

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5703023号
(P5703023)

(45) 発行日 平成27年4月15日 (2015. 4. 15)

(24) 登録日 平成27年2月27日 (2015. 2. 27)

(51) Int. Cl. F I
CO4B 35/16 (2006.01) CO4B 35/16 Z NMB
CO3B 5/43 (2006.01) CO3B 5/43

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-532057 (P2010-532057)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成20年10月30日 (2008.10.30)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2011-502100 (P2011-502100A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成23年1月20日 (2011.1.20)		31 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/012337		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02009/058345	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成21年5月7日 (2009.5.7)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成23年10月31日 (2011.10.31)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	11/981,097		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成19年10月31日 (2007.10.31)	(72) 発明者	ルウ, ヤンシア
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
			70 ペインテッド ポスト フィールド
			ビュー ドライブ 124
		審査官	國方 恭子
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低クリープ性の耐火セラミックおよび製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジルコン粉末を焼結助剤と接触させる工程を有してなる、セラミック組成物の製造方法であって、

前記焼結助剤が、チタニウム含有化合物、鉄含有化合物、またはそれらの組合せのうち少なくとも1つを含み、かつ、液体、1 nm ~ 1000 nmの平均粒径を有する複数の懸濁粒子を含有するゾル、またはそれらの組合せの形態であることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記焼結助剤が、10 nm ~ 200 nmの平均粒径を有する複数の懸濁ナノ粒子を含有するゾルを含んでなることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記ジルコン粉末が 0.1 μm ~ 150 μmの粒径範囲を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

最終的なセラミック組成物が焼結の際に 0.01 重量% ~ 2 重量%の前記焼結助剤を含有する量で、前記焼結助剤が含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

接触後に、前記ジルコン粉末が、前記焼結助剤で実質的に均一にコーティングされることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載のセラミック組成物を用いてセラミック体を製造する方法であって、

前記ジルコン粉末を前記焼結助剤と接触させた後、該接触したジルコン粉末および焼結助剤を所望の形状に成形する工程、および、該所望の形状を、セラミック体を形成するのに十分な時間および温度で焼成する工程を有してなり、

前記成形が、押出成形法、等方加圧法、スリップキャスト法、またはそれらの組合せのうち少なくとも 1 つを含む、セラミック体を製造する方法。

【請求項 7】

前記所望の形状がアイソパイプであることを特徴とする請求項 6 項記載の方法。

10

【請求項 8】

前記焼成が、前記所望の形状を 1400 ~ 1650 の温度で 1 ~ 48 時間加熱することを含むことを特徴とする請求項 6 または 7 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本願は、その内容を信頼し、その全体を参照することにより本明細書に援用する、2007年10月31日に出願した米国特許出願第11/981,097号の優先権の利益を主張する。

20

【技術分野】

【0002】

本発明は、耐火セラミック材料、およびフュージョン法による板ガラスの製造におけるこれら材料の使用に関する。

【背景技術】

【0003】

フュージョン法は、板ガラスの生産に用いる基本技術の1つであり、例えばフロート法およびスロットドロ法などの別の方法で生産した板ガラスと比較して、優れた平坦性と滑らかさを有する表面を備えた板ガラスを生産することができる。結果として、フュージョン法は、液晶ディスプレイ(LCD)などの発光ディスプレイの製造に使用するガラス基板の生産に有利な用途を見出した。

30

【0004】

フュージョン法、特にオーバーフロー・ダウンドローフュージョン法は、アイソパイプとして知られる、耐火物で形成される、回収トラフに溶融ガラスを提供する供給パイプを含む。溶融ガラスは、オーバーフロー・ダウンドローフュージョン法の間、供給パイプからトラフへと通過し、その後、トラフの上端から両側に溢れ出て、下方に、次いでアイソパイプの外表面に沿って内側に流れる、2枚のガラスシートを形成する。2枚のシートはアイソパイプの底部または根元で合流し、そこで単一のシートへと融合する。次にこの単一のシートを、シートが根元から離れる速度で、シートの厚さを調節するドロ装置に供給する。ドロ装置は、単一のシートが冷却されて装置と接触する以前に硬化するように、根元の十分下流に配置される。

40

【0005】

最終的な板ガラスの外表面は、本方法のいずれの過程においても、アイソパイプの外表面のいずれの部分にも接触しない。むしろ、これらの表面は周囲雰囲気にはしか触れることはない。最終的なシートを形成する2枚のーフシートの内面はアイソパイプと接触するが、それらの内面はアイソパイプの根元で融合し、したがって、最終的なシートの物体中に埋もれる。このように、最終的なシートの外表面の優れた特性が達成される。

【0006】

ガラス成形工程の間のアイソパイプの寸法安定性は、製造工程ならびに製造された板ガラスの特性の全般的成功に影響を与えうる。オーバーフロー・ダウンドローフュージョン

50

法では、アイソパイプは約1000の温度を被ることが可能である。これらの温度に曝露する間、アイソパイプはそれ自体の重量、アイソパイプ内に含まれる溶融ガラスおよびその側面を溢れ出る溶融ガラスの重量、およびドロースされたままの溶融ガラスを通じてアイソパイプに戻される少なくとも幾らかの張力を支えなければならない。

【0007】

商業的要素および市場要素は、発光ディスプレイの大きさの継続的増大、およびそれによって板ガラスの大きさの継続的増大を必要としている。生産されるべき板ガラスの幅に応じて、アイソパイプは、約15.24m(約50フィート)以上の非支持長を有しうる。

【0008】

これらの要求の厳しい条件に耐えるため、アイソパイプは、通常、耐火材料の平衡に(isostatically)加圧されたブロックから製造される(よって「アイソパイプ」と称される)。特に、平衡に加圧されたジルコン耐火物は、フュージョン法用のアイソパイプを形成するために用いられている。従来のジルコン耐火物は、 ZrO_2 および SiO_2 、または同等に $ZrSiO_4$ および粉末化した焼結助剤から構成される。これらの高性能の材料を用いても、アイソパイプ材料はクリープを生じ、それらの耐用年数を制限する寸法変化を引き起こす結果となりうる。特に、アイソパイプは、パイプの非支持長の中央が支持外端の高さ未満に下がる、たるみを示す。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、従来のアイソパイプに関する寸法安定性および他の欠点、および板ガラスの製造方法の解決に向けて取り組むことが必要とされている。これらの必要性および他の必要性は、本発明の組成物および方法によって満たされる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、例えばオーバーフロー・ダウンドローフュージョン法などの板ガラスの製造に使用することができる、低クリープ性の耐火セラミック材料、具体的には、使用の間のたるみを抑制するように設計されたアイソパイプに関する。本発明は、新規耐火セラミック組成物およびその製造方法の使用を通じて、上述の問題の少なくとも一部に対処するものである。

【0011】

第1の態様では、本発明は、ジルコン粉末を焼結助剤に接触させる工程を有してなる、セラミック組成物の製造方法を提供し、ここで前記焼結助剤は液体、ゾル、またはそれらの組合せの形態である。

【0012】

第2の態様では、本発明は、ジルコンおよび焼結助剤の混合物を提供し、ここで前記焼結助剤は液体、ゾル、またはそれらの組合せの形態である。

【0013】

第3の態様では、本発明は、上述の方法および混合物から形成される物品を提供する。

【0014】

本発明のさらなる態様および利点は、一部には、詳細な説明、図面、および添付の特許請求の範囲に記載され、一部には、詳細な説明から導かれるか、あるいは本発明の実施によって知ることができよう。下記に説明する利点は、特に添付の特許請求の範囲で指摘する要素および組合せを用いることにより、理解および達成されよう。前述の概要および後述の詳細な説明の両方は、典型であって、本発明を開示するように制限するものではないものと理解されるべきである。

【0015】

本明細書に取り込まれ、その一部を構成する添付の図面は、本発明のある態様を説明と共に例証し、限定されることなく本発明の原理を説明する役割をするものである。図面中

10

20

30

40

50

、同様の数字は同一の要素を表す。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の1つの態様に従った、板ガラスを作製するオーバーフロー・ダウンドローフュージョン法に使用するためのアイソパイプの代表的な構成を例証する概略図。

【図2】本発明のさまざまな態様に従った、(A)焼結助剤の不存在下でイソプロピル・アルコールから、および(B)チタン酸イソプロピル溶液から、それぞれ調製した2種類のジルコン粉末サンプルの比較写真。

【図3】本発明のさまざまな態様に従った、(A)焼結助剤の不存在下、および(B)焼結助剤の存在下で調製した、等方加圧されたジルコン・バーの顕微鏡写真。

【図4】本発明のさまざまな態様に従った、 TiO_2 の単層コーティングを示すジルコンの結晶粒界の顕微鏡写真。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、以下の詳細な説明、図面、実施例、および特許請求の範囲、および前述および後述の説明を参照することにより、さらに容易に理解することができる。しかしながら、本組成物、物品、装置、および方法を開示および説明する前に、本発明は、他に特記しない限り、開示する特定の組成物、物品、装置、および方法に制限されず、当然ながら変化しうるものと理解されるべきである。本明細書で用いられる専門用語は、特定の態様を説明する目的のものであって、制限することは意図されていないことも理解されるべきである。

【0018】

本発明の以下の説明は、現在知られている態様における本発明の可能な教示として提供される。このため、関連分野における熟練者は、本発明の有益な結果を得つつ、本明細書に記載される本発明のさまざまな態様に多くの変更をなすうることを認識し、理解するであろう。本発明の所望の利益の幾つかは、他の特性を使用することなく、本発明の特性の幾つかを選択することによって得ることができることもまた、明白であろう。したがって、当業者は、本発明への多くの変更および適合が可能であり、ある特定の状況では望ましくさえあり、本発明の一部であることを認識するであろう。よって、以下の説明は、本発明の原理の例証として提供され、それらを限定するものではない。

【0019】

開示する方法および組成物に使用することができる、それらと組み合わせて使用することができる、それらの調製に使用することができる、またはそれらの製品である、材料、化合物、組成物、および要素について開示する。これらおよび他の材料が本明細書に開示され、これらの材料の組合せ、サブセット、相互作用、群などが開示されるが、さまざまな個々のそれぞれ、および集合的組合せについての具体的な言及およびこれらの化合物の置換について、はっきりと開示されていない場合であっても、それぞれが明確に意図され、本明細書に開示されているものと理解されたい。よって、置換基の種類A、B、C、ならびに置換基の種類D、E、Fと、組合せ態様の例A-Dとが開示されている場合、それぞれが、個別に、および集合的に意図されている。つまり、この例では、A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E、およびC-Fの各組合せが、具体的に意図されており、A、BおよびC；D、EおよびF；ならびにA-Dの組合せ例の開示から派生して開示されているとみなされるべきである。同様に、これらのサブセットまたは組合せも具体的に意図され、開示されている。よって、例えば、A-E、B-F、およびC-Eの下位群が具体的に意図されており、A、BおよびC；D、EおよびF；ならびにA-Dの組合せ例の開示から派生して開示されているとみなされるべきである。この概念は、限定はしないが、組成物の任意の成分および開示する組成物の製造および使用方法における工程を含む、本明細書の開示の全ての態様に適用される。よって、行われうるさまざまな追加の工程が存在する場合、これら追加の工程のそれぞれは、開示される方法の任意の特定の態様または態様の組合せを用いて実施することができ、このような組合せのそれぞ

れが具体的に意図されており、開示されているとみなされるべきである。

【0020】

本明細書および添付の特許請求の範囲では、多くの用語についての言及は、次の意味を有するものと定義されるである：

「随意的な」または「随意的に」は、実質的に開示される事象または状況が生じても生じなくてもよく、その説明は、事象または状況が生じる場合、および生じない場合の両方を含むことを意味する。例えば「随意的な成分」という語句は、その成分が存在しても存在しなくてもよく、その説明は、その成分を含む本発明の態様と、除外する態様の両方を含むことを意味する。

【0021】

本明細書では、範囲は「約」1つの特定の値から、および/または「約」別の特定の値までとして表すことができる。このような範囲が示される場合、別の態様には、1つの特定の値から、及び/または別の特定の値までが含まれる。同様に、値が先行詞「約」を用いて近似値として表される場合、その特定の値は別の態様を形成することが理解されよう。さらには、各範囲の終点は、他の終点と関連して、また、他の終点とは独立して、意味をなすことも理解されよう。

【0022】

本明細書では、成分の「重量%」または「重量パーセント」または「重量によるパーセント」とは、そうでないことが明記されない限り、%として表される成分を含む組成物の総重量に基づいている。

【0023】

本明細書では「アイソパイプ」という用語は、板ガラスを生産するフュージョン法に用いられる任意のシート形成送達システムのことをいい、ここで送達システムの少なくとも一部は、送達システムを作り上げる成分の形状または数に関係なく、熔融直前にガラスと接触する。

【0024】

本明細書では「孔隙」という用語は、耐火材料の粒子内および/または粒子間の空間または空洞のことをいう。「孔隙」という用語は、さまざまな大きさの空間および/または空洞を説明することを意図しているが、材料内の原子間空間を説明することは意図していない。

【0025】

先に簡潔に述べたように、本発明は、例えば板ガラスの製造におけるアイソパイプとして有用でありうる、改善されたセラミック組成物および耐火セラミック体を製造する方法を提供する。本発明のアイソパイプは、板ガラスの製造に用いられる従来のアイソパイプを上回る、促進された寸法安定性および寿命を有しうる。

【0026】

本発明の組成物、耐火物、および方法を、ジルコン組成物、アイソパイプ、および板ガラスの製造に関して以下に説明するが、同一または同様の組成物および方法は、例えばアルミナおよびジルコニア含有セラミックなどの他のセラミック組成物、および寸法安定性の耐火材料が必要とされる用途に使用できることが理解されるべきである。したがって、本発明は、限定されるように解釈されるべきではない。

【0027】

図面を参照すると、図1は、例えば、オーバーフロー・ダウンドローフュージョン法などの板ガラスの製造に用いる典型的なアイソパイプの概略図を例証している。従来のアイソパイプおよび板ガラスの製造システムは、熔融ガラスを、アイソパイプとして知られる耐火物13で形成される回収トラフ11に供給する、供給パイプ9を備えている。動作の間に、熔融ガラスは供給パイプからトラフへと流れうるが、ここで熔融ガラスはトラフの上端の両側から溢れて下方に流れ、その後、アイソパイプの外面に沿って内向きに流れて、2枚のガラスのシートを形成しうる。2枚のシートはアイソパイプの底部または根元15で合流し、ここでそれらは単一のシートへと融合しうる。次に単一のシートは、シート

10

20

30

40

50

が根元から離れる速度を調整し、それによってシートの厚さを調整する、ドロワー装置に供給される（矢印17で示す）。ドロワー装置は、形成される板ガラスが装置に接触する前に、十分に冷却され、硬化するように、典型的には根元の下流に位置する。

【0028】

本明細書に記載するようなジルコン・アイソパイプは、予備成形された市販のジルコン材料（Ferro Corporation社（米国ニューヨーク州ペンヤン所在）製）から構成されうる。予備成形されたジルコン材料は粒径によってクラス化することができ、1つ以上のクラスを混合して、アイソパイプの形成に有用なジルコンを生産することができる。1つ以上の従来のジルコン材料は、アイソパイプなどの所望の形状に成形し、焼成し、多結晶の耐火セラミック体を生産することができる。これらの耐火セラミック体の形成における課題は、クリープに対して耐性の密な構造を達成することである。本明細書ではクリープとは、応力を軽減するために材料が移動または変形する傾向のことをいう。このような変形は、例えば高温において、材料の降伏力または極限強さ未満の応力レベルへの長時間の曝露の結果として生じうる。例えばアイソパイプなどの耐火材料のクリープ率の低下は、使用の間のたるみを減じる結果となりうる。クリープ率は、粒界および/または三重点に位置する大量の孔隙を有するものなど、低密度または高い粒界濃度の耐火材料において増大しうる。

10

【0029】

クリープは、ナバロ・ヘリング（Nabarro-Herring）クリープ（粒子内にバルク拡散させる応力）および/またはコブル（Cobble）クリープ（粒界の拡散）など、さまざまな形態で生じうる。理論に縛られることは望まないが、ナバロ・ヘリングクリープは、粒子内の孔隙の濃度および大きさに関係しうる。粒子内の孔隙の濃度および/または大きさの減少はクリープ抵抗の増大を生じうる。同様に、コブル・クリープは、多結晶の材料の粒界に沿って生じる大量輸送現象に関係しうるが、粒子サイズにさらに敏感であるのみならず、粒子サイズに対して逆方向にも関係しうる。従来のジルコンの耐火セラミックは、大きい粒子サイズを有するジルコン材料を含み、粒界を最小化し、それによってコブル・クリープを最小化する。大きい粒子サイズを有するジルコン材料の使用はコブル・クリープの影響を低減することができるが、同時に、焼結および/または緻密化の困難性の理由から、耐火物内の孔隙の濃度およびサイズを増大させる結果となりうる。

20

【0030】

従来のアイソパイプは、典型的には約0.1 μm ~ 約150 μmの粒径範囲を有するジルコン材料を使用して調製され、その構造内に多くの孔隙を含みうる。

30

【0031】

本発明は、ジルコン粉末と焼結助剤を包含する新規のセラミック組成物の製造方法を提供し、ここで焼結助剤は液体、ナノ粒子ゾル、またはそれらの組合せの形態である。理論に縛られることは望まないが、液体および/またはナノ粒子ゾルの焼結助剤の使用は、粉末化したジルコン粒子における焼結助剤の分散の改善および/またはコーティングの促進をすることができる。これらの分散の改善は、例えば低い粒界濃度を有するが、均一な微細構造、低い粒界濃度、高い粒界強度、および低クリープ率を有する、セラミック物品または耐火セラミック体を提供できる。

40

【0032】

焼結助剤

本発明の焼結助剤は、セラミック組成物における焼結助剤としての使用に適した任意の材料でありうる。さまざまな態様では、焼結助剤は、液体、ナノ粒子ゾル、またはそれらの組合せの形態でありうる。1つの態様では、焼結助剤は液体の形態でありうる。特定の態様では、焼結助剤は液体の形態であり、ここで溶質は、実質的にまたは完全に溶媒に溶解されており、ここで液体は溶けていない固体を全くまたは実質的に全く含まない。液体の焼結助剤は、溶媒に溶解した、または実質的に溶解した個々の焼結助剤を1種類以上含みうる。1つの態様では、液体の焼結助剤は1つ以上の溶媒に溶解した単一の焼結助剤を含む。別の態様では、焼結助剤は1つ以上の溶媒に溶解した、2種類の個々の焼結助剤を

50

含む。

【0033】

別の態様では、焼結助剤はナノ粒子ゾルなどのゾルの形態である。本明細書では「ゾル」とは、液体中の複数の粒子の懸濁液のことを称することを意図している。該ゾルにおける粒子のいずれの1つまたは複数においても、大きさ、組成、および濃度はさまざまでありうる。該ゾルはまた、1種類以上の液体に懸濁した1種類以上の個々の焼結助剤材料をも含む。1つの態様では、焼結助剤は約1～約1000nmの平均粒径を有する懸濁した粒子を含むゾルであり、例えば、約1、2、3、5、7、9、10、20、25、30、40、50、60、80、100、150、200、250、300、400、500、650、750、800、900、または1000nmである。他の態様では、焼結助剤は約1nm～約200nmの粒径を有する懸濁した粒子を含むナノ粒子ゾルであり、例えば、約1、2、3、5、7、9、10、20、25、30、40、50、60、80、100、150、または200nmである；約10nm～約200nmであり、例えば、約10、20、25、30、40、50、60、80、100、150、または200nmである；あるいは約20nm～約80nmであり、例えば、約20、25、30、40、50、60、または80nmである。特定の態様では、焼結助剤は約50nmの平均粒径を有する懸濁した粒子を含むナノ粒子ゾルである。これらのゾルを形成するための1種類以上の液体に懸濁したいずれの1つ以上の個々の焼結助剤材料の粒径も、分布特性を有して差し支えなく、所定の焼結助剤材料内の特定の粒径分布はさまざまであってもよいことに留意されたい。

10

20

【0034】

他の態様では、本発明の焼結助剤は1種類以上の液体の焼結助剤材料と1種類以上のナノ粒子ゾルの焼結助剤材料との組合せを含む。

【0035】

本発明の焼結助剤は、随意的に、例えば結合剤、安定剤、分散剤、および/または界面活性剤などの他の成分を含む。随意的な成分が存在する場合には、それらには、セラミックおよび焼結助剤材料に適合する任意の材料が含まれうる。1つの態様では、焼結助剤は、例えばゾルにおける粒子の懸濁の維持を補助することができる分散剤を含む。

【0036】

さまざまな態様では、個々の焼結助剤材料は、液体、ナノ粒子ゾル、またはそれらの組合せの形態であることを条件として、従来の焼結助剤または従来にはない焼結助剤でありうる。さまざまな態様では、個々の焼結助剤は、チタニウム含有化合物、カルシウム含有化合物、鉄含有化合物、またはそれらの組合せを含む。他の態様では、個々の焼結助剤は、例えば、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化鉄、またはそれらの組合せなどの酸化物である。特定の態様では、個々の焼結助剤は二酸化チタンである。別の特定の態様では、個々の焼結助剤は酸化鉄である。

30

【0037】

個々の焼結助剤は、液体、ナノ粒子ゾル、またはそれらの組合せの形態であることを条件として、従来の焼結助剤または従来にはない焼結助剤の前駆体でありうる。1つの態様では、個々の焼結助剤は、例えばイソプロピル・アルコール中のチタン酸イソプロピル($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)などの二酸化チタン前駆体である。別の態様では、個々の焼結助剤は、例えば、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(PH_2O_2)_3$ 、またはそれらの組合せなどの酸化カルシウム前駆体である。さらに別の態様では、個々の焼結助剤は、例えば、 $Y(OH)_3$ 、 $Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$ 、またはそれらの組合せなどの酸化イットリウム前駆体である。

40

【0038】

本発明の焼結助剤は、セラミック組成物の調製における使用に適した任意の液体を含む。1つの態様では、焼結助剤は、その中に配置された個々の焼結助剤のすべてまたは実質的にすべてを溶解することができる液体を含む。別の態様では、焼結助剤は、本明細書に記載のものなどの1種類以上のナノ粒子材料を懸濁してゾルを形成する液体を含む。

50

焼結助剤の液体は、例えば、ジルコン粉末の表面を湿らせる、個々の焼結助剤材料および/またはそれらの前駆体を溶解する、あるいはナノ粒子の焼結助剤材料の懸濁を維持するなど、同一および/または異なる機能を果たすことができる1種類以上の個別の液体を含みうる。1つの態様では、焼結助剤は水を含む。別の態様では、焼結助剤は、例えばイソプロピル・アルコールなどのアルコールを含む。さらに別の態様では、焼結助剤は水とイソプロピル・アルコールの混合液を含む。

【0039】

本発明の焼結助剤は、例えば、セラミック粒子の焼結の改善、粒界の強化、またはそれらの組合せなど、セラミック組成物に1つ以上の利益を提供することができる。いずれの焼結助剤材料も、本明細書に記載される利益のうちの1つ以上を提供することができる。個々の焼結助剤材料の特定の利益およびその程度は互いに他のものと違っていても差し支えなく、1つ以上の個々の焼結助剤材料を、特定の用途のための利益の、バランスの取れた、または適合した組合せを提供するために選択することができる。例えば、二酸化チタンの焼結助剤材料および/またはそれらの前駆体は、ジルコン材料のための焼結および/または粒界を強化する機能を果たすことができる。あるいは、酸化鉄の焼結材料は、セラミック組成物の焼結の改善を提供することができる。焼結助剤およびそれらの前駆体は市販されている。当業者は、本発明の方法と共に使用するための適切な液体および/またはゾル焼結助剤を容易に選択することができる。

【0040】

セラミック組成物

本発明のセラミック組成物は、ジルコン粉末および本明細書に記載される任意の1種類以上の焼結助剤を含みうる。本発明のジルコン粉末は、例えば、セラミック組成物、耐火セラミック体、および/または、アイソパイプなどの焼成セラミック体の調製における使用に適した任意のジルコン材料でありうる。ジルコン粉末は、少なくとも約95重量%のジルコン($ZrSiO_4$)および随意的に他の助剤および/または不純物を含みうる。1つの態様では、焼結助剤は、例えば、セラミック組成物でできたアイソパイプと接触するガラス製品に悪影響を与える化学種を含まないか、または実質的に含まない。これらの悪影響を与える化学種としては、例えば、 Cl^{-1} 、 F^{-1} 、 P^{-1} 、 N^{-5} 、 S^{-2} 、 Na^{+} 、 K^{+} などのイオン、またはそれらの組合せを含みうる。好ましい態様では、ジルコン粉末は $ZrSiO_4$ のみを含む。ジルコン材料は製造してもよく、あるいは市販品を購入することもできる(Ferro Corporation社(米国ニューヨーク州ペンヤン所在))。

【0041】

さまざまな態様では、セラミック組成物は、約90重量%~約99.99重量%の $ZrSiO_4$ 、例えば、約90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、99.5、99.8、99.9、99.95、または99.99重量%の $ZrSiO_4$ を含みうる。他の態様では、セラミック組成物は、約90重量%未満の $ZrSiO_4$ または約99.99重量%を超える $ZrSiO_4$ を含みうる。

【0042】

特定のジルコン粉末の平均粒径、メジアン粒径(D_{50})、および粒径分布はさまざまであって差し支えなく、本発明は、特定の粒径または分布に限定されることを意図していない。1つの態様では、ジルコン粉末は、約 $2\mu m$ ~約 $20\mu m$ 、例えば、約2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、12、14、16、18、19、または $20\mu m$ の D_{50} ；または約 $3\mu m$ ~約 $10\mu m$ 、例えば、約3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、または $10\mu m$ の D_{50} を有する。別の態様では、ジルコン粉末は、約 $0.3\mu m$ の D_{10} および約 $30\mu m$ の D_{90} を有する幅広い粒径分布を有する。このようなジルコン粉末は、大きい平均粒径、低い粒界濃度を有することが可能であって、焼成したジルコン・セラミック物品におけるコブル・クリープを低減させることができる。

【0043】

10

20

30

40

50

本発明のセラミック組成物は、本明細書に記載される1種類以上の焼結助剤を、任意の適切な量で含みうる。セラミック組成物における焼結助剤の具体的な濃度は、例えば焼成したセラミック物品の、例えば意図される用途および所望の特性に応じて変わりうる。さまざまな態様では、セラミック組成物は、1種類以上の焼結助剤を、固形物に基づいて、約0.01重量%～約1重量%、例えば、約0.01、0.02、0.03、0.05、0.08、0.10、0.12、0.14、0.16、0.18、0.20、0.24、0.28、0.30、0.35、0.4、0.45、0.5、0.6、0.8、0.9、または1.0重量%含みうる；または約0.01重量%～約0.5重量%、例えば、約0.01、0.02、0.03、0.05、0.08、0.10、0.12、0.14、0.16、0.18、0.20、0.24、0.28、0.30、0.35、0.4、0.45、または0.5重量%含みうる。他の態様では、セラミック組成物は、1種類以上の焼結助剤を、0.01重量%未満で、または0.5重量%を超えて含みうる。本発明の液体および/またはゾル焼結助剤は、とりわけジルコン粉末粒子を伝統的な粉末化焼結助剤よりも効率的にコーティングおよび/または分散することができ、したがって、従来の方法および材料と比較して焼結助剤の濃度を低減することができる。約1重量%を超える量の焼結助剤もセラミック組成物に用いることができるが、そのような濃度は、さまざまな用途において、不純物として作用しうる、および/または、軟らかいセラミック物品を生じる結果となりうる。好ましい態様では、焼成したセラミック物品の所望の特性を提供するために必要な量の焼結助剤のみがセラミック組成物に存在する。

【0044】

特定の態様では、セラミック組成物は、例えばチタン含有前駆体など、約0.5重量%の二酸化チタンの焼結助剤を含みうる。別の特定の態様では、セラミック組成物は約0.05重量%の酸化鉄の焼結助剤を含みうる。

【0045】

ジルコンのアイソパイブ固形物の調製

本発明のセラミック組成物は、さまざまな態様において、ジルコン粉末を液体および/またはゾル焼結助剤と接触および/または混合することにより調製されうる。他の態様では、同一または異なる粒径分布を有する1つ以上のジルコン粉末を、1種類以上の液体および/またはゾル焼結助剤と接触させることができる。ジルコン粉末と焼結助剤を混合する方法はさまざまであってよく、焼結助剤をジルコン粉末上にコーティングおよび/または実質的に均一に分散させることができる任意の適切な方法でありうる。1つの態様では、接触方法は、焼結助剤を均一に分散してジルコン粉末粒子のそれぞれの表面にコーティングを提供する。別の態様では、接触方法は、ボールミル粉碎の工程を含んでもよく、ここでジルコン粉末は液体またはゾル焼結助剤でコーティングされる。

【0046】

他の態様では、接触方法は、噴霧乾燥工程をさらに含みうる。例えば噴霧乾燥法によって形成された本発明のセラミック組成物は、従来のジルコン材料と比較して改善された分散を示しうる。1つの態様では、本発明の方法に従って噴霧乾燥法から調製されたセラミック組成物は、目に見える凝集物を示さない。図2Aおよび2Bは、それぞれ、焼結助剤不存在下および液体焼結助剤の存在下で調製されたセラミックジルコン粉末を示している。焼結助剤の存在下、噴霧乾燥工程から調製されたサンプルは、目立った凝集物を示さなかった。

【0047】

噴霧乾燥法で調製されたセラミック組成物はまた、コーティングされていない従来のジルコン粉末と比較して、増大した表面積を示しうる。特定の態様では、チタン酸イソプロピルの焼結助剤と接触した、および/またはチタン酸イソプロピルでコーティングしたジルコン粉末の窒素表面積(BET)は、 $2.09 \text{ m}^2/\text{g}$ から $2.63 \text{ m}^2/\text{g}$ に増大した。

【0048】

所望の形状の形成

10

20

30

40

50

ジルコン粉末、ならびに液体および/またはゾル焼結助剤の得られる混合物を、アイソパイプの形状など、任意の所望の形状の未焼成体に成形することができる。本明細書では、未焼成体とは、成形されているが、焼成されていないセラミック材料を含む。成形工程としては、耐火セラミック産業で知られているものを含む、任意の適切な成形技術が挙げられる。成形工程には、押出成形法、等方圧加圧法、スリップキャスト法、またはそれらの組合せが含まれる。1つの態様では、成形工程は押出成形法であり、組成物はアイソパイプ・バーの形状に押出成形される。別の態様では、予備的に焼成された組成物を等方加圧して、所望の形状を提供しうる。予備的に焼成された組成物は、タッピングおよび/または真空工程に供され、周囲条件において高度の圧粉を達成し、次に約124100 kPa (約18,000 psi) で約0.5~約5分間、平衡に加圧されて差し支えない。

10

【0049】

その後、耐火物は、当技術分野で既知の技術または将来開発されるであろう改良技術に従って調製されうる。耐火物を焼成して、助剤前駆体を少なくともある程度純粋な、または実質的に純粋な酸化物に転換し、組成物中のジルコンを少なくともある程度焼結することができる。焼成工程は、成形された未焼成体を、安定な耐火セラミック体を形成するのに十分な時間および温度で加熱する工程を含みうる。1つの態様では、焼成工程は、成形された未焼成体を、電気炉において、約1400~約1580の温度で約1~約48時間加熱する工程を含みうる。別の態様では、焼成工程は、成形された未焼成体を、電気炉において約1550~約1650の温度で約2~約24時間加熱する工程を含みうる。耐火セラミックのための焼成技術は周知であり、当業者は本発明の耐火セラミック組成物のための適切な焼成工程を容易に選択および実施することが可能であろう。

20

【0050】

焼成した耐火セラミック体

これらの組成物から生産するセラミック物品は、コーティングしていないジルコン粉末から調製された比較物品と比べて、約10%~約30%を超えるタック密度、およびコーティングしていないジルコン粉末から調製された比較物品と比べて20%を上回る機械的強度を示しうる。加えて、これらの物品は、従来のジルコン・アイソパイプ材料よりも優れた約50%以上の低下を表す、約 1×10^{-6} / 時間未満のクリープ率を示すことができる。図3Aおよび3Bは、焼結助剤の不存在下、および本発明に従って調製されたTiO₂焼結助剤の存在下で調製された等方加圧されたジルコン・セラミック物品の部分を表す、走査電子顕微鏡写真である。図4は、ジルコン粒子上のTiO₂の単一のコーティング層を例証する本発明のさまざまな態様に従って調製された等方加圧されたジルコン・セラミック物品の高分解能顕微鏡写真である。

30

【0051】

本発明の幾つかの態様を、添付の図面において例証し、詳細な説明に記載してきたが、本発明は開示される態様に限定されず、添付の特許請求の範囲に記載され、定義される本発明の精神から逸脱することなく、多くの再配置、変更、および置換が可能であることが理解されるべきである。

【実施例】

40

【0052】

本発明の原理をさらに例証するため、以下の実施例を記載し、当業者に、特許請求の範囲に記載する物品、装置、および方法についての製造および評価の方法の完全な開示および説明を提供する。それらは単純に本発明の典型であり、本発明者らが彼らの発明とみなす範囲を制限することは意図されていない。数字(例えば、量、温度など)に関しては、正確性を確保するために努力してきた;しかしながら、幾らかの誤差および偏差を考慮すべきである。他に示唆しない限り、温度は であるか、または周囲温度であり、圧力は大気圧またはその近くである。製品の質および性能を最適化するために使用することができる工程条件には、多くの変形および組合せが存在する。これら工程条件の最適化には、合理的かつ日常的な実験のみが必要とされるであろう。

50

【 0 0 5 3 】

実施例 1 - ジルコンのアイソパイプ・バーの調製

第 1 の実施例では、下記表 1 に示すジルコン組成物からセラミック物品を調製した。形成の前に、粉末体積のさらなる減少が生じなくなるまで、メス・シリンダー中の粉末を 3 ~ 5 分間、軽く叩くことによって、各ジルコン組成物のタップ密度を測定した。次に粉末を 1 2 4 1 0 0 k P a (1 8 , 0 0 0 p s i) で 3 0 ~ 6 0 秒間、等方加圧した。1 6 0 0 で 2 4 時間焼成することによってジルコン・セラミックを調製した。ジルコンのアイソ・バー (iso-bars) (3 m m x 5 m m x 1 6 0 m m のバー) 上で幾何学的密度を測定した。次に、周囲条件で、4 点破壊応力 (M O R) 試験によって機械的強度を測定した。クリープ率もまた、1 0 0 0 p s i の負荷を用いて 1 1 8 0 で測定し、材料のクリープの第 2 段階 (クリープ安定段階) を示した。

【表 1】

表 1 添加物の有無とジルコンの特性

サンプル	タップ密度 (g/cm ³)	幾何学的密度 (g/cm ³)	MOR (psi)	クリープ率 (10 ⁻⁶ /時間)	コーティング	コメント
A	1.89	3.859	17,650	1.78	なし	乾燥混合物
B	2.00	3.837	18,350	1.74	なし	噴霧乾燥形態のH ₂ O
C	2.22	3.924	18,184	1.26	なし	噴霧乾燥形態のIPA
D	2.38	4.101	21,924	0.73	あり	TiO ₂ /IPA使用 噴霧乾燥形態のIPA
E	2.33	3.987	18,151	0.42	あり	TiO ₂ /H ₂ O使用 噴霧乾燥形態のH ₂ O

【 0 0 5 4 】

上記表 1 に示す各サンプルのジルコン粉末は、7 μ m の D₅₀ を有していた (E ミル化した 7 μ m のジルコン) 。サンプル A 、 B 、および C は助剤を含まないが、サンプル D および E は 0 . 4 重量 % の T i O₂ 助剤を含んだ。サンプル A は、ジルコン粉末の乾燥混合物から調製し、等方加圧した。サンプル B および C は、 (B) 水、または (C) イソプロピル・アルコール (I P A) のいずれかに分散したジルコンを噴霧乾燥することによって、調製した。サンプル D は、チタン酸イソプロピルを I P A と混合することにより調製し、水性 T i O₂ ナノ粒子ゾルを使用するサンプル E は、本発明のさまざまな態様に従って調製した。

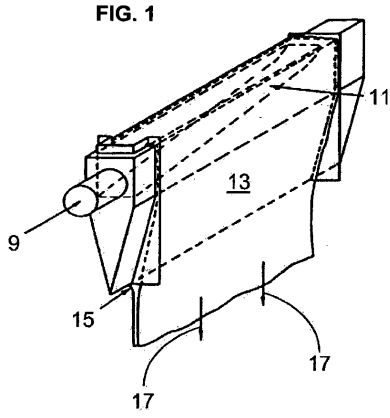
【 0 0 5 5 】

例えばサンプル A からサンプル B への、タップ密度における改善は、噴霧乾燥工程によるものでありうる。さらには、サンプル B および C からサンプル D および E への、例えば 密度および / または M O R の増大における差異の原因は、助剤の使用に起因しうる。さらに重要なことに、サンプル D のクリープ率は、従来のジルコン材料 (例えばサンプル A) のクリープ率の約 4 1 % であった。

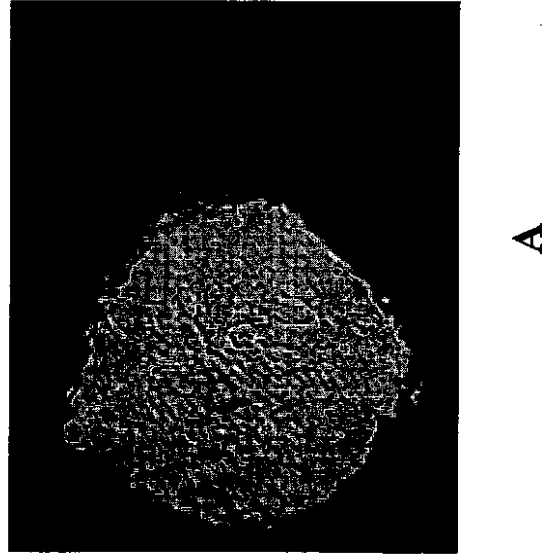
【 0 0 5 6 】

本明細書に記載の組成物、物品、装置、および方法には、さまざまな変更および変形を行うことができる。本明細書に記載の組成物、物品、装置、および方法の他の態様は、本明細書の考慮、および本明細書に開示する組成物、物品、装置、および方法の実施から明らかになるであろう。本明細書および実施例は、典型とみなされることが意図されている。

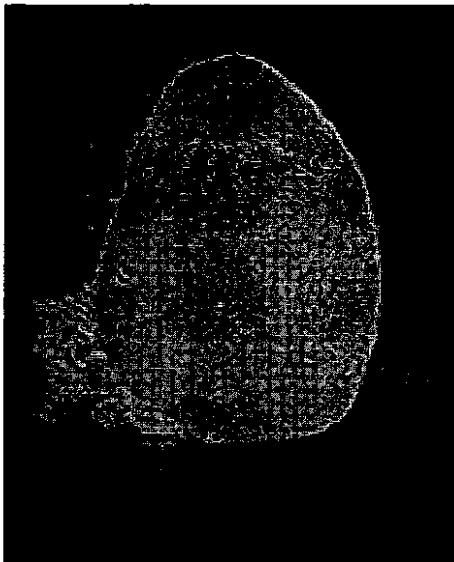
【 図 1 】



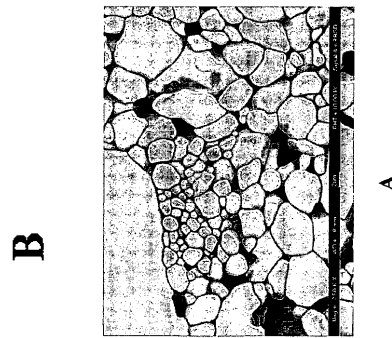
【 図 2 A 】



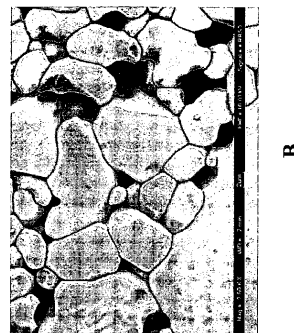
【 図 2 B 】



【 図 3 A 】



【 図 3 B 】



【 図 4 】



FIG. 4

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-200295(JP,A)
特開昭64-076976(JP,A)
特開昭59-164673(JP,A)
国際公開第2009/054951(WO,A1)
国際公開第2008/136968(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/16
C03B 5/43