

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5477751号
(P5477751)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014. 4. 23)

(24) 登録日 平成26年2月21日(2014. 2. 21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/657 (2006.01)

C O 4 B 35/62

B

C O 4 B 35/66 (2006.01)

C O 4 B 35/66

S

C O 4 B 35/103 (2006.01)

C O 4 B 35/10

G

F 2 7 D 1/00 (2006.01)

F 2 7 D 1/00

N

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-507232 (P2011-507232)
 (86) (22) 出願日 平成22年3月30日(2010. 3. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/055754
 (87) 国際公開番号 W02010/113972
 (87) 国際公開日 平成22年10月7日(2010. 10. 7)
 審査請求日 平成23年9月1日(2011. 9. 1)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-82729 (P2009-82729)
 (32) 優先日 平成21年3月30日(2009. 3. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000170716
 黒崎播磨株式会社
 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
 (74) 代理人 100082164
 弁理士 小堀 益
 (74) 代理人 100105577
 弁理士 堤 隆人
 (72) 発明者 赤峰 経一郎
 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
 黒崎播磨株式会社内
 (72) 発明者 森川 勝美
 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
 黒崎播磨株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウムオキシカーバイド組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的に、平均粒径が0.5mm以下の炭素質原料と平均粒径が350μm以下のアルミナ質原料とからなり、かつ炭素質原料とアルミナ質原料のモル比(C/A1₂O₃)が0.8~2.0の範囲である配合物を、C成分のばらつきが±10%以内、かつ、前記C成分のばらつきの評価のときに当該配合物からサンプリングしたサンプルのモル比(C/A1₂O₃)がいずれも0.8~2.0の範囲となるように均一に混合し、この配合物を1850℃以上でアーク炉で熔融するアルミニウムオキシカーバイド組成物の製造方法。

【請求項2】

炭素質原料の平均粒径が0.5mm以下0.5μm以上、及びアルミナ質原料の平均粒径が350μm以下0.5μm以上である請求項1に記載のアルミニウムオキシカーバイド組成物の製造方法。

【請求項3】

炭素質原料とアルミナ質原料のモル比(C/A1₂O₃)が1.0~1.8の範囲である請求項1又は請求項2に記載のアルミニウムオキシカーバイド組成物の製造方法。

【請求項4】

アーク炉で製造されたアルミニウムオキシカーバイド組成物であって、化学成分はCとA1₂O₃の含量が95質量%以上であり、鉱物相としてはA1₄O₄Cが45質量%以上、その他の鉱物相が10質量%以下、及び残部がコランダムからなり、しかも学振法4によるマグネシアクリンカーの消化試験方法での粉化率が3質量%以下であるアルミニウ

10

20

ムオキシカーバイド組成物。

【請求項 5】

見掛け気孔率が 3 . 5 % 以下である請求項 4 に記載のアルミニウムオキシカーバイド組成物。

【請求項 6】

見掛け比重が 3 . 2 0 以下、及び化学成分として C が 2 . 5 質量 % 以上 5 . 5 質量 % 以下である請求項 4 又は請求項 5 に記載のアルミニウムオキシカーバイド組成物。

【請求項 7】

炭素含有耐火物に使用される請求項 4、請求項 5 又は請求項 6 に記載のアルミニウムオキシカーバイド組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミックスや耐火物、あるいはこれらの原料として使用されるアルミニウムオキシカーバイド組成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミニウムオキシカーバイドには、 Al_2O_3C 及び Al_4O_4C の 2 種類が知られている。とくに Al_4O_4C は高温で安定し、酸化防止性、耐食性及び耐熱衝撃性に優れた材料であり、耐火物やセラミックスあるいはこれらの原料として将来期待される材料である。とくに鉄鋼などの熔融金属用の耐火物として使用されているアルミナカーボン質耐火物やマグネシアカーボン質耐火物などの炭素含有耐火物の原料として期待されている。

20

【0003】

Al_4O_4C の製造方法としては、まだ実用化されていないものの、炭素質原料とアルミナ質原料とを焼成炉で熱処理する焼結法あるいはアーク炉で熔融する熔融法が検討されている。

【0004】

例えば、非特許文献 1 では、粉末状態のアルミナと黒鉛とをアルゴン雰囲気中で熱処理することで Al_4O_4C が生成することが実験的に確認されている。この製造方法では、平均粒径が $0.1 \mu m$ のアルミナと粒径が $45 \mu m$ 以下の黒鉛試薬とにエタノールを加え、メノウ乳鉢で混合した後、乾燥し、混合物の粉体 (2 g) を黒鉛るつぼに入れ、電気炉内を真空にした後、アルゴンガスを送入し 1700 で焼成している。

30

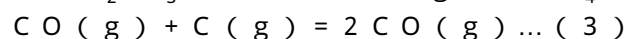
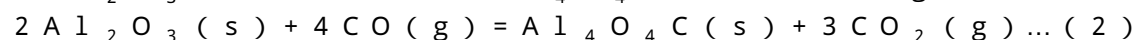
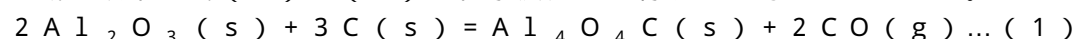
【0005】

非特許文献 1 では、モル比 C / Al_2O_3 が 0.5、1、1.5、2 及び 3 で実験し、 $C / Al_2O_3 = 1.5$ のとき Al_4O_4C の生成量が最も多く、また Al_2O_3 及び Al_4C_3 が生じないため Al_4O_4C の合成には最も良い混合比とされている。ただし、 Al_2O_3 及び黒鉛を含まない純粋な Al_4O_4C は得られなかったと記載されている。また生成物は、粒径が $10 \sim 100 \mu m$ 程度であった。

【0006】

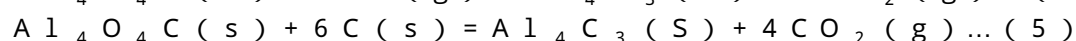
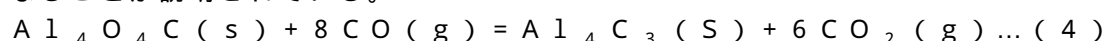
この非特許文献 1 の製造方法によると炭素質原料及びアルミナ質原料の Al_4O_4C の生成は以下の式 (1) ~ (3) の化学反応で進行すると考えられている。

40



【0007】

しかし、 C / Al_2O_3 が 1.5 を超えると、式 (4) 及び (5) から Al_4C_3 も生成し、また加熱時間の延長につれても式 (4) 及び (5) から Al_4C_3 が発生しやすくなることが説明されている。



50

【0008】

一方、特許文献1には、アルミニウムオキシカーバイド組成物をアーク炉で製造する方法が記載されている。その実施例では、バイヤー法アルミナ100質量部に対して、炭素を2.5質量部、5質量部、10質量部、及び12.5質量部添加し、アーク炉にて熔融することにより、アルミナ-アルミニウムオキシカーバイドを主成分とし、含有全炭素量が夫々0.8質量%、1.11質量%、1.76質量%及び2.13質量%から成る耐火物用骨材が得られている。また、比較例として、バイヤー法アルミナ100質量部に対して炭素を15質量部添加したものからは、含有全炭素量が3.10質量%の耐火物用骨材が得られている。そして、耐火物用骨材の含有全炭素量が3.0質量%以上では、水と反応しやすい炭化アルミニウム(Al_4C_3)を生成する可能性があつて耐火原料として適当でないと記載されている。また、耐火物に適用した場合には熱間曲げ強度の低下が著しく不適であったことが記載されている。

10

【0009】

また、非特許文献2では、特許文献1と類似した方法でアルミニウムオキシカーバイド組成物を製造しており、見かけ気孔率が0.3~1.2%、見掛け比重が3.24~3.87、C含有率が0.83~3.14質量%のものが得られている。また、ここで試作された試料は水と反応しメタンガスが発生するため、 Al_4C_3 が含まれているとされている。

【0010】

特許文献2には、アルミニウムオキシカーバイドを含有するカーボン含有れんがが、特許文献3にはアルミニウムオキシカーバイドを含有する不定形耐火物が記載されている。また、アルミニウムオキシカーバイドは、アルミナとカーボンとの混合物をアルゴンなどの雰囲気下で1400以上で加熱することで製造されると記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特公昭57-61708号公報

【特許文献2】特開平9-295857号公報

【特許文献3】特開平9-295874号公報

【非特許文献】

30

【0012】

【非特許文献1】耐火物 第59巻 288頁 2007年

【非特許文献2】耐火物 第35巻 316頁 1983年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

非特許文献1に開示された製造方法では、生成物の粒径が10~100 μm の粉末状態になるが、ち密で強度の高い生成物は得られない。このため、耐火物の原料として用途が狭くなる問題がある。すなわち、粒径が1mm以上などの粗粒領域の原料として使用することができないため、 Al_4O_4C のメリットである熱膨張率が低く耐食性に優れるという効果を十分引き出すことができない。また、アルゴン雰囲気での製造であり、生産性に劣る問題がある。

40

【0014】

特許文献1に開示された製造方法では、耐火物用骨材の含有全炭素量が3.0質量%以上では、水と反応しやすい Al_4C_3 を生成する可能性があつて耐火物原料として適当でない。このように特許文献1に開示された製造方法は、 Al_4C_3 が副生することが問題である。

【0015】

非特許文献2に開示された製造方法でも Al_4C_3 が副生する。また、生成した Al_4O_4C は、使用された原料の割合から計算される Al_4O_4C の理論上の生成割合は10

50

0 %となるが、サンプル A - 7 の場合には表中の C 成分から計算すると 57 %であり収率が低いことも問題である。

【0016】

Al_4C_3 は、その含有量が少量であっても、消化と呼ばれる水和反応により、 $Al(OH)_3$ を生成し、組織が崩壊する現象が生じることから、耐火物の原料として適用した場合、亀裂が生じて組織が脆弱化することから著しく低強度となるなどの問題が生じる。すなわち、 Al_4C_3 が保管中に大気中の水分と水和反応を起こして耐火物に亀裂が生じ、その結果、耐用性が低下する問題がある。とくに耐火レンガは、数ヶ月の間大気中で保管されることが多いため、 Al_4C_3 が大気中の水分と反応する消化しやすい環境に長期間置かれる。さらには、水を使用する不定形耐火物の場合には使用することができない。

10

【0017】

特許文献 2 及び特許文献 3 で開示された製法は、非特許文献 1 と同様に焼結法であり、組織がち密で大きな粒径の原料が得られない問題がある。

【0018】

そこで本発明が解決しようとする課題は、 Al_4O_4C の収率が高く、 Al_4C_3 の含有率が低く、しかも高生産性なアルミニウムオキシカーバイド組成物の製造方法及びアルミニウムオキシカーバイド組成物を提供することにある。

【0019】

なお、本発明の製造方法においては、 Al_4O_4C は、原料として使用した炭素質原料及びアルミナ質原料、あるいはその副生物である Al_2O_3 等から単離することが困難であるため、本発明では、本発明の製造方法によって生成される物をアルミニウムオキシカーバイド組成物と称する。

20

【課題を解決するための手段】

【0020】

通常、アーク炉で原料混合物を熔融する場合、事前に原料を均一に混合する必要はない。その理由は、アーク炉内では原料が熔融され液体となり、しかも電極による加熱で炉内では激しい対流が生じるため、十分な攪拌効果が得られるためである。しかし、本発明者は、アーク炉で Al_4O_4C を製造する際にその収率を高め、しかも Al_4C_3 の生成を抑制するために種々検討した結果、使用する原料を均一に混合することが非常に効果的なことを知見した。

30

【0021】

Al_4O_4C の場合には、炭素質原料とアルミナ質原料は、主として上記式 (1) のとおり、 $2Al_2O_3 + 3C = Al_4O_4C + 2CO$ で示される化学反応式で、反応しながら熔融すると考えられる。つまり、熔融する前にも炭素質原料とアルミナ質原料との反応が生じると推定される。この反応時には熔融による攪拌効果が期待できない。しかも、未反応の炭素質原料は、生成した Al_4O_4C と反応して Al_4C_3 を生成する (非特許文献 1)。一方、炭素質原料とアルミナ質原料とは比重差が大きく、なかなか均一に混ざり難い。したがって、 Al_4O_4C の収率を高め、しかも Al_4C_3 の生成を抑制するためには事前の均一な混合が非常に効果的である。

【0022】

40

ここで、本発明において「均一に混合する」とは、混合物をサンプリングしたときにばらつきが非常に少ない状態になっていることをいう。本発明においてその指標は C 成分のばらつきで表す。ここで「C 成分のばらつき」とは、炭素質原料とアルミナ質原料を混合した配合物から 3 回サンプリングし、サンプリングした配合物の C 成分を分析し、C 成分の目標設定値に対して最も差の大きな分析値と目標設定値との差の目標設定値に対する割合 (%) のことをいう。本発明では、この C 成分のばらつきを $\pm 10\%$ 以内、より好ましくは $\pm 5\%$ 以内とする。なお、均一に混合するためには、一般的に市販されている粉末用のミキサーを使用して混合することが好ましい。なお、目標設定値 (%) とは配合物に占める炭素質原料の割合 (%) \times 炭素質原料の C 成分含有率 (%) である。炭素質原料の C 成分含有率は、混合前の測定値である。

50

【0023】

この配合物として、微細な原料粒子を使用することで原料粒子を均一に分散することができる。このため、アーク炉内において炭素質原料とアルミナ質原料とが効率良く反応するため、 Al_4O_4C の含有率が高く、 Al_4C_3 をほとんど含有しないアルミニウムオキシカーバイド組成物が得られる。

【0024】

具体的には、本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物の製造方法は、実質的に平均粒径が0.5mm以下の炭素質原料と平均粒径が $350\mu m$ 以下のアルミナ質原料とからなり、かつ炭素質原料とアルミナ質原料のモル比(C/Al_2O_3)が0.8~2.0の範囲である配合物を、C成分のばらつきが $\pm 10\%$ 以内、かつ、前記C成分のばらつきの評価のときに当該配合物からサンプリングしたサンプルのモル比(C/Al_2O_3)がいずれも0.8~2.0の範囲となるように均一に混合し、この配合物を1850以上でアーク炉で溶融するアルミニウムオキシカーバイド組成物の製造方法である。

【0025】

このように本発明では、 Al_4O_4C の収率を高め、しかも Al_4C_3 の生成を抑制するために、炭素質原料の平均粒径を0.5mm以下とする。より好ましくは平均粒径は $200\mu m$ 以下である。平均粒径が0.5mmを超えると、アルミナ質原料との均一な反応が生じにくくなり、 Al_4O_4C の収率が低下し、 Al_4C_3 の生成も増える。炭素質原料の粒径の下限としては平均粒径が $0.5\mu m$ 以上であることがより好ましい。平均粒径が $0.5\mu m$ 未満では製造中に放電などの衝撃に加え、 Al_2O_3 とCの反応による Al_4O_4C の生成過程でCOガスが発生することから、配合物中の炭素質原料の微粒子が舞い上がる。このため、作業環境が悪くなるばかりでなく、さらに作業環境対策として集塵設備や換気等の対策を行うと、その配合割合が変化するため、結果として Al_4O_4C の収率が低下する場合がある。

【0026】

また、アルミナ質原料の粒度は平均粒径が $350\mu m$ 以下とする。より好ましくは $60\mu m$ 以下である。 $350\mu m$ を超えると炭素質原料との均一な反応が生じにくくなり、 Al_4O_4C の収率が低下し、 Al_4C_3 の生成も増える。アルミナ質原料の平均粒径は $0.5\mu m$ 以上であることがより好ましい。平均粒径が $0.5\mu m$ 未満では、製造中に放電などの衝撃や Al_2O_3 とCの反応による Al_4O_4C の生成過程でCOガス発生により、アルミナ質原料の粒子が舞い上がる。このため作業環境が悪くなるばかりでなく、さらに作業環境対策として集塵設備や換気等の対策を行うとその配合割合が変化するため、炭素質原料が過剰になった場合には Al_4C_3 が生成する場合がある。

【0027】

なお、本発明でいう平均粒径とは、メジアン径であり、粒径を測定した結果を質量積算グラフに表示したときに、その質量の割合が50%である粒径のことを意味する。そして粒径の測定は、例えば篩いやレーザー回折法を使用することができる。また、本発明でいう粒度の表示であるメッシュとは、タイラー標準篩の開き目サイズを言い、例えば100メッシュ以下とは、タイラー標準篩100メッシュを通過した粒子のことである。

【0028】

本発明における配合物は、実質的に平均粒径が0.5mm以下の炭素質原料と平均粒径が $350\mu m$ 以下のアルミナ質原料とからなる。ここで「実質的に」とは、 Al_4O_4C の収率に悪影響を与えないものであれば必要に応じて上記の炭素質原料及びアルミナ質原料以外の原料を併用しうることを意味し、また配合物を事前に造粒する場合にバインダーも使用することができることを意味する。ただし、配合物中の平均粒径が0.5mm以下の炭素質原料と平均粒径が $350\mu m$ 以下のアルミナ質原料は含量で95質量%以上とすることがより好ましい。

【0029】

炭素質原料とアルミナ質原料は、炭素質原料とアルミナ質原料のモル比(C/Al_2O_3)が0.8~2.0の範囲となるように配合する。炭素質原料とアルミナ質原料のモル

10

20

30

40

50

比が0.8未満の場合は Al_4O_4C の収率が低すぎ、2.0を超えると Al_4C_3 が生成しやすくなる。また Al_4O_4C の含有率の高いアルミニウムオキシカーバイド組成物を得るためには、炭素質原料とアルミナ質原料のモル比(C/Al_2O_3)を1.0~1.8の範囲とすることがより好ましい。

【0030】

そして、これらの炭素質原料とアルミナ質原料との配合物を均一に混合し、アーク炉で熔融することで、 Al_4O_4C の含有率が高く、 Al_4C_3 の含有率が低いアルミニウムオキシカーバイド組成物が得られる。アーク炉での熔融温度は Al_4O_4C の融点よりも高い1850以上とする。

【0031】

また、本発明は上述の製造方法に加え、アーク炉で製造されたアルミニウムオキシカーバイド組成物であって、化学成分はCと Al_2O_3 の含量が95質量%以上であり、鉍物相としては Al_4O_4C が45質量%以上、その他の鉍物相が10質量%以下、及び残部がコランダムからなり、しかも学振法4によるマグネシアクリンカーの消化試験方法での粉化率が3質量%以下であるアルミニウムオキシカーバイド組成物を提供する。

【0032】

本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物は、出発原料をアーク炉で熔融して製造される。出発原料としては、炭素質原料とアルミナ質原料を使用することができる。そして得られた組成物の鉍物相は主として Al_4O_4C とコランダムからなり、また化学成分としてはCと Al_2O_3 の含量が95質量%以上である。化学成分としては、Cと Al_2O_3 の含量が多い程 Al_4O_4C の含有率が高いため好ましいが、5質量%未満で出発原料に起因する不純物を含有しても良い。

【0033】

本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物は、 Al_4O_4C の含有率が高い程良く、少なくとも45質量%であり、より好ましくは70質量%以上である。45質量%未満では、例えば耐火物として使用する場合にはその添加量が必然的に増えるため、使用される耐火物によっては残部のコランダムの割合が増えるために、熱膨張率が高く耐酸化性が低くなり、その用途が制限される。なお、この残部のコランダムは、ほとんどは出発原料として使用されたアルミナ質原料の熔融物である。

【0034】

その他の鉍物相とは、 Al_4C_3 、黒鉛、 Al 、 Al_2O_3 、 $AlON$ 及び出発原料の不純分に起因する鉍物相等のことである。これらの鉍物相は少ない程良いが、含量で10質量%以下、より好ましくは2質量%以下であれば耐火物原料として問題無く使用することができる。

【0035】

また、アルミニウムオキシカーバイド組成物には副生成物として Al_4C_3 が少量含有される場合も考えられる。しかしながら Al_4C_3 はX線回折でのピークが小さく少量では検出され難い。このため、 Al_4C_3 の量はマグネシアクリンカーの消化試験方法での粉化率として検出する。そして、マグネシアクリンカーの消化試験方法での粉化率が3質量%以下、より好ましくは1質量%以下であれば一般的な耐火物原料として使用できるレベルである。粉化率が3質量%を超えると、耐火物に使用した場合に亀裂が発生する等の問題が生じやすくなる。なお、粉化率の上限値の設定は、国際公開公報WO/09119683のプレートレンの消化試験も参考の一つとした。

【0036】

本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物は一旦熔融されているため気孔率が極めて低く緻密な組織となるが、なかでも見掛け気孔率は3.5%以下のものが好ましい。見掛け気孔率が3.5%を超えると、耐火物などの原料として使用する場合に耐食性が低下したり、強度や耐摩耗性が低下する原因となる。

【0037】

また、本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物は、 Al_4O_4C の含有率が高い

10

20

30

40

50

ため見掛け比重は小さくなるが、なかでも見掛け比重は3.20以下のものが好ましい、見掛け比重が3.20を超えていると、コランダム（アルミナ）が多いということであり、 Al_4O_4C の効果が小さくなる。

【0038】

本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物における炭素含有率は、2.5～5.5質量%、より好ましくは3.2～5.5質量%である。炭素含有率が2.5質量%未満では、 Al_4O_4C の含有率が少なく、残部のコランダムが多くなり過ぎて、酸化防止性、耐食性及び耐熱衝撃性が不十分となる。また、炭素含有率が5.5質量%を超える場合には、 Al_4C_3 を含むため耐消化性が低下してくる。

【0039】

本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物は、 Al_4O_4C の含有率が高くしかも Al_4C_3 をほとんど含まないため、炭素含有耐火物の原料として好適に使用することができる。炭素含有耐火物としては、例えばマグネシアカーボンレンガ、アルミナカーボンレンガ、マッド、流し込み材、又は吹付け材等である。

【0040】

この本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物は、上述の本発明の製造方法によって得ることができる。

【発明の効果】

【0041】

本発明の製造方法によれば、 Al_4O_4C の含有率が高く、 Al_4C_3 の含有率が低いアルミニウムオキシカーバイド組成物を得ることができる。また、アーク炉での熔融法を採用しているため、低コストで高生産性での量産が可能であり、アルミニウムオキシカーバイド組成物の粒度も熔融後の粉碎条件を調整することにより、任意に調整できる。これにより、炭素含有耐火物の耐用性を飛躍的に向上させることができる。

【0042】

本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物は、 Al_4O_4C の含有率が45質量%以上と高く、しかも Al_4C_3 をほとんど含有しないため、消化の問題がなく、セラミックスや耐火物及びこれらの原料として好適に使用することができる。また、アーク炉での熔融法で得られるため、焼結法と異なり塊状で緻密な組織をしたアルミニウムオキシカーバイド組成物が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0043】

本発明で使用する炭素質原料としては、耐火物の原料として一般的に使用されるピッチ、黒鉛、コークス、カーボンブラック、及び粉末有機樹脂等のうち1種以上を使用することができる。このうち黒鉛としては鱗状黒鉛、土壌黒鉛、膨張黒鉛、及び人造黒鉛のうち1種以上を使用することができる。炭素質原料のC含有率は90質量%以上、より好ましくは95質量%以上である。

【0044】

本発明で使用するアルミナ質原料としては、天然のボーキサイト等をバイヤー法等で精製して人工的に作られ、 Al_2O_3 純度が95質量%以上の電融アルミナ、焼結アルミナ、及び仮焼アルミナなどのうち1種以上を使用することができる。また、バンケツ、ボーキサイト、粘土、及びレンガ屑などもアルミナ質原料全体の Al_2O_3 純度が好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上となる範囲で使用することも可能である。

【0045】

これらの炭素質原料とアルミナ質原料とは、所定の割合になるように秤量しアーク炉に投入する前に、均一に混合する。混合方法としては、不定形耐火物などの粉体の混合時に一般的に使用されるミキサーを使用することができ、例えば、ボールミル、ヘンシェルミキサー、ブレードミキサー、ナウタミキサー、Vコーンミキサーなどを用いることができる。また、炭素質原料とアルミナ質原料とを均一に混合するためには、ミキサーで1分以

10

20

30

40

50

上混合することが好ましい。

【0046】

また、混合後あるいは混合と同時に配合物を造粒しても良い。造粒することでアーク炉での放電効率が上がり、発塵を防止する効果がある。造粒する時には、その平均粒径が0.1～5mmとなるようにすることがより好ましい。さらに、混合物を成形し、所定の大きさの粗角を作製することで、溶融時の発塵を防止することもできる。また、混合中に同時に粉碎したり、あるいは粉碎と造粒とを同時に行ってもよい。

【0047】

アーク炉は、マグネシアやアルミナ等の耐火物を溶融して製造する際に通常使用されているものを使用することができる。アーク炉では、炭素質原料とアルミナ質原料との混合物を溶融させる。具体的には1850～2400 程度で溶融させる。溶融後、冷却し、粉碎することでアルミニウムオキシカーバイド組成物が得られる。

【0048】

また、本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物は、アーク炉で溶融することで製造され、例えば上記の方法で製造することができる。

【0049】

そして、本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物の製造方法において、炭素質原料とアルミナ質原料のモル比(C/Al_2O_3)を0.8～2.0の範囲で制御することで Al_4O_4C の含有率をコントロールすることができる。モル比(C/Al_2O_3)が1.5から2.0の範囲で Al_4O_4C の含有率が最大になる。同時に見掛け比重は最低になる。また、出発原料の粒度を小さくし、均一に混合することにより、 Al_4C_3 の生成を抑制し、 Al_4O_4C の収率を高め、緻密な組織が得られ見掛け気孔率を小さくすることができる。

【0050】

このようにして得られるアルミニウムオキシカーバイド組成物は、X線では Al_4O_4C 及び Al_2O_3 (コランダム)が鉱物相として観察され、また化学成分の分析では、 Al_2O_3 とCが検出される。

【0051】

本発明のアルミニウムオキシカーバイド組成物は、 Al_4O_4C の含有率が高く、しかも Al_4C_3 をほとんど含有しないため、消化の問題がなく、セラミックスや耐火物及びこれらの原料として好適に使用することができる。なかでも炭素含有耐火物に使用することで、耐酸化性、耐食性、及び耐熱衝撃性を向上させることができる。

【0052】

水和反応による耐消化性の評価は、学振法4に記載のマグネシアクリンカーの消化試験方法によって行う。すなわち、1mm以上3.36mm以下の粒度に調整したアルミニウムオキシカーバイド組成物50gを、100mlのビーカーに移し、試験中に水滴が試料中に入らないように時計皿でふたをしてオートクレープの中におく。加熱し、5気圧(152)に達してからその状態に3時間保持する。乾燥後、1mmのふるいでふるい、下記の式で粉化率を測定する。

粉化率(%) = [(試験前試料質量) - (試験後の1mmふるい上試料質量)] / 試験前試料質量 × 100

【0053】

ここで、本発明においてアルミニウムオキシカーバイド組成物の Al_4O_4C 含有率は、以下の計算方法によって算出することができる。

【0054】

本発明の製造方法によって得られるアルミニウムオキシカーバイド組成物において、化学成分を分析した際に測定されるCには、 Al_4O_4C 、 Al_2O_3 、 Al_4C_3 、及び遊離炭素のC成分が考えられる。このうち遊離炭素のC成分は、実際にはほとんど検出されない。その理由は、遊離炭素のC成分は反応して製造中に Al_4O_4C 、 Al_2O_3 、又は Al_4C_3 に変化するためと考えられる。

【 0 0 5 5 】

一方、 Al_2O_3C 、 Al あるいは Al_4C_3 は、それぞれの含有率が1質量%以下ではX線解析で検出されにくい。また、 Al と Al_4C_3 には消化性がある。そこでアルミニウムオキシカーバイド組成物において、 Al 及び Al_4C_3 がX線解析で検出されず、しかも消化試験を行い、検出粉化率が3質量%以下のものは、 Al と Al_4C_3 は含有されていないと見なす。そして、 Al_4O_4C は、化学分析値ではCが5.56質量%、 Al_2O_3 が94.4質量%と測定される。したがって、このCが5.56質量%の場合に Al_4O_4C を100質量%含有すると仮定して、アルミニウムオキシカーバイド組成物のC成分分析値から Al_4O_4C の含有率を算出する。また、 Al_4O_4C 及び実質的に Al_2O_3 成分でもあるコランダム含有量については、X線回折法の内部標準法によっても定量化することができる。

10

【実施例】

【 0 0 5 6 】

アーク炉に投入する前の配合物の事前混合が Al_4O_4C の収率(含有率)に与える影響を調査した結果を表1に示す。

【 0 0 5 7 】

表1に示す割合で仮焼アルミナと鱗状黒鉛とを合計10kgになるように秤量し、それぞれの秤量物を表1の方法で混合し、アーク炉に混合物を入れて約2000℃で熔融し、アルミニウムオキシカーバイド組成物を製造した。冷却後に塊状のアルミニウムオキシカーバイド組成物から測定サンプルを切り出し、あるいは粉碎し物理的特性及び化学特性を測定した。

20

【 0 0 5 8 】

なお、以下の実施例及び比較例で使用した原料の純度は、仮焼アルミナは Al_2O_3 が99.9質量%、電融アルミナは Al_2O_3 が99質量%以上、人造黒鉛はCが99質量%以上、鱗状黒鉛はCが99質量%以上、ピッチはCが99質量%以上、カーボンブラックはCが99.9質量%、及び土壌黒鉛はCが95質量%であった。

【 0 0 5 9 】

また、混合された配合物の均一性の評価として、配合物のC成分のばらつきを調査した。C成分のばらつきとは、上述のとおり配合物から3回サンプリングし、サンプリングした配合物のC成分を分析し、C成分の目標設定値に対して最も差の大きな分析値と目標設定値との差の目標設定値に対する割合(%)のことである。すなわち、C成分のばらつき = (C成分の目標設定値 - C成分の目標設定値に対して最も差の大きな分析値) / C成分の目標設定値 × 100である。例えば、実施例1では、C成分の目標設定値14.99質量%に対し、配合物の分析結果によるC成分は、それぞれ、15.05質量%、15.04質量%、14.93質量%であったので、C成分のばらつき = (15.05 - 14.93) / 14.99 × 100 = 0.80%となる。

30

【 0 0 6 0 】

見掛け気孔率及び見掛け比重はJIS-R2205に準拠して測定した。化学成分は、JIS-R2212及びJIS-R2216に準拠して測定した。

【 0 0 6 1 】

40

鉍物相については、 Al_2O_3C 、 Al あるいは Al_4C_3 は、その含有率が1質量%以下ではX線解析で検出されにくいため化学成分分析値をもとに計算した。すなわち、化学成分分析におけるC成分が全て Al_4O_4C であるとみなしてC成分より Al_4O_4C 量を計算した。また Al_4O_4C 以外の部分はコランダムはとみなして計算した。例えばC成分が3質量%の場合、 Al_4O_4C は $3.0 \div 5.56 \times 100 = 54.0$ (質量%)、コランダムは $100 - 54.0 = 46.0$ (質量%)とした。

【 0 0 6 2 】

耐消化性は、学振法4によるマグネシアクリンカーの消化試験方法で、粉化率が3質量%以下のものを良好(○)と判断し、3質量%を超えるものを不良(×)とした。

【 0 0 6 3 】

50

また、アーク炉で熔融後の生成物について、X線回折法により含有鉱物相の同定を行い、いずれも Al_4O_4C 及び Al_2O_3 （コランダム）が主な鉱物相であった。 Al_4O_4C 及びコランダムの含有量については、X線回折法の内部標準法によって定量化した。

【0064】

実施例1～3は、Vコーンミキサーで所定時間混合したものであり、混合時間が長くなるほど炭素質原料とアルミナ質原料が均一に反応し、コランダムの割合が少なくなっていることが分かる。そして均一に混合された配合物ほど、見掛け比重が小さくかつC分が多いことが分かる。

【0065】

一方、比較例1は混合が不十分であり、 Al_4O_4C の収率（含有率）が低く、耐消化性が悪い。また、比較例2は混合を行わなかったものであり、 Al_4O_4C の収率（含有率）がさらに低く、 Al_4C_3 の生成が多いと推測され耐消化性も悪い。

【0066】

表2は、耐消化性及び Al_4O_4C の収率（含有率）に与える炭素質原料及びアルミナ質の粒度の影響を調査した結果を示す。炭素質原料とアルミナ質原料との混合は、表1の実施例1と同じ方法で行った。後述する表3及び4に示す例も同様である。

【0067】

実施例4～6は炭素質原料（鱗状黒鉛）の粒度が本発明の範囲内で異なる。炭素質原料（鱗状黒鉛）の粒度が細かいほど、 Al_4O_4C 含有率の高いアルミニウムオキシカーバイド組成物が得られている。これに対して比較例3～5は炭素質原料（人造黒鉛）の粒度が本発明の範囲外である。 Al_4O_4C の含有率が相対的に低くなり、 Al_4C_3 生成の弊害により耐消化性が不十分となった。また、炭素質原料の粒度が粗くなるほど、 Al_4O_4C の含有率が低下する傾向にあることがわかった。すなわち、炭素質原料の粒度が粗くなると、アルミナ質原料との接触面積が少なくなるため、反応性が低下するとともに、配合物中の炭素濃度にばらつきが発生し、その結果、炭素濃度が過剰な部分では Al_4C_3 が生成していると推定される。

【0068】

実施例6～8は、電融アルミナの粒度が本発明の範囲内で異なる。電融アルミナの粒度が細かいほど、 Al_4O_4C 含有率の高いアルミニウムオキシカーバイド組成物が得られている。これに対して比較例6～8は電融アルミナの粒度が本発明の範囲外である。 Al_4O_4C の含有率が相対的に低くなり、しかも耐消化性が不十分となった。また、電融アルミナの粒度が粗くなるほど、 Al_4O_4C の含有率が低下する傾向にあることがわかった。この結果から、炭素質原料の場合と同様に粒度が粗くなると、炭素質原料との接触面積が少なくなるため、配合物中のアルミナ濃度にばらつきが発生し、その結果アルミナが少なく炭素濃度が過剰な部分では Al_4C_3 が生成していると推定される。

【0069】

表3に示す実施例9～12は、炭素質原料とアルミナ質原料のモル比（ C/Al_2O_3 ）を変えたものである。いずれの実施例も Al_4O_4C の収率は高く、耐消化性に優れるが、耐火物としての適用を考えた場合、実施例10～12がより好ましい。比較例9は、モル比が0.4と低く、 Al_4O_4C の生成量が少ない。

【0070】

表4の実施例13～18は、炭素質原料及びアルミナ質原料として種々の原料を使用した例であるが、いずれの場合にも耐消化性に優れるものが得られた。なお、実施例15で使用したカーボンブラックは、最も微細な炭素質原料であるが、非常に微細なため熔融時に大気中の酸素により酸化され、 Al_2O_3 （コランダム）の生成量が多くなっている。

【0071】

また、表4の実施例7と実施例18は、粒度100メッシュの電融アルミナと粒度100メッシュの鱗状黒鉛とを、Vコーンミキサーで5分間混合したもの（実施例7）と、混合後に水系の有機溶剤を添加し、高速ミキサーで造粒したもの（実施例18）とを比較したものである。造粒することにより、より炭素質原料とアルミナ質原料の反応性が向上し

10

20

30

40

50

、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の収率が高くなっている。
【 0 0 7 2 】

【 表 1 】

原料	原料名		平均粒径	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
	粒度	平均粒径						
原料	仮焼アルミナ		50 μ m	85	85	85	85	85
	鱗状黒鉛	200メッシュ	60 μ m	15	15	15	15	15
	混合原料のモル比C/Al ₂ O ₃			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	混合方法			Vコーンミキサー で5分間混合	Vコーンミキサー で3分間混合	Vコーンミキサー で1分間混合	袋に入れて手で 1分間混合	未混合
アーク炉で溶融後の生成物	混合物のC成分のばらつき (%)			0.40	1.1	1.5	12	21
	耐火組成物の特性							
	見掛け比重			2.84	2.85	2.86	3.22	3.27
	見掛け気孔率 (%)			2.1	2.2	2.4	3.1	3.3
	化学成分 (質量%)			95.1	95.2	95.3	96.5	97.3
	C			4.9	4.8	4.7	3.5	2.7
	耐消化性			○	○	○	×	×
	鉍物相 (質量%)			88.2	86.4	84.6	63.0	48.6
	コランダム			11.8	13.6	15.4	37.0	51.4

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

原料	原料名	粒度	平均粒径	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	
電融アルミナ		5～3mm	3.3mm												
		3～1mm	1.7mm									85			
		1～0.5mm	0.6mm										85		
		0.5mm以下	350μm	85	85									85	
		100メッシュ以下	60μm				85		85	85					
		325メッシュ以下	15μm					85							
	人造黒鉛		8～3mm	4.5mm						15					
			3～1mm	1.2mm							15				
			2～1mm	0.7mm								15			
	鱗状黒鉛		50メッシュ以上	0.5mm	15										
			100メッシュ以上	0.2mm		15		15	15				15	15	15
			325メッシュ以下	3μm			15								
アーク炉で溶融後の生成物															
	見掛け比重			3.02	2.92	2.83	2.99	2.76	3.25	3.21	3.18	3.30	3.24	3.19	
	見掛け気孔率(%)			2.5	2.4	2.0	2.3	2.1	3.0	3.2	2.5	3.1	3.4	2.9	
	化学成分(質量%)			95.8	95.4	95.0	94.9	94.8	96.7	96.5	96.4	96.8	96.6	96.4	
	C			3.9	4.3	4.7	4.8	4.9	3.0	3.2	3.3	2.9	3.1	3.3	
	耐消化性			○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	
	鉍物相(質量%)			70.2	77.4	84.6	86.4	88.2	54.0	57.6	59.4	52.2	55.8	59.4	
コランダム			29.8	22.6	15.4	13.6	11.8	46.0	42.4	40.6	47.8	44.2	40.6		

【 表 3 】

原料	原料名	粒度	平均粒径		比較例9	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
アーク炉で溶融後の生成物	仮焼アルミナ			50 μ m	95	89.5	86	85	80
	鱗状黒鉛			100メッシュ以上	5	10.5	14	15	17
	モル比(C/Al ₂ O ₃)				0.4	1.0	1.4	1.5	1.8
	アーク炉で溶融後の生成物								
	見掛け比重				3.70	3.20	2.99	2.81	2.66
	見掛け気孔率(%)				3.9	3.5	3.1	2.3	1.9
	化学成分(質量%)	Al ₂ O ₃			98.9	96.5	95.5	94.9	94.3
		C			0.8	3.2	4.2	4.8	5.4
	耐消化性				○	○	○	○	○
	鉱物相(質量%)	Al ₄ O ₄ C			14.4	57.8	75.6	86.4	97.2
		コランダム			85.6	42.2	24.4	13.6	2.8

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

50

【 表 4 】

原料	原料名		粒度	平均粒径	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例7	実施例18
	仮焼アルミナ			50 μ m	85	85	85	85	85		
	電融アルミナ		100メッシュ以下	60 μ m						85	85
	鱗状黒鉛		100メッシュ以下	0.2mm	15					15	15
	ピッチ		100メッシュ以下	50 μ m		15					
	カーボンブラック		325メッシュ以下	0.5 μ m			15				
	人造黒鉛		200メッシュ以下	60 μ m				15			
	土壌黒鉛		325メッシュ以下	3 μ m					15		
アーク炉で溶融後の生成物											
	見掛け比重				2.85	2.93	3.16	2.81	2.88	2.99	2.93
	見掛け気孔率(%)				2.3	2.2	2.9	2.5	2.1	2.3	2.6
	化学成分(質量%)	Al ₂ O ₃			94.9	95.5	96.9	95	95.1	94.9	94.5
		C			4.8	4.2	2.8	4.7	4.6	4.8	5.2
	耐消化性				○	○	○	○	○	○	○
	鉱物相(質量%)		Al ₄ O ₄ C		86.4	75.6	50.4	84.6	82.8	86.4	93.6
			コランダム		13.6	24.4	49.6	15.4	17.2	13.6	6.4

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 吉富 丈記
福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社内
- (72)発明者 内田 良彦
福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社内

審査官 押見 幸雄

- (56)参考文献 特公昭57-061708(JP, B2)
特開昭56-009281(JP, A)
特開平09-295874(JP, A)
特開平09-295857(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|--------|------------|
| C 04 B | 35 / 6 5 7 |
| C 04 B | 35 / 6 5 3 |
| C 04 B | 35 / 5 2 |
| C 04 B | 35 / 1 0 3 |
| F 27 D | 1 / 0 0 |