



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201313656 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：101126814

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl. : **C04B35/632 (2006.01)**

C04B35/64 (2006.01)

B22D41/02 (2006.01)

B22D11/103 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/02 日本

2011-169523

(71)申請人：黑崎播磨股份有限公司 (日本) KROSAKI HARIMA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：水摩好博 MIZUMA, YOSHIHIRO (JP)；古田洋一 FURUTA, YOICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 31 頁

(54)名稱

不定形耐火材料

(57)摘要

[課題]本發明之課題為提供一種不管是否在結合劑上使用有機結合劑，例如超過 1000℃ 的高溫域下不易產生強度下降之不定形耐火材料。[解決手段]解決課題之技術手段為提供一種本發明之不定形耐火材料，其係包含粒徑 1mm 以上之粗粒域及粒徑未滿 1mm 之微粒域所構成之耐火性粉體、以及有機結合劑，混合燒成橄欖石於微粒域上，且前述有機結合劑之使用量相對於前述耐火性粉體 100 質量%其為 1 質量%以上 20%質量以下。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201313656 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：101126814

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl. : **C04B35/632 (2006.01)**

C04B35/64 (2006.01)

B22D41/02 (2006.01)

B22D11/103 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/02 日本

2011-169523

(71)申請人：黑崎播磨股份有限公司 (日本) KROSAKI HARIMA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：水摩好博 MIZUMA, YOSHIHIRO (JP) ; 古田洋一 FURUTA, YOICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 31 頁

(54)名稱

不定形耐火材料

(57)摘要

[課題]本發明之課題為提供一種不管是否在結合劑上使用有機結合劑，例如超過 1000℃ 的高溫域下不易產生強度下降之不定形耐火材料。[解決手段]解決課題之技術手段為提供一種本發明之不定形耐火材料，其係包含粒徑 1mm 以上之粗粒域及粒徑未滿 1mm 之微粒域所構成之耐火性粉體、以及有機結合劑，混合燒成橄欖石於微粒域上，且前述有機結合劑之使用量相對於前述耐火性粉體 100 質量%其為 1 質量%以上 20%質量以下。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101126814

※申請日：101 年 07 月 25 日

※IPC 分類：(04B 35/632) (2006.01)

(04B 35/44) (2006.01)

B2D 41/02 (2006.01)

B2D 11/03 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

不定形耐火材料

二、中文發明摘要：

[課題]

本發明之課題為提供一種不管是否在結合劑上使用有機結合劑，例如超過 1000℃ 的高溫域下不易產生強度下降之不定形耐火材料。

[解決手段]

解決課題之技術手段為提供一種本發明之不定形耐火材料，其係包含粒徑 1mm 以上之粗粒域及粒徑未滿 1mm 之微粒域所構成之耐火性粉體、以及有機結合劑，混合燒成橄欖石於微粒域上，且前述有機結合劑之使用量相對於前述耐火性粉體 100 質量% 其為 1 質量% 以上 20% 質量以下。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明，係關於用有機結合劑於結合劑上之不定形耐火材料。

【先前技術】

以下，沒有制限的意味，作為不定形耐火材料，列舉餵槽（tundish）塗佈層之形成上所使用之塗佈材料為例子進行說明。

在鋼的連續鑄造所使用之餵槽（tundish），其係在鐵皮的內側上，具有設置耐火材料內襯之構造。再來，其耐火材料內襯的表面上，因為殘鋼處理的容易化或耐火材料內襯的保護等目的，有時會形成塗佈層。塗佈層，為經由塗佈材料所構成之不定形耐火材料。

如專利文獻 1 所指示，各自瞭解到塗佈材料，與其他的不定形耐火材料一樣，係包含粒徑 1mm 以上之粗粒域及粒徑未滿 1mm 之微粒域所構成之耐火性粉體、以及結合劑。在耐火性粉體上，一般是使用鎂砂質原料。作為結合劑，其為矽酸鈉等之無機結合劑、及酚樹脂等之有機結合劑。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2006-7317 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2000-176612 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 4-130066 號公報

[專利文獻 4] 日本專利第 4273099 號公報

【發明內容】

[發明之概要]

[發明欲解決內容]

餵槽 (tundish) 使用時，來自溶鋼的受熱使塗佈層達到超過 1000℃ 的溫度。

無機結合劑，例如在 600℃ ~ 1000℃ 之中間溫度域上所賦予強度為有效，因為為低熔點物質，在超過 1000℃ 之高溫域，成為使強度及耐腐蝕性下降的因素。

有機結合劑，伴隨其所含揮發成份之逸散至 1000℃ 時形成碳鍵。碳鍵，不易浸潤於爐渣，因為不是低熔點物質，與無機結合劑相比，在超過 1000℃ 之高溫域勝過其強度及耐腐蝕性之賦予效果。

但是，即使是碳鍵，在超過 1000℃ 之高溫域其強度的安定性並不令人滿意。碳鍵在高溫域容易經由氧化產生劣化。

在高溫域碳鍵劣化的課題，不限於塗佈材料，一般適用於使用有機結合劑於結合劑之不定形耐火材料。

特別在氧化環境下容易產生碳鍵的劣化，即使在非氧化環境下，碳鍵在高溫域可能發生分解或逸散。因此，無論氧化環境、非氧化環境，期望在高溫域強度安定性優異

之不定形耐火材料。

本案發明者們，研究的結果，發現在有機結合劑的使用下，在耐火性粉體上粒徑未滿 1mm 之微粒域上，混合燒成橄欖石，在高溫域提高強度之安定性。此為粒徑未滿 1mm 之燒成橄欖石，因為粒徑細小容易燒結，碳鍵易受損傷所以適度地在高溫域燒結，被認為是有助於賦予強度。

一直以來，橄欖石在耐火材料之技術領域上，被稱為耐火性粉體。但是，粒徑未滿 1mm 時，而且已預先燒成之橄欖石，與有機結合劑組合使用之例子到目前為止沒有看過。以下，進行具體地說明。

專利文獻 2，揭示作為塗佈材料之不定形耐火材料上，使用橄欖石之例子（參照專利文獻 2 之表 1）。但是，在專利文獻 2 並不限於橄欖石預先燒成者。假使此為預先燒成者，因為橄欖石只用在粒徑 1mm 以上之粗粒域，所以橄欖石不容易燒結，在高溫域幾乎不能賦予強度。

專利文獻 3，揭示用於澆注熔融金屬容器施工之不定形耐火材料上，混合粒徑未滿 1mm 之橄欖石之例子。但是，在專利文獻 3，橄欖石必須是未燒成的。未燒成橄欖石，在耐火材料使用中，經由體積膨脹使組織上形成裂紋，且伴隨結晶水之釋放（參照專利文獻 3 之 3 頁左上欄 2 行～同頁右上欄 5 行）。因此，寧可抑制耐火材料之強度表現。經由橄欖石之燒結之強度表現，橄欖石只有為預先燒成者時才能奏效。

專利文獻 4，揭示用於製鋼用電氣爐之噴塗補修之不定形耐火材料上，使用粒徑未滿 1mm 之燒成橄欖石之例子（參照專利文獻 4 之表 2 及 3）。但是，在專利文獻 4，結合劑之全部為無機結合劑所構成。因此，自然與無機結合劑之絕對使用量一多時，那在高溫域來自無機結合劑之低熔點物質就變成多量存在，經由燒成橄欖石之燒結產生強度表現之效果完全沒有發揮。

本發明之目的，為提供不管是否在結合劑上使用有機結合劑，例如超過 1000℃ 之高溫域不易發生強度下降之不定形耐火材料。

[解決課題之手段]

根據本發明之一個觀點，其係提供一種不定形耐火材料，其係包含：由粒徑 1mm 以上之粗粒域及粒徑未滿 1mm 之微粒域所構成之耐火性粉體、以及有機結合劑，混合燒成橄欖石於微粒域上，且前述有機結合劑之使用量相對於前述耐火性粉體 100 質量% 其為 1 質量% 以上 20 % 質量以下。

[發明效果]

在來自有機結合劑之碳鍵容易劣化之高溫域，粒徑未滿 1mm 之燒成橄欖石經由燒結具提高本體結構之強度。因此，不管是否使用有機結合劑，可以在高溫域不易發生強度之下降。

【實施方式】

以下，經由實施形態對於不定形耐火材料做具體地說明。不定形耐火材料為耐火性粉體上至少加上有機結合劑。

耐火性粉體，其係粒徑 1mm 以上之粗粒域、及粒徑未滿 1mm 之微粒域所組成。粗粒域與微粒域之質量比並沒有特別規定，從粒度構成接近最密堆積結構、得到可實用之耐腐蝕性等之觀點來看，經由該領域具備通常技術者之技術常識可自行確定。通常情況下，以耐火性粉體為 100 質量%時，以其粗粒域為：25～65 質量%、與微粒域為：35～75 質量%所組成者為佳。

在本說明書，若粒子之粒徑為 d 以上時，係意味著粒子殘留在 JIS-Z8801 上所規定篩目為 d 之篩上為其粒度，當粒子之粒徑未滿 d 時，係意味著粒子通過同篩時為其粒度。

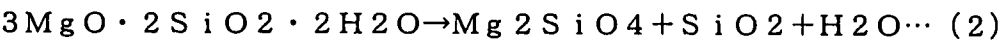
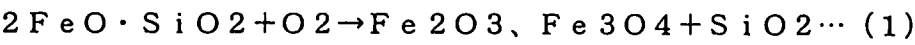
在微粒域上，混合燒成橄欖石為必要。

在本說明書上，所謂燒成橄欖石其係天然物之橄欖岩，在 800℃ 以上所燒成者。橄欖岩，為以橄欖石為主體之複合物，伴隨一部份之蛇紋石化者。

橄欖岩，主要礦物相為矽酸鎂石 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、頑火輝石 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、鐵橄欖石 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)、及蛇紋石 ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 等。

橄欖岩，從約 800℃ 開始例如以下 (1)、(2) 式所

示之分解反應。



上述（2）式，表示結晶水的釋放。暫時，此結晶水的釋放，產生在耐火材料使用中時，耐火材料之強度表現被抑制。另一方面，橄欖岩預先在 800℃ 以上所燒成之燒成橄欖石，結晶水釋放已經終了，所以實質上並不含結晶水，或至少比原本的橄欖岩之結晶水含量更少。因此，結晶水之釋放並不會招致強度低下。

在表 1，表示燒成橄欖石化學成分構成之一具體實例。還有，在表 1，其 Igloss 以灼熱減量表示。

【表 1】

單位:質量%						
	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Igloss
燒成橄欖石 (1400℃燒成)	50.8	35.7	11.57	0.2	0.1	0.4

如同表 1 所示，燒成橄欖石的大部分為 MgO。MgO 之熔點高達 2850℃。但是，燒成橄欖石，因為經由燒成上述（1）及（2）式所表示之分解反應已經終了，所以殘餘上以自由的形態包含 SiO₂ 或 Fe₂O₃。此結果，燒成橄欖石的熔點，成為各成分的共熔點，比 MgO 之熔點要低得多。燒成橄欖石的熔點為例如 1600～1800℃。

從確實化去除橄欖岩中之結晶水之目的，及確實化上述自由之 SiO₂ 或 Fe₂O₃ 之形成之目的來看，橄欖岩之燒

成溫度，以 1000°C 以上為佳、 1200°C 以上為更佳。

混合在微粒域之燒成橄欖石，粒徑未滿 1mm 時因為細容易燒結。所謂燒結，係在比熔點更低的溫度下，在沒有液相干預之下經由固相反應，這些粒子彼此結合的一種現象。若有粒徑未滿 1mm 之燒成橄欖石，例如 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 程度、或是在其以下之溫度產生燒結，其燒結狀態，至少維持到燒成橄欖石之熔點。

因此，未滿粒徑 1mm 之燒成橄欖石，至少，從 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 程度至 $1600\sim 1800^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內，經由燒結具提高本體結構強度之效果。因此，此溫度範圍，為來自有機結合劑之碳鍵容易劣化之溫度範圍。

亦即，經由本不定形耐火材料時，不管是否使用有機結合劑，由於至少在上述溫度範圍經由燒成橄欖石之燒結補償強度，可以不會因為碳鍵的劣化而造成強度的下降。

還有，磷酸鈉或玻璃料（frit）等之無機結合劑，熔點太低，在 1000°C 已經為液相狀態，在靠近 1000°C 賦予強度的效果難以奏效。又，鎂砂質原料、氧化鋁質原料、及二氧化矽質原料等之耐火性粉體，熔點太高，假使在微粒域混合也難以在靠近 1000°C 下產生燒結。在上述溫度範圍下剛好容易引起碳鍵劣化之燒結，為燒成橄欖石使用於微粒域時所特有的效果。

燒成橄欖石佔據在微粒域上的比率下限沒有特別限定。但是，為为了提高燒成橄欖石賦予強度效果的確實性，燒成橄欖石佔據微粒域之 4 質量% 以上為佳。

燒成橄欖石佔據在微粒域上的比率上限也沒有特別限定，由燒成橄欖石構成微粒域的全部亦可，於微粒域上含有燒成橄欖石以外之耐火性粉體亦可。唯，將燒成橄欖石的比率抑制在佔微粒域 53 質量 % 以下時，可抑制燒成橄欖石之過燒結，並保持耐熱的剝落性良好。

在微粒域上含有燒成橄欖石以外之耐火性粉體時，其材種沒有特別限定，例如，可使用鎂氧結塊或電熔鎂砂等之鎂砂質原料、白雲石熟料（Dolomite clinker）等之白雲石質原料、氧化鈣熟料等之氧化鈣質原料、電熔氧化鋁、鋁礬土等之氧化鋁質原料、尖晶石熟料等之尖晶石質原料、其他氧化物原料、碳黑等之碳質原料、碳化矽質原料、氮化矽質原料、其他非氧化物原料、以及以此等中至少一種作為其主要成分之選自使用完了之耐火材料廢料中一種以上。

在微粒域上含有燒成橄欖石以外之耐火性粉體時，燒成橄欖石以外之殘餘，由比燒成橄欖石更高熔點之原料所構成者為佳。藉由此，抑制經由微粒域所成基質部之過燒結，可以達到提高耐熱的剝落性。慣用之耐火性粉體，至少如上所示之各原料，也比燒成橄欖石熔點高。其中鎂砂質原料，不僅具有高的熔點，與燒成橄欖石一樣，因為以 MgO 為主成分，有助於提高經由微粒域所構成之基質部組織的整體性或是連續性、強度和耐腐蝕性的改善。

構成粗粒域之原料沒有特別限定，例如，與微粒域的情況相同，可使用以上所例示之各原料。

但是，在粗粒域上混合燒成橄欖石爲佳。藉由此，實現耐腐蝕性的改善。此燒成橄欖石爲藉由 SiO_2 成分之溶出提高爐渣的黏性，於本耐火材料的表面上形成黏稠的保護膜，達到防止爐渣的滲透的效果。又，因爲在微粒域混合燒成橄欖石，在粗粒域上也藉由混合燒成橄欖石，以提高粗粒域與微粒域和組織的整體性或連續性，有助於強度及耐腐蝕性之提高。

爲了增加這樣效果的確實性，在粗粒域上由 35 質量 % 以上之燒成橄欖石所構成爲佳。粗粒域，粗超過粒徑 1 mm 以上時，因爲比微粒域更難燒結，在粗粒域即使多量使用燒成橄欖石，也不會發生過度燒結的問題。

粗粒域，以含有粒徑 3 mm 以上之粒子爲佳。即使暫時在此耐火材料有裂紋，可以阻止顆粒上的傳播。粗粒域之最大粒徑並沒有特別限定，例如，以 10 mm 以下爲佳，以 8 mm 以下爲更佳。

有機結合劑之使用量，相對於外掛耐火性粉體 100 質量 %，以 1 質量 % 以上 20 質量 % 以下爲必要。當此未滿 1 質量 % 時，無法確保作爲本體結構最低限度之強度。又，當超過 20 質量 % 時其容積安定性惡化，最後會產生龜裂。還有，對於耐火性粉體 100 質量 % 與有機結合劑之比率以 2 質量 % 以上 10 質量 % 以下爲佳，又，如爲 3 質量 % 以上 6 質量 % 以下的話，爲更佳。

作爲有機結合劑，在熱間形成碳鍵之物質，例如可選自樹脂、糖類、瀝青、焦油、其他瀝青之一種以上來使用

。作為樹脂，可列舉酚樹脂、呋喃樹脂、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、萜烯樹脂。可與樹脂共同併用六亞甲基芳香四胺等之硬化劑，此情況硬化劑也包含有機結合劑之概念者。作為糖類，可列舉葡萄糖、果糖、半乳糖、及甘露糖等之單糖類或、蔗糖、麥芽糖、乳糖、纖維乙糖、及海藻糖等之二糖類。瀝青和焦油，石油系及煤系之任一種皆可。亦可與樹脂或瀝青共同使用含有例如多元醇等之溶劑，此情況溶劑也包含有機結合劑之概念者。瀝青與樹脂併用時，以具雙方相溶性之溶劑為佳。

亦可與有機結合劑共同併用無機結合劑。作為無機結合劑，例如可選自矽酸鹽、磷酸鹽、硼酸、硼酸鹽、硼砂、玻璃料（frit）、及水泥之一種以上來使用。作為矽酸鹽，可列舉矽酸鈉、矽酸鉀、矽酸鈣。作為磷酸鹽，可列舉六偏磷酸鈉、焦磷酸鈉、四聚磷酸鈉、三聚磷酸鈉、超磷酸鈉、磷酸鉀、磷酸鋰、磷酸鈣、磷酸鎂、磷酸鋁。作為水泥，可列舉氧化鋁水泥、鎂砂水泥、波特蘭水泥。所謂玻璃料（frit），其係可選自含有矽酸鹽、磷酸鹽、碳酸鋰、氟化鈉、及硼酸鹽中之一種以上之出發原料進行熔融、急冷且粉碎所得到之玻璃粉末、例如可列舉硼矽酸系玻璃或鉛石系玻璃。

無機結合劑之熔點，未滿 1000°C ，通常為 $300\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，當其單獨置於超過 1000°C 之高溫域，因為不能維持鍵結形態，所以幾乎沒有強度賦予的效果。

但是，在本實施形態，無機結合劑不是以形成鍵為目

的，係以促進燒成橄欖石之燒結為目的來使用。亦即，藉由使用無機結合劑，經由微粒域之燒成橄欖石的粒子界面能量低下，在低溫度，具體而言變成例如從 700~800℃ 程度開始進行燒結。因此，經由微粒域之燒成橄欖石賦予強度而擴大溫度範圍。例如，在氧化環境下使用本耐火材料之情況等時，即使碳鍵之劣化從 1000℃ 以下就能夠開始，也可以抑制強度之下降。

以促進燒成橄欖石之燒結為目的而使用無機結合劑時，該使用量，佔結合劑之比率以 50% 質量% 以下就足夠。有此添加量的話，伴隨低熔點物質之生成亦可忽視耐腐蝕性之低下。

本不定形耐火材料，可只由耐火性粉體及結合劑所構成，進而含有其他添加物亦可。

作為其他添加物，例如可列舉選自有機纖維、金屬纖維、金屬粉、黏性調整劑、及分散劑中之一種以上。作為有機纖維，可列舉維尼綸纖維、聚乙烯纖維、聚丙烯纖維、紙漿纖維，其具提高作業性、斷熱化、及熱間之應力緩和效果。作為金屬纖維，可列舉不銹鋼纖維、Fe 纖維、Cu 纖維、Al 纖維、Ni 纖維。作為金屬粉，可列舉 Fe 粉、Cu 粉、Al 粉、金屬 Si 粉、Fe-Si 合金粉。作為黏性調整劑，可列舉煤油、重油、雜酚油、蔥油等之煤或石油系之油、植物油、動物油、醚、己內醯胺等之內醯胺類、乙醯苯胺或乙醯乙酸苯胺等之乙醯苯胺類、丁基酚等之烷基酚類。黏性調整劑，具防止灰塵或促進流動之效果。從黏

性調整劑之概念，即用於上述結合劑之溶劑為被去除者。作為分散劑，例如可列舉陰離子系改性木質素木質素磺酸鹽、或 β -萘磺酸鹽。

以下，對將上述不定形耐火材料作為塗佈材料使用之餵槽（tundish）乾式塗佈法進行說明。

圖 1（a）～（d），為餵槽（tundish）之示意性的局部剖面圖。餵槽（tundish），具有在鐵皮 1 之內側設置耐火材料內襯 2 之構造。

如同圖 1（a）所示，首先，在餵槽（tundish）的底面上，將不定形耐火材料 4，在其上不添加水使保持粉末狀並鋪平，且整平後，在餵槽（tundish）內插入中子 3。中子 3，為已取得具有相對應在餵槽（tundish）的內面形狀上之外面形狀的中空容器狀，例如，以鐵板等之金屬板所構成。

如同圖 1（b）所示，接著，在餵槽（tundish）之側面與中子 3 之間的間隙上，將不定形耐火材料 4，在其上不添加水使保持粉末狀進行填充。於不定形耐火材料 4 進行填充之際，為了減低空隙密實地進行填充，在不定形耐火材料 4 上賦予振動為佳。

由以上，與插入餵槽（tundish）之中子 3，與餵槽（tundish）之耐火材料內襯 2 之間、不定形耐火材料不伴隨水的添加維持粉末狀完成已填充狀態之準備。

還有，只在餵槽（tundish）之側面上形成塗佈層時，圖 1（a）所示對餵槽（tundish）底面的不定形耐火材料

之平鋪是不必要的。

如同圖 1 (c) 所示，接著，通過中子 3，從中子 3 之內側將不定形耐火材料 4 於 $100 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 進行加熱。加熱用例如燃燒器或溫風機。加熱時間為例如 $2 \sim 20$ 分鐘。藉由此加熱，使不定形耐火材料 4 中有機結合劑軟化，發現其保形性。

如同圖 1 (d) 所示，接著，將中子 3 從餵槽 (tundish) 中取出。藉由此得到塗佈層 5。

其次，供為餵槽 (tundish) 使用。使用餵槽 (tundish) 時，從溶鋼來的受熱使塗佈層 5 的溫度達到超過 1000°C 溫度。因此，使塗佈層 5 內之有機結合劑碳鍵化，賦予強度於塗佈層 5。

但是，碳鍵在超過 1000°C 之高溫域經由氧化容易產生劣化。塗佈層 5，因為其厚度薄到為 $5 \sim 100\text{mm}$ 程度，在塗佈層 5 上，謀求強度的安定化特為重要。這點，於塗佈層 5 中之粒徑未滿 1mm 之燒成橄欖石，在容易引起碳鍵的氧化的溫度域燒結，經由賦予強度於塗佈層 5，可謀取塗佈層 5 強度的安定化。

接著，藉由繼續使用餵槽 (tundish) 使塗佈層 5 損耗時，會再次重新形成塗佈層。因此，首先，在停止餵槽 (tundish) 的使用之後，從耐火材料內襯 2 的表面，去除殘鋼與上次形成塗佈層 5 之殘留物，再次依上述之順序進行重複進行。

還有，將本不定形耐火材料施工於餵槽 (tundish) 的

耐火材料內襯上之方法，並不特別限於以上說明之乾式塗佈法。在本不定形耐火材料上添加水，可在耐火材料內襯進行噴灑或抹平。

但是，在塗佈層的用途上，在施工用水時，施工時本不定形耐火材料與耐火材料內襯太過密著，容易變成對耐火材料內襯之本不定形耐火材料之過多燒附。本不定形耐火材料，因為包含容易燒結之粒徑未滿 1mm 之燒成橄欖石，燒附往往會更加過度。

塗佈層，從其去除作業之容易觀點來看，與燒附補修材等之一般的補修用不定形耐火材料不同的是，會要求對底層亦即耐火材料內襯之燒附小到一定程度。本不定形耐火材料用於塗佈層之形成時，採用乾式塗佈法，因為可防止在施工時本不定形耐火材料與耐火材料內襯之密著度過高，無論是否含有容易燒結之粒徑未滿 1mm 之燒成橄欖石，可以使耐火材料內襯 2 不易產生過剩地燒附。

[實施例]

在表 2~4 上，展示經由實施例及比較例其不定形耐火材料之構成與評價結果。在表 2~4，在微粒域及粗粒域的燒成橄欖石，使用表 1 所示者。

以下，對於表 2~4 的評價項目進行說明。

熱間強度：內尺寸為 30×30×120mm 的框架上填充不定形耐火材料，在 200℃ 使其乾燥。之後，對解除框架所得到之不定形耐火材料進行評價。具體而言，在 1200℃

之熱間狀態測定跨距於 100mm 的彎曲強度，藉由此熱間彎曲強度，以◎、○、△、x之 4 段階進行相對評價。在 4 段階的相對評價上，以◎、○、△、x之順序表示優異之評價結果。

耐熱的剝落性：將不定形耐火材料填充在框架上，於 1000℃ 加熱 10 分鐘使其固化附在試料上，重複進行浸漬於 1500℃ 之溶鋼並放置在室溫，測定直到試料崩潰為止重複進行次數。藉由重複次數，以◎、○、△、x4 段階進行相對評價。在 4 段階的相對評價上，以◎、○、△、x之順序表示優異之評價結果。

耐腐蝕性：將不定形耐火材料填充在框架上，於 1000℃ 加熱 10 分鐘使其固化附在試料上，使用高頻感應電爐進行侵蝕試驗。在侵蝕劑，使用轉爐爐渣與鋼片以質量比 1：1 組合者，在 1500℃ 進行侵蝕 3 小時後，測定平均熔損尺寸。藉由平均熔損尺寸，以◎、○、△、x4 段階進行相對評價。4 段階的相對評價上，以◎、○、△、x之順序表示優異之評價結果。

[表2]

			比較例	實施例					
			例1	例2	例3	例4	例5	例6	
耐火性粉體	粗粒域 (+1mm)	鎂氧結塊	43	43	43	43	43	43	
	微粒域 (-1mm)	鎂氧結塊	57	55	47	37	27	6	
		燒成微鑽石	0	2	10	20	30	51	
結合劑	有機結合劑 (對於外掛的 100%質量的 耐火性粉體)	酚樹脂	5	5	5	5	7	7	
佔微粒域上其燒成微鑽石之比率			0	4	18	35	53	89	
評價	在1200度的熱間強度		×	○	◎	◎	◎	◎	
	耐熱的剝落性		◎	◎	◎	○	○	△	
	耐腐蝕性		△	○	◎	◎	◎	◎	

表 2，表示佔微粒域上其燒成橄欖石變更種種比率之結果。

例 1 為在微粒域上沒有混合燒成橄欖石之比較例。如同例 2 所示，佔微粒域之燒成橄欖石的比率僅為 4 質量 % 的微量，但與例 1 相比較時，可看到在 1200℃ 其熱間強度之改善效果。如例 3～例 6 所示，佔微粒域之燒成橄欖石的比率為 18 質量 % 以上時，在 1200℃ 的熱間強度改善效果變為顯著。

又，佔微粒域之燒成橄欖石的比率為 18 質量 % 以上時，與佔微粒域之燒成橄欖石的比率為 0 質量 % 及 4 質量 % 時相比較，耐腐蝕性也被改善。此為燒成橄欖石經由 SiO_2 的溶出提高侵蝕劑之黏性，在本耐火材料之表面上形成黏稠性保護膜，被認為係因為顯示了防止侵蝕劑之浸透的效果。

但是，如例 6 所示，佔微粒域之燒成橄欖石的比率超過 53 質量 % 時，會使耐熱的剝落性下降。這被認為係因為經由微粒域之燒成橄欖石使燒結變成過剩。綜合以上的結果進行判斷時，佔微粒域之燒成橄欖石的比率以 4 質量 % 以上 53 質量 % 以下為佳。

[表3]

			比較例		實施例										比較例	
			例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	單位:質量%
耐火性粉體	粗粒域 (+1mm)	鎂氧結塊	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
	微粒域 (-1mm)	鎂氧結塊	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
		塊成微塵石	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		結合劑	有機結合劑 (對於外填的 100%質量的 耐火性粉體)	0	1	2	3	4	5				6	10	15	20
瀝青								5								
蔗糖									5							
矽酸鈉	5					1				1						
磷酸鈉											5					
佔微粒域上其塊成微塵石之比率			18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
評價	在1200度的熱間強度		x	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	因為發生龜裂無法判定
	耐熱的剝落性		x	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△	x	x
	耐腐蝕性		x	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	x



表 3，以表 2 的例 3 為基礎，表示在結合劑上有機結合劑與無機結合劑變更種種使用量之結果。

如例 7 所示，有機結合劑相對於外掛耐火性粉體 100 質量%時未滿 1 質量%時，碳鍵的形成量過少，在 1200℃之熱間強度下降的同時，耐熱的剝落性及耐腐蝕性也下降。

進而，例 7 為了將結合劑的全部作為無機結合劑，無論在微粒域是否含有燒成橄欖石，在 1200℃上完全沒有看到熱間強度之改善效果。此係因為無機結合劑的相對使用量過多，使熱間來自低熔點物質之液相多量生成，認為係因為燒成橄欖石經由燒結其強度表現的效果完全無法發揮。

又，例 19 為相對於外掛耐火性粉體 100 質量%含有 25 質量%之有機結合劑之不定形耐火材料。此時，因為比相對於外掛耐火性粉體 100 質量%含有 20 質量%以下之有機結合劑其有機結合劑的量相對地變多，經由碳化或分解時的收縮或膨脹，使容積安定性惡化，最後產生龜裂。

以上，經由表 3 的結果，有機結合劑相對於外掛耐火性粉體 100 質量%為 1 質量%以上 20 質量%以下是必要的。當其未滿 1 質量%時，無法確保作為本體結構的最低限強度。又，超過 20 質量%時其容積安定性惡化，最後產生龜裂。還有，對於耐火性粉體 100 質量%其有機結合劑之比率以 2 質量%以上 10 質量%以下為佳，又，如果

為 3 質量 % 以上 6 質量 % 以下則更佳。

[表4]

			實施例							
			例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27
耐火性粉體	粗粒域 (+1mm)	鎂氧結塊	38	33	28	23	18	13	8	0
		燒成橄欖石	5	10	15	20	25	30	35	43
	微粒域 (-1mm)	鎂氧結塊	47	47	47	47	47	47	47	47
		燒成橄欖石	10	10	10	10	10	10	10	10
結合劑	有機結合劑 (對於外掛的 100%質量的 耐火性粉體)	酚樹脂	4	4	4	4	4	4	4	4
	無機結合劑 (對於外掛的 100%質量的 耐火性粉體)	矽酸鈉	1	1	1	1	1	1	1	1
佔微粒域上其燒成橄欖石之比率			18	18	18	18	18	18	18	18
佔粗粒域上其燒成橄欖石之比率			12	23	35	47	58	70	81	100
評價	在1200度的熱間強度		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐熱的剝落性		○	○	○	○	○	○	○	△
	耐腐蝕性		○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表 4，以表 3 之例 11 作為基礎，表示佔粗粒域之燒成橄欖石變更種種比率的結果。

粗粒域由 35 質量 % 以上之燒成橄欖石所構成時，可看到耐腐蝕性更加改善的效果。此為粗粒域之燒成橄欖石經由 SiO₂ 之溶出，形成黏性的高矽酸鹽皮膜，被認為經



由此顯示具抑制此基質部之侵蝕劑浸透的效果。

以上，對於本發明之具體實例進行說明，但本發明並不限於此。例如，各種組合及改良其可能性對該領域具備通常技術者將是顯而易見。

[產業上之利用可能性]

本發明之不定形耐火材料，不限於餵槽（tundish），例如，可被廣泛利用在轉爐、AOD 爐、VOD 爐、RH 式或 DH 式等之真空脫氣爐、其他精鍊爐、電氣爐、澆桶、鐵壺、出鋼槽（tapping trogh）、其他之熔融金屬容器的內襯之形成或補修。

本發明之不定形耐火材料之施工後的使用環境，可在氧化環境亦可在非氧化環境。特別是在氧化環境下因為容易產生碳鍵之劣化，本發明，適合使用於氧化環境下其意義特別大。

本發明之不定形耐火材料，在溫間施工及熱間施工之任一種皆可利用。在本說明書上，所謂熱間施工以施工對象面的溫度為 600℃ 以上時為宜，溫間施工其係施工對象面的溫度在常溫～600℃ 未滿時。

作為溫間施工法特有之例子，其係具有於插入熔融金屬容器上之中子與熔融金屬容器的耐火材料內襯之間，不伴隨水的添加直接以粉末狀所填充的狀態準備不定形耐火材料之步驟、與通過中子加熱不定形耐火材料之後，從熔融金屬容器取出去除中子之步驟之乾式塗佈法。此外，作

爲溫間施工法特有的例子，也可列舉抹平、沖壓、搗打等方法。

作爲熱間施工法特有的例子，可列舉將本不定形耐火材料收集在集裝袋（FIBC）或乙烯袋等之可燃性袋上並投擲到施工對象部位上之方法。

作爲熱間施工及溫間施工之任一種皆適用的例子，其係將本不定形耐火材料以氣流運輸送入中空管內，噴灑在施工對象面上之噴灑施工法。在噴灑施工法，亦可在接續中空管內及／或中空管先端上之噴嘴內添加水在本不定形耐火材料上。即使在用水施工的情況，水不包括在本不定形耐火材料之構成要件上。又，作爲本不定形耐火材料之構成要件的無機結合劑，亦可添加在接續中空管內及／或中空管先端之噴嘴內上。

本不定形耐火材料之性狀，並沒有特別限制。結合劑上粉末狀之物，例如，可使用粉末酚樹脂使本不定形耐火材料成爲粉末狀。又，例如或只在部份的結合劑上使用液狀物，或微量併用黏性調整劑，可使本不定形耐火材料，在可氣流運輸的程度時成爲濕潤性狀。又，或使用液狀物在結合劑上，或結合劑即使爲粉末狀，併用黏性調整劑，可使本不定形耐火材料變成泥漿狀或夯土狀。可以應用施工法來調整本不定形耐火材料之性狀，對該領域具備通常技術者將是顯而易見。

【圖式簡單說明】

[圖 1] 餵槽 (tundish) 模式的局部剖面圖。

【主要元件符號說明】

1：鐵皮

2：耐火材料內襯

3：中子

4：不定形耐火材料

5：塗佈層

七、申請專利範圍：

1. 一種不定形耐火材料，其係包含：由粒徑 1mm 以上之粗粒域及粒徑未滿 1mm 之微粒域所構成之耐火性粉體、以及有機結合劑，混合燒成橄欖石於前述微粒域上，且前述有機結合劑之使用量相對於外掛前述耐火性粉體 100 質量% 其為 1 質量% 以上 20% 質量以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之不定形耐火材料，其中在前述粗粒域也混合燒成橄欖石，該粗粒域之 35 質量% 以上為由燒成橄欖石所構成。

3. 一種餵槽 (tundish)，其係將如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之不定形耐火材料藉由乾式塗佈法形成於塗佈層而成者。

圖1

