

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

還元性雰囲気工業炉用C-SiC質れんが

C-SiC Bricks for Industrial Furnaces Operating
under Reducing Atmosphere

富 谷 尚 士
Hisashi TOMIYA

小 形 昌 徳
Masanori OGATA

森 孝 一 郎
Koichiro MORI

品川技報

還元性雰囲気工業炉用C-SiC質れんが

C-SiC Bricks for Industrial Furnaces Operating under Reducing Atmosphere

富 谷 尚 士^{*1}
Hisashi TOMIYA

小 形 昌 徳^{*2}
Masanori OGATA

森 孝 一 郎^{*3}
Koichiro MORI

要 旨

製鋼用アーク炉ではMgO-C質れんがが広く使用されているが、合金鉄製造用のサブマージド・アーク炉ではカーボン・ブロックの使用が一般的である。一方、サブマージド・アーク炉と同じ技術による電気抵抗式灰溶融炉の場合は、C-SiC質れんがが使用されている。サブマージド・アーク炉や電気抵抗式溶融炉は還元雰囲気下で連続的に操業されるので、非酸化物系材料（カーボン質、C-SiC質）が酸化せずに良好に耐用する。

C-SiC質れんがは耐スラグ性に優れ、熱伝導率が高い特徴がある。さらにカーボン・ブロックよりも耐酸化性が良い。C-SiC質れんがは還元雰囲気下で操業する各種工業炉においてカーボン・ブロックに代えて使用できる可能性がある。

Abstract

Although MgO-C bricks are widely used in the electric arc furnace for steelmaking, submerged arc furnaces (SAF) for ferroalloy-making are generally lined with carbon blocks. In the case of electric resistance furnaces (ERF) for ash-melting, which are based on SAF technology, C-SiC bricks are used. Because both SAF and ERF continuously operate under a reducing atmosphere, non-oxide refractories (carbon blocks, C-SiC bricks) perform well without oxidation.

C-SiC bricks are characterized by high corrosion resistance to slag and high thermal conductivity. In addition, C-SiC bricks have better oxidation resistance than carbon blocks. C-SiC bricks can be substituted for carbon blocks in various types of industrial furnaces operating under a reducing atmosphere.

1. はじめに

1899年にフランス人エルーによって実用化されたアーク式電気炉は、鉄鋼をはじめ各種物質の溶解や製錬に広く利用されている。このうち製鋼用アーク炉は、電極が鉄スクラップや還元鉄などの投入原料の上部に位置する。このようなオープン型のアーク炉では、電極と投入原料の間にアーク

1. Introduction

The Electric arc furnace (EAF), developed by Paul Heroult in 1899, has been widely used for melting or smelting various materials including steel. EAF for steelmaking have electrodes located above the charged raw materials of scrap iron or reduced iron. In this open type of EAF, an arc forms between the electrodes and

*1 技術研究所 主任研究員 Managing Research Engineer, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

*2 技術研究所長 理学博士 Dr. Sci., General Manager, Research Center

*3 岡山工場 製造部 技術室 技術室長 Manager, Technical Section, Okayama Works

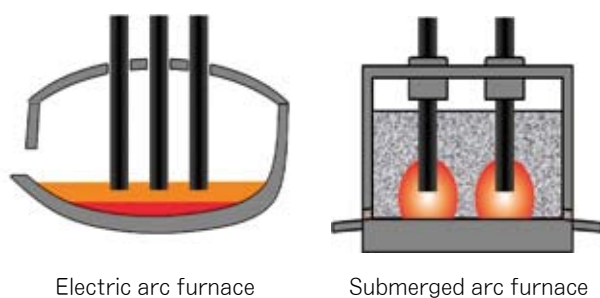


Fig. 1 Structures of electric arc furnaces.

を発生させ、原料を溶解する。また、鉄スクラップの溶解を促進するためランスから酸素が吹き込まれる。

製鋼用アーク炉が溶解を目的とするのに対し、各種フェロアロイやカーバイドの製造に用いられるアーク式電気炉は、鉬石からの製錬や高温下での原料の還元反応を目的とする¹⁾。このタイプの炉では、電極の先端が投入原料や生成したスラグ層内に埋没しているため (Fig. 1)、サブマージド (埋没) アーク炉と呼ばれる。発熱機構の点で、サブマージド・アーク炉は、スラグ層内でアークも生じているものの、主に投入原料が電気抵抗となって必要な熱を生じており、電気抵抗式に分類される。しかし、炉の構造は一般の抵抗炉よりも製鋼用アーク炉に近いので、一般にサブマージド・“アーク”炉と呼ばれている。近年、サブマージド・アーク炉の技術は焼却灰溶融炉に応用され、これらは電気抵抗式溶融炉と呼ばれている^{2), 3)}。

耐火物については、製鋼用アーク炉では炭素含有酸化物レンガ、特にMgO-C質レンガが一般的であるのに対し、合金鉄用サブマージド・アーク炉では主にカーボン・ブロックが使用され⁴⁾、電気抵抗式灰溶融炉ではC-SiC質レンガが使用されている⁵⁾。製鋼用アーク炉と異なり、サブマージド・アーク炉や電気抵抗式溶融炉ではバッチ操業より連続操業が基本である。その結果、耐火物は長期の連続操業において還元性の炉内雰囲気下に保た

melts the raw materials. In addition, oxygen is blown to scrap iron from lance to accelerate the scrap meltdown.

While the steelmaking EAF is used for melting, the EAF used for ferroalloys or carbides production is aimed at performing smelting or creating a reduction reaction of raw materials at high temperatures¹⁾. This type of EAF is known as a submerged arc furnace (SAF) because the electrode tips are buried in the charged materials or formed slag (Fig. 1). In view of the heating mechanism, the SAF can be classified as an electric resistance furnace. This is because a charge forms the electrical resistance to generate the heat required, although arching also occurs through the slag. However, the design of the SAF resembles the steelmaking EAF rather than general electric-resistance furnaces. Hence this type of furnace is generally called a submerged “arc” furnace. Recently, SAF technology has been applied to ash melting furnaces, which are generally called electric resistance furnaces (ERF)^{2), 3)}.

In view of the refractory lining, carbon-containing oxide bricks, especially MgO-C bricks, are widely used in the steelmaking EAF. On the other hand, carbon blocks are mainly used in the ferroalloy-producing SAF⁴⁾, and C-SiC bricks are used in the ash-melting ERF⁵⁾. Unlike the steelmaking EAF, both the SAF and ERF are operated on a continuous, rather than batch, basis. As a result, the refractory lining is kept under reducing atmosphere during long-term operation. Hence non-oxide refractory materials, carbon or C-SiC, perform well without atmospheric oxidation in the SAF and ERF.

We are manufacturing C-SiC bricks mainly for the ash-melting ERF. In technical history, C-SiC bricks were developed for bottom lining of iron-making blast furnaces to prevent penetration of pig iron into refractories⁶⁾.

れる。そのためカーボン質やC-SiC質といった非酸化物耐火物でも、気相酸化なしに良好に耐用することができる。

当社は主に電気抵抗式溶融炉向けにC-SiC質れんがを製造している。C-SiC質れんがは、技術的には高炉炉底における耐火物への溶銑浸潤対策として開発された⁶⁾。しかしC-SiC質れんがには、カーボン・ブロックと同様に、スラグに溶解しがたい、熱伝導率が高いため冷却構造が効きやすい、といった特徴もある。さらに、カーボン・ブロックに比べて耐酸化性に優れる。そのためC-SiC質れんがは電気抵抗式灰溶融炉のスラグライン用としても使用されるようになった。高炉の炉底ではカーボン・ブロックとC-SiC質れんがは同じように使用されているが、還元雰囲気で操業する他の工業炉においてもC-SiC質れんががカーボン・ブロックに代えて使用できる可能性がある。

2. C-SiC質れんがの品質

C-SiC質れんがはカーボンと炭化ケイ素(SiC)から構成される焼成れんがである。代表的な品質をTable 1に示す。見掛気孔率が20%前後であり、一般の耐火れんがと比べるとやや高め

However, similar to carbon block, C-SiC bricks are also characterized by high corrosion resistance to slag and high thermal conductivity which is advantageous for a refractory cooling system. In addition, C-SiC bricks have better oxidation resistance than carbon blocks. Hence they came to be used for the slagline of the ash-melting ERF. In the case of the bottom lining of the blast furnace, both carbon blocks and C-SiC bricks are similarly used. Even in other type of industrial furnaces operating under reducing atmospheres, C-SiC bricks have the possibility of being used as substitutes for carbon blocks.

2. Properties of C-SiC Bricks

C-SiC bricks are fired bricks comprised of carbon and silicon carbide. Their typical properties are shown in Table 1. Although the apparent porosities are at a relatively high level (about 20%) among refractory bricks, the pores are characterized by small size due to the formation of SiC whisker within the pores during firing (Fig. 2). Hence C-SiC bricks have superior resistance against penetration of molten-metal or fumes of volatile materials. In addition, C-SiC bricks are characterized by

Table 1 Properties of C-SiC bricks

	CBC-20AG-3	CBC-15AG-3
Apparent Porosity (%)	21.0	19.0
Bulk density (g/cm ³)	1.85	1.80
Cold crushing strength (MPa)	25	25
Modulus of rupture (MPa) at room temperature.	8	8
Thermal expansion (%) at 1000°C	0.4	0.4
Thermal conductivity(W/mK) at 1000°C	26.5	28.0
Chemical composition (mass%)		
Al ₂ O ₃	7	4
SiC + C	88	90

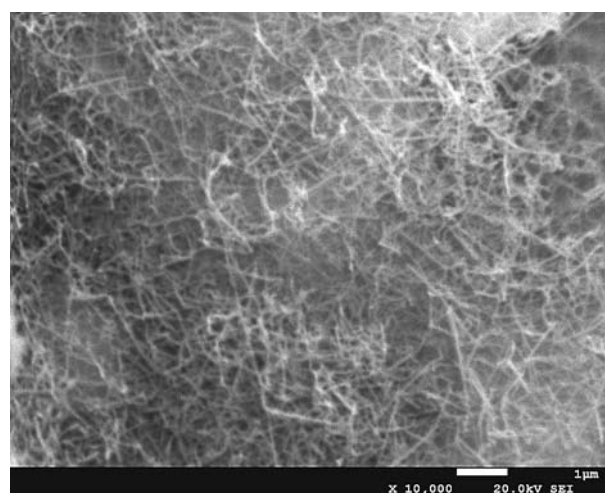


Fig. 2 Photograph of SiC whiskers generated within the pores.

であるが、気孔内にSiCウィスカーが多量に生成しているため (Fig. 2), 気孔径が非常に小さいという特徴がある。そのため熔融メタルや揮発成分のヒュームが浸透しにくい特徴がある。また、一般の耐火れんがに比べて熱伝導率が高く、熱膨張率が低いため、耐熱衝撃抵抗性に優れる。

3. るつぽ法によるスラグ試験

Fig. 3に示すように、C-SiC質れんがの特徴を示すためカーボン質、 Al_2O_3 -MgO-C質、MgO-C質れんがと一緒に、るつぽ法によるスラグ試験を行った。カーボン・ブロック試料のみは黒鉛電極棒から加工したため、他の試料より外径が小さい。中央の孔径は全てφ20mmで共通である。侵食剤には低融点の低塩基度スラグ ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.4$, FeOとMnOを含有) を使用し、大気雰囲気電気炉にて1500℃で3時間加熱した。

試験後切断面 (Fig. 3) からわかるように、カーボン・ブロックでは気相酸化によって壁が減肉しており、その一部は消滅していた。MgO-C

high thermal-conductivity and low thermal-expansion, resulting in superior thermal-spalling resistance.

3. Crucible Test with Slag

In order to demonstrate some characteristics, we performed a crucible test with slag for C-SiC brick, together with carbon block, Al_2O_3 -MgO-C brick, and MgO-C brick, as shown in Fig. 3. Only the carbon-block specimen had a smaller outer diameter than the other specimens because it was cut from a carbon-rod electrode. As for the bore, all specimens had a common inner diameter (20mm). Low basicity ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.4$) slag containing FeO and MnO, slag had a low melting point, was filled into the crucible bores. Then the specimens with the slag were heated for 3 hours at 1500℃ under an air atmosphere in an electric furnace.

As shown in the cut sections (Fig. 3), carbon block shows thinning of its wall by air oxidation, and part of the wall disappeared. MgO-C brick shows formation of a decarburization

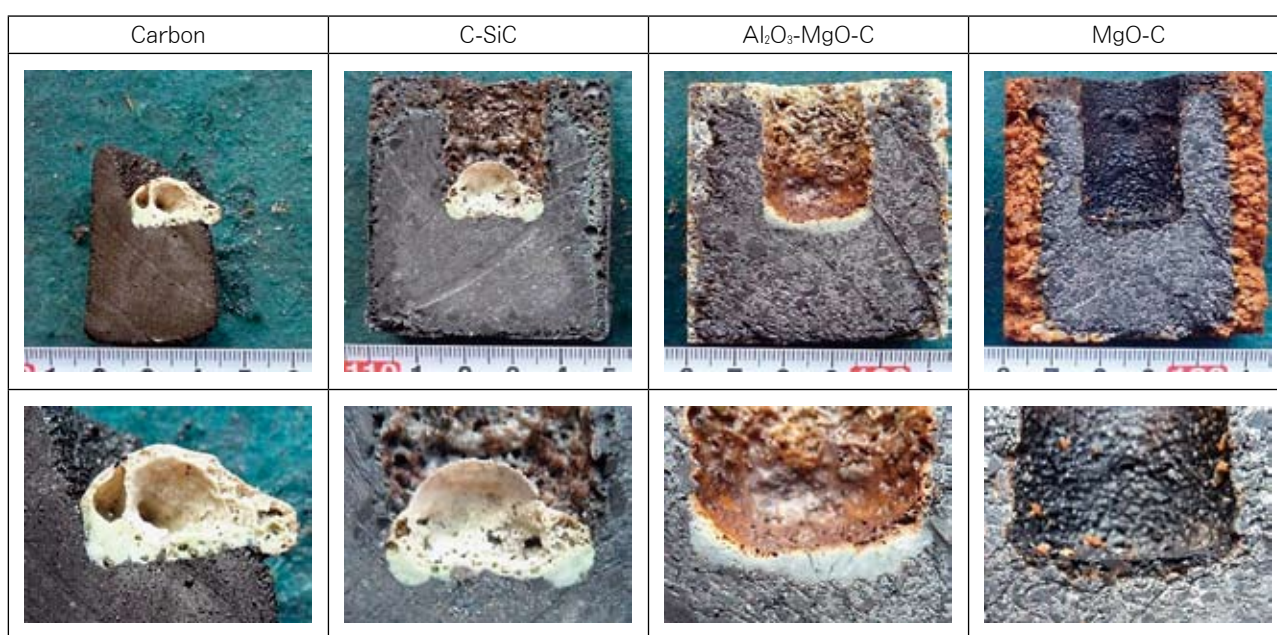


Fig. 3 Cut sections of specimens after crucible test.

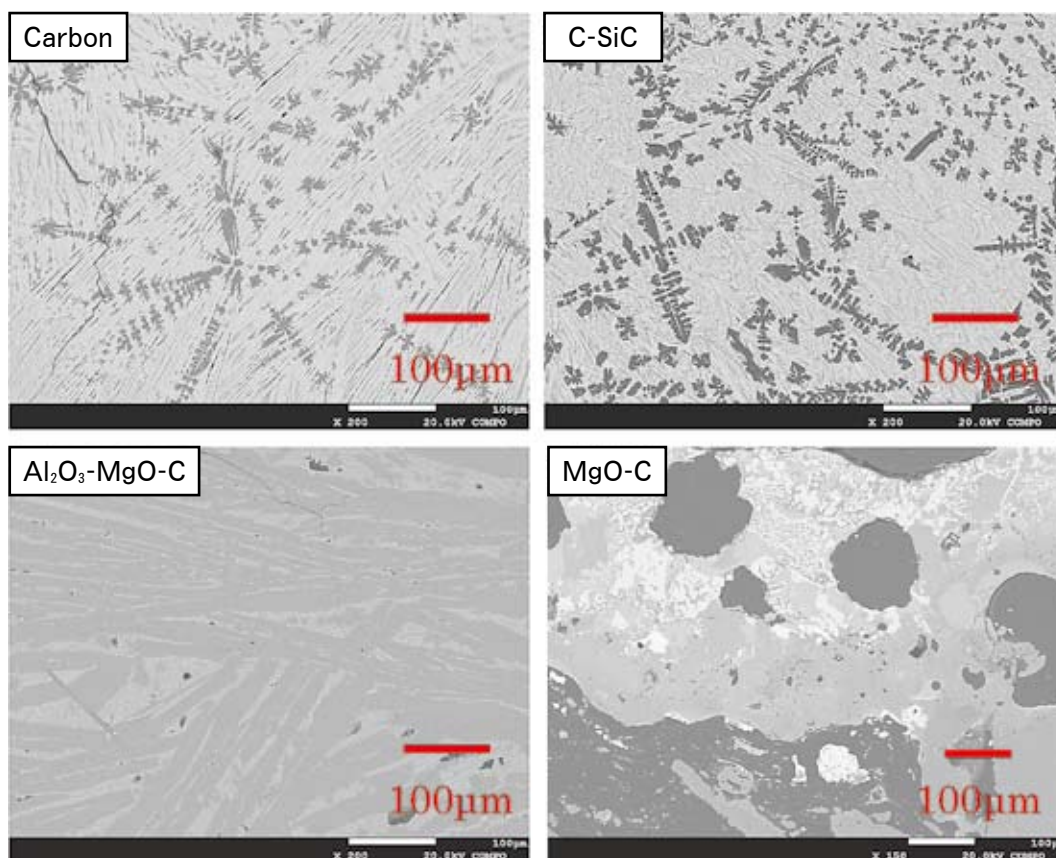


Fig. 4 EPMA observations of residual slag after crucible test.

質れんがは外周が5 mm以上、酸化で脱炭していた。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ 質れんがにも外周に数mmの脱炭層が生成していた。 C-SiC 質れんがでは、気相酸化によって外表面に多孔質の層が生じているものの、この層は脆弱ではなく、元の試料形状を保っていた。るつば内に残留したスラグの量を見ると、カーボン・ブロックと C-SiC 質れんがでは耐火物への浸潤はなく、元のスラグ量を保っていた。カーボン含有酸化物れんが（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ 質、 MgO-C 質）では溶融スラグの一部が耐火物の脱炭層に浸潤したため、残留スラグ量が減少していた。

試験後の残留スラグのEPMA観察結果をFig. 4に示す。カーボン含有酸化物れんがでは、結晶化した組織からわかるように、耐火物中の酸化物成

layer with more than 5mm thickness from its outer surface. Also in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ brick, a decarburized layer with several millimeter thicknesses was formed from its outer surface. In the case of the C-SiC brick, although there is a porous outer layer formed by air oxidation, the layer was not vulnerable and remained in its original shape. As for slag volume remaining within the crucibles, both carbon block and C-SiC brick retained their original slag volumes without penetration into the refractory. Carbon-containing oxide bricks (MgO-C , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$) showed a decreased slag volume because some of the slag penetrated the decarburized layer.

EPMA observations of the remaining slag are shown in Fig. 4. In the case of the carbon-containing oxide bricks, the chemical

分がスラグに溶出し、スラグの成分が大きく変化していた。一方、カーボン・ブロックとC-SiC質れんがでは、スラグの組成は耐火物成分の影響をほとんど受けていなかった。

以上の試験結果から、C-SiC質れんがはカーボン・ブロックに比べて気相酸化されにくいこと、また、カーボン含有酸化物れんがに比べてスラグに溶解しにくいことがわかる。

4. まとめ

C-SiC質れんがはカーボン・ブロックと同様に還元雰囲気下で使用されるが、カーボン・ブロックよりも耐酸化性に優れ、雰囲気の変動に対して使いやすい耐火物である。還元雰囲気で作業される各種の工業炉において、C-SiC質れんがはもっとさまざまな部位でカーボン・ブロックに代わって使用可能と考えられる。

compositions of the remaining slag were largely changed by dissolution of oxide components into the refractories, as shown by their crystallized texture. On the other hand, the slag compositions were hardly affected by the refractory material in both the carbon block and C-SiC brick.

These crucible test results show that C-SiC brick is more resistant to air oxidation than carbon block and that C-SiC brick is more resistant to slag corrosion than carbon-containing oxide bricks.

4. Summary

Although C-SiC bricks are used in a reducing atmosphere similar to carbon blocks, C-SiC bricks are an easier to use refractory against atmosphere fluctuation because of improved oxidation resistance. We expect C-SiC bricks to gain a wider range of applications as substitutes for carbon blocks in various types of industrial furnaces operating under reducing atmosphere.

References

- 1) Japan Industrial Furnace Manufactures Association : Ko-gyo-ro Handbook, Tokyo Techno Center (1978)
- 2) M. Tada, K. Iwasaki, H. Hiraoka, T. Akashi, Y. Suguro : NKK Technical Review, No.176, 21-25 (2002)
- 3) S. Matsuoka, I. Yokota, H. Aoyama: Ebara Engineering Review, No.217, 50-54 (2007)
- 4) Y. Kubota, E. Iida, K. Matsubara, T. Yamamoto : Shinagawa Technical Report, 47, 65-70 (2004)
- 5) Y. Takusagawa, M. Miwa : Taikabutsu, 39 (4), 243-245 (1987)
- 6) K. Hiragushi, H. Shikano, N. Kaji, T. Harada: Taikabutsu, 40 (7), 404-410 (1988)