

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102336575 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 03

(21) 申请号 201110168435. 3

CN 101219906 A, 2008. 07. 16,

(22) 申请日 2011. 06. 17

审查员 白姝琼

(30) 优先权数据

2010-138633 2010. 06. 17 JP

2011-086299 2011. 04. 08 JP

2011-132008 2011. 06. 14 JP

2011-133950 2011. 06. 16 JP

(73) 专利权人 旭硝子陶瓷株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 加藤田一平

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所（普通合伙） 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C04B 35/66(2006. 01)

C04B 38/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1109678, 1995. 10. 04,

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

绝热浇注料用粉末组合物和使用其的绝热浇注料

(57) 摘要

本发明提供一种具有高于以往的耐热性、具有优异的绝热性、且轻质的低导热性的绝热浇注料用粉末组合物和使用其的绝热浇注料。一种绝热浇注料用粉末组合物，其为包含氧化铝-氧化锆质空心颗粒和高铝水泥的绝热浇注料用粉末组合物，其中，氧化铝-氧化锆质空心颗粒含有67～99质量%的范围的Al₂O₃、1～33质量%的范围的ZrO₂，且它们的总量为96质量%以上。

1. 一种绝热浇注料用粉末组合物，其特征在于，其为含有由氧化铝-氧化锆质空心颗粒形成的骨料和高铝水泥作为必要成分的绝热浇注料用粉末组合物，

所述绝热浇注料干燥后的松装密度为0.6~1.5，

所述绝热浇注料的热导率在测定温度1000℃下为0.6W/m·K以下，

其中，所述氧化铝-氧化锆质空心颗粒含有67~99质量%的Al₂O₃、1~33质量%的ZrO₂，且Al₂O₃与ZrO₂的总量为96质量%以上。

2. 根据权利要求1所述的绝热浇注料用粉末组合物，以内含物计含有50~97质量%的范围的所述氧化铝-氧化锆质空心颗粒，以内含物计含有3~50质量%的范围的所述高铝水泥。

3. 根据权利要求2所述的绝热浇注料用粉末组合物，其特征在于，所述绝热浇注料用粉末组合物进而含有硅石超细粉末和氧化铝超细粉末。

4. 根据权利要求3所述的绝热浇注料用粉末组合物，其中，以内含物计含有75~90质量%的范围的所述氧化铝-氧化锆质空心颗粒，以内含物计含有3~12质量%的范围的所述高铝水泥，以内含物计含有1~13质量%的范围的所述硅石超细粉末，以内含物计含有0.5~6质量%的范围的所述氧化铝超细粉末。

5. 根据权利要求1~4中的任一项所述的绝热浇注料用粉末组合物，其中，其含有起泡剂。

6. 根据权利要求5所述的绝热浇注料用粉末组合物，其中，其含有增粘剂。

7. 根据权利要求6所述的绝热浇注料用粉末组合物，其中，以外加物计含有0.01~0.1质量%的范围的所述起泡剂，以外加物计含有0.01~0.5质量%的范围的增粘剂。

8. 一种绝热浇注料，其特征在于，其通过在权利要求1~7中的任一项所述的绝热浇注料用粉末组合物中添加水分并混炼施工而得到。

绝热浇注料用粉末组合物和使用其的绝热浇注料

技术领域

[0001] 本发明涉及适合作为加热炉等工业炉的炉衬绝热层的低导热性的绝热浇注料用粉末组合物和使用其的绝热浇注料。

背景技术

[0002] 通常加热炉等工业炉在最外侧的炉壳(casing)(也称为铁皮)的内侧衬砌不定形耐火材料。该不定形耐火材料的衬砌通常从与炉壳接近一侧起,按顺序制成绝热板、绝热浇注料、耐火浇注料的3层结构。

[0003] 其中,绝热浇注料在近年来被指出由地球变暖导致的环境恶化,从降低CO₂的排放量的必要性出发,为了节能化而期望提高其性能,尤其是在作业温度高的铁领域中,需要高耐热且高绝热性能的绝热浇注料。

[0004] 作为高耐热且高绝热性能的绝热浇注料,存在以陶瓷纤维作为主要原料的纤维浇注料,近年来,纤维系的耐热性骨料被指出有致癌性,此外,被认为对环境的负荷大,从健康方面和环境方面出发其使用量在法律上受到制约。这被认为在今后也有被强化的趋势。

[0005] 在这样的状况下,作为纤维系的耐火性骨料的替代物,已知有:使用了以CaO・6Al₂O₃作为主要成分的绝热性骨料的绝热浇注料(参照专利文献1);进而根据CaO・6Al₂O₃的粒度使其配含量、施工水量为特定的范围,从而制成在高强度的同时可维持高绝热的绝热浇注料(参照专利文献2)。

[0006] 此外,作为不含纤维的高耐热绝热浇注料还有含空心氧化铝的耐火材料(参照专利文献3),但热导率高,并不满足高绝热的需求。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2009-203090号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2002-179471号公报

[0011] 专利文献3:日本特公平3-39031号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 然而,专利文献1、2中记载的使用了以CaO・6Al₂O₃作为主要成分的绝热性骨料得到的绝热浇注料,其在轻质性方面未必充分。

[0014] 专利文献3中记载的含空心氧化铝的耐火材料在绝热性能的方面是不充分的。

[0015] 从以上可知,需求不使用陶瓷纤维、在1400℃以上具有耐热性的低导热性的绝热浇注料。

[0016] 于是,本发明的目的在于,提供不含有陶瓷纤维、在具有与以往同等程度的绝热性的同时大幅提高了耐热性的、轻质且低导热性的绝热浇注料用粉末组合物。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明的绝热浇注料用粉末组合物，其特征在于，其为包含氧化铝-氧化锆质空心颗粒和高铝水泥(alumina cement)的绝热浇注料用粉末组合物，其中，前述氧化铝-氧化锆质空心颗粒含有67~99质量%的Al₂O₃、1~33质量%的ZrO₂，且它们的总量为96质量%以上。

[0019] 此外，本发明的绝热浇注料是通过在上述本发明的绝热浇注料用粉末组合物中添加水分并混炼施工而得到的。

[0020] 发明的效果

[0021] 根据本发明的绝热浇注料用粉末组合物，通过使用氧化铝-氧化锆质空心颗粒这样的轻质且具有低热导率的新骨料、并将其他组成选择成高耐热性，从而可得到具有以往填料系的骨料所无法得到的高耐热性、绝热性也优异、且轻质的绝热浇注料。

[0022] 此外，基于本发明的绝热浇注料用粉末组合物的绝热浇注料，由于不含有陶瓷纤维，因而为对人体健康方面的影响、环境负荷小的绝热浇注料。

具体实施方式

[0023] 本发明的绝热浇注料用粉末组合物，其为耐热性和绝热性优异的浇注料用粉末组合物，其含有规定的骨料和粘合剂作为必要成分，不含有陶瓷纤维。另外，本说明书中，对于粉末组合物中所含成分量所使用的“内含物”是指：设全部粉末组合物(不含以外加物表示的成分)为100质量%时，100质量%当中的各成分比例。例如，以内含物计含有90质量%耐火轻质骨料是指：设包括该耐火轻质骨料的含量在内的全部粉末组合物(不含以外加物表示的成分)为100质量%，该100质量%中含有90质量%耐火轻质骨料。另一方面，“外加物”是指：设全部粉末组合物(不含以外加物表示的成分)为100质量%时，不含于该100质量%的成分的以全部耐火材料(不含以外加物表示的成分)为基准的比例。例如，以外加物计含有0.02质量%起泡剂是指：设不含该起泡剂的含量的全部粉末组合物(不含以外加物表示的成分)为100质量%，附加地含有0.02质量%起泡剂。

[0024] 作为本发明的绝热浇注料用粉末组合物的骨料，使用由氧化铝-氧化锆质空心颗粒形成的轻质耐火骨料。另外，本说明书中，骨料是指平均粒径大于20μm的颗粒，但高铝水泥颗粒和起泡剂除外。

[0025] 本发明中使用的轻质耐火骨料为如下的氧化铝-氧化锆质空心颗粒：作为其化学成分，以Al₂O₃成分和ZrO₂成为必要成分，该Al₂O₃成分的含量为67~99质量%、ZrO₂成分的含量为1~33质量%，且它们的总量(Al₂O₃+ZrO₂)为96质量%以上。作为轻质耐火骨料，优选为如下的氧化铝-氧化锆质空心颗粒：Al₂O₃成分的含量为68~99质量%、ZrO₂成分的含量为1~32质量%，且它们的总量(Al₂O₃+ZrO₂)为98质量%以上。

[0026] Al₂O₃成分的含量低于67质量%、ZrO₂成分的含量超过33质量%时，由于氧化锆比例变高，因此无法彻底吸收伴随氧化锆的相变而产生的体积变化，颗粒中容易产生龟裂，颗粒强度有可能降低。此外，由于与氧化铝相比比重大的氧化锆的比率变高，因此质量变重，在作为目的之一的轻质化方面存在问题。进而，氧化锆原料单价较高，因此在制造成本价格方面可能存在一个问题。另一方面，Al₂O₃成分的含量超过99质量%、ZrO₂成分的含量低于1质量%时，无法充分确保强度。此外，Al₂O₃成分的含量为68~99质量%、ZrO₂成分的含量为1~32质量%时以同样的理由优选。

[0027] 并且,它们的总量($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$)低于96质量%时,其他成分成为杂质而存在,因此无法取得上述效果的平衡,无法得到具有本发明的目标特性的耐火骨料。前述总量为98质量%以上时,上述效果的平衡良好、适宜地具有作为本发明的目标特性,从而优选。此外,通过电熔法制造轻质耐火材料颗粒时,前述总量低于96质量%时,熔解温度过于降低,还可能无法制造空心的轻质耐火骨料颗粒。通过电熔法制造轻质耐火材料颗粒时,前述总量为98质量%以上是更优选的。

[0028] 通常, ZrO_2 在常温下稳定的晶体结构为单斜晶相,在1100℃左右发生相变而显现出较大的体积变化,因此其直接是难以制造烧结体的。通常,在以 ZrO_2 成分为主要成分的耐火材料原料中添加 CaO 等而稳定为立方晶来使用。

[0029] 对于此,如上述那样通过按规定比例配合 Al_2O_3 成分和 ZrO_2 成分、并制成刚玉矿物和斜锆石矿物复杂地紧密结合而成的结构,从而即便含有高温下未稳定化的由单斜晶相形成的 ZrO_2 ,也可制成熟稳定的耐火骨料。具体地说,即便跨越 ZrO_2 成分的转变温度来赋予热循环,也可有效抑制在颗粒中产生龟裂、可作为耐火材料原料使用。

[0030] 另外,从具有颗粒不易破碎的充分的强度、并降低热导率的观点出发, ZrO_2 成分的含量优选为含有3质量%以上,此外,从即便赋予跨越氧化锆的转变温度的850℃~1250℃的热历程也可有效抑制在颗粒中产生龟裂的方面出发,优选为31.5质量%以下。进而优选 ZrO_2 成分的含量为31质量%以下。

[0031] 对该轻质耐火骨料而言,优选的是,以其最大粒径为6.0mm以下的作为轻质耐火骨料,更优选的是,在该氧化铝-氧化锆质空心颗粒中含有90质量%以上3.0mm以下的颗粒。

[0032] 其中,其最大粒径超过6.0mm时,绝热浇注料的热导率可能变高,因此在本发明的绝热浇注料用粉末组合物中,轻质耐火骨料的最大粒径优选为6.0mm以下。进而,该轻质耐火骨料的粒径为3.0mm以下时,由于在含有其的粉末组合物中添加水并混炼而制成胚土时可得到适当的流动性,因而进一步优选;粒径为1.0mm以下是特别优选的。

[0033] 本说明书中,粒径是指JIS筛的筛孔直径。轻质耐火骨料的粒径为100~425μm时,在含有其的粉末组合物中添加水并混炼而制成胚土时可得到适当的流动性,故优选。

[0034] 该轻质耐火骨料其松装密度为0.5~1.8时,可对使用其作为骨料而得到的施工体赋予绝热性并同时实现耐火材料的轻质化,从该方面出发是优选的。该松装密度进一步优选为1.5以下,特别优选为1.2以下。另一方面,轻质耐火骨料的松装密度低于0.5时,颗粒的强度降低,故不优选,优选为0.6以上,更优选为0.7以上。

[0035] 轻质耐火骨料的热导率是对耐火材料的绝热性产生影响的作为耐火骨料重要的特性,优选1000℃下的热导率为0.3~0.6W/m·K的范围。通过为该范围,可以使使用了本发明的轻质耐火骨料的耐火材料与以往相比为低热导、并提高了绝热性。

[0036] 该热导率由轻质耐火骨料的化学成分和构成耐火材料时的孔隙比率和孔隙的大小的分布来决定,本发明中,由于在 Al_2O_3 成分中混合热导率比该 Al_2O_3 成分低的 ZrO_2 成分来制成空心颗粒,因此与 Al_2O_3 成分为主要成分的空心颗粒相比,可使热导率降低,并提高了作为耐火骨料的绝热性。

[0037] 本发明中使用的轻质耐火骨料,作为耐火骨料,可提高适用其的耐火材料的耐火性,从使轻质、良好的绝热性、且良好的耐热性均衡的方面出发,优选其熔解温度(熔点)为1700℃以上。进而优选熔解温度为1750℃以上,特别优选熔解温度为1800℃以上。另外,耐

火材料的耐热性有时也以耐火度(SK标号)来体现,上述熔解温度作为耐火度相当于39~42。

[0038] 进而,该轻质耐火骨料从提高耐火材料的品质等观点出发优选具有实用的强度。本发明中使用的轻质耐火骨料通过组合使用Al₂O₃成分和ZrO₂成分,其强度与单独以Al₂O₃成分构成的耐火骨料相比较高。因此,以该轻质耐火骨料构成耐火材料时,会抑制由骨料破碎等导致耐火材料的形状、性能发生改变,并可制成稳定的耐火材料。

[0039] 对于上述说明的本发明的轻质耐火骨料而言,将作为其原料的Al₂O₃和ZrO₂原料以规定的配合比率混合,使得以各自所得的Al₂O₃成分和ZrO₂成分的比例含有Al₂O₃成分和ZrO₂成分,从而制成轻质耐火骨料的起始原料。

[0040] 作为轻质耐火骨料的制造方法,通常使用烧结法或电熔-风碎法。在前者中,将有机物等的球状颗粒作为芯材,在其周围缠绕原料、烧成,从而使有机物等芯材挥发、制造空心耐火材料原料。此外,在后者中,如国际公开第2009/072627号公报中记载那样,是将规定组成的原料在电弧式电炉等中熔解,并对该熔解原料喷射高压的空气等来使其成为空心颗粒的方法。为了得到本发明的轻质耐火骨料,可使用任意一种方法,从制造成本方面出发,电熔法是有利的。

[0041] 此外,烧结法中可自由地选择组成,电熔法中优选Al₂O₃成分和ZrO₂成分的总量为96质量%以上,更优选为98质量%以上。前述总量为99.3质量%以上是特别优选的。电熔法中,杂质成分值变高时,通常会导致原料的熔融温度降低,结果是有时无法制造空心颗粒,或无法得到松装密度不降低、轻质且实现低热导率的空心的耐火骨料。

[0042] 此外,在利用该制造方法的制造过程中,杂质成分会消失的情况下,作为原料即便含有这样的成分也没有问题。例如,可以使用如下的利用电熔法的耐火材料颗粒的制造方法,即,如国际公开第2009/072627号公报中记载那样,将使用完毕的耐火材料再循环以使Al₂O₃成分和ZrO₂成分的含量高纯度化,从而简便且产率良好地制造高氧化性的耐火材料颗粒。

[0043] 本发明的绝热浇注料用粉末组合物中的氧化铝-氧化锆质空心颗粒的含量以内含物计为50~97质量%时,可均衡性良好地确保本发明的绝热浇注料用粉末组合物的施工体的耐热性和绝热性,故优选。在本发明的绝热浇注料用粉末组合物中,氧化铝-氧化锆质空心颗粒的含量更优选以内含物计为53~91质量%,氧化铝-氧化锆质空心颗粒的含量特别优选以内含物计为55~85质量%。

[0044] 本发明的绝热浇注料用粉末组合物中,可含有氧化铝-氧化锆质空心颗粒以外的轻质骨料。可列举氧化铝空心粒、氧化锆空心粒、CA₆质轻质骨料等作为优选的物质。

[0045] 接着,本发明中使用的高铝水泥作为上述骨料的粘合剂发挥作用,主矿物包括铝酸钙。从耐热性的问题出发,优选使用基于1995年的JIS标准(R-2511)的1种或2种的高铝水泥。

[0046] 本发明的绝热浇注料用粉末组合物中的高铝水泥的含量优选以内含物计为3~50质量%,更优选以内含物计为4~47质量%,特别优选以内含物计为5~45质量%。这是因为,高铝水泥的含量低于3质量%时,有时作为施工体的强度不充分,超过50质量%时,有热导率、松装密度上升的倾向。

[0047] 本发明的绝热浇注料用粉末组合物中还可配合硅石超细粉末和氧化铝超细粉末。

硅石超细粉末和氧化铝超细粉末均作为耐火性细粉末配合,可单独或组合使用来添加。组合使用硅石超细粉末和氧化铝超细粉末时可提高耐火性,故优选。这里的耐火性细粉末是指硅石颗粒和氧化铝颗粒,不包括高铝水泥颗粒和后述的起泡剂。

[0048] 这里使用的硅石超细粉末只要是以往不定形耐火材料用粉末组合物中使用的硅石细粉末即可,为平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 以下的硅石粉末,作为优选的物质可列举出 SiO_2 含量为90%以上的硅石微粒。该硅石超细粉末的平均粒径优选低于 $10\mu\text{m}$,更优选低于 $1\mu\text{m}$ 。作为硅石微粒,具体作为适合的物质可列举硅灰(silica fume)等。

[0049] 硅石超细粉末的配含量优选以内含物计为1~13质量%,更优选以内含物计为1.5~10质量%。

[0050] 这里使用的氧化铝超细粉末只要是以往不定形耐火材料用粉末组合物中使用的氧化铝细粉末即可,其自身的凝聚力强,将耐火材料用粉末组合物制成耐火材料时具有促进固化的作用。该氧化铝细粉末为平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 以下的氧化铝粉末,作为优选的物质可列举出预烧氧化铝。此时,从通过其凝聚而促进耐火材料的固化的观点出发,可使用平均粒径低于 $10\mu\text{m}$ 的氧化铝细粉末,优选平均粒径低于 $5\mu\text{m}$ 。

[0051] 氧化铝超细粉末的配含量优选以内含物计为0.5~6质量%,更优选以内含物计为1~6质量%。

[0052] 本发明中,通过组合使用上述的硅石超细粉末和氧化铝超细粉末,可进一步促进粉末组合物的固化,可提高耐热温度。作为此时优选的配方,可列举如下的绝热浇注料用粉末组合物:以内含物计含有75~90质量%的范围的氧化铝-氧化锆质空心颗粒、以内含物计含有3~12质量%的范围的高铝水泥、以内含物计含有1~13质量%的范围的硅石超细粉末、以内含物计含有0.5~6质量%的范围的氧化铝超细粉末。

[0053] 另外,此时,硅石超细粉末和氧化铝超细粉末的总量优选以内含物计为3~15质量%,通过在该范围,可充分确保将绝热浇注料制成胚土时施工时的流动性,且施工后的施工体强度也充分。耐火性细粉末的含量以内含物计低于3质量%时,施工体的强度可能变得不充分。另一方面,耐火性细粉末的含量以内含物计超过15质量%时,耐热性可能会降低。更优选耐火性细粉末的含量以内含物计为3.5~10质量%。

[0054] 本发明的绝热浇注料用粉末组合物除了含有上述必要成分以外,还可含有不阻碍绝热浇注料的特性的添加剂,例如粘土、起泡剂、增粘剂等。

[0055] 作为这里所使用的粘土,具有增强在 1000°C 以上烧成施工体时的强度的效果。作为具体例,可列举木节粘土(knar clay)、水洗粘土(elutriation clay)等。在本发明的绝热浇注料用粉末组合物中,粘土的配含量以外加物计为0.1~3.0质量%时,可得到在 1000°C 以上烧成后的强度增强效果,故优选。进一步优选粘土的含有量以外加物计为0.5~2.5质量%。

[0056] 作为这里所使用的起泡剂,只要是在施工后的施工体中能够形成气孔的起泡剂,则可使用公知的起泡剂,并没有特别限定。具体地说,可列举非离子系等有机系表面活性剂等。

[0057] 通过在绝热浇注料用粉末组合物中配合起泡剂从而在施工后的施工体中形成气孔,从而可实现绝热浇注料的轻质化,进而可提高绝热性。

[0058] 在本发明的绝热浇注料用粉末组合物中,起泡剂的配含量以外加物计为0.01~

0.1质量%时,可得到适当的起泡,故优选。进而优选起泡剂的含量以外加物计为0.02~0.5质量%。

[0059] 此外,作为这里所使用的增粘剂,其辅助由上述起泡剂带来的起泡、并使其良好地形成气孔。作为该增粘剂,只要是公知的增粘剂则可无特别限制地使用,可列举例如甲基纤维素等。

[0060] 通过配合增粘剂,由起泡剂产生的泡的强度变高、稳定,此外,使较细的泡增加,因此可提高绝热浇注料的绝热性。

[0061] 本发明的绝热浇注料用粉末组合物中增粘剂的配含量以外加物计为0.01~0.5质量%时,可得到适当的起泡,故优选。进一步优选增粘剂的含量以外加物计为0.02~0.3质量%。

[0062] 本发明的绝热浇注料用粉末组合物在添加所需要的水分后,使用混合机进行混炼制成胚土,将其流入到规定的型箱之中,然后使其干燥而制成绝热浇注料(施工体)。

[0063] 使用了本发明的绝热浇注料用粉末组合物的流入施工方法中,作为上述所需要的水分量,相对于本发明的绝热浇注料用粉末组合物100质量份,使用15~35质量份。换言之,优选以外加物计添加15~35%的水分。水分量以外加物计低于15%时,可能胚土的起泡不充分且得不到目标的热导率,另一方面,水分量以外加物计超过35%时,骨料与添加水分可能会分离。另外,该水分量中所谓的外加物与上述粉末组合物的外加物如上述说明那样其基准是不同的。

[0064] 作为本施工方法的混炼用混合机,并没有特别限制,可使用通用的混合机。

[0065] 本发明的绝热浇注料可通过将上述配合成分用公知施工方法施工而得到,其耐热性具有用以往的绝热浇注料无法实现的1500℃以上的耐热性,可耐受高温环境下的使用。因此,以往无法适用的地方也可使用,可对1400℃以上的高温环境下、进而1500℃以上的高温环境下使用的各种产品容易地赋予绝热性。

[0066] 本发明的绝热浇注料,其干燥后的松装密度优选为0.6~1.5,进一步优选为0.7~1.4。与以往的绝热浇注料相比,由于在具有高耐热性同时松装密度小,因此可容易实现施工后的绝热浇注料的轻质化、甚至是施工后的装置的轻型化。因此,对本发明的绝热浇注料进行施工得到的耐热性装置等其处理也变得比以往容易。

[0067] 此外,绝热浇注料的热导率优选在测定温度1000℃下为0.6W/m·K以下,进一步优选为0.5W/m·K以下,更优选为0.4W/m·K以下。

[0068] 实施例

[0069] 以下,对本发明的实施例(例1~例8)和比较例(例9)进行说明。另外,本发明并不限于这些实施例。

[0070] [耐火轻质骨料的配制]

[0071] 将炉内径直径800mm、高度600mm、炉内容积0.6m³的电弧式熔融炉作为试验炉使用,作为变压器使用500kVA。另外,熔融炉的炉衬耐火材料使用Al₂O₃含量为97%以上的电铸耐火材料。

[0072] 作为Al₂O₃原料使用纯度99.3%以上的拜耳氧化铝(Bayer alumina),作为ZrO₂原料使用纯度99.5%以上的电熔氧化锆碎玻璃,将这些原料混合成规定的组成,以最终的Al₂O₃成分和ZrO₂成分成为表1的比例(质量%)的状态制成熔融原料。

[0073] 将这些熔融原料在电炉中熔融。熔融条件为:电压100~300V、功率100~400kW,熔融用混合原料的全部投入时间为20~30分钟。熔解所必要的功率每吨为约2000kWh。

[0074] 接着,在压力4MPa的压缩空气中加入0.4L/秒的水,将压缩空气与水一起从熔融物的下方朝前方向熔出的熔融物喷射,将熔融物颗粒化。颗粒通过用耐火材料保护的金属制收集容器回收,制成耐火材料颗粒。此时的压缩空气的流速为100m/秒。

[0075] 通过该熔融法得到的颗粒的粒度的95%以上在0.1~4mm的范围,粒度的98%以上在0.05~15mm的范围。此时粒度的峰值为1.2mm。

[0076] 这里得到的氧化铝·氧化锆空心颗粒1(表中,简记为AZ颗粒1)的化学成分为:Al₂O₃量:93.1质量%、ZrO₂量:6.4质量%、其他:0.5质量%;氧化铝·氧化锆空心颗粒2(表中,简记为AZ颗粒2)的化学成分为:Al₂O₃量:68.2质量%、ZrO₂量:31.4质量%、其他:0.4质量%。

[0077] 另外,将本实施例中使用的空心颗粒的化学成分通过荧光X射线衍射装置(Rigaku公司制)分析的结果和研究其他特性的结果示于表1。此外,作为氧化铝空心颗粒,使用市售品(Pacific Rundum Co.,Ltd.制、商品名:BL、粒度0.1~0.5mm)。此外,作为硅石超细粉末,使用平均粒径0.8μm、化学成分:SiO₂为97质量%、其他为3质量%的硅灰。作为氧化铝超细粉末,使用平均粒径5μm、化学成分:Al₂O₃为99质量%、其他为1质量%的预烧氧化铝。另外,硅灰和预烧氧化铝的平均粒径是通过激光衍射式粒度分布测定装置测得的值。

[0078] [表1]

		A Z空心颗粒1	A Z空心颗粒2	氧化铝空心颗粒
组成	ZrO ₂	6. 4	31. 4	0
	Al ₂ O ₃	93. 1	68. 2	99. 7
	其他	0. 5	0. 4	0. 3
	松装密度	0. 97	1. 32	0. 91
热导率	20℃	0. 27	0. 29	0. 31
	500℃	0. 42	0. 44	0. 47
	1000℃	0. 53	0. 51	0. 55
	平均	0. 41	0. 41	0. 44
熔解温度(℃)		1998	1943	2048
热循环试验		○	○	○

[0080] [松装密度]

[0081] 松装密度通过在体积已知的容器中轻敲三下地填充0.1~1.0mm的空心颗粒,测定刮平后的质量来算出。使颗粒的粒径一致的理由为了减少变化因素。

[0082] [热导率]

[0083] 对空心颗粒的试样测定常温(20℃)、500℃、1000℃的热导率(W/(m·K))。热导率的测定所使用的颗粒使用将具有0.1mm~1.0mm的粒径的颗粒通过筛分级得到的颗粒。热导率的测定使用高温热导率自动测定装置(Speinlab公司制、商品名:HWM-15)。

[0084] [热循环试验]

[0085] 为了确认空心颗粒的热稳定性,100℃/h的升降温速度在氧化锆的转变温度即

1100℃左右的850℃～1250℃变化40次,用显微镜观察颗粒中产生的龟裂比例(以个数为基准)。

[0086] 观察不到龟裂或1%以下的颗粒中观察到龟裂时评价为:○;超过1%且10%以下的颗粒中观察到龟裂时评价为:△;超过10%的颗粒中观察到龟裂时评价为:×。

[0087] [绝热浇注料用粉末组合物和绝热浇注料的制造]

[0088] 按照表2和表3的各配方配制原料,添加表2和表3中记载的水分量,用市售的混合机混炼约3分钟,制成胚土,将其流入到模具中,依照JIS R2553制成试样(尺寸:160mm×40mm×40mm)。对于所得各试样,松装密度通过阿基米德法测定,抗压强度基于JIS R2553测定,线变化率基于JIS R2654测定,热导率基于JIS R2616分别测定。这里,原料的详细内容为:各空心颗粒、高铝水泥、硅灰、高铝水泥为内含物的质量%,除这些以外为外加物的质量%。

[0089] 所得结果示于表2和表3。另外,表中分别为,松装密度1表示在110℃下干燥24小时后的试样的松装密度值,松装密度2表示在1500℃下干燥3小时后的试样的松装密度值。抗压强度1表示在110℃下干燥24小时后的试样的抗压强度值,抗压强度2表示在1500℃下干燥3小时后的试样的抗压强度值。同样,线变化率分别表示在1500℃下干燥3小时后的试样的线变化率值。

[0090] [表2]

[0091]

		例1	例2	例3	例4	例5
原料 (%)	AZ空心颗粒1	60. 0	78. 2	81. 6	83. 8	85. 0
	AZ空心颗粒2	—	—	—	—	—
	氧化铝空心颗粒	—	—	—	—	—
	硅灰	—	6. 2	4. 6	3. 1	2. 9
	预烧氧化铝	—	5. 2	3. 6	3. 1	2. 9
	高铝水泥	40. 0	10. 4	10. 2	10. 0	9. 2
	起泡剂	0. 03	0. 02	0. 02	0. 04	0. 02
	增粘剂	0. 10	0. 02	0. 02	0. 04	0. 01
	添加水量(外加物%)	26	24	31	23	31
	松装密度1	1. 05	0. 95	0. 96	0. 75	0. 86
	松装密度2	0. 95	1. 00	0. 98	0. 81	0. 89
	抗压强度1(MPa)	9. 9	1. 0	1. 1	1. 0	1. 0
	抗压强度2(MPa)	2. 5	5. 8	6. 6	3. 8	5. 0
	线变化率(%)	0. 0	-1. 0	-0. 9	-1. 5	-1. 5
	热导率(W/m/K)	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5

[0092] [表3]

[0093]

		例6	例7	例8	例9
原料 (%)	AZ空心颗粒1	—	61. 3	88. 2	—
	AZ空心颗粒2	88. 0	—	—	—
	氧化铝空心颗粒	—	—	—	81. 7
	硅灰	2. 5	12. 9	1. 3	5. 2
	预烧氧化铝	2. 5	11. 9	0. 7	4. 4
	高铝水泥	7. 0	13. 9	9. 8	8. 7
	起泡剂	0. 02	0. 05	0. 02	0. 02
	增粘剂	0. 01	0. 05	0. 01	0. 02
添加水量(外加物%)		16	24	23	15
松装密度1		1. 34	0. 88	0. 86	1. 18
松装密度2		1. 34	1. 17	0. 86	1. 25
抗压强度1(MPa)		2. 1	1. 0	0. 5	2. 7
抗压强度2(MPa)		2. 3	7. 2	0. 9	14. 4
线变化率(%)		-0. 1	-3. 2	-0. 3	-1. 8
热导率(W/m/K)		0. 5	0. 6	0. 5	0. 7

[0094] 从以上结果可知,通过使用由本发明的绝热浇注料用粉末组合物形成的绝热浇注料,作为工业炉的使用了空心颗粒的绝热浇注料,具有以往所不具有的高的耐热性,进而,可使绝热浇注料成为自身轻质化和热导率优异的物质。由此,为了得到具有与以往相同程度的绝热性的绝热浇注料,用较少的施工量即可完成。因此,具有可实现装置的轻质化等有用的效果。

[0095] 产业上的可利用性

[0096] 本发明的绝热浇注料用粉末组合物具有高的耐热性,热导率低因而绝热性高,且由于将空心颗粒作为骨料,因而可得到轻质的绝热浇注料,并可广泛用作在高温环境下使用的耐火材料。