

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6546262号
(P6546262)

(45) 発行日 令和1年7月17日 (2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日 (2019.6.28)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 1 B 7/06 (2006.01)	C 2 1 B 7/06 3 0 1
C 0 4 B 35/66 (2006.01)	C 0 4 B 35/66
F 2 7 D 1/00 (2006.01)	F 2 7 D 1/00 N

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-500804 (P2017-500804)	(73) 特許権者	518143819
(86) (22) 出願日	平成27年1月21日 (2015.1.21)		ベスビウス ユーエスエー コーポレイシ ョン
(65) 公表番号	特表2017-519113 (P2017-519113A)		アメリカ合衆国, イリノイ 60604, シカゴ, サウス ラサル ストリート 2 08, スイート 814
(43) 公表日	平成29年7月13日 (2017.7.13)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/012204	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02015/142417		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成27年9月24日 (2015.9.24)	(74) 代理人	100123582
審査請求日	平成30年1月16日 (2018.1.16)		弁理士 三橋 真二
(31) 優先権主張番号	61/968, 423	(74) 代理人	100187702
(32) 優先日	平成26年3月21日 (2014.3.21)		弁理士 福地 律生
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100162204
			弁理士 齋藤 学

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高炉ハース部補修材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

骨材、

ポリマー、

樹脂、及び

セメントを含み、

乾燥した、空気圧で搬送される吹きつけ可能な混合物である耐火物であって、

前記骨材が、焼成フリント粘土、焼成カオリン、焼成ボーキサイトカオリン、アンダル
サイト、板状アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、焼成アルミナ、反応性アルミナ、水和
アルミナ、シリカヒューム、白色溶融アルミナ、褐色溶融アルミナ、焼成ボーキサイト、
ケイ砂、シリカ、粘土、藍晶石、スピネル、溶融シリカ、ジルコン、ジルコニア、及びこ
れらの組み合わせからなる群から選択される材料を含み、

前記ポリマーが、セルロース、デキストラン、ポリ(N-ビニルピリジン)、ポリ(ア
クリルアミド/アクリル酸)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(エチレングリコール)、ポリ
(エチレンオキサイド)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(ビニルアルコール)、
ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、及びこれらの組み合わせから成る群から選択
され、

前記樹脂が、フェノールノボラック樹脂、フェノールレゾール樹脂、エポキシ樹脂、ポ
リエステル樹脂、エポキシポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル、アクリ
ル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、

10

20

前記セメントが、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄（ⅠⅠⅠ）、酸化カルシウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含み、

さらに、前記セメントが、ポルトランドセメント、高炉セメント、煙灰ポルトランドセメント、シメントコンポゼ（Ciment Compose）、ポゾランセメント、高アルミナセメント、ブルナウアーセメント、グルノーブルセメント、ローマンセメント、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む耐火物。

【請求項 2】

前記ポリマーが水溶性である、請求項 1 に記載の耐火物。

【請求項 3】

金属含有成分をさらに含み、

前記金属含有成分が、アルミニウム、ケイ素、フェロシリコン、窒化フェロシリコン、二酸化チタン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の耐火物。

【請求項 4】

分散剤をさらに含み、

前記分散剤が、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸塩、リグノスルホン酸ナトリウムからなる群から選択される、請求項 1 に記載の耐火物。

【請求項 5】

乾燥粉末促進剤をさらに含み、

前記乾燥粉末促進剤が、消石灰、水酸化マグネシウム、リチウム含有化合物からなる群から選択される材料である、請求項 1 に記載の耐火物。

【請求項 6】

ポリマー繊維をさらに含み、

前記ポリマー繊維が、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレンとの組み合わせ、及びこれらの材料の組み合わせからなる群から選択される材料から構成されている、請求項 1 に記載の耐火物。

【請求項 7】

7.25%の水を加え、還元雰囲気中で 1370℃で焼成した後、1.95グラム/立方センチメートルより大きい密度を有する、請求項 1 に記載の耐火物。

【請求項 8】

7.25%の水を加え、還元雰囲気中で 1370℃で焼成した後、25体積%未満の気孔率を有する、請求項 1 に記載の耐火物。

【請求項 9】

前記骨材が、乾燥成分として 40重量%以上 90重量%である、請求項 1 に記載の耐火物。

【請求項 10】

前記セメントが、乾燥成分として 0.01重量%以上 15重量%以下である、請求項 1 に記載の耐火物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熔融金属用容器に使用するための補修材に関する。これらの材料は、例えば高炉ハース部ライニングの補修に使用される。

【背景技術】

【0002】

溶鉱炉は鉄鉱石から鉄を抽出し、熔融した形で溶鉱炉から得られた生成物は鑄造するために使用される。溶鉱炉の内部表面は、熔融金属を封じ込めるために耐火材料で裏打ちされている。溶鉱炉は大規模で複雑な構造であり、修理には大きな費用がかかるため、溶鉱炉の寿命を可能な限り延長することが経済的に有益である。寿命延長のためには、炉の耐火ライニングの臨時的補修の必要性の増加につながる。補修プロセスに費やされる時間と

10

20

30

40

50

資源の増加は、溶鉱炉の効率を低下させる。従って、炉のライニングを補修するための所要時間、費用、及び複雑さを低減する必要がある。

【 0 0 0 3 】

高炉ハース部のライニングは、異なるタイプの冷却システムと組み合わせた炉壁の上に、炭素系（例えば炭素レンガ）又はグラファイト系材料を有する。炭素系グラウトは、冷却システムと壁との間で使用され得る。壁から冷却システムに熱を伝達するために、炭素などの伝熱性の高い材料が必要とされる。ライニングはまた、低透過性、高密度、高強度、及び化学的アタックに対する高い耐性を示さなければならない。

【 0 0 0 4 】

使用時には、ライニングは極端な高温に曝らされ、接触する材料に抵抗しなければならない。ライニングの摩耗は不均一であるため、ライニング全体としての交換が必要になる前に、ライニングのいくつかの部分は補修が必要な場合がある。高炉ハース部の補修は、スタックショットクリート（shotcrete）補修の停止と併せて行うことができる。これは、典型的には約 1 8 ~ 2 4 ヶ月の間隔で行われる。全面的なライニングの再作成は、現代の高炉運転では非常にまれであり、2 0 ~ 3 0 年毎に行うことができる。材料は、容器の内部を裏打ちする炭素系又は黒鉛系材料に対して発射することができる。この結合材は、炭素系材料や黒鉛系材料とを結合できなければならず、その上に材料が支持される炭素系またはグラファイト系材料の特性と同様の化学的耐性及び物理的耐性を有していなければならない。

【 0 0 0 5 】

ハース部ライニング材は、炉の底で鉛、亜鉛、鉄、及びスラグによる化学的アタックに耐えなければならず、さらに極端な条件から生じる物理的劣化にも耐えなければならない。炉の温度は 2 5 0 0 ° F ~ 3 0 0 0 ° F (1 3 7 1 ~ 1 6 4 8 ° C) の範囲であつてもよい。ハース部ライニング材はまた、機械的なアタックに耐えなければならない。機械的な浸食は、熔融鉄の移動や対流により、また熔融鉄の排出により生成される。さらに機械的侵食は、ハース部上の容積と高密度の鉄に起因する静水圧により、増加する。

【 0 0 0 6 】

既存のハース部ライニング材は、ショットクリート材料を得るために、異なるタイプの耐火骨材、アルミン酸カルシウムセメント、及び他の材料を含む。ショットクリート可能な材料は水と混合されて、コンクリートポンプを介して圧送し、次にノズルを通して空気及び促進剤を注入することにより噴霧して、型を必要とすることなく、モノリシックライニングを形成することを可能にする粘度になる。

【 0 0 0 7 】

別の既知の高炉ハース部ライニング補修材は、損傷したハース部を保護するための「人工スカル」として作用すると記載されている。塗布操作は、空気圧で炉を清掃し、炉壁レンガ上に界面活性剤を噴霧し、次に炭化ケイ素（SiC）を含有するショットクリート混合物を壁に噴霧することを含んでいる。ショットクリート混合物は、コンクリートポンプにより圧送することを可能にする粒度分布を有する必要がある。塗布操作は、大規模で高価な装置を必要とし、長いセットアップ時間を伴い、材料を炭素レンガに付着させるために界面活性剤を噴霧する余分な工程が必要であり、またコンクリート吹付け混合物がコンクリートポンプにより圧送されることを可能にする粒子サイズ分布を有することも必要性となり、コンクリート吹付けに固有の欠点を有する。

【 0 0 0 8 】

高炉の内面に対して耐火補修材を発射するために Reed LOVA銃、Allentown N-1銃、Piccola銃などの乾燥空気圧による吹きつけ用の装置が使用される。以前から知られている吹きつけ操作は、スタックジョブやハース部補修のための特定の高炉について行われる標準的な冷却操作を使用する。次に炉の側壁は空気圧で洗浄され、ハース部補修材が壁に吹きつけられる。炉の昇温は、約 7 0 ° F (2 1 ° C) で開始し、次に 3 5 0 ° F (1 7 7 ° C) まで材料を加熱し、炉を 3 5 0 ° F (1 7 7 ° C) で 8 時間維持することにより達成することができる。次に炉は、4 時間かけて 6 0 0 ° F (3 1 6 ° C) まで昇温される

10

20

30

40

50

。最後に、炉は600°F(316°C)に12時間均熱される。この時点で、炉は再稼働する準備ができています。

【発明の概要】

【0009】

本発明は、熔融金属用容器のライニングを補修するために使用される補修材に関する。本補修材は、例えば、高炉ハース部ライニングを補修し保護するために使用することができる。本補修材は、溶鉱炉のハース部に存在する炭素レンガの表面に補修材が吹きつけられた時に炭素レンガに付着する、1成分系である。本補修材は、耐火骨材、セメント、樹脂、及びポリマーを含む。本補修材の塗布方法は、そのような補修材が付着する炭素レンガの表面の空気圧クリーニングなどを含む。次に炭素レンガは払い落とされる。次に本発明の補修材は、単一層として炭素レンガ上に吹きつけられる。大きな垂直壁面の場合、材料の体積と密度のために、いくつかのアンカーが必要な場合もある。

10

【0010】

本発明の補修材は、ショットクリート補修材というよりも吹きつけ補修材である。ショットクリート可能材料は、水と混合されて、コンクリートポンプを介して圧送できる粘度になり、ノズルを介して空気及び促進剤を注入することにより噴霧され、型を必要とすることなくモノリシックライニングを形成する材料である。本発明の吹きつけ可能な(またはガナイト)混合物は、空気圧で乾燥形態でノズルに搬送され、ここで水が添加されることにより、塗布される。吹きつけ可能混合物は、コンクリートポンプにより圧送されることが可能な粒度分布を有する必要がある点で、吹きつけ可能混合物はショットクリートに対して利点を有する。乾燥粉末促進剤は、いったん壁に塗布されると硬化するように、吹きつけ可能混合物内に含まれる。促進剤は、特に限定されないが、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、消石灰、及び塩化カルシウムが挙げられる。湿式ショットクリートではこれらの促進剤を使用することができるが、ただし、これらは別々にノズルに圧送され、乾燥粉末またはスラリー液とすることができるであろう。

20

【0011】

本発明の補修材がノズルで水と一緒にされた後に、粘着性の吹きつけ可能な材料が作成される。得られた材料は炭素レンガに付着し結合する;付着は、炭素レンガからの本発明の補修材のひび割れや切断を防ぐのに役立つ。これはオールインワン材料であり、界面活性剤を含まない表面に付着するであろう。本発明の補修材の具体例は、45°F(7.2°C)という低い温度で適用された時、炭素レンガに付着する。

30

【0012】

本発明の補修材の実施例として、骨材混合物の結合剤として、ポリマー、樹脂、及びセメントが使用される。各成分は、高炉ハース部炭素レンガに本発明の補修材を適切に結合させるための役割を果たしている。水に溶解されたポリマーは、初期の温度範囲、例えば59°F~77°F(25°C~15°C)の温度で、本発明の補修材が炭素レンガに付着することを可能にする。セメントは材料を硬化させ、その後温度範囲でその初期付着強度を示す。次に樹脂材料は、約200°F(93°C)で硬化し始める。このシステムの組み合わせは、高炉の炭素レンガを保護するのに助ける好適な材料を作成する。

【0013】

ポリマーは、多くの繰り返し構造からなる1種の化合物または化合物の混合物である。この繰り返し構造体は、共有化学結合により連結される低分子量を有する分子である。本発明の補修材に使用されるポリマーは、様々な用途で広範囲の機能と利点を有する水溶性ポリマーである。本発明の補修材において使用されるポリマーは炭素系であるため、ASTM標準試験D2416などの炭素収率試験(Conradson)で測定できる炭素収率を有する。本発明の補修材において使用することができるポリマーには、セルロース、デキストラン、ポリ(N-ビニルピリジン)、ポリ(アクリルアミド/アクリル酸)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリアクリルアミド、及びポリエチレンイミン、及びこれらのポリマーの組み合わせなどの、市販の水溶性ポリマーが挙げられる。

40

50

本発明の補修材は、水と加圧空気を用いて壁に噴霧される吹きつけ材料である；補修材中に溶解される水溶性ポリマーは、化学的に炭素レンガに結合することができる。ポリマーは、液体と固体とを含む総補修材バッチのパーセントとして、0.01重量%～30重量%からなりかつこれらを含み、0.05重量%～25重量%からなりかつこれらを含み、0.1重量%～20重量%からなりかつこれらを含むことができる。

【0014】

樹脂は熱硬化性ポリマーである。ポリマーは、多くの繰り返し構造からなる1種の化合物または化合物の混合物である。この繰り返し構造×体は、共有化学結合により連結される低分子量を有する分子である。樹脂は、温度の上昇に伴って結合し硬化することができる。樹脂は約200°F(93°C)で架橋し始め、この特性は、本発明の補修材の追加の低温強度を提供する。本発明で使用する樹脂は、特に限定されないが、以下のポリマーを含む：フェノールノボラック樹脂、フェノールレゾール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ-ポリエステルハイブリッド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル、アクリル、及びこれらの混合物。樹脂は、液体と固体とを含む補修材全体に対する百分率として、0.01重量%～30重量%からなりかつこれらを含み、0.03重量%～25重量%からなりかつこれらを含み、0.05重量%～20重量%からなり、かつこれらを含むことができる。

【0015】

水硬性セメントは、本発明の補修材の別の成分である。水硬性セメントは、水と混合されると水和化合物を生成して硬化するタイプのバインダーであり、骨材成分と一緒に結合させるのに使用される。水硬性セメントは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、及び CaO のさまざまな組み合わせからなる。いくつかの例は、特に限定されないが、以下のセメントを含む：全てのタイプのポルトランドセメント、高炉セメント、煙道ポルトランドアッシュセメント、セメントコンポゼ(Ciment Compose)、ポゾランセメント、高アルミナセメント(アルミン酸カルシウムセメント)、ブルナウアーセメント、グルノーブルセメントのセメント、及びローマンセメント。セメントは、液体と固体とを含む補修材全体に対する百分率として、0.01重量%～20重量%からなりかつこれらを含み、0.05重量%～18重量%からなりかつこれらを含み、0.1重量%～15重量%からなりかつこれらを含むことができる。セメントは、0.01重量%～15重量%の乾燥補修材からなりかつこれらを含み、0.01重量%～14重量%の乾燥補修材からなりかつこれらを含み、0.01重量%～13重量%の乾燥補修材からなりかつこれらを含み、0.01重量%～12重量%の乾燥補修材からなりかつこれらを含み、0.01重量%～11重量%の乾燥補修材からなりかつこれらを含み、0.01重量%～10重量%の乾燥補修材からなり、かつこれらを含むことができる。

【0016】

骨材は、本発明の補修材とは別の成分である。使用される骨材の種類は、特に限定されないが、焼成フリント粘土(またはシャモット)、焼成カオリン(例えばMulcoa(登録商標)47)、焼成ボーキサイトカオリン(例えばMulcoa(登録商標)60またはMulcoa(登録商標)70)、アンダルサイト、板状アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、焼成アルミナ、活性アルミナ、水和アルミナ、シリカフューム(また、ヒュームドシリカまたはミクロヒュームドとも呼ばれる)、白色溶融アルミナ、褐色溶融アルミナ、焼成ボーキサイト、ケイ砂、シリカ、粘土、藍晶石、スピネル、融合シリカ、ジルコン、ジルコニア、及びこれらの組み合わせが挙げられる。Mulcoaは、地面から採掘される焼成カオリナイト粘土やボーキサイトカオリナイト粘土の特定のプロセスの、及び生じた生成物の、商品名である。本発明の混合物の一例はMulcoa 60、板状アルミナ、炭化ケイ素、焼成アルミナ、反応性アルミナ、及びシリカフュームを、使用される骨材として含む。本発明の補修材のいくつかの実施態様において、耐火骨材は、湿潤補修材中に、5重量%～90重量%からなりかつこれらを含み、8重量%～85重量%からなりかつこれらを含み、10重量%～80重量%からなりかつこれらを含み、40重量%～90重量%からなりかつこれらを含み、45重量%～90重量%からなりかつこれらを含み、50重量%～90重量%からなりかつ

10

20

30

40

50

これらを含み、55重量%～90重量%からなりかつこれらを含む範囲の量で存在する。

【0017】

粒子サイズに関して、Mulcoa 60はUS - 4 + 8メッシュ(4.75～2.36mm)、板状アルミナはUS - 6～50メッシュ(3.35mm未満～0.3mm未満)、炭化ケイ素はUS - 100メッシュ(0.15mm未満)、及びUC - 200メッシュ(0.075mm)であり、他のすべての成分(水溶性ポリマー、樹脂、金属、セメント、アルミナ、及び添加剤)は、US - 200メッシュ(0.075mm)である。この選択は、本発明の補修材が吹きつけ可能にすることができる。種々の本発明の補修材は、9.5mmのふるい、8mmのふるい、6mmのふるい、5mmのふるい、4mmのふるい、3mmのふるい、または2mmのふるい上の分級品を含んでもよい。

10

【0018】

本発明の補修材は、金属含有物質をさらに含むことができる。使用できる金属含有成分としては、特に限定されないが、アルミニウム、ケイ素、フェロシリコン、窒化フェロシリコン、二酸化チタン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。本発明のある実施態様において、金属化合物は湿潤補修材中に、0.01重量%～10重量%からなりかつこれらを含み、0.015重量%～9重量%からなりかつこれらを含み、0.02重量%～8重量%からなりかつこれらを含む範囲の量で存在する。

【0019】

本発明は、特に限定されないが、粉碎ポリリン酸ナトリウムガラス(ヘキサメタリン酸ナトリウム)、他のリン酸ナトリウム、有機分散剤、例えばナフタレンスルホン酸塩、リグノスルホン酸ナトリウムを含むことができる。本発明のある実施態様において、ポリリン酸ナトリウムガラスは、補修材中に0.01重量%～5重量%からなりかつこれらを含み、0.015重量%～4.5重量%からなりかつこれらを含み、0.02重量%～4重量%からなりかつこれらを含む範囲の量で存在する。

20

【0020】

本発明の補修材は、セメント用の乾燥粉末促進剤を含んでもよい。このような促進剤の例としては、消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)が挙げられるが、酸化マグネシウム(MgO)、水酸化マグネシウム、及びリチウム化合物などの、セメントを促進することが知られている多くの他の化合物も使用し得る。本発明のある実施態様において、消石灰は、補修材中に0.01重量%～5重量%からなりかつこれらを含み、0.015重量%～4.5重量%からなりかつこれらを含み、0.02重量%～4重量%からなりかつこれらを含む範囲の量で存在する。

30

【0021】

本発明の補修材は、ポリマー繊維、例えばポリオレフィン、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、及びPEとPPの両方の組み合わせなどを含んでもよい。これらの繊維は、乾燥プロセスを助けるために、乾燥サイクル中に混合物に開放多孔を作成するのを助けるために使用される。本発明のある実施態様において、ポリマー繊維は、湿潤補修材中に、0.01重量%～5重量%からなりかつこれらを含み、0.015重量%～4.5重量%からなりかつこれらを含み、0.02重量%～4重量%からなりかつこれらを含む範囲の量で存在する。

40

【0022】

乾燥した、空気圧で搬送される吹きつけ可能混合物は、湿潤圧送されるショットクリー混合物と比較すると、容易な起動、運転停止、及びクリーンアップを提供する。吹きつけ可能混合物のクリーンアップに水は必要ない。吹きつけ可能混合物が使用される時、ノズルは、銃(gun)から水平に最大1000フィート(300メートル)又は垂直に500フィート(150メートル)であることができる。乾燥した吹きつけ可能混合物は、約10～15トン(9000kg～14000kg)の小規模の設備に最適である。乾燥した吹きつけ可能混合物の塗布機器はコストが低く、ショットクリーミキサー及びポンプよりもメンテナンスの必要性は小さく、ほとんどの市場で容易に入手可能である。ショットクリー材料は湿潤形で輸送されるが、乾燥吹き付け材料は空気により推進される。従

50

って、粒子サイズと硬化時間の注意深い制御は、ショットクリートより吹きつけ可能混合物についてそれほど重要では無い。

【0023】

本発明の補修材により生成されるキャスト（不定形耐火材）又は吹きつけ可能材料は、122ポンド/立方フィート（1.95g/立方センチメートル）超、125ポンド/立方フィート（2.00g/立方センチメートル）超、130ポンド/立方フィート（2.08g/立方センチメートル）超、135ポンド/立方フィート（2.16g/立方センチメートル）超、140ポンド/立方フィート（2.24g/立方センチメートル）超、又は145ポンド/立方フィート（2.32g/立方センチメートル）超の密度を有することができる。本発明の補修材により生成されるキャスト（不定形耐火材）又は吹きつけ可能材料は、25容量%未満、22容量%未満、20容量%未満、または18容量%未満の気孔率を有することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】図1は、焼成後の炭素レンガ上の本発明の補修材Aの層の写真である。

【0025】

【図2】図2は、焼成後の炭素レンガ上の従来技術の補修材Bの層の写真である。

【0026】

【図3】図3は、Zn/Fe曝露カップ試験後の本発明の補修材Aのブロックの断面の写真である。

20

【0027】

【図4】図4は、Zn/Fe曝露カップ試験後の従来技術の補修材Bのブロックの断面の写真である。

【0028】

【図5】図5は、Pb/Fe曝露カップ試験後の本発明の補修材Aのブロックの断面の写真である。

【0029】

【図6】図6は、Pb/Fe曝露カップ試験後の従来技術の補修材Bのブロックの断面の写真である。

【0030】

30

【図7】図7は、高炉スラグ曝露カップ試験後の本発明の補修材Aのブロックの断面の写真である。

【0031】

【図8】図8は、高炉スラグ曝露カップ試験後の従来技術の補修材Bのブロックの断面の写真である。そして

【0032】

【図9】図9は、斜めせん断試験ブロックの成分の透視図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

溶融金属を封じ込めるように設計された容器は、耐火骨材を含有する保護層で裏打ちされている。鉄鉱石を処理して鉄にするために使用される大型の容器である高炉は、そのような容器の一例である。

40

【0034】

耐火骨材、セメント、樹脂、及びポリマーを含有する補修材は、ノズルのところで水と混合することができ、溶融金属を収容するために設計された容器、例えば高炉の内部に添加することができる。この補修材は、容器のライニング中に保護層を形成する。また本発明の補修材は、その時の保護ライニングを補修するために使用することができるであろう。

【0035】

この補修材は、水と組み合わせると、高炉（BF）ハース部内にある炭素レンガに結合

50

することができる吹き付け材（またはガナイト）を生成する。このガナイトは、高炉ハース部の炭素レンガを補修し保護するために使用されるであろう。このガナイトは炭素レンガ上に直接吹きつけられる単層で塗布できるため、このガナイトは高炉ハース部の補修操作の重要な成分である。またこれは、使用される樹脂に応じて、約 200 °F (93 °C) の温度で、熱硬化を引き起こすことができる樹脂を含む。

【0036】

水が本発明の補修材のポリマーを溶解すると、これは、明確な、高粘性の、及び粘着性の混合物を生成する。この粘着性の混合物は、補修材の他の成分と組み合わせると、容器のライニングの炭素レンガに補修材が付着して、これらを保護することを可能にする。ポリマーは、樹脂とともに元素状炭素を提供して、補修材が炭素レンガに共有結合することを可能にする。この化学結合は、容器の底での化学的及び機械的アタックから炭素レンガを、補修材が保護することを可能にする。補修材中に存在するセメントは、水と混合したとき水和化合物を形成することにより硬化するタイプのバインダーであり、骨材成分と一緒に結合させるために使用される。

【0037】

本発明の補修材の乾燥成分は、ミキサー中で一緒にすることができる。乾燥混合は、Simpson混合物中で約 10 ~ 20 分間行うことができ、混合された補修材は、50 ポンド (22.6 kg) の袋に袋詰めすることができる。混合された補修材の袋は、セメントと水との反応からの塊の形成を防止するために、乾燥した水分のない環境で維持されるべきである。

【0038】

容器は、従来の材料の塗布のために容器が冷却されたのと同じ方法で、本発明の材料の塗布のために冷却される。本発明の補修材を塗布するために、容器は約 70 °F (21 °C) に冷却される。いったん材料が組み込まれると、容器は従来の材料と同様の方法で加熱される。温度の漸進的または段階的上昇は、炭素レンガから材料を破碎せずに、自由水と化学水が出て行く十分な時間を与える。

【実施例 1】

【0039】

先行技術の補修材と本発明の補修材から得られる特性の差の比較において、同じ耐火骨材を用いて 2 つの試験材料を作製した。

【0040】

本発明の補修材 A は、20.5 重量%の Mulcoa (登録商標) 60、38.5 重量%の板状アルミナ、12 重量%の炭化ケイ素、2 重量%の水溶性ポリマー、0.5 重量%のフェノールノボラック樹脂、1.2 重量%の二酸化チタン、10 重量%のアルミナ、10 質量%のアルミン酸カルシウムセメント、5 重量%のシリカフューム、及び 0.3 重量%の添加剤を含む。次に、この組合せに 7.25 重量%の水を加えて、これをキャスト（不定形耐火材）にする。乾燥成分は、従来の耐火ミキサー中で混合された。得られたキャスト（不定形耐火材）の試料は、材料を 230 °F (110 °C) で乾燥させた後、破碎計数 (MOR)、低温破碎強度 (CCS)、嵩密度、及び見掛けの気孔率パーセントにした。

【0041】

表 1 の結果は、本発明の補修材 A の 3 つの試料の平均値である。

10

20

30

40

【表 1】

24時間230°F (110°C) で乾燥した本発明の補修材 A		
MOR, psi	2264 psi	15600 kPa
CCS, psi	7759 psi	53500 kPa
嵩密度, pcf	153 pcf (lb/ft ³)	2.45 g/cm ³
% 見掛けの気孔率	16.3	

10

【0042】

先行技術の補修材 B は、20.5 重量%の Mulcoa (登録商標) 60、38 重量%の板状アルミナ、12 重量%の炭化ケイ素、2 重量%のケイ砂、2 重量%の藍晶石、15 重量%のアルミナ、5 重量%のアルミン酸カルシウムセメント、5 重量%のシリカフューム、及び0.5 重量%の添加剤を含む。次に5.8 重量%の水を混合物に添加して、これをキャスター (不定形耐火材) にした。これらの成分は、従来の耐火ミキサーで混合した。得られた試料を、材料を230°F (110°C) に乾燥させた後、破碎係数 (MOR)、低温破碎強度 (CCS)、嵩密度、及び見掛けの気孔率パーセントに供した。先行技術の補修材 B の試料についてこれらの試験の結果を表 2 に示す。

20

【表 2】

24時間230°F (110°C) で乾燥した本発明の補修材 B		
MOR, psi	1054 psi	7270 kPa
CCS, psi	4183 psi	28800 kPa
嵩密度, pcf	163 pcf (lb/ft ³)	2.61 g/cm ³
% 見掛けの気孔率	15.1	

30

【実施例 2】

【0043】

本発明の補修材 A と先行技術の補修材 B の試料について、炭素レンガに付着する能力を比較するために試験を実施した。約半インチ (12 mm) の厚さの、本発明の補修材 A と先行技術の補修材の層を、炭素レンガの各片の上に置いた。それぞれの補修材で覆われた炭素レンガを、2500°F (1371°C) の還元雰囲気中で焼成した。図 1 は、焼成後の炭素レンガ上の本発明の補修材 A を示す。図 2 は、焼成後の炭素レンガ上の先行技術の補修材 B を示す。本発明の補修材 A はレンガに付着した；先行技術の補修材 B は付着してなかった。先行技術の補修材 B は、炭素レンガから手ではがすことができた。

40

【実施例 3】

【0044】

耐化学的浸食性を比較するために、本発明の補修材 A と先行技術の補修材 B の試料について、試験を実施した。高炉では、化学的アタックは、鉛 / 鉄、亜鉛 / 鉄、及びスラグへの曝露の結果である。2 インチ × 2 インチ (5 cm × 5 cm) の各材料のブロックを用意した。材料内に金属試料を保持するために、各ブロックの中央に孔を開けた。

【0045】

Zn / Fe を入れた、本発明の補修材 A と先行技術の補修材 B の試料について、カップ

50

試験を行った。Zn / Fe を含有する試料を、1400 ° F (760 ° C) の還元雰囲気
に5時間曝露した。1400 ° F (760 ° C) は、Zn が沸騰し蒸気になる温度のわず
かに下である。Zn / Fe 試料の重量比は、約 1 Zn : 6 Fe であった。

【 0 0 4 6 】

図 3 は、試験後の本発明の補修材のブロックの断面を示す。図 4 は、試験後の先行技術
の補修材のブロックの断面を示す。これらの写真は、Zn / Fe 曝露試験後の本発明の補
修材試料と先行技術の試料の浸食に差が無いことを示す。

【実施例 4】

【 0 0 4 7 】

それぞれ 2 インチ × 2 インチ (5 c m × 5 c m) の大きさの本発明の補修材 A と先行技
術の補修材 B のブロックを用意した。材料内に金属試料を保持するために、各ブロックの
中央に孔を開けた。Pb / Fe を入れた、本発明の補修材 A と先行技術の補修材 B の試料
について、カップ試験を行った。Pb / Fe を含有する試料を、2500 ° F (1400
° C) の還元雰囲気
に5時間曝露した。2500 ° F (1400 ° C) は、Pb が沸騰し
蒸気になる温度のわずかに下である。Pb / Fe 試料の重量比は、約 1 Pb : 3 . 5 Fe
であった。

【 0 0 4 8 】

図 5 は、試験後の本発明の補修材のブロックの断面を示す。図 6 は、試験後の先行技術
の補修材のブロックの断面を示す。これらの写真は、Pb / Fe 曝露試験後の本発明の補
修材試料と先行技術の試料の浸食に差が無いことを示す。

【実施例 5】

【 0 0 4 9 】

それぞれ 2 インチ × 2 インチ (5 c m × 5 c m) の大きさの本発明の補修材 A と先行技
術の補修材 B のブロックを用意した。材料内に金属試料を保持するために、各ブロックの
中央に孔を開けた。100 % の高炉スラグ C を用いた、本発明の補修材 A と先行技術の補
修材 B の試料について、カップ試験を行った。高炉スラグ C の試料の組成は表 3 に示され
る。スラグを含有する試料を、2800 ° F (1540 ° C) の還元雰囲気
に5時間曝露した。スラグは 2800 ° F (1540 ° C) で溶融し、これは、高炉出銑口から出てく
る溶融鉄の温度である。

10

20

【表 3】

高炉スラグCの組成、Uniquant半定量分析

成分	2/2007 試料, wt%	9/2009 試料, wt%	平均 wt%
CaO	39.1	33.58	36.34
SiO ₂	35.68	40.33	38.005
MgO	9.87	11.61	10.74
Al ₂ O ₃	11.43	11.08	11.255
SO ₃ , S	1.51	1.39	1.45
Fe ₂ O ₃	0.24	0.13	0.185
TiO ₂	1.09	0.53	0.81
MnO	0.25	0.3	0.275
K ₂ O	0.29	0.38	0.335
BaO	0.08	0.16	0.12
Na ₂ O	0.23	0.24	0.235
SrO			
ZrO ₂			
Other (WO ₃ , 軽い元素など)	0.15	0.09	0.12
合計	99.91	99.82	99.865
(CaO+MgO)/SiO ₂	1.37	1.12	1.245
(CaO+MgO)/(Al ₂ O ₃ +SiO ₂)	1.04	0.88	0.96

10

20

【0050】

図7は、試験後の本発明の補修材のブロックの断面を示す。図8は、試験後の先行技術の補修材のブロックの断面を示す。本発明の補修材ブロックの孔を開けた部分は高炉スラグを保持したが、先行技術の組成物のブロックは、カップからほぼブロックを通してブロックの外部に伸びるスラグ貫通を示した。

30

【実施例6】

【0051】

本発明の補修材Aから吹き付けたブロックの物性を、1500°F、2000°F、2500°F、及び2700°Fに曝露し、次に冷却した後に測定した。試験結果は表4に示される。

【表 4】

本発明の補修材“A”の物性

線形変化, TP-151 (%) :		
1500° F (820° C)/5 hrs	-0.32	
2000° F (1100° C)/5 hrs	-0.43	
2500° F (1400° C)/5 hrs	-0.52	
2700° F (1500° C)/5 hrs	-0.03	
低温MOR, TP-57 (psi and kPa)		
230° F (110° C)/16+ hrs	2264 psi	15600 kPa
1500° F (820° C)/5 hrs	943 psi	6500 kPa
2000° F (1100° C)/5 hrs	1080 psi	7450 kPa
2500° F (1400° C)/5 hrs	1317 psi	9080 kPa
2700° F (1500° C)/5 hrs	2021 psi	13900 kPa
低温破砕強度, TP-57 (psi and kPa)		
230° F (110° C)/16+ hrs	7759 psi	53500 kPa
1500° F (820° C)/5 hrs	3649 psi	25200 kPa
2000° F (1100° C)/5 hrs	5119 psi	35300 kPa
2500° F (1400° C)/5 hrs	6319 psi	43600 kPa
2700° F (1500° C)/5 hrs	6385 psi	44000 kPa
嵩密度, TP-56 (pcf and g/cm³)		
230° F (110° C)/16+ hrs	153 pcf	2.45 g/cm³
1500° F (820° C)/5 hrs	145 pcf	2.32 g/cm³
2000° F (1100° C)/5 hrs	146 pcf	2.34 g/cm³
2500° F (1400° C)/5 hrs	150 pcf	2.40 g/cm³
2700° F (1500° C)/5 hrs	149 pcf	2.39 g/cm³
見かけの気孔率, TP-56 (%)		
230° F (110° C)/16+ hrs	16.3	
1500° F (820° C)/5 hrs	29.2	
2000° F (1100° C)/5 hrs	28.4	
2500° F (1400° C)/5 hrs	24.3	
2700° F (1500° C)/5 hrs	22.6	
熱MOR, ASTM C-583 (psi及び kPa)		
@ 1500° F (820° C)	1567 psi	10800 kPa
@ 2000° F (1100° C)	1564 psi	10800 kPa
@ 2500° F (1400° C)	401 psi	2760 kPa
@ 2700° F (1500° C)	120 psi	830 kPa

【実施例 7】

【0052】

耐アルカリ性を測定するために、本発明の補修材の試料についてアルカリカップ試験を行った。本発明の補修材の3つのカップ試料を酸化雰囲気中に置き、本発明の補修材の3つの試料を、還元雰囲気を有する炭素製の箱に入れた。4gの塩を各カップに入れた。試料A2は Na_2CO_3 を含有し、試料B2は K_2CO_3 を含有し、そして試料C2は、こ

10

20

30

40

50

これらの2つの50 : 50混合物を有した。カップ試料を、2500 ° F (1371 ° C) にゆっくり昇温 (300 ° F (149 ° C) / 時間) させ、2500 ° F (1371 ° C) で5時間維持した。表5は、酸化雰囲気中に入れた試料試料のデータを示し、表6は、還元雰囲気中に入れた試料試料のデータを示す。

【表5】

酸化雰囲気中の試料のアルカリカップ試験

A2	B2	C2
良好／優秀	可～不可	可
塩を含有	塩を含有しない	塩を含有しない
亀裂無し	大きな亀裂	開いた亀裂
歪み無し (膨潤)	歪み	歪み無し

10

【表6】

還元雰囲気中の試料のアルカリカップ試験

A3	B3	C3
良好	可	良好
塩を含有しない	塩を含有しない	塩を含有しない
亀裂無し	開いた亀裂	亀裂無し
膨潤無し	膨潤無し	膨潤無し

20

【実施例8】

【0053】

吹き付けた本発明の補修材から形成されたバルクについて、熱衝撃試験を行った。既に230 ° F (110 ° C) で24時間乾燥させた本発明の補修材の吹き付けたパネルから、10個の試料を切り出した。次に10個の試料を、2000 ° F (1093 ° C) で5時間焼成した後、熱サイクル試験を開始した。熱サイクルは、2000 ° F (1093 ° C) で疾患。77 ° F (25 ° C) の5個の試料のセットを、2000 ° F (1093 ° C) の炉に30分間入れた。次に、標本を直ちに、冷たい流水で満たされた容器に入れて、試料に衝撃を与えた。これらを5分間水中に放置し、次にアルミナセッター上で送風機を用いてその上に空気を吹き付けて、室温で30分間冷却した。最後に、各試料を破碎して検視した。このプロセスを10サイクル繰り返した。試験の結果は表7に示される。試料は、0から5までの評点で評価した。ここで、0は割れ目が無いことを示し、1は小さな割れ目があることを示し、2は中程度の割れ目を示し、3は大きな割れ目を示し、4は厳しい割れ目を示し、5は試料片が完全に破碎されていることを示す。評点はサイクル10の後の状態 (0 ~ 5 の評点で) と、サイクル1からサイクル10の各々の後の評点の合計 (0 から 50 の評点で) を示す。

30

40

【表 7】

本発明の補修材“A”の試料の熱ショック試験結果

	試料 A4	試料 B4	試料 C4	試料 D4	試料 E4	試料 F4	試料 G4	試料 H4	試料 J4	試料 K4
サイクル10 の後	4	4	3	3	4	4	3	3	3	3
10サイクル の合計	23	25	15	18	26	28	21	21	17	21

10

【実施例 9】

【0054】

炭素レンガ（高炉ハース部の内部で使用されているものと同じタイプ）、本発明の補修材、及び炭素レンガの上に吹きつけられた本発明の補修材の組み合わせから形成されたブロックについて、傾斜せん断試験を行った。図9は、最上部12、底部14、及び水平に対して傾斜した接触面24に沿った下側部分22と接触した上側部分20を示す。試験ブロックは、長さ30、幅32、及び高さ34を有する。上側部分の最小の面高さ36は、接触面24と最上部12の間の上側部分20上の最小の面距離を表す。下側部分の最小面高さ38は、接触面24と底部14の間の下側部分22上の最小の面距離を表す。試料の試験のために使用された寸法は、長さ30について2.5インチすなわち63.5mm、幅32について2インチすなわち50.8mm、高さ34について3インチすなわち76.2mm、上側部分最小面高さ36について0.5インチすなわち12.7mm、及び下部最小面高さ38について0.5インチすなわち12.7mmを有する。水平に対して接触面24の傾斜角度は39°である。

20

【0055】

以下の操作を使用して分析を実行した：

1. 炭素レンガ/本発明の補修材材料を230°F（110°C）で24時間乾燥する。
2. 炭素レンガ、本発明の補修材、及び吹きつけられた本発明の補修材を有する炭素レンガを、図9の試料のように切断する。
3. 炭素製箱に入った試料を2000°F（1093°C）で毎時300°F（149°C）の昇温速度で5時間コークスにする。
4. 各試料について低温破砕強度試験を行い、各試料の写真を撮影し、破砕圧力を記録する。
5. 7000ポンド（3200キロ）/分の一定速度で試料を破砕する。

30

【0056】

表8は、各試料の低温破砕の結果とそれらの平均を示す。

【表 8】

傾斜せん断試験データ

炭素レンガ		
試料 A5	5762 psi	39700 kPa
試料 B5	5963 psi	41100 kPa
試料 C5	5712 psi	39400 kPa
平均	5812 psi	40100 kPa
本発明の補修材 A		
試料 A6	2958 psi	20400 kPa
試料 B6	2976 psi	20500 kPa
試料 C6	3224 psi	22200 kPa
平均	3053 psi	21000 kPa
混合せん断 (炭素レンガ上の本発明の補 修材)		
試料 A7	2954 psi	20400 kPa
試料 B7	4268 psi	29400 kPa
試料 C7	4050 psi	27900 kPa
平均	3757 psi	25900 kPa

10

20

【0057】

図10は、破砕された後の混合物せん断試料C6を示す。炭素レンガは、本発明の補修材材料の上にある。

【0058】

30

本発明の多くの改良や変形が可能である。従って、以下の特許請求の範囲内で、本発明は、具体的に説明した方法以外の方法で実施できることを理解されたい。

【図 1】



Fig. 1

【図 2】

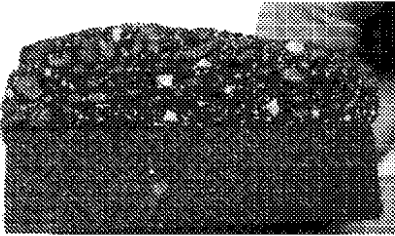


Fig. 2

PRIOR ART

【図 3】

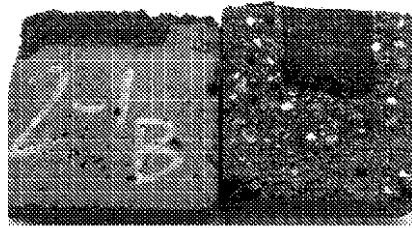


Fig. 3

【図 4】

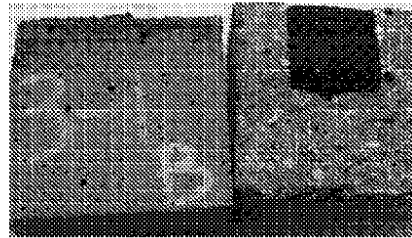


Fig. 4

Prior Art

【図 5】

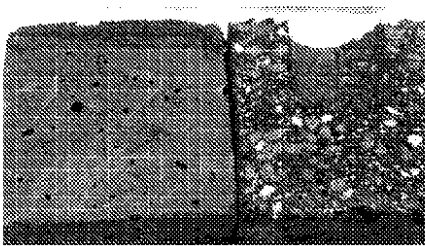


Fig. 5

【図 7】



Fig. 7

【図 6】

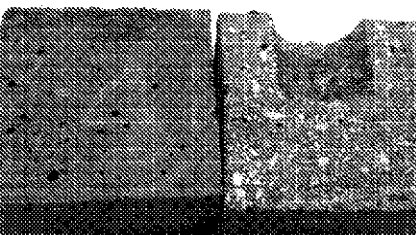


Fig. 6

Prior Art

【図 8】

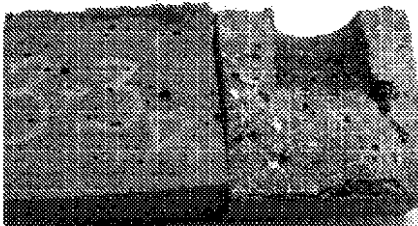


Fig. 8

Prior Art

【図 9】

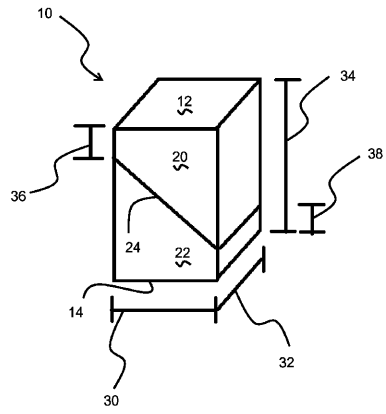


Fig. 9

【図 10】

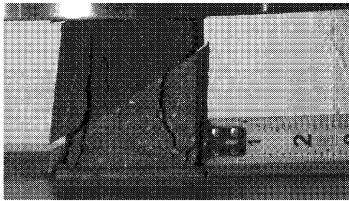


Fig. 10

フロントページの続き

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100113918

弁理士 亀松 宏

(74)代理人 100140121

弁理士 中村 朝幸

(72)発明者 ライアン ハーシー

アメリカ合衆国, オハイオ 43407, バーグーン, カントリー ロード 80 2643

審査官 池ノ谷 秀行

(56)参考文献 特開平09-241012(JP, A)

特開2000-016843(JP, A)

特開2003-104781(JP, A)

特開平10-281657(JP, A)

特開平06-034277(JP, A)

特開2000-026169(JP, A)

特開2001-048662(JP, A)

米国特許第06046252(US, A)

国際公開第2008/036310(WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C21B 7/00-7/24

F27D 1/00-1/18

B22D 41/02