(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3904264号
(P3904264)
(45)発行日　平成19年4月11日(2007.4.11)　(24)登録日　平成19年1月19日(2007.1.19)

(51)Int.Cl.　F I
C04B 35/657 (2006.01)　C04B 35/62 D

請求項の数 2　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-261040
(22)出願日　平成8年10月1日(1996.10.1)
(65)公開番号　特開平10-101439
(43)公開日　平成10年4月21日(1998.4.21)
審査請求日　平成15年2月19日(2003.2.19)

(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　石野　利弘
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融耐火物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
コランダム結晶、バデライト結晶及びマトリックスガラスを基本組織とするアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融耐火物であって、化学成分として、酸化物を基準とする重量％で、
ZrO_2　２５～３２％、
Al_2O_3　５５～６７％、
SiO_2　５～１２％、
P_2O_5　０．０５～０．５％、
B_2O_3　０．０５～０．５％、
Na_2OとK_2Oをそれぞれ０．１～０．５％かつ合量で０．６％以下、
含有することを特徴とするアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融耐火物。
【請求項２】
化学成分として、酸化物を基準とする重量％で、Fe_2O_3＋TiO_2＋CaO＋MgOを０．０５～０．４％含有する請求項１記載のアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融耐火物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、アルミナ、ジルコニアとマトリックスガラス相からなる溶融耐火物で、特に高

温でのマトリックスガラスの滲出の少ない溶融耐火物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

溶融耐火物は、所定配合の耐火物原料を電気炉にて完全に溶融した湯を所定形状の鋳型に流し込み保温しながら常温まで冷却、再固化により通常得られるものであって、焼成、不焼成の結合耐火物とは組織、製法とも全く異なる、耐食性の高い耐火物として広く知られている。

【０００３】

本発明により得られる溶融耐火物は、このように一般的には電気炉で溶融した耐火原料を所望形状に鋳込んで造られるものであるため、以下溶融鋳造耐火物として説明するが、溶融後炉内でそのまま固化したもの、又は粉砕して結合耐火物の骨材としても有用なものである。

【０００４】

このような溶融鋳造耐火物中で、アルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融鋳造耐火物は、一般に、ＡＺＳ耐火物という名称で呼ばれ、ガラス溶解用耐火物として広く用いられている。

【０００５】

ＡＺＳ溶融鋳造耐火物は、約８０～８５％（重量％、特記ないかぎり以下同じ）の結晶相とその結晶間隙を埋めている１５～２０％のマトリックスガラス相からなる。結晶相は、コランダム結晶とバデライト結晶とからなる。その組成は、市販されているもので、概ね、ZrO_2 を２８～４１％、SiO_2 を１２～１６％、Al_2O_3 を４５～５２％、Na_2Oを１～１．９％程度含んでいる。

【０００６】

ZrO_2 は、よく知られているように、昇温時１１５０℃付近に、降温時８５０℃付近に、単斜晶と正方晶の相転移による変態膨張があり、異常な収縮、膨張を示す。このマトリックスガラス相は、結晶間のクッションのような役割を果たし、ＡＺＳ耐火物を製造する際のジルコニアの正方晶から単斜晶の転移による変態膨張による応力を吸収することにより、鋳塊を亀裂なく製造するための重要な役割を果たす。

【０００７】

しかし、このマトリックスガラス相は、使用時に１４００℃以上の温度になると、耐火物の外に滲み出す（ガラス滲出と呼ばれる）現象を示す。このガラス滲出現象は、高温で、マトリックスガラス相の粘性が低下し流動性を帯びるとともに、ＡＺＳ溶融鋳造耐火物から高温で放出されるガスの力でもって押し出されるためであろうと考えられている。

【０００８】

この表面に滲出したガラスの組成は、アルミナ及びジルコニアに富んだ高粘性のガラスであるため、ガラス窯に使用した際、母ガラスに混入するとキャットスクラッチやグラスノットやコードなどの母ガラスの品質を大いに損なうガラス欠点になる。

【０００９】

このため、従来よりガラス滲出のないＡＺＳ溶融鋳造耐火物の開発を目指して、種々の取り組みがなされ、種々の方法が提案されている。

例えば、特公平５－７３５０ではFe_2O_3 やTiO_2 などの含有する不純物の量を４００ｐｐｍ以下に制限することにより、ガラス滲出の少ないＡＺＳ耐火物を提案している。しかし、Fe_2O_3 やTiO_2 などの含有する不純物の量を４００ｐｐｍ以下に制限することは、その原料価格が非常に高くなることやマトリックスガラス相の量が非常に多い場合や含有するアルカリが非常に多い場合、マトリックスガラス相の粘性が非常に低下するために、高温に加熱するとガラス滲出が生じる恐れがあり、期待される効果が得られないと考えられる。

【００１０】

また、ガラス滲出の機構から考えて、含有するマトリックスガラス相の量を減らすことは、その解決策の一つと考えられるが、マトリックスガラス相は亀裂防止に重要な役割を担

っているために、単純にその量を減少させると、亀裂が生じ、煉瓦としての機能がなくなる。

【００１１】

さらに、マトリックスガラス自身の粘性を高めることも考えられ、粘性を上げるためにNa_2O含有量を低減させることも考えられるが、吉木文平著「耐火物工学」に示されているように、Na_2O含有量を低減させると、含有したSiO_2がAl_2O_3と反応してムライトを生成し、マトリックスガラス相が著しく低減するとともに、ムライトが生成すると亀裂などの発生の原因になり、耐火物本来の機能を果たさなくなる。このため、単純に、Na_2Oを低減させることだけでは、解決にならない。

【００１２】

特公昭４２－１５６０３では、アルカリ金属酸化物を含有しない系で、P_2O_5、B_2O_3、V_2O_5などを含有させることにより、鋳塊を亀裂なく製造できることが示されているが、V_2O_5は母ガラスに混入すると着色の原因になり、きわめて好ましくない。また、P_2O_5、B_2O_3については、アルカリ金属酸化物が０．６５％以下の範囲においては、鋳塊を亀裂なく製造するには、P_2O_5、B_2O_3を１．５％以上と多量に含有させている。このような多量のP_2O_5、B_2O_3の含有は、マトリックスガラスの粘性を極端に下げ、その当時は問題にされていなかったガラス滲出を生じさせる。

【００１３】

また、P_2O_5、B_2O_3の含有量の少ない場合には、アルカリ金属酸化物を１％以上含有させており、このような組成物では、前述と同様にマトリックスガラス相の粘性が低くなるためにガラス成分の滲出量が多くなり、特に高温でのガラス窯用としての使用には適さない。このように、ガラス粘性を大きく左右する非常に重要なアルカリ金属酸化物と他の成分との関係について、充分に解明されていない。

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来のＡＺＳ溶融鋳造耐火物が有する高温でのガラス滲出がない又は少ない、ガラス溶融窯用に適した亀裂のないＡＺＳ溶融鋳造耐火物を提供しようとするものである。

【００１５】

【課題を解決するための手段】

本発明は、これらの点に鑑み、ＡＺＳ溶融鋳造耐火物の高温でのガラス滲出を低減させるために、ガラス滲出が生じる主原因であるマトリックスガラス量を低減させるにあたり、ＡＺＳ溶融鋳造耐火物の製造時に亀裂が発生せず、溶融ガラスに対する耐食性や砂利を発生させたり溶融ガラス素地を着色させるような耐素地汚染抵抗性を大きく損なうことなく、そのマトリックスガラス相の主たる組成を検討することにより、高温時のガラス滲出がない又は少ない、ガラス溶融窯用に適したＡＺＳ溶融鋳造耐火物を亀裂なく製造することに成功したものである。

【００１６】

すなわち本発明は、コランダム結晶、バデライト結晶及びマトリックスガラスを基本組織とするアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融耐火物であって、化学成分として、酸化物を基準とする重量％で、

ZrO_2	２５～３２％
Al_2O_3	５５～６７％
SiO_2	５～１２％
P_2O_5	０．０５～０．５％
B_2O_3	０．０５～０．５％

Na_2OとK_2Oをそれぞれ０．１～０．５％かつ合量で０．６％以下

を含有することを特徴とするアルミナ・ジルコニア・シリカ質溶融耐火物を提供する。

【００１８】

本発明耐火物は、後述する理由により厳密な化学分析値により制御されることが必要であ

り、耐火物の組織としては、バデライトとコランダムの結晶粒界をP_2O_5、B_2O_3、Na_2O、K_2Oを重要な成分とした、少量であるが軟らかいマトリックスガラス成分が充填された緻密かつ均質な組織からなる。本発明耐火物のより好ましい組成範囲は表１のとおりである。

【００１９】

【表１】

ZrO_2	２５～３２
Al_2O_3	５５～６７
SiO_2	７～１２
Na_2O	０．１～０．５
K_2O	０．１～０．５
Na_2O+K_2O	０．２～０．６
P_2O_5	０．０５～０．３
B_2O_3	０．０５～０．３
$Fe_2O_3+TiO_2+CaO+MgO$	０．０５～０．４

【００２０】

次に各成分の好ましい範囲と理由を説明する。

ZrO_2成分はＡＺＳ溶融鋳造耐火物としては、そのガラス素地に対する耐食性という観点からは多い方がよいが、本発明では、高温でのガラス滲出量を少なくするために、マトリックスガラス相の量が少なくなっているので、ZrO_2含有量が多くなると、ZrO_2の変態膨張量とそれに伴う応力が大きくなりすぎ、マトリックスガラス相が体積変化を吸収しきれなくなるために、鋳塊を亀裂なく製造するのが困難になる。また、少なすぎるとガラス素地に対する耐食性が乏しくなる。

【００２１】

Al_2O_3成分は、ＡＺＳ溶融鋳造耐火物の結晶構造を構成する成分中で、ZrO_2と並んで重要な成分で、コランダム結晶を構成し、溶融ガラスに対してZrO_2の次に強い耐食性を示すとともに、ZrO_2のような変態膨張を示さない。その量が７０％超であると、マトリックスガラス相の量が少なくなるとともにムライト生成を起こしやすくするために鋳塊を亀裂なく製造することができなくなる。少なすぎるとマトリックスガラス相の量が多くなるために、従来のガラス滲出特性と変わらなくなる。

【００２２】

SiO_2成分は、マトリックスガラス相を構成する主成分で特性を左右する重要な成分である。５％未満であると、マトリックスガラス相量が少なくなってマトリックスガラス相がZrO_2の体積変化を吸収しきれなくなるために、鋳塊を亀裂なくなる製造するのが困難になる。１２％超であると、マトリックスガラス相の量が多くなるために、従来のガラス滲出特性と変わらなくなる。

【００２３】

Na_2OとK_2Oのアルカリ成分は、マトリックスガラス相の温度と粘性の関係を調整する重要な成分である。その含有量が合量で０．８％超であるとガラス滲出が従来のものと変わらなくなる。Na_2OとK_2Oは単独で用いてもよいが、両者を共存させることにより、ガラス粘性を下げることなくガラス化範囲が広がるために、従来いわれているアルカリ含有量が少ないところでもムライトの生成が起こりにくくなる。このため、より好ましくは、Na_2OとK_2Oはそれぞれ０．１～０．５％含みかつその合量が０．６％以下で

あることが、そのガラス滲出特性の点から好ましい。
一方、その合量が、０．１％未満であると、マトリックスガラス相の粘性が高くなりすぎると同時にムライトを生成させるために、鋳塊を亀裂なく製造することができない。
【００２４】
このアルカリ含有量の少ないところでのガラス化範囲を広げる点において、次に述べる、P_2O_5、B_2O_3成分が、非常に重要な役割を果たし、必須成分である。
【００２５】
P_2O_5成分は、マトリックスガラス成分として、いわゆる軟らかいガラスを形成しうるものとして、少量のマトリックスガラスでも亀裂なく鋳塊を製造するのに効果があり、また、得られる鋳造物をガラス溶融窯用の耐火物として使用してもガラスへの砂利の発生又は着色などの恐れがない。
【００２６】
B_2O_3成分は、アルカリ金属酸化物の代わりに、P_2O_5と共働して軟らかいガラスを形成しうるものとして、少量のマトリックスガラスでも亀裂なく鋳塊を製造するのに効果がある。
【００２７】
P_2O_5、B_2O_3それぞれの含有量は、０．５％超であるとガラス粘性が軟らかくなりすぎるためか、ガラス滲出が従来のものと変わらなくなる。また、０．０５％未満では、少量のアルカリ成分のマトリックスガラス相の粘性を軟らかくできないために、鋳塊を亀裂なく製造することができなくなる。
【００２８】
その他の成分については、本発明の目的効果を損なわない程度において若干含まれていてもよいが、可及的に少量に制限することが望ましい。
例えば、Fe_2O_3、TiO_2、ＣａＯ、ＭｇＯは、工業原料の不純物として混入するもので、できる限り少ない方がよいが、工業的な範囲としてその合量で０．０５～０．４％の範囲で含有されてもその特性に影響を及ぼさない。
【００２９】
【実施例】
脱珪ジルコニアやジルコンサンドなどのZrO_2原料とバイヤーアルミナなどのAl_2O_3原料と珪砂などのSiO_2原料とP_2O_5、B_2O_3、Na_2O、K_2Oなどの原料となるものを、所定量に調整したバッチ混合物を５００ＫＶＡ単相アーク電気炉に装入し、溶融温度２０００℃前後で完全に溶融した。
【００３０】
この湯を内容積１３０ｍｍ×１６０ｍｍ×３５０ｍｍの周囲をシリカ質の中空球やバイヤーアルミナからなる保温材で囲まれた砂で作った鋳型に注入して鋳造し、室温付近まで徐冷した。溶解は従来方法と同様に、電極を湯面からあげるいわゆるロングアーク法で、溶融途中に酸素を吹き込むなどを行い、できるだけ溶融物の酸化状態を保つようにした。
【００３１】
得られた鋳造物の化学分析値（単位：重量％）を表２～５の上段に、諸性質を表２～５の下段に示した。例１～１１は比較例、例１２～２１は実施例（ただし、例１６～１７、例１９～２１は参考例）である。なお、得られた鋳造物はいずれもコランダム結晶、バデライト結晶及びマトリックスガラスを基本組織としていた。
【００３２】
ガラス滲出の試験は次のようにして行った。直径３０ｍｍ、高さ３０ｍｍの円柱の試料をダイヤモンドコアドリルで切りだし、アルキメデス法にて乾燥重量（W_1）、水中重量（W_2）を測定する。この試料を電気炉にて１５００℃で１６時間保持した後、炉外に取り出し、炉外で自然放冷する。この試料を再度、アルキメデス法にて乾燥重量（W_3）、水中重量（W_4）を測定する。このようにして得られた測定値を使い、次式により算出したガラス滲出量（単位：体積％）を表２～５のＢ欄に示す。上記試験後の外観観察によるガラス滲出の有無についても表２～５のＡ欄に示す。また亀裂の有無を表２～５のＣ欄に示

す。なお、Ｃ欄において「＊」は「微細亀裂あり、ただし使用上は問題のない表層のヘアー亀裂である」を示す。

ガラス滲出量＝｛（W_3 －W_4 ）／（W_1 －W_2 ）－１｝×１００％

【００３３】

【表２】

	例１	例２	例３	例４	例５
ZrO_2	41	34	31.5	31	18
Al_2O_3	46	50	62	61	69
SiO_2	12	14.5	4.5	6.5	11
Na_2O	1	1.3	0.4	0.05	0.4
K_2O	－	－	0.3	－	0.6
P_2O_5	－	－	0.5	0.5	0.5
B_2O_3	－	－	0.5	0.5	0.3
Fe_2O_3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
TiO_2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
CaO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
A	有	有	無	無	有
B	2.1	1.9	0.8	0.5	2.4
C	無	無	有	有	無

【００３４】

【表３】

	例６	例７	例８	例９	例10	例11
ZrO_2	28	30	31	35	35	62
Al_2O_3	60	58	57.5	51	50.8	24.5
SiO_2	10	10.5	10	12	12	11.5
Na_2O	0.3	0.3	0.3	0.7	1	0.4
K_2O	0.4	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4
P_2O_5	0.6	－	0.5	0.3	0.3	0.5
B_2O_3	0.6	0.4	－	0.2	0.4	0.5
Fe_2O_3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
TiO_2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
CaO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
V_2O_5	－	－	－	0.4	－	－
A	有	無	無	有	有	無
B	2.5	0.6	0.7	3.5	3	1.1
C	無	有	有	無	無	有

【００３５】
【表４】

	例12	例13	例14	例15	例16
ZrO_2	31.5	31	28	31.5	31.5
Al_2O_3	58.5	61	63	56	59
SiO_2	8.5	6.5	7.5	11	8
Na_2O	0.3	0.2	0.3	0.1	−
K_2O	0.3	0.4	0.4	0.1	0.1
P_2O_5	0.1	0.2	0.2	0.5	0.4
B_2O_3	0.1	0.1	0.3	0.5	0.4
Fe_2O_3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
TiO_2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
CaO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
A	無	無	無	無	無
B	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6
C	無	無	無	無	無

【００３６】
【表５】

	例17	例18	例19	例20	例21
ZrO_2	25	31	41.5	48	55.5
Al_2O_3	67.5	60	48.7	41.5	35.5
SiO_2	6	7.5	8.5	9	7.5
Na_2O	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2
K_2O	0.4	−	0.4	0.4	0.4
P_2O_5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3
B_2O_3	0.2	0.4	0.2	0.2	0.3
Fe_2O_3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
TiO_2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
CaO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
A	無	無	無	無	無
B	0.8	0.7	0.9	0.9	0.7
C	無	無	無	無	*

【００３７】

【発明の効果】

このように本発明耐火物は亀裂がなく、従来使用されているＡＺＳ溶融鋳造耐火物と比較して、高温でのガラス滲出が少ない又は生じないために、例えば、ガラス窯の溶解槽の上部構造に使用した場合、高温での滲出物が母ガラスに混入することによるグラスノットなどのガラス欠点を発生させにくいので、ガラス窯用耐火物として非常に優れる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特公昭４２－０１５６０３（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭４２－０１４４４５（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０１－２５２５７４（ＪＰ，Ａ）
特公昭４４－０１７７４７（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０６－２８７０５９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０５９５７６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C04B35/657