

(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2019-89682

(P2019-89682A)

(43) 公開日 令和1年6月13日(2019.6.13)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/18 (2006.01)	C O 4 B 35/18	4 K O 5 1
C O 4 B 35/66 (2006.01)	C O 4 B 35/66	
F 2 7 D 1/00 (2006.01)	F 2 7 D 1/00	N

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2017-221140 (P2017-221140)	(71) 出願人	000170716
(22) 出願日	平成29年11月16日 (2017.11.16)		黒崎播磨株式会社
			福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
		(74) 代理人	110001601
			特許業務法人英和特許事務所
		(72) 発明者	細木 亮太
			福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
			黒崎播磨株式会社内
		(72) 発明者	神尾 英俊
			福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
			黒崎播磨株式会社内
		(72) 発明者	辻 陽一
			福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
			黒崎播磨株式会社内
		Fターム(参考)	4K051 AA05 AA06 AA08 AB03 AB05 BE00

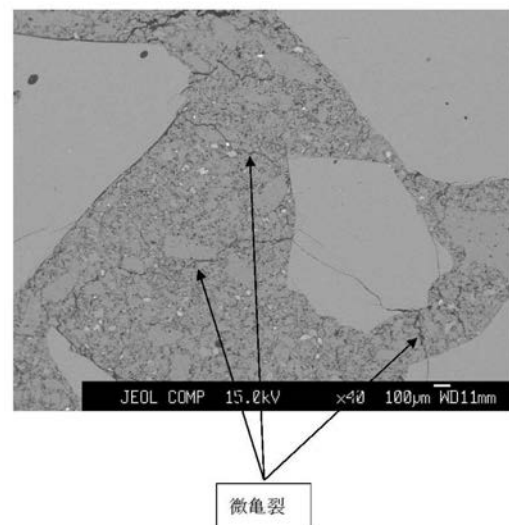
(54) 【発明の名称】 不定形耐火物

(57) 【要約】

【課題】溶融シリカ原料を含有する不定形耐火物において、耐熱衝撃性を向上させる。

【解決手段】耐火原料100質量%に占める割合で、粒径1mm以上の溶融シリカ原料を10質量%以上40質量%以下、粒径1mm未満のアルミナ原料を40質量%以上70質量%以下含有する不定形耐火物。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

耐火原料 100 質量 % に占める割合で、粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料を 10 質量 % 以上 40 質量 % 以下、粒径 1 mm 未満のアルミナ原料を 40 質量 % 以上 70 質量 % 以下含有する不定形耐火物。

【請求項 2】

前記耐火原料 100 質量 % 中に占める割合で、前記粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料の含有量は 20 質量 % 以上 35 質量 % 以下、前記粒径 1 mm 未満のアルミナ原料の含有量は 50 質量 % 以上 60 質量 % 以下である請求項 1 に記載の不定形耐火物。

【請求項 3】

前記耐火原料 100 質量 % に占める割合で、粒径 0.1 mm 以上 1 mm 未満のアルミナ原料を 20 質量 % 以上 35 質量 % 以下含有する請求項 1 又は 2 に記載の不定形耐火物。

【請求項 4】

溶融シリカ原料及びアルミナ原料以外の前記耐火原料の残部は、結合材、シリカ超微粉、マグネシア原料、スピネル原料、ムライト原料及びアンダルサイト原料の少なくとも一つからなる請求項 1 から 3 のいずれかに記載の不定形耐火物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、溶融シリカ原料を含有する不定形耐火物に関する。

【背景技術】**【0002】**

不定形耐火物においては、亀裂や剥離を抑制するために耐熱衝撃性を向上させることが重要である。従来、例えば誘導炉用内張不定形耐火物において耐熱衝撃性を向上させるために、溶融シリカ原料を用いる技術が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

また、粗粒、中間粒、微粉の混合系からなる溶融シリカ原料を使用することで、耐熱衝撃性を向上させる技術も知られている（例えば、特許文献 2 参照）。

【0003】

前述のとおり、溶融シリカ原料を使用することで耐熱衝撃性は向上するが、溶融シリカ原料を多量に含有すると耐食性が低下する問題がある。配合設計においては、溶融シリカ原料の含有量は制限されている中で所定の耐熱衝撃性を付与させる必要があり、溶融シリカ原料を含有する不定形耐火物においてもいまだに耐熱衝撃性を向上させる要求があった。

【0004】

また、不定形耐火物の多くは、熱衝撃もしくは外力により亀裂が入るが、その後も使用されるのが一般的である。この場合、脆性的な材料であると破壊が急激に進み十分な耐用性が得られない。このため、破壊エネルギーを向上させることが重要である。

破壊エネルギーを向上させる技術としては、金属繊維を使用する技術が知られている（例えば、特許文献 3 参照）。

しかしながら、使用条件が高温である場合、金属繊維が溶融もしくは酸化し、スラグの進入を誘発する問題がある。このため、金属繊維を使用しない材料において、破壊エネルギーを向上させる要求があった。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開平 10 - 182254 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 103684 号公報

【特許文献 3】特許第 6204091 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

本発明が解決しようとする課題は、溶融シリカ原料を含有する不定形耐火物において、耐熱衝撃性及び破壊エネルギーを向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

この課題を解決するために本発明者らは、粒径 1 mm 未満の原料で構成されるマトリクスと粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料との関係に注目して検討を重ねた結果、本発明の不定形耐火物を想到するに至った。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明の一観点によれば次の不定形耐火物が提供される。

10

耐火原料 100 質量%に占める割合で、粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料を 10 質量%以上 40 質量%以下、粒径 1 mm 未満のアルミナ原料を 40 質量%以上 70 質量%以下含有する不定形耐火物。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の不定形耐火物においては、骨材として低膨張性の 1 mm 以上の溶融シリカ原料とマトリクスとして高膨張性の 1 mm 未満のアルミナ原料とが特定の量的バランスで共存することにより、不定形耐火物の加熱冷却に伴い組織内で残留応力が高くなり、場合によっては図 1 のようにマイクロクラック（微亀裂）が生じる。このため、本発明の不定形耐火物は組織内で微細な破壊を生じやすい状態となり、亀裂が集中しにくい状態となる。これにより、亀裂の進展が局所化することを防ぐことができ、不定形耐火物の耐熱衝撃性及び破壊エネルギーが向上する。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】本発明に係る不定形耐火物に所定量の水を加えて混練し、 $230 \times 114 \times 65$ mm 形状の硬化体を作製し、養生後、110 で 24 h の熱処理により乾燥し、その後 1000 で 3 h 焼成した後の組織写真の一例。

【図 2】荷重 - 変位曲線の一例（実施例 1）。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

30

本発明の不定形耐火物は、耐火原料として、粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料と、粒径 1 mm 未満のアルミナ原料とを含有する。

【 0 0 1 2 】

粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料の含有量は、耐火原料 100 質量%に占める割合で 10 質量%以上 40 質量%以下である。粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料の含有量が 10 質量%未満では、組織が脆性化して耐熱衝撃性が低下する。一方、粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料の含有量が 40 質量%を超えると、強度が低下して十分な破壊エネルギーが得られない。粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料の好ましい含有量は、耐火原料 100 質量%に占める割合で 20 質量%以上 35 質量%以下である。

なお、本発明の不定形耐火物は耐火原料として粒径 1 mm 未満の溶融シリカ原料を含有することもできる。

40

【 0 0 1 3 】

粒径 1 mm 未満のアルミナ原料の含有量は、耐火原料 100 質量%に占める割合で 40 質量%以上 70 質量%以下である。粒径 1 mm 未満のアルミナ原料の含有量が 40 質量%未満又は 70 質量%超では、粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料との量的バランスが損なわれ、前述した耐熱衝撃性の向上効果が得られない。粒径 1 mm 未満のアルミナ原料の好ましい含有量は、耐火原料 100 質量%に占める割合で 50 質量%以上 60 質量%以下である。

また、粒径 1 mm 未満のアルミナ原料のうち粒径 0.1 mm 以上 1 mm 未満のアルミナ原料の含有量は、前述した耐熱衝撃性の向上効果を増大させる点から、耐火原料 100 質

50

量%に占める割合で20質量%以上35質量%以下であることが好ましい。

なお、本発明の不定形耐火物は耐火原料として粒径1mm以上のアルミナ原料を含有することもできる。

【0014】

本発明の不定形耐火物において溶融シリカ原料及びアルミナ原料以外の耐火原料の残部は、結合材、シリカ超微粉、マグネシア原料、スピネル原料、ムライト原料及びアンダルサイト原料の少なくとも一つとすることができる。結合材としては典型的にはアルミナセメントを使用するが、このほかにも水硬性遷移アルミナ、ポルトランドセメント、マグネシアセメント、ケイ酸塩、リン酸塩等の、不定形耐火物の結合材として一般的に使用されているものが使用可能である。また、結合材の一部又は全部は、マグネシア微粒（具体的には粒径が75μm以下のマグネシア微粉）とシリカ超微粉との組み合わせにより凝集性の結合部を形成するものとしてもよい。

10

【0015】

本発明の不定形耐火物は、耐火原料以外に、分散剤、硬化調整剤等の、不定形耐火物に一般的に使用されている各種添加剤を含有することができる。また、本発明の不定形耐火物は、不定形耐火物に一般的に使用されている大粗粒（粒径10～30mm程度）を含有することもできる。なお、本発明の不定形耐火物において大粗粒は耐火原料に含まれないものとする。すなわち、本発明の不定形耐火物において大粗粒は耐火原料100質量%に対して外掛けで添加するものとする。さらに、不定形耐火物には、金属粉、金属繊維、有機繊維等の副原料を添加することがあるが、本発明の不定形耐火物においてこれらの副原料も耐火原料に含まれないものとし、耐火原料100質量%に対して外掛けで添加するものとする。

20

【0016】

以上説明した本発明の不定形耐火物は、例えば、コークス炉、熱風炉、廃棄物溶融炉等に適用可能である。

【実施例】

【0017】

表1に本発明の実施例及び比較例の原料配合と評価結果を示している。実施例及び比較例における評価項目と評価方法は以下のとおりである。なお、表1中、「その他」とは分散剤、硬化調整剤等であり、その配合量は耐火原料100質量%に対する外掛けの質量%で示している。

30

【0018】

<破壊エネルギー>

各例に所定量の水を加えて混練し、型枠に鑄込んで40×40×160mm形状の硬化体を作製した。そして、硬化体を養生した後、110℃で24hの熱処理により乾燥し、その後1400℃で3hの熱処理により焼成したものを試験片として用いた。各試験片を三点曲げ試験に供し、得られた荷重-変位曲線より破壊エネルギーを求めた。図2に荷重-変位曲線の一例として実施例1の荷重-変位曲線を示している。

表1では実施例1の破壊エネルギーを100として指数化した破壊エネルギー指数で示した。この破壊エネルギー指数が大きいほど破壊エネルギーが高いということである。なお、破壊エネルギーが耐熱衝撃性を評価する一指標であることは周知のとおりである。

40

【0019】

<耐熱衝撃性>

各例に所定量の水を加えて混練し、型枠に鑄込んで230×114×65mm形状の硬化体を作製した。そして、硬化体を養生した後、110℃で24hの熱処理により乾燥し、その後1000℃で3hの熱処理により焼成したものを試験片として用いた。この試験片を用いて加熱と冷却を繰り返し、亀裂の発生状況を観察した。具体的には、230×65mm面をガスバーナーで1600℃に5分間で昇温し、10分間保持してから10分間放冷する操作を2回繰り返して亀裂の発生状況を観察した。表1では、亀裂の発生が軽微であった場合を○（良）、やや大きな亀裂が発生した場合を△（可）、大きな亀裂が発生

50

した場合を×（不良）と表記した。

【 0 0 2 0 】

< 総合評価 >

以下の基準により、○（良）、（可）、×（不良）の３段階で評価した。

○（良）：破壊エネルギー指数が 9 0 以上、かつ耐熱衝撃性が○の場合。

（可）：破壊エネルギー指数が 6 0 以上 9 0 未満、かつ耐熱衝撃性が○又は の場合

。

×（不良）：破壊エネルギー指数が 6 0 未満、又は耐熱衝撃性が×の場合。

【 0 0 2 1 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
溶融シリカ原料(1mm以上)	30	10	40	20	35	30	10	25	25	25	25	30	10	40	5	45
溶融シリカ原料(1mm未満)	0	0	10	0	5	20	0	0	0	0	0	0		20		
アルミナ原料(1mm以上)	0	10	0	10	0	0	20	0	0	0	0	0			25	
アルミナ原料(0.1mm以上1mm未満)	30	35	20	35	20	10	40	30	30	30	30	30	40	15	30	25
アルミナ原料(0.1mm未満)	30	35	20	25	30	30	20	30	30	30	30	34	40	15	30	20
マグネシア原料(1mm以上)								5								
スピネル原料(1mm以上)									5							
ムライト原料(1mm以上)										5						
アンダルサイト原料(1mm以上)											5					
シリカ超微粉(1μm未満)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1	5	5	5	5
結合材(アルミナセメント)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
その他	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
破壊エネルギー指数	100	70	60	90	90	60	70	95	95	95	95	80	50	40	60	50
耐熱衝撃性	○	△	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	×	×	×	△
総合評価	○	△	△	○	○	△	△	○	○	○	○	△	×	×	×	×

【 0 0 2 2 】

10

20

30

40

50

表 1 に示しているように本発明の範囲内にある実施例 1 ~ 12 は、耐熱衝撃性の評価が○（良）又は（可）で良好であり、総合評価も良好であった。

【 0 0 2 3 】

比較例 1 は粒径 1 mm 未満のアルミナ原料が少ない例、比較例 2 は粒径 1 mm 未満のアルミナ原料が多い例である。粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料との量的バランスが損なわれ、前述した本発明による耐熱衝撃性の向上効果が得られなかった結果、耐熱衝撃性は不十分であった。

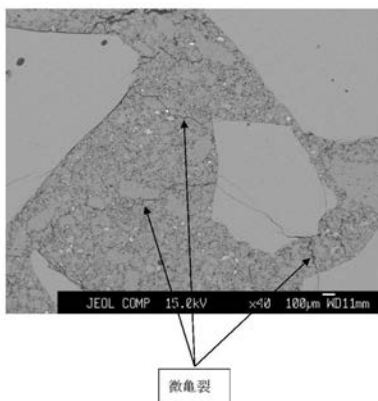
【 0 0 2 4 】

比較例 3 は粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料が少ない例である。十分な強度が得られ破壊エネルギーも高かったが、組織が脆性化して耐熱衝撃性が低下した。

比較例 4 は粒径 1 mm 以上の溶融シリカ原料が多い例である。強度が低下して十分な破壊エネルギーが得られなかった。

10

【 図 1 】



【 図 2 】

