(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-19699
(P2017-19699A)
(43)公開日　平成29年1月26日(2017.1.26)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C04B 35/66	(2006.01)	C04B	35/66	W	4G033
C04B 41/87	(2006.01)	C04B	41/87	K	4K031
C23C 4/10	(2016.01)	C23C	4/10		4K051
F27D 1/16	(2006.01)	F27D	1/16	B	
		F27D	1/16	W	

審査請求 有　請求項の数 8　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2015-139975 (P2015-139975)
(22)出願日　平成27年7月13日 (2015.7.13)

(71)出願人　000001971
品川リフラクトリーズ株式会社
東京都千代田区大手町二丁目２番１号
(71)出願人　000001258
ＪＦＥスチール株式会社
東京都千代田区内幸町二丁目２番３号
(74)代理人　100083172
弁理士　福井　豊明
(72)発明者　西口　英邦
東京都千代田区大手町二丁目２番１号　品川リフラクトリーズ株式会社内
(72)発明者　福浦　雄生
東京都千代田区大手町二丁目２番１号　品川リフラクトリーズ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】溶射材料

(57)【要約】
【課題】溶融金属容器等の被補修面を禁則の酸化を利用して補修する溶射法において、逆火と装置内発火を防止する。
【解決手段】耐火性粉末と金属シリコン粉末と混合物を主原料とし、酸素とともに吹き付けて被補修面を補修する溶射法に使用する溶射材料を前提とする。前記溶射材料において、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解するアルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の亜硫酸塩およびアルカリ土類金属の水酸化物から選択される１種以上の化合物を吸熱剤として添加する。これによって、主原料に添加したアルカリ土類金属の炭酸塩等は、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解することによって吸熱作用を発揮し、先端着火ひいては逆火の頻度を軽減や、装置内発火を抑制する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
耐火性粉末と金属シリコン粉末を主原料とし、酸素とともに吹き付けて被補修面を補修する溶射法に使用する溶射材料であって、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解する吸熱剤としてアルカリ土類金属の炭酸塩を、主原料に対して外掛けで、０．３０質量％より多く、５．０質量％以下添加したことを特徴とする溶射材料。
【請求項２】
耐火性粉末と金属シリコン粉末を主原料とし、酸素とともに吹き付けて被補修面を補修する溶射法に使用する溶射材料であって、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解する吸熱剤としてアルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の亜硫酸塩およびアルカリ土類金属の水酸化物のうちの１種または２種以上を、主原料に対して外掛けで、０．７０質量％より多く、６．０質量％以下添加したことを特徴とする溶射材料。
【請求項３】
耐火性粉末と金属シリコン粉末を主原料とし、酸素とともに吹き付けて被補修面を補修する溶射法に使用する溶射材料であって、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解する吸熱剤として、アルカリ土類金属の炭酸塩と、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の亜硫酸塩、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ金属の亜硫酸塩およびアルカリ金属の炭酸水素塩のうちの１種または２種以上とを、合計で主原料に対して外掛けで、０．３０質量％より多く、５．０質量％以下添加したことを特徴とする溶射材料。
【請求項４】
耐火性粉末と金属シリコン粉末を主原料とし、酸素とともに吹き付けて被補修面を補修する溶射法に使用する溶射材料であって、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解する吸熱剤として、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の亜硫酸塩およびアルカリ土類金属の水酸化物のうちの１種または２種以上と、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ金属の亜硫酸塩およびアルカリ金属の炭酸水素塩のうちの１種または２種以上とを、合計で主原料に対して外掛けで、０．７０質量％より多く、６．０質量％以下添加したことを特徴とする溶射材料。
【請求項５】
前記主原料を構成する耐火性粉末を、主原料の８０～９０質量％、前記主原料を構成する金属シリコン粉末を、主原料の１０．０～２０．０質量％とした、請求項１から請求項４の何れか一に記載の溶射材料。
【請求項６】
前記主原料に、点火促進剤として、鉄粉、マンガン粉、バナジウム粉、マグネシウム粉、チタン粉、あるいはこれらの金属同士の合金の粉末から選ばれる１種または２種以上を外掛けで主原料の０．１～１．５質量％添加したことを特徴とする請求項１から請求項５の何れか一に記載の溶射材料。
【請求項７】
前記主原料に、燃焼補助剤として、金属シリコン粉末を酸化させる機能を有する金属酸化物を外掛けで主原料の０．３～２．０質量％添加したことを特徴とする請求項１から請求項６の何れか一に記載の溶射材料。
【請求項８】
前記燃焼補助材が酸化スカンジウム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、過酸化リチウム、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウム、過酸化ストロンチウム、過酸化バリウムから選ばれる１種または２種以上であることを特徴とする請求項７に記載の溶射材料。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属の酸化発熱反応を利用して工業窯炉の補修をする溶射法における溶射材

料に関する。
【背景技術】
【０００２】
工業窯炉や溶融金属容器等においては、その使用に伴って、耐火物からなる内張り等に損傷が発生する。このような損傷に対しては、適宜、補修が実施される。例えば、製鉄所のコークス炉は、建設してから２０年以上のものが多く、特に、炭化室の壁は補修を繰り返しながら操業を継続している。
【０００３】
操業を継続しながら補修を実施する技術として溶射補修法がある。この溶射補修法には、例えば、プラズマ溶射、レーザ溶射、火炎溶射がある。しかしながら、これらの溶射法には大掛かりな装置が必要であることから、近年、比較的簡易な装置で実現可能な、金属の酸化発熱反応を利用した溶射法が利用されている。例えば、特許文献１，２，３では、金属粉末（燃焼剤）と耐火性粉末の混合物を酸素で搬送し、高温の補修面に吹き付ける溶射材料についての記載がある。
【０００４】
図１は、前記溶射法の概要を示す図である。溶射装置１００のホッパー１１０には耐火性粉末と金属粉末の混合物である溶射材料が充填されており、エジェクタノズル１２１から吐出された酸素と、前記ホッパー１１０から流下した溶射材料が、エジェクタ室１２０で混合されて、デフューザ４００とホース３００を介してランス２００に送られる。更に、ランス２００の先端に取り付けられた先端ノズル２１０から、補修面に吹き付けられるようになっている。このとき、補修面は４００℃～９００℃になっており、前記のように先端ノズル２１０から吹き付けられた混合物は、補修面からの受熱により起こる金属粉末の酸化発熱反応により耐火性組成物を形成するとともに溶融し、補修面に付着する。
【０００５】
図２は前記デフューザ４００とエジェクタ室１２０を拡大して示した図である。デフューザ４００は上流部４１１と下流部４１２の径が中央の所定径Ｄのスロート４１０からテーパ状に拡大した形状になっており、前記のようにエジェクタ室１２０で混合された酸素と溶射材料の混合物は、スロート４１０で整流されランス２００に送り込まれることになる。
【０００６】
溶射材料と酸素がランスの先端ノズルから噴射され、順調に炉壁を補修している場合は問題がない。しかし、補修箇所の火がランス２００の先端ノズル２１０に転移して発火する現象、すなわち「先端着火」や、ランスから供給ホース３００を伝ってホッパー１１０まで火が遡る現象、すなわち「逆火」が発生すると、問題になる。
【０００７】
すなわち、先端着火は「逆火」を誘引する可能性があり、逆火は、体積の膨張を伴いながら音速を超える爆発（「爆轟」とよばれる）を引き起こし、供給ホース３００を破裂させたり、溶射装置１００から分離したホースを跳ね回らせたりする危険をもたらす。さらに、逆火が起きると、溶射装置１００の本体内で爆発を引き起こし、溶射装置の内部に材料の固着などを引き起こす。そのため、装置の復旧作業を行うために補修作業の中断が数十分にも及ぶこともある。
【０００８】
また、逆火を起こさずに溶射装置内で材料と酸素が反応して爆発を起こす「装置内発火」という現象がある。すなわち、上記スロート４１０を通過するときに、溶射材料は、相互にあるいはスロートの管壁と衝突や摩擦をしながら通過するので、酸素雰囲気下で発熱することになる。「装置内発火」は前記混合物が含有している金属粉末と酸素とが前記発熱によって反応を促され、酸化反応を起こし、より高温になって爆発する粉塵爆発のような現象である。このような「装置内発火」も爆発を伴うため、上記「逆火」と同様の危険や補修作業の中断を伴う。
【０００９】

このように、逆火や装置内発火は、非常に危険な事態を招くほか、復旧作業に時間を要するが、原因を特定することが難しく、発生そのものを回避し難い。このため、逆火が発生することは不可避との前提に立ち、溶射装置に何らかの逆火対策が採られることが通例となってきた。例えば、特許文献３には、逆火は原因の特定が難しく発生そのものを回避し難いものとし、逆火を誘引するランスの先端ノズルでの着火が発生すると、供給ホースを溶射装置から分離させ、溶射材料および酸素の供給を遮断することで逆火を回避する構成が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開２００９－１２０４０６号公報

【特許文献２】特開２０１２－１８８３４５号公報

【特許文献３】特開２０１１－１４９０７８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

上記の特許文献３に開示の構成は、逆火は不可避として、発生後の安全対策をとっているのであるが、逆火や装置内発火の原因がわからない状態での対策であるので、逆火や装置内発火の発生そのものは抑えることができない。逆火や装置内発火の発生を抑えるためには、発生そのもののメカニズムを解明することが急務であるとともに、その有効な解決策が開発されることが望まれることになる。しかしながら、上記の特許文献には、その点の開示がなされていないばかりか、装置内発火については、課題の指摘すらない。

【００１２】

本発明は上記従来の事情を鑑みて提案されたものであって、逆火や装置内発火の発生原因を究明するとともに、それに基づいて逆火や装置内発火の発生し難い溶射材料を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明は、耐火性粉末と金属シリコン粉末と混合物を主原料とし、酸素とともに吹き付けて被補修面を補修する溶射法に使用する溶射材料を前提とする。

【００１４】

前記溶射材料において、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解する吸熱剤としてアルカリ土類金属の炭酸塩を、主原料に対して外掛けで、０．３０質量％より多く（０．３０質量％を含まない）、５．０質量％以下添加した溶射材料である。

【００１５】

また、前記溶射材料において、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解する吸熱剤としてアルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の亜硫酸塩およびアルカリ土類金属の水酸化物のうちの１種または２種以上を、主原料に対して外掛けで、０．７０質量％より多く、６．０質量％以下添加した溶射材料である。

【００１６】

また、前記溶射材料において、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解する吸熱剤として、アルカリ土類金属の炭酸塩と、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の亜硫酸塩、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ金属の亜硫酸塩およびアルカリ金属の炭酸水素塩のうちの１種または２種以上とを、合計で主原料に対して外掛けで、０．３０質量％より多く、５．０質量％以下添加した溶射材料である。

また、前記溶射材料において、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解する吸熱剤として、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の亜硫酸塩およびアルカリ土類金属の水酸化物のうちの１種または２種以上と、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ金属の亜硫酸塩およびアルカリ金属の炭酸水素塩のうちの１種または２種以上とを

、合計で主原料に対して外掛けで、０．７０質量％より多く、６．０質量％以下添加した溶射材料である。

【００１７】

前記主原料を構成する耐火性粉末は、主原料の８０～９０質量％、前記主原料を構成する金属シリコン粉末は、主原料の１０．０～２０．０質量％とすることができる。

【００１８】

前記主原料に、金属シリコン粉末の酸化反応に必要な初期の熱量を補助する機能を有する金属粉末を点火促進剤として主原料の全量に対して外掛けで０．１～１．５質量％配合できる。このような金属粉末としては、例えば、鉄粉、マンガン粉、バナジウム粉、マグネシウム粉、チタン粉、あるいはこれらの金属同士の合金の粉末等を好適に使用することができる。

【００１９】

前記主原料に、溶射材料の燃焼中に酸素を供給して被施工体上で、燃焼材である金属シリコン粉末を酸化させる機能を有する金属酸化物を燃焼補助剤として主原料の全量に対して外掛けで０．３～２．０質量％配合することができる。このような金属酸化物としては、例えば、遷移金属酸化物、特に、第一遷移金属酸化物（酸化スカンジウム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅）やアルカリ土類金属過酸化物（過酸化リチウム、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウム、過酸化ストロンチウム、過酸化バリウム）を好適に使用することができる。なお、これらの金属酸化物は、単体で添加されてもよく、２種以上が組み合わされて添加されてもよい。

【発明の効果】

【００２０】

上記のように主原料に添加した炭酸塩等は、酸化雰囲気下で受熱により融解・分解することによって吸熱作用を発揮し、先端着火や装置内発火を抑制する。これによって、先端着火の発生頻度を軽減し、合わせて逆火を誘引する頻度を軽減したり装置内発火を低減したりし、作業効率を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【００２１】

【図１】溶射装置とランスの概要を示す図。

【図２】本発明でのエジェクタとデフューザを示す模式図。

【図３】本発明での先端着火実験を示す図。

【発明を実施するための形態】

【００２２】

＜確認試験＞

従来から、逆火が起こる前に、ランスの先端ノズルに着火する先端着火が起こることは観察されていたが、それに加えて、被施工体のエグレ部や窯の奥など、熱がこもりやすい部分を補修しているときに、先端着火が発生する頻度が多くなることが確認された。

【００２３】

従って、先端着火が起こる原因は、先端ノズル付近の温度が上昇することによるものと推定できる。そこで、図３に示すように、ラボ試験装置の炉内に煉瓦で窪み２０を形成し、ランス２００の先端ノズル２１０を当該窪み１０で囲んだ状態を作った。

【００２４】

この炉内を８５０℃に加熱するとともに、前記窪み１０を形成する煉瓦も８５０℃に加熱し、前記先端ノズル２１０の近辺が当該窪み１０内で加熱されるようにした。この条件下で、先端着火が起こるか否かを試験したところ、予想通り、先端着火が起こり、それに引き続き逆火が発生することを確認できた。つまり、先端着火の原因は、先端ノズル２１０の近辺が過剰に加熱されることであり、その先端着火によって逆火が起こるものと考えられる。

【００２５】

以上の認識を基に考えると、何らかの手段で先端ノズルの近辺を冷却してやれば、先端着火を抑え、それによって逆火を防ぐことが可能となるものと推定される。

【００２６】

また、逆火を起こさずに溶射装置内で材料と酸素が反応して爆発を起こす「装置内発火」という現象が観察されてもいた。材料と酸素が反応するには火種が必要であり、材料粒子相互の衝突の運動エネルギーが熱エネルギーとなることで火種になったと考え、デフューザのスロート径を小さくし、酸素流量を増加させることで、材料粒子相互の衝突頻度を増加させたところ、予想通り装置内発火が発生した。つまり、装置内発火は材料相互の衝突により熱が発生し、その熱により材料と酸素が反応を始めることで爆発に到る現象と考えられる。

【００２７】

以上を踏まえて、以下に開示するように分解・融解反応によって吸熱する化合物を溶射材料中に適宜添加することで、先端着火を防止することが可能となり、ひいては逆火を防止でき、装置内発火も防止できることを確認した。

【００２８】

＜実施の形態＞

（原理）

本発明が適用される溶射材料は、燃焼剤としての金属粉末と、耐火性粉末の混合物（以下、耐火性粉末＋金属粉末を主原料という）からなっており、更に、特性を制御するために各種微量の添加物が加えられたものであり、本発明では吸熱剤が添加される。

【００２９】

当該溶射材料は、酸素で補修面まで搬送されるため、反応はすべて酸化雰囲気下で起こる。従って、吸熱剤としては、酸化雰囲気下で受熱により分解もしくは溶融するアルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の亜硫酸塩から選択される化合物の１種または２種以上が添加される。

【００３０】

前記したように溶射材料は、溶射装置より常温で供給されて、ランスの先端ノズルから吹き出された後、４００℃～９００℃の温度を有する補修面からの受熱により含有する金属粉末が酸素と反応して酸化発熱する。その際の溶射体の温度は１８００～２０００℃程度に上昇する。その温度で耐火性粉末を溶融し、溶融物が炉壁に付着する。その常温から溶射温度に材料温度が上昇する際、前記吸熱剤が分解もしくは溶融することで吸熱し、前記金属の酸化による発熱を抑え、ランスの先端ノズル付近を適度に冷却し、先端着火を抑制することができる。

吸熱剤として上記のアルカリ土類金属化合物を用いる場合、これによって溶射材料の融点を低下させる作用も有するが、吸熱量と融点低下量とのバランスが適正な範囲であり、先端着火を効果的に抑制しつつ溶射材料の付着性を適正な範囲とすることが可能である。

吸熱剤として、上記のアルカリ土類金属化合物に加えて、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ金属の亜硫酸塩およびアルカリ金属の炭酸水素塩から選択される化合物の１種または２種以上を併用することもできる。しかし、これらのアルカリ金属塩では、アルカリ土類金属化合物の場合よりも溶射材料の融点低下量が増大するので、アルカリ金属塩のみからなる吸熱剤で先端着火の防止に十分な効果が得られる添加量とすると、溶射材料の流動性が過剰となって十分な付着量を得られない場合がある。このため、上記のアルカリ金属塩の合計量は、質量比で吸熱剤の１／２未満、より望ましくは１／３以下に留めることが望ましい。

【００３１】

また、前記したように装置内発火は材料粒子相互の衝突により発生した熱により、含有する金属粉末と酸素の反応を促し、爆発に到る。この熱が発生する際、前記吸熱剤が分解もしくは溶融することで吸熱し、金属粉末と酸素の反応を抑制し、装置内発火を抑制することができる。

【００３２】

尚、ここで言う分解とは、炭酸塩が金属酸化物とCO_2に分解する、硫酸塩が金属酸化物とSO_3に分解する、水酸化物が金属酸化物とH_2Oに分解する、亜硫酸塩が金属酸化物とSO_2に分解する、炭酸水素塩が金属酸化物とH_2OとCO_2に分解することを意味する。また、溶融とは、上述の塩のまま溶融する場合と、分解して酸化物となった後に溶融する場合とを含む。

【００３３】

（吸熱剤）

前記アルカリ土類金属の炭酸塩としては、炭酸ベリリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムなどを用いることができる。アルカリ土類金属の硫酸塩としては、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなどを用いることができる。アルカリ土類金属の亜硫酸塩としては、亜硫酸カルシウム、亜硫酸マグネシウムなどを用いることができる。アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムがなどを用いることができる。さらには、それらの塩類の水和物を用いることができる。その例としては、硫酸カルシウム二水和物（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）がある。ここで、塩類の水和物を吸熱剤として用いる場合には、以下に記述する塩類あるいは吸熱剤の添加量は、水和している水の含有量も含むものである。

【００３４】

吸熱剤として、アルカリ土類金属の炭酸塩を単独で添加する場合、その添加量は、外掛けで主原料（耐火性粉末＋金属シリコン粉末）に対して０．３０質量％より多く５．０質量％以下であることが望ましい。０．３０質量％以下の場合は、装置内発火抑制の効果が十分でない。５．０質量％より多くなると、溶射を開始する点火が起らなかったり、ランスを走査したときに失火したりすることがあった。より好ましくは、外掛けで０．５０質量％以上２．５質量％以下である。炭酸塩の中でも、炭酸カルシウムは安価であり、経済的にも好ましい。

【００３５】

吸熱剤として、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の亜硫酸塩のうちの１種または２種以上を添加する場合、吸熱剤の合計添加量は、外掛けで主原料に対して０．７０質量％より多く６．０質量％以下であることが望ましい。０．７０質量％以下の場合は、装置内発火抑制の効果が十分でない。６．０質量％より多くなると、溶射を開始する点火がされない場合があり、ランスを走査したときに失火する場合もあった。より好ましくは、外掛けで０．９０質量％以上３．０質量％以下である。

【００３６】

さらに、吸熱剤として、アルカリ土類金属の炭酸塩と併用して、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の亜硫酸塩、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ金属の亜硫酸塩およびアルカリ金属の炭酸水素塩のうちの１種または２種以上を添加することができる。その場合、吸熱剤の合計添加量は外掛けで主原料に対して０．３０質量％より多く５．０質量％以下であることが好ましい。０．３０質量％以下の場合は、先端着火抑制の効果が十分でない。５．０質量％より多くなると、溶射を開始する点火が起らなかったり、ランスを走査したときに失火したりすることがあった。より好ましくは、外掛けで０．５０～２．５質量％である。

また、吸熱剤として、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の亜硫酸塩のうちの１種または２種以上と併用して、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ金属の亜硫酸塩およびアルカリ金属の炭酸水素塩のうちの１種または２種以上を添加することができる。その場合、吸熱剤の合計添加量は、外掛けで主原料に対して０．７０質量％より多く６．０質量％以下であることが望ましい。０．７０質量％以下の場合は、装置内発火抑制の効果が十分でない。６．０質量％より多くなると、溶射を開始する点火がされない場合があり、ランスを走査したときに失火する場合もあった。より好ましくは、外掛けで０．９０質量％以上３．０質量％以下である。

【００３７】
前記吸熱剤の粒径は特には限定されない。しかし、溶射材料は最大粒子径が２．０mm以下の粉体製品であるため、製品粉体内で均一に分散させるためには最大粒子径が１．５mm以下とすることが望ましい。
【００３８】
（耐火性粉末）
前記したように、本発明が適用される溶射材料は、耐火性粉末と金属粉末の混合物を主原料とする。当該耐火性粉末は最大粒子径が２．０mm以下の、珪石、珪石れんが粉、溶融シリカ、シャモット、コージエライトなどを用途に応じて用いることができる。
【００３９】
（金属粉末）
前記溶射材料では、燃焼剤としての金属が配合される。当該燃焼剤は、燃焼後に前記耐火性粉体を結合する結合相を形成する酸化物となる。補修対象である被施工体がシリカ主体である珪石れんがからなるため、当該燃焼剤として金属シリコン粉末が用いられる。主原料となる前記耐火性粉末と金属シリコン粉末の混合物の全量を１００質量％としたとき、金属シリコン粉末の添加量は１０．０～２０．０質量％であり、好ましくは１３．０～１７．０質量％である。添加量が１０．０質量％より少ないと、燃焼反応が弱くなり燃焼の継続性と被施工体への付着が著しく悪化するため、溶射材料として成立しない。また、添加量が２０．０質量％を超えると、燃焼による発熱量が多く高温になりすぎる。その結果、溶射した材料の粘性が低下して溶射した材料が被施工体から流れ落ちてしまい良好な施工体を得ることができなくなるため、溶射材料として成立しない。金属シリコン粉末に含まれる金属Ｓｉ成分の質量割合（Ｓｉ純度）は９０％以上であることが好ましい。Ｓｉ純度が低い場合、シリカの結晶化を阻害するアルミニウムなどの元素が多く含まれることになるため好ましくない。主原料の金属シリコン粉末以外の残部は耐火性粉末である。
【００４０】
金属粉末の粒子径は溶射材料全体において７５μm以上が５．０質量％以下、２０μm以下が３．０～１４質量％、残部を２０～７５μmとすることが好ましく、より好ましくは７５μm以上が３．０質量％以下、２０μm以下が５．０～１２質量％である。粒子径が７５μm以上のものは、燃焼反応が弱く好ましくないため５．０質量％以下とすることが好ましい。２０μm以下が３．０質量％未満だと燃焼反応が弱く好ましくない。２０μm以下が１４質量％より多いと、粉体流動性が低下して脈動を引き起こして逆火の危険性が大きくなるため好ましくない。
【００４１】
（点火促進剤）
本願の溶射材料には、金属シリコン粉末の酸化反応に必要な初期の熱量を補助する機能を有する金属粉末の点火促進剤を配合できる。点火促進剤を配合することにより、被施工体温度が、８００℃以下の比較的低温である場合でも、溶射開始時の点火を促進することができる。
【００４２】
このような金属粉末としては、例えば、鉄粉、マンガン粉、バナジウム粉、マグネシウム粉、チタン粉、あるいはこれらの合金の粉末等を好適に使用することができる。これらの金属粉末は、単体で添加されてもよく、２種以上が組み合わされて添加されてもよい。
【００４３】
点火促進剤の添加量は、主原料の全量に対して外掛けで０．１～１．５質量％である。添加量が０．１質量％より小さいと失火し易くなり好ましくない。１．５質量％より多いとシリカの結晶化を阻害する上、爆発や逆火などの作業上の危険性が高まるため好ましくない。また、点火促進剤として金属粉末の粒子径は１００μm以下であることが好ましい。１００μmより大きいと反応性が乏しくなり、点火促進の効果が得られなくなるからである。
【００４４】

点火促進剤は発火点が３００～８００℃であれば使用できるが、発火点が４００℃以下である鉄粉が最も好ましく使用できる。

【００４５】

（燃焼補助剤）

溶射材料の燃焼中に酸素を供給して被施工体上で、燃焼材である金属シリコン粉末を酸化させる機能を有する燃焼補助剤を配合することができる。燃焼補助剤は、金属シリコンに付着していると被施工体に付着した際の受熱により酸素供給源となる金属酸化物の粉末からなる。

【００４６】

このような金属酸化物としては、例えば、遷移金属酸化物、特に、第一遷移金属酸化物（酸化スカンジウム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅）やアルカリ土類金属過酸化物（過酸化リチウム、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウム、過酸化ストロンチウム、過酸化バリウム）を好適に使用することができる。これらの金属酸化物は、金属シリコンに付着していると被施工体上における燃焼中に自身の酸化数を低下させることで金属シリコンを酸化する。燃焼剤である金属シリコン粉末が酸化されるため、被施工体上での燃焼が継続されることになる。なお、これらの金属酸化物は、単体で添加されてもよく、２種以上が組み合わされて添加されてもよい。金属シリコン粉末を効率よく酸化させる観点からは、酸化鉄（Fe_2O_3）が、金属シリコン粉末が酸化されて生成したシリカガラスに固溶した場合に酸素透過速度を上昇させる効果もあるため特に好適に使用できる。

【００４７】

燃焼補助剤の添加量は、主原料の全量に対して外掛けで０．３～２．０質量％である。添加量が０．３質量％より少ないと燃焼剤の燃焼継続効果が少なく、２．０質量％より多いと不純物が多くなり、組成が変化し過ぎて熱膨張特性などの設計特性が発揮できなくなるため好ましくない。また、金属酸化物粉末の粒子径は１００μｍ以下であることが好ましい。１００μｍより大きいと反応性が乏しくなり、燃焼の継続性を向上する効果が得られなくなる。

【００４８】

（その他１）

金属シリコンが溶融した際のSiO_2の粘度を低減させて溶射時の層間の一体性を向上させる目的で純度９０％以上のＣａＯ粉末、純度９０％以上のＭｇＯ粉末の１種以上を、４．０質量％を超えない範囲で添加することができる。ＣａＯ粉末、ＭｇＯ粉末の粒子径は２００μｍ以下であることが好ましい。２００μｍを超えると結合相となるシリカと反応しにくく、粘度を低減させて層間の一体性を向上させる効果が期待できない。

【００４９】

（その他２）

流動性改善や鉱物組成の調整を目的として、ヒュームドシリカや、マグネシウム、カルシウム、鉄から選択された元素の酸化物、炭化物、窒化物などを添加することもできる。

【００５０】

＜実施例および比較例＞

表２、表３に示す配合割合で溶射材料を作成し、各溶射材料を使用した溶射施工により形成した施工体を評価した。各溶射材料で使用した耐火性粉末はシャモットまたは珪石である。各溶射材料で使用した金属シリコン粉末のＳｉ純度は９７％である。なお、耐火性粉末の粒子径および金属シリコン粉末の粒子径も、表２、表３中に示している。

【００５１】

また、吸熱剤としては、粒子径が１．５ｍｍ以下の硫酸カルシウム二水和物、粒子径が１００μｍ以下の炭酸カルシウム、粒子径が１００μｍ以下の水酸化カルシウム、粒子径が１００μｍ以下の炭酸水素ナトリウムを使用した。また、一部の実施例では、結晶化促進剤として粒子径が１００μｍ以下の炭酸リチウムを、上記の炭酸カルシウムまたは硫酸カルシウム二水和物の吸熱剤と併用した。

【００５２】
先端着火の評価については以下のよう行った。エジェクタ式の溶射装置を用い、搬送ガスは純度１００％の酸素とし、流量は２５Nm^3／ｈとした。材料供給速度は９０～９５ｋｇ／ｈとした。ランスは２ｍのものを使用し、先端ノズル径はφ１４とした。１１５×２３０×３０㎜のシャモットれんが（耐火度ＳＫ３６）を４枚用いて、図３に示すようにコの字型に炉の中に配置し、炉の中の雰囲気温度が約１０００℃に加熱されたのち開放し、約８５０℃に冷却された時に、図３に示すように加熱されたれんがに囲われた中に先端ノズルが入った状態で溶射実験を行い、溶射材料２kgを溶射するうちの先端着火の有無で評価した。「○」は先端着火しなかったことを示し、「×」は先端着火したことを示している。

【００５３】
溶射の作業性評価については以下のよう行った。エジェクタ式の溶射装置を用い、搬送ガスは純度１００％の酸素とし、流量は３２Nm^3／ｈとした。材料供給速度は９５～１０５ｋｇ／ｈとした。ランスは２ｍのものを使用し、先端ノズル径はφ１４とした。２３０×２３０×３０ｍｍのシャモットれんが（耐火度ＳＫ３６）を炉の中に配置し、炉の中の雰囲気温度が約１０００℃に加熱されたのち開放し、約５００～６００℃に冷却された時に、かまぼこ状に溶射施工を行った。溶射施工は各溶射材４ｋｇを使用した。各溶射に関して溶射作業性、すなわち、点火性、燃焼継続性、付着率、について行った。

【００５４】
点火性は、溶射施工開始時の点火性を、目視観察により評価した。「◎」は速やかに点火し材料が付着し始めたことを示し、「○」はやや遅れて点火し材料が付着し始めたことを示し、「△」は点火したものの燃焼が弱かったことを示し、「×」は点火しなかったことを示している。

【００５５】
燃焼継続性は、溶射施工時の燃焼継続性を、目視観察により評価した。「◎」は失火の気配がなく燃焼時の光が強いまま燃焼が継続したことを示し、「○」は失火の気配がないものの燃焼時の光が弱かったことを示し、「△」は失火しそうになっていたことを示し、「×」は燃焼が継続せずに失火したことを示し、「－」は溶射開始時に点火しなかったために評価出来なかったことを示している。

【００５６】
付着率は、溶射試験後に被施工体に付着した材料を採取して重量を測定し、先端ノズルから吐出した溶射材料の重量に対する当該付着質量の割合を算出した。「－」は点火しなかったために評価出来なかったことを示している。

【００５７】
装置内発火の評価については以下のように行った。エジェクタ式の溶射装置を用い、搬送ガスは純度１００％の酸素として、表１に示すように、デフューザのスロート径と酸素流量とを調整することで、装置内発火のし易さを最も装置内発火し易い条件(1)から装置内発火が比較的し難い条件(4)まで変化させた。デフューザのスロート径が小さく、酸素流量が多いほど発火し易い条件である。ランスは２ｍのものを使用し、先端ノズル径はφ１４とした。評価は、冷間で溶射材料５００ｇを吐出する間の装置内発火の発生の有無で行った。以下の実施例（表２）で「◎」は条件(1)で発火しなかったことを示し、「○」は条件(1)では発火したが条件(2)では発火しなかったことを示し、「△」は条件(1)(2)では発火したが条件(3)では発火しなかったことを示し、「×」は条件(4)でも発火したことを示す。

【００５８】

【表１】

	スロート径 (mm)	酸素 (Nm^3/h)	流速 (m/s)
(1)	φ9.0	44	192
(2)	φ9.0	40	174
(3)	φ9.5	40	157
(4)	φ9.5	35	137

【００５９】
表２に示す本発明例は、酸化物からなる耐火性粉末と金属シリコン粉末からなる主原料１００質量％対し、金属シリコン粉末の含有量は１０．０～２０．０質量％であり、さらに吸熱剤として、アルカリ土類金属の炭酸塩を外掛けで０．３１～５．０質量％（本発明品６～１９）、アルカリ土類金属の硫酸塩またはアルカリ土類金属の水酸化物を外掛けで０．７１～６．０質量％（本発明品１～５、２９）、アルカリ土類金属の炭酸塩とアルカリ土類金属の硫酸塩とを併用し、外掛けで０．３１～５．０質量％、アルカリ土類金属の炭酸塩とアルカリ金属の炭酸水素塩とを併用し、外掛けで０．３１～５．０質量％（本発明品２０～２４）、アルカリ土類金属の硫酸塩とアルカリ金属の炭酸水素塩を併用し、外掛けで０．７１～６．０質量％（本発明品３５～３９）含有させたものである。さらに、一部の実施例では、結晶化促進剤として炭酸リチウムを、アルカリ土類金属炭酸塩またはアルカリ土類金属硫酸塩の吸熱剤と併用して添加した（本発明品４０～４３）。また、点火促進剤として粒子径が１００μｍ以下の鉄粉を０．１～１．５質量％添加し、燃焼補助剤として粒子径が１００μｍ以下である酸化第二鉄（酸化鉄（III））粉末を０．３～２．０質量％、粒子径が１００μｍ以下である過酸化カルシウム含有量が２５質量％の水酸化カルシウム質の粉末を０．３～２．０質量％添加した。表２に示すように、いずれの本発明例も先端着火の防止、点火性、燃焼継続性、付着率において、良好な結果が得られた。

【００６０】
本発明例に対し、比較例１、９は吸熱剤が添加されていない溶射材を使用した場合であり、直ちに先端着火を引き起こし、装置内発火も引き起こした。

【００６１】
表３に示す比較例２、４、１０は、吸熱剤が上記の下限以下の量であり、これも直ちに先端着火を起こした。比較例３、５、１１も、吸熱剤が不足するため、先端着は免れるが装置内発火を起こしている。

【００６２】
比較例６～８、１２は吸熱剤の添加量が前記の適正範囲より多い場合で、溶射を始める点火を出来ず溶射施工出来なかったり、点火後の燃焼継続性が著しく低下したため失火したりして、付着率が低下した。

【００６３】

【表２】

			本発明品																						
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
耐火性骨材の添加量（質量%）	シャモット系	2000～1000μm	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84
		600～1000μm	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	—	—	—	—	—	—	3.0	3.0	3.0	3.0
		200～600μm	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	—	—	—	—	—	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5
		≦200μm	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	—	—	—	—	—	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5
	珪石系	2000～1000μm	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	—	—	—	—	—	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
		600～1000μm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	—
		200～600μm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	—	—	—	—	—
		≦200μm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	—	—	—	—	—
金属Si粉末添加量（質量%）			16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	—	—	—	—	—
金属Si粉末添加量（質量%）	金属Si粒度	≧75μm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		20～75μm	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
		≦20μm	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
鉄粉添加量（外掛け質量%）			1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	0.1	1.5	0.1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Fe_2O_3添加量（外掛け質量%）			1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	0.3	2.0	—	—	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
25%CaO_2添加量（外掛け質量%）			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
受熱により溶融・分解する化合物の添加量（外掛け質	炭酸カルシウム							0.31	0.50	1.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	5.00	0.50	1.40	2.40	5.00	0.16	0.25	0.70	0.50	1.50
	硫酸カルシウム二水和物		0.71	1.00	1.90	2.70	6.00														0.15	0.25	0.70	1.90	3.50
	水酸化カルシウム																									
	炭酸水素ナトリウム																									
	炭酸リチウム																									
溶材作業性	先端着火		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	装置内発火		△	○	○	◎	◎	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	◎	◎	△	○	○	◎	◎
	点火性		◎	○	○	○	△	◎	○	○	○	○	△	○	△	○	◎	○	○	○	○	△	○	○	○	△
	燃焼継続性		◎	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	付着率（%）		43	44	44	41	39	44	42	42	42	39	40	40	40	41	44	42	42	41	39	44	43	43	42	39

			本発明品																						
			25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43				
耐火性骨材の添加量（質量%）	シャモット系	2000～1000μm	84	90	87	80	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84				
		600～1000μm	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
		200～600μm	25.5	20.0	20.5	17.0	18.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
		≦200μm	38.5	57.0	54.5	52.0	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	珪石系	2000～1000μm	17.0	10.0	9.0	8.0	8.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
		600～1000μm	—	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2				
		200～600μm	—	—	—	—	—	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3				
		≦200μm	—	—	—	—	—	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5				
金属Si粉末添加量（質量%）			16.0	10.0	13.0	20.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0				
金属Si粉末添加量（質量%）	金属Si粒度	≧75μm	0.1	0.1	0.1	3.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
		20～75μm	3.9	3.9	2.0	7.0	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9				
		≦20μm	12.0	6.0	10.9	10.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0				
鉄粉添加量（外掛け質量%）			1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4				
Fe_2O_3添加量（外掛け質量%）			1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4				
25%CaO_2添加量（外掛け質量%）			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
受熱により溶融・分解する化合物の添加量（外掛け質	炭酸カルシウム		1.40	1.40	1.40	1.40		0.21	0.35	1.00	1.65	3.50						1.00	1.65						
	硫酸カルシウム二水和物												0.51	0.70	1.20	1.95	4.20			1.20	1.95				
	水酸化カルシウム						2.70																		
	炭酸水素ナトリウム							0.10	0.15	0.40	0.75	1.50	0.20	0.30	0.70	0.75	1.80								
	炭酸リチウム																	0.40	0.75	0.70	0.75				
溶材作業性	先端着火		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	装置内発火		○	◎	○	○	◎	△	○	○	◎	◎	△	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎				
	点火性		○	△	○	◎	○	◎	○	○	○	△	◎	○	○	○	△	○	○	○	△				
	燃焼継続性		○	△	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	付着率（%）		44	37	40	43	41	45	41	42	42	38	43	43	41	42	39	43	40	41	40				

【００６４】

【表３】

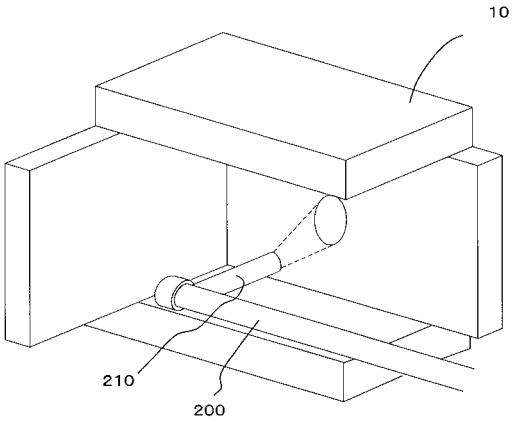
			比較例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
耐火性骨材の添加量（質量%）			84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84
	シャモット系	2000～1000μm	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	–	–	–	–
		600～1000μm	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	–	–	–	–
		200～600μm	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	–	–	–	–
		≦200μm	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	–	–	–	–
	珪石系	2000～1000μm	–	–	–	–	–	–	–	–	0.2	0.2	0.2	0.2
		600～1000μm	–	–	–	–	–	–	–	–	18.3	18.3	18.3	18.3
		200～600μm	–	–	–	–	–	–	–	–	53.5	53.5	53.5	53.5
		≦200μm	–	–	–	–	–	–	–	–	12.0	12.0	12.0	12.0
金属Si粉末添加量（質量%）			16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	金属Si粒度	≧75μm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		20～75μm	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
		≦20μm	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
鉄粉添加量（外掛け質量%）			1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Fe_2O_3添加量（外掛け質量%）			1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
25%CaO_2添加量（外掛け質量%）			–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
受熱により溶融・分解する化合物の添加量（外掛け質														
	炭酸カルシウム					0.20	0.30		6.00			0.20	0.30	6.00
	硫酸カルシウム二水和物			0.60	0.70			6.50						
	水酸化カルシウム									7.00				
	炭酸水素ナトリウム													
	炭酸リチウム													
溶射作業性		先端着火	×	×	○	×	○	○	○	○	×	×	○	○
		装置内発火	×	×	×	×	×	◎	◎	◎	×	×	×	◎
		点火性	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	◎	◎	◎	×
		燃焼継続性	◎	◎	◎	◎	◎	–	–	×	◎	◎	◎	–
		付着率（%）	42	43	40	42	41	–	–	3	43	40	42	–

【産業上の利用可能性】

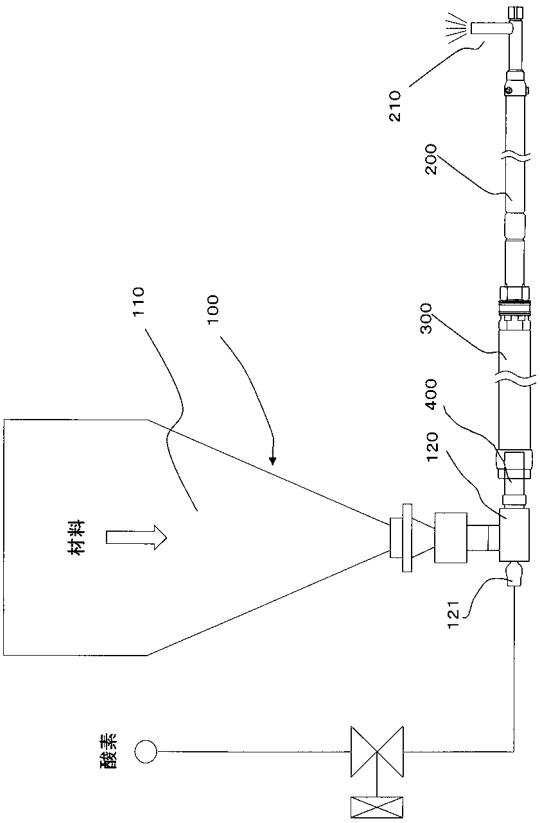
【００６５】

以上説明したように、本発明は金属粉末の燃焼を利用した溶射法で、先端着火や逆火、装置内発火が発生する確率が非常に小さくなるので、窯業分野での作業効率、コストパーフォーマンスを上げることができる。

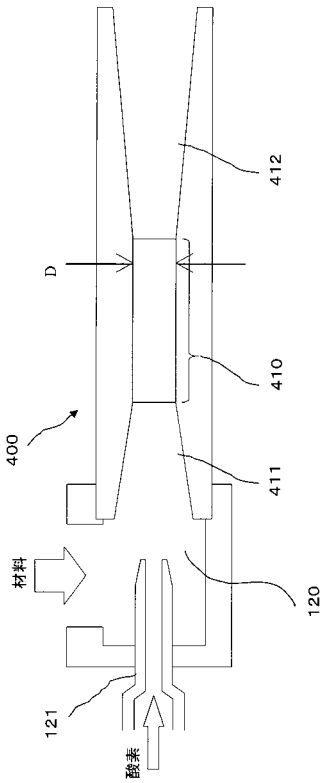
【図１】


10
210
200

【図２】


210
200
300
400
120
121
110
100
材料
酸素

【図３】


412
D
410
400
411
材料
120
121
酸素

フロントページの続き

(72)発明者　飯田　正和
東京都千代田区大手町二丁目２番１号　品川リフラクトリーズ株式会社内
(72)発明者　松永　久宏
東京都千代田区内幸町二丁目２番３号　ＪＦＥスチール株式会社内

Ｆターム(参考) 4G033 AA01 AB01 AB10 BA07
4K031 AA04 CB14 CB42 CB52 DA01 EA10
4K051 AA06 AA08 AA09 AB03 LA01 LA11 LJ01 LJ04