高炉炉底用カーボンブロックに関する研究 (第2報) 添加物の効果

清野 定紀^{*2}・金 順一^{*1}・山田 公^{*3}
平櫛 敬資^{*4}・樋渡 幸夫^{*4}・青山 和輝^{*4}

(昭和54年11月2日受理)

Study on Carbon Blocks for Blast Furnace Bottom (II) Effect of Additives on the Properties of Carbon Blocks

Sadayuki Kiyono*, Jun'ichi Kon*, Isao Yamada*,
Keisuke Hiragushi**, Yukio Hiwatashi**, Kazuteru Aoyama**

* Central Research Center, Showa Denko K.K., Ohta-ku, Tokyo

** Plant Engineering & Technology Center, Nippon Steel Corp.,
Yawata-Higashi-ku, Kitakyushu-City, Fukuoka

Carbon block samples were prepared by adding various additives to anthracite-graphite(synthetic and natural graphite)-base carbon powders for the purpose of improving blast furnace carbon block in quality. The additives were SiO_2 , SiC and ZrSiO_4 powders. The effect of additives on the physical, mechanical, chemical and thermal properties, especially the resistivity for molten pig iron and thermal conductivity, of carbon block samples was investigated. It was found that the addition of SiO_2 and ZrSiO_4 powders had an effect on improving in the resistance for alkali and molten pig iron but decreased markedly the thermal conductivity and that the addition of SiC improved remarkably the thermal conductivity.

1. 緒 言

前報¹⁾において、灰分の多い天然黒鉛を配合することによって、カーボンブロックの耐アルカリ性および耐溶銹溶解性の向上の効果があることが明らかになった。天然黒鉛の灰分は主として SiO_2 、 Al_2O_3 などの粘土鉱物である。これらが耐アルカリ性、耐溶銹性に効果があるものと考え、本報では、無煙炭ベースのテストピースに SiO_2 、 ZrSiO_4 の耐火性酸化物と

SiC の粉末を添加した場合の効果について検討した。

2. 実験方法

前報¹⁾と同じ原料骨材とバインダーを使用した。無煙

Table 1. Additives

Additives	Materials	Particle Size/wt %			Constituents
		—74 m	—63 m	—44 m	
SiO_2	Fused Silica Powder Toyama S. D. K.	100.0	73.2	37.8	SiO_2 99.8%
SiC	SiC Very Ultrafine Powder, S. D. K. Shiojiri	77.5	57.5	31.2	SiC 83.0%, C 5.5%, Fe 2.5%
$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	Zircon Sand Powder Australia	100.0	100.0	100.0	ZrO_2 66.3%, SiO_2 32.5%, TiO_2 0.15%

*¹ 昭和電工(株)総合研究所：〒146 東京都大田区多摩川 2-24-60

*² 現在、昭和電工(株)大町工場：〒398 長野県大町市

*³ 現在、昭和キャボット(株)千葉工場：〒290 千葉県市原市八幡海岸通

*⁴ 新日本製鉄(株)設備技術センター：〒805 福岡県北九州市八幡東区枝光

炭粒(ACG)20部と無煙炭粉末(ACP)40部に40部の人造黒鉛粉末(SG)あるいは天然黒鉛粉末(NG)を加えたファイラーに対して、1~300部のTable 1に示す添加物を加え、良く混合し、前報と同様に成形、焼成したものを加工してテストピースとした。

1200℃焼成のテストピースについて、細孔分布、圧縮強度、弾性率、熱伝導率、耐溶銹溶解性および耐アル

カリ性を調べた。

3. 結果と考察

テストピースのフィラーは、ACG 20 部、炭素粉末 (AC+SG又はAC+NG) 80 部の配合に、300 部までの添加物粉末 (SiO_2 , SiC , ZrSiO_4) を加えたので、フィラーの粒の割合が20%以下と実際のカーボンブロックよりも低い。したがって、第1報と同様に、テストピースの物性値そのものを議論の対象とするのではなく、添加物を加えた場合の物性値の相対的な変化傾向を議論の対象とした。

以下、添加物粉末を加えた場合のテストピースの諸物性の変化傾向について考察する。

3.1 SiO_2 粉末添加の効果

加熱過程で SiO_2 は種々の相転移を起こし、体積膨張など、カーボンブロックに悪い影響を及ぼす可能性が考えられるので、天然の硅石粉末と熱処理して水砕した溶融シリカ粉末の2種の SiO_2 を用いた。すなわち、天然硅石粉末と溶融シリカ粉末をAC-SG系およびAC-NG系の各基材配合に添加した。しかし、この2種の添加物を加えたカーボンブロックの焼成時の膨張収縮挙動や焼成品の物性値には差は認められず、むしろ、基材配合がAC-SG系であるかAC-NG系であるかの違いが大きい。したがって、ここでは、両添加物を SiO_2 粉末として一括して扱った。

SiO_2 を添加した場合のかさ密度、真密度と見掛け気孔率の変化を Fig.1 に示した。 SiO_2 の添加により真密度は計算通りほぼ直線的に上昇するが、かさ密度は真密度の変化率よりも若干大きい変化を示す。したがって、 SiO_2 の添加によって見掛け気孔率が減少する。

Fig.2 に圧縮強度とヤング率の変化を示した。それぞれの標準偏差 σ は $3 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ と $0.3 \text{ GN} \cdot \text{m}^{-2}$ である。したがって、いずれも変化は小さい。これは、 SiO_2 の添加量が増えた場合に弾性率が低下するが、気孔率が小さくなることによる弾性率の上昇と相殺されることが原因と考えられる。

Fig.3 に熱伝導率の変化を示した。熱伝導率の低下は著しく、 SiO_2 添加量1%当り、熱伝導率が $0.06 \sim 0.07 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ の割合で、ほぼ直線的に減少する。したがって、要望されている高熱伝導性を失わないように SiO_2 を添加するには、なるべく少量の SiO_2 にすべきことが分る。

Fig.4 に溶銑テストの10分間浸漬の場合の物質移動係数 k の変化を示した。 SiO_2 添加により、耐溶銑性は著しく向上する。多量に加えた場合には k の値はほぼ0になる。また、アルカリテストの結果は、 SiO_2 9.1%ま

Fig. 1 Effect of SiO_2 on the Density and Porosity of Carbon Block

Fig. 2 Effect of SiO_2 on the Compressive Strength and Young's Modulus

Fig. 3 Effect of SiO_2 on the Thermal Conductivity

Fig. 4 Effect of SiO_2 on the Solubility in Molten Pig Iron

で添加ではLC (Lightly Cracked)で、20%以上の添加量では、U(Uncracked)であり、 SiO_2 添加により耐アルカリ性は著しく向上する。

AC-SGおよびAC-NGに SiO_2 を加えた場合の細孔分布の変化をFig.5と6に示した。全細孔容積は SiO_2 の添加により減少している (Fig.1)。AC-SG系の試料では、 SiO_2 の添加によって $1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が増大し、4.8%添加で最大になり、それ以上添加量が増加す

Fig. 5 Pore Size Distribution of AC-SG- SiO_2 Samples

Fig. 6 Pore Size Distribution of AC-NG- SiO_2 Samples

ると減少して元の値に近づく。一方、AC-NGに添加した場合には $1\mu\text{m}$ 以上の細孔の量が著しく減少する。高炉中で溶銑が浸入する限界は $1\mu\text{m}$ であると言われている²⁾が、AC-NG系に SiO_2 を添加することは、大きなメリットがあることが分った。

以上、 SiO_2 の添加は、耐溶銑性、耐アルカリ性に著しい向上効果を及ぼすが、熱伝導率が低下する欠点がある。したがって、耐溶銑性の向上のために、熱伝導率の低下を加味して極く少量、すなわち5%以下の SiO_2 を加えることが望ましいことが明らかになった。

3.2 SiC粉末添加の効果

SiC粉末として、昭和電工(株)塩尻工場製グリーンデンシック極微粒RC-34を SiO_2 の場合と同様に、AC-SGおよびAC-NG系へ添加した。

密度と気孔率の変化をFig.7に示した。SiCの添加により、真密度は理論計算通りほぼ直線的に増大する。かさ密度も、ほぼ直線的に増大するが、勾配は真密度よりも大きい。これは、SiC添加によりバインダーピッチの炭化率が上昇し(SiCが0→75%に対しSG系で62→73.5%、NG系で58→73.6%にほぼ直線的に炭化率が増加)、かつ、焼成時の収縮が大きい(SiCが0→75%の時、SG系で+3.1→-1.1%、NG系で+1.4→-0.7%の体積変化率の変化がある)ためと考えられる。それで、気孔率が低下し、弾性率、強度が大きくなる。

SiC添加量の変化に伴う機械的強度、弾性率、熱伝導率、溶銑溶解性の変化をFig.8～10に示した。圧縮強度、弾性率、熱伝導率はいずれも添加量の増加に伴って、ほぼ直線的に増大する。熱伝導率は、AC-SG系にSiCを添加した方が、AC-NG系に添加するよりも向上効果が大きく、SiC添加量1%当り $0.035\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 上昇する。耐アルカリ性は、SiCの添加により向上するが、耐

Fig. 7 Changes of Density and Porosity with SiC Contents in Filler

○ ● AC-SG-SiC
△ ▲ AC-NG-SiC

Fig. 8 Changes of Compressive Strength and Young's Modulus with SiC Contents in Filler

Fig. 9 Effect of SiC on Thermal Conductivity

Fig. 10 Effect of SiC on the Solubility in Molten Pig Iron

溶鉄溶解性のパラメーターである物質移動係数 k の値 (10 分浸漬の値を図示) は, SiC の添加によってほとんど変化しない。

細孔分布を Fig. 11 と 12 に示した。AC-SG および AC-NG のいずれに SiC を添加しても, 添加量が増大

Fig. 11 Pore Size Distribution of AC-SG-SiC Samples

Fig. 12 Pore Size Distribution of AC-NG-SiC Samples

すると全細孔容積が減少し, しかも, 極大細孔半径が小さい方にシフトする。このことは, 高炉操作中に溶鉄の浸入する細孔をなくす結果となり, 大変好ましいことと思われる。以上, SiC 粉末を添加すると耐アルカリ性と熱伝導率が向上し, 粗大孔の細孔径が小さくなる効果がある。しかし, 添加量が増すと, 焼成時の収縮により亀裂が多く発生する欠点もある。

3.3 ジルコンサンド粉末添加の効果

SiO_2 粉末が耐溶鉄性と耐アルカリ性向上に著しく効果があることが分ったので, SiO_2 と同じ耐火性酸化物であるジルコンサンド ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, ZrSiO_4) 粉末を同様に AC-SG 系配合に添加した。添加量は SiO_2 粉末の添加試験の結果 (3.1 参照) を参考にして, 1~5 wt% とした。

ZrSiO_4 の添加量を変えた場合の密度, 気孔率, 強度, 弾性率, 熱伝導率と溶鉄テストによる物質移動係数 k (10 分浸漬) の変化を Fig. 13~15 に示した。添加量が少ないので各物性値の変化は僅かである。

真密度は添加量の増加に伴って直線的に増大する。添加量 1~2% ではかさ密度は減少し, 気孔率が大きくなる。また, 弾性率はほとんど変化しないが, 強度が若干小さくなる。

Fig. 13 Changes of Density and Porosity with ZrSiO₄ Contents

Fig. 14 Changes of Strength and Modulus with ZrSiO₄ Contents

耐溶銑性に対しては、5%の添加量でも著しい効果がある。10分間浸漬した場合の物質移動係数 k の値は、添加量 1% 当り $0.28 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 減少し、SiO₂ 添加の場合の 5 倍以上の耐溶銑溶解性向上効果を示す。

また、細孔分布は、半径 $2 \mu\text{m}$ 以上の細孔容積に変化はないが、添加量の増加によって $2 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積が増加する傾向がみられた。

4. 結 言

無煙炭 (AC) 粒 20 部と粉 40 部に 40 部の人造黒鉛 (SG)

Fig. 15 Effects of ZrSiO₄ Contents on Thermal Conductivity (λ) and Solubility in Molten Pig Iron (k)

あるいは天然黒鉛 (NG) 粉末を加えたフィラーに対して 1~300 部の SiO₂, SiC, ZrSiO₄ の粉末を添加して、カーボンブロックテストピースを作った。テストピースの耐溶銑性、熱伝導率、細孔分布などを調べ、SiO₂, ZrSiO₄ などの酸化物粉末を添加すると、耐アルカリ性と耐溶銑溶解性が著しく向上するが、熱伝導率が低下することが明らかとなった。また、SiCを加えた場合は、熱伝導率の上昇に著しい効果があるが、添加量を増した時には、焼成中に亀裂が入り易く、製造上問題が多いことが分った。これらの点を考慮して、5%以下の SiO₂, ZrSiO₄ を添加することによって耐溶銑性を改良したカーボンブロックの製造が可能であるが、なお、熱間での性状変化について更に検討する必要がある。

文 献

- 1) 清野定紀, 金 順一, 山田 公, 平櫛敬資, 樋渡幸夫, 青山和輝, 炭素 **1980** [No.101]
- 2) 平櫛敬資, 樋渡幸夫, 青山和輝, 鉄と鋼 **62**, S30 (1976)