

耐火物の侵食とガラス欠点

AGCセラミックス(株) 開発センター

俣野 健児

Glass Defects from Corrosion of Refractories

Kenji Matano

Development Center, AGC Ceramics Co., Ltd.

1. はじめに

現在製造されているガラス製品には、建築用、自動車用、液晶ディスプレイ用、壺・食器用、理学・医薬用等、様々な用途のものがある。これらのガラス製品に発生する欠点には、大別して砂利、泡、異質ガラス（コード、ノット、キャットスクラッチ）が挙げられ、これらを減少し生産性を向上させることは、長年の課題となっている。

一方、ガラス窯に使用される耐火物については、ガラスの種類、窯の部位、生産規模等に応じて様々な種類のものが用いられているが、これらの損傷とガラス欠点には密接な関係がある。そのため、ガラス欠点の低減のためには適切な耐火物を使用することが重要である。

本稿では、ガラス窯溶解槽のガラス接触部に用いられる電鑄耐火物の侵食と、それにより発生するガラス欠点の例について述べる。

2. ガラス窯用耐火物の種類

ガラス窯用耐火物は、製法別に3種類に大別される。それぞれの特徴について簡単に紹介する。

2.1 電鑄耐火物

アーク式電気炉で原料を溶融・鑄造し製造される。非常に緻密で、溶融ガラスに対し高い耐食性を示すことから、ガラス窯溶解槽をはじめ、多くの部分に使用されている。AZS(アルミナ・ジルコニア・シリカ)質、高アルミナ質、高ジルコニア質に大別される。表1に電鑄耐火物の品質例を示す。

2.2 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。電鑄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、一般に高温での溶融ガラスへの耐食性が電鑄耐火物に対して大きく劣るため、現在ではガラス素地に接触しない上部構造や、電鑄耐火物のバックアップ層等に使用される。

2.3 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。原料を粉碎、混

表1 電鑄耐火物の品質例

		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	α β 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

合した状態で袋詰めされ出荷され、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、主にガラス非接触部に使用されている。

3. ガラス素地による耐火物の侵食

ガラス窯中において、耐火物はガラス素地への接触により侵食を受ける。侵食は、主に耐火物成分のガラス素地中への拡散によって発生する。

ガラス窯溶解槽の素地面において、種瓦の耐火物成分が溶出し、侵食界面の表面張力が変化することにより発生するマランゴニ対流によって、侵食速度が加速することが知られている。素地面より下の部分においても、水平目地部や、煉瓦内部に内在する空隙（内部欠陥）が侵食により露出した部分に気泡が侵入した場合、同様にマランゴニ対流が発生し、上方侵食（Upward drilling）と呼ばれる異常侵食が発生し侵食速度が大きくなる。図1は、種瓦の水平目地より発生した上方侵食である。上方侵食を防止するため、窯の設計において水平目地を避けることが重要である。また、電磁波等を使用して、耐火物の内部欠陥を検出する非破壊内部探傷手法が確立され、異常侵食防止の効果が確認されてい

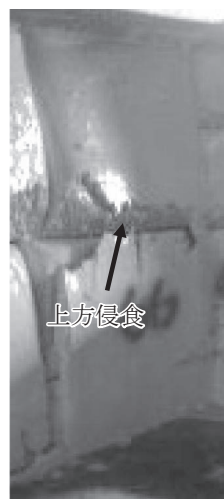


図1 種瓦水平目地からの上方侵食

るので、これを適用し内部欠陥を含まない耐火物を選定することが重要である。図2は操業後の種瓦侵食状況であるが、内部探傷の実施により異常侵食が防止されていることがわかる。

一方、溶解槽底部においても、原料等から混入した金属が溶融しペープ煉瓦上に滞留した場合、マランゴニ対流により下方侵食（Downward drilling）が発生し侵食が加速する（図3）。また、図4のように電鑄耐火物のペープ煉瓦の目地が開く等して下にガラス素地が回り込んだ場



異常侵食(上方侵食)

内部探傷未実施

内部探傷実施

図2 内部探傷実施有無による操業後の種瓦侵食状況の違い

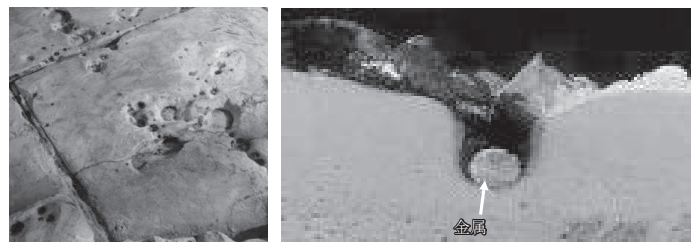


図3 金属によるペーパー煉瓦の下方侵食

合、下側から上方侵食を受けるとともに耐食性の低い結合耐火物等のサブペーパー煉瓦が大きく侵食されるため、精度の高い煉瓦寸法、事前の仮組による目地確認等が重要である。

上方侵食、下方侵食はいずれも素地漏れにつながる恐れがあることに加え、溶出する耐火物成分の増加によりガラス欠点が増加する場合があるので、防止する必要がある。また、耐火物の侵食速度は温度上昇とともに大幅に増加することから、操業温度を適正に保つことが重要となる。そのため、操業状況を遠隔で監視するシステムも開発、使用されており、ガラス窯の安定操業に役立てられている。

4. 耐火物の侵食によるガラス欠点

電鍍耐火物の侵食により発生するガラス欠点の一部を例にとり、説明する。電鍍耐火物(AZS質)の侵食により、図5のようなガラス欠点が発生する。



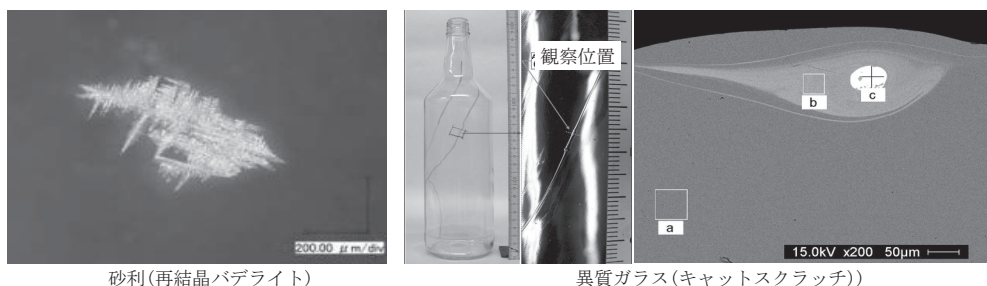
図4 ペーパー煉瓦の異常侵食(上方侵食)

図6aは侵食試験後のAZS質電鍍耐火物の、耐火物-侵食ガラス界面の顕微鏡写真である。侵食界面には、耐食性の低いマトリックスガラスおよびコランダムが侵食され、バデライトのみが残留した反応層が形成されている。この反応層は、実際のガラス窯においてガラス素地の流れ等によって容易に剥離し、砂利等の欠点の原因となる。一方図6bは、高ジルコニア質電鍍耐火物の侵食界面であるが、AZSのような反応層を作らず平滑な侵食界面のためガラス欠点

を発生しにくいと言える。また、素地ガラスに溶解したバデライト、コランダム等の耐火物成分は、素地ガラスより重いため窯底部に滞留し、操業変化等の際に素地硝子中に混入してガラス欠点を発生させる場合がある。その対策として、窯設計時に素地流れシミュレーション等を活用し、異質素地が滞留しにくい設計とすることも有効である（図7）。

5. おわりに

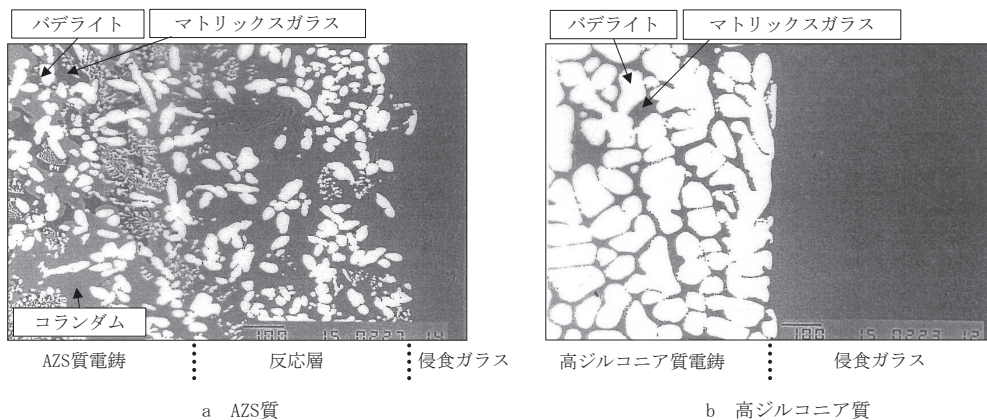
電鑄耐火物の侵食とそれにより発生するガラス欠点の一例について述べた。実際のガラス窯における耐火物の損傷形態には侵食の他にも様々あり、発生する欠点も異なる。耐火物の損傷とガラス欠点低減のために、評価試験等により適切な耐火物を選定し使用することが重要であると考えられる。



砂利(再結晶バデライト)

異質ガラス(キャットスクラッチ)

図5 AZS電鑄耐火物の侵食により発生するガラス欠点



a AZS質

b 高ジルコニア質

図6 電鑄耐火物の侵食界面

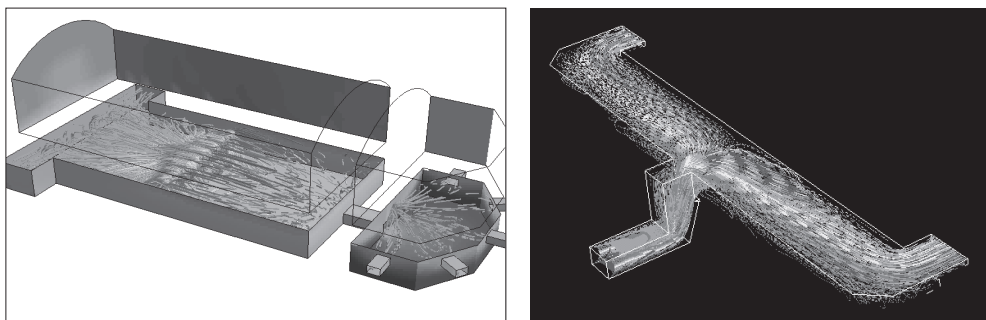


図7 素地流れシミュレーション