

(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  
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/147180 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C04B 35/043* (2006.01) *F27D 1/00* (2006.01)  
*C21C 7/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060278
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 27 日(27.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社(NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山本 雅章(YAMAMOTO Masaaki) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 竹内 宏典(TAKEUCHI Hironori) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 多喜 徳雄(TAKI Norio) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 田村 佳洋(TAMURA Yoshihiro) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).

内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 竹内 友英(TAKEUCHI Tomohide) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).

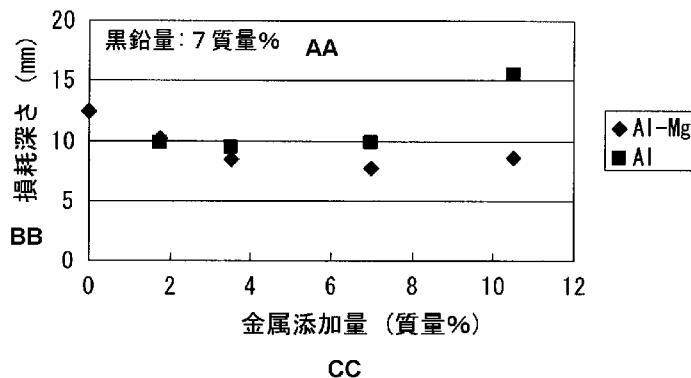
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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(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,

[続葉有]

(54) Title: VACUUM DEGASSING TANK AND METHOD FOR DEGASSING USING SAME

(54) 発明の名称: 真空脱ガス槽及びこれを用いた脱ガス処理方法

[図2A]



AA Amount of graphite, 7 mass%  
BB Depth of wear (mm)  
CC Amount of metal(s) added (mass%)

(57) Abstract: This vacuum degassing tank includes a refractory, in which at least the part that comes into contact with molten slag comprises a carbon-containing magnesia refractory. The carbon-containing magnesia refractory contains 7-28 mass%, excluding 28 mass%, graphite and 3.5-14 mass% Al-Mg alloy, with the remainder comprising magnesia and incidental impurities, wherein the mass ratio calculated by dividing the mass of the Al-Mg alloy by the mass of the graphite is 0.5-2.0.

(57) 要約: この真空脱ガス槽では: 耐火物のうちの少なくとも溶融スラグとの接触部分に、炭素含有マグネシア質耐火物が設けられ; 前記炭素含有マグネシア質耐火物は、7 質量%以上かつ 28%未満の黒鉛と、3.5 質量%以上かつ 14 質量%以下の Al-Mg 合金とを有してかつ、残部がマグネシア及び不可避免的不純物からなり、前記 Al-Mg 合金の質量を前記黒鉛の質量で除算した質量比が 0.5

以上 2.0 以下である。

**WO 2012/147180 A1**



---

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))  
NE, SN, TD, TG).

## 明 細 書

### 発明の名称：真空脱ガス槽及びこれを用いた脱ガス処理方法 技術分野

[0001] この発明は、低塩基度スラグに対して優れた耐用性を有する真空脱ガス槽と、この真空脱ガス槽を用いた脱ガス処理方法とに関する。

### 背景技術

[0002] 真空脱ガス装置に用いられる真空脱ガス槽には、マグネシアカーボンれんがやマグネシアクロミアれんがのような耐火物が使用されている。この耐火物としては、耐熱衝撃性に優れることから、マグネシアカーボンれんが等の炭素含有耐火物が広く使用されている。

[0003] 炭素含有耐火物は、高温での耐酸化性に弱点を有する炭素を含むことから、強い酸化性雰囲気下では溶損速度が増大してしまう。そこで、炭素含有耐火物にAl粉末、Al-Si合金粉末、Al-Mg合金粉末等の酸化防止剤を添加することが、従来より行われている（例えば特許文献1～5、10、11参照）。これは、高温下における酸素親和力が炭素よりも大きい金属粉末を添加することで、炭素が酸化されるのを防ぐことを目的としている。

[0004] ところが、マグネシアカーボンれんがは、スラグ塩基度（ $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ：以下、単に塩基度もしくは「C/S」と言う場合がある）が3前後又はこれよりも高いスラグに対して良好な耐用を示すものの、塩基度がこれよりも低いスラグに対しては、耐用性が劣る。これは、塩基度が低いスラグは、粘性がかなり低下するため、スラグがれんがの内部に浸透してマグネシア骨材が溶損したり、スポーリングを起こしたりしてしまうためである。そこで、アルミニウム合金粉末の他に、金属クロム又はクロム化合物を含有させることで、酸化した $\text{Cr}_2\text{O}_3$ がれんがの稼動表面とスラグとの反応層中で $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系の高融点物を生成し、スラグの見掛けの粘性を高めて、マグネシア骨材の溶出を抑える方法が提案されている（特許文献6参照）。また、同様に、アルミニウム合金粉末の他に、ジルコン酸カルシウムを含有させるこ

とで、高温で解離したCaOがスラグに溶け込み、スラグの粘性を上げて浸透を抑制する方法や（特許文献7参照）、環境への影響を考慮して、クロムを使用せずに、希土類酸化物を含有させることで、希土類酸化物がスラグ中のSiO<sub>2</sub>と反応してスラグの融点を上昇させて、浸透を抑制させる方法（特許文献8参照）などが提案されている。更には、スラグの塩基度に応じて、スラグ中にMgOを主成分とするれんがの破砕物やAlを添加することで、スラグ成分をMgOの初晶域となるように調整してスラグを改質する方法も提案されている（特許文献9参照）。

[0005] なお、特許文献10には、Al-Mg合金を添加したマグネシアカーボンれんがが記載されているが、これは本文中の記載設備および耐蝕テストの試験条件のスラグ塩基度（C/S）が3であることから明らかなように、転炉にて使用した場合を模擬した結果である。

[0006] また、特許文献11には、溶射補修に適したマグネシアカーボンれんがとして、固定炭素量が13質量%以下で、Al粉やAl-Mg合金をAl含有量が3質量%以下になるように添加した例が記載されている。しかしながら、この特許文献11の背景技術、発明が解決しようとする課題には、この発明を転炉で使用することと明記されており、耐食性評価方法も、転炉スラグを用いて評価するなど、本発明が対象としている低塩基度スラグによる耐用性は示されていない。

[0007] よって、従来、真空脱ガス槽に用いるマグネシアカーボンれんがにおけるAl-Mg合金添加は、黒鉛の酸化防止のために少量添加することが知られていたものの、低塩基度スラグに対する耐用性については判っていなかった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開昭57-166362号公報（第2頁左上欄、表1）

特許文献2：日本国特開昭58-190868号公報（第1頁右欄、表1）

特許文献3：日本国特開昭63-166751号公報（第2頁右上欄、表3）

特許文献4：日本国特開2001-139366号公報（請求項1、表2）

特許文献5：日本国特開2007-182337号公報（段落[0022]、表2）

特許文献6：日本国特開平1-320262号公報（特許請求の範囲第1項、表1）

特許文献7：日本国特開2000-95556号公報（請求項1、段落[0015]）

特許文献8：日本国特開2001-254120号公報（請求項1、段落[0013]）

特許文献9：日本国特開2006-257519号公報（請求項1）

特許文献10：日本国特開平5-186259号公報（段落[0016]、表1）

特許文献11：日本国特開2008-151425号公報（表3）

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、低塩基度スラグに対するマグネシアカーボンレンガの耐用は、未だ十分であるとは言えず、例えば、真空脱ガス槽を用いて、Al-Si-killed鋼、Si-killed鋼、Si添加鋼等を溶製するような場合には、塩基度が2以下の低塩基度スラグが発生するため、真空脱ガス処理中の真空脱ガス槽の内張り耐火物が激しく損耗してしまう。

[0010] そこで、本発明者らは、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、真空脱ガス槽用の炭素含有マグネシア質耐火物におけるAl-Mg合金や黒鉛の含有量について詳細な検討を行う過程で、新たな知見を得た。すなわち、従来、炭素より早い親和性によって炭素の酸化を防止するような酸化防止剤として使われていたAl-Mg合金が、驚くべきことには、その含有量のある特定の範囲にすると共に、耐火物中の黒鉛に対する質量比を従来よりも極めて高く設定することで、マグネシア骨材の溶損を抑える働きを発現して、上記のような低塩基度スラグに対しても優れた耐用性を示すことがで

きることを見出した。また、従来から A l - M g 合金をはじめとする金属の含有量が増加すると（例えば 3 質量%以上）、耐熱衝撃性が低くなることが知られていたが、本発明者らは、黒鉛を A l - M g 合金含有量に対してある質量比の範囲とすることで耐熱衝撃性も確保が可能であることを見出し、本発明を完成した。

[0011] したがって、本発明は、塩基度（C/S）が 2 以下となるような低塩基度スラグに対して優れた耐用性を示す炭素含有マグネシア質耐火物をライニングした真空脱ガス槽の提供を目的とする。

[0012] また、本発明は、S i 源を添加して鋼の二次精錬を行う脱ガス処理方法において、真空脱ガス槽の損耗を可及的に抑えて脱ガス処理を行うことができる脱ガス処理方法の提供を他の目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、上記課題を解決して係る目的を達成するために以下を採用した。

（a）本発明の一態様は、鉄皮と、この鉄皮の内部を覆う耐火物とを備え、減圧雰囲気中で溶鋼の脱ガス処理を行う真空脱ガス槽であって、前記耐火物のうちの少なくとも熔融スラグとの接触部分に、炭素含有マグネシア質耐火物が設けられ；前記炭素含有マグネシア質耐火物は、7 質量%以上かつ 28%未満の黒鉛と、3.5 質量%以上かつ 14 質量%以下の A l - M g 合金とを有してかつ、残部がマグネシア及び不可避免的不純物からなり、前記 A l - M g 合金の質量を前記黒鉛の質量で除算した質量比が 0.5 以上 2.0 以下である。

（b）上記（a）に記載の真空脱ガス槽では、前記質量比の下限値が 1.0 であってもよい。

[0014] （c）本発明の一態様に係る真空脱ガス処理方法は、上記（a）又は（b）に記載の真空脱ガス槽を用いて、 $\text{CaO/SiO}_2 \leq 2$  の低塩基度スラグが生成するような真空脱ガス処理を行う。

（d）上記（c）に記載の真空脱ガス処理方法では、前記真空脱ガス槽中に

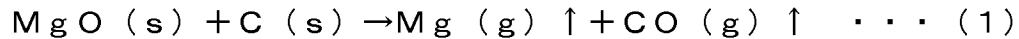
S i 又は S i 合金を添加して鋼の二次精錬を行いながら、前記真空脱ガス処理を行ってもよい。

[0015] 本発明の上記態様に係る真空脱ガス槽に用いる炭素含有マグネシア質耐火物は、Al-Mg合金を内掛けで3.5質量%～14質量%含有するのが好ましく、より好ましくは3.5～10.5質量%含有するのが良い。Al-Mg合金の含有量が3.5質量%に満たないと、所望の耐食性を確保することができず、反対に14質量%を超えて含有すると、使用中に炭素含有マグネシア質耐火物の気孔率が上昇し、組織が脆弱化するため、やはり耐食性が低下する。Al-Mg合金の種類については特に制限されず、マグネシアカーボンレンガに酸化防止剤として添加される一般的なものを使用することができるが、好適には、 $Al_{12}Mg_{17}$ の組成からなる合金を用いるのが良い。また、粒径が $40\mu m\sim 200\mu m$ のAl-Mg合金を用いるのが良い。

[0016] また、上記態様に係る真空脱ガス槽に用いる炭素含有マグネシア質耐火物に含まれる黒鉛は、一般に、マグネシアカーボンレンガに含まれるものと同様のものを使用することができる。例えば、鱗状黒鉛、土状黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等が挙げられるが、好適には、結晶の良く発達した天然の鱗状黒鉛を用いるのが良い。黒鉛の含有量については、内掛けで7質量%以上であるのが良く、好ましくは7質量%～28質量%、より好ましくは7質量%～14質量%であるのが良い。黒鉛の含有量が7質量%に満たないと、いわゆる炭素含有マグネシア質耐火物として機能するための炭素の役割を十分に果たすことができない。黒鉛の含有量が28質量%を超えると、成型が困難になり、耐火物としての充填性が確保できなくなる。黒鉛の含有量が14質量%以下であれば、より充填性が良好となる。

[0017] そして、上記態様においては、上記Al-Mg合金と黒鉛との質量比（Al-Mg合金／黒鉛）が0.5以上、好ましくは1.0以上、より好ましくは1.0～2.0の範囲内になるようにする。従来のマグネシアカーボンレンガにおいては、溶融スラグに濡れにくい黒鉛が稼動面に残存することで、溶融スラグによる湿潤を防ぐことができるが、RH（Ruhrstahl-

Heraus)やDH(Dortmund-Hörde)等の真空脱ガス装置による減圧下の脱ガス処理では、マグネシアカーボンレンガのMgO骨材とCとの間で、下式(1)のような化学反応が進行して、レンガが揮発するおそれがある。



[0018] そこで、上記態様では、Al-Mg合金を上記した範囲で含有させると共に、Al-Mg合金と黒鉛との質量比(Al-Mg合金/黒鉛)を0.5以上にする事で、炭素含有マグネシア質耐火物中のMg分圧を高めて、上式(1)の反応を抑制してMgO骨材の溶損を防止する。この質量比の上限については、Al-Mg合金の添加量を増加しすぎると耐火物に過焼結による亀裂が発生することから、Al-Mg合金/黒鉛の質量比を2.0以下とするのが良い。このような上記態様の炭素含有マグネシア質耐火物を真空脱ガス槽の内張り耐火物に用いれば、例えばAl-Si-killed鋼、Si-killed鋼、Si添加鋼等の溶製のように、Si又はSi合金を添加しながら $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 2$ の低塩基度スラグが生成する鋼の二次精錬においても、真空脱ガス槽の損耗を可及的に抑えて、好適に脱ガス処理を行うことができる。

[0019] 上記態様の真空脱ガス槽に用いる炭素含有マグネシア質耐火物に含まれるマグネシアは、一般に耐火物の骨材として使用されるものであればよく、例えば、天然マグネサイトを焼成した天然マグネシア等の焼結マグネシアや、マグネシア原料を電気炉で熔融して再結晶させた電融マグネシア等を用いることができる。これらのマグネシア骨材は、3~5mm程度もしくはそれ以下に粉碎して粒度を調整したものをを用いるのが一般的であるが、特に制限はされない。また、マグネシアの含有量については、黒鉛、及びAl-Mg合金の他、後述するバインダー樹脂や、本発明の目的から外れない範囲で配合してもよい添加物を含めて、これらの配合成分を除いて、耐火物原料の残部としてマグネシアの配合量と設定すればよく、好ましくは、内掛けで56質量%以上含有されるのが良い。

[0020] 上記態様の真空脱ガス槽に用いる炭素含有マグネシア質耐火物は、従来公知のマグネシアカーボンレンガと同様に、マグネシア、黒鉛、及びAl-Mg合金と共に、バインダーとしてフェノール樹脂等を配合しながら、これらの耐火物原料を混錬し、プレス機等を用いて成形して、乾燥させることで得ることができる。なお、本発明の目的から外れない範囲であれば、他の金属粉末や金属化合物粉末等の添加物を耐火物原料として配合してもよい。

また、上記炭素含有マグネシア質耐火物を真空脱ガス槽に内張りする際は、少なくとも熔融スラグと接触する部分にライニングすればよいが、内張り面の全てにライニングしても構わない。

### 発明の効果

[0021] 本発明の上記態様によれば、炭素含有マグネシア質耐火物が元来有する耐熱衝撃性を備えながら、C/S質量比が2以下となるような低塩基度スラグが生成する真空脱ガス処理においても、優れた耐用を示す炭素含有マグネシア質耐火物を得ることができる。そして、本発明の上記態様に係る炭素含有マグネシア質耐火物を真空脱ガス槽の内張り耐火物に用いることで、Al-Si-killed鋼、Si-killed鋼、Si添加鋼等を溶製する際の脱ガス処理を好適に行うことができる。

### 図面の簡単な説明

[0022] [図1A]回転侵食試験における黒鉛含有量と溶損深さとの関係を示すグラフである。

[図1B]回転侵食試験における黒鉛含有量と損耗指数との関係を示すグラフである。

[図2A]回転侵食試験における金属添加量と溶損深さとの関係を示すグラフである。

[図2B]回転侵食試験における金属添加量と溶損指数との関係を示すグラフである。

[図3A]耐酸化性評価試験における金属添加量と質量減少率との関係を示すグラフであり、添加金属が金属Alの場合を示す。

[図3B]耐酸化性評価試験における金属添加量と質量減少率との関係を示すグラフであり、添加金属がAl-Mg合金の場合を示す。

[図4]耐酸化性評価試験における酸化焼成後の耐火物切断面を示す写真である。

[図5]真空溶解炉を用いた侵食試験におけるAl-Mg/黒鉛の質量比と損耗深さとの関係を示すグラフである。

[図6]本発明の一実施形態に係る真空脱ガス槽の縦断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0023] 本発明の一実施形態に係る真空脱ガス槽及びこれを用いた脱ガス処理方法について、図面を参照しながら以下に説明を行う。

図6に、本実施形態の真空脱ガス槽1を示す。この真空脱ガス槽1は、減圧雰囲気を利用して溶鋼の脱ガス処理を行う炉であり、上部槽2と下部槽3とを同軸に組み合わせて構成されている。上部槽2は、円筒状の鉄皮21とその内周面を覆う耐火物22とを備えている。上部槽2の上端は天蓋23で覆われている。また、上部槽2の側面には、合金投入口24及び排気口25が形成されている。

下部槽3は、上部槽2の鉄皮21と略同径の鉄皮31と、その内周面を覆う耐火物32とを備えている。下部槽3の下端には、2本の環流管33が鉛直方向に沿って設けられている。さらに、これら環流管33の下端に連なって2本の浸漬管4が取り付けられており、各浸漬管4は、取鍋5内の溶鋼に浸漬されている。

[0024] 操業に際しては、この真空脱ガス槽1内の空気を、排気口25から排出する(図6の矢印A1)ことにより減圧状態にして、取鍋5内の溶鋼を真空脱ガス槽1の内部に吸い上げる。そして、浸漬管4の一方に形成されたガス吹き込み口からArを吹き込んで真空脱ガス槽1内に溶鋼を流入飛散させる(図6の矢印B1)。このようにして真空脱ガス槽1内で溶鋼の脱ガスが行われ、脱ガスされた溶鋼は他方の浸漬管4から取鍋5内に戻される(図6の矢印B2)。

## [0025] [回転侵食試験]

骨材となる粒径1～5mmかつ純度98%以上のマグネシアクリンカーと粒径1mm未満のマグネシア微粉とからなるMgO材、粒径100～400mmで純度97%以上の鱗片状黒鉛、粒径40～200mmのAl-Mg合金粉末（組成 $Al_{12}Mg_{17}$ 、純度99.0%以上）、粒径10～100mmの金属Al粉末（組成Al（金属Al）、純度99.5%以上）、及びフェノール樹脂を用いて、表1に示した試験No. 1～12の試験用耐火物原料を用意した。さらに、黒鉛10質量%、Al-Mg合金4質量%、フェノール樹脂2質量%、及びMgO材82.30質量%を用いた試験用耐火物原料（試験No. 16）を用意した。そして、各試験用耐火物原料をオムニミキサーで混練した後、プレス機を用いて並型れんが（サイズ：65mm×114mm×230mm）に成形した。更に、この並型れんがを200℃で加熱乾燥し、上底41mm、下底67mm、高さ48.5mm、長さ114mmに切削して、回転試験用耐火物を得た。

[0026] そして、得られた試験用耐火物を、回転ドラム式侵食試験装置（不図示）にそれぞれ内張りして並べ、表2に示すスラグ組成を有した試験用スラグを入れて、1700℃に加熱しながら8時間回転させて回転侵食試験を行い、内張りした各試験用耐火物の高さ寸法（残寸法）を測定した。なお、試験用スラグは、回転ドラム式侵食試験装置に20分毎に新しいものを入れ替えるようにした。また、損耗指数は、試験No. 4の耐火物の損耗深さを100とした指数で示しており、数値が小さいほど損耗が少ない。

[0027]

[表1]

| 試<br>験<br>No. | 試験用耐火物原料（単位：質量％） |             |    |         |      | 回転侵食試験      |                    |            | 耐酸化性試験<br>質 量 減 少 率<br>（％） | 真空侵食試験<br>損耗深さ<br>（mm） |      |
|---------------|------------------|-------------|----|---------|------|-------------|--------------------|------------|----------------------------|------------------------|------|
|               | MgO              | フェノール<br>樹脂 | 黒鉛 | 添加金属    |      | 残寸法<br>（mm） | 損 耗 深<br>さ<br>（mm） | 損 耗<br>指 数 |                            |                        |      |
|               |                  |             |    | Al - Mg | Al   |             |                    |            |                            |                        |      |
| 1             | 2<br>残部          |             | 3  | 2       | 0.67 | 0           | 36.98              | 11.52      | 93                         | —                      | —    |
| 2             |                  |             | 5  | 2.5     | 0.5  | 0           | 37.98              | 10.52      | 85                         | —                      | —    |
| 3             |                  |             | 10 | 2.5     | 0.25 | 0           | 39.04              | 9.46       | 76                         | —                      | —    |
| 4             |                  |             | 7  | 0       | 0    | 0           | 36.11              | 12.39      | 100                        | 7.68                   | 9.76 |
| 5             |                  |             | 7  | 1.75    | 0.25 | 0           | 38.36              | 10.14      | 82                         | 6.44                   | 8.69 |
| 6             |                  |             | 7  | 3.5     | 0.5  | 0           | 40.09              | 8.41       | 68                         | 2.07                   | 7.29 |
| 7             |                  |             | 7  | 7       | 1    | 0           | 40.84              | 7.66       | 62                         | 1.15                   | 5.60 |
| 8             |                  |             | 7  | 0       | 0    | 10.5        | 32.93              | 15.57      | 126                        | —                      | —    |
| 9             |                  |             | 7  | 0       | 0    | 1.75        | 38.69              | 9.81       | 79                         | 6.42                   | —    |
| 10            |                  |             | 7  | 0       | 0    | 3.5         | 39.01              | 9.49       | 77                         | 4.72                   | —    |
| 11            |                  |             | 7  | 0       | 0    | 7           | 38.73              | 9.77       | 79                         | 1.70                   | —    |
| 12            |                  |             | 7  | 10.5    | 1.5  | 0           | 39.9               | 8.6        | 69                         | —                      | 5.66 |
| 13            |                  |             | 7  | 14      | 2    | 0           | —                  | —          | —                          | —                      | 5.71 |
| 14            |                  |             | 9  | 9       | 1    | 0           | —                  | —          | —                          | —                      | 5.49 |
| 15            | 80.36            | 2           | 8  | 8       | 1    | 0           | —                  | —          | —                          | 5.62                   |      |
| 16            | 82.30            | 2           | 10 | 4       | 0.4  | 0           | 32.15              | 16.35      | 132                        | —                      |      |

[0028] [表2]

| 試験用スラ<br>グ（単位：<br>質量％） | CaO   | SiO <sub>2</sub> | MnO | T - Fe | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | 塩 基 度<br>(C/S) |
|------------------------|-------|------------------|-----|--------|--------------------------------|-----|----------------|
|                        | 27.75 | 27.75            | 25  | 2      | 12.5                           | 5   | 1              |

[0029] 上記のようにして回転侵食試験を行った結果、先ず、図1A及び図1Bに示すように、Al-Mg合金の添加量がほぼ等しい試験No. 1～3及び5の結果より、黒鉛量が増加するに従い、溶損は抑制されるものの、その含有量が7質量%を超えても溶損の程度にあまり変化がないことが確認された。

[0030] 次に、Al-Mg合金粉末の添加量に関し、図2A及び2Bに示すように、黒鉛添加量を一定にした試験No. 4～7、12（Al-Mg合金粉末を添加したもの）、及び試験No. 8～11（金属Al粉末を添加したもの）の結果から、Al-Mg合金粉末の含有量が3.5質量%以上（すなわち、黒鉛との質量比（Al-Mg合金／黒鉛）が0.5以上）となることで、金属Al粉末よりも良好な結果を示し、特にこの質量比が1の場合に最も良好な結果を示した。更には、別の試験によれば、黒鉛の含有量が7質量%の場合に、Al-Mg合金粉末の添加量が14質量%までは、上記と同様に良好な結果を示すことが確認された。

[0031] [耐酸化性評価試験]

試験No. 4～7、9～11の試験用耐火物原料を用いて、上記回転侵食試験と同様にして混練・成型・乾燥した後、φ50×高さ50mmの円柱状に切削して、耐酸化性試験用耐火物を得た。得られた試験用耐火物をコークブリーズ中に埋没させた状態で電気炉（不図示）に入れて、昇温速度5℃／分で1000℃に加熱し、還元雰囲気10時間の事前焼成を行なった。そして、各試験用耐火物の質量を測定した後、上記電気炉内を大気雰囲気にして、更に1400℃で4時間の酸化焼成を行なった。

[0032] 酸化焼成終了後、各試験用耐火物の質量を測定して、酸化焼成後の質量減少率を求めた。その結果を表1及び図3A及び3Bに示す。これらの結果よ

り、金属添加量が3.5質量%以上では、Al-Mg合金粉末を添加した試験用耐火物は質量減少量がわずかになり、耐酸化性に優れることが分る。また、酸化焼成終了後の各試験用耐火物を輪切りにして、その横断面を撮影した写真を図4の(a)～(g)に示す。これらの写真からも、Al-Mg合金粉末を3.5質量%以上添加した(c)、(d)が耐酸化性において優れていることが分る。

[0033] [真空溶解炉による侵食試験]

上記回転侵食試験で用意したものと同様の試験No. 4～7及び12の試験用耐火物原料と；黒鉛7質量%、Al-Mg合金14質量%、フェノール樹脂2質量%、及び残部をMgO材として準備した試験用耐火物原料（試験No. 13）と；黒鉛9質量%、Al-Mg合金9質量%、フェノール樹脂2質量%、及び残部をMgO材として準備した試験用耐火物原料（試験No. 14）と；黒鉛8質量%、Al-Mg合金8質量%、フェノール樹脂2質量%、及びMgO材80.36質量%として準備した試験用耐火物原料（試験No. 15）と；を用意し、回転侵食試験と同様にして混練・成型・乾燥した。そしてこの後、上底46mm、下底70mm、高さ30mm、長さ230mmのサイズに切削して、真空溶解炉侵食試験用サンプルを得た。得られた試験用耐火物を、50kg真空溶解炉（不図示）内にそれぞれ内張りして並べ、前述の表2に示すスラグ組成を有した試験用スラグを入れて、1650℃に加熱しながら、脱ガス処理を模擬して、1.3kPa（10Torr）まで減圧し、3時間保持した後、内張りした各試験用耐火物の高さ寸法（残寸法）を測定して、損耗深さを求めた。

[0034] 上記のような低塩基度スラグ、減圧下においても、黒鉛添加量を一定にした試験No. 4～7、12及び13の結果から、表1に示したように、Al-Mg合金粉末の含有量が3.5質量%以上で損耗深さが低減され、良好な結果を示すことが判る。これらの結果をグラフにした図5から分るように、黒鉛に対するAl-Mg合金の質量比（Al-Mg合金／黒鉛）が0.5以上となることで、損耗量（損耗深さ）が低減し、更に、この質量比が1～2の

場合により良好な結果を示すことが確認された。

[0035] 以上の試験結果を受け、本実施形態の骨子を以下に述べる。

図6に示した本実施形態の真空脱ガス槽1は、鉄皮21、31と、これら鉄皮21、31の内部を覆う耐火物22、32とを備え、減圧雰囲気中で溶鋼の脱ガス処理を行う。そして、耐火物22、32のうちの全て又は少なくとも熔融スラグとの接触部分に、炭素含有マグネシア質耐火物がライニングされている。しかも、前記炭素含有マグネシア質耐火物は、7質量%以上かつ28%未満の黒鉛と、3.5質量%以上かつ14質量%以下のAl-Mg合金とを有し、前記Al-Mg合金の質量を前記黒鉛の質量で除算した質量比が0.5以上2.0以下でありかつ、残部がマグネシア及び不可避免の不純物からなる。なお、前記質量比の下限値を1.0とすることがより好ましい。

また、本発明における不可避免の不純物には、製造工程で少量添加されるフェノール樹脂等のバインダーも含まれる。バインダーは乾燥工程で一部揮発するが残部が耐火物中に残る。本発明においては、原料中に含まれる不可避免の不純物だけでなく、このバインダーの残部も不可避免の不純物として定義する。

なお、前記マグネシアの含有量は、58質量%以上かつ89.5質量%未満とすることができる。その理由は、前記黒鉛が28質量%を超えない上限値であり、前記Al-Mg合金が14質量%であった場合、前記Al-Mg合金の質量を前記黒鉛の質量で除算した質量比が0.5をわずかに超える値であり、残部となる前記マグネシアが58質量%以上となり、また、前記黒鉛が7質量%で前記Al-Mg合金が3.5質量%であった時は前記Al-Mg合金の質量を前記黒鉛の質量で除算した質量比が0.5であり、これより残部の前記マグネシアは89.5質量%未満となるためである。

[0036] 本実施形態の真空脱ガス処理方法は、上記構成を有する真空脱ガス槽1を用いて、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 2$ の低塩基度スラグが生成するような真空脱ガス処理を行う。なお、真空脱ガス槽1中にSi又はSi合金を添加して鋼の二次精錬を行いながら、前記真空脱ガス処理を行ってもよい。

### 産業上の利用可能性

[0037] 以上説明のように、本実施形態の炭素含有マグネシア質耐火物は、Al-Mg合金粉末を3.5～14質量%含有し、かつ、黒鉛との質量比を0.5以上とすることで、低塩基度スラグに対して優れた耐用を示し、また、脱ガス処理のような減圧下においても非常に優れた耐用を示すことが確認された。これは、従来の炭素含有マグネシア質耐火物の欠点を克服し、製鉄業の脱ガス処理の操業条件下で耐火物寿命向上に大きく貢献する。

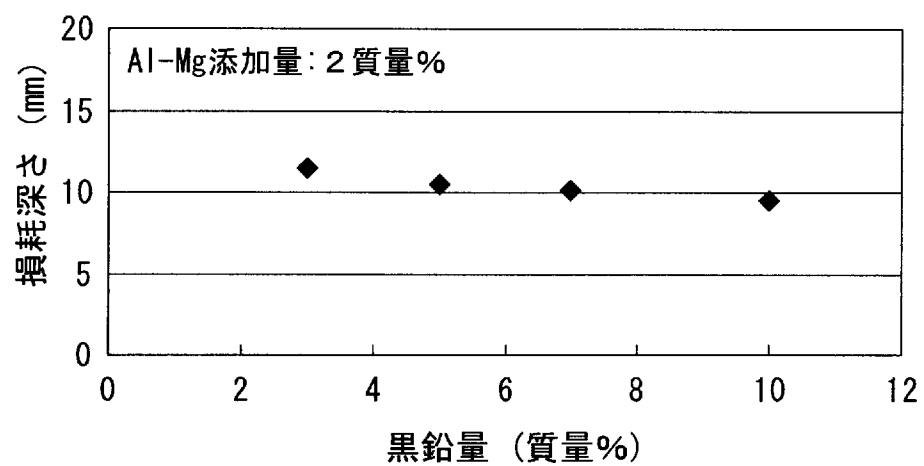
### 符号の説明

[0038] 1 真空脱ガス槽  
21, 31 鉄皮  
22, 32 耐火物

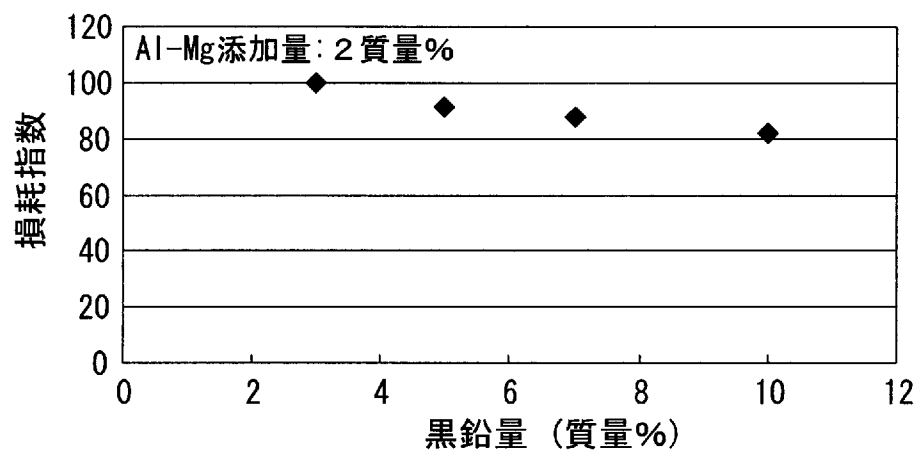
## 請求の範囲

- [請求項1] 鉄皮と、この鉄皮の内部を覆う耐火物とを備え、減圧雰囲気中で溶鋼の脱ガス処理を行う真空脱ガス槽であって、
- 前記耐火物のうちの少なくとも熔融スラグとの接触部分に、炭素含有マグネシア質耐火物が設けられ；
- 前記炭素含有マグネシア質耐火物は、7質量%以上かつ28%未満の黒鉛と、3.5質量%以上かつ14質量%以下のAl-Mg合金とを有してかつ、残部がマグネシア及び不可避免的不純物からなり、前記Al-Mg合金の質量を前記黒鉛の質量で除算した質量比が0.5以上2.0以下である；
- ことを特徴とする真空脱ガス槽。
- [請求項2] 前記質量比の下限値が1.0であることを特徴とする請求項1に記載の真空脱ガス槽。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の真空脱ガス槽を用いて、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 2$ の低塩基度スラグが生成するような真空脱ガス処理を行うことを特徴とする真空脱ガス処理方法。
- [請求項4] 前記真空脱ガス槽中にSi又はSi合金を添加して鋼の二次精錬を行いながら、前記真空脱ガス処理を行うことを特徴とする請求項3に記載の真空脱ガス処理方法。

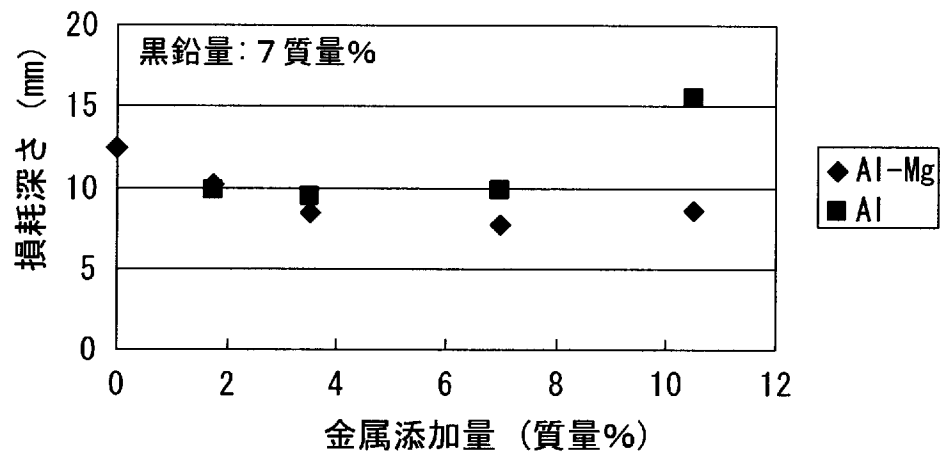
[図1A]



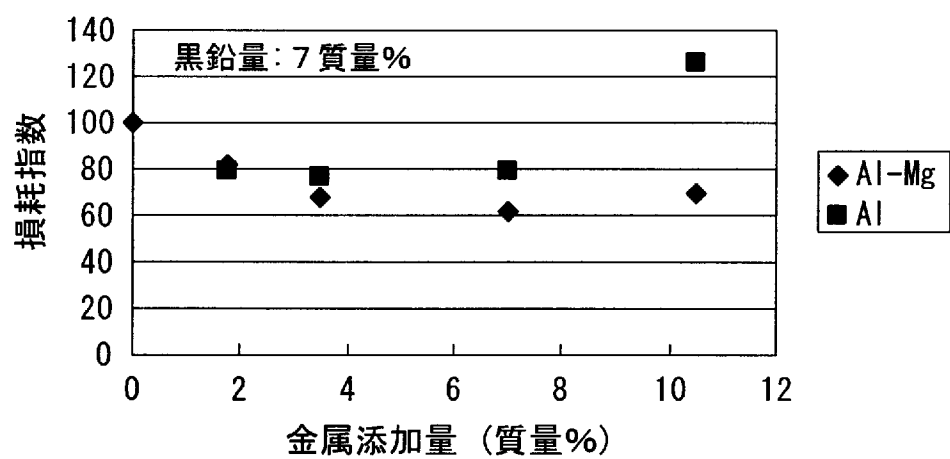
[図1B]



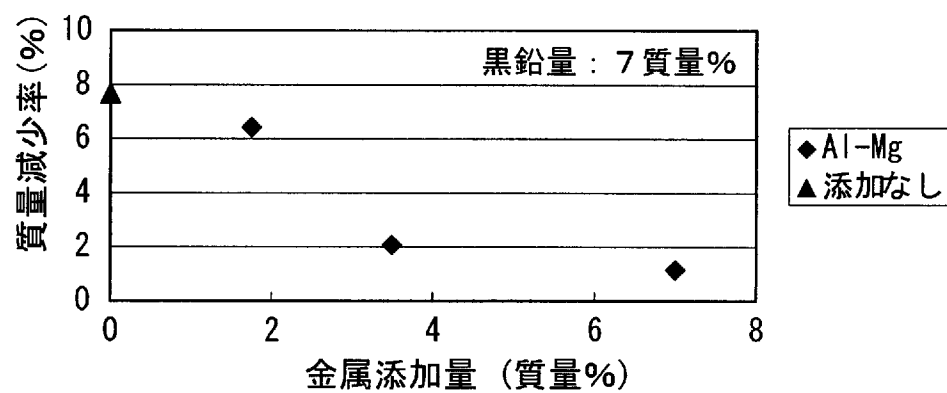
[図2A]



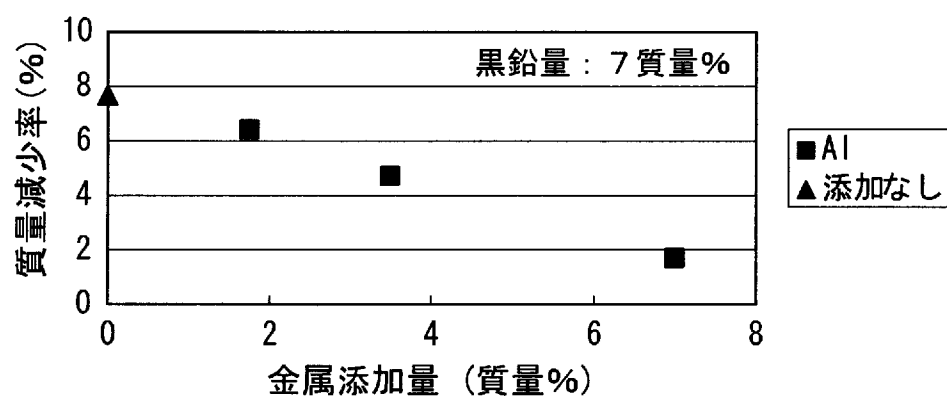
[図2B]



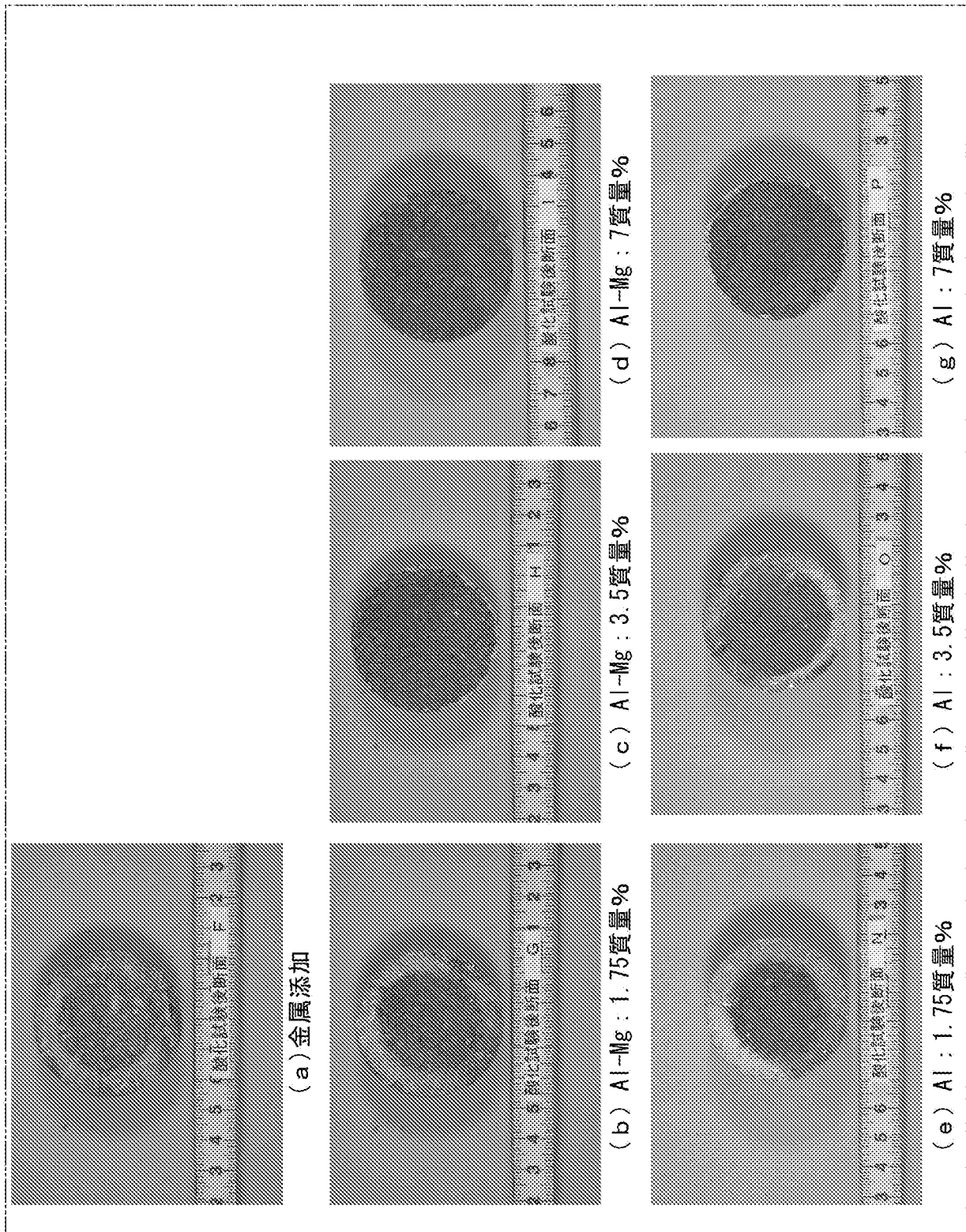
[図3A]



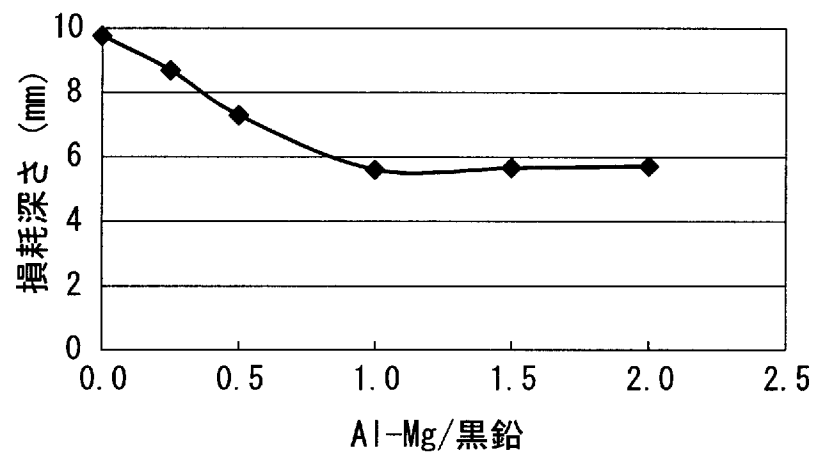
[図3B]



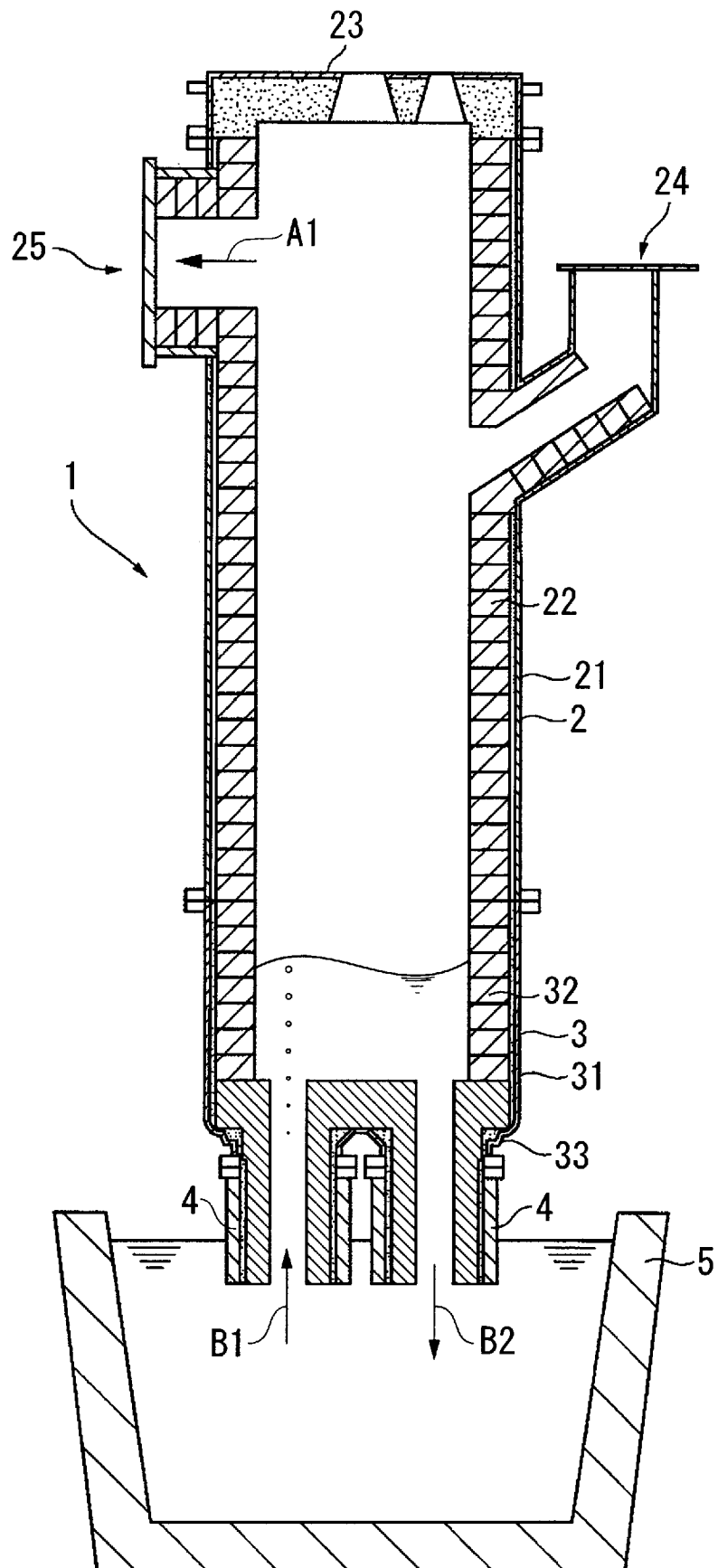
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060278

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/043(2006.01)i, C21C7/10(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)

C04B35/043, C21C7/10, 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 2007-076980 A (Kurosaki Harima Corp.),<br>29 March 2007 (29.03.2007),<br>claim 2; paragraphs [0002], [0029], [0031],<br>[0034], [0037], [0052]<br>(Family: none) | 1-4                   |
| A         | JP 08-039214 A (Kurosaki Corp.),<br>13 February 1996 (13.02.1996),<br>claim 1<br>(Family: none)                                                                     | 1-4                   |
| A         | JP 2009-137768 A (Nippon Steel Corp.),<br>25 June 2009 (25.06.2009),<br>claim 2<br>(Family: none)                                                                   | 1-4                   |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July, 2011 (19.07.11)

Date of mailing of the international search report

26 July, 2011 (26.07.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/060278

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 2000-001363 A (Nippon Steel Corp.),<br>07 January 2000 (07.01.2000),<br>claim 1<br>(Family: none) | 1-4                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060278

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is described in the following document 1, and consequently, the invention in claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions in claims indicated below are relevant to main invention.

Claims 1, 2

Document 1: JP 2007-076980 A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/043 (2006.01)i, C21C7/10 (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（I P C））

Int.Cl. C04B35/043, C21C7/10, 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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2007-076980 A（黒崎播磨株式会社）2007.03.29, 請求項2, 【0002】, 【0029】, 【0031】, 【0034】, 【0037】, 【0052】（ファミリーなし） | 1 - 4          |
| A               | JP 08-039214 A（黒崎窯業株式会社）1996.02.13, 請求項1（ファミリーなし）                                                   | 1 - 4          |
| A               | JP 2009-137768 A（新日本製鐵株式会社）2009.06.25, 請求項2（ファミリーなし）                                                | 1 - 4          |

☒ 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

1 9 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

押見 幸雄

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

4 1 3 9

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                          |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2000-001363 A (新日本製鐵株式会社) 2000.01.07, 請求項 1 (ファミリーなし) | 1 - 4          |

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1, 2

文献1 : JP 2007-076980 A

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。