



(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 202348586 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：112110895

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : C04B35/484 (2006.01)

C03B5/43 (2006.01)

C04B35/657 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/25 日本

2022-050192

(71)申請人：日商圣戈班TM股份有限公司(日本) SAINT-GOBAIN TM K.K. (JP)

日本

(72)發明人：赤松勇人 AKAMATSU, HAYATO (JP)；阿部航也 ABE, KOYA (JP)；杉山寬 SUGIYAMA, HIROSHI (JP)；橋本格 HASHIMOTO, ITARU (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 45 頁

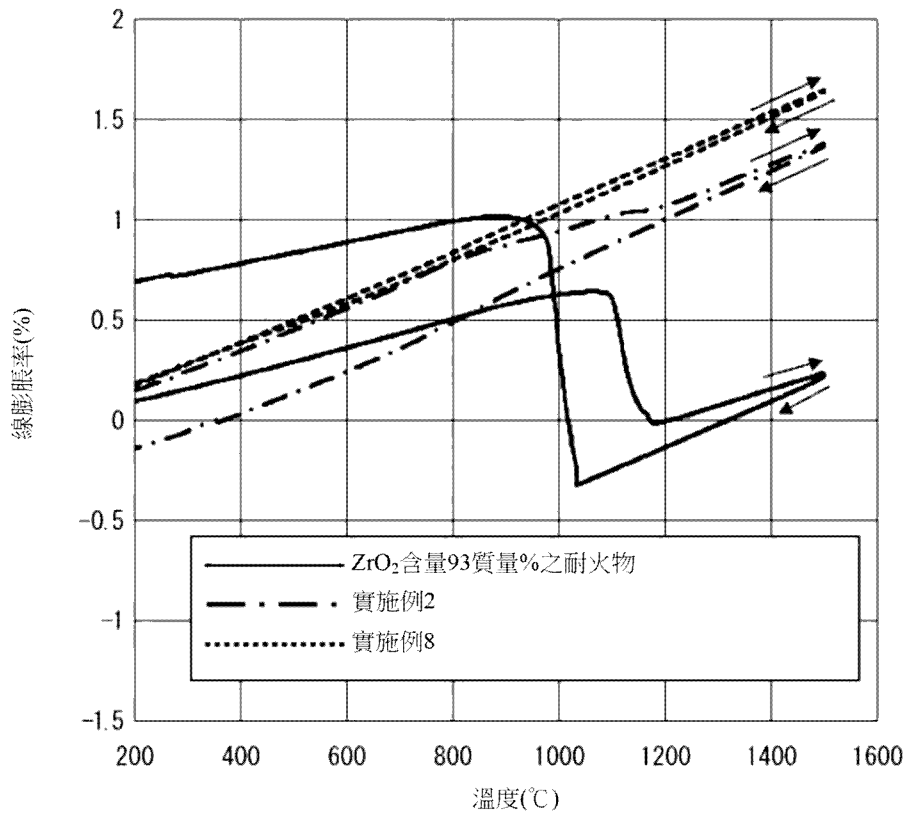
(54)名稱

高氧化鋯電熔融鑄造耐火物

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其於耐火物彼此之接觸部抑制接縫之裂開，抑制鋯石結晶之生成，即便生成鋯石結晶，殘存體積膨脹率亦不會變得極大，且對玻璃之耐蝕性高。本發明係關於一種高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中作為化學成分， $ZrO_2$  與  $HfO_2$  之合計超過 80 質量%且為 92 質量%以下， $Al_2O_3$  為 0.2 ~ 3.0 質量%， $SiO_2$  為 1.5 ~ 10 質量%， $Na_2O$  為 0.05 ~ 2.0 質量%， $K_2O$  為 1.0 質量%以下， $B_2O_3$  為 0 ~ 1.5 質量%， $Y_2O_3$  超過 4.0 質量%且為 9.0 質量%以下， $MgO$  與  $CaO$  之合計為 0.02 ~ 0.4 質量%， $CaO$  為 0.01 質量%以上， $Fe_2O_3$  與  $TiO_2$  之合計為 0.5 質量%以下， $P_2O_5$  之含量為 0.04 質量%以下。

指定代表圖：



【圖1】

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

高氧化鋯電熔融鑄造耐火物

### 【中文】

本發明之目的在於提供一種高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其於耐火物彼此之接觸部抑制接縫之裂開，抑制鋯石結晶之生成，即便生成鋯石結晶，殘存體積膨脹率亦不會變得極大，且對玻璃之耐蝕性高。本發明係關於一種高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中作為化學成分， $ZrO_2$ 與 $HfO_2$ 之合計超過80質量%且為92質量%以下， $Al_2O_3$ 為0.2~3.0質量%， $SiO_2$ 為1.5~10質量%， $Na_2O$ 為0.05~2.0質量%， $K_2O$ 為1.0質量%以下， $B_2O_3$ 為0~1.5質量%， $Y_2O_3$ 超過4.0質量%且為9.0質量%以下， $MgO$ 與 $CaO$ 之合計為0.02~0.4質量%， $CaO$ 為0.01質量%以上， $Fe_2O_3$ 與 $TiO_2$ 之合計為0.5質量%以下， $P_2O_5$ 之含量為0.04質量%以下。

### 【指定代表圖】

圖1

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

高氧化鋯電熔融鑄造耐火物

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明係關於一種適用於玻璃熔融窯之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物。

### 【先前技術】

#### 【0002】

先前常使用電熔融鑄造耐火物(以下，有時亦簡記為「耐火物」)作為玻璃熔融窯用耐火物。

#### 【0003】

電熔融鑄造耐火物係一種緻密且對熔融玻璃之耐蝕性非常優異之耐火物，其係藉由如下方式製造：使混合規定量之氧化鋁、氧化矽、氧化鋯等主要成分與鈉或硼酸等微量成分而成之原料於電弧爐內熔融，將該熔融物於耐火性之鑄模中進行鑄造，與鑄模一同於退火材料中進行冷卻，而使之固化成鑄模形狀。

#### 【0004】

電熔融鑄造耐火物係經歷將熔融物於鑄模中進行鑄造之步驟而製作，因此在製造方法上與使晶粒間燒結、結合而製成之燒結耐火物有所不同，又，燒結耐火物之技術開發手段及方法、解決手段及方法無法用於電熔融鑄造耐火物，反之亦然。

#### 【0005】

作為此種電熔融鑄造耐火物之一，一般使用包含85質量%以上之 $ZrO_2$ 之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物。

#### 【0006】

高氧化鋯電熔融鑄造耐火物由於在玻璃中之熔解度較低，且熔點高之 $ZrO_2$ 為主成分，並且 $ZrO_2$ 含量較高，組織緻密，故對所有種類之熔融玻璃均具有較高之耐蝕性。

#### 【0007】

進而，高氧化鋯電熔融鑄造耐火物具有在與熔融玻璃之界面不會形成反應層之性質，因此具有在熔融玻璃中不易產生結石或線條等缺陷之優異特徵。

#### 【0008】

因此，高氧化鋯電熔融鑄造耐火物係尤其適於製造高品質玻璃之耐火物。

#### 【0009】

高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之礦物組織以如下形式構成，即，其大部分被單斜晶之 $ZrO_2$ 結晶所佔據，少量玻璃相填充該 $ZrO_2$ 結晶之晶界。

#### 【0010】

該少量之玻璃相與玻璃產業中所使用之玻璃之組成有很大不同，係一種非常富含 $SiO_2$ 之玻璃，由於會經歷與含量較高之 $ZrO_2$ 同時熔融並於鑄模中進行鑄造之步驟，故而玻璃產業之技術開發手段及方法、解決手段及方法無法用於電熔融鑄造耐火物，反之亦然。

#### 【0011】

高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之玻璃相一般包含 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、

Na<sub>2</sub>O、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等氧化物。

**【0012】**

並且，占高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之大部分之ZrO<sub>2</sub>結晶於1000°C(降溫時)至1150°C(升溫時)附近時，會伴隨著急遽之體積變化，發生單斜晶與正方晶之可逆之結晶相之相變。

**【0013】**

藉由填充了ZrO<sub>2</sub>晶粒界之玻璃相之流動來緩和因伴隨該ZrO<sub>2</sub>結晶之相變之體積變化所產生的應力，藉此能夠以生產水準製造在製造時及升溫時無龜裂(破裂)之ZrO<sub>2</sub>含量為93~94質量%之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，並進行販賣。

**【0014】**

然而，於在玻璃產業中使用高氧化鋯電熔融鑄造耐火物時，伴隨著該ZrO<sub>2</sub>結晶於1000°C(降溫時)至1150°C(升溫時)附近時之急遽之體積變化，單斜晶與正方晶之可逆之結晶相之相變會對玻璃熔融窯造成較大影響。

**【0015】**

即，高氧化鋯電熔融鑄造耐火物於升溫時膨脹，但於ZrO<sub>2</sub>結晶相變溫度區域自單斜晶變為正方晶，此時伴隨急遽之體積收縮。伴隨著其後之進一步升溫，耐火物發生膨脹，但於玻璃熔融窯之操作溫度區域內，該膨脹未超過ZrO<sub>2</sub>結晶相變溫度區域內之單斜晶之最大膨脹。

**【0016】**

因此，一般之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物於操作中之玻璃熔融窯中，在與熔融玻璃接觸之達到最大溫度(一般為1300°C~1700°C)之爐內側

之面、與同玻璃熔融窯外側之大氣(或隔熱材料)接觸之外部側之面之間產生溫度分佈，且該等2個面之間具有最大膨脹。

#### 【0017】

即，升溫時 $ZrO_2$ 結晶因結晶相自單斜晶變相為正方晶而發生收縮，因此意味著在與熔融玻璃接觸之爐內側之部位，耐火物具有小於最大膨脹之膨脹率。

#### 【0018】

若在與熔融玻璃接觸之爐內側之部位，耐火物具有小於最大膨脹之膨脹率，則於組合使用耐火物之玻璃熔融窯中，作為該耐火物彼此之接觸部之稱為「接縫」之部位稍微裂開。

#### 【0019】

若作為該耐火物彼此之接觸部之接縫裂開，則接縫附近處之玻璃之流速發生變化，因此玻璃對耐火物之浸蝕加速。

#### 【0020】

又，關於高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，若耐火物單獨受到加熱，或於發生伴隨著 $ZrO_2$ 結晶於 $1000^{\circ}C$ (降溫時)至 $1150^{\circ}C$ (升溫時)附近時之急遽之體積變化的單斜晶與正方晶之可逆之結晶相之相變的整個溫度區域內受到熱循環，則有時作為耐火物之玻璃相之主成分之氧化矽( $SiO_2$ )與氧化鋯( $ZrO_2$ )結晶發生反應而生成鋯石( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ )結晶。

#### 【0021】

於受到加熱或熱循環之情形時，於 $ZrO_2$ 結晶與填充了其晶粒界之玻璃相之界面或玻璃相中生成鋯石結晶，因此鋯石結晶之生成會導致玻璃相相對減少。進而，當因鋯石結晶之生長或增加而玻璃相不斷減少時，玻璃

相變得難以吸收 $ZrO_2$ 結晶於 $1000^{\circ}C$ 至 $1150^{\circ}C$ 附近時之急遽之體積變化，從而耐火物之強度降低，且容易產生龜裂。

#### 【0022】

此時，若自龜裂部分選擇性地浸蝕，進而浸蝕不斷進行，則有時於熔融玻璃中混入構成高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之結晶，而導致玻璃之品質降低。

#### 【0023】

因此，於玻璃熔融窯之操作中，非常重要是抑制於高氧化鋯電熔融鑄造耐火物中生成之鋯石結晶，以長期穩定地進行操作，且保持穩定之玻璃品質。

#### 【0024】

如上所述，針對在作為耐火物彼此之接觸部之稱為「接縫」之部位抑制接縫之裂開的耐火物，先前研究了在耐火物中添加 $Y_2O_3$ 。

#### 【0025】

又，先前對抑制鋯石結晶生成之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物進行了研究。

#### 【0026】

於專利文獻1中，提出有一種熔融鑄造氧化鋯質耐熱性機械用材料，其特徵在於包含具有以莫耳%計 $89 \leq ZrO_2 \leq 99$ 、 $1 \leq Y_2O_3 \leq 11$ 之組成之單晶及或多晶體。

#### 【0027】

文獻1之耐火物由於不含有 $SiO_2$ ，故不生成鋯石結晶，但由於不含有 $SiO_2$ ，故無法吸收 $ZrO_2$ 結晶之單斜晶與正方晶之相變時之急遽之體積變

化，而不易產業上量產耐火物。

### 【0028】

於專利文獻2中，揭示有一種熔融氧化鋯耐火材料，其特徵在於含有1~30 wt%之氧化鈣及0.05~2 wt%之氧化釷或包含氧化釷之稀土類礦物作為穩定劑。

### 【0029】

於文獻2之耐火物中，由於未含有SiO<sub>2</sub>，故不生成鋯石結晶，但由於未含有SiO<sub>2</sub>，故無法吸收ZrO<sub>2</sub>結晶之單斜晶與正方晶之相變時之急遽之體積變化，而不易產業上量產耐火物。

### 【0030】

於專利文獻3中，提出有一種製品，其特徵在於，其係包含超過85%之氧化鋯(ZrO<sub>2</sub>)之耐火物製品，且以氧化物基準之重量%計，包含：ZrO<sub>2</sub> > 92%、SiO<sub>2</sub>：2~8%、Na<sub>2</sub>O：0.12~1%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：0.2~2%、0.5% ≦ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO ≦ 2.6%，其中Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：0.3~2%，或CaO：0.5~1.93%。

### 【0031】

文獻3之耐火物於生產時產生龜裂，而不易以生產水準進行製造。如下所述，認為其原因在於Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量相對較低。

### 【0032】

於專利文獻4中，提出有一種經熔融並進行流延成形而成之耐火物，其以基於氧化物之重量%計，將合計設為100%，包含：ZrO<sub>2</sub>：100%之剩餘、Hf<sub>2</sub>O：<5%、SiO<sub>2</sub>：2%~10%、0.9 < Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CeO<sub>2</sub> + CaO + MgO ≦ 4.0%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：≦ 4.5%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：≧ 0.09×(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1/3(CeO<sub>2</sub> + CaO + MgO))×SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：0.3%~2.0%、Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O：≦ 0.5%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>：<

0.05%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ：< 0.55%、其他種類：< 1.0%，其中 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量為0.5%以上、或 $\text{CeO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$ 之含量為2%以上。

### 【0033】

於文獻4之耐火物中，含有大量顯著促進鋯石結晶生成之 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ ，鋯石結晶生成所致之加熱後之殘存體積膨脹之增加有導致耐火物產生龜裂、耐火物組織之強度降低之虞。

### 【0034】

於專利文獻5中，提出有一種熔融鑄造耐火物，其以基於氧化物之重量百分率計，且相對於合計100%，包含： $\text{ZrO}_2$ ：至多100%之剩餘部分、 $\text{Hf}_2\text{O}$ ：< 5%、 $\text{SiO}_2$ ：2%～10%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ：0.4～2.0%、 $\text{CaO}$ ：4.0%～8.0%、 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ：0.4～3.0%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：0.3%～2.0%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ ：< 0.05%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ：< 0.55%、其他種類：< 1.5%。

### 【0035】

於文獻5中，含有大量顯著促進鋯石結晶生成之 $\text{CaO}$ ，鋯石結晶生成及鈣長石結晶( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )生成會導致加熱後之殘存體積膨脹增加，因此有導致耐火物產生龜裂，而耐火物組織之強度降低之虞。

### 【0036】

於專利文獻6中，提出有一種經熔融並進行流延成形而成之耐火物，其以基於氧化物之重量%計，將合計設為100%，包含： $\text{ZrO}_2$ ：100%之剩餘、 $\text{SiO}_2$ ：2%～10%、 $0.9 < \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} \leq 4.0\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ： $\leq 4.5\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ： $\geq 0.09 \times (\text{Y}_2\text{O}_3 + 1/3(\text{CeO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO})) \times \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：0.3%～2.0%、及 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ： $\geq 0.8\%$ ，且滿足下述要求： $\text{HfO}_2$ ：< 5%、 $\text{CeO}_2$ ：< 0.7%、 $\text{MgO}$ ：< 0.7%、 $\text{CaO}$ ：< 0.7%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ： $\leq$

0.5%、 $P_2O_5$ ： $< 0.05\%$ 、 $Fe_2O_3 + TiO_2$ ： $< 0.55\%$ 、及除 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $P_2O_5$ 、 $Fe_2O_3$ 及 $TiO_2$ 以外之種類之各者之量： $< 0.2\%$ 。

### 【0037】

關於文獻6之耐火物，於生產時會產生龜裂，而不易產業上量產耐火物。如下所述，認為其原因在於 $Y_2O_3$ 含量為4%以下。

### 【0038】

於專利文獻7中，提出有一種高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中 $ZrO_2$ 為85~95重量%， $Al_2O_3$ 為0.4~2.5重量%， $SiO_2$ 為3.5~10重量%， $Na_2O$ 與 $K_2O$ 之合計為0.05~1重量%， $B_2O_3$ 超過0.04重量%且為1重量%以下， $P_2O_5$ 為0.02重量%以下， $MgO$ 為0.05重量%以下， $CaO$ 為0.01~0.2重量%，關於 $SrO$ 及 $BaO$ ，於單獨含有之情形時， $SrO$ 為0.3~3重量%，或 $BaO$ 超過0.5重量%且為3重量%以下，於含有兩者之情形時， $SrO$ 為0.3重量%以上，且 $SrO$ 與 $BaO$ 之合計為0.3~3重量%， $SnO_2$ 為0.01~0.7重量%， $Fe_2O_3$ 與 $TiO_2$ 之合計為0.3重量%以下。

### 【0039】

文獻7之耐火物由於 $Y_2O_3$ 之含量極低，故無法抑制接縫裂開，接縫部之耐蝕性不充分。

### 【0040】

於專利文獻8中，提出有一種經熔融鑄造而成之耐火製品，其以基於氧化物之質量百分率計，且相對於氧化物之合計100%，包含： $ZrO_2 + HfO_2$ ：至多100%之剩餘部分、其中 $Hf_2O \leq 5\%$ ； $SiO_2$ ：1.5%~7.5%、 $Al_2O_3$ ：1.0%~3.0%、 $CaO + SrO$ ：1.2~3.0%、 $Y_2O_3$ ：1.5~3.0%、

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  :  $< 0.15\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  :  $< 1.0\%$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  :  $< 0.15\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  :  $< 0.55\%$  ; 除 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及 $\text{TiO}_2$ 以外之氧化物種類 :  $< 1.5\%$ 。

**【0041】**

文獻8之耐火物有時會產生龜裂，不易以生產水準進行製造。如下所述，認為其原因在於 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量為4%以下。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0042】**

[專利文獻1]日本專利特開昭59-131585號公報

[專利文獻2]日本專利特開平4-42813號公報

[專利文獻3]日本專利特表2005-526683號公報

[專利文獻4]日本專利特表2013-514254號公報

[專利文獻5]日本專利特表2015-506898號公報

[專利文獻6]日本專利特開2015-212223號公報

[專利文獻7]日本專利特開2015-40144號公報

[專利文獻8]日本專利特表2018-509363號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決之問題]

**【0043】**

一般而言，若使高氧化鋯電熔融鑄造耐火物含有 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，則 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 之大部分固溶於 $\text{ZrO}_2$ 結晶中，且一部分包含於耐火物玻璃相中。此時，由於 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 固溶於 $\text{ZrO}_2$ 結晶中，故一部分變為正方晶之 $\text{ZrO}_2$ ， $\text{ZrO}_2$ 結晶之特性

發生變化。因此，使伴隨著 $ZrO_2$ 結晶於 $1000^\circ C$  (降溫時)至 $1150^\circ C$  (升溫時)附近時之急遽之體積變化的單斜晶與正方晶之可逆的結晶相之相變溫度、即最大膨脹溫度轉移至低溫側。

#### 【0044】

另一方面，如上所述，操作時之耐火物於玻璃熔融窯中在與熔融玻璃接觸之爐內側之面、與同玻璃熔融窯外側之大氣(或隔熱材料)接觸之外部側之面之間產生溫度分佈，一般之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物於該等2個面之間具有最大膨脹。若 $ZrO_2$ 結晶之相變溫度轉移至低溫側，則耐火物之最大膨脹向與玻璃熔融窯之外側之大氣(或隔熱材料)接觸之面之方向移動，於低於一般耐火物之溫度下 $ZrO_2$ 結晶相變為正方晶，其後繼續膨脹，因此玻璃熔融窯之與熔融玻璃接觸之爐內側之部位之膨脹成為與耐火物之最大膨脹相同或稍小之狀態，作為耐火物彼此之接觸部之接縫部閉合，或接縫部之裂開受到抑制。

#### 【0045】

然而，若 $ZrO_2$ 結晶相之相變溫度轉移至低溫側，則於低溫側，玻璃相之黏性高，進而低溫側為玻璃相固化之溫度區域，因此有玻璃相無法緩和因伴隨 $ZrO_2$ 結晶之相變之體積變化所產生的應力，而變得容易產生龜裂，不易產業上量產耐火物之虞。

#### 【0046】

又，若 $ZrO_2$ 結晶相之相變溫度向低溫側轉移之程度變大，則有更加無法緩和製造耐火物時因伴隨 $ZrO_2$ 結晶之相變之體積變化所產生之應力，亦促進龜裂產生之虞。

#### 【0047】

因此，認為增加 $Y_2O_3$ 含量並增大 $ZrO_2$ 結晶相之相變溫度向低溫側之轉移程度，藉此製造具有良好品質之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物較困難。

#### 【0048】

又，於玻璃熔融窯內使用 $ZrO_2$ 結晶相之相變溫度向低溫側轉移之耐火物之情形時，若於操作過程中生成鋯石結晶，則變為玻璃相相對減少之狀態，且於低溫下玻璃相之黏性高，進而於低溫側玻璃相發生固化，因此，若因玻璃熔融窯操作時之操作溫度變化而發生熱循環，則有相較於一般之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，變得不易吸收 $ZrO_2$ 結晶之急遽之體積變化，進而易產生龜裂之虞。

#### 【0049】

因此，認為相對增加了 $Y_2O_3$ 含量之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物不適合用於玻璃熔融窯中會因操作溫度變化而發生熱循環之部分。

#### 【0050】

又，若增加 $Y_2O_3$ 含量，則 $ZrO_2$ 含量相對降低。 $ZrO_2$ 含量顯著影響耐火物對玻璃之耐蝕性，耐火物之耐蝕性與 $ZrO_2$ 含量成正比，因此認為 $ZrO_2$ 含量相對較低之耐火物之耐蝕性不充分。

#### 【0051】

因此，認為增加了 $Y_2O_3$ 含量之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物有時於玻璃熔融窯內耐蝕性不充分。

#### 【0052】

於此種背景下，本發明之課題在於提供一種得到改善之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，尤其是提供如下高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其產業上易於量產，於作為耐火物彼此之接觸部之稱為「接縫」之部位抑制接縫之

裂開，又，抑制鋯石結晶之生成，即便生成部分鋯石結晶，殘存體積膨脹率亦不會變得極大，且受到加熱或熱循環時耐火物不產生龜裂，對玻璃之耐蝕性較高。

[解決問題之技術手段]

**【0053】**

若例示本發明之解決手段，則為下述高氧化鋯電熔融鑄造耐火物。

<態樣1>

一種高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，

其中作為化學成分，

ZrO<sub>2</sub>與HfO<sub>2</sub>之合計超過80質量%且為92質量%以下，

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為0.2～3.0質量%，

SiO<sub>2</sub>為1.5～10質量%，

Na<sub>2</sub>O為0.05～2.0質量%，

K<sub>2</sub>O為1.0質量%以下，

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為0～1.5質量%，

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超過4.0質量%且為9.0質量%以下，

MgO與CaO之合計為0.02～0.4質量%

CaO為0.01質量%以上，

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與TiO<sub>2</sub>之合計為0.5質量%以下，

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>之含量為0.04質量%以下。

<態樣2>

如態樣1所記載之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，

其中作為化學成分，

ZrO<sub>2</sub>與HfO<sub>2</sub>之合計超過80質量%且為92質量%以下，

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為0.4～2.5質量%，

SiO<sub>2</sub>為1.5～7.0質量%，

Na<sub>2</sub>O為0.3～1.8質量%，

K<sub>2</sub>O為1.0質量%以下，

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為0～1.0質量%，

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超過4.0質量%且為7.5質量%以下，

MgO與CaO之合計為0.02～0.4質量%

CaO為0.01質量%以上，

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與TiO<sub>2</sub>之合計為0.5質量%以下，

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>之含量為0.04質量%以下。

#### <態樣3>

如態樣1或2所記載之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之質量含量為4.5～7.5質量%。

#### <態樣4>

如態樣3所記載之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之質量含量超過4.5質量%且為6.0質量%以下。

#### <態樣5>

如態樣1至4中任一項所記載之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中SiO<sub>2</sub>之質量含量為4.0～6.5質量%。

#### <態樣6>

如態樣1至5中任一項所記載之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之質量含量為0.5～1.2質量%。

<態樣7>

如態樣1至6中任一項所記載之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中 $\text{Na}_2\text{O}$ 之質量含量為0.5~1.2質量%。

<態樣8>

如態樣1至7中任一項所記載之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中 $\text{B}_2\text{O}_3$ 之質量含量為0.01~0.6質量%。

<態樣9>

如態樣1至8中任一項所記載之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中於 $200^\circ\text{C}$ 至 $1500^\circ\text{C}$ 之升溫過程中，上述耐火物之膨脹率達到最大之溫度存在於 $1300^\circ\text{C}$ ~ $1500^\circ\text{C}$ 。

<態樣10>

如態樣1至9中任一項所記載之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中於自 $1500^\circ\text{C}$ 起之冷卻過程中， $\text{ZrO}_2$ 結晶於不會自正方晶相變為單斜晶之情況下收縮。

<態樣11>

如態樣1至10中任一項所記載之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其為玻璃熔融窯用。

[發明之效果]

**【0054】**

根據本發明，能夠提供一種得到改善之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物。尤其是能夠提供如下耐火物，若將產業上易於量產之本發明之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物用於玻璃熔融窯，則於耐火物彼此之接觸部抑制接縫之裂開，又，抑制鋯石結晶之生成，即便生成鋯石結晶，殘存體積膨脹率

亦不會變得極大，且耐火物不會產生龜裂，因此對玻璃之耐蝕性高。因此，可長期操作，產業上非常有益。

#### 【圖式簡單說明】

##### 【0055】

圖1係氧化鋯93質量%(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量0.24質量%)之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物及實施例2、8之熱膨脹率測定之圖。

圖2係氧化鋯93質量%(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量0.24質量%)之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物及比較例16之熱膨脹率測定之圖。

圖3係耐蝕性之評估中所使用之裝置之圖。

圖4係耐蝕性評估後之樣本之外觀之照片。

圖5A係耐蝕性評估後之氧化鋯93質量%(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量0.24質量%)之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之內部組織照片。

圖5B係耐蝕性評估後之實施例1之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之內部組織照片。

#### 【實施方式】

##### 【0056】

本案發明人等進行銳意研究，結果發現，於ZrO<sub>2</sub>與HfO<sub>2</sub>之合計含量超過80質量%且為92質量%以下之耐火物中，使Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及TiO<sub>2</sub>之各成分之含量為特定範圍，進而，使Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量超過4質量%且為9質量%以下，藉此可解決本發明之問題。具體而言，發現根據此種組成，可使ZrO<sub>2</sub>結晶相之全部或大致全部而並非部分變為正方晶，其結果導致ZrO<sub>2</sub>結晶之單斜晶與正方晶之可逆之結晶相之相變幾乎消失，急遽之體積變化亦消失。又，發現於200°C

至1500°C之升溫過程中，若耐火物之膨脹率達到最大之溫度處於1300°C～1500°C，則可使先前存在於高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之外部側面與爐內側面之間的最大膨脹部位向與熔融玻璃接觸之爐內側移動，因此於耐火物彼此之接觸部，完全或實質上完全地抑制接縫裂開。

#### 【0057】

即，藉由使 $Y_2O_3$ 含量超過4質量%且為9質量%以下， $ZrO_2$ 之單斜晶與正方晶之可逆之結晶相之相變消失或基本消失，從而即便 $ZrO_2$ 結晶相之相變溫度轉移至低溫側，因伴隨 $ZrO_2$ 結晶之相變之體積變化所產生之應力亦變小或基本消失，因此於製造耐火物時能夠抑制產生龜裂，產業上易於量產，亦能夠抑制於玻璃熔融窯中使用耐火物時之接縫裂開，對玻璃之耐蝕性增高。又，此種耐火物於自1500°C起之降溫過程中， $ZrO_2$ 結晶於不會自正方晶相變為單斜晶之情況下收縮。因此，發現於玻璃熔融窯操作中受到加熱或熱循環時，即便生成鋯石結晶，於升溫過程及降溫過程中 $ZrO_2$ 之單斜晶與正方晶之可逆之結晶相之相變亦會消失或基本消失，故而能夠提供一種耐火物不產生龜裂之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物。

#### 【0058】

此外，還發現：若增加 $Y_2O_3$ 含量，則 $ZrO_2$ 濃度相對降低，但因 $Y_2O_3$ 固溶於 $ZrO_2$ ，故而 $Y_2O_3$ 發揮與 $ZrO_2$ 大致相同之作用，具有與先前之 $ZrO_2$ 含量為93～94質量%之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物同等之耐蝕性，或者經由加熱保持過程中部分含於玻璃相中之 $Y_2O_3$ 結晶化而成之結核、或固溶於 $ZrO_2$ 之 $Y_2O_3$ 溶出至玻璃相中所形成之高濃度之 $Y_2O_3$ 結核， $ZrO_2$ 粒子彼此容易立體地形成網狀結構，因此使得耐蝕性提昇(參照圖5B)。

#### 【0059】

<<含有成分>>

於下文中，對本發明之耐火物之各成分進行說明。「實質上不含有」係指未達0.01質量%。

**【0060】**

<ZrO<sub>2</sub>>

高氧化鋯電熔融鑄造耐火物中所含有之ZrO<sub>2</sub>之含量可根據其他成分之含量而相對地確定。然而，若ZrO<sub>2</sub>之含量過高，則其他成分之含量相對降低。

**【0061】**

又，用作高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之原料之ZrO<sub>2</sub>原料、鋯石原料不可避免地含有1~2質量%之HfO<sub>2</sub>。由於HfO<sub>2</sub>於製造時不會揮發，故亦包含於高氧化鋯電熔融鑄造耐火物中。進而，與ZrO<sub>2</sub>同樣地為穩定之氧化物，具有與ZrO<sub>2</sub>相同之效果，因此亦可將ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>含量視作ZrO<sub>2</sub>含量。

**【0062】**

因此，本發明之ZrO<sub>2</sub>與HfO<sub>2</sub>之合計含量為超過80質量%且為92質量%以下，較佳為81~92質量%、82~92質量%、83~92質量%、84~92質量%、85~92質量%、86~92質量，進而較佳為86~91質量%、86~90質量%、86~89質量%。

**【0063】**

<SiO<sub>2</sub>>

SiO<sub>2</sub>為本發明之耐火物中之玻璃相之主成分。

**【0064】**

SiO<sub>2</sub>之含量為1.5~10質量%。更佳為1.5~9.0質量%、1.5~8.0質量%、或1.5~7.0質量%，進而較佳為2.0~7.0質量%、3.0~7.0質量%、4.0質量%~7.0質量%、4.0質量%~6.5質量%、或4.0~6.0質量%。

#### 【0065】

即便由於Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶於ZrO<sub>2</sub>結晶中而使得自單斜晶結晶相變為正方晶時幾乎不收縮，亦存在雖收縮率較小，但於ZrO<sub>2</sub>結晶自單斜晶結晶相變為正方晶時發生收縮之情形。此時，若SiO<sub>2</sub>之含量少於1.5質量%，則所形成之玻璃相之量減少，無法抑制因伴隨ZrO<sub>2</sub>結晶之相變時之體積變化所產生之應力，而容易產生龜裂。若SiO<sub>2</sub>之含量超過10質量%，則ZrO<sub>2</sub>含量相對減少，因此存在耐蝕性降低之情形。

#### 【0066】

< Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >

關於Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，於本發明中即便不直接添加本原料，亦不怎麼會對產業上之量產造成影響。然而，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有抑制鈾石結晶生成之效果，因此較理想為含有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。但是，若超過2.5質量%，則於製造時或加熱時於玻璃相中容易析出鋼玉或莫來石之結晶，但即便析出結晶，由於Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶於ZrO<sub>2</sub>結晶，故自單斜晶向正方晶之結晶相之相變亦消失、或基本消失，因此於製造高氧化鈾電熔融鑄造耐火物時，即便存在導致產生龜裂之該等生成物，亦不怎麼會對產業上之量產造成影響。

#### 【0067】

於本發明中，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之含量為0.2~3.0質量%。由於Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>係以ZrO<sub>2</sub>原料或SiO<sub>2</sub>原料之雜質之形式存在，故即便不新添加，於大多數情形時，均含有0.2質量%以上。又，若超過3.0質量%，則導致ZrO<sub>2</sub>含量相對降低，

存在耐蝕性降低之情形。

**【0068】**

因此， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之含量為0.2~3.0質量%，更佳為0.3~3.0質量%、0.3~2.50質量%、0.4~3.0質量%、或0.4~2.5質量%，進而較佳為0.4~2.0質量%、0.4~1.5質量%、0.5~1.5質量%、或0.5~1.2質量%。

**【0069】**

< $\text{Na}_2\text{O}$ >

$\text{Na}_2\text{O}$ 於玻璃相中作為修飾氧化物發揮作用。出於降低玻璃相之黏性，於製造高氧化鋯電熔融鑄造耐火物時減少龜裂之產生，便於產業上之量產之目的，亦為必須成分。又， $\text{Na}_2\text{O}$ 具有顯著抑制耐火物之玻璃相中之鋯石結晶之生成的效果，但若含量超過2.0質量%，則玻璃相之軟化點顯著降低，因此耐火物變得容易變形，存在耐蝕性降低之情形。

**【0070】**

因此， $\text{Na}_2\text{O}$ 之含量為0.05~2.0質量%，更佳為0.2~2.0質量%、0.2~1.8質量%、0.3~1.8質量%、0.4~1.8質量%，進而較佳為0.5~1.7質量%、0.6~1.7質量%、0.7~1.7質量%、或0.5~1.4質量%、0.5~1.2質量%、0.5~1.0質量%。

**【0071】**

< $\text{K}_2\text{O}$ >

$\text{K}_2\text{O}$ 為1.0質量%以下，較佳為0.5質量%以下，更佳為0.1質量%以下，尤佳為實質上不含有。實質上不含有係指未達0.01質量%。 $\text{K}_2\text{O}$ 含量之下限無特別限定，可為0.001質量%、或0.0001質量%。

**【0072】**

**< B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >**

於本發明中，即便不含有B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，亦不怎麼會對產業上之量產造成影響。然而，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>即便含量較低，亦具有抑制製造時之龜裂之效果，存在便於產業上之量產之情形。另一方面，若超過1.5質量%，則ZrO<sub>2</sub>含量相對降低，因此存在高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之耐蝕性降低之情形。又，若含量過高，則存在容易生成鋯石結晶之情形。

**【0073】**

因此，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之含量為0~1.5質量%，更佳為0~1.2質量%、0~1.0質量%，進而較佳為0.01~0.8質量%、0.01~0.6質量%、0.01質量%以上且未達0.58質量%、0.01~0.5質量%、或0.01~0.4質量%、0.01~0.2質量%。

**【0074】****< Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >**

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為本發明中最重要之成分。認為藉由使Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量超過4質量%且為9質量%以下，而使ZrO<sub>2</sub>結晶相之全部或大致全部而並非部分變為正方晶，從而ZrO<sub>2</sub>結晶之單斜晶與正方晶之可逆之結晶相之相變幾乎消失，因此ZrO<sub>2</sub>結晶之單斜晶與正方晶之相變時急遽之體積變化亦幾乎消失，呈抑制製造時之龜裂之效果，可便於產業上之量產。若Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量過多，則穩定為立方晶之ZrO<sub>2</sub>，而可能導致於製造時產生龜裂。於Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量過少之情形時，單斜晶之ZrO<sub>2</sub>之比率高於正方晶，ZrO<sub>2</sub>結晶之單斜晶與正方晶之相變時急遽之體積變化變大，因此可能導致於製造時產生龜裂。

**【0075】**

因此，Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之含量超過4.0質量%且為9.0質量%以下，更佳為超過

4.0質量%且為8.5質量%以下、超過4.0質量%且為8.0質量%以下、超過4.0質量%且為7.5質量%以下，進而較佳為4.5~7.5質量%、4.5~7.0質量%、4.5~6.5質量%、4.5~6.0質量%、超過4.5質量%且為6.0質量%以下、或5.0~6.0質量%。

#### 【0076】

##### <MgO>

MgO係以ZrO<sub>2</sub>原料之雜質之形式存在，因此於選定原料時需注意。又，若含量較高，則存在容易生成鈾石結晶之情形。於本發明中，雖不新添加，但較佳為0.1質量%以下，更佳為實質上不含有。

#### 【0077】

##### <CaO>

CaO藉由含有一定量而能夠降低高氧化鈾電熔融鑄造耐火物之熔液之黏度，而形成穩定之玻璃相。於實質上不含有之情形時，形成非常不穩定之玻璃相，於製造時產生龜裂。即，因產生龜裂而無法實現製造上量產。因此，必須含有CaO。

#### 【0078】

又，CaO係以ZrO<sub>2</sub>原料及作為ZrO<sub>2</sub>源之鈾石原料之雜質之形式存在，因此於將CaO在耐火物中之含量設為未達0.01%之情形時，需要使用高純度之試劑作為原料，從而會變得非常昂貴，故不適合量產。因此，含量為0.01質量%以上，較佳為0.02質量%以上。然而，若CaO超過一定量，則會促進鈾石結晶之生成，因此需注意。由於ZrO<sub>2</sub>結晶之單斜晶與正方晶之可逆之結晶相之相變幾乎消失，故可以說即便生成鈾石結晶，耐火物亦不會產生龜裂，但於本發明中，由於還包含雖收縮率較小，但於ZrO<sub>2</sub>

結晶自單斜晶結晶相變為正方晶時發生收縮之耐火物，故而仍需要抑制鈷石結晶之生成。

**【0079】**

因此，CaO含量較佳為0.02質量%~0.3質量%，更佳為0.02質量%~0.2質量%、或0.02質量%~0.1質量%，尤佳為0.03~0.2質量%、或0.03~0.1質量%。

又，MgO與CaO之合計含量為0.02~0.4質量%，較佳為0.02~0.35質量%。

**【0080】**

<Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及TiO<sub>2</sub>>

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及TiO<sub>2</sub>為ZrO<sub>2</sub>原料或鈷石原料之雜質。該等氧化物會導致對熔融玻璃之著色或發泡，因此需要限制含量。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與TiO<sub>2</sub>之合計含量為0.5質量%以下，較佳為0.3質量%以下，更佳為0.2質量%以下。下限無特別限定，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與TiO<sub>2</sub>之合計含量可為0.01質量%以上。

**【0081】**

<P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>>

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>為構成玻璃之成分之一，具有製作低熔點玻璃、調整製造高氧化鈷電熔融鑄造耐火物時之熔液之黏性的效果，但若含有P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，則會明顯促進鈷石結晶之生成，因此本發明之耐火物較佳為實質上不含有P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。因此，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>之含量較佳為0.04質量%以下，更佳為0.02質量%以下。

**【0082】**

<<耐火物之膨脹率(熱膨脹率)>>

耐火物之膨脹率例如可於200°C~1500°C之溫度範圍內，以每100°C

之各溫度下之升溫過程中之膨脹率來進行評估。又，耐火物之膨脹率例如可於 $1500^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內，以每 $300^{\circ}\text{C}$ 之降溫過程中之膨脹率來進行評估。

#### 【0083】

若於 $200^{\circ}\text{C}$ 至 $1500^{\circ}\text{C}$ 之升溫過程中，耐火物之膨脹率達到最大之溫度處於 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，則能夠使先前技術中存在於高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之外部側之面與爐內側之面之間的最大膨脹部位存在於與熔融玻璃接觸之爐內側，因此能夠於耐火物彼此之接觸部完全或實質上完全抑制接縫裂開。因此，於 $200^{\circ}\text{C}$ 至 $1500^{\circ}\text{C}$ 之升溫過程中，耐火物之膨脹率達到最大之溫度較佳為存在於 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 。

#### 【0084】

又，關於耐火物之降溫過程之膨脹率，較佳為 $\text{ZrO}_2$ 結晶不相變為單斜晶而收縮。由於 $\text{ZrO}_2$ 結晶自正方晶相變為單斜晶時伴隨急遽之體積膨脹，故而於生成了鋯石結晶之情形時，玻璃相相對減少，故而使得玻璃相難以吸收該急遽之體積膨脹，因此耐火物之強度降低，導致龜裂產生。因此，於 $1500^{\circ}\text{C}$ 自 $300^{\circ}\text{C}$ 之降溫過程中，耐火物之膨脹率達到最大之溫度較佳為存在於 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 。於此情形時，認為 $\text{ZrO}_2$ 結晶自正方晶相變為單斜晶不會發生或相變得到抑制。

#### 【0085】

根據本發明之耐火物之較佳實施方式，於自 $1500^{\circ}\text{C}$ 起之冷卻過程(降溫過程)中， $\text{ZrO}_2$ 結晶於不會自正方晶相變為單斜晶之情況下收縮。這一點可根據以下情況來確認，即，於每隔 $300^{\circ}\text{C}$ 測量一次自 $1500^{\circ}\text{C}$ 起之冷卻過程(降溫過程)中之耐火物之膨脹率之情形時，不存在與自正方晶相變為

單斜晶相對應之膨脹率之增加。

#### 【0086】

升溫過程及降溫過程中之耐火物之膨脹率(線膨脹率)可分別依照JIS R 2207-3，利用熱機械分析裝置(例如德國耐馳公司製造之TMA4000SA)，針對使用金剛石鑽孔器自耐火物中抽出之樣本，進行測量。

[實施例]

#### 【0087】

對本發明之較佳實施例之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物進行說明。再者，本發明並不限定於該等實施例。

#### 【0088】

<<實施例1~14、比較例15~24>>

分別製造實施例1~14、比較例15~24之耐火物，並對物性等進行評估。

#### 【0089】

<耐火物之製造>

向對鋯砂進行脫矽而得之 $ZrO_2$ 原料中，調配各原料，以使 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Na_2O$ 、 $B_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 等氧化物原料、及硝酸鹽原料等按氧化物換算計達到規定比率，混合其等後，於電弧爐內進行熔融。熔融規定時間後，於鑄模中進行鑄造，與鑄模一同埋入徐冷材料中進行徐冷直至室溫。

#### 【0090】

關於鑄模，使用石墨製且製品部分之尺寸為100 mm×300 mm×300 mm並且其上部一體地連接有內部尺寸為140 mm×235 mm×350 mm之冒口

部分者。

### 【0091】

徐冷後，自徐冷材料之矽砂之中取出鑄模及鑄造物，進而將鑄模與鑄造物分離。鑄造物係自冒口部分分離出製品部分，而獲得所需之高氧化鋁電熔融鑄造耐火物。

### 【0092】

<評估>

對於所製造之實施例1~14及比較例15~24之耐火物，分別以如下所述之方式進行物性等之評估。將實施例1~14之高氧化鋁電熔融鑄造耐火物之組成及特性示於表1中，將升溫過程及降溫過程之膨脹率示於表2中。又，將比較例15~24之高氧化鋁電熔融鑄造耐火物之組成及特性示於表3中，將升溫過程及降溫過程之膨脹率示於表4中。表1及表3之各分量以質量%為單位。

### 【0093】

<成分分析>

各成分之分析係利用波長色散型螢光X射線分析法來進行。再者， $B_2O_3$ 含量係利用高頻感應耦合電漿發射光譜分析法來進行分析。然而，本發明並不限定於該等分析法，亦可利用其他分析法來實施。

### 【0094】

<龜裂>

關於製造時之龜裂，首先觀察自徐冷材料中取出後之製品狀態。其後，將製品切成兩半以觀察內部狀態，並按照以下基準進行評估。

+++：塊體表面及內部無龜裂、或塊體表面無龜裂且內部龜裂之

長度未達50 mm之耐火物

++：塊體表面無龜裂，但內部有長50 mm以上之龜裂之耐火物

＋：塊體表面之龜裂跨越2面且內部有長50 mm以上之龜裂之耐火物

－：塊體表面之龜裂跨越3面以上、或在自徐冷材料中取出之時點因龜裂而破裂之耐火物

### 【0095】

<松密度及孔隙率>

松密度及孔隙率係自距面為300 mm×300 mm之鑄模接觸部底面50 mm、及距鑄模接觸部側面50 mm之部分，抽出直徑23 mm之鑽孔芯，利用阿基米德法算出距鑄件表面5 mm內部之長度90 mm之樣本的松密度、表觀孔隙率。

### 【0096】

耐火物之松密度較佳為 $5.10 \text{ g/cm}^3 \sim 5.70 \text{ g/cm}^3$ 之範圍。又，耐火物之孔隙率較佳為5.00%以下或3.00%以下(孔隙率下限無特別限定，可為0.80%)。

### 【0097】

<膨脹率(熱膨脹率)>

耐火物之膨脹率(線膨脹率)係依照JIS R 2207-3進行測量。用於評估耐火物之膨脹率之樣本係自距面為300 mm×300 mm之鑄模接觸部底面20 mm並以鑄模接觸部側面為基準之130 mm的位置切出直徑5 mm之鑽孔芯，自各鑄件表面切割40 mm，製作中央部之長度20 mm之樣本。對於自耐火物中抽出之樣本，利用熱機械分析裝置，測量膨脹率。將實施例1～14及比較例15～24之相關結果分別示於表2及表4中。又，圖1中示出氧化

銻93質量%( $Y_2O_3$ 含量為0.24質量%)之高氧化銻電熔融鑄造耐火物及實施例2、8之熱膨脹率測定之結果。圖2中示出氧化銻93質量%( $Y_2O_3$ 含量為0.24質量%)之高氧化銻電熔融鑄造耐火物及比較例16之熱膨脹率測定之結果。

### 【0098】

#### <耐蝕性>

自以面為300 mm×300 mm之鑄模接觸部底面、鑄模接觸部側面為基準分別距離50 mm的位置切出直徑22mm之鑽孔芯，自鑄件表面分別切割5 mm，將中央部之長度90 mm之部分作為用於評估耐蝕性之樣本。

### 【0099】

於圖3中示出耐蝕性評估中所使用之裝置之圖。耐蝕性之評估係使用無鹼玻璃，以下述方式進行。該測試中所使用之無鹼玻璃之組成為： $SiO_2$ 為62質量%， $Al_2O_3$ 為16質量%， $B_2O_3$ 為2質量%， $CaO$ 為9質量%， $SrO$ 為2質量%， $BaO$ 為9質量%。

### 【0100】

#### <使用無鹼玻璃之耐蝕試驗>

對於要評估之樣本、及固定樣本之氧化鋁導管實施孔加工，插入耐火物之銷，將要評估之樣本固定於氧化鋁導管。耐火物之銷及氧化鋁導管使用耐熱接著劑加以固定。氧化鋁導管之一端與要評估之樣本連接，另一端連接至試驗裝置。

### 【0101】

將加入有無鹼玻璃(圖3之符號2)之高氧化銻電鑄耐火物之坩堝(圖3之符號3)升溫至1700°C之溫度後，啟動與氧化鋁導管連接之試驗裝置，以40

rpm使要評估之樣本旋轉。使以40 rpm旋轉之樣本(圖3之符號1)與升溫至1700°C之無鹼玻璃(圖3之符號2)接觸。於1700°C之溫度下使無鹼玻璃與要評估之樣本接觸168小時，其後，自耐火物坩堝中提拉樣本，並去除附著於評估之樣本之玻璃。

#### 【0102】

使用游標卡尺測定提拉起之樣本中最受玻璃浸蝕之部位之浸蝕量。圖4中示出ZrO<sub>2</sub>含量93質量%(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量0.24質量%)之樣本(圖4之符號4)、及實施例1之樣本(圖4之符號5)之耐蝕性試驗後之外觀。

#### 【0103】

為進行比較，以ZrO<sub>2</sub>含量93質量%(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量0.24質量%)之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之浸蝕量為標準浸蝕量，按照以下基準進行評估。

++：浸蝕量少於標準

＋：浸蝕量與標準相同

－：浸蝕量大於標準

#### 【0104】

對於ZrO<sub>2</sub>含量93質量%(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量0.24質量%)之耐火物、及實施例1之耐火物，分別拍攝耐蝕性評估後之內部組織照片。圖5A及圖5B中示出各者之照片。

#### 【0105】

<熱循環測試後之殘存體積膨脹率>

自以面為300 mm×300 mm之鑄模接觸部底面、及鑄模接觸部側為基準分別距離50 mm之位置切出直徑45 mm之鑽孔芯，自各鑄件表面分別切斷25 mm，將中央之長度50 mm之部分作為評估用樣本。

**【0106】**

將該樣本以升溫速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 $600^{\circ}\text{C}$ ，並保持1小時。其後，以升溫速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 $1450^{\circ}\text{C}$ ，於 $1450^{\circ}\text{C}$ 下保持1小時。保持1小時後，以降溫速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 降溫至 $600^{\circ}\text{C}$ ，並保持1小時。將 $600^{\circ}\text{C}$ 保持1小時、 $1450^{\circ}\text{C}$ 保持1小時作為1循環，反覆進行20次熱循環。反覆進行20次熱循環後，根據由加熱前後所測得之尺寸求出之評估樣本之體積差，算出殘存體積膨脹率。

**【0107】**

如此算出之殘存體積膨脹率較佳為2%以下。進而較佳為1%以下。若殘存體積膨脹率超過5%，則部分樣本開始粉化，故而欠佳，若超過10%，則樣本整體開始粉化，進一步欠佳。

**【0108】**

<<評估結果>>

實施例1~14為 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量超過4質量%之耐火物。如表2(及圖1)中所見，於 $200^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 之升溫過程中，耐火物之膨脹率達到最大之溫度於實施例1~14中均處於 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 之範圍。又，於 $300^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 之降溫過程中，耐火物之膨脹率達到最大之溫度於實施例1~14中均處於 $1200^{\circ}\text{C}$ 以上之範圍。於實施例1~14中均未觀察到在 $\text{ZrO}_2$ 結晶相之相變溫度附近時之急遽之體積變化。即，實施例1~14之耐火物由於 $\text{ZrO}_2$ 之單斜晶與正方晶之可逆之結晶相之相變消失、或幾乎消失，故而表明急遽之體積變化得到緩和或消失。

**【0109】**

實施例7、8係作為玻璃相之主成分之 $\text{SiO}_2$ 之含量相對較低之耐火

物。雖不希望受到理論限制，但因 $Y_2O_3$ 之效果， $ZrO_2$ 之單斜晶與正方晶之可逆之結晶相之相變消失或基本消失，因此表明伴隨急遽之體積變化之結晶相之相變得到緩和，即便 $SiO_2$ 含量相對較低，對熱循環之耐性亦良好。

### 【0110】

圖5A係耐蝕性評估後之氧化鋯93質量%之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之內部組織照片。該耐火物含有0.24質量%之 $Y_2O_3$ 。圖5B係耐蝕性評估後之實施例1之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之內部組織照片( $Y_2O_3$ 含量=5.67質量%)。如該等照片所提示，認為於 $Y_2O_3$ 含量超過4質量%之耐火物中，經由部分含於玻璃相中之 $Y_2O_3$ 結晶化而成之結核、或固溶於 $ZrO_2$ 之 $Y_2O_3$ 溶出而形成之高濃度 $Y_2O_3$ 結核， $ZrO_2$ 粒子彼此容易形成網狀結構。因此，即便如實施例7、8、11般孔隙率相對較高，亦具有與 $ZrO_2$ 含量93質量%之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物同等、或更高之耐蝕性。

### 【0111】

於實施例5、11中，雖然增加了促進鋯石結晶生成之成分(CaO或 $B_2O_3$ )，但若 $Y_2O_3$ 含量超過4質量%，則即便生成鋯石結晶， $ZrO_2$ 結晶之伴隨急遽之體積變化的自單斜晶向正方晶之結晶相之相變亦得到緩和，因此表明當殘存膨脹率為2%以下時，對熱循環之耐性良好。

### 【0112】

自表1亦可知，實施例1~14之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物自徐冷材料中取出後，在外觀上龜裂之長度較短、或無龜裂，因此即便產生龜裂，藉由部分切除，亦能夠實現產業上量產，而可用作能夠抑制接縫之裂開、抑制對熱循環之殘存膨脹率、且對玻璃之耐蝕性亦較高之長壽命耐火物。

**【0113】**

表3中示出了不屬於本發明之耐火物作為比較例。比較例15~24之耐火物在製造時產生龜裂之方面上均顯示出較差之品質。又，存在於耐蝕性及/或熱循環後之殘存體積膨脹率之方面上亦顯示出較差品質的比較例。

**【0114】**

比較例中，比較例15~17為 $Y_2O_3$ 含量相對較低之耐火物，比較例15係與專利文獻4(日本專利特表2013-514254號公報)對應之組成物。雖不希望受到理論限制，但於該等比較例中，含有相對少量之 $Y_2O_3$ 之結果， $ZrO_2$ 結晶之自單斜晶相變為正方晶之相變溫度轉移至低溫側，於低溫側玻璃相之黏度較高，因此認為無法緩和 $ZrO_2$ 之急遽之體積變化，於自徐冷材料取出之時點耐火物破裂。

**【0115】**

又，相反地，比較例19為 $Y_2O_3$ 含量相對較高之耐火物。於該比較例中， $Y_2O_3$ 固溶於 $ZrO_2$ 結晶中，一部分穩定為立方晶之 $ZrO_2$ ，因此可能容易產生龜裂。

**【0116】**

於比較例18及20~24之耐火物中， $Y_2O_3$ 含量處於超過4.0質量%~9.0質量%之範圍內，但 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $K_2O$ 、及 $P_2O_5$ 中之至少1種成分過多或過少，因此認為會造成龜裂之產生。

**【0117】**

該等比較例之耐火物不易產業上量產，有不適合穩定生產之虞。

**【0118】**

根據以上之結果，本發明之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物作為玻璃熔融窯之耐火物非常有益，該耐火物抑制由接縫裂開所致之玻璃浸蝕，耐蝕性較高，對熱循環顯示出良好之耐性。

**【0119】**

又，本發明之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物作為玻璃熔融窯用非常有益，但不限於玻璃熔融窯用途。

【0120】

[表1]

表1

	成分[質量%]															龜裂	松密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	孔隙率 [%]	耐蝕性	熱循環後 之殘存體積膨脹率 [%]
	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	合計					
實施例1	85.0	1.71	5.67	5.46	1.02	0.89	<0.01	0.06	0.02	0.17	<0.01	0.04	<0.01	86.67	100.0	++ +	5.47	1.09	++	-0.51
實施例2	84.0	1.75	5.70	5.51	1.06	1.68	<0.01	0.05	0.02	0.16	<0.01	0.05	<0.01	85.77	100.0	++ +	5.46	1.12	++	-0.62
實施例3	85.1	1.70	5.06	6.50	1.12	0.26	<0.01	<0.01	0.02	0.17	<0.01	0.04	0.02	86.81	100.0	++	5.36	0.87	++	-0.10
實施例4	87.1	1.73	5.00	5.17	0.26	0.37	<0.01	0.16	0.02	0.17	<0.01	0.04	0.01	88.80	100.0	++	5.39	1.50	++	-0.45
實施例5	86.0	1.78	5.22	5.05	1.00	0.24	<0.01	0.18	0.02	0.17	0.05	0.26	<0.01	87.81	100.0	+	5.41	1.31	++	0.56
實施例6	80.1	1.63	5.54	9.42	2.78	0.30	<0.01	<0.01	0.02	0.17	<0.01	0.04	<0.01	81.73	100.0	+	5.17	0.81	+	-0.20
實施例7	89.8	1.79	4.99	2.42	0.52	0.18	<0.01	0.10	0.02	0.17	0.01	0.04	<0.01	91.55	100.0	+	5.60	3.93	++	-0.43
實施例8	90.2	1.75	5.56	1.53	0.57	0.16	<0.01	<0.01	0.02	0.17	<0.01	0.04	<0.01	91.95	100.0	+	5.63	4.58	++	-0.41
實施例9	85.7	1.73	4.97	4.08	2.53	0.70	<0.01	0.05	0.02	0.18	<0.01	0.04	<0.01	87.43	100.0	+	5.41	1.92	++	-0.51
實施例10	81.8	1.67	8.22	5.89	1.08	1.05	<0.01	0.06	0.01	0.14	<0.01	0.03	0.01	83.51	100.0	+	5.45	1.38	++	-0.02
實施例11	86.0	1.74	5.32	4.56	0.86	0.05	<0.01	1.23	0.02	0.16	<0.01	0.05	<0.01	87.75	100.0	+	5.28	4.29	+	1.89
實施例12	84.4	1.72	5.62	5.43	0.98	0.88	<0.01	0.58	0.08	0.25	<0.01	0.05	<0.01	86.13	100.0	+	5.32	2.88	+	-0.35
實施例13	87.4	1.78	4.20	5.04	0.99	0.25	<0.01	0.20	<0.01	0.15	<0.01	0.04	<0.01	89.13	100.0	+	5.46	1.04	++	0.10
實施例14	84.5	1.74	5.64	5.50	1.04	0.85	0.46	0.07	0.02	0.16	<0.01	0.04	<0.01	86.22	100.0	+	5.38	1.54	++	-0.72

【0121】

[表2]

表2

升溫/降溫		升溫過程中之膨脹率														降溫過程中之膨脹率			
溫度[°C]		200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1200	900	600	300
膨脹率 [%]	實施例1	0.160	0.259	0.363	0.467	0.577	0.689	0.816	0.866	0.891	0.991	1.107	1.219	1.332	1.444	1.057	0.697	0.331	0.059
	實施例2	0.147	0.245	0.346	0.450	0.558	0.671	0.791	0.875	0.942	1.020	1.069	1.169	1.275	1.378	0.829	0.457	0.073	-0.227
	實施例3	0.150	0.251	0.355	0.458	0.564	0.671	0.776	0.868	0.898	0.976	1.085	1.196	1.301	1.391	1.012	0.669	0.346	0.038
	實施例4	0.167	0.271	0.377	0.482	0.588	0.697	0.806	0.857	0.900	0.995	1.086	1.187	1.292	1.395	1.010	0.655	0.309	0.074
	實施例5	0.130	0.226	0.315	0.389	0.486	0.589	0.694	0.797	0.899	0.992	1.100	1.208	1.313	1.410	1.046	0.715	0.393	0.099
	實施例6	0.149	0.246	0.343	0.438	0.535	0.637	0.737	0.805	0.865	0.957	1.071	1.183	1.289	1.371	0.985	0.636	0.317	0.022
	實施例7	0.174	0.278	0.385	0.492	0.602	0.715	0.831	0.955	1.070	1.180	1.287	1.406	1.527	1.649	1.284	0.934	0.594	0.259
	實施例8	0.173	0.279	0.388	0.497	0.607	0.720	0.836	0.958	1.075	1.191	1.302	1.421	1.535	1.645	1.266	0.915	0.580	0.284
	實施例9	0.160	0.262	0.367	0.472	0.577	0.685	0.798	0.910	0.983	1.076	1.175	1.281	1.288	1.310	0.769	0.413	0.071	-0.235
	實施例10	0.154	0.250	0.348	0.448	0.550	0.658	0.788	0.876	0.957	1.071	1.189	1.302	1.419	1.519	1.135	0.765	0.394	0.097
	實施例11	0.151	0.245	0.354	0.456	0.560	0.685	0.798	0.910	0.891	0.847	0.899	0.987	1.112	1.235	0.855	0.490	0.119	-0.176
	實施例12	0.164	0.266	0.371	0.477	0.584	0.695	0.819	0.909	0.897	0.810	0.856	0.941	1.019	1.154	0.731	0.406	0.107	-0.146
	實施例13	0.151	0.252	0.336	0.382	0.484	0.591	0.701	0.814	0.926	1.037	1.149	1.262	1.372	1.464	1.089	0.749	0.420	0.136
	實施例14	0.158	0.261	0.359	0.467	0.566	0.688	0.774	0.823	0.887	0.999	1.116	1.164	1.181	1.193	0.795	0.432	0.08	-0.254

【0122】

[表3]

表3

	成分[質量%]															龜裂	松密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	孔隙率 [%]	耐蝕性	熱循環後 之殘存體積膨脹率 [%]
	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	合計					
比較例15	91.1	1.84	1.16	4.18	0.98	0.01	<0.01	0.45	0.02	0.17	<0.01	0.08	<0.01	92.95	100.0	-	5.24	2.84	-	27.2
比較例16	87.4	1.75	2.89	5.68	1.05	0.98	<0.01	0.06	0.01	0.12	<0.01	0.05	0.02	89.14	100.0	-	5.25	3.25	-	7.56
比較例17	86.4	1.73	3.86	5.71	1.10	0.97	<0.01	0.07	0.01	0.12	<0.01	0.05	<0.01	88.11	100.0	-	5.28	3.21	+	-0.04
比較例18	86.2	1.75	5.42	2.76	3.29	0.30	<0.01	0.06	0.02	0.17	<0.01	0.04	<0.01	87.94	100.0	-	5.43	3.66	+	0.43
比較例19	80.0	1.63	10.10	5.94	1.08	0.96	<0.01	0.08	<0.01	0.14	<0.01	0.03	<0.01	81.67	100.0	-	5.33	1.35	+	-0.33
比較例20	91.2	1.78	4.88	1.03	0.60	0.22	<0.01	0.08	0.02	0.17	<0.01	0.05	<0.01	92.95	100.0	-	5.61	5.78	+	-0.22
比較例21	85.9	1.75	4.25	4.68	0.88	0.66	<0.01	1.66	0.02	0.17	<0.01	0.04	<0.01	87.64	100.0	-	5.25	5.53	+	15.2
比較例22	83.6	1.72	5.68	5.45	1.66	0.88	<0.01	0.10	0.02	0.17	0.42	0.33	<0.01	85.29	100.0	-	5.37	1.87	+	10.8
比較例23	84.3	1.66	5.22	6.25	0.94	0.42	<0.01	0.04	0.33	0.50	<0.01	0.05	0.32	85.93	100.0	-	5.33	1.95	+	18.2
比較例24	82.8	1.68	6.01	5.81	1.21	1.11	1.13	0.01	0.02	0.18	<0.01	0.06	<0.01	84.46	100.0	-	5.25	3.52	+	-1.54

【0123】

[表4]

表4

升溫/降溫		升溫過程中之膨脹率														降溫過程中之膨脹率			
溫度[°C]		200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1200	900	600	300
膨脹 率 [%]	比較例15	0.091	0.152	0.219	0.288	0.360	0.429	0.495	0.554	0.196	-0.593	-0.584	-0.479	-0.366	-0.263	-0.616	0.048	0.737	0.592
	比較例16	0.118	0.193	0.259	0.310	0.308	-0.078	-0.657	-0.701	-0.607	-0.502	-0.390	-0.270	-0.152	-0.043	-0.408	-0.762	-0.902	0.292
	比較例17	0.130	0.202	0.215	0.053	-0.373	-0.376	-0.274	-0.202	-0.100	0.015	0.133	0.238	0.349	0.459	0.087	-0.269	-0.639	-0.917
	比較例18	0.148	0.246	0.327	0.354	0.273	0.317	0.418	0.520	0.627	0.737	0.853	0.974	1.096	1.206	0.852	0.512	0.183	-0.039
	比較例19	0.146	0.242	0.338	0.439	0.540	0.646	0.768	0.838	0.903	0.994	1.104	1.202	1.275	1.324	0.920	0.560	0.203	-0.043
	比較例20	0.184	0.291	0.405	0.512	0.623	0.735	0.841	0.970	1.080	1.202	1.316	1.432	1.548	1.659	1.279	0.928	0.590	0.277
	比較例21	0.164	0.266	0.371	0.477	0.584	0.695	0.819	0.909	0.897	0.777	0.792	0.856	0.941	1.019	0.622	0.251	-0.120	-0.413
	比較例22	0.165	0.266	0.372	0.479	0.588	0.693	0.768	0.846	0.948	0.956	0.813	0.690	0.617	0.564	0.154	-0.294	-0.720	-1.021
	比較例23	0.154	0.252	0.354	0.456	0.562	0.671	0.781	0.755	0.683	0.412	0.327	0.335	0.384	0.438	0.061	-0.288	-0.660	-0.944
	比較例24	0.160	0.252	0.362	0.471	0.578	0.694	0.741	0.811	0.909	0.844	0.716	0.541	0.421	0.354	-0.054	-0.450	-0.853	-1.190

【符號說明】

【0124】

1:評估耐蝕性之樣本

2:熔融玻璃

3:高氧化鋯電熔融鑄造耐火物之坩堝

4:耐蝕性試驗後之氧化鋯93質量%之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物

5:耐蝕性試驗後之實施例1之耐火物

**【發明申請專利範圍】****【請求項1】**

一種高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，  
其中作為化學成分，  
ZrO<sub>2</sub>與HfO<sub>2</sub>之合計超過80質量%且為92質量%以下，  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為0.2～3.0質量%，  
SiO<sub>2</sub>為1.5～10質量%，  
Na<sub>2</sub>O為0.05～2.0質量%，  
K<sub>2</sub>O為1.0質量%以下，  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為0～1.5質量%，  
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超過4.0質量%且為9.0質量%以下，  
MgO與CaO之合計為0.02～0.4質量%，  
CaO為0.01質量%以上，  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與TiO<sub>2</sub>之合計為0.5質量%以下，  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>之含量為0.04質量%以下。

**【請求項2】**

如請求項1之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，  
其中作為化學成分，  
ZrO<sub>2</sub>與HfO<sub>2</sub>之合計超過80質量%且為92質量%以下，  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為0.4～2.5質量%，  
SiO<sub>2</sub>為1.5～7.0質量%，  
Na<sub>2</sub>O為0.3～1.8質量%，  
K<sub>2</sub>O為1.0質量%以下，

$B_2O_3$ 為0~1.0質量%，

$Y_2O_3$ 超過4.0質量%且為7.5質量%以下，

MgO與CaO之合計為0.02~0.4質量%，

CaO為0.01質量%以上，

$Fe_2O_3$ 與 $TiO_2$ 之合計為0.5質量%以下，

$P_2O_5$ 之含量為0.04質量%以下。

**【請求項3】**

如請求項1或2之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中 $Y_2O_3$ 之質量含量為4.5~7.5質量%。

**【請求項4】**

如請求項3之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中 $Y_2O_3$ 之質量含量超過4.5質量%且為6.0質量%以下。

**【請求項5】**

如請求項1至4中任一項之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中 $SiO_2$ 之質量含量為4.0~6.5質量%。

**【請求項6】**

如請求項1至5中任一項之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中 $Al_2O_3$ 之質量含量為0.5~1.2質量%。

**【請求項7】**

如請求項1至6中任一項之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中 $Na_2O$ 之質量含量為0.5~1.2質量%。

**【請求項8】**

如請求項1至7中任一項之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中 $B_2O_3$ 之

質量含量為0.01~0.6質量%。

**【請求項9】**

如請求項1至8中任一項之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中於200°C至1500°C之升溫過程中，上述耐火物之膨脹率達到最大之溫度存在於1300°C~1500°C。

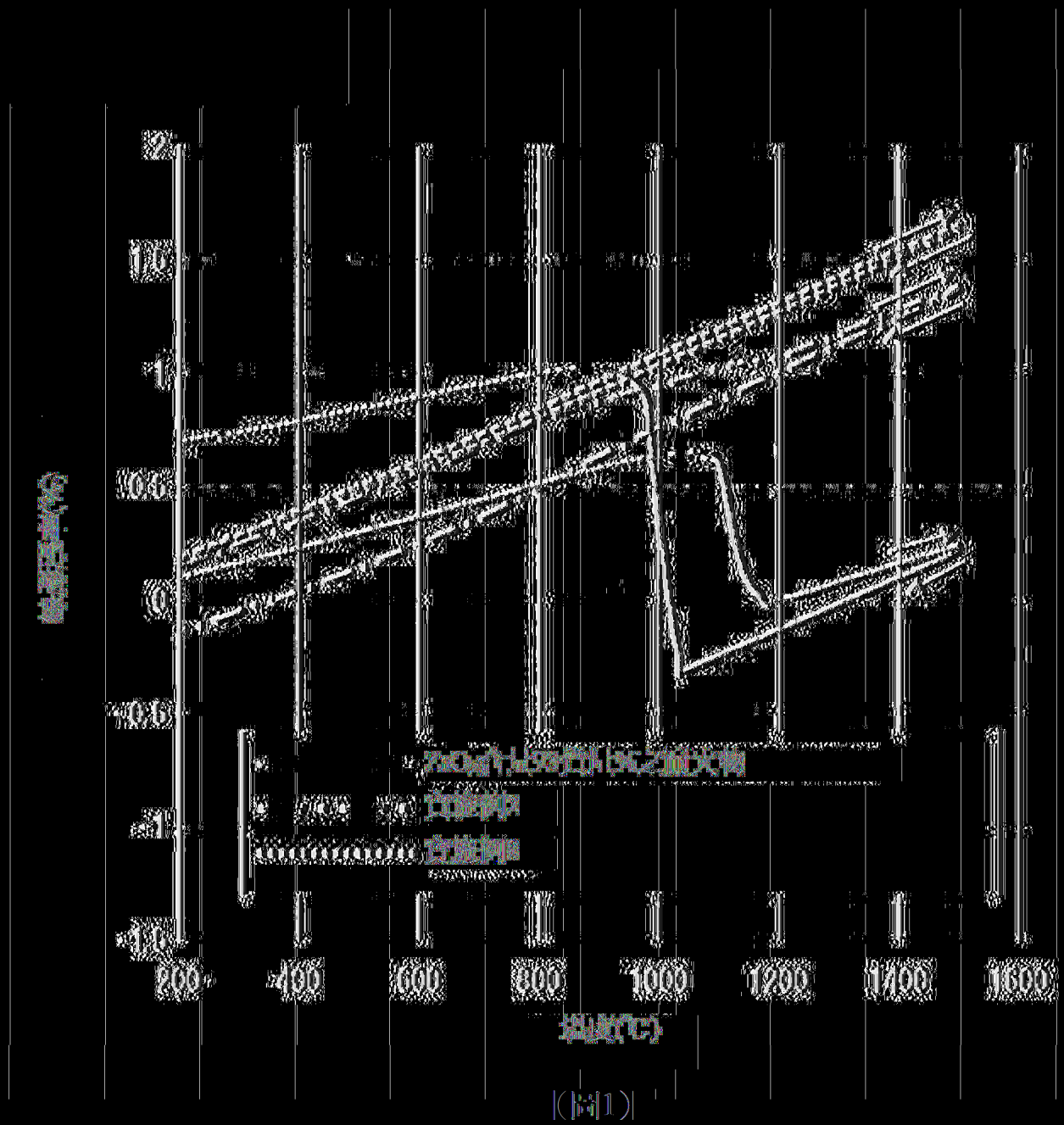
**【請求項10】**

如請求項1至9中任一項之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其中自1500°C起之冷卻過程中， $ZrO_2$ 結晶於不會自正方晶相變為單斜晶之情況下收縮。

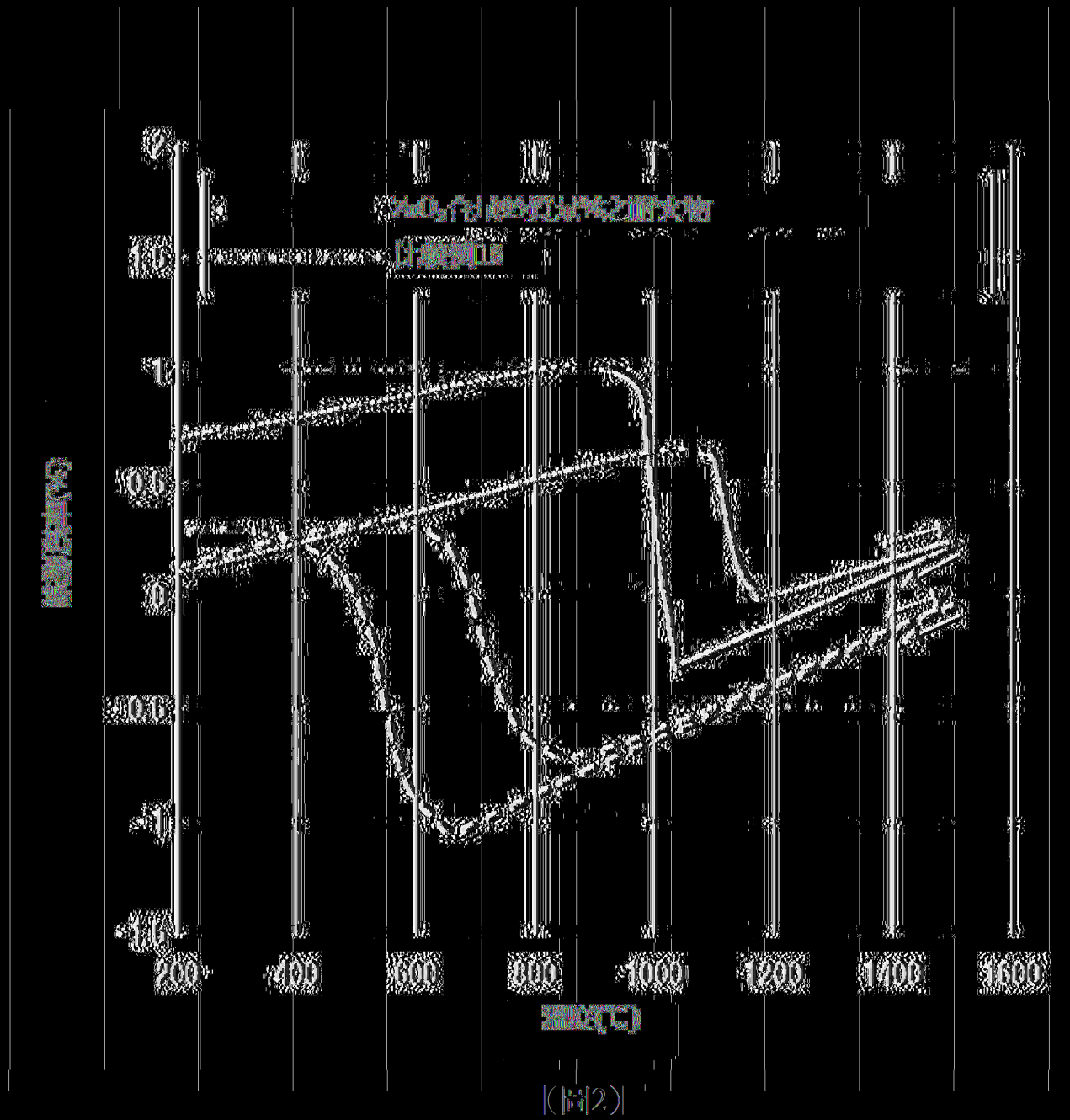
**【請求項11】**

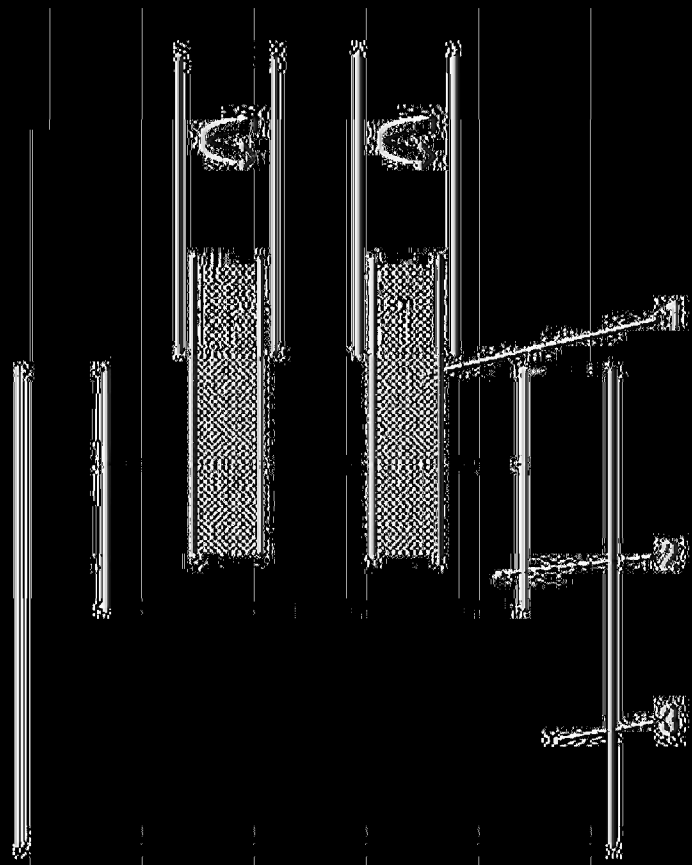
如請求項1至10中任一項之高氧化鋯電熔融鑄造耐火物，其為玻璃熔融窯用。

(發明圖式)

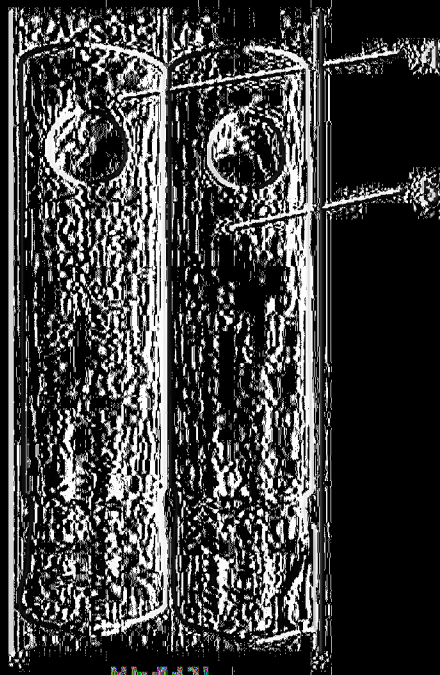


(圖1)

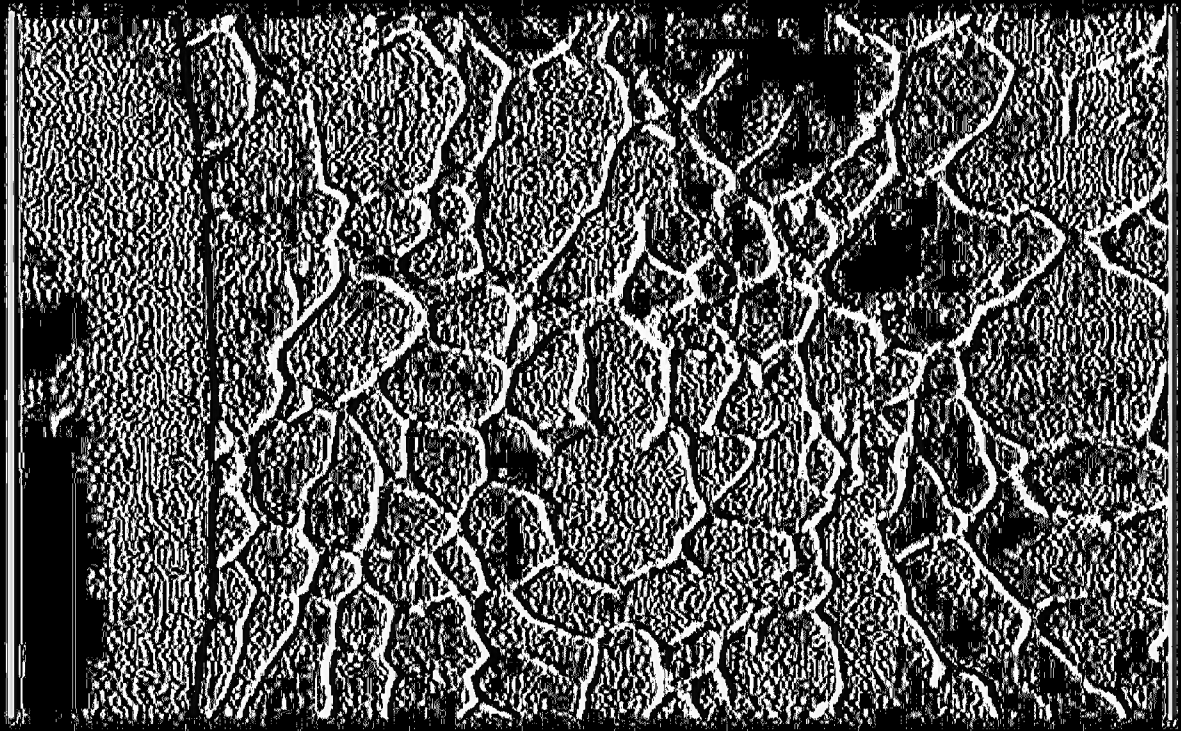




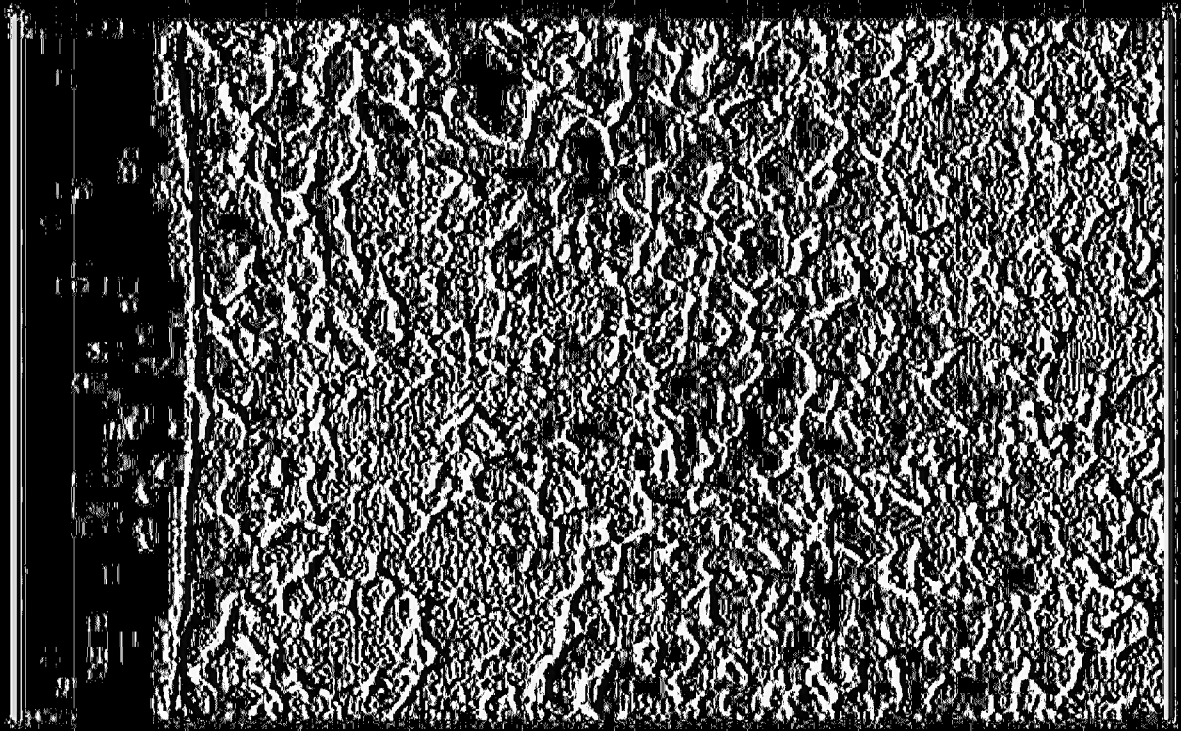
(圖3)



(圖4)



(E) [5A]



(F) [5B]