

低カーボン系MgO-Cれんが “GAIREXシリーズ”

The GAIREX Series of 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 in BOF, RH and electric arc furnaces. In some applications, a decrease in carbon content is required to improve durability and solve environment problems. However, the spalling resistance of MgO-C brick is greatly decreased by decreasing the carbon content. The innovation of thin layers composed of organic compound around magnesia grains to absorb the thermal expansion of magnesia and the application of special pitch powders have been studied in order to improve the poor spalling resistance in low carbon MgO-C bricks. As a result, low carbon MgO-C bricks with the high spalling resistance called “GAIREX” have been developed. This paper is about the GAIREX series of low carbon MgO-C bricks.

1. はじめに

現在、地球温暖化等の地球環境問題への関心が世界的規模で高まっているなか、耐火物と環境問題といった点で考えるとMgO-Cれんがはカーボンを含有するという特性上、決して環境に優しいとは言えない耐火物である。具体的に言えば、MgO-Cれんがはカーボンの酸化により温室効果ガスである二酸化炭素を放出する、熱伝導率が高く熱ロスが大きいなど環境に対して負荷を与える可能性がある。このような背景から、MgO-Cれんがの低カーボン化への要求は今後ますます高まるものと予測されるが、単純に含有するカーボン量を削減した場合、れんがの耐熱スポーリング性が損なわれ実機にて使用する際にスポール損傷の進行が懸念される。例えば転炉用MgO-CれんがはC=15%以上の比較的高カーボン質のれんがが使用される場合が多く、極端な低カーボン質れん

1. Introduction

Recently, there is concern for environmental problems such as global warming. However, MgO-C bricks are not environment-friendly refractories because they contain carbon. MgO-C bricks can emit greenhouse effect gases such as carbon dioxide with the oxidation of carbon, and they have larger heat loss because of high thermal conductivity. Because of these environmental drawbacks, demands to decrease the carbon content of MgO-C bricks will increase more and more.

However, the decrease of carbon induces marked deterioration of spalling resistance. Especially, in the case of BOF, higher carbon MgO-C bricks with a carbon content of more than 15mass% are usually applied because

*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

がの使用は避けられている。この最たる理由は内張りされるれんがが比較的長尺であり、れんが内の温度変動が大きい点から熱スポーリング損傷により炉の寿命が律速される可能性が高いためである。このため、MgO-Cれんがの低カーボン化を志向する際には耐熱スポーリング性の低下を考慮すべきであり、何かしらの対処が必要不可欠と言える。“GAIREX”はれんが中のMgO粒子への膨張吸収層の設置と特殊ピッチの添加により、転炉用MgO-Cれんがとしてカーボン量12%以下の低カーボン領域の採用と耐熱スポーリング性の低下抑制を同時に実現した製鋼用耐火物である。

2. “GAIREX”の特徴

“GAIREX”の最大の特徴は優れた耐スポーリング性を有することであり、低カーボン組成(C=12%)でありながら従来のカーボン量(C=17%)のMgO-Cれんがと同等の耐熱スポーリング性を示す。Fig.1に、角柱試料を高周波誘導炉で溶解した溶銑中に浸漬する溶銑浸漬スポーリング試験

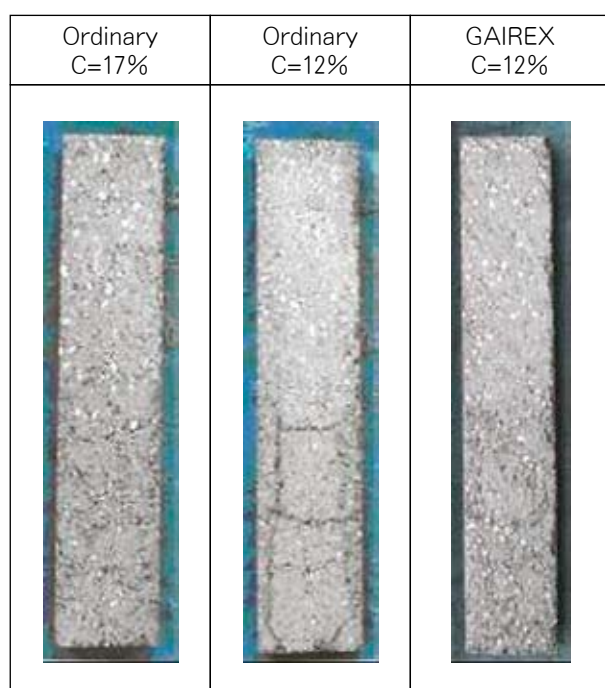


Fig. 1 Cross section of MgO-C samples after spalling test.

bricks for BOF linings are very long and large, so they are more sensitive to thermal spalling damage caused by fluctuation of temperature and may reduce the service life of furnace lining. The spalling resistance of MgO-C bricks for BOF linings is more important in comparison with that for other furnaces such as RH and ladle lining. This reduces the usefulness of low carbon MgO-C bricks for BOF linings.

Therefore, improving spalling resistance is essential to developing low carbon MgO-C bricks. The innovation of a thin coating around the magnesia grains to absorb the thermal expansion of magnesia and the application of special pitch powders have been studied to solve this problem. GAIREX is a new product for steel making vessels with good spalling resistance and a carbon content of less than 12mass%.

2. Characteristics of GAIREX

The most significant characteristic of GAIREX is good spalling resistance. GAIREX with 12mass% carbon has the same spalling resistance as that of ordinary MgO-C with 17mass% carbon. Fig.1 is a cross sections after the spalling test. Samples burned at 1000°C in a coke breeze were dipped into 1650°C molten iron in an induction furnace. Some cracks were observed in the ordinary material with 12mass% carbon, on the other hand, in GAIREX with 12mass% carbon and ordinary material with 17mass% carbon, no cracks were observed. GAIREX has as good spalling resistance as ordinary material with 17mass% carbon. The reasons why the spalling resistance is reduced in ordinary MgO-C bricks in accordance with the decrease in carbon content is the increase in thermal expansion caused by the large thermal

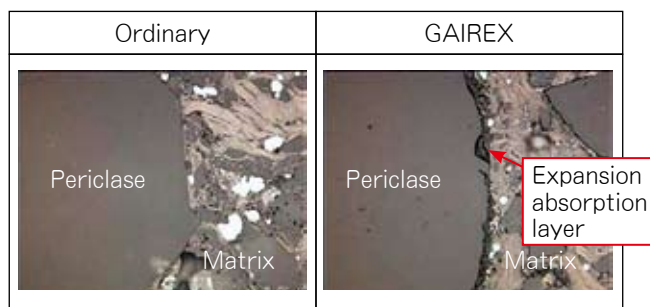


Fig. 2 Microstructures of MgO-C samples after drying.

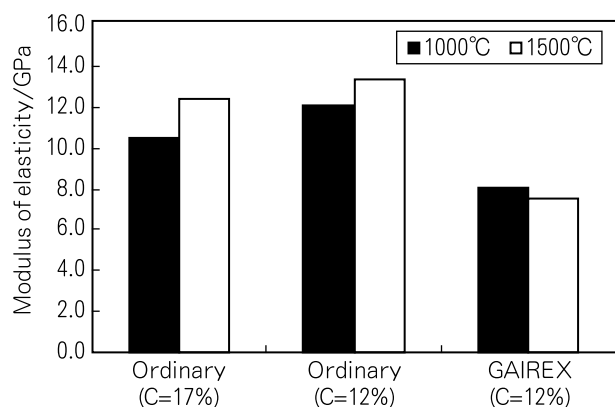


Fig. 3 Modulus of elasticity of MgO-C samples after heating at 1000°C or 1500°C in reducing atmosphere.

の結果を示す。従来のMgO-Cレンがでは、カーボン量を12%に低減すると試料内に明確な亀裂が数本認められる。しかし“GAIREX”では亀裂の発生は認められずカーボン量17%従来品と同等の耐熱スポーリング性を有している。従来のMgO-Cレンがが低カーボン化によって耐熱スポーリング性が低下するのは、レンが中のMgO粒子の熱膨張に伴うレンが自体の膨張と、MgO粒子の焼結によるレンが弾性率の上昇が原因である。“GAIREX”はこの2点の問題を解消する手法として、Fig.2に示すようにレンが中のMgO粒子の一部に膨張吸収層を設置している。このような手法を取り入れた結果、“GAIREX”は従来のMgO-Cレンがよりも弾性率が低い (Fig.3)。また荷重下での熱膨張率が低温域から低い特徴がある (Fig.4)。

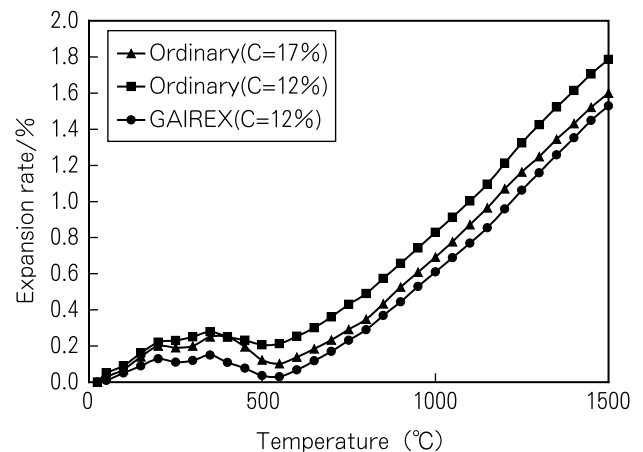


Fig. 4 Thermal expansion rate of samples under 1MPa load in reducing atmosphere.

expansion of magnesia, and the increase in the modulus of elasticity caused by the sintering of magnesia grains. In GAIREX, thin layers composed of organic compound around part of the magnesia grains, as shown in Fig.2, have been innovated in order to absorb the thermal expansion of the magnesia grains. This technology has reduced the modulus of elasticity and thermal expansion. Fig.3 shows the modulus of elasticity after burning, and Fig.4 shows the thermal expansion curves under a load of 1MPa. The modulus of elasticity of GAIREX is lower than that of ordinary materials, and GAIREX shows lower thermal expansion under a load of around 500°C compared to that of ordinary materials.

On the other hand, appropriate strength is required of MgO-C bricks for the furnace lining. Special pitch powders are used in GAIREX in order to increase the hot strength. We found that these pitch powders were effective in increasing the hot modulus of rupture in a past study¹⁾. As shown in Fig.5, GAIREX has as much hot strength as ordinary materials do. Moreover, as GAIREX has lower thermal conductivity with its low carbon content, heat loss is reduced and

一方、内張り構造体として使用するうえで、MgO-Cレンガには一定の強度が必要である。“GAIREX”ではMgO粒子の焼結抑制に伴う熱間強度の低下を抑制するため特殊ピッチを添加している。この特殊ピッチは、これまでの調査¹⁾で炭素含有レンガへ添加した場合に高い熱間曲げ強度を示すことを確認している。特殊ピッチを添加した結果、“GAIREX”シリーズは従来のMgO-Cレンガと比べて遜色ない熱間強度特性を有する (Fig. 5)。さらに、“GAIREX”は低カーボン組成であるがゆえに熱伝導率が低いという特徴も兼ね備えており、実機使用時には熱ロスの低減や鉄皮保護といった効果も期待される。

“GAIREX”シリーズの特徴をまとめると以下の通りである。

- ①従来のカーボン量 (C=17%) のMgO-Cレンガと同等の耐熱スポーリング性を有する。
- ②特性として低弾性率・低熱膨張率を示す。
- ③従来のカーボン量 (C=17%) のMgO-Cレンガと同等の熱間曲げ強度を有する。
- ④特性として低熱伝導率を示す。

Table 1 に従来品と“GAIREX”の標準品質表を示す。

3. “高耐食性型GAIREX”

“GAIREX”の耐食性については従来のカーボン量 (C=17%) のMgO-Cレンガとほぼ同等

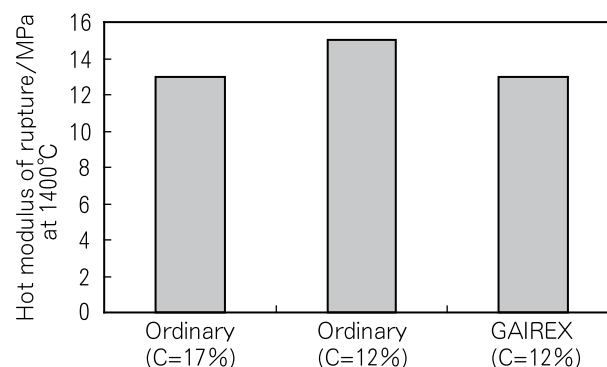


Fig. 5 Hot modulus of rupture of MgO-C samples at 1400°C in reducing atmosphere.

the shell deformation is prevented.

The Characteristics of GAIREX are as follows.

- (1) The spalling resistance of GAIREX is as good as well as ordinary MgO-C brick with 17mass% carbon.
- (2) Lower modulus of elasticity and lower thermal expansion.
- (3) Appropriate hot strength which is as good as ordinary MgO-C brick.
- (4) Lower thermal conductivity.

Table 1 shows the typical properties of GAIREX and ordinary MgO-C bricks.

3. High Corrosion Resistance GAIREX

GAIREX is almost equal to ordinary

Table 1 Typical properties

	Ordinary(C=17%)	Ordinary(C=12%)	GAIREX(C=12%)
Chemical composition/mass%			
MgO	77	81	81
C	17	12	12
After drying			
Apparent porosity/%	3.5	3.5	3.5
Bulk density/g · cm ⁻³	2.98	3.03	3.03
Cold crushing strength/MPa	35	36	30
Hot modulus of rupture/MPa at 1400°C	13	15	13
Thermal conductivity/W · (m · K) ⁻¹ at 600°C	25	20	19

	Ordinary(C=17%)	GAIREX	GAIREX-H*
Cross section			
Corrosion depth/mm	6.6	7.3	4.8

* High corrosion resistance type

Fig. 6 Results of corrosion test for MgO-C sample.

であり、耐食性について特化した低カーボン質 MgO-Cレンがとして“高耐食性型GAIREX”（以下GAIREX-H）もGAIREXシリーズとして取り揃えている。Fig.6 にこの“GAIREX-H”を酸素プロパン－回転ドラム法を用いて1650℃で5時間加熱（1時間毎にスラグ交換実施）の条件にて実施した侵食試験結果を示す。従来品（C=17%）と比較して“GAIREX”はほぼ同等の侵食量を示している。これに対し“GAIREX-H”は侵食量が大幅に小さく良好な耐食性を示している。スラグ溶損が激しい場合においては“GAIREX-H”は優れた耐用を示す可能性があると考えられる。ただし、耐スポーリング性は低カーボン質従来品（C=12%）と同程度であり高カーボン質従来品（C=17%）よりも低下するため、この点については現在改良段階にある。

17mass% carbon MgO-C brick in corrosion resistance. High corrosion resistance GAIREX is called GAIREX-H and has been developed to improve durability. Fig.6 shows a cross sections after the slag test. The slag test was performed at 1650℃ for 5hrs in a rotary drum furnace heated by oxygen-propane. The flux was BOF slag and replaced every 1hr. The corrosion resistance of GAIREX was the same as that of ordinary 17mass% carbon brick, on the other hand, the corrosion resistance of GAIREX-H was much superior to that of ordinary 17mass% carbon brick. However, the spalling resistance of GAIREX-H has shown to be inferior to that of ordinary 17mass% carbon MgO-C brick. We have been improving the spalling resistance of GAIREX-H.

4. おわりに

耐火物と環境という観点で見た場合、転炉用低カーボン質MgO-C“GAIREX”はその特性上、地球環境保護対策に貢献しうる耐火物であると考ええる。現在、“GAIREX”は転炉実機の一部で適用され問題なく使用されており、耐火物としての耐用性と地球環境保護の両面のニーズに対応した新規製品であると考ええる。

4. Conclusion

The application of GAIREX for BOF lining will contribute to the conservation of the global environment on account of characteristics such as low carbon and low thermal conductivity. Recently, we have been trying the application of the GAIREX series to the BOF, it has been performing with no trouble. The GAIREX series gives excellent performance while being environment-friendly as well as the highly durable.

Reference

- 1) M. Kakihara, H. Tada and E. Iida ; Shinagawa Technical Report, **51**, 45-52 (2008)