



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 007 811 T2 2008.04.10**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 667 944 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 007 811.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR2004/002210**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 786 367.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/023726**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.08.2004**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **17.03.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.06.2006**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **25.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.04.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C04B 35/106 (2006.01)**

**C04B 35/109 (2006.01)**

**C04B 35/119 (2006.01)**

**C04B 35/18 (2006.01)**

**C04B 35/19 (2006.01)**

**C04B 35/10 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**0310350 01.09.2003 FR**

(73) Patentinhaber:

**Saint-Gobain Centre de Recherches et d'Etudes  
Européen, Courbevoie, FR**

(74) Vertreter:

**Bauer-Vorberg-Kayser, 50968 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR**

(72) Erfinder:

**AVEDIKIAN, Richard, F-84440 Robion, FR;  
BOUSSANT-ROUX, Yves, F-84140 Montfavet, FR;  
GUIGONIS, Jacques, F-84210 PERNES LES  
FONTAINES, FR**

(54) Bezeichnung: **HOHLTEIL ZUR HERSTELLUNG EINES FEUERFESTEN SINTERPRODUKTS MIT VERBESSERTEM BLASENVERHALTEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf ein gesintertes, tonerdehaltiges Feuerfestprodukt, auf ein Verfahren zur Herstellung dieses feuerfesten Produkts und auf ein rohes Stück, das dazu bestimmt ist, gesintert zu werden, um das Feuerfestprodukt zu erhalten.

**[0002]** Bei den feuerfesten Produkten unterscheidet man zwischen den geschmolzenen und gegossenen (schmelzgegossenen) Produkten und den gesinterten Produkten.

**[0003]** Im Unterschied zu den gesinterten Produkten, wie z. B. die in der US 2001/0019992 A1 beschriebenen Produkte, weisen die geschmolzenen und gegossenen Produkte sehr häufig eine interkristalline Glasphase auf, die die kristallisierten Körner verbindet. Die Probleme, die sich bei den gesinterten Produkten und bei den schmelzgegossenen Produkten stellen und die zu ihrer Lösung benutzen technischen Überlegungen sind daher im Allgemeinen unterschiedlich. Eine Zusammensetzung, die für ein geschmolzenes und gegossenes Produkt speziell zubereitet ist, ist daher, so wie sie ist, a priori nicht verwendbar für die Herstellung eines gesinterten Produktes und umgekehrt.

**[0004]** Gesinterte Produkte werden aus einer Mischung von geeigneten Ausgangsmaterialien erhalten, diese Mischung wird dann im rohen Zustand geformt und der resultierende rohe Formling wird auf eine geeignete Temperatur und während einer ausreichenden Zeitspanne erhitzt bzw. gebrannt, um ein Sintern der Rohform zu erreichen. Dieses Brennen kann in geeigneten Brennöfen oder ebenso in situ in Glasöfen für die roh verkauften Produkte oder die nicht zubereiteten Produkte durchgeführt werden.

**[0005]** Die gesinterten Produkte sind je nach ihrer chemischen Zusammensetzung und der Art ihrer Herstellung für sehr unterschiedliche Industrien bestimmt.

**[0006]** Unter den gesinterten Produkten werden die Aluminiumoxid-Zirkonoxid-Siliziumoxide, allgemein als AZS benannt, und die als tonerdehaltig bezeichneten Produkte in den Ofenzonen von Glasschmelzöfen eingesetzt.

**[0007]** Die Produkte, wie sie in der FR 2 552 756 im Namen der Emhart Industries beschrieben sind, sind im Allgemeinen gut einsetzbar. Die Produkte, wie z.B. das BPAL, das ZA 33 oder das ZIRAL, die von Saint-Gobain-SefPro hergestellt und vertrieben werden, sind ebenfalls im Speziellen sehr geeignet und sehr weitläufig im Einsatz. Jedoch wurde bei gewissen aktuellen Glaszusammensetzungen die Bildung von Blasen beobachtet. Diese Blasen werden durch den Kontakt der Feuerfestprodukte, die den Ofen bilden, erzeugt und sind anschließend im Glas gefangen, wo sie die Ursache für Sachmängel begründende Fehler sind.

**[0008]** Es besteht daher ein Bedarf für ein gesintertes Produkt, das zu einem reduzierten Auftreten von Blasen führt und das in Glasöfen eingesetzt werden kann. Die vorliegende Erfindung zielt darauf ab, dieses Bedürfnis zu befriedigen.

**[0009]** Hierzu schlägt die Erfindung ein rohes Stück vor, das die folgende durchschnittliche mineralische chemische Zusammensetzung hat, in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide:

$40\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 94\%$ ,

$0\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 41\%$ ,

$2\% \leq \text{SiO}_2 \leq 22\%$ , vorzugsweise  $3\% \leq \text{SiO}_2 \leq 22\%$ ,

$1\% \leq \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ , wobei das vorgenannte rohe Stück erhalten wurde aus einer Mischung von Ausgangsstoffen, der ein Zuschlagstoff bestehend aus einem oder mehreren der Oxide  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  in einer Menge von mindestens 1% zugegeben wurde.

**[0010]** Wie wir weiter unten sehen werden, rufen vorteilhafterweise die gesinterten Produkte, die ausgehend von diesem rohen Stück erhalten werden, ein reduziertes Phänomen der Blasenbildung hervor.

**[0011]** Nach anderen vorzugsweisen Merkmalen der Erfindung:

–  $\text{TiO}_2 \geq 2\%$ .

–  $\text{ZrO}_2 \leq 35\%$ , vorzugsweise  $\text{ZrO}_2 \leq 30\%$ .

– Der Gesamtgehalt an  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$  ist kleiner oder gleich 5%. In der Tat können oberhalb dieses Wertes die zwischenkristallinen Phasen verändert werden, was eine Verschlechterung anderer Eigenschaften des Produkts (Beständigkeit gegen Korrosion oder Freiwerden von Fehlern z.B.) zur Folge hat.

– Der Gesamtgehalt an  $Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O$  ist größer oder gleich 1%, vorzugsweise ist er größer als 2%, wiederum bevorzugt ist er größer als 3%, in Gewichtsteilen auf der Basis der Mineraloxide. Vorteilhafterweise verbessert ein erhöhter Gehalt an  $Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O$  in der Tat das Verhalten der Blasenbildung des Produktes.

– Der Gehalt von zumindest einem Oxid unter  $Y_2O_3, V_2O_5, TiO_2, Sb_2O_3, Yb_2O_3$  und  $Na_2O$ , vorzugsweise der Gehalt von einem Oxid unter  $Y_2O_3, V_2O_5, TiO_2, Sb_2O_3$  und  $Yb_2O_3$ , wiederum bevorzugt unter  $Y_2O_3$  und  $TiO_2$ , liegt oberhalb 1%, vorzugsweise oberhalb 2% und wiederum bevorzugt oberhalb 3%, in Gewichtsteilen bezogen auf die Mineraloxide.  $TiO_2$  und  $Y_2O_3$  sind die bevorzugten Oxide unter  $Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3$  und  $Na_2O$ . In der Tat ermöglichen sie den Erhalt von sehr guten Resultaten bei reduzierten Kosten. Dagegen könnte die Verwendung von  $Na_2O$  kritisch sein hinsichtlich der industriellen Durchführbarkeit, die mögliche Bildung von Nephelin ( $2SiO_2Al_2O_3Na_2O$ ) kann zu Fehlern führen.

**[0012]** Die Erfindung bezieht sich auch auf ein feuerfestes Produkt, das durch Sintern eines rohen Stücks nach der Erfindung erhalten wird, und das demzufolge eine mittlere chemische Zusammensetzung der Oxide entsprechend derjenigen des rohen Stücks hat.

**[0013]** In der Tat ist die Zusammensetzung an Oxiden des gesinterten Produkts im Wesentlichen gleich derjenigen des rohen Stücks und der Ausgangsmischung.

**[0014]** Die Erfindung bezieht sich auch auf die Verwendung des feuerfesten Produkts nach der Erfindung in einer Zone des Ofens der Glasherstellung, insbesondere für die Herstellung von Kalk-Natron-Glas (SCC) oder Weißglas (SCEB).

**[0015]** Die Erfindung bezieht sich schließlich auf ein Verfahren zur Herstellung eines gesinterten feuerfesten Produktes, das zumindest die folgenden, nacheinander durchgeführten Verfahrensschritte umfasst:

- Vorbereitung eines rohen Stückes nach der Erfindung ausgehend von einer Mischung der Ausgangsmaterialien, in die eine Menge von nicht weniger als 1% eines Bestandteils gebildet durch eines oder mehrere der folgenden Oxide  $Y_2O_3, V_2O_5, TiO_2, Sb_2O_3, Yb_2O_3$  und  $Na_2O$ , in Gewichtsprozent auf der Basis der Mineraloxide, hinzugefügt worden ist,
- Sintern des besagten rohen Stücks.

**[0016]** Vorteilhafterweise ist sichergestellt, dass bei Zufügen einer Menge von mehr als 1% eines Bestandteils, das mindestens ein Oxid von  $Y_2O_3, V_2O_5, TiO_2, Sb_2O_3, Yb_2O_3$  und  $Na_2O$  aufweist, diese Menge 1% im hergestellten Produkt überschreitet, wie auch immer der Gehalt an Verunreinigungen der verwendeten Ausgangsmaterialien sein mag.

**[0017]** Unter einem „rohen“ Stück versteht man das Stück vor dem Sintern. Das Sintern entspricht einer thermischen Konsolidierung. Es wird im Allgemeinen begleitet von einer Abnahme der Porosität und einem Schrumpfen der Abmessungen. Das Rohstück ist klassischerweise von Mineraloxiden (chemisch-mineralische Zusammensetzung), von Wasser und organischen Verbindungen (Bindemitteln), die den mechanischen Zusammenhalt des Stücks sicherstellen, gebildet. Das Wasser und die organischen Verbindungen (Bindemittel) werden während der thermischen Behandlung des Sinterns eliminiert.

**[0018]** Die folgenden, nicht einschränkenden Beispiele werden angegeben mit dem Ziel, die Erfindung darzustellen.

**[0019]** In diesen Beispielen sind die verwendeten Ausgangsstoffe ausgewählt aus:

- Körnern mit den Abmessungen zwischen 0 und 20 mm erhalten durch Brechen von elektrogeschmolzenen feuerfesten Produkten wie z.B. ER-1681 oder ER-1711, hergestellt und vertrieben von Société Européenne des Produits Réfractaires. Diese Produkte enthalten in Gew.-% auf der Basis der Oxide 32 bis 54% an  $ZrO_2$ , 36 bis 51% an  $Al_2O_3$ , 2 bis 16% an  $SiO_2$  und 0,2 bis 1,5% an  $Na_2O$ ;
- tonerdehaltigen Körnern, die tafelförmig oder elektrogeschmolzen sind, mehr als 99% Tonerde enthalten und deren Abmessungen zwischen 40  $\mu m$  und 3,5 mm betragen;
- geschmolzenen oder gesinterten Mullitkörnern, beispielsweise ein Pulver, die 76,5% an  $Al_2O_3$  und 22,5% an  $SiO_2$  enthalten und deren Korngröße zwischen 0,7 und 3,5 mm liegt;
- Produkten mit hohem Gehalt an Zirkon, wie z.B. das CS 10 oder das CC 10, vertrieben von der Société Européenne des Produits Réfractaires. Diese Produkte enthalten mehr als 99%  $ZrO_2$  und weisen einen mittleren Durchmesser (D50) der Körner aus Zirkon von 3,5  $\mu m$  auf;
- reaktiver Tonerde oder einer Mischung reaktiver Tonerden, die mehr als 99% als  $Al_2O_3$  enthalten, wobei der mittlere Durchmesser der Tonerdekörner zwischen 0,5  $\mu m$  und 3  $\mu m$  variieren kann;

- elektrogeschmolzener Tonerde, deren Partikel eine Abmessung zwischen 0,04 und 0,5 mm haben;
- Rauch von Silikat, vertrieben von der Société Européenne des Produits Réfractaires. Dieses glasartige Silikat enthält mehr als 93% an Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) und liegt in der Form eines Pulvers vor, dessen Partikel einen mittleren Durchmesser von maximal 1  $\mu\text{m}$  haben. Alle unsere Beispiele weisen davon mindestens 2% auf;
- einen hydraulischen Zement oder einer Mischung hydraulischer Zemente, es wird die Verwendung eines Zements mit hohem Gehalt an Tonerde bevorzugt, wie z.B. CA 25 der Firma Alcoa. Das CA 25 enthält mehr als 78% an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und weniger als 19% an  $\text{CaO}$ ;
- Zirkon in der Form von Sand oder auch micronisiert und mit einem Gehalt von 33% an Silikat;
- Oxid von Yttrium, Titan, Vanadium, Ytterbium und/oder Antimon mit einer Reinheit oberhalb von 99%;
- Kalziumcarbonat  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$

**[0020]** Gesinterte, feuerfeste Blöcke werden in einem Verfahren hergestellt, das in bekannter Weise die folgenden Schritte aufweist:

- a) Vorbereiten einer Mischung der Ausgangsstoffe,
- b) Herstellen eines rohen Stücks ausgehend von dieser Mischung,
- c) Sintern dieses rohen Stücks.

**[0021]** Bei dem Schritt a) wurden die Ausgangsmaterialien dergestalt dosiert, dass die Mischung die gewichtsmäßig angestrebte, mittlere mineralische und chemische Zusammensetzung hatte, daraufhin wurden sie in Gegenwart von Wasser und mindestens einem Dispersionsmittel, z.B. einem Natriumphosphat, gemischt.

**[0022]** Die Mischung wurde dann in eine Form mit den Abmessungen 230 mm  $\times$  114 mm  $\times$  64 mm gegeben, um ein rohes Stück zu erhalten, das eine ausreichende mechanische Widerstandsfähigkeit hat, um gehandhabt werden zu können.

**[0023]** Das rohe Stück wurde dann gesintert bei einer im Bereich von 1.300°C bis 1.500°C liegenden Temperatur, um einen feuerfesten Block zu bilden.

**[0024]** Von den unterschiedlichen Beispielen der realisierten Blöcke wurden Probenkörper bzw. Proben entnommen, um Tests hinsichtlich Blasenbildung durchzuführen. Der Probekörper des feuerfesten Produkts bildet ein Schmelzgefäß, dessen Wandstärke 5 mm beträgt, der Innendurchmesser ist 30 mm.

**[0025]** Bei diesem Test nimmt der Probekörper Glas auf. Die Art des Glases ist in der Tabelle 1 angegeben. Es kann sich um ein klassisches Kalk-Natron-Glas (SCC) oder ein Weißglas (SCEB) handeln.

**[0026]** Der das Glas aufnehmende Schmelztiegel wurde daraufhin auf eine gewünschte Temperatur (1250°C für SCC und 1150 bis 1250°C für das Glas SCEB) unter Luft für 30 Stunden gebracht, um die Temperaturbedingungen und die charakteristische Atmosphäre der Bedingungen des industriellen Einsatzes zu reproduzieren.

**[0027]** Man misst nun den Index der Blasenbildung (IB), der zwischen 1 (Minimum der Blasen) und 10 (intensive Blasenbildung) liegt, und der der Anzahl von Gasblasen, die im Glas nach dem Abkühlen eingeschlossen sind, entspricht. Der Index der Blasenbildung wird als gut bezeichnet, wenn er kleiner oder gleich 5 ist.

**[0028]** Die chemische Analyse von unterschiedlichen getesteten Produkten und die Resultate dieser Tests sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die Analyse ist eine chemische Mittelwertanalyse, angegeben in Gew.-% auf der Basis der Mineraloxide. Das Komplement entspricht  $\text{CaO}$  und Verunreinigungen, z. B.  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabelle 1

Test	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	ZrO <sub>2</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Zugabe	Zuga- be(%)	Glas	IB
1	75,5	10,5	12,5		0	SCEB	9
2	75,0	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	SCEB	9
3	74,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	SCEB	5
4	74,0	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	SCEB	4
5	73,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	2
6	72,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	2
7	71,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	SCEB	2
8	70,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	SCEB	2
9	70,0	19,0	10,0		0	SCEB	9
10	68,0	19,0	10,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	5
11	67,0	19,0	10,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	5
12	53,0	28,5	16,0		0	SCEB	6
13	51,0	28,5	16,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	5
14	93,0	0,0	6,0		0	SCEB	8
15	91,5	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	SCEB	5
16	91,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	5
17	91,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	5
18	90,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	5
19	89,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	SCEB	5
20	93,0	0,0	6,0		0	SCC	6
21	92,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	SCC	5
22	91,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCC	5
23	90,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCC	4
24	89,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	SCC	4
25	48,0	30,0	20,0		0	SCEB	7
26	46,0	30,0	20,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	3
27	45,0	30,0	20,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	3
28	45,0	28,0	22,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	3
29	42,0	33,0	20,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	3
30	91,5	0,0	6,0	TiO <sub>2</sub>	1,5	SCEB	7

31	91,0	0,0	6,0	TiO <sub>2</sub>	2	SCEB	5
32	90,0	0,0	6,0	TiO <sub>2</sub>	3	SCEB	3
33	88,5	0,0	6,0	TiO <sub>2</sub>	4,5	SCEB	3
34	40,0	32,0	22,0	TiO <sub>2</sub>	4,0	SCEB	4
35	92,0	0,0	6,0	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	SCEB	5
36	90,0	0,0	6,0	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	2
37	89,0	0,0	6,0	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	SCEB	2
38	91,5	0,0	6,0	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	SCEB	4
39	90,5	0,0	6,0	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	SCEB	4
40	91,0	0,0	6,0	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	SCEB	4
41	90,0	0,0	6,0	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	SCEB	3
42	92,0	0,0	6,0	Na <sub>2</sub> O	1,0	SCEB	5
43	90,5	0,0	6,0	Na <sub>2</sub> O	2,5	SCEB	5
44	93,0	0,0	4,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	sec	4
45	94,0	0,0	4,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	sec	5
46	90,0	0,0	5,0	TiO <sub>2</sub>	4,0	SCEB	3
47	71,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)+TiO <sub>2</sub> (2)	4,0	SCEB	2
48	70,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)+Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	5,0	SCEB	2
49	98,5	0,0	5,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2,5)+Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	4,5	SCEB	3
50	40	40	15	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	3
51	42	37	16	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	4
52	95	0	3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	sec	5
53	96,7	0	2,3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	SCEB	6
54	95,7	0	2,3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	SCEB	3
55	94,7	0	2,3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	2
56	96,7	0	2,7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	SCEB	6
57	95,7	0	2,7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	SCEB	4
58	94,7	0	2,7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	2

**[0029]** Diese Experimente ermöglichen die Feststellung, dass eine totale Zugabe von einem oder mehreren der Oxide Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>O von größer oder gleich 1%, vorzugsweise oberhalb von 1,5% es ermöglicht, die Blasenbildung zu reduzieren und damit beträchtlich die Ausbildung von Fehlern im Glas zu verringern.

**[0030]** Die Zugabe von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist schwierig aufgrund seiner partiellen Flüchtigkeit während des Sinterns. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ein sehr teurer Bestandteil im Vergleich zu den anderen Oxiden der Zusammensetzung. Im Übrigen führt das TiO<sub>2</sub> in gewissen Fällen zu einem Risiko des Färbens des Glases und könnte auf das Sintern Einfluss nehmen. Aus diesen Gründen ist Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der bevorzugte Bestandteil für die Reduzierung der Blasen. Die Beispiele zeigen, dass sein Einfluss optimal ist für einen Gehalt, der zwischen 1,5 und 2,5% liegt.

**[0031]** Ein Vergleich der Beispiele 14 und 30 ermöglicht die Feststellung, dass ein Gehalt an TiO<sub>2</sub> oberhalb von 2% vorzuziehen ist, wenn TiO<sub>2</sub> das einzige Oxid unter Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>O ist, das zugefügt wurde.

**[0032]** Die kristallographische Analyse der erfindungsgemäßen Produkte lässt eine vorherrschende Phase von Korund, evtl. assoziiert mit Mullit und Zirkon, erkennen.

**[0033]** Im Übrigen, wenn Zirkon vorhanden ist, findet man das Zirkon in der monoklinen oder quadratischen Form vor. Demgemäß sind die Gehalte entsprechend der Erfindung an Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>O unzureichend, um das Zirkon vollständig zu stabilisieren. Zudem stellt man fest, dass diese Oxide es ermöglichen, die Blasenbildung an den tonerdehaltigen Produkten zu verringern, die kein Zirkon enthalten. Die

Erfindung ist daher nicht gebunden an eine Stabilisierung des Zirkons.

**[0034]** Ohne dass dies mit irgendeiner Theorie verbunden ist, erklärt sich die Anmelderin die Leistungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Produkte wie folgt:

Das Mullit in seiner feinen Fraktion könnte eine Änderung der Eigenschaften der Leitfähigkeit des Produkts bewirken, insbesondere in seiner feinen Fraktion (Körner unterhalb von 50 µm). Das Vorhandensein im rohen Stück von einem oder mehreren der folgenden Oxide  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  und  $Na_2O$  könnte es ermöglichen, vorteilhafterweise die Verfügbarkeit von Tonerde und/oder Silikat zur Reaktion zu verringern, um Mullit in der feinen Fraktion zu bilden.

**[0035]** Es ist wohl zu verstehen, dass die vorliegende Erfindung nicht auf die beschriebene und dargestellte Ausführung begrenzt ist, die als illustratives und nicht einschränkend zu verstehendes Beispiel angegeben ist.

### Patentansprüche

1. Rohes Stück, das die folgende durchschnittliche mineralische chemische Zusammensetzung hat, in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide:

$$40\% \leq Al_2O_3$$

$$0\% \leq ZrO_2 \leq 41\%,$$

$$2\% \leq SiO_2 \leq 22\%,$$

$$1\% \leq Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O,$$

wobei das vorgenannte rohe Stück erhalten wurde aus einer Mischung von Ausgangsstoffen, der ein Zuschlagstoff bestehend aus einem oder mehreren der Oxide  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  und  $Na_2O$  in einer Menge von mindestens 1% zugegeben wurde.

2. Rohes Stück nach Anspruch 1, das die folgende durchschnittliche mineralische chemische Zusammensetzung hat, in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide:

$$40\% \leq Al_2O_3 \leq 94\%,$$

$$0\% \leq ZrO_2 \leq 41\%,$$

$$2\% \leq SiO_2 \leq 22\%,$$

$$1\% \leq Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O.$$

3. Rohes Stück nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide,

$$3\% \leq SiO_2.$$

4. Rohes Stück nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide,

$$TiO_2 \geq 2\%.$$

5. Rohes Stück nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide,

$$Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O \leq 5\%.$$

6. Rohes Stück nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide,

$$Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O > 2\%.$$

7. Rohes Stück nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide,

$$Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O > 3\%.$$

8. Rohes Stück nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide wenigstens eines der folgenden Oxide  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  und  $Na_2O$  höher ist als 1%.

9. Rohes Stück nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt in Gewichtsprozent auf der Basis der Mineraloxide wenigstens eines der folgenden Oxide  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  und  $Na_2O$  höher ist als 2%.

10. Rohes Stück nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt in Gewichtsprozent auf der Basis der Mineraloxide wenigstens eines der folgenden Oxide  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  und  $Na_2O$  höher ist als 3%.

11. Rohes Stück nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Gewichtsprozent auf der Basis der Mineraloxide,  
 $Y_2O_3 \geq 1\%$ .

12. Rohes Stück nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide,  
 $Y_2O_3 \geq 2\%$ .

13. Rohes Stück nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Gewichtsprozent auf Basis der Mineraloxide,  
 $Y_2O_3 \geq 3\%$ .

14. Gesintertes feuerfestes Produkt, das durch Sintern eines rohen Stückes nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche erhalten wurde.

15. Verwendung eines feuerfesten Produktes, das nach Anspruch 13 in einer Abschlusszone eines Glasofens, insbesondere eines Glasofens für die Herstellung von Kalk-Natron-Glas (SCC) oder von Weiß-Glas bzw. von weißem Hohlglas (SCEB), gesintert wurde.

16. Verfahren zur Herstellung eines gesinterten feuerfesten Produktes, das zumindest die folgenden, nacheinander durchgeführten Verfahrensschritte umfasst:

a) Vorbereitung eines rohen Stückes nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12 ausgehend von einer Mischung der Ausgangsmaterialien, der eine Menge von über 1% eines Bestandteils gebildet durch eines oder mehrere der folgenden Oxide  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  und  $Na_2O$ , in Gewichtsprozent auf der Basis der Mineraloxide, hinzugefügt worden ist,

b) Sintern des besagten rohen Stückes.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen