

© 1983 ISIJ

技術報告

## 溶銑予備処理用耐火物の開発

永井春哉\*・佐藤高芳\*

## Development of Refractories for Hot Metal Treatment

Haruya NAGAI and Takayoshi SATOH

## Synopsis :

Unburnt brick, consisting of several elements including graphite which has excellent chemical and volume stability, was developed for use as refractories in torpedo cars. Through actual application, it has been ascertained that this brick can withstand both oxidative and basic materials used in the course of hot metal treatment.

## 1. 概 要

溶銑予備処理で用いられる酸化性処理剤および塩基性処理剤に耐えうる混銑車用耐火物として、化学的安定性および体積安定性のすぐれたグラファイトを主構成材料の1つとする不焼成れんがを開発し、実用に供して、その優れた耐用性を確認した。なお、溶銑予備処理という術語は脱けい脱りん処理に対して用い、溶銑脱硫を意味しない。

## 2. 従来混銑車の溶銑予備処理による損耗

アルミナ 43% の高級粘土質 (Superduty Fireclay,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) れんがを内張りした従来混銑車で溶銑予備処理を行つたところ、1回の処理でスラグライン (Slag Line) が約 60 mm 溶損された。この時、混銑車内に投入された処理剤は、ミルスケール (Mill Scale) 7 650 kg、生石灰 (CaO) 1 870 kg であつた。

溶損されたスラグラインのれんがは、化学分析等材質試験の結果、稼働面より約 30 mm 深さまでスラグ成分が侵入して密化しており、スラグ成分の侵入の仕方は、マトリックスを伝つてれんが深部まで入つてゆくことが顕微鏡観察でわかつた。また、侵入成分はカルシウム (Ca) および鉄 (Fe) より成ることが EPMA により確認できた。X線回折によると、反応生成物はほとんどがアノーサイト ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) であり、その他にはごく少量のフェアライト ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ) が検出されたのみで、ハースナイト ( $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等酸化鉄 (Iron Oxide) を含む鉱物は検出されなかつた。したがつて、酸化鉄はそれ自身が反応してれんがを溶損するのではなく、生石灰のそれを助長する働きをすすると思われる。そ

のことは、Fig. 1 のるつぼ法侵食試験結果に示すごとく、酸化鉄のみの場合、溶損量は小さいが顕著な浸潤層を形成するのに対し、酸化鉄に生石灰を添加すると、その濃度に比例して溶損が大になり、ついには酸化鉄のみの場合に形成された浸潤層に相当する量が溶損されることから裏付けられた。一方、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の影響は、ほとんどないことも分かつた。

以上の結果より、高級粘土質れんがの酸化鉄および生石灰混合物による損耗機構は、酸化鉄がマトリックスに浸潤したところへ生石灰が侵入し、融液を生成して速やかにれんがを溶損させると推定できる。それは、中原ら<sup>1)</sup>によつて提唱された損耗機構と類似であるが、塩基度および酸化鉄濃度が高いことにより、反応層形成過程が異なつているものと思われる。また、高級粘土質れんがの溶銑脱硫スラグによる溶損は稼働面のみで起こり、浸潤層を形成せず<sup>2)</sup>、塩基度 2 以下で酸化鉄の影響が大きいという知見は、本損耗機構で説明できる。

## 3. 溶銑予備処理用れんがの開発

## 3.1 基礎試験

混銑車は、本来、溶銑貯蔵運搬容器であるので少なくとも 700~1 000 チャージの長期寿命が期待されているが、溶銑予備処理がなされる場合、それに反応容器としての機能も必要となるため、従来からの耐スポーリング性、耐酸化性、耐スラグ性に加えて、耐酸化鉄性および耐高塩基度スラグ性も具備条件となる。すなわち、耐スポーリング性は、受銑時に約 700°C から約 1 450°C まで急昇熱されるので、第 1 に耐熱的スポーリング性が必要であるが、高塩基度物質が加えられるので耐構造的スポーリング性も重要である。耐酸化性は、とくに天井部

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 4 月 22 日受付 (Received Apr. 22, 1982)

\* 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu 299-11)

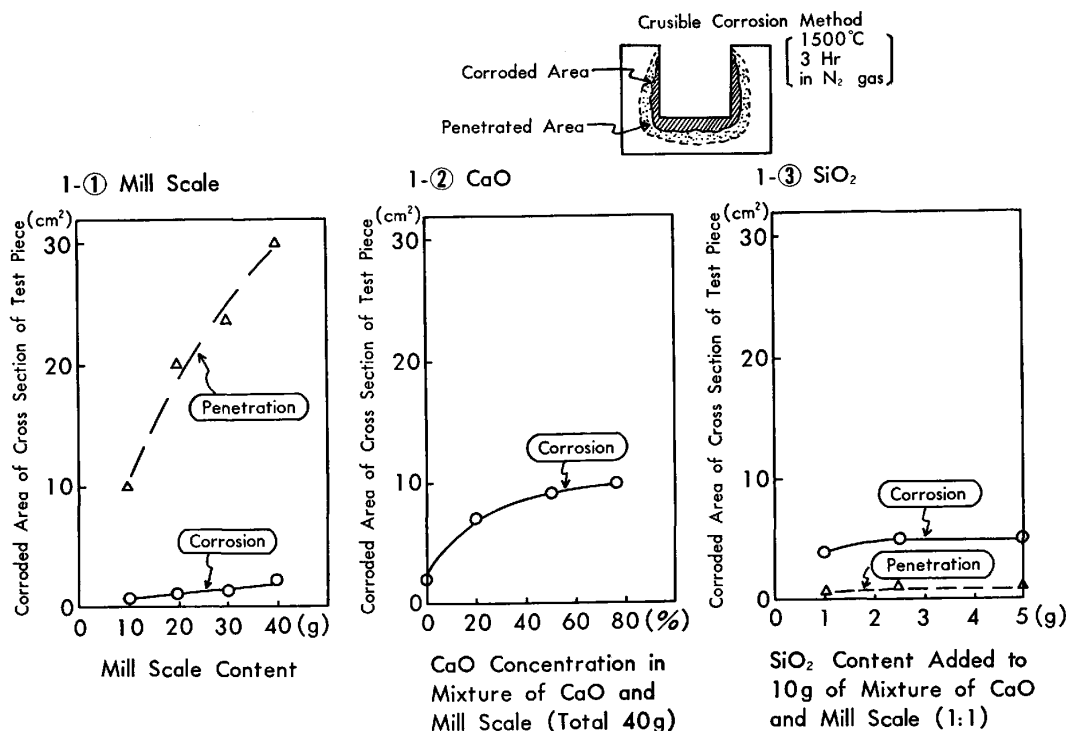


Fig. 1. Corrosion of superduty fireclay brick by hot metal treatment material.

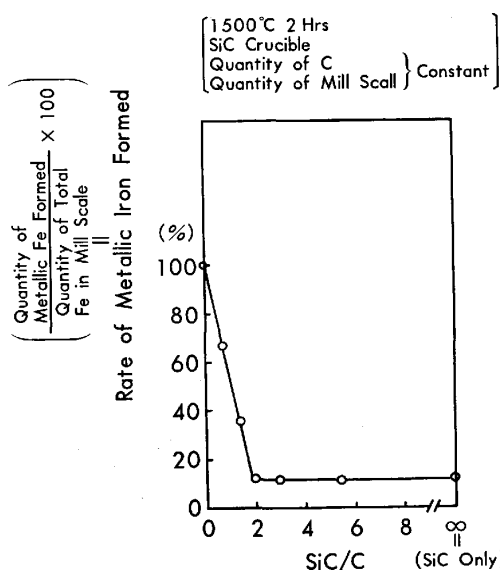


Fig. 2. Oxidation prevention effect of SiC.

(Top) での耐空気酸化性が必要とされるが、酸化鉄による酸化も考慮しなければならない。また、耐スラグ性は脱けい反応の進行に伴ってスラグ塩基度が酸性から高塩基性まで変化するので、広範囲に検討しなければならない。

一般に、スラグの浸潤性を防止するものとして、グラファイト (C) および炭化けい素 (SiC) が知られているが、酸化鉄は酸化性が強いため、いずれも酸化される。一方、SiC はグラファイトの酸化防止に効果があること

も知られているので、グラファイトの酸化鉄による酸化に対する SiC の酸化防止効果を試験してみた。その結果、SiC がグラファイトの 2 倍量 (重量) 存在すれば、グラファイトはほとんど酸化されないことがわかった (Fig. 2)。Fig. 2 の実験では、酸化鉄としてミルスケールを用い、 $Fe_3O_4 + 4C \rightarrow 3Fe + 4CO \uparrow$  の反応を想定して、モル比で  $Fe_3O_4/C = 1/5$  の混合物を作り、これに SiC を添加した。

SiC の酸化防止効果は、グラファイトより SiC の方が酸化鉄と反応しやすいため、まず、 $Fe_3O_4 + 2SiC \rightarrow 3Fe + 2SiO_2 + 2C$  の反応で SiC の表面がシリカガラスになり、互いに融着してグラファイトを包み込む形になり酸化防止効果を発揮するものと推察できる。SiC/C  $\geq$  2 で金属鉄生成率が、一定になることがその推定根拠の 1 つであり、他の根拠は多量の SiC を必要とすることであり、さらに、後に述べるが、使用後のれんが中の SiC 粒の周囲に鉄が存在することが、EPMA で確認されたからである。

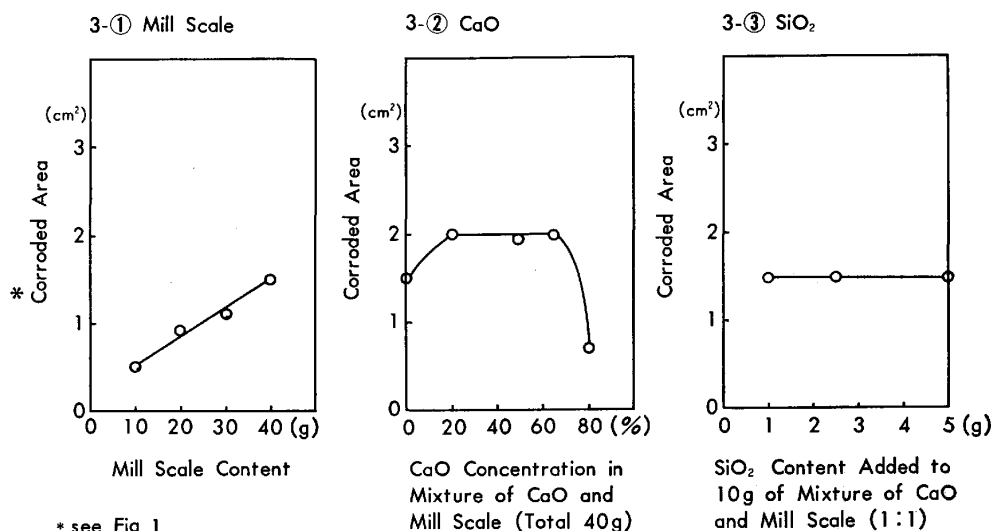
以上の結果より、れんがのマトリックス部に SiC とグラファイトとを 2:1 の割合で加えることにより酸化鉄の浸潤を防止できることが分かった。

### 3.2 試作れんがの特長

溶銑予備処理用れんがの骨材としては、一見、塩基性スラグおよび酸化鉄に強いマグネシア (MgO)、スピネル (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 等塩基性材料が適しているように思わ

Table 1. Specific properties of AGS brick.

Chemical Composition				Physical Properties				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiC	C	Apparent Porosity	Crushing Strength	Refractoriness Under Load(T <sub>2</sub> )	Heat Expansion	
50%	17%	20%	10%	12%	560 kg/cm <sup>2</sup>	>1700°C	0.47% (at 1000°C)	



\* see Fig 1

Fig. 3. Corrosion of AGS brick by hot metal treatment material.

れるが、混銑車の稼動条件を考えると熱的および構造的スポーリングの点から、むしろ、アルミナ質 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の方が優れていると思われる。また、アルミナ質の場合、酸化された SiC とガラス化反応を起こすのでグラファイトの酸化防止の点からも有利と思われる。そこで、表 1 に示す Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C 質れんが(以後「AGS れんが」という)を試作し、その性能を試験した。

AGS れんがの耐空気酸化性は、1200°C までは加熱温度が高いほど酸化減量が大になるが1200°Cを超えると減少し、1500°Cでは800°C加熱時と同程度となる。それは、表面酸化された SiC が互いに、あるいはアルミナ骨材と反応してガラス層を形成した効果と思われる。

AGS れんがの耐食性は、酸化鉄に対して浸潤層を生ぜず溶損量も小さく、また、酸化鉄と生石灰との混合物に対しては生石灰濃度に無関係で溶損量が小さく、さらにシリカに対しては、まったく影響されない (Fig. 3)。この AGS れんがの優れた耐溶損性は、単純に SiC およびグラファイトが溶銑予備処理剤あるいは該スラグを浸潤させないからではなく、AGS れんがの表面に形成された反応層が浸潤防止に大きな役割を果たしていると考えられる<sup>4)</sup>。それは、SiC およびグラファイトは共に酸化鉄と反応するため、AGS れんがの溶銑予備処理剤との濡れ性は、高級粘土質れんがのそれより大きいことから、逆に推定できる。

以上のように、AGS れんがは優れた特長を有することがわかったので、各種れんがとの比較試験を行った。供試れんがは、焼成れんがとして、アルミナ-スピネル-クロム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 質れんが、セミリボン-マグクロ (Magnesia-chrome brick used partially fused co-clinker, MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 質れんが、アルミナ-炭化けい素 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC) 質れんが、また、不焼成れんがとして、アルミナ-スピネル-グラファイト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C) 質れんが、マグネシア-グラファイト (MgO-C) 質れんが、アルミナ-グラファイト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C) 質れんが、それに AGS れんがの7種類である。試験方法は、高周波溶解炉のつぼに内張りし空気に触れる状態で行い、不焼成れんがの脱炭状況も評価した。その結果、焼成れんがのうち Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 質れんがは熱的スポーリングを起こし、その他のものはいずれも浸潤が大きく、構造的スポーリングを起こすと推定された。不焼成れんがは、いずれも焼成れんがより損耗が小さく浸潤もないが、AGS れんが以外は脱炭が大きく、長期使用での脆弱化が懸念されるが、AGS れんがは試験後の表面が半透明で、やや滑らかになっており、長期使用でも脱炭が防止されると期待することができる。

### 3.3 AGS れんがの実湯試験

AGS れんがの優れた性能がテーブルテストで確認できたので、実湯試験を行った。実湯試験方法は、混銑車の直胴部に、供試材1種につき半周を単位として捨張り

Brick	Position			Top			Slag Line			Belly			
	Decrease in Thickness			0 20 40 60 (mm)			0 20 40 60 (mm)			0 20 40 60 (mm)			
Burnt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	[Bar chart]			[Bar chart]			[Bar chart]					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC	[Bar chart]			Spalled			Spalled			Spalled		
	MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Semi-Rebond)	[Bar chart]			[Bar chart]			Spalled			No Test		
	MgO-CaO	[Bar chart]			[Bar chart]			Spalled			Spalled		
Unburnt	MgO-C	[Bar chart]			Oxidized Spalled			Oxidized Spalled			Oxidized Spalled		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-C	[Bar chart]			Oxidized			Oxidized			Oxidized		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	[Bar chart]			Oxidized			Oxidized			Oxidized		
	AGS	[Hatched]			Oxidized			[Hatched]			[Hatched]		

Fig. 4. Results of field test of various bricks.

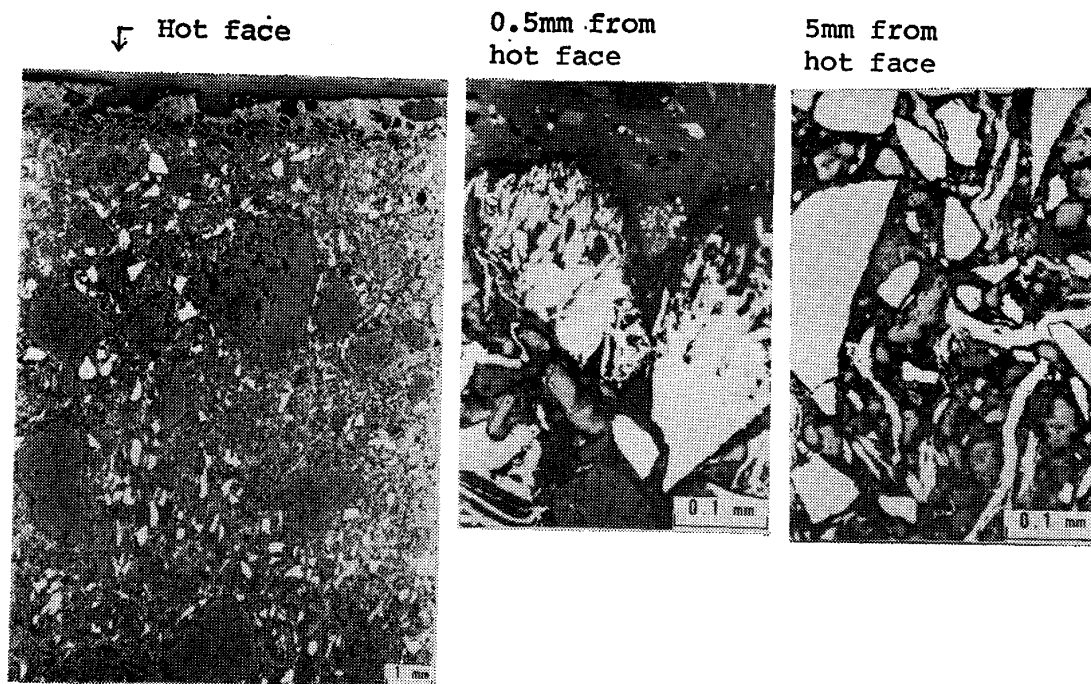


Photo. 1. Microstructure of AGS brick (slag line, after field test).

方式で張り合わせ、普通鉄を 25 回以上受鉄した後、溶銑予備処理を 1 回のみ受け、直ちにサンプルを回収して損耗量測定、材質試験等を行った。供試材は、テーブルテスト供試材にドロマイト質れんがを加え、また、比較基準材として高級粘土質れんがも張り合わせた。

実湯試験における損耗状況を Fig. 4 に示す。溶銑予備処理による損耗量を純粹に計算するためには、該処理の無い場合の損耗速度が分かっている必要はないが、高級粘土質れんがを除いて、これまで混銑車に使用された実績が無いので不明である。そこで、Fig. 4 は本試験期間の損耗量そのものを使用している。

AGS れんがのslagライン部の損耗は、高級粘土質れんがのその約 1/4 と優れており、天井部 (Top Zone) および溶湯部 (Metal Zone) では、ほぼ同等である。AGS れんがから SiC を除いた形のアルミナ-グラファ

イト質れんがのslagライン部の損耗は、AGS れんがの約 2 倍大きく実用に耐えないが、それは脱炭の差によるものである。その他の供試材は、いずれも構造的スポーリングあるいは熱的スポーリングを起こしたため、実用に耐えないと判断した。

### 3.4 AGS れんがの損耗機構解析

実湯試験後のサンプルの切断面を観察すると、slagライン部サンプルは全く変化が見られないが、天井部サンプルは稼働面および背面がそれぞれ約 10 mm 脱炭されている。顕微鏡組織を見ると、slagライン部サンプルの稼働面直近の SiC 粒は変質しているが (Photo. 1)、天井部サンプルの SiC は変質していない。グラファイト量は、slagライン部サンプルは表面のみでなく内部も脱炭されており、その結果、見掛け気孔率が增大し圧縮強度が低下している (Fig. 5)。さらに、EPMA でスラ

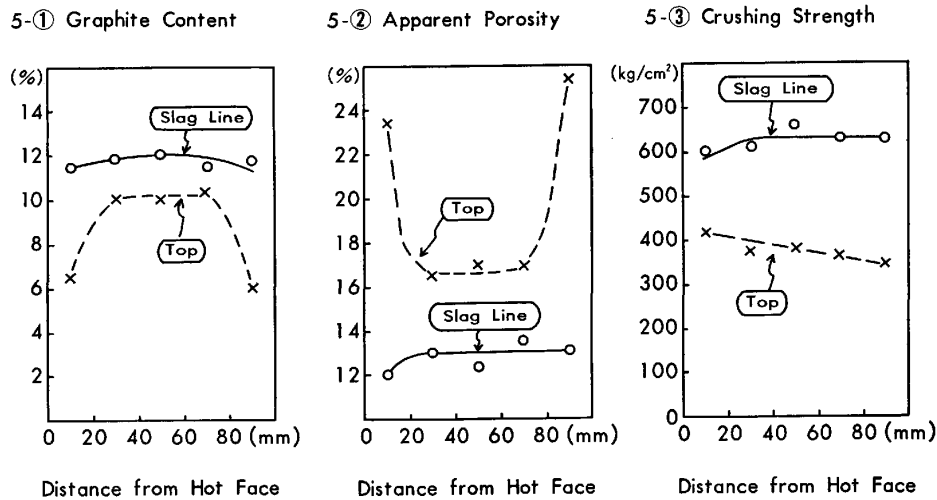


Fig. 5. Specific properties of AGS brick (after field test).

## Secondary electron image

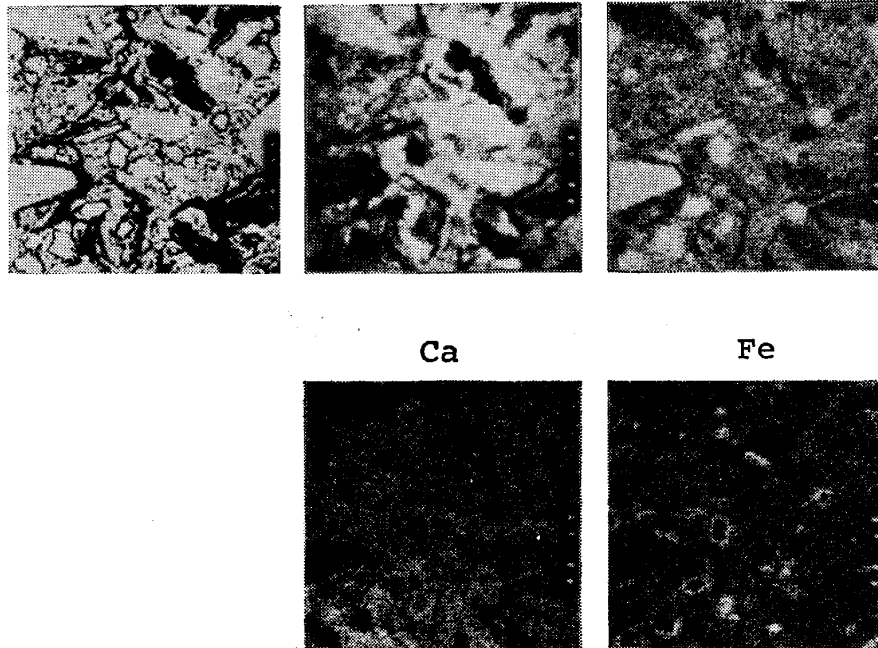


Photo. 2. X-ray image of AGS brick by EPMA (Slag line, after field test).

グライン部サンプルを調査したところ、稼働面直近のSiC粒の周囲に鉄が存在しており(Photo. 2)、この現象はれんが内部では観察されないことから、スラグとの反応で起きたことが明白である。一方、SiCを含まぬ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質れんがは、全体が脱炭されたため著しく材質劣化を起こしていることから、AGSれんがの優れた耐用性がSiCの脱炭防止能に大きく依存していることが明確になった。しかしながら、AGSれんがと同様の組成を有するが見掛け気孔率が約20%あるれんがは、混銑車に使用されて著しい脱炭および材質劣化を起こした

ことが報告されている<sup>6)</sup>ので、AGSれんがの低気孔率性も大いに効果を発揮していると思われる。

以上の結果より、AGSれんがの損耗機構は、Fig. 6に示すように、酸化鉄および空气中酸素によつて表面が脱炭されるが、生石灰と反応してガラス層が形成され、これがスラグ成分および酸素のれんが内部への侵入を防止するので、優れた耐用性を発揮したと思われる。

## 4. AGSれんがの長期実用試験

実湯試験でAGSれんがの優れた特性が明確になった

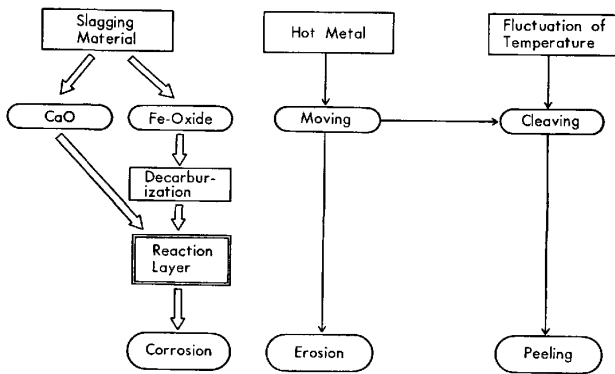


Fig. 6. Wear mechanism of AGS brick in hot metal treatment.

Hot face



Photo. 3. Macrostructure of AGS brick (Slag line, after practical use).

ので、AGS れんがで3台の混鉄車を築造し長期実用性を試験した。なお、いずれも溶銑予備処理と重複して溶銑脱硫処理も全受銑回数50~55%受けた。れんがの損耗量は約40チャージごとに測定した。

AGS れんがの損耗は、スラグライン部が最も大きい。それに次いで天井部も大きい。天井部れんがの稼働面付着物は、ほとんど酸化鉄であり、外観的には稼働面より約15mm深さまで脱炭されているが、化学分析によればさらに深く、約50mmまで脱炭されている。それにともなつて、気孔率が大きくなり圧縮強さが全体的に低下しているが、熱間曲げ強さは、まだ15 kg/cm<sup>2</sup>以上を保っている。天井部での脱炭が著しいのは、スラグ

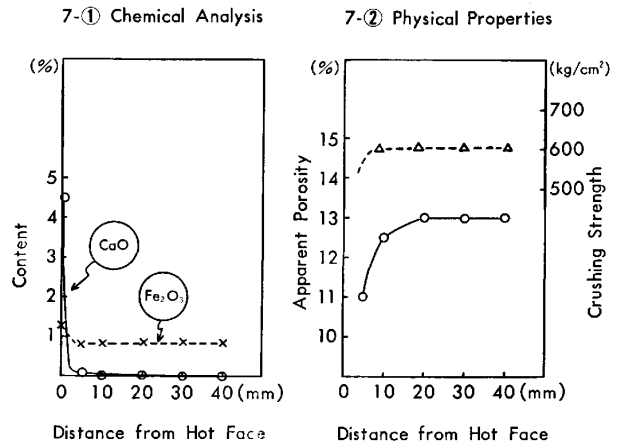


Fig. 7. Specific properties of AGS brick (Slag line, after practical use).

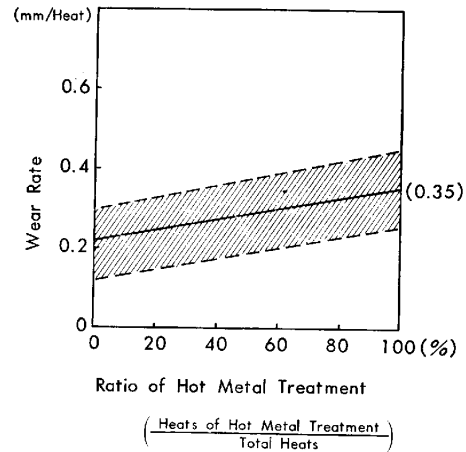


Fig. 8. Wear rate of AGS brick by hot metal treatment (Slag line).

と接することが少ないため密な反応層を形成しなかつたことによると思われるが、天井部は定常的には溶銑にも洗われないので、耐用性は保つていると判断できる。スラグライン部れんがは、稼働面が1mm以下のごく薄い反応層で覆われており、組織は全く変化していない (Photo. 3)。X線回折で、反応層からアノーサイト、ゲーレンナイト ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ )、カルシウムフェライト ( $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、 $\alpha$ -ダイカルシウムシリケート ( $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、ウスタイト ( $\text{FeO}$ ) が検出された。スラグ成分の侵入深さは、ひじょうに浅く (Fig. 7)。マクロ組織観察と一致している。物性値は、稼働面近傍がち密化しており、それより内部はほとんど変化していない。

以上の結果より、混鉄車の寿命は損耗速度の最も大きいスラグライン部で決まるとしてよいが、それは、Fig. 8に示すごとく溶銑予備処理受銑比率と直線関係が見られるので、比率100%時の損耗速度を外挿して求めたところ、 $0.35\pm 0.10$  mm/heat となつた。この値は、炉材

コストおよび修繕作業面において、十分、実用性のある値である。

なお、溶銑予備処理を受けない場合の損耗速度は、従来混銑車のその約 1/2 でありひじょうに優れている。

## 5. 結 言

酸化鉄および生石灰による溶銑予備処理用耐火物として、AGS れんがを開発した。

AGS れんがは、グラファイトおよび炭化けい素の相乗効果により、次の特長を有している。

- (1) 溶銑予備処理剤およびスラグの浸潤性：小
- (2) 溶銑予備処理剤およびスラグとの反応性：大
- (3) 耐酸化性：大
- (4) 耐スポーリング性：大

(5) マトリックス強度：大

AGS れんがは、溶銑予備処理において優れた耐用性を発揮したが、別に行つた溶銑脱硫処理用としての実湯テストでも、高級粘土質れんがの約 2 倍の耐用性を有することがわかっている。

## 文 献

- 1) Y. NAKAHARA and K. SUGITA: Tonind. Ztg, 100 (1976) 4, p. 151
- 2) 川上辰男, 新谷宏隆, 福田利明: 耐火物, 30 (1978) 248, p. 538
- 3) 古海宏一, 仙波喜美雄, 小野典璋: 耐火物, 30 (1978) 249, p. 578
- 4) 古海宏一, 仙波喜美雄, 小野典璋: 耐火物, 29 (1977) 236, p. 477
- 5) 古海宏一, 仙波喜美雄, 小野典璋: 耐火物, 30 (1978) 248, p. 527