

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201992113** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2020.02.19**

(51) Int. Cl. **B01D 39/20** (2006.01)  
**B01D 39/00** (2006.01)  
**C22B 9/02** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2018.04.04**

**(54) ПОРИСТЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ЛИТОЙ МАТЕРИАЛ, ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ**

(31) **62/486,155**

(72) Изобретатель:  
**Дебастиани Дуани Л., Чжоу Сяньсинь**  
**(US)**

(32) **2017.04.17**

(33) **US**

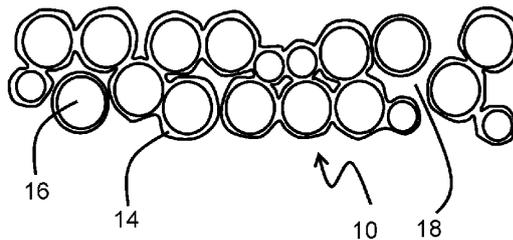
(86) **PCT/US2018/026001**

(74) Представитель:  
**Гизатуллина Е.М., Строкова О.В.,**  
**Гизатуллин Ш.Ф., Лебедев В.В.,**  
**Угрюмов В.М., Глухарёва А.О. (RU)**

(87) **WO 2018/194831 2018.10.25**

(71) Заявитель:  
**ВЕЗУВИУС ЮЭсЭй КОРПОРЕЙШН**  
**(US)**

(57) Пористый огнеупорный литой материал содержит узкую фракцию (14, 34, 44) огнеупорного заполнителя, имеющую минимальный размер частиц и максимальный размер частиц; соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 10:1 или менее. Эта узкая фракция (14, 34, 44) огнеупорного заполнителя полностью состоит из пористого огнеупорного литого материала, имеющего диаметр частиц более чем 0,1 мм. Пористый огнеупорный литой материал также содержит фазу (16, 36, 46) связующего вещества, содержащую огнеупорный материал, выбранный из цемента на основе алюмината кальция, фосфата алюминия, гидратируемого оксида алюминия, коллоидного диоксида кремния и их комбинаций. Кроме того, раскрыт металлургический резервуар с внутренней футеровкой, содержащей пористый огнеупорный литой материал.



**201992113**

**A1**

**A1**

**201992113**

# **ПОРИСТЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ЛИТОЙ МАТЕРИАЛ, ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ**

## **ОПИСАНИЕ**

### **Область техники настоящего изобретения**

[0001] Настоящее изобретение относится, в общем, к огнеупорному литому материалу, используемому в металлургических процессах и резервуарах, таких как промежуточный ковш, к его применению и к способу его получения.

### **Уровень техники настоящего изобретения**

[0002] В процессах получения металла расплавленный металл перемещают из одного металлургического резервуара в другой резервуар, в литейную форму или в инструмент. Например, в промежуточный ковш большой емкости регулярно подают расплавленный металл посредством перемещения в ковше расплавленного металла из печи в промежуточный ковш. Это обеспечивает непрерывное литье металла из промежуточного ковша в инструмент или литейную форму. Поток расплавленного металла из металлургических резервуаров движется под действием силы тяжести через системы разливочных стаканов, расположенные в нижней части резервуаров и обычно снабженные литниковой системой для регулирования (открытия или закрытия) потока расплавленного металла через вышеупомянутые системы разливочных стаканов. Чтобы выдерживать высокие температуры расплавленного металла, стенки резервуара имеют футеровку из огнеупорного материала.

[0003] Расплавленные металлы, в частности, сталь, проявляют высокую реакционную способность в отношении окисления и, таким образом, должны быть защищены от любого источника окислителей. Небольшие количества алюминия часто добавляют для удаления кислорода. На практике зачастую оказывается, что эта мера не является достаточной для предотвращения образования оксидных включений в расплав, которые производят дефекты в конечной детали, получаемой из расплава. Согласно сообщениям стальная отливка массой 10 кг может содержать вплоть до одного миллиарда неметаллических включений, причем большинство из них представляют собой оксиды. Были предприняты попытки удаления включений посредством различных процессов фильтрации или флотации.

[0004] Включения могут возникать в результате реакций с расплавленным металлом; указанные включения известны как эндогенные включения. Экзогенные включения представляют собой включения материалов, не образующихся из расплавленного металла, таких как песок, шлак и обломки разливочных стаканов; экзогенные включения обычно являются более распространенными, чем эндогенные включения.

[0005] Эндогенные включения содержат, главным образом, оксид железа (FeO), оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) и другие соединения, которые присутствуют в расплаве или находятся в контакте с ним, такие как MnO,  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ . Другие включения могут содержать сульфиды и в меньшей степени нитриды и фосфиды. Поскольку расплавленные металлы существуют при очень высоких температурах (порядка  $1600^\circ C$  для низкоуглеродистых сталей), очевидно, что атомы железа проявляют очень высокую реакционную способность в отношении оксида, и реакция не может быть предотвращена.

[0006] До настоящего времени большинство мер по сокращению присутствия включений в стальной отливке заключались в том, чтобы удерживать их в металлургическом резервуаре, в котором они образовались. Были разработаны разнообразные устройства, состоящие из огнеупорных материалов, для селективного удерживания частей расплавленного металла, в которых концентрируются включения. Для этой цели указанные устройства могут быть сконструированы в разнообразных физических конфигурациях и могут иметь отверстия, протоки, каналы или поры.

[0007] Был получен ряд пористых керамических материалов для специализированного применения в металлургических резервуарах и процессах.

[0008] В документе US 1,027,004 (1912) описано получение SiC (карборунд). Пористые керамические материалы получают, тонко измельчая порошок SiC с получением суспензии или пасты, а затем осуществляя формование и обжиг суспензии или пасты в неокислительной атмосфере. Результат представляет собой пористый керамический материал с микропорами, используемый для получения диафрагм. В большинстве поры являются закрытыми, и эффективность фильтрации является низкой.

[0009] В документе US 2,021,520 (1935) описано получение пористых керамических материалов, таких как алюмооксидные керамические материалы, посредством получения шликера или рассыпчатого материала, который затем подвергают прессованию или уплотнению, и, наконец, материал обжигают при температуре выше  $1600^\circ C$ . Специфические приложения для указанных пористых керамических материалов включают мокрые фильтры тиглей Гуча для щелочных жидкостей, пористые пластины,

обеспечивающие пропускание воздуха в осветлительных установках, и плиты для поверхностного сгорания.

[0010] В документе US 2,463,979 (1949) описано получение алюмооксидных пористых керамических материалов, имеющих пористость от 20% до 50%, посредством смешивания от 40% до 80% неизмельченного (200 меш) и от 60% до 20% измельченного (325 меш) оксида алюминия и получения глинообразной пасты, высушивания пасты при 150°C и обжига высушенного материала при температуре в диапазоне от 1300°C до 1850°C.

[0011] В документе US 5,177,035 (1993) описаны керамические фильтры на основе  $Al_2O_3$  для фильтрации жидких расплавов. Составляющая фильтр композиция содержит от 65 об.% до 75 об.% гранул от 4 до 6 меш  $CaCl_2$  (или карбамида или воск) в качестве порообразующих материалов для создания пор, имеющих размеры в диапазоне от приблизительно 500 микрон до приблизительно 1300 микрон, посредством выщелачивания или плавления порообразующих материалов. Смолы использованы в качестве связующих веществ.

[0012] В документе US 5,861,057 (1999) описан дренажный бетон для управления водоснабжением, имеющий пористость в диапазоне от 10 об.% до 35 об.%. Бетон содержит от 10 мас.% до 35 мас.% гидравлического цемента в качестве связующего вещества, от 65 мас.% до 85 мас.% заполнителя с размером частиц от 2 мм до 32 мм (предпочтительно от 5 мм до 8 мм) и связующие добавки от 5 мас.% до 40 мас.% гидравлического цементного связующего вещества.

[0013] Документ GB 2,410,282 (2005) относится к системе управления водоснабжением, содержащей пористый бетонный слой. Пористый бетон содержит от 15 до 21 мас.% цемента, 5 мас.% мелкого песка и от 65 мас.% до 75 мас.% крупнозернистых заполнителей, таких как гравий, известняк, гранит и другие материалы, имеющие размер частиц 10 мм. Бетонная смесь также включает добавку высокодисперсного диоксида кремния, составляющего от 5% до 15% по отношению к массе цемента в пористом бетоне. Пористый бетон имеет минимальное содержание воздушных пустот (пористость) приблизительно на уровне 15%.

[0014] Документы US 2015/0145186 (2015) и WO 2015/191426 (2015) относятся к пенокерамическим фильтрам, полученным посредством нанесения суспензии на сетчатые пенополимеры (обычно пенополиуретан), после чего форму высушивают и обжигают для выгорания пены и получения пористой структуры. Суспензия может представлять собой муллит,  $MgO$  или другие огнеупорные материалы.

[0015] В документе US 6,508,852 (2003) представлен пористый сотовый фильтр для улавливания твердых частиц, полученный методом тампонирования. Эти фильтры используют для дизельного двигателя или автомобильного двигателя. Поровые каналы являются прямолинейными, а не извилистыми.

[0016] Документ US 3,524,548 (1970) относится к жесткому фильтру для фильтрации расплавленного алюминия, содержащему заполнители на основе плавленного оксида алюминия или пластинчатого оксида алюминия и стеклокристаллические припои в качестве связующих веществ. Заполнители имеют средний размер частиц, составляющий от 0,165 мм до приблизительно 2,8 мм; поры имеют средний диаметр от 0,25 мм до 0,92 мм, и пористость является низкой. Таким образом, фильтр имеет низкую эффективность фильтрации. Порошкообразные стеклокристаллические припои, содержащие легкоплавкие материалы, например, от 15% до 80% оксида бора, используют в связующем веществе для связывания заполнителей. Стеклокристаллические припои необходимо обжигать при определенной температуре, чтобы обеспечить пайку стеклокристаллическим припоем, и, таким образом, полученное по этой технологии изделие будет иметь низкую прочность связывания в состоянии до обжига. В этом патенте отсутствует описание применения узкой фракции огнеупорного заполнителя.

[0017] Документ US 4,528,099 (1985) относится к структуре двух фильтров, имеющих поры большого и малого диаметров для фильтрации расплавленных материалов. Полые корундовые сферы использованы в качестве заполнителей, а легкоплавкие стеклокристаллические припои в качестве связующего вещества добавляют в смесь для глазирования. В документе US 4,528,099 не описана узкая фракция огнеупорного заполнителя, в которой соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 10:1 или менее.

[0018] Документ US 5,998,322 (1999) относится к фильтрующей среде для расплавленных металлов, содержащей от 5 до 12 мас.%  $B_2O_3$  в качестве низкотемпературного неорганического связующего вещества. Здесь не описано применение узкой фракции огнеупорного заполнителя.

### **Краткое раскрытие настоящего изобретения**

[0019] Настоящее изобретение относится к огнеупорным материалам с заданной пористостью и к применению огнеупорных материалов с заданной пористостью в разнообразных структурах для сокращения образования эндогенных включений в металлургическом резервуаре, а также для изоляции и удержания эндогенных включений

за пределами тела объема расплавленного металла. Материалы согласно настоящему изобретению представляют собой огнеупорные композиции, содержащие заполнители и связующие вещества, которые способны выдерживать термические, физические и химические условия металлургического процесса. В материалах согласно настоящему изобретению находят применение цементы, такие как цемент на основе алюмината кальция, или связующие вещества, такие как  $Al_2O_3$ , которые придают композиции прочность до обжига. Материалы согласно настоящему изобретению могут быть использованы в сыром или дообжиговом состоянии. В материалах согласно настоящему изобретению пористость является открытой, непрерывной и извилистой, предназначенной для возможности поступления расплавленного металла и удержания расплавленного металла.

[0020] Материалы согласно настоящему изобретению могут быть использованы для фильтрации, для возможности инфильтрации, для обеспечения изоляции, для выполнения функций газовых диффузоров и других функций в обработке горячего газа или расплавленного жидкого металла.

[0021] Было обнаружено, что определенные признаки композиции, взятые индивидуально или в конкретных комбинациях, обеспечивают пористый огнеупорный литой материал, имеющий модифицированную структурную конфигурацию, который может быть использован для содержания, направления, обработки и удерживания расплавленных материалов. Указанные признаки включают следующие:

[0022] 1) Узкая фракция огнеупорного заполнителя или наиболее крупнозернистая огнеупорная фракция составляет 70 мас.% или более, 75 мас.% или более, 80 мас.% или более, 85 мас.% или более, 90 мас.% или более или 95 мас.% по отношению к массе сухой композиции.

[0023] 2) Узкая фракция огнеупорного заполнителя представляет собой узкую фракцию в отношении размера частиц, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита (меш), который превышает в 1,5 раза или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 2,0 раза или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 2,5 раза или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 3,0 раза или менее номер сита самых мелких частиц в узкой

фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 4,0 раза или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 5,0 раз или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 8,0 раз или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, или самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 10,0 раз или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя

[0024] 3) Узкая фракция огнеупорного заполнителя содержит по меньшей мере 80 мас.% части композиции, состоящей из частиц с диаметром, равным или составляющим более чем 100 микрон, по меньшей мере 85 мас.% части композиции, состоящей из частиц с диаметром, равным или составляющим более чем 100 микрон, по меньшей мере 90 мас.% части композиции, состоящей из частиц с диаметром, равным или составляющим более чем 100 микрон, по меньшей мере 95 мас.% части композиции, состоящей из частиц с диаметром, равным или составляющим более чем 100 микрон, или 100% части композиции, состоящей из частиц с диаметром, равным или составляющим более чем 100 микрон.

[0025] 4) Самые мелкие частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя превышают в 2, 5 или 10 раз номер сита или обратный диаметр частиц для самых крупных частиц в остальной части композиции. В качестве альтернативы, композиция может быть описана как имеющая незаполненный разрыв в распределение частиц по размеру, причем в 2, 5 или 10 раз различаются наименьший диаметр частиц или предельный номер сита до разрыва и наибольший диаметр частиц или предельный номер сита после разрыва, причем наименьший размер частиц диаметр или предельный номер сита до разрыва имеет значение 45 микрон или менее. Процентная доля массы, исключая растворитель, композиции в пределах незаполненного разрыва равняется или составляет менее чем 5 массовых процентов, равняется или составляет менее чем 2 массовых процента, равняется или составляет менее чем 1 массовый процент, или равняется или составляет менее чем 0,5 массового процента.

[0026] 5) Узкая фракция огнеупорного заполнителя полностью состоит из заполнителя или частиц, причем диаметр частицы (номер сита) составляет от 12 мм включительно до 6 мм включительно, от 6 мм включительно до 3 мм включительно, от 3

мм включительно до 1 мм включительно, от 1 мм включительно до 0,5 мм включительно, от 20 мм включительно до 6 мм включительно или от 20 мм включительно до 10 мм включительно.

[0027] 6) Узкая фракция огнеупорного заполнителя состоит полностью или состоит в основном из высокотемпературного огнеупорного материала. Высокотемпературные огнеупорные материалы включают оксид алюминия (включая пластинчатую, плавленную и коричневую корундовую формы), бокситы, магнезит, диоксид циркония, оксид кальция, диоксид кремния, шпинель, алюминаты кальция, муллит, оливин, форстерит, силикат циркония, силикат кальция, оксид алюминия диоксид циркония силикат и комбинации указанных материалов, исключая стеклокристаллический припой.

[0028] 7) В дополнение к узкой фракции огнеупорного заполнителя композиция содержит связующую систему, содержащую огнеупорное связующее вещество, которое является пригодным для черной металлургии. Пригодное для черной металлургии огнеупорное связующее вещество представляет собой связующее вещество, которое является пригодным для получения композиции, которая может быть использована при температурах выше 1400 градусов С. Примеры пригодных для черной металлургии огнеупорных связующих веществ представляют собой цемент на основе алюмината кальция, фосфат алюминия, гидратируемый оксид алюминия и коллоидный диоксид кремния.

[0029] 8) Композиция имеет открытую пористость от 20 об.% включительно до 60 об.% включительно, от 20 об.% включительно до включительно 50 об.% включительно, от 25 об.% включительно до 45 об.% включительно, от 20 об.% включительно до 40 об.% включительно, от 25 об.% включительно до 40 об.% включительно, от 30 об.% включительно до 60 об.% включительно, от 30 об.% включительно до 50 об.% включительно или от 30 об.% включительно до 40 об.% включительно.

[0030] 9) Композиция имеет извилистую пористость. Извилистая пористость представляет собой пористость, в которой поры не принимают форму прямой линии или дуги, или в которой поры проявляют множество изгибов.

[0031] 10) Фазу связующего вещества составляют (а) мелкие частицы, (b) связующие вещества и/или (с) суспензия.

[0032] 11) Двухслойная структура содержит два слоя, находящихся в сообщении друг с другом. Два слоя различаются по номерам сита или распределениям по размеру частиц узкой фракции огнеупорного заполнителя. В качестве альтернативы, многослойная структура содержит множество слоев в последовательном сообщении друг с другом. Слои

отличаются друг от друга по номерам сита или распределениям по размеру частиц узкой фракции огнеупорного заполнителя.

[0033] Настоящее изобретение также относится к футеровочной структуре для металлургического резервуара, содержащей пористый огнеупорный материал, имеющий по меньшей мере одну из представленных выше характеристик 1-11. Настоящее изобретение также относится к применению такой футеровочной структуры в металлургическом резервуаре.

[0034] Настоящее изобретение также относится к металлургическому резервуару, имеющему внутреннюю и наружную поверхности, причем внутренняя поверхность металлургического резервуара включает футеровочную структуру, содержащую пористый огнеупорный материал, имеющий по меньшей мере одну из представленных выше характеристик 1-11.

[0035] Настоящее изобретение также относится к способу сокращения до минимума окисления расплавленного металла, включающему (а) перемещение расплавленного металла в резервуар, имеющий футеровочную структуру, содержащую пористый огнеупорный материал, имеющий по меньшей мере одну из представленных выше характеристик 1-11, и (b) перемещение расплавленного металла из резервуара.

[0036] Конкретные варианты осуществления настоящего изобретения относятся к пористому огнеупорному литому материалу, содержащему узкую фракцию огнеупорного заполнителя, имеющую минимальный размер частиц и максимальный размер частиц, причем соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 10:1 или менее, 5:1 или менее, или 2:1 или менее; и фазу связующего вещества, содержащую огнеупорное связующее вещество, причем узкая фракция огнеупорного заполнителя содержит 100 мас.% материала, имеющего диаметр частиц более чем 0,1 мм, более чем 0,2 мм, более чем 0,5 мм, более чем 1 мм, более чем 2 мм или более чем 5 мм. Процентное соотношение массы фракции заполнителя и объединенной массы фракции заполнителя и фазы связующего вещества может находиться в диапазоне от 70 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно, от 75 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно, от 80 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно, от 85 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно и от 90 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно. Соотношение между размерами самых мелких частиц огнеупорного заполнителя и самых крупных частиц в фазе связующего вещества составляет по меньшей мере 2:1, по меньшей мере 5:1, по меньшей мере 10:1 или по меньшей мере 20:1. Пористый огнеупорный литой материал

согласно настоящему изобретению может иметь пористость в диапазоне от 20 об.% включительно до 60 об.% включительно, от 20 об.% включительно до 50 об.% включительно, от 25 об.% включительно до 45 об.% включительно, от 20 об.% включительно до 40 об.% включительно, от 25 об.% включительно до 40 об.% включительно, от 30 об.% включительно до 60 об.% включительно, от 30 об.% включительно до 50 об.% включительно или от 30 об.% включительно до 40 об.% включительно. Поры могут быть извилистыми.

[0037] Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего изобретения 100 мас.% узкой фракции огнеупорного заполнителя имеет частицы с диаметром более чем 1 мм, с диаметром более чем 2 мм, с диаметром более чем 5 мм или с диаметром более чем 10 мм. Узкая фракция огнеупорного заполнителя может содержать оксид алюминия (включая пластинчатую, плавленую и коричневую корундовую формы), боксит, магнезит, диоксид циркония, оксид кальция, диоксид кремния, шпинель, алюминаты кальция, муллит, оливин, форстерит, силикат циркония, силикат кальция, двойной силикат алюминия и циркония (AZS), а также комбинации указанных материалов.

[0038] Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего изобретения фаза связующего вещества может содержать реакционноспособные оксиды алюминия, прокаленный оксид алюминия, пластинчатый оксид алюминия, плавленый оксид алюминия, муллит, углерод, карбид кремния, диоксид циркония, оксид магния, силикаты алюминия, диоксид кремния в форме коллоидных частиц или наночастиц, аэрозольный диоксид кремния, шпинель, боксит, оксид хрома и их комбинации. В фазе связующего вещества 100 мас.% могут составлять частицы, имеющие диаметры 500 микрон или менее, 200 микрон или менее, 100 микрон или менее или 50 микрон или менее.

[0039] Настоящее изобретение также относится к структуре, содержащей по меньшей мере два слоя, которые описаны выше и находятся в сообщении друг с другом, причем первый слой содержит заполнитель, имеющий минимальный размер частиц заполнителя первого слоя, и второй слой содержит заполнитель, имеющий максимальный размер частиц заполнителя второго слоя, и при этом минимальный размер частиц заполнителя первого слоя составляет более чем максимальный размер частиц заполнителя второго слоя. Настоящее изобретение также относится к структуре, представляющей собой структуру, содержащую первую композицию, которая описана выше, и вторую композицию, которая описана выше, причем первая композиция образует цилиндрическую структуру, которая может быть сплошной или может быть симметрично полый по отношению к оси цилиндра, и при этом вторая композиция находится в

сообщении с первой композицией. Согласно определенным вариантам осуществления вторая композиция расположена радиально снаружи относительно первой композиции.

[0040] Настоящее изобретение также относится к применению описанного выше пористого огнеупорного литого материала в качестве футеровочной структуры в высокотемпературных металлургических или литейных резервуарах, таких как разливочные ковши, промежуточные ковши и плавильные тигли. Устройства, изготовленные из указанных материалов, могут быть использованы в качестве глубинных фильтров для очистки алюминия или металлических сплавов в жидком состоянии. Материалы согласно настоящему изобретению могут образовывать инфильтраты с металлом для получения тормозных колодок. Материалы согласно настоящему изобретению могут быть использованы в качестве газовых или жидкостных диффузоров. Настоящее изобретение также относится к металлургическому резервуару, имеющему внутреннюю и наружную поверхности, причем внутренняя поверхность металлургического резервуара содержит футеровочную структуру, содержащую пористый огнеупорный литой материал, который описан выше. Настоящее изобретение также относится к способу получения футеровочной структуры в металлургическом резервуаре, включающему (а) получение огнеупорной защитной футеровки, имеющей внутреннюю поверхность, на внутренней поверхности металлургического резервуара, и (б) нанесение литого пористого огнеупорного материала, который описан выше, на внутреннюю поверхность огнеупорной защитной футеровки.

[0041] Настоящее изобретение также относится к способу сокращения до минимума окисления расплавленного металла, включающему (а) перемещение расплавленного металла в резервуар, имеющий футеровку, обязательно содержащую пористый огнеупорный литой материал, который описан выше, и (б) перемещение расплавленного металла из резервуара.

### **Краткое описание фигур**

[0042] Разнообразные варианты осуществления настоящего изобретения проиллюстрированы на прилагаемых фигурах:

[0043] на фиг. 1 представлен схематический вид в разрезе структуры, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению;

[0044] на фиг. 2 представлен схематический вид в разрезе структуры, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению.

[0045] на фиг. 3 представлен вид в разрезе структуры, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению; и

[0046] на фиг. 4 представлен вид в разрезе структуры, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению.

[0047] **Подробное раскрытие настоящего изобретения**

[0048] Было обнаружено, что присутствие или комбинация определенных характеристик состава позволяет получать пористый литой огнеупорный материал, который способен выдерживать высокие температуры и реакционноспособные химические соединения, присутствующие в резервуарах для металлургических процессов. Материал проявляет структурную прочность, требуемую в металлургических приложениях, таких как огнеупорные футеровки. Материал содержит поры, имеющие достаточную ширину для пропускания расплавленных материалов и достаточную извилистость для удерживания расплавленного материала и пропускания примесей.

[0049] Огнеупорные футеровки состоят из устойчивых к высокой температуре материалов в форме стенки или панели для удерживания тепла, расплавленных металлов и/или шлаков в печах и/или резервуарах. Огнеупорные материалы могут представлять собой кирпичи из оксида алюминия, боксита, шамотной глины, MgO или прессованные кирпичи, содержащие графит, или другие формы; монолитные огнеупорные материалы, такие как предназначенные для вибрационного литья материалы, самотечные материалы, пластические огнеупорные материалы и смеси для торкретирования, а также сухие вибрационные смеси. Огнеупорные футеровки можно использовать, чтобы изготавливать промежуточные ковши, разливочные ковши, желоба доменных печей, поды электродуговых печей (ЭДП) и резервуары или ограничительные устройства, такие как лотки, желоба и каналы. Пористый литой огнеупорный материал согласно настоящему изобретению можно использовать, чтобы собирать шлаки/примеси, изолировать резервуары, ингибировать поступление кислорода в расплавленные металлы и уменьшать эрозию или коррозию футеровки.

[0050] Заполнители, пригодные для применения в практическом осуществлении настоящего изобретения, представляют собой огнеупорные материалы, сохраняющие свою прочность при высоких температурах. Огнеупорными материалами считают неметаллические материалы, имеющие такие химические и физические свойства, которые делают их применимыми для структур или в качестве компонентов систем, которые подвергаются воздействию температур, превышающих 538 градусов C (1000 градусов F).

Огнеупорные заполнители отличаются от заполнителей, используемых в бетоне для строительных приложений, которые могут состоять из измельченных горных пород, таких как известняк, шлак или гранит. Благодаря присутствию материалов, таких как  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , и разложению карбонатов в составе заполнителей, прочность бетона и модуль упругости указанных материалов постепенно уменьшается с увеличением температуры, и когда температура превышает приблизительно 300 градусов С, снижение прочности происходит быстрее. После прохождения порога 500 градусов С прочность бетона при сжатии обычно уменьшается на 50%-60%, и тогда бетон считается полностью разрушенным. Посредством высушивания бетонного материала воздействие этого явления значительно уменьшается или даже устраняется при температуре вплоть до 400 градусов С. Выше этой температуры преобладает расхождение термической деформации между заполнителями, которые расширяются, и цементной пасты, которая претерпевает сжатие, что приводит к развитию трещин. Значительное растрескивание продолжается, и, таким образом, изменяются механические свойства материала. Огнеупорные заполнители также отличаются от керамических стеклокристаллических припоев, которые имеют температуры плавления ниже 800 градусов С и могут содержать силикат натрия и силикат калия.

[0051] Крупнозернистые заполнители, пригодные для применения в практическом осуществлении настоящего изобретения, включают оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), магнезит ( $\text{MgO}$ ), диоксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), оксид кальция ( $\text{CaO}$ ), диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) или любые комбинированные огнеупорные материалы, такие как шпинель ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ ), алюминаты кальция ( $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), муллит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ), оливин и форстерит ( $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ ), силикат циркония ( $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ ), силикат кальция ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ) и двойной силикат алюминия и циркония (AZS) ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ ).

[0052] Крупнозернистые заполнители, пригодные для применения в практическом осуществлении настоящего изобретения, могут иметь блочную, прямоугольную, волокнистую, стержнеобразную, угловатую или сферическую или сферолитную форму. Керамические сферолиты могут образовываться из огнеупорных минералов, таких как оксид алюминия,  $\text{MgO}$ , диоксид кремния или комбинированные материалы, такие как муллит или шпинель. Доступны сферолиты, например, с диаметром в диапазоне от 1 мм до 25 мм. Сферолиты могут иметь одинаковые размеры или различные размеры. Сферолиты могут иметь высокую или низкую плотность. Сферолиты, полученные посредством валкового дробления, являются пористыми и имеют слоистую внутреннюю структуру, напоминающую внутреннюю структуру капусты. Указанные слоистые

сферолиты имеют структуру, которая может удерживать примеси и шлаки и которая обеспечивает некоторые изолирующие эффекты.

[0053] Прочность пористого огнеупорного материала обеспечивает связующий компонент посредством цементирующего связывания, химического связывания или связывания при спекании керамического материала. Соответствующие три типа связующих веществ представляют собой огнеупорная цементирующая суспензия, химический раствор и органический полимер. Соответствующие три типа получаемых в результате фаз связующих веществ после обработки представляют собой огнеупорное связующее вещество, осадок из раствора и органический полимер.

[0054] Цементирующее связующее вещество могут образовывать мелкие огнеупорные частицы (имеющие диаметры менее чем 100 микрон (100 микрометров, 0,1 мм), или менее чем 88 микрон (88 микрометров, 0,088 мм), или менее чем 50 микрон (50 микрометров, 0,05 мм), или менее чем 25 микрон (25 микрометров, 0,025 мм), содержащие огнеупорное связующее вещество, огнеупорный тонкий порошок и некоторые добавки, такие как пластифицирующая добавка. Тонкодисперсные сухие материалы смешивают с водой, получая взвесь (суспензию) для покрытия и соединения огнеупорных заполнителей друг с другом. Цемент может представлять собой высокотемпературное огнеупорное связующее вещество, которое является пригодным для черной металлургии, и, таким образом, пригодным для применения при температурах выше 1400 градусов С. Огнеупорное связующее вещество может представлять собой цемент на основе алюмината кальция, фосфат алюминия, гидратируемый оксид алюминия, коллоидный диоксид кремния и комбинации указанных материалов.

[0055] Химический связующий раствор может содержать фосфат, такой как однозамещенный фосфат алюминия (в форме жидкости или раствора, получаемого посредством смешивания порошка с водой), коллоидный диоксид кремния, гидратируемый оксид алюминия (в форме суспензии или раствора, получаемого посредством смешивания порошка с водой) или кремнийорганический клей.

[0056] Органическое полимерное связующее вещество может содержать полимерный клей или смолу.

[0057] Связующее вещество, используемое в матрице, может содержать цемент на основе алюмината кальция, цемент на основе двойного алюмината кальция и магния, связующий альфа-цемент, портландцемент, однозамещенный фосфат алюминия (MALP), глины, реакционноспособный оксид алюминия, гидратируемый оксид алюминия, коллоидный диоксид кремния и их комбинации. Согласно определенным вариантам осуществления настоящего изобретения в матричном материале отсутствует цемент.

[0058] Другие исходные материалы, используемые в матрице, могут включать реакционноспособные оксиды алюминия, прокаленный оксид алюминия, пластинчатый оксид алюминия, плавный оксид алюминия, муллит, углерод (графит или технический углерод), карбид кремния, диоксид циркония, оксид магния, силикаты алюминия (такие как кианит, андалузит или силлиманит), аэрозольный диоксид кремния, боксит, оксид хрома и их комбинации. Частицы композиции, имеющие диаметры в диапазоне от 0,01 до 10 микрон, или от 0,01 до 50 микрон, или от 0,01 до 100 микрон, также известные как мелкие частицы, могут содержать реакционноспособные оксиды алюминия и аэрозольные диоксиды кремния.

[0059] Матрица может также содержать диспергирующие вещества, пластификаторы, препятствующие пенообразованию или пенообразующие вещества, а также деаэрирующие компоненты. Указанные вещества хорошо известны в технике.

[0060] На фиг. 1 представлен схематический вид в разрезе структуры, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению. Частицы фракции огнеупорного заполнителя 14 связаны друг с другом посредством фазы 16 связующего вещества, представленной в форме индивидуальных частиц. Извилистые каналы 18 создают открытую пористость, не принимая форму прямой линии или дуги.

[0061] На фиг. 2 представлен схематический вид в разрезе многослойной структуры 30, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению. Первый слой 32 содержит пористый огнеупорный литой материал, содержащий частицы фракции 34 огнеупорного заполнителя, которые связаны друг с другом посредством фазы 36 связующего вещества, представленной в форме индивидуальных частиц. Второй слой 42, находящийся в сообщении с первым слоем 32, содержит пористый огнеупорный литой материал, содержащий частицы фракции 44 огнеупорного заполнителя, которые связаны друг с другом посредством фазы связующего вещества 46. Извилистые каналы 18 создают открытую пористость, не принимая форму прямой линии или дуги.

[0062] Каждый слой многослойной структуры 30 имеет две главные поверхности. Главные поверхности представляют собой пару поверхностей, расположенных на противоположных сторонах слоя и имеющих максимальные площади из всех поверхностей слоя. На фиг. 2 первый слой 32 имеет главные поверхности 52 и 54. Второй слой 42 имеет главные поверхности 56 и 58. Главная поверхность 54 первого слоя 32 находится в сообщении с главной поверхностью 56 второго слоя 42.

[0063] На фиг. 3 представлен вид в разрезе структуры 10, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению. Частицы фракции 14

огнеупорного заполнителя связаны друг с другом посредством фазы 16 связующего вещества. Извилистые каналы 18 создают открытую пористость, не принимая форму прямой линии или дуги.

[0064] На фиг. 4 представлен вид в разрезе многослойной структуры 30, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению. Первый слой 32 содержит пористый огнеупорный литой материал, содержащий частицы фракции 34 огнеупорного заполнителя, которые связаны друг с другом посредством фазы 36 связующего вещества. Второй слой 42, находящийся в сообщении с первым слоем 32, содержит пористый огнеупорный литой материал, содержащий частицы фракции 44 огнеупорного заполнителя, которые связаны друг с другом посредством фазы 46 связующего вещества. Извилистые каналы 18 создают открытую пористость, не принимая форму прямой линии или дуги.

**[0065] Пример I**

[0066] Композиция согласно настоящему изобретению может быть получена из заполнителей и связующих веществ.

[0067] Связующие вещества, которые могут быть использованы согласно настоящему изобретению, включают суспензии или взвеси твердых частиц, жидкие растворы или жидкие связующие вещества, такие как клеи на основе смол или полимеров.

[0068] В цементирующем связующем веществе могут быть использованы огнеупорные мелкие частицы, имеющие диаметры или сетчатые каналы с размерами 100 микрон или менее и состоящие из таких материалов, как реакционноспособный оксид алюминия, аэрозольный диоксид кремния, MgO или цемент на основе алюмината кальция. Для улучшения текучести могут быть введены добавки, такие как диспергирующие вещества. Твердые ингредиенты можно затем смешивать с водой в суспензионном смесителе, получая гомогенную суспензию с хорошей текучестью. Для некоторых композиций рекомендовано объединение суспензии с заполнителем в течение одночасового получения суспензии.

[0069] Жидкий связующий раствор может быть получен посредством смешивания подходящего химического соединения с водой. Могут быть использованы соединения, которые могут быть объединены с водой для получения жидкого связующего раствора, в том числе гидрофосфат алюминия, дигидрофосфат алюминия, силикат натрия, силикат калия, гидратируемый оксид алюминия в форме ультратонкого порошка или наночастиц оксида алюминия, или имеющиеся в продаже жидкие растворы, такие как коллоидный диоксид кремния или коллоидный оксид алюминия.

[0070] Для получения композиции согласно настоящему изобретению могут быть использованы жидкие связующие вещества, такие как смолы, полимерные клеи, кремнийорганический клей или полиуретановый клей.

[0071] Для получения огнеупорной композиции согласно настоящему изобретению порции заполнителей и связующих веществ могут быть взвешены в желательном массовом соотношении. Связующее вещество медленно добавляют к заполнителям и комбинацию связующего вещества и заполнителей перемешивают в смесителе, таком как цементный смеситель. После добавления всего связующего вещества к заполнителям, перемешивание может быть продолжено в течение некоторого периода времени, такого как 5 минут, для обеспечения того, чтобы все заполнители имели однородное связующее покрытие.

[0072] Комбинация связующего вещества и заполнителей затем может быть использована для изготовления огнеупорного изделия. Смешанные заполнители и связующее вещество затем можно помещать в форму и поверхность может быть выровнена и зафиксирована посредством трамбовки или вибрации. Последующий слой или слои можно добавлять в форму таким образом. Форму затем покрывают пластмассовой пленкой, и смесь выдерживают для затвердевания или застывания. После завершения фиксации изделие извлекают из формы и удаляют пленку. Полученное изделие выдерживают для отверждения, например, при температурах в диапазоне от 15 до 30 градусов С. Затем изделие может быть высушено в печи при температуре, составляющей, например, 110 градусов С, в течение периода времени, составляющего, например, 24 часа. Полученное в результате изделие может быть использовано непосредственно, или его можно обжигать при температуре, составляющей, например, от 1400 до 1600 градусов С, в течение периода времени, составляющего, например, 3 часа, что зависит от размеров изделия.

[0073] Настоящее изобретение также относится к применению футеровочной структуры, содержащей огнеупорную композицию, которая описана выше, в металлургическом резервуаре, а также к металлургическому резервуару, имеющему внутреннюю и наружную поверхности, причем внутренняя поверхность металлургического резервуара содержит футеровочную структуру, которая описана выше.

[0074] Настоящее изобретение также относится к способу сокращения до минимума окисления расплавленного металла в течение перемещения, включающему (а) перемещение расплавленного металла в резервуар, содержащий футеровочную структуру, которая описана выше, и (b) перемещение расплавленного металла из резервуара. Настоящее изобретение также относится к способу получения футеровки

металлургического резервуара, включающему следующие стадии: (а) смешивание узкой фракции огнеупорного заполнителя, имеющей минимальный размер частиц и максимальный размер частиц, причем соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 10:1 или менее, с фазой связующего вещества, содержащей огнеупорное связующее вещество, выбранное из группы, которую составляют цемент на основе алюмината кальция, фосфат алюминия, гидратируемый оксид алюминия, коллоидный диоксид кремния и их комбинации, причем узкая фракция огнеупорного заполнителя состоит на 100 мас.% из материала, имеющего диаметр частиц более чем 0,1 мм, с получением пригодной для литья огнеупорной смеси, и (б) литье пригодной для литья огнеупорной смеси в контакте с внутренней поверхностью металлургического резервуара для получения футеровки. Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения пригодную для литья огнеупорную смесь заливают в объем, определенный между литейной формой и внутренней поверхностью металлургического резервуара.

[0075] Другие характеристики и преимущества настоящего изобретения становятся очевидными из следующего подробного описания и примерных вариантов осуществления.

#### [0076] Пример II

[0077] В композиции согласно настоящему изобретению могут быть использованы разнообразные соотношения заполнителя и связующего вещества.

[0078] Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего изобретения используемые заполнители представляли собой гранулы пластинчатого оксида алюминия Т64 (поставщик Almatix, Inc.) с узким диапазоном размеров частиц от 12 мм до 6 мм. Суспензия связующего вещества содержала реакционноспособный оксид алюминия, аэрозольный диоксид кремния и цемент на основе алюмината кальция, объединенные с водой и добавками, такими как диспергирующие вещества. Для массового соотношения заполнителя и суспензии, составляющего 70/30 или менее, было обнаружено, что избыток суспензии закупоривает поры (пространства между индивидуальными гранулами заполнителя), и в некоторых случаях в нижней части изделия образуется скопление суспензии. Если массовое соотношение составляет 85/15 или более, все поры являются открытыми. Но если массовое соотношение составляет 95/5 или более, прочность связующего вещества является недостаточной для связывания заполнителей друг с другом. Было обнаружено, что массовое соотношение, составляющее 90/10, обеспечивает открытые поры и достаточную прочность связующего вещества.

**Таблица 1. Массовые процентные соотношения заполнителей и суспензионных связующих веществ**

Номер композиции	Размер частиц	Заполнитель	Суспензия связующего вещества	Примечание
ТАВ-1	12-6 мм	70%	30%	Закупоривание
ТАВ-2	12-6 мм	80%	20%	Частичное закупоривание
ТАВ-3	12-6 мм	85%	15%	Открытые поры
ТАВ-4	12-6 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-5	12-6 мм	95%	5%	Открытые поры

[0079] **Пример III**

[0080] Сравнение диапазонов размеров частиц заполнителя в получении огнеупорных материалов

[0081] Были исследованы композиции, имеющие одинаковый химический состав заполнителя (пластинчатый оксид алюминия Т64), но различные диапазоны узкого распределения частиц по размеру. Диапазон наибольших размеров частиц используемого заполнителя составлял фракцию от 20 мм до 6 мм; диапазон наименьших размеров частиц используемого заполнителя составлял фракцию от 1,0 мм до 0,5 мм. Согласно наблюдениям удовлетворительные изделия могут быть получены для узких диапазонов распределения частиц заполнителя по размеру, если частицы были крупнее, чем 100 микрон. Соотношение наибольшего и наименьшего размеров частиц заполнителя в узких диапазонах распределения частиц по размеру может составлять от 10 включительно до 1 включительно. При меньших различиях размеров между самыми крупными частицами и самыми мелкими частицами в узком диапазоне распределения частиц по размеру получают изделия, содержащие больше полостей и пор. Было обнаружено, что соотношение от 5 до 1, соотношение от 3 до 1, соотношение от 2,5 до 1,5 и соотношение, равное 2, позволяют получить удовлетворительный огнеупорный материал. ТАВ-7а представляет собой пример композиции, имеющей полный диапазон распределения частиц по размеру с соотношением наибольшего размера частиц и наименьшего размера частиц, составляющим 4:1, причем одна композиция огнеупорного заполнителя с узким распределением образуется из двух композиций огнеупорного заполнителя, которые имеют близкие распределения частиц по размеру.

**Таблица 2. Сравнение огнеупорных материалов, полученных из заполнителей с различными размерами частиц**

Номер	Размер	Заполнитель	Суспензия связующего	Примечание
-------	--------	-------------	----------------------	------------

композиции	частиц		вещества	
ТАВ-6	6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-7	3-1,0 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-7а	12-6 мм	45%	10%	
	6-3 мм	45%		
ТАВ-8	1,0-0,5 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-9	20-10 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-10	20-6 мм	90%	10%	Открытые поры

[0082] **Пример IV**

[0083] Сравнение химического состава заполнителя в получении огнеупорных материалов

[0084] Были исследованы композиции, имеющие одинаковое соотношение заполнителя и суспензии связующего вещества, но различные химические составы заполнителя. Заполнители представляли собой шпинель AR 90 или AR 78, обожженный до спекания магнезит, плавный магнезит, гексаалюминат кальция (СА6 под фирменным наименованием Bonite, поставщик Almatix Ltd.), белый плавный оксид алюминия, коричневый плавный оксид алюминия и боксит. Все материалы оказались пригодными для получения изделий с открытыми порами.

**Таблица 3. Сравнение химических составов заполнителей**

Номер композиции	Материалы	Заполнитель	Суспензия связующего вещества	Примечание
ТАВ-11	Шпинель 6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-12	Магнезит 6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-13	Bonite 6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-14	Плавный оксид алюминия 6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-15	Боксит 6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-16	Магнезит 6-3 мм	45%	10%	Открытые поры
	Пластинчатый оксид алюминия 6-3 мм	45%		

[0085] **Пример V**

[0036] Исследование формы частиц заполнителя в получении огнеупорных материалов

[0087] Заполнители могут присутствовать в форме сфер или угловатых зерен. Получаемый в результате огнеупорный материал будет иметь открытые поры, если использовано соответствующее соотношение заполнителя и суспензии связующего вещества, и заполнители имеют однородное покрытие суспензией связующего вещества.

**Таблица 4. Сравнение размеров и форм частиц заполнителя**

Номер композиции	Материалы	Заполнитель	Суспензия связующего вещества	Примечание
ТАВ-17	Исходные шарики из оксида алюминия 20-10 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-18	Муллитовые шарики 8-7 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-19	Муллитовые шарики 3-2 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-20	Угловатый оксид алюминия	90%	10%	Открытые поры

**[0088] Пример VI**

[0089] Цементирующая суспензия связующего вещества

[0090] Суспензия связующего вещества может быть гидравлически связана посредством огнеупорного связующего вещества. Суспензия связующего вещества может содержать цемент на основе алюмината кальция Secar-71 (поставщик Kerneos Aluminate Technologies), реакционноспособный оксид алюминия A-300QFL (поставщик Almatix Ltd USA), аэрозольный диоксид кремния 955U (поставщик ELKEM AS Materials) и/или пульверизованные стекла полифосфата натрия, например, в форме добавки Vudit 8H (поставщик BASSTECH). Для 90% пластинчатого оксида алюминия Т64 с размерами частиц от 12 мм до 6 мм в таблице 5 представлены различные комбинации связующих веществ, которые могут быть использованы для связывания заполнителей друг с другом.

**Таблица 5. Цементирующая суспензия связующего вещества**

Номер композиции	Цемент	Реакционноспособный оксид алюминия	Аэрозольный диоксид кремния	Добавки	Вода
ТАВ-21	10%	--	--	0,1%	3,5%
ТАВ-22	5%	5%	--	0,1%	3,5%
ТАВ-23	5%	--	5%	0,1%	3,5%
ТАВ-24	4%	3%	3%	0,1%	3,5%
ТАВ-25	3%	4%	3%	0,1%	0,1%
ТАВ-26	3%	4%	3%	--	4,5%

**[0091] Пример VII**



Вода	3%	3%	3%	3%	3%	3%
Номер композиции / Компонент	ТАВ- 38	ТАВ- 39	ТАВ- 40	ТАВ- 41	ТАВ- 42	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12-6 мм	--	--	90%	90%	90%	
Шпинель 6-3 мм	85%	--	--	--	--	
Bonite 6-3 мм	--	85%	--	--	--	
Цемент	5%	5%	10%	5%	5%	
Реакционноспособный оксид алюминия	5%	5%	--	5%	--	
Аэрозольный диоксид кремния	5%	5%	--	--	5%	
Добавки	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	
Вода	3,5%	3,5%	3%	3%	3%	

[0097] Процентные величины в таблице 7 представляют собой массовые процентные отношения к полной массе твердых компонентов композиции.

[0098] Композиция согласно настоящему изобретению может быть установлена на внутренней поверхности металлургического резервуара в форме предварительно литой панели и прикреплена на месте посредством цемента или механического крепления. Установка композиции согласно настоящему изобретению на месте может быть осуществлена посредством помещения литейной формы в металлургический резервуар таким образом, чтобы зазор между внутренней стенкой металлургического резервуара и наружной стенкой литейной формы определял объем, занимаемый композицией. Композицию затем помещают в этот объем и отверждают. Композицию оставляют для затвердевания или застывания. После этого она может быть подвергнута процессу термической обработки и процессу сушки.

[0099] Устройства, полученные из материалов согласно настоящему изобретению, имеют регулируемую пористую структуру и проявляют устойчивость к высоким температурам. Таким образом, для них могут быть предусмотрены разнообразные применения. Из материалов могут быть получены предварительно литые (предварительно изготовленные) панели, или их можно непосредственно разливать в формы, получая конкретные изделия. Устройства, изготовленные из указанных материалов, могут быть использованы в качестве фильтрационных устройств, например, для удаления включений из горячего жидкого металла или примесей из любых растворов или газов. Материалы можно использовать, чтобы изготавливать заслонки, переливные устройства или отражатели для применения в огнеупорных устройствах в целях фильтрации расплавленного металла. Материалы могут быть использованы для изготовления

футеровок для высокотемпературных металлургических или литейных резервуаров, таких как разливочные ковши, промежуточные ковши и плавильные тигли. Устройства, изготовленные из указанных материалов, могут быть использованы в качестве глубинных фильтров для очистки алюминия или металлических сплавов в жидком состоянии. Материалы согласно настоящему изобретению могут образовывать инфильтраты с металлом для получения тормозных колодок. Материалы согласно настоящему изобретению могут быть использованы в качестве газовых или жидкостных диффузоров.

[0100] Возможны многочисленные модификации и вариации настоящего изобретения. Таким образом, следует понимать, что в пределах объема следующей формулы изобретения настоящее изобретение может быть осуществлено иным путем, чем конкретно описано в данном документе.

# **ПОРИСТЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ЛИТОЙ МАТЕРИАЛ, ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ**

## **ИЗМЕНЕННОЕ ОПИСАНИЕ**

### **Область техники настоящего изобретения**

[0001] Настоящее изобретение относится, в общем, к огнеупорному литому материалу, используемому в металлургических процессах и резервуарах, таких как промежуточный ковш, к его применению и к способу его получения.

### **Уровень техники настоящего изобретения**

[0002] В процессах получения металла расплавленный металл перемещают из одного металлургического резервуара в другой резервуар, в литейную форму или в инструмент. Например, в промежуточный ковш большой емкости регулярно подают расплавленный металл посредством перемещения в ковше расплавленного металла из печи в промежуточный ковш. Это обеспечивает непрерывное литье металла из промежуточного ковша в инструмент или литейную форму. Поток расплавленного металла из металлургических резервуаров движется под действием силы тяжести через системы разливочных стаканов, расположенные в нижней части резервуаров и обычно снабженные литниковой системой для регулирования (открытия или закрытия) потока расплавленного металла через вышеупомянутые системы разливочных стаканов. Чтобы выдерживать высокие температуры расплавленного металла, стенки резервуара имеют футеровку из огнеупорного материала.

[0003] Расплавленные металлы, в частности, сталь, проявляют высокую реакционную способность в отношении окисления и, таким образом, должны быть защищены от любого источника окислителей. Небольшие количества алюминия часто добавляют для удаления кислорода. На практике зачастую оказывается, что эта мера не является достаточной для предотвращения образования оксидных включений в расплав, которые производят дефекты в конечной детали, получаемой из расплава. Согласно сообщениям стальная отливка массой 10 кг может содержать вплоть до одного миллиарда неметаллических включений, причем большинство из них представляют собой оксиды. Были предприняты попытки удаления включений посредством различных процессов фильтрации или флотации.

[0004] Включения могут возникать в результате реакций с расплавленным металлом; указанные включения известны как эндогенные включения. Экзогенные включения представляют собой включения материалов, не образующихся из расплавленного металла, таких как песок, шлак и обломки разливочных стаканов; экзогенные включения обычно являются более распространенными, чем эндогенные включения.

[0005] Эндогенные включения содержат, главным образом, оксид железа (FeO), оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) и другие соединения, которые присутствуют в расплаве или находятся в контакте с ним, такие как MnO,  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ . Другие включения могут содержать сульфиды и в меньшей степени нитриды и фосфиды. Поскольку расплавленные металлы существуют при очень высоких температурах (порядка  $1600^\circ C$  для низкоуглеродистых сталей), очевидно, что атомы железа проявляют очень высокую реакционную способность в отношении оксида, и реакция не может быть предотвращена.

[0006] До настоящего времени большинство мер по сокращению присутствия включений в стальной отливке заключались в том, чтобы удерживать их в металлургическом резервуаре, в котором они образовались. Были разработаны разнообразные устройства, состоящие из огнеупорных материалов, для селективного удерживания частей расплавленного металла, в которых концентрируются включения. Для этой цели указанные устройства могут быть сконструированы в разнообразных физических конфигурациях и могут иметь отверстия, протоки, каналы или поры.

[0007] Был получен ряд пористых керамических материалов для специализированного применения в металлургических резервуарах и процессах.

[0008] В документе US 1,027,004 (1912) описано получение SiC (карборунд). Пористые керамические материалы получают, тонко измельчая порошок SiC с получением суспензии или пасты, а затем осуществляя формование и обжиг суспензии или пасты в неокислительной атмосфере. Результат представляет собой пористый керамический материал с микропорами, используемый для получения диафрагм. В большинстве поры являются закрытыми, и эффективность фильтрации является низкой.

[0009] В документе US 2,021,520 (1935) описано получение пористых керамических материалов, таких как алюмооксидные керамические материалы, посредством получения шликера или рассыпчатого материала, который затем подвергают прессованию или уплотнению, и, наконец, материал обжигают при температуре выше  $1600^\circ C$ . Специфические приложения для указанных пористых керамических материалов включают мокрые фильтры тиглей Гуча для щелочных жидкостей, пористые пластины,

обеспечивающие пропускание воздуха в осветлительных установках, и плиты для поверхностного сгорания.

[0010] В документе US 2,463,979 (1949) описано получение алюмооксидных пористых керамических материалов, имеющих пористость от 20% до 50%, посредством смешивания от 40% до 80% неизмельченного (200 меш) и от 60% до 20% измельченного (325 меш) оксида алюминия и получения глинообразной пасты, высушивания пасты при 150°C и обжига высушенного материала при температуре в диапазоне от 1300°C до 1850°C.

[0011] В документе US 5,177,035 (1993) описаны керамические фильтры на основе  $Al_2O_3$  для фильтрации жидких расплавов. Составляющая фильтр композиция содержит от 65 об.% до 75 об.% гранул от 4 до 6 меш  $CaCl_2$  (или карбамида или воск) в качестве порообразующих материалов для создания пор, имеющих размеры в диапазоне от приблизительно 500 микрон до приблизительно 1300 микрон, посредством выщелачивания или плавления порообразующих материалов. Смолы использованы в качестве связующих веществ.

[0012] В документе US 5,861,057 (1999) описан дренажный бетон для управления водоснабжением, имеющий пористость в диапазоне от 10 об.% до 35 об.%. Бетон содержит от 10 мас.% до 35 мас.% гидравлического цемента в качестве связующего вещества, от 65 мас.% до 85 мас.% заполнителя с размером частиц от 2 мм до 32 мм (предпочтительно от 5 мм до 8 мм) и связующие добавки от 5 мас.% до 40 мас.% гидравлического цементного связующего вещества.

[0013] Документ GB 2,410,282 (2005) относится к системе управления водоснабжением, содержащей пористый бетонный слой. Пористый бетон содержит от 15 до 21 мас.% цемента, 5 мас.% мелкого песка и от 65 мас.% до 75 мас.% крупнозернистых заполнителей, таких как гравий, известняк, гранит и другие материалы, имеющие размер частиц 10 мм. Бетонная смесь также включает добавку высокодисперсного диоксида кремния, составляющего от 5% до 15% по отношению к массе цемента в пористом бетоне. Пористый бетон имеет минимальное содержание воздушных пустот (пористость) приблизительно на уровне 15%.

[0014] Документы US 2015/0145186 (2015) и WO 2015/191426 (2015) относятся к пенокерамическим фильтрам, полученным посредством нанесения суспензии на сетчатые пенополимеры (обычно пенополиуретан), после чего форму высушивают и обжигают для выгорания пены и получения пористой структуры. Суспензия может представлять собой муллит,  $MgO$  или другие огнеупорные материалы.

[0015] В документе US 6,508,852 (2003) представлен пористый сотовый фильтр для улавливания твердых частиц, полученный методом тампонирования. Эти фильтры используют для дизельного двигателя или автомобильного двигателя. Поровые каналы являются прямолинейными, а не извилистыми.

[0016] Документ US 3,524,548 (1970) относится к жесткому фильтру для фильтрации расплавленного алюминия, содержащему заполнители на основе плавленного оксида алюминия или пластинчатого оксида алюминия и стеклокристаллические припои в качестве связующих веществ. Заполнители имеют средний размер частиц, составляющий от 0,165 мм до приблизительно 2,8 мм; поры имеют средний диаметр от 0,25 мм до 0,92 мм, и пористость является низкой. Таким образом, фильтр имеет низкую эффективность фильтрации. Порошкообразные стеклокристаллические припои, содержащие легкоплавкие материалы, например, от 15% до 80% оксида бора, используют в связующем веществе для связывания заполнителей. Стеклокристаллические припои необходимо обжигать при определенной температуре, чтобы обеспечить пайку стеклокристаллическим припоем, и, таким образом, полученное по этой технологии изделие будет иметь низкую прочность связывания в состоянии до обжига. В этом патенте отсутствует описание применения узкой фракции огнеупорного заполнителя.

[0017] Документ US 4,528,099 (1985) относится к структуре двух фильтров, имеющих поры большого и малого диаметров для фильтрации расплавленных материалов. Полые корундовые сферы использованы в качестве заполнителей, а легкоплавкие стеклокристаллические припои в качестве связующего вещества добавляют в смесь для глазирования. В документе US 4,528,099 не описана узкая фракция огнеупорного заполнителя, в которой соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 10:1 или менее.

[0018] Документ US 5,998,322 (1999) относится к фильтрующей среде для расплавленных металлов, содержащей от 5 до 12 мас.%  $B_2O_3$  в качестве низкотемпературного неорганического связующего вещества. Здесь не описано применение узкой фракции огнеупорного заполнителя.

### **Краткое раскрытие настоящего изобретения**

[0019] Настоящее изобретение относится к огнеупорным материалам с заданной пористостью и к применению огнеупорных материалов с заданной пористостью в разнообразных структурах для сокращения образования эндогенных включений в металлургическом резервуаре, а также для изоляции и удержания эндогенных включений

за пределами тела объема расплавленного металла. Материалы согласно настоящему изобретению представляют собой огнеупорные композиции, содержащие заполнители и связующие вещества, которые способны выдерживать термические, физические и химические условия металлургического процесса. В материалах согласно настоящему изобретению находят применение цементы, такие как цемент на основе алюмината кальция, или связующие вещества, такие как  $Al_2O_3$ , которые придают композиции прочность до обжига. Материалы согласно настоящему изобретению могут быть использованы в сыром или дообжиговом состоянии. В материалах согласно настоящему изобретению пористость является открытой, непрерывной и извилистой, предназначенной для возможности поступления расплавленного металла и удержания расплавленного металла.

[0020] Материалы согласно настоящему изобретению могут быть использованы для фильтрации, для возможности инфильтрации, для обеспечения изоляции, для выполнения функций газовых диффузоров и других функций в обработке горячего газа или расплавленного жидкого металла.

[0021] Было обнаружено, что определенные признаки композиции, взятые индивидуально или в конкретных комбинациях, обеспечивают пористый огнеупорный литой материал, имеющий модифицированную структурную конфигурацию, который может быть использован для содержания, направления, обработки и удерживания расплавленных материалов. Указанные признаки включают следующие:

[0022] 1) Узкая фракция огнеупорного заполнителя или наиболее крупнозернистая огнеупорная фракция составляет 70 мас.% или более, 75 мас.% или более, 80 мас.% или более, 85 мас.% или более, 90 мас.% или более или 95 мас.% по отношению к массе сухой композиции.

[0023] 2) Узкая фракция огнеупорного заполнителя представляет собой узкую фракцию в отношении размера частиц, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита (меш), который превышает в 1,5 раза или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 2,0 раза или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 2,5 раза или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 3,0 раза или менее номер сита самых мелких частиц в узкой

фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 4,0 раза или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 5,0 раз или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, причем самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 8,0 раз или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя, или самые крупные частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя имеют номер сита, который превышает в 10,0 раз или менее номер сита самых мелких частиц в узкой фракции огнеупорного заполнителя

[0024] 3) Узкая фракция огнеупорного заполнителя содержит по меньшей мере 80 мас.% части композиции, состоящей из частиц с диаметром, равным или составляющим более чем 100 микрон, по меньшей мере 85 мас.% части композиции, состоящей из частиц с диаметром, равным или составляющим более чем 100 микрон, по меньшей мере 90 мас.% части композиции, состоящей из частиц с диаметром, равным или составляющим более чем 100 микрон, по меньшей мере 95 мас.% части композиции, состоящей из частиц с диаметром, равным или составляющим более чем 100 микрон, или 100% части композиции, состоящей из частиц с диаметром, равным или составляющим более чем 100 микрон.

[0025] 4) Самые мелкие частицы в узкой фракции огнеупорного заполнителя превышают в 2, 5 или 10 раз номер сита или обратный диаметр частиц для самых крупных частиц в остальной части композиции. В качестве альтернативы, композиция может быть описана как имеющая незаполненный разрыв в распределение частиц по размеру, причем в 2, 5 или 10 раз различаются наименьший диаметр частиц или предельный номер сита до разрыва и наибольший диаметр частиц или предельный номер сита после разрыва, причем наименьший размер частиц диаметр или предельный номер сита до разрыва имеет значение 45 микрон или менее. Процентная доля массы, исключая растворитель, композиции в пределах незаполненного разрыва равняется или составляет менее чем 5 массовых процентов, равняется или составляет менее чем 2 массовых процента, равняется или составляет менее чем 1 массовый процент, или равняется или составляет менее чем 0,5 массового процента.

[0026] 5) Узкая фракция огнеупорного заполнителя полностью состоит из заполнителя или частиц, причем диаметр частицы (номер сита) составляет от 12 мм включительно до 6 мм включительно, от 6 мм включительно до 3 мм включительно, от 3

мм включительно до 1 мм включительно, от 1 мм включительно до 0,5 мм включительно, от 20 мм включительно до 6 мм включительно или от 20 мм включительно до 10 мм включительно.

[0027] 6) Узкая фракция огнеупорного заполнителя состоит полностью или состоит в основном из высокотемпературного огнеупорного материала. Высокотемпературные огнеупорные материалы включают оксид алюминия (включая пластинчатую, плавленную и коричневую корундовую формы), бокситы, оксид магния, диоксид циркония, оксид кальция, диоксид кремния, шпинель, алюминаты кальция, муллит, оливин, форстерит, силикат циркония, силикат кальция, оксид алюминия диоксид циркония силикат и комбинации указанных материалов, исключая стеклокристаллический припой.

[0028] 7) В дополнение к узкой фракции огнеупорного заполнителя композиция содержит связующую систему, содержащую огнеупорное связующее вещество, которое является пригодным для черной металлургии. Пригодное для черной металлургии огнеупорное связующее вещество представляет собой связующее вещество, которое является пригодным для получения композиции, которая может быть использована при температурах выше 1400 градусов С. Примеры пригодных для черной металлургии огнеупорных связующих веществ представляют собой цемент на основе алюмината кальция, фосфат алюминия, гидратируемый оксид алюминия и коллоидный диоксид кремния.

[0029] 8) Композиция имеет открытую пористость от 20 об.% включительно до 60 об.% включительно, от 20 об.% включительно до включительно 50 об.% включительно, от 25 об.% включительно до 45 об.% включительно, от 20 об.% включительно до 40 об.% включительно, от 25 об.% включительно до 40 об.% включительно, от 30 об.% включительно до 60 об.% включительно, от 30 об.% включительно до 50 об.% включительно или от 30 об.% включительно до 40 об.% включительно.

[0030] 9) Композиция имеет извилистую пористость. Извилистая пористость представляет собой пористость, в которой поры не принимают форму прямой линии или дуги, или в которой поры проявляют множество изгибов.

[0031] 10) Фазу связующего вещества составляют (а) мелкие частицы, (b) связующие вещества и/или (с) суспензия.

[0032] 11) Двухслойная структура содержит два слоя, находящихся в сообщении друг с другом. Два слоя различаются по номерам сита или распределениям по размеру частиц узкой фракции огнеупорного заполнителя. В качестве альтернативы, многослойная структура содержит множество слоев в последовательном сообщении друг с другом. Слои

отличаются друг от друга по номерам сита или распределениям по размеру частиц узкой фракции огнеупорного заполнителя.

[0033] Настоящее изобретение также относится к футеровочной структуре для металлургического резервуара, содержащей пористый огнеупорный материал, имеющий по меньшей мере одну из представленных выше характеристик 1-11. Настоящее изобретение также относится к применению такой футеровочной структуры в металлургическом резервуаре.

[0034] Настоящее изобретение также относится к металлургическому резервуару, имеющему внутреннюю и наружную поверхности, причем внутренняя поверхность металлургического резервуара включает футеровочную структуру, содержащую пористый огнеупорный материал, имеющий по меньшей мере одну из представленных выше характеристик 1-11.

[0035] Настоящее изобретение также относится к способу сокращения до минимума окисления расплавленного металла, включающему (а) перемещение расплавленного металла в резервуар, имеющий футеровочную структуру, содержащую пористый огнеупорный материал, имеющий по меньшей мере одну из представленных выше характеристик 1-11, и (b) перемещение расплавленного металла из резервуара.

[0036] Конкретные варианты осуществления настоящего изобретения относятся к пористому огнеупорному литому материалу, содержащему узкую фракцию огнеупорного заполнителя, имеющую минимальный размер частиц и максимальный размер частиц, причем соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 10:1 или менее, 5:1 или менее, или 2:1 или менее; и фазу связующего вещества, содержащую огнеупорное связующее вещество, причем узкая фракция огнеупорного заполнителя содержит 100 мас.% материала, имеющего диаметр частиц более чем 0,1 мм, более чем 0,2 мм, более чем 0,5 мм, более чем 1 мм, более чем 2 мм или более чем 5 мм. Процентное соотношение массы фракции заполнителя и объединенной массы фракции заполнителя и фазы связующего вещества может находиться в диапазоне от 70 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно, от 75 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно, от 80 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно, от 85 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно и от 90 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно. Соотношение между размерами самых мелких частиц огнеупорного заполнителя и самых крупных частиц в фазе связующего вещества составляет по меньшей мере 2:1, по меньшей мере 5:1, по меньшей мере 10:1 или по меньшей мере 20:1. Пористый огнеупорный литой материал

согласно настоящему изобретению может иметь пористость в диапазоне от 20 об.% включительно до 60 об.% включительно, от 20 об.% включительно до 50 об.% включительно, от 25 об.% включительно до 45 об.% включительно, от 20 об.% включительно до 40 об.% включительно, от 25 об.% включительно до 40 об.% включительно, от 30 об.% включительно до 60 об.% включительно, от 30 об.% включительно до 50 об.% включительно или от 30 об.% включительно до 40 об.% включительно. Поры могут быть извилистыми.

[0037] Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего изобретения 100 мас.% узкой фракции огнеупорного заполнителя имеет частицы с диаметром более чем 1 мм, с диаметром более чем 2 мм, с диаметром более чем 5 мм или с диаметром более чем 10 мм. Узкая фракция огнеупорного заполнителя может содержать оксид алюминия (включая пластинчатую, плавленую и коричневую корундовую формы), боксит, оксид магния, диоксид циркония, оксид кальция, диоксид кремния, шпинель, алюминаты кальция, муллит, оливин, форстерит, силикат циркония, силикат кальция, двойной силикат алюминия и циркония (AZS), а также комбинации указанных материалов.

[0038] Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего изобретения фаза связующего вещества может содержать реакционноспособные оксиды алюминия, прокаленный оксид алюминия, пластинчатый оксид алюминия, плавленый оксид алюминия, муллит, углерод, карбид кремния, диоксид циркония, оксид магния, силикаты алюминия, диоксид кремния в форме коллоидных частиц или наночастиц, аэрозольный диоксид кремния, шпинель, боксит, оксид хрома и их комбинации. В фазе связующего вещества 100 мас.% могут составлять частицы, имеющие диаметры 500 микрон или менее, 200 микрон или менее, 100 микрон или менее или 50 микрон или менее.

[0039] Настоящее изобретение также относится к структуре, содержащей по меньшей мере два слоя, которые описаны выше и находятся в сообщении друг с другом, причем первый слой содержит заполнитель, имеющий минимальный размер частиц заполнителя первого слоя, и второй слой содержит заполнитель, имеющий максимальный размер частиц заполнителя второго слоя, и при этом минимальный размер частиц заполнителя первого слоя составляет более чем максимальный размер частиц заполнителя второго слоя. Настоящее изобретение также относится к структуре, представляющей собой структуру, содержащую первую композицию, которая описана выше, и вторую композицию, которая описана выше, причем первая композиция образует цилиндрическую структуру, которая может быть сплошной или может быть симметрично полый по отношению к оси цилиндра, и при этом вторая композиция находится в

сообщении с первой композицией. Согласно определенным вариантам осуществления вторая композиция расположена радиально снаружи относительно первой композиции.

[0040] Настоящее изобретение также относится к применению описанного выше пористого огнеупорного литого материала в качестве футеровочной структуры в высокотемпературных металлургических или литейных резервуарах, таких как разливочные ковши, промежуточные ковши и плавильные тигли. Устройства, изготовленные из указанных материалов, могут быть использованы в качестве глубинных фильтров для очистки алюминия или металлических сплавов в жидком состоянии. Материалы согласно настоящему изобретению могут образовывать инфильтраты с металлом для получения тормозных колодок. Материалы согласно настоящему изобретению могут быть использованы в качестве газовых или жидкостных диффузоров. Настоящее изобретение также относится к металлургическому резервуару, имеющему внутреннюю и наружную поверхности, причем внутренняя поверхность металлургического резервуара содержит футеровочную структуру, содержащую пористый огнеупорный литой материал, который описан выше. Настоящее изобретение также относится к способу получения футеровочной структуры в металлургическом резервуаре, включающему (а) получение огнеупорной защитной футеровки, имеющей внутреннюю поверхность, на внутренней поверхности металлургического резервуара, и (б) нанесение литого пористого огнеупорного материала, который описан выше, на внутреннюю поверхность огнеупорной защитной футеровки.

[0041] Настоящее изобретение также относится к способу сокращения до минимума окисления расплавленного металла, включающему (а) перемещение расплавленного металла в резервуар, имеющий футеровку, обязательно содержащую пористый огнеупорный литой материал, который описан выше, и (б) перемещение расплавленного металла из резервуара.

### **Краткое описание фигур**

[0042] Разнообразные варианты осуществления настоящего изобретения проиллюстрированы на прилагаемых фигурах:

[0043] на фиг. 1 представлен схематический вид в разрезе структуры, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению;

[0044] на фиг. 2 представлен схематический вид в разрезе структуры, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению.

[0045] на фиг. 3 представлен вид в разрезе структуры, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению; и

[0046] на фиг. 4 представлен вид в разрезе структуры, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению.

[0047] **Подробное раскрытие настоящего изобретения**

[0048] Было обнаружено, что присутствие или комбинация определенных характеристик состава позволяет получать пористый литой огнеупорный материал, который способен выдерживать высокие температуры и реакционноспособные химические соединения, присутствующие в резервуарах для металлургических процессов. Материал проявляет структурную прочность, требуемую в металлургических приложениях, таких как огнеупорные футеровки. Материал содержит поры, имеющие достаточную ширину для пропускания расплавленных материалов и достаточную извилистость для удерживания расплавленного материала и пропускания примесей.

[0049] Огнеупорные футеровки состоят из устойчивых к высокой температуре материалов в форме стенки или панели для удерживания тепла, расплавленных металлов и/или шлаков в печах и/или резервуарах. Огнеупорные материалы могут представлять собой кирпичи из оксида алюминия, боксита, шамотной глины, MgO или прессованные кирпичи, содержащие графит, или другие формы; монолитные огнеупорные материалы, такие как предназначенные для вибрационного литья материалы, самотечные материалы, пластические огнеупорные материалы и смеси для торкретирования, а также сухие вибрационные смеси. Огнеупорные футеровки можно использовать, чтобы изготавливать промежуточные ковши, разливочные ковши, желоба доменных печей, поды электродуговых печей (ЭДП) и резервуары или ограничительные устройства, такие как лотки, желоба и каналы. Пористый литой огнеупорный материал согласно настоящему изобретению можно использовать, чтобы собирать шлаки/примеси, изолировать резервуары, ингибировать поступление кислорода в расплавленные металлы и уменьшать эрозию или коррозию футеровки.

[0050] Заполнители, пригодные для применения в практическом осуществлении настоящего изобретения, представляют собой огнеупорные материалы, сохраняющие свою прочность при высоких температурах. Огнеупорными материалами считают неметаллические материалы, имеющие такие химические и физические свойства, которые делают их применимыми для структур или в качестве компонентов систем, которые подвергаются воздействию температур, превышающих 538 градусов C (1000 градусов F).

Огнеупорные заполнители отличаются от заполнителей, используемых в бетоне для строительных приложений, которые могут состоять из измельченных горных пород, таких как известняк, шлак или гранит. Благодаря присутствию материалов, таких как  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , и разложению карбонатов в составе заполнителей, прочность бетона и модуль упругости указанных материалов постепенно уменьшается с увеличением температуры, и когда температура превышает приблизительно 300 градусов С, снижение прочности происходит быстрее. После прохождения порога 500 градусов С прочность бетона при сжатии обычно уменьшается на 50%-60%, и тогда бетон считается полностью разрушенным. Посредством высушивания бетонного материала воздействие этого явления значительно уменьшается или даже устраняется при температуре вплоть до 400 градусов С. Выше этой температуры преобладает расхождение термической деформации между заполнителями, которые расширяются, и цементной пасты, которая претерпевает сжатие, что приводит к развитию трещин. Значительное растрескивание продолжается, и, таким образом, изменяются механические свойства материала. Огнеупорные заполнители также отличаются от керамических стеклокристаллических припоев, которые имеют температуры плавления ниже 800 градусов С и могут содержать силикат натрия и силикат калия.

[0051] Крупнозернистые заполнители, пригодные для применения в практическом осуществлении настоящего изобретения, включают оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксид магния ( $\text{MgO}$ ), диоксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), оксид кальция ( $\text{CaO}$ ), диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) или любые комбинированные огнеупорные материалы, такие как шпинель ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ ), алюминаты кальция ( $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), муллит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ), оливин и форстерит ( $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ ), силикат циркония ( $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ ), силикат кальция ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ) и двойной силикат алюминия и циркония (AZS) ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ ).

[0052] Крупнозернистые заполнители, пригодные для применения в практическом осуществлении настоящего изобретения, могут иметь блочную, прямоугольную, волокнистую, стержнеобразную, угловатую или сферическую или сферолитную форму. Керамические сферолиты могут образовываться из огнеупорных минералов, таких как оксид алюминия,  $\text{MgO}$ , диоксид кремния или комбинированные материалы, такие как муллит или шпинель. Доступны сферолиты, например, с диаметром в диапазоне от 1 мм до 25 мм. Сферолиты могут иметь одинаковые размеры или различные размеры. Сферолиты могут иметь высокую или низкую плотность. Сферолиты, полученные посредством валкового дробления, являются пористыми и имеют слоистую внутреннюю структуру, напоминающую внутреннюю структуру капусты. Указанные слоистые

сферолиты имеют структуру, которая может удерживать примеси и шлаки и которая обеспечивает некоторые изолирующие эффекты.

[0053] Прочность пористого огнеупорного материала обеспечивает связующий компонент посредством цементирующего связывания, химического связывания или связывания при спекании керамического материала. Соответствующие три типа связующих веществ представляют собой огнеупорная цементирующая суспензия, химический раствор и органический полимер. Соответствующие три типа получаемых в результате фаз связующих веществ после обработки представляют собой огнеупорное связующее вещество, осадок из раствора и органический полимер.

[0054] Цементирующее связующее вещество могут образовывать мелкие огнеупорные частицы (имеющие диаметры менее чем 100 микрон (100 микрометров, 0,1 мм), или менее чем 88 микрон (88 микрометров, 0,088 мм), или менее чем 50 микрон (50 микрометров, 0,05 мм), или менее чем 25 микрон (25 микрометров, 0,025 мм), содержащие огнеупорное связующее вещество, огнеупорный тонкий порошок и некоторые добавки, такие как пластифицирующая добавка. Тонкодисперсные сухие материалы смешивают с водой, получая взвесь (суспензию) для покрытия и соединения огнеупорных заполнителей друг с другом. Цемент может представлять собой высокотемпературное огнеупорное связующее вещество, которое является пригодным для черной металлургии, и, таким образом, пригодным для применения при температурах выше 1400 градусов С. Огнеупорное связующее вещество может представлять собой цемент на основе алюмината кальция, фосфат алюминия, гидратируемый оксид алюминия, коллоидный диоксид кремния и комбинации указанных материалов.

[0055] Химический связующий раствор может содержать фосфат, такой как однозамещенный фосфат алюминия (в форме жидкости или раствора, получаемого посредством смешивания порошка с водой), коллоидный диоксид кремния, гидратируемый оксид алюминия (в форме суспензии или раствора, получаемого посредством смешивания порошка с водой) или кремнийорганический клей.

[0056] Органическое полимерное связующее вещество может содержать полимерный клей или смолу.

[0057] Связующее вещество, используемое в матрице, может содержать цемент на основе алюмината кальция, цемент на основе двойного алюмината кальция и магния, связующий альфа-цемент, портландцемент, однозамещенный фосфат алюминия (MALP), глины, реакционноспособный оксид алюминия, гидратируемый оксид алюминия, коллоидный диоксид кремния и их комбинации. Согласно определенным вариантам осуществления настоящего изобретения в матричном материале отсутствует цемент.

[0058] Другие исходные материалы, используемые в матрице, могут включать реакционноспособные оксиды алюминия, прокаленный оксид алюминия, пластинчатый оксид алюминия, плавный оксид алюминия, муллит, углерод (графит или технический углерод), карбид кремния, диоксид циркония, оксид магния, силикаты алюминия (такие как кианит, андалузит или силлиманит), аэрозольный диоксид кремния, боксит, оксид хрома и их комбинации. Частицы композиции, имеющие диаметры в диапазоне от 0,01 до 10 микрон, или от 0,01 до 50 микрон, или от 0,01 до 100 микрон, также известные как мелкие частицы, могут содержать реакционноспособные оксиды алюминия и аэрозольные диоксиды кремния.

[0059] Матрица может также содержать диспергирующие вещества, пластификаторы, препятствующие пенообразованию или пенообразующие вещества, а также деаэрирующие компоненты. Указанные вещества хорошо известны в технике.

[0060] На фиг. 1 представлен схематический вид в разрезе структуры, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению. Частицы фракции огнеупорного заполнителя 14 связаны друг с другом посредством фазы 16 связующего вещества, представленной в форме индивидуальных частиц. Извилистые каналы 18 создают открытую пористость, не принимая форму прямой линии или дуги.

[0061] На фиг. 2 представлен схематический вид в разрезе многослойной структуры 30, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению. Первый слой 32 содержит пористый огнеупорный литой материал, содержащий частицы фракции 34 огнеупорного заполнителя, которые связаны друг с другом посредством фазы 36 связующего вещества, представленной в форме индивидуальных частиц. Второй слой 42, находящийся в сообщении с первым слоем 32, содержит пористый огнеупорный литой материал, содержащий частицы фракции 44 огнеупорного заполнителя, которые связаны друг с другом посредством фазы связующего вещества 46. Извилистые каналы 18 создают открытую пористость, не принимая форму прямой линии или дуги.

[0062] Каждый слой многослойной структуры 30 имеет две главные поверхности. Главные поверхности представляют собой пару поверхностей, расположенных на противоположных сторонах слоя и имеющих максимальные площади из всех поверхностей слоя. На фиг. 2 первый слой 32 имеет главные поверхности 52 и 54. Второй слой 42 имеет главные поверхности 56 и 58. Главная поверхность 54 первого слоя 32 находится в сообщении с главной поверхностью 56 второго слоя 42.

[0063] На фиг. 3 представлен вид в разрезе структуры 10, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению. Частицы фракции 14

огнеупорного заполнителя связаны друг с другом посредством фазы 16 связующего вещества. Извилистые каналы 18 создают открытую пористость, не принимая форму прямой линии или дуги.

[0064] На фиг. 4 представлен вид в разрезе многослойной структуры 30, содержащей пористый огнеупорный литой материал согласно настоящему изобретению. Первый слой 32 содержит пористый огнеупорный литой материал, содержащий частицы фракции 34 огнеупорного заполнителя, которые связаны друг с другом посредством фазы 36 связующего вещества. Второй слой 42, находящийся в сообщении с первым слоем 32, содержит пористый огнеупорный литой материал, содержащий частицы фракции 44 огнеупорного заполнителя, которые связаны друг с другом посредством фазы 46 связующего вещества. Извилистые каналы 18 создают открытую пористость, не принимая форму прямой линии или дуги.

**[0065] Пример I**

[0066] Композиция согласно настоящему изобретению может быть получена из заполнителей и связующих веществ.

[0067] Связующие вещества, которые могут быть использованы согласно настоящему изобретению, включают суспензии или взвеси твердых частиц, жидкие растворы или жидкие связующие вещества, такие как клеи на основе смол или полимеров.

[0068] В цементирующем связующем веществе могут быть использованы огнеупорные мелкие частицы, имеющие диаметры или сетчатые каналы с размерами 100 микрон или менее и состоящие из таких материалов, как реакционноспособный оксид алюминия, аэрозольный диоксид кремния, MgO или цемент на основе алюмината кальция. Для улучшения текучести могут быть введены добавки, такие как диспергирующие вещества. Твердые ингредиенты можно затем смешивать с водой в суспензионном смесителе, получая гомогенную суспензию с хорошей текучестью. Для некоторых композиций рекомендовано объединение суспензии с заполнителем в течение одночасового получения суспензии.

[0069] Жидкий связующий раствор может быть получен посредством смешивания подходящего химического соединения с водой. Могут быть использованы соединения, которые могут быть объединены с водой для получения жидкого связующего раствора, в том числе гидрофосфат алюминия, дигидрофосфат алюминия, силикат натрия, силикат калия, гидратируемый оксид алюминия в форме ультратонкого порошка или наночастиц оксида алюминия, или имеющиеся в продаже жидкие растворы, такие как коллоидный диоксид кремния или коллоидный оксид алюминия.

[0070] Для получения композиции согласно настоящему изобретению могут быть использованы жидкие связующие вещества, такие как смолы, полимерные клеи, кремнийорганический клей или полиуретановый клей.

[0071] Для получения огнеупорной композиции согласно настоящему изобретению порции заполнителей и связующих веществ могут быть взвешены в желательном массовом соотношении. Связующее вещество медленно добавляют к заполнителям и комбинацию связующего вещества и заполнителей перемешивают в смесителе, таком как цементный смеситель. После добавления всего связующего вещества к заполнителям, перемешивание может быть продолжено в течение некоторого периода времени, такого как 5 минут, для обеспечения того, чтобы все заполнители имели однородное связующее покрытие.

[0072] Комбинация связующего вещества и заполнителей затем может быть использована для изготовления огнеупорного изделия. Смешанные заполнители и связующее вещество затем можно помещать в форму и поверхность может быть выровнена и зафиксирована посредством трамбовки или вибрации. Последующий слой или слои можно добавлять в форму таким образом. Форму затем покрывают пластмассовой пленкой, и смесь выдерживают для затвердевания или застывания. После завершения фиксации изделие извлекают из формы и удаляют пленку. Полученное изделие выдерживают для отверждения, например, при температурах в диапазоне от 15 до 30 градусов С. Затем изделие может быть высушено в печи при температуре, составляющей, например, 110 градусов С, в течение периода времени, составляющего, например, 24 часа. Полученное в результате изделие может быть использовано непосредственно, или его можно обжигать при температуре, составляющей, например, от 1400 до 1600 градусов С, в течение периода времени, составляющего, например, 3 часа, что зависит от размеров изделия.

[0073] Настоящее изобретение также относится к применению футеровочной структуры, содержащей огнеупорную композицию, которая описана выше, в металлургическом резервуаре, а также к металлургическому резервуару, имеющему внутреннюю и наружную поверхности, причем внутренняя поверхность металлургического резервуара содержит футеровочную структуру, которая описана выше.

[0074] Настоящее изобретение также относится к способу сокращения до минимума окисления расплавленного металла в течение перемещения, включающему (а) перемещение расплавленного металла в резервуар, содержащий футеровочную структуру, которая описана выше, и (b) перемещение расплавленного металла из резервуара. Настоящее изобретение также относится к способу получения футеровки

металлургического резервуара, включающему следующие стадии: (а) смешивание узкой фракции огнеупорного заполнителя, имеющей минимальный размер частиц и максимальный размер частиц, причем соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 10:1 или менее, с фазой связующего вещества, содержащей огнеупорное связующее вещество, выбранное из группы, которую составляют цемент на основе алюмината кальция, фосфат алюминия, гидратируемый оксид алюминия, коллоидный диоксид кремния и их комбинации, причем узкая фракция огнеупорного заполнителя состоит на 100 мас.% из материала, имеющего диаметр частиц более чем 0,1 мм, с получением пригодной для литья огнеупорной смеси, и (б) литье пригодной для литья огнеупорной смеси в контакте с внутренней поверхностью металлургического резервуара для получения футеровки. Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения пригодную для литья огнеупорную смесь заливают в объем, определенный между литейной формой и внутренней поверхностью металлургического резервуара.

[0075] Другие характеристики и преимущества настоящего изобретения становятся очевидными из следующего подробного описания и примерных вариантов осуществления.

**[0076] Пример II**

[0077] В композиции согласно настоящему изобретению могут быть использованы разнообразные соотношения заполнителя и связующего вещества.

[0078] Согласно конкретным вариантам осуществления настоящего изобретения используемые заполнители представляли собой гранулы пластинчатого оксида алюминия Т64 (поставщик Almatix, Inc.) с узким диапазоном размеров частиц от 12 мм до 6 мм. Суспензия связующего вещества содержала реакционноспособный оксид алюминия, аэрозольный диоксид кремния и цемент на основе алюмината кальция, объединенные с водой и добавками, такими как диспергирующие вещества. Для массового соотношения заполнителя и суспензии, составляющего 70/30 или менее, было обнаружено, что избыток суспензии закупоривает поры (пространства между индивидуальными гранулами заполнителя), и в некоторых случаях в нижней части изделия образуется скопление суспензии. Если массовое соотношение составляет 85/15 или более, все поры являются открытыми. Но если массовое соотношение составляет 95/5 или более, прочность связующего вещества является недостаточной для связывания заполнителей друг с другом. Было обнаружено, что массовое соотношение, составляющее 90/10, обеспечивает открытые поры и достаточную прочность связующего вещества.

**Таблица 1. Массовые процентные соотношения заполнителей и суспензионных связующих веществ**

Номер композиции	Размер частиц	Заполнитель	Суспензия связующего вещества	Примечание
ТАВ-1	12-6 мм	70%	30%	Закупоривание
ТАВ-2	12-6 мм	80%	20%	Частичное закупоривание
ТАВ-3	12-6 мм	85%	15%	Открытые поры
ТАВ-4	12-6 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-5	12-6 мм	95%	5%	Открытые поры

**[0079] Пример III**

[0080] Сравнение диапазонов размеров частиц заполнителя в получении огнеупорных материалов

[0081] Были исследованы композиции, имеющие одинаковый химический состав заполнителя (пластинчатый оксид алюминия Т64), но различные диапазоны узкого распределения частиц по размеру. Диапазон наибольших размеров частиц используемого заполнителя составлял фракцию от 20 мм до 6 мм; диапазон наименьших размеров частиц используемого заполнителя составлял фракцию от 1,0 мм до 0,5 мм. Согласно наблюдениям удовлетворительные изделия могут быть получены для узких диапазонов распределения частиц заполнителя по размеру, если частицы были крупнее, чем 100 микрон. Соотношение наибольшего и наименьшего размеров частиц заполнителя в узких диапазонах распределения частиц по размеру может составлять от 10 включительно до 1 включительно. При меньших различиях размеров между самыми крупными частицами и самыми мелкими частицами в узком диапазоне распределения частиц по размеру получают изделия, содержащие больше полостей и пор. Было обнаружено, что соотношение от 5 до 1, соотношение от 3 до 1, соотношение от 2,5 до 1,5 и соотношение, равное 2, позволяют получить удовлетворительный огнеупорный материал. ТАВ-7а представляет собой пример композиции, имеющей полный диапазон распределения частиц по размеру с соотношением наибольшего размера частиц и наименьшего размера частиц, составляющим 4:1, причем одна композиция огнеупорного заполнителя с узким распределением образуется из двух композиций огнеупорного заполнителя, которые имеют близкие распределения частиц по размеру.

**Таблица 2. Сравнение огнеупорных материалов, полученных из заполнителей с различными размерами частиц**

Номер композиции	Размер частиц	Заполнитель	Суспензия связующего вещества	Примечание
------------------	---------------	-------------	-------------------------------	------------

ТАВ-6	6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-7	3-1,0 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-7а	12-6 мм	45%	10%	
	6-3 мм	45%		
ТАВ-8	1,0-0,5 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-9	20-10 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-10	20-6 мм	90%	10%	Открытые поры

[0082] **Пример IV**

[0083] Сравнение химического состава заполнителя в получении огнеупорных материалов

[0084] Были исследованы композиции, имеющие одинаковое соотношение заполнителя и суспензии связующего вещества, но различные химические составы заполнителя. Заполнители представляли собой шпинель AR 90 или AR 78, обожженный до спекания оксид магния, плавленный оксид магния, гексаалюминат кальция (СА6 под фирменным наименованием Bonite, поставщик Almatix Ltd.), белый плавленный оксид алюминия, коричневый плавленный оксид алюминия и боксит. Все материалы оказались пригодными для получения изделий с открытыми порами.

**Таблица 3. Сравнение химических составов заполнителей**

Номер композиции	Материалы	Заполнитель	Суспензия связующего вещества	Примечание
ТАВ-11	Шпинель 6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-12	Оксид магния 6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-13	Bonite 6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-14	Плавленный оксид алюминия 6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-15	Боксит 6-3 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-16	Оксид магния 6-3 мм	45%	10%	Открытые поры
	Пластинчатый оксид алюминия 6-3 мм	45%		

[0085] **Пример V**

[0036] Исследование формы частиц заполнителя в получении огнеупорных материалов

[0087] Заполнители могут присутствовать в форме сфер или угловатых зерен. Получаемый в результате огнеупорный материал будет иметь открытые поры, если

использовано соответствующее соотношение заполнителя и суспензии связующего вещества, и заполнители имеют однородное покрытие суспензией связующего вещества.

**Таблица 4. Сравнение размеров и форм частиц заполнителя**

Номер композиции	Материалы	Заполнитель	Суспензия связующего вещества	Примечание
ТАВ-17	Исходные шарики из оксида алюминия 20-10 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-18	Муллитовые шарики 8-7 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-19	Муллитовые шарики 3-2 мм	90%	10%	Открытые поры
ТАВ-20	Угловатый оксид алюминия	90%	10%	Открытые поры

**[0088] Пример VI**

[0089] Цементирующая суспензия связующего вещества

[0090] Суспензия связующего вещества может быть гидравлически связана посредством огнеупорного связующего вещества. Суспензия связующего вещества может содержать цемент на основе алюмината кальция Secar-71 (поставщик Kerneos Aluminate Technologies), реакционноспособный оксид алюминия A-300QFL (поставщик Almatix Ltd USA), аэрозольный диоксид кремния 955U (поставщик ELKEM AS Materials) и/или пульверизованные стекла полифосфата натрия, например, в форме добавки Vudite 8H (поставщик BASSTECH). Для 90% пластинчатого оксида алюминия Т64 с размерами частиц от 12 мкм до 6 мкм в таблице 5 представлены различные комбинации связующих веществ, которые могут быть использованы для связывания заполнителей друг с другом.

**Таблица 5. Цементирующая суспензия связующего вещества**

Номер композиции	Цемент	Реакционноспособный оксид алюминия	Аэрозольный диоксид кремния	Добавки	Вода
ТАВ-21	10%	--	--	0,1%	3,5%
ТАВ-22	5%	5%	--	0,1%	3,5%
ТАВ-23	5%	--	5%	0,1%	3,5%
ТАВ-24	4%	3%	3%	0,1%	3,5%
ТАВ-25	3%	4%	3%	0,1%	0,1%
ТАВ-26	3%	4%	3%	--	4,5%

**[0091] Пример VII**

[0092] Связующие вещества в форме раствора или полимера

[0093] Суспензия связующего вещества может также присутствовать в форме химического раствора/жидкости или полимерной смолы. Для 96% пластинчатого оксида алюминия Т64 с размерами частиц от 12 мкм до 6 мкм в таблице 6 представлены различные жидкие химические связующие вещества или полимерные смолы, которые могут быть использованы для связывания наполнителей друг с другом.

**Таблица 6. Связующие вещества в форме раствора или полимера**

Номер композиции	Коллоидный диоксид кремния	Гидратируемый оксид алюминия	Фосфат	Силикат натрия	Эпоксидная смола
ТАВ-27	4%	--	--	--	--
ТАВ-28	--	4%	--	--	--
ТАВ-29	--	--	4%	--	--
ТАВ-30	--	--	--	4%	--
ТАВ-31	--	--	--	--	4%

**[0094] Пример VIII**

[0095] Полные композиции

[0096] В таблице 7 представлены некоторые композиции. В первых трех композициях (ТАВ-32 - ТАВ-34) использованы одинаковые наполнители и связующие вещества, но при различных соотношениях наполнителя и связующего вещества. В композициях ТАВ-35 - ТАВ-39 использованы различные наполнители, но одинаковые суспензии связующих веществ. В трех композициях ТАВ-40 - ТАВ-42 использованы одинаковые наполнители, но различные суспензии связующих веществ.

**Таблица 7. Полные композиции**

Номер композиции / Компонент	ТАВ-32	ТАВ-33	ТАВ-34	ТАВ-35	ТАВ-36	ТАВ-37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12-6 мкм	85%	90%	95%	--	--	--
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6-3 мкм	--	--	--	90%	--	--
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3-1 мкм	--	--	--	--	90%	--
MgO 6-3 мкм	--	--	--	--	--	85%
Цемент	5%	3%	2%	3%	3%	5%
Реакционноспособный оксид алюминия	5%	4%	2%	4%	4%	5%
Аэрозольный диоксид кремния	5%	3%	1%	3%	3%	5%
Добавки	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Вода	3%	3%	3%	3%	3%	3%

Номер композиции / Компонент	ТАВ- 38	ТАВ- 39	ТАВ- 40	ТАВ- 41	ТАВ- 42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12-6 мм	--	--	90%	90%	90%
Шпинель 6-3 мм	85%	--	--	--	--
Bonite 6-3 мм	--	85%	--	--	--
Цемент	5%	5%	10%	5%	5%
Реакционноспособный оксид алюминия	5%	5%	--	5%	--
Аэрозольный диоксид кремния	5%	5%	--	--	5%
Добавки	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Вода	3,5%	3,5%	3%	3%	3%

[0097] Процентные величины в таблице 7 представляют собой массовые процентные отношения к полной массе твердых компонентов композиции.

[0098] Композиция согласно настоящему изобретению может быть установлена на внутренней поверхности металлургического резервуара в форме предварительно литой панели и прикреплена на месте посредством цемента или механического крепления. Установка композиции согласно настоящему изобретению на месте может быть осуществлена посредством помещения литейной формы в металлургический резервуар таким образом, чтобы зазор между внутренней стенкой металлургического резервуара и наружной стенкой литейной формы определял объем, занимаемый композицией. Композицию затем помещают в этот объем и отверждают. Композицию оставляют для затвердевания или застывания. После этого она может быть подвергнута процессу термической обработки и процессу сушки.

[0099] Устройства, полученные из материалов согласно настоящему изобретению, имеют регулируемую пористую структуру и проявляют устойчивость к высоким температурам. Таким образом, для них могут быть предусмотрены разнообразные применения. Из материалов могут быть получены предварительно литые (предварительно изготовленные) панели, или их можно непосредственно разливать в формы, получая конкретные изделия. Устройства, изготовленные из указанных материалов, могут быть использованы в качестве фильтрационных устройств, например, для удаления включений из горячего жидкого металла или примесей из любых растворов или газов. Материалы можно использовать, чтобы изготавливать заслонки, переливные устройства или отражатели для применения в огнеупорных устройствах в целях фильтрации расплавленного металла. Материалы могут быть использованы для изготовления футеровок для высокотемпературных металлургических или литейных резервуаров, таких как разливочные ковши, промежуточные ковши и плавильные тигли. Устройства,

изготовленные из указанных материалов, могут быть использованы в качестве глубинных фильтров для очистки алюминия или металлических сплавов в жидком состоянии. Материалы согласно настоящему изобретению могут образовывать инфильтраты с металлом для получения тормозных колодок. Материалы согласно настоящему изобретению могут быть использованы в качестве газовых или жидкостных диффузоров.

[0100] Возможны многочисленные модификации и вариации настоящего изобретения. Таким образом, следует понимать, что в пределах объема следующей формулы изобретения настоящее изобретение может быть осуществлено иным путем, чем конкретно описано в данном документе.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. (Первоначальный) Пористый огнеупорный литой материал, содержащий:  
узкую фракцию огнеупорного заполнителя, имеющую минимальный размер частиц и максимальный размер частиц, причем соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 10:1 или менее; и  
фазу связующего вещества, содержащую огнеупорное связующее вещество, выбранное из группы, которую составляют цемент на основе алюмината кальция, фосфат алюминия, гидратируемый оксид алюминия, коллоидный диоксид кремния и их комбинации;  
причем узкая фракция огнеупорного заполнителя содержит 100 мас.% материала, имеющего диаметр частиц более чем 0,1 мм.
2. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 5:1 или менее.
3. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 2:1 или менее.
4. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором процентное соотношение массы фракции заполнителя и объединенной массы фракции заполнителя и фазы связующего вещества находится в диапазоне от 70 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно.
5. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 4, в котором процентное соотношение массы фракции заполнителя и объединенной массы фракции заполнителя и фазы связующего вещества находится в диапазоне от 75 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно.
6. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором 100 мас.% узкой фракции огнеупорного заполнителя составляют частицы с диаметром, составляющим по меньшей мере 0,2 мм.
7. (Первоначальный) Пористый огнеупорный литой материал по п. 1, в котором узкая фракция огнеупорного заполнителя содержит материал, выбранный из группы, которую составляют оксид алюминия, магнезит, диоксид циркония, оксид кальция, диоксид кремния, шпинель, алюминаты кальция, муллит, оливин, форстерит, силикат циркония, силикат кальция, двойной силикат алюминия и циркония (AZS) и комбинации указанных материалов.

8. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором фаза связующего вещества содержит материал, выбранный из группы, которую составляют реакционноспособный оксид алюминия, прокаленный оксид алюминия, пластинчатый оксид алюминия, плавленый оксид алюминия, муллит, углерод, карбид кремния, диоксид циркония, магнезит, силикаты алюминия, аэрозольный диоксид кремния, боксит, оксид хрома и их комбинации.

9. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором соотношение размеров самых мелких частиц огнеупорного заполнителя и самых крупных частиц в фазе связующего вещества составляет по меньшей мере 10:1.

10. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором соотношение размеров самых мелких частиц огнеупорного заполнителя и самых крупных частиц в фазе связующего вещества составляет по меньшей мере 2:1.

11. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором 100 мас.% фазы связующего вещества составляют частицы, имеющие размер 100 микрон или менее.

12. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором пористость находится в диапазоне от 20 об.% открытой пористости включительно до 60 об.% открытой пористости включительно.

13. (Первоначальный) Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором пористость является извилистой.

14. (Первоначальный) Структура пористого огнеупорного литого материала, включающая:

первый слой, содержащий первый пористый огнеупорный материал по п. 1 и имеющий минимальный размер частиц заполнителя первого слоя; и

второй слой, содержащий второй пористый огнеупорный материал по п. 1 и имеющий максимальный размер частиц заполнителя второго слоя,

причем минимальный размер частиц заполнителя первого слоя составляет более чем максимальный размер частиц заполнителя второго слоя.

15. (Первоначальный) Металлургический резервуар, имеющий внутреннюю и наружную поверхности, причем внутренняя поверхность металлургического резервуара содержит футеровочную структуру, содержащую пористый огнеупорный литой материал по п. 1.

16. (Первоначальный) Способ сокращения до минимума окисления расплавленного металла, включающий:

- a) перемещение расплавленного металла в резервуар, имеющий футеровочную структуру, содержащую пористый огнеупорный литой материал по п. 1, и
- b) перемещение расплавленного металла из резервуара.

## **ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Пористый огнеупорный литой материал, содержащий:

узкую фракцию (14, 34, 44) огнеупорного заполнителя, имеющую минимальный размер частиц и максимальный размер частиц, причем соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 10:1 или менее; и

фазу (16, 36, 46) связующего вещества, содержащую огнеупорное связующее вещество, выбранное из группы, которую составляют цемент на основе алюмината кальция, фосфат алюминия, гидратируемый оксид алюминия, коллоидный диоксид кремния и их комбинации;

причем узкая фракция (14, 34, 44) огнеупорного заполнителя содержит 100 мас.% материала, имеющего диаметр частиц более чем 0,1 мм, и при этом процентное соотношение массы фракции заполнителя и объединенной массы фракции заполнителя и фазы связующего вещества находится в диапазоне от 85 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно.

2. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 5:1 или менее.

3. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором соотношение максимального размера частиц и минимального размера частиц составляет 2:1 или менее.

4. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором процентное соотношение массы фракции (14, 34, 44) заполнителя и объединенной массы фракции (14, 34, 44) заполнителя и фазы (16, 36, 46) связующего вещества находится в диапазоне от 90 массовых процентов включительно до 98 массовых процентов включительно.

5. Пористый огнеупорный материал по п. 4, в котором огнеупорное связующее вещество содержит цемент на основе алюмината кальция, и при этом фаза связующего вещества дополнительно содержит:

(a) реакционноспособный оксид алюминия и

(b) диоксид кремния.

6. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором 100 мас.% узкой фракции (14, 34, 44) огнеупорного заполнителя составляют частицы с диаметром, составляющим по меньшей мере 5,0 мм.

7. Пористый огнеупорный литой материал по п. 1, в котором узкая фракция (14, 34, 44) огнеупорного заполнителя содержит материал, выбранный из группы, которую составляют оксид алюминия, оксид магния, диоксид циркония, оксид кальция, диоксид кремния, шпинель, алюминаты кальция, муллит, оливин, форстерит, силикат циркония,

силикат кальция, двойной силикат алюминия и циркония (AZS) и комбинации указанных материалов.

8. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором фаза (16, 36, 46) связующего вещества содержит материал, выбранный из группы, которую составляют реакционноспособный оксид алюминия, прокаленный оксид алюминия, пластинчатый оксид алюминия, плавленный оксид алюминия, муллит, углерод, карбид кремния, диоксид циркония, оксид магния, силикаты алюминия, аэрозольный диоксид кремния, боксит, оксид хрома и их комбинации.

9. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором соотношение размеров самых мелких частиц огнеупорного заполнителя (14, 34, 44) и самых крупных частиц в фазе (16, 36, 46) связующего вещества составляет по меньшей мере 10:1.

10. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором соотношение размеров самых мелких частиц огнеупорного заполнителя и самых крупных частиц в фазе (16, 36, 46) связующего вещества составляет по меньшей мере 2:1.

11. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором 100 мас.% фазы (16, 36, 46) связующего вещества составляют частицы, имеющие размер 100 микрон или менее.

12. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором пористость находится в диапазоне от 20 об.% открытой пористости включительно до 60 об.% открытой пористости включительно.

13. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором пористость является извилистой.

14. Структура (30) пористого огнеупорного литого материала, включающая:  
первый слой, содержащий первый пористый огнеупорный материал по п. 1 и имеющий минимальный размер частиц заполнителя первого слоя; и  
второй слой, содержащий второй пористый огнеупорный материал по п. 1 и имеющий максимальный размер частиц заполнителя второго слоя,  
причем минимальный размер частиц заполнителя первого слоя составляет более чем максимальный размер частиц заполнителя второго слоя.

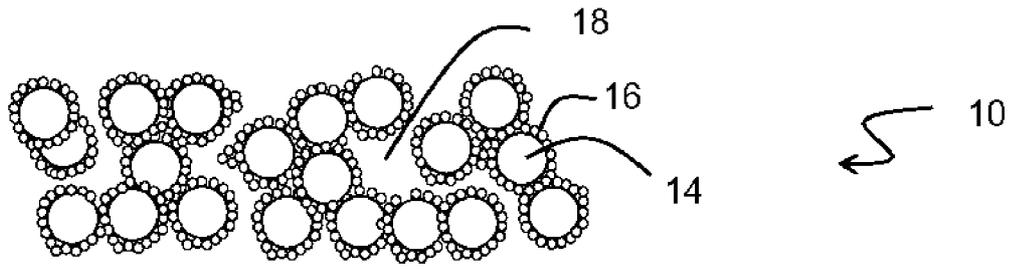
15. Металлургический резервуар, имеющий внутреннюю и наружную поверхности, причем внутренняя поверхность металлургического резервуара содержит футеровочную структуру, содержащую пористый огнеупорный литой материал по п. 1.

16. Способ сокращения до минимума окисления расплавленного металла, включающий:

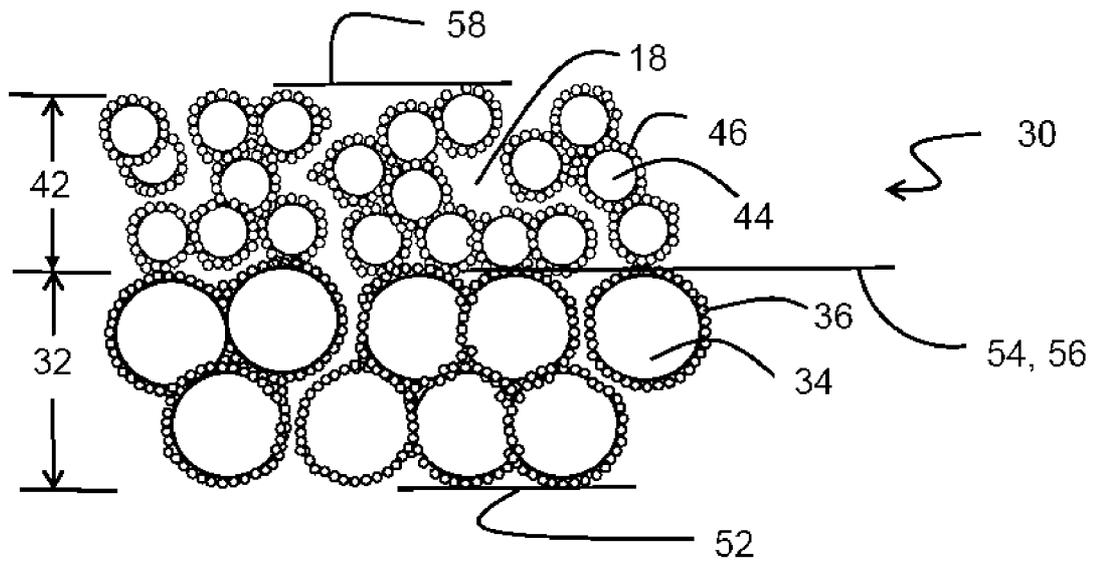
а) перемещение расплавленного металла в резервуар, имеющий футеровочную структуру, содержащую пористый огнеупорный литой материал по п. 1, и

b) перемещение расплавленного металла из резервуара.

17. Пористый огнеупорный материал по п. 1, в котором 100 мас.% узкой фракции огнеупорного заполнителя составляют частицы, имеющие диаметр по меньшей мере 3,0 мм и не более чем 6,0 мм.



ФИГ. 1



ФИГ. 2

