

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 13 日(13.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/169170 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 38/00 (2006.01) C04B 35/195 (2006.01)
C04B 35/101 (2006.01) F27D 1/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003656
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 4 日(04.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-130170 2011 年 6 月 10 日(10.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日ノ丸窯業株式会社(HINOMARU YOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南 2 丁目 1 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷山 大輔 (TANIYAMA, Daisuke) [JP/JP]; 〒9260171 石川県七尾市石崎町ワ部 3 9 番地 日ノ丸窯業株式会社内 Ishikawa (JP). 長崎 安成(NAGASAKI, Yasunari) [JP/JP]; 〒9260171 石川県七尾市石崎町ワ部 3 9

番地 日ノ丸窯業株式会社内 Ishikawa (JP). 寺澤 晶(TERASAWA, Akira) [JP/JP]; 〒9260171 石川県七尾市石崎町ワ部 3 9 番地 日ノ丸窯業株式会社内 Ishikawa (JP).

(74) 代理人: 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Ai-chi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

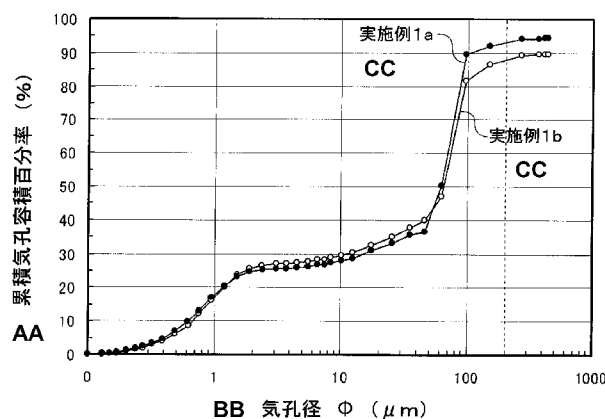
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: HEAT-INSULATING FIREBRICK

(54) 発明の名称: 耐火断熱レンガ

[図2]



AA CUMULATIVE AIR HOLE VOLUME PERCENTAGE (%)
BB AIR HOLE DIAMETER (μm)
CC EMBODIMENT

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a porous heat-insulating firebrick obtained by molding and drying a bubble-containing slurry obtained by foaming a slurry containing flame-resistant powder and water, wherein the firebrick has more excellent heat-insulating properties despite having the same composition and bubble fraction. A porous heat-insulating firebrick obtained by molding and drying a bubble-containing slurry obtained by foaming a slurry containing water and flame-resistant powder that is heat-insulating at temperatures 1000°C and higher comprises air holes, the bubble fraction being at least 60% and at least 80% of the volume, with respect to the total air hole volume within the heat-insulating firebrick, having an air hole diameter of at most 200 μm .

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/169170 A1



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

耐火性粉末と水とを含むスラリーを起泡させた気泡含有スラリーを成形乾燥した多孔質の耐火断熱レンガにおいて、組成及び気孔率が同一でありながらも、より断熱性に優れた耐火断熱レンガを提供することを目的とする。耐火温度 1 0 0 0 °C 以上の耐火性粉末と水とを含むスラリーを起泡させた気泡含有スラリーを成形乾燥した多孔質の耐火断熱レンガは、気孔率が 6 0 % 以上であると共に、耐火断熱レンガ内の全気孔容積のうち 8 0 % 以上の容積が気孔径 2 0 0 μm 以下の気孔よりなる。

明 細 書

発明の名称：耐火断熱レンガ

技術分野

[0001] 本発明は、耐火断熱レンガに関し、詳しくは、耐火性粉末と水とを含むスラリーを起泡させた気泡含有スラリーを成形乾燥することによって形成される多孔質の耐火断熱レンガに関する。

背景技術

[0002] 耐火断熱レンガ（セラミックス多孔体）は、耐火材料の内部に気孔を多く含有させることにより、耐火性を持ちながら断熱性も兼ね備えた多孔質の軽量耐火物である。耐火断熱レンガは、加熱面（例えば、炉内面）に単独で使用される場合と、他の耐火材と複合的に裏張りとして使用される場合がある。

[0003] 従来から、耐火材料の内部に気孔を含有させる種々の製造方法が確立されている。例えば、セラミックス粉末等の耐火性粉末と可燃物と水とを含むスラリーを成形乾燥した後、可燃物を焼失させて気孔を得る方法や、耐火性粉末と水とを含むスラリーに空気やガスを吹き込んだり、スラリーにガス発生物質を混合してスラリー内部でガスを発生させたりすることによって気孔を得る方法などが知られている。

[0004] また、もともと気孔率の高い原料、例えば、珪藻土やパーライト、バーミキュライトなどを主原料として、多孔質の耐火断熱レンガを製造することも行われている。この中でも珪藻土には微細な気孔が多数存在しているため、珪藻土を主原料とした耐火断熱レンガは、熱伝導率の低い優れた耐火断熱レンガとして広く普及している。しかし、珪藻土の耐熱温度は1000℃程度であるため、1000℃を超える高温域では使用できない。そこで、1000℃を超える高温域での使用に対応するために、耐熱性に優れた原料を主原料として、多孔質の耐火断熱レンガを製造する製造方法が実用化されている。

[0005] 特許文献1には、セラミックス粉末と水とを含むスラリーに気孔を含有させた多孔質成形体とその製造方法が開示されている。特許文献1に記載されている多孔質成形体は、セラミックス粉末と水とを含むスラリーを攪拌することによって起泡させ、攪拌を制御することによってスラリー内の気泡（気孔）の含有量や気孔径を調整した後、スラリーを乾燥して固化させることによって製造される。この多孔質成形体は、多孔質成形体内の気孔の径が1 mm以下で気孔率が60%以上であること、多孔質成形体内に気孔が略均質に分布していること、及び用途に応じて多孔質成形体に形状が付与されていることを特徴としている。

[0006] 特許文献1に記載されている多孔質成形体は、気孔径及び分布が制御された気孔を含む低密度かつ高品質な多孔質成形体であるため、軽量構造物、断熱材、防音材、防震材、フィルター、センサ、触媒担体、生体材などの多様な用途に好適に利用することが可能である。ただし、特許文献1に記載されている発明は、気孔内を流体が通過するフィルター等の用途に利用することを主な目的としてなされたものである。したがって、特許文献1には次のように記載されている。多孔質成形体内の気孔の径が1 mm以下で気孔率が60%以上であることの技術的意味は、流体の透過性、液体の吸収性、液体の貯蔵性、ガスの吸着性などの多孔質体の持つ特性をバランス良く兼ね備えていることである。気孔径を制御するとは、気孔径に起因する多孔質部材の特性（流体の透過係数、毛細管力、比表面積など）を任意に制御可能であることを意味する。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-290893号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 多孔質の耐火断熱レンガを製造する方法として、上述したスラリー中の可

燃物を焼失させて気孔を得る方法は、レンガ内部で可燃物が燃焼する時に発生する燃焼ガスと発熱による温度上昇によって内部亀裂などの欠陥が生じることがある。そして、スラリー中の可燃物の添加量が多いほどこの現象が起きやすくなることから、この方法では、高気孔率の断熱性に優れた耐火断熱レンガを製造することが難しい。また、気孔材である可燃物の粒径がそのまま気孔径となるため、微細な気孔を作るには微細な可燃物が必要となる。しかし、微細な可燃物として安価で適当な材料が存在していない。

[0009] また、上述したスラリーに空気やガスを吹き込んで気孔を含有させる方法は、多数検討されてきてはいるものの、微細な気泡を安定して保持することが難しいため、量産化に至る製造方法が確立されていない。

[0010] 特許文献 1 に記載されている多孔質成形体は、フィルター等の用途に利用することを主な目的としたものではあるものの、多孔質成形体内に気孔径 1 mm 以下の微細な気孔を安定して保持している。したがって、特許文献 1 に記載されている発明をさらに発展させることによって、耐火断熱レンガに適した気孔を有する多孔質成形体及びその製造方法を確立できる可能性がある。

[0011] 本発明は、上記した実情に鑑みてなされたものであり、耐火性粉末と水とを含むスラリーを起泡させた気泡含有スラリーを成形乾燥した多孔質の耐火断熱レンガにおいて、組成及び気孔率が同一でありながらも、より断熱性に優れた耐火断熱レンガを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 以下、上記課題を解決するのに適した各手段につき、必要に応じて作用効果等を付記しつつ説明する。

[0013] (1) 本発明に係る耐火断熱レンガは、耐熱温度 1000℃以上の耐火性粉末と水とを含むスラリーを起泡させた気泡含有スラリーを成形乾燥した多孔質の耐火断熱レンガであって、前記耐火断熱レンガの気孔率が 60%以上であると共に、該耐火断熱レンガ内の全気孔容積のうち 80%以上の容積が気孔径 200 μ m 以下の気孔よりなることを特徴とする。

[0014] ここで、「気孔径」とは、水銀圧入法により測定した気孔径である。また、「全気孔容積」とは、耐火断熱レンガに含まれている全ての気孔の合計容積である。真比重とかさ比重との関係から全気孔容積を算出することが可能である。

[0015] 組成及び気孔率が同一の耐火断熱レンガは、それぞれ同一のかさ比重となる。そして、発明者は、各耐火断熱レンガのかさ比重が同一であっても、それぞれの耐火断熱レンガに含まれている気孔の気孔径及びその分布が異なれば、それぞれの耐火断熱レンガの断熱性が異なるものになるという知見を得ている。ここで、発明者は、同一の気孔率においては、気孔径が小さいほど耐火断熱レンガの熱伝導率が小さくなるという考えに基づいて本発明をなすに至った。

[0016] 本発明の構成によると、耐火断熱レンガ内の全気孔容積のうち80%以上の容積が気孔径200 μ m以下の気孔よりなる。したがって、本発明の耐火断熱レンガは、気孔径200 μ m以下の微細な気孔を多く含有していることによって、組成及び気孔率が同一の耐火断熱レンガ同士と比較すると、より断熱性に優れている。

[0017] また、耐熱温度1000℃以上の耐火性粉末を主原料としていることによって、高温域まで使用できる耐火性を備えた耐火断熱レンガを得ることができる。

[0018] なお、本発明において、気泡含有スラリーを乾燥することによって、必要な所望強度が得られ、使用上の問題がなければ気泡含有スラリーを乾燥した後の焼成は省くことができる。

[0019] (2) 前記(1)で述べた本発明の耐火断熱レンガにおいて、好ましくは、前記耐火性粉末がアルミナ、ムライト、アンダルサイト、カイヤナイト、コーディエライト、スピネル、マグネシア及びジルコニアの群から選ばれた少なくとも一種を含む原料よりなる。

[0020] アルミナ、ムライト、アンダルサイト、カイヤナイト、コーディエライト、スピネル、マグネシア及びジルコニアは、1000℃を超える高温域で使

用されている耐火物の原料である。したがって、本発明の構成のように、これらの原料よりなる耐火性粉末を用いることによって、高温域まで使用できる耐火性を備えた耐火断熱レンガを得ることができる。

[0021] これらの原料は、いずれも原料自体の熱伝導率が大きいため、断熱性に優れた耐火断熱レンガを製造するためには、気孔率を十分に大きくして耐火断熱レンガの熱伝導率を小さくする必要がある。さらに、本発明のように、耐火断熱レンガ内に気孔径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細な気孔を多く含有させることによって、同一の気孔率において、より熱伝導率を小さくすることが可能となる。

[0022] (3) 前記(2)で述べた本発明の耐火断熱レンガにおいて、好ましくは、前記耐火性粉末として純度99%以上の高純度アルミナ粉末のみを用いると共に、前記耐火断熱レンガのかさ比重が1.2以下である。

[0023] 耐火性粉末として純度99%以上の高純度アルミナ粉末のみを用いた本発明の耐火断熱レンガは、従来のアルミナ中空粒をプレス成形して製造される耐火断熱レンガに比べて、かさ比重が半分になるまで気孔率を大きくすることが可能であり、軽量で低熱伝導率の特性が得られる。

[0024] アルミナは、機械的強度、耐熱性、電気的絶縁性、化学的安定性、耐薬品性などの様々な優れた特徴を有しており、かつ比較的安価であるため、最も多方面に使用されているセラミックスである。本発明の構成のように、アルミナ含有率99%以上の耐火断熱レンガは、耐火性及び断熱性に加えて、上記のアルミナの優れた特徴を有するものとなり、様々な使用環境への適用が期待できる。

[0025] (4) 前記(1)～(3)で述べた本発明の耐火断熱レンガにおいて、好ましくは、前記スラリーがアルミナセメント、水硬性アルミナ及び焼石膏のうちの少なくとも一つを含む。

[0026] 耐火性粉末と水とを含むスラリーにさらにアルミナセメント、水硬性アルミナ及び焼石膏のうちの少なくとも一つを含ませることによって、水和反応による強度が発現し、その結果、気泡含有スラリー内の微細な気泡の消滅を

防止すると共に、耐火断熱レンガの製造工程上必要となる成形体強度が得られる。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、耐火性粉末と水とを含むスラリーを起泡させた気泡含有スラリーを成形乾燥した多孔質の耐火断熱レンガにおいて、組成及び気孔率が同一でありながらも、より断熱性に優れた耐火断熱レンガを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]実施例1（1 a及び1 b）の気孔測定結果であって、気孔径分布曲線を示している。

[図2]実施例1（1 a及び1 b）の気孔測定結果であって、累積気孔容積分布曲線を示している。

[図3]実施例1、2、3、比較例1及び2の熱伝導率の温度変化を示している。

[図4]実施例4及び5の気孔測定結果であって、気孔径分布曲線を示している。

[図5]実施例4及び5の気孔測定結果であって、累積気孔容積分布曲線を示している。

[図6]実施例4、5及び比較例3の熱伝導率の温度変化を示している。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明の耐火断熱レンガは、耐熱温度1000℃以上の耐火性粉末と水とを含むスラリーを起泡させた気泡含有スラリーを成形乾燥したものであり、必要に応じてスラリーに助剤等が添加される。以下、本発明の実施形態について説明する。

[0030] 耐火断熱レンガの主原料である耐熱温度1000℃以上の耐火性粉末としては、例えば、アルミナ、ムライト、アンダルサイト、カイヤナイト、コーディエライト、スピネル、マグネシア、ジルコニア、チタニア、シリカ、カルシアなどの酸化物系無機材料及びそれらの混合物を原料として用いること

ができる。これらの原料のうち、アンダルサイト、カイヤナイトは高アルミナ質の天然鉱物であり、それ以外の原料は工業製品（セラミックス）である。これらの原料のうち、特に、アルミナ、ムライト、アンダルサイト、カイヤナイトが好適に使用される。しかし、主原料は、これらに制限されるものではなく、これらと同等ないし類似の原料であれば同様に使用することができる。

[0031] 上記スラリー内の粉体（粉末）の粒径、粒度分布、配合割合、及びスラリーに添加する助剤の種類、添加量などについては任意に設計することができる。また、必要に応じて、スラリーにアルミナセメント、水硬性アルミナあるいは焼石膏など、水と反応して硬化する物質を添加することができる。

[0032] スラリーに多量の気泡を導入し、気泡を維持したまま気泡含有スラリーを成形乾燥することで、多孔質の耐火断熱レンガが製造される。このような操作を行うために、スラリーには、起泡性と気泡安定性（気泡が崩壊・消失しない性質）を付与するための助剤が添加される。

[0033] 起泡成分を有する助剤としては、例えば、洗剤に用いられる界面活性剤のアルキル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウロイルサルコシンナトリウム、ラウロイルメチルアラニンナトリウムなどを用いることができる。他にもポリビニルアルコールなどの表面張力を下げる効果がある材料などを用いることができる。

[0034] 気泡安定成分を有する助剤を添加したスラリーは、微細な気泡の消失が抑えられ、スラリー内の気泡量を維持することができる。このような助剤として、例えば、セルロース系のカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースなどの増粘剤を用いることができる。

[0035] さらに、気泡安定性を向上させるために保水成分を有する助剤をスラリーに添加することができる。保水成分は、スラリー内の水を抱え込み、気泡の壁が弱くなるのを抑えるため、気泡安定性を向上させる効果がある。このような助剤として、例えば、グラニュー糖、ショ糖、果糖、ブドウ糖などの糖

類を用いることができる。

[0036] 以上の助剤を併用することにより、スラリーは、起泡性と気泡安定性を兼ね備えることが可能となる。さらに助剤として、気泡含有スラリーの粘性を調整するために水ガラスを添加したり、気泡含有スラリーの硬化を促進するために焼石膏を添加したりすることができる。

[0037] スラリーへの気泡の導入には攪拌機を用いるとよい。攪拌で起泡させる方法では、スラリー内に混入させた気泡を細かく切断することにより、細かい気泡を有するスラリーを得ることができる。攪拌の方法は、使用する攪拌機毎に最適な方法が異なるため実験等により最適な攪拌方法を決定するとよい。例えば、ホイッパーでスラリーを攪拌する場合には、次のように行う。まずは、容器から主原料が溢れないように低速で攪拌しながら助剤及び混連水を加えて適度な粘性があるスラリーをつくる。次に攪拌速度を徐々に上げながらスラリー内に外気を取り込み、せん断するように攪拌する。そして、気泡を切断して気泡を微細化しつつ、スラリーが所定の容積となるまでこれを継続する。そして、スラリーが所定の容積となった後に攪拌速度を低速に戻して、気孔径の大きい気泡をスラリー表面に浮上させて取り除く。

[0038] なお、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更を施すことが可能であることは云うまでもない。本発明の作用効果については、以下に述べる実施例に基づいて説明する。

実施例

[0039] 本発明の実施例として、気孔率が60%以上であると共に、全気孔容積のうち80%以上の容積が気孔径200 μ m以下の気孔よりなる耐火断熱レンガの試験体を試作して、その特性を評価した。実施例1～3は、耐火性粉末として純度99%以上の高純度アルミナ粉末を用いた実施例、実施例4及び5は、耐火性粉末として焼成によりムライトとなる粉末を用いた実施例である。なお、本発明における耐火断熱レンガの配合は、以下の実施例により限定されるものではない。

[0040] (実施例 1)

実施例 1 の試験体の配合は表 1 に示すとおりである。実施例 1 の試験体の主原料である耐火性粉末は、セラミックス粉末である純度 99% 以上の 4 種類の高純度アルミナ粉末 (Al_2O_3) よりなる。助剤としては、起泡成分としてポリビニルアルコール (PVA) 及びポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム (AES)、気泡安定成分としてメチルセルロース (MC)、保水成分としてグラニュー糖、粘性調整成分として水ガラスを用いている。実施例 1 として同一配合及び同一製造方法の 2 つの試験体 (実施例 1 a 及び 1 b) を製造した。

[0041] [表 1]

【実施例 1】 (実施例 1 a 及び 1 b)		配合割合 (重量部)
主原料	アルミナ(1)	45
	アルミナ(2)	10
	アルミナ(3)	25
	アルミナ(4)	20
助 剤	PVA (鹸化度 98~99mol%, 粘度 25~30mPa・s) 10%水溶液	1.0
	MC (メトキシシル基=27.9%, ヒドロキシプロポリシル基 =6.2%, 粘度 14900mPa・s)	0.3
	グラニュー糖	3.0
	水ガラス (珪酸ソーダ) 3 号	0.06
	界面活性剤 (AES)	0.06
混練水		45
備 考		
アルミナ(1): Al_2O_3 =99.6%、平均粒径=4 μm		
アルミナ(2): Al_2O_3 =99.3%、1 μm 通過 89%		
アルミナ(3): Al_2O_3 =99.6%、平均粒径=1 μm		
アルミナ(4): Al_2O_3 =99.7%、中心粒径=15 μm		

[0042] 実施例 1 における耐火断熱レンガの試験体の製造手順は以下のとおりである。

〔手順 1〕 MC 及びグラニュー糖を 75℃ の熱湯を用いて十分に攪拌し、溶解させる。

これに水を加えて冷却したものに、PVA と AES を添加し、混合する。

〔手順 2〕 予め計量しておいた主原料に、〔手順 1〕 で混合したものを加

え、

水ガラスを添加した後、

ホイッパー（容量60L、モーター容量2.2kW）を用いて

、

スラリーを攪拌する。

1速（98rpm）で1分30秒攪拌。

その後、2速（187rpm）で1分30秒攪拌。

その後、4速（333rpm）で2分攪拌して、スラリーを起

泡させる。

〔手順3〕スラリーを十分に攪拌して、所定の容量まで泡立たせた後、

1速で1分30秒攪拌し、気孔径の大きい気泡を取り除き、

スラリーを均一で滑らかな状態にする。

〔手順4〕このスラリーを所定の枠に鋳込む。

〔手順5〕このスラリーを20℃以上に保持した設備で12時間以上養生する。

〔手順6〕枠内で養生した成形体を脱型した後、25～35℃で24時間

、

45℃で96時間乾燥する。

〔手順7〕乾燥終了後の成形体を1400℃で焼成する。

[0043] （実施例2）

実施例2の試験体は、実施例1の試験体と同一の配合で、実施例1よりも気孔率が小さい（かさ比重が大きい）試験体の実施例である。実施例2の試験体の製造手順は、上記〔手順3〕の攪拌時間が実施例1よりも短い点を除けば実施例1と同様である。

[0044] （実施例3）

実施例3の試験体は、実施例1の試験体と同一の配合で、実施例1及び2よりも気孔率が小さい（かさ比重が大きい）試験体の実施例である。実施例3の試験体の製造手順は、上記〔手順3〕の攪拌時間が実施例1及び2より

も短い点を除けば実施例 1 と同様である。

[0045] (比較例 1)

比較例 1 の試験体は、実施例 1 の試験体と同一の主原料を使用している。比較例 1 においては、実施例 1 の助剤を添加することなく、加水のみで耐火断熱レンガの試験体を成形しており、比較例 1 の耐火断熱レンガの試験体の気孔率は 54.7% である。

[0046] (比較例 2)

比較例 2 の試験体は、実施例 1 の試験体と同一の主原料を使用している。比較例 2 においては、実施例 1 の助剤を添加する代わりに、粒径 1~2 mm の発泡ポリスチレンビーズ (EPS) を添加することによって耐火断熱レンガの試験体の内部に気孔を含有させている。

[0047] <品質及び特性>

このようにして製造された実施例 1~3 及び比較例 1~2 の耐火断熱レンガの試験体の品質及び特性は、表 2 に示すとおりである。表 2 において、かさ比重は、並型サイズ (230×114×65 mm) の試験体から求めた。気孔率は、試験体の全容積に対する気孔容積の比率 (%) であり、真比重とかさ比重との関係から、 $\text{気孔率} = (1 - \text{かさ比重} / \text{真比重}) \times 100$ という算出式により求めた。気孔径の測定は、水銀圧入法 (JIS R1655) によって行った。その他の各試験については、次のとおり JIS 規格で定められた耐火断熱レンガの試験方法に準じて行った。圧縮強さ (JIS R2615)、再加熱収縮率 (JIS R2613)、熱伝導率 (JIS R2616 熱線法)、熱間線膨張率 (JIS R2617)。なお、表 2 において、試験を実施していない項目については空白としている。

[0048] 表 2 に示すように、実施例 1 a、1 b、2、3、比較例 1 及び 2 の各試験体のかさ比重は、順に 0.69、0.73、0.77、1.00、1.79、0.92 であった。また、実施例 1 a、1 b、2、3、比較例 1 及び 2 の各試験体の気孔率は、順に 82.5%、81.5%、80.5%、74.7%、54.7%、76.7% であった。

[0049] [表2]

		実施例 1		実施例 2
		実施例 1 a	実施例 1 b	
かさ比重		0. 6 9	0. 7 3	0. 7 7
気孔率 (%)		8 2. 5	8 1. 5	8 0. 5
圧縮強さ (MP a)		2. 6	2. 1	
再加熱収縮率 (%) at1400℃		0. 5		
熱伝導率 (W/m・K)	at 200℃	0. 4 4		0. 6 4
	at 350℃	0. 3 2		0. 5 0
	at 600℃	0. 3 0		0. 4 2
	at 800℃	0. 2 9		0. 4 0
	at1000℃	0. 2 9		0. 4 0
熱間線膨張率 (%) at1000℃		0. 8		
平均気孔径 (μm) 水銀圧入法		2. 2	2. 2	
		実施例 3	比較例 1	比較例 2
かさ比重		1. 0 0	1. 7 9	0. 9 2
気孔率 (%)		7 4. 7	5 4. 7	7 6. 7
圧縮強さ (MP a)				
再加熱収縮率 (%) at1400℃				
熱伝導率 (W/m・K)	at 200℃	0. 8 4	2. 2 0	0. 9 1
	at 350℃	0. 6 3	2. 0 1	0. 7 2
	at 600℃	0. 5 3	1. 6 1	0. 6 1
	at 800℃	0. 5 0	1. 4 3	0. 5 7
	at1000℃	0. 4 7	1. 2 5	0. 5 6
熱間線膨張率 (%) at1000℃				
平均気孔径 (μm) 水銀圧入法				

[0050] <気孔径分布>

実施例 1 a 及び 1 b の試験体の気孔測定結果を図 1 及び 2 に示す。図 1 は、横軸を気孔径 ϕ (μm)、縦軸を気孔容積 (mL/g) とした気孔径分布曲線を示している。ここで、水銀圧入法によって測定できる気孔の大きさは、気孔径 $400 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度以下であるため、図 1 に示す気孔径分布曲線には、気孔径 $400 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度を超える気孔の測定値が含まれていない。図 1 に示すように、実施例 1 a 及び 1 b の試験体のピーク気孔径は $100 \mu\text{m}$ 程度であり、気孔径 $1 \mu\text{m}$ 付近にも小さなピークがある。

[0051] 図 2 は、横軸を気孔径 ϕ (μm)、縦軸を累積気孔容積百分率 (%) とした累積気孔容積分布曲線を示している。累積気孔容積分布曲線は、ある気孔径 ϕ 以下の気孔が全気孔容積の何%に相当する量含有しているかを表す曲線である。ここで、全気孔容積は、気孔率から算出することができる。上述し

たように、水銀圧入法によって測定できる気孔の大きさは、気孔径400～500 μ m程度以下であるため、水銀圧入法によって測定した気孔の合計容積は、試験体の全気孔容積よりも小さい。よって、累積気孔容積分布曲線の終点は100%まで到達しておらず、100%からこの終点の累積気孔容積百分率を引いた値が気孔径400～500 μ m程度を超える気孔の含有率となっている。

[0052] 図2に示すように、実施例1a及び1bの試験体には、気孔径400～500 μ m程度を超える気孔が全気孔容積の5～10%程度含まれている。また、図2に破線の補助線で示しているように、実施例1a及び1bのいずれにおいても、全気孔容積のうち80%以上の容積が気孔径200 μ m以下の気孔よりなる多孔質の耐火断熱レンガを試作することができた。また、実施例1a及び1bのいずれにおいても、全気孔容積のうち80%以上の容積が気孔径100 μ m以下の微細な気孔よりなる多孔質の耐火断熱レンガを試作することができた。試験体の均質性を考えれば、試験体に大きな気孔径の気孔が含まれていないことが望ましく、気孔径500 μ mを超える気孔を全気孔容積の10%以下にすることが望ましい。

[0053] <熱伝導率>

図3に実施例1(1a)、2、3、比較例1及び2の試験体の熱伝導率の温度変化を示す。かさ比重が大きい比較例1の試験体は熱伝導率が大きく、温度の上昇に伴って熱伝導率が徐々に小さくなる傾向がある。比較例2の試験体は、比較例1の試験体に気孔径1～2mmの気孔を含有させたものであり、比較例1の試験体に比べて熱伝導率が小さくなっている。実施例1(1a)、2、3の試験体は、この順に熱伝導率が小さい。各実施例の中で、かさ比重が最も小さく、気孔率が最も大きい実施例1(1a)の試験体が最も断熱性に優れている。いずれの実施例及び比較例においても、温度の上昇に伴って熱伝導率が徐々に小さくなるというアルミナ特有の特徴を有している。

[0054] 一般に、熱伝導率は、かさ比重が小さいほど(気孔率が大きいほど)小さ

くなると考えることができる。ところが、図3に示すように、比較例2の試験体（かさ比重0.92、気孔率76.7%）の熱伝導率は、実施例3の試験体（かさ比重1.00、気孔率74.7%）の熱伝導率よりも大きい。すなわち、実施例3の試験体は、比較例2の試験体よりもかさ比重が大きく、気孔率が小さいにもかかわらず、比較例2の試験体よりも断熱性に優れている。

[0055] この結果から、気孔径を小さくすることは、耐火断熱レンガの断熱性の向上に有効であることがわかる。よって、本実施例の耐火断熱レンガのように、気孔径200 μ m以下の微細な気孔を多く含有させることによって、組成及び気孔率が同一の耐火断熱レンガ同士で比較して、より断熱性に優れた耐火断熱レンガとすることができる。

[0056] （実施例4）

実施例4の試験体の配合は表3に示すとおりである。実施例4の試験体の主原料である耐火性粉末は、セラミックス粉末である純度99%以上の2種類の高純度アルミナ粉末（ Al_2O_3 ）と、高アルミナ質の天然鉱物であるアンダルサイト（ Al_2SiO_5 ）及びカイヤナイト（ Al_2SiO_5 ）と、少量のアルミナセメントとよりなる。これらの耐火性粉末を焼成するとムライト（ $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ）が生成される。助剤としては、起泡成分としてポリビニルアルコール（PVA）及びポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム（AES）、気泡安定成分としてメチルセルロース（MC）、粘性調整成分として水ガラス、硬化促進成分として焼石膏を用いている。実施例4の試験体の製造手順は、実施例1と同様であるが、起泡装置として、上記[手順2]のホイッパー（容量60L）の代わりに小型ミキサー（容量7L）を使用している。

[0057] （実施例5）

実施例5の試験体は、実施例4の試験体と同一の配合で、実施例4の試験体よりも気孔径が大きい実施例である。実施例5の試験体の製造手順は、実施例1と同様である。

[0058] [表3]

【実施例 4、5】		配合割合 (重量部)
主原料	アルミナ(1)	1 3
	アルミナ(2)	1 3
	アンダルサイト	4 0
	カイヤナイト	3 0
	アルミナセメント	4
助 剤	P V A (鹼化度 98~99mol%、粘度 25~30mPa・s) 10%水溶液	0. 6
	M C (メトキシシル基=27.9%, ヒドロキシプロポリシル基 =6.2%、粘度 14900mPa・s)	0. 5
	焼石膏	1. 4
	水ガラス (珪酸ソーダ) 3 号	0. 0 8
	界面活性剤 (A E S)	0. 0 7
混練水		5 5
備 考		
アルミナ(1) : $Al_2O_3=99.6\%$ 、平均粒径= $4\mu m$		
アルミナ(2) : $Al_2O_3=99.3\%$ 、 $1\mu m$ 通過 89%		
アンダルサイト : $Al_2O_3=60.8\%$ 、 $SiO_2=38.1\%$ 、200Mesh($75\mu m$)		
カイヤナイト : $Al_2O_3=57.5\%$ 、 $SiO_2=40.3\%$ 、325Mesh($45\mu m$)		
アルミナセメント : $Al_2O_3=80\%$ 、 $CaO=19\%$ 、325Mesh($45\mu m$)		

[0059] (比較例 3)

比較例 3 の試験体は、実施例 4 及び 5 の試験体と同一の主原料を使用している。比較例 3 の試験体においては、実施例 4 及び 5 の試験体に用いられている助剤を添加する代わりに、比較例 2 の試験体と同様に、粒径 1 ~ 2 mm の発泡ポリスチレンビーズ (EPS) を添加することによって耐火断熱レンガの内部に気孔を含有させている。

[0060] <品質及び特性>

このようにして製造された実施例 4、5 及び比較例 3 の耐火断熱レンガの品質及び特性は、表 4 に示すとおりである。表 4 に示すように、実施例 4 及び 5 は、同一の配合及び同一の製造手順で製造されているものの、両試験体のかさ比重、気孔率及び平均気孔径に差が生じている。また、比較例 3 のかさ比重及び気孔率は、実施例 5 と同程度となっている。

[0061]

[表4]

		実施例 4	実施例 5	比較例 3
かさ比重		0.56	0.52	0.51
気孔率 (%)		82.8	84.0	84.3
圧縮強さ (MPa)		1.6	1.2	2.1
再加熱収縮率 (%) at1500℃		0.0	0.2	0.2
熱伝導率 (W/m・K)	at 200℃	0.20	0.19	0.22
	at 350℃	0.20	0.19	0.22
	at 600℃	0.23	0.20	0.26
	at 800℃	0.24	0.23	0.30
	at1000℃	0.26	0.26	0.36
熱間線膨張率 (%) at1000℃		0.5		
平均気孔径 (μm) 水銀圧入法		10.9	20.5	

[0062] <気孔径分布>

実施例 4 及び 5 の試験体の気孔測定結果を図 4 及び 5 に示す。図 4 の気孔径分布曲線に示すように、実施例 4 の試験体のピーク気孔径は 20 μm 程度であり、実施例 5 の試験体のピーク気孔径は 100 μm 程度であることから、同一の配合及び同一の製造手順で製造された耐火断熱レンガであっても、起泡装置の違いによって気孔径分布にはある程度の差が生じることがわかる。

[0063] 図 5 の累積気孔容積分布曲線に示すように、実施例 4 及び 5 の試験体には、実施例 1 の試験体と同様に、気孔径 400 ~ 500 μm 程度を超える気孔が全気孔容積の 5 ~ 10 % 程度含まれている。また、図 5 に破線の補助線で示しているように、実施例 4 及び 5 のいずれにおいても、実施例 1 と同様に、全気孔容積のうち 80 % 以上の容積が気孔径 200 μm 以下の気孔よりなる多孔質の耐火断熱レンガを試作することができた。また、実施例 4 及び 5 のいずれにおいても、実施例 1 と同様に、全気孔容積のうち 80 % 以上の容積が気孔径 100 μm 以下の微細な気孔よりなる多孔質の耐火断熱レンガを試作することができた。

[0064] <熱伝導率>

図 6 に実施例 4、5 及び比較例 3 の試験体の熱伝導率の温度変化を示す。図 6 に示すように、気孔径 200 μm 以下の微細な気孔を多く含有させた実施例 4 及び 5 のムライト質の耐火断熱レンガは、温度によらず熱伝導率が小

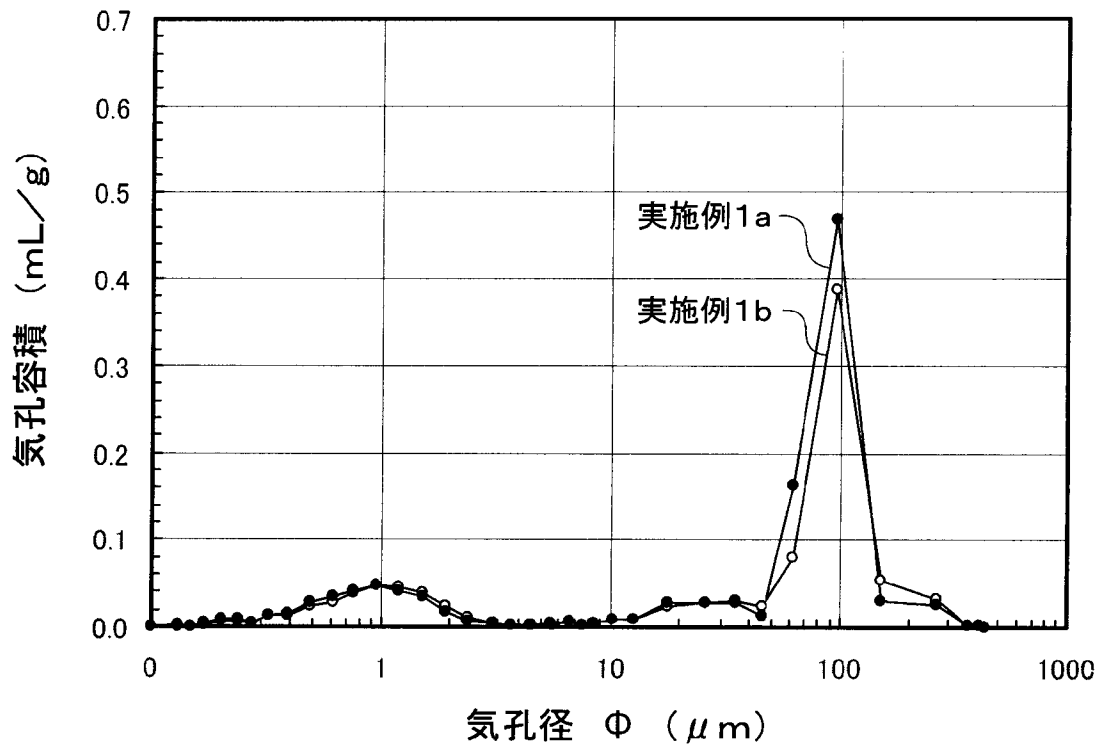
さい値となっており、また、温度の上昇に伴う熱伝導率の増加が僅かとなっている。すなわち、実施例4及び5のムライト質の耐火断熱レンガと、気孔径1～2 mmの気孔を含有させた比較例3のムライト質の耐火断熱レンガとは、高温になるほど両者の熱伝導率の差が大きくなる。よって、実施例4及び5のムライト質の耐火断熱レンガは、高温用の耐火断熱レンガとして理想的な熱伝導率を有してり、実際の使用温度域である高温での断熱性に優れている。

[0065] このように、ムライト質の耐火断熱レンガにおいても、気孔径200 μm 以下の微細な気孔を多く含有させることによって、組成及び気孔率が同一の耐火断熱レンガ同士で比較して、より断熱性に優れた耐火断熱レンガとすることができる。

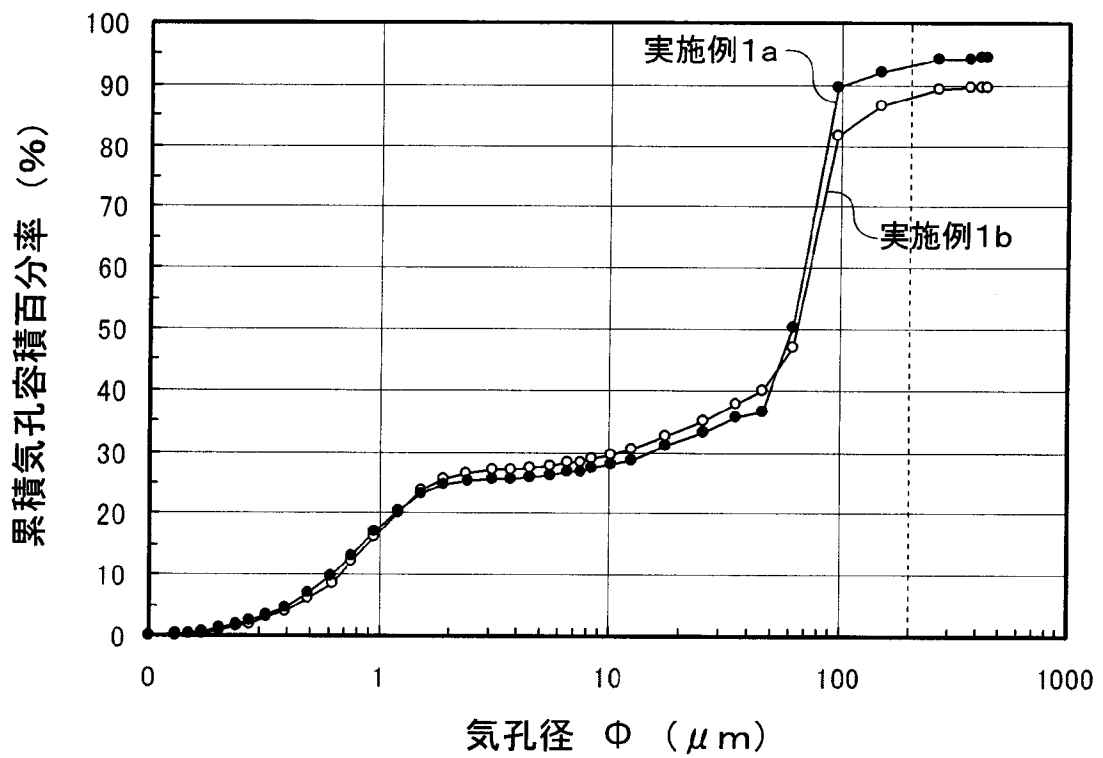
請求の範囲

- [請求項1] 耐熱温度 1 0 0 0℃以上の耐火性粉末と水とを含むスラリーを起泡させた気泡含有スラリーを成形乾燥した多孔質の耐火断熱レンガであって、
- 前記耐火断熱レンガの気孔率が6 0 %以上であると共に、該耐火断熱レンガ内の全気孔容積のうち8 0 %以上の容積が気孔径 2 0 0 μ m 以下の気孔よりなることを特徴とする耐火断熱レンガ。
- [請求項2] 前記耐火性粉末がアルミナ、ムライト、アンダルサイト、カイヤナイト、コーディエライト、スピネル、マグネシア及びジルコニアの群から選ばれた少なくとも一種を含む原料よりなる請求項 1 に記載の耐火断熱レンガ。
- [請求項3] 前記耐火性粉末として純度 9 9 %以上の高純度アルミナ粉末のみを用いると共に、前記耐火断熱レンガのかさ比重が1 . 2 以下である請求項 2 に記載の耐火断熱レンガ。
- [請求項4] 前記スラリーがアルミナセメント、水硬性アルミナ及び焼石膏のうちの少なくとも一つを含む請求項 1 ～3 のうちのいずれか一つに記載の耐火断熱レンガ。

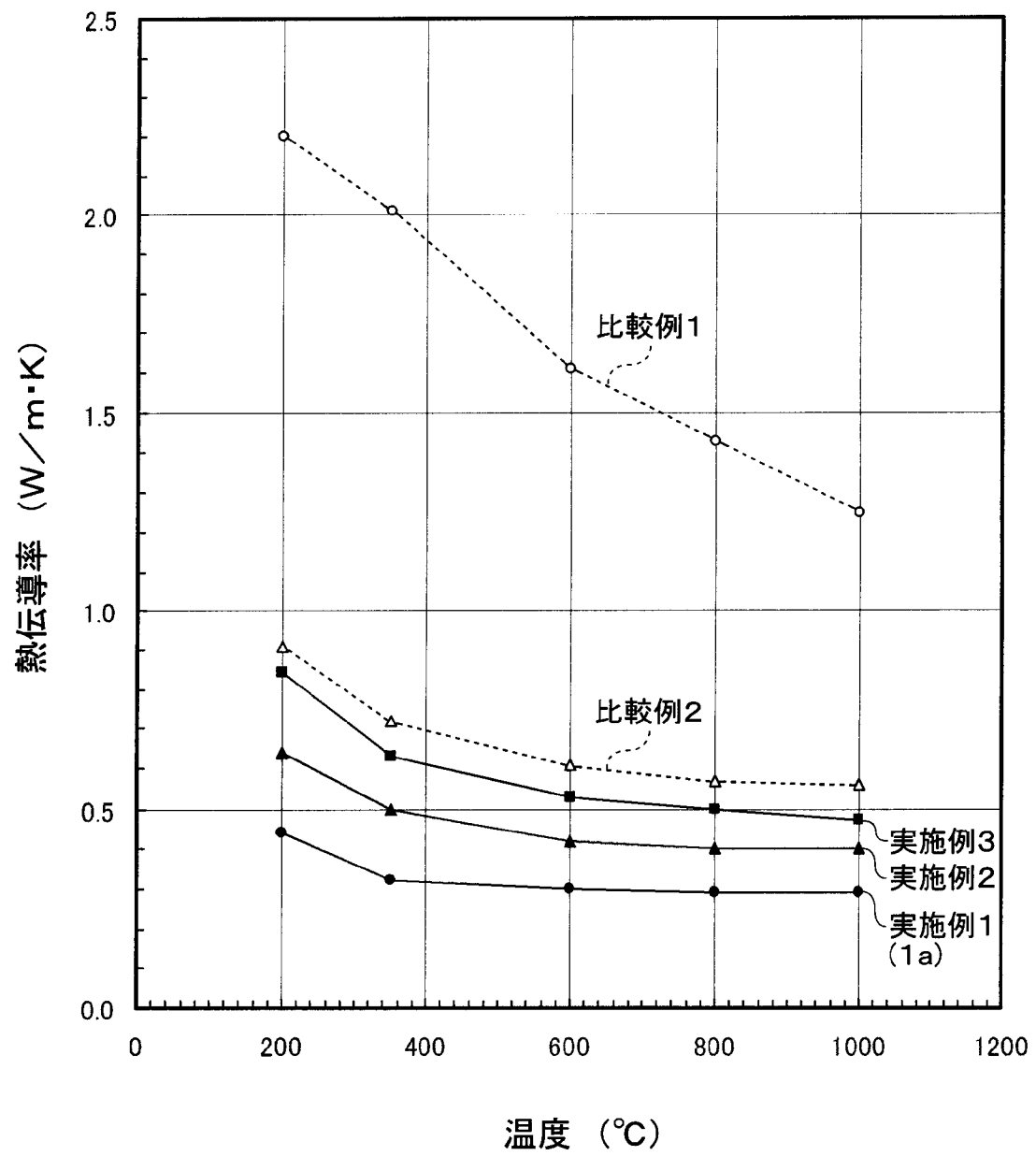
[図1]



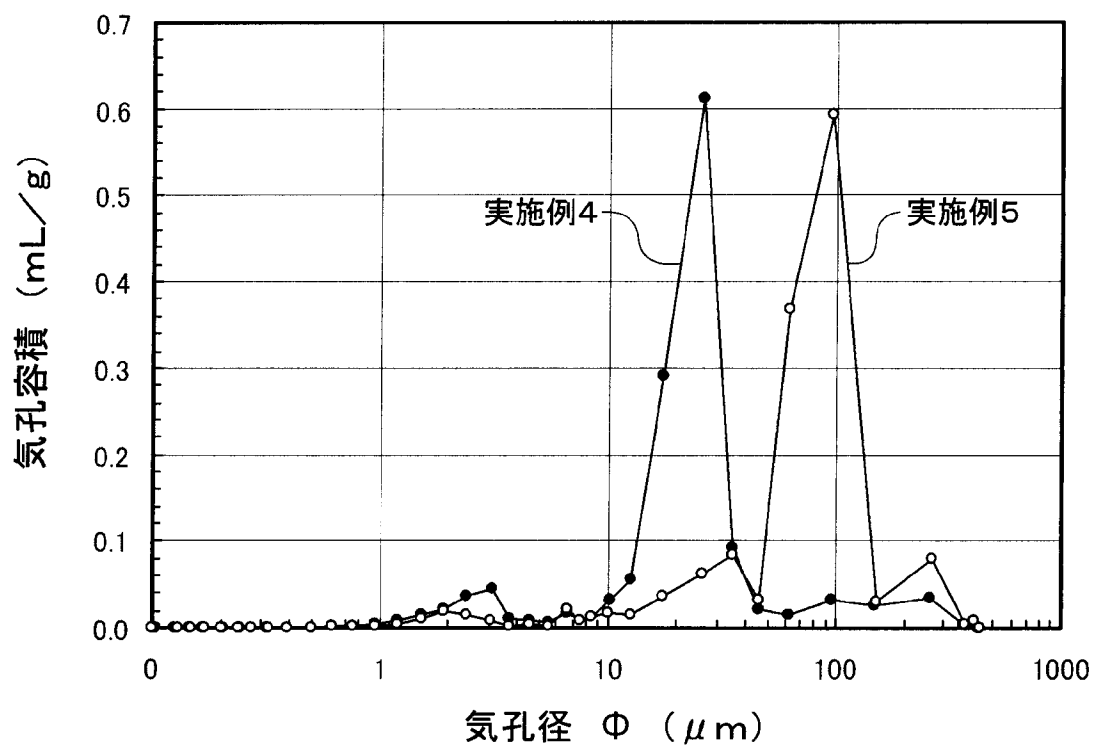
[図2]



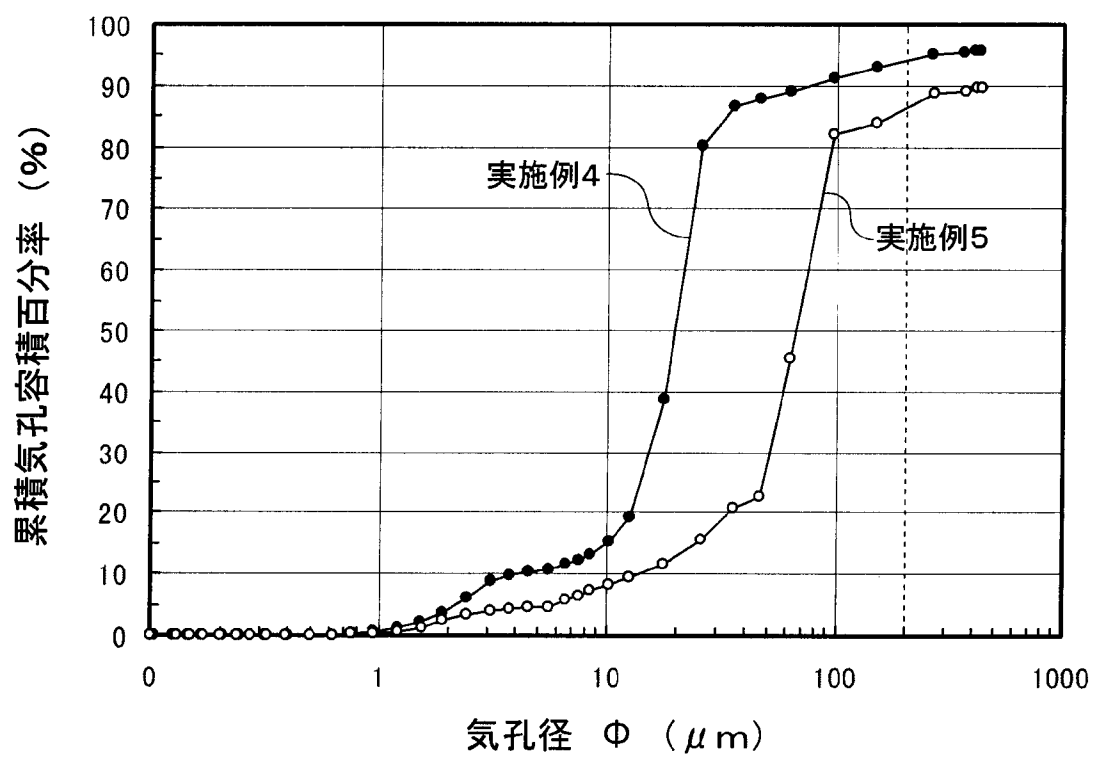
[図3]



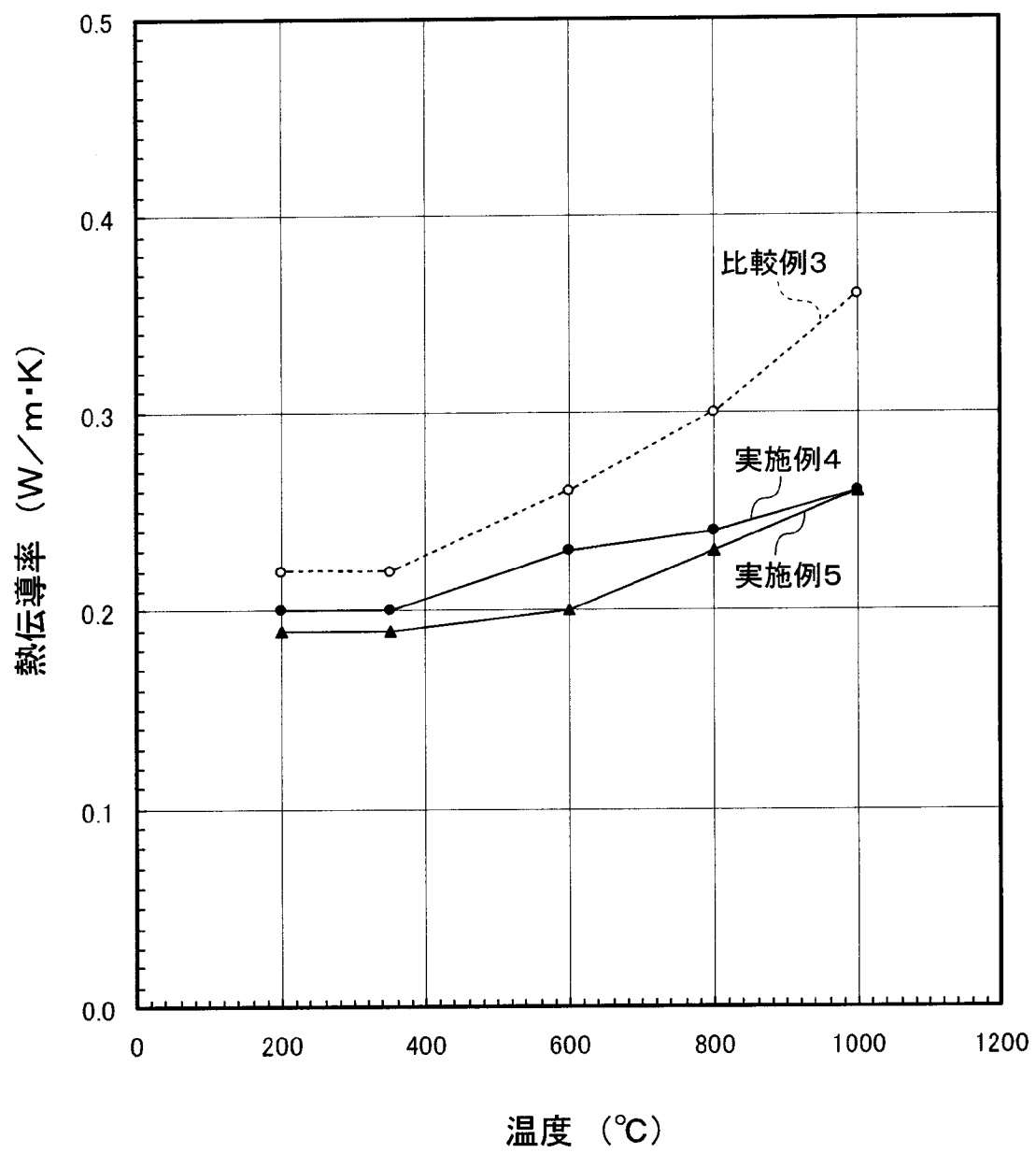
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B38/00(2006.01)i, C04B35/101(2006.01)i, C04B35/195(2006.01)i, F27D1/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B38/00, C04B35/101, C04B35/195, F27D1/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Taikabutsu Techo (edition of the year 1981), The Technical Association of Refractories, Japan, 31 October 1982 (31.10.1982), pages 57 to 59	1-4
Y	JP 2007-290893 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; paragraphs [0074], [0084] (Family: none)	1-4
Y	JP 2010-168272 A (Taiko Refractories Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims; paragraph [0037] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 August, 2012 (17.08.12)Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003656

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	edited by The Ceramic Society of Japan, Ceramic Kogaku Guide Book, 10 April 1989 (10.04.1989), pages 1734 to 1742	3, 4
A	Atarashii Yoro to sono Taikabutsu, The Technical Association of Refractories, Japan, 01 February 1973 (01.02.1973), pages 89 to 90	1-4
A	JP 2010-235414 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims; paragraphs [0008], [0083] (Family: none)	1-4
A	JP 9-157066 A (Mitsubishi Materials Corp.), 17 June 1997 (17.06.1997), claims; paragraph [0026] (Family: none)	1-4
A	JP 2003-112256 A (Zeon North Kabushiki Kaisha), 15 April 2003 (15.04.2003), claims; paragraphs [0005], [0015] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B38/00(2006.01)i, C04B35/101(2006.01)i, C04B35/195(2006.01)i, F27D1/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B38/00, C04B35/101, C04B35/195, F27D1/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	耐火物手帳 (1 9 8 1 年版), 耐火物技術協会, 1982. 10. 31, P. 5 7 - 5 9	1-4
Y	JP 2007-290893 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007. 11. 08, 特許請求の範囲, 【0 0 7 4】, 【0 0 8 4】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2010-168272 A (大光炉材株式会社) 2010. 08. 05, 特許請求の範囲, 【0 0 3 7】 (ファミリーなし)	1-4
Y	社団法人日本セラミックス協会編, セラミック工学ガイドブック, 1989. 04. 10, P. 1 7 3 4 - 1 7 4 2	3, 4
A	新しい窯炉とその耐火物, 耐火物技術協会, 1973. 02. 01, P. 8 9	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4 T

9 2 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	－ 9 0	
A	JP 2010-235414 A (住友大阪セメント株式会社) 2010.10.21, 特許請求の範囲, 【0008】, 【0083】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 9-157066 A (三菱マテリアル株式会社) 1997.06.17, 特許請求の範囲, 【0026】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2003-112256 A (ゼオンノース株式会社) 2003.04.15, 特許請求の範囲, 【0005】, 【0015】 (ファミリーなし)	1-4