

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/013384 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/657 (2006.01) F27D 1/00 (2006.01)
C03B 5/43 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069252
- (22) 国際出願日: 2015年7月3日(03.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-150939 2014年7月24日(24.07.2014) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小川 修平 (OGAWA Shuhei); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 戸村 信雄 (TOMURA Nobuo); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 篠崎 泰夫 (SHINOZAKI Yasuo); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010048 東京

都千代田区神田司町二丁目8番1号 PMO 神田司町 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ALUMINA-ZIRCONIA-SILICA FUSED-CAST REFRACTORY, GLASS MELTING FURNACE, AND METHOD FOR PRODUCING GLASS PLATE

(54) 発明の名称: アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物、ガラス溶融窯、およびガラス板の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides an alumina-zirconia-silica fused-cast refractory that suppresses the occurrence of stones in glass and has high corrosion resistance against glass. This alumina-zirconia-silica fused-cast refractory includes Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , and Na_2O as essential components and is characterized by containing, by mass% in terms of oxides, $30\% \leq Al_2O_3 \leq 75\%$, $22\% \leq ZrO_2 \leq 50\%$, $2.0\% < SiO_2 \leq 10.0\%$, $0.5\% \leq Na_2O < 2.5\%$, wherein $Al_2O_3/SiO_2 \geq 6.6$, $0.08 \leq Na_2O/SiO_2 < 0.25$, and the content of said essential components is 85% or more.

(57) 要約: ガラス中へのストーンの発生を抑制し、かつ、ガラスに対する高い耐侵食性を併せて有するアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を提供する。必須成分として Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 および Na_2O を含むアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であって、酸化物基準の質量パーセンテージで、 $30\% \leq Al_2O_3 \leq 75\%$ 、 $22\% \leq ZrO_2 \leq 50\%$ 、 $2.0\% < SiO_2 \leq 10.0\%$ 、 $0.5\% \leq Na_2O < 2.5\%$ 、を含有し、かつ $Al_2O_3/SiO_2 \geq 6.6$ 、 $0.08 \leq Na_2O/SiO_2 < 0.25$ であり、上記必須成分の含量が85%以上であることを特徴とするアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

WO 2016/013384 A1

明 細 書

発明の名称：

アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物、ガラス溶融窯、およびガラス板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物、ガラス溶融窯、およびガラス板の製造方法に係り、特に1450℃以下の温度域での溶融ガラスとの接触において、バデライト結晶のストーンとしての流出を抑制したアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物、ガラス溶融窯、およびガラス板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 溶融鑄造耐火物は、通常、所定配合の耐火物原料を電気炉にて完全に溶融した湯を所定形状の鑄型に流し込み保温しながら常温まで冷却、再固化することにより得られるものである。このようにして得られる溶融鑄造耐火物は、焼成、不焼成の結合耐火物とは組織、製法とも全く異なる、耐侵食性の高い耐火物として広く知られている。

[0003] 本発明により得られる溶融鑄造耐火物は、このように一般的には電気炉で溶融した耐火物原料を所望形状に鑄込んで造られるものであるため、以下溶融鑄造耐火物として説明する。しかしながら、本明細書における溶融鑄造耐火物は、溶融後炉内でそのまま固化したものも含み、これを粉砕して得られた溶融鑄造耐火物は結合耐火物の骨材としても有用なものである。

[0004] 従来のガラス溶融窯に使用されているアルミナまたはジルコニア質溶融鑄造耐火物としては、主に、高アルミナ質、アルミナ・ジルコニア・シリカ質、高ジルコニア質、の溶融鑄造耐火物がある。

[0005] ところで、高アルミナ質の溶融鑄造耐火物は、ガラスに対して侵食抵抗が大きく、またガラスに泡、コード等の欠陥を生じさせない特徴を持ち、アルカリ蒸気に対しても安定で、荷重下でも変形することがない。しかし、ジル

コニアよりも耐侵食性の低いアルミナの含有量が多いために他の溶融鑄造耐火物と比較して耐侵食性が低い。

[0006] これに対して、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、例えば特許文献１に開示されているように、ジルコニアを比較的多く含んでいて、溶融ガラスに対して耐侵食性が大きい。さらに、 ZrO_2 を９０％以上含む高ジルコニア質の溶融鑄造耐火物も特許文献２に記載のように提案されており、ジルコニアを多量に含有している溶融鑄造耐火物は溶融ガラスや飛散した生バッチに対して非常に耐侵食性が大きく、溶融ガラスと直接接触する部分での使用において耐侵食性の点で十分満足のできるものである。

[0007] このような溶融鑄造耐火物の中で、ガラス溶融窯には、特に耐侵食性が優れていることから、ジルコニアを相対的に多く含有する耐火物が好んで使用される。その典型的な耐火物は、 ZrO_2 を３３％乃至４１％含有するアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物及び ZrO_2 を８０％乃至９５％含有する高ジルコニア質溶融鑄造耐火物である。

[0008] なかでも、耐侵食性の高いジルコニア含有量が多い高ジルコニア質溶融鑄造耐火物は、ガラスに対する耐侵食性が高く、ガラス欠点を引き起こす確率が低いため、近年、特に高品位なガラスの溶融のために用いられるようになった。しかし、高ジルコニア質溶融鑄造耐火物は、 ZrO_2 含有量が極めて多いため、そのような耐火物は高価なものとなり、製造時にコストが嵩む。

[0009] これに対し、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、耐侵食性も良好で、製造コストも抑制できることから、数十年に渡って最も広汎に使用されており、主に溶融ガラスに接触するゾーンに対して、およびガラス溶融窯の上部構造に対しても利用されている。

[0010] このアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、一般的には約８０～８５％の結晶とその結晶間隙を埋めている１５～２０％のマトリックスガラス相からなる。結晶相は、アルミナの三方晶系の結晶であるコランダム結晶とジルコニアの単斜晶系の結晶であるバデライト結晶とからなる。その組成は、例えば現在市販されている、ＺＢ１６８１、ＺＢ１６９１、ＺＢ１

711（以上、AGCセラミックス株式会社製、商品名）等のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、45.8%から52%の Al_2O_3 、33%から41%の ZrO_2 、12%から13.5%の SiO_2 、および1%から1.9%の Na_2O を含んでいる。

[0011] ここで、マトリックスガラスとは、シリカを主成分とする特定の結晶構造を持たない、無定形のガラス相のことである。ジルコニアは、よく知られているように、昇温時の1150℃付近と、降温時の1000℃付近に、単斜晶と正方晶の相転移による変態転移があり、急激な収縮、膨張を示す。マトリックスガラス相は、結晶間のクッションのような役割を果たし、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を製造する際のジルコニアの正方晶から単斜晶の転移による変態膨張による応力を吸収することにより、鑄塊を亀裂なく製造するための重要な役割を果たす。

[0012] しかし、このマトリックスガラス相は、コランダム結晶とバデライト結晶を取り囲むように存在しているため、コランダム結晶とバデライト結晶は連続的に繋がっておらず、そのためガラスとの接触部に用いられた場合にはバデライト結晶がガラス中に流出し、ストーン欠点を生じさせてしまう問題がある。コランダム結晶よりもバデライト結晶が特異的に流出する原因としては、ガラスと接触することでコランダム結晶がバデライト結晶よりも速く溶解し、バデライト結晶だけが耐火物表面に残存した脆弱な層が形成されるためである。

[0013] このバデライト残存層中のバデライト粒子の多くはガラス中に浮遊した状態で耐火物表面に存在しているため、溶融ガラスの対流の変化や溶融ガラス中の泡との接触などの外力が加わることでストーンとしてガラス中に流出してしまう。

[0014] このようなアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物においては、上記のバデライト残存層が形成されるという耐火物の特性上、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物からのストーンの流出を抑制することは大変困難である。

- [0015] また、近年、特に高品質なガラスが求められるようになり、欠点の抑制に対する要求はますます高まっており、そのため、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物においても、耐火物の耐侵食性を少々犠牲にしてもストーンの流出を抑制できる耐火物が求められている。
- [0016] ストーン欠点の発生を抑制したアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物としては、特許文献3に ZrO_2 を62%以上含有させ Al_2O_3/SiO_2 比を1以下とさせたアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物が提案されている。当該耐火物では、製造時に発生する耐火物の亀裂を抑制し、ガラスに対する損耗速度とストーンの発生量を小さくすることを可能としている。
- [0017] しかし、特許文献3のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物では、 ZrO_2 の含有量が高いために高価であり、汎用的なガラス溶解用耐火物として広く用いることは難しい。
- [0018] また、特許文献4においては、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物の製造に際し、耐火物原料中に酸化スズ、硝酸ナトリウム等の酸化剤を添加させることで、ガラスとの接触時に発泡する泡数の少ないアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物が提案されている。当該特許文献に記載されてはいないが、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物においては、バデライト残存層に泡が接触するとストーンが発生しやすくなるため、耐火物表面での泡の発生を抑制しようとする当該耐火物ではストーンの発生量を抑制できる可能性がある。
- [0019] しかし、特許文献4のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物では、バデライト残存層の形成はこれまでと同様に避けられず、ガラスの対流の変化やガラス中の泡との接触などの外力が加わることでストーンがガラス中に流出してしまうと考えられる。

先行技術文献

特許文献

- [0020] 特許文献1：特開昭62-065981号公報

特許文献2：特開平3－028175号公報

特許文献3：特開昭48－032408号公報

特許文献4：特開平10－072264号公報

非特許文献

[0021] 非特許文献1：A. HAWKSWORTH, W. E. LEE、「Microstructural observation of bottom drilling corrosion in electrocast Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ refractories」、JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS、1996年、第15版19巻号、p. 1702-1704

非特許文献2：J. W. Greig, T. F. W. Barth、「The system Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂ (nephelinite, carnegieite)－Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂ (albite)」、American Journal of Science、1938年、第5版35巻号、p. 93-112

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0022] 本発明は、上記した従来技術が抱える課題を解決して、ガラス中へのストーンの発生を抑制し、かつ、ガラスに対する高い耐侵食性を併せて有し、ガラス製造装置用の耐火物として好適なアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物およびそれを用いたガラス溶融窯の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0023] 本発明者らは、鋭意検討した結果、必須成分としてAl₂O₃、ZrO₂、SiO₂およびNa₂Oを含むアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であって、上記必須成分の含有量を所定の量になるように配合することで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

[0024] [1] 必須成分としてAl₂O₃、ZrO₂、SiO₂およびNa₂Oを含むアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であって、酸化物基準の質量パーセンテージで、 $30\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 75\%$ 、 $22\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 50\%$ 、 $2.0\% < \text{SiO}_2 \leq 10.0\%$ 、 $0.5\% \leq \text{Na}_2\text{O} < 2.5\%$ 、を含有し、かつ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \geq 6.6$ 、 $0.08 \leq \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0.25$

であり、上記必須成分の含量が85%以上であることを特徴とするアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[2] $Al_2O_3/SiO_2 \leq 25.0$ である[1]に記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[3] Y_2O_3 を0.8~5.0%さらに含む[1]または[2]に記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[4] K_2O および Li_2O を含量で0.1~3.0%さらに含む[1]乃至[3]のいずれかに記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[5] CaO を0.1%~2.0%さらに含む[1]乃至[4]のいずれかに記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[6] $ZrO_2/(Al_2O_3 + ZrO_2) \leq 0.39$ である[1]乃至[5]のいずれかに記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[7] $0.33 \leq ZrO_2/(Al_2O_3 + ZrO_2)$ である[1]乃至[6]のいずれかに記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[8] 開気孔率が、1.0%以下である[1]乃至[7]のいずれかに記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[9] [1]乃至[8]のいずれかに記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質電鑄耐火物を具備してなることを特徴とするガラス溶融窯。

[10] 前記アルミナ・ジルコニア・シリカ質電鑄耐火物が、溶融ガラスおよびガラスを溶融することにより放出されたガスの少なくとも一方に接触する領域内に配置される[9]に記載のガラス溶融窯。

[11] [9]または[10]に記載のガラス溶融窯においてガラス原料を加熱して溶融ガラスを得て、前記溶融ガラスを板状に成形することを特徴とするガラス板の製造方法。

発明の効果

[0025] 本発明のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物によれば、ガラス溶融時におけるガラス中へのストーンの発生を抑制し、ガラスに対する高

い耐侵食性を有し、かつ、開気孔率が低いガラス製造装置用の耐火物として好適なアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を提供できる。

[0026] また、本発明のガラス溶融窯によれば、溶融ガラス中へのストーンの発生を抑制し、かつ、ガラスに対する高い耐侵食性を有するため、ガラスの溶融を安定して行うことができ、品質の良好なガラス製品を歩留まり良く製造できる。

[0027] また、本発明のガラス板の製造方法によれば、溶融ガラス中へのストーンの発生が抑制され、ガラスの溶融を安定して行うことができ、品質の良好なガラスを歩留まり良く製造できる。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。

上記のとおり、本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、必須成分として Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 および Na_2O を含み、これら必須成分の含有量が、所定の量になるように配合された点に特徴を有するものである。なお、本明細書において、溶融鑄造耐火物を、耐火物または鑄塊と表記することがある。

[0029] 従来のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物に、溶融したソーダライムガラスが接触すると、上述の通り、耐火物表層にはコランダム結晶が溶解したバデライト残存層が形成され、このバデライト残存層がストーンの発生源となる。

[0030] また、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物に、溶融したソーダライムガラスが接触すると、使用環境により左右されるが、例えば 1300°C 程度の低温域でガラス溶融窯の壁面に使用された耐火物においては、バデライト残存層の背面側にネフェリン質層が形成される。また、例えば 1300°C 程度の低温域でガラスの対流速度が非常に小さい静的な環境場においては、バデライト残存層の表面側にネフェリン質層が形成されることがある。非特許文献1には、結晶かガラス質かは明記されていないが、使用後のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物の表面にネフェリン質層が形

成されていることが記されている。

[0031] ネフェリン結晶は、化学量論組成は $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ のトリジマイト系のシリカ誘導体化合物であり、 1254°C を超える高温場においてはクリストバライト系のカーネギアイト結晶へと結晶転移することが知られている。また、非特許文献2に記されるように、ネフェリン結晶は幅広い組成においてその結晶構造が維持され、カーネギアイト結晶への結晶転移温度と融点が変わっていく。この結晶転移温度と融点は組成により大きく影響を受ける。

[0032] ここで、本明細書において「ネフェリン質層」との用語は、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ の化学量論組成で表わされるネフェリン結晶、ネフェリンの高温形態であるカーネギアイト結晶、それらの結晶構造が維持される組成範囲の結晶全てと、さらに、これらの結晶を溶融して含有するガラス（以下、ネフェリン質なガラスということもある。）を含むものである。なお、カーネギアイト結晶は、ネフェリン結晶が高温場で結晶転移した際に生じる結晶である。

[0033] なお、ネフェリン結晶またはカーネギアイト結晶の融点は、上述のように組成とともに大きく変化する。例えば、 SiO_2 の含有量が多くなるほどネフェリン結晶またはカーネギアイト結晶の融点は低下し、例えば、 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ のネフェリン結晶組成では 1120°C 前後で部分的に溶融し始め、 1330°C 前後では完全に溶融する。また、この結晶組成に、例えば CaO 、 K_2O 、 Fe_2O_3 等の不純物を含有することでさらに融点は低下する。

[0034] 「ネフェリン質なガラス」との用語は、 Na_2O 、 Al_2O_3 に富むガラスを意味しており、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ の組成で表わされるガラスに限定されず、例えば K_2O 、 CaO 、 MgO 等の不純物を含んでいてもよい。このネフェリン質なガラスは、通常のソーダライムガラスと比較し非常に高粘性であることが知られている。

[0035] 上記のネフェリン質層は、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物にソーダライムガラスが接触すると、ソーダライムガラスに含まれる Na_2O と耐火物から溶出する Al_2O_3 が耐火物の表面近傍で濃縮されることで生成するが、本発明者らはこのネフェリン質層を積極的に利用しストーンの抑

制に利用することを検討した。

[0036] すなわち、ネフェリン質層を、耐火物の使用中において耐火物の表層近傍まで積極的に生成させ、バデライト残存層をネフェリン質層で保護し、ストーンの脱落を抑制する条件を見出し、本発明を完成した。

[0037] 耐火物使用中に耐火物表面近傍にネフェリン結晶またはカーネギアイト結晶を生成させることが出来れば、バデライトがストーンとして流出することは物理的に抑制される。このとき、上述のように、ネフェリン結晶またはカーネギアイト結晶の融点は組成とともに大きく変化するため、耐火物表面近傍に生成する組成と耐火物の使用温度によっては、耐火物の使用中には必ずしも結晶として存在しておらず、熔融した高粘性なネフェリン質なガラスとして存在する場合もある。しかしながら、高粘性なネフェリン質のガラスを生成させた場合においても、その粘性が非常に高いために、ストーンの落下を抑制することが可能となる。

[0038] すなわち、本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、結晶状態または高粘性なガラスからなるネフェリン質層を、耐火物の使用中において積極的に耐火物の表層近傍まで生成させ、バデライト残存層をこのネフェリン質層で保護し、ストーンの脱落を抑制可能としたものである。

[0039] 以下、本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物の各組成について詳細に説明する。

Al_2O_3 は本発明の一実施形態において必須成分である。アルミナはコランダム結晶を構成し、このコランダム結晶は高い耐侵食性を示し、かつ温度変化に伴う異常な膨張、収縮を示さない特性を有する。これら特徴に加え、アルミナは、耐火物が溶融ガラスに接触した際に、耐火物表面近傍にネフェリン質層を形成させる作用をもつ成分であり、このネフェリン質層はストーンの脱落を抑制する保護層として働くため、ストーンの発生量を抑制させることが可能となる。

[0040] この Al_2O_3 の含有量は $30\% \leq Al_2O_3 \leq 75\%$ である。 Al_2O_3 の含

有量が75%以下であると相対的に ZrO_2 の含有量が低くなり過ぎず適量となり耐侵食性が良好となる。また、ムライトが生成しにくく、亀裂のない鋳塊を得ることが容易である。 Al_2O_3 の含有量が30%以上であると、相対的に ZrO_2 の含有量が高くなり過ぎず適量となり、この場合も亀裂の無い鋳塊を得ることが容易となる。この Al_2O_3 の含有量は40%以上72%以下が好ましく、50%以上70%以下がより好ましく、55%以上65%以下がさらに好ましい。なお、別途に示されていないければ、本願の明細書における全てのパーセンテージは酸化物に基づいた質量パーセンテージである。

[0041] ZrO_2 は、バデライト結晶を構成し、耐火物の熔融ガラスに対する耐侵食性を高める成分であり、本発明の一実施形態において必須成分である。

[0042] この ZrO_2 の含有量は $22\% \leq ZrO_2 \leq 50\%$ である。 ZrO_2 は耐侵食性を向上させるという点からは多く含まれるほうが好ましく、その含有量が22%以上であると耐侵食性が良好となる。 ZrO_2 の含有量が50%以下であると、後述のマトリックスガラス量の範囲においては、ジルコニアの相転移による膨張および収縮が緩和され、亀裂のない鋳塊が得られる。また、アルミナ含有量に対する ZrO_2 の含有量が増大すると初晶ジルコニアが生成しやすく、ストーン生成量が増加しやすい傾向がある。この ZrO_2 の含有量は26~45%が好ましく、28%~41%がより好ましく、30%~37%がさらに好ましい。

[0043] ここで、共晶ジルコニアとは、溶融法によるアルミナ・ジルコニア・シリカ質耐火物の製造時において、冷却末期に共晶点で析出する小さなジルコニア結晶のことである。これに対して、初晶ジルコニアとは、その冷却初期に析出する大きなジルコニア結晶のことである。この両者の区別は、顕微鏡で観察することでその結晶の大きさによって容易に識別できる。しかも、顕微鏡で観察した場合、共晶ジルコニア結晶はコランダムの結晶粒中に微細な結晶の集合体として観察され、近接する結晶どうしが同じ方向に配向して存在する特徴があるが、初晶ジルコニア結晶の場合には近接する結晶間にはほとんど方向性がない。また、共晶ジルコニア結晶は微細なジルコニア結晶が連

なってコランダム中に生成するのに対し、初晶ジルコニアは結晶粒子同士の連なりはほとんど無い。さらに、結晶粒径で表現すれば、ジルコニア結晶の最大結晶粒径に対して共晶ジルコニア結晶の結晶粒径は約 $1/5$ 以下の大きさである。

[0044] SiO_2 は、マトリックスガラスの骨格を形成する主成分であり、本発明の一実施形態において必須成分である。その含有量は $2.0\% < \text{SiO}_2 \leq 10.0\%$ である。 2.0% 超であると、マトリックスガラスの絶対量が多くなり、亀裂のない鋳塊が得られ易く、得られた鋳塊が良好な組織を呈する。 10.0% 以下であると、相対的に結晶成分である Al_2O_3 、 ZrO_2 の含有量が増え、耐侵食性が向上するとともに、バデライト残存層の厚みが減少し、結果としてストーン生成量が減少する。この SiO_2 の含有量は $3.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 8.5\%$ が好ましく、 $4.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 7.5\%$ がより好ましく、 $5.0\% \leq \text{SiO}_2 \leq 7.0\%$ がさらに好ましい。

[0045] Na_2O は、アルミナ・ジルコニア・シリカ質熔融鋳造耐火物の製造に際し、マトリックスガラスの粘性を制御する作用と、耐火物使用時に形成されるネフェリンの融点を向上させる作用を示し、アルミナ同様に本発明の一実施形態において必須成分である。

[0046] 本発明において Na_2O の含有量は $0.5\% \leq \text{Na}_2\text{O} < 2.5\%$ である。上記の含有量を満たす範囲で Na_2O を含有させることによって、耐火物が熔融ガラスに接触した際に、耐火物表面近傍にネフェリン質層を形成させることが可能となる。このネフェリン質層はストーンの脱落を抑制する保護層として働くため、ストーンの発生量を抑制させることが可能となる。

[0047] Na_2O の含有量が 2.5% 未満であると、耐火物の製造時において、マトリックスガラス中に部分的にネフェリン結晶が生成し始めることがない。このネフェリン結晶はジルコニア、アルミナとの膨張率の差から発生する応力によりマイクロクラックが生じる原因となるため、その存在により耐火物の開気孔率が大きくなってしまう。耐火物の開気孔率が大きくなると、耐火物使用時には、耐火物に内包された気体がガラス中へ放出されることによる泡

欠点が増加してしまうため、ガラス溶融窯で利用できる箇所が限られてしまう。したがって、耐火物の開気孔率は小さい方が好ましい。上記のように本発明における Na_2O 含有量は 2.5% 未満であるため、マイクロクラックの発生を抑制し、耐火物の開気孔率を小さく抑えることができる。

[0048] また、 Na_2O 含有量を 0.5% 以上とすることで、ガラスに浸漬した際に耐火物表面近傍に生成するネフェリンの融点が高くなり、ストーンの落下を抑制するための保護層としての効果が大きくなる。また、ムライトの生成が抑制され、亀裂のない鋳塊が得られ易い。この Na_2O の含有量は $0.7\% \leq \text{Na}_2\text{O} < 2.2\%$ が好ましく、 $0.9\% \leq \text{Na}_2\text{O} < 1.8\%$ がより好ましく、 $1.1\% \leq \text{Na}_2\text{O} < 1.6\%$ がさらに好ましい。

[0049] Y_2O_3 は必須成分ではないが、 Y_2O_3 は ZrO_2 の一部もしくは全部を立方晶に安定化させる作用を示すため、耐火物使用時には、温度を上昇させた際に発生するジルコニアの相転移による収縮と膨張を緩和できる。このため、耐火物使用時において、耐火物間の目地の開きを抑制することが可能となり、耐侵食性の向上とストーン生成量を抑制することが可能となる。

[0050] 本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物において Y_2O_3 の含有量は 0.8~5.0% であることが好ましい。 Y_2O_3 の含有量が、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \geq 0.8\%$ では上記ジルコニアの相転移による膨張および収縮の緩和効果が大きくなり、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \leq 5\%$ では Y_2O_3 の含有量が少ないために安価であり、汎用的なガラス溶解用耐火物として広く用い易い。また、 Y_2O_3 の含有量は 1.0~4.0% が好ましく、1.3~3.0% がより好ましく、1.5~2.7% がさらに好ましく、1.7~2.4% が特に好ましい。

[0051] Y_2O_3 は、 CeO_2 、 MgO 、 Sc_2O_3 および V_2O_5 からなる群の少なくとも 1 種を含む成分を併用してもよいし、これら成分を単独でまたは併用したものにより代替されてもよい。

[0052] K_2O および Li_2O は必須成分ではないが、マトリックスガラスの粘性およびネフェリン質層の高温粘性を調整する作用を示す成分である。これら K_2

Oおよび Li_2O は、それら含量で0.1%~3.0%の範囲で含有されるのが好ましい。 K_2O および Li_2O の含量が3.0%以下であると低粘性なマトリックスガラスの生成が抑制される。

[0053] CaO は必須成分ではないが、マトリックスガラスの粘性およびネフェリン質層の高温粘性を調整する作用を示す成分である。この CaO は、0.1%~2.0%の範囲で含有されるのが好ましい。 CaO が該範囲であると低粘性なマトリックスガラスの生成が抑制される。また、ジルコニア結晶が溶解せず、製品の耐侵食性が向上する。

[0054] 本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物においては、耐火物中に含有される $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ の必須成分の含量を85%以上とする。これは、耐火物中に他の成分があまりに多量に含まれてしまうと、 Al_2O_3 および ZrO_2 の含有量が低下し、ガラスに対する耐侵食性が低下するとともに、ストーンの発生量が増大してしまうためである。耐侵食性を良好なものとするには、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ の含量は、90%以上が好ましく、95%以上がより好ましく、98%以上がさらに好ましく、99%以上が特に好ましい。

[0055] さらに、本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物においては、 SiO_2 に対する Al_2O_3 および Na_2O の含有割合を $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \geq 6.6$ 、 $0.08 \leq \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0.25$ とする。

[0056] 上記のように、耐火物中における Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Na_2O の含有量を所定の範囲とし、さらに、これら成分量の関係を所定の関係とすることにより、ガラス中へのストーンの発生を抑制し、かつ、ガラスに対する高い耐侵食性を併せて有するアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物が得られる。

[0057] 必須成分である SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O において、 SiO_2 に対する Al_2O_3 および Na_2O の含有割合を、それぞれ $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \geq 6.6$ 、 $0.08 \leq \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0.25$ の範囲に限定した理由を、さらに詳

細に説明する。

[0058] ネフェリン結晶は、化学量論組成が NaAlSiO_4 の化合物である。耐火物がソーダライムガラスと接触した場合に、耐火物の表面近傍に積極的にネフェリン結晶やカーネギアイト結晶、さらにはこれら結晶が溶融した高粘性なネフェリン質なガラスを生成させるためには、ガラス中に含まれていない Al_2O_3 を耐火物内側から積極的に供給する必要がある。すなわち、耐火物中の Al_2O_3 含有量を増大させるほど、耐火物の表層近傍にネフェリン質層が生成しやすくなる。

[0059] 耐火物の表層近傍にネフェリン質層を生成させ、ストーンの発生量を抑制できるかどうかは、耐火物が含有するジルコニア量、 $\text{ZrO}_2 / (\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 比、 $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ 比などの影響も受ける。ところが、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \geq 6.6$ の範囲で Al_2O_3 を含有させることが特に影響が大きく、このような条件とすると、ネフェリン質層からなる保護層を耐火物表層近傍に効果的に形成させることができ、ストーンの発生量を抑制することが可能となる。

[0060] 以上の点から、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物中における SiO_2 に対する Al_2O_3 の含有割合は $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \geq 6.6$ である。この含有割合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \geq 7.5$ が好ましく、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \geq 8.5$ がより好ましく、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \geq 9.5$ がさらに好ましく、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \geq 10.0$ が特に好ましい。

[0061] また、ネフェリン結晶は、上述のように化学量論組成の場合には融点が $1526^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ であるが、ガラスと接触することで耐火物表面近傍に生成するネフェリンの組成は化学量論組成よりも Na_2O 含有量の低い組成であり、このようなネフェリン結晶では融点が大きく低下する。従来のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を用いた場合、使用環境により異なるが、およそ $1100^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ で部分的に溶融し始める。ネフェリンの融点が低いと、耐火物の耐熱性が低下し、ネフェリン質層による保護効果が小さくなる。

[0062] したがって、 Na_2O 含有量の高いネフェリン質層を耐火物表層近傍に生成させることで、より高温域までストーンの発生量を抑制することが可能となる。ネフェリン質層は、溶融するソーダライムガラスから Na_2O が供給されることで生成するが、本発明のように耐火物中の Na_2O 含有量を増大させ、耐火物側からも Na_2O を供給すると、耐火物表層近傍に生成するネフェリン質層の融点が向上（上昇）する。

[0063] ネフェリン質層の融点はジルコニア量、 $\text{ZrO}_2 / (\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 比、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ 比などの影響を受ける。ところが、 $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 \geq 0.08$ の範囲で Na_2O を含有させることが特に影響が大きく、このような条件としておくと、より高温域までネフェリン質層からなる保護層を耐火物表層近傍に形成させることができる。一方で、 $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 \geq 0.25$ になると、より高温域までネフェリン質層の保護層を形成させることは可能になるが、耐火物の製造時において、マトリックスガラス中に部分的にネフェリン結晶が生成し始め、このネフェリン結晶にはジルコニア、アルミナとの膨張率の差から発生する応力によりマイクロクラックが生じてしまうため、耐火物の開気孔率が大きくなってしまう。したがって、 $0.08 \leq \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0.25$ の範囲とすることで、より高温域までネフェリン質層の保護層を耐火物表層近傍に形成させ、ストーンの発生量を抑制することが可能となり、かつ、泡欠点の原因となる耐火物の開気孔率を小さくすることが可能となる。

[0064] 以上の点から、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物中における SiO_2 に対する Na_2O の含有割合は $0.08 \leq \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0.25$ である。この含有割合は、 $0.10 \leq \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0.23$ が好ましく、 $0.12 \leq \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0.21$ がより好ましく、 $0.15 \leq \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0.19$ がさらに好ましい。このような配合量としておくと、ガラス中へのストーンの発生を抑制し、かつ、開気孔率が低く、ガラスに対する高い耐侵食性を併せて有するアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物が得られる。

- [0065] 本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物において、 SiO_2 に対する Al_2O_3 の含有割合は高い方がより高温域までネフェリン質層からなる保護層を耐火物表層近傍に形成させることができ、ストーンの発生量を抑制することが可能となるが、一方で、原因は明らかでないが鑄塊への亀裂の発生は起こりやすい傾向にある。したがって、本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物中における SiO_2 に対する Al_2O_3 の含有割合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 25$ が好ましい。この含有割合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 20$ がより好ましく、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 15$ がさらに好ましく、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 12$ が特に好ましい。
- [0066] 本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、ジルコニア源に自然に存在する酸化ハフニウム HfO_2 を含んでいてもよい。本発明の上記耐火物におけるその含有量は5%以下であり、一般的に2%以下である。従来のように、「 ZrO_2 」との用語は、ジルコニアおよびこれらに含まれる微量の酸化ハフニウムを意味している。
- [0067] なお、上記の他の成分としては、本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物としての特性を損なわないものであれば特に限定されず、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物に使用される公知の成分が挙げられる。他の成分としては、例えば、 SnO_2 、 ZnO 、 CuO 、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 P_2O_5 、 Sb_2O_5 、 As_2O_5 、 Yb_2O_3 などの酸化物が挙げられる。これらの成分を含有させる場合、その含量は10%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、1%以下がさらに好ましい。
- [0068] また、ストーンの発生量は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比、 ZrO_2 含有量などの影響を受けるが、ストーンの発生量をさらに減少させるためには、ジルコニアとアルミナに対するジルコニアの割合は $\text{ZrO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \leq 0.39$ であることが好ましい。これは、初晶ジルコニアは結晶粒子同士が連なっておらず、共晶ジルコニアよりも初晶ジルコニアの方がストーンとして脱落しやすいため、上記のような配合量にすることで

、ストーンとして脱落しやすい初晶ジルコニアの生成量を少なくできるためである。また、 $0.33 \leq \text{ZrO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ であることが好ましい。これは、 $\text{ZrO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ が0.33以上であると、アルミナの初晶の生成量が増大せず、共晶ジルコニアが初晶アルミナの周囲に偏析して生成することがなくなり、バデライト残存層で共晶ジルコニア同士が絡み合いやすくなって、ストーンとして脱落しにくくなるためである。0.35 $\leq \text{ZrO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ がより好ましい。

[0069] 本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、使用する出発材料に存在しているまたは、製品の製造中に生じる構成要素、すなわち、例えばフッ素、塩素等のハロゲン、マグネシウム、硼素、チタン、そして、鉄、を不純物として含んでいてもよいが、これら不純物は耐侵食性を低下させるため少ない方が好ましい。

[0070] ここで、「不純物」との用語は、開始材料に必然的に取り入れられているかまたはこれらの組成の反応に起因する避けられない組成を意味している。特に、鉄またはチタンの酸化物は有害であり、およびこれらの含有量は不純物として開始材料に取り入れられた微量なものに制限されなければならない。特に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ の質量は1%以下が好ましく、0.5%より小さい方がより好ましい。また、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$ の質量は0.15%未満が好ましく、0.10%未満がより好ましい。

[0071] 本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、このような所定量の成分を含有する構成とすることで、例えば1300℃のソーダライムガラス中に浸漬させた場合に、耐火物の表層近傍にネフェリン質層の保護層を形成でき、ストーンの発生量を抑制することが可能となる。

[0072] ここで、ストーンの発生量は、侵食試験を行った後に耐火物の断面を光学顕微鏡（株式会社ニコン製、ECLIPSE LV100）により観察し、耐火物表面からのストーンの落下量を直接カウントすることで評価できる。本明細書においては、ストーンの発生量を、1300℃のガラスに20日間（

480時間)浸漬した後に所定のせん断速度を与えストーンを発生させたサンプルで評価する。この結果を、ガラス製造装置に広く利用されているアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物(AGCセラミックス社製、商品名:ZB-1691)における同一試験の結果と比較し、ストーン発生量が90%以下である耐火物を好ましいものとした。ストーンの発生量は80%以下がより好ましく、70%以下がさらに好ましく、60%以下が特に好ましい。

[0073] 本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物の形状、寸法、質量は限定されない。例えば、厚みが100mm以下のスラブの形態にあってもよい。好ましくは、ブロックまたはスラブは、ガラス溶融窯の一部を形成する、あるいは壁または炉床を構成する。このとき、ブロックまたはスラブが、溶融ガラスとの接触又は溶融ガラスから放出されるガスとの接触する領域内に配置されると、上記説明のようなストーンの発生を抑制する効果を発揮でき好ましい。

[0074] 本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、例えば、上記のようにストーンの発生量の試験を行った場合に、ガラス製造装置に広く利用されているアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物(AGCセラミックス社製、商品名:ZB-1691)と比較し、ストーン発生量が90%以下であり、かつ、ガラスに対する侵食速度が115%以下(相対侵食量が115以下と同義)であることが好ましい。ここで耐侵食性は、例えば、ストーン発生量の測定と同様に1300℃のガラスに480時間浸漬し、フラックスラインでの最大侵食深さを測定する。この結果を、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物(AGCセラミックス社製、商品名:ZB-1691)における同一試験の結果と比較することにより評価する。すなわち、耐侵食性があるとは、ZB-1691との相対侵食量が115以下である耐火物が好ましく、105以下がより好ましく、95以下がさらに好ましい。

[0075] ネフェリン質層からなる保護層は、ガラスの対流速度が非常に速い環境場

においては耐火物の表層近傍には生成しにくい。そのため、使用環境にもよるが、マランゴニン対流と呼ばれる強い対流が発生しているフラックスラインでは、耐火物表層近傍までネフェリン質層からなる保護層を生成させることは難しく、耐侵食性の向上への寄与は限られている。そのため、フラックスラインの耐侵食性は基本的にはジルコニアの含有量の影響を強く受ける。

[0076] フラックスライン以外の領域においては、本発明のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を使用することにより、耐火物表層近傍までネフェリン質層からなる保護層を生成させることが十分に可能となる。そのため、ストーンの発生量を効果的に減少させることができる。

[0077] 本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、開気孔率が、1.0%以下であることが好ましい。開気孔率はJIS R 1634（1998年）により測定される。開気孔率が1.0%以下であれば、耐火物をガラス溶融のために使用する時に、耐火物に内包された気体がガラス中へ放出されることによる泡欠点が増加しにくく、ガラス溶融窯で使用する箇所が限られない。開気孔率は0.8%以下がより好ましく、0.6%以下がさらに好ましく、0.4%以下が特に好ましい。

[0078] 本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、上記配合割合となるように粉末原料を均質に混合し、これをアーク電気炉により溶融させて、溶融した原料を黒鉛型に流し込み、冷却して製造される。この耐火物は、溶融時にかかるエネルギーが大きいコストはかかるが、 ZrO_2 結晶の組織が緻密で、結晶の大きさも大きいことから、焼結耐火物よりも耐食安定性に優れたものである。なお、溶融時の加熱は、グラファイト電極と原料粉末を接触させ、電極に通電することにより行われる。このように得られた本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、溶融ガラスに対して優れた耐侵食性を示し、板ガラス等のガラス製品を製造する際に用いる、ガラス溶融窯用の炉材に適したものである。

[0079] 本発明の一実施形態に係るガラス溶融窯は、上記した本発明の一実施形態

に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を具備してなるものである。上記した本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を具備したガラス溶融窯であれば、溶融ガラス中へのストーンの発生を抑制し、かつ、ガラスに対する高い耐侵食性を有するため、ガラスの溶融を安定して行うことができ、品質の良好なガラス製品を歩留まり良く製造できる。上記した本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、ガラスと接触する箇所に用いることが好ましい。

[0080] 本発明の一実施形態に係るガラス溶融窯は、上記した本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物が、溶融ガラスおよびガラスを溶融することにより放出されたガスの少なくとも一方に接触する領域内に配置されていてもよい。本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を用いたガラス溶融窯であれば、溶融ガラス中へのストーンの発生を抑制し、かつ、ガラスに対する高い耐侵食性を有するため、溶融ガラスに接触する領域内に配置されていてもガラスの溶融を安定して行うことができ、品質の良好なガラス製品を歩留まり良く製造できる。また、ガラス溶融窯では、溶融ガラスまたはガラス溶融からNaやKを含むガスが発生する。耐火物が珪石煉瓦であるガラス溶融窯であると、これらのガスによって耐火物が低融点化し変形しやすい。本発明の一実施形態に係るアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を用いたガラス溶融窯であれば、耐熱性の高い ZrO_2 を含有しており、かつ Al_2O_3/SiO_2 比が高く、溶融しやすいマトリックスガラス部が少ないことにより変形しにくいため、ガラスを溶融することにより放出されたガスに接触する領域内に配置されていても高い耐熱性を有することができる。

[0081] 次に、本発明の一実施形態に係るガラス板の製造方法について説明する。

本発明の一実施形態に係るガラス板の製造方法は、上記した本発明の一実施形態に係るガラス溶融窯においてガラス原料を加熱して溶融ガラスを得て、前記溶融ガラスを板状に成形するものである。

本発明の一実施形態に係るガラス板の製造方法において、まずは、得られるガラス板の組成となるように調製した原料を上記した本発明の一実施形態に係るガラス溶融窯に投入し、好ましくは $1400\sim 1650^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱して溶融ガラスを得る。

原料に清澄剤として SO_3 や SnO_2 などを用いてもよい。清澄剤を用いることでガラスから泡を取り除くことができる。また、減圧による脱泡法を適用してもよい。

次いで、本発明の一実施形態に係るガラス板の製造方法において、フュージョン法、フロート法、プレス成形法などにより、溶融ガラスを板状に成形する。例えばフロート法では、溶融ガラスを溶融金属上に流して板状に成形される。

本発明の一実施形態に係るガラス板の製造方法において、板状に成形されたガラス板は徐冷することが好ましい。徐冷されたガラス板は所望の形状に切断される。

[0082] 本発明の一実施形態に係るガラス板の製造方法によれば、上記した本発明の一実施形態に係るガラス溶融窯においてガラス原料を加熱して溶融ガラスを得るため、溶融ガラス中へのストーンの発生が抑制され、ガラスの溶融を安定して行うことができ、品質の良好なガラスを歩留まり良く製造できる。

実施例

[0083] 以下、本発明を実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって何ら限定して解釈されるものではない。特に、本発明の耐火物は、特定の形状または次元に限定されず、ガラス溶融窯への応用にも限定されない。

[0084] (例1～例37)

脱珪ジルコニアやジルコンサンドなどの ZrO_2 原料とバイヤーアルミナなどの Al_2O_3 原料と珪砂などの SiO_2 原料と Na_2O 、 Y_2O_3 、 Li_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 Cr_2O_3 、 P_2O_5 、 B_2O_5 などの原料となるものを所定量に調整したバッチ混合物を、 500KV A 単相アーク電気炉に装入

し、溶融温度 1900℃前後で完全に溶融した。

[0085] 溶解して得られた湯を内容積 130mm×160mm×350mmの周囲をシリカ質の中空球やバイヤーアルミナからなる保温材で囲まれた砂で作った鑄型に注入して鑄造し、室温付近まで徐冷した。溶解は従来方法と同様に、電極を湯面からあげるいわゆるロングアーク法で、溶融途中に酸素を吹き込むなどを行い、できるだけ溶融物の酸化状態を保つようにしてアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を得た。

[0086] 得られた溶融鑄造耐火物の化学分析値（単位：質量％）と諸性質を表 1～5 に示した。例 1～22 が実施例であり、例 23～37 が比較例である。例 23、24 は、ガラス製造装置に広く利用されているアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物（AGCセラミックス社製、商品名；ZB1691 および ZB1711）である。

[0087] なお、溶融鑄造耐火物中の化学組成について、 ZrO_2 、 SiO_2 、および Al_2O_3 は波長分散型蛍光 X 線分析装置（株式会社リガク製、装置名：ZSX Primus II）により決定した定量分析値であり、その他の成分は高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（セイコーインスツル社製、装置名：SPS 1100）により決定した定量分析値である。しかし、各成分の定量はこの分析方法に限定されるものではなく、他の定量分析方法によっても実施できる。

[0088] 得られた溶融鑄造耐火物はいずれも（A）コランダム結晶、（B）バデライト結晶ならびに（C）マトリックスガラスおよび／またはネフェリン結晶、を基本組織としていた。結晶の種類、有無は、製造後の溶融鑄造耐火物を切断し、切断面を SEM-EDX（Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Detector、株式会社日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：S-3000H）で断面観察するとともに、XRD（X-ray Diffraction、株式会社リガク製、商品名：RINT-TTR III）で結晶構造を分析することで確認した。

[0089]

[表1]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
Al ₂ O ₃	62.67	67.07	64.57	47.77	58.22	59.02	66.77
ZrO ₂	27.30	25.40	28.00	45.00	36.50	34.20	22.40
SiO ₂	8.00	6.00	6.70	5.80	3.70	5.00	8.60
Na ₂ O	1.90	1.40	0.60	1.30	0.90	1.20	2.10
(Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ +SiO ₂ +Na ₂ O)	99.87	99.87	99.87	99.87	99.32	99.42	99.87
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0
Cr ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.30	0.20	0.05
Fe ₂ O ₃	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
TiO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	7.83	11.18	9.64	8.24	15.74	11.80	7.76
Na ₂ O/SiO ₂	0.24	0.23	0.09	0.22	0.24	0.24	0.24
ZrO ₂ /(ZrO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.30	0.27	0.30	0.49	0.39	0.37	0.25
ストーン発生量	81	66	73	85	36	39	79
侵食量	103	101	103	74	89	94	109
製造時の亀裂	無し	小	中	中	中	小	無し
開気孔率[%]	0.7	0.5	0.1	0.4	0.6	0.8	0.7

[0090] [表2]

	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14
Al ₂ O ₃	70.07	39.80	57.10	63.00	48.50	58.30	64.05
ZrO ₂	22.10	45.22	33.98	27.18	40.77	32.27	27.27
SiO ₂	6.00	5.10	6.20	6.20	6.20	6.70	6.10
Na ₂ O	0.90	1.20	1.50	1.40	1.40	1.50	1.30
(Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ +SiO ₂ +Na ₂ O)	99.07	91.32	98.78	97.78	96.87	98.77	98.72
Y ₂ O ₃	0.80	1.70	1.50	2.10	3.00	0.00	0.00
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0
K ₂ O	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr ₂ O ₃	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.05	0.30	0.04	0.04	0.05	0.05	1.20
Fe ₂ O ₃	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
TiO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	11.68	7.80	9.21	10.16	7.82	8.70	10.50
Na ₂ O/SiO ₂	0.15	0.24	0.24	0.23	0.23	0.22	0.21
ZrO ₂ /(ZrO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.24	0.53	0.37	0.30	0.46	0.36	0.30
ストーン発生量	70	90	37	76	88	47	72
侵食量	108	88	103	101	80	101	107
製造時の亀裂	中	中	小	中	中	無し	小
開気孔率[%]	0.2	0.8	0.7	0.7	0.8	0.6	0.6

[0091]

[表3]

	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22
Al ₂ O ₃	66.38	67.32	60.13	61.00	59.32	58.30	59.02	66.55
ZrO ₂	24.24	23.45	25.34	22.07	22.25	23.97	26.10	22.4
SiO ₂	6.00	5.80	6.40	6.40	5.90	6.00	6.00	9.52
Na ₂ O	1.10	1.40	1.50	1.50	1.40	1.20	1.40	1.4
(Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ +SiO ₂ +Na ₂ O)	97.72	97.97	93.37	90.97	88.87	89.47	92.52	99.87
Y ₂ O ₃	0.00	0.30	2.50	2.90	3.00	3.40	3.00	0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0
K ₂ O	1.2	1.6	0.0	0.0	0.0	0.3	0.1	0
Cr ₂ O ₃	0.0	0.0	3.0	5.0	7.0	6.0	3.3	0
MgO	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.8	0
CaO	1.00	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10	0.05
Fe ₂ O ₃	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
TiO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	11.06	11.61	9.40	9.53	10.05	9.72	9.84	6.99
Na ₂ O/SiO ₂	0.18	0.24	0.23	0.23	0.24	0.20	0.23	0.15
ZrO ₂ /(ZrO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.27	0.26	0.30	0.27	0.27	0.29	0.31	0.25
ストーン発生量	75	74	73	76	75	78	71	88
侵食量	108	105	107	106	105	106	102	112
製造時の亀裂	小	小	小	小	中	中	中	無し
開気孔率[%]	0.3	0.8	0.6	0.2	0.5	0.4	0.6	0.4

[0092] [表4]

	例23	例24	例25	例26	例27	例28	例29	例30
Al ₂ O ₃	50.83	45.83	66.30	70.97	41.20	63.01	66.19	72.31
ZrO ₂	35.04	41.02	25.40	17.50	52.31	35.10	22.02	19.00
SiO ₂	12.00	12.00	5.87	9.20	5.20	1.20	10.90	8.40
Na ₂ O	1.90	1.00	2.30	2.20	1.20	0.60	0.80	0.20
(Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ +SiO ₂ +Na ₂ O)	99.77	99.85	99.87	99.87	99.91	99.91	99.91	99.91
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.12	0.10	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
TiO ₂	0.06		0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	4.24	3.82	11.29	7.71	7.92	52.51	6.07	8.61
Na ₂ O/SiO ₂	0.16	0.08	0.39	0.24	0.23	0.50	0.07	0.02
ZrO ₂ /(ZrO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.41	0.47	0.28	0.20	0.56	0.36	0.25	0.21
ストーン発生量	100	120	65	87	117	40	98	103
侵食量	100	75	103	116	66	87	122	120
製造時の亀裂	無し	無し	小	無し	大	大	無し	大
開気孔率[%]	0.1	0.1	5.1	0.8	0.6	6	0.1	0.2

[0093]

[表5]

	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37
Al_2O_3	68.66	81.21	29.40	55.62	46.60	46.21	72.22
ZrO_2	19.61	15.30	58.11	31.19	28.31	25.30	19.12
SiO_2	8.70	2.80	4.50	6.70	6.00	6.00	8.17
Na_2O	2.90	0.60	1.10	1.90	1.40	1.20	0.40
$(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O})$	99.87	99.91	93.11	95.41	82.31	78.71	99.91
Y_2O_3	0.00	0.00	2.50	0.00	3.00	2.20	0.00
Li_2O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0
K_2O	0.0	0.0	0.2	0.0	0.6	1.6	0.0
Cr_2O_3	0.0	0.0	2.1	0.0	3.5	5.0	0.0
MgO	0.0	0.0	1.0	0.0	7.5	6.3	0.0
CaO	0.05	0.00	1.00	4.50	3.00	5.00	0.00
Fe_2O_3	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
TiO_2	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	7.89	29.00	6.53	8.30	7.77	7.70	8.84
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.33	0.21	0.24	0.28	0.23	0.20	0.05
$\text{ZrO}_2/(\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$	0.22	0.16	0.66	0.36	0.38	0.35	0.21
ストーン発生量	84	89	123	92	98	100	97
侵食量	112	134	65	120	129	134	118
製造時の亀裂	小	大	大	無し	中	小	大
開気孔率[%]	2.9	0.7	0.9	1.2	0.5	0.4	0.2

[0094] 製造した溶融鑄造耐火物の外観上の亀裂の有無について次のように評価した。まず、目視にて亀裂の有無を調べ、亀裂が生じた耐火物については耐火物表面の全面に各面深さ10mmの研削を行い、得られた耐火物を中央から切断し、切断面を観察することで亀裂長さを評価した。研削後の耐火物における亀裂長さが10mm以下となった場合には製造時の亀裂を「小」、亀裂長さが10mmを超え50mm以下となった場合には製造時の亀裂を「中」、亀裂長さが50mmを超える場合には製造時の亀裂を「大」と分類した。

[0095] 製造時の亀裂がない場合、耐火物の製造に問題は生じない。また、製造時の亀裂が中以下であれば、必要な耐火物寸法よりわずかに大きい鑄塊を製造し、表面に軽度の研削を行うだけで良いので耐火物の製造は容易である。一方で、製造時の亀裂が大であると、必要な耐火物寸法に対して非常に大きな耐火物（鑄塊）を製造した上で、重度の研削や切断が必要となるため、その耐火物の製造は原価が非常に高くなり現実的でない。

[0096] ここで、製造した溶融鑄造耐火物の開気孔率はJIS R1634（1998年）にしたがいアルキメデス法により評価した。測定用のサンプルは、

目視で亀裂が確認されない緻密質な箇所から15mm×25mm×50mm（縦×横×長さ）の試験片を切り出したものを用いた。開気孔は耐火物使用中に発生する泡の原因の一つとなるため、開気孔率は小さい方が好ましいが、1.0%以下であれば実用上は問題が無いと考えられる。

[0097] また、製造した熔融鑄造耐火物のストーン生成特性は次のように評価した。耐火物から15mm×25mm×50mm（縦×横×長さ）の試験片を切り出し、ソーダライムガラス（旭硝子株式会社製、商品名：クリアーFL）に、大気雰囲気中1300℃で480時間浸漬させ、その後、0.8/sのせん断速度で試験片を上方へ引き抜き、5分間保持した後に300℃/Hrの速度で冷却した。冷却後、ガラスで覆われた試験片を中央から半裁し、光学顕微鏡で断面観察を行い、耐火物表層からガラス側へ脱落したストーン数をカウントした。

[0098] また、耐侵食性については次のようにして評価した。耐火物から15mm×25mm×50mm（縦×横×長さ）の試験片を切り取り、ソーダライムガラス（旭硝子株式会社製、商品名：クリアーFL）に、大気雰囲気中1300℃で480時間浸漬させ、その後、侵食量を測定し、耐侵食性を調べた。

[0099] ストーン生成量と耐侵食性は、1300℃の温度域において、ガラス製造装置に広く利用されている公知のアルミナ・ジルコニア・シリカ質熔融鑄造耐火物（AGCセラミックス社製、商品名：ZB-1691）の例23と比較し、このZB-1691（例23）のストーン生成量、または、侵食試験後の侵食部の最大侵食深さを100として、相対的なストーン生成量、侵食量を示した。

[0100] ストーン生成量は少ない方が好ましいが、ZB-1691との相対発生量が90以下であればストーン生成特性がこれまでよりも十分に改善されており満足できるものである。

[0101] 侵食量は少ない方が好ましいが、近年では、窯で使用されるアルミナ・ジルコニア・シリカ質熔融鑄造耐火物の外側に、例えば別のアルミナ・ジルコ

ニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を設置することでガラス溶融窯の寿命を延長することが可能となるため、耐侵食性は必ずしも高い必要はない。したがって、実用上、Z B - 1 6 9 1 との相対侵食量が 1 1 5 以下の時に耐侵食性は満足できる。

[0102] 例 2 3、例 2 4 は、公知組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ および $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ が小さい組成の耐火物である。該ガラスに対する耐侵食性は例 1 ~ 2 2 とほぼ同等であるが、ネフェリン質層の生成成分が不足しているために、ストーンの発生量が多い。

[0103] 例 2 5 は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ を大きくした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、ガラスに対する耐侵食性が例 1 ~ 2 2 とほぼ同等であるが、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ が大きく、製造時にネフェリン質層が生成しているために、開気孔率が大きい。

[0104] 例 2 6 は、 ZrO_2 含有量を少なくした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、 ZrO_2 含有量が少ないためにガラスに対する耐侵食性が例 1 ~ 2 2 と比較して非常に低い。

[0105] 例 2 7 は、 ZrO_2 含有量を多くした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、ガラスに対する耐侵食性は高いが、 ZrO_2 含有量が多いため製造時の亀裂が非常に大きい。

[0106] 例 2 8 は、 SiO_2 含有量を少なくした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、ストーン発生量は少ないが、 SiO_2 含有量が少ないため製造時の亀裂が非常に大きい。

[0107] 例 2 9 は、 SiO_2 含有量を多くした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、 SiO_2 含有量が多いため耐侵食性は低く、ストーンの発生量が多い。

[0108] 例 3 0、例 3 6 は、 Na_2O 含有量を少なくした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、ストーンの発生量が多く、製造時の亀裂が非常に大きい。

- [0109] 例31は、 Na_2O 含有量を多くした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、ストーンの発生量は少ないが、 Na_2O の含有量が多いために開気孔率が大きい。
- [0110] 例32は、 Al_2O_3 含有量を多くした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、ストーンの発生量は少ないが、製造時の亀裂が非常に大きい。
- [0111] 例33は、 Al_2O_3 含有量を少なくした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、耐侵食性は高いが、ストーンの発生量が多く、製造時の亀裂が非常に大きい。
- [0112] 例34は、それぞれ Li_2O 、 CaO 、 K_2O 含有量を多くした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、低粘性なマトリックスガラスが生成してしまうために、ストーンの発生量が多い。また、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ が大きく、開気孔率が比較的大きい。
- [0113] 例35、36は、必須成分の含有量を85%未満とした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、耐火物中の Al_2O_3 および ZrO_2 の含有量が少ないために、ガラスに対する耐侵食性が低く、ストーンの発生量が多い。
- [0114] 例37は、 ZrO_2 含有量、 Na_2O 含有量を少なくした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、耐火物中の ZrO_2 の含有量が少ないために、ガラスに対する耐侵食性が低く、ストーンの発生量も多く、製造時の亀裂が非常に大きい。
- [0115] 一方、本発明の実施例である例1～22は、所定量の成分を含有するアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、例23～37と比較し、ストーン発生量、耐侵食性および製造特性が良好な結果となっている。より具体的には、従来のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物と比較し、ストーン生成量が少なく、耐侵食性が実用上満足できるレベルであり、製造時の亀裂がないか、亀裂があっても中以下であり、開気孔率が1%以下である。

- [0116] 例2、例5、例6、例8、例10、例11、例13～例21は、 Al_2O_3 ／ SiO_2 および Na_2O ／ SiO_2 を比較的大きくした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、ストーンの生成量が少ない。また、良好な耐侵食性を有し、製造時の亀裂も中以下である。中でも、例5、例6、例10、および例13は ZrO_2 ／ $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ がより好ましい範囲にあるため、ストーンの生成量が特に少ない。
- [0117] 例1、例4、例7、例9、例12および例22は、 Al_2O_3 ／ SiO_2 を本発明の範囲内において比較的小さくした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、ストーンの発生の抑制効果は維持されており、耐侵食性が良好で、製造亀裂も少ない。
- [0118] 例3は、 Na_2O ／ SiO_2 を本発明の範囲内において小さくした組成のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であり、ストーンの発生の抑制効果は維持されており、耐侵食性が良好で、製造亀裂も少なく、さらに、開気孔率を小さいものとできている。
- [0119] 例1～22のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物を具備してなる溶融窯は、溶融ガラス中へのストーンの発生が抑制される。また、ガラスに対する高い耐侵食性を有するため、ガラスの溶融を安定して行うことができ、品質の良好なガラス板を歩留まり良く製造できる。

産業上の利用可能性

- [0120] 本発明のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物は、ガラス中へのストーンの発生を抑制し、かつ、ガラスに対する高い耐侵食性を併せて有し、高い生産性で容易に製造できるため、ガラス溶融窯用の耐火物として好適である。

請求の範囲

[請求項1] 必須成分として Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 および Na_2O を含むアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物であって、酸化物基準の質量パーセンテージで

$$30\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 75\%$$

$$22\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 50\%、$$

$$2.0\% < \text{SiO}_2 \leq 10.0\%、$$

$$0.5\% \leq \text{Na}_2\text{O} < 2.5\%$$

を含有し、かつ

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \geq 6.6、$$

$$0.08 \leq \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0.25$$

であり、

上記必須成分の含量が85%以上であることを特徴とするアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[請求項2] $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 25.0$ である請求項1記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[請求項3] Y_2O_3 を0.8～5.0%さらに含む請求項1または2に記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[請求項4] K_2O および Li_2O を含量で0.1～3.0%さらに含む請求項1乃至3のいずれか1項に記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[請求項5] CaO を0.1～2.0%さらに含む請求項1乃至4のいずれか1項に記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[請求項6] $\text{ZrO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \leq 0.39$ である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。

[請求項7] $0.33 \leq \text{ZrO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ である請求項1乃至6のいずれか1項に記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造

耐火物。

- [請求項8] 開気孔率が、1.0%以下である請求項1乃至7のいずれか1項に記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鑄造耐火物。
- [請求項9] 請求項1乃至8のいずれか1項に記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質電鑄耐火物を具備してなることを特徴とするガラス溶融窯。
- [請求項10] 前記アルミナ・ジルコニア・シリカ質電鑄耐火物が、溶融ガラスおよびガラスを溶融することにより放出されたガスの少なくとも一方に接触する領域内に配置される請求項9に記載のガラス溶融窯。
- [請求項11] 請求項9または10に記載のガラス溶融窯においてガラス原料を加熱して溶融ガラスを得て、
前記溶融ガラスを板状に成形することを特徴とするガラス板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/657(2006.01)i, C03B5/43(2006.01)i, F27D1/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/657, C04B35109, C04B35/484, C03B5/43

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-343174 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 December 1999 (14.12.1999), claim 1; tables 1 to 5 & US 6158248 A & EP 939065 A1 & CN 1227203 A	1-11
A	JP 10-101439 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), claim 1; tables 2 to 5 (Family: none)	1-11
A	JP 10-72264 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 March 1998 (17.03.1998), claim 1; paragraph [0004] (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 August 2015 (25.08.15)

Date of mailing of the international search report
01 September 2015 (01.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/657 (2006.01)i, C03B5/43 (2006.01)i, F27D1/00 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/657, C04B35109, C04B35/484, C03B5/43

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-343174 A (旭硝子株式会社) 1999. 12. 14, [請求項 1], [表 1] - [表 5] & US 6158248 A & EP 939065 A1 & CN 1227203 A	1-11
A	JP 10-101439 A (旭硝子株式会社) 1998. 04. 21, [請求項 1], [表 2] - [表 5] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 10-72264 A (旭硝子株式会社) 1998. 03. 17, [請求項 1], [O 0 0 4] (ファミリーなし)	1-11

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

立木 林

4 T

5 7 9 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5