

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5073791号
(P5073791)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl.

C04B 35/103 (2006.01)
F27D 1/00 (2006.01)

F 1

C04B 35/10
F27D 1/00G
N

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-173459 (P2010-173459)
 (22) 出願日 平成22年8月2日 (2010.8.2)
 (65) 公開番号 特開2012-31026 (P2012-31026A)
 (43) 公開日 平成24年2月16日 (2012.2.16)
 審査請求日 平成23年2月14日 (2011.2.14)

(73) 特許権者 000001971
 品川リフラクトリーズ株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曽我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順
 (74) 代理人 100122437
 弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルミナーマグネシア質耐火れんが及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミナ質原料と、粒度0.5mm以下の微粉を90質量%以上含有するマグネシア質原料を使用し、化学成分としてAl₂O₃とMgOとの合量が85質量%以上、MgOが4~20質量%、SiO₂が0.5~5質量%、Na₂OとK₂Oが合量で0.3~2質量%、Cが0.5質量%以上、3質量%未満であることを特徴とするアルミナ-マグネシア質耐火れんが。

【請求項 2】

1MPaの荷重下において1500での膨張率が-6~2%である、請求項1記載のアルミナ-マグネシア質耐火れんが。

10

【請求項 3】

アルミナ質原料と、粒度0.5mm以下の微粉を90質量%以上含有するマグネシア質原料を使用し、化学成分としてAl₂O₃とMgOとの合量が85質量%以上、MgOが4~20質量%、SiO₂が0.5~5質量%、Na₂OとK₂Oが合量で0.3~2質量%、Cが0.5質量%以上、3質量%未満となるように各種原料を混合・混練し、得られた混練物をプレス成形した後、100~1150の温度範囲で加熱処理することを特徴するアルミナ-マグネシア質耐火れんがの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、製銑、製鋼用取鍋などに用いられるアルミナ - マグネシア質耐火れんが及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

製鋼用取鍋には、従来からの耐火れんがまたは不定形耐火物である流し込み材が、内張り用耐火物として用いられている。その中で、日本国内の一貫製鉄所では流し込み材を使用現場で流し込み施工して内張りを形成する方法が主流である。

【0003】

一方で、日本国内の電気炉製鉄所や欧米をはじめとする海外の製鉄所では、取鍋の内張り材としてれんがを使用するのが一般的である。れんがを使用する理由としては、流し込み材適用のために種々の施工用設備が必要であることや耐火物性能が大きく左右される現場施工の安定性への不安が挙げられる。これらの取鍋、特に鋼浴部で使用されるれんがの材質は、高アルミナれんがや、アルミナ - マグネシア - カーボンれんがが一般的である。

10

【0004】

高アルミナ質れんがは、製鉄、製鋼過程において広く用いられるれんがであり、取鍋用れんが、特に、鋼浴部用れんがとして使用されることがあるが、アルミナ - スピネル質れんがやアルミナ - マグネシア - カーボンのような炭素含有れんがと比べると耐用性、特に、耐食性面で劣位にある。また、ほとんど残存膨張性を有さないため、実使用時にはれんが間の目地が開きやすく、目地部の先行損傷や目地からの地金差しを引き起こしやすいという問題があった。

20

【0005】

アルミナ - マグネシア - カーボンれんがは、添加されているカーボン質原料（黒鉛）の働きにより、優れた耐スラグ侵食性、耐スラグ浸潤性、耐熱スポーリング性を有している。また、アルミナ - マグネシア - カーボンれんがに含まれているアルミナとマグネシアは、使用時の熱によってスピネル結晶を生成する。このスピネル結晶生成に伴う体積膨張により、アルミナ - マグネシア - カーボンれんがは、加熱後に残存膨張を有するという特徴があり、実使用時の目地損傷や目地からの地金差しを起こしにくい。

【0006】

特許文献1には、溶銑予備処理時の溶銑保持容器の内張りれんがとして、炭素を3～20質量%、マグネシアを1～20質量%、アルミナを60～96質量%含有するアルミナ - マグネシア - カーボンれんがを適用することにより高耐用化を図ることが提案されており、当該溶銑保持容器では、アルミナ - マグネシア - カーボンれんがの裏側（永久張りれんが）に熱伝導性の低いロウ石れんが若しくはシャモットれんがを設置することにより、アルミナ - マグネシア - カーボンれんがのスピネル生成反応が促進できるとしている。また、当該アルミナ - マグネシア - カーボンれんがには、15質量%以下の量で炭化珪素を配合することが好ましい旨も開示されている。

30

【0007】

また、特許文献2には、製鋼用直流電気炉の炉底電極のマルチピンまたはビレットの周辺に使用されるれんがとして、フェノール樹脂または他の有機樹脂系バインダーを使用し、アルミナ50～90質量%、マグネシア5～30質量%、カーボン5～20質量%の組成を有する不焼成アルミナ - マグネシア - カーボンれんがを使用することが開示されており、これにより、れんが内部にある気孔が閉塞して緻密化し溶鋼による摩耗とカーボンの酸化を抑制できている。また、不焼成アルミナ - マグネシア - カーボンれんがには、アルミニウム粉末、マグネシウム粉末、シリコン粉末またはこれらの合金粉末からなる酸化防止剤を配合できることも開示されている。

40

【0008】

更に、特許文献3には、アルミナ3～94質量%、マグネシア3～94質量%及び炭素3～30質量%からなるアルミナ・マグネシア・カーボンれんがのマグネシア質材料として、炭素質材料でコーティングされたマグネシア粗粒を使用することが開示されており、目地開きを防止できると共に急激なスピネル生成反応による発生熱応力が緩和できるとし

50

ている。

【0009】

一方、取鍋内張り材質、特に、鋼浴部れんがは、カーボンによる鋼の汚染を防止するために、低カーボン質であることが望ましいとされる。しかし、低カーボン質のアルミナ・マグネシア・カーボンれんがは、スピネル結晶生成による膨張を吸収するには黒鉛の量が十分ではなく、スピネル生成に伴う膨張によって、特に、稼働面近傍は、れんがが互いに迫りあい、剥離損傷を起こしやすく、耐用が不安定となる欠点を有している。スピネル生成による膨張を少なくすれば、上記の迫りあいによる剥離損傷はある程度解消されるが、十分ではなく、且つアルミナ・マグネシア・カーボンれんがの特徴である残存膨張特性も失われ、目地損傷や目地からの地金差しを誘発することとなるという問題点があった。

10

【0010】

特許文献4には、アルミナ・黒鉛質耐火れんがの酸化防止、耐食性、耐スホール性を改良するために、 Al_2O_3 45~70質量%、C 15~35質量%、 SiO_2 5~25質量%の Al_2O_3 -C-SiO₂系組成にMgOを1~5質量%添加したアルミナ・黒鉛質耐火れんがが開示されている。

【0011】

また、特許文献5には、アルミナ系原料97~85質量部と粒径0.1~1.0mmのマグネシア系原料3~15質量部との混合物に、結合剤としてレジンあるいはレジン及びリン酸塩を加えてプレス成形してなる不焼成アルミナ・マグネシア質煉瓦が提案されている。また、結合剤としてレジンとリン酸塩とを併用することにより、セラミックボンドの生成抑制とスピネル生成速度が抑制されること、リン酸塩が存在することにより、脱炭による急激な強度低下が防止できると共に、稼働面に生成する高粘性のリン酸塩ガラス（融液）がスラグの浸透を抑制できることも開示されている。

20

【0012】

更に、特許文献6には、アルミナ原料と0.5mm以下の微粉を主体とするマグネシア原料を組み合わせた、カーボン不含のアルミナ・マグネシア質れんがが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2004-011970号公報

30

【特許文献2】特開平10-101407号公報

【特許文献3】特開平07-267719号公報

【特許文献4】特公昭52-014724号公報

【特許文献5】特開昭63-151661号公報

【特許文献6】特開2007-145684号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

しかしながら、特許文献1ないし3に開示されているアルミナ・マグネシア・カーボンれんがは、スピネル生成時の膨張を緩和する機構を設けていないため、使用中に稼働面の剥離や、れんがが圧壊するという問題がある。また、カーボンを多く含む場合には、近年の鋼の高清浄化に伴う窯炉内張りれんがからのカーボンの溶出、いわゆるカーボンピックアップが問題となる。更に、特許文献3では、マグネシア粗粒の周囲に炭素質材料をコーティングすることにより、膨張に伴う応力の緩和を図っているが、MgO粒に炭素質材料をコーティングする工程が必要となるため、製造にかかるコストが高く、生産能率も悪くなるという問題点がある。

40

【0015】

また、特許文献4では、アルミナ・マグネシアれんがと比較して、カーボン量が多いため鋼のカーボン汚染が懸念される。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ の含量46~75質量%の範囲内において、 SiO_2 を5~25質量%と多量に含むため、アルミナ・黒鉛質耐火れ

50

んが中に不純物として少量の Na_2O 、 K_2O が共存するだけで、ガラス相が過剰に生成し、耐食性の深刻な低下を招くことが懸念される。

【0016】

更に、特許文献 5 では、マグネシア原料は粒径が 0.1 ~ 1.0 mm であることが記載されているが、効率良くスピネルを生成させるためには微粒化が十分ではない。また、結合剤として使用されるリン酸塩は、融点が高く、スピネル生成開始温度からのスピネル生成促進効果がそれほど期待できない。また一般的にリン酸塩は、吸湿性が高く耐火物の保管中に吸湿によるトラブルが発生する；リン成分を多量に含む耐火れんがは、溶鋼へのリン汚染が懸念される；リン酸成分とマグネシア微粉を多量に含む系では成形までの間にリン酸とマグネシアが反応して硬化してしまいバインダーとしては機能しない、などの問題点がある。

【0017】

また、特許文献 6 の不焼成アルミナ - マグネシア質れんがは、アルミナ - マグネシア質の特徴であるスピネル生成による稼働面の緻密化により、一定の効果が得られる。しかし、特に、溶鋼処理時間やスラグ滞留時間の長い使用条件においては、稼働面のスピネル化（緻密化）だけではスラグ浸潤を完全に止めることはできず、スラグ浸潤層の剥離が生じる。また、れんが自体の熱伝導率が低いため、稼働面のみが高温となりやすい。このことにより、稼働面近傍のみにスピネルが生成し、緻密な組織となり、反応のあまり進んでいないれんが内部との間で組織ギャップを生じ、剥離を助長するため、更なる高寿命化は困難であるという問題点があった。

【0018】

従って、本発明の目的は、取鍋、特に鋼浴部用耐火物に必要な残存膨張性、応力緩和能、耐スラグ浸潤性に優れ、カーボンによる溶鋼汚染を抑制できるアルミナ - マグネシア質耐火れんが及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは優れた取鍋鋼浴部用のアルミナ - マグネシア質耐火れんがを開発するために残存膨張性、応力緩和能、耐スラグ浸潤性について検討を行った結果、アルミナ質原料を主体とするれんがに対し、4 ~ 20 質量% のマグネシア微粉を添加することで、目地損傷抑制に適した残存膨張性を得ることができ、更に、アルミナ - マグネシア質耐火れんがに含まれる SiO_2 量を 0.5 ~ 5 質量%、 Na_2O と K_2O の合量を 0.3 ~ 2 質量% とすることでスピネル結晶生成反応による膨張を吸収するに足る応力緩和能を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0020】

即ち、本発明は、アルミナ質原料と、粒度 0.5 mm 以下の微粉を 90 質量% 以上含有するマグネシア質原料を使用し、化学成分として Al_2O_3 と MgO との合量が 85 質量% 以上、 MgO が 4 ~ 20 質量%、 SiO_2 が 0.5 ~ 5 質量%、 Na_2O と K_2O が合量で 0.3 ~ 2 質量%、C が 0.5 質量% 以上、3 質量% 未満であることを特徴とするアルミナ - マグネシア質耐火れんがにある。

【0021】

また、本発明のアルミナ - マグネシア質耐火れんがは、1 MPa の荷重下において 1500 での膨張率が -6 ~ 2 % であることを特徴とする。

【0022】

更に、本発明のアルミナ - マグネシア質耐火れんがは、アルミナ質原料と、粒度 0.5 mm 以下の微粉を 90 質量% 以上含有するマグネシア質原料を使用し、化学成分として Al_2O_3 と MgO との合量が 85 質量% 以上、 MgO が 4 ~ 20 質量%、 SiO_2 が 0.5 ~ 5 質量%、 Na_2O と K_2O が合量で 0.3 ~ 2 質量%、C が 0.5 質量% 以上、3 質量% 未満となるように各種原料を混合・混練し、得られた混練物をプレス成形した後、100 ~ 1150 の温度範囲で加熱処理することを特徴として製造することができる。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0023】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがは、耐スラグ浸潤性に優れ、使用中の高温下で生じるスピネル生成反応に伴う残存膨張性を有し、且つ膨張に伴う応力による剥離損傷をれんが自体に変形能を付与することで抑制しうる、安定した耐用を示す耐火れんがを提供することができる。また、従来実施されていた応力緩和手法と比べ、簡便かつ生産性に優れるため、製造上の問題も克服することができる。更に、アルミナ・マグネシア質耐火れんがの欠点であったスラグ浸潤および稼働面の剥離損傷についても、スラグ浸潤の抑制や熱伝導率向上によるれんが組織の均一化により大きく改善ができ、耐用性を大幅に向上することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0024】

【図1】本発明品2のアルミナ・マグネシア質耐火れんがの侵食試験後の切断面である。

【図2】比較品6の耐火れんがの侵食試験後の切断面である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明は、アルミナ質原料と、粒度0.5mm以下の微粉を90質量%以上含有するマグネシア質原料を使用し、化学成分として Al_2O_3 とMgOとの含量が85質量%以上、MgOが4~20質量%、 SiO_2 が0.5~5質量%、 Na_2O と K_2O が含量で0.3~2質量%、Cが0.5質量%以上、3質量%未満であることを特徴とするアルミナ・マグネシア質耐火れんがである。

20

【0026】

アルミナ質原料とマグネシア質原料は、単独でも優れた耐食性を持つ骨材であるため、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがにおいても主骨材として採用している。また、アルミナ質原料中のアルミナの結晶であるコランダムと、マグネシア質原料中のマグネシアの結晶であるペリクレーズの反応によるスピネル結晶生成反応は、これらの混合物を室温から加熱していくと、約1200℃から活発となり、反応と共に熱間での膨張率及び残存膨張率も大きくなっていくことが知られている。本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがにおいては、適度な残存膨張性を得るために上記のスピネル結晶生成反応は重要である。そのため、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがにおいて、化学成分として、 Al_2O_3 とMgOの含量は、85質量%以上、好ましくは90質量%以上である。

30

【0027】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがに用いられるアルミナ質原料は、市販されているホワイト電融アルミナやブラウン電融アルミナのような電融アルミナや焼結アルミナ、仮焼アルミナに加え、焼成ボーキサイトや焼成礫土頁岩のような天然アルミナも使用可能であり、これらのうち1種または2種以上を選び配合することが可能である。また、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがは、コランダムとペリクレーズ結晶によるスピネル結晶生成反応を特徴の一つとしている。そのため、カルシウムアルミニートやアルミニナリッチスピネルなどのアルミナ成分を主体とし、他成分を随伴するような骨材も上記アルミナ質原料と同様に適用可能である。

【0028】

40

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがには、マグネシア質原料として、粒度0.5mm以下の微粉を90質量%以上含有するものを用いる。本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがにおける化学成分としてのMgOの含有量は、4~20質量%であり、好ましくは5~15質量%、さらに好ましくは5~10質量%である。MgOの含有量が4質量%未満では、得られるアルミナ・マグネシア質耐火れんがの耐浸潤性及び耐食性が大きく低下するとともに、十分な膨張特性を得ることができない。また、該含有量が20%を超える場合には、膨張量が過大となりすぎ、得られる耐火れんがの応力による剥離、崩壊が生ずるほか、耐スポーリング性の低下も生ずることがある。

【0029】

また、マグネシア質原料の粒度が、粗粒または中粒である場合、1200℃以上に加熱

50

した際に、スピネル生成反応に伴う膨張量が過大となる。残存膨張性を得る上でスピネル生成に伴う膨張は重要であるが、耐火れんがどうしの迫りあいによる剥離損傷の発生を勘案すると、マグネシアの粗粒や中粒の適用は好ましくない。一方、スピネル生成反応に伴う膨張性及びその制御の容易さからは、マグネシア原料は細かいほうが好ましい。

【0030】

粒度0.5mm以下の微粉を90質量%以上含有するマグネシア質原料は、スピネル生成反応時の確実な膨張挙動が現れ、その制御も可能である。なお、マグネシア質原料中に粒度が0.5mmを超える粒が10質量%未満混在していても、特に弊害なくスピネル生成反応にともなう膨張挙動が現れ、その調整も大きな困難なく可能であり、実用的に十分であると判断できた。しかし、粒度0.5mmを超える粒が10質量%以上含まれると、先述した中粒以上のマグネシア原料を使用したときのような問題点が生じ始めるので、好ましくない。したがって、本発明で使用できるマグネシア質原料の粒度は、0.5mm以下の微粉を90質量%以上含有するマグネシア質原料である。

10

【0031】

なお、マグネシア質原料として、例えば、粒度が90μm以下の微粉を40質量%以上含有するマグネシア質原料を使用すると、非常に確実な膨張挙動が現れ、且つ本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがにおける他の構成要素であるSiO₂、Na₂O、K₂O成分による膨張性の調整が容易となる。粒度90μm以下の微粉の量は好ましくは65%以上である。

20

【0032】

本発明で用いられるマグネシア質原料は、天然マグネシア、焼結マグネシア、電融マグネシアなどマグネシアを主体としたものであれば何でも使用可能であり、これらのうちの1種又は2種以上を選択して配合することができる。

【0033】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんが特徴の一つである高温下での体積膨張による応力の緩和能であるが、膨張に伴うれんがどうしの迫りあいを抑制するためには、スピネル生成反応が活発となる温度以下から応力緩和能が発現することが望ましい。そのため、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがの応力緩和機構は、高温下で耐火れんが中に液相を生成させ、潤滑油のような機能を持たせることにより、れんがに変形能を付与し、それによって膨張を耐火れんが自体に吸収することにある。

30

【0034】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがにおいて、液相の主体を成すSiO₂は必須の化学成分であるが、SiO₂を主体とする液相は融点が高いため、スピネル結晶生成反応が活発となる1200℃以下ではほとんど液相を生じない。この状態では耐火れんがに変形能はほとんど付与されないため、膨張に伴い発生する応力を緩和するには不十分である。

【0035】

しかし、SiO₂は、Na₂OやK₂Oといったアルカリ金属酸化物との共存下で、約850℃まで融点が低下する。そこでSiO₂をNa₂OやK₂Oといったアルカリ金属酸化物成分と共に存させることにより、より低い温度で十分な液相を得ることができる。

40

【0036】

SiO₂や、Na₂OやK₂Oといったアルカリ金属酸化物成分は、従来、高温下で耐火れんが中に液相を生じ、耐火れんがの耐食性の低下を招くという観点から忌避されている成分である。しかし、スラグによる侵食と同等またはそれ以上に剥離損傷は耐火れんが（内張りれんが）の耐用を左右するため、耐火れんがにこれらの成分を適量配合して応力緩和能を付与することによって、耐用を向上させることができる。

【0037】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんが中のSiO₂成分の含有量は、耐火れんがのAl₂O₃及びMgOの含有量、つまりスピネル生成に伴う膨張の量によって調整されるべきであるが、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんが中のAl₂O₃やMgOの

50

含有量の範囲においては、 SiO_2 の含有量は、0.5～5質量%の範囲内であれば十分な量の液相を得ることができる。特に、耐食性に与える影響を勘案すれば、4質量%以下であることが好ましい。なお、 SiO_2 の含有量が0.5質量%未満では応力緩和に必要な液相の量を得ることができず、また、5質量%を超えると、液相量が過剰となり、耐食性の深刻な低下を招くために好ましくない。

【0038】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがは、上述のように Na_2O と K_2O を含有する。 Na_2O と K_2O の配合量は含量で0.3～2質量%、より好ましくは0.3～1.5質量%の範囲内である。 Na_2O と K_2O の配合目的は、上述のとおり、 SiO_2 と共に存させ、より低い温度で液相を生成させることである。 Na_2O と K_2O の含量が0.3質量%未満だと、 SiO_2 の融点を十分に下げることができず、応力を緩和するに足る液相を生成することができない。また、含量が2質量%を超えると、 SiO_2 と同様に耐食性の低下を招くために好ましくない。

【0039】

なお、 SiO_2 、 Na_2O 及び K_2O の含有量は、例えば、後述の珪酸ナトリウムや珪酸カリウムなどの無機バインダーを使用してある程度調整することができるが、 Na_2O や K_2O 含有量を上記範囲内に調整すると、 SiO_2 含有量が不足する場合もある。この場合には、当然 SiO_2 含有量を調整する必要があるが、そのためには、珪砂、珪石またはローラーの粉末や、シリカフラーあるいは耐火粘土などを配合することができ、また、 SiO_2 をある程度含むアルミナ質原料やマグネシア質原料を使用することもできる。

【0040】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがにおいて、化学成分としてC(カーボン)は重要な要件である。Cを含むことにより、スラグ浸潤を効果的に抑制することができる。しかし、鋼の高清浄化を推し進める上で、窯炉の内張りれんがなどに使用されるアルミナ・マグネシア質耐火れんがの低C(カーボン)化は不可避である。また、C(カーボン)は、熱伝導率が高いことが知られている。C含有耐火れんがは、C不含の耐火れんがと比べ、熱伝導率も高くなり、耐火れんが内の温度勾配が緩やかとなるため、組織ギャップが解消され、剥離を防止できる。この剥離防止を可能とするには600での熱伝導率が3.0W/m·K以上であることが必要である。

【0041】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがにおいて、Cの含有量を0.5質量%以上、3質量%未満とし、かつ SiO_2 と Na_2O 及び/または K_2O と共に存させることで溶鋼中へのカーボンの溶出を抑制しつつ、アルミナ・マグネシア質耐火れんがへのスラグ浸潤を抑制でき、剥離を抑制するために必要な熱伝導率を得ることができる。Cの含有量が0.5質量%未満では、熱伝導率の向上効果が薄く、且つ十分な耐スラグ浸潤性を得ることが難しい。また、3質量%以上含有する場合は、アルミナ・マグネシア質耐火れんがから溶鋼へのCの溶出が顕著となり、清浄鋼の製造には適さなくなるために好ましくない。

【0042】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがに用いられるカーボン質材料は天然黒鉛、ピッチャ、コクス、カーボンブラックや人造黒鉛等のカーボンを主体とするものが使用可能であり、1種あるいは2種以上を選んで使用することができる。なお、カーボン質材料の粒度は、組織への均一分散の観点から300μm以下の微粉が80%以上を占めていることが好ましく、180μm以下の微粉が50%以上を占めていることが更に好ましい。

【0043】

なお、上記C含有量は、上記カーボン質材料と後述のバインダーとして有機バインダーが配合される場合には、有機バインダーが加熱されたのちに残留しているCとの含量を意味するものとする。

【0044】

また、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがには、本発明の効果を阻害しない範囲で金属シリコン、金属アルミニウム、金属マグネシウム、アルミニウム・マグネシウム

10

20

30

40

50

合金、鉄粉などの金属粉が使用可能であり、これらのうちの1種又は2種以上を選び配合することができる。

【0045】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがには、バインダーとして有機バインダーまたは無機バインダーを配合することができる。

無機バインダーとしては、苦汁($MgCl_2$)や、珪酸ソーダ、珪酸カリウムなどの珪酸アルカリ金属塩、アルミニン酸ソーダなど、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがの化学成分を構成する Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O の成分を含有するものであれば、その添加量を各成分が本発明の範囲内であるように調整して用いることができ、これら以外の不可避不純物を増加させることがないで好ましい。これらの無機バインダーの中でも最も好適なのは、珪酸ナトリウム及び珪酸カリウムなどの珪酸アルカリ金属塩である。 SiO_2 と Na_2O または K_2O との比率が異なるものが市販されており、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがに用いられるアルミナ質原料やマグネシア質原料中の SiO_2 や Na_2O 、 K_2O の含有量を予め知ることで、最適の比率の珪酸塩を用いることにより、より堅実な膨張の吸収を図ることができる。また、これらの珪酸塩は、加熱後の強度も高く好都合である。珪酸アルカリ金属塩は水ガラスとして知られるように、常温で水を伴なった液体のものや、粉末化されたものの、あるいは水にほとんど溶解しないガラス粉状のものなど、幾つかの種類がある。これらいずれを用いても、プレス成形性に優れる練り土を得ることができる。また、コロイダルシリカも、本発明の耐火れんがのバインダーとして好適である。シリカゾルからなる液体であり、シリカと極僅かのアルカリ金属を含むもので、 SiO_2 と $Na_2O + K_2O$ の含有量を容易に調整することができ、加熱後の結合力にも優れている。また、例えば乳酸アルミニウムのように、有機無機系の化合物もあり、これらを使用することも可能である。化合物でなくても、無機質バインダーと有機質バインダーとを混合使用し、それぞれの欠点を補うなどの使い方も可能である。

【0046】

また、有機バインダー、例えばピッチ、フェノール樹脂、糖蜜、パルプ廃液、デキストリン、メチルセルロース類、ポリビニルアルコールも使用可能である。これらの有機バインダーは、単独ではスラグ浸潤の抑制効果は薄いが、上述のカーボン質材料と組み合わせて使用することにより、耐スラグ浸潤性を高めることができる。そのため、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがでは、有機バインダーを1種あるいは2種以上を混合して使用することもできる。なお、浸潤抑制の観点からは特に残炭率の高い有機バインダーが望ましい。

【0047】

本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがの特徴である膨張に伴う応力の緩和能と、コランダムとペリクレーズ結晶によるスピネル結晶生成反応に伴う膨張特性を端的に示す評価方法として荷重下膨張率がある：

この荷重下膨張率の測定は、試料に対し任意の荷重を負荷しながら昇温した際の膨張率を測定するものであるが、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがの荷重下膨張特性としては、1 MPaの荷重を負荷した時の1500での荷重下膨張率が2%以下であることが必要である。2%を超えると、れんがの迫りあいによる応力を十分緩和できず、本発明のアルミナ・マグネシア質耐火れんがの特徴を十分に生かすことができない。

【0048】

なお、1500荷重下膨張率がマイナス(-)でも実使用には問題がない。実炉において、れんがの変形は、れんがの荷重と膨張によって発生する応力によるものであるため、1 MPaもの荷重がれんがに負荷され続けることは考えにくいためである。ただ、荷重下膨張率が-6%を下回るような耐火れんがは経験的に溶鋼流による摩耗の影響を受けやすいため、通常は-6%を下回らないほうがよい。荷重下膨張率は-6~2%であり、より好ましくは、-5~1%である。

【0049】

10

20

30

40

50

本発明のアルミナ - マグネシア質耐火れんがの製造方法において、上記化学成分の含有量となるように配合された原料配合物を一括あるいは分割して、更に、必要に応じて水を添加して混合機もしくは混練機により混合及び混練する。一般的にれんがのプレス成形の前処理工程である混練としては、容器固定型では、ローラー式のSWPやシンプソンミキサー、ブレード式のハイスピードミキサー、加圧式ハイスピードミキサー、ヘンシェルミキサー、あるいは加圧ニーダーと呼ばれる混練機や、容器駆動型でローラー式のMKPやウェットパン、コナーミキサー、ブレード式のアイリッヒミキサー、ボルテックスミキサーなどの混練機が使用される。また、これら混練機や混合機に加圧もしくは減圧、温度制御装置（加温や冷却もしくは保温）等を付ける場合もある。混合もしくは混練時間は原料の種類、配合量、バインダーの種類、温度、混合機もしくは混練機の種類や大きさによって異なるが、通常数分から数時間である。

10

【0050】

混練物は、衝撃圧プレスであるフリクションプレス、スクリュープレスあるいはハイドロスクリュープレスなど、静圧プレスである油圧プレスやトグルプレスなどのほか、振動プレス、CIPと呼ばれている成形機によって成形することができる。これら成形機には真空脱気装置や温度制御装置（加温や冷却もしくは保温）等を付ける場合もある。プレス成形機による成形圧力や締め回数は、成形されるれんがの大きさ、原料の種類、配合量、バインダーの種類、温度、成形機の種類や大きさなどによって異なるが、成形圧力は通常0.2トン/cm²～3.0トン/cm²であり、締め回数は1回から数十回で成形される。

20

【0051】

本発明のアルミナ - マグネシア質耐火れんがは、実使用中にスピネル結晶生成反応を生じさせる（耐火れんが製造後、実使用前に実質上MgOがペリクレーズ結晶として残存している）ことを特徴とするものであり、そのためには実炉での使用前に1150を超える温度で加熱処理してはならない。即ち、加熱処理は、100～1150、好ましくは150～1000の範囲内で行われ、およそ500以下での加熱処理の場合には熱風循環式の乾燥加熱炉を使用できるし、それ以上の温度での加熱処理が必要な場合には、電気加熱式、ガス加熱式、オイル加熱式などの、バッチ式単独窯、例えばシャトルキルンやカーベルキルンや、連続式のトンネル窯などを使用することが最適である。もちろん、温度が十分に調整可能で均質加熱ができる加熱炉であればどのような形式のものでも使用できる。

30

【実施例】

【0052】

本発明のアルミナ - マグネシア質耐火れんがを以下の実施例及び比較例により更に説明する。

表1ないし3に記載する配合割合にて、各種原料を組み合わせて配合物を作成し、更に必要により所定量の水分を加えて混練して練り土を得、この練り土をフリクションプレスを用いて成形圧力1トン/cm²にて成形して230mm×150mm×80mmの生角を作製した。成形した生角は、加熱温度が500以下の場合は熱風循環式加熱炉で24時間、500を超える場合には、電気炉で5時間加熱して、耐火れんが供試体を得た。

40

【0053】

【表1】

表1

配合割合 (質量%)			本発明品				
			1	2	3	4	5
アルミナ質原料	電融ホワイトアルミナ	91	84	73	90	89	
	電融ブラウンアルミナ	-	-	-	-	-	
	焼結アルミナ	-	-	-	-	-	
	仮焼アルミナ	-	-	-	-	-	
	礫石頁岩	-	-	-	-	-	
	カルシウムアルミニート	-	-	-	-	-	
マグネシア質原料	電融マグネシア	-	-	-	-	-	10
	海水マグネシアクリンカー	5	10	20	5	5	
カーボン質原料	天然黒鉛(鱗状黒鉛)	1	1	1	0.5	0.5	
	カーボンブラック	-	-	-	0.5	-	
	ピッチ	-	-	-	-	0.5	
バインダー	珪酸ナトリウム	2	3	3	3	-	
	珪酸カリウム	-	-	-	-	-	
	フェノール樹脂	-	-	-	-	-	
	デキストリン	-	-	-	-	3	
	リン酸塩	-	-	-	-	-	
	メチルセルロース(外掛)	-	-	-	-	0.03	
その他	耐火粘土	1	2	3	1	-	
	シリカフラー	-	-	-	-	2	
マグネシア質原料 粒度分布	0.5mm以下(質量%)	100	100	100	100	98	
	90μm以下(質量%)	78	78	78	78	68	
化学成分(質量%)	Al ₂ O ₃ +MgO	96.0	94.5	93.4	95.3	93.9	
	MgO	5.0	9.9	19.6	5.0	5.0	
	SiO ₂	1.8	3.0	3.8	2.3	3.4	20
	Na ₂ O+K ₂ O	0.8	1.1	1.2	1.1	1.1	
	C	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	
添加水分量(質量%)		2	2	2	2	2	
加熱温度(°C)		200	200	200	200	200	
諸特性	1500°C荷重下膨張率(%)	-4.1	-3.7	+0.8	-4.0	-4.3	
	600°C熱伝導率(W/mK)	3.5	3.7	4.0	3.4	3.4	
	侵食試験	0.5mm 以下	0.5mm 以下	0.5mm 以下	0.5mm 以下	0.5mm 以下	30
		侵食深さ(mm)	7.2	6.5	5.1	7.5	7.7

【0054】

10

20

30

40

【表2】

表2

		本発明品			
		6	7	8	
配合割合 (質量%)	アルミナ質原料	電融ホワイトアルミナ	45	90	90
		電融ブラウンアルミナ	45	-	-
		焼結アルミナ	-	-	-
		仮焼アルミナ	-	-	-
		礫石貞岩	-	-	-
		カルシウムアルミニート	-	-	-
マグネシア質原料	電融マグネシア	-	5	-	
		5	-	5	
	海水マグネシアクリンカー				
カーボン質原料	天然黒鉛(鱗状黒鉛)	-	0.5	0.5	
	カーボンブラック	1	0.5	0.5	
	ピッチ	-	-	-	
	珪酸ナトリウム	2	-	1	
	珪酸カリウム	-	-	-	
	フェノール樹脂	-	-	2	
バインダー	デキストリン	-	-	-	
	リン酸塩	-	3	-	
	メチルセルロース(外掛)	-	0.03	0.03	
	耐火粘土	1	1	1	
	シリカフラー	-	-	-	
マグネシア質原料 粒度分布	0.5mm以下(質量%)	100	100	100	
	90μm以下(質量%)	78	78	78	
化学成分(質量%)	Al ₂ O ₃ +MgO	94.0	95.2	94.8	
	MgO	5.1	5.0	5.0	
	SiO ₂	2.5	0.7	0.7	
	Na ₂ O+K ₂ O	0.8	0.3	0.3	
	C	1.0	0.9	1.1	
添加水分量(質量%)		2	2	0	
加熱温度(°C)		1000	200	200	
諸特性	1500°C荷重下膨張率(%)	-4.8	-1.3	-1.5	
	600°C熱伝導率(W/mK)	3.7	3.5	3.8	
	侵食試験	スラグ浸潤深さ(mm) 以下	0.5mm 以下	0.5mm 以下	
		7.1	7.3	7.0	

【0055】

【表3】

表3

配合割合 (質量%)		比較品					
		1	2	3	4	5	6
アルミナ質原料	電融ホワイトアルミナ	91	91	90	90.5	86	92
	電融ブラウンアルミナ	—	—	—	—	—	—
	焼結アルミナ	—	—	—	—	—	—
	仮焼アルミナ	—	—	—	—	—	—
	礫石頁岩	—	—	—	—	—	—
	カルシウムアルミニネート	—	—	—	—	—	—
マグネシア質原料	電融マグネシア	—	—	—	—	—	—
	海水マグネシアクリンカー	5	5	5	5	5	5
カーボン質原料	天然黒鉛(鱗状黒鉛)	1	1	1	0.5	0.5	—
	カーボンブラック	—	—	—	—	0.5	—
	ピッチ	—	—	1	—	—	—
バインダー	珪酸ナトリウム	2	2	—	3	3	2
	珪酸カリウム	—	—	—	—	—	—
	フェノール樹脂	—	—	3	—	—	—
	デキストリン	—	—	—	—	—	—
	リン酸塩	—	—	—	—	—	—
	メチルセルロース(外掛)	—	—	—	—	—	—
その他	耐火粘土	1	1	—	1	3	1
	シリカフラー	—	—	—	—	2	—
マグネシア質原料 粒度分布	0.5mm以下(質量%)	0	100	100	100	98	100
	90μm以下(質量%)	0	78	78	78	68	78
化学成分(質量%)	Al ₂ O ₃ +MgO	96.0	96.0	95.6	95.6	87.5	97.0
	MgO	5.0	5.0	5.1	5.0	5.1	5.0
	SiO ₂	1.8	1.8	0.2	2.3	5.4	1.8
	Na ₂ O+K ₂ O	0.8	0.8	0.2	1.1	1.1	0.8
	C	0.9	0.9	3.3	0.4	0.9	—
添加水分量(質量%)		2	2	0	2	2	2
加熱温度(°C)		200	1450	200	200	200	200
諸特性	1500°C荷重下膨張率(%)	+3.5	-7.2	+2.3	-4.0	-7.1	-4.5
	600°C熱伝導率(W/mK)	3.3	3.4	4.1	2.8	2.8	2.1
侵食試験	スラグ浸潤深さ(mm)	3.4	0.5mm 以下	0.5mm 以下	1.8	0.5mm 以下	2.1
	侵食深さ(mm)	8.2	7.9	7.0	7.4	10.2	7.5
その他		侵食試験 後に亀裂	侵食試験時 に目地損傷	侵食試験 後に亀裂			

【0056】

上記表1ないし3において、カーボン質原料として使用した天然黒鉛(鱗状黒鉛)、カーボンブラック及びピッチは、150μm以下の微粉が80質量%上のものであった。

珪酸ナトリウムは、SiO₂:53質量%、Na₂O:25質量%の組成を有する粉末である。

珪酸カリウムは、SiO₂:28質量%、K₂O:22質量%の組成を有する液体である。

フェノール樹脂は、樹脂分60質量%のノボラック型フェノール樹脂溶液である。

リン酸塩は、P₂O₅:65質量%、Al₂O₃:17質量%のリン酸アルミニウムである。

マグネシア質原料粒度分布は、JIS Z 8801に規定する篩を用いて乾式篩法で測定した値である。

また、化学成分(質量%)は、JIS R 2216に従って蛍光X線分析により測定した値である。

添加水分量(質量%)は、原料配合物100質量%に対する外掛の割合である。

【0057】

上述のようにして得られた耐火れんがの供試体について1500°C荷重下膨張率、600°C熱伝導率、及び耐食試験を下記の通り行った:

1500°C荷重下膨張率は、上述で得られた耐火れんが供試体を乾式カッターで切り出し、熱間クリープ測定用試料(50mm×50mm)を作成し、JIS R 2658「耐火れんがの圧縮クリープ試験方法」に従い、試験開始時点から試料に対し1MPaの荷

10

20

30

40

50

重を負荷しながら昇温(5 /分)して1500に達した時点で膨張量を測定したものである。得られた結果を表1~3に併記した。

また、600熱伝導率は、前記耐火れんが供試体を乾式カッターで切りだし、熱伝導率測定用試料(114mm×114mm×65mm)を作成し、JIS R2616に従い測定したものである。得られた結果を表1~表3に併記した。

更に、耐食試験は、各供試体について、酸素-プロパン加熱による回転ルツボ法侵食試験を行った結果である。侵食材として SiO_2 を25質量%、 Fe_2O_3 を3質量%、 CaO を43質量%、 MgO を9質量%、 MnO を1質量%含有する合成スラグを用い、1650、5時間の条件で行った、侵食材は1時間毎に取り替えた。試験後供試体を採取し、長手方向に中央で切断し、スラグ浸潤深さ及び侵食深さを測定した結果を表1~表3に併記した。10

【0058】

上記表1及び2から明らかなように、本発明品の1500荷重下膨張率は、いずれも-4.9~0.8%の範囲であり、良好な変形能を有していた。また、600熱伝導率は、いずれも3.0W/mKを超えており、良好な特性を有していた。侵食試験結果では、スラグ浸潤深さは、いずれの試料も0.5mm以下と小さく、侵食深さも小さく良好であった。また、侵食試験後に特記するような目地損傷や亀裂は発生していなかった。

【0059】

これに対して、表3の比較品1は、マグネシア原料として、3mm~1mmの粗粒のマグネシアを用いたものであるが、マグネシアの粒度が大きいために1500荷重下膨張率が極めて大きくなっていた。そのため、侵食試験後の試料は膨張に伴う応力により大きい亀裂が多数発生しており、それに伴いスラグによる侵食、浸潤が進んでいる様子が確認された。実炉においては侵食試験より耐火れんが使用量が多く、れんが形状も大きいため、座屈、圧壊などの現象が起こることが想定される。20

【0060】

また、比較品2は、加熱温度を1450とした耐火れんである。そのため、耐火れんが中で既にスピネル結晶生成反応が終了しており、使用を想定して再加熱した際に、本発明の特徴であるスピネル生成反応による膨張が起きず、残存膨張性に乏しいものとなっていた。また、荷重下での膨張が小さくなり、結果として1500荷重下膨張の値が-7.2%となっている。侵食試験後の試料を観察すると、残存膨張性に乏しいため、試料間の目地が先行的に損傷している様子が確認された。30

【0061】

更に、比較品3は、耐火れんが中の SiO_2 と $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の化学成分値が本発明の範囲を下回っている耐火れんがあり、高温下で生成される液相の量が少ないため、変形能に乏しく、1500荷重下膨張率は+2.3%と非常に大きい値を示す。そのため、膨張に伴う応力を吸収できず、侵食試験後の試料は大きい亀裂が多数発生しており、それに伴いスラグによる侵食、浸潤が進んでいる様子が確認された。実炉においては侵食試験よりれんが使用量が多く、れんが形状も大きいため、座屈、圧壊などの現象が起こることが想定される。

【0062】

また、比較品4は、カーボン量が本発明の範囲を下回っている耐火れんである。そのため、侵食試験の際に、稼働面からのスラグ浸潤を止めることができなかった。実炉でこの耐火れんを使用した場合、浸潤層の剥離損傷が発生し、思うような耐用向上効果が得られないと考えられる。40

【0063】

また、比較品5は、 SiO_2 の化学成分量が本発明の範囲を超える耐火れんである。そのため、1500荷重下膨張率は-7%であり、荷重に対して大きく変形していた。侵食試験の結果をみると、耐火れんが中の液相が増加したことにより、侵食深さが際立つて大きくなっている。実炉においては、上記理由によりスラグによる溶損が進むほか、溶鋼流による摩耗損傷も顕著となると思われる。50

【 0 0 6 4 】

更に、比較品 6 は、カーボン不含の Al_2O_3 - MgO 質耐火れんがである。1500
荷重下膨張率は適正な値を示しているが、侵食試験後に稼働面からのスラグ浸潤が大きい傾向があった。また、本発明品と比較して 600 熱伝導率も低いため、実使用時に稼働面とれんが内部の間に組織ギャップを生じやすいことが予想される。

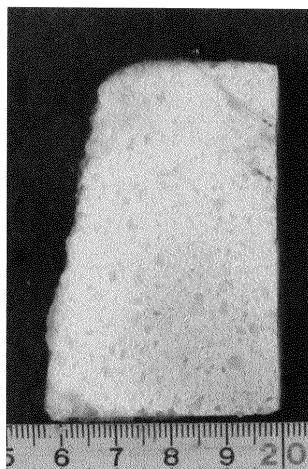
【 0 0 6 5 】

本発明品 2 のアルミナ - マグネシア質耐火れんがの侵食試験後の切断面を図 1 に、比較品 6 の耐火れんがの侵食試験後の切断面を図 2 に示す。本発明品 2 と比較して、比較品 6 は稼働面からの湿潤が大きいことがわかる。

【 産業上の利用可能性 】**【 0 0 6 6 】**

本発明のアルミナ - マグネシア質耐火れんがは、製銑、製鋼用取鍋などの内張り耐火物として好適に使用することができる。

10

【 図 1 】**【 図 2 】**

フロントページの続き

(72)発明者 富谷 尚士

東京都千代田区九段北四丁目1番7号 品川リフラクトリーズ株式会社内

(72)発明者 吉田 昌弘

東京都千代田区九段北四丁目1番7号 品川リフラクトリーズ株式会社内

審査官 櫻木 伸一郎

(56)参考文献 特開昭56-063868(JP,A)

特開平10-251055(JP,A)

特開平03-122044(JP,A)

特開昭61-063566(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00 - 35/22