

ガラス製造における耐火物

AGC セラミックス(株) 開発センター

寺 牛 唯 夫

Refractories for Glass Production

Tadao Teraushi

AGC CERAMICS CO., LTD. Development Center

1. はじめに

ガラスは建築用・自動車用の板ガラス、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、珐瑯、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、民生用から産業用に多く使用されている。

ガラスは溶解—成形—徐冷の諸工程を経て製造される。この溶解を行わせる装置がガラス溶解槽で、ガラスの種類により異なるが約1400～1600℃の高温で操作される。また、ガラスの組成は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、鉛ガラスなど多岐に渡る。したがって、ガラス窯に用いられる耐火物は、溶解する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。適切な耐火物を選定することがガラス品質、コスト、窯寿命等に大きく影響するため、重要な技術的課題であるとともに耐火物に対する継続的な技術改善要求があると考えている。

一方、昨今の地球レベルでの環境保全及びエネルギー価格問題等を踏まえて、ガラス窯に関

する最近の技術的改善が実施され、多くの成果が得られている。

本報告では、ガラス窯に関連する耐火物の材質及び特性、ガラスによる耐火物の侵食、ガラス素地汚染性、最適な壺ガラス溶解槽の設計に伴うシミュレーション結果の一例などを紹介する。

2. ガラス窯及び耐火物の発展経緯

日本で生産されるガラス量は、年間約400トンであり、板ガラスと壺ガラスで全体の80%を占める。CRTバルブは急激な生産減少となり、替わって液晶・プラズマ用基板ガラスが急成長し大量の基板ガラスが生産されている。

ガラス窯と耐火物の発展経緯を表1に示す¹⁾。正にガラス窯の進歩は、耐火物技術の発展と共に有る。1926年にアルミナ・シリカ系の電鍍れんがが米国で開発され、ガラス溶解技術に革命をもたらしたのが始まりである。1930年代後半には、アルミナ・ジルコニア・シリカ系(AZS)の電鍍れんがが米国、フランスで開発され、ガラス窯の長寿命化とガラス品質の向上に貢献した。更に電鍍れんがの製造における溶融工程で酸化法が導入され、33～41% AZSが開発された。1980年代には、ZrO₂含有量が90%以上の高ジルコニア質電鍍れんががわが

〒676-8655 兵庫県高砂市梅井 5-6-1

TEL 079-447-7303

FAX 079-447-2590

E-mail: tadao-teraushi@agc.com

表1 ガラス窯及び耐火物の発展経緯

年代	1920	30	40	50	60	70	80	90	2000
	1926	1930s		1952	1965		1980s		
耐火物	粘土 電鍍AS 電鍍AZS 33%AZS 41%AZS 電鍍高ZrO ₂ (ZFC)								
ガラス接触部	溶解槽へ電鍍Al ₂ O ₃								
蓄熱室チェッカー	粘土 シリカ マグネシア AZS クロムフリー								
板ガラス									
操業	発生炉ガラス----- 重油 酸素燃焼 垂直、水平引き上げ -----フロート法技術								
炉寿命	0.5----- 3年 5-8年 10年 10年以上								
TVガラス	TVハルブの日本での生産								
操業	電鍍AZS及びAl ₂ O ₃ 使用								
炉寿命	電鍍高ZrO ₂ (ZFC)による改良								
ガラス品質	電鍍高ZrO ₂ (ZFC)による改良								

表2 代表的電鍍れんがの品質例

		アルミナ・ジルコニア・シリカ AZS					高ジルコニア		高アルミナ	
		33%AZS		35%AZS		41%AZS	ZFC	ZFCR	α β	β
		従来品	新商品	従来品	新商品	従来品	-	高電気比抵抗品	-	-
化学成分 /wt%	SiO ₂	13.5	10.5	12	12.5	12	4	9	0.8	0.2
	Al ₂ O ₃	52	55.4	50.8	50	45.8	0.8	1.5	95	93
	ZrO ₂	33	33	35	36	41	94.5	88	-	-
	Na ₂ O	1.3	1.0	1.9	1.35	1.0	0.4	0.02	3.5	6.5
ガラス相 /vol%		20	15	18	18	17	6	11	1	<1
ガラス滲み出し量 /vol% 1500°C*16h後		1.8	1.3	2.0	1.65	1.45	0	0	0	0
適用部位		上部構造/種瓦 /ペープ		種瓦/ペープ		スロート/ 激食部	種瓦/ ペープ/ スロート	電極瓦	作業槽/ フォア ハース	上部構造

国で開発され、耐食性、耐ガラス素地汚染性に優れることから、高品質ガラスの製造に広く用いられている。

ガラス窯は、るつぼ窯といわれる数トン／日程度から、タンク窯（槽窯）といわれる数百トン／日の生産を持つ連続窯がある。燃焼方式によりエンドポート窯、サイドポート窯に分類される。

今日の環境保全を目的に、酸素燃焼窯の導入が増加している。酸素燃焼窯は省エネルギー、更にCO₂、NO_xやパティキュレート排出削減を目的として導入が盛んである。

一方、燃焼ガス量が約1/4となり、排ガス中の蒸発成分の濃度が激増することで、耐火物への著しい侵食が発生する。従来、大迫に珪石れんがが使用されていたが、酸素燃焼窯の大迫には電鍍れんがが使用されている。最近では、上部構造に特殊結合れんがも使用される例が出てきている。また酸素燃焼の煙道においても侵食性の排ガスが通過するため、電鍍れんが等の

高級な耐火物が使用される場合がある。

3. 電鍍れんがと高ジルコニアれんが質電鍍の特性

3.1 電鍍れんが

現在、一般的にガラス窯に使用されている代表的な電鍍れんがは、アルミナ質、アルミナ・ジルコニア・シリカ質、ジルコニア質に分類される。代表的な化学成分、ガラス相量、ガラス滲み出し量及び適用部位について表2に示す^{2,3)}。また、各種電鍍れんがのソーダライムガラスに対する温度と侵食量の関係を図1に示す⁴⁾。

アルミナ質は α/β -アルミナ質と β -アルミナ質の2種類の製品がある。 α/β -アルミナ質は両者の結晶が交錯した緻密な組織を有し、耐アルカリ性に優れる。約1350℃以上の高温ではAZSに比べ耐食性が劣るが、それ以下の温度では耐食性が同等程度となる。またガラスと接触しても泡や異物の発生が少なくガラス素地汚

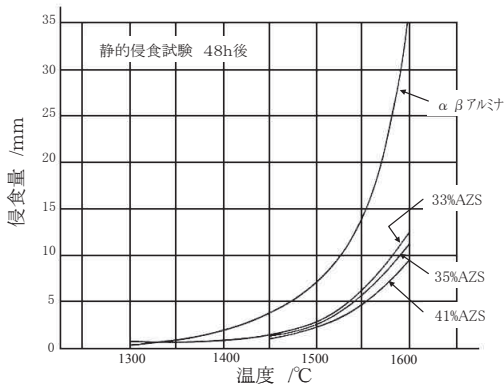


図1 各種電鍍れんがのソーダ石灰ガラスに対する温度と侵食量の関係

染性に優れている。そのため α/β -アルミナ質は作業槽やフォアハースに使用されている。 β -アルミナ質は柱状結晶が交錯した組織で、耐熱スポーリング性、耐アルカリ性に優れており、上部構造に使用されている。

アルミナ・ジルコニア・シリカ質は、33-41%のジルコニア量により大きく3つに区分される。図1に示されているように、ジルコニア含有量が多くなるほど耐食性が高くなる。一般的には33% AZSは上部構造やペー

に、35% AZSは種瓦に、41% AZSはスロート等の激食部に使用されている。しかしながら、AZS耐火物は1400℃以上に加熱されると、マトリックスガラス相がれんがの外に押し出されるガラス滲み出しという現象が生じる。この滲み出したガラス相がガラス素地を汚染して泡、筋やコード等のガラス欠点の原因となる場合がある。この現象を踏まえて溶解槽の設計や作業対応する必要がある。最近、このガラス滲み出し量を低減させることや高温下クリープ特性を改善するため、マトリックスガラス相の高 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 化、或いは減量化した新商品が開発され拡大使用されている。

90%以上のバデライト結晶とそれらを取り囲む少量のマトリックスガラス相から構成された高ジルコニア質電鍍れんが(ZFC, ZFCR)がある。耐食性に優れた ZrO_2 を多く含有し、マトリックスガラス相が少ない為、耐食性や泡特性に優れている。

3.2 高ジルコニア質電鍍れんがの特性

前述のように高ジルコニア質電鍍れんがにはZFC(約95% ZrO_2 含有品)と高電気抵抗特性

表3(1) 侵食試験用各種ガラスの化学成分

/Wt%	ホウ珪酸ガラス	GRC-ファイバーガラス	アルミノ珪酸ガラス	ガラスセラミックス
SiO_2	80	63	53	53
Al_2O_3	2.5	0.5	11.1	18.2
R_2O	4	15	-	8.9
RO	-	5	24.3	9.2
B_2O_3	13.5	-	11.7	7.8
ZrO_2	-	16	-	-

表3(2) 各種ガラスに対する2種類の電煉瓦の侵食試験結果

ガラス種	温度×時間(h.)	侵食法	侵食量(mm)	
			41%AZS	ZFC
ホウ珪酸ガラス	1600℃×120h後	静的	1.3	0.13
GRC-ファイバーガラス	1500℃×24h後	静的	0.5	0.2
アルミノ珪酸ガラス	1500℃×24h後	動的	5.81	1.02
ガラスセラミックス	1500℃×24h後	静的	0.38	0.16
	1500℃×24h後	動的	2.67	0.67

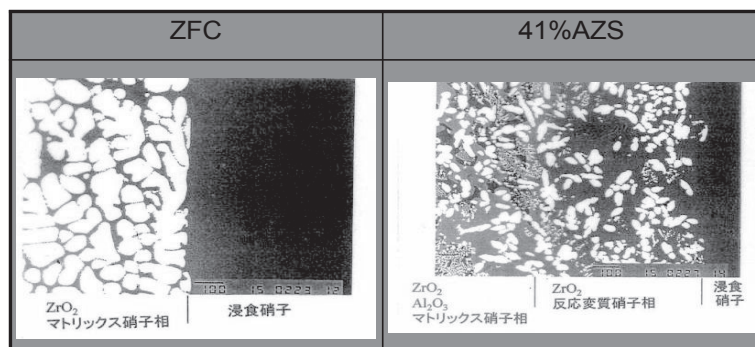


図2 ホウ珪酸ガラスでの侵食試験後の界面部のマイクロ組織写真
(左：ZFC－高ジルコニア質電鍍煉瓦 ZFC、右：41％AZS－アルミナジルコニアシリカ質電鍍煉瓦)

をもった ZFCR がある。高ジルコニア質電鍍れんがで多く使用されている ZFC と AZS で最も耐食性に優れた 41％AZS 電鍍れんがとの特性比較を紹介する。

まず各種ガラスに対する耐食性（ガラスに対する侵食の抵抗性）について報告する。表3(1)に侵食試験に用いたガラス組成を示す。表3(2)に侵食試験の結果を示す。ZFCはホウ珪酸ガラスやアルミノ珪酸ガラスに対して極めて侵食量が少なく、耐食性に優れていることが判る。ホウ珪酸ガラスでの侵食試験後の界面部のマイクロ観察結果を図2に示す。ZFCの界面には反応層が見られず、 ZrO_2 が溶解・拡散していく侵食であり平滑な損傷であり、ガラスには砂利発が発生しにくいことが推定できる。一方41％AZSは様子が全く異なり反応層があり、ガラス近傍界面では ZrO_2 粒子が分離脱落する様子が観察される。この ZrO_2 粒子が溶解・拡散しきれない場合は砂利欠点となる可能性がある。このようにZFCは砂利欠点を発生しにくく、ガラス素地汚染性に優れている。泡特性について41％AZSとZFCの高温における炉材からの泡発生速度の結果を図3に示す³⁾。

ZFCは耐食性やガラス素地汚染性に優れていることからディスプレイガラス等の高品質ガラス溶解槽の種瓦、スロート、ペープに多く使用され、優れた成果を上げている。また、ホウ珪酸ガラスに対して耐食性に優れており、理化

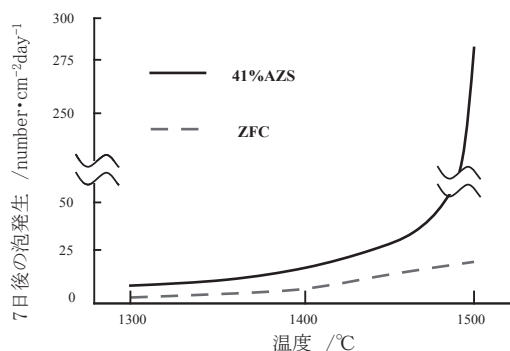


図3 TV用ガラスに対する41％AZSとZFCの泡発生速度の温度依存性

学用ガラス・耐熱ガラス用溶解槽にも使用されている。

ZFCRは高温での電気比抵抗値が高い高ジルコニア質れんがである。図4⁶⁾に示すように、ZFCRの電気比抵抗値は各種ガラス素地の電気

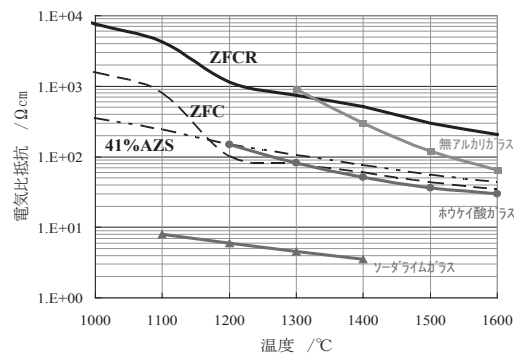


図4 各種電鍍れんがとガラスの高温における電気比抵抗値

表4 ガラス窯用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	アルミジルコン質 タンブ材
最高使用温度 /℃	1,700	1,700	1,700	1,650	1,700
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	65	96	95	0.3
	ZrO ₂	21	—	—	65
	SiO ₂	13	3	—	32
	Fe ₂ O ₃	0.2	0.1	—	0.1
圧縮強さ /MPa	110℃×3h後	—	—	20	1
	1,300℃×3h後	—	10	35	110
	1,500℃×3h後	—	—	40	—
	100℃×3h後	—	—	0.4	0
収縮率 /%	1,300℃×3h後	1	3	1	0.05
	1,500℃×3h後	—	—	1.5	—
	1,500℃×3h後	—	—	—	1
	1,500℃×3h後	—	—	—	1
主な用途	モルタル	ワークエンド・フォアース	ワークエンド・フォアース	珪酸ガラスモルタル	ソーダ石灰モルタル
	ベープ用	ベープ用	タンブ材	ベープ用	ベープ用
	モルタル	モルタル	タンブ材	タンブ材	タンブ材

表5 蓄熱室用れんがの品質例

材質	98%マグネシア		95%マグネシア	マグ・スピネル	マグ・クロ	マグネシア・ジルコン		緻密シャモット
適用部位	天井迫/上段壁	上段チェッカー	中段チェッカー/壁	ボウ硝固化液領域チェッカー	中段域チェッカー/壁	上段チェッカー/壁	ボウ硝固化液領域チェッカー	下段域チェッカー
化学成分 /%								
SiO ₂	0.2	0.2	1.2	0.4	2	7.1	6.7	52.4
ZrO ₂						13	12	
Al ₂ O ₃	0.1	0.1	0.2	15	9	0.2	0.2	42.2
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.9		4.6	0.3	0.5	1.2
Cr ₂ O ₃					9.1			
MgO	98.5	98.5	95	84	72	78	78	
物性								
見掛気孔率 /%	14.5	16	18	17.5	16	13	16	13
嵩比重	3.00	2.93	2.90	2.90	3.07	3.22	3.08	2.33
圧縮強度 /Mpa	70	60	100	40	60	90	70	65
熱膨張率 /% at1000℃	1.3	1.3	1.3	1.0	1.2	1.2	1.2	0.6
熱伝導率 /Wm ⁻¹ ・k ⁻¹ at1000℃	6	6	6	2.4	2.9	4.6	4.6	1.4
クリープ量 /% under0.5MPa 1400℃	0.8	1.3	3.3	2.0	3.7	0.9	2.3	—
高温曲げ強度 /Mpa at1500℃	8	3	1	2	5	9	6	—

比抵抗値より高いため、電気ブースティング用電極瓦など電気溶融窯に多く使用されている。

4. 結合れんがと不定形耐火物

4.1 蓄熱室用れんが

ガラス窯のガラス接触部には、主に電鋳れんがが使用されている。ガラスに接触しない上部構造、バックアップ材、蓄熱室等には結合れんがや不定形耐火物が使用されている。不定形耐火物（モルタル、タンブ材）の品質例を表4に示す。ここでは結合れんがについて説明する。

蓄熱室は高温燃焼排ガスの熱を一旦チェッカーに蓄え、その熱で燃焼用二次空気を予熱する熱回収装置である。天井迫、壁、炉床のハウジング部分と、熱回収用のチェッカー及びライダーアーチ部分に大別される。一般的に使用されているれんがの品質例を表5に示す^{2, 3)}。ハ

ウジングの天井迫や上部壁については、高温アルカリ蒸気及び飛散バッチに対する耐食性が高く、耐クリープ性に優れている高純度マグネシアれんが98%クラスが使用されている。尚、天井迫には珪石れんがが使用される場合もある。

チェッカーは蓄熱室の性能を左右する重要な部位である。最上段域にはアルカリ、飛散バッチに対する耐食性に優れた98%マグネシアれんがが使用される。上段から中段域に掛けては、温度が徐々に低下するので95%クラスのマグネシアれんがが最適である。

ボウ硝固化液領域には、従来マグクロれんがが使用されていたが、環境対策としてマグネシア・スピネルれんがが代替使用され、優れた実績が出ている。ヨーロッパでは、この領域にマグネシア・ジルコンれんがが拡大使用されている。

表6 ガラス窯用特殊結合れんがの品質例

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
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	フィーダー	電極周囲 /ガラス接触部
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	0.06
MgO	27.5					
物性						
見掛気孔率 /%	16	17	23.5	17	20	0.7
嵩比重	3.00	2.60	3.48	3.10	2.30	4.34
圧縮強度 /Mpa	100	55	100	115	70	500
熱膨張率 /% at1000℃	0.9	0.5	0.4	0.6	0.47	0.46
荷重軟化温度	>1730	>1730	1650	1660	1520	>1700

4.2 特殊れんが

代表的な特殊れんがとして、ジルコン質、アルミナ・ジルコン質、シリマナイト質、純スピネル質、ムライト質れんがおよびデンスジルコンれんががある。表6に品質例を紹介する。

ジルコン質れんがは、高温まで安定な酸性れんがである。ホウケイ酸ガラス窯に多用されている。ジルコンの分解は1540℃前後から徐々に始まり、体積膨張による剥離が起こるので、取り扱いについて注意する必要がある。アルミナ・ジルコン質れんがは、耐アルカリ性、耐熱スポーリング性に優れ、溶解槽の前壁、後ろ壁等の上部構造及びサブペープに多用されている。高純度原料を用い製造されたシリマナイト質れんがは、ガラス素地に対する耐食性、耐汚染性に優れているので、ガラス接触部の成形部材、フォアハース上部構造に多用されている。

酸素燃焼窯上部構造には基本的には電鍍れん

がが使用されるが、ガラス種類・部位・操作条件によっては純スピネル質、ムライト質れんがが使用されている⁷⁾。デンスジルコン質れんがは気孔率が1%以下と超緻密なジルコン質れんがで、高温下の電気比抵抗値が高いので電気溶融炉用炉材として使用されている。

5. 壘ガラス溶解槽の設計例

ガラス窯は10年以上長期連続運転されることは珍しくない。そこで溶解窯に使用される耐火物の選定及び構造設計は、窯寿命、ガラス品質の観点から重要な技術である。

ガラス素地流れや燃焼に関するシミュレーション技術が著しく進歩し、設計技術の適用により多くの成果が得られている。また溶融技術に関しても、バブリング技術、強制冷却付き構造のダム炉材の導入等により、ガラス品質の向上が図られている。図5に、壘ガラス窯における

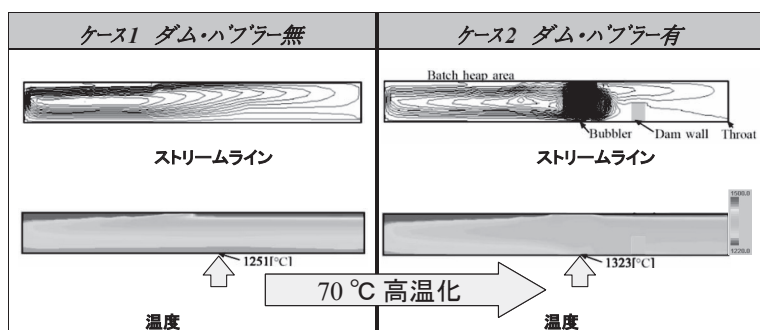


図5 2次元モデルによるバブリングおよびダムによるガラス素地流れと温度分布への影響

素地流れのシミュレーション結果を示す⁸⁾。溶解槽にバブリングとダムを設置することにより、ガラス素地の均一化、高温域のパスによるガラス素地品質の向上を図ることができる。

6. おわりに

ガラス窯に使用される耐火物、ガラスとの侵食・汚染性及び設計例について紹介した。

ガラスは今後も人類にとって貴重な基盤材料であり、ガラス材料の開発、操業変化、環境変化に伴う耐火物に対するニーズも多岐に渡り、高度化していくであろう。ガラス産業は高温産業でエネルギー多消費産業である。省エネの観点で技術的課題があり、最近ではRCF（リフラクトリーセラミックスファイバー）を用いない環境に優しい超断熱材の開発が進み実用化されている⁹⁾。今後も、更なる耐火物の素材技術・

使用技術に関して継続的开发が実施され、新商品・新技術が創出されていくものと考えている。

参考文献

- 1) 近藤 敬, 他: UNITERCR'95 p 67-83 (京都 1995)
- 2) 旭硝子セラミックス(株)カタログ
- 3) 旭硝子セラミックス(株)ホームページ <http://www.agcc.jp>
- 4) ガラス工学ハンドブック p 332-353 (朝倉書店 1997)
- 5) T. Ishino, 17th I. C. G. Proc. 6 p205-209, 1995 :
- 6) S. Yamamura, et al. , 20th I. C. G. Proc. , 2004
- 7) 謝 旭青, 他: UNITERCR 2011 Abstract p121 (京都2011)
- 8) Glass International January/February 2007 p40-41
- 9) 36th Asean Federation of Glass Manufacturers Pamphlet : <http://www.aseanglass36.com>