

二次精錬用マグカーボンれんが

寺田庄吾, 原 大介, 村上裕一郎, 副田知美

(株)TYK 製造所 〒507-8607 岐阜県多治見市大畑町 3-1

MgO-C Brick for Secondary Refining

Shogo TERADA, Daisuke HARA, Yuichiro MURAKAMI and Tomomi SOEDA

TYK Corporation 3-1 Ohbata-cho, Tajimi City, Gifu Pref, 507-8607 Japan

要 旨：二次精錬のRH炉の操業安定化のためには、耐火物の高性能化がより一層求められるようになっているため、RHで使用される耐火物の原料は高純度化が必要となり、リサイクル原料の使用は少ない。また、高C品は熱伝導率が高く熱ロスが大きい。そこで、低C値のマグカーボンれんがの性能及び、マグカーボンれんがの主原料である電融マグネシアを転炉使用後品のリサイクル原料に置換した場合の性能とを比較した。リサイクル原料は粒度が細かくなるにつれ、不純物割合の量が多くなり、特に Al_2O_3 の影響が大きく、スラグとの低融点化が促進されマグカーボンれんがの溶損が悪化することが明らかとなった。 Al_2O_3 の影響を緩和することのより、リサイクルの使用率が向上するとされる。今後も、耐火物の使用技術を向上させ、 CO_2 排出の環境問題の対応を継続して取り組んで行く必要がある。

キーワード：リサイクル、電融マグネシア、二次精錬、マグカーボンれんが

1 緒言

二次精錬設備のRH（真空脱ガス炉）は近年、製造する鋼の高純度化がすすみ、RH処理比率は高まり、重要な役割を担っている。そのため、RHの高効率化が強く求められるようになり、自動車鋼板の幅広化や連鑄の高速鑄造化に対してRHでの処理時間の短縮は必須となっている。一般的に処理時間短縮には浸漬管のリフトガス用配管の増設、管径の拡大、環流速度を上げるなどの手法が取られる。これらの手法に伴い、耐火物の使用条件下としては一段と厳しくなるため、RHの操業安定化のためには、耐火物の高性能化がより一層求められるようになった。RHに使用されるマグネシアークロム質れんが（以下マグクロれんが）は構造スポーリングの発生が損傷要因となるため、耐浸透性に優れた材質が高寿命化や突発トラブルの抑制と考えられ、原料種別のダイレクトボンド質からセミリボンド質、リボンド質と高耐食性材質の適用が見られた。しかし、構造スポーリングの損傷の大小はあるが、マグクロれんがの損耗形態は変わらないため、耐浸透性に優れたマグネシアカーボン質れんが（以下マグカーボンれんが）の開発が発展していった。マグカーボンれんがは酸化クロムを使用しない観点からも六価クロムの環境問題の影響がなく、塩基性クロムレスれんがの代表とし、広く使用されるようになった。一方、高温下で起こるマグカーボン反応や酸素吹き込み精錬など、耐用の不安定さが懸念事項にあり、マグカーボンれんがを採用せず、マグクロれんがを使用しているRHの割合もまだまだ高い。

RH設備の環境への問題点としては以下が考えられる。

- ①マグクロれんが使用に対して、使用後品のクロム含有廃棄物の問題
- ②マグカーボンれんが使用に対して、高熱伝導性による熱ロスの問題
- ③耐用寿命が向上せず、炉の交換頻度が増加することによる廃棄物量の問題
- ④RH使用後品のリサイクル化が進まず、廃棄物量が増加する問題^{1), 2)}

本報告では、低熱伝導率マグカーボンれんがとして、低C値のマグカーボンれんがの性能及び、マグカーボンれんがの主原料である電融マグネシアを転炉使用後品のリサイクル原料に置換した場合の性能とを比較した結果を報告する。

2 RHの下部槽材質の使用状況

図1にRH下部槽側壁（ワーク）れんがのマグクロれんがやマグカーボンれんがの適用の割合を示す。損傷が激しくマグカーボンれんがでは寿命が落ちる部位には高性能なマグクロれんがを適用し、下部槽上段など溶鋼の影響を直接受けない部位では安価なマグクロれんがやマグカーボンれんがを適用するなど下部槽内で材質が混在するライニング設計が認められる。使用後品をリサイクルする場合に、

マグクロレンガのみの設計やマグカーボンレンガのみの設計では、成分のバラつきも少なく抑えることができるため耐火物への再利用や、吹き付け材としての利用が可能である。しかし、混在設計の場合は分別作業の手間が増えてしまうため、廃棄物として処理する傾向にある。また、耐火物や吹き付け材等のリサイクルの取り組みも一部の製鉄所で実施されているが、多くは廃棄物処理へ回っているのが実態であり、製鉄所メーカーと耐火物メーカーにおける環境への取り組みが進んでいないように思われる。

3 RH下部槽構造における熱ロスの影響

RH下部槽は環流管・敷れんが・側壁れんが・裏張りれんがと一般的に分けることができるが、今回は側壁れんがに着目して熱ロスを比較した。直接溶鋼に触れる側壁れんがは当然各製鉄所のRH炉によって長さは異なるがその他

の設計も異なる点が多い。

下部槽側壁の設計上の違いでは裏張りれんがは3層構造の炉もあれば、断熱材のみの炉もあり、熱ロスの差が大きく生じている。国内のRH設備を任意でワーク寸法とワーク内径を固定し、内部の溶鋼温度1600℃、外気温度を25℃とし、輻射率をれんが境界で0.8、鉄皮で0.96として図2のように実際にある設計構造で条件①と条件②の構造差を比較した。耐火物厚みの差で30℃以上、断熱層の違いで100℃以上も鉄皮温度が異なることがわかる。熱ロスをいかに抑えるかは環境の観点からも下部槽構造の設計は重大な要素と考えられる。

4 ラボ評価

4.1 評価サンプル

今回試験に用いた電融マグネシア原料の化学成分値を表

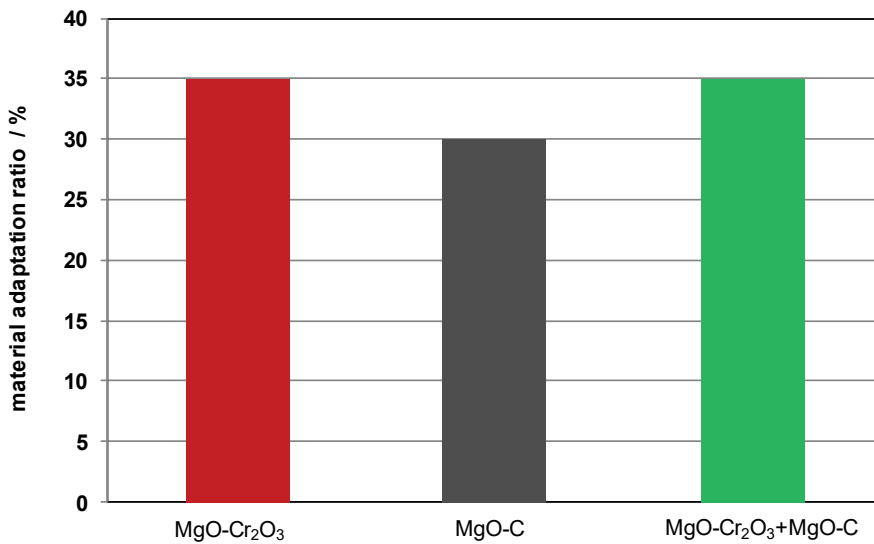


Fig. 1 Application ratio of material for Lower Vessel sidewall brick.

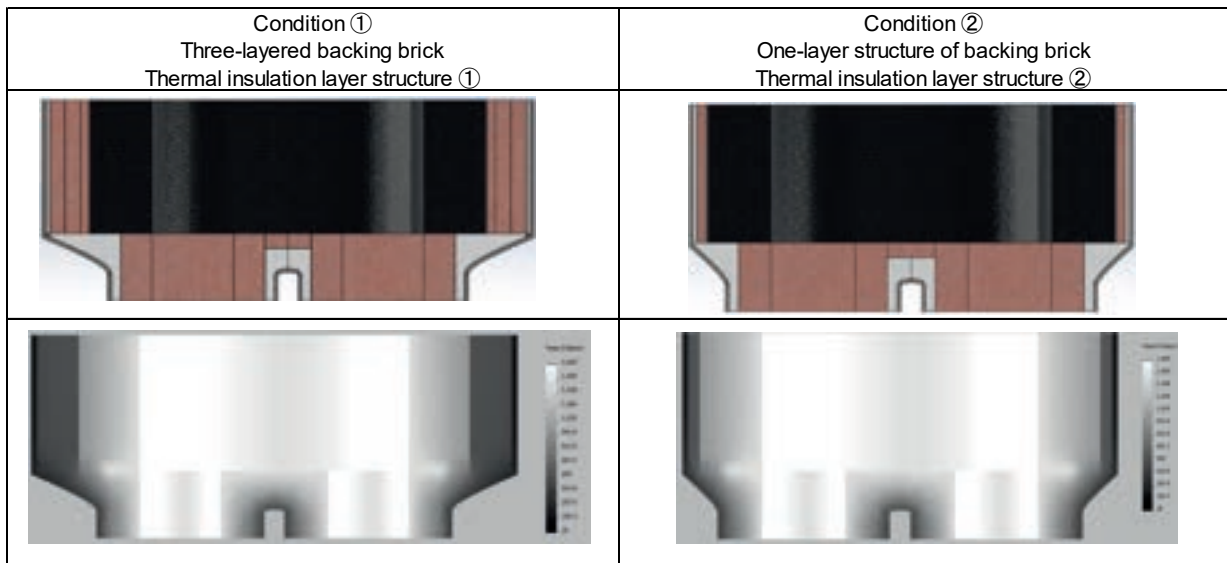


Fig. 2 Effect of heat loss due to difference in Lower Vessel lining.

1に示す。電融マグネシア原料Aは通常のバージン原料であるのに対して、電融マグネシア原料B、Cはリサイクル原料である。原料Bは粗粒、原料Cは細粒である。細粒の原料Cはより Al_2O_3 など不純物成分が多い原料となっている。リサイクル原料は転炉で使用したマグカーボンれんがを回収し、稼働面側をけれんし、1000℃以上で熱処理して得られた原料である。今回は海外の製鉄所で使用、処理されたものを購入し評価に使用した。図3にこれらの原料を組織観察したSEM像、EPMA像を示す。表2にマグネシア値とカーボン値を変化させた試験配合を示す。表3に電融マグネシア原料をバージン原料Aからリサイクル原料B、Cに割合を変化させた試験配合を示す。試験は各配合を混錬、成形し、200℃で乾燥した製品を各試験で用いる形状に加工して評価した。

4・2 評価方法

4・2・1 熱伝導率

サンプル1～4に関しては、 $\phi 25$ mmの厚さ5 mmのサンプルを作製し、レーザーフラッシュ法により熱伝導率を測定し、熱計算ソフトを用いて下部槽の鉄皮温度の違いを算出した。

4・2・2 れんが特性（気孔率、かさ比重、圧縮強さ、化学成分値）

サンプル1、5～7に関しては、40 mm×40 mm×40

mmのサンプルを1400℃×3時間還元焼成し物性値を測定した。

4・2・3 回転ドラム試験

サンプル1、5～7に関しては、加熱面が114 mm×50 mm形状のサンプルを切り出し鉄製枠内にサンプルを同心円状に組み立て、回りをキャストブルで充填してドラムを作製した。ドラムを8 rpmの回転速度で回転させながら、酸素+プロパンバーナーを使用し、 1700 ± 50 ℃で5時間試験を実施した。使用する合成スラグはC/S=2.0のFeOを10 mass%とし、1時間ごとに約300 g交換した。溶損量を測定し、稼働面とスラグ境界面を電子顕微鏡で観察して評価した。

4・2・4 耐スポーリング試験

40 mm×40 mm×160 mmのサンプルを1400℃×3時間還元焼成し、高周波誘導炉で1600℃の溶銑中に1分間浸漬させ、常温に冷えるまで強制空冷の実施を1 chとし、最大5 chまで浸漬試験を実施した。サンプルが折損した場合、その時点で試験終了とした。chごとに弾性率を測定し、弾性率劣化率の値で評価した。

4・2・5 耐酸化性試験

40 mm×40 mm×40 mmのサンプルを電気炉で1400℃、5時間焼成した。焼成後のサンプルの酸化厚みを測定し評価した。

Table 1 Chemical composition of fused magnesia

Fused magnesia		A	B	C
Chemical composition / mass%	MgO	97.7	94.3	82.7
	Al_2O_3	0.2	1.6	11.4
	Fe_2O_3	0.4	0.8	0.7
	CaO	0.8	1.3	1.7
	SiO_2	0.6	1.3	1.8

Table 2 Raw material composition of samples

Sample number	T1	T2	T3	T4
Fused magnesia A / mass%	98	97	95	93
Flake graphite / mass%	2	3	5	7
Antioxidant / mass%	3	3	3	3

Table 3 Raw material composition of samples

Sample number		T1	T5	T6	T7
Fused magnesia / mass%	A	98	50	48	
	B		48		48
	C			50	50
Flake graphite / mass%		2	2	2	2
Antioxidant / mass%		3	3	3	3

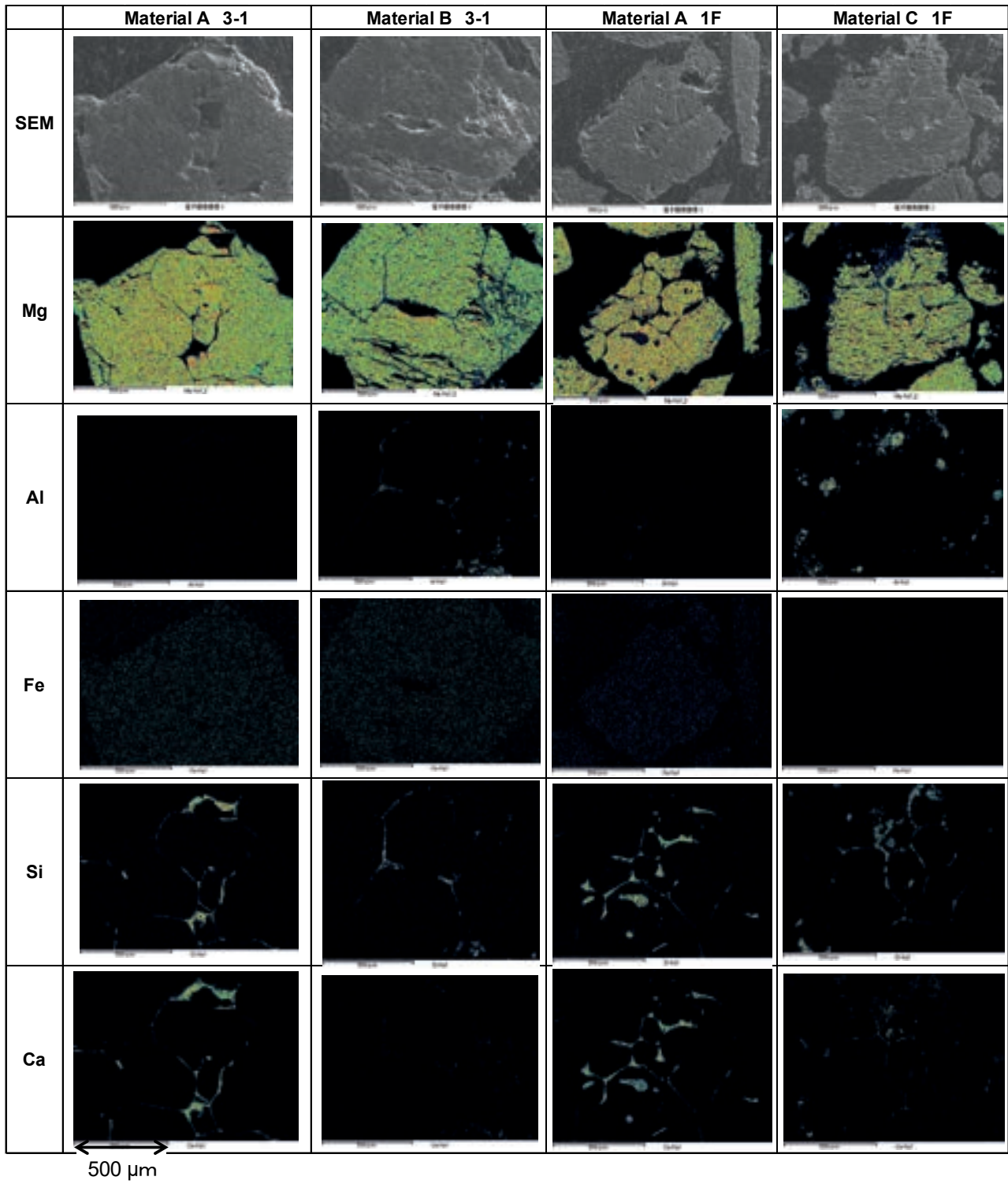


Fig. 3 SEM and EPMA of each raw material.

5 実験結果

5・1 熱伝導率

表4及び図4に各サンプルの25℃、500℃、1000℃における熱伝導率を示す。これらの値を用いて下部槽の伝熱計算を条件①で実施した場合、サンプル1で187℃、サンプル2で190℃、サンプル3で196℃、サンプル4で203℃と鉄皮温度の違いが算出された。

5・2 れんが特性

表5に物性値及び化学成分値を示す。

リサイクル原料B、Cの添加量が増加するにつれて、マグカーボンれんがは高气孔率、低かさ比重化となった。不純物の多いリサイクル原料Cの添加はAl₂O₃成分を増加させ、特にサンプル7は低かさ比重においても圧縮強さに関しては高強度となった。

5・3 回転ドラム試験

図5に回転ドラム試験結果の切断面及び溶損指数を

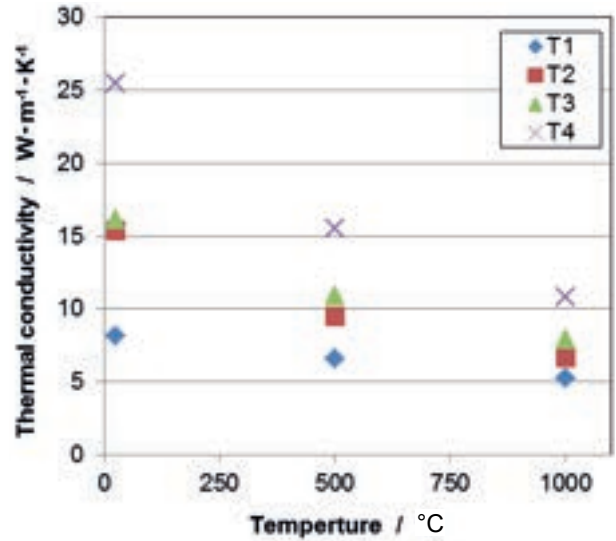


Fig. 4 Thermal conductivity of each sample.

Table 4 Thermal conductivity of each sample

Temperature / °C	T1	T2	T3	T4
25	8	15	16	25
500	7	9	11	16
1000	5	7	8	11

Table 5 Properties of each sample

Sample	T1	T5	T6	T7	
Apparent porosity / %	9.4	10.3	10.9	12.3	
Bulk density / g·cm ⁻³	3.16	3.11	3.07	3.01	
Cold crushing strength / MPa	50	60	67	71	
Chemical Composition / mass%	MgO	92.9	91.6	87.9	84.2
	C	2.3	2.5	2.6	2.6
	Al ₂ O ₃	0.1	1.0	3.6	6.9
	Fe ₂ O ₃	0.4	0.6	0.5	0.7
	CaO	1.0	1.0	1.3	1.4
	SiO ₂	0.4	0.8	1.0	1.4

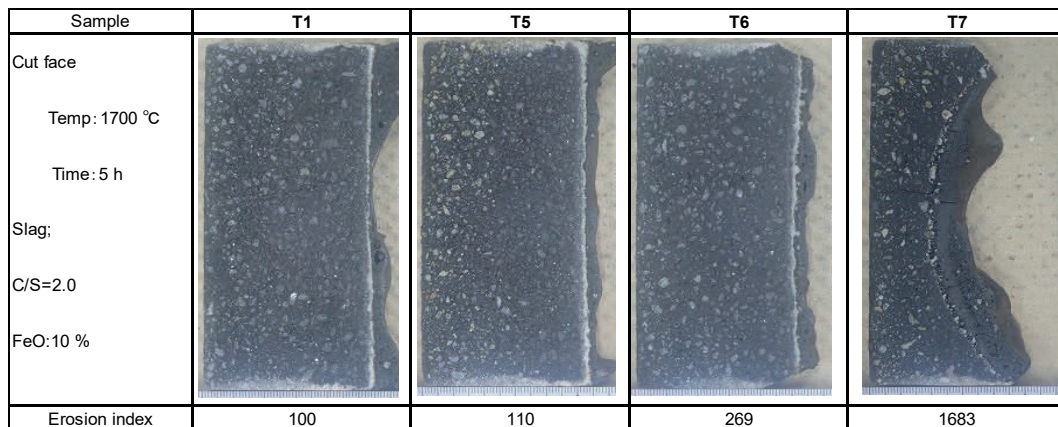


Fig. 5 Rotary drum test results.

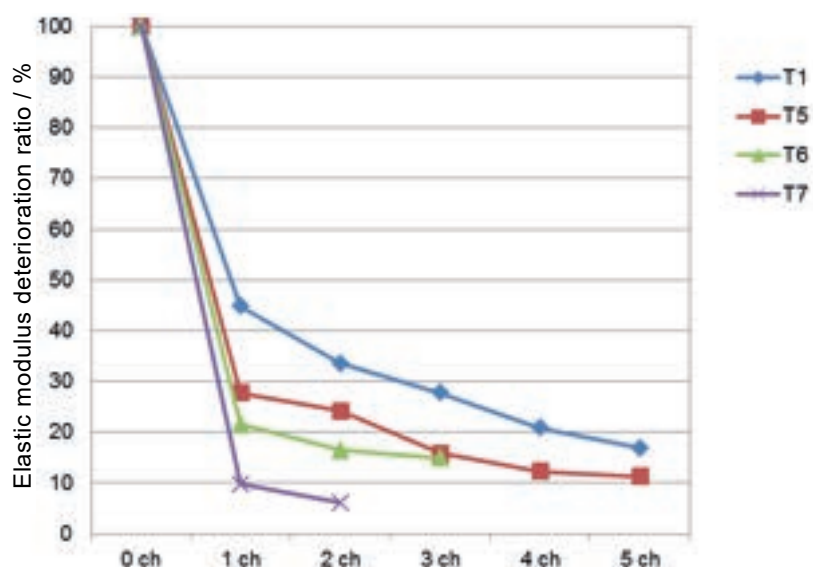


Fig. 6 Thermal spalling test results.

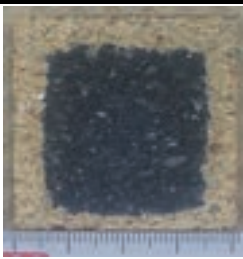
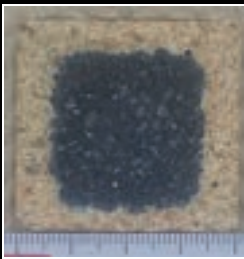
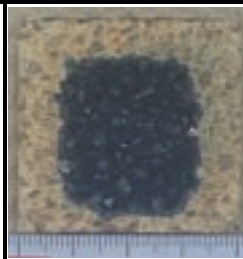
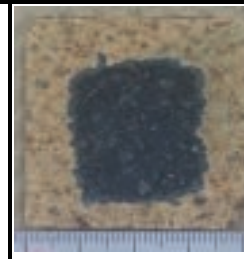
Sample	T1	T5	T6	T7
Cut face				
Oxidation depth / mm	5.5	7.0	8.0	8.5

Fig. 7 Oxidation test results.

示す。

リサイクル原料Bのみ置換したサンプル5は溶損性が10%低下し、リサイクル原料Cのみ置換したサンプル6は約170%低下し、リサイクル原料B,Cともに置換したサンプル7は約1580%と大きな溶損が認められた。気孔率の増加以上の影響と想定され、リサイクル原料中の Al_2O_3 成分の影響が大きいと考えられる。

5・4 耐スポーリング試験

図6に弾性率劣化率を示す。

サンプル1, 5は5chまで折損しなかったが、サンプル6は4ch目で折損し、サンプル7は3ch目で折損した。リサイクル原料C中の不純物の反応が大きいと考えられる。

5・5 耐酸化試験

図7に酸化試験後の切断面を示す。

リサイクル原料B, Cの添加量が増加するにつれて酸化厚みが増加した。気孔率の差が影響していると考えられる。

6 考察

今回の試験結果より、リサイクル原料B, Cを使用したサンプル5~7はバージン原料を使用したサンプル1と比較して、リサイクル原料Cの細粒を置換したサンプル6, 7で耐溶損性, 耐スポーリング性の差が顕著に認められた。耐溶損性の差に関して、試験後のサンプルの稼働面とスラグ境界面の微構造を組織観察した結果、図8のCOMP像よりサンプル1に対して、サンプル5はスラグ境界面から骨材間の空隙が多いことが分かる。これは骨材起因の不純物の低融点化により、マトリックス部の結合が弱まるためと考えられる。サンプル6はマトリックス部に空隙が多いことが分かる。これは細粒の不純物の低融点化によるものと考えられる。サンプル7は骨材及び細粒の低融点化が認められ、スラグがれんが内部に侵入していることが分かる。

バージン原料Aとリサイクル原料B,Cでは成分値として Al_2O_3 値の影響が大きいとされる。一般的に MgO と Al_2O_3 のスピネル構造は融点が高く、マグネシアースピネルカーボンれんがとしても広く使用されている。しかし、リサイ

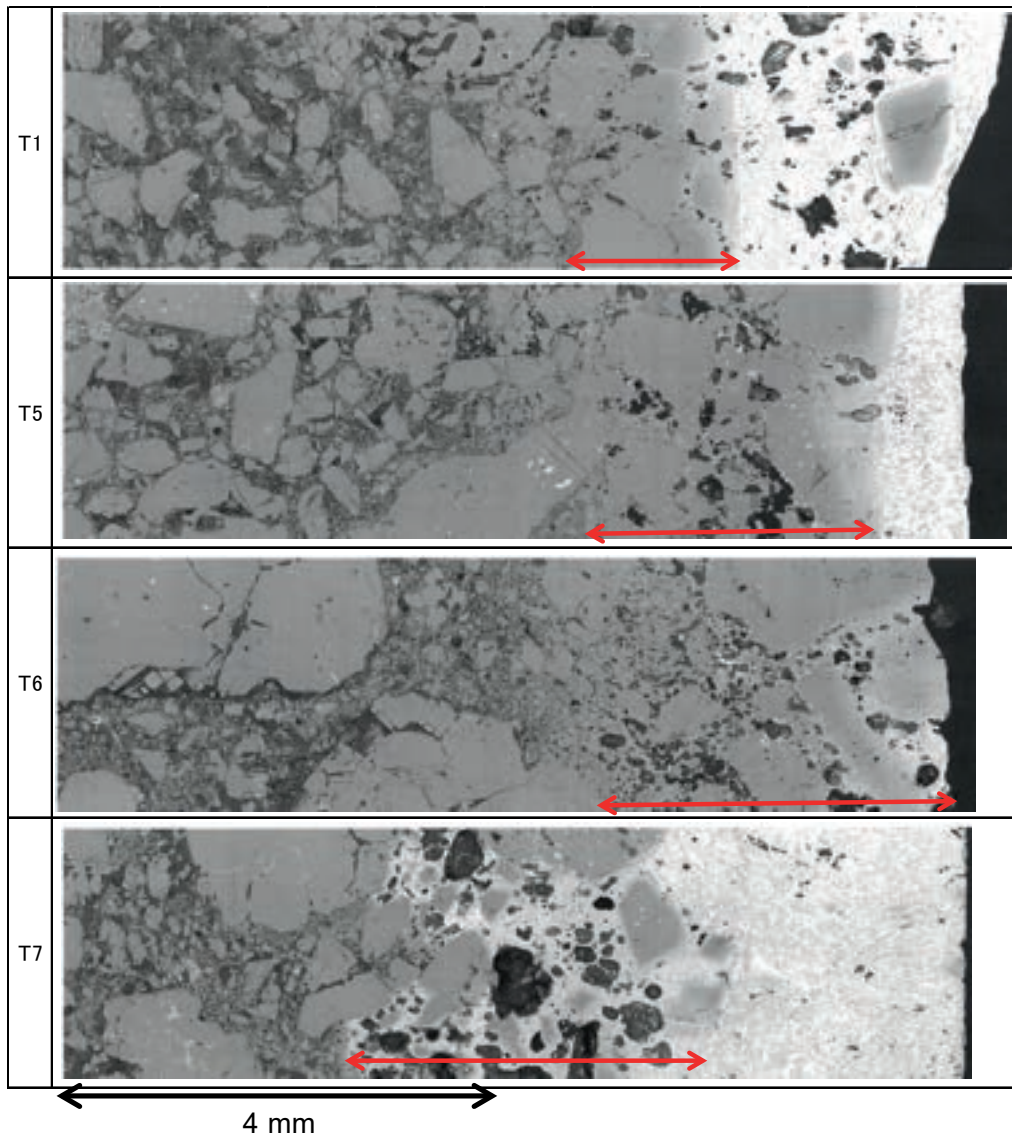


Fig. 8 Microstructure after rotary drum test.

クル原料の Al_2O_3 値はマグカーボンれんがの酸化防止剤で添加された金属Alが反応したものとされるため、粒度は微粉域 $74\mu\text{m}$ 以下に多いと想定される。また、 Al_2O_3 はスラグ成分のCaOと反応して低融点物質を形成しやすい(図9)ため、サンプル7の耐溶損性はリサイクル原料中の微細な Al_2O_3 粒に起因したとされる。

図10にサンプル1とサンプル7のCOMP像とEPMA像を示す。COMP像にはEDX分析した点をサンプル1では①～⑤、サンプル7ではa～eで示す。図11の三成分系状態図に各点において Al_2O_3 、 SiO_2 、CaOについて測定した値とサンプル作製時の成分値をプロットした。サンプル7において、初期値より低融点物質の形成等により拡散範囲が広いことが明らかである。

リサイクル原料Cの細粒1Fに関して、表6のように細粒の下の粒度をある一定の値で篩をかけた。得られる電融

マグネシア原料Eは Al_2O_3 値が11.4%から6.9%までへ減り、 Al_2O_3 の影響を緩和することが可能であることが想定される。一定の値以下に残った電融マグネシアDは非常に多くの Al_2O_3 値を含んでおり、マグカーボンれんがとしてのリサイクル利用は難しいと考えられる。

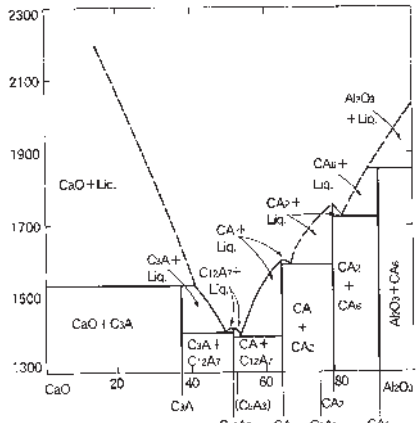
7 まとめ

使用后マグカーボンれんがの再使用において、今回購入した原料から以下の知見を得た。

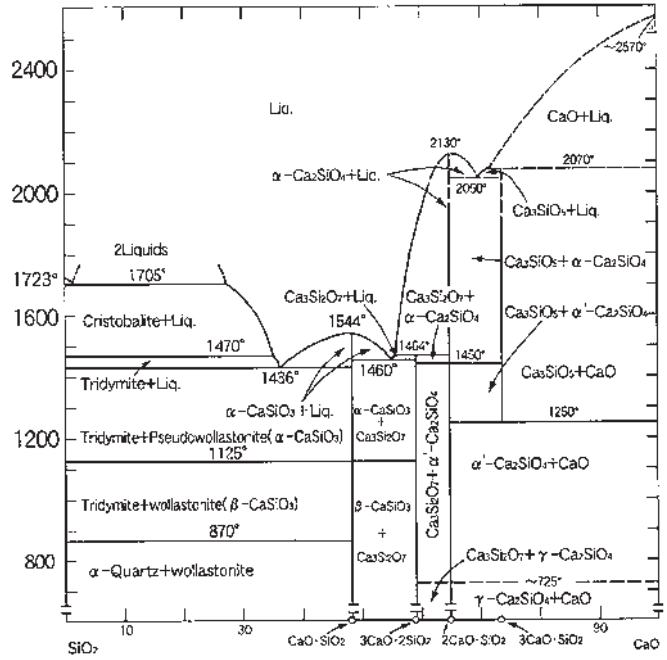
- ・骨材での置換はバージン原料との差は小さい。
- ・細粒での置換及び骨材、細粒の置換はバージン原料との差が大きい。
- ・細粒において、 Al_2O_3 の影響が大きく、スラグとの低融点化が促進されマグカーボンれんがの溶損が悪化する。

二次精錬用の耐火物として、低カーボン値のマグカーボ

CaO-Al₂O₃



CaO-SiO₂



Al₂O₃-SiO₂

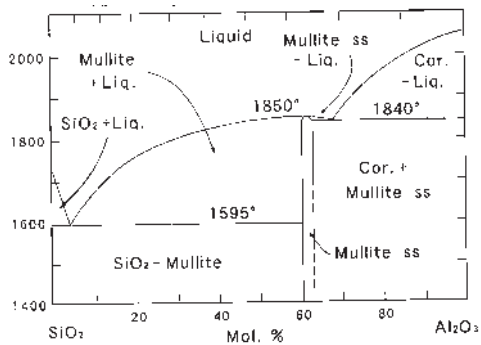


Fig. 9 System CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and CaO-SiO₂.

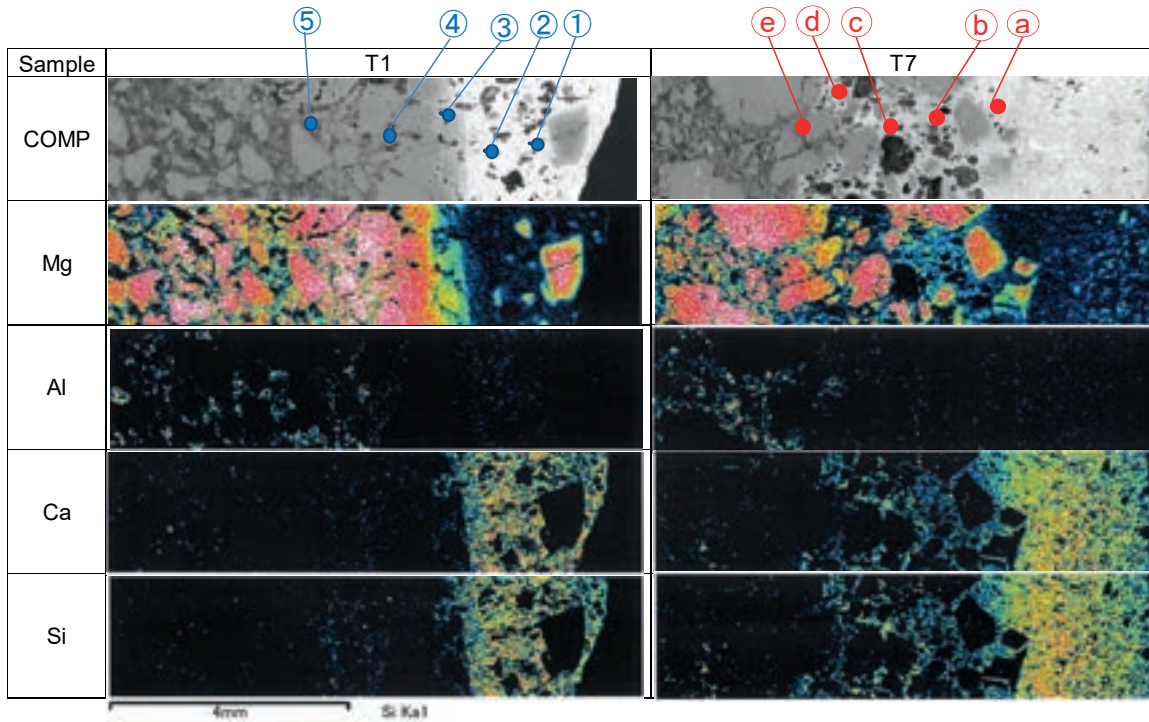


Fig. 10 Comp and EPMA of after rotary drum test.

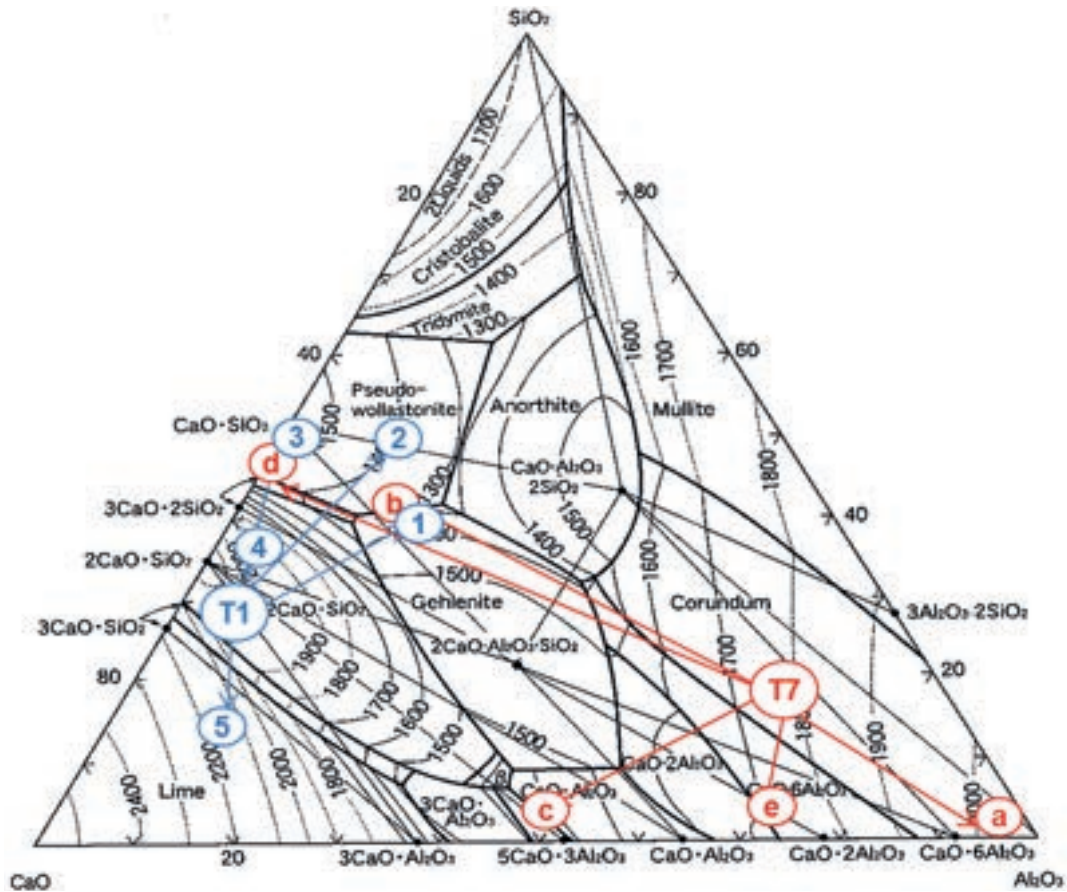
Fig. 11 System CaO-Al₂O₃-SiO₂ plotting EDX analysis values.

Table 6 Chemical composition of Fused magnesia

Fused magnesia		D	E
Chemical composition / mass%	MgO	72.5	88.5
	Al ₂ O ₃	19.4	6.9
	Fe ₂ O ₃	0.8	0.7
	CaO	2.3	1.2
	SiO ₂	2.5	1.2

ンレンがの使用が増加することにより、炉体の熱ロスの影響が軽減されつつあり、かつ寿命向上による廃棄物量の削減に貢献している。その一方、低カーボンレンがにおいて、使用後品のマグカーボンレンがを再利用することによる原料製造面での環境負荷低減は本試験結果から細粒の粒度域をそのまま置換しての使用は難しいと考えられる。しかし、篩分けすることにより、リサイクルの使用率が向上するとされる。今後も、耐火物の使用技術を向上させ、CO₂排出の環境問題の対応を継続して取り組んでいく必要がある。

文献

- 1) 花桐誠司, 松井泰次郎, 新保章弘, 麻生誠二, 犬塚孝之, 松田強志, 榎澄生, 中川仁: 新日鉄技報 [388] 93-98 (2008).
- 2) 高嶋章伍, 今川浩志: 日本製鉄技報 [415] 70-74 (2020).