

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



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 C04B 35/04, 35/443	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/15932 (43) 国際公開日 1995年6月15日 (15.06.95)								
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01892 (22) 国際出願日 1994年11月9日 (09. 11. 94) (30) 優先権データ <table border="0"><tr><td>特願平5/341365</td><td>1993年12月9日 (09. 12. 93)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平6/37620</td><td>1994年2月9日 (09. 02. 94)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平6/65512</td><td>1994年3月8日 (08. 03. 94)</td><td>JP</td></tr></table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ハリマセラミック株式会社 (HARIMA CERAMIC CO., LTD.) [JP/JP] 〒676 兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号 Hyogo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 土成昭弘 (TSUCHINARI, Akihiro) [JP/JP] 大崎博右 (OSAKI, Hiroaki) [JP/JP] 岡本尚人 (OKAMOTO, Hisato) [JP/JP] 山本哲夫 (YAMAMOTO, Tetsuo) [JP/JP] 〒676 兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号 ハリマセラミック株式会社内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 杉浦俊貴, 外 (SUGIURA, Toshiki et al.) 〒550 大阪府大阪市西区新町1丁目10番24号 第3四ツ橋吉野ビル3階 Osaka, (JP)	特願平5/341365	1993年12月9日 (09. 12. 93)	JP	特願平6/37620	1994年2月9日 (09. 02. 94)	JP	特願平6/65512	1994年3月8日 (08. 03. 94)	JP	(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, ES, FR, GB, IT, NL) . 添付公開書類 国際調査報告書
特願平5/341365	1993年12月9日 (09. 12. 93)	JP								
特願平6/37620	1994年2月9日 (09. 02. 94)	JP								
特願平6/65512	1994年3月8日 (08. 03. 94)	JP								
(54) Title : CHROMIUM-FREE BRICK (54) 発明の名称 クロムフリーレンガ (57) Abstract A chromium-free brick excellent in the resistances to corrosion, permeation and thermal spalling. The brick comprises mainly a magnesian material and/or a magnesia/alumina-base spinel group material and contains 1-10 wt.% of titania and 1-15 wt.% of alumina. It may further contain 0.5-10 wt.% of iron oxides and still further at least one member selected from the group consisting of 1-10 wt.% of metallic powder, 1-20 wt.% of carbon and 1-20 wt.% of oxide materials other than the iron oxides.										

(57) 要約

耐食性、耐浸透性、耐熱スポーリング性に優れたクロムフリーれんがを提供することを目的として、マグネシア質原料および／またはマグネシア・アルミナ系スピネル質原料を主原料とし、チタニアを1～10wt%、アルミナを1～15wt%含有する。また、酸化鉄を0.5～10wt%含んでもよい。さらに、1～10wt%の金属粉末、1～20wt%のカーボンおよび1～20wt%の酸化鉄以外の酸化物原料のうちの少なくとも一種を含有してよい。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

明 細 書

クロムフリーレンガ

技術分野

本発明は、クロムフリーレンガに関し、より詳しくは直接に高温に接触する製鋼炉、セメントキルンおよびガラス溶解炉などの内側に張る内張り材として用いて好適なクロムフリーレンガに関するものである。

背景技術

従来から、マグネシア質レンガは、融点が高く、更には塩基性スラグに対する浸食抵抗性が優れていることから、内張り材として用いられている。ところが、このマグネシア質レンガは、耐構造的スポーリング性が劣っているために、構造的スポーリングによる剝離の防止を図ってマグネシア質原料とクロム鉄鉱とを主原料とするマグネシアークロム質レンガが考えられている。このマグネシアークロム質レンガにおいては、耐構造的スポーリング性に加えて、耐食性および耐熱スポーリング性においても優れている。

ところが、近年、生体がクロムを大量に摂取、吸入あるいは接触したときに、クロム特有の障害として鼻炎、皮膚炎、気管支炎などの炎症を引き起こすことが報告され、特に6価クロムによる障害は社会問題になっている。したがって、クロム鉄鉱または酸化クロムを用いるレンガは、環境汚染の公害上の問題から使用後レンガの廃棄処理が困難な状態にあり、クロムを含まないいわゆるクロムフリーレンガの開発要求が強まっている。

本発明は、このように問題となるクロムを含まず、しかもクロム

を含まないにもかかわらず、耐構造的スポーリング性、更には耐食性、耐熱スポーリング性においても劣ることがないクロムフリーれんがを提供することを目的とするものである。

発明の開示

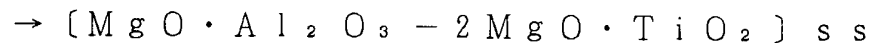
本発明者らは、実験検討を重ねた結果、マグネシア質原料および／またはマグネシア・アルミナ系スピネル質原料を主原料とする配合組成にチタニア成分とアルミナ成分とを適量存在させ、ポアの径などを後述する反応を利用してコントロールすることによりれんがの緻密性をあまり上げることなくスラグおよび溶鋼の浸透を防止することができ、耐食性とともな耐構造的スポーリング性を向上させ得ることを確認し、本発明を完成させるに至ったものである。

本発明によるクロムフリーれんがは、マグネシア質原料および／またはマグネシア・アルミナ系スピネル質原料を主原料とし、チタニアを1～10wt%、アルミナを1～15wt%含有することを特徴とするものである。

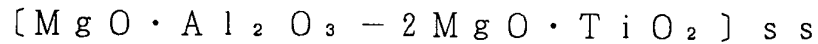
このチタニア TiO_2 とアルミナ Al_2O_3 とは主に反応を促進させるためのマトリックス添加物として用いられる。これらマトリックス添加物とマグネシア質原料および／またはマグネシア・アルミナ系スピネル質原料との混合物を混練・成形して焼成した場合、あるいは不焼成で使用した場合の高温で生じる基本的な反応は、次の通りである。

マグネシアにチタニア TiO_2 とアルミナ Al_2O_3 とを添加して焼成すると、





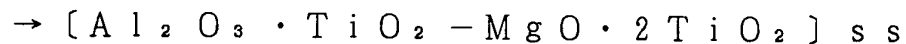
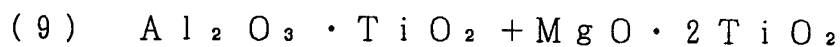
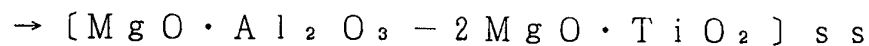
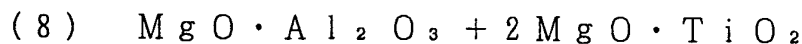
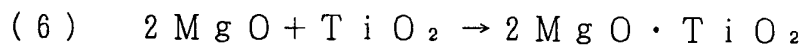
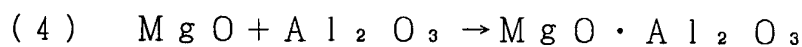
なる反応に基づいて、



が生成される。

(ss : 固溶体)

さらに、マグネシア・アルミナ系スピネルにチタニア TiO_2 とアルミナ Al_2O_3 とを添加すると、



なる反応に基づいて、

$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ よりなる固溶体
および

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ と $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ よりなる固溶体
が生成される。

(ss : 固溶体)

本発明の特徴は、これら反応に基づいて生成される主反応生成物である $[\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2]_{ss}$ に関係しており、この主反応生成物が主に骨材粒子としての主原料であるマグネシア質原料またはマグネシア・アルミナ系スピネル質原料の粒子の表面に、あるいはマトリックス部に生成される。

これら主反応生成物と骨材粒子との境界部には膨張収縮によるへ

アクラックが発生したり、この主反応生成物が骨材粒子の間隙部に移動してその間隙部を充填するためにクロムフリーれんがの緻密性をあまり上げることなくポアの径が小さくかつ複雑な形状を呈するようになる。

したがって、ヘアクラックの発生により耐熱スポーリング性が向上し、またクロムフリーれんがの緻密性をあまり上げることなくポアの径が小さくかつ複雑な形状になることによってスラグおよび溶鋼の浸透を防止でき、緻密性があまり上がらないことで膨張収縮が吸収されることから耐構造的スポーリング性が向上する。なお、緻密性がある程度以上大きくなると耐構造的スポーリング性が低下する。

前述の本発明によるクロムフリーれんがが酸化鉄を含有していると、 $[Mg, Al, Fe, Ti]$ 系の固溶体、もしくはマグネシアフェライト ($MgO \cdot Fe_2O_3$) にチタニア TiO_2 、アルミナ Al_2O_3 が固溶した一種の複合スピネルが生成し、熱間強度が向上するのみならず耐水和性が著しく向上する。言い換えれば、従来のマグネシア-クロム質れんがおよびセメントキルンで用いられているスピネル系クロムフリーれんがよりも耐用性が向上しているクロムフリーれんがが得られる。

また、本発明によるクロムフリーれんがは、1～10wt%の金属粉末、1～20wt%のカーボンおよび1～20wt%の酸化鉄以外の酸化物原料のうちの少なくとも一種を含有してもよい。

これら添加剤のうちの金属粉末および酸化物原料は強度を付与するための焼結助剤として作用するとともに、例えば $(Fe, Mg)O \cdot (Al, Fe)_2O_3$ なる一般式で示される複合スピネルが生成されスラグおよび溶鋼の浸透が防止されることにより、耐食性が向上する。また、カーボンによっても同様にスラグおよび溶鋼の浸

透が防止されて耐食性が向上する。

なお、本発明によるクロムフリーれんがは焼成品として、また使用中の高熱を利用する不焼成品として用いられるが、カーボンを含有する場合、不焼成品として用いられるのが望ましい。

さらに、本発明によるクロムフリーれんがに成形性を良好にするため粘土を含有させることができる。

したがって、本発明によるクロムフリーれんがは、環境汚染などの問題を引き起こすことがなく、クロムを含んでいないにもかかわらず耐食性，耐構造的スポーリング性，耐熱スポーリング性に優れている。また、高耐用性のために、原料の使用量が少なくなり省資源に役立つ。また、本発明によるクロムフリーれんがは焼成品または不焼成品として用いられ得る。

次に、本発明によるクロムフリーれんがの前述の構成材料についてより詳細に説明する。

本発明で利用できるマグネシア質原料，マグネシア・アルミナ系スピネル質原料，アルミナ的具体例は、天然原料または人工原料による焼結品または電融品から選ばれる一種または二種以上が利用できる。特に純度は本発明の効果に影響するものではないが、95%以上の高純度のもの、要するに不純物の少ないものを使用するのが望ましい。また、粒度は従来のマグネシア質れんがと同様、密充填組織が得られるように5～1mmまたは3～1mmの粗粒、1～0.05mmの中粒、0.05mm以下の微粒に調整するのが望ましい。

チタニア TiO_2 はルチル型またはアナターゼ型あるいはそれらルチル型およびアナターゼ型が併せて用いられるが、このチタニア TiO_2 の含有量は1～10wt%であることが好ましく、1wt%より少なくなると $[MgO \cdot Al_2O_3 - 2MgO \cdot TiO_2]$

s s の生成量が少なく、ポア径を小さくしたり、ポア形状を複雑にする効果があまり得られなくなる。また、10 wt %を超えると、より低融物である $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ （融点 1732°C ）の生成量が増し、液相焼結性が著しくなり構造安定性が低下する傾向がある。なお、前記（1）～（9）式に基づく固溶体反応でポア径を小さく、かつポア形状を複雑にするには、チタニア TiO_2 / アルミナ Al_2O_3 のモル比は 0.3 ～ 1.3 が望ましく、このチタニア TiO_2 / アルミナ Al_2O_3 のモル比にしたがって、アルミナ Al_2O_3 の含有量は 1 ～ 15 wt %であることが望ましい。このような量でアルミナ Al_2O_3 が存在することにより $[\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2]$ s s の融点がマグネシア・アルミナ系スピネルの融点である 2135°C 近くまで上昇する。なお、アルミナ Al_2O_3 の含有量が 1 wt %より少ないと融点上昇の効果が得られなくなり、15 wt %を超えると、スピネル自体の生成に基づいて膨張し、見掛け気孔率が高くなって耐食性が低下する傾向がある。

酸化鉄としては通常市販されている第二酸化鉄またはベンガラが使用でき、純度は特に限定されないが Fe_2O_3 が 90 %以上のものを使用することが好ましい。この酸化鉄の含有量は 0.5 ～ 10 wt %が望ましく、0.5 wt %より少なくなると前述した固溶体もしくは複合スピネルの生成量が少なく、耐水和性および熱間強度の向上が見られなくなる。また、10 wt %より多くなると、使用中に 2 価と 3 価との間を相互変化して組織変化を起こしやすくなり耐食性および耐熱スポーリング性が低下する傾向がある。

また、金属粉末としては、Al, Mg, Si, Al-Mg などのうちの 1 種以上が用いられ得る。この金属粉末の含有量は 1 ～ 10 wt %が好ましいが、1 wt %より少なくなると、強度向上、複合

スピネルの生成による耐食性の向上が見られず、金属粉末含有の効果を得られなくなる。また、10 wt %より多くなると、れんが中またはスラグ中の SiO_2 、 CaO と反応して、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系などの低融点物の生成量が多くなり耐食性が低下する傾向がある。

酸化鉄以外の酸化物原料としては、シリカ、ライム、ジルコニア、ムライト、ジルコンなどのうち1種以上が使用可能である。この酸化物原料の含有量は1～20 wt %が好ましく、1 wt %より少なくなると、強度向上、複合スピネルまたは固溶体の生成による耐食性の向上が得られなくなる。また、20 wt %より多くなると、れんが中またはスラグ中の SiO_2 、 CaO と反応して低融点物の生成量が多くなり耐食性が低下する傾向がある。

また、本発明によるクロムフリーれんがに含有されるカーボンの種類については特に限定されない。例えばリン状黒鉛、土状黒鉛、人造黒鉛、ピッチコークス、無煙炭、カーボンプラックなどから選ばれる1種以上が使用可能であるが、高耐食性ということから固定炭素含有量の高いリン状黒鉛を使用するのが好ましい。

カーボンを含む場合、このカーボン含有量は1～20 wt %が好ましく、1 wt %より少なくなるとカーボン含有による効果が得られなくなり、20 wt %より多くなると強度低下が大きく、溶鋼による摩耗のため損耗が大きくなる傾向がある。

また、粘土は0.5～5 wt %の量で含有させることが好ましく、0.5 wt %より少なくなると成形性を良好にする粘土含有の効果が得られなくなり、5 wt %より多くなると低融物であるシリケートボンドの生成により耐食性が低下する傾向があり好ましくない。

本発明によるクロムフリーれんがは前述の配合物を混練、成形、100～500℃で乾燥、1600～1900℃で焼成することに

より焼成品として、または混練、成形、100～500℃で乾燥することにより不焼成品として製造され得る。なお、焼成する場合、未焼成部分が残らないように十分な保持時間をとることが好ましいが、混練、成形、乾燥、焼成の方法は通常のれんが製造法と変わりはない。

なお、混練は、必要に応じて結合剤として例えば、フェノール樹脂，フラン樹脂，苦汁，リグニンスルホン酸カルシウム，珪酸ソーダ，磷酸アルミニウムなどの有機・無機結合剤を添加して行う。また、成形は、れんがの用途、所有する製造設備などに合わせて、例えばフリクションプレス，オイルプレス，ラバープレスなどで加圧成形する。

本発明の他の目的は、後述される詳細な説明から明らかにされる。しかしながら、詳細な説明および具体的実施例は最も好ましい実施態様について説明するが、本発明の精神および範囲内の種々の変更および変形はその詳細な説明から当業者にとって明らかであることから、具体的例としてのみ述べるものである。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明によるクロムフリーれんがについて実施例および比較例を挙げてより詳細に説明する。

(実施例1～7、比較例1～4)

表1に示す配合組成に結合剤として、この配合組成に対してリグニンスルホン酸カルシウムを外掛け（配合組成を100wt%とした量。以下同様）で1.5wt%添加し、混練後、フリクションプレスにて並型形状に加圧成形した。次に、120℃で16時間乾燥後、焼成品についてはトンネルキルンにて1800℃で5時間焼成を行い、こうして得られたれんがを供試れんがとした。

なお、実施例、比較例において使用されている配合剤において、マグネシア質原料の電融品はタテホ化学工業（株）製の純度 99.44% のもの、焼結品は新日本化学（株）製の純度 99.00% のもの、マグネシア・アルミナ系スピネル質原料の電融品、焼結品はいずれも内外セラミックス（株）製の純度 99.01% のもの、三酸化ニクロム粉末は日本電工（株）製の純度 99.06% のもの、クロム鉄鉱はトルコクロム鉄鉱であり純度 52.72% のもの、またチタニアはルチル型のものである。

前述のようにして得られた供試れんがについて、次に示す方法で見掛比重、曲げ強さ、耐熱スポーリング性、耐食性、耐浸透性、実機での耐用数の試験を行った。この結果を表 1 に示す。

見掛比重；

通常耐火物試験法（JIS R 2205 準拠）により見掛気孔率を測定した。

曲げ強さ；

前記並形形状の供試れんがから 30 × 15 × 20 mm のテストピースを切り出し、1500℃に保持した電気炉で加熱した後、3点曲げ試験を行った。

耐熱スポーリング性；

供試れんがから 55 × 55 × 230 mm の角柱状テストピースを切り出し、片面を 1400℃に保持した電気炉中に入れて 15 分間保持する。次に、炉外に取り出し 15 分間室温で強制空冷する加熱－冷却サイクルによる熱衝撃を 25 回を限度に反復した。こうして、剥落に至るまでの熱衝撃の回数で評価した。なお、耐熱スポーリング性は剥落に至るまでの熱衝撃の回数の多い方が良好であり、25 回反復した時点で剥落しないものは 25+ で表した。

耐食性、耐浸透性；

供試れんがから複数の台形柱状のテストピースを切り出し、これらテストピースをドラム内に内張りし、このドラムを回転させながらドラムの軸線方向に酸素－プロパン炎を吹き込み1700℃に加熱した。この1700℃に保ったまま侵食剤として鋼とスラグ（CaOとSiO₂との比が3：1のもの）を6：4の比率となるように投入し、30分間侵食を行わせた。次に、侵食剤を排出後、加圧空気による強制空冷を20分間行った。このガス炎による加熱から強制空冷までの操作を5回繰り返した。この後、テストピースを切断し、溶損量、スラグ浸透厚さを各テストピースの各部の平均値で測定して耐食性、耐浸透性を評価した。なお、表1～表4では表1の比較例1の溶損量を100として耐食性指数で、スラグ浸透厚さはmmで示している。

実機試験；

実機形状に製造したれんがを250tRH式真空脱ガス炉の損傷を受け易い部位である下部槽の内張りに築造後稼働し、比較例1と実施例との残存寸法から損耗速度（mm／ch）に基づいて予想耐用数（ch）を求めた。

表 1

本発明実施例とその比較例

		本 発 明 実 施 例							比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
配合組成 wt %	マグネシア原料（電融）				92	45	40	40	40	40	99	73
	マグネシア原料（焼結）	98	92	75		45	49	45		44		
	クロム鉄鉱（トルコム鉄鉱）								55			
	三酸化ニクロム粉末								5			
	アルミナ（50～0.1 μm）	1	5	15	5	5	5	5		5	0.5	16
	チタニア（1～0.01 μm）	1	3	10	3	5	5	5		5	0.5	11
	粘土						1	5		6		
	リグニンスルホン 酸 カルシウム	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)
試験	見掛気孔率（%）	15.9	13.9	14.7	14.6	14.0	16.5	15.1	17.6	12.6	16.6	15.8
	曲げ強さ（kg/cm ² ） at 1500℃	34	45	57	46	49	55	40	40	36	29	45
	耐熱スポーリング性	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	22	20	25+
	耐食性指数（%）	80	72	80	53	65	65	88	100	116	97	123
	スラグ浸透厚さ（mm）	4	2	3	2	1	1	2	13	9	8	6
	実機での耐用数（ch）		413			446			325			
	セメントキルンにおける評価											
コーティング層厚み（mm）							22		15			
スポーリング傾向							なし		あり			

1. 配合組成において、（ ）内の数値は配合組成に対して外掛け（wt %）である。
2. 実機試験において、空欄は試験しなかったものである。

次のことが、表 1 よりわかる。

- (1) 本発明の実施例 1 ～ 7 のクロムフリーれんがは骨材粒子として電融マグネシア，焼結マグネシアまたはそれら電融マグネシアおよび焼結マグネシアの組み合わせのいずれを用いるかによらず、比較例 1 の現在 R H 式真空脱ガス炉に使用されている従来のマグネシア－クロム質れんがより耐食性が向上している。特に電融マグネシアを用いる（実施例 4）と耐食性が大きく向上する。
- (2) チタニア TiO_2 ，アルミナ Al_2O_3 の望ましい含量はそれぞれ 1 ～ 10 w t %，1 ～ 15 w t % である。
- (3) 粘土の望ましい含量は 5 w t 以下である。

（実施例 8 ～ 16、比較例 5 ～ 6）

表 2 に示す配合組成で実施例 1 と同様に供試れんがを作製し、実施例 1 と同様に見掛比重、曲げ強さ、耐熱スポーリング性、耐食性、耐浸透性、実機での耐用数の試験を行った。この結果を表 2 に示す。

表 2

本発明実施例とその比較例

		本 発 明 実 施 例									比較例	
		8	9	10	11	12	13	14	15	16	5	6
配 合 組 成 wt %	マグネシア原料（電融）								43	43		
	マグネシア原料（焼結）					10	40	82				
	マグネシア・アルミ系セピル（電融）				88				43		99	71
	マグネシア・アルミ系セピル（焼結）	98	88	75		82	52	10		43		
	アルミナ（50～0.1 μm ）	1	7	15	7	5	5	5	8	8	0.5	17
	チタニア（1～0.01 μm ）	1	5	10	5	3	3	3	4	4	0.5	12
	粘土								2	2		
	リグニンスルホン 酸 カルシウム	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)
試 験	見掛気孔率（%）	13.1	14.2	15.5	14.4	13.8	13.6	13.2	13.6	13.4	18.5	17.7
	曲げ強さ（kg/cm ² ） at 1500℃	26	30	22	28	32	39	40	32	35	60	25
	耐熱スポーリング性	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	16	20
	耐食性指数（%）	90	87	90	85	85	83	89	82	82	104	109
	スラグ浸透厚さ（mm）	5	4	4	3	3	3	2	2	2	13	15
	実機での耐用数（ch）			405			425		466		320	
	セメントキルンにおける評価											
コーティング層厚み（mm）							25					
スポーリング傾向							なし					

1. 配合組成において、（ ）内の数値は配合組成に対して外掛け（wt%）である。

2. 実機試験において、空欄は試験しなかったものである。

次のことが、表 1 および表 2 よりわかる。

- (1) 骨材粒子としてマグネシア・アルミナ系スピネルを用いても（実施例 8 ～ 16）、従来のマグネシアークロム質れんが（比較例 1）より耐食性が向上するが、マグネシア原料のみを用いたもの（実施例 1 ～ 7）よりは曲げ強さが低下し耐食性もやや低下する。
- (2) マグネシア・アルミナ系スピネルにマグネシア原料を組み合わせることによりマグネシア・アルミナ系スピネル単独よりも耐食性が若干向上する。
- (3) チタニア TiO_2 , アルミナ Al_2O_3 の望ましい含量はそれぞれ 1 ～ 10 wt % , 1 ～ 15 wt % である。

（実施例 17 ～ 24、比較例 7 , 8）

表 3 に示す配合組成で実施例 1 と同様に供試れんがを作製し、実施例 1 と同様に見掛比重、曲げ強さ、耐熱スポーリング性、耐食性、耐浸透性、実機での耐用数、耐水和性の試験を行った。この結果を表 3 に示す。

なお、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）は純度 98.16 wt % のものを用いた。また、次のように耐水和性を試験した。

耐水和性；

120℃で40時間の水蒸気雰囲気にし（オートクレーブ法）、重量変化量（wt %）によって耐水和性を評価した。

表 3

本発明実施例とその比較例

		本 発 明 実 施 例								比 較 例	
		17	18	19	20	21	22	23	24	7	8
配 合 組 成 wt %	マグネシア原料（電融）						50				
	マグネシア原料（焼結）	89.5	87	85	80		35		33	89.8	78
	マグネシア・アルミナ系セメント（電融）							50	50		
	マグネシア・アルミナ系セメント（焼結）					87		37			
	アルミナ（50～0.1 μm ）	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	チタニア（1～0.01 μm ）	3	3	3	3	3	3	3	5	3	3
	酸化鉄（50～0.1 μm ）	0.5	3	5	10	3	3	3	5	0.2	12
	粘土						2				
	リグニンスルホン酸カルシウム	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)
試 験	見掛気孔率（%）	15.2	14.7	15.1	15.7	15.0	14.7	14.5	14.6	15.4	15.9
	曲げ強さ（kg/cm ² ） at 1500℃	53	59	75	70	45	65	50	55	42	82
	耐熱スポーリング性	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	13
	耐食性指数（%）	78	74	70	75	78	60	77	76	84	95
	スラグ浸透厚さ（mm）	3	2	1	2	2	2	2	2	5	7
	水和による重量増加率（wt%）	0.41	0.26	0.20	0.17	0.25	0.26	0.26	0.20	0.93	0.16
	実機での耐用数（ch）		419					370		320	180
セメントキルンにおける評価											
コーティング層厚み（mm）			21						22		
スポーリング傾向			なし						なし		

1. 配合組成において、（ ）内の数値は配合組成に対して外掛け（wt %）である。

2. 実機試験において、空欄は試験しなかったものである。

次のことが、表 3 よりわかる。

- (1) 酸化鉄が存在することにより曲げ強さが向上し、耐食性が向上し、耐水和性も向上（水和による重量増加率が低下）する。
- (2) 酸化鉄の望ましい含量は 0.5 ～ 10 wt % である。

(実施例 25 ～ 36, 3', 6', 10', 15'、比較例 9 ～ 13)

表 4 に示す配合組成で、リグニンスルホン酸カルシウムの代わりにフェノール樹脂を配合組成に対して外掛けで 1.5 ～ 3.3 wt % 添加した以外は実施例 1 と同様に不焼成の供試れんがを作製し、この実施例 1 と同様に見掛比重，曲げ強さ，耐熱スポーリング性，耐食性，耐浸透性，実機での耐用数の試験を行った。この結果を表 4 に示す。ここで、実施例 3'，6'，10'，15' は実施例 3，6，10，15 に対応する配合組成でセメントキルンにおける焼成を行わなかった不焼成品を作製し、同様の試験を行ったものである。

表 4

本発明実施例とその比較例		本 発 明 実 施 例																	比 較 例				
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	3'	6'	10'	15'	9	10	11	12	13	
配 合 組 成 wt %	マグネシア原料 (電融)																						
	マグネシア原料 (焼結)								30						40		43						
	マグネシア・7Hシ系花状結晶 (電融)																43					40	
	マグネシア・7Hシ系花状結晶 (焼結)	87	78	68	48	87	83	78		40	47	47	22			75		87.5	66	87.5	76	16	
	アルミナ (50~0.1 μm)	7	7	7	7	7	7	7	7	5	5	5	5	15	5	15	8	7	7	7	7	5	
	チタニア (1~0.01 μm)	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	3	3	10	5	10	4	5	5	5	5	3	
	リン状黒鉛	1	10	20	10					15			10					0.5	22			22	
	金属 Al					1	5	10	5	2			2							0.5	12	12	
	酸化鉄										5												
	ジルコニア											5	5										
試 験	粘土												3		1		2					2	
	フェノール樹脂	(1.5)	(2.0)	(3.0)	(2.0)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(2.5)	(1.5)	(1.5)	(2.0)	(1.5)	(2.0)	(1.5)	(2.0)	(1.5)	(3.3)	(1.5)	(1.5)	(3.3)	
	見掛け孔隙率 (%)	4.0	3.2	2.9	3.0	6.2	5.7	5.0	5.5	3.0	6.2	6.0	3.0	3.5	4.0	3.2	3.7	4.9	2.7	6.5	4.9	2.5	
	曲げ強さ (kg/cm ²) at 1500℃	55	60	40	62	72	88	95	90	67	80	75	80	50	59	47	63	49	30	68	98	100	
	耐熱スパーリング性	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	23	25+	23	20	19	
	耐食性指数 (%)	95	90	85	88	96	93	91	93	87	92	90	82	92	90	96	92	99	103	99	110	116	
	スラグ浸透厚さ (mm)	1	1	1	1	7	8	9	5	1	4	4	1	4	3	6	3	3	1	10	13	1	
	実機での耐用数 (ch)		335				336						349		340				299				
	セメントキルンにおける評価																						
	コーティング層厚み (mm)		17				18								13		15						
スパーリング傾向		なし				なし								なし		なし							

1. 配合組成において、() 内の数値は配合組成に対して外掛け (wt %) である。

2. 実機試験において、空欄は試験しなかったものである。

次のことが、表 4 よりわかる。

- (1) カーボンの存在により耐食性は向上するが、20 wt %を超えると逆に耐食性が低下し、かつ強度が低下する。
- (2) 金属粉末であるアルミニウム粉末の存在により耐食性が向上するが、10 wt %を超えると脆くなり耐熱スポーリング性が低下する。
- (3) 酸化鉄，カーボン，金属粉末であるアルミニウム粉末，酸化物原料であるジルコニアを単独または組み合わせて用いることにより耐食性が向上する。
- (4) 酸化鉄，カーボン，金属粉末，酸化物原料を含む場合も、マグネシア・アルミナ系スピネルとマグネシア原料とを併用することができる。
- (5) 本発明のクロムフリーれんがは焼成品であっても不焼成品であってもよい。

(実施例 37～40、比較例 14～18)

表 5 に示す配合組成に結合剤としてリグニンスルホン酸カルシウムを配合組成に対して外掛けで 1.5 wt % 添加し、実施例 1 と同様に混練、乾燥、焼成を行って供試れんがを得た。こうして得られた供試れんがについて実施例 1 と同様に見掛比重，曲げ強さ，耐熱スポーリング性，耐食性，実機での耐用数の試験を行った。この結果を表 5 に示す。

表 5

本発明実施例とその比較例

		本 発 明 実 施 例				比 較 例				
		37	38	39	40	14	15	16	17	18
配合組成 wt %	マグネシア原料（電融）	96	92	75	52	40	99	73	95.5	39
	マグネシア原料（焼結）				40					
	クロム鉄鉱（トルコロム鉄鉱）					55				
	三酸化ニクロム粉末					5			0.5	32
	アルミナ（50～0.1 μ m）	2	5	15	5		0.5	16	2	17
	チタニア（1～0.01 μ m）	2	3	10	3		0.5	11	2	12
	リグニンスルホン 酸 カルシウム	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)	(1.5)
試験	見掛気孔率（%）	17.0	15.5	15.0	15.1	17.6	17.6	14.8	17.0	17.0
	曲げ強さ（kg/cm ² ） at 1500℃	63	75	80	80	60	53	45	62	26
	耐熱スポーリング性	25+	25+	25+	25+	25+	20	25+	25+	10
	耐食性指数（%）	57	55	86	63	100	97	123	79	156
	実機での耐用数（ch）		413			325			335	

1. 配合組成において、（ ）内の数値は配合組成に対して外掛け（wt %）である。
2. 実機試験において、空欄は試験しなかったものである。

次のことが、表 5 よりわかる。

- (1) 本発明のクロムフリーれんがはクロムを含んでいないにもかかわらず耐食性が優れている。
- (2) チタニア TiO_2 , アルミナ Al_2O_3 の含量はそれぞれ 10 wt % 以下, 15 wt % 以下が好ましく、これら 10 wt % , 15 wt % より多い場合、または少なすぎる場合は優れた耐食性が得られない。

さらに、前述の実施例および比較例について、次に説明する。

実機試験の結果において、従来品に係る比較例 1 が 325 ch を示したの対し、本発明によるクロムフリーれんがは不焼成品でも焼成品でも 335 ~ 466 ch を示し比較例 1 の 1.03 ~ 1.43 倍となり優れた耐用性を有することがわかる。

なお、実施例および比較例における実機試験は RH 式真空脱ガス炉の下部槽で行ったが、DH 式真空脱ガス炉、AOD 炉などの製鋼炉、溶解炉などにおいても適用でき、同様の効果を得ることができる。

また、表 1 ~ 4 にはセメントロータリーキルンにおける本発明によるクロムフリーれんがの効果を試験したものを示している。この試験は、キルン直径 4.2 m ϕ , 長さ 79 m のセメントロータリーキルンの焼成帯に、本発明によるクロムフリーれんがを比較例 1 のマグネシアークロム質れんがとともに部分割りして行った。このセメントロータリーキルンにおける 6 ヶ月後の点検結果を表 1 ~ 4 に示す。これら表 1 ~ 4 から、本発明によるクロムフリーれんがはスポーリング傾向が見られず、またコーティング層も比較例 1 のマグネシアークロム質れんがよりも大きく、途中でも張り替えは不必要であった。特にコーティング層が大きくなる理由は断定できないが、

セメント中のCaO成分とれんが中のチタニアTiO₂成分とが反応式； $\text{CaO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ にしたがって反応することによりCaO・TiO₂（ペロブスカイト）が生成するためであると考えられる。

以上に説明したように、本発明は、種々に変更可能なことは明らかである。このような変更は本発明の精神および範囲に反することなく、また当業者にとって明瞭な全てのそのような変形、変更は請求の範囲に含まれるものである。

請求の範囲

1. マグネシア質原料および／またはマグネシア・アルミナ系スピネル質原料を主原料とし、チタニアを1～10wt%、アルミナを1～15wt%含有することを特徴とするクロムフリーレンが。
2. 酸化鉄を0.5～10wt%含有することを特徴とする請求項1に記載のクロムフリーレンが。
3. 1～10wt%の金属粉末、1～20wt%のカーボンおよび1～20wt%の酸化鉄以外の酸化物原料のうちの少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1に記載のクロムフリーレンが。
4. 粘土を0.5～5wt%含有することを特徴とする請求項1に記載のクロムフリーレンが。
5. 1～10wt%の金属粉末、1～20wt%のカーボンおよび1～20wt%の酸化鉄以外の酸化物原料のうちの少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項2に記載のクロムフリーレンが。
6. 粘土を0.5～5wt%含有することを特徴とする請求項2に記載のクロムフリーレンが。
7. 粘土を0.5～5wt%含有することを特徴とする請求項3に記載のクロムフリーレンが。
8. 粘土を0.5～5wt%含有することを特徴とする請求項5に記載のクロムフリーレンが。
9. 当該クロムフリーレンが焼成品または不焼成品であることを特徴とする請求項1乃至8のうちのいずれかに記載のクロムフリーレンが。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C04B35/04, C04B35/443

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. Cl⁶ C04B35/04, C04B35/443

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

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, A, 59-141461 (Onoda Cement Co., Ltd.), August 14, 1984 (14. 08. 84), (Family: none)	1
Y	JP, A, 59-141461 (Onoda Cement Co., Ltd.), August 14, 1984 (14. 08. 84), (Family: none)	2-9
Y	JP, A, 52-142708 (Bino Yogyo K.K.), November 28, 1977 (28. 11. 77), (Family: none)	1-9
Y	JP, A, 4-238855 (Shinagawa Refractories Co., Ltd.), August 26, 1992 (26. 08. 92), (Family: none)	1-9

☐ 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

January 5, 1995 (05. 01. 95)

Date of mailing of the international search report

February 7, 1995 (07. 02. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁶ C 04 B 35 / 04 , C 04 B 35 / 443		
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 ⁶ C 04 B 35 / 04 , C 04 B 35 / 443		
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 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994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, A, 59-141461 (小野田セメント株式会社), 14. 8月. 1984 (14. 08. 84) (ファミリーなし)	1
Y	JP, A, 59-141461 (小野田セメント株式会社), 14. 8月. 1984 (14. 08. 84) (ファミリーなし)	2-9
Y	JP, A, 52-142708 (美濃窯業株式会社), 28. 11月. 1977 (28. 11. 77) (ファミリーなし)	1-9
☒ 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		国際調査報告の発送日
05. 01. 95		07.02.95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 米田健志 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	JP, A, 4-238855 (品川白煉瓦株式会社), 26. 8月. 1992 (26. 08. 92) (ファミリーなし)	1-9