

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6326266号
(P6326266)

(45) 発行日 平成30年5月16日(2018.5.16)

(24) 登録日 平成30年4月20日(2018.4.20)

(51) Int.Cl.		F I	
B 2 2 D	11/10	(2006.01)	B 2 2 D 11/10 3 1 0 J
C 0 4 B	35/66	(2006.01)	C 0 4 B 35/66
C 0 4 B	41/87	(2006.01)	C 0 4 B 41/87 R
B 2 2 D	41/02	(2006.01)	B 2 2 D 41/02 D

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2014-75545 (P2014-75545)	(73) 特許権者	000170716 黒崎播磨株式会社
(22) 出願日	平成26年4月1日(2014.4.1)		福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
(65) 公開番号	特開2015-196177 (P2015-196177A)	(74) 代理人	110001601 特許業務法人英和特許事務所
(43) 公開日	平成27年11月9日(2015.11.9)	(72) 発明者	笹谷 佳寛 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
審査請求日	平成29年1月27日(2017.1.27)	(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
		(72) 発明者	本田 和寛 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドライコーティング材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マグネシア質原料を80質量%以上98質量%以下、フェノールレジン₂を2質量%以上8質量%以下含むドライコーティング材であって、

当該ドライコーティング材の粒度構成は、粒径1mm以上3mm未満の粒子が20質量%以上40質量%以下、粒径0.075mm以上1mm未満の粒子が20質量%以上40質量%以下、粒径0.075mm未満の粒子が20質量%以上40質量%以下であり、

当該ドライコーティング材中の粒径1mm以上3mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が1.5 (g/mL)以上であり、粒径0.075mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が0.8 (g/mL)以上であるドライコーティング材。

【請求項2】

粒径1mm以上3mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が1.7 (g/mL)以上であり、粒径0.075mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が0.9 (g/mL)以上である請求項1に記載のドライコーティング材。

【請求項3】

粒径1mm以上3mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が1.9 (g/mL)以上であり、粒径0.075mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が1.0 (g/mL)以上である請求項1に記載のドライコーティング材。

【請求項4】

全体のゆるみ見掛け比重が1.6 (g/mL)以上である請求項1から3のいずれかに

記載のドライコーティング材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タンディッシュ用のコーティング材として好適に使用されるドライコーティング材に関する。

【背景技術】

【0002】

タンディッシュは、鋼の連続鋳造において、溶鋼の分配、溶鋼温度の均一化、脱酸生成物の浮上等を行う役割をもつ。タンディッシュの内張りには通常、溶鋼汚染防止と内張り耐火物保護のために、マグネシア、ドロマイト等の塩基性耐火原料を主材とした薄肉の耐火性コーティング材が被覆される。その施工は水を添加し、吹き付け又はコテ塗りによって行われるのが一般的である。

10

【0003】

このコーティング材は施工後、使用前に加熱乾燥される。しかし、コーティング材に添加された水は乾燥によっても完全には抜けきれず、水が原因した水素ピックアップによる鋼製品の品質低下を招いている。

【0004】

また、コーティング材は、損耗等によって残厚が少なくなると解体して新規に施工されるが、内張り耐火物への焼き付きによって解体に相当な手間と時間を要し、タンディッシュの稼働率を低下させている。

20

【0005】

そこで、近年、乾式によるコーティング材の施工法が提案されている（例えば、特許文献1）。この乾式法は、内張り耐火物を配したタンディッシュ内に中子を設け、内張り耐火物と中子との間に耐火性原料及び結合剤（フェノールレジン）よりなる水添加をしない乾粉状のコーティング材を投入し、充填後、中子の内側からガスバーナー等で加熱してコーティング材を仮硬化させ、中子の脱型後、最終硬化させるものである。この乾式法は、吹き付けあるいはコテ塗りとは違ってコーティング材に水を添加しないことにより、水素ピックアップや焼き付きの問題が解消される。

【0006】

30

上記乾式法で用いる乾粉状のコーティング材（以下「ドライコーティング材」という。）は、仮硬化後の強度が不足すると、中子の脱型時において、中子にドライコーティング材が付着してしまう。このため、ドライコーティング材の具備特性としては、仮硬化後の強度を向上させることが必要である。

【0007】

ドライコーティング材の強度を向上させる技術としては、フェノールレジンを増量することが考えられる。しかし、フェノールレジンを増量すると、異臭が発生する問題やコストを要する問題がある。そこで、フェノールレジンを増量することなく、ドライコーティング材の強度向上を実現する要請があった。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】2006-7317号公報

【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、中子の脱型前、すなわち仮硬化後のドライコーティング材の強度を向上させ、脱型時の中子への付着を抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

本発明の一観点によれば、マグネシア質原料を80質量%以上98質量%以下、フェノールレジンを含むドライコーティング材であって、当該ドライコーティング材の粒度構成は、粒径1mm以上3mm未満の粒子が20質量%以上40質量%以下、粒径0.075mm以上1mm未満の粒子が20質量%以上40質量%以下、粒径0.075mm未満の粒子が20質量%以上40質量%以下であり、当該ドライコーティング材中の粒径1mm以上3mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が1.5 (g/mL)以上であり、粒径0.075mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が0.8 (g/mL)以上であるドライコーティング材が提供される。

なお、本発明でいう「ゆるみ見掛け比重」とは、後述(段落0024)の方法で測定したものであり単位は(g/mL)であるが、以下の説明では単位は省略する。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明のドライコーティング材において、骨材に相当する粒径1mm以上3mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が1.5以上である。このため、ゆるみ見掛け比重が1.5未満の場合と比較して、骨材間は密な組織となり、骨材間の隙間は小さくなるので、仮硬化後のドライコーティング材の強度が向上する。

【0012】

また、骨材に相当する粒径1mm以上3mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が1.5以上であるので、マグネシア質原料の骨材は図1(a)に概念的に示すように気孔が少なく緻密質である。一方、骨材に相当する粒径1mm以上3mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が1.5未満であると、マグネシア質原料の骨材は図1(b)に概念的に示すように気孔が多くポーラス質である。このようにマグネシア質原料の骨材がポーラス質であるとその骨材の気孔にフェノールレジンが入り込み、強度発現に寄与するフェノールレジン量が減ることでドライコーティング材の強度が低下する(図1(b))。これに対して、本発明によれば、マグネシア質原料の骨材が緻密質であるため、その骨材の気孔に入り込むフェノールレジンが少なくなり、強度発現に寄与するフェノールレジン量の減少が抑制されるので、ドライコーティング材の強度が向上する(図1(a))。

20

【0013】

一方、ドライコーティング材は凹凸状の隙間に充填されるため、流動性がないと凹凸状の隙間に入り込めずに空隙ができる。この点、本発明によれば、粒径0.075mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が0.8以上であることから、流動性を確保でき、凹凸状の隙間に入り込むことが可能となる。このため、ドライコーティング材の充填性が向上し、結果としてドライコーティング材の強度が向上する。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】ドライコーティング材の強度発現のメカニズムを概念的に示し、(a)は本発明の場合、(b)は従来の場合である。

【図2】ゆるみ見掛け比重の測定に用いる測定用容器である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明のドライコーティング材は、原料粒子としてマグネシア質原料とフェノールレジンを含む。

40

【0016】

ここで、「マグネシア質原料」とは、MgOを主成分の一つとする耐火性原料のことをいい、マグネシア、ドロマイト、オリピン等が挙げられる。また、「フェノールレジン」としては、ノボラック型のフェノールレジン又はレゾール型のフェノールレジンが挙げられる。

【0017】

本発明のドライコーティング材は、マグネシア質原料を80質量%以上98質量%以下含む。マグネシア質原料が80質量%未満では、耐用が劣り、コーティング材としての目

50

的を果たせない。98質量%を超えると、硬化不良で脱型ができない。

【0018】

また、本発明のドライコーティング材は、フェノールレジンに2質量%以上8質量%以下を含む。フェノールレジンが2質量%未満では、硬化不良で脱型ができない。8質量%を超えると、異臭が発生し、高コストになる。さらに、8質量%を超えると、ドライコーティング材の強度は確保できるが、過剰なフェノールレジンが中子表面に融着してしまう問題がある。

【0019】

また、本発明のドライコーティング材は、その他の結合剤として、珪酸塩、磷酸塩、硫酸マグネシウム、ブドウ糖等から選択される1種以上を適宜含む。さらに、本発明のドライコーティング材は、マグネシア質原料及びフェノールレジンのほか、粘土、シリカ超微粉等から選択される1種以上の耐火性原料を適宜含む。

【0020】

ドライコーティング材は乾粉状であることが前提であるから、その全体が粒子(固体)によって構成される、そして本発明のドライコーティング材は上述したとおり、ドライコーティング材中の粒径1mm以上3mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が1.5以上であり、粒径0.075mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が0.8以上であることを特徴とする。粒径1mm以上3mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が1.5未満、あるいは粒径0.075mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重が0.8未満では、上述した効果が得られない。

【0021】

粒径1mm以上3mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重は、1.7以上であることが好ましく、1.9以上であることがより好ましい。また、粒径0.075mm未満の粒子のゆるみ見掛け比重は、0.9以上であることが好ましく、1.0以上であることがより好ましい。

【0022】

更に、本発明のドライコーティング材は、その全体のゆるみ見掛け比重が1.6以上であることが好ましい。そうすれば、ドライコーティング材全体の充填性が向上し、結果としてドライコーティング材の強度が向上する。

【0023】

本発明のドライコーティング材の粒度構成としては、強度向上や流動性向上の点から粒径1mm以上3mm未満の粒子が20質量%以上40質量%以下、粒径0.075mm以上1mm未満の粒子が20質量%以上40質量%以下、粒径0.075mm未満の粒子が20質量%以上40質量%以下であることが好ましい。

【0024】

なお、本発明でいう「ゆるみ見掛け比重」とは、次の方法で測定したものをいう。ゆるみ見掛け比重の測定には、図2に示すように、内径50.5(mm)、高さ50(mm)を有するステンレス製の円筒形の100mLの測定用容器を用いる。測定にあたっては、試料(粒度調整したドライコーティング材又はドライコーティング材全体を指す)を測定用容器に溢れるまで流入させる。試料を測定用容器に溢れるまで流入させたら、測定用容器の上面からすり落とす。あらかじめ測定しておいた空の測定用容器の質量を差し引くことによって試料の質量(m)を0.1%まで測定する。式 $m/100$ によってかさ密度(g/mL)を計算し、3つの異なった試料を用いて3回の測定から算出されたかさ密度の平均値を「ゆるみ見掛け比重」とする。

【0025】

なお、上記の粒度調整したドライコーティング材は、篩いによって粒度調整した材料である。具体的には、1mmの篩いを通し、篩い上に残存した粒子をドライコーティング材中の粒径1mm以上3mm未満の粒子とした。また、0.075mmの篩いを通し、篩い下に落下した粒子をドライコーティング材中の粒径0.075mm未満の粒子とした。そして、1mm以上3mm未満の粒子、0.075mm未満の粒子それぞれのゆるみ見掛け

10

20

30

40

50

比重を上記手法により測定した。また、ドライコーティング材全体のゆるみ見掛け比重も同様に上記手法により測定した。

【実施例】

【0026】

表1は本発明の実施例及び比較例の原料構成と評価結果を示す。

【0027】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
天然マグネシアA	3-1mm	20	0	30	0	0	0	15	0	35	0	30
	1mm未満	15	0	30	0	0	0	20	60	30	0	59
天然マグネシアB	3-1mm	0	0	33	0	30	0	0	0	0	33	0
	1mm未満	0	30	65	30	60	40	30	0	0	66.5	0
オリビン	3-1mm	15	15	0	0	0	0	15	35	0	0	0
	1mm未満	0	0	0	0	0	0	10	0	30	0	0
ドロマイト	3-1mm	0	0	0	0	35	35	0	0	0	0	0
	1mm未満	0	0	0	0	60	20	0	0	0	0	0
その他の耐火原料	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
フェノールレジン	8	5	2	4	4	5	5	5	5	5	0.5	11
その他の結合剤	0	0	0	6	6	0	0	5	0	0	0	0
3-1mmのゆるみ見掛け比重	1.5	1.6	1.9	1.7	1.9	1.8	1.8	1.5	1.4	1.7	2.0	1.7
0.075mm未満のゆるみ見掛け比重	0.8	0.9	1.2	0.9	1.0	0.9	1.0	0.8	1.1	0.7	1.2	0.7
全体のゆるみ見掛け比重	1.6	1.6	2.0	1.7	1.8	1.7	1.7	1.5	1.6	1.6	2.0	1.5
曲げ強さ (MPa)	7.5	2.0	0.7	2.5	4.0	2.2	2.5	0.6	0.4	脱型不可 <0.5	脱型不可 <0.5	11.0
臭気	○	○	△	○	○	○	○	△	×	×	×	○
	△	△	○	○	○	△	△	△	△	△	○	×
	△	△	△	○	○	△	△	△	×	×	×	×
総合評価												

【 0 0 2 8 】

マグネシア質原料としては、天然マグネシア、オリビン及びドロマイトを使用した。表

10

20

30

40

50

1 中の天然マグネシア A 及び天然マグネシア B は産地等が異なる天然マグネシアである。各マグネシア質原料のゆるみ見掛け比重は、「天然マグネシア B > 天然マグネシア A ドロマイト > オリビン」である。

【0029】

フェノールレジンとしてはノボラック型のフェノールレジンを使用し、その他の結合剤としては珪酸塩及び硫酸マグネシウムを使用した。その他の耐火原料は粘土及びシリカ超微粉を使用した。

【0030】

各例のドライコーティング材について、ゆるみ見掛け比重及び曲げ強さを測定するとともに、臭気を評価した。

10

【0031】

ゆるみ見掛け比重は上述の方法で測定した。

【0032】

曲げ強さは次の方法で測定した。振動テーブルの上に $40 \times 40 \times 160$ の金枠内を置き、 3G の振動をかけながら、原料を充填する。原料充填後、金枠ごと材料を $200 \times 3\text{h}$ で乾燥する。乾燥後に脱型し、試料の曲げ強さを JIS-R2553 の規定に準拠して測定する。曲げ強さが 0.5MPa 以上あれば脱型可能な強度であり、 2MPa 以上あれば更に良い。 0.5MPa 未満であると脱型可能な強度に満たない。表 1 では、曲げ強さが 2MPa 以上を○、 0.5MPa 以上 2MPa 未満を△、 0.5MPa 未満を×で表記した。この曲げ強さは、仮硬化後のドライコーティング材の強度を表す指標である。

20

【0033】

臭気の評価としては、試料を 200°C で加熱した際に発生する臭気を評価した。ほとんど臭気がない場合を○、臭気はあるが作業に支障がない場合を△、臭気があり作業不可の場合×とした。この臭気の評価は、ドライコーティング材の仮硬化時に発生する臭気を表す指標である。

【0034】

総合評価は、曲げ強さと臭気のいずれか一方が×の場合は×、曲げ強さと臭気のいずれか一方又は両方が△の場合は△、曲げ強さと臭気いずれも○の場合は○とした。

【0035】

実施例 1 ~ 8 は総合評価が△以上であり、仮硬化後のドライコーティング材の強度向上が確認され、臭気も許容範囲内であった。なかでも、粒径 1mm 以上 3mm 未満の粒子のゆるみ見掛け比重が 1.7 以上であり、粒径 0.075mm 未満の粒子のゆるみ見掛け比重が 0.9 以上である実施例 4 及び 5 は総合評価が○であり、特に良好であった。

30

【0036】

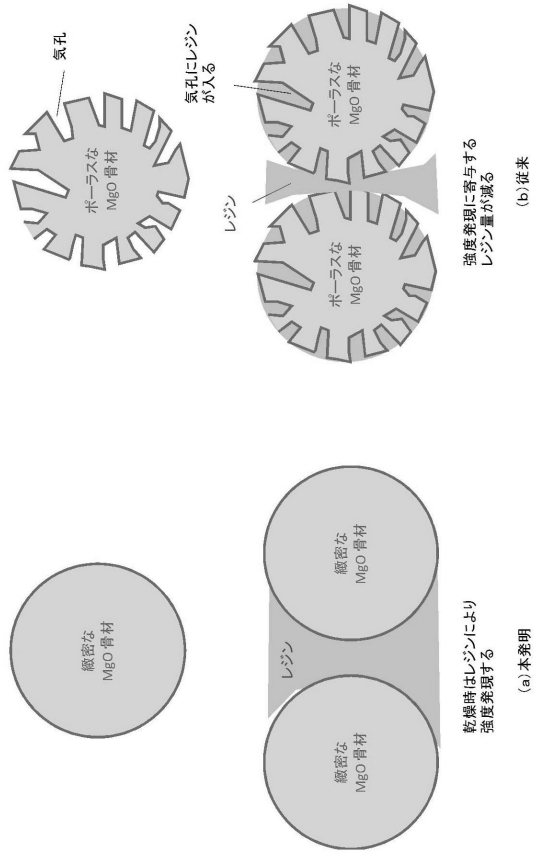
比較例 1 は、粒径 1mm 以上 3mm 未満の粒子のゆるみ見掛け比重が小さすぎる例、比較例 2 は、粒径 0.075mm 未満の粒子のゆるみ見掛け比重が小さすぎる例であり、いずれも強度不足であった。

【0037】

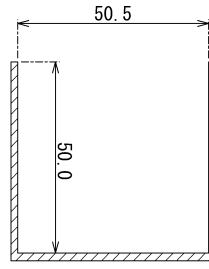
比較例 3 は、フェノールレジンが少なすぎる例であり、これも強度不足であった。一方、比較例 4 は、フェノールレジンが多すぎる例であり、強度は十分であったが、臭気の評価が悪かった。

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大野 洋輔

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 川崎 良平

(56)参考文献 特開2006-007317(JP,A)

特開2013-039597(JP,A)

特開2010-137279(JP,A)

特開平03-131577(JP,A)

特開平07-206511(JP,A)

特開平01-122640(JP,A)

米国特許第04469309(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22D 11/10, 41/02

C04B 35/66, 41/87