

低カーボン質MgO-Cれんがにおけるピッチ添加効果と耐スポーリング性の改善

Effect of Pitch Powder Addition and Improvement of Spalling Resistance on Low Carbon MgO-C Bricks

柿原 昌佳^{*1}
Masayoshi KAKIHARA

多田 秀徳^{*2}
Hidenori TADA

飯田 栄司^{*3}
Eishi IIDA

Abstract

MgO-C bricks have been used for BOF, RH and electric arc furnaces. In some applications, the decrease in carbon content is required to solve durability and environmental problems. However, the decrease in carbon content induces reduced spalling resistance. In this study, a new pitch powder was examined in order to solve this problem. The effect of this pitch addition and improvement of spalling resistance were investigated. And low carbon MgO-C bricks with this new pitch were developed for the RH degasser vessel. This report describes the fundamental characteristics of the new pitch powder, and improvement of spalling resistance by using this new pitch in low carbon MgO-C bricks.

1. はじめに

MgO-Cれんがは、製鋼用耐火物として転炉内張材、転炉出鋼口スリーブ、RH内張材、電気炉内張材等に広く使用されている。MgO-Cれんがは、1970年代初頭に電気炉用として開発され、日本においては、バインダーにフェノール樹脂を用いたカーボン量15mass%以上の比較的カーボン量の多い材料を中心に発展してきた。カーボン源としては主に鱗状黒鉛が使用されるが、その含有量は用途により異なり、転炉内張材では15～20mass%、出鋼口スリーブ用では5～15mass%、RH内張材では5～10mass%、電気炉用では7～15mass%の材料が適用される場合が多い。

カーボン量の多い材料の場合、熱伝導率が高いことから鉄皮に与える熱負荷が大きい、熱ロスが大きいという欠点がある。また、カーボンの酸化が

1. Introduction

MgO-C bricks have been widely applied as lining materials for BOF, RH, electric arc furnaces and so on, and also on tap hole sleeves for BOF. MgO-C bricks were originally developed for electric arc furnaces in the early 1970's. Higher carbon containing materials with phenol resin binder with a carbon content of more than 15mass% have been mainly developed in Japan. Usually, flake graphite is used for the carbon source, and carbon content differs with application. Materials containing 15 to 20mass% carbon for BOF lining, 5 to 15mass% for BOF tap hole sleeves, 5 to 10mass% carbon for RH degasser linings and 7 to 15mass% carbon

*1 技術研究所 第1研究グループ Shaped Refractories R&D Group, Research Center

*2 技術研究所 第1研究グループ チームリーダー Team Manager, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

*3 技術研究所 第1研究グループ グループマネージャー Manager, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

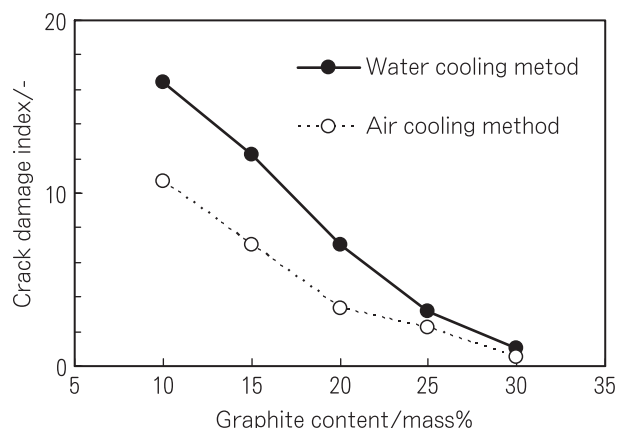


Fig. 1 Relationship between graphite content and crack damage index after thermal spalling test.

損傷を律している場合、カーボン量の少ない材料の方が耐用性に優れると考えられ、転炉の出鋼口スリーブ、RH内張材、電気炉内張材では、カーボン量10mass%以下の材料が適用される場合が多い。カーボン量を減らした場合最も問題となるのは、熱伝導率の低下、熱膨張率の増加、弾性率の上昇による耐スポーリング性の低下である。Fig. 1 に黒鉛量と耐スポーリング性の関係を示す¹⁾。

耐スポーリング性の低下を抑制する方法として、いくつかの手法が試みられているが^{2), 3)}、本報では、低カーボン質MgO-Cレンガにおけるピッチ添加効果と耐スポーリング性の改善を中心に報告する。

2. 各種ピッチの基礎的特性

耐火物に添加される粉末ピッチは、出発原料から石油系、石炭系に分類され、また軟化温度の違いや固定炭素量の違いにより多くの種類が存在する。今回、4種類の粉末ピッチについて、それらの基礎特性の調査を実施した。試験に供した4種の粉末ピッチの一般特性をTable 1 に示す。A, B, Cは従来から使用されていたピッチで、Dは今回新たに検討したピッチである。

これらのピッチについて、結晶化（黒鉛化）のしやすさ、黒鉛と組み合わせた場合の組織の観察を実施した。Fig. 2 に一例として1000℃－3時間焼成後の黒鉛のピーク強度を示す。ピッチの種類

Table 1 Typical properties of pitch samples

Pitch sample	Ordinary			New
	A	B	C	D
Softening temp./°C	125	220	240	235
Fixed carbon/mass%	60	59	80-85	85

for electric arc furnaces are usually applied.

Higher carbon containing materials have drawbacks of large stress on the furnace shell and large heat loss because of high thermal conductivity. Moreover, in case the oxidation of carbon determines the wear rate of the material, low carbon materials might have good durability in comparison with higher carbon materials. In the case of BOF tap hole sleeves and lining materials for RH and electric arc furnaces, materials containing less than 10mass% carbon are commonly used. The problem of low carbon materials is deterioration of spalling resistance on account of lower thermal conductivity, higher thermal expansion and higher modulus of elasticity. Fig.1 shows the relationship between graphite content and crack damage index of MgO-C bricks¹⁾.

Several techniques have been tried in order to control the deterioration of spalling resistance^{2), 3)}. This report describes the effect of pitch powder addition and improvement of spalling resistance on low carbon MgO-C bricks.

2. Fundamental Characteristics of Several Pitch Powders

Pitch powders are classified into petroleum pitch and coal tar pitch by the raw material source, and into many kinds of pitches by the softening point and the fixed carbon content. Four kinds of pitch powders were selected, and fundamental characteristics of these pitches were investigated in this study. Table 1 shows typical properties of four kinds of pitches. Pitch A, B and C were

により黒鉛化のしやすさには差があり、特にピッチDは黒鉛化しやすい特徴を有している。黒鉛中のピッチの挙動を観察するために黒鉛と各種ピッチを重量比で7:3の割合で配合しブリケットを製作した。ブリケットをコークスブリーズ中で800℃-3時間の焼成を行い、焼成後のミクロ組織観察を実施した。Fig. 3に各種ピッチの顕微鏡組織写真を示す。加熱により粉末ピッチは軟化し黒鉛層間に侵入しカーボンボンドを形成すると考えられるが、ピッチの種類により侵入の程度は異なる。観察の結果からピッチAならびにピッチDが黒鉛層間への侵入度合いは大きいと判断される。

次に、MgO-Cれんがにおける機械的特性に及ぼす各種ピッチ添加の影響を調査するために、電融マグネシア87mass%, 鱗状黒鉛13mass%, 各

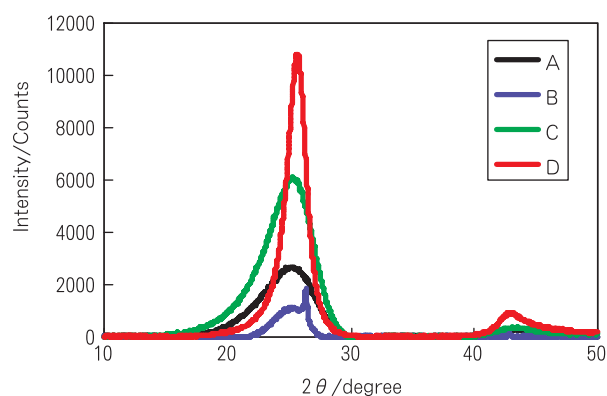


Fig. 2 XRD-pattern of pitch samples after heating at 1000°C in reducing atmosphere.

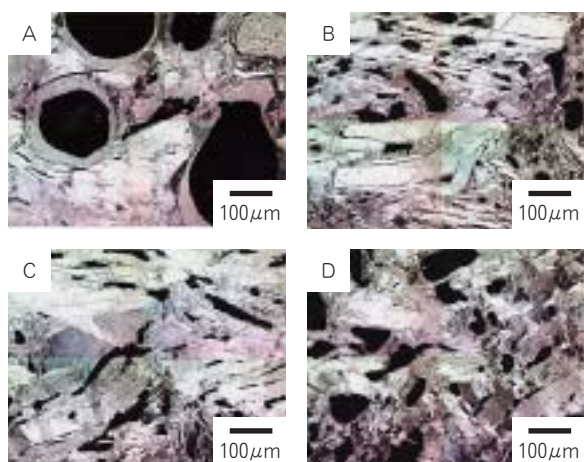


Fig. 3 Microstructures of graphite-resin-pitch system after heating at 800°C in reducing atmosphere.

ordinary pitches which have been regularly used, pitch D was a new type of pitch which was investigated in this report.

The behavior of crystallization (graphitization) and the microstructure of a compound of pitch and graphite after heating were examined. Fig.2 shows the XRD intensity of graphite after each pitch was heated at 1000°C for 3hrs. The four kinds of pitches differed in the degree of graphitization, pitch D is more graphitizable than other pitches. Samples were made from graphite and pitch of which the mass ratio was 7 to 3 with phenol resin in order to observe the behavior of pitch in a graphite-resin-pitch system. The microstructure of the specimen after heating at 800°C for 3hrs in a coke breeze was observed. Fig.3 shows the microstructures of specimens. Pitch powders seem to soften, impregnates into graphite and graphite interlayer, and form into the carbon bond through the heating process. Four kinds of pitches differed in the degree of impregnation. Pitch D seems to have larger impregnation into graphite and graphite interlayer in comparison with other pitches.

In the next experiment, five MgO-C brick samples were made in order to investigate the effect of each pitch addition. The five compositions shown in Table 2 were mixed with phenol resin, pressed and then dried. Fig.4 shows the hot modulus of rupture of each sample at 1400°C in N₂ atmosphere,

Table 2 Compositions of MgO-C samples

Sample	Pitch-free	A	B	C	D
Fused magnesia	87	87	87	87	87
Graphite	13	13	13	13	13
Pitch A	-	(Ex.)1	-	-	-
Pitch B	-	-	(Ex.)1	-	-
Pitch C	-	-	-	(Ex.)1	-
Pitch D	-	-	-	-	(Ex.)1
Antioxidant	(Ex.)1	(Ex.)1	(Ex.)1	(Ex.)1	(Ex.)1
Phenol resin	(Ex.)2.4	(Ex.)2.4	(Ex.)2.4	(Ex.)2.4	(Ex.)2.4

種ピッチを各々外掛けで1 mass%添加した配合をフェノール樹脂で混練、その後成形、乾燥し試料を作成した (Table 2)。各試料の N_2 中 $1400^\circ C$ での熱間曲げ強さをFig. 4に、コークスブリーズ中で $1000^\circ C$ —3時間焼成した後の曲げ強さ／弾性率の比率をピッチ無添加の試料を100として指数化した結果をFig. 5に示す。ピッチ無添加の試料と比較し、いずれのピッチを添加した場合も熱間曲げ強さは上昇するが、ピッチAおよびピッチDでその効果は顕著である。また、いずれのピッチを添加した場合も、焼成後の曲げ強さ／弾性率の比率は上昇する効果が認められる。

以上の結果から新規ピッチDは下記の特性を有する事が判った。

- ・加熱により黒鉛化しやすい特性を有する
- ・黒鉛層間に良く侵入する特性を有する
- ・熱間での強度発現効果が大きい特性を有する
- ・他のピッチ同様、焼成後の曲げ強さ／弾性率の比率は上昇する特性を有する

ピッチDの強度の発現効果は、黒鉛層間へ侵入し容易に黒鉛化する特性が関係していると推定される。また、耐スポーリング性の一つの指標である曲げ強さ／弾性率の比率も上昇することから、ピッチDを添加した場合、耐スポーリング性を大きく損なわずに強度を付与できることが期待できる。ピッチAも同様な効果が期待できるが、その形態から加熱後には、比較的大きな空隙が生じる。そのため一定量を越える添加は、レンガの組織に悪い影響を与え耐食性が低下する可能性がある。

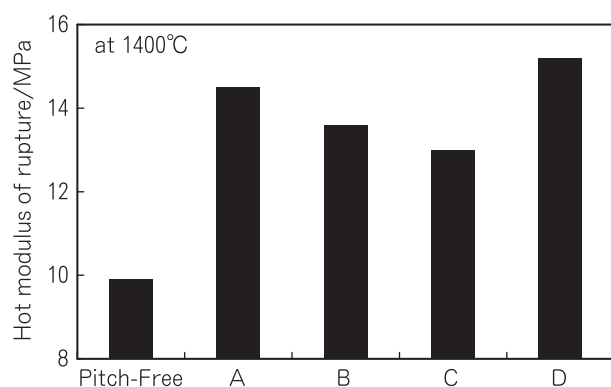


Fig. 4 Hot modulus of rupture of MgO-C samples with different pitch additions at $1400^\circ C$ in N_2 atmosphere.

Fig.5 shows the ratio index of modulus of rupture/modulus of elasticity(MOR/MOE) standardized on occasion when the value of the pitch free sample was 100. The hot modulus of rupture of every sample with pitch powder was higher than that of the pitch free sample, and those of samples A and D were remarkably higher. On the other hand, every pitch powder addition effected on the increase in MOR/MOE ratio.

From the above experiments, pitch D was found to have the following characteristics.

- ・Easy graphitization after heating
- ・Large impregnation into graphite and graphite interlayer
- ・Large effect on increasing hot modulus of rupture
- ・Increase of MOR/MOE ratio after heating as well as other pitches

It is presumed that the effect of increasing strength is influenced by characteristics of pitch D to impregnate into graphite and graphite interlayer and to be easy graphitizable. On the other hand, the ratio of MOR/MOE which is a spalling resistance index is increased by pitch D addition. Therefore, increased material strength without serious deterioration of spalling resistance is expected by pitch D addition.

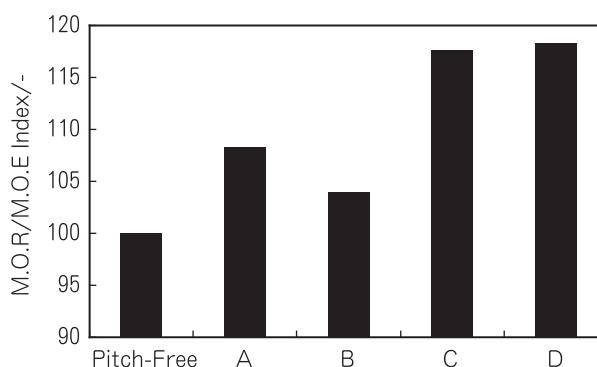


Fig. 5 M.O.R./M.O.E. index of MgO-C samples with different pitch additions after heating at $1000^\circ C$ in reducing atmosphere.

Table 3 Compositions of MgO-C samples

Sample	1	2	3	4	5	6
Fused magnesia	90	90	90	95	95	95
Graphite	10	10	10	5	5	5
Pitch D	-	(Ex.)0.5	(Ex.)1	-	(Ex.)0.5	(Ex.)1
Antioxidant Phenol resin	(Ex.)1 (Ex.)2.4	(Ex.)1 (Ex.)2.4	(Ex.)1 (Ex.)2.4	(Ex.)1 (Ex.)2.4	(Ex.)1 (Ex.)2.4	(Ex.)1 (Ex.)2.4

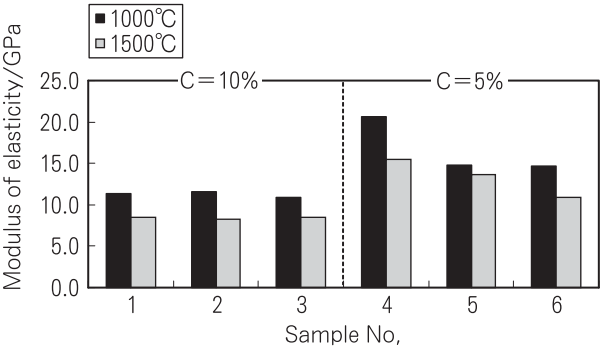


Fig. 6 Modulus of elasticity of MgO-C samples after heating at 1000°C or 1500°C in reducing atmosphere.

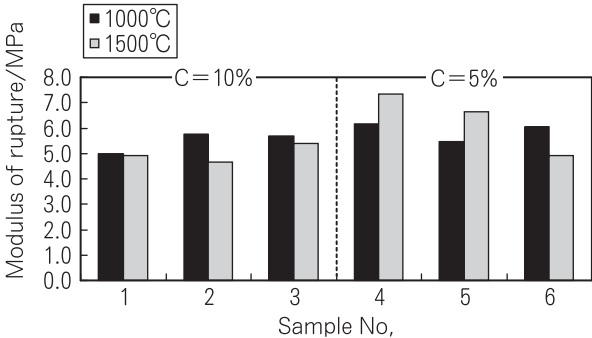


Fig. 7 Modulus of rupture of MgO-C samples after heating at 1000°C or 1500°C in reducing atmosphere.

3. 低カーボンMgO-CれんがにおけるピッチDの添加効果

カーボン量10mass%以下の低カーボン領域でのピッチDの添加効果を調査するため、Table 3に示す6種類の配合物を混練、成形、乾燥し試料を作成した。各試料をコークスブリーズ中で1000℃ならびに1500℃で3時間焼成し、それらの曲げ強度と弾性率を測定した。また、N₂中1400℃での熱間曲げ強さを測定した。Fig. 6に焼成後の弾性率、Fig. 7に焼成後の曲げ強度を示す。黒鉛量10mass%の試料では、ピッチDの添加により曲げ強度及び弾性率の低下は認められないが、黒鉛量5mass%の試料ではピッチDの添加により曲げ強度及び弾性率は低下する。

Fig. 8に1400℃での熱間曲げ強さを示す。熱間曲げ強さは、黒鉛量10mass%の試料では、ピッチDの添加により上昇するが、黒鉛量5mass%の試料では、明確な上昇は認められない。

ピッチDの添加効果は黒鉛量により異なる結果が得られたが、その理由は以下のように推定され

Also, pitch A has the same effect, however pitch A generates voids more than 100 μm after heating because of the shape and size of the pitch powders. Therefore, the corrosion resistance might be reduced by the deterioration of matrix texture with over addition of pitch A.

3. Effect of Pitch D Addition on Low Carbon MgO-C Brick

Six kinds of test samples shown in Table 3 were prepared by mixing, pressing and drying to investigate the effect of pitch D addition on low carbon MgO-C bricks of which the carbon content was not more than 10mass%. The MOR and MOE of each sample type after heating at 1000°C and 1500°C for 3hrs in the coke breeze were measured. The hot modulus of rupture of each sample at 1400°C in a N₂ atmosphere was measured. Fig.6 shows the MOE of each sample after

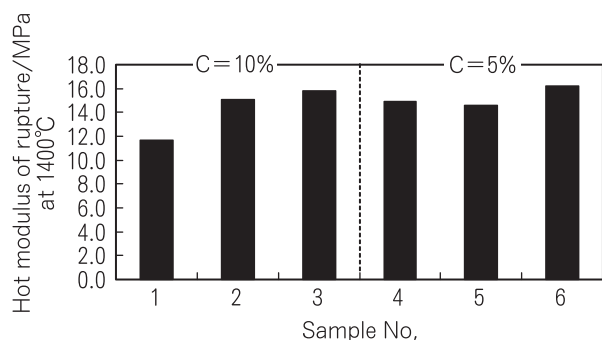


Fig. 8 Hot modulus of rupture of MgO-C samples at 1400°C in N₂ atmosphere.

る。ピッチDは、加熱により黒鉛層間に移動し、黒鉛層間で黒鉛化することによりカーボンボンドを形成し試料の強度は向上する。一方、元来ピッチの存在した部位には、空隙が残る。この空隙は、試料の弾性率および強度を低下させる効果があると考えられる。これらの2つの効果の組み合わせにより、どちらの効果が支配的になるかによって、黒鉛量により異なった効果が発現されたと考えられる。

ピッチDの添加効果は、黒鉛量により異なり、黒鉛10mass%クラスのMgO-Cれんがでは、熱間での強度発現に、黒鉛5mass%クラスのMgO-Cれんがでは、弾性率の低下により耐スポーリング性の向上に有効であると考えられる。

4. RH用MgO-CれんがへのピッチDの適用

RH用炉材としては、従来マグネシアクロム系の焼成れんがが主流であった。当初MgO-Cれんがは、高温減圧の条件下では、CによるMgOの還元反応（MgO-C反応）が起こりやすいこと、また極低炭素鋼を処理する場合のカーボンピックアップの問題からRH内張材としての適用は困難と考えられてきた。しかし、1980年代の中頃からRH下部槽において問題なく適用できる事が確認され⁴⁾、現在ではMgO-Cれんがはマグネシアクロムれんがと共にRH内張材の主要材料となっている。現在のRHでは、酸素吹き込みが行われることが多く、RHで使用されるMgO-Cれんがにおいては、カーボンの酸化が主な損傷原因の一つであると考えられる。さらに、カーボンピックアップ

heating, and Fig.7 shows the MOR of each sample after heating. The MOR and MOE of the samples with 10mass% carbon were not decreased by adding pitch D. On the other hand, the MOR and MOE of samples with 5mass% carbon were decreased by adding pitch D.

Fig.8 shows the hot modulus of rupture of each sample at 1400°C. The hot modulus of rupture of samples with 10mass% carbon was increased by adding pitch D, but that of samples with 5mass% carbon was not increased clearly.

The different effect of pitch D addition depending on carbon content is presumed to be as follows. The mechanical strength of the sample is increased by forming a carbon bond originating from the pitch D that impregnates into the graphite and graphite interlayer and then is graphitized through the heating process. On the other hand, small voids originating from pitch powders are formed through the heating process. These voids might have the effect of decreasing the MOR and MOE of the sample. The more dominant of the above two effects determines the different mechanical properties depending on the carbon content.

The effect of pitch D addition differs depending on carbon content, pitch D addition in the MgO-C brick with 10mass% carbon is effective in improving strength, on the other hand, that in the MgO-C brick with 5mass% carbon is effective in improving the spalling resistance by reason of decreasing the MOE.

4. Application of Pitch D to MgO-C Brick for RH Degasser.

Magnesia-chrome bricks have been mainly applied as lining materials for the RH degasser vessel. MgO-C bricks were considered to be unsuitable for the RH lining because magnesia is easily reduced by carbon

Table 4 Compositions and properties of MgO-C samples

Sample	Ordinary	Developed
Fused magnesia	89	89
Graphite	7	7
Pitch A	○	○
Pitch D	-	○
Apparent porosity (%)	4.6	5.0
Bulk density (g/cm ³)	3.13	3.05
Cold crushing strength (MPa)	29.7	24.6
H.M.O.R (MPa) at 1400°C	9.8	12.6

プの観点からMgO-Cれんがを適用する場合は、カーボン量10mass%以下の低カーボン材料が適用される場合が多い。前述したようにカーボン量の低減は、耐スポーリング性の低下を伴うため、ピッチDを添加した新しい材料を開発した。

Table 4 に、現行RHで使用されている従来のMgO-Cれんがと開発品の品質表を示す。共にカーボン量 7 mass%の材料であり、開発品にはピッチDが添加されている。開発品の熱間曲げ強さは、ピッチD添加の効果により従来品に比し高い値を示す。開発品の耐スポーリング性を評価するために、予めコークスブリーズ中1000°Cで焼成した試料を1650°Cの溶銑に 1 分間浸漬し、15秒水冷する条件でスポーリング試験を実施した。Fig. 9 にスポーリング試験後の切断面写真を示す。開発品は、亀裂の発生量が大幅に減少しており、耐スポーリング性が向上している。現在、開発品は、RH下部槽の側壁部で問題なく使用されており、今後拡大展開していく予定である。

5. おわりに

MgO-Cれんがは、初めて登場してから35年以上になるが、依然として製鋼用耐火物の主要な地位を占めている。過去において様々な改良を加えられ、同材料は、ほぼ成熟した材料であると考えられているが、用途によっては低カーボン化への取り組みが現在も行われている。

弊社では、本報で紹介した新規ピッチの添加により低カーボン系MgO-Cれんがの耐スポーリング性の改善に取り組んでいる。

現在、地球温暖化等環境問題への関心が高まっているなか、MgO-Cれんがはカーボンを含有し

(MgO-C reaction) under the conditions of the high temperature and low pressure, moreover, carbon pick up could be obstacle in ultra low carbon steel refining. However, application of MgO-C bricks without any trouble was confirmed in the RH lower vessel in the middle of 1980's⁴⁾. Presently, MgO-C bricks have been used as the main materials for RH lining together with magnesia-chrome bricks. In MgO-C bricks for the RH, the oxidation of carbon must be the main cause of damage because the oxygen blowing operation is commonly carried out in the recent RH degasser. In addition, low carbon materials with less than 10mass% carbon are often applied from the viewpoint of the carbon pick up. As mentioned above, low carbon materials with pitch D have been developed, because decreasing the carbon content induces the deterioration of thermal spalling resistance.

Table 4 shows the typical properties of the ordinary and newly developed MgO-C bricks for the RH degasser. The carbon content of both materials was 7mass%, and pitch D added to only the newly developed one. The hot modulus of rupture of the newly developed material showed a high value by the effect of pitch D addition compared with the ordinary one. A spalling test was carried out in order to estimate the spalling resistance of the newly developed material. Samples burned at 1000°C in a coke breeze before the test were dipped into molten iron of 1650°C for 60 sec, and then cooled for 15 sec in water. Fig.9 shows the cross sections of the samples after the spalling test. The amount of cracks in the newly developed material greatly decreased, and the improved spalling resistance of the newly developed material was confirmed. Now, the developed materials are being used for the sidewall lining in the RH lower vessel with good performance, and



Fig. 9 Cross section of MgO-C bricks for RH degasser vessel after spalling test.

ているという特性上、熱伝導率が高く熱ロスという観点から言えば、決して環境に優しい耐火物とは言えない側面を持っている。今後、低カーボン化への要求は、ますます高まるものと考えられ、様々な用途において、目的に即応した低カーボン MgO-C れんがの開発が望まれる。

expansive application of the newly developed materials is expected.

5. Conclusion

More than 35 years have passed since MgO-C bricks appeared for the first time and they still occupy the main position of steel making refractories. MgO-C bricks have almost come to maturity through various kinds of improvements in the past. However, making an efforts to improve the performance of low carbon MgO-C bricks has still continued for particular applications.

We are working on improving the spalling resistance of the low carbon MgO-C bricks by adding the new pitch introduced in this report.

Now, there is concern for environmental problems such as global warming. However, MgO-C bricks are not necessarily environment-friendly refractories in the aspect of larger heat loss with the high thermal conductivity caused by containing carbon. Probably, demands to decrease carbon content of MgO-C bricks will increase more and more. The development of low carbon MgO-C bricks adapted to various kinds of usages is expected in the future.

References

- 1) K. Ichikawa, K. Itoh, K. Saito and Y. Hoshiyama ; Taikabutsu **44** [2] 75 (1992)
- 2) Y. Hoshiyama, O. Nomura, H. Nishio and K. Ichikawa ; Taikabutsu **48** [1] 35 (1996)
- 3) A. Torigoe, K. Inoue and Y. Hoshiyama ; Taikabutsu **54** [3] 135 (2002)
- 4) N. Hiroki, Y. Tozaki, T. Miki, K. Tabata, H. Nishio and K. Itoh ; Taikabutsu **39** [5] 273 (1987)