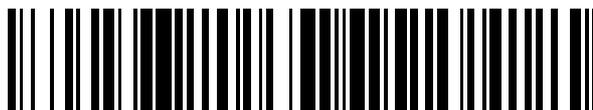


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 770**

51 Int. Cl.:

C04B 35/66	(2006.01) C04B 35/101	(2006.01)
C04B 7/32	(2006.01) C04B 35/44	(2006.01)
F27D 1/00	(2006.01) C04B 35/63	(2006.01)
F27D 1/16	(2006.01) C04B 35/626	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01) C04B 35/634	(2006.01)
C04B 28/06	(2006.01) F27D 1/04	(2006.01)
C04B 35/117	(2006.01)	
C04B 35/632	(2006.01)	
C04B 111/28	(2006.01)	
C04B 35/10	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2009 E 09821836 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2351721**

54 Título: **Aglutinante para refractarios monolíticos y refractario monolítico**

30 Prioridad:

24.10.2008 JP 2008274889

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.05.2016

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL
CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**SAITO, YOSHITOSHI y
KOYAMA, ATSUNORI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 570 770 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aglutinante para refractarios monolíticos y refractario monolítico

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un aglutinante para refractarios monolíticos, que se usa para el revestimiento o reparación de hornos, y a un refractario monolítico que usa el aglutinante para refractarios monolíticos.

Descripción de la técnica relacionada

10 Como aglutinante para los refractarios de revestimientos de hornos usados para una variedad de procedimientos a alta temperatura, de los que el mejor ejemplo son los procedimientos del acero, se usa una serie de compuestos orgánicos e inorgánicos, tales como fosfato sódico, silicato sódico, una resina de furano, una resina de fenol, alquitrán, lactato de aluminio, aluminato sódico, sol de sílice, sol de alúmina, poli(alcohol vinílico), metilcelulosa, carboximetilcelulosa, silicato de etilo, cemento de alúmina, alúmina hidráulica, o similares.

15 En los últimos años, los refractarios se han hecho no conformados para mejorar la constructibilidad, facilidad de reparación, o similares, y los refractarios monolíticos se han usado ampliamente incluso en piezas que se ponen en contacto con hierro fundido o escoria a alta temperatura, para lo cual en el pasado se usaban ladrillos conformados.

20 La fabricación de refractarios monolíticos no incluye una compresión a alta presión, que se lleva a cabo en la fabricación de los refractarios conformados. Por lo tanto, las características de las materias primas o aglutinantes son importantes. Entre ellos, el cemento de alúmina (compuestos químicos principales: $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) se usa para una amplia variedad de usos como aglutinante para refractarios de un canalón, un cucharera, una artesa y similares.

Además, también hay investigaciones en curso con aglutinantes basados en alúmina que incluyen componentes químicos distintos de $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

25 Por ejemplo, la solicitud de patente japonesa no examinada nº S52-148524 describe mezclas de materias primas para la fabricación de cemento de alúmina refractario que incluye bario o estroncio y alúmina como los componentes químicos principales. Específicamente, las mezclas de materias primas para la fabricación de cemento se obtienen llevando a cabo de forma adecuada un tratamiento térmico en mezclas de carbonatos y cloruros.

La solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S58-26079 y solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S56-104783 describen mezclas colables con buena resistencia a alta temperatura, para las que se usa aluminato de estroncio como aglutinante.

30 Itoh, Mizuno, Kono, Suzuki: *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 89, 10, pág. 572-577, 1981, describen un material producido por la adición de reactivos de alta pureza comerciales a cemento basado en $\text{CaO}\cdot\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y después mezclado y cocido de la mezcla, que muestra una propiedad de endurecimiento con la adición de agua.

35 Además, la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S56-104783, describe un aglutinante para refractarios monolíticos que usa mezclas de materias primas para la fabricación de cemento que tiene una composición con $\text{CaO}\cdot\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, que muestra mejor resistencia a la escoria a alta temperatura, comparado con aglutinantes de composición con $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Cita de patente 1

Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S52-148524

40 Cita de patente 2

Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S58-26079

Cita de patente 3

Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S56-104783

Cita de patente 4

45 Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº 2008-290934

Cita de no patente 1

Itoh, Mizuno, Kono, Suzuki: *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 89, 10, pág. 572-577, 1981.

5 Sin embargo, la demanda de mejora en la calidad del acero tiende a hacer las condiciones, tales como la temperatura de operación, o similares, más duras y por lo tanto la mayor resistencia a la corrosión o similares, son continuamente insuficientes en los aglutinantes convencionales. Comparado con los componentes químicos en agregados refractarios para refractarios monolíticos, los aglutinantes que incluyen cemento de alúmina basado en $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, que se usan en general, tienen problemas en cuanto que tienen tendencia a formar materiales de bajo punto de fusión debido a óxidos férricos en el hierro fundido o escoria, y se produce el desgaste o infiltración desde partes del aglutinante en los refractarios, lo que hace que sea imposible desarrollar suficientemente la tolerancia intrínseca de componentes químicos en los agregados refractarios.

10 Es decir, la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n° S52-148524, suministra las mezclas de materias primas para la fabricación de cemento de alúmina refractario que incluye carbonato de bario o carbonato de estroncio, alúmina, y cloruros de los metales anteriores o cloruro de potasio o cloruro de sodio, como los componentes químicos principales, y estudia la resistencia, o similares, de materiales de escoria hidráulica usando las mezclas de materias primas. Sin embargo, la resistencia a la compresión no se ha desarrollado suficientemente después de 3 días y 7 días después de la fabricación y finalmente alcanza el máximo el día 28 después de la fabricación.

15 En general, los refractarios monolíticos se someten a secado y calentamiento 1 día después de la fabricación y a menudo se ponen en las condiciones de operación. Desde dicho punto de vista, es muy necesario el desarrollo de la resistencia máxima en el plazo de 24 horas. Como resultado, los aglutinantes cuya resistencia máxima se desarrolla finalmente el día 28 después de la fabricación no se pueden adoptar para refractarios monolíticos.

20 Además, la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n° S52-148524, no es clara sobre la resistencia a la corrosión con respecto al hierro fundido o escoria a alta temperatura y no muestra nada sobre métodos para la aplicación a refractarios monolíticos con excelente resistencia a la corrosión a alta temperatura.

25 Además, la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n° S58-26079 y la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n° S56-104783, suministran mezclas colables aislantes térmicas que usan aluminato de estroncio como aglutinante, con las cuales se pueden obtener materiales aislantes térmicos con resistencia a alta temperatura. Sin embargo, los documentos son sobre los usos de aislamiento térmico para los cuales las mezclas se aplican como revestimiento sobre las superficies traseras de los hornos, y por lo tanto no son claros sobre la resistencia a la corrosión con respecto al hierro fundido o escoria a alta temperatura, que es una característica esencial para el desgaste de los revestimientos de los hornos. Respecto a los refractarios usados no solo por los usos colables aislantes térmicos, sino también para usos no aislantes térmicos, los documentos no describen nada sobre las características indispensables para la fabricación de refractarios, tales como la propiedad de fluencia, tiempo de curado, o resistencia del curado, características de secado o resistencia a la explosión, o similares, de los objetos amasados de los mismos. Además, la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n° S58-26079, usa el nombre genérico de óxidos complejos que consiste en estroncio y aluminio, llamados aluminato de estroncio en las reivindicaciones, e incluso en las realizaciones muestra simplemente las mezclas de $\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SrO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Además, en los óxidos complejos que consisten en estroncio y aluminio, no se describe nada sobre la composición química, diámetro de cristalito o similares, adecuados para aglutinantes.

40 Además, Itoh, Mizuno, Kono, Suzuki: *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 89, 10, pág. 572-577, 1981, muestran que se produce cemento basado en $\text{CaO}\cdot\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y la resistencia de los cuerpos endurecidos se hace extremadamente grande con una cantidad de sustitución de Sr de 0,3 mol a 0,4 mol. Sin embargo, el documento no describe nada sobre las características a alta temperatura mayor de 1000 °C, y tampoco muestra nada sobre los métodos para la aplicación de refractarios monolíticos con excelente resistencia a la corrosión a alta temperatura.

45 Debido a las limitaciones anteriores, en usos industriales presentes como aglutinantes para refractarios monolíticos se usa cemento de alúmina que incluye $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, como el principal componente químico, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ y una variedad de aditivos.

50 Es decir, hasta ahora, los ejemplos de cemento de alúmina usados como aglutinantes para refractarios monolíticos incluyen "cemento con alto contenido de alúmina ES", "cemento con alto contenido de alúmina VS-2", "cemento con alto contenido de alúmina super 90", "cemento con alto contenido de alúmina super G", "cemento con alto contenido de alúmina super 2", "cemento con alto contenido de alúmina super", o similares (todos los productos nombrados, fabricados por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha); "SECAR 71", "SECAR 80", o similares (todos los productos nombrados, fabricados por Kerneos Inc.); o similares. Ninguno de los anteriores incluye $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, como el componente químico principal, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, y una pequeña cantidad de aditivos dependiendo de las características requeridas.

55 Como resultado, ha habido una gran demanda de desarrollo de aglutinantes para refractarios monolíticos con excelente resistencia a la corrosión con respecto al hierro fundido o escoria a alta temperatura, porque las condiciones tales como la temperatura de operación se vuelven continuamente más duras.

Además, la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº 2008-290934, muestra que la resistencia a la escoria a alta temperatura se potencia más usando aglutinantes que usan mezclas de materias primas para la fabricación de cemento que tiene una composición de $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, la característica de desarrollo de resistencia del endurecido, que es una característica importante de los refractarios monolíticos impartida por aglutinantes, permanece a un nivel similar al de la tecnología convencional, y por lo tanto hay una demanda de mejora de la característica.

El documento EP-A-0 072 871 describe una composición refractaria colable, que comprende un cemento de aluminato de estroncio y por ejemplo 0,5 - 5% en masa de alúmina con un tamaño de partículas medio de 0,05 μm . El aluminato de estroncio puede tener la fórmula $\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. La composición puede contener también un mejorador de la dureza.

Resumen de la invención

La presente invención se ha hecho teniendo en cuenta los problemas anteriores, y el objeto de la presente invención es proporcionar un aglutinante para refractarios monolíticos y un refractario monolítico que tenga excelente resistencia a la corrosión a alta temperatura con respecto a la escoria, hierro fundido, o similares, excelente constructibilidad y estabilidad a alta temperatura, y además, excelente característica de desarrollo de resistencia endurecido, comparado con cemento de alúmina en la tecnología convencional.

Con el fin de resolver los problemas anteriores y así lograr el objetivo descrito, la presente invención ha adoptado lo siguiente.

(1) Un aglutinante para refractarios monolíticos que comprende:

10% en masa o más de SrAl_2O_4 ;

opcionalmente 90% en masa o menos de Al_2O_3 ; e

impurezas inevitables como remanente,

en donde si las impurezas inevitables se convierten en óxidos, la cantidad total de los óxidos está limitada a 5% en masa o menos con respecto a la masa total del aglutinante para los refractarios monolíticos, y

el diámetro de cristalito del SrAl_2O_4 en el aglutinante para refractarios monolíticos es de 40 nm a 80 nm.

(2) El aglutinante para refractarios monolíticos según (1), en donde las impurezas inevitables incluyen al menos uno seleccionado de SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , SrO y un aluminato de estroncio diferente de SrAl_2O_4 .

(3) El aglutinante para refractarios monolíticos según (1) o (2), en donde se mezcla al menos un dispersante o un retardante del endurecimiento en el aglutinante para refractarios monolíticos.

(4) El aglutinante para refractarios monolíticos según (1) a (3), en donde la cantidad de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ mezclada como una de las impurezas inevitables en el aglutinante para refractarios monolíticos es 3 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de SrAl_2O_4 .

(5) El aglutinante para refractarios monolíticos según (1) a (4), en donde el SrAl_2O_4 está presente en una cantidad de 10% en masa a 60% en masa, y el Al_2O_3 está presente en una cantidad de 40% en masa a 90% en masa.

(6) El aglutinante para refractarios monolíticos según (1) a (4), en donde el SrAl_2O_4 está presente en una cantidad de 20% en masa a 50% en masa, y el Al_2O_3 está presente en una cantidad de 50% en masa a 80% en masa.

(7) Un refractario monolítico que comprende mezclar el aglutinante para refractarios monolíticos según (1) a (6) y un agregado refractario que incluye un polvo de alúmina ultrafino con un diámetro de partículas de 1 μm o menos.

(8) El refractario monolítico según (7), en donde la cantidad del aglutinante para refractarios monolíticos es de 0,2 partes en masa a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de una cantidad total del aglutinante para refractarios monolíticos y el agregado refractario.

(9) El refractario monolítico según (7), en donde la cantidad del aglutinante para refractarios monolíticos es de 0,5 partes en masa a 12 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de una cantidad total del aglutinante para refractarios monolíticos y el agregado refractario.

(10) El refractario monolítico según de (7) a (9), en donde se añade al menos un dispersante, un retardante del endurecimiento y un acelerador del endurecimiento.

(11) El refractario monolítico según (10), en donde se añade además un acelerador de endurecimiento.

(12) El refractario monolítico según (10) u (11), en donde el dispersante es al menos uno seleccionado de un grupo que consiste en un dispersante basado en policarbonato, un dispersante basado en fosfato, oxiácido carboxílico, un

dispersante basado en melamina, un dispersante basado en naftaleno, y un dispersante basado en un ácido lignosulfónico; el acelerador del endurecimiento es al menos sal de litio o aluminato; y el retardante del endurecimiento es al menos del grupo del ácido bórico o silicofluoruro.

- 5 (13) Un método de construcción de refractarios monolíticos que comprende mezclar y amasar el aglutinante para refractarios monolíticos según de (1) a (6) y un agregado refractario que incluye un polvo de alúmina ultrafino con un diámetro de partículas de 1 μm o menos, para obtener un refractario monolítico, y construir el refractario monolítico.

De acuerdo con el aglutinante para refractarios monolíticos de la presente invención, puesto que se puede obtener una mayor resistencia de los cuerpos endurecidos más rápido que con cemento de alúmina en la técnica convencional, se puede esperar una excelente propiedad de desarrollo de resistencia y mejora en la productividad por el acortamiento del tiempo de curado. Además, de acuerdo con el aglutinante para refractarios monolíticos de la presente invención, se pueden desarrollar los efectos de excelente resistencia a la corrosión a alta temperatura con respecto a la escoria, hierro fundido o similares, y de expansión de la vida útil de los refractarios monolíticos que revisten hornos usados a una temperatura alta.

Breve descripción de los dibujos

15 La figura 1 es una gráfica que muestra un ejemplo del comportamiento de elución de los iones de Ca cuando se usa CaAl_2O_4 .

La figura 2 es una gráfica que muestra un ejemplo del comportamiento de elución de los iones de Sr cuando se usa una mezcla de $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, SrAl_4O_7 y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

20 La figura 3 es una gráfica que muestra un ejemplo del comportamiento de elución de los iones de Sr cuando se usa SrAl_2O_4 .

La figura 4 es una gráfica que muestra un ejemplo del comportamiento de elución de los iones de Sr cuando se usa SrAl_2O_7 .

La figura 5 es una gráfica que muestra un ejemplo del comportamiento de elución de los iones de Sr cuando se usa $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$.

25 La figura 6 es una gráfica que muestra un ejemplo del resultado de medición de la difracción de rayos X del SrAl_2O_4 .

La figura 7 es una vista en perspectiva que muestra la forma del refractario 1 que es una probeta de evaluación usada en los ejemplos.

La figura 8 es una vista en perspectiva que muestra el aspecto externo del cuerpo de ensayo que se produce por combinación de la probeta (el refractario 1) usado en los ejemplos.

30 La figura 9 es una vista del corte transversal del horno de corrosión rotatorio usado en los ejemplos.

Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo se describirán las realizaciones preferidas de la presente invención con detalle, con referencia a los dibujos que acompañan. Por otra parte, en la memoria descriptiva y los dibujos, a los componentes con sustancialmente la misma función y constitución se les dará los mismos símbolos de referencia, evitando así descripciones duplicadas de los mismos.

35 Los autores de la invención prestaron atención al SrAl_2O_4 como una fuente para suministrar iones positivos al agua, que tenía un comportamiento de fraguado, en particular de partículas ultrafinas en refractarios monolíticos. Además, los autores de la invención encontraron recientemente que el SrAl_2O_4 tiene una excelente resistencia a la corrosión con respecto a la escoria o hierro fundido, y además, mejora la constructibilidad, características de secado y estabilidad a alta temperatura.

40 En particular, las zonas combinadas en refractarios monolíticos (es decir, zonas en las que partículas del agregado refractario se combinan para así contribuir al desarrollo de un nivel predeterminado de resistencia) están compuestas de cemento de alúmina, materias primas ultrafinas, tales como alúmina, sílice, arcilla o similares, todos los cuales están incluidos en el agregado refractario, y una variedad de dispersantes, y las características de dispersión del polvo ultrafino afectan significativamente a la propiedad de fluencia o similar de los refractarios monolíticos.

45 Los iones multivalentes (iones Sr^{2+} y Al^{3+}) son eluidos del SrAl_2O_4 que se añade a los refractarios monolíticos. Se puede obtener una llamada vida útil por la capacidad secuestradora de iones de un retardante del endurecimiento o un dispersante. Durante la vida útil, permanece polvo fino en un estado de dispersión de modo que se mantiene la propiedad de fluencia, pero en un determinado punto de tiempo, cuando se supera el umbral, empieza la aglomeración y así se pierde gradualmente la propiedad de fluencia, alcanzando de esta forma un estado en el que se puede mantener una forma fija. Dicho estado se llama fraguado. Una vez que el fraguado ha terminado aumenta

la resistencia mecánica, que se llama endurecimiento, pero el límite entre el fraguado y el endurecimiento no está claro.

Los autores de la invención encontraron que la resistencia del curado, a la que se puede eliminar el bastidor, se puede desarrollar en un tiempo corto por el fraguado causado por iones multivalentes eluidos del SrAl_2O_4 , tales como iones Sr^{2+} y Al^{3+} . Sin embargo, hay que tener cuidado con el hecho de que si la velocidad de elución del SrAl_2O_4 es excesivamente rápida y por lo tanto la concentración de iones multivalentes aumenta en un tiempo extremadamente corto, la aglomeración avanza de forma abrupta, lo que conduce al problema de que resulta difícil asegurar una cantidad suficiente de tiempo de operación para la construcción. Además, los autores de la invención encontraron recientemente un intervalo óptimo del diámetro de cristalito del SrAl_2O_4 como aglutinante de refractarios monolíticos.

En detalle, se compararon la velocidad y cantidad de iones de Sr eluidos del SrAl_2O_4 en el agua de amasado y la velocidad y cantidad de iones de Ca eluidos del CaAl_2O_4 , que es el componente químico principal del cemento de alúmina convencional, Para la comparación, se alimentaron 200 g de una muestra en 400 g de agua destilada y se agitó durante un periodo de tiempo predeterminado usando un agitador magnético, y después la solución se extrajo y se analizó por plasma acoplado inductivamente (ICP), midiendo así la cantidad de elementos en la solución. Los elementos en la solución se supuso que estaban presentes en una variedad de estados iónicos. Como resultado, como se muestra en las figuras 1 y 3, se encontró que la velocidad y cantidad de iones de Sr eluidos del SrAl_2O_4 en el agua de amasado era mucho mayor que la velocidad y cantidad de iones de Ca eluidos del CaAl_2O_4 , que es el componente químico principal del cemento de alúmina convencional. Por otra parte, también se muestran por referencia la velocidad y cantidad de iones de Al eluidos.

Además, los autores de la invención encontraron recientemente a partir de los resultados mostrados en la figura 2 o los resultados mostrados en los siguientes ejemplos, que los iones de Sr eluidos del SrAl_2O_4 en el agua hacen que los agregados en los refractarios monolíticos se aglomeren y combinen entre sí, para así endurecer los refractarios y desarrollar resistencia. Este mecanismo viene del hecho de que el Sr^{2+} eluido del SrAl_2O_4 en el agua hace la solución (líquido) alcalina. Puesto que el polvo de alúmina (Al_2O_3) ultrafino incluido en los agregados refractarios es un óxido neutro, si la solución se vuelve alcalina, se hace más fácil para el polvo eluir al agua. Como resultado, la cantidad de Al^{3+} en la solución aumenta. Si la cantidad de iones eluidos alcanza el intervalo de saturación, la elución adicional se hace difícil, y por lo tanto, los hidratos que incluyen Al o Sr o ambos precipitan. Se puede suponer que la generación de los hidratos en los agregados refractarios forma las zonas combinadas, y por lo tanto se desarrolla la resistencia del curado.

Además, con respecto a las mezclas de SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 y $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (la relación de mezcla es 1:1:1 en masa) descritas en los ejemplos de la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S58-26079 o solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S56-104783, la velocidad y cantidad de iones de Sr eluidos se confirmaron con el mismo método que antes. Como resultado, como se muestra en la figura 2, se encontró que, comparado con el caso de un solo compuesto de SrAl_2O_4 , la velocidad y cantidad de iones de Sr eluidos de las mezclas de SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 y $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ eran notablemente bajas.

Con el fin de encontrar la razón del hecho anterior, la velocidad y cantidad de iones de Sr eluidos de cada uno de SrAl_4O_7 y $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ se confirmaron con el mismo método que antes. Como resultado, se encontró que, como se muestra en las figuras 3 y 4, la velocidad y cantidad de iones de Sr eluidos del SrAl_4O_7 son mucho menores que las del SrAl_2O_4 , y como se muestra en la figura 5, la velocidad y cantidad de iones de Sr eluidos del $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ son todavía más bajos, y por lo tanto conducen a una contribución pequeña al endurecimiento.

Puesto que los aglutinantes que incluyen los componentes químicos SrAl_4O_7 y $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ así como SrAl_2O_4 son inferiores en su propiedad de desarrollo de resistencia a los aglutinantes que incluyen SrAl_2O_4 como el componente químico principal, con el fin de obtener una resistencia similar de los refractarios monolíticos, se requiere una mayor cantidad del aglutinante. Además, puesto que los aglutinantes que incluyen los componentes químicos SrAl_4O_7 y $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ así como SrAl_2O_4 son inferiores en la propiedad de fluencia de los refractarios monolíticos respecto a los aglutinantes que incluyen SrAl_2O_4 como el componente químico principal, con el fin de obtener una propiedad de fluencia similar, es necesario aumentar la cantidad de agua añadida. Dicho efecto se hace más notable en un caso en el que se añade una mayor cantidad de aglutinante para mejorar una propiedad de desarrollo de la resistencia.

Debido al efecto anterior, en el caso en el que los aglutinantes que incluyen los componentes químicos SrAl_4O_7 y $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ así como SrAl_2O_4 tengan una propiedad de desarrollo de la resistencia similar a la de los aglutinantes que incluyen SrAl_2O_4 como el componente químico principal, la proporción del aglutinante con un punto de fusión menor que el de los agregados en refractarios monolíticos, aumenta, y también aumenta la cantidad de agua añadida, de modo que los cuerpos endurecidos tienen una estructura con una alta porosidad. Como resultado, hay un problema en cuanto que se deteriora la resistencia a la escoria a alta temperatura y por lo tanto se degrada la vida útil de los refractarios monolíticos. Además, puesto que se requiere una cantidad grande de aglutinante, la cantidad de materias primas usadas, tales como compuestos de estroncio y alúmina, aumenta y por lo tanto se requiere una mayor cantidad de energía para sintetizar los componentes químicos del aluminato de estroncio, lo que conduce a un aumento de los costes de fabricación.

- 5 Como resultado, con el fin de hacer aglutinantes que tengan excelente resistencia a la corrosión con respecto a la escoria o hierro fundido, y que desarrollen suficientemente las funciones para los refractarios monolíticos usados para el revestimiento en hornos usados a una alta temperatura, es importante incluir SrAl_2O_4 como un componente químico esencial y también no incluir aluminato de estroncio con una composición química diferente del SrAl_2O_4 , tal como SrAl_4O_7 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, o similares, en los que sea posible.
- 10 Es decir, la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n° S58-26079, describe que el $3\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Al}(\text{OH})_3$, que es generado por hidratación a partir de aluminato de estroncio, tiene un comportamiento aglutinante. Efectivamente, la formación de una estructura densa por dichos hidratos después de un curado a largo plazo, contribuye al desarrollo de resistencia, pero los autores de la invención encontraron que el efecto de los iones de Sr, un gran número de los cuales son eluidos del SrAl_2O_4 al agua, es mucho mayor.
- Basándose en los descubrimientos anteriores, los aglutinantes para los refractarios monolíticos según la primera realización de la presente invención, consisten en una composición química de SrAl_2O_4 .
- 15 Hay casos en los que los aglutinantes incluyen en el resto otros distintos del SrAl_2O_4 . Por ejemplo, en un caso en el que la cocción se lleve a cabo en un estado en el que la materia prima del SrAl_2O_4 no esté uniformemente mezclada, hay partes en las que los componentes químicos SrO y Al_2O_3 no tienen la misma cantidad en moles. En dichos casos, hay casos en los que se generan SrAl_4O_7 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, o similares. Con respecto a dichos casos, se puede suprimir la generación de SrAl_4O_7 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, o similares, mezclando suficientemente las materias primas.
- 20 Además, básicamente en la presente invención el aglutinante no incluye aluminatos de estroncio, excluyendo el SrAl_2O_4 , tales como SrAl_4O_7 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, o similares. Sin embargo, hay casos en los que el aluminato de estroncio, excluyendo el SrAl_2O_4 , se genera de forma inevitable durante la fabricación. Sin embargo, puesto que la cantidad de composición química que tiene aluminatos de estroncio distintos del SrAl_2O_4 , tales como SrAl_4O_7 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, o similares, que se generan de forma inevitable durante la fabricación, en general es tan pequeña como 1% en masa o menos, la cual no influye en el efecto de la presente invención, dichos casos se consideran que están dentro del alcance de la presente invención.
- 25 Además, incluso en el caso en el que las materias primas estén mezcladas uniformemente para así fabricar un aglutinante, hay casos en los que los aglutinantes según la presente invención incluyen un resto inevitable exento de SrAl_2O_4 . La composición de dicho resto típicamente es Al_2O_3 , y también incluye ejemplos de SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO, SrO, o similares. Con respecto a cómo pueden interferir en los aglutinantes de la presente invención, se puede considerar un caso en el que ya se han incluido en las materias primas que se van a usar o un caso en el que los
- 30 aglutinantes están contaminados de un aparato de trituración, un aparato de transporte, un aparato de cocción, o similares, de las materias primas o productos del aglutinante durante el procedimiento de fabricación.
- Llevando a cabo el mantenimiento y optimización de los procedimientos de aplicación y fabricación de las materias primas usadas en la industria, se puede reducir la cantidad de impurezas a un nivel que no influyan en los efectos de la presente invención. La cantidad es, convenientemente, 5% en masa o menos con respecto a la masa total de los
- 35 aglutinantes de la presente invención en la cantidad total de componentes químicos, que es la cantidad convertida de los óxidos de los respectivos componentes químicos. Si la cantidad es mayor que 5% en masa, hay casos en los que se produce la degradación de las características, tales como la degradación de la propiedad de desarrollo de resistencia y la resistencia a la corrosión de los refractarios monolíticos que usan los aglutinantes.
- 40 Como otra realización del aglutinante de los refractarios monolíticos según la presente invención, se puede usar una realización que incluye Al_2O_3 mezclado con el SrAl_2O_4 (es decir, un aglutinante que incluye una mezcla tanto de SrAl_2O_4 como de Al_2O_3) en un caso en el que hay una demanda de un aumento adicional de la resistencia o poder refractario de los cuerpos endurecidos cuando el SrAl_2O_4 reacciona con el agua para formar el cuerpo endurecido. La cantidad preferida de SrAl_2O_4 en el aglutinante es de 10% en masa a 60% en masa, y la cantidad preferida de Al_2O_3 añadida es de 40% en masa a 90% en masa. Es conveniente que el aglutinante que incluye una mezcla de
- 45 SrAl_2O_4 y Al_2O_3 tenga la distribución de concentración uniforme con respecto tanto al SrAl_2O_4 como al Al_2O_3 mediante suficiente mezclamiento.
- Con una cantidad de SrAl_2O_4 menor de 10% en masa, dependiendo de los componentes químicos o de la distribución de los tamaños de partículas de los agregados en los refractarios monolíticos, hay casos en los que resulta difícil desarrollar una resistencia del endurecido suficiente. Por otra parte, si la cantidad de SrAl_2O_4 es mayor
- 50 que 60% en masa, puesto que la cantidad de Al_2O_3 añadida es relativamente menor, hay casos en los que no se puede aumentar suficientemente la resistencia o el poder refractario de los cuerpos endurecidos.
- En general, la cantidad de aglutinantes en los refractarios monolíticos usados para la construcción por colada, era de aproximadamente 10% en masa a 30% en masa en el pasado, pero en los últimos años se ha reducido a 10% en masa o menos.
- 55 Incluso cuando la cantidad de SrAl_2O_4 en aglutinantes es menor que 10% en masa, si se hace que la cantidad de Sr en refractarios monolíticos sea grande aumentando la cantidad de aglutinante, el aglutinante sirve ciertamente como aglutinante y se pueden obtener refractarios monolíticos. Sin embargo, el intervalo de la distribución de tamaños de partículas de agregados refractarios es mucho mayor que el de los aglutinantes, y por lo tanto, la uniformidad de una

- mezcla de agregados refractarios y aglutinantes a menudo es peor que la de una mezcla de aglutinantes (SrAl_2O_4 y Al_2O_3). Mezclando uniformemente los componentes hidráulicos, tales como el CaAl_2O_4 en la técnica convencional, o el SrAl_2O_4 en la presente invención, y alúmina Al_2O_3 por adelantado, los componentes hidráulicos se pueden dispersar uniformemente cuando se fabrican refractarios monolíticos mezclando con agregados refractarios, o similares. Como resultado, la distribución de productos de hidratación durante el endurecimiento, o la distribución de CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , SrAl_4O_7 o las soluciones sólidas de los mismos, que son generados después de calentamiento y cocción, se hacen uniformes, y por lo tanto se puede lograr la estabilización de la calidad de los refractarios monolíticos. Por lo tanto, incluso en la presente invención, es preferible mezclar Al_2O_3 con SrAl_2O_4 por adelantado.
- Además, si la cantidad de Al_2O_3 que se va a mezclar es 40% en masa o mayor, la resistencia o poder refractario de los cuerpos endurecidos aumenta suficientemente, lo cual es preferido. Sin embargo, si la cantidad de Al_2O_3 que se va a mezclar es más de 90% en masa, la cantidad de SrAl_2O_4 se hace relativamente pequeña, y por lo tanto puede ser difícil que endurezca uniformemente. Por lo tanto, la cantidad de Al_2O_3 que se va a mezclar preferiblemente es 90% en masa o menos. Además, el hecho anterior se aplica al caso en el que el está presente el resto inevitable, de forma similar al caso en el que los aglutinantes consisten en SrAl_2O_4 .
- En el aglutinante para refractarios monolíticos según la presente invención, si la velocidad de elución de los iones de Sr, que son iones positivos bivalentes cuando el aglutinante se mezcla con agua, se hace excesivamente grande, la aglomeración del aglutinante y los agregados refractarios se hace más fácil y por lo tanto puede degradarse la operatividad de los refractarios monolíticos. Por lo tanto, dependiendo de la cantidad de agregados mezclados en los refractarios monolíticos y la cantidad de agua añadida, hay casos en los que no se puede asegurar el tiempo de operación necesario para la construcción. Con el fin de resolver el problema anterior, es preferible añadir al aglutinante para refractarios monolíticos según la presente invención, un dispersante o un retardante del endurecimiento.
- Mediante la prevención de la aglomeración de las partículas de aglutinantes o agregados refractarios con la adición de un dispersante y también por supresión de la disolución del aglutinante en el agua o los iones eluidos secuestrantes usando un retardante del endurecimiento, se puede mejorar la degradación de la operatividad de los refractarios monolíticos.
- Se prefiere mezclar uniformemente un dispersante y un retardante del endurecimiento en el aglutinante antes de ponerlo en uso. Esto se debe a que mezclando uniformemente los componentes químicos del aglutinante y los aditivos por adelantado, se pueden dispersar más uniformemente los componentes del aglutinante, los aditivos y agregados cuando se fabrican refractarios monolíticos mezclando con agregados refractarios, o similares, y así se puede lograr la estabilización de la calidad. Además, se puede añadir y mezclar un dispersante y un retardante del endurecimiento con el aglutinante, agregados refractarios, o similares, cuando se fabrican los refractarios monolíticos, en lugar de añadir un dispersante y un retardante del endurecimiento al aglutinante, y se puede usar cualquiera de los métodos descritos antes.
- Como dispersante que se puede usar para la presente invención, se pueden usar dispersantes comerciales comunes para el cemento (agentes reductores de agua). Es decir, se puede usar al menos uno seleccionado de un dispersante basado en fosfato, un dispersante basado en oxicarbonato, un dispersante basado en policarbonato, un dispersante basado en melamina, un dispersante basado en naftaleno, y un dispersante basado en lignina.
- Los oxiácidos carboxílicos según la presente invención se refieren a oxiácido carboxílico o sus sales. En detalle, los ejemplos de oxiácidos carboxílicos incluyen oxiácidos carboxílicos tales como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido láctico, ácido glucónico, y similares, y sales de los mismos, pero, entre ellos, son preferidos el ácido cítrico y/o sus sales de metal alcalino, y entre los anteriores, es más preferido el uso de citrato sódico. El tamaño de partículas de los oxiácidos carboxílicos preferiblemente es fino de modo que los oxiácidos carboxílicos se pueden disolver fácilmente en agua cuando se mezclan con cemento, y el tamaño de partículas preferiblemente es de n° de malla 100 o menos y en particular preferiblemente de n° de malla 200 o menos.
- Los ejemplos del dispersante basado en policarbonato según la presente invención, incluyen poli(ácidos itacónicos), poli(ácidos acrílicos), poli(ácidos metacrílicos), copolímeros basados en acrilato (metacrilato) y basados en maleato, sus polímeros con cadenas de injerto de óxido de etileno añadido, o similares.
- Como dispersante basado en melamina se puede usar un dispersante que incluye condensados de melamina sulfonada con un grado alto de condensación, o condensados de metilol y melamina modificados como el componente químico principal.
- Como dispersante basado en naftaleno, se puede usar un dispersante que incluye (poli)-ácido alquilarilsulfónico o sus sales o ácidos arilnaftalenosulfónico o sus sales, como el componente químico principal.
- Los ejemplos del dispersante basado en lignina incluyen ácido lignosulfónico o sus sales de sodio, sus sales de potasio, sus sales de calcio y similares, y se prefiere el uso de sales de sodio desde el punto de vista de la facilidad de la disponibilidad.

Entre los anteriores, puesto que los dispersantes basados en policarbonato tienen un alto rendimiento de dispersión y por lo tanto pueden asegurar la operatividad de los refractarios monolíticos con una menor cantidad añadida comparado con otros tipos de dispersantes, se prefiere en particular el uso de dispersantes basados en policarbonato.

5 Además, en la presente invención, se prefiere el uso de un retardante del endurecimiento desde el punto de vista de un efecto de expansión de la vida útil de los refractarios monolíticos. Los retardantes del endurecimiento usados normalmente para el cemento de alúmina se pueden usar como el retardante del endurecimiento usado en la presente invención, y en detalle, se prefiere el uso de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grupos del ácido bórico, silicofluoruro y azúcar.

10 Los ejemplos de grupos del ácido borónico incluyen sales de sodio, sales de potasio, sales de calcio y similares, como ácido bórico y sus sales alcalinas, y entre ellos se prefiere el uso de ácido bórico que tiene un fuerte comportamiento de retardo del curado. El tamaño de partículas de los grupos del ácido bórico preferiblemente es fino, de modo que los grupos del ácido bórico se pueden disolver fácilmente cuando se amasan con los refractarios monolíticos para colada. Además, la pureza de los grupos del ácido bórico no está particularmente limitada, pero
15 actualmente se pueden usar ácidos industrialmente purificados. El tamaño de partículas de los grupos del ácido bórico preferiblemente es fino de modo que los grupos del ácido bórico se pueden disolver fácilmente en agua cuando se mezclan con cemento de alúmina, y el tamaño de partículas es preferiblemente n° de malla 100 o menos y más preferiblemente n° de malla 200 o menos.

20 Como silicofluoruro, se prefiere el uso de silicofluoruro de sodio, silicofluoruro de potasio, silicofluoruro de magnesio, o similares, y entre los anteriores, se prefiere en particular el uso del silicofluoruro de sodio debido a su fuerte comportamiento de retardo del curado. El tamaño de partículas del silicofluoruro preferiblemente es fino de modo que el silicofluoruro se puede disolver fácilmente en agua cuando se mezclan con cemento de alúmina, y el tamaño de partículas es preferiblemente n° de malla 100 o menos y más preferiblemente n° de malla 200 o menos. La pureza del silicofluoruro no está particularmente limitada, pero actualmente se puede usar silicofluoruro purificado
25 industrialmente, y se prefiere usar silicofluoruro cuya pureza sea aproximadamente 80% en masa o más.

El azúcar se refiere a los aldehídos y cetonas de alcoholes, ácidos polihídricos, o alcoholes polihídricos y derivados o sustitutos de los mismos, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen glucosa, fructosa, dextrina, sacarosa o similares.

30 Como el dispersante y el retardante del endurecimiento de la presente invención, se puede usar un polvo o un líquido, y en el caso de usar un dispersante en polvo, se puede mezclar con el aglutinante por adelantado. En el caso de usar un dispersante líquido, se puede añadir el agente cuando se mezclan los refractarios monolíticos usando el aglutinante de la presente invención con agua. En cualquiera de estos casos, se pueden desarrollar los efectos de la presente invención.

35 Puesto que la combinación de los tipos de dispersantes y/o retardantes se puede seleccionar arbitrariamente dependiendo de las condiciones, tales como los componentes químicos o número de los aglutinantes, los tipos o propiedades de los agregados refractarios, temperatura a la que se usan los agentes, o similares, la combinación no está particularmente limitada, y se puede cambiar la combinación de acuerdo con la relación de mezcla de los materiales. Con respecto a la cantidad de dispersante y del retardante del endurecimiento usada, se prefiere añadir de 0,2 partes en masa a 10 partes en masa con respecto a 10 partes en masa del aglutinante, desde el punto de
40 vista de obtener operatividad favorable de los refractarios monolíticos. Aquí, si el dispersante y el agente de ajuste del endurecimiento son líquidos, la cantidad añadida está especificada por la cantidad de los componentes efectivos que excluyen el disolvente, o similares.

45 En general, en la vida útil o el tiempo de endurecimiento de los refractarios monolíticos influyen fácilmente la temperatura de mantenimiento y el tiempo de almacenamiento de los materiales, el tipo o velocidad de rotación de un mezclador, temperatura del agua, calidad del agua, temperatura atmosférica, o similares, y los materiales añadidos se mezclan para mantener un tiempo de operación adecuado y un tiempo de endurecimiento dentro de un determinado intervalo. Los aditivos tienen una función para la mejora de las diversas características, tales como la mejora de la propiedad de fluencia o la propiedad de reducción de agua, así como la vida útil o el tiempo de endurecimiento. En un caso en el que la mayoría de los dispersantes, retardantes del endurecimiento y aceleradores
50 del endurecimiento se usan solos, el equilibrio entre las características, tales como la propiedad de fluencia, la vida útil, el tiempo de endurecimiento, o similares, es difícil de mantener y por lo tanto no es inusual usar simultáneamente dos o más clases de aditivos en la construcción presente.

55 En el caso en el que el aglutinante para refractarios monolíticos de la presente invención se usa para la fabricación de los refractarios monolíticos presentes, la relación de mezcla del aglutinante y los agregados refractarios no está particularmente especificada, y se ha confirmado que, incluso con una relación de mezcla arbitraria, se pueden obtener los efectos de la presente invención.

Sin embargo, en un caso en el que el aglutinante para refractarios monolíticos de la presente invención se usa para la fabricación de los refractarios monolíticos presentes, con respecto a la relación de mezcla del aglutinante y los

agregados refractarios, se sugiere que la cantidad del aglutinante sea preferiblemente de 0,2 partes en masa a 20 partes en masa, y más preferiblemente de 0,5 partes en masa a 12 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total del aglutinante y los agregados refractarios. Además, la cantidad óptima del aglutinante añadida varía dependiendo de la cantidad de SrAl_2O_4 en el aglutinante.

5 Esto es porque con una cantidad menor de 0,2 partes en masa, hay casos en los que la unión no es suficiente y por lo tanto la resistencia no es suficiente incluso después de que el aglutinante ha endurecido. Además, esto es porque con una cantidad de más de 20 partes en masa, hay casos en los que el cambio de volumen, o similares, generado durante el procedimiento de hidratación o deshidratación del aglutinante afecta adversamente a los refractarios monolíticos enteros, y por lo tanto se produce agrietamiento, o similares.

10 Como agregados refractarios de los refractarios monolíticos se pueden usar alúmina fundida, bauxita fundida, alúmina sinterizada, alúmina calcinada, mullita fundida, mullita sintetizada, sílice fundida, óxido de circonio fundido, mullita-óxido de circonio fundido, circón, magnesia clínker, magnesia fundida, magnesita-cromo fundido, espinela sinterizada, espinela fundida, nitruro de silicón, carburo de silicón, grafito escamoso, grafito terroso, sillimanita, cianita, andalucita, agalmatolita, pizarra, dolomita clínker, roca de sílice, arcilla, chamota, cal, cromo, cuarzo fundido, 15 aluminato de calcio, silicato de calcio, o flor de sílice. Se pueden usar solos o en combinación de dos o más clases de los mismos.

En un caso en el que el aglutinante de la presente invención se use como un aglutinante para refractarios monolíticos, la cantidad de agua o disolvente que contiene agua usado para la construcción no está particularmente especificada. Sin embargo, la cantidad depende de la distribución del tamaño de partículas de agregados o del tipo 20 y cantidad de dispersantes, y por lo tanto, se prefiere que la cantidad se aproxime de 2% en masa a 10% en masa, con respecto a los agregados refractarios en porcentaje externo.

Esto es porque si la cantidad es menor de 2% en masa, se hace difícil endurecer el aglutinante. Además, esto es porque si la cantidad es mayor de 10% en masa, la cantidad relacionada con la formación de estructuras endurecidas se vuelve relativamente grande, y el cambio de volumen, o similares, durante las reacciones de 25 endurecimiento se hace propenso a afectar adversamente a la calidad de los refractarios.

Además, si el aglutinante de la presente invención se usa como un aglutinante para refractarios monolíticos, con el fin de controlar adecuadamente la velocidad de las reacciones de hidratación y endurecimiento de acuerdo con la temperatura atmosférica o humedad, se prefiere añadir un dispersante o un agente de ajuste del endurecimiento cuando se añade el aglutinante a refractarios monolíticos o añadir agua al aglutinante y después llevar a cabo el 30 amasado.

Como dispersante, se usan principalmente carbonatos, tales como carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico, o similares; oxiácidos carboxílicos, tales como ácido cítrico, citrato sódico, ácido tartárico, tartrato sódico, o similares; poli(ácido acrílico o ácido metacrílico), y sus sales; fosfatos, tales como tripolifosfato sódico o hexametato sódico, o similares, y/o sus sales de metales alcalinos; sales de metales alcalinotérreos, o similares.

35 Además, puesto que los refractarios monolíticos de la presente invención se usan para la fabricación de cuerpos endurecidos densos, durante el amasado con agua, se pueden usar mezclas químicas, tales como un agente de reducción de agua, tal como un agente de reducción de agua basado en policarbonato, un agente de reducción de agua basado en lignina, o similares, un agente de reducción de agua de alto rendimiento, un agente de reducción de agua AE de alto rendimiento, o similares. El tipo y cantidad añadida de las mezclas químicas anteriores se pueden 40 seleccionar adecuadamente de acuerdo con el tipo o cantidad de agregados refractarios que se van a mezclar y condiciones, tales como la temperatura de construcción, o similares.

Como agente de ajuste del endurecimiento, se puede usar un retardante del endurecimiento o un acelerador del endurecimiento. Como retardante del endurecimiento, se puede usar ácido bórico, bórax, silicofluoruros, o similares. Por otra parte, como el acelerador de endurecimiento se pueden usar sales de litio, tales como citrato de litio, 45 carbonato de litio o similares; hidróxidos, tales como cal apagada, o similares; y aluminatos, tales como aluminato sódico, o similares.

Además, también se puede usar un método que aumenta la velocidad de ventilación de los materiales, añadiendo un agente de prevención de explosión, tal como una fibra orgánica, tal como vinilón, o similares, polvo de aluminio metálico, lactato de aluminio, o similares.

50 Además, también se puede añadir polvo ultrafino con el fin de lograr la mejora en la propiedad de fluencia, propiedad de relleno o capacidad de sinterización. Los ejemplos del polvo ultrafino incluyen polvo fino inorgánico con un diámetro de partículas de aproximadamente 0,01 μm a 100 μm , tales como humo de sílice, sílice coloidal, alúmina bien sinterizable, sílice amorfa, óxido de circonio, carburo de silicio, nitruro de silicio, óxido de cromo, óxido de titanio, o similares.

55 En el caso de que se mezcle un agregado básico, tal como magnesia o similar, existe la posibilidad de que se generen grietas causadas por el hinchamiento por hidratación de la magnesia. Con el fin de suprimir dicho fenómeno, se prefiere añadir un aditivo altamente tensioactivo, tal como sílice pirógena.

Los ejemplos del método de fabricación del SrAl_2O_4 , que es un material hidráulico para el aglutinante para refractarios monolíticos según la presente invención, incluyen un método que usa alúmina purificada $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ o bauxita (una materia prima del Al_2O_3), estroncianita (SrCO_3) o celestita (SrSO_4) como materias primas; mezcla las materias primas para así completar la relación molar de un aglutinante con la composición objetivo de SrAl_2O_4 ; y lleva a cabo el fundido o cocido a una temperatura alta de 1200°C o mayor, o preferiblemente 1400°C o mayor, con un horno eléctrico, un horno de reverbero, un horno de solera abierta, un horno de cuba, un horno de calcinación de cuba, o un horno rotatorio.

La temperatura en el horno o el tiempo de fundido y cocción varían dependiendo de las especificaciones de un horno, tales como el volumen, capacidad de calentamiento, o similares, y en los casos presentes, es importante comprobar las fases generadas en las muestras después de fundido y cocción por medición por difracción de rayos X, y comprobar si el aglutinante objetivo se ha generado o no.

Aquí, un ejemplo de los resultados de la medición de difracción de rayos X del SrAl_2O_4 se muestra en la figura 6.

En el aglutinante para refractarios monolíticos según la presente invención, cuando se sintetiza el SrAl_2O_4 , hay casos en los que se genera inevitablemente $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Si la cantidad de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ supera 3 partes en masa con respecto al SrAl_2O_4 , hay casos en los que el tiempo de endurecimiento se acorta, y por lo tanto, se hace difícil asegurar una cantidad suficiente de tiempo de operación. Por lo tanto, la cantidad preferiblemente es 3 partes en masa o menos.

Con el fin de suprimir la generación de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, se prefiere llevar a cabo el ajuste de modo que la relación molar de $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la materia prima sea 1,05 o menos (se hace que la relación en masa de $\text{SrCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sea 1,55 o menos), para triturar finamente la materia prima para aumentar la reactividad durante la cocción, y mezclar uniformemente la materia prima, tanto como sea posible, para hacer que la materia prima no esté sesgada. Además, con el fin de obtener la composición química del SrAl_2O_4 , la relación molar de $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la materia prima preferiblemente es 0,95 o mayor, y más preferiblemente 0,98 o mayor. En un caso en el que la relación molar de $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es menor de 0,95, el material hidráulico llega a incluir SrAl_4O_7 y/o $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ además de SrAl_2O_4 después de cocción, y por lo tanto preocupa que se produzca la degradación de la propiedad de desarrollo de resistencia.

Antes de la fusión o cocción, se prefiere triturar la materia prima con una trituradora para tener así un diámetro medio del 50% (mediana del diámetro) de aproximadamente $0,5\ \mu\text{m}$ a $100\ \mu\text{m}$. Esto es porque si la materia prima incluye partículas más gruesas que las anteriores, un número grande de compuestos que tienen composición química distinta de la objetivo SrAl_2O_4 , tales como SrAl_4O_7 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, y similares, así como partes sin reaccionar y $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, permanecen, y por lo tanto, hay casos en los que resulta difícil desarrollar los efectos intrínsecos de la presente invención.

En el aglutinante para refractarios monolíticos según la presente invención se puede añadir un polvo ultrafino con el fin de lograr mejora en la propiedad de fluencia, propiedad de relleno o capacidad de sinterización. Los ejemplos del polvo ultrafino incluyen polvo fino inorgánico con un diámetro de partículas de aproximadamente $0,01\ \mu\text{m}$ a $100\ \mu\text{m}$, tales como humo de sílice, sílice coloidal, alúmina bien sinterizable, sílice amorfa, óxido de circonio, carburo de silicio, nitruro de silicio, óxido de cromo, óxido de titanio, o similares.

Además, en el caso de usar el aglutinante de la presente invención, se puede mejorar la propiedad de desarrollo de la resistencia aumentando la cantidad de polvo ultrafino, en particular, de $1\ \mu\text{m}$ o menos. Se considera porque una gran cantidad de iones de Sr eluidos del aglutinante se adhieren a interfases con agregados y se aglomeran para así desarrollar resistencia. Un tamaño de partículas más pequeño y mayor superficie específica del material que constituye los refractarios monolíticos mejora más la propiedad de desarrollo de resistencia. Sin embargo, un aumento excesivo de la cantidad de polvo ultrafino conduce a la degradación de la propiedad de fluencia de los refractarios monolíticos y hace difícil obtener productos contruidos de manera uniforme, y también causa un gran cambio de volumen cuando se secan y cuecen los refractarios, y por lo tanto es un problema en cuanto que se forman grietas finas y por lo tanto se deteriora la durabilidad.

En refractarios monolíticos que usan el aglutinante de la presente invención, la cantidad de polvo ultrafino de $1\ \mu\text{m}$ o menos añadida, es preferiblemente de 2% en masa a 70% en masa, y más preferiblemente de 5% en masa a 50% en masa. Si la cantidad de polvo ultrafino de $1\ \mu\text{m}$ o menos añadida es menor que 2% en masa, hay un problema de degradación en la resistencia del curado. Por otra parte, si la cantidad es mayor que 70% en masa, la propiedad de fluencia se degrada después del amasado con agua y también se hace grande la contracción después de secado y sinterizado de los refractarios monolíticos. Como resultado, hay un problema de que se genera tensión interna y así se producen grietas finas, y por lo tanto se degrada la durabilidad de los refractarios monolíticos. Por otro lado, el diámetro de partículas en la presente invención se refiere al promedio en volumen de partículas secundarias, y el método, principio o similar para la medición del diámetro de partículas se basa en cosas mostradas en los ejemplos que se describen más adelante (los resultados de las mediciones usando un analizador del tamaño de partículas que se usa en un método de difracción láser, un método de dispersión láser, un método de equilibrio de sedimentación, o similares, que indican el diámetro promedio del 50%).

El material de partida se puede mezclar uniformemente usando una mezcladora, tal como una mezcladora Eirich, un tambor rotatorio, una mezcladora cónica, una mezcladora en "V", una mezcladora Omni, una mezcladora Nauta, una mezcladora de tipo vertical, o similares.

5 Además, se prefiere realizar el enfriamiento por contacto con aire o agua a alta presión después del fundido o cocción, produciendo así un aglutinante (material hidráulico) con una estructura uniforme.

Además, la materia prima que se va a usar preferiblemente es un material de alta pureza con 98% en masa o más de una cantidad total de Al_2O_3 y SrO en la materia prima. Las impurezas incluidas en la bauxita, estroncianita o celestita, tales como SiO_2 , TiO_2 , MgO, Fe_2O_3 , o similares, tienen la posibilidad de degradar las propiedades a alta temperatura, y es preferible suprimirlas a una cantidad extremadamente pequeña.

10 La cantidad de un aglutinante en un refractario monolítico se puede obtener cuantificando la cantidad de SrAl_2O_4 y α -alúmina en el refractario monolítico usando un método cuantitativo de la composición mineral por el método de difracción de rayos X de Rietveld. (Sin embargo, en el caso en el que la alúmina se mezcla con agregados refractarios en el refractario monolítico, es imposible cuantificar la α -alúmina incluida en el aglutinante).

15 Con el fin de asegurar la operatividad del refractario monolítico de la presente invención y obtener el tiempo para asegurar la operatividad, velocidad de endurecimiento y la resistencia de los cuerpos endurecidos en un intervalo adecuado, el diámetro de cristalito del SrAl_2O_4 preferiblemente está en el intervalo de 40 nm a 80 nm. Si el diámetro de cristalito del SrAl_2O_4 es menor de 40 nm, se acorta el tiempo de endurecimiento y por lo tanto se hace difícil asegurar un tiempo de operación suficiente, en particular cuando se va a construir una gran cantidad, y la propiedad de fluencia se degrada cuando una parte del material se endurece durante un periodo de tiempo para el amasado para la construcción, y por lo tanto existe la posibilidad de degradación de la constructibilidad y de degradación de la calidad de los cuerpos construidos. Además, si el diámetro de cristalito supera 80 nm, el desarrollo de resistencia de los cuerpos construidos se retrasa después del curado de los cuerpos construidos, y también hay la posibilidad de que la resistencia del curado disminuya incluso después del mismo tiempo de curado. En este caso, la degradación en la productividad o la resistencia del curado debido a la prolongación del tiempo de curado conduce a la degradación de la calidad de los cuerpos construidos, tal como la degradación de la resistencia a la explosión durante el secado, o similares.

25 Aquí, el cristalito se refiere al "tamaño de un cristal diminuto presente como un monocristal perfecto en un cuerpo policristalino" como se define en JIS H7008. Además, en la presente invención como diámetro de cristalito del SrAl_2O_4 , se usa el valor calculado por el método de Scherrer después de obtener la anchura total a mitad del máximo del pico de difracción del plano (-2 1 1) con 2θ aproximadamente $28,4^\circ$ obtenido por difracción de rayos X de polvo.

30 En detalle, se toman muestras de diferentes sitios, tal como de la superficie, interior o similares, de un cuerpo cocido, en SrAl_2O_4 , para las que se preparan una variedad de materias primas y se sintetizan por un método de cocción, para obtener muestras de evaluación promedio, y después las muestras se recogen, se dividen y después se trituran con una trituradora de modo que el diámetro de la partícula central se hace 10 μm o menos. La muestra se mide usando un difractómetro de rayos X de polvo (por ejemplo, JDX-3500, nombre comercial, fabricado por JEOL Ltd.), y se puede calcular el diámetro del cristalito usando JADE 6, un programa de análisis de patrón de difracción de rayos X de polvo.

35 La medición de los diámetros de cristalitos usando un difractómetro de rayos X se puede llevar a cabo en condiciones de una fuente de rayos X de $\text{CuK}\alpha$, un voltaje de tubo de 40 kV, una corriente de tubo de 300 mA, un ángulo de paso de $0,02^\circ$, y una espectroscopía con unas condiciones de medición del monocromador de 2θ de 15° a 40° . Con respecto a la anchura total a mitad del máximo derivada del difractómetro de rayos X usado para el análisis del diámetro del cristalito, se pueden usar valores obtenidos midiendo muestras en polvo de silicio con el mismo difractómetro en las mismas condiciones y después obteniendo las curvas de la anchura total a mitad del máximo.

40 Por otro lado, la medición del diámetro de cristalito del SrAl_2O_4 en los ejemplos que se describen más adelante, se llevó a cabo por el método descrito antes.

45 En el caso en el que el diámetro del cristalito del SrAl_2O_4 anterior se hace que sea de 40 nm a 80 nm, la temperatura a la que los cuerpos moldeados de las materias primas se cuecen usando un aparato de cocción, tal como un horno eléctrico, un horno de lanzadera, un horno rotatorio, o similares, es preferiblemente de 1200°C a 1600°C y más preferiblemente de 1400°C a 1500°C . Si la temperatura de cocción es inferior a 1200°C , las materias primas sin reaccionar tienen tendencia a permanecer y hay casos en los que no es posible la síntesis de SrAl_2O_4 . Además, si la temperatura de cocción es mayor que 1600°C , hay casos en los que el diámetro de cristalito del SrAl_2O_4 se hace mayor, y por lo tanto se degrada la reactividad cuando el SrAl_2O_4 se mezcla con agua, y por lo tanto se deteriora la propiedad de desarrollo de resistencia. A una temperatura de 1400°C a 1500°C , se puede acortar el tiempo de cocción para obtener un diámetro de cristalito predeterminado y también para lograr la mejora de la productividad y la prevención de un problema de degradación de la propiedad de desarrollo de resistencia, debido a la cocción excesiva durante la fabricación puesto que es difícil que el diámetro de cristalito aumente excesivamente debido a la cocción excesiva. El periodo de tiempo de cocción se puede ajustar de modo que se obtenga un diámetro de

crystalito objetivo a cada temperatura, y por ejemplo, es de aproximadamente 0,7 horas a 60 horas a 1400°C y de aproximadamente 0,5 horas a 48 horas a 1500°C.

5 Cuando el diámetro de cristalito del SrAl₂O₄ se ajusta en el intervalo anterior, se puede fabricar SrAl₂O₄ en las siguientes condiciones. Sin embargo, puesto que el diámetro de cristalito varía con el tamaño de partículas de las materias primas, la cantidad de agua durante la fabricación de los cuerpos moldeados de las materias primas, el tamaño de los cuerpos moldeados, o similares, también hay casos en los que no se puede fabricar SrAl₂O₄ en estas condiciones.

10 Cuando el SrAl₂O₄ se fabrica con un diámetro de cristalito menor de 40 nm, se puede cocer a una temperatura de aproximadamente 1100°C a 1300°C durante aproximadamente de 0,5 horas a 10 horas. Si la temperatura es inferior a 1100°C o el tiempo de cocción es extremadamente corto, la reacción no avanza y por lo tanto la materia prima sin reaccionar tiende a permanecer. Además, cuando se fabrica SrAl₂O₄ con un diámetro de cristalito mayor que 80 nm, se puede fabricar el SrAl₂O₄ por cocción a una temperatura de 1600°C o mayor durante 12 horas o más.

15 Puesto que el tamaño de partículas de los aglutinantes (materiales hidráulicos) afecta a la reacción de hidratación o velocidad de endurecimiento, se prefiere controlar las partículas de aproximadamente 1 µm a 20 µm mediante una trituradora después de fusión o cocción. El tamaño de partículas es un resultado de la medición por un analizador de tamaño de partículas usado para una difracción láser, un método de dispersión láser, un método de equilibrio de sedimentación, o similares, e indica el diámetro promedio del 50%.

Como triturador se puede usar un triturador industrial, tal como un molino oscilatorio, un molino de tubo, un molino de bolas, un molino de cilindros, o similares.

20 Además, se puede fabricar otra realización del aglutinante según la presente invención mezclando polvo de α-alúmina con el SrAl₂O₄ obtenido por el método descrito antes.

25 El polvo de α-alúmina se refiere a alúmina de alta pureza que incluye 90% en masa o más de Al₂O₃, y en general la alúmina se fabrica por el procedimiento Bayer. En este método, primero la bauxita se lava en una solución caliente de hidróxido sódico (NaOH) a 250 °C. En este procedimiento, la alúmina se transforma en hidróxido de aluminio (Al(OH)₃) y se disuelve por una reacción mostrada en la siguiente reacción (1).



30 En este momento, otros componentes químicos de la bauxita no se disuelven y se pueden eliminar por filtración como impurezas de sólidos. Posteriormente, si la solución se enfría, el hidróxido de aluminio disuelto precipita en forma de un sólido blanco esponjoso. Si el sólido se somete a un tratamiento de cocción a 1050°C o mayor usando un horno rotatorio, o similar, se produce la deshidratación mostrada en la siguiente reacción (2) y por lo tanto se genera la alúmina.



35 Puesto que los aglutinantes son muy dependientes de la superficie específica del α-Al₂O₃ mezclado en materiales hidráulicos en términos de la propiedad de fluencia, la superficie específica BET del α-Al₂O₃ es preferiblemente de aproximadamente 0,1 m²/g a 30 m²/g.

40 Se puede usar el α-Al₂O₃ mezclando con materiales hidráulicos en una relación predeterminada y triturando la mezcla con un triturador o triturando el α-Al₂O₃ solo a un tamaño de partículas del aglutinante y después mezclando los materiales hidráulicos que se han triturado de la misma forma. Cuando el α-Al₂O₃ se tritura solo, se prefiere triturar el α-Al₂O₃ para que así tenga un diámetro de partícula central de aproximadamente 1 µm a 10 µm. En la presente invención, la forma en la que se mezcla el α-Al₂O₃ con los materiales hidráulicos y después se tritura es preferible, puesto que el α-Al₂O₃ se mezcla uniformemente en la composición de aglutinante y por lo tanto la microestructura de los cuerpos de endurecimiento tiende a ser uniforme cuando se usan para refractarios monolíticos, y de esta forma tiene una tendencia al rendimiento mejorado, tal como la resistencia a la corrosión, o similares.

45 Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con detalle con ejemplos, pero la presente invención no está limitada a los ejemplos.

50 Como materias primas de los materiales hidráulicos se usaron SrCO₃ con una pureza de 98% en masa (fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) y α-alúmina de alta pureza, con una pureza de 99% en masa (fabricado por Nippon Light Metal Co., Ltd.). Además, con el fin de comparar un ejemplo comparativo con ejemplos en los que se usa cemento de alúmina en la técnica convencional, que incluye Ca, también se usó CaCO₃ con una pureza de 99% en masa (fabricado por Ube Material Co., Ltd.) como ejemplo comparativo.

Además, con el fin de estudiar los efectos de las impurezas inevitables, se usó una variedad de reactivos con una pureza de 99,5% en masa, tales como óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de magnesio y óxido férrico.

5 Cada una de las materias primas se pesó con una balanza para tener las composiciones químicas de las siguientes tablas 1 a 11, y después se mezcló y trituró con mortero. Se añadió 15% en masa de agua a las materias primas mezcladas y trituradas en porcentaje externo, y la mezcla obtenida se granuló en gránulos esféricos con un diámetro de aproximadamente 20 mm, y después se alimentaron aproximadamente 2 kg en un recipiente con alúmina y después se sometieron a tratamiento por calentamiento a 1400°C durante 48 horas en atmósfera de aire usando un horno eléctrico (con un volumen de horno de 130 litros). Después de esto, los gránulos se enfriaron a temperatura ambiente y se pusieron al aire, y después se trituraron con un molino de bolas de tipo discontinuo para así obtener materiales hidráulicos mostrados en los ejemplos.

10 Los materiales hidráulicos fabricados por el método anterior en los que se usan dos clases de materias primas SrCO_3 y α -alúmina y el ajuste se lleva a cabo para obtener una relación molar igual de los componentes SrO y Al_2O_3 , en lo sucesivo se llamarán SrAl_2O_4 puesto que les influyen ligeramente las impurezas inevitables y pueden obtener la composición de SrAl_2O_4 . Además, se usan materiales hidráulicos fabricados usando dos clases de materias primas CaCO_3 y α -alúmina, y se lleva a cabo el ajuste para obtener una relación molar igual de los componentes CaO y Al_2O_3 y se llamarán asimismo CaAl_2O_4 .

15 Además, con respecto a los ejemplos en los que se mezcla Al_2O_3 , se añadió α -alúmina de alta pureza (fabricada por Nippon Light Metal Co., Ltd.) a los materiales hidráulicos obtenidos, para así obtener un componente químico predeterminado y después se mezclan y trituran usando un molino de bolas de tipo discontinuo, fabricando así aglutinantes. Además, incluso cuando se fabricaban aglutinantes en los que se mezclaban un dispersante, un retardante del endurecimiento, SrAl_4O_7 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, y $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ como composiciones químicas, además de los
20 materiales hidráulicos y α - Al_2O_3 , se mezclaron una variedad de materiales para así obtener un componente químico predeterminado y después se mezclaron y trituraron usando un molino de bolas de tipo discontinuo, fabricando así aglutinantes.

25 Se mezclaron 8 partes en masa del aglutinante y 92 partes en masa de agregados refractarios (50% en masa de alúmina sinterizada con un tamaño de partículas por tamizado de 1 μm o menor, 43% en masa de alúmina fundida con un tamaño de partículas de 75 μm a 5 mm, 6% en masa de magnesia, 0,8% en masa de flor de sílice, y 0,15% en masa de fibra vinilón) durante 1 min con una mezcladora Omni, y además se añadieron, 6,8 partes en masa de agua a 100 partes en masa de la mezcla de los mismos en una sala a temperatura constante de 20°C, y después se mezclaron y amasaron con una mezcladora de mortero durante 3 minutos, obteniendo así muestras de refractario monolítico.

30 La resistencia a la flexión después de curado se midió de acuerdo con la norma JIS R2553 después de verter las muestras de refractario monolítico en una cavidad de molde de 40 x 40 x 160 mm y después curar en una sala a temperatura constante a 20°C durante un periodo de tiempo predeterminado. Además, el tiempo de curado se ajustó a 6, 12, 24, y 48 después de iniciar la mezcla, cuando se añadió agua a los refractarios monolíticos.

35 Se usó el método de corrosión rotatorio para evaluar la resistencia a la corrosión con respecto a la escoria a una temperatura alta. Se fabricaron muestras (refractario 1) cortadas en la forma de la figura 7, y, como se muestra en la figura 8, y se aplicaron como revestimiento e insertaron 8 piezas del refractario 1 en un horno rotatorio. El tamaño del refractario 1 mostrado en la figura 7 era a = 67 mm, b = 41 mm, c = 48 mm, y d = 114 mm. Además se insertó una placa de protección cilíndrica 2 (con un diámetro de aproximadamente 150 mm ϕ) en la cara interior que se había revestido con 8 piezas del refractario 1.

40 Como se muestra en la figura 9, el refractario 1 insertado se instaló en el horno rotatorio, y la temperatura se aumentó por la combustión de un quemador 3 desde el interior del horno rotatorio, mientras se rotaba el refractario 1. Como gas de combustión se usó un gas con una relación en volumen de 1 LPG a 5 de oxígeno. Además, el número de referencia 4 indica escoria y el número de referencia 5 indica un material de relleno.

45 La cantidad de desgaste de cada muestra se obtuvo del valor medio obtenido midiendo las dimensiones que quedaban en 5 puntos cada 20 mm y calculando la diferencia con el espesor inicial (48 mm). La composición de la escoria 4 incluye 50,5% en masa de CaO, 16,8% en masa de SiO_2 , 7% en masa de MgO, 2% en masa de Al_2O_3 , 3,5% en masa de MnO, y 20,2% en masa de FeO, y con la temperatura de ensayo de 1600°C y 1 carga de 25 minutos, se sometieron 500 g de la escoria 4 a 1 carga del ensayo para una sustitución, y el ensayo se llevó a cabo para un total de 6 cargas durante 2 horas 30 minutos. La carga antigua de la escoria 4 se sustituyó por una carga nueva de la escoria 4 inclinando un tambor de tipo horizontal.

[1] Refractario monolítico que usa un aglutinante que consiste en SrAl_2O_4

55 La medición de la resistencia a la flexión después de curado y los ensayos de corrosión rotatorios usando escoria se llevaron a cabo usando un refractario monolítico fabricado usando materiales hidráulicos para los cuales los componentes químicos del aglutinante se habían controlado para obtener la composición química de SrAl_2O_4 en el ejemplo 1, refractarios monolíticos usando materiales hidráulicos fabricados mezclando una variedad de componentes contaminantes en los ejemplos 2 a 10 con el fin de verificar los efectos de la cantidad de contaminación de las materias primas que se usan y las impurezas inevitables generadas durante el procedimiento de fabricación, refractarios monolíticos con mayores cantidades de una variedad de componentes contaminantes

mezclados en los ejemplos comparativos 1 a 6, y un refractario monolítico fabricado usando materiales hidráulicos que no incluyen Sr como un componente del aglutinante en el ejemplo comparativo 7. La tabla 1 muestra la composición química, componentes químicos, resultados de medición de la resistencia a la flexión después de curado, y resultados del ensayo de corrosión rotatorio de cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos.

Tabla 1

	Ejemplos										Ejemplos comparativos						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7
Materias primas para mezclar	CaCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	SrCO ₃	72,3	71,6	71,6	71,6	68,7	68,7	68,7	68,7	69,4	65,1	65,1	65,1	65,1	66,6	63,7	0,0
	α-Al ₂ O ₃	49,5	49,0	49,0	49,0	47,0	47,0	47,0	47,0	47,5	44,6	44,6	44,6	44,6	45,6	43,6	64,7
	SiO ₂	0	1,0	0	0	5,0	0	0	0	1,0	10,0	0	0	0	2,0	3,0	0
	TiO ₂	0	0	1,0	0	0	5,0	0	0	1,0	0	10,0	0	0	2,0	3,0	0
	MgO	0	0	0	1,0	0	0	5,0	0	1,0	0	0	10,0	0	2,0	3,0	0
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	1,0	0	0	5,0	1,0	0	0	0	10,0	2,0	3,0	0	
Componentes químicos (partes en masa)	SrO	49,8	49,4	49,4	49,5	47,4	47,3	47,4	47,3	48	44,9	44,9	45	44,9	45,8	44	-
	Al ₂ O ₃	49,0	48,5	48,6	48,6	46,5	46,7	46,5	46,6	47	44,2	44,2	44,1	44,3	45,3	43,3	64,0
	Otros	1,2	2,1	2	1,9	2,1	6,1	6	6,1	6,1	5	10,9	10,9	10,8	8,9	12,7	36
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	1,6	1,5	1,5	1,6	1,6	1,2	1,1	1,2	1,3	1,3	0,8	0,7	0,7	0,9	0,6	0,7	
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	1,9	1,9	1,8	1,8	1,9	1,4	1,5	1,4	1,6	1,7	1,3	1,3	1,2	1,4	1,1	1,2	
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	2,2	2,3	2,2	2,2	2,3	1,8	1,8	1,8	2	2	1,5	1,6	1,5	1,8	1,4	1,5	
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	2,5	2,5	2,4	2,4	2,5	2,2	2,1	2,2	2,3	2,2	1,8	1,9	1,8	2	1,7	2,5	
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	6,4	6,5	6,6	6,4	6,6	6,9	6,9	6,6	7	6,7	7,4	7,5	7,3	7,6	7,9	8,2	

Nota * Al₂O₃ distintos de Sr/Al₂O₄ y Ca/Al₂O₄

5 Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1. En el ejemplo 1, puesto que una parte de los materiales endurecieron durante el amasado, se tomaron materiales de partes no curadas y después se curaron para fabricar muestras para la medición de la resistencia a la flexión y el ensayo de corrosión rotatorio. Se ha aclarado que, comparado con el ejemplo comparativo 7 que no incluye Sr, los ejemplos 1 a 10 muestran claramente cantidades de desgaste pequeñas en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria, y son excelentes en términos de resistencia a la escoria a una temperatura alta.

10 Además, los ejemplos 1 a 10 muestran valores mayores que el ejemplo comparativo 7 en la resistencia a la flexión después de curado de 6, 12 y 24 horas, y por lo tanto se ha aclarado que los ejemplos 1 a 10 son excelentes en términos de propiedad de desarrollo de resistencia del curado. En particular, la resistencia a la flexión después de curado de 6 horas es notablemente mayor comparada con la de los ejemplos comparativos, y por lo tanto se ha confirmado que los ejemplos 1 a 10 son excelentes en términos de propiedad de desarrollo temprano de resistencia.

15 Además, los ejemplos comparativos 1 a 6 muestran degradación en la resistencia a la flexión del curado y un aumento del desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria, puesto que incluye de 8,5% en masa a 15,5% en masa de componentes químicos distintos del SrO y Al_2O_3 que constituyen el $SrAl_2O_4$, que es un óxido complejo, pero los ejemplos 2 a 10 muestran una propiedad de desarrollo de la resistencia favorable y excelente resistencia a la escoria a alta temperatura, lo que aclara que se pueden obtener características favorables incluyendo 5% en masa o menos de componentes químicos distintos del SrO y Al_2O_3 .

[2] Refractario monolítico que usa un aglutinante que incluye Al_2O_3 mezclado en $SrAl_2O_4$

20 La medición de la resistencia a la flexión después de curado y ensayos de corrosión rotatorio usando escoria, se llevaron a cabo usando un refractario monolítico fabricado usando materiales hidráulicos que tienen un aglutinante que incluye solo $SrAl_2O_4$ en el ejemplo 1, refractarios monolíticos que usan materiales hidráulicos fabricados usando un aglutinante que además incluye una cantidad predeterminadas de Al_2O_3 mezclado en los ejemplos 11 a 19, y refractarios monolíticos fabricados usando un aglutinante que no incluye Sr, sino una cantidad predeterminada de Al_2O_3 en los ejemplos comparativos 7 a 10. La tabla 2 muestra la composición química, resultados de medición de la resistencia a la flexión después de curado, y resultados del ensayo de corrosión rotatorio de cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos.

Tabla 2

	Ejemplos										Ejemplos comparativos				
	1	11	12	13	14	15	16	17	18	19	7	8	9	10	
Materias primas para mezclar															
SrAl ₂ O ₄	100	80	62	60	50	40	30	20	10	8	0	0	0	0	
CaAl ₂ O ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	60	40	10	
Al ₂ O ₃ *	0	20	38	40	50	60	70	80	90	92	0	40	60	90	
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	1,6	1,5	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,2	1,0	1,0	0,7	0,7	0,3	0,2	
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	1,9	1,8	1,6	1,7	1,6	1,5	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	0,8	0,7	
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	2,2	2,0	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,4	1,5	1,4	1,0	0,9	
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	2,5	2,3	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8	2,5	2,2	1,5	1,2	
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	6,4	6,3	6,1	5,9	5,7	5,6	5,4	5,3	5,2	5,0	8,2	8,0	7,9	7,8	

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄ y CaAl₂O₄

5 Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 2. En el ejemplo 1 y de 11 a 15, puesto que una parte de los materiales endurecieron durante el amasado, se tomaron materiales de partes no curadas y después se curaron para fabricar muestras para la medición de la resistencia a la flexión y el ensayo de corrosión rotatorio. Se ha aclarado que, comparado con los ejemplos comparativos 1 a 4, ejemplos 1 y 11 a 19, muestran claramente cantidades de desgaste pequeñas en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria, y son excelentes en términos de resistencia a la escoria a una temperatura alta.

10 Además, los ejemplos 1 y 11 a 19 muestran valores mayores que los ejemplos comparativos 1 a 4 en la resistencia a la flexión después de curado de 6, 12 y 24 horas, y por lo tanto se ha aclarado que los ejemplos 1 y 11 a 19 son excelentes en términos de propiedad de desarrollo de resistencia del curado. En particular, la resistencia a la flexión después de curado de 6 horas es notablemente mayor comparada con la de los ejemplos comparativos, y por lo tanto se ha confirmado que los ejemplos 1 y 11 a 19 son excelentes en términos de propiedades de desarrollo temprano de resistencia.

15 Además, en los ejemplos 11 a 19, se puede disminuir más la cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria, comparado con el ejemplo 1, puesto que los ejemplos 11 a 19 incluyen Al_2O_3 , lo que aclara que los ejemplos 11 a 19 son superiores en términos de resistencia a la escoria a una temperatura alta.

20 De los anteriores, cuando se usa un aglutinante que incluye de 10% en masa a 60% en masa de $SrAl_2O_4$ y de 40% en masa a 90% en masa de Al_2O_3 , se puede aumentar la resistencia a la escoria a alta temperatura, mientras que se mantiene favorable la propiedad de desarrollo de resistencia. Además, cuando se usa un aglutinante que incluye de 20% en masa a 50% en masa de $SrAl_2O_4$ y de 50% en masa a 80% en masa de Al_2O_3 , se puede obtener mejor resistencia y aumentar la resistencia a la escoria.

[3] Refractario monolítico que usa un aglutinante que incluye un dispersante y un retardante del endurecimiento

25 En los métodos de ensayo anteriores, se mezcló una cantidad predeterminada de $SrAl_2O_4$, $\alpha-Al_2O_3$, un dispersante y/o un retardante del endurecimiento con la base de un aglutinante que incluye una mezcla de 40 partes en masa de $SrAl_2O_4$ y 60 partes en masa de Al_2O_3 y después se trituraron para así fabricar aglutinantes. Se fabricaron refractarios monolíticos con una cantidad de agua añadida reducida a 6,2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de una mezcla del aglutinante y los agregados refractarios, y se llevó a cabo el mismo ensayo. La tabla 3 muestra la composición química, relación de mezcla del dispersante y el retardante del endurecimiento, y el retardante del endurecimiento, resultados de medición de la resistencia a la flexión después de curado y los resultados del ensayo de corrosión rotatorio de cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos.

30 Aquí, se usó un dispersantes basado en poli(ácido carboxílico) disponible en el comercio como dispersante en la tabla 3, y se trituró ácido bórico (reactivo principal) a un número de malla 200 o inferior y se usó como el retardante del endurecimiento.

Tabla 3

	Ejemplos										Ejemplos comparativos		
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	11	12	13	
SrAl ₂ O ₄	39,9	39,4	38,8	39,8	39,6	39,4	39,5	39,0	38,4	0,0	0,0	0,0	
CaAl ₂ O ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,4	39,6	39,0	
Al ₂ O ₃ *	59,8	59,1	58,2	59,7	59,4	59,1	59,2	58,5	57,6	59,1	59,4	58,5	
Dispersante (partes en masa)	0,3	1,5	3	-	-	-	0,3	1,5	3	1,5	-	1,5	
Retardante del endurecimiento (partes en masa)	-	-	-	0,5	1	1,5	1	1	1	-	1	1	
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	1,7	1,6	1,6	1,6	1,5	1,3	1,6	1,5	1,4	0,5	0,4	0,3	
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	2,1	2,0	1,9	1,9	1,8	1,7	1,8	1,8	1,7	1,2	1,0	0,8	
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	2,4	2,4	2,3	2,4	2,2	2,1	2,1	2,0	1,9	1,6	1,3	1,2	
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	2,6	2,5	2,4	2,5	2,3	2,2	2,3	2,1	2,1	1,9	1,8	1,7	
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	5,2	5,2	5,3	5,2	5,3	5,4	5,2	5,3	5,4	7,6	7,7	7,6	

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄ y CaAl₂O₄

5 Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 3. Cuando se usaba un dispersante y/o retardante del endurecimiento, independientemente de la cantidad reducida de agua añadida a los refractarios monolíticos, no se observó endurecimiento de los materiales en ninguno de los ejemplos durante el amasado o la fabricación de las probetas, y se podían fabricar probetas. Además, puesto que se fabricaron refractarios monolíticos con una cantidad reducida de agua añadida, se podía obtener un aumento de la resistencia a la flexión del curado y una disminución de la cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria.

10 Asimismo, para los ejemplos 20 a 28, se añadieron un dispersante y/o retardante del endurecimiento y se redujo la cantidad de agua añadida y, comparado con los ejemplos comparativos 11 a 13 que no incluyen Sr en el componente químico del aglutinante, se ha aclarado que los ejemplos 20 a 28 muestran resistencia a la flexión grande y excelentes propiedades de desarrollo de resistencia del curado en cualquiera de los tiempos de curado. En particular, la resistencia a la flexión después de curado de 6 horas es notablemente mayor comparado con la de los ejemplos comparativos, y por lo tanto se ha confirmado que los ejemplos 20 a 28 son excelentes en términos de propiedades de desarrollo temprano de resistencia, muestran claramente cantidades de desgaste pequeñas en el ensayo de corrosión rotatorio en términos de resistencia a la escoria a una temperatura alta.

15 [4] Refractario monolítico usando un aglutinante con un diámetro variado de cristalito del SrAl_2O_4

20 En los métodos de ensayo anteriores, se llevó a cabo un tratamiento de calentamiento durante un tiempo predeterminado con una temperatura de cocción de materiales hidráulicos que variaba de 1050°C a 1600°C, para así fabricar el SrAl_2O_4 con un diámetro de cristalito ajustado. Además, se retuvo la temperatura de cocción a 1300°C durante 5 horas, para así fabricar muestras cocidas, y se llevó a cabo la comparación con las condiciones de cocción descritas antes en la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n° S58-26079. Se llevaron a cabo los mismos ensayos en refractarios monolíticos usando un aglutinante que incluye una mezcla de 40 partes en masa de SrAl_2O_4 y 60 partes en masa de Al_2O_3 . La tabla 4 muestra las relaciones de mezcla y las condiciones de cocción.

Tabla 4

	Ejemplos								Ejemplos comparativos							
	29	30	31	32	33	34	35	14	15	16	17	18				
Temperatura de cocción (°C)	1200	1300	1400	1400	1500	1500	1600	1050	1200	1300	1300	1600				
Tiempo de cocción (h)	48	48	1	48	1	48	1	48	1	1	5	48				
Tamaño del cristalito de SrAl ₂ O ₄ (nm)	39	51	45	68	53	77	81	24	28	31	36	87				
SrAl ₂ O ₄	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40				
Al ₂ O ₃ *	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60				
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	1,8	1,5	1,7	1,3	1,6	1,1	0,9	-	-	-	0,6	0,3				
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	2,1	1,8	2,0	1,5	1,9	1,4	1,2	-	-	-	0,9	0,6				
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	2,2	2,0	2,1	1,7	2,1	1,7	1,5	-	-	-	1,0	0,8				
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	2,2	2,1	2,1	1,9	2,2	1,9	1,7	-	-	-	1,0	1,1				
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	5,7	5,7	5,7	5,6	5,5	5,5	5,6	-	-	-	8,7	-				

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄ y CaAl₂O₄

Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4. Puesto que los ejemplos comparativos 14 a 16 mostraban endurecimiento rápido y por lo tanto pérdida de operatividad durante el amasado de los refractarios monolíticos, fue imposible medir la resistencia y fabricar muestras para el ensayo de corrosión rotatorio.

5 Incluso en el ejemplo comparativo 17 para el que se llevó a cabo la cocción a una temperatura de 1300°C retenida durante 5 horas de acuerdo con las condiciones de cocción descritas en la solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n° S58-26079, igualmente se perdió operatividad durante el amasado, y por lo tanto se produjo un vertido pobre durante la fabricación de las probetas y se degradó la resistencia al curado y la cantidad de desgaste aumentó en el ensayo de corrosión rotatorio.

10 Además, el ejemplo comparativo 18 mostró resistencia a la flexión pequeña después de curado de 6, 12 y 24 horas y por lo tanto no se pudo desarrollar suficientemente la resistencia al curado en un tiempo corto. Como resultado, no se pudieron proporcionar muestras para la evaluación de la resistencia a la corrosión por el ensayo de corrosión rotatorio.

15 Por otra parte, los ejemplos 29 a 35 pueden asegurar operatividad para la fabricación de probetas y por lo tanto mostraban mayor resistencia a la flexión que el ejemplo comparativo 18. Además, comparado con el ejemplo comparativo 9 en el que se mezcló la misma cantidad de CaAl_2O_4 que la de los componentes hidráulicos mezclados, se podía obtener mayor resistencia a la flexión incluso en cualquier caso, y por lo tanto se podía disminuir la cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria. Por lo tanto, está claro que los ejemplos 29 a 35 son excelentes en términos de propiedad de desarrollo de resistencia y resistencia a la escoria a una temperatura alta. A partir de los resultados de ensayo anteriores, el diámetro de cristalito preferido del SrAl_2O_4 en la presente invención, está en el intervalo de 40 nm a 80 nm.

[5] Refractario monolítico que incluye un componente químico de SrAl_4O_7

Además, con el mismo método que antes, se obtuvo un material hidráulico que tenía un aglutinante que incluía SrAl_4O_7 solo, y se mezcló α -alúmina de alta pureza (fabricado por Nippon Light Metal Co., Ltd.) con el material hidráulico obtenido, para así obtener un componente químico predeterminado. La tabla 5 muestra los resultados.

25 La medición de la resistencia a la flexión después de curado y ensayos de corrosión rotatorios usando escoria, se llevaron a cabo para un refractario monolítico fabricado usando materiales hidráulicos que tenían un aglutinante que incluía solo SrAl_4O_7 en el ejemplo comparativo 21, refractarios monolíticos fabricados usando un aglutinante que incluía además una cantidad predeterminada de Al_2O_3 en los ejemplos comparativos 19, 20 y 22 a 24, y refractarios monolíticos fabricados usando un aglutinante que no incluía Sr en el componente químico de un aglutinante en los
30 ejemplos comparativos 25 a 28.

Tabla 5

	Ejemplos comparativos													
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28				
Materias primas para mezclar	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	38,6	27,0	15,5	3,9				
	3,9	34,9	48,5	33,9	19,4	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0				
	5,3	47,7	66,3	46,4	26,5	6,6	78,7	55,1	31,5	7,9				
SrAl ₂ O ₄	8	72	100	70	40	10	0	0	0	0				
CaAl ₂ O ₄	0	0	0	0	0	0	100	70	40	10				
Al ₂ O ₃ *	92	38	0	30	60	90	0	30	60	90				
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1				
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	0,6	0,8	0,9	0,8	0,8	0,7	0,5	0,4	0,4	0,2				
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,7	0,5				
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,0	1,5	1,3	1,2	1,0				
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄ y CaAl₂O₄

5 Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 5. La resistencia a la flexión después de curado de 6, 12 y 24 horas de los ejemplos comparativos 19 a 24, para los que se usó un aglutinante que consistía en SrAl_4O_2 , y ejemplos comparativos 25 a 28, para los que se usó un aglutinante que consistía en CaAl_4O_7 , era menor que la de los ejemplos 1 y 11 a 19, y por lo tanto no se podía desarrollar suficientemente la resistencia del curado en un tiempo corto. Como resultado, no se pudieron proporcionar muestras para la evaluación de la resistencia a la corrosión con respecto a la escoria o hierro fundido por el ensayo de corrosión rotatorio.

[6] Refractario monolítico usando una mezcla de SrAl_2O_4 y SrAl_4O_7 y /o $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ como un aglutinante

10 En los ejemplos comparativos 29 a 42, se llevaron a cabo los mismos ensayos usando refractarios monolíticos fabricados usando una mezcla de SrAl_2O_4 y SrAl_4O_7 como aglutinante. Además, en los ejemplos comparativos 43 a 45, se llevaron a cabo los mismos ensayos usando refractarios monolíticos fabricados usando una mezcla de SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 , y $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ como aglutinante. Además, en los ejemplos comparativos 46 a 49, se llevaron a cabo los mismos ensayos usando refractarios monolíticos usando un aglutinante que no incluía Sr. En cualquier caso, se mezcló una cantidad predeterminada de cada uno de los componentes químicos y se trituró usando un molino de bolas de tipo discontinuo para así fabricar aglutinantes y proporcionar muestras para los ensayos. La tabla 6 muestra
15 la composición química, resultados de medición de la resistencia a la flexión después de curado, y resultados del ensayo de corrosión rotatorio de cada uno de los ejemplos comparativos.

Tabla 6

		Ejemplos comparativos																				
		29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
	SrAl ₂ O ₄	4	31	90	50	10	54	30	6	36	20	4	9	5	1	10	15	25	0	0	0	0
	SrAl ₄ O ₇	4	31	10	50	90	6	30	54	4	20	36	1	5	9	10	10	10	0	0	0	0
	SrAl ₁₂ O ₁₉	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	25	30	0	0	0	0
	CaAl ₂ O ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	30	20	5
	CaAl ₄ O ₇	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	30	20	5
	Al ₂ O ₃	92	38	0	0	0	40	40	40	60	60	60	90	90	90	60	60	60	0	40	60	90
	Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	0,2	0,4	0,7	0,5	0,3	0,5	0,4	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	-	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	-
	Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8	0,7	0,9	0,8	0,8	0,7	1,1	1,0	0,5	0,6	0,7	1,0	0,9	0,8	0,4
	Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	0,8	0,9	0,8	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	1,1	0,9	0,9	0,9	1,3	1,2	0,7	0,8	0,9	1,3	1,2	1,1	0,7
	Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	1,0	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,7	1,6	1,0	0,9	0,9	2,0	1,8	1,5	1,1
	Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄, SrAl₄O₇, CaAl₂O₄ y CaAl₄O₇

- Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 6. La resistencia a la flexión después de curado de 6, 12 y 24 horas de los ejemplos comparativos 29 a 49 era menor que la de los ejemplos 1 y 11 a 19, y por lo tanto no era posible desarrollar suficientemente la resistencia del curado en un tiempo corto. Como resultado, no se pudieron proporcionar muestras para la evaluación de la resistencia a la corrosión con respecto a la escoria o hierro fundido por el ensayo de corrosión rotatorio.
- 5
- [7] Refractario monolítico que incluye una gran cantidad de una mezcla de SrAl_2O_4 y SrAl_4O_7 y/o $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$
- En los ejemplos comparativos 50 a 63, se llevaron a cabo los mismos ensayos usando refractarios monolíticos fabricados usando una mezcla de SrAl_2O_4 y SrAl_4O_7 como aglutinante, para los que la cantidad del aglutinante era 15% en masa y la cantidad de agregados refractarios era 85% en masa, y la cantidad de agua añadida se aumentó a 7,5% en masa para obtener operatividad.
- 10
- Además, en los ejemplos comparativos 64 a 66, se llevaron a cabo los mismos ensayos usando refractarios monolíticos fabricados usando una mezcla de SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 , y $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ como aglutinante, para los que la cantidad de aglutinante era 20% en masa y la cantidad de agregados refractarios era 85% en masa, y la cantidad de agua añadida se aumentó a 7,8% en masa para obtener operatividad.
- 15
- En cualquier caso, se mezcló una cantidad predeterminada de cada uno de los componentes químicos y se trituró usando un molino de bolas de tipo discontinuo para así fabricar aglutinantes y proporcionar muestras para los ensayos. La tabla 7 muestra la composición química, resultados de medición de la resistencia a la flexión después de curado, y resultados del ensayo de corrosión rotatorio de cada uno de los ejemplos comparativos.
- 20
- Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 7. Es decir, incluso con el aglutinante que incluía SrAl_2O_4 y SrAl_4O_7 y el aglutinante que incluía SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 , y $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, se podía obtener una resistencia a la flexión tan grande como la del aglutinante que incluía SrAl_2O_4 aumentando la cantidad del aglutinante añadida. Sin embargo, en esos casos, las cantidades de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria se hicieron mayores que en el caso de usar el aglutinante que incluía SrAl_2O_4 , lo que dio como resultado resistencia a la escoria degradada a una temperatura alta.

Tabla 7

	Ejemplos comparativos																
	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
SrAl ₂ O ₄	4	31	90	50	10	54	30	6	36	20	4	9	5	1	10	15	25
SrAl ₄ O ₇	4	31	10	50	90	6	30	54	4	20	36	1	5	9	10	10	10
SrAl ₁₂ O ₁₉	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	25	30
CaAl ₂ O ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaAl ₄ O ₇	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃ *	92	38	0	0	0	40	40	40	60	60	60	90	90	90	60	60	60
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	0,9	1,4	2	1,8	1,2	1,5	1,4	1	1,3	1,1	0,9	1,1	1	0,8	0,5	0,6	0,6
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	1,0	1,8	2,4	1,9	1,6	1,8	1,7	1,5	1,6	1,4	1,3	1,2	1,2	1,0	0,9	1,0	1,1
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	1,2	2,0	2,6	2,3	2,0	2,1	1,9	1,7	1,8	1,6	1,5	1,7	1,4	1,2	1,1	1,3	1,3
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	1,5	2,2	2,9	2,7	2,3	2,4	2,2	2,1	2,1	1,8	1,7	2,0	2,1	1,6	1,4	1,6	1,7
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	7,5	8,0	8,5	8,3	8,4	8,1	8,0	8,0	7,6	7,6	7,6	7,5	7,6	7,4	7,6	7,5	7,6

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄, SrAl₄O₇, CaAl₂O₄, y CaAl₄O₇

A continuación, se revisaron los efectos de la cantidad de $Sr_3Al_2O_6$.

[8] Refractario monolítico que incluye $Sr_3Al_2O_6$

5 De la misma forma que antes, se obtuvieron materiales que tenían la composición química de $Sr_3Al_2O_6$ solo, y los materiales obtenidos de $Sr_3Al_2O_6$ también se trituraron, y se añadió una cantidad predeterminada de los materiales de $Sr_3Al_2O_6$ para sustituir las partes de $SrAl_2O_4$ del aglutinante que incluyen una mezcla de 100 partes en masa de $SrAl_2O_4$ y 0 partes en masa de Al_2O_3 , una mezcla de 40 partes en masa de $SrAl_2O_4$ y 60 partes en masa de Al_2O_3 , y una mezcla de 10 partes en masa de $SrAl_2O_4$ y 90 partes en masa de Al_2O_3 para así fabricar aglutinantes. En cualquier caso, se mezcló una cantidad predeterminada de cada uno de los componentes químicos y se trituró usando un molino de bolas de tipo discontinuo para así fabricar aglutinantes y proporcionar muestras para los ensayos.

10 En el caso en el que se usó cada uno de los aglutinantes, se llevó a cabo la medición de la resistencia a la flexión después de curado y el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria. La tabla 8 muestra la composición química, resultados de medición de la resistencia a la flexión después de curado, y resultados del ensayo de corrosión rotatorio de cada uno de los ejemplos.

Tabla 8

	Ejemplos			Ejemplos comparativos			Ejemplos						Ejemplo comparativo	Ejemplos					
	1	36	37	67	68	69	15	38.1	39	40	41	18	42	43	44	45	46		
SrAl ₂ O ₄	100	99	97	95	93	91	40	39,6	38,8	38	37,2	10	9,9	9,7	9,5	9,3	9,1		
Sr ₃ Al ₂ O ₆	0	1	3	5	7	9	0	0,4	1,2	2	2,8	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9		
Al ₂ O ₃ *	0	0	0	0	0	0	60	60	60	60	60	90	90	90	90	90	90		
Relación de Sr ₃ Al ₂ O ₆ añadido respecto a SrAl ₂ O ₄ (partes en masa)	0	1	3	5	7	9	0	1	3	5	7	0	1	3	5	7	9		
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	1,6	1,6	1,7	0,6	-	-	1,3	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	0,9		
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	1,9	2,0	1,9	0,6	-	-	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,4	1,4	1,3	1,3		
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	2,2	2,2	2,1	0,7	-	-	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5	1,6	1,7	1,6	1,5	1,6	1,5		
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	2,5	2,4	2,3	0,7	-	-	1,9	1,9	1,8	1,7	1,6	1,8	1,9	1,9	1,8	1,8	1,6		
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	6,4	6,5	6,5	8,1	-	-	5,6	5,6	5,5	5,6	5,8	5,2	5,3	5,3	5,4	5,4	5,6		

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄ y Sr₃Al₂O₆

Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 8.

Es decir, en los ejemplos comparativos 67 y 70, la operatividad de refractarios monolíticos se degradó durante el amasado, lo que condujo a colada inferior en la cavidad de molde de la probeta, y por lo tanto la resistencia a la flexión del curado se degradó y la cantidad de desgaste del ensayo de corrosión rotatorio se deterioró.

- 5 Además, en los ejemplos comparativos 68 y 69, los materiales endurecieron durante el amasado de los refractarios monolíticos, y por lo tanto, no se pudieron fabricar probetas, lo que hizo imposible llevar a cabo cada uno de los ensayos.

- 10 Por otra parte, se ha aclarado que los ejemplos 36 a 46 obtuvieron propiedad de desarrollo de resistencia y resistencia a la escoria tan excelentes como las de los casos que no incluían $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, incluyendo los aglutinantes $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ añadido. A partir de los resultados anteriores, se pueden obtener características excelentes en cualquier cantidad de un aglutinante mezclado ajustando la cantidad de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ a 3 partes en masa o menos de la cantidad de SrAl_2O_4 .

A continuación, se revisó la relación de mezcla de agregados refractarios y aglutinantes.

- 15 [9] Refractario monolítico que usa una cantidad variada de un aglutinante que tiene la composición química de SrAl_2O_4

En los ejemplos 47 a 54, en los refractarios monolíticos fabricados usando un aglutinante que incluye una mezcla de 40 partes en masa de SrAl_2O_4 y 60 partes en masa de Al_2O_3 , los ensayos se llevaron a cabo con una cantidad variada del aglutinante, en un caso en el que el total del aglutinante y los agregados refractarios era 100 partes en masa.

- 20 Para cada uno de los casos, la medición de la resistencia a la flexión después de curado y el ensayo de corrosión rotatoria usando escoria, se llevaron a cabo como se ha descrito antes. La tabla 9 muestra la composición química, resultados de medición de la resistencia a la flexión después de curado, y resultados del ensayo de corrosión rotatorio de los ejemplos.

Tabla 9

	Ejemplos										Ejemplo comparativo	
	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56		
Materias primas para mezclar	CaCO ₃										71	
	SrCO ₃										0,0	
	α-Al ₂ O ₃										0,0	
SrAl ₂ O ₄	28,9	28,9	28,9	28,9	28,9	28,9	28,9	28,9	28,9	28,9	28,9	28,9
Al ₂ O ₃ *	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Cantidad de aditivos añadida (% en masa)	0,2	0,3	0,5	5	10	12	16	20	25	25	25	25
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	0,6	0,8	0,9	1,2	1,5	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	2,2
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	1	1,2	1,3	1,4	1,7	1,8	2,2	2,4	2,7	2,7	2,7	2,7
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	1,2	1,4	1,5	1,6	2,0	2,1	2,4	2,5	2,9	2,9	2,9	2,9
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	1,3	1,7	1,7	1,8	2,2	2,3	2,6	2,7	3,2	3,2	3,2	3,2
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	4,9	4,9	5,0	5,2	6,0	6,1	6,2	6,5	7,2	7,2	7,2	7,2

Nota *Al₂O₃ distinto de SrAl₂O₄

Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 9.

Es decir, en cualquiera de los ejemplos 47 a 54, se pudieron obtener resultados satisfactorios tanto en la resistencia a la flexión después de curado como en el ensayo de corrosión rotatorio usando el aglutinante según la presente invención.

5 Además, en el ejemplo comparativo 71, se pudo obtener una resistencia a la flexión del curado grande, pero la resistencia a la escoria se degradó. A partir de lo anterior, se ha aclarado que la cantidad usada del aglutinante según la presente invención es preferiblemente de 0,2 partes en masa a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del aglutinante y agregados refractarios en total.

10 Es decir, cuando la cantidad del aglutinante era de 0,5 partes en masa a 12 partes en masa, la resistencia del curado y resistencia a la escoria se hicieron excelentes.

[10] Refractario monolítico con una cantidad variada de polvo de alúmina ultrafina de 1 μm o menos.

En los ejemplos A a F, se llevaron a cabo los mismos ensayos usando refractarios monolíticos fabricados con una cantidad variada de polvo de alúmina ultrafina de 1 μm o menos, de 2% en masa a 70% en masa.

15 Además, se llevaron a cabo los mismos ensayos usando refractarios monolíticos fabricados usando un aglutinante que no incluía polvo de alúmina ultrafino de 1 μm o menos, en el ejemplo comparativo A y un aglutinante que incluía 80% en masa del polvo de alúmina ultrafino de 1 μm o menos en el ejemplo comparativo B.

20 En todos los ensayos se usó un aglutinante que incluía una mezcla de 40 partes en masa de SrAl_2O_4 y 60 partes en masa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y se ajustó la cantidad de alúmina fundida de 75 μm a 5 mm para cubrir una cantidad cambiada del polvo de alúmina ultrafino de 1 μm o menos para así fabricar refractarios monolíticos con la misma masa total de alúmina. Además, la relación del aglutinante, magnesia, flor de sílice y fibra vinilón añadidos no variaron. La tabla 10 muestra la cantidad de alúmina sinterizada de 1 μm o menos, la cantidad de alúmina fundida de 75 μm a 5 mm, los resultados de medición de la resistencia a la flexión después de curado y los resultados de ensayo de corrosión rotatorio en el refractario monolítico de cada uno de los ejemplos.

Tabla 10

	Ejemplos						Ejemplos comparativos		
	A	B	C	D	15	E	F	A	B
SrAl ₂ O ₄	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Al ₂ O ₃ *	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Cantidad de alúmina sinterizada ² de 1 µm o menos (% en masa)	2	5	10	30	46	50	70	0	80
Cantidad de alúmina fundida ² de 75 µm a 5 mm (% en masa)	83,6	80,6	75,6	55,6	39,6	35,6	15,6	85,6	5,56
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	1	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4	1,5	0,6	1,6
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	1,6	1,7	0,7	1,7
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	1,4	1,5	1,6	1,7	1,7	1,7	1,9	1,0	2,0
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	2,0	2,1	1,4	2,2
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	5,8	5,9	5,7	5,5	5,6	5,6	5,8	-	6,8

Nota *2 Relación mezclada respecto al refractario no conformado (total del aglutinante y agregado refractario)

Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 10.

Es decir, los ejemplos A a F obtuvieron mayor resistencia a la flexión después de curado que la del ejemplo comparativo A en cualquiera de los tiempos de curado, lo que aclaraba que la propiedad de desarrollo de resistencia del curado mejoró. Además, los ejemplos A a F también mostraban claramente menor cantidad de desgaste que la del ejemplo comparativo B en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria, lo que aclara que la resistencia a la escoria a una temperatura alta era excelente. A partir de lo anterior, se ha aclarado que la cantidad del polvo fino de 1 μm o menos en refractarios monolíticos que usan el aglutinante de la presente invención preferiblemente es de 2% en masa a 70% en masa, y más preferiblemente de 5% en masa a 50% en masa.

[11] Refractario monolítico al que se le añaden un dispersante y/o un retardante del endurecimiento

10 En los ejemplos 55 a 124, los refractarios monolíticos se fabricaron usando un aglutinante que incluía una mezcla de 40 partes en masa de SrAl_2O_4 y 60 partes en masa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y mezclando una cantidad predeterminada de al menos una clase de una variedad de dispersantes, retardantes del endurecimiento y aceleradores del endurecimiento en porcentaje externo, y se llevaron a cabo los ensayos.

15 Además, en los ejemplos comparativos 72 a 88, se fabricaron refractarios monolíticos usando un aglutinante que no incluye Sr y mezclando al menos un tipo de un dispersante, un retardante del endurecimiento y un acelerador del endurecimiento de la misma forma, y después se llevaron a cabo los ensayos. Además, cuando se mezclaba un dispersante y/o un retardante del endurecimiento, la cantidad de agua añadida se redujo a 6,2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la mezcla del aglutinante y los agregados refractarios, y después se llevó a cabo el ensayo. Además, cuando se mezclaba solamente un acelerador del endurecimiento, como siempre se añadieron 20 6,8 partes en masa de agua y se llevó a cabo el ensayo. Se usaron un dispersante, un retardante del endurecimiento y un acelerador del endurecimiento en polvo después de mezclarlos con el aglutinante y agregado refractario usando un mezclador Omni. Para dispersantes líquidos, la masa de los componentes sólidos incluida se consideró como la cantidad añadida, y se llevó a cabo el ajuste para obtener una cantidad predeterminada de agua reduciendo la cantidad de agua que se añade por la parte en masa de las partes de disolvente. Además, se usaron dispersantes 25 líquidos después de mezclar con agua de amasado.

Por otra parte, en las realizaciones se usó un reactivo de poli(acrilato sódico) que es un dispersante basado en poli(ácido carboxílico), como el dispersante A; se usó "TIGHTLOCK" (nombre comercial, fabricado por Kao Corporation), que es un dispersante basado en poliéter, como el dispersante B; se usó tripolifosfato sódico (reactivo principal), que es un dispersante basado en fosfato, como el dispersante C; se usó citrato trisódico dihidrato (reactivo principal), que es un oxiácido carboxílico, como el dispersante D; se usó "FT-3S" (con un contenido de sólidos de 33% en masa) (nombre comercial, fabricado por Grace Chemical Co., Ltd.), que es un dispersante basado en melamina, como el dispersante E; se usó "MIGHTY 150" (con un contenido de sólidos de 40% en masa) (nombre comercial, fabricado por Kao Corporation), que es un dispersante basado en naftaleno, como el dispersante F; se usó "VANILLEX" (nombre comercial, fabricado por Nippon Paper Chemicals Co., Ltd.), que es un dispersante 35 basado en lignina, como el dispersante G; se usó ácido bórico (producto químico de calidad especial), que es uno de los grupos de ácido bórico, como el retardante del endurecimiento a; se usó un silicofluoruro sódico (producto químico de calidad especial), que es un silicofluoruro, como el retardante del endurecimiento b; se usó citrato de litio (reactivo principal), que es una de las sales de litio, como el acelerador del endurecimiento α ; y se usó aluminato sódico (reactivo principal), que es uno de los aluminatos, como el acelerador del endurecimiento β .

40 Para cada uno de los casos, la medición de la resistencia a la flexión después de curado y el ensayo de corrosión rotatoria usando escoria, se llevaron a cabo como se ha descrito antes. La tabla 11 muestra el tipo, la cantidad usada, el resultado de la medición de la resistencia a la flexión después de curado y resultados del ensayo de corrosión rotatorio del dispersante, retardante del endurecimiento, y acelerador del endurecimiento en cada uno de los ejemplos.

45

Tabla 11 (1/5)

		Ejemplos																		
		55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73
SrAl ₂ O ₄		40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
CaAl ₂ O ₄		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ *		60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Tipo de dispersante		A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C	D	D	D	D	E	E	E
Cantidad de dispersante añadida (partes en masa)		0,01	0,05	0,2	0,5	0,01	0,05	0,2	0,5	0,01	0,05	0,2	0,5	0,01	0,05	0,2	0,5	0,01	0,05	0,2
Tipo de retardante del endurecimiento		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cantidad del retardante del endurecimiento añadida (partes en masa)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tipo de acelerador del endurecimiento																				
Cantidad del acelerador del endurecimiento añadida (partes en masa)																				
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)		1,7	1,7	1,6	1,5	1,8	1,7	1,5	1,3	1,3	1,6	1,8	1,6	1,3	1,7	1,7	1,8	1,4	1,6	1,7
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)		2,0	1,9	1,9	1,8	2,0	1,9	1,8	1,8	1,6	1,8	2,0	1,9	1,6	1,8	1,9	2,1	1,6	1,9	1,9
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)		2,3	2,3	2,4	2,1	2,3	2,2	2,2	2,1	1,7	1,9	2,1	2,0	1,7	2,2	2,1	2,3	1,7	2,1	2,1
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)		2,3	2,4	2,4	2,3	2,3	2,3	2,2	2,2	1,8	2,0	2,2	2,1	1,7	2,2	2,2	2,3	1,7	2,1	2,2
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm		5,4	5,5	5,5	5,4	5,4	5,4	5,4	5,5	5,8	5,5	5,6	5,5	5,7	5,4	5,4	5,5	5,8	5,5	5,4

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄ y CaAl₂O₄

Tabla 11 (2/5)

	Ejemplos																	
	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	
SrAl ₂ O ₄	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	
CaAl ₂ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Al ₂ O ₃ *	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	
Tipo de dispersante	E	F	F	F	F	G	G	G	G	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cantidad de dispersante añadida (partes en masa)	0,5	0,01	0,05	0,2	0,5	0,01	0,05	0,2	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	
Tipo de retardante del endurecimiento	-	-	-	-	-	-	-	-	-	a	a	a	a	b	b	b	b	
Cantidad del retardante del endurecimiento añadida (partes en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	0,05	0,2	0,01	0,01	0,05	0,2	
Tipo de acelerador del endurecimiento																		
Cantidad del acelerador del endurecimiento añadida (partes en masa)																		
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	1,5	1,4	1,7	1,8	1,7	1,4	1,6	1,8	1,6	1,2	1,5	1,5	1,3	1,6	1,4	1,3	1,2	
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	1,7	1,6	1,9	2,0	1,9	1,6	1,9	2,0	1,8	1,5	1,8	1,7	1,4	1,8	1,7	1,5	1,3	
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	2,0	1,7	1,9	2,1	2,1	1,7	1,9	2,1	2,0	1,6	2,1	1,9	1,9	2,2	2,2	2,1	2,1	
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	2,1	1,8	2,0	2,2	2,1	1,8	2,0	2,2	2,0	1,6	2,3	2,2	2,1	2,3	2,4	2,3	2,4	
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	5,5	5,7	5,4	5,5	5,5	5,9	5,5	5,4	5,5	5,9	5,5	5,4	5,5	5,5	5,4	5,3	5,4	

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄ y CaAl₂O₄

Tabla 11 (3/5)

	Ejemplos															
	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
SrAl ₂ O ₄	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
CaAl ₂ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ *	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Tipo de dispersante	-	-	-	-	-	-	-	-	A	A	A	A	A	A	A	A
Cantidad de dispersante añadida (partes en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Tipo de retardante del endurecimiento	-	-	-	-	-	-	-	-	a	a	a	a	b	b	b	b
Cantidad del retardante del endurecimiento añadida (partes en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	0,05	0,2	0,01	0,01	0,05	0,2
Tipo de acelerador del endurecimiento	α	α	α	α	β	β	β	β								
Cantidad del acelerador del endurecimiento añadida (partes en masa)	0,01	0,01	0,05	0,2	0,01	0,01	0,05	0,2								
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	1,5	1,5	1,7	1,8	1,5	1,6	1,6	1,7	1,4	1,5	1,4	1,2	1,5	1,4	1,3	1,1
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	1,6	1,6	1,8	1,9	1,5	1,7	1,8	1,8	1,6	1,8	1,6	1,4	1,8	1,6	1,5	1,3
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	1,7	1,7	1,8	1,7	1,7	1,7	1,8	1,7	2,0	2,0	2,0	1,8	2,1	2,0	1,9	1,9
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7	1,8	1,6	1,6	2,2	2,2	2,2	2,1	2,3	2,2	2,3	2,3
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	5,7	5,7	5,8	5,9	5,6	5,8	5,8	5,9	5,4	5,3	5,5	5,4	5,4	5,3	5,4	5,4

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄ y CaAl₂O₄

Tabla 11 (4/5)

	Ejemplos																	
	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124
SrAl ₂ O ₄	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
CaAl ₂ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ *	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Tipo de dispersante	A	A	A	A	A	A	A	A	-	-	-	-	-	-	-	-	A	A
Cantidad de dispersante añadida (partes en masa)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,05
Tipo de retardante del endurecimiento	-	-	-	-	-	-	-	-	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
Cantidad del retardante del endurecimiento añadida (partes en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Tipo de acelerador del endurecimiento	α	α	α	α	β	β	β	β	α	α	α	α	β	β	β	β	α	β
Cantidad del acelerador del endurecimiento añadida (partes en masa)	0,01	0,01	0,05	0,2	0,01	0,01	0,05	0,2	0,01	0,01	0,05	0,2	0,01	0,01	0,05	0,2	0,01	0,01
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)	2	2,2	2,4	2,4	1,8	1,9	2,1	2,1	1,7	1,8	2	2,2	1,6	17	1,8	2,1	1,9	1,8
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)	2,3	2,4	2,4	2,3	2,1	2,2	2,2	2,1	1,9	2,0	2,1	2,3	2,0	2,0	2,0	2,2	2,2	2,2
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)	2,3	2,5	2,4	2,4	2,2	2,3	2,2	2,2	2,0	2,1	2,1	2,2	2,1	2,0	2,1	2,2	2,4	2,3
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)	2,4	2,5	2,3	2,2	2,2	2,4	2,3	2,3	2,1	2,2	2,1	2,2	2,2	2,1	2,1	2,3	2,4	2,5
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm	5,5	5,4	5,5	5,5	5,5	5,4	5,5	5,6	5,5	5,5	5,6	5,7	5,4	5,5	5,7	5,5	5,5	5,4

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄ y CaAl₂O₄

Tabla 11 (5/5)

		Ejemplos comparativos																
		72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
SrAl ₂ O ₄		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaAl ₂ O ₄		40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Al ₂ O ₃ *		60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Tipo de dispersante		A	B	C	D	E	F	G	-	-	-	-	A	A	A	A	A	A
Cantidad de dispersante añadida (partes en masa)		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Tipo de retardante del endurecimiento		-	-	-	-	-	-	-	a	b	-	-	a	b	-	-	a	β
Cantidad del retardante del endurecimiento añadida (partes en masa)		-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	0,01
Tipo de acelerador del endurecimiento		-	-	-	-	-	-	-	-	-	α	β	-	-	α	β	α	β
Cantidad del acelerador del endurecimiento añadida (partes en masa)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01
Resistencia a la flexión después de curado de 6 horas (MPa)		0,6	0,4	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,3	0,7	0,6	0,5	0,3	0,9	0,7	0,6	0,5
Resistencia a la flexión después de curado de 12 horas (MPa)		1,0	0,8	1,1	1,1	0,9	1,0	0,9	0,8	0,6	1,1	1,1	0,8	0,6	1,5	1,4	1,3	1,2
Resistencia a la flexión después de curado de 24 horas (MPa)		1,5	1,3	1,7	1,6	1,5	1,6	1,6	1,3	1,0	1,4	1,4	1,3	0,9	1,8	1,6	1,8	1,5
Resistencia a la flexión después de curado de 48 horas (MPa)		1,9	1,8	2,0	1,9	1,9	2,0	1,9	1,9	1,6	1,7	1,6	1,7	1,5	2,0	1,9	1,9	1,9
Cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio /mm		7,6	7,8	7,5	7,5	7,4	7,5	7,5	7,9	8,0	8,3	8,3	7,8	7,9	7,5	7,6	7,8	7,9

Nota *Al₂O₃ distintos de SrAl₂O₄ y CaAl₂O₄

Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 11.

5 Es decir, en los casos de los ejemplos 55 a 90 y 99 a 106, en los que se usaron un dispersante y/o retardante del endurecimiento, independientemente de la cantidad reducida de agua añadida a los refractarios monolíticos, no se observó endurecimiento de los materiales en ninguno de los ejemplos durante el amasado o la fabricación de las probetas, y se pudieron fabricar probetas. Además, puesto que los refractarios monolíticos se fabricaron con una cantidad de agua añadida reducida, se pudo obtener un aumento de la resistencia a la flexión y una disminución de la cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria, comparado con el ejemplo 15 que usaba el mismo aglutinante pero sin dispersante y/o retardante del endurecimiento.

10 En los ejemplos 91 a 98 que usaban solo un acelerador del endurecimiento, puesto que una parte de los materiales endureció durante el amasado en todos los casos, se tomaron materiales de partes no curadas y después se curaron para fabricar probetas para la medición de la resistencia a la flexión y el ensayo de corrosión rotatorio.

15 En los ejemplos 91 a 98, aumentó más la resistencia del curado después de 6 horas y 12 horas comparado con el ejemplo 15 que no incluía acelerador del endurecimiento, lo que aclaraba que los ejemplos 91 a 98 son superiores en términos de propiedad de desarrollo temprano de resistencia. Además, la cantidad de desgaste se hizo casi la misma en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria, lo que aclaraba que los ejemplos 91 a 98 eran excelentes en términos de resistencia a la escoria a una temperatura alta.

20 En los ejemplos 107 a 124 en los que se usó al menos un acelerador del endurecimiento y además se usó al menos un dispersante y un retardante del endurecimiento, independientemente de la cantidad reducida de agua añadida a los refractarios monolíticos, no se observó endurecimiento de los materiales en ninguno de los ejemplos durante el amasado y la fabricación de las probetas, y se pudieron fabricar probetas. Además, puesto que se usó un acelerador del endurecimiento, la resistencia a la flexión después de 6 horas y 12 horas aumentó comparado con los ejemplos 55 a 90 y 99 a 106, en los que se usaron el mismo aglutinante, dispersante y/o retardante del endurecimiento, lo que aclaraba que los ejemplos 107 a 124 son superiores en términos de propiedades de desarrollo temprano de resistencia.

25 Los ejemplos 55 a 124 obtuvieron resistencia a la flexión mayor en todos los tiempos de curado que los ejemplos comparativos 72 a 88, que se fabricaron usando un aglutinante que no incluía Sr como un componente del aglutinante y añadiendo al menos un tipo de dispersante, un retardante del endurecimiento y un acelerador del endurecimiento de la misma forma, lo que aclaraba que los ejemplos 55 a 124 son excelentes en términos de propiedad de desarrollo de resistencia del curado. En particular, la resistencia del curado después de curado de 6 horas era notablemente mayor comparada con los ejemplos comparativos, y la propiedad de desarrollo temprano de resistencia era excelente, y también la cantidad de desgaste en el ensayo de corrosión rotatorio usando escoria era claramente pequeña, lo que aclaraba que los ejemplos 55 a 124 son excelentes en términos de resistencia a la escoria a una temperatura alta.

35 Como se ha descrito antes, todos los ejemplos obtuvieron resistencia a la flexión del curado y resistencia a la escoria a 1600°C más satisfactorias que los ejemplos comparativos, los que aclaraba que la propiedad de desarrollo de resistencia del curado y la tolerancia en sitios que se ponen en contacto con hierro fundido o escoria mejoran.

40 Hasta ahora, se han descrito con detalle las realizaciones preferidas de la presente invención con referencia a los dibujos que acompañan, pero la presente invención no está limitada a dichos ejemplos, y por lo tanto cualquier persona con el conocimiento habitual en el campo técnico de la presente invención puede imaginar una variedad de modificaciones dentro del alcance técnico de la presente invención descrito en las reivindicaciones, y por lo tanto dichas modificaciones no debe considerarse que se apartan del alcance de la presente invención.

45 De acuerdo con el aglutinante para refractarios monolíticos según la presente invención, puesto que se puede obtener una mayor resistencia de los cuerpos endurecidos más rápido que el cemento de alúmina en la técnica convencional, se pueden esperar efectos de excelente propiedad de desarrollo de resistencia y mejora de la productividad acortando el tiempo de curado. Además, de acuerdo con el aglutinante para refractarios monolíticos según la presente invención, se pueden desarrollar los efectos de excelente resistencia a la corrosión a alta temperatura con respecto a la escoria, hierro fundido o similares, y de expansión de la vida útil de los refractarios monolíticos que revisten hornos usados a una temperatura alta.

Lista de símbolos de referencia

- 50 1 Refractario (probeta)
 2: Placa de protección
 3: Quemador
 4: Escoria
 5: Material de relleno

REIVINDICACIONES

1. Un aglutinante para refractarios monolíticos que comprende:
10% en masa o más de SrAl_2O_4 ;
opcionalmente 90% en masa o menos de Al_2O_3 ; e
- 5 impurezas inevitables como remanente,
en donde si las impurezas inevitables se convierten en óxidos, la cantidad total de los óxidos está limitada a 5% en masa o menos con respecto a la masa total del aglutinante para los refractarios monolíticos, y
el diámetro de cristalito del SrAl_2O_4 en el aglutinante para refractarios monolíticos es de 40 nm a 80 nm.
2. El aglutinante para refractarios monolíticos según la reivindicación 1,
- 10 en donde las impurezas inevitables incluyen al menos una seleccionada de SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , SrO y un aluminato de estroncio diferente del SrAl_2O_4 .
3. El aglutinante para refractarios monolíticos según la reivindicación 1 o 2,
en donde al menos se mezcla un dispersante o un retardante del endurecimiento en el aglutinante para refractarios monolíticos.
- 15 4. El aglutinante para refractarios monolíticos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
en donde la cantidad de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ mezclada como una de las impurezas inevitables en el aglutinante para refractarios monolíticos es 3 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de SrAl_2O_4 .
5. El aglutinante para refractarios monolíticos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- 20 en donde el SrAl_2O_4 está presente en una cantidad de 10% en masa a 60% en masa, y el Al_2O_3 está presente en una cantidad de 40% en masa a 90% en masa.
6. El aglutinante para refractarios monolíticos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
en donde el SrAl_2O_4 está presente en una cantidad de 20% en masa a 50% en masa, y el Al_2O_3 está presente en una cantidad de 50% en masa a 80% en masa.
7. Un refractario monolítico que comprende mezclar el aglutinante para refractarios monolíticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y un agregado refractario que incluye un polvo de alúmina ultrafino con un diámetro de partículas de 1 μm o menos.
- 25 8. El refractario monolítico según la reivindicación 7,
en donde la cantidad de aglutinante para refractarios monolíticos es de 0,2 partes en masa a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de una cantidad total del aglutinante para refractarios monolíticos y el agregado refractario.
- 30 9. El refractario monolítico según la reivindicación 7,
en donde la cantidad de aglutinante para refractarios monolíticos es de 0,5 partes en masa a 12 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de una cantidad total del aglutinante para refractarios monolíticos y el agregado refractario.
- 35 10. El refractario monolítico según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9,
en donde se añade al menos uno del dispersante, un retardante del endurecimiento y un acelerado del endurecimiento.
11. El refractario monolítico según la reivindicación 10,
en donde se añade además un acelerador del endurecimiento.
- 40 12. El refractario monolítico según la reivindicación 10 u 11,
en donde el dispersante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un dispersante basado en policarbonato, un dispersante basado en fosfato, oxiácido carboxílico, un dispersante basado en melamina, un dispersante basado en naftaleno, y un dispersante basado en ácido lignosulfónico; el acelerador del endurecimiento es al menos sal de litio o aluminato; y

el retardante del endurecimiento es al menos del grupo del ácido bórico o silicofluoruro.

13. Un método de construcción de refractarios monolíticos que comprende mezclar y amasar el aglutinante para refractarios monolíticos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y un agregado refractario que incluye un polvo de alúmina ultrafino con un diámetro de partículas de $1\ \mu\text{m}$ o menos, para obtener un refractario monolítico, y construir el refractario monolítico.

5

FIG. 1

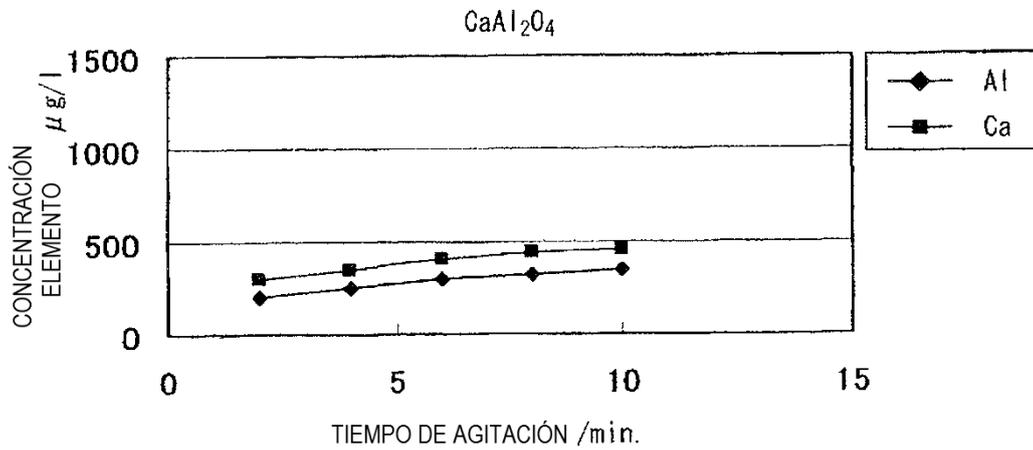


FIG. 2

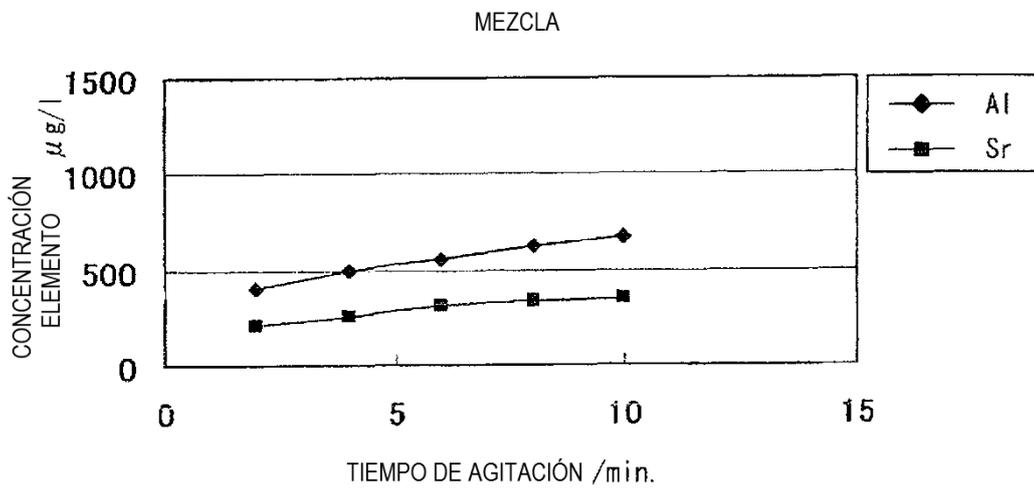


FIG. 3

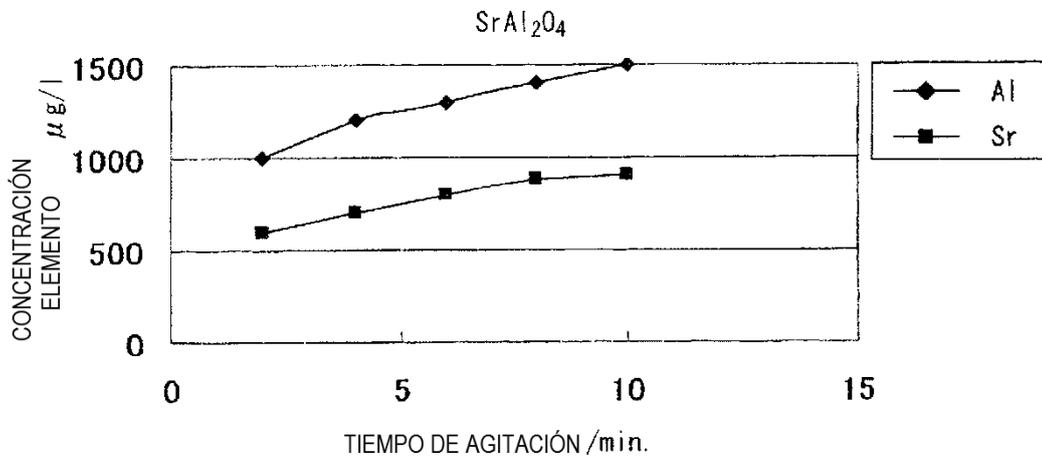


FIG. 4

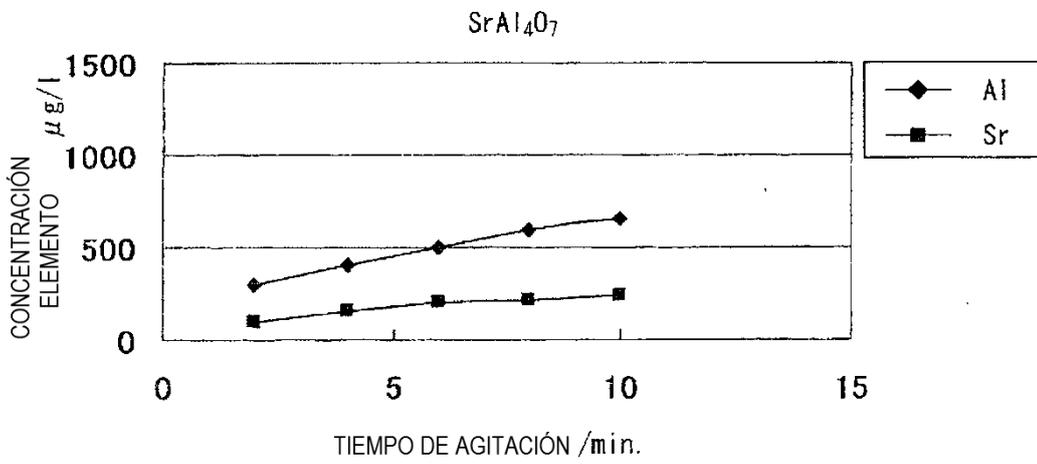


FIG. 5

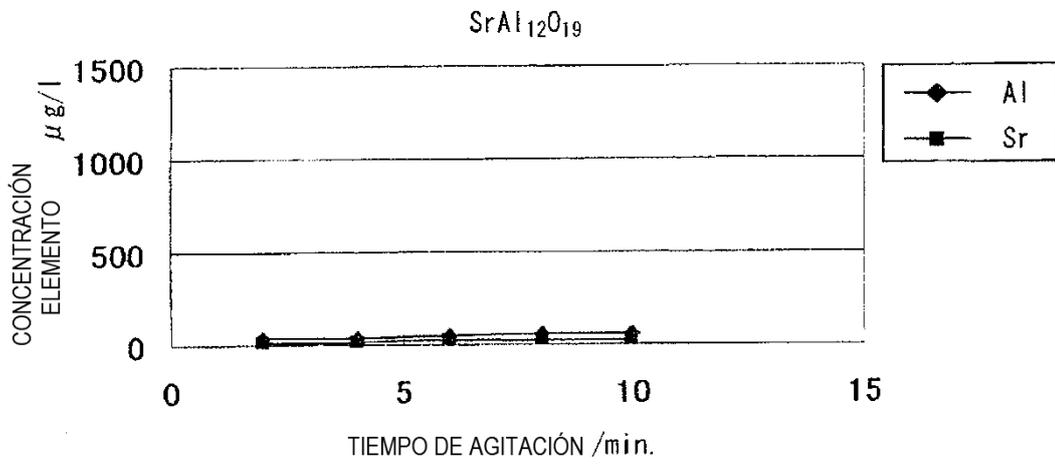


FIG. 6

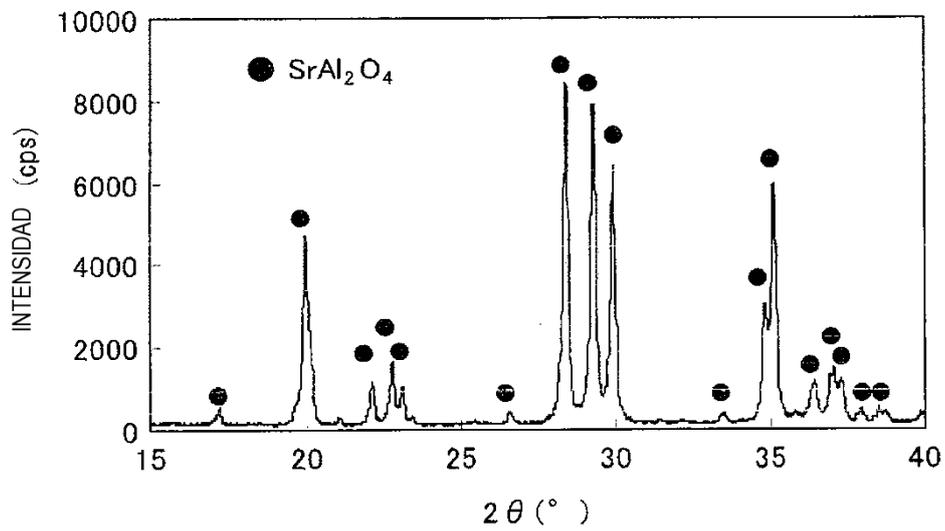


FIG. 7

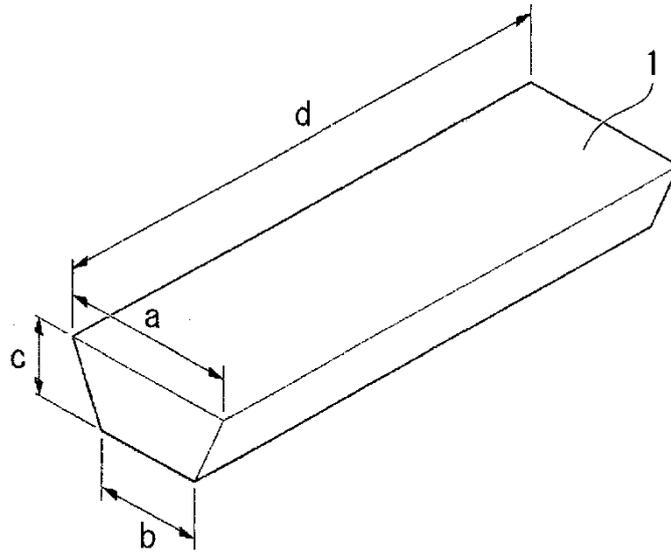


FIG. 8

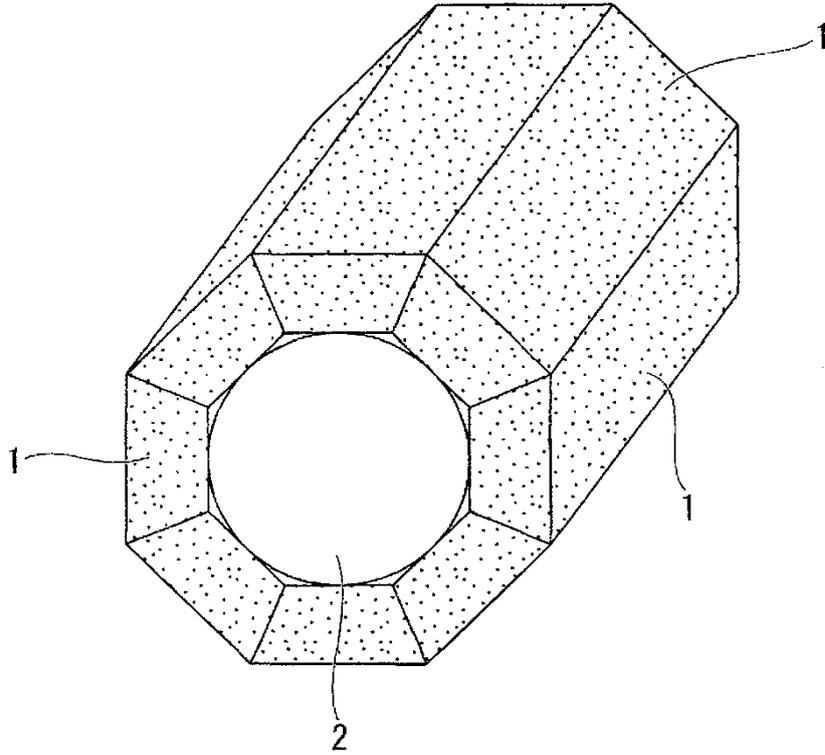


FIG. 9

