

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6978677号
(P6978677)

(45) 発行日 令和3年12月8日(2021.12.8)

(24) 登録日 令和3年11月16日(2021.11.16)

(51) Int. Cl.	F 1
C O 4 B 35/443 (2006.01)	C O 4 B 35/443
C O 4 B 35/66 (2006.01)	C O 4 B 35/66
F 2 7 D 1/00 (2006.01)	F 2 7 D 1/00 N
C 2 1 C 7/00 (2006.01)	C 2 1 C 7/00 Q

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2018-19923 (P2018-19923)	(73) 特許権者	000001971
(22) 出願日	平成30年2月7日(2018.2.7)		品川リフラクトリーズ株式会社
(65) 公開番号	特開2019-137565 (P2019-137565A)		東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(43) 公開日	令和1年8月22日(2019.8.22)	(74) 代理人	100110423
審査請求日	令和2年8月31日(2020.8.31)		弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏
		(74) 代理人	100209495
			弁理士 佐藤 さおり
		(72) 発明者	富谷 尚士
			東京都千代田区大手町二丁目2番1号 品川リフラクトリーズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スピネル原料 88 ~ 99.5 質量%、カーボン原料 0.5 ~ 1.2 質量%を含有するスピネル - カーボン質煉瓦から構成される減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物において、カーボン原料の一部あるいは全部に比表面積が 5 ~ 2000 m² / g の範囲内にある1種または2種以上の黒鉛質原料を使用することを特徴とする減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物。

【請求項2】

黒鉛質原料が、膨張化黒鉛である、請求項1記載の減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物。

【請求項3】

黒鉛質原料が、グラフェンである、請求項1記載の減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物。

【請求項4】

金属類、合金類および非金属類からなる群から選択される1種または2種以上の添加物を合計量でスピネル原料とカーボン原料の合計量に対して外掛けで5質量%以下の量で含有する、請求項1ないし3のいずれか1項記載の減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物。

【請求項5】

減圧を伴う二次精錬設備の内張りライニング構造において、二次精錬設備の少なくとも

スラグライン部および湯面近傍に、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物を配設してなることを特徴とする減圧を伴う二次精錬設備の内張りライニング構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次精錬設備用内張り耐火物に関し、特に、DH法、RH法、VOD法などに用いられる真空脱ガス槽のような減圧を伴う二次精錬設備の内張りに適したスピネル-カーボン質煉瓦に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、鋼品質の向上や生產品目の高級鋼へのシフトに伴い二次精錬処理はより過酷となり、二次精錬設備用内張り耐火物に求められる特性もより高水準となっている。高級鋼の製造に減圧下での二次精錬処理は欠かせない工程であるが、同時に、この工程は耐火物の損傷を著しく増大させるため、より耐用性に優れた耐火物の開発が求められている。

【0003】

RHやVODのような減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物として、マグネシア-カーボンれんがが広く使用されているが、耐用は頭打ちとなっており更なる改善が求められてきた。耐用が伸びない要因としてはマグネシア-カーボン反応の影響が考えられる。

$MgO(固体) + C \rightarrow Mg(気体) + CO(気体)$

このマグネシア-カーボン反応は、高温ほど進みやすいことは言うまでもないが、RHやVODのような減圧容器では生成したMg(気体)やCO(気体)が真空引きによって系外に排出されるため、反応は著しく促進される。この反応は固体が気体となり消失する反応であり、マグネシア-カーボンれんがの組織脆化を引き起こすため、耐用に与える影響は極めて大きいと考えられる。

【0004】

このようなマグネシア-カーボン反応を抑制するために、いくつかの提案がなされている。例えば、特許文献1には、スピネル75~99.5質量%及びカーボン0.5~2.5質量%を含有するスピネル-カーボン質れんがからなることを特徴とする、減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物が開示されている。

【0005】

しかしながら、特許文献1のスピネル-カーボン質れんがは、間歇操業となった際に割れや剥離を生ずる傾向が認められた。割れや剥離は、特に、カーボン含有量の少ないスピネル-カーボン質れんがで顕著であった。また、VOD鍋のスラグラインや、RH下部槽の還流管など、比較的強く冷却の影響を受ける部位に使用される場合には、割れを生じるケースが多い。すなわち、特許文献1のスピネル-カーボン質れんがの中でも、中~高カーボン含有量のスピネル-カーボン質れんがは、間歇操業に強く比較的安定して使用可能であるが、カーボンピックアップが多く、高級鋼製造には適さないという問題もあった。したがって、間歇操業のもとでも安定して使用可能で、望ましくはカーボンピックアップを極力抑えうるスピネル-カーボン質れんがの開発が望まれているのが現状である。

【0006】

そのため、カーボン含有れんがの耐スポーリング性を改善するために種々の提案がなされている。例えば、特許文献2には、炭素質材料として膨張黒鉛を含有することを特徴とする炭素含有れんがが開示されている。また、特許文献3には、炭素質物質0.5~40重量%よりなる炭素含有れんがにおいて、炭素質物質として圧縮後粉碎した膨張黒鉛を含有することを特徴とする圧縮、粉碎した膨張黒鉛含有れんがが開示されている。なお、特許文献2及び3には、マグネシア、ドロマイト、カルシア、マグカルシアのような塩基性耐火材料や、アルミナ、スピネルのような中性耐火材料、その他の酸化物耐火材料、非酸化物耐火材料を使用でき、特に、マグネシア-カーボンれんがの耐スポーリング性を改善できることが開示されている。これらの炭素含有れんがの作用効果として、膨張化黒鉛が

10

20

30

40

50

弾力性に優れるため、膨張化黒鉛を使用した炭素含有れんがでは、マグネシアをはじめとする熱膨張率の高い耐火材料の熱膨張・収縮を膨張化黒鉛が吸収することで耐スポーリング性が改善することが開示されている。

【0007】

また、特許文献4には、カーボンファイバーを0.05～5重量%、比表面積10～2000m²/gの炭素材料を0.1～10重量%含む炭素質原料を1～70重量%含有することを特徴とするマグネシア-カーボンれんがが開示されている。特許文献4に開示されているマグネシア-カーボンれんがは、スチールファイバーやアルミニウムファイバーなどの金属質ファイバーに替えてカーボンファイバーを用い、併せてカーボンブラックや膨張化黒鉛のような比表面積の大きいカーボン原料を併用することでマトリックス部分のカーボンとの結合力を増加させるとともに、マトリックス中のカーボン質原料とカーボンファイバーの接触点を増し、カーボンファイバーの引き抜き抵抗を増大させようとするものである。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2016-060651号公報

【特許文献2】特開平5-301772号公報

【特許文献3】特開平8-81256号公報

【特許文献4】特開2004-196578号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献2及び3では、スピネル-カーボンれんがについても開示があるものの、スピネル-カーボンれんがへの膨張黒鉛や圧縮、粉碎した膨張黒鉛の適用例は何ら例示されていないが、スピネルの熱膨張率はマグネシアと比べると非常に低いにも拘わらずマグネシア-カーボンれんがと同効物であるとみなされており、スピネル-カーボンれんがへ膨張黒鉛や圧縮、粉碎した膨張黒鉛の適用について十分な検討が行われているとは言えない。

また、特許文献4に開示されているマグネシア-カーボンれんがは、カーボンファイバーを0.05～5重量%含有するものであり、マトリックス中の炭素質原料とカーボンファイバーの接触点を増し、カーボンファイバーの引き抜き抵抗を増大させること、つまり亀裂の発生ではなく伸展を抑制しようとするものであって、亀裂の発生を抑制しようとするものではない。

30

【0010】

したがって、本発明の目的は、耐用性、特に、耐スポーリング性に優れ、間歇操業下でも安定して使用可能でカーボンピックアップを抑制できるスピネル-カーボン質煉瓦よりなる減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは減圧処理を伴う二次精錬設備のスラグラインで使用されたスピネル-カーボン質煉瓦の損傷状況を確認するために、真空取鍋スラグラインで使用された低カーボン質スピネル-カーボン質煉瓦(カーボン含有量3質量%)の損傷状況を調査し、以下の知見を新たに得た。

40

【0012】

使用後のスピネル-カーボン質煉瓦には、稼働面から約20mmの位置に亀裂が伸展し、その一部が剥離に至っていた。この剥離はスピネル-カーボン質煉瓦の損傷量を著しく増加させている。この亀裂部分近傍の微組織を図1の亀裂部分近傍の反射顕微鏡写真により子細に観察する。図1に示すように、接しあうスピネル骨材間に橋を渡したような状態で、非常に太いネックが成長・発達している様子が観察でき、スピネル-カーボン質煉瓦

50

が受熱することにより焼結が進んでいることが確認された。このネックの成長・発達を伴う焼結は、RHやVODなどの減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物として一般に使用される難焼結性のマグネシア - カーボン質煉瓦では見られない現象であり、焼結性に富むスピネルを骨材に使用したスピネル - カーボン質煉瓦に特有の現象である。加えて上記のネックの成長は、骨材間の距離が開いている場合や骨材間に黒鉛が存在している部分では起こっていないことがわかった。

【0013】

焼結した表層部分の弾性率を定性的に把握するために超音波探傷装置を用いて超音波伝達速度を測定したところ、スピネル - カーボン質煉瓦の伝達速度はマグネシア - カーボン質煉瓦の伝達速度より極めて速く、特に、スピネル - カーボン質煉瓦の稼働面側は際立って伝達速度が速いことが分かった。一般に、物質内を伝わる超音波の伝達速度はその物質の弾性率が高いほど速くなることが知られている。これらのことからスピネル - カーボン質煉瓦は受熱によりスピネル骨材どうしが焼結することで高弾性率化し、熱衝撃により亀裂・剥離を生じていることが分かった。

10

【0014】

上述のような使用後れんがの微組織観察結果を鑑みて、スピネル骨材どうしの焼結を抑制するためには、スピネル骨材間に空隙を配し骨材間距離を広げるか、カーボンのようにスピネル骨材に対し不活性な材料を骨材間に配することが有効であると考えられる。これらのうちスピネル骨材どうしの骨材間距離を広げるためにれんが内に空隙を配することはスピネル - カーボン質煉瓦の高気孔率化と同義であり、耐食性の面から好ましくなく、実用的ではない。そのためスピネルに対し不活性な材料を配するための手法を検討した。特許文献1に開示されているようにスピネル - カーボン質煉瓦にはカーボン源として鱗状黒鉛をはじめとする種々のカーボン原料が使用されているが、本発明者らはこれらのカーボン原料よりもボリュウムがある黒鉛質原料を使用することでより効率よくスピネル骨材どうしの接触を妨げ、受熱時の焼結とそれに伴う熱衝撃による割れが抑えられることを見出した。これらの知見により本発明を完成するに至った。

20

【0015】

即ち、本発明は、スピネル原料88～99.5質量%、カーボン原料0.5～12質量%を含有するスピネル - カーボン質煉瓦から構成される減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物において、カーボン原料の一部あるいは全部に比表面積が5～200m²/gの範囲内にある1種または2種以上の黒鉛質原料を使用することを特徴とする減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物に係るものである。

30

【0016】

また、本発明の二次精錬設備用内張り耐火物は、黒鉛質原料が膨張化黒鉛であることを特徴とする。

【0017】

さらに、本発明の二次精錬設備用内張り耐火物は、黒鉛質原料がグラフェンであることを特徴とする。

【0018】

また、本発明の減圧を伴う二次精錬設備の内張りライニング構造は、二次精錬設備の少なくともスラグライン部および湯面近傍に、上記減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物を配設してなることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0019】

本発明の減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物を構成するスピネル - カーボン質煉瓦によれば、カーボン原料の一部あるいは全部に、特定の比表面積を有する1種または2種以上の黒鉛質原料を使用することにより、マグネシア - カーボン反応の抑制に効果的なスピネル - カーボン質煉瓦の特徴を維持しつつ、カーボンピックアップを抑制し間歇条件下での熱衝撃による割れ・剥離を起こしにくいスピネル - カーボン質煉瓦を得ることができ、二次精錬設備用内張り耐火物の高耐用化を達成することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】使用後のスピネル-カーボン質煉瓦の稼働面表面から約20mmの位置する亀裂部分近傍の微組織の反射顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物（以下、単に「二次精錬設備用内張り耐火物」と記載する）は、スピネルとカーボンを主体としたスピネル-カーボン質煉瓦である。ここで、スピネル-カーボン質煉瓦のスピネルとカーボン原料の質量比は、スピネルが88~99.5質量%、カーボン原料が0.5~12質量%の範囲内である。なお、カーボン原料が0.5質量%未満であると、スピネル-カーボン質煉瓦のスラグ浸潤や熱スポーリングが顕著となるので好ましくない。また、カーボン原料が12質量%を超えると、カーボンピックアップの影響が強くなり、二次精錬設備で製造する鋼種によっては影響を強く受けるために好ましくない。なお、カーボンピックアップを抑制し、より広範な窯炉に適用しようという観点から、スピネルは90~99質量%、カーボン原料は1~10質量%の範囲内がさらに好ましい。

10

【0022】

スピネル-カーボン質煉瓦に用いられるカーボン原料は、スピネル骨材どうしの焼結を阻害するインヒビターとしての役割を担うため、スピネル-カーボン質煉瓦組織内によく分散していることが必要である。ゆえに、本発明の二次精錬設備用内張り耐火物を構成するスピネル-カーボン質煉瓦に用いられるカーボン原料の一部または全部として、単位質量あたりの体積の大きい、換言すれば、ポリュームのある黒鉛質原料を適用する。黒鉛質原料のポリュームは、黒鉛質原料の比表面積により評価することができ、比表面積が5~200m²/gの範囲内、好ましくは7~150m²/gの黒鉛質原料を使用する。ここで、黒鉛質原料の比表面積が5m²/g未満であると、十分に焼結を阻害できないため好ましくなく、また、200m²/gを超えると、緻密な成形体を得られないために好ましくない。

20

【0023】

この範囲内にある比表面積を有する黒鉛質原料であればどのようなものでも適用可能であるが、結晶性がよく鱗片状の形状をもつ膨張化黒鉛やグラフェンの適用が特に好ましい。なお、本発明に使用される膨張化黒鉛やグラフェンは、製法等により特に限定されるものではなく、公知・慣用の製法で製造されたいかなるものでも適用可能である。

30

【0024】

また、スピネル-カーボン質煉瓦に用いられるスピネル原料は、特に限定されるものではなく、理論組成スピネル、アルミナリッチスピネル、マグネシアリッチスピネル等を使用可能であり、天然に産する尖晶石や合金鉄製造時のスラグ等も活用できる。また、スピネル原料は電融品の方が高耐食性を示す傾向にあるが、コスト等を勘案して焼結品他を使用することも可能である。

【0025】

更に、本発明の二次精錬設備用内張り耐火物を構成するスピネル-カーボン質煉瓦には、金属Al、金属Siのような金属類、Al-Mg、Fe-Siのような合金類、B₄C、BN、SiCのような非金属類のような添加物を配合することができる。これらの添加物を配合する場合、それらの合計配合量は、スピネル原料とカーボン原料の合計量に対して外掛けで5質量%以下、好ましくは4質量%以下の範囲内である。合計配合量が外掛けで5質量%を超えると、加熱後の弾性率が高くなり、耐スポーリング性が著しく低下するために好ましくない。なお、温度変化が大きく、スピネル-カーボン質煉瓦のスポーリングが問題となる場合には、これらの添加物を配合せずに弾性率上昇を抑えることも可能である。

40

【0026】

本発明の二次精錬設備用内張り耐火物を構成するスピネル-カーボン質煉瓦を製造する

50

に際しては、上述のスピネル原料、カーボン原料並びに適宜成分である添加物を所定量秤量して後述するように混合し、更に、バインダーとして、一般的なカーボン含有耐火物と同様にフラン樹脂、フェノール樹脂、デキストリン、パルプ廃液に代表される受熱後に炭化してバインダーとしての機能を果たす有機バインダーが使用可能である。DHやRH等で使用される長尺煉瓦を製造する場合には角欠けや折損対策として補助的に粉末フェノール樹脂も併用可能である。さらに、熱間特性を改善するために粉末状のピッチを添加することができる。また、珪酸ソーダ、珪酸カリウム、苦汁、硫酸マグネシウムのような無機バインダーも使用することができる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用可能である。なお、これらのバインダーの合計配合量は、スピネル原料とカーボン原料の合計量に対して外掛けで0.3~7質量%の範囲内であり、好ましくは0.5~5質量%の範囲内である。合計配合量が、外掛けで0.3質量%未満であると、原料にバインダーが十分にいき渡らず、7質量%を超えると、成形時にラミネーションを起こし、製品歩留まりが極度に悪化することがあるために好ましくない。

10

【0027】

本発明の二次精錬設備用内張り耐火物を構成するスピネル-カーボン質煉瓦の製造に際して、配合された原料の混合方法は、特に限定されるものではなく、例えば、配合された原料を一括あるいは分割して、混合機もしくは混練機により混合及び混練することができる。煉瓦のプレス成形の前処理工程である混練に使用可能な装置としては、例えば、容器固定型では、ローラー式のSWPやシンブソンミキサー、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や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、コーナーミキサー、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できる。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(室温、原料やバインダー)、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。

20

【0028】

上述のようにして得られた混練物は、衝撃圧プレスであるフリクションプレス、スクリュウプレスあるいはハイドロスクリュウプレスなど、静圧プレスである油圧プレスやトゥ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、成形される煉瓦の大きさ、原料の種類、配合量、バインダーの種類、温度(室温、原料やバインダー)、成形機の種類や大きさ、によって異なるが、成形圧力は通常0.2~3.0トン/cm²であり、締め回数は1回から数十回で成形することができる。

30

【0029】

本発明の二次精錬設備用内張り耐火物を構成するスピネル-カーボン質煉瓦は、成形後に熱処理することで施工に耐えうる強度を発現できる。およそ500以下の加熱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。

40

【0030】

本発明の二次精錬設備用内張り耐火物を構成するスピネル-カーボン質煉瓦の形状は、特に限定されるものではなく、並型煉瓦のような矩形のもののほか、バチ型、扇状、セミユニバーサル形状のものなど各種形状とすることができ、複数の形状を組み合わせることも可能である。また、縦方向の断面で見た場合には、矩形の他に、台形や異形を使用することにより、テーパ付きの缶体に対して鉄皮に沿ったライニングを提供することもできる。

【0031】

50

上記スピネル - カーボン質煉瓦を用いて本発明の二次精錬設備用内張り耐火物を構築するにあたり、スピネル - カーボン質煉瓦背面に塗布するモルタルについてはマグネシア質、アルミナ質など各種のものが使用可能である。また、スピネル - カーボン質煉瓦の目地は基本的に空目地で施工可能である。ただし、鉄皮の歪み等の要因により施工に難をきたす場合はスピネル - カーボン質煉瓦背面に塗布するモルタルと同様に、マグネシア質、アルミナ質など各種のモルタルを用いることができる。この場合、目地厚は0.5 ~ 4 mm程度、好ましくは2 mm程度とすることができる。また、応力の影響を強く受ける場合はボール紙やセラミックファイバーを配設し、膨張吸収代とすることも可能である。もちろん、本発明の二次精錬設備用内張り耐火物を構成するスピネル - カーボン質煉瓦は一般的な煉瓦と同じように人力での施工が可能である。

10

【0032】

本発明の二次精錬設備用内張り耐火物は、高温、減圧下において既存の耐火物にない特徴を発揮するため、溶鋼中に投入される金属類が酸化発熱する炉内湯面近傍から鋼浴部にかけての部位に、施工することが望ましい。例えば、VOD法のスラグラインや、DH法やRH法の真空槽側壁の湯面近傍など、高温スラグによる損傷が著しい部分で使用することで大きい効果が得られる。一方で、それ以外の部位においても標準以上の耐用性を発揮することができるため、炉体全体を本発明の二次精錬設備用内張り耐火物で内張りすることも可能である。

【実施例】**【0033】**

20

実施例 1

以下の表1に記載する配合割合にて、原料を配合し、アイリッヒミキサーを用いて混練し、得られた混練物を230 x 200 mmの金型を用いて油圧プレスで2.5トン/cm²の圧力で成形することにより成形体を得、その後、乾燥炉で300 で12時間乾燥することにより本発明品の二次精錬設備用内張り耐火物を構成するスピネル - カーボン質煉瓦を作製した。また、同様の操作により、表2に記載する配合割合にて、比較品の耐火物を作製した。

【0034】

【表 1】

表 1

	本 発 明 品										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
理論組成スピネル (質量%)	97.5	97.5	97.5	95.5	95.5	95.5	90.5	90.5	88.5	88.5	88.5
鱗状黒鉛							4.5	4.5	6.5	6.5	8.5
微細黒鉛 (比表面積: 5.0m ² /g)	2.5			4.5			5		5		
膨張化黒鉛 (比表面積: 18.0m ² /g)		2.5			4.5			5		5	3
グラフェン (比表面積: 60.0m ² /g)			2.5			4.5					
金属 Al (外掛け: 質量%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
金属 Si (外掛け: 質量%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
フェノール樹脂 (外掛け: 質量%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
煉瓦に含まれるカーボン量 (質量%)	3	3	3	5	5	5	10	10	12	12	12
高温加熱試験 (質量減少率: %)	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.6	1.7	1.7	1.4	1.5	1.5
溶剤浸漬スポーリング試験	1000°C-10時間後	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1500°C-10時間後	○	○	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎
総合評価	○	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	比較品												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
理論組成スピネル (質量%)				97.5	97.5	97.5	95.5	95.5	95.5	90.5	90.5	90.5	85.5
マグネシア (質量%)	97.5	95.5	90.5							9.5			
鱗状黒鉛		2.5	4.5	2.5				4.5			9.5		
					2.5								
						2.5			4.5			9.5	14.5
金属Al (外掛け: 質量%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
金属Si (外掛け: 質量%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
フェノール樹脂(外掛け: 質量%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
煉瓦に含まれるカーボン量 (質量%)	3	3	3	5	5	5	10	10	10	3	5	10	15
高温加熱試験 (質量減少率: %)	10.5	17.8	36	1.1	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.5	1.6	1.6	1.6
溶銑浸漬スポーリング試験	△	□	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
	△	□	○	×	×	△	△	△	□	□	□	□	○
総合評価	×	×	×	×	×	△	△	△	□	□	□	□	□

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

表中、

「理論組成スピネル」は、 $Al_2O_3 : MgO$ が71.7 : 28.3のものである；

「マグネシア」は、 MgO 純度98質量%の電融品である；

「フェノール樹脂」は、1000 還元熱処理後に測定した残炭率が25質量%のものである。なお、残炭量は、JIS K 6910 (フェノール樹脂試験方法)中の固定炭素測定法に基づいて測定したものである；

「煉瓦に含まれるカーボン量(質量%)」は、鱗状黒鉛、膨脹化黒鉛、グラフェンと、フェノール樹脂中の上記残炭量の和を示すものである；

【0037】

「高温加熱試験：質量減少率(%)」は、マグネシア - カーボン反応の程度についての評価を行うため、雰囲気調整可能な電気炉を用いて実施したものである。ここで、本発明は減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物に係るものであり、本来であれば、減圧下あるいは真空下で評価を実施すべきものであるが、減圧下あるいは真空下では、 Mg (気体)が発生し、 Mg ガスが炉壁に金属 Mg として析出し、処理後に炉蓋を開けた際に空気と反応して爆発を起こす恐れがあるため、減圧下あるいは真空下に代わる方法として以下の試験方法を採用した。すなわち、試験温度を1800 に設定し、 Ar 雰囲気とすると共に Ar を吹き込むことにより $P(Mg)$ や $P(CO)$ を下げ、減圧下ないし真空下での処理と同様にマグネシア - カーボン反応を促進させるものである。マグネシア - カーボン反応は、前述のように固体のマグネシアとカーボンが反応し気体の Mg と CO となる反応であり、反応が起こった試料は必ず質量減少を伴うため、この質量減少率(%)を用いて評価した。数値は小さいほど反応が抑制されており、質量減少率が10%を超えるものを不適と判断した。

【0038】

「溶銑浸漬スポーリング試験」は、 $40 \times 40 \times 230$ mmの形状を有する煉瓦を事前に1000 または1500 でコークスブリーズ中に埋設して10時間熱処理することにより得られた試料を1700 に昇温した溶銑に1分間浸漬したのちに15秒水冷することにより行われた。

なお、煉瓦の熱処理の意図するところは、1000 で10時間熱処理が、試験時に残留揮発分による爆裂を防ぐために残留揮発分を除去すること、1500 で10時間の熱処理がスピネル骨材を焼結させて実機同様の組織とすることにある。

試験後に試料を切断し断面を観察し、断面に亀裂が見られるものはその数と太さを測定し、亀裂の程度と量を5段階で評価した。「 \square 」は、試料に亀裂が全く見られなかったことを、「 \square 」は、試料の亀裂の幅が1 mm以下のものを、それぞれ示す。また、試料の亀裂の幅が1 mmを超えるものは亀裂の数に応じて「 \square 」または「 \square 」と評価した。更に、「 \times 」は、水冷時に煉瓦が折損したものでありいずれも使用には適さないと判断した；

【0039】

上記評価を取りまとめ、「総合評価」として良好なものから順番に \square 、 \square 、 \square 、 \square 、 \times の5段階で示した。特に良好なものを「 \square 」とし、問題なく使用可能と思われるものを「 \square 」で評価した。「 \square 」、「 \square 」、「 \times 」は程度の差こそあれ、改善効果が薄いか全く改善されていないと判断した。

【0040】

表1に記載の結果から、本発明品は、高温加熱試験、溶銑浸漬スポーリング試験においていずれも優れた結果が得られたことが判る。

一方、表2に記載の結果から、比較品1~3のマグネシア - カーボン質煉瓦は、いずれも高温加熱試験における質量減少率が大きく、マグネシア - カーボン反応の影響を強く受けているものと考えられる。また、比較品4~12は、比表面積が、それぞれ $1.1 m^2 / g$ 、 $2.8 m^2 / g$ 、 $4.0 m^2 / g$ の鱗状黒鉛を使用したものであり、比表面積が大きい鱗状黒鉛を使用したものほど1500 10時間事前熱処理した試料の溶銑浸漬スポーリング試験の結果は改善される傾向が見られるが、本発明品に比べると十分な改善効果とは言えないことが判る。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

実施例 2

実機の真空取鍋スラグラインに、本発明品 1、3、5 および 9 並びに比較品 1、4 および 13 を導入して張り分けテストを行った。30ch 使用後に回収し損傷速度（比較品 1 を溶損速度指数 100 として表示：小さいほど良好）、亀裂の程度およびカーボンピックアップの程度を比較した。

表 3 に示すように、比較品 1 のマグネシア - カーボン質煉瓦と比べ、本発明品はいずれも損傷速度が小さく、使用後レンガの割れや亀裂および溶鋼へのカーボンピックアップも改善されており良好な結果であった。なお、比較品 13 は、亀裂の程度や耐用面では本発明品と大差ない結果であったがカーボンピックアップの影響が強く不適な結果であった。

【 0 0 4 2 】

【 表 3 】

	本発明品2	本発明品5	本発明品7	本発明品11	比較品1	比較品4	比較品13
損傷速度指数	67	59	52	47	100	72	45
亀裂の程度	○	◎	◎	◎	○	×	○
カーボンピッキングの程度	◎	◎	○	□	○	◎	×

表 3

10

20

30

40

【 産業上の利用可能性 】

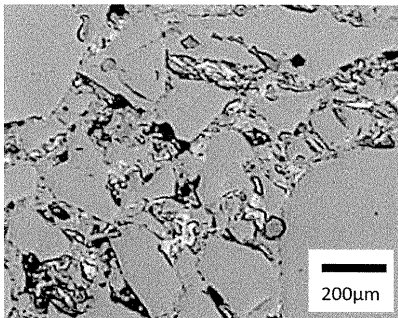
【 0 0 4 3 】

本発明の減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物は、例えば、VOD法のスラグライン

50

や、DH法やRH法の真空槽側壁の湯面近傍など、高温スラグによる損傷が著しい部分で使用することで大きい効果が得られる。一方で、それ以外の部位においても標準以上の耐用性を発揮することができるため、炉体全体を本発明の減圧を伴う二次精錬設備用内張り耐火物で内張りすることも可能である。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 橋本 則孝
東京都千代田区大手町二丁目2番1号 品川リフラクトリーズ株式会社内
- (72)発明者 諏訪 毅
東京都千代田区大手町二丁目2番1号 品川リフラクトリーズ株式会社内
- (72)発明者 土井 菜保子
東京都千代田区大手町二丁目2番1号 品川リフラクトリーズ株式会社内
- (72)発明者 平山 堅太郎
東京都千代田区大手町二丁目2番1号 品川リフラクトリーズ株式会社内

審査官 小野 久子

- (56)参考文献 特開2016-060651(JP,A)
特開2004-196578(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B	3 5 / 4 4 3
C 0 4 B	3 5 / 6 6
F 2 7 D	1 / 0 0
C 2 1 C	7 / 0 0