

特 許

JP 2006-16290 A 2006.1.19

(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2006-16290
(P2006-16290A)

(43) 公開日 平成18年1月19日(2006.1.19)

(51) Int.Cl.
C01B 21/082 (2006.01)

F I
C01B 21/082

テーマコード (参考)
K

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 6 頁)		
(21) 出願番号	特願2004-222638 (P2004-222638)	(71) 出願人 591240722 岡山セラミックス技術振興財団 岡山県備前市西片上1406番地の18
(22) 出願日	平成16年6月30日 (2004. 6. 30)	(72) 発明者 南園 広志 岡山県備前市西片上1406番地の18 岡山セラミックス技術振興財団内
		(72) 発明者 児玉 総治 岡山県備前市西片上1406番地の18 岡山セラミックス技術振興財団内
		(72) 発明者 林 靖昌 岡山県備前市西片上1406番地の18 岡山セラミックス技術振興財団内

(54) 【発明の名称】 炭窒化硼素材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 均質性に優れる炭窒化硼素材料の製造方法を提供する

【解決手段】 炭素源、窒素源並びに硼素源に、ショ糖、尿素、硼酸を原料として用い、所定量の原料混合物を150～350℃の温度で、加熱熔融することで組成の均質性を高めた硬化物を作製し、その硬化物を、ボールミルなどの粉碎器を使い微粉碎した後、粉碎物を1200℃以上の温度で、窒素もしくはアルゴン気流中の非酸化雰囲気中で焼成して得られる平均粒径4～15μmの粒子で構成される褐色から黒色粉体であることを特徴とする炭窒化硼素材料の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭窒化硼素となる原料を、加熱容器内 150～350℃で加熱溶融、硬化する前駆体処理を行い、硬化物を粉砕した後 1200℃以上に加熱する事を特徴とする炭窒化硼素材料の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 の炭窒化硼素材料の原料は、炭素源としてショ糖、硼素源に硼酸、また窒素源に尿素が原料であることを特徴とする炭窒化硼素材料の製造方法。

【請求項 3】

請求項 2 の炭窒化硼素材料の原料において、尿素量が硼酸に対しモル比が 2.5 倍以上で有る事を特徴とする炭窒化硼素材料の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 の前駆体処理において、熔融物の粘性の上昇と反応ガスによる熔融物の膨張を、攪拌操作によって抑制することを特徴とする炭窒化硼素材料製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 の炭窒化物硼素材料が平均粒径 4～15 μm の粒子で構成される褐色から黒色粉体であることを特徴とする炭窒化硼素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭窒化硼素材料の製造に関するものであり、Ti や Si などの金属と共存させた耐火物中で、加熱昇温により、金属の炭化物、ホウ化物、窒化物、炭窒化物及び窒化硼素などを生成することで炭素含有耐火物の欠点である耐酸化性を向上させ、かつ耐食性、焼成後強度及び熱間強度などの特性を向上させるものとして使用する耐熱材料であり、また高硬度材料の原料としても用いる事が出来る。

【背景技術】

【0002】

耐火物の耐用性を向上させる目的で金属の炭化物、硼化物、窒化物、並びに炭窒化物を、耐火物に添加する場合、単純に耐火物製造時に配合添加、混練によって導入される。しかし、これら炭化物、硼化物、窒化物、並びに炭窒化物さらに窒化硼素などの添加剤は、一般に微粉であるため嵩高く、通常の混練方法では均一な分散が難しい上、これら粉体原料は一般に高価である。また、炭素、窒素及び硼素からなる炭窒化硼素材料は、CVD 法により製造する技術や、またアクリルニトリルのホモポリマーなどを原料とし、溶媒に溶解または分散した物をハロゲン化硼素ガス気流下中、硼素との付加物を作製し、続く加熱処理によって得る方法（特開 2003-160329 号公報）等が知られているが、CVD は高価な装置となり、実用性に乏しいし、またアクリルニトリルのホモポリマーなどを溶剤に溶解、分散させる方法では、溶解、分散する工程と反応後の溶剤を除去する工程など操作が煩雑となる。さらには、加水分解によって塩化水素ガスを生じるハロゲン化硼素ガスは腐食性が強い為、製造装置は高価なものとなりやすく、また安全対策や取り扱いに注意を要する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、簡便な製造方法により均質性に優れる炭窒化硼素材料の製造方法を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、かかる問題を解決すべく鋭意検討した結果、炭素、窒素並びに硼素源に、ショ糖、尿素、硼酸それぞれ用い、反応容器内で加熱溶融、硬化させる前駆体処理と粉砕した硬化物を窒素気流中で熱処理する事で上記問題を解決出来る事を見出し、本発明を

(3)

JP 2006-16290 A 2006.1.19

完成するに至った。

【0005】

すなわち本発明は、炭素源、窒素源並びに硼素源に、ショ糖、尿素、硼酸を原料として用い、所定量の原料混合物を150～350℃の温度で、加熱溶融することで組成の均質性を高めた硬化物を作製し、その硬化物を、ボールミルなどの粉碎器を使い微粉碎した後、粉碎物を1200℃以上の温度で、窒素もしくはアルゴン気流中の非酸化雰囲気中で焼成して得られる平均粒径4～15μmの粒子で構成される褐色から黒色粉体であることを特徴とする炭窒化硼素材料の製造方法を提供するものである。

【0006】

また

【0005】

記載の加熱溶融する前駆体処理に於いて、硬化直前の溶融物粘性の上昇と主に尿素の分解により発生するガスにより、膨張する溶融物に対しこの時期攪拌操作を行う事で、膨張を防止しすることで安定的に炭窒化硼素材料の製造を行う方法を提供する。

【0007】

本発明について、炭素源、窒素源並びに硼素源に、ショ糖、尿素、硼酸を原料として用いる。これらはそれぞれ融点を持ち、加熱により溶融状態にすることで均質な溶融物と出来、ひいては均質な炭窒化硼素材料となる。よって、用いる原料は、溶融もしくは溶融物に分散する性質を有する原料で、必要な元素を含有する材料であればショ糖、尿素、硼酸に限定されるものではない。例えば炭素源としては、ショ糖以外のグルコース（ブドウ糖）、フラクトース（果糖）、ガラクトース、マルトース（麦芽糖）、デンプン糖、異性化糖などの糖類が、安価であり、安全で有るため取り扱いの面からも好ましい。

【0008】

また窒素源となる尿素については、含窒素有機化合物であるポリアミド樹脂なども使用可能であるが、価格面から工業原料として各分野に大量に使用される尿素が有利である。

さらに硼素源としても取り扱い及び価格の面から硼酸の使用が有利であり、また硼素と窒素を含有する硼酸アンモニウムも同時に硼素と窒素を与える原料として使用可能である。

【0009】

さらに本発明によって得られる炭窒化硼素材料は、ショ糖、硼酸並びに尿素の原料によって任意の組成と出来るが、硼酸と尿素の比率に関して見た場合、硼酸1モルに対し尿素が2.5モル未満では、炭窒化硼素の角張った粒子以外に黒鉛類似の板状粒子を生成し、炭窒化硼素材料の均一性が低下する。よってショ糖の量に制約はないが、硼酸と尿素の配合量は、尿素／硼酸モル比が2.5以上で有る事が望ましい。しかし、過剰の尿素は、加熱により分解し放出されるだけで無駄となるので、好ましくは2.5～2.7の範囲である事が経済的にも有利となり、好ましい。

【0010】

本発明の炭窒化硼素材料の製造法は、組成物の均質性を高める前駆体処理と前駆体処理硬化物の粉碎、並びに粉碎粉体の熱処理に分けられる。まず、均質な前駆体を作製するため、所定量のショ糖、尿素及び硼酸を反応容器内に投入し、各原料の融点を考慮し150～250℃の温度で溶融し、溶融時の融液の対流によって攪拌を行う。その後さらに350℃の温度で融液の硬化により、黒色の多孔質な硬化物を得る。その際硬化直前に融液の粘性上昇と主に尿素の分解によって発生するガスにより、融液が膨張する。この膨張により僅かな処理量でも容量の大きな反応容器が必要とされるが、この硬化直前の短時間に効果的に攪拌を行う事で、溶融物の膨張を防止出来、コンパクトな反応容器での合成が可能となる。

【0011】

次に前駆体処理によって得られた前駆体処理硬化物を、夾雑物が混入しないようプラスチック製、例えばナイロン製ポットミルを使用し粉碎して、前駆体粉碎物を得る。粉碎物は、吸湿性があるため引き続き焼成処理を行わず、時間が空く場合、密閉した容器に保管

10

20

30

40

50

する必要がある。しかし即座に焼成処理を行う時はその限りでない。

【0012】

さらに前駆体粉碎物を、窒素気流中1200℃以上の温度で焼成して褐色から黒色の炭窒化硼素材料を得る。焼成におけるガス雰囲気は、窒素に限らずアルゴン雰囲気下でも良いが、コストを考慮した場合窒素ガスを用いる方が有利である。また焼成温度については、1100℃以下の温度で焼成した物は熱分析において1割以上の重量減少が観察され、焼成が完全でない。また、1500℃以上では、それ以上の反応が期待されない事から経済上不利となる。よって炭窒化硼素を得る熱処理温度は1200～1500℃の範囲が望ましい。

【0013】

ここで熱処理によって得られる炭窒化硼素材料の平均粒径は、耐火物配合への混合性やまた昇温中に金属との反応で生成する窒化硼素や炭化物、窒化物などの耐火物組織内の均一な分散の観点から4～15μmが望ましく、より好ましくは、5～10μmの範囲である。4μm以下であれば、嵩高い微粉となり通常の混練装置では均一混合が難しいし、また配合混練時に飛散しやすくなる。さらに15μm以上と大きな粒子サイズになると耐火物中への配合量によっては、例えば2～3mass%程度の配合添加では、耐火物組織中の体積に占める割合は僅かとなるし、混練が不十分な場合、局所的な存在に陥りやすい。よって少量添加でも均一な分散が可能とするため平均粒径は、5～10μmの範囲が好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明の製造方法によって、均質な炭窒化硼素材料を安価に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【実施例1】

【0016】

ショ糖600g、硼酸600g及び尿素1500gを、10Lの加熱容器内に投入し、窒素気流中150℃－4時間、250－2時間40分加熱した後、350℃に昇温すると同時に攪拌を開始した。前駆体溶融物は1時間後膨張が停止し、硬化した。それと同時に攪拌をやめ、4時間加熱を続けた。加熱容器冷却後多孔質の硬化体を取り出し、ナイロンポットにて窒化珪素メディアを用いて8時間ポットミル粉碎を行って得た粉碎物を、窒素雰囲気炉1400℃－3時間の熱処理を行い、炭素含有量33.7wt%、平均粒径7.7μmの黒色の炭窒化硼素材料を得た。この炭窒化硼素材料は、X線的にブロードな回折パターンしか見られない結晶性が低いもので(図1)、電子顕微鏡観察では、角張った粒状の粒子形態であった(写真1)。この炭窒化硼素材料を金属Tiと混合し、アルゴン及び窒素雰囲気では1600℃－3時間焼成すると、アルゴン雰囲気ではTiB₂とC_{0.7}N_{0.3}Tiが、窒素雰囲気ではC_{0.3}N_{0.7}Tiが生成した。

【実施例2】

【0017】

ショ糖400g、硼酸600g及び尿素1500gを

【実施例1】

と同じ条件で処理したところ、炭素含有量22.4wt%、平均粒径5.3μmの黒色の炭窒化硼素材料を得た。X線回折パターン及び粒子形態は

【実施例1】

と同様であった。この炭窒化硼素材料を金属Tiと混合し、窒素雰囲気では1600℃－3時間焼成すると、窒素雰囲気ではBNとC_{0.3}N_{0.7}Tiが生成した。また1950℃－3時間焼成するとTiB₂とC_{0.7}N_{0.3}Tiが生成した。

【実施例3】

【0018】

(5)

JP 2006-16290 A 2006.1.19

シヨ糖 200 g、硼酸 600 g 及び尿素 1500 g を

【実施例 1】

と同じ条件で処理したところ、炭素含有量 8.8 wt %、平均粒径 4.7 μ m の暗褐色の炭窒化硼素材料を得た。また X 線回折パターン及び粒子形態は

【実施例 1】

と同様であった。この炭窒化硼素材料を金属 Ti と混合し、窒素雰囲気で 1600℃ - 10 時間焼成すると、BN 及び C0.3N0.7Ti が生成した。

【比較例 1】

【0019】

シヨ糖 240 g、硼酸 240 g 及び尿素 600 g を反応容器に投入後窒素気流中 250℃ - 3 時間、350 - 30 分間加熱したところ融液が膨張し、反応容器が変形したため加熱を止め、処理を取りやめた。

【比較例 2】

【0020】

上記

【比較例 1】

と同配合の原料で、窒素気流中 200℃ - 4 時間、250℃ - 2 時間加熱後、350℃ に昇温したところ 20 分後に融液が膨張し、廃ガス配管中まであふれ出たため、処理を取りやめた。

【比較例 3】

【0021】

シヨ糖 600 g、硼酸 600 g 及び尿素 1165 g を実施例 1 と同様な処理を行ったところ、炭素含有量 37.2 wt %、平均粒径 8 μ m の黒色の炭窒化硼素材料を得た。X 線回折パターンでは、ピーク強度が増加し結晶性が強くなっており（図 2）、粒子形態は

【実施例 1】

と同様の角張った粒子の物と黒鉛類似の板状結晶が見られ、均一性の低下した粉体となった（写真 2）。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図 1】 実施例で得た炭窒化硼素材料の XRD パターン

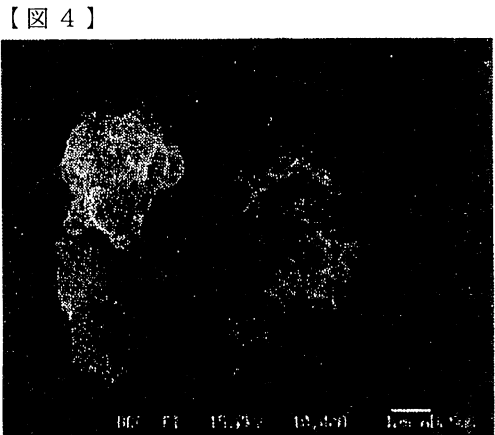
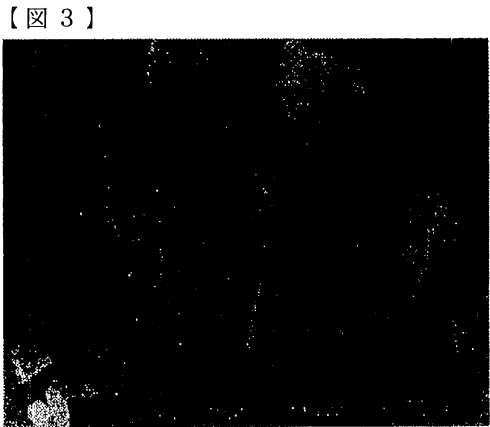
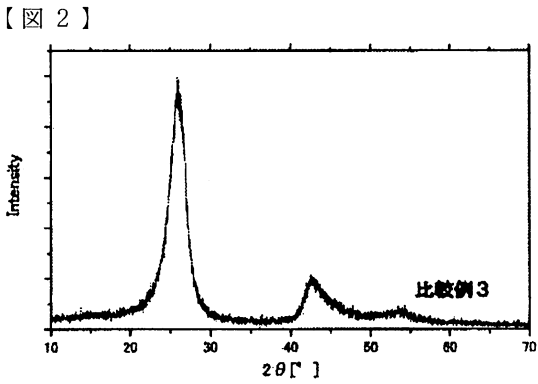
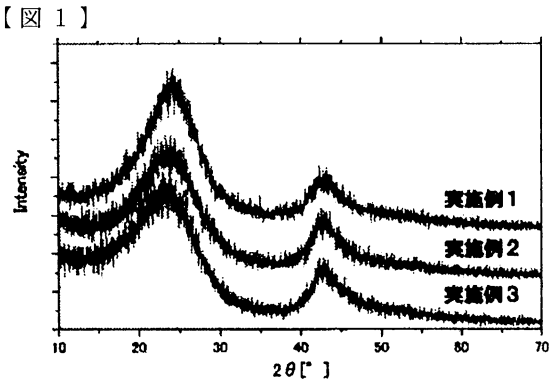
【図 2】 比較例 3 で得た材料の XRD パターン

【図 3】 実施例 1 で得た炭窒化硼素材料の SEM 像写真

【図 4】 比較例 3 で得た材料の SEM 像写真

20

30



JP 2006-20617 A 2006.1.26

(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2006-20617
(P2006-20617A)

(43) 公開日 平成18年1月26日(2006.1.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
AO1G 7/00 (2006.01)	AO1G 7/00 6O4Z	2B022
AO1G 1/00 (2006.01)	AO1G 1/00 3O3B	
AO1G 16/00 (2006.01)	AO1G 16/00 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 6 頁)	
(21) 出願番号 特願2004-229969 (P2004-229969)	(71) 出願人 591240722 岡山セラミックス技術振興財団 岡山県備前市西片上1406番地の18
(22) 出願日 平成16年7月7日(2004.7.7)	(72) 発明者 村岡 賢 岡山県備前市西片上1406番地の18岡 山セラミックス技術振興財団内
	(72) 発明者 児玉 総治 岡山県備前市西片上1406番地の18岡 山セラミックス技術振興財団内
	(72) 発明者 溝田 恭夫 岡山県備前市西片上1406番地の18岡 山セラミックス技術振興財団内
	(72) 発明者 井上 猛 岡山県倉敷市上富井53-1
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生理活性を有する農業用育苗マット

(57) 【要約】

【課題】従来、稲作において有効成分の投与は直接散布であるため、大量散布する必要があった。米の収穫量を増加させるために、水稻の育苗期において細孔を利用して生理活性物質を適宜、必要量与えることで、収穫期までの成長を容易にする。

【解決手段】平均分子量が3000～50000のキトサンまたはキトサンオリゴ糖を含浸した加熱処理珪藻土粉粒体を、幅20cm長さ50cmの農業用育苗マットに100～500g内包することにより、育苗期におけるわい化と移植後の成長期におけるケイ素供給によって収穫量を増加させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キトサンまたはキトサンオリゴ糖を含浸させた加熱処理珪藻土を含んだ農業用育苗マットで、これを使用することで苗がわい化し丈夫になることを特徴とする。

【請求項 2】

請求項 1 の農業用育苗マットを使用することで加熱処理珪藻土中のケイ素により土壌中の可溶性ケイ素が増加し、成長期での農作物の成長を増進させ、収穫期での収量を増加させることを特徴とする。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、水稻栽培等に用いる軽量苗床マットに、育苗期に必要な活性成分を加えた農業用育苗マットに関する。

【背景技術】

【0002】

農業生産力の低下は、農業人口の減少と高齢化、土壌活力の低下、生産物の価格競争激化に起因する。よって省力的な土壌改質による生産力向上は価格競争力増強につながる。土壌改質には保水性向上と生物活性付加があり、従来では高価なシリカゲルなどの化学物質散布や、ホルモン剤の大量散布などにより行われてきた。

【0003】

20

特に、生産性、作業性向上のために育苗時の成長を抑制する（わい化）には、イナベンフィドなどを主成分とする成長ホルモン調整農薬の使用が一般的である。しかし、土壌や収穫物への残存が危惧される。これに変わり、天然由来物質による生理活性および成長調整剤として水溶性キトサン（特許文献 1 参照）があるが、散布後の流出が早い難点があるため、吸着材との併用（特許文献 2 参照）などの供給方法の開発が必要である。

【特許文献 1】特開平 11-196765 号公報

【特許文献 2】特開平 5-230460 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

30

本発明において解決すべき課題は、わい化を実現する生理活性物質であるキトサンと成長を助けるケイ素を、最も吸収効果の高い育苗時に効率的に供給するために、細孔を多く有する珪藻土由来の多孔体セラミックスに天然由来の生理活性物質キトサンを含浸させた粉粒体を含んだ育苗用マットを用いて、土壌中に生理活性物質を適量保持させ、土壌への効率的な活性物質供給を実現させようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の製造方法は、キトサン水溶液に乾燥した珪藻土粒を添加することで、吸水体である珪藻土がキトサンを内部に含浸させ、後に加熱脱水する事でキトサンのみを保持した珪藻土粒を作製する。この珪藻土粒をグラスウール等からなる育苗マットに保持させることで上記課題を解決した。

40

【発明の効果】

【0006】

珪藻土粒を 100～800℃までで熱処理を行うことで比表面積が 30～40 m²/g で安定する。これによって細孔容量が増加し、珪藻土中のキトサン保持量が増加する。この効果は、土壌中において細孔からの遅い溶出挙動をもたらし、土壌中へのキトサン溶出期間を増加させる。

【0007】

また、育苗マット中の珪藻土から溶出したキトサンは、生育段階の苗に吸収され、丈方向への成長を抑制するわい化効果を発現する。わい化効果により苗は倒伏しにくくなり、

50

(3)

JP 2006-20617 A 2006.1.26

移植の際の器具使用すなわち機械力導入を可能にする。

【0008】

苗とともに移植されたマット中の珪藻土から非晶質シリカが溶出し、成長期から収穫期において苗の成長を促進させ、収穫期において倒伏しにくい茎の成長を促す。

【0009】

よってキトサンの生理活性効果および珪藻土のキトサン溶出制御とシリカ溶出によって水稻の成長を促進させ収穫量の増加をもたらす。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の育苗マットで用いる珪藻土粉粒体とは、粒径が $5\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ の粉末または造粒体で、 $100\sim 800^{\circ}\text{C}$ で乾燥または熱処理したものである。 10

【0011】

珪藻土は非晶質シリカを主成分とし、 SiO_2 の含有量が $65\sim 85$ 重量%含むものである。主として過助剤として用いられており、本発明においては、珪藻土の特徴である多孔性を要求することから、比表面積として $20\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いることが望ましい。

【0012】

本発明で使用する生理活性物質としてのキトサンには分子量 $3000\sim 50000$ の水溶性キトサンもしくはキトサンオリゴ糖が用いられる。また、キチン-キトサン-キトサンオリゴ糖複合体も対象となる。 20

【0013】

マット材としての不織繊維は土壤中で細分化または分解することが望ましい。よって、材質としてはケイ酸質のものその他、セルロースを主成分とする紙製マット、土壤中で分解可能な生分解製不織布も使用可能である。

【実施例1】

【0014】

5重量%のキトサン水溶液中に、 100°C で熱処理した $1\sim 1.5\text{mm}$ の 100°C 乾燥の珪藻土粒 20kg を室温にて投入して、十分に水溶液を吸収させた後、乾燥器にて 100°C 、8時間乾燥を行い、1.5重量%のキトサンを含浸した珪藻土粒を得た。このキトサン含浸珪藻土粒と一般的な焼成した珪藻土粒を $\text{pH}5.2$ の緩衝溶液 100ml にそれぞれ 2g 、室温にて浸漬し、浸漬液中の溶存シリカ量をモリブデン酸青吸光光度分析法により測定した。図1に浸漬時間と溶存シリカ濃度の関係を示す。焼成品では、120時間経過で 9ppm しか溶出しなかった。しかし、キトサン珪藻土では、120時間で 32ppm の溶出があり、焼成品の約3.5倍のシリカ溶出能力があった。これより、シリカ供給源としてキトサン珪藻土は焼成珪藻土や同様の珪石類よりも高いシリカ供給性能を有する。 30

【実施例2】

【0014】

このキトサン珪藻土粒 200g を厚さ 8mm 、 $20\times 50\text{cm}$ のグラスウール繊維マット上に酢酸系高分子溶剤に偏り無く固定し、さらにもう1枚のマットで挟み、キトサン含浸珪藻土含有育苗マット（以下キトサン珪藻土マット）を作製した。育苗試験は、この育苗マットを用いて行った。作物にはイネ（朝日米）を用いた。育苗箱に珪藻土マットを敷き詰め、イネの種籾を播種、育苗用培土で覆土した後、出芽器内で出芽させ発芽調査および育成調査を行った。育苗期（播種後2週間）における苗丈の影響を図2に示す。キトサン珪藻土マットにより苗丈が未加工マットよりも 11mm 比率にして12%短くなる、即ちわい化した。 40

【0015】

得られた苗をマットごと水田へ移植した。キトサン珪藻土マットによる水田を試験区、未加工マットによる水田を慣行区とした。水田育成の条件は施肥を $25\sim 30\text{kg}\cdot 10^{-3}\text{m}^{-2}$ 、栽植密度を $20\times 30\text{cm}/1$ 苗で行った。試験区、慣行区ともに各 3000 50

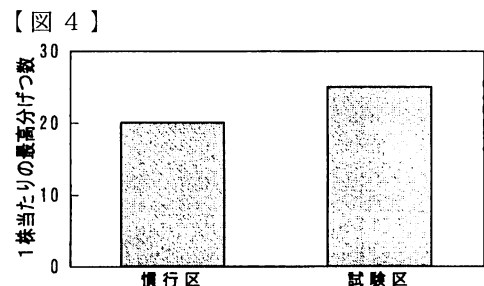
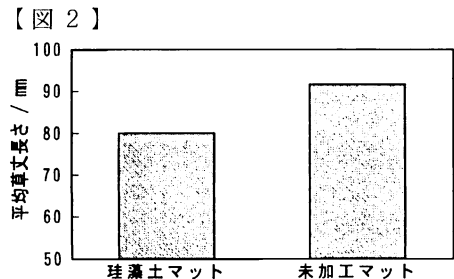
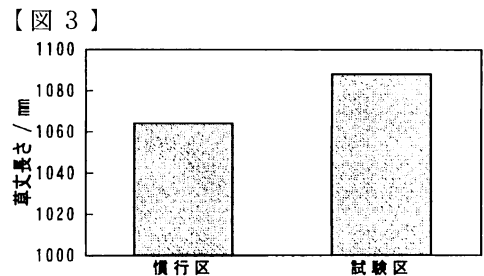
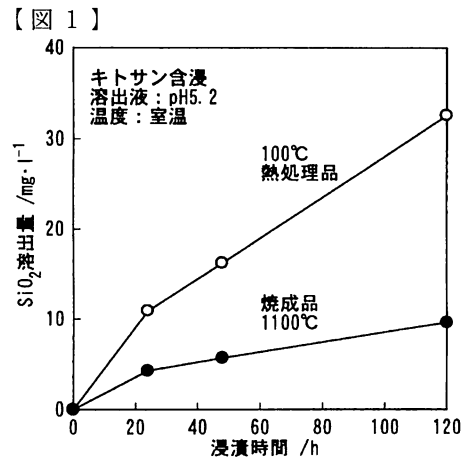
m² の作付面積であり、試験区においては苗とともに水田へキトサン珪藻土が 6.5 g / m² 導入された。収穫期における試験区、慣行区での稲の草丈の長さを図 3 に示す。移植時にあった 12 % の草丈長差は、この時点で逆に試験区の方が慣行区よりも平均 2 % 高くなった。さらに、一株当たりの最高分げつ数（図 4）、穂数（図 5）、玄米収量（図 6）では、それぞれ試験区の方が 25 %、20 %、20 % 増加した。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

- 【図 1】 珪藻土粒における浸漬時間と溶存シリカ濃度の関係図
- 【図 2】 育苗期における苗丈長さの比較図
- 【図 3】 収穫期における試験区、慣行区での稲の草丈長さの比較図
- 【図 4】 一株当たりの最高分げつ数の比較図
- 【図 5】 一株当たりの穂数の比較図
- 【図 6】 単位面積あたりの玄米収量の比較図

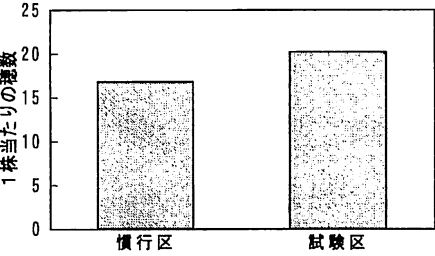
10



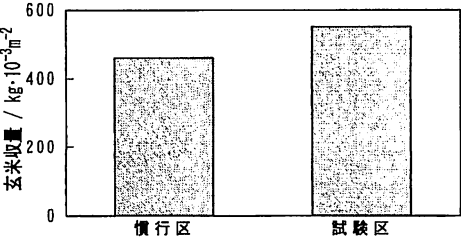
(5)

JP 2006-20617 A 2006. 1. 26

【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72) 発明者 井上 唯師
岡山県倉敷市上富井5 3 - 1
Fターム(参考) 2B022 AA01 BA13 BB02 EA01

JP 2006-21982 A 2006. 1. 26

(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2006-21982
(P2006-21982A)

(43) 公開日 平成18年1月26日(2006.1.26)

(51) Int.Cl.
C O 1 B 33/12 (2006.01)

F 1
C O 1 B 33/12 C

テーマコード (参考)
4 G O 7 2

		審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 6 頁)	
(21) 出願番号	特願2004-229970 (P2004-229970)	(71) 出願人	591240722 岡山セラミックス技術振興財団 岡山県備前市西片上1406番地の18
(22) 出願日	平成16年7月7日(2004.7.7)	(72) 発明者	河野 将明 岡山県備前市西片上1406番地の18岡 山セラミックス技術振興財団内
		(72) 発明者	児玉 総治 岡山県備前市西片上1406番地の18岡 山セラミックス技術振興財団内
		(72) 発明者	溝田 恭夫 岡山県備前市西片上1406番地の18 岡山セラミックス技術振興財団内
		Fターム(参考)	4G072 AA41 BB05 BB15 GG02 GG03 HH36 JJ22 LL07 MM01 NN21 QQ09 RR12 TT05 TT08 UU11 UU17

(54) 【発明の名称】 多孔質材料の製造法

(57) 【要約】

【課題】 10 μm以下である酵母などの物質を捕捉できない珪藻土の欠点を改善するため、珪藻土にシリカを修飾させ、比表面積の向上と微細な細孔を有するシリカ修飾多孔質体の製造する方法を提供する。

【解決手段】 珪藻土をアルカリ溶液に浸漬し、珪藻土よりシリカを溶出させた混合溶液に室温で鉍酸を添加することで得るシリカ修飾多孔質材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

珪藻土とアルカリ溶液を混合し室温から110℃でアルカリ溶液に浸して珪藻土の形状を維持し、かつ、その表面を溶解させ、その珪藻土およびアルカリ溶液の混合液中に鉱酸を加えてpH=4~12にすることで、珪藻土表面をシリカ修飾させるものであり、得られた多孔質材料は高比表面積と均一な細孔を有することを特徴とするシリカ修飾多孔質材料の製造法。

【請求項2】

珪藻土より溶解させるシリカ量は珪藻土に対し0~50重量%であり、かつ、溶解後も珪藻土の形状を維持していることを特徴とする請求項1記載の製造法。

10

【請求項3】

珪藻土より溶解したシリカを鉱酸によりpHを4~12に調製し珪藻土表面に非晶質シリカを修飾させることを特徴とする請求項1記載のシリカ修飾多孔質材料の製方法。

【請求項4】

上記シリカ修飾多孔質材料の表面積が100~250m²/gであり、メソ細孔が1~30nmであることを特徴とする請求項1記載のシリカ修飾多孔質材料の製造法。

【請求項5】

上記乾燥後のシリカ修飾多孔質材料を300℃以上の温度で空気雰囲気中において焼成した請求項1記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、非晶質シリカを修飾された珪藻土材料の製造法に関するものである。得られるシリカ修飾多孔質材料は、ビールの安定化処理剤やろ過助剤、触媒や酵素などの各種機能性材料担体、吸着剤などに用いられる。

【背景技術】

【0002】

珪藻土は、ビール工場などの醸造分野において醸造液から酵母などを分離する醸造用のろ過助剤や触媒、吸着の各種機能性材料担体としてとして用いられてきた。例えば、ビール濾過という固液分離工程において、ろ過助剤はろ材の目詰まり防止、ろ液の清澄性の向上、ろ過抵抗の低減を目的として用いられる。

30

【0003】

醸造用ろ過助剤の珪藻土は一般に物質の大きさが10~100μm程度のろ過には有効であるが、10μm以下である酵母などのろ過は物質が通過し捕捉することができなかった。

【0004】

そのためビールの製造過程では10μm以下の酵母やタンパク質を取り除くためにシリカゲルが使用され、次いで珪藻土などでろ過された後、瓶などに詰められて製品となる。

【0005】

無機多孔質材料の一つであるシリカゲルは、一般に、気相噴霧法、ゾルゲル法や沈殿法等の各種方法で製造することができ、比較的簡便に製造できることから多くの研究がなされている。

40

【0006】

その結果、無機多孔質材料を各種用途に適用した場合、その性能は無機多孔質材料を形成するのに用いた材料自体が有する細孔径や表面積などの特性が対象とする物質との親和性やろ過性能、吸着性能などの特性に大きく影響されることが明らかになってきた。

【0007】

例えば、ろ過助剤としての無機多孔質材料は有機分離材料に比べて、耐熱性や化学的安定性であるため適用範囲が広がりが分離精製、食品工業、化学工業、医療用機器等の分野で注目されるようになり各種無機多孔体が種々に検討されている。

50

(3)

JP 2006-21982 A 2006.1.26

【0008】

しかしながら、醸造分野において酵母や粕を含んだ珪藻土濾過廃材は産業廃棄物として埋め立て処分されており、廃棄物処理の問題から廃棄量の低減化が求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、ビールの安定化処理剤や触媒や酵素などの各種機能性材料担体や液体用分離材料、吸着剤などの用途に好適に用い得る高比表面積と均一な細孔を有し種々の細孔径分布を有するシリカ修飾多孔質材料の製造する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、高比表面積で均一な細孔を有するシリカ修飾多孔質材料の研究を重ねた結果、珪素質の原料を用い、珪素質部分を溶解させ、鉬酸により珪素質原料表面にシリカを修飾させることで微細な細孔と高表面積を有するシリカ修飾多孔質材料が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明をするに至った。

【0011】

即ち、本発明は、室温から100℃以下の温度において珪藻土をアルカリ溶液に浸漬し、珪藻土よりシリカを溶解させ、混合溶液に室温で鉬酸を添加しpHを4～12で調製することで珪藻土表面にシリカを修飾させることを特徴とする多孔質材料の製造法に関するものである。

【0012】

本発明で用いる珪素質の原料は、珪藻土、ろう石、カオリナイト、パーライト、酸性白土などの鉬物でありシリカ成分が含まれていることが好ましい。

【0013】

原料由来のシリカ源に限らず、ケイ素アルコキシド、水ガラス、ケイ酸塩化合物のようなケイ素源を利用しても良い。

【0014】

シリカ原料の溶解に用いるアルカリ溶液は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液が安価であり、処理後、中和洗浄によって除去しやすいことが望ましい。

【0015】

さらに、珪藻土と混合するアルカリ溶液の重量比は、溶液が珪藻土に吸収されるため1対5以上であることが望ましい。好ましくは1対10～30でより好ましくは、1対10～20である。1対5以下では混合溶液において十分な流動性が得られず、反応性は低下する。また、1対30以上では、後述の鉬酸の添加量が多くなりコストが高くなり無駄であり、また、廃液量が多くなることの問題がある。

【0016】

さらに、アルカリ溶液により珪藻土の溶解量は、珪藻土の形状を保持するために50重量%以下が望ましい。

【0017】

pHを調製するために用いる鉬酸は、アルカリ溶液中に攪拌しながら添加する。用いる鉬酸としては、塩酸、硝酸、硫酸などの酸であり、工業的に一般に用いられているものであり、いずれの酸を用いても構わないが、価格、廃液量を考慮すると硫酸が好ましい。

【0018】

鉬酸によりpH値を調製することで珪藻土表面に修飾させるシリカの比表面積を制御するため、pHは4～12の範囲が好ましい。より好ましくは、pHは4～7である。pHが4未満では鉬酸により生成したシリカの再溶解が起こり、所定の材料が得られない。また、pHが7より上では鉬酸によるシリカの生成量が少なく収率が低下する。

【0019】

使用する反応容器は、ガラス容器ではそれからアルカリ成分の溶解、ステンレス容器では鉬酸による腐食の原因となるため、プラスチック製、テフロン製の容器が好ましい。

10

20

30

40

50

【0020】

本発明の製造法は、珪藻土を溶解させること、鉬酸により珪藻土表面にシリカを修飾させることとに分けられる。まず、所定量の珪藻土とアルカリ溶液を反応容器内に投入し、室温～100℃の温度で攪拌しながら珪藻土を溶解させ、その後、室温～60℃の温度で鉬酸を加え珪藻土にシリカを修飾させる。その際、容器内の溶液の粘性が上昇するが攪拌することで改善される。所定のpHに調整後、30分以上静置し熟成させる。熟成後は固液分離しpHが中性になるまで水洗し乾燥させる。

【0021】

焼成の温度としては、空气中で300～800℃程度で行うことが好ましく、300℃以下では珪藻土に含まれる有機物のような不純物が分解しない。また、800℃を超える場合はシリカ粒子が結晶成長し表面積が低下する。

【発明の効果】

【0022】

本発明により製造された多孔質材料は、液体用分離材料、触媒担体、酵素担持多孔体、吸着剤や充填材として化学的安定性や毒性が少ない無機多孔体であるため適用範囲が広がり分離精製、食品工業、化学工業、医療用機器等の分野で使用用途が広がる効果がある。

【発明を実施するため最良の形態】

【実施例】

本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0023】

シリカ修飾多孔質材料の性能は以下に示す方法により評価した。

(1) アルカリ溶液に対する珪藻土の溶解量

アルカリ浸漬時間を変化させることで溶解した量は、浸漬前重量と浸漬後重量の差をシリカ溶解量として評価した。

シリカ溶解量(%) = 100 × { (浸漬前重量 - 浸漬後重量) / 浸漬前重量 }

(2) BET比表面積測定

BET比表面積測定装置を用い、150℃で十分に加熱脱気した試料について、窒素ガスを吸着させる多点法により比表面積を求めた。

(3) 細孔径分布測定

細孔径の測定にはガス吸着装置を用いて相対圧0.1～0.9の範囲における窒素の吸着により測定した。

【実施例1】

【0024】

反応容器に珪藻土10gと1規定水酸化ナトリウム溶液200mlを入れ、60℃に加温して珪藻土と水酸化ナトリウム溶液を2時間接触させることで珪藻土からシリカ成分を溶解させ、次いで室温まで冷却し、3規定濃度の硫酸をpHが5になるまで攪拌しながら添加し、シリカを珪藻土表面に修飾させ24時間熟成させた。その後、ろ液のpHが7になるまで水洗し110℃で乾燥してシリカ修飾多孔質材料を得た。得られた多孔質材料の溶解量並びに特性を表1に、ガス吸着による細孔分布を図1に、さらに焼成温度による表面積の変化を図2に示す。

【実施例2】

【0025】

反応容器に珪藻土10gと1規定水酸化ナトリウム溶液200mlを入れ、60℃に加温して珪藻土と水酸化ナトリウム溶液を4時間接触させることで珪藻土からシリカ成分を溶解させ、その後、実施例1と同様の操作によってシリカ修飾多孔質材料を得た。得られたシリカ修飾多孔質材料の溶解量並びに特性を表1に、ガス吸着による細孔分布を図1に、さらに焼成温度による表面積の変化を図2に示す。

【比較例3】

【0026】

(5) JP 2006-21982 A 2006.1.26

反応容器に珪藻土10gと1規定水酸化ナトリウム溶液50mlを入れ、60℃に加温して珪藻土と水酸化ナトリウム溶液を4時間接触させることで珪藻土からシリカ成分を溶解させ、次いで室温まで冷却し、3規定濃度の硫酸を添加したところ溶液がゲル化したので操作を中断した。よって比較例として原料珪藻土の特性値を表1に実施例とともに示す。また、ガス吸着による細孔分布を図1に、さらに焼成温度による表面積の変化を図2に示す。

【0027】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	比較例
珪藻土からの溶解量 (%)	10	31	—
シリカ修飾多孔質材料の収率 (%)	97	97	—
110℃乾燥後の比表面積 (m ² /g)	107	228	27

【産業上の利用可能性】

【0028】

本発明のシリカ修飾多孔質材料の製造法によれば、珪藻土からアルカリ溶液と接触させシリカを溶解させた後、鉬酸で珪藻土表面にシリカを修飾させるために、得られるシリカ修飾多孔質材料は珪藻土の細孔径とシリカ修飾による微細な細孔を有し、種々の表面積を有するシリカ修飾多孔質材料を容易に製造することができ、ビールの安定化処理剤やろ過助剤、触媒や酵素などの各種機能性材料担体、吸着剤などの各種目的に応じて優れた特性を発揮する多孔質材料の形成が可能となり広範な応用分野に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】 珪藻土原料とシリカ修飾多孔質材料の焼成温度と比表面積の相関図

【図2】 シリカ修飾多孔質材料と珪藻土原料のガス吸着法による細孔径分布図

10

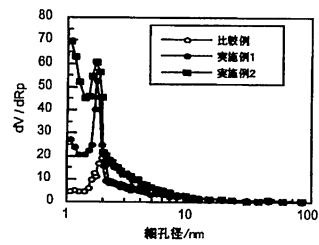
20

30

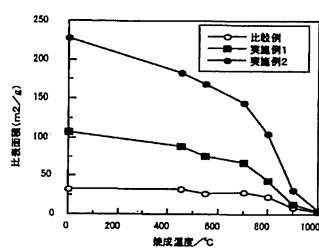
(6)

JP 2006-21982 A 2006. 1. 26

【図 1】



【図 2】



JP 2007-8793 A 2007.1.18

(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2007-8793
(P2007-8793A)

(43) 公開日 平成19年1月18日(2007.1.18)

(51) Int. Cl.

F 1

テーマコード (参考)

CO4B 35/56 (2006.01)

CO4B 35/56 1 O 1 B

4 G 0 0 1

CO4B 35/573 (2006.01)

CO4B 35/56 1 O 1 U

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 5 頁)	
(21) 出願番号 特願2005-221892 (P2005-221892)	(71) 出願人 591240722 岡山セラミックス技術振興財団 岡山県備前市西片上1406番地の18
(22) 出願日 平成17年7月1日(2005.7.1)	(72) 発明者 藤田 基成 岡山県備前市西片上1406番地の18岡 山セラミックス技術振興財団内
	(72) 発明者 山口 明良 岡山県備前市西片上1406番地の18岡 山セラミックス技術振興財団内
	Fターム(参考) 4G001 BA60 BA62 BA63 BB21 BB22 BC44 BC46 BC47 BC51 BC54 BC57 BC71 BD22

(54) 【発明の名称】 Al-Si-C系化合物を主構成物とする炭素含有導電性セラミックス

(57) 【要約】

【課題】耐酸化性にすぐれ、大気中の高温で使用可能な発熱体などの導電性セラミックス。

【解決手段】アルミニウム、珪素及び炭素粉末などからなる混合粉末を成形し、還元雰囲気中で焼成することによって、炭素や炭化珪素などの導電性発熱物質がアルミニウム-珪素-炭素系化合物から成る物焼結体中に存在することを特徴とする。この化合物焼結体は、大気中の加熱時に表面に酸化皮膜を形成し、これが焼結体内部に存在する導電性発熱物質の酸化防止することを特長とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム、珪素および炭素からなる混合組成でアルミニウムの割合が20重量%以上66重量%未満、珪素の割合が8重量%以上52重量%未満、炭素の比が26重量%以上63重量%未満とした構成で、焼成後はアルミニウム-珪素-炭素系化合物として Al_8SiC_7 、 Al_4SiC_4 、 $Al_4Si_2C_5$ 、 $Al_4Si_3C_6$ または $Al_4Si_4C_7$ などの一種あるいは多種の化合物となっている導電性セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性セラミックスの提供の方法、詳しくは、高温大気中での耐酸化性を必要とする発熱体などの導電性セラミックスの提供の方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電気炉など通電加熱において、1600℃以下の酸化および還元雰囲気では炭化珪素（SiC）質の導電性セラミックス焼結体を発熱体として使用している。また、酸化雰囲気の場合は二珪化モリブデン（MoSi₂）質の導電性セラミックス焼結体を発熱体として使用して約1900℃の温度を得ることができる。また、還元雰囲気の場合は炭素（C）質の導電性セラミックス焼結体を発熱体として使用して、約2300℃の温度を得ることができる。このように使用温度と雰囲気に合わせて導電性セラミックス焼結体の材質を選ぶことで適切な加熱が可能である。このように導電性セラミックス焼結体の材質は使用雰囲気と温度により組み合わせを選ぶ必要があり、不適切な組み合わせの場合は導電性セラミックス焼結体の損傷をまねく。

20

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

このような導電性セラミックス焼結体の損傷形態は各種類により異なる。炭化珪素質の導電性セラミックス焼結体では、大気中で約1600℃下での使用においては酸化皮膜として生成する酸化珪素（SiO₂）が適切な保護膜として機能する。酸化珪素は融点1723℃であり、不純物を含むとさらに低い温度で熔融し、その結果、炭化珪素と酸化珪素の反応によって、界面で発生するSiO（g）やCO（g）などのガスにより、保護層が破壊される。このため、約1600℃以上の温度での大気中では、炭化珪素質は発熱体として安定に使用することは困難となる。

30

【0004】

また、炭素質の導電性セラミックス焼結体では酸素のない還元雰囲気では損耗は最小限に抑制され使用可能であるが、酸化雰囲気では炭素が酸化されることで激しく損耗する。

【0005】

さらに、二珪化モリブデン質の導電性セラミックス焼結体では酸化雰囲気では保護層ができて、発熱物質の損耗を抑制できるが、還元雰囲気では保護層が形成されずに、発熱材料自身が損耗する。

40

【0006】

本発明は、黒鉛発熱体での酸化雰囲気での使用での損耗および二珪化モリブデン質の導電性セラミックスでの還元雰囲気での損耗の問題や炭化珪素質の導電性セラミックスでの大気中の1600℃以上の高温で使用する際の酸化防止皮膜の破壊する問題点を解消し、雰囲気や温度の制約をできるだけ小さくした緻密で耐久性に優れた導電性セラミックスの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による導電性セラミックスの作製方法は、アルミニウム、珪素および炭素からなる

50

(3)

JP 2007-8793 A 2007.1.18

混合組成でアルミニウムの割合が20重量%以上66重量%未満、珪素の割合が8重量%以上52重量%未満、炭素の比が26重量%以上63重量%未満とした構成で原料粉末を反応焼結させて行う。この焼結によりアルミニウム-珪素-炭素系化合物として Al_8SiC_7 、 Al_4SiC_4 、 $Al_4Si_2C_5$ 、 $Al_4Si_3C_6$ または $Al_4Si_4C_7$ などからなる緻密焼結体を生成するが、これが酸化時に焼結体表面に酸化アルミニウム、酸化珪素および酸化珪素アルミニウムからなる耐酸化性保護層を形成し、内部の炭素または炭化珪素などの導電性発熱物質の酸化を抑制する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

作製に使用する原料としてアルミニウム、珪素、炭素の各粉末を使用する。アルミニウム粉末は大きい粒子でもかまわないが、平均粒径が数 μm 程度のできるだけ小さいものが好ましい。また、珪素粉末は大きい粒子でもかまわないが、平均粒径が数 μm 程度のできるだけ小さいものが好ましい。また、炭素粉末は、黒鉛など結晶化しているものでもかまわないが、例えばカーボンブラックのような非晶質のものが反応性が高く良好である。

【0009】

アルミニウム粉末の割合が20重量%以上66重量%未満、珪素粉末の比が8重量%以上52重量%未満、炭素粉末の比が26重量%以上63重量%未満として混合成形して焼成、反応焼結させることでアルミニウム-珪素-炭素系化合物から化合物中に炭素あるいは炭化珪素導電性セラミックスが存在する状態とし、化合物は高温酸化時に酸化皮膜を形成し、これが焼結体の耐酸化性保護物質となる。この範囲は図1に示される。尚、より好ましくは、アルミニウム粉末の割合が35重量%以上66重量%未満、珪素の比が8重量%以上35重量%未満、炭素の比が26重量%以上50重量%未満とした構成である。アルミニウム-珪素-炭素系化合物から成る焼結体中に存在する炭素または炭化珪素は通電発熱を付与することができる。アルミニウム-珪素-炭素系化合物は Al_4SiC_4 をはじめ $Al_4Si_2C_5$ 、 $Al_4Si_3C_6$ 、 $Al_4Si_4C_7$ 、 Al_8SiC_7 がある。炭素または炭化珪素は、この化合物の粒界にあって、焼結体の周囲に形成される酸化性保護物質により、大気中や還元雰囲気の影響を受けずに安定した加熱が可能となる。

【0010】

アルミニウム-珪素-炭素系化合物からなるセラミックスは、大気中で高温にさらされると、表面は酸化して酸化アルミニウム、酸化珪素および酸化珪素アルミニウムからなる層を形成する。原料のアルミニウム粉末の割合が13重量%以上50重量%未満、珪素の比が3重量%以上38重量%未満であるとき、形成する酸化皮膜の共融点は1850℃であり、この温度までは、1800℃以上の高温でも安定して皮膜を保持する。原料の混合比率が上記範囲を超えて、アルミニウムが過剰となるときは酸化皮膜に亀裂が生じ、酸化反応が進行する。また、原料の混合比率が上記範囲より珪素粉末が過剰になると、1600℃以上では、皮膜の一部が熔融し、組織が順に劣化していく。

【0011】

原料のアルミニウム粉末の割合が20重量%以上66重量%未満、珪素の比が8重量%以上52重量%未満であるとき、炭素の比が26重量%以上63重量%未満となるが、炭素の比がこの範囲より過剰となるときは耐酸化性保護物質が取り囲む範囲が狭くなり、大気雰囲気での加熱では露出した炭素が酸化し、ガスとなって組織外へ放出されるため、組織は劣化する。

【0012】

これら範囲で構成されたアルミニウム粉末、珪素粉末および炭素粉末からなる混合粉末を乾式ボールミルなどで混合し、黒鉛るつぼにこの粉末を装てんし、窒素およびアルゴンなどの非酸化性雰囲気中で1150℃～1700℃の焼成（仮焼）を行ない、さらにボールミルなどで粉碎する。この粉碎物に成形用バインダーを添加し、金型とプレスなどで約50MPa以上で加圧成形する。成形体を窒素およびアルゴンなどの非酸化性雰囲気中で1700℃～1850℃に約3hの保持時間を焼成することで、導電性セラミックスが得られる。尚、焼結にホットプレスや放電プラズマなど焼結方法を用いる場合には、仮焼を行

10

20

30

40

50

わない混合粉末からでも導電性セラミックスが得られる。仮焼をした粉末でホットプレスや放電プラズマによる焼結を行ってもよい。仮焼した粉末を用いてホットプレスで焼結を行う場合、1750℃に1hの保持で、放電プラズマで焼結を行う場合1750℃に約20分の昇温で保持時間20分程度で相対密度98%以上の導電性セラミックスが得られる。

【実施例】
【0013】
以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の一実施態様を示すものであり、本発明がこれに限定されるものではない。

【0014】
実施例1～4では平均粒径15μm、純度99.99%の金属Al粉と平均粒径15μm、純度99.99%のSi粉と平均粒径28nmのカーボンブラック粉を表1の組合わせに全量100gとして乾式混合し、得られた混合粉体を黒鉛るつぼに充填してアルゴン雰囲気1300℃で3hの仮焼成を行った。仮焼成後の粉末を内径Φ50mmの黒鉛型に充填し1750℃20分の加熱と50MPaの加圧の条件のパルス通電加圧焼結を行い、Φ50×厚み6mmのセラミックス焼結体を製造した。

【0015】
この焼結体から、幅10mm×厚み5mm×長さ40mm、幅4mm×厚み3mm×長さ40mmおよび幅4mm×厚み3mm×長さ15mmの棒状体を切り出した。

【0016】
幅10mm×厚み5mm×長さ40mmの棒状体は40kgfの一定荷重で取付できる加圧電極により挟み込んで約10Vの電圧を印加し通電加熱を行い、発熱の状態を確認した。また、幅4mm×厚み3mm×長さ15mmの棒状体は大気雰囲気1750℃で1hの焼成を1回および5回を行い、重量の変化を確認した。それらの結果を表1に示す。

【0017】
【表1】

	Al粉	Si粉	C粉	通電発熱	酸化雰囲気(1750℃1h) 焼成後 重量変化(%)	酸化雰囲気(1750℃1h ×5回)焼成後 重量変化(%)
実施例①	54	14	32	◎	0.05	0.05
実施例②	40	10	50	◎	-0.1	-0.1
実施例③	57	17	26	○	0.05	0.05
実施例④	40	26	34	◎	0.1	0.1
比較例①	70	5	25	○	5	5
比較例②	18	52	30	○	-7	-7
比較例③	25	10	65	◎	-10	-10

【発明の効果】
【0018】
以上のとおり、アルミニウム－珪素－炭素系の化学組成を有する混合粉末成形体を焼成すると、炭素および炭化珪素の導電性物質がアルミニウム－珪素－炭素系化合物の粒界に存在する微構造を有する焼結体が作製される。この焼結体は還元雰囲気下では安定であり、他方、酸化雰囲気下では表面に酸化皮膜が形成されることによって酸化が阻止される。すなわち、いずれの雰囲気下でも内部の導電性物質は安定に保持され、耐久性に優れた特性を有する導電性セラミックス焼結体を得ることが可能となる。

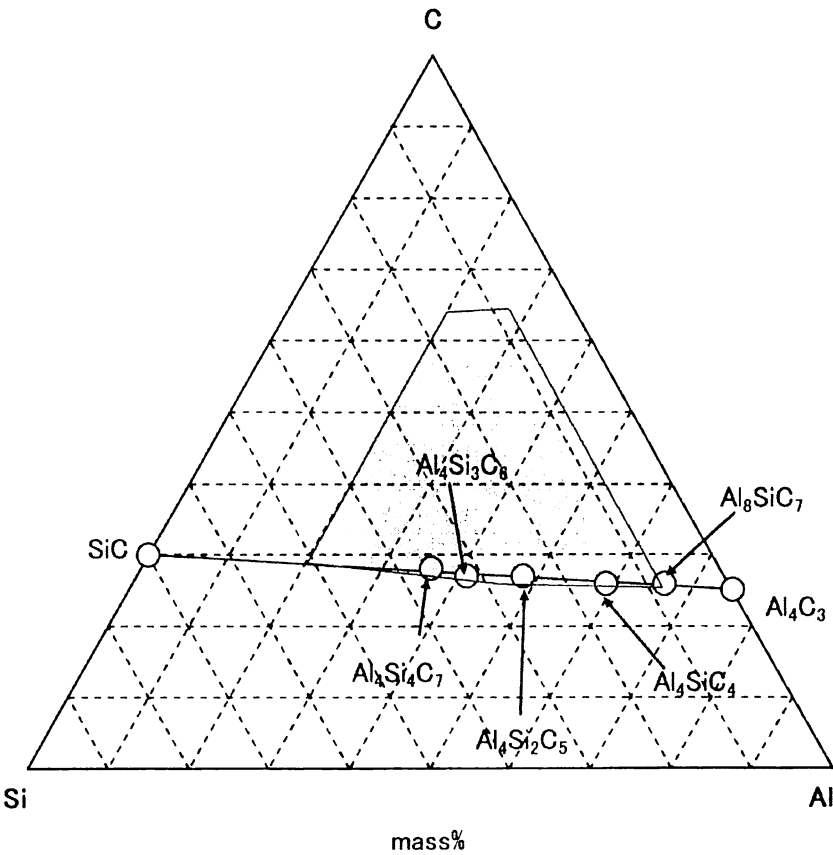
【図面の簡単な説明】
【図1】本発明に係るアルミニウム、珪素および炭素の組成範囲とアルミニウム－珪素－炭素系化合物の組成範囲。

(5)

JP 2007-8793 A 2007. 1. 18

【 図 1 】

図面代用写真(カラー)



(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2007-284330
(P2007-284330A)

(43)公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 0 4 B 35/057 (2006.01)	C O 4 B 35/02	A 4 G O 3 O
F 2 7 D 1/00 (2006.01)	F 2 7 D 1/00	N 4 K O 5 1
C 2 1 C 5/44 (2006.01)	C 2 1 C 5/44	Z 4 K O 7 O

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2006-139514 (P2006-139514)	(71) 出願人	591240722
(22) 出願日	平成18年4月18日 (2006.4.18)		岡山セラミックス技術振興財団
			岡山県備前市西片上1406番地の18
		(71) 出願人	000001971
			品川白煉瓦株式会社
			東京都千代田区九段北四丁目1番7号
		(72) 発明者	林 ▲ウエイ▼
			岡山県備前市西片上1406番地の18
			岡山セラミックス技術振興財団内
		(72) 発明者	山口 明良
			岡山県備前市西片上1406番地の18
			岡山セラミックス技術振興財団内
		(72) 発明者	隠明寺 準治
			岡山県備前市西片上1406番地の18
			岡山セラミックス技術振興財団内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐水和性に優れたカルシア質クリンカー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐水和性に優れたカルシア質クリンカーを提供する。

【解決手段】 酸化ニッケルを含有していることを特徴とし、更に酸化ニッケルの含有量が3～35モル%、より望ましくは5～20モル%であることを特徴とする。例えば、炭酸カルシウム、酸化ニッケルおよびその他の酸化物のパウダーを所定の比率で混合した後、50MPaで成形し、成形体を大気中、1600℃で5時間焼成する。カルシア質クリンカーは、優れた耐水和性を持ち、且つCaOの特性を維持するものである。

【選択図】 なし

(2)

JP 2007-284330 A 2007.11.1

【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化ニッケルを含有していることを特徴とするカルシア質クリンカー。

【請求項2】

酸化ニッケルの含有量が3～35モル%であることを特徴とする請求項1に記載されたカルシア質クリンカー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐火物に用いられる耐水和性に優れたカルシア質クリンカーに関する。

10

【背景技術】

【0002】

カルシア(CaO)は耐火度が高く、また塩基性溶融スラグなどの溶融物に対する耐食性も良いなどの優れた特性を有するため、製鋼用耐火物やセメント製造用耐火物などの耐火物の製造分野に原料として使用することができる。しかし、CaOは、水との反応に起因して水和が起こりやすいため、応用上では取り扱いが困難であるという大きな欠点がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

20

CaOの水和を抑制するため、従来からいくつかの検討がなされている。例えば、MgOを30重量%以上、Fe₂O₃を0.2～5重量%およびTiO₂を0.5～3重量%含有するカルシア系クリンカーが、特開平5-294713に開示されている。

【0004】

また、ZrO₂を1重量%以上、TiO₂を5重量%以上含むカルシア質耐火材料が、特開平8-165170に開示されている。更に、石灰石にSiO₂、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaF₂、MgF₂の単体もしくは2種類以上の混合物、化合物を0.05～5重量%に添加し、1500℃以上で焼成するカルシアクリンカーが、特開平6-1654に開示されている。

【0005】

30

しかしながら、CaO水和抑制のための検討が行われているものの、その問題が未だ解決されておらず、CaOの耐火原料としての工業的利用が制限されている。

【0005】

本発明は、耐水和性に優れたカルシア質耐火原料を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そして、本発明は、上記目的を達成するため、CaOに酸化ニッケル(NiO)を含有させることを特徴とする。

【0007】

また、そのNiO含有量が3～35モル%であることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0008】

酸化ニッケルを含有していることを特徴とし、更に酸化ニッケルの含有量が3～35モル%であることを特徴とする本発明のカルシア質クリンカーは、優れた耐水和性を持ち、且つCaOの特性を維持するものである。

【0009】

通常、CaOは空気中に放置されると、CaO(固体)+H₂O(気、液体)=Ca(OH)₂(固体)の反応式に従って大気中の水と反応して、水酸化カルシウム[Ca(OH)₂]に変わり水和する。

【0010】

50

CaOの水和防止に適した添加物を見出すため、本発明者らは、CaOに種々の物質を添加し焼成することによりクリンカーを作製し、クリンカーの水和率を評価した。その結果、CaOの水和防止に対してNiOの添加効果が大きいことが判明した。

【0011】

また、NiOの添加量が35モル%までは、CaO耐水和性の効果度合いが最も大きいこともわかった。CaO-NiO焼結体の微組織を電子顕微鏡にて調べた結果、CaO結晶粒の中にサイズが0.3ミクロン以下の微細なNiO粒が数多く均一に分散していることがわかった。これらの微細NiO粒は、高温下ではCaO結晶粒に固溶していたNiが冷却過程でCaO結晶粒からNiOとして析出することにより生成したものである。それらは、水のCaO内部への拡散を大いに阻害するため、CaOの耐水和性を顕著に向上させた。

【0012】

以上の研究結果を基に、本発明者らは、本発明のカルシア質クリンカー、すなわち、NiOを含むカルシア質クリンカーを発明した。NiO含有量が3～35モル%であることが良い。より望ましいのは5～20モル%である。NiOが3未満であると、CaO質クリンカーの耐水和性が不十分であり、NiOが35モル%を超えて更に増えると、耐水和性の向上が比較的小さくなり、また耐火原料としてのCaOの特性も悪くなる恐れがある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明のカルシア質クリンカーの製造において、加熱前の出発原料としては、炭酸カルシウム(CaCO₃)やCa(OH)₂のようなCa含有物質および酸化ニッケルや水酸化ニッケルのようなNi含有物質を使うことができる。加熱方法としては、電気抵抗炉にて1000～1800℃の温度で混合物を焼成し、その後固相あるいは半固相のままで冷却させる焼結法を用いることができる。また、アーク炉のような電気炉で一旦高温で混合物を熔融し、その後熔融物を冷却させる電融法を用いることもできる。

【0014】

また、加熱する前に、混合物を予め加圧成形し、成形体にした後焼成することができるし、混合物の粉体をそのまま焼成に用いることもできる。

【0015】

一方、本発明のカルシア質クリンカーはNiO以外に、その他の成分、例えば、鉄、マンガン、チタン、ジルコニウム、シリコン、クロム、アルミニウムやホウ素などの元素を含む化合物を含有することができる。但し、これら成分の含有量は10モル%以下であり、望ましいのは5モル%以下である。その含有量が10モル%を超えると、クリンカーの耐水和性や耐火原料としての高温特性が悪化する場合がある。

【0016】

以下、本発明のいくつかの実施例を説明する。

炭酸カルシウム、酸化ニッケルおよびその他の酸化物のパウダーを出発原料とし、所定の比率で混合した後、50MPaで成形し、成形体を大気中の1600℃で5時間焼成した。また、比較のため、同様な条件でNiOを含有せず、MgOまたはAl₂O₃を含有するカルシア質クリンカーを作製した。得られたクリンカーは、いずれも見掛け気孔率が1%以下で緻密なものである。

【0017】

また、各クリンカーを、温度70℃、湿度90%に設定している恒温恒湿器に48時間放置し、水和評価実験を行った。水和実験前後の各クリンカーの質量変化(ΔM)を測定し、 $f = (\Delta M / M_0) \times 100\%$ の式にしたがって、クリンカーの水和率(f)を求めた。式中のM₀は、水和実験前の各クリンカー中のCaO質量である。さらに、ほかの成分を含有していないCaO単体クリンカーの水和率を1として、(焼結体の水和率÷CaO単体クリンカーの水和率)を各クリンカーの水和指数とした。水和指数が小さいほど、クリンカーが水和し難くなり、本発明のカルシア質クリンカーのほうが比較品より優れた

(4)

JP 2007-284330 A 2007.11.1

耐水和性を有することが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】 NiOを含有するCaO質クリンカーの微組織写真

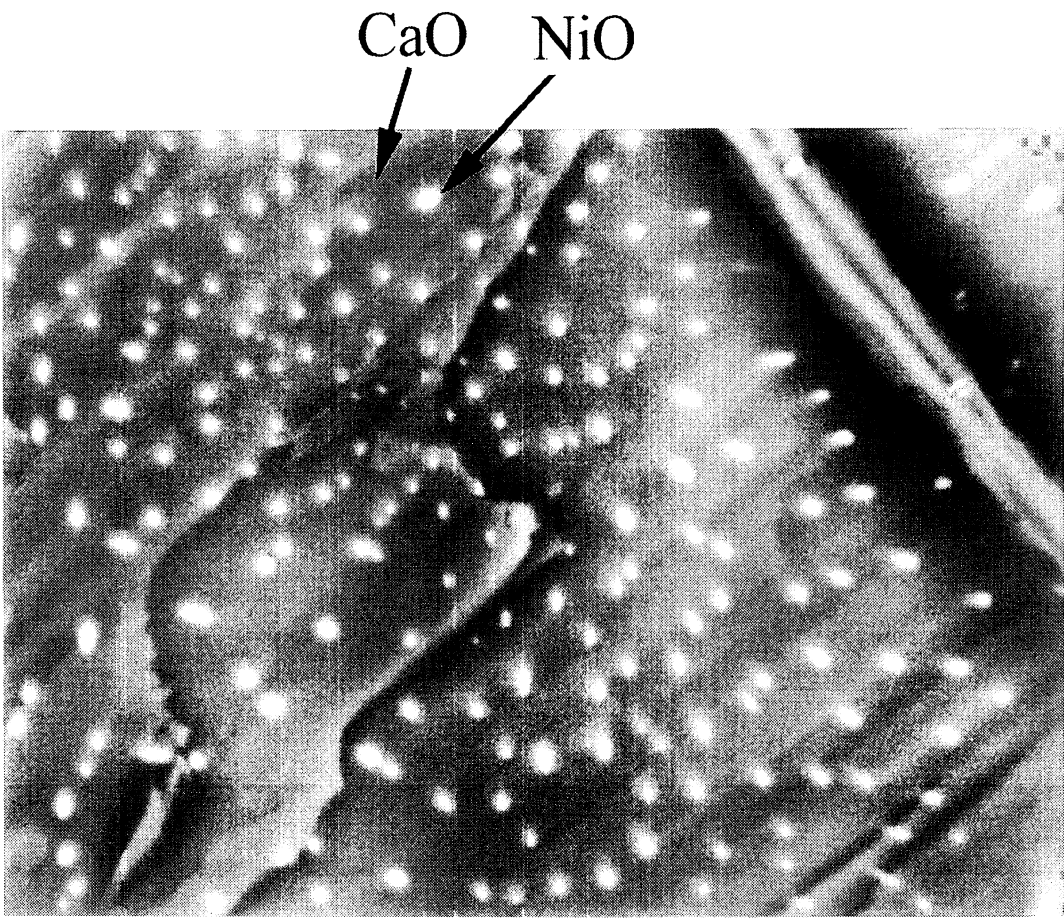
【図2】 各クリンカーの化学成分および水和指数表

【符号の説明】

【0019】

【 図 1 】

図面代用写真(カラー)



【 図 2 】

—		本発明品						比較品		
No.		1	2	3	4	5	6	1	2	3
クリンカー 化学成分 (モル%)	CaO	95	90	85	80	65	85	100	90	90
	NiO	5	10	15	20	35	10	—	—	—
	その他	—	—	—	—	—	Al ₂ O ₃ : 1 Fe ₂ O ₃ : 1 SiO ₂ : 3	—	MgO: 10	Al ₂ O ₃ : 10
水和指数(-)		0.71	0.62	0.55	0.51	0.46	0.61	1	0.80	0.85

(6)

JP 2007-284330 A 2007.11.1

フロントページの続き

(72) 発明者 溝田 恭夫

岡山県備前市西片上1406番地の18 岡山セラミックス技術振興財団内

(72) 発明者 飯田 栄司

岡山県備前市伊部707番地 品川白煉瓦株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4G030 AA08 AA29 BA25

4K051 AA02 BE03

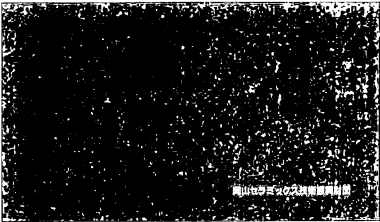
4K070 CC03

発刊学術図書



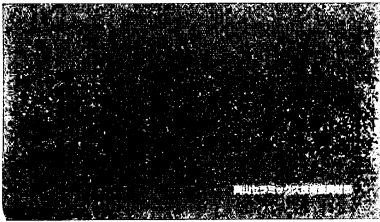
クロム系材料

— 現状と今後 —



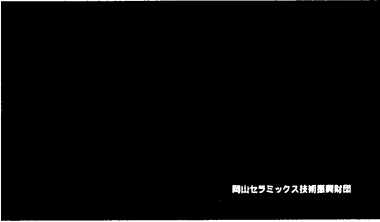
アルミナ系耐火物

— 現状と今後 —



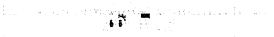
炭素含有耐火物

— 原料から用途・課題まで —



岡山セラミックス技術振興財団

耐火物のおもしろさは、この本から始まる！ ～ 耐火物の基礎 ～



岡山セラミックス技術振興財団

目次

第Ⅲ章 各産業界におけるクロム利用

1	クロム系耐火物の総論	47	3.1	セメントキルンと耐火物	69
1.1	クロム系耐火物の概要	47	3.2	セメントキルンにおけるクロム含有耐火物の使用量	71
1.2	マグネシア・クロム系耐火物	48	3.3	ロータリーキルン用マグ・クロレンが	73
1.2.1	不焼成れんが	48	3.3.1	シリケートボンド マグ・クロレンが (普通焼成品)	74
1.2.2	一般焼成れんが	48	3.3.2	セミダイレクトボンド マグ・クロレンが (準高温焼成品)	74
1.2.3	高温焼成れんが	49	3.3.3	ダイレクトボンド マグ・クロレンが (高温、超高温、超々高温焼成品)	74
1.2.4	超高温焼成れんが	50	3.4	セメントキルンにおけるマグ・クロレンがの長所と短所	75
1.2.5	リボンドれんが	50	3.4.1	コーティング付着性	75
1.2.6	マグ・クロレンがの損傷	52	3.4.2	低熱伝導率	75
1.3	アルミナ・クロム系耐火物	53	3.4.3	耐溶損性	75
1.4	クロミア質耐火物	54	3.4.4	耐脆化性	76
2	鉄鋼産業におけるクロム系耐火物の現状と将来	55	3.5	ロータリーキルンに使用されるれんがの必要特性	76
2.1	クロム系耐火物の使用状況の変遷	55	3.6	セメントキルン用クロムフリー塩基性れんが	77
2.1.1	クロム系耐火物の使用状況の概要	55	3.7	おわりに	79
2.1.2	各窯炉のクロム系耐火物の変遷	56	4	ガラス産業におけるクロム系耐火物の現状と将来展望	81
2.2	クロム系耐火物の損耗機構の特徴 (その長所と短所)	59	4.1	はじめに	81
2.2.1	クロム系耐火物の技術的評価	59	4.2	ガラス溶解窯用耐火物納入量の推移	81
2.2.2	マグ・カーボンれんがとの損耗機構の比較	60	4.3	ガラスの種類及び溶解窯の構造	82
2.3	環境問題への対応	62	4.3.1	ガラスの分類	82
2.3.1	クロムフリーれんが	62	4.3.2	ガラス溶解窯の構造と機構	82
2.3.2	耐火物の廃棄量の削減活動	63	4.4	ソーダライム系ガラス溶解窯	83
2.4	クロム系耐火物の将来展望	64			
2.5	おわりに	66			
3	セメント産業におけるクロム系耐火物の現状と将来展望	69			

第Ⅰ章 資源としてのクロム

1	世界のクロム利用	3	1.3.1	市場分布	8
1.1	クロムの歴史	3	1.3.2	エンドユーザー	9
1.1.1	はじめに	3	2	日本のクロム利用	13
1.1.2	クロム化学薬品の歴史	3	2.1	日本のクロム鉄鉍使用	13
1.1.3	クロム耐火物の歴史	4	2.1.1	鉄鋼添加用	15
1.1.4	冶金分野におけるクロムの歴史	4	2.1.2	化学品用	16
1.2	クロム鉄鉍石	5	2.1.3	耐火物用	17
1.2.1	クロム鉄鉍石の埋蔵量、分布及び組成	6	2.2	日本のクロム製品	19
1.2.2	クロム鉄鉍石の生産量 (採掘量)	6	2.2.1	ステンレス、特殊鋼	19
1.3	クロムの市場	8	2.2.2	金属クロム	19
			2.2.3	化学品用	21
			2.2.4	耐火物用	22

第Ⅱ章 クロムの有用性と有害性

1	クロムの耐火物成分としての有用性と問題点	25	2.2.1	接触皮膚炎	35
1.1	相平衡状態図からみた耐火物成分としての特徴	25	2.2.2	鼻の障害	37
1.1.1	スラグなどへの溶解量の少なさ	25	2.2.3	その他の呼吸器障害	37
1.1.2	他の高温酸化物へのCr ₂ O ₃ 添加効果	28	2.2.4	発がん	38
1.2	クロムの高温における蒸発	32	2.2.5	その他の健康障害	39
2	クロムの人体への影響と労働衛生対策	35	2.2.6	各産業界におけるクロムに関わる健康障害	39
2.1	栄養学的にみたクロム摂取	35	2.3	労働衛生とクロム曝露	41
2.2	クロム化合物による健康障害	35	2.3.1	クロム化合物の許容濃度	41
			2.3.2	クロム及びクロム化合物の発がん性評価	42
			2.3.3	クロム取扱作業に関する労働衛生関連法規	42

4.4.1 ガラス溶解窯の構造	83	6.3 クロメート処理（化成処理）	116	7.4.3 黄鉛等の法規制、安全衛生	135	7.5 おわりに	131
4.4.2 クロム系耐火物の適用について	84	6.3.1 亜鉛めっきのクロメート処理	116	1 6価クロム無害化処理の総論	139	2.3.4 リサイクルマグクロレンが使用の状況	160
4.4.3 将来の展望	88	6.3.2 亜鉛系合金めっきのクロメート処理	119	1.1 相平衡状態図からの検証	139	2.4 おわりに	161
4.5 長繊維（無アルカリホウ珪酸）ガラス窯	91	6.3.3 アルミニウムやマグネシウムへのクロメート処理	119	1.2 6価クロムを析出させない方法	142	3 水洗処理による使用後マグ・クロレンが無害化とリサイクル技術	162
4.5.1 ガラス溶解窯の構造	91	6.4 エッチング処理	121	1.2.1 還元雰囲気処理	142	3.1 はじめに	162
4.5.2 クロム系耐火物の適用について	92	6.5 電解研磨	121	1.2.2 他成分（TiO ₂ 、SiO ₂ など）を共存させる方法	142	3.2 水洗予察実験	162
4.5.3 繊維窯用耐火物の将来展望	95	6.6 陽極酸化処理	121	1.2.3 フェロクロムに還元する方法	143	3.3 水洗処理テストプラントの製作とその概要	163
4.6 おわりに	95	6.7 おわりに	123	1.3 おわりに	144	3.4 テストプラントでの使用後マグ・クロレンが水洗処理	166
5 溶融型廃棄物処理施設におけるクロミア系耐火物の現状と将来展望	96	7 塗料産業におけるクロム系材料の現状と将来展望	125	2 使用後マグ・クロレンがの6価クロム無害化処理とリサイクル技術	145	3.5 水洗処理後れんが層の再生原料としての利用可能性	167
5.1 廃棄物処理施設の現状	96	7.1 塗料産業に利用されているクロム系材料の種類	125	2.1 はじめに	145	3.6 再生原料中の酸化カリウム低減対策	169
5.2 溶融型廃棄物処理施設に使用するクロミア系耐火物	98	7.2 着色顔料	125	2.2 使用後マグ・クロレンがの6価クロム無害化処理	145	3.7 おわりに	172
5.2.1 溶融型廃棄物処理施設の使用環境及び耐火物	98	7.2.1 黄鉛及びモリブデートオレンジ	125	2.2.1 クロム化合物の熱間挙動の把握	145	4 タンニンゲルによる6価クロム処理技術	173
5.2.2 クロミア系耐火物の特性	99	7.2.2 酸化クロム（Cr ₂ O ₃ ）	128	2.2.2 雰囲気調整による6価クロムの無害化	147	4.1 はじめに	173
5.2.3 溶融型廃棄物処理施設に使用しているクロミア系耐火物	100	7.2.3 複合酸化物顔料	129	2.2.3 使用後れんがの6価クロム無害化	148	4.2 天然由来のタンニンを素材とするCr(VI)分離媒体“ゲル”	174
5.2.4 溶融炉別のクロミア系耐火物の応用	102	7.2.4 将来の展望	129	2.2.4 還元焼成温度と6価クロム無害化	149	4.3 タンニンゲルのCr(VI)に対する還元吸着分離機能	175
5.3 溶融炉用耐火物の今後の発展	104	7.3 防錆顔料	130	2.2.5 還元焼成昇温速度と6価クロム無害化	150	4.3.1 タンニンゲルとCr(VI)との反応性	175
5.3.1 耐食性を重視するクロミア化	104	7.3.1 金属の腐食	130	2.3 使用済みマグクロレンがのリサイクル技術	151	4.3.2 タンニンゲルの構造とCr(Ⅲ)の最大吸着容量	178
5.3.2 総合性能を重視する低、中クロミア + 他成分	104	7.3.2 クロム系防錆顔料の種類と性質	131	2.3.1 使用済みマグクロレンがのリサイクル方法	152	4.4 タンニンゲルマイクロ反応分離システムの構築	180
6 めっき産業におけるクロム系材料の現状と将来展望	106	7.3.3 クロム酸系防錆顔料の防錆性	132	2.3.2 リサイクルマグクロレンがの品質	154	4.5 Cr(VI)処理ゲルマイクロ反応分離システムの実廃液への適用	181
6.1 はじめに	106	7.3.4 クロム酸系防錆顔料の現状	132	2.3.3 リサイクルマグクロレンが使用による長所	159	4.6 おわりに	182
6.2 クロムめっき	106	7.3.5 クロム系防錆顔料の代替材料	132				
6.2.1 装飾クロムめっき	107	7.3.6 クロム酸系防錆顔料の将来展望	133				
6.2.2 工業用クロムめっき	110	7.4 法規制、安全衛生について	134				
6.2.3 特殊なクロムめっき	113	7.4.1 適用法規	134				
		7.4.2 安全衛生	134				

目次

第I章 概論

1 概論	3
------	---

第II章 原料とその基本特性

1 酸化物	7
1.1 塩基性原料	7
1.1.1 塩基性原料の基本特性	7
1.1.2 マグネシアクリンカー	9
1.1.3 ドロマイトクリンカー	15
1.1.4 カルシアクリンカー	16
1.2 アルミナ、スピネル原料	19
1.2.1 アルミナ原料	19
1.2.2 スピネル原料	24
1.3 ジルコニア原料	31
1.3.1 ジルコニア系統物の特徴	31
1.3.2 ジルコニアの製造方法	33
1.3.3 ジルコニアの用途	36
1.3.4 ジルコニア原料の特徴	37
2 炭素	41
2.1 人造黒鉛	41
2.2 カーボンブラック	41
2.3 活性炭	43
2.4 ガラス状炭素材	43
2.5 炭素繊維	44
2.6 天然黒鉛（鱗片状黒鉛）	46
3 炭化珪素	48
3.1 はじめに	48
3.2 用途	49
3.3 化学反応性	49
3.3.1 耐スラグ性	50
3.3.2 溶銑による侵食性	52
3.3.3 気相酸化反応と酸化防止剤の検討	52
3.3.4 酸化鉄系スラグによる侵食	53
3.3.5 炭化珪素の酸化反応の利用	55
3.4 耐スポーリング性、容積安定性	56
3.5 熱伝導度、難付着性	59
3.6 流動特性	59
3.7 まとめ	60
4 酸化防止剤	62
4.1 まえがき	62
4.2 炭素の酸化および耐火物の空隙における気相種	62
4.3 MgO-C系耐火物に添加されたAlの挙動と効果	63
4.4 酸化防止剤としての炭化物の挙動と効果（SiCを例として）	68

論

4.5 多種類金属元素含有酸化防止剤（合金、複合炭化物）の特徴	71
4.5.1 Al-Si合金の挙動	72
4.5.2 Al ₂ SiC ₃ の挙動	73
4.6 窒素元素含有酸化防止剤の特徴	75
4.7 あとがき	75
5 結合剤	76
5.1 フェノール樹脂	76
5.1.1 はじめに	76
5.1.2 概要	76

第III章 定形耐火物

1 製造	91
1.1 製造工程	91
1.2 工程各論	92
1.2.1 秤量	92
1.2.2 混練	92
1.2.3 成形	93
1.2.4 乾燥（熱処理）	95
1.2.5 焼成	95
1.2.6 その他	95
1.3 今後の課題	96
1.3.1 作業環境の改善	96
1.3.2 環境問題、省エネルギー問題	96
1.3.3 原料問題	97
1.3.4 設備問題	97
2 特性	98
2.1 MgO-C系耐火物の特性	98
2.1.1 はじめに	98
2.1.2 マグネシアクリンカー	99
2.1.3 炭素	102
2.1.4 添加物	111
2.1.5 おわりに	113
2.2 Al ₂ O ₃ -C系耐火物の特性	115
2.2.1 はじめに	115
2.2.2 Al ₂ O ₃ -SiC-C系耐火物	115
2.2.3 Al ₂ O ₃ -MgO-C系耐火物	121
2.2.4 製造用Al ₂ O ₃ -C系耐火物	124
2.2.5 おわりに	128
2.3 ZrO ₂ -C系耐火物の特性	130

目次

第I章 概 論			
1. まえがき	3	2.5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系状態図	6
2. 相平衡状態図からみた Al_2O_3 と 他成分との関係	3	2.6 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 系	7
2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系	3	2.7 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 系	8
2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ - ZrO_2 系	4	2.8 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系	9
2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系	5	3. 熱化学らみた Al_2O_3 の特徴	9
2.4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系	6	4. あとがき	10
第II章 原 料			
1. アルミナ原料	13	2. 高アルミナ質原料	22
1.1 アルミナの特性と消費量推移	13	2.1 高アルミナ質原料の概念と 消費量推移	22
1.2 仮焼アルミナ	14	2.2 ボーキサイト・ばん土頁岩	22
1.2.1 製造方法	14	2.3 ムライト	24
1.2.2 分類	15	2.3.1 特性	24
1.2.3 物性	16	2.3.2 分類	25
1.3 焼結アルミナ	19	2.3.3 製造方法	26
1.3.1 製造方法	19	2.3.4 特徴	26
1.3.2 特徴	19	2.4 シリマナイト族	27
1.4 電融アルミナ	20	3. シャモット原料	29
1.4.1 製造方法	20		
1.4.2 特徴	21		
第III章 高アルミナ系耐火物			
1. はじめに	33	2.6 タンディッシュ	39
2. 特性と用途	33	2.7 ボーラスブラグ	40
2.1 高炉	34	2.8 セメント用耐火物	41
2.2 混鉄車	36	2.9 焼却炉	42
2.3 取鍋	37	2.10 マイクロ波焼成炉	43
2.4 スライディングノズル、上下ノズル	38	3. むすび	43
2.5 浸漬ノズル	39		
第IV章 アルミナ-マгнеシア系耐火物 (スピネル耐火物)			
1.4 セメントロータリーキルン用マグネシア ・スピネル質れんがの今後の展望	76		
1.4.1 焼成帯用	76		
1.4.2 脱着帯用	77		
2. 流し込み材用	79		
2.1 はじめに	79		
2.2 アルミナ・マグネシア (およびアルミナ・ スピネル) 質流し込み材の開発の歴史	79		
2.3 組成と原料構成	81		
2.4 加熱による鉱物相と体積変化、 組織変化	83		
2.5 スラッグ浸透	85		
2.6 耐食性	89		
2.7 熱間での塑性変形	91		
2.8 亀裂と剥離の原因と抑制方法	93		
2.9 その他の特性	95		
2.10 展望	96		

第VI章 アルミナークロミア系耐火物

1. はじめに	103
2. 廃棄物溶融炉の種類と耐火物の使用条件	103
3. Al_2O_3 - Cr_2O_3 系材質の特徴	107
4. Al_2O_3 - Cr_2O_3 系材質の課題	111

第VII章 電鍍耐火物

1. はじめに	117
2. 電鍍耐火物とは	117
3. 製造工程の概要	118
4. 電鍍耐火物の種類と特性、用途	121
4.1 化学成分と特性	121
4.1.1 アルミナ質	122
(1) α アルミナ質	122
(2) α β アルミナ質	122
(3) β アルミナ質	122
4.1.2 アルミナ-シリカ質	123
4.1.3 アルミナ-ジルコニア-シリカ (AZS) 質	123
4.2 硝子窯での使用後の形態	125
5. 今後の課題	127

第VIII章 アルミナ-カーボン系、アルミナ-炭化珪素-カーボン系、アルミナ-炭化珪素系耐火物

1. はじめに	131
2. Al_2O_3 -SiC系耐火物	132
2.1 概要	132
2.2 溶銃搬送炉用 Al_2O_3 -SiC-Cれんが	133
2.3 高炉爐用流し込み材	136
3. Al_2O_3 -MgO-C系耐火物	138
4. Al_2O_3 -C系、 Al_2O_3 -ZrO ₂ -C系耐火物	141
4.1 概要	141
4.2 SVプレート	141
4.3 浸漬ズル	143
5. Al_2O_3 -SiC系耐火物	146
6. おわりに	147

第IX章 アルミナ-カルシウム系耐火物 (耐火物用アルミナセメント)

1. はじめに	151
2. 製造方法	152
3. 用途	153
4. 化学組成および鉱物組成	154
5. 水和反応と相転化	156
6. 水和物の脱水および加熱変化	160
7. 添加剤と作用機構	162
7.1 促進剤と遅延剤	162
7.2 分散剤	163
7.3 その他の添加剤	166
8. 経時変化	167
9. 今後の期待	168

第X章 アルミナを含む断熱材

1. はじめに	173
2. セラミックファイバー	173
2.1 リフラクトリーセラミックファイバー	174
2.1.1 溶融繊維化ファイバーの原料と製造方法	174
2.1.2 セラミックファイバーの種類	175

2.1.3 セラミックファイバーの特性	176
(1) 基礎特性	176
(2) 熱伝導率	177
(3) 耐火性	178
(4) 化学特性	178
(5) その他の特性	178
2.1.4 生体溶解性繊維 (Bio Soluble Fiber ; BSF)	178
2.2 前駆体繊維化ファイバー	179
2.3 セラミックファイバー(CF)の製品と用途	180
2.3.1 バルク (ファイバー)	180
2.3.2 ブランケット	181
2.3.3 ブロック	182
2.3.4 フェルト	182
2.3.5 ボード	182
2.3.6 成形品	182
2.3.7 ウェットフェルト	183
2.3.8 ベーパー	183
2.3.9 ロープ、テキスタイル	183
2.3.10 不定形材	183
2.3.11 エンジニアード・ファイバー	183
2.4 RCFの安全性	184
3. 耐火断熱れんが	185
3.1 原料と製造方法	185
3.2 製品と品質	186
3.2.1 珪藻土質耐火断熱れんが	186
3.2.2 粘土質耐火断熱れんが	186
3.2.3 高アルミナ質耐火断熱れんが	187
3.2.4 アルミナ質耐火断熱れんが	187
3.2.5 珪石質耐火断熱れんが	187
3.3 耐火断熱れんがの特性	188
3.3.1 熱伝導率	188
3.3.2 強度	189
3.3.3 残存線変化率	189
3.3.4 熱間線膨張率	190
3.3.5 スポーリング抵抗性	190
3.3.6 ガスによる侵食	191
3.4 耐火断熱れんがの用途と使用方法	191

第XI章 その他のアルミナ系耐火物

1. Al_2O_3 -TiO ₂ 系耐火物	195
2. MgO-SiO ₂ - Al_2O_3 系耐火物	197
1.1 タタン酸アルミニウムの性質	195
1.2 タタン酸アルミニウム系耐火物	195
1.3 タタン酸アルミニウムのその他の用途	197
2.1 コーディエライトの性質	197
2.2 コーディエライト系耐火物	197
2.3 コーディエライトのその他の用途	198

第XII章 Al-Si-C-N系、Al-B-C系、Al-O-C系化合物の耐火物への応用

1. はじめに	201
2. Al-Si-C系化合物	201
2.1 AlSiC _q の合成と緻密化焼結	203
2.2 焼結体の特性	204
2.2.1 酸化特性	204
2.2.2 炉材としての可能性と特徴	206
2.3 粉末の特性-特に炭素含有耐火物の酸化防止剤としての特性	206
3. Al-B-C系化合物	208
3.1 Al-B-C系化合物の合成	208
3.2 Al ₄ B ₃ C ₄ の炭素含有耐火物の酸化防止剤としての特徴	209
4. Al-O-C系化合物	211
5. あとがき	213

耐火物のおもしろさは、この本から始まる！～耐火物の基礎～

第1章 耐火物に用いられる各種原料の種類と用途

1. 耐火原料とは	1	2. 5 炭素系原料－黒鉛	7
2. 耐火物原料の地球科学	3	3. 天然原料の産地	8
2. 1 日本の地質年代と粘土鉱物	3	4. 天然原料の生産工程	8
2. 2 高アルミナ系原料	4	5. 人工原料の製造工程	10
2. 3 マグネシア・カルシア系原料	6	6. 耐火物原料消費実績	13
2. 4 クロム・スピネル系原料	7		

第2章 耐火物の種類と特性

1. 耐火物とは	16	5. 耐火性化合物の特性	25
2. 耐火物の歴史	16	6. 耐火物の規格	29
3. 耐火物の分類	19	7. 耐火れんがの寸法・形状	30
4. 耐火物の種類	23		

第3章 耐火れんがの基礎と応用

1. 相平衡状態図	33	3. 6 ジルコンおよびジルコニアれんが	43
1. 1 二成分間に化合物が存在しない場合	33	3. 7 スピネルれんが	46
1. 2 全率（連続）固溶体を形成する場合	34	3. 8 アルミナ－クロミア－ジルコニア質れんが	47
1. 3 三成分系状態図	34		
2. 酸化物の安定性	35	3. 9 マグネシアれんが	48
3. 各種耐火れんがの特性	37	3. 10 ドロマイトれんが	48
3. 1 珪石れんが	35	3. 11 マグネシア・クロムれんが	50
3. 2 粘土れんが	39	3. 12 マグネシア・カーボンれんが	52
3. 3 ろう石れんが	41	3. 13 炭素含有アルミナ・SiC・ジルコニアれんが	52
3. 4 高アルミナれんが	42		
3. 5 電焼れんが	43	3. 14 炭化珪素れんが	53

3. 1 5 カーボンれんが	54	3. 1 7 断熱れんが	56
3. 1 6 特殊れんが（窒化硼素、窒化珪素、Cordierite）	55	3. 1 8 構造用ファイナセラムックス	58

第4章 不定形耐火物の基礎と応用

1. 不定形耐火物の基礎	60	物理的性質	79
1. 1 粒度調整と空隙	62	3. 2 キャスタブル耐火物の熱的スポーリン	
1. 2 結合剤一般	64	グと爆裂	80
1. 3 アルミナセメント	66	3. 3 高炉樋の流し込み化	82
1. 4 ノンアルミナセメント結合剤	69	3. 4 取鋼の不定形化	83
2. 不定形耐火物製品	71	3. 5 高炉出銑孔充填材	83
2. 1 キャスタブル耐火物	71	3. 6 炭素含有塩基性不定形耐火物	83
2. 2 プラスチック耐火物	76	3. 7 溶射材料	83
3. 不定形耐火物の施工	77	3. 8 不定形耐火物の施工分類	85
3. 1 キャスタブルの施工水分と			

第5章 耐火物製造プロセス技術

1. 耐火物製造プロセス	86	2. 1 耐火れんが製造用バインダー	94
1. 1 粉碎	86	2. 2 耐火物の製造エネルギー	97
1. 2 混合、混練	88	2. 3 環境対策	99
1. 3 成形	90	2. 4 微粉碎工程の意義	101
1. 4 乾燥設備	92	2. 5 品質管理	104
1. 5 焼成設備	92	2. 6 製造原価	104
2. 耐火物製造プロセス各論	94		

第6章 鉄鋼製造プロセスと耐火物

1. 鉄鋼生産量ならびに耐火物使用量の推移	106	5. 熱風炉	115
2. 鉄鋼用炉材の使用条件と炉材原単位	107	6. 混鉄車 (Torpedo Car)	117
3. コークス炉	109	7. 転炉	118
4. 高炉	111	8. 電気炉	121
4. 1 高炉の Zoned Lining	111	9. 製鋼用取鋼	122
4. 2 損耗機構	112	10. 二次精錬	123
4. 3 高炉鋸床炉材	113	11. 連続鑄造	125
		12. 加熱炉	128

第7章 セメント製造プロセスと耐火物

1. セメントの歴史	130	5. ロータリキルン内張り耐火れんがの損耗	140
2. セメント焼成設備	133	5. 1 熱的・機械的損耗	141
2. 1 サスペンションプレヒーター SP (Suspension Preheater)	134	5. 2 化学的変質・損耗	142
2. 2 ニューサスペンションプレヒーター-NSP (New Suspension Preheater)	134	6. ロータリキルンのクロムフリーレンが	144
2. 3 ロータリキルン (Rotary Kiln)	134	7. アルミナセメント	146
3. セメント原料と燃料	137	7. 1 種類と品質	146
4. ロータリキルンの内張り耐火物	138	7. 2 製造方法	147
		7. 3 性質	147

第8章 ガラス製造プロセスと耐火物

1. ガラスの生産推移	148	3. 1 原料調合	152
2. ガラスの組成および性質	149	3. 2 溶融	152
2. 1 ガラスとは	149	4. ガラス製造用耐火物	157
2. 2 ガラスの組成	150	4. 1 ガラスタンク窯各部の名称	157
3. ガラスの製造	152	4. 2 ガラス用耐火れんが	158

第9章 ごみ焼却炉用耐火物

1. ごみ焼却炉用耐火物の概要	164	4. 1 直接燃焼方式炉およびダイオキシン条例	171
2. 人口増加とエネルギー消費	164	4. 2 ストーカー式焼却炉	173
3. 廃棄物の発生・処理・利用	168	4. 3 溶融型焼却炉	174
3. 1 廃棄物発生量	168	5. 焼却炉用耐火物	175
3. 2 一般ごみ廃棄物	169	5. 1 ストーカー式焼却炉用耐火物	175
3. 3 産業廃棄物	169	5. 2 溶融炉型焼却炉用耐火物	176
4. 焼却炉	171		

第10章 その他の耐火物の用途

1. 日本における耐火物の用途	180	4. 誘導炉	187
2. 非鉄金属工業用耐火物	180	5. 合金鉄製造炉	188
2. 1 銅 (Cu) 精錬炉	181	6. 窯業用焼成炉	188
2. 2 アルミニウム (Al) 精錬炉	183	6. 1 石灰焼成炉	188
2. 3 亜鉛 (Zn) 精錬炉	185	6. 2 陶磁器焼成炉	189
3. キュポラ (Cupola)	186	6. 3 実験炉	190

研究・技術成果報告集（05～07年）

発行日 平成20年 1月31日
発行者 岡山セラミックス技術振興財団 理事長 島津義昭
〒705-0021 備前市西片上 1406 番地の 18
TEL 0869-64-0505 FAX 0869-63-0227
編集者 岡山セラミックス技術振興財団
専務理事 古中康雄、研究所所長 山口明良
印刷所 株式会社大西商店 印刷部
〒705-0021 備前市西片上 62 番地
TEL 0869-64-2111 FAX 0869-63-1110