República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0907498-8 B1**

**(22) Data do Depósito:** 30/01/2009

**(45) Data de Concessão:** 26/03/2019

**(54) Título:** MATÉRIA-PRIMA PARA REFRATÁRIO DE ZIRCÔNIA/MULITA E PLACA/TIJOLO

**(51) Int.Cl.:** C04B 35/657; B22D 11/10; C04B 35/48.

**(30) Prioridade Unionista:** 30/01/2008 JP 2008-019173.

**(73) Titular(es):** KROSAKIHARIMA CORPORATION.

**(72) Inventor(es):** MASAKO TAKENAMI; KEIICHIRO AKAMINE.

**(86) Pedido PCT:** PCT JP2009051632 de 30/01/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2009/096550 de 06/08/2009

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 30/07/2010

**(57) Resumo:** MATÉRIA-PRIMA PARA REFRATÁRIO DE ZIRCÔNIAJMULITA E PLACA/TIJOLO É provida uma matéria-prima para refratários de zircônia/mulita com excelente resistência a corrosão por FeO, CaO, etc., que é menos propenso a sofrer alteração ou deterioração estrutural sob condições de altas temperaturas, com uma baixa taxa de expansão térmica, e combinando resistência ao choque térmico com resistência a corrosão. A matéria-prima para refratários de zircônia/mulita compreende cristais de zircônia e mulita como os componentes principais, com o restante sendo coríndon e/ou uma matriz vítrea, e inclui cristais eutéticos de zircônia com um diâmetro de grão cristalino de 1,0 mi ou menos. No material, os cristais de zircônia têm um diâmetro de grão cristalino máximo de 30 Jl1ll ou menos e o teor da matriz vítrea é 5% em peso ou menos. O material tem uma composição química compreendendo 309-55% em peso de Zr02, 30-55% em peso de A}z03 e 10- 25% em peso de Si02, e tem um diagrama de fases A}z03-Zr0z-Si02 no qual cada componente químico está dentro da região de cristais primários para o ZrO2.

"MATÉRIA-PRIMA PARA REFRATÁRIO DE ZIRCÔNIA/MULITA E PLACA/TIJOLO"

DESCRIÇÃO

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção diz respeito a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita que pode ser utilizada como uma matéria-prima de refratário para produtos refratários e cerâmicos e, particularmente, que pode ser obtida por meio de um processo de fusão e adequada como matéria-prima para um produto refratário para lingotamento contínuo, tal como uma placa/tijolo ou uma válvula, e a uma placa/tijolo que usa a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] Nos campos de ferro e aço, metais não ferrosos, cimento, incineradores, fornos de fusão de cinza, etc., produtos refratários são amplamente empregados, e uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita é normalmente usada como uma matéria-prima para os produtos refratários. Particularmente, ela é amplamente usada como uma matéria-prima de refratário para uma placa/tijolo ou um bico a ser usado em um dispositivo de válvula gaveta para controlar a vazão de aço fundido durante lingotamento contínuo de aço.

[003] Em geral, uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita é produzida industrialmente por meio de um processo de fusão projetado para fundir uma mistura de zircão e alumina, ou uma mistura de zircônia, sílica e alumina, usando um forno a arco elétrico, ou similares. A matéria-prima de refratário de zircônia-mulita compreende uma fase mineral que consiste basicamente em zircônia cristalina e mulita, em que grãos cristalinos da zircônia cristalina são dispersos em uma microestrutura de um produto refratário para impedir o desenvolvimento trincas. Além do mais, considera-

se que tem excelente resistência ao choque térmico, em virtude de sua baixa taxa de expansão térmica, comparado com outras matérias-primas de refratário tal como alumina.

[004] Em zircônia-mulita típica, grãos cristalinos de zircônia cristalina incluem um cristal relativamente grande (cristal primário de zircônia) com um tamanho de grão de cerca de 100 μm, que é precipitado com uma fase primária durante o resfriamento depois da fusão, e um cristal relativamente pequeno (cristal eutético de zircônia) com um tamanho de grão de cerca de 10 μm ou menos, que se precipita em um ponto eutético em um estágio final do resfriamento. Como para o cristal primário de zircônia a ser precipitado como uma fase primária, depois que um cristal semente é precipitado em um estágio inicial do resfriamento, o cristal crescerá durante o resfriamento, e assim ele é formado como um cristal relativamente grande com um tamanho de grão de cerca de 100 μm. Como para o cristal eutético de zircônia a ser precipitado em um ponto eutético, uma fase líquida é cristalizada no último estágio do resfriamento em um momento, e assim o crescimento cristalino não é promovido, e assim ele é formado como um cristal fino com um tamanho de grão de cerca de 10 μm ou menos.

[005] Como para a mulita, a precipitação é iniciada depois que o cristal primário de zircônia se precipita, e o cristal precipitado cresce até cerca de 100 μm durante o resfriamento. Existe uma matriz vítrea para preencher a folga entre os cristais.

[006] Em uma microestrutura como esta, os cristais primários de zircônia e a mulita existem como cristais relativamente grandes, e assim a matriz vítrea como uma parte de sua matriz consistindo basicamente em $SiO_2$, e a folga torna-se maior.

[007] Por exemplo, como um produto refratário usando uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita como este, um produto refratário para lingotamento contínuo está descrito no documento de patente 1 seguinte, que

usa uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita com uma fase mineral consistindo basicamente em mulita e badeleíta (zircônia cristalina) e compreendendo, como componentes químicos, 30 a 80% em peso de $Al_2O_3$, 10 a 65% em peso de $ZrO_2$ e 5 a 25% em peso de $SiO_2$. O produto refratário usando esta matéria-prima de refratário de zircônia-mulita está descrito com uma baixa taxa de expansão térmica e excelente resistência a corrosão.

[008] Adicionalmente, o produto refratário para lingotamento contínuo está descrito no documento de patente 2 seguinte, que contém alumina-zircônia eletrofundida, em que o diâmetro médio de cristais primários de alumina é na faixa de 5 a 70 μm, e zircônia é contida em um teor de 5 a 43% em peso. Nela, está descrito que, se o diâmetro médio de cristais de alumina a se precipitarem como fases primárias for estabelecido na faixa de 5 a 70 μm, os cristais primários de alumina e cristais eutéticos de alumina-zircônia serão misturados finamente e de forma complexa, de forma que a energia necessária para trincamento de grão de alumina-zircônia eletrofundida torna-se maior, e assim a resistência ao choque térmico é melhorada, comparada com uma matéria-prima de alumina-zircônia convencional.

[009] Um material refratário a base de alumina-zircônia-sílica fundido está descrito no documento de patente 3 seguinte, que tem uma microestrutura básica consistindo em cristais de coríndon, cristais de badeleíta (zircônia cristalina) e uma matriz vítrea, em que o material refratário contém: como componentes químicos e em% em peso com base em óxido, $ZrO_2$ em um teor de 25 a 32%; $Al_2O_3$ em um teor de 55 a 67%; $SiO_2$ em um teor de 5 a 12%; $P_2O_5$ em um teor de 0,05 a 0,5%; $B_2O_3$ em um teor de 0,05 a 0,5%; e $Na_2O$ e $K_2O$ em um teor individual de 0,1 a 0,5% e em um teor total de 0,6% ou menos. Nela está descrito que $NaO_2$ e $K_2O$ como componentes químicos são contidos em um teor individual de 0,1 a 0,5% e um teor total de 0,6% ou menos para atingir um efeito de suprimir a lixiviação de uma matriz vítrea consistindo basicamente em $SiO_2$ durante uso a altas temperaturas, de 1.400

°C ou mais.

Documento de patente 1: JP 56-96775A

Documento de patente 2: JP 200-44327A

Documento de patente 3: JP 10-101439A

REVELAÇÃO DA INVENÇÃO

PROBLEMA A SER SOLUCIONADO PELA INVENÇÃO

[0010] O produto refratário usando a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita descrita no documento de patente 1 é formado como um produto refratário com excelente resistência ao choque térmico e resistência a corrosão. Entretanto, sabe-se que, quando usado com aço de um tipo que tem uma alta concentração de oxigênio no aço, ou aço de um tipo com adição de Ca, o produto refratário sofre desgaste por causa de uma reação entre um componente $SiO_2$ da zircônia-mulita e um componente do aço, tal como FeO ou CaO, para causar deterioração significativa na durabilidade. Além disso, se matéria-prima de refratário de zircônia-mulita for empregada em um produto refratário contendo carbono, e usada em condições de altas temperaturas por um período de tempo prolongado, sua microestrutura será alterada e degradada para causar um problema de deterioração na durabilidade. A causa considerada é que o interior da microestrutura do produto refratário é colocada em uma baixa concentração de oxigênio e uma forte atmosfera redutora, e assim a matriz vítrea consistindo basicamente em $SiO_2$ é reduzida e dissipada como gás SiO, resultando em alteração de zircônia-mulita.

[0011] A matéria-prima de refratário descrita no documento de patente 2 não contém o componente $SiO_2$, e tem uma microestrutura densa, e assim é excelente não somente na resistência a corrosão, mas também na resistência a abrasão. Entretanto, por causa de sua baixa taxa de expansão térmica maior que a da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, é impossível obter um efeito equivalente ao da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita em termos de resistência ao choque térmico.

[0012] A matéria-prima de refratário de zircônia-mulita descrita no documento de patente 3 seguinte contém uma matriz vítrea em um teor de 15 a 20% em peso. Assim, se matéria-prima de refratário de zircônia-mulita for usada em um produto refratário para aço fundido, ela é submetida a desgaste por causa de uma reação com um componente do aço, tal como FeO ou CaO, para causar deterioração significativa na durabilidade, como anteriormente mencionado.

[0013] Portanto, é um objetivo da presente invenção prover uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita que seja excelente em resistência a corrosão pelo FeO, CaO, etc., e menos provável de sofrer alteração e degradação microestrutural em condições de altas temperaturas, sendo ainda de baixa taxa de expansão térmica, de maneira a satisfazer a resistência ao choque térmico e resistência a corrosão exigidos, e que é particularmente ideal como uma matéria-prima de refratário para uso em um produto refratário para lingotamento contínuo, e um tijolo chapa usando a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita.

MEIOS PARA SOLUCIONAR O PROBLEMA

[0014] A fim de solucionar os problemas expostos, por meio de vários estudos com foco em uma microestrutura de matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, os inventores concretizaram a presente invenção.

[0015] Especificamente, a presente invenção provê uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita que é obtida por meio de um processo de fusão. A matéria-prima de refratário de zircônia-mulita compreende zircônia cristalina e mulita como componentes primários, com o restante sendo coríndon e/ou uma matriz vítrea, em que a zircônia cristalina inclui um cristal eutético de zircônia com um tamanho de grão de 1,0 μm ou menos, e a matriz vítrea é contida em um teor de 5% em peso ou menos.

[0016] Em casos onde a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita é produzida por meio de um processo de fusão, a velocidade de

resfriamento durante o resfriamento de uma mistura fundida exerce uma influência no tamanho de grão da matéria-prima de refratário, e um menor tamanho de grão é obtido à medida que a velocidade de resfriamento aumenta. Assim, em uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita que é obtida por meio de um processo de fusão para ter um pequeno cristal eutético de zircônia, qualquer cristal sem ser o cristal eutético de zircônia também diminui o tamanho de grão, que significa que ele tem uma microestrutura densa. Adicionalmente, em uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita onde o cristal eutético de zircônia tem um tamanho de grão de 1,0 μm ou menos, preferivelmente 0,5 μm ou menos, e uma matriz vítrea é contida em um teor de 5% em peso ou menos, e tem uma microestrutura densa, isto é, excelente resistência a corrosão, e uma pequena alteração de volume, isto é, excelente resistência ao choque térmico, comparado com matérias-primas de refratário de zircônia-mulita convencionais. Se o tamanho de grão do cristal eutético de zircônia for maior que 1,0 μm, a microestrutura torna-se menos densa, resultando em resistência a corrosão e resistência ao choque térmico insuficientes.

[0017] A microestrutura densa da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita possibilita impedir alteração microestrutural e degradação quando usado em condições de altas temperaturas por um período de tempo prolongado. Acredita-se que isto se dê em virtude de a microestrutura densa poder suprimir o espalhamento de uma atmosfera fortemente redutora e uma microestrutura de um produto refratário durante o uso.

[0018] Na forma aqui usada, a expressão "cristal eutético de zircônia" significa um cristal de zircônia relativamente pequeno que se precipita em um ponto eutético no último estágio do resfriamento durante a produção da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita por meio de um processo de fusão. Adicionalmente, a expressão "cristal primário de zircônia" significa um cristal de zircônia relativamente grande que se precipita em um estágio inicial

do resfriamento. Os dois tipos de cristais podem ser facilmente distintos um do outro pelo seu tamanho de grão por meio de observação microscópica. Adicionalmente, na observação microscópica, o cristal eutético de zircônia tem uma característica em que é observado como um agregado de cristais finos, e os cristais adjacentes são orientados na mesma direção. Diferentemente, no cristal primário de zircônia, praticamente não existem características direcionais entre os cristais adjacentes. Adicionalmente, em termos de tamanho de grão, o cristal eutético de zircônia tem um tamanho de grão que é cerca de 1/5 ou menos o tamanho de grão máximo do cristal de zircônia.

[0019] Na presente invenção, a expressão "cristal eutético de zircônia com um tamanho de grão de 1,0 μm ou menos" significa que, em um campo de visão de observação microscópica, 95% da área ou mais de cristais de zircônia eutéticos têm um tamanho de grão de 1,0 μm ou menos. Adicionalmente, na presente invenção, a expressão "zircônia cristalina tem um tamanho de grão máximo de 30 μm ou menos" significa que, quando 10 partículas de matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, cada qual com um tamanho de grão de 0,5 a 3 mm, são observadas microscopicamente para medir os respectivos tamanhos de grão de 20 cristais em ordem decrescente de tamanho de grão, o valor médio dos tamanhos de grão medidos é 30 μm ou menos, descrito com mais detalhes a seguir.

[0020] Nesse ínterim, a expressão "zircônia cristalina" significa um corpo cristalino contendo um componente $ZrO_2$ em um teor de 95% em peso ou mais, em que sua morfologia cristalina compreende um ou mais selecionados do grupo que consiste em um sistema monoclínico, um sistema cúbico e um sistema tetragonal. Um motivo é que, quando a zircônia cristalina é parcialmente estabilizada pela incorporação de uma impureza, tal como $Y_2O_3$ ou $TiO_2$, no $ZrO_2$ como uma solução sólida, o cristal estabilizado tem um sistema tetragonal ou um sistema cúbico. Um outro motivo para isto é

que, em um processo de resfriar rapidamente a mistura fundida para produzir a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção, zircônia com um sistema tetragonal em uma região de alta temperatura, de 1.170 °C ou mais, é parcialmente mantida no sistema tetragonal sem uma transição de fase para um sistema monoclínico durante o resfriamento rápido.

[0021] Na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, um menor teor da matriz vítrea provê maior resistência a corrosão pelo FeO ou CaO durante o suo como um produto refratário. Assim, é preferível que não contenha matriz vítrea. Entretanto, desde que o teor da matriz vítrea seja 5% em peso ou menos, o seu efeito negativo é desprezível. Se o teor for maior que 5% em peso, a resistência a corrosão pelo FeO ou CaO é deteriorada, e alternação e deterioração microestrutura da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita por causa da dissipação de um componente $SiO_2$ durante exposição a condições de altas temperaturas por um período de tempo prolongado torna-se significativa para causar deterioração significativa na durabilidade.

[0022] O coríndon na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita pode aumentar a resistência a corrosão pelo metal fundido. Assim, em casos onde a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita é usada para um produto refratário necessário para dar prioridade à resistência a corrosão, um certo teor de coríndon pode ser contido. Caso contrário, se ela for usada para um produto refratário necessário para dar prioridade a resistência ao choque térmico, é preferível minimizar o teor de coríndon na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, ou não conter coríndon. Por exemplo, em casos onde ele é usado como a matéria-prima de refratário para um produto refratário para lingotamento contínuo, é preferível minimizar o teor de coríndon.

[0023] A presente invenção provê adicionalmente uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita que consiste em zircônia cristalina e mulita,

em que a zircônia cristalina inclui um cristal eutético de zircônia com um tamanho de grão de 1,0 μm ou menos.

[0024] Preferivelmente, na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção, a zircônia cristalina tem um tamanho de grão máximo de 30 μm ou menos. Neste caso, sua microestrutura fica mais densa para prover maior resistência a corrosão.

[0025] Preferivelmente, a composição química da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita satisfaz as exigências seguintes: compreende 30 a 55% em peso de $ZrO_2$, 30 a 55% em peso de $Al_2O_3$ e 10 a 25% em peso de $SiO_2$, e cada um dos componentes químicos cai em uma região de fase primária de $ZrO_2$ em um diagrama de fases do sistema $Al_2O_3$-$ZrO_2$-$SiO_2$.

[0026] A matéria-prima de refratário de zircônia-mulita que satisfaz as exigências apresentadas tem um menor tamanho de grão de zircônia e uma microestrutura mais densa, que provê maior resistência ao choque térmico e resistência a corrosão. Considera-se que isto se dá em virtude de, na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita que satisfaz as exigências citadas, no curso do resfriamento de uma mistura fundida durante produção, cristais primários de zircônia primeiramente se precipitam e então mulita e coríndon sequencialmente se precipitam nesta ordem, que suprime a formação excessiva de coríndon e vidro.

[0027] A região de fase primária 1 de $ZrO_2$ está mostrada no diagrama de fases do sistema $Al_2O_3$-$ZrO_2$-$SiO_2$ da figura 1. Na figura 1, a linha A indica que o teor de $ZrO_2$ é 30% em peso e a linha B indica que o teor de $ZrO_2$ é 55% em peso. A linha C indica que o teor de $Al_2O_3$ é 30% em peso e a linha D indica que o teor de $Al_2O_3$ é 55% em peso. A linha E indica que o teor de $SiO_2$ é 10% em peso e a linha F indica que o teor de $SiO_2$ é 25% em peso.

[0028] Se o teor de $ZrO_2$ na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita for menor que 30% em peso, a formação de microtrincas em uma matriz durante a transição de fases da zircônia cristalina é deteriorada e causa

deterioração no efeito de reduzir o módulo elástico de um produto refratário. Se o teor for maior que 55% em peso, a influência da transição de fases da zircônia cristalina nas características de alteração de volume aumenta de forma a causar destruição da estrutura da matriz do produto refratário e deterioração na resistência mecânica e resistência ao choque térmico do produto refratário.

[0029] O componente $Al_2O_3$ na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita reage com o componente $SiO_2$ para formar mulita. Assim, se o teor de $Al_2O_3$ for menor que 30% em peso, o teor de mulita a ser formada na matéria-prima de refratário é reduzido de forma a causar deterioração na resistência ao choque térmico. Além disso, o teor do componente $SiO_2$ e/ou o teor do componente $ZrO_2$ são relativamente aumentados. Se o componente $ZrO_2$ for aumentado excessivamente, a influência da transição de fase da zircônia cristalina nas características de alteração de volume aumenta de forma a causar não somente deterioração na resistência mecânica e resistência ao choque térmico de um produto refratário por causa da destruição da estrutura da matriz do produto refratário, mas também deterioração na resistência a corrosão por causa da formação acelerada de uma substância de baixo ponto de fusão pela reação com FeO. Se o componente $SiO_2$ for excessivamente aumentado, ele forma uma substância de baixo ponto de fusão pela reação com FeO ou CaO de forma a causar deterioração na resistência a corrosão. Se o teor de $Al_2O_3$ for maior que 55% em peso, o teor de $SiO_2$ e/ou o teor de $ZrO_2$ são reduzidos relativamente de maneira a causar deterioração no efeito de redução da taxa de expansão térmica e no módulo elástico.

[0030] Se o teor de $SiO_2$ na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita for menor que 10% em peso, o teor de mulita torna-se insuficiente para causar um aumento na taxa de expansão térmica. Se o teor for maior que 25% em peso, provavelmente se formará uma substância de baixo ponto de fusão

pela reação com FeO ou CaO para causar deterioração na resistência a corrosão.

[0031] A porosidade aparente da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção é preferivelmente 3,0% ou menos, mais preferivelmente 2,0% ou menos. Se a porosidade aparente for maior que 3,0%, o nível de compactação da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita torna-se insuficiente, e assim gás SiO é facilmente dissipado através de folgas existentes na microestrutura da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, que é propenso a acelerar a alternação e degradação microestrutural da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita. Além disso, a área superficial específica da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita é aumentada, que é propenso a acelerar o desgaste por causa da reação com FeO ou CaO.

[0032] Preferivelmente, a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção contém $Na_2O$, $K_2O$, CaO, MgO, $P_2O_5$, $B_2O_3$, $Fe_2O_3$ e $MnO_2$ em um teor total de 1,0% em peso ou menos. Se o teor total desses componentes for maior que 1,0% em peso, o ponto de fusão da matriz vítrea diminui de forma a causar deterioração na resistência a corrosão da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, e adicionalmente causar deterioração na resistência ao choque térmico por causa da degradação microestrutural acelerada na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita propriamente dita durante o recebimento de calor a altas temperaturas.

[0033] Na forma aqui usada, a expressão "matriz vítrea" significa uma fase vítrea amorfa que não tem uma estrutura cristalina específica consistindo basicamente em $SiO_2$. Na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, a matriz vítrea existe para preencher cada folga entre cristais, tais como a zircônia cristalina e a mulita. O teor da matriz vítrea pode ser determinado quantitativamente a partir dos componentes químicos e determinação quantitativa de uma fase mineral por um método de referência interna baseado em difratometria de raios-X.

[0034] A matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção pode ser contida em uma placa/tijolo em um teor de 5 a 40% em peso para prover uma placa/tijolo com excelente resistência a corrosão e resistência ao choque térmico.

[0035] Na placa/tijolo contendo a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção, a baixa taxa de expansão térmica da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita impede formação excessiva de microespaços entre as partículas de zircônia-mulita e uma matriz durante o recebimento de calor para prover resistência mecânica e módulo elástico adequados. Além do mais, a taxa de expansão térmica em torno de 1.000 °C é reduzido, e assim a resistência ao choque térmico é aumentada.

[0036] Mais especificamente, durante o uso real da placa/tijolo, o aquecimento e resfriamento são repetidos. Assim, um tijolo chapa contendo a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita convencional tem grande expansão residual, e assim a sua microestrutura torna-se mais solta como o aumento do número de utilizações de forma a causar degradação na microestrutura. Ao contrário, a placa/tijolo contendo a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção praticamente não tem expansão residual, e assim a degradação microestrutural durante uso repetido é suprimida de forma a permitir que o número de ciclos de utilização seja aumentado. Adicionalmente, a temperatura de transição é reduzida à medida que a zircônia cristalina da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita diminui o tamanho de grão. Isto possibilita formar um microespaço adequado a uma temperatura relativamente baixa de maneira a reduzir o módulo elástico para prover efetivamente resistência ao choque térmico à placa/tijolo.

[0037] Se o teor de matéria-prima de refratário de zircônia-mulita na placa/tijolo for menor que 5% em peso, o efeito da redução da taxa de expansão térmica na melhoria da resistência ao lascamento é deteriorada. Se o teor for maior que 40% em peso, a resistência a corrosão é deteriorada.

EFEITOS DA INVENÇÃO

[0038] A matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção é significativamente baixa na alteração e degradação microestrutural em condições de altas temperaturas, e excelente em resistência ao choque térmico e resistência a corrosão, comparada com as matérias-primas de refratário de zircônia-mulita convencionais. Assim, ela pode ser usada no lugar de matérias-primas de refratário de zircônia-mulita convencionais para melhorar a durabilidade de produtos refratários e cerâmicos. Adicionalmente, ela pode ser utilizada em uma placa/tijolo para melhorar sua durabilidade.

MELHOR MODO PARA REALIZAR A INVENÇÃO

[0039] A matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção é produzida ou obtida pelas etapas de: preparar uma mistura de materiais de partida consistindo em zircão e alumina, ou em uma zircônia, sílica e alumina; submeter a mistura de material de partida a um processo de fusão projetado para fundir a mistura de material de partida usando um forno a arco elétrico, ou similares; e, depois da fusão do material de partida, resfriar rapidamente a mistura fundida. O zircão pode ser areia de zircão. A alumina pode ser alumina calcinada ou alumina sinterizada, e a zircônia pode ser badeleíta de ocorrência natural ou badeleíta dessilicilizada. A sílica pode ser material de sílica de ocorrência natural, tal como pedra de sílica, ou um material de sílica sintética, tal como microssílica ou farinha de sílica.

[0040] O rápido resfriamento pode incluir uma técnica de permitir que a mistura fundida escoe ao longo da placa de ferro resfriada com água, uma técnica de vazar a mistura fundida em uma armação formada pela montagem de placas de ferro umas nas outras, e uma técnica de vazar a mistura fundida em um vaso com leito de esferas de ferro.

[0041] A matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida da maneira exposta tem uma microestrutura densa com cristais finos. Especificamente, uma microestrutura densa com cristais finos pode ser obtida

estabelecendo-se a velocidade de resfriamento da mistura de material de partida em um estado fundido a um valor alto para suprimir o crescimento cristalino de zircônia cristalina e mulita. Adicionalmente, o tamanho de grão dos cristais de zircônia primário e eutético pode ser controlado controlando-se as condições de resfriamento rápido, isto é, a velocidade de resfriamento. Conseqüentemente, a porosidade da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita pode também ser controlada.

[0042] A composição química da mistura de material de partida, isto é, a mistura dos materiais de partida a ser submetidos ao processo de fusão, é ajustada de forma a compreender 30 a 55% em peso de $ZrO_2$, 30 a 55% em peso de $Al_2O_3$ e 10 a 25% em peso de $SiO_2$, em que cada um dos componentes químicos cai em uma região de fase primária de $ZrO_2$ em um diagrama de fases do sistema $Al_2O_3$-$ZrO_2$-$SiO_2$. Neste caso, é possível obter mais facilmente uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita em que a zircônia cristalina inclui um cristal eutético de zircônia com um tamanho de grão de 1,0 μm ou menos, e tem um tamanho de grão máximo de 30 μm ou menos, e uma matriz vítrea é contida em um teor de 5% em peso ou menos.

[0043] Em uma situação onde cada um dos componentes químicos está fora da região de fase primária de $ZrO_2$, isto é, cai na faixa de composição 2 na figura 2, que é uma região de fase primária de coríndon, durante o resfriamento rápido das matérias-primas de fusão em um estado fundido, o componente $Al_2O_3$ nas matérias-primas de fusão causa rápida precipitação de cristais de coríndon, de forma que torna-se difícil formar o componente $SiO_2$ e mulita. Em decorrência disto, o teor de fase de matriz vítrea provavelmente será 10% em peso ou mais.

[0044] Em uma outra situação onde cada um dos componentes químicos cai em uma faixa de composição 3 na figura 1, que é uma região de fase primária de mulita, embora a fase de matriz vítrea não seja significativamente formada, o teor de $ZrO_2$ é relativamente reduzido a menos

que cerca de 30% em peso, e assim a formação de microtrincas, isto é, o efeito da redução do módulo elástico de um produto refratário, provavelmente é deteriorado.

[0045] Adicionalmente, o teor total de $Na_2O$, $K_2O$, CaO, MgO, $P_2O_5$, $B_2O_3$, $Fe_2O_3$ e $MnO_2$ na matéria-prima de refratário de zircônia-mulita é estabelecido em 1,0% em peso ou menos. Com este propósito, o teor desses componentes nos materiais de partida pode ser preliminarmente controlado. O nível de formação da matriz vítrea pode ser reduzido reduzindo-se o teor dos componentes.

[0046] A microestrutura da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção compreende zircônia cristalina e mulita como componentes primários, com o restante sendo coríndon e/ou matriz vítrea. Por exemplo, a microestrutura pode consistir somente em zircônia cristalina e mulita.

[0047] Em vista da maior resistência ao choque térmico, é preferível que o teor total em toda a microestrutura seja 85% em peso ou mais. Se o teor total for menor que 85% em peso, a resistência ao choque térmico tende a deteriorar bastante. Adicionalmente, é preferível que o teor da zircônia cristalina seja na faixa de 30 a 55% em peso. Se o teor for menor que 30% em peso, a formação de microtrincas em uma matriz durante uma transição de fases da zircônia cristalina é deteriorada de forma a causar deterioração no efeito de reduzir o módulo elástico do produto refratário. Se o teor for maior que 55% em peso, a influência da transição de fases da zircônia cristalina nas características de alteração de volume aumenta, que provavelmente causará destruição da estrutura da matriz do produto refratário e deterioração na resistência mecânica e resistência ao choque térmico do produto refratário.

[0048] No coríndon da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, uma trinca por clivagem provavelmente crescerá em um cristal deste. Assim, se um cristal de coríndon for formado na matéria-prima de refratário de

zircônia-mulita, uma trinca por clivagem no cristal de coríndon provavelmente torna-se um defeito, que pode ser um fator que deteriora a densidade da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita. Por este motivo, é preferível minimizar o teor de coríndon, ou não conter coríndon. Desde que o teor seja 20% em peso ou menos, o efeito adverso é desprezível, e o efeito de melhoria da resistência a corrosão pode ser obtido. Se o teor for maior que 20% em peso, a taxa de expansão térmica aumenta de forma a causar deterioração na resistência ao choque térmico.

[0049] Cada um dos teores das fases minerais citadas pode ser determinado quantitativamente com base em uma razão de intensidade de raios-X. Mais especificamente, ele pode ser determinado quantitativamente pela análise de componentes químicos, tal como análise por raios-X fluorescente ou análise por microssonda eletrônica de raios-X (EPMA), ou por um método de referência interna baseado em difratometria de raios-X normalmente usado usando amostras padrões de coríndon, zircônia cristalina, mulita, etc.

[0050] O teor da matriz vítrea consistindo basicamente em $SiO_2$ pode ser obtido determinando-se quantitativamente o teor de $SiO_2$ por meio de análise de componentes químicos, tal como análise de raios-X fluorescente ou EPMA, e subtraindo-se do teor de $SiO_2$ o teor de $SiO_2$ contido na fase mulita, que é determinado quantitativamente por meio do método de referência interna a base de difratometria de raios-X.

[0051] Na presente invenção, a zircônia cristalina incluiu um cristal eutético de zircônia com o tamanho de grão de 1,0 μm ou menos, e tem um tamanho de grão máximo de 30 μm ou menos. Em vista da obtenção de uma microestrutura mais densa, é preferível minimizar o tamanho de grão máximo da mulita. Especificamente, o tamanho de grão máximo da mulita é preferivelmente 50 μm ou menos, mais preferivelmente 30 μm ou menos. Como com a zircônia cristalina, o tamanho de grão máximo da mulita pode

ser controlado controlando-se a velocidade de resfriamento da mistura fundida.

[0052] Na forma aqui usada, a expressão "tamanho de grão máximo" significa um valor obtido observando-se microscopicamente 10 partículas da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, cada qual com um tamanho de partícula de 0,5 a 3 mm, que são microscopicamente observadas para medir os respectivos tamanhos de grão de 20 cristais em ordem decrescente de tamanho de grão, e calculando-se a média dos tamanhos de grão medidos. No geral, cada um de zircônia cristalina e mulita cristalina inclui um cristal colunar alongado, um cristal tipo bloco ou um cristal dendrítico. Na presente invenção, a expressão "tamanho de grão" significa um diâmetro externo máximo de um cristal como este em uma direção perpendicular ao eixo longitudinal do cristal. Adicionalmente, em uma observação microscópica real, o cristal é observado na forma de um corte em seção transversal em uma posição arbitrária. Portanto, o comprimento do diâmetro externo do cristal na direção perpendicular ao eixo longitudinal do cristal é medido em consideração a uma orientação do cristal em cada seção transversal.

[0053] A matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção pode ser usada no lugar da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita convencional para melhorar a resistência ao choque térmico e resistência a corrosão sem nenhum efeito adverso. Em particular, quanto ela é usada em um produto refratário para produção de ferro/aço, a vantagem torna-se evidente. Especificamente, ela pode ser usada em uma placa/tijolo de maneira a aumentar sua durabilidade.

EXEMPLO

[0054] As tabelas 1 e 2 mostram Exemplos Inventivos e Exemplos Comparativos.

[0055] A matéria-prima de refratário de zircônia-mulita foi produzida experimentalmente pelas etapas de: fundir cerca de 1 tonelada de cada mistura

de material de partida nas tabelas 1 e 2 a cerca de 2.000 °C usando um forno de fusão elétrico; e, depois de fundir uniformemente a mistura, submeter a mistura fundida a um processo de resfriamento rápido projetado para vazar a mistura fundida mantida na temperatura em uma armação de ferro em forma de grade para resfriar rapidamente a mistura fundida, ou um processo de resfriamento lento projetado para resfriar a mistura fundida enquanto ela é mantida em um vaso de material fundido. O controle do tamanho de grão da zircônia cristalina foi realizado mudando o tamanho da armação de ferro (velocidade de resfriamento).

[0056] Como para a composição química ou componentes químicos, uma análise quantitativa foi realizada por raios-X fluorescente com base na JIS R2216. Como para as fases minerais, a determinação quantitativa para cada fase mineral foi realizada por um método de referência interna baseado em difratometria de raios-X. Como para a matriz vítrea, o teor da matriz vítrea foi determinado subtraindo-se do resultado de análise quantitativa do componente $SiO_2$ baseado na análise de raios-X fluorescente o teor de $SiO_2$ contido na fase mulita, que é obtido por difratometria de raios-X.

[0057] Cada uma das matérias-primas de refratário produzidas experimentalmente foi embutida em resina e, depois da dura da resina, um corpo de prova obtido foi polido. Então, a microestrutura da matéria-prima de refratário foi observada por um microscópio de reflexão para verificar o tamanho de grão máximo da zircônia cristalina.

[0058] Como para a taxa de expansão térmica, cada uma das matérias-primas de refratário produzida experimentalmente foi pulverizada a um tamanho de partícula de 0,044 mm ou menos, e uma amostra em forma colunar foi formada, e submetida a um tratamento térmico. Então, as características de expansão térmica foram verificadas por análise termomecânica (TMA).

[0059] Como para a porosidade aparente, depois que cada uma das

matérias-primas de refratário produzidas experimentalmente foi pulverizada, as partículas obtidas foram peneiradas para selecionar partículas com tamanhos de 3,35 a 2,0 mm, e as partículas selecionadas foram verificadas com base na JIS R2205.

[0060] Adicionalmente, depois da medição da porosidade aparente, cada uma das matérias-primas de refratário produzidas experimentalmente foi posta em um cadinho de alumina, o cadinho de alumina foi posto em um vaso feito de um material refratário a base de carboneto de silício. Então, o vaso foi cheio com partículas de coque e fechado por uma tampa. Neste estado, cada uma das matérias-primas de refratário produzidas experimentalmente foi continuamente submetida a um tratamento térmico em um forno elétrico a uma temperatura de 1.500 °C por 10 horas, e então a porosidade aparente foi medida novamente para avaliar a degradação microestrutural por causa da alternação e dissipação da matriz vítrea a altas temperaturas em relação à porosidade aparente pós-tratamento térmico.

[0061] Como para a resistência a corrosão, cada uma das matérias-primas de refratário produzidas experimentalmente com um dado tamanho de partícula obtida pela seção do tamanho de partícula foi misturada com uma resina fenólica. Então, a mistura for feita em uma forma de coluna quadrada com um tamanho de 30 x 30 x 150, e queimada com Coke Breeze a 1.000 °C por 3 horas para obter uma amostra. A amostra foi avaliada usando um pó de óxido de ferro como um material corrosivo, em um forno de indução de alta frequência. Nas tabelas 1 e 2, a resistência a corrosão está indicada por um índice de desgaste, em que um maior valor significa um maior nível de desgaste, isto é, que a resistência a corrosão torna-se mais inadequada. O índice de desgaste é determinado com a suposição de que a quantidade de desgaste no Exemplo comparativo 7 é 100.

[0062] Nos "componentes químicos" nas tabelas 1 e 2, os "outros 1" mostram uma razão do teor total de $Na_2O$, $K_2O$, CaO, MgO, $P_2O_5$, $B_2O_3$,

$Fe_2O_3$ e $MnO_2$, e os "outros 2" mostram uma razão do teor total de $Al_2O_3$, $ZrO_2$, $SiO_2$ e outros componentes químicos, exceto os "outros 1".

[0063] Na tabela 1, cada um dos Exemplos Inventivos 1 a 4 se enquadra no escopo da presente invenção, isto é, a zircônia cristalina inclui um cristal eutético de zircônia com um tamanho de grão de 1,0 μm ou menos, e tem um tamanho de grão máximo de 30 μm ou menos, e a matriz vítrea é contida em um teor de 5% em peso ou menos. Como visto na tabela 1, cada um dos Exemplos Inventivos 1 a 4 é menos provável de sofrer alternação e degradação microestrutural em condições de alta temperatura, em virtude de sua porosidade aparente (porosidade aparente pré-tratamento térmico) e porosidade aparente pós-tratamento térmico serem menores do que do Exemplo Comparativo 7 que é uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita convencional, e excelente resistência a corrosão pelo FeO, em virtude de seu índice de desgaste ser menor que o do Exemplo Comparativo 7.

[0064] Cada um dos Exemplos Comparativos 1 a 6 está fora do escopo da presente invenção, em virtude de não conter mulita como uma fase mineral. Cada um dos Exemplos Comparativos 1 a 6 é insuficiente na resistência ao choque térmico por causa de sua alta taxa de expansão térmica. Além disso, contém um teor relativamente baixo de componentes $SiO_2$ e $ZrO_2$, e um teor relativamente alto de $Al_2O_3$, de forma que o coríndon precipitado em um estágio inicial do resfriamento é excessivamente cristalizado para impedir a formação de mulita. Assim, o componente $SiO_2$ existe completamente como uma matriz vítrea, e assim a porosidade aparente pós-tratamento térmico é aumentada até 3,0% ou mais, resultando em uma degradação microestrutural significativa.

[0065] Cada um dos Exemplos Comparativos 7 a 9 foi preparado usando os mesmos materiais de partida do Exemplo Inventivo 3 e uma velocidade de resfriamento reduzida pela mudança no tamanho (por exemplo, espessura) da armação de ferro usada na produção experimental, de forma que

um cristal eutético de zircônia teve tamanho de grão maior que 1,0 μm, que está fora do escopo da presente invenção. Conseqüentemente, a porosidade aparente pré-tratamento térmico foi aumentada para 4,8 a 6,2%, e assim uma microestrutura densa visada não foi conseguida. Além disso, isto causou um aumento na porosidade aparente pós-tratamento, que levou a deterioração na resistência a corrosão por causa da degradação microestrutural significativa depois do recebimento de calor e degradação na compactação.

[0066] Com comportamento entre as porosidades aparentes pré-tratamento térmico do Exemplo Inventivo 3 e o Exemplo comparativo 7, existe uma grande diferença entre eles. Especificamente, a porosidade aparente pré-tratamento térmico no Exemplo Inventivo 3 é 0,7%, enquanto a porosidade aparente pré-tratamento térmico no Exemplo Comparativo 7 é 4,8%. Adicionalmente, como para o tamanho de grão do cristal eutético de zircônia e o tamanho de grão máximo da zircônia cristalina, existe também uma grande diferença entre eles. Especificamente, o tamanho de grão do cristal eutético de zircônia no Exemplo Ilustrativo 3 é 0,2 μm, enquanto o tamanho de grão do cristal eutético de zircônia no Exemplo Comparativo 7 é 1,2 μm, e o tamanho de grão máximo da zircônia cristalina no Exemplo Inventivo 3 é 21 μm, enquanto o tamanho de grão máximo da zircônia cristalina no Exemplo Comparativo 7 é 52 μm. Conseqüentemente, O exemplo Inventivo 3 teve um resultado significativamente superior em termos de resistência a corrosão. Isto significa que, se o tamanho de grão da zircônia for reduzido, a microestrutura fica densa, e assim a resistência a corrosão pelo FeO é aumentada. Pode-se dizer também que a resistência a corrosão pelo CaO é aumentada.

[0067] Cada dos Exemplos Comparativos 10 e 11 contém um teor excessivo do componente $SiO_2$, e assim um grande teor (8,0% ou 18,7%) de matriz vítrea, de forma que a porosidade aparente pós-tratamento térmico é aumentada para 4,7% ou 5,2%, que causou significativa degradação

microestrutural. Além disso, o teor de sílica vítrea também aumentou, que causou significativa deterioração na resistência a corrosão.

[0068] A figura 2A mostra uma microfotografia (microscópio de reflexão) de uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida no Exemplo Inventivo 3, e a figura 2B mostra uma microfotografia com grande aumento (microscópio eletrônico) de um cristal eutético de zircônia da mesma. A figura 3A mostra uma microfotografia (microscópio de reflexão) de uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida no Exemplo comparativo 7, e a figura 3B mostra uma microfotografia com grande aumento (microscópio eletrônico) de um cristal eutético de zircônia da mesma. Em cada figura, a porção mais clara é zircônia cristalina.

[0069] Na figura 2A, um cristal com uma forma claramente reconhecível é cristal primário de zircônia, ao passo que um cristal eutético de zircônia não é reconhecível por causa de seu tamanho excessivamente pequeno. Assim, o cristal primário de zircônia e o cristal eutético de zircônia têm diferentes tamanhos, e podem ser claramente distintos um do outro. Na figura 2A, o tamanho de grão máximo da zircônia cristalina é 30 μm ou menos. Na figura 2B, que é uma fotografia com grande aumento, o seu tamanho de grão é 1,0 μm ou menos.

[0070] Na figura 3A, o cristal branco e grande é o cristal primário de zircônia. O cristal primário de zircônia compreende um cristal retangular e um cristal oval, cada qual incluindo tipos compridos e curtos. A forma do cristal primário de zircônia varia dependendo da seção transversal do cristal que aparece em uma superfície de observação. Na figura 3A, uma grande zircônia cristalina tem um tamanho de grão máximo maior que 30 μm, e uma porção reconhecível como o ponto ou linha branca com um tamanho de 10 μm ou menos é um cristal eutético de zircônia, mas não um cristal primário de zircônia. O cristal eutético de zircônia tem uma característica em que é observada como um grupo de uma pluralidade de cristais orientados na

mesma direção, ou um agregado de pontos ou linhas. Na figura 3B, que é uma fotografia com grande aumento do cristal eutético de zircônia, uma seção transversal do cristal em uma direção aproximadamente perpendicular e ligeiramente oblíqua a um eixo longitudinal do mesmo é observado. Como visto na figura 3B, o contorno (tamanho de grão) do cristal nesta seção transversal é maior que 1,0 μm. Como nesta fotografia, um cristal eutético de zircônia tem uma forma coluna, e muitos casos.

[0071] Na tabela 2, cada um dos Exemplos Inventivos 5 a 7 contém uma pequena quantidade de impurezas, consistindo nos "outros 1", de forma que contém uma matriz vítrea em um pequeno teor de 5% em peso ou menos, e assim mantém a compactação em uma microestrutura mesmo depois do tratamento térmico e excelente resistência a corrosão. Além do mais, ela tem uma baixa taxa de expansão térmica de 0,6 a 0,63 e resistência ao choque térmico suficientemente alta.

[0072] Ao contrário, cada um dos Exemplos Comparativos 12 e 13 tem uma matriz vítrea em um teor fora do escopo da presente invenção, de forma que a porosidade aparente pós-tratamento térmico é aumentada para 3,1% ou 3,6%, que causou significativa degradação microestrutural depois do recebimento de calor e significativa deterioração na resistência a corrosão.

[0073] Nos Exemplos Inventivos 8 e 9, badeleíta, alumina calcinada e farinha de sílica foram usadas como materiais de partida, e o teor mínimo destas foi alterado para 29,0 a 54,0% em peso de $Al_2O_3$, 55,0 a 30,0% em peso de $ZrO_2$ e 15,0% em peso de $SiO_2$. Depois da fusão da mistura dos materiais de partida, a mistura fundida foi rapidamente resfriada para obter uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita.

[0074] Cada um dos Exemplos Inventivos 8 e 9 tem uma baixa taxa de expansão térmica de 0,62% ou 0,66%, e resistência ao choque térmico suficiente. Além do mais, contém uma matriz vítrea em um pequeno teor de 3,6% em peso ou 0,8% em peso e assim mantém a compactação

microestrutural, mesmo depois do tratamento térmico. Adicionalmente, tem excelente resistência a corrosão.

[0075] A figura 4A mostra um resultado de medição da taxa de expansão térmica repetitiva da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita no Exemplo Inventivo 3 mediante carregamento térmico, e a figura 4B mostra um resultado de medição da taxa de expansão térmica da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita no Exemplo Comparativo 7 mediante carregamento térmico repetitivo.

[0076] A fim de verificar as características de expansão térmica de uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita submetido a carregamento térmico repetitivo, um corpo de prova colunar cortado de uma amostra fundida pós-resfriamento com uma diminuição de altura de 20 mm e um diâmetro de 10 mm foi usada como uma amostra de medição. Um processo de aquecimento da temperatura ambiente até 1.300 °C e um processo de resfriamento foram repetidos 3 vezes para medir as características de expansão térmica com base em análise termomecânica (TMA).

[0077] Como visto na figura 4A, a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita no Exemplo Inventivo 3 tem uma baixa taxa de expansão térmica a 1.300 °C, e uma pequena alteração de volume durante transição de fase. Além do mais, tem pequena expansão residual no segundo e terceiro ciclos de carregamento térmico. Ao contrário, como visto na figura 4B, a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita no Exemplo Comparativo 7 tem uma alta taxa de expansão térmica a cerca de 1.100 °C, e contrai bastante a uma temperatura superior a cerca de 1.100 °C por causa da transição de fase. Além disso, a expansão residual de cerca de 0,2% ocorre quando resfriado à temperatura ambiente no primeiro ciclo de carregamento térmico. Então, a expansão residual é aumentada pela repetição do aquecimento no segundo e terceiro ciclos de carregamento térmico.

[0078] Na tabela 1, o tamanho de grão máximo da zircônia cristalina é

21 μm no Exemplo Inventivo 3 e 52 μm no Exemplo Comparativo 7, e o tamanho de grão do cristal eutético de zircônia é 0,2 μm no Exemplo Inventivo 3 e 1,2 μm no Exemplo Comparativo 7. Assim, pode-se ver que a diferença citada nas características de expansão térmica é causada por uma diferença no tamanho de grão da zircônia cristalina. Como antes, a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção tem baixa taxa de expansão térmica e expansão residual, e pequena mudança de volume durante transição de fase, de forma que serve como uma matéria-prima de refratário com resistência ao choque térmico significativamente excelente. Em particular, ela pode aumentar drasticamente a vida do produto refratário ou cerâmico a ser usado em condições sujeitas a carregamento térmico repetitivo. Por exemplo, ela pode ser usada como um material refratário para uma placa/tijolo de maneira a aumentar drasticamente a vida útil da placa/tijolo.

[0079] A placa/tijolo como um produto refratário contendo carbono foi preparado usando a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida no Exemplo Inventivo 3, e seu efeito foi comparado com o de uma placa/tijolo preparada usando a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita no Exemplo Comparativo 7 como um exemplo de uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita convencional. O tamanho de partícula da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita foi estabelecido na faixa de 1 mm a menos que 2 mm. Esta placa/tijolo foi obtida embutindo-se a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita em um vaso refratário cheio com partículas de coque e queimando-a a 1.000 °C.

[0080] A tabela 3 mostra um resultado de uma avaliação comparativa usando uma assim denominada placa/tijolo queimada obtida queimando-se um corpo modelado de uma mistura preparada usando cada uma das matérias-primas de refratário de zircônia-mulita nas condições anteriores.

[0081] Uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita convencional (Exemplo Comparativo 7) e uma matéria-prima de refratário de

alumina-zircônia foi adicionada, respectivamente, ao Exemplo Comparativo 14 e Exemplo Comparativo 15, cada qual em um teor de 20% em peso.

[0082] Comparado com placas/tijolos convencionais, o Exemplo Inventivo 10 produzido usando matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtido no Exemplo Inventivo 3 é superior tanto na resistência ao choque térmico quanto na resistência a corrosão. Adicionalmente, o Exemplo Inventivo 10 foi experimentalmente usado em uma usina siderúrgica A como uma placa/tijolo de um dispositivo de válvula gaveta para uma panela. Em decorrência disto, o Exemplo Inventivo 10 poderia ser usado para 7 ciclos operacionais com menos desgaste em uma válvula, e a durabilidade foi melhorada em cerca de 30%, comparada com a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita convencional.

[0083] Considera-se que isto seja atribuído à matéria-prima de refratário de zircônia-mulita no Exemplo Inventivo 3 tem uma microestrutura densa baseada na zircônia cristalina com um pequeno tamanho de grão, que funciona para suprimir a penetração de FeO na zircônia-mulita de maneira a impedir a reação como o componente $SiO_2$. Considera-se também que isto é atribuído à matéria-prima de refratário de zircônia-mulita no Exemplo Inventivo 3 tem uma pequena expansão residual, que funciona para suprimir degradação microestrutural, mesmo com uso repetitivo. Como anteriormente, a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita da presente invenção pode ser usada em uma placa/tijolo de maneira a aumentar a vida útil da placa/tijolo.

[0084] A tabela 4 mostra o resultado de uma avaliação comparativa usando uma assim denominada placa/tijolo não queimada obtida submetendo-se o corpo modelado a um tratamento térmico a 300 °C. O tamanho de partícula da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita foi estabelecido na faixa de 1 mm a menos que 2 mm.

[0085] Uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita convencional (Exemplo Comparativo 7) e uma matéria-prima de refratário de

alumina-zircônia foi adicionada, respectivamente, ao Exemplo Comparativo 16 e Exemplo Comparativo 17, cada qual em um teor de 20% em peso.

[0086] Comparado com tijolos em placa convencionais, o Exemplo Inventivo 11 produzido usando matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida no Exemplo Inventivo 3 é superior tanto no que diz respeito a resistência ao choque térmico quanto à resistência a corrosão. Adicionalmente, O exemplo Inventivo 11 foi experimentalmente usado em uma usina siderúrgica B como uma placa/tijolo para uma panela. Em decorrência disto, a durabilidade do Exemplo Inventivo aumentou cerca de 30%. Como antes, verificou-se que a durabilidade aumentou mesmo na placa/tijolo não queimado como com a placa/tijolo queimada na tabela 3.

# TABELA 1

| | | Exemplo Comparativo1 | Exemplo Comparativo2 | Exemplo Comparativo3 | Exemplo Comparativo4 | Exemplo Comparativo5 | Exemplo Comparativo6 | Exemplo Inventiva 1 | Exemplo Inventiva 2 | Exemplo Inventiva 3 | Exemplo Inventiva 4 | Exemplo Comparativo7 | Exemplo Comparativo8 | Exemplo Comparativo9 | Exemplo Comparativo10 | Exemplo Comparativo11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Método de produção | Resfriamento | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento lento | Resfriamento lento | Resfriamento lento | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido |
| Material de partida (% em peso) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | zircão | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 55 | 55 | 55 | 65 | 80 |
| | alumina calcinada a | 90 | 85 | 80 | 75 | 70 | 60 | 55 | 50 | 45 | 40 | 45 | 45 | 45 | 35 | 20 |
| Componentes químicos (% em peso) | $Al2O3$ | 89,0 | 84,0 | 79,0 | 74,0 | 69,0 | 59,0 | 54,0 | 49,0 | 44,0 | 39,0 | 44,0 | 44,0 | 44,0 | 34,0 | 19,0 |
| | $ZrO_2$ | 6,7 | 10,1 | 13,4 | 16,8 | 20,2 | 26,9 | 30,3 | 33,6 | 37,0 | 40,3 | 37,0 | 37,0 | 37,0 | 43,7 | 53,8 |
| | $SiO_2$ | 3,3 | 4,9 | 6,6 | 8,2 | 9,8 | 13,1 | 14,7 | 16,4 | 18,0 | 19,7 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 21,3 | 26,2 |
| | outros 1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | outros 2 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| Fase mineral (% em peso) | mulita | - | - | - | - | - | - | 49,7 | 55,2 | 60,7 | 54,3 | 60,7 | 60,7 | 60,7 | 47,3 | 26,5 |
| | zircônia cristalina | 6,7 | 10,1 | 13,4 | 16,8 | 20,2 | 26,9 | 30,3 | 33,6 | 37,0 | 40,3 | 37,0 | 37,0 | 37,0 | 43,7 | 53,8 |
| | matriz vítrea | 3,3 | 4,9 | 6,6 | 8,2 | 9,8 | 13,1 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 4,4 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 8,0 | 18,7 |
| | coríndon | 89,0 | 84,0 | 79,0 | 74,0 | 69,0 | 59,0 | 19,3 | 10,3 | 1,4 | 0,0 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,0 | 1,0 |
| Tamanho de grão de cristal eutético de zircônia (μm) | | 1 | 2 | 1,5 | 2 | 3 | 2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 1,2 | 2,5 | 4 | 0,4 | 0,3 |
| Tamanho de grão máximo de zircônia cristalina (μm)) | | 2 | 5 | 7 | 8 | 10 | 12 | 18 | 20 | 21 | 24 | 52 | 82 | 110 | 24 | 20 |
| Porosidade aparente (%) | | 1,8 | 2,2 | 2,5 | 2,8 | 2,2 | 1,8 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 4,8 | 5,5 | 6,2 | 1,2 | 1,5 |
| Porosidade aparente pós-tratamento térmico | | 3,2 | 3,4 | 3,8 | 4,2 | 4,8 | 5,5 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 1,5 | 5,9 | 6,2 | 7,1 | 4,8 | 5,2 |
| Taxa de expansão térmica (%) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1300°C | 0,94 | 0,9 | 0,85 | 0,83 | 0,82 | 0,8 | 0,72 | 0,72 | 0,62 | 0,55 | 0,65 | 0,66 | 0,67 | 0,52 | 0,5 |
| Resistência a corrosão | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Resistência ao desgaste | | 50 | 52 | 55 | 60 | 65 | 70 | 65 | 65 | 70 | 75 | 100 | 103 | 105 | 135 | 150 |

# TABELA 2

| | | Exemplo Inventiva 5 | Exemplo Inventiva 6 | Exemplo Inventiva 7 | Exemplo Comparativo 12 | Exemplo Comparativo 13 | Exemplo Comparativo 8 | Exemplo Comparativo 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Método de produção | Resfriamento | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido | Resfriamento rápido |
| Material de partida (% em peso) | | | | | | | | |
| | badeleíta | | | | | | 55 | 30 |
| | zircão | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | | |
| | alumina calcinada | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 30 | 55 |
| | farinha de sílica | | | | | | 15 | 15 |
| Componentes químicas (% em peso) | $Al_2O_3$ | 44,0 | 44,0 | 44,0 | 44,0 | 43,5 | 29,0 | 54,0 |
| | $ZrO_2$ | 37,0 | 37,0 | 37,0 | 36,0 | 36,0 | 55,0 | 30,0 |
| | $SiO_2$ | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 15,0 | 15,0 |
| | outros1 | 0,0 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 0,1 | 0,1 |
| | outros2 | 1,0 | 0,5 | 0,9 | 0,5 | 0,5 | 0,9 | 0,9 |
| Fase mineral (% em peso) | mulita | 63,9 | 57,6 | 48,0 | 41,6 | 32,0 | 40,4 | 50,6 |
| | zircônia cristalina | 24,9 | 37,0 | 37,0 | 36,0 | 36,0 | 55,0 | 30,0 |
| | matriz vítrea | 0,0 | 1,8 | 4,5 | 6,3 | 9,0 | 3,6 | 0,8 |
| | coríndon | 11,2 | 3,7 | 10,5 | 16,1 | 23,0 | 0,0 | 18,7 |
| Tamanho de grão de cristal eutético de zircônia (μm) | | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 1,2 | 1,3 | 0,3 | 0,3 |
| Tamanho de grão máximo de zircônia cristalina (μm) | | 20 | 25 | 28 | 28 | 27 | 25 | 24 |
| Porosidade aparente (%) | | 0,6 | 0,7 | 0,7 | 1,2 | 1,6 | 0,9 | 1,4 |
| Porosidade aparente pós-tratamento térmico (%) | | 0,8 | 1,2 | 1,8 | 3,1 | 3,6 | 1,4 | 1,5 |
| Taxa de expansão térmica (%) | | | | | | | | |
| | 1300°C | 0,6 | 0,62 | 0,63 | 0,65 | 0,65 | 0,62 | 0,66 |
| Resistência a corrosão | | | | | | | | |
| Resistência ao desgaste | | 68 | 72 | 80 | 100 | 105 | 65 | 75 |

TABELA 3

| | Exemplo Comparativo 14 | Exemplo Comparativo 15 | Exemplo Comparativo 16 |
|---|---|---|---|
| Temperatura de queima (°C)<br>Alumina (partículas grosseiras para partículas finas) | 1000<br>60 | 1000<br>60 | 1000<br>60 |
| Zircônia-Mulita (tipo convencional: Exemplo comparativo 7)<br>Alumina-Zircônia (tipo convencional)<br>Zircônia-mulita (exemplo inventivo 3) | 20 | 20 | 20 |
| Pó de carbono<br>Pó de alumina fina<br>Pó de Si metálico | 5<br>10<br>5 | 5<br>10<br>5 | 5<br>10<br>5 |
| Resina fenólica *1 | 4 | 4 | 4 |
| Resistência ao lascamento *2<br>Resistência a corrosão *3<br>Durabilidade na usina siderúrgica A (ciclo) *4 | trinca: pequena<br>100<br>5 | trinca: média<br>85<br>4 | trinca: muito pequena<br>80<br>7 |

*1: uma parte de massa adicional com relação a 100 partes em massa que é um teor total de outros materiais misturados

*2: O nível de trinca foi avaliado depois do aquecimento de uma amostra a 1.500 °C por 5 horas e em seguida pela sua imersão em um metal quente a 1.600 °C por 3 minutos

*3: Uma amostra foi avaliada usando FeO fundido como um material corrosivo em um forno de indução

Um valor menor indica maior resistência a corrosão.

*4: Um resultado de teste foi obtido usando uma amostra como placa SN em uma usina siderúrgica A. O valor indica o número de ciclos úteis.

TABELA 4

| | Exemplo Comparativo 16 | Exemplo Comparativo 17 | Exemplo Comparativo 11 |
|---|---|---|---|
| Temperatura de queima (°C)<br>Alumina (partículas grosseiras para partículas finas) | 300<br>60 | 300<br>60 | 300<br>60 |
| Zircônia-Mulita (tipo convencional: Exemplo comparativo 7)<br>Alumina-Zircônia (tipo convencional)<br>Zircônia-mulita (exemplo inventivo 3) | 20 | 20 | 20 |
| Pó de carbono<br>Pó de alumina fina<br>Pó de Si metálico | 5<br>10<br>5 | 5<br>10<br>5 | 5<br>10<br>5 |
| Resina fenólica *1 | 4 | 4 | 4 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Resistência ao lascamento *2<br>Resistência a corrosão *3<br>Durabilidade na usina siderúrgica A (ciclo) *4 | Trinca elevada:<br>100<br>7 | trinca: média<br>80<br>7 | trinca: pequena<br>80<br>9 |

*1: uma parte de massa adicional com relação a 100 partes em massa que é um teor total de outros materiais misturados

*2: O nível de trinca foi avaliado depois do aquecimento de uma amostra a 1.500 °C por 5 horas e em seguida pela sua imersão em um metal quente a 1.600 °C por 3 minutos

*3: Uma amostra foi avaliada usando FeO fundido como um material corrosivo em um forno de indução

Um valor menor indica maior resistência a corrosão.

*4: Um resultado de teste foi obtido usando uma amostra como placa SN em uma usina siderúrgica A. O valor indica o número de ciclos úteis.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

[0087] A figura 1 é um diagrama de fases do sistema $Al_2O_3$-$ZrO_2$-$SiO_2$.

[0088] A figura 2A é uma microfotografia de uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida no Exemplo Inventivo 3 (tabela 1).

[0089] A figura 2B é uma microfotografia com grande aumento de um cristal eutético de zircônia da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida no Exemplo Inventivo 3 (tabela 1).

[0090] A figura 3A é uma microfotografia de uma matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida no Exemplo Comparativo 7 (tabela 1).

[0091] A figura 3B é uma microfotografia com grande aumento de um cristal eutético de zircônia da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida no Exemplo Comparativo 7 (tabela 1).

[0092] A figura 4A é um gráfico mostrando o resultado da medição da taxa de expansão térmica da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida no Exemplo Inventivo 3 (tabela 1) em carregamento térmico repetitivo.

[0093] A figura 4B é um gráfico mostrando o resultado de medição da

taxa de expansão térmica da matéria-prima de refratário de zircônia-mulita obtida no Exemplo Comparativo 7 (tabela 1) em carregamento térmico repetitivo.

# REIVINDICAÇÕES

1. Matéria-prima de refratário de zircônia-mulita que é obtida por um processo de fusão, a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita compreendendo zircônia cristalina e mulita como componentes primários, com o restante sendo coríndon e/ou uma matriz vítrea, caracterizada pelo fato de que a zircônia cristalina inclui um cristal eutético de zircônia com um tamanho de grão de 1,0 μm ou menos, e a matriz vítrea é contida em um teor de 0 a 5% em peso, e

em que a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita tem uma composição química compreendendo 30 a 55% em peso de $ZrO_2$, 30 a 55% em peso de $Al_2O_3$ e 10 a 25% em peso de $SiO_2$, em que cada um dos componentes químicos fica em uma região de fase primária de $ZrO_2$ em um diagrama de fases do sistema $Al_2O_3$-$ZrO_2$-$SiO_2$, e

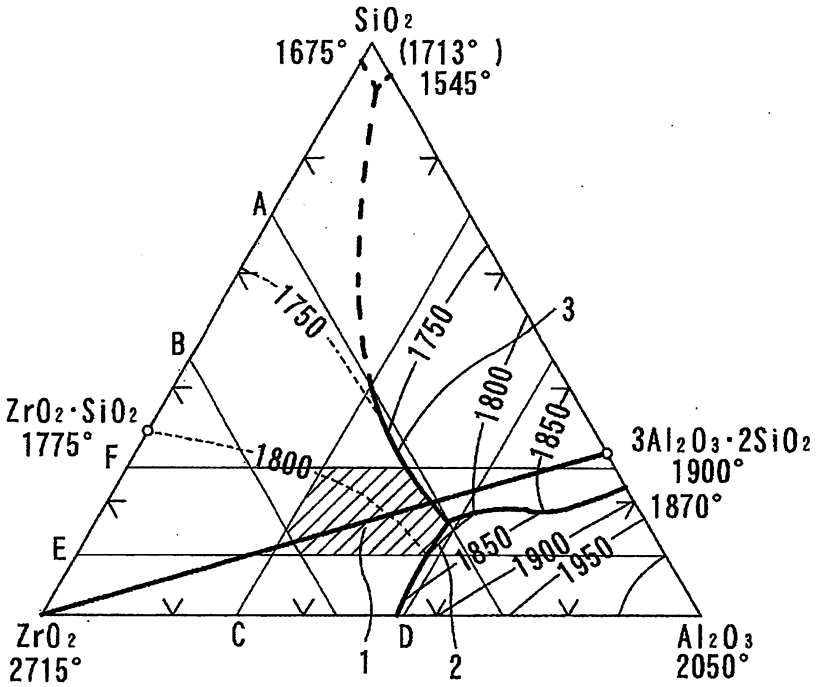
a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita tem uma porosidade aparente de 3,0% ou menos.

2. Matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a zircônia cristalina tem um tamanho de grão máximo de 30 μm ou menos.

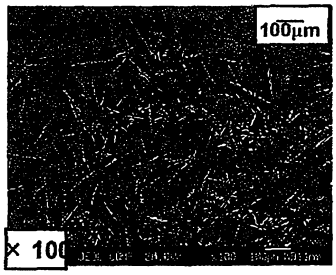
3. Matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que contém $Na_2O$, $K_2O$, CaO, MgO, $P_2O_5$, $B_2O_3$, $Fe_2O_3$ e $MnO_2$ em um teor total de 1,0% em peso ou menos.

4. Placa/tijolo que contém a matéria-prima de refratário de zircônia-mulita, como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é em um teor de 5 a 40% em peso.

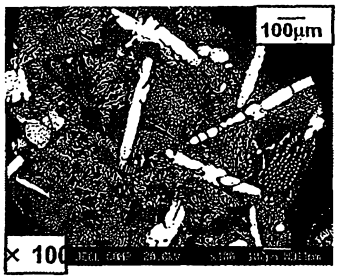
FIG. 1


SiO2
1675°
(1713°)
1545°
A
B
1750
1750
3
1800
1850
ZrO2·SiO2
1775°
F
1800
3Al2O3·2SiO2
1900°
1870°
E
1850
1900
1950
ZrO2
2715°
C
1
D
2
Al2O3
2050°

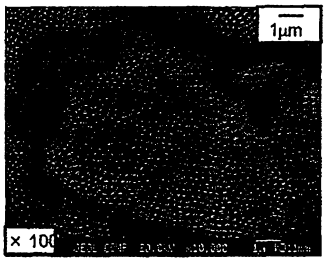
【FIG. 2A】



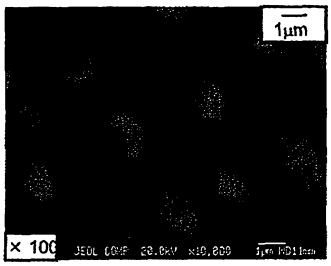

【FIG. 3A】



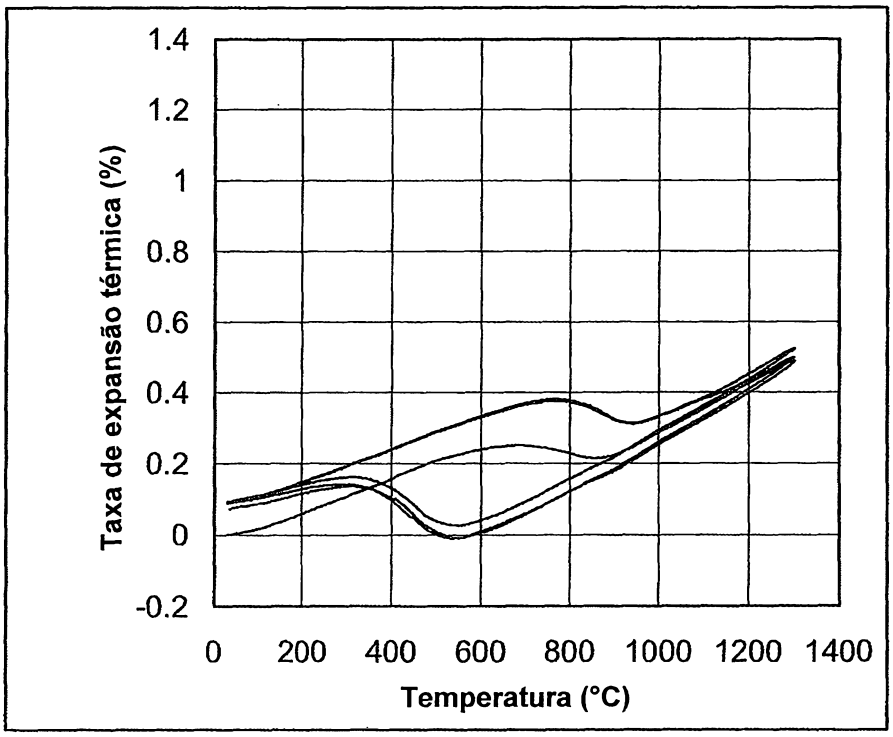

【FIG. 2B】



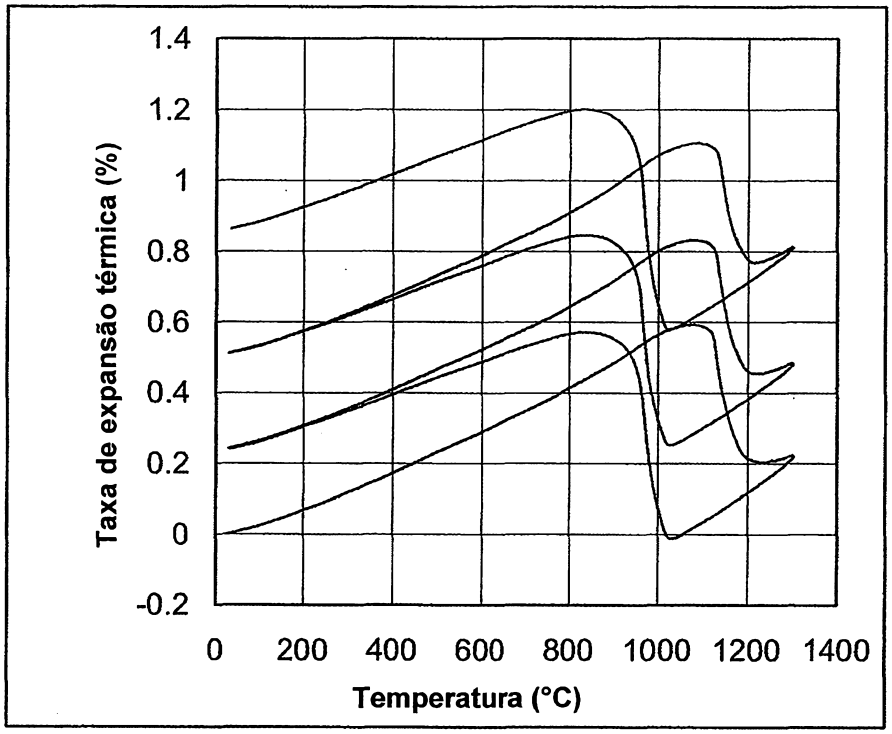

【FIG. 3B】




【FIG. 4A】



【FIG. 4B】


1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
Taxa de expansão térmica (%)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Temperatura (°C)