(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0166456
(43) 공개일자 2024년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/488 (2006.01) *C04B 35/657* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/4885 (2013.01)
C04B 35/657 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7021697
(22) 출원일자(국제) 2023년03월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/009390
(87) 국제공개번호 WO 2023/182007
국제공개일자 2023년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-050192 2022년03월25일 일본(JP)

(71) 출원인
산고반.티에무 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 고지마치 3초메 7반지 산고반빌딩
(72) 발명자
아카마츠 하야토
일본국 도쿄도 치요다구 고지마치 3초메 7반지 산고반.티에무 가부시키가이샤 나이
아베 고야
일본국 도쿄도 치요다구 고지마치 3초메 7반지 산고반.티에무 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

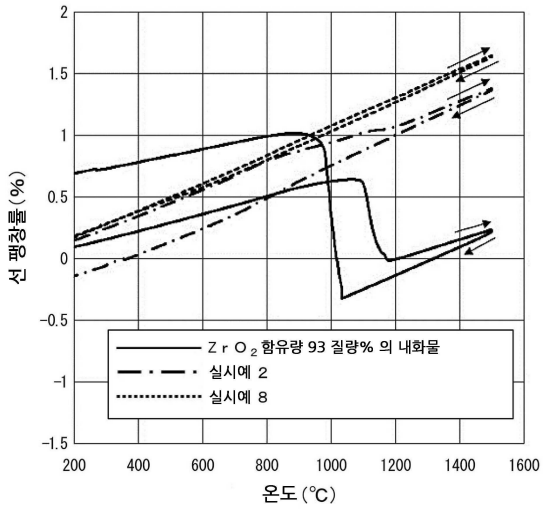
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **고지르코니아 전기 용융 주조 내화물**

(57) 요 약

본 발명의 목적은, 내화물끼리의 접촉부에 있어서 목지의 개방을 억제하고, 지르콘 결정의 생성을 억제하며, 지르콘 결정이 생성되어도 잔존 체적 팽창률이 극단적으로 커지지 않고, 유리로부터의 내식성이 높은 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물을 제공하는 것으로, 화학 성분으로서, ZrO_2 와 HfO_2 의 합계가 80 질량% 를 초과 92 질량% 이하, Al_2O_3 이 0.2 ~ 3.0 질량%, SiO_2 가 1.5 ~ 10 질량%, Na_2O 가 0.05 ~ 2.0 질량%, K_2O 가 1.0 질량% 이하, B_2O_3 이 0 ~ 1.5 질량%, Y_2O_3 이 4.0 질량% 를 초과 9.0 질량% 이하, MgO 와 CaO 의 합계가 0.02 ~ 0.4 질량%, CaO 가 0.01 질량% 이상, Fe_2O_3 과 TiO_2 의 합계가 0.5 질량% 이하, P_2O_5 의 함유량이 0.04 질량% 이하인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 2235/3201 (2013.01)
C04B 2235/3206 (2013.01)
C04B 2235/3208 (2013.01)
C04B 2235/3217 (2013.01)
C04B 2235/3225 (2013.01)
C04B 2235/3244 (2018.01)
C04B 2235/3272 (2013.01)
C04B 2235/3409 (2013.01)
C04B 2235/3418 (2024.08)

(72) 발명자
스기야마 히로시
일본국 도쿄도 치요다구 고지마치 3초메 7반지 산고반.티에무 가부시키가이샤 나이
하시모토 이타루
일본국 도쿄도 치요다구 고지마치 3초메 7반지 산고반.티에무 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학 성분으로서,

ZrO_2 와 HfO_2 의 합계가 80 질량% 를 초과 92 질량% 이하,

Al_2O_3 이 0.2 ~ 3.0 질량%,

SiO_2 가 1.5 ~ 10 질량%,

Na_2O 가 0.05 ~ 2.0 질량%,

K_2O 가 1.0 질량% 이하,

B_2O_3 이 0 ~ 1.5 질량%,

Y_2O_3 이 4.0 질량% 를 초과 9.0 질량% 이하,

MgO 와 CaO 의 합계가 0.02 ~ 0.4 질량%,

CaO 가 0.01 질량% 이상,

Fe_2O_3 과 TiO_2 의 합계가 0.5 질량% 이하,

P_2O_5 의 함유량이 0.04 질량% 이하인, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

화학 성분으로서,

ZrO_2 와 HfO_2 의 합계가 80 질량% 를 초과 92 질량% 이하,

Al_2O_3 이 0.4 ~ 2.5 질량%,

SiO_2 가 1.5 ~ 7.0 질량%,

Na_2O 가 0.3 ~ 1.8 질량%,

K_2O 가 1.0 질량% 이하,

B_2O_3 이 0 ~ 1.0 질량%,

Y_2O_3 이 4.0 질량% 를 초과 7.5 질량% 이하,

MgO 와 CaO 의 합계가 0.02 ~ 0.4 질량%,

CaO 가 0.01 질량% 이상,

Fe_2O_3 과 TiO_2 의 합계가 0.5 질량% 이하,

P_2O_5 의 함유량이 0.04 질량% 이하인, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

Y_2O_3 의 질량 함유량이 4.5 ~ 7.5 질량% 인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

Y_2O_3 의 질량 함유량이 4.5 질량% 를 초과 6.0 질량% 이하인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

SiO_2 의 질량 함유량이 4.0 ~ 6.5 질량% 인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

Al_2O_3 의 질량 함유량이 0.5 ~ 1.2 질량% 인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

Na_2O 의 질량 함유량이 0.5 ~ 1.2 질량% 인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

B_2O_3 의 질량 함유량이 0.01 ~ 0.6 질량% 인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

200 ℃ 에서 1500 ℃ 까지의 승온 과정에 있어서, 상기 내화물의 팽창률이 최대가 되는 온도가, 1300 ℃ ~ 1500 ℃ 에 존재하는, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

1500 ℃ 에서부터의 냉각 과정에서, ZrO_2 결정이 정방정에서 단사정으로 변태하지 않고 수축하는, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

유리 용융 가마용인, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 유리 용융 가마로의 사용에 적절한 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유리 용융 가마용 내화물로서, 전기 용융 주조 내화물 (이하,「내화물」이라고 짧게 기재하는 경우도 있다) 이,

종래부터 다용되고 있다.

[0003] 전기 용융 주조 내화물이란, 알루미나, 실리카, 지르코니아 등의 주요 성분과 소다나 붕산 등의 미량 성분을 소정량 혼합한 원료를 전기 아크로 내에서 용융하고, 그 용융물을 내화성의 주형에 주조하고, 주형과 함께 어닐재 중에서 냉각시키고, 주형 형상으로 고화시킴으로써 제조되는, 치밀하고 또한 용융 유리에 대한 내식성이 매우 우수한 내화물이다.

[0004] 전기 용융 주조 내화물은 용융물을 주형에 주조하는 공정을 거쳐 제작되기 때문에, 결정립자 사이를 소결시키고, 결합하여 제작되는 소결 내화물과는 제조 방법이 상이하고, 또, 소결 내화물의 기술적인 개발 수단 및 방법, 해결 수단 및 방법은, 전기 용융 주조 내화물에 사용할 수 없고, 그 반대의 경우도 동일하다.

[0005] 이와 같은 전기 용융 주조 내화물 중 하나로는, 일반적으로 ZrO_2 를 85 질량% 이상 포함하는, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물이 사용되고 있다.

[0006] 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은, 유리에 대한 용해도가 낮고, 또한, 융점이 높은 ZrO_2 가 주성분이고, ZrO_2 함유량이 높고, 조직이 치밀한 점에서, 모든 종류의 용융 유리에 대해 큰 내식성을 갖고 있다.

[0007] 또한, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은, 용융 유리와의 계면에 반응층을 만들지 않는다는 성질을 가지므로, 용융 유리 중에 스톤이나 코드와 같은 결함을 발생시키기 어렵다는 우수한 특징이 있다.

[0008] 그 때문에, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은, 고품질의 유리를 제조하는 데에 특히 적합한 내화물이다.

[0009] 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 광물 조직은, 그 대부분이 단사정의 ZrO_2 결정으로 차지되어 있고, 소량의 유리상이 이 ZrO_2 결정의 입계를 충전하는 형태로 구성되어 있다.

[0010] 이 소량의 유리상은, 유리 산업에서 사용되는 유리의 조성과 크고 상이하고, 매우 SiO_2 리치한 유리이며, 함유량이 높은 ZrO_2 와 동시에 용융되어, 주형에 주조한다는 공정을 거치기 때문에, 유리 산업의 기술적인 개발 수단 및 방법, 해결 수단 및 방법은, 전기 용융 주조 내화물에 사용할 수 없고, 그 반대의 경우도 동일하다.

[0011] 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 유리상은, 일반적으로, Al_2O_3, SiO_2, Na_2O, B_2O_3, P_2O_5 등의 산화물로 구성되어 있다.

[0012] 그리고, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 대부분을 차지하는 ZrO_2 결정은, 1000 ℃ (강온시) 부터 1150 ℃ (승온시) 부근에서 급격한 체적 변화를 수반하여 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태를 일으킨다.

[0013] 이 ZrO_2 결정의 변태에 수반하는 체적 변화로 발생하는 응력을, ZrO_2 결정립계를 충전하고 있는 유리상의 유동에 의해 완화시킴으로써, 제조시 및 승온시에 균열 (깨짐) 이 없는 ZrO_2 함유량이 93 ~ 94 질량% 인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물을 생산 레벨로 제조할 수 있게 되어, 판매되고 있다.

[0014] 그러나, 이 ZrO_2 결정의 1000 ℃ (강온시) 부터 1150 ℃ (승온시) 부근에서의 급격한 체적 변화를 수반하여 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태가, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물이 유리 산업에서 사용되었을 때에, 유리 용융 가마에 크게 영향을 미친다.

[0015] 요컨대, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은 승온시에 팽창해 가지만, ZrO_2 결정상 변태 온도역에서 단사정으로부터 정방정으로 변화하고, 이 때에 급격한 체적 수축을 수반한다. 그 후의 추가적인 승온에 수반하여 내화물은 팽창해 가지만, 유리 용융 가마의 조업 온도역에서는, 그 팽창은, ZrO_2 결정상 변태 온도역에 있어서의 단사정의 최대 팽창을 초과하는 경우는 없었다.

[0016] 그 때문에, 일반적인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물에서는, 조업 중인 유리 용융 가마에 있어서, 용융 유리와 접하는 최대 온도 (일반적으로는 1300 ℃ ~ 1700 ℃) 에 이르는 노 내측의 면과, 유리 용융 가마 외측의 대기 (또는 단열재) 에 접촉하고 있는 외부측의 면 사이에서 온도 분포가 발생하여, 이들 2 개의 면의 사이에서 최대 팽창을 갖는다.

[0017] 요컨대, 승온시에 ZrO_2 결정이 단사정에서 정방정으로의 결정상의 변태에 의해 수축하기 때문에, 용융 유리와 접하는 노 내측의 부위에서는, 내화물은, 최대 팽창보다 작은 팽창률을 갖는 것을 의미한다.

[0018] 용융 유리와 접하는 노 내측의 부위에 있어서, 내화물이 최대 팽창보다 작은 팽창률을 가지면, 내화물을 조합하여 사용하는 유리 용융 가마에서는, 이 내화물끼리의 접촉부인 "목지 (目地)"로 불리는 지점이, 약간 개방되게 된다.

[0019] 이 내화물끼리의 접촉부인 목지가 개방되어 있으면, 목지 부근에서의 유리의 유속이 변화하기 때문에, 내화물의 유리로부터의 침식이 가속된다.

[0020] 또, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은, 내화물 단체에서 가열, 또는, ZrO_2 결정의 1000 ℃ (강온시) 부터 1150 ℃ (승온시) 부근에서의 급격한 체적 변화를 수반하는 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태가 일어나는 온도역을 사이에 두고 열사이클을 받으면, 내화물의 유리상의 주성분인 실리카 (SiO_2) 와 지르코니아 (ZrO_2) 결정이 반응하여 지르콘 ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) 결정을 생성하는 경우가 있다.

[0021] 가열이나 열사이클을 받은 경우, 지르콘 결정은 ZrO_2 결정과 그 결정립계를 충전하고 있는 유리상의 계면 또는 유리상에 생성되므로, 지르콘 결정의 생성은 상대적으로 유리상의 감소로 연결된다. 또한, 지르콘 결정의 성장이나 증가에 의해, 유리상의 감소가 진행되면, ZrO_2 결정의 1000 ℃ 부터 1150 ℃ 부근의 급격한 체적 변화를 유리상이 흡수하기 어려워져, 내화물의 강도가 저하되고, 또한, 균열이 발생하기 쉬워진다.

[0022] 이 때, 균열 부분부터 선택적으로 침식되고, 또한, 침식이 진행되면 용융 유리 중에 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물을 구성하는 결정이 혼입되어, 유리의 품질 저하로 연결되는 경우가 있다.

[0023] 그 때문에, 유리 용융 가마의 조업에 있어서, 장기에 걸쳐 안정적인 조업을 실시하고, 또한, 안정적인 유리 품질을 유지하기 위해서는, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물 중에 생성되는 지르콘 결정을 억제하는 것이 매우 중요해진다.

[0024] 이와 같이, 내화물끼리의 접촉부인 "목지"로 불리는 지점에 있어서 목지의 개방을 억제하는 내화물은, 종래부터 내화물에 Y_2O_3 을 첨가하는 것에 의해 검토되고 있다.

[0025] 또, 지르콘 결정 생성을 억제하는 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은, 종래부터 검토되고 있다.

[0026] 특허문헌 1 에서는, 몰% 로 $89 \leq ZrO_2 \leq 99$, $1 \leq Y_2O_3 \leq 11$ 의 조성을 갖는 단결정 및 또는 다결정체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 용융 주조 지르코니아질 내열성 기계용 재료가 제안되어 있다.

[0027] 문헌 1 의 내화물에서는 SiO_2 를 함유하고 있지 않기 때문에 지르콘 결정을 생성시키지 않기는 하지만, SiO_2 를 함유하고 있지 않기 때문에, ZrO_2 결정의 단사정과 정방정의 변태시에 있어서의 급격한 체적 변화를 흡수할 수 없어, 산업상, 내화물을 양산하는 것이 곤란하였다.

[0028] 특허문헌 2 에서는, 안정화제로서 산화칼슘을 1 ~ 30 wt% 및 산화이트륨 혹은 산화이트륨을 포함하는 희토류 광물을 0.05 ~ 2 wt% 함유하는 것을 특징으로 하는 용융 지르코니아 내화 재료가 제안되어 있다.

[0029] 문헌 2 의 내화물에서는, SiO_2 를 함유하고 있지 않기 때문에 지르콘 결정을 생성시키지 않기는 하지만, SiO_2 를 함유하고 있지 않기 때문에, ZrO_2 결정의 단사정과 정방정의 변태시에 있어서의 급격한 체적 변화를 흡수할 수 없어, 산업상, 내화물을 양산하는 것이 곤란하였다.

[0030] 특허문헌 3 에서는, 85 % 를 초과하는 지르코니아 (ZrO_2) 를 포함하는 내화물 제품로서, 산화물 기준의 중량% 에 의해 : ZrO_2 > 92 %, SiO_2 : 2 ~ 8 %, Na_2O : 0.12 ~ 1 %, Al_2O_3 : 0.2 ~ 2 %, 0.5 % ≤ Y_2O_3 + CaO ≤ 2.6 % 를 포함하고, 단 Y_2O_3 : 0.3 ~ 2 % 이고, 또는 CaO : 0.5 ~ 1.93 % 인 것을 특징으로 하는 제품이 제안되어 있다.

[0031] 문헌 3 의 내화물에서는, 생산시에 균열이 발생하여, 생산 레벨로 제조하는 것이 곤란하였다. 하기에서 설명하는 바와 같이, 이것은, Y_2O_3 함유량이 비교적 낮기 때문이라고 생각된다.

[0032] 특허문헌 4 에서는, 산화물에 기초하는 중량% 로, 합계를 100 % 로 하여, ZrO_2 : 100 % 의 잔여, Hf_2O : < 5 %, SiO_2 : 2 % ~ 10 %, $0.9 < Y_2O_3 + CeO_2 + CaO + MgO \leq 4.0$ %, B_2O_3 : ≤ 4.5 %, B_2O_3 : ≥ $0.09 \times (Y_2O_3 + 1/3(CeO_2 + CaO + MgO)) \times SiO_2$, Al_2O_3 : 0.3 % ~ 2.0 %, $Na_2O + K_2O$: ≤ 0.5 %, P_2O_5 : <

0.05 %, Fe_2O_3 + TiO_2 : < 0.55 %, 그 밖의 종 : < 1.0 % 를 포함하고, 단 Y_2O_3 함유량이 0.5 % 이상이고, 또는 CeO_2 + CaO + MgO 의 함유량이 2 % 이상인, 용융되고 그리고 캐스트 성형된 내화물이 제안되어 있다.

[0033] 문헌 4 의 내화물에서는, 지르콘 결정 생성을 현저하게 촉진시키는 CaO, MgO 를 많이 함유하고 있고, 지르콘 결정 생성이 원인의 가열 후의 잔존 체적 팽창의 증가에 의해, 내화물에 균열을 발생시키는 원인이 되어 버려 내화물 조직의 강도 저하가 될 우려가 있었다.

[0034] 특허문헌 5 에서는, 산화물에 기초하는 중량 백분율로서, 또한 합계 100 % 에 대하여, ZrO_2 : 100 % 까지의 잔부, HfO_2 : < 5 %, SiO_2 : 2 % ~ 10 %, Y_2O_3 : 0.4 ~ 2.0 %, CaO : 4.0 % ~ 8.0 %, B_2O_3 + Na_2O + K_2O : 0.4 ~ 3.0 %, Al_2O_3 : 0.3 % ~ 2.0 %, P_2O_5 : < 0.05 %, Fe_2O_3 + TiO_2 : < 0.55 %, 그 밖의 종 : < 1.5 % 를 포함하는 용융 주조 내화물이 제안되어 있다.

[0035] 문헌 5 에서는 지르콘 결정 생성을 현저하게 촉진시키는 CaO 를 많이 함유하고 있고, 지르콘 결정 생성, 또, 아노사이트 결정 ($CaAl_2Si_2O_8$) 생성이 원인의 가열 후의 잔존 체적 팽창의 증가에 의해, 내화물에 균열을 발생시키는 원인이 되어 버려 내화물 조직의 강도 저하가 될 우려가 있었다.

[0036] 특허문헌 6 에서는, 산화물에 기초하는 중량% 로, 합계를 100 % 로 하여, ZrO_2 : 100 % 의 잔여, SiO_2 : 2 % ~ 10 %, 0.9 < Y_2O_3 + CeO_2 + CaO + MgO ≤ 4.0 %, B_2O_3 : ≤ 4.5 %, B_2O_3 : ≥0.09 × (Y_2O_3 + 1/3(CeO_2 + CaO + MgO)) × SiO_2, Al_2O_3 : 0.3 % ~ 2.0 %, 및 Y_2O_3 : ≥ 0.8 % 를 포함하고, 또한 하기의 요건 : HfO_2 : < 5 %, CeO_2 : < 0.7 %, MgO : < 0.7 %, CaO : < 0.7 %, Na_2O + K_2O : ≤ 0.5 %, P_2O_5 : < 0.05 %, Fe_2O_3 + TiO_2 : < 0.55 %, 및 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, 및 TiO_2 이외의 종의 각각의 양 : < 0.2 % 를 만족하는, 용융되고 그리고 캐스트 성형된 내화물이 제안되어 있다.

[0037] 문헌 6 의 내화물에서는, 생산시에 균열이 발생하고, 산업상, 내화물을 양산하는 것이 곤란하였다. 하기에서 설명하는 바와 같이, 이것은, Y_2O_3 함유량이 4 % 이하이기 때문이라고 생각된다.

[0038] 특허문헌 7 에서는, ZrO_2 를 85 ~ 95 중량%, Al_2O_3 을 0.4 ~ 2.5 중량%, SiO_2 를 3.5 ~ 10 중량%, Na_2O 와 K_2O 의 합계가 0.05 ~ 1 중량%, B_2O_3 이 0.04 중량% 를 초과 1 중량% 이하, P_2O_5 가 0.02 중량% 이하, MgO 가 0.05 중량% 이하, CaO 가 0.01 ~ 0.2 중량%, SrO 와 BaO 에 대해서는 단독으로 함유하는 경우에는 SrO 가 0.3 ~ 3 중량%, 혹은 BaO 가 0.5 중량% 를 초과 3 중량% 이하, 쌍방 함유하는 경우에는 SrO 가 0.3 중량% 이상이고 SrO 와 BaO 의 합계가 0.3 ~ 3 중량%, SnO_2 가 0.01 ~ 0.7 중량%, Fe_2O_3 과 TiO_2 의 합계가 0.3 중량% 이하로 하는 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물이 제안되어 있다.

[0039] 문헌 7 의 내화물은, Y_2O_3 의 함유량이 매우 낮기 때문에, 목지 개방을 억제할 수 없고, 목지부의 내식성이 불충분하였다.

[0040] 특허문헌 8 에서는, 산화물에 기초하는 질량 백분율로서, 또한 산화물의 합계 100 %에 대하여, ZrO_2 + HfO_2 : 100 % 까지의 잔부, 단 HfO_2 ≤ 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 %, Na_2O + K_2O : < 0.15 %, B_2O_3 : < 1.0 %, P_2O_5 : < 0.15 %, Fe_2O_3 + TiO_2 : < 0.55 %, ZrO_2, HfO_2, SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, B_2O_3, CaO, SrO, Y_2O_3, P_2O_5, Fe_2O_3, 및 TiO_2 이외의 산화물종 : < 1.5 % 를 포함하는 용융 주조된 내화 제품이 제안되어 있다.

[0041] 문헌 8 의 내화물은, 가끔 균열이 발생하여, 생산 레벨로 제조하는 것이 곤란하였다. 하기에서 설명하는 바와 같이, 이것은, Y_2O_3 함유량이 4 % 이하이기 때문이라고 생각된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0042] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소59-131585호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평4-42813호

(특허문헌 0003) 일본 공표특허공보 2005-526683호

(특허문헌 0004) 일본 공표특허공보 2013-514254호

(특허문헌 0005) 일본 공표특허공보 2015-506898호

(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2015-212223호

(특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2015-40144호

(특허문헌 0008) 일본 공표특허공보 2018-509363호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0043] 일반적으로 Y_2O_3 을 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물에 함유시키면, Y_2O_3 의 대부분이 ZrO_2 결정에 고용되고, 또한, 일부가 내화물의 유리상에 포함된다. 이 때에, Y_2O_3 의 ZrO_2 결정으로의 고용에 의해 일부가 정방정의 ZrO_2 가 되어 ZrO_2 결정의 특성이 변화한다. 즉, ZrO_2 결정의 1000 ℃ (강온시) 에서 1150 ℃ (승온시) 부근에서의 급격한 체적 변화를 수반한 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태 온도, 따라서 최대 팽창 온도를, 저온측으로 이행시킨다.

[0044] 한편, 상기 서술한 바와 같이, 조업시의 내화물에 있어서는, 유리 용융 가마에서 용융 유리와 접하는 노 내측의 면과 유리 용융 가마 외측의 대기 (또는 단열재) 에 접촉하고 있는 외부측의 사이에서 온도 분포가 발생하여, 일반적인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은, 이들 2 개의 면 사이에 최대 팽창을 갖는다. ZrO_2 결정의 변태 온도가 저온측으로 이행하면, 내화물의 최대 팽창이 유리 용융 가마의 외측의 대기 (또는 단열재) 에 접촉하고 있는 면의 방향으로 이동하고, 일반적인 내화물보다 저온에서 ZrO_2 결정이 정방정으로 변태되고, 그 후 팽창해 나가기 때문에, 유리 용융 가마의 용융 유리와 접하는 노 내측의 부위의 팽창은, 내화물의 최대 팽창과 동일하거나, 약간 작은 상태가 되어, 내화물끼리의 접촉부인 목지부가 폐쇄되거나 또는 목지부의 개방이 억제된다.

[0045] 그러나, ZrO_2 결정상의 변태 온도가 저온측으로 이행하면, 저온측에서는 유리상의 점성이 높고, 또한 저온측에서는, 유리상이 고화되는 온도역이기 때문에, ZrO_2 결정의 변태에 수반하는 체적 변화로 발생하는 응력을 유리상이 완화할 수 없어, 균열이 발생하기 쉬워져, 산업상, 내화물을 양산하는 것이 곤란해질 우려가 있다.

[0046] 또, ZrO_2 결정상의 변태 온도의 저온측으로의 이행의 정도가 커지면, 내화물 제조시에 ZrO_2 결정의 변태에 수반하는 체적 변화로 발생하는 응력을 보다 완화할 수 없게 되어, 균열의 발생도 촉진될 우려가 있다.

[0047] 따라서, Y_2O_3 함유량을 증가시켜 ZrO_2 결정상의 변태 온도의 저온측으로의 이행 정도를 크게 하고, 그에 따라 양호한 품질을 갖는 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물을 제조하는 것은, 곤란하다고 되어 왔다.

[0048] 또, ZrO_2 결정상의 변태 온도가 저온측으로 이행한 내화물을 유리 용융 가마에서 사용한 경우, 조업 중에 지르콘 결정이 생성되면, 상대적으로 유리상이 감소한 상태가 되고, 또한, 저온에서는 유리상의 점성이 높고, 또한, 저온측에서는, 유리상이 고화되기 때문에, 유리 용융 가마 조업시의 조업 온도 변화에 의한 열사이클이 발생하면, 일반적인 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물보다 ZrO_2 결정의 급격한 체적 변화를 흡수하기 어렵게 되어, 더욱 균열이 발생하기 쉬워질 우려가 있다.

[0049] 따라서, Y_2O_3 함유량을 비교적 증가시킨 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은, 유리 용융 가마에서 조업 온도 변화에 의한 열사이클이 발생하는 부분으로의 사용에는 적합하지 않다고 생각되고 있었다.

[0050] 또, Y_2O_3 함유량을 증가시키면, 상대적으로 ZrO_2 함유량이 저하된다. ZrO_2 함유량은 유리로부터의 내화물의

내식성에 크게 영향을 미치고, 내화물의 내식성은 ZrO_2 함유량에 비례하기 때문에, 상대적으로 ZrO_2 함유량이 낮은 내화물은 내식성이 불충분하게 되어 있었다.

[0051] 따라서, Y_2O_3 함유량을 증가시킨 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은, 유리 용융 가마에서 내식성이 불충분해지는 경우가 있다고 생각되고 있었다.

[0052] 이와 같은 배경에 있어서, 본 발명의 과제는, 개선된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물을 제공하는 것이고, 특히는, 산업상 양산이 용이하고, 내화물끼리의 접촉부인「목지」라고 불리는 지점에 있어서 목지의 개방을 억제하고, 또, 지르콘 결정의 생성을 억제하며, 지르콘 결정이 일부 생성되어도 잔존 체적 팽창률이 극단적으로 커지지 않고, 가열이나 열사이클을 받았을 때에 내화물에 균열이 발생하지 않고, 유리로부터의 내식성이 높은 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0053] 본 발명의 해결 수단을 예시하면, 하기의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물이다.

[0054] <양태 1>

[0055] 화학 성분으로서,

[0056] ZrO_2 와 HfO_2 의 합계가 80 질량% 를 초과 92 질량% 이하,

[0057] Al_2O_3 이 0.2 ~ 3.0 질량%,

[0058] SiO_2 가 1.5 ~ 10 질량%,

[0059] Na_2O 가 0.05 ~ 2.0 질량%,

[0060] K_2O 가 1.0 질량% 이하,

[0061] B_2O_3 이 0 ~ 1.5 질량%,

[0062] Y_2O_3 이 4.0 질량% 를 초과 9.0 질량% 이하,

[0063] MgO 와 CaO 의 합계가 0.02 ~ 0.4 질량%,

[0064] CaO 가 0.01 질량% 이상,

[0065] Fe_2O_3 과 TiO_2 의 합계가 0.5 질량% 이하,

[0066] P_2O_5 의 함유량이 0.04 질량% 이하인, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

[0067] <양태 2>

[0068] 화학 성분으로서,

[0069] ZrO_2 와 HfO_2 의 합계가 80 질량% 를 초과 92 질량% 이하,

[0070] Al_2O_3 이 0.4 ~ 2.5 질량%,

[0071] SiO_2 가 1.5 ~ 7.0 질량%,

[0072] Na_2O 가 0.3 ~ 1.8 질량%,

[0073] K_2O 가 1.0 질량% 이하,

[0074] B_2O_3 이 0 ~ 1.0 질량%,

[0075] Y_2O_3 이 4.0 질량% 를 초과 7.5 질량% 이하,

[0076] MgO 와 CaO 의 합계가 0.02 ~ 0.4 질량%,

[0077] CaO 가 0.01 질량% 이상,

[0078] Fe_2O_3 과 TiO_2 의 합계가 0.5 질량% 이하,

[0079] P_2O_5 의 함유량이 0.04 질량% 이하인, 양태 1 에 기재된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

[0080] <양태 3>

[0081] Y_2O_3 의 질량 함유량이 4.5 ~ 7.5 질량% 인 양태 1 또는 2 에 기재된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

[0082] <양태 4>

[0083] Y_2O_3 의 질량 함유량이 4.5 질량% 를 초과 6.0 질량% 이하인 양태 3 에 기재된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

[0084] <양태 5>

[0085] SiO_2 의 질량 함유량이 4.0 ~ 6.5 질량% 인 양태 1 ~ 4 중 어느 한 항에 기재된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

[0086] <양태 6>

[0087] Al_2O_3 의 질량 함유량이 0.5 ~ 1.2 질량% 인 양태 1 ~ 5 중 어느 한 항에 기재된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

[0088] <양태 7>

[0089] Na_2O 의 질량 함유량이 0.5 ~ 1.2 질량% 인 양태 1 ~ 6 중 어느 한 항에 기재된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

[0090] <양태 8>

[0091] B_2O_3 의 질량 함유량이 0.01 ~ 0.6 질량% 인 양태 1 ~ 7 중 어느 한 항에 기재된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

[0092] <양태 9>

[0093] 200 ℃ 에서 1500 ℃ 까지의 승온 과정에 있어서, 상기 내화물의 팽창률이 최대가 되는 온도가, 1300 ℃ ~ 1500 ℃ 에 존재하는, 양태 1 ~ 8 중 어느 한 항에 기재된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

[0094] <양태 10>

[0095] 1500 ℃ 에서부터의 냉각 과정에서, ZrO_2 결정이 정방정에서 단사정으로 변태하지 않고 수축하는, 양태 1 ~ 9 중 어느 한 항에 기재된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

[0096] <양태 11>

[0097] 유리 용융 가마용인, 양태 1 ~ 10 중 어느 한 항에 기재된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물.

발명의 효과

[0098] 본 발명에 의하면, 개선된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물을 제공할 수 있다. 특히, 산업상의 양산이 용이한 본 발명의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물을 유리 용융 가마에 사용하면, 내화물끼리의 접촉부에 있어서 목지의 개방을 억제하고, 또, 지르콘 결정의 생성을 억제하며, 지르콘 결정이 생성되어도 잔존 체적 팽창률이 극단적으로 커지지 않고, 내화물에 균열이 발생하지 않기 때문에, 유리에 대한 내식성이 높은 내화물을 제공할 수 있다. 따라서, 장기의 조업이 가능해져, 산업상 매우 유익하다.

도면의 간단한 설명

[0099] 도 1 은, 지르코니아 93 질량% (Y_2O_3 함유량 0.24 질량%) 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물 및 실시예 2, 8 에 관련된 열팽창률 측정의 도면이다.

도 2 는, 지르코니아 93 질량% (Y_2O_3 함유량 0.24 질량%) 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물 및 비교예 16 에 관련된 열팽창률 측정의 도면이다.

도 3 은, 내식성의 평가에 사용한 장치의 도면이다.

도 4 는, 내식성 평가 후의 샘플의 외관의 사진이다.

도 5A 는, 내식성 평가 후의 지르코니아 93 질량% (Y_2O_3 함유량 0.24 질량%) 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 내부 조직 사진이다.

도 5B 는, 내식성의 평가 후의 실시예 1 에 관련된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 내부 조직 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0100] 본 건 발명자들은, 예의 검토한 결과, ZrO_2 와 HfO_2 의 합계의 함유량이 80 질량% 를 초과 92 질량% 이하인 내화물에 있어서, Al_2O_3, SiO_2, Na_2O, K_2O, B_2O_3, MgO, CaO, P_2O_5, Fe_2O_3, 및 TiO_2, 의 각 성분의 함유량을 특정한 범위로 하고, 또한, Y_2O_3 함유량이 4 질량% 를 초과 9 질량% 이하로 함으로써, 본 발명의 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다. 구체적으로는, 이와 같은 조성에 의하면, ZrO_2 결정상을 일부가 아니라, 전부이거나, 거의 전부 정방정으로 변화시킬 수 있고, 그 결과로, ZrO_2 결정의 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태를 거의 없애고, 급격한 체적 변화도 없앨 수 있는 것을 알아냈다. 또, 200 ℃ 에서 1500 ℃ 까지의 승온 과정에 있어서, 내화물의 팽창률이 최대가 되는 온도가 1300 ℃ ~ 1500 ℃ 에 있으면, 종래이면, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 외부 측면과 노 내측면 사이에 존재하고 있던 최대 팽창 부위를, 용융 유리와 접촉하는 노 내측으로 이동시킬 수 있게 되기 때문에, 내화물끼리의 접촉부에 있어서 완전히 또는 실질적으로 완전히 목지 개방이 억제되는 것을 알아냈다.

[0101] 즉, Y_2O_3 함유량이 4 질량% 를 초과 9 질량% 이하로 함으로써, ZrO_2 의 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태가 없어지거나, 또는, 거의 없어짐으로써, ZrO_2 결정상의 변태 온도가 저온측으로 이행해도, ZrO_2 결정의 변태에 수반하는 체적 변화로 발생하는 응력이 작거나, 거의 없어지기 때문에, 내화물 제조시에 균열의 발생을 억제할 수 있고, 산업상 양산이 용이해져, 유리 용융 가마에서의 내화물 사용시의 목지 개방도 억제할 수 있고, 유리에 대한 내식성이 높아진다. 또, 이와 같은 내화물에서는, 1500 ℃ 에서부터의 강온 과정에 있어서, ZrO_2 결정이 정방정에서 단사정으로 변태하지 않고 수축한다. 그 때문에, 유리 용융 가마 조업 중에 가열이나 열사이클을 받았을 때에, 지르콘 결정이 생성되었다고 해도, 승온 과정 및 강온 과정에서 ZrO_2 의 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태가 없어지거나, 또는, 거의 없어지기 때문에, 내화물에 균열이 발생하지 않는 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물을 제공할 수 있는 것을 알아냈다.

[0102] 이에 더하여, Y_2O_3 함유량을 증가시키면 상대적으로 ZrO_2 농도가 저하되지만, Y_2O_3 의 ZrO_2 로의 고용에 의해 Y_2O_3 이 ZrO_2 와 거의 동등한 역할을 하고, 종래의 ZrO_2 함유량이 93 ~ 94 질량% 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물과 동등한 내식성을 갖거나, 또는, 가열 유지 중에 유리상 중에 일부 함유된 Y_2O_3 이 결정화된 노듈, 혹은 ZrO_2 에 고용되어 있는 Y_2O_3 이 유리상 중에 용출되어 형성된 고농도의 Y_2O_3 노듈을 통하여, ZrO_2 입자끼리가 삼차원적으로 네트워크를 만들기 쉬워지기 때문에, 내식성이 향상되는 것을 알아냈다 (도 5B 참조).

[0103] ≪함유 성분≫

[0104] 하기에 있어서, 본 발명에 관련된 내화물의 각 성분에 대해 설명한다. 「실질적으로 함유하지 않는다」란 0.01 질량% 미만을 가리킨다.

[0105] <ZrO_2>

[0106] 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물에 함유시키는 ZrO_2 의 함유량은, 그 밖의 성분의 함유량에 의해, 상대적으로 결정할 수 있다. 그러나, ZrO_2 의 함유량은 지나치게 많으면 상대적으로 타성분의 함유량이 낮아진다.

[0107] 또, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 원료로서 사용되는 ZrO_2 원료, 지르콘 원료는, 불가피적으로 1 ~ 2

질량% 의 HfO_2 를 함유하고 있다. HfO_2 는, 제조시에 휘발되는 경우가 없기 때문에, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물에도 포함된다. 또한, ZrO_2 와 마찬가지로 안정적인 산화물이고, ZrO_2 와 동일한 효과가 있으므로, ZrO_2 + HfO_2 함유량을 ZrO_2 함유량으로서 취급할 수도 있다.

[0108] 따라서, 본 발명의 ZrO_2 와 HfO_2 의 합계의 함유량은, 80 질량% 를 초과 92 질량% 이하이고, 바람직하게는, 81 ~ 92 질량%, 82 ~ 92 질량%, 83 ~ 92 질량%, 84 ~ 92 질량%, 85 ~ 92 질량%, 86 ~ 92 질량%이고, 더욱 바람직하게는, 86 ~ 91 질량%, 86 ~ 90 질량%, 86 ~ 89 질량% 이다.

[0109] <SiO_2>

[0110] SiO_2 는, 본 발명의 내화물 중의 유리상의 주성분이다.

[0111] SiO_2 의 함유량은, 1.5 ~ 10 질량% 이다. 보다 바람직하게는, 1.5 ~ 9.0 질량%, 1.5 ~ 8.0 질량%, 또는 1.5 ~ 7.0 질량% 이고, 더욱 바람직하게는, 2.0 ~ 7.0 질량%, 3.0 ~ 7.0 질량%, 4.0 질량% ~ 7.0 질량%, 4.0 질량% ~ 6.5 질량%, 또는 4.0 ~ 6.0 질량% 이다.

[0112] Y_2O_3 의 ZrO_2 결정으로의 고용에 의해 단사정으로부터 정방정의 결정상의 변태시에 거의 수축하지 않게 되었다고 해도, 수축률은 작기는 하지만, ZrO_2 결정의 단사정으로부터 정방정의 결정상 변태시의 수축이 발생하는 경우도 있다. 그 때, SiO_2 의 함유량이 1.5 질량% 보다 적으면, 형성되는 유리상의 양이 감소하고, ZrO_2 결정의 변태시에 수반하는 체적 변화로 발생하는 응력을 다 억제하지 못하여 균열이 발생하기 쉬워진다. SiO_2 의 함유량이 10 질량% 를 초과하면, 상대적으로 ZrO_2 함유량이 저하되기 때문에, 내식성이 저하되는 경우가 있다.

[0113] <Al_2O_3>

[0114] Al_2O_3 은, 본 발명에서는 본 원료를 직접 첨가하지 않아도 산업상의 양산에 지나치게 영향을 주지 않는다. 그러나, Al_2O_3 은, 지르콘 결정의 생성을 억제하는 효과가 있기 때문에, 함유하고 있는 것이 바람직하다. 단, 2.5 질량% 를 초과하면 제조시나 가열시에 유리상에 커런덤이나 멀라이트의 결정이 석출되기 쉬워지는데, 결정이 석출되었다고 해도 Y_2O_3 의 ZrO_2 결정으로의 고용에 의해 단사정으로부터 정방정의 결정상의 변태가 없어지거나, 거의 없어지기 때문에, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 제조시에 균열을 발생시키는 원인이 되는 이들의 생성물이 존재해도, 산업상의 양산에 그다지 영향을 주지 않는다.

[0115] 본 발명에서는 Al_2O_3 의 함유량이 0.2 ~ 3.0 질량% 이다. Al_2O_3 은 ZrO_2 원료나 SiO_2 원료의 불순물로서 존재하고 있기 때문에 새롭게 첨가하지 않아도, 대체로의 경우, 0.2 질량% 이상 함유된다. 또, 3.0 질량% 를 초과하면, 상대적으로 ZrO_2 함유량의 저하로 연결되어, 내식성이 저하되는 경우가 있다.

[0116] 따라서, Al_2O_3 의 함유량은, 0.2 ~ 3.0 질량% 이고, 보다 바람직하게는, 0.3 ~ 3.0 질량%, 0.3 ~ 2.50 질량%, 0.4 ~ 3.0 질량%, 또는 0.4 ~ 2.5 질량%, 더욱 바람직하게는, 0.4 ~ 2.0 질량%, 0.4 ~ 1.5 질량%, 0.5 ~ 1.5 질량%, 또는 0.5 ~ 1.2 질량% 이다.

[0117] <Na_2O>

[0118] Na_2O 는 유리상에 있어서 수식 산화물로서 기능한다. 유리상의 점성을 저하시키고, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 제조시에 균열의 발생을 줄이며, 산업상의 양산을 용이하게 하기 위해서도 필수 성분이 된다. 또, Na_2O 는, 내화물의 유리상에 있어서의 지르콘 결정의 생성을 현저하게 억제하는 효과가 있지만, 함유량이 2.0 질량% 를 초과하면 유리상의 연화점이 현저하게 저하되기 때문에, 내화물이 변형되기 쉬워져, 내식성이 저하되는 경우가 있다.

[0119] 따라서, Na_2O 의 함유량은, 0.05 ~ 2.0 질량% 이고, 보다 바람직하게는, 0.2 ~ 2.0 질량%, 0.2 ~ 1.8 질량%, 0.3 ~ 1.8 질량%, 0.4 ~ 1.8 질량%, 더욱 바람직하게는, 0.5 ~ 1.7 질량%, 0.6 ~ 1.7 질량%, 0.7 ~ 1.7 질량%, 또는 0.5 ~ 1.4 질량%, 0.5 ~ 1.2 질량%, 0.5 ~ 1.0 질량% 이다.

[0120] <K_2O>

[0121] K_2O 는, 1.0 질량% 이하이고, 바람직하게는 0.5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이하이고, 실질적으로 함유하고 있지 않는 것이 특히 바람직하다. 실질적으로 함유하지 않는다는 것은 0.01 질량% 미만인 것을 가리킨다. K_2O 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 0.001 질량%, 또는 0.0001 질량% 여도 된다.

[0122] <B_2O_3>

[0123] B_2O_3 은, 본 발명에서는 함유하고 있지 않아도 산업상의 양산에 그다지 영향을 주지 않는다. 그러나, B_2O_3 은 낮은 함유량으로도 제조시의 균열을 억제하는 효과가 있어, 산업상의 양산을 용이하게 하는 경우가 있다. 한편, 1.5 질량% 를 초과하면, 상대적으로 ZrO_2 함유량이 저하되기 때문에, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 내식성이 저하되는 경우가 있다. 또, 함유량이 과도하게 높으면 지르콘 결정의 생성을 용이하게 하는 경우가 있다.

[0124] 따라서, B_2O_3 의 함유량은, 0 ~ 1.5 질량% 이고, 보다 바람직하게는, 0 ~ 1.2 질량%, 0 ~ 1.0 질량%, 더욱 바람직하게는, 0.01 ~ 0.8 질량%, 0.01 ~ 0.6 질량%, 0.01 질량% 이상 0.58 질량% 미만, 0.01 ~ 0.5 질량%, 또는 0.01 ~ 0.4 질량%, 0.01 ~ 0.2 질량% 이다.

[0125] <Y_2O_3>

[0126] Y_2O_3 은 본 발명에서 가장 중요한 성분이다. Y_2O_3 함유량이 4 질량% 를 초과 9 질량% 이하로 함으로써, ZrO_2 결정상을 일부가 아니라, 전부이거나, 거의 전부 정방정으로 변화시킴으로써, ZrO_2 결정의 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태가 거의 없어지기 때문에, ZrO_2 결정의 단사정과 정방정의 변태시에 있어서의 급격한 체적 변화도 거의 없어져, 제조시의 균열을 억제하는 효과가 나타나, 산업상의 양산을 용이하게 할 수 있다고 생각된다. Y_2O_3 함유량이 지나치게 많으면 입방정의 ZrO_2 로 안정화되고, 제조시에 균열을 발생시키는 원인이 될 수 있다. Y_2O_3 함유량이 지나치게 적은 경우, 정방정보다 단사정의 ZrO_2 의 비율이 높아져, ZrO_2 결정의 단사정과 정방정의 변태시에 있어서의 급격한 체적 변화가 커지기 때문에, 제조시에 균열을 발생시키는 원인이 될 수 있다.

[0127] 따라서, Y_2O_3 의 함유량은, 4.0 질량% 초과 9.0 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는, 4.0 질량% 초과 8.5 질량% 이하, 4.0 질량% 초과 8.0 질량% 이하, 4.0 질량% 초과 7.5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는, 4.5 ~ 7.5 질량%, 4.5 ~ 7.0 질량%, 4.5 ~ 6.5 질량%, 4.5 ~ 6.0 질량%, 4.5 질량% 를 초과 6.0 질량% 이하, 또는 5.0 ~ 6.0 질량% 이다.

[0128] <MgO>

[0129] MgO 는 ZrO_2 원료의 불순물로서 존재하고 있기 때문에, 원료의 선정에는 주의가 필요해진다. 또, 함유량이 높으면 지르콘 결정의 생성을 용이하게 하는 경우가 있다. 본 발명에서는, 새롭게 첨가하는 것은 없지만, 바람직하게는 0.1 질량% 이하이고, 실질적으로 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0130] <CaO>

[0131] CaO 는, 일정량 함유함으로써, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 용탕의 점도를 저하시켜, 안정적인 유리상을 형성할 수 있다. 실질적으로 함유하지 않는 경우에는, 매우 불안정한 유리상이 되어, 제조시에 균열을 발생시킨다. 요컨대, 균열의 발생에 의해 제조상의 양산을 불가능하게 한다. 그 때문에, CaO 는 함유되어 있는 것이 필수이다.

[0132] 또, CaO 는, ZrO_2 원료 및 ZrO_2 원으로서의 지르콘 원료의 불순물로서 존재하기 때문에, 내화물 중의 함유량을 0.01 % 미만으로 하는 경우, 고순도의 시약을 원료로서 사용할 필요가 있고, 매우 고가가 되기 때문에, 양산에는 적합하지 않다. 그 때문에, 함유량은 0.01 질량% 이상이고, 0.02 질량% 이상이 바람직하다. 그러나, 일정량을 초과하면 지르콘 결정의 생성을 촉진시키기 때문에 주의가 필요해진다. ZrO_2 결정의 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태가 거의 없어지기 때문에, 지르콘 결정이 생성되었다고 해도, 내화물에 균열이 발생하지 않는다고 말할 수 있지만, 본 발명에서는, 수축률은 작기는 하지만, ZrO_2 결정의 단사정으로부터 정방

정의 결정상 변태시의 수축이 발생하는 내화물도 포함되기 때문에, 지르콘 결정의 생성을 억제시킬 필요가 있다.

[0133] 따라서, CaO 함유량은, 0.02 질량% ~ 0.3 질량% 가 바람직하고, 0.02 질량% ~ 0.2 질량%, 또는 0.02 질량% ~ 0.1 질량% 가 보다 바람직하고, 0.03 ~ 0.2 질량%, 또는 0.03 ~ 0.1 질량% 가 특히 바람직하다.

[0134] 또, MgO 와 CaO 의 합계의 함유량은, 0.02 ~ 0.4 질량% 이고, 0.02 ~ 0.35 질량% 인 것이 바람직하다.

[0135] <Fe_2O_3 및 TiO_2>

[0136] Fe_2O_3 및 TiO_2 는, ZrO_2 원료나 지르콘 원료의 불순물이다. 이들의 산화물은, 용융 유리로의 착색이나 발포의 원인이 되므로, 함유량을 제한할 필요가 있다. Fe_2O_3 과 TiO_2 의 합계의 함유량은, 0.5 질량% 이하이고, 0.3 질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이하이다. 하한은 특별히 한정되지 않지만, Fe_2O_3 과 TiO_2 의 합계의 함유량은, 0.01 질량% 이상이어도 된다.

[0137] <P_2O_5>

[0138] P_2O_5 는, 유리를 구성하는 성분 중 하나이고, 저융점 유리를 만들고, 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 제조시의 용탕의 점성을 조정하는 효과가 있지만, P_2O_5 를 함유하면, 현저하게 지르콘 결정의 생성을 촉진시키기 때문에, 본 발명의 내화물은, P_2O_5 를 실질적으로 함유하지 않는 편이 바람직하다. 따라서, P_2O_5 의 함유량은 0.04 질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02 질량% 이하이다.

[0139] ≪내화물의 팽창률 (열팽창률)≫

[0140] 내화물의 팽창률은, 예를 들어 200 ℃ ~ 1500 ℃ 의 온도 범위에 있어서, 100 ℃ 마다의 각 온도에서의 승온 과정의 팽창률로 평가할 수 있다. 또, 내화물의 팽창률은, 예를 들어 1500 ℃ ~ 300 ℃ 의 온도 범위에 있어서, 300 ℃ 마다의 강온 과정의 팽창률로 평가할 수 있다.

[0141] 200 ℃ 에서 1500 ℃ 까지의 승온 과정에 있어서, 내화물의 팽창률이 최대가 되는 온도가, 1300 ℃ ~ 1500 ℃ 의 범위에 있으면, 종래 기술에서는 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 외부측의 면과 노 내측의 면 사이에 존재하고 있던 최대 팽창 부위를, 용융 유리와 접촉하는 노 내측에 존재시킬 수 있기 때문에, 내화물끼리의 접촉부에 있어서 완전히 또는 실질적으로 완전히 목지 개방을 억제할 수 있다. 그 때문에, 200 ℃ 에서 1500 ℃ 까지의 승온 과정에 있어서, 내화물의 팽창률이 최대가 되는 온도가, 1300 ℃ ~ 1500 ℃ 에 존재하는 것이 바람직하다.

[0142] 또, 내화물의 강온 과정의 팽창률에 관해서는, ZrO_2 결정이 단사정으로 변태하지 않고 수축하는 것이 바람직하다. ZrO_2 결정이 정방정에서 단사정으로 변태할 때에, 급격한 체적 팽창을 수반하기 때문에, 지르콘 결정이 생성된 경우에서는, 상대적인 유리상의 감소에 의해, 이 급격한 체적 팽창을 유리상이 흡수 불가능하게 하기 때문에, 내화물의 강도가 저하되고, 균열 발생의 원인이 된다. 그 때문에, 1500 ℃ 에서 300 ℃ 까지의 강온 과정에 있어서, 내화물의 팽창률이 최대가 되는 온도가, 1200 ℃ ~ 1500 ℃ 에 존재하는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 정방정에서 단사정으로의 ZrO_2 결정의 변태가 발생하지 않거나 또는 억제되어 있다고 생각된다.

[0143] 본 발명에 관련된 내화물의 바람직한 실시양태에 의하면, 1500 ℃ 에서부터의 냉각 과정 (강온 과정) 에서, ZrO_2 결정이, 정방정에서 단사정으로 변태하지 않고 수축한다. 이것은, 1500 ℃ 에서부터의 냉각 과정 (강온 과정) 에 있어서의 내화물의 팽창률을 300 ℃ 마다 계측한 경우에, 정방정에서 단사정으로의 변태에 대응하는 팽창률의 증가가 없는 것에 의해, 확인할 수 있다.

[0144] 승온 과정 및 강온 과정에 있어서의 내화물의 팽창률 (선팽창률) 은, 각각, JIS R 2207-3 에 따라, 내화물로부터 다이아몬드 드릴을 사용하여 빼낸 샘플에 있어서, 열기계 분석 장치 (예를 들어 NETZSCH 사 제조 TMA4000SA) 에 의해, 계측할 수 있다.

[0145] 실시예

[0146] 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물에 대해 설명한다. 또한, 본

발명은, 이들의 실시예에 한정되지 않는다.

[0147] ≪실시예 1 ~ 14, 비교예 15 ~ 24≫

[0148] 실시예 1 ~ 14, 비교예 15 ~ 24 에 관련된 내화물을 각각 제조하고, 물성 등을 평가하였다.

[0149] <내화물의 제조>

[0150] 지르콘 샌드를 탈규하여 얻어진 ZrO_2 원료에 SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, B_2O_3, Y_2O_3 등의 산화물 원료, 및 질산염 원료 등을 산화물 환산으로 소정의 비율이 되도록 각 원료를 배합하고, 이들을 혼합한 후, 전기 아크로 내에서 용융하였다. 소정의 시간 용융한 후, 주형에 주조하고, 주형과 함께 서랭재 중에 매몰하여 실온까지 서랭하였다.

[0151] 주형은, 흑연제로 제품 부분의 치수가 100 ㎜ × 300 ㎜ × 300 ㎜ 이고, 그 상부에 내치수가 140 ㎜ × 235 ㎜ × 350 ㎜ 의 라이저 부분을 일체로 접속한 것을 사용하였다.

[0152] 서랭 후, 주형 및 주조물을 서랭재의 규사 중으로부터 취출하고, 또한, 주형과 주조물을 분리하였다. 주조물은 제품 부분을 라이저 부분으로부터 떼어내어, 원하는 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물을 얻었다.

[0153] <평가>

[0154] 제조된 실시예 1 ~ 14 및 비교예 15 ~ 24 에 관련된 내화물에 대하여, 각각, 하기와 같이 하여, 물성 등의 평가를 실시하였다. 실시예 1 ~ 14 에 관련된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 조성 및 특성을 표 1 에, 승온 과정 및 강온 과정의 팽창률을 표 2 에 나타낸다. 또, 비교예 15 ~ 24 에 관련된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 조성 및 특성을 표 3 에, 승온 과정 및 강온 과정의 팽창률을 표 4 에 나타낸다. 표 1 및 표 3 의 각 성분량은, 질량% 단위이다.

[0155] <성분 분석>

[0156] 각 성분의 분석은, 파장 분산형 형광 X 선 분석법으로 실시하였다. 또한, B_2O_3 함유량에 대해서는, 고주파 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석법으로 분석을 실시하였다. 그러나, 본 발명은, 이들의 분석법에 한정되는 것은 아니고, 다른 분석법으로도 실시할 수 있다.

[0157] <균열>

[0158] 제조시의 균열은, 먼저 서랭재 중에서 취출한 후의 제품 상태를 관찰하였다. 그 후, 제품을 반절하여 내부의 상태를 관찰하고, 다음의 기준으로 평가하였다.

[0159] +++ : 블록 표면 및 내부에 균열이 없거나, 또는 블록 표면에는 균열이 없고 또한 내부 균열의 길이가 50 ㎜ 미만인 내화물

[0160] ++ : 블록 표면에 균열은 없지만, 내부에 길이가 50 ㎜ 이상인 균열이 있는 내화물

[0161] + : 블록 표면의 균열이 2 면에 걸쳐 있고, 내부에 길이가 50 ㎜ 이상인 균열이 있는 내화물

[0162] - : 블록 표면의 균열이 3 면 이상에 걸쳐 있거나, 혹은 서랭재로부터 취출한 시점에서 균열에 의해 깨져 있는 내화물

[0163] <부피 밀도 및 기공률>

[0164] 부피 밀도 및 기공률은, 300 ㎜ × 300 ㎜ 면의 주형 접촉부 바닥면으로부터 50 ㎜, 주형 접촉부 측면으로부터 50 ㎜ 의 부분으로부터, 23 ㎜ 직경의 드릴 코어를 빼내고, 주물 표면으로부터 5 ㎜ 내부의 길이 90 ㎜ 의 샘플의 부피 밀도, 외관 기공률을, 아르키메데스법으로 산출하였다.

[0165] 내화물의 부피 밀도는, 바람직하게는, 5.10 g/㎤ ~ 5.70 g/㎤ 의 범위이다. 또, 내화물의 기공률은, 바람직하게는 5.00 % 이하 또는 3.00 % 이하이다 (기공률 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 0.80 % 이어도 된다).

[0166] <팽창률 (열팽창률)>

[0167] 내화물의 팽창률 (선팽창률) 은, JIS R 2207-3 에 따라서 계측하였다. 내화물의 팽창률을 평가하기 위한 샘플은, 300 ㎜ × 300 ㎜ 면의 주형 접촉부 바닥면으로부터 20 ㎜, 주형 접촉부 측면을 기준으로 130 ㎜ 의 위치로부터 5 ㎜ 직경의 드릴 코어를 잘라내어, 각 주물 표면으로부터 40 ㎜ 를 절단하고, 중앙부의 길이 20 ㎜ 의

샘플을 제작하였다. 내화물로부터 빼낸 샘플에 있어서, 열기계 분석 장치에 의해, 팽창률을 계측하였다. 실시예 1 ~ 14 및 비교예 15 ~ 24 에 관한 결과를, 각각, 표 2 및 표 4 에 나타낸다. 또, 도 1 에, 지르코니아 93 질량% (Y_2O_3 함유량 0.24 질량%) 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물 및 실시예 2, 8 에 관련된 열팽창률 측정의 결과를 나타낸다. 도 2 에, 지르코니아 93 질량% (Y_2O_3 함유량 0.24 질량%) 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물 및 비교예 16 에 관련된 열팽창률 측정의 결과를 나타낸다.

[0168] <내식성>

[0169] 300 ㎜ × 300 ㎜ 면의 주형 접촉부 바닥면, 주형 접촉부 측면을 기준으로 각각 50 ㎜ 의 위치로부터 22 ㎜ 직경의 드릴 코어를 잘라내어, 주물 표면으로부터 각각 5 ㎜ 절단하고, 중앙부의 길이 90 ㎜ 의 부분을, 내식성을 평가하기 위한 샘플로 하였다.

[0170] 도 3 에, 내식성의 평가에 사용한 장치의 도면를 나타낸다. 내식성의 평가는, 무알칼리 유리를 사용하여, 하기와 같이 하여 실시하였다. 이 테스트에 사용한 무알칼리 유리의 조성은 SiO_2 가 62 질량%, Al_2O_3 이 16 질량%, B_2O_3 이 2 질량%, CaO 가 9 질량%, SrO 가 2 질량%, BaO 가 9 질량% 이다.

[0171] <무알칼리 유리를 사용한 내식 시험>

[0172] 평가하는 샘플, 및 샘플을 고정시키는 알루미나 가이드관에 구멍 가공을 실시하여, 내화물의 핀을 찔러 넣고, 평가하는 샘플을 알루미나 가이드관에 고정시켰다. 내화물의 핀과 알루미나 가이드관은 내열 접착제를 사용하여 고정시켰다. 알루미나 가이드관의 일단은, 평가하는 샘플과의 접속에, 다른 일단은, 시험 장치에 접속시켰다.

[0173] 무알칼리 유리 (도 3 의 부호 2) 를 넣은 고지르코니아 전기 주조 내화물의 도가니 (도 3 의 부호 3) 를 1700 ℃ 의 온도까지 올린 후, 알루미나 가이드관과 접속하고 있는 시험 장치를 기동시켜, 평가하는 샘플을 40 rpm 으로 회전시켰다. 40 rpm 으로 회전시킨 샘플 (도 3 의 부호 1) 을 1700 ℃ 까지 온도를 올린 무알칼리 유리 (도 3 의 부호 2) 와 접촉시켰다. 1700 ℃ 의 온도에서 무알칼리 유리와 평가하는 샘플을 168 시간에 걸쳐서 접촉시키고, 그 후, 샘플을 내화물 도가니로부터 끌어올려, 평가하는 샘플에 부착된 유리를 제거하였다.

[0174] 끌어올린 샘플로, 가장 유리로부터 침식되어 있는 지점의 침식량을, 버니어 캘리퍼스를 사용하여 측정하였다. 도 4 에, ZrO_2 함유량 93 질량% (Y_2O_3 함유량 0.24 질량%) 에 관련된 샘플 (도 4 의 부호 4), 및 실시예 1 에 관련된 샘플 (도 4 의 부호 5) 의 내식성 시험 후의 외관을 나타낸다.

[0175] 비교를 위해, ZrO_2 함유량 93 질량% (Y_2O_3 함유량 0.24 질량%) 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 침식량을 표준 침식량으로 하여, 다음의 기준으로 평가하였다.

[0176] ++ : 표준보다 침식량이 적다

[0177] + : 침식량이 표준과 동일하다

[0178] - : 표준보다 침식량이 많다

[0179] ZrO_2 함유량 93 질량% (Y_2O_3 함유량 0.24 질량%) 의 내화물, 및 실시예 1 에 관련된 내화물에 대하여, 내식성 평가 후의 내부 조직 사진을 각각 촬영하였다. 도 5A 및 도 5B 에 각각의 사진을 나타낸다.

[0180] <열사이클 테스트 후의 잔존 체적 팽창률>

[0181] 300 ㎜ × 300 ㎜ 면의 주형 접촉부 바닥면, 주형 접촉부측을 기준으로 각각 50 ㎜ 의 위치로부터 45 ㎜ 직경의 드릴 코어를 잘라내어, 각 주물 표면으로부터 각각 25 ㎜ 절단하고, 중앙의 길이 50 ㎜ 의 부분을 평가용 샘플로 하였다.

[0182] 이 샘플을, 승온 속도 3 ℃/분으로 600 ℃ 까지 승온시키고, 1 시간 유지한다. 그 후, 1450 ℃ 까지 승온 속도 3 ℃/분으로 승온시키고, 1450 ℃ 에서 1 시간 유지한다. 1 시간 유지 후, 강온 속도 3 ℃/분으로 600 ℃ 까지 강온하고, 1 시간 유지한다. 600 ℃ 1 시간 유지, 1450 ℃ 1 시간 유지를 1 사이클로 하여, 20 회 열사이클을 반복한다. 20 회 열사이클을 반복한 후, 가열 전후에 측정한 치수로부터 구한 평가 샘플의 체적의 차로부터, 잔존 체적 팽창률을 산출하였다.

[0183] 이와 같이 하여 산출한 잔존 체적 팽창률은 2 % 이하가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 1 % 이하이다.

잔존 체적 팽창률이 5 % 를 초과하면 일부 샘플의 분화가 시작되어 바람직하지 않고, 10 % 를 초과하면 전체적으로 샘플이 분화되기 시작하여 더욱 바람직하지 않다.

[0184] ≪평가 결과≫

[0185] 실시예 1 ~ 14 는 Y_2O_3 함유량이 4 질량% 를 초과하는 내화물이다. 표 2 (및 도 1) 에서 볼 수 있는 바와 같이, 200 ℃ ~ 1500 ℃ 의 승온 과정에 있어서, 내화물의 팽창률이 최대가 되는 온도는, 실시예 1 ~ 14 중 어느 것에 있어서도, 1300 ℃ ~ 1500 ℃ 의 범위에 있었다. 또, 300 ℃ ~ 1500 ℃ 의 강온 과정에 있어서, 내화물의 팽창률이 최대가 되는 온도는, 실시예 1 ~ 14 중 어느 것에 있어서도, 1200 ℃ 이상의 범위에 있었다. 실시예 1 ~ 14 중 어느 것에 있어서도, ZrO_2 결정상의 변태 온도 부근에 있어서의 급격한 체적 변화는 관찰되지 않았다. 즉, 실시예 1 ~ 14 의 내화물에서는, ZrO_2 의 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태가 없어지거나, 또는, 거의 없어져 있기 때문에, 급격한 체적 변화가 완화 또는 소실되어 있는 것을 나타낸다.

[0186] 실시예 7, 8 은, 유리상의 주성분인 SiO_2 의 함유량이 비교적 낮은 내화물이다. 이론에 의해 한정하려는 의도는 없지만, Y_2O_3 의 효과에 따라 ZrO_2 의 단사정과 정방정의 가역적인 결정상의 변태가 없어지거나, 또는, 거의 없어지기 때문에, 급격한 체적 변화를 수반하는 결정상의 변태가 완화되어, SiO_2 함유량이 비교적 낮아도 열사이클에 대한 내성이 양호한 것을 나타낸다.

[0187] 도 5A 는, 내식성 평가 후의 지르코니아 93 질량% 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 내부 조직 사진이다. 이 내화물은, 0.24 질량% 의 Y_2O_3 을 함유한다. 도 5B 는, 내식성의 평가 후의 실시예 1 에 관련된 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 내부 조직 사진이다 (Y_2O_3 함유량 = 5.67 질량%). 이들의 사진으로부터 시사되는 바와 같이, Y_2O_3 함유량이 4 질량% 를 초과하고 있는 내화물에서는, 유리상 중에 일부 함유된 Y_2O_3 이 결정화된 노듈, 또는 ZrO_2 에 고용되어 있는 Y_2O_3 이 용출되어 형성된 고농도의 Y_2O_3 노듈을 통하여, ZrO_2 입자끼리가 네트워크를 만들기 쉬워져 있다고 생각된다. 그 때문에, 실시예 7, 8, 11 과 같이 비록 기공률이 비교적 높아졌다고 해도, ZrO_2 함유량 93 질량% 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물과 동등하거나, 혹은, 높은 내식성을 갖고 있다.

[0188] 실시예 5, 11 에서는 지르콘 결정의 생성을 촉진시키는 성분 (CaO 또는 B_2O_3) 을 증가시키고 있지만, Y_2O_3 함유량이 4 질량% 를 초과하면 지르콘 결정이 생성되었다고 해도, ZrO_2 결정의 단사정에서 정방정으로의 급격한 체적 변화를 수반하는 결정상의 변태가 완화되기 때문에, 잔존 팽창률이 2 % 이하로 열사이클에 대한 내성이 양호한 것을 나타낸다.

[0189] 표 1 로부터도 명확한 바와 같이, 실시예 1 ~ 14 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은 서랭재로부터 취출한 후, 외관에는 균열의 길이가 짧거나, 또는 균열이 없기 때문에, 만일 균열이 생겨 있어도 부분적으로 절제함으로써, 산업상 양산이 가능해져, 목지의 개방을 억제하고, 열사이클에 대한 잔존 팽창률을 억제할 수 있으며, 유리로부터의 내식성도 높은 장수명인 내화물로서 사용할 수 있다.

[0190] 표 3 에는, 본 발명에 해당하지 않는 내화물을 비교예로서 나타내었다. 비교예 15 ~ 24 에 관련된 내화물은, 모두, 제조시에 있어서의 균열의 발생의 점에서 떨어진 품질을 나타냈다. 또, 내식성 및/또는 열사이클 후의 잔존 체적 팽창률의 점에서도 떨어진 품질을 나타내는 비교예가 있었다.

[0191] 비교예 중, 비교예 15 ~ 17 은, Y_2O_3 함유량이 비교적 낮은 내화물이고, 비교예 15 는, 특허문헌 4 (일본 공표특허공보 2013-514254호) 에 대응하는 조성물이다. 이론에 의해 한정하려는 의도는 없지만, 이들의 비교예에서는, 비교적 소량의 Y_2O_3 을 함유하는 결과로 ZrO_2 결정의 단사정에서 정방정으로의 변태 온도가 저온측으로 이행하고, 저온측에서는 유리상의 점도가 높기 때문에, ZrO_2 의 급격한 체적 변화를 완화할 수 없고, 서랭재로부터 취출한 시점에서 내화물이 균열되어 있었다고 생각된다.

[0192] 또, 비교예 19 는, 반대로, Y_2O_3 함유량이 비교적 높은 내화물이다. 이 비교예에서는, Y_2O_3 이 ZrO_2 결정에 고용되고, 일부가 입방정의 ZrO_2 로 안정화되었기 때문에, 균열이 발생하기 쉬워졌을 가능성이 있다.

[0193] 비교예 18 및 20 ~ 24 에 관련된 내화물에서는, Y_2O_3 함유량은 4.0 질량% 초과 ~ 9.0 질량% 의 범위 내에 있지만, SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MgO, CaO, K_2O, 및 P_2O_5 중의 적어도 1 개의 성분이 지나치게 많거나 또는 지나치게 적기 때문에, 균열의 발생 등이 생기고 있다고 생각된다.

[0194] 이들 비교예에 관련된 내화물은, 산업상 양산이 곤란해져, 안정적인 생산에는 적합하지 않을 우려가 있다.

[0195] 이상의 결과로부터, 본 발명의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은, 목지 개방에 의한 유리로부터의 침식을 억제하고, 내식성이 높고, 열사이클에 대해 양호한 내성을 나타내는, 유리 용융 가마의 내화물로서 매우 유익하다.

[0196] 또, 본 발명의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물은 유리 용융 가마용으로서 매우 유익하지만, 유리 용융 가마 용도에 한정되지 않는다.

표 1

	성분 [질량%]													종합	구분	부피 밀도	기공률	내식성	열 사이클 후의 잔존 체적 팽창률
	ZrO_2	HfO_2	Y_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	B_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	P_2O_5	ZrO_2 +HfO_2	합계					
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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
실시예 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

[0197]

표 2

승온/강온		승온 과정에서의 팽창률														강온 과정에서의 팽창률			
온도 [℃]		200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1200	900	600	300
팽창률 [%]	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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
	실시예 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

[0198]

표 3

	성분 [질량%]															균열	부피 밀도	기공률	내식성	열사이클 후의 잔존 체적 팽창률
	ZrO_2	HfO_2	Y_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	B_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	P_2O_5	ZrO_2 +HfO_2	합계		[g/cm^3]	[%]		[%]
비교예 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
비교예 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
비교예 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
비교예 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
비교예 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
비교예 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
비교예 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
비교예 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
비교예 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
비교예 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

[0199]

표 4

승온/강온		승온 과정에서의 평창률													강온 과정에서의 평창률					
온도 [℃]		200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1200	900	600	300
평창률 [%]	비교예 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
	비교예 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
	비교예 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
	비교예 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
	비교예 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
	비교예 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
	비교예 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
	비교예 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
	비교예 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
	비교예 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

[0200]

부호의 설명

[0201] 1 : 내식성을 평가하는 샘플

2 : 용융 유리

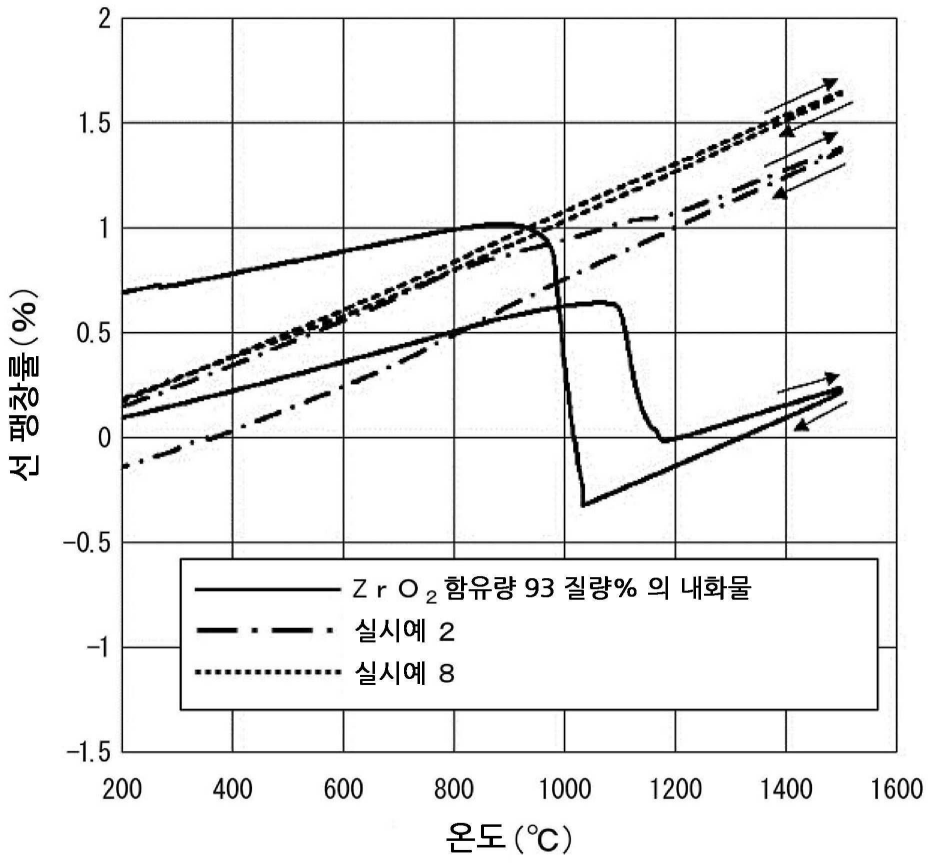
3 : 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물의 도가니

4 : 내식성 시험 후의 지르코니아 93 질량% 의 고지르코니아 전기 용융 주조 내화물

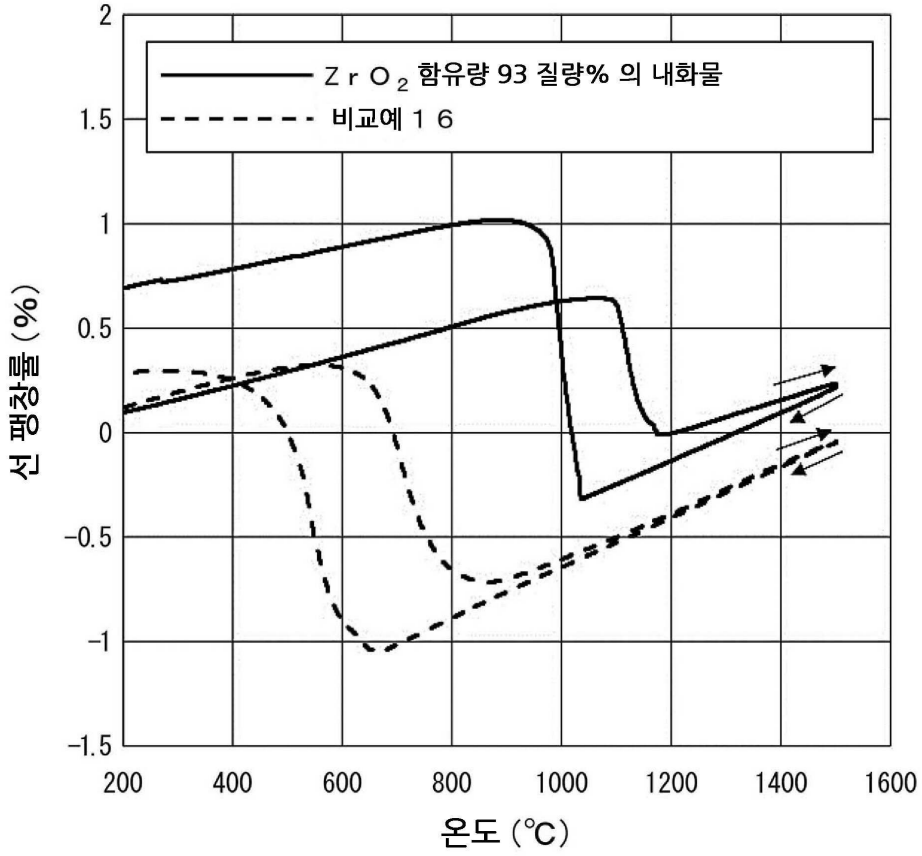
5 : 내식성 시험 후의 실시예 1 에 관련된 내화물

도면

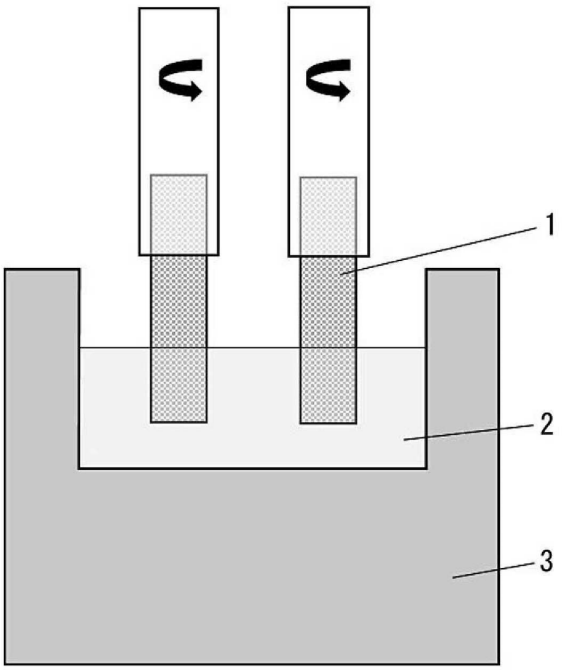
도면1


2
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
선 팽창률(%)
온도(℃)
ZrO2 함유량 93 질량% 의 내화물
실시예 2
실시예 8

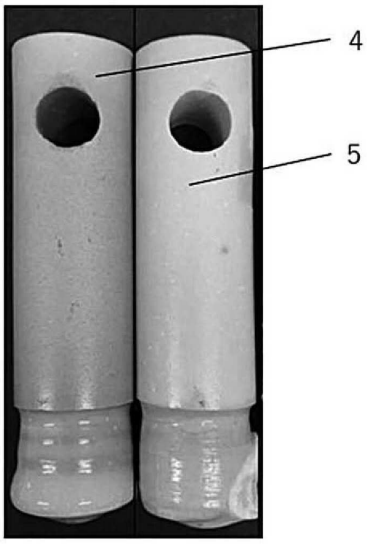
도면2


ZrO2 함유량 93 질량% 의 내화물
비교예 16
선 팽창률 (%)
온도 (℃)
2
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600

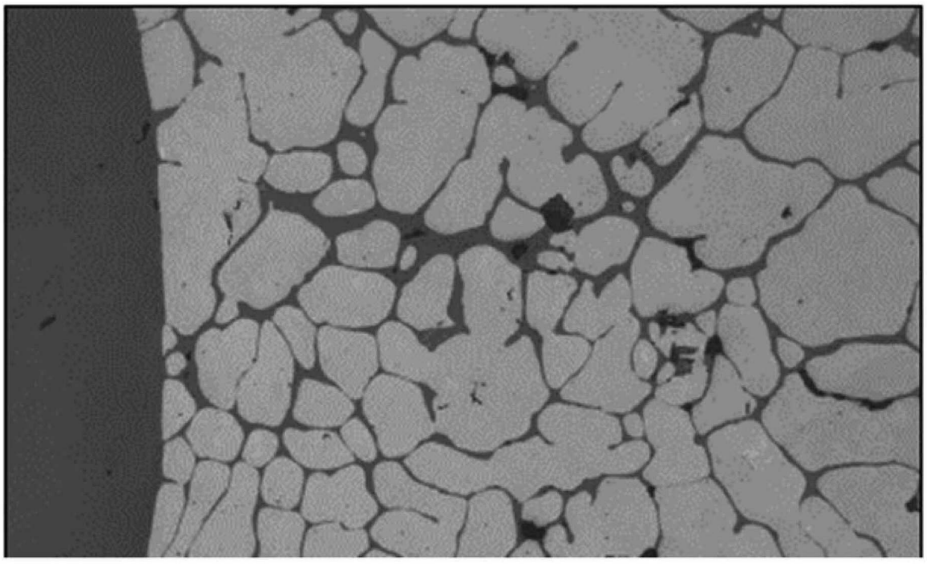
도면3


1
2
3

도면4



도면5a



도면5b

