



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0020966

(51)⁷ C04B 35/484, C03B 5/43, C04B 35/48,
35/657

(13) B

-
- | | | | | | |
|------|--|------------|------------|-----------------|------------|
| (21) | 1-2012-02260 | (22) | 28.01.2011 | | |
| (86) | PCT/IB2011/050389 | 28.01.2011 | (87) | WO2011/092658A1 | 04.08.2011 |
| (30) | 10/50,600 | 28.01.2010 | FR | | |
| (45) | 27.05.2019 | 374 | (43) | 25.12.2012 | 297 |
| (73) | SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN (FR)
Les Miroirs 18 avenue d'Alsace F-92400 Courbevoie, France | | | | |
| (72) | CABODI, Isabelle (FR), GAUBIL, Michel (FR) | | | | |
| (74) | Công ty TNHH Trần Hữu Nam và Đồng sự (TRAN H.N & ASS.) | | | | |
-

(54) SẢN PHẨM CHỊU LỬA CHỨA LƯỢNG LỚN ZIRICON OXIT

(57) Sáng chế đề cập đến sản phẩm chịu lửa được đúc nóng chảy chứa các thành phần sau, tính theo phần trăm trọng lượng các oxit cho tổng lượng 100% của các oxit:

$\text{ZrO}_2 + \text{Hf}_2\text{O}_3$: cho đủ 100%

$4,0\% < \text{SiO}_2 < 6,5\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0,75\%$

$0,2\% < \text{B}_2\text{O}_3 < 1,5\%$

$0,3\% < \text{Ta}_2\text{O}_5$

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 < 1,4\%$

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,2\%$

$\text{BaO} < 0,2\%$

$\text{P}_2\text{O}_5 < 0,15\%$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 < 0,55\%$

các oxit loại khác: $< 1,5\%$

tỷ lệ "A/B" của lượng $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ tính theo trọng lượng nhỏ hơn 1,50. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến lò nấu chảy thủy tinh chứa sản phẩm chịu lửa nêu trên trong vùng được dự định tiếp xúc với thủy tinh nóng chảy.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến sản phẩm chịu lửa được đúc nóng chảy chứa lượng lớn zircon oxit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong số các sản phẩm chịu lửa, sự khác biệt được tạo ra giữa các sản phẩm đúc nóng chảy, đã được biết đến rộng rãi để xây dựng các lò nấu chảy thủy tinh, và các sản phẩm thiêu kết.

Trái với các sản phẩm thiêu kết, các sản phẩm đúc nóng chảy hầu hết thường chứa một pha thủy tinh nằm giữa các hạt tinh thể kết dính. Do vậy, có các vấn đề của các sản phẩm thiêu kết và của các sản phẩm đúc nóng chảy, và các giải pháp kỹ thuật để giải quyết các vấn đề này, nói chung là khác nhau. Do đó, một chế phẩm được phát triển để tạo ra sản phẩm thiêu kết, mà không thể sử dụng trước đây để tạo ra sản phẩm đúc nóng chảy, và ngược lại.

Các sản phẩm đúc nóng chảy, thường được gọi là sản phẩm đúc điện, thu được bằng cách làm nóng chảy một hỗn hợp của các nguyên liệu thô thích hợp trong một lò nung hồ quang điện hoặc bằng kỹ thuật bất kỳ khác mà thích hợp đối với các sản phẩm này. Sau đó, nguyên liệu nóng chảy này được đúc trong một khuôn đúc, và sản phẩm thu được trải qua một chu trình làm mát có kiểm soát sao cho đạt đến nhiệt độ trong phòng mà không bị rạn nứt. Quá trình này được gọi là "ủ" bởi người có hiểu biết trình độ trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Trong số các sản phẩm đúc nóng chảy, các sản phẩm đúc bằng điện chứa lượng lớn zircon oxit, tức là chứa nhiều hơn 85% trọng lượng zircon oxit (ZrO_2), nổi tiếng về chất lượng nhờ có khả năng chống ăn mòn rất cao của nó mà không cần nhuộm màu thủy tinh được tạo ra và không tạo ra các khuyết tật.

Thông thường, các sản phẩm đúc nóng chảy chứa lượng lớn zircon oxit còn chứa natri oxit (Na_2O) để ngăn chặn sự hình thành zircon từ zircon oxit và

silic oxit có mặt trong sản phẩm này. Thực tế, sự tạo thành zircon là có hại vì nó kéo theo sự giảm thể tích xuống 20%, do đó tạo ra ứng suất cơ học, mà gây ra sự rạn nứt.

Sản phẩm ER-1195 đã được sản xuất và được bán bởi Saint Gobain SEFPRO và đã được cấp patent Châu Âu số EP-B-403 387 hiện được sử dụng rộng rãi trong các lò nấu chảy thủy tinh. Thành phần hóa học của nó chứa khoảng 94% zircon oxit, 4 đến 5% silic oxit, khoảng 1% nhôm oxit, 0,3% natri oxit và nhỏ hơn 0,05 % trọng lượng P_2O_5 . Nó thường là các sản phẩm chứa lượng lớn zircon oxit dùng cho các lò nấu thủy tinh.

FR 2 701 022 đề cập đến sản phẩm đúc nóng chảy chứa lượng lớn zircon oxit chứa từ 0,05 đến 1,0 % trọng lượng của P_2O_5 và 0,05 đến 1,0% trọng lượng của Bo oxit B_2O_3 . Các sản phẩm này có điện trở riêng cao. Có lợi, nếu điều này có thể làm ổn định sự tiêu thụ điện năng trong quá trình nóng chảy thủy tinh bằng điện và đặc biệt là tránh được vấn đề về đoạn mạch trong các sản phẩm chịu lửa dẫn tới sự xuống cấp nhanh chóng của chúng. Thực tế, trong quá trình nóng chảy thủy tinh bằng điện, một số dòng điện chạy qua các sản phẩm chịu lửa. Do đó việc gia tăng về điện trở riêng của các sản phẩm chịu lửa có thể làm giảm lượng dòng điện có thể chạy qua chúng.

WO 2009 027610 đề cập đến sản phẩm đúc nóng chảy chứa lượng lớn zircon oxit có điện trở riêng cao với sự có mặt ít nhất một oxit được chọn từ Nb_2O_5 và Ta_2O_5 với lượng silic oxit nằm trong khoảng từ 6 đến 12%.

WO 2007 099253 đề cập đến sản phẩm đúc nóng chảy chứa lượng zircon oxit có điện trở riêng cao với sự có mặt của ít nhất một oxit được chọn từ CrO_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , Ta_2O_5 và WO_3 . Các sản phẩm này chứa B_2O_3 với lượng nhỏ hơn 1,5 % trọng lượng với lượng nhôm oxit nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2,4%.

WO 2005 068393 đề cập đến sản phẩm đúc nóng chảy chứa lượng zircon oxit cao có điện trở riêng cao trong khi giảm đến mức tối thiểu lượng BaO , SrO , MgO , CaO , P_2O_5 , Na_2O và K_2O . Các sản phẩm chứa từ 0,1% trọng

lượng đến 1,2% trong lượng B_2O_3 và nằm trong khoảng từ 0,8% đến 2,5% nhôm oxit. Tài liệu này không đề nghị thêm vào Ta_2O_5 hoặc B_2O_3 .

JP 63 285173 đề cập đến sản phẩm đúc nóng chảy chứa lượng lớn ziricon oxit có điện trở riêng cao và khả năng chống rạn nứt đối với các lượng silic oxit nhỏ hơn 6,5%.

Hiện nay, sự phát triển thủy tinh chất lượng rất cao, đặc biệt là thủy tinh dùng cho màn hình phẳng thuộc các loại màn hình LCD, làm tăng các yêu cầu đối với các sản phẩm chịu lửa của lò nấu chảy thủy tinh. Đặc biệt, có nhu cầu về các sản phẩm chịu lửa với điện trở riêng được cải thiện, mà không cần phải sử dụng các chất phụ gia, trong khi có khả năng chống ăn mòn bởi thủy tinh.

Sáng chế này nhằm đáp ứng nhu cầu nêu trên.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất sản phẩm chịu lửa được đúc nóng chảy chứa các thành phần sau, tính theo phần trăm trọng lượng các oxit cho tổng lượng 100% của các oxit:

$ZrO_2 + Hf_2O$: cho đủ 100%

$4,0\% < SiO_2 < 6,5\%$

$Al_2O_3 \leq 0,75\%$

$0,2\% < B_2O_3 < 1,5\%$

$0,3\% < Ta_2O_5 < 1,5\%$

$Nb_2O_5 < 1,5\%$, tốt hơn là $Ta_2O_5 + Nb_2O_5 < 1,4\%$;

$Na_2O + K_2O < 0,2\%$

$BaO < 0,2\%$

$P_2O_5 < 0,15\%$

$Fe_2O_3 + TiO_2 < 0,55\%$

các oxit loại khác: $< 1,5\%$

tỷ lệ "A/B" của các lượng theo trọng lượng của Al_2O_3/B_2O_3 nhỏ hơn 1,50.

Như rõ hơn dưới đây, các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng, hỗn hợp này cho phép các sản phẩm chịu lửa theo sáng chế có điện trở riêng tốt, về lượng silic oxit nhỏ hơn 6,5% cho phép chống ăn mòn tốt và lượng hạn chế của Nb_2O_5 và Ta_2O_5 được duy trì, đặc biệt có thể hạn chế chi phí.

Sản phẩm chịu lửa theo sáng chế có thể còn chứa một hoặc nhiều đặc tính tùy ý sau:

- Tỷ lệ A/B của $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ tính theo trọng lượng là nhỏ hơn hoặc bằng 1,40, tốt hơn là nhỏ hơn 1,30, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 1,20, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 1,10.
- Tỷ lệ A/B của $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ tính theo trọng lượng là lớn hơn 0,10, hoặc thậm chí là lớn hơn 0,20, hoặc thậm chí là lớn hơn 0,30.
- Lượng $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 95,5%, thậm chí là nhỏ hơn 95,0%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 94,0% và/hoặc lớn hơn 87,0%, lớn hơn 90,0%, lớn hơn 91,0%, hoặc thậm chí là lớn hơn 92,0%.
- Tỷ lệ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,20, tốt hơn là nhỏ hơn 0,15, tốt hơn là nhỏ hơn 0,13, tốt hơn là nhỏ hơn 0,10.
- Lượng silic oxit (SiO_2) tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 6,3%, nhỏ hơn 6,0%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 5,8% hoặc nhỏ hơn 5,6%.
- Lượng silic oxit (SiO_2) tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 4,2%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 4,5%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 4,8%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 5,0%, hoặc nhỏ hơn 5,2%.
- Lượng nhôm oxit (Al_2O_3) tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,7%, nhỏ hơn 0,6%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 0,55%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 0,5%.
- Nhôm oxit (Al_2O_3) chỉ có mặt dưới dạng các tạp chất.
- Lượng Al_2O_3 tính theo trọng lượng là lớn hơn 0,2%, hoặc thậm chí là lớn hơn 0,25%.
- Lượng B_2O_3 tính theo trọng lượng là lớn hơn 0,25%, lớn hơn 0,30%, lớn hơn 0,35%, hoặc thậm chí là lớn hơn 0,4%.

- Lượng B_2O_3 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 1,2%, thậm chí còn nhỏ hơn 1,0%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 0,80%, nhỏ hơn 0,7%, nhỏ hơn 0,6%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 0,55%.
- Tổng lượng $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ tính theo trọng lượng là lớn hơn 0,4%, tốt nhất là lớn hơn 0,5%, tốt nhất là lớn hơn 0,6% và/hoặc nhỏ hơn 1,3%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 1,2%.
- Lượng Ta_2O_5 tính theo trọng lượng là lớn hơn 0,4%, tốt hơn là lớn hơn 0,5%, tốt hơn là lớn hơn 0,6% và/hoặc nhỏ hơn 1,4%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 1,3%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 1,2.
- Lượng Nb_2O_5 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 1,0%, nhỏ hơn 0,6%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 0,40%.
- Tỷ lệ $ZrO_2/(Nb_2O_5 + Ta_2O_5)$ tính theo trọng lượng là lớn hơn 50, lớn hơn 80 và/hoặc nhỏ hơn 200, nhỏ hơn 150.
- Lượng $(Na_2O + K_2O)$ tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,1%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 0,05%.
- Lượng P_2O_5 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,05%
- Các sắt và/hoặc titan và/hoặc của canxi và/hoặc của stronti và/hoặc bari và/hoặc magiê và/hoặc của kẽm và/hoặc của photpho oxit chỉ có mặt dưới dạng tạp chất.
- Lượng sắt và/hoặc titan oxit, $Fe_2O_3 + TiO_2$ tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,4%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,3%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,2%.
- Lượng canxi và/hoặc của stronti và/hoặc bari và/hoặc của magiê và/hoặc của kẽm oxit là nhỏ hơn 0,2%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,1%.
- Tổng lượng canxi và/hoặc stronti và/hoặc bari và/hoặc magiê và/hoặc của kẽm oxit, $CaO + SrO + BaO + MgO + ZnO$ tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,3%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,2% , nhỏ hơn 0.1%, nhỏ hơn 0,05%.
- Tổng lượng "các oxit loại khác" là nhỏ hơn 1,0%, nhỏ hơn 0,6%, nhỏ hơn 0,5%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 0,3%.

- "Các oxit loại khác" chỉ bao gồm các tạp chất và tổng lượng tính theo trọng lượng của "các oxit loại khác" là nhỏ hơn 0,6%, nhỏ hơn 0,5%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 0,3%.

- Lượng ytri oxit (Y_2O_3) tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 1%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,5%, tốt hơn nhỏ hơn 0,4%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 0,3%, hoặc thậm chí là nhỏ hơn 0,25%. Trong một phương án, $Y_2O_3 < 0,15\%$, hoặc thậm chí $Y_2O_3 < 0,05\%$, hoặc hàm lượng của Y_2O_3 bằng không.

Theo một phương án cụ thể, sáng chế đề xuất một sản phẩm chịu lửa được đúc nóng chảy chứa các thành phần sau, tính theo phần trăm trọng lượng của các oxit:

$$92,0\% < ZrO_2 + Hf_2O < 94,7\%$$

$$4,5\% < SiO_2 < 6,5\%$$

$$Al_2O_3 < 0,7\%$$

$$0,3\% < B_2O_3 < 0,6\%$$

$$0,5\% < Ta_2O_5 < 1,4\%$$

$$Na_2O + K_2O < 0,05\%$$

$$CaO + SrO + MgO + ZnO + BaO < 0,2\%$$

các oxit loại khác (ngoại trừ ZrO , Hf_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO , SrO , MgO , ZnO và BaO): cho đủ 100%,

tỷ lệ "A/B" của lượng Al_2O_3/B_2O_3 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn hoặc bằng 1,2.

Tốt hơn, nếu các oxit loại khác chiếm lượng nhỏ hơn 2,5%, nhỏ hơn 2,0%, nhỏ hơn 1,5%, nhỏ hơn 1,0%, nhỏ hơn 0,5%, hoặc thậm chí còn nhỏ hơn 0,3%.

Phương pháp sản xuất sản phẩm chịu lửa theo sáng chế bao gồm các bước sau:

- a) trộn nguyên liệu để tạo ra mẻ liệu ban đầu,
- b) làm nóng chảy mẻ liệu ban đầu này cho đến khi thu được vật liệu nóng chảy, và

c) đúc và hoá rắn vật liệu nóng chảy này, bằng cách làm mát, sao cho thu được sản phẩm chịu lửa,

Phương pháp này khác biệt ở chỗ, nguyên liệu thô nêu trên được chọn sao cho sản phẩm chịu lửa nêu trên là chứa các thành phần theo sáng chế.

Tốt hơn là, oxit với lượng tối thiểu, đặc biệt là ZrO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , Ta_2O_5 hoặc các tiền chất của các oxit này, được thêm vào có hệ thống và có phương pháp. Đặc biệt, Y_2O_3 không được thêm vào. Tốt hơn là, cần xem xét đến hàm lượng của các oxit này trong các nguồn của các oxit khác, trong đó chúng thường được coi là tạp chất.

Tốt hơn là, quá trình làm mát được điều chỉnh, tốt hơn là được thực hiện với tốc độ thấp hơn 20°C cho mỗi giờ, tốt hơn là với tốc độ khoảng 10°C cho mỗi giờ.

Sáng chế còn đề xuất lò nấu chảy thủy tinh chứa sản phẩm chịu lửa theo sáng chế, hoặc sản phẩm chịu lửa đã được sản xuất hoặc có thể được sản xuất bằng phương pháp theo sáng chế, đặc biệt là trong vùng được dự định tiếp xúc với thủy tinh nóng chảy. Trong một lò nung theo sáng chế, có lợi nếu sản phẩm chịu lửa có thể tạo ra một phần của bể chứa để sản xuất thủy tinh nóng chảy, nhất là làm nóng chảy bằng điện, nơi nó có thể tiếp xúc với thủy tinh nóng chảy ở nhiệt độ lớn hơn 1200°C .

Các định nghĩa:

Lượng của các oxit, tính theo trọng lượng được dùng để chỉ tổng lượng cho mỗi nguyên tố hóa học tương ứng, được thể hiện dưới dạng oxit ổn định nhất, theo sáng chế thường được dùng trong công nghiệp, do vậy nó bao gồm các oxit có hóa trị thấp, và các nitrua tùy ý, oxynitrua, cacbua, oxycacbua, cacbonitrua, hoặc thậm chí các nhóm kim loại của các nguyên tố nêu trên.

"Vật liệu nóng chảy" là một khối chất lỏng, mà để duy trì hình dạng của nó, phải được chứa trong một đồ chứa. Nó có thể chứa một số hạt chất rắn, nhưng với một lượng không đủ để có thể tạo ra khối nêu trên.

"Tạp chất" có nghĩa là thành phần không thể tránh khỏi, được đưa vào một cách không chủ ý và nhất thiết phải có có trong các nguyên liệu thô hoặc do phản ứng với các thành phần này. Các tạp chất này không phải là thành phần cần thiết, nhưng là được phép. Ví dụ, các hợp chất được bao gồm trong nhóm của các oxit, nitrua, oxynitrua, cacbua, oxycarbua, carbonitrua và các nhóm kim loại sắt, titan, vanadi, crom là tạp chất.

Trừ khi có quy định khác, tất cả các hàm lượng của các oxit trong các sản phẩm được mô tả và yêu cầu bảo hộ là tính theo phần trăm trọng lượng của các oxit.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong sản phẩm đúc nóng chảy theo sáng chế, lượng lớn zircon oxit (ZrO_2) đều làm cho có thể đáp ứng các yêu cầu của khả năng chống ăn mòn rất cao mà không cần nhuộm màu thủy tinh đã được sản xuất và không tạo ra các khuyết tật làm giảm chất lượng của thủy tinh này.

Trong sản phẩm thu được bằng cách làm nóng chảy, HfO_2 không thể phân ly hóa học ra khỏi ZrO_2 . Do đó, trong thành phần hóa học của sản phẩm này, $ZrO_2 + HfO_2$ biểu thị tổng lượng của hai oxit này. Tuy nhiên, theo sáng chế, HfO_2 không được thêm vào một cách có chủ ý trong mẻ liệu ban đầu. Do đó, HfO_2 chỉ biểu thị một lượng rất nhỏ của các oxit hafini, oxit này luôn luôn có mặt tự nhiên trong các gốc của zircon oxit với lượng thường nhỏ hơn 2%. Để làm rõ, lượng của zircon oxit và một lượng rất nhỏ của các oxit hafini do đó có thể được biểu thị hoặc bằng $ZrO_2 + HfO_2$ hoặc bằng ZrO_2 , hoặc bằng "lượng zircon oxit".

Lượng hafini oxit HfO_2 trong một sản phẩm theo sáng chế là nhỏ hơn 5%, thường là nhỏ hơn 2%.

Điều đáng chú ý là sự có mặt của silic oxit (SiO_2) cho phép tạo ra pha thủy tinh giữa các hạt, mà có thể thích ứng một cách có hiệu quả về việc thay

đổi lượng zircon oxit trong quá trình chuyển hóa dị hướng đảo ngược, tức là trong quá trình chuyển hóa từ pha đơn tà tới pha tứ giác.

Tuy nhiên, lượng bổ sung silic oxit phải được giới hạn để có được khả năng chống ăn mòn cao. Hơn nữa, lượng silic oxit quá lớn có thể gây ra khuyết tật trong thủy tinh bởi sự tách hạt (các mảnh của sản phẩm chịu lửa tạo ra do sự mất gắn kết của sản phẩm này), đây được coi là có tập tính kém khi sử dụng.

Sự có mặt của nhôm oxit thúc đẩy sự tạo ra của một pha thủy tinh ổn định và làm cải thiện khả năng đúc của các sản phẩm này. Một hàm lượng lớn quá mức dẫn đến sự bất ổn định của pha thủy tinh (tạo ra các tinh thể), mà có ảnh hưởng có hại đến tính khả thi, đặc biệt là khi có mặt của bo oxit. Do đó, lượng theo trọng lượng của nhôm oxit phải được duy trì một cách có giới hạn.

Sự có mặt của B_2O_3 với lượng tính theo trọng lượng như tỷ lệ A/B của lượng Al_2O_3/B_2O_3 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 1,50 có thể dẫn đến làm tăng điện trở riêng.

Các oxit Ta_2O_5 và Nb_2O_5 có một ảnh hưởng tốt đối với điện trở riêng. Lượng Ta_2O_5 tính theo trọng lượng cụ thể là phải nhỏ hơn 0,3%.

Trong sản phẩm theo sáng chế, các oxit Na_2O và K_2O được coi là có tác dụng tương tự.

Oxit Na_2O và K_2O có ảnh hưởng có hại đến điện trở riêng. Lượng $Na_2O + K_2O$ tính theo trọng lượng phải nhỏ hơn 0,2%.

Theo sáng chế, lượng $Fe_2O_3 + TiO_2$ tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,55% và lượng P_2O_5 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,15%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,10%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,05%. Trong thực tế, các oxit này được biết là có hại và tốt hơn là lượng của chúng phải được giới hạn với lượng nhỏ được đưa vào dưới dạng tạp chất của các nguyên liệu thô.

Trừ khi có quy định khác, "các oxit loại khác" là các oxit không được liệt kê ở đây, cụ thể là các oxit loại khác của ZrO_2 , Hf_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO , SrO , MgO , ZnO , BaO , P_2O_5 , Fe_2O_3 và TiO_2 .

Theo một phương án, "các oxit loại khác" bị giới hạn ở các oxit mà sự có mặt của chúng là đặc biệt không mong muốn và thường là có mặt dưới dạng tạp chất trong nguyên liệu thô.

Thông thường, trong một sản phẩm đúc nóng chảy, oxit chiếm lượng lớn hơn 98,5%, lớn hơn 99%, hoặc thậm chí khoảng 100% khối lượng của sản phẩm. Đây là sản phẩm theo sáng chế.

Sản phẩm theo sáng chế có thể được sản xuất bằng phương pháp thông thường theo các bước từ a) đến c) dưới đây:

- a) trộn nguyên liệu thô để tạo ra mẻ liệu ban đầu,
- b) làm nóng chảy mẻ liệu ban đầu này cho đến khi thu được vật liệu nóng chảy,
- c) hóa rắn vật liệu nóng chảy, bằng cách làm mát, để thu được sản phẩm chịu lửa theo sáng chế.

Ở bước a), các nguyên liệu thô được chọn sao cho đảm bảo các hàm lượng của các oxit trong thành phẩm.

Ở bước b), tốt hơn là việc làm nóng chảy được thực hiện bằng tác dụng kết hợp của hồ quang điện khá dài, không gây ra sự khử, và trộn, mà thúc đẩy sự tái oxy hóa của các sản phẩm.

Để làm giảm đến mức tối thiểu sự hình thành các nốt sần ở bề bên ngoài kim loại và ngăn ngừa sự tạo ra các vết rạn nứt hoặc rạn trong thành phẩm, tốt hơn là thực hiện việc làm chảy trong các điều kiện oxy hóa.

Tốt hơn là, sử dụng quy trình làm nóng chảy bằng hồ quang kéo dài được đề cập trong patent Pháp số 1 208 577 và các patent bổ sung của nó số 75893 và 82310.

Quy trình này chỉ bao gồm bước sử dụng một lò nung hồ quang, mà hồ quang được môi giữa lần nạp và trên ít nhất một điện cực, một khoảng cách nào đó từ lần sạc điện này và điều chỉnh chiều dài của hồ quang sao cho tác động khử của nó ở mức tối thiểu, trong khi duy trì một môi trường oxy hóa bên trên

bể nóng chảy và bể trộn này, hoặc bằng tác động của chính hồ quang, hoặc sục khí oxy hóa (ví dụ, không khí hoặc oxy) trong bể hoặc bằng cách bổ sung thêm các chất, mà giải phóng oxy, như peroxit hoặc nitrat, vào bể này.

Cụ thể, việc làm nóng chảy có thể xảy ra ở nhiệt độ lớn hơn 2300°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2400°C đến 2500°C.

Ở bước c), tốt hơn là việc làm mát được thực hiện ở tốc độ thấp hơn 20°C mỗi giờ, tốt hơn là với tốc độ khoảng 10°C mỗi giờ.

Sản phẩm của sáng chế được sản xuất theo cách này chỉ bao gồm các hạt ziricon oxit bao quanh bởi một pha thủy tinh. Ziricon oxit có thể là đơn tà với lượng lớn hơn 80%, lớn hơn 90%, lớn hơn 99% hoặc khoảng 100%, là lượng phần trăm tính theo trọng lượng. Pha thủy tinh thể có thể chứa nhiều hơn 50%, hoặc thậm chí nhiều hơn 70%, của silic oxit, chứa từ 5% đến 20% B_2O_3 và nằm trong khoảng từ 1% đến 20% của nhôm oxit, tỷ lệ phần trăm trọng lượng tính theo pha thủy tinh. Silic oxit, B_2O_3 và nhôm oxit có thể chiếm lượng nhiều hơn 95%, nhiều hơn 97%, hoặc thậm chí xấp xỉ 100% trọng lượng của pha thủy tinh.

Phương pháp thông thường bất kỳ sản xuất sản phẩm nóng chảy trên cơ sở ziricon oxit dự định cho các ứng dụng trong lò nấu chảy thủy tinh có thể được sử dụng, miễn là thành phần của các mẻ liệu ban đầu cho phép các sản phẩm thu được có thành phần sản phẩm theo sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây không làm giới hạn phạm vi sáng chế, mà được đưa ra cho mục đích minh họa sáng chế.

Trong các ví dụ này, những nguyên liệu thô sau được sử dụng:

- Ziricon oxit chủ yếu chứa, trung bình theo trọng lượng, 98.5% ZrO_2 + HfO_2 , 0,2% SiO_2 và 0,02% Na_2O ,
- cát Ziricon với 33% silic oxit,
- bo oxit có độ tinh khiết lớn hơn 99%,
- niobi oxit và tantali oxit có độ tinh khiết trên 99%.

Các nguyên liệu thô được nấu chảy bởi quy trình thông thường, được làm nóng chảy bằng lò nung hồ quang và sau đó sản phẩm nóng chảy này được đúc để thu được các khối với kích thước 220 mm x 450 mm x 150 mm.

Sản phẩm của ví dụ 1 tương ứng với sản phẩm ER1195, được bán bởi Saint-Gobain SEFPRO, và được coi là sản phẩm tham khảo.

Đối với tất cả các sản phẩm thu được, phân tích tinh thể cho thấy các tinh thể của zircon oxit đơn tà được bao quanh bởi một pha thủy tinh chứa nhiều hơn 70% silic oxit. Tất cả các silic oxit cũng như các oxit loại khác ngoại trừ zircon oxit là trong pha thủy tinh.

Các phân tích hóa học về các sản phẩm thu được được nêu trong Bảng 1; đây là một phân tích hóa học trung bình tổng thể, được đưa ra theo phần trăm tính theo trọng lượng.

Trong Bảng 1 dưới đây, * biểu thị rằng ví dụ không theo sáng chế, và một ô trống tương ứng với một lượng nhỏ hơn hoặc bằng 0,05% trọng lượng.

Các thanh hình trụ của sản phẩm với đường kính 30mm và chiều cao 30mm thu được từ các ví dụ khác nhau của các khối đã được sản xuất. Các thanh được xem xét sự khác biệt tiềm năng của 1 volt ở một tần số 100 Hz lần lượt ở nhiệt độ 1500°C hoặc 1600°C tương ứng để đo điện trở riêng, lần lượt là "R1500" và "R1600".

Bảng 1

		Thành phần tính theo trọng lượng (tính theo tỷ lệ phần trăm oxit)									
		ZrO ₂	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Na ₂ O	A / B	R1500 (Ω.cm)	R1600 (Ω.cm)
1 *	Cho đủ 100%	4,0		1,20				0,3		70	
2 *		4,5	0,40	0,80				2,00	110	80	
3 *		4,1	0,40	0,61				1,53	107	81	
4 *		4,9	0,36	0,74			0,69	2,06	181	134	
5 *		5,0	0,49	0,92	0,99			1,88	190	135	
6 *		5,1	0,38	0,83	0,56	0, 40		2,18	197	140	
7		5,0	0,52	0,75	1,03			1,44	280	190	
8		5,1	0,50	0,52	1,02			1,04	450	275	
9		5,3	0,27	0,26	0,71			0,96	453	283	
10		6.0	0,49	0,51	1,02			1,04	410	250	
1		4,6	0,47	0,54	1,00			1,15	340	212	
12		4,8	0,36	0,44	0,86			1,22	254	165	
13*		4,9	0,36	0,56	0,98			1,56	225	141	

Kết quả này cho thấy rằng các sản phẩm của sáng chế đã được thử nghiệm đã được cải thiện về điện trở.

So sánh các ví dụ 5* (hoặc 6*) và sau đó 13* với ví dụ 7, và sau đó so sánh các ví dụ 5* (hoặc 6*) và sau đó 13* với ví dụ 8 cho thấy, lượng silic oxit không thay đổi nhiều và tổng lượng chất phụ gia gần giống nhau, hiệu quả rất tích cực của việc giảm tỷ lệ A/B. Điều tương tự cũng được áp dụng vào việc so sánh ví dụ 4* với ví dụ 12.

Ví dụ 7 và 8 cho thấy, với lượng silic oxit hầu như không đổi, thì hiệu quả rất tích cực của việc giảm tỷ lệ A/B nằm trong khoảng từ 1,44 đến 1,04 và tác dụng kết hợp với các chất phụ gia.

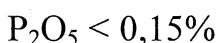
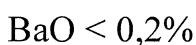
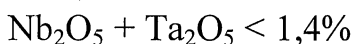
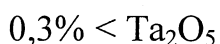
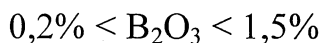
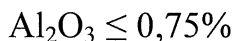
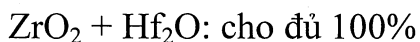
So sánh các ví dụ 8 và 9 hoặc ví dụ 9 và 10 cho thấy rằng đặc tính có thể được duy trì nếu tỷ lệ A/B được duy trì, mặc dù giảm lượng của B_2O_3 , Al_2O_3 , và Ta_2O_5 .

Cuối cùng, các phép đo cho thấy khả năng chống ăn mòn của thủy tinh nóng chảy của các sản phẩm theo sáng chế là tương đương với khả năng chống ăn mòn của các sản phẩm của ví dụ so sánh 1*.

Tất nhiên, sáng chế này không chỉ giới hạn ở những phương án nêu trong các ví dụ, mà chỉ được đưa ra nhằm mục đích minh họa.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Sản phẩm chịu lửa được đúc nóng chảy chứa các thành phần sau, tính theo phần trăm trọng lượng các oxit cho tổng lượng 100% của các oxit:



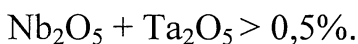
tỷ lệ "A/B" của các lượng tính theo trọng lượng $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ nhỏ hơn 1,50.

2. Sản phẩm theo điểm 1, trong đó tỷ lệ A/B nhỏ hơn 1,40.

3. Sản phẩm theo điểm 2, trong đó tỷ lệ A/B nhỏ hơn 1,30.

4. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ A/B nhỏ hơn 1,20.

5. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng



6. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 < 1,2\%$.

7. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng silic oxit (SiO_2) tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 6,0%.

8. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng silic oxit (SiO_2) tính theo trọng lượng là lớn hơn 4,5%.

9. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng silic oxit (SiO_2) tính theo trọng lượng là lớn hơn 4,8%.

10. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng B_2O_3 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 1,0%.

11. Sản phẩm theo điểm nêu trên, trong đó lượng B_2O_3 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,80%.

12. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng Al_2O_3 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,7%.

13. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng Al_2O_3 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,6%.

14. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng Al_2O_3 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,55%.

15. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,1%.

16. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,05%.

17. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó sản phẩm này chứa các thành phần sau, tính theo phần trăm theo trọng lượng các oxit:

$$92,0\% < \text{ZrO}_2 + \text{Hf}_2\text{O} < 94,7\%$$

$$4,5\% < \text{SiO}_2 < 6,5\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,7\%$$

$$0,3\% < \text{B}_2\text{O}_3 < 0,6\%$$

$$0,5\% < \text{Ta}_2\text{O}_5$$

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 < 1,4\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,05\%$$

$$\text{CaO} + \text{SrO} + \text{MgO} + \text{ZnO} + \text{BaO} < 0,2\%$$

các oxit loại khác không phải là ZrO_2 , Hf_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Ta_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO , SrO , MgO , ZnO , và BaO : cho đủ 100%,

tỷ lệ "A/B" của các lượng tính theo trọng lượng $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ là nhỏ hơn hoặc bằng 1,2.

18. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng Y_2O_3 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,25%.

19. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng của các oxit sắt và/hoặc titan oxit, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,4%, lượng P_2O_5 tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,05%, tổng lượng của các oxit của canxi và/hoặc của stronti và/hoặc của bari và/hoặc của magie và/hoặc của kẽm, $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{MgO} + \text{ZnO}$, tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,3%, và tổng lượng của các oxit loại khác tính theo trọng lượng là nhỏ hơn 0,6%.

20. Lò nấu chảy thủy tinh chứa sản phẩm theo điểm bất kỳ trong các điểm nêu trên trong vùng được dự định tiếp xúc với thủy tinh nóng chảy.