



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B22D 11/10	A1	(11) 国際公開番号 WO98/22243 (43) 国際公開日 1998年5月28日 (28.05.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04162 (22) 国際出願日 1997年11月14日 (14.11.97) (30) 優先権データ 特願平8/306656 1996年11月18日 (18.11.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 品川白煉瓦株式会社 (SHINAGAWA REFRACTORIES CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 野村 修(NOMURA, Osamu) [JP/JP] 〒701-42 岡山県邑久郡長船町952-6 Okayama, (JP) 中村良介(NAKAMURA, Ryosuke) [JP/JP] 〒701-42 岡山県邑久郡長船町1165-12 Okayama, (JP) 林 煒韋(LIN, Wei) [CN/JP] 〒705 岡山県備前市伊部1931 Okayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 曾我道照, 外(SOGA, Michiteru et al.) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 国際ビルディング8階 曾我特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AU, BR, CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: NOZZLE FOR THE CONTINUOUS CASTING OF STEEL (54) 発明の名称 鋼の連続 casting 用ノズル (57) Abstract A nozzle for the continuous casting of steel, which is excellent in the resistances to adhesion of Al_2O_3 inclusion, breaking and spalling. The nozzle is characterized in that at least the inside surface layer and/or the section to be brought into contact with molten steel is made of a refractory material comprising amorphous silica and alumina and having the composition of 5 to 40 wt.% of SiO_2, 60 to 95 wt.% of Al_2O_3, and 3 wt.% or below of unavoidable impurities.		

(57) 要約

本発明の目的は、耐 Al_2O_3 介在物付着性、耐損傷性及び耐スポーリング性を同時に具備する鋼の連続铸造用ノズルを提供することにある。本発明の鋼の連続铸造用ノズルは、少なくともノズルの内孔部及び／または溶鋼に接する部分の耐火物が、非晶質シリカ及びアルミナから構成され、 SiO_2 : 5~40 重量%、 Al_2O_3 : 60~95 重量%及び不可避不純物: 3 重量%以下の組成を有することを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BH	ブルガリア	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CA	カナダ	IS	アイスランド	NL	オランダ	YW	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CI	コートジボアール	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CN	中国	KR	韓国	RU	ロシア		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア		
DK	デンマーク	LR	リベリア	SK	スロヴァキア		
EE	エストニア	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		
ES	スペイン						

明 細 書

鋼の連続铸造用ノズル

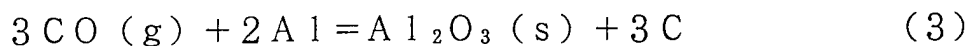
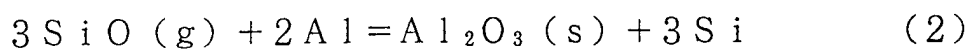
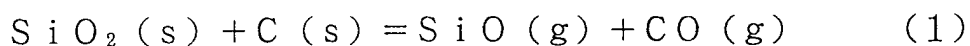
発明の属する技術分野

本発明は、浸漬ノズル、ロングノズル等の鋼の連続铸造用ノズルに関するものである。

従来の技術

A l キルド鋼の連続铸造に際しては、従来から、耐食性及び耐スポール性に優れた $A l_2O_3-S i O_2-C$ 質ノズルが最も広く用いられている。しかし、鋼中の A l 脱酸により生じた $A l_2O_3$ 介在物の付着によるノズル内管の閉塞が問題になっている。

その閉塞のメカニズムは、まず、高温での耐火物中において、耐火原料として使用されている $S i O_2$ と C との間に (1) 式の反応が起こる。そして、生成した $S i O$ (気体：以下「(g)」と記載する) 及び $C O$ (g) が、ノズルと溶鋼の界面に拡散し、溶鋼中の A l と (2) 式、(3) 式の反応を起こして、ノズルの稼働面で網目状のアルミナを生成する。この網目状のアルミナは、ノズル表面に融着して、 $A l_2O_3$ 介在物付着の発端となる：

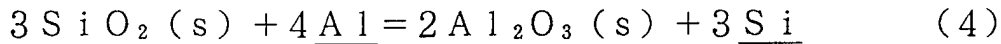


なお、上記式において、(s) は固相を表し、 $\underline{A l}$ 、 $\underline{S i}$ 、 $\underline{C}$ は、溶鋼に溶解状態の A l、S i 及び C をそれぞれ表す。

アルミナ介在物の付着が進行すると、ノズルの閉塞が進行する。これは、ノズルの耐用性を短縮させるばかりではなく、連铸操業上の支障になるので、その抑制は重要な課題である。

上記問題を解決するため、(1) 式の反応を解消する目的で、浸漬ノズルの内孔部を C を含まない耐火物で被覆する方法、即ち、浸漬ノズルの湯道表

層部に Al_2O_3 、 MnO_2 、 MgO 、 CaO 、 SiO_2 を単独または複合して添加した耐火物を配設した連続鋳造用の浸漬ノズルが、特開昭51-54836号公報に開示されている。しかしながら、該公報で望ましいとされる SiO_2 90～99重量%の領域では、以下に示す(4)式に示す反応により、ノズルの稼働面で Al_2O_3 を生成する：



この生成した Al_2O_3 及び鋼中の Al_2O_3 介在物は、 SiO_2 の表面に付着し、更に、 SiO_2 の中に固溶して、融点が 1600°C 以下の低融点層を生成する。この低融点の層が、連続鋳造において、溶鋼に洗い流され、その結果、ノズルの損傷が生ずる。

この対応策として、5重量%を超える SiO_2 を含まず、 Al_2O_3 (あるいは MgO) が90重量%以上のカーボンレス高アルミナ質耐火物が特開平3-243258号公報に開示されている。また、特開平5-154628号公報には、アルミナ含有量99重量%以上のアルミナクリンカーを主成分とし、アルミナ含有量が70重量%以上、カーボン含有量が1重量%未満、シリカ含有量が1重量%未満の耐火物組成を有し、且つ 0.21mm 以下の粒度が20～70重量%を占める粒度構成を有する連続鋳造用ノズル内孔体が開示されている。

これらの内孔体を作成するには、内孔体の原料配合物とノズル本体の原料配合物を同時に加圧成形する方法、あるいは先に成形されたノズル本体に内孔体の原料配合物を内装充填する方法がある。しかし、何れの方法においても、内装充填される内孔体を構成するカーボンレス質材質の熱膨張率は、ノズル本体のカーボン含有材質の熱膨張率と比較すると格段に大きく、ノズル本体に予熱中や使用中に亀裂を生じる問題がある。

発明が解決しようとする課題

これを解決するために、後者の製造方法において、ノズル本体をカーボン源を含有する耐火材料によって形成し、溶鋼が通過する部位及び溶鋼と接する部位をカーボン源を含有しない耐火材料によって被覆した連続鋳造用ノズルにおいて、前記カーボン源を含有しない耐火材料による被覆部位が内孔直胴部、内

孔下底部、吐出孔部及び溶鋼に浸漬する外周部であり、前記被覆部位がカーボン含有しない耐火材料の円筒形状によって形成され、且つ前記円筒状体が前記直胴部では0.5～2.0 mm厚みの目地を介して、また、前記内孔底部及び吐出孔部では1～5 mm厚みの目地を介して設けられていることを特徴とする連続铸造用ノズルが特開平8-57601号公報に開示されている。しかしながら、この場合、目地部分からの溶鋼侵入が生じ、铸造途中に内孔体が欠落しやすい欠点がある。

従って、本発明の目的は、耐 Al_2O_3 介在物付着性、耐損傷性及び耐スポーリング性を同時に具備する鋼の連続铸造用ノズルを提供することにある。

課題を解決するための手段

即ち、本発明の鋼の連続铸造用ノズルは、鋼の連続铸造用ノズルにおいて、少なくともノズルの内孔部及び／または溶鋼に接する部分の耐火物が、非晶質シリカ及びアルミナから構成され、 SiO_2 ：5～40重量%、 Al_2O_3 ：60～95重量%及び不可避不純物：3重量%以下の組成を有することを特徴とする。

また、本発明の鋼の連続铸造用ノズルは、少なくともノズルの内孔部及び／または溶鋼に接する部分の耐火物が、 $1000\mu m$ 以下の粒度を有し、且つ0.5～ $1000\mu m$ の粒度割合が80重量%以上である耐火原料から構成されていることを特徴とする。

更に、本発明の鋼の連続铸造用ノズルは、少なくともノズルの内孔部及び／または溶鋼に接する部分の耐火物の厚みが、2～10 mmであることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のノズルの配材パターンの1実施態様を示す図である。

図2は、本発明のノズルの配材パターンの他の実施態様を示す図である。

図3は、本発明のノズルの配材パターンの他の実施態様を示す図である。

図4は、本発明のノズルの配材パターンの他の実施態様を示す図である。

図5は、従来のノズルの配材パターンを示す図である。

発明の実施の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の鋼の連続铸造用ノズル（以下、単に「ノズル」と記載する）は、少なくともノズルの内孔部及び／または溶鋼に接する部分の耐火物が、非晶質シリカ及びアルミナから構成される $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物で、 SiO_2 ：5～40重量%、 Al_2O_3 ：60～95重量%及び不可避不純物：3重量%以下の組成を有するところに特徴がある。

周知のように、アルミナは大きな熱膨張率を有しており、急熱あるいは急冷されると、割れ易い傾向にある。従って、高純度アルミナを製鋼用耐火材料とすると、耐火材料の割れに起因して溶鋼が漏れる恐れがある。これは安定操業の障害となるばかりでなく、不安全の因子になる。

一方、非晶質シリカの熱膨張率は、非常に小さい。例えば1000℃において、アルミナの熱膨張率が0.82%であるのに対して、非晶質シリカのそれはわずかに0.05%である。従って、アルミナに非晶質シリカを含有させると、加熱あるいは冷却において、非晶質シリカがアルミナの膨張を吸収し、その結果、アルミナ含有耐火物の耐スポール性を向上させることができる。

しかし、後述のように、非晶質シリカが少なく、その含有量が SiO_2 としてが5重量%未満では、その割合が少なすぎて、耐火物の耐スポール性が実機の使用条件に対応しかねる。

一方、非晶質シリカが多く、 SiO_2 が40重量%を超えると、耐スポール性は問題がないが、融点が1600℃以下の低融点相が生じ、且つその低融点相の割合が多すぎるので、耐火物の溶鋼流に洗い流される等により損傷することがある。

従って、少なくともノズルの内孔部及び／または溶鋼に接する部分の耐火物の組成は、 SiO_2 ：5～40重量%及び Al_2O_3 ：60～95重量%の範囲内にあることが望ましい。なお、 SiO_2 が28～40重量%の範囲では、低融点相が生じるものの、低融点相の割合が少ないので、後述の実施例で説明するように、耐火物の損傷はほとんど問題とはならない。

また、該耐火物を作製する際に、原料配合物を成形するために配合されるバインダー等に起因する不可避不純物（炭素、 CaO 等）や、出発原料に起因する不可避不純物（ TiO_2 、 MgO 、 β -アルミナ中の Na_2O 、 K_2O 等）が存在することがあるが、これらの不可避不純物は、その合計量が3重量%以下であれば許容できる。

即ち、本発明のノズルにおいて、少なくともノズルの内孔部及び／または溶鋼に接する部分に配設される非晶質シリカ及びアルミナから構成される耐火物は、実質上 Al_2O_3 及び SiO_2 から構成される Al_2O_3 - SiO_2 系耐火物であり、炭素が実質上不在であるので、上記（1）～（3）式の反応を抑制することができる。

また、上記（4）式の反応によって、ノズル稼働面では Al_2O_3 が生成するが、この Al_2O_3 は網目状とはならず、溶鋼中の Al_2O_3 介在物の付着の発端とはならない。従って、 Al_2O_3 介在物の付着に起因するノズルの閉塞は生じない。

よって、本発明のノズルに使用する Al_2O_3 - SiO_2 系耐火物は、ロングノズル、浸漬ノズルのような連続铸造用ノズルの内孔部及び／または溶鋼と接する部分に適用すれば良く、また、ロングノズル、浸漬ノズル等の連続铸造用ノズル全体に使用しても良い。

ノズル全体を上述の Al_2O_3 - SiO_2 系耐火物のみで構成する場合には、所定の耐火原料からなる配合物に、セメントのような慣用・公知のバインダーを混練して混練物を、CIP等により所定のノズル形状に成形、乾燥後、焼成して製造することができる。また、混練物を流し込み成形、圧入成形し、乾燥し、場合によっては焼成して製造することもできる。

なお、バインダーの種類によっては、例えばフェノール樹脂のように

バインダーに起因する炭素や、セメントに起因するCaOが混入することがあるが、その量は少なく、不可避不純物と見なすことができる。これらの不可避不純物は、出発原料に起因する他の不可避不純物との合計量で3重量%以下であれば特に問題はない。

また、ノズルの内孔部及び／または溶鋼と接する部分に、 $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物を配設する場合、ノズルの内孔部及び／または溶鋼と接する部分の作成は、これらの部分を構成する $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物の原料配合物と、ノズル本体を構成する耐火材料の原料配合物を同時に加圧成形して所定のノズル形状に成形する方法（同時成形法）、あるいは予め成形されたノズル本体に、内孔部及び／または溶鋼と接する部分を構成する $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物を形成する耐火原料の配合物を内装充填する方法（内装法）の何れでも良い。なお、ノズル本体（母体）を構成する耐火材料として従来用いられているアルミナ-カーボン質耐火材料、ジルコニア-カーボン質耐火材料等の材料を適宜使用することができる。

なお、本発明のノズルにおける耐火材料の配材パターンを図1～4に示す。ここで、図1～3は、浸漬ノズルのパウダーライン部に ZrO_2-C 系耐火材料を配したものである。パウダーライン部は、浸漬ノズル使用中に侵食性の大きいモールドパウダーと接する帯域であり、このためノズル本体を構成する Al_2O_3-C 系耐火材料を耐食性に優れた ZrO_2-C 系耐火材料でこのパウダーライン部を補強した構成のものである。なお、 Al_2O_3-C 系耐火材料や ZrO_2-C 系耐火材料は慣用の組成のものを使用することができ、 Al_2O_3-C 系耐火材料にあっては、例えば、 Al_2O_3 30～90重量%、 SiO_2 0～35重量%、C10～35重量%の組成を有するものを使用することができ、また、 ZrO_2-C 系耐火材料にあっては、CaO安定化 ZrO_2 を使用する場合、例えば、 ZrO_2 66～88重量%、CaO2～4重量%及びC10～30重量%の組成を有するものを使用することができる。なお、 ZrO_2 原料としては通常CaO安定化 ZrO_2 が広く使用されているが、この他にMgO安定化 ZrO_2 、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 、バデライト等を用いることができる。

また、同時成形する場合には、フェノール樹脂や多糖類をバインダー

として混練したアルミナ-カーボン等のノズル本体を構成する耐火材料の原料配合物と、内孔部及び／または溶鋼と接する部分を構成する $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物の原料配合物を、型枠の所定の位置に充填、CIP等により成形し、乾燥後、不焼成品とするか、または焼成して製造することができる。

また、内装法による場合、慣用の方法により予め作成されたノズル本体に、セメントや珪酸塩、リン酸塩のようなバインダーを用い、混練した原料配合物を流し込み成形、圧入成形した後、乾燥、場合によっては焼成し、製造しても良いし、慣用の方法により予め作成したノズル本体（母体部）に、加圧成形、流し込みあるいは圧入成形により、別に作成した内装部（内孔部及び／または溶鋼と接する部分）を装填しても良い。

なお、本発明に使用する $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物を製造する際に使用する出発原料の粒度は、 $1000\mu m$ 以下であり、且つ $0.5\sim1000\mu m$ の粒度割合が80重量%以上とすることが好ましい。最大粒度が $1000\mu m$ を超えるとノズル肉厚に対する粒径が大きすぎ、使用時に耐火組織の脆化、粒の抜け落ち等の原因となる。また、粒径が $0.5\mu m$ 未満の原料が20重量%を超えると、耐火物の耐スポール性が劣化し、割れが発生することがあるので望ましくない。

なお、 $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物をノズル内孔部及び／または溶鋼と接する部分のみに使用する場合、その厚みは $2\sim10mm$ の範囲が望ましい。該耐火物の厚みが $2mm$ 未満の場合には使用中に溶損されて本来の機能を発揮できない場合があるため望ましくなく、また、 $10mm$ を超えるとノズル本体（母体）を構成する耐火材料との熱膨張差に由来する亀裂が発生するようになる（耐スポール性が劣化）ため、望ましくない。

実 施 例

以下の本発明品及び比較品の各試料に対する耐スポール性、耐損傷性、耐アルミナ付着性の各試験について説明する。

スポール試験は、寸法 $40\times40\times230mm$ の試料を電気炉の中で $1580^\circ C$ の溶鋼に5分間浸漬し、水冷した後の試料の亀裂の発生状況で評価し

た。試料を10個準備し、亀裂が発生した試料の個数で評価した。

損傷試験は、直径が40mm、高さが230mmの試料を1580℃の溶鋼に浸漬し、更に100rpmの速度で30分間回転させた後の試料の直径の減少量で評価した。

アルミナ付着試験は、1580℃の溶鋼にアルミニウムを1重量%溶解し、この溶鋼に、直径が40mm、高さが230mmの試料を60分間浸漬した際のアルミナ付着厚みで評価した。

実施例1

以下の表1に示す出発原料の配合物に、ハイアルミナセメント（CaO：25重量%、Al₂O₃：75重量%）を外掛で5重量%、アクリル酸ソーダを外掛で0.1重量%、及び所定量の水を加えて混練し、振動鋳込みで成形した後、24時間養生し、更に、105℃で24時間乾燥して試料を作成した。

得られた試料につき、上述の要領でスポール試験、損傷試験及びアルミナ付着試験を行った。得られた結果を表1に併記する。

表1

		本発明品				比較品			
		1	2	3	4	1	2	3	4
配 重 量 合 %	アルミナ(300-0.5μm)	93	85	75	60	98	50	8	
	アルミナ(0.5μm未満)	—	—	5	5	—	—	—	
	非晶質シリカ(1000-500μm)	—	—	—	20	—	—	—	
	非晶質シリカ(500-100μm)	4	15	16	15	2	50	92	
	非晶質シリカ(0.5μm未満)	3	—	4	—	—	—	—	
水配分量(外掛)									
組 成 物	Al ₂ O ₃ (重量%)	93	85	80	65	98	50	8	41
	SiO ₂ (重量%)	7	15	20	35	2	50	92	28
	C (重量%)								31
理 特 性	スポール試験	0	0	0	0	7	0	0	0
	損傷試験	0	0	0	0	0	2	4	0
	アルミナ付着度	0	0	0	0	0	0	0	10

表 1 の結果から次のことが判る：

- ① 耐スポール性は、 Al_2O_3 が 98 重量%、 SiO_2 が 2 重量% の組成にある比較品 1 は悪かったが、それ以外のものは問題はなかった。
- ② 耐損傷性は、最も悪いのが比較品 3、次いで比較品 2 であるが、それ以外のものは問題がなかった。
- ③ 耐アルミナ付着性は、比較品 4（従来の Al_2O_3 - C 系耐火物）は悪かったが、他の試料はアルミナの付着は観察されなかった。

従って、本発明に用いる Al_2O_3 - SiO_2 系耐火物は、耐スポール性、耐損傷性、耐アルミナ介在物付着性を兼備していることが判る。

実施例 2

以下の表 2 に示す出発原料の配合物を用いて、実施例 1 と同様の方法にて、試料を作成し、スポール試験、損傷試験及びアルミナ付着試験を行った。得られた結果を表 2 に併記する。

表 2

		本発明品				比較品	
		5	6	7	8	5	6
配合（重量%）	アルミナ(>1000 μm)	—	—	—	—	20	—
	アルミナ(300—0.5 μm)	85	80	75	68	65	62
	アルミナ(0.5 μm 未満)	—	5	10	17	—	23
	シリカ(>1000 μm)	—	—	—	—	5	—
	非晶質シリカ(1000—500 μm)	—	—	—	—	—	—
	非晶質シリカ(500—100 μm)	15	10	15	15	10	10
	非晶質シリカ(0.5 μm 未満)	—	5	—	—	—	5
水配分量(外掛)							
組成	Al_2O_3 (重量%)	85	85	85	85	85	85
	SiO_2 (重量%)	15	15	15	15	15	15
物理特性	スポール試験	0	0	0	0	*	5
	損傷試験	0	0	0	0	0	0
	アルミナ付着度	0	0	0	0	0	0

*) 粗粒の脱落が有り

表2の結果から次のことが判る：

- ① 出発原料の最大粒度が $1000\mu\text{m}$ を超えると試料表面における粗粒が脱落する。
- ② $0.5\mu\text{m}$ 未満の出発原料の割合が20重量%以下であれば耐スポール性に余り影響しないが、20重量%を超えると耐スポール性が顕著に低下する。
- ③ 耐アルミナ付着性に関しては、粒度の影響は少ない。

実施例3

上記の表1に示した比較品4の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系耐火材料をノズルの本体材料とし、表1に示した本発明品2をノズル内孔部材質にしたノズル（ノズル外径 130mm 、内径 70mm 、長さ 600mm ）を、内孔部材質の厚みを変えて（ 1mm 、 2mm 、 5mm 、 8mm 、 10mm 、 12mm 、ただしノズル肉厚は一定）作成した。試料はCIP成形により同時成形後、24時間放置し、更に 105°C で24時間乾燥することにより得た。なお、配材パターンは図4に示す通りである。

得られたノズルのテストサンプルについて、高周波誘導炉によって 1580°C で溶解したA1を1重量%含有する鋼に3時間浸漬したときの、亀裂の発生の有無で耐スポール性を、内孔部の溶損量で耐食性を比較した。テストサンプルは10本準備し、耐スポール性については亀裂が発生したテストサンプルの本数で、溶損量については、内孔部の平均溶損深さで評価した。試験結果を表3に示す。

表3

	本発明ノズル				比較ノズル	
	1	2	3	4	1	2
内装厚み (mm)	2	5	8	10	1	12
溶損量 (mm)	1.1	1.1	1.2	1.1	1.0	1.2
スポール試験	0	0	0	0	0	5

表3から、内孔部の厚みが 2mm 未満では、鑄造中に内装部分が溶損してしまう可能性があり、また、 10mm を超えると耐スポール性が顕著に低下

することが判明した。

実施例 4

本発明のノズルの効果を評価するため、実機試験を行った。表 3 に示した本発明ノズル 2 の浸漬ノズルと、図 5 に示す配材パターンを有する表 1 の比較品 4 の Al_2O_3-C 系耐火材料と ZrO_2-C 系耐火材料 (CaO 安定化 ZrO_2 80 重量%、黒鉛 20 重量%) を組み合わせた従来品の比較ノズルをテストした。

テストは、低炭素アルミキルド鋼 [組成 (重量%)、 $C: 0.08$ 、 $Si: 0.03$ 、 $Mn: 0.2$ 、 $P: 0.01$ 、 $S: 0.01$ 、 $Al: 0.05$] を用いて、鑄造温度 $1580^{\circ}C$ で行った。210 分間鑄造した後の内管の最大介在物付着層の厚みは、比較ノズルが 14 mm であるのに対して、本発明ノズルでは 2.2 mm であり、大幅なアルミナ付着低減効果が見られた。また、ノズル内孔部の割れ、損傷も全くなかった。

発 明 の 効 果

本発明のノズルを使用することによって、アルミキルド鋼鑄造時の Al_2O_3 介在物の付着によるノズルの閉塞が大幅に抑制され、また、ノズルの割れ、損傷もなく、アルミキルド鋼の長時間にわたる連続鑄造が可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 鋼の連続铸造用ノズルにおいて、少なくともノズルの内孔部及び／または溶鋼に接する部分の耐火物が、非晶質シリカ及びアルミナから構成され、 SiO_2 ：5～40重量%、 Al_2O_3 ：60～95重量%及び不可避不純物：3重量%以下の組成を有することを特徴とする鋼の連続铸造用ノズル。
2. 少なくともノズルの内孔部及び／または溶鋼に接する部分の耐火物が、 $1000\mu\text{m}$ 以下の粒度を有し、且つ $0.5\sim1000\mu\text{m}$ の粒度割合が80重量%以上である耐火原料から構成されている、請求項1記載の鋼の連続铸造用ノズル。
3. 少なくともノズルの内孔部及び／または溶鋼に接する部分の耐火物の厚みが、 $2\sim10\text{mm}$ である、請求項1または2記載の鋼の連続铸造用ノズル。

図 1

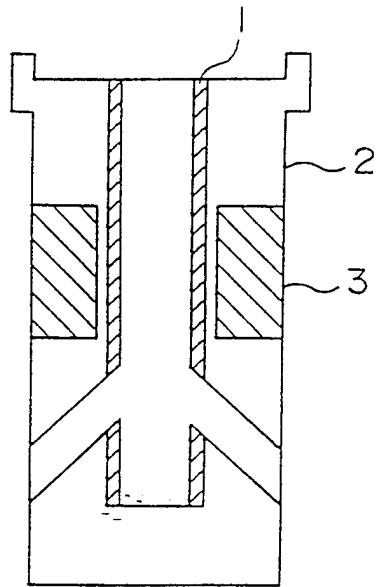


図 2

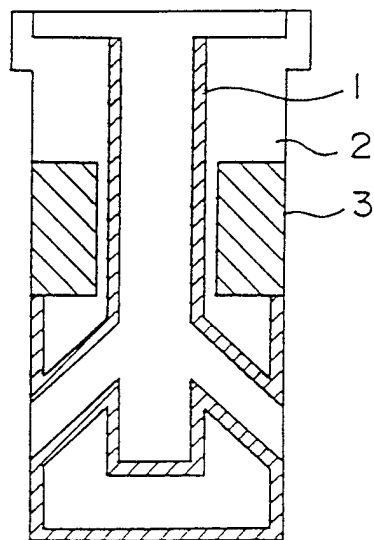


図 3

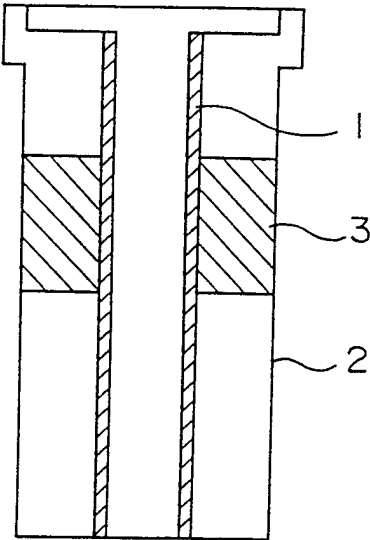


図 4

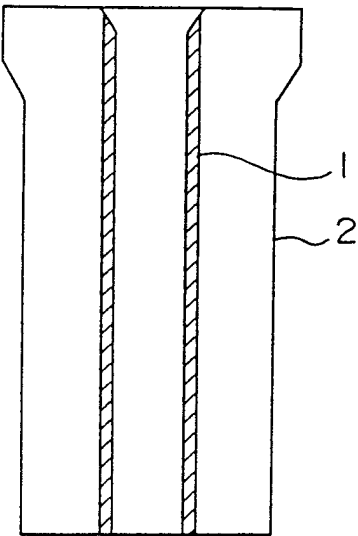
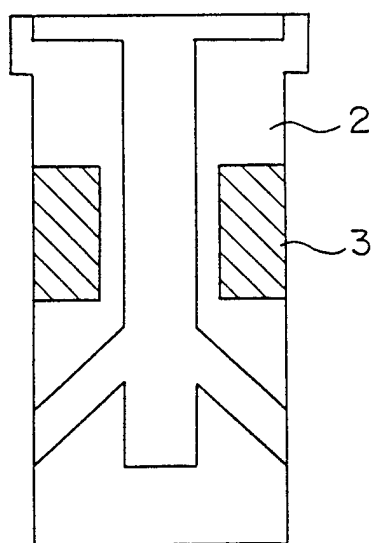


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ B22D11/10

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)

Int. C1⁶ B22D11/10, B22D41/54, C04B35/00-35/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1998	1996 - 1998

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.
Y	JP, 7-51819, A (Nippon Steel Corp.), February 28, 1995 (28. 02. 95), Claims; Table 1 (Family: none)	1 - 3
Y	JP, 4-37454, A (Nippon Steel Corp.), February 7, 1992 (07. 02. 92), Claims; page 2, upper left column, lines 17 to 20 (Family: none)	1
Y	JP, 63-108950, A (Nippon Steel Corp.), May 13, 1988 (13. 05. 88), Claims; page 3, upper left column, lines 5 to 11 (Family: none)	1
Y	JP, 60-108360, A (Nippon Crucible Co., Ltd.), June 13, 1985 (13. 06. 85), Table 1 (Family: none)	2

☒ 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 document 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 12, 1998 (12. 02. 98)

Date of mailing of the international search report

February 24, 1998 (24. 02. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04162

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-39211, A (Akechi Ceramics Co., Ltd.), February 13, 1996 (13. 02. 96), Claims; page 3, left column, line 48 to right column, line 7 (Family: none)	3
A	JP, 2-172859, A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), July 4, 1990 (04. 07. 90), Claims; page 2, upper right column, lines 1 to 3 (Family: none)	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸. B 2 2 D 1 1 / 1 0

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 (IPC))

Int. Cl.⁸. B 2 2 D 1 1 / 1 0, B 2 2 D 4 1 / 5 4,
C 0 4 B 3 5 / 0 0 - 3 5 / 2 2

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 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1997年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998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 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 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-51819, A (新日本製鐵株式会社), 28. 2月. 1995 (28. 02. 95), 特許請求の範囲, 表1 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P, 4-37454, A (新日本製鐵株式会社), 7. 2月. 1992 (07. 02. 92), 特許請求の範囲, 第2頁, 左上欄 第17-20行 (ファミリーなし)	1
Y	J P, 63-108950, A (新日本製鐵株式会社), 13. 5 月. 1988 (13. 05. 88), 特許請求の範囲, 第3頁左上 欄, 第5-11行 (ファミリーなし)	1

☒ 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」 先行文献ではあるが、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
12. 02. 98

国際調査報告の発送日

24.02.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/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)

4 K 9 6 3 2

天野 斉

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求の範囲の番号
Y	J P, 60-108360, A (日本坩堝株式会社), 13. 6月. 1985 (13. 06. 85), 第1表 (ファミリーなし)	2
Y	J P, 8-39211, A (明智セラミックス株式会社), 13. 2月. 1996 (13. 02. 96), 特許請求の範囲, 第3頁, 左欄第48行-右欄第7行 (ファミリーなし)	3
A	J P, 2-172859, A (東芝セラミックス株式会社), 4. 7月. 1990 (04. 07. 90), 特許請求の範囲, 第2頁, 右上欄, 第1-3行 (ファミリーなし)	3