



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114945544 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 17

(21) 申请号 202180009780.4  
(22) 申请日 2021.02.17  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114945544 A  
(43) 申请公布日 2022.08.26  
(30) 优先权数据  
16/795910 2020.02.20 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.07.19  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2021/053855 2021.02.17  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/165300 EN 2021.08.26  
(73) 专利权人 里弗雷克特里知识产权两合公司  
地址 奥地利维也纳  
(72) 发明人 J·克尔 R·奥布莱恩  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001  
专利代理师 李进 林毅斌

(51) Int. Cl.  
C04B 35/06 (2006.01)  
C04B 35/03 (2006.01)  
C04B 35/628 (2006.01)  
C04B 35/66 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 107162572 A, 2017.09.15  
JP H11189461 A, 1999.07.13  
CN 1694856 A, 2005.11.09  
CN 1176277 A, 1998.03.18  
CN 108137412 A, 2018.06.08  
GB 2042499 A, 1980.09.24  
CN 105189807 A, 2015.12.23  
JP H0826860 A, 1996.01.30  
US 4421799 A, 1983.12.20  
US 5573987 A, 1996.11.12  
马涛等.《沥青路面厂拌热再生关键技术》. 东南大学出版社, 2015, 第60页.  
王春杰等.《纳米热障涂层材料》. 冶金工业出版社, 2017, 第122-123页.

审查员 徐颖

权利要求书2页 说明书15页 附图2页

### (54) 发明名称

用于生产烧结的耐火产品的颗粒、用于生产烧结的耐火产品的批料、用于生产烧结的耐火产品的方法和烧结的耐火产品

### (57) 摘要

用于生产烧结的耐火产品的颗粒, 所述颗粒包含以下特征: 所述颗粒由以下颗粒中的至少一种制成: 由氧化镁制成的颗粒, 其表面至少部分地具有氧化锆涂层; 或由菱镁矿制成的颗粒, 其表面至少部分地具有氧化锆涂层; 或由煅烧白云石制成的颗粒, 其表面至少部分地具有氧化锆涂层; 或由白云石制成的颗粒, 其表面至少部分地具有氧化锆涂层; 所述颗粒的粒度为至少2.8 mm。



1. 用于生产烧结的耐火产品的批料,所述批料包含用于生产烧结的耐火产品的颗粒,所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒包含以下特征:

1.1所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒由以下颗粒中的至少一种制成:

1.1.1由氧化镁制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;或

1.1.2由菱镁矿制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;或

1.1.3由煅烧白云石制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;或

1.1.4由白云石制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;

1.2所述批料包含的所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒的粒度为至少2.8 mm;

1.3 其中相对于所述批料包含的所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒的总重量,所述氧化锆涂层的重量比例在10-30重量%的范围内;和

1.4 其中所述氧化锆涂层的厚度在60-500 $\mu\text{m}$ 的范围内,

其中,相对于所述批料的总重量,所述批料包含至少1重量%的所述批料包含的所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒,至少一种包含氧化钙的组分,并且所述批料的化学组成为其中MgO在38-90质量%的范围内,并且其中CaO在8-60质量%的范围内,其余为ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

2. 根据权利要求1所述的用于生产烧结的耐火产品的颗粒,其中所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒的粒度在2.8-8.0 mm的范围内。

3. 根据权利要求1所述的批料,相对于所述批料的总重量,所述批料包含1-15重量%的所述批料包含的所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒。

4. 根据权利要求1所述的批料,其中所述至少一种包含氧化钙的组分是以下包含氧化钙的组分中的至少一种:煅烧白云石或白云石。

5. 根据权利要求1所述的批料,其中所述至少一种包含氧化钙的组分以颗粒的形式存在。

6. 根据权利要求1所述的批料,其中所述批料是用于生产烧结的耐火白云石产品的批料。

7. 用于生产烧结的耐火产品的方法,所述方法包括以下步骤:

7.1提供根据权利要求1至6之一所述的批料,所述批料包含用于生产烧结的耐火产品的颗粒,所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒包含以下特征:

7.1.1所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒由以下中的至少一种制成:

7.1.1.1由氧化镁制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;或

7.1.1.2由菱镁矿制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;或

7.1.1.3由煅烧白云石制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;或

7.1.1.4由白云石制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;

7.1.2所述批料包含的所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒的粒度为至少2.8 mm;

7.1.3 其中相对于所述批料包含的所述用于生产烧结的耐火产品的颗粒的总重量,所述氧化锆涂层的重量比例在10-30重量%的范围内;和

7.1.4 其中所述氧化锆涂层的厚度在60-500 $\mu\text{m}$ 的范围内;

7.2烧制所述批料以生产烧结的耐火产品。

8. 根据权利要求7所述的方法制备的烧结的耐火产品,所述产品包含以下特征:

- 8.1所述产品包含烧结在一起的颗粒；
- 8.2所述颗粒包含第一颗粒和第二颗粒，其中
- 8.3所述第一颗粒包含含氧化钙的颗粒，其中
- 8.4所述第二颗粒是以下中的至少一种：
  - 8.4.1氧化镁颗粒，其表面至少部分地具有锆酸钙涂层；或
  - 8.4.2菱镁矿颗粒，其表面至少部分地具有锆酸钙涂层；或
  - 8.4.3煅烧白云石颗粒，其表面至少部分地具有锆酸钙涂层；或
  - 8.4.4白云石颗粒，其表面至少部分地具有锆酸钙涂层；并且其中
- 8.5所述第二颗粒的粒度为至少2.8 mm；
- 8.6 相对于所述第二颗粒的总重量，所述氧化锆涂层的重量比例在10-30重量%的范围内；和
- 8.7 其中所述氧化锆涂层的厚度在60-500 $\mu\text{m}$ 的范围内。

## 用于生产烧结的耐火产品的颗粒、用于生产烧结的耐火产品的批料、用于生产烧结的耐火产品的方法和烧结的耐火产品

[0001] 本发明涉及用于生产烧结的耐火产品的颗粒、用于生产烧结的耐火产品的批料、用于生产烧结的耐火产品的方法和烧结的耐火产品。

[0002] 术语“耐火产品”在本发明的意义上特别是指具有高于600°C的操作温度的耐火产品,并且优选是指根据DIN 51060:2006的耐火产品,即具有熔锥当量>SK17的材料。熔锥当量可以特别根据DIN EN 993-12:1997-06确定。

[0003] 术语“烧结的”在本发明的意义上表示耐火产品是陶瓷耐火产品,即由烧结在一起的颗粒组成的耐火产品。

[0004] 根据目前的实践,“批料”是一种或多种组分或原料的组合物,通过该组合物,烧结的耐火产品可以通过温度处理(即特别是通过烧制,例如在炉中)生产。

[0005] 用于生产烧结的耐火产品的批料中的组分通常以基于金属氧化物的原料形式获得。用于生产烧结的耐火产品的这样的常见原料是例如煅烧白云石和氧化镁。众所周知,煅烧白云石是基于金属氧化物氧化钙(CaO)和氧化镁(MgO)的原料。已知氧化镁是基于金属氧化物氧化镁(MgO)的原料。煅烧白云石形式的原料可以是例如煅烧白云石、合成煅烧白云石或熔融的煅烧白云石的形式。氧化镁形式的原料可以是烧结的氧化镁或熔融的氧化镁的形式。

[0006] 众所周知,烧结的耐火产品是高度易碎的。烧结的耐火产品的这种脆性使其自身表现为这样的烧结的耐火产品的低结构弹性和相应的高弹性模量。由于这种低结构弹性,烧结的耐火产品对热应力高度敏感。特别地,这样的热应力可能导致耐火产品的热剥落。

[0007] 为了改进烧结的耐火产品相对于热应力的结构弹性,已知可以将某些组分掺入烧结的耐火产品中以改进结构弹性并相应地降低弹性模量。

[0008] 为了降低含有氧化钙的烧结的耐火产品的弹性模量,已知在生产这些产品所用的批料中加入氧化锆( $ZrO_2$ )形式的组分。当烧制这样的批料时,氧化锆与煅烧白云石的氧化钙原位反应以形成锆酸钙( $CaZrO_3$ )。该反应是膨胀的或与体积增加有关,这引起在批料烧制期间在包围产品的氧化锆颗粒的基质中出现微裂纹。这些微裂纹改进产品的结构弹性并降低产品的弹性模量,使得在产品经受的温度变化期间耐火产品的热剥落显著减少。

[0009] 虽然如上所述,锆酸钙的这样的原位形成对烧结的耐火产品的结构弹性具有有益作用,产品中氧化锆的存在可能对产品的抗渣性具有不利作用。这是因为氧化锆可能与熔点仅为1,323°C的氧化铁形成低共熔混合物相,这可能显著降低产品的抗渣性。例如,氧化铁可以作为批料组分的次要组分存在于产品中。然而,特别地,氧化铁也可以是与产品接触的渣的组分,特别是如果产品用于为保持熔融金属的聚集体加衬时。

[0010] 此外,从经济的观点来看,使用氧化锆是不利的,因为氧化锆的原料成本相对高。

[0011] 通常,可以说,从现有技术中已知的是,通过向用于生产产品的批料中加入粗氧化锆形式的组分,可以改进包含氧化钙的烧结的耐火产品的结构弹性。然而,同时,这可能降低产品的抗渣性。此外,这样的产品只能以较高的经济成本生产。

[0012] 本发明的目的是提供用于生产烧结的耐火产品的组分,特别是用于生产包含氧化

钙的烧结的耐火产品的组分,通过该组分可以改进产品的结构弹性而不损害产品的抗渣性,特别是基本上不降低抗渣性。特别地,本发明的目的是提供可以在批料中使用用于生产这样的产品的组分,并且通过该组分,可以在批料烧制为烧结的耐火产品期间原位形成锆酸钙,然而,该组分不降低产品的抗渣性,或者至少将抗渣性降低至比使用现有技术中已知的氧化锆的情况更小的程度。此外,本发明的目的是提供如上所述的组分,其可以比现有技术中的氧化锆形式的组分更经济地提供。

[0013] 本发明的另一个目的是提供包含这样的组分的批料。

[0014] 本发明的另一个目的是提供由这样的批料用于生产烧结的耐火产品的方法。

[0015] 本发明的另一个目的是提供通过使用这样的组分生产的烧结的耐火产品。

[0016] 根据本发明,为了解决第一个提到的目的,提供了用于生产烧结的耐火产品的颗粒形式的组分,所述颗粒包含以下特征:

[0017] (1)所述颗粒由以下颗粒中的至少一种制成:

[0018] 由氧化镁制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;或

[0019] 由菱镁矿制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;或

[0020] 由煅烧白云石制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;或

[0021] 由白云石制成的颗粒,其表面至少部分地具有氧化锆涂层;

[0022] 所述颗粒的粒度为至少2.8 mm。

[0023] 其中根据(1)所述的颗粒可以具有根据(2)至(5)所述的以下特征中的至少一个:

[0024] (2)根据(1)所述的颗粒,其中所述颗粒的粒度在2.8-8.0 mm的范围内。

[0025] (3)根据(1)至(2)中至少一项所述的颗粒,其中相对于所述颗粒的总重量,所述氧化锆涂层的重量比例在1-50重量%的范围内。

[0026] (4)根据(1)至(3)中至少一项所述的颗粒,其中所述氧化锆涂层的厚度为至少10  $\mu\text{m}$ 。

[0027] (5)根据(1)至(4)中至少一项所述的颗粒,其中所述氧化锆涂层的厚度在10-800  $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0028] 根据(1)至(5)所述的颗粒的特征可以如本文所述进行改性。所述颗粒可以包含本文所述的一个或几个其它特征。此外,如本文所述的颗粒的所有特征可以单独地或组合地彼此组合。

[0029] 本发明基于几个令人惊奇的发明发现。

[0030] 根据一个令人惊讶的发现,发现根据本发明,用于为了改进由这些批料制造的烧结的耐火产品的结构弹性或降低其弹性模量,在上述批料中使用的由现有技术已知的氧化锆颗粒可以被根据本发明的颗粒代替。与由现有技术已知的完全由氧化锆制成的氧化锆颗粒相比,根据本发明的颗粒具有原料氧化镁、菱镁矿、煅烧白云石或白云石中的至少一种的“芯”,由此该芯的表面至少部分地具有氧化锆涂层。根据本发明,令人惊奇地发现,根据本发明涂布的颗粒的弹性化性质使得在烧结的耐火产品中可以达到比固体氧化锆颗粒的弹性化作用更好的弹性化作用。同时,根据本发明仅在其表面上涂布有氧化锆的颗粒提供了将比通过固体氧化锆颗粒更低比例的氧化锆引入烧结的耐火产品中的可能性。此外,对于根据本发明的涂布的颗粒的涂层,可以使用粉碎的氧化锆,其可以以比固体氧化锆颗粒低得多的经济成本提供。此外,在减少将氧化锆引入到产品中的程度上,还减少了上述氧化锆

对产品抗渣性的负面作用,特别是通过形成具有低熔点的低共熔混合物相。

[0031] 此外,根据本发明,令人惊奇地发现,涂布的颗粒在改进的微结构弹性和降低的弹性模量方面的上述有益作用特别仅在涂布的颗粒的粒度为至少2.8 mm时才发生。这样的作用所基于的内容还没有详细阐明。本发明人怀疑,根据本发明的涂布的颗粒的弹性化作用仅在粒度为至少2.8mm时特别明显。此外,本发明人怀疑(根据本发明,在涂布的颗粒上的氧化锆涂层的厚度恒定的情况下)从涂布的颗粒的粒度为至少2.8 mm开始,氧化锆与涂布的颗粒的芯的质量比变得以这样的方式向有利于芯的质量分数,即,仅从至少2.8 mm的粒度开始,涂布的颗粒允许根据本发明的产品中低比例的氧化锆实现,涂布的颗粒同时具有充分的弹性化作用。

[0032] 具有本发明的氧化锆涂层的本发明的颗粒在下文中称为“涂布的颗粒”。

[0033] 根据本发明的涂布的颗粒用于“生产”烧结的耐火产品的事实意味着颗粒可以用于生产烧结的耐火产品的技术的背景中。特别地,如本文所述的涂布的颗粒可以用于生产烧结的耐火产品的批料中,并且如本文所述的涂布的颗粒可以与其它组分一起存在于这样的批料中。

[0034] 在本发明的含义内的“氧化镁的颗粒”是指原料氧化镁的颗粒,即基本上由氧化镁(MgO)组成的材料。氧化镁形式的这样的原料可以特别地以原料烧结的氧化镁或熔融的氧化镁中的至少一种的形式存在。

[0035] 在本发明的含义内的“菱镁矿的颗粒”是指原料菱镁矿的颗粒,即基本上由碳酸镁(MgCO<sub>3</sub>)组成的材料。菱镁矿形式的这样的原料可以特别是以原料菱镁矿(即,非煅烧的菱镁矿)的形式存在。

[0036] 在本发明的含义内的“煅烧白云石的颗粒”是指原料煅烧白云石的颗粒,即基本上由氧化镁(MgO)和氧化钙(CaO)组成的材料。这样的煅烧白云石形式的原料可以特别是以原料煅烧白云石、烧结的煅烧白云石或熔融的煅烧白云石中的至少一种的形式存在。

[0037] 在本发明的含义内的“白云石的颗粒”是指原料白云石的颗粒,即基本上由碳酸镁(MgCO<sub>3</sub>)和碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)组成的材料。白云石形式的这样的原料可以特别是以原料白云石(即,非煅烧的白云石)的形式存在。

[0038] 在本发明的含义内的“氧化锆”是指基本上由氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)组成的材料。氧化锆形式的这样的原料可以特别是以原料氧化锆、斜锆石、熔融氧化锆、氧化钙稳定的氧化锆或氧化镁稳定的氧化锆中的至少一种的形式存在。

[0039] 根据本发明,当涂布的颗粒的粒度在2.80-6.63 mm的范围内时,发现涂布的颗粒仅在向烧结的耐火产品中引入少量氧化锆的情况下具有其最佳的弹性化作用。因此,根据优选的实施方案,规定涂布的颗粒的粒度为至多8.0 mm,并且甚至更优选粒度为至多6.63 mm。根据优选的实施方案,规定涂布的颗粒的粒度在2.8-8.0 mm的范围内,并且甚至更优选粒度在2.80-6.63mm的范围内。

[0040] 涂布的颗粒具有氧化镁、菱镁矿、煅烧白云石或白云石的芯,其表面至少部分地涂布有氧化锆。

[0041] 涂布的颗粒至少部分地具有氧化锆涂层的事实指示颗粒完全或仅部分地涂布有氧化锆。如果涂布的颗粒不仅部分地而且完全具有氧化锆涂层,则氧化锆完全包围颗粒的芯(即颗粒的氧化镁、菱镁矿、煅烧白云石或白云石的芯)(即,像壳),其中氧化镁、菱镁矿、

煅烧白云石或白云石像芯一样位于其中。如果氧化锆仅部分地包围氧化镁、菱镁矿、煅烧白云石或白云石的芯，则氧化锆涂层可以例如具有间隙或裂纹，或者氧化锆涂层可以仅部分地布置在颗粒上，例如以分离的部分或区域的形式。涂布的颗粒优选在至少50%的面积上具有氧化锆涂层。换句话说，氧化镁、菱镁矿、煅烧白云石或白云石在其至少50%的表面上具有氧化锆涂层。然而，涂布的颗粒优选具有氧化锆的完全涂层。根据本发明，已经发现，特别是具有氧化镁、菱镁矿、煅烧白云石或白云石芯的完全涂布有氧化锆的这样的颗粒在烧结的耐火产品中具有特别强的弹性化作用。

[0042] 根据本发明，发现其表面至少部分地涂布有氧化锆的菱镁矿和白云石的涂布的颗粒的弹性化作用稍低于其表面至少部分地涂布有氧化锆的氧化镁或煅烧白云石的涂布的颗粒的弹性化作用。因此，涂布的颗粒优选地为以下颗粒中的至少一种的形式：其表面至少部分地涂布有氧化锆的氧化镁的颗粒；或其表面至少部分地涂布有氧化锆的煅烧白云石的颗粒。此外，根据本发明确定，其表面至少部分地涂布有氧化锆的氧化镁的涂布的颗粒的弹性化作用稍低于其表面至少部分地涂布有氧化锆的煅烧白云石的涂布的颗粒的弹性化作用。因此，特别优选其表面至少部分地涂布有氧化锆的煅烧白云石颗粒形式的涂布的颗粒。

[0043] 在本发明的含义内的涂布的颗粒的“粒度”根据DIN 66165-2:2016-08确定。

[0044] 氧化镁的涂布的颗粒的芯主要由氧化镁(MgO)组成，煅烧白云石的涂布的颗粒的芯主要由氧化镁(MgO)和氧化钙(CaO)组成，并且白云石的涂布的颗粒的芯主要由碳酸镁(MgCO<sub>3</sub>)和碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)组成，由此，除了这些主要物质之外，可以存在原料通常含有的通常的二级氧化物和杂质。在这方面，具有氧化镁的芯的涂布的颗粒可以含有CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形式的二级氧化物，并且具有煅烧白云石或白云石的芯的涂布的颗粒可以含有SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形式的二级氧化物。然而，这些二级氧化物或杂质优选以小于10质量%的比例存在，基于涂布的颗粒的芯的质量。

[0045] 涂布的颗粒各自含有的氧化锆涂层由氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)组成，并且除了纯氧化物ZrO<sub>2</sub>之外还可以含有通常的二级氧化物和杂质，例如CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形式的二级氧化物。此外，涂层具有通常的二级氧化物HfO<sub>2</sub>，它通常与ZrO<sub>2</sub>结合。然而，优选这些二级氧化物以小于10质量%的比例存在，基于涂布的颗粒的涂层的质量。

[0046] 根据本发明，已经发现，基于涂布的颗粒的总质量，如果涂层以至少1质量%的质量分数存在，则涂布的颗粒可以特别有利地发挥其弹性化作用。此外，根据本发明，已经证明，如果涂布的颗粒的氧化锆涂层的质量比例大于50%，则由于涂布的颗粒的烧结的耐火产品中的氧化锆的量可能变得过高。因此，根据本发明，优选涂布的颗粒的氧化锆涂层的质量分数应在1-50质量%的范围内。此外，根据本发明，已经证明，如果涂布的颗粒的涂层比例为20质量%并且同时仅有最小可能的氧化锆输入烧结的耐火产品中，则涂布的颗粒可以特别有利地实现其弹性化作用。根据本发明，因此可以规定涂布的颗粒的氧化锆涂层的质量分数尽可能接近该分数。因此，优选地，可以规定涂布的颗粒的氧化锆涂层的质量分数为至少5质量%，甚至更优选至少10质量%，并且甚至更优选至少15质量%。此外，根据本发明，可以规定涂布的颗粒的氧化锆涂层的质量分数为至多45质量%，甚至更优选至多30质量%，并且甚至更优选至多25质量%。因此，根据本发明，优选地，可以规定涂布的颗粒的氧化锆涂层的质量分数在5-45质量%的范围内，甚至更优选在10-30质量%的范围内，并且甚至更优选在15-25质量%的范围内。以上给出的涂布的颗粒的氧化锆涂层的质量分数的质量规格在每种情

况下基于涂布的颗粒的总质量。

[0047] 优选在每种情况下相对于涂布的颗粒的总质量,至少50质量%,并且甚至更优选至少90质量%的涂布的颗粒具有前述质量比例的氧化锆涂层。

[0048] 根据本发明,发现层厚度为约10  $\mu\text{m}$ 的涂布的颗粒的氧化锆涂层特别能够与氧化钙形成锆酸钙,所述氧化钙来自其中存在涂布的颗粒的批料的其它组分或来自涂布的颗粒的芯。因此,根据优选实施方案,氧化锆涂层旨在厚度为至少10  $\mu\text{m}$ 。此外,根据本发明发现,从氧化锆涂层的厚度高于800  $\mu\text{m}$ 时,全部氧化锆可能不再与氧化钙反应以形成锆酸钙,使得在产品烧制后,氧化锆涂层的相当多的部分会保留在产品中,并且如以上解释的,损害产品的热性质。因此,根据实施方案,旨在氧化锆涂层的厚度应为至少10  $\mu\text{m}$ ,并且更优选厚度在10-800  $\mu\text{m}$ 的范围内。根据本发明,发现氧化锆涂层的最佳厚度在60-500  $\mu\text{m}$ 的范围内,因为在这样的厚度下可以提供足够的氧化锆以形成锆酸钙,并且同时仅有少部分或没有氧化锆涂层可能保留在烧结的耐火产品中。因此,根据优选实施方案,旨在氧化锆涂层的厚度应为至少20  $\mu\text{m}$ ,甚至更优选至少40  $\mu\text{m}$ ,并且甚至更优选至少60  $\mu\text{m}$ 。还可以优选氧化锆涂层的厚度不超过800  $\mu\text{m}$ ,更优选不超过600 $\mu\text{m}$ ,并且更优选不超过500  $\mu\text{m}$ 。根据优选实施方案,旨在氧化锆涂层的厚度在20-700  $\mu\text{m}$ 的范围内,甚至更优选在40-600  $\mu\text{m}$ 的范围内,并且甚至更优选在60-500 $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0049] 优选每个涂布的颗粒具有如上所述的氧化锆涂层厚度,优选至少50%的涂布的颗粒,更优选至少90%的涂布的颗粒,各自基于涂布的颗粒的总质量。

[0050] 涂布的颗粒的氧化锆涂层特别优选为粉末形式,即细粒子形式。特别地,涂布的颗粒的涂层的氧化锆未被烧结。氧化锆粉末形式的涂布的颗粒的这样的涂层特别具有氧化锆的高反应性的优点,使得其可以特别有利地在烧制期间与氧化钙原位反应成锆酸钙。

[0051] 为了改进这样的氧化锆粉末涂层对涂布的颗粒的粘附性,氧化锆粉末可以经由助粘剂(例如水或粘结剂形式的助粘剂)施加到涂布的颗粒的表面。特别优选的涂层类型是氧化锆粉末形式的氧化锆,其通过有机粘结剂粘结。有机粘结剂特别可以是临时粘结剂,当包含涂布的颗粒的批料被烧制时,其烧尽或蒸发。在这方面,可以使用现有技术中已知的临时粘结剂,例如聚乙烯醇的水性溶液。

[0052] 氧化锆粉末优选在涂层中特别细或具有小的粒度。根据优选的实施方案,在每种情况下相对于氧化锆涂层中氧化锆的总质量,氧化锆以低于45  $\mu\text{m}$  (325目)的粒度存在于涂布的颗粒的氧化锆涂层中到至少90质量%,甚至更优选至少97质量%,并且甚至更优选到至少99质量%。

[0053] 本发明的目的还在于用于制备根据本发明的涂布的颗粒的方法,所述方法包括以下步骤:

[0054] 提供颗粒,所述颗粒由以下颗粒中的至少一种组成:

[0055] 氧化镁的颗粒;或

[0056] 菱镁矿的颗粒;或

[0057] 煅烧白云石的颗粒;或

[0058] 白云石的颗粒;其中

[0059] 所述颗粒的粒度为至少2.8 mm;

[0060] 提供氧化锆;

[0061] 用氧化锆至少部分地涂布颗粒的表面。

[0062] 可以如本文所述修改该方法的特征。该方法可以包括本文所述的一个或几个其它特征。此外,如本文所述的方法的所有特征可以单独地或组合地彼此组合。

[0063] 可用于实施该方法的颗粒在下文中称为“待涂布的颗粒”。

[0064] 为该方法提供的待涂布的颗粒可以具有上述涂布的颗粒的粒度。此外,待涂布的颗粒可以具有上述涂布的颗粒的芯的化学组成。

[0065] 用于该方法的氧化锆可以具有上述涂布的颗粒的氧化锆的粒度和化学组成。

[0066] 待涂布的颗粒优选以这样的方式涂布有氧化锆,以获得等于涂布的颗粒的氧化锆涂层的厚度的涂层厚度。为此,可以将待涂布的颗粒与氧化锆混合。优选地,待涂布的颗粒和氧化锆在混合器中混合,优选在强制混合器中混合。优选将待涂布的颗粒和氧化锆混合在一起一定的时间段,使得待涂布的颗粒涂布有一定厚度的氧化锆,使得涂层的厚度对应于涂布的颗粒的氧化锆涂层的厚度。

[0067] 此外,为了用氧化锆涂布待涂布的颗粒,优选将待涂布的颗粒和氧化锆与粘结剂(优选有机粘结剂,特别优选如上所述的临时粘结剂)混合在一起。

[0068] 相对于不含粘结剂的待涂布的颗粒的总质量,粘结剂的质量比例可以例如在1-2质量%之间。

[0069] 如上所述,氧化锆优选作为粉末(特别是作为干燥粉末)提供,尤其是具有上述涂布的颗粒的氧化锆的粒度。

[0070] 优选地,待涂布的颗粒涂布有一定比例的氧化锆,使得相对于待涂布有施加到其上的涂层的颗粒的总质量,氧化锆涂层的质量比例以对应于涂布的颗粒的上述氧化锆涂层的质量比例的质量比例存在。

[0071] 本发明还涉及以下:

[0072] (6) 用于生产烧结的耐火产品的批料,所述批料包含根据本发明的涂布的颗粒。

[0073] 其中根据(6)所述的批料可以具有根据(7)至(13)所述的以下特征中的至少一个:

[0074] (7) 根据(6)所述的批料,相对于所述批料的总重量,所述批料包含至少1重量%的所述颗粒。

[0075] (8) 根据(6)至(7)中至少一项所述的批料,相对于所述批料的总重量,所述批料包含1-15重量%的所述颗粒。

[0076] (9) 根据(6)至(8)中至少一项所述的批料,所述批料包含至少一种包含氧化钙的组分。

[0077] (10) 根据(6)至(9)中至少一项所述的批料,其中所述至少一种包含氧化钙的组分是以下包含氧化钙的组分中的至少一种:煅烧白云石或白云石。

[0078] (11) 根据(6)至(10)中至少一项所述的批料,其中所述至少一种包含氧化钙的组分以颗粒的形式存在。

[0079] (12) 根据(6)至(11)中至少一项所述的批料,其中所述批料是用于生产烧结的耐火白云石产品的批料。

[0080] (13) 根据(6)至(12)中至少一项所述的批料,其中所述批料的化学组成为其中MgO在38-90质量%的范围内,并且其中CaO在8-60质量%的范围内,其余为ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0081] 根据DIN EN ISO 12677:2013确定化学组成。

[0082] 可以如本文所述修改根据(8)至(13)所述的批料的特征。批料可以包含如本文所述的一个或几个其它特征。此外,如本文所述,批料的所有特征可以单独地或组合地彼此组合。

[0083] 根据本发明,已经发现,如果根据本发明的涂布的颗粒在批料中以至少1质量%的量存在,则它们可以在待由批料生产的烧结的耐火产品中以特定程度发挥其弹性化作用。在这方面,根据优选的实施方案,规定根据本发明的批料包含至少1质量%比例的涂布的颗粒。此外,根据本发明,已经发现,如果批料包含大于15质量%比例的根据本发明的涂布的颗粒,则太多的氧化锆可能掺入到由根据本发明的涂布的颗粒由批料生产的烧结的耐火产品中。在这种程度上,在优选的形式中规定批料包含在1-15%的范围内的质量比例的根据本发明的涂布的颗粒。在这方面,已经证明,在根据本发明的批料中3质量%比例的涂布的颗粒是最佳的。在这方面,根据优选的实施方案,可以规定根据本发明的批料包含在1-10质量%的范围内的比例,甚至更优选在1-8质量%的范围内的比例,甚至更优选在1-6质量%的范围内的比例,并且甚至更优选在2-4质量%的范围内的比例的涂布的颗粒。在每种情况下,以质量%计的预制数据与批料的总质量相关。

[0084] 除了涂布的颗粒之外,本发明可以包括耐火基础材料。该耐火基础材料特别可以由一种或多种组分组成,所述组分可以包括用于生产烧结的耐火产品的已知的现有技术批料。

[0085] 耐火基础材料的组分可以由一种或多种非金属无机材料组成,所述非金属无机材料在经受温度时烧结在一起以形成烧结的(即,陶瓷)耐火产品。

[0086] 优选地,耐火基础材料或耐火基础材料的组分以颗粒形式存在,优选地,粒度在>0至8 mm的范围内。

[0087] 耐火基础材料优选以基础耐火基础材料的形式获得,即它由一种或多种基础组分组成。众所周知,“基础”耐火组分是基于至少一种氧化物氧化钙(CaO)和氧化镁(MgO)的那些。

[0088] 特别优选地,作为这样的基础组分的批料或耐火基础材料包含至少一种包含氧化钙的组分。锆酸钙可以在批料的烧制期间由这样的组分的氧化钙和涂布的颗粒的氧化锆涂层的氧化锆原位形成。包含至少一种氧化钙的组分可以包含氧化钙,例如作为粘结的氧化钙,例如碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)的形式。然而,包含氧化钙的组分特别优选包含游离形式的氧化钙。根据特别优选的实施方案,包含至少一种氧化钙的组分以包含氧化钙的以下组分中的至少一种的形式存在:煅烧白云石或白云石。特别优选煅烧白云石形式的包含氧化钙的组分。煅烧白云石可以优选为以下组分中的至少一种的形式:烧结的煅烧白云石或熔融的煅烧白云石。

[0089] 除了包含至少一种氧化钙的组分之外,耐火基础材料可以优选包含至少一种包含氧化镁的组分作为另外的基础组分。根据优选实施方案,包含至少一种氧化镁的组分为氧化镁形式。氧化镁可以优选地为以下组分中的至少一种的形式:烧结的氧化镁或熔融的氧化镁。

[0090] 根据在根据本发明的批料中的涂布的颗粒的上述优选的比例,根据本发明的批料包含耐火基础材料,其比例优选在85-99质量%的范围内,更优选其比例在90-99质量%的范

围内,更优选其比例在92-99质量%的范围内,更优选其比例在94-99质量%的范围内,并且更优选其比例在96-98质量%的范围内,各自基于批料的总质量。

[0091] 耐火基础材料应优选由一种或多种基础组分组成,特别是包含如上规定的氧化钙和氧化镁的组分形式的基础组分。根据优选的实施方案,旨在耐火基础材料由一种或多种基础组分组成,并由至少50质量%,更优选至少70质量%的一种或多种上述包含氧化钙的组分形式的基础组分组成。

[0092] 根据优选的实施方案,提供批料使得它可以用于生产烧结的耐火白云石产品。众所周知,耐火“白云石”产品实际上不是基于“白云石”,而是基于“煅烧白云石”,即基于氧化物MgO和CaO。优选地,批料的化学组成为其中MgO在38-90质量%的范围内,并且其中CaO在8-60质量%的范围内,其余加起来100质量%的是氧化物ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种或多种。优选MgO和CaO的总质量为至少96质量%。在每种情况下,以质量%计的预制数据与批料的总质量相关。

[0093] 除了涂布的颗粒和耐火基础材料之外,根据本发明的批料还可以包含至少一种粘土(特别是至少一种粘结粘土)作为另外的组分。特别地,这样的粘结粘土可以用于改进批料的烧结性质。根据本发明的批料可以例如包含比例在>0至2质量%的范围内的这样的粘土,特别是比例在0.1-2质量%的范围内,在每种情况下相对于批料的总质量。

[0094] 本发明还涉及用于生产烧结的耐火产品的方法,所述方法包括以下步骤:

[0095] 提供根据本发明的批料;

[0096] 烧制所述批料以生产烧结的耐火产品。

[0097] 可以如本文所述修改该方法的特征。该方法可以包括本文所述的一个或几个其它特征。此外,如本文所述的方法的所有特征可以单独地或组合地彼此组合。

[0098] 优选在烧制前,优选在混合器中(特别优选在强制混合器中)混合被提供用于进行根据本发明的方法的根据本发明的批料。在批料的混合期间,可以向批料中加入粘结剂,特别是有机粘结剂,尤其是临时有机粘结剂。在这方面,现有技术中已知的临时性粘结剂特别可以用于粘结用于生产烧结的耐火产品的批料。例如,批料可以与临时粘结剂(例如非水性有机粘结剂)混合。优选地,基于不含粘结剂的批料的总质量,批料与比例在1-2质量%的范围内的粘结剂混合。

[0099] 然后,优选通过压制,优选在70-200 MPa的范围内的压力下,可以形成可能混合的并且可能具有粘结剂的批料。例如,可以将批料压制成所谓生坯形式的成形的未烧制的主体。

[0100] 然后,可以将可以成形的批料以这样的方式烧制,使得将批料(特别是涂布的颗粒)的组分和耐火基础材料的组分烧结在一起,以形成烧结的耐火产品。在这方面,烧制是所谓的陶瓷烧制,其中由批料烧制烧结的(即陶瓷)耐火产品。本领域技术人员应以从批料烧制这样的烧结的耐火产品的方式选择烧制的温度和持续时间。合适的烧制条件可以由技术人员容易地设定。根据本发明,可以提供在1,450-1,600°C的范围内的烧制温度。此外,根据本发明,燃烧时间可以优选在4-8小时的范围内(在以上温度范围内)。

[0101] 如以上解释的,在烧制期间,涂布的颗粒的涂层的氧化锆与氧化钙原位反应。该氧化钙可以例如作为批料组分之一的次要组分存在。然而,氧化钙特别优选作为耐火基础材料的至少一种组分的组分,特别是包含氧化钙的至少一种组分。涂层的氧化锆与氧化钙原

位反应,以在烧制期间形成锆酸钙。如上所述,这与体积的增加有关,其结果是在批料的烧制期间通过烧制生产的烧结耐火陶瓷产品中形成微裂纹,其结果是产品的脆性降低并且其微结构弹性增加。这通过产品的弹性模量降低来指示。

[0102] 本发明的目的还在于烧结的耐火产品,其包含以下特征:

[0103] 产品包含烧结在一起的颗粒;

[0104] 颗粒包含第一颗粒和第二颗粒,其中

[0105] 第一颗粒包含包含氧化钙的颗粒,其中

[0106] 第二颗粒是以下颗粒中的至少一种:

[0107] 氧化镁颗粒,其表面至少部分地具有锆酸钙涂层;或

[0108] 菱镁矿颗粒,其表面至少部分地具有锆酸钙涂层;或

[0109] 煅烧白云石颗粒,其表面至少部分地具有锆酸钙涂层;或

[0110] 白云石颗粒,其表面至少部分地具有锆酸钙涂层;并且其中

[0111] 第二颗粒的粒度为至少2.8 mm。

[0112] 可以如本文所述修改烧结的耐火产品的特征。烧结的耐火产品可以包含本文所述的一个或几个其它特征。此外,本文所述的烧结的耐火产品的所有特征可以单独地或组合地彼此组合。

[0113] 根据本发明的该烧结的耐火产品优选通过根据本发明的上述方法生产。根据本发明的批料的涂布的颗粒形成第二颗粒,并且根据本发明的批料的耐火基础材料的组分形成第一颗粒。

[0114] 因此,第一颗粒应优选由基础材料组成。第一颗粒优选包含包含氧化钙的颗粒。第一颗粒可以优选是煅烧白云石的颗粒形式或煅烧白云石和氧化镁的颗粒形式。相对于第一颗粒的总质量,至少50质量%或更优选至少70质量%的第一颗粒可以是煅烧白云石的颗粒形式。

[0115] 第一颗粒可以以对应于根据本发明的批料中的耐火基础材料的质量比例的质量比例存在于产品中。因此,根据本发明的产品包含第一颗粒,优选其比例在85-99质量%的范围内,甚至更优选其比例在90-99质量%的范围内,甚至更优选其比例在92-99质量%的范围内,甚至更优选其比例在94-99质量%的范围内,并且甚至更优选其比例在96-98质量%的范围内,在每种情况下相对于产品的总质量。

[0116] 第二颗粒可以优选具有根据本发明的涂布的颗粒的粒度。因此,可以优选第二颗粒的粒度为至少2.80 mm,并且粒度还不超过8.0 mm,并且更优选粒度不超过6.63 mm。根据一个实施方案,规定第二颗粒的粒度在2.80-8.0 mm的范围内,并且甚至更优选粒度在2.80-6.63 mm的范围内。

[0117] 第二颗粒的锆酸钙涂层可以具有对应于根据本发明的涂布的颗粒的氧化锆涂层的厚度的厚度。可以规定第二颗粒的锆酸钙涂层的厚度稍大于根据本发明的涂布的颗粒的氧化锆涂层的厚度,因为第二颗粒的氧化锆涂层可以在烧制期间生长。优选地,可以规定锆酸钙涂层的厚度为至少10  $\mu\text{m}$ ,甚至更优选至少40  $\mu\text{m}$ ,甚至更优选至少60  $\mu\text{m}$ ,并且甚至更优选至少100  $\mu\text{m}$ 。还可以优选锆酸钙涂层的厚度不超过800  $\mu\text{m}$ ,更优选不超过700  $\mu\text{m}$ ,并且甚至更优选不超过600  $\mu\text{m}$ 。根据优选的实施方案,规定锆酸钙涂层的厚度在10-800  $\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在40-700  $\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在60-600  $\mu\text{m}$ 的范围内,并且更优选在100-600

μm的范围内。

[0118] 第二颗粒可以以对应于根据本发明的批料中的涂布的颗粒的质量比例的质量比例存在于产品中。因此,根据本发明的产品包含第二颗粒,优选其比例在1-15质量%的范围内,甚至更优选其比例在1-10质量%的范围内,甚至更优选其比例在1-8质量%的范围内,甚至更优选其比例在1-6质量%的范围内,并且甚至更优选其比例在2-4质量%的范围内,在每种情况下相对于产品的总质量。

[0119] 在烧结的耐火产品中,第一颗粒可以优选形成其中嵌入第二颗粒的基质。锆酸钙涂层可以像壳一样围绕第二颗粒布置,第二颗粒经由该锆酸钙涂层与产品的基质接触,特别是与第一颗粒接触。

[0120] 锆酸钙涂层在烧结的耐火产品中充当增塑剂,增加产品的结构弹性并降低其脆性。这在产品的低弹性模量中特别明显。

[0121] 同时,尽管存在锆酸钙,本发明也仅允许将小比例的氧化锆掺入到产品中,因为第二颗粒不具有氧化锆芯,但具有氧化镁、菱镁矿、煅烧白云石或白云石芯。如上面解释的,这使得根据本发明的产品具有这样的良好的抗渣性,因为第二颗粒仅向产品中引入非常少量的氧化锆。在这方面,根据本发明的产品可以具有良好的热性质和良好的微结构弹性两者。

[0122] 优选根据本发明的烧结的耐火产品中的氧化锆的比例小于产品总质量的1质量%。

[0123] 此外,根据本发明的烧结的耐火产品的弹性模量可以小于110 GPa,并且更优选小于100 GPa。根据标准DIN EN ISO 12680-1:2007确定弹性模量。

[0124] 根据本发明的烧结的耐火产品特别优选的特征在于氧化锆的比例小于1质量%和如上所述的弹性模量。

[0125] 烧结的耐火产品应优选具有以下颗粒中的至少一种的形式的第二颗粒:其表面至少部分地具有锆酸钙涂层的氧化镁颗粒,或其表面至少部分地具有锆酸钙涂层的煅烧白云石颗粒,因为这些颗粒可以特别好地改进微结构弹性。特别地,根据本发明的烧结的耐火产品具有其表面至少部分地具有锆酸钙涂层的煅烧白云石颗粒形式的第二颗粒,因为这些颗粒可以最大程度地改进结构弹性。

[0126] 根据本发明,已经发现根据本发明的产品特别适合于保持金属熔体(特别是钢熔体)的聚集体的加衬。这特别适用于由其耐火基础材料由基础组分组成的批料制成的产品的情况,以及因此,产品的第一颗粒由基础材料组成的情况。在这方面,本发明的目的还在于根据本发明的产品用于保持金属熔体(特别是钢熔体)的聚集体的加衬的用途。在这方面,本发明的目的还在于用于保持熔融金属(特别是熔融钢)的聚集体,其具有根据本发明的产品的衬里。

[0127] 本发明的其它特征由权利要求和下面描述的本发明的示例性实施方案得出。

[0128] 本发明的所有特征可以单独地或组合地以任何形式彼此组合。

[0129] 下面更详细地解释本发明的示例性实施方案。

[0130] 在本发明的示例性实施方案和对比实施例中,根据标准DIN EN ISO 12677:2013确定化学组成,根据DIN 66165-2:2016-08确定粒度,根据DIN 66165-2:2016-08确定氧化锆粉末的粒度,并且根据标准DIN EN ISO 12680-1:2007确定弹性模量。

[0131] 示例性实施方案1

[0132] 用于生产涂布的颗粒的方法的实例

[0133] 首先提供粒度在2.80-6.63 mm的范围内的氧化镁的颗粒用于实施该方法。

[0134] 相对于氧化镁颗粒的总质量,氧化镁颗粒具有以下化学组成:

[0135] MgO:98.4质量%

[0136] CaO:0.8质量%

[0137] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5质量%

[0138] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.1质量%

[0139] SiO<sub>2</sub>:0.1质量%

[0140] Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.1质量%

[0141] 还提供氧化锆粉末。基于氧化锆粉末的总质量,氧化锆粉末具有以下化学组成:

[0142] ZrO<sub>2</sub>:92.5质量%

[0143] HfO<sub>2</sub>:2.0质量%

[0144] CaO:2.6质量%

[0145] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.1质量%

[0146] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.9质量%

[0147] SiO<sub>2</sub>:0.9质量%

[0148] 相对于氧化锆粉末的总质量,氧化锆粉末为99.5质量%,粒度小于45 μm (325目)。

[0149] 将氧化镁的颗粒放入混合器中并启动混合器。然后,基于不含粘结剂的氧化镁的颗粒的总质量,在混合器中向氧化镁的颗粒中加入1.5质量%的量的粘结剂。粘结剂由聚乙烯醇的水性溶液组成。

[0150] 然后将氧化锆粉末缓慢加入到在混合器中用粘结剂制备的氧化镁颗粒中。结果是,由氧化镁颗粒形成氧化锆涂层。继续向混合器中加入氧化锆粉末,直到达到80质量%氧化镁比20质量%氧化锆的质量比的涂布的颗粒。氧化镁颗粒上的氧化锆涂层的厚度为约80-250 μm。

[0151] *涂布的颗粒的实例*

[0152] 前述用于生产涂布的颗粒的方法的实例得到其表面完全涂布有氧化锆涂层的氧化镁的涂布的颗粒。在获得的氧化锆涂层的80-250 μm厚度下,相对于涂布的颗粒的总质量,氧化锆涂层的质量分数为约20质量%。换句话说,该方法生产具有氧化镁芯并且在其表面上完全涂布有氧化锆涂层的涂布的颗粒。该芯与涂层的质量比为80质量%比20质量%。

[0153] *批料的实例*

[0154] 生产了根据本发明的批料的示例性实施方案,其包括根据上述示例性实施方案的涂布的颗粒。

[0155] 将这些涂布的颗粒与耐火基础材料、粘结粘土和粘结剂混合以形成批料。

[0156] 耐火基础材料仅由烧结煅烧白云石和烧结氧化镁形式的基础组分组成。烧结煅烧白云石和烧结氧化镁各自规定粒度在>0至6.63 mm的范围内。

[0157] 粘结剂是非水性有机粘结剂形式的临时有机粘结剂形式。

[0158] 将除粘结剂之外的组分以以下质量比例放入混合器中,在每种情况下相对于批料的总质量,以形成批料:

[0159] 涂布的颗粒:4质量%

[0160] 煅烧白云石:86质量%

- [0161] 氧化镁:9.6质量%
- [0162] 粘结粘土:0.4质量%。
- [0163] 随后,基于不含粘结剂的批料,以2质量%的比例将粘结剂加入到批料中。
- [0164] 然后在混合器中混合各组分以形成批料。
- [0165] *用于生产烧结的耐火产品的方法的实例*
- [0166] 将混合后获得的批料从混合机中去除,并在100 MPa的压力下在压机中压制。随后得到生坯。
- [0167] 然后将生坯或压制的批料在1,450°C的温度下烧制8小时。
- [0168] 在烧制期间,将批料的组分烧结在一起,以形成烧结的(即,陶瓷)耐火产品。
- [0169] 此外,在烧制期间,涂布的颗粒的氧化锆涂层与煅烧白云石颗粒的氧化钙原位反应以形成锆酸钙。由于该反应与体积增加有关,在烧制期间在产品结构中导致微裂纹。
- [0170] 在烧制后,产品是根据本发明的烧结的耐火材料的形式。
- [0171] 该产品具有烧结的煅烧白云石和烧结的氧化镁的颗粒形式的第一烧结的颗粒。这些第一颗粒由耐火基础材料的组分的颗粒形成。
- [0172] 在由涂布的颗粒形成的产品中还存在第二颗粒。这些第二颗粒为氧化镁的颗粒的形式,各自具有锆酸钙的涂层。该锆酸钙涂层的厚度稍大于涂布的颗粒上的氧化锆涂层的厚度,即约100-300  $\mu\text{m}$ 。
- [0173] 烧结的耐火产品的微结构具有烧结的第一颗粒的基质,第二颗粒嵌入在其中。
- [0174] 确定产品的弹性模量为88.0 GPa。
- [0175] 同时,相对于产品的总质量,产品中 $\text{ZrO}_2$ 的化学含量为0.7%质量。这预期导致产品对富含FeO的渣的良好抗性。
- [0176] 对比实施例
- [0177] *对比实施例1*
- [0178] 为了比较的目的,生产烧结的耐火产品,其与根据示例性实施方案生产的产品的不同之处在于,涂布的颗粒被粒度在0.6-3.35 mm的范围内的氧化锆颗粒代替,并且其中产品由以下批料制成:
- [0179] 氧化锆颗粒:0.87质量%
- [0180] 煅烧白云石:89.13质量%
- [0181] 氧化镁:9.6质量%
- [0182] 粘结粘土:0.4质量%。
- [0183] 获得的烧结的耐火产品的弹性模量仅为91.3 GPa。然而,该产物的化学氧化锆含量为0.8质量%。由于该相对较高的氧化锆含量,比起根据示例性实施方案1的产品,预期该产品将具有相对较低的对高FeO渣的抗性。
- [0184] 同时,该产品的生产与经济缺点有关,即提供氧化锆颗粒比提供根据本发明的涂布的颗粒显著更昂贵。
- [0185] *对比实施例2*
- [0186] 为了确定涂布的颗粒的粒度对使用这样的涂布的颗粒生产的烧结的耐火产品的微结构弹性的影响,为了比较的目的生产了两种烧结的耐火产品,这两种烧结的耐火产品与根据示例性实施方案生产的产品的区别仅在于涂布的颗粒的粒度小于2.8 mm。

- [0187] 根据对比实施例2的产品,规定涂布的颗粒的粒度在0.85-2.8 mm的范围内。
- [0188] 根据对比实施例2的产品的弹性模量为100.6 GPa。
- [0189] 根据对比实施例2,产品的弹性模量显著高于根据本发明的根据示例性实施例1的产品的弹性模量,这指示显著较低的结构弹性。
- [0190] 示例性实施方案2
- [0191] *用于生产涂布的颗粒的方法的实例*
- [0192] 首先提供粒度在2.80-6.63 mm的范围内的煅烧白云石的颗粒用于实施该方法。
- [0193] 相对于煅烧白云石颗粒的总质量,煅烧白云石颗粒具有以下化学组成:
- [0194] MgO:39.8质量%
- [0195] CaO:58.2质量%
- [0196] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.8质量%
- [0197] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5质量%
- [0198] SiO<sub>2</sub>:0.7质量%
- [0199] Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.0质量%
- [0200] 还提供氧化锆粉末。氧化锆粉末具有根据示例性实施方案1的化学组成和粒度。
- [0201] 为了在煅烧白云石颗粒上提供氧化锆层,煅烧白云石颗粒像根据示例性实施例1的氧化镁颗粒那样处理。因此,氧化锆涂布的煅烧白云石颗粒的质量比为80质量%煅烧白云石比20质量%氧化锆,并且进一步提供了在煅烧白云石颗粒上氧化锆涂层的厚度为约150-500 μm。
- [0202] *涂布的颗粒的实例*
- [0203] 前述用于生产涂布的颗粒的方法的实例得到其表面完全涂布有氧化锆涂层的煅烧白云石的涂布的颗粒。在获得的氧化锆涂层的150-500 μm厚度下,相对于涂布的颗粒的总质量,氧化锆涂层的质量分数为约20质量%。换句话说,该方法生产具有煅烧白云石芯并且在其表面完全涂布有氧化锆涂层的涂布的颗粒。该芯与涂层的质量比为80质量%比20质量%。
- [0204] *批料的实例*
- [0205] 生产了根据本发明的批料的示例性实施方案,其包括根据上述示例性实施方案的涂布的颗粒。
- [0206] 将这些涂布的颗粒与耐火基础材料、粘结粘土和粘结剂混合以形成批料。
- [0207] 耐火基础材料仅由烧结煅烧白云石和烧结氧化镁形式的基础组分组成。烧结煅烧白云石和烧结氧化镁各自规定粒度在>0至6.63 mm的范围内。
- [0208] 粘结剂是非水性有机粘结剂形式的临时有机粘结剂形式。
- [0209] 将除粘结剂之外的组分以以下质量比例放入混合器中,在每种情况下相对于批料的总质量,以形成批料:
- [0210] 涂布的颗粒:4质量%
- [0211] 煅烧白云石:86.1质量%
- [0212] 氧化镁:9.5质量%
- [0213] 粘结粘土:0.4质量%。
- [0214] 随后,基于不含粘结剂的批料,以1.8质量%的比例将粘结剂加入到批料中。

- [0215] 然后在混合器中混合各组分以形成批料。
- [0216] 用于生产烧结的耐火产品的方法的实例
- [0217] 根据示例性实施方案1进行该方法。
- [0218] 因此,在烧制后,产品是根据本发明的烧结的耐火材料的形式。
- [0219] 该产品具有烧结的煅烧白云石和烧结的氧化镁颗粒形式的第一烧结的颗粒。这些第一颗粒由耐火基础材料的组分的颗粒形成。
- [0220] 在由涂布的颗粒形成的产品中还存在第二颗粒。这些第二颗粒为煅烧白云石的颗粒的形式,每个颗粒具有锆酸钙涂层。该锆酸钙涂层的厚度稍大于涂布的颗粒上的氧化锆涂层的厚度,即约200-600  $\mu\text{m}$ 。
- [0221] 烧结的耐火产品的微结构具有烧结的第一颗粒的基质,第二颗粒嵌入在其中。
- [0222] 确定产品的弹性模量为96.4 GPa。
- [0223] 同时,相对于产品的总质量,产品中 $\text{ZrO}_2$ 的化学含量为0.8质量%。这预期导致产品对富含FeO的渣的良好抗性。
- [0224] 对比实施例
- [0225] 对比实施例3
- [0226] 为了比较的目的,生产烧结的耐火产品,其与根据示例性实施方案2生产的产品的不同之处在于,涂布的颗粒被粒度在2.80-6.63 mm的范围内的氧化锆颗粒代替,并且其中产品由以下批料制成:
- [0227] 氧化锆颗粒:0.87质量%
- [0228] 煅烧白云石:89.23质量%
- [0229] 氧化镁:9.5质量%
- [0230] 粘结粘土:0.4质量%。
- [0231] 获得的烧结的耐火产品的弹性模量仅为102.0 GPa。然而,该产物的化学氧化锆含量为0.9质量%。由于该相对较高的氧化锆含量,比起根据示例性实施方案2的产品,预期该产品将具有相对较低的对高FeO渣的抗性。
- [0232] 同时,该产品的生产与经济缺点有关,即提供氧化锆颗粒比提供根据本发明的涂布的颗粒显著更昂贵。
- [0233] 附图
- [0234] 制作根据示例性实施方案生产的烧结的耐火产品的截面的扫描电子显微镜图像。
- [0235] 在附图中显示这些图像中的两个。
- [0236] 图1显示根据示例性实施方案1的烧结的耐火产品的区域的扫描电子显微镜图像,和
- [0237] 图2显示根据示例性实施方案2的烧结的耐火产品的区域的另一个扫描电子显微镜图像。
- [0238] 在图1和图2中,底部的白色刻度指示1 mm的长度。应该注意到,在这方面,在图1和图2中所示的第二颗粒各自的平均粒度大于2.8 mm。在图1和图2中,就颗粒呈现平均粒度小于2.8 mm而言,这是由于颗粒具有远离切割平面的纵向延伸的事实。
- [0239] 图1和图2显示根据相应的示例性实施方案的烧结的耐火产品中的各自的第二颗粒。

[0240] 图1显示涂布有锆酸钙的氧化镁的第二颗粒。锆酸钙涂层呈现包围较暗区域的明亮区域。较暗区域代表氧化镁的颗粒,即氧化镁的“芯”。图1所示的第二颗粒嵌入在烧结的煅烧白云石和烧结的氧化镁的烧结的第一颗粒的基质中,该基质周围有锆酸钙的外部明亮区域。

[0241] 图2显示涂布有锆酸钙的煅烧白云石的第二颗粒。锆酸钙涂层呈现包围较暗区域的明亮区域。较暗的区域代表煅烧白云石的颗粒,即煅烧白云石的“芯”。图2所示的第二颗粒嵌入在烧结的煅烧白云石和烧结的氧化镁的烧结的第一颗粒的基质中,该基质周围有锆酸钙的外部明亮区域。

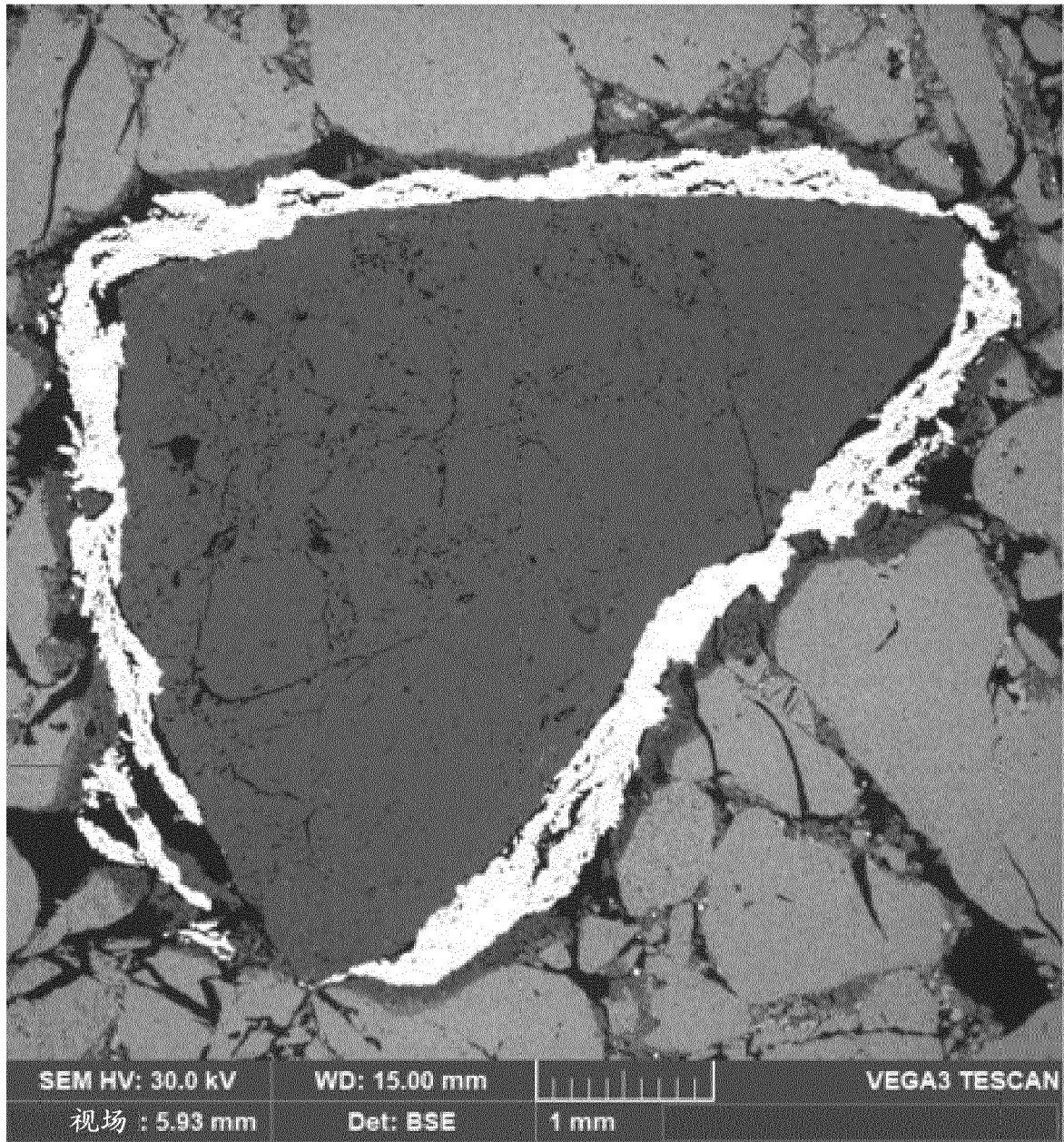


图 1

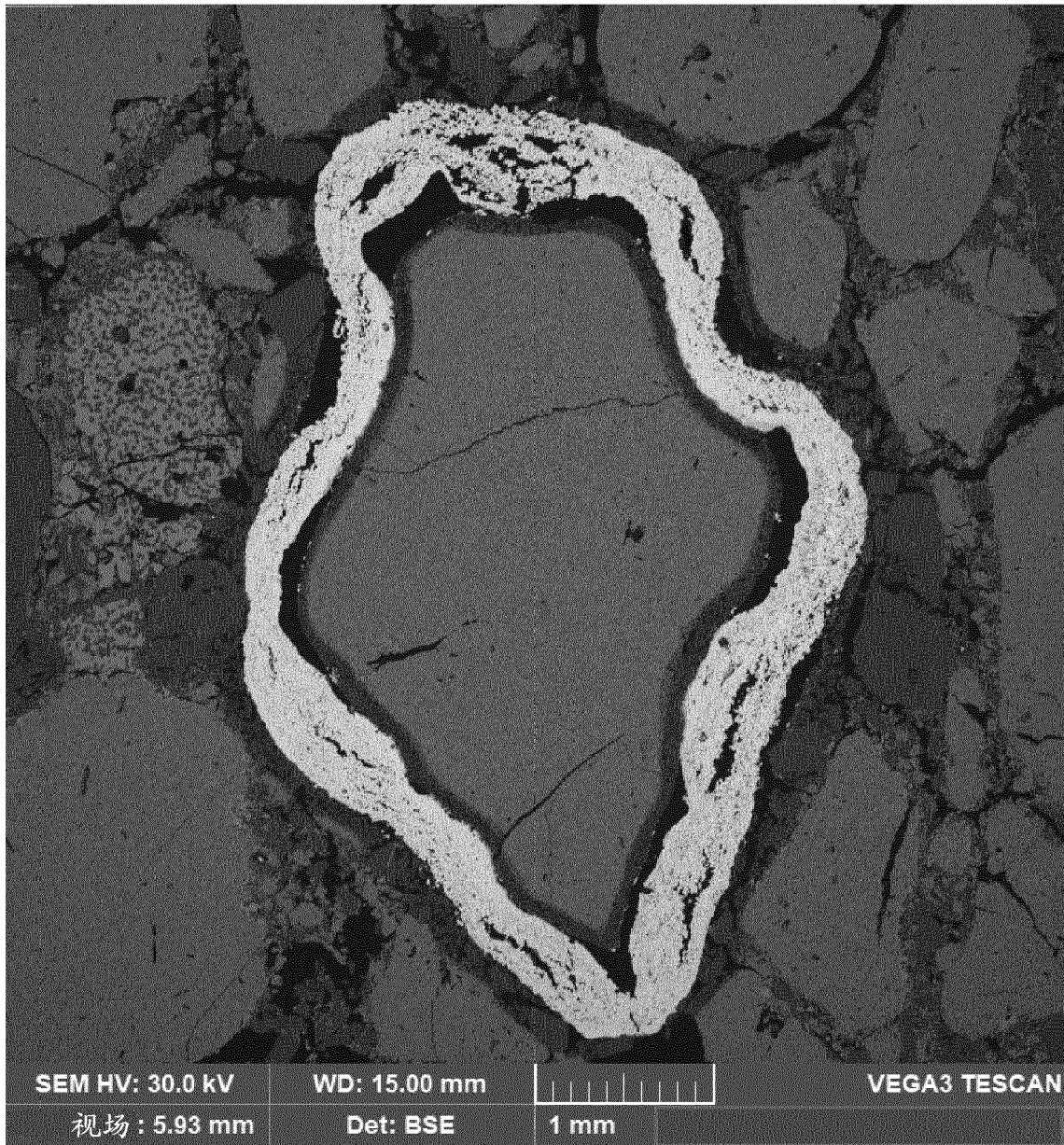


图 2