



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **99625** (13) **C2**  
(51) МПК  
**C04B 35/484** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| (21) Номер заявки:  | <b>а 2010 02008</b>                      | (72) Винахідник(и):                                      | <b>Кабоді Ізабель (FR),<br/>Гобіль Мішель (FR)</b>   |
| (22) Дата подання заявки:   | <b>21.08.2008</b>                        | (73) Власник(и):   | <b>СЕН-ГОБЕН СОНТР ДЕ РОШЕРШ Е<br/>Д'ЕТЮД ІРОПЕН,<br/>Les Miroirs, 18, avenue d'Alsace, F-92400<br/>Courbevoie, France (FR)</b>  |
| (24) Дата, з якої є чинними<br>права на винахід:  | <b>10.09.2012</b>                        | (74) Представник:  | <b>Пахаренко Олександр Володимирович,<br/>реєстр. №136</b>   |
| (31) Номер попередньої<br>заявки відповідно до<br>Паризької конвенції:                        | <b>0757171</b>                           | (56) Перелік документів, взятих до уваги<br>експертизою: | <b>UA 50795 C2, 15.11.2002<br/>WO 03/074445 A1, 12.09.2003<br/>WO 2005/068393 A1, 28.07.2005<br/>US 4507394 A, 26.03.1985<br/>US 5466643 A, 14.11.1995<br/>JP 2000302560 A, 31.10.2000<br/>JP 2003292382 A, 15.10.2003</b> |
| (32) Дата подання<br>попередньої заявки<br>відповідно до<br>Паризької конвенції:              | <b>24.08.2007</b>                        |  |  |
| (33) Код держави-учасниці<br>Паризької конвенції,<br>до якої подано<br>попередню заявку:      | <b>FR</b>                                |  |  |
| (41) Публікація відомостей<br>про заявку:   | <b>26.04.2010, Бюл.№ 8</b>               |  |  |
| (46) Публікація відомостей<br>про видачу патенту:   | <b>10.09.2012, Бюл.№ 17</b>              |  |  |
| (86) Номер та дата<br>подання міжнародної<br>заявки, поданої<br>відповідно до<br>Договору РСТ | <b>PCT/FR2008/051516,<br/>21.08.2008</b> |  |  |

## (54) ВОГНЕТРИВКИЙ ПРОДУКТ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ І ВИСОКИМ ВМІСТОМ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ, СПОСІБ ЙОГО ВИГОТОВЛЕННЯ ТА СКЛОВАРНА ПІЧ, ЩО ЙОГО МІСТИТЬ

### (57) Реферат:

Литий вогнетривкий продукт з високим вмістом діоксиду цирконію, який має покращений питомий електричний опір та містить у масових відсотках на основі оксидів і загалом більше ніж 98,5 %:

- $\text{ZrO}_2 + \text{Hf}_2\text{O}_3$ : > 85 %,
- $\text{SiO}_2$ : > 10-12 %,
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,1-2,4 %,
- $\text{B}_2\text{O}_3$ : < 1,5 %, і

• легуючу добавку, вибрану з групи, до якої входять  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  і їх суміші, у масовій кількості, як це виражено нижче:

$2,43\text{V}_2\text{O}_5 + 4,42\text{CrO}_3 + 1,66\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3,07\text{MoO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + 1,91\text{WO}_3 \geq 0,2$  %, де кількості оксидів виражені в масових відсотках. Спосіб виготовлення вогнетривкого продукту, що містить вказані вище компоненти, та скловарна піч, що містить вказаний вогнетривкий продукт.

UA 99625 C2



Винахід відноситься до литого вогнетривкого продукту з високим вмістом діоксиду цирконію.

Вогнетривкі продукти включають литі продукти, які добре відомі у конструкції скловарних печей, і спечені продукти.

На протипагу до спечених продуктів, таких як ті, що описані, наприклад, у патенті США US-A-4 507 394, литі продукти зазвичай мають міжкристалітну скловидну фазу, яка з'єднує між собою кристалічні зерна. Проблеми, які створюються спеченими продуктами і литими продуктами, і технічні рішення, передбачені для подолання них, таким чином, в основному відрізняються одне від іншого. Композиція, яка була розроблена для виробництва спеченого продукту, таким чином, а ргіогі не використовується сама по собі у виготовленні литого продукту і навпаки.

Литі продукти, які часто називають продуктами, одержаними електроплавкою, одержуються плавленням суміші відповідних вихідних матеріалів в дуговій електропечі або з використанням будь-якої іншої технології, яка придатна для таких продуктів. Розплав потім відливають у форму і одержаний продукт піддають циклу контрольованого охолодження для доведення його температури до температури навколишнього середовища без розтріскування. Ця операція у фахівців називається "відпалювання".

Литі продукти включають продукти, одержані електроплавкою, з високим вмістом діоксиду цирконію, тобто, які містять більше ніж 85 мас. % діоксиду цирконію ( $ZrO_2$ ); вони добре відомі своєю дуже гарною корозостійкістю без забарвлення одержаного скла і без формування дефектів.

Традиційно, литі продукти з високим вмістом діоксиду цирконію також містять оксид натрію ( $Na_2O$ ) для запобігання формуванню циркону з діоксиду цирконію і діоксид кремнію, присутній у продукті. Формування циркону фактично є шкідливим, оскільки воно супроводжується зменшенням об'єму порядку на 20 %, таким чином створюючи механічні напруження, які є джерелами тріщин.

Продукт ER-1195, який виготовляється і продається на ринку компанією Société Européenne des Produits Réfractaires та захищений європейським патентом EP-B-0 403 387, на даний момент широко використовується у скловарних печах. Його хімічний склад містить приблизно 94 мас. % діоксиду цирконію, 4 мас. % - 5 мас. % діоксиду кремнію, приблизно 1 мас. % оксиду алюмінію, 0,3 % оксиду натрію і менше ніж 0,05 мас. %  $P_2O_5$ . Він є одним із типових продуктів з високим вмістом діоксиду цирконію, які використовуються у скловарних печах.

Французький патент FR-A-2 701 022 описує литі продукти з високим вмістом діоксиду цирконію, які містять 0,05 мас. % - 1,0 мас. %  $P_2O_5$  і 0,05 мас. % - 1,0 мас. % оксиду бору  $B_2O_3$ . Згадані продукти мають високий питомий електричний опір. Це може переважно стабілізувати споживання електроенергії під час електроплавки скла і головним чином, це може усунути будь-які проблеми, пов'язані з коротким замиканням у вогнетривких продуктах, яке призводить до їх швидкого руйнування. Під час електроплавки скла, деяка кількість електричного струму проходить крізь вогнетривкі продукти. Таким чином, збільшення питомого електричного опору згаданих вогнетривких продуктів може зменшити кількість електричного струму, який проходить крізь них.

Міжнародна публікація WO-A-2005/068393 описує литі продукти з високим вмістом діоксиду цирконію та великим питомим електричним опором з одночасною мінімізацією кількостей  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$  і  $K_2O$ . Згадані продукти містять 0,1 мас. % - 1,2 мас. %  $B_2O_3$ .

Японський патент JP 2000 302 560 описує литі продукти, які не містять  $Nb_2O_5$  або  $Ta_2O_5$ .

Поточна тенденція для дуже високоякісного скла, зокрема скла для плоских рідкокристалічних екранів, полягає у підвищенні вимоги до вогнетривких продуктів з скловарних печей. Зокрема, існує потреба у вогнетривких продуктах з ще покращеним питомим електричним опором з одночасним збереженням гарної стійкості до корозії, яка спричиняється розплавленим склом.

Ціллю представленого винаходу є задоволення цієї потреби.

Більш точно, він надає литий вогнетривкий продукт з високим вмістом діоксиду цирконію, який містить у вагових відсотках на основі оксидів і загалом більше ніж 98,5 %, переважно, більше ніж 99 % і, більш переважно, більше ніж 99,5 %:

-  $ZrO_2+Hf_2O$ : > 85 %;

-  $SiO_2$ : > 10 % - 12 %;

-  $Al_2O_3$ : 0,1 % - 2,4 %;

-  $B_2O_3$ : < 1,5 %; і

- легуючу добавку, вибрану з групи, до якої входять  $V_2O_5$ ,  $CrO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$  і їх суміші у масовій кількості, виражений нижче формулою (1):

$2,43V_2O_5+4,42CrO_3+1,66Nb_2O_5+3,07MoO_3+Ta_2O_5+1,91WO_3 \geq 0,2 \%$ .

Як можна побачити нижче, на подив, вогнетривкий продукт винаходу має чудовий питомий електричний опір з одночасним збереженням гарної стійкості до корозії, яка спричиняється розплавленим склом.

Переважно, вогнетривкий продукт винаходу також має одну або переважно більшу кількість наступних довільних характеристик:

- кількість легуючої добавки становить 0,5 мас. % або більше, переважно 0,6 мас. % або більше, більш переважно 1,2 мас. % або більше, і/або 3 мас. % або менше, переважно 2,5 мас. % або менше, більш переважно 1,4 мас. % або менше;

- загальна кількість легуючої добавки становить 0,05 % або більше, переважно 0,1 % або більше і/або 0,5 % або менше, переважно 0,4 % або менше, при цьому відсотки є молярними на основі оксидів;

- легуюча добавка вибрана серед  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$  і їх сумішей, переважно серед  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  і їх сумішей;

- в одному варіанті виконання, легуючою добавкою є  $Nb_2O_5$ . Переважно, кількість  $Nb_2O_5$  становить більше ніж 0,1 мас. %;

- у подальшому варіанті виконання, легуюча добавка є сумішшю  $Nb_2O_5$  і  $Ta_2O_5$ , при цьому кількість  $Nb_2O_5$  становить більше ніж 0,1 % і кількість  $Ta_2O_5$  становить більше ніж 0,1 %, при цьому відсотки є масовими на основі оксидів;

- кількість  $B_2O_3$  становить більше ніж 0,05 %, переважно, більше ніж 0,1 %, більш переважно, більше ніж 0,25 %;

- кількість оксиду бору  $B_2O_3$  становить 1,0 мас. % або менше, переважно 0,8 мас. % або менше;

- кількість оксиду ітрію  $Y_2O_3$  становить 1 % або менше, переважно 0,5 % або менше, більш переважно 0,2 % або менше;

- кількість оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  становить 0,4 % або більше, переважно 0,5 % або більше, більш переважно 0,6 % або більше і/або 1,5 % або менше, переважно 1 % або менше, більш переважно 0,85 % або менше;

- кількість оксиду барію  $BaO$  становить 0,6 мас. % або менше, переважно менше ніж 0,5 мас. %;

- речовини, відмінні від  $ZrO_2 + HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $BaO$  і легуючої добавки (які доповнюють склад до 100 %), складають менше ніж 1,5 мас. %, переважно менше ніж 1 мас. %, і, більш переважно, менше ніж 0,5 мас. %;

- речовини, відмінні від  $ZrO_2 + HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  і легуючої добавки (які доповнюють склад до 100 %), складають менше ніж 1,5 мас. %, переважно, менше ніж 1 мас. % і, більш переважно, менше ніж 0,5 мас. %;

- решту, яка доповнює склад до 100 мас. %, складають домішки;

- кількість домішок (головним чином оксидів заліза, титану, фосфору, натрію і кальцію) становить менше ніж 0,6 %, переважно менше ніж 0,3 %;

- кількість оксиду натрію  $Na_2O$  становить 0,1 мас. % або менше, переважно 0,05 мас. % або менше, більш переважно 0,03 мас. % або менше.

Переважно, ці характеристики можуть додатково покращувати питомий електричний опір і корозостійкість продукту винаходу.

Вогнетривкий продукт винаходу переважно має питомий електричний опір, що становить 400  $\Omega \cdot \text{см}$  [ом.сантиметр] або більше, більш переважно 500  $\Omega \cdot \text{см}$  або більше, ще більш переважно 600  $\Omega \cdot \text{см}$  або більше при температурі 1500 °C та частоті 100 Гц [герц].

Винахід також надає скловарну піч, яка містить вогнетривкий продукт у відповідності з винаходом або вогнетривкий продукт, який виготовляється або може виготовлятися з використанням способу у відповідності з винаходом, зокрема на ділянках, передбачених для контактування з розплавленим склом. У печі винаходу, вогнетривкий продукт може переважно формувати частину резервуару для приготування скла шляхом плавлення, головним чином електроплавлення, де допускається входження в контакт з розплавленим склом при температурі більше ніж 1200 °C.

Вогнетривкий продукт винаходу не передбачений для входження в контакт з розплавленим склом при температурах, менших за 1100 °C.

Нарешті, винахід надає спосіб виготовлення вогнетривкого продукту у відповідності з винаходом, у якому послідовно:

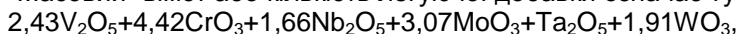
а) змішують вихідні матеріали з введенням легуючої добавки для формування вихідної суміші;

б) плавлять згадану вихідну суміш до одержання розплаву;

с) відливають і здійснюють тверднення згаданого розплаву шляхом контрольованого охолодження для одержання вогнетривкого продукту;

який відрізняється тим, що згадані вихідні матеріали вибирають так, що згаданий вогнетривкий продукт є продуктом згідно з винаходом.

5 "Масовий" вміст або кількість легуючої добавки означає тут кількість:



у якій кількості оксидів виражені у масових відсотках.

Якщо не зазначено нічого іншого, то усі відсотки у представленому описі є масовими на основі оксидів.

10 У литих продуктах винаходу, високий вміст діоксиду цирконію, тобто  $\text{ZrO}_2 > 85\%$ , означає, що він може задовольняти вимоги високої корозостійкості без забарвлення одержаного скла і без формування дефектів, які шкідливі для якості згаданого скла.

Оксид гафнію  $\text{HfO}_2$ , присутній у продукті винаходу, є оксидом гафнію, який природно присутній у джерелах діоксиду цирконію. Його кількість у продукті винаходу, таким чином, становить 5 мас. % або менше, головним чином 2 мас. % або менше.

15 Присутність діоксиду кремнію необхідна для формування міжкристалітної скловидної фази, яка може ефективно пристосовуватися до змін об'єму діоксиду цирконію під час його оборотного алотропного перетворення, тобто під час переходу з моноклінної фази до тетрагональної фази. Вміст діоксиду кремнію може становити більше ніж 10,1 % або навіть більше ніж 10,5 %.

20 Присутність оксиду алюмінію необхідна для формування стабільної скловидної фази і для гарної здатності до лиття продуктів у форму. Надлишкова кількість спричиняє нестабільність скловидної фази (формування кристалу).

25 Оксид ітрію  $\text{Y}_2\text{O}_3$  має несприятливий вплив на питомий електричний опір, проте його наявність може допускатися в кількості менше ніж 1 %, переважно, менше ніж 0,5 %, більш переважно, менше ніж 0,2 %.

30 Присутність легуючої добавки в продуктах винаходу необхідна для покращення питомого електричного опору. Однак, загальна кількість згаданих оксидів не повинна переважно перевищувати 4 мас. % так, щоб відсоток діоксиду цирконію зберігався на задовільному високому рівні для забезпечення чудового опору корозії, яка спричиняється розплавленим склом, і для збереження гарної стабільності скловидної фази.

35 Винахідники встановили, що усі п'ятивалентні легуючі добавки мають по суті ідентичний вплив при ідентичних молярних кількостях. Це також справедливо для усіх шестивалентних легуючих добавок. Окрім того, винахідники виявили, що молярна ефективність шестивалентних легуючих добавок  $\text{M}^{6+}$  майже вдвічі більша за молярну ефективність п'ятивалентних легуючих добавок  $\text{M}^{5+}$ . Не прив'язуючись до якоїсь конкретної теорії, винахідники пояснюють цю відмінність роллю легуючих добавок, яку вони відіграють стосовно кисневих порожнин в діоксиді цирконію. Шестивалентні легуючі добавки  $\text{M}^{6+}$  фактично повинні компенсувати дві кисневі порожнини, на противагу до тільки однієї кисневої порожнини для п'ятивалентних легуючих добавок  $\text{M}^{5+}$ . Один моль оксиду п'ятивалентної добавки  $\text{M}_2\text{O}_5$  повинен, таким чином, мати вплив, ідентичний до впливу одного моль оксиду шестивалентної легуючої добавки  $\text{MoO}_3$ .

40 Стосовно масової кількості легуючої добавки, то повинна також братися до уваги відмінність між молярними масами легуючих добавок. Таким чином, 1,66 г [грам]  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  має вплив, еквівалентний до впливу 1 г  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

45 Решту, яка доповнює склад продукту винаходу до 100 %, складають інші речовини. Термін "інші речовини" означає речовини, які не є особливо бажаними, але, які головним чином присутні у вихідних матеріалах як домішки.

50 Приклади, які можуть розглядатися, є оксиди лужних металів, зокрема оксид натрію  $\text{Na}_2\text{O}$  і оксид калію  $\text{K}_2\text{O}$ , які можуть допускатися, проте, переважно, не повинні перевищувати 0,5 %, більш переважно 0,1 %, і, більш переважно, бути присутніми тільки у мікроелементних кількостях. Інакше, питомий електричний опір повинен погіршуватися, завдяки збільшеній електропровідності скловидної фази. Відомо, що оксиди заліза, титану і фосфору є шкідливими і їх вмісти повинні обмежуватися мікроелементами, які вводяться з вихідними матеріалами як домішки. Переважно, кількість  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  становить менше ніж 0,55 % і кількість  $\text{P}_2\text{O}_5$  становить менше ніж 0,05 %.

55 Продукт винаходу може виготовлятися описаними нижче наступними етапами а) - с):

а) змішують вихідні матеріали з введенням легуючої добавки для формування вихідної суміші;

б) плавлять згадану вихідну суміш до одержання розплаву;

с) здійснюють тверднення згаданого розплаву шляхом контрольованого охолодження для одержання вогнетривкого продукту згідно з винаходом.

На етапі а), легуючу добавку додають таким чином, щоб гарантувати відповідну кількість легуючої добавки в кінцевому продукті винаходу.

5 На етапі b), плавлення переважно здійснюють комбінованою дією досить довгої електричної дуги, яка не призводить до відновлення, і помішування, сприяючи повторному окисленню продуктів. Плавлення здійснюють при температурі більше ніж 2300 °C, переважно в інтервалі 2400 °C-2500 °C.

10 Для мінімізації формування друз з металічним виглядом і для запобігання формуванню отворів або волосяних тріщин у кінцевому продукті, бажано здійснювати плавлення за окислювальних умов.

Переважно, спосіб плавлення довгою електричною дугою використовується, як це описано у французькому патенті FR-A-1 208 577 і його додаткових патентах № 75893 і №82310.

15 Такий спосіб полягає у використанні дугової електропечі, дуга якої проходить між сумішшю і принаймні одним електродом, який відокремлений від згаданої суміші, і в регулюванні довжини дуги так, щоб звести до мінімуму її відновлювальну дію з одночасним збереженням окислювальної атмосфери над розплавом і у помішуванні згаданого розплаву дією самої дуги або введенням окислювального газу (повітря або, наприклад, кисню) у розплав або додаванням до розплаву речовин, які вивільняють кисень, таких як пероксиди.

20 На етапі с), охолодження переважно здійснюють зі швидкістю менше ніж 20 °C за год., переважно зі швидкістю приблизно 10 °C за год.

Може застосовуватися будь-який традиційний спосіб виготовлення литих продуктів на основі діоксиду цирконію, передбачених для застосувань у скловарних печах, за умови, що склад вихідної суміші дозволяє виготовляти продукт зі складом, який відповідає складу продукту винаходу.

Як приклад, використання печі безперервного індукційного плавлення і тверднення, як це описано в документі FR-A-1 430 962, можливе і дозволяє виготовляти продукти, які мають, головним чином, однорідний вміст діоксиду цирконію.

30 Продукт винаходу утворений зернами діоксиду цирконію, більше ніж 80 мас. % якого, більше ніж 90 мас. % якого, більше ніж 99 мас. % якого або по суті 100 мас. % якого є нестабілізованим моноклінним діоксидом цирконію, оточеним скловидною фазою, яка більше ніж на 50 мас. %, більше ніж на 70 мас. % або навіть більше ніж на 90 мас. %, або по суті на 100 мас. % утворена діоксидом кремнію.

35 Продукти винаходу можуть переважно використовуватися в будь-якому іншому застосуванні, яке вимагає вогнетривкого продукту з високим питомим електричним опором.

Ясно, що представлений винахід не обмежується втіленнями, описаними і представленими у вигляді ілюстративного необмежувального прикладу.

Наступні необмежувальні приклади надані з ціллю ілюстрації винаходу.

У цих прикладах, використовувались наступні вихідні матеріали:

40 - діоксид цирконію, який, головним чином, містить в середньому 98,5 мас. %  $ZrO_2$  +  $HfO_2$ , 0,2 мас. %  $SiO_2$  і 0,02 мас. %  $Na_2O$ ;

- цирконовий пісок, який містить 33 мас. % діоксиду кремнію;

- оксид алюмінію AC44, який продається компанією Pechiney і містить в середньому 99,4 мас. % оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ ;

45 - оксиди барію, бору, ітрію, танталу  $Ta_2O_5$  і ніобію  $Nb_2O_5$  з чистотою більше ніж 99 %.

Зразки готували з використанням традиційного способу плавлення в дуговій електропечі, потім відливали для одержання блоків форматом 220 × 450 × 150 мм [міліметр].

50 Хімічний аналіз одержаних продуктів наведений в Таблиці 1; це є середнім хімічним складом, наданим у масових відсотках за виключенням колонки, яка вказує молярний відсоток суми оксидів  $Ta_2O_5$  і  $Nb_2O_5$ .

У цій таблиці, порожня клітина відповідає кількості 0,05 мас. % або менше.

Вміст  $Na_2O$  не вказаний; він був завжди меншим за 0,05 мас. %.

55 У різних прикладах блоків, які виготовлялись, до циліндричних брусків продукту, які мали 30 мм в діаметрі і 30 мм по висоті, прикладали різницю потенціалів 1 вольт при частоті 100 Гц і температурі 1500 °C для вимірювань питомого електричного опору R.

ТАБЛИЦЯ 1

|   | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO  | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +<br>Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(мол. %) | R (Ω.см) |
|---|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------|--|----------|
| 1 | 87,6             | 10,2             | 0,53                          | 0,53                           | 0,80                           | 0,19                          | 0,10 | 0,33   | 813      |
| 2 | 87,4             | 10,8             | 0,89                          | 0,54                           | 0,20                           | 0,18                          | 0,03 | 0,08   | 1348     |
| 3 | 87,3             | 11,2             | 0,60                          | 0,54                           | 0,16                           | 0,17                          | 0,02 | 0,07   | 1165     |

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Литий вогнетривкий продукт з високим вмістом діоксиду цирконію, який містить основу, яка загалом і більше ніж на 98,5 мас. % складається з оксидів:
- ZrO<sub>2</sub> + Hf<sub>2</sub>O: > 85 %,
  - SiO<sub>2</sub>: > 10-12 %,
  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,1-2,4 %,
  - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: < 1,5 %, і
- 10 • легуючу добавку, вибрану з групи, до якої входять V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> і їх суміші у масовій кількості, яка вказана нижче:  
 $2,43 \cdot V_2O_5 + 4,42 \cdot CrO_3 + 1,66 \cdot Nb_2O_5 + 3,07 \cdot MoO_3 + Ta_2O_5 + 1,91 \cdot WO_3 \geq 0,2 \%$ , де кількості оксидів виражені в мас. %.
- 15 2. Вогнетривкий продукт за п. 1, який **відрізняється** тим, що кількість легуючої добавки становить 0,5 мас. % або більше і/або 3 мас. % або менше.
3. Вогнетривкий продукт за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що кількість легуючої добавки становить 0,6 мас. % або більше і/або 1,4 мас. % або менше.
- 20 4. Вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що легуюча добавка вибрана серед Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> і їх сумішей.
5. Вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що легуюча добавка вибрана серед Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і їх сумішей.
6. Вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що кількість B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить більше ніж 0,05 % і/або менше ніж 1 %.
- 25 7. Вогнетривкий продукт за п. 6, який **відрізняється** тим, що кількість B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить більше ніж 0,1 %.
8. Вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що додатково містить Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кількість якого становить 1 % або менше.
9. Вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що кількість легуючої добавки становить 0,05 % або більше і 0,4 % або менше, де відсотки є масовими на основі оксидів.
- 30 10. Вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що вміст діоксиду кремнію становить більше ніж 10,5 %, де відсотки є масовими на основі оксидів.
11. Вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що вміст Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить менше ніж 0,5 %, де відсотки є масовими на основі оксидів.
- 35 12. Вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-11, який **відрізняється** тим, що вміст оксиду алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) становить 1 % або менше, де відсотки є масовими на основі оксидів.
13. Вогнетривкий продукт за п. 12, який **відрізняється** тим, що вміст оксиду алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) становить 0,85 % або менше, де відсотки є масовими на основі оксидів.
- 40 14. Вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-13, який **відрізняється** тим, що вміст оксиду алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) становить 0,4 % або більше, де відсотки є масовими на основі оксидів.
15. Вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-14, який **відрізняється** тим, що додатково містить Na<sub>2</sub>O, вміст якого становить менше ніж 0,1 % мас.
16. Вогнетривкий продукт за п. 15, який **відрізняється** тим, що вміст Na<sub>2</sub>O становить 0,03 % мас. або менше.
- 45 17. Спосіб виготовлення вогнетривкого продукту за будь-яким з пп. 1-16, у якому послідовно:
- а) змішують вихідні матеріали для формування вихідної суміші,
  - б) плавлять згадану вихідну суміш до одержання розплаву,
  - в) відливають і здійснюють тверднення згаданого розплаву шляхом контрольованого охолодження для одержання вогнетривкого продукту,
- 50 який **відрізняється** тим, що згадані вихідні матеріали вибирають так, щоб згаданий вогнетривкий продукт був продуктом за будь-яким з пп. 1-16.

18. Спосіб за п. 17, який **відрізняється** тим, що плавлення здійснюють за окислювальних умов.
19. Спосіб за будь-яким з пп. 17 або 18, який **відрізняється** тим, що плавлення здійснюють з використанням індукційної печі або з використанням довгої електричної дуги.
20. Спосіб за будь-яким з пп. 17-19, який **відрізняється** тим, що на етапі с) охолодження
- 5 здійснюють зі швидкістю менше ніж 20 °С за год.
21. Скловарна піч, яка **відрізняється** тим, що містить вогнетривкий продукт за будь-яким з пп. 1-16 або вогнетривкий продукт, виготовлений способом за будь-яким з пп. 17-20, при цьому згаданий вогнетривкий продукт розташований на ділянках, передбачених для контактування з розплавленим склом.
- 10 22. Піч за п. 21, яка **відрізняється** тим, що згаданий вогнетривкий продукт, який формує частину резервуара для одержання скла електроплавленням, виконаний з можливістю входження в контакт з розплавленим склом при температурі більше ніж 1200 °С. 6

---

Комп'ютерна верстка Л. Купенко

---

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

---

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