

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4094672号
(P4094672)

(45) 発行日 平成20年6月4日(2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月14日(2008.3.14)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 4 B 35/48	(2006.01)	C O 4 B 35/48	A
C O 4 B 35/66	(2006.01)	C O 4 B 35/66	N
B 2 2 D 41/54	(2006.01)	B 2 2 D 41/54	

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平10-506935	(73) 特許権者	エルダブリュビー・リフラクトリーズ・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成9年7月8日(1997.7.8)		アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 17405-1189、ヨーク、ピー・オー・ボックス 1189、イースト・マーケット・ストリート 232
(65) 公表番号	特表2000-514394(P2000-514394A)	(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦
(43) 公表日	平成12年10月31日(2000.10.31)		弁理士 村松 貞男
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/011179	(74) 代理人	弁理士 橋本 良郎
(87) 国際公開番号	W01998/003444		弁理士 白根 俊郎
(87) 国際公開日	平成10年1月29日(1998.1.29)		
審査請求日	平成16年5月19日(2004.5.19)		
(31) 優先権主張番号	60/021,406		
(32) 優先日	平成8年7月9日(1996.7.9)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 浸漬入口ノズルのためのスラグラインスリーブおよびそのための組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化ジルコニウム、グラファイトおよび水を遊離する硬化反応の間にレジットを形成することが可能である樹脂バインダーを含むスラグラインスリーブを形成するための組成物であって、前記酸化ジルコニウムはその結晶構造の中に安定化量のCaOまたはMgOを任意に含み、前記組成物は、前記樹脂が前記レジットを形成するように硬化されるときに発生する収縮力を減殺する有効量のCaO含有粉末を含有し、前記CaO含有粉末は前記酸化ジルコニウムの結晶構造の中に含まれる前記任意のCaOまたはMgOからは分離し、区別される組成物。

【請求項2】

前記CaO含有粉末が硬焼石灰およびドロマから成る群より選択される請求項1記載の組成物。

【請求項3】

約12重量%のグラファイト、約83重量%の酸化ジルコニウム、および約5重量%のドロマを含有する固体混合物を含み、かつ該固体混合物の合計重量の約11%の、約50重量%の前記フェノール樹脂を溶解して含むフルフルアルデヒド溶媒を含む請求項2記載の組成物。

【請求項4】

熔融金属を注入するためのノズルを作るための方法であって、前記ノズルはボディ部分およびそれに接着するスラグラインスリーブ部分を具備し、前記ボディ部分は外側表面およ

び内側表面領域を含む形状を有し、前記内側表面領域は熔融金属の通路としてそれ全体に延びる内腔を規定し、前記スラグラインスリーブ部分は連続鋳造型においてスラグ層と接触するための前記外側表面の少なくとも円周部分のまわりに位置し、前記方法は、樹脂バインダー、グラファイトおよび金属酸化物耐火粒子を含む第1の混合物を前記ボディ部分の形状に成形し、次いで前記第1の混合物の樹脂を硬化することにより前記ボディ部分を成形することを具備し、酸化ジルコニウム、グラファイトおよび水を遊離する硬化反応の間にレジットを形成することが可能な樹脂バインダーを含む第2の混合物を形成し、前記第2の混合物を前記外側表面の少なくとも円周部分に被覆し、ついで、レジットを形成するように前記第2の混合物の前記樹脂を硬化させ、前記酸化ジルコニウムはその結晶構造の中に安定化量のCaOまたはMgOを任意に含み、前記第2の混合物は、前記第2の混合物の前記樹脂が前記レジットを形成するように硬化されるとき発生する収縮力を減殺する有効量のCaO含有粉末をさらに含有し、前記CaO含有粉末は、前記酸化ジルコニウムの結晶構造の中に含まれる前記任意のCaOまたはMgOから分離され、区別される方法。

10

【請求項5】

前記第1の混合物がドロマ、グラファイトおよび樹脂バインダーを含む請求項4記載の方法。

【請求項6】

前記CaO含有粉末が硬焼石灰およびドロマから成る群より選択される請求項5記載の方法。

20

【請求項7】

前記第2の混合物が約12重量%のグラファイト、約83重量%の酸化ジルコニウム、および約5重量%のドロマを含有する固体混合物を含み、かつ該固体混合物の約11重量%の、約50重量%の前記フェノール樹脂を溶解して含むフルフラルデヒド溶媒を含む請求項6記載の方法。

【請求項8】

請求項4の方法により作られるノズル。

【請求項9】

請求項5の方法により作られるノズル。

【請求項10】

請求項6の方法により作られるノズル。

30

【請求項11】

請求項7の方法により作られるノズル。

【請求項12】

前記第1および第2の混合物の樹脂が炭化され、従って、前記ボディ部分および前記スラグラインスリーブ部分において炭素マトリックスを形成する炭化条件に供される請求項8記載のノズル。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

発明の分野

40

本発明は、アルミニウムキルド溶鋼の連続鋳造において用いられる耐火性の浸漬入口ノズルに関する。特に本発明は、ノズルが部分的に浸される連続鋳造金型において含まれる熔融金属の表面上に浮かぶ成形粉の腐食作用からノズルを保護するためにノズルの外側部分を取り囲む改善されたスリーブ又はカラーに関する。本発明は、改善されたスリーブ又はカラーを作るために用いられる耐火性組成物にもまた関する。

背景技術

連続鋳造操作において、熔融金属に非金属性混入物が入るのを捕獲し防止するために金型における金属表面上に1層の成形粉を用いることは通常の実施事項である。加えて、成形粉は、潤滑剤として働き、連続鋳造手順の間に金型を出るとき固形化された金属のストランドのための表面保護を提供する。通常用いられる成形粉は、比較的低い融点を有し、金

50

型の中で熔融金属の表面上に浮かぶ熔融スラグ層を形成する酸化物の混合物から構成される。連続鑄造手順において、熔融金属が通過するノズルが金型内の熔融金属の頂上層に僅かに沈められていることは一般的である。従って、ノズルの一部は熔融金属の表面上に浮かぶ成形粉のスラグ層と接触する。浮かんでいる成形粉と接触するノズルの領域は、一般的に、スラグライン又はパウダーライン領域と称される。成形粉と接触するノズルのこの帯域は、成形粉の強い腐食性により高速で化学的腐食を受ける。それゆえ、強い腐食性の成形粉と接触するノズルの部分を保護するために、腐食性成形粉と接触するノズルの部分のまわりに耐腐食材料のスリーブ又はカラーを与えるのが通常である。そのようなノズルは、米国特許第5,185,300号、第5,083,687号、第5,348,202号、第5,198,126号および第5,046,647号において記載されており、その明細書は参照によりここに組み込まれる。

10

従来のスリーブ又はカラーは通常、ノズルのスラグライン部分に限定される。スリーブは通常、製造コストを減少させるためにノズルのこの特定部分に限定される。従って、スリーブをこの狭い帯域に限定することは好ましいが、この限定は本発明には本質的なものではなく、スリーブは、少なくとも金型において熔融金属の表面上に浮かぶ成形粉の熔融スラグと接触するノズルの部分において存在しさえすればその全長又はそのいずれかの部分に沿って延びうる。

本発明に関するノズルは、ときどき、当該技術において耐火性チューブ又はシュラウド等と称される。それゆえ、本発明において用いられるものとしての「ノズル」という術語の使用は、連続鑄造手順において用いられるノズル、チューブ、シュラウドなどに関する。従って、ここで用いられるものとしての「ノズル」という術語は、溶鋼の連続鑄造において通常用いられるそのような通常の耐火性チューブ、シュラウドなどを含んでいる。そのようなノズルおよびその使用は本発明の技術分野において通常であり、米国特許第5,046,647号、第4,568,007号、第5,244,130号および第4,682,718号において例示されており、その明細書は参照によりここに組み込まれる。

20

アルミニウムキルド鋼が通常のアルミナ-グラファイト注入管およびノズルにおいて閉塞を形成する傾向があることは当該技術において周知である。この問題に対する解決は、特許出願シリアル番号第08/432,708号において記載され、その開示は参照によりここに組み込まれる。上記の特許出願において、ノズル又はチューブは、望ましからぬ詰まりを防止するドロマ-グラファイトから作られている。しかしながら、それからノズルが製造されるドロマ-グラファイト材料は、上記考察された腐食性成形粉により容易に腐食する。それにもかかわらず、そのような成形粉は、それが連続鑄造プロセスにおいて多くの有用な機能を演ずるので必須であると考えられる。特に、成形粉は、放射および対流による熱損失を最小化する断熱材として働き、金型内の鉄鋼の動きを助ける潤滑剤として働き、酸素の侵入を妨げる酸化に対する障壁として働く。加えて、成形粉は、幾つかの金属学的精練を引き起こす機能を果たす。

30

腐食作用は、ドロマ-グラファイトチューブまたはノズルにおけるドロマの浸食を引き起こす。従って、ドロマ-グラファイトチューブもまた上記のようなスリーブまたはカラーとともに製造される。

そのようなスリーブまたはカラーは通常、成形粉の腐食効果に抵抗する材料で作られる。そのようなスリーブを作るための最も有用な材料の1つは酸化ジルコニウムを含む耐火材料である。酸化ジルコニウムを含有する耐火材料から作られたそのようなスリーブは、米国特許第5,198,126号、第5,348,202号、第5,083,687号および第5,185,300号において記載される。典型的にはこれらのスリーブは、酸化ジルコニウム/グラファイトである耐摩耗性耐火材料から作られる。酸化ジルコニウム(ジルコニア)/グラファイトは通常、バインダー樹脂(例えばフェノール樹脂)で結合され、スリーブを形成するように狭い帯域内でノズルの外側部分とともにプレスされる。樹脂は硬化され、それにより樹脂をレジットに変化させる。浸漬入口ノズル(例えば、アルミナ-グラファイトから作られたノズル)上に通常ジルコニア/グラファイトスラグラインスリーブを作るための方法論は、スギエらによるタイカブツ・オーバーシーズ第1巻第

40

50

2号第78ページにおいて出版された「鉄鋼の連続鋳造のための浸漬ノズル(Submerged Nozzles for Continuous Casting of Steel)」という表題の記事において開示されている。この記事において特記されているように、フェノール樹脂で結合された酸化ジルコニウムとグラファイトとの帯域は、スリーブを製造するためにアルミナ-グラファイトチューブとともにプレスされる。

このアプローチがドロマ-グラファイトから作られるチューブとともに用いられるとき、樹脂がレジットに変化する間に発生する力は、ドロマ-グラファイト-ボディにおいては膨張性であり、ボディの酸化ジルコニウム-グラファイトスリーブ部分においては収縮性である。ドロマ-グラファイトボディは、酸化ジルコニウム/グラファイトスリーブ部分に対して内部にあるので、結果としての応力は酸化ジルコニウム-グラファイトスリーブの中およびまわりに破壊を引き起こす。そのような破壊は、ノズルの構造的一体性に対して明らかに有害であり、スリーブの構造的一体性に対して特に有害である。それゆえ、当該技術において、酸化ジルコニウム-グラファイトスリーブにおいて硬化する樹脂により発生する収縮力およびドロマ-グラファイトノズルにおいて硬化する樹脂により発生する膨張力により起こる破壊を防止する必要がある。

10

発明の概要

本発明の目的は、浸漬入口ノズルのドロマ/グラファイトボディにおける樹脂およびノズルの外側部分のまわりに位置するジルコニア/グラファイトスラグラインスリーブの樹脂がノズルを製造するために用いられる硬化プロセスの間に樹脂からレジットに変化するときに起こる応力破壊を防止することである。

20

ドロマ/グラファイトノズルおよびジルコニア/グラファイトスリーブにおいて含まれる樹脂の硬化の間の応力破壊に抵抗するジルコニア/グラファイトスラグラインスリーブを有するドロマ/グラファイト製の浸漬入口ノズルを提供することもまた本発明の目的である。

結合樹脂が硬化され、樹脂からレジットに変化するときに減少した収縮傾向を有する、樹脂で結合されたジルコニア/グラファイトを提供することもまた本発明の目的である。

これらのおよび他の目的は、スリーブを形成するために用いられる酸化ジルコニウム/グラファイト材料に有効量の酸化カルシウム(CaO)を加えることにより達成される。酸化カルシウムは、硬焼石灰またはドロマ(焼成され焼結されたドロマイト)の形態で存在しうる。酸化ジルコニウム/グラファイトとともに用いられる結合樹脂は硬化手順の間に少量の水を遊離し、従ってこの水は、樹脂がレジットに変化するときに樹脂の体積における損失を引き起こして逃げていくことが立論される。対照的に、この同じ樹脂がノズルのメインボディにおいて含まれるドロマの存在のもとで少量の水を遊離するとき、ドロマはより大きな体積を有する水和物を形成する。

30

硬焼石灰またはドロマの何れかの形態における酸化カルシウムは、スリーブを形成するために用いられる樹脂-酸化ジルコニウム-グラファイト混合物において含まれる。樹脂の硬化プロセスの間に遊離されるようになる水は、今度は酸化カルシウムの体積における増加を引き起こす加えられた酸化カルシウムの水和を引き起こすので、樹脂-酸化ジルコニウム-グラファイト材料における酸化カルシウムの含有は収縮傾向を減殺するのに十分であることが立論される。樹脂の硬化の間に形成される水和された酸化カルシウムはより大きな体積を有し、それにより収縮傾向を減殺する。従って、樹脂-酸化ジルコニウム-グラファイト材料に加えられる酸化カルシウムの量は、硬化の間に形成される水和された酸化カルシウムが、樹脂で硬化された酸化ジルコニウム-グラファイト材料に伴う収縮傾向を減殺するのに十分であるように、十分であるべきである。好ましくは、硬焼石灰またはドロマのいずれかの酸化カルシウムの量は、スリーブを形成するために用いられる酸化ジルコニウムおよびグラファイトの量に基づいて0.25重量%から10重量%の量で加えられる。

40

典型的には、スリーブを形成するために用いられる酸化ジルコニウムは、酸化カルシウムまたは酸化マグネシウムで安定化される。酸化ジルコニウムを安定化させるために用いられる酸化カルシウムまたは酸化マグネシウムは酸化ジルコニウムの結晶構造の一部となる

50

。本発明のために用いられる酸化カルシウムは酸化ジルコニウムの結晶構造の一部となる安定化酸化カルシウムとは異なる。樹脂により結合された酸化ジルコニウム/グラファイト材料の収縮性を減殺するための本発明において用いられる酸化カルシウムは分離した粉末として加えられ、それゆえ、酸化カルシウムで安定化された酸化ジルコニウムからは分離しているかまたは区別された粒子として存在する。

【図面の簡単な説明】

図1は、スラグラインスリーブの位置を示す通常の浸漬入口ノズルの断面図である。

発明の詳細な説明および好ましい態様

図1は、参照番号1により一般的に示される通常の浸漬ノズルの形状を示す。ノズルは、ジルコニア/グラファイトから作られるスリーブ2を含む。内腔3は、それを通る溶鋼の通路としてノズル全体に延びる。スリーブ2は、便宜上ノズルのスラグライン部分に限定される。しかしながら、上記のように、スラグラインのまわりの狭い帯域にスリーブを限定することは本質的なことではない。実際、金型内の熔融金属の表面上に浮かぶ成形粉の熔融スラグと接触するノズルの少なくとも一部において存在する限り、スリーブは全長又はそのいずれかの部分に沿って延びうる。

本発明のスリーブにとって特に有用である炭素結合ドロマ/グラファイトノズルは、ドロマ耐火物およびグラファイト、特にフレークグラファイトを含む樹脂結合された混合物から作られる。ドロマ、樹脂およびグラファイトは混合され、所望の形態のノズルに成形され、樹脂は硬化され、ついで、形成されたノズルは樹脂バインダーを炭素マトリックスに変化させるように炭化条件の下で加熱される。このようにして、ノズルは、炭化条件下で樹脂を加熱することによりバインダー樹脂に由来する炭素マトリックスまたは網状構造の中にグラファイトおよびドロマを含む。

ドロマとして知られる焼成され焼結されたドロマイトは、その耐熱能力により様々の耐火物用途に現在用いられる周知の商業的に入手可能な耐火材料である。それは、 $MgCO_3$ を MgO におよび $CaCO_3$ を CaO に変化させるようにドロマイト($CaCO_3 \cdot MgCO_3$)を焼成することにより作られる。ついで、粒を緻密化するために、焼結が焼成されたドロマイトに対して実施される。

炭素で結合したドロマ/グラファイトノズルは、凝集体を形成するように十分な液体樹脂バインダーとともにドロマ粉末をグラファイト、好ましくはフレークグラファイトと混合することにより作られる。一般的に、9~13重量%、好ましくは約9 1/2~10 1/2 (9.5~10.5)重量%の液体樹脂バインダー(固体混合物の重量に基づく)は、混合プロセスにおいて凝集体を形成するのに十分である。

凝集体は、材料を所望の形態に造形するように周囲温度で金型内で静水圧的にプレスされる。造形された塊は、樹脂を硬化するように温度が徐々に高くなる硬化オーブンで焼かれる。ついで、形成された塊は、樹脂を完全に炭化し、ドロマとグラファイトとをともに保持する炭素網状構造またはマトリックスを形成するように、樹脂と反応しない不活性気体雰囲気(例えば、窒素またはアルゴン)内で850 を超える(例えば約982.22 1800 °F)~約1315.6 (2400 °F)炭化温度で炉内で炭化(コークス化)される。

耐火材料を結合させるのに十分な生強度(green strength)を有し、炭素網状構造を形成するように炭化されうる樹脂は、当業者にとって周知である。多くの合成樹脂がノズルのような耐火材料を形成するために有用であることが知られ、本発明において用いられうる。一般的に、これらの樹脂は、炭化すなわちコークス化工程の後に炭素網状構造を形成することが知られている。炭素網状構造は粒子を互いに保持し、それによりそれは破壊に抵抗する。従って、樹脂の量は、この周知の目標を達成するように十分な量の炭素網状構造を提供するのに十分であるべきである。極端な量の炭素網状構造は避けられるべきである。従って、炭素網状構造の量は、製品が破壊に抵抗するように仕上げられた製品を互いに保持するのに必要とされる量を超えるべきではないことが好ましい。一般的に、炭素網状構造は、仕上げられたノズルの4~7重量%、好ましくは約5~6%(例えば6%)を構成する。

10

20

30

40

50

もし固体樹脂が用いられるならば、それは、液体バインダー樹脂組成物を形成するように溶媒中に溶解されるべきである。典型的には、ノズルの形成における使用にとって既知である樹脂は、炭化の後に十分な炭素網状構造を作り出すように、約45%~50%の範囲における高いコーキング価を有する。また、樹脂の硬化は縮合反応を回避すべきである。というのは、そのような反応により作り出される水は、より大きい体積を占める対応する水酸化物を作り出すようにドロマの中の酸化カルシウムと反応すると考えられ、それにより構造が壊れることを引き起こすからである。従って、他の酸化カルシウム含有耐火材料での使用について既知である樹脂が用いられる。バインダー樹脂は炭化するかわちコークス化工程の後ノズルが破壊に抵抗するのに十分な炭素網状構造を作り出す。樹脂のいくらかの重量損失が炭化工程の間に起こることが知られている。この重量損失はいくらか開放された多孔性を生み出す。理想的には、熱処理に付随して起こる重量損失は、16%を超える開放された多孔性とはならない。

10

好ましい樹脂はフェノール・ホルムアルデヒド樹脂である。そのような樹脂は周知であり、フェノールとホルムアルデヒドとの反応により作り出される。好ましくは、樹脂系は、0.85のホルムアルデヒド対フェノールの比においてホルムアルデヒドとフェノールとを含む。フェノールとホルムアルデヒドとの間の反応は標準的には酸触媒され、それで、得られる樹脂は、緩衝され、脱水され、調整された遊離のフェノールを有さなければならない。好ましいレベルは、約7.0のpH、0.1%未満の水および0.2~0.9%の遊離のフェノールである。次いで、樹脂は溶媒により溶液にされるべきである。適切な溶媒には、メチル、エチル、イソプロピルおよびフルフリルアルコールのような1級アルコール、エチレングリコールのようなグリコール、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンのようなケトン、フルフルアルデヒドおよびアセトアルデヒドのようなアルデヒド、2塩基性エステルならびにジメチルホルムアミドが含まれる。好ましくは溶媒はフラン化合物であり、好ましくはフルフルアルデヒドまたはフルフリルアルコールおよびフルフルアルデヒドの溶液である。実施上、樹脂溶液は、トリエチレンテトラミン、ジエチレンテトラミン、エチレンジアミンまたはテトラエチレンペンタミンのような塩基性共反応物を含む。他の適切な共反応物には1000±100のアミン価および30±2の当量分子量(equivalent molecular weight)を有するジアミンが含まれる。

20

Bステージのフェノール・ノボラック・フルフラール溶液に対する代わりとして、本発明ではグリコールおよびメチルアルコールに溶解されたフェノール・ノボラックを用いるが、しかしこの樹脂はあまり望ましくない。

30

もう1つの代わりのバインダー系には、フルフラールが固体の粉末化された樹脂を捕捉するまで混合されたフルフラールおよび粉末化されたフェノールホルムアルデヒド樹脂の使用が含まれ、ついで、得られる可塑性を有する樹脂は原料が凝集体になるようにさせる。後に、タンブルドライヤーが凝集体を緻密化するために用いられる。このプロセスにより良好な特性を有する凝集体となる。

用いられるグラファイトは好ましくは、約94%を超える炭素含有量を有する天然フレークグラファイトである。好ましくは、フレークのサイズは、ほぼ250ミクロンに集中する標準分布曲線により記載されるべきである。少量の不純物は、グラファイトにおいて許容されうるけれども、そのような不純物を最小化することが好ましい。好ましくは、グラファイトは、汚染物質および残留浮遊化合物が実質的に存在するべきではなく、水分含量は0.5%未満であるべきである。好ましいフレークグラファイトの分析結果は表1に示される。

40

種	重量%
炭素	95 ± 1
CaO	0.15
MgO	0.06
Al ₂ O ₃	0.87
SiO ₂	2.7
Fe ₂ O ₃	1.0
その他	0.22

10

グラファイトは粉末の形態であり、それでそれはドロマ粉末および樹脂とともに凝集体を形成しうるものであり、それでこれらの凝集体は、ついで、炭化のために固定された形状に成形されうる。好ましくは粒子は、0.044 ~ 0.3 mmの直径である。

ドロマもまたグラファイトおよび樹脂とともに凝集体を形成しうる粉末の形態である。好ましくは、ドロマは14メッシュスクリーンを通過するのに十分に小さく、100メッシュスクリーン（米国標準メッシュ）上に保持されるのに十分に大きい。しかしながら、適切なサイズ範囲を得るためにドロマをスクリーニングするとき、100メッシュスクリーンを通過するであろう全ての材料を絶対的に除去する必要はない。たとえば、もしスクリーニングプロセスが極めて長い時間続けられるならば、約10重量%の、100メッシュスクリーンを結局は通過するであろう微粒子まで含むことを許容しうる。加えて、ドロマのボールミルによる微粒子もまた含まれうる。ボールミルによる微粒子は、325米国標準メッシュを通過するのに十分に小さく、2300 cm²/gmから2800 cm²/gmの表面積対重量比を有する粒子として定義されうる。適切なドロマは、直径について0.15 mmから1.4 mmのサイズの範囲をとる粒子を有し、さらにドロマのボールミルによる微粒子を含みうる粉末である。ドロマにおいて少量の不純物は許容されうる。しかしながら、そのような不純物を最小化することが好ましい。好ましくは、ドロマは、最低56.5%のCaO、41.5%のMgOおよび最大限1%のFe₂O₃を有する最大限2%の他の不純物を含むべきである。好ましいドロマの分析結果を以下の表2に示す。

20

種	重量%
CaO	56.7
MgO	41.2
Al ₂ O ₃	0.5
SiO ₂	0.4
Fe ₂ O ₃	1.2

30

好ましくはドロマの密度は3.25から3.28グラム/立方センチメートルである。したがって、ドロマは、粒のかさ密度が最低3.25グラム/立方センチメートルとなるまで焼結されるべきである。好ましくは、開放と閉鎖の総多孔度は5%を超えるべきではない。ノズル中に含まれるドロマ画分の好ましい粒子サイズ分布は、7.2ミクロンの統計的平均粒子直径を有するボールミルによる微粒子について150ミクロン~1300ミクロンである。もう1つの好ましい態様において、ドロマは、直径において0.15 mm ~ 1.4 mmの粒子サイズ範囲を有する画分（荒い画分）およびボールミルによる微粒子の画分を含む。この好ましい態様において、ドロマの荒い画分は、固体混合物について約32重量%から約43重量%の範囲にあるべきである。固体混合物は、全ての固体材料（例えばグラファイトおよびドロマ）を含み、樹脂、溶媒および樹脂共反応物を除く。この好ましい態様において、ボールミルによる微粒子の画分は、固体混合物について20 ~ 25重量%の範囲をとりうる。

40

50

固体混合物は更に、CaOおよびMgOと相容性をもつ他の酸化物を含みうる。そのような酸化物には、シリカ(SiO₂)、ジルコニア(ZrO₂)、ハフニア(HfO₂)、セリア(CeO₂)、チタニア(TiO₂)およびマグネシア(MgO)が含まれる。これらの酸化物は固体混合物の25重量%を下回るべきであり、好ましくは10重量%を超えず、最も好ましくは5重量%を超えない。MgOの量は1%を超えうる(例えば、1%を超えて10%までまたは1%を超えて5%まで)。加えて、耐火ノズルにおいて用いられる有効量の既知の酸化防止剤もまた固体混合物において含まれうる。適切な酸化防止剤には、アルミニウム、ケイ素、ホウ素、カルシウムおよびマグネシウムの金属粉末またはケイ素、カルシウム、ジルコニウム、ホウ素、タンタルおよびチタンの炭化物が含まれうる。酸化ホウ素、ホウ酸ナトリウムまたはアルミニウム、ケイ素、ホウ素、リン、およびジルコニウムの酸化物といったガラス形成物の何れかの組合せのようなくつかの低温溶融酸化物がボディへの酸素の侵入を封じるために表面上に保護層を形成するためにボディに加えられうる。この酸素は結合炭素を破壊するので、それゆえ、いくつかのバリア層によりそうすることを防止しなければならない。金属またはガラス形成酸化物または炭化物の付加はこのことを達成する。これらの材料は、特にノズルが熱いとき、酸化からノズルを保護するために酸化防止有効量で加えられる。

ノズルおよび関連する製品は、通常の成形技術により作られる。第1に、ドロマ、グラファイトおよび任意の金属酸化物添加剤ならびに任意の酸化防止添加剤を含む固体混合物が混合される。ついで、樹脂が乾燥固体混合物に加えられ、それら成分は、凝集体を形成するように凝集ミキサー内で混合される。好ましくは、凝集体は、約2000ミクロンを超えることなく、約150ミクロンより微細であることなく、ほぼ400ミクロンに集中する標準サイズ分布を有する。凝集体は、固体混合物が樹脂とともに湿潤混合されるとき混合操作で形成される。例えば、好ましい態様において、凝集体は、固体混合物を共反応物とともに樹脂溶液と湿潤混合することにより形成される。凝集体の濃密化は、揮発性の液体が蒸発し、樹脂と共反応物が互いに反応するとき起こる樹脂の粘度増加をとおして混合操作の間に起こる。好ましくは、凝集体のかさ密度は1.65グラム/立方センチメートル未満であるべきではなく、より好ましくは、1.9~2.1グラム/立方センチメートルである。10000PSIでプレスされるときそのような凝集体は、2.37~2.45グラム/立方センチメートルのかさ密度を有する成形物(article)を形成するであろう。

凝集は、混合および樹脂が硬化するとき起こる僅かな発熱反応により起こる徐々の、限定された量の加温のみで周囲温度で最もよく実施される。好ましくは、凝集される材料は約60(約140°F)を超える温度を超えることを許容すべきではなく、温度上昇の速度は分当たり約1.7(3°F)を超えるべきではない。

凝集体は、型(例えばゴム型)の中に配置され、金属鑄造手順における操作にとって好ましい密度である2.35~2.45グラム/立方センチメートルの範囲におけるかさ密度を有する造形された構造を形成するように、例えば8500PSI(580バール)から25000PSI(1700バール)の高圧で形成される。ゴム成形型による静水圧プレスが成形操作について用いられうる。成形後、造形された構造は、樹脂結合が炭素結合に変換されるまで酸素のない状態で(例えば窒素またはアルゴンの雰囲気において)高温(例えば975~1375)で加熱される。このコークス化された状態における製品は、熔融金属を鑄造するためのノズルなどとしての結果の優れた使用を可能とする要求される物理的特性を有する。

本発明のノズルおよび同様の製品を形成するために用いられる固体材料の量および比率において広範な変化が存在しうる。一般的に、(ボールミルによる微粉末を含む)ドロマは、固体混合物の重量に基づいて30~70%で変化しうる。別に規定しなければ、ここで与えられる全てのパーセンテージは重量によるパーセンテージである。

固体混合物中に少なくとも約25重量%のグラファイトが存在すべきである。詰まりの問題を回避するのに十分なドロマが存在する限りグラファイトの量に対する上限は存在しない。しかしながら、多量のグラファイトを含むノズルに関係する過剰の浸食を避けるため

10

20

30

40

50

に45%を超えないようにグラファイトを制限することが好ましい。従って、好ましい態様において、グラファイトは、固体混合物の重量に基づいて約25重量%から約45重量%に変化するし、より好ましくは、約30重量%から約45重量%に変化する。しかしながら、詰まりの起こらない利点を十分な性能のために必要とされる所望の熱衝撃抵抗と組み合わせるために、グラファイト含有量は33%を超えて（例えば35%を超えて）約43%までであるべきであり、好ましくは約37~43%であり、最も好ましくは約38%であり、ドロマは、固体混合物の重量に基づいて37~63重量%の範囲内にあるべきである。

適切な炭素結合されたドロマ/グラファイトノズルの例が、利用されるそれぞれの成分についての重量部を示す表3において示される組成から作られた。

	例1	例2	例3	例4	例5	例6
グラファイト 0.3mm~ 0.15mmの 直径	38	30	38	30	45	38
グラファイト 0.15mm~ 0.044mm	0	8	0	8	0	7
焼成された ドロマ 0.42mm~ 0.15mm	7	7	37	37	0	12
焼成された ドロマ 1.4mm~ 0.15mm	30	30	0	0	37	25
ボールミルに よる微粉末 液体樹脂 基本的な 共反応物	25	25	25	25	25	25
	10	10	10	10	10	10
	1	1	1	1	1	1

例1~6において、乾燥成分（グラファイト、ドロマおよびボールミルによる微粉末）は混合物を形成するように乾燥混合され、ついでそれは樹脂および共反応物と湿潤混合される。混合は、硬化した樹脂と固体粒子の凝集体を形成するように続けられる。この凝集体はゴム型の中に配置され、高圧（例えば8500~25000PSI）で形成される。次に、これらの部分は次いで、樹脂が炭素結合に変換されるまで酸素の欠如した状態で加熱される。このコークス化された状態における部分は、注入管またはノズルとしての好都合な使用を可能とする望ましい物理的特性を有する。

ドロマ-グラファイトを結合させるために用いられる樹脂は、硬化反応の間の水の遊離を最小化させるように選択されるけれども、それにもかかわらず、樹脂で結合されたドロマ-グラファイト材料について上記された膨張傾向を作り出すように十分な水が遊離される。ドロマグラファイトノズルについて用いられ、スリーブのジルコニア/グラファイト材料においてもまた用いられる典型的な樹脂には、フルフルアルデヒドまたはフルフルアルコールに溶解されたフェノール・ノバラック樹脂が含まれる。フェノール・ノバラック

10

20

30

40

50

樹脂についての他の適切な溶媒には、メチルアルコール、エチルアルコールおよびエチレングリコールが含まれる。通常のフェノール性レゾール樹脂もまた用いられうる。

好ましい態様において、部分的に安定化された酸化ジルコニウム（CaOまたはMgOのいずれかで安定化された）80%～90%、グラファイト10%～20%、Si、SiCなどのような酸化防止剤5%～10%、CaOまたはドロマ5%～15%およびフェノール樹脂溶液10%～20%が凝集体を形成するようにともに混合される。フェノール樹脂溶液は典型的には、40重量%～60重量%の樹脂を含む。アイリッヒ（Eirich）Rタイプまたはリトルフォード（Littleford）Fタイプミキサーのような何れかの通常の凝集タイプミキサーが用いられうる。凝集体の未加工プレス特性（green pressed properties）は、3.5～3.8 gms/cm³のかさ密度を有するべきである。次いで、凝集体は、図1において示されるようなスリーブ構造を有するノズルを形成するようにドロマ/グラファイトといっしょに形成される。次いで、ノズルは熱処理に供され、樹脂は、ジルコニア-グラファイト補強ゾーン（スリーブ）のクラック発生なしにレジットに変換される。

上記態様は酸化防止剤を含むけれども、そのような酸化防止剤がスリーブを作るために用いられる材料に含まれることは本質的ではない。

好ましい態様において、以下の成分が本発明によるスリーブを形成するために用いられた材料を形成するために混合された。

グラファイト	12%
酸化ジルコニウム	83%
ドロマ	5%
フェノール樹脂溶液	11%

（フルフルアルデヒド溶媒

における50重量%樹脂）

上記組成を有するスリーブを有して製造される樹脂結合されたドロマ-グラファイトノズルは、樹脂をレジットに変換させるように樹脂を硬化する際のクラック発生に抵抗する。本発明はある好ましい態様について記載されてきたが、当業者は、様々な修正、変更、省略および置換がその精神から逸脱することなくなされうることを容易に理解するであろう。それゆえ、本発明は以下の請求の範囲によってのみ限定されることが意図される。

10

20

30

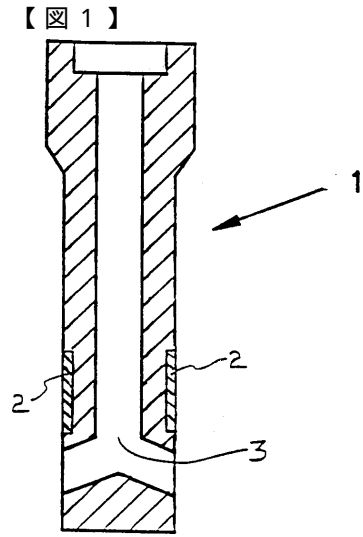


FIG. 1

フロントページの続き

- (72)発明者 フーバー、ドナルド・ビー
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 17403、ヨーク、ヒルロック・レーン 1710
- (72)発明者 レンダ、フランクリン・エー
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 17404、ヨーク、ロマン・アベニュー 2845
- (72)発明者 グリフィン、ドナルド・ジェイ
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 17402、ヨーク、サウス・ロックバーン・ストリート
30
- (72)発明者 リッチモンド、コリン
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 17404、ヨーク、デットウエイラー・ドライブ 118
8

審査官 三崎 仁

- (56)参考文献 特開平03 - 205349 (JP, A)
特開平03 - 295858 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/48 - 35/493
C04B 35/66
B22D 41/54