

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年5月14日 (14.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/060720 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/66 (2006.01) C21B 7/12 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/069165
- (22) 国際出願日: 2008年10月22日 (22.10.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-290688 2007年11月8日 (08.11.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 串橋 和人 (KUSHIHASHI, Kazuhito) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 古賀 祐司 (KOGA, Yuji) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 杉野 紀満 (SUGINO, Norimitsu) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: SILICON NITRIDE IRON POWDER AND REFRACTORY MATERIAL

(54) 発明の名称: 窒化珪素鉄粉末及び耐火物

(57) Abstract: This invention provides a refractory material which has solved problems such as a lowering in strength and a lowering in corrosion resistance in a high-temperature range of 1300°C or above. There is also provided a silicon nitride iron powder characterized in that it comprises 80 to 90% by mass of silicon nitride containing not less than 90% by mass of a β -type silicon nitride, and 20 to 10% by mass of iron and not more than 10 parts by mass of at least one of ferrosilicon, silica, and metallic silicon is contained based on 100 parts by mass of the silicon nitride iron powder. The refractory material is produced by firing a starting material of a refractory material containing the silicon nitride iron powder, carbon, an aggregate, and an organic binder at 1300°C or above.

(57) 要約: 1300°C以上の高温域における強度低下及び耐食性低下などの問題を解決した耐火物を提供する。
 β 型窒化珪素を90質量%以上含有する窒化珪素80~90質量%と、鉄20~10質量%を含む窒化珪素鉄粉末であり、窒化珪素鉄粉末100質量部に対して、フェロシリコン、シリカ及び金属珪素の一種以上を10質量部以下含むことを特徴とする窒化珪素鉄粉末である。また、前記窒化珪素鉄粉末、炭素、骨材及び有機質結合材を含有する耐火物原料であり、耐火物原料を1300°C以上で焼成してなる耐火物である。

WO 2009/060720 A1

明 細 書

窒化珪素鉄粉末及び耐火物

技術分野

[0001] 本発明は、窒化珪素鉄粉末、該粉末を用いた耐火物原料、及び耐火物に関する。

背景技術

[0002] 従来、炭素を含有した定形耐火物や、高炉出銑口閉塞用マッド材、出銑樋材等の炭素含有不定形耐火物は、高温スラグ等に対する耐食性を向上させるため、窒化珪素鉄粉末、アルミナ、シリカ、炭化珪素等の耐熱性骨材と、カーボン系炭素材料、並びにタール、フェノール樹脂等の有機質結合材とを混合し、更に、加熱によって炭素が生成する有機物質を加えた混合物が使用されている(特許文献1)。

また、耐火物の溶鋼等に対する耐食性を高めるために窒化珪素を配合した窒化物系耐火物もある(特許文献2)。

窒化珪素鉄は、マッド材に使用する材料として、フェロシリコンを窒化したものであり、 Si_3N_4 を70～80質量%含有し、残りの大部分は金属鉄(Fe)及びフェロシリコン(FeSi)である(特許文献3)。

特許文献1:特許第3853151号

特許文献2:特開平7-126072号

特許文献3:特許2787950号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、上記耐火物では、1300℃以上の高温域における強度低下と出銑孔用マッド材の耐食性低下などの問題を解決することができなかつた。具体的な問題としては、例えば下記(1)～(4)が挙げられる。

(1)羽口より吹き込む熱風の風圧が上昇するため、風量を抑制しなければならず、生産性が低下する。

(2)溶銑滓が長く滞留することになり、炉壁の損傷が促進する。

(3)充填物の性能が悪い場合は、羽口からの漏銑事故に至る危険性がある。

(4)出銑時の金棒打ち込みにより開孔口径を拡大したり、ラップ出銑を行ったりするなど、作業負荷が増大する。

[0004] 本発明の目的は、1300℃以上の高温域における、耐火物の強度低下及び耐食性低下などの問題を解決しうる手段、及び該手段により得られる耐火物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、鋭意研究したところ、窒化珪素粉末の組成を制御した窒化珪素鉄粉末、耐火物原料及び耐火物を用いることにより上記課題が達成しることを見出した。本発明は下記の要旨を有するものである。

1. β 型窒化珪素を90質量%以上含有する窒化珪素80～90質量%と、鉄20～10質量%を含むことを特徴とする窒化珪素鉄粉末。
2. 窒化珪素鉄粉末100質量部に対して、フェロシリコン、シリカ及び金属珪素からなる群から選ばれる一種以上を10質量部以下含む上記1に記載の窒化珪素鉄粉末。
3. 上記1又は2に記載の窒化珪素鉄粉末、炭素、骨材及び有機質結合材を含有することを特徴とする耐火物原料。
4. 炭素が、黒鉛、カーボンブラック、又はコークスである上記3に記載の耐火物原料。
5. 骨材が、アルミナ質、炭化物、又は窒化物である上記3又は4に記載の耐火物原料。
6. 有機質結合材が、フェノール樹脂、タール、ピッチ、又はワックス類である上記3～5のいずれかに記載の耐火物原料。
7. 窒化珪素鉄粉末を5～93質量%、アルミナ質骨材を2～60質量%、炭化珪素質骨材を1～30質量%、炭素を1～30質量%、及び有機質結合材を3～30質量%含有する上記3～6のいずれかに記載の耐火物原料。
8. 上記3～7のいずれかに記載の耐火物原料を1300℃以上で焼成してなる耐火物。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、1300℃以上の高温域において、耐食性と強度に優れた耐火物

が得ることができる。また、本発明の耐火物を高炉出銑口閉塞材として使用すると、高温域における強度と耐食性が改善され、更に、アルミナ質骨材を用いた場合耐火度が強化される。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 以下、更に詳しく本発明について説明する。

本発明の窒化珪素鉄粉末は、珪素鉄(フェロシリコン)化合物を含む粉末、或いは、金属珪素と鉄粉の混合粉末を、成型又はペレット状にして、窒素を含む非酸化性雰囲気下、温度1300℃以上、好ましくは1400℃以上に加熱して窒化した後、ジョークラッシャー、ロールクラッシャー等の粉砕機で粉砕して製造することができる。

工業的には、フェロシリコンのJIS2号相当品を原料として窒化珪素鉄を製造するのが一般的である。

[0008] 本発明では、窒化の反応条件(例えば、焼成温度、滞留時間、粉砕粒度等)及び珪素と鉄の配合割合により、窒化珪素の組成を制御する。

本発明で使用される骨材は、アルミナ、ボーキサイト、ロー石、粘土等のアルミナ質;炭化珪素等の炭化物;窒化珪素等の窒化物などである。

また、本発明では、炭素としては、黒鉛、カーボンブラック、コークス等が使用される。

また、本発明では、有機質結合材としては、フェノール樹脂等の樹脂、タール、ピッチ、ワックス類等が使用される。

[0009] 上記アルミナとしては、水酸化アルミニウムや仮焼アルミナなどの Al_2O_3 源を、ロータリーキルン等の焼成装置や電気炉等の溶融装置によって焼結・溶融したものを、所定のサイズに粉砕・篩分けしたものであつて、鉱物組成としては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの酸化アルミニウムの形態のものであり、焼結アルミナ、電融アルミナ、仮焼アルミナ、及び易焼結アルミナ等である。なかでも、 Al_2O_3 を96質量%以上含有する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が最も好ましい。

[0010] アルミナ質の原料としてはボーキサイト、ロー石、及び粘土が使用できるが、 SiO_2 含有量の多い $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火物原料も使用出来る。一般的に使用されているものは、ボーキサイト、バンド頁岩、ロー石、カオリン粘土、シャモット、セリサイト、マスコ

バイト、ムライト、シリマナイト、カイヤナイト、アンダリュサイト等であり、バンド頁岩が好ましく使用される。また、シリカ質の溶融シリカ、珪石、珪砂、シリカフラワー等の SiO_2 含有物質が含まれていてもよい。 SiO_2 含有物質は、珪石粉末、珪酸白土、シリカヒューム、及び溶融シリカ等の SiO_2 を50質量%以上含有するものが好ましい。

[0011] 本発明における骨材である炭化珪素は、炭化珪素、炭素、及びポリカルボシランの混合成形体を仮焼し、溶融珪素を溶浸させて作製したものであり、Si、C、及びO以外の成分が少ない。

また、マッド材の補強効果を向上させるため、本発明で使用する炭化珪素は炭素連続繊維、炭化珪素繊維又は炭化珪素ウイスカを含有してもよい。

本発明の骨材としては、炭化珪素を80～90質量%含むものが好ましく使用される。

[0012] 本発明における炭素としては、黒鉛、カーボンブラック、コークス等が使用され、それらの材料として、石炭コークス、ピッチコークス、電極粉、石油コークス、無煙炭、天然黒鉛、鱗状黒鉛、土壤黒鉛、カーボンブラック等が使用出来る。各種原料の特性もあるが、固定炭素量が90～99.9質量%で、灰分が10～0.1質量%の無煙炭が好ましい。

[0013] 有機質結合材としてのフェノール樹脂としては、通常フェノール樹脂の他、芳香族溶剤可溶フェノール樹脂や、熱硬化性付与のため、ヘキサミン、エポキシ樹脂等の硬化材を併用したフェノール樹脂も使用が可能である。

また、有機質結合材としてのタール、及びピッチは、特に限定されるものではなく、各種成分、沸点、融点等を有したタール、及びピッチ、さらにタール・ピッチ混合液が利用できる。これらの中でも、有機質結合材としては無水タールが好ましく使用される。

[0014] 骨材としての窒化珪素は、一般にバッチ式窒化炉や連続窒化炉にて、フェロシリコンを非酸素雰囲気下で窒化することで、製造される。フェロシリコンを窒化すると、窒化珪素と鉄を生成する。窒化珪素の純度は、入手するフェロシリコンの純度に依存する。

また、窒化珪素は窒化条件により β 型窒化珪素と α 型窒化珪素の2種類存在する事が知られている。窒化反応が十分でないと、窒化珪素中には未窒化のフェロシリコ

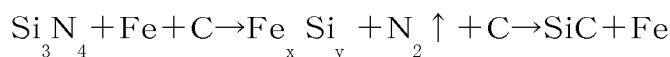
ン化合物、金属珪素、及び酸化珪素(シリカ)などが含まれる。

[0015] 本発明におけるフェロシリコンを窒化して窒化珪素を生成する好ましい反応条件は、フェロシリコンを窒素ガス雰囲気下に、焼成温度は1400～1600℃、より好ましくは1450～1550℃、滞留時間は2～24時間、より好ましくは3～15時間、昇温速度は、温度1400℃までは毎50～300℃、より好ましくは毎時100～200℃である。かかる反応条件により、本発明の窒化珪素粉末の組成を制御することが良好に行われる。

[0016] 窒化珪素は、六方晶系に属する α 型と β 型がある。 β 型は、フェナス石(Be₂SiO₄)型構造であり、六方晶系(空間群p63/m a=7.608 Å, b=2.911 Å, c=2.911 Å, 密度3.19 g/cm³)である。 α 型は、空間群p31c a=7.758 Å, c=5.623 Å, 密度3.18g/cm³となり、a軸は β 型とほぼ同じ長さであるが、c軸がほぼ2倍の長さになっている。

[0017] 炭素含有耐火物の耐食性と強度をバランスさせるには、窒化珪素鉄粉末を用いるのがよいことが経験的に知られている。これは、Fe成分が関与するSi₃N₄成分の分解反応、及びそれに続くSiCの生成反応によって説明されている。

[0018] 即ち、耐火物が使用温度1300℃以上に加熱されると、Si₃N₄の分解によって生成したFe_xSi_y(ここで、xは0～1であり、yは3～1である。)は、周囲の炭素成分と反応してSiCを生成しながら耐火物の組織内に浸潤・拡散し、耐火物の耐食性を向上させる。また、Si₃N₄の分解によって発生したN₂は、耐火物組織内の気孔の内圧を高め、高温スラグが浸潤するのを防止する。しかし、この反応が速すぎると耐食性は向上するが強度が弱くなり、反応が遅いとその逆の傾向となる。



[0019] 耐食性と強度のバランスは、窒化珪素鉄粉末の鉄分含有量、粒度分布等の適正化によって制御されてきたが、実用的な要求性能を十分に満足できていない。

[0020] α 型窒化珪素を加熱すると1400℃付近で β 型に変わる。 β 型は一般的に高温型と言われ、 α 型は低温型と言われる。 α 型窒化珪素の含有量が多い窒化珪素鉄に、各種骨材やバインダー等を加えて耐火物原料とした場合、加熱した際に窒化珪素の α 型から β 型への転移が起こる。

本発明者は、この転移が、耐火物の耐食性と強度に影響を及ぼすことを見出して、本発明を完成するに至った。即ち、 α 型から β 型への転移が、マッド材の焼結性、耐

熱性、耐スラグ、及び耐溶銑性に影響する。

[0021] 本発明で用いられる窒化珪素鉄は、 β 型窒化珪素を90質量%以上、好ましくは93質量%以上、 α 型窒化珪素を10質量%未満、好ましくは7質量%未満含有する窒化珪素80~90質量%、好ましくは83~87質量%と、全ての鉄分の含有量が20~100質量%、好ましくは13~17質量%である窒化珪素鉄粉末である。

従来の窒化珪素鉄粉末は、 β 型窒化珪素の含有率が90質量%未満であり、1300℃以上の高温域における強度低下と出銑孔用マッド材の耐食性低下などの問題を解決することができなかった。

[0022] 次に、各成分の分析手順について説明する。

窒化珪素の分析は、一般的なX線回折装置を使用できる。本発明では、高出力X線回折装置 日本電子社製 JDX-3500を用い、 $2\theta \cdot \theta$ スキャン(ステップ角度0.02deg、計数時間0.5sec)、管電圧40kV、管電流300mA ターゲットにCuを使用して、ピーク強度を測定した。 α 型窒化珪素及び β 型窒化珪素はJCPDFカード(検索用データベースカード)に記載されており、 α 型窒化珪素は09-250及び β 型窒化珪素は33-1160である。 2θ で33.66、36.06が β 型であり、 2θ で34.48、35.21が α 型である。ピーク強度(カウント数)より α 型及び β 型の生成割合を定量できる。

[0023] 窒化珪素鉄粉末中の窒化珪素(Si_3N_4)は、堀場製作所社製の酸素窒素同時分析計(EMGA 620W)を用い、窒化珪素鉄粉末を不活性ガス中にて出力5.25KWで30秒間(約2500℃)加熱し、発生した N_2 量を測定し、その値より Si_3N_4 に換算して算出した。

また、窒化珪素とフェロシリコン及び金属鉄(遊離鉄)の区別は、化学的選択溶解法によって行った。以下に、化学的選択溶解法について詳述する。

[0024] 金属鉄(遊離鉄)は次の方法で分析した。

窒化珪素鉄粉末試料1.0 gを秤量し、四フッ化エチレン樹脂(PTFE)製ビーカー(容量100 ml)に移した。次いで、ビーカーにメタノール(JIS特級:濃度99.8質量%以上):蟻酸(JIS特級:濃度98.0質量%以上):臭素(JIS特級:濃度99.0質量%以上)の45:5:1.5(容量比)の混合液を24 ml加え、3時間攪拌した。この操作により、遊離鉄(free-Fe)のみが溶解するので、0.5 μm —親水性PTFEメンブランフィルター(AD

VANTEC社製 H050A047A)でろ別した。次に、ろ液に塩酸(JIS特級:濃度35~37質量%) (1+1)溶液10 mlを加え、ウォーターバスで乾固させ、更に過塩素酸(JIS特級:濃度60~62質量%)を10 ml加えて、再び乾固させた後、塩酸(1+1)溶液10 mlを加えて内容物を溶解し、250 mlメスフラスコに定容した。これを蒸留水で100倍に希釈し、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光分析法)で鉄分を定量し、遊離鉄(free-Fe)質量とした。

[0025] フェロシリコン(珪素鉄)は次の方法で分析した。

上記の0.5 μm -親水性PTFEメンブランフィルターでろ別された固形物を、ビーカー(容量100 ml)に移し、蒸留水20 mlと水酸化ナトリウム(JIS特級:濃度97.0質量%以上)5 gを加えて砂浴上で1時間加熱し、珪素及び酸化珪素を溶解した。放冷後、0.5 μm -親水性PTFEメンブランフィルターでろ過し、蒸留水と希塩酸(1+10)溶液で洗浄後、再び蒸留水で塩酸臭がなくなるまで洗浄した。この固形物をビーカー(容量100 ml)に移し、硝酸(JIS特級:濃度69~70質量%)5 mlと弗化水素(JIS特級:濃度46.0~48.0質量%)10 mlを加え、室温で1時間ゆっくり振とうした。この操作によって珪素鉄($\text{Fe Si}_{x/y}$) (x, y は前記と同義である。)が溶解する。次に、ホウ酸(JIS特級)5 gを加え、0.5 μm -親水性PTFEメンブランフィルターでろ過した。ろ液を250 mlのPTFE樹脂製メスフラスコに定容した。これを蒸留水で100倍に希釈し、ICP-AESで鉄分と珪素分を定量し、珪素鉄($\text{Fe Si}_{x/y}$)中の鉄成分及び珪素成分とし、その合計量を珪素鉄量とした。

[0026] 本発明の耐火物原料の組成は、例えば、全100質量%中、窒化珪素鉄粉末が5~93質量%、好ましくは10~30質量%であり、アルミナ質骨材が2~60質量%、好ましくは10~40質量%であり、炭化珪素質骨材が1~30質量%、好ましくは5~25質量%であり、炭素が1~30質量%、好ましくは5~25質量%であり、有機質結合材が3~30質量%、好ましくは5~25質量%である。このような組成の耐火物原料は特に高炉出銑口閉塞材として好適である。

[0027] 本発明の耐火物は、上記耐火物原料を焼成したものであり、耐火物原料を金型等で成形後脱脂した後、温度1300°C以上、好ましくは1400°C以上で加熱焼成することによって製造することができる。焼成する温度の上限には特に制限はないが、150

0°Cが好ましい。

[0028] β 型窒化珪素の割合が90質量%未満であると α 型窒化珪素が増加する。窒化珪素は周囲の炭素と反応してSiCを生成しながら耐火物に湿潤・拡散し、耐火物の耐食性を向上させるが、窒化珪素鉄粉末中の鉄含有量が20～10質量%を外れると強度が低下する為、好ましくない。

[0029] 本発明で用いられる窒化珪素鉄粉末は、FeSi成分及び／又はSi成分とFe成分を含む原料を、窒素、アンモニア等の窒素含有非酸化性雰囲気下で窒化して窒化珪素鉄の粉及びインゴットを得、これをジョークラッシャー、ロールミル等で粗砕後、ボールミル、縦型ローラーミル、アトライターミル、振動ミル、縦型ボールミル等の粉砕機で微粉砕する方法で得られる。

窒化珪素鉄粉末の製品粒度としては、45 μ m篩下量が10～90質量%、特に好ましくは30～70質量%とすることが好ましい。

実施例

[0030] 以下、本発明の実施例によりさらに詳細に説明するが、これらに限定して解釈されるものではない。

(例1)

珪素鉄粉末(最大粒径0.2mm)100質量部に、ポリビニルアルコール6質量%水溶液15質量部を加え混練した。これを圧力20MPaでプレス成形して30cm³の円柱状成型体を成形した。次いで、バッチ式高温炉にて温度120°Cで10時間乾燥した後、密閉炉に充填した。その後、窒素ガス雰囲気下、温度1400°Cまで毎時300°Cの昇温速度で昇温し、3時間保持した後冷却する方法を標準とし、焼成温度1300～1500°C、滞留時間を30分～6時間に変動させて、窒化珪素の α 型及び β 型の生成量を変動させるようにしてインゴットを作製した。得られたインゴットをロールミルで粗砕し、更にボールミルで微粉砕して、最大粒径500ミクロン、平均粒径15ミクロンになるように、表1に示す窒化珪素粉末を製造した。X線回折分析の結果は、Fe-Si、金属Si、金属Fe、窒化珪素(α 型、及び β 型)の存在が確認されたが、酸化物であるSiO₂はX線回折では確認出来なかった。

なお、表1中、Si₃N₄の量及び全鉄量の単位は質量%であり、未反応生成物(Fe-

Si、Si、SiO₂)量の単位は、窒化珪素鉄100質量部に対する含有量(質量部)である。

[0031] 表1に示す組成割合の窒化珪素鉄粉末を25.0質量%、焼結アルミナを37.5質量%、炭化珪素粉末を16.6質量%及びコークスを20.9質量%とで混合したもの100質量部に対し、更に有機質結合材としてのタールを19.0質量%で混合し60℃に加熱しながら混練して耐火物原料を調製した。これを20MPaでプレス成形し、強度評価用サンプル(25mm×25mm×160mm)と耐食性評価サンプル(50mm×50mm×160mm)を作製し、アルゴンガス雰囲気中、温度1400℃で3時間焼成して耐火物を作製した。得られた耐火物について、以下の方法で耐食性及び強度を評価した。

表1には、実施例1～5、及び比較例1～5の結果を示した。

[0032] (使用材料)

珪素鉄粉末:中国製 フェロシリコン JIS2号相当品 Si純度 75%品

ポリビニルアルコール:電気化学工業社製 K17C(完全鹼化品)

焼結アルミナ:昭和電工社製 タブラーモランダム 325F

炭化珪素粉末:屋久島電工社製 RMグレード 200F

コークス:電気化学工業社製 コークス微粉 最大粒径75μm

タール:大阪化成社製 無水タール2号

[0033] (1)耐食性

回転ドラムの内側に耐火物を内張りし、1500℃に加熱された市販のスラグを入れ、スラグ温度を1500℃に保持しながらドラムを低速で10時間回転させた際の耐火物の侵食量を測定した。冷却後、耐火物の残寸を元寸から差し引いて侵食量を求めた。数値の小さい方が耐食性は良好である。

(2)強度

耐火物をアルゴンガス雰囲気中で1400℃に加熱し、JIS R 2656に準拠して3点曲げ強度を測定した。

[0034] [表1]

	Si ₃ N ₄ 量			全鉄 量	未反応生成物量			耐食性 (mm)	強度 (MPa)
	α 型(%)	β 型(%)	全量		Fe-Si	Si	SiO ₂		
実施例1	0	100	85	15	5.0	1.0	0.0	3.0	5.9
実施例2	1	99	85	15	5.0	1.0	0.0	5.0	6.0
実施例3	3	97	85	15	5.0	1.0	0.0	6.0	5.7
実施例4	5	95	85	15	5.0	1.0	0.0	7.0	5.8
実施例5	9	91	85	15	5.0	1.0	0.0	6.0	5.5
比較例1	11	89	85	15	5.0	1.0	0.0	9.0	5.0
比較例2	13	87	85	15	5.0	1.0	0.0	14.0	4.3
比較例3	15	85	85	15	5.0	1.0	0.0	15.0	4.6
比較例4	20	80	85	15	5.0	1.0	0.0	13.0	4.2
比較例5	40	60	85	15	5.0	1.0	0.0	18.0	3.7

[0035] (例2)

珪素鉄粉末(最大粒径0.2mm)とミルスケール(最大粒径0.2mm)を種々の割合で混合し、混合粉末100質量部にポリビニルアルコール6質量%水溶液15質量部を加えて混練した。これを圧力20MPaでプレス成形して30cm³の円柱状成型体を成形した。次いで、バッチ式高温炉にて温度120℃で10時間乾燥した後、密閉炉に充填し、窒素ガス雰囲気下、温度1400℃まで毎時300℃の昇温速度で昇温し、その温度で3時間保持した後冷却してインゴットを作製した。得られたインゴットをロールミルで粗砕し、更にボールミルで微粉碎して、最大粒径500ミクロン、平均粒径15ミクロンになるよう、表2に示す窒化珪素粉末を製造した。以下、例1と同様にして耐食性及び強度を評価した。

表2には、実施例6～9、及び比較例6の結果を示した。なお、表2中、Si₃N₄の量、全鉄量の単位、及び未反応生成物(Fe-Si、Si、SiO₂)量の単位は、表1と同じである。

[0036] (使用材料)

ミルスケール：JFEスチール社製 粉末冶金用鉄粉JIP300A

[0037] [表2]

	Si ₃ N ₄ 量			全鉄 量	未反応生成物量			耐食性 (mm)	強度 (MPa)
	α 型(%)	β 型(%)	全量		Fe-Si	Si	SiO ₂		
実施例6	3	97	87	13	6.0	3.0	0.0	5.0	5.9
実施例7	3	97	89	11	5.0	4.0	0.2	4.0	6.0
実施例8	3	97	90	10	5.0	4.0	0.3	5.0	4.9
実施例9	3	97	80	20	4.0	5.0	0.0	11.0	4.5
比較例6	3	97	79	21	10.0	6.0	0.1	16.0	4.6

産業上の利用可能性

[0038] 本発明の窒化珪素鉄粉末、該粉末を用いた耐火物原料、及び耐火物は、耐食性と強度に優れ、高炉出銑口閉塞用マッド材、出銑樋材等の炭素含有不定形耐火物として産業上有用である。

なお、2007年11月8日に出願された日本特許出願2007-290688号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] β 型窒化珪素を90質量%以上含有する窒化珪素80～90質量%と、鉄20～10質量%を含むことを特徴とする窒化珪素鉄粉末。
- [2] 窒化珪素鉄粉末100質量部に対して、フェロシリコン、シリカ及び金属珪素からなる群から選ばれる一種以上を10質量部以下含むことを特徴とする請求項1に記載の窒化珪素鉄粉末。
- [3] 請求項1又は2に記載の窒化珪素鉄粉末、炭素、骨材及び有機質結合材を含有することを特徴とする耐火物原料。
- [4] 炭素が、黒鉛、カーボンブラック、又はコークスである請求項3に記載の耐火物原料。
- [5] 骨材が、アルミナ質、炭化物、又は窒化物である請求項3又は4に記載の耐火物原料。
- [6] 有機質結合材が、フェノール樹脂、タール、ピッチ、又はワックス類である請求項3～5のいずれかに記載の耐火物原料。
- [7] 窒化珪素鉄粉末を5～93質量%、アルミナ質骨材を2～60質量%、炭化珪素質骨材を1～30質量%、炭素を1～30質量%、及び有機質結合材を3～30質量%含有する請求項3～6のいずれかに記載の耐火物原料。
- [8] 請求項3～7のいずれかに記載の耐火物原料を1300℃以上で焼成してなる耐火物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/66(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)n, C21B7/12(2006.01)n

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)

C04B35/653-35/84, C04B35/00-35/22, C21B7/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
X	JP 2005-194185 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 July, 2005 (21.07.05), Claim 1; Par. Nos. [0020] to [0022]; tables 1, 2; examples 2, 5, 16 (Family: none)	1-8
X	JP 2006-232604 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 September, 2006 (07.09.06), Claim 1; Par. Nos. [0014] to [0016], [0020]; table 1 (Family: none)	1-8

☒ 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 application or patent 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
22 December, 2008 (22.12.08)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2009 (13.01.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069165

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-146768 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 May, 2003 (21.05.03), Claim 1; Par. Nos. [0016], [0019]; tables 1, 2 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/66(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)n, C21B7/12(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C04B35/653-35/84, C04B35/00-35/22, C21B7/12

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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
X	JP 2005-194185 A（電気化学工業株式会社）2005.07.21, 請求項1、 【0020】－【0022】、表1, 2の実施例2, 5, 16（ファミリーなし）	1－8
X	JP 2006-232604 A（電気化学工業株式会社）2006.09.07, 請求項1、 【0014】－【0016】、【0020】、表1（ファミリーなし）	1－8
X	JP 2003-146768 A（電気化学工業株式会社）2003.05.21, 請求項1、 【0016】、【0019】、表1, 2（ファミリーなし）	1－8

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」国際出願日前の出願または特許であるが、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

2 2 . 1 2 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 1 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

大橋 賢一

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

4 1 3 9