

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4635161号
(P4635161)

(45) 発行日 平成23年2月16日(2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.

C04B 35/043 (2006.01)
GO1K 1/08 (2006.01)

F 1

C04B 35/04
GO1K 1/08C
P

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-1359 (P2000-1359)	(73) 特許権者	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(22) 出願日	平成12年1月7日(2000.1.7)	(74) 代理人	100093447 弁理士 中島 幹雄
(65) 公開番号	特開2000-281429 (P2000-281429A)	(72) 発明者	田中 史人 埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三 菱マテリアル株式会社 総合研究所内
(43) 公開日	平成12年10月10日(2000.10.10)	(72) 発明者	佐藤 秀哉 埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三 菱マテリアル株式会社 総合研究所内
審査請求日	平成16年3月29日(2004.3.29)	(72) 発明者	岡部 進 香川県香川郡直島町4049-1 三菱マ テリアル株式会社 直島製鍊所内
審判番号	不服2007-17109 (P2007-17109/J1)		
審判請求日	平成19年6月20日(2007.6.20)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-23203		
(32) 優先日	平成11年1月29日(1999.1.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マグネシア・スピネル質耐火物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スプレードライヤー法を用いて、マグネシア微粒粉及びアルミナ微粒粉をそれぞれ造粒した後、これらを用いてマグネシア粉末とアルミナ造粒粉とからなる混合物、アルミナ粉末とマグネシア造粒粉とからなる混合物、あるいは、マグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉とからなる混合物のいずれかの混合物を製造し、このいずれかを静水圧プレス法で成形した後、焼成することを特徴とするマグネシア・スピネル質耐火物の製造方法において、前記マグネシア・スピネル質耐火物のマグネシアとアルミナの割合は、マグネシア 80 ~ 95 重量%とアルミナ 5 ~ 20 重量%の範囲で用い、前記マグネシア微粒粉及びアルミナ微粒粉の粒径は、それぞれ粒径 0.1 ~ 5 μm のものを用い、またマグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉の粒径は、それぞれ粒径 10 ~ 150 μm のものを用いることを特徴とするマグネシア・スピネル質耐火物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、鉄鋼製鍊や非鉄金属製鍊等の高温冶金炉やセメントロータリーキルン等に使用する耐食性及び耐スラグ浸透性を向上させたマグネシア・スピネル質耐火物や、保護管又はるつぼ等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、電融マグネシアクリンカーを骨材とし、マトリックス部全体に対し5～40重量%のアルミナ成分を含有するスピネル固溶相からなるマグネシア質超高温耐火物が開示されており（例えば、特開平4-55360号公報参照）、また特開平5-117019号公報には、鉄鋼製鍊や非鉄金属製鍊等の高温冶金炉やセメントロータリーキルン等においては、耐火物としてマグネシア・クロミア質もしくはマグネシア・スピネル質等の塩基性耐火煉瓦（一種のセラミックス）が主に用いられ、このうちマグネシア・スピネル質耐火煉瓦は、一般にマグネシア（MgO）クリンカーとスピネル（MgO·Al₂O₃）クリンカーとの2種の原料をマグネシアクリンカー50～90重量%とスピネルクリンカー10～50重量%を配合して製造されることが開示されている。

【0003】

10

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述の如き従来のマグネシア・スピネル質耐火物は、マグネシアクリンカー粉とスピネルクリンカー粉とを混合して成形・焼成した場合には、マグネシアの結晶であるペリクレースの結晶粒界におけるスピネル相の生成が不十分であり、緻密でかつ強固な組織を有するものが得られない。またマグネシアクリンカー粉とスピリルクリンカー粉のそれぞれにつき粗粒（粒径1～3mm程度）、中粒（粒径250μm～1mm程度）、微粒（粒径250μm以下）を混合して成形、焼成するため、耐火物の見掛け孔率が10%程度以上となり、緻密な組織が得られない。したがって、溶融スラグや溶融セメントによる侵食を容易に受けたり、構造的スポーリングや摩耗によって損耗し易いという欠点を有している。

【0004】

20

そこで、本発明者等は、鉄鋼製鍊や非鉄金属製鍊等の高温冶金炉やセメントロータリーキルン等に使用するマグネシア・スピネル質耐火物における上記の欠点について種々検討するなか、原料の少なくとも一部を、特にスプレードライヤー法にて造粒した造粒粉とすることにより、また成形手段を、特に静水圧プレス法で行うことにより耐スポーリング性が向上すると共に、耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上了ものが得られることを見出し、ここに本発明をなすに至った。したがって、本発明が解決しようとする課題は、耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上了マグネシア・スピネル質耐火物を提供することにある。

【0005】

30

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、以下の発明によって達成される。

【0006】

本願請求項1に記載の発明は、スプレードライヤー法を用いて、マグネシア微粒粉及びアルミナ微粒粉をそれぞれ造粒した後、これらを用いてマグネシア粉末とアルミナ造粒粉とからなる混合物、アルミナ粉末とマグネシア造粒粉とからなる混合物、あるいは、マグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉とからなる混合物のいずれかの混合物を製造し、このいずれかを静水圧プレス法で成形した後、焼成することを特徴とするマグネシア・スピネル質耐火物の製造方法において、前記マグネシア・スピネル質耐火物のマグネシアとアルミナの割合は、マグネシア80～95重量%とアルミナ5～20重量%の範囲で用い、前記マグネシア微粒粉及びアルミナ微粒粉の粒径は、それぞれ粒径0.1～5μmのものを用い、またマグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉の粒径は、それぞれ粒径10～150μmのものを用いることを特徴とするマグネシア・スピネル質耐火物の製造方法である。

40

【0007】

本発明の請求項1に記載のマグネシア・スピネル質耐火物の製造方法は、スプレードライヤー法を用いて、マグネシア微粒粉及びアルミナ微粒粉をそれぞれ造粒した後、これらを用いてマグネシア粉末とアルミナ造粒粉とからなる混合物、アルミナ粉末とマグネシア造粒粉とからなる混合物、あるいは、マグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉とからなる混合物のいずれかの混合物を製造し、このいずれかを静水圧プレス法で成形した後、焼成することを特徴とするマグネシア・スピネル質耐火物の製造方法において、前記マグネシア・ス

50

ピネル質耐火物のマグネシアとアルミナの割合は、マグネシア 80 ~ 95 重量%とアルミナ 5 ~ 20 重量%の範囲で用い、前記マグネシア微粒粉及びアルミナ微粒粉の粒径は、それぞれ粒径 0.1 ~ 5 μm のものを用い、またマグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉の粒径は、それぞれ粒径 10 ~ 150 μm のものを用いることにより、閉気孔を有するペリクレスと MgO · Al₂O₃ を成分とするスピネルの緻密かつ強固な結合組織が得られ、耐スボーリング性が向上すると共に、優れた耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上したものが得られる。スプレードライヤー法を用いることにより、耐スボーリング性が向上すると共に、耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上したマグネシア・スピネル質耐火物が得られる。更に、成形手段として、静水圧プレス法を用いることにより、いっそう耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上したマグネシア・スピネル質耐火物が得られる。

10

【0008】

本発明の製造方法で得られたマグネシア・スピネル質耐火物は、粒径 10 ~ 150 μm のマグネシア造粒粉と粒径 0.1 ~ 5 μm のアルミナ粉を混合し、成形した後、焼成して得られた、ペリクレスとスピネルの緻密かつ強固な結合組織を有することにより、耐スボーリング性が向上すると共に、耐食性及び耐スラグ浸透性が、よりいっそう大幅に向上したもののが得られる。また本発明の製造方法で得られた耐火物からなる保護管やるつぼも、同様に、よりいっそう優れた耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上したものが得られる。更に本発明の製造方法で得られたマグネシア・スピネル質耐火物において、マグネシア造粒粉形成用のマグネシア粉又はアルミナ造粒粉形成用のアルミナ粉の粒径が 0.1 ~ 5 μm であることにより、耐火物は、もっとも優れた耐食性及び耐スラグ浸透性を有する。

20

【0009】

造粒粉の形成方法として、スプレードライヤー法を用いて得られたものであるとき、耐スボーリング性が向上すると共に、もっとも優れた耐食性及び耐スラグ浸透性が得られる。また成形手段として、静水圧プレス法を用いて得られたものであるとき、もっとも優れた耐食性及び耐スラグ浸透性が得られる。また焼成体がマグネシアとアルミナの混合物から得られるマグネシア・スピネル質の焼成体は、保護管又はるつぼとしてそれ用いるのに適している。更に本発明の製造方法で得られたマグネシア・スピネル質耐火物は、銅製鍊炉に好ましく用いられるばかりでなく銅製鍊炉スラグに用いる保護管又はるつぼとして使用することができる。

【0010】

30

本発明のマグネシア・スピネル質耐火物の製造方法は、スプレードライヤー法を用いて、マグネシア微粒粉及びアルミナ微粒粉をそれぞれ造粒した後、これらを用いてマグネシア粉末とアルミナ造粒粉とからなる混合物、アルミナ粉末とマグネシア造粒粉とからなる混合物、マグネシア粉末とアルミナ粉末とを混合して得られた造粒粉、あるいは、マグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉とを混合した造粒粉のいずれかを製造し、このいずれかを静水圧プレス法で成形した後、焼成することを特徴とするものであり、これによりペリクレス結晶の内部に微細な閉気孔が分散することにより、耐スボーリング性が向上すると共に、耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上する。

【0011】

【発明の実施の形態】

40

以下に、本発明について更に詳しく説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。本発明では、マグネシア・スピネル質耐火物（又はセラミックス）の原料として、マグネシアとアルミナを主として用いるが、この際、粒径 0.1 ~ 5 μm のマグネシアを造粒して粒径 10 ~ 150 μm のマグネシア造粒粉を形成する。このマグネシア造粒粉の形成方法としては、スプレードライヤーを用いて造粒するのが好ましく、これにより球状で粒度分布がシャープな（揃った粒子）造粒粉が得られるため流動性がよい。また中空状の球状粒子が得られるので、これを焼成した場合に閉気孔となり耐スボーリング性が向上する。またスラリー状の液体原料から直接造粒粉が連続、かつ多量に得られるので工程が簡単でありかつ経済的である。

【0012】

50

マグネシア造粒粉の粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、ペリクレースとスピネルの緻密かつ強固な結合組織を得ることができないので、十分な耐食性及び耐スラグ浸透性が得られない。またマグネシア造粒粉の粒径が $150\text{ }\mu\text{m}$ を越えると気孔率が上昇して十分な耐食性及び耐スラグ浸透性を有するものが得られない。しかもこの際、マグネシア造粒粉を形成するマグネシア粉は、粒径 $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ がよく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であったり $5\text{ }\mu\text{m}$ を越えると緻密な組織の造粒粉が形成されない。

【0013】

またアルミナ造粒粉は、粒径 $10\sim150\text{ }\mu\text{m}$ であり、マグネシア造粒粉と同様にスプレードライヤーを用いて造粒するのが好ましい。アルミナの造粒粉の粒径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、ペリクレースとスピネルの緻密かつ強固な結合組織を得ることができないので、十分な耐食性及び耐スラグ浸透性が得られない。またアルミナ造粒粉の粒径が $150\text{ }\mu\text{m}$ を越えると気孔率が上昇して十分な耐食性及び耐スラグ浸透性を有するものが得られない。しかもこの際アルミナ造粒粉を形成するアルミナ粉は、粒径 $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ がよく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であったり $5\text{ }\mu\text{m}$ を越えると緻密な組織の造粒粉が形成されない。

10

【0014】

更に、本発明に用いられる造粒粉形成用マグネシア粉及びアルミナ粉又は造粒粉と混合されるマグネシア粉末及びアルミナ粉末としては、それぞれマグネシア粉末が粒径 $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$ であり、アルミナ粉末は粒径 $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$ のものが用いられる。マグネシア粉末の粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、混合の際に偏在しやすく、また粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ を越えると焼成の際、アルミナとの反応性が悪化する。アルミナ粉末の粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、マグネシア粉末と同様に混合の際に偏在しやすく、また該粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ を越えると焼成の際、マグネシアとの反応性が悪化する。

20

【0015】

本発明に用いられるマグネシア粉末の粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲において、混合の際に偏在したり、アルミナとの反応性が悪化することがない。またアルミナ粉末の粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲において、混合の際に偏在したり、アルミナとの反応性が悪化することがない。更にマグネシア粉末の粒径が $1\text{ }\mu\text{m}\sim2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲において、混合の際に偏在したり、アルミナとの反応性が悪化することがなくとも好ましい。またアルミナ粉末の粒径が $1\text{ }\mu\text{m}\sim2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲において、混合の際に偏在したり、アルミナとの反応性が悪化することがほとんどない。

30

【0016】

本発明において、マグネシア粉末又はアルミナ粉末並びにマグネシア造粒粉又はアルミナ造粒粉から耐火製品を製造する際、3通りの組合せで用いることができる。この組合せは、請求項1に記載した如く、マグネシア粉末とアルミナ造粒粉とからなる混合物、アルミナ粉末とマグネシア造粒粉とからなる混合物、マグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉とを混合した造粒粉である。

30

【0017】

本発明のマグネシア・スピネル質耐火物の製造において、マグネシアとアルミナとを用いる割合は、マグネシア $80\sim95$ 重量%とアルミナ $5\sim20$ 重量%の範囲で用いることが好ましい。特に粒径 $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ のマグネシア粉と粒径 $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ粉を混合して得られた粒径 $10\sim150\text{ }\mu\text{m}$ の造粒粉を成形する際の、マグネシアとアルミナとの混合割合は、マグネシア $80\sim95$ 重量%とアルミナ $5\sim20$ 重量%が好ましい。

40

【0018】

本発明において、マグネシア粉とアルミナ粉とを混合した後、造粒して得られた造粒粉の粒径は、 $10\sim150\text{ }\mu\text{m}$ であり、この範囲で得られたマグネシア・スピネル質耐火物は、耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上したものが得られる。なお、本発明において、マグネシア粉からマグネシア造粒粉を製造する際、アルミナ粉からアルミナ造粒粉を製造する際にも、結合剤を加えて混合した後、造粒してもよいことは言うまでもない。

【0019】

50

図1は、本発明の耐火物の結晶組織の部分拡大した略図である。図1において、本発明の耐火物は、ペリクレース(MgO)11中に閉気孔12が分散しており、これにより耐スボーリング性が向上する。このペリクレースの大きさは、粒径10μm~100μmで、粒子の大きさが揃っている。また閉気孔は、孔径1μm~5μmである。またこのペリクレース11からなる無数の結晶の間に緻密かつ強固なスピネル相13が形成されており、このペリクレース11とスピネル13とは、強固に結合している。その結果、耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上したものが得られる。

【0020】

本発明のマグネシア・スピネル質耐火物において、その製造方法は、特に限定されるものではないが、前記第1項のマグネシア・スピネル質耐火物の製造方法を一例として挙げると、スプレードライヤー法を用いて、マグネシア微粒粉及びアルミナ微粒粉をそれぞれ造粒した後、これらを用いてマグネシア粉末とアルミナ造粒粉とからなる混合物、アルミナ粉末とマグネシア造粒粉とからなる混合物、マグネシア粉末とアルミナ粉末とを混合して得られた造粒粉、あるいは、マグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉とを混合した造粒粉のいずれかを製造し、このいずれかを静水圧プレス法で成形した後、焼成することを特徴とするもので、更に詳しくはマグネシア造粒粉とアルミナ粉とを所望により結合剤を添加して混合し、成形する。ついで得られた成形体をこの技術分野において周知の焼成手段(温度1600~1700で10~15時間)で焼成する。これによりペリクレースとスピネルの緻密かつ強固な結合組織を有するマグネシア・スピネル質耐火物が得られる。

【0021】

本発明の製造方法において、原料の粉碎及び造粒は、この技術分野において周知慣用されている方法を用いて行うが、造粒は、スプレードライヤーを用いて行うのが好ましい。スプレードライヤー法による造粒は、例えば、マグネシアやアルミナ等の原材料を一般的な方法で1.5μm程度まで粉碎した後、バインダーを加え、アルコールや水等でスラリー状とし、更に稀釀剤等でスラリーの液性(粘度等)を調整した後、スプレードライヤー(熱風中にスラリーを噴霧)に供給することにより球形の乾燥粒子を得る方法である。

【0022】

また成形手段としては、静水圧プレス法を用いることが好ましい。この静水圧プレス法は、静水圧を利用して成形体全体に均一な圧力を負荷して成形する方法で、具体的には、液体を満たした容器中に粉末を充填したゴム型を設置し、その液体を加圧することで液体の静水圧によりゴム型内の粉体に高圧をかけることによりなされる。この方法は、金型を使用する一軸成形と比較すると無限多軸加圧となり均一な成形体が得られる。

【0023】

本発明におけるマグネシアとアルミナの混合物を焼成して得られる耐火物は、保護管、るつぼ、銅製鍊炉又は銅製鍊炉スラグに用いる保護管あるいはるつぼを形成する場合にも前述のごとき優れた耐食性、耐スラグ浸透性を有するものが得られる。

【0024】

【作用】

本発明において、原料として、マグネシア粉末とアルミナ造粒粉とからなる混合物、アルミナ粉末とマグネシア造粒粉とからなる混合物、マグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉とからなる混合物、マグネシア粉末とアルミナ粉末との混合物から得た造粒粉のいずれかを成形した後、焼成すると、ペリクレース結晶の内部に微細な閉気孔が分散することにより、耐スボーリング性が向上する。またペリクレース粒界に生成されるスピネルによりペリクレースとスピネルの緻密かつ強固な結合組織が形成され、その結果、耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上したものが得られる。また造粒手段としてスプレードライヤーを用いることにより粒径の揃った粒子が容易に得られる。特に粒径0.1~5μmの造粒粉形成用マグネシア粉又はアルミナ粉を用い、かつ造粒をスプレードライヤー法で行うことにより、より優れた耐食性及び耐スラグ浸透性が得られる。更に成形手段として静水圧プレス法を用いることにより強度に優れ耐久性に優れたものが得られる。

【0025】

10

20

30

40

50

【実施例】

以下に、本発明の実施例を挙げて更に詳しく説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0026】

〔実施例1〕本発明のマグネシア・スピネル質耐火物を以下のようにして製造した。マグネシアの造粒粉は、平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ のマグネシア粉末とバインダー（メチルセルロース）とアルコールとで分散物を形成し、これをスプレードライヤーで噴霧して平均粒径 $60\text{ }\mu\text{m}$ の造粒粉を形成した。ついで、この造粒粉90重量%と平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ粉末10重量%とを混合した後、静水圧プレス法により圧力 1.5 t f / cm^2 下で $21 \times 13 \times 5\text{ cm}$ に成形した。得られた成形体を温度1650で12時間焼成した。
この焼成体の見掛け孔率は、3.7%であった。得られた耐火煉瓦を試料1という。

10

【0027】

〔実施例2〕造粒粉形成用マグネシア粉末に代えてアルミナ粉末を用い、実施例1と同様にして、造粒粉を製造し、平均粒径 $60\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ造粒粉を得た。ついで、このアルミナ造粒粉10重量%と実施例1で得られた平均粒径 $60\text{ }\mu\text{m}$ のマグネシア造粒粉90重量%とを混合した後、実施例1と同様にして耐火煉瓦を製造した。この耐火煉瓦の見掛け孔率は3.8%であった。得られた耐火煉瓦を試料2という。

【0028】

〔実施例3〕平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ のマグネシア粉末90重量%と実施例1に記載の平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ粉末10重量%とを混合した後、実施例1と同様にして造粒粉を製造し、平均粒径 $60\text{ }\mu\text{m}$ の造粒粉を得た。ついで、この造粒粉を用いて、実施例1と同様にして耐火煉瓦を製造した。この耐火煉瓦の見掛け孔率は3.5%であった。得られた耐火煉瓦を試料3という。

20

【0029】

〔実施例4〕造粒粉形成用の平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ のマグネシア粉に代えて粒径 $0.1 \sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ のマグネシア粉末を用い、実施例1と同様にして、平均粒径 $60\text{ }\mu\text{m}$ の造粒粉を得た。ついで、この造粒粉90重量%と粒径 $0.1 \sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ粉末10重量%とを混合して、実施例1と同様にして耐火煉瓦を製造した。この耐火煉瓦の見掛け孔率は3.3%であった。得られた耐火煉瓦を試料4という。

【0030】

30

実施例1～4で得られた耐火煉瓦の試料1～4について、以下の侵食試験装置を用いて試験した。

【0031】

図2は、本発明に用いられる侵食試験装置であり、図2において、侵食試験装置1は、本体内部が断熱煉瓦2に覆われ、更に本発明の試験用耐火煉瓦3が配置されている。試験用耐火煉瓦3は、容器状に3a, 3b, 3c, 3dの如く配置され、その底部に銅製鍊転炉スラグ（以下、単にスラグという。）が充填されている。また上部は、耐火煉瓦8で覆われ、内部は、ガス供給口6とガス排出口7とで連通している。この侵食試験装置1は、左右に傾転される構造を有し、水平位置と傾転位置とが繰り返される。

【0032】

40

侵食試験は、 $\text{CaO - Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cu}_2\text{O}$ を主成分とするスラグを使用して市販のマグネシア・スピネル質耐火物と実施例1～4で製造したマグネシア・スピネル質耐火物とを用いて1230で300時間の侵食試験を行った。またこの試験は、耐火物のスラグによる侵食を促進するために侵食試験装置1を揺動させて実施した。その結果、側壁部分に使用した試験煉瓦は、図3に示す如く、切断片10において、侵食部（斜線部分）9が侵食により損耗した。以下に得られた結果を示す。

【0033】

【表1】

試 料		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
市販耐火煉瓦 (比較)	断面積	6. 2 cm ²	6. 0 cm ²	5. 6 cm ²	5. 9 cm ²
	浸透長	10 mm	12 mm	10 mm	12 mm
本発明耐火煉瓦 (本発明)	断面積	2. 4 cm ²	2. 8 cm ²	2. 5 cm ²	2. 3 cm ²
	浸透長	2 mm	2 mm	2 mm	2 mm

【 0 0 3 4 】

表1の実施例1に示されるように、市販の耐火煉瓦では、侵食部の切断断面積が6.2 cm²であり、また矢印方向への浸透は、10mm以上であったが、本発明の耐火煉瓦では、侵食部の切断断面積が2.4 cm²であり、また矢印方向への浸透は、2mm以下であった。このような結果から、本発明のマグネシア・スピネル質耐火物は、市販のそれに比較してスラグに対する耐食性に優れると共に、構造スポーリングの原因ともなる煉瓦へのスラグ浸透に対しても優れた耐浸透性を有することがわかる。

【 0 0 3 5 】

〔 実施例 5 〕

(1) 保護管

市販のマグネシア粉とスピネル粉とを配合して作製した外径21mm×内径15mm×長さ70mmの保護管(先端の閉じた管状体)と本発明の実施例1乃至実施例4で用いた各マグネシア粉とアルミナ粉の混合物を使用して作製した同形状の保護管を比較と本発明のそれぞれの試験片1乃至4とした。試験は電気炉を使用してCaO·Fe₂O₃·Cu₂Oを主成分とする160gの銅製鍊転炉スラグをマグネシア質容器内で1230で溶解し、その溶体中に試験片の先端が約2cm入るような状態で5日間保持した。その後、試験片の外径を測定し溶体による侵食程度の違いを判定した。また各試験片を切断した断面についてEPMA分析でスラグ成分であるFe, Ca, Cuを検出し、保護管へのスラグ成分の浸透距離を求めた。

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

試 験 片		1	2	3	4
保護管 (比較)	最大外径減少長	1. 8 mm	2. 1 mm	1. 7 mm	1. 8 mm
	浸透長	1. 5 mm	1. 5 mm	1. 6 mm	1. 6 mm
本発明保護管 (本発明)	最大外径減少長	0. 6 mm	0. 5 mm	0. 7 mm	0. 5 mm
	浸透長	0. 5 mm	0. 4 mm	0. 4 mm	0. 4 mm

【 0 0 3 7 】

表2から明らかなように、本発明の保護管は、耐食性、耐浸透性に優れていることがわかる。なお、マグネシア粉末とアルミナ造粒粉を用いた場合にも、得られた保護管は、耐食性、耐スラグ浸透性に優れている。

【 0 0 3 8 】

(2) るつぼ

市販のマグネシア粉とスピネル粉とを配合して作製した外径21mm×内径15mm×長さ100mmのるつぼと本発明の実施例1乃至実施例4で用いた各マグネシア粉とアルミナ粉の混合物を使用して作製した同形状のるつぼを比較と本発明のそれぞれの試験片5乃至8とした。試験は電気炉を使用してCaO·Fe₂O₃·Cu₂Oを主成分とする50gの銅製鍊転炉スラグを試験片内に入れ、1230でスラグを溶解させた状態で10日間保持した。その後、試験片を電気炉から取り出して観察し、スラグ成分がるつぼの外側まで浸透した試験片を×、浸透していない試験片を○で示した。

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

50

【表3】

試験片	5	6	7	8
るつぼ (比較)	×	×	×	×
るつぼ (本発明)	○	○	○	○

【0040】

表3から明らかなように、本発明のるつぼは、耐浸透性に優れていることがわかる。なお、マグネシア粉末とアルミナ造粒粉を用いた場合にも得られたるつぼは、耐食性、耐スラグ浸透性に優れている。

10

【0041】

〔実施例6〕

銅製鍊炉用煉瓦

20

市販のマグネシア粉（平均粒径1.5μm）とスピネル粉（平均粒径1.5μm）とを配合して作製した21cm×13cm×5cmの銅製鍊炉用煉瓦と実施例4で作製した耐火煉瓦を、比較を試験片9とし、本発明を試験片10とした。これらの試験片9、10を、図2の侵食試験装置を用い、実施例1と同様に侵食試験を行った。比較の試験片9では、断面積が5.0cm²、浸透長が8mmであるのに対して、本発明の試験片10では、それぞれ2.4cm²、2mmであり、煉瓦への浸透に対して優れた耐浸透性を有するものである。

【0042】

〔実施例7〕

銅製鍊炉スラグ用の保護管

市販のマグネシア粉（平均粒径1.5μm）とスピネル粉（平均粒径1.5μm）とを配合して作製した外径21mm×内径15mm×長さ70mmの保護管（先端の閉じた管状体）と本発明の実施例2で用いた各マグネシア粉とアルミナ粉の混合物を使用して作製した同形状の保護管を、比較を試験片11とし、本発明を試験片12とした。試験は実施例5の保護管と同様にして行い、保護管へのスラグ成分の浸透距離を求めた。比較の試験片11では、最大外径減少長が1.5mmであり、浸透長が1.4mmであるのに対して、本発明では、それぞれ0.6mm、0.4mmであり、耐食性、耐浸透性に優れていることがわかる。

30

【0043】

〔実施例8〕

銅製鍊炉スラグ用のるつぼ

市販のマグネシア粉（平均粒径1.5μm）とスピネル粉（平均粒径1.5μm）とを配合して作製した外径21mm×内径15mm×長さ100mmのるつぼと本発明の実施例3で用いた各マグネシア粉とアルミナ粉の混合物を使用して作製した同形状のるつぼを、比較を試験片13とし、本発明を試験片14とした。試験は実施例5のるつぼと同様にして行い、その後、試験片を電気炉から取り出して観察したところ、比較の試験片13では、スラグ成分がるつぼの外側まで浸透しているのに対して本発明の試験片14ではスラグ成分がるつぼの外側まで浸透していない点で優れていることがわかった。

40

【0044】

【発明の効果】

本発明の請求項1に記載のマグネシア・スピネル質耐火物の製造方法は、スプレードライヤー法を用いて、マグネシア微粒粉及びアルミナ微粒粉をそれぞれ造粒した後、これらを用いてマグネシア粉末とアルミナ造粒粉とからなる混合物、アルミナ粉末とマグネシア造粒粉とからなる混合物、あるいは、マグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉とからなる混合物のいずれかの混合物を製造し、このいずれかを静水圧プレス法で成形した後、焼成することを特徴とするマグネシア・スピネル質耐火物の製造方法において、前記マグネシア・ス

50

スピネル質耐火物のマグネシアとアルミナの割合は、マグネシア 80 ~ 95 重量% とアルミナ 5 ~ 20 重量% の範囲で用い、前記マグネシア微粒粉及びアルミナ微粒粉の粒径は、それぞれ粒径 0.1 ~ 5 μm のものを用い、またマグネシア造粒粉とアルミナ造粒粉の粒径は、それぞれ粒径 10 ~ 150 μm のものを用いることにより、閉気孔を有するペリクレスと MgO · Al₂O₃ を成分とするスピネルの緻密かつ強固な結合組織が得られ、耐スパーコーリング性が向上すると共に、優れた耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上したものが得られる。スプレードライヤー法を用いることにより、耐スパーコーリング性が向上すると共に、耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上したマグネシア・スピネル質耐火物が得られる。更に、成形手段として、静水圧プレス法を用いることにより、いっそう耐食性及び耐スラグ浸透性が大幅に向上したマグネシア・スピネル質耐火物が得られる。

10

【0045】

本発明の製造方法で得られたマグネシア・スピネル質耐火物は、粒径 10 ~ 150 μm のマグネシア造粒粉と粒径 0.1 ~ 5 μm のアルミナ粉を混合し、成形した後、焼成して得られた、ペリクレスとスピネルの緻密かつ強固な結合組織を有することにより、耐スパーコーリング性が向上すると共に、耐食性及び耐スラグ浸透性が、よりいっそう大幅に向上したもののが得られる。また本発明の製造方法で得られた耐火物において、マグネシア造粒粉形成用のマグネシア粉又はアルミナ造粒粉形成用のアルミナ粉の粒径が 0.1 ~ 5 μm であることにより、耐火物は、もっとも優れた耐食性及び耐スラグ浸透性を有する。

【0046】

本発明の製造方法において、造粒粉の形成方法として、スプレードライヤー法を用いて得られたものであるとき、耐スパーコーリング性が向上すると共に、もっとも優れた耐食性及び耐スラグ浸透性が得られる。また本発明の製造方法において、成形手段として、静水圧プレス法を用いて得られたものであるとき、もっとも優れた耐食性及び耐スラグ浸透性が得られる。また焼成体が本発明で得られたマグネシアとアルミナの混合物から得られるマグネシア・スピネル質の焼成体は、保護管又はるつぼとしてそれ用いるのに適している。更に本発明の製造方法で得られたマグネシア・スピネル質耐火物は、銅製鍊炉に好ましく用いられるばかりでなく銅製鍊炉スラグに用いる保護管又はるつぼとして使用することができる。

20

【0047】

また本発明において、造粒粉の形成方法として、スプレードライヤー法を用いることにより、粒径の揃った粒子が容易に得られる。その結果、もっとも優れた耐食性及び耐スラグ浸透性が得られる。更に本発明において、マグネシア・スピネル質耐火物の製造において、成形手段として、静水圧プレス法を用いることにより、得られた耐火物は、いっそう優れた耐食性及び耐スラグ浸透性を有する。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐火物の拡大した結晶組織を示す略図である。

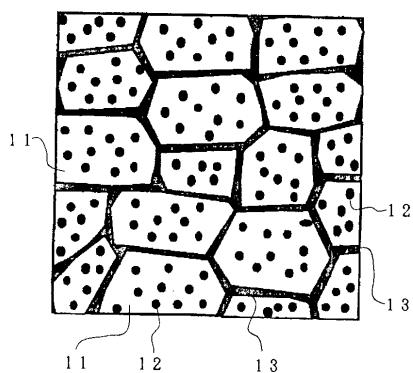
【図2】本発明に用いられる侵食試験装置を示す断面略図である。

【図3】侵食部を示す部分断面図である。

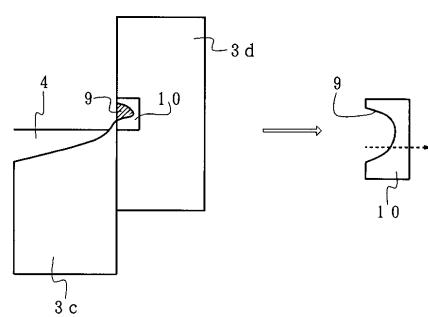
【符号の説明】

1 侵食試験装置	7 ガス排出口	40
2、8 耐火煉瓦	9 侵食部	
3、3a、3b、3c、3d	10 切断片（試験用試料）	
本発明の耐火煉瓦	11 ペリクレス	
4 スラグ	12 閉気孔	
5 ヒーター	13 スピネル	
6 ガス供給口		

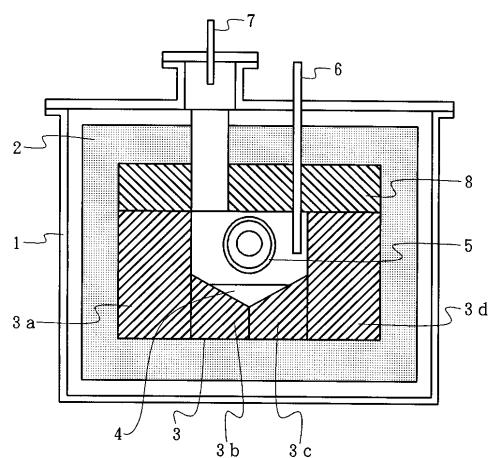
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 雅治

埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所内

合議体

審判長 木村 孔一

審判官 斎藤 信人

審判官 吉川 潤

(56)参考文献 特開平10-330150 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B35/00-35/84