

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5565908号
(P5565908)

(45) 発行日 平成26年8月6日 (2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日 (2014.6.27)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 35/10 (2006.01)	C O 4 B 35/10 F
B 2 2 D 41/30 (2006.01)	B 2 2 D 41/30

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-543011 (P2010-543011)	(73) 特許権者	000170716
(86) (22) 出願日	平成21年12月18日 (2009.12.18)		黒崎播磨株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/071124		福岡県北九州市八幡西区東浜町 1 番 1 号
(87) 国際公開番号	W02010/071196	(74) 代理人	100082164
(87) 国際公開日	平成22年6月24日 (2010.6.24)		弁理士 小堀 益
審査請求日	平成23年4月25日 (2011.4.25)	(74) 代理人	100105577
(31) 優先権主張番号	特願2008-322609 (P2008-322609)		弁理士 堤 隆人
(32) 優先日	平成20年12月18日 (2008.12.18)	(72) 発明者	赤峰 経一郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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	森川 勝美
			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】 プレートれんが[§]の製造方法及びプレートれんが[§]

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム及び／又はアルミニウム合金を A l 換算で 1 ～ 1 0 質量% 含有する耐火原料配合物に有機バインダーを添加して混練し、成形後、炭素粒子中に埋め込むことなく窒素ガス雰囲気にて 1 0 0 0 °C 以上 1 4 0 0 °C 以下の温度 で焼成するプレートれんがの製造方法において、

炉内雰囲気温度が 3 0 0 °C 以上 では窒素ガス雰囲気とし、しかも炉内雰囲気温度が 1 0 0 0 °C 以上 では雰囲気中の酸素ガス濃度を 1 0 0 体積 p p m 以下 かつ一酸化炭素ガス濃度と二酸化炭素ガス濃度の合計を 1 . 0 体積% 以下に保持 し、かつ、1 0 0 0 °C 以上 1 4 0 0 °C 以下の温度 での焼成の保持時間を 1 時間以上 とすることを特徴とするプレートれんがの製造方法。

【請求項 2】

耐火原料配合物が、ジルコニア、ジルコニウムライト及びアルミナジルコニアのうち 1 種以上を Z r O₂ 成分として 4 質量% 以上 2 0 質量% 以下 含有する請求項 1 に記載のプレートれんがの製造方法。

【請求項 3】

耐火原料配合物が、シリコンを 0 . 5 質量% 以上 5 質量% 以下 含有する請求項 1 又は請求項 2 に記載のプレートれんがの製造方法。

【請求項 4】

窒化アルミニウムの含有量が 1 . 5 質量% 以上 7 . 0 質量% 以下 であって、当該窒化ア

10

20

ルミニウムは径が0.1～0.2 μmのファイバー状を含み、オートクレーブによる消化試験において、0.49 MPaの加圧条件下、150℃で3時間保持した後の水和反応による重量増加率が0.5%以下であるプレートレンが。

【請求項5】

酸素濃度が30～120質量ppmで1550℃～1650℃の範囲に調整された溶鋼と300分間反応させた時の稼働面の脱炭層の厚みが1500 μm以下である請求項4に記載のプレートレンが。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は溶融金属の流量制御のためのスライディングノズル装置に使用されるプレートレンがの製造方法及びプレートレンがに関する。

【背景技術】

【0002】

鋼の製造において、取鍋やタンディッシュ等の溶融金属容器から排出される溶鋼の流量を制御するために、スライディングノズル装置が使用される。このスライディングノズル装置には2枚もしくは3枚の耐火物製のノズル孔を持つプレートレンがが使用される。このプレートレンがは重ね合わせられ、面圧が付加された状態で摺動され、ノズル孔の開度を調整することで溶鋼の流量が調整される。

【0003】

このプレートレンがには、アルミナーカーボン材質が一般的に使用され、製造方法によって焼成タイプと不焼成タイプとに分かれる。焼成タイプは、不焼成タイプよりコスト高になるが、強度に優れるため比較的大型のプレートレンがに使用されている。

【0004】

プレートレンがの寿命は、多くの場合、稼働面となる摺動面が損耗を受けることにより決まる。このプレートレンがの摺動面の損耗（以下「面荒れ」という。）の原因は、熱衝撃による組織の緩み、溶鋼との化学的な反応によるもの、摺動による摩耗、あるいはカーボンボンドの酸化などが考えられている。

【0005】

耐面荒れ性を改善する手法としては、例えば耐熱衝撃性を向上するために、低熱膨張率であるジルコニアライトやアルミナジルコニア等の耐火原料が使用されている。また、耐食性を向上するためには、スラグと反応しにくい電融アルミナ等の高純度で緻密な原料の使用、さらにカーボンの種類やカーボン含有量の適正化等が検討されている。摺動による耐摩耗性を向上するためには、使用する原料の粒度構成の適正化等により組織を緻密化し高強度化する、さらには摺動面の研磨精度を向上させるなどの手法が実施されている。また、酸化防止のためには炭化珪素、炭化硼素、窒化アルミ等の酸化防止剤の添加が行われている。

【0006】

このように、プレートレンがの耐面荒れ性を向上するために、様々な耐火原料の組合せが検討されている。また、これとともに焼成条件等の製造方法の適正化も検討されている。

【0007】

焼成タイプのプレートレンがの一般的な製造方法として、例えば、シリコン等の金属を含む耐火原料配合物に有機バインダーを添加して混練し、成形後、コークス粒を充填した容器に成形体を入れて1000℃以上で焼成する方法がある。この焼成タイプのプレート

10

20

30

40

50

れんがの結合組織は、カーボンボンドと炭化珪素ボンドが主体となり、酸化物の焼結ボンド等がからみ合ったものとなっている。カーボンボンドはセラミックボンドと比較して低弾性率であり、耐熱衝撃性に優れる。また、炭化珪素ボンドは、強度及び耐酸化摩耗性を付与する効果を持つことから、使用時の損耗を抑制した優れた結合組織となっている。ただし、炭化珪素は酸化されると SiO_2 となり、 FeO や CaO などの外来成分と反応して低融点物質を生成するため、耐食性が低下する。また、 SiO_2 は、高温下で SiO ガスとして消失しやすく、長時間の使用では効果が持続し難いといった問題がある。

【0008】

また、焼成タイプでは、シリコン以外にアルミニウムを使用することも知られている。例えば特許文献1には、アルミニウムを使用した耐火原料配合物を使用して、炭素中の還元雰囲気中で焼成することで炭化アルミニウムや窒化アルミニウムの反応焼結ボンドが得られることが開示されている。そして、従来のカーボンボンドタイプよりも機械的強度及び耐食性に優れると記載されている。

【0009】

しかし、特許文献1のようなアルミニウムの添加による窒化アルミニウムボンドを含むタイプのプレートれんがを、炭素中での還元雰囲気中で焼成すると、炭化アルミニウムを多量に生成するため、耐消化性に劣る問題がある。具体的には操業都合などにより取り外され、再使用される場合などは、放置され、次の使用までに時間を要することから、大気中の水蒸気により炭化アルミニウムが水和され、れんがの強度が低下し耐用性が低下する問題が生じる。また、使用後に回収し、リサイクル使用される場合などは、回収されたれんがを再度、研磨、加工することから、加工時の水により炭化アルミニウムが水和され、れんがの強度が低下し耐用性が低下する。特許文献1には、窒素ガス雰囲気中で焼成する方法も開示されている。しかし、単に窒素ガス雰囲気中で焼成するのみでは、被焼成物である成形体に含まれるフェノール樹脂等のバインダーが分解されて発生する揮発分中の CO や CO_2 などのガスにより、窒化アルミニウムの生成が阻害される。このため、プレートれんがの耐面荒れ性の改善効果が不十分であり期待する程の効果が得られない。

【0010】

さらに、焼成条件としては、特許文献2に酸素ガス分圧が $10 \sim 10000 \text{ ppm}$ の雰囲気中で弱酸化焼成することが開示されている。

【0011】

しかし、特許文献2の焼成条件でアルミニウムの添加による窒化アルミニウムボンドを含むプレートれんがを焼成した場合も、先に述べたように、被焼成物である成形体に含まれるフェノール樹脂等のバインダーが分解されて発生する揮発分中の CO や CO_2 などのガスにより、窒化アルミニウムの生成が阻害される。このため、窒化アルミニウムの収率が低く、耐酸化性（耐面荒れ性）の改善効果が満足するものが得られない。

【0012】

さらに、特許文献2の焼成条件では、 CO 及び CO_2 の存在が許容されているが（特許文献2の段落0022参照）、 CO 及び CO_2 が焼成雰囲気中に多く存在すると、窒素ガスとアルミニウムとの反応による窒化アルミニウムの生成が阻害されるといった問題がある。

【0013】

このように、プレートれんがの耐面荒れ性は、使用する原料の組合せや焼成条件によって改善されつつあるものの、従来の技術には上述のような問題があり、現在でもプレートれんがの寿命の原因は依然として面荒れである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開昭57-27971号公報

【特許文献2】特開2003-171187号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明が解決しようとする課題は、焼成タイプのプレートレンが、とくに窒化アルミニウムボンドを有するプレートレンがの耐酸化性を向上させ、耐面荒れ性を向上させることにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者は、使用後のプレートレンがの解析から、面荒れの対策として使用時の炭素質原料やカーボンボンドの酸化、消失による組織劣化を抑制することが必要であり、そのためにはカーボンボンドの耐酸化性向上が重要であると考えた。そして、窒化アルミニウムが炭化珪素や炭化硼素よりも酸化防止剤としての効果が高いと考えられたことから、プレートレンがの耐酸化性を高めるために、窒化アルミニウムボンドを有するプレートレンがについて着目した。さらに、その焼成雰囲気について種々検討した結果、焼成中の窒素ガス以外の微量のガスがプレートレンがの耐酸化性に大きな影響を与えることを見出した。

20

【0017】

すなわち、本発明は、アルミニウム及び／又はアルミニウム合金をA1換算で1～10質量%含有する耐火原料配合物に有機バインダーを添加して混練し、成形後、炭素粒子中に埋め込むことなく窒素ガス雰囲気にて1000℃以上1400℃以下の温度で焼成するプレートレンがの製造方法において、炉内雰囲気温度が300℃以上では窒素ガス雰囲気とし、しかも炉内雰囲気温度が1000℃以上では雰囲気中の酸素ガス濃度を100体積ppm以下かつ一酸化炭素ガス濃度と二酸化炭素ガス濃度の合計を1.0体積%以下に保持し、かつ、1000℃以上1400℃以下の温度での焼成の保持時間を1時間以上とすることを特徴とするものである。

【0018】

30

以下、本発明の特徴を具体的に説明する。

【0019】

プレートレンがの成形体にはフェノール樹脂等の有機バインダーが含まれており、成形体が加熱されると、有機バインダーが縮合することで水が発生する。さらに温度が上がると硬化した有機バインダーの一部が分解し、水蒸気、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、炭化水素系ガス等が発生する。また、焼成雰囲気には常に大気が混入しやすく、大気中には酸素ガス、二酸化炭素ガス、水蒸気等が含まれる。酸素ガス、一酸化炭素ガス、あるいは二酸化炭素ガスは、焼成時にプレートレンが中のアルミニウムと反応して酸化アルミニウムを生成し、窒化アルミニウムの生成を阻害する。

40

【0020】

また、焼成時には、1000℃前後からプレートレンが中でアルミニウムの溶融物あるいはガス化物は窒素ガスと反応して窒化アルミニウムを生成し始める。このため、窒化アルミニウムの収率を向上させるためには、1000℃以上において窒化アルミニウムの生成を阻害するガスである酸素ガス、一酸化炭素ガス及び二酸化炭素ガスの濃度を低減する必要がある。具体的には、酸素ガス濃度を100体積ppm以下、かつ一酸化炭素ガス濃度と二酸化炭素ガス濃度の合計を1.0体積%以下とする。

【0021】

50

酸素ガスは、アルミニウムとの反応性が高いため微量でもアルミニウムを酸化することから、その濃度は少ない程好ましく0でも良い。酸素ガス濃度は、100体積ppmを超えると窒化アルミニウムの生成量が不十分となり、耐酸化性が不十分となる。

【0022】

一酸化炭素ガス及び二酸化炭素ガスも、酸素ガスより反応性はかなり低いがアルミニウムと反応して酸化アルミニウムを生成することから、その濃度は少ない程良く0でも良い。これらの合計が1.0体積%を超えると窒化アルミニウムの生成量が不十分となり、耐酸化性が不十分となる。

【0023】

また、焼成温度は、1000℃未満では窒化アルミニウムの生成が不十分となり、焼成温度が1400℃を超えるとセラミックボンドが発達しすぎて高弾性化し耐熱衝撃性が低下する。

このような条件で製造されるプレートレンがにおいては、焼成中に溶融したアルミニウムもしくはガス化したアルミニウムが、マトリックスにおいて雰囲気中の窒素ガスと反応して窒化アルミニウムを生成する。この点は、本発明のプレートレンがをSEM観察した結果である図1に示すように、窒化アルミニウムは径が0.1~0.2μmの微細なファイバー状をしており、組織中の空間を充填していることから明らかである。

【0024】

本発明のプレートレンが中の窒化アルミニウムは上述のような形態で存在していることから極めて活性が高い。すなわち、使用時にレンがの稼働面で溶鋼中のFeOなどにより稼働面のレンが中のカーボンが酸化されるが、そのときに生じたCOガスが窒化アルミニウムと直ちに反応する。そして、アルミナとカーボンを生成するため、アルミナとカーボンによる新たな組織を形成し、マトリックスの組織を緻密化する。このようなメカニズムで一旦酸化されたカーボンが再生され、しかも表面の組織が緻密化しFeO等の浸透を抑制するため、カーボンボンドの酸化が抑制されて耐酸化性が向上し、ひいては耐面荒れ性が付与されることが考えられる。

【0025】

一方、従来のように粉末状の窒化アルミニウムを耐火原料配合物に添加した場合には、均一に分散させることが難しくその粒径も大きい。このため、反応によって生成する窒化アルミニウムと比較すると耐酸化性向上への寄与に劣り、さらに結合組織を形成することもない。

【0026】

また、本発明の製造方法によれば、耐火原料配合物にジルコニア、ジルコニウムライト及びアルミナジルコニアのうち1種以上をZrO₂成分として4質量%以上20質量%以下を含有させることができる。

【0027】

従来一般的なコークス粒中に埋設させて焼成するプレートレンがの製造方法においては、アルミニウム及び／又はアルミニウム合金を含有する耐火原料配合物中にジルコニア含有原料を使用すると焼成後に亀裂が発生しやすくなる。この理由は明確ではないが、高温下ではコークス粒中の酸素ガスはコークスと反応して一酸化炭素ガスを生成し、さらに被焼成物中には強還元剤であるアルミニウムを含有することから、レンがの気孔中は、強還元雰囲気となる。高温条件下、強還元雰囲気下ではジルコニアが還元され、ジルコニウム

10

20

30

40

50

、あるいは炭化ジルコニウムを生成しやすくなると考えられる。ジルコニウム、あるいは炭化ジルコニウムは、さらに微量の酸素ガスと著しい体積変化を伴う激しい反応によりジルコニアを生成し、亀裂が発生するものと推定される。

【0028】

一方、本発明の製造方法においては、ジルコニア含有原料を使用しても焼成後に亀裂が発生しない。この理由は、焼成雰囲気が窒素ガス主体であり、還元性ガスである一酸化炭素などのガス濃度が1.0体積%以下と少ないことから強還元雰囲気とはならず、ジルコニウムや炭化ジルコニウムの生成が抑制されるためと考えられる。したがって、本発明の製造方法によるプレートレンがは、ジルコニア含有原料による耐熱衝撃性向上効果が得られるので、格段に耐面荒れ性が高まる。

【0029】

耐火原料配合物中のジルコニア、ジルコニアムライト及びアルミナジルコニアのうち1種以上の ZrO_2 成分が4質量%未満では耐熱衝撃性の向上効果が十分には得られず、20質量%を超えると耐FeO性が低下し、耐用性が低下することがある。

【0030】

さらに本発明の製造方法では、耐火原料配合物にシリコンを0.5～5質量%含有させても良い。アルミニウムを添加すると、カーボンを含む場合、焼成中に熔融したアルミニウムとカーボンが反応して炭化アルミニウムを一部生成することが知られている。炭化アルミニウムは容易に水和して組織を崩壊させる要因となるが、シリコンを添加すると炭化アルミニウムにシリコンが固溶して水和し難くなることが知られている。このことにより、耐消化性が改善される。シリコンが0.5質量%未満では消化防止効果が十分には得られず、5質量%を超えると耐FeO性及び耐CaO性が低下し、耐用性が低下することがある。

【0031】

一方、本発明のプレートレンがは、窒化アルミニウムの含有量が1.5質量%以上7.0質量%以下であって、当該窒化アルミニウムは径が0.1～0.2 μm のファイバー状を含み、オートクレーブによる消化試験において、0.49MPaの加圧条件下、150 $^{\circ}C$ で3時間保持した後の水和反応による重量増加率が0.5%以下である。

【0032】

耐火原料配合物に配合されたアルミニウムやアルミニウム合金、シリコンなどの金属は、焼成時に炭化アルミニウムや窒化アルミニウム、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素、シリカなどの炭化物、窒化物、酸化物を生成する。

【0033】

これらの中で窒化アルミニウムは、使用時に、溶鋼中のFeOなどによってレンがの稼働面でレンが中のカーボンが酸化されて生じたCOガスと直ちに反応する。そして、アルミナとカーボンを生成するため、マトリックスの組織を緻密化することから、耐酸化性の効果が高い。アルミナでは、この耐酸化性の効果は得られず、窒化アルミニウムの生成量が多いほど、耐酸化性の効果が高い。窒化アルミニウム生成量が1.5質量%未満では耐酸化性の効果を十分得ることができない。一方、炭化アルミニウムも同様の耐酸化性効果が期待できるが、炭化アルミニウムは、水和反応により、メタン、カーバイド、アセチレンなどのガスを発生し、水酸化アルミニウムを生成する。この反応により、体積が膨張し亀裂が生じることから、レンがが崩壊し、耐火物として使用することが困難となる。炭化アルミニウムの水和反応では水酸化アルミニウムを生成することから重量は増加する。オートクレーブによる消化試験での重量増加率が0.5%を超えると、長期間の保管あるいは実炉での再使用、又は再生使用時に、水和した摺動面が剥離する、亀裂が生じる等のトラブルが生じることから、十分な効果を得ることができない。

【0034】

窒化アルミニウムは、炭化アルミニウムと比較すると水和反応が生じにくい、多量に含有する場合は、水和反応によりアンモニアガスを生じ、水酸化アルミニウムを生成する。炭化アルミニウムと同様、この水和反応でも水酸化アルミニウムを生成することから重量は増加する。窒化アルミニウムの含有量が7.0質量%を超えると、水和反応による重量増加率が0.5%超となり、長期間の保管あるいは実炉での再使用、または再生使用時に、水和した摺動面が剥離する、亀裂が生じる等のトラブルが生じることから、十分な効果を得ることができない。

【0035】

10

また、本発明のプレートレンがは、酸素濃度が30～120質量ppmで1550℃～1650℃の範囲に調整された溶鋼と300分間反応させた時の稼動面の脱炭層の厚みが1500μm以下であることが好ましい。

【0036】

この脱炭層の厚みは耐酸化性の指標であり、具体的には特開2009-204594号公報に記載の耐酸化性評価方法を用い、酸素濃度が30～120質量ppmで1550℃～1650℃の範囲に調整された溶鋼と耐火物を300分間反応させ、稼動面の脱炭層の厚みの最大値を評価する。この耐酸化性評価方法では、耐火物中のカーボンが溶鋼中の酸素により酸化され、脱炭層を形成する。窒化アルミニウムの生成量が多い場合、酸化により生成した一酸化炭素と窒化アルミニウムが反応し緻密なアルミナ層を形成し、カーボンを析出することから、脱炭層の生成が抑制される。脱炭層の最大厚みが1500μm以下である場合は、実炉においても摺動面の酸化が抑制され摺動面の損耗が軽減されるが、1500μmを超える場合は、溶鋼中の酸素による脱炭が進行し、十分な効果を得ることができない。

20

【0037】

なお、本発明のプレートレンがは、上述した本発明の製造方法によって得ることができる。

【発明の効果】

30

【0038】

本発明によって得られるプレートレンがは耐酸化性に優れるため、耐面荒れ性が向上し、その結果、プレートレンがの耐用性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】本発明の製造方法によって製造したプレートレンがのSEM観察を示す。

【図2】高周波誘導炉を用いた耐酸化性の評価方法を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

アルミニウム及び／又はアルミニウム合金は、一般的にプレートレンがの製造に使用されているものであれば、とくに問題なく使用することができる。アルミニウム合金としては、シリコンやマグネシウム等との合金を使用することができる。なかでも、合金の場合にはAlの含有率が50質量%以上のAl-Mg合金、Al-Si合金、あるいはAl-Mg-Si合金が窒化アルミニウムの収率が高い点から好ましい。アルミニウム及び／又はアルミニウム合金は、その粒径が200μm以下の粉末状のものを使用すると、製造されるプレートレンがの耐酸化性がより優れることから好ましい。

40

【0041】

アルミニウム及び／又はアルミニウム合金は、耐火原料配合物中にAl換算で1～10質量%含有させることが好ましく、より好ましくは2～5質量%である。1質量%未満では生成する窒化アルミニウムが不足し耐酸化性が不足することがある。10質量%を超え

50

ると窒化アルミニウムの生成が過多となり高強度高弾性率となり耐熱衝撃性が低下し、また耐消化性が低下することがある。また、焼成時の体積変化が大きく、焼成後に亀裂が生じるなどの問題が生じることもある。

【0042】

本発明のプレートレンガの製造方法においては、アルミニウム及び／又はアルミニウム合金を含有する耐火原料配合物を使用するが、アルミニウム及びアルミニウム合金以外の耐火原料としては、一般的なプレートレンガに使用される耐火原料を使用することができる。例えば、金属酸化物を主体とし、これに金属窒化物、金属炭化物、アルミニウム及びアルミニウム合金を除く金属、並びに炭素質原料のうち1種以上を使用することができる。より好ましくは、金属酸化物を80～98質量%、金属窒化物、金属炭化物、アルミニウム及びアルミニウム合金を除く金属、並びに炭素質原料のうち1種以上を1～10質量%使用することができる。

10

【0043】

金属酸化物としては例えば、アルミナ、ムライト、ジルコニウムライト、アルミナジルコニア、マグネシア、スピネル、粘土、ガラス、及びレンガ屑等のうち1種以上を、金属窒化物としては窒化珪素、窒化アルミニウム、及び窒化硼素等のうち1種以上を、金属炭化物としては炭化珪素及び炭化硼素等のうち1種以上を、アルミニウム及びアルミニウム合金を除く金属としてはシリコン、マグネシウム、鉄、ニッケル、及びこれらの合金等のうち1種以上を、炭素質原料としてはピッチ、タール、カーボンブラック及び黒鉛等のうち1種以上を使用することができる。

20

【0044】

金属酸化物としては、アルミナを50～80質量%使用することがより好ましい。アルミナは耐食性を高めることができる。また、耐食性を重視した材質が必要な場合は、マグネシアやスピネルなどの金属酸化物を使用することも可能である。

【0045】

有機バインダーは、成形時の強度付与及びカーボンボンド形成のために一般的に耐火物に使用されているものを使用することができるが、熱硬化性有機バインダーがより好ましい。具体的には、フェノール樹脂やフラン樹脂を、フェノール、エチレングリコール、あるいはエタノール等の溶剤に希釈し粘性調整したものを使用することができる。また、これらの樹脂の粉末タイプを併用あるいは単独で使用することもできる。

30

【0046】

本発明では、アルミニウム及び／又はアルミニウム合金を含有する耐火原料配合物に有機バインダーを添加して常法で混練し、成形する。焼成は窒素ガス雰囲気で行う。

【0047】

40

焼成炉は、バッチ炉でも連続炉でもどちらでも使用可能である。何れの場合にも、大気や燃焼ガスなど窒素ガス以外のガスの侵入を防止でき、窒素ガスの供給量、炉内ガスの排出量、及び温度等を制御することができれば良い。これらの炉は、耐火物やセラミックスの焼成炉として公知であり、市販されているものを使用することができる。

【0048】

焼成時は、被焼成物の酸化を防止するために最低でも雰囲気温度が300℃以上では窒素ガス雰囲気とする。300℃未満は大気雰囲気とすることもできるが、焼成途中で雰囲気を変更することの煩雑さを考慮すると、焼成開始から焼成終了までの間を窒素ガス雰囲気とすることがより好ましい。

50

【0049】

昇温過程で炉内の雰囲気温度が1000℃未満迄の領域では、バインダーに含まれるガスが発生するため、炉内ガスを排出しながらかつ、窒素ガスを供給しながら行うことができる。

【0050】

炉内の雰囲気温度が1000℃以上においては、雰囲気中の酸素ガス濃度が100体積ppm以下、かつ一酸化炭素ガス濃度と二酸化炭素ガス濃度の合計が1.0体積%以下となるように、窒素ガスの供給量と排ガス量とで炉内雰囲気を制御する。より好ましくは、雰囲気温度が1000℃以上において、酸素ガス濃度が10体積ppm以下、一酸化炭素ガス濃度と二酸化炭素ガス濃度の合計が0.1体積%以下の条件である。

10

炉内の雰囲気温度の最高温度は、1000℃以上1400℃以下の範囲の任意の温度とし、この範囲の雰囲気温度に1時間以上10時間以下の時間で被焼成物が保持されれば良い。

【0051】

降温過程で炉内の雰囲気温度が1000℃未満からは、炉外から侵入する空気による酸化を防止するためには、基本的には焼成が終了するまで窒素ガス雰囲気で行う。この冷却時は、被焼成物からのガスの発生はないので、300℃までの温度領域で炉内に大気の侵入を抑制することができれば良い。そのときの炉内雰囲気温度を目安としては、酸素ガス濃度が1000体積ppm以下、かつ一酸化炭素ガス濃度と二酸化炭素ガス濃度の合計が1.0体積%以下とすることがより好ましい。また、窒素ガスを節約する場合には、300℃未満の温度では大気を導入して冷却しても酸化の影響は少ない。

20

【0052】

バッチ炉においては、窒素ガスを供給する際に、常法で炉内雰囲気を窒素ガスに置換する操作を行うことがより好ましい。

【0053】

30

トンネルキルン等の連続炉での焼成においては、出口側から入口側に向う窒素気流を形成するように窒素ガスを供給することができる。このようにすることで、1000℃以下で被焼成物から発生するガスはより低温側に流れて行くため1000℃以上の雰囲気での窒素ガス濃度を高く保持することができる。連続炉においては、基本的には台車が炉内に挿入された位置で窒素ガス雰囲気とすることが望ましい。ただし、窒素ガスを節約する場合には少なくとも雰囲気温度が300℃以上になる場所では窒素ガス雰囲気とし、300℃未満では大気雰囲気として良い。また、800℃以下の低温域では、被焼成物から発生するガスを除去するために、脱脂帯を設けることが望ましい。

【0054】

40

なお、有機バインダーとしてフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を使用した場合には、溶剤や反応による水分をあらかじめ除くために、アルミニウムの酸化の少ない300～1000℃の範囲で大気雰囲気ですべての炉で熱処理しても良い。

【0055】

また、成形体をコークス粒などの炭素粒子に埋め込んで行う焼成は、窒化アルミニウムの生成が少なく、また焼成時の亀裂が発生しやすくなることから、本発明では採用できない。本発明は、炭素粒を使用することなく、窒素ガスのみで酸素ガス、一酸化炭素ガス及び二酸化炭素ガスが極めて少ない条件で焼成する。

【実施例1】

50

【0056】

表1に本発明の実施例及び比較例を示す。表1に示す耐火原料配合物にフェノール樹脂を外掛けで添加して、混練し、オイルプレスでプレートレンガの成形体を得た。

【0057】

表1に示す実施例1において焼成は、密閉式のバッチ炉（電気炉）で行った。炉内に成形体を入れて炉内雰囲気窒素ガスを置換し、炉内の酸素ガス濃度が1000体積ppm以下の条件で焼成を開始した。昇温中は常に窒素ガスを供給し、炉内で発生するガスや過剰な窒素ガスは炉外に排出した。焼成温度が高くなるにつれて、酸素ガス濃度は低下し、フェノール樹脂などの分解により一酸化炭素ガス濃度及び二酸化炭素ガス濃度が上昇するが、昇温途中の900℃で2時間保持し、供給ガス量と排ガス量を調整し、酸素ガス濃度を100体積ppm以下、一酸化炭素ガス濃度と二酸化炭素ガス濃度の合計を1.0体積%以下とした。その後、このガス濃度条件下で昇温し、最高温度（焼成温度）1300℃で3時間保持した。室温から1300℃までの昇温には20時間要した。その後は加熱を止め、炉内圧力が大気より高くなるように窒素ガスを供給しながら、酸素ガス濃度が100体積ppm以下で、一酸化炭素ガス及び二酸化炭素ガスの合計が1.0体積%以下の条件で150℃まで冷却し、150℃で焼成物を取り出した。本実施例では窒素ガスはN₂純度が99.99%以上、酸素ガス濃度が5体積ppm以下、かつ一酸化炭素ガス濃度と二酸化炭素ガス濃度の合計が100体積ppm以下のものを使用した。

【0058】

炉内のガス濃度は炉内に配管を通し、ガスを収集し測定した。また、電気化学式の酸素ガス濃度計、及び赤外線式の炭酸ガス分析装置を用いて炉内のガス濃度を連続して測定し、供給ガス量と排ガス量を制御した。また、酸素ガス、又は、一酸化炭素ガス及び二酸化炭素ガスの供給により、酸素ガス濃度と一酸化炭素ガス濃度及び二酸化炭素ガス濃度とを制御した。測定機器の測定精度から、酸素ガス濃度は1体積ppmのオーダーまでを測定し、一酸化炭素ガス濃度及び二酸化炭素ガス濃度については、0.1体積%のオーダーまでを測定した。

【0059】

なお、表1において、酸素ガス濃度、一酸化炭素ガス濃度及び二酸化炭素ガス濃度の合計は、1300℃での測定結果を示す。

【0060】

実施例2及び3、並びに比較例1及び2では、上記実施例1の条件において表中に示す濃度になるように1000℃から窒素ガスの供給量と排気量を調整し、さらに酸素ガスを少量供給して酸素ガス濃度を制御した。実施例4及び5、並びに比較例3及び4は、上記実施例1の条件において1000℃から一酸化炭素ガス及び二酸化炭素ガスを1対1に調整したガスを供給し、所定の濃度に調整した。実施例6～10及び比較例5の焼成条件は上記実施例1と同じとした。これらの実施例2～10及び比較例1～5において冷却は、上記実施例1と同じ条件で行った。

【0061】

比較例6は、別のトンネル式ガス焼成炉にて炭化珪素の容器を使用して焼成体をコークス粉中に埋設した状態で焼成したもので、焼成温度は実施例と同じとした。

【0062】

表1で使用した電融アルミナはAl₂O₃が99質量%、仮焼アルミナはAl₂O₃が99質量%、ジルコニウムライトはAl₂O₃が55質量%、ZrO₂が38質量%、SiO₂が17質量%のものを使用した。Al粉、Al-Si粉及びAl-Mg粉は、粒径

が200 μm以下のものを使用した。なお、ジルコニウムライトは、すべての例において33質量%配合した。すなわち、各例の耐火原料配合物はZrO₂成分を13質量%含有する。

【0063】

窒化アルミニウムの生成量はX線回折の内部標準法により定量した。なお、表1に示す窒化アルミニウム生成量は、焼成により生じた量であるが、耐火原料配合物に窒化アルミニウムを配合していない場合には、れんが中の含有量に相当する。

【0064】

10

窒素含有量は、酸素窒素同時分析装置(LECO社製)を用いて熱伝導度法で定量した。また、カーボン含有量は、JIS R 2011に記載の耐火れんがの化学分析方法で評価した。

【0065】

見掛け気孔率は、JIS R 2205に記載の耐火れんがの見掛け気孔率の測定方法で評価した。

【0066】

耐酸化性は回転炉を用いて、大気中で800℃の条件で2時間酸化した後に、ブリティッシュスタンダード法により、SiCの砥粒を吹き付け、実施例1を100として指数化した。数値が小さいほど耐酸化性に優れる。

20

【0067】

また、特開2009-204594号公報に記載の耐酸化性評価方法によっても、耐酸化性を評価した。すなわち図2に示すように高周波誘導炉を用い、この高周波誘導炉の反応容器(図示せず)に内張りされたサンプルである耐火物と、反応容器に入れられ、酸素濃度が30~120質量ppmで1550℃~1650℃の範囲に調整された溶鋼とを300分間反応させ、その反応により生じた稼働面(鋼浴部)の脱炭層の最大厚みを評価した。なお、この耐酸化性の評価では、酸素濃度計で溶鋼の酸素濃度を測定し、その酸素濃度が30~120質量ppmとなるようにした。また、溶鋼は攪拌ジグで攪拌した。

30

【0068】

また、耐消化性はオートクレーブにより重量変化率によって測定を行い、実施例1を100として指数化した。また、耐消化性としては、オートクレーブによる消化試験において、0.49MPaの加圧条件下、150℃で3時間保持した後の水和反応による重量増加率も調査した。これらの耐消化性の評価における数値は、その数値が小さいほど耐消化性に優れる。

【0069】

40

また、実炉での面荒れの評価として、表1のプレートれんがを同じ製鉄所の取鍋で5セット使用し、3回使用後から摺動面を観察し面荒れの程度で使用可否を判断した。5セットの使用回数の平均を表1に示した。

【0070】

実施例1~3は酸素ガス濃度が異なる条件で製造した例であり、酸素ガス濃度が高くなるにつれて、窒化アルミニウムの生成量が少なくなるが、窒化アルミニウムの生成量が1.5質量%以上であり、高周波誘導炉を用いた耐酸化性評価でも、脱炭層厚みが薄く1500 μm以下であり良好である。一方、酸素ガス濃度が本発明の範囲外である比較例1及び2では窒化アルミニウムの生成量が1.5質量%未満であり、高周波誘導炉を用いた耐

50

酸化性評価でも、脱炭層厚みが厚く1500 μ m超であり耐酸化性に劣る。比較例1及び2が耐酸化性に劣るのは、アルミニウムが微量の酸素ガスにより酸化アルミニウムとなり、窒化アルミニウムの生成を阻害しているためと考えられる。実炉での面荒れの評価結果においても、比較例1では4.4回、比較例2では3.2回と実施例1～3の5.0～5.4回と比べると劣っている。また、実施例1～3については、窒化アルミニウムの生成量が7.0質量%以下であり、オートクレーブによる消化試験においても重量増加率は0.5%以下であり耐消化性にも優れている。これらのことから、炉内の酸素ガス濃度は100体積ppm以下が良いことがわかる。

【0071】

10

実施例4及び5は、一酸化炭素ガス濃度と二酸化炭素ガス濃度の合計が0.5体積%及び1.0体積%と本発明の範囲内である。いずれも窒化アルミニウムの生成量が1.5質量%以上であり、高周波誘導炉を用いた耐酸化性評価でも、脱炭層厚みが薄く1500 μ m以下となり良好である。また、実施例4及び5については、窒化アルミニウムの生成量が7.0質量%以下であり、オートクレーブによる消化試験においても重量増加率は0.5%以下であり耐消化性にも優れている。このように実施例4及び5は耐酸化性及び耐消化性に優れ、実炉でのプレートレングの使用回数も5.0回と良好である。

【0072】

一方、比較例3及び4は、一酸化炭素ガス濃度と二酸化炭素ガス濃度の合計が2.0体積%及び5.0体積%と本発明の範囲外となっており、窒化アルミニウムの生成量が1.5質量%未満であり、高周波誘導炉を用いた耐酸化性評価でも、脱炭層厚みが1500 μ m超となり、耐酸化性が低下している。また、オートクレーブによる消化試験においても重量増加率が0.5%超であり、耐酸化性に加えて耐消化性も低下している。このことから、窒化アルミニウムの生成量が7.0質量%以下であるが、炭化アルミニウムが生成していると考えられる。実炉でのプレートレングの使用回数も3.2回と大きく劣る結果となった。

20

【0073】

比較例5は、アルミニウムあるいはアルミニウム合金を使用せず、耐火原料配合物中に窒化アルミニウム粉末を添加した例であるが、各実施例と比較すると耐酸化性に劣り、実炉でのプレートレングの使用回数も低い。

30

【0074】

比較例6は、別のトンネル式ガス焼成炉にて炭化珪素の容器を使用して成形体をコークス粉中に埋設した状態で焼成したものであるが、窒化アルミニウムの生成量が1.5質量%未満であり、高周波誘導炉を用いた耐酸化性評価でも、脱炭層厚みが厚く1500 μ m超となり、耐酸化性に劣る。オートクレーブによる消化試験においても重量増加率が0.5%超である。窒化アルミニウムの生成量が7.0質量%以下であるが、炭化アルミニウムが多く生成していると考えられる。しかも焼成後は亀裂が発生しており、この亀裂は強還元雰囲気下での焼成によるジルコニアの還元に起因すると推定される。

40

【0075】

実施例6、7は、Si粉を添加したものであるが、実施例1と比較するとオートクレーブによる消化試験においても重量増加率が0.3%以下であり、耐消化性が向上していることがわかる。実施例8は、Al-Si粉を、実施例9はAl-Mg粉を使用したものであるが、Al粉を使用したものと遜色のない結果であった。

【0076】

実施例10は、実施例1と同様の焼成条件でAl粉を増量したものである。窒化アルミニウムの生成量が1.5質量%以上であり、高周波誘導炉を用いた耐酸化性評価では、脱炭

50

層厚みが薄く1500 μm 以下となり良好であるが、窒化アルミニウムの生成量が7.0質量%超であり、オートクレーブによる消化試験においては重量増加率が0.5%超となり耐消化性が低下傾向にある。したがって、窒化アルミニウムの生成量は7.0質量%以下に抑えることが好ましいといえる。

【表 1】

耐火原料配合物(質量%)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	実施例4	実施例5	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
電融アルミナ	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
電融アルミナ	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ジルコニアムライト	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
低焼アルミナ	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9	8	9	9	10
カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Al粉 (Al: 99.9質量%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	18
Al-Si粉 (Al: 85質量%)														6		
Al-Mg粉 (Al: 85質量%)															6	
Si粉												1	2			
窒化アルミニウム										5						
窒化アルミニウム																
バインダー																
フェノール樹脂(外掛け、質量%)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)
雰囲気ガス測定結果																
酸素ガス濃度[体積ppm]	8	50	100	200	500	100	50	70	80	100	-	8	8	8	8	8
C含有ガス濃度(CO+CO ₂)[体積%]	0	0	0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	0	-	0	0	0	0	0
評価結果																
窒化アルミニウム生成量(質量%)	2.0	1.9	1.8	1.3	1.2	1.7	1.7	1.2	1.1	0.0	1.0	2.0	2.0	2.1	1.8	7.1
窒素含有量(質量%)	0.68	0.65	0.61	0.44	0.41	0.58	0.58	0.41	0.38	0.00	0.34	0.68	0.68	0.72	0.61	2.42
カーボン含有量(質量%)	4.0	3.8	3.7	3.2	3.0	3.5	3.6	3.2	2.8	4.0	4.2	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
特記事項											焼成亀裂					
見掛け気孔率(%)	10	10.2	10.5	1.5	12	11.2	11	12.5	12.8	12.5	13.5	9.8	9.6	9.5	10.5	13
耐酸化性 * 1 (指数)	100	102	105	120	125	107	108	130	155	135	180	95	90	85	92	50
耐酸化性 * 2 (μm)	500	650	800	1550	1700	950	950	1700	1850	3000	2000	500	500	350	800	200
耐消化性 (指数)	100	100	98	97	96	95	100	125	135	135	200	55	45	105	110	140
耐消化性 重量増加率(%)	0.40	0.40	0.39	0.39	0.38	0.38	0.40	0.51	0.54	0.54	0.80	0.22	0.18	0.42	0.44	0.56
実炉での使用回数(回)	5.4	5.0	5.2	4.4	3.2	5.0	5.0	3.2	3.2	3.2		5.4	5.4	5.2	5.2	

* 1: 回転炉を用いた評価

* 2: 高周波誘導炉を用いた評価

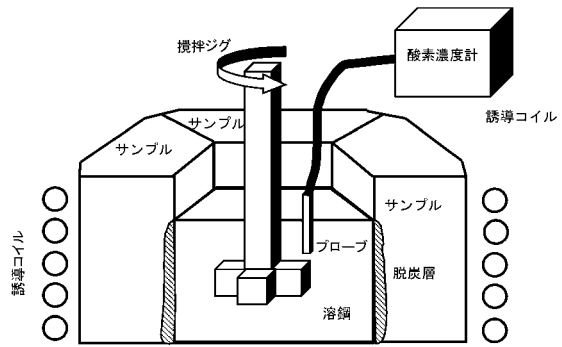
10

20

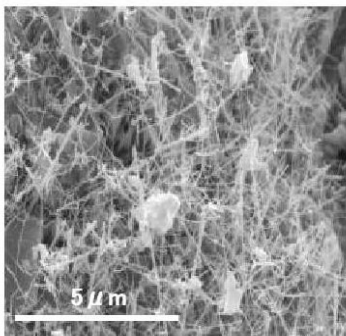
30

40

【図 2】



【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 吉富 丈記
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 加山 恒夫
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 武石 卓

- (56)参考文献 特開2004-083365 (JP, A)
特開2003-277129 (JP, A)
特開2003-171187 (JP, A)
特開2003-002742 (JP, A)
特開2000-327401 (JP, A)
特開2000-107839 (JP, A)
特開2000-094121 (JP, A)
特開平11-278940 (JP, A)
特開平10-139527 (JP, A)
特開平08-208313 (JP, A)
特開平06-206759 (JP, A)
特開平04-016547 (JP, A)
特開平03-257062 (JP, A)
特公昭61-041861 (JP, B2)
特開昭61-010053 (JP, A)
特開昭57-027972 (JP, A)
特開昭57-027971 (JP, A)
赤峰経一郎, 高耐用SNプレート材質(WRX系)の開発及びその評価技術, 耐火材料, 日本,
黒崎播磨株式会社, 2008年12月12日, 第156号, 第45-52頁

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/101-35/103
C04B 35/64
B22D 41/30-41/32
CAplus/REGISTRY (STN)
JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII)