

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4714697号
(P4714697)

(45) 発行日 平成23年6月29日(2011.6.29)

(24) 登録日 平成23年4月1日(2011.4.1)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/657 (2006.01)

C O 4 B 35/62

D

C O 4 B 35/48 (2006.01)

C O 4 B 35/48

A

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2006-547592 (P2006-547592)
 (86) (22) 出願日 平成16年12月30日(2004.12.30)
 (65) 公表番号 特表2007-517754 (P2007-517754A)
 (43) 公表日 平成19年7月5日(2007.7.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/044042
 (87) 国際公開番号 W02005/068393
 (87) 国際公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)
 審査請求日 平成19年5月29日(2007.5.29)
 (31) 優先権主張番号 60/533,990
 (32) 優先日 平成16年1月2日(2004.1.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 507388166
 レフラクトリー インテレクトチュアル プ
 ロパティー ゲゼルシャフト ミット ベ
 シュレンクテル ハフツング ウント コ
 ンパニー コマンディトゲゼルシャフト
 オーストリア国, 1100 ウィーン, ビ
 ーネルベルクシュトラッセ 11
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気抵抗の高い溶融鑄込みジルコニア耐火物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、下記：

Al_2O_3 : 0.96 ~ 1.1%、
 SiO_2 : 6.6 ~ 8.8%、
 ZrO_2 : 89.3 ~ 91.2%、
 B_2O_3 : 0.6 ~ 0.9%、
 CaO : 0.1%以下、
 Fe_2O_3 : 0.1%以下、および
 TiO_2 : 0.1%以下

から成り、1625 での電気抵抗が250 $\cdot cm$ 以上である耐火物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融鑄込みジルコニア材料に関し、特に、ガラス溶解炉への使用に適した高電気抵抗の溶融鑄込みジルコニア耐火物に関する。

【背景技術】

【0002】

旧来から、 ZrO_2 (ジルコニア) を主体とする溶融耐火物は、ガラス溶解炉に用いられている。ジルコニアは溶融ガラスに対する耐食性が優れている。 $Al_2O_3 - ZrO_2$

- SiO_2 を利用した耐火物は AZS として良く知られている。 ZrO_2 濃度が 80wt% 以上の耐火物は高ジルコニア溶融耐火物と呼ばれる。

【0003】

特に TFT-LCD ガラスやプラズマディスプレイパネルのような高品位ガラスの製造においては、ガラス溶解炉に用いる耐火物は電気抵抗が高いことが望まれる。加えて、この耐火物は耐食性および耐温度サイクル性が優れていることが望ましい。

【0004】

高ジルコニア溶融耐火物は例えばアメリカ合衆国特許 5,466,643 (Ishino 他、以下「643 特許」と呼ぶ) および同 5,679,612 (Endo 他、以下「612 特許」と呼ぶ) に開示されており、これらの開示内容全体はここで引用したことにより本明細書中に取り込む。

10

【0005】

643 特許には、マトリックスのガラスを軟化させるために 0.05 ~ 1.0% の P_2O_5 を用いた溶融ジルコニア耐火物が開示されている。この耐火物の電気抵抗は許容可能なレベルであるが、主目的は耐温度サイクル性を高めることなので、そのためにガラス相の総量を増やしており、その結果、耐火物の耐食性が低下する虞がある。

【0006】

612 特許には、 P_2O_5 を用いず、それにより耐火物のガラス相に生ずる応力を低下させるために、総量 0.05 ~ 3% の BaO 、 SrO および MgO を添加した溶融ジルコニア耐火物が開示されている。612 特許には更に、上記列挙したアルカリ土類金属の添加により生ずる引張応力を低下させるために、 Na_2O (添加量 0.05% より大) および K_2O を用いることが開示されている。 Na_2O および K_2O が異なる量で存在しても、耐火物の電気抵抗を最適化することはできない。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで本発明は、 BaO 、 SrO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 Na_2O および K_2O の濃度を最小化しつつ、溶融ジルコニア耐火物の高電気抵抗を達成することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

上記の目的を達成するために、溶融鋳込み耐火物が提供される。この耐火物は、0.8 ~ 2.5% の Al_2O_3 、4.0 ~ 10.0% の SiO_2 、86 ~ 95% の ZrO_2 、0.1 ~ 1.2% の B_2O_3 、0.04% 以下の Na_2O 、0.4% 以下の CaO 、0.1% 以下の Fe_2O_3 および 0.25% 以下の TiO_2 を含有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

特に断りのない限り、以下の% (特許請求の範囲を含めて) は質量ベースであり、注湯流から測定した溶融鋳込み耐火物の組成を表す。本発明は、この耐火物は、0.8 ~ 2.5% の Al_2O_3 、4.0 ~ 10.0% の SiO_2 、86 ~ 95% の ZrO_2 、0.1 ~ 1.2% の B_2O_3 、0.04% 以下の Na_2O 、0.4% 以下の CaO 、0.1% 以下の Fe_2O_3 および 0.25% 以下の TiO_2 を含有する溶融鋳込み耐火物である。本発明により構成された耐火物の特徴として、1625 での電気抵抗が 80 cm 以上である。これよりも ZrO_2 含有量が少なく、ガラス量が多くても製造することは可能であるが、適用範囲が限定される。

40

【0010】

本発明の望ましい実施形態においては、0.9 ~ 2.0% の Al_2O_3 、6.0 ~ 8.0% の SiO_2 、88 ~ 92% の ZrO_2 、0.3 ~ 0.9% の B_2O_3 、0.04% 以下の Na_2O 、0.2% 以下の CaO 、0.05% 以下の Fe_2O_3 および 0.15% 以下の TiO_2 を含有する溶融鋳込み耐火物である。

【0011】

50

本発明の耐火物の ZrO_2 含有量は86～94%、望ましくは88～94%である。 ZrO_2 含有量が94%を超えると、割れの無い耐火物が得られず、一方、 ZrO_2 含有量が86%未満であると、熔融ガラスに対する耐食性が劣化する。

【0012】

本発明の耐火物の SiO_2 含有量は4～10%、望ましくは6～8%である。4%未満ではガラス相が連続マトリクス相として形成されず、10%を超えると熔融ガラスに対する耐食性が劣化する。

【0013】

本発明の耐火物の Al_2O_3 含有量は0.8～2.5%、望ましくは0.9～2.0%である。 Al_2O_3 は含有量が0.8%以上であると溶湯の流動性を高めるが、含有量が2.5%を超えるとガラス相が不安定になって、製品が破損しやすくなる。

10

【0014】

本発明の耐火物の B_2O_3 含有量は0.1～1.2%、望ましくは0.3～0.9%である。 B_2O_3 の添加により、作製中の耐火物の割れが抑制される。この効果は含有量が0.1%未満では得られず、含有量が1.2%を超えるとガラス相が挙動が異常になる。

【0015】

CaO は本発明の耐火物の任意成分であり、耐火物の0.0～0.4%の量で存在する。 CaO は、耐火物中の応力を低減して作製中の割れを低減するために添加することができる。 $TFT-LCD$ ガラスまたはプラズマディスプレイパネルを形成するガラス溶解炉は、熔融ガラス自体が CaO を含有していることもあるので、これに本発明の耐火物を用いる場合にも CaO の添加は有利である。

20

【0016】

Na_2O および K_2O も本発明の耐火物の任意成分であり、耐火物の0.0～0.04%の量で存在する。アルカリは、ガラス中の主たる導電成分なので、耐火物から除去することが望ましい。

【0017】

TiO_2 および Fe_2O_3 は不純物として存在してもよいが、耐火物に欠陥を生ずる原因になるので、濃度は TiO_2 を0.25%以下、 Fe_2O_3 を0.1%以下とすべきであり、両者の合計濃度を0.35%以下とすべきである。

【実施例】

30

【0018】

原料として、ジルコニア（ジルコンサンドのシリカ分を大部分除去したもの）、ジルコンサンド、か焼アルミナ、硼酸、炭酸カルシウム、死焼マグネシアを用いた。これらの原料は、不純物（ Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O など）がアルミナレベルにまで低くなるように選択した。各原料を慎重に秤量し混合して均質な混合物とした後、大型の鋼製溶解坩堝内に装入した。グラファイト電極を用い3相交流電源により鋼製坩堝を加熱した。坩堝の外側は作業中連続して水冷した。

【0019】

原料を1時間溶解し、融液をグラファイト鑄型に注湯した。通常の製造では、このパッチプロセスを毎時間、一日24時間、1週間に7日間繰り返して行なう。グラファイト鑄型は、大きい鋼製容器（ビンとして知られている）内に入れ、か焼アルミナ粉末で取り巻いた。鑄型が完全に充填されたら、鑄型の頂部をか焼アルミナ粉末で覆い、ビンを建屋内で2週間以上保管して、鑄造物をゆっくりと冷却させる。これは、鑄造物の割れ発生を防止して回復させるために重要である。

40

【0020】

鑄型の充填中、坩堝から融液を注湯している最中に、グラファイト容器で融液の小サンプルを採取する。この容器内の融液は放置により急冷させる。得られたサンプルをX線蛍光分光器により化学組成を分析する。ジルコニア耐火物の成分のうち1成分以外の全成分をX線蛍光分光器により分析できる。 B_2O_3 は、誘導結合プラズマ分光分析（ICP）または直流アーク放射法（DC arc emission）により分析する。種々のサンプルの分析

50

値を下記の表に列挙する。

【 0 0 2 1 】

密度の測定は、直径 2 5 m m 程度、長さ 1 0 0 m m 程度の小さな円柱状コアサンプルを用いてアルキメデス水浸漬法により行なうか、あるいは鑄造物自体（機械加工で鑄肌を除去した後）の重量を測り、これを鑄造物の外部容積で除して行なう。

【 0 0 2 2 】

電気抵抗の測定は、直径 2 5 m m、長さ 5 0 m m の円柱状サンプルを用いて、4 点電極法により行なう。サンプルの両端をプラチナインクで被覆しておく。更に、サンプル両端からそれぞれ 1 2 . 5 m m で互いの間隔 2 5 m m の外周上の 2 点にもプラチナインクを付着させておく。次にプラチナ線をサンプル両端の下部と、上記の 2 点とに巻き付ける。両端に電流を印加して、上記のゲージ部で 2 5 m m 間隔での電圧低下を測定する。抵抗は交流および直流の両方で測定する。

10

【 0 0 2 3 】

ミクロ組織の観察は、各サンプルについて長さ 2 5 m m 程度、幅 1 5 m m 程度の試料をエポキシ樹脂に埋め込んで研磨し 1 μ m まで表面仕上げて行った。各サンプルは柱状コアから、ブロックの最も広い面の中心を通る垂直線に沿って採取し、平均的なミクロ組織を代表するようにした。研磨断面は鑄造物の外表面近傍と中心の領域である。ミクロ組織観察は、光学顕微鏡および電子顕微鏡の両方で行える。結晶相の同定は、X 線回折装置を用いて行う。ガラス相の化学組成の分析は、電子顕微鏡内でエネルギー分散分光分析により行える。ガラス相の平均ホウ素含有量は、1 0 0 % に対する総分析値の差から評価できる。更に正確な評価法として、同じサンプルから採取した粉末のバルクの化学分析値から求めたデータを用い、E D S と化学分析の両方で得たシリコン含有量との比率によって、行うことができる。

20

【 0 0 2 4 】

耐温度サイクル性の測定は、典型的には、鑄造物の種々の部位から採取した直径 2 5 m m、長さ 5 0 m m のサンプルを用いて行う。このサンプルを電気炉内に装入し、1 2 5 0 と 8 0 0 との間を昇温・降温速度を制御して最低 2 0 回往復させる。この試験の後、水浸漬法によりサンプルの体積変化を測定した。また、亀裂の有無を写真で確認した。

【 0 0 2 5 】

上記の方法でサンプル 4 ~ 1 3 を作製した。比較サンプル 1 ~ 3 を同じ方法で作製した。各サンプルの化学組成を下表に列記する。各サンプルの電気抵抗も表中に示した。

30

【 0 0 2 6 】

【表 1】

分析値 (wt%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Al ₂ O ₃	1.06	1	1.11	1.05	0.95	0.89	0.9	1.85	1.61	1.39	1.12	0.96	1.09
SiO ₂	4.76	4.36	5.27	6.36	5.81	6.07	5.82	7.91	7.3	7.06	6.94	7.18	8.77
Fe ₂ O ₃	0.03	0.03	0.03	0.035	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.07
TiO ₂	0.1	0.10	0.10	0.11	0.11	0.12	0.12	0.13	0.14	0.13	0.13	0.07	0.08
Na ₂ O	0.033	0.018	0.03	0.012	0.024	0.022	0.02	0.020	0.017	0.030	0.005	0	0
CaO	0.31	0.37	0.29	0.047	0.09	0.179	0.19	0.06	0.057	0.06	0.11	0.05	0.08
MgO	0.2	0.19	0.2	0	0.023	0.05	0.06	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0.27	0.3	0.43	0.88	0.3	0.27	0.28	0.64	0.84	0.86	0.78	0.68	0.58
ZrO ₂	93.2	93.6	92.5	91.2	92.7	92.4	92.6	89.4	90.0	90.4	90.9	91.0	89.3
バルク密度 (g/cc)	5.31	5.21	5.36	5.21	5.36	5.36	5.39	5.24	5.22	5.26	5.32	5.09	4.98
1625℃での 直流抵抗 (Ω・cm)	38	55	58	133	104	90	94	98	87	88	101	257	332

【0027】

表に示したように、電気抵抗の観点からは、サンプル4、12、13が最も良好な結果を示した。サンプル4～13はいずれも、80オーム・cm以上という望ましい抵抗を達成した。いずれのサンプルも、耐温度サイクル性は良好であった。

【0028】

本発明を多種多様に改変できることは明らかである。したがって、特許請求の範囲の範

10

20

30

40

50

圈内であれば、本実施例以外の方法でも本発明を実施できることは明らかである。

フロントページの続き

(74)代理人 100113918

弁理士 亀松 宏

(72)発明者 グブタ, アムル

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 7 0 1, ジェイムスタウン, パーク メドウ ドライブ 1
7 4 1

(72)発明者 ウィンダー, スティーブン エム.

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 7 0 2, グランド アイランド, ヘムロック ドライブ 3
0

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開平 0 4 - 1 9 3 7 6 6 (J P , A)

特開平 0 8 - 0 4 8 5 7 3 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 8 7 0 5 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C04B 35/657

C04B 35/48

C04B 35/653