



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201040124 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：099110525

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C04B35/48 (2006.01)**

**C03B5/43 (2006.01)**

(30)優先權：2009/04/06 日本 2009-091959

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)  
日本

(72)發明人：佐藤弘法 SATO, HIRONORI (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

高氧化鋯耐火物及熔融窯

(57)摘要

本發明提供一種高氧化鋯耐火物，其在高溫下之電阻率高，且在升溫時不會出現耐火物表面部份性缺失之碎落(chipped off)現象，且與熔融之低鹼玻璃接觸時亦少有成分逸出，故作業時不易發生龜裂且適合用於電熔融窯。該高氧化鋯耐火物以質量%計，其化學成分為：以內含於百分比之方式計含有  $ZrO_2$  85~95%、以內含於百分比之方式計含有  $SiO_2$  3.0~10%、以內含於百分比之方式計含有  $Al_2O_3$  0.85~3.0%、實質上不含  $Na_2O$ 、以外加於百分比之方式計含有  $K_2O$  0.01~0.5%、以內含於百分比之方式計含有  $SrO$  1.5~3.0%，以及，以內含於百分比之方式計含有  $Nb_2O_5$  及/或  $Ta_2O_5$  0.1~2.0%(其係以「 $(Nb_2O_5$  之含量)+(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 之含量/1.66)」所得之值)。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201040124 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 16 日

---

(21)申請案號：099110525 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C04B35/48 (2006.01)** **C03B5/43 (2006.01)**

(30)優先權：2009/04/06 日本 2009-091959

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)  
日本

(72)發明人：佐藤弘法 SATO, HIRONORI (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 29 頁

---

(54)名稱

高氧化鋯耐火物及熔融窯

(57)摘要

本發明提供一種高氧化鋯耐火物，其在高溫下之電阻率高，且在升溫時不會出現耐火物表面部份性缺失之碎落(chipped off)現象，且與熔融之低鹼玻璃接觸時亦少有成分逸出，故作業時不易發生龜裂且適合用於電熔融窯。該高氧化鋯耐火物以質量%計，其化學成分為：以內含於百分比之方式計含有  $ZrO_2$  85~95%、以內含於百分比之方式計含有  $SiO_2$  3.0~10%、以內含於百分比之方式計含有  $Al_2O_3$  0.85~3.0%、實質上不含  $Na_2O$ 、以外加於百分比之方式計含有  $K_2O$  0.01~0.5%、以內含於百分比之方式計含有  $SrO$  1.5~3.0%，以及，以內含於百分比之方式計含有  $Nb_2O_5$  及/或  $Ta_2O_5$  0.1~2.0%(其係以「 $(Nb_2O_5$  之含量)+(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 之含量/1.66)」所得之值)。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 技術領域

本發明係有關於一種適用於玻璃熔融窯之高氧化鋯耐火物及使用其之熔融窯，特別是有關於一種適用於低鹼玻璃熔融窯和玻璃電熔融窯之高氧化鋯耐火物及使用其之熔融窯。

### 【先前技術】

#### 背景技術

迄今，由於以氧化鋯( $ZrO_2$ )為主成分之耐火物對於熔融玻璃顯示有優異耐蝕性，而被廣泛用作玻璃熔融窯中與熔融玻璃相接觸之內部壁的部份。

但，組織幾乎皆由 $ZrO_2$ 結晶(斜鋯石baddeleyite)構成之高氧化鋯鑄造耐火物在1100°C左右會發生可逆性結晶轉換(由 $ZrO_2$ 結晶所特有之單斜晶朝正方晶轉換)，導因於伴隨該結晶轉換而起之異常體積膨脹與收縮，特別是實用性大規格耐火物會有容易產生裂痕之問題。

而，作為不使此種裂痕發生且含有90質量%上下或以上之 $ZrO_2$ 的耐火物之製造方法，則已知有下述方法：在填充於 $ZrO_2$ 結晶之間且以 $SiO_2$ 為主成分之玻璃相(以下稱母材玻璃)中，加入可使玻璃變軟之成分來調整其黏性，而在 $ZrO_2$ 結晶發生結晶轉換之溫度範圍內，以柔軟的母材玻璃來吸收因 $ZrO_2$ 結晶之膨脹與收縮所造成的應變。

此時，一般係以 $SiO_2$ 作為母材玻璃之主成分，但若只

有 $\text{SiO}_2$ 則黏度過高，而難以吸收 $\text{ZrO}_2$ 之異常體積變化，因此會含有鹼金屬成分( $\text{Na}_2\text{O}$ 或 $\text{K}_2\text{O}$ 等)或鹼土金屬成分( $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 等)以作為降低母材玻璃黏性之成分。該等成分在斜鋯石結晶之轉變溫度區域中，會賦予母材玻璃可緩和發生於耐火物中之應力的適度黏性。如此獲得之高氧化鋯耐火物會減少裂痕之發生，故可長時間而安定地使用。

另一方面，近年來使用高純度玻璃或鹼金屬成分含量少之高融點良質玻璃(fine glass)作為液晶用玻璃，而高氧化鋯耐火物甚至被使用在製造該種玻璃之玻璃熔融窯上。

但是，此等高氧化鋯耐火物若用作熔融低鹼玻璃之玻璃熔融窯的襯裏(lining)耐火物，其鹼金屬成分(主要為 $\text{Na}_2\text{O}$ )有溶出至玻璃中的傾向，因此會產生耐火物發生裂痕之問題。亦即，母材玻璃所含之鹼金屬成分不止具有降低母材玻璃黏性之效果，亦有抑制母材玻璃中的 $\text{SiO}_2$ 與氧化鋯反應而生成鋯英石(zircon,  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ )結晶之作用。因此，若母材玻璃中的鹼金屬成分溶出至熔融玻璃中，則耐火物內會生成鋯英石，母材玻璃之黏性會提高，耐火物將會發生裂痕。

又，近年來，作為省能源且高品質的玻璃製造法，於玻璃原料直接通電來加熱熔融之電熔融法正受到矚目。使用電熔融法時，為使電流於熔融玻璃中流動，耐火物被要求具有比熔融玻璃高之電阻率。以先前所示母材玻璃中含有鹼金屬成分之高氧化鋯耐火物來說，若欲對熔融玻璃直

接通電以使玻璃加熱熔融時，存在於該等耐火物中之鹼金屬成分會顯示離子導電性，而在大於 $1000^{\circ}\text{C}$ 之高溫下，氧化鋯亦會開始顯示導電性，使得通電之一部份電不流向熔融玻璃而流向圍住熔融玻璃之耐火物中，因此而有無法適用此一方法之問題。

為解決此種問題，專利文獻1提出一種在 $1500^{\circ}\text{C}$ 下電阻率大之高氧化鋯耐火物。於該耐火物中，令組成實質上不含離子半徑小且會使電阻率顯著變小之 $\text{Na}_2\text{O}$ 成分，而是使其改以含有0.5~1.5%之 $\text{B}_2\text{O}_3$ 以及1.5%以下之離子半徑較大之 $\text{K}_2\text{O}$ 等來調整母材玻璃之黏性，而獲得電阻率大且幾乎沒有裂痕之高氧化鋯耐火物。

但是，因所含的鹼金屬成分與鹼土金屬成分( $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ )中之1種或2種以上少至1.5%以下，在高溫下耐火物內容易生成鋯英石，對裂痕之抑制並不充分。

專利文獻2提出一種高電阻率之高氧化鋯耐火物，其不含顯示出離子導電性之 $\text{Na}_2\text{O}$ 及 $\text{K}_2\text{O}$ ，而改以含有0.3~3%之 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 中的1種以上物質。

但是，因其不含 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 中之任一者，在單面加熱時容易發生龜裂等，在此等問題上受到指摘。

專利文獻3提出一種高氧化鋯耐火物，其含有 $\text{K}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_2\text{O}$ 總計0.01~0.12%且 $\text{K}_2\text{O}$ 含量在 $\text{Na}_2\text{O}$ 以上，故在高溫下之電阻率高，且耐熱循環抗性優異。

但，因其不含鹼土金屬成分而添加有 $\text{Na}_2\text{O}$ ，而成為電

阻率不充分之耐火物。

專利文獻4亦提出一種在高溫下具有高電阻率之高氧化鋯耐火物，但其因含有0.05%以上的 $\text{Na}_2\text{O}$ 而使電阻率不充分，且因與熔融低鹼玻璃接觸，而亦有 $\text{Na}_2\text{O}$ 溶出致使裂痕發生之問題。

專利文獻5提出一種高氧化鋯耐火物，其藉由令 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 為0.9%~2.5%、 $\text{SiO}_2$ 為4.0%~10.0%、 $\text{ZrO}_2$ 為86%~95%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 為0.1%~1.2%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 為0.04%以下、 $\text{CaO}$ 為0.4%以下、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 為0.1%以下且 $\text{TiO}_2$ 為0.25%以下，藉此而具有高電阻率。

但是，若觀其揭示之實施例，則每一例均含有 $\text{CaO}$ 。 $\text{CaO}$ 係會固溶於 $\text{ZrO}_2$ 之物質，已有報告指出其會固溶而增加氧空孔，使 $\text{ZrO}_2$ 表現出氧離子導電性。基於該理由，含有 $\text{CaO}$ 一事對於提升高溫電阻率之目的來說並不合適。

專利文獻6提出一種高氧化鋯耐火物，其限制 $\text{Na}_2\text{O}$ 在小於0.05重量%、 $\text{K}_2\text{O}$ 在0.01以上0.2重量%以下且更調整 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SrO}$ 等成分，藉此使高溫下之經時變化減少且具高電阻率。

但是，其含有會固溶於 $\text{ZrO}_2$ 之 $\text{CaO}$ (0.01%以上)及 $\text{Y}_2\text{O}_3$ (0.05%以上、0.4%以下)。基於前述理由，含有 $\text{CaO}$ 在電阻率方面並不理想。且 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 亦已知會固溶於 $\text{ZrO}_2$ 並增加氧空孔，使 $\text{ZrO}_2$ 表現出氧離子導電性，同樣地，若含 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 會導致電阻率下降。

專利文獻7提出一種高氧化鋯耐火物，其藉由添加 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 及 $\text{WO}_3$ 而具有高電阻率。

但是，若觀其揭示之實施例，則知均未含有K<sub>2</sub>O或鹼土金屬成分。又，因為必須使ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及WO<sub>3</sub>等成分佔大於98.5%之量，因此無法添加1.5%以上之鹼金屬成分、鹼土金屬成分及P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等，對於加熱時以及作業時防止發生裂痕之對策方面不夠充分。

### 先行技術文獻

#### 專利文獻

專利文獻1：日本特開昭63-285173號公報

專利文獻2：日本特開平4-193766號公報

專利文獻3：日本特開平6-287059號公報

專利文獻4：日本特開2004-99441號公報

專利文獻5：日本特表2007-517754號公報

專利文獻6：日本特開2008-7358號公報

專利文獻7：美國專利申請案第2008/0076659號公開公報

### 【發明內容】

#### 發明所欲解決之課題

本發明係為解決上述問題而作成者，目的在於提供一種適於製造玻璃製品用電熔融窯之高氧化鋯耐火物，其在高溫下之電阻率高，升溫時不會出現耐火物表面部份性缺失之碎落(chipped off)現象，且即使與熔融低鹼玻璃接觸亦少有成分逸出，故作業時不會發生裂痕，特別是提供一種高氧化鋯耐火物，其適於使用在含SrO達4.0%以上之低鹼硼

矽酸玻璃的電熔融窯。

### 解決課題之手段

本發明之高氧化鋯耐火物的特徵在於，以質量%計，其化學成分為：以內含於百分比之方式計含有 $ZrO_2$  85~95%、以內含於百分比之方式計含有 $SiO_2$  3.0~10%、以內含於百分比之方式計含有 $Al_2O_3$  0.85~3.0%、實質上不含 $Na_2O$ 、以外加於百分比之方式計含有 $K_2O$  0.01~0.5%、以內含於百分比之方式計含有 $SrO$  1.5~3.0%，以及，以內含於百分比之方式計含有 $Nb_2O_5$ 及/或 $Ta_2O_5$  0.1~2.0%(其係以「( $Nb_2O_5$ 之含量)+( $Ta_2O_5$ 之含量/1.66)」所得之值)。

### 發明效果

依據本發明之高氧化鋯耐火物，可獲得以斜鋯石結晶為主要組成成分且在與熔融玻璃接觸狀態下使用時顯示出優異耐蝕性，同時在高溫下具有高電阻率並且不易產生裂痕之耐火物。

另外，因使該高氧化鋯耐火物實質上不含 $Na_2O$ 而使其含有 $SrO$ 而形成安定的玻璃相，特別是使用在含 $SrO$ 之低鹼玻璃時，因為熔融玻璃與耐火物之母材玻璃雙方含有相同成分，不易引起離子擴散，進而可抑制耐火物之母材玻璃變質所造成的鋯英石生成。

### 【實施方式】

#### 實施發明之最佳形態

本發明之高氧化鋯耐火物係由上述所記載之成分構成者，茲就各成分加以說明如下。

另外，於本發明說明書中，成分含量的「%」意指質量%。又，於本發明說明書中，針對耐火物所含成分量，所使用的「內含於百分比之方式」係指：令耐火物整體(不含以外加於百分比之方式表示的成分)為100%時，各個成分在該100%中所佔比例。例如，以內含於百分比之方式計含有 $ZrO_2$  90%係指，令包含該 $ZrO_2$ 含量之耐火物整體(不含以外加於百分比之方式表示的成分)為100%時，於該100%中 $ZrO_2$ 含量為90%。另一方面，「外加於百分比之方式」係指：令耐火物整體(不含以外加於百分比之方式表示的成分)為100%時，不包含於該100%之成分以耐火物整體(不含以外加於百分比之方式表示的成分)為基準時之比例。例如，以外加於百分比之方式計含有 $K_2O$  0.1%係指，令不含該 $K_2O$ 含量之耐火物整體(不含以外加於百分比之方式表示之成分)為100%時，額外地含有0.1%之 $K_2O$ 。

$ZrO_2$ 對於溶融玻璃浸蝕的抵抗力強，而作為耐火物之主要成分來含有。因此，耐火物中所含 $ZrO_2$ 量越多，對於熔融玻璃之耐蝕性就越優異，而在本發明中，為對於熔融玻璃獲得充分的耐蝕性， $ZrO_2$ 含量以內含於百分比之方式計含有85%以上，且以內含於百分比之方式計含有88%以上為佳。以內含於百分比之方式計，更宜含有88.5%以上，而特別以含有89%以上為佳。

另一方面，若以內含於百分比之方式計， $ZrO_2$ 含量多於95%，則母材玻璃量相對變少，而變得無法吸收伴隨斜鋯石結晶之轉換所產生的體積變化，而導致難以獲得無裂

痕之耐火物。因此，於本發明中，使 $ZrO_2$ 在耐火物中以內含於百分比之方式計含有85~95%之範圍內。又， $ZrO_2$ 含量以內含於百分比之方式計，宜為94.5%以下，更宜為94%以下，而特別以93.5%以上為佳。

$SiO_2$ 係形成可緩和耐火物中所發生應力之母材玻璃的必須成分。為求獲得無裂痕之實用尺寸的耐火物，該 $SiO_2$ 有必要於耐火物中以內含於百分比之方式計含有3.0%以上，且宜含有3.5%以上，更宜含有5.0%以上。惟，一旦 $SiO_2$ 成分含量增多則耐蝕性變小。因此，於本發明中，使 $SiO_2$ 於耐火物中以內含於百分比之方式計含有3.0~10.0%之範圍內。又， $SiO_2$ 含量以內含於百分比之方式計，宜含有9.7%以下，更宜含有9.5%以下。

$Al_2O_3$ 具有調整母材玻璃之溫度與黏性的關係之重要作用，還具有可降低母材玻璃中 $ZrO_2$ 成分之濃度的效果。為了利用該效果來抑制母材玻璃中之鋯英石( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ )等結晶生成，必須令 $Al_2O_3$ 成分含量以內含於百分比之方式計在0.85%以上。又，為了使母材玻璃之黏性在斜鋯石結晶之結晶轉換溫度區域中維持適度黏性， $Al_2O_3$ 成分含量以內含於百分比之方式計必須在3.0%以下。因此，於本發明中，使 $Al_2O_3$ 於耐火物中以內含於百分比之方式計含有0.85~3.0%之範圍內。 $Al_2O_3$ 之含量以內含於百分比之方式計宜為0.87%以上，更宜為0.89%以上。

$Al_2O_3$ 成分若多於3.0%，除了會使母材玻璃黏度提高，還會有 $Al_2O_3$ 成分與 $SiO_2$ 反應生成富鋁紅柱石( $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ )

之傾向，在此情況下會使母材玻璃之絕對量減少，同時因析出之富鋁紅柱石結晶使母材玻璃之黏性變高，產生殘存體積膨脹。一旦該殘存體積膨脹因熱循環而累積，耐火物將會發生裂痕進而阻礙耐熱循環安定性，因此，為求抑制富鋁紅柱石對於母材玻璃中之析出，使殘存體積膨脹之累積傾向顯著減少， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分含量宜為2.7%以下，更宜為2.5%以下，特別以2.0%以下為佳。

●  $\text{Na}_2\text{O}$ 與 $\text{K}_2\text{O}$ 是影響母材玻璃黏性之重要成分，亦具有一定程度將溶解於母材玻璃中的 $\text{ZrO}_2$ 成分濃度予以抑制之效果。惟，即使僅含有少量 $\text{Na}_2\text{O}$ 亦會使耐火物之電阻率大幅降低，因此以實質上不含 $\text{Na}_2\text{O}$ 較為理想。

●  $\text{K}$ 與 $\text{Na}$ 相同，亦為會於玻璃中顯示出離子導電性之鹼金屬，但與 $\text{Na}$ 相比之下離子半徑較大且離子移動率較小，對電阻率造成之影響較小。又，於母材玻璃中，使 $\text{SrO}$ 之存在較 $\text{K}_2\text{O}$ 多， $\text{K}^+$ 離子之移動會因此受到抑制，故而電阻率之降幅變得更小。因此，只要 $\text{K}_2\text{O}$ 之含量以外加於百分比之方式計係於0.5%以下，電阻率降幅即甚小。另一方面，就降低母材玻璃黏性的效果而言，即使以外加於百分比之方式計僅含有0.01%，亦能獲得該效果。據此，於本發明中，以外加於百分比之方式計， $\text{K}_2\text{O}$ 係於耐火物中含有0.01~0.5%之範圍，且以外加於百分比之方式計宜含有0.01~0.3%之範圍。

由於 $\text{SrO}$ 會使耐火物之玻璃基質黏度下降，因此是獲得無龜裂耐火物之有效成分。於本發明中，因實質上不含

$\text{Na}_2\text{O}$ ，故  $\text{SrO}$  含量相對較多，以內含於百分比之方式計必須含有 1.5% 以上。但若多量添加會使母材玻璃變得過軟，而無法在高溫化維持耐火物之形狀，故以內含於百分比之方式計，以 3.0% 作為上限。因此，於本發明中，使  $\text{SrO}$  於耐火物中以內含於百分比之方式計含有 1.5~3.0% 之範圍。基於同樣的理由， $\text{SrO}$  含量以內含於百分比之方式計亦宜為 1.7~2.6%。

因液晶用玻璃等之低鹼玻璃中常含有  $\text{SrO}$ ，若使耐火物之玻璃基質成分亦同樣含有  $\text{SrO}$  成分，可使離子擴散難以發生，長期使用之特性變化會減少。因此，對於製造含  $\text{SrO}$  成分之低鹼玻璃時的玻璃熔融窯而言，本發明可獲得使用上更具效果之耐火物。據此， $\text{SrO}$  對於本發明來說是必要成分。

與  $\text{SrO}$  同樣被分類為鹼土類成分之  $\text{MgO}$  及  $\text{CaO}$  亦有使母材玻璃黏性降低之效果，但  $\text{MgO}$  及  $\text{CaO}$  會多量固溶於  $\text{ZrO}_2$  而使電阻率降低，故對本發明而言並非理想的成分。若含有其作為雜質時，以外加於百分比之方式計，於耐火物中分別以含有 0.5% 以下為宜，更宜以外加於百分比之方式計分別在 0.1% 以下。

$\text{BaO}$  與  $\text{SrO}$  相同，係具有不會固溶於  $\text{ZrO}_2$  而可使母材玻璃黏性降低之性質的鹼土類成分。但其若以內含於百分比之方式計，與  $\text{SrO}$  總合大於 3.0% 時，母材玻璃會變得過軟。 $\text{BaO}$  並非必要成分，以內含於百分比之方式計，可容許其與  $\text{SrO}$  以總量含有 3.0% 為限之範圍。若含有  $\text{BaO}$  時，以內含於百分比之方式計宜為 0.1~1.5%。

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>具有使耐火物之電阻率提高的效果。這被推測是因為5價元素固溶於ZrO<sub>2</sub>而使ZrO<sub>2</sub>之氧欠缺得到補償。但若過多則會導致不固溶於氧化鋯之Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>於母材玻璃內增加。若Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>於母材玻璃內之濃度增加，將會顯示出電子導導性，而造成母材玻璃之電阻率下降，以結果來說會抵消ZrO<sub>2</sub>使電阻率提高的量，就耐火物而言會造成電阻率下降。

又，除上述性質之外，若耐火物中Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量增加，則在製造時無法獲得無龜裂之耐火物，故Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>於耐火物中以內含於百分比之方式計含有0.1~2.0%，且以內含於百分比之方式計宜含有0.2~1.5%。

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>基於與Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相同之理由，具有使高氧化鋯耐火物之電阻率提高的效果。若欲以僅含Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>來發揮與僅含Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>時相同的電阻率提升效果，必需將與Nb原子(在僅含有Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>時進入至ZrO<sub>2</sub>內者)同數量的Ta原子供給至ZrO<sub>2</sub>。因Ta原子量較大，若考慮質量則不得不含有較多Ta。若以氧化物來換算，Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>約為1.66。據此，單獨含有Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>時，於耐火物中以內含於百分比之方式計係含有0.2~3.3%，且宜含有0.3~2.5%。

在同時含有Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>與Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>之情況下，Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量有必要換算成相當於Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量之份量，可藉「(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>之含量)+(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>之含量/1.66)」一式來換算。因此，當該式所得之值的範圍為0.1~2.0%(以內含於百分比之方式計)時，會是可有效發揮上述效果之範圍。又，該式於單獨含有之情況下，只需令個別含量為0%並予以代入即可適用。

$B_2O_3$ 為如下所述之成分：與 $P_2O_5$ 一起，主要是含於母材玻璃中，且取代鹼金屬成分而與 $P_2O_5$ 共同作用使母材玻璃變軟，同時在高溫下亦不會使耐火物之電阻率降低。

本發明中，為使母材玻璃成分變軟，而以內含於百分比之方式計含有1.5~3.0%之 $SrO$ ，故 $B_2O_3$ 與 $P_2O_5$ 並非為必要成分，若多量添加則會使玻璃基質過軟。添加時，宜以外加於百分比之方式計係0.03~1.0%之範圍來調整 $B_2O_3$ ，且宜以外加於百分比之方式計係0.03~1.0%之範圍來調整 $P_2O_5$ 。添加 $B_2O_3$ 與 $P_2O_5$ 時，該等中之每一成分以外加於百分比之方式計均宜為0.04%以上，更宜為0.05%以上；另一方面，以外加於百分比之方式計，宜為0.9%以下，更宜為0.8%以下。

$Y_2O_3$ 係與 $CaO$ 及 $MgO$ 同樣會固溶於 $ZrO_2$ 而使其安定化的成分。又，在高溫下會顯示出導電性，亦有用作加熱體(heater)。因此，其於本發明中雖是不甚理想的成分，但常以雜質形式含於 $ZrO_2$ 原料中。 $Y_2O_3$ 含量以內含於百分比之方式計宜為0.3%以下，且理想為0.2%以下，更宜為0.1%以下。

以雜質形式而含於原料中之 $Fe_2O_3$ 與 $TiO_2$ 的含量，若其含量以內含於百分比之方式計在0.55%以下，則於通常的玻璃熔融窯中不致有著色問題，且以內含於百分比之方式計宜為不超過0.3%的量。

$CuO$ 即使少量亦會使熔融玻璃著色，因此實質上以不含為佳。

於本說明書中，「實質上不含」是指含有雜質程度以下之量，通常是指耐火物中的含量小於0.01%。

若將用於玻璃熔融窯之耐火物作大致分類，則可列舉如燒結(結合)耐火物與熔融鑄造耐火物。

燒結(燒成)耐火物是將粉末原料均勻地混合成上述配方比例，並以押壓(press)等方式使其成形後予以燒成而製出者。此耐火物相較於熔融鑄造耐火物，於製造時所使用之能源量少，而可以低成本來製造。又因可製造出各種形狀之製品，加工亦少量即可。因此等理由，而其在玻璃熔融窯中有許多適用處，同時亦有可以低成本來製造之優點。但，因為附著於原料之氣體及燒成中產生之氣體的一部份於燒結後亦會殘留，密度不易上升，雖於1600°C以下可顯示出不遜於熔融鑄造耐火物之耐蝕性能，但若超過1600°C則會劣化。基於該理由，對於溫度大於1600°C之熔融窯來說，以使用熔融鑄造耐火物為宜。

熔融鑄造耐火物是將粉末原料均勻混合成上述配方比例後以弧形電爐使其熔融，再使熔融原料流入石墨模具後予以冷卻而製出者。該耐火物於熔融時所耗能源較多因此較耗成本，但ZrO<sub>2</sub>結晶之組織緻密，且結晶尺寸亦大，與燒結耐火物相較下，耐蝕安定性更為優異。另外，熔融時之加熱是使石墨電極與原料粉末接觸並對電極通電來進行的。

如此獲得之耐火物對於熔融玻璃顯示出優異之耐蝕性，於高溫下具有高電阻率，且不易產生裂痕，而適於製

造板玻璃等玻璃製品時所用之玻璃熔融窯用爐材。於此，舉例來說，在 $1500^{\circ}\text{C}$ 下電阻率宜為 $300\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。

本發明之玻璃熔融窯係使用上述本發明之耐火物而製造者，且僅需於熔融窯與熔融玻璃接觸處使用該耐火物即可。此時，對於液晶用玻璃等含有SrO之低鹼玻璃，本發明之玻璃熔融窯因耐火物之玻璃基質成分同樣含有SrO成分，故不易引起離子擴散，長期使用時之特性變化小。因此，本發明之玻璃熔融窯宜供欲熔融之玻璃為含SrO之低鹼玻璃時使用，更宜供含4%以上SrO之低鹼硼矽酸玻璃使用。

### 實施例

以下將透過實施例具體說明本發明之高氧化鋯耐火物，但本發明不因該等實施例而受任何限制。另外，耐火物之製造方法係使用下述之任一方法。

#### [燒結法]

為以燒結法來獲得耐火物，須先以電子秤來秤量原料之 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{AlPO}_4$ 等與乙醇後，將其與氧化鋁製粉碎球一起投入樹脂製之壺(pot)中，並以球磨機混合。再從所得原料與乙醇的混合液減壓蒸餾除去乙醇，而獲得均質混合之原料粉末。

將原料粉末以模壓機進行押壓後，再於CIP下施加180Mpa壓力後獲得熱處理前加工品。最後在大氣環境下使用電阻加熱式電爐，於 $1700^{\circ}\text{C}$ 下對其施加熱處理5小時後獲得耐火物。

#### [電融鑄造(以下亦略稱為電鑄)法]

又，為以電融鑄造法來獲得耐火物，須先將氧化鋯原料之脫矽鋯英石與低鹼氧化鋁、二氧化矽、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BPO}_4$ 及 $\text{B}_2\text{O}_3$ 等原料調和並製成混合原料，將該混合原料裝入具有兩條石墨電極且輸出為500kVA之單相電弧爐，在2200~2400°C之溫度下使其完全熔融。

使該溶液流入已預先埋入拜耳氧化鋁粉末(其為隔熱材)中的石墨模具(內容積160mm×200mm×350mm)並進行鑄造，再放冷至室溫左右之溫度。於冷卻後自石墨模具分離而獲得耐火物。

(實施例：例1~22、30、31、比較例；例23~25、27~29、32~35)

依據表1~4所記載之製造方法，按各自的成分比例製造出耐火物。茲將藉由燒結法或電鑄法獲得之各種高氧化鋯熔融鑄造耐火物之化學分析值與調查所得之各種性質一併表示於表1~4。另外，表中 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 及 $\text{Na}_2\text{O}$ 係以外加於百分比之方式來表示，除此之外的成分則是以內含於百分比之方式來表示。

雖未表示於表1~4，但藉由燒結法或電鑄法所製得之每一耐火物的 $\text{CuO}$ 含量皆小於0.01%。

【表 1】

成分 /%	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9
ZrO <sub>2</sub>	91.1	90.8	90.3	90.1	90.5	89.6	90.5	90.9	90.9
SiO <sub>2</sub>	5.9	5.9	5.9	5.8	5.9	5.8	5.9	5.6	5.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2
SrO	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	2.9	1.5	1.6	1.5
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2	0.5	1.0	1.4	0.5	0.5	0.0	0.4	0.5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.4	0.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.0	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	0.0
K <sub>2</sub> O	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
製造方法	燒結								
製造時之龜裂	無	無	無	無	無	無	無	無	無
體積比重	4.96	4.91	4.87	4.84	4.88	4.86	4.92	4.91	4.88
1500°C 電阻率 (初期)	735	947	482	350	676	521	999	952	824
1500°C 電阻率 (條件 A)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
鋯英石層厚 /mm(條件 A)	-	0	-	-	0	-	-	-	-
鋯英石層厚 /mm(條件 B)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【表 2】

成分/%	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14	例 15	例 16	例 17	例 18
ZrO <sub>2</sub>	90.9	90.8	91.1	90.7	93.6	89.4	89.4	91.4	93.3
SiO <sub>2</sub>	5.9	6.3	6.0	6.2	3.5	6.2	6.0	5.0	3.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	1.2	1.2	1.2	0.9	1.1	1.4	1.0	0.9
SrO	1.5	1.5	1.5	1.6	1.5	2.6	2.2	1.6	1.5
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.2	0.2	0.3	0.5	0.4	0.7	0.7	0.5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2
TiO <sub>2</sub>									
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.05	0.04	0.04	0.04
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01	0.01	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	0.20	0.02	0.02	0.01	0.05	0.02	0.03	0.10	0.05
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.05	0.0	0.05	0.00	0.31	0.41	0.20	0.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.05	0.05	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
製造方法	燒 結	燒 結	燒 結	燒 結	燒 結	電 鑄	電 鑄	電 鑄	電 鑄
製造時之 龜裂	無	無	無	無	無	無	無	無	無
體積比重	4.87	4.87	4.89	4.88	5.24	5.17	5.15	4.92	5.30
1500°C 電 阻率(初期)	929	723	754	745	343	380	540	451	322
1500°C 電 阻率(條件 A)	-	-	-	-	315	-	-	435	339
鋯英石層 厚/mm(條 件 A)	-	0			0	-	-	0	0
鋯英石層 厚/mm(條 件 B)	-	-	-	-	1	-	-	0.5	1

【表 3】

成分 /%	例 19	例 20	例 21	例 22	例 23	例 24	例 25	例 27
ZrO <sub>2</sub>	92.9	88.9	86.1	90.7	90.5	90.3	89.8	89.2
SiO <sub>2</sub>	3.7	6.2	9.2	3.9	8.0	8.0	8.0	5.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0.9	2.4	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2
SrO	1.7	1.6	1.5	1.5	0.2	0.5	1.0	3.4
BaO	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.7	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0
K <sub>2</sub> O	0.40	0.10	0.05	0.20	0.01	0.01	0.01	0.02
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.20	0.80	0.10	0.0	0.0	0.0	0.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.0	0.0	0.0	0.0
製造方法	電鑄	電鑄	電鑄	電鑄	燒結	燒結	燒結	燒結
製造時之龜裂	無	無	無	無	有	有	無	無
體積比重	5.25	4.89	4.78	4.91	4.82	4.86	4.88	4.79
1500°C 電阻率(初期)	325	352	425	312	-	-	-	無法測定
1500°C 電阻率(條件 A)	314	-	-	-	-	-	-	-
鋯英石層厚/mm(條件 A)	0	-	-	-	-	-	2-3	-
鋯英石層厚/mm(條件 B)	0	-	-	-	-	-	-	-

【表 4】

成分/%	例 28	例 29	例 30	例 31	例 32	例 33	例 34	例 35
ZrO <sub>2</sub>	92.8	91.2	89.5	89.2	90.6	90.6	90.6	88.8
SiO <sub>2</sub>	3.5	3.6	6.3	6.5	5.9	5.9	5.9	9.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5
SrO	0.0	0.9	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.8	2.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TiO <sub>2</sub>								
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CaO	0.04	0.04	0.04	0.7	0.04	0.04	0.04	0.04
MgO	0.01	0.01	0.6	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	0.02	0.01	0.02	0.01	0.0	0.0	0.15	0.05
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75	0.74	0.10	0.10	0.20	0.18	0.20	0.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.11	0.21	0.21	0.0
製造方法	電鑄							
製造時之龜裂	有	有	無	無	無	無	無	無
體積比重	5.34	5.43	5.02	5.14	5.10	5.10	5.08	4.93
1500°C 電阻率(初期)	-	191	286	275	290	225	218	448
1500°C 電阻率(條件 A)	-	-	292	261	327	294	228	276
鋯英石層厚/mm(條件 A)	-	-	1	1	3-4	3-4	0	整面
鋯英石層厚/mm(條件 B)	-	-	-	-	3-4	3-4	0	-

製造時之龜裂(crack)的有無是以耐火物被製造出來之後立刻以目視來確認有無龜裂並予以評價。

又，高溫電阻率(1500°C)是如下述般算出。首先，從耐火物切出直徑20mm、厚度3~5mm之圓板狀樣品。使用白金糊，於樣品之一面上燒附主要電極與保護電極，另一面則僅燒附相對電極。於最高溫度可升溫至1700°C之電爐內部，設置用以測定樣品電阻的白金電極後，將樣品放入電爐內。一邊以5°C/分升溫加熱，一邊利用絕緣電阻測定裝

置施加頻率120Hz之交流電壓(固定值)，同時以依據JIS C2141之3端子法來連續地測定體積電阻。由獲得之體積電阻算出體積電阻率，並視為初期之高溫電阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )。

從耐火物切出 $15\text{mm} \times 25\text{mm} \times 75\text{mm}$ 之棒狀試驗片後，將其吊於白金坩鍋(已置入含有SrO 4%以上之無鹼硼矽酸玻璃並以 $1550^\circ\text{C}$ 予以熔解)中達48小時後，以電子顯微鏡觀察棒狀試驗片內有無鋯英石之生成，據以評價耐火物與熔融玻璃接觸時內部是否有生成鋯英石。又，從耐火物切出 $15\text{mm} \times 35\text{mm} \times 60\text{mm}$ 之棒狀試驗片，將其浸漬於白金坩鍋中之無鹼硼矽酸玻璃(經 $1620^\circ\text{C}$ 熔融，且含有SrO 4%以上)達96小時後，從浸漬部分切出直徑20mm、厚度3~5mm之圓板狀樣品，並以上述方法測出與熔融玻璃接觸後之電阻率。表中，條件A是指與下述熔融玻璃A接觸後，條件B則是指與下述熔融玻璃B接觸後。

熔融玻璃係使用無鹼硼矽酸玻璃。熔融玻璃A係使用SrO含量為4%以上之玻璃，具體而言為 $\text{SiO}_2$ ：66%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：11%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ：8%、 $\text{MgO}$ ：5%、 $\text{CaO}$ ：5%、SrO：5%。另一方面，熔融玻璃B為SrO含量小於4%之玻璃，具體而言為 $\text{SiO}_2$ ：67%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：11%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ：11%、 $\text{MgO}$ ：3%、 $\text{CaO}$ ：7%、SrO：2%。例2、5、11皆未確認到鋯英石之生成，但例25(比較例)則因SrO含量較少，已確認鋯英石形成。

又，SrO含量較少的例23及例24(均為比較例)因母材玻璃之黏度不充分，無法吸收氧化鋯之體積變化，而於製造時產生裂痕。

例27(比較例)雖因所含有的SrO含量大於3.0%而可獲得無裂痕之耐火物，但電阻率測定時因發生高溫玻璃滲出，而無法獲得可信賴之電阻值。

例28(比較例)因不含SrO，製造時無法獲得無裂痕之耐火物。

例29(比較例)因SrO含量少，耐火物之一部分發生裂痕。又，高溫下之電阻率亦顯示出低數值。例30及例31(皆為實施例)皆以電鑄法製造出含有MgO及CaO之耐火物。雖獲得無裂痕之耐火物，但其於1500°C下之電阻率稍低，且將其浸漬於SrO含量為4%以上之熔融玻璃時確認生成微量鋯英石。例32、例33及例34(皆為比較例)因含有Na<sub>2</sub>O，在1500°C下之電阻率低。又，觀察到於1500°C下之電阻率經時變化，這被認為是起因於Na流出至熔融玻璃。又，在不含K<sub>2</sub>O之例32及例33中，確認浸漬於含SrO 4%以上之熔融玻璃中時顯著地生成鋯英石。

例35(比較例)中，因不含有Na<sub>2</sub>O而增加絕緣性高的SiO<sub>2</sub>之故，即使不含Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，初期電阻率亦高，但浸漬於含SrO 4%以上之熔融玻璃中時，因成分置換而使得於1500°C下之電阻率下降。又，因不含SrO，在浸漬於含SrO 4%以上之熔融玻璃中的棒狀試驗片中，就連中央部分都確認到鋯英石生成。

例1~4(實施例)不但無裂痕產生且獲得高溫下之高電阻率。但已確認以Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量為0.5%時作為頂點，一旦含量增加則電阻率有下降之傾向。

在例5、6(實施例)中，雖使SrO含量增加至2.9%，於製造時獲得了未產生裂痕、電阻率亦高且與熔融玻璃接觸亦不會產生鋯英石之耐火物。然而，已確認電阻率有伴隨SrO增加而下降之傾向。

在例7、8(實施例)中，不論是含有 $Ta_2O_5$ 或是含有 $Nb_2O_5$ 及 $Ta_2O_5$ 兩者來取代 $Nb_2O_5$ ，只要是在申請專利範圍內，即可得到未產生裂痕且於高溫下顯示出高電阻率之耐火物。

在例9、10(實施例)中，雖使 $K_2O$ 增量而至含有0.2%，但幾無電阻率下降，而可製得具有夠高電阻率之耐火物。

在例11、12、13(皆為實施例)中，即使含有 $B_2O_3$ 或 $P_2O_5$ ，只要是在申請專利範圍內，皆可獲得未產生裂痕且於高溫下顯示出高電阻率之耐火物。例15~22(皆為實施例)均以電鑄法進行製造，並未產生裂痕且於1500°C下電阻率甚高。在例17~例19中，觀察了1500°C下之初期電阻率及與含SrO 4%以上之無鹼硼矽酸熔融玻璃接觸後之電阻率，發現幾乎沒有變化，確認其耐久性優異。又，亦未確認到耐火物中生成鋯英石。惟，浸漬於所含SrO 小於4%的無鹼硼矽酸系之熔融玻璃後，除例19之外，雖是僅有若干，但仍是觀察到鋯英石生成於耐火物中。例19因SrO含量有1.7%之多，即便是對於SrO含量小於4%的無鹼硼矽酸系之熔融玻璃，仍可觀察到鋯英石於耐火物中之生成受到抑制。

依據以上之試驗結果可知，藉由本發明可得到一種高氧化鋯耐火物，其於高溫下之電阻率大，而且即便與熔融低鹼玻璃接觸，鋯英石於耐火物內之生成亦少。

### 產業上利用之可能性

現今對於用來製造不含鹼性成分之高融點玻璃或高純度玻璃(例如液晶用玻璃基板等之良質玻璃製品)之玻璃熔融窯所適用之高品質耐火物的要求逐漸提高，在此當下，本發明所提供之高氧化鋯耐火物係可回應此等高科技產業之要求的高品質耐火物，且可發揮使該等良質玻璃製品之品質與良率提升之效果以及電熔融窯之省電效果等優異效果，因此，其產業上的利用效果是非常大的。

另外，在此援引已於2009年4月6日提出申請的日本專利申請案第2009-091959號的說明書、申請專利範圍、圖式及摘要的全部內容，並將其納入作為本發明說明書的揭示內容。

### 【圖式簡單說明】

(無)

### 【主要元件符號說明】

(無)

201040124

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99110525

004B35/48 (2010.01)

※申請日：

99. 4. 6

※IPC 分類：

C03B5/43 (2010.01)

### 一、發明名稱：(中文/英文)

高氧化鋯耐火物及熔融窯

### 二、中文發明摘要：

本發明提供一種高氧化鋯耐火物，其在高溫下之電阻率高，且在升溫時不會出現耐火物表面部份性缺失之碎落(chipped off)現象，且與熔融之低鹼玻璃接觸時亦少有成分逸出，故作業時不易發生龜裂且適用於電熔融窯。該高氧化鋯耐火物以質量%計，其化學成分為：以內含於百分比之方式計含有 $ZrO_2$  85~95%、以內含於百分比之方式計含有 $SiO_2$  3.0~10%、以內含於百分比之方式計含有 $Al_2O_3$  0.85~3.0%、實質上不含 $Na_2O$ 、以外加於百分比之方式計含有 $K_2O$  0.01~0.5%、以內含於百分比之方式計含有 $SrO$  1.5~3.0%，以及，以內含於百分比之方式計含有 $Nb_2O_5$ 及/或 $Ta_2O_5$  0.1~2.0%(其係以「 $(Nb_2O_5$ 之含量)+(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>之含量/1.66)」所得之值)。

### 三、英文發明摘要：

## 七、申請專利範圍：

1. 一種高氧化鋯耐火物，其特徵在於，以質量%計，其化學成分為：以內含於百分比之方式計含有 $ZrO_2$  85~95%、以內含於百分比之方式計含有 $SiO_2$  3.0~10%、以內含於百分比之方式計含有 $Al_2O_3$  0.85~3.0%、實質上不含 $Na_2O$ 、以外加於百分比之方式計含有 $K_2O$  0.01~0.5%、以內含於百分比之方式計含有 $SrO$  1.5~3.0%，以及，以內含於百分比之方式計含有 $Nb_2O_5$  及/或 $Ta_2O_5$  0.1~2.0%(其係以「( $Nb_2O_5$ 之含量)+( $Ta_2O_5$ 之含量/1.66)」所得之值)。
2. 如申請專利範圍第1項之高氧化鋯耐火物，其以外加於百分比之方式計含有 $B_2O_3$  0.03~1.0%。
3. 如申請專利範圍第1或2項之高氧化鋯耐火物，其以外加於百分比之方式計含有 $P_2O_5$  0.03~1.0%。
4. 如申請專利範圍第1、2或3項之高氧化鋯耐火物，其以內含於百分比之方式計含有 $BaO$  0.1~1.5%。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之高氧化鋯耐火物，其係藉由將原料熔融鑄造而獲得者。
6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之高氧化鋯耐火物，其係使用於將含有 $SrO$ 的低鹼玻璃予以熔融之熔融窯者。
7. 如申請專利範圍第6項之高氧化鋯耐火物，其中前述低鹼玻璃係為以內含於百分比之方式計含有 $SrO$  4%以上之硼矽酸玻璃。

8. 一種玻璃熔融窯，其特徵在於：係使用如申請專利範圍第1至7項中任一項之高氧化鋁耐火物而構成者。

201040124

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)



五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

