

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5656629号
(P5656629)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int.Cl.	F I
C O 4 B 35/10 (2006.01)	C O 4 B 35/10 F
F 2 7 D 1/00 (2006.01)	F 2 7 D 1/00 N

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2010-513355 (P2010-513355)	(73) 特許権者	509350619
(86) (22) 出願日	平成20年6月17日 (2008.6.17)		マグネコ/メトレル, インク.
(65) 公表番号	特表2010-530353 (P2010-530353A)		MAGNECO/METREL, INC
(43) 公表日	平成22年9月9日 (2010.9.9)		.
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/067197		アメリカ合衆国 60101 イリノイ州
(87) 国際公開番号	W02008/157533		, アディソン, インターステート ロード 223
(87) 国際公開日	平成20年12月24日 (2008.12.24)	(74) 代理人	100083895
審査請求日	平成23年6月15日 (2011.6.15)		弁理士 伊藤 茂
(31) 優先権主張番号	11/820,390	(72) 発明者	コナーズ, チャールズ, ダブリュー.
(32) 優先日	平成19年6月19日 (2007.6.19)		アメリカ合衆国 60091 イリノイ州
(33) 優先権主張国	米国 (US)		, ウィルメット, エーピーティー.
			2ディー, シェリダン ロード 1410

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 A Z S耐火性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミナおよびジルコニアを含む成分の第一の組であって、
3 5 重量%から 5 5 重量%のアルミナ粒子状物質と 2 5 重量%から 4 5 重量%のジルコン
粒子状物質を含み、

該ジルコニアはジルコンサンドを含む第 1 の部分とジルコン粉を含む第 2 の部分を含む
 第一の組を提供し；

前記成分の第一の組の乾燥重量の 5 重量%から 2 0 重量%のコロイダルシリカバインダ
 ーを提供し、

前記成分の第一の組と前記コロイダルシリカバインダーを混合して、5 5 重量%から 6
5 重量%のアルミナ、 2 0 重量%から 2 5 重量%のジルコニア、および 1 5 重量%から 2
5 重量%のシリカを含む耐火性組成物を形成し、

炉の表面に単一体の耐火性組成物を形成することを含む、単一体の耐火性物質を調製す
る方法。

【請求項 2】

前記炉がガラス炉である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記炉が真鍮炉である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記耐火性組成物が有効な量の水硬セメントを含まない、請求項 1 記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記成分の第一の組が熔融 A Z S 粒子状物質を 5 重量 % 未満で含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記成分の第一の組がメッシュサイズ 8 × 14 のアルミナ粒子状物質を 30 重量 % から 50 重量 %、- 14 M のメッシュサイズのアルミナ粒子状物質を 2 重量 % から 10 重量 % で含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記成分の第一の組が 1 mm を越える平均粒径を備えたアルミナ粒子状物質を含む、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 8】

前記シリカバインダーが前記成分の第一の組の乾燥重量の 6 重量 % から 12 重量 % で存在する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記耐火性組成物が鑄込法、ポンプ施工または吹きつけから選択される方法により形成される、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

(本発明の技術分野)

20

本発明は、一般に耐火性組成物に関し、特に炉に有用な耐火性組成物に関する。より詳細には、本発明は、ガラス炉および真鍮炉のような炉のライニング用のコロイダルシリカ耐火物に関する。

【背景技術】**【0002】**

ガラス融解炉は、ガラスを熔融し保持するための容器として形作られた、耐火性のライニングされた容器である。熔融操作では、投入されるガラスの原料物質は、約 2800 ° F (約 1550 ° C) に加熱される。ガラス原料物質は、通常カレットとバッチ原料の混合物を含んでいる。カレットは製造工程からの破砕されたガラスである。バッチ原料は砂 (シリカ)、石灰 (石灰石またはカルシウム一酸化物に還元された炭酸カルシウム)、ソーダ灰 (一酸化ナトリウム)、および時々長石、芒硝および金属酸化膜のような他の原料を含む。熔融操作中に、カレットは最初に熔融し、バッチ原料への伝熱を向上し、熔融時間を低減する。

30

【0003】

ガラス融解炉はるつぼ炉、ガラスタンク、タンク炉およびその他同種のものを包含する。ガラス融解炉は、フレーム内の個別の耐火ブリックまたはブロックから造られることができる。ブロックはモルタルを使用しないで互いに合わされ、熔融ガラスを保持するために長方形の形状で典型的に配置される。フレームおよび外部のブロックからの機械的な圧力はブロックを一体に保持する。耐火ブロックは、通常、熔融ガラス、およびガラスの原料投入物から相当な摩耗を受ける。熔融ガラスは高度に腐食性である。耐火ブロックは、通常、アルミナ、ジルコニアおよびシリカ (A Z S) を有する複合クレイで作られている。A Z S 耐火ブロックは型内で鑄造された熔融物質から作られ、それは硬化の後に機械加工される。耐火ブロックは深く刻み目を付けられ、熔融ガラスが耐火物を腐食するか溶解する箇所で、摩耗スポットまたは摩耗部分が発生する場合がある。耐火物が熔融ガラスを保持できなくなるまで、摩耗スポットは典型的には成長する。摩耗スポットは、ガラスタンクの耐用年数を短くし、多くの場合予測不能であって、それにより熔融ガラスの生産を中断させる。

40

【0004】

真鍮炉は熔融真鍮の容器として形作られた、耐火性のライニングがされた容器である。真鍮スクラップは集められ、鑄物工場へ輸送され、炉の中で溶かされ、ビレットへ改鑄さ

50

れる。炉はピレットを加熱し、正しい形状およびサイズへ真鍮を押し出すために使用される。溶融操作では、投入される真鍮原料は、 2000°F （約 1100°C ）に加熱される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

1つの態様では、本発明は特に炉に有用な耐火性組成物を提供する。本発明の耐火性組成物は、優れた耐食性を提供することが見出された。本発明の耐火性組成物は、コロイダルシリカバインダーと混合された成分の第一の組を含んでいる。成分の第一の組はアルミナとジルコニアを含む。コロイダルシリカバインダーは、成分の第一の組の乾燥重量の5重量%から20重量%で提供される。耐火性組成物は、45重量%から75重量%のアルミナ、15重量%から30重量%のジルコニア、および10重量%から30重量%のシリカを含んでいる。

10

【0006】

別の態様では、成分の第一の組およびコロイダルシリカバインダーを提供することを含む、耐火物の調製方法が提供される。成分の第一の組はアルミナとジルコニアを含む。コロイダルシリカバインダーは、成分の第一の組の乾燥重量の5重量%から20重量%で提供される。成分の第一の組はコロイダルシリカバインダーと混合され、45重量%から75重量%のアルミナ、15重量%から30重量%のジルコニア、および10重量%から30重量%のシリカを含む耐火性組成物を形成する。耐火性組成物は炉の表面上に形成される。

20

【0007】

本発明の前記のおよび他の特徴および利点は、以下の好ましい実施態様の詳細な説明と付随する実施例から明白になる。

【0008】

（好ましい実施態様の詳細な説明）

本発明についてさらに記載される。以下において、本発明の異なる態様がより詳細に定義される。定義されるそれぞれの態様は、そうでないことが明示されていない限り、1つまたは複数の任意の態様と組み合わせることができる。特に、好ましいかまたは有利であると示された任意の特徴は、好ましいかまたは有利であると示された他の任意の特徴と組み合わせることができる。

30

【0009】

本発明は、ガラス融解炉に特に有用であるコロイダルシリカ耐火性組成物を提供する。特に、耐火性組成物はアルミナ、ジルコニアおよびシリカを含む。コロイダルシリカ耐火物は、高温腐食環境に対して驚くほど良好な抵抗性を提供する。本明細書に記載された耐火性組成物は、真鍮炉のような他のタイプの炉の中で使用することができる。

【0010】

本発明の耐火物は、成分の第一の組とコロイダルシリカバインダーとの混合物を含む。コロイダルシリカバインダーは、成分の第一の組の乾燥重量の約5重量%から約20重量%、好ましくは6から12重量%、より好ましくは7重量%から10重量%の範囲で存在する。成分の第一の組はアルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)およびシリカ(SiO_2)を含んでいる。成分の第一の組は乾燥物または湿潤物であることができ、マグネシア(MgO)のような硬化剤、および/または流れ調節剤のような他の物質を含むことができる。

40

【0011】

アルミナ、ジルコニアおよびシリカは強さと耐食性を提供する。アルミナは、平板状アルミナまたは白色溶融アルミナのような高アルミニウム凝結物によって提供することができる。アルミナは反応性であるかまたは焼結物であってもよい。ジルコニアは、ジルコン粉またはジルコニア含有原料によって提供することができる。シリカは、ヒュームドシリカ、ムライト（珪酸アルミニウム）、マイクロシリカ、コロイダルシリカまたはその他同

50

種のものによって提供することができる。様々な成分は、アルケム社（オハイオ州、リーディング）、アルカン社（カナダ、モントリオール）および他の公知のサプライヤから利用可能である。

【 0 0 1 2 】

コロイダルシリカバインダーは、成分の第一の組を単一体の形式に結合するか又は保持する。コロイダルシリカバインダーは、水中にコロイダルシリカを含み、シリカは約 1 5 重量%から約 7 0 重量%で存在する。1つの実施態様では、コロイダルシリカは、約 4 n mから約 1 0 0 n mの範囲の平均粒径を有することができる。

【 0 0 1 3 】

1つの実施態様では、耐火性組成物は、水硬セメントバインダーのような他のタイプのバインダーを有効な量で含まない。耐火性組成物は 1 重量%未満の水硬セメントを含むことがある。耐火性組成物は CaO または CaCO_3 を 2 重量%未満、1 重量%未満、0 . 5 重量%未満または 0 . 1 5 重量%未満で含むことがある。水硬セメントは、典型的にはアルミナおよびシリカのような他の無機物に加えて、石灰（ CaCO_3 ）および/または石灰石（ CaO ）を含む。セメントを含む耐火性物質は、硬化の際、とくには低温において乾燥することが困難な傾向がある。さらに、いくつかのセメント耐火物は、ガラス融解炉に典型的な高温で、低温溶融相を生成し、それにより、より速い腐食速度に結びつく場合がある。

【 0 0 1 4 】

成分の第一の組は、3 0 重量%から 6 0 重量%のアルミナ、2 0 重量%から 5 0 重量%のジルコン、1 0 重量%から 3 0 重量%のムライト、および 1 0 重量%以下のシリカを含むことができる。成分の第一の組のメディアン粒径は 4 0 ミクロンより大きくてもよい。成分の第一の組の少なくとも 5 0 重量%は、4 0 0 ミクロンを越える粒子状物質を含むことができる。最終耐火物製品の機械的・化学的性質と同様に、粒径が液体の耐火性組成物の特性（たとえばポンパビリティ）に影響を及ぼすことが知られている。適切な粒子は低減されたポロシティの良好な粒子充填物を提供する。それはより大きな強さおよび耐火物中のより少ないガラス浸透に帰着する。耐火性材料の上記の粒径は、容易に吹きつけされ、ポンプ施工され、または鋳造される多機能物質を与える。

【 0 0 1 5 】

成分の第一の組は、好ましくは 1 5 重量%未満、1 0 重量%未満、または 5 重量%未満の溶融された A Z S 粒子状物質を含むことができ、また溶融 A Z S 粒子状物質を含まないこともできる。溶融 A Z S 粒子状物質は、それぞれアルミナ、ジルコニアおよびシリカを含む粒子状物質から成る。対照的に、本発明の組成物は好ましくは溶融 A Z S 粒子状物質を含まない。代わりに、成分の第一の組はアルミナ、ジルコン、シリカ、ムライト、および類似物から選ばれた粒子状物質を含む。

【 0 0 1 6 】

好ましくは、成分の第一の組は、約 3 5 重量%から 5 5 重量%のアルミナ、より好ましくは 4 0 重量%から 5 0 重量%のアルミナを含む。アルミナ粒子状物質は、好ましくは 1 m mを越える平均粒径を有している。成分の第一の組は 8 × 1 4 のメッシュサイズ of アルミナを 3 0 重量%から 5 0 重量%と、- 1 4 Mのメッシュサイズ of アルミナを 2 重量%から 1 0 重量%で含む。成分の第一の組は約 5 重量%までの反応性アルミナを含むことができる。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、成分の第一の組は 2 5 重量%から 4 5 重量%のジルコン、より好ましくは 3 0 重量%から 4 0 重量%のジルコンを含む。好ましくは、成分の第一の組は、5 重量%以下、より好ましくは約 2 重量%以下のシリカを含む。成分の第一の組はシリカを含まないことができる。好ましくは、成分の第一の組は、1 5 重量%から 2 5 重量%のムライトを含む。

【 0 0 1 8 】

成分の第一の組の他の割合も採用されてもよい。成分の第一の組は、硬化剤のような他

10

20

30

40

50

の化合物を含むことができる。成分の第一の組は硬化剤として約 0.1 重量%のマグネシアを含むことができる。硬化剤の量はコロイド系耐火物の硬化時間を増加または減少させるために調節することができる。成分の第一の組は、硬化の前にコロイダルシリカ耐火物を成形するための流動性を向上するか変更する流れ調節剤を含むことができる。成分の第一の組は、コロイダルシリカバインダーの追加に先立って混合することができる。

【0019】

得られる耐火性組成物は、約 45 重量%から 75 重量%のアルミナ、15 重量%から 30 重量%のジルコニア、および 10 重量%から 30 重量%のシリカを含むことができる。耐火性組成物は 50 重量%から 70 重量%のアルミナ、55 重量%から 65 重量%のアルミナ、または約 60 重量%のアルミナを含むことができる。耐火性組成物は、18 重量%から 27 重量%のジルコニア、20 重量%から 25 重量%のジルコニア、または約 22 重量%のジルコニアを含むことができる。耐火性組成物は 12 重量%から 26 重量%のシリカ、15 重量%から 25 重量%のシリカ、または約 18 重量%のシリカを含むことができる。

【0020】

耐火性組成物は、ガラスタンクまたは他の炉で引き続き使用されるためにブロックに鑄造されてもよく、またはガラスタンクまたは他の炉の摩耗部分の上に直接形成されてもよい。ガラス炉に加えて、耐火性組成物は真鍮炉、銅炉および青銅炉の中で使用されてもよい。耐火性組成物は、鑄込法、ポンプ施工または吹きつけ（硬化促進剤を含む成形しないポンプ施工）のような 1 つ以上の耐火物の形成方法を使用して、摩耗部分の上で形成することができる。耐火性組成物は、側壁または炉床の 1 つ以上の部分の上で形成することができる。耐火性組成物は、ガラス融解炉中の耐火ブロックの置換をすることなく、摩耗部分の上に直接形成されてもよい。

【0021】

（実施例）

< 実施例 1 >

制限することを目的とせず例示のために、表 1 はコロイダルシリカ耐火性システムのための第一の組の例示的な成分とタイプを提供する。

【表 1】

TABLE 1

原料	メッシュ サイズ	比較例 A 重量%	実施例 1 重量%
平板状アルミナ	8 x 14	37.7	30.5
平板状アルミナ	-14M	4.7	3.8
反応性アルミナ (例: CAR120B)	-325M	4.7	3.8
焼成アルミナ (例: CAR60RG)	-325M	9.4	7.6
ジルコン粉	-325M	16.5	15.3
ジルコンサンド		0	19.1
溶融シリカ		2.4	0
白色溶融ムライト		23.5	19.1
アルミ粉		0.9	0.8
界面活性剤		0.05	0.04
MgO 98%	-200M	0.09	0.08

【0022】

各実施例については、成分の第一の組は互いに混合された後、コロイダルシリカバインダーと混合された。コロイダルシリカバインダーは、成分の第一の組の約 7 重量%から約 10 重量%で提供された。混合物はコロイダルシリカ耐火物へ硬化された。比較例 A の配

合物は、約 75 重量 % のアルミナ、約 11 重量 % のジルコニア、および約 14 重量 % のシリカを含む耐火物を与えた。実施例 1 の配合物は、約 60 重量 % のアルミナ、約 22 重量 % のジルコニア、および約 18 重量 % のシリカを含む耐火物を与えた。したがって、実施例 1 の耐火物は比較例の耐火物より多量のジルコニアを含んでいた。

【0023】

ガラス融解炉中の厳しい条件をシミュレートするために、耐火物腐食試験がコロイダルシリカ耐火物について行なわれ、溶融ガラスに対する抵抗を評価した。耐火性組成物の薄い (0.5 インチ直径) 円柱状物または管材が調製された。フィンガーは高温で溶融ガラスに浸漬された。テストは 2550 °F (約 1400 °C) で 72 時間実行された。テストの後、試料は冷却され、分析され、厳しい条件に対する耐火性組成物の抵抗性を決定した。テストは、各組成物に対して合計 2 回繰り返された。テストの間に失われた管材の断面領域が測定され、結果は平均された。比較例 A の配合物から調製された管材は、その断面の平均 65.3 % を失った。実施例 1 の配合物から調製された管材は、その断面の平均 39.6 % を失った。したがって、実施例 1 の組成物から調製された管材は、侵食に驚くほど強かった。したがって、本明細書に示されたコロイダルシリカ耐火物は、先行技術の耐火物と比較して、厳しい条件の下の優れた耐性を示す。

【0024】

< 実施例 2 >

ガラス融解炉中の厳しい条件をシミュレートするために、ナトリウムヘキサメタホスフェートに対する耐火物腐食試験が行なわれた。実施例 1 および比較例 A の耐火性組成物の薄い管材が調製された。管材は高温でナトリウムヘキサメタホスフェートに浸漬された。そのテストは 2000 °F (約 1100 °C) で 48 時間実行された。テストの後、試料は分析され、厳しい条件に対する耐火性組成物の抵抗性が決定された。比較例の配合物から調製された管材は、その断面領域の約 43 % を失った。実施例 1 の組成物から調製された管材は、侵食に驚くほど強く、その断面領域の 8 % 未満を失った。

【0025】

< 実施例 3 >

実施例 1 によって調製された組成物が真鍮炉に適用された。炉は長期間運転され、組成物は炉の全体にわたって良好な性能を示した。比較例 B は、炉の中の浴ライン (bath line) より上に適用されたアルミノシリケート耐火物 (65 % のアルミナ、32 % のシリカ)、および浴ラインより下に適用されたアルミナ炭化ケイ素物質 (74 % のアルミナ、17.5 % の炭化ケイ素、6 % のシリカ) を含んでいた。比較例 B については、アルミノシリケート耐火物は浴ラインより上で良好な結果を示した。また、アルミナ炭化ケイ素生成物は、浴ラインより下で良好な結果を示した。しかしどちらの物質も界面では不良であった。実施例 1 の組成物は、比較例 B の組成物より優れたパフォーマンスを示し、特に浴ラインで優れたパフォーマンスを示した。

【0026】

本発明の様々な実施態様が記載され例証された。しかしながら、記載と例証は例示のためにのみされた。他の実施態様およびインプリメンテーションはこの発明の範囲内で可能で、当業者には明白である。本発明は特定の詳細、代表的な実施態様、および記載された実施例に制限されるものではない。従って、本発明は特許請求の範囲の記載およびその均等物に必要とされる物以外によっては制限されない。

フロントページの続き

(72)発明者 アンダーソン, マイケル, ダブリュー.
アメリカ合衆国 60185 イリノイ州, ウェスト シカゴ, ワイルド ジンジャー トレ
イル 930

(72)発明者 シャー, シリシュ
アメリカ合衆国 60188 イリノイ州, キャロル ストリーム, リージェンシー レーン
1091

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平10-212158(JP,A)
米国特許出願公開第2004/0138048(US,A1)
特開平06-321628(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/101
F27D 1/00