(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3753479号
(P3753479)
(45)発行日　平成18年3月8日(2006.3.8)　(24)登録日　平成17年12月22日(2005.12.22)

(51)Int.Cl.　F I
C04B 35/48 (2006.01)　C04B 35/48　A
C03B 5/43 (2006.01)　C03B 5/43

請求項の数 6　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平8-251874
(22)出願日　平成8年9月24日(1996.9.24)
(65)公開番号　特開平10-101419
(43)公開日　平成10年4月21日(1998.4.21)
審査請求日　平成14年12月17日(2002.12.17)

(73)特許権者　391040711
旭硝子セラミックス株式会社
東京都港区芝４丁目１番２３号
(74)代理人　100103584
弁理士　角田　衛
(72)発明者　別府　義久
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

審査官　三崎　仁

(56)参考文献　特開平０８－１０４５６７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２９３８５１（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高ジルコニア質耐火物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

単斜晶系ZrO_2を主成分とする高ジルコニア質溶融再固化物の粉砕物のみを焼結したことを特徴とする高ジルコニア質耐火物。

【請求項２】

ZrO_2含量が９０重量％以上であり、かつSiO_2含量が７重量％以下である請求項１記載の高ジルコニア質耐火物。

【請求項３】

粒径が、１．００mm以上４．７６mm未満が１０重量％ないし５０重量％、０．１０mm以上１．００mm未満が１０ないし５０重量％以下、０．１５mm未満が４０重量％以下からなる粉砕物のみを用いて焼結した請求項１又は２記載の高ジルコニア質耐火物。

【請求項４】

粒径が１．００mm未満の粉砕物のみを用いて焼結した請求項１又は２記載の高ジルコニア質耐火物。

【請求項５】

粒径が０．１５mm未満の粉砕物のみを用いて焼結した請求項１又は２記載の高ジルコニア質耐火物。

【請求項６】

耐火物が、ガラス溶融槽窯に使用されるものである請求項１～５のいずれか１記載の高ジルコニア質耐火物。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、主としてガラス溶融槽窯用の耐火物として、好適な高ジルコニア質耐火物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来のガラス溶融窯用の耐火物を大別すると、焼結（結合）煉瓦と溶融煉瓦とがある。
【０００３】
前者は、均質に混合した粉体原料をプレス後、焼成することによって作られる。この耐火物は、原料としての粉体に付着した気体及び焼成中に生じる気体の一部が、焼成後も残存し、焼成体の密度が低く、耐蝕性が劣る。耐蝕性が低いということは、ガラスを溶融する場合には、泡や砂利等の欠点を発生する確率が高いということを示す。
【０００４】
一方、後者は均質に混合した原料を溶融炉で溶融し、鋳型に流し込み、冷却再固化することによって得られ、緻密で発達した結晶組織を有する。この中で、特に、ジルコニアを相対的に多く含有する耐火物が、耐蝕性に優れ、ガラス溶融用窯に好んで使用されている。このような溶融耐火物の耐火物としては、ZrO_2 含量が３３～４１ｗｔ％のAl_2O_3－ZrO_2－SiO_2 系耐火物と、ZrO_2 を８０～９５ｗｔ％含有する高ジルコニア系耐火物とがある。後者は、前者に比較して、高耐食性及び低素地汚染性であるため、近年、高品質ガラス溶解窯用の耐火物として、普及するにいたっている。
【０００５】
元来、ジルコニアは、９００℃と１２００℃間で、単斜晶と正方晶との相転移を起こすので、Y_2O_3 やＣａＯなどを添加し、ジルコニアを少なくとも部分安定化させない限り、焼結体を得ることはできない。部分安定化あるいは安定化ジルコニアをガラス溶融用の耐火物として使用しても、溶融ガラスあるいはガラス揮発物中のアルカリ等によって、安定化剤が選択的に溶出し、耐蝕性が著しく低い。
【０００６】
このような理由から、高ジルコニア質耐火物は、バデッライト結晶相及びそれを取り巻く少量のマトリックスガラス相からなる溶融品のみが使用されている。さらに、この溶融高ジルコニア質耐火物の粉砕品を不定形耐火物に利用する方法が、特開昭６３－１０３８６９、特公平４－２０８７２、及び特開平５－２１３６７６に提案されている。
【０００７】
また、特開平７－２９３８５１及び特開平８－１０４５６７には、廃棄物溶融用炉及びガラス溶融炉の炉底に用いる耐火物として、溶融ジルコニアを含むジルコニア質耐火物が開示されている。この中で、溶融ジルコニアとして高ジルコニア質電鋳耐火物を含むが、焼結するために粘土などの焼結助剤を使用している。このような焼結助剤等の物質を添加すると、耐火物自体の高温強度や耐蝕性が低下する。例えば、部分安定化ジルコニアに粘土を焼結助剤として添加すると、耐摩耗性や組織の均一性が低下することが、特公平５－１８７７４に開示されている。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
前述の焼結煉瓦は、気孔率が高く、耐蝕性が低いために、特に、溶融ガラスあるいはガラス揮発物と接触する部分では、使用しにくいという欠点がある。
【０００９】
また、高ジルコニア質耐火物は、ジルコニアを多く含有し、また約２５００℃で溶融し、鋳型中で固化させるので、高価である。さらに、製造上冷却によって鋳込み巣（ボイド）が生じ、これを多く含む部分が、体積にして半分にも及ぶ場合もあり、製品歩留まりが低い。この空隙を多く含む部分を粉砕し、戻りカレットとして再利用する方法があるが、製品の成分制御が難しく、また粉砕時に混入する鉄分などにより、純度が低下し、この耐火

物の長所である高耐食性及び低素地汚染性を損ねることからこれまでほとんど実用化されていなかった。

【００１０】

以上の結合煉瓦と溶融煉瓦との両者の短所を改善し、長所を合わせ持った性能を有する耐火物の開発が望まれていたが、現在までにこのような耐火物は開発されていない。本発明の目的は、上述した問題を解決すべく、また低コストで製造可能な高品質の耐火物を提供することである。このような耐火物が製造できれば、ガラスの溶融等の炉材として用いることによって、溶融物の歩留まりが向上するはずである。さらに、ジルコニア資源の有効利用にも繋がる。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前述の課題を達成すべくなされたものであり、主にガラス溶解槽窯に用いられる耐火物であって、単斜晶系ZrO_2を主成分とする高ジルコニア質溶融再固化物の粉砕物のみを焼結したことを特徴とする高ジルコニア質耐火物を提供するものである。

【００１２】

高ジルコニア溶融耐火物は、鋳込み巣部分を除けば、内部には孔隙がほとんどない。鋳込み巣のある部分は、気孔率が高いことや気孔が偏在するために、耐火物として使用することは、ほとんどない。しかし、ある程度の粉砕によって、容易に鋳込み巣を除去できる。この鋳込み巣がない部位（鋳込み巣が多い部分から気孔を除去した固相部分）は、大きさが耐火物として使用するに及ばないだけであって、緻密で、気孔率は低く、製品としている鋳込み巣がないあるいは少ない部位に比較して、これらの物性は、なんら劣るものではない。さらに、むしろ鋳込み巣を含まない部位よりも、酸化度は高い。

【００１３】

酸化度が高い溶融煉瓦は、耐ガラス素地汚染性、特に発泡性が低いことが知られている。本発明の耐火物は、通常の溶融煉瓦より酸化度の高い材料を用い、さらに焼成するので、耐素地汚染性が低いと期待される。さらに、鋳込み巣を含む部位を利用するので、コストを低下させることができ、資源の有効利用である。

【００１４】

本発明に用いる高ジルコニア質溶融再固化物の粉砕物は、例えば特公昭５９－１２６１９や特公平８－１８８８６に示されているような高ジルコニア溶融耐火物の製造に伴って生じる鋳込み巣を含む部分を粉砕器を用いて、粉砕することによって得ることができる。鋳込み巣は、それ自体大部分体積が大きいので、粒径５ｍｍ程度に粉砕すれば、ほぼ除去できる。ただし、あまり粉砕物のサイズが大きいと、焼結体中に気孔を作る原因となったり、組織の均一性が低くなり、耐蝕性を低下させる原因となる。

【００１５】

本発明において粉砕物の粒径は、一つには、粉砕効率及びび耐熱衝撃抵抗性を考慮すると、１．００ｍｍ以上４．７６ｍｍ未満（粗粒）が１０重量％ないし５０重量％、０．１５ｍｍ以上１．００ｍｍ未満（中粒）が１０重量％ないし５０重量％、０．１５ｍｍ未満（微粒）が４０重量％以下という構成が好ましい。ここで、例えば、０．１５ｍｍ未満とは、目開き０．１５ｍｍの篩を通過する粒子のことを意味し、さらに１．５０ｍｍ以上４．７６ｍｍ未満とは、目開き４．７６ｍｍの篩を通過するが目開き１．５０ｍｍの篩は通過しない粒子のことを示す。これらの構成は、粗粒である１．００ｍｍ以上４．７６ｍｍ未満が骨材として、微粒である０．１５ｍｍ未満が結合材として、及び中粒の０．１５ｍｍ以上１．００ｍｍ未満がこれらの中間的な役割をそれぞれ果たす。微粒には、一部０．０１ｍｍ以下の超微粉を用いると、焼成した場合にさらに強固な耐火物が得られる。粗粒あるいは中粒が、これ以上含まれると、焼結性が低下し、所望の形状の焼結体を得ることが困難な場合がある。

【００１６】

二つには、組織の均一性及び低気孔率を考慮すると、粒径は、１．００ｍｍ未満のみが望ましい。

【００１７】
さらに、高ジルコニア溶融耐火物特有の不均一組織（ワームトレーシングともいう）部分を含まないためには、粒径０．１５ｍｍ以下のみ、さらに好ましくは粒径０．１０ｍｍ以下のみを用いることが望ましい。なぜならば、この気孔やマトリックスガラスを多く含む不均一組織は、概ね０．１ｍｍの帯状の形態を呈するからである。
【００１８】
さらに、鉄製の粉砕器を用いる場合には、粉砕後、磁石、あるいは希塩酸等の酸洗浄によって、混入鉄を除去することが望ましい。このようにすると、さらに耐ガラス素地汚染性が低下する。
【００１９】
本発明で用いる単斜晶系高ジルコニア質溶融再固化物の粉砕物は、バデッライト結晶相の周りを少量のガラスマトリックス相が取り囲んでいる組織からなるものであり、単斜晶系ZrO_2を主成分とするものであればよく、化学組成としては、重量％でZrO_2　８５～９７％、SiO_2　２～１３％、　Al_2O_3　３％以下、その他　１％以下程度のよく知られているものでよいが、化学組成がZrO_2含量が９０質量％以上、かつSiO_2含量が７重量％以下のものが特に好ましい。これは、ZrO_2含量が９０重量％未満あるいはSiO_2含量が７重量％超では、特にガラス素地等と接触する場合には、耐蝕性が低下するなどのためである。
【００２０】
粉砕した粒状または紛状の原料を、金型プレス法、ＣＩＰ法あるいは鋳込法によって、成形する。特に結合材を用いなくても、成形可能である。
【００２１】
成形体を１４００℃以上の温度で焼成する。この焼成によって、原料中の還元物質が酸化されるので、さらに酸化度が上昇する。より酸化を促進したい場合には、例えばカーボンの酸化が完了する９００℃程度で保持するとよい。焼成は、空気中あるいは酸化雰囲気で行うのが望ましい。焼成温度は、１５００～１７００℃、特に１５５０～１６５０℃が好ましい。ジルコン生成を避ける場合には、その融点（不純物等の影響を受けるが例えば１６５０℃）付近の温度以上で焼成するか、特開平３－２１８９８０に示されているようなジルコニアの相転移による体積残存膨張を改善した溶融耐火物を用いればよい。後者に記載されている耐火物の粉砕品を原料とすると、いかなる温度で焼成しても、ジルコンは全くあるいは僅かにしか生成しない。
【００２２】
通常、安定化しない単斜晶のジルコニアは、焼成温度以下の冷却によって、残存膨張のため焼結体が得ることができないが、本発明ではなんら亀裂なく焼結体を得ることができる。これは、高ジルコニア質溶融耐火物と同じように、本発明で用いる粉砕物はバデッライト相を取り巻くマトリックスガラス相が体積残存膨張を緩和することにより、亀裂の発生を抑制していることによるためだと考えられる。
【００２３】
緻密で気孔率が低い溶融再固化物を原料としていることと、焼成時にマトリックスガラスは粘性が低くなるために、バデッライト粒の周辺を流動するので、焼結耐火物ながら、気孔率が低い。また、ある程度存在する気孔が、体積残存膨張を緩和しているとも考えられる。
【００２４】
焼成中に、バデッライトの粒成長はほとんどないので、原料粒子状態以上のジルコニアの偏析は存在しない。これは、高ジルコニア質の溶融煉瓦が、気孔やマトリックスガラスが多く存在し、局部的に耐蝕性及び耐素地汚染性が劣る部分が存在することと比較すれば、より均質な信頼性の高い耐火物である。
【００２５】
【実施例】
以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが本発明はこれらの実施例によってなん

ら限定されるものではない。

【００２６】

本発明品の作成方法の例を以下に示す。まず、脱珪酸ジルコン、バイヤーアルミナ、珪砂、及び炭酸ナトリウムを所定量秤取、混合後、これを黒鉛電極を用いる５００ｋＶＡの単相アーク電気炉にて、２４５０℃程度にて、完全に溶融した。この溶湯をバイヤーアルミナに埋めてある内寸１６０ｍｍ×２００ｍｍ×３５０ｍｍの黒鉛型に出湯し、室温まで放冷した。ついで、鋳塊を切断し、鋳込み巣を含む部分を得た。

【００２７】

これをジョークラッシャー、次いで鉄鉢で粉砕し、１ｃｍ程度の粒径の粉砕品を得た。次に、これを１ｍｏｌ／Ｌの塩酸水溶液に浸漬し、混入鉄を溶解、除去させ、水洗の後、乾燥させた。なお、粉砕によって、約０．１ｗｔ％のFe_2O_3の混入が認められた。さらに、アルミナボールを用いて、粉砕した。ついで、篩別した原料を所定の粒度分布を示すように調合した。

【００２８】

ついで、原料５００ｇを金型プレス、さらにＣＩＰ法（１．５ｔｏｎ／cm^3）によってプレスし、生加工品を得た。これを抵抗加熱式電気炉にて、１６００℃で、２４時間焼成した。焼成体は、いずれも亀裂を発生することなく得られた。

【００２９】

以上のようにして、表１に示す実施例１～６を作製した。これらにおいて、使用した原料の粒度は、０．１５ｍｍ未満のみである。さらに、表２に示すような粒度分布を示す実施例７～９を同様にして作製した。実施例５及び実施例７～９は、粉砕前の原料としては、同一である。

【００３０】

なお、対照（比較例）として、アルミナ・ジルコニア・シリカ電鋳耐火物の粉砕品の焼結品（比較例１）、ジルコン・ムライト焼結品（比較例２）、部分安定化ジルコニア焼結品（３ｍｏｌ％　Y_2O_3添加、比較例３）、及び高ジルコニア電鋳煉瓦粉砕品（実施例５）に、粘土を内割りで５重量％及び１０重量％添加し、焼結したもの（比較例４及び５）を用いた。

【００３１】

上記の実施例１～実施例９及び比較例１～比較例５について、以下の試験を実施した。結果を表１に示した。

【００３２】

まず、得られた焼結体について、アルキメデス法によって、嵩密度を測定した。

【００３３】

化学組成は、焼結前の０．１５ｍｍ未満の粉砕物について以下のように測定した。ZrO_2含量、SiO_2含量、及びAl_2O_3含量は、ガラスビード法によって、蛍光Ｘ線分析装置を用いて定量し、Na_2O含量は、フッ酸－硫酸で分解後、原子吸光光度計を用いて定量した。なお、実施例７～実施例９の化学組成は、実施例５のそれを示してある。

【００３４】

耐食性を調べるために、１５ｍｍ×１５ｍｍ×５０ｍｍの直方体の試料を焼成体から切り出し、白金坩堝に充填した管球パネルガラス中に１５００℃で４８時間浸漬した。その後縦方向に二等分し、浸食量を測定した。

【００３５】

また、発泡性を調べるために、５０ｍｍ×５０ｍｍ×５ｍｍの板状の試料を焼成体から切り出し、これにアルミナ製の内径３０ｍｍのリングを載せ、１５００℃で２４時間加熱し、室温まで徐冷した。その後、残存泡数を光学顕微鏡を用いて、計測した。

【００３６】

表１からわかるように、本発明品の耐食性は、他のジルコニア含有焼結耐火物に比較して、耐食性及び発泡性が優れていることがわかる。また、焼結助剤として、粘土の高ジルコニア質原料への添加は、これによって、著しく耐食性及び発泡性を低下させることがわか

る。本発明品において、ZrO_2 含量が高ければ、耐食性及び発泡性が向上する傾向があることがわかる。

【００３７】

以上のことから、本発明品は、ガラス溶解用の窯に用いる耐火物として、溶解ガラスに対し、接触あるいは非接触に関係なく、使用可能である。本発明の耐火物は、ガラス溶解に限らず、金属溶解、焼却灰溶解等に用いる耐火物としても利用できる。

【００３８】

【表１】

	粒度[1]		化学組成(wt%)				浸食量[2]	発泡量[3]	嵩比重
		ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	量	ストーン		
実施例１	A	80.5	15.1	2.61	1.33	80	なし	60	4.55
実施例２	A	84.2	12.8	1.85	1.03	80	なし	60	4.62
実施例３	A	90.8	6.52	1.68	0.84	70	なし	55	4.73
実施例４	A	93.2	3.80	2.10	0.83	55	なし	55	4.91
実施例５	A	94.0	4.52	0.80	0.40	60	なし	45	4.88
実施例６	A	95.5	3.03	1.09	0.38	50	なし	40	4.91
実施例７	B	94.0	4.52	0.80	0.40	70	なし	45	4.85
実施例８	C	94.0	4.52	0.80	0.40	80	なし	60	4.75
実施例９	D	94.0	4.52	0.80	0.40	70	なし	50	4.80
比較例１	A	34.2	12.5	51.8	1.20	100	少し	100	3.45
比較例２		20.1	19.5	69.8	0.75	180	多し	NM	3.48
比較例３		94.8	($5.0Y_2O_3$)			250#	なし、筋あり	70	5.85
比較例４	A	89.0	8.16	1.66	0.40	410	多し	NM	4.57
比較例５	A	84.8	11.8	2.52	0.39	450	多し	NM	4.18

1) 表２に示す粒径配合。

2) 比較例１を100 としたときの相対比較。100 以下で浸食量が少ないことを示す。比較例２中の＃は、測定のための加工により試料が崩壊したこと示す。

3) 比較例１を100 としたときの相対比較。100 以下で発泡量が少ないことを示す。NMは、ガラス中に結晶物が混入し測定不能。但し100 以上。

【００３９】

【表２】

粒径配合	A	B	C	D
1.00㎜以上4.76㎜未満	0	0	４５	３０
0.15㎜以上1.00㎜未満	0	１００	２５	３５
0.15㎜未満	１００		３０	３５
単位は総て重量％。				

【００４０】
【発明の効果】
本発明の高ジルコニア質の焼成耐火物は、組織及び組成が均一であり、安定した品質と信頼性を有しており、耐食性及び発泡性に優れている。したがって、ガラス溶解槽窯用の耐火物として適切に使用可能であり、溶融ガラスに対し、泡、砂利等のガラス欠点を生じさせがたく、すなわち耐素地汚染性が低く、ガラス製造の歩留まりが向上するので工業的価値は多大である。
【００４１】
また、本発明品は、高ジルコニア質溶融耐火物の製品として使用できない鋳込み巣を含む部分を利用できるので、低コストで製造でき、資源のリサイクル化、即ち省資源に貢献できる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C04B35/48～35/493
C04B35/653～35/66