

# 二次精錬用黒鉛フリー MgO-C れんがの開発

## Development of Graphite-Free MgO-C Bricks for Secondary Refining Processes of Steel

王丸善太\*, 富田雄也\*\*

Zenta OHMARU and Yuya TOMITA \*\*

### 1 緒言

二次精錬炉には、高い耐食性を有するマグクロれんがや MgO-C れんがが一般に使用されている。マグクロれんがはアルカリ成分と反応し、有害な 6 価クロムを生成しやすいという問題があり、この対策としてクロムフリー材質の開発が検討されている<sup>1,2,3</sup>。一方で、MgO-C れんがは鱗状黒鉛を含有することによる高熱伝導性のため熱放散が大きいことや、溶鋼へのカーボンの溶出が懸念される。また、今後は CO<sub>2</sub> 削減及びカーボンニュートラルに向けた取り組みが求められている。

これらの課題に鑑み、クロム及び黒鉛を含有しない二次精錬用れんがとして、新たに開発した不焼成マグネシアれんがの特性、熱ロス抑制の効果を調査した。

### 2 試験方法

#### 2-1 れんがの配合内容

表 1 に試料の配合内容を示す。黒鉛を含まない不焼成マグネシアれんが (No.1) と黒鉛含有量 1, 3, 5mass% の MgO-C れんが (それぞれ No.2, 3, 4) の特性をそれぞれ調査し、それらの結果を比較検討した。酸化防止剤を適量添加し、その添加量は一定とした。これらを適量のフェノール樹脂とともに混練後、真空オイルプレスで 230 × 100 × 110 mm に成形し、250 °C で 5h 乾燥して試料を作製した。

### 1 Introduction

Magnesia carbon (MgO-C) bricks and magnesia chromite bricks with high corrosion resistance are used widely in the secondary refining processes of steel. The development of chromium-free material is examined as a countermeasure against the problem that magnesia chromite bricks easily react with alkaline components and produce harmful hexavalent chromium. Since the MgO-C bricks contain flake graphite, there are concerns about heat dissipation into the atmosphere due to increased thermal conductivity and carbon leaching into the molten steel. In future, the challenge for CO<sub>2</sub> reduction and carbon neutrality will be required for industrial world.

Considering these situations, we also have examined to develop an unburned magnesia (MgO) brick containing neither chromium nor graphite for secondary refining. In the present study, we have investigated characteristics of the developed brick in conjunction with the evolution of a controlling effect of heat loss using the brick.

### 2 Test Method

#### 2-1 Test Specimen

Table 1 shows the composition of test bricks. The properties of unburned magnesia bricks without graphite (No. 1) and MgO-C bricks with graphite contents of 1, 3 and 5mass% (No. 2,3,4) were compared. An appropriate amount of antioxidant was added with a fixed amount. These were mixed with a suitable amount of phenol resin, molded to 230 × 100 × 110 mm by the vacuum hydraulic press, and dried at 250 °C for 5 h to prepare testing specimen.

Table 1 Composition of test bricks

		(/mass%)			
Specimen No.		1	2	3	4
Composition (other than MgO)	Graphite	0	1	3	5
	Anti-oxidant A	a	a	a	a
	Anti-oxidant B	b	b	b	b

a, b : constants

\* 技術研究所 製品プロセス研究センター マネジャー Manager, Product R&D Center, Technical Research Labs.

\*\* 技術研究所 製品プロセス研究センター Product R&D Center, Technical Research Labs.

## 2・2 評価方法

### 2・2・1 かさ密度, 気孔率, 弾性率

密度, 気孔率は, JIS R 2205 に基づき測定した。弾性率は試料形状  $20 \times 20 \times 80$  mm の成形時非加圧方向の音速を測定することによって求めた。なお, 測定は, 乾燥後及び  $1400$  °C で  $3$  h 還元焼成後の状態でそれぞれの試料において行った。

### 2・2・2 熱伝導率及び高熱 Fe-oxide 侵食試験

前項で既述したように熱伝導率の測定は  $1400$  °C で  $3$  h 還元焼成した試料において,  $800$  °C で熱流法を用いて行った。次に, 高熱 Fe-oxide 侵食試験は, 予め  $1400$  °C で  $3$  h 還元焼成した試料を, 回転ドラムにセットし  $1750$  °C まで昇温した後  $30$  min 間保持して鋼製ランスから酸素を吹き込み, ランス先端での酸化発熱により発生した高温下において, 生成した Fe-oxide によりれんがを侵食させる方法により行った<sup>4)</sup>。その装置及び方法の概略を図 1 に示す。侵食試験後の試料を切断して溶損量を測定するとともに, 試験後試料の切断面や試料の一部について稼働面の微構造を観察することにより侵食度を評価した。

## 2・2 Evaluation method

### 2・2・1 Bulk density, porosity, elastic modulus

Bulk density and porosity were measured based on JIS R 2205. The elastic modulus was determined by ultrasonic pulse-echo method in unpressurized direction of specimen with  $20 \times 20 \times 80$  mm shape. The measurements were carried out for each specimen after drying and after reduction firing at  $1400$  °C for  $3$  h.

### 2・2・2 Thermal conductivity and high temperature Fe-oxide corrosion test

The thermal conductivity was measured at  $800$  °C using the heat flow method in the specimen after the firing at  $1400$  °C for  $3$  h. High temperature Fe-oxide corrosion test was carried out by a method in which specimens, which had been fired at  $1400$  °C for  $3$  h in reduced atmosphere, were set in a rotary drum, and heated to  $1750$  °C and held for  $30$  min, oxygen was blown from a steel lance, and the brick was corroded by the Fe-oxide formed with heat generated by oxidation heat at the lance tip under a high temperature (Fig. 1)<sup>4)</sup>. The degree of corrosion was evaluated by measuring the amount of erosion in a cut surface of the specimen after the test and in addition to the microstructure observation in the cross section of the specimen at the vicinity of corroded surface after the test.

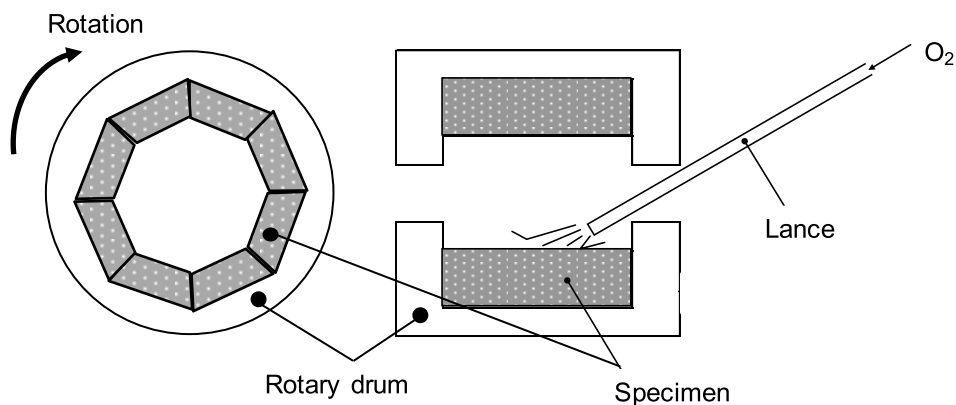


Fig. 1 Schematic image of high temperature Fe-oxide test.

**Table 2 Physical properties of specimens after drying**

Specimen No.	1	2	3	4
Bulk density / $\times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	3.15	3.16	3.15	3.13
Apparent porosity /%	5.4	4.3	3.5	3.0
M.O.E. /GPa	66.2	82.7	75.7	70.1

**Table 3 Physical properties of specimens after firing for 3h**

Specimen No.	1	2	3	4
Bulk density / $\times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	3.14	3.14	3.12	3.08
Apparent porosity /%	9.0	8.3	8.2	8.3
M.O.E. /GPa	33.3	40.6	35.6	31.9

### 3 結果及び考察

#### 3・1 密度及び弾性率評価

表 2 に各試料(No.1 ~ 4) の乾燥後特性評価結果、表 3 に 1400 °C で 3 h 還元焼成後の各試料の評価結果を示す。

図 2 に、乾燥後および 1400 °C で 3 h 還元焼成後のかさ密度 (a)、見掛気孔率 (b)、弾性率 (c) に及ぼす鱗状黒鉛の配合量の影響を示している。まず、かさ密度は、乾燥後と焼成後の両方の場合で、1mass% 以上の添加で、量の増大とともに低下する傾向を示したが、0mass% (黒鉛を含まない) の場合、最も高い 1mass% 添加の場合よりも低い値であった。次に、気孔率は、乾燥後の場合は、黒鉛添加量の増大とともに単調に低下する傾向を示したが、焼成後では、黒鉛添加により低下するものの、1mass% 以上の添加でほぼ一定値を示した。最後に、弾性率は、乾燥後および焼成後の両方の場合とも、かさ密度の場合と同様で、1mass% 以上の添加で、量の増大とともに低下する傾向を示したが、黒鉛を含まない場合は、1mass% 添加の場合よりも低い値を示した。

以上のように、乾燥後および焼成後の両方の場合について、かさ密度、気孔率、弾性率は、黒鉛の添加量とともにいずれも低下することが、一般的な傾向と考えられるが、図 2 に示した実験結果においては、かさ密度と弾性率において、黒鉛を含まないものが 1mass% 添加の場合より低い値を示している。これは、原料粉体を型に充填してプレス成形する際の充填性における差に基づくものと考えられた。つまり、成形時に粉体間に潤滑性(すべり効果)を与える黒鉛を含まない場合は、明らかに粉体充填性が劣るために、黒鉛 1mass% 添加材に比べ、かさ密度が低くなり、それに伴って弾性率も低くなったものと考えられた。

### 3 Results and Discussion

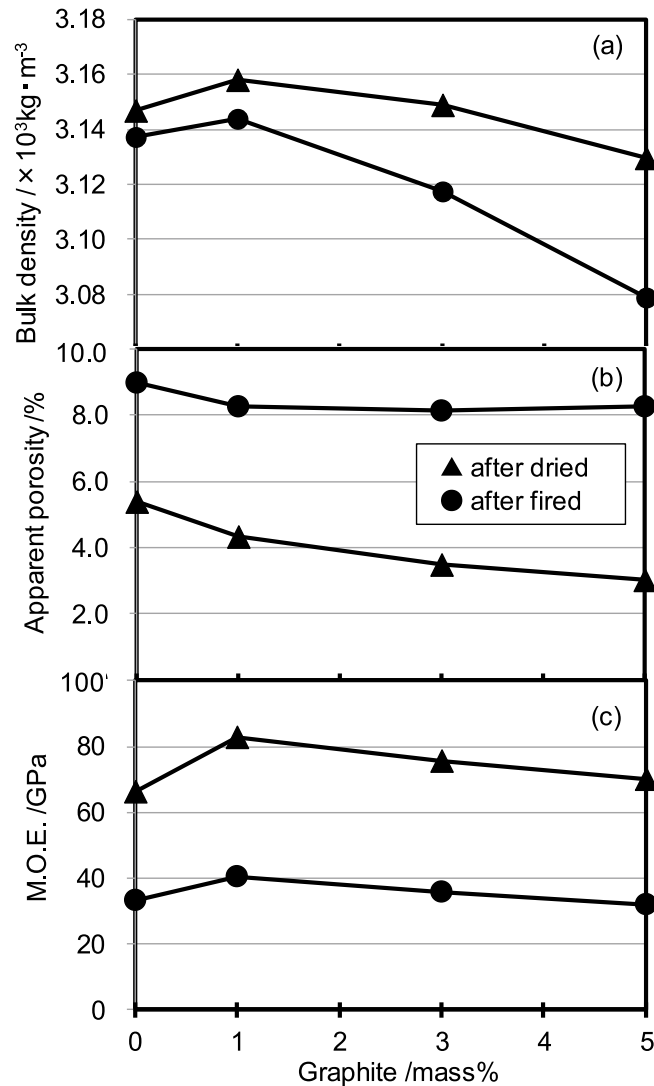
#### 3-1 Evaluation of bulk density and MOE

Table 2 shows the physical properties of specimens (No. 1-4) after dried, and Table 3 shows the physical properties of specimens after fired at 1400 °C for 3 h.

Figure 2 shows the variations of bulk density (a), apparent porosity (b) and MOE (modulus of elasticity) (c) with amount of graphite addition for both dried and fired states.

First, the bulk density showed a tendency to increase with increasing amount up to the highest value of 1mass% addition then, decrease with exceeding addition to 5mass% for both obtain dried at fired states. Next, the porosity tended to decrease with increase in the graphite addition for after dried state, and showed almost constant value in the case of addition exceeding 1mass%, though it decreased with the graphite addition for after fired state. Finally, MOE for both after dried and fired states, showed a tendency to increase with increasing addition to the highest value of 1mass%, their decreasing with exceeding addition of 1mass% similar by to that of bulk density.

As described above, although the bulk density, porosity and MOE generally decrease with increasing the addition of graphite both after dried and fired states, the bulk density and MOE without graphite are lower than those with 1mass% addition as shown in Fig. 2. It was considered to occur caused by the difference in the packing density forming the raw material powder into the mold using hydraulic press. Since the packing density must be higher in the graphite containing powder due to sliding effect to the powder originated from the lubricating action of the graphite, bulk density and MOE of the specimen without graphite become lower than those of specimen graphite 1mass% addition.



**Fig. 2 Variations of bulk density (a), apparent porosity (b) and MOE (c) with amount of graphite addition for both dried and fired states.**

### 3・2 熱伝導率及び高熱 Fe-oxide 侵食試験

図3 (a) に 800 ℃における熱伝導率を示す。鱗状黒鉛の配合量が少ないほど、熱伝導率は低下する傾向を示す。黒鉛の配合量が 5mass% の熱伝導率と、黒鉛を含まないれんがの熱伝導率を比較すると、約 50 % 低下することが分かった。

図3 (b) に高熱 Fe-oxide 侵食試験後の溶損指数を示す。溶損指数は、黒鉛配合量 5 mass% の試料 (No.4) の溶損量を 100 として示した。鱗状黒鉛の配合量が少ないほど溶損指数は低減され、耐食性が向上する傾向を示した。

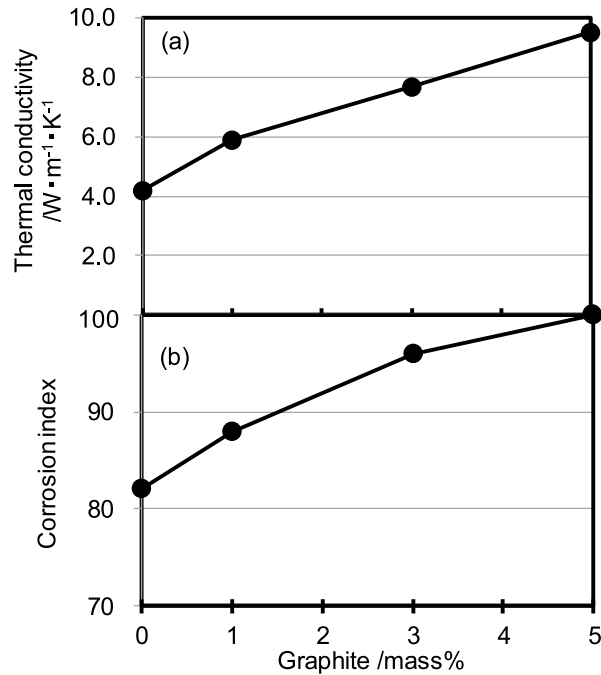
MgO-C れんがの熱処理後の気孔率が耐食性に影響を与え、気孔率が低いほど耐食性が高いことが報告<sup>5)</sup>されている。図2 (b) に示しているように今回の黒鉛を含まない試料では、1400℃で 3 h 還元焼成し

### 3・2 Thermal conductivity and high temperature Fe-oxide test

The dependence of the graphite addition amount on the thermal conductivity at 800℃ (a) and corrosion index in the high temperature Fe-oxide test (b) is shown in Fig. 3. Decreasing the graphite content, the thermal conductivity lowers to the minimal value with 0mass% addition, resulting in the 50% reduction from the value with 5mass% graphite.

Supposing the corrosion index of the specimen with 5mass% graphite as 100, the index lowered with decreasing the graphite indicating the improvement in the corrosion resistance.

The corrosion resistance of MgO-C bricks after firing has been reported to be affected by the porosity in the manner in which the corrosion resistance became higher with lowering the porosity. As shown in Fig. 3 (b), the corrosion resistance against Fe-oxide at high temperature was improved in the bricks without graphite,



**Fig. 3 Variation of thermal conductivity (a), and corrosion index (b) obtained by the high temperature Fe-oxide test with amount of graphite addition.**

た後の気孔率が他試料と比較して高いにも関わらず、**図 3 (b)** に示すように高温での Fe-oxide に対する耐食性は向上した。この原因を調査するために、次の 3・3 項に高熱 Fe-oxide 侵食試験後の稼働面組織を観察した。

### 3・3 高熱 Fe-oxide 侵食試験による稼働面組織評価

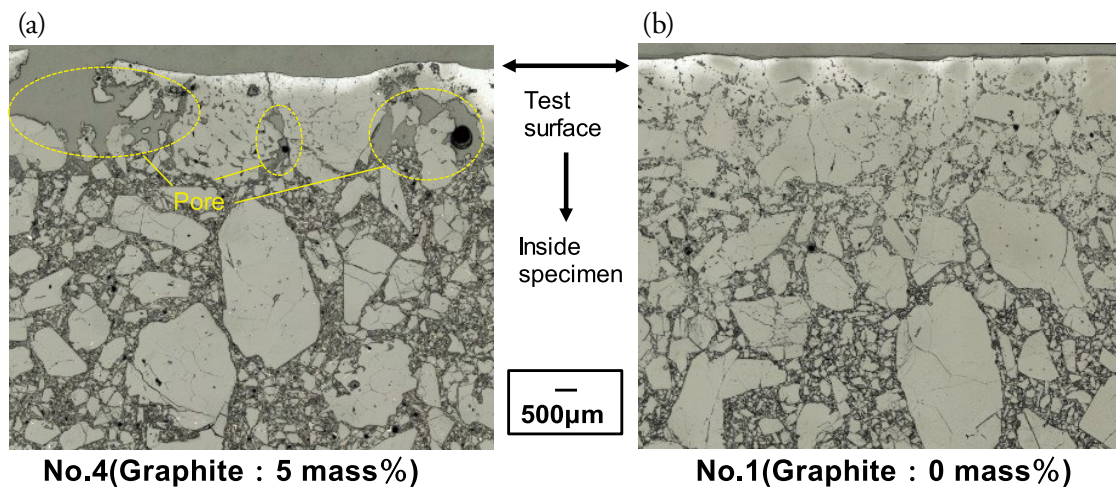
**図 4** に侵食試験後の稼働面組織を、黒鉛配合量 5mass% の試料 No.4 (a) そして黒鉛を含まない試料 No.1 (b) について示す。いずれの試料においても稼働面に MgO 層の形成が見られるものの、(a) では大きな空隙の介在により連続性に乏しく、MgO 層の下で試料内部には、MgO-C 反応によって生じたと思われる空隙が見られた。一方、(b) では、MgO 層内には大きな空隙は存在せず、強固な連続性が保たれ、MgO 層の下で試料内部における空隙の生成は、(a) と比較して大幅に抑制されていることが分かる。

以上のことから、黒鉛を含まない試料においては、高熱侵食試験後の稼働面近傍に形成される MgO が強固に連結し、れんが組織に空隙が生じ難く、この連結層が MgO-C 反応による Mg の逸散、Fe-oxide の侵入を抑制することによって、内部を保護するために優れた耐食性を示したものと考えられた。

although the porosity after firing was higher than in the other bricks. To investigate reason why this occurred, we have carefully observed the microstructure at the vicinity of corroded test surface of the specimen after high temperature Fe-oxide corrosion test.

### 3・3 Evaluation of microstructure on test surface after high temperature Fe-oxide corrosion test

**Figure 4** shows the microstructures at the vicinity of corroded test surface of the cross after high temperature Fe-oxide corrosion test for both specimens with (a) 5mass% and (b) 0mass% graphite. Although formation of MgO layer on the corroded test surface is observed in both specimens, poor continuity by intervening the MgO and large pore formed by corrosion with MgO-C reaction are observed in case of (a). In the case of (b) on the other hand, no large pore in the layer of MgO is observed on the corroded test surface, and there is durable connecting layer was reserved. The formation of pores due to MgO-C reaction in the specimen inside of the MgO layer was also significantly suppressed in the case of (b) compared with that of (a). Thus, it was apparent that the specimen without graphite showed higher corrosion resistance than those with graphite by generating the dense MgO layer formed near the corroded surface which decreases the penetration of Fe-oxide and the dispersion of Mg gas produced by MgO-C reaction, protecting the specimen inside of the layer.



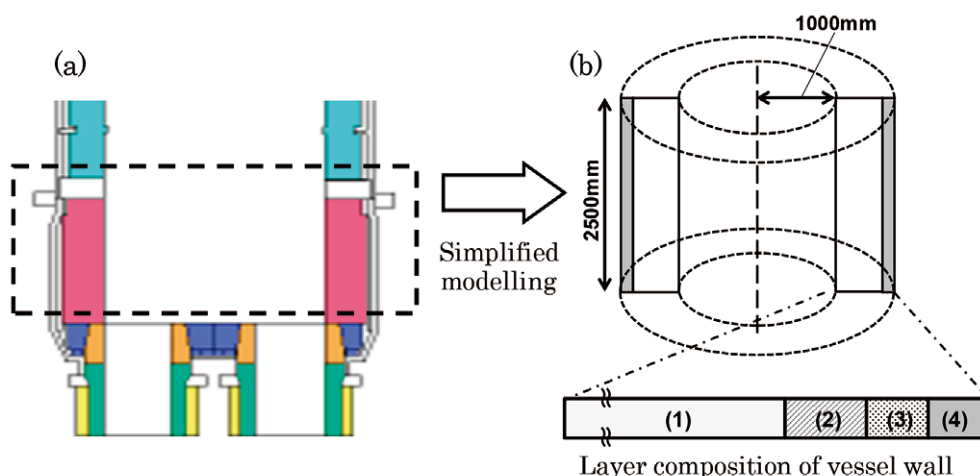
**Fig. 4 Microstructure of the cross section of the specimen at the vicinity of corroded test surface after high temperature Fe-oxide test for both specimens (a) No.4 with 5 mass% graphite and (b) No.1 with 0mass% graphite.**

### 3・4 黒鉛無添加による熱放散抑制効果

表 1 示した供試 4 材質を、それぞれ図 5 に示す RH 真空脱ガス装置下部槽側面内層壁（ウェアレンがとして）で適用した場合を想定し、同図 (a) 縦断面において破線で囲んだ部分を (b) のように、中心からウェアレンがの稼働面までの距離が 1000 mm、高さが 2500 mm の円筒へと簡略化したモデルとして定常熱伝導計算を行った。計算にあたっては、壁面の層構成とそれぞれの厚さおよび熱伝導率を表 4 に示すような各数値を計算条件とした。なお、ここで、ウェアレンが 4 材質の熱伝導率は、図 3(a) で示した測定値を用いた。

### 3・4 Suppression of heat dissipation in the graphite-free magnesia brick

The heat conduction in the steady state was calculated on the assumption that four materials shown in the Table 1 were respectively applied to the wall (as wear brick) of lower vessel of the typical RH degasser. Fig. 5 shows the cross sectional view of the lower vessel of the RH degasser (a) and the part of area surrounded by the broken line and simplified to a model cylinder with (b), showing also layer composition of the vessel wall. 2500 mm height and 1000 mm distance from the center to the surface of the wear brick for the calculation. In addition, Table 4 shows thickness and thermal conductivity for 4-layer materials composing the wall as a calculation condition. The measured values shown in Fig.3 (a) were used as the thermal conductivity of 4 materials in Table 4 (1).



**Fig. 5 Cross sectional view of the lower vessel of the typical RH\* degasser(a) and the part of area surrounded by the broken line was simplified to a model cylinder(b) with wall composed by 4-layer materials shown in Table 4. (\*RH: Ruhrstahl Heraeus degassing process)**

**Table 4 Condition for calculation of heat conduction in vessel wall**

Layer composition of wall		Thickness /mm	Thermal conductivity, $\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
(1)	Wear brick(inner)	450	4.0~9.5(MgO-C brick, see Fig.3(a))
(2)	Permanent brick	50	3.0
(3)	Insulating brick	30	0.1
(4)	Steel shell (outer most)	30	40.0

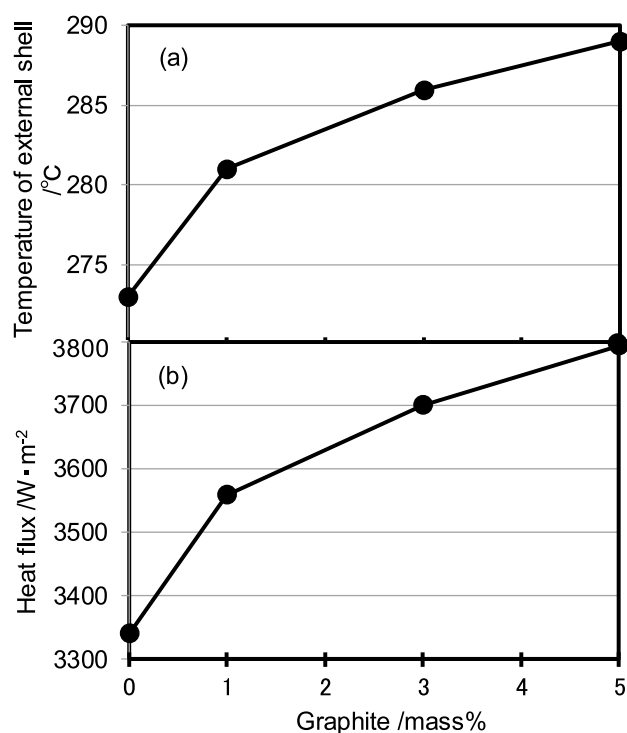
定常熱伝導を仮定し、下部槽最外層の鉄皮表面からの放熱量を算出するにあたり、稼働面側(内層)の温度を1600℃とし、鉄皮表面は外気温度(=25℃)と接触して、外部へ熱を放射するものとし、この際、鉄皮の放射率 $\varepsilon$ を0.85として計算した。図6に上記4材質を用いた場合の鉄皮温度(a)及び熱流束(b)の計算結果を示している。まず、図から明らかなように、黒鉛配合量が少ないほど、鉄皮温度は低く、黒鉛無添加の材質を用いることにより、黒鉛配合量5mass%のれんがと比べて約16℃低くなることが判った。次に、熱流束も黒鉛配合量が少ないほど低減され、黒鉛無添加の場合、黒鉛5mass%のれんがと比べて約13%低減することが明らかとなった。

上記の結果は、ウェアれんがの厚さが450mmで一定として計算したが、実際の操業においては、ウェアれんがは溶損し、時間とともに薄くなることを想定

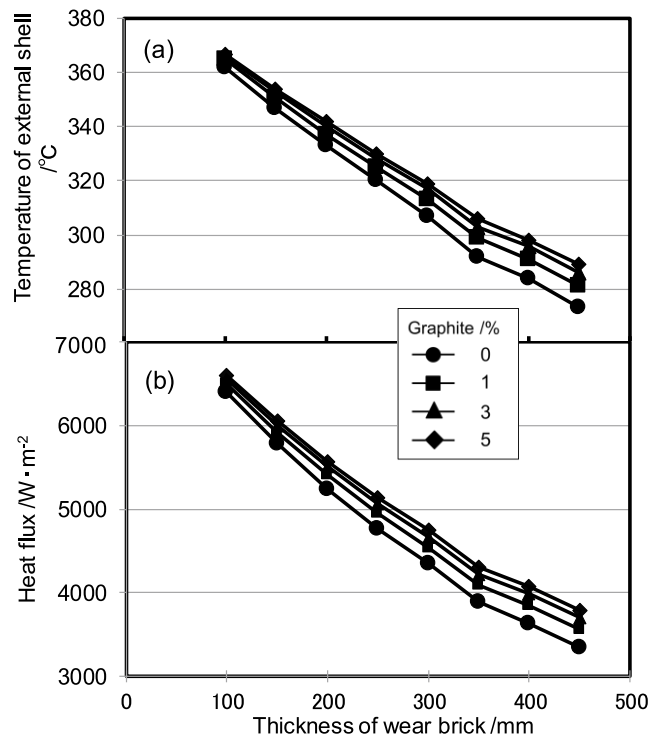
Assuming steady heat conduction, heat release from the steel shell of the outermost layer in the vessel wall shown in Fig.5 (b), is estimated for the case that the inner and outer surface sides are contacting with 1600℃ molten steel and 25℃ air, respectively, and the emissivity of the steel shell as 0.85.

As a result, Fig.6 shows the temperature of external steel shell (a) and heat flux (b) with the four materials. From Fig.6 (a), it was found that the lower the graphite content, the lower the temperature of steel shell, and the material without graphite was about 16℃ lower than the brick with 5mass% graphite content. Next, it was clarified that the heat flux was also reduced as the graphite compounding quantity was smaller, and that the material without graphite was reduced by about 13% compared with the brick with graphite compounding quantity of 5mass%.

In the above calculation, the thickness of wear brick is 450mm and is constant, but in actual operation, it must be assumed that the corroded wear brick and becomes



**Fig. 6 Variation of temperature of external steel shell (a), and heat flux (b) with amount of graphite addition.**



**Fig. 7 Variation of temperature of external shell (a), and heat flux (b) with thickness of wear brick using 4-kind of MgO-C system materials.**

しなければならない。そこで、ウェアレンが4材質において、レンが厚さが450 mmから100 mmまで定速で溶損し薄くなると仮定した場合の鉄皮温度、熱流束の計算結果を図7(a) および(b) にそれぞれ示している。各材質の場合とも、鉄皮温度、熱流束いずれもウェアレンが薄くなるとともに上昇し、厚さ100 mmの場合、鉄皮温度で約30%、熱流束で約75%の増大が見られた。

次に、4材質をウェアレンがとして適用したRH真空脱ガス装置下部槽の炉寿命350 chまで定速溶損するとし、1回の処理時間を30 minとした場合の稼働開始から終了までの累積放散熱量の計算結果を図8に示している。図8より、黒鉛配合量が少ないほど低く、黒鉛を含まないレンがは、放散熱量が黒鉛5mass%のレンがより約10%低くなっていることから、熱ロスの抑制効果があることが明らかになった。

#### 4 まとめ

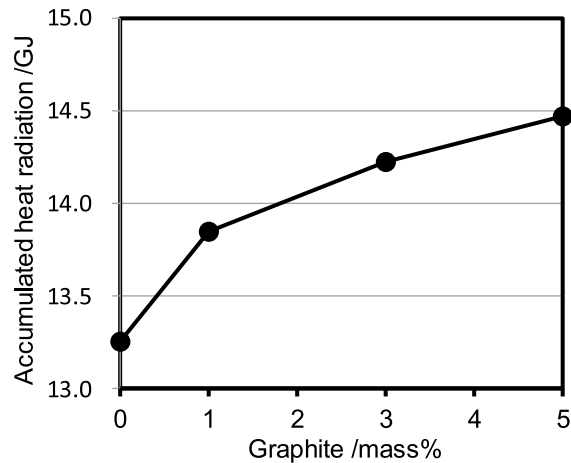
黒鉛を含まない不焼成マグネシアレンがの特性は、黒鉛を含有するMgO-Cレンがと比較して、かさ密度の低下、気孔率の上昇、弾性率の低下そして熱伝導率の低下が確認され、高熱Fe-oxideに対して優れた耐食性を示すことが確認された。

thinner with time. **Figs.7** (a) and (b) show the calculation results of the temperature of external shell and heat flux, respectively, assuming that the thickness of the bricks is reduced from 450 mm to 100 mm at constant speed. In the case of the thickness of 100 mm, the temperature of external shell and heat flux increased about 30% and about 75%, respectively.

Next, the calculation result of the accumulated heat radiation is shown in **Fig. 8**, where the furnace life of the lower vessel of the RH degasser applied with 4 materials as wear brick is 350 ch, and the accumulated heat radiation from the start to the end of operation is 30 min for 1 time. The accumulated heat radiation decreased with decreasing graphite content, and the heat radiation of the brick without graphite was about 10% lower than that of the brick with 5mass% graphite content.

#### 4 Summary

The characteristics of unburned graphite-free magnesia bricks were confirmed to be lower bulk density, higher porosity, lower elastic modulus, and lower thermal conductivity in comparison with the bricks containing graphite. In addition to the expected suppression of the heat loss, due to low thermal conductivity, the unburned graphite-free magnesia brick showed higher corrosion resistance against high temperature Fe-oxide than the MgO-C bricks containing the graphite. Thus, in the practical use of the unburned graphite-free magnesia brick,



**Fig. 8** Accumulated heat radiation of the lower vessel of RH degasser estimated for the cases of 4 MgO-C materials used as the wear brick of the furnace.

このことから、黒鉛を含有しない不焼成マグネシアれんがは、実使用における耐用性向上、鋼のカーボンピックアップの抑制の効果が期待でき、また熱ロスの抑制によるCO<sub>2</sub>削減、そしてクロムを含まないことによる環境負荷低減に貢献できることが明らかである。

the steel making process is expected to be improved by increasing durability of refractories for the secondary refining, by decreasing the environmental loading though both CO<sub>2</sub> reduction and chromium eliminations from the refractories, and by minimizing the opportunity of the steel to pick-up carbon from the refractories.

## 文 献

- 1) 中森義巳, 菅野司, 向所実, 成田力也, 土成昭弘, 古川邦男, 北井恒雄: 耐火物, **49** [8] 478-479 (1997).
- 2) 清水公一, 保木井利之, 浅野敬輔, 古澤正夫, 三木隆: 耐火物, **53** [2] 84-85 (2001).
- 3) 阿南貴大, 猿渡康允, 田中雅人, 吉富丈記: **67** [3] 166 (2015).
- 4) 淵本博之, 平尾啓典, 大崎博右, 保木井利之, 清水勇: 耐火物, **52** [3] 136 (2000).
- 5) 松堂人士, 中谷友彦, 津田智裕, 小出邦博, 副田知美: 耐火物, **66** [3] 145 (2014).

本論文は以下の報文に加筆・再構成して転載したものである。

富田他: 第14回環境と耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会 (2015) pp.15-23.

## References

- 1) Yoshimi Nakamori et al. : Taikabutsu, **49** [8] 478-479 (1997).
- 2) Koichi Shimizu et al. : Taikabutsu, **53** [2] 84-85 (2001).
- 3) Takahiro Anan et al. : Taikabutsu, **67** [3] 166 (2015).
- 4) Hiroyuki Fuchimoto et al. : Taikabutsu, **52** [3] 136 (2000).
- 5) Hitoshi Matsudo et al. : Taikabutsu, **66** [3] 145 (2014).

This paper is reprinted with some additions and reconstructions to the following paper:

Tomita et al.: Proceedings of the 14th Symposium on Environment and Refractories, Technical Association of Refractories, Japan (2015) pp.15-23.