

ガラス用耐火物概要

Refractories for Glass Melting Furnaces
Key-words : Refractories, Glass, Furnace, Fused

俣野 健児

Kenji MATANO (AGC CERAMICS CO., LTD.)

1. はじめに

ガラス製造の起源は、紀元前にさかのぼり、長らく粘土を用いた簡易なるつば窯等を使用し、ガラスの溶解が行われてきた。19世紀に入りドイツのSiemens兄弟が発明した平炉により、ガラスの溶解窯およびその製造技術は近代工業化へ向け大きく前進し、現在のタンク窯に至っている。タンク窯は、現在のガラス工業で最も広く使用されており、一日に数十～数百tのガラス製品を連続生産することが可能である。

現在製造されているガラス製品は、建築用・自動車の板ガラス、表示デバイス用ガラス基板、ディスプレイ用特殊ガラス、ソーラーガラス、飲料用容器としての壺ガラス、繊維ガラス、珪瑯、理化学・医薬用ガラス、照明用ガラス、さらには装飾用ガラス等と、民生用から産業用まで、多くの種類があり、組成で分類すると、ソーダライムガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス、鉛ガラス等多岐にわたる。ガラスの種類により異なるが、約1400～1600℃の高温で溶解され製造される。したがって、ガラス窯に用いられる耐火物は、熔融ガラスに対する高温での耐食性、ガラス素地汚染性、構造的安定性等が重要である。

長年にわたるガラス製造技術の向上、製品品質要求の高度化とともに、耐火物も目覚ましい発展を遂げ、窯寿命の延長、ガラス品質の向上、エネルギー消費の低減に大きな役割を果たしてきた。本稿では、タンク窯を対象にガラス用耐火物の概要を述べる。

2. ガラス窯の構造

ガラス窯の構造を、図1に示す壺ガラス窯を例にとり説明する。原料投入口から溶解槽に投入された原料は、溶解槽上部空間でのバーナー燃焼により溶解される。溶解槽上部空間は、大迫（おおぜり）と呼ばれるアーチ状の天井で覆われている。溶解されたガラス素地は、スロートを経て作業槽、フィーダーで成型に適した温度に調整された後成型機に導かれる。蓄熱室は、溶解槽上部空間で発生した高温の排ガスの熱をいったん

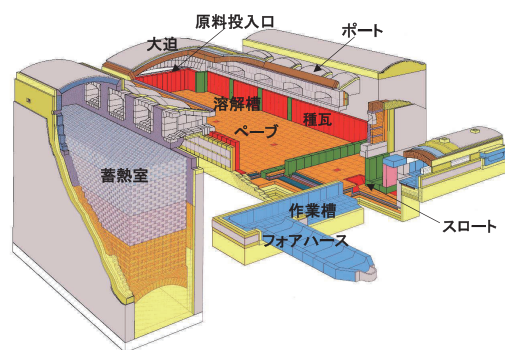


図1 壺ガラス用タンク窯の構造（サイドポート式）

内部の殻積み煉瓦に蓄え、その熱で燃焼用空気を予熱する熱回収装置である。近年は、更なる熱効率、環境負荷低減を目的として、蓄熱室を排した酸素燃焼窯も使用されている。これらのガラス窯の種類・部位ごとに、耐火物に要求される性能が大きく異なることから、適切な種類の耐火物を選定し使用することが重要である。

3. ガラス窯用耐火物

ガラス窯に使用される耐火物は、製法別に大きく3種類に分類される。それぞれの特徴について紹介する。

3.1 電鑄耐火物

電鑄耐火物は、精選された原料を目標成分に応じて調合し、電気炉で完全に熔融した後、所定の形状の鑄型に鑄造することによって製造される耐火物である。1926年にアルミナ・シリカ質の電鑄耐火物が米国で開発され、主としてガラス窯の炉材として使用され、ガラス溶解技術に革命をもたらしたのが始まりである¹⁾。1930年代の後半にはアルミナ質ならびにアルミナ・ジルコニア・シリカ質の電鑄耐火物が米国、フランスで開発され、ガラス窯の長寿命化とガラス製品品質の向上に大きな成果をもたらした。今日においても、ガラス窯の炉材の大部分はこれらの電鑄耐火物が使用されている。1950年代に入って、我が国と米国ではほぼ同時期に塩基性（マグネシア・クロム質）の電鑄耐火物が開発され、製鋼用および非鉄金属炉用に広く使用されるようになった。さらに、1980年代において、我が国でジルコニア含有量が90%以上のジルコニア質の電鑄耐火物が開発され、高品質のガラス製品の製造に広く使用されるようになっていく。

表1に代表的なガラス用電鑄耐火物の品質例を示す。

電鑄耐火物は、原料が完全に熔融された後、鑄型内で凝固されるので、得られる鑄塊は晶出した結晶が絡み合いながら、その粒間や粒界をマトリックスガラス相が埋めるような微細構造を呈し、低気孔率で緻密な

表1 電鍍耐火物の品質例

		AZS (アルミナ・ジルコニア・シリカ) 質			アルミナ質		ジルコニア質	
		33% ジルコニア	36% ジルコニア	41% ジルコニア	$\alpha\beta$ アルミナ質	β アルミナ質	ZFC	ZFCR (高電気抵抗)
化学 成分 (wt%)	SiO ₂	13.5	12.5	12	0.8	0.2	4	9.3
	Al ₂ O ₃	52	50	45.8	95	93	0.8	1.5
	Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	tr	tr	0.05	0.05
	TiO ₂	0.04	0.04	0.05	tr	tr	0.15	0.15
	ZrO ₂	33	36	41	—	—	94.5	88
	Na ₂ O	1.3	1.35	1.00	3.5	6.5	0.4	0.02
鉱物 組成 (wt%)	バデライト	33	36	41	—	—	94	88
	α アルミナ	47	46	42	44	>99	—	—
	β アルミナ	—	—	—	55	—	—	—
	ガラス相	20	18	17	1	<1	6	12
真比重		3.84	3.95	4.12	3.54	3.26	5.41	4.96
嵩比重		3.72	3.80	3.97	3.40	3.00	5.45	4.90
圧縮強度 (MPa)		350	350	350	200	30	400	400
適用部位		種瓦／ペープ 上部構造	種瓦／ペープ	種瓦／ スロート	作業槽／ フォアハース 上部構造	上部構造	種瓦／ペープ スロート	電極煉瓦

組織を有する。また、その構成相はその化学組成で最も安定な結晶組織を構成する。これらのことにより、電鍍耐火物は、焼成耐火物や不定形耐火物に比べて、高温での安定性、耐食性、耐摩耗性の点で優れた性質を有する。また、焼成法では難しい、大型形状のブロックを比較的容易に得ることができる。しかしながら、熱的応力を緩和する、均一に分散した気孔を有しないため、熱的スポーリングに弱いという欠点がある。さらに、内部に冷却固化時の体積収縮による空洞（引巣）を生じるので、使用する際は、空洞の位置を考慮する必要がある²⁾。この製造後の収縮空洞の位置が設計どおりであるかどうかを調べるために、超音波や電磁波による内部探傷検査が行われており³⁾、使用中の異常侵食防止に効果が認められている。

電鍍耐火物の出現により、それ以前の粘土質結合耐火物を使用していた時期において数か月程度であったガラス窯の寿命は、現在では10年を超えることは珍しくなくなっている。同時に、ガラス素地と反応し溶解する耐火物成分が大幅に減少したことにより、ガラス製品の品質向上にも貢献してきた。

3.1.1 AZS (アルミナ・ジルコニア・シリカ) 質

コランダム結晶とバデライト結晶を主要鉱物として構成され、その結晶間を約20%の高粘性なマトリックスガラス相が充填した組織を有する。溶融ガラスやアルカリに対する耐食性が大きく、現在ガラス窯用炉材として、種瓦、ペープ、スロート等のガラス素地接触部位だけでなく、大迫、横壁といった上部構造や蓄熱室等の非接触部位も含めて、最も広く使用されている電鍍耐火物である⁴⁾。AZSはジルコニアの含有量により大きく3種類に分類されており、その含有量の

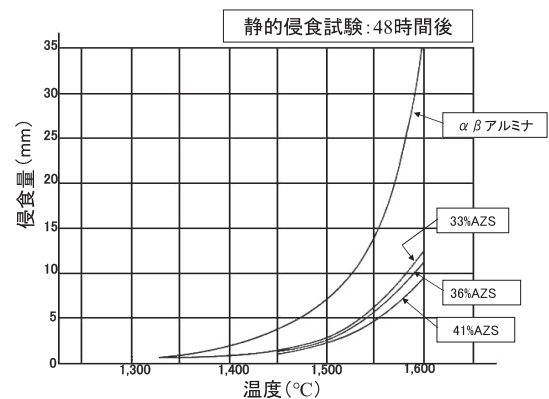


図2 各種電鍍耐火物のソーダライムガラスに対する温度と侵食量の関係⁵⁾

増加に伴い溶融ガラスへの耐食性が向上する（図2）。AZS電鍍耐火物は、1000℃付近において、ジルコニア特有の変態（単斜晶～正方晶）に伴う、異常膨張・収縮が発生するため、ガラス窯の昇温・降温時等は十分注意する必要がある。また、高温時には、含有するマトリックスガラス相が滲み出す現象が発生し、これがガラス素地中に混入して欠点となる場合があるため、マトリックスガラス滲み出しを抑えたものも開発され使用されている。

3.1.2 高アルミナ質

$\alpha\beta$ アルミナ質、 β アルミナ質の2種類に大別できる。 $\alpha\beta$ アルミナ質は、 α アルミナ（コランダム）と β アルミナの結晶が交錯した非常に緻密な組織を有し、耐アルカリ性に優れる。AZS質と比較し、高温（約1350℃以上）における溶融ガラスに対する耐食性は劣るが、それ以下の温度では同等の耐食性を示す。また、Fe₂O₃やTiO₂等の不純物の含有量が非常に少ないため、泡、

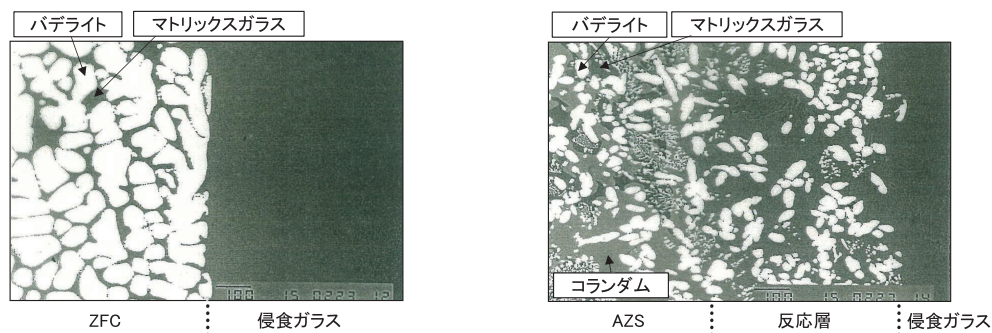


図3 侵食試験後の耐火物－侵食ガラス界面（左：ZFC，右：41%ジルコニア AZS）⁴⁾

砂利等のガラス欠点の発生が少なくガラス素地汚染性が低いことから⁴⁾，高品位ガラスの作業槽およびフォアハウス等のガラス素地接触部に使用される。さらに，マトリックスガラス相をほとんど含まないため，AZS質のようなマトリックスガラス滲み出し現象が発生せず，ガラス素地を汚染し難いことから，溶解槽大迫，横壁等の上部構造にも使用される。 β アルミナ質は， β アルミナ単相で構成されており，上部構造に使用される。

3.1.3 高ジルコニア質（ZFC）

バデライト結晶と少量のマトリックスガラス相で構成されている。熔融ガラスに対し，高い耐食性を示すため，種瓦，スロート等の激食部に使用される。AZS質に比べマトリックスガラス相量が少なく，またコランダムを含まないため，泡や砂利，アルミナ含有量の高い変質ガラス層といったガラス欠点を発生しにくい特徴がある。また，電気抵抗を高めたZFCRも開発され，電極煉瓦等に使われている。

図3に，侵食試験後のZFCとAZSの耐火物－侵食ガラス界面の微構造を示す。AZSは，侵食ガラスと接触する界面において侵食ガラスと反応し，耐食性の低いマトリックスガラス部やコランダム部が選択的に侵食されるため，バデライトのみが残留した反応層が形成される（図4）。この反応層は物理的・化学的に不安定であるため，バデライト砂利や泡といったガラス欠点を発生する原因となる。一方，ZFCはこのような反応層が存在せず，平滑な侵食界面となっており，ガラス欠点を発生しにくいことがわかる。図4は，作業後の溶解槽底のペープ上に残留したガラス素地の状況であるが，AZSペープ上に残留したガラス素地中には，AZSとの反応層から発生した多数の泡が確認されるのに対し，ZFCペープ上のガラス素地中にはほとんど泡が見られないことから，ZFCはガラス素地汚染性が低いことがわかる。

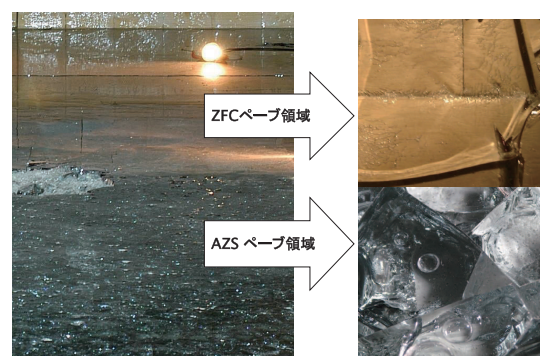


図4 作業後の溶解槽底残留ガラスの発泡状況

3.2 結合耐火物

原料を粉碎，混合した後，プレス等で成形し焼成して製造される。一部，非焼成のものも存在する。電鍍耐火物の登場以前は溶解槽を含めたガラス素地接触部に使用されていたが，一般にクロム煉瓦やデンスジルコン煉瓦といった特殊結合耐火物を除き，高温での熔融ガラスへの耐食性が電鍍耐火物に対して大きく劣るため，現在では主にガラス素地に接触しない上部構造や蓄熱室，電鍍耐火物のバックアップ層に使用されており，ガラス素地接触部への使用は比較的低温部等，限定的となっている。表2に代表的な結合耐火物の化学成分，物性を示す。

3.3 不定形耐火物

目地シール，レベリング用途として，モルタル，タンプ材等が使用される。品質例を表3に示す。不定形耐火物は，原料を粉碎，混合した状態で袋詰めされ出荷される。施工現場にて水を添加等して混練した後，施工される。結合耐火物と同様，熔融ガラスに対する耐食性が低いため，主に電鍍耐火物のバックアップ層等に使用される。

一方，近年の省エネ，地球環境保護への関心の高まり，また断熱ブランケット等に使われているRCF（Refractory Ceramics Fiber）に対する各国での規制に対応するため，RCFを含まない高耐熱断熱不定形

表2 結合耐火物の品質例

材 質	純スピネル	ムライト	ジルコン	アルミナジルコン	シリマナイト	デンスジルコン
化学成分 /%						
SiO ₂	0.3	25	33	10	39	32.5
ZrO ₂			65	21		66.1
Al ₂ O ₃	71	73	0.6	68	58	0.2
Fe ₂ O ₃	0.3	0.1	0.3	0.2	1	0.06
MgO	27.5					
見掛気孔率 /%	16	17	23.5	17	20	0.7
嵩比重	3	2.6	3.48	3.1	2.3	4.34
圧縮強度 /MPa	100	55	100	115	70	500
熱膨張率 /% at 1000℃	0.9	0.5	0.4	0.6	0.47	0.46
荷重軟化温度 (T ₂ , ℃)	>1730	>1730	1650	1660	1520	>1700
適用部位	酸素燃焼窯 上部構造	酸素燃焼窯 上部構造	溶解槽	溶解槽	フォアハース	電極周囲/ ガラス接触部

表3 不定形耐火物の品質例

品 種		ジルコン質 モルタル	高アルミナ質 モルタル	高アルミナ質 タンブ材	ジルコン質 タンブ材	アルミナジルコン質 タンブ材
最高使用温度 /℃		1700	1700	1700	1650	1700
施工所要量 /Tm ⁻³		3	2.4	2.6	3.5	3.2
添加水量 /wt%		6~18	23~28	3~5	—	—
化学成分 /%	Al ₂ O ₃ ZrO ₂ SiO ₂ Fe ₂ O ₃	65 21 13 0.2	96 — 3 0.1	95 — — —	0.3 65 32 0.1	60 27 13 —
圧縮強度 /MPa	110℃×3h 後 1300℃×3h 後 1500℃×3h 後	— — —	— 10 —	20 35 40	1 110 —	28 80 130
収縮率 /%	100℃×3h 後 1300℃×3h 後 1500℃×3h 後	— 1 —	— 3 —	0.4 1 1.5	0 0.05 —	0 0.05 1
適用部位		溶解槽 ペープ用 モルタル	作業槽・フォアハース ペープ用 モルタル	タンブ材	溶解槽 ペープ用 タンブ材	溶解槽 ペープ用 タンブ材

表4 高耐熱断熱不定形耐火物の品質例

		1600℃ グレード	1300℃ グレード	1000℃ グレード
最高使用温度 /℃		1700	1400	1200
施工所要量 /Tm ⁻³		1	0.95	0.45
化学成分 /%	SiO ₂	≤1	13	39
	Al ₂ O ₃	83	69	39
	ZrO ₂	6	4	—
圧縮強度 /MPa	110℃×24h	2.5	4.5	1.1
	1000℃×3h	1.0	2.1	0.9
	1600℃×3h	2.5	—	—
熱伝導率 /W・m ⁻¹ ・K ⁻¹	at 500℃	0.48	0.46	0.16
	at 1000℃	0.54	0.5	0.31

耐火物が開発され使用されている。表4にその品質例を示す。高耐熱断熱不定形耐火物によるガラス窯の保温は、従来の断熱煉瓦と断熱ブランケット等を用いる保温に比べ、断熱煉瓦の目地からの熱損失がなく、またRCFに見られるような経年劣化もなく良好な断熱性が維持できることが確認されている。

4. おわりに

古代より人類は、ガラスのさまざまな優れた特性を

利用するとともに、その製造技術を発展させてきた。一方で、ガラス製造はエネルギー多消費型産業であり、持続的に発展可能な社会のためには、更なる省エネ、CO₂排出量削減は必須であり、そのための技術開発が加速するものと考えられる。耐火物にも省エネをはじめとして、さらに大きな役割が求められることが予想され、開発が行われていくものと考えられる。

文 献

- 1) A. M. Alper, "High Temperature Oxides", Academic Press, New York (1971) pp.185-208.
- 2) 耐火物技術協会編, "耐火物手帳改訂12版", 耐火物技術協会 (2015) p.270.
- 3) 耐火物技術協会編, "耐火物とその応用", (1979) pp.252-257.
- 4) 耐火物技術協会編, "耐火物手帳改訂12版", 耐火物技術協会 (2015) pp.272-274.
- 5) 寺牛唯夫, *NEW GLASS*, 108, 213 (2013).

筆 者 紹 介

俣野 健児 (またの けんじ)

電鍍耐火物を中心に、ガラス用耐火物の開発に携わる。

[連絡先] 〒676-8655 兵庫県高砂市梅井5-6-1 AGCセラミックス(株) 開発センター

E-mail: kenji-matano@agc.com