

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 1 区分
 【発行日】令和 3 年 8 月 5 日 (2021.8.5)

【公表番号】特表 2019-531252 (P2019-531252A)
 【公表日】令和 1 年 10 月 31 日 (2019.10.31)
 【年通号数】公開・登録公報 2019-044
 【出願番号】特願 2019-526374 (P2019-526374)
 【国際特許分類】

C 0 4 B 35/16 (2006.01)
 C 2 3 C 26/00 (2006.01)
 F 2 2 B 37/10 (2006.01)
 F 1 6 L 57/06 (2006.01)
 F 1 6 L 58/14 (2006.01)

【F I】

C 0 4 B 35/16
 C 2 3 C 26/00 C
 F 2 2 B 37/10 6 0 2 B
 F 1 6 L 57/06
 F 1 6 L 58/14

【誤訳訂正書】
 【提出日】令和 3 年 6 月 21 日 (2021.6.21)
 【誤訳訂正 1】
 【訂正対象書類名】特許請求の範囲
 【訂正対象項目名】全文
 【訂正方法】変更
 【訂正の内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分（酸化物換算の重量％）を含む、被覆形態であるセラミック組成物：

54～66％の SiO_2 、
 10～20％の Cr_2O_3 、
 3～12％の Na_2O 、および、
 3～12％の ZrO_2 。

【請求項 2】

Al_2O_3 、 B_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 CoO 、 K_2O 、 Li_2O 、 MnO_2 、 TiO_2 またはそれらの任意の組合せからなるリストから選択される酸化物を 10％まで含む、請求項 1 に記載の被覆形態であるセラミック組成物。

【請求項 3】

下記成分（酸化物換算の重量％）の被覆を含む、請求項 1 または 2 に記載の被覆形態であるセラミック組成物：

54～66％の SiO_2 、
 12～20％の Cr_2O_3 、
 5～12％の Na_2O 、および、
 5～12％の ZrO_2 。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の被覆形態であるセラミック組成物、および鋼基材を含む、材料。

【請求項 5】

前記被覆形態であるセラミック組成物の厚さが $100\ \mu\text{m} \sim 160\ \mu\text{m}$ である、請求項 4 に記載の材料。

【請求項 6】

前記セラミック組成物の被覆の孔隙率が面積で 10% より高く、好ましくは $15\% \sim 35\%$ の範囲である、請求項 4 または 5 に記載の材料。

【請求項 7】

前記基材が管であり、

前記セラミック組成物が、前記被覆形態である管の内面または前記管の外表面から選択される少なくとも 1 つの面に被覆される、請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 8】

前記基材が管であり、

前記セラミック組成物が前記被覆形態である管の外表面に被覆される、請求項 7 に記載の材料。

【請求項 9】

以下の (a) ～ (e) の工程を含む、請求項 4 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の材料を得る、方法：

(a) $65\text{重量}\% \sim 75\text{重量}\%$ の請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のセラミック組成物と、 $25\text{重量}\% \sim 35\text{重量}\%$ の溶媒とを含む懸濁液を調製する工程であって、前記セラミック組成物中の成分の平均粒子径が $40\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ である、工程、

(b) 前記基材の少なくとも 1 つの面を前処理する工程、

(c) 工程 (a) で得られた懸濁液を、工程 (b) で前処理した面に被覆する工程、

(d) 工程 (c) で得られた被覆を乾燥させる工程、

(e) 工程 (d) で得られた材料を $700 \sim 1000$ の温度で焼結させる工程。

【請求項 10】

工程 (a) の溶媒が水である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

工程 (b) がショットブラストによって行われる、請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

工程 (c) が電気泳動堆積 (EPD)、ディッピング、落水による施釉または噴霧によって行われる、請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

工程 (c) が噴霧によって行われる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

工程 (e) が $850 \sim 950$ の温度で行われる、請求項 9 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

$400 \sim 750$ の金属温度で作動する熱回収ユニットの一部としての、請求項 4 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の材料の使用。

【請求項 16】

前記熱回収ユニットがボイラーまたは焼却炉から選択される、請求項 15 に記載の材料の使用。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】セラミック組成物および前記セラミック組成物を熱回収ユニットの一部として含む材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック組成物、および、被覆形態であるセラミック組成物と鋼基材とを含む材料に関する。さらに、本発明は、前記材料を得る方法および熱回収ユニットの一部としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

熱回収ユニットの目的は廃熱を回収し、それを再利用することである。熱回収ボイラー、特にその中に含まれる管は、管の表面に付着する煙霧、灰、煤煙およびコークス粒子への曝露によって引き起こされる化学的腐食を被っており、熱回収ユニットの化学的腐食および効率損失をもたらす。炉の火による汚れは、多くの工業施設にとって主要な操業上の問題である。汚れは、対流セクション全体にわたって生じる。活性表面上の灰および煤の堆積は、高温での化学的腐食およびボイラーの運転効率を低下させる熱伝達損失を引き起こす。

【0003】

オフラインハイドロブラスティング、オンラインハイドロブラスティング、オンライン爆発物クリーニング、スートブロワおよび音波ホーンを含む、いくつかの異なるクリーニング方法が、現在、灰堆積物の対流ゾーンをクリーニングするために使用されている。クリーニング方法は、作業条件の厳しさに応じて異なる頻度で予定されるが、いずれの場合も高価な方法である。

【0004】

前記理由から、煙霧、灰、煤煙およびコークス粒子の付着を回避する、厳しい腐食性および高温環境下での熱回収ユニット用のより長い寿命の管を開発することが必要である。

【発明の概要】

【0005】

本発明の第1の態様は、最終セラミック組成物に対して、下記成分（酸化物換算の重量％）を含む、セラミック組成物（以下、「本発明のセラミック組成物」と称する）である：

- 54～66％の SiO_2 、
- 10～20％の Cr_2O_3 、
- 3～12％の Na_2O 、および、
- 3～12％の ZrO_2 。

【0006】

好ましい実施形態では、本発明の組成物は、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 CoO 、 K_2O 、 Li_2O 、 MnO_2 、 TiO_2 またはそれらの任意の組合せからなるリストから選択される酸化物を10％まで含む。

【0007】

好ましくは、本発明の組成物は、最終セラミック組成物に対して、下記成分（酸化物換算の重量％）を含む：

- 54～66％の SiO_2 、
- 12～20％の Cr_2O_3 、
- 5～12％の Na_2O 、および、
- 5～12％の ZrO_2 。

【0008】

本発明のさらなる態様は、均一な被覆としての前記セラミック組成物、および鋼基材を含む材料（以下、「本発明の材料」と称する）に関する。

【0009】

好ましくは、セラミック被覆の厚さは $50\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ である。より好ましくは、セラミック被覆の厚さは $100\mu\text{m}$ ～ $160\mu\text{m}$ である。

【0010】

焼結工程において、基材の脱気および被覆中の内部反応により、小さな気泡の非晶質構造がコーティング中で発達する。したがって、被覆中の孔隙率は、面積で10%よりも高く、好ましくは15%～35%の範囲である。

【0011】

その気泡の存在は、本発明の材料の耐薬品性に影響を及ぼさず、本発明の材料の弾性、引張強さ、および耐引掻き性等の機械的特性を満足のいくように高める。

【0012】

本発明の好ましい実施形態では、基材は管であり、前記セラミック組成物はその表面の少なくとも1つの面に被覆される。セラミック組成物は、管の内面、管の外表面、または、管の内面および外表面に被覆させることができる。好ましくは、セラミック組成物は管の外表面に堆積される。

【0013】

本発明のさらなる態様は、以下の(a)～(e)の工程を含む、本発明の材料を得る方法である：

- (a) 前記セラミック組成物と溶媒との懸濁液であって、平均粒子径が $40\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ である懸濁液を調製する工程、
- (b) 前記基材の少なくとも1つの面を前処理する工程、
- (c) 工程(a)で得られた懸濁液を、工程(b)で前処理した面に被覆する工程、
- (d) 工程(c)で得られた被覆を乾燥させる工程、
- (e) 工程(d)で得られた材料を $700\sim 1000$ の温度で焼結させる工程。

【0014】

工程(a)は、前記セラミック組成物と溶媒との懸濁液であって、平均粒子径が $40\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ である懸濁液の調製に関する。

【0015】

好ましい実施形態において、セラミック組成物の重量パーセントは、最終懸濁液に対して65%～75%の範囲である。

【0016】

別の好ましい実施形態において、溶媒の重量パーセントは、最終懸濁液に対して25%～35%の範囲である。

【0017】

工程(a)の溶媒は、好ましくは水である。懸濁液は、平均粒子径が $40\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ である均質かつ均一なペーストである。

【0018】

好ましくは、懸濁液は、ホウケイ酸ガラス、クレー、ホウ砂、亜硝酸ナトリウムおよび水を粉砕することによって得られる。

【0019】

基材の表面は、フリットの堆積前に前処理されるべきである。セラミック被覆と基材との間の良好な結合/接着を得るために、異物、外部粒子および/または化学残留物を含まない清浄な表面を保証することが非常に重要である。表面前処理は、ショットブラスト、サンドブラスト、酸洗いおよび表面不活性化であってもよい。好ましくは、工程(b)はショットブラストによって実行される。

【0020】

工程(c)は、工程(b)で前処理した面に、工程(a)で得られた懸濁液を被覆する。被覆のための任意の適用可能な技術、すなわち、製造プロセスに適合する任意の競合的堆積技術が工程(c)において使用され得る。好ましくは、電気泳動堆積(EPD)、ディッピング、落水による施釉(waterfall glazing)および噴霧である。より好ましくは、工程(c)は噴霧によって行われる。

【0021】

工程(c)の被覆プロセスは、基材に沿って、例えば、管の長さに沿って、均一なコーティング層を提供し、適切な表面湿潤および過剰な懸濁液の排出の両方を確実にしなけれ

ばならない。

【0022】

次に、工程(d)は、工程(c)で得られた被覆を、50 ~ 150 の範囲で制御された温度で完全に乾かし、慣習、伝導、耐性、放射または誘導技術に基づく従来の加熱システムによって残留湿気を除去する。好ましくは、工程(d)は70 ~ 120 の範囲で行われる。

【0023】

工程(e)で得られた材料を700 ~ 1000 の温度で焼結させることによって、本発明の方法は終了する。工程(d)で得られた材料を焼結温度に達するまで徐々に加熱する。閉ループシステムは、焼結プロセスの間、温度を一定に保つ。700 ~ 1000 の焼結温度は最終被覆材料の機械的および化学的特性と密接に関係しており、焼結温度は、熱回収ユニットの作動条件下での最適性能のための最終材料を提供するように選択される。焼結温度範囲は、好ましくは、850 ~ 950 である。特定の設定値付近の焼結温度の許容値は ± 30 、好ましくは ± 10 であることに留意されたい。さらに、自然冷却または強制冷却手順、好ましくは室温での自然冷却を適用することができる。

【0024】

本発明の材料は、鋼基材と、下記成分(酸化物換算の重量%)を含むセラミック組成物とから形成される：

- 54 ~ 66 %の SiO_2 、
- 10 ~ 20 %の Cr_2O_3 、
- 3 ~ 12 %の Na_2O 、および、
- 3 ~ 12 %の ZrO_2 。

【0025】

上述の通り、本発明の材料は、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 CoO 、 K_2O 、 Li_2O 、 MnO_2 、 TiO_2 またはそれらの任意の組合せからなるリストから選択される酸化物を10%まで含むセラミック組成物の被覆形態を含むことが好ましい。

【0026】

より好ましくは、本発明の材料は、最終セラミック組成物に対して下記成分(酸化物換算の重量%)を含むセラミック組成物の被覆形態を含む：

- 54 ~ 66 %の SiO_2 、
- 12 ~ 20 %の Cr_2O_3 、
- 5 ~ 12 %の Na_2O 、および、
- 5 ~ 12 %の ZrO_2 。

【0027】

本発明のさらなる態様は、400 ~ 750 の金属温度で作動する熱回収ユニットの一部としての、本発明の材料の使用に関する。好ましくは、熱回収ユニットは、ボイラーまたは焼却炉から選択される。熱回収ユニットは、都市廃棄物焼却炉、廃棄物回収ボイラー、およびバイオマスボイラーとすることができる。

【0028】

本発明の管は、以下の利点を示す：

- (1) 管は、清掃が容易であるため、清掃およびメンテナンスのコストが低減される、
- (2) 管は、防汚特性、高い耐蝕性、高い腐食性、耐摩耗性を示す、
- (3) 管の長寿命化が期待される。

【0029】

(4) 灰は管に固着しないので、熱伝達が時間とともに著しく影響を受けず、洗浄を著しく低減するか、またはほとんど回避することができ、管洗浄によるコストを著しく削減することができる。

【0030】

本発明の管を使用することにより、熱回収の熱効率の改善が得られる。

【0031】

別段の定義がない限り、本明細書で使用されるすべての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書に記載されるものと類似または同等の方法および材料を本発明の実施に使用することができる。明細書および特許請求の範囲を通して、「備える」という語およびその変形は、他の技術的特徴、添加剤、成分、または工程を除外することを意図していない。本発明のさらなる目的、利点、および特徴は、説明を検討することによって当業者に明らかになるか、または本発明の実施によって学習され得る。以下の実施例、図面は、例示のために提供され、そして本発明を限定することを意図しない。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】基材およびセラミック被覆の光学顕微鏡画像である。

【図2】SEM-EDX法により分析したセラミック被覆の化学組成のマッピング結果を示す。

【図3】480 での6回の熱サイクル後の試験片の目視検査を示す。

【図4】都市廃棄物焼却炉における、使用してから2年後の、セラミック被覆管とセラミック未被覆管との比較。

【実施例】

【0033】

[実施例 1]

市販シリケートである Keracoat SL RT100 (64 % ~ 66 %)、クレー (3 % ~ 3.7 %)、ホウ砂 (0.15 %)、亜硝酸ナトリウム (0.15 %) および水 (30 % ~ 31.7 %) の混合物を粉砕することによって懸濁液を得た。均質および均一なペーストが形成され、平均粒子径が $40\text{ }\mu\text{m}$ ~ $200\text{ }\mu\text{m}$ になるようにふるいにかけた。

【0034】

セラミック組成物は、下記成分 (酸化物換算の重量 %) を含む：

61 % の SiO_2 、
16 % の Cr_2O_3 、
6 % の Na_2O 、
7 % の ZrO_2 、
2 % の B_2O_3 、
2 % の Al_2O_3 、および、
3 % の TiO_2 。

【0035】

この懸濁液を、ステンレス鋼管の外面に被覆した。管の外면을ショットブラストにより前処理して、セラミック被覆を鋼基材に良好に結合するための清浄な表面を保証した。懸濁液を前処理された面に噴霧し、85 の制御された温度で対流により完全に乾燥させた。最後に、900 で焼結を行った。

【0036】

図1は、被覆の厚さの測定結果を示す。 $111.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $114.4\text{ }\mu\text{m}$ および $119.7\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの値は、図1に示すように光学顕微鏡によって観察することができる。

【0037】

セラミック被覆によって管の硬度が増強し、ビッカース硬度 (HV) は、被覆層では724であり、基材では155である。

【0038】

セラミック組成物の化学組成を、SEM-EDX法を用いて分析した。被覆中に存在する主な化学元素を示すマッピング結果を図2に示す。

【0039】

SEM定性分析：Na、Mg、Ca、Al、Cr、Si、Zn および Zr 酸化物。

【0040】

鋼基材に被覆したセラミック被覆の耐熱性を、480 における1時間の熱サイクルを

6 回行って確認した。目視検査によって、被覆の欠陥または劣化の徴候は見られなかった（図 3 参照）。

【 0 0 4 1 】

4 8 0 における 1 時間の熱サイクルを 6 回行ってから、基材および被覆の粗度を測定した。被覆領域の粗度は $0.9 \mu\text{m RA}$ であり、基材の粗度は $6.13 \mu\text{m RA}$ である。

【 0 0 4 2 】

さらに、上述のセラミックス被覆で被覆された一連のステンレス鋼管を、都市廃棄物焼却炉の再加熱器の一部として、2 年間、実際の使用状態にさらした。

【 0 0 4 3 】

この都市ごみ焼却炉の作動条件は、以下のとおりである：

蒸気温度：300、

圧力：170 bar、

煙霧温度：850、

管の内側の液状媒体：蒸気、

管の外側の液状媒体：エネルギーフューム（energy fume）への廃棄物、

その他の暴露：アルカリ灰。

【 0 0 4 4 】

化学分析では、灰の主な成分がシリカ、アルミニウム、鉄およびカルシウムであることを示す。また、灰の二次成分がチタニウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムまたはリン酸塩であることを示す。そして、灰には、バリウム、ストロンチウム、ルビジウム、および、亜鉛、銅、鉛、クロミウム、ニッケルまたはカドミウム等の重金属が非常に少量含まれている。

【 0 0 4 5 】

図 4 において、一番左の管は、2 年間設置した本発明の被覆管であり、手で洗浄した。左から 2 番目の管は、設置して間もない本発明の被覆管である。一番右と右から 2 番目の管は、2 年間設置した未被覆の管であり、ショットブラスト処理した。

【 0 0 4 6 】

図 4 に示すように、灰は本発明の被覆管から非常に容易に除去され、さらに、被覆層は劣化しないことに留意することができる。