

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4187183号  
(P4187183)

(45) 発行日 平成20年11月26日 (2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月19日 (2008.9.19)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 4 B 35/043 (2006.01)

C O 4 B 35/04

E

請求項の数 1 (全 7 頁)

|           |                               |           |                           |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-366624 (P2001-366624)  | (73) 特許権者 | 000199821                 |
| (22) 出願日  | 平成13年11月30日 (2001.11.30)      |           | J F E 炉材株式会社              |
| (65) 公開番号 | 特開2003-171170 (P2003-171170A) |           | 兵庫県赤穂市中広字東沖 1 5 7 6 番地の 2 |
| (43) 公開日  | 平成15年6月17日 (2003.6.17)        | (74) 代理人  | 100083172                 |
| 審査請求日     | 平成16年11月16日 (2004.11.16)      |           | 弁理士 福井 豊明                 |
| 前置審査      |                               | (72) 発明者  | 石井 宏昌                     |
|           |                               |           | 赤穂市中広字東沖 1 5 7 6 番地の 2 川崎 |
|           |                               |           | 炉材株式会社内                   |
|           |                               | (72) 発明者  | 佐々木 王明                    |
|           |                               |           | 赤穂市中広字東沖 1 5 7 6 番地の 2 川崎 |
|           |                               |           | 炉材株式会社内                   |
|           |                               | 審査官       | 大橋 賢一                     |
|           |                               |           | 最終頁に続く                    |

(54) 【発明の名称】 マグネシア-カーボンれんが

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維長が 1 ～ 1 0 0 mm であるカーボンファイバーを外掛けで 0 . 0 5 ～ 5 重量 %、膨張黒鉛を 1 ～ 5 0 重量 % 含む炭素質原料を内掛けで 1 ～ 7 0 重量 % 含有することを特徴とする、マグネシア-カーボンれんが。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は主として底吹き転炉の羽口れんがやノズルなどに使用されるマグネシア-カーボンれんがに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

マグネシア-カーボンれんがは、高融点のマグネシアとスラグに対して濡れにくい性質を持つ炭素とにより構成されているため耐食性に優れていると共に、炭素の高熱伝導性により耐スポーリング性にも優れており、転炉、電気炉等の様々な製鋼の精錬設備において広く使用されている。

【0 0 0 3】

しかし、底吹き転炉の羽口れんがやノズルなど、加熱と冷却の繰り返しの激しい部位においては、このような炭素含有耐火物においてもスポーリングによる損傷が大きく、これが炉寿命の決定要因となっているのが現状である。また、マグネシア-カーボンれんがの耐

酸化性や耐食性を向上するために、Al、SiやAlMg等の金属を添加する場合がある。しかし、こうした耐火物を内張りした熔融金属容器を繰り返し使用するとれんがの稼働面側の表層部に迫り合い応力が発生し、稼働面表層の剥離が生じるスポーリング損傷によりれんがの損耗が大きくなるのである。

#### 【0004】

耐スポーリング性を向上させる方法として、特開平5-301772において、膨張黒鉛を使用することにより耐スポーリング性を向上する方法が示されているが、膨張黒鉛の使用により耐火物の強度が小さくなり、構造物としての強度不足による耐火物の破壊が生じ、損耗が大きくなる場合がある。

#### 【0005】

ファイバー（繊維）添加による対策として、鋼ファイバーの添加が特開昭59-207871に示されているが、主成分が鉄であるので、添加量が多くなるとマグネシア-カーボンれんがの耐食性低下が著しい。しかも、鋼ファイバーの比重がれんがよりも3倍程度大きいので効果を得るために添加量を多くする必要がある。この解決策として、アルミニウムファイバーやアルミニウム合金ファイバーの添加が特開昭61-136966及び特開平8-239258等

10

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、アルミニウムファイバーやアルミニウム合金ファイバーは、アルミニウムがカーボンと反応して、炭化物（炭化アルミニウム等）が800℃程度から形成される。従って、金属アルミニウム添加と同様に耐熱スポーリング性が低下し、実用上、ファイバー添加の効果が現れない場合がある。また、炭素ファイバーの添加が特開昭59-207871及び特開平1-305849等

20

#### 【0007】

さらに、特開平8-239258等

#### 【0008】

本発明は以上のような問題点に鑑みてなされたものであって、耐スポーリング性に優れたマグネシア-カーボンれんがを提供することを目的とする。

30

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本願出願人は、カーボンファイバーと膨張黒鉛を併用することにより、組織劣化が少なく、耐スポーリング性に優れたマグネシア-カーボンれんがを提供できることを見出した。

#### 【0010】

即ち本発明は、マグネシア-カーボンれんがに、繊維長が1～100mmであるカーボンファイバーを外掛けで0.05～5重量%、膨張黒鉛を1～50重量%含む炭素質原料を内掛けで1～70重量%含有させる。これにより上記マグネシア-カーボンれんがの破壊抵抗性を向上させ、耐スポーリング性を向上することができる。

40

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、実施例を参照しながら説明する。

#### 【0012】

本発明は、マグネシア-カーボンれんがに、繊維長が1～100mmであるカーボンファイバーを外掛けで0.05～5重量%、膨張黒鉛を1～50重量%含む炭素質原料を内掛けで1～70重量%含有させることにより破壊抵抗性及び耐スポーリング性の向上を図る。

#### 【0013】

本発明のマグネシア-カーボンれんがに使用するカーボンファイバーは、長さが1～100mm

50

、好ましくは5～50mmのもので、断面形状を問わないが、繊維直径が1～100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは4～20  $\mu\text{m}$ のものを使用する。長さが1mm未満ではファイバーの引き抜き抵抗による破壊抵抗の向上効果が無く、100mmを超えると、耐火物原料の混練中にファイバーが絡まり、ファイバーとしての効果が発現し難いので好ましくない。繊維直径が1  $\mu\text{m}$ 未満であると繊維が絡まり易くなる。また、100  $\mu\text{m}$ 以上であると繊維の柔軟性が失われ、引き抜き抵抗による破壊抵抗の向上効果が低下するので好ましくない。

#### 【0014】

本発明のマグネシア-カーボンれんがにおける上記カーボンファイバーの使用量は、0.05～5重量%であり、好ましくは、0.1～1重量%である。カーボンファイバーの使用量が0.05重量%未満であると抵抗の向上効果が無く、5重量%を超えるとれんが組織が粗雑になり、耐食性が著しく低下する。本発明に用いるカーボンファイバーは、一般に使用されているカーボンファイバーが使用でき、熱処理によってカーボン化する樹脂ファイバーやピッチファイバーも同様に使用できる。

10

#### 【0015】

一方、本発明のマグネシア-カーボンれんがに使用する膨張黒鉛は、膨張化処理により得られる市販の膨張黒鉛が使用できる。膨張黒鉛であれば種類は問わないが、比表面積が5～50 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のものが好ましい。本発明のマグネシア-カーボンれんがにおける膨張黒鉛の使用量は1～50重量%であり、さらに好ましくは1～25重量%である。1重量%未満では耐スポーリング性の向上効果が無く、50重量%を超えると酸化損耗が大きくなると共にれんが強度が低下する。

20

#### 【0016】

残部の炭素材料は特に限定されないが、鱗状黒鉛、土状黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛やその紛砕物、カーボンプラック、粉末ピッチ、メソフェーズピッチなどの炭素質原料が使用できる。炭素材料の使用量は1～70重量%が好ましく、さらに好ましくは3～30重量%である。1重量%未満ではスラグが浸透し易くなると共に耐スポーリング性が低下する。逆に60重量%を超えると酸化損耗が大きくなると共にれんが強度が低下する。

#### 【0017】

マグネシア質原料には、電融マグネシア、焼結マグネシア、天然マグネサイト、オリビン、ドロマイト、スピネル等のマグネシアを主成分とする材料を各々単独あるいは2種以上を組み合わせ使用できる。また、これらのマグネシア骨材の他に10重量%以下の範囲内で少量の酸化物耐火原料、非酸化物耐火原料等を添加することができる。本発明における炭素質原料を除くマグネシア骨材とその他の耐火原料の使用量は40～99重量%である。

30

#### 【0018】

本発明のマグネシア-カーボンれんがには酸化防止の目的で一般的に使用されている、Al、Si、Mg、AlMg、AlSi、などの金属や、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{AlB}_2$ 、 $\text{CaB}_6$ 、 $\text{MgB}_2$ などのほう素化合物などの酸化防止剤を必要に応じて添加することができる。

#### 【0019】

本発明のマグネシア-カーボンれんがの製造方法は従来の製造方法と同じでよい。即ち、マグネシア骨材に炭素質原料を加え、必要に応じて金属粉末やその他既知の添加物を添加し、フェノール樹脂、ピッチ、タール等の炭素結合を形成する結合材を1～15重量%好ましくは3～8重量%加えて混練する。そして、これを成形後100～500℃好ましくは150～400℃の熱処理をして不焼成れんがとする。あるいは、成形後、500～1500℃好ましくは800～1300℃の還元雰囲気下で焼成した焼成れんがとすることもできる。また、不焼成れんがおよび焼成れんがにピッチを含浸することもできる。

40

#### 【0020】

以下、本発明のマグネシア-カーボンれんがについて行った試験の結果を、実施例として示す。

#### 【0021】

##### 【実施例】

表1に示す粒度構成の電融マグネシアと炭素質原料にフェノール樹脂及び一部には金属Al

50

を加えて混練し、100Mpaの圧力でプレス成形後200℃で10時間熱処理してマグネシア-カーボンレンガを製造した。また、その物性とスポーリング損傷指数、スラグ侵食指数及び酸化磨耗指数も表1に示した。

【0022】

このスポーリング損傷指数の測定は、まず、高周波誘導炉で溶融した1500℃の溶鉄に40 mm×40 mm×230mmの試片を長辺方向に100mmまで100秒浸漬し、直後に20秒水冷する。そして、このサイクルを5回繰り返した後、長辺方向の超音波伝搬時間の変化率を、比較例1の変化率を100として指数表示したもので、数値の大きいほどスポーリングによる劣化が大きいことを示している。

【0023】

スラグ侵食指数は転炉スラグ（スラグの塩基度は $\text{CaO}/\text{SiO}_2=3$ ）を用いて回転式スラグ侵食試験機によって1750℃で3時間処理した後の侵食量を、比較例1の侵食量を100として指数表示したもので、数値の大きいほど侵食量が多いことを示している。

【0024】

【表1】

|                         | 実施例  |      |      |      |      |      | 比較例  |      |      |      |      |      |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                         | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| 配合 (重量%)                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 電融マグネシア                 | 80   | 80   | 60   | 80   | 90   | 95   | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   | 90   |
| 鱗状黒鉛                    |      | 10   | 20   |      |      |      |      | 20   |      |      |      |      |
| 膨張黒鉛                    | 20   | 10   | 20   | 20   | 10   | 5    | 20   |      | 20   | 20   | 20   | 10   |
| カーボンファイバー# 1 外掛け        | 0.5  | 0.5  | 1    | 0.5  | 0.5  | 0.5  |      | 0.5  |      | 10   | 0.5  |      |
| カーボンファイバー# 2 外掛け        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| アルミニウムファイバー 外掛け         |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.5  |      |      |      |
| アルミニウム 外掛け              | 3    | 3    | 3    |      | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    |
| フェノール樹脂 外掛け             | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    |
| 物性値                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 見掛け孔率 (%)               | 6.0  | 4.0  | 7.0  | 6.0  | 4.8  | 3.3  | 3.5  | 5.0  | 3.8  | 12.0 | 4.0  | 3.6  |
| かさ比重                    | 2.80 | 2.85 | 2.62 | 2.82 | 2.90 | 2.95 | 2.85 | 2.83 | 2.84 | 2.50 | 2.83 | 2.95 |
| 圧縮強さ (MPa)              | 25   | 32   | 21   | 26   | 38   | 41   | 35   | 28   | 37   | 12   | 30   | 42   |
| スラグ侵食指数                 | 100  | 100  | 108  | 108  | 95   | 96   | 100  | 110  | 120  | 230  | 100  | 90   |
| スポーリング損傷指数              | 68   | 76   | 38   | 48   | 79   | 82   | 100  | 97   | 92   | 80   | 96   | 118  |
| カーボンファイバー# 1 : 繊維長25mm  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| カーボンファイバー# 2 : 繊維長0.5mm |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

表1の結果から、本発明のカーボンファイバーと膨張黒鉛を併用したマグネシア-カーボンれんが実施例1～5は、比較例1～5よりも、スポーリング損傷指数が小さく、即ち耐熱スポーリング性が向上している。さらに、本発明品の実施例1と従来品の比較例1とを転

10

20

30

40

50

炉の底吹き羽口れんがに使用し、使用後の損耗速度を測定した。ここで損耗速度とは、1回の操業(charge)によるれんがの損耗量を表し、単位はch(=charge)である。測定の結果、比較例1は1.0mm/chであったのに対し、本発明品実施例1は0.5mm/chと耐用性が約50%向上した。

【0025】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のカーボンファイバーと膨張黒鉛を併用することを特徴としたマグネシア-カーボンれんがは、優れた耐スポーリング性を示す。底吹き転炉の羽口れんがやノズルなどに本発明品を使用することにより炉寿命が向上し、その工業的価値は大きい。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-319063 (JP, A)  
特開平08-239258 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C04B 35/043 35/66 35/80