

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3667403号

(P3667403)

(45) 発行日 平成17年7月6日(2005.7.6)

(24) 登録日 平成17年4月15日(2005.4.15)

(51) Int.Cl.⁷

C O 4 B 35/653

C O 4 B 35/101

F I

C O 4 B 35/60

C O 4 B 35/10

A

F

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-282412
 (22) 出願日 平成7年10月5日(1995.10.5)
 (65) 公開番号 特開平9-100171
 (43) 公開日 平成9年4月15日(1997.4.15)
 審査請求日 平成12年8月31日(2000.8.31)

(73) 特許権者 000221236
 サンゴバン・ティーエム株式会社
 東京都千代田区麹町3-7 サンゴバンビル
 (74) 代理人 100074538
 弁理士 田辺 徹
 (72) 発明者 遠藤 茂男
 東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内
 (72) 発明者 平田 公男
 東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内
 (72) 発明者 瀬尾 省三
 東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 β アルミナ質電鍍耐火物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量割合で、 Al_2O_3 が91～95%であり、 K_2O が2.0%以下であり、 Na_2O と K_2O の合計が4.0～7.0%であり、 BaO と SrO と CaO の合計が0.15～2.0%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の合計が0.1%以下であり、 SiO_2 が0.5%以下であることを特徴とする β アルミナ質電鍍耐火物。

【請求項2】

圧縮強度が50MPa以上であることを特徴とする請求項1に記載の β アルミナ質電鍍耐火物。

【請求項3】

コランダム結晶が5重量%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の β アルミナ質電鍍耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、酸素燃焼によるガラス溶解炉の天井部分に使用するのに適した β アルミナ質電鍍耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ガラス溶解炉に使用されている高アルミナ質電鍍耐火物としては、コランダム質、コラン

10

20

ダム-βアルミナ質、βアルミナ質の各電鍍耐火物がある。このうち、βアルミナ質電鍍耐火物は、大部分の Al_2O_3 と Na_2O と僅かな SiO_2 よりなり、発達したβアルミナの結晶で構成されている。このため、βアルミナ質電鍍耐火物は、アルカリ蒸気に対して不活性であり、電鍍耐火物の中で最大の熱衝撃抵抗性を持っている。βアルミナ質電鍍耐火物は、これらの特性から、主にガラス素地と接触しないガラス溶解炉の上部構造に使用されている。

【0003】

ガラス溶解炉の上部構造は、天井部分、側壁部分、その他の部分に大きく分けられる。天井部分は、いくつかのブロックを組み合わせてアーチ状に形成して使用されることが多い。天井部分において、アーチの幅が3～4mと小さければ、ブロックに働く荷重は小さい。しかし、アーチの幅が7～8mの大きさになると、ブロックに働く荷重も非常に大きくなる。天井部分に使用される耐火物は、この荷重に耐えられる圧縮強度が必要である。

10

【0004】

βアルミナ質電鍍耐火物は、荷重が小さい側壁部分その他に主に使用されており、アーチの幅が広い天井部分への使用は、強度に不安があるために困難であった。

【0005】

最近では、ガラスの品質を向上させるために溶解温度を上げる傾向にある。そのため、上部構造用耐火物も、より優れた耐熱性が必要となってきた。

【0006】

また、ガラスを溶解する燃焼方法が空気燃焼から酸素燃焼に変わりつつある。その理由は、ガラス溶解炉から排出される排気ガス中の NO_x を低減させることにある。この他に、ガラスの品質向上や炉の設備の一部である蓄熱室が不要になるなどの大きな利点が得られる。

20

【0007】

酸素燃焼では、空気の代わりに、酸素のみを100%使用する方法と、空気と酸素を併用して使用する方法がある。いずれにしても、燃焼に際して酸素を使用するので、燃焼に必要な気体の量が非常に少なくなる。その結果、炉内の気体圧力が低くなる。そして、炉内の雰囲気、特に溶解室の雰囲気が、空気燃焼の場合と全く異なる。

【0008】

すなわち、酸素燃焼では空気燃焼に比べて、炉内を通過する気体が非常に少なく、炉内圧が低いために、炉内雰囲気は溶解ガラスから揮発するアルカリ濃度が極めて高く、アルカリの飽和状態かまたは飽和状態に近い。

30

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

このようにアルカリ濃度の非常に高い雰囲気では、これまでガラス溶解炉の上部構造用として使用されてきた珪石質焼成煉瓦では短期間に溶損してしまう。珪石質焼成煉瓦に代わる、アルカリ雰囲気に強い材質としては、AZS質や高アルミナ質の電鍍耐火物が考えられる。

【0010】

しかし、AZS質電鍍耐火物は、ガラス相の滲出によって溶解ガラスを汚染する可能性が大きいので、使用箇所が限定される。

40

【0011】

また、高アルミナ質電鍍耐火物は、アルカリ濃度が低い空気燃焼の場合には、βアルミナがコランダムに変化し、これが保護層となって耐食性を発揮する。しかし、アルカリ濃度が高い酸素燃焼の場合は、これと反対に、コランダムがβアルミナに変化する。この変化が起こると、急激な体積膨脹によって高温での塑性変形、いわゆるクリープが起きる。従って、コランダムを多く含む高アルミナ質電鍍耐火物はアルカリ濃度の高い雰囲気には適さない。

【0012】

本発明の目的は、圧縮強度が大きく、アルカリ蒸気に対して侵食されにくいβアルミナ質

50

電鍍耐火物を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、重量割合で、 Al_2O_3 が91～95%であり、 K_2O が2.0%以下であり、 Na_2O と K_2O の合計が4.0～7.0%であり、 BaO と SrO と CaO の合計が0.15～2.0%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の合計が0.1%以下であり、 SiO_2 が0.5%以下であることを特徴とするβアルミナ質電鍍耐火物を要旨としている。

【0014】

【作用】

Na_2O と K_2O の合計は4.0～7.0%にする。これらの組成は、 Al_2O_3 と反応してβアルミナ結晶を生成する。4.0%未満であると、βアルミナの他にコランダムが多量に存在し、前述のようなアルカリ蒸気が飽和している雰囲気で使用されるとき、コランダムがβアルミナに変化して組織が崩壊してしまう。他方、7.0%を越えると、余分な Na_2O や K_2O が結晶の間に存在して、湿気や水分の侵入によって容易に解け出してしまう。このような現象が起きると、室温でも、クラックなどが生じ、βアルミナ結晶が順次剥れ落ちることもある。なお、 K_2O がゼロのこともありうる。

【0015】

K_2O は2.0%以下にする。KはNaよりイオン半径が大きい。少量の K_2O からなるβアルミナと Na_2O からなるβアルミナとを共存させることによって結晶自身の強度を高くできる。これが多すぎると、結晶自身の機械的強度が落ちる。

【0016】

BaO と SrO と CaO はβアルミナ結晶を過度に成長させない効果がある。この効果を十分に発揮させるために、これらの含有量は、0.15～2.0%にする。0.15未満では、この効果が不十分であり、2.0%を越えると、 Al_2O_3 とのスピネルが多く生成して、アルカリ蒸気による侵食が大きくなり、高温でのクリープ特性にも悪影響を及ぼす。なお、 BaO と SrO と CaO のいずれかがゼロのこともありうる。

【0017】

SiO_2 はガラス相の形成成分である。これが多すぎると、クリープが大きくなるので、 SiO_2 は0.5%以下にする。

【0018】

Fe_2O_3 と TiO_2 は合計で0.1%以下にする。これらの両組成は低融点ガラスを形成するものである。低融点ガラスは耐熱性を損なうので、耐火物にとっては好ましくない。これらの組成は、この他に、製品を着色する作用がある。

【0019】

前述の構成により、本発明のβアルミナ質電鍍耐火物は、比重を大きく変化させることなく、ガラス溶解炉の天井部分（クラウン）に安心して使用できる十分な圧縮強度をもち、かつ酸素燃焼炉のように炉内がアルカリの飽和状態である雰囲気にも晒されてもクリープが小さく、かつ侵食に対しても十分耐える極めて優れた性質を有する。なお、 Fe_2O_3 と TiO_2 のいずれかがゼロのこともありうる。

【0020】

Na_2O と K_2O の合計が4.0～7.0%の範囲に収まっていると、 BaO や SrO や CrO がβアルミナの結晶成長を抑制し、結晶を互いに交錯させる働きがあることから機械的強度が増す。

【0021】

【実施例】

本発明の実施例を説明する。

【0022】

本発明者らは、種々の実験を行って、それらの結果と前述の点を考慮して、酸素燃焼によるガラス溶解炉における天井用煉瓦にはβアルミナ質電鍍耐火物がより適していることを見出した。

10

20

30

40

50

【0023】

しかし、従来の β アルミナ質電鍍耐火物は、大部分が発達した β アルミナ結晶で構成されているため、アルカリに対しては強い耐食性を示すが、圧縮強度が30MPa程度にすぎず、機械的強度が十分ではない。この耐火物を幅の広い天井部分に使用するには信頼性が不足していた。

【0024】

例えば、幅が6m程度の普通の大きさのガラス溶解炉の天井部分に β アルミナ質電鍍耐火物を使用する場合には、耐火物の機械的強度は、少なくとも50MPa以上の圧縮強度が必要とされている。

【0025】

10

この課題を解決するために、本発明者らは、 β アルミナ質電鍍耐火物を構成する β アルミナ結晶の成長を抑え、かつ β アルミナの結晶同志を互いに交錯させ、組織を強固にする研究を重ねた。

【0026】

その結果、BaO、SrO、CaOなどを β アルミナと混在させることによって、比重や気孔率を大きく変えることなくアルカリ濃度の高い炉内雰囲気に対して高い耐食性をもち、天井煉瓦として十分使用に耐える強度を備えた β アルミナ質電鍍耐火物を得ることができた。

【0027】

たとえば、表1に示す組成の β アルミナ質電鍍耐火物を製造した。

20

【0028】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al ₂ O ₃	95.0	94.1	93.8	93.7	93.2	93.0	92.2	91.5	91.3	91.0
Na ₂ O	4.0	5.1	4.8	4.2	6.1	5.8	5.0	5.7	3.8	6.6
K ₂ O	-	-	0.5	0.7	-	-	2.0	-	1.5	-
CaO	0.7	0.6	-	-	0.4	0.7	0.2	0.5	-	1.2
BaO	-	-	0.7	-	-	0.1	-	0.6	1.0	0.8
SrO	-	-	-	1.1	-	0.1	-	0.5	0.6	-
SiO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.2	0.3
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
製作による割れ	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
嵩比重	2.91	2.89	2.88	2.89	2.97	2.89	2.88	2.87	2.86	2.88
圧縮強度(HPa)	110	80	90	83	67	71	52	56	58	54
コランダム量(%)	4.8	1.1	2.6	2.1	0	0.5	0	0	0	0
アルカリ侵食率 (10 ⁻² mm/day)	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
クリープ変形(mm)	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0	0.1	0
亀裂数	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表1に示す所定の組成割合に配合した原料をアーク炉を用いて溶解し、溶解物を内寸法230×230×230mmのカーボン製鋳型に流し込んで成形した。成形物はアルミナ粉末の中で徐冷した。得られた製品に外観の欠陥は無かった。これらの製品について、圧縮強度、アルカリ蒸気による侵食特性、クリープ特性を試験し、コランダムの量を測定した。これらの結果を同じく表1に示す。

【0029】

次に試験方法および測定方法を説明する。

【0030】

圧縮強度は、製品のコーナー部から一辺が25mmの立方体を切り出して試料とし、加圧速度を毎秒10～15kg/cm²として測定した。

【0031】

コランダムの量は、製品のコーナー部から試料を採取し、X線を使った内部標準法により

10

20

30

40

50

定量した。標準物質にはβアルミナ試薬を使用した。

【0032】

アルカリ蒸気による侵食試験は次のように行った。

【0033】

内径80mmのルツボに、重量割合で、SiO₂が54%、BaOが11%、Na₂Oが15%、K₂Oが13%の組成となるようにアルカリおよびガラスを入れて、上部を径90mm、厚さ20mmの試料で密封し、電気炉にて1580℃で96時間保持した。その後、試料の中央部分の厚みを測定し、厚みの減量を24時間当りに換算してアルカリ侵食率として示す。

【0034】

10

クリープ特性は、アルカリ蒸気による侵食試験後の試料において、試料の中央部分が軟化変形して膨らんだ膨らみを測定してクリープ変形として示す。

【0035】

亀裂の数は、アルカリ蒸気による侵食試験後の試料において、この試料を二等分に切断し、その切断面に現れた亀裂数を数えた。

【0036】

本発明の実施例はいずれも、圧縮強度が50MPa以上であり、アルカリ蒸気による侵食率も少なく、クリープ変形も非常に少ない。試験後の亀裂数も少ない。そして、コランダム量は5%を超えることはなかった。

【0037】

20

比較例

化学成分が異なる他は前述の実施例と同様にして製品を製造し、同様の試験および測定を行った。その化学成分および結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

比較例	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃	95.8	94.2	93.0	91.5	91.2	89.1	91.4
Na ₂ O	3.7	4.8	6.5	3.9	5.1	8.9	5.0
K ₂ O	-	0.5	-	2.5	1.0	-	1.0
CaO	0.3	0.1	-	0.5	2.3	-	0.8
BaO	-	-	0.1	0.3	-	-	1.0
SrO	-	-	-	0.5	-	1.5	0.5
SiO ₂	0.1	0.3	0.2	0.6	0.2	0.4	0.2
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	≤0.1	≤0.1	0.2	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
製作による割れ	有	無	無	無	無	有	無
満比重	3.21	2.88	2.89	2.86	2.86	2.64	2.85
圧縮強度 (MPa)	93	37	18	41	53	28	52
コランダム量 (%)	9.8	3.2	0	0	0	0	0
アルカリ侵食率 (10 ⁻² mm/day)	1.2	1.0	2.6	2.4	2.2	3.3	2.5
クリープ変形 (mm)	10.1	6.5	7.6	3.4	2.6	0	3.1
亀裂数	5	4	2	3	4	3	5

比較例 1 は、Na₂O が少ない例である。侵食率および軟化変形が大きく、試験後の試料には 5 カ所に亀裂があった。この理由は、圧縮強度が大きく、コランダムの量が多いことから、コランダムが β アルミナへ転移したためである。

【0039】

比較例 2、3 は、BaO と SrO と CaO の合計が少ない例である。β アルミナ結晶自身の強度が小さく、圧縮強度が小さい。クリープも大きく、アルカリ蒸気が結晶間に入り込み、侵食率も大きかった。亀裂の発生もみられた。

【0040】

比較例 3 は、Fe₂O₃ と TiO₂ が多い例である。クリープ変形が比較例 2 より大きい。

【0041】

比較例 4 は、K₂O および SiO₂ が多い例である。K₂O が多いために圧縮強度が小さい。また、SiO₂ が多いためにクリープが大きい。

【0042】

比較例 5 は、CaO が多い例である。侵食が大きく、クリープが大きい。比較例 6 は、Na₂O が多い例である。

【0043】

比較例 7 は、BaO と SrO と CaO の合計が多い例である。侵食が大きくなり、クリープが大きい。

【0044】

【発明の効果】

本発明の β アルミナ質電鍍耐火物は、圧縮強度を50MPa以上にするのが容易であり、アルカリ濃度が高い雰囲気にも晒されてもクリープ変形が小さく、かつアルカリ蒸気による侵食も少ない。従って、本発明の β アルミナ質電鍍耐火物は、アルカリ濃度が高い雰囲気にもさらされる、大きな荷重が掛かる部分、例えば酸素燃焼によるガラス溶解炉の天井部分にも使用可能である。

【0045】

また、本発明の β アルミナ質電鍍耐火物では、マトリックガラスを数%以下と少なくでき、1800℃以下の温度であれば、高温においても圧縮強度が過度に低下することはない。常温での圧縮強度が50MPa以上であれば、耐火物は安全に天井部分に使用できる。

フロントページの続き

審査官 山田 靖

- (56)参考文献 特開昭53-120714 (JP, A)
特公昭49-020365 (JP, B1)
特公昭50-34569 (JP, B1)
特公昭50-34567 (JP, B1)
特開平51-20201 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C04B 35/653
C04B 35/101