(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125536 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/00 (2006.01) *F27D 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057307

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-081959 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 黒崎播磨株式会社(KROSAKIHARIMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒8068586 福岡県北九州市八幡西区東浜町１番１号 Fukuoka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 雅人(TANAKA, Masato) [JP/JP]; 〒8068586 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 Fukuoka (JP). 古田 直樹(FURUTA, Naoki) [JP/JP]; 〒8068586 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 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 小堀 益, 外(KOHORI, Susumu et al.); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前一丁目１－１ 博多新三井ビル Fukuoka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

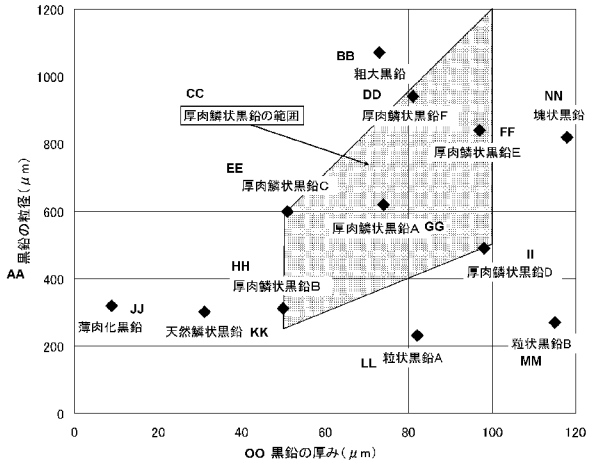
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) **Title**: REFRACTORY CONTAINING THICK FLAKE GRAPHITE

(54) 発明の名称 : 厚肉鱗状黒鉛含有耐火物

[図2]



AA Graphite particle diameter (μm)
BB Coarse graphite
CC Range of thick flake graphite
DD Thick flake graphite F
EE Thick flake graphite C
FF Thick flake graphite E
GG Thick flake graphite A
HH Thick flake graphite B
II Thick flake graphite D
JJ Thinned graphite
KK Natural flake graphite
LL Granular graphite A
MM Granular graphite B
NN Clump graphite
OO Thickness of graphite (μm)

(57) **Abstract**: Disclosed is a refractory containing graphite that exhibits a stable service life by having the characteristics of small variations in strength and making crack progression difficult. Specifically disclosed is a graphite-containing refractory graphite that is a refractory containing thick flake graphite in which thick flake graphite having a thickness of 50 - 100 μm and an aspect ratio of 5 - 12, as defined by particle diameter/thickness, is 20% or more of the total graphite in this refractory that contains refractory starting materials and graphite.

(57) 要約: 本発明は、強度のバラツキが小さくかつ亀裂が進展し難い特性を有することによって、安定した耐用性を示す黒鉛含有耐火物を提供することを目的とする。本発明の黒鉛含有耐火物は、耐火性原料および黒鉛を含む耐火物において、厚みが５０μm以上１００μm未満、粒径／厚みによって定義するアスペクト比が５以上１２以下である厚肉鱗状黒鉛が、当該耐火物中の黒鉛全体の２０質量%以上含有されている厚肉鱗状黒鉛含有耐火物である。

WO 2011/125536 A1

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 厚肉鱗状黒鉛含有耐火物

技術分野

[0001] 本発明は、黒鉛を含有する耐火物に関する。

背景技術

[0002] 製鉄プロセスにおける転炉、鍋、二次精錬炉、高炉、混銑車などの内張り用耐火物、連続鋳造用ノズル、圧入材、スタンプ材等には、マグネシア、アルミナ、ジルコニア、スピネルなどの耐火性原料と黒鉛を配合した耐火物が広く使用されている。黒鉛の活用は、スラグに濡れ難い性質や、弾性率および熱膨張の低減、熱伝導率の増大などの特性を付与できることから、耐火物の耐食性、耐スポール性を改善するにあたって非常に有用である。

[0003] 従来から、耐火物に添加する黒鉛の形状に関してはいくつかの知見が得られている。特許文献１には、層面の広がりの大きさが０．１０５ｍｍ以上、鱗片の厚みが２０μm以下の薄厚鱗片状黒鉛原料を含有する黒鉛含有耐火物が開示されている。特許文献２には厚さ１２μm以下の薄肉膨張黒鉛を使用したマグネシアー炭素質不焼成れんがが開示されている。特許文献３には、耐火骨材と黒鉛を乾式混合して、黒鉛を薄肉化する方法が開示されている。非特許文献１には一般的に使用される黒鉛の厚みが３６μmや２５μmであることに対して、厚さ９μmや１０μmの薄肉黒鉛によって特性が改善するとの記載がある。これらの文献の黒鉛は薄肉化しているため、粒径／厚みによって定義するアスペクト比では１５～４０程度の大きなアスペクト比を有する。

[0004] しかしながら、薄肉黒鉛はアスペクト比が大きいため、混練時に均一に分散させるのが非常に困難である。このため、得られた黒鉛含有耐火物は強度のバラツキが大きくなる傾向にあり、ノズル状の耐火物においては折損、溶融金属の保持容器の内張り用耐火物においては表面剥離等の原因となり、これらの問題によって耐火物の耐用性が不安定になるという問題があった。

[0005] 一方、特許文献４では、粒度５０μm以上でアスペクト比が０．５以上５未

満の粒状黒鉛を含有する耐火物が開示されている。特許文献５には長手方向が０．１～１ｍｍ、長手方向と直交する方向に０．１ｍｍ以上の断面をもつ塊状黒鉛含有耐火物が開示されている。これらの文献の耐火物はいずれも球形に近い、すなわちアスペクト比が小さい黒鉛を使用することを特徴としている。

[0006] 黒鉛は一般的な耐火骨材の形状と異なり鱗片状という特異な形状を有し、また層間が剥がれやすいという性質を有しているため、進展しようとする亀裂を分岐あるいは迂回させたり、黒鉛の層間が剥がれたりすることによって亀裂の進展エネルギーを吸収する効果がある。しかし、アスペクト比の小さな黒鉛を耐火物中に分散させた場合、亀裂は黒鉛以外の耐火性骨材の中を進展し易くなり、黒鉛の添加による亀裂進展エネルギーを吸収する効果が小さくなる。特に特許文献５に示すような、厚みが１００μｍ以上の大きな黒鉛では、同質量あたりの黒鉛の枚数が減少することにより亀裂が黒鉛に接触する確率が減少するため、さらに改善効果が小さくなる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公平２－４３６９８号公報

特許文献2：特開２０００－３１９０６３号公報

特許文献3：特許第３０７７９４２号公報

特許文献4：特許第３３２７８８４号公報

特許文献5：特許第３３２７８８３号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：耐火物、37（1985）P25

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、強度のバラツキが小さくかつ亀裂が進展し難い特性を有することによって、安定した耐用性を示す黒鉛含有耐火物

を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、強度のバラツキが小さくかつ亀裂が進展しにくい特性を有することが黒鉛含有耐火物の耐用安定性に大きく寄与すると考え、使用する黒鉛の形状について鋭意検討を行った。背景技術に記載したように、従来は粒径／厚みによって定義するアスペクト比が１５～４０程度の大きな黒鉛と、アスペクト比が５未満の小さな黒鉛について検討されているが、実際に耐火物の原料として使用した場合には、それぞれ前述したような問題を有することが明らかになった。本発明者らは黒鉛の形状がこれらの特性に及ぼす影響を調査した結果、アスペクト比が従来の中間となる黒鉛において、特定の厚みの黒鉛を使用することで前述の問題を解決することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち本発明は、耐火性原料および黒鉛を含む耐火物において、厚みが５０μm以上１００μm未満、粒径／厚みによって定義するアスペクト比が５以上１２以下である厚肉鱗状黒鉛が、当該耐火物中の黒鉛全体の２０質量%以上含有されていることを特徴とする。

[0012] 本発明における黒鉛の形状は、黒鉛単独あるいは黒鉛と耐火骨材を混練した坏土を一軸プレスで成形し、これを樹脂中に埋め込んで、加圧方向に対して平行な面を研磨し、反射顕微鏡にて黒鉛の断面を観察することで明らかになる。黒鉛の粒径は観察された黒鉛の長手方向の大きさ、黒鉛の厚みは長手方向と直角方向の大きさである。それぞれの黒鉛において粒径と厚みは必ずしも一定ではないので、必要に応じて任意の点を数カ所測定して平均する。アスペクト比は観察によって測定した粒径／厚みとして定義した。

[0013] 図１に本方法によって樹脂中に埋め込んだ黒鉛の反射顕微鏡写真を示す。本発明の厚肉鱗状黒鉛は、黒鉛含有耐火物用に一般的に使用されている天然鱗状黒鉛と比較して厚みが大きいことが明らかである。

[0014] 黒鉛含有耐火物に使用する黒鉛において、アスペクト比が１５～４０程度と大きな黒鉛は均一に分散させることが難しく、結果として耐火物の強度の

バラツキが大きくなる。一方、アスペクト比が５未満のような小さなアスペクト比の黒鉛では亀裂の進展エネルギーを吸収する効果に乏しい。一方、この中間であるアスペクト比が５以上１２以下の黒鉛ではこれらの問題が解消される。ただし、この改善効果は特定の厚み範囲の黒鉛においてのみ顕著に発揮され、その厚みは５０μm以上１００μm未満である。厚みが５０μm未満では、同一質量あたりの黒鉛の枚数が増えるため分散性が悪くなり、強度のバラツキを助長する。従って、非特許文献１に記載されているような厚みが３６μmや２５μmの一般的に使用されている天然の鱗状黒鉛ではアスペクト比が５以上１２以下であっても強度のバラツキ低減に関して顕著な改善効果は得られない。一方、厚みが１００μm以上の場合は、前述したように亀裂が黒鉛と接触する確率が減少して、黒鉛による亀裂の進展エネルギーを吸収する効果が小さくなる。

[0015] 本発明において厚みが５０μm以上１００μm未満でアスペクト比が５以上１２以下と規定した厚肉鱗状黒鉛の含有量は、黒鉛含有耐火物に含まれる黒鉛量全体の２０質量%以上である必要がある。２０質量%未満では、本発明による顕著な改善効果が得られなくなる。なお、厚肉鱗状黒鉛の含有量は多いほど好ましく、好ましくは４０質量%以上、より好ましくは６０質量%以上であり、黒鉛全体が厚肉鱗状黒鉛であっても構わない。厚肉鱗状黒鉛以外の黒鉛については特に制限はないが、コストの点で天然鱗状黒鉛とするのが最も好ましい。

[0016] 本発明の厚肉鱗状黒鉛の製造方法については、天然鱗状黒鉛から選別しても構わないが、厚肉鱗状黒鉛に該当する黒鉛は天然に産出する量が少ないため、一般的な天然鱗状黒鉛を人工的に加工して製造することが好ましい。例えば、鱗状黒鉛にフェノール樹脂等のバインダーを添加してミキサーで混合することによって、黒鉛が積層して厚みが大きくなる。これを所望の形状に粉砕、分級することで厚肉鱗状黒鉛を得ることが出来る。あるいは、天然の鱗状黒鉛に圧縮力を加えて厚み方向に積層させて製造することも可能である。

[0017] 本発明は黒鉛全体の２０質量%以上の厚肉鱗状黒鉛を含有することを特徴としており、黒鉛以外の原料については公知の原料を組み合わせて使用することが出来る。耐火性骨材としては例えば、マグネシア、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア、ジルコン、スピネル、ろう石、チタニアなどが挙げられる。その他の添加物として例えば、アルミニウム、シリコン、マグネシウム等の金属およびそれらの合金、炭化硼素などの硼素化合物、カーボンブラック、ピッチ、無煙炭などの炭素原料、炭化珪素などの炭化物、およびバインダーとしてフェノール樹脂、フラン樹脂、ピッチ、タールなどが挙げられる。これらの原料を公知の技術によって、混練、成形、乾燥、焼成等のプロセスを経て定形耐火物とするか、混練、施工、乾燥等のプロセスを経て不定形耐火物として使用することが可能となる。

[0018] 黒鉛含有耐火物の具体例を示すと、定形耐火物としては転炉、二次精錬炉、鋼鍋、電気炉等に使用されるマグネシアー黒鉛質耐火物、連続鋳造用ノズルに使用されるアルミナー黒鉛質耐火物、ジルコニアー黒鉛質耐火物、混銑車に使用されるアルミナー炭化珪素ー黒鉛質耐火物、高炉用のカーボン質耐火物、アルミナー黒鉛質耐火物、溶銑鍋用のアルミナーろう石ー炭化珪素ー黒鉛質耐火物、ろう石ー炭化珪素ー黒鉛質耐火物等がある。不定形耐火物としては、高炉出銑口充填材用のろう石ー炭化珪素ー炭素質耐火物、高炉樋流し込み材用のアルミナー黒鉛質耐火物、高炉用のカーボン質圧入材、電気炉炉床用のマグネシアー黒鉛質スタンプ材、溶銑鍋、混銑車、溶鋼鍋などのスラグライン用流し込み材等がある。

発明の効果

[0019] 本発明の黒鉛含有耐火物は、強度のバラツキが小さく亀裂の進展防止能に優れることから耐用性が安定するため、各種製鉄プロセス用耐火物に使用した場合に、生産性の向上および操業の安定化に寄与する。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]樹脂中に埋め込んだ黒鉛の反射顕微鏡写真を示す。（ａ）が本発明の厚肉鱗状黒鉛、（ｂ）黒鉛含有耐火物用に一般的に使用されている天然鱗状黒

鉛である。

[図2]各黒鉛の平均厚みと平均粒径をプロットした図で、本発明に該当する厚肉鱗状黒鉛の範囲を併せて示す。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態を実施例に基づいて説明する。

実施例

[0022] 表１に示すような、厚み、粒径の異なる１２種類の黒鉛を準備した。厚肉鱗状黒鉛、粗大黒鉛、粒状黒鉛、塊状黒鉛は、天然鱗状黒鉛に液状のフェノール樹脂を添加し、ヘンシェルミキサーで造粒後、粉砕、分級することによって作製した。樹脂の添加量、造粒時間、粉砕方法などによって、厚みや粒径を所望の大きさに調整した。例えば、厚みの大きな黒鉛は樹脂の添加量を多くし、粒径の小さな黒鉛は破砕時間を長くすることによって得ることが出来る。薄肉化黒鉛については市販品を使用した。

[0023] [表1]

	平均厚み（μm）	平均粒径（μm）	平均アスペクト比
厚肉鱗状黒鉛A	74	620	8.4
厚肉鱗状黒鉛B	50	310	6.2
厚肉鱗状黒鉛C	51	600	11.8
厚肉鱗状黒鉛D	98	490	5.0
厚肉鱗状黒鉛E	97	840	8.7
厚肉鱗状黒鉛F	81	940	11.6
天然鱗状黒鉛	31	300	9.7
粗大黒鉛	73	1070	14.7
薄肉化黒鉛	9	320	35.6
粒状黒鉛A	82	230	2.8
粒状黒鉛B	115	270	2.3
塊状黒鉛	118	820	6.9

[0024] それぞれの黒鉛は前述したように樹脂中に埋め込んで反射顕微鏡にて黒鉛の断面を観察し、厚みおよび粒径と粒径／厚みによって算出したアスペクト比を調査した。それぞれの黒鉛の純度は９８質量%程度でほぼ同一である。

[0025] なお、表１の厚肉鱗状黒鉛Ａは、その全てが本発明に該当する黒鉛であり、厚肉鱗状黒鉛ＢからＦは、それぞれ５０質量%が本発明に該当する黒鉛であった。

[0026] 図２に各黒鉛の平均厚みと平均粒径をプロットし、厚みが５０μm以上１００μm未満で、アスペクト比が５以上１２以下である本発明に該当する厚肉鱗状黒鉛の範囲を併せて示す。

[0027] 厚肉鱗状黒鉛が耐火物中の黒鉛全体に占める割合によって、強度のバラツキと亀裂の進展抑制能を示す破壊エネルギーがどのような影響を受けるか調査を行った。表２に示すように、黒鉛１０質量%、５ｍｍアンダーのマグネシアクリンカー８９質量%と０．１ｍｍアンダーのアルミニウム１質量%にフェノール樹脂を適量添加し、ミキサーで均一に混練して坏土を得た。坏土を一軸プレスにて１５００ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力で並型形状に成形し、２５０℃で５時間熱処理して供試耐火物を作製した。

[0028]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
配合割合							
厚肉鱗状黒鉛A	2	4	6	8	10		1
天然鱗状黒鉛	8	6	4	2		10	9
ﾏｸﾞﾈｼｱｸﾘﾝｶｰ(5mmｱﾝﾀﾞｰ)	89	89	89	89	89	89	89
アルミニウム(0.1mmｱﾝﾀﾞｰ)	1	1	1	1	1	1	1
フェノール樹脂	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
黒鉛全体に対する本発明に該当する黒鉛の割合(質量%)	20	40	60	80	100	0	10
強度のバラツキ(指数) ＊1	100	74	63	55	54	161	135
破壊エネルギー(指数) ＊2	100	98	95	89	79	132	120
総合判定指数 ＊3	100	76	66	62	68	122	113
総合判定 ＊4	○	◎	◎	◎	◎	×	△

＊1 実施例1を100とした指数。数字が大きいほどバラツキが大きく不良。
＊2 実施例1を100とした指数。数字が大きいほど破壊エネルギーが大きく良好。
＊3 強度のバラツキ(指数)／破壊エネルギー(指数)×100として算出
＊4 総合判定指数が、85以下を◎、86～105を○、106～120を△、121以上を×とした。◎、○、△、×の順に良好。

[0029] そして、表２に示すように、厚肉鱗状黒鉛Ａと天然鱗状黒鉛を組み合わせることで、黒鉛全体に対する本発明に該当する黒鉛の割合を変化させた。なお、厚肉鱗状黒鉛Ａは全て本発明に該当する黒鉛であり、天然鱗状黒鉛には

本発明に該当する黒鉛は含まれていないため、本発明に該当する黒鉛の割合は、黒鉛全体に対する厚肉鱗状黒鉛Ａの割合と同一になる。

[0030] 供試耐火物の評価は、各供試耐火物より長さ１６０ｍｍ、幅２５ｍｍ、厚み１６ｍｍの直方体の測定サンプルを１０本切り出し、これをスパン１４０ｍｍ、クロスヘッドスピード０．２ｍｍ／ｍｉｎの条件にて３点曲げ法により、加重開始から破壊に至るまでの応力ー歪み曲線を求め、最大応力から算出した曲げ強さと曲線内の積分値から破壊エネルギーを算出した。強度のバラツキはｎ＝１０の曲げ強さの最大値と最小値の差を求めて評価、破壊エネルギーは、ｎ＝１０の平均値を評価した。それぞれ、実施例１の測定値を１００とした指数で表した結果を表２に示す。強度のバラツキの指数は数値が大きいほどバラツキが大きく好ましくない。一方、破壊エネルギーの指数は大きいほど破壊しにくいことを意味しており良好である。実際の耐火物においては、両者のバランスが重要なので、強度のバラツキ指数／破壊エネルギー指数×１００で定義した総合判定指数を算出した。総合判定として、総合判定指数が８５以下を◎、８６～１０５を○、１０６～１２０を△、１２１以上を×として評価した。◎、○、△、×の順に良好である。

[0031] 表２の総合判定の結果から明らかなように、黒鉛全体に対する本発明に該当する黒鉛の割合が２０質量%以上である実施例１から５は比較例１および２と比較して良好であることが分かる。さらに、本発明に該当する黒鉛の割合は好ましくは４０質量%以上、より好ましくは６０質量%以上であることが分かる。本発明に該当する黒鉛の割合が２０質量%未満の場合、強度のバラツキが非常に大きくなり不適当である。

[0032] 表３に示すように、表１に示した各種形状の黒鉛を使用して評価を行った。厚肉鱗状黒鉛ＢからＦは全体の５０質量%が本発明に該当する黒鉛であるので、４質量%を添加した場合に、黒鉛全体に対する本発明に該当する黒鉛の割合が２０質量%となる。供試耐火物の製造方法および評価方法については前述した方法と全く同一である。

[0033]

[表3]

	実施例1	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
配合割合												
厚肉鱗状黒鉛A	2											
厚肉鱗状黒鉛B		4										
厚肉鱗状黒鉛C			4									
厚肉鱗状黒鉛D				4								
厚肉鱗状黒鉛E					4							
厚肉鱗状黒鉛F						4						
天然鱗状黒鉛	8	6	6	6	6	6	10					
粗大黒鉛								10				
薄肉化黒鉛									10			
粒状黒鉛A										10		
粒状黒鉛B											10	
塊状黒鉛												10
ﾏｸﾞﾈｼｱｸﾘﾙｶｰ(5mmｱﾝﾀﾞｰ)	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89
アルミニウム(0.1mmｱﾝﾀﾞｰ)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
フェノール樹脂	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
黒鉛全体に対する本発明に該当する黒鉛の割合(質量%)	20	20	20	20	20	20	0	7	0	3	0	6
強度のバラツキ(指数) ＊1	100	106	114	72	87	95	161	132	208	71	63	66
破壊エネルギー(指数) ＊2	100	105	145	89	95	124	132	119	161	66	52	55
総合判定指数 ＊3	100	101	79	81	92	77	122	111	129	108	121	120
総合判定 ＊4	○	○	◎	◎	○	◎	×	△	×	△	×	△

＊1 実施例1を100とした指数。数字が大きいほどバラツキが大きく不良。
＊2 実施例1を100とした指数。数字が大きいほど破壊エネルギーが大きく良好。
＊3 強度のバラツキ(指数)／破壊エネルギー(指数)×100として算出
＊4 総合判定指数が、85以下を◎、86～105を○、106～120を△、121以上を×とした。◎、○、△、×の順に良好。

[0034] 表３の総合判定の結果から、厚みが５０μm以上１００μm未満で、アスペクト比が５以上１２以下の厚肉鱗状黒鉛を黒鉛全体の２０質量%含有させることで、バランスに優れた耐火物が得られることが明らかである。アスペクト比の大きな粗大黒鉛や薄肉化黒鉛では強度のバラツキが非常に大きく、アスペクト比の小さな粒状黒鉛Ａと粒状黒鉛Ｂおよび厚みが大きな塊状黒鉛は破壊エネルギーが非常に小さくなり不適当である。

[0035] 黒鉛の添加量と黒鉛以外の耐火原料種の影響を調査するため、表４に示すように、黒鉛の総量を３０質量%とし、黒鉛以外の耐火原料として０．５ｍｍアンダーのアルミナクリンカーを５０質量%と０．３ｍｍアンダーの溶融シリカを２０質量%添加し、これらに適量のフェノールレジンを添加して均一に混練し坏土を得た。この坏土を１０００ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力で外径１２０ｍｍ、内径５０ｍｍ、高さ４００ｍｍの円筒状にＣＩＰ成形し、２５０℃で５時間熱処理後、コークスブリーズ中にて１０００℃で８時間還元焼成し供試耐火物を得た。供試耐火物の評価方法については前述した方法と全く同一である。

[0036]

[表4]

	実施例11	実施例12	実施例13	比較例8	比較例9	比較例10
配合割合						
厚肉鱗状黒鉛A	12					
厚肉鱗状黒鉛B		24				
厚肉鱗状黒鉛E			24			
天然鱗状黒鉛	18	6	6	30		
薄肉化黒鉛					30	
粒状黒鉛A						30
アルミナクリンカー(0.5mmアンダー)	50	50	50	50	50	50
溶融シリカ(0.3mmアンダー)	20	20	20	20	20	20
フェノール樹脂	適量	適量	適量	適量	適量	適量
黒鉛全体に対する本発明に該当する黒鉛の割合(質量%)	40	40	40	0	0	9
強度のバラツキ(指数) ＊1	100	95	75	182	272	72
破壊エネルギー(指数) ＊2	100	118	92	125	145	66
総合判定指数 ＊3	100	81	82	146	188	109
総合判定 ＊4	○	◎	◎	×	×	△

＊1 実施例11を100とした指数。数字が大きいほどバラツキが大きく不良。
＊2 実施例11を100とした指数。数字が大きいほど破壊エネルギーが大きく良好。
＊3 強度のバラツキ(指数)／破壊エネルギー(指数)×100として算出
＊4 総合判定指数が、85以下を◎、86～105を○、106～120を△、121以上を×とした。◎、○、△、×の順に良好。

[0037] 表４に示す総合判定の結果から、黒鉛を増量した場合や黒鉛以外の耐火原料の種類が異なる場合でも、本発明の厚肉鱗状黒鉛を使用することで、バランスに優れた耐火物が得られることが明らかである。

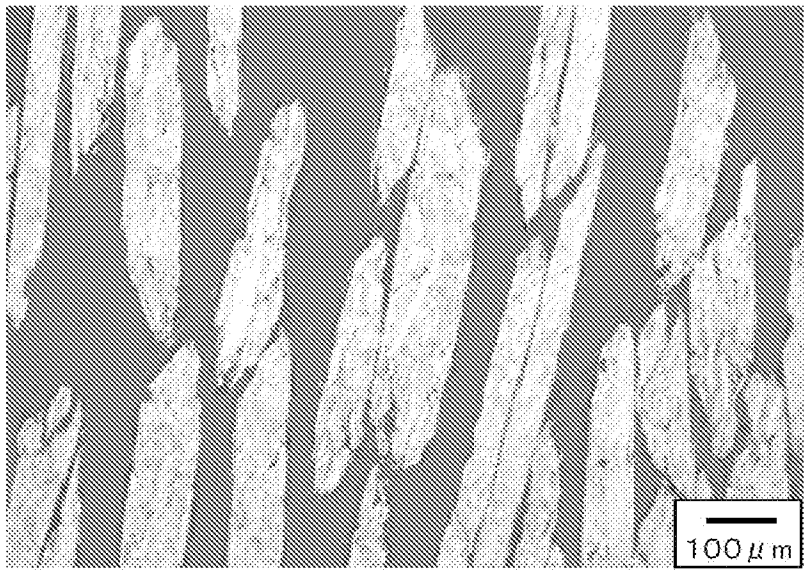
[0038] 以上のとおり、本発明の厚肉鱗状黒鉛を使用することで、亀裂が進展しに

くい安定した耐火物を得ることが出来る。このことは従来よりも材料設計の自由度が拡大されることを意味し、耐食性、耐磨耗性、耐酸化性を大幅に改善することも可能となる。

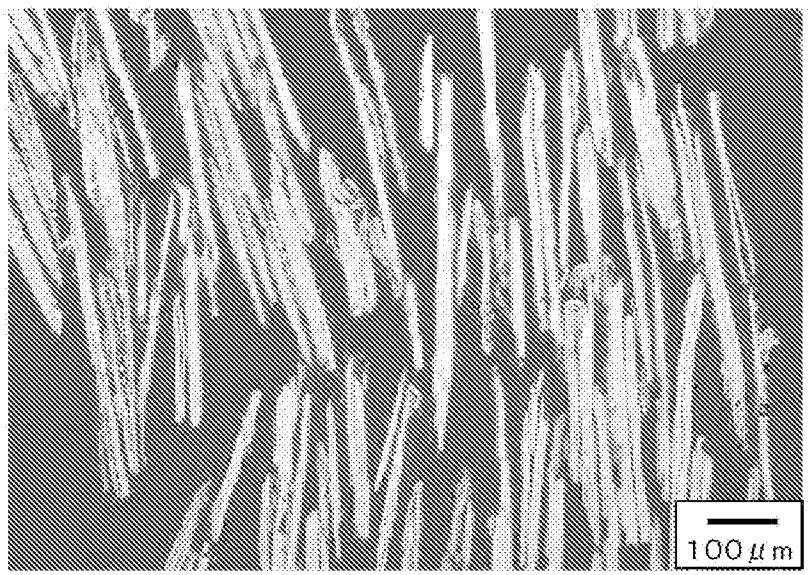
請求の範囲

[請求項1] 耐火性原料および黒鉛を含む耐火物において、厚みが５０μm以上１００μm未満、粒径／厚みによって定義するアスペクト比が５以上１２以下である厚肉鱗状黒鉛が、当該耐火物中の黒鉛全体の２０質量%以上含有されていることを特徴とする厚肉鱗状黒鉛含有耐火物。

[図1]

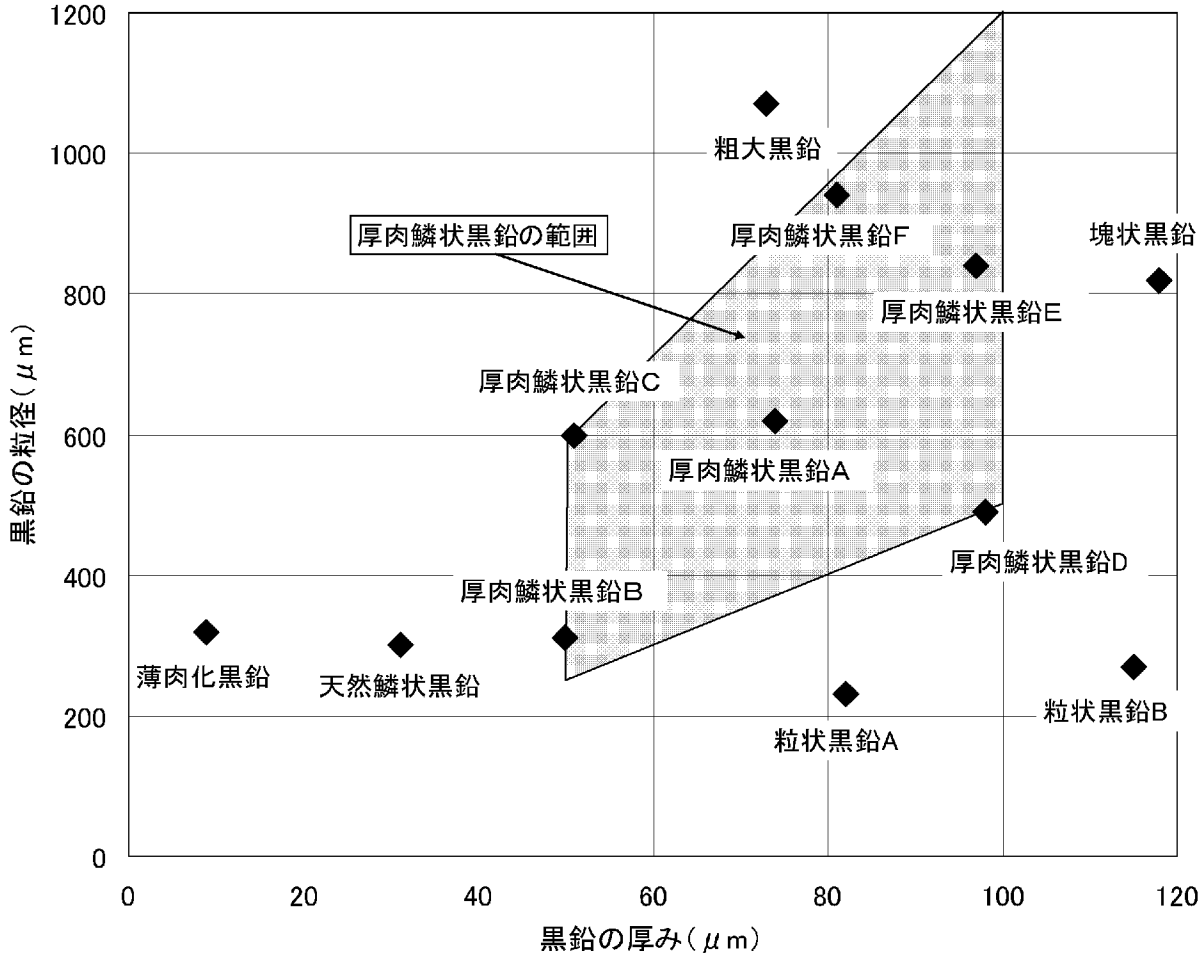


(a)厚肉鱗状黒鉛



(b)天然鱗状黒鉛

[図2]


1200
1000
800
600
400
200
0
0
20
40
60
80
100
120
黒鉛の粒径（μm）
黒鉛の厚み（μm）
粗大黒鉛
厚肉鱗状黒鉛の範囲
厚肉鱗状黒鉛F
塊状黒鉛
厚肉鱗状黒鉛E
厚肉鱗状黒鉛C
厚肉鱗状黒鉛A
厚肉鱗状黒鉛D
厚肉鱗状黒鉛B
薄肉化黒鉛
天然鱗状黒鉛
粒状黒鉛B
粒状黒鉛A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/057307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/00(2006.01)i, *F27D1/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B35/00, F27D1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-209743 A (Kawasaki Rozai Kabushiki Kaisha), 31 July 1992 (31.07.1992), paragraphs [0010] to [0017]; fig. 1, 2 (Family: none)	1
A	JP 59-169968 A (Kurosaki Corp.), 26 September 1984 (26.09.1984), claim 1 & US 4539301 A & DE 3409006 A1 & FR 2542309 A1	1
A	JP 2001-146466 A (Kurosaki Harima Corp.), 29 May 2001 (29.05.2001), claim 1 (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 June, 2011 (22.06.11)	05 July, 2011 (05.07.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/057307

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-301667 A (Kawasaki Steel Corp.), 19 November 1996 (19.11.1996), claim 1 (Family: none)	1
A	JP 2001-254117 A (Kawasaki Steel Corp.), 18 September 2001 (18.09.2001), claim 3 (Family: none)	1
A	JP 2001-146464 A (Kurosaki Harima Corp.), 29 May 2001 (29.05.2001), claim 2 (Family: none)	1
A	JP 11-79825 A (Kawasaki Rozai Kabushiki Kaisha), 23 March 1999 (23.03.1999), claim 1 (Family: none)	1
A	JP 7-291710 A (Nippon Steel Corp.), 07 November 1995 (07.11.1995), claim 1 (Family: none)	1

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５７３０７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/00(2006.01)i, F27D1/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/00, F27D1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 4-209743 A (川崎炉材株式会社) 1992.07.31, 【００１０】～【００１７】、図１、図２（ファミリーなし）	1
A	JP 59-169968 A (黒崎窯業株式会社) 1984.09.26, 請求項１ & US 4539301 A & DE 3409006 A1 & FR 2542309 A1	1
A	JP 2001-146466 A (黒崎播磨株式会社) 2001.05.29, 請求項１（ファミリーなし）	1

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２２．０６．２０１１	国際調査報告の発送日 ０５．０７．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　３７６７ 武石　卓 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 8-301667 A (川崎製鉄株式会社) 1996.11.19, 請求項１ (ファミリーなし)	1
A	JP 2001-254117 A (川崎製鉄株式会社) 2001.09.18, 請求項３ (ファミリーなし)	1
A	JP 2001-146464 A (黒崎播磨株式会社) 2001.05.29, 請求項２ (ファミリーなし)	1
A	JP 11-79825 A (川崎炉材株式会社) 1999.03.23, 請求項１ (ファミリーなし)	1
A	JP 7-291710 A (新日本製鐵株式会社) 1995.11.07, 請求項１ (ファミリーなし)	1