

(19)



(10)

LT 4286 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

- (11) Patent numeris: **4286** (51) Int. Cl.⁶: **C04B 35/65**
C04B 35/14
F27D 1/16
- (21) Paraiškos numeris: **97-108**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1997 06 20**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 10 27**
- (45) Patent paskelbimo data: **1998 01 26**
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/BE95/00108**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1995 11 23**
- (85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1997 06 20**
- (31, 32, 33) Prioritetas: **9423984.5, 1994 11 28, GB**
9425927.2, 1994 12 22, GB
- (72) Išradėjas:
Jean-Pierre Meynckens, BE
Bernard Somerhausen, BE
- (73) Patent savininkas:
GLAVERBEL, Chaussee de La Hulpe 166, B-1170 Bruxelles, BE
- (74) Patentinis patikėtinis:
Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Silikatinės ugniai atsparios masės gamybos būdas

- (57) Referatas:

Išradimas skirtas kristalinės silikatinės ugniai atsparios masės, turinčios kristobalito, gamybos būdui, nukreipiant kietas ugniai atsparias daleles, kietas silicio daleles ir dujinį deguonį į paviršių tokiu būdu, kad reakcijos tarp silicio dalelių ir dujinio deguonies metu išsiskyrusi šiluma suformuoja koherentinę ugniai atsparią masę, turinčią kristobalito. Kietų ugniai atsparių dalelių sudėtyje yra silicio dioksido skaidraus stiklo pavidalu, o paviršius, į kurį jos nukreipiamos, yra įkaitintas mažiausiai iki 1000°C temperatūros. Šis būdas gali būti pritaikytas remontuoti in situ, t.y. buvimo vietoje aukštos temperatūros, tokios kaip stiklo gamybos, krosnis bei gaminti aukštos kokybės ugniai atsparias plytas.

Išradimas skirtas kristalinės silikatinės ugniai atsparios masės, turinčios kristobalito, gamybos būdui. Šis būdas gali būti pritaikytas gaminti masę, iš kurios gaminamos ugniai atsparios statybinės krosnių plytos ar blokai, arba atstatyti *in situ*, t.y. buvimo vietoje susidėvėjusį pramoninių krosnių, pavyzdžiui, stiklo gamybos krosnių, silikatinės ugniai atsparios medžiagos paviršių.

Ugniai atsparios masės gamyboje naudojama "keraminio suvirinimo" technologija, kurios metu kietų ugniai atsparių dalelių ir kietų degių metalo ar puslaidininkio, tokio, kaip aluminis ir silicis, kuro dalelių mišiniu yra padengiamas atstatomasis paviršius, po to šis sluoksnis paveikiamas prisotintu deguonimi dujomis, geriausiai - grynu deguonimi, ir išsiskyrusi paviršiuje kuro reakcijos šiluma suformuoja naują, koherentinę ugniai atsparią masę.

Toks "keraminis suvirinimas" yra aprašytas GB 1 330 894 ir GB 2 170 191. Koherentinė ugniai atspari masė suformuojama paviršiuje, padengiant pastarąjį ugniai atsparių ir degių dalelių mišiniu deguonies aplinkoje. Degios dalelės yra dalelės, kurių cheminė sudėtis ir granulometrija yra tokie, kad jos egzotermiškai reaguoja su deguonimi ir suformuoja ugniai atsparų oksidą, kartu atpalaiduodamos būtiną bent paviršiuje esančių ugniai atsparių dalelių išlydymui šilumą. Paviršius tinkamai ir saugiai padengiamas dalelėmis, naudojant deguonį kaip dalelių nešiklį. Tokiu būdu padengtame dalelėmis paviršiuje suformuojama koherentinė ugniai atspari masė.

Šie žinomi keraminio suvirinimo būdai gali būti panaudoti, gaminant ugniai atsparius gaminius, pavyzdžiui, tam tikros formos blokus, bet jie yra plačiausiai naudojami, formuojant dangas ar atstatant plytas ar sienas, ir ypač yra naudingi, atstatant ar sustiprinant egzistuojančias konstrukcijas, pavyzdžiui, stiklo krosnių ar aukštakrosnių sienas.

Šis būdas ypač tinka karšto posluoksnio paviršiaus atstatymui. Galima atstatyti susidėvėjusius paviršius, nekeičiant įrenginio darbinės temperatūros, o dažnai - net nestabdant krosnies. Tokia galimybė rekonstruoti veikiančią krosnį ypač naudinga stiklo gamyboje ir aukštakrosnėse, nes projektinis krosnies tarnavimo

laikas matuojamas metais, dažniausiai jis siekia 20 metų. Visą šį laiką krosnis veikia nepertraukiamai.

Keraminio suvirinimo mišinio sudėtis parinkta taip, kad būtų gauta atstatomoji masė, turinti panašią kaip ir pagrindinis ugniai atsparus sluoksnis cheminę sudėtį. Taip užtikrinamas naujos medžiagos suderinamumas su pagrindine medžiaga, virš kurios ji yra formuojama, bei patikimas sukibimas tarp jų.

Tačiau net ir parinkus panašią cheminę sudėtį gali iškilti problemų, susijusių su patikimu atstatomosios masės sukibimu su posluoksniu. Problema tampa dar aktualesnė, jei atstatytasis paviršius yra veikiamas labai aukštų temperatūrų, kaip, pavyzdžiui, stiklo rezervuaro skliautas. Šiuo atveju yra būtina aukšto lygio ugniai atspari medžiaga.

Negalima skaldyti atstatomosios masės. Stiklo gamybos pramonėje atskilęs masės gabaliukas gali įkristi į išlydytą stiklą ir suformuoti nepageidaujamas priemaišas, dėl kurių gali tekti keisti visą išlydyto stiklo įkrovą.

Buvo rasta, kad gali būti lengvai suformuotos turinčios kristobalito ypatingai atsparios ugniai masės iš kietos ugniai atsparių makrodalelių medžiagos, kuri tradiciškai buvo laikoma nesuderinama su pagrindo medžiaga. Ši medžiaga, kuri, remiantis šiuo išradimu, dabar gali būti sėkmingai naudojama atstatymui, yra skaidrus stiklas.

Šiame išradime aprašytas kristalinės silikatinės ugniai atsparios masės gamybos būdas, nukreipiant dujinį deguonį, kietas ugniai atsparias daleles ir kietas degias daleles, turinčias silicio dalelių, į paviršių tokiu būdu, kad įvyktų reakcija tarp degių dalelių ir dujinio deguonies, atpalaiduojanti ir atiduodanti šilumą paviršiui ir tuo būdu suformuojanti koherentinę ugniai atsparią masę, turinčią kristobalito, besiskiriantis tuo, kad į kietų ugniai atsparių dalelių sudėtį įeina silicio dioksidas skaidraus stiklo pavidalu ir kad paviršius, į kurį jos yra nukreipiamos, įkaitinamas mažiausiai iki 1000°C temperatūros.

Aukštos paviršiaus temperatūros dėka silicis, susiformavęs silicio dioksido dalelių degimo proceso metu, įterpiamas į kristalinę gardelę ugniai atsparioje masėje.

Kristalinė gardelė pagerina ugniai atsparios masės vidinį sukibimą ir jos sąvybę prikibti prie atstatomojo paviršiaus. Visi šie paaiškinimai yra tik hipotezės lygyje, tačiau išradimo privalumai yra akivaizdūs praktikoje.

Manoma, kad kristalinė gardelė veikia kaip ugniai atsparios masės rišiklis. Gardelė sutankina ir suriša masės struktūrą, pasižyminčią dideliu mechaniniu stiprumu. Jei procesas naudojamas atstatyti susidėvėjusį ugniai atsparų paviršių, kristalinė gardelė padengia paviršių ir prikimba prie jo.

Ugniai atsparių dalelių, dengiančių atstatomą paviršių, struktūra gali skirtis nuo rišklio fazės. Prikibimą prie paviršiaus užtikrina rišklio fazė.

Ugniai atspari masė, paveikta pačioje krosnyje esančia aukšta temperatūra, transformuojasi į kristobalitą. Tuo atveju, jei formuojama atskira ugniai atspari plyta ar blokas, išliejant masę į ruošinį, suformuota ugniai atspari masė išdeginama mažiausiai 1000°C temperatūroje. Aukšta krosnies temperatūra ir išdeginimas transformuoja likutinę stiklo fazę į kristobalitą.

Šis išradime aprašytasis būdas ypač gerai tinka remontuoti stiklo gamybos krosnis *in situ*, t.y. buvimo vietoje, nes jose visuomet būna labai aukštos temperatūros. Pavyzdžiui, skliauto paviršiaus temperatūra virš stiklo lydymo rezervuaro gali būti didesnė nei 1500°C.

Dalelių mišinys, kurį sudaro kietos degios dalelės ir kietos ugniai atspariai dalelės, turinčios skaidraus stiklo, gali būti panaudotos paviršių atstatymui žemesnėje nei 1000°C temperatūroje, jei mišinyje yra priedo, paminėto patentinėje paraiškoje GB 2 257 136.

Silicio dioksidas, naudojamas šiame išradime, turi būti labai grynas, jo grynumas (svorio dalimis) turi siekti mažiausiai 95%, geriausiu atveju - 99% gryno oksido. Gauta masė yra ypatingai atspari ugniai ir sumažina stiklo gamybos rezervuaro užteršimo riziką, jei kokio masės dalis įkristų į stiklą.

Šiame būde naudojamas skaidrus stiklas yra pusiau kieta ugniai atspari medžiaga, kuriai pirmenybė teikiama dėl to, kad ji yra lengvai gaunama ir jos grynumo laipsnis gali būti labai didelis.

Pageidautina, kad bendras silicio kiekis svorio dalimis neviršytų 15%. Taip apribojamas nesureagavusio kuro likutis suformuotoje ugniai atsparioje masėje, nes

didesnė nesureagavusio kuro dalis suformuotoje ugniai atsparioje masėje gali pabloginti jos kokybę.

Pageidautina, kad ugniai atsparių dalelių dydis neviršytų 4 mm, dar geriau - 2,5 mm. Tuomet yra lengviau tolygiai padengti paviršių milteliais. Taip pat pageidautina, kad ugniai atsparių dalelių granulimetrinis sklaidos koeficientas $f(G)$ būtų ne mažesnis nei 1,2. Šis koeficientas $f(G)$ priklauso nuo dalelių rūšies ir išreiškiamas formule:

$$f(G) = \frac{2(G_{80} - G_{20})}{(G_{80} + G_{20})},$$

kur G_{80} išreiškia tos rūšies dalelių 80% grūdėtumą, o G_{20} - 20% grūdėtumą.

Pageidautina, kad silicio dalelių skersmens vidurkis neviršytų 50 μm . Terminas "vidutinis dalelių skersmuo" reiškia, kad 50% dalelių turi mažesnę dydį, nei šis vidurkis.

Masės, gautos pagal šį išradimą, lydymosi taškas priartėja prie gryno silicio dioksido lydymosi taško. Plytos, pagamintos pagal šį išradimą, turi kristobalito struktūrą ir deformavimosi koeficientą $T_{0,5}$ pagal ISO standartą R1893 didesnę nei 1650°C. Tai prilygsta paprastų silicio dioksido plytų, pagamintų įprastu būdu, $T_{0,5}$, kuris siekia apie 1550°C. Ugniai atsparios plytos, susidedančios daugiausia iš stabilizuoto smarkiai kristobalizuoto kieto tirpalo (t.y. silicio dioksido, kuriame dalis Si pakeista Al su Ca ar Ca plius kiti katijonai), pagamintos, rekristalizuojant stiklą pagal US patentą 4 073 655, yra tinkamos naudoti iki 1250°C temperatūros.

Toliau išradimas iliustruojamas keliais pavyzdžiais. Tačiau reikia pabrėžti, kad išradimas nėra apribotas konkrečiais kiekiais ir procedūromis, aprašytomis juose.

1 Pavyzdys

Mišinys, kurį sudaro (svorio dalimis) 88% skaidraus stiklo dalelių, turinčių 99,7% grynumo silicio dioksido, ir 12% silicio dalelių, buvo nukreiptas gryno techninio deguonies srovėje į stiklo gamybos rezervuaro skliautą, siekiant suformuoti jo paviršiuje ugniai atsparią masę. Skliauto temperatūra siekė apie 1600°C. Maksimalus skaidraus stiklo dalelės dydis buvo 2 mm. Jo G_{80} buvo 950 μm , G_{20} - 225 μm , todėl dalelių granulimetrinis sklaidos koeficientas $f(G)$ sudarė 1,23.

Silicio dalelių vidutinis skersmuo siekė mažiau nei 45 μm , o lyginamasis paviršiaus plotas - tarp 2500 ir 8000 cm^2/g . Po šešių dienų suformuotos masės bandinys buvo išimtas analizei, kurios metu buvo nustatytos sekančios ypatybės:

Lydymosi taškas	1723 $^{\circ}\text{C}$
Struktūra	kristobalitas
$T_{0.5}$ (ISO R1893)	beveik 1700 $^{\circ}\text{C}$ *

* Plačiausiai naudojamų, įeinančių į skliauto sudėtį, pramoninių plytų (ugniai atsparios "HEPSIL SV" labai švaraus silicio dioksido plytos) $T_{0.5}$ lygus apie 1640 $^{\circ}\text{C}$.

2 Pavyzdys

Miltelių, turinčių tokią pačią sudėtį, kaip 1 Pavyzdyje, mišinys buvo nukreiptas pramoninio gyno deguonies srovėje į ruošinį taip, kad būtų suformuota plyta. Ruošinys buvo iš anksto įkaitintas iki 1600 $^{\circ}\text{C}$ temperatūros. Suformavus plytą, ji buvo išlaikyta 1450 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 6 dienas. Po to buvo atlikta plytos analizė ir rasta, kad jos lydymosi taškas, struktūra ir $T_{0.5}$ atitinka duomenis, gautus 1 Pavyzdyje paminėto bandinio analizės metu.

Plytos, pagamintos pagal 2 Pavyzdį, gali būti panaudotos be išankstinių atsargumo priemonių stiklo krosnių susidėvėjusiam skliautui atstatyti, jei reikalingas papildomas suvirinimas. Bet kuri kitos rūšies kristalinė silikatinė plyta, patalpinta į panašias sąlygas be išankstinių atsargumo priemonių, tokių, kaip rūpestingas išankstinis įkaitinimas, suskils.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kristalinės silikatinės ugniai atsparios masės gamybos būdas, apimantis dujinio deguonies, kietų ugniai atsparių dalelių ir kietų degių dalelių, turinčių silicio, nukreipimą į paviršių, reakcijos tarp degių dalelių ir dujinio deguonies vyksmą paviršiuje, kurios metu atpalaiduotos šilumos dėka suformuojama koherentinė ugniai atspari masė, turinti kristobalito, besiskiriantis tuo, kad į kietų ugniai atsparių dalelių sudėtį prideda silicio dioksido skaidraus stiklo pavidalu ir kad nukreipia jas į paviršių, kuriame temperatūra siekia mažiausiai 1000°C .
2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad išdegina paviršiuje suformuotą ugniai atsparią masę mažiausiai 1000°C temperatūroje.
3. Būdas pagal 1 ar 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad į kietų ugniai atsparių dalelių sudėtį prideda silicio dioksido, kurio grynumas svorio dalimis sudaro mažiausiai 95%.
4. Būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskiriantis tuo, kad į kietų ugniai atsparių dalelių sudėtį prideda silicio dioksido, kurio grynumas svorio dalimis sudaro mažiausiai 99%.
5. Būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskiriantis tuo, kad nustato bendrą silicio dioksido kiekį svorio dalimis taip, kad sudarytų ne mažiau kaip 15% bendro nukreiptų į paviršių dalelių svorio.
6. Būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskiriantis tuo, kad parenka silicio dioksido daleles taip, kad vidutinis silicio dioksido dalelių dydis būtų ne didesnis nei $50\text{ }\mu\text{m}$.
7. Būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskiriantis tuo, kad naudoja kietas ugniai atsparias daleles, tarp kurių nėra didesnių nei 4 mm dalelių.

8. Būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskiriantis tuo, kad ugniai atsparių dalelių granulimetrinis sklaidos koeficientas $f(G)$ yra ne mažesnis nei 1,2.
9. Ugniai atspari plyta, turinti kristobalito struktūrą, besiskirianti tuo, kad turi deformacijos koeficientą $T_{0,5}$ didesnį nei 1650°C ir kad yra pagaminta apibrėžties 2-8 punktuose išvardintais būdais.