

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035245**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2020.05.20**

**(21)** Номер заявки  
**201791809**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2016.03.07**

**(51)** Int. Cl. **C04B 35/01** (2006.01)  
**C03B 5/42** (2006.01)  
**C04B 35/101** (2006.01)  
**C04B 35/12** (2006.01)  
**C04B 35/14** (2006.01)  
**C04B 35/482** (2006.01)  
**F27D 1/16** (2006.01)  
**C04B 35/632** (2006.01)  
**C04B 35/634** (2006.01)  
**C04B 35/66** (2006.01)  
**C04B 35/76** (2006.01)

---

**(54) НЕФОРМОВАННЫЙ ПРОДУКТ ДЛЯ РЕМОНТА СТЕКЛОПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ**

---

**(31)** 1551936; 1551940

**(32)** 2015.03.09

**(33)** FR

**(43)** 2018.02.28

**(86)** PCT/EP2016/054827

**(87)** WO 2016/142353 2016.09.15

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:

**СЕН-ГОБЕН САНТР ДЕ РЕШЕРШ Э  
Д'ЭТИЮД ЭРОПЕН (FR)**

**(72)** Изобретатель:

**Кабоди Изабель, Консаль Тьерри,  
Гобиль Мишель (FR)**

**(74)** Представитель:

**Харин А.В. (RU)**

**(56)** WO-A1-2011077411

US-A1-2012309608

EP-B1-0739861

EP-A1-1443029

---

**(57)** Изобретение относится к неформованному продукту, содержащему в мас.% и в общей сложности на 100%, А) частицы (а) по меньшей мере одного огнеупорного материала, отличающегося от стекла, основным(-и) компонентом(-ами) которого являются глинозем ( $Al_2O_3$ ), и/или диоксид циркония ( $ZrO_2$ ), и/или кремнезем ( $SiO_2$ ), и/или оксид хрома ( $Cr_2O_3$ ), где частицы (а) составляют остаток до 100%, В) от 2 до 15% частиц (b) термосвязующего, выбранных из стеклокерамических частиц, частиц стекла, в частности исходного стекла для получения стеклокерамики, и смесей этих частиц, где количество стеклокерамических частиц и/или частиц исходного стекла для получения стеклокерамики во всех частицах (b) в целом превышает 10 мас.% от массы всех частиц (b), при этом термосвязующее не является твердым при 1500°C, С) менее 2% частиц (c) гидравлического цемента, D) менее 7% прочих компонентов, при этом все из указанных частиц (а) и (b) в целом, предпочтительно фракция всех частиц неформованного продукта, имеющих размер менее 40 мкм, распределены, в мас.% от массы неформованного продукта, следующим образом: фракция менее 0,5 мкм - более или равно 1%, фракция менее 2 мкм - более или равно 4%, фракция менее 10 мкм - более или равно 13%, фракция менее 40 мкм - 25-52%.

---

**B1**

**035245**

**035245**

**B1**

### Область техники

Изобретение относится к неформованному продукту, предназначенному, в частности, для ремонта днища стеклоплавильной печи. Изобретение также относится к способу ремонта стеклоплавильной печи, включающему стадию применения указанного неформованного продукта, а также к стеклоплавильной печи, содержащей по меньшей мере одну часть, полученную из указанного неформованного продукта.

#### Предшествующий уровень техники

В стекольной промышленности для конструирования печей обычно применяют плавленые и литые огнеупорные продукты или продукты, полученные путем спекания, которые обладают высокой стойкостью к коррозии стеклом и поставляются в форме блоков или плит.

Расплавленное стекло обладает высокой коррозионной активностью, и огнеупорные продукты, в частности те, из которых состоит варочный бассейн, в частности днище указанного бассейна, подвергаются значительному износу, что может приводить к образованию протечек расплавленного стекла. Эти протечки опасны и могут привести к прекращению работы печи.

В целях увеличения срока службы печи производителю стекла может потребоваться осуществить ремонт.

В документе EP 0739861 B1 описан продукт для ремонта стеклоплавильных печей. Этот продукт обладает слабой текучестью в условиях высоких температур. Для проведения любого ремонта печь необходимо охлаждать, что значительно увеличивает время, необходимое для ремонта.

Кроме того, этот продукт требует спекания для упрочнения при высокой температуре в течение длительного периода времени. По этой причине этот продукт также не позволяет осуществлять ремонт быстро.

В документе EP 2358650 описана саморастекающаяся бетонная смесь (иначе говоря, содержащая цемент), которую можно использовать в производстве днища стеклоплавильной печи. Частицы размером менее 40 мкм могут распределяться, в мас.% от массы неформованной бетонной смеси, следующим образом:

- фракция менее 0,5 мкм - более или равно 4%,
- фракция менее 2 мкм - более или равно 5%,
- фракция менее 10 мкм - более или равно 19%,
- фракция менее 40 мкм - 34-52%,
- фракция от 2 мкм до 40 мкм - 26,5-34%.

Однако, как и продукт, заявленный в EP 0739861, данная неформованная бетонная смесь непригодна для применения в условиях высоких температур.

Неформованные продукты также применяются при ремонте печей для изготовления металлов. Однако механические нагрузки при данном применении значительно отличаются от нагрузок, встречающихся при применении в стеклоплавильных печах. Условия коррозии печей расплавленным стеклом и расплавленным металлом также различаются. Наконец, некоторые примеси, допустимые в печах для изготовления металлов, неприемлемы в производстве стекла. В частности, огнеупорные материалы, применяемые в стеклоплавильных печах, не должны вызывать ни высвобождения камней за счет фрагментации, ни выделения пузырьков воздуха. Таким образом, неформованный продукт, предназначенный для печей для изготовления металлов, заведомо невозможно использовать в стеклоплавильной печи, особенно в зоне контакта со стеклом.

Существует потребность в неформованном продукте, способном после добавления воды образовывать мокрую смесь, подходящую для быстрого ремонта участка стеклоплавильной печи.

Настоящее изобретение направлено, по меньшей мере частично, на удовлетворение этой потребности.

#### Краткое описание изобретения

В изобретении предложен неформованный продукт, предназначенный, в частности, для изготовления днища стеклоплавильной печи, содержащий в мас.% и в общей сложности на 100%:

A) частицы (a) по меньшей мере одного огнеупорного материала, отличающегося от стекла и стеклокерамики, основным(-и) компонентом (-ами) которого являются глинозем (оксид алюминия) ( $Al_2O_3$ ), и/или диоксид циркония ( $ZrO_2$ ), и/или диоксид кремния ( $SiO_2$ ), и/или оксид хрома ( $Cr_2O_3$ ), где частицы (a) составляют остаток до 100%,

B) от 2 до 15% частиц (b) термосвязующего, выбранных из стеклокерамических частиц, частиц, состоящих из стекла, в частности состоящих из исходного стекла для получения стеклокерамики, и смесей этих частиц, где термосвязующее не находится в твердом состоянии при  $1500^\circ C$ , то есть, термосвязующее выбрано так, что его стекловидная фаза проявляет температуру стеклования, меньшую или равную  $1500^\circ C$ ,

C) менее 2% частиц (c) гидравлического цемента,

D) менее 7% прочих компонентов (d),

где указанные комбинированные частицы (a) и (b), предпочтительно комбинированные частицы неформованного продукта, распределены в мас.% от массы неформованного продукта следующим образом:

фракция менее 0,5 мкм - более или равно 1%,  
фракция менее 2 мкм - более или равно 4%,  
фракция менее 10 мкм - более или равно 13%,  
фракция менее 40 мкм - 25-52%,

Как будет показано более подробно в продолжении описания, мокрая смесь, полученная после добавления воды к неформованному продукту согласно изобретению:

поддается перекачке насосом при давлении всасывания, меньшем или равном 180 бар,

является "саморастекающей" в условиях высоких температур, в результате ее применения не происходит вредного расслоения, и, следовательно, после низкотемпературного спекания в результате получают формованный продукт, проявляющий надлежащую прочность при сжатии.

Неформованный продукт согласно настоящему изобретению, таким образом, превосходно подходит для применения в ремонте стеклоплавильной печи, в частности, для ремонта днища такой печи.

В первом основном варианте осуществления комбинированные частицы (b) содержат частицы стекла, даже состоят из них.

Во втором основном варианте осуществления комбинированные частицы (b) содержат стеклокерамические частицы и/или частицы исходного стекла для получения стеклокерамики, даже состоят из них.

Предпочтительно, количество стеклокерамических частиц и/или частиц исходного стекла для получения стеклокерамики в комбинированных частицах (b) составляет более 10 мас.%, предпочтительно более 20 мас.%, предпочтительно более 30 мас.%, предпочтительно более 50 мас.%, предпочтительно более 70 мас.%, даже более 90 мас.%, даже более 95 мас.%, даже, по существу, равно 100 мас.%, от массы комбинированных частиц (b). Преимущественно, за счет этого улучшаются стойкость к коррозии и термомеханические свойства формованного продукта.

Предпочтительно комбинированные частицы (b) состоят из частиц стекла и содержат частицы исходного стекла для получения стеклокерамики. Предпочтительно комбинированные частицы (b) состоят из частиц исходного стекла для получения стеклокерамики.

Неформованный продукт согласно изобретению может также обладать одной или более из следующих необязательных характеристик.

Частицы (a) и (b), предпочтительно комбинированные частицы неформованного продукта, распределены, в мас.%, следующим образом:

фракция менее 0,5 мкм - менее или равно 7%, предпочтительно менее или равно 6%, предпочтительно менее или равно 5% и/или даже более или равно 2%, и/или

фракция менее 2 мкм - более или равно 5%, предпочтительно более или равно 6%, предпочтительно более или равно 7% и/или предпочтительно менее или равно 18%, предпочтительно менее или равно 16%, предпочтительно менее или равно 14%, предпочтительно менее или равно 12%, и/или

фракция менее 10 мкм - более или равно 16%, предпочтительно более или равно 19%, предпочтительно более или равно 20% и/или предпочтительно менее или равно 40%, предпочтительно менее или равно 33%, предпочтительно менее или равно 30%, предпочтительно менее или равно 28%, и/или

фракция менее 40 мкм - более или равно 27%, предпочтительно более или равно 29%, предпочтительно более или равно 30%, предпочтительно более или равно 33%, предпочтительно более или равно 35%, предпочтительно более или равно 37% и/или предпочтительно менее или равно 50%, предпочтительно менее или равно 47%, предпочтительно менее или равно 45%, предпочтительно менее или равно 42%, и/или

фракция от 2 до 40 мкм - более или равно 16% и/или менее или равно 40%.

Максимальный размер комбинированных частиц (a) и (b), предпочтительно максимальный размер комбинированных частиц неформованного продукта, меньше или равен 2,5 мм, предпочтительно меньше или равен 2 мм, даже меньше или равен 1,5 мм.

Комбинированные частицы (a) и (b) размером менее 500 мкм, предпочтительно комбинированные частицы неформованного продукта размером менее 500 мкм, составляют более 50 мас.%, предпочтительно более 55 мас.%, предпочтительно более 60 мас.%, предпочтительно более 65 мас.%, даже более 70 мас.% от массы указанного неформованного продукта.

Комбинированные частицы (a) и (b) размером более 1 мм, предпочтительно комбинированные частицы неформованного продукта размером более 1 мм, составляют от 0 до 22 мас.%, предпочтительно от 0 до 17 мас.%, предпочтительно от 0 до 14 мас.%, даже от 7 до 14 мас.% от массы указанного неформованного продукта.

Комбинированные частицы (a) и (b) размером более 1,25 мм, предпочтительно комбинированные частицы неформованного продукта размером более 1,25 мм, составляют от 0 до 19 мас.%, предпочтительно от 0 до 15 мас.%, даже от 0 до 12 мас.%, даже от 0 до 10 мас.%, даже от 5 мас.% до 10 мас.% от массы указанного неформованного продукта.

Количество частиц (a) в неформованном продукте составляет более 82%, предпочтительно более 85%, предпочтительно более 91% и/или менее 98%, предпочтительно менее 97%.

Предпочтительно комбинированные частицы (a) содержат, в мас.% от массы неформованного продукта:

частицы AZS в количестве более 10%, более 20% и/или менее 95%; и/или реакционноспособный глинозем в количестве более 2%, более 3%, более 4% и/или менее 13%, менее 10%, менее 8%; и/или

кальцинированный глинозем в количестве более 5%, более 10% и/или менее 38%; менее 35%; и/или электроплавленный глинозем в количестве более 10%, более 20%, более 25% и/или менее 70%, менее 65%; и/или

частицы, характеризующиеся следующим составом на основании химического анализа, в мас.% от массы оксидов:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$  более или равно 90%, предпочтительно более или равно 95%, и  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  более или равно 40%, даже более или равно 50%, даже более или равно 60%, даже более или равно 70%, даже более или равно 80%, даже более или равно 90%, даже более или равно 95%, и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  более или равно 9%, даже более или равно 15%, даже более или равно 20%, даже более или равно 29%, даже более или равно 39%, даже более или равно 49%, даже более или равно 59%, даже более или равно 70%, даже более или равно 80%, даже более или равно 90%, и  $\text{SiO}_2$  менее или равно 20% и более или равно 0,5%, и другие оксиды: менее или равно 10%, предпочтительно менее или равно 5%, где содержание указанных частиц составляет более 10%, более 20%, более 30% и/или менее 95%, и/или пигментный оксид хрома в количестве более 5%, более 10% и/или менее 25%; менее 20%.

Термосвязующее выбрано так, что оно не находится в твердом состоянии при температуре 1350°C, предпочтительно 1300°C, предпочтительно 1250°C, предпочтительно 1200°C, предпочтительно 1150°C.

Частицы (b) составляют более 3 мас.% и менее 13 мас.%, предпочтительно менее 12 мас.%, предпочтительно менее 10 мас.%, предпочтительно менее 9 мас.%, предпочтительно менее 8 мас.% от массы указанного неформованного продукта.

Частицы (b) продукта предпочтительно распределены, в мас.% от массы частиц (b), следующим образом:

фракция менее или равная 1 мм - более или равно 80%, предпочтительно более или равно 90%, даже более или равно 95%, даже, по существу, 100%, и/или

фракция менее или равная 0,5 мм - более или равно 80%, предпочтительно более или равно 90%, и/или

фракция менее или равная 0,1 мм - более или равно 25% и/или менее или равно 48%, предпочтительно менее или равно 45%, и/или

фракция менее или равная 0,04 мм - менее или равно 30%, предпочтительно менее или равно 25%, даже менее или равно 20%.

Частицы (b) предпочтительно проявляют температуру плавления выше 750°C, предпочтительно выше 800°C, предпочтительно выше 900°C, и/или ниже 1650°C, предпочтительно ниже 1600°C, предпочтительно ниже 1550°C, даже ниже 1500°C.

Предпочтительно частицы (b) состоят из материала, химический состав которого содержит более 90%, предпочтительно более 94%, предпочтительно более 97% оксидов. В одном из вариантов осуществления указанный материал, по существу, полностью состоит из оксидов.

Частицы (b) состоят из материала, химический состав которого содержит более 45 мас.%, предпочтительно более 50 мас.%, предпочтительно более 55 мас.% и/или менее 80 мас.%, предпочтительно менее 75 мас.% кремнезема.

Частицы (b), состоящие из исходного стекла для получения стеклокерамики, и/или частицы (b), состоящие из стеклокерамики, характеризуются следующим химическим составом, в мас.% от массы оксидов, и в общей сложности более чем на 95%, более чем на 98%, предпочтительно, по существу, на 100%:  $\text{SiO}_2$  - 45-75%, и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5-40%, и  $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Li}_2\text{O}$  - 3-30%, зародышеобразующие агенты, выраженные в форме оксида - 0,1-20%.

Количество зародышеобразующих агентов предпочтительно составляет более 1% и/или менее 10%, предпочтительно менее 5%.

Предпочтительно указанные зародышеобразующие агенты выбраны из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и их смесей.

Количество частиц (c) гидравлического цемента предпочтительно составляет менее 1%, предпочтительно менее 0,5%. Предпочтительно количество частиц (c) гидравлического цемента, по существу, равно нулю.

Содержание "прочих компонентов" (d) предпочтительно составляет менее 5%, предпочтительно менее 3%, предпочтительно менее 2%, предпочтительно менее 1%.

Предпочтительно "прочие компоненты" (d) состоят из оксидов.

Предпочтительно "прочие компоненты" (d) состоят из поверхностно-активных веществ, из добавок, препятствующих расслоению и, необязательно, из волокон.

Неформованный продукт содержит поверхностно-активное вещество, предпочтительно от 0,075% до 1% поверхностно-активного вещества.

Поверхностно-активное вещество представляет собой модифицированный простой эфир поликарбоната.

Неформованный продукт предпочтительно содержит добавку, препятствующую расслоению, пред-

почтительно в количестве от 0,05 до 0,5 мас.% от массы неформованного продукта.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт содержит волокна, предпочтительно органические волокна, предпочтительно от 0,01 до 0,06%, предпочтительно от 0,01 до 0,03%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт не содержит волокон.

Изобретение также относится к мокрой смеси, состоящей из неформованного продукта согласно изобретению и воды в количестве менее 13 мас.%, менее 12 мас.% от массы мокрой смеси.

Несмотря на ограниченное количество воды, мокрая смесь согласно изобретению представляет собой саморастекающуюся смесь и не приводит к расслоению. В результате после спекания получают продукт, превосходно подходящий для ремонта участка стеклоплавильной печи, предназначенного для контакта с расплавленным стеклом.

Изобретение также относится к стеклоплавильной печи, содержащей по меньшей мере один участок, в особенности, находящийся в контакте с расплавленным стеклом, в частности, днище, полученный из неформованного продукта согласно изобретению.

Изобретение также относится к способу ремонта стеклоплавильной печи и, в частности, днища такой печи, включающему следующие стадии:

- 1) независимо от стадий 2)-4), получение неформованного продукта согласно изобретению;
- 2) выгрузка расплавленного стекла, находящегося в печи;
- 3) необязательно, промывание днища, в частности, изношенных зон, с помощью продукта, подходящего для плавления остатков стекла;
- 4) снижение температуры в печи до температуры, при которой термосвязующее еще не находится в твердом состоянии, предпочтительно от 900 до 1350°C;
- 5) смачивание указанного неформованного продукта так, чтобы получить мокрую смесь;
- 6) укладка указанной мокрой смеси;
- 7) поддержание температуры печи от 1250 до 1400°C для обеспечения возможности спекания указанной мокрой смеси, предпочтительно в течение периода времени более 8 ч, предпочтительно более 10 ч и предпочтительно менее 15 ч;
- 8) введение композиции стекла, подлежащей плавлению, и повышение температуры печи до ее рабочей температуры.

#### Определения

"Неформованный продукт" относится к сухой или мокрой смеси, состоящей из частиц, способной к отверждению так, чтобы составить формованный продукт.

Под "мокрой смесью" понимают смесь неформованного продукта и жидкости, предпочтительно воды.

Под частицей, "состоящей из материала", или частицей "из материала" подразумевают частицу, более чем на 95 мас.%, более чем на 98 мас.%, предпочтительно по существу на 100 мас.% состоящую из указанного материала.

Гидравлический цемент или "гидравлическое связующее" представляет собой связующее, которое при активации вызывает гидравлическое схватывание и отверждение.

Под "огнеупорным материалом" понимают материал, проявляющий температуру плавления более 1500°C. Данное определение обычно используется специалистами в данной области техники и приведено в источнике Matériaux réfractaires et céramiques techniques (éléments de céramurgie et de technologie [Engineering refractory and ceramic materials (ceramurgy and technology components)], G. Aliprandi, опубликованном Septima Paris, 1979. В этой работе на страницах 297-301 также приведены примеры огнеупорных материалов, в частности, оксидов, карбидов и нитридов.

"Стекло" частиц (b) представляет собой некристаллический материал, проявляющий температуру стеклования менее 1100°C.

Под "температурой стеклования" стекла понимают температуру, при которой состояние материала изменяется с твердого состояния на вязкое. Температуру стеклования можно определить с помощью дифференциального термического анализа (ДТА). Температура стеклования представляет собой температуру, при которой стекло проявляет вязкость, по существу равную  $10^{12}$  Па·с. Стекло традиционно рассматривают как находящееся "в твердом состоянии" при температуре ниже его температуры стеклования. Подобным образом, как хорошо известно, стеклокерамику рассматривают как находящуюся "в твердом состоянии" при температуре ниже температуры стеклования ее остаточной стекловидной фазы.

Под "термосвязующим" понимают компонент, проявляющий температуру плавления выше 600°C и способный связывать вместе частицы (a), с которыми его смешивают, после отверждения под действием падения температуры.

Под "стеклокерамикой" или "стеклокерамическим материалом" традиционно понимают микрокристаллическое соединение, полученное в результате контролируемой кристаллизации "исходного стекла для получения стеклокерамики".

Контролируемую кристаллизацию исходного стекла для получения стеклокерамики обычно проводят в течение стадии, сразу или не сразу следующей за стадией получения указанного исходного стекла для получения стеклокерамики.

Исходное стекло для получения стеклокерамики представляет собой стекло в твердом состоянии, которое, в отличие от других видов стекла, содержит "зародышеобразующие агенты".

Зародышеобразующий агент представляет собой агент, способный в процессе контролируемой термической обработки для кристаллизации, обычно известной как "термическая обработка для кристаллизации" или "термическая обработка для керамизации стекла", вызывать образование центров микрокристаллизации, или "микрокристаллитов", представляющих собой кристаллы, половинная сумма длины и ширины которых составляет 10 мкм. Длину и ширину микрокристаллита обычно определяют на стеклокерамике в разрезе.

Таким образом, микроструктура стеклокерамики состоит из микрокристаллитов, плавающих в остаточной стекловидной фазе.

Температура плавления стеклокерамического материала представляет собой равновесную температуру, отделяющую область, где жидкая и твердая фазы сосуществуют, от области, где присутствует только жидкая фаза.

Таким образом, продукты, производимые путем плавления-охлаждения, которые в процессе их производства не проходят стадию, на которой они находятся в стекловидном состоянии, не являются стеклокерамическими материалами. В частности, плавленый корунд, плавленый глинозем, плавленые шпинели, плавленый оксид магния, плавленый муллит, плавленый диоксидциркониевый муллит, необязательно активированный плавленый титанат алюминия и плавленые нитриды не являются стеклокерамическими материалами.

Под "степенью кристаллизации" стеклокерамического материала понимают массовый процент кристаллических фаз, присутствующих в указанном материале.

Степень кристаллизации можно измерить методом рентгеновской дифракции, например, следующим способом:

Рентгеновские дифрактограммы снимают на дифрактометре D5000 с медным антикатодом производства компании Bruker. Снятие дифрактограммы проводят в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до  $80^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и временем 1 с/шаг. Используют приемную щель 0,6 мм и образец находится в состоянии вращения вокруг своей оси, чтобы ограничить влияние предпочтительных ориентаций. С целью получения лучшего статистического расчета время снятия дифрактограммы увеличивают в 2 раза.

Характер присутствующих кристаллических фаз определяют с помощью программного обеспечения EVA и базы данных файлов ICDD.

Процентную долю аморфных фаз измеряют с помощью программного обеспечения High Score Plus, поставляемого компанией PANalytical. В данном способе используют уточнение методом Ритвельда, добавляя к образцу известную стандартную процентную долю кристаллического стандарта, в данном случае оксида цинка ZnO. Образец представляет собой гранулу, полученную путем смешивания в агатовой ступке 0,4 г (т. е. 20 мас.%) частиц ZnO, имеющих чистоту более 99 мас.% и размер менее 1 мкм, и 1,6 г (т. е. 80 мас.%) стеклокерамических частиц, измельченных до получения размера менее 40 мкм.

При использовании метода Ритвельда аморфные фазы не видны, и учитываются только кристаллические фазы, сумма которых нормирована до 100%.

В том случае, когда также присутствует по меньшей мере одна аморфная фаза, количество кристаллических фаз необходимо корректировать. Добавление известного количества кристаллического стандарта дает возможность осуществлять корректировку количества всех присутствующих кристаллических фаз и, следовательно, позволяет определить процентную долю присутствующих аморфных фаз, % CompAm.

Степень кристаллизации определяют по следующей формуле:  $100 - \% \text{CompAm}$ , в виде мас.%.

Кальцинированный, реакционноспособный и пластинчатый глиноземы полностью известны специалистам в данной области техники и имеются в продаже.

Кальцинированный глинозем получают из боксита, обработанного в соответствии со способом Байера, с последующим кальцинированием при температуре, как правило составляющей от 1000 до  $1250^\circ\text{C}$ , с целью удаления гидратов и получения преимущественно кристаллического порошка в форме  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Пластинчатый глинозем представляет собой кальцинированный глинозем, спеченный в воздушной атмосфере при температуре выше  $1600^\circ\text{C}$  и в течение достаточно продолжительного времени, чтобы он больше не усаживался. Источником его названия является морфология кристаллов этого глинозема в виде продолговатых шестиугольных таблеток.

Реакционноспособный глинозем обычно получают путем измельчения кальцинированного глинозема. Порошки из частиц реакционного глинозема обычно имеют медианный диаметр менее 2 мкм, предпочтительно менее 1 мкм.

10-й ( $D_{10}$ ), 50-й ( $D_{50}$ ) и 90-й ( $D_{90}$ ) процентиля, или "центили", представляют собой размеры частиц порошка, соответствующие 10 мас.%, 50 мас.% и 90 мас.% соответственно, на кривой совокупного распределения частиц по размерам для размеров частиц порошка, где размеры частиц распределены по категориям в возрастающем порядке. Например, 90 мас.% частиц порошка имеют размер менее  $D_{90}$ , а 10% частиц порошка по массе имеют размер, больший или равный  $D_{10}$ . Процентиля можно определить с ис-

пользованием распределения частиц по размерам, полученного с использованием лазерного гранулометра. Можно использовать лазерный гранулометр Partica LA-950 производства компании Horiba.

$D_{50}$  соответствует "медианному размеру" совокупности частиц, иначе говоря, размеру, делящему частицы этой совокупности на первую и вторую популяции, равные по массе, где первая и вторая популяции содержат только частицы, проявляющие размер, больше или равный или соответственно меньше медианного размера.

"Максимальный размер" относится к 99,5-му ( $D_{99,5}$ ) процентилю совокупности частиц.

Понятно, что частицы, имеющие размер менее 10 мкм (составляющие "фракцию менее 10 мкм"), включены в долю частиц, составляющую от 29 до 52%, имеющих размер менее 40 мкм; частицы, имеющие размер менее 2 мкм, включены в долю частиц, имеющих размер менее 40 мкм, и в долю частиц, имеющих размер менее 10 мкм, и т. п.

Под "примесями" подразумевают неизбежные компоненты, непреднамеренно и обязательно вносимые с исходными материалами или образующиеся в результате взаимодействия этих компонентов. Примеси не являются необходимыми, а являются лишь допустимыми компонентами. Предпочтительно количество примесей составляет менее 2%, менее 1%, менее 0,5%, даже по существу равно нулю.

Продукты AZS представляют собой продукты, предпочтительно электроплавные продукты, основными компонентами которых являются глинозем ( $Al_2O_3$ ), диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) и диоксид кремния ( $SiO_2$ ). Иными словами, глинозем, диоксид циркония и диоксид кремния являются компонентами, имеющими самое высокое массовое содержание. Эти продукты хорошо подходят для производства стеклоплавильных печей. Более конкретно, современные продукты AZS, главным образом, используют для зон, находящихся в контакте с расплавленным стеклом, а также для верхних конструкций стеклоплавильных печей. Продукты AZS включают, в частности, продукты, поставляемые компанией Saint-Gobain SEFPRO, такие как ER-1681, ER-1685 или ER-1711.

Под названием  $ZrO_2$  или диоксид циркония имеются достаточные основания понимать  $ZrO_2$  и следовые количества  $HfO_2$ . Это связано с тем, что небольшое количество  $HfO_2$ , который невозможно химическим путем отделить от  $ZrO_2$  в процессе плавления, и который проявляет схожие свойства, всегда естественным образом присутствует в источниках диоксида циркония, и его содержание обычно составляет менее 2%. Таким образом, оксид гафния не рассматривают как примесь. Содержание  $HfO_2$  в частицах AZS предпочтительно составляет менее 5%, менее 3%, менее 2%.

"Волокна" относятся к продолговатым структурам, обычно имеющим диаметр от 1 мкм до 1 мм и длину в диапазоне до приблизительно 60 мм.

Все проценты в настоящем описании представляет собой массовые проценты, если не указано иное.

### **Подробное описание неформованного продукта**

#### **Общие моменты**

Неформованный продукт согласно изобретению может быть упакован в пакеты или в бочки. Предпочтительно неформованный продукт готов к применению, т.е. включает все компоненты за исключением воды.

Предпочтительно комбинированные частицы (а) и (б) составляют более 95 мас.%, предпочтительно более 97 мас.%, предпочтительно более 98 мас.%, даже более 99 мас.% от массы неформованного продукта.

Предпочтительно неформованный продукт характеризуется таким химическим составом, что сумма  $Al_2O_3 + ZrO_2 + SiO_2 + Cr_2O_3$  больше или равна 85%, предпочтительно больше или равна 90%, предпочтительно больше или равна 92%, даже больше 94%, даже больше 95%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется таким химическим составом, что сумма  $Al_2O_3 + ZrO_2 + SiO_2$  больше или равна 85%, предпочтительно больше или равна 90%, предпочтительно больше или равна 92%, даже больше 94%, даже больше 95%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%:

$Al_2O_3$  - 85-97%, предпочтительно более или равно 90% и/или менее или равно 94%,

$SiO_2$  - более или равно 1%, предпочтительно более или равно 2% и/или менее или равно 11%, предпочтительно менее или равно 9%, предпочтительно менее или равно 7%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%:

$Al_2O_3$  - 43-60%,

$ZrO_2$  - 20-43%,

$SiO_2$  - 10-26%.

Предпочтительно

$Al_2O_3$  - более или равно 45%, предпочтительно более или равно 50% и/или менее или равно 58%, предпочтительно менее или равно 55%, и/или

$ZrO_2$  - более или равно 25% и/или менее или равно 35%, и/или

SiO<sub>2</sub> - более или равно 12%, предпочтительно более или равно 14%, предпочтительно более или равно 15% и/или менее или равно 23%, предпочтительно менее или равно 19%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5-60%,

ZrO<sub>2</sub> - менее или равно 35%,

SiO<sub>2</sub> - 5-25%,

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10-90%.

Предпочтительно

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - более или равно 40%, предпочтительно более или равно 50% и/или менее или равно 60%, и/или

ZrO<sub>2</sub> - более или равно 5%, предпочтительно более или равно 10% и/или менее или равно 30%, даже менее или равно 20%, и/или

SiO<sub>2</sub> - более или равно 10% и/или менее или равно 20%, и/или

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - более или равно 15%, предпочтительно более или равно 20% и/или менее или равно 65%, даже менее или равно 60%.

В предпочтительном варианте осуществления комбинированные частицы (а) и (b) характеризуются составом, остаток которого, составляющий 100% с оксидами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, состоит из CaO, и/или V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и/или Na<sub>2</sub>O, и/или P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и/или MgO, и/или K<sub>2</sub>O, и/или BaO, и/или SrO, и/или ZnO, и/или Li<sub>2</sub>O, и/или TiO<sub>2</sub> (который обычно является результатом присутствия стекла) и примесей. Примеси могут представлять собой, например, частицы металла.

Предпочтительно максимальный размер комбинированных частиц (а) и (b), предпочтительно максимальный размер частиц неформованного продукта согласно изобретению, меньше или равен 2 мм, даже меньше или равен 1,5 мм. Преимущественно за счет этого улучшается текучесть мокрой смеси при высокой температуре.

Предпочтительно комбинированные частицы (а) и (b), предпочтительно частицы неформованного продукта, распределены, в мас.%, следующим образом:

фракция менее 0,5 мкм - менее или равно 7%, предпочтительно менее или равно 6%, предпочтительно менее или равно 5% и/или более или равно 2%, и/или

фракция менее 2 мкм - более или равно 5%, предпочтительно более или равно 6%, предпочтительно более или равно 7% и/или предпочтительно менее или равно 18%, предпочтительно менее или равно 16%, предпочтительно менее или равно 14%, предпочтительно менее или равно 12%, и/или

фракция менее 10 мкм - более или равно 16%, предпочтительно более или равно 19%, предпочтительно более или равно 20% и/или предпочтительно менее или равно 40%, предпочтительно менее или равно 33%, предпочтительно менее или равно 30%, предпочтительно менее или равно 28%, и/или

фракция менее 40 мкм - более или равно 27%, предпочтительно более или равно 29%, предпочтительно более или равно 30%, предпочтительно более или равно 33%, предпочтительно более или равно 35%, предпочтительно более или равно 37% и/или предпочтительно менее или равно 50%, предпочтительно менее или равно 47%, предпочтительно менее или равно 45%, предпочтительно менее или равно 42%, и/или

фракция от 2 до 40 мкм - более или равно 16% и/или менее или равно 40%.

Предпочтительно частицы неформованного продукта распределены следующим образом:

фракция менее 0,5 мкм - 1-6%, и

фракция менее 2 мкм - 6-16%, и

фракция менее 10 мкм - 16-35%, и

фракция менее 40 мкм - 27-47%, и

максимальный размер частиц - менее или равен 2,5 мм, предпочтительно менее или равен 2 мм.

Более предпочтительно частицы неформованного продукта распределены следующим образом:

фракция менее 0,5 мкм - 1-5%, и

фракция менее 2 мкм - 7-12%, и

фракция менее 10 мкм - 19-28%, и

фракция менее 40 мкм - 29-45%, и

максимальный размер частиц - менее или равен 2,5 мм, предпочтительно менее или равен 2 мм.

Для определения наиболее подходящего распределения частиц по размерам можно использовать традиционные модели сжатия, такие как модель Фуллера-Боломея и модель Андреасена.

Частицы (а).

Частицы (а) могут характеризоваться составами, отличающимися друг от друга. В одном из вариантов осуществления изобретения все частицы (а) предпочтительно характеризуются одинаковым составом. Предпочтительно они являются однородными.

Частицы (а) могут быть образованы из одного или более источников исходных материалов, характеризующихся различным составом на основании химического анализа. Распределение частиц по разме-



рам может также различаться в зависимости от указанных источников.

В частности, могут использоваться следующие источники:

электроплавленный огнеупорный продукт, такой как Jargal M, который производится и продается компанией Société Européenne des Produits Réfractaires, характеризующийся следующим типичным составом на основании химического анализа:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 95%,  $\text{SiO}_2$  - 0,5%,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 4%, прочие - 0,5%, где размер частиц Jargal M предпочтительно составляет более 50 мкм и менее 10 мм;

электроплавленные огнеупорные продукты, такие как ER-1681 или ER-1711, которые производятся и продаются компанией Société Européenne des Produits Réfractaires. Эти два продукта, обозначенные в табл. 1 как "частицы AZS" (как результат содержания в них  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ ), содержат, в мас.% от массы оксидов: от 32 до 54%  $\text{ZrO}_2$ , от 36 до 51%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , от 10 до 16%  $\text{SiO}_2$  и от 0,2 до 1,5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

муллит, плавленный или спеченный, например, порошок, содержащий 76,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 22,5%  $\text{SiO}_2$ , размер частиц которого варьирует от 0,7 до 1,5 мм;

продукты, содержащие оксид хрома и характеризующиеся следующим составом на основании химического анализа, в мас.% от массы оксидов:  $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$  более или равно 90%, предпочтительно более или равно 95%, и  $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  более или равно 40%, даже более или равно 50%, даже более или равно 60%, даже более или равно 70%, даже более или равно 80%, даже более или равно 90%, даже более или равно 95%, и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  более или равно 9%, даже более или равно 15%, даже более или равно 20%, даже более или равно 29%, даже более или равно 39%, даже более или равно 49%, даже более или равно 59%, даже более или равно 70%, даже более или равно 80%, даже более или равно 90%, и  $\text{SiO}_2$  менее или равно 20% и более или равно 0,5%, и другие оксиды: менее или равно 10%, предпочтительно менее или равно 5%;

продукты, имеющие высокое содержание оксида циркония, такого как оксид циркония CC10, которые продаются компанией Société Européenne des Produits Réfractaires. Этот продукт содержит более 99%  $\text{ZrO}_2$  и имеет медианный размер частиц ( $D_{50}$ ) оксида циркония, составляющий 3,5 мкм;

электроплавленный глинозем, который поставляется в форме порошка, частицы которого предпочтительно имеют размер от 10 мкм до 10 мм;

пластинчатый глинозем, который поставляется в форме порошка, частицы которого предпочтительно имеют размер от 10 мкм до 10 мм;

кальцинированный глинозем, который поставляется в форме порошка, частицы которого предпочтительно имеют размер от 1 мкм до 50 мкм;

пигментный оксид хрома, содержащий более 98,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , который поставляется в форме порошка, характеризующегося медианным размером частиц менее или равным 10 мкм, даже менее или равным 5 мкм, даже менее или равным 1 мкм;

реакционноспособный глинозем или смесь реакционноспособных глиноземов, содержащие более 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , где медианный размер частиц реакционноспособного глинозема, возможно, предпочтительно варьирует от 0,5 до 3 мкм.

Частицы (b).

Частицы (b) могут характеризоваться составами, отличающимися друг от друга.

В одном из вариантов осуществления все частицы (b), состоящие из стеклокерамики, и/или все частицы (b), состоящие из стекла, в частности, состоящие из исходного стекла для получения стеклокерамики, образованы из одного и того же материала.

Предпочтительно частицы (b), состоящие из стекла, проявляют температуру стеклования менее 1000°C, предпочтительно менее 900°C, даже менее 800°C.

Количество частиц (b) более 15 мас.% от массы неформованного продукта приводит к чрезвычайно большому снижению стойкости к коррозии. Количество частиц (b) менее 2 мас.% от массы неформованного продукта не позволяет удовлетворительно связывать частицы (a) вместе после укладки указанного неформованного продукта, и не позволяет получить мокрую смесь, которая является саморастекающей в условиях высоких температур.

В конкретном варианте осуществления первого основного варианта осуществления комбинированные частицы (b) содержат частицы стекла, предпочтительно состоят из частиц стекла, характеризующихся следующим химическим массовым составом:

$\text{SiO}_2$  - 70-75%,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - менее или равно 2%,

$\text{CaO}$  - 8-12%,

$\text{Na}_2\text{O}$  - 11-14%,

$\text{K}_2\text{O}$  - менее или равно 4%,

$\text{MgO}$  - менее или равно 6%,

Прочие - менее или равно 3%.

Таким образом, неформованный продукт особенно хорошо подходит для применения в печи для плавления натриево-известкового стекла.

В конкретном варианте осуществления первого основного варианта осуществления комбинированные частицы (b) содержат частицы стекла, предпочтительно состоят из частиц стекла, характеризующих-

ся следующим химическим массовым составом:

SiO<sub>2</sub> - 57-65%,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - менее или равно 3%,  
CaO - 6-8%,  
Na<sub>2</sub>O - 14-18%,  
K<sub>2</sub>O - менее или равно 1%,  
MgO - 3-5%,  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5-12%,  
Прочие - менее или равно 3%.

Таким образом, неформованный продукт особенно хорошо подходит для применения в печи для плавления стекла для изоляции, даже в печи для плавления натриево-известкового стекла.

В конкретном варианте осуществления первого основного варианта осуществления комбинированные частицы (b) содержат частицы стекла, предпочтительно состоят из частиц стекла, характеризующихся следующим химическим массовым составом:

SiO<sub>2</sub> - 54-63%,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 14-20%,  
CaO - 4-17%,  
Na<sub>2</sub>O - менее или равно 1%,  
MgO - менее или равно 5%,  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 6-12%,  
SrO+BaO+ZnO - 3-12%.

Таким образом, неформованный продукт особенно хорошо подходит для применения в печи для плавления армированного стекла и печи для плавления стекла для изоляции, или даже в печи для плавления натриево-известкового стекла.

Предпочтительно более 50 мас.%, предпочтительно более 70 мас.%, предпочтительно более 90 мас.%, предпочтительно более 95 мас.%, предпочтительно по существу 100 мас.% стеклокерамических частиц (b), от массы стеклокерамических частиц, проявляет степень кристаллизации более 5%, предпочтительно более 10%, даже более 15% и предпочтительно менее 80%, предпочтительно менее 70%, предпочтительно менее 60%, предпочтительно менее 50%.

Предпочтительно стеклокерамические частицы (b) характеризуются микрокристаллитами волластонита, и/или псевдоволластонита, и/или анортита, и/или геленита, и/или виргилита, и/или сподумена, и/или индиалита, и/или кордиерита, и/или бета-кварца, и/или кристобалита, и/или тридимита, и/или муллита, и/или клиноэнстатита, и/или шпинели, и/или диопсида, и/или цирконолита, и/или протозэнстатита, и/или форстерита, и/или сапфирина, и/или ранкинита, и/или бредигита, и/или алита, и/или гроссита, и/или альбита.

Предпочтительно частицы (b) исходного стекла для получения стеклокерамики характеризуются составом на основании химического анализа, который в результате термической обработки для кристаллизации способен к образованию микрокристаллитов волластонита, и/или псевдоволластонита, и/или анортита, и/или геленита, и/или виргилита, и/или сподумена, и/или индиалита, и/или кордиерита, и/или бета-кварца, и/или кристобалита, и/или тридимита, и/или муллита, и/или клиноэнстатита, и/или шпинели, и/или диопсида, и/или цирконолита, и/или протозэнстатита, и/или форстерита, и/или сапфирина, и/или ранкинита, и/или бредигита, и/или алита, и/или гроссита, и/или альбита.

Предпочтительно исходное стекло для получения стеклокерамики проявляет температуру стеклования выше 700°C, даже выше 750°C.

В конкретном варианте осуществления второго основного варианта осуществления комбинированные частицы (b) содержат частицы, состоящие из исходного стекла для получения стеклокерамики, предпочтительно состоят из частиц, состоящих из исходного стекла для получения стеклокерамики, характеризующегося следующим химическим массовым составом, в мас.% от массы оксидов и в общей сложности более чем на 95%, более чем на 98%, предпочтительно, по существу, на 100%: SiO<sub>2</sub> - 45-75%, и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5-40% и CaO+MgO+Li<sub>2</sub>O - 3-30%, зародышеобразующие агенты, предпочтительно выбранные из TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и их смесей, выраженные в форме оксидов - 0,1-20%, предпочтительно 1-10%, предпочтительно 1-5%.

В конкретном варианте осуществления второго основного варианта осуществления комбинированные частицы (b) содержат частицы, состоящие из исходного стекла для получения стеклокерамики, предпочтительно состоят из частиц, состоящих из исходного стекла для получения стеклокерамики, характеризующихся составом на основании химического анализа, который в результате термической обработки для кристаллизации способен к образованию микрокристаллитов волластонита, и/или псевдоволластонита, и/или анортита, и/или геленита, и/или виргилита, и/или сподумена, и/или индиалита, и/или кордиерита, и/или бета-кварца, и/или кристобалита, и/или тридимита, и/или муллита, и/или клиноэнстатита, и/или шпинели, и/или диопсида, и/или цирконолита, и/или протозэнстатита, и/или форстерита, и/или сапфирина, и/или ранкинита, и/или бредигита, и/или алита, и/или гроссита, и/или альбита. В конкретном варианте осуществления второго основного варианта осуществления изобретения комбинированные час-

тицы (b) содержат стеклокерамические частицы, предпочтительно состоят из стеклокерамических частиц, характеризующихся микрокристаллитами волластонита и/или псевдоволластонита, и/или анортита, и/или геленита, и/или виргилита, и/или сподумена, и/или индиалита, и/или кордиерита, и/или бета-кварца, и/или кристобалита, и/или тридимита, и/или муллита, и/или клиноэнстатита, и/или шпинели, и/или диоксида, и/или цирконолита, и/или протозэнстатита, и/или форстерита, и/или сапфирина, и/или ранкинита, и/или бредигита, и/или алита, и/или гроссита, и/или альбита.

Частицы (c).

Необходимо упомянуть, что неформованный продукт согласно изобретению содержит менее 2% частиц (c) гидравлического цемента. Как показано в описанных ниже примерах, авторы изобретения неожиданно обнаружили, что гидравлический цемент оказывает неблагоприятное воздействие при объединении его с другими компонентами неформованного продукта согласно изобретению. Хотя добавление цемента является традиционной мерой в продуктах, предназначенных для ремонта стеклоплавильных печей, содержание гидравлического цемента согласно изобретению должно быть как можно меньшим.

Гидравлический цемент может, в частности, представлять собой цемент с высоким содержанием глинозема, в частности, характеризующийся содержанием глинозема более 69%.

Прочие компоненты (d).

Содержание "прочих компонентов" приемлемо, когда оно составляет менее 7%.

Содержание "прочих компонентов" предпочтительно меньше или равно 5%, меньше или равно 3%, меньше или равно 2%, меньше или равно 1%.

Предпочтительно неформованный продукт согласно изобретению содержит поверхностно-активное вещество, предпочтительно в содержании от 0,1 до 1 мас.%, предпочтительно большем или равном 0,2 мас.%, и/или менее 0,5 мас.%, более предпочтительно менее 0,4 мас.%. Роль этого поверхностно-активного вещества, в частности, состоит в модификации реологических свойств неформованного продукта с целью облегчения его перекачивания с помощью насоса. Применение предпочтительно находят поверхностно-активные вещества, выбранные из полиакрилатов натрия, полиакрилатов аммония, модифицированных поликарбоксилатов, длинноцепочечных полифосфатов натрия и их смесей. Предпочтительно поверхностно-активные вещества выбраны из модифицированных поликарбоксилатов, предпочтительно модифицированного поликарбоксилата типа простого эфира, более предпочтительно на основе полиэтиленгликоля.

Предпочтительно неформованный продукт согласно изобретению также содержит по меньшей мере одну добавку, препятствующую расслоению, предпочтительно ее доля составляет от 0,05 до 0,3%. Добавка, препятствующая расслоению, может быть, в частности, выбрана из простых эфиров крахмала.

Выбор поверхностно-активного вещества и добавки, препятствующей расслоению, из обычно применяемых специалистами в данной области техники поверхностно-активных веществ и добавок, препятствующих расслоению, основывается на результатах простых тестов, таких как описаны в настоящей патентной заявке, в зависимости от желаемых эксплуатационных качеств.

В одном из вариантов осуществления волокна, предпочтительно органические волокна, представляют собой, например, волокна полипропилена, полиакрилонитрила или поливинилового спирта.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт содержит более 0,01% волокон. Предпочтительно средняя (среднеарифметическая) длина этих волокон составляет более 6 мм, предпочтительно от 18 до 24 мм.

Однако эти волокна не являются существенными. Предпочтительно неформованный продукт не содержит волокон.

#### **Конкретные варианты осуществления**

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется таким химическим составом, что сумма  $Al_2O_3 + ZrO_2 + SiO_2$  больше или равна 85%, предпочтительно больше или равна 90%, предпочтительно больше или равна 92%, даже больше 94%, даже больше 95%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%:

$Al_2O_3$  - 85-97%, предпочтительно более или равно 90% и/или менее или равно 94%,

$SiO_2$  - более или равно 1%, предпочтительно более или равно 2% и/или менее или равно 10%, предпочтительно менее или равно 9%, предпочтительно менее или равно 7%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%:

$Al_2O_3$  - 43-60%,

$ZrO_2$  - 20-43%,

$SiO_2$  - 10-26%.

Предпочтительно

$Al_2O_3$  - более или равно 45%, предпочтительно более или равно 50% и/или менее или равно 58%, предпочтительно менее или равно 55%, и/или

ZrO<sub>2</sub> - более или равно 25% и/или менее или равно 35%, и/или

SiO<sub>2</sub> - более или равно 12%, предпочтительно более или равно 14%, предпочтительно более или равно 15% и/или менее или равно 23%, предпочтительно менее или равно 19%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5-60%,

ZrO<sub>2</sub> - менее или равно 35%,

SiO<sub>2</sub> - 5-25%,

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10-90%.

Предпочтительно

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - более или равно 40%, предпочтительно более или равно 50% и/или менее или равно 60%, и/или

ZrO<sub>2</sub> - более или равно 5%, предпочтительно более или равно 10% и/или менее или равно 30%, даже менее или равно 20%, и/или

SiO<sub>2</sub> - более или равно 10% и/или менее или равно 20%, и/или

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - более или равно 15%, предпочтительно более или равно 20% и/или менее или равно 65%, даже менее или равно 60%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%, предпочтительно более чем на 99%:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 85-97%, предпочтительно более или равно 90% и/или менее или равно 94%,

SiO<sub>2</sub> - более или равно 1%, предпочтительно более или равно 2% и/или менее или равно 10%, предпочтительно менее или равно 9%, предпочтительно менее или равно 7%.

и предпочтительно комбинированные частицы (а):

содержат реакционноспособный глинозем в количестве более 2 мас.%, более 4 мас.%, более 5 мас.% и/или менее 13 мас.%, менее 10 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат кальцинированный глинозем в количестве более 20 мас.%, более 25 мас.% и/или менее 38 мас.%, менее 35 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат электроплавленный глинозем в количестве более 50 мас.%, более 55 мас.% и/или менее 70 мас.%, менее 65 мас.% от массы неформованного продукта,

и предпочтительно комбинированные частицы (b) неформованного продукта характеризуются следующим химическим составом:

SiO<sub>2</sub> - 70-75%,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - менее или равно 2%,

CaO - 8-12%,

Na<sub>2</sub>O - 11-14%,

K<sub>2</sub>O - менее или равно 4%,

MgO - менее или равно 6%,

прочие - менее или равно 3%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%, предпочтительно более чем на 99%:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 43-60%,

ZrO<sub>2</sub> - 20-43%,

SiO<sub>2</sub> - 10-26%. Предпочтительно

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - более или равно 45%, предпочтительно более или равно 50% и/или менее или равно 58%, предпочтительно менее или равно 55%, и/или

ZrO<sub>2</sub> - более или равно 25% и/или менее или равно 35%, и/или

SiO<sub>2</sub> - более или равно 12%, предпочтительно более или равно 14%, предпочтительно более или равно 15% и/или менее или равно 23%, предпочтительно менее или равно 19%,

и предпочтительно комбинированные частицы (а):

содержат частицы AZS в количестве более 80 мас.%, более 85 мас.% и/или менее 95 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат реакционноспособный глинозем в количестве более 3 мас.%, более 5 мас.% и/или менее 10 мас.%, менее 8 мас.% от массы неформованного продукта,

и предпочтительно комбинированные частицы (b) характеризуются следующим химическим составом:

SiO<sub>2</sub> - 70-75%,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - менее или равно 2%,

CaO - 8-12%,

Na<sub>2</sub>O - 11-14%,

$K_2O$  - менее или равно 4%,  
 $MgO$  - менее или равно 6%,  
 прочие - менее или равно 3%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%, предпочтительно более чем на 99%:

$Al_2O_3$  - 5-60%,  
 $ZrO_2$  - менее или равно 35%,  
 $SiO_2$  - 5-25%,  
 $Cr_2O_3$  - 10-90%.

Предпочтительно

$Al_2O_3$  - более или равно 40%, предпочтительно более или равно 50% и/или менее или равно 60%, и/или

$ZrO_2$  - более или равно 5%, предпочтительно более или равно 10% и/или менее или равно 30%, даже менее или равно 20%, и/или

$SiO_2$  - более или равно 10% и/или менее или равно 20%, и/или

$Cr_2O_3$  - более или равно 15%, предпочтительно более или равно 20%, и/или менее или равно 65%, даже менее или равно 60%.

и предпочтительно комбинированные частицы (а) неформованного продукта:

содержат частицы, характеризующиеся следующим составом на основании химического анализа, в мас.% от массы оксидов:  $Cr_2O_3+Al_2O_3+ZrO_2+MgO+Fe_2O_3+SiO_2+TiO_2$  более или равно 90%, предпочтительно более или равно 95%, и  $Cr_2O_3+Al_2O_3$  более или равно 40%, даже более или равно 50%, даже более или равно 60%, даже более или равно 70%, даже более или равно 80%, даже более или равно 90%, даже более или равно 95%, и  $Cr_2O_3$  более или равно 9%, даже более или равно 15%, даже более или равно 20%, даже более или равно 29%, даже более или равно 39%, даже более или равно 49%, даже более или равно 59%, даже более или равно 70%, даже более или равно 80%, даже более или равно 90%, и  $SiO_2$  менее или равно 20% и более или равно 0,5%, и прочие оксиды: менее или равно 10%, предпочтительно менее или равно 5%, в количестве более 10 мас.%, более 20 мас.%, более 30 мас.% и/или менее 95 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат реакционноспособный глинозем в количестве более 2 мас.%, более 3 мас.%, более 4 мас.% и/или менее 13 мас.%, менее 10 мас.%, менее 8 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат кальцинированный глинозем в количестве более 5 мас.%, более 10 мас.% и/или менее 38 мас.%, менее 35 мас.%, менее 30 мас.%, менее 25 мас.%, менее 20 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат электроплавленный глинозем в количестве более 10 мас.%, более 20 мас.%, более 25 мас.% и/или менее 50 мас.%, менее 40 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат частицы AZS в количестве более 10 мас.%, более 20 мас.% и/или менее 50 мас.%, менее 40 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат частицы пигментного оксида хрома в количестве более 5 мас.%, более 10 мас.% и/или менее 25 мас.%, менее 20 мас.% от массы неформованного продукта,

и предпочтительно комбинированные частицы (b) характеризуются следующим химическим составом:

$SiO_2$  - 57-65%,  
 $Al_2O_3$  - менее или равно 3%,  
 $CaO$  - 6-8%,  
 $Na_2O$  - 14-18%,  
 $K_2O$  - менее или равно 1%,  
 $MgO$  - 3-5%,  
 $B_2O_3$  - 5-12%,  
 прочие: менее или равно 3%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%, предпочтительно более чем на 99%:

$Al_2O_3$  - 85-97%, предпочтительно более или равно 90% и/или менее или равно 94%,

$SiO_2$  - более или равно 1%, предпочтительно более или равно 2% и/или менее или равно 10%, предпочтительно менее или равно 9%, предпочтительно менее или равно 7%.

и предпочтительно комбинированные частицы (а):

содержат реакционноспособный глинозем в количестве более 2 мас.%, более 4 мас.%, более 5 мас.% и/или менее 13 мас.%, менее 10 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат кальцинированный глинозем в количестве более 20 мас.%, более 25 мас.% и/или менее 38 мас.%, менее 35 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат электроплавленный глинозем в количестве более 50 мас.%, более 55 мас.% и/или менее 70

мас.%, менее 65 мас.% от массы неформованного продукта,

и предпочтительно комбинированные частицы (b) неформованного продукта характеризуются следующим химическим составом, в мас.% от массы оксидов, и в общей сложности более чем на 95%, более чем на 98%, предпочтительно, по существу, на 100%:  $\text{SiO}_2$  - 45-75%, и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5-40% и  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Li}_2\text{O}$  - 3-30%,

зародышеобразующие агенты, предпочтительно выбранные из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и их смесей, выраженные в форме оксидов - 0,1-20%, предпочтительно 1-10%, предпочтительно 1-5%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%, предпочтительно более чем на 99%:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - 43-60%,

$\text{ZrO}_2$  - 20-43%,

$\text{SiO}_2$  - 10-26%.

Предпочтительно

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - более или равно 45%, предпочтительно более или равно 50% и/или менее или равно 58%, предпочтительно менее или равно 55%, и/или

$\text{ZrO}_2$  - более или равно 25% и/или менее или равно 35%, и/или

$\text{SiO}_2$  - более или равно 12%, предпочтительно более или равно 14%, предпочтительно более или равно 15% и/или менее или равно 23%, предпочтительно менее или равно 19%,

и предпочтительно комбинированные частицы (a):

содержат частицы AZS в количестве более 80 мас.%, предпочтительно более 85 мас.% и/или менее 95 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат реакционноспособный глинозем в количестве более 3 мас.%, более 5 мас.% и/или менее 10 мас.%, менее 8 мас.% от массы неформованного продукта,

и предпочтительно комбинированные частицы (b) характеризуются следующим химическим составом, в мас.% от массы оксидов, и в общей сложности более чем на 95%, более чем на 98%, предпочтительно, по существу, на 100%:  $\text{SiO}_2$  - 45-75%, и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5-40% и  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Li}_2\text{O}$  - 3-30%,

зародышеобразующие агенты, предпочтительно выбранные из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и их смесей, выраженные в форме оксидов: 0,1-20%, предпочтительно 1-10%, предпочтительно 1-5%.

В одном из вариантов осуществления неформованный продукт характеризуется следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%, предпочтительно в общей сложности более чем на 97%, предпочтительно более чем на 99%:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5-60%,

$\text{ZrO}_2$  - менее или равно 35%,

$\text{SiO}_2$  - 5-25%,

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 10-90%.

Предпочтительно

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - более или равно 40%, предпочтительно более или равно 50% и/или менее или равно 60%, и/или

$\text{ZrO}_2$  - более или равно 5%, предпочтительно более или равно 10% и/или менее или равно 30%, даже менее или равно 20%, и/или

$\text{SiO}_2$  - более или равно 10% и/или менее или равно 20%, и/или

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  - более или равно 15%, предпочтительно более или равно 20% и/или менее или равно 65%, даже менее или равно 60%,

и предпочтительно комбинированные частицы (a) неформованного продукта:

содержат частицы, характеризующиеся следующим составом на основании химического анализа, в мас.% от массы оксидов:  $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$  более или равно 90%, предпочтительно более или равно 95%, и  $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  более или равно 40%, даже более или равно 50%, даже более или равно 60%, даже более или равно 70%, даже более или равно 80%, даже более или равно 90%, даже более или равно 95%, и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  более или равно 9%, даже более или равно 15%, даже более или равно 20%, даже более или равно 29%, даже более или равно 39%, даже более или равно 49%, даже более или равно 59%, даже более или равно 70%, даже более или равно 80%, даже более или равно 90%, и  $\text{SiO}_2$  менее или равно 20% и более или равно 0,5%, и другие оксиды: менее или равно 10%, предпочтительно менее или равно 5%, в количестве более 10 мас.%, более 20 мас.%, более 30 мас.% и/или менее 95 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат реакционноспособный глинозем в количестве более 2 мас.%, более 3 мас.%, более 4 мас.% и/или менее 13 мас.%, менее 10 мас.%, менее 8 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат кальцинированный глинозем в количестве более 5 мас.%, более 10 мас.% и/или менее 38 мас.%, менее 35 мас.%, менее 30 мас.%, менее 25 мас.%, менее 20 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат электроплавленный глинозем в количестве более 10 мас.%, более 20 мас.%, более 25 мас.% и/или менее 50 мас.%, менее 40 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат частицы AZS в количестве более 10 мас.%, более 20 мас.% и/или менее 50 мас.%, менее 40 мас.% от массы неформованного продукта; и/или

содержат частицы пигментного оксида хрома в количестве более 5 мас.%, более 10 мас.% и/или менее 25 мас.%, менее 20 мас.% от массы неформованного продукта,

и предпочтительно комбинированные частицы (b) характеризуются следующим химическим составом, в мас.% от массы оксидов и в общей сложности более чем на 95%, более чем на 98%, предпочтительно, по существу, на 100%:  $\text{SiO}_2$  - 45-75%, и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5-40%, и  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Li}_2\text{O}$  - 3-30%,

зародышеобразующие агенты, предпочтительно выбранные из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и их смесей, выраженные в форме оксидов: 0,1-20%, предпочтительно 1-10%, предпочтительно 1-5%.

#### **Подробное описание способа ремонта**

Способ ремонта в согласно изобретению включает стадии 1)-8), описанные выше.

Предпочтительно на стадии 1) различные исходные материалы смешивают в месильной машине. Необязательное поверхностно-активное вещество можно замешивать на этой стадии или вводить на стадии 5).

Предпочтительно на стадии 1) химический состав частиц (b) выбирают так, чтобы температура их плавления была ниже температуры участка, подлежащего ремонту. В одном из вариантов осуществления частицы (b) характеризуются по существу таким же составом, как расплавленное стекло в печи, подлежащей ремонту.

Предпочтительно на стадии 2) выгрузку расплавленного стекла проводят при температуре, близкой к температуре плавления стекла. Указанную выгрузку можно проводить, например, через отверстия, выполненные в днище, или через отверстия, созданные путем демонтажа одного или более присутствующих электродов.

На необязательной стадии 3) промывание днища, в частности, изношенных зон, предпочтительно проводят путем опрыскивания продуктом, подходящим для плавления остатков стекла. Предпочтительно указанный продукт выбран из сульфата натрия, карбоната натрия, гидроксида натрия и их смесей. Эти продукты позволяют повысить текучесть стекла, что облегчает его выгрузку из печи. Предпочтительно способ ремонта согласно изобретению включает стадию 3).

На стадии 4) температуру печи снижают до температуры, при которой термосвязующее не находится в твердом состоянии. Иными словами, температуру в печи снижают до температуры, которая остается более высокой, чем температура стеклования стекловидной фазы термосвязующего. Температура стеклования стекловидной фазы термосвязующего зависит от природы термосвязующего. Термосвязующее предпочтительно выбирают таким образом, чтобы температура стеклования его стекловидной фазы составляла от 900 до 1350°C, предпочтительно от 1000 до 1300°C, предпочтительно от 1150 до 1250°C.

На стадии 5) неформованный продукт смачивают так, чтобы получить мокрую смесь, путем добавления к нему количества воды, предпочтительно составляющего более 8 мас.%, предпочтительно более 9 мас.%, и/или менее 13 мас.%, менее 12 мас.% от массы указанного неформованного продукта.

На стадии 6) мокрую смесь предпочтительно перекачивают с помощью насоса, обеспечивающего давление всасывания, меньшее или равное 180 бар, и переносят в печь, предпочтительно с помощью стеклодувной трубки с водяным охлаждением. Мокрую смесь заливают в печь на имеющееся днище, при этом отверстия, сделанные для выгрузки стекла на стадии 2), предварительно снова заполняют. Указанную заливку можно осуществлять так, чтобы производить ремонт в различных зонах указанного днища. Предпочтительно мокрую смесь заливают на всю поверхность днища печи.

На стадии 7) печь поддерживают при температуре от 1250 до 1400°C, предпочтительно от 1300 до 1400°C, чтобы обеспечить возможность спекания указанной мокрой смеси, предпочтительно в течение периода времени более 8 часов, предпочтительно более 10 ч и предпочтительно менее 15 ч.

Предпочтительно, когда неформованный продукт содержит частицы (b) исходного стекла для получения стеклокерамики, печь поддерживают при температуре, которая позволяет стимулировать зародышеобразование и рост микрокристаллитов. Специалисту в данной области техники известно, как определить диапазон температур, обеспечивающий возможность для такого зародышеобразования и роста.

Неформованный продукт согласно изобретению предпочтительно позволяет снизить температуру спекания и/или сократить время поддержания при указанной температуре. На данной стадии можно просверлить отверстия в днище для установки электродов.

На стадии 8) композицию стекла, подлежащего плавлению, вводят в печь, и температуру последней повышают до рабочей температуры.

#### **Примеры**

Следующие далее примеры, не имеющие ограничительного характера, приведены в целях иллюстрации изобретения.

"Саморастекающийся" характер в условиях высоких температур, расслоение и внешний вид после повторного снижения температуры оценивают с помощью следующего теста:

Плоскодонный огнеупорный горшок, характеризующийся внутренним диаметром, равным 170 мм, и внутренней высотой, равной 45 мм, устанавливают в металлический бак, характеризующийся диаметром, равным 400 мм. Пространство между стенкой бака и стенкой горшка заполняют изолирующими

материалами. Съемную крышку, выполненную из огнеупорного бетона толщиной, равной 100 мм, подвешивают над горшком на высоте от 20 до 30 мм. В центре этой крышки находится отверстие диаметром 100 мм, которое дает возможность для прохождения пламени газовой горелки, расположенной над указанной крышкой, и для введения мокрой смеси.

Газовую горелку зажигают, и температуру внутри огнеупорного горшка доводят до 1300°C при скорости подъема температуры 500°C/ч.

Затем комбинацию бака с горшком вращают со скоростью 6 об/мин.

Готовят 5 кг мокрой смеси в месильной машине, имеющей вращающуюся лопасть и стационарный бак, при этом время замеса составляет 5 мин.

Затем мокрую смесь опрокидыванием выгружают в металлический желоб, характеризующуюся длиной 600 мм и краями высотой 40 мм. Указанный желоб характеризуется наклоном 45°, и один из его краев опирается на край центрального отверстия крышки, чтобы мокрую смесь можно было ввести в горшок в условиях высоких температур. Максимальная высота сброса в начале опрокидывания составляет приблизительно 175 мм. Подачу мокрой смеси прекращают, когда последняя достигает верха огнеупорного горшка.

Для проведения испытаний, в которых частицы (b) представляют собой частицы стекла, температуру последовательно доводят до 1450°C со скоростью подъема температуры, равной 100°C/ч, и поддерживают ее в течение периода времени, равного 10 ч, чтобы предоставить возможность спекания мокрой смеси.

Для проведения испытаний, в которых частицы (b) представляют собой частицы исходного стекла для получения стеклокерамики, температуру последовательно доводят до 1350°C со скоростью подъема температуры, равной 50°C/ч, и поддерживают ее в течение периода времени, равного 10 часам, чтобы предоставить возможность спекания мокрой смеси и роста микрокристаллитов.

Температуру постепенно понижают со скоростью, равной 100°C/ч, и затем заготовку спеченного продукта извлекают из формы.

После этого наблюдают внешний вид заготовки.

Саморастекающийся характер в условиях высоких температур приобретен в том случае, если заготовка спеченного продукта характеризуется диаметром, по существу равным внутреннему диаметру огнеупорного горшка, и в центре заготовки отсутствует видимое невооруженным глазом отверстие или углубление.

Затем заготовку распиливают, чтобы посмотреть наличие расслоения. Считают, что расслоение присутствует, если на поверхностях распила выявляется слой цементного молока, выходящий из верхней стороны заготовки на глубину 3 мм или более.

Прочность при сжатии в холодном состоянии измеряют, используя пресс LR150K, продаваемый компанией Ametek-Lloyd, на цилиндрах диаметром, равным 30 мм, и высотой, равной 30 мм, которые вырезают из заготовки.

Составы смесей из частиц (a)+(b)+(c) представлены в табл. 1. Распределения размеров частиц для используемых частиц электроплавленного глинозема и частиц AZS также показаны в табл. 1.

Используемый кальцинированный глинозем представляет собой глинозем HVA FG, продаваемый компанией Almatiss.

Микрокремнезем представляет собой микрокремнезем, содержащий более 90 мас.% кремнезема, который представлен в форме порошка, частицы которого имеют размер от 0,1 до 5 мкм и медианный размер менее 0,6 мкм, продаваемый компанией Société Européenne des Produits Réfractaires.

Используемый цемент представляет собой цемент CA25R, продаваемый компанией Almatiss.

Частицы (b), состоящие из стекла, состоят из натриево-известкового стекла, характеризующегося следующим составом на основании химического анализа:

SiO<sub>2</sub> - 72,3%,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,5%,  
CaO - 9,5%,  
Na<sub>2</sub>O - 13,4%,  
MgO - 4%,  
прочие - 0,3%.

Температура стеклования этого стекла равна 580°C. Температуру стеклования определяют с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на устройстве STA409C, продаваемом компанией Netzsch. Каждый держатель образца оборудован термопарой, что дает возможность прямого измерения температуры стекла, расположенного в тигле из плотного спеченного глинозема, имеющем емкость, равную 300 мкл, и идентичном пустом тигле, рассматриваемом в качестве стандартного образца. Анализируемое стекло измельчают так, чтобы оно проходило через сито с отверстиями, равными 160 мкм. Термический цикл, применяемый в процессе измерения, состоит в подъеме температуры до 1650°C со скоростью, равной 10°C/мин, в воздушной атмосфере. На полученной термограмме стеклование выглядит как первое эндотермическое событие. Температура стеклования равна температуре в точке перегиба кривой в указанном первом эндотермическом событии (т. е. "Tinfl" в используемой программе).



После измельчения частицы стекла характеризуются следующим распределением частиц по размерам:

фракция менее 0,5 мкм - 0%, и  
 фракция менее 2 мкм - 0%, и  
 фракция менее 10 мкм - 5%, и  
 фракция менее 40 мкм - 16%, и  
 фракция менее 100 мкм - 35%, и  
 фракция менее 200 мкм - 58%, и  
 максимальный размер частиц - 1 мм.

Частицы (b), состоящие из исходного стекла для получения стеклокерамики, получают следующим образом.

Исходную загрузку, состоящую из 60,4 мас.% порошка кремнезема, чистота которого равна 98%, 23,4 мас.% порошка глинозема, чистота которого выше 98%, 12,8 мас.% порошка карбоната лития, 1,6 мас.% порошка оксида титана и 1,8 мас.% порошка диоксида циркония, плавят в горшке, помещенном в электрическую печь. Затем горшок извлекают в условиях высоких температур, и его содержимое выливают в ванну с водой, что дает возможность быстрой закалки и предотвращения кристаллизации. В результате получают порошок, состоящий из частиц исходного стекла для получения стеклокерамики. Аморфное состояние этих частиц подтверждают с помощью рентгеновской дифракции. Затем эти частицы высушивают при 110°C в течение 48 ч.

После высушивания частицы исходного стекла для получения стеклокерамики измельчают в щековой дробилке и просеивают так, чтобы получить комбинированные частицы (b), характеризующиеся следующим распределением частиц по размерам:

фракция менее 0,5 мкм - 0%, и  
 фракция менее 2 мкм - 1%, и  
 фракция менее 10 мкм - 7%, и  
 фракция менее 40 мкм - 15%, и  
 фракция менее 200 мкм - 62%, и  
 максимальный размер частиц - 1 мм.

Полученные частицы (b) из исходного стекла для получения стеклокерамики характеризуются следующим химическим составом, в мас. %:

SiO<sub>2</sub> - 64,2%  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 24,8%  
 LiO<sub>2</sub> - 5,5%  
 TiO<sub>2</sub> - 1,7%  
 ZrO<sub>2</sub> - 1,9%  
 прочие - 1,9%.

Температура стеклования данного исходного стекла для получения стеклокерамики составляет менее 1100°C.

Этот состав позволяет исходному стеклу для получения стеклокерамики образовывать микрокристаллиты ZrTiO<sub>4</sub>, бета-кварца и бета-сподумена в процессе спекания неформованного продукта. Таким образом, указанное спекание представляет собой термическую обработку для кристаллизации исходного стекла для получения стеклокерамики.

Сравнительный пример 1, "Сравн. 1", представляет собой трамбовочную массу, описанную в EP 0739861 B1, используемую, в частности, в ремонте стеклоплавильных печей.

Сравнительный пример 2, "Сравн. 2", представляет собой самовыравнивающийся бетон согласно WO 2013132442, к которому добавлены частицы стекла (b), где частицы (b) составляют 5 мас.% от общей массы самовыравнивающегося бетона и добавленного стекла.

Химические составы испытываемых мокрых неформованных продуктов, а также результаты проведенных испытаний представлены в табл. 2.

Примеры "Сравн. 2" и 1-5 включают в качестве частиц (d) 0,2% поверхностно-активного вещества из семейства модифицированных простых эфиров поликарбоксилатов и 0,2% добавки, препятствующей расслоению, из семейства простых эфиров крахмала.

В табл. 2.:

для примера "Сравн. 1" остаток, составляющий 100% с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>, состоит из P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и примесей,

для примера "Сравн. 2" остаток, составляющий 100% с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> + поверхностно-активное вещество + добавка, препятствующая расслоению, состоит из CaO, вносимого гидравлическим цементом и стеклом, а также Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O и MgO, вносимых стеклом, и примесей,

для примеров 1-4 остаток, составляющий 100% с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> + поверхностно-активное вещество + добавка, препятствующая расслоению, состоит из CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O и MgO, вносимых стеклом, а также из примесей, и

для примера 5 остаток, составляющий 100% с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> + поверхностно-активное вещество

+ добавка, препятствующая расслоению, состоит из  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}_2$ , вносимых стеклом, а также из примесей. Добавленное количество воды (г) приведено в мас.% от массы неформованного продукта. Распределения частиц по размерам, измеренные с использованием лазерного гранулометра Horiba, также приведены в табл. 2.

Таблица 1

Пример №	Смесь из частиц (a) + (b) + (c), в масс.%										
	Электроплавленный глинозем 0,5 мм - 3,5 мм	Электроплавленный глинозем 10 мкм - 200 мкм	Кальцинированный глинозем	Реакционнооспособный глинозем	Микрокремнезем	Гидравлический цемент	Частицы AZS 0,5 мм - 2 мм	Частицы AZS 40 мкм - 500 мкм	Частицы AZS менее 40 мкм	Порошок стекла	Порошок исходного стекла для получения стеклокерамики
Сравн. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сравн. 2	44,7	14,2	16,1	12,35	2,85	4,8	0	0	0	5	0
1	0	0	0	5	0	0	27	31	34	3	0
2	0	0	0	6	0	0	27	31	31	5	0
3	0	0	0	3	0	0	27	31	31	8	0
4	0	0	0	6	0	0	34	38	17	5	0
5	0	0	0	3	0	0	27	31	31	0	5

Таблица 2

№	Сухой неформованный продукт (масс.%)			Добавление	Распределение частиц (a)+(b)+(c) (масс.%)						Максимальный размер (мм)	Саморастекающая в горячем состоянии	Расслоение?	Внешний вид после повторного снижения температуры	Прочность при сжатии в холодном состоянии (МПа)
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{ZrO}_2$		Вода (%)	< 0,5 мкм	< 2 мкм	< 10 мкм	< 40 мкм	< 500 мкм					
Сравн. 1	57,2	12,5	25,1	5	10,1	11,7	37,1	53,9	80,3	8	2	нет	нет	пористая	45
Сравн. 2	91	6,3	0,1	11	7	11,7	30,2	38,2	55,5	32,8	3,5	да	нет	высокая степень растрескивания и очень низкая механическая прочность	н.о.
1	52,4	15,8	29,7	11	2,5	9,5	24,6	41,5	76,2	11,9	2	да	нет	хорошая	70
2	51,8	16,8	28,7	11	2,4	8,9	22,9	39	76,1	11,9	2	да	нет	хорошая	65
3	48,9	18,9	28,7	11	1,8	7,7	21,3	37,8	75,8	11,9	2	да	нет	хорошая	60
4	51,8	16,8	28,7	11	2,3	6,9	16,4	28,6	69,8	15,1	2	да	нет	хорошая	н.о.
5	53,1	16,4	28,8	11	3	9,3	23,5	39,2	76,5	12	2	да	нет	хорошая	80

н.о.: не определено.

Результаты позволяют сделать следующие наблюдения.

Пример "Сравн. 1", не содержащий частиц (b), не проявляет саморастекающий характер в горячем состоянии.

Пример "Сравн. 2" проявляет саморастекающий характер, но после повторного снижения температуры заготовка в высокой степени растрескивается и проявляет очень низкую механическую прочность: некоторые зоны можно разрушить вручную. Не придерживаясь какой-либо теории, авторы изобретения считают это явление связанным с присутствием 4,8% гидравлического цемента в продукте примера "Сравн. 2".

Пример "Сравн. 1" проявляет более низкую прочность при сжатии в холодном состоянии, чем неформованные продукты примеров согласно изобретению. Для развития примером "Сравн. 1" прочности при сжатии в холодном состоянии, аналогичной прочности при сжатии продуктов согласно изобретению, необходима температура спекания выше  $1350^\circ\text{C}$ : таким образом, повторное введение композиции стекла, подлежащего плавлению, на стадии 8), можно проводить быстрее при использовании продуктов согласно изобретению. Таким образом, возобновление производства происходит быстрее, чем для продукта примера "Сравн. 1".

Неформованные продукты примеров 1, 2 и 5 являются предпочтительными примерами.

Теперь очевидно, что в изобретении предложен неформованный продукт, позволяющий производить мокрую саморастекающую смесь, которая не приводит к расслоению и проявляет после спекания высокую механическую прочность при сжатии в холодном состоянии, даже после спекания при  $1350^\circ\text{C}$ .

Кроме того, этот неформованный продукт после смачивания можно перекачивать насосом при значениях давления всасывания, меньших или равных 180 бар.

Наконец, другие испытания показали, что неформованный продукт согласно изобретению после спекания не образует или образует лишь незначительные дефекты при контакте с расплавленным стеклом.

лом.

Неформованный продукт согласно настоящему изобретению, таким образом, превосходно подходит для применения в ремонте стеклоплавильной печи, в частности, для ремонта днища такой печи.

Конечно, настоящее изобретение не ограничено описанными вариантами осуществления, которые предложены в качестве иллюстративных и не имеющих ограничительного характера примеров.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Неформованный продукт для ремонта участка стеклоплавильной печи, содержащий в общей сложности 100%, в мас.%,

А) частицы (а) по меньшей мере одного огнеупорного материала, отличающегося от стекла и стеклокерамики, основным(-и) компонентом(-ами) которого являются глинозем ( $Al_2O_3$ ), и/или диоксид циркония ( $ZrO_2$ ), и/или диоксид кремния ( $SiO_2$ ), и/или оксид хрома ( $Cr_2O_3$ ),

В) от 2 до 15% частиц (b) термосвязующего, выбранных из стеклокерамических частиц, частиц, состоящих из стекла, и смесей этих частиц, выбранных так, что термосвязующее не находится в твердом состоянии при 1500°C,

С) более 0% и менее 2% частиц (с) гидравлического цемента,

Д) 0,05% или более и менее 7% прочих компонентов (d), содержащих добавки, препятствующие расслоению, в количестве от 0,05 до 0,5%,

при этом указанные комбинированные частицы (а) и (b) распределены, в мас.% от массы неформованного продукта, следующим образом:

фракция менее 0,5 мкм - более или равно 1% и менее или равно 7%,

фракция менее 2 мкм - более или равно 4% и менее или равно 18%,

фракция менее 10 мкм - более или равно 13% и менее или равно 40%,

фракция менее 40 мкм - 25-52%,

при этом максимальный размер комбинированных частиц неформованного продукта меньше или равен 2,5 мм.

2. Неформованный продукт по п.1, где прочие компоненты (d) дополнительно содержат поверхностно-активные вещества в количестве от 0,075 до 1 мас.% и/или от 0,01 до 0,06% волокон и/или примесей.

3. Неформованный продукт для ремонта участка стеклоплавильной печи, содержащий в общей сложности 100%, в мас.%,

А) частицы (а) по меньшей мере одного огнеупорного материала, отличающегося от стекла и стеклокерамики, основным(-и) компонентом(-ами) которого являются глинозем ( $Al_2O_3$ ), и/или диоксид циркония ( $ZrO_2$ ), и/или диоксид кремния ( $SiO_2$ ), и/или оксид хрома ( $Cr_2O_3$ ),

В) от 2 до 15% частиц (b) термосвязующего, выбранных из стеклокерамических частиц, частиц, состоящих из стекла, и смесей этих частиц, выбранных так, что термосвязующее не находится в твердом состоянии при 1500°C,

С) 0% частиц (с) гидравлического цемента,

Д) 0,05% или более и менее 7% прочих компонентов (d), содержащих добавки, препятствующие расслоению, в количестве от 0,05 до 0,5%,

при этом указанные комбинированные частицы (а) и (b) распределены, в мас.% от массы неформованного продукта, следующим образом:

фракция менее 0,5 мкм - более или равно 1% и менее или равно 7%,

фракция менее 2 мкм - более или равно 4% и менее или равно 18%,

фракция менее 10 мкм - более или равно 13% и менее или равно 40%,

фракция менее 40 мкм - 25-52%,

при этом максимальный размер комбинированных частиц неформованного продукта меньше или равен 2,5 мм.

4. Неформованный продукт по п.3, где прочие компоненты (d) дополнительно содержат поверхностно-активные вещества в количестве от 0,075 до 1 мас.% и/или от 0,01 до 0,06% волокон и/или примесей.

5. Неформованный продукт по п.1 или 3, где количество стеклокерамических частиц и/или частиц исходного стекла для получения стеклокерамики в комбинированных частицах (b) составляет более 10 мас.% от массы комбинированных частиц (b).

6. Неформованный продукт по п.1 или 3, где количество стеклокерамических частиц и/или частиц исходного стекла для получения стеклокерамики в комбинированных частицах (b) составляет более 95 мас.% от массы комбинированных частиц (b).

7. Неформованный продукт по п.1, где количество гидравлического цемента меньше или равно 1%.

8. Неформованный продукт по п.1 или п.3, где частицы неформованного продукта распределены, в мас.%, следующим образом:

фракция менее 0,5 мкм - менее или равно 6% и более или равно 1%, и/или

фракция менее 2 мкм - более или равно 5% и менее или равно 18%, и/или  
 фракция менее 10 мкм - более или равно 16% и менее или равно 40%, и/или  
 фракция менее 40 мкм - более или равно 27% и менее или равно 52%, и/или  
 фракция от 2 мкм до 40 мкм - более или равно 16%, и/или менее или равно 40%.

9. Неформованный продукт по п.1 или 3, где частицы неформованного продукта распределены, в мас.%, следующим образом:

фракция менее 0,5 мкм - менее или равно 5% и более или равно 1%, и/или  
 фракция менее 2 мкм - менее или равно 16% и более или равно 4%, и/или  
 фракция менее 10 мкм - менее или равно 35% и более или равно 13%, и/или  
 фракция менее 40 мкм - более или равно 29% и менее или равно 52%.

10. Неформованный продукт по п.1 или 3, где частицы неформованного продукта распределены, в мас.%, следующим образом:

фракция менее 2 мкм - менее или равно 14% и более или равно 4%, и/или  
 фракция менее 10 мкм - менее или равно 33% и более или равно 13%, и/или  
 фракция менее 40 мкм - менее или равно 50% и более или равно 25%.

11. Неформованный продукт по п.1 или 3, где частицы неформованного продукта распределены, в мас.%, следующим образом:

фракция менее 2 мкм - менее или равно 12% и более или равно 4%, и/или  
 фракция менее 10 мкм - менее или равно 30% и более или равно 13%, и/или  
 фракция менее 40 мкм - менее или равно 42% и более или равно 25%.

12. Неформованный продукт по п.1 или 3, где максимальный размер комбинированных частиц неформованного продукта меньше или равен 2 мм.

13. Неформованный продукт по п.1 или 3, где количество частиц (а) составляет более 82 мас.% от массы неформованного продукта.

14. Неформованный продукт по п.1 или 3, где количество частиц (b) составляет более 2 мас.% и менее 13 мас.% от массы неформованного продукта.

15. Неформованный продукт по п.14, где количество частиц (b) составляет более 3 мас.% и менее 12 мас.%, предпочтительно менее 10 мас.%, предпочтительно менее 8 мас.% от массы неформованного продукта.

16. Неформованный продукт по п.1 или 3, где частицы (b) проявляют температуру плавления выше 750°C, предпочтительно выше 800°C и ниже 1650°C, предпочтительно ниже 1550°C.

17. Неформованный продукт по п.1 или 3, где частицы (b) состоят из стекла, химический состав которого содержит более 90 мас.%, предпочтительно более 94 мас.% оксидов.

18. Неформованный продукт по п.1 или 3, где частицы (b) состоят из стекла, химический состав которого содержит более 45 мас.%, предпочтительно более 50 мас.% и менее 80 мас.%, предпочтительно менее 75 мас.% кремнезема.

19. Неформованный продукт по п.1 или 3, где частицы (b), состоящие из исходного стекла для получения стеклокерамики, и/или частицы (b), состоящие из стеклокерамики, характеризуются следующим химическим составом, в мас.% от массы оксидов, и в общей сложности более чем на 95%, более чем на 98%, предпочтительно, по существу, на 100%:

SiO<sub>2</sub> - 45-75%, и

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5-40%, и

CaO+MgO+Li<sub>2</sub>O - 3-30%,

зародышеобразующие агенты, выраженные в форме оксида - 0,1-20%.

20. Неформованный продукт по п.19, где количество зародышеобразующих агентов составляет более 1 мас.% и менее 10 мас.%.

21. Неформованный продукт по п.19, где указанные зародышеобразующие агенты выбраны из TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и их смесей.

22. Неформованный продукт по п.1 или 3, где частицы (b) распределены, в мас.% от массы частиц (b), следующим образом:

фракция менее 1 мм - более или равно 80%, предпочтительно более или равно 90%, и/или

фракция менее 0,5 мм - более или равно 80%, предпочтительно более или равно 90%, и/или

фракция менее 0,1 мм - более или равно 25%, и/или менее или равно 48%, и/или

фракция менее 0,04 мм - менее или равно 30%, предпочтительно менее или равно 25% и более или равно 0%.

23. Неформованный продукт по п.1 или 3, характеризующийся таким химическим составом, что сумма Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> больше или равна 85%, предпочтительно больше или равна 90%.

24. Неформованный продукт по п.23, характеризующийся таким химическим составом, что сумма Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> больше или равна 85%, предпочтительно больше или равна 90%.

25. Неформованный продукт по п.1 или 3, характеризующийся следующим массовым составом, в общей сложности более чем на 95%:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 85-97%,

SiO<sub>2</sub> - более или равно 1% и менее или равно 11%.

26. Неформованный продукт по п.1 или 3, характеризующийся таким массовым составом, что

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 43-60%,

ZrO<sub>2</sub> - 20-43%,

SiO<sub>2</sub> - 10-26%.

27. Неформованный продукт по п.1 или 3, характеризующийся таким массовым составом, что

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5-60%,

ZrO<sub>2</sub> - менее или равно 35%,

SiO<sub>2</sub> -5-25%,

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -10-90%.

28. Неформованный продукт по п.2 или 4, содержащий поверхностно-активное вещество в количестве от 0,075 до 1 мас.% от массы указанного неформованного продукта.

29. Неформованный продукт по п.1 или 3, где фракция частиц размером менее 500 мкм составляет более 50 мас.% от массы указанного неформованного продукта.

30. Неформованный продукт по п.1 или 3, где фракция частиц размером более 1 мм составляет от 0 до 22 мас.% от массы указанного неформованного продукта.

31. Способ ремонта участка стеклоплавильной печи, включающий следующие стадии:

1) выгрузка расплавленного стекла, находящегося в печи;

2) снижение температуры в печи до температуры от 900 до 1350°C;

3) смачивание неформованного продукта по любому из пп.1-29 водой так, чтобы получить мокрую смесь;

4) укладка указанной мокрой смеси;

5) поддержание температуры печи от 1250 до 1400°C для обеспечения возможности спекания указанной мокрой смеси в течение периода времени более 8 ч;

6) введение композиции стекла, подлежащей плавлению, и повышение температуры печи до ее рабочей температуры.

32. Способ по п.31, где на стадии 5) температуру поддерживают в течение периода времени более 10 ч и менее 15 ч.

33. Способ по п.31, где химический состав частиц (b) указанного неформованного продукта, который смачивают на стадии 3), выбирают так, что температура плавления указанных частиц ниже текущей температуры блоков участка, подлежащего ремонту.

34. Способ по п.31, где на стадии 3) указанный неформованный продукт смачивают путем добавления к нему воды в количестве от 8 до 13 мас.% от массы указанного неформованного продукта.

35. Способ по п.31, где на стадии 4) указанный неформованный продукт заливают на всю поверхность дна печи.

