



УКРАЇНА

(19) UA (11) 91236 (13) C2  
(51) МПК (2009)  
C04B 35/185 (2006.01)  
C04B 35/106 (2006.01)  
C04B 35/66

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПЕЧЕНИЙ ВОГНЕТРИВКИЙ ПРОДУКТ, ЯКИЙ МАЄ ПОКРАЩЕНУ ТЕРМОСТІЙКІСТЬ

1

(21) а200803782  
(22) 25.09.2006  
(24) 12.07.2010  
(86) PCT/FR2006/002180, 25.09.2006  
(31) 05 09814  
(32) 26.09.2005  
(33) FR  
(46) 12.07.2010, Бюл.№ 13, 2010 р.  
(72) АВЕДІКЯН РІШАР, FR, БОБО МІШЕЛЬ, FR, ШАМПЬОН ТІБО, FR, І КРІСТІАН, FR  
(73) СЕН-ГОБЕН СОНТР ДЕ РОШЕРШ Е Д'ЕТЮД ІРОПЕН, FR  
(56) UA 46113, C2, 15.05.2002  
UA 16363, A1, 2908.1997  
US 4290814, A, 22.09.1981  
US 4646950, A, 03.03.1987  
JP 6080477, A, 22.03.1994  
JP 2002220290, A, 09.08.2002  
(57) 1. Вогнетривкий спечений продукт у формі блока, який має нижчезазначений середній хімічний склад, зазначений у ваг. % відносно оксидів:  
 $20 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 90$   
 $2 \leq \text{SiO}_2 < 30$   
 $3 < \text{ZrO}_2 < 50$   
 $0 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < 0,5$ ,  
цей продукт включає від 17 до 85 % гранул муліту-діоксиду цирконію і принаймні 1 % гранул муліту-діоксиду цирконію має розмір 0,3 мм або менше.  
2. Вогнетривкий продукт за п. 1, який містить більш ніж 19 % та менш ніж 60 % гранул муліту-діоксиду цирконію у ваг. % відносно оксидів.  
3. Вогнетривкий продукт за п. 1, який містить більш ніж 24 та менш ніж 50 % гранул муліту-діоксиду цирконію у ваг. % відносно оксидів.  
4. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який містить щонайменше 10 % та щонайбільше 33 %  $\text{ZrO}_2$  у ваг. % відносно оксидів.  
5. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який містить щонайбільше 18 %  $\text{SiO}_2$  у ваг. % відносно оксидів.  
6. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який містить щонайменше 50 % та щонайбільше 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у ваг. % відносно оксидів.  
7. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, у якому сумарний вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,

2

$\text{ZrO}_2$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  у ваг. % відносно оксидів складає 94% або більше.  
8. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який містить більш ніж 19 % та менш ніж 50 % гранул муліту-діоксиду цирконію, принаймні 10 %  $\text{ZrO}_2$  і менш ніж 0,5 %  $\text{MgO}$  у ваг. % відносно оксидів.  
9. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який містить менш ніж 0,5 %  $\text{MgO}$  у ваг. % відносно оксидів.  
10. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, виготовлений способом, який передбачає такі послідовні стадії:  
а) приготування відповідної початкової суміші,  
б) виливання згаданої початкової суміші у форму або ущільнення її за допомогою вібрування і/або пресування, і/або трамбування згаданої початкової суміші у формі для формування попередньої заготовки,  
с) видалення згаданої попередньої заготовки з форми,  
д) висушування згаданої попередньої заготовки,  
е) обпалювання згаданої попередньої заготовки при температурі від 1300 до 1800 °C.  
11. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який спікають перед розміщенням у робоче положення.  
12. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який містить більш ніж 99 ваг. % оксидів.  
13. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який не містить металевих волокон і/або металевих волокон.  
14. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, у якому розмір гранули муліту-діоксиду цирконію становить від 0 до 3 мм.  
15. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який містить у ваг. % відносно оксидів щонайменше 3 % та менш ніж 22 % гранул муліту-діоксиду цирконію розміром 0,7 мм або менше, і/або містить у ваг. % відносно оксидів щонайменше 1 % гранул муліту-діоксиду цирконію розміром 0,3 мм або менше.  
16. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який містить щонайменше 1 %  $\text{MgO}$  у ваг. % відносно оксидів.

(13) C2  
(11) 91236  
(19) UA

17. Вогнетривкий продукт за будь-яким із попередніх пунктів, який вже спечений перед його поміщенням в робоче положення або інсталяцією.
18. Застосування вогнетривкого продукту за будь-яким із пп. 1-17 як вогнетривкої частини певної

форми для формування розплавленого скла або як вогнетривкої плитки чи вогнетривкого внутрішнього покриття.

Даний винахід стосується оригінального спеченого вогнетривкого продукту, який має покращену термостійкість.

Серед вогнетривких продуктів можна відокремити сплавлені відлиті та спечені продукти.

На відміну від спечених продуктів, у сплавлених відлитих продуктів кристалізовані гранули найчастіше зв'язані міжгранулярною склоподібною фазою. Тому проблеми, які постають з приводу спечених та сплавлених відлитих продуктів, а також технічні рішення з метою їх розв'язання, є відмінними. Суміш, підготовлена для виробництва сплавлених відлитих продуктів, таким чином не є априорі придатною для використання як суміш для виробництва спечених продуктів, і навпаки.

Залежно від їхнього хімічного складу і способу приготування спечені продукти мають широкий спектр промислового використання.

Прикладами спечених продуктів можуть бути зокрема продукти на основі оксидів алюмінію, цирконію та кремнію, які зазвичай називають АЦК, а також так звані алюміній-оксидні продукти, які використовуються, зокрема, у деяких ділянках плавильних печей.

Продукти, подібні до описаних у патенті FR 2552756 на ім'я компанії "Emhart Industries", є загалом придатними для такого застосування. Такі продукти, як BPAL, ZA33 та ZIRAL, які виготовляє і продає компанія Saint-Gobain SefPro, також мають високий ступінь придатності і на сьогодні широко використовуються у певних ділянках плавильних печей.

З патенту EP 0404610 відомі вогнетривкі суміші, що містять моноклінний діоксид цирконію, з яких можна отримати продукти з надзвичайно високою термостійкістю.

Проте склоробна або енергогенеруюча галузі промисловості потребують вогнетривких продуктів з іще вищим рівнем термостійкості.

Тому задачею цього винаходу є створення вогнетривкого матеріалу з підвищеною термостійкістю та механічною міцністю при високих температурах, корозійною стійкістю та пористістю подібними до тих, які мають сучасні вогнетривкі продукти, або кращими.

Згідно з винаходом, цієї задачі досягають шляхом одержання спечених вогнетривких продуктів, які мають нижчезазначений середній хімічний склад, зазначений у ваг.% відносно оксидів:

$20\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 90\%$

$2\% < \text{SiO}_2 < 30\%$

$3\% < \text{ZrO}_2 < 50\%$

$0\% \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 < 0,5\%$ ,

який характеризується тим, що він включає від 17 до 85% гранул муліту-двоокису цирконію у ваг.% відносно оксидів.

Як показано нижче, спечений вогнетривкий продукт винаходу демонструє підвищену термостійкість.

Відповідно до винаходу продукт переважно має одну або більше таких вибірових характеристик:

- Сумарний вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  у ваг.% відносно оксидів складає 94% або більше, переважно 98% або більше. Вважають, що за цих умов наявність інших оксидів не спричинює істотної зміни отриманих результатів.

- Продукт відповідно до винаходу містить у ваг.% відносно оксидів більш ніж 19%, переважно більш ніж 24%, навіть більш переважно більш ніж 30% та/або менш ніж 60%, та більш переважно менш ніж 50% муліту-двоокису цирконію.

- Продукт відповідно до винаходу містить у ваг.% відносно оксидів щонайменше 10% та/або щонайбільше 33%  $\text{ZrO}_2$ .

- Продукт відповідно до винаходу містить у ваг.% відносно оксидів щонайменше 6% та/або щонайбільше 18%  $\text{SiO}_2$ .

- Продукт відповідно до винаходу містить у ваг.% відносно оксидів щонайменше 50% та/або щонайбільше 80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Продукт відповідно до винаходу містить більш ніж 99 ваг.%, переважно головним чином 100% оксидів. З цієї метою переважно усі речовини, які використовують у початковій суміші, це оксиди, за винятком добавок, необхідних на фазі формування.

- В одному втіленні продукт відповідно до даного винаходу містить менше ніж 0,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , і переважно зовсім його не містить, або містить мікрокількість  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Це тому, що цей оксид при певних видах застосування є небажаною домішкою, зокрема у випадку, коли блок відповідно до винаходу контактує з певними видами розплавленого скла. Зокрема, він може спричинити зниження якості розплавленого скла внаслідок явищ утворення бульбашок або плям.

- Як початкова суміш, так і сам продукт, відповідно до винаходу, не містять металевого кремнію, в усякому випадку якщо продукт відповідно до винаходу призначений для використання при виробництві скла, оскільки металевий кремній не є придатним для такого використання. З цієї ж причини продукт відповідно до винаходу переважно не містить металевих волокон.

- Розмір гранули муліту-двоокису цирконію становить від 0 до 3 мм. Продукт відповідно до винаходу переважно містить у ваг.% відносно оксидів щонайменше 3%, переважно 4% та більш переважно менш ніж 22%, переважно менш ніж 10% та переважно менш ніж 6% гранул муліту-двоокису цирконію розміром 0,7 мм чи менше.

- Продукт відповідно до винаходу переважно містить у ваг.% відносно оксидів щонайменше 1%, переважно щонайменше 1,5% гранул муліту-діоксицирконію розміром 0,3 мм або менше. Це приводить до значного підвищення термостійкості.

- Продукт відповідно до винаходу містить менше, ніж 1 ваг.% MgO у ваг.% відносно оксидів, і переважно не містить MgO, за винятком домішок цієї речовини, тобто у кількостях, менших за 0,5% та переважно менше, ніж 0,2%.

- Продукт відповідно до винаходу є вже спеченим перед його розташуванням в робочому положенні або встановленні, тобто він не є спеченим in situ.

Даний винахід також стосується застосування вогнетривкого продукту відповідно до винаходу, зокрема використання фасонної вогнетривкої частини, призначеної для формування розплавленого скла, як витратного шару або вогнетривкого внутрішнього покриття, зокрема у камері згоряння як частині промислового обладнання.

Під «гранулою муліту-діоксицирконію» мають на увазі вогнетривку гранулу, виготовлену шляхом спікання або сплавлення з отриманням хімічної сполуки, яка має хімічний склад, до якого як основні компоненти входять оксид алюмінію ( $Al_2O_3$ ), кремнезем ( $SiO_2$ ), та двоокис цирконію ( $ZrO_2$ ), де кремнезем і окис алюмінію перебувають у формі  $2 SiO_2-3 Al_2O_3$  (муліт). Таким чином, окис алюмінію ( $Al_2O_3$ ), кремнезем ( $SiO_2$ ) та діоксид цирконію ( $ZrO_2$ ) є за вагою трьома головними складовими гранули муліту-діоксицирконію.

Термін «розмір гранули» стосується її найбільшої величини. Вважають, що, за визначенням, розмір «гранули» менший за 4 мм.

В ході виробництва вогнетривкого продукту у формі спеченого блоку, тобто продукту, сформована частина якого була спечена перед його розташуванням у робочому положенні, можна використовувати процес, який передбачає такі кроки:

- а) підготовка початкової суміші;
- б) виливання згаданої суміші у форму або ущільнення її шляхом вібрації та/або пресування та/або трамбування згаданої суміші всередині форми для отримання попередньої заготовки;
- в) видалення вказаної попередньої заготовки з форми;
- г) висушування згаданої попередньої форми, переважно на повітрі або в атмосфері з контрольованою вологістю, так, щоб залишкова вологість у попередній заготовці залишалася в діапазоні від 0 до 0,5%;

е) обпалення згаданої попередньої заготовки у окислювальній атмосфері при температурі в діапазоні від 1300 до 1800°C з отриманням спеченого вогнетривкого блоку відповідно до винаходу.

Стадії а)-е) є стадіями, які прийнято здійснювати при виробництві спечених продуктів.

На стадії а) початкову суміш готують з різноманітних сировинних матеріалів, хімічний склад і гранулометричний розподіл яких може відрізнятися. Відповідно до винаходу, вона містить у ваг.% відносно вогнетривких оксидів від 17 до 85% гранул муліту-діоксицирконію, а також будь-які інші матеріали, які дозволяють отримати бажану загальну сполуку, такі як пластинчатий оксид алю-

мінію, електросплавлений корунд, циркон, оксид хрому, зокрема спечений у формі шамоту, електросплавлені матеріали, такі як матеріали на основі  $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ , оксид алюмінію, морений кремнезем, моноклінний та/або стабілізований діоксид цирконію, пігмент оксиду хрому і подібні.

Початкову суміш визначають таким чином, щоб продукт, отриманий після стадії е) відповідав цьому винаходу та пізніше мав одну або переважно кілька переважних характеристик продукту відповідно до винаходу.

Початкова суміш переважно містить у ваг.% відносно оксидів, щонайменше 1%, переважно щонайменше 1,5% гранул муліту-діоксицирконію розміром 0,3 мм або менше. Ці гранули можуть додаватися будь-якого придатного гранулометричного класу, зокрема від 0 до 0,7 мм, від 0 до 0,3 мм або від 0 до 0,15 мм, але не обмежуючись ними.

Початкова суміш може також мати одну або більше добавок у формі частинок для надання початковій суміші достатньої пластичності під час стадії формування б) а також для надання попередній заготовці, отриманій наприкінці стадії д), достатньої механічної міцності. Кількості добавок є необмежуваними. Зокрема, можна брати кількості, які прийнято використовувати у процесах спікання.

Певні оксиди можуть додаватися за допомогою добавок.

До необмежуваних прикладів добавок, придатних до використання, відносять:

- тимчасові органічні зв'язувальні речовини (тобто такі, що повністю або частково видаляють на стадіях висушування та спалення), такі як смоли, похідні целюлози або лігніну, такі як карбоксиметилцелюлоза, декстрин, полівінілові спирти тощо. Переважно, кількість тимчасової зв'язувальної речовини знаходиться в діапазоні від 0,1 до 6 ваг.% відносно суміші оксиду у формі частинок у початковій суміші.
- хімічні зв'язувальні речовини, такі як фосфорна кислота, монофосфат алюмінію тощо;
- гідралічні зв'язувальні речовини, такі як глиноземисті цементи, наприклад SECAR 71 або CaO глиноземного типу;
- дефлокулянти, такі як лужнометалеві поліфосфати або похідні метакрилату;
- промотори спікання, такі як діоксид титану (у пропорції, яка не перевищує приблизно 2% ваги сполуки) або гідрооксид магнію;
- допоміжні формувальні речовини, такі як стеарати магнію або кальцію;
- добавки на основі глини для полегшення утилізації та сприяння спіканню.

Ці добавки вводять оксид алюмінію та кремнезем а також кілька лужних оксидів або оксидів лужноземельних металів, чи навіть оксид заліза, відповідно до типу глини.

У разі, якщо вогнетривка суміш містить хімічну або гідралічну зв'язувальну речовину, вона стає бетоном, котрий, для прикладу, може бути використаний на практиці способом вібраційного лиття.

Переважно, початкова суміш містить менш ніж 1% MgO у ваг.% відносно оксидів, та більш переважно, не містить MgO, за винятком його вмісту у формі домішок а саме у кількості 0,5% або менше,

переважно менше, ніж 0,2%. Таким чином процес спрощується.

Для отримання вогнетривкого продукту відповідно до винаходу наприкінці стадії е), початкова суміш характеризується таким середнім хімічним складом у ваг.% відносно вогнетривких оксидів:

20%<Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><90%

2%<SiO<sub>2</sub><30%

3%<ZrO<sub>2</sub><50%

0%<Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><0,5%,

та містить від 17 до 85% гранул муліту-діоксиду цирконію у ваг.% відносно вогнетривких оксидів.

У початкову суміш також прийнято додавати воду.

Змішування різноманітних складників початкової суміші триває до моменту утворення достатньо однорідної початкової суміші.

На стадії b) суміш формують і розміщують у формі.

У разі якщо формування здійснюють шляхом пресування, придатним для непластичного матеріалу вважають спеціальний тиск у діапазоні від 400 до 800 кг/см<sup>2</sup>. Переважно застосовують одно-вісне або ізостатичне пресування, наприклад, з використанням гідравлічного пресу. Також переважно, якщо йому передують ручне або пневматичне та/або вібраційне ущільнення.

Висушування на стадії d) може бути здійснене при помірно високій температурі. Переважно, якщо воно здійснюватиметься у межах температурного діапазону від кімнатної температури до 200°C. Прийнято, щоб його тривалість була від 10 годин до одного тижня, в залежності від формату попередньої заготовки, поки вміст залишкової вологості попередньої заготовки не буде менший за 0,5%.

Після цього висушену попередню заготовку обпалюють (стадія е)) з метою її спікання. Процес спікання добре відомий фахівцям. Спікання аналогічне термічному зміцненню матеріалу. Зазвичай воно супроводжується зниженням пористості та зменшенням в розмірі.

Температура спікання залежить від складу початкової суміші, проте у більшості випадків придатною є температура від 1300 до 1800°C. Переважно, спікання здійснюють у окислювальній атмосфері, і більш переважно у повітрі, переважно в умовах атмосферного тиску. Період обпалювання тривалістю від 1 до 15 днів, згідно з яким обпалювання здійснюють, розміщуючи початкову суміш у холодну піч і виймають після її остигання, залежить від матеріалів а також від розміру та форми вогнетривких продуктів, які слід виготовити.

На стадії е) попередню форму перетворюють у вогнетривкий продукт відповідно до винаходу, який зокрема може бути використаний як фасонна вогнетривка частина для формування розплавленого скла або як вогнетривка плитка камери згоряння як частини промислового обладнання.

Попередню заготовку прийнято обпалювати у печі для спікання.

На відміну від продуктів, спечених in situ, тобто спечених після їх розміщення у робоче положення, наприклад після їх нанесення на стінку, яка має бути захищеною, блок відповідно до винаходу отримують шляхом обпалювання у печі згоряння,

щоб кожен з його боків нагрівався однаково, перед його розміщенням у робоче положення. Таким чином, це дозволяє уникнути будь-якої залежності температурного градієнта від розташування даної точки на зовнішній поверхні блока. На відміну від продуктів, спечених in situ, продукт відповідно до винаходу таким чином характеризується однорідною густиною та мікроструктурою по всьому об'єму, спричиняючи підвищену термостійкість, стійкість до корозії під впливом водяної пари, і корозії під впливом плавленого скла.

Вогнетривкі продукти відповідно до винаходу можна використовувати відразу або після їх монтування за допомогою відповідних температурних швів способами, відомими фахівцям у даній галузі. Фахівцям у цій галузі відомі також і способи визначення кількісних характеристик складників у вогнетривкому продукті. Зокрема, фахівцям відомо, що гранули муліту-діоксиду цирконію і оксиди Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, можна виявити як у початковій суміші, так і у спеченому вогнетривкому продукті. При однаковій кількості складників у спеченому вогнетривкому продукті склад початкової суміші може однак змінюватися залежно від тих кількостей та природи добавок, що є у згаданій суміші.

Далі щоб проілюструвати даний винахід подані такі необмежувані приклади.

Сировинні матеріали, які використовувалися у цих прикладах, були відібрані з:

- плавлених гранул муліту-діоксиду цирконію, що містять більш ніж 99% ZrO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> та 35% діоксиду цирконію переважно у моноклінній формі розміром від 0 до 3 мм;

- гранул розміром від 0 до 20 мм, отриманих шляхом подрібнення електросплавлених вогнетривких продуктів, таких як ER-1681 або ER-1711, які виготовляє і продає компанія Société Européenne des Produits Réfractaires. Ці продукти містять у ваг.% відносно оксидів від 32 до 54% ZrO<sub>2</sub>, від 36 до 51% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, від 2 до 16% SiO<sub>2</sub> та від 0,2 до 1,5% Na<sub>2</sub>O;

- гранул пластинчатого оксиду алюмінію, які містять більш ніж 99% оксиду алюмінію та мають розмір від 40 μm до 3,5 мм;

- сплавлених або спечених гранул муліту, наприклад, порошку, що містить 76,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 22,5% SiO<sub>2</sub> з розміром частинки від 0,7 до 3 мм;

- продуктів, що мають високий вміст діоксиду цирконію, такі як CS10 або CC10, які продає компанія Société Européenne des Produits Réfractaires. Ці продукти містять більш ніж 99% ZrO<sub>2</sub> та мають медіанний діаметр (D50) частинок діоксиду цирконію 3,5 μm;

- реактивного оксиду алюмінію або суміші реактивних оксидів алюмінію, що містять більш ніж 99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, з медіанним діаметром частинок реактивного оксиду алюмінію від 0,5 μm до 3 μm;

- електросплавленого оксиду алюмінію з розміром частинок від 0,04 до 0,5 мм;

- подрібненого оксиду кремнію, що продається компанією Société Européenne des Produits Réfractaires. Цей скловидний кремній містить більш ніж 93% оксиду кремнію(SiO<sub>2</sub>) і доступний у формі порошку з медіанним діаметром частинки до 1 μm;

- гідралічного бетону або суміші різноманітних цементів; перевага надається використанню цементу з високим вмістом оксиду алюмінію, такому як CA25 компанії Almatys. CA25 містить 78%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та 18%  $\text{CaO}$ ;

- циркону у формі піску або у ретельно мікро-подрібненій формі, який містить 35% кремнезему;  
- карбонату кальцію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  
- оксиду хрому,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , у формі пігменту, який містить більш ніж 99% оксиду хрому (III) та є доступним у формі порошку з медіанним розміром 2  $\mu\text{m}$ .

Спечені вогнетривкі блоки були виготовлені відповідно до вищеприведеного процесу.

На стадії а) сировинні матеріали були дозовані таким чином, щоб початкова суміш за вагою мала бажаний середній мінеральний хімічний склад, а потім була перемішана з використанням води та щонайменше одного диспергатора, такого як фосфат натрію.

Потім початкову суміш було вилито у форми для отримання попередньої заготовки зеленого кольору з достатньою механічною міцністю для подальшого впливу. Після цього її висушували протягом 12 годин при температурі 110°C. Врешті,

попередню заготовку спекли при температурі 1350 °C або 1630 °C для того, щоб отримати вогнетривкий блок.

З різних блоків бралися зразки для виготовлення пробних зразків у формі брусків розміром 125×25×25 мм.

З метою вимірювання термостійкості проводився стандартизований тест, відомий як PRE III.26/PRE/R.5.1/78. Цей тест дозволяє оцінити термостійкість, використовуючи показник відносної втрати міцності на згин (дельта MP) після одного чи більше циклів, кожен з яких складався з нагрівання тестового зразка від кімнатної температури (20°C) до максимальної температури T, яка становила 1200°C, з утриманням зразка у цій температурі протягом 30 хвилин і зануренням його у холодну воду.

MP - модуль руйнування.

У нижченаведених таблицях MP20 відповідає величині MP зразка при температурі 20°C перед будь-яким температурним циклом, а MP«х»цикл відповідає величині MP після «х» циклу(ів) температурного удару.

Склад тестових продуктів і їхні характеристики наведені у Таблиці 1.

Таблиця 1

	Гранули муліту-діоксиду цирконію (%)	Хімічний склад				MP20 (mPa)	MP«х»цикл (mPa)/дельта MP (% відносно MP20)	
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$		x=1	x=3
1*	0	76,1	11,5	11,0	/	20,8	6,0/71%	3,0/86%
2*	0	91,0	8,6	0	/	10,4	3,3/68%	3,0/71%
3*	16	79,7	7,5	11,5	/	17,5	6,3/64%	3,0/83%
4	20	79,6	7,6	11,6	/	18,8	8,9/53%	3,9/79%
5	20	53,3	16,7	27,9	1	31,7	13,3/58%	Немає даних
6	25	78,4	7,9	12,3	1	21,2	11,0/48%	5,8/72%
7	25	75,9	9,8	12,4	1	20,4	11,4/44%	Немає даних
8	25	74,4	9,2	14,9	1	21,8	12,4/43%	Немає даних
9	25	67,1	11,7	19,8	1	20,9	11,9/43%	Немає даних
10	35	52,8	16,9	28,2	1	32,4	17,5/46%	Немає даних
11	35	80,7	6,0	12,8	1	8,0	6,9/14%	5,2/35%
12	35	76,7	6,0	16,6	1	13,9	11,8/15%	8,6/38%
13	45	71,4	7,7	20,2	1	13,9	11,8/15%	8,6/38%
14	45	71,4	7,7	20,4	1	14,1	10,6/33%	9,0/36%
15	45	75,3	7,7	16,4	1	11,2	8,0/28%	5,6/50%
16	45	73,4	7,7	18,4	1	12,0	8,6/28%	5,7/52%
17	45	70,4	7,7	21,4	1	11,7	7,8/33%	6,1/48%
18	48	51,9	15,6	31,3	1	18,5	12,4/33%	Немає даних
19	54	50,8	17,6	29,4	1	26,3	17,1/35%	Немає даних
20*	0	87,0	0,4	/	12,0	33,2	1,5/95%	ламається/100%
21	22	75,0	4,0	8,0	12,0	12,2	5,6/54%	2,4/80%

\*: Приклади, що не входять до обсягу винаходу

Результати показують, що для значного підвищення термостійкості необхідно, щоб кількість гранул муліту-діоксиду цирконію у початковій суміші була більша за 17%.

Це тому, що поза цією межею можна відзначити, що зменшення MP є обмеженим та/або при 20°C величина MP є більшою.

Крім цього, було проведено тести для оцінки термостійкості після корозії водяною парою.

Таким чином, зразки тримали у печі під постійним потоком водяної пари. Після такої обробки до них застосували вищезгаданий тест на термостійкість. Результати наведені у Таблиці 2, де MPсве це величина MP зразків після корозії під впливом водяної пари, перед будь-яким циклом теплового удару.

Таблиця 2

Гранули муліту-діоксиду цирконію (%)	Хімічний склад (%)			MP20 (mPa)	MPcve (mPa)	MP«х»цикл (МПа/дельта MP (% відносно MPcve))
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>			x=1
0	91,1	8,6	0	11,9	9,9/17%	5,4/45%
45	71,4	7,7	20,4	13,9	9,0/33%	7,7/14%

Помічено, що продукти відповідно до винаходу мають підвищену термостійкість навіть після того, як їх було піддано корозії під впливом водяної пари.

Крім цього, у прикладах з 11 по 17 продукти демонструють стійкість до корозії під впливом

розплавленого скла, яка є як мінімум еквівалентною тій, яку мають еталонні продукти.

У наведеній нижче Таблиці 3 показані переваги гранул розміром менше 0,7 мм.

Таблиця 3

	Хімічний склад					Гранули муліту-діоксиду цирконію (%)*	Гранули муліту-діоксиду цирконію 0-0,7 мм (%)*	MP20 (mPa)	MP1цикл (mPa)/дельта MP (% відносно MP20)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
A	79,8	7,7	11,9	<0,1	/	20	0	17,4	7,9/55%
B	78,9	7,8	12,6	<0,1	/	20	0	21	10/52%
C	78,9	7,8	12,6	<0,1	/	20	4	20,7	10,5/49%
D	78,9	7,8	12,6	<0,1	/	20	4	20,3	10,5/48%
E	80,1	7,5	11,8	<0,1	/	25	0	17,4	7,9/55%
F	78,7	8	12,8	<0,1	/	25	5	20,9	11/47%

\*: зазначені процентні співвідношення за вагою відносно сукупної ваги композиції.

Порівняння прикладів A, B, C та D показує позитивний вплив тонкої подрібненості (0-0,7) на модуль міцності після температурного шоку та на дельта MP, зокрема після охолодження. Приклади E та F підтверджують це спостереження, причому перевага надається 5%-му вмісту гранул згаданого гранулометричного діапазону. Використовувані суміші гранул муліту-діоксиду цирконію розміром 0-0,7 мм містять зазвичай від 30 до 50% за вагою гранул діаметра, меншого за 0,3 мм. Тому зразок F містить від 1,5 до 2,5% гранул муліту-діоксиду цирконію відносно загальної маси композиції, при чому розмір гранули становить менше, ніж 0,3 мм. Також продукт відповідно до винаходу переважно містить щонайменше 1%, переважно щонайменше 1,5% гранул муліту-

діоксиду цирконію розміром 0,3 мм або менше у ваг.% відносно оксидів.

Крім цього, інші тести показали, що наявність щонайменше 0,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не впливає на позитивний ефект від додавання гранул муліту-діоксиду цирконію (див. приклади 20 і 21). Хоча це і не є переважним, продукт відповідно до винаходу таким чином переважно та на подив допускає високий вміст Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Крім цього, додавання Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> підвищує стійкість до корозії під впливом розплавленого скла, що є сприятливим.

Звичайно, вищезгадані втілення є лише прикладами, які можуть змінюватися, зокрема шляхом заміни технічних еквівалентів, не виходячи при цьому за межі даного винаходу.

В описі до патенту на винахід графічні зображення та текст подаються в редакції заявника

Комп'ютерна верстка О. Гапоненко

Підписне

Тираж 28 прим.

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601