



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98641** (13) **C2**
(51) МПК**C04B 35/107** (2006.01)**C04B 35/443** (2006.01)**C03B 5/237** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки:	а 2009 10691	(72) Винахідник(и):	Кабоді Ізабель (FR), Гобіль Мішель (FR)
(22) Дата подання заявки:	22.04.2008	(73) Власник(и):	СЕН-ГОБЕН СОНТР ДЕ РОШЕРШ Е Д'ЕТЮД ІРОПЕН, "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie, France (FR)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	11.06.2012	(74) Представник:	Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	0754635	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 5028572 A, 02.07.1991 EP 0354844 A, 14.02.1990
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	23.04.2007		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	FR		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.12.2009, Бюл.№ 24		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	11.06.2012, Бюл.№ 11		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/FR2008/050732, 22.04.2008		

(54) ВІДЛИТИЙ ВОГНЕТРИВКИЙ ПРОДУКТ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ**(57) Реферат:**

Винахід розкриває відлитий вогнетривкий продукт, який має наступний середній хімічний на основі оксидів, мас. %:

25 %<MgO<30 %

70 %<Al₂O₃<75 %

інші речовини: < 1 %.

Продукт застосовують у регенераторах, з'єднаних з піччю для плавлення натрієво-кальцієвого силікатного скла, яка працює при відновлювальних умовах.

UA 98641 C2

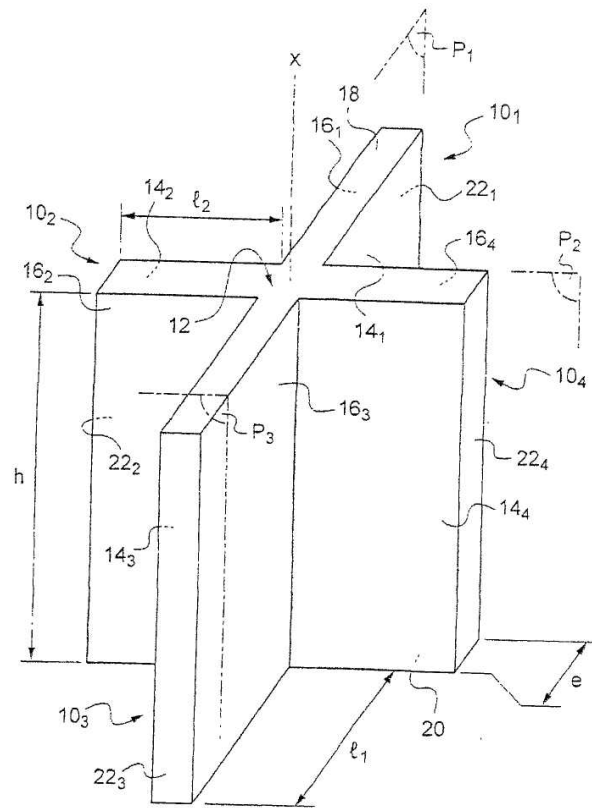


Fig.1

Винахід належить до відлитого вогнетривкого продукту з високим вмістом оксиду алюмінію і до застосування згаданого продукту як елементу в конструкції насадки для регенераторів, зокрема в насадці для регенераторів скловарних печей.

Вогнетривкі продукти включають відлиті продукти і спечені продукти.

5 Спечені продукти одержуються змішуванням придатних вихідних матеріалів, потім формуванням суміші з одержанням заготовки і відпалюванням одержаної заготовки при температурі і протягом часу, достатніх для спікання заготовки.

10 Проблеми, які пов'язані із спеченими продуктами і з відлитими продуктами у їх відповідних застосуваннях, і технічні рішення, передбачені для їх вирішення, головним чином різні. Більше того, через великі відмінності у способах виробництва, композиція, яка розробляється для виготовлення спеченого продукту, а рiогi належним чином не змінюється для виготовлення відлитого продукту і навпаки.

15 Відлиті продукти, які інколи називаються "електросплавлені продукти", одержуються плавленням суміші відповідних вихідних матеріалів в дуговій електропечі або використанням будь-якого іншого способу, який придатний для таких продуктів. Розплав потім заливається у форму і одержаний продукт контролюваним чином охолоджується.

20 Більшість "полуменевих" скловарних печей, тобто тих, які використовують газові або паливні пальники як джерела енергії, оснащуються регенераторами. Такі регенератори є послідовністю камер, облицьованих керамічними елементами, які формують насадку і дозволяють відбирати і віддавати теплоту в залежності від циклу. Головним чином, гарячі гази або випари, що виділяються з працюючої печі, надходить до насадки крізь верхню частину регенератора і віддають свою теплову енергію насадці. Під час цього періоду, холодне повітря подається до дна іншої насадки, нагрітої під час попереднього циклу, для відбору теплової енергії; таке гаряче повітря виходить з верхньої частини насадки, де воно подається до пальників печі для спалювання палива за кращих умов. Елементи, які створюють насадку, виконують таку функцію

25 попеременно і повинні, таким чином, мати дуже гарну стійкість до теплового удару. Керамічні елементи, які утворюють насадку, можуть мати різні форми і описуються у французьких патентах FR 2 142 624, FR 2 248 748 і, наприклад, FR 2 635 372.

30 Відлиті продукти, які застосовуються для виготовлення елементів насадки, головним чином виготовлені з композиції AZS (суміш оксид алюмінію-діоксид цирконію-діоксид кремнію) або з алюмінійвмісних композицій.

Відомо, що продукти, які містять великі кількості оксиду алюмінію і називаються "алюмінійвмісні продукти", мають найкращу стійкість до високих температур і, таким чином, використовуються головним чином у верхніх частинах насадки.

35 Однак, основні зміни відбуваються за робочих умов, використовуваних у скловарних печах. Приклад, який можна згадати, є зростаюче використання газоподібних палив як заміна рідким паливам, одержаних з нафти, зокрема у скловарних печах для виготовлення телевізійних екранів. Більше того, робочі умови у печах для одержання натрієво-кальцієвого-силікатного скла змінюються з досяганням умов, які мають відновлювальну природу. Такі зміни в роботі печі роблять випари більш агресивними по відношенню до вогнетривких продуктів, розміщених в регенераторах. Зокрема, явище корозії нижніх частин насадки спостерігається після осадження шляхом конденсації лужних речовин, специфічних для роботи у відновлювальній атмосфері (зокрема NaOH, KOH у вільній формі, і подібного). Сьогоднішні алюмінійвмісні або AZS вогнетривкі продукти не мають достатньої стійкості до такого типу зміни.

45 Окрім того, патент США US A 2 019 208, поданий 16.12.1933, описує вогнетривкі продукти, одержані з суміші оксиду алюмінію та оксиду магнію, які містять 2 % - 10 % оксиду магнію і мають гарну стійкість до температурних змін. Однак, такі продукти страждають від проблем промислової реалізації.

50 Окрім того, компанія SEPR виготовляє і продає на ринку продукт ER5312RX, який містить приблизно 87,5 % Al_2O_3 , 4,5 % Na_2O і 8 % MgO . Кристалографічний аналіз ER5312RX показує головним чином "beta triple prime alumina". Хоча такий продукт має чудову стійкість до корозії від дії лужних парів, повинно бути бажаним додатково покращити його поведінку за певних досить бажаних робочих умов, зокрема у відновлювальних атмосферах, тобто, які містять і надлишок CO та лужні речовини, тобто які містять пару NaOH.

55 Документ FR A 2 853 897 описує відлиті алюмінійвмісні вогнетривкі продукти, які містять 0,4 % - 2,5 % оксиду магнію. Такі продукти мають кращу стійкість до корозії від дії лужних речовин, проте їх поведінка все ще є незадовільною за певних умов, зокрема за умова відновлення, тобто при наявності надлишку CO і лужних речовин, тобто при вмісті пари NaOH.

Таким чином, існує потреба у новому відлитому вогнетривкому продукті з покращеною стійкістю до корозії від дії лужних конденсатів і, більш точно, до конденсатів вільного NaOH, і який має гарну стійкість до температурних змін.

Представлений винахід націлений на задоволення цієї потреби.

5 Більш точно, винахід надає відлитий вогнетривкий продукт, який має наступний середній хімічний склад у масових відсотках на основі оксидів:

25 % < MgO < 30 %;

70 % < Al₂O₃ < 75 %;

інші речовини: < 1 %.

10 Як можна побачити більш детально в решті опису, вогнетривкі продукти винаходу мають високу стійкість до корозії від дії лужних речовин і до теплових ударів. Вони, таким чином, ідеальні для використання в регенераторі для скловарної печі, яка працює за умов відновлення, зокрема для формування елементів насадки.

15 Переважно, продукт згідно з винаходом також має одну або більшу кількість наступних довільних характеристик:

"інші речовини" є домішками, зокрема Na₂O, CaO, SiO₂ і Fe₂O₃;

оксиди становлять більше ніж 99,9 % маси продукту, переважно приблизно 100 % маси продукту;

вміст Al₂O₃ є таким, що 70,5 % < Al₂O₃ і/або Al₂O₃ < 74 %, або Al₂O₃ < 73 %;

20 вміст MgO є таким, що 26 % < MgO або 27,5 % < MgO і/або MgO < 29 %;

вміст SiO₂ є таким, що SiO₂ < 0,5 %, переважно SiO₂ ≤ 0,2 % або навіть SiO₂ ≤ 0,15 %;

вміст CaO є таким, що CaO < 0,6 %, переважно CaO ≤ 0,4 %;

вміст Na₂O є таким, що Na₂O < 0,4 % або Na₂O ≤ 0,2 %;

25 загальна пористість становить більше ніж 10 %, переважно більше ніж 15 % і/або менше ніж 30 %, переважно менше ніж 25 %;

пористість продукту утворена порами, принаймні деякі з яких, і переважно по суті усі згадані пори, є трубчастими по формі;

згадані трубчасті пори мають переважну орієнтацію;

30 переважна орієнтація трубчастих пор співпадає з напрямом, по суті перпендикулярним до фронту тверднення (або паралельно напрямку переміщення фронту тверднення); для продуктів, які мають відгалужені елементи, товщина яких мала по відношенню до їх довжини і висоти, причому трубчасті пори на цих відгалужених елементах, таким чином, мають переважну орієнтацію в напрямі, перпендикулярному до їх бічних поверхонь, які переважно передбачені для контактування з газовими струменями;

35 діаметр трубчастих пор лежить в інтервалі від 1 міліметра [мм] до 5 мм; зокрема там, де це потрібно, на відгалужених елементах продукту;

діаметр більше ніж 80 % кількості трубчастих пор становить менше ніж 2 мм;

продукт містить більше ніж 97 мас. % шпінелі;

згадана шпінель переважно має форму стовпчастих кристалів;

40 згадані стовпчасті кристали шпінелі мають переважну орієнтацію;

переважна орієнтація кристалів співпадає з напрямом, по суті перпендикулярним до фронту тверднення;

розмір кристалів шпінелі, зокрема на відстані від оболонки, становить більше ніж 0,1 мм і може досягати 15 мм;

45 розмір кристалів шпінелі збільшується з віддаленням від оболонки продукту, тобто від його зовнішньої поверхні;

продукт має принаймні три відгалужені елементи;

продукт має певну кількість відгалужених елементів висотою (h), яка становить 100 мм - 600 мм, і/або довжиною (ℓ), яка становить 10 мм - 600 мм, і/або товщиною (e), яка становить 15 мм - 60 мм, переважно 20 мм - 50 мм, при цьому висота і/або довжина, і/або товщина по

50 можливості є різними в залежності від розглядуваного відгалуженого елемента;

у відгалужених елементах продукту пори розподілені однорідно;

продукт згідно з винаходом є монолітом;

продукт згідно з винаходом є хрестоподібним;

55 продукт важить більше ніж 1 кг, переважно більше ніж 5 кг;

продукт виготовляється у формі, яка повинна мати певну кількість частин;

принаймні деякі з поверхонь продукту згідно з винаходом, які повинні контактувати з гарячими газами або випарами, і переважно усі згадані поверхні, мають перешкоди або "складки".

Винахід також надає спосіб виготовлення вогнетривкого продукту згідно з винаходом, у якому послідовно:

- a) змішують вихідні матеріали для формування вихідної суміші;
 - b) плавлять згадану вихідну суміш для одержання розплавленого матеріалу;
 - 5 c) заливають і здійснюють тверднення згаданого розплавленого матеріалу шляхом охолодження для одержання вогнетривкого продукту;
- який відрізняється тим, що згадані вихідні матеріали вибирають у такий спосіб, що згаданий вогнетривкий продукт є продуктом згідно з винаходом.

10 Переважно, оксиди MgO і Al_2O_3 додають систематично і методично у такий спосіб, щоб гарантувати кількості, необхідні для одержання продукту згідно з винаходом.

Переважно, партія розплавленого матеріалу перемішується перед литтям у форму, зокрема завдяки електричній дузі або барботуванню за допомогою окислювального газу.

Винахід також передбачає застосування вогнетривкого продукту згідно з винаходом у регенераторі, зокрема в регенераторі для скловарної печі, і, більш точно, як елемент в насадці 15 таких регенераторів. Переважно, продукт згідно з винаходом використовується як елемент в частині згаданої насадки, крізь який охолоджені гази або випари виходять з насадки і/або за допомогою якого повітря, яке нагрівається, надходить у згадану насадку. Переважно, продукт використовується як елемент у нижній частині згаданої насадки.

20 Зокрема, винахід передбачає застосування вогнетривкого продукту згідно з винаходом як елемента насадки для регенератора, з'єднаного з піччю для плавлення натрієво-кальцієво-силікатного скла, яка працює за умов відновлення.

Короткий опис фігур

Інші характеристики і переваги винаходу стануть очевидними з наступного опису і з вивчення супровідних креслень, на яких:

25 Фігури 1 і 2 є видами в перспективі прикладів вогнетривких продуктів винаходу;

Фігура 3 зображає картинку оптичного мікроскопу (Reichert Polyvar 2) поперечного перерізу в площині P3, зображений на Фігурі 1, проведений по середині висоти від оболонки (справа на Фігурі 3) в напрямі до центральної частини вогнетривкого продукту згідно з винаходом, при 30 цьому довжина кожної вертикальної білої лінії відповідає 500 мікрометрам (мкм); і

Фігура 4 зображає фотографію поздовжнього перерізу у площині P1 вогнетривкого продукту згідно з винаходом, зображений на Фігурі 1, при цьому переріз проходить крізь два відгалужених елемента 10₁ і 10₃ і крізь центральну частину 12, разом з деталлю цієї фотографії.

Визначення

35 Термін "лужна корозія" означає корозію, яка є результатом конденсації лужних газів. Прикладом, який можна згадати, є корозія від випарів з плавлення содово-поташного скла, які, коли вміст сірки у випарах є низьким і/або умови є відновлювальними, підсилюють конденсацію речовин, таких як NaOH або KOH, у нижній частині насадки. Відсутність сірки або умов відновлення перешкоджає формуванню речовин, таких як Na₂SO₄ або K₂SO₄. Таким чином, спостерігається явище корозії рідкої фази вогнетривких продуктів.

40 Термін "домішки" означає неминучі складові, які неминуче вводяться з вихідними матеріалами або одержуються в результаті реакцій з такими складовими. Домішки не є необхідними складовими, а просто допустимими.

Термін "розмір пор" означає їх максимальний розмір. Розмір пор вимірюється шляхом аналізу зображень поверхні продуктів.

45 "Розмір" кристалу визначається його найбільшим розміром, вимірним в площині спостереження відшліфованого перерізу.

"Нижня частина" насадки регенератора означає 5-15 нижніх ступенів, тобто, найнижчі ступені насадки. Головним чином, нижня частина насадки складається з 10 нижніх ступенів.

50 "Оболонка" є зовнішньою частиною продукту, яка контактує з формою і має товщину приблизно 250 мкм.

"Розплавлений матеріал" є рідкою масою. Рідка маса може містити деякі тверді частинки, але в кількості, яка не достатня для надання їм можливості надавати згаданий масі структуру. Головним чином, кількість твердих частинок (гетерогенне утворення центрів кристалізації) становить менше ніж 5 мас. %, найчастіше менше ніж 2 мас. %.

55 Якщо не зазначено нічого іншого, то використовувані в описі і у формулі винаходу відсотки завжди є масовими на основі оксидів.

Детальний опис варіанта виконання

Продукт згідно з винаходом може виготовлятися з використанням способів звичайного застосування для виготовлення відлитих вогнетривких керамічних матеріалів. Способи, описані

в документі FR A 1 208 577 або FR A 2 058 527, на які тут робиться посилання, є придатними. Зокрема, спосіб може включати вищезгадані етапи а) - с).

На етапі а), вихідні матеріали вибираються так, щоб гарантувати вміст оксидів в кінцевому продукті у відповідності з винаходом.

5 На етапі b), плавлення переважно здійснюється шляхом поєднання досить довгої електричної дуги, яка не здійснює відновлення, та перемішування, яке сприяє повторному окисленню продуктів.

10 Для мінімізації формування друз з металічним зовнішнім виглядом і для уникнення формування тріщин або волосяних тріщин в кінцевому продукті, плавлення переважно здійснюють за окислювальних умов.

Переважно, використовується спосіб плавлення електричною дугою, наприклад спосіб плавлення довгою електричною дугою, описаний у французькому патенті FR A 1 208 577 і додаткових патентах під номерами 75893 і 82310, на які тут робиться посилання.

15 Спосіб полягає у застосуванні дугової електропечі, у якій дуга проходить між завантаженим матеріалом і принаймні одним електродом, який відокремлений від завантаженого матеріалу, і у регулюванні довжини дуги так, щоб її відновлювальна дія зводилася до мінімуму з одночасним збереженням окислювальної атмосфери над розплавленим матеріалом, і в помішуванні згаданого розплавленого матеріалу або за допомогою самої дуги або барботуванням за допомогою окислювального газу (наприклад повітря або кисню). Потім розплавлений матеріал 20 заливають у форму, переважно за одну операцію лиття. Операція лиття переважно триває менше ніж 30 секунд, більш переважно менше ніж 20 секунд, зокрема для виготовлення елементів насадки регенератора. По суті увесь розплавлений матеріал, залитий у форму, головним чином принаймні його 90 мас. % або навіть принаймні 95 мас. %, в кінці операції лиття все ще перебуває у розплавленому стані.

25 Переважно, форма виготовляється з металу і переважно охолоджується для досягання високої швидкості тверднення і великого температурного градієнта між центральною частиною і зовнішньою поверхнею продукту.

Лиття розплавленого матеріалу переважно дозволяє виготовляти складні форми; рідкий розплавлений матеріал може заповнювати будь-які порожнини, які, наприклад, передбачені для 30 формування складок або рельєфів на поверхні кінцевого продукту. Лиття розплавленого матеріалу також дозволяє одержувати продукти, які мають декілька відгалужених елементів.

Мала в'язкість розплавленого матеріалу означає, що він може належним чином заповнювати форму, повністю заповнюючи усі її нерівності або порожнини. Таким чином, переважно можна надійним чином одержувати ділянки з рельєфом малих розмірів. Окрім того, 35 продукт має чисту форму.

Розплавлений матеріал також означає, що продукти можуть виготовлятися з малою пористістю, типово з пористістю менше ніж 30 %, переважно менше ніж 25 %.

40 Лиття розплавленого матеріалу також означає, що можуть використовуватися форми, які мають в перерізі принаймні один профіль, який відрізняється від профілю, що розширюється, або прямого профілю. Зокрема, це означає, що можуть використовуватися форми, які не дозволяють твердому продукту виходити крізь їх отвір, крізь який вводився розплавлений матеріал, тобто, форми, які обов'язково складаються з певної кількості частин.

Переважно, форма має певну кількість частин. Переважно, це означає, що на поверхні кінцевого продукту можуть створюватися рельєфні ділянки і порожнини і, більш переважно, на 45 будь-якій одній з лицьових поверхонь або навіть на усіх лицьових поверхонь кінцевого продукту.

На етапі с), продукт може вийматися з форми перед повним затвердінням введенного у форму розплавленого матеріалу. Таким чином, переважно, охолодження і тверднення тривають більш однорідно, не обов'язково у відпалювальній печі.

50 Переважно, виймання з форми здійснюється менше ніж за 1 годину, переважно менше ніж за 30 хвилин, переважно менше ніж за 5 хвилин після лиття розплавленого матеріалу у форму.

Зокрема, у площині поперечного перерізу фронт тверднення переважно містить контур форми, який по суті ідентичний з контуром продукту, головним чином на периферії продукту. Як приклад, для хрестоподібного продукту фронт тверднення переважно має форму, яка також є хрестоподібною у площині поперечного розрізу.

55 Швидке охолодження у формі, потім швидке виймання з форми перед повним твердненням переважно менше ніж через 5 хвилин після лиття розплавленого матеріалу у форму, переважно призводить до формування стовпчастих кристалів з переважною орієнтацією в напрямі, по суті перпендикулярному до фронту тверднення, зокрема для вищеописаних продуктів, які мають декілька відгалужених елементів.

Переважно, порожнина використовуваної форми компліментарна по формі до форми продукту, який повинен виготовлятися. Виготовлений продукт є, таким чином, монолітним, тобто, він утворений єдиною відлитою частиною без застосування адгезиву, розрізів і збирання.

Як можна побачити на Фігурі 1, продукт згідно з винаходом може бути хрестоподібним, тобто, мати чотири відгалужені елементи або "крила", 10_1 , 10_2 , 10_3 і 10_4 .

Переважно, чотири відгалужені елементи 10_1 , 10_2 , 10_3 і 10_4 виходять з центральної частини 12 осі X і переважно формують пари, які орієнтовані під прямими кутами, при цьому відгалужені елементи 10_1 і 10_3 розташовані у площині P1, а відгалужені елементи 10_2 і 10_4 знаходяться у площині P2, яка перпендикулярна до площини P1.

В решті опису, індекс і використовується для головним чином позначення відповідних ділянок чотирьох відгалужених елементів 10_i , 10_1 , 10_2 , 10_3 і 10_4 .

Переважно, кожен відгалужений елемент має основну форму прямокутного паралелепіпеда. Бічні поверхні 14_i і 16_i відгалужених елементів, які повинні контактувати з струменями газоподібної текучої субстанції, яка проходить крізь регенератор, переважно по суті паралельні вісі X.

Довжина " ℓ " відгалужених елементів може лежати в інтервалі від 10 мм до 600 мм і їх довжина може відрізнятися одна від іншої. Зокрема, довжина " ℓ_1 " відгалужених елементів 10_1 і 10_3 , які лежать у площині P1, може відрізнятися від довжини " ℓ_2 " відгалужених елементів 10_2 і 10_4 , які лежать у площині P2. Довжина " ℓ_2 " переважно більше ніж в 1,5 рази більша за довжину " ℓ_1 " і/або менше ніж в 3 рази, або навіть менше ніж в 2,5 рази більша за довжину " ℓ_1 ". Зокрема, відношення довжини " ℓ_2 " до довжини " ℓ_1 " може становити приблизно 2.

Підтверджено, що вищеописана хрестоподібна форма є особливо вигідною для полегшення операцій збирання насадки, а також для гарантії статичної стійкості насадки.

В одному варіанті виконання, який не зображений, бічні поверхні 14_i і 16_i різних відгалужених елементів мають перешкоди або "складки", переважно типу, описаного в документі EP A 0 354 844, на який тут робиться посилання. Переважно, ці перешкоди можуть підсилювати обміни між вогнетривкими продуктами винаходу і газами, які протікають в регенераторі.

Висота "h" відгалужених елементів переважно однакова незалежно від розглядуваного відгалуженого елемента. Вона переважно становить 100 мм - 600 мм.

Подібним чином, товщина "e" відгалуженого елемента переважно ідентична незалежно від розглядуваного відгалуженого елемента. Переважно, товщина "e" становить більше ніж 15 мм, переважно більше ніж 20 мм і/або менше ніж 60 мм, ще переважно більше ніж 50 мм.

Переважно, верхня поверхня 18 і нижня поверхня 20 продукту згідно з винаходом по суті паралельні і перпендикулярні до бічних поверхонь 14_i і 16_i , а також переважно по суті перпендикулярні до торцевих поверхонь 22, відгалужених елементів 10_i .

Хоча вищеописана хрестоподібна форма є переважною, винахід не обмежується нею. Зокрема, продукт винаходу може мати форму "подвійного хреста", як це показано на Фігурі 2. Ця форма відповідає з'єднанню за допомогою торцевих поверхонь 22, двох хрестоподібних продуктів, як це зображено на Фігурі 1. Переважно, такий продукт, однак, одержується формуванням у формі для лиття з порожниною у формі подвійного хреста.

Також можуть передбачатися інші форми. Зокрема, продукт згідно з винаходом може бути трубчастим, сторони якого визначають форму поперечного перерізу, тобто у площині, перпендикулярній напрямку газового потоку, тобто є квадратним, п'ятикутним, шестикутним або, наприклад, восьмикутним. Товщина у поперечному перерізі переважно по суті стала вздовж сторони продукту.

Переважно, відношення h/e висоти до товщини принаймні однієї сторони, переважно усіх сторін продукту і/або принаймні одного відгалуженого елемента, переважно усіх відгалужених елементів, становить більше ніж 5, переважно більше ніж 8, переважно більше ніж 10.

Також переважно, відношення ℓ/e довжини до товщини принаймні однієї сторони, переважно усіх сторін продукту і/або принаймні одного відгалуженого елемента, переважно усіх відгалужених елементів, становить більше ніж 2, переважно більше ніж 3.

Таблиця 1 нижче наводить результати досліджень. Досліджені тестові продукти, які не є обмежувальними, надані з ціллю ілюстрації винаходу.

Використовувались наступні вихідні матеріали:

Оксид алюмінію AC44, який продається компанією Pechiney і містить в середньому 99,5 % Al_2O_3 (Na_2O : 3700 частин на мільйон (ppm), SiO_2 : 100 ppm, CaO : 160 ppm, Fe_2O_3 : 120 ppm);

оксид алюмінію AR75, який продається компанією Pechiney і містить в середньому 99,4 % Al_2O_3 (Na_2O : 2700 ppm, SiO_2 : 100 ppm, CaO : 160 ppm, Fe_2O_3 : 110 ppm);

оксид магнію NEDMAG 99, який продається компанією Nedmag Industries і містить більше ніж 99 % MgO.

Суміші вихідних матеріалів плавлять з використанням традиційного способу плавлення в дуговій печі, як це описано, наприклад, в документі FR A 1 208 577 або в документі FR A 2 058 527, потім заливали у форму (наприклад з використанням способу, описаного в документі FR A 2 088 185) для одержання хрестоподібних частин (типу Х4), придатних для функціонування як елементи регенератора. Ці частини мають хрестоподібну форму з чотирма відгалуженими елементами, кожен з яких має висоту 420 мм, довжину 130 мм і товщину 30 мм.

Середній хімічний аналіз одержаних продуктів наданий в Таблиці 1 у масових відсотках на основі оксидів.

Термін "інші" означає будь-які речовини, відмінні від Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , Na_2O , CaO і ZrO_2 .

Частина Прикладу 1 Таблиці 1 є продуктом ER1682RX, який виготовляється і продається компанією SEPR. Він містить приблизно 50 % Al_2O_3 , 32,0 % ZrO_2 і 15,6 % SiO_2 . Його кристалографічний аналіз виявляє приблизно 47 % корунду, 21 % скловидної фази і 32 % діоксиду цирконію. Частина Прикладу 2 Таблиці 1 є продуктом ER5312RX, згаданим у вступній частині опису. Приклад 3 містить 97,6 % Al_2O_3 , 1,7 % MgO і 0,5 % SiO_2 . Його кристалографічний аналіз виявляє приблизно 6 % шпінелі, 1 % скловидної фази і 93 % корунду.

Таблиця 1

Частина	Al_2O_3 + "інші"	MgO	SiO_2	Na_2O	CaO	ZrO_2	Кількість дефектів	Пористість	Тест А	Тест В	Тест С
1*	51,30	0,00	15,60	1,10		32,0	0	14	S, F	D	C
2*	87,50	7,5	0,5	4,5			0	14	F	C	D
3*	97,6	1,7	0,5	0,2			0	20	S	D	I
4*	75,2	24,6	0,18	0,17	0,22	0,05	1	ND	S	ND	ND
5	73,2	26,3	0,10	0,10	0,2	<0,05	1	15	A	ND	I
6	72,4	27,5	0,13	0,15	0,24	<0,02	0	16	A	ND	I
7*	71,4	27,5	0,8	0,05	0,25	0,05	0	ND	S	ND	D
8	72,0	27,6	0,07	0,09	0,3	0,1	0	21	A	A	I
9	71,6	28,1	<0,05	<0,05	0,23	0,20	0	31	A	A	I
10	71,1	28,6	<0,02	<0,02	0,24	0,05	0	26	A	ND	I
11	70,1	28,9	<0,02	<0,02	0,24	0,05	0	ND	A	A	I
12	70,4	29,3	<0,02	0,07	0,25	0,01	1	15	A	ND	I
13	70,2	29,5	<0,02	0,06	0,25	<0,01	1	18	A	ND	I
14	69,7	30,0	<0,02	0,05	0,24	<0,01	1	13	A	ND	I
15*	68,7	31,0	<0,02	0,03	0,26	0,05	5	34	ND	ND	I

*: не потрапляє в об'єм винаходу.

Для кожного прикладу, індикатор придатності одержувався підрахунком кількості дефектів (тріщин і/або зламаних кутів). Виготовлення вважається прийнятним, якщо виявляється один або декілька дефектів.

Для моделювання застосування і корозійної атмосфери в присутності температурного градієнту, зразки (розміри 15×30×80 мм) бралися з хрестоподібних частин, а потім оцінювалися з використанням наступного тесту А: зразки поміщали у триметрову полумєнову нагрівальну піч та температурним градієнтом по довжині, який змінювався від 1300 °C (сторона пальника) до 700 °C (сторона витяжного каналу), і який передбачався для відтворення зміни між нижньою частиною і верхньою частиною насадки регенератора. Зразки поміщали в зону конденсації лужного матеріалу. Лужний розчин, який містить 10 % (масових) Na_2SO_4 , безперервно вводили (один літр за годину) для відтворення лужної атмосфери.

Остання вказує зовнішній вигляд продукту після тесту: S відповідає набуханню (збільшенню об'єму більше ніж на 5 %) зразка, F відповідає появі тріщин і А вказує відсутність набухання або розтріскування, і, таким чином, відповідає гарній поведінці. ND означає "не визначений" і відповідає зразкам, які не проходили тест А.

Схильність до змін температури у зразку визначається з використанням тесту В, який полягає у підданні зразків, які вже пройшли тест А, 50 тепловим циклам. Кожен цикл включав підвищення температури з 900 °C до 1350 °C, яка потім знижувалась до 900 °C. Остання вказує зовнішній вигляд продукту після тесту: D вказує руйнування зразка, С відповідає наявності тріщин і А вказує відсутність розтріскування, і, таким чином, відповідає гарній поведінці. ND означає "не визначений" і відповідає зразкам, які не проходили тест В.

Стійкість до корозії частин для застосування в екстремальних умовах і/або протягом дуже довгого терміну визначали шляхом гартування зразків (розміри 15×15×100 мм) у чистому рідкому NaOH при температурі 980 °C (тест С). Остання вказує зовнішній вигляд продукту після 20 хвилин тестування: І відповідає незачепленому зразку, D вказує початок руйнування і С відповідає повному руйнуванню матеріалу.

Наступні величини можуть встановлюватися з Таблиці 1:

Коли вміст оксиду магнію (MgO) становить більше ніж 30 %, реалізація далі не гарантується. Це ймовірно є наслідком формування периклазової фази (вільний оксид магнію). Реалізація особливо гарна для вмістів оксиду магнію 27,5 % - 29 %.

Також можна відзначити (Приклад 4*), що коли вміст оксиду магнію становить менше ніж 26 %, то стійкість до тесту А по суті погіршувалась. Це погіршення ймовірно є наслідком нижчого вмісту шпінелі, наслідком переваги вільного корунду, який, під час використання, може швидше руйнуватися.

Продукти винаходу є тільки продуктами для ілюстрації гарної поведінки для обох тестів А і С.

Не бажаючи обмежуватися цією теорією, відмінна поведінка продуктів винаходу могла б пояснюватися низькою іонною провідністю, пов'язаною з присутністю великої кількості кристалів шпінелі. Кристали шпінелі фактично повинні переноситися хімічним чином важче, а ніж кристали корунду. Більше того, форма кристалів (стовпчасті кристали), а також розміщення кристалів (налягання кристалів) в частинах повинні індукувати чудову когезію між ними, навіть після хімічного впливу.

Можна також зазначити (Приклад 7*), що кількість матеріалів, відмінних від Al_2O_3 і MgO, зокрема вміст діоксиду кремнію, повинна бути обмеженою, оскільки ці інші матеріали призводять до погіршення результатів тестів А і С.

Деталь Прикладу 8 розрізалась вздовж площин Р1 і Р3 по середині товщини. Фотографії з фігур 3 і 4 бралися з цих перерізів.

Фотографії показують, що вогнетривкий продукт має мікроструктуру, яка є чудовою.

Як можна побачити на Фігурі 3, продукт має пори 50, які є видовженими по формі і називаються "трубчастими", при цьому уся пористість переважно становить більше ніж 10 % і менше ніж 25 %. Діаметр трубчастих пор становить від 1 мм до 5 мм на відгалужених елементах продукту, тобто в стороні від усадкової пори 52 (яка простягається по суті вздовж осі Х хрестоподібного продукту так, як це показано на Фігурі 1) і в стороні від периферійної зони, яка відповідає оболонці продукту. Більше ніж 80 % кількості трубчастих пор мають діаметр менше ніж 2 мм.

На подив, трубчасті пори мають переважну орієнтацію в напрямі, по суті перпендикулярному до головного напрямку F фронту тверднення (і паралельно напрямку D переміщення цього фронту тверднення). Завдяки продуктам, які мають відгалужені елементи, які відносно тонкі по відношенню до довжини і висоти, трубчасті пори у відгалужених елементах, таким чином, мають переважну орієнтацію в напрямі, перпендикулярному до бічних сторін 16, відгалужених елементів.

Як можна побачити на Фігурі 4, трубчасті пори розподілені по усьому об'єму відгалужених елементів за виключенням оболонки. Цей розподіл по суті однорідний.

Окрім того, Фігура 3 показує, що продукт має стовпчасті кристали 60 шпінелі. Можна побачити, що стовпчасті кристали шпінелі мають переважну орієнтацію і простягаються у тому ж переважному напрямі що й трубчасті пори 50, тобто, в напрямі, по суті перпендикулярному до головного напрямку F фронту тверднення. Розмір кристалів шпінелі у відгалужених елементах в стороні від оболонки становить більше ніж 0,1 мм і може досягати 15 мм. Розмір кристалів шпінелі збільшується з віддаленням від зовнішньої поверхні продукту.

Фігура 4 також показує, що заповнення є гарним, тобто в деталі відсутні порожнини (порожнина є порожнім простором, принаймні один розмір якого більший за 15 мм).

Головним чином, пористість продуктів винаходу лежить в інтервалі 10 % - 30 % і розподілена в деталі квазіоднорідно. Переважно, пористість лежить в інтервалі 15 % - 25 %. Пористість приблизно 20 % вважається оптимальною.

Об'єм пор і їх однорідний розподіл переважно дозволяє продуктам винаходу ефективно узгоджуватися із змінами об'єму внаслідок змін температури навіть після впливу робочих умов лужної атмосфери.

Головним чином, можна також відзначити, що пори мають малі розміри (порядку 1 мм - 5 мм в діаметрі і порядку 1 мм для більшості пор).

Кристалографічний аналіз продуктів винаходу Прикладів 6, 8 і 9 показує більше ніж 97 % шпінелі ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$), кристали якої мають в стороні від оболонки розмір в інтервалі 100 мкм - 15 мм.

Приклад 13 головним чином утворений шпінеллю, а також слідами другої фази (периклаз). Присутність цих двох фаз є шкідливою для процесу виготовлення; вони поводять себе по різному під час фази охолодження і можуть призводити до появи тріщин.

Присутність сполук, відмінних від неминучих домішок, є небажаною. Зокрема, Na_2O , CaO , V_2O_5 , K_2O , Cr_2O_3 , TiO_2 і ZrO_2 повинні уникатися. Їх відповідні вмісти повинні переважно становити менше ніж 0,05 %.

Присутність оксиду хрому при наявності лужних випарів повинна призводити до формування шестивалентного хрому, який є особливо токсичним. Присутність оксиду титану у вихідних матеріалах повинна призводити до формування фази титанату алюмінію, до нанесення шкоди шпінельній фазі. Ця нестабільна титанатна фаза повинна сама по собі призводити до поганої поведінки під час теплового циклу. Присутність діоксиду цирконію повинна призводити до ущільнення продукту і не повинна зберігати бажану степінь пористості для продуктів винаходу.

Ясно, що винахід не обмежується описаними і зображеними варіантами виконання.

Як приклад, поверхні продукту згідно з винаходом, які перебувають в контакті з газами, можуть мати певну кількість перешкод для потоку газів, проте можуть бути також по суті рівними і проходити паралельно потоку газів.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Відлитий вогнетривкий продукт, який має наступний середній хімічний склад на основі оксидів, мас. %:

25 % MgO < 30 %;

70 % Al_2O_3 < 75 %;

інші речовини: < 1 %.

2. Продукт за п. 1, який **відрізняється** тим, що він містить принаймні 70,5 мас. % Al_2O_3 .

3. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить менше ніж 73 мас. % Al_2O_3 .

4. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить принаймні 27,5 мас. % MgO .

5. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить менше ніж 29 мас. % MgO .

6. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить менше ніж 0,5 мас. % SiO_2 .

7. Продукт за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що він містить менше ніж 0,2 мас. % SiO_2 .

8. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить вапно - CaO в кількості менше ніж 0,6 мас. % і/або Na_2O в кількості менше ніж 0,4 мас. %.

9. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить CaO в кількості 0,4 мас. % або менше і/або Na_2O в кількості 0,2 мас. % або менше.

10. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що має загальну пористість більше ніж 10 % і менше ніж 30 %.

11. Продукт за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що має загальну пористість більше ніж 15 % і менше ніж 25 %.

12. Пористий продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що принаймні частина його пористості утворена порами, які є трубчастими по формі.

13. Продукт за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що пористість утворена порами, які є трубчастими по формі.

14. Продукт за будь-якими із пп. 12-13, який **відрізняється** тим, що діаметр трубчастої пори становить 1-5 мм.

15. Продукт за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що більше ніж 80 % кількості трубчастих пор мають діаметр менше ніж 2 мм.

16. Продукт за будь-яким із пп. 12-15, який **відрізняється** тим, що трубчасті пори мають переважну орієнтацію в напрямі, перпендикулярному до фронту тверднення.

17. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить більше ніж 97 мас. % шпінелі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

18. Продукт за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що згадана шпінель має форму стовпчастих кристалів з переважною орієнтацією в напрямі, по суті, перпендикулярному до фронту тверднення.
- 5 19. Продукт за будь-яким із пп. 17-18, який **відрізняється** тим, що розмір кристалів шпінелі становить більше ніж 0,1 мм і менше ніж 15 мм.
20. Продукт за будь-яким із пп. 17-19, який **відрізняється** тим, що розмір кристалів шпінелі збільшується з віддаленням від його зовнішньої поверхні.
21. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що має відгалужені елементи висотою (h), яка становить 100-600 мм, і/або довжиною (ℓ), яка становить 10-600 мм, і/або товщиною (e), яка становить 15-60 мм.
- 10 22. Продукт за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що відношення h/e висоти до товщини принаймні одного відгалуженого елемента більше за 5 і/або відношення ℓ/e довжини до товщини принаймні одного відгалуженого елемента становить більше ніж 2.
23. Продукт за будь-яким із пп. 21-22, який **відрізняється** тим, що у його відгалужених елементах пори розподілені однорідно.
- 15 24. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він має форму хрестоподібної деталі.
25. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що принаймні деякі з його поверхонь, які повинні контактувати з гарячими газами або випарами, мають перешкоди.
- 20 26. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він виготовлений з використанням способу, який включає етап лиття розплавленого матеріалу у форму.
27. Продукт за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що форма виконана так, щоб уникати виходу згаданого продукту крізь її отвір, призначений для введення в нього розплавленого матеріалу.
- 25 28. Продукт за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що має наступний склад на основі оксидів, мас. %:
- 26 % < MgO < 30 %
- 70 % < Al₂O₃ < 74 %.
29. Застосування відлитого вогнетривкого продукту за будь-яким з попередніх пунктів, як
- 30 елемента регенератора печі.
30. Застосування за попереднім пунктом, яке **відрізняється** тим, що вогнетривкий продукт застосовують як елемент для нижньої частини насадки згаданого регенератора.
31. Застосування за будь-яким із пп. 29-30, яке **відрізняється** тим, що згаданий регенератор з'єднаний з піччю для виготовлення натрієво-кальцієвого-силікатного скла, яка працює при
- 35 відновлювальних умовах.

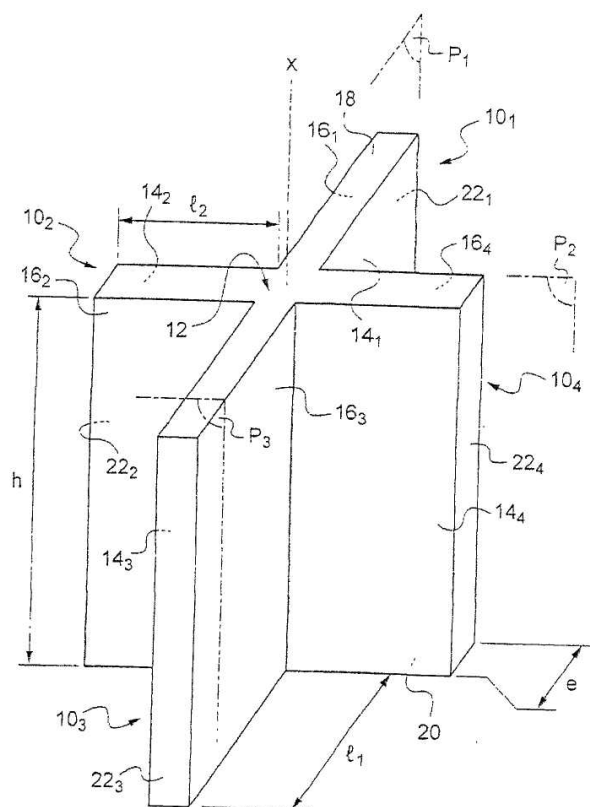


Fig.1

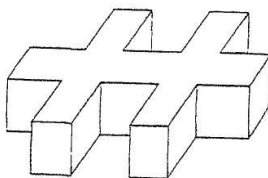


Fig.2

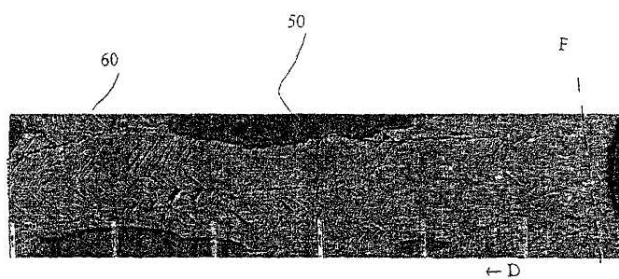
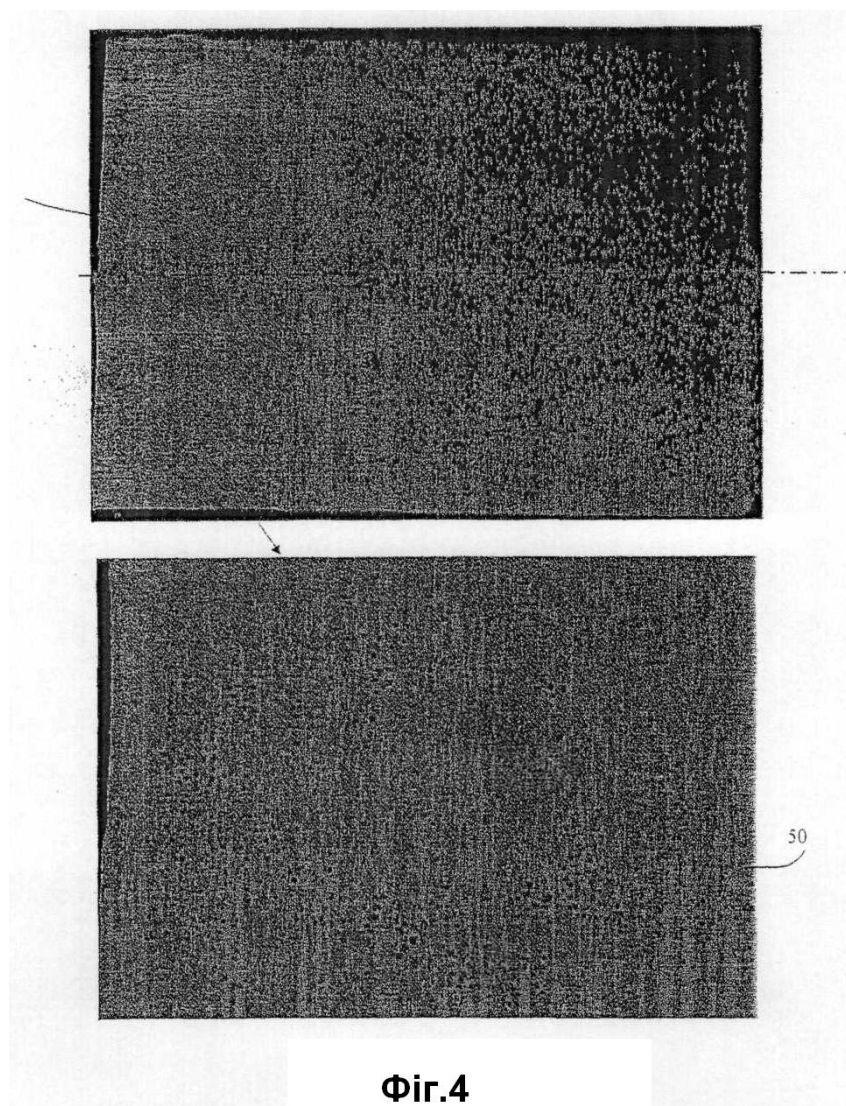


Fig.3



Комп'ютерна верстка М. Ломалова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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