



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8201790**

⑲ NL

- ⑤4 **Basisch, vuurvast, cementshoudend materiaal en componenten ervan.**
- ⑤1 Int.Cl³: C04B 35/04, C04B 7/32.
- ⑦1 Aanvrager: USS Engineers and Consultants, Inc. te Pittsburgh, Pennsylvanië,
Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8201790.
- ②2 Ingediend 29 april 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 29 april 1981.
- ③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8113157 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 november 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Basisch, vuurvast, cementhoudend materiaal en componenten ervan

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op basisch, vuurvast, cementhoudend materiaal en componenten ervan.

De uitvinding heeft bovendien betrekking op een werkwijze voor de bereiding van dergelijke cementhoudende componenten, die
5 worden blootgesteld aan chemische aantasting, slijtage en erosie door gesmolten metalen, zoals staal.

Vuurvaste componenten van kleppen en vuurvaste mondstukken voor verschillende doeleinden in de metaalgiettechniek, zijn op gebruikelijke wijze vervaardigd door persen en branden bij hoge
10 temperaturen. Dure, zeer zuivere materialen zoals zirkoonoxide en vuurvaste materialen op basis van 85 tot 95 % Al_2O_3 worden als noodzakelijk beschouwd met het oog op de uiterst strenge gebruiksomstandigheden, waaraan de componenten worden onderworpen. De energie, die verbruikt wordt voor de vervaardiging van componenten
15 door persen en branden is aanzienlijk, aangezien brandtemperaturen, die gewoonlijk $1500^{\circ}C$ overschrijden, tijdens het brandproces moeten worden tot stand gebracht en in stand gehouden. Het energieverbruik draagt aanzienlijk bij aan de eenheidskosten van componenten, die uit dergelijke gebrande vuurvaste materialen worden
20 vervaardigd.

Niettegenstaande het gebruik van sterk gebrande vuurvaste materialen in de metaalgiettechniek, hebben onderdelen zoals klepplaten gewoonlijk een veelvuldige vervanging nodig gepaard gaande met grote kosten.

25 Onlangs zijn chemisch gebonden betonprodukten voorgesteld bijvoorbeeld voor klepplaten met glij poort. Evenals gebrande vuurvaste platen zijn chemisch gebonden betonplaten waarschijnlijk niet in staat herhaalde thermische schokken te doorstaan. Derhalve wordt verwacht, dat hun gebruik in kleppen voor het gieten
30 van ingots verwacht door ongemakkelijke onderbrekingen voor hun vervanging bemoeilijkt wordt.

Gevonden werd nu, dat bepaalde hydraulisch gebonden, basische, cementhoudende materialen verrassenderwijze het vermogen bezitten bijzonder goed een thermische schok te doorstaan en dat de productie van componenten uit deze materialen bijzonder geavanceerd is.
35

Volgens de onderhavige uitvinding wordt een hydraulische, vuurvaste, cementhoudende formulering verschaft voor de vervaardiging van gegoten vuurvaste onderdelen, die tegen gesmolten metalen

bestand zijn, welke formulering een mengsel bevat van drie componenten, namelijk gesmolten of gesinterd magnesiumoxide, aluminiumoxide en een hydraulisch cement met een hoog aluminiumgehalte, dat ten minste 45 % Al_2O_3 bevat, waarbij het magnesiumoxide aanwezig is in een hoeveelheid van ten minste 60 gew.% van het totale gewicht van de drie componenten en de aluminiumoxidecomponent aanwezig is in een hoeveelheid van ten minste 1 gew.% van het totale gewicht van de drie componenten.

De uitvinding verschaft eveneens gegoten vuurvaste onderdelen, die uit de formulering zijn vervaardigd en een werkwijze voor de vervaardiging van dergelijke gegoten vuurvaste onderdelen.

Formuleringen volgens de uitvinding omvatten in hoofdzaak drie componenten, namelijk magnesiumoxide, aluminiumoxide en aluminiumhoudende hydraulische cement. Desgewenst kunnen ondergeschikte hoeveelheden andere componenten voor specifieke doeleinden worden toegevoegd, zoals weekmakende verbindingen, bevochtigingsmiddelen en koolstof bevattende materialen zoals teer of pek. De laatstgenoemden worden gewoonlijk gebruikt in klepplaten en mondstukken om te voorkomen dat slakken aan dergelijke onderdelen hechten.

De eerste twee componenten zijn voor de beste resultaten bij voorkeur van grote zuiverheid. Derhalve dient de magnesiumoxidecomponent een MgO gehalte van ten minste 94 gew.% te hebben en dient de aluminiumoxide-component een Al_2O_3 gehalte van ten minste 98 gew.% te hebben. Het aluminiumoxide kan gesinterd, gesmolten of bij voorkeur gecalcineerd zijn.

De cementcomponent kan in principe elk cement zijn met een hoog aluminiumoxide-gehalte (Al_2O_3 gehalte groter dan 45 gew.% van het cement). Bij voorkeur heeft de aluminiumhoudende cementcomponent een Al_2O_3 gehalte van niet minder dan 75 gew.% van de cementcomponent.

De magnesiumoxidecomponenten kunnen aanwezig zijn in een hoeveelheid van 60 tot 95 gew.% van het totale gewicht van de drie componenten. Op dezelfde percentage-basis is de aluminiumoxidecomponent aanwezig in een hoeveelheid van ten minste 1 %, zoals 1 tot 36 % en de cementcomponent in het traject van 4 tot 15 %.

Voorkeurstrajecten zijn voor magnesiumoxide 70 tot 86 %, voor aluminiumoxide 5 tot 15 % en voor cement 9 tot 12 %.

De formulering dient bereid te worden uit gesorteerde deeltjesvormige materialen. De cementcomponent dient bij voorkeur een

8201790

deeltjesafmeting te hebben van 75 micrometer of minder. Het is voor sommige cementdeeltjes toelaatbaar groter te zijn, maar bij voorkeur heeft ten minste 90 % van het cement een deeltjesafmeting van 75 micrometer of minder.

- 5 Formuleringsen zullen wenselijkerwijze gekozen worden uit de in de volgende tabel gegeven gegevens:

Materiaal	Groottetraject		Percentagetraject	
	totaal	voorkeur	totaal	voorkeur
magnesiumoxide (gesinterd of gesmolten)	-5 mm + 1 mm	-3 mm + 1 mm	20-40	20-30
magnesiumoxide (gesinterd of gesmolten)	-1 mm + 0,3 mm	-1 mm + 0,3 mm	15-35	20-30
magnesiumoxide (gesinterd of gesmolten)	< 0,3 mm	< 0,3 mm	25-40	30-40
aluminiumoxide (gesinterd of gecalcineerd)	< 0,3 mm	< 0,3 mm	0-20	0- 5
aluminiumoxide (gecalcineerd, gesmolten of gesinterd, maar bij voorkeur gecalcineerd)	< 45 micro- meter	< 45 micro- meter	1-20	5-10
hydraulisch ce- ment met Al_2O_3 ge- halte groter dan 75 %	min 90 % < 75 micro- meter	min 90 % < 75 micro- meter	4-15	9-12

De formuleringsen worden met water in een geschikte hoeveelheid gemengd om een verwerkbaar mengsel te krijgen. Een dergelijk mengsel kan bijvoorbeeld 7 gew.% water betrokken op het mengsel

- 10 bevatten. Het mengsel is bij kamertemperatuur zelfhardend. Toepassing van warmte is niet noodzakelijk, hoewel een matige verwarming om de harding van gegoten vormen te versnellen toelaatbaar kan zijn. Zonder verwarming echter kan harding tot een toestand, die lossing uit de vorm mogelijk maakt, binnen ongeveer 1 uur bereikt worden.
- 15 Derhalve kan een grote produktiviteit gehaald worden.

- De onderhavige hydraulisch gebonden formuleringsen hebben aanzienlijke voordelen ten opzichte van chemisch gebonden systemen. Een probleem, dat met chemisch gebonden systemen altijd aanwezig is, is, dat wanneer zij in het proces van harding door warmte en
- 20 drogen zijn, het bindmiddel de neiging heeft naar de blootgestelde oppervlakken te migreren. Bindmiddelmigratie en verkregen niet-ge-

lijkmaticheid van de samenhang van de gietstukken komt met de formuleringen van de uitvinding niet voor. Bovendien heeft een stijve harding plaats, zodat de hantering van gietstukken vrij is van risico van invoering^{van}/inwendige spanningbreuken. Het is met chemisch gebonden gietstukken niet onmogelijk deze tijdens de hantering nadelig te beïnvloeden.

De onderhavige formuleringen hebben een verrassend goede bestandheid tegen thermische schokken. Daarom wordt verwacht, dat zij toepassing vinden in onderdelen van kleppen met glijpoort en daarmee verbonden gietmondstukken, die gebruikt worden bij het intermitterend gieten van gesmolten metalen.

Een gewoonlijk toegepaste proef voor de thermische schokweerstand is de toortsproef ontwikkeld door United States Steel Corporation's Research Laboratories. Bij deze proef wordt een oxy-propaan toortsvlam langzaam dwars bewogen over een vuurvast te onderzoeken materiaal met 1,7 mm per seconde, waarbij de toorts 6,4 mm van het vuurvaste oppervlak wordt gehouden.

Op gebruikelijke wijze geperste en gebrande magnesiumoxide-klepplaten kunnen gewoonlijk slechts één passage van de oxy-propaanvlam doorstaan zonder aanzienlijke schade aan oppervlak en het inwendige. Bekende chemisch gebonden magnesiumoxide-klepplaten zijn beter in staat de vlam te doorstaan, maar proeven hebben een matige afbraak opgeleverd na één passage.

Daarentegen zijn klepplaten vervaardigd uit de onderhavige formuleringen in staat gebleken herhaalde passages te doorstaan, bijvoorbeeld twaalf, zonder aanzienlijke schade aan het oppervlak. Dit impliceert het vermogen ervan de temperatuurvariaties aan te kunnen, die ontmoet worden tijdens herhaalde klepsmoringen en open/dicht klepbehandelingen die een opmerkelijke verbetering laten zien ten opzichte van gebrande of chemisch gebonden platen.

Zoals hiervoor aangegeven kunnen de onderhavige formuleringen gebruikt worden voor het gieten van klepplaten voor kleppen met glijpoort alsmede mondstukken, zoals collectoren en uitstekende gietbuizen, die daarmee verbonden zijn. Scheplepels en afgifte-mondstukken kunnen eveneens uit de formuleringen vervaardigd worden en andere toepassingen zullen duidelijk zijn.

Voorwerpen, die uit de onderhavige formuleringen zijn gegoten, zullen gewoonlijk geleverd worden in de hydraulisch geharde toestand. Desalniettemin kan het soms gewenst zijn de gegoten voortbrengsels te leveren in een voorgebrande toestand in plaats van

8201790

deze bij het gebruik te branden. Vóór-branding kan bijvoorbeeld toepasbaar zijn op voortbrengsels, zoals vervangbare tegen slijtage en erosie bestand zijnde voeringen of bekledingen voor ontladende mondstukken.

5 VOORBEELD

Deze formulering bezat de volgende verhoudingen: De gegeven percentages zijn opnieuw gewichtspercentages betrokken op het totale gewicht van de magnesiumoxide, aluminiumoxide en cementcomponenten.

10	magnesiumoxide, groottetraject -3 tot +1 mm	26 %
	magnesiumoxide, groottetraject -1 tot +0,3 mm	25 %
	magnesiumoxide, grootte kleiner dan of gelijk aan 0,3 mm	34 %
	gecalcineerd aluminiumoxide, grootte kleiner dan of gelijk aan 75 micrometer	6 %
15	cement met hoog aluminiumoxidegehalte	9 %

Het cement bezat een Al_2O_3 gehalte groter dan 75 gew.% van het cement en ten minste 90 gew.% van het cement bezat een deeltjesgrootte kleiner dan 75 micrometer. Het magnesiumoxide en aluminiumoxide bezaten respectievelijk MgO en Al_2O_3 gehalten van 94

20 en 98 gew.% van deze componenten.

De formulering gaf een verwerkbaar en geschikt stroombaar cement voor gieten bij mengen met water in een hoeveelheid van 7 % van het gewicht ervan. De vulling van vormen kan worden bevorderd door trilling, waarbij een voorbeeld van een trillingsfrequentie

25 3000 Hz is.

Door trilling gegoten betonmonsters vervaardigd zoals hiervoor bezitten na harden en drogen de volgende eigenschappen bij de aangegeven temperaturen.

Eigenschap	Brandtemperatuur °C			
	110	1000	1500	1700
stortgewicht g/cm ³	2,83	2,78	2,85	
schijnbare poreusheid %	16,0	19,3	17,0	
permanente lineaire verandering droog tot gebrand %		+0,01	-1,24	-3,44
koude druksterkte kPa	48265	50675	85150	
MNM ⁻²	48,3	50,8	85,2	
Kp.cm ⁻²	492	517	868	
vlamproef 1 cyclus	door- staan			door- staan
vlamproef 12 cycli	door staan			door staan

De voorafgaande eigenschappen worden als totaal geschikt beschouwd voor de vervaardiging van klepcomponenten met glijpoort, die desgewenst in een vervolgens gebrande toestand geleverd kunnen worden.

C O N C L U S I E S

1. Hydraulische, vuurvaste, cementhoudende formulering voor de vervaardiging van gegoten vuurvaste onderdelen, die tegen gesmolten metalen bestand zijn, m e t h e t k e n m e r k, dat de formulering een mengsel van drie componenten bevat, namelijk gesmolten of gesinterd magnesiumoxide, aluminiumoxide en een hydraulisch cement met hoog aluminiumoxidegehalte, dat ten minste 45 % Al_2O_3 bevat, waarbij het magnesiumoxide aanwezig is in een hoeveelheid van ten minste 60 gew.% van het totale gewicht van de drie componenten en de aluminiumoxidecomponent aanwezig is in een hoeveelheid van ten minste 1 gew.% van het totale gewicht van de drie componenten.

2. Formulering volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de magnesiumoxidecomponent aanwezig is in een hoeveelheid van 60 tot 95 % en de cementcomponent aanwezig is in een hoeveelheid van 4 tot 15 %.

3. Formulering volgens conclusies 1 of 2, m e t h e t k e n m e r k, dat de magnesiumoxidecomponent een MgO gehalte heeft van ten minste 94 gew.% van de magnesiumoxidecomponent.

4. Formulering volgens conclusies 1 tot 3, m e t h e t k e n m e r k, dat de aluminiumcomponent een Al_2O_3 gehalte heeft van ten minste 98 gew.% van de aluminiumoxidecomponent.

5. Formulering volgens conclusies 1 tot 4, m e t h e t k e n m e r k, dat 20 tot 40 gew.% van het totale gewicht van de drie componenten magnesiumoxide is met deeltjesafmetingen binnen het traject van -5 mm tot -1 mm, 15 tot 35 % op dezelfde basis magnesiumoxide is met deeltjesafmetingen in het traject van -1 mm tot +0,3 mm en 25 tot 40 gew.% op dezelfde basis magnesiumoxide is met deeltjesafmetingen van 0,3 mm of minder.

6. Formulering volgens een of meer van de conclusies 1 tot 5, m e t h e t k e n m e r k, dat 0 tot 20 gew.% van het totale gewicht van de drie componenten aluminiumoxide is met deeltjesafmetingen van 0,3 mm of minder en 1 tot 20 % op dezelfde basis aluminiumoxide is met deeltjesafmetingen van 45 micrometer of minder.

7. Formulering volgens een of meer van de conclusies 1 tot 6, m e t h e t k e n m e r k, dat op basis van gewichtsperscentages van het totale gewicht van de drie componenten 26 % magnesiumoxide met deeltjesafmetingen in het traject van -3 tot +1 mm, 25 % magnesiumoxide met deeltjesafmetingen in het traject van -1 tot +0,3 mm en 34 % magnesiumoxide met deeltjesafmetingen niet

kleiner dan 0,3 mm, 6 % gecalcineerd aluminiumoxide met deeltjesafmetingen niet kleiner dan 45 micrometer en 9 % hydraulisch aluminiumoxidecement, waarvan 90 % deeltjesafmetingen van niet minder dan 75 micrometer hebben, aanwezig zijn.

- 5 8. Gegoten vuurvast onderdeel vervaardigd uit de formulering volgens een of meer van de voorafgaande conclusies, g e k e n - m e r k t d o o r een koude druksterkte na onderwerping aan temperaturen van 110°, 1000° en 1500°C van respectievelijk 48265, 50675 en 85150 kPa en een stortgewicht na onderwerping aan
- 10 deze temperaturen van 2,83, 2,78 en 2,85 g/cm³.
9. Werkwijze voor de vervaardiging van een vuurvast onderdeel, dat blootgesteld wordt aan slijtage of erosie door gesmolten metaal, m e t h e t k e n m e r k, dat men het onderdeel onder trillen giet in een vorm uit hydraulisch beton bereid door water
- 15 toe te voegen aan de formuleing volgens een of meer van de conclusies 1 tot 7, het gietstuk hardt en laat drogen.

* * * * *