец, предлагаемый в настоящем изобретении, обрабатывают при температурах от 200 до 2000°C.

Формованные и неформованные огнеупорные материалы также можно изготовить способом, в котором композицию уплотняют при температурах от 10 до 50°C и затем при температурах от >50 до 200°C путем сушки и/или путем прибавления коагулирующего агента и уплотненный продукт обрабатывают при температурах от >200 до 2000°C.

Примеры

Исходные вещества

Измельченный компонент:

Спеченный α -оксид алюминия Т60, 0,2-0,6 мм;

Спеченный α -оксид алюминия Т60, 0-0,3 мм;

Спеченный α -оксид алюминия Т60, 0-0,045 мм;

Прокаленный оксид алюминия СТС 50, все выпускающиеся фирмой ALMATIS;

Спеченный MgO, 0,5-1 мм;

Спеченный MgO, <0,125 мм;

Спеченный MgO, <63 мкм, все выпускающиеся фирмой NEDMAG;

Очень тонкоизмельченные вяжущие средства:

AEROXIDE® Alu C (в виде порошка), Degussa

Удельная площадь поверхности (БЭТ) $100 \pm 15 \text{ м}^2/\text{г}$;

Средний размер первичных частиц 13 нм;

Плотность после уплотнения* (приближенное значение) 50 г/л, в соответствии с DIN EN ISO 787/11, Aug. 1983;

Влажность* <5,0 мас.% 2 ч при 105°C;

Потери при прокаливании <3,0 мас.% 2 ч при 1000°C, в пересчете на материал, высушенный в течение 2 ч при 105°C pH 4,5-5,5 в 4% дисперсии;

Содержание Al_2O_3 >99,8 мас.% в пересчете на прокаленный материал;

Остаток на сите (по методике Mockler 45 мкм) <0,050 мас.% в соответствии с DIN EN ISO 787/18, Apr. 1984.

Используют дисперсии оксида алюминия AERODISP® W 460 ZX (дисперсия 1), W 630 (дисперсия 2) и VP Disp. W 440 (дисперсия 3), все выпускающиеся фирмой Degussa.

Состав и характеристики этих дисперсий приведены в таблице 1.

В качестве пластификаторов используют Dispersing Alumina ADS и Dispersing Aluimina ADW, обе выпускающиеся фирмой ALMATIS.

Пример 1: Сопоставление времен схватывания и прочностей композиций

Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, готовят путем смешивания измельченного компонента, содержащего спеченный α -оксид алюминия Т60 0,2-0,6 мм (50 мас.%), спеченный α -оксид алюминия Т60 0-0,3 мм (20 мас.%), спеченный α -оксид алюминия Т60 0-0,045 мм (10 мас.%) и прокаленный оксид алюминия СТС 50 (20 мас.%), в каждом случае в пересчете на полное количество измельченного

компонента, с прибавлением 5 мас.%, в пересчете на полное количество измельченного компонента дисперсий 1-3 и добавляемой воды.

Составы партий в примерах рассчитывают так, чтобы содержания измельченных компонентов доводились до 100. Содержания других материалов в композиции даны в пересчете на 100% измельченных компонентов.

Кроме того, в каждом случае прибавляют 1 мас.% пластификатора для уменьшения необходимого количества добавляемой воды, за исключением дисперсии 1.

Дисперсия 1 сама обладает исключительно хорошей оживляющей способностью.

Необходимое количество добавляемой воды практически одинаково во всех композициях и составляет примерно 9-10 мас.%.

Для регулирования коагуляции и тем самым схватывания используют мелкодисперсный порошкообразный MgO (щелочной оксид магния, 5 мас.%).

После приготовления смеси ее выливают в формы и выдерживают при комнатной температуре во влажной атмосфере. После схватывания затвердевшие исследуемые образцы сушат при 110°C в течение 24 ч. Определение прочности на сжатие в холодном состоянии (определение ПСХ) проводят для высушенных исследуемых образцов.

Состав, времена схватывания и значения ПСХ приведены в таблице 2.

Данные, приведенные в таблице 2, показывают, что продукты, связанные с помощью дисперсий оксида алюминия, обладают прочностью в сыром состоянии, достаточной для обработки без использования обычных вяжущих средств.

Пример 2: Влияние количества оксида алюминия на прочность огнеупорных бетонов

Композиции, содержащие такой же измельченный компонент, готовят для проведения экспериментов, как в примере 1. Дисперсию 1 используют в качестве вяжущего средства. Дисперсию прибавляют в количествах, равных 2, 3 и 5 мас.% в пересчете на измельченный компонент. Для регулирования коагуляции прибавляют 2 мас.% в пересчете на измельченный компонент мелкодисперсного порошкообразного MgO (щелочной оксид магния). Необходимое количество добавляемой воды практически одинаково во всех композициях и составляет примерно 10 мас.%.

Композиции, которые вылиты в формы, сушат, как описано в примере 1.

Некоторые из высушенных образцов подвергают обжигу при 700°C и 1500°C при выдерживании в течение 2 ч в каждом случае.

Определение ПСХ проводят для высушенных и прокаленных исследуемых образцов. Полученные значения ПСХ приведены в таблице 3.

Повышение температуры обжига сопровождается увеличением прочности. Большее содержание Al_2O_3 приводит к большей прочности.

Пример 3: Влияние количества оксида магния на прочность огнеупорных бетонов

Композиции, содержащие такой же измельченный компонент, готовят для проведения экспериментов, как в примере 1. Дисперсию 1 используют в качестве вяжущего средства. Прибавленное количество составляет 3 мас.%.

Для регулирования коагуляции используют 1 и 2 мас.% мелкодисперсного порошкообразного MgO (щелочной оксид магния). Необходимое количество добавляемой воды практически одинаково для обеих смесей и составляет примерно 10 мас.%.

Сушку композиций, которые вылиты в формы, и последующее прокаливание проводят, как описано в примере 2. Полученные значения ПСХ приведены в таблице 4.

Полученные результаты показывают, что прибавление большего количества щелочного оксида магния в диапазоне низких температур обжига не оказывает соответствующего влияния на прочность огнеупорных бетонов, связанных с помощью дисперсии 1. После обжига при 1500°C большее количество MgO повышает

Пример 4: Влияние характера коагулирующего MgO на время схватывания и прочность огнеупорных бетонов

Композиции, содержащие такой же измельченный компонент, готовят для проведения экспериментов, как в примере 1. Дисперсию 1 используют в качестве вяжущего средства. Прибавленное количество составляет 5 мас. %.

Для регулирования коагуляции используют 5 мас. % порошкообразного MgO в форме щелочного оксида магния и мелкодисперсный (<0,1 мм) спеченный MgO. Необходимое количество добавляемой воды практически одинаково для обеих смесей и составляет примерно 10 мас. %.

Сушку композиций, которые вылиты в формы, и последующее прокаливании проводят, как описано в примере 2. Полученные значения ПСХ приведены в таблице 5.

Данные, приведенные в таблице 5, показывают, что по сравнению со щелочным оксидом магния менее реакционноспособный спеченный MgO значительно увеличивает время схватывания. Значения прочности для исследуемых образцов, содержащих спеченный MgO, меньше, чем для содержащих щелочной оксид магния. Полученные результаты демонстрируют возможность регулирования схватывания путем изменения природы коагулирующего MgO.

Пример 5: Влияние типа очень тонкоизмельченного вяжущего средства Al_2O_3

Композиции, содержащие такой же измельченный компонент, готовят для проведения экспериментов, как в примере 1. В качестве вяжущих средств используют дисперсии Nyacol AL 20 (20 мас. % сухого вещества) и DISPERAL HP 14/2 (25% сухого вещества). Обе дисперсии прибавляют в количествах, равных 3 мас. % в пересчете на измельченный компонент. Для регулирования коагуляции используют 3 мас. % в пересчете на тонкоизмельченный компонент мелкодисперсного порошкообразного MgO (щелочной оксид магния).

Необходимое количество добавляемой воды практически одинаково во всех композициях и составляет примерно 9 мас. %.

Композиции, которые вылиты в формы, сушат, как описано в примере 1.

Некоторые из высушенных исследуемых образцов подвергают обжигу при 1500°C при выдерживании в течение 2 ч в каждом случае.

Определение ПСХ проводят для высушенных и прокаленных исследуемых образцов. Полученные значения ПСХ приведены в таблице 6.

По сравнению с дисперсиями 1, 2 и 3 дисперсии Disperal HP 14/2 и Nyacol AL 20 приводят к удовлетворительной, но значительно меньшей прочности, чем особенно предпочтительные дисперсии как после сушки, так и после прокаливания при 1500°C.

Пример 6: Использование дисперсии Al_2O_3 для изготовления огнеупорных бетонов на основе MgO

Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, для изготовления огнеупорного бетона на основе MgO готовят путем смешивания измельченного компонента, содержащего спеченный MgO 0,5-1 (50 мас. %), спеченный MgO <0,125 мм (30 мас. %) и спеченный MgO <63 мкм (20 мас. %), в каждом случае в пересчете на измельченный компонент, с прибавлением 3 мас. %, в пересчете на полное количество измельченного компонента дисперсии 1 и добавляемой воды.

Кроме того, для уменьшения необходимого количества добавляемой воды прибавляют 0,4 мас.% пластификатора. Количество добавляемой воды составляет примерно 10 мас.%.

Для регулирования коагуляции и тем самым схватывания используют мелкодисперсный порошкообразный MgO (щелочной оксид магния, 1 мас.%).

После приготовления смеси ее выливают в формы и выдерживают при комнатной температуре во влажной атмосфере. После схватывания затвердевшие исследуемые образцы сушат при 110°C в течение 24 ч. После сушки отсутствие трещин указывает на протекание гидратации MgO. Некоторые из высушенных исследуемых образцов подвергают обжигу при 1500°C при выдерживании в течение 2 ч.

Определение ПСХ проводят для высушенных исследуемых образцов. Полученные значения ПСХ приведены в таблице 7.

Данные, приведенные в таблице 7, показывают, что композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, может быть использована для приготовления на основе MgO, которые не содержат обычных вяжущих средств.

Пример 8: Влияние использования очень тонкоизмельченного вяжущего средства на прочность шпинельных кирпичей

Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, получают путем смешивания алюмината магния и 0,2, 0,5 и 1,0 мас.% AEROXIDE Alu C. В таблице 8 приведены относительные увеличения ПСХ. Можно видеть, что увеличение содержания очень тонкоизмельченного вяжущего средства приводит к дополнительному увеличению прочности шпинельных кирпичей и достигает оптимума примерно при 0,5 мас.%.

Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, делает возможным изготовление неформованных огнеупорных продуктов (утрамбованных, огнеупорных бетонов, которые обладают текучестью без использования дополнительных средств) и формованных продуктов (кирпичей, готовых деталей), обладающих значительно улучшенными характеристиками (лучшими механическими характеристиками, большей стойкостью к шламообразованию).

При изготовлении сырца уменьшение количества добавляемой воды является преимуществом, и при этом сам сырец обладает хорошей краевой стабильностью после формования и улучшенными характеристиками высушивания.

Огнеупорные продукты, полученные с использованием композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, обладают высокой плотностью и вследствие этого улучшенной спекаемостью, механической прочностью и коррозионной стойкостью.

Очень тонкоизмельченные вяжущие средства, содержащиеся в композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, выступают в качестве постоянного вяжущего средства без образования диапазона нарушения прочности формованных огнеупорных продуктов по отдельности или в комбинации с традиционными органическими и неорганическими вяжущими средствами.

Очень тонкоизмельченные вяжущие средства, содержащиеся в композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, выступают в качестве постоянного вяжущего средства без образования диапазона нарушения прочности неформованных, огнеупорных продуктов, в частности для композиций и бетонов, содержащих мало цемента/не содержащих цемента, содержащих мало неорганических вяжущих средств/не содержащих неорганических вяжущих средств и/или содержащих мало органических вяжущих средств/не содержащих органических вяжущих средств.

Таблица 1: Состав и результаты анализа дисперсий оксида алюминия

Дисперсия	Содержание твердых веществ	pH ^{a)}	Вязкость	Средний диаметр агрегата
-----------	----------------------------	------------------	----------	--------------------------

	мас. %		мПа.с ^b	мкм
1	60	6-9	≤2000	0,08
2	30	3-5	≤2000	0,14
3	40	3-5	≤1000	0,12

a) в соответствии с EN ISO 787-9;

b) измерено в соответствии с DIN EN ISO 3219 при скорости сдвига, равной 100 с⁻¹/23°C

Таблица 2: Состав и характеристики композиций примера 1

Вязущее средство	Вода	Пластификаторы ²⁾	MgO ³⁾	Время схватывания	ПСХ ⁴⁾
	мас. %	мас. %	мас. %	мин	МПа
Дисперсия 1	9	-	5	10	11
Дисперсия 2	9	1	1	15	3,6
Дисперсия 3	9,5	1	1	35	4,5

1) Сравнительный пример; 2) Отношение 3:1 Dispersing Alumina ADW: Dispersing Alumina ADS;

3) Коагулирующий агент; 4) Прочность на сжатие в холодном состоянии (DIN EN 9935)

Таблица 3: Значения ПСХ для исследуемых образцов, обладающих разным содержанием прибавленного оксида алюминия

Количество прибавленной дисперсии 1	Количество прибавленного очень тонкоизмельченного вяжущего средства	110°C	700°C	1500°C
2 мас. %	1,2 мас. %	3,0	4,1	56,2
3 мас. %	1,8 мас. %	4,9	6,5	78,7
5 мас. %	3 мас. %	7,9	9,4	75,0

Таблица 4: Значения ПСХ для исследуемых образцов, обладающих разным содержанием прибавленного щелочного оксида магния

Количество прибавленного MgO	ПСХ (МПа)		
	110°C	700°C	1500°C
1	4,4	5,3	64,1
2	4,9	6,5	78,7

Таблица 5: Время схватывания и значения ПСХ для исследуемых образцов, обладающих разным содержанием прибавленного MgO

Коагулирующий агент	Время схватывания (мин)	ПСХ (МПа)		
		110°C	700°C	1500°C
Щелочной оксид магния	10	11	12,4	79,6
Спеченный MgO<0,1 мм	370	7,7	7,9	57,0

Таблица 6: Значения ПСХ для исследуемых образцов, содержащих разные дисперсии

Дисперсия	ПСХ (МПа)	
	110°C	1500°C
DISPERAL HP14/2	1,5	20,9
Nyacol AL 20	2,6	23,4

Таблица 7: Значения ПСХ для исследуемых образцов огнеупорного бетона на основе MgO

Материал	ПСХ (МПа)	
	110°C	1500°C
Огнеупорный бетон на основе MgO	5,1	45,7

Таблица 8: Влияние на прочность шпинельных кирпичей

AEROXIDE Alu C [мас. %]	Относительное значение ПСХ [%]
0	100
0,2	119,4
0,5	120,8
1,0	118,3

Формула изобретения

1. Композиция для изготовления огнеупорных материалов, отличающаяся тем, что
 5 она включает один или большее количество измельченных огнеупорных компонентов
 и одно или большее количество вяжущих средств, где
 измельченный огнеупорный компонент содержит частицы со средним диаметром
 больше 0,3 мкм и
 вяжущее средство выбрано из группы, включающей
 10 от 0,05 до 50 мас.% очень тонкоизмельченного вяжущего средства, содержащего
 частицы со средним диаметром, равным от 10 нм до 0,3 мкм, выбранного из группы,
 включающей оксид алюминия, диоксид титана, диоксид циркония и/или смешанные
 оксиды указанных выше оксидов,
 15 от 0 до 20 мас.% неорганического вяжущего средства,
 от 0 до 20 мас.% гидравлически твердеющего вяжущего средства,
 от 0 до 15 мас.% органического не содержащего кремния вяжущего средства
 и композиция дополнительно содержит от 3 до 15 мас.% воды, где
 20 доля измельченного огнеупорного компонента равна 100, и выраженные в
 процентах содержания других материалов в композиции выражаются в пересчете на
 измельченный компонент.
2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что сумма содержаний измельченного
 компонента и очень тонкоизмельченных вяжущих средств составляет не менее 70
 25 мас.% в пересчете на полное количество композиции.
3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что очень тонкоизмельченным вяжущим
 средством является оксид алюминия, или диоксид титана, или диоксид циркония.
4. Композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что очень
 30 тонкоизмельченное вяжущее средство обладает частицами со средним диаметром,
 равным от 40 до 300 нм.
5. Композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что очень
 тонкоизмельченное вяжущее средство получено по пирогенной методике.
6. Композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что измельченный
 35 огнеупорный компонент представляет собой одно или большее количество
 соединений, выбранных из группы, включающей оксид алюминия, оксид магния,
 алюминат магния, диоксид циркония, оксид кальция, диоксид кремния, силикат
 магния, силикат кальция, силикат циркония, муллит, алюминат кальция, карбид
 40 кремния, нитрид кремния, SiAlON, нитрид алюминия, оксинитрид алюминия и оксид
 хрома.
7. Композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что содержание
 неорганических вяжущих средств в композиции составляет до 5 мас.%.
8. Композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что содержание
 45 гидравлических вяжущих средств в композиции составляет до 5 мас.%.
9. Композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что содержание
 органических не содержащих кремния вяжущих средств в композиции составляет до 5
 мас.%.
10. Композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что она содержит от 0,1
 50 до 4 мас.% пирогенного оксида алюминия, обладающего частицами со средним
 диаметром, равным от 40 до 300 нм, содержит от 3 до 15 мас.% воды и не содержит
 неорганических, гидравлических и органических не содержащих кремния вяжущих

средств.

11. Способ изготовления композиции по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что
измельченный огнеупорный компонент и очень тонкоизмельченное вяжущее средство
смешивают, если это необходимо, то в присутствии воды, неорганических,
5 гидравлических и/или органических не содержащих кремния вяжущих средств.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что очень тонкоизмельченное вяжущее
средство прибавляют в форме водной дисперсии.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что водная дисперсия содержит добавки для
10 регулирования рН и/или увеличения дзета-потенциала.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что водная дисперсия обладает
содержанием очень тонкоизмельченного вяжущего средства, равным не менее 15
мас.%.
15

15. Способ изготовления сырца, отличающийся тем, что композицию по любому из
пп.1-10 уплотняют при температурах от 10 до 50°C и затем при температурах от
более 50°C до 200°C путем сушки и/или путем прибавления коагулирующего агента.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что содержание коагулирующего агента
составляет от 0,05 до 5 мас.% в пересчете на композицию.

17. Способ по п.15 или 16, отличающийся тем, что коагулирующим агентом
20 является оксид магния.

18. Сырец, получаемый способом по любому из пп.15-17.

19. Способ изготовления формованных и неформованных огнеупорных
материалов, отличающийся тем, что сырец по п.18 обрабатывают при температурах
25 от более 200°C до 2000°C.

20. Способ изготовления формованных и неформованных огнеупорных
материалов, отличающийся тем, что композицию по любому из пп.1-10 уплотняют
при температурах от 10 до 50°C и затем при температурах от более 50 до 200°C путем
30 сушки и/или путем прибавления коагулирующего агента и уплотненный продукт
обрабатывают при температурах от более 200 до 2000°C.

35

40

45

50