

転炉用MgO-C質れんが

Magnesia-Carbon Refractories for Converter

筒井 雄史*
Yushi TSUTSUI

梅田 真悟
Shingo UMEDA

加藤 健佑
Kensuke KATOU

抄 録

マグネシア-カーボン質 (MgO-C 質) れんがは、マグネシア骨材、鱗状黒鉛、酸化防止材、樹脂成分から構成され、それぞれの構成物の特性から、高い耐食性、耐スポーリング性、耐スラグ浸潤性といった機能を有している。MgO-C 質れんがは 1970 年代末期から部分的に転炉に適用され始め、現在では転炉の全部位において内張りれんがとして使用されている。さらに転炉の部位ごとの損傷形態に合わせて構成物を変更し張り分けることで転炉炉寿命の向上および耐火物コスト削減に大きく寄与している。また、実機での損傷形態を模擬するための評価方法を開発し、それを基に低黒鉛化、MgO-C (マグカーボン) 反応抑制といった改善手法を加えることで更なる高耐用化が達成されている。

Abstract

Magnesia-carbon (MgO-C) refractories are composed of magnesia clinker, flake graphite, oxidation resistant, and resin. Due to the components, they exhibit high corrosion resistance, spalling resistance, and slag infiltration resistance. MgO-C refractories have been partially applied to converters since the late 1970s and are now used in all parts of converters. By changing the components according to the damage type of each part of the converter, the refractory greatly contributes to improving the life of converter and reducing the cost of refractory. Furthermore, higher durability has been achieved through the development of new evaluation methods, reduction of graphite, suppression of MgO-C reaction.

1. はじめに

マグネシア-カーボン質 (以下、MgO-C 質と略記) れんがは、1970 年代に電気炉ホットスポット用として開発され、1970 年代末期から転炉に適用され始めた。当時転炉で主に使用されていたドロマイト-カーボンれんがと比較して耐用性に優れることが明らかになって以降、転炉用耐火物として使用用途、使用量が大幅に拡大していった。現在では転炉だけに留まらず、真空脱ガス炉や取鍋スラグライン等、製鋼用耐火物として広く適用されている。

MgO-C 質れんがはマグネシア骨材、鱗状黒鉛、酸化防止剤、樹脂成分等から構成され、それぞれの構成物の特性から、高い耐食性、耐スポーリング性、耐スラグ浸潤性といった機能を有している。さらにマグネシア骨材の粒度構成、鱗状黒鉛、酸化防止剤の添加量等を変えることで、強度等の物性値や耐食性、耐スポーリング性を大きく変えることができる。実運用においては、転炉の各部位の損耗形態に合わせて MgO-C 質れんがの配合構成を細かくチューニン

グし、張り分けるゾーンドライニングを実施し転炉炉寿命向上や耐火物コスト削減を達成している。

2. 原料構成

MgO-C 質れんがの代表的な構成原料について概略を以下に記す。

2.1 マグネシア骨材

MgO-C 質れんがには、焼結マグネシアと電融マグネシアが主に使用される。それぞれ代表的な品質例を表 1 に示す²⁾。マグネシア骨材の純度、結晶径、結晶粒界のフラックス中の CaO/SiO₂ 比等が MgO-C 質れんがの耐食性に影響することが知られており³⁾、適用する転炉の部位に応じて、適正な骨材種を選定する必要がある。

2.2 黒鉛

MgO-C 質れんがには一般的に、天然の鱗状黒鉛が使用される。黒鉛は MgO-C 質れんが中では、スラグに濡れ難い性

* 設備・保全技術センター 無機材料技術部 無機材料技術室 主任研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

質によるスラグ浸透抑制, 高熱伝導率かつ低熱膨張率という性質によるスポーリング抑制, といった役割を持っている。

また, 黒鉛中の灰分に含まれる CaO や SiO₂ は, 高温下で黒鉛とマグネシア骨材の境界に移動し低融点化合物を形成する。その結果, MgO-C 質れんがの熱間強度を低下させ, マグネシア骨材のスラグへの溶出を容易にすると考えられている^{4,5)}。そのため, 高い耐食性が求められる部位に対しては, 高純度の黒鉛が使用されることが多い (図 1)。

2.3 樹脂

れんが中のマグネシア骨材や黒鉛原料等の結合剤として, フェノール樹脂が一般的に使用されている⁶⁾。フェノール樹脂には,

- 黒鉛やマグネシア骨材となじみが良く混練性に優れる
 - 固定炭素が高く, 強固なカーボンボンドを形成する
 - タールピッチと比較して環境衛生上有害性が少ない
- といった特徴がある。また, フェノール樹脂には, 熱硬化性のレゾール型と熱可塑性のノボラック型とがあり, 製造工程, 製造設備等を勘案してそれぞれのタイプを決定している。

2.4 その他添加物

MgO-C 質れんがに含まれる炭素成分は, 大気中の酸素

表 1 マグネシア骨材の代表的な品質例
Typical quality examples of magnesia clinker

		Sea-water		Natural	
		Electro-fused	Sintered	Electro-fused	Sintered
Chemical compositions (%)	SiO ₂	0.2	0.22	1.29	1.96
	Al ₂ O ₃	0.06	0.06	0.12	0.9
	Fe ₂ O ₃	0.11	0.04	0.75	0.67
	CaO	0.57	0.51	1.19	0.98
	MgO	99.07	99.13	96.55	95.46
	B ₂ O ₃	0.02	0.04	-	-
Apparent porosity (%)		2.6	1.5	1.1	8.0
Bulk specific gravity		3.46	3.4	3.54	3.20
Radius of periclase (μm)		200<	20-40	50<	20-60

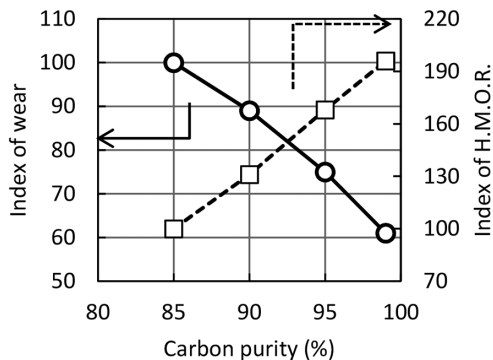


図 1 黒鉛純度と耐食性, 熱間強度の関係
Relationship of carbon purity and wear, hot modulus of rupture

や二酸化炭素またはスラグ中の酸化鉄等により酸化される。主にこの酸化を抑制するために金属等の酸化防止剤が添加されており, 代表的な酸化防止剤とその反応を表 2 にまとめる⁷⁾。

3. 製造工程

MgO-C 質れんがの一般的な製造フローを図 2 に示し, 各工程の概略を以下に記す。

まず, 各原料を粗粒, 中粒, 微粉等に粒度を分類し必要に応じて分級を行う。次に各原料を粒度ごとにあらかじめ決められた配合割合でバインダーと共に混合, 混練する。混練を行った原料を坯土と呼び, それを加圧して成形を行う。

加圧方法にはオイルプレス, フリクションプレス等の一軸成形が一般的に採用されている。MgO-C 質れんが中のマグネシア骨材や黒鉛はプレスの成形方向に依存して配向性を示すことが知られており, MgO-C 質れんがの強度や熱伝導率等が異方性を示す⁸⁾ (図 3)。そのため, れんがが築造

表 2 主な酸化防止剤の反応
Reaction of oxidation resistant material

Oxidation resistant material	Reactions
Al	2Al(l) + 3CO(g) = Al ₂ O ₃ (s) + 3C(s)
Si	Si(s) + C(s) = SiC(s)
B4C	B4C(s) + 6CO(g) = 2B ₂ O ₃ (l) + 7C(s)

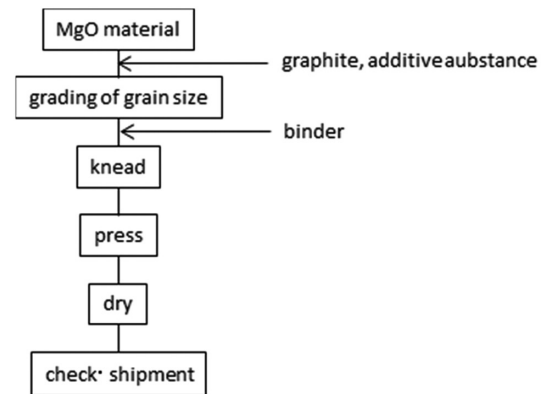


図 2 定型れんがの製造フロー
Manufacturing flow of bricks

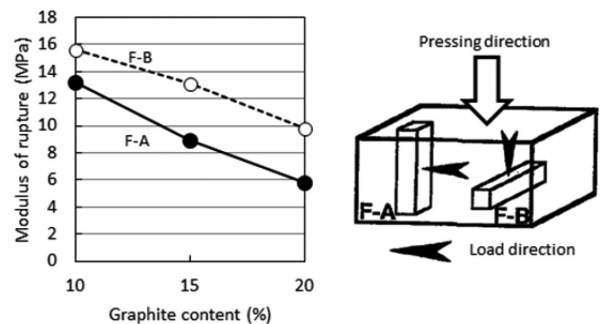


図 3 MgO-C 質れんが曲げ強度の異方性
Anisotropy of MgO-C bricks modulus of rupture

時はれんがの成形方向を考慮することが肝要である。また、底吹き羽口れんがや出鋼口れんがのような大型品の製造には異方性が小さい静水圧プレス (CIP) も利用されている。

成形されたれんがは水分等の揮発分を除去するために乾燥を行い、必要に応じて、加工や表面コーティングを施し、最終的に亀裂や欠け等の外観選別検査を実施し不良品を排除した上で出荷される。

4. MgO-C質れんがの損耗機構

MgO-C 質れんがの基本的な損耗機構をまとめると大きく5つに分類される。

4.1 溶損

スラグによるマグネシアクリンカーの溶解、溶出の現象は次の2つに分けられる。

- マグネシアクリンカー中のペリクレス粒界への SiO₂, CaO 成分の侵入によるクリンカーの分解、溶出
- ペリクレス結晶中への FeO 成分の拡散によるペリクレスの溶解 (MgO-FeO 全率固溶体形成による低融点化)

上記の現象は、同時進行しているが、いずれにしても MgO-C 質れんがの損耗機構には、マグネシアクリンカーのスラグ中への溶解、溶出現象が大きく影響している⁹⁾。このことは、損傷の大きい部位に高純度の原料や粒界の少ない電融マグネシアを適用すること、吹錬中のスラグ中の MgO 成分を意図して増やすこと、MgO 成分を調整したスラグをコーティングすることによりれんがの損耗速度が小さくなることから裏付けられる。

4.2 酸化

MgO-C 質れんがに含まれるカーボンは、スラグ成分のれんが内への侵入を抑制する役割を担うが、酸化するという欠点がある。カーボンの酸化現象は次の3つに分けられる。

- 液相酸化
- 気相酸化
- MgO によるカーボンの酸化 (MgO-C 反応)

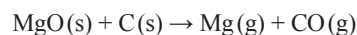
液相酸化は主にスラグ中の鉄酸化物により起こりスラグ中の酸化鉄 (TFe) 濃度は MgO-C 質れんがの損耗速度に大きな影響を与える¹⁰⁾。本現象は $\text{FeO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Fe(s)} + \text{CO(g)}$ の反応式で表される通り、れんがのマトリックスを形成するカーボンがガス化し組織の脆弱化を誘発する。図4に液相酸化の例を示す。スラグと接触する稼働面下の空隙層、あるいはその直下に輝度の高い Fe の析出が確認される。

気相酸化は、マトリックス中のカーボンが燃焼する現象であり、雰囲気中の酸素や二酸化炭素により起こる。一般の転炉では、スラグ保護効果が薄く、空気に曝されやすい絞り部で気相酸化が問題となりやすい。2章に記載の通り、活性な金属粉末等をれんが中に予め添加することによる対

策が一般的である。MgO-C 反応については、MgO-C 質れんがの損耗機構の一つとも言える現象であるため、次節で詳細を述べる。

4.3 MgO-C 反応

MgO におけるカーボンの酸化反応 (MgO-C 反応) は次の式で表される。



この反応が右に進むかどうかは、温度、Mg 分圧、CO 分圧により決まり、反応を律速しているのは、Mg(g)、CO(g) の稼働面からの散逸速度である。図5に種々のマグネシア分圧ならびに CO 分圧におけるエリンガム図を示す¹¹⁾。それぞれの分圧が 1atm の平衡状態では上記反応は 1850℃ から始まるが、仮に Mg(g) と CO(g) のどちらかあるいは両方が 1atm 以下になると反応は左から右へ進むことになる。開放系とみなすことができる耐火物においては、生成した Mg(g) は拡散し、耐火物中の Mg 分圧はかなり低く、その結果として上記反応はかなり低温から生じ組織の

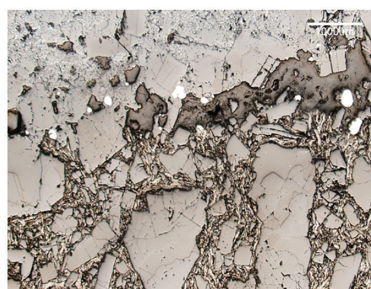


図4 液相酸化を生じた MgO-C 質れんがの稼働面組織
Working surface structure of MgO-C brick with liquid phase oxidation

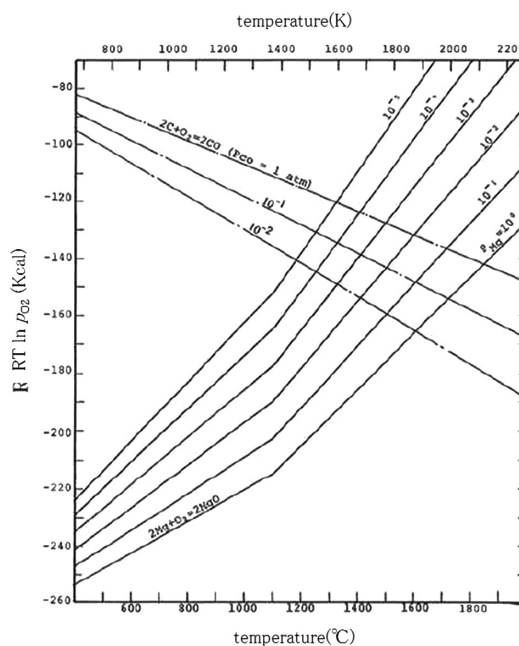


図5 エリンガム図
Ellingham diagram

脆弱化を招く¹¹⁾。

4.4 スポーリング

スポーリング損傷は熱的と機械的スポーリングに分類される。図6に黒鉛量と耐スポーリング性の関係を示す¹²⁾。一般的に熱伝導率が高い黒鉛の含有量が多いほど、耐火物厚み方向の温度勾配が小さくなる。すなわち耐火物内部の熱膨張差が小さくなり耐スポーリング性は向上する。一般的な転炉では黒鉛量が15~20mass%のMgO-C質れんがが主に使用されているが、設備の稼働率にも大きく影響を受けるため、例えば間歇稼働の電気炉などでは黒鉛量が多いMgO-C質れんがの適用例も多い。

機械的スポーリングは耐火物が拘束条件下で熱膨張することで生じる熱応力に起因するものである。転炉では炉回数比較の若い時期に発生しやすく、円周方向に連続して剥離するのが一般的である。当該事象が発生する場合は、応力集中の緩和を目的に構造体としての膨張吸収代の設置やれんが割りの変更、目地数の調整などを対策とする。

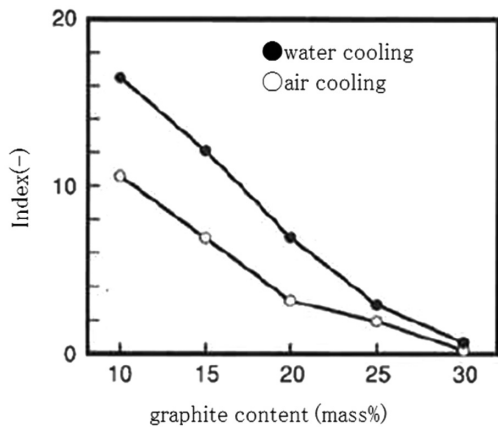


図6 黒鉛含有量と耐スポーリング性
Graphite content and spalling resistance

4.5 摩耗

MgO-C質れんがの損傷において、特に鋼浴部や炉底、出鋼口等においては溶鋼による摩耗損傷が発生しやすい。これらの部位の特徴は、スラグと溶鋼が共存して流動しており安定したスラグ付着層が形成され難く、溶鋼流による黒鉛やマグネシアクリンカーの脱落、流出が起こる点になる。図7に溶鋼摩耗と熱間強度の関係を示す。熱間強度が大きくなるに従い溶鋼による摩耗は小さくなる関係にあり¹³⁾、組織の緻密化、金属の添加などにより熱間強度を向上させる施策が有効である。

5. MgO-C質れんがの特性と転炉各部位への適用

転炉耐火物ライニングの設計においては、各部位における損傷機構、損傷頻度や損傷量が異なるため、炉内耐火物全体の損傷バランスがなるべく均一になるようにMgO-C質れんがの厚みと材質を部位ごとに変化させるゾンドライニングが一般的に採用されている^{14,15)}。転炉各部位における主な損傷要因と特に必要な具備特性を表3に示す。

炉口や傾斜部は、気相酸化に加え滓取時の物理的衝撃や

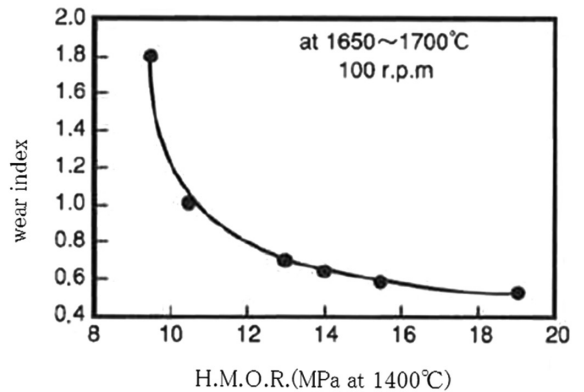


図7 熱間強度と耐摩耗性
High temperature strength and abrasion resistance

表3 転炉部位ごとの損耗形態と必要具備特性
Case of wear and required properties of each parts in BOF

Zone of BOF	Main cause of wear	Mainly required properties			
		Corrosion	Oxidation	Abrasion	spalling
Mouth, upper cone	Mechanical damage of skull removal Oxidation by air		○	○	○
Tapping hole	Oxidation by air Abrasion by molten steel stream		○	○	○
Slag line	Corrosion by slag	○			
Charging side	Mechanical damage by scrap charging Abrasion by hot metal stream Thermal spalling			○	
Trunnion side	Corrosion by slag Abrasion by molten steel	○		○	○
Lower cone	Corrosion by slag Abrasion by molten steel			○	
Tuyere	Thermal spalling Back attack by injected			○	○

直胴部からの熱膨張による迫り割れ等の損傷が課題であり、酸化防止材として SiC 等を添加するほか、れんが背面にアンカーを打ち込み鉄皮に固定する背面引張構造や融着結合させる狙いでメタルケースを適用する等により、れんが脱落を防止する工夫がなされている。

出鋼孔スリーブの損傷は、溶鋼流による摩耗が支配的であり、操業中の繰り返し加熱冷却や気相酸化がこれを加速させると考えられるため、酸化防止材添加調整や熱間強度上昇による耐用向上が進められている。

スラグライン、トラニオンや鋼浴では、スラグ溶損が支配的であり、粒度構成およびバインダー変更による緻密化および繰り返し熱負荷による組織劣化抑制、スラグコーティング性が良好な CaO 含有骨材の使用などの改善がなされている。

装入壁では溶鉄鍋からの受鉄時、冷鉄源として用いられるスクラップ装入時に機械的な衝撃を受けるため、低カーボン化や添加金属増量による高強度化が志向される。一方で併せて課題であるスポーリング損傷に対してもバインダーや鱗状黒鉛の種類を変更した改善例も報告がある^{4,5,7)}。

炉底羽口の損傷要因は、黒鉛の酸化、スラグに侵食やスポーリングに加えて、底吹きガスのバックアタックや溶鋼の流動摩耗による機械的損傷が挙げられ、一般壁と比較して黒鉛量が多く、添加物による酸化防止や強度向上が施されている。

また、近年では、単一の転炉で脱磷処理と脱炭処理を連続して行う MURC (Multi-Refining Converter) 法 (図 8) が開発され社内での適用率が拡大されるようになると、耐火物への低塩基度 (C/S) スラグの浸潤および溶損影響が顕著になってきている。さらに鉄鉱石やコークス等の鉄鋼原料品位悪化に伴う溶銑中不純物 ([Si], [P], [S]) の上昇への対応で、転炉での処理が過酷化しており、MgO-C 質れんがの損耗速度が増大し、高耐用化が急務となっている。

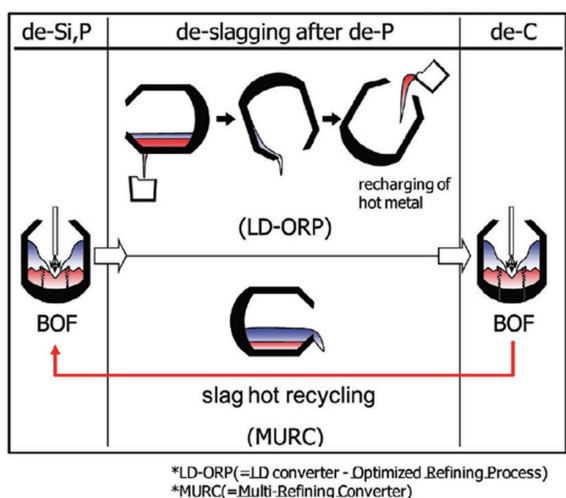


図 8 日本製鉄の転炉型溶銑予備処理技術
Converter-type hot metal pretreatment processes at Nippon Steel Corporation

6. 最近の技術動向

6.1 実炉での損耗を模擬した評価技術

MgO-C 質れんがの実炉試験に際して、事前に実験室レベルで実炉を模擬し実際の耐用を評価する技術は、材料改善の方向性決定やコスト面等において非常に重要である。最近の研究では、長期間の実炉使用による MgO-C 質れんが劣化損耗を再現するために、繰り返し熱処理を行いサンプルに負荷を与えた後の耐食性評価手法が提案されている。1500℃以上の高温での熱処理と、この熱処理温度よりも 500℃以上低い低温での熱処理を繰り返すことで熱負荷を与え MgO-C 質れんが組織の物理的な緩みや、MgO-C 反応によって組織劣化を生じさせる (図 9)。これが実炉での組織劣化をよく再現し、実際の耐用と良く対応することが示されている¹⁶⁾。

6.2 MgO-C 反応抑制技術

上述した通り、MgO-C 質れんがの損耗には MgO-C 反応による組織劣化が大きく寄与していると考えられており、近年では MgO-C 質れんがの粒度構成変更によって MgO-C 反応を抑制する技術も開発されている。MgO-C 反応を抑制するためには、マグネシア骨材と炭素材料の反応面積を少なくすることが効果的であることを見出し、マグネシア骨材中の 0.1mm 以下の微粉量を減少させることで MgO-C 反応による組織劣化を抑制し耐食性の向上を達成したと報告されている (図 10)。

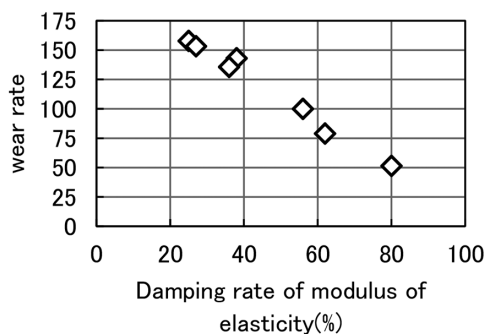


図 9 動弾性率減衰率と損耗速度
Damping rate of modulus of elasticity and wear rate

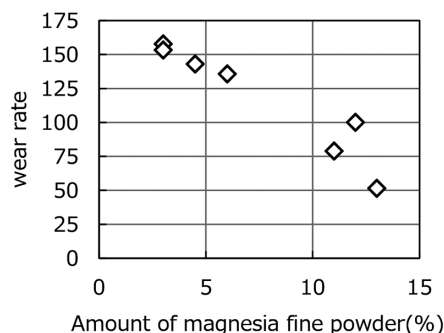


図 10 微粉量と損耗速度
Magnesia fine powder and wear rate

6.3 低黒鉛化と耐スポーリング性の改善

黒鉛の酸化消失による耐用低下抑制や、熱ロス低減の観点から、近年では MgO-C 質れんがの低黒鉛化も検討されている。低黒鉛化によって耐食性は向上し熱伝導率が低減することで熱ロス低減が達成される¹⁷⁾ものの、耐スポーリング性の低下に繋がるため、各種取組によって耐スポーリング性の改善が試みられている。

マグネシア骨材の周囲をタールピッチで被覆することによって低黒鉛 MgO-C 質れんがの耐スポーリング性を向上させた例¹⁸⁾が報告されている。また、数 nm ～数十 nm 程度の極微小なカーボンナノ粒子を添加することで、耐スポーリング性を維持しつつカーボン添加量を著しく減少させる技術も開発が進められている¹⁹⁾。

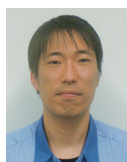
7. おわりに

MgO-C 質れんがについて、主に耐火物製造および転炉での使用方法の観点から述べた。転炉の操業形態や炉寿命は耐火物の発展と共に進化を遂げてきたと言っても過言ではない。近年では転炉用 MgO-C 質れんがも技術的に成熟期にあるものの、前述した各種取組等によって大きく耐用が向上した例も報告されている。今後もより一層の耐火物技術改善を続けることで、鉄鋼プロセスの更なる進化に繋

がる技術革新が求められる。

参考文献

- 1) 原田茂美：耐火物. 71 (8), 323-328 (2018)
- 2) 多田秀徳：耐火物手帳 '99. 耐火物技術協会, 1999, p.137
- 3) 滑石直幸 ほか：耐火物. 32 (10), 583-587 (1980)
- 4) 森本忠志 ほか：耐火物. 34 (6), 336-339 (1982)
- 5) 田中俊次 ほか：耐火物. 35 (11), 643-646 (1983)
- 6) 船引恭平 ほか：耐火物. 33 (2), 64-80 (1981)
- 7) 多田秀徳：耐火物手帳 '99. 耐火物技術協会, 1999, p.140
- 8) 原田貴文 ほか：耐火物. 52 (5), 266-270 (2000)
- 9) 堀尾竹弘 ほか：耐火物. 37 (6), 330-334 (1985)
- 10) 大石泉 ほか：耐火物. 33 (9), 517-520 (1981)
- 11) 山口明良：すぐ使える熱力学. 1990, p.22-24
- 12) 市川健治 ほか：耐火物. 44 (2), 75-82 (1992)
- 13) 高長茂幸：耐火物. 44 (4), 211-218 (1992)
- 14) 小形昌徳：耐火物. 66 (9), 432-442 (2014)
- 15) 桑野清吾 ほか：鉄と鋼. 78 (2), P.T21-T24 (1992)
- 16) 梅田真悟：特開 2007-297246
- 17) 齋藤吉俊 ほか：耐火物. 53 (3), 151 (2001)
- 18) 特開平 6・321626 号公報
- 19) 田村信一 ほか：耐火物. 61 (5), 241-247 (2009)



筒井雄史 Yushi TSUTSUI
設備・保全技術センター 無機材料技術部
無機材料技術室 主任研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



加藤健佑 Kensuke KATOU
東日本製鉄所(鹿島地区)
製鋼部 炉材室 主査



梅田真悟 Shingo UMEDA
九州製鉄所 製鋼部 炉材室
八幡炉材整備課長