

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6100334号
(P6100334)

(45) 発行日 平成29年3月22日(2017.3.22)

(24) 登録日 平成29年3月3日(2017.3.3)

(51) Int.Cl. F I
CO4B 35/484 (2006.01) CO4B 35/484
CO3B 5/43 (2006.01) CO3B 5/43

請求項の数 18 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2015-157045 (P2015-157045)	(73) 特許権者	511104875
(22) 出願日	平成27年8月7日(2015.8.7)		サンゴバン サントル ド レシエルシ
(62) 分割の表示	特願2012-550552 (P2012-550552) の分割		ユ エ デテュド ユーロペアン
原出願日	平成23年1月28日(2011.1.28)		フランス国, 92400 クーベヴォワ,
(65) 公開番号	特開2016-690 (P2016-690A)		アヴェニュー ダルザス レ ミロワール
(43) 公開日	平成28年1月7日(2016.1.7)	(74) 代理人	100085545
審査請求日	平成27年9月3日(2015.9.3)		弁理士 松井 光夫
(31) 優先権主張番号	1050601	(72) 発明者	イサヴェル カボディ
(32) 優先日	平成22年1月28日(2010.1.28)		フランス国, 84300 カバイヨン, リ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	ミシエル ガウビル
			フランス国, 30133 レ アングル,
			リュ アラン フォールニエ 8
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高ジルコニア含有量を有する耐火製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化物に基づく重量百分率で前記酸化物の合計100%に対して、

$ZrO_2 + HfO_2$: 100%までの補完分、

$4.5\% < SiO_2 < 6.0\%$ 、

$Al_2O_3 < 0.80\%$ 、および

$0.3\% < B_2O_3 < 0.8\%$

を含み、かつ下記要件：

$Ta_2O_5 + Nb_2O_5 < 0.15\%$ 、

$Na_2O + K_2O < 0.04\%$ 、

$CaO + SrO + MgO + ZnO + BaO < 0.4\%$ 、

$SrO + MgO + ZnO + BaO < 0.05\%$ 、

$P_2O_5 < 0.05\%$ 、

$Fe_2O_3 + TiO_2 < 0.55\%$ 、

ZrO_2 、 HfO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 、 BaO 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 および TiO_2 以外である、他の酸化物種の合計含有量：< 1.5%、ただし $Y_2O_3 < 0.3\%$ 、

Al_2O_3 / B_2O_3 の重量含有量の比 A / B が 0.5 ~ 2.0 である、および

HfO_2 の含有量が 2% 未満である、

を満たす溶融鑄造耐火製品。

【請求項 2】

前記比 A / B が 1 . 5 未満である、請求項 1 に記載の製品。

【請求項 3】

$Nb_2O_5 + Ta_2O_5 < 0.10\%$ である、請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載の製品。

【請求項 4】

$Nb_2O_5 + Ta_2O_5 < 0.05\%$ である、請求項 3 に記載の製品。

【請求項 5】

SiO_2 の重量含有量が 4 . 8 % 超である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の製品

10

【請求項 6】

B_2O_3 の重量含有量が 0 . 80 % 未満である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の製品。

【請求項 7】

B_2O_3 の重量含有量が 0 . 55 % 未満である、請求項 6 に記載の製品。

【請求項 8】

Al_2O_3 の重量含有量が 0 . 70 % 未満である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の製品。

【請求項 9】

Al_2O_3 の重量含有量が 0 . 55 % 未満である、請求項 8 に記載の製品。

20

【請求項 10】

Y_2O_3 の重量含有量が 0 . 25 % 未満である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の製品。

【請求項 11】

鉄および / またはチタンの酸化物の重量含有量 $Fe_2O_3 + TiO_2$ が 0 . 4 % 未満であり、 P_2O_5 の重量含有量が 0 . 05 % 未満であり、カルシウムおよび / またはストロンチウムおよび / またはバリウムおよび / またはマグネシウムおよび / または亜鉛の酸化物の合計重量含有量 $CaO + SrO + BaO + MgO + ZnO$ が 0 . 3 % 未満であり、該他の酸化物種の合計重量含有量が 0 . 6 % 未満である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に

30

【請求項 12】

該他の酸化物種の合計重量含有量が 0 . 3 % 未満である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の製品。

【請求項 13】

前記酸化物に基づく重量百分率で、

$$92.0\% < ZrO_2 + HfO_2 < 95.0\%、$$

$$4.5\% < SiO_2 < 6.0\%、$$

$$Al_2O_3 < 0.55\%、および$$

$$0.35\% < B_2O_3 < 0.55\%$$

40

を含み、かつ下記要件：

$$Ta_2O_5 + Nb_2O_5 < 0.05\%、$$

$$Na_2O + K_2O < 0.04\%、$$

$$CaO + SrO + MgO + ZnO + BaO < 0.2\%、$$

ZrO_2 、 HfO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 、 BaO 以外の酸化物種：100 % までの補完分、および

Al_2O_3 / B_2O_3 の重量含有量の比 A / B が 0 . 6 ~ 1 . 2 である、を満たす、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の製品。

【請求項 14】

50

SiO_2 の含量が5.5%未満である、請求項1～13のいずれか一項に記載の製品。

【請求項15】

Al_2O_3 の重量含有量が0.50%未満である、請求項1～14のいずれか一項に記載の製品。

【請求項16】

前記比A/Bが1.1未満である、請求項1～15のいずれか一項に記載の製品。

【請求項17】

鉄および/またはチタンおよび/またはカルシウムおよび/またはストロンチウムおよび/またはバリウムおよび/またはマグネシウムおよび/または亜鉛および/またはリンの酸化物が不純物としてのみ存在する、請求項1～16のいずれか一項に記載の製品。

10

【請求項18】

溶解ガラスと接触する領域内に請求項1～17のいずれか一項に記載の製品を含むガラス溶解炉。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高ジルコニア含有量を有する新規の溶融鑄造耐火製品に関する。

【背景技術】

【0002】

耐火製品の中でも、ガラス溶解炉の構造用として周知の溶融鑄造製品と焼結製品が区別

20

される。

【0003】

焼結製品とは対照的に、溶融鑄造製品は、結晶粒を結合する粒間ガラス相を含むことが多い。したがって、焼結製品と溶融鑄造製品が提起する問題およびそれらを解決するために採用される技術的解決法は、一般に異なるものである。したがって、焼結製品を製造するために開発された組成物は、先験的にそのままの状態では、溶融鑄造製品を製造するために使用できず、その逆の場合も同様である。

【0004】

多くの場合電鑄製品と呼ばれる溶融鑄造製品は、電気アーク炉内で適切な原料の混合物を溶解させることによってかまたはこれらの製品に適したあらゆる他の技術により得られ

30

と呼ぶ。

【0005】

溶融鑄造製品の中でも、高ジルコニア含有量を有する、すなわち85重量%超のジルコニア(ZrO_2)を有する電鑄製品は、生産されたガラスを変色させることなく、かつ欠陥を発生させることなく、その非常に高い耐食性の品質がよく知られている。

【0006】

従来、高ジルコニア含有量を有する溶融鑄造製品は同様に、製品中に存在するジルコニアおよびシリカからのジルコンの形成を防止するため、酸化ナトリウム(Na_2O)を含

40

なる機械的応力を生成するため実際に有害である。

【0007】

Saint-Gobain SEFPROにより製造販売され、欧州特許第403387B号明細書により網羅されている製品ER-1195は、現在ガラス溶解炉において広く使用されている。その化学的組成は、約94%のジルコニア、4～5%のシリカ、約1%のアルミナ、0.3%の酸化ナトリウムそして0.05重量%未満の P_2O_5 を含む。それは、ガラス炉のために使用される高ジルコニア含有量を有する製品の代表的なものである。

【0008】

50

仏国特許第2701022号明細書には、0.05～1.0重量%の P_2O_5 と0.05～1.0重量%の酸化ホウ素 B_2O_3 を含む高ジルコニア含有量を有する熔融鑄造製品が記載されている。これらの製品は、高い電気抵抗率を有する。有利には、これにより、ガラスの電氣的溶解中の電力消費量を安定化することそして特に耐火製品内で短絡を発生させその急速な劣化をもたらすあらゆる問題を回避することが可能となる。実際、ガラスの電氣的溶解中、電流の一部が耐火製品を通過する。したがって、これらの耐火製品の抵抗率の増加により、それらの中を通過できる電流の量を低減させることが可能である。

【0009】

国際公開第2009027610号パンフレットには、6～12%のシリカ含有量について Nb_2O_5 および Ta_2O_5 から選択される少なくとも1つの酸化物の存在下で高い電気抵抗率を有する高ジルコニア含有量の熔融鑄造製品が記載されている。

10

【0010】

国際公開第2007099253号パンフレットには、 CrO_3 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 および WO_3 から選択される少なくとも1つの酸化物の存在下で高い電気抵抗率を有する高ジルコニア含有量の熔融鑄造製品が記載されている。これらの製品は、0.1～2.4%のアルミナ含有量に対して、1.5重量%未満の B_2O_3 を含む。

【0011】

国際公開第2005068393号パンフレットには、 BaO 、 SrO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 Na_2O および K_2O の含有量を最小限におさえながら高い電気抵抗率を有する高ジルコニア含有量の熔融鑄造製品が記載されている。これらの製品は、0.1重量%～1.2重量%の B_2O_3 と0.8%～2.5%のアルミナを含むが、 Al_2O_3/B_2O_3 比には注意を喚起していない。さらに、この文献内のいずれの実施例にも、0.85%未満のアルミナ含有量は含まれておらず、0.9%超のアルミナ含有量が好まれている。

20

【0012】

特開昭63-285173号公報には、6.5%未満のシリカ含有量について優れた電気抵抗率と亀裂耐性を有する高ジルコニア含有量の熔融鑄造製品が記載されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

非常に高品質のガラス、特にLCDタイプのフラットスクリーン用のガラスにおける最近の開発により、ガラス溶解炉の耐火製品に対する要求が高まっている。詳細には、ガラスによる腐食に対する耐性を有しながら、ドーパントを使用することなく、改善された電気抵抗率を伴う耐火製品に対するニーズが存在する。

30

【0014】

本発明は、このニーズを満たすことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

より詳細には、本発明は、酸化物に基づく重量百分率で酸化物の合計100%に対して

40

$ZrO_2 + HfO_2$: 100%までの補完分、

$4.5\% < SiO_2 < 6.0\%$ 、

$Al_2O_3 < 0.80\%$ 、および

$0.3\% < B_2O_3 < 0.8\%$

を含み、かつ下記要件：

$Ta_2O_5 + Nb_2O_5 < 0.15\%$ 、

$Na_2O + K_2O < 0.04\%$ 、

$CaO + SrO + MgO + ZnO + BaO < 0.4\%$ 、

$SrO + MgO + ZnO + BaO < 0.05\%$ 、

$P_2O_5 < 0.05\%$ 、

50

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 < 0.55\%$ 、
 ZrO_2 、 HfO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 、 BaO 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 および TiO_2 以外である、他の酸化物種の合計含有量： $< 1.5\%$ 、ただし $\text{Y}_2\text{O}_3 < 0.3\%$ 、
 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ の重量含有量の比 A / B が $0.5 \sim 2.0$ である、および
 HfO_2 の含有量が 2% 未満である、
 を満たす熔融鑄造耐火製品に関する。

【0016】

以下でわかるように、意外にも発明人らは、この組成により本発明に係る耐火製品は、たとえドーパント Ta_2O_5 および / または Nb_2O_5 の含有量が 0.15% 未満であっても、優れた電気抵抗率と優れた耐食性を有することができる、ということを見出した。

【0017】

本発明に係る耐火製品はさらに、以下の任意の特徴の1つ以上を含むことができる：

- $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ の重量含有量の比 A / B は、 1.75 以下、好ましくは 1.6 以下、好ましくは 1.5 未満、好ましくは 1.2 未満、 1.1 未満さらには 1.0 未満である。

- $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ の重量含有量の比 A / B は、 0.55 超、さらには 0.60 超である。

- $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ の重量含有量の比は 95.5% 未満、さらには 95.0% 未満、さらには 94.0% 未満、かつ / または 90.0% 超、または 91.0% 超、さらには 92.0% 超である。

- シリカ SiO_2 の重量含有量は、 4.6% 超、 4.8% 超、 4.9% 超、かつ / または 5.5% 未満である。

- Al_2O_3 の重量含有量は 0.2% 超、さらには 0.3% 超、さらには 0.35% 超である。

- アルミナ Al_2O_3 の重量含有量は 0.75% 未満、 0.70% 未満、 0.60% 未満、 0.55% 未満、さらには 0.50% 未満である。

- アルミナ Al_2O_3 は不純物としてのみ存在する。

- B_2O_3 の重量含有量は 0.35% 超、さらには 0.40% 超、さらには 0.45% 超である。

- B_2O_3 の重量含有量は 0.90% 未満、さらには 0.80% 未満、さらには 0.70% 未満、さらには 0.60% 未満、さらには 0.55% 未満である。

- $(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5)$ の合計重量含有量は 0.10% 未満、 0.05% 未満、さらには事実上ゼロである。

- $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ の重量含有量は、 0.04 未満である。

- 鉄および / またはチタンおよび / またはカルシウムおよび / またはストロンチウムおよび / またはバリウムおよび / またはマグネシウムおよび / または亜鉛および / またはリンの酸化物は、不純物としてのみ存在する。

- 鉄および / またはチタンの酸化物の重量含有量 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ は 0.4% 未満、好ましくは 0.3% 未満、好ましくは 0.2% 未満である。

- カルシウムおよび / またはストロンチウムおよび / またはバリウムおよび / またはマグネシウムおよび / または亜鉛の酸化物の重量含有量は 0.2% 未満、好ましくは 0.1% 未満である。

- カルシウムおよび / またはストロンチウムおよび / またはバリウムおよび / またはマグネシウムおよび / または亜鉛の酸化物の合計重量含有量 $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{MgO} + \text{ZnO}$ は 0.3% 未満、好ましくは 0.2% 未満、 0.1% 未満、 0.05% 未満である。

- 「他の酸化物種」の合計重量含有量は 1.0% 未満、 0.6% 未満、 0.5% 未満、さらには 0.3% 未満である。

10

20

30

40

50

- 「他の酸化物種」は、不純物のみで構成され、「他の酸化物種」の合計重量含有量は、0.6%未満、0.5%未満、さらには0.3%未満である。
- 「他の酸化物種」の一部を成す酸化イットリウム Y_2O_3 の重量含有量は0.25%未満である。
- $SnO_2 + CuO$ の重量含有量は0.05%未満である。

【0018】

特定の一実施形態によると、本発明は、酸化物に基づく重量百分率で、

$$92.0\% < ZrO_2 + \underline{HfO_2} < 95.0\%$$

$$4.5\% < SiO_2 < 6.0\%$$

$$Al_2O_3 < 0.55\%$$

$$0.35\% < B_2O_3 < 0.55\%$$

$$Ta_2O_5 + Nb_2O_5 < 0.05\%$$

$$Na_2O + K_2O < 0.04\%$$

$$CaO + SrO + MgO + ZnO + BaO < 0.2\%$$

(ZrO_2 、 $\underline{HfO_2}$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO および BaO 以外の)他の酸化物種；100%までの補完分、

を含み、 Al_2O_3 / B_2O_3 の重量含有量の比 A / B が0.6~1.2である、熔融鋳造耐火製品を提供する。

【0019】

好ましくは、他の酸化物種は、2.5%未満、2.0%未満、1.5%未満、1.0%未満、0.5%未満、さらには0.3%未満を占める。

【0020】

本発明は同様に、本発明に係る耐火製品の製造方法であって、

- a) 原料を混合して出発投入物を形成するステップと；
 - b) 溶解材料が得られるまで前記出発投入物を溶解させるステップと；
 - c) 冷却により前記溶解材料を鋳造・固化して、耐火製品を得るステップと；
- を含む方法であって、前記原料は前記耐火製品が本発明に係るものとなるように選択されることを特徴とする方法にも関する。

【0021】

好ましくは、含有量を最少とすることが必要とされる酸化物、とりわけ ZrO_2 、 SiO_2 、 B_2O_3 、またはこれらの酸化物の前駆物質は、計画的にかつ系統的に添加される。好ましくは、他の酸化物の供給源中のこれらの酸化物の含有量は(この供給源においてこれらの酸化物が従来不純物とみなされている場合)考慮に入れられる。

【0022】

好ましくは、冷却ステップは、一時間あたり20 未満の速度、好ましくは、一時間あたり約10 の速度で実施されるように制御される。

【0023】

本発明は同様に、特に溶解ガラスと接触するように意図されている領域において、本発明に係る耐火製品、または本発明に係る方法によって製造されたまたは製造可能である耐火製品を含むガラス溶解炉にも関する。本発明に係る炉内では、耐火製品は有利には、それが1200 超の温度で溶解ガラスと接触し得る、溶解とりわけ電気溶解によってガラスを製造するための槽の一部を形成することができる。

【0024】

定義

酸化物の重量含有量とは、業界で一般的な慣例にしたがって、最も安定した酸化物の形で表現された対応する化学元素の各々についての合計含有量を意味する。したがって、これには、上述の元素の亜酸化物そして任意的に窒化物、オキシ窒化物、炭化物、オキシ炭化物、炭窒化物さらには上述の元素の金属種が含まれる。

【0025】

10

20

30

40

50

「溶解材料」とは、その形状を保つために容器内に収納する必要のある液体質量である。それは、幾分か固体粒子を含み得るが、その量は前記質量を構造化できるには不十分なものである。

【0026】

「不純物」とは、原料と共に非意図的にかつ必然的に導入されたかまたはそれらとの反応から結果として生じる不可避的構成成分を意味する。不純物は必要な構成成分ではなく、単に許容されるものである。例えば、鉄、チタン、バナジウムおよびクロムの酸化物、窒化物、オキシ窒化物、炭化物、オキシ炭化物、炭窒化物および金属種の群の中に含まれる化合物は、不純物である。

【0027】

「ドーパント」は、ここでは Ta_2O_5 および/または Nb_2O_5 構成成分を意味する。

【0028】

別段の指定のないかぎり、記述され請求されている製品中の酸化物の含有量は全て、酸化物に基づく重量百分率である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

本発明に係る溶融鑄造製品においては、高いジルコニア ZrO_2 含有量により、生産されたガラスの変色なく、かつ前記ガラスの品質を損うことなく高い耐食性要件を満たすことが可能になっている。

【0030】

溶解によって得られた製品においては、 HfO_2 は ZrO_2 から化学的に解離され得ない。したがって、このような製品の化学的組成において、 $ZrO_2 + HfO_2$ はこれら2つの酸化物の合計含有量を表わす。しかしながら、本発明によると、 HfO_2 は、出発投入物中に意図的に添加されない。したがって HfO_2 は、微量の酸化ハフニウムのみを表わし、この酸化物は、ジルコニア供給源中に一般的に2%未満の含有量で天然に必ず存在する。したがって、明確さを期して、ジルコニアおよび微量の酸化ハフニウムの含有量を、 $ZrO_2 + HfO_2$ または ZrO_2 によって、あるいは「ジルコニア含有量」のいずれかによって表示することができる。

【0031】

本発明に係る製品中の酸化ハフニウム HfO_2 の含有量は、5%未満、一般に2%未満である。

【0032】

シリカ SiO_2 の存在は、とりわけ、可逆的同素変態中すなわち単斜相から正方相への遷移中のジルコニアの体積変化に有効に対応できる粒間ガラス相の形成を可能にする。

【0033】

しかしながら、高い耐食性を得るためにはシリカの添加を制限しなければならない。その上、シリカ含有量が過度に高い場合、石（製品の凝集損失の結果としてもたらされる耐火製品の断片）の脱離を介してガラス内に欠陥をひき起こすと考えられ、これは、応用時における不良な性質であるとみなされる。

【0034】

アルミナの存在は、安定したガラス相の形成を促進し、金型内の製品の鑄造性を改善する。過度の含有量は、ガラス相に不安定性（結晶形成）を導き、これは、特に酸化ホウ素の存在下で、実現可能性に対し不利な効果を及ぼす。したがって、アルミナの重量含有量は制限された状態にとどめなくてはならない。

【0035】

Al_2O_3 / B_2O_3 の重量含有量の比 A / B が2.0以下となる割合で B_2O_3 の重量含有量が存在することにより、電気抵抗率を増大させることが可能となる。

【0036】

酸化物 Na_2O および K_2O は、電気抵抗率に対して不利な影響を及ぼす。したがって

10

20

30

40

50

結晶粒からなる。ジルコニアは、重量百分率で80%超、90%超、99%超またはおおよそ100%まで単斜晶系であり得る。ガラス相は、このガラス相に基づいた重量百分率で、50%超、さらには70%超のシリカ、5%~20%の B_2O_3 そして1%~20%のアルミナを含むことができる。シリカ、 B_2O_3 およびアルミナは、ガラス相の重量の95%超、97%超、さらにはおおよそ100%を占めることができる。

【0049】

出発投入物の組成により、本発明に係る製品のものに準じた組成を有する製品を得ることができるということを条件として、ガラス溶解炉における利用分野のために意図されたジルコニアに基づいた熔融製品を製造する従来の任意の方法を使用することができる。

【実施例】

【0050】

本発明を例示する目的で、以下の非限定的実施例を示す。

【0051】

これらの実施例においては、以下の原料を使用した：

- 主として、重量平均で98.5%の $ZrO_2 + HfO_2$ 、0.2%の SiO_2 および0.02%の Na_2O を含むジルコニア、
- 33%のシリカのジルコンサンド、
- 99%超の純度の酸化ホウ素。

【0052】

従来のアーク炉溶解プロセスにより原料を溶解させ、その後溶解材料を鋳込んで220 mm x 450 mm x 150 mmの寸法を有するブロックを得た。

【0053】

実施例1はSaint-Gobain SEFPROにより市販されている製品ER1195に対応し、基準を構成する。

【0054】

得られた全ての製品について、結晶学的解析は、70%超のシリカを典型的に有するガラス相でとり囲まれた単斜晶系ジルコニアの結晶を明らかにしている。ジルコニアを除き全てのシリカならびに他の酸化物種がガラス相内にある。

【0055】

得られた製品の化学分析が表1に示されている。これは、重量百分率で示された平均的な包括化学分析(average overall chemical analysis)である。

【0056】

下表1では、*はその実施例が本発明以外のものであることを示しており、空欄は、0.05重量%以下の含有量に対応している。

【0057】

直径30 mm高さ30 mmの製品の筒形棒を、生産したブロックのさまざまな実施例から抽出した。これらの棒を、それぞれ電気抵抗率「R1500」および「R1600」を測定するため、それぞれ1500 または1600 で100 Hertzの周波数で、1ボルトの電位差に付した。

【0058】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

(酸化物に基づく百分率としての)重量組成								
	ZrO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	B ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	A/B	R1500 (Ω.cm)	R1600 (Ω.cm)
1*	100%までの 補完分	4.0		1.20	0.3		70	
2*		4.5	0.40	0.80		2.0	110	80
3*		4.1	0.40	0.61		1.5	107	81
4		5.0	0.52	0.50		1.0	142	123
5		5.1	0.52	0.40		0.8	160	132

10

【0059】

結果は、試験された本発明の製品が、ドーパン (Ta₂O₅ + Nb₂O₅) が不在であるにもかかわらず、注目に値する電気抵抗率を有することを示している。詳細には、発明力ある全ての実施例が、製品 ER 1195 (実施例 1) のものよりもはるかに優れた性能を示している。

【0060】

実施例で 2* と 3* を比較すると、シリカ含有量が 4.5% 以下である場合、2.0 ~ 1.5 の比 A / B の減少がプラスの効果を一切及ぼさないことがわかる。

20

【0061】

反対に、実施例 3* と 4* を比較すると、4.1% ~ 5.0% のシリカ含有量の増加を伴う 1.5 ~ 1.0 の間の比 A / B の減少が、極めてプラスの効果を及ぼすことがわかる。

【0062】

実施例 3* は同様に、過度に低いシリカ含有量が性能を制限することも示している。

【0063】

実施例 4 と 5 を比較すると、1.0 ~ 0.8 への比 A / B の減少のプラスの効果がわかる。

【0064】

最後に、測定値は、本発明の製品の溶解ガラスに対する耐食性が、基準例 1* のものと等価であることを示した。

30

【0065】

当然のことながら、本発明は実施例中の実施形態に限定されるわけではなく、これらは例示を目的として示されたものである。

フロントページの続き

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特表2009-527454(JP,A)
特開2009-155150(JP,A)
特開昭62-059576(JP,A)
米国特許第04705763(US,A)
特開平08-048573(JP,A)
特開2008-007358(JP,A)
特開2004-099441(JP,A)
特表2007-517754(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0249481(US,A1)
国際公開第2005/068393(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/00-35/84