

公告本

A4

C4

436471

申請日期	86.7.18
案 號	86109521
類 別	C04B35/46, 35B83

Int. Cl.

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	陶瓷組合物
	英 文	Ceramic compositions
二、發明 人	姓 名	1. 吉卡辛 (Kassim Juma) 2. 栗田住弘 (Sumihiko Kurita)
	國 籍	1. 為英國籍；2. 為日本籍
	住、居所	1. 英國史丹佛郡艾克斯特街11號 11 Exeter Street, Stafford, ST17 4EG, United Kingdom 2. 日本佐賀縣木島郡山内町三宅野大間91-114 91-114 Oaza-Miyano, Yamauchi-cho, Kishima-gun, Saga-Ken, Japan
三、申請人	姓 名 (名稱)	1. 英商福士科國際公司 FOSECO International Limited 2. 日商可蘭沙有限公司 Koransha Company Limited
	國 籍	1. 英國籍、2. 日本籍
	住、居所 (事務所)	1. 英國威爾特郡斯雲頓市派伯大道 Burmah Castrol House, Pipers Way, Swindon Wiltshire SN3 1RE, UK 2. 日本佐賀縣蟻田町1町目小平3-8 3-8 Kobira 1-Chome, Arita-Machi, Saga- Ken 844, Japan
	代 表 人 姓 名	艾溫尼 (Winifred J. Eyles) 栗田住弘 (Sumihiko Kurita)

裝

訂

線

436471

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☒無主張優先權

英國

西元 1996 年 07 月 05 日

96141188.2

1只裝一個

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

代理人
律師

五、發明說明 (1)

本發明係關於陶瓷組合物，其在高熔解溫度之金屬譬如鐵或鋼之處理與鑄造上特別有價值。

關於製造被使用在熔融金屬譬如鋼之處理與鑄造上之物件之一般實施，係來自碳結合之陶瓷材料（亦稱為黑色耐火材料）。此種物件之實例係為供含有熔融金屬之容器用之傾倒噴嘴，該容器譬如盛桶或澆鑄用漏斗，及圍繞著從一個容器流至另一個容器之金屬液流之套筒。此等碳結合之陶瓷材料係製自一種混合物，其包含石墨，一或多種氧化物譬如氧化鋁、氧化鎂及氧化鈣，及黏合劑譬如酚樹脂或瀝青，其將分解而產生碳鍵。

上述碳結合之陶瓷材料遭遇到許多缺點。其具有不良熱振抵抗性及易於龜裂，以致其必須以某種方式方處理譬如噴嘴與套筒之物件，以在物件被迅速加熱至高溫時，使所產生之熱振降至最低。此材料亦具有低氧化作用抵抗性，因其含有相對較高比例之碳，主要是呈石墨形式。此材料在特定應用上亦遭遇到其他缺點。例如，當鑄造鋁淨靜鋼時，噴嘴之外部表面容易受到存在於噴嘴所浸沒之熔融金屬表面上之熔渣攻擊（稱為熔渣管線攻擊），以及噴嘴孔易在使用時由於氧化鋁之積聚而變得阻塞。

目前已發現一種碳結合之陶瓷材料，其包含氮化硼、二硼化鈣及至少一種其他耐火材料之混合物，其特別可作為習用含石墨之碳結合陶瓷材料之替代物使用，以用於製造供熔融金屬譬如鋼之處理與鑄造上使用之物件。

根據本發明之第一個特徵，係提供一種陶瓷組合物，其



五、發明說明(2)

包含氮化硼、二硼化鋯及至少一種其他耐火材料粒子之混合物，藉有機黏合劑之分解所產生之碳結合在一起。

該其他耐火材料可為例如耐火金屬、氧化物、碳化物、硼化物或氮化物。

耐火金屬可為例如硼。

適當耐火氧化物之實例，包括氧化鋁、氧化鋯、氧化鎂、氧化釩、氧化鈣、氧化鉻及氧化矽。可使用超過一種氧化物，且氧化物可為混合耐火氧化物，譬如富鋁紅柱石。

適當碳化物之實例，包括碳化矽、碳化硼、碳化鋁及碳化鋯。可使用超過一種碳化物。

適當硼化物之實例，包括二硼化鈦與六硼化鈣，及適當氮化物之實例，包括氮化矽、氮化鋁、氮化鈦、氮化鋯及賽而隆(sialon)。可使用超過一種硼化物及超過一種氮化物。

根據本發明之一項較佳具體實施例，陶瓷組合物係包含氮化硼、二硼化鋯及氧化鋯之混合物，且此陶瓷組合物較佳係含有5-70重量%氮化硼，更佳為15-50重量%，5-60重量%二硼化鋯，更佳為15-50重量%，及5-80重量%氧化鋯，更佳為10-60重量%。

根據本發明之另一項較佳具體實施例，陶瓷組合物係包含氮化硼、二硼化鋯及氧化鋁之混合物，且此陶瓷組合物較佳係含有5-70重量%氮化硼，更佳為15-50重量%，5-60重量%二硼化鋯，更佳為15-50重量%，及10-70重量%氧化鋁，更佳為15-60重量%。

五、發明說明(3)

在上述較佳具體實施例中，陶瓷組合物中各成份之比例，係以重量百分比表示，以陶瓷組合物之總重量為基準，排除碳鍵。

會分解而產生碳鍵之有機黏合劑，可為例如酚甲醛樹脂，譬如酚醛清漆或可溶酚-甲醛樹脂、尿素-甲醛樹脂、三聚氰胺-甲醛樹脂、環氧樹脂、呋喃樹脂或瀝青。

有機黏合劑較佳為酚-甲醛樹脂，且此樹脂較佳係以液體形式使用。可使用粉狀酚樹脂，但必須溶解此樹脂在適當溶劑中，譬如在糠醛中，以使樹脂與其他成份混合並產生陶瓷組合物。液體酚樹脂之用量通常為5-25重量%，較佳為10-15重量%，以全部其他成份為基準，並於陶瓷組合物產生後，此組合物通常將含有2-12重量%，較佳為5重量%之譜之藉由樹脂分解所產生之碳，以陶瓷組合物之總重量為基準。

本發明之陶瓷組合物可以下述方式製成，首先將氮化硼、二硼化鋁及其他耐火材料之粒子混合在一起，然後添加液體樹脂並混合，直到粒子與樹脂之混合物均勻為止。可能必須加熱混合物以降低樹脂之液體含量，以使得此混合物適合用以成形。然後，使混合物形成所要之形狀，較佳係在適當模具中藉由混合物之冷等力壓製。於成形後，將此型料加熱以使樹脂熟化與交聯，例如在約150-300°C下約1小時，然後在約700-1200°C下加熱，以使樹脂熱解並產生碳鍵。

雖然本發明之陶瓷組合物可用於其他應用，例如在玻璃

五、發明說明(4)

之熔解與處理上，或在相對較低熔解溫度之金屬譬如鋁及其合金之熔解、處理及鑄造上，但此組合物特別可用於高熔解溫度之金屬譬如鐵或鋼之處理與鑄造上。

當使用於金屬譬如鋼之處理與鑄造上時，本發明陶瓷組合物中三種成份之每一種，係對組合物賦予特定性質。氮化硼使得組合物於熔融態鋼或熔融態熔渣存在下不會潤濕，因此當使用於例如用以鑄造噴嘴之組合物中時，將防止噴嘴由於氧化鋁積聚所致之阻塞。此外，氮化硼使得此等組合物對熱振具有抵抗性，且幫助保護組合物免於氧化。二硼化鋁賦予耐浸蝕性，在比氮化硼更高之溫度（高達約1250°C）下賦予保護作用使免於氧化，及改良組合物對於被熔融態熔渣攻擊之抵抗性。在此等較佳具體實施例中，氧化鋁與氧化鋁均會改良組合物對於被熔融態鋼攻擊之抵抗性。

為增加組合物在較高溫度例如高達約1400°C下之氧化作用抵抗性，一般期望在組合物中，以組合物之重量為基準，包含某一比例，例如5-20重量%之碳化矽及/或二硼化鋁，作為第三種耐火材料之至少一部份。

關於本發明之陶瓷組合物在鋼之處理與鑄造應用上之實例，係為襯料，及噴嘴與套筒，譬如在連續鑄造上所使用者。上述含氧化鋁組合物係特別適合用以形成於使用時在熔融態鋼之表面與位於鋼頂部上之熔融態熔渣兩者間之邊界之噴嘴部份。上述含氧化鋁組合物係特別適合用以形成噴嘴之內部，因其可容易地與用以形成噴嘴其餘部份之氧

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(5)

化鋁-石墨材料共壓製，且其會防止氧化鋁積聚及噴嘴阻塞。雖然若需要時此等組合物可用以形成整個噴嘴，但較佳係僅使用彼等以形成如上述之噴嘴部份。然後，噴嘴之其餘部份可製自習用碳結合之陶瓷材料，譬如碳結合之氧化鋁與石墨混合物。

下述實例係用以說明本發明：

實例 1

按下表 1 製備一系列組合物。各耐火成份之量係以重量百分比表示，以整體為基準，及液體樹脂之量係以整體耐火成份之重量百分比表示。

表 1

組合物 編號	BN	ZrB ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiC	樹脂
1	20	45	35	-	-	10
2	25	40	35	-	-	13
3	30	35	35	-	-	15
4	20	35	45	-	-	10
5	30	35	30	-	5	15
6	15	35	-	50	-	7
7	15	25	-	60	-	7
8	50	35	-	15	-	20

根據本發明之陶瓷組合物係以下述方式製成，首先將微

五、發明說明(6)

粒子氮化硼、微粒子二硼化鋁，及若存在時之微粒子氧化鋁、氧化鋁及碳化矽在強力混合機中混合在一起，然後添加液體酚甲醛樹脂，及混合直到粒子與樹脂之混合物均勻為止。

氮化硼為耐火級，其含有至高7重量%氧，並具有粒度小於10微米，及二硼化鋁具有粒度小於45微米。氧化鋁與氧化鋁均為50/50 w/w之小於500微米粒子與小於53微米粒子。碳化矽具有粒度小於150微米。

樹脂為液體酚醛清漆酚甲醛樹脂，其具有60重量%之固含量。

將粒子與液體樹脂之混合物加熱，以降低樹脂之液體含量，以使得混合物適合用於成形。然後，將混合物製成待測試樣，其方式是混合物在模具中之冷等力壓製，於成形後，將試樣剝離模具並於200°C下加熱1小時，以使樹脂熟化與交聯。最後將待測試樣在900°C下加熱，以使樹脂熱解並產生碳鍵。

實例 2

測試得自實例1之組合物1、2、3及4，以評估其對於熔融態鋼之抵抗性，並與習用碳結合之氧化鋁-石墨材料比較，其方式是度量當其浸沒在1650°C下之熔融態鋼中時之腐蝕速率。

使用實例1中所述之方法，藉等力壓製以製成50毫米直徑及300毫米長度之棒狀物，且精確地度量其直徑。然後，將此棒狀物保持在夾具中，並在置於感應爐內之熔融態

五、發明說明(7)

鋼中浸沒一小時。在試驗結束時，再度量棒狀物之直徑。

所得之結果係表列於下表2中。

表 2

組合物編號	腐蝕速率(毫米/小時)
1	0.3
2	0.2
3	0.1
4	0.6
氧化鋁 / 石墨	2

實例 3

測試得自實例1之組合物6、7及8，以評估其對於熔融態熔渣之抵抗性，並與碳結合之氧化鎢石墨材料比較，其方式是度量當其浸沒在1580°C下之熔融態熔渣中時之腐蝕速率。

使用實例1中所述之方法，製成與實例1具有相同尺寸之棒狀物，並精確地度量其直徑。將硼矽酸鹽玻璃撒在置於感應爐中之熔融態鋼之表面上，並使其熔解以形成熔渣。然後，將棒狀物保持在夾具中，並浸沒在熔融態鋼中一小時。於試驗結束時，在已經與熔融態熔渣接觸之區域中，再度量棒狀物之直徑。

所獲得之結果係示於下表3中。

五、發明說明(8)

表 3

組合物編號	腐蝕速率(毫米/小時)
6	2
7	2.5
8	0.5
氧化鋁 / 石墨	4

實例 4

測試得自實例 1 之全部八種組合物，以評估其對氧化作用之抵抗性，其方式是度量其在 1200°C 下，於不同時間間隔下之氧化速率。

藉實例 1 中所述之方法，製成 30 毫米直徑及 10 毫米高之圓盤形試樣。將試樣稱重並置於電烘箱中，歷經不同時間，然後移除、冷卻及再稱重。

其結果係示於下表 4 中，其係以試樣之重量改變表示，毫克 / 平方公分 / 小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明(9)

表 4

組合物編號	2 小時	26 小時	130 小時
1	0.97	-0.14	0.0001
2	2.77	-0.37	-0.00005
3	1.74	-0.60	-0.00002
4	5.54	2.97	-0.0015
5	0.63	0.20	0.00001
6	15.10	1.89	0.00025
7	10.73	1.69	0.00008
8	0.54	0.29	0.00003

正如表 4 中之結果顯示，氧化速率係實質上隨著時間降低，於 130 小時後抵達實際上零。這可解釋為組合物所固有的被動氧化現象。

實例 5

測試組合物 1 與 3，並與習用碳結合之氧化鋁 - 石墨材料比較，以評估當用以形成噴嘴之內部表面，而熔融態鋼係經過其間進行鑄造時，其壓抑由於氧化鋁積聚所造成阻塞作用之能力。

使用實例 1 中所述之方法製成管狀噴嘴，其具有外徑 50 毫米、內徑 15 毫米及長度 300 米。將噴嘴浸沒在具有鋁含量 0.2 重量 % 之鋁淨靜鋼中。在噴嘴浸沒後，使氧氣泡進入鋼中，並將噴嘴連續攪拌以分佈氧。於 30 分鐘後結束試

五、發明說明(10)

驗，並移除噴嘴。然後將噴嘴切片並檢查，以評估氧化鋁之積聚。

氧化鋁-石墨材料變成不良地阻塞。組合物3未顯示阻塞，而組合物1確實顯示有些阻塞，此材料頗優於氧化鋁-石墨材料。

實例 6

使用實例1中所述之方法，按下表5製備四種組合物。所使用之氮化硼、二硼化鋯、氧化鋁及氧化鋯均與實例1中所使用者相同。二硼化鈦、硼及六硼化鈣係為粒度小於50微米之粉末。氧化鎂具有粒度53至500微米。各成份之量係以如實例1之相同方式表示。

表 5

成份	組合物 9	組合物 10	組合物 11	組合物 12
BN	40	20	10	40
ZrB ₂	35	30	35	30
TiB ₂	15	15	10	15
B	10	10	-	-
Al ₂ O ₃	-	20	10	-
ZrO ₂	-	-	-	15
CaB ₆	-	5	-	-
MgO	-	-	35	-
樹脂	18	15	15	20

五、發明說明(11)

使用實例 3 中所述之方法測試此等組合物，以評估其對於熔融態熔渣之抵抗性，及使用實例 4 中所述之方法測試之，以評估其對氧化作用之抵抗性。

所得之結果係示於下表 6 中。氧化作用抵抗性試驗之結果，係以試樣之重量改變表示，毫克 / 平方公分 / 小時。

表 6

組合物編號	腐蝕速率 (毫米 / 小時)	2小時	26小時	130小時
9	0.4	0.3	0.2	0
10	0.8	0.4	0.3	0
11	0.7	20	4	0.01
12	1	0.4	0.2	0

實例 7

製備一種混合物，其具有下列組成，以重量計：-

氮化硼	20%
二硼化鋯	20%
二氧化鋯	55%
碳化矽	5%

四種成份之每一種均如實例 1 中所述。

將陶瓷成份之混合物與 6.5 重量 % 如實例 1 中所述之具有固含量 60 重量 % 之液體酚醛清漆酚甲醛樹脂混合，以此四種陶瓷成份之總重量為基準。

然後，使用實例 1 中所述之程序，製成呈 4 公分直徑與

五、發明說明(12)

30公分長度之棒狀物形式之陶瓷待測試樣，並精確地度量棒狀物之直徑。

將含有7重量%氟化物之熔渣，熔解在置於250公斤容量之高頻感應加熱爐中而保持在1650°C下之熔融態鋼頂部上。

接著將棒狀物保持在夾具中，並藉由將其浸沒在熔融態鋼中兩小時進行測試，以評估其對於熱振之抵抗性，熔融態鋼與熔渣之浸透程度，及在熔渣/金屬界面處之腐蝕速率。將製自碳結合之氧化鋁-石墨材料之類似棒狀物，以類似方式進行測試。兩種型式之棒狀物均具有適當熱振抵抗性及對浸透之抵抗性，但製自根據本發明組合物之棒狀物，以其在熔渣/金屬界面處之腐蝕速率觀之，係為優越的。碳結合之氧化鋁-石墨棒狀物在熔渣管線上具有腐蝕速率為每小時3.05毫米，而製自根據本發明組合物之棒狀物則具有腐蝕速率僅為每小時0.95毫米。

實例 8

製備一種混合物，其具有下列組成，以重量計：-

氮化硼	25%
二硼化鋁	20%
氧化鋁	55%

三種成份之每一種均如實例1中所述。

將陶瓷成份之混合物與7.5重量%如實例1中所述之具有固含量60重量%之液體酚醛清漆酚甲醛樹脂混合，以此三種陶瓷成份之總重量為基準。

五、發明說明 (13)

然後，使用實例 1 中所述之程序，製成呈 4 公分直徑與 30 公分長度之棒狀物形式之陶瓷待測試樣。

接著將棒狀物保持在夾具中，並浸沒在含有 0.05 至 0.1 重量%鋁之鋁淨靜鋼中，置於 250 公斤容量之高頻感應加熱爐內。將熔融態鋼之表面覆蓋一層米殼，且為防止試驗期間鋼之過度氧化，亦使用氫氣以保護鋼之表面。熔融態鋼之溫度為 1570 至 1580°C，且浸沒時間為 2 小時。製自碳結合之氧化鋁 - 石墨材料之類似棒狀物，係以類似方式進行測試。於試驗結束時，製自根據本發明組合物之棒狀物，比製自碳結合之氧化鋁 - 石墨材料之棒狀物，具有可感知地較少之氧化鋁積聚在其表面上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

陶瓷組合物)

一種陶瓷組合物，其在鋼之處理或鑄造上特別有價值，例如作為襯料或用以製造被使用於連續鑄造上之噴嘴或套筒，其包含氮化硼、二硼化鋯及至少一種其他耐火材料之粒子之混合物，藉由有機黏合劑譬如樹脂或瀝青之分解所產生之碳結合在一起。該其他耐火材料可為例如耐火金屬、氧化物、碳化物、硼化物或氮化物。包含5-70重量%氮化硼、5-60重量%二硼化鋯及5-80重量%氧化鋯之含氧化鋯組合物，係特別適合用以形成至少是在使用時位於熔融鋼容器中之熔渣管線處之噴嘴部份。包含5-70重量%氮化硼、15-50重量%二硼化鋯及10-70重量%氧化鋁之含氧化鋁組合物，係特別適合用以形成噴嘴之內部，因其會抵抗氧化鋁積聚並防止噴嘴之阻塞。

英文發明摘要(發明之名稱：

Ceramic compositions)

Ceramic compositions which are of particular value in the handling or casting of steel, for example as lining materials or for producing nozzles or shrouds used in continuous casting, comprise a mixture of particles of boron nitride, zirconium diboride and at least one other refractory material, bonded together by carbon produced by the decomposition of an organic binder such as a resin or pitch. The other refractory material may be for example a refractory metal, an oxide, a carbide, a boride or a nitride. Zirconium oxide containing compositions comprising 5 - 70 % by weight boron nitride, 5 - 60 % by weight zirconium diboride and 5 - 80 % by weight of zirconium oxide are particularly suitable for forming at least that part of a nozzle which in use is at the slag line in a molten steel vessel. Aluminium oxide containing compositions comprising 5 - 70 % by weight boron nitride, 15 - 50 % by weight zirconium diboride and 10 - 70 % by weight aluminium oxide are particularly suitable for forming the inside of nozzles as they resist alumina build up and prevent clogging of the nozzles.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

年 月 日
90. 2. 21

六、申請專利範圍

專利申請案第 86109521 號
ROC Patent Appln. No.86109521
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl.(I)
(民國 90 年 2 月 21 日送呈)
(Submitted on February 21, 2001)

1. 一種製造陶瓷組合物之方法，其中該陶瓷組合物係包含 5 至 70%重量計之氮化硼、5 至 60%重量計之二硼化鋯及 5 至 80%重量計之至少一種其他耐火材料之粒子混合物，其特徵係在於該方法係包括以下之步驟：將氮化硼、二硼化鋯及其他耐火材料之粒子混合在一起，加入液態之酚—甲醯樹脂，並混合直至粒子與樹脂之混合物成為均質狀態，於 150 至 300°C 之溫度下加熱該混合物，以熟化並交聯樹脂，以及於 700 至 1200°C 之溫度下加熱混合物，以熱解樹脂，而使得粒子可藉 2 至 12%重量計由樹脂分解所產生之碳結合在一起。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中加熱步驟係於將粒子與樹脂之混合物形成所欲之形狀後進行。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種其他耐火材料係為耐火金屬、氧化物、碳化物、硼化物或氮化物。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該耐火金屬為硼。
5. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該氧化物為氧化鋁、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈮、氧化鈣、氧化鉻及氧化矽中之一或多種。
6. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該碳化物為碳化矽、碳化硼、碳化鋁及碳化鋯中之一或多種。

六、申請專利範圍

專利申請案第 86109521 號
ROC Patent Appln. No.86109521
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl.(I)
(民國 90 年 2 月 21 日送呈)
(Submitted on February 21, 2001)

1. 一種製造陶瓷組合物之方法，其中該陶瓷組合物係包含 5 至 70%重量計之氮化硼、5 至 60%重量計之二硼化鋁及 5 至 80%重量計之至少一種其他耐火材料之粒子混合物，其特徵係在於該方法係包括以下之步驟：將氮化硼、二硼化鋁及其他耐火材料之粒子混合在一起，加入液態之酚—甲醃樹脂，並混合直至粒子與樹脂之混合物成為均質狀態，於 150 至 300°C 之溫度下加熱該混合物，以熟化並交聯樹脂，以及於 700 至 1200°C 之溫度下加熱混合物，以熱解樹脂，而使得粒子可藉 2 至 12%重量計由樹脂分解所產生之碳結合在一起。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中加熱步驟係於將粒子與樹脂之混合物形成所欲之形狀後進行。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種其他耐火材料係為耐火金屬、氧化物、碳化物、硼化物或氮化物。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該耐火金屬為硼。
5. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該氧化物為氧化鋁、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈮、氧化鈣、氧化鉻及氧化矽中之一或多種。
6. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該碳化物為碳化矽、碳化硼、碳化鋁及碳化鋁中之一或多種。