

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6961673号
(P6961673)

(45) 発行日 令和3年11月5日 (2021. 11. 5)

(24) 登録日 令和3年10月15日 (2021. 10. 15)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 38/00 (2006. 01)	C O 4 B 38/00 3 O 4 A
C O 4 B 35/103 (2006. 01)	C O 4 B 35/103
C O 4 B 41/85 (2006. 01)	C O 4 B 41/85 C
C 2 2 B 9/02 (2006. 01)	C 2 2 B 9/02
C 2 1 C 7/06 (2006. 01)	C 2 1 C 7/06

請求項の数 13 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2019-500017 (P2019-500017)	(73) 特許権者	518330143
(86) (22) 出願日	平成29年3月16日 (2017. 3. 16)		ケルネオス・エス・ア
(65) 公表番号	特表2019-513686 (P2019-513686A)		フランス・92800・ピュトー・クール
(43) 公表日	令和1年5月30日 (2019. 5. 30)		・ヴァルミー・11・トゥール・パシフィ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/056296		ック
(87) 国際公開番号	W02017/158121	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成29年9月21日 (2017. 9. 21)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	令和2年2月17日 (2020. 2. 17)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	16305289.7		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成28年3月16日 (2016. 3. 16)	(74) 代理人	100133400
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 阿部 達彦
		(72) 発明者	クリストス・アネジリス
			ドイツ・09599・フライベルク・レッ
			シングシュトラーセ・20ツェー
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミン酸カルシウム及び炭素をベースとする反応性材料、その調製方法、並びに、金属溶融物又はスラグの精練におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材を含む捕集材料から形成されるコーティングであって、前記基材は、

— 50～90質量%の、粉末形態のアルミン酸カルシウム；及び

— 10～50質量%の、粉末形態の炭素

を含み、任意選択で、

— 1種以上の、添加剤、金属、又はそれらの混合物

を含んでいてもよい、コーティング。

【請求項 2】

— 前記アルミン酸カルシウムの粉末は、100 μm未満の粒径を有し；

— 前記炭素は、20～50 μmの範囲の粒径を有する、

請求項 1 に記載の コーティング。

【請求項 3】

前記捕集材料が、金属溶融物又はスラグと接触した状態において、

— アルミン酸カルシウムが、炭素と反応し、少なくとも1000℃の温度でアルミン酸カルシウム亜酸化物を生成し；

— カルシウム及び／又はアルミニウムが、少なくとも部分的に脱炭されたアルミン酸カルシウムの、金属溶融物と接触している領域上に堆積され；かつ、

— 薄い固体アルミン酸カルシウム層が、これらの亜酸化物と金属溶融物の酸素との反応によりその場で形成され、

10

20

それによって、活性化された捕集材料が形成される
という点において反応性である、請求項 1 又は 2 に記載のコーティング。

【請求項 4】

前記基材上の被覆層を含み、前記被覆層がアルミン酸カルシウム層を含んでいるという点において活性化されている、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のコーティング。

【請求項 5】

前記被覆層が、200nm～10μmの厚さを有する、請求項 4 に記載のコーティング。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載のコーティングで被覆された、セラミック。

10

【請求項 7】

請求項 6 に記載のセラミック及び／又は請求項 1～5 のいずれか一項に記載のコーティングを含む、金属溶融物又はスラグのためのフィルター。

【請求項 8】

前記フィルターが、オープンセルハニカム形状、スパゲッティフィルター形状、穿孔フィルター(perforated filter)形状、粉碎繊維(mashed fiber)構造、繊維組織(fibrous tissue)構造、球形構造からなる群から選択される構造を有することを特徴とする、請求項 7 に記載のフィルター。

【請求項 9】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載のコーティングで被覆された、耐火物部材。

20

【請求項 10】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載のコーティング、請求項 6 に記載のセラミック、請求項 7 若しくは 8 に記載のフィルター、又は請求項 9 に記載の耐火物部材を、金属溶融物又はスラグと、以下の工程：

ー 請求項 6 に記載のセラミック又は請求項 9 に記載の耐火物部材を、前記金属溶融物の中に、例えば前記スラグ又は金属溶融物が入った槽の多孔性の栓を通して、顆粒、粉末、又は球状物として適用する工程；

ー 前記スラグ又は金属溶融物が入った槽の内張りとして請求項 1～5 のいずれか一項に記載のコーティングを適用する工程；又は

ー 前記スラグ又は金属溶融物を請求項 7 又は 8 に記載のフィルターで濾過する工程のいずれか 1 つによって接触させることを含む、金属溶融物又はスラグを精練する方法。

30

【請求項 11】

セラミックフィルターを請求項 1～5 のいずれか一項に記載のコーティングで被覆する方法であって、

ー アルミン酸カルシウム及び炭素を含む水中のスラリーを準備する工程；

ー 前記セラミックフィルター上に前記スラリーを噴霧することによって、前記セラミックフィルターを被覆する工程；

ー 場合により、前記被覆されたフィルターを乾燥させる工程；及び

ー 前記被覆されたフィルターを熱処理にかける工程

を含む、方法。

40

【請求項 12】

前記スラリー中の固形分濃度が40～80%（質量／体積）である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記熱処理（熱分解）が、減圧雰囲気下、550～1600℃の温度で行われる、請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属溶融物又はスラグの精練の分野、特に、非金属包有物を分離することに

50

よる金属溶融物又はスラグの精錬の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

非金属包有物は、溶融金属中に、外部環境から取り込まれたもの（外因性包有物）又は金属内で形成されたもの（内因性包有物）として存在する。それらはその材料の製造時及び／又はさらなる加工時に形成されうる。

【0003】

金属包有物は、金属の純度、したがって、材料の性能に影響する。非金属包有物は、したがって、例えば、金属部品の強度、伸び、破壊靱性、及び疲労性能の低下の原因になりうる。加重負荷時に、応力集中が包有物の近接部で発生する。

10

【0004】

非金属包有物を除去し、高純度金属鑄造物の必要条件が達成されることを確実にするための試みがされてきている。

【0005】

金属溶融物又はスラグ中の非金属包有物の低減は、一般に、以下の2つの異なる方法によって達成できる：

- ・冶金プロセスのもとでの包有物形成を避けること、又は
- ・セラミック表面上への包有物の堆積。

【0006】

セラミックフィルターは、金属鑄造用途、例えば鑄物において何年にもわたって使用されている。セラミック表面による固体非金属包有物の捕集は、典型的には以下の3工程で行う：(i) 固体非金属包有物は、バルク溶融物からセラミック表面へと移される、(ii) 固体非金属包有物は、セラミック表面に付着する、(iii) 固体非金属包有物は、セラミック表面と共に固体状態焼結にかけられる。

20

【0007】

DE102011109681号は、現在の溶融金属フィルター形状に基づく、溶融金属濾過のためのセラミックフィルターを開示しており、そのセラミックフィルターは、濾過されることとなる溶融金属中に含まれる無機非金属包有物と同じ化学相成分を有する活性表面コーティングをもつ支持材料として提供される。DE102011109684号はフィルターを開示しており、このフィルターの表面は、濾過されることとなる金属溶融物の溶存ガス及び／又は金属不純物と反応する材料を含む。これらの文献のどれも、そのコーティング中にアルミン酸カルシウムを導入することは開示していない。

30

【0008】

高純度金属、例えば、高安全鋼（high security steel）のための増大する要求を満たすために、セラミックフォームフィルター（CFF）、特にジルコニア及び炭素結合アルミナに基づくフィルターが長年首尾よく使用されている。ジルコニアフィルターは、しかしながら、クリープを示すという欠点を有しており、このことが、フィルター形状を変化させることによって鑄造時のフロー速度を低下させる。一方、炭素結合システムは、その高い炭素量によりごくわずかなクリーピングを示す。

【0009】

今日、50 μm 未満の非金属包有物の濾過効率は75%未満であり、特に10 μm 未満の包有物については60%より低い。これらの微小包有物（1～10 μm ）がフィルターを通過する場合、それらは凝集して、150～300 μm の範囲の、包有物の重大な凝集物及びクラスターを形成する傾向がある。これらの包有物の大きなクラスターは金属部品、例えばスチール部品の機械特性に悪影響を及ぼす。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】 DE102011109681号

【特許文献2】 DE102011109684号

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0011】**

したがって、包有物、特に10 μ m未満の微小包有物を捕集するための解決法を提供することが望ましい。

【課題を解決するための手段】**【0012】**

これらの目的及びその他の点は、アルミン酸カルシウムと炭素の混合物を提供する本発明によって達成されることが発見されている。

【0013】

10

本発明は、したがって、アルミン酸カルシウムと炭素を含む反応性材料に関する。

【0014】

第一の目的によれば、本発明は、基材を含む捕集材料に関し、その基材は、

- (質量で) 50～90%の、粉末形態のアルミン酸カルシウム；
- (質量で) 10～50%の、粉末形態の炭素

を含み、さらに

- 任意選択により、1種以上の、添加物、金属、又はそれらの混合物

を含んでいてよい。

【0015】

一つの態様によれば、捕集材料は、

20

- 50～80%のアルミン酸カルシウム；及び
- 20～50%の炭素

を含む。

【0016】

上記反応性材料は、

- 50～95質量%、特に50～80質量%のアルミン酸カルシウム；
- 5～50質量%、特に20～50質量%の炭素

を含むことが開示される。

【0017】

さらなる態様によれば、

30

- アルミン酸カルシウム粉末は、100 μ m未満、好ましくは10～70 μ mの粒径を有し；及び／又は
- 炭素は20～50 μ mの範囲の粒径を有する。

【0018】

本発明の捕集材料は、金属溶融物又はスラグと、接触した状態で反応性であり、

-アルミン酸カルシウムが、炭素と反応して、少なくとも1000℃の温度でアルミン酸カルシウム亜酸化物(suboxide)を形成し；

- カルシウム及び／又はアルミニウムが、少なくとも部分的に脱炭素されたアルミン酸カルシウムの、金属溶融物と接触している領域(zone)上に堆積され；かつ

- 薄い固体アルミン酸カルシウム層が、これらの亜酸化物と金属溶融物の酸素との反応によりその場で形成され、

40

それによって、活性化された捕集材料が形成される。

【0019】

通常、アルミン酸カルシウム亜酸化物は、1000℃～1600℃の間の温度において形成されうるガス(gaz)である。

【0020】

本発明は、形成される層が固体である従来技術の方法に対して独特である。

【0021】

本発明の材料は、通常、1300～1600℃の、典型的には約1400℃～約1500℃の融点を有する。これは通常、材料が不純物を含まないことによって達成される。

50

【0022】

上記基材の上にアルミン酸カルシウムコーティング層を有する本発明の捕集材料は、本明細書では「活性化」されているといわれる。

【0023】

本明細書で用いる場合に「薄い」とは、層の厚さのことをいい：通常は、コーティング層は200nm～10μmの厚さを有する。

【0024】

反応性材料は、任意成分、例えば添加剤、例えば最高で10質量%までの添加物を含むことができる。

【0025】

追加の成分には、ゲル化及び／又は凝固剤、例えば、アルギン酸ナトリウム及び塩化カルシウムが含まれる。

【0026】

好適な添加剤には、上記材料の触媒性能を向上させるための添加剤が含まれる。添加剤は特に以下のものであることができる：ホウ酸、クエン酸、カスタメンド (castamend) V P9 L、コブトラパム (cobtrapum) K 1012、リグニンスルホン酸アンモニウム。

【0027】

一つの態様によれば、反応性材料は、鉄、ニッケル、アルミニウム、ジルコン、マグネシウム、ケイ素、チタン、又はそれらの組み合わせからなる群から選択される1以上の金属をさらに含むことができる。そのような金属又はその他の金属添加剤を、本発明の反応性材料に組み込み、金属溶融物、例えば鉄含有溶融物の触媒性能を向上させることができる。本明細書で用いる場合、「金属」は、鉄及び非鉄金属の両方を包含する。

【0028】

本明細書で用いる場合、「アルミン酸カルシウム」はライム (CaO) 及びアルミナ (Al_2O_3) の任意の混合物、例えば、式CA、CA2、CA6 (CはCaOを表し、Aは Al_2O_3 を表す) の様々なアルミン酸カルシウムなどをいう。

【0029】

本明細書で用いる場合、「炭素」は、任意の形態の及び／又は任意の原料からの炭素をいい、グラファイト、ブラックカーボン、煤、ピッチ、合成ピッチ (例えば、カルボレス (Carbores) P) ; 樹脂、ピッチバインダー、紙、又は木の熱分解によって生成した炭素 ; 又はカーボンナノチューブ、あるいはこれらの全ての由来のものの組み合わせを包含する。

【0030】

特に、カーボンナノチューブを、反応性を高めるために用いることができる。本明細書で用いる場合、「精錬」は、金属溶融物又はスラグの純度を高める任意のプロセスをいう。それには特にその溶融物／スラグから非金属包有物を濾過する工程、並びに溶融物／スラグから非金属包有物を分離するための任意のその他の方法が含まれる。

【0031】

本明細書において用いられる場合「反応性」は、本発明の材料が金属溶融物又はスラグと反応して非金属包有物を捕集することができる層を作り出す能力をいう。

【0032】

金属溶融物又はスラグはここで用いられる場合、とりわけ金属 (1つ又は複数) 及び不純物を含む融合混合物をいい、その混合物は金属の溶融又は精錬時に形成される。

【0033】

本発明に好適な前述の金属溶融物又はスラグは、通常、少なくとも1000℃の融点を有する。

【0034】

本発明による精錬のために適した金属溶融物には、チタン-、ケイ素-、鉄-、スチール-、ニッケル-、銅-溶融物等が含まれる。

【0035】

本明細書で用いる場合「捕集する」とは、材料の層によって非金属包有物を保持して、それらを溶融物／スラグから分離することをいう。

【0036】

反応性材料は、包有物と相互作用し、以下の2つの方法：

a) 冶金に使用される耐火物又は添加物凝集体の表面上に機能性コーティングをもたらすこと；及び／又は

b) 溶融金属濾過のためのセラミックフィルターの濾過効率を向上させることを通して非金属包有物を除去することができる。

【0037】

より詳細には、アルミン酸カルシウムと炭素との組み合わせは、微小な包有物の反応性捕集体として作用し、多くの利点をもたらすことが見出された。アルミン酸カルシウムと炭素とを含む本発明の反応性材料が、例えば、鉄又はスチール溶融物と接触した場合、以下の機構が活性化される：

I) アルミン酸カルシウムが炭素と反応して、金属溶融物と接触したアルミン酸カルシウムの脱炭素した又は部分的に脱炭素したゾーンに堆積した、アルミン酸カルシウム亜酸化物、カルシウム、及び／又はアルミニウムを形成する。それらは、これらの亜酸化物と金属溶融物の酸素との反応によって非常に活性な薄いアルミン酸カルシウムの層を作り出す。脱炭素したゾーンと金属溶融物との間のこの非常に活性な薄い層は、内因性包有物の活性捕集体として寄与している。

II) 加えて、強いバス攪拌と組み合わせられたカルシウムの高い蒸気圧が、溶融物中のアルミナの微細な包有物の衝突及び合体を促進する。カルシウム蒸気と、衝突を通じてのアルミナ包有物の結果として生じる合体の助けによって、スチールからのこれらの包有物の除去は、液状スチールから分離することが可能になる前に（強制対流なしに）自然に最初に集まらなければならない小さな非浮遊アルミナ包有物と比較して、高められる。

III) 採用したアルミン酸カルシウムの組成（CA、CA₂、又はCA₆）に応じて、その下の炭素フリーのアルミン酸カルシウム層の表面を写した薄い活性層の粗さを増大させることによる追加の捕獲を促進するために、混合物の軟化点及び／又は融点を調節することができる。より大きな粗さは、鉄溶融物に対するより高い濡れ角をもたらし、それが微小な包有物の衝突によってより大きな凝集を促進する。

IV) 活性な薄い層の軟化に基づいて、内因性包有物が、活性表面上へのそれらの衝突時に機械的により良く捕集され、より大きな接触表面が、その薄い活性層の表面上に包有物を埋め込むことによる固定に利用できる。

【0038】

ある態様によれば、本発明の活性材料は、典型的には、10 μm未満の微小非金属包有物を、その60%より多く、好ましくは70%より多く、さらに好ましくは約80%除去することができる。

【0039】

本明細書で用いる場合、包有物のサイズ又はフィルターの多孔性は、その粒子又は細孔の平均直径（数平均直径）をいう。

【0040】

本発明の材料は、コーティング組成物又は耐火物として用いることができる。

【0041】

別の目的によれば、したがって、本発明は、本発明の材料を含むコーティング組成物にも関する。典型的には、そのようなコーティング組成物は、金属溶融物又はスラグのためのコーティングフィルターに用いることができる。

【0042】

別の目的によれば、したがって、本発明は、本発明の材料を含むセラミックにも関する。

【0043】

別の目的によれば、本発明は本発明の材料の調製方法に関し、その方法はアルミン酸カ

10

20

30

40

50

ルシウムと炭素の混合物を、減圧雰囲気下で、550～1600℃、典型的には700～900℃の温度において処理することを含む。

【0044】

ある態様によれば、その反応はその場で行われることができ、それにより、材料が、その中に炭素及びアルミン酸カルシウムが添加された、熱処理に供される金属溶融物の中で調製される。

【0045】

代替の態様によれば、上記の方法は、アルミン酸カルシウムと炭素との組み合わせに対して熱処理を適用することによって実施されうる。

【0046】

上記のセラミックは、金属溶融物又はスラグのためのフィルター用に用いることができる。

【0047】

別の目的によれば、したがって、本発明は、本発明の反応性材料を含む、金属溶融物又はスラグのためのフィルターに関する。

【0048】

ある態様によれば、上記フィルターは、本発明のセラミックから作ることができる。代替の態様によれば、上記フィルターは、本発明のコーティング組成物でコーティングされたセラミックから作られていてもよく、そのセラミックは本発明の活性材料の担体材料として機能する。

【0049】

本発明で言及するフィルターは、金属溶融物又はスラグを精錬するために通常用いられる任意のフィルターを指すことができる。その構造は通常のタイプ、例えば、オープンセルフォーム、ハニカム形状、スパゲッティフィルター形状、穿孔フィルター(perforated filter)形状、粉碎繊維(mashed fiber)構造、繊維組織(fibrous tissue)構造、球形構造であることができる。

【0050】

典型的には、担体材料としてのセラミック及び活性表面コーティングは、アルミン酸カルシウム及び炭素の同じ化学相成分を有していることができる。

【0051】

しかし、本発明のコーティングのための基材として用いられるフィルターの性質についてはいかなる制限もない。様々な組成のフィルター、例えば、ポリウレタンのフィルターが、好適な基材として考えられる。

【0052】

そのようなフィルターの使用は、フィルターにかかるコストを低減させるのに有利でありうる。

【0053】

さらなる目的によれば、本発明は、本発明のコーティングでセラミックフィルターをコーティングする方法に関する。通常、その方法は以下の工程を含む：

- アルミン酸カルシウム及び炭素を水中に含むスラリーを準備する工程；
- フィルター上に上記スラリーを噴霧(スプレー)することによってフィルターを被覆する工程；
- 任意選択の、上記の被覆されたフィルターを乾燥させる工程；及び
- 上記の被覆されたフィルターを熱処理にかける工程。

【0054】

通常、スラリーは、上で定義した1種以上の添加剤を含むこともできる。スラリー濃度は、固形分で、通常40～80% (質量/体積)である。

【0055】

熱処理(熱分解)は、典型的には、減圧雰囲気下で、550～1600℃、典型的には700～900℃の温度において行われる。

10

20

30

40

50

【0056】

上記フィルターは、通常のセラミックフィルターであってよく、又は本発明のセラミックを含むフィルターであることができる。

【0057】

本発明は、本発明のコーティング組成物で被覆された耐火物部材にも関する。

【0058】

ある態様によれば、耐火物部材は、酸化物凝集体、例えば、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、カルシア、及び／又は金属、例えば、ケイ素、アルミニウムなどをさらに含むことができる。

【0059】

さらなる目的によれば、本発明は、本発明の反応性材料で被覆された耐火物にも関する。

【0060】

反応性材料は凝集体の形態であることができ、かつ、さらなる酸化物凝集体、例えば、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、カルシア、及び／又は金属、例えば、ケイ素、アルミニウムなどを含むことができる。前記の凝集体は、微細に粉碎されていてもよく（100 μm 未満の粒子）又は粗く粉碎されていてもよい（100 μm より大きく、10 mm以下の粒子）。

【0061】

その耐火材部材は、冶金装置の一部、例えば、ノズル又はスライドゲート、例えば、金属溶融物の連続鑄造におけるノズル又はスライドゲートであることができる。

【0062】

凝集体は、ゲル化剤、例えば、アルギン酸ナトリウムを用いてビーズを形成することにより、又はスプレー乾燥により、又はペレット化によって作ることができる。

【0063】

別の目的によれば、本発明は、本発明の上記材料を金属溶融物又はスラグと接触させることを含む、金属溶融物又はスラグを精錬するための方法にも関する。

【0064】

通常、上記の接触工程は、様々な手段、例えば、

- a) 上記材料を被覆用粉末として金属溶融物に適用して凝集体を形成させること；
 - b) 粒子、例えば、粉末、顆粒、球状物、ビーズ、凝集体、又はペレットの形態の上記材料を、上記溶融物の中に、例えば、スラグ又は溶融物が入った槽の多孔性の栓（plug）を通して適用すること；
 - c) 上記スラグ又は溶融物が入った槽の内張りとして上記材料を適用すること；又は、
 - d) 金属溶融物又はスラグをフィルター、例えば本発明の活性材料で被覆したフィルター、又は本発明のセラミックを含むフィルターを用いて濾過することによって精錬すること、
- によって達成することができる。

【0065】

金属溶融物／スラグは、反応性材料での精錬に触媒的に寄与するという仮説がたてられた。

【0066】

金属と接触した場合、反応性材料及び金属は相互作用をして、非金属包有物を捕らえて捕集することができる亜酸化物を含む層を作り出す。

【0067】

態様b)において、反応性材料のビーズ／凝集体は、Oppeltら、Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 453, 2000-2008によって開示された方法の応用／適用によって調製することができる。

【0068】

手短に言えば、このようなビーズ／凝集体は、アルミン酸カルシウム及び炭素を、ゲル

10

20

30

40

50

化剤、例えば、アルギン酸ナトリウム、及び凝固剤、例えば、塩化カルシウムとともに混合し、次に篩にかけ、乾燥し、熱分解することによって調製することができる。

【0069】

こうして得られたビーズは、多孔質の栓を介してアルゴンガスとともに、スチール取鍋 (steel ladle)、又はスチール処理取鍋、又は転炉内の金属溶融物に組み入れることができる。

【0070】

本発明は、ゲル化剤とともに活性材料を含むこのようなビーズ、その調製方法、及びそれを用いる対応する精錬方法にも関する。

【図面の簡単な説明】

10

【0071】

【図1】 C A 2 / C -機能性コーティングで被覆された炭素結合アルミナ基材

【図2】 温度の動きとスチール溶融物の酸素

【図3】 約 1 6 5 0 °Cにおけるスチール溶融物中への浸漬試験後の角柱フィルターサンプル

【図4】 包有物のための捕集材として寄与する、その場で形成された薄いアルミン酸カルシウム層

【図5】 その場で形成された薄いアルミン酸カルシウム層及びその粗さ

【図6】 アルミナ包有物の機能的捕集材として寄与する薄いアルミン酸カルシウム層

【発明を実施するための形態】

20

【0072】

以下の例は、本発明の説明及び非制限的な目的のために提供するものである。

【実施例】

【0073】

[実施例1]

a) 64質量%のC A 2アルミン酸カルシウム、30質量%のCarbores P (合成ピッチ)、2.7質量%のカーボンブラック、及び3.3質量%のグラファイトの固形分を含む水ベースのスプレー用スラリーを調製した。このスプレー用スラリーの固形分含有量は65質量%であり、ホウ酸、クエン酸、castamend VP 95 L、contrapum K 1012、及びリグニンスルホン酸アンモニウムを添加剤として用いた。既に予備熱分解した10孔/インチの炭素結合アルミナフォームフィルターを、そのスプレー用スラリーで被覆し、乾燥し、その後コークス床中で800°Cにおいて熱分解した。図1に、熱分解後のC A 2 /炭素コーティングを有する炭素結合アルミナ基材を示す。

30

同様のコーティングが、95%アルミン酸カルシウム及び5%炭素を含む材料で達成された。

【0074】

b) 酸化鉄を用いて酸化され、Alを用いて脱酸素された42CrMoスチール溶融物 (雰囲気完全に制御され、Arが吹き込まれ、溶融バス上の雰囲気中の酸素が0ppmである、特別な溶融装置内) の中に、上でコーティングした角柱フィルター (図3) を浸漬した。図2に、温度の動きとスチールの酸素をプロットした。スチール溶融物の脱酸素後、角柱フィルターサンプルをそのスチールに30秒間浸漬し、約1650°Cにおいて30rpmで回転させた。浸漬後、フィルターサンプルを取り出し、溶融装置から抜き出す前にアルゴンチャンバー内で冷やした。

40

【0075】

図4は、C A 2 /炭素コーティングの表面上に、その場で薄い反応性層 (機能化されたコーティング) が形成されることを実証している。このその場で形成された層の上に、アルミナ包有物が検出された。

【0076】

図5には、C A 2コーティング上のこの薄層が実証されている。この薄層は、その下の基材を「象って」いる (図5の右側)。有効な捕集体としての大きな粗さを有する反応性

50

層が作り出されている。

【0077】

図6には、その場で形成された薄いCA2層の上でのアルミナ包有物の捕獲が実証されている。EDX分析における炭素は、SEM顕微鏡写真を作り出すためのサンプルの炭素によるスパッタリングから来ている。

【0078】

図6中の番号1、2、及び3を付けた包有物領域を分析した。これらの包有物の元素分析の測定を行っており、以下に詳細を示す：

【表1】

#1:

元素	Wt %	At %
CK	07.19	11.60
OK	49.47	59.93
AlK	32.34	23.23
CaK	10.36	05.01
FeK	00.64	00.22

#2:

元素	Wt %	At %
CK	07.88	12.25
OK	51.50	60.17
MgK	00.70	00.54
AlK	37.81	26.19
CaK	01.04	00.49
MnK	00.21	00.07
FeK	00.85	00.29

#3:

元素	Wt %	At %
CK	09.40	14.26
OK	53.19	60.58
MgK	00.23	00.17
AlK	36.72	24.80
CaK	00.30	00.14
FeK	00.14	00.05

【0079】

[実施例2]

66質量%のCA6／アルミン酸カルシウム、30質量%のCarbores P（合成ピッチ）、2.7質量%のカーボンブラック、及び3.3質量%のグラファイトの固形分に基づく含浸スラリーを調製した。このスラリーの固形分含量は77質量%であり、ホウ酸、クエン酸、castamend VP 95 L、contrapum K 1012、及びアンモニウムリグニスルホネートを添加物として用いた。その含浸スラリー中に、10孔／インチのポリウレタン（PE）フ

10

20

30

40

50

フォームを含浸させ、被覆されたPEフォームを空気で処理して、機能性マクロ孔を開かせ、乾燥後、65質量%固形分をもつスプレー用スラリーを適用した。第二の乾燥後、そのフィルターをコークス床中、800℃において熱分解した。

【0080】

この例は、本発明の材料から作られた被覆（コーティング）は、様々な組成の骨格（ここではプラスチック）の上で達成できることを示している。

【0081】

上で被覆したフィルターは、上の実施例1の工程b)を実施することによって、金属溶解物を製錬するために用いることができる。

【0082】

[実施例3]

炭素／アルミン酸カルシウム複合体ビーズ／凝集体を、Oppeltらによって、Metallurgical and Materials Transaction B, 2000, 45B, 2014, 2000-2008において開示されているアルギネートのゲル化によって、ゲル鑄込み（ゲルキャストイング）法を用いて調製した。

この方法は、凝固剤としての水溶液中のカルシウムイオンと直接接触した、アルギン酸ナトリウムのゲル化に基づいている。制御可能な鑄込みが、アルギン酸ナトリウム、安定化剤、及び可塑剤の使用を通して可能である。アルギン酸ナトリウムはゲル化剤として作用し、これは脱イオン水中に室温で溶解することができる。アルギン酸は、順次ブロック（シーケンシャルブロック）構造中に結合されているマンヌロン酸及びグルロン酸からなる多糖類である。

【0083】

滴下工程のあいだに、アルミン酸ナトリウムとカルシウムイオンは互いの分子鎖と結合することによって反応し、三次元網目を形成し、これが次に0.5mm～最大で5mmまでの直径をもつビーズ／凝集体の形成をもたらす。64gのアルミン酸カルシウム及び36gの炭素（Ruetgers（ドイツ国）からのCarboresなどの合成ピッチの形態のもの；グラファイト及び煤）の粉末を混合した（64質量%のCA2アルミン酸カルシウム、30質量%のCarbores P、2.7質量%のカーボンブラック、及び3.3質量%のグラファイト）。

【0084】

上記の粉末混合物と29mlの水を、0.4gのゲル化剤（アルギン酸ナトリウム）及び可塑剤としての0.6gのDarvan C（Vanderbilt社）に基づく1gの添加剤混合物とともに、15分間均質化（ホモジナイズ）し、最後にポリプロピレンチャンバー内でジルコニア粉碎媒体とともに3時間粉碎した。粉末と水の比は70：30であった。この複合体懸濁液を、0.8gの塩化カルシウムの凝固剤とともに99.2mlの水を用いた液体中に滴下により添加し、沈殿が生じた。その湿った緑色のビーズを、篩を用いて水から取り出し、次に24時間、313.15Kにおいて乾燥させた。その後、そのビーズ／凝集体を800℃において熱分解した。これらのビーズ／凝集体は、アルゴンガスとともに、多孔質栓を介して、スチール取鍋内、又はスチール処理取鍋内、又は転換炉内の熔融金属に組み入れることができる。

【0085】

[実施例4]

0.035%の量の硫黄を有する42CrMo4スチールを、実施例2のフィルターを用いて精錬した。

【0086】

(i)の精錬の前及び(ii)の精錬の後で、自動SEMを使って、包有物を特性分析した。

(i) フィルターの浸漬なしでAl添加後に、10ppm未満のOにおいて前処理したスチール（参照）：

総包有物： 3917

10

20

30

40

50

主要な群：

アルミナ系包有物： 940
 ガラクサイト系包有物： 62
 MnO/MnS包有物： 2335
 +その他の包有物。

【0087】

(ii) 10秒間のアルミン酸カルシウム／炭素フィルター浸漬を使い、Al添加後に、10ppm未満のOにおいて前処理したスチール：

総包有物： 680

10

アルミナ系包有物： 350
 ガラクサイト系包有物： 10
 MnO/MnS包有物： 10
 +その他の包有物。

【0088】

上の結果は、金属溶融物が精練されて、実質的に全ての包有物がうまく除去されたことの証拠を提供している。

【図1】

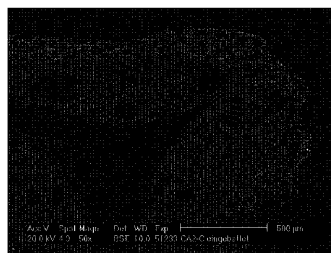


Fig. 1

【図3】

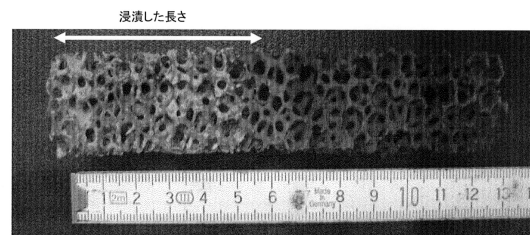


Fig. 3

【図2】

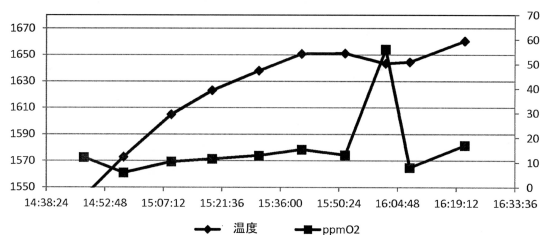


Fig. 2

【図4】

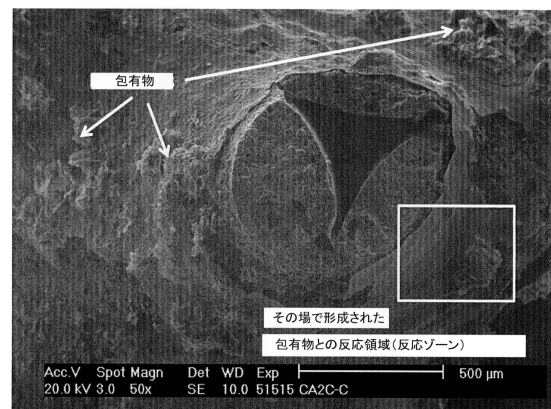


Fig. 4

【図 5】

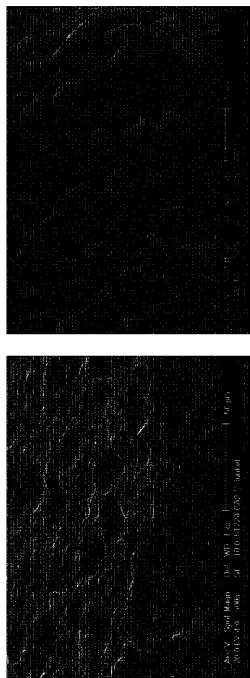


Fig. 5

【図 6】

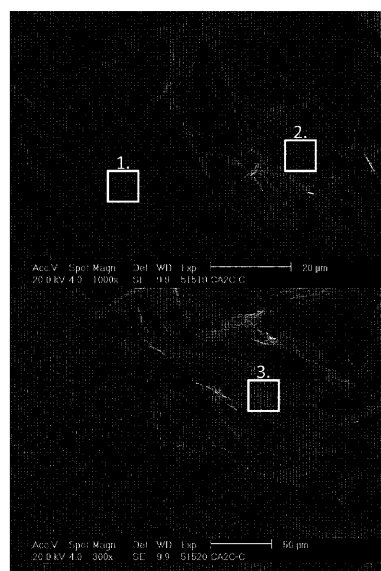


Fig. 6

フロントページの続き

- (72)発明者 ダニエル・フェレス
ドイツ・09600・オーバーシェーナ・ヴェーゲファーター・シュトラッセ・46
- (72)発明者 パトリック・ゲーレ
ドイツ・09599・フライベルク・オーバーマルクト・7
- (72)発明者 クリストフェ・ダヴィ・パール
フランス・78400・シャトゥ・アヴニュ・ドゥ・ラ・フザンドリー・2

審査官 手島 理

- (56)参考文献 特開2002-159810 (JP, A)
独国特許出願公開第102014108843 (DE, A1)
英国特許出願公開第02265564 (GB, A)
特開2013-147693 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| C04B | 38/00 |
| C04B | 35/103 |
| C04B | 41/85 |
| C22B | 9/02 |
| C21C | 7/06 |