

技術報告 溶銑予備処理用 Al_2O_3 -SiC-C 質れんがの開発

浅井浩実*・上林宗夫*・桑原礼次郎*²・阿部雅夫*³

Development of Al_2O_3 -SiC-C Brick for Pre-refinement of Molten Iron

Hiromi ASAI, Muneo KANBAYASHI, Reijiro KUWAHARA, and Masao ABE

Synopsis:

In the past about five years, superduty fireclay or high alumina brick has been applied for torpedo car. Recently, in accordance with the progress of desulphurization and desiliconization of pig iron in torpedo car, its lining material comes into a problem awaiting the solution. Several kinds of brick were developed for this purpose, and tested in laboratory and practically. As a result of these tests, unburned Al_2O_3 -SiC-C brick was excellent in resistance to corrosion, spalling, slag penetration and oxidation. The properties and application for torpedo car of this brick are reported in this paper.

1. 緒 言

溶銑予備処理として炉外脱硫は、既に実用段階に達しているが、一方脱珪脱りんなどは、LD 転炉製鋼法を主体とした工程で処理されているのが現在までの状態であった。しかし、最近の資源やエネルギー事情の変化にともない、効率的な精錬を行うためには、溶銑中へ酸化鉄を吹き込み脱珪処理し、転炉スラグ量を減少させた方が優位であると報告されている¹⁾。さらに、ソーダ灰の回収技術の開発により、ソーダ灰による効率的な新しい脱りん技術も報告されている^{2)~5)}。これらの効率的な精錬技術の追究により、混銑車における溶銑予備処理が具体化されるようになった。この場合処理剤として用いられる酸化鉄系やソーダ灰、あるいは石灰系フラックスは⁶⁾⁷⁾耐火物に対する浸食などの影響が大きく、混銑車の内張りとして従来から使用されている高級シャモット系 (SiO_2 - Al_2O_3 系) のれんがでは、操業に支障をきたすことがわかった⁸⁾。

混銑車での溶銑予備処理を効率的かつ円滑に行うには、内張り材として使用される耐火物の開発は重要な課題である。このような観点から混銑車溶銑予備処理に適する炉材の開発を行うために、各種処理剤を用いて浸食試験等を行うとともに、混銑車における使用後れんがの調査、解析を実施し、不焼成 Al_2O_3 -SiC-C 質れんが⁹⁾が総合的に優れているとの結果を得たので報告する。

2. 開発経過と試験方法

混銑車で従来から使用されている、高級粘土質れんが (以下 HC) や焼成高アルミナ質れんが (以下 HA) は、溶銑予備処理の過酷化にともない、溶損や構造的スポーリングが激しくなり大きな問題点となつた。また耐食性に優れたマグネシア質れんがやマグネシア-クロム質れんがでは、混銑車で起こる加熱-冷却の繰返しに耐えられずスポーリングが頻発する¹⁰⁾。そこで耐食性のあるマグネシア原料あるいは高アルミナ原料を使用し耐スポーリング性、耐浸潤性を改良するために、黒鉛を使用し

Table 1. Properties of brick.

Material	Item	Apparent specific gravity	Bulk density (g/cm^3)	Apparent porosity (%)	Cold crushing strength (kg/cm^2)	Chemical composition (%)			
						Al_2O_3	SiO_2	SiC	C
Unburned Al_2O_3 -SiC-C brick	(ASC)	3.13	2.78	11.2	550	59	7	18	10
Unburned Al_2O_3 -C brick	(A C)	2.73	2.45	10.2	300	48	29	—	19
Unburned MgO-C brick	(M C)	2.94	2.83	3.7	370	—	MgO 77	—	19
Unburned MgO-C-SiC brick	(MCS)	2.94	2.82	4.1	380	—	MgO 76	7	14
Unburned MgO- Al_2O_3 -C brick	(SPC)	2.88	2.72	5.4	410	39	3	MgO 35	19
Burned High-Alumina brick	(H A)	3.16	2.61	17.5	900	75	21	—	—
Burned Super duty fire clay	(H C)	2.69	2.35	12.5	900	42	53	—	—

昭和 58 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1983)

* 黒崎窯業(株)本社 (Kurosaki Refractories Co., Ltd., 1-1 Higashihama-cho Yawatanishi-ku Kitakyushu 806)

*² 黒崎窯業(株)本社 (現: 黒崎窯業(株)君津営業所) (Head Office, Now Kimitsu Works, Kurosaki Refractories Co., Ltd.)

*³ 黒崎窯業(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Kurosaki Refractories, Co., Ltd.)

た。また、黒鉛含有れんがの酸化抵抗性の強化を目的として、SiCの添加を試みた。このようにして開発した不焼成カーボン含有れんがと、Table 1に示す各種れんがを用いて下記項目について検討を行った。

- ① 各種処理剤による浸食
- ② 各種処理剤の浸潤
- ③ 熱的スポーリング
- ④ 耐酸性

3. 試験方法

3.1 浸食試験

Fig. 1 に示す 50 kg 高周波誘導炉用の黒鉛るつぼ内に、厚さ 30 mm のサンプルでライニングし、銑鉄 3 kg を投入した。所定温度に昇温し銑鉄を溶解させた後、処理剤の投入、排出を 15 min ごとに行つた（使用

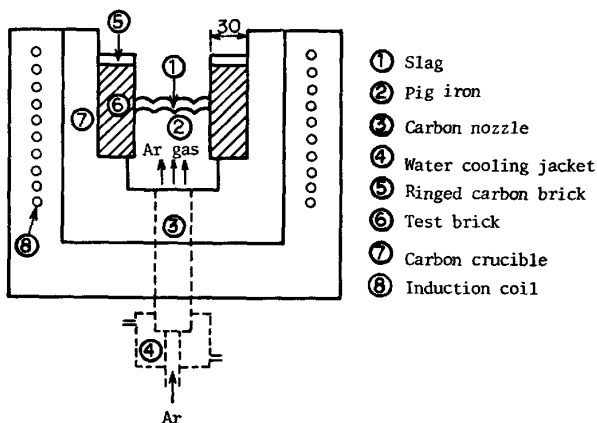


Fig. 1. Experimental representation of High-frequency induction furnace.

Table 2. Chemical composition of flux (wt%).

Flux	Millscale	MnO ₂	CaO	Boric acid compound	CaCl ₂ /CaF ₂ =1/1	Na ₂ CO ₃
A	—	—	100	—	—	—
B	80	10	—	10	—	—
C	49	—	27	—	24	—
D	—	—	—	—	—	100

したフラックスを Table 2 に示す。試験時間 6 h)。なお、Na₂CO₃ は、還元雰囲気下では、分解や揮発を生じやすい⁽¹⁾。従つて、溶銑との反応促進するため、Ar の底吹きを併用した。

3.2 スポーリング試験

DIN 1068 (1931 年) に基づいて行つた。ただし、加熱温度は 1200°C であり、水冷法を用いた。不焼成黒鉛含有れんがは、1400°C×3 h コークス中で還元焼成を行い、揮発分を除去して使用した。

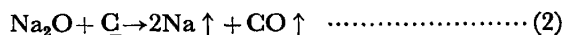
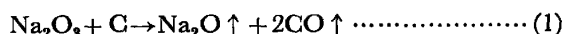
3.3 酸化試験

一辺 50 mm の立方体を電気炉内にセットし、300°C/h の速度で昇温して 1200°C で 3 h キープし炉内で放冷する方法で行つた。試験後サンプルは、中央より切断し脱炭層の厚さを測定した。

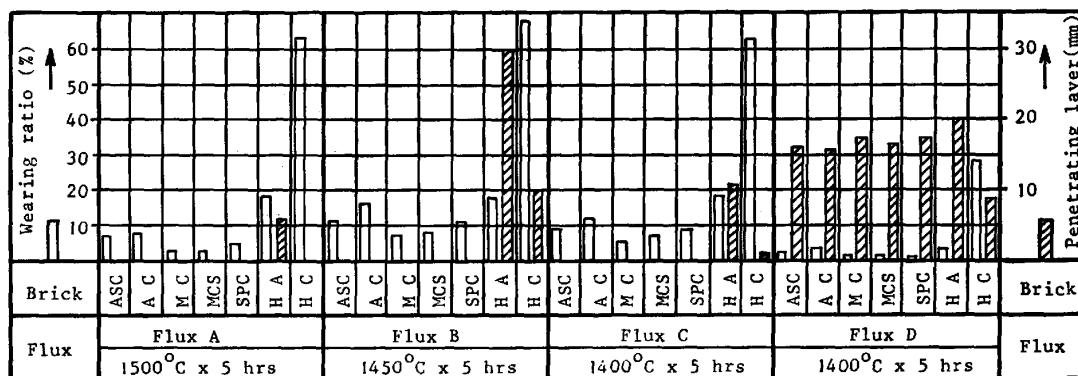
4. 試験結果

4.1 耐食性、耐浸潤性

Fig. 2 に試験結果を示す。れんが材質別では、MgO-C 質れんが（以下 MC）が最も優れていた。また処理剤別にみると、処理剤 B（ミルスケール系）が最も浸食性が高い結果となつた。これはカーボン含有れんがでは FeO による黒鉛や SiC の液相酸化が生じるためであり、HA ならびに HC は SiO₂ や Al₂O₃ との反応による低融物である fayalite (2FeO·SiO₂)、hercynite (FeO·Al₂O₃)、などの生成によるものである。処理剤 D (Na₂CO₃) でテストしたれんがは、nepheline, carnegieite, (Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂) などの生成が認められるものの、予想よりも溶損が少なかったのは、(1), (2) 式のような反応が生じ Na₂O ロスによりれんがに対する影響が少なくなつたためと思われる。



テスト後サンプルの顕微鏡観察を行つたが、れんが中



○ The thickness of a sample is 30 mm

Fig. 2. Wearing ratio and penetrated layer.

の黒鉛は、ほとんど変質していないところから Na_2CO_3 の分解に対して、れんが中の黒鉛の影響は小さかったと推定される。

各処理剤の浸潤性は、非カーボン含有れんがに対しては、処理剤 B (ミルスケール系) の浸潤が一番深く、カーボン含有れんがでは、処理剤 D (Na_2CO_3) を除き浸

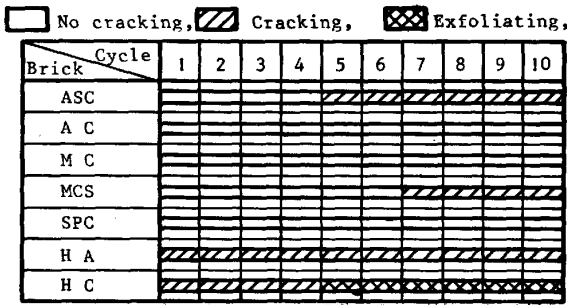
潤は観察されなかつた。処理剤 D を用いた浸食テスト後のサンプルの可溶性成分を抽出して定性分析を行った結果、アルカリ性を示したことから、浸潤成分は Na_2O と推定される。

4.2 熱的スポーリング

Fig. 3 に耐スポーリング性の試験結果を示す。カーボン含有れんががいずれも良好な結果を示した。その中で一般的に耐スポーリング性は黒鉛含有量に左右されるため、黒鉛含有量の多い MC など特に良い結果となった。混銃車のように、加熱-冷却を繰り返す炉に対してカーボン含有れんがは有効と思われる。

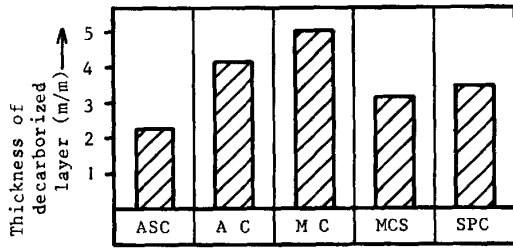
4.3 耐酸化性

Fig. 4, 5 に耐酸化性の試験結果を示す。 SiO_2 及び SiC を含むれんがが全般的に脱炭層が薄い。ASC は、



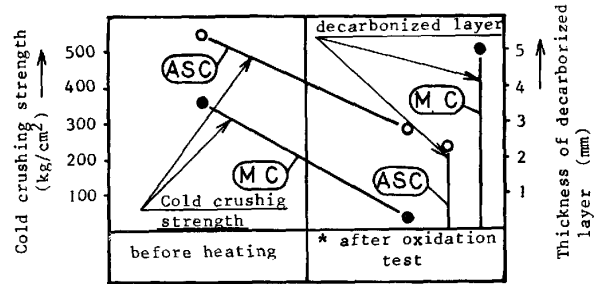
- Carbonaceous brick had been burned at 1400°C in reducing atmosphere.
- Electric furnace Heating 1200°C×15 min×Water cooling 3 min×Air cooling 12 min×10 cycles.

Fig. 3. Spalling resistance.



- Electric furnace after heating at 1200°C×3 h

Fig. 4. Oxidation resistance.



* Electric furnace : after heating 1200°C×3 h

Fig. 5. Comparison between MC brick and ASC brick concerned with cold crushing strength and thickness of decarbonized layer after oxidation test.

Flux	Applied portion	Material	Wearing rate (mm/ch)	
			0.5	1.0
Case - A ($\text{CaO} + \text{CaC}_2$)	Roof	ASC	~0.8	~1.2
	Slag line	ASC	~0.5	~0.8
	Slag line	M C	~0.8	~1.2
	Slag line	MCS	~0.5	~0.8
Case - B ($\text{CaO} + \text{CaC}_2$)	Pouring pad	ASC	~1.55	~2.2
	Pouring pad	H C	~1.55	~2.2
Case - C (Millscale)	Slag line	ASC	~0.5	~0.8
	Slag line	MCS	~0.5	~0.8
Case - D (Millscale)	Slag line	ASC	~0.5	~0.8
	Slag line	H A	~0.5	~0.8
Case - E (Millscale + CaO)	Slag line	ASC	~0.5	~0.8
	Slag line	M C	~0.8	~1.2
	Slag line	A C	~1.25	~1.8
	Slag line	H C	~1.25	~1.8
Case - F ($\text{CaO} + \text{Millscale} + \text{other admixture}$)	Slag line	ASC	~0.5	~0.8
	Slag line	SPC	~0.5	~0.8

Fig. 6. Wearing rate of brick in TORPEDO CAR.

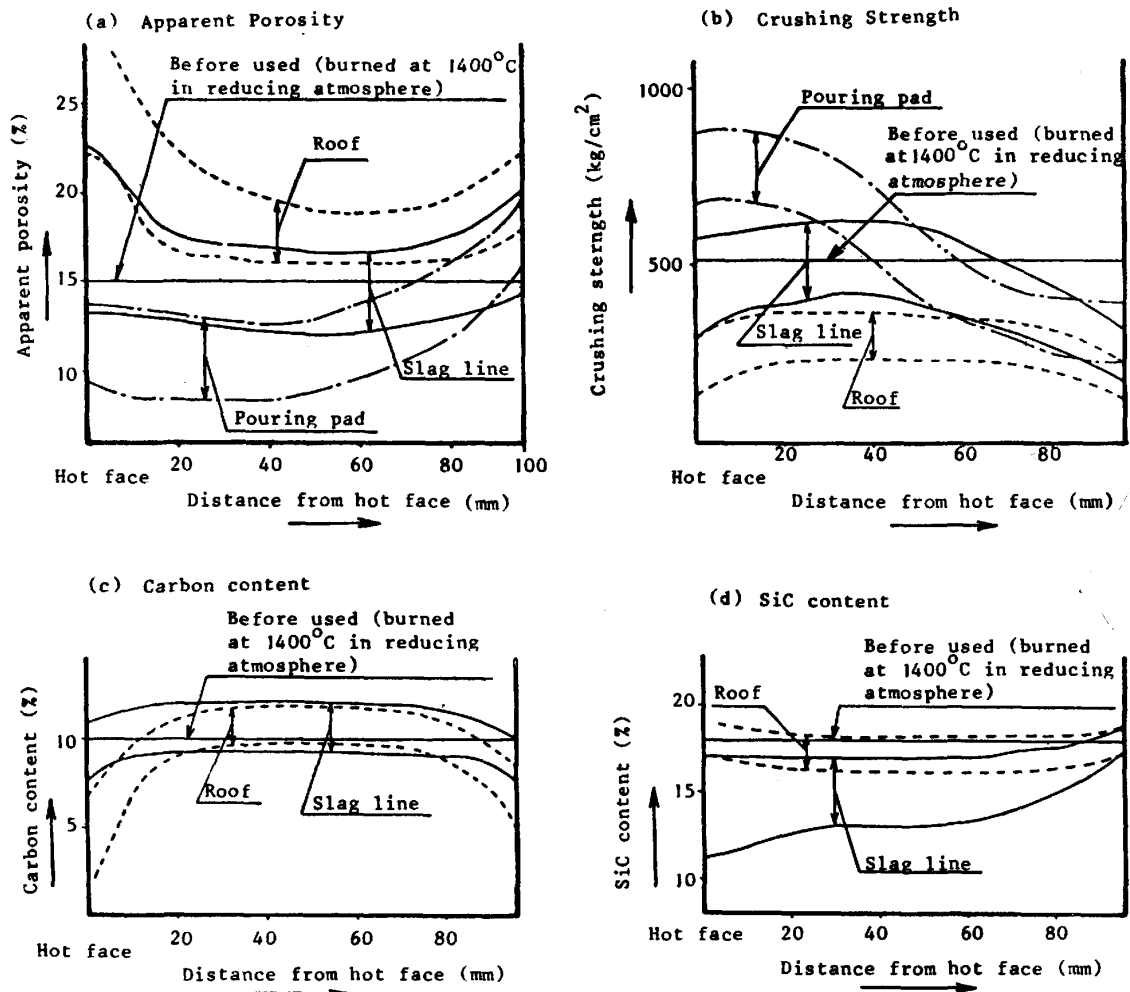


Fig. 7. Specific properties of ASC brick (after field test).

脱炭層及びその背後の強度劣化が少ない。これに比べ MC は、非常に組織劣化が大きい。

5. 実炉による使用結果

前述のれんがを用いて実炉での使用を行った結果を Fig. 6 に示す。

この結果、ASC は天井部でやや溶損が大きいものの、スラグラインや湯当たり部では、いずれの処理剤においても安定した成績を示した。

6. 使用後れんがの調査結果

ASC が良好な成績を示したので、このれんがの使用後の切断面観察及び品質調査を行った。参考に MC 及び HC についての品質調査結果を示す。

6.1 ASC れんがの調査

1) 採取したれんがの切断面は、比較的堅固な組織をしていた。ただし、湯当たり部より採取したれんがのみ細かいき裂が見られた。

2) Fig. 7 に使用後れんがの見掛け気孔率、圧縮強さ及び黒鉛と SiC 量を示す。天井れんがは全般的に気孔率の上昇が認められ、特に稼働面側と背面側でその傾向が強く、これにともない圧縮強さの低下も起こっている。これは、脱炭によるものである。

3) スラグライン部れんがも、天井部れんがと傾向は同じであるが、品質の変化率はかなり少ない。

4) 湯当たり部れんがは、稼働面側が緻密化しており、背面側では、わずかに気孔率が高くなっている。

5) Photo. 1 にスラグライン部れんがのマイクロ組織を示すが、変質が見られるのは表面のみで、この部分の脱炭も軽微である。表面より 60mm 付近までは、ところどころにマトリックスの緻密化が見られるが、それ以降の変質は全く見られない。

6.2 MC れんがの調査 (スラグライン)

1) 切断面を観察すると、稼働面側と背面側に多孔質化した部分が見られ、稼働面から 8~15mm 付近にき裂があり、それに浸入したメタルが見られた。

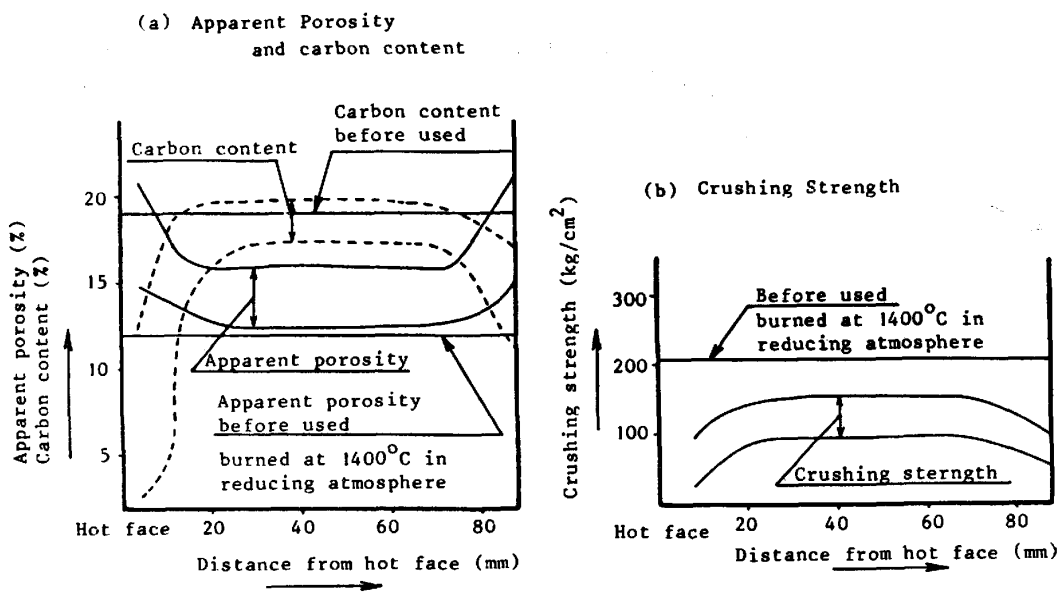
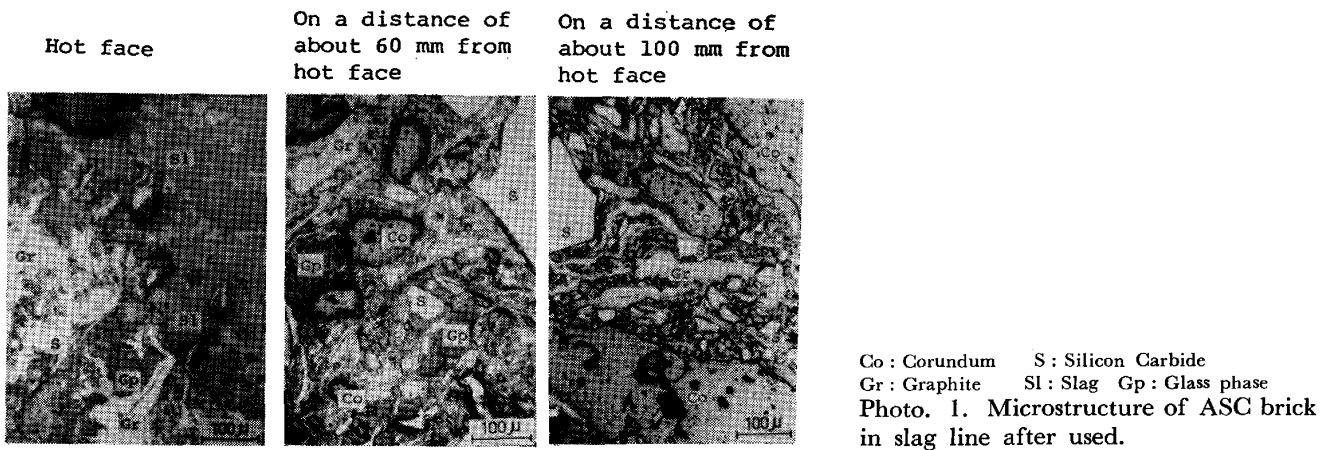


Fig. 8. Specific properties of MC brick (after field test).

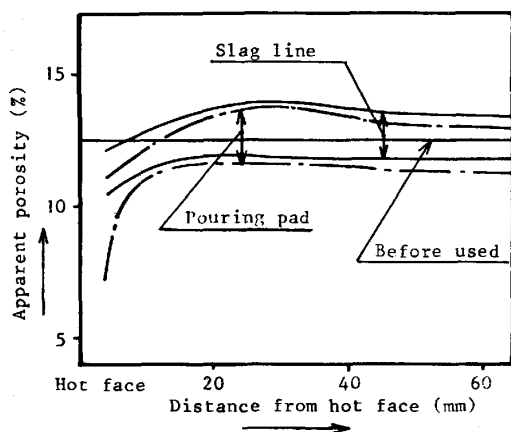


Fig. 9. Distribution of apparent porosity of HC brick (after field test).

- 2) Fig. 8 に気孔率と黒鉛量の変化、及び圧縮強さの変化を示す。稼働面側と背面側に黒鉛量の減少が見られ、この部分の気孔率が上昇している。
- 3) ミクロ組織を調査した結果、稼働面側は脱炭して

黒鉛の残存は認められず、メタルの浸入がある。10 mm 付近まで黒鉛の残存はない。

6.3 HC れんがの調査

- 1) 切断面を見るとスラグライン部れんがは1箇所、湯当たり部れんがは2箇所にき裂が発生している。
- 2) Fig. 9 に見掛け気孔率の変化を示すが、湯当たり部れんがは10 mm くらいまで緻密化している。これに比べスラグライン部れんがの気孔率低下は稼働表面のみである。

7. 各種れんがの損耗機構

各種れんがの、実験室及び実炉使用結果から、カーボン含有れんがと非カーボン含有れんがでは、損耗形態に大きな差があることがわかった。すなわちカーボン含有れんがでは、Fig. 10 に示す Case I~Case VI のパターンが考えられ、非カーボン含有れんがでは、Fig. 11 に示す Case VII~Case IX のパターンが考えられる。

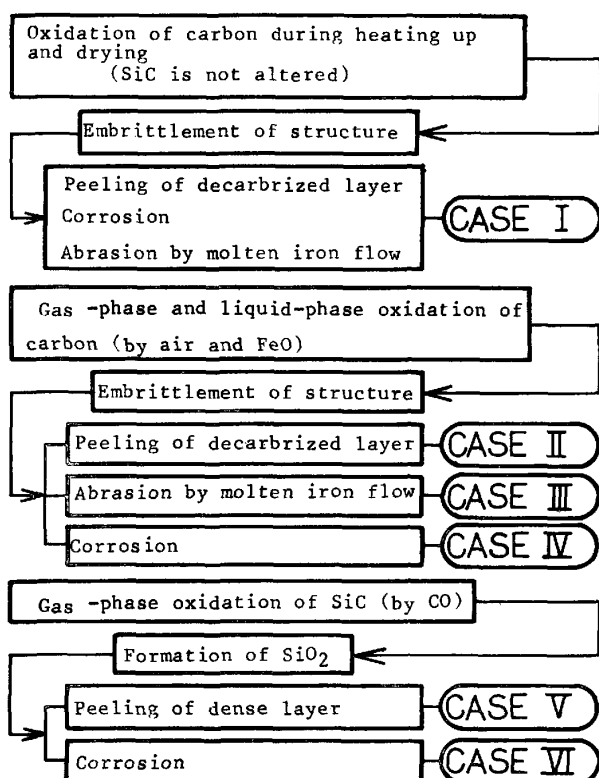


Fig. 10. Wearing mechanism of carbon containing brick.

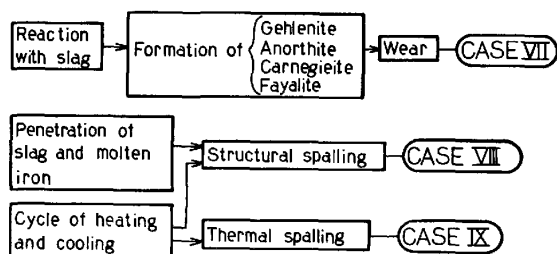
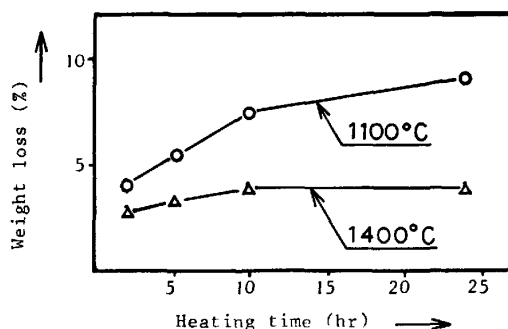


Fig. 11. Wearing mechanism of Al₂O₃-SiO₂ brick.

実炉使用で ASC が一番良い結果を示した。また、MC や MCS の使用結果があまり良好でなかったが、これは、実験室で見られた耐酸化性の面で、ASC に劣ることによるものと考えられ、これらのれんがは、スラグコーティングなどをうまく実施することができれば¹²⁾、れんが表面の通気性が低下するため、黒鉛の気相酸化が抑制されその耐食性を生かし、効果を発揮するものと思われる。

一方、非カーボン含有れんがの損耗形態である Case VIII, IX は一般的に 150~200 チャージ以上経過してから現れることが多く、カーボン含有れんがでは、あまりみられない現象である。

カーボン含有れんがの場合、稼働初期に Case I の損耗が起こることがあるが、その後、熱履歴を受けて SiC などの効果が現れ損耗速度が遅くなる。従って、実炉で



○ Heat-UP: UP to 1000°C-600°C/h more than 1000°C-300°C/h keep at test temperature

Fig. 12. Relation between heating time and weight loss of ASC brick.

稼働初期にカーボン含有れんがと非カーボン含有れんがを比較した場合、非カーボン含有れんが残寸が大きいという現象が見られることがある。

8. ASCの混銑車への適用方法

ASC は、溶銑予備処理用炉材として非常に優れていることが判明したが、混銑車の場合、使用位置は天井、スラグライン、溶銑部、湯当たり部に大きく分けられる。従って、ASC でも経済性を含めて使用位置別による細かい配慮が必要である。すなわち

1) 天井部は、空気に触れる時間が長く、そのうえ温度が低いため Fig. 12 に示すように SiC の効果が十分発揮できず脱炭層が厚くなる。従って、操業条件にもよるが、耐酸化性について考慮する必要がある。

2) スラグライン部は、スラグによる浸食及び酸化損耗があるので、この点考慮すべきである。

3) 溶銑部は、耐スポーリング性、耐食性が必要である。

4) 湯当たり部は、耐スポーリング性、耐衝撃性、耐摩耗性が必要である¹³⁾。

など、これらに重点を置いて材質を適用すべきである。

まず、天井部に ASC を適用する場合、スラグに接触する機会が多い方が有利になることがある。これは前述したように、黒鉛の酸化を極力少なくするためには、スラグコーティングが有効と考えられるからである。従って、これらのことがあまり期待できないときには、SiC 以外の酸化防止剤の検討も必要であろう。

スラグライン部れんがは、アルミナ原料の高級化(例えば純アルミナ原料の使用)や黒鉛量も考慮すべきであり、マトリックスの SiO₂ は極力減少させた方がよい。

溶銑部は、SiC が多いと SiO₂ に変化して緻密化を促進して、剝離を起こす場合がある。黒鉛は、この場合で

も有効であるため、やや増量し、SiC は減少傾向にすべきである。

湯当たり部れんがは、溶銑部れんがと同じような考え方でよいが、溶銑による摩耗と衝撃が加わるので熱間強度も考慮すべきである。

9. ま と め

溶銑予備処理炉材として各種れんがを試験した結果。

1) Al_2O_3 -SiC-C 質れんが(ASC) が総合的に優れていることがわかった。これは、カーボン含有れんがの中では耐酸化性や脱炭後の強度に優れることと、耐食性、耐浸潤性、耐スポーリング性も、非カーボン含有れんがに比べ優れていることが好結果をもたらす要因である。

2) カーボンを含有している Al_2O_3 -C 質れんが(AC)、MgO-C 質れんが(MC)、MgO-C-SiC 質れんが(MCS)、MgO- Al_2O_3 -C 質れんが(SPC) は、実験室での耐食性に優れるものの、実炉試験においては、損耗速度が期待したほどではなかつた。これは、脱炭層の厚さが厚く、脱炭後、れんがの強度が弱いためである。

3) 非カーボン含有れんがで低 Al_2O_3 の高級粘土質れんが(HC) は溶損により損耗し、高アルミナ質(高 Al_2O_3 含有)れんが(HA) は、構造的スポーリングにより損耗の進行が早い。

4) Al_2O_3 -SiC-C 質れんが(ASC) でも混銑車の場

合、使用位置により損傷形態が異なるので、黒鉛量、SiC 量などに細かい配慮が必要である。

文 献

- 1) 伊藤幸良, 佐藤信吾, 河内雄二: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 2) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p.2675
- 3) 水渡英昭, 石坂 洋, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1848
- 4) E. SCHÜRMAN and N. BANNENBERG: Stahl Eisen, 102 (1982), p. 113
- 5) 岡野 忍, 小沢三千晴, 野崎 努: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 546
- 6) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, 66 (1981), p. 2138
- 7) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 210
- 8) 永井春哉, 佐藤高芳, 井出秀夫: 耐火物, 292 (1982), p. 288
- 9) 古海宏一, 仙波喜美雄, 小野典璋: 耐火物, 248 (1978), p. 527
- 10) 平櫛敬資, 福岡弘美, 井出秀夫, 永井春哉: 耐火物技術協会第 69 回製鋼炉用耐火物専門委員会資料 (1982 年 11 月)
- 11) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 66 (1980), A 149
- 12) 森本忠志, 中村敏男: 耐火物, 286 (1981), p. 623
- 13) 成瀬庸一, 古海宏一, 八木琢夫, 鎌田義行, 阿部雅夫: 耐火物, 292 (1982), p. 282

耐 火 物 の 関 連 文 献

(鉄と鋼 昭和 53 年—昭和 58 年 10 月号まで)

無印は講演概要, (技)は技術報告, (特)は特別講演を表す。

脱硫スラグによる高アルミナ質耐火物の損傷機構

新谷, ほか 64 (1978) 4, S 200

混銑車への MgO-C れんがの使用結果 (生石灰脱硫における混銑車耐火物—1) 中村, ほか 66 (1980) 11, S 734

耐火物技術における新しい動向(特) 林 武志 67 (1981) 7, p. 841

細管および多孔質体中の侵蝕性液体による浸透現象の解析 鰐部, ほか 67 (1981) 12, S 803

溶銑予備処理用耐火物に関する 2, 3 の検討 丸川, ほか 67 (1981) 12, S 804

溶銑予備処理用耐火物の開発 永井, ほか 67 (1981) 12, S 805

アルミナ質不定形耐火物の溶損に及ぼすソーダ灰スラグの影響 山瀬, ほか 68 (1982) 11, S 1029

耐ソーダ灰性のすぐれた溶銑予備処理用耐火物の開発 中原, ほか 68 (1982) 11, S 1030

溶銑予備処理用耐火物の開発(技) 永井, ほか 69 (1983) 6, p. 589

インジェクション用ランス耐火物 (溶銑予備処理用耐火物の開発—1) 副島, ほか 69 (1983) 12, S 906