

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3579231号
(P3579231)

(45) 発行日 平成16年10月20日(2004.10.20)

(24) 登録日 平成16年7月23日(2004.7.23)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 4 B 35/48
B 2 2 D 11/10

C O 4 B 35/48 A
B 2 2 D 11/10 3 3 O S

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-311243	(73) 特許権者	000221122 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿七丁目5番25号
(22) 出願日	平成9年10月28日(1997.10.28)	(74) 代理人	100101878 弁理士 木下 茂
(65) 公開番号	特開平11-130530	(72) 発明者	瀧川 整 愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式会社 刈谷製造所内
(43) 公開日	平成11年5月18日(1999.5.18)	(72) 発明者	伏見 哲郎 愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式会社 刈谷製造所内
審査請求日	平成13年3月8日(2001.3.8)	(72) 発明者	長谷部 悦弘 愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式会社 刈谷製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 粒径50 μm以上の粒子を80%以上含有する粒子状ジルコニア72乃至85重量%と、(B) 平均粒径50乃至355 μmの黒鉛1乃至27.5重量%、及び(C) 平均粒径1 μm以下の窒化硼素0.5乃至3重量%とを少なくとも含有する混合物を焼成して得られる窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物。

【請求項2】

前記ジルコニア(A) が部分安定化ジルコニアである請求項1記載の窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物。

【請求項3】

前記黒鉛(B) が鱗状黒鉛である請求項1記載の窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物。

【請求項4】

前記粉末混合物が、更に炭化珪素、金属珪素、シリカ及びムライトから選ばれた少なくとも1種を含有する請求項1乃至3の何れかに記載の窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物に関し、より詳細には、鋼等溶融金属

の連続鑄造に使用される浸漬ノズル、ロングノズル等の鑄造用ノズル部材として好適な耐食性、耐熱衝撃性、強度に優れた窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、鋼等熔融金属の連続鑄造に使用される浸漬ノズル、ロングノズル等の鑄造用ノズル部材としては、アルミナ・黒鉛系耐火物、マグネシア・黒鉛系耐火物、ジルコニア・黒鉛系耐火物等が一般に用いられている。

鑄造用ノズルはその構成部位によって、鑄造工程中での使用態様及び曝される環境が異なり、それに対応するために必要とされる材質特性が夫々異なるため、一般に、用いる部材の材質を部位に応じて替えることにより対処している。

10

【0003】

例えば、浸漬ノズルに於いては、溶鋼の湯面でモールドパウダーが溶けて形成される熔融スラグと接触する部位には、一般に、耐食性に優れた特性を有するジルコニア・黒鉛系の材質等が使用される。

このモールドパウダーは、モールド内で溶鋼を酸素から遮断すると共に溶鋼の温度低下を防ぐ目的等に使用されるもので、その成分が耐火物に対し侵食性の大きいアルカリやフッ素成分等で構成されているため、鑄造用ノズルで熔融スラグと接する部位の材料には高耐食性が要求される。

【0004】

前記したジルコニア・黒鉛質耐火物材料は、アルミナ・黒鉛材と比較して耐食性には優れるが、耐熱衝撃性に劣るという欠点を有し、また高価であることから、鑄造用ノズルに於いては、通常、熔融スラグに接触する可能性のある部位に最小限度の範囲で用いられている。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、ジルコニア・黒鉛質耐火物は、鑄造用ノズル部材に必要とされる特性としての耐熱衝撃性を向上させるため黒鉛を含有しているが、この黒鉛は耐火物組織中のジルコニア結晶粒子の粒界に存在し、これが鑄造用ノズルの使用時に熔融スラグ中に脱落したり、また黒鉛は比較的低温（数百）で酸化されるため、該耐火物を用いた鑄造用ノズルは、熔融スラグと接触する面が局所的に溶損する傾向を有する。

30

このため、従来より、ジルコニア・黒鉛質耐火物の耐食性と耐熱衝撃性を共に向上させる試みも幾つか提案され、例えば、特公昭60-4153号公報には、ジルコニア・黒鉛混合粉末に3乃至40重量%の窒化硼素粉末を添加し、それを焼成して成る耐食性に優れ、且つ耐熱衝撃性を向上させた耐火物が提案されている。

しかしながら、上記の耐火物は、耐火物強度、耐食性等の点で、鑄造用ノズルの上記特定部位に使用する耐火物としては必ずしも十分に満足すべきものでなく、これらの諸点の更なる改善を必要とすることが判明した。

【0006】

本発明者等は、耐食性、耐熱衝撃性の両特性に共にバランス良く優れ、且つ、強度特性、難付着性（溶鋼に対する難濡れ性）にも優れたジルコニア・黒鉛質耐火物を開発すべく鋭意研究を重ねた。

40

その結果、原料ジルコニアとして比較的粒径の大きい粒子を特定割合以上含有する粉末状原料を用い、これに黒鉛と特定粒径以下の窒化硼素微粉末を夫々特定配合比で配合した混合物を焼成して得られる耐火物が、上記諸特性をバランス良く保持することを見出し、この知見に基づき本発明を完成した。

従って、本発明の目的は、耐食性、耐熱衝撃性、高温酸化耐性、強度特性及び溶鋼に対する難濡れ性等鑄造用ノズル部材として必要とされる諸特性をバランス良く兼ね備えた窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物、特に、浸漬ノズルの溶鋼の湯面でモールドパウダーが溶けて形成される熔融スラグと接触する部位等の部材として好適に用いることのできる窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物を提供するにある。

50

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明によれば、(A) 粒径 50 μm 以上の粒子を 80% 以上含有する粒子状ジルコニア 72 乃至 85 重量%と、(B) 平均粒径 50 乃至 355 μm の黒鉛 1 乃至 27.5 重量%、(C) 平均粒径 1 μm 以下の窒化硼素 0.5 乃至 3 重量%とを少なくとも含有する混合物を焼成して得られる窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物が提供される。

本発明の窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物は、粒径が 50 μm 以上の比較的粒径の大きい粒子を 80% 以上含有する特定粒子状ジルコニアと平均粒径 50 乃至 355 μm の黒鉛の夫々特定量に、平均粒径が 1 μm 以下の微粒子状窒化硼素を特定量比で組合せ配合した混合粉末を焼成して得られたものである点が構成上の顕著な特徴である。

10

【 0 0 0 8 】

ジルコニア・黒鉛・窒化硼素から成る耐火物自体は公知であるが、特定の比較的粒径の大きいジルコニアに黒鉛と特定微粒状窒化硼素を組み合わせた本発明の耐火物は、熔融スラグに対する耐食性、耐熱衝撃性、高温酸化耐性に優れているだけでなく、焼成物として組織が緻密で、強度的に強く、且つ溶鋼に対する難濡れ性にも優れている等鑄造用ノズル部材として必要とされる諸特性をバランス良く兼ね備えている。

上記ジルコニア・黒鉛・窒化硼素混合粉末を焼成して得られた本発明の耐火物は、その組織中の主結晶粒子相であるジルコニア結晶粒子の粒界に黒鉛と窒化硼素が粒界相として介在する組織構造を有する。

この場合に於いて、粒界相に窒化硼素が存在しない場合は、該粒界相の黒鉛が溶鋼中にとけ込んだり、酸化腐食され、その局部的損傷により粒界相からの侵食が進行して、結果的に、耐火物の耐食性が充分とは言えなくなる。

20

【 0 0 0 9 】

これに対し、窒化硼素が在る程度以上存在する場合は、該粒界相の窒化硼素が黒鉛との共存による協奏的相互作用により粒界相の耐食性及び酸化耐性を大幅に向上させる。このため、耐火物として組織構造的にも緻密となり、その耐食性のみならず耐酸化性、耐熱衝撃性も向上する。

窒化硼素は、その結晶構造が黒鉛によく似た六方晶系で、六角網面積層構造を有するが、熔融金属に対しては優れた耐食性を有し、又酸化温度も黒鉛のそれよりは相当高い。

また窒化硼素は、ジルコニア・黒鉛系材質に於いて黒鉛に要求される特性、即ち、鋼に対する難濡れ性、高熱伝導性、低熱膨張性などの諸特性にも優れている。

30

更に、窒化硼素は、黒鉛よりは高温に於いてではあるが、浸漬ノズルとして使用中の場合等の高温環境下ではその表面が酸化され、酸化硼素 (B_2O_3) ガラス被膜を形成し、これがジルコニア粒子間に存在する黒鉛などの酸化を防ぎ、材質特性の向上に寄与する。

【 0 0 1 0 】

本発明の耐火物は、粒径 50 μm 以上の粒子を 80% 以上含有する粒子状ジルコニアを焼成したものであるため、その組織構造は、それ自体耐食性、耐熱衝撃性、強度特性に優れたジルコニアの比較的粒径の大きい結晶粒子群骨格から成り、小粒径ジルコニア粒子群より成る組織構造の焼成物に比べて粒界相の占める比率が少ないため、特に、耐食性、耐熱衝撃性、強度特性に優れている、然もその粒界相には、黒鉛に加えて窒化硼素微粒結晶が特定範囲の比率で存在し、該耐火物組織は緻密で、優れた特性を持つことになる。

40

【 0 0 1 1 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物は、(A) 粒径 50 μm 以上の粒子を 80% 以上含有する粒子状ジルコニア 72 乃至 85 重量%、(B) 平均粒径 50 乃至 355 μm の黒鉛 1 乃至 27.5 重量%、(C) 平均粒径 1 μm 以下の窒化硼素 0.5 乃至 3 重量%から成る混合物を焼成して得られたものである。

本発明で用いる粒径 50 μm 以上の粒子を 80% 以上含有する粒子状ジルコニア (A) としては、粒度分布が上記範囲を満たす限り特に限定されるものではなく通常市販の未安定

50

化、安定化ジルコニア粉末を用いることができる。特に部分安定化ジルコニアの粉末を使用することが好ましい。

粒径50 μm未満の粒子を20%を越えて含有するジルコニア粉末を用いた場合は、得られた耐火物の強度特性が劣り、耐食性、耐熱衝撃性も低下する。

【0012】

安定化ジルコニアは、酸化ジルコニウム(ZrO_2)にMgO、CaO、希土類酸化物等を数%程度添加して得られた立方晶系の蛍石型結晶構造を有するものであるが、本発明に於いて、例えば、カルシア(CaO)、イットリア(Y_2O_3)又は、CaO-Y₂O₃等の複合系等を1乃至10%配合した部分安定化ジルコニアを用いることにより、得られる耐火物の高温酸化耐性、強度特性を一層向上させることができる。

10

【0013】

本発明で用いる平均粒径50乃至355 μmの黒鉛(B)としては、平均粒径が本発明の規定範囲内にある限り、特に限定されるものではなく天然、合成を問わず、通常の粒状、鱗状、塊状の黒鉛を用いることができる。

黒鉛の平均粒径が50 μmを下回ると、得られる耐火物の酸化安定性及び耐熱衝撃性が低下する傾向があり、355 μmを上回ると、得られる耐火物の耐食性が低下する。

本発明に於いては、平均粒径100乃至300 μmの黒鉛粉末の使用が好ましく、粉末形状としては鱗片状のものを用いることが耐熱衝撃性の観点から好ましい。

【0014】

本発明では、窒化硼素として平均粒径1 μm以下の微粉末窒化硼素を用いる。

20

窒化硼素粉末の平均粒径が1 μmを越えるものを使用した場合は、焼成時に形成される粒界相での窒化硼素結晶粒が大きくなり勝ちで、同様に粒界相に介在する黒鉛と共に奏するジルコニア結晶粒に対する結合作用がやや弱くなるため、得られる耐火物の強度、韌性、耐熱衝撃性が低下する傾向を示す。

本発明に於いて使用する窒化硼素粉末の平均粒径は、0.5乃至1 μmの範囲にあることがその経済性、分散性、取扱作業性等の観点をも含めた総合的見地からより好ましい。

【0015】

本発明に於いては、上記特定粒径のジルコニア、黒鉛、窒化硼素を、ジルコニアが72乃至85重量%、好ましくは75乃至83重量%、黒鉛が1乃至27.5重量%、好ましくは8乃至24重量%、及び窒化硼素が0.5乃至3重量%、好ましくは1乃至2重量%の範囲に夫々配合する。

30

また本発明に於いては、上記必須成分に加え、所望に応じて、26.5重量%未満の限度内で、炭化珪素、金属珪素、シリカ、ムライト等、又はそれらの組合せを任意成分として添加配合することが出来る。

上記ジルコニアの配合割合が72重量%未満の場合は、十分な耐食性が得られず、85重量%を越えると、耐熱衝撃性が低下する。

黒鉛の配合割合が1%未満の場合は、高い耐熱衝撃性が得られず、一方27.5重量%以上の場合は、高温酸化耐性が低下すると共に緻密な耐火物が得られなくなり、耐食性が低下する。

窒化硼素の配合割合が0.5重量%未満の場合は、その耐食性、耐酸化性等の向上効果が

40

見られず、3重量%以上の配合は経済的でなく、強度が低下する傾向にある。本発明に於いて、黒鉛と窒化硼素とは、上記夫々の配合範囲内に於いて、黒鉛/窒化硼素の重量比が4/1乃至10/1の比率となるように配合することがより好ましく、これにより上記諸特性のより一層の向上をバランス良く達成することが出来る。

【0016】

本発明に於いては、上記した配合の粒状混合物を成形し、焼成して耐火物を得る。

以下に、本発明の窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物を調製する方法について述べる。

先ず、上記したジルコニア粉末、黒鉛、窒化硼素の各所定量を混合し(所望により炭化珪素、金属珪素、シリカ、ムライト等の任意成分を添加しても良い。)、この原料混合粉末

50

に、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、リグニン等のバインダーを添加し、混練後、プレス等を用いて所望形状に成形し、得られた成形体を、好ましくは還元性雰囲気下（非酸化性雰囲気下）、800乃至1200で焼成して耐火物を得る。

このようにして得られた本発明の耐火物は、耐食性、耐熱衝撃性、高温酸化耐性、難濡れ性に優れていると共に緻密で高強度のものとなる。

【0017】

【実施例】

「実施例1」

粒径50 μ m以上の粒子を83%（粒径50 μ m未満17%）含有する部分安定化ジルコニア粉末（CaO4%含有）85重量%、平均有効粒径200 μ mの鱗状黒鉛粉末13.5重量%及び平均粒径0.9 μ mの窒化硼素粉末1.5重量%から成る混合粉末100重量部に10重量部のフェノール樹脂を配合し、混練後、成形圧1.0ton/cm²の静水圧プレスを用いて成型し、得られた成形体を還元性雰囲気下1000で50時間焼成して、その後耐火物試料片（25×25×130mm）を調製した。

得られた耐火物試料片について、耐食性（耐食性指数）、耐熱衝撃性、強度を夫々下記試験法で評価した。

結果を表1に示す。

【0018】

「耐火物試料評価試験法」

1) 耐食性試験（耐食性指数）

従来の標準的ジルコニア・黒鉛鑄造ノズル用耐火物試料（比較例1）を基準とした時の溶鋼中での溶損程度を耐食指数として表示した。

即ち、高周波誘導炉を用いて溶解した鋼中（湯面に熔融スラグ層を形成させている）に上記基準品試料と実施例、比較例品試料を同一条件下に浸漬し、それ等の溶損量の比から耐食性指数を算出した。指数の数値が大きい程耐食性に優れていることを示す。

2) 耐熱衝撃性試験

試料片を1400で8分保持後、水中に投下し目視により亀裂等の状態を観察し評価した。

3) 強度、靱性試験

強度はJIS-R-1601（3点曲げ試験法）に依り求めた。

【0019】

「実施例2」

実施例1で用いたものと同じ部分安定化ジルコニア粉末85重量%、平均有効粒径200 μ mの鱗状黒鉛粉末12重量%、平均有効粒径0.9 μ mの窒化硼素粉末3重量%から成る配合処方混合粉末を用いた以外は実施例1と同様にして耐火物試料を得、実施例1と同様に評価した。

結果を表1に示す。

【0020】

「比較例1」

平均有効粒径100 μ mのジルコニア85重量%、平均有効粒径200 μ mの黒鉛15重量%から成る従来組成のジルコニア・黒鉛耐火物試料を調製し、実施例1と同様の評価項目、試験法で評価した。

結果を表1に示す。

【0021】

「比較例2」

平均有効粒径100 μ mの部分安定化ジルコニア粉末85重量%、平均有効粒径200 μ mの鱗状黒鉛粉末7重量%、平均有効粒径0.9 μ mの窒化硼素粉末8重量%から成る混合粉末を用いた以外は実施例1と同様にして耐火物試料を得、実施例1と同様に評価した。

結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

「比較例 3」

実質的に粒径 5 乃至 50 μm の範囲の粒子から成るジルコニア粉末 85 重量%、粒径 80 乃至 300 μm の天然黒鉛 12 重量%、粒径 1 乃至 10 μm の窒化硼素粉末 3 重量% から成る混合粉末 100 重量部に 10 重量部のフェノール樹脂を配合し、混練後、成形圧 1.0 t on / cm^2 の静水圧プレスを用いて成型し、得られた成形体を還元性雰囲気下 1000 で焼成して、その後耐火物試料片 (25 × 25 × 130 mm) を調製した。この試料を実施例 1 と同様の評価項目、試験法で評価した。

結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

		実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
配合割合	部分安定化ジルコニア (wt%)	85	85	85	85	85
	黒鉛 (wt%)	13.5	12	15	7	12
	窒化硼素 (wt%)	1.5	3	—	8	3
	フェノール樹脂 (外率 wt%)	10	10	10	10	10
耐熱衝撃性		◎	◎	○	○	×
耐食性指数		130	145	100	98	89
曲げ強さ (MPa)		9.2	9.1	9.5	7.9	6.9

【 0 0 2 4 】

上記実施例は、基準配合である比較例 1 と比較し、実施例 1, 2、比較例 2 において、黒鉛に置換して窒化硼素を添加し、その量を増加させ、窒化硼素の適正使用量を検討した。その結果、窒化硼素を 1.5、3 重量% 添加した実施例 1, 2 が耐熱衝撃性、耐食性が大幅に向上しており、8 wt% 添加した比較例 2 は耐食性及び強度が低下した。耐食性の低下は、窒化硼素を多用することによる強度低下が原因であると思われる。次に、比較例 3 は、粒度が異なる原料を使用しているが、耐熱衝撃性、耐食性、強度とも低位であり、本発明で規定している粒度分布の原料が優れることがわかった。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】

本発明の窒化硼素含有ジルコニア・黒鉛質耐火物は、上記特定の比較的粒径の大きいジルコニアに黒鉛と特定微粒状窒化硼素を組み合わせ配合し、これを焼成して得られたものであることにより、熔融スラグに対する耐食性、耐熱衝撃性、高温酸化耐性に優れているだけでなく、焼成物として組織が緻密で、高強度で、脆弱でなく、然も溶鋼に対する難濡れ性にも優れている等鑄造用ノズル部材として必要とされる諸特性をバランス良く兼ね備えている。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 望月 陽一郎
愛知県刈谷市小垣江町南藤 1 番地 東芝セラミックス株式会社 刈谷製造所内
- (72)発明者 梶山 智之
愛知県刈谷市小垣江町南藤 1 番地 東芝セラミックス株式会社 刈谷製造所内

審査官 大橋 賢一

- (56)参考文献 特開昭 6 3 - 0 4 5 1 6 9 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 6 1 8 5 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
C04B 35/48-35/488
B22D 11/10