



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0718264-3 A2



(22) Data de Depósito: 19/09/2007
(43) Data da Publicação: 05/03/2014
(RPI 2252)

(51) Int.Cl.:
C04B 35/04
C04B 35/10
C04B 35/443
C04B 35/66

(54) Título: PREPARAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE
MATERIAIS REFRAATÓRIOS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 02/11/2006 DE 10 2006 051 661.3

(73) Titular(es): Evonik Degussa Gmbh

(72) Inventor(es): Christoph Batz-Sohn, Christoph Tontrup,
Tadeusz Von Rymon Lipinski, Wolfgang Lortz

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007059897 de
19/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/052844de
08/05/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PREPARAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS REFROTÁRIOS"**.

A presente invenção refere-se a uma preparação para produção de materiais refratários e também à produção dos mesmos. A invenção se refere ainda a um corpo verde que pode ser obtido por meio da preparação. A invenção se refere ainda a um processo para produção de um material refratário usando a preparação do corpo verde.

Os materiais refratários são produtos cerâmicos que são usados para a proteção contra altas temperaturas em diversas instalações industriais. Os principais clientes de materiais refratários são as indústrias de aço, vidro, cimento e metais não-ferrosos. Dependendo da produção e da tecnologia usada, os materiais refratários são empregados na forma de produtos modelados ou não-modelados.

Para produzir produtos modelados, por exemplo, tijolos, matérias-primas tendo diferentes tamanhos de partículas são processadas, de modo a produzir uma composição de prensagem, sendo esta prensada de modo axial ou isostático, algumas vezes, sob pressões acentuadamente altas, em adequados moldes de prensagem. Os produtos compactos acabados são depois passados para etapas posteriores de processo, como, por exemplo, secagem e queima.

Outra técnica para a produção de componentes acabados é a fusão de matérias-primas que tenham sido processadas para produzir uma argila líquida. A argila líquida é introduzida dentro de adequados moldes de fundição, sendo então consolidada para formar um corpo sólido. Após a remoção do molde, o corpo verde pode ser passado para etapas de processo posteriores, tais como, secagem e queima.

No caso de produtos refratários não-moldados, as matérias-primas são processadas para se obter a desejada consistência e instaladas no local como uma composição que pode ser fundida, causadora de impacto ou de pressionamento, para produzir uma camada refratária (forro).

No processamento de matérias-primas refratárias, diversos aditivos e agentes auxiliares são empregados. Os aglutinantes são aqui de gran-

de importância.

No caso de produtos moldados, os aglutinantes garantem uma suficiente resistência dos corpos verdes, de modo que estes possam ser manipulados e levados para etapas subseqüentes de processo.

5 Nos materiais refratários não-moldados, também, adequados aglutinantes desempenham um importante papel. Eles proporcionam à composição inicial uma necessária resistência após a cura, dessa forma, tornam a instalação de possíveis forros refratários livre de defeitos.

10 Os aglutinantes orgânicos convencionais, tais como, derivados de celulose, licor de sulfito, alcatrão, piche, resinas, em particular, resinas fenólicas, se decompõem ou se volatilizam sob temperaturas acima de cerca de 250°C e, assim, aumentam a porosidade e suscetibilidade à corrosão. Além disso, isso ocasiona um "vácuo de resistência" sob temperaturas inferiores a 1000°C. Nessa faixa de temperatura os materiais apresentam, caso
15 exista, uma resistência mecânica bastante reduzida.

 Quando convencionais aglutinantes inorgânicos são usados, como, por exemplo, ácido fosfórico, soluções aquosas de sais, silicato de sódio e óxidos de sílica, a introdução de substâncias estranhas pode ocasionar uma indesejável contaminação do produto produzida pela fusão ou queima,
20 por exemplo, o aço, que está em contato com o material refratário. Além disso, poderá ocorrer uma deterioração na resistência à corrosão e nas propriedades termomecânicas do material refratário.

 No caso dos aglutinantes hidráulicos, como, por exemplo, os cimentos, particularmente, os cimentos refratários baseados em aluminato de cálcio e aluminas hidratáveis, uma desvantagem é que os mesmos se
25 decompõem na faixa de temperatura inferior a 1000°C, resultando que a resistência mecânica é acentuadamente reduzida (ocorrência de um vácuo de resistência). A introdução de CaO externo dentro da microestrutura do material pode ocasionar uma deterioração na resistência à corrosão e nas propriedades
30 termomecânicas.

 Um objeto da invenção foi a provisão de uma preparação que não proporcione o surgimento das desvantagens acima mencionadas do

estado da técnica, na produção de materiais refratários. Assim, a preparação deve, em particular, possibilitar a redução da quantidade de tradicionais aglutinantes ou dispensar inteiramente esses aglutinantes.

A invenção proporciona uma preparação para a produção de materiais refratários, os quais compreendem um ou mais componentes refratários particulados e um ou mais aglutinantes, em que:

- o componente refratário particulado apresenta um diâmetro médio de partícula $> 0,3 \mu\text{m}$, e

- o aglutinante é selecionado de:

- de 0,05 a 50% em peso de um aglutinante muito finamente particulado, tendo um diâmetro médio de partícula de 10 nm a $0,3 \mu\text{m}$, selecionado do grupo que consiste em óxido de alumínio, dióxido de titânio, dióxido de zircônio e/ou óxidos mistos dos óxidos acima mencionados,

- de 0 a 20% em peso de um aglutinante inorgânico;

- de 0 a 20% em peso de um aglutinante de pega hidráulica;

- de 0 a 15% em peso de um aglutinante orgânico, isento de silício;

- e a preparação contém adicionalmente de 0 a 35% em peso de água, em que a proporção do componente refratário particulado é igual a 100 e as percentagens dos materiais adicionais na preparação são baseadas no componente particulado.

A expressão "a proporção do componente refratário particulado é igual a 100 e as percentagens dos materiais adicionais na preparação são baseadas no componente particulado" é entendida com o significado de que as proporções dos componentes na composição não são baseadas na composição em si, mas, na proporção do componente refratário particulado, que é estabelecida como 100. Por exemplo, a quantidade do componente refratário particulado na composição é de 150 g e a quantidade do aglutinante muito finamente particulado é de 30% em peso, o que corresponde a 45 g.

A soma do componente refratário particulado e do aglutinante muito finamente particulado na preparação da invenção é, preferivelmente, de pelo menos 70% em peso, particularmente e preferivelmente, de pelo

menos 85% em peso, baseado na quantidade total da preparação.

O aglutinante muito finamente particulado presente na preparação da invenção apresenta um diâmetro médio de partícula variando de 10 nm a 0,3 μm . No caso de materiais mais grossos, a intensidade verde que pode ser alcançada diminui acentuadamente na mesma quantidade adicionada. Foi descoberto que diâmetros bastante pequenos podem apresentar desvantagens no material refratário futuro. Partículas tendo um diâmetro médio de partícula variando de 40 a 300 nm foram consideradas como satisfatoriamente adequadas. Se as partículas estiverem presentes na forma agregada, o diâmetro médio de partícula é o diâmetro médio agregado. O diâmetro médio de partícula ou diâmetro médio agregado pode ser determinado, por exemplo, por meio de dispersão dinâmica da luz.

A proporção do aglutinante muito finamente particulado pode, preferivelmente, ser de 0,1 a 20% em peso e, particularmente e preferivelmente, de 0,1 a 3% em peso.

Uma preparação de acordo com a invenção, contendo óxido de alumínio ou dióxido de titânio ou dióxido de zircônio como aglutinante muito finamente particulado, pode ser preferida. O aglutinante muito finamente particulado pode ser também uma combinação de óxido de alumínio e dióxido de titânio, ou óxido de alumínio e dióxido de zircônio, ou óxido de alumínio e um óxido misto de óxido de alumínio e dióxido de titânio, ou óxido de alumínio e um óxido misto de óxido de alumínio e dióxido de zircônio, ou óxido de alumínio e um óxido misto de dióxido de titânio e dióxido de zircônio; ou óxido de alumínio e dióxido de titânio e dióxido de zircônio; ou dióxido de titânio e dióxido de zircônio, ou dióxido de titânio e um óxido misto de óxido de alumínio e dióxido de titânio, ou dióxido de titânio e um óxido misto de óxido de alumínio e dióxido de zircônio, ou dióxido de titânio e um óxido misto de dióxido de titânio e dióxido de zircônio; ou dióxido de zircônio e um óxido misto de óxido de alumínio e dióxido de titânio, ou dióxido de zircônio e um óxido misto de óxido de alumínio e dióxido de zircônio, ou dióxido de zircônio e um óxido misto de dióxido de titânio e dióxido de zircônio.

Em princípio, a origem dos óxidos metálicos não é limitada, des-

de que o diâmetro médio de partícula se situe na faixa de 10 nm a 0,3 μm . Assim, por exemplo, os produtos produzidos por precipitação ou por processos de sol-gel podem estar presentes na preparação. Estes incluem, por exemplo, óxido de alumínio que pode ser disperso, na forma de boemita (por exemplo, Disperal HP 14/2, produzido pela Sasol).

Foi descoberto ser vantajoso se utilizar, em particular, preparações que contenham óxidos de alumínio, dióxidos de titânio ou dióxidos de zircônio pirogênicos, para a produção de materiais refratários.

Na presente invenção, óxidos pirogênicos são óxidos de alumínio, dióxidos de titânio e óxidos mistos de alumínio-titânio, que podem ser obtidos mediante hidrólise de chama e/ou oxidação de chama e são produzidos mediante hidrólise e/ou oxidação de compostos metálicos na fase gasosa, em uma chama, em geral, uma chama de hidrogênio/oxigênio. Na presente invenção, partículas primárias não-porosas finamente divididas são inicialmente formadas e, no seguinte curso da reação, elas crescem juntas para formar agregados, estes podendo se aglomerar para formar aglomerados. As partículas primárias são acentuadamente isentas de poros e apresentam locais ácidos ou básicos nas suas superfícies. A área superficial BET dessas partículas primárias se situa na faixa de 5 a 600 m^2/g , com a área superficial BET do óxido de alumínio, dióxido de titânio, dióxido de zircônio e óxidos mistos dos mesmos sendo, geralmente, de 20 a 200 m^2/g .

Os óxidos metálicos pirogênicos apresentam uma alta pureza. Em particular, a preparação da invenção pode conter um ou mais óxidos metálicos pirogênicos, tendo um teor de metal alcalino e teor de metal alcalino-terroso de não mais que 0,01% em peso, e/ou um teor de SiO_2 de não mais que 0,2% em peso.

Uma preparação de acordo com a invenção, na qual de 0,05 a 20% em peso de óxido de alumínio pirogênico, tendo uma área superficial BET de 40 a 180 m^2/g e um diâmetro médio agregado de 40 a 300 nm, está presente como único aglutinante muito finamente particulado, pode ser particularmente preferida.

Uma preparação de acordo com a invenção, na qual de 0,1 a

10% em peso de óxido de alumínio pirogênico, tendo uma área superficial BET de 50 a 150 m²/g, preferivelmente, de 50 a 130 m²/g, e um diâmetro médio agregado de 60 a 150 nm, está presente como único aglutinante muito finamente particulado, pode ser particularmente preferida.

5 O componente refratário particulado que está presente na preparação da invenção, pode, preferivelmente, ser selecionado do grupo que consiste em óxido de alumínio, óxido de magnésio, aluminato de magnésio, dióxido de zircônio, óxido de cálcio, dióxido de silício, silicato de magnésio, silicato de cálcio, silicato de zircônio, mulita, aluminato de cálcio, carbetos de
10 silício, nitreto de silício, SiALON, nitreto de alumínio, oxinitreto de alumínio e óxido de cromo. É dada preferência para um tamanho médio de partícula do componente refratário particulado de não mais que 10 µm.

Para melhorar as propriedades dos materiais refratários, a preparação da invenção pode conter aditivos, tais como, pós metálicos de alu-
15 mínio, silício, magnésio, ligas desses metais, carbetos de boro, boretos, nítretos de alumínio, fibras metálicas, fibras de polímeros ou fibras de carbono. Em geral, a proporção desses é de 0,1 a 10% em peso, baseado no componente particulado da preparação. Além disso, carbono livre, tal como, grafite e negro de fumo industrial podem ser adicionados numa proporção inferior a
20 30% em peso, baseado no componente particulado da preparação, para melhorar as propriedades.

A preparação da invenção contém de 0 a 35% em peso de água, o que significa que a preparação pode ser isenta de água. Preferivelmente, a preparação da invenção contém de 3 a 15% em peso de água. Nessa faixa,
25 a preparação apresenta as melhores propriedades de processamento.

A preparação da invenção contém de 0 a 20% em peso de aglutinantes inorgânicos. Adequados aglutinantes inorgânicos podem ser os sais de ácido sulfúrico, sais de ácido clorídrico, sais de ácido fosfórico, cloreto de magnésio, sulfato de magnésio, fosfato de monoalumínio, fosfato de metal
30 alcalino, silicato de metal alcalino, silicato de sódio ou dióxido de silício coloidal. Uma proporção de 0 a 5% em peso é preferida. Particular preferência é dada a uma preparação de acordo com a invenção que seja isenta de a-

glutinantes inorgânicos.

A preparação da invenção contém de 0 a 15% em peso de aglutinantes de pega hidráulica. Preferência é dada a uma proporção de 0 a 5% em peso. Particular preferência é dada a uma preparação de acordo com a invenção que seja isenta de aglutinantes de pega hidráulica.

A preparação da invenção contém de 0 a 15% em peso de aglutinantes orgânicos isentos de silício. Preferência é dada a uma proporção de 0 a 5% em peso. Particular preferência é dada a uma preparação de acordo com a invenção que seja isenta de aglutinantes isentos de silício.

No presente contexto, "isento" significa que a preparação da invenção não contém um aglutinante inorgânico de pega hidráulica ou um aglutinante orgânico isento de silício, mas, os constituintes desta preparação, podem estar presentes como impurezas no aglutinante muito finamente particulado.

A preparação da invenção pode, adicionalmente, conter aditivos na forma de plastificantes, reguladores de cura, dispersantes, substâncias modificadoras de superfície e/ou substâncias reguladoras de pH. Em geral, esses aditivos estão presentes numa proporção de 0,01 a 3% em peso.

Uma preparação particularmente preferida contém de 0,01 a 4% em peso de óxido de alumínio pirogênico, tendo um diâmetro médio de partícula de 40 a 300 nm, e de 3 a 15% em peso de água, sendo isenta de aglutinantes inorgânicos de pega hidráulica e aglutinantes orgânicos isentos de silício.

A invenção proporciona ainda um processo em que o componente refratário particulado e o aglutinante muito finamente particulado são misturados, se apropriado, na presença de água, aglutinantes inorgânicos, aglutinantes de pega hidráulica, aglutinantes isentos de silício e/ou aditivos.

Para a presente finalidade, o termo "mistura" inclui, por exemplo, a mistura de componentes por meio de agitação, dispersão, cisalhamento, agitação ou vibração. As quantidades dos componentes da preparação que são necessárias, são as mesmas que estão presentes na preparação. Os constituintes da preparação são idealmente misturados de forma bastante

homogênea.

Como aglutinante muito finamente particulado, preferência é dada ao uso de óxido de alumínio pirogênico, tendo uma área superficial BET de 50 a 180 m²/g. Óxidos de alumínio pirogênicos particularmente adequados são, por exemplo, AEROXIDE[®] Alu C, AEROXIDE[®] Alu 65, AEROXIDE[®] VP Alu 130, da Degussa; Spectral[®] 51, Spectral[®] 81, Spectral[®] 100, todos da Cabot.

Além disso, um dióxido de titânio pirogênico tendo uma área superficial BET de 40 a 100 m²/g pode, preferivelmente, ser usado.

10 Preferência também é dada para o AEROXIDE TiO₂ P25, da Degussa, e para os dióxidos de titânio divulgados no documento de patente DE-A-102004055165. Estes estão presentes como agregados de partículas primárias, tendo uma área superficial BET de 20 to 200 m²/g, preferivelmente, de 40 a 60 m²/g e de 80 a 120 m²/g, e apresentam uma largura em meia
15 altura, WHH, em nanômetros, da distribuição de tamanho de partículas primárias de:

WHH [nm] = a × BET^f, em que a = 670×10⁻⁹ m³/g, e -1,3 ≤ f ≤ -1,0; e uma proporção de partículas tendo um diâmetro maior que 45 μm, na faixa de 0,0001 a 0,05% em peso.

20 Preferência também é dada para os pós de zircônia divulgados nos documentos de patentes EP-A-717008 e DE-A-102004039139.

No documento de patente EP-A-717008, é divulgado um pó de zircônia pirogênico tendo uma área superficial BET de 20 a 200 m²/g, as partículas primárias de crescimento interno tendo tamanho 7 e 100 nm, uma
25 densidade bruta de 40 a 150 g/l, um número Sears de 1 a 20 ml/2g e um teor de cloreto inferior a 0,6% em peso.

O pó contendo ZrO₂ divulgado no Pedido de Patente da Alemanha, DE-A-102004039139, que apresenta as seguintes características:

- área superficial BET: de 40 a 100 m²/g,
- 30 - d_n = 3 a 30 nm, d_n = média numérica do diâmetro de partícula primária,
- teor de ítrio, calculado como óxido de ítrio, Y₂O₃ e determinado

por análise química, de 5 a 15% em peso, baseado no pó de óxido misto,

- teor de ítrio, de partículas primárias individuais, calculado como óxido de ítrio, Y_2O_3 e determinado por análise TEM-EDX, correspondente ao teor no pó $\pm 10\%$,

5 - teor à temperatura ambiente, determinado por difração de raios X e baseado no pó de óxido misto,

- de óxido de zircônio monoclinico, de <1 a 10% em peso,

- de óxido de zircônio tetragonal, de 10 a 95% em peso,

10 - em que o teor de óxido de zircônio monoclinico após aquecimento à temperatura de $1300^\circ C$ por duas horas é inferior a 1% em peso,

- teor de carbono inferior a $0,2\%$ em peso,

é também particularmente adequado.

As modalidades particulares e as definições dos parâmetros podem ser encontradas no documento de patente DE-A-102004039139.

15 Além disso, um pó contendo ZrO_2 que apresenta as seguintes características:

- área superficial BET: $60 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$,

- diâmetro médio de partícula primária: $< 20 \text{ nm}$,

- parâmetros do agregado:

20 - área superficial média: $< 10000 \text{ nm}^2$,

- diâmetro médio de círculo equivalente: $< 100 \text{ nm}$,

- circunferência média do agregado: $< 700 \text{ nm}$,

- teor em cada caso baseado na quantidade total de pó:

- de dióxido de zircônio (ZrO_2): de 95 a $99,9\%$ em peso,

25 - de dióxido de háfnio (HfO_2): de $0,1$ a 5% em peso,

- de carbono: de 0 a $0,15\%$ em peso,

- de cloreto: de 0 a $0,05\%$ em peso,

- em que a soma das proporções de dióxido de zircônio e dióxido de háfnio é de pelo menos $99,8\%$ em peso,

30 pode ser preferido.

As modalidades particulares e as definições dos parâmetros podem ser encontradas no documento de patente DE-A-102004061698.

O aglutinante muito finamente particulado pode também ser usado na forma de uma dispersão aquosa. Entretanto, é também possível se utilizar o aglutinante muito finamente particulado na forma de uma dispersão, cuja fase líquida consiste, essencialmente ou completamente de, pelo menos, um C₁-C₄ álcool, tal como, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, e/ou um diol, tal como, etilenoglicol. Etilenoglicol é a fase líquida mais preferida.

Em particular, deve ser preferida uma dispersão compreendendo óxido de alumínio ou dióxido de titânio como aglutinante muito finamente particulado e etilenoglicol como fase líquida. Tal dispersão deve ser especialmente útil com uma composição compreendendo óxido de magnésio.

A preferência é dada para sóis e dispersões que contenham partículas não-agregadas coloidais, partículas agregadas precipitadas e/ou partículas pirogênicas. Em particular, estas podem se constituir de um sol de óxido de alumínio não-agregado, de óxido de alumínio agregado precipitado, um óxido de alumínio pirogênico ou um sol de dióxido de titânio não-agregado coloidal, um dióxido de titânio agregado precipitado, um dióxido de titânio pirogênico ou um sol de dióxido de zircônio não-agregado coloidal, um óxido de zircônio agregado precipitado ou um óxido de zircônio pirogênico.

O teor de sólidos da dispersão deve ser bastante alto. O teor, preferivelmente, deve ser de pelo menos 15% em peso, particularmente e preferivelmente, de pelo menos 30% em peso e muito particularmente e preferivelmente de pelo menos 40% em peso.

De modo ideal, a dispersão deve ser estável quanto à gelificação e sedimentação, durante um período de tempo relativamente grande. Isso pode ser obtido, por exemplo, mediante ajuste do pH ou aumento do potencial zeta.

Uma particular preferência é dada para o uso de uma dispersão de óxido de alumínio que apresenta um pH de 3 a 9, e um teor de óxido de alumínio de 35 a 80% em peso, e um diâmetro médio de agregado inferior a 200 nm. Através da dispersão pode ser obtido um pó de óxido de alumínio tendo uma área superficial BET de 40 a 200 m²/g em uma fase aquosa.

Uma preferência muito particular é dada para o uso de uma dispersão de óxido de alumínio que apresenta um pH variando de 6 a 9, e um teor de óxido de alumínio variando de 35 a 65% em peso, e um diâmetro médio de agregado variando de 40 a 150 nm. Mediante dispersão, pode ser
5 obtido um pó de óxido de alumínio tendo uma área superficial BET variando de 50 a 120 m²/g em uma fase aquosa, com pelo menos um ou mais ácidos hidroxicarboxílicos dibásicos, preferivelmente, ácido cítrico, presente como uma solução na dispersão que está sendo adicionada à fase aquosa. Tal dispersão é divulgada no documento pedido de patente da Alemanha, ainda
10 não publicado, DE-A-102005032427.4, de 12 de Julho de 2005.

Adequadamente, dispersões comercialmente disponíveis incluem, por exemplo, NYACOL® AL 20, da Nyacol; CAB-O-SPERSE® PG 003, CAB-O-SPERSE® PG 008, ambos da Cabot; Wesol® D30, da Wesbond; AERODISP® W 630, VP Disp. W 640 ZX, VP Disp. W 630 X, VP Disp. W
15 440, 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, todos da Degussa.

A invenção proporciona ainda um processo para produção de um corpo verde, no qual a preparação da invenção é consolidada sob temperaturas variando de 10 a 50°C e, subsequentemente, sob temperaturas
20 variando de >50°C a 200°C, mediante secagem e/ou mediante adição de um agente de coagulação.

Para tal fim, a preparação da invenção pode ser processada por meio de técnicas comuns de tecnologia de refratários, por exemplo, fundição, vibração, pressionamento ou técnica de impactos.

25 Para a presente finalidade, um agente de coagulação é um agente que efetua a coagulação através do aumento da força iônica, mediante mudança de pH ou através de sua carga superficial, no caso do aglutinante muito finamente particulado. A proporção do agente de coagulação, preferivelmente, é de 0,05 a 10% em peso e, particularmente e preferivelmente, de 0,1 a 5%
30 em peso, baseado no componente particulado da preparação. Um agente de coagulação que é preferivelmente usado é o óxido de magnésio.

A invenção proporciona ainda um corpo verde tendo uma inten-

sidade verde suficientemente alta, a qual é obtida por meio do processo da invenção. O corpo verde apresenta uma satisfatória resistência de borda após a modelagem e um satisfatório comportamento de secagem.

5 A invenção proporciona ainda um processo para produção de corpos refratários modelados e não-modelados, em que o corpo verde de acordo com a invenção é tratado sob temperaturas que variam de 200 a 2000°C.

10 Os corpos refratários modelados e não-modelados podem também ser obtidos mediante um processo em que a preparação é consolidada sob temperaturas que variam de 10 a 50°C e, subsequentemente, sob temperaturas que variam de >50°C a 200°C, mediante secagem e/ou adição de um agente de coagulação, o corpo consolidado sendo tratado sob temperaturas variando de >200°C a 2000°C.

Exemplos

15 Materiais de Partida

Componentes Particulados:

- α -Alumina sinterizada T60, 0,2 a 0,6 mm;
- α -Alumina sinterizada T60, 0 a 0,3 mm;
- α -Alumina sinterizada T60, 0 a 0,045 mm;
- 20 - Alumina calcinada CTC50, todos da ALMATIS;
- MgO sinterizado, 0,5 a 1 mm;
- MgO sinterizado, < 0,125 mm;
- MgO sinterizado, < 63 μ m, todos da NEDMAG.

Aglutinantes muito Finamente Particulados:

25 AEROXIDE® Alu C (na forma de pó), da Degussa;

- Área Superficial Específica (BET): 100 ± 15 m²/g;
- Tamanho médio de partícula principal: 13 nm;
- Densidade Bruta* (valor aproximado) 50 g/l, de acordo com a Norma DIN EN ISO 787/11, de Agosto de 1983;
- 30 - Umidade* < 5,0% em peso, 2 horas à temperatura de 105°C;
- Perda de ignição < 3,0% em peso, 2 horas à temperatura de 1000°C, baseado no material seco, durante 2 horas, à temperatura de

105°C;

- pH: 4,5 a 5,5, numa dispersão a 4%;
- Teor de Al_2O_3 > 99,8% em peso, com base no material que sofreu ignição;

- 5 - Resíduo de peneiração (através de Mocker, 45 μm) < 0,050% em peso, de acordo com a Norma DIN EN ISO 787/18, de Abril de 1984;

Nos exemplos, são usadas as dispersões de óxido de alumínio AERODISP® W 460 ZX (dispersão 1), W 630 (dispersão 2) e VP Disp. W 440 (dispersão 3), todos da Degussa.

- 10 A composição e propriedades dessas dispersões são mostradas na Tabela 1.

Como plastificantes, são usadas a dispersão Alumina ADS e a dispersão Alumina ADW, ambas da ALMATIS,

- 15 Exemplo 1: Comparação dos Tempos de Cura e Resistências das Preparações

- 20 As preparações de acordo com a invenção são obtidas mediante mistura de um componente particulado, compreendendo α -alumina sinterizada T60, 0,2 a 0,6 mm (50% em peso), α -alumina sinterizada T60, 0 a 0,3 mm (20% em peso), α -alumina sinterizada T60, 0 a 0,045 mm (10% em peso), e alumina calcinada CTC 50 (20% em peso), em cada caso, baseado no componente total particulado, com 5% em peso, baseado no componente total particulado, das dispersões 1-3 e completado com água.

- 25 As bateladas nos exemplos são calculadas, de modo que as proporções dos componentes particulados sejam completadas até 100. As proporções dos outros materiais na preparação são baseadas no valor de 100% dos componentes particulados.

- 30 Além disso, é adicionado 1% em peso de um plastificante em cada caso, com a finalidade de reduzir a exigência da quantidade de completação de água, exceto no caso da dispersão 1. A dispersão 1 em si, apresenta propriedades fluidizantes excepcionalmente satisfatórias. A exigência da quantidade de completação de água é virtualmente idêntica em todas as preparações, sendo de cerca de 9 a 10% em peso.

Para controlar o processo de coagulação e, dessa forma, o comportamento da cura, é usado pó fino de MgO (magnésia cáustica, 5% em peso).

5 Após preparação da mistura, a mesma é derramada dentro de moldes e deixada permanecer à temperatura ambiente, em uma atmosfera úmida. Após a cura, as amostras de teste solidificadas são secas à temperatura de 110°C durante 24 horas. Em seguida, é feita uma determinação da resistência compressiva a frio (determinação de CCS) nas amostras de teste secas.

10 A composição, os tempos de cura e os valores de CCS são mostrados na Tabela 2.

Os dados na Tabela 2 mostram que os corpos ligados por meio de dispersões de óxido de alumínio apresentam uma suficiente intensidade verde para manipulação, sem aglutinantes convencionais tendo de ser usados.

Exemplo 2: Influência da Quantidade de Óxido de Alumínio sobre a Resistência de Concretos Refratários

15 Para os experimentos, as preparações tendo o mesmo componente particulado são preparadas como no Exemplo 1. A dispersão 1 é usada como aglutinante. A dispersão é adicionada em quantidades de 2, 3 e 5% em peso, com base no componente particulado. Para controlar o processo de coagulação, é adicionado 2% em peso, com base no componente particulado, de pó fino de MgO (magnésia cáustica). A exigência de quantidade de 20
completação de água é virtualmente idêntica em todas as preparações, sendo cerca de 10% em peso.

25 As preparações que foram derramadas em moldes são secas, conforme descrito no Exemplo 1. Algumas das amostras de teste secas são submetidas à queima, sob temperaturas de 700°C e 1500°C, durante um período de tempo de 2 horas em cada caso.

30 A determinação de CCS foi realizada nas amostras de teste secas e queimadas. Os valores de CCS obtidos são apresentados na Tabela 3.

Um aumento da temperatura de queima é acompanhado por um

aumento na resistência. Um teor mais alto de Al_2O_3 resulta em valores de resistência mais altos.

Exemplo 3: Influência da Quantidade de Óxido de Magnésio sobre a Resistência de Concretos Refratários

5 Para os experimentos, as preparações tendo o mesmo componente particulado são preparadas como no Exemplo 1. A dispersão 1 é usada como aglutinante. A quantidade adicionada é de 3% em peso.

 Para controlar o processo de coagulação, são usados 1 e 2% em peso de um pó fino de MgO (magnésia cáustica). A exigência de quantidade de completação de água é virtualmente idêntica em ambas as misturas, sendo cerca de 10% em peso.

 A secagem das preparações que foram derramadas dentro dos moldes e a subsequente queima é realizada conforme descrito no Exemplo 2. Os valores de CCS obtidos são apresentados na Tabela 4.

15 Os resultados alcançados mostram que uma maior adição de magnésia cáustica na região de queima de baixa temperatura não tem grande influência sobre a resistência dos concretos refratários ligados por meio da dispersão 1. Após a queima à temperatura de $1500^{\circ}C$, um maior teor de MgO melhora a resistência do material.

20 Exemplo 4: Influência da Natureza do Coagulador de MgO sobre o Tempo de Cura e Resistência dos Concretos Refratários

 Para os experimentos, as preparações tendo o mesmo componente particulado são preparadas como no Exemplo 1. A dispersão 1 é usada como aglutinante. A quantidade adicionada é de 5% em peso.

25 Para controlar o processo de coagulação da dispersão, são usados 5% em peso de um pó de MgO, na forma de uma magnésia cáustica e um pó fino de MgO sinterizado (<0.1 mm). A exigência de quantidade de completação de água é virtualmente idêntica em ambas as misturas, sendo cerca de 10% em peso.

30 A secagem das preparações que foram derramadas dentro dos moldes e a subsequente queima é realizada conforme descrito no Exemplo 2. Os valores de CCS obtidos são apresentados na Tabela 5.

Os dados da Tabela 5 mostram que, comparado à magnésia cáustica, uma quantidade menor de MgO sinterizado menos reativo, aumenta de forma significativa o tempo de cura. Os valores de resistência para as amostras de teste contendo MgO sinterizado são inferiores, quando comparado aos valores contendo magnésia cáustica. Os resultados demonstram a possibilidade de controlar o processo de cura por meio da natureza do coagulador de MgO.

Exemplo 5: Influência do Tipo de Aglutinante Al_2O_3 muito Finamente Particulado.

Para os experimentos, as preparações tendo o mesmo componente particulado são preparadas como no Exemplo 1. Como aglutinantes, é feito uso de dispersões de Nyacol AL 20 (20% em peso, matéria seca) e DISPERAL HP 14/2 (25% de matéria seca). Ambas as dispersões são adicionadas em quantidades de 3% em peso, com base no componente particulado. Para controlar o processo de coagulação, são usados 3% em peso, com base no componente finamente particulado, de um pó fino de MgO (magnésia cáustica). A exigência de quantidade de completação de água é virtualmente idêntica em ambas as preparações, sendo cerca de 9% em peso.

As preparações que foram derramadas dentro de moldes são secas conforme descrito no Exemplo 1. Algumas das amostras de teste secas são submetidas à queima sob temperatura de $1500^{\circ}C$, durante um período de tempo de 2 horas, em cada caso.

A determinação de CCS foi realizada em amostras de teste secas e queimadas. Os valores de CCS obtidos são mostrados na Tabela 6.

Comparado com as dispersões 1, 2 e 3, Disperal HP14/2 e Nyacol AL 20 exibem valores de resistência satisfatórios, porém, significativamente inferiores aos das dispersões particularmente preferidas, após a secagem e após a queima à temperatura de $1500^{\circ}C$.

Exemplo 6: Uso de dispersão de Al_2O_3 para Produção de Concretos Refratários de MgO

As preparações de acordo com a invenção, para produção de um concreto refratário de MgO, são obtidas mediante mistura de um compo-

nente particulado compreendendo MgO sinterizado, 0,5 a 1 mm (50% em peso), MgO sinterizado < 0,125 mm (30% em peso) e MgO sinterizado < 63 μm (20% em peso), em cada caso, com base no componente particulado, com 3% em peso, com base no componente particulado total, da dispersão 1 e quantidade de completção de água.

Além disso, é adicionado 0,4% em peso de um plastificante para fins de reduzir a exigência de quantidade de completção de água. A exigência de quantidade de completção de água é de cerca de 10% em peso.

Para controlar o processo de coagulação e, dessa forma, o comportamento de cura, é usado pó fino de MgO (magnésia cáustica, 1% em peso).

Após a preparação da mistura, a mesma é derramada dentro de moldes e deixada permanecer à temperatura ambiente em uma atmosfera úmida. Após a cura, as amostras de teste solidificadas são secas a temperatura de 110°C durante 24 horas. Após a secagem, nenhuma fissura que poderia indicar um processo de hidratação do MgO pôde ser encontrada. Algumas das amostras de teste secas são submetidas à queima sob temperatura de 1500°C, com um período de tempo de 2 horas.

Uma determinação de CCS é realizada em amostras de teste secas. Os valores de CCS obtidos são mostrados na Tabela 7.

Os dados na Tabela 7 mostram que uma preparação de acordo com a invenção pode ser usada para produção de concretos refratários de MgO, que são isentos de aglutinantes convencionais.

Exemplo 8: Influência sobre a Resistência de Tijolos de Espinel, usando um Aglutinante muito Finamente Particulado

As preparações de acordo com a invenção são obtidas mediante mistura de aluminato de magnésio e 0,2, 0,5 e 1,0% em peso de AEROXIDE Alu C. A Tabela 8 mostra o aumento relativo da resistência compressiva a frio (CCS). Pode ser observado que um aumento de uma parte do aglutinante muito finamente particulado proporciona uma adicional resistência aos tijolos de espinel, alcançando um valor ótimo de cerca de 5% em peso.

A preparação de acordo com a invenção torna possível produzir

produtos refratários não-moldados (composições de tamponamento, concretos refratários que circulam sem ajuda) e produtos moldados (tijolos, peças acabadas) tendo propriedades significativamente aperfeiçoadas (melhores propriedades mecânicas, melhor resistência à formação de escórias).

5 Na produção do corpo verde, a redução na exigência de quantidade de completação de água é vantajosa, conquanto que o corpo verde em si apresente as vantagens de satisfatória estabilidade de borda, após a modelagem e aperfeiçoado comportamento de secagem.

10 Os produtos refratários obtidos por meio da preparação da invenção exibem materiais de alta densidade e, como resultado, uma aperfeiçoada capacidade de sinterização, resistência mecânica e resistência à corrosão.

15 Os aglutinantes muito finamente particulados presentes na preparação da invenção servem como um aglutinante permanente, sem que haja um vácuo de resistência para os produtos refratários moldados, isoladamente ou em combinação com aglutinantes orgânicos e inorgânicos tradicionais.

20 Os aglutinantes muito finamente particulados presentes na preparação da invenção servem como um aglutinante permanente, sem que haja um vácuo de resistência para os produtos refratários não-moldados, produtos refratários, em particular, para composições e concretos que são de baixo teor de cimento/isentas de cimento, de baixo teor de aglutinantes inorgânicos/isentas de aglutinantes inorgânicos, e/ou de baixo teor de aglutinantes orgânicos/isentas de aglutinantes orgânicos.

25 Tabela 1: Composição e Valores Analíticos de Dispersões de Óxido de Alumínio

Dispersão	Teor de Sólidos	pH ^{a)}	Viscosidade	Diâmetro médio do Agregado
	% em peso		mPas ^{b)}	µm
1	60	6 - 9	≤ 2000	0,08
2	30	3 - 5	≤ 2000	0,14
3	40	3 - 5	≤ 1000	0,12

a) com base na Norma EN ISO 787-9;

b) medido de acordo com a Norma DIN EN ISO 3219, com uma velocidade de cisalhamento de $100 \text{ s}^{-1}/23^{\circ}\text{C}$.

Tabela 2: Composição e Propriedades das Preparações do Exemplo 1

Aglutinante	Água	Plastificantes ²⁾	MgO ³⁾	Tempo Cura	CCS ⁴⁾
	% em peso	% em peso	% em peso	(min)	MPa
Dispersão 1	9	-	5	10	11
Dispersão 2	9	1	1	15	3,6
Dispersão 3	9,5	1	1	35	4,5

5

1) Exemplo Comparativo;

2) Proporção de 3:1 de Dispersante de Alumina ADW para Dispersante de Alumina ADS;

3) Agente de Coagulação;

4) Resistência Compressiva a Frio (Norma DIN EN 9935)

10

Tabela 3: Valores de CCS de Amostras de Teste tendo Diferentes Quantidades de Óxido de Alumínio Adicionado

Quantidade adicionada de Dispersão 1	Igual a uma Quantidade de Aglutinante muito Finamente Particulado	110°C	700°C	1500°C
2% em peso	1,2% em peso	3,0	4,1	56,2
3% em peso	1,8% em peso	4,9	6,5	78,7
5% em peso	3% em peso	7,9	9,4	75,0

Tabela 4: Valores de CCS de Amostras de Teste tendo Diferentes Quantidades de Magnésia Cáustica Adicionada

Quantidade de MgO adicionado	CCS (MPa)		
	110°C	700°C	1500°C
1	4,4	5,3	64,1
2	4,9	6,5	78,7

Tabela 5: Tempo de Cura e Valores de CCS de Amostras de Teste tendo Diferentes Adições de MgO

Agente de Coagulação	Tempo de Cura (min)	CCS (MPa)		
		110°C	700°C	1500°C
Magnésia Cáustica	10	11	12,4	79,6
MgO Sinterizado <0,1 mm	370	7,7	7,9	57,0

Tabela 6: Valores de CCS de Amostras de Teste contendo Diferentes Dispersões

Dispersão	CCS (MPa)	
	110°C	1500°C
DISPERAL HP14/2	1,5	20,9
Nyacol AL 20	2,6	23,4

- 5 **Tabela 7:** Valores de CCS de Amostras de Teste de um Concreto Refratário de MgO

Material	CCS (MPa)	
	110°C	1500°C
Concreto refratário de MgO	5,1	45,7

Tabela 8: Influência sobre a Resistência de Tijolos de Espinel

AEROXIDE Alu C [% em peso]	CCS relativa [%]
0	100
0,2	119,4
0,5	120,8
1,0	118,3

REIVINDICAÇÕES

1. Preparação para a produção de materiais refratários, caracterizada pelo fato de compreender um ou mais componentes refratários particulados e um ou mais aglutinantes, em que:

5 - o componente refratário particulado apresenta um diâmetro médio de partícula $> 0,3 \mu\text{m}$, e

 - o aglutinante é selecionado de:

 - de 0,05 a 50% em peso de um aglutinante muito finamente particulado, tendo um diâmetro médio de partícula de 10 nm a $0,3 \mu\text{m}$, selecionado do grupo que consiste em óxido de alumínio, dióxido de titânio, dióxido de zircônio e/ou óxidos mistos dos óxidos acima mencionados,

10

 - de 0 a 20% em peso de um aglutinante inorgânico;

 - de 0 a 20% em peso de um aglutinante de pega hidráulica;

 - de 0 a 15% em peso de um aglutinante orgânico, isento de silício;

15

 - e a preparação contém adicionalmente de 0 a 35% em peso de água, em que a proporção do componente refratário particulado é igual a 100 e as percentagens dos materiais adicionais na preparação são baseadas no componente particulado.

20

2. Preparação, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a soma do componente particulado e dos aglutinantes muito finamente particulados é de pelo menos 70% em peso, com base na quantidade total da preparação.

25

3. Preparação, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o aglutinante muito finamente particulado é óxido de alumínio ou dióxido de titânio ou dióxido de zircônio.

4. Preparação, de acordo com as reivindicações 1 ou 3, caracterizada pelo fato de que o aglutinante muito finamente particulado apresenta um diâmetro médio de partícula variando de 40 a 300 nm.

30

5. Preparação, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o aglutinante muito finamente particulado foi produzido pirogenicamente.

6. Preparação, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o componente refratário é um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em óxido de alumínio, óxido de magnésio, aluminato de magnésio, dióxido de zircônio, óxido de cálcio, dióxido de silício, silicato de magnésio, silicato de cálcio, silicato de zircônio, mulita, aluminato de cálcio, carbeto de silício, nitreto de silício, SiALON, nitreto de alumínio, oxinitreto de alumínio e óxido de cromo.

7. Preparação, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a proporção de água na preparação varia de 3 a 15% em peso.

8. Preparação, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a proporção de aglutinantes inorgânicos na preparação varia de 0 a 5% em peso.

9. Preparação, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que a proporção de aglutinantes de pega hidráulica na preparação varia de 0 a 5% em peso.

10. Preparação, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que a proporção de aglutinantes orgânicos isentos de silício na preparação varia de 0 a 5% em peso.

11. Preparação, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de conter de 0,1 a 4% em peso de óxido de alumínio pirogênico, tendo um diâmetro médio de partícula variando de 40 a 300 nm, de 3 a 15% em peso de água, sendo isenta de aglutinantes inorgânicos de pega hidráulica e de aglutinantes orgânicos isentos de silício.

12. Processo para preparar uma preparação como definida em quaisquer das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o componente refratário particulado e o aglutinante muito finamente particulado são misturados, se apropriado, na presença de água, aglutinantes inorgânicos de pega hidráulica e aglutinantes orgânicos isentos de silício

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o aglutinante muito finamente particulado é adicionado na forma de uma dispersão aquosa.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a dispersão aquosa contém aditivos para ajuste do pH e/ou para aumento do potencial zeta.

5 15. Processo, de acordo com as reivindicações 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que a dispersão aquosa apresenta um teor de aglutinante muito finamente particulado de pelo menos 15% em peso.

10 16. Processo para produção de um corpo verde, caracterizado pelo fato de que a preparação como definida em quaisquer das reivindicações 1 a 11, é consolidada sob temperaturas variando de 10 a 50°C e, subsequentemente, sob temperaturas variando de >50°C a 200°C, mediante secagem e/ou adição de um agente de coagulação.

15 17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a proporção de agente de coagulação é de 0,05 a 5% em peso, com base no peso da preparação.

15 18. Processo, de acordo com as reivindicações 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que o agente de coagulação é óxido de magnésio.

19. Corpo verde, o qual pode ser obtido pelo processo como definido em quaisquer das reivindicações 16 a 18.

20 20. Processo para produzir corpos refratários moldados ou não-moldados, caracterizado pelo fato de que o corpo verde como definido na reivindicação 19, é tratado sob temperaturas variando de >200°C a 2000°C.

25 21. Processo para produzir corpos refratários moldados ou não-moldados, caracterizado pelo fato de que a preparação como definido em quaisquer das reivindicações 1 a 11, é consolidada sob temperaturas variando de 10 a 50°C e, subsequentemente, sob temperaturas variando de >50°C a 200°C, mediante secagem e/ou adição de um agente de coagulação, o corpo consolidado sendo tratado sob temperaturas variando de >200°C a 2000°C.

RESUMO

Patente de Invenção: "**PREPARAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS REFRAATÓRIOS**".

5 A presente invenção refere-se a uma preparação para a produção de materiais refratários, caracterizada pelo fato de compreender um ou mais componentes refratários particulados e um ou mais aglutinantes, em que:

- o componente refratário particulado apresenta um diâmetro médio de partícula $> 0,3 \mu\text{m}$, e

10 - o aglutinante é selecionado de:

- de 0,05 a 50% em peso de um aglutinante muito finamente particulado, tendo um diâmetro médio de partícula de 10 nm a $0,3 \mu\text{m}$, selecionado do grupo que consiste em óxido de alumínio, dióxido de titânio, dióxido de zircônio e/ou óxidos mistos dos óxidos acima mencionados,

15 - de 0 a 20% em peso de um aglutinante inorgânico;

- de 0 a 20% em peso de um aglutinante de pega hidráulica;

- de 0 a 15% em peso de um aglutinante orgânico, isento de silício;

20 - e a preparação contém adicionalmente de 0 a 35% em peso de água, em que a proporção do componente refratário particulado é igual a 100 e as percentagens dos materiais adicionais na preparação são baseadas no componente particulado.