

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3785200号  
(P3785200)

(45) 発行日 平成18年6月14日(2006.6.14)

(24) 登録日 平成18年3月24日(2006.3.24)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 4 B 35/04 (2006.01)** C O 4 B 35/04 E  
**C O 4 B 35/66 (2006.01)** C O 4 B 35/66 S

請求項の数 2 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-42602                  (22) 出願日 平成7年2月8日(1995.2.8)                  (65) 公開番号 特開平8-217529                  (43) 公開日 平成8年8月27日(1996.8.27)                  審査請求日 平成13年7月19日(2001.7.19)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000006655                  新日本製鐵株式会社                  東京都千代田区大手町2丁目6番3号                  (74) 代理人 100074790                  弁理士 椎名 彊                  (72) 発明者 中村 壽志                  東京都千代田区大手町2-6-3 新日本                  製鐵株式会社内                  (72) 発明者 河野 幸次                  東京都千代田区大手町2-6-3 新日本                  製鐵株式会社内                  (72) 発明者 浅野 敬輔                  東京都千代田区大手町2-6-3 新日本                  製鐵株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 炭素含有塩基性耐火物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

MgO含有量が94重量%以上97.58重量%以下であり、残りの不純物成分のうちCaOとSiO<sub>2</sub>の合計が3重量%未満であって、かつ、2300以上の高温で製造してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分をペリクレス粒内に固溶させたマグネシアクリンカー60部以上94部以下と、炭素源6部以上40部以下とからなる耐火物原料100部に、さらに外掛けでバインダー、および酸化防止剤を添加して得られる炭素含有塩基性耐火物。

【請求項2】

MgO含有量が94重量%以上97.58重量%以下であり、残りの不純物成分のうちCaOとSiO<sub>2</sub>の合計が3重量%未満であるマグネシア原料を2300以上の高温で  
 10  
 処理を施して、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分をペリクレス粒内に固溶させたマグネシアクリンカーを製造し、該マグネシアクリンカー60部以上94部以下と、炭素源6部以上40部以下に、さらに外掛けでバインダー、及び酸化防止剤を添加配合して混練した後、成形、乾燥することを特徴とする炭素含有塩基性耐火物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、転炉等の熔融金属精錬炉の内張りに用いられる炭素含有塩基性耐火物に関するものである。

【0002】

**【従来の技術】**

溶融金属精錬炉の内張りに用いられる耐火物としては、耐スラグ性、耐熱衝撃性に優れたMgO-炭素系の塩基性耐火物が多用され、かなりの高成績をあげている。さらに、耐スラグ性を向上させるためには電融マグネシアクリンカーを原料として用いられることが効果的とされている。MgO-炭素系の塩基性耐火物の損耗は、スラグがマグネシアの結晶粒界に浸透し、粒界生成物と反応して低融点物質を形成し、マグネシア結晶粒界を分断することにより促進される。

**【0003】**

そこで、焼結マグネシアクリンカーに比べて結晶粒界および粒界生成物の少ない電融マグネシアクリンカーを適用することにより、粒界へのスラグ浸透の割合が少なくなり、高耐食性が得られることになる。一般に電融マグネシアクリンカーは、海水を原料とした酸化マグネシウムを電融することにより得られるが、電融する工程に加えて海水から酸化マグネシウムを得る工程が加わるため価格が非常に高くなる。そこで、安価で高耐食性を有するMgO-炭素系の塩基性耐火物を得るために、天然マグネサイトを原料とする安価な電融マグネシアクリンカーを使用したものも提案されている(特開平6-107453号公報参照)。

10

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明では、不純物成分を比較的多く含む安価なマグネシアクリンカーを有効活用することにより、安価で高耐食性を有するMgO-炭素系の塩基性耐火物を提供することを目的とする。

20

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

本発明による炭素含有塩基性耐火物は、MgO含有量が94重量%以上97.58重量%以下であり、残りの不純物成分のうちCaOとSiO<sub>2</sub>の合計が3重量%未満であって、かつ、2300以上の高温で製造してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分をペリクレーズ粒内に固溶させたマグネシアクリンカー60部以上94部以下と、炭素源6部以上40部以下とからなる耐火物原料100部に、さらに外掛けでバインダー、および酸化防止剤を添加して得られる

**【0006】**

また、本発明における炭素含有塩基性耐火物の製造方法は、MgO含有量が94重量%以上97.58重量%以下であり、残りの不純物成分のうちCaOとSiO<sub>2</sub>の合計が3重量%未満であるマグネシア原料を2300以上の高温で処理を施して、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分をペリクレーズ粒内に固溶させたマグネシアクリンカーを製造し、該マグネシアクリンカー60部以上94部以下と、炭素源6部以上40部以下に、さらに外掛けでバインダー、及び酸化防止剤を添加配合して混練した後、成形、乾燥することを特徴とする。

30

**【0007】****【作用】**

以下、本発明について作用とともに詳細に説明する。

40

本発明者らは、マグネシアクリンカーを詳細に解析して以下の事項を見出した。マグネシアクリンカーには、主成分であるMgOの他に不純物成分としてCaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が含まれる。アーク炉、あるいは、タングステンヒーター等を熱源とする超高温加熱炉で、約2300以上の高温過程を経て製造したマグネシアクリンカーでは、これらの成分のうちCaO、およびSiO<sub>2</sub>はMgOの結晶粒界に存在して粒界生成物を形成する。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および一部のCaOはMgO粒内に粒内析出物として固定される。

**【0008】**

前述したように、MgO-炭素系の塩基性耐火物の損耗は、スラグとマグネシアクリンカー中の粒界生成物とが反応してMgO結晶粒界を分断することにより促進される。マグ

50

ネシアクリンカー中の不純物成分の総量が多くても粒界生成物を形成するCaO、およびSiO<sub>2</sub>の合計量が少ない粒界生成物の量が少なくなり、このマグネシアクリンカーを使用したMgO-炭素系の塩基性耐火物の損耗は抑制される。

【0009】

そこで、本発明で使用するマグネシアクリンカーを以下のように定めた。すなわち、マグネシアクリンカー中に含まれるCaO、およびSiO<sub>2</sub>の合計量を3重量%未満とし、かつ、約2300以上の高温で熱処理を施してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分をペリクレーズ粒内に固溶させたものとした。不純物成分がこの範囲であると、マグネシアクリンカー中に形成される粒界生成物の量が少なくなり、このマグネシアクリンカーを使用したMgO-炭素系の塩基性耐火物の耐食性は優れているからである。

10

【0010】

もし、マグネシアクリンカー中に含まれるCaO、およびSiO<sub>2</sub>の合計量が3重量%以上になると、マグネシアクリンカー中の結晶粒界および粒界生成物の生成量が多くなり、これを使用したMgO-炭素系の塩基性耐火物の耐食性は劣り好ましくない。また、約2300以上の高温処理を施さないマグネシアクリンカーでは、含まれている不純物のほとんどが粒界生成物を形成するため粒界生成物の量が多くなり、このマグネシアクリンカーを使用したMgO-炭素系の塩基性耐火物のスラグによる損耗は大きくなる。

【0011】

ところで、マグネシアクリンカー中に含まれるCaOとSiO<sub>2</sub>のモル比により形成される粒界生成物の鉱物層が異なる。CaO/SiO<sub>2</sub>の値が小さく、特に約1~2の範囲では生成する鉱物層の融点が低くなって耐食性が悪くなる傾向があるため、CaO/SiO<sub>2</sub>の値が2以上のマグネシアクリンカーがよく用いられてきた。しかし、本発明では、電融マグネシアクリンカー中に含まれるCaO、およびSiO<sub>2</sub>の合計量を3重量%未満とし、かつ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分をペリクレーズ粒内に固溶させたマグネシアクリンカーを用いることによって、粒界生成物の生成量が少なくなるため、融点が低い粒界生成物が形成されても高い耐食性を有する。

20

【0012】

MgO含有量を94重量%以上97.58重量%以下としたのは、この範囲であるとマグネシアクリンカー中のMgO粒内に形成される粒内析出物の量はさほど多くなく、これを使用したMgO-炭素系の塩基性耐火物の高温強度が優れているからである。従って、MgO含有量が94重量%未満であると、マグネシアクリンカー中のMgO粒内に形成される粒内析出物が多くなり、これを使用したMgO-炭素系の塩基性耐火物の高温強度が劣る。

30

【0013】

本発明の炭素含有塩基性耐火物において、用いるマグネシアクリンカー含有量を60部以上94部以下としたのは、この範囲で耐食性、耐熱衝撃性に優れるからである。すなわち、マグネシアクリンカー含有量が60部未満になると、耐酸化性が著しく低下し、94部を超えると耐熱衝撃性、耐食性、特に耐スラグ浸潤性が著しく低下する。

【0014】

炭素源としては、天然または人造黒鉛、メンフェーズカーボン、コークス、カーボンブラック等を用い、できるだけ高純度のものが望ましい。バインダーとしては、フェノール樹脂、フラン樹脂、ピッチ等を用い、添加量はマグネシアクリンカーと炭素源との合計を100部として外掛けで2~5部程度が望ましい。酸化防止剤としては、金属Al、金属Si、Al-MgO合金等を用い、添加量はマグネシアクリンカーと炭素源との合計を100部として外掛けで5部以下が望ましい。

40

【0015】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0016】

50

表 1 に示すような組成の 2300 以上の温度で製造したマグネシア (MgO) クリンカーを用い、表中に示す原料配合組成で混練、真空フリクション形成、乾燥 (90 × 24 hrs.)、硬化処理 (250 × 10 hrs.) を実施して MgO - 炭素系の塩基性耐火物を得た。

**【0017】**

表 1 に示してあるように、本発明の実施例 1 ~ 8 の MgO - 炭素系の塩基性耐火物は溶損指数が 1.15 以下で耐食性に優れている。

**【0018】**

また、表 2 の比較例 1 ~ 4 には、本発明の範囲から外れた組成の天然マグネサイトを原料とする電融マグネシアクリンカーを使用した場合の MgO - 炭素系の塩基性耐火物の特性を示す。表 1 の本発明の実施例に比較して耐食性、あるいはそれに加えて高温強度が劣る。

10

**【0019】**

比較例 5 および 6 は、本発明と同じ組成であるが、1800 の熱処理を経て製造されたマグネシアクリンカーを使用した場合の MgO - 炭素系の塩基性耐火物の特性を示す。ここでも表 1 の実施例に比較して耐食性が劣る。

**【0020】**

さらに、表 2 の比較例 7 および 8 には、マグネシアクリンカーと炭素の配合割合が本発明の範囲から外れた MgO - 炭素系の塩基性耐火物の特性を示す。実施例に比較して高温強度、耐食性、耐酸化性、あるいは耐熱衝撃性で劣る。なお、表 2 において、比較例 5 および 6 以外の熱処理温度は、2300 以上である。

20

**【0021】**

**【表 1 A】**

表 1 A

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
MgO クリンカー	化学組成/wt% MgO	96.45	96.45	97.58	97.58
	CaO	1.16	1.16	0.76	0.76
	SiO <sub>2</sub>	0.78	0.78	0.53	0.53
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.57	0.57	0.28	0.28
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.04	1.04	0.85	0.85
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—
	CaO+SiO <sub>2</sub>	1.94	1.94	1.29	1.29
	CaO/SiO <sub>2</sub>	1.59	1.59	1.54	1.54
配合量 /%	MgOクリンカー	80	85	80	85
	黒鉛	20	15	20	15
	フェノール樹脂	3	3	3	3
	金属Al	2	2	2	2
	Al-Mg合金	3	3	3	3
見掛気孔率/%		2.52	2.43	2.48	2.44
嵩比重/g/cm <sup>3</sup>		2.89	2.91	2.89	2.90
高温曲げ強さ/MPa		9.8	10.3	9.9	10.1
溶損指数		105	110	95	100
耐酸化性指数		100	105	100	105
耐熱衝撃指数		100	95	100	95

【 0 0 2 2 】

【 表 1 B 】

表1 B

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
MgO クリンカー	化学組成/wt % MgO	95.01	95.01	96.52	96.52
	CaO	1.23	1.23	0.53	0.53
	SiO <sub>2</sub>	1.15	1.15	0.36	0.36
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.32	1.32	0.70	0.70
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.29	1.29	1.89	1.89
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—
	CaO+SiO <sub>2</sub>	2.38	2.38	0.89	0.89
	CaO/SiO <sub>2</sub>	1.15	1.15	1.58	1.58
配合量 /%	MgOクリンカー	80	85	80	85
	黒鉛	20	15	20	15
	フェノール樹脂	3	3	3	3
	金属A1	2	2	2	2
	A1-Mg合金	3	3	3	3
見掛気孔率/%		2.61	2.50	2.50	2.46
嵩比重/g/cm <sup>3</sup>		2.88	2.89	2.89	2.90
高温曲げ強さ/MPa		9.1	9.9	10.0	10.5
溶損指数		110	115	85	90
耐酸化性指数		100	105	100	105
耐熱衝撃指数		100	95	100	95

【 0 0 2 3 】

【 表 2 A 】

表 2 A

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
MgO クリンカー	化学組成/wt % MgO	96.76	96.76	92.46
	CaO	2.06	2.06	2.36
	SiO <sub>2</sub>	1.02	1.02	1.89
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.07	1.35
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.94	1.94
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
	CaO+SiO <sub>2</sub>	3.08	3.08	4.25
	CaO/SiO <sub>2</sub>	2.16	2.16	1.34
配合量 /%	MgOクリンカー	80	85	80
	黒鉛	20	15	20
	フェノール樹脂	3	3	3
	金属Al	2	2	2
	Al-Mg合金	3	3	3
見掛気孔率/%		2.69	2.42	2.71
嵩比重/g/cm <sup>3</sup>		2.88	2.89	2.87
高温曲げ強さ/MPa		9.7	9.9	7.6
溶損指数		135	140	150
耐酸化性指数		100	105	100
耐熱衝撃指数		100	95	100

10

20

30

【 0 0 2 4 】

【 表 2 B 】

40

表 2 B

		比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
MgO クリンカー	化学組成/wt % MgO	92.46	97.58	97.58	97.58	97.58
	CaO	2.36	0.76	0.76	0.76	0.76
	SiO <sub>2</sub>	1.89	0.53	0.53	0.53	0.53
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.35	0.28	0.28	0.28	0.28
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.94	0.85	0.85	0.85	0.85
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
	CaO+SiO <sub>2</sub>	4.25	1.29	1.29	1.29	1.29
	CaO/SiO <sub>2</sub>	1.34	1.54	1.54	1.54	1.54
配合量 /%	MgOクリンカー	85	80	85	98	50
	黒鉛	15	20	15	2	50
	フェノール樹脂	3	3	3	3	5
	金属Al	2	2	2	1	2
	Al-Mg合金	3	3	3	1	3
見掛気孔率/%		2.50	2.50	2.46	2.88	4.89
嵩比重/g/cm <sup>3</sup>		2.89	2.88	2.89	2.92	2.65
高温曲げ強さ/MPa		7.8	9.6	9.9	9.5	5.8
溶損指数		160	155	165	155	135
耐酸化性指数		105	100	105	120	140
耐熱衝撃指数		95	100	95	60	120

## 【 0 0 2 5 】

## 【 発明の効果 】

本発明によって、従来の海水を原料とした酸化マグネシウムを電融して得られる不純物成分の総量が少ないマグネシアクリンカーを使用した場合のMgO-炭素系の塩基性耐火物と耐食性、耐熱衝撃性、耐酸化性が同等で、従来品に比べて安価なMgO-炭素系の塩基性耐火物が得られる。このことにより炉材コストの削減が可能となる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (72)発明者 松井 泰次郎  
東京都千代田区大手町2 - 6 - 3 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 平 初雄  
東京都千代田区大手町2 - 6 - 3 新日本製鐵株式会社内

審査官 大橋 賢一

- (56)参考文献 特開昭61 - 232264 (JP, A)  
特開平06 - 107413 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C04B 35/043