Al₂O₃ で被覆された黒鉛粉末含有 Al₂O₃-C 系キャストブル耐火物の特性

川端浩二・吉松英之*・藤井英司・平櫛敬資・尾坂明義**・三浦嘉也***

岡山セラミックス技術振興財団, 705-0021 備前市西片上 1406-18

*岡山県工業技術センター, 701-1296 岡山市芳賀 5301

**岡山大学工学部生物機能工学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

***岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Properties of Al₂O₃-C Castable Refractories with Graphite Powder Coated with Al₂O₃

Koji KAWABATA, Hideyuki YOSHIMATSU*, Eiji FUJII, Keisuke HIRAGUSHI,
Akiyoshi OSAKA** and Yoshinari MIURA***

Okayama Ceramics Research Foundation, 1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi 705-0021

*Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 5301, Haga, Okayama-shi 701-1296

**Department of Bioscience and Technology, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

***Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University,
3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

Al₂O₃-coated graphite powder was prepared by a sol-gel method using ethyl acetoacetate aluminium diisopropoxide. An Al₂O₃-C castable refractory was prepared from the Al₂O₃-coated graphite powder. The flowability of this castable refractory was higher than that prepared from a graphite powder. The apparent porosity of the present Al₂O₃-C castable refractory was lower than that prepared from a graphite powder.

[Received August 9, 2000; Accepted November 13, 2000]

Key-words: Al₂O₃, Sol-gel method, Coating, Graphite powder, Castable refractory, Flowability

1. 緒 言

黒鉛は高熱伝導性及び低熱膨張性を示し、また、スラグに濡れにくい性質を有しており、耐火物の耐スラグ溶損及び耐浸潤性や耐スポール性を高めるための最良な素材である。しかし、黒鉛は水に対する濡れ性が悪いことから、水を分散媒とするキャストブル耐火物として使用した場合、所定の流動性を得るのに必要な添加水分量が増え、耐火物の物性劣化を引き起こすため、あまり利用されていない。黒鉛含有キャストブル耐火物の流動性の改善方法としては、有機系分散剤による黒鉛粉末の表面改質¹⁾や気流衝撃法による黒鉛粉末へのSiCコーティング処理²⁾などが報告されている。

一方、著者らは、黒鉛を酸化物のコーティング層で表面改質することによる種々の性質の改良について検討している。その中で、アルミニウムキレート化合物を原料としてゾル-ゲル法によりコーティング層を形成後、熱分解によりAl₂O₃コーティングする手法でAl₂O₃コーティング黒鉛粉末を作製し、Al₂O₃コーティング処理により黒鉛粉末の水に対する濡れ性・親和性や耐酸化性が向上することを報告した³⁾。また、黒鉛粉末-水系スラリーの流動性に及ぼすAl₂O₃コーティング効果について検討した結果、黒鉛粉末-水系スラリーの流動性はAl₂O₃コーティング処理により向上することが分かった⁴⁾。本研究では、Al₂O₃-C系キャストブル耐火物の流動性の向上を目的として、Al₂O₃コーティング黒鉛粉末を用いて作製したAl₂O₃-C系キャストブル耐火物の流動性について調べた。

2. 実験方法

黒鉛粉末は、黒鉛含有量98mass%で150μm以下に分級した天然りん状黒鉛(平均粒径50μm)を使用した。Al₂O₃コーティング原料には、アルミニウムキレート化合物であるエチルアセトアセートアルミニウムジイソプロポキシド(川研ファインケミカル製, ALCH)を用いた。以下に、Al₂O₃コーティ

ング黒鉛粉末の作製方法を示す。ALCHをエタノールで2倍の質量に希釈したものを黒鉛粉末2kgにヘンシェルミキサーを用いてコーティングした。Al₂O₃のコーティング量は酸化物換算で黒鉛粉末に対して2mass%とした。ヘンシェルミキサーの運転条件は2000rpm, 10minとした。コーティング処理した黒鉛粉末を100℃で3h乾燥した。得られた乾燥体を解砕した後、大気雰囲気中300℃・h⁻¹で昇温し、300~500℃で2h熱処理を行いAl₂O₃コーティング黒鉛粉末を作製した。Al₂O₃コーティング黒鉛粉末を用いたAl₂O₃-C系キャストブル耐火物の原料成分及び配合組成を表1に示す。電融アルミナ(昭和電工製, RW-92, 純度99.7%), ハイアルミナセメント(電気化学工業製, ハイアルミナセメントHi)及び分散剤(花王製, マイティ100)を基本原料として、黒鉛粉末を0~15mass%添加した。各原料を所定の割合で配合し、乾式混練を3minした後、所定量の水を加えて3min混練して混練物を作製した。混練物を型枠(40×40×160mm)に鑄込み、養生

Table 1. Raw Materials Mixing Ratio for Al₂O₃-C Castable Refractory

Raw Materials	Mixing Ratio (mass%)
Fused Alumina	5—3mm 19
	3—1mm 19
	—1mm 25
	—0.5mm 19
	—45μm 18
Graphite	0~15
High Alumina Cement	5
Dispersing Agent	0.2

(23°C, 24 h) 及び乾燥 (105°C, 10 h) して乾燥体を得た。得られた乾燥体を Ar 雰囲気中 600°C・h⁻¹ で昇温し、1000°C で 3 h 焼成を行い焼成体を作製した。混練物の流動性をフロー試験 (JIS R2521) により評価し、フロー値を測定した。乾燥体及び焼成体の見掛け気孔率及びかさ密度測定 (JIS R2205) を行った。乾燥体及び焼成体の曲げ強度測定 (JIS R2553) を行った。

3. 結果及び考察

3.1 Al₂O₃-C 系キャスト耐火物の流動性に及ぼす黒鉛粉末への Al₂O₃ コーティングの影響

図 1 に Al₂O₃ コーティング黒鉛粉末 (以下、Al₂O₃ 黒鉛粉末と称する) の含有量と混練物のフロー値の関係を示す。Al₂O₃ 黒鉛粉末は 300°C で熱処理したものを使用した。図 1 より、Al₂O₃ 黒鉛粉末含有量の増加とともに、同じフロー値を得るのに必要な水添加量が増加した。キャスト耐火物として施工可能なフロー値 140 mm を得るのに必要な水添加量を推算した結果、Al₂O₃ 黒鉛粉末の含有量が 0 mass%, 5 mass%, 10 mass% 及び 15 mass% の場合が、それぞれ 4.3 mass%, 10.0 mass%, 13.1 mass% 及び 15.7 mass% であった。Al₂O₃ 黒鉛粉末を 15 mass% 添加することにより、水添加量は 11.4 mass% 増加することが分かった。

図 2 に 300~500°C で熱処理した Al₂O₃ 黒鉛粉末及び黒鉛粉末を用いて作製した混練物のフロー値を示す。黒鉛含有量は 10 mass% とした。図 2 より、水添加量の増加とともにフロー値は増加した。また、300~500°C で熱処理した Al₂O₃ 黒鉛粉末を比較すると、熱処理温度が低い Al₂O₃ 黒鉛粉末を用いて作製した混練物の方が、同じフロー値を得るのに必要な水添加量が低減されていた。水添加量とフロー値の間にほぼ直線関係が成り立つことから、フロー値 140 mm を得るのに必要な水添加量を推算した。その結果、Al₂O₃ 黒鉛粉末を 300°C、400°C 及び 500°C で熱処理した場合が、それぞれ 13.1 mass%, 16.6 mass% 及び 18.1 mass% となり、500°C の場合と比較して 300°C で熱処理した場合に水添加量を 5 mass% 低減できることが分かった。また、黒鉛粉末の場合と比較して、300°C で熱処理した Al₂O₃ 黒鉛粉末を用いて作製した混練物の方が、同じフロー値を得るのに必要な水添加量が低減されていた。フロー値 140 mm を得るのに必要な水添加量を推算すると、黒鉛粉末を用いた場合が 18.1 mass% であるのに対して、300°C で熱処理した Al₂O₃ 黒鉛粉末を用いた場合が 13.1 mass% となり、黒鉛粉末に対して Al₂O₃ コーティング処理することにより水添加量を 5 mass% 低減できることが分かった。図 2 において、Al₂O₃ コーティング処理がフロー値に影響を及ぼす原因について検討するため、黒鉛粉末及び 300°C で熱処理した Al₂O₃ 黒鉛粉末を用いて作製した混練物のフロー試験の結果を (1) 式及び (2) 式に示すペーストフロー値の基本式⁵⁾により解析した。その結果を図 3 に示す。

$$F_p = (F_p/100)^2 - 1 \quad (1)$$

$$V_w/V_p = E_p \times \Gamma_p + \beta_p \quad (2)$$

F_p : ペーストのフロー値 (mm)

Γ_p : 相対フロー面積比 (-)

V_w : ペースト中に占める水容積比 (-)

V_p : ペースト中に占める粉体容積比 (-)

E_p : 粉体の変形係数 (-)

β_p : 粉体の拘束水比 (-)

図 3 より、 F_p と V_w/V_p との間には直線関係が成り立っており、今回の混練物についても (1) 式及び (2) 式が成り立つこと

Fig. 1. Flow value of the Al₂O₃-C castable with various amount of the graphite powder coated with Al₂O₃ as functions of the amount of additional water.

Fig. 2. Flow value of the Al₂O₃-C castable with 10 mass% of the graphite powder coated with Al₂O₃ as functions of the amount of additional water at various temperatures.

が分かった。したがって、(2) 式より、図 3 の直線の傾きは粉体の変形係数 E_p を表し、直線の切片は粉体の拘束水比 β_p を表す。図 3 より、黒鉛粉末と Al₂O₃ 黒鉛粉末を用いた場合と比較して、直線の傾きである粉体の変形係数 E_p は同程度であるのに対して、直線の切片である粉体の拘束水比 β_p は、Al₂O₃ 黒鉛粉末の場合の方が小さい値を示した。したがって、図 2 において、Al₂O₃ コーティング処理により水添加量が低減されたのは、ペーストが変形し始める時の水粉体容積比を表す拘束水比 β_p が Al₂O₃ コーティング処理により低下したためと考えられる。

3.2 Al₂O₃-C 系キャスト耐火物の性質

Al₂O₃ 黒鉛粉末及び黒鉛粉末を用いて乾燥体及び焼成体を作製した。黒鉛含有量は 10 mass% とした。また、Al₂O₃ 黒鉛粉

Fig. 3. Relationship between V_w/V_p and Γ_p (see Eqs. (1) and (2)) for graphite powders with and without Al₂O₃-coating.

Fig. 5. Apparent porosity of the Al₂O₃-C castable with 10 mass% of the graphite powder coated with Al₂O₃.

Fig. 4. Bulk density of the Al₂O₃-C castable with 10 mass% of the graphite powder coated with Al₂O₃.

Fig. 6. Bending strength of the Al₂O₃-C castable with 10 mass% of the graphite powder coated with Al₂O₃.

末は300°Cで熱処理したものを使用した。水添加量は、図2より推算したフロー値140 mmを得るのに必要な水添加量を採用し、黒鉛粉末を用いた場合が18.1 mass%及びAl₂O₃黒鉛粉末を用いた場合が13.1 mass%とした。各水添加量を用いて作製した混練物のフロー値は、Al₂O₃黒鉛粉末及び黒鉛粉末を用いた場合ともに146 mmであった。図4にAl₂O₃黒鉛粉末及び黒鉛粉末を用いて作製した乾燥体及び焼成体のかさ密度を示す。黒鉛粉末を用いた場合のかさ密度が約2.3 g·cm⁻³であるのに対し、Al₂O₃黒鉛粉末を用いた場合は約2.5 g·cm⁻³となり、乾燥体及び焼成体ともに黒鉛粉末の場合と比較してAl₂O₃黒鉛粉末を用いた場合にかさ密度は約0.2 g·cm⁻³高い値を示した。図5にAl₂O₃黒鉛粉末及び黒鉛粉末を用いて作製した乾燥体及び焼成体の見掛け気孔率を示す。黒鉛粉末を用いた場合の見掛け気孔率が35.9~38.2%であるのに対し、Al₂O₃黒鉛粉末

を用いた場合は29.5~32.5%となり、乾燥体及び焼成体ともに黒鉛粉末の場合と比較してAl₂O₃黒鉛粉末を用いた場合に見掛け気孔率は5.7~6.4%低い値を示した。以上の結果より、Al₂O₃黒鉛粉末を用いることによりAl₂O₃-C系キャスト耐火物のかさ密度が向上し、見掛け気孔率が低減できることが分かった。このように、黒鉛粉末をAl₂O₃コーティング処理することによって、作製したキャスト耐火物の見掛け気孔率が低減された理由は、黒鉛粉末と比較してAl₂O₃黒鉛粉末を用いた場合の方が5 mass%少ない水添加量で铸込みができたためと考えられる。

図6にAl₂O₃黒鉛粉末及び黒鉛粉末を用いて作製した乾燥体及び焼成体の曲げ強度を示す。黒鉛粉末を用いた場合の曲げ強度が0.22~0.33 MPaであるのに対し、Al₂O₃黒鉛粉末を用い

た場合は0.66~1.26 MPa となった。黒鉛粉末及び Al_2O_3 黒鉛粉末を用いた場合ともに、焼成体と比較して乾燥体の方が高い曲げ強度を有していた。また、乾燥体及び焼成体ともに、黒鉛粉末の場合と比較して Al_2O_3 黒鉛粉末を用いた場合に高い曲げ強度を示した。以上の結果より、黒鉛粉末の場合と比較して Al_2O_3 黒鉛粉末を用いて作製した場合に、より高い強度を有する Al_2O_3 -C 系キャストブル耐火物が得られることが分かった。このように、黒鉛粉末を Al_2O_3 コーティング処理することによって、作製したキャストブル耐火物がより高い強度を有する理由は、黒鉛粉末を Al_2O_3 コーティング処理することによって、より見掛け気孔率の低いキャストブル耐火物が作製できたためと考えられる。

4. ま と め

Al_2O_3 -C 系キャストブル耐火物の流動性の向上を目的として、 Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末を用いて作製した Al_2O_3 -C 系キャストブル耐火物の流動性について検討した。その結果、黒鉛粉末に対して Al_2O_3 コーティング処理することにより Al_2O_3 -C 系キャストブル耐火物の流動性は向上し、水添加量が低減できることが分かった。黒鉛粉末の場合と比較して Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末を用いて作製した場合に、より見掛け気

孔率が低い Al_2O_3 -C 系キャストブル耐火物が得られた。黒鉛粉末を Al_2O_3 コーティング処理することによって、作製したキャストブル耐火物の見掛け気孔率が低減された理由は、黒鉛粉末と比較して Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末を用いた場合の方が 5 mass% 少ない水添加量で鋳込みができたためと考えられる。

謝 辞 本研究の遂行に当たって、有益なご指導、ご助言を頂いた新日本製鐵株式会社・内之倉克巳氏に感謝致します。

文 献

- 1) Kawasaki, H., Yoshitomi, J., Shikano, H. and Hayashi, T., *Taikabutsu*, 41, 72-74 (1989) [in Japanese].
- 2) Sakamoto, S. and Ono, Y., *Taikabutsu*, 44, 467-68 (1992) [in Japanese].
- 3) Yoshimatsu, H., Fujiwara, S., Konishi, R., Miyawaki, M. and Miura, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 929-34 (1995) [in Japanese].
- 4) Kawabata, K., Yoshimatsu, H., Fujii, E., Hiragushi, K., Osaka, A. and Miura, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, 108, 753-57 (2000) [in Japanese].
- 5) Edamatsu, Y., Shimokawa, K. and Okamura, H., *J. Japan Soc. Civil Engineers*, 544, 65-75 (1996) [in Japanese].