



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I537233 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 11 日

(21) 申請案號：100136344

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 06 日

(51) Int. Cl. : C04B35/484 (2006.01)

(30) 優先權：2010/10/06 日本 2010-227015

(71) 申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72) 發明人：戶村信雄 TOMURA, NOBUO (JP)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：

CN 101830701A JP 63-285173A

審查人員：黃鐘輝

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 25 頁

(54) 名稱

高氧化鋯材質電鑄耐火物 (一)

(57) 摘要

本發明係提供一種高氧化鋯材質電鑄耐火物，其不論於熱上升時、使用中的溫度變動或運作停止時的熱下降均難產生龜裂，且具有高耐久性。

一種高氧化鋯材質電鑄耐火物，其含有以下範圍之化學組成：86 ~ 96 質量%之 ZrO_2 、2.5 ~ 8.5 質量%之 SiO_2 、0.4 ~ 3 質量%之 Al_2O_3 、0.4 ~ 1.8 質量%之 K_2O 、0.04 質量%以下之 B_2O_3 、0.04 質量%以下之 P_2O_5 、3.8 質量%以下之 Cs_2O ，且實質上不含 Na_2O 。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100136344

※申請日：100.10.6 ※IPC 分類：C04B 35/484 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高氧化鋯材質電鑄耐火物(一)

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種高氧化鋯材質電鑄耐火物，其不論於熱上升時、使用中的溫度變動或運作停止時的熱下降均難產生龜裂，且具有高耐久性。

一種高氧化鋯材質電鑄耐火物，其含有以下範圍之化學組成：86~96質量%之 ZrO_2 、2.5~8.5質量%之 SiO_2 、0.4~3質量%之 Al_2O_3 、0.4~1.8質量%之 K_2O 、0.04質量%以下之 B_2O_3 、0.04質量%以下之 P_2O_5 、3.8質量%以下之 CaO ，且實質上不含 Na_2O 。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於一種高氧化鋯材質電鑄耐火物，特別係有關於即使適用於玻璃熔融爐時，亦具有優異之持久性及再使用性，且生產性亦優異者。

【先前技術】

發明背景

以化學成分含有80質量%以上的 ZrO_2 之高氧化鋯材質電鑄耐火物，係自習知作為玻璃熔融爐用耐火物來使用。因高氧化鋯材質電鑄耐火物對熔融玻璃的耐蝕性高且污染性低，而多用於平板顯示器用基板玻璃等要求高品質之玻璃熔融爐的熔融玻璃接觸部分。

高氧化鋯材質電鑄耐火物的細微組織係由少許的氣孔、多量的氧化鋯(ZrO_2)結晶粒、及充填其粒子之間的少量填充玻璃(matrix glass)所構成。該填充玻璃係以 SiO_2 為主成分，且由其他氧化物例如 Al_2O_3 、 Na_2O 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等之氧化物所構成。

高氧化鋯材質電鑄耐火物於其製造時的冷卻過程、及於玻璃熔融爐之熱上升時及運作停止之際的熱下降時，因運作中的運轉操作或耐火物本身的侵蝕，故會承受溫度變化。因該等之溫度變化，而於該耐火物內部發生熱應力、及變態應力，此變態應力係在 $1000^\circ C$ 左右的溫度區氧化鋯結晶的可逆性變態且伴隨大體積變化所產生者。只要該耐

火物含有兼備適切的熱機械特性與量的填充玻璃，則對於前述的應力該耐火物會變柔軟，應力會被緩和，而於耐火物不會產生龜裂。

另一方面，若填充玻璃的熱機械特性不適切或填充玻璃的量不充分的情況下，於製造高氧化鋯材質電鑄耐火物時或適用於玻璃熔融爐之際的熱上升時會產生龜裂。若將該耐火物適用於與熔融玻璃的接觸部分，一旦產生龜裂，因該部分會自熔融玻璃而受到激烈的侵蝕，故該耐火物的耐久性會大大地降低。

高氧化鋯材質電鑄耐火物會有於其內部生成鋯英石結晶($ZrO_2 \cdot SiO_2$)的情形。於該耐火物內部的鋯英石結晶係因 ZrO_2 與填充玻璃中的 SiO_2 反應而生成，故鋯英石結晶的生成會導致耐火物中的填充玻璃減少。因鋯英石結晶生成而致使能緩和熱應力及變態應力之填充玻璃的量已減少之該耐火物會脆化，且即使係少許的溫度變動亦易產生龜裂。

進而，即使是於耐火物單體中難生成鋯英石結晶之高氧化鋯材質電鑄耐火物，亦有因與熔融玻璃的反應而生成鋯英石結晶的情形。其原因是由於發生以下其中一方或雙方的情形：該耐火物中抑制鋯英石結晶生成之化學成分往熔融玻璃中溶出、促進鋯英石結晶往該耐火物中生成之化學成分從熔融玻璃侵入。因與熔融玻璃的反應而會生成鋯英石結晶的傾向，於該耐火物與液晶基板玻璃等低鹼玻璃或無鹼玻璃接觸時會更明顯。

因此，於耐火物單體中因熱歷程而易生成鋯英石結晶

之高氧化鋯材質電鑄耐火物，及於耐火物單體中難生成鋯英石結晶但因與熔融玻璃的反應而易生成鋯英石結晶之高氧化鋯材質電鑄耐火物，將兩者作為玻璃熔融爐的耐火物使用時，雖於製造時不會有龜裂且於熱上升時不會產生龜裂，然而，於運作中該耐火物內部亦會生成鋯英石結晶，故因運作中的溫度變動而變得易產生龜裂，且該耐火物的耐久性亦會有大大地降低的情形。

一般而言，耐火物的耐久性係決定玻璃熔融爐的壽命之要因。因此，往耐火物的龜裂發生，會減短玻璃熔融爐的壽命，故其為使玻璃製造原價上升的原因之一。

又，玻璃熔融爐於運作中的狀態下，無生成鋯英石結晶的高氧化鋯材質電鑄耐火物因不論無產生龜裂，或即使有產生龜裂，比起生成鋯英石結晶的耐火物其龜裂亦是僅少有，且因藉由生產調整等而使玻璃熔融爐的運作停止之際的熱下降時，產生新龜裂或既有龜裂擴張皆很少，而比較上易於再使用。

另一方面，已生成鋯英石結晶的高氧化鋯材質電鑄耐火物，係於該熱下降時產生新的龜裂且已有的龜裂擴張顯著，進而因於再熱上升時同樣地亦會產生龜裂與擴張而難再使用。假使再使用，玻璃熔融爐亦無法得到高耐久性而短暫地結束壽命。即，藉由單體或與熔融玻璃的反應而易生成鋯英石結晶之高氧化鋯材質電鑄耐火物，其於玻璃熔融爐為運作中的狀態即使還存有壽命，亦不適於運作停止後再使用。

高氧化鋯材質電鑄耐火物之於製造時、熱上升時及運作中之龜裂發生的抑制方法，係至今所一直在檢討的。

於專利文獻1中，以耐火物的化學組成係含有85~97質量%之 ZrO_2 、2~10質量%之 SiO_2 、最大3質量%之 Al_2O_3 、0.1~3質量%之 P_2O_5 、且實質上不含稀土族氧化物者，而獲致能抑制製造時產生龜裂之高氧化鋯材質電鑄耐火物。但，該耐火物中含有會促進鋯英石結晶生成的 P_2O_5 ，而有即使於耐火物單體中亦易生成鋯英石結晶之缺點。

於專利文獻2中，以耐火物的化學組成係含有90~98質量%之 ZrO_2 、1質量%以下之 Al_2O_3 、不含 Li_2O 、 Na_2O 、 CuO 、 CaO 及 MgO ，而含有0.5~1.5質量%之 B_2O_3 ，或含有0.5~1.5質量%之 B_2O_3 並含有1.5質量%以下之選自於 K_2O 、 SrO 、 BaO 、 Rb_2O 及 Cs_2O 中之1種，或合計1.5質量%以下之選自於該等中之2種以上者，而獲致擁有能抑制製造時的龜裂，且使用陽離子半徑大的元素成分而能提高電阻之特徵的耐火物。但，因該耐火物含有高含量之會促進鋯英石結晶生成的 B_2O_3 ，而有即使於耐火物單體中亦易生成鋯英石結晶之缺點。

於專利文獻3中，以耐火物的化學組成係含有90~95質量%之 ZrO_2 、3.5~7質量%之 SiO_2 、1.2~3質量%之 Al_2O_3 、合計量計0.1~0.35質量%之 Na_2O 及/或 K_2O ，且實質上不含 P_2O_5 、 B_2O_3 及 CuO 中任1種者，而實現能提升耐熱循環抵抗性與抑制鋯英石結晶生成。但，即使是基於該發明之耐火物，就與熔融玻璃的接觸條件來說，其抑制鋯英石結晶生

成的效果實為不充分。

於專利文獻4中係提案有，以耐火物的化學組成係含有89~96質量%之 ZrO_2 、3.5~7質量%之 SiO_2 、0.2~1.5質量%之 Al_2O_3 、0.05~1.0質量%之 Na_2O+K_2O 、小於1.2質量%之 B_2O_3 、小於0.5質量%之 P_2O_5 、大於0.01質量%且小於1.7質量%之 $B_2O_3+P_2O_5$ 、小於0.3質量%之 CuO 、0.3質量%以下之 $Fe_2O_3+TiO_2$ 、0.01~0.5質量%之 BaO 、及0.3質量%以下之 SnO_2 。根據專利文獻4，係記載有不會發生耐火物之製造時的破損及因熱循環所致之破損，進而添加 Na_2O 、 K_2O 及 BaO 可消除 P_2O_5 或 B_2O_3 所具有會促進鋯英石結晶生成之不好的特性。但，即使是該發明，就與熔融玻璃的接觸條件來說，其抑制鋯英石結晶生成的效果還是不充分。其理由可舉於該發明的實施例中耐火物含有 Na_2O ，因其降低填充玻璃黏度的效果顯著，而會促進耐火物與熔融玻璃的成分置換，且會降低實質上抑制鋯英石結晶生成的能力；及其含有較高含量之具有促進鋯英石結晶生成作用的 B_2O_3 及 P_2O_5 。

於專利文獻5，以耐火物的化學組成係含有87~94質量%之 ZrO_2 、3.0~8.0質量%之 SiO_2 、1.2~3.0質量%之 Al_2O_3 、大於0.35~1.0質量%之 Na_2O 、大於0.02質量%且小於0.05質量%之 B_2O_3 ，實質上不含 P_2O_5 及 CuO ，且 Al_2O_3 與 Na_2O 之質量比為2.5~5.0者，而獲致能抑制於耐火物單體中之鋯英石結晶生成的效果。但，基於該發明之耐火物，由於將 Na_2O 與 Al_2O_3 的含量比最適化來抑制鋯英石結晶的生成，因此在與只含有低含量的 Na_2O 之熔融玻璃的接觸條件下，會產生

Na₂O優先熔出。依上述之熔出，而有Na₂O與Al₂O₃的含量比會很快地自未使用狀態的初期值偏差，耐火物的組成在短時間內會自有利於抑制鋇英石結晶生成的組成變樣，且於耐火物單體中可得之能抑制鋇英石結晶生成的效果會於早期就消失之缺點。

先行技術文獻

【專利文獻】

專利文獻1 日本特開昭56-129675號公報

專利文獻2 日本特開昭63-285173號公報

專利文獻3 日本特開平6-72766號公報

專利文獻4 日本特開平9-2870號公報

專利文獻5 日本特開2007-176736號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

本發明係為解決上述問題，並以提供不論於製造耐火物時、於熱上升時、於使用中的溫度變化或於運作停止時的熱下降之任一情況時，亦具有難產生龜裂且耐久性高之高氧化鋇材質電鑄耐火物為目的。

用以欲解決課題之手段

本發明者等致力研討之結果發現了一種高氧化鋇材質電鑄耐火物，其係即使於耐火物單體中，於與熔融玻璃的接觸條件下亦難生成鋇英石結晶，且即使於溫度循環條件下殘存體積膨脹亦小者。

即，本發明之高氧化鋯材質電鑄耐火物，其特徵在於含有以下範圍之化學組成：86~96質量%之 ZrO_2 、2.5~8.5質量%之 SiO_2 、0.4~3質量%之 Al_2O_3 、0.4~1.8質量%之 K_2O 、0.04質量%以下之 B_2O_3 、0.04質量%以下之 P_2O_5 、3.8質量%以下之 Cs_2O ，且實質上不含 Na_2O 。

發明效果

本發明之高氧化鋯材質電鑄耐火物，係無於製造耐火物時之龜裂的問題，生產性優，且即使於耐火物單體中且於與熔融玻璃的接觸下亦難生成鋯英石結晶，於製造耐火物時、於熱上升時、於使用時、及於熱下降時亦難產生龜裂，且富有耐久性與再使用性。

又，本發明之高氧化鋯材質電鑄耐火物，因即使於與熔融玻璃的接觸條件下亦難產生龜裂且富有耐久性，故即使適用於玻璃熔融爐之與熔融玻璃接觸部分，爐亦能有長壽命，且因可減少耐火物的侵蝕量而可減少熔融玻璃的污染。進而，因生產調整等使玻璃熔融爐運作停止時所行之熱下降時、於再熱上升時亦難產生龜裂，而可再使用侵蝕少且壽命長的耐火物。又，本發明之高氧化鋯材質電鑄耐火物，因不存在影響製造時成品率的龜裂的問題，故為具有優異生產性之耐火物，且結果上可以較便宜的價格製成製品。

【實施方式】

用以實施發明之形態

本發明之高氧化鋯材質電鑄耐火物(以下，亦有僅稱為

電鑄耐火物或耐火物之情形)係由上述化學成分構成。以下將就該等之各化學成分於該耐火物中所發揮的功能予以說明。又，以下的說明中，對於 Na_2O 、 B_2O_3 、及 P_2O_5 之3成分，係以設前述3成分以外的其他成分之合計為100質量%時之外加百分比表示。另一方面， Na_2O 、 B_2O_3 、及 P_2O_5 之3成分以外的成分以內加百分比表示。

於本說明書中，內加百分比係指將電鑄耐火物(除去外加百分比成分)的整體設為100質量%時，100質量%中之各個成分的比例。例如所謂含有內加百分比為90質量%之 ZrO_2 係指設電鑄耐火物(除去外加百分比成分)的整體為100質量%，而100質量%中含90質量%之 ZrO_2 。

另一方面，外加百分比係指將電鑄耐火物(除去外加百分比成分)的整體設為100質量%時，將不含於該100質量%之成分的電鑄耐火物(除去外加百分比成分)整體的100質量%作為基準的比例。例如所謂含有外加百分比為0.01質量%之 Na_2O 係指設耐火物(除去外加百分比成分)整體為100質量%，而其外附加含有0.01質量%之 Na_2O 。

用於製造高氧化鋯材質電鑄耐火物之氧化鋯原料及鋯英石原料，係不可避免地含有1~3質量%之 HfO_2 ，因 HfO_2 於製造時幾乎不會有蒸發等的損失而會殘存於耐火物中，故本發明亦含有通常之高氧化鋯材質電鑄耐火物所含有1~3質量%之 HfO_2 。 HfO_2 於高氧化鋯材質電鑄耐火物中，一般而言因與 ZrO_2 發揮同功能，故而通例係將 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ 的值僅以 ZrO_2 作表記，於本發明中亦將 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ 的值以

ZrO₂作表記。

本發明之電鑄耐火物係由多量的氧化鋯結晶與少量的填充玻璃、及少許的氣孔構成之高氧化鋯材質電鑄耐火物。ZrO₂因對熔融玻璃的侵蝕抵抗力強，而作為耐火物的主要成分含有之。該ZrO₂幾乎係以對熔融玻璃有優異耐蝕性之氧化鋯結晶而存在，只有極少許係存在於填充玻璃中。

即，ZrO₂的含量係支配本發明耐火物中之氧化鋯結晶的含有率，進而影響耐火物對熔融玻璃之耐蝕性。為了對熔融玻璃得到高耐蝕性而必須含有86質量%以上之ZrO₂，又以88質量%以上為佳。另一方面，當ZrO₂多於96質量%時，具有應力緩和功能的填充玻璃的量會相對地減少，並因製造時或熱上升時、使用時、熱下降時的溫度變化而易產生龜裂。因此，於本發明之耐火物之ZrO₂的含量為86~96質量%。

SiO₂為形成填充玻璃的主成分。為確保具有應力緩和功能的填充玻璃的量而必須含2.5質量%以上之SiO₂。另一方面，當耐火物含多量的SiO₂時，必然會無法較多地含有ZrO₂而有損耐蝕性。因此，本發明之耐火物中SiO₂的含量為2.5~8.5質量%，又以3.0~8.0質量%為佳。

Al₂O₃為能降低填充玻璃黏度的成分且同時為能某種程度地抑制鋯英石結晶生成的成分。即使是在與鋯英石結晶生成顯著之低鹼玻璃或無鹼玻璃的接觸條件下，該等的玻璃大多是因Al₂O₃的含量較高，而耐火物與熔融玻璃之間所產生的濃度梯度差變小，故自耐火物之Al₂O₃的熔出慢。

因此經長時間仍可享有因 Al_2O_3 所致之鋯英石結晶生成的抑制效果。

若 Al_2O_3 小於0.4質量%，因填充玻璃的黏度變得過高而填充玻璃的應力緩和能力會降低，在因製造時或熱上升時、使用時、熱下降時的溫度變化而易產生龜裂。另一方面，若以高含量含有 Al_2O_3 時，填充玻璃的黏度會非必要地過度降低，且會加速能有效抑制鋯英石結晶生成的 K_2O 及 Cs_2O 往熔融玻璃流出之虞。進而，若 Al_2O_3 大於3質量%，於製造時或於使用中的時點，富鋁紅柱石等鋁矽酸鹽系的結晶會生成，招致填充玻璃的量降低，並因製造時或熱上升時、使用時、熱下降時的溫度變化而易產生龜裂。因此，本發明之耐火物中 Al_2O_3 的含量為0.4~3質量%，又以0.5~2.7質量%為佳。

K_2O 亦為能降低填充玻璃的黏度之成分且同時為能抑制鋯英石結晶生成之成分。 K_2O 與 Al_2O_3 同樣地，具有能使填充玻璃黏度降低的功能，若耐火物含有 K_2O ，則可獲得能抑制因製造時或熱上升時、使用時、熱下降時的溫度變化所致之龜裂的作用。又，因K的陽離子半徑大，故即使與熔融玻璃接觸其熔出亦慢，經過長時間仍可給予抑制鋯英石結晶生成的效果。

若 K_2O 不充分，因製造時或使用所致之加熱則富鋁紅柱石等鋁矽酸鹽系的結晶會生成，招致填充玻璃的量降低，並易因製造時或熱上升時、使用時、熱下降時的溫度變化產生龜裂。另一方面，若 K_2O 存在1.8質量%以上，因製造

時或使用所致之加熱，白榴石等含鉀之鋁矽酸鹽系的結晶會生成，招致填充玻璃的量降低，並因製造時或熱上升時、使用時、熱下降時的溫度變化而易產生龜裂。雖然只要極少量的 K_2O 亦可得抑制耐火物單體中鋯英石結晶生成的效果，但為了即使於與熔融玻璃的接觸條件下，特別是接觸於低鹼玻璃或無鹼玻璃的條件下，仍要抑制鋯英石結晶的生成， K_2O 必須為0.4質量%以上。因此，本發明之耐火物中 K_2O 的含量為0.4~1.8質量%，又以0.5~1.5質量%為佳，以0.6~1.2質量%更佳。

B_2O_3 為會促進鋯英石結晶生成的成分。若含多量的 B_2O_3 ，耐火物就會僅因熱歷程就生成鋯英石結晶，即使只有少量亦有促進與熔融玻璃的接觸條件下之鋯英石結晶生成的情況。因此，以抑制鋯英石結晶生成方面來看 B_2O_3 宜為低含量。於 Al_2O_3 、 K_2O 、及 Cs_2O 對抑制鋯英石結晶生成大有貢獻之本發明中， B_2O_3 可含有至0.04質量%，以0.03質量%以下為佳。 B_2O_3 為0.02質量%以下更佳。

另一方面，因 B_2O_3 即使為低含量亦有抑制製造耐火物時之龜裂發生的效果，而耐火物可於不造成抑制鋯英石結晶生成之阻礙的範圍內含有 B_2O_3 ，並進行精緻的組成控制，則能高良地保持耐火物的生產性。

P_2O_5 與 B_2O_3 同樣地，亦為會促進鋯英石結晶生成的成分。若含多量的 P_2O_5 ，耐火物就會於熱歷程生成鋯英石結晶，即使只有少量亦有促進與熔融玻璃的接觸條件下之鋯英石結晶生成的情況。因此，以抑制鋯英石結晶生成方面

來看 P_2O_5 盡量宜為低含量。

另一方面， P_2O_5 即使為低含量亦有抑制製造耐火物時之龜裂發生的效果，進而，其係因氧化鋯原料或鋯英石原料的種類而為不可避免地混入的成分。若完全無法容許含有 P_2O_5 時，則必須使用高價的精緻原料或限產地之較高價的鋯英石原料、氧化鋯原料。但，於 Al_2O_3 、 K_2O 、及 Cs_2O 對抑制鋯英石結晶生成大有貢獻之本發明中， P_2O_5 可容許含有至0.04質量%，以0.03質量%以下為佳。 P_2O_5 為0.02質量%以下更佳。因此，鋯英石原料、氧化鋯原料的選擇範圍不狹隘而可選擇較便宜的原料成本。進而，與 B_2O_3 的情形同樣地，耐火物能於不造成抑制鋯英石結晶生成之阻礙的範圍內含有 P_2O_5 ，且進行精緻的組成控制，則可保持耐火物的生產性高。

Na_2O 為於耐火物單體的熱歷程中，具有抑制鋯英石結晶生成的效果之成分，但於與熔融玻璃的接觸條件下，其效果不及 K_2O 或 Cs_2O ，於與熔融玻璃的接觸條件下之小於 $1400^\circ C$ 的較低溫區其效果則更不及。又， Na_2O 係與 Al_2O_3 或 K_2O 同樣地，亦為能使填充玻璃的黏度降低的成分，但因其降低黏度的效果特別明顯，於與熔融玻璃接觸條件下會加速能有效抑制鋯英石結晶生成的成分之 Al_2O_3 或 K_2O 、及 Cs_2O 溶出至熔融玻璃，且會加速 B_2O_3 等會促進鋯英石結晶生成之成分侵入熔融玻璃。

進而，因Na的陽離子半徑小，故與低鹼玻璃、無鹼玻璃等的接觸下會易往熔融玻璃中溶出，故接觸於此等的熔

融玻璃時，抑制鋁英石結晶生成的效果只能持續較短時間。且，因 Na_2O 所致之降低填充玻璃黏度的效果特別明顯，若使含有較高濃度的 Al_2O_3 或 K_2O 之本發明耐火物中含有 Na_2O ，因會使填充玻璃的黏度過度降低，則製造耐火物時的保形性會降低，且因會變形成鑄塊或產生撕裂狀的龜裂故耐火物的生產性會顯著地降低。

因此， Na_2O 宜為低含量，而本發明中則實質上不含 Na_2O 。於此，所謂實質上不含 Na_2O 係指其含量為0.04質量%以下。 Na_2O 的含量宜為0.03質量%以下，又以0.02質量%以下為佳。

又，於本發明中，不僅上述說明的成分，亦可含有 Cs_2O 。 Cs_2O 亦為能抑制鋁英石結晶生成的成分，即使於低含量下亦能展現其效果。又，因Cs的陽離子半徑非常大，則即使與熔融玻璃接觸自耐火物的熔出亦極慢，特別是經長時間仍能給予抑制鋁英石結晶生成的效果。另一方面，雖理由不明確，但過剩的 Cs_2O 因於製造時點有會致使龜裂發生的傾向，則 Cs_2O 的含量為3.8質量%以下的範圍，宜為0.05~3.5質量%，又以0.05~2.5質量%為佳，特別以0.05~0.7質量%更佳。

主要上，原料(鋁英石原料、氧化鋁原料等)中所含雜質之 Fe_2O_3 與 TiO_2 為會致使往熔融玻璃的著色與發泡之成分，而不宜為高含量。該等 Fe_2O_3 與 TiO_2 合計的含量，於0.3質量%以下則無著色問題，又以不超過0.2質量%的量為佳。

同樣地，原料中係含有雜質之 Y_2O_3 與 CaO ，但該等有

使於熱循環試驗中之殘存體積膨脹率增加的傾向，則該等 Y_2O_3 與 CaO 合計的含量，於0.3質量%以下則無問題，又以不超過0.2質量%的量為佳。

因 CuO 為即使少量亦會使熔融玻璃著色的成分，則只能容許至實質上不會發生著色之含量的程度。於本發明之耐火物中， CuO 的含量宜為0.02質量%以下，又以使能為0.01質量%以下為佳。

實施例

以下，雖以實施例說明本發明之高氧化鋯材質電鑄耐火物，但本發明並不限於該等之實施例。

為以電熔鑄造法獲得高氧化鋯材質電鑄耐火物，於為氧化鋯原料之脫矽鋯英石摻混氧化鋁、鋯砂、氧化矽、碳酸鉀、碳酸鈉、 B_2O_3 、 P_2O_5 等之原料以作為混合原料，並將此混合原料裝入備有2根石墨電極之輸出500kVA的單弧爐，藉由通電加熱以完全熔融。

將該熔湯倒入事先埋於為徐冷材之拜耳氧化鋁的粉末中且內容體積為160mm×200mm×350mm之石墨鑄模中鑄造，放冷至室溫左右的溫度。冷卻後，將鑄塊與石墨鑄模自徐冷材中拔出，進而將鑄塊與石墨鑄模分離而製出所要的高氧化鋯材質電鑄耐火物。

調整原料組成，而獲致具有表1及表2所示之化學組成的高氧化鋯材質電鑄耐火物。於此，於表1顯示實施例(第1例～第9例)，於表2顯示比較例(第10例～第18例)。又，就耐火物的化學組成， ZrO_2 、 SiO_2 、及 Al_2O_3 為藉波長色散X

射線螢光光譜儀(Rigaku社製，儀器名：ZSX PrimusII)所決定之定量分析值，而其他成分為藉高頻感應耦合電漿原子發射光譜儀(Seiko Instruments社製，儀器名：SPS 1100)所決定之定量分析值。但，各成分的分析並不限於該分析方法，亦可依其他定量分析方法實施。

[表 1]

		第1例	第2例	第3例	第4例	第5例	第6例	第7例	第8例	第9例
耐火物組成[質量%]	ZrO ₂	92.9	96.0	86.1	91.1	91.7	90.0	92.3	94.3	92.0
	SiO ₂	4.7	2.5	8.5	6.4	6.5	5.4	5.7	3.9	6.5
	Al ₂ O ₃	0.8	0.6	0.6	0.4	0.8	3.0	0.9	0.7	0.8
	K ₂ O	0.7	0.5	1.1	1.8	0.4	0.8	0.7	0.8	0.4
	Na ₂ O	小於 0.01	0.02	0.04	小於 0.01	小於 0.01	小於 0.01	0.04	0.04	0.01
	B ₂ O ₃	0.03	0.01	0.03	0.04	小於 0.01	小於 0.01	小於 0.01	0.01	0.04
	P ₂ O ₅	小於 0.01	0.01	小於 0.01	0.02	小於 0.01	小於 0.01	小於 0.01	0.04	小於 0.01
	Cs ₂ O	0.7	小於 0.1	3.5	0.1	0.3	0.6	0.1	0.1	小於 0.1
	Fe ₂ O ₃ +TiO ₂	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
	CaO+Y ₂ O ₃	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
特性	製造時的龜裂	無	中	中	小	小	小	小	中	無
	於熱循環試驗之 殘存體積膨脹率 [體積%]	1.5	2.8	1.4	2.0	1.2	1.4	1.8	2.8	1.7
	於熱循環試驗之 鈦英石結晶生成率 [質量%]	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5
	於浸漬試驗1之 鈦英石結晶生成率 [質量%]	小於 0.5	1.3	小於 0.5	0.7	2.4	1.2	1.4	2.4	3.8
	於浸漬試驗2之 鈦英石結晶生成率 [質量%]	小於 0.5	1.1	小於 0.5	2.0	2.1	小於 0.5	0.7	3.1	3.3
	於1500°C之 電阻率[Ω·cm]	50	未測 量	未測 量	未測 量	76	未測 量	未測 量	未測 量	82

[表 2]

	第 10 例	第 11 例	第 12 例	第 13 例	第 14 例	第 15 例	第 16 例	第 17 例	第 18 例
--	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

耐火物組成[質量%]	ZrO ₂	96.9	91.8	88.6	90.9	89.1	91.2	91.3	93.3	90.5
	SiO ₂	2.1	6.9	7.3	7.6	7.1	7.2	7.1	5.2	3.8
	Al ₂ O ₃	0.4	0.3	3.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8
	K ₂ O	0.4	0.6	0.6	0.3	2.0	0.5	0.5	0.4	0.5
	Na ₂ O	小於 0.01	小於 0.01	0.03	小於 0.1	0.02	0.09	0.15	0.05	小於 0.01
	B ₂ O ₃	0.02	0.08	小於 0.01	小於 0.1	0.03	小於 0.01	0.03	0.03	0.02
	P ₂ O ₅	0.01	0.02	小於 0.01	小於 0.1	0.01	小於 0.01	小於 0.01	0.07	小於 0.01
	Cs ₂ O	小於 0.1	0.1	0.1	0.1	0.7	小於 0.1	小於 0.1	0.1	4.1
	Fe ₂ O ₃ +TiO ₂	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
	CaO+Y ₂ O ₃	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
特性	製造時的龜裂	大	小	大	大	大	中	大	無	大
	於熱循環試驗之 殘存體積膨脹率 [體積%]	4.5	2.2	3.3	1.8	3.9	1.7	1.4	11.4	6.4
	於熱循環試驗之 鋁英石結晶的生成率 [質量%]	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	小於 0.5	3.9	小於 0.5
	於浸漬試驗1之 鋁英石結晶的生成率 [質量%]	1.7	3.4	2.2	4.2	小於 0.5	4.4	5.5	7.9	1.6
	於浸漬試驗2之 鋁英石結晶的生成率 [質量%]	1.4	2.7	1.9	2.9	0.8	3.1	3.8	7.1	1.6
	於1500°C之 電阻率[Ω·cm]	未測 量	未測 量	71	87	未測 量	未測 量	未測 量	未測 量	未測 量

[製造時的龜裂]

如下述就鑄塊的外觀上有無龜裂進行了評價。

首先，以目視檢查有無龜裂，就有龜裂發生的耐火物於鑄塊表面之整面進行各面深度10mm的研削，若於研削後的鑄塊中龜裂長度為10mm以下則將製造時的龜裂分類為「小」，龜裂長度若為超過10mm且50mm以下則將製造時的龜裂分類為「中」，龜裂長度若超過50mm則將製造時的龜裂分類為「大」。若製造時無龜裂的產生，則於製造耐火物時無問題產生。又，若製造時的龜裂為中以下，因只要製造比必要之耐火物尺寸稍大的鑄塊，並對表面進行輕度的研削則可容易製造耐火物。另一方面，若製造時的龜裂大，

因不僅相對必要之耐火物尺寸要製造非常大的鑄塊，還必須進行重度的研削及切斷，故製造該耐火物的原價會變很高而不可行。

[於熱循環試驗之殘存體積膨脹率]

自所製出的電鑄耐火物切出40mm×40mm×40mm的試料，並於電爐中進行重複40次往返800°C與1250°C之間的加熱·冷卻。此時，以每小時160°C進行自室溫至800°C之間的加熱，自此開始，到達800°C後以每小時450°C直接加熱至1250°C，到達1250°C後以每小時450°C直接冷卻至800°C而作為一次熱循環，並重複40次800°C與1250°C的熱循環。於最後的熱循環後以每小時160°C自800°C冷卻至室溫。於此試驗前與試驗後測量試料的尺寸，並從該尺寸變化求得殘存體積膨脹率。

該熱循環試驗中，高氧化鋁材質電鑄耐火物一般而言係顯示殘存體積膨脹，而依情況產生龜裂。該殘存體積膨脹可自耐火物單體對在較低溫區之熱循環試驗獲得，並表示將耐火物適用於玻璃熔融爐時離熔融玻璃遠且較低溫的爐外表面附近的耐裂性。依此試驗之殘存體積膨脹率宜為小於3體積%，又以小於2體積%為佳。

[於熱循環試驗之鋁英石結晶的生成率]

進而，於該熱循環試驗亦有生成鋁英石結晶的耐火物。就上述經熱循環試驗的電鑄耐火物，藉由粉末X射線繞射計(Rigaku社製，儀器名：RINT-TTR III)求得鋁英石結晶的生成率。即，於已粉碎熱循環試驗後的試料之粉末測量X

射線繞射，自該繞射圖案求得鋇英石結晶、氧化鋇結晶的峰面積比，並以鋇英石結晶量/(鋇英石結晶量+氧化鋇結晶量)的比決定鋇英石結晶的質量%。

[於浸漬試驗之鋇英石結晶的生成率]

於與熔融玻璃的接觸條件下之鋇英石結晶的生成率係藉由之後的浸漬試驗求得。即，自所得之電鑄耐火物切出15mm×25mm×30mm的試料，將該試料與250g的無鹼玻璃屑一同插入200cc白金坩鍋中，於電爐(MOTOYAMA社製，儀器名：NH-2025D-SP)中以預定的溫度與預定的時間加熱。冷卻後，取出試料並粉碎試料。以經粉碎的試料粉末測量X射線繞射，自該繞射圖案求得鋇英石結晶、氧化鋇結晶的峰面積比，以鋇英石結晶量/(鋇英石結晶量+氧化鋇結晶量)的比決定鋇英石結晶的質量%，並將此作為鋇英石結晶的生成率。

該試驗所用之玻璃係無鹼玻璃，其化學組成以氧化物換算表示為：60質量%之SiO₂、8質量%之B₂O₃、17質量%之Al₂O₃、3質量%之MgO、4質量%之CaO、8質量%之SrO。

又，浸漬試驗之試驗條件如下述。

浸漬試驗1係以1250°C進行了20天的試驗。此時，設自室溫至1250°C為止的加熱為每小時300°C，到達1250°C後並維持溫度20天後，以每小時500°C冷卻至700°C，進而自700°C以每小時60°C冷卻至室溫。該試驗中，鋇英石結晶的生成率宜為4質量%以下，又以2質量%以下為佳。

浸漬試驗2係以1450°C進行了4天的試驗。此時，設自

室溫至1450°C為止的加熱為每小時300°C，到達1450°C後並維持溫度4天後，以每小時500°C冷卻至700°C，進而自700°C以每小時60°C冷卻至室溫。該試驗中，鋇英石結晶生成率宜為4質量%以下，又以2質量%以下為佳。

[於1500°C之電阻率]

如下述測量了電阻率。首先，自電鑄耐火物切出直徑20mm、厚度3~5mm的圓板狀試料。利用白金糊於試料的其中一面燒著主電極與保護電極，而於另外一面只燒著主電極。於最高溫度可升溫至1700°C之電爐的內部裝置用以測量試品的電阻之白金電極後，將試料置入電爐內。一邊以5°C/分升溫加熱，一邊以絕緣電阻測量計(ULVAC理工社製，儀器名：EHR-2000SP)施加頻率120Hz的交流電壓(一定)並以依JIS C2141之3端子法連續地測量體積電阻。自所得之體積電阻算出體積電阻率作為本發明之電阻率。

關於上述試驗結果，一併於表1及表2表示。

由表1明確可知本發明之電鑄耐火物於製造時無產生龜裂，就算有龜裂亦為中以下。因此，本發明之電鑄耐火物係生產性高且易製造。

實施例之第1例~第9例之電鑄耐火物，於熱循環試驗之殘存體積膨脹率皆小於3體積%。進而雖無記載於表1中，但就該試驗中於任一實施例中試料皆無產生龜裂。可知本發明之電鑄耐火物，其對於在耐火物單體中的溫度變化之耐裂性高。

於第1例~第9例之電鑄耐火物中，並無自熱循環試驗

後的試料檢驗出鋯英石結晶。根據該測量法，因鋯英石結晶的生成率值若為0.5質量%以上則會檢驗出鋯英石結晶，而第1例～第9例之電鑄耐火物於熱循環試驗中可謂實質上完全無生成鋯英石結晶的反應。即，本發明之電鑄耐火物，於耐火物單體中之鋯英石結晶的生成係被抑制住的。

於第1例～第9例之電鑄耐火物的浸漬試驗1中之鋯英石結晶的生成率為4質量%以下。進而，於第1例～第9例之電鑄耐火物的浸漬試驗2中之鋯英石結晶的生成率亦為4質量%以下。

於浸漬試驗1及浸漬試驗2之兩者中，第1例～第9例之電鑄耐火物的鋯英石結晶的生成率為4質量%以下，則本發明之電鑄耐火物可謂即使於玻璃接觸條件下亦難生成鋯英石結晶。

即，本發明之耐火物為無製造時之龜裂的問題，因於耐火物單體中的熱循環所致之殘存體積膨脹率亦低，鋯英石結晶亦難生成，進而即使於與熔融玻璃的接觸條件下鋯英石結晶的生成亦會被抑制，且對生產性、使用時的溫度變化、進而對再使用性亦優異且耐久性高之耐火物。

進一步地，第1例的耐火物因製造時無產生龜裂，而因熱循環試驗所致的殘存體積膨脹率亦特別小，且於浸漬試驗中鋯英石結晶的生成率亦特別小，故為於生產性、使用時的溫度變化之耐裂性甚且再使用性上特別優異之電鑄耐火物。

又，如第1例、第5例、及第9例中之電阻率所示，本發

明之耐火物並非具有特別高的電阻率者，而是顯示通常之高氧化鋁材質電鑄耐火物的電阻。

於表2係顯示非對應本發明之高氧化鋁材質電鑄耐火物的比較例。

第10例、第12例、第13例、第14例、第16例、及第18例分別因 SiO_2 的不充分、 Al_2O_3 的過剩、 K_2O 的不充分、 K_2O 的過剩、 Na_2O 的過剩、及 Cs_2O 的過剩而造成製造時的龜裂大，且於第16例中可見撕裂狀的龜裂與鑄塊的變形。因此，要製造該等之耐火物係非常困難。

第10例、第12例、第14例、第17例、及第18例分別因 SiO_2 的不充分、 Al_2O_3 的過剩、 K_2O 的過剩、 P_2O_5 與 Na_2O 的過剩、及 Cs_2O 的過剩而造成於熱循環試驗的殘存體積膨脹率為3體積%以上，故可知其缺乏對於耐火物單體中溫度變化之耐裂性。

就第17例，於熱循環實驗中因 P_2O_5 的過剩造成鋁英石結晶大量生成，且填充玻璃減少造成殘存體積膨脹率變得特別高。如第17例之耐火物，於耐火物單體中亦輕易生成鋁英石結晶，則用於玻璃熔融爐時因耐火物中易產生龜裂，而無法期待其高耐久性，終究不適合再使用。

第11例、第13例、第16例、及第17例分別因 Al_2O_3 的不充分與 B_2O_3 的過剩、 K_2O 的不充分、 Na_2O 的過剩、及 Na_2O 的過剩與 P_2O_5 的過剩而造成於浸漬試驗中鋁英石結晶的生成率高。該等之耐火物於與熔融玻璃的接觸條件下其鋁英石結晶生成的抑制實為不充分。

由以上結果可知本發明之高氧化鋯材質電鑄耐火物，生產性優，於熱上升時難產生龜裂，於耐火物單體中即使承受熱歷程亦難生成鋯英石結晶，且即使與熔融玻璃接觸亦難生成鋯英石結晶。因此其係即使於使用中的溫度變化或於運作停止時的熱下降時亦難產生龜裂，具有高耐久性，且再使用性亦優異之高氧化鋯材質電鑄耐火物；而特別適宜用於低鹼玻璃及無鹼玻璃的熔融爐。

產業上之可利用性

本發明之高氧化鋯材質電鑄耐火物因具有高耐久性良好的再使用性，能延長玻璃熔融爐的壽命，使玻璃缺陷減低，且玻璃熔融爐易運作停止及易再運作，而特別適宜作為玻璃熔融爐的耐火物。

又，在此援引已於2010年10月6日提出申請之日本專利申請案2010-227015號之說明書、申請專利範圍、及摘要之全部內容，將其納入用以作為本發明之說明書之揭示。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種高氧化鋯材質電鑄耐火物，其特徵在於含有以下範圍之化學組成：86~96 質量%之 ZrO_2 、2.5~8.5 質量%之 SiO_2 、0.4~3 質量%之 Al_2O_3 、0.4~1.8 質量%之 K_2O 、0.04 質量%以下之 B_2O_3 、0.04 質量%以下之 P_2O_5 、3.8 質量%以下之 Cs_2O ，且實質上不含 Na_2O 。
2. 如申請專利範圍第 1 項之高氧化鋯材質電鑄耐火物，其係含有 0.05~3.5 質量%之前述 Cs_2O 。
3. 如申請專利範圍第 2 項之高氧化鋯材質電鑄耐火物，其係含有 0.05~0.7 質量%之前述 Cs_2O 。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之高氧化鋯材質電鑄耐火物，其中前述 Na_2O 之含量為 0.02 質量%以下。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之高氧化鋯材質電鑄耐火物，其中 Fe_2O_3 與 TiO_2 之合計含量為 0.3 質量%以下。
6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之高氧化鋯材質電鑄耐火物，其中 Y_2O_3 與 CaO 之合計含量為 0.3 質量%以下。
7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之高氧化鋯材質電鑄耐火物，其中 CuO 之含量為 0.02 質量%以下。
8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之高氧化鋯材質電鑄耐火物，其係供玻璃熔融爐用。