



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50795 (13) C2

(51) B 04B 35/48, 35/482, 35/49

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПЕЧЕНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ЦИРКОНУ І ДВООКИСУ ЦИРКОНІЮ І СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФОРМОВАНИХ ВИРОБІВ З НЬОГО

1

2

(21) 99042234
 (22) 20 04 1999
 (24) 15 11 2002
 (31) 98 05010
 (32) 22 04 1998
 (33) FR
 (46) 15 11 2002, Бюл. № 11, 2002 р.
 (72) Джуїгоні Жак Маріус, FR, Джордж Ерік Террі, FR, Макгаррі Чарльз Ніколас, US
 (73) Сосьєте Еропеен де Продюї Рефрактер, FR
 (56) US 2553265, 15 05 1951
 US 3228778, 11 01 1966
 US 3437499, 08 04 1969
 US 3519448, 07 07 1970
 US 4338339, 22 06 1982
 US 4342597, 03 08 1982
 US 4579829, 01 04 1986
 US 5679612, 21 10 1997
 (57) 1 Спечений матеріал, який відрізняється тим, що його отримують з шихти, яка містить від 5 до 40 мас % циркону і тим, що він має наступний хімічний склад, мас %

ZrO ₂ +HfO ₂	82-96
SiO ₂	1,7-14
TiO ₂	0,2-3
Y ₂ O ₃	0,4-5
Al ₂ O ₃	0,2-2,5
решта	<1

2 Спечений матеріал по п 1, який відрізняється тим, що він має наступний хімічний склад, мас %

ZrO ₂ +HfO ₂	87-94
SiO ₂	3-8
TiO ₂	0,4-1,5
Y ₂ O ₃	0,6-3,0
Al ₂ O ₃	0,5-1,0

решта <0,5
 3 Спечений матеріал по п 1 або п 2, який відрізняється тим, що він має форму блока вагою, не меншою за 10 кг
 4 Спечений матеріал по будь-якому з пп 1-3, який відрізняється тим, що як джерело двоокису цирконію шихта містить спечений матеріал, що повторно використовується
 5 Спечений матеріал по будь-якому з пп 1-4, який відрізняється тим, що шихта містить 10-20 мас % циркону
 6 Спосіб отримання формованих виробів з спеченого матеріалу, який включає приготування шихти для спікання, формування з шихти сирової заготовки необхідної форми і випалення отриманої сирової заготовки, який відрізняється тим, що шихта для спікання містить 5 – 40 мас % циркону, а матеріал має наступний склад оксидної основи, мас %

ZrO ₂ +HfO ₂	82-96
SiO ₂	1,7-14
TiO ₂	0,2-3
Y ₂ O ₃	0,4-5
Al ₂ O ₃	0,2-2,5
решта	<1

а випалення отриманої заготовки проводять при температурі 1400 - 1650°C протягом часу, достатнього для спікання заготовки
 7 Спосіб по п 6 який відрізняється тим, що випалення проводять при температурі 1500 - 1600°C протягом 10 - 30 годин
 8 Спосіб по п 6 або п 7, який відрізняється тим, що формують шахту склоплавильної печі
 9 Спосіб по п 6 або п 7, який відрізняється тим, що формують вивідний канал для скла склоплавильної печі

Винахід відноситься до нових спечених матеріалів на основі циркону (ортосилікат цирконію) і двоокису цирконію

Спочатку спечені продукти на основі циркону і двоокису цирконію в основному використовувалися як матеріал для основи склоплавильних печей,

оскільки їх недостатня стійкість до корозії не дозволяла використати ці продукти в контакт з і склом

Ці продукти все частіше використовують для контакту зі склом, дійсно, вони поступаються продуктам на основі оксиду хрому по стійкості до ко-

(13) C2
(11) 50795
(19) UA

розі, однак їх використання не веде до фарбування скла

У патенті США № 5 124 287, виданий фірми CORHART REFRACTORIES CORPORATION, описані щільні продукти на основі циркону, які поліпшені відносно стійкості до температурних ударів і простоти використання в контакт з склом. Ці продукти в основному складаються з циркона і невеликих добавок двоокису цирконію і оксиду титану. Автори вказують, що вміст двоокису цирконію, введеного в склад, складає від 5 до 25%. Приклади показують, що при вмісті більше 25% двоокису цирконію, в продуктах спостерігається поява тріщин під час випалення блоків, і те ж саме відбувається відносно невеликих блоків масою до 10 кг. Цей патент уточнює, що якщо присутні інші компоненти, то переважно, щоб вони складали менше 2 % від загальної ваги для того, щоб витримати міру стійкості до корозії, ідентичну мірі стійкості продуктів, що складаються в основному з щільного циркону. Автори вказують також, що великий процентний вміст циркона приводить до збільшення вартості і виникнення небезпеки попадання уламків в скло. При цьому уточнюється, що переважно використати моноклінний двоокис цирконію і таким чином уникнути застосування стабілізаторів типу оксиду гірю.

Фірма CORHART реалізовує продукт ZS-1300, який відповідає продукту, який описано в патенті. Це продукт, в більшості випадків використовується для будівництва основ печей з електродами.

В літературі описані і інші продукти, які виробляються на основі циркона і двоокису цирконію. Багато з них призначені для використання в контакті з розплавленим металом. Умови такого застосування відрізняються від умов, які мають місце при плавці скла. Дійсно, в металургії температури використання жаростійких блоків відрізняються від температури плавки скла. Крім того, в металургії можна без особливих проблем використовувати стабілізатори двоокису цирконію, такі як MgO і CaO . Навпаки, при плавці скла ці стабілізатори не підходять в тих випадках, коли жаростійкі блоки знаходяться в контакт з парами, які випаровуються з скла (як у випадку з каналами для відведення скла). Дійсно, ці пари ушкоджують вогнетривкий блок і він покривається мікротріщинами. Це може привести до кришення продукту і викиду уламків в скло, що є причиною виникнення браку. Але будь-який дефект скла, особливо скла для зміцнюючих волокон, є недопустимим.

У виробництві скла існує потреба в матеріалі з великим електричним опором, особливо для блоків, в яких встановлюють електроди і живильний кабель склоплавильних печей для виробництва зміцнюючих волокон. Крім підвищеної стійкості до корозії, ці матеріали повинні відповідати і іншим критеріям. Передусім, необхідно забезпечити можливість їх виготовлення промисловим шляхом. Під "промисловим виготовленням" мається на увазі можливість отримання блоків без тріщин. Дійсно, при конструкції склоплавильних печей використовують блоки великих розмірів, але чим крупніше деталь, тим більші навантаження і тим більше ризик виникнення тріщин після випалення. Таким чином, як критерій можна вибрати можли-

вість виготовлення блоків без тріщин, маса яких перевищує 10кг. Дуже важливо уникнути виникнення тріщин, які згодом стануть осередками корозії. З цих же міркувань, дані продукти повинні мати як можна меншу пористість. З іншого боку, беручи до уваги низьку в'язкість скла, призначеного для зміцнюючих волокон, необхідно забезпечити, щоб з'єднання між блоками були ущільнені при робочій температурі печі. Нарешті, необхідно обмежити вартість.

Винахід направлено на задоволення саме цієї потреби.

У пошуках отримання продукту, який міг би задовольнити вищеперепічені вимоги, ми визначили можливість отримання матеріалу, більш стійкого до корозії. На відміну від рішення по патенту США № 5 124 287 було виявлено, що наявність двоокису цирконію при досить високому процентному вмісті не приводить до виникнення особливої тенденції викиду уламків в скло, і що внесення різних добавок дозволяє задовольнити вищезазначені вимоги.

Більш точно, цей винахід стосується нового спеченого продукту, відмінного тим, що шихта для його виготовлення містить від 5 до 40% циркона, і тим, що він має наступний хімічний склад, мас. %:

Широкий діапазон		Переважний діапазон
$ZrO_2 + HfO_2$	82 - 96	87 - 94
SiO_2	1,7 - 14	3 - 8
TiO_2	0,2 - 3	0,4 - 1,5
Y_2O_3	0,4 - 5	0,8 - 3,0
Al_2O_3	0,2 - 2,5	0,5 - 1,0
інше	<1	<0,5

Винахід стосується також використання спеченого матеріалу для конструкції шахти печі і/або вивідного каналу склоплавильної печі.

Винахід також відноситься до способу отримання формованих виробів з цього спеченого матеріалу, який включає:

а) приготування шихти для спікання, яка містить 5 - 4мас. % циркона і має такий склад оксидної основи, мас. %:

$ZrO_2 + HfO_2$	82 - 96
SiO_2	1,7 - 14
TiO_2	0,2 - 3
Y_2O_3	0,4 - 5
Al_2O_3	0,2 - 2,5
інше	<1

б) формування з вказаної шихти заготовки необхідної форми,

в) випалення отриманої заготовки при температурі 1400 - 1650°C протягом часу, достатнього для спікання заготовки.

Переважно, випалення проводять при температурі біля 1600°C протягом 10 - 30 годин.

Шихта для спікання містить 5-40мас. % циркона, і цей склад зберігається після спікання, що дозволяє отримати спечений матеріал по даному винаходу. Шихта для спікання включає також будь-які звичайні добавки типу зв'язуючих і/або мастячих матеріалів, які полегшують формування заготовок, однак випаровуються при випаленні.

У основному, винайдений плавильний матеріал представлений у вигляді блоків вагою не менше 10кг.

У основному цей матеріал отримують із шихти, яка містить від 10 до 20% циркону

Початкова сировина двоокису цирконію завжди містить невелику кількість HfO_2 , чиї властивості схожі на властивості ZrO_2 , і звичайно ці два оксиди не відрізняють один від одного

Як "інше" загалом, означаються різні оксиди, такі, як Na_2O , Y_2O_3 , P_2O_5 і т.ін. і інші домішки, що містяться у вживаній сировині. Це "інше" не є необхідним компонентом, але допустиме

Наступний опис заснований на проведених дослідах і демонструє роль кожного компонента і переваги нового отриманого продукту

ПРИКЛАДИ 1 - 28

Представлені в досліді продукти виготовлені з наступних початкових складових

Циркон E-MZ, представлений фірмою TAM і маючий наступний середній хімічний склад, мас %

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	66%
SiO_2	33%
Al_2O_3	0,3%
P_2O_5	0,3%
Y_2O_3	0,1%
TiO_2	0,1%
інші компоненти, наприклад, Y_2O_3	менше за 0,2%

Частинки мають середній діаметр 4,7 μm

Двоокис цирконію, що продається заявником під маркою CC10, має середній розмір частини 3,5 μm і наступний середній хімічний склад, мас %

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	99%
SiO_2	0,5%
Na_2O	0,2%
Al_2O_3	0,1%
TiO_2	0,1%

Ітрієвий двоокис цирконію, що продається заявником, має наступний середній хімічний аналіз, мас %

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	5%
Y_2O_3	94%
Al_2O_3	0,6%
TiO_2	0,1%
Інші компоненти	менше за 0,2%

Частинки мають середній діаметр 10 μm

Двоокис кремнію, що міститься в кінцевому спеченому продукті, утворюється в результаті дисоціації (розкладання) циркону, але можливо і використання добавки пилоподібного двоокису кремнію при завантаженні шихти

Дисоксид ітрію утворюється або завдяки двоокису цирконію, що частково стабілізується оксидом ітрію, або за рахунок додавання оксиду в склад

Частинки оксиду ітрію, введені в склад, мають середній діаметр від

3 до 4 μm

Оксид титана, як пігмент, містить близько 98% TiO_2 , середній

розмір частинок 0,3 μm

Частинки оксиду алюмінію мають середній розмір близько 3 μm

Відомо, що вуглецеві або металеві склади спричиняють "пузиріння" при контакті з розплавленим склом, і тому їх необхідно уникати

Представлені приклади були отримані шляхом ізостатичного пресування. Можуть бути також ви-

користані інші способи, наприклад, шпінкерне лиття або вібролиття. Отримані блоки являють собою циліндри діаметром 200мм і висотою 200мм масою від 28 до 33кг. Параметри спікання були звичайними, тобто випалення проводили при температурі 1600°C протягом 20 годин. З деяких складів були зроблені блоки дуже великих розмірів (76см x 25см x 20см) вагою близько 200кг. Хімічний склад різних блоків представлений в Таблиці 1. Густина отриманих продуктів коливається між 4,7 і 5,2г/см³

У Таблиці 1 приведені склади шихти і кінцевого спеченого продукту різних блоків, виготовлених по винаходу (приклади 9-25 і 27-28) або не по винаходу (приклади 1-8 і 26). У Таблиці 1 також вказано, є чи ні тріщини в отриманому блоці, а також пористість отриманого спеченого продукту, якщо вона була визначена. Під "тріщиною" тут мається на увазі щілина, ширина якої перевищує 0,1мм

Приклади 2 і 6 показують, що при завантаженні шихти, в якій циркон не є домінуючою початковою речовиною, неможливо отримати великі блоки матеріалів без тріщин, використовуючи тільки диоксид титана як агент плавки

Приклади 7-28, при порівнянні з прикладами 2-6 показують, що введення оксиду ітрію дозволяє отримати великі блоки, в яких при випаленні тріщини не виникають

Крім того, порівняння прикладів 11 і 17, 12 і 18 або 22 і 23 показує, що для продуктів, які містять двоокис кремнію і оксиди титана і ітрію, добавка оксиду алюмінію дозволяє досягнути ще більш високого рівня спікання. Це пояснюється зменшенням відкритої пористості, що справедливо і для невеликих добавок оксиду алюмінію. Переважними є продукти, які містять більше 0,5% оксиду алюмінію

При цьому було встановлено, що необхідно мати матеріали, які містять не менше 0,4% оксиду ітрію для того, щоб зробити можливим виготовлення великих блоків без тріщин з шихти на основі циркон/двоокис цирконію, де циркон не є домінуючим. Крім того, необхідно, щоб вміст оксиду ітрію не перевищував 5% від загальної ваги, інакше значно знижується електричний опір матеріалу, що при використанні для основи печі може стати причиною значного витоку електричної енергії в блоки від електродів, що знаходяться в основі печі

Корозія під впливом скла визначалася за допомогою випробування, в процесі якого зразки (діаметром 22мм і висотою 100мм) оберталися, занурені в розпавлене скло. Швидкість обертання зразків становила 6 оборотів в хвилину, при цьому використовувалося скло для зміцнюючих волокон, розігріте до 1450°C, випробування тривало 72 години. По закінченні цього періоду визначали об'єм корошованої речовини для кожного зразка. Як стандарт був вибраний об'єм корозії зразка продукту, що є в продажу (приклад 1). Відношення цього об'єму до об'єму корозії інших зразків, помножене на 100, дає оцінку зразка по відношенню до стандарту. Так, оцінки, що перевищують 100, означають меншу втрату через корозію в порівнянні з вибраним стандартом

Корозійна стійкість винайдених матеріалів по

відношенню до скла перевищує стійкість ринкових матеріалів завдяки збільшенню кількості двоокису цирконію. Цей вміст перевищує кількості, які можна в цей час виявити в продуктах, що знаходяться в продажу, як наприклад, ZS-1300, що пропонується фірмою CORHART, що має наступний хімічний склад

65,9% двоокиси цинку і 32,1% двоокиси кремнію (початковий склад включає в себе в основному циркон і невелику кількість двоокису кремнію). Цей продукт ZS-1300 відповідає прикладу 1

Результати тесту на корозійну стійкість приведені в Таблиці 2

Іс означає коефіцієнт корозії, визначений вище

Можна констатувати, що винайдені матеріали мають коефіцієнт корозії значно вище, ніж матеріал для порівняння № 1. Було встановлено, що корозійна стійкість перевищує на 20% стійкість матеріалу для порівняння № 1. Ці значення були отримані на матеріалах, для яких шихта містила близько 40% циркона і склад кінцевого спеченого продукту включав в себе 82 мас % ZrO_2 і HfO_2 . Але вважається, що шихта повинна включати в себе не менше 5% циркона і сполуку ZrO_2 + HfO_2 не більше 96 мас %, оскільки поза цими межами отримані матеріали не мають особливих переваг з точки зору корозійної стійкості, що показує порівняння прикладів 24 і 26

Але в той же час, порівняння прикладів 14, 15 і 24 показує, що для поліпшення корозійної стійкості переважніше зменшити пористість, граючи на процентному вмісті малих компонентів, ніж збільшувати кількість двоокису цирконію і скорочувати кількість циркона

Приклади демонструють можливість виготовлення великих блоків, виходячи з 40% і більше циркона (приклад 7 і 8), але отриманий продукт не буде відповідати необхідним критеріям. Дійсно, подібні блоки не мають досить поліпшеної стійкості в порівнянні з матеріалом № 1 і тому не представляють особливого інтересу

З іншого боку, двоокис кремнію і скловидна фаза грають важливу роль при виробництві великих блоків. Так, для отримання блоків без тріщин необхідна мінімальна кількість скловидної фази. Двоокис кремнію утворюється при розкладанні циркона $ZrSiO_4$ і, іноді, завдяки спеціальній добавці (наприклад, щитоподібного двоокису кремнію). З міркувань гомогенності різних складових, особливо у відношенні гранулометрії, перевага віддається складам, в яких двоокис кремнію отриманий в основному з циркона. Крім того, використання циркона більш економічне по рівнянню з використанням двоокиси цирконію. Шихта включає в себе не менше 5 мас % циркона, що відповідає мінімальному вмісту двоокису кремнію - 1,7 мас %. Крім того, максимальний процентний вміст циркона (40%) відповідає максимальному вмісту двоокису кремнію - 14% по вазі - в кінцевому спеченому матеріалі

Інший важливий для вогнетривких блоків кри-

терій, що використовуються в склоплавильних печах, полягає в можливості якісного ущільнення місць з'єднань дотичних блоків

Для цієї мети необхідно, щоб на кривій лінійного розширення в залежності від температури різниця Δl між максимальним значенням лінійного розширення блоку і значенням цього розширення при робочій температурі була як можна менше. Робоча температура, для блоків, що знаходяться в шахті печей, складає близько 1500°C, і 1250 - 1350°C для блоків, що використовуються для вивідних каналів розплавленого скла

Були досліджені варіанти Δl для прикладів 16-20 і 27. Результати приведені в Таблиці 3

Порівняння прикладів 16, 17 і 27 показує, що при збільшенні вмісту оксиду алюмінію шви ущільнюються все гірше і гірше

Крім того відомо, що для блоків з великим вмістом оксиду алюмінію, які використовують в контакті зі склом для зміцнюючих волокон, характерні викиди уламків в скло. Великий вміст оксиду алюмінію приводить до надлишку скловидної фази, що означає збільшення чутливості до корозії. Тому важливо обмежити кількість оксиду алюмінію. Виходячи з цих міркувань, максимально допустимим вмістом оксиду алюмінію є близько 2,5%. Але оскільки сировина не буває чистою (тобто містить домішки), то на практиці неможливо отримати в кінцевому спеченому продукті вміст Al_2O_3 менше 0,2% по вазі

Що стосується впливу оксиду ітрію, то приклади 18-20, показують, що збільшення вмісту цього речовини зменшує Δl і що за допомогою оптимізації вмісту оксиду ітрію можна забезпечити хороше з'єднання між блоками шахти печі або вивідних каналів, що особливо важливо відносно рідкого скла, такого як скло для зміцнюючих волокон

Треба відмітити, що основна роль оксиду ітрію не полягає в повній стабілізації двоокису цирконію. Він вводиться в дуже малій кількості, щоб двоокис цирконію стабілізувався. Рентгеноструктурний аналіз показує, що основні фази складаються з моноклінного і квадратичного двоокису цирконію, але двоокис цирконію в кубічній формі не виявляється

Дослідження з допомогою електронного мікроскопа дозволяють вважати, що оксид ітрію грає важливу роль у виробництві цих продуктів, беручи участь в скловидній фазі

Важливо відмітити, що, як показують приклади 14 і 15, при даному вмісті двоокису цирконію, добавка оксиду ітрію не впливає негативним чином на корозійну стійкість

Диоксид титана сприяє плавці циркону і, можливо, двоокиси цирконію. Він сприяє отриманню дрібнопористого матеріалу. Вміст TiO_2 повинен бути не менше 0,2 мас %, оскільки при меншому вмісті його дія не має якого-небудь значення. У той же час, не можна допускати щоб спечений матеріал містив більше 3 мас % TiO_2 , оскільки це впливає на якість виготовлених блоків (виникнення тріщин)

ТАБЛИЦЯ 1

Склад шкати, мас.						
№	Циркон (%)	Двоокис цирконію (%)	Двоокис цирконію з 5 % Y_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Y_2O_3 (%)
1						
2	49,0	50,0	/	1,0	/	/
3	38,0	61,0	/	1,0	/	/
4	28,5	70,5	/	1,0	/	/
5	16,5	83,0	/	0,5	/	/
6	5,5	94,0	/	0,5	/	/
7	70,0	15,0	14,0	1,0	/	/
8	48,0	20,0	30,0	2,0	/	/
9	38,0	30,5	30,5	1,0	/	/
10	29,0	40,0	30,0	1,0	/	/
11	16,5	73,0	10,0	0,5	/	/
12	16,5	63,0	20,0	0,5	/	/
13	16,5	53,0	30,0	0,5	/	/
14	16,0	81,7	/	0,7	0,6	1,0
15	15,0	81,9	/	0,5	0,6	2,0
16	16,6	81,8	/	0,5	0,6	
17	16,2	81,8	/	0,5	1,0	0,5
18	16,2	81,8	/	0,5	0,5	1,0
19	15,2	81,8	/	0,5	0,5	2,2
20	14,2	81,8	/	0,5	0,5	3,0
21	16,5	50,0	30,0	0,5	/	2,7
22	10,0	59,6	30,0	0,4	/	/
23	10,0	59,0	30,0	0,4	0,6	/
24	5,0	64,8	30,0	0,2	/	/
25	5,0	62,0	30,0	0,2	/	2,7
26	/	69,0	30,0	1,0	/	/
27	15,6	81,8	/	0,5	1,6	0,5
28	5,0	89,4	/	0,5	0,6	4,5

ТАБЛИЦЯ 1 (Продовження)

Хімічний склад матеріалу, мас								
№	$ZrO_2 + HfO_2$ (%)	SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Y_2O_3 (%)	інше	Трошки (%)	Пористість (%)
1	65,9	32,1	1,2	0,3	/	0,5	н	0,5
2	81,8	16,4	1,1	0,2	/	0,5	так	н
3	85,5	12,8	1,1	0,2	/	0,4	так	н
4	88,6	9,8	1,1	0,2	/	0,2	так	н
5	93,1	5,9	0,6	0,1	/	0,3	так	14,7
6	96,7	2,3	0,6	0,1	/	0,3	так	н
7	74,2	23,2	1,1	0,3	0,8	0,4	н	н
8	79,7	15,9	2,1	0,3	1,5	0,5	н	8,7
9	83,9	12,7	1,1	0,3	1,6	0,4	н	н
10	86,9	9,8	1,1	0,3	1,5	0,4	н	11,2
11	92,6	5,8	0,6	0,2	0,5	0,3	н	11
12	92,1	5,8	0,6	0,2	1,0	0,3	н	8,8
13	91,6	5,7	0,6	0,3	1,5	0,3	н	4,4
14	91,4	5,7	0,8	0,7	1,0	0,4	н	0,9
15	91,0	5,4	0,6	0,7	2,0	0,3	н	0,2
16	91,9	5,9	0,7	0,5	0,4	н	н	1,5
17	91,7	5,8	0,6	1,1	0,5	0,3	н	3,4
18	91,7	5,8	0,6	0,6	1,0	0,3	н	0,4
19	91,0	5,4	0,6	0,6	2,0	0,4	н	0,2
20	90,4	5,1	0,6	0,6	3,0	0,3	н	0,2
21	88,6	5,7	0,6	0,3	4,2	0,6	н	6,2
22	93,8	3,6	0,5	0,3	1,5	0,3	н	6,4
23	93,2	3,6	0,5	0,9	1,5	0,3	н	0,7
24	95,7	2,0	0,3	0,3	1,5	0,2	н	10,7
25	92,9	2,0	0,3	0,3	4,2	0,3	н	9,0
26	96,5	0,3	1,1	0,2	1,5	0,4	н	8,5
27	91,3	5,6	0,6	1,7	0,5	0,3	н	н
28	91,8	2,1	0,6	0,7	4,5	0,3	н	н

н - не визначено

ТАБЛИЦЯ 2

Склад шкати, мас						
№	Циркон (%)	SiO_2 (%)	Двоокис цирконію з 5% Y_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Y_2O_3 (%)
1						
7	70,0	15,0	14,0	1,0	/	/
8	48,0	20,0	30,0	2,0	/	/
9	38,0	30,5	30,5	1,0	/	/
10	29,0	40,0	30,0	1,0	/	/
13	16,5	53,0	30,0	0,5	/	/
14	16,0	81,7	/	0,7	0,6	1,0
15	15,0	81,9	/	0,5	0,6	2,0
22	10,0	59,6	30,0	0,4	/	/
24	5,0	64,8	30,0	0,2	/	/
26	/	69,0	30,0	1,0	/	/

ТАБЛИЦЯ 2 (Продовження)

Хімічний склад матеріалу, мас							
№	$ZrO_2 + HfO_2$ (%)	SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Y_2O_3 (%)	T_{max}	К (коefficient)
1	65,9	32,1	1,2	0,3	/	0,5	100
7	74,2	23,2	1,1	0,3	0,8		111
8	79,7	15,9	2,1	0,3	1,5	0,5	119
9	83,9	12,7	1,1	0,3	1,6	0,4	122
10	86,9	9,8	1,1	0,3	1,5	0,4	131
13	91,6	5,7	0,6	0,3	1,5	0,3	150
14	91,4	5,7	0,8	0,7	1,0	0,4	179
15	91,0	5,4	0,6	0,7	2,0	0,3	178
22	93,8	3,6	0,5	0,3	1,5	0,3	158
24	95,7	2,0	0,3	0,3	1,5	0,2	162
26	96,5	0,3	1,1	0,2	1,5	0,4	163

ТАБЛИЦЯ 3

№	$ZrO_2 + HfO_2$ (%)	SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Y_2O_3 (%)	ΔT (1500°C)	ΔT (1350°C)
16	91,9	5,9	0,6	0,7	0,5	+0,43	/
17	91,7	5,8	0,6	1,1	0,5	+0,6	/
18	91,7	5,8	0,6	0,6	1,0	+0,28	-0,36
19	91,0	5,4	0,6	0,6	2,0	+0,07	-0,17
20	90,4	5,1	0,6	0,6	3,0	-0,07	0
27	91,3	5,6	0,6	1,7	0,5	+0,9	/

ПРИКЛАДИ 29 і 30

У той час як приклади 1-28 відносяться до матеріалів, отриманих з дрібнозернистих порошків, приклади 29-30 ілюструють можливість отримання спечених блоків на основі більш грубого порошку. Також вони ілюструють можливість повторного використання блоків як джерело двоокису цирконію.

Обпалені блоки з наступним вмістом, мас %

$ZrO_2 + HfO_2$	91%
SiO_2	5,9%
TiO_2	0,75%
Y_2O_3	1,1%
Al_2O_3	0,8%
інше	0,45%

Були піддані дробленню і просіюванню для того, щоб отримати частинки по трьох гранулометричних класах, а саме 2-5мм, 0,5-2мм і <0,5мм. Ці гранули були використані в прикладі 30.

Також був підданий дробленню і просіюванню матеріал ZS-1300 фірми CORNART для отримання частинок по двох гранулометричних класах, а саме 0,5-2мм і <0,5мм. Ці гранули були використані в прикладі 29.

Як інші початкові компоненти були використані

- пилоподібна двоокис кремнію, яка подається заявником і має наступний середній хімічний аналіз

11	50795	12
SiO ₂	93%	Склад шихти, мас %
ZrO ₂	2,4%	Приклад Приклад
Al ₂ O ₃	3,5%	29 30
інше	0,6%	- 10
з частинками зі середнім діаметром 0,5μm,	гранули, 2-5мм	- 10
- цирконієвий пісок, частинки якого мають	гранули, 0,5-2мм	12 25
середній діаметр 140μm наступний склад	гранули, <5мм	10 30
ZrO ₂ + HfO ₂	двоокис цирконію CC10	73,5 8
Al ₂ O ₃	пісок циркона	- 12,4
SiO ₂	циркон	- 10
інше	Y ₂ O ₃	0,5 0,6
- глиноземний цемент CA25 фірми ALCOA, хі-	SiO ₂ (пари двоокису кре-	
мічний склад, мас %	мнію)	2 2
CaO	цемент CA25	2 2
Al ₂ O ₃	Хімічний склад, спеченого матеріалу, мас %	
SiO ₂	ZrO ₂ + HfO ₂	87,3 81,7
інше	SiO ₂	9,5 13,4
-цирконі, двоокис цирконію CC10 і оксид ітрію,	Al ₂ O ₃	1,7 2,2
ідентичні тим, що було використано в прикла-	TiO ₂	0,3 0,5
дах 1-28	Y ₂ O ₃	0,5 1,3
З цих початкових матеріалах, були виготовлені	Блоки з прикладів 29 і 30 не мали тріщин, а їх	
спечеш блоки 29 і 30, що мають шихти і кінцевого	пористість становила 3,1 і 12% відповідно	
продукту		

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71