

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7041523号  
(P7041523)

(45)発行日 令和4年3月24日(2022.3.24)

(24)登録日 令和4年3月15日(2022.3.15)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 4 B 35/043 (2006.01) C 0 4 B 35/043  
F 2 7 D 1/00 (2006.01) F 2 7 D 1/00 N

請求項の数 3 (全8頁)

(21)出願番号	特願2018-4446(P2018-4446)	(73)特許権者	000170716 黒崎播磨株式会社 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
(22)出願日	平成30年1月15日(2018.1.15)	(74)代理人	110001601 特許業務法人英和特許事務所
(65)公開番号	特開2019-123635(P2019-123635 A)	(72)発明者	高田 誠一 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社内
(43)公開日	令和1年7月25日(2019.7.25)	(72)発明者	山本 健三 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社内
審査請求日	令和2年11月4日(2020.11.4)	(72)発明者	和田 喜博 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社内
		審査官	末松 佳記

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マグネシアアルミナカーボンれんが

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

黒鉛を8～18質量%、  
 粒径74μm超5mm以下のマグネシアを50～77質量%、  
 粒径74μm以下のマグネシアを3～15質量%、  
 粒径74μm超1mm以下のアルミナを5～20質量%、  
 粒径10μm以下の含有率が30質量%以下である粒径74μm以下のアルミナを5～20質量%、  
 並びに、アルミニウム、アルミニウム合金及びシリコンうち1種以上を合計で0.5～3質量%含有し、  
 しかも粒径74μm超1mm以下のアルミナと粒径74μm以下のアルミナの含量が15～25質量%である耐火原料配合物を、有機バインダーとともに混練、成形した後、熱処理して得られるマグネシアアルミナカーボンれんが。

## 【請求項2】

耐火原料配合物は、粒径10μm以下の含有率が30質量%以下である粒径74μm以下のアルミニウム及び/又はアルミニウム合金を合計で1～2質量%、並びに粒径10μm以下の含有率が30質量%以下であるシリコンを0.5～1.5質量%含有する請求項1に記載のマグネシアアルミナカーボンれんが。

## 【請求項3】

溶鋼鍋の湯当り部に使用される請求項1又は請求項2に記載のマグネシアアルミナカーボ

ンれんが。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融金属容器の内張り用、特に溶鋼鍋の湯当たり部に好適に使用されるマグネシアアルミナカーボンれんがに関する。

【背景技術】

【0002】

溶鋼鍋では、特に湯当たり部の損耗が大きく、他の部位と比較して補修の頻度が多いため原単価軽減、操業能率向上への大きな障害となっている。この湯当たり部の損耗の形態は、溶鋼注入時の機械的衝撃による摩耗損耗、熱衝撃による剥離損耗、及び目地損耗の3つの形態が主である。

10

【0003】

近年、湯当たり部の目地損耗対策として、湯当たり部の目地なし施工、すなわち大型ブロックれんがの適用が試みられているが、熱衝撃や機械的衝撃による割れ、欠損、及び使用時の受熱による焼結収縮などのトラブルにより十分なメリットが出るには至っていない。一方、炭素含有れんが特にマグカーボン系のれんがは鱗状黒鉛等の黒鉛を含有するため耐熱衝撃性に優れており、湯当たり部への適用が実用化されているが、湯当たり部の損耗の主要因の一つである目地損耗の問題が残されている。

【0004】

これに対して、アルミナマグネシアカーボンれんが（アルミナを主成分とするれんが）及びマグネシアアルミナカーボンれんが（マグネシアを主成分とするれんが）は、使用時にスピネル膨張によって目地損耗を抑制する効果があるとされている。

20

このうちマグネシアアルミナカーボンれんがとして、特許文献1には、「マグネシアクリンカーと炭素とアルミナクリンカーを夫々70～85重量%、10～20重量%、2～10重量%含有しており、前記マグネシアクリンカーに対し前記アルミナクリンカーが粒径1mm～0.2mm範囲の中間粒1～8重量%、0.2mm以下の微粒1～5重量%の粒度構成を有し、フェノール樹脂、ピッチの一種または組み合わせのバインダーで混練し成形乾燥したマグネシア・アルミナ・炭素系不焼成れんがにおいて窒素雰囲気中1500で3時間の加熱を4回繰り返した残存線膨張率が1.0～2.5%の範囲になる溶鋼を入れる容器の内張り耐火物」が開示されている。

30

【0005】

このようなマグネシアアルミナカーボンれんがにおいては、スピネル膨張により残存膨張が大きくなるため目地損耗の抑制効果が得られるが、よりスピネル膨張による残存膨張を大きくするためにアルミナの含有率を高くすると、アルミナがスラグ中のCaO成分によって低融点物質を生成するため耐食性の低下が問題となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開平8-319153号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、マグネシアアルミナカーボンれんがにおいて残存膨張性を付与するためにアルミナを使用することによる耐食性の低下を抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、耐火原料として使用するアルミナの一部を粒径74μm以下の超微粉として使用し、しかもアルミニウム、アルミニウム合金又はシリコンと併用することで耐食性に優れた緻密な組織が得られ、しかも十分な残存膨張性を有するマグネシアアルミナカー

50

ボンレンが得られることを知見した。

【0009】

すなわち、本発明の一観点によれば次のマグネシアアルミナカーボンレンが提供される。

黒鉛を8～18質量%、

粒径74 $\mu$ m超5mm以下のマグネシアを50～77質量%、

粒径74 $\mu$ m以下のマグネシアを3～15質量%、

粒径74 $\mu$ m超1mm以下のアルミナを5～20質量%、

粒径10 $\mu$ m以下の含有率が30質量%以下である粒径74 $\mu$ m以下のアルミナを5～20質量%、

並びに、アルミニウム、アルミニウム合金及びシリコンうち1種以上を合計で0.5～3質量%含有し、

しかも粒径74 $\mu$ m超1mm以下のアルミナと粒径74 $\mu$ m以下のアルミナの含量が15～25質量%である耐火原料配合物を、有機バインダーとともに混練、成形した後、熱処理して得られるマグネシアアルミナカーボンレンが。

【0010】

なお、本発明において「粒径」とは篩目の大きさであり、例えば粒径74 $\mu$ m以下とは74 $\mu$ mの篩目を通過するものである。

【0011】

以下、本発明のマグネシアアルミナカーボンレンにおける耐火原料配合物の構成を詳細に説明する。

【0012】

黒鉛は耐熱衝撃性を確保するために8～18質量%使用する。8質量%未満で耐熱衝撃性が不十分となり、18質量%を超える耐食性が低下する。

【0013】

粒径74 $\mu$ m超5mm以下のマグネシアは、溶鋼鍋などにおけるスラグに対する耐食性を確保するために50～77質量%使用する。また、粒径74 $\mu$ m以下のマグネシアの超微粉は、スピネル化を促進ししかも緻密な組織として耐食性を向上させるために3～15質量%使用する。3質量%未満では耐食性が不足し、15質量%を超えると成形時の充填性が悪くなり、緻密な組織が得られ難くなって耐食性が低下する。

【0014】

前述のとおり本発明では、アルミナの一部を粒径74 $\mu$ m以下の超微粉として使用する。すなわち本発明者らは、アルミナの粒径を74 $\mu$ m以下とすることで、早期の残存膨張性を付与する効果とアルミナを使用することによる耐食性低下を抑制する効果とが同時に満足するレベルで得られることを知見し、この知見に基づき粒径74 $\mu$ m以下のアルミナを5～20質量%を使用することとした。粒径74 $\mu$ m以下のアルミナが5質量%未満では耐食性低下の抑制効果が不十分となるとともに早期の残存膨張性の付与効果が不十分となり、20質量%を超えると耐食性の低下が大きくなる。

【0015】

また、この粒径74 $\mu$ m以下のアルミナの粒度構成は、粒径10 $\mu$ m以下の含有率が30質量%以下とする。粒径10 $\mu$ m以下の含有率が30質量%を超えると、成形時の充填性が悪くなり、緻密な組織が得られ難くなって耐食性が低下する。

なお、前述した粒径74 $\mu$ m以下のマグネシアの粒度構成も、粒径10 $\mu$ m以下の含有率が30質量%以下とすることが好ましい。ただし、粒径74 $\mu$ m以下のマグネシアの使用量は粒径74 $\mu$ m以下のアルミナの使用量と比べて少ないので、成形時の充填性に及ぼす影響は比較的小さいことから、粒径10 $\mu$ m以下の含有率が30質量%を超えるものを使用することもできる。

【0016】

粒径74 $\mu$ m超1mm以下のアルミナは、継続的な残存膨張性を付与するために5～20質量%使用する。5質量%未満では相対的に粒径74 $\mu$ m以下のアルミナが多くなり急激な残存膨張になり耐食性も低下する。20質量%を超えると相対的に粒径74 $\mu$ m以下の

10

20

30

40

50

アルミナが不足して耐食性低下の抑制効果が不十分となるとともに早期の残存膨張性の付与効果が不十分となる。

【 0 0 1 7 】

粒径 7 4  $\mu$  m 以下のアルミナと粒径 7 4  $\mu$  m 超 1 m m 以下のアルミナは含量で 1 5 ~ 2 5 質量% 使用する。1 5 質量% 未満では残存膨張が小さくなるため目地損耗の抑制効果が小さくなり、2 5 質量% を超えると耐食性の低下が大きくなる。

なお、粒径 1 m m 超のアルミナは、耐食性の低下を抑制する点から使用しないことが好ましい。

【 0 0 1 8 】

アルミニウム、アルミニウム合金及びシリコンは、れんが中で熱を受けると一旦溶解して、れんがの組織中の微細な気孔に浸透し、その後炭化物や酸化物を生成する。このためこれらの金属を使用することで、れんがの組織を緻密化して、強度、耐摩耗性及び耐食性を高める効果が得られる。しかも本発明のマグネシアアルミナカーボンれんがにおいては、これらの金属と粒径 7 4  $\mu$  m 以下のマグネシア及びアルミナの超微粉とを組み合わせることで、さらに組織が緻密化することにより耐食性と耐摩耗性を各段に高めることができる。

10

【 0 0 1 9 】

これらの金属は合計で 0 . 5 ~ 3 質量% 使用する。0 . 5 質量% 未満では組織の緻密化が不十分となり、3 質量% を超えると高弾性となり耐熱衝撃性が低下する。

さらに、耐食性と耐摩耗性をより高めるためには、アルミニウム及び / 又はアルミニウム合金を合計で 1 ~ 2 質量% 使用するとともに、シリコンを 0 . 5 ~ 1 . 5 質量% 使用することが好ましい。なお、アルミニウム合金としては、アルマグ合金やアルミシリコン合金を使用することができる。

20

【 0 0 2 0 】

これらの金属は粒径 7 4  $\mu$  m 以下の超微粉として使用することが好ましく、その粒度構成は成形時の充填性を確保する点から、粒径 1 0  $\mu$  m 以下の含有率が 3 0 質量% 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

このような構成の耐火原料配合物に、有機バインダーを添加して、混練し、成形後、熱処理することで本発明のマグネシアアルミナカーボンれんがを得ることができる。熱処理温度は 1 5 0 ~ 8 0 0 とすることができる。

30

【 0 0 2 2 】

また、本発明のマグネシアアルミナカーボンれんがは、溶鋼鍋の湯当たり部に使用することで、より顕著な耐用性の向上効果が得られる。すなわち、本発明では超微粉のアルミナとして粒径 7 4  $\mu$  m 以下のアルミナを使用しているため、残存膨張を大きくするためにその使用量を増やしても耐食性の低下を抑制することができ、しかも緻密な組織となるため耐摩耗性に優れることで優れた湯当たり部用れんがとして使用することができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 3 】

本発明によれば、マグネシアアルミナカーボンれんがにおいて残存膨張性を付与するためにアルミナを使用することによる耐食性の低下を抑制することができる。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 4 】

本発明で使用する粒径 7 4  $\mu$  m 超 1 m m 以下のアルミナとしては、電融アルミナ、焼結アルミナ、ポーキサイト、及びパンケツ等のうち 1 種以上を使用することができる。

また、粒径 7 4  $\mu$  m 以下のアルミナとしては、電融アルミナ、焼結アルミナ、仮焼アルミナ、ポーキサイト、及びパンケツ等のうち 1 種以上を使用することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明で使用するマグネシアとしては、電融マグネシアや焼結マグネシアを使用することができ、M g O 純度が 9 3 質量% 以上のものを使用することができる。

50

## 【 0 0 2 6 】

本発明で使用する黒鉛としては、鱗状黒鉛等を使用することができる。  
さらに、ピッチやカーボンブラックなどの使用も可能である。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 2 7 】

表 1 に示す耐火原料配合物に有機バインダーとしてフェノール樹脂を適量添加して混練し、オイルプレスによって 230 mm × 114 mm × 100 mm の形状に成形後、最高温度 250 で 5 時間保持の熱処理（乾燥処理）を施してマグネシアアルミナカーボンれんがを得た。このマグネシアアルミナカーボンれんがから物性測定用試料を切り出して見掛気孔率、残存膨張及び弾性率を測定するとともに、耐食性を評価した。

10

## 【 0 0 2 8 】

見掛気孔率の測定においては形状 50 × 50 × 50 mm の試料をコークスブリーズ中に埋め、電気炉において 1400 まで昇温し、3 時間保持して自然放冷した。その後、溶媒を白灯油とし J I S R 2205 に準拠して見掛気孔率を測定した。この見掛気孔率が低いほど、れんがは緻密であり、耐食性向上に有効と判断される。

残存膨張は 1400 で 3 時間還元焼成後の線変化率の測定結果であり、弾性率は 1400 で 3 時間還元焼成後の音速弾性率の測定結果である。

## 【 0 0 2 9 】

耐食性は、回転侵食試験にて評価した。回転侵食試験では、水平の回転軸を有するドラム内面を供試れんがでライニングし、スラグを投入、加熱して、れんが表面を侵食させた。加熱源は酸素 - プロパンバーナーとし、試験温度は 1750 、スラグ組成は CaO : 40 質量%、SiO<sub>2</sub> : 20 質量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 20 質量%、FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 20 質量%とし、スラグの排出、投入を 30 分毎に 10 回繰り返した。試験終了後、各れんがの最大溶損部の寸法（れんがの残寸）を測定し、表 1 に記載の「実施例 1」のれんがの残寸を 100 とする耐食性指数で表示した。この耐食性指数は数値が大きいほど耐食性が優れていることを示す。

20

## 【 0 0 3 0 】

30

40

50

【表 1】

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例7
マグネシア	43.5	43.5	43.5	43.5	38.5	38.5	43.5	48.5	33.5	45	48	42.5	51	52	50.5
	15	15	15	15	7	7	7	7	15	15	18	20	18	19.5	18
	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	10	5	3	3	3
アルミナ	17	15	10	5	5	5	10	5	15	15	8	8	8	8	8
	3	5	10	15	20	23		5	15	5	7	8	7	7	7
							10								
鱗状黒鉛	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	8	15	10	10	10
アルミニウム	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	2	0.5	2.5	
												1.5			
シリコン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				1		1
1400°C熱処理後の異相気孔率(%)	10.9	10.3	9.8	9.7	10	10.4	12.1	10.5	10.8	12.1	10.1	10.2	10.3	10.7	9.5
耐食性(指数)	94	100	108	105	101	95	87	105	90	83	111	111	111	101	115
	0.75	0.86	1.19	1.35	1.47	1.55	1.27	0.55	1.55	0.75	0.71	0.65	0.72	0.69	0.75
1回目															
2回目	0.38	0.46	0.49	0.51	0.52	0.53	0.49	0.19	0.55	0.35	0.29	0.27	0.30	0.29	0.31
3回目	0.25	0.30	0.38	0.39	0.41	0.44	0.40	0.14	0.46	0.28	0.21	0.19	0.22	0.20	0.23
4回目	0.21	0.25	0.29	0.32	0.34	0.37	0.31	0.10	0.39	0.21	0.18	0.14	0.19	0.17	0.19
1400°C熱処理後の弾性率(GPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	20	22	35	18	48

10

20

30

40

## 【0031】

実施例1から実施例4は粒径74 $\mu$ m以下及び粒径74 $\mu$ m超1mm以下のアルミナの含有率が異なる例であるが、十分な耐食性と残存膨張性が得られている。なお、粒径74 $\mu$ m以下のアルミナの含有率が高くなると1回目(初期)の残存膨張が大きくなるが、耐食性の低下は抑制されている。

## 【0032】

これに対して比較例1は粒径74 $\mu$ m以下のアルミナの含有率が3質量%と本発明の下限値を下回っており、耐食性と初期の残存膨張が不足している。

また、比較例2は粒径74 $\mu$ m以下のアルミナの含有率が23質量%と本発明の上限値を

50

超えており、耐食性が低下している。

【 0 0 3 3 】

比較例 3 は、粒径 1 0  $\mu\text{m}$  以下の含有率が 5 0 質量%である粒径 4 4  $\mu\text{m}$  以下のアルミナを使用した例であり、成形時の充填性が悪いため見掛気孔率が高くなり、耐食性が低下している。

【 0 0 3 4 】

比較例 4 は、アルミナの含量が 1 0 質量%と少ない例であり、残存膨張が小さい。

比較例 5 は、アルミナの含量が 3 0 質量%と多い例であり、アルミナが多すぎるためスラグによる低融点物質生成の影響により耐食性が低下している。

【 0 0 3 5 】

比較例 6 は、アルミニウムとシリコンを使用していない例であり、見掛気孔率が高くなり耐食性が低下している。

【 0 0 3 6 】

実施例 5 は黒鉛の含有率を 8 質量%とした例、実施例 6 は黒鉛の含有率を 1 5 質量%とし、さらに粒径 4 4  $\mu\text{m}$  以下のアルミニウムを使用した例、実施例 7 は粒径 7 4  $\mu\text{m}$  以下のアルミニウムの含有率を 2 質量%及びシリコンの含有率を 1 質量%とした例、実施例 8 は粒径 7 4  $\mu\text{m}$  以下のアルミニウムの含有率を 0 . 5 質量%とした例であり、いずれも良好な耐食性及び残存膨張性が得られている。

一方、比較例 7 はアルミニウムとシリコンとの含量が 3 . 5 質量%と本発明の上限値を超えている例であり、組織が緻密化し耐食性も向上しているが、高弾性率化している。

【 0 0 3 7 】

次に実施例 2 と比較例 1 のマグネシアアルミナカーボンれんがを溶鋼鍋の湯当り部に適用して 5 0 回の使用試験を行い使用後のれんがの残存寸法を測定したところ、実施例 2 は比較例 1 に対して約 1 6 %、残存寸法が大きく、耐用性に優れていることを確認した。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2013-249241(JP,A)  
特開2014-156389(JP,A)  
特開平04-015484(JP,A)  
特開昭60-016874(JP,A)  
特開昭56-092160(JP,A)  
特開平08-143356(JP,A)  
特開昭59-078971(JP,A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C04B 35/00 - 35/047  
C04B 35/053 - 35/106  
C04B 35/109 - 35/22  
C04B 35/45 - 35/457  
C04B 35/547 - 35/553  
F27D 1/00 - 1/18