

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5173434号
(P5173434)

(45) 発行日 平成25年4月3日(2013.4.3)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int.Cl.

F I

CO4B 35/50 (2006.01)

CO4B 35/447 (2006.01)

CO3B 5/43 (2006.01)

CO4B 35/50

CO4B 35/00

CO3B 5/43

S

請求項の数 20 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2007-549484 (P2007-549484)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成17年12月21日 (2005.12.21)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2008-526671 (P2008-526671A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成20年7月24日 (2008.7.24)		31 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/046453		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02006/073841	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成18年7月13日 (2006.7.13)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成20年12月19日 (2008.12.19)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	60/640,686		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成16年12月30日 (2004.12.30)	(72) 発明者	タナー, キャメロン ダブリュ
(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
			45 ホースヘッズ パイン フォレスト
			ドライヴ 37

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐火材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化物基準で、

(i) 少なくとも30モルパーセントの P_2O_5 、および

(ii) 少なくとも30モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、を含む、第I相と呼ばれる相と、

酸化物基準で、

(iii) 2.5～13.0モルパーセントの P_2O_5 、

(iv) 2.5～13.0モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せ、および

(v) $ZrSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 、 $ThSiO_4$ またはそれらの組合せである残りの部分、からなり、ここで(iii)および(iv)は(v)中に溶解した状態にある、第I相と呼ばれる相と、のうちの少なくとも1つを含む耐火体であって、

(a) 前記耐火体が少なくとも200立方センチメートルの体積を有し、および

(b) 第I相が、前記耐火体の少なくとも90体積パーセントを構成するか、または第I相が、前記耐火体の少なくとも90体積パーセントを構成するか、または第I相および第II相が合わせて前記耐火体の少なくとも90体積パーセントを構成していることを特徴とする耐火体。

【請求項 2】

前記耐火体が熔融ガラスまたは熔融ガラスセラミックと接触する表面を有することを特徴とする請求項 1 に記載の耐火体。

【請求項 3】

前記耐火体が熔融ガラスまたは熔融ガラス - セラミック流を導く表面を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の耐火体。

【請求項 4】

前記耐火体が融合ダウンドロープロセス内で形成用構造を有することを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項に記載の耐火体。

【請求項 5】

(a) 未焼成体を形成するステップと、
(b) 1590 より高い温度で前記未焼成体を焼成するステップと、
を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の耐火体の製造方法。

【請求項 6】

前記未焼成体を形成する際に使用される最大圧力が 10,000 psi (約 69 MPa) であり、前記焼成された未焼成体とその最大理論密度の少なくとも 85 パーセントの密度を有することを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

ステップ (b) の前記焼成が白金またはジルコニア上で実施されることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

融解ダウンドロープロセス内でガラス形成用構造として使用するのに適した形態を有する耐火体を含むガラスまたはガラスセラミックを製造するのに使用するための装置であって、前記耐火体が、

酸化物基準で

(i) 少なくとも 30 モルパーセントの P_2O_5 、および
(ii) 少なくとも 30 モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、
を含む、第 I 相と呼ばれる相と、

酸化物基準で、

(iii) 2.5 ~ 13.0 モルパーセントの P_2O_5 、
(iv) 2.5 ~ 13.0 モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せ、および
(v) $ZrSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 、 $ThSiO_4$ またはそれらの組合せである残りの部分、
からなり、ここで (iii) および (iv) は (v) 中に溶解した状態にある、第 II 相と呼ばれる相と、のうちの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする装置。

【請求項 9】

第 I 相が前記耐火体の少なくとも 90 体積パーセントを構成することを特徴とする請求項 8 に記載の装置。

【請求項 10】

(a) 未焼成体を形成するステップと、
(b) 1590 より高い温度で前記未焼成体を焼成するステップと、
を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の装置の製造方法。

【請求項 11】

前記未焼成体を形成する際に使用される最大圧力が 10,000 psi (約 69 MPa) であり、前記焼成された未焼成体とその最大理論密度の少なくとも 85 パーセントの密度を有することを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

予め選択された形状に形成された未焼成体であって、前記形状が少なくとも 200 立方センチメートルの体積を有し、前記未焼成体が、酸化物基準で

(i) 少なくとも 1 . 0 重量 % の SiO_2 、

(i i) 少なくとも 2 . 0 重量 % の ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 またはそれらの組合せ

、

(i i i) 少なくとも 1 . 0 重量 % の P_2O_5 、および

(i v) 少なくとも 2 . 0 重量 % の Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、

または

(v) 少なくとも 5 . 0 重量 % の P_2O_5 、および

(v i) 少なくとも 10 . 0 重量 % の Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、を含む無機構成要素を含むことを特徴とする未焼成体。

10

【請求項 1 3】

ガラスまたはガラスセラミックを生産するための方法であって、

(I) ガラスまたはガラスセラミックを生産するための装置を用意するステップであって、

、

(A) 前記装置は、ガラスまたはガラスセラミックが熔融状態にあるときにそれと接触するように構成された表面を含み、かつ

20

(B) 前記装置の少なくとも一部分は、

(i) 1 ~ 50 モルパーセントの P_2O_5 (第 1 成分)、および

(i i) 1 ~ 50 モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せ (第 2 成分) を酸化物基準で含む耐火材料で構成されているステップと、

(I I) 熔融状態にある前記ガラスまたはガラスセラミックと前記表面の少なくとも一部分を接触させるステップと、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 1 4】

30

前記耐火材料で構成された装置の前記部分が装置全体であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

(i) 前記装置がコアおよびコア上のコーティングを含み、前記コアおよびコーティングが異なる組成を有し、

(i i) 前記熔融ガラスまたは前記熔融ガラスセラミックと接触するように構成された前記表面が、前記コーティングの表面または表面の一部分であり、

(i i i) 前記耐火材料で構成された前記装置の前記一部分が、前記コーティングの少なくとも一部分を含むか、または前記耐火材料を含む前記装置の前記一部分が、前記コアの少なくとも一部分を含むか、または前記耐火材料で構成されている前記装置の前記一部分が前記コーティングの少なくとも一部分および前記コアの少なくとも一部分を含むことを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

40

【請求項 1 6】

前記装置が融合プロセスの形成用トラフであることを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記第 1 および第 2 成分が実質的に組成構造式 YPO_4 を満たしていることを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 8】

酸化物基準で、前記耐火材料が、

50

(i) 1 ~ 4 9 モルパーセントの SiO_2 (第 3 成分)、および
 (ii) 1 ~ 4 9 モルパーセントの ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 またはそれらの組合せ
 (第 4 成分)、
 を含むことを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記第 3 および第 4 成分が実質的に、前記組成構造式 ZrSiO_4 を満たしていることを特徴とする請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記第 1 および第 2 成分が実質的に前記組成構造式 YPO_4 を満たしていることを特徴とする請求項 1 8 または 1 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐火材料、特に、 $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{R}_2\text{O}_3$ 成分 (R が Y、Sc、Er、Lu、Yb、Tm、Ho、Dy、Tb、Gd またはその組合せである)、および / または、 $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{R}'_2\text{O}_3$ 成分 (R' が Y、Sc、1 つ以上の希土類元素またはそれらの組合せである) を含有する耐火材料に関する。

【0002】

本発明の耐火材料は、さまざまな利用分野で使用可能であり、特に好ましい利用分野はガラスまたはガラスセラミックの製造におけるものである。単に一例としては、耐火材料
 特に $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{R}_2\text{O}_3$ 成分を含有する耐火材料は、フラットパネルディスプレイの製造
 において基板として使用されるガラスシートなどの平坦なガラスシートを製造するための
 融合プロセスにおいて形成用構造 (「アイソパイプ」) として使用可能である。

【0003】

定義

明細書および特許請求の範囲中で使用されるように、以下の用語は、次の通りの意味をもつものとする：

(1) 「第 1 成分」は P_2O_5 を意味するものとする。

【0004】

(2) 「第 2 成分」は、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、
 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せ (略して「 R_2O_3 」) を意味するものとする。

【0005】

(3) 「第 3 成分」は SiO_2 を意味するものとする。

【0006】

(4) 「第 4 成分」は ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 またはその組合せ (略して「 AO_2 」) を意味するものとする。

【0007】

(5) 「ゼノタイムタイプの材料」というのは、 YPO_4 、 ScPO_4 、 ErPO_4 、 LuPO_4 、 YbPO_4 、 TmPO_4 、 HoPO_4 、 DyPO_4 、 TbPO_4 、 GdPO_4
 またはその組合せ (略して「 RPO_4 」) を意味するものとする。

【0008】

(6) 「ジルコンタイプの材料」というのは、 ZrSiO_4 、 HfSiO_4 、 ThSiO_4 またはそれらの組合せ (略して「 ASiO_4 」) を意味するものとする。

【0009】

(7) 「ゼノタイム安定化されたジルコンタイプの材料」というのは、第 1、第 2、第 3 および第 4 成分を含み、第 1 および第 2 成分を含まない同じ材料よりも高い分解温度を示す材料を意味するものとする。

【0010】

(8) 「RP 耐火物」というのは、少なくとも第 1 および第 2 成分を含み、第 3 および第

10

20

30

40

50

4成分も含み得る耐火材料を意味するものとする。

【0011】

(9)「バナジウム酸塩タイプの材料」というのは、 YVO_4 、 $ScVO_4$ 、 $ErVO_4$ 、 $LuVO_4$ 、 $YbVO_4$ 、 $TmVO_4$ 、 $HoVO_4$ 、 $DyVO_4$ 、 $TbVO_4$ 、 $GdVO_4$ 、 $LaVO_4$ 、 $CeVO_4$ 、 $PrVO_4$ 、 $NdVO_4$ 、 $SmVO_4$ 、 $EuVO_4$ またはそれらの組合せ(略して「 $R'VO_4$ 」)を意味するものとする。

【0012】

(10)「バナジウム酸塩安定化されたジルコンタイプの材料」(「 $R'V$ 耐火物」とも呼ばれる)というものは、

(i) V_2O_5 (「バナジウム酸塩第1成分」)、

(ii) Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 またはその組合せ(「バナジウム酸塩第2成分」)、

(iii) 第3成分および

(iv) 第4成分

を含む材料を意味し、ここで該材料は、バナジウム酸塩第1成分およびバナジウム酸塩第2成分を含まない同じ材料に比べ高い分解温度を有するものとする。

【0013】

(11)「安定化されたジルコンタイプの材料」というのは、ゼノタイム安定化されたジルコンタイプの材料、バナジウム酸塩安定化されたジルコンタイプの材料またはそれらの組合せである。

【0014】

(12)ジルコンタイプの材料または安定化されたジルコンタイプの材料の「分解温度」は、それを上回ると加熱時に珪酸塩液体が形成する温度である。

【0015】

(13)規定温度および規定圧力における「曲げクリープ速度」というのは、3点試験を用いて測定されたクリープ速度である。

【0016】

(14)耐火物の「長期使用温度」というのは、一週間より長い期間の規定温度での耐火物の使用を意味するものとする。

【0017】

当該技術分野において既知であるように、ジルコン($ZrSiO_4$)は通常、幾分かの $HfSiO_4$ (すなわち約6.0重量%未満)を含んでいる。従って、本明細書で使用される通り、RPまたは $P'V$ 耐火物の第3成分および第4成分は、6.0重量%以下の $HfSiO_4$ を含有する場合、組成構造式 $ZrSiO_4$ を実質的に満たし、耐火物内の第3成分対第4成分の酸化物基準でのモル比は、0.9~1.1の間である。

【0018】

RP耐火物の第1および第2成分は、耐火物内の P_2O_5 対 Y_2O_3 の酸化物基準のモル比が0.9~1.1の間である場合、組成構造式 YPO_4 を実質的に満たしている。

【0019】

「アイソパイプ」という語は、明細書および特許請求の範囲中で、本体の特定の形状とは無関係に、または本体の形成にアイソプレス加工が関与するか否かに関わらず、融合ダウンドロープロセス内でガラス形成用構造として使用するのに適した形態をもつ本体を包括的に意味するべく使用されることになる。

【背景技術】

【0020】

A.フラットパネルディスプレイ用ガラス基板

液晶ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイの製造業者は、例えば一度に6個以上のディスプレイなどの多数のディスプレイを同時に生産するのにガラス基板を使用す

10

20

30

40

50

る。単一の基板上で生産可能なディスプレイの数は1つの基板の幅によって制限され、かくしてより幅広の基板が規模の経済の増加に対応する。同様に、ディスプレイ製造業者は、より大きいサイズのディスプレイに対する増大する需要を満たすためにより幅広の基板を必要としている。

【0021】

さらに、かかる製造業者は、より高温で加工される多結晶シリコンデバイス（以下「ポリシリコン利用分野」と呼ぶ）で使用可能なガラス基板を求めている。特に、ディスプレイの製造中に圧密を受けない高歪点のガラス組成物に対するニーズがある。かかるガラスは一般に、より高い形成温度を必要とし、かくして、融合プロセスなどのシート製造プロセスにおいて臨界点で使用可能である改良型耐火物に対するニーズが発生する。

10

【0022】

B. 融合プロセス

融合プロセスは、シートガラスを生産するためにガラス製造技術において用いられる基本的技術の1つである。例えば非特許文献1を参照のこと。当該技術分野において既知のその他のプロセス、例えば、フロートアンドスロット式ドロッププロセスなどに比べると、融合プロセスは、その表面がより優れた平坦性と平滑性を有するガラスシートを生産する。その結果、融合プロセスは、フラットパネルディスプレイデバイス例えば液晶ディスプレイ（LCD）の製造で使用するガラス基板の生産において特に重要なものとなった。

【0023】

融合プロセス、特定的にはオーバーフロー式ダウンドロー融合プロセスは、本明細書に参照により援用されている、スチュアートM・ドカーティ（Stuart M. Dockerty）に付与された、本発明の譲受人に譲渡された特許文献1および特許文献2の主題である。これらの特許のプロセスの概略図が、図1に示されている。そこで例示される通り、該システムは、「アイソパイプ」として知られている耐火体13の中で形成された収集トラフ11に対し溶融ガラスを提供する供給パイプ9を含む。

20

【0024】

ひとたび定常状態作業が達成されたならば、溶融ガラスまたは供給パイプからトラフまで移行し、その後ウェア（すなわち両側のトラフの上面）からオーバーフローし、かくして、アイソパイプの外部表面に沿って下方かつ内側に向かって流れる2枚のガラスシートを形成する。2枚のシートは、アイソパイプの底面すなわちルート15で遭遇し、そこでそれらは単一のシートへと融合する。単一シートは次に引出機器（矢印17により概略的に表現されている）に補給され、この機器が、ルートから離れるようにシートが引出される速度によってシートの厚みを制御する。

30

【0025】

アイソパイプ上に課せられる垂直温度勾配を用いて、ガラスの粘度が管理される。アイソパイプのルートにおいて、ガラス粘度は標準的に約100～300kPの範囲内にある。

【0026】

図1を見ればわかるように、最終的ガラスシートの外部表面は、プロセスのいずれの部分の間でも該アイソパイプの外側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、雰囲気にししか接触しない。最終的シートを形成する2枚の半シートの内部表面は、まさにアイソパイプと接触しているが、これらの内部表面はアイソパイプのルートで融合し、かくして最終的シートの本体の中に埋込まれる。このようにして、最終的シートの外部表面のより優れた特性が達成される。

40

【0027】

上述のことから明白であるように、アイソパイプ13は、形成プロセス中にガラスと直接接触することから、融合プロセスの成功にとってきわめて重要である。従って、アイソパイプは、過度に短くない寿命を有し上質のシートガラス製品を送り出すための厳格な化学的および機械的必要条件を満足させる必要がある。例えば、アイソパイプは、ガラス内の欠陥により急速に攻撃されてはならずまたその発生源となつてはならない。同様に、

50

アイソパイプは、例えば使用中 100 の垂直温度勾配、および加熱中のものより大きい過渡的勾配に耐えることができなくてはならない。さらに、使用温度におけるクリープに起因するたわみ速度は低いものであるべきである。

【0028】

特に、アイソパイプの幾何形状の変化は融合プロセスの全体的成功に影響を及ぼすことから、アイソパイプの寸法安定性はきわめて重要である。例えば、オーヴァーマン (Overman) の特許文献 3 および特許文献 4 を参照のこと。

【0029】

有意なことに、アイソパイプの使用条件により、アイソパイプは寸法上の変化を受けやすくなる。従って、アイソパイプは、約 1000 以上の高温で動作する。その上、アイソパイプは、自重ならびにその側面およびトラフ 11 内でオーバーフローする溶融ガラスの重量そして、引出されるにつれて溶融ガラスを通してアイソパイプに戻るよう移送される少なくとも一部の張力に耐えながら、これらの高温で動作する。生産される予定のガラスシートの幅に応じて、アイソパイプは 2 メートル以上の無支持長さを有することができる。

【0030】

C. 市販のジルコンで構成されたアイソパイプ

以上の厳しい条件に耐えるため、アイソパイプ 13 は耐火材料のアイソスタティックプレス加工されたブロックから製造されてきた (「アイソパイプ」という名はこれに由来する)。特に、ケンタッキー州ルイスビル (Louisville) の、サンゴバン・セフプロ (St. Gobain - SEFPRO) により販売されているもののようなアイソスタティックプレス加工された耐火物 (以下「SG ジルコン基準材料」または単に「SG 材料」と呼ぶ) が、融合プロセス用のアイソパイプを形成する目的で使用されてきた。

【0031】

ジルコンアイソパイプの使用は、二つの形で融合プロセスを制限する。まず第 1 に、ジルコンはアイソパイプのウェア近くにより高温の領域でガラス中に溶解し、次にルート近くのより低温の領域内で沈殿する。例えば、その内容が本明細書に参照により援用されている 2003 年 7 月 3 日公開の特許文献 5 を参照のこと。これらの結晶は、ガラス流により削ぎ取られる可能性があり、シート内の介在物となる。引出されたガラス内に取込まれた二次結晶は、視覚的欠陥である。かかる欠陥をもつパネルは拒絶される。二次的ジルコン沈殿は、ウェアとルートの温度差を約 100 未満に制限することによって制御されてきており、そのためこの温度範囲上で必須粘度特性をもつガラスしか使用できないことを理由として、ディスプレイ製造業者により要求されるガラス品質の高い規準に合わせて融合形成可能なガラスのタイプは限定されることになる。

【0032】

第 2 に、ジルコンは同様に、その高温クリープ特性のためアイソパイプの寿命および動作温度範囲を制限する。以下で詳述する通り、ジルコンは高温でシリカ液体とジルコニアに分解する。結晶粒界におけるシリカ液体はクリープ速度を上昇させる。これにより、耐火物の焼成は、微細構造品質とクリープ挙動の間の妥協案となる。過度のクリープ変形を伴ってアイソパイプ上で引出されたディスプレイガラスは、ウェアが変形し、アイソパイプを横断する質量分布を従来の作業ツールの補償能力を超えて変化させることから、厚みを均一とする必要条件を満たすことができない。

【0033】

かくして、ジルコンは高性能の耐火材料であるとみなされているものの、実際には、市販のジルコンで構成されたアイソパイプは、その実用寿命を制限する寸法上の変化を示す。

【0034】

D. 固有クリープ速度

以上のことを考慮すると、1) より幅の広いパイプの使用を可能にするため、2) 融合ドロッププロセスをより高温のガラス (例えばポリシリコンディスプレイ製造プロセスに対

10

20

30

40

50

して高い適合性を有する、より高歪点のガラス)へと拡大するため、および/または3)アイソパイプの耐用年数を延ばしかくしてプロセスの休止時間および交換コストを最小限におさえるため、アイソパイプとして使用されるあらゆる材料について固有クリープ速度を低減させることが望ましい。

【0035】

分析によると、アイソパイプのたるみ速度は、その長さの4乗に正比例し、その高さの2乗に反比例することがわかる。(所要寿命および温度能力が同じにしたままで)アイソパイプの長さを倍増させるには、固有クリープ速度を16分の1に減少させるかまたは高さを4倍に増加させることが必要である。ジルコンアイソパイプの現行の製造プロセス(低温アイソスタティックプレス加工とそれに続く焼結)は、アイソパイプ高さの4倍の増大に対応できない。かくして、なおも適正な耐用手段をもつジルコンアイソパイプについての最大長は、基本的に当該技術分野においてすでに達成されているか、または現行のアイソパイプ製造技術に従って近いうちに達成されることであろう。従って、より大きい基板のためのフラットパネルディスプレイ製造業者の将来の必要条件を満たす能力は、現行の技術では実質的に損なわれるであろう。

【特許文献1】米国特許第3,338,696号明細書

【特許文献2】米国特許第3,682,609号明細書

【特許文献3】米国特許第3,437,470号明細書

【特許文献4】特開平11-246230号公報

【特許文献5】米国特許公報第2003/0121287号明細書

【非特許文献1】アールン・ケイ・ヴァーシュネヤ(Varshneya Arun K)、「平面ガラス(Flat glass)」、無機ガラスの基礎(Fundamentals of Inorganic Glasses)、アカデミック プレス インコーポレーテッド(Academic Press, Inc.)、ボストン(Boston)、1994年、第20章、第4.2節、534~540頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0036】

以下で例示する通り、本発明は、その好ましい実施形態において、例えばアイソパイプの長さの倍増を補償するのに必要とされる16分の1のクリープ速度減少よりもはるかに低いものなどの、市販のジルコンに比べ著しく改善されたクリープ速度を有する耐火材料を提供している。同じく以下で例示する通り、好ましい材料は、フラットパネルディスプレイのための基板を作るのに使用されるガラス組成物のタイプに対する適合性を有する。従ってこれらの耐火物は、既存の耐火材料、特定的には市販のジルコンがもつ長さ、加工温度および/またはたるみの問題の一部または全てに対処できることから、融合プロセスによりフラットガラスを生産するためのアイソパイプの全てまたは一部分として使用するのに極めて適している。アイソパイプに関連した使用は本発明の耐火物の1つの好ましい利用分野であるものの、本発明はいかなる形であれこの利用分野に限定されるものではなく、高性能材料が望まれるさまざまな利用分野で利用可能であるということを理解すべきである。

【課題を解決するための手段】

【0037】

第1の態様に従うと、本発明はガラス製造機器において使用するためのゼノタイムタイプの材料を提供する。より特定的には、この態様に従うと、本発明はガラスまたはガラスセラミックを製造するための装置(例えば溶融、条件づけおよび/または形成用装置)を提供しており、前記装置は、ガラスまたはガラスセラミックが溶融状態にある場合に該ガラスまたはガラスセラミックと接触するように構成された表面(例えば溶融ガラスまたは溶融ガラスセラミック流を導く表面)を含み、装置の少なくとも一部分(例えば50~100体積パーセント)は、酸化物基準で、

(i) 1~50モルパーセントの P_2O_5 (第1成分)、および

10

20

30

40

50

(i i) 1 ~ 50 モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ (第 2 成分)、
を含む耐火材料で構成されている。

【 0038 】

この態様に従うと、第 1 および第 2 成分の少なくとも一部分は、I 41 / a m d 空間群を有する結晶構造を有することができる。

【 0039 】

一例として、装置は、融合プロセスの形成用トラフであり得、その場合、形成用トラフは好ましくは 1280 超の動作温度を有し、少なくとも 2.5 メートルの幅をもつガラスまたはガラスセラミックのシートを生産するのに十分な長さ、および / または 1280 以下の温度で動作させた場合に少なくとも 3.5 年の寿命を有する。

10

【 0040 】

好ましくは、耐火材料は、1250 で 1000 p s i (約 6.9 M P a) で 45×10^{-6} 時間より低い曲げクリープ速度を有する。

【 0041 】

一部の実施形態においては、耐火材料は、酸化物基準で、25 ~ 50 モルパーセントの第 1 成分および 25 ~ 50 モルパーセントの第 2 成分を含み、この場合、耐火材料は好ましくは 1250 および 1000 p s i (約 6.9 M P a) で 15×10^{-6} / 時以下、より好ましくは 10×10^{-6} / 時以下そして最も好ましくは 1×10^{-6} / 時以下の曲げクリープ速度を有する。

20

【 0042 】

その他の実施形態においては、耐火材料は、

(i) 1 ~ 49 モルパーセントの SiO_2 (第 3 成分)、および

(i i) 1 ~ 49 モルパーセントの ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 またはそれらの組合せ (第 4 成分)、
を含み得る。

【 0043 】

これらの実施形態と関連して、耐火材料は、酸化物基準で少なくとも 25 モルパーセントの第 3 成分、および少なくとも 25 モルパーセントの第 4 成分を含むことができ、この場合、耐火材料は好ましくは、1180 および 1000 p s i (約 6.9 M P a) で 1.5×10^{-6} / 時、より好ましくは 1.0×10^{-6} / 時以下そして最も好ましくは 0.5×10^{-6} / 時以下である曲げクリープ速度を有する。同様に、これらの実施形態に関連して、耐火材料は、酸化物基準で少なくとも 5 モルパーセントの第 1 成分および少なくとも 5 モルパーセントの第 2 成分を含むことができ、例えば耐火材料は酸化物基準で約 13 モルパーセントの第 1 成分および約 13 モルパーセントの第 2 成分を含むことができる。

30

【 0044 】

さらなる実施形態においては、耐火材料は、酸化物基準で、少なくとも 25 モルパーセントの第 1 成分および少なくとも 25 モルパーセントの第 2 成分を含むことができ、この場合、該耐火材料は好ましくは、1250 および 1000 p s i (約 6.9 M P a) で、 15×10^{-6} / 時以下、より好ましくは 10×10^{-6} / 時以下そして最も好ましくは 1×10^{-6} / 時以下の曲げクリープ速度を有する。同様にこれらの実施形態に関連して、耐火材料は、酸化物基準で多くとも 20 モルパーセントの第 3 成分および多くとも 20 モルパーセントの第 4 成分を含むことができる。

40

【 0045 】

第 2 の態様に従うと、本発明は、ガラスまたはガラスセラミックを生産するための方法であって、(1) 本発明の第 1 の態様に従って装置を提供するステップおよび (2) ガラスまたはガラスセラミックが熔融状態にある生産すべきガラスまたはガラスセラミックと装置の表面の一部分を接触させるステップを含む方法を含む方法を提供している。本発明

50

のこの態様の一部の実施形態においては、溶融ガラスまたはガラスセラミックの温度は例えば 1280 より高い可能性がある。

【0046】

第3の態様においては、本発明は、ゼノタイムタイプの材料で構成されている人工/合成の耐火体を提供する。より特定的には、この態様に従うと、本発明は、少なくとも200立方センチメートルの体積をもつ耐火体（例えばレンガ、ブロック、溝路または管）であって、酸化物基準で、

(i) 少なくとも30モルパーセントの P_2O_5 、および

(ii) 少なくとも30モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、

を含む1つの相を少なくとも90体積パーセント含む本体を提供する。

【0047】

該耐火体は例えば 1650 以上の長期使用温度を有する。

【0048】

第4の態様に従うと、本発明は、ゼノタイム安定化されたジルコンタイプの材料で構成されている人工/合成耐火体を提供する。より特定的には、この態様に従うと、本発明は、少なくとも200立方センチメートルの体積をもつ耐火体（例えばレンガ、ブロック、溝路または管）であって、酸化物基準で、

(i) 2.5 ~ 13.0 モルパーセントの P_2O_5 、

(ii) 2.5 ~ 13.0 モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せ、および

(iii) $ZrSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 、 $ThSiO_4$ またはそれらの組合せである残りの部分、からなり、ここで (i) および (ii) は (iii) 中に溶解した状態にある相を少なくとも90体積パーセント含む本体を提供する。

【0049】

耐火体は、例えば 1650 以上の分解温度を有することができる。

【0050】

第5の態様に従うと、本発明は、ゼノタイム安定化されたジルコンタイプの材料とゼノタイムタイプの材料で構成されている人工/合成耐火体を提供する。より特定的には、この態様に従うと、本発明は、少なくとも200立方センチメートルの体積をもつ耐火体（例えばレンガ、ブロック、溝路または管）であって、

(A) 酸化物基準で、

(i) 2.5 ~ 13.0 モルパーセントの P_2O_5 、

(ii) 2.5 ~ 13.0 モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せ、および

(iii) $ZrSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 、 $ThSiO_4$ またはそれらの組合せである残りの部分、からなり、ここで (i) および (ii) は (iii) 中に溶解した状態にある第1相と、

(B) 酸化物基準で、

(i) 少なくとも30モルパーセントの P_2O_5 、および

(ii) 少なくとも30モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、を含む第2相と、

を含み、ここで第1相と第2相が合わさって本体の少なくとも90体積パーセントを構成している本体を提供する。

【0051】

耐火体は、例えば 1650 以上の分解温度を有することができる。

【 0 0 5 2 】

第6の態様に従うと、本発明は、融合ダウンドロープロセスにおいてガラス形成用構造として使用するのに適した形態を有する本体を含むガラスまたはガラスセラミックを製造するのに使用するための装置であって、前記本体が酸化物基準で、

- (i) 少なくとも30モルパーセントの P_2O_5 、および
- (i i) 少なくとも30モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、を含む相を含んでいる、装置を提供している。

【 0 0 5 3 】

該相は例えば、本体の少なくとも90体積パーセントを構成し得る。

10

【 0 0 5 4 】

一部の実施形態においては、本体は、酸化物基準で、

- (a) 2.5 ~ 13.0モルパーセントの P_2O_5 、
 - (b) 2.5 ~ 13.0モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せ、および
 - (c) $ZrSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 、 $ThSiO_4$ またはそれらの組合せである残りの部分、
- からなり、ここで (a) および (b) は (c) 中に溶解した状態にある第2相を含むことができる。

20

【 0 0 5 5 】

第7の態様に従うと、本発明は、融合ダウンドロープロセスにおいてガラス形成用構造として使用するのに適した構成を有する本体を含むガラスまたはガラスセラミックを製造するのに使用するための装置であって、前記本体が、酸化物基準で、

- (i) 2.5 ~ 13.0モルパーセントの P_2O_5 、
 - (i i) 2.5 ~ 13.0モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せ、および
 - (i i i) $ZrSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 、 $ThSiO_4$ またはそれらの組合せである残りの部分、
- からなり、ここで (i) および (i i) は (i i i) 中に溶解した状態にある相を含んでいる、装置を提供している。

30

【 0 0 5 6 】

該相は例えば、本体の少なくとも90体積パーセントを構成し得る。

【 0 0 5 7 】

一部の実施形態においては、本体は、酸化物基準で、

- (i) 少なくとも30モルパーセントの P_2O_5 、および
- (i i) 少なくとも30モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、を含む第2相を含むことができる。

40

【 0 0 5 8 】

第8の態様に従うと、本発明は、融合ダウンドロープロセスにおいてガラス形成用構造として使用するのに適した構成を有する本体を含むガラスまたはガラスセラミックを製造するのに使用するための装置であって、前記本体が、

- (A) 酸化物基準で、
- (i) 2.5 ~ 13.0モルパーセントの P_2O_5 、
- (i i) 2.5 ~ 13.0モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せ、および
- (i i i) $ZrSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 、 $ThSiO_4$ またはそれらの組合せである残

50

りの部分、

からなり、ここで (i) および (i i) は (i i i) 中に溶解した状態にある第 1 相と、
(B) 酸化物基準で、

(i) 少なくとも 30 モルパーセントの P_2O_5 、および

(i i) 少なくとも 30 モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、を含む第 2 相と、
を含んでいる装置を提供している。

【 0059 】

第 1 相および第 2 相は合わさって、例えば本体の少なくとも 90 体積パーセントを構成する。

【 0060 】

本発明の第 6、第 7 および第 8 の態様の各々に従うと、一部の実施形態において本体は、例えば 1280 より高い温度で動作できる。同様に、本発明のこれらの態様の各々に関連して、本体は好ましくは、少なくとも 2.5 メートルの幅をもつガラスまたはガラスセラミックのシートを生産するのに十分な長さ、および / または、1280 以下である温度で動作させられた場合に少なくとも 3.5 年の寿命を有する。

【 0061 】

第 9 の態様に従うと、本発明は、少なくとも 200 立方センチメートルの体積をもつ耐火部品を製造する方法であって、

(a) (例えば一軸プレス加工、アイソスタティックプレス加工、押出し加工、スリップ流し込み成形、ゲル流し込みまたはそれらの組合せを含むプロセスにより) 部品のための未焼成体を形成するステップと、

(b) (大気圧焼成、高温 1 軸プレス加工、高温アイソスタティックプレス加工、またはそれらの組合せを含むプロセスにより) 1590 超の温度で未焼成体を焼成するステップと、

を含む方法であって、焼成済み未焼成体が、

(A) 酸化物基準で、

(i) 2.5 ~ 13.0 モルパーセントの P_2O_5 、

(i i) 2.5 ~ 13.0 モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せ、および

(i i i) $ZrSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 、 $ThSiO_4$ またはそれらの組合せである残りの部分、からなり、ここで (i) および (i i) は (i i i) 中に溶解した状態にある相と、

(B) 酸化物基準で、

(i) 少なくとも 30 モルパーセントの P_2O_5 、および

(i i) 少なくとも 30 モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、を含む相と、
を含む製造方法を提供している。

【 0062 】

本発明のこの態様の一部の実施形態においては、未焼成体を形成する際に使用される最大圧力は、好ましくは 10,000 psi (約 69 MPa) であり、焼成された未焼成体は、その最大理論密度の少なくとも 85 パーセントの密度を有する。

【 0063 】

その他の実施形態においては、部品は焼成された未焼成体から機械加工することができる。

【 0064 】

さらなる実施形態においては、ステップ (B) の焼成は白金またはジルコニア上で実施

10

20

30

40

50

される。

【0065】

さらなる実施形態においては、焼成された本体が主として相(B)を含有している場合、ステップ(b)は好ましくは1650 超で実施される。

【0066】

第10の態様に従うと、本発明は、(例えば1軸プレス加工、アイソスタティックプレス加工、押出し加工、スリップ流し込み成形、ゲル流し込みまたはそれらの組合せにより)予め選択された形状になるように形成された未焼成体であって、前記形状が少なくとも200立方センチメートルの体積を有し、酸化物基準で

(i)少なくとも1.0重量%の SiO_2 、

(ii)少なくとも2.0重量%の ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 またはそれらの組合せ、

(iii)少なくとも1.0重量%の P_2O_5 、および

(iv)少なくとも2.0重量%の Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、

を含む無機構成要素を含む本体を提供する。

【0067】

第11の態様に従うと、本発明は、(例えば1軸プレス加工、アイソスタティックプレス加工、押出し加工、スリップ流し込み成形、ゲル流し込みまたはそれらの組合せにより)予め選択された形状になるように形成された未焼成体であって、前記形状が少なくとも200立方センチメートルの体積を有し、酸化物基準で、

(i)少なくとも5.0重量%の P_2O_5 、および

(ii)少なくとも10.0重量%の Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せ、

を含む無機構成要素を含む本体を提供している。

【0068】

本発明の第10および第11の態様の一部の実施形態においては、未焼成体はさらに結合剤を含むことができる。

【0069】

これらの態様のその他の実施形態においては、予め選択された形状に未焼成体を形成する際に用いられる最大圧力は10,000psi(約69MPa)であり得、焼成後、本体はその理論的密度の少なくとも85パーセントの密度を有することができる。

【0070】

第12の態様に従うと、本発明は、 ZrSiO_4 、 HfSiO_4 、 ThSiO_4 またはその組合せを含む耐火材料の分解温度を(例えば1590 超の温度まで)上昇させるための方法であって、材料中に、材料の分解温度を高めるのに十分な量の第1および第2成分を含ませるステップを含む方法であって、第1成分が P_2O_5 を含み、第2成分が Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはその組合せを含むことを特徴とする方法を提供している。

【0071】

本発明のこの態様の一部の実施形態においては、材料中の第1および第2成分の濃度は各々、酸化物基準で少なくとも5モルパーセントであり、例えば材料中の第1および第2成分の濃度は各々酸化物基準で約13モルパーセントであり得る。

【0072】

第13の態様に従うと、本発明は、 ZrSiO_4 、 HfSiO_4 、 ThSiO_4 またはそれらの組合せを含む本体を焼成するための方法であって、

(a) P_2O_5 を含む第1成分と Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb

10

20

30

40

50

Y_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2O_3 またはそれらの組合せを含む第2成分を本体内に含ませるステップと、

(b) 少なくとも10分間、1590 を上回る温度に曝露することにより本体を焼成するステップと、

を含む方法を提供している。

【0073】

本発明のこの態様の一部の実施形態においては、材料の第1および第2成分の濃度は各々、酸化物基準で少なくとも5モルパーセントであり、例えば材料中の第1および第2成分の濃度は各々酸化物基準で約13モルパーセントであり得る。

【0074】

第14の態様に従うと、本発明は、少なくとも200立方センチメートルの体積をもつ耐火体（例えばレンガ、ブロック、溝路または管）であって、酸化物基準で、

(i) 1.0 ~ 20.0モルパーセントの V_2O_5 、

(ii) RE が希土類またはその組合せであるものとして1.0 ~ 20.0モルパーセントの Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 RE_2O_3 、および

(iii) ZrSiO_4 、 HfSiO_4 、 ThSiO_4 またはそれらの組合せである残りの部分、

からなる相を少なくとも90体積パーセント含み、ここで(i)および(ii)は(iii)中で溶解した状態にあることを特徴とする耐火体を提供している。

【0075】

本発明のこの態様の一部の実施形態においては、本体は1650 以上の分割温度を有し得る。

【0076】

本発明の付加的な特徴および利点は、以下の詳細な説明の中で記されており、部分的に当業者にはこの説明から直ちに明らかとなるかまたは本明細書に記述される通りに本発明を実施することにより認識されることになるだろう。

【0077】

以上の一般的説明と以下の詳細な説明の両方共、本発明の一例にすぎず、本発明の内容および特徴を理解するための概要または枠組を提供するように意図されたものである、ということを理解すべきである。同様に、本発明の以上で列挙された態様、ならびに後述される本発明の好ましいおよびその他の実施形態を別々にまたは任意のおよび全ての組合せで使用することが可能である。

【0078】

添付図面は、本発明のさらなる理解を提供するように含まれ、本明細書の中に組込まれかつその一部を構成する。図面は、本発明のさまざまな実施形態を例示し、記述と共に本発明の原理および作用を説明するのに役立つ。

【発明を実施するための最良の形態】

【0079】

上述の通り、その態様のいくつかに従うと、本発明は、第1成分(P_2O_5)および第2成分(R_2O_3)を含むRP耐火材料に関する。一部の好ましい実施形態においては、第1および第2成分は、耐火物の最大の成分である。その他の好ましい実施形態においては、第1および第2成分は、ゼノタイム安定化ジルコンタイプ材料を生産するべく第3成分(SiO_2)および第4成分(Al_2O_3)と共に使用される。その他の態様に従うと、バナジウム酸塩安定化されたジルコンタイプの材料を含む耐火物が提供される。

【0080】

RP耐火物の第1および第2成分(すなわち P_2O_5 および R_2O_3)は各々酸化物基準で耐火物の1 ~ 50モル%を構成し得る。第1および第2成分の各々について25モル%以上の量は一般に、ゼノタイムタイプの材料として主に特徴づけられうる耐火物に対応する。(例えば第1および第2成分の各々について13モル%以下の量である)より小さい量は、一般にゼノタイムタイプの材料がジルコンタイプの材料を安定化させるために使

10

20

30

40

50

用されている耐火物に対応する。

【0081】

主としてゼノタイムタイプの材料として特徴づけされ得るR P耐火物は一般に、ゼノタイムタイプの材料がジルコンタイプの材料を安定化させるのに役立っているR P耐火物と比べて増強された耐火特性を有する。例えば、主としてゼノタイムタイプの材料は標準的に、同じ温度および圧力についてゼノタイム安定化されたジルコンタイプの材料のクリープ速度の少なくとも約10倍程度のクリープ速度を示す。同様に、主としてゼノタイムタイプの材料の熔融温度は、一般に1900を上回り、一方、ゼノタイム安定化されたジルコンタイプの材料の分解温度は標準的に約1800である。さらにガラス適合性に関しては、主としてゼノタイムタイプの材料は一般的に、ジルコンタイプの材料よりも、耐火物/ガラス界面で結晶を生成する傾向が少ない。これらの物性の増強の結果として、ゼノタイム安定化ジルコンタイプ材料のものに比べて主としてゼノタイムタイプの材料のための長期使用温度は高くなる。

10

【0082】

第3成分および第4成分（すなわち SiO_2 および Al_2O_3 ）が使用される場合、これらは各々酸化物基準で耐火物の1～49モル%を構成し得る。ゼノタイム安定化ジルコンタイプ材料の場合、第3および第4成分は好ましくは耐火物の25～49モル%を構成し、例えば耐火物は第3および第4成分を各々約37モル%ずつ含み得る。同様にして、バナジウム酸塩安定化ジルコンタイプ材料の場合、第3および第4成分は好ましくは、酸化物基準で耐火物の25～49モル%、例えば各成分が約42%ずつを構成する。

20

【0083】

本発明の耐火物は少なくとも1つの相そして標準的には2つ以上の相を含む。例えばR P耐火物は以下の相のうちの1つまたは両方を含み得る：

(A) 酸化物基準で、

(i) 少なくとも30モルパーセントの P_2O_5 、および

(ii) 少なくとも30モルパーセントの R_2O_3 、からなる RPO_4 相、および/または、

(B) 酸化物基準で、

(i) 2.5～13.0モルパーセントの P_2O_5 、

(ii) 2.5～13.0モルパーセントの P_2O_3 、および

(iii) 残りの ASiO_4 、

からなり、(i)および(ii)が(iii)中で溶解状態にある、 $\text{RPO}_4/\text{ASiO}_4$ 相。

30

【0084】

上述の相は、R P耐火物のための好ましい相であるが、例えば耐火物を生産するのに使用される出発材料の部分的反応および/または出発材料の分解（例えば安定化プロセス中のジルコンタイプ材料の分解）などの結果としてその他の相が存在し得る。例えば、1つ以上の燐リッチ相、1つ以上の R_2O_3 含有相および/または、ゼノタイム安定化ジルコンタイプ材料の場合には ASiO_4 相、1つ以上のシリカ含有相、および/または1つ以上のその他の Al_2O_3 含有相が存在し得る。

40

【0085】

一般に、焼結ひいては最終的材料のクリープ速度に関しては、 P_2O_5 相と R_2O_3 相の間では R_2O_3 相の方が好まれる。いずれかの特定の動作理論により束縛されることは望まないものの、 R_2O_3 相は焼結中に結晶粒界不純物ゲッターとして役立つと考えられている。特に、約0.5重量%という R_2O_3 リッチなR P耐火物は焼結後より低い多孔度を有する傾向をもつということが発見された。

【0086】

R' V耐火物は、酸化物基準で

(i) 1.0～20.0モルパーセントの V_2O_5 、

(ii) 1.0～20.0モルパーセントの $\text{R}'_2\text{O}_3$ 、および

50

(i i i) 残りの $ASiO_4$ 、
からなり、ここで (i) および (i i) は (i i i) 中で溶解状態にある $R'VO_4 / ASiO_4$ 相を含み得る。

【 0 0 8 7 】

$R'V$ 耐火物内に存在し得るその他の相は、1つ以上の V_2O_5 リッチ相、1つ以上の R'_2O_3 含有相、 $ASiO_4$ 相、1つ以上のその他のシリカ含有相、および / または 1つ以上のその他の AO_2 含有相を含む。

【 0 0 8 8 】

$ASiO_4$ 相および / または AO_2 相の場合、 RP または $R'V$ 耐火物のいずれの中であれ、当該技術分野において ThO_2 が ZrO_2 中で制限された溶解度を有すること、およびかくして ThO_2 と ZrO_2 の組合せが許容可能な溶解度に制限されることがわかっている。同様にして、 ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 のその他の組合せが、溶解度に基づいて達成可能なものに制限される。

【 0 0 8 9 】

さまざまな相が存在する結果として、一般化学量論的でない第 1、第 2、第 3 および / または第 4 成分 (または $R'V$ 耐火物の場合には、バナジウム酸塩の第 1 成分、バナジウム酸塩の第 2、第 3 および第 4 成分) の全体的含有量がもたらされる。かくして、 RP 耐火物は、一般に第 1 および第 2 成分について組成構造式 RPO_4 を正確に満たす全体的組成を有しておらず、同様にして、 $R'V$ 耐火物は一般に、バナジウム酸塩の第 1 成分およびバナジウム酸塩の第 2 成分について組成構造式 $R'VO_4$ を正確に満たす全体的組成を有していない。同じように、第 3 および第 4 成分を含む $R'V$ 耐火物および RP 耐火物は一般に、第 3 および第 4 成分について組成構造式 $ASiO_4$ を正確に満たす全体的組成をもたないことになる。以上でおよび特許請求の範囲内で記されているモル % 範囲は、これらの非化学量論的可能性を考慮に入れるべく、反応対象成分ではなくむしろ個々の成分に関するものである。

【 0 0 9 0 】

本発明の耐火物は、さまざまな方法で作ることができる。例えば、まず成分酸化物の粉末の混合物から出発し、次に、成分が反応して該耐火物を形成するように混合物を加熱することができる。本発明の耐火物を生産するためのその他のアプローチとしては、ゾル - ゲルまたは火炎熱分解技術が含まれる。より大きな耐火物バッチを作る場合には、反応の時間および温度が出発材料間での所望の反応を達成するのに十分なものであることを確認することが重要である。

【 0 0 9 1 】

酸化燐は揮発性であることから、最初に酸化燐がその他の成分により封鎖された状態となる中間温度まで成分を加熱し、その後例えば約 1200 ~ 約 1500 の好ましい範囲内の 1 温度である反応温度まで加熱することが好ましい。加熱は好ましくは、酸化燐成分の損失を回避するべくカバーされたるつぼの中で実施される。反応が完了した後、反応済みの材料は冷却され、その後粉碎され (例えばボールミル粉碎)、所望の粒度例えば - 325 メッシュまでふるいがけされる。

【 0 0 9 2 】

その後、結果として得た粉末を用いて、従来のセラミック加工技術を使用して耐火性部品を作ることができる。例えばリード (Reed)、ジェームス エス (James S.)、「セラミックプロセッシングの原理 (Principles of Ceramics Processing)」、第 2 版、ウィリー インターサイエンス (Wiley Interscience)、ニューヨーク (New York)、1995 年を参照のこと。例えば、1 軸プレス加工、アイソスタティックプレス加工、押出し加工、スリップ注込み成形、ゲル流し込みまたはそれらの組合せを含むプロセスにより、該粉末を用いて未焼成体を形成することができる。特に、利用分野に該当する通りにアイソスタティックプレス加工を伴って、または低圧アイソスタティックプレス加工を伴って、またはアイソスタティックプレス加工を伴わずに、未焼成体を形成させることができる。未焼成体は

、ひとたび形成されると、大気圧焼成、高温 1 軸プレス加工、高温アイソスタティックプレス加工またはそれらの組合せを含むプロセスにより焼成可能である。主としてゼノタイムタイプの材料である耐火物の場合には、焼成は好ましくは少なくとも 1650 の温度で実施される。焼成中に使用されるセッターに対する本発明の耐火物の粘着を最小限におさえるため、白金またはジルコニアで構成されたセッターが好まれる。

【0093】

安定化されたジルコンタイプの材料の場合には、4 成分から出発するのではなくむしろジルコンタイプの材料の粉末から出発し、ゼノタイム安定化ジルコンタイプ材料の場合には第 1 および第 2 成分とそしてバナジウム酸塩安定化ジルコンタイプ材料の場合にはバナジウム酸塩の第 1 成分およびバナジウム酸塩の第 2 成分とそれを反応させることができる。さらなる変形形態は、ジルコンタイプの材料の粉末とゼノタイムタイプの材料またはバナジウム酸塩タイプの材料の粉末とを組み合わせることにある。この場合、混合された粉末を直接未焼成体へと形成させ焼成させることができ、焼成中に安定化が起こる。

【0094】

焼成後熱処理により、安定化されたジルコンタイプの材料の微細構造を修正することができる。熱処理は、材料の 2 相場の中での 1 定の温度での浸漬または緩慢な冷却からなる可能性がある。例えばルオフ (Ruoff)、アーサー (Arthur)、「材料科学 (Materials Science)」、プレントイス - ホール (Prentice - Hall)、イングルウッド クリフズ (Englewood Cliffs)、ニュージャージー州、1973 年、129 ~ 130 頁を参照のこと。

【0095】

基本成分に加えて、本発明の耐火物はさまざまな付加的な任意の成分を含むこともできる。例えば、本発明の譲受人に譲渡された米国特許公報第 2004 / 0055338 号明細書で記述されている通り、安定化されたジルコンタイプの材料の場合、耐火物は 0.2 重量% 超で 0.4 重量% 未満の量で TiO_2 を含むことができる。その他の任意の成分としては、さまざまな焼結助剤が含まれる。同様にして、本発明の耐火物は、耐火物を作るのに用いられる加工用機器および原料からの不純物を含む可能性があり、一般的にはこれらの不純物を含むことになる。

【0096】

本発明の耐火物は、例えば非安定化ジルコンタイプ材料で利用できるものよりも高い温度で焼成 (焼結) され得る。その結果として、より高い密度、例えば最大理論密度の 85 % を超える密度を、高圧アイソプレス加工 (例えば 10,000 psi (約 69 MPa)) を上回る圧力でのアイソプレス加工) を必要とせずに達成することができる。このことは、例えば溶融ガラス製造プロセスにおいて使用するためのアイソパイプの製造などの数多くの利用分野における、本発明の重要な利点であり得る。

【0097】

当業者には明白であるように、本発明の実施において、さまざまなその他の出発材料および反応スキームを使用することが可能であり、上述のことは単なる代表例にすぎない。例えば安定化されたジルコンの場合、以下で提示される実施例で使用される反応スキームに加えて、酸化イットリウムおよびシリカと燐酸ジルコニウムの反応により、安定化された材料を得ることが可能である。より一般的には、酸化物から出発するのではなくむしろ、当該技術分野において既知のその他の反応物質、例えば珪酸塩、硝酸塩などから出発することができる。同じように、固体状態反応を実施するのではなくむしろ、液相反応を使用することができる。

【0098】

本発明の RP および R'V 耐火物は、さまざまな利用分野で使用可能である。特に重要な利用分野は、ガラスまたはガラスセラミックの製造におけるものである。後述する通り、RP 耐火物が、液晶ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイを作るのに使用されるガラスと適合性を有することが発見されている。従って、これらの耐火物は、溶融ガラスが耐火物と接触することになるガラス製造プロセスの一部分において使用可能である

。特に、R P 耐火物は、融合ダウンドロープロセス内で使用するためのアイソパイプの全体または一部分として使用可能である。このように使用される場合、耐火物は、完成したディスプレイガラスまたは完成したディスプレイガラスセラミック内で1ポンドあたり欠陥0.1個以下の欠陥レベルを達成することができる。

【0099】

一般的に言うと、本発明のR P 耐火物は、ガラスまたはガラスセラミック製造システム内で使用される装置1基全体またはその一部分のみを形成するように使用可能である。例えば、装置例えばアイソパイプはコアとコーティングを有し、ここでコーティングは溶解ガラスと接触しコア全体またはその一部分をカバーすることができる。この場合、本発明のR P 耐火物は、コア全体またはその一部分および/またはコーティングの全体または一部分を形成することができる。R P 耐火物がコーティングとして用いられる場合、コアは第2の耐火材料であり得る。かかるコアに適した材料の例としては、アルミナ、酸化マグネシウム、スピネル、酸化チタン、酸化イットリウムまたはその組合せが含まれるがこれらに限定されない。コアのために使用できるその他の耐火材料としては、ジルコン、炭化珪素および酸化ジルコニウムが含まれる。コーティングは、例えばフレイム溶射またはプラズマ溶射などのセラミックコーティングを適用するための標準的方法により適用可能である。

10

【0100】

R P 耐火物がコアとして使用されるケースにおいては、コーティングは、耐火性金属、スピネル、ジルコン、アルミナまたはそれらの組合せなどの第2の耐火材料を含むことができる。適切な耐火性金属の例としては、白金、モリブデン、ロジウム、レニウム、イリジウム、オスミウム、タンタル、タングステンおよびその合金が含まれる。

20

【0101】

アイソパイプ内でのそれらの使用に加えて、R P 耐火物は、同様に、標準的な利用分野において溶融ガラスまたは溶融ガラスセラミックと接触することになるガラスまたはガラスセラミック製造機器の以下のような構成要素の全体または一部分を形成するためにも使用可能である：パイプ、容器、溝路、ウェア、ベル、攪拌器、レンガ、ブロック、ゲート、壁、ボウル、レードル、針、スリーブ、プラグ、金型、リング、プランジャ、ツイルなど。

【0102】

30

R P 材料が実質的な量のジルコンタイプの材料を含有する場合には、クリープ上の問題ではなく約1280 °Cを超える温度でジルコンがこれらのタイプのガラスの中で溶解する可能性があり、このことが最終的ガラスシートの中の欠陥の形成を導き得ることを理由として、ディスプレイタイプのガラスについては耐火物の使用温度を約1280 °C未満に保つことが望ましいかもしれない、という点に留意すべきである（本発明の譲受人に譲渡された米国特許公報第2003/0121287号明細書を参照のこと）。

【0103】

R P 耐火物は、耐火物が溶融ガラスまたは溶融ガラスセラミックと接触することになる利用分野において使用可能であるが、R' V 耐火物は、少なくともディスプレイガラスについて、ガラスの色変化をひき起こし得る、ということが発見された。従って、かかる色変化が望ましくない場合、これらの耐火物は好ましくは、クラウン耐火性レンガなどの、耐火物が溶融ガラスまたは溶融ガラスセラミックと接触しない場所において使用される。

40

【0104】

耐火物が溶融ガラスと接触することになる利用分野に加えて、R P および R' V の両方の耐火物共、耐火物が溶融ガラスまたは溶融ガラスセラミックと接触しない利用分野、すなわち炉の天井、胸壁、横断壁を含めた利用分野で使用することができる。ガラス製造業における利用分野に加えて、本発明の耐火物は、同様に、高温に対する耐性および/または高い化学的耐久性を有する材料が必要とされるその他の産業においても使用可能である。特に、本発明の耐火物は、高レベルの耐クリープ性が望まれる利用分野において使用できるか、耐クリープ性がさほど重要でないその他の利用分野においても使用可能である。

50

【0105】

ジルコンタイプの材料ハフノンおよびトーライトに関しては、これらの材料は、核廃棄物用のガラスカプセル化における成分として使用されてきた。かくして、ゼノタイムタイプの材料で安定化されたこれらの材料の型枠からかかるガラスを形成するのに用いられる耐火物を作ることが有益であり得る。

【0106】

好ましい材料に関しては、好ましいジルコンタイプの材料はジルコン（すなわち、約6.0重量%までの HfSiO_2 を伴う ZrSiO_4 ）であり、好ましいゼノタイムタイプの材料はゼノタイム（すなわち燐酸イットリウムまたは YPO_4 ）であり、好ましいゼノタイム安定化ジルコンタイプ材料は、ゼノタイムで安定化されたジルコン（ゼノタイム安定化ジルコン）であり、好ましいバナジウム酸塩安定化ジルコンタイプ材料は、バナジウム酸イットリウムで安定化されたジルコン（すなわち YVO_4 ）である。ゼノタイム安定化ジルコンタイプ材料とバナジウム酸塩安定化ジルコンタイプ材料の間では、ゼノタイム安定化材料が好まれる。提示を容易にするため、実施例を含めた以下の説明は、好ましい材料すなわちジルコン、ゼノタイムおよびゼノタイム安定化ジルコンに関するものである。これらの好ましい材料についての説明は、例示を目的とするものにすぎず、いかなる形であれ本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。むしろ、バナジウム酸塩安定化材料および/または第II項（定義）において上述された材料のさまざまなファミリーのその他の成員を、本発明の実施において好ましい材料と組み合わせるかまたはその代用として使用することが可能である。

【0107】

A. ジルコン

ジルコン（ ZrSiO_4 ）は、その優れた化学的耐久性のためガラス製造プロセスにおいて耐火物として広く用いられている、天然に産する材料である。ジルコンは、材料として有利な物性組合せを有し、広範に研究されてきた。例えばJ. A. スピアー（Speer）、「ジルコン（Zircon）」、「鉱物学評論・オルト珪酸塩（Reviews in Mineralogy - Ortho-Silicates）」中、米鉱物学会（Mineralogical Society of America）刊、第5号、第3章、67～112頁、1980年、およびU. シャルテッガー（Schaltegger）およびP. ホスキン（Hoskin）、「鉱物学評論、ジルコン（Reviews in Mineralogy, Zircon）」、米鉱物学会版刊、第53号、2003年を参照のこと。

【0108】

ジルコンの結晶構造は、正方晶であり、空間群 $\text{I}41/\text{amd}$ に属する。これは、結晶C方向に対し平行な縁部共有 SiO_4 四面体および ZrO_8 両錐の交替する単位から形成された鎖で構成されている。鎖は、縁部共有両錐により互いに連結されている。ジルコンは、大きい複屈折性を示すが、それでも膨張異方性は小さく、平均熱膨張係数は約 $42 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ にすぎない。J. A. スピアー、「鉱物学評論・オルト珪酸塩」、上掲書参照を参照のこと。

【0109】

以下の2つの主要な理由のため、これらの化学的耐久性および低い膨張といった物性が重要である状況下では、ジルコンの使用が不可能であることが多い。まず第1に、ジルコンは1650 超の温度で分解する。これは、図2に示されているジルコニア-シリカ系についての相図において例示されている。R. G. J. ボールら、J. Nucl. Mater.、上掲書を参照のこと。ジルコンの分解は、広く研究されてきており、天然に産するジルコンにおいてすでに存在するかもしれないあらゆる不純物の存在によって加速される。例えばR. S. パヴリク（Pavlik）ジュニアおよびH. J. ホランド（Holland）、「ジルコン耐火物の熱分解（Thermal Decomposition of Zircon Refractories）」、J. Am. Ceram. Soc.、第84号[12]、2930～36頁、2001年、およびJ. M. アヤラ（Aya

la)、L.F.ヴェルデハ(Verdeja)、M.P.ガルシア(Garcia)、M.A.リヴァーナ(Llavona)およびJ.P.サンチェス(Sanchez)、「ジルコンの塩基性崩壊に由来するジルコニアパウダーの生成およびその特徴付け(Production of Zirconia Powders from the Basic Disintegration of Zircon, and their Characterization)」、J. Mat. Sci.、第27号[2]、458~463頁、1992年を参照のこと。ジルコンを再形成するためのジルコニアとシリカの反応の速度は緩慢であることから、分解は基本的に不可逆的である。さらにシリカはジルコニアから離れるように偏析する傾向をもつ。ジルコンは、分解温度を超える温度で加工または使用され得ない。例えば、溶融プロセスによって光学利用分野のためのジルコンの複屈折性単晶を成長させることは不可能である。

10

【0110】

第2に、長い間地質学者によって認識されてきた通り、反応および拡散反応速度が信じられないほど緩慢である。例えばE.B.ワトソン(Watson)およびD.J.チャーニアク(Cherniak)、「ジルコン中の酸素拡散(Oxygen Diffusion in Zircon)」、地球および惑星通信(Earth and Planetary Letters)、第148号、527~544頁、1997年、およびD.J.チャーニアク、J.M.ハンチャー(Hanchar)、およびE.B.ワトソン、「ジルコン中の希土類拡散(Rare-Earth Diffusion in Zircon)」、「地質化学(Chemical Geology)」、第134号、289~301頁、1997年を参照のこと。ゾル-ゲル経路によってでさえ、ジルコンの形成は、950 未満の温度では容易に起こらない。ひとたび形成されたならば、ジルコンは、圧粉密度を増大させるための低温アイソスタティックプレス加工の補助を伴ってでさえ、高密度まで焼結させるのが難しい。合成ジルコンの加工は、困難でかつ費用が高つく。

20

【0111】

上述のとおりこれらの欠点にもかかわらず、ジルコンは、ディスプレイガラスのシートを作るための融合ドロッププロセスの主要な構成要素であるアイソパイプを生産するために使用されてきた。この選択は主として、アイソパイプと溶融ガラスがかなりの長時間高温で互いに直接接触していることから最も重要な基準であるガラスとジルコンの適合性によって促されてきたものである。膨れ、結晶などの光を散乱させ得る欠陥は、最小限にとどめなければならない。

30

【0112】

高温でのその耐クリープ性のため、ジルコンは、これまでディスプレイ業界で使用されてきた基板のサイズおよびガラスタイプにとって適切な選択肢となってきた。しかしながら、上述した通り、ディスプレイ製造業者は、より高い性能特性をもつより大きな基板およびガラス、特にディスプレイ製造プロセス中の加熱の結果として寸法変化(例えば圧密)を受ける可能性がさらに低いガラスを増々必要としてきた。高歪点ガラスは、所望の寸法安定性を提供することができる。しかしながら、融合ドロッププロセスは、ウェアにおける約10,000Pからルートにおける約300,000Pまで狭い粘度範囲にわたって機能することから、高歪点ガラスに対する変化には、高歪点ガラスがウェアおよびルートにおいてこれらの粘度値を示すためにアイソパイプの運転温度の上昇が必要となる。

40

【0113】

市販のジルコンから作られたアイソパイプは、なお実用的形態(実用的高さ)と寿命を有しながらも、これらのさらに高い温度に耐えることはできない。例えば、市販のジルコンについての固有クリープ速度は1180 ~ 1250 まで移行した場合、28という係数で増大することがわかった。従って、同じ幅で現行のガラスよりも約70 高い歪点を有するガラス基板の融合形成には、最小限の実用温度を維持するためでさえアイソパイプの高さを5.3倍増大させることが必要となると思われる。ジルコンクリープ速度の上昇に加えて、ガラス内へのジルコンの溶解の結果もたらされる欠陥の数およびサイズは温

50

度と共に増大することになる。これらの理由から、より高歪点のガラスを融合形成するためのジルコンアイソパイプの使用が実用的である可能性は低い。

【0114】

同様にして、現行のディスプレイガラスの場合に使用する温度においてさえ、市販のジルコンは、寿命の実質的短縮および/または高さの実質的増大無く、より幅広の基板を生産するために使用され得ない。明白となるように、市販のジルコンの欠陥は、高歪点ガラスから作られたより幅広の基板の場合にさらに一層顕著である。

【0115】

B. ゼノタイム

ゼノタイムは、一部の海砂中に見られることの多い天然に産する鉱物であり、 YPO_4 という公称化学構造式を有するが、通常重希土類の混合物を含有する。それは、大部分の地質学的環境内で化学的に安定しており、地質学的事象の年代決定のためのマーカーとして使用される。ゼノタイムは、2150 の報告済み溶融温度を有する。W. シュスツキーヴィックおよびT. ズナミエロウスカ、Pol. J. Chem., 第63号[4~12]、381~391頁、1989年。

【0116】

鉱物ジルコンと同様、ゼノタイムは、少量のThおよびRaを含有することからNORM(天然発生の放射性材料)として指定されている。それは、ジルコニウムおよび珪素サイトにあるイットリウムおよび燐原子をもつジルコン($ZrSiO_4$)と同構造である。ゼノタイムおよびジルコンは、正方晶I41/amd空間群に属し、それぞれ $a = 6.885$ および $c = 5.982$ および $a = 6.604$ および $c = 5.979$ という格子定数を有する。格子体積の3%未満の差および類似した格子定数にも関わらず、ゼノタイムおよびジルコンの相互溶解性は、1500 で約12m/o(酸化物基準でのモルパーセント)に制限されている。イオン原子価の差異が混和性の格差の原因である。C. タナー(Tanner)、K. ガイシンガー(Geisinger)、およびR. ヴシリカ(Wusirika)、「ジルコンおよびハフノンの屈折率の温度および波長依存性(Temperature and Wavelength Dependence of Refractive Indices of Zircon and Hafnon)」、「光学材料(Optical Materials)、第26号、305~311頁、2004年を参照のこと。

【0117】

酸化イットリウム - 酸化燐系についての相図が図3に示されている。この相図とジルコニア - シリカ系の相図を比較することにより(図2)、ゼノタイムの合成、加工および使用方法に対し影響を及ぼすいくつかの重要な差異が2つの系の間に存在することがわかる。ゼノタイムは、約2100 で一致溶融し、一方ジルコンは、1650 でジルコニアおよびシリカへと分解する。酸化イットリウム - 酸化燐の化合物は数多く存在するが、一方ジルコニアとシリカの間で形成するのはジルコンだけである。ゼノタイム組成のイットリアリッチ(2000)およびイットリア欠乏(1450)の両方の側で共晶融点が存在する。ジルコンは、それが液体と共存し得る前に分解する。ジルコンの分解は、上述の通りジルコニアおよびシリカの反応が本質的に緩慢であり、それがさらに偏析により阻止されることから、基本的に不可逆的プロセスである。大部分の不純物が、ジルコン分解温度を低下させる。

【0118】

ゼノタイムはこれまで理論的に研究されてきたが、商業的利用分野における耐火材料としては使用されておらず、特にガラスまたはガラスセラミックの製造において使用されることがない。特許文献中でのゼノタイムについての言及はわずかである。米国特許公報第2002/0189496号明細書、2003/0035907号明細書および2004/0020568号明細書を参照のこと。しかしながら、これらの参考文献のいずれも、ゼノタイムまたはゼノタイム含有材料(または任意のその他の RPO_4 または RPO_4 含有材料)をバルク耐火物として使用することができるということを開示または示唆しては

いない。ゼノタイムについてのこれらの開示と本発明の態様のうちのいくつかの差異を強調するために、少なくとも200立方センチメートルの体積必要条件が用いられた。この体積はバルク耐火物の体積に対する実用下限を表わし、例えば、1耐火性部品のまたは1耐火性部品を作るための未焼成体の体積に対する実用下限を表わす。実際には、本発明の耐火材料で構成された耐火性部品は標準的にはるかに大きい体積を有することになる。かくして、少なくとも500立方センチメートルの体積が好ましく、少なくとも1000立方センチメートルの体積がさらに好ましい。はるかに大きな体積も同様に含まれる。単なる一例を挙げると、2メートルの長さを有する標準的なアイソパイプは少なくとも400,000立方センチメートル以上の体積を有することになる。200立方センチメートルの下限は、開示されていないが当該技術分野において認識されているかまたは示唆されている用途であるバルク耐火物としての本発明のRP耐火材料（およびR'V材料）の用途を特定するための便利な基準を提供する。

10

【0119】

いかなる形であれ本発明を限定することを意図せずに、以下の実施例を用いて本発明についてさらに詳しく記述する。

【実施例】

【0120】

実施例1

固体状態反応経路によるゼノタイムの調製

ゼノタイムは、 P_2O_5 の腐食性、揮発性および吸湿性を軽減するように設計されたプロセスにより調製された。 Y_2O_3 および P_2O_5 の純粋粉末を60分間ターブラー（TURBULA）で混合し、白金るつぽ内で24時間1900℃で焼し、焼成酸化物3kgを生産するための量で24時間1200℃で直ちに反応させた。

20

【0121】

結果として得られた粉末を、アルミナ摩砕媒質を用いて粉碎し、-325メッシュまでふるいがけし、X線回折（XRD）によりゼノタイムであることを確認した。（粉末を粉碎したその他の実施例でもアルミナ摩砕媒質を同様に使用した。）このゼノタイム粉末を、6%のメトセル（METHOCEL）および条片になるまで直接押出し加工するのに必要なだけの水と混合した。押出し加工された条片からパックを打抜きし、48時間、湿度制御したオープン（95%の相対湿度）で乾燥させた。乾燥したパックを4時間1600℃で焼成した。焼結後の所望の相の形成または保持を確認するべく、XRDのために各パックから小片を取り出した。

30

【0122】

以下で報告するさまざまなガラス適合性およびクリープ試験における比較のための参考として、合成ジルコン（ $ZrSiO_4$ ）および/またはSGジルコン基準材料を使用した。

【0123】

実施例2

水性経路を用いたゼノタイムの調製

基本の YPO_4 組成の前後の化学量論の効果を研究するために、水性経路を用いたゼノタイムの調製に着手した。水性経路は固体状態経路に比べてより優れた混合および組成制御を提供することから、これが選択された。二成分酸化物化合物の化学量論は、加工および最終的材料の特性に対し有意な影響を及ぼし得る。例えば、 P_2O_5 リッチ組成物は、ある種の環境内で焼結をもたらすかまたは化学的安定性の喪失を結果としてもたらす高温での液体の形成を導く可能性がある。

40

【0124】

選択された水性経路は、リン酸と硝酸イットリウム六水和物溶液の反応により、比較的低い温度でゼノタイムを生成した。50%の $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と88%の H_3PO_4 の別々の溶液から出発して10gの酸化物粉末を生産するために4タイプのバッチを調製した。バッチは、表1に列挙されているように、混合順序および標的となる最終組成物

50

／化学量論が異なっていた。

【0125】

各バッチについて溶液を混合した時点で、ほぼ直ちに沈殿が形成した。沈殿物の形成は、第1のバッチについて際立ってより急速であった。100 でバッチを乾燥させ、XRDにより粉末試料を分析した。粉末は、形状が結晶状で、4つのバッチ間で認識可能な差異は全くみられなかった。構造についての一致をJCPDSデータベースで識別することはできなかった。それでも、乾燥した沈殿物は構造的に石こう($\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と類似したものであり得るものと仮定される。

【0126】

沈殿物を600 と1000 で各々4時間ずつ焼し、XRDにより再び分析した。600 で、第2相として $\text{YPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ が少量だけ存在する状態で、ゼノタイムが形成した。ゼノタイムの形成は、1000 までに完了した。これは、ジルコンの形成に先立ってジルコニアが形成される水性またはゾル-ゲル経路を用いたジルコン調製についての状況と著しく対照的である。大部分の条件下で、ジルコンを形成するための反応は、1000 を超える温度で初めて開始する。

【0127】

バッチ番号2について図4で示されているような1000 か焼に比べて、600 か焼についてはXRDピークの著しい拡幅が存在していた。粒子の平均サイズは、B.D. カリティ(Cullity)が記述した方法を用いて、600 でのか焼後は160 として1000 でのか焼後は320 であるものと推定された。B.D. クリティ(Cullity)、「X線回折の要素(Elements of X-Ray Diffraction)」、第2版、出版人：アディソン・ウェスレイ パブリッシング カンパニー インコーポレーテッド(Addison-Wesley Publishing Company, Inc.)、マサチューセッツ州リーディング(Reading)、1978年、100頁および284頁に収録を参照のこと。

【0128】

100 で乾燥させた粉末から玉を1軸プレス加工し、1750 で焼成した。焼成した供試体のSEM写真が図5に示されている。XRDによりバッチ番号3から試料中に第2相を検出した。第2相はまた、SEM写真中にも見られる(図5C参照)。この相は、XRDにより Y_2O_3 であることが識別された。(これが、 $\text{Y}_6\text{P}_4\text{O}_{19}$ の形成を予測すると思われる図3内の相図と一致しないという点に留意されたい)。ゼノタイムは、その他の3つのバッチ内に存在する唯一の相であった。点欠陥の生成を指摘する可能性のある格子定数のシフトは全く存在しなかった。バッチ番号4内の過剰な燐は、焼成中に揮発して YPO_4 しか残さないと考えられている。バッチ番号1および番号2からの結果の比較は、硝酸イットリウムおよび燐酸の溶液の混合順序が結果に影響を及ぼさないということを示している。

【0129】

実施例3

ゼノタイムのガラス適合性試験 - 膨れ試験

実施例1に従って調製したゼノタイムを4日間ガラス中に1600 で沈めて耐火性および膨れ発生を査定することによって試験し、その後耐火物勾配試験(実施例4参照)に付し、ここでガラスをゼノタイムストリップ上で予備溶融させその後24時間温度勾配内に保持して二次的結晶形成を評価した。全ての試験は、コーニング インコーポレーテッド(Corning Incorporated)のイーグル(EAGLE)2000ガラスを用いて行なわれた(米国特許第6,319,867号明細書の実施例14を参照のこと)。これらの試験の後、攪拌式失透試験を実施した(実施例6参照)。

【0130】

膨れ試験において、直径約2-3インチ×厚み1/2インチのゼノタイムのパックを、白金るつぼの底面に設置し、所定の位置に圧着させた。るつぼの残りの体積にガラスカレットを充填した。その後試料を炉の中に装てんし、96時間1600 で保持し、大気温

10

20

30

40

50

まで冷却した。

【0131】

膨れ試験からの試料を、膨れまたは結晶などのガラス中の欠陥についておよび形状変化や表面粗度によって主として証明されるような耐火物の攻撃について、光学的に検査した。ガラスおよび耐火物をコア穿孔し、ボール内の膨れを計数した。試験の後、ゼノタイム耐火物は無傷であることがわかった。これは、同じ条件下で試験されたSGジルコン基準材料が示したもののよりも悪い著しい膨れを示した。

【0132】

図6は(1) YPO_4 の供試体(右側写真)および(2)同じ膨れ試験に付されたSGジルコン基準材料の供試体(左側写真)をガラスを通して見た写真を示している。膨れ計数の差は明らかである。しかしながら、以下で詳述する通り、実際の融合ドロウ中に存在する条件のタイプをより良く表わす攪拌された条件下では、膨れはもう見られなかった。

【0133】

電子マイクロプローブ分析により YPO_4 - イーグル2000界面を検査した。この検査により、界面領域に膨れが無く耐火物がガラスに対する曝露にまさに耐えたということがわかった。イットリウムおよび燐酸化物の濃度を、界面に対し垂直にまたは界面から離れるように移動する位置の関数として測定した。図7中でプロファイルがプロットされている。半無限拡散モデルを用いてデータの回帰分析により、界面における両方の種の拡散定数および飽和濃度を得た。拡散定数は、 0.0124 および $1.17 \times 10^{-3} \mu m^2 / 秒$ であることが決定され、界面濃度はそれぞれ Y_2O_3 および P_2O_5 について 1.2 および $1.45 w/o$ (酸化物基準の重量パーセント) であることがわかった。

【0134】

比較のため、 $1100 \sim 1350$ の温度範囲内で、コーニング インコーポレーテッドのコード1737ディスプレイガラス中のジルコンからのジルコニアの飽和溶解度および拡散係数を測定した。 1350 で、ジルコニアの溶解度および拡散係数は $0.32 w/o$ および $1.6 \mu m^2 / 秒$ であった。上述の燐酸イットリウム値とこれらの値を直接比較することは、次の2つの理由から不可能である。第1に、拡散データは、異なるガラス内で測定されたものである。第2に、データは、異なるおよび重複しない温度範囲にわたって収集された。それでも、イーグル2000と1737ガラスの組成は、両方共、一般的に比較可能な量の酸化ホウ素およびアルミナを伴う硬質アルカリ土類珪酸塩であるという点で類似している。

【0135】

比較した場合、ゼノタイムからイーグル2000ガラス内への Y_2O_3 および P_2O_5 の拡散係数および溶解度は、1737ガラス内への 1350 のジルコニアのものよりも 1600 でより低速かつ低いものであることがわかる。これらの結果は、アイソパイプの利用分野において、ゼノタイムがより一層緩慢に浸食するはずであり、ガラス内へのあらゆる拡散はジルコンよりも短い距離で発生するはずであるということを表わしている。 Y_2O_3 および P_2O_5 の溶解度の低減および拡散速度の低下は、さらに、溶解したジルコニアからのジルコンの成長に比べた、これらの構成要素のいずれかからの一次または二次結晶のいずれかの成長の低下を表わしている。特に、ゼノタイム/イーグル2000系の中の二次結晶の成長は、ジルコン/イーグル2000系におけるよりもはるかに困難であることがわかった。

【0136】

実施例4

ゼノタイムのガラス適合性試験 - ストリップ勾配試験

イーグル2000ガラスとゼノタイムの適合性を、ストリップ勾配試験を用いて静止条件下で温度の関数として評価した。ガラスおよびゼノタイムの試料を互いに接触した状態で温度勾配内で保持した。供試体上の位置を、勾配の温度地図を用いて温度に参照付けした。勾配の目的は、ガラス中にどの温度で欠陥が発生し得るかまたは耐火物がどこに攻撃を受けているかを迅速に判定することにあつた。

【 0 1 3 7 】

試験用の試料は、棒状であり、実施例 3 の膨れ試験の中で使用される条片を調製するために使用したものと同一の手順および条件を用いて同時に押出し加工された。ダイの断面寸法は約 0.25×0.5 インチであり、部品は約 10 インチの長さのセグメントに切断された。棒を 4 時間 1650 で焼成した。

【 0 1 3 8 】

二次的ジルコンおよびスズ石の形成を加速するために 0.4 w/o の ZrO_2 および 0.1 w/o の SnO_2 でドーブしたイーグル 2000 ガラスに対し、耐火物ストリップ勾配をランした。ガラスの硬質ストリップを白金ポート内で耐火物ストリップ上に集め、1 時間 1400 で予備熔融し、その後 24 時間勾配内に保持した。その後、ポートを室温まで急冷し、周囲条件下で耐火物およびガラスを通した薄い切片を調製し岩石分類学的に検査した。表 2 は、勾配に沿った各熱電対の位置での温度を示している。

10

【 0 1 3 9 】

岩石学的分析中勾配の範囲全体を通して界面にはいかなる結晶も発見されなかった。図 8 は、1328 の温度に対応する位置における界面の光学画像である。約 1270 から 1469 の最高温度までオパール効果が存在していた。この効果は、1 回の結晶化ではなくむしろ 2 つの液体の真のオパールガラスであるように思われる。オパール界面は、1600 で膨れ試験中では見られなかったことから、液体非混和性フィールドがこの温度まで広がっていない可能性がある。膨れ欠陥の計数が表 3 に記されている。幾分かの膨れが存在するものの、1600 で実施された膨れ試験に比べて数は著しく低減している。膨れは磷酸塩含有界面層とバルクガラスの間の反応に起因する可能性があると考えられている。そうであるならば、それは静止試験条件のアーチファクトであり、アイソパイプの流動するガラス環境内の問題ではないと思われる。

20

【 0 1 4 0 】

同一の条件下でランした SG ジルコン基準材料の試料は、匹敵する結果を生成した。つまり、二次結晶は全く無く、膨れは最小限であった。ジルコン試験は、イーグル 2000 ガラスの既知の液相線より低いガラス中のクリストバライト結晶を示した。

【 0 1 4 1 】

実施例 5

ゼノタイムのガラス適合性試験 - ディスプレイガラス内で使用された共通の個々の酸化物との適合性

30

ディスプレイガラスとゼノタイムの適合性を査定するのに利用される第 3 の戦略は、個々のガラス構成要素とその相互作用を検査することにあった。表 4 は、さまざまな酸化物および考えられるゼノタイムとの反応を列挙している。これらの酸化物の各々を、酸化物として直接かまたはナトリウムおよびカルシウムの場合には炭酸塩として、乳鉢および乳棒を用いてゼノタイムと混合した。この研究中のゼノタイムは 0.5 w/o の Y_2O_3 リッチであったが、わずかに余剰の Y_2O_3 も研究の成果に影響を与えないと考えられた。

【 0 1 4 2 】

混合物を、中間粉碎再生材料とアルミナるつぽ内で高温にて 2 重か焼 / 反応させた。反応の後、XRD で試料を分析し、表 4 が結果の要約を示している。ゼノタイムは、 Na_2O および CaO を除いて全ての酸化物と接触した状態で安定していることがわかった。研究されていない K_2O または BaO といったその他のアルカリおよびアルカリ土類酸化物は、 Na_2O および CaO と同じようにゼノタイムと反応する確率が高い。何らかの特定の動作理論により束縛されることは望まないものの、ゼノタイムがディスプレイガラスと相互作用し得るかぎり、かかる相互作用内でアルカリ土類酸化物が 1 つの役割を果たす可能性があると考えられている。

40

【 0 1 4 3 】

実施例 6

ゼノタイムのガラス適合性試験 - 攪拌式失透

50

以上の試験に合格した後、ゼノタイムはより感応性の高い攪拌式失透試験に付された。

【0144】

攪拌式失透試験は、アイソパイプのルート上を流れるガラスをシミュレートした。静止した直径12mmの耐火物フィンガー（長さ約6インチ）をイーグル2000ガラスのるつぼの中に浸漬し、このるつぼを勾配炉内で72時間0.143rpmで回転させた。耐火物フィンガーの温度は、ガラス表面での約1158 からフィンガーの下端での約1130 までの範囲内であった。フィンガーをガラスから取出し、急速に冷却し、長手方向に切断し、界面を結晶成長について検査した。

【0145】

この試験で使用したゼノタイムの試料は、20kpsi（約140MPa）まで長さ8インチ直径2インチの円筒形金型内でのゼノタイム粉末（試料D、以下の別紙8を参照のこと）の低温アイソスタティックプレス加工によって調製された。1750 で4時間、ピレットを焼成した。焼成された寸法および重量から多孔度は約5～8%であると推定された。試験用フィンガーをピレットからコア穿孔した。

【0146】

図9に示されているように、 YPO_4 の界面は、SGジルコン基準材料と同じ位二次結晶成長が無く、耐火物結晶粒の離脱はさらに少なかった。ゼノタイム粉末を調製するために用いられた粉砕プロセス中に発生した YPO_4 内のアルミナ汚染から、幾分かのムライト成長が存在した。ゼノタイムおよびSG材料の両方共、約1135 未満でクリストバライト結晶を有していたが、これは正常な液相線温度でのイーグル2000についての正常な失透相である。ゼノタイムは、イーグル2000ガラスの液相線に対する不利な影響を全く及ぼさないとと思われる。この移動するガラス試験条件についてガラス内に膨れは全く見えなかった。このことは、イーグル2000ディスプレイガラスとの適合性を実証している。

【0147】

要約すると、これら4つの試験（実施例3～6）の結果は、流動ガラスと接触しているアイソパイプについての適合性必要条件を満たすはずである特性をゼノタイムが有している、ということを表わしている。ゼノタイムアイソパイプを用いて生産されたガラス製品の品質は少なくとも、SGジルコン基準材料を用いて生産された製品のものに少なくとも匹敵するべきである。ストリップ勾配または攪拌失透のいずれの試験においても、二次結晶欠陥がゼノタイム上に形成するのには観察されなかった。静止条件下で行なわれた試験については膨れ計数は高いものであったが、実際の生産条件をより代表するものである攪拌式試験の動的条件下では膨れは観察されなかった。

【0148】

実施例7

燐の揮発

一部の材料についての文献において、高温での酸化物化合物からの有意な燐揮発が記述されてきた。燐の揮発性は、温度および周囲雰囲気との還元性物質と共に増加する。揮発は、かかる材料の加工および使用条件に影響を及ぼし得る。

【0149】

還元性雰囲気内での1750 という高い焼成温度についてさえ、ゼノタイムからの燐揮発性の証拠は全く見られなかった。さらなる試験として、4時間1700 で形成ガスにゼノタイムを曝露し、粉末XRDにより分析して、新しいまたは付加的な酸化イットリウム相が形成されていないことを確認した。粉末化および焼結ゼノタイム（0.5w/oの Y_2O_3 リッチ YPO_4 、試料D、以下の実施例8）、白金およびアルミナるつぼ、カバー付きまたはカバー無しのるつぼといった条件の全ての考えられる組合せを検査した。結果は、さまざまな条件下でいずれの試料についても Y_2O_3 リッチ第2相のいかなる増加も発生しないということを示した。

【0150】

実施例8

曲げクリープ試験用のゼノタイム試料の調製

膨れおよびストリップ勾配適合性試験用の試料を調製するために押出し加工を使用した。これらの試験は、マクロ孔すなわち部品の形成中に使用される原料酸化物材料の結晶粒または塊サイズよりも著しく大きいサイズをもつ孔などのいくつかの内部欠陥に対応することができた。マクロ孔の原因は、結合剤例えばメトセルの未溶解の大きな断片、不適切な脱ガス、乾燥の問題などにあると考えられる。クリープ試料内のこれらのタイプの欠陥の存在は、実際の速度よりも大きい不適正なクリープ速度を提供すると思われる。

【0151】

従って、長さ8インチ×直径2インチのゴム金型の中のすでに形成された YPO_4 粉末の低温アイソスタティックプレスパワーにより、クリープ測定用の供試体に機械加工する

10

【0152】

燐酸イットリウム4つのバッチを、2kgの標的バッチサイズを用いて調製した。4つのバッチ(試料)は表5に列挙されており、化学量論および焼温度が互いに異なっている。試料AおよびCは、精確に1対1のイットリウム-燐比を提供するように設計され、一方試料BおよびDは0.5w/oの P_2O_5 が不足していた。次に化学量論を2つの異なる反応温度つまり1200と1475と交差させた。図3に示されている $Y_2O_3-P_2O_5$ 系についての相図に従うと、 Y_2O_3 リッチ組成物について1475より高い温度ではいかなる液体も存続するはずがない。

【0153】

20

各バッチを60分間ターブラーで混合し、190で24時間焼し、その後(1)特定の温度で24時間反応させ、(2)粉碎し、(3)-325メッシュのスクリーンを通してふるいがけした。上述のゴム金型内で20kpsi(約140MPa)で部品をアイソスタティックプレス加工し、1650で焼成した。4つのケースのいずれにおいても、液体形成の証拠は全く存在しなかった。さらに、以上の実施例2で記述されたイットリアおよび燐酸の反応により合成された燐リッチ組成物もまた、XRDまたはSEM中での相の存在を示さなかった。

【0154】

1650で焼結させた部品の中に開放気孔が存在していた。従って、クリープおよびその他の特性において使用される試料についての焼結温度を1750まで上昇させて、多孔度の不利な効果を低減させた。試料CおよびDのビレットのための焼結時間は4時間であった。試料AおよびBのビレットを両方共1650で4時間焼成し、1750で4時間再焼成した。

30

【0155】

実施例9

ゼノタイム試料の曲げクリープ試験

曲げクリープ測定を、 $2 \times 4 \times 100$ mmの寸法まで機械加工した試料CおよびDの棒について実施した。比較のベースとして使用されたジルコン基準試料は、SG材料から作られた使用済みジルコンアイソパイプの内部から機械加工された。標準的な3点配置を用いてクリープ測定を実施した。スパンの長さは、3インチであり、1000psi(約6.9MPa)が中心点に加えられた。クリープ試験の一回のランは、試料C、試料Dおよびジルコンアイソパイプの各々1つの供試体からなり、結果の正確さを確認するため2回のランが行なわれた。試験結果は表6にまとめられている。

40

【0156】

試料Dのクリープ速度は、ジルコンアイソパイプ材料に比べ15倍の改善を示している。試料Cのクリープ速度は、ジルコンのものに比べ約2分の1低い。試料Dについては図10、ジルコンアイソパイプ材料については図11に、クリープ試験の実際のたわみ曲線が示されている。図12は、試験後の供試体の写真であり、ここで、上の棒はジルコン材料、中間棒は試料C、下の棒は試料Dである。試料Dとジルコンアイソパイプ材料の間の最終たわみの差は、図12を検討すれば明らかである。

50

【 0 1 5 7 】

試料C、試料Dおよびジルコンアイソパイプ材料の微細構造のSEM写真は、それぞれ図13、14および15に示されている。3つの材料全てについて平均結晶粒サイズは約10 μ mで類似である。微細構造内で明らかな主要な差異は、試料Cの供試体の劇的に高い多孔度および試料D供試体内のわずかな量のY₂O₃ベースの第2相の存在である。3つの供試体の多孔度は、画像分析により25（試料C）、8（試料D）および13パーセント（ジルコン）であることが測定された。試料D内のY₂O₃リッチ粒子の電子マイクロプローブ分析は、カチオン百分率で以下の組成を示した、68.7%のY、20.2%のP、0.4%のZr、9.8%のSiおよび0.8%のAl。特定の何らかの動作理論により束縛されることは望まないものの、第2相粒子は、そうでなければシリカおよびアルミナ不純物がクリープを加速すると思われる結晶粒界からこれらの不純物を収集するように作用する可能性がある。しかしながら、試料Cについてのより速いクリープ速度は、試料Dに比べて多孔度レベルが高いことに起因する確率が高く、この仮説は、以下で記述する通りのさらなるクリープ試験によって確認されている。

10

【 0 1 5 8 】

クリープ測定は、3点形態で試料Bのピレットからの供試体について温度の関数として実施され、250および1000 psi（約6.9 MPa）の負荷を用いて加速された。この場合、供試体はより大きい150 \times 5 \times 3 mmの幾何形状まで機械加工された。長さが長くなるとたわみは増大し、かくしてクリープ測定の正確さも改善された。試料Bの密度は、供試体の重量および寸法から直接、理論値の95%であるものとして計算された（5%の多孔度）。基準として、特に低いクリープ速度をもつものとして示されたSGジルコン基準材料のロットが、基準として使用された（以下「低クリープジルコン」と呼ぶ）。表7は結果をまとめており、図16は、温度との関係におけるプロットである。

20

【 0 1 5 9 】

図16を見ればわかるように、1180 前後で1000 psi（約6.9 MPa）の負荷の下での試料Bのクリープ速度は、低クリープジルコン試料の場合に比べて40分の1である。かくして、このゼノタイム組成物は、寿命を犠牲にすることなく長さが2倍のアイソパイプを可能にするために必要とされる固有クリープの16分の1減少を上回ることができる。表7および図16内のデータはさらに試料Bのクリープが1320 でなお、1180 での低クリープジルコンよりも低いものであることを示している。ゼノタイムアイソパイプはかくして、寿命を犠牲にすることなく現行のアイソパイプ長さでポリシリコンディスプレイ製造プロセス内での使用に適したより高歪点のガラスの融合ドロワーを可能にするべく、より高温で動作することができる。

30

【 0 1 6 0 】

試料Bと低クリープジルコンの間の特に1250 での劇的なたわみの差異を例示する供試体の写真が、図17に示されている。

【 0 1 6 1 】

実施例10

ゼノタイム試料の熱機械的特性

アイソパイプ材料の熱機械的特性も同様に、アイソパイプの設計、開始手順および使用条件において重要な役割を果たす。従って、曲げ強度、剛性、弾性係数および熱衝撃許容範囲といった特性が測定され、ジルコンのものと比較された。パラメータ値は、ジルコンときわめて類似していることがわかった。

40

【 0 1 6 2 】

試料Bおよび低クリープジルコン材料の追加のクリープ供試体を、4点配置での破壊係数の測定のための試料として使用した。150 \times 5 \times 3 mmの寸法のクリープ棒を半分に切断し、平坦でかつ平行な面を確保するべく再度仕上げした。全ての面を細研磨まで仕上げし、張力を加えるべき縁部は側面を面取りした。試料の最終的寸法は73 \times 4.75 \times 2.75 mmであった。

【 0 1 6 3 】

50

破壊係数を室温および1200 で測定した。(1650 で4時間焼成しその後別々に4時間1750 で焼成した) 試料Aおよびジルコン材料についての弾性係数を温度の関数として測定するために音響共振を使用した。共鳴超音波技術を用いて室温でポアソン比を得た。最後に、数多くのジルコン構造の材料の熱膨張係数が、イー・シー・スバラオ(E. C. Subarao)ら、J. Am. Ceram. Soc、第73号[5]、1246~52頁、1990年で報告されており、比較のために使用された。耐熱衝撃性、 $f/(E)$ は、破壊係数(f)、弾性係数(E)および熱膨張係数()から計算された。この情報は蓄積され、表8にゼノタイムおよびジルコンについて比較されている。この表に示されているように、ゼノタイムおよびジルコンは、その類似する結晶特性と一貫性ある類似の特性を有している。ゼノタイムの予測されている耐熱衝撃性は、ジルコンよりも幾分か低く、このことは、ジルコンに比べゼノタイムについてより穏やかな加熱計画が適当であり得ることを示唆している。

10

【0164】

以上の実施例により実証されているように、ゼノタイムは、ディスプレイガラスを製造するための適切な耐火材料であり、特に、かかる製造において使用されるアイソパイプを生産するための適切な材料である。ゼノタイムは、アイソパイプの動作範囲内で現在用いられているジルコンに比べて2けたの改善に近い傑出したクリープ特性を有している。これは、膨れおよび二次結晶成長の両方について、アルカリ土類ホウ珪酸塩ディスプレイガラスと適合性を有している。これは、ゼノタイム-ガラス界面で二次結晶を沈殿させるのがはるかに難しいという点で、ジルコンよりも優れている。ガラス内への耐火物の溶解の結果としてのディスプレイガラスの液相線温度(例えばクリストバライト液相線温度)の見かけの変化は全く存在しない。この特徴の組合せは、ゼノタイムアイソパイプがジルコンアイソパイプよりもはるかに高温で使用され得、ポリシリコン利用分野のためのより高歪点ガラスの融合形成を可能にするということを表わしている。

20

【0165】

より特定的には、上述の実施例は、多重レベルプロトコルによるディスプレイガラス特にイーグル2000ガラスとのゼノタイムの適合性、およびその化学的耐久性を実証している。ストリップ勾配または攪拌式失透試験のいずれにおいても、二次結晶欠陥は観察されなかった。動的攪拌式失透試験下での膨れ計数は、ジルコンアイソパイプ材料と類似していた(ただし、静止膨れ試験ではジルコンよりも高いものであった)。最も重要なことに、1180 / 1000 psi (約6.9 MPa)でのクリープ速度は 0.038×10^{-6} 時⁻¹であるものと測定され、特に低いクリープを有するジルコンアイソパイプ材料の40分の1である。ジルコンにとっての最高実用試験温度である1250 では、ゼノタイムのクリープ速度は100倍緩慢なものである。1320 でのゼノタイムのクリープ速度は、1180 でジルコンのものにほぼ匹敵している。クリープ単独でのベースでは、ゼノタイムは、寿命を犠牲にすることなくより広いシートおよびより高い歪のガラス組成物の両方を作るためのアイソパイプ材料の必要条件を上回っている。現行のプロセスでは、ゼノタイムから作られたアイソパイプは、寿命が長くなる。将来のプロセスでは、それは、より長くより低アスペクト比のアイソパイプを可能にすることだろう。

30

【0166】

ゼノタイムの特徴は、アイソパイプの製造に関与する。ジルコンアイソパイプは現在低温アイソスタティックプレス加工され、次に焼結されている。低温アイソスタティックプレス加工は、圧粉密度(未焼成密度)を最大限にし、焼成温度を低く保って過度のジルコン解離を回避させることができる。アイソスタティックプレスは、大きな円筒形圧力容器である。圧力容器の寸法は、作ることのできるアイソパイプブランクの長さおよび高さを決定し、直径は長さよりもさらに拡張が難しい。かくして、クリープ変形に対抗するためにアイソパイプの高さを増大させるのは、限られた選択肢である。

40

【0167】

上述の通り、ジルコンとは異なり、ゼノタイムは一致溶融化合物であり、解離は焼成温度を制限しない。ゼノタイム試料は最高1800 まで焼成されており(データ示さず)

50

、20,000 psi (約140 MPa) でアイソスタティックプレス加工され数時間1750 まで焼成された部品上で95%の密度を日常的に達成する。アイソスタティックプレス加工無しでゼノタイムを高密度まで焼成することにより、アイソパイプの高さを制限しないアイソパイプを製造するためのさまざまなセラミック形成技術が利用可能となる。その上、その改善されたクリープ挙動のため、ゼノタイムアイソパイプは、同じ動作温度で同等の寿命で、より低いアスペクト比(一定の与えられた長さに対し低減された高さ)で設計可能である。こうして、より長い、ただしより小さい直径のアイソプレスを使用する可能性が許容される。かくして、ゼノタイムの使用は、製造選択肢を増加させ、それが今度はサイズおよびプロセス能力を増大させることになる。

【0168】

上述の実施例は、本発明の好ましい実施例、特定的にはゼノタイムが耐火材料である実施例を例示している。しかしながら、ゼノタイムについて示された利点は、この材料に限定されるものではなく、本明細書に開示され権利請求の対象としているその他のゼノタイムタイプの耐火材料にもあてはまるものである。

【0169】

実施例11

ジルコンの実施例安定化のコンピュータモデリング

上述のように、ゼノタイムは、ジルコンと等構造である。構造中、イットリウム原子がジルコニウム部位を占有し、燐が珪素に置き換わる。ジルコンとは異なり、ゼノタイムは、図3に示されている酸化イットリウム-酸化燐二成分系についての相図の中で例示されているように一致溶解する。ゼノタイム(YPO_4)は約2150 で一致溶解する。

【0170】

ジルコン-ゼノタイム擬似二成分系内の溶解度については、複数の著者により報告されている。スピアは、25m/oものゼノタイムを含有する天然発生ジルコンについて記述するものと主張している参考文献を引用している。J. A. スピアー、「ジルコン」、「鉱物学評論-オルト珪酸塩」中、米鉱物学会刊、第5号、第3章、67~112頁、1980年。ウラソフ(Vlasov)は、ゼノタイムがわずかなモルパーセントのジルコンしか含有しないことを発見しており、高い温度でさえ限られた溶解度しかないことを示唆している。K. M. A. ヴラソフ(Vlasov)、「希土類元素の鉱物学(Mineralogy of Rare Earth Elements)」中、イスラエル科学翻訳プログラム(Israel Program for Scientific Translations)、エルサレム、第II号、945頁、1966年。ハンチャ(Hanchar)らは、組成的ゾーン分けを研究するためフラックス法により少量の希土類燐酸塩でドーブされたジルコンの単結晶を成長させたが、溶解度の限界を試験しなかった。

J. M. ハンチャー(Hanchar)、R. J. フィンチ(Finch)、P. W. O. ホスキン(Hoskin)、E. B. ワトソン、D. J. チェルニアク、およびA. N. マリアノ(Mariano)、Am. Mineral、第86号、667頁、2001年、およびJ. M. ハンチャー、R. J. フィンチ、P. W. O. ホスキン、E. B. ワトソン、D. J. チェルニアク、およびA. N. マリアノ、Am. Mineral、第86号、681頁、2001年。タナー(Tanner)らは、擬二成分系内の溶解度を実験的に、擬ポテンシャルでのコンピュータモデリングによって研究した。C. タナー、K. ガイシンガー、およびR. ヴシリカ、「ジルコンおよびハフノンの屈折率の温度および波長依存性」、「光学材料」、第26号、305~311頁、2004年。彼らは、格子定数が類似しているにも関わらず、混和性には広い隔たりがあることを発見した。ジルコン中のゼノタイムの溶解度およびその逆は、それぞれ1500 で12および14m/oであるものと判定された。彼らは同様に、カチオン1個あたり0.485 eVの相互作用パラメータを伴う正則溶液モデルにより定性的に二成分系を記述できるということも提案した。彼らは、混和性格差が、各部位でのイオンの原子価の差異から生じるという結論を下した。溶解したゼノタイムがジルコンの分解温度を上昇させ得るという可能性は、文献中では言及されていない。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 1 】

ドイツのヘルゾゲンラット (Herzogenrath) の G T T - テクノロジーズ (G T T - T e c h n o l o g i e s) により開発され販売されている F A C T S A G E 5 . 1 熱力学モデリングソフトウェアを用いて、ジルコンの分解温度に対する溶解したゼノタイムの効果を調査した。F A C T S A G E 5 . 1 ソフトウェアパッケージは、関係する熱力学データの全てがそのデータベース内にすでに存在することを条件として、かかる状況のモデリングを可能にしている。残念なことに、ゼノタイムについてはいかなるデータも見られなかった。従って、系をモデリングできるようにするため、燐酸アルミニウム ($AlPO_4$) がゼノタイム (YPO_4) の代理として作用できるということが仮定された。燐酸アルミニウムは、ゼノタイムと同様に、一致溶融し、この化合物のためのデータは F A C T S A G E データベース内に存在している。溶液のための F A C T S A G E 二成分系余剰ポテンシャルモデルについてのパラメータを手作業で入力することにより、燐酸アルミニウムとジルコンの間の混和性格差が作り出された。F A C T S A G E により用いられた二成分系余剰ポテンシャルについての方程式は以下の通りである：

【 数 1 】

$$x_m^i x_n^j (A + BT + CT \ln T) + DT^2 + ET^3 + F/T \quad (1)$$

【 0 1 7 2 】

なお式中、下付き文字 m および n は、溶解した種を表わし、T は温度、i、j、A、B、C、D、E、および F はユーザーが定義づけしたモデルパラメータである。パラメータの選択のための出発点として、タナーら (上記) からの溶解度限界および正則溶液モデル相互作用パラメータを使用した。しかしながら、両相において同時に溶解度を支配する単一のポテンシャル方程式で、正則溶液モデル ($i = j = 1$) の代りに溶解した構成要素のための専用ポテンシャルモデル ($i = 0$ 、 $j = 1$) を用いて、各々の一次相を処理するという決断が下された。このアプローチは、1つの相内でのもう1つの相の溶解度限界を独立して調整することができるという利点を有する。表 9 は、使用されたモデルパラメータを列挙している。

【 0 1 7 3 】

酸化ジルコニウム内の酸化イットリウムの溶解度は、ゼノタイムと接触状態にある場合のジルコンの分解温度を低減させ得る。系のこの特徴は、ジルコニアと酸化イットリウムの酸化アルミニウム代理物の間の溶解性を作り出すための F A C T S A G E に対するパラメータの付加によって説明された。この場合、溶解度モデルは、酸化イットリウム - 酸化ジルコニウムの相図に忠実であるように意図されておらず、発生することがわかっているジルコニア中のイットリアの有意な溶解度レベルを説明するように意図されている。これらのパラメータは、表 9 にも列挙されている。最後に、F A C T S A G E スラッグデータで、液体をモデリングした。ジルコン - ゼノタイム擬似二成分用のこのモデルはとても定量的とは言えないが、これは予測目的で正しい要素を含んでいる。実際、以下で提示する実験データが示すように、該モデルは本発明には最も関連性の高い固相について実質的に定量的であった。

【 0 1 7 4 】

図 18 は、F A C T S A G E ソフトウェアを用いて計算された相図である。明確さを期して、燐酸アルミニウムはゼノタイムに転換し戻された。相図は、ゼノタイムの溶解によりジルコンの分解温度を上昇させることができる、ということを示している。このことは、相図の右側の三角形のくさび区分の中に見られる。分解温度は、溶解したゼノタイムの数量に比例して増大する。モデルに従ったジルコニア内に溶解した酸化イットリウムの量は有意ではなく、ジルコンの分解温度に対するいかなる影響ももたなかった。しかしながら、この結果は、図 18 を作成する上で用いられた F A C T S A G E からのスラッグモデルを含むアルミナではなく実際の種すなわち酸化イットリウムについての熱力学データが使用された場合に变化し得る。

【 0 1 7 5 】

純粋ジルコンの分解温度より上にある安定化の単相領域は、2相フィールドにより囲まれている。低いゼノタイム濃度では、安定化されたジルコンがジルコニアおよびシリカと共存する。第2の領域は、安定化したジルコンが、幾分かの溶解ジルコンを含有するゼノタイム相と平衡状態にある混和性格差内にある。3つの領域の各々は、焼結および結晶粒成長反応速度がより高いものである単なるより高温でジルコンを焼成する能力を超える本質的な可能性を提供する。3つの可能性には、以下のものが含まれる：

(1) 溶液化処理の後にゼノタイム相の制御された沈殿が続く熱処理可能なジルコン。熱処理能力は、微細構造に対する付加的な制御を提供し、耐クリープ性のさらなる改善を導き得る。

【0176】

(2) 焼成および高密度化を補助する液相シリカを生成するための制御された分解。

【0177】

(3) 純粋ジルコンが耐え得る以上の攻撃的な化学的環境の下での動作または高温での動作を要求する特殊な耐火物の利用分野で使用するための可能なかぎり最高の耐分解性を有するゼノタイム - ジルコン複合材。

【0178】

実施例 12

純粋酸化物からのゼノタイム安定化ジルコンの調製

実施例 11 のコンピュータモデリングにより予測された通りの溶解ゼノタイムに比例したジルコンの分解温度の上昇は、実験によって確認された。

【0179】

試料をバッチ処理して、ジルコン中 15 m/o のゼノタイム (試料 E) およびジルコン中 50 m/o のゼノタイム (試料 F) を提供した。60 分間ジルコニア、シリカ、イットリアおよび燐酸化合物をターブラーで混合し、190 °C で焼し、1200 °C で 24 時間反応させ、-325 メッシュまで乾式粉碎しふるいがけし、6% のメトセルで直径 1/4 インチの棒の形に押し出し加工し、10 °C の増分で 1650 °C と 1760 °C の間の温度で焼成することによって、各組成物を調製した。

【0180】

粉碎の後各組成物の試料を収集し、粉末 XRD により分析して 1200 °C で発生した可能性のあるあらゆる反応を観察し基準線を樹立した。各焼成中に SG 材料片を分解比較の基準として含ませた。粉末 XRD を用いて焼成済み試料を分析した。XRD 出力記録内で識別された各々の結晶相からの 1 つのピークを用いて、相の体積分率を推定した。各相からの選択されたピークからの容積測定散乱強度を、ビー・ディー・キュリティ (B. D. Cullity) により記述された方法を用いて計算し、これは表 10 に記されている。ビー・ディー・キュリティ、「X 線回折の要素 (Elements of X-Ray Diffraction)」第 2 版、アディソン・ウェスレイ パブリッシングカンパニー インコーポレーテッド、マサチューセッツ州リーディング、81 ~ 143 頁。

【0181】

SG ジルコン基準材料に比較した試料 E 内で観察された結晶相の体積分率が、図 19 に温度の関数としてプロットされている。粉碎後で押し出し加工前の -325 メッシュの粉末および 1760 °C で焼結された試料の XRD 出力記録が図 20 に示されている。

【0182】

図 19 に示されているように、低温では、ジルコニアおよびシリカからジルコンを形成するための反応は不完全であり、より高温へと移動しながら進捗する。ジルコニア、シリカおよびゼノタイムの体積百分率は、より多くのジルコンが形成されるにつれて減少する。これとは対照的に、ジルコン基準は、分解および熱不安定性を反映するジルコニアの量の増加を示している。1650 °C および 1760 °C での 4 時間の焼成後のジルコンについての粉末 XRD 出力記録が、図 21 に示されている。1760 °C までは、温度が 1650 °C というジルコン分解温度よりもおよそ 110 °C 高という事実にもかかわらず、試料 E は 86% ジルコン相である。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 3 】

ジルコニアの合計体積分率は、両方の相の数量が等しくなくてはならないという事実にも関わらず、シリカのものとは一致しないという点に留意すべきである。しかしながら、ガラス質形状のシリカはXRDにより検出され得ない。ジルコニアは全シリカの代用物であることから、これは特に厄介な問題ではない。

【 0 1 8 4 】

1760 で焼成された試料EおよびSGジルコン基準材料の顕微鏡写真が図22に示されている。基準材料の写真の中では、ジルコニアとシリカは互いのおよびジルコン相自体との接触を共有している。純粋ジルコンの分解は、結晶粒の内部ではなく結晶粒表面に発しているように思われる。これについて考えられる説明は、ジルコンの分解時点で約20パーセントの体積膨張が存在するということにある。1つの結晶粒の内部での活性化エネルギー障害は、表面上よりも高いものであり得る。

10

【 0 1 8 5 】

図22に示されている試料Eの微細構造は、ジルコン基準試料と著しく異なっている。シリカ材料の小さな領域がジルコン相により完全にとり囲まれ、より大きなジルコニア結晶粒から隔離されている。XRDからの結果との関係で考慮した場合、基準材料の微細構造は、分解と一貫性をもつ。一方で、ジルコン相によるジルコニアおよびシリカ相の物理的分離は、形成後のジルコンの分解とは異なり固体状態系に標準的である反応プロセスの間の物理的隔離に起因する不完全な反応を表わしている。これらの結果は、ゼノタイムがすでに形成したジルコンを安定化するだけでなく、ジルコンが形成するのではなくむしろ分解するはずの温度でジルコンの形成をも可能にする、ということを示している。

20

【 0 1 8 6 】

図23は、試料F中に観察された結晶相の体積分率のプロットである。反応および溶解反応速度は緩慢であり、そのためデータの解釈はより困難である。しかしながら、プロットは、ジルコン基準材料が分解する一方で温度が上昇するにつれてジルコンベースの相が増々多量に形成することを示している。これらの結果に基づいて、50m/oが同様にジルコンを安定化させるものの混和性の格差の結果として溶解済みジルコン相を伴うゼノタイムをも生成する一方で、15m/oのゼノタイムはジルコン分解温度を110 だけ上昇させるのに適している、という結論を下すことができる。この付加的な相は、それ自体高温で安定している。

30

【 0 1 8 7 】

第3の構成要素である試料G（ゼノタイム中15m/oのジルコン）についての結果は、予想通り、主要相としてのゼノタイムそして少量のみのジルコン、ジルコニアおよびシリカを示した。ゼノタイム内へのジルコンおよびジルコニアおよびシリカの溶解は1760 までにほぼ完了していた。

【 0 1 8 8 】

- 325メッシュまでの粉碎およびふるいがけした後、試料E、FおよびGについて得られた粉末XRD出力記録を酸化物の反応順序を決定するのに使用した。各組成物内で発生する最初の反応は、酸化イットリウムと酸化燐の間でゼノタイムを形成するものであった。ゼノタイムの形成は、XRD出力記録内に酸化イットリウムバッチ材料からのピークが全く存在しなかったことから、1200 までに完了していた。1200 での反応後、3つの組成物のいずれの中でもいかなるジルコンの形成も観察されなかった。

40

【 0 1 8 9 】

試料EおよびF中のジルコニアおよびシリカからジルコンを形成する反応は、1200 と1650 の間で開始した。XRD出力記録は、2つの反応が1650 と1760 の間で起こることを示していた。図19および23の中でプロットされた合計ジルコニアには、バッチからの単斜晶系ジルコニアおよび、溶解済み酸化イットリウムを含有するキュービック安定化ジルコニアが含まれている。単斜晶系ジルコニア（バデレイット（Badeleyite））の存在は、シリカとジルコニアの反応が1760 でさえ完了していないことを表わしている。これは1つには、残りの単斜晶系ジルコニアおよびシリカ

50

が物理的に互いに隔離されており反応を困難にしているということで説明がつく。ジルコニアの孤立粒子の一部分はゼノタイムと接触しゼノタイムと反応してキュービック安定化ジルコニアを形成する。

【 0 1 9 0 】

実施例 1 3

ジルコンおよびゼノタイムからのゼノタイム安定化ジルコンの調製

安定化ジルコンの固体状態合成のための第 2 の経路を調査した。この経路では、ジルコニアおよびシリカを天然供給源から誘導された選別済みジルコンにより置換した。バッチ処理手順は、ジルコン、酸化イットリウムおよび酸化燐を 6 0 分間ターブラーで混合し、2 4 時間 1 9 0 ° で焼し、2 4 時間 1 4 7 5 ° で反応し、- 3 2 5 メッシュまで乾式粉砕し、1 軸プレス内で 1 7 5 0 ° の焼成用に部品をプレス加工するかまたは 1 8 , 0 0 0 p s i (約 6 9 M P a) でゴム金型内において低温アイソスタティックプレス加工することからなっていた。表 1 1 は、構成要素全体を列挙している。

【 0 1 9 1 】

図 2 4 は、1 4 7 5 ° の反応後の粉砕したままの試料 I の構成要素の X R D 出力記録である。わずか 2 つの結晶相、ジルコンおよびゼノタイムからのピークが存在していた。図 2 5 は、1 7 5 0 ° で 1 2 時間の焼結後の同じ材料からの粉末 X R D 出力記録を示している。3 つの結晶相、つまりゼノタイム、ジルコンおよび約 0 . 7 v / o のイットリア安定化ジルコニアからのピークが識別された。X R D で検出され得ない一部のガラス質シリカが存在してジルコニアを相殺しているにちがいない。

【 0 1 9 2 】

ジルコンピークを入念に検査すると、試料中には 2 つのジルコン変種が存在することが判明する。小さな肩部またはサイドピークが同じピーク指標のゼノタイムピークとジルコンピークの間に存在する。該肩部は、(0 1 1) ジルコンピーク上でかなり明白である。肩部ピークは、より高い濃度の溶解したゼノタイムを伴うジルコンを反映している。2 つのジルコン変種は、溶解したゼノタイムを伴うジルコンと、おそらくは未反応ジルコンである溶解ゼノタイムを全くまたはさほど含まないジルコンである。

【 0 1 9 3 】

図 2 6 は、同じ供試体についての原子番号コントラストの E P M A 画像である。該供試体の結晶粒はレース状構造によりとり囲まれている。図 2 7 は、Z r 、S i 、Y および P についての図 2 6 の指示された領域についての組成地図を示している。

【 0 1 9 4 】

Y および P の地図の中では、ゼノタイムのわずかな結晶粒が容易に識別される。Y および P の地図は、ゼノタイムが粒界のまわりの部域内でのみジルコン中に溶解したことを示している。ジルコン結晶粒の内部では、Y または P はほとんどまたは全く存在しない。すなわち、個々の結晶粒は、粒界からコアまでの濃度勾配を示す。すなわち結晶粒 (相) は不均質である。この観察事実は、X R D 結果と一致する。同じ効果は Z r および S i の地図の中にも見ることができる。Z r および S i の地図は同様に結晶粒の内部でのジルコンからジルコニアおよびシリカへの分解の可能性を表わす、位置に伴う強度の変動をも示している。表 1 1 のその他のバッチについても類似の結果が得られた。

【 0 1 9 5 】

純粋な酸化物からの合成の場合よりも存在する外来相は少ないものの、安定化のためのジルコン内へのゼノタイムの拡散は、1 7 5 0 ° でさえかなり緩慢であり、分解と競争する。拡散により形成された安定化ジルコン (試料 I) およびジルコニア、シリカおよびゼノタイムの反応により形成された安定化ジルコン (試料 E) の微細構造はかなり異なるものであるように見える。しかしながら、安定化ジルコン供試体試料 E 内の未反応出発材料 (不均質) が存在し、ジルコン結晶粒は試料 I 内のように組成物にゾーン分けされていない。

【 0 1 9 6 】

実施例 1 4

1800 でのゼノタイム安定化ジルコンの調製

ゼノタイムによるジルコンの安定化は、先行実施例により約 1750 で確定的に実証された。これは、不活性白金ホイル上で試料を焼成し約 1750 までの最高温度で炉を使用することが可能であったために、実験にとって便利な温度であった。表 11 に列挙された組成物の棒ならびに試料 C および D の棒 (100 m/o のゼノタイム) を、1) 溶解したゼノタイムがジルコンの安定化になお効果があるか否かを判定するため、および 2) 溶解度限界の判定を容易にするべく拡散を加速するため、という 2 つの目的で、1800 で 24 時間焼成した。セッター材料として商業的に融合させたジルコニア耐火物を使用した。粉末 XRD、EPMA (電子プローブ微量分析) および ICP (イオン結合プラズマ分析) により、試料を化学組成について分析した。

10

【0197】

1800 で得られた結果は以下の通りであった：まず第 1 に、純粋ゼノタイム供試体の中でさえ、XRD によりジルコニアが検出された。ジルコニアは、EPMA により、試料 C および D の両方の供試体を通して等分布していることが観察され、量は約 10 ~ 15 v/o (体積パーセント) であると推定された。バッチ材料または 1750 で焼成された類似の部品のいずれにおいても、ジルコニアは汚染物質として存在しなかった。従って、ジルコニアがセッターから試料内に移動したと考えられている。

【0198】

第 2 に、全ての供試体の表面の視覚的外観は、2 ~ 3 mm の深さまでの内部と著しく異なっていた。スキン層は、雰囲気内への恐らくは酸化燐である一部の構成要素の損失揮発またはセッターと供試体の反応の結果として説明することができた。試料の化学的分析は、イットリウム対燐の原子比の増大を示した。

20

【0199】

燐の損失は次の 2 つの理由で発生した可能性がある。すなわち 1) ゼノタイムが分解して揮発性酸化燐ガスを生成しているかもしれない。2) セッターからのまたはジルコン分解生成物としてのジルコニアがゼノタイムまたは安定化バルコンと反応して一部の酸化イットリウムを溶解させ、一部の酸化燐を大気に解放する。

【0200】

3 つの証拠が、揮発された燐がセッターと試料の反応に起因するものであったという結論を裏づけている。すなわち、1) 1760 で空気中で焼成された安定化ジルコンまたは純粋ゼノタイム、または 6 % の水素系で 1700 で焼成されたゼノタイム中には、燐揮発の証拠は全く無かった。2) 試料と直接接触するセッターの部域が変色した。3) 試料は、セッターに機械的にボンディングされ、熱膨張の不一致に起因して炉の冷却中に亀裂を生じた。

30

【0201】

セッターとの相互反応に関わらず、ゼノタイムによるジルコンの安定化は、ジルコンタイプの材料の最高安定化温度に近いものである確率の高い 1800 でも発生することが確認された。ジルコンは、XRD により全てのゼノタイム含有ジルコン組成物の中で検出された。焼結温度の上昇は、相互拡散を実質的に加速しなかった。ジルコンピークは、1750 で観察され図 25 に示されているものと類似の肩部を示した。ジルコンおよびゼノタイム結晶粒のまわりの拡散ゾーンは幅が大きくなり、EPMA のために充分大きいサイズとなった。ジルコン中 50 m/o のゼノタイムを伴う試料 K を EPMA で分析して、溶解度限界を推定した。ジルコン中で測定されたゼノタイムの最高濃度は約 27 m/o であった。ゼノタイム中のジルコンの溶解度は、約 39 m/o でさらに高いものであった。

40

【0202】

実施例 15

ジルコン分解が低減したゼノタイム安定化ジルコンの調製

出発点として以上の結果を用いて、相互拡散と競争する分解反応が、1600 および 1750 の臨界温度範囲内で 100 / 時から 10 / 時まで加熱速度を低減させることにより妨害または防止され得ることを判定した。これらの条件下で焼成された材料の中

50

には、X R Dによりいかなるジルコニアまたはシリカ相も観察されなかった。

【 0 2 0 3 】

拡散距離を短縮し不均質性を低減させるために、より小さい平均粒度分布をもつ選抜バッチ材料を使用することができる。一般に、ジルコン結晶粒自体の中の組成の不均質性または第2相の存在が、有害あるいは耐火材料としての安定化ジルコンの使用を防止する可能性が高いものとしてみなされることはない。従って、不均質性の低減が通常望まれるものの、それは本発明の実施にとって必要であるとはみなされない。

【 0 2 0 4 】

実施例 1 6

ゼノタイム安定化ジルコンのガラス適合性

ゼノタイム安定化ジルコンとイーグル 2 0 0 0 ディスプレイガラスの適合性を、膨れ、勾配ストリップおよび攪拌失透試験を用いて査定し、ジルコンについての標準的結果に比較した。実施例 3、4 および 6 中で上述したものと同じ手順を使用した。

【 0 2 0 5 】

試料 I の組成物を試験のために選択した。直径約 2 . 5 インチで厚み 0 . 2 5 インチのパックの形に耐火物粉末を 1 軸プレス加工し、このパックを 4 時間 1 7 5 0 で焼成することにより膨れ試験供試体を調製した。9 6 時間 1 6 0 0 での試料 I の膨れ試験は、純粋ジルコンに比べて幾分か高い膨れ計数を示した。ガラスを通してテスト試料を見た写真が図 2 8 A に示されている。結果は、純粋ジルコンとゼノタイム供試体についての試験中に行なわれた観察事実と一貫性あるものである（上述の実施例 3 を参照のこと）。ゼノタイム単独についてはより高い膨れ計数が得られた。安定化ジルコン中のゼノタイムの存在は、この試験内の付加的な膨れの原因であると考えられている。

【 0 2 0 6 】

ストリップ勾配試験のための試料は、長さが約 3 . 5 インチで 0 . 2 5 インチ平方の断面をもつ 1 軸プレス加工された棒であった。棒を突き合わせて積み重ね、1 0 インチの合計長さを達成した。膨れ試料と同様に、棒を 1 7 5 0 で 4 時間焼成した。勾配ストリップ試験は、結晶が最初にガラス溶融物中で検出された温度が 1 0 9 0 であったことを示した。結晶は、燐酸ムライトまたはイットリウムいずれかであると考えられている。これは、クリストバライトの結晶が 1 1 5 0 未満で形成され、ムライトの結晶が 1 1 3 0 未満で形成された S G ジルコン基準材料に比べ 1 つの改良である。

【 0 2 0 7 】

長さ 6 インチ x 直径 1 / 2 インチの棒を、1 8 , 0 0 0 p s i (約 1 2 4 M P a) でのゴム金型内での低温アイソスタティックプレス加工およびここでもまた 4 時間 1 7 5 0 での焼成によって形成された試料 I のピレットから穿孔した。上述した通り真の流動ガラス状況をシミュレートするように設計されている攪拌式失透試験は、安定化ジルコンがイーグル 2 0 0 0 との適合性において純粋ジルコンに匹敵するものであることを示した。攪拌式失透試験における安定化ジルコン材料の挙動は、純粋ゼノタイムのものに匹敵していた（以上の実施例 6 を参照のこと）。

【 0 2 0 8 】

実施例 1 7

ゼノタイム安定化ジルコンのクリープ試験

2 つの安定化ジルコンつまり試料 I および試料 K のクリープ速度を測定した。3 x 5 x 1 5 0 mm のサイズのクリープ供試体へと機械加工するためのピレットをゴム金型内で 1 8 , 0 0 0 p s i (約 1 2 4 M P a) での - 3 2 5 メッシュ粉末の低温アイソスタティックプレス加工および 1 7 5 0 で 4 時間の焼成によって形成した。1 0 0 0 p s i (約 6 9 M P a) の負荷を加えて、1 1 8 0 ± 5 での 3 点曲げ内でクリープを測定した。複数のロットからのアイソプレス加工した S G ジルコン基準材料を比較のための基準として使用した。

【 0 2 0 9 】

安定化ジルコンについての固有クリープ速度を、それぞれ 1 5 および 5 0 m / o のゼノ

10

20

30

40

50

タイムについて 5.2×10^{-6} および 1.1×10^{-6} /時であるものと判定した。表 12 にクリープ速度がまとめられている。15 m/o のゼノタイム安定化ジルコンのクリープ速度は、ジルコンロットの大部分に匹敵するがわずかに高いものである。試料 K (ジルコン中の 50 m/o ゼノタイム) についてのクリープ速度は、最良のジルコンロットよりもさらに低いものであった。試料 I および試料 K 安定化ジルコンを両方共、ジルコンおよびゼノタイムの反応により形成させた。1750 でのジルコンの競争的分解の結果として得られた望ましくない反応生成物の存在および不完全な相互拡散が、さまざまな数量で存在していた。このような状況にもかかわらず、安定化ジルコン組成物のクリープ速度は、SG ジルコン基準材料に匹敵するものであるか、あるいはそれを上回るものであった。

10

【0210】

ジルコン、 Y_2O_3 、および P_2O_5 バッチ材料からさらなるゼノタイム - 安定化ジルコンタイプ材料を調製した。32 m/o のゼノタイムを含む最終的耐火性組成物を提供するように、出発材料の数量を選択した。ただし、 Y_2O_3 の量は全体的組成物の Y_2O_3 が 2 重量% だけ不足しているような形で低減させた。この材料について粉末は、上述の試料 I 材料の粉末と同じように調製された。ただし、クリープ試験試料への機械加工のためのピレットは、18,000 psi (約 124 MPa) ではなくむしろ 6,000 および 12,000 psi (約 41 および 82 MPa) で低温アイソスタティックプレス加工することにより形成された。ピレットを 1750 で 4 時間焼成した。これらの供試体をより高い温度 (より詳細にはジルコンの焼結温度よりも高い温度) で焼成し試料 I 供試体よりも低い圧力でプレス加工したという点に留意すべきである。より低い静水圧を補償するためにより高い焼成温度を選択した。

20

【0211】

上述のものと同じ条件および試験幾何形状 (3 点試験) の下で $3 \times 5 \times 150$ mm のサイズのクリープ供試体を用いてクリープ試験を実施した。クリープ速度を、それぞれ 6,000 および 12,000 psi (約 41 および 82 MPa) の圧力について 4.26×10^{-7} /時および 4.01×10^{-7} /時と測定した。これらのクリープ値は、表 12 に列挙された SG ジルコン基準材料の最高のロットと比べて 4 倍の改良である。

【0212】

供試体は約 15 パーセントの多孔度を有していた。粒子パッキングを最適化するべく粒度分布を制御することによって、より低い多孔度ひいてはさらに低いクリープ速度を達成できるということが予想される。

30

【0213】

以上の実施例は、ジルコン内のゼノタイムの溶解がジルコンの分解温度を少なくとも 150 だけ上昇させ得るということを実証している。最高分解温度は、ジルコン内のゼノタイムの溶解度限界により制約を受ける。該実施例は同様に、ゼノタイムの存在下でジルコニアおよびシリカの反応が発生し、温度が通常引用される 1650 ~ 1760 の分解温度から上昇するにつれて進行するということも示している。X 線回折 (XRD) および電子顕微鏡分析 (EPMA) は、ジルコンがゼノタイムで安定化された場合に少なくとも 1800 まで安定であることを特定の示している。

40

【0214】

分解に対するジルコンの安定化は、増強された耐火物を作り上げる。最も一般的には、安定化されたジルコンは、純粋ジルコンならば通常役に立たなくなるとされるより厳しい化学的環境またはより高温の状況で、特殊耐火物として役立つことができる。例えば、上述の通り、安定化ジルコンは、フラットパネルディスプレイガラスの製造における主要構成要素である融合ドロアイソパイプを著しく改良することができる。

【0215】

イーグル 2000 ディスプレイガラスとの適合性もまた、膨れ、ストリップ勾配および攪拌式失透試験を用いて確認された。これらの試験は、市販のジルコンと比べ、溶解したゼノタイムの存在が実質的に付加的な欠陥に寄与せず、従ってガラスの品質に不利な影響

50

を及ぼす確率は低い、ということを示した。安定化ジルコンのクリープ速度は、市販のアイソプレス加工されたジルコンに負けないかまたはそれ以上であるものと測定された。

【0216】

商業的ジルコン原鉱の中に見られる不純物はジルコンの分解温度を低減させ、焼結温度を1600 未満に制限する。従って、低温アイソスタティックプレス加工を用いて達成される高い未焼成密度が、比較的低い焼結温度で優れた最終密度を得るために必要とされる。ただし、低温アイソプレス加工機器のコストは、最終的にアイソパイプの幅および断面積、ひいてはより幅広のディスプレイガラスを提供する能力を制限することになる。安定化ジルコンの分解温度の上昇を用いて、製造、焼結および高密度化を容易にすることにより、この問題に対処することが可能である。

10

【0217】

例えば、 $> 4.0 \text{ g/cm}^3$ の密度をなおも送出しながら、安定化ジルコンに対し、スリップ流し込み成形などの単純な形成用技術を適用することができる。結晶粒成長反応速度を高めるため、さらに高い温度で安定化ジルコンを焼成することができる。クリープ速度は、一部には、結晶粒サイズにより制御されることがわかっている。クリープ速度は標準的に、同じ材料について結晶粒サイズが増大するにつれて低減する。キングリー (Kingery)、ボウエン (Bowen) およびウルマン (Uhlman)、「セラミック入門 (Introduction to Ceramics)」第2版、ジョン ウィリー アンド サンズ (John Wiley and Sons)、739~745頁、1976年を参照のこと。かくして、加工の最適化を通して、ゼノタイム安定化ジルコンは市販のジルコンよりも低いクリープ速度を達成することができる。

20

【0218】

上述の実施例11~17は、本発明のいくつかの好ましい実施例、より詳細には、ジルコンを安定化するのに YPO_4 が使用されている実施例を例示している。しかしながら、 YPO_4 およびジルコンについて示されている利点はこれらの材料に限定されず、本明細書に開示され権利請求の対象としているその他のゼノタイム安定化ジルコンタイプ材料にも同様にあてはまる。同様にして、より高い分解温度および低減されたクリープ速度に関連する利点は、本発明のパナジウム酸塩安定化ジルコンタイプ材料にも同じくあてはまる。

【0219】

本発明の特定の実施例について記述し例示してきたが、本発明の範囲および趣旨から逸脱しないさまざまな変更が以上の開示から当業者にとって明白となることだろう。

30

【表1】

【表1】硝酸イットリウム6水和物および磷酸溶液の反応によって調製されたさまざまな YPO_4 試料についての組成および混合情報、ならびに4時間1750°Cでの焼成後にXRDにより検出された相

バッチ	混合	標的組成	1750°C後の相
1	H_3PO_4 を $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 中へ	YPO_4	ゼノタイム
2	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ into H_3PO_4	YPO_4	ゼノタイム
3	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ into H_3PO_4	$\text{Y}_{1.05}\text{PO}_{4.075}$	ゼノタイムおよび Y_2O_3
4	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ into H_3PO_4	$\text{Y}_{1.05}\text{O}_{4.125}$	ゼノタイム

40

【表 2】

【表 2】 静止失透試験のための熱勾配

Ch 5	Ch 4.5	Ch 4	Ch 3.5	Ch 3	Ch 2.5	Ch 2	Ch 1.5	Ch 1
1469	1457.5	1446	1387	1328	1231	1134	1025.5	917

アイソパイプ範囲

10

【表 3】

【表 3】 静止失透試験のための各々の温度における膨れの計数およびサイズ、
およびガラス－磷酸イットリウム界面の性質に関するコメント

溝路	温度	膨れの数	およそのサイズ	倍率	コメント
5	1469	3	107um	125X	散発的パターン
4.75	1463.25	6	40-615um	125X	散発的パターン
4.5	1457.5	12	50-125um	125X	散発的パターン
4.25	1451.75	13	20um	125X	散発的パターン
4	1446				試料中のきず
3.75	1416.5	40	40um	125X	界面から約 30 μ m のガラス中の帯
3.5	1387	30	30um	125X	界面から約 30 μ m のガラス中の帯
3.25	1357.5	7	110um	125X	界面から約 70 μ m のガラス中の 40 μ m 大の膨れ
3	1328	15	40um	125X	散発的パターン
2.75	1279.5	11	50um	125X	散発的パターン
2.5	1231	5	20-90um	125X	散発的パターン
2.25	1182.5	22	20-100um	125X	散発的パターン
2	1134	37	60um	125X	散発的パターン
1.75	1079.75	38	10-115um	125X	散発的パターン
1.5	1025.5	50	10-115um	125X	散発的パターン

20

30

【表 4】

【表 4】 一般的酸化物とゼノタイムの考えられる反応およびXRDにより
判定した際の一定の与えられた温度での反応後の生成物

酸化物	考えられる反応	温度 (°C)	主要相	少数相
Na ₂ O	$3/2\text{Na}_2\text{O} + \text{YPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 1/2\text{Y}_2\text{O}_3$	1400	Y ₂ O ₃ , Na ₃ PO ₄	-
CaO	$3\text{CaO} + 2\text{YPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Y}_2\text{O}_3$	1400	Y ₂ O ₃ , Ca ₁₀ P ₆ O ₂₅	Ca ₃ P ₂ O ₈
MgO	$3\text{MgO} + 2\text{YPO}_4 \rightarrow \text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Y}_2\text{O}_3$	1500	YPO ₄ , MgO	-
B ₂ O ₃	$\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{YPO}_4 \rightarrow 2\text{BPO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$	1400	YPO ₄	YBO ₃ (3%)
Al ₂ O ₃	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YPO}_4 \rightarrow \text{YAlO}_3 + \text{AlPO}_4$	1500	YPO ₄ , Al ₂ O ₃	YAlO ₃
SiO ₂	$\text{SiO}_2 + 2\text{YPO}_4 \rightarrow \text{Y}_2\text{SiO}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$	1500	YPO ₄ , SiO ₂	-
TiO ₂	$2\text{TiO}_2 + 2\text{YPO}_4 \rightarrow \text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{P}_2\text{O}_5$	1500	YPO ₄ , TiO ₂	Y ₂ Ti ₂ O ₇
ZrO ₂	$\text{ZrO}_2 + \text{YPO}_4 \rightarrow \text{ZrP}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{O}_3$	1500	YPO ₄ , mZrO ₂	YSZ
Nb ₂ O ₅	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{YPO}_4 \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{NbPO}_5$	1400	YPO ₄ , Nb ₂ O ₅	YNbO ₄

10

【表 5】

【表 5】 クリープ速度、弾性率、熱膨張および破壊係数の
測定において使用される磷酸イットリウム組成物のための
試料組成と反応温度

試料	反応物重量 (g)		反応温度 (°C)	用途
	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅		
A	1228.17	779.8	1200	弾性率
B	1228.17	772.0	1200	クリープMOR
C	1228.17	779.8	1475	クリープ
D	1228.17	772.0	1475	クリープCTE

20

30

【表 6】

【表 6】 燐酸イットリウム組成物とジルコンアイソパイプ材料
を比較する、測定上のクリープ速度の要約

ラン番号	試料	温度 (°C)	クリープ速度 ($\times 10^6$ インチ/時)	ジルコンに対し 正規化した改善
1	D	1183	21.2	14.7
1	C	1186	130	2.39
1	ジルコン	1181	311	1.00
2	D	1184	16.0	16.0
2	C	1186	144	1.78
2	ジルコン	1187	256	1.00

10

【表 7】

【表 7】 試料 B の場合の 2 つの応力負荷についての温度
の関数としてのゼノタイム（試料 B）と低クリープジルコン
のクリープ速度の比較

20

	温度 (°C)	微小歪 (／時)
試料 B、 1000 psi	1187	0.038
	1250	0.46
	1320	0.94
	1390	7.03
低クリープ ジルコン 1000 psi	1183	1.57
	1250	45.2
Sample B 250 psi	1320	0.45
	1390	3.27
Low Creep Zircon 250 psi	1182	0.42

30

【表 8】

【表 8】 ゼノタイムとジルコンの熱機械的特性

特性		ゼノタイム	ジルコン
格子定数	a (nm)	6.904	6.605
	c (nm)	6.035	5.979
密度	ρ (g/cm ³)	4.246	4.669
熱膨張	α_a (ppm/K)	5.4	3.2
	α_c (ppm/K)	6.0	5.4
	平均	5.6	4.1
弾性率	E (Mpsi)		
	25°C	23.7	28.8
	1200°C	20.5	25.7
ポアソン比	ν	0.248	0.266
破壊係数	σ_f (kpsi)		
	25°C	15.1	21.5
	1200°C	17.9	15.0
耐熱衝撃性	(°C)	130	160
溶融／分解、 T_m	(°C)	2150	1650

*イー・シー・スバラオ (E. C. Subbarao) ら、J. Am. Ceram. Soc.、
第73号 [5]、1246～52頁、1990年から得られた熱膨張値

【表 9】

【表 9】 ジルコンーゼノタイム擬似二成分系のモデリング用の
式番号1で定義された通りのFACTSAGE内で使用された
2進余剰ポテンシャルモデルパラメータ。Aを除いて、式番号1中の
全ての係数はゼロにセットされた。

一次相 (m)	溶解した構成要素 (n)	A	i	j
ジルコン	ゼノタイム	18000	0	1
ゼノタイム	ジルコン	18000	0	1
ジルコニア	イットリア	10000	0	1
イットリア	ジルコニア	40000	0	1

【表 1 0】

【表 1 0】 安定化ジルコンの試料中に存在することが判定された相からのピークについての容積散乱係数。註、バデレイットは単斜晶系ジルコニアの鉱物学名であるという点に留意されたい。

相	構造	ピーク (h k l)	d ー間隔	容積強度
クリストバライト	P41212	101	4.039	58.20
バデレイット	P21/c	-111	3.162	89.10
キュービックジルコニア	Fm3m	111	2.930	114.79
ジルコン	I41/amd	200	3.302	57.52
ゼノタイム	I41/amd	200	3.443	54.46

10

【表 1 1】

【表 1 1】 相互拡散により調製された安定化ジルコンの組成

20

試料	ジルコン中のゼノタイムのモルパーセント
H	10
I	15
J	25
K	50
L	75

【表 1 2】

【表 1 2】 S G 基準材料の 6 つのロットと比較した 2 つの安定化ジルコンの固有クリープ速度

30

材料	微小歪 (／時)
ジルコン	4.26
ジルコン	4.28
ジルコン	4.83
ジルコン	1.70
ジルコン	2.19
ジルコン	2.11
試料 I (15m/o のゼノタイム)	5.12
試料 K (50m/o のゼノタイム)	1.11

40

【図面の簡単な説明】

【 0 2 2 0 】

【図 1】 平坦なガラスシートを製造するためのオーバーフロー式ダウンドロー融合プロセスにおいて使用するためのアイソパイプ用の代表的構造を例示する概略図である。この図面は、その中に示されている要素の規模または相対的比率を示すように意図されていない。

50

【図2】約1650 でのジルコン($ZrSiO_4$)の分解を例示する酸化ジルコニウム - 酸化珪素二成分系についての相図である。ジルコン形成の反応速度はきわめて遅く、従って分解は、全ての実用目的にとって不可逆的である(R. G. J. ボール(Ball)、M. A. ミグナネリ(Mignanelli)、T. I. バリー(Barry)、およびJ. A. ギスビ(Gisby)、「酸化物コアコンクリート系の相平衡の計算(The Calculation of Phase Equilibria of Oxide Core-Concrete Systems)」J. Nucl. Mater.、第201号、238~249頁(1993年)を参照のこと)。

【図3】2150 でのゼノタイム(YPO_4)の一致溶解を示す酸化イットリウム - 酸化燐系についての二成分相図である(W. シュスツキーヴィック(Szuszkiewicz)およびT. ズナミエロウスカ(Znamierowska)、「 $Y_2O_3 - P_2O_5$ 系中の相平衡(Phase Equilibria in the System $Y_2O_3 - P_2O_5$)」、Pol. J. Chem.、第63号[4-12]、381~391頁、1989年を参照のこと)。

【図4A】600 での硝酸イットリウム六水和物と燐酸の反応(表1のバッチ番号2)からの沈殿物のか焼の後に得られる YPO_4 についてのXRD(X線回折)出力記録である。

【図4B】1000 での硝酸イットリウム六水和物と燐酸の反応(表1のバッチ番号2)からの沈殿物のか焼の後に得られる YPO_4 についてのXRD(X線回折)出力記録である。

【図5A】4時間1750 での焼成後の水性ルートを介して合成された燐酸イットリウム組成物のSEM(走査電子顕微鏡法)写真である。図5Aは、表1のバッチ番号1に対応する。

【図5B】4時間1750 での焼成後の水性ルートを介して合成された燐酸イットリウム組成物のSEM(走査電子顕微鏡法)写真である。図5Bは、表1のバッチ番号2に対応する。

【図5C】4時間1750 での焼成後の水性ルートを介して合成された燐酸イットリウム組成物のSEM(走査電子顕微鏡法)写真である。図5Cは、表1のバッチ番号3に対応する。第2相イットリアは、図5Cで可視的である。

【図5D】4時間1750 での焼成後の水性ルートを介して合成された燐酸イットリウム組成物のSEM(走査電子顕微鏡法)写真である。図5Dは、表1のバッチ番号4に対応する。

【図6】4日間1600 で YPO_4 (右側写真)およびSGジルコン基準材料(左側写真)と接触した後のコーニング インコーポレーティドのイーグル2000ガラスの膨れ形成を比較する2枚の写真を含んでいる。

【図7】ガラス - YPO_4 界面から離れるように垂直に移動する膨れ試験供試体内の位置の関数としてのディスプレイガラス(イーグル2000ガラス)内の Y_2O_3 および P_2O_5 の濃度プロファイルのプロットである。膨れ試験は96時間1600 で実施される。

【図8】ストリップ勾配試験における約1328 の温度に対応する位置での燐酸イットリウムとガラスの間の界面の写真(125倍)である。

【図9A】攪拌された失透試験(移動ガラス)試験を受けている供試体についてのガラス - 耐火物界面の光学溶融ガラスである(実施例6参照)。図9Aは、ガラス - ゼノタイム界面(ゼノタイム試料D)を示す。ジルコン界面がジルコン表面から離脱した一次結晶粒を有するという点に留意されたい。このような結晶粒離脱は、ゼノタイム界面については全く見られなかった。

【図9B】攪拌された失透試験(移動ガラス)試験を受けている供試体についてのガラス - 耐火物界面の光学溶融ガラスである(実施例6参照)。図9Bは、ガラス - ジルコン界面(SG材料)を示す。ジルコン界面がジルコン表面から離脱した一次結晶粒を有するという点に留意されたい。このような結晶粒離脱は、ゼノタイム界面については全く見られ

10

20

30

40

50

なかった。

【図10】1750 で焼成されたゼノタイム試料Dのクリープ試験についてのたわみ対時間のプロットである(ラン番号1)

【図11】SGジルコン基準材料のクリープ試験についてのたわみ対時間のプロットである(ラン番号1)。

【図12】クリープ測定後の試料の写真である:上-SGジルコン基準材料、中-ゼノタイム試料Cおよび、下-ゼノタイム試料D。写真中に示されている定規上の分割はインチ単位である。

【図13】ゼノタイム試料Cからなるクリープ試料の研摩された断面の電子マイクロプローブ写真である。

10

【図14】ゼノタイム試料Dからなるクリープ供試体の研摩された断面の電子マイクロプローブ写真である。白色相は Y_2O_3 リッチ相である。

【図15】SGジルコン基準材料からなるクリープ供試体の研摩された断面の電子マイクロプローブ写真である。

【図16】特に低いクリープレベルを示したSGジルコン基準材料のプロットに比した温度の関数としてのゼノタイムの固有クリープ速度のプロットである。

【図17】さまざまな負荷(圧力および温度)でのクリープ試験の後の試料B(YPO_4)およびSGジルコン基準材料(特に低いクリープレベルを示したプロット、 $ZrSiO_4$)の写真である。

【図18】FACTSAGEによって計算されたジルコン-ゼノタイム擬似二成分系についての相図である。図18内の垂直軸はK度である。

20

【図19】SGジルコン基準材料に比較した、安定化ジルコン試料E(ジルコン中15m/oのゼノタイム)についての焼結温度の関数としての結晶相の体積分率のプロットである。

【図20A】粉砕後で押出し加工前の安定化ジルコン試料Eの粉末XRD出力記録である。

【図20B】4時間1760 での焼成の後の安定化ジルコン試料Eの粉末XRD出力記録である。

【図21A】4時間の1650 での焼成後のSGジルコン基準材料の粉末XRD出力記録である。

30

【図21B】4時間の1760 での焼成後のSGジルコン基準材料の粉末XRD出力記録である。

【図22】1760 で4時間焼成された安定化ジルコン試料EおよびSGジルコン基準材料の電子マイクロプローブにより撮影された写真を示す。

【図23】SGジルコン基準材料に比較した安定化ジルコン試料E(ジルコン中50m/oのゼノタイム)についての焼成温度の関数としての結晶相の体積分率のプロットである。

【図24】1475 での焼成後の安定化ジルコン試料I(ジルコン中15m/oのゼノタイム)についての粉末XRD出力記録である。

【図25】1750 での焼結後の安定化ジルコン試料I(ジルコン中15m/oのゼノタイム)についての粉末XRD出力記録である。

40

【図26】12時間1750 での焼結後の1軸プレス加工された安定化ジルコン試料IのEPMA(電子プローブX線マイクロアナリシス)画像である。

【図27A】12時間1750 で焼結した後の1軸プレス加工された安定化ジルコン試料IについてEPMAにより得られたZrについての組成地図である。

【図27B】12時間1750 で焼結した後の1軸プレス加工された安定化ジルコン試料IについてEPMAにより得られたSiについての組成地図である。

【図27C】12時間1750 で焼結した後の1軸プレス加工された安定化ジルコン試料IについてEPMAにより得られたYについての組成地図である。

【図27D】12時間1750 で焼結した後の1軸プレス加工された安定化ジルコン試

50

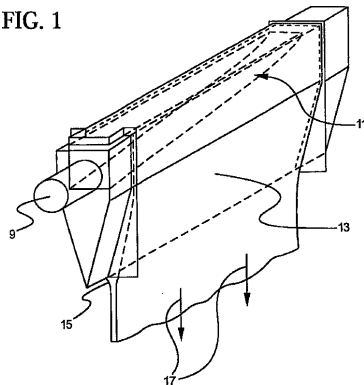
料ⅠについてE P M Aにより得られたPについての組成地図である。

【図28A】S Gジルコン基準材料を用いた膨れ試験供試体のガラス領域の光学写真である。1600 で試験された。

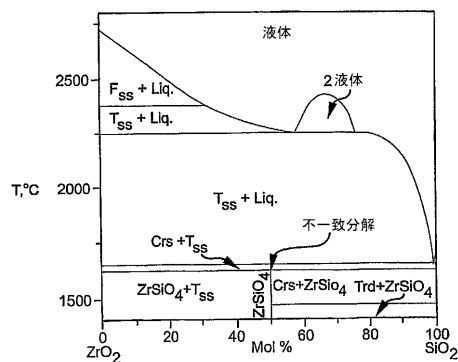
【図28B】安定化ジルコン試料Ⅰを用いた膨れ試験供試体のガラス領域の光学写真である。1600 で試験された。

【図1】

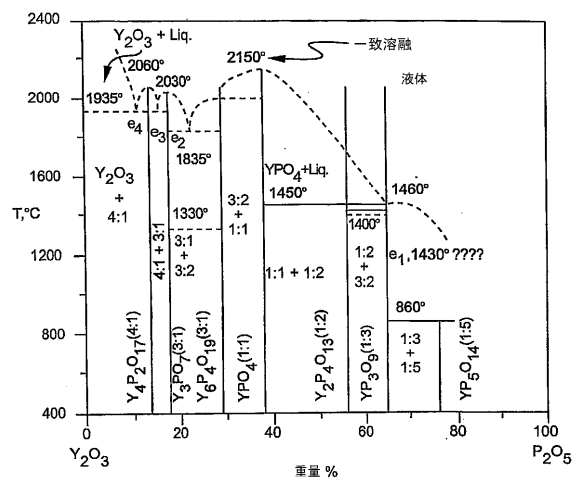
FIG. 1



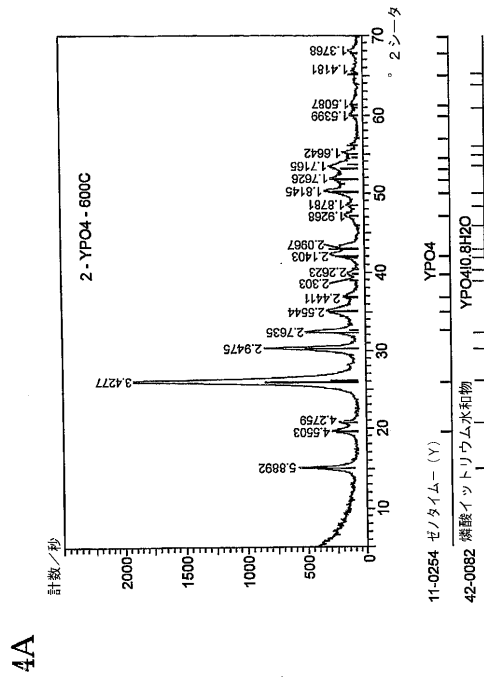
【図2】



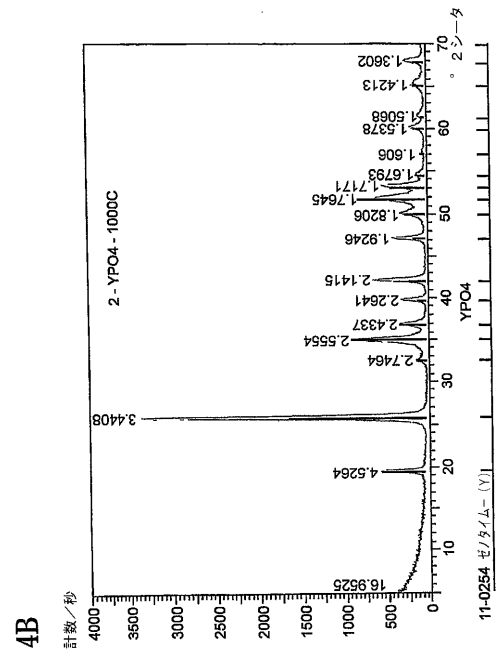
【図3】



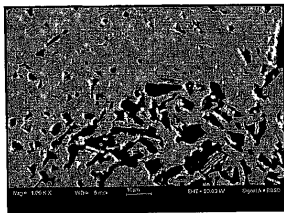
【図 4 A】



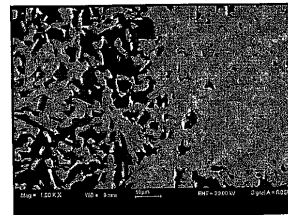
【図 4 B】



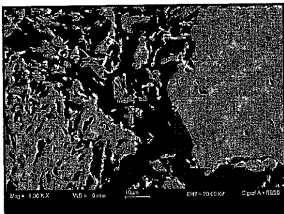
【図 5 A】
FIG. 5A



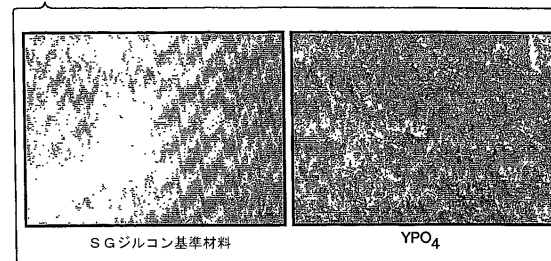
【図 5 D】
FIG. 5D



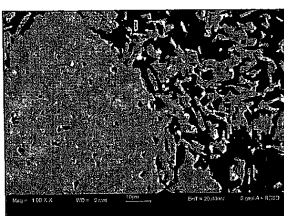
【図 5 B】
FIG. 5B



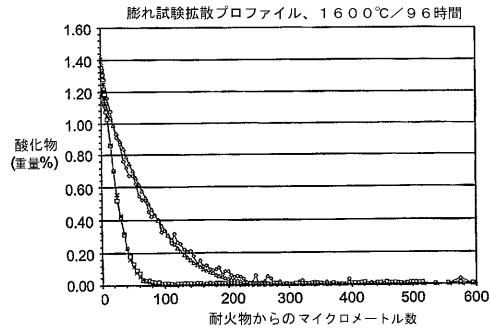
【図 6】



【図 5 C】
FIG. 5C



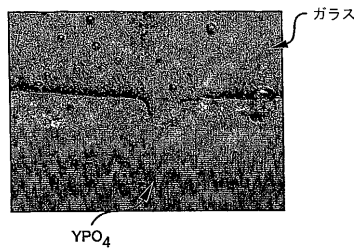
【図 7】



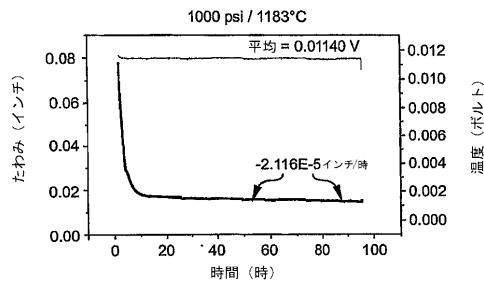
$$D_{Y2O3} = 0.0124 \mu\text{m}^2/\text{s} \quad C^*_{Y2O3} = 1.2 \text{ w/o}$$

$$D_{P2O5} = 1.17 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s} \quad C^*_{P2O5} = 1.45 \text{ w/o}$$

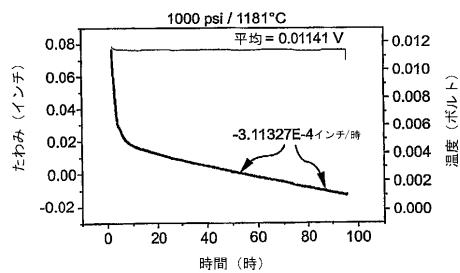
【図 8】



【図 10】

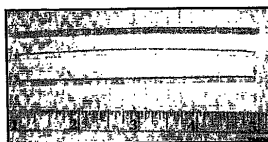


【図 11】

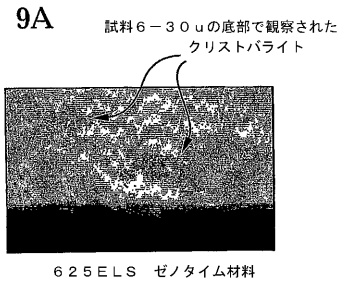


【図 12】

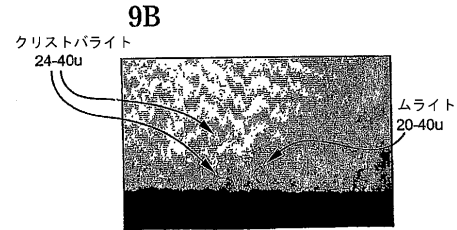
FIG. 12



【図 9 A】

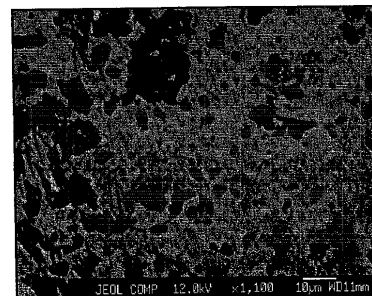


【図 9 B】



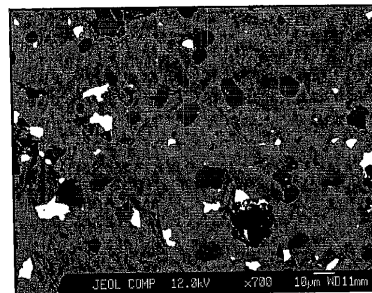
【図 13】

FIG. 13

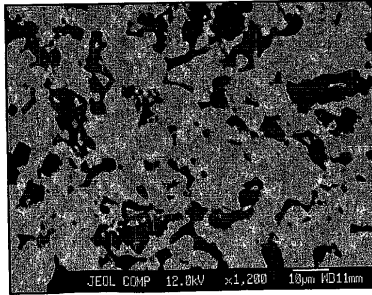


【図 14】

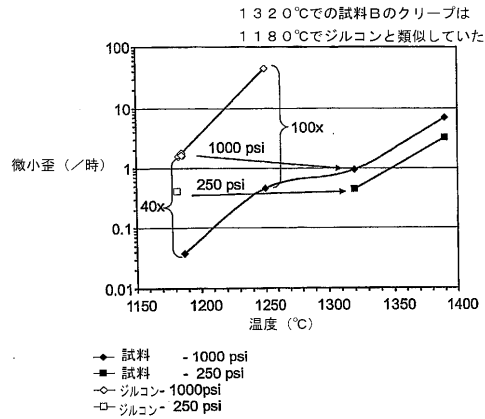
FIG. 14



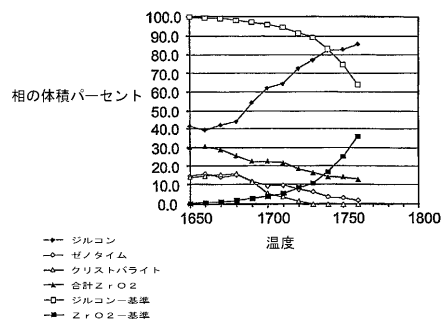
【図 15】
FIG. 15



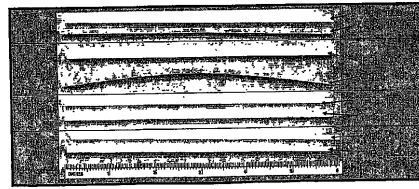
【図 16】



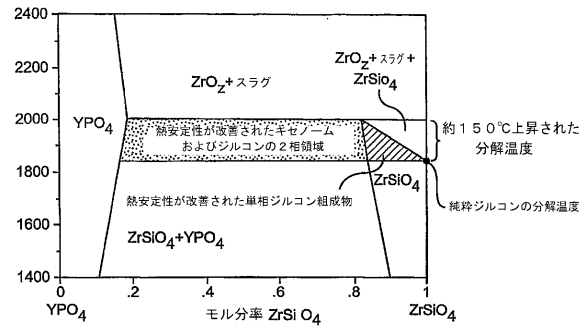
【図 19】



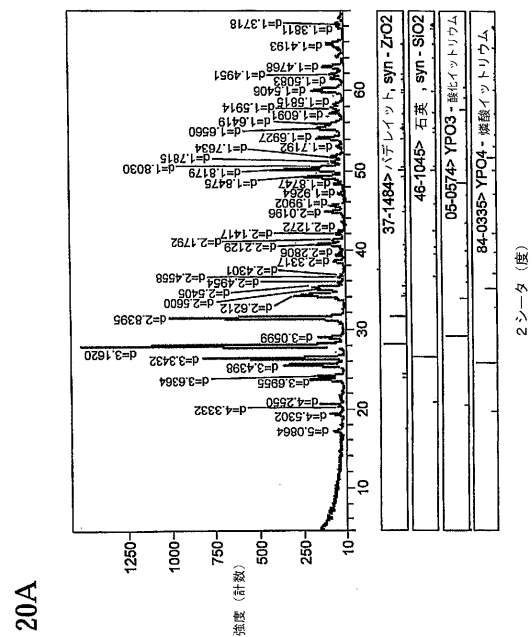
【図 17】
FIG. 17



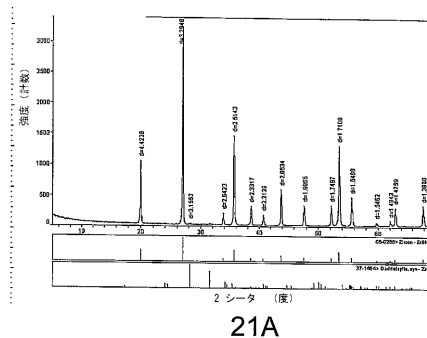
【図 18】



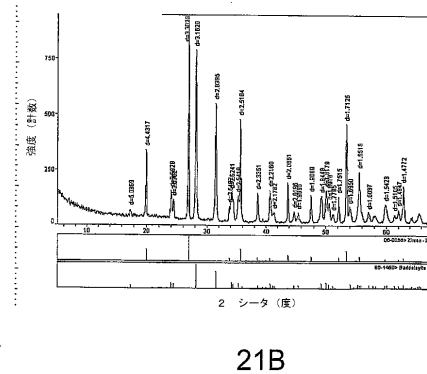
【図 20 A】



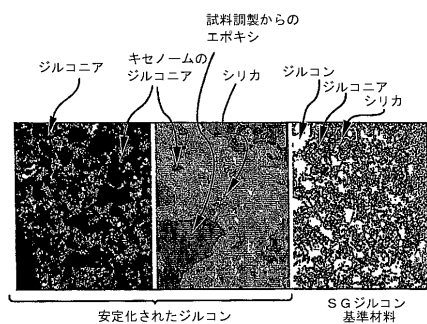
【 図 2 1 A 】



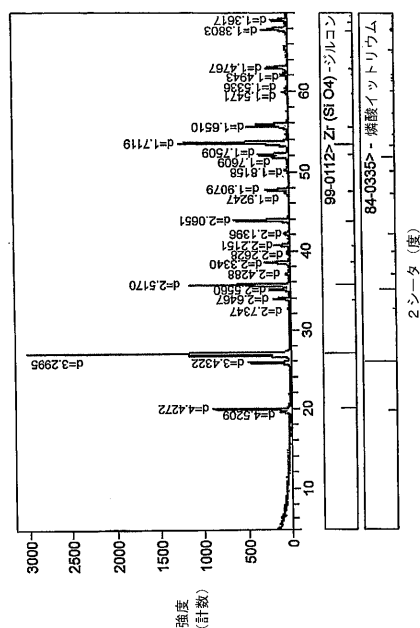
【 ㊦ 2 1 B 】



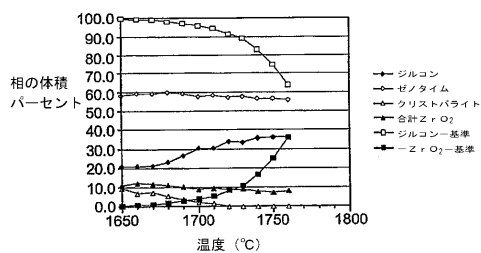
【 ㄨ 2 2 】



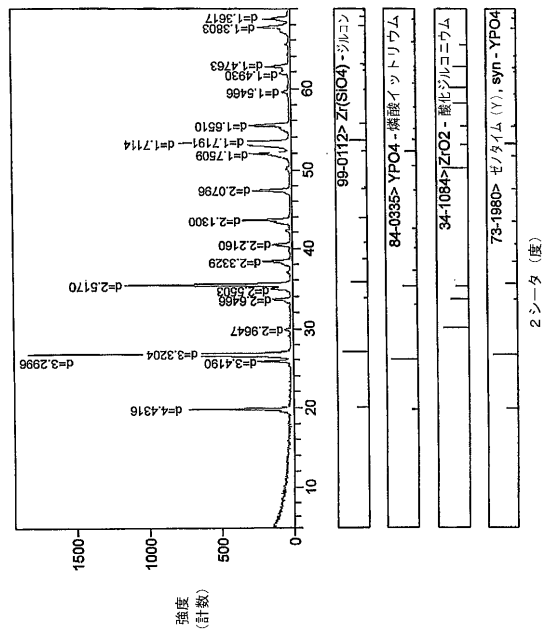
【 図 2 4 】



【 図 2 3 】

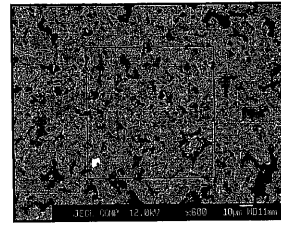


【図 25】



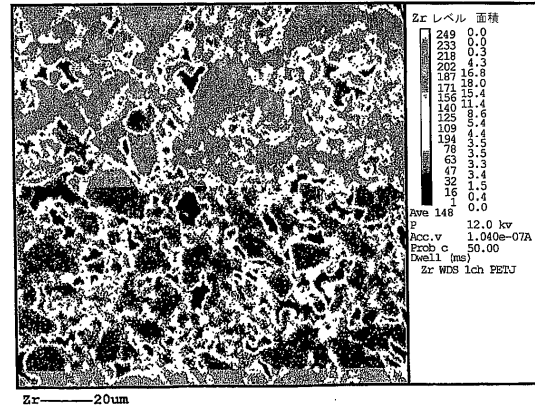
【図 26】

FIG. 26



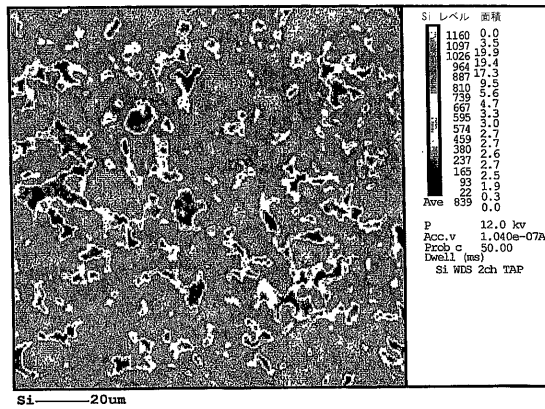
【図 27 A】

27A



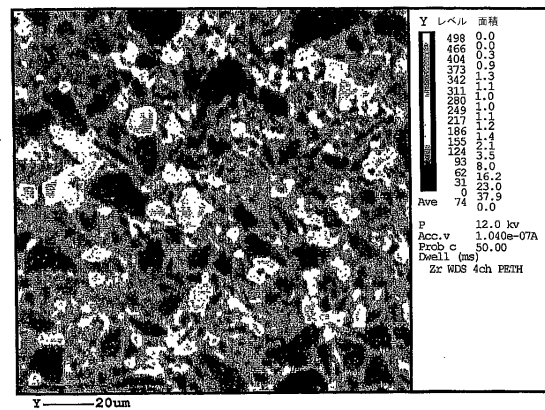
【図 27 B】

27B



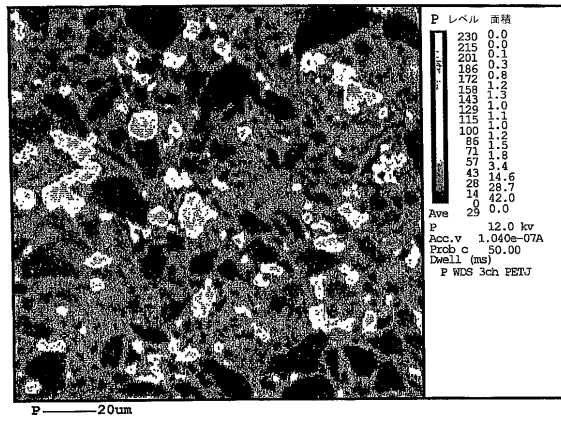
【図 27 C】

27C



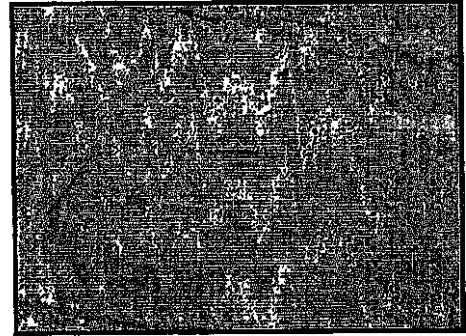
【図 27 D】

27D



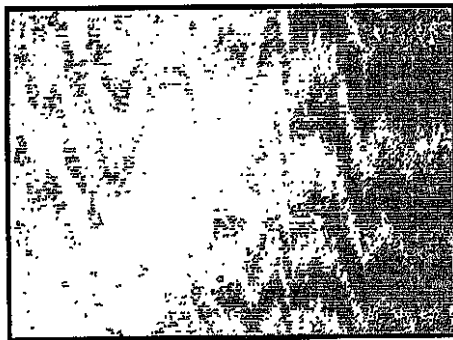
【図 28 A】

FIG. 28A



【図 28 B】

FIG. 28B



フロントページの続き

- (72)発明者 ゴダード, ヒラリー ティー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 5 8 リンドリー チャーチ クリーク ロード 1 0
4 5 9
- (72)発明者 ウォーレン, ミッチェル エム
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 0 ハモンズポート デビュー ロード 9 5 5 3
- (72)発明者 ホイラー, エリザベス エム
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 5 8 リンドリー ウェルティール ロード 9 5 7 0

審査官 櫻木 伸一郎

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 4 9 3 7 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 4 3 1 7 4 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 7 2 7 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 2 1 2 7 2 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 9 1 7 1 3 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 6 9 7 1 7 (J P , A)
特表 2 0 0 5 - 5 1 4 3 0 2 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 2 3 4 4 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C04B 35/48, 35/50
C04B 35/00-35/22
C03B 17/06
C03B 5/43