

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5419231号
(P5419231)

(45) 発行日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)

(24) 登録日 平成25年11月29日 (2013. 11. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 35/66 (2006. 01)

C O 4 B 35/66 V

F 2 7 D 1/10 (2006. 01)

C O 4 B 35/66 J

F 2 7 D 1/00 (2006. 01)

C O 4 B 35/66 S

F 2 7 D 1/16 (2006. 01)

F 2 7 D 1/10

B 2 2 D 41/02 (2006. 01)

F 2 7 D 1/00 K

請求項の数 3 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-169523 (P2011-169523)
 (22) 出願日 平成23年8月2日 (2011. 8. 2)
 (65) 公開番号 特開2013-32247 (P2013-32247A)
 (43) 公開日 平成25年2月14日 (2013. 2. 14)
 審査請求日 平成24年6月28日 (2012. 6. 28)

(73) 特許権者 000170716
 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 100082164
 弁理士 小堀 益
 (74) 代理人 100105577
 弁理士 堤 隆人
 (72) 発明者 水摩 好博
 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 古田 洋一
 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

審査官 櫻木 伸一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不定形耐火物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒径 1 mm 以上の粗粒域及び粒径 1 mm 未満の微粒域よりなる耐火性粉体、並びに有機結合剤を含み、前記微粒域に焼成オリビンが配合され、かつ前記有機結合剤の使用量が前記耐火性粉体 1 0 0 質量%に対して外かけで 1 質量%以上 2 0 % 質量以下である不定形耐火物。

【請求項 2】

前記粗粒域にも焼成オリビンが配合され、当該粗粒域の 3 5 質量%以上が焼成オリビンで構成されてなる請求項 1 に記載の不定形耐火物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の不定形耐火物をドライコーティング法によりコーティング層に形成してなるタンディッシュ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、結合剤に有機結合剤を用いた不定形耐火物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

以下、制限の意味なく、不定形耐火物として、タンディッシュコーティング層の形成に用いられるコーティング材を例に挙げて説明する。

【 0 0 0 3 】

鋼の連続鑄造で使用するタンディッシュは、鉄皮の内側に、内張り耐火物が設けられた構造をもつ。さらに、その内張り耐火物の表面に、残鋼処理の容易化や内張り耐火物の保護等の目的で、コーティング層を形成する場合がある。コーティング層は、不定形耐火物であるコーティング材よりなる。

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 に示されるように、コーティング材は、他の不定形耐火物と同様、粒径 1 m m 以上の粗粒域及び粒径 1 m m 未満の微粒域よりなる耐火性粉体、並びに結合剤を含む。耐火性粉体には、一般にマグネシア質原料が用いられる。結合剤として、ケイ酸ソーダ等の無機結合剤、及びフェノール樹脂等の有機結合剤がそれぞれ知られている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 7 3 1 7 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 1 7 6 6 1 2 号公報

【 特許文献 3 】 特開平 4 - 1 3 0 0 6 6 号公報

【 特許文献 4 】 特許第 4 2 7 3 0 9 9 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

20

タンディッシュの使用時、溶鋼からの受熱でコーティング層が 1 0 0 0 を超える温度に達する。

【 0 0 0 7 】

無機結合剤は、例えば 6 0 0 ~ 1 0 0 0 の中間温度域における強度付与には有効であるが、低融点物質であるため、1 0 0 0 を超える高温域では、強度及び耐食性を低下させる因子となる。

【 0 0 0 8 】

有機結合剤は、これに含まれる揮発分の逸散を伴いながら 1 0 0 0 までにカーボンボンダと成る。カーボンボンドは、スラグに濡れにくく、低融点物質でもないため、無機結合剤に比べると、1 0 0 0 を超える高温域における強度及び耐食性の付与効果に勝る。

30

【 0 0 0 9 】

しかし、カーボンボンダといえども、1 0 0 0 を超える高温域における強度の安定性は決して満足ゆくものではない。カーボンボンドは高温域で酸化により劣化を生じやすい。

【 0 0 1 0 】

高温域におけるカーボンボンドの劣化の課題は、コーティング材に限らず、結合剤に有機結合剤を用いた不定形耐火物に一般に当てはまる。

【 0 0 1 1 】

特に、酸化雰囲気下でカーボンボンドの劣化が生じやすいが、非酸化雰囲気下でも、カーボンボンドは、高温域で分解又は逸散が生じうる。そこで、酸化雰囲気、非酸化雰囲気を問わず、高温域における強度の安定性に優れた不定形耐火物が望まれていた。

40

【 0 0 1 2 】

本願発明者らは、研究の結果、有機結合剤の使用下においても、耐火性粉体における粒径 1 m m 未満の微粒域に、焼成オリビンを配合することで、高温域における強度の安定性を高めうることを見出した。これは、粒径 1 m m 未満の焼成オリビンが、粒径が細かいため焼結しやすく、カーボンボンドが損傷を受けやすい高温域で適度に焼結し、強度の付与に寄与するためと考えられる。

【 0 0 1 3 】

従来から、オリビンは、耐火物の技術分野において、耐火性粉体として知られる。しかし、粒径が 1 m m 未満で、しかも予め焼成したオリビンを、有機結合剤と組み合わせて用

50

いた例はこれまでみられない。以下、具体的に説明する。

【 0 0 1 4 】

特許文献 2 は、コーティング材としての不定形耐火物に、オリビンを用いた例を開示している（特許文献 2 の表 1 参照）。しかし、特許文献 2 ではオリビンが予め焼成されたものか定かでない。仮にこれが予め焼成されたものであるとしても、オリビンを粒径 1 mm 以上の粗粒域でのみ用いているため、オリビンが焼結しにくく、高温域での強度付与に寄与しがたい。

【 0 0 1 5 】

特許文献 3 は、熔融金属容器の流し込み施工に用いられる不定形耐火物に、粒径 1 mm 未満のオリビンを配合した例を開示している。しかし、特許文献 3 では、オリビンが未焼成であることを必須とする。未焼成オリビンは、耐火物使用中に、体積膨張により組織にクラックを形成し、かつ結晶水の放出を伴う（特許文献 3 の 3 頁左上欄 2 行～同頁右上欄 5 行参照）。このため、耐火物の強度発現をむしろ抑制する。オリビンの焼結による強度発現は、オリビンが予め焼成されたものである場合にのみ奏される。

10

【 0 0 1 6 】

特許文献 4 は、製鋼用電気炉の吹付け補修に用いられる不定形耐火物に、粒径 1 mm 未満の焼成オリビンを使用した例を開示している（特許文献 4 の表 2 及び 3 参照）。しかし、特許文献 4 では、結合剤の全部を無機結合剤で構成している。このため、自ずと無機結合剤の絶対使用量が大きく、高温域で無機結合剤に由来する低融点物質が多量に存在することとなるため、焼成オリビンの焼結による強度発現の効果がいかんなく発揮されない。

20

【 0 0 1 7 】

本発明の目的は、結合剤に有機結合剤を用いるにも関わらず、例えば 1 0 0 0 を超える高温域で強度の低下が生じにくい不定形耐火物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

本発明の一観点によれば、粒径 1 mm 以上の粗粒域及び粒径 1 mm 未満の微粒域よりなる耐火性粉体、並びに有機結合剤を含み、微粒域に焼成オリビンが配合され、かつ前記有機結合剤の使用量が前記耐火性粉体に対して 1 質量%以上 2 0 % 質量以下である不定形耐火物が提供される。

【発明の効果】

30

【 0 0 1 9 】

有機結合剤に由来するカーボンボンドが劣化しやすい高温域で、粒径 1 mm 未満の焼成オリビンが適度に焼結し、施工体の強度を高める。このため、有機結合剤を使用するにも関わらず、高温域での強度低下を生じにくくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】タンディッシュの模式的な部分断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

以下、実施形態による不定形耐火物について具体的に説明する。不定形耐火物は耐火性粉体に少なくとも有機結合剤を加えてなる。

40

【 0 0 2 2 】

耐火性粉体は、粒径 1 mm 以上の粗粒域、及び粒径 1 mm 未満の微粒域よりなる。粗粒域と微粒域の質量比は特に規定しないが、粒度構成を最密充填構造に近づけ、実用可能な耐食性を得る等の観点から、当業者の技術常識により自ずと定められるであろう。典型的には、耐火性粉体 1 0 0 質量%は、粗粒域：2 5 ～ 6 5 質量%と、微粒域：3 5 ～ 7 5 質量%とよりなることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

本明細書において、粒子の粒径が d 以上とは、粒子が J I S - Z 8 8 0 1 に規定する目開き d の篩上に残る粒度であることを意味し、粒子の粒径が d 未満とは、粒子が同篩を通

50

過する粒度であることを意味する。

【 0 0 2 4 】

微粒域に、焼成オリピンを配合することが必要である。

【 0 0 2 5 】

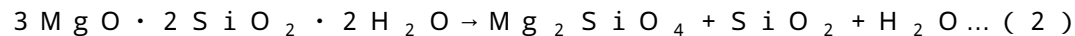
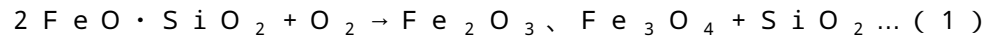
本明細書において、焼成オリピンとは、天然物であるかんらん岩を、800 以上で焼成したものをいう。かんらん岩は、オリピンを主体とする複合物であり、じゃ紋岩化したものを一部に随伴しうる。

【 0 0 2 6 】

かんらん岩は、フォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、エンスタタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、ファイアライト ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)、及びサーベントイン ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 等を主な鉱物相とする。

【 0 0 2 7 】

かんらん岩は、約800 から例えば次の(1)、(2)式に示す分解反応を始める。



【 0 0 2 8 】

上記(2)式は、結晶水の放出を示す。仮に、この結晶水の放出が、耐火物使用中に生じると、耐火物の強度発現が抑制される。一方、かんらん岩を予め800 以上で焼成してなる焼成オリピンは、既に結晶水の放出を終え、結晶水を実質的に含まないか、又は少なくとも元のかんらん岩より結晶水の含有量が少ない。このため、結晶水の放出に伴う強度低下を招くことがない。

【 0 0 2 9 】

表1に、焼成オリピンの化学成分構成の一具体例を示す。なお、表1で、Igloss は、灼熱減量を示す。

【 0 0 3 0 】

【表1】

単位:質量%

	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Igloss
焼成オリピン (1400℃焼成)	50.8	35.7	11.57	0.2	0.1	0.4

【 0 0 3 1 】

表1に示すように、焼成オリピンの大部分はMgOである。MgOの融点は2850 と高い。しかし、焼成オリピンは、焼成により上記(1)及び(2)式が示す分解反応を既に終えていることから、残部にSiO₂やFe₂O₃をフリーの形態で含む。この結果、焼成オリピンの融点は、各成分の共融点となり、MgOの融点よりも格段に低くなる。焼成オリピンの融点は、例えば1600 ~ 1800 である。

【 0 0 3 2 】

かんらん岩中の結晶水の除去を確実化する目的、及び上述したフリーのSiO₂やFe₂O₃の形成を確実化する目的から、かんらん岩の焼成温度は、1000 以上が好ましく、1200 以上がより好ましい。

【 0 0 3 3 】

微粒域に配合された焼成オリピンは、粒径が1mm未満と細かいため焼結しやすい。焼結とは、融点より低い温度において、液相の介在なくして固相反応により、粒子同士が結合する現象をいう。粒径1mm未満の焼成オリピンであれば、例えば1000 ~ 1200 程度、あるいはそれ以下の温度で焼結を生じ、その焼結状態は、少なくとも焼成オリピンの融点までは維持される。

【 0 0 3 4 】

このため、粒径1mm未満の焼成オリピンは、少なくとも、1000 ~ 1200 程度

10

20

30

40

50

から、1600～1800 までの温度範囲で、焼結により施工体の強度を高める効果をもつ。そして、この温度範囲は、有機結合剤に由来するカーボンボン드가劣化しやすい温度範囲である。

【0035】

即ち、本不定形耐火物によると、有機結合剤を使用するにも関わらず、少なくとも上記温度範囲で焼成オリビンの焼結により強度が補われるため、カーボンボン드의劣化に起因する強度の低下を生じにくくすることができる。

【0036】

なお、リン酸ソーダやフリット等の無機結合剤は、融点が低すぎ、1000 では既に液相状態にあり、1000 近傍で強度付与の効果を奏しがたい。また、マグネシア質原料、アルミナ質原料、及びシリカ質原料等の耐火性粉体は、融点が高すぎ、たとえ微粒域に配合しても1000 近傍で焼結を生じがたい。ちょうどカーボンボン드가劣化を起こしやすい上記温度範囲における焼結は、焼成オリビンに微粒域で用いた場合に特有の効果である。

【0037】

微粒域に占める焼成オリビンの割合の下限は特に限定されない。但し、上述した焼成オリビンによる強度付与の効果の確実性を高めるためには、微粒域の4質量%以上を焼成オリビンで占めることが好ましい。

【0038】

微粒域に占める焼成オリビンの割合の上限も、特に制限されず、微粒域の全部を焼成オリビンで構成してもよいし、微粒域に焼成オリビン以外の耐火性粉体を含めてもよい。但し、微粒域に占める焼成オリビンの割合を53質量%以下に抑えることで、焼成オリビンの過焼結を抑え、耐熱的スポーリング性を良好に保つことができる。

【0039】

微粒域に焼成オリビン以外の耐火性粉体を含める場合、その材種は特に制限されず、例えば、マグネシアクリンカや電融マグネシア等のマグネシア質原料、ドロマイトクリンカ等のドロマイト質原料、カルシアクリンカ等のカルシア質原料、電融アルミナ、ボーキサイト等のアルミナ質原料、スピネルクリンカ等のスピネル質原料、他の酸化物原料、カーボンブラック等の炭素質原料、炭化珪素質原料、窒化珪素質原料、他の非酸化物原料、並びにこれらの少なくともいずれかを主成分とする使用済み耐火物屑から選択される一種以上を用いることができる。

【0040】

微粒域に焼成オリビン以外の耐火性粉体を含める場合、焼成オリビン以外の残部は、焼成オリビンよりも融点が高い原料で構成することが好ましい。これにより、微粒域よりなるマトリックス部の過焼結を抑え、耐熱的スポーリング性の向上を図ることができる。慣用の耐火性粉体、少なくとも上に例示した各原料は、焼成オリビンよりも融点が高い。中でもマグネシア質原料は、融点が高いのみならず、焼成オリビンと同様、MgOを主成分とするため、微粒域よりなるマトリックス部の組織の一体性ないし連続性を高め、強度及び耐食性の向上に寄与する。

【0041】

粗粒域を構成する原料は特に限定されず、例えば、微粒域の場合と同様、上に例示した各原料を用いることができる。

【0042】

但し、粗粒域にも焼成オリビン配合することが好ましい。これにより、耐食性の向上が図られる。これは、焼成オリビンが、SiO₂成分の溶出によりスラグの粘性を高め、粘ちような保護膜を本耐火物の表面に形成し、スラグの浸透を防止する効果を奏することによる。また、微粒域に焼成オリビン配合しているため、粗粒域にも焼成オリビン配合することで、粗粒域と微粒域との組織の一体性ないし連続性が高まり、強度及び耐食性の向上に寄与する。

【0043】

かかる効果の确实性を高めるためには、粗粒域の35質量%以上を焼成オリビンで構成することが好ましい。粗粒域は、粒径1mm以上と粗く、微粒域に比べて焼結しにくいいため、粗粒域においては焼成オリビンを多量に用いても、過焼結の問題は生じない。

【0044】

粗粒域は、粒径3mm以上の粒子を含むことが好ましい。仮に本耐火物に亀裂が生じても、その粒子において伝播を阻止できる。粗粒域の最大粒径は特に限定されないが、例えば、10mm以下が好ましく、8mm以下がより好ましい。

【0045】

有機結合剤の使用量は、耐火性粉体100質量%に対して外かけで1質量%以上20質量%以下が必要である。これは、1質量%未満であると、施工体としての最低限の強度を確保することができないからである。また、20質量%を超えると容積安定性が悪化し、亀裂を生じてしまうからである。なお、耐火性粉体100質量%に対する有機結合剤の割合は2質量%以上10質量%以下であることが好ましく、また、3質量%以上6質量%以下であれば、さらに好ましい。

【0046】

有機結合剤としては、熱間でカーボンボンドを形成する物質、例えば、樹脂、糖類、ピッチ、タール、他の瀝青から選択される一種以上を用いることができる。樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、テルペン樹脂が挙げられる。樹脂と共に、ヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤を併用してもよく、この場合は硬化剤も有機結合剤の概念に含めるものとする。糖類としては、グルコース、フルクトース、ガラクトース、及びマンノース等の単糖類や、スクロース、マルトース、ラクトース、セロビオース、及びトレハロース等の二糖類が挙げられる。ピッチ及びタールは、石油系及び石炭系のいずれでもよい。樹脂やピッチと共に、例えば多価アルコール等を含む溶剤を用いてもよく、この場合は溶剤も有機結合剤の概念に含めるものとする。ピッチと樹脂を併用する場合は、両者に相溶性をもつ溶剤が好ましい。

【0047】

有機結合剤と共に、無機結合剤を併用してもよい。無機結合剤としては、例えば、ケイ酸塩、リン酸塩、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ砂、フリット、及びセメントから選択される一種以上を用いることができる。ケイ酸塩としては、ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリウム、ケイ酸カルシウムが挙げられる。リン酸塩としては、ヘキサメタリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、テトラポリリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ウルトラリン酸ソーダ、リン酸カリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウムが挙げられる。セメントとしては、アルミナセメント、マグネシアセメント、ポルトランドセメントが挙げられる。フリットとは、ケイ酸塩、リン酸塩、炭酸リチウム、フッ化ソーダ、及びホウ酸塩から選択される一種以上を含む出発原料を溶融し、急冷かつ粉碎して得られるガラス粉末であり、例えば、ホウケイ酸系ガラスやジルコン系ガラスが挙げられる。

【0048】

無機結合剤の融点は、1000未満、典型的には300~900であり、それ単独では、1000を超える高温域においては、ボンド形態を維持できないため、強度付与の効果は殆ど無い。

【0049】

しかし、本実施形態では、無機結合剤を、ボンドを形成する目的ではなく、焼成オリビンの焼結を促進する目的で用いる。即ち、無機結合剤を用いることで、微粒域の焼成オリビンの粒子の界面エネルギーの低下により、低い温度、具体的には、例えば700~800程度から焼結するようになる。このため、微粒域の焼成オリビンにより強度が付与される温度範囲が拡大する。例えば、酸化雰囲気下で本耐火物を使用する場合等、カーボンボンドの劣化が1000以下から開始しうる場合であっても、強度の低下を抑えることができる。

【0050】

10

20

30

40

50

無機結合剤を焼成オリビンの焼結促進の目的で使用する場合、その使用量は、結合剤に占める割合において50%質量%以下で足りる。この添加量であれば、低融点物質の生成に伴う耐食性の低下は無視できる。

【0051】

本不定形耐火物は、耐火性粉体及び結合剤のみで構成してもよいが、他の添加物をさらに含んでもよい。

【0052】

他の添加物としては、例えば、有機繊維、金属繊維、金属粉、粘性調整剤、及び分散剤から選択される一種以上が挙げられる。有機繊維としては、ピニロン繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、パルプ繊維が挙げられ、作業性の向上、断熱化、及び熱間での応力緩和の効果をもつ。金属繊維としては、ステンレス鋼繊維、Fe繊維、Cu繊維、Al繊維、Ni繊維が挙げられる。金属粉としては、Fe粉、Cu粉、Al粉、金属Si粉、Fe-Si合金粉が挙げられる。粘性調整剤としては、灯油、重油、クレオソート油、アントラセン油等の石炭又は石油系の油、植物油、動物油、エーテル、カプロラクタム等のラクタム類、アセトアニリドやアセト酢酸アニリド等のアセトアニリド類、ブチルフェノール等のアルキルフェノール類が挙げられる。粘性調整剤は、発塵防止や流動促進の効果をもつ。粘性調整剤の概念からは、上述した結合剤に用いる溶剤は除かれるものとする。分散剤としては、例えば、アニオン系変性リグニンリグニンスルホン酸塩や、 β -ナフタレンスルホン酸塩が挙げられる。

【0053】

以下、上述した不定形耐火物をコーティング材として用いたタンディッシュのドライコーティング法について説明する。

【0054】

図1(a)～(d)は、タンディッシュの模式的な部分断面図である。タンディッシュは、鉄皮1の内側に内張り耐火物2が設けられた構造をもつ。

【0055】

図1(a)に示すように、まず、タンディッシュの底面に、不定形耐火物4を、これに水を添加することなく粉末状のまま敷き詰め、かつ均したのち、タンディッシュ内に中子3を挿入する。中子3は、タンディッシュの内面形状に対応した外面形状をもつ中空容器状をなしており、例えば、鉄板等の金属板で構成される。

【0056】

図1(b)に示すように、次に、タンディッシュの側面と中子3との間の隙間に、不定形耐火物4を、これに水を添加することなく粉末状のまま充填する。不定形耐火物4の充填に際しては、空隙を低減して密に充填するために、不定形耐火物4に振動を付与することが好ましい。

【0057】

以上で、タンディッシュに挿入した中子3と、タンディッシュの内張り耐火物2との間に、不定形耐火物が水の添加を伴わず粉末状のまま充填された状態の準備が完了する。

【0058】

なお、タンディッシュの側面のみをコーティング層を形成する場合は、図1(a)に示すタンディッシュ底面への不定形耐火物の敷き詰めは不要である。

【0059】

図1(c)に示すように、次に、中子3を介して、中子3の内側から不定形耐火物4を100～400℃に加熱する。加熱には、例えばバーナーや温風機が用いられる。加熱時間は、例えば2～20分である。この加熱によって、不定形耐火物4中の有機結合剤が軟化し、保形性を発現する。

【0060】

図1(d)に示すように、次に、中子3をタンディッシュから取り除く。これにより、コーティング層5が得られる。

【0061】

10

20

30

40

50

次に、タンディッシュが使用に供される。タンディッシュの使用時、溶鋼からの受熱でコーティング層 5 の温度が、1 0 0 0 を超える温度に達する。これにより、コーティング層 5 内の有機結合剤がカーボンボンド化し、コーティング層 5 に強度が付与される。

【 0 0 6 2 】

しかし、カーボンボンドは 1 0 0 0 を超える高温域で酸化により劣化を生じやすい。コーティング層 5 は、その厚さが 5 ~ 1 0 0 mm 程度と薄いため、コーティング層 5 においては、強度の安定化を図ることが特に重要である。この点、コーティング層 5 中の粒径 1 mm 未満の焼成オリビンが、カーボンボンドの酸化が起こりやすい温度域で焼結し、コーティング層 5 に強度を付与することより、コーティング層 5 の強度の安定化を図ることができる。

10

【 0 0 6 3 】

次に、タンディッシュの使用の継続によってコーティング層 5 が損耗すると、再びコーティング層を形成し直す。そのために、まず、タンディッシュの使用を止めた後、内張り耐火物 2 の表面から、残鋼と前回形成したコーティング層 5 の残留物とを除去し、再び上述した手順を繰り返す。

【 0 0 6 4 】

なお、本不定形耐火物をタンディッシュの内張り耐火物に施工する方法は、特に以上説明したドライコーティング法に限られない。本不定形耐火物に水を添加して、内張り耐火物に吹付けたり、こて塗りしたりすることも可能である。

【 0 0 6 5 】

20

しかし、コーティング層の用途においては、施工に水を用いる場合、施工時に本不定形耐火物と内張り耐火物とが密着しすぎ、内張り耐火物への本不定形耐火物の焼付きが過度になりやすい。本不定形耐火物は、焼結しやすい粒径 1 mm 未満の焼成オリビンを含むため、なおさら焼付きが過度になりがちである。

【 0 0 6 6 】

コーティング層は、その除去作業のし易さの観点から、焼付け補修材等の一般の補修用不定形耐火物と異なって、下地、即ち内張り耐火物への焼付きがある程度小さいことが望まれる。本不定形耐火物をコーティング層の形成に用いる場合は、ドライコーティング法を採ることで、施工時に本不定形耐火物と内張り耐火物との密着度が高くなりすぎることを防止できるから、焼結しやすい粒径 1 mm 未満の焼成オリビンを含むにも関わらず、内張り耐火物 2 への過剰な焼付きを生じにくくすることができる。

30

【実施例】

【 0 0 6 7 】

表 2 ~ 4 に、実施例及び比較例による不定形耐火物の構成と評価結果とを示す。表 2 ~ 4 で、微粒域及び粗粒域の焼成オリビンには、表 1 に示すものを用いた。

【 0 0 6 8 】

以下、表 2 ~ 4 の評価項目について説明する。

【 0 0 6 9 】

熱間強度：内寸 3 0 × 3 0 × 1 2 0 mm の枠に不定形耐火物を充填し、2 0 0 で乾燥させた。その後、脱枠して得られた不定形耐火物に対して評価を行った。具体的には、1 2 0 0 の熱間状態でスパン 1 0 0 mm での曲げ強さを測定し、この熱間曲げ強さによって、 Δ 、 $\circ$ 、 $\square$ 、 $\times$ の 4 段階で相対評価した。4 段階の相対評価においては、 Δ 、 $\circ$ 、 $\square$ 、 $\times$ の順で評価結果が優れていることを示す。

40

【 0 0 7 0 】

耐熱的スポーリング性：不定形耐火物を枠に充填し、1 0 0 0 で 1 0 分間加熱し固化させたサンプルにつき、1 5 0 0 の溶鋼への浸漬と、室温での放置とを繰り返し、サンプルが崩壊に至るまでの繰り返し数を測定した。繰り返し数によって、 Δ 、 $\circ$ 、 $\square$ 、 $\times$ の 4 段階で相対評価した。4 段階の相対評価においては、 Δ 、 $\circ$ 、 $\square$ 、 $\times$ の順で評価結果が優れていることを示す。

【 0 0 7 1 】

50

耐食性：不定形耐火物を枠に充填し、１０００ で１０分間加熱し固化させたサンプルにつき、高周波誘導炉を用いた侵食試験を行った。侵食剤には、転炉スラグと鋼片を質量比１：１で組み合わせたものを用い、１５００ で３時間侵食させた後、平均溶損寸法を測定した。平均溶損寸法によって、△、○、◎、×の４段階で相対評価した。４段階の相対評価においては、△、○、◎、×の順で評価結果が優れていることを示す。

【００７２】

【表２】

単位：質量％

			比較例	実施例					
			例1	例2	例3	例4	例5	例6	
耐火性粉体	粗粒域 (+1mm)	マグネシアクリンカ	43	43	43	43	43	43	
	微粒域 (-1mm)	マグネシアクリンカ	57	55	47	37	27	6	
		焼成オリビン	0	2	10	20	30	51	
結合剤	有機結合剤 (耐火性粉体100質量%に対する外かけ)	フェノール樹脂	5	5	5	5	7	7	
微粒域に占める焼成オリビンの割合			0	4	18	35	53	89	
評価	1200度における熱間強度		×	○	◎	◎	◎	◎	
	耐熱的スポーリング		◎	◎	◎	○	○	△	
	耐食性		△	○	◎	◎	◎	◎	

【００７３】

表２は、微粒域に占める焼成オリビンの割合を種々変更した結果を示す。

【００７４】

例１は、微粒域に焼成オリビンを配合していない比較例である。例２に示すように、微粒域に占める焼成オリビンの割合が４質量％と微量でも、例１に比べると、１２００における熱間強度の改善効果がみられる。例３～例６に示すように、微粒域に占める焼成オリビンの割合が１８質量％以上の場合に、１２００における熱間強度の改善効果が顕著となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

また、微粒域に占める焼成オリビンの割合が 1 8 質量 % 以上の場合には、微粒域に占める焼成オリビンの割合が 0 質量 % 及び 4 質量 % の場合と比較して、耐食性も改善された。これは、焼成オリビンが、 SiO_2 の溶出により侵食剤の粘性を高め、粘ちょうな保護膜を本耐火物の表面に形成し、侵食剤の浸透を防止する効果を示したことによると考えられる。

【 0 0 7 6 】

但し、例 6 に示すように、微粒域に占める焼成オリビンの割合が 5 3 質量 % を超えると、耐熱的スポーリング性が低下する。これは、微粒域の焼成オリビンによる焼結が過剰になったためと考えられる。以上の結果を総合的に判断すると、微粒域に占める焼成オリビンの割合は 4 質量 % 以上 5 3 質量 % 以下とすることが好ましい。

10

【 0 0 7 7 】

【表 3】

比較例		実施例											比較例	単位：質量%		
		例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17			例18	
耐火性粉体	粗粒域 (+1mm)	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	例19
	微粒域 (-1mm)	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
	焼成オリビン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
結合剤	有機結合剤 (耐火性粉体100 質量%に対する 外かけ)	0	1	2	3	4	5					6	10	15	20	25
	ビッチ										5					
	シヨ糖											5				
	ケイ酸ソーダ	5				1				1						
	リン酸ソーダ											5				
微粒域に占める焼成オリビンの割合		18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	1200度における熱間強度	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	亀裂発生 のため 測定不可
評価	耐熱的スポーリング	×	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△	×
	耐食性	×	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	×

【0078】

表3は、表2の例3をベースとし、結合剤における有機結合剤と無機結合剤の使用量を種々変更した結果を示す。

【0079】

例7に示すように、有機結合剤が耐火性粉体100質量%に対して外かけで1質量%未満だと、カーボンボンドの形成量が少なすぎ、1200度の熱間強度が低下すると共に、耐熱的スポーリング性及び耐食性が低下した。

【0080】

さらに、例7は、結合剤の全部を無機結合剤としているため、微粒域に焼成オリビンを

10

20

30

40

50

含むにも関わらず、1200における熱間強度の改善効果が全くみられなかった。これは、無機結合剤の相対的な使用量が多すぎて、熱間で低融点物質に由来する液相が多量に生成したため、焼成オリビンが、焼結による強度発現の効果をいかに発揮することができなかったためと考えられる。

【0081】

また、例19は、耐火性粉体100質量%に対して外かけで25質量%の有機結合剤を含む不定形耐火物である。この場合、耐火性粉体100質量%に対して外かけで20質量%以下の有機結合剤を含む場合よりも有機結合剤の量が相対的に多くなるので、炭化あるいは分解時の収縮または膨張により、容積安定性が悪化し、亀裂を生じてしまう。

【0082】

以上、表3の結果により、有機結合剤は耐火性粉体100質量%に対して外かけで1質量%以上20質量%以下が必要である。これは、1質量%未満であると、施工体としての最低限の強度を確保することができないからである。また、20質量%を超えると容積安定性が悪化し、亀裂を生じてしまうからである。なお、耐火性粉体100質量%に対する有機結合剤の割合は2質量%以上10質量%以下であることが好ましく、また、3質量%以上6質量%以下であれば、さらに好ましい。

【0083】

【表4】

単位:質量%

			実施例							
			例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27
耐火性粉体	粗粒域 (+1mm)	マグネシアクリンカ	38	33	28	23	18	13	8	0
		焼成オリビン	5	10	15	20	25	30	35	43
	微粒域 (-1mm)	マグネシアクリンカ	47	47	47	47	47	47	47	47
		焼成オリビン	10	10	10	10	10	10	10	10
結合剤	有機結合剤 (耐火性粉体100 質量%に対する 外かけ)	フェノール樹脂	4	4	4	4	4	4	4	4
	無機結合剤 (耐火性粉体100 質量%に対する 外かけ)	ケイ酸ソーダ	1	1	1	1	1	1	1	1
微粒域に占める焼成オリビンの割合			18	18	18	18	18	18	18	18
粗粒域に占める焼成オリビンの割合			12	23	35	47	58	70	81	100
評価	1200度における熱間強度		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐熱的スポーリング		○	○	○	○	○	○	○	△
	耐食性		○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0084】

表4は、表3の例11をベースとして、粗粒域に占める焼成オリビンの割合を種々変更した結果を示す。

【0085】

粗粒域の35質量%以上を焼成オリビンで構成した場合に、耐食性のさらなる改善効果がみられる。これは、粗粒域の焼成オリビンが、 SiO_2 の溶出により、粘性の高いシリケート皮膜を形成し、これがマトリックス部への侵食剤の浸透を抑制する効果を示したことによると考えられる。

【0086】

以上、本発明の具体例について説明したが、本発明はこれに限られない。例えば、種々の組み合わせ及び改良が可能なことは当業者に自明であろう。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明の不定形耐火物は、タンディッシュに限らず、例えば、転炉、AOD炉、VOD炉、RH式やDH式等の真空脱ガス炉、他の精錬炉、電気炉、取鍋、銑鍋、出銑樋、その他の熔融金属容器のライニングの形成又は補修に広く利用することができる。

【0088】

本発明の不定形耐火物の施工後の使用環境は、酸化雰囲気であっても非酸化雰囲気であってもよい。特に、酸化雰囲気下においてカーボンボンドの劣化が生じやすいため、本発明は、酸化雰囲気下での使用に適用する意義が特に大である。

【0089】

本発明の不定形耐火物は、温間施工及び熱間施工のいずれにも利用することができる。本明細書において、熱間施工とは施工対象面の温度が600℃以上の場合をいい、温間施工とは施工対象面の温度が常温～600℃未満の場合をいう。

【0090】

温間施工法に特有の例として、熔融金属容器に挿入した中子と熔融金属容器の内張り耐火物との間に、不定形耐火物が、水の添加を伴わず粉末状のまま充填された状態を準備する工程と、中子を通じて不定形耐火物を加熱した後、熔融金属容器から中子を取り除く工程とを有するドライコーティング法がある。この他、温間施工法に特有の例として、こて塗り、スタンピング、ラミング等の方法も挙げられる。

【0091】

熱間施工法に特有の例としては、本不定形耐火物をフレコンバックやビニル袋等の可燃性袋に詰めて施工対象部位に投げ込む方法が挙げられる。

【0092】

熱間施工及び温間施工のいずれにも適用できる例として、本不定形耐火物を中空管内に送り込んで気流搬送し、施工対象面に吹付ける吹付け施工法がある。吹付け施工法においては、中空管内及び/又は中空管の先端に接続したノズル内にて本不定形耐火物に水を添加してもよい。施工に水を用いる場合であっても、水は本不定形耐火物の構成要件から除かれるものとする。また、本不定形耐火物の構成要件としての無機結合剤を、中空管内及び/又は中空管の先端に接続したノズル内にて添加してもよい。

【0093】

本不定形耐火物の性状は、特に制限されない。結合剤に粉末状のもの、例えば、粉末フェノール樹脂を用いることで本不定形耐火物を粉末状とすることができる。また、例えば結合剤の一部のみに液状のものを用いたり、粘性調整剤を微量併用したりすることで、本不定形耐火物を、気流搬送可能な程度に湿潤した性状とすることもできる。また、結合剤に液状のものを用いたり、結合剤が粉末状であっても、粘性調整剤を併用したりすることで、本不定形耐火物をスラリー状又は練り土状とすることができる。施工法に応じて本不定形耐火物の性状を調整できることは、当業者に自明であろう。

【符号の説明】

【0094】

1 ... 鉄皮、2 ... 内張り耐火物、3 ... 中子、4 ... 不定形耐火物、5 ... コーティング層。

10

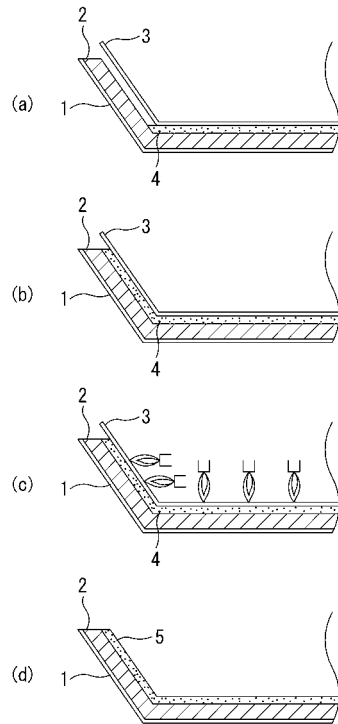
20

30

40

50

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 1 C	5/52	(2006.01)	F 2 7 D 1/16 F
			B 2 2 D 41/02 A
			B 2 2 D 41/02 C
			C 2 1 C 5/52

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 3 9 2 5 5 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 7 3 1 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 4 B	3 5 / 6 6
B 2 2 D	4 1 / 0 2
B 2 2 D	1 1 / 1 0
C 2 1 C	5 / 5 2
F 2 7 D	1 / 1 6