

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

MgO-C反応速度に対する気孔率の影響

Effect of Porosity of Bricks on MgO-C Reaction Speed

土 井 菜保子
Naoko Doi

飯 田 正 和
Masakazu Iida

大 川 幸 男
Yukio OHKAWA

品川技報

MgO-C反応速度に対する気孔率の影響

Effect of Porosity of Bricks on MgO-C Reaction Speed

土 井 菜 保 子^{*1} 飯 田 正 和^{*2} 大 川 幸 男^{*3}
Naoko DOI Masakazu IIDA Yukio OHKAWA

要 旨

高温下で生じるMgO-C反応は、MgO-Cレンガの損傷要因の一つであると考えられている。今回、MgO-C反応速度に対する気孔率の影響を実験的に調査した結果、MgO-C反応は試料の表面から進行し、高気孔率であるほど反応速度が大きくなることが判明した。また、反応途中で回収したサンプルの組織観察から、反応層/未反応層境界、即ち反応フロントが存在し、MgO-C反応に伴う重量減少は反応層で生じていると考えられる。反応フロント進行速度が気孔率により異なるモデルを構築して解析を行った結果、得られた値は過去の報告結果や反応厚み実測値と良く一致することが確認できた。

Abstract

MgO-C reaction, which spontaneously occurs at high temperature in low oxygen atmosphere, is one of the important wear factors of MgO-C bricks. In this paper, we will report the influence of porosity on MgO-C reaction. As a result of the experimental heating of porosity-varied specimens, it was verified that weight loss increased with increase in porosity and the reaction progressed from the surface toward the inside. According to the microstructure of the post-heated specimen, the reaction front, which is the boundary between reacted peripheral and unreacted inside, was clearly recognized. Thus, it is assumable that MgO-C reaction occurs only at the peripheral. Based on the experimental results, we constructed a "reaction front model" that describes the influence of the porosity of each brick on the migration speed of the reaction front. The results calculated by the model well-agreed with the previously published data and experimental results.

1. 緒言

MgO-Cレンガは高塩基度スラグに対し優れた耐食性を示すMgOとスラグに対する濡れ難さや高熱伝導性といった特性を持つ黒鉛を組合せた複合耐火物であり、転炉を始め、電気炉や取鍋スラグラインなど精錬炉用耐火物として幅広く適用されている。

1. Introduction

MgO-C brick is a composite comprised of MgO, which exhibits superior corrosion resistance against high basicity slag, and graphite, which has high thermal conductivity and poor wettability to molten slag. According to its excellent characteristics, MgO-C brick is widely used

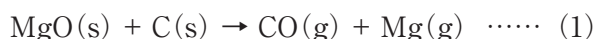
^{*1} 技術研究所 第1研究部 第1研究室 理学博士 Dr. Sci., Shaped Refractories R&D Sec., Research Dept. No.1, Research Center

^{*2} 技術研究所 第1研究部長 兼 第3研究部長 General Manager, Research Dept. No.1 and No.3, Research Center

^{*3} 技術研究所 第3研究部 第1研究室 Flow Control Refractories R&D Sec., Research Dept. No.3, Research Center

近年、当社のMgO-Cレンがは組織制御技術により改良を進めてきた経緯がある¹⁾。特に、転炉内張り用MgO-Cレンがの損傷形態は溶損中心であり、原料純度のみならず組織脆化抑制の観点を重視した開発が進められてきた。

転炉使用後MgO-Cレンがは、Fig.1に示す様に、稼働面に黒鉛が消失した脱炭脆化層が形成されたマトリックス先行損傷である場合が多い。黒鉛消失要因として、スラグ中のFeO成分による液相酸化や大気中の酸素による気相酸化、溶鋼への溶解等に加え、高温下で生じるMgO-C反応が関与していると考えられている。MgO-C反応は式(1)に示される様に、レンが中のMgOとCがモル比1:1で反応する酸化還元反応であり、式(2)、(3)が同時進行していると考えられている。

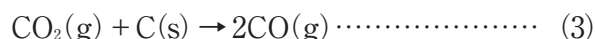
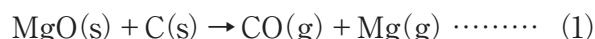


MgO-C反応速度に対する、原料の種類や純度、C濃度等の影響は過去に多数報告されている²⁻⁴⁾。実験結果から反応モデルの検討も行われており、S. C. Carniglia, 1973は式(1)に伴い発生したガスの拡散が律速するモデルを提唱している⁵⁾。同モデルでは、高温下でレンガ内部のCO及びMgガス分圧は直ちに平衡状態に達するため、外部との分

for steel refining vessels such as basic oxygen furnaces (BOF), electric arc furnaces (EAF), the slag zone of steel ladles, and so on.

Recently, our MgO-C products have been developed from the aspect of microstructural engineering¹⁾. Especially, MgO-C bricks for the BOF, which are mainly damaged by molten slag, have been developed focusing on not only the purity of raw materials but also suppression of microstructure deterioration.

As shown in Fig.1, a decarburized layer is often observed in the hot face of MgO-C bricks used in the BOF. Many factors are conceivable for decarburization such as liquid-phase oxidation by FeO in slag, oxidation by oxygen in the air and dissolution to molten steel. In addition to these factors, MgO-C reaction at high temperature is also important. This reaction is a redox reaction where the MgO and C contained in the brick react in a 1:1 molar ratio as comprehensively described by Eq.(1). The reaction proceeds through simultaneously occurring competitive reactions as expressed by Eqs.(2) and (3).



Many previous studies have been reported about the influences of the kinds of the raw materials and the carbon content on the MgO-C reaction²⁻⁴⁾. In some previous articles, reaction models were also proposed. In the internal part of a large brick, according to the diffusion limited model suggested by S. C. Carniglia, 1973, the product gases of equation (1) should come to near equilibrium pressures instantaneously and stop reacting. Thus, the reaction continues only at the surface shell in which an appreciable pressure drop of product gases occurs⁵⁾. L. Longti et al., 2003 expressed that the

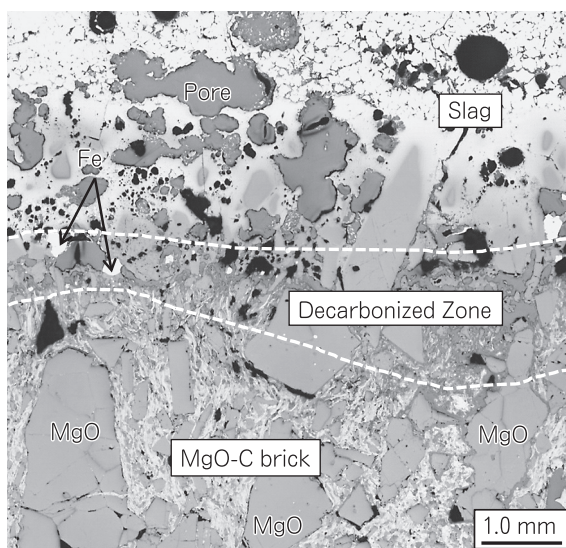


Fig.1 Microstructure of used MgO-C brick near hot face.

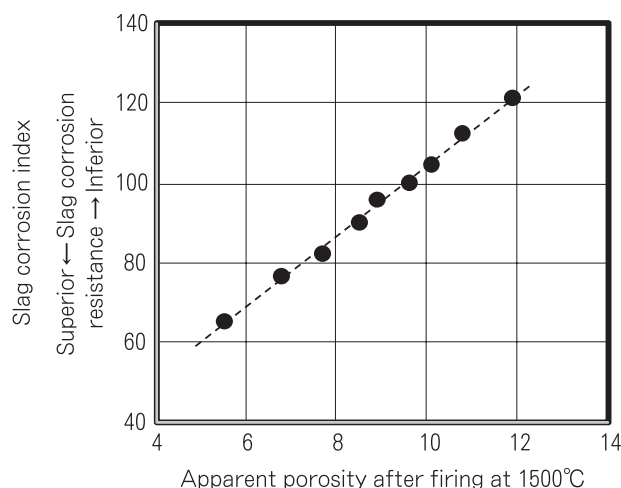


Fig.2 Variations in slag corrosion index as a function of apparent porosity after firing at 1500°C under reducing atmosphere.

圧差の大きな表面近傍のみで反応が進行している。一方、L. Longti et al., 2003は実験的研究から、初期のMgO/C固相界面で反応が生じるステージと、続くCOガスとMgOが反応するステージの2段階により反応が進行するモデルを提唱している⁶⁾。また、Hino and Zhang, 2015は試料内で均質に反応が進行する未反応核モデルを用いた検証を行っており、同モデルにより過去の報告結果が良く説明できることを示した他、反応速度に影響の大きい因子としてMgO粒子径を挙げている⁷⁾。

上記の様に異なるモデルが提唱されている一方で、筆者らの経験的に、MgO-C反応が生じたサンプルは表面から脆化が進行し、表面の脆化層を除いたレンガ内部の気孔率は反応前後で変化しない。更に、Fig.2に示す様に、高温熱処理を行ったMgO-Cレンガは高気孔率であるほど耐食性が低下することが実験的に確認されている¹⁾。気孔率が増加するとガス透過性が増大しMgO-C反応は促進されると予測される一方で、両者の関連を調査した結果は報告されていない。今回、レンガの気孔率がMgO-C反応に与える影響を実験的に調査したので結果を報告する。また、実験結果を元に簡易的ではあるものの反応モデルの構築及び耐食性への影響の考察を試みた。

rate-determining step of the reduction changes in accordance with the reaction progression. In the initial stage of reduction, the solid phase-boundary reaction determines the reduction rate, and then in the second stage, the reaction between MgO and CO becomes the rate-determining step for the overall process of magnesia reduction by carbon⁶⁾. Recently, Hino and Zhang, 2015 constructed a new kinetic model which enables quantitative evaluation of the effect of various parameters by using an unreacted core model, and they suggested that the particle diameter of MgO has a large effect on the MgO-C reaction rate.

Empirically speaking, as noted by Carniglia, we often observed the surface deterioration layer on the reacted samples of which initial porosity was maintained in the unreacted central area. The surface deterioration layer is assumed to be formed by MgO-C reaction. Additionally, it was unveiled that porosity of post-heated MgO-C samples influences their slag corrosion resistance as shown in Fig.2. According to these empirical facts, we focused on the effect of porosity on the MgO-C reaction rate. It is naturally expected that an increase in the porosity increases the permeability of gas generated by the reaction, resulting in acceleration of the reaction. However, experimental investigation for correlation between the reaction degree and porosity has not been published as far as we know. In this report, therefore, we show a relationship between the MgO-C reaction speed and porosity of bricks and introduce a simple reaction model based on the experimental data.

2. Experimental Procedures

Five kinds of bricks with different porosities were prepared by changing the pressing conditions. Fused magnesia, flake graphite,

2. 実験

成形条件の変更により、充填率のみ異なるA-D、計5種類の評価用MgO-Cれんがを用意した。原料には電融MgO、鱗片状黒鉛、各種微量添加物及びバインダーとしてフェノール樹脂を用いた。更に、各れんがを $\phi 27\text{mm}$, h 30mmの円柱状に加工後、コークスブリーズ中で 1500°C -3h熱処理したものを出発物質とした。各出発物質の気孔率はTable 1に示す通りである。出発物質A-Dの化学組成は重量比でMgO:C=82:14、モル比で1.7:1.0であり、全てのCがMgO-C反応により消費された場合のサンプル重量減少率は約60%である。

Carnigliaは、Ar気流中で直に試料を加熱した場合と、緩く蓋をした容器に入れて加熱した場合の比較から、発生ガスの系外への拡散が妨げられる後者の条件では反応速度が約1/100となる結果を示している⁵⁾。転炉操業中のれんが表面は、強撹拌によって飛散したスプラッシュにより覆われている。従って、直接気流中に曝された実験条件では、反応速度が過剰であると考え、今回はより発生ガスの系外への拡散が緩やかな条件で試験を実施することにした。

MgO-C反応性試験はFig.3に示す雰囲気焼成炉を用いて実施した。ゆるく蓋をした黒鉛ルツボに入れた5種類の出発物質を昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で試験温度まで加熱した後、一定時間保持後、室温まで冷却した。試験温度は $1600\text{--}1800^{\circ}\text{C}$ 、保持時間は30-360minである。試験中は流量 $1\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ のArガスで炉内を置換したが、サンプルはルツボ中のため直接Arガス気流に触れず、反応により発生したガスはルツボの蓋部分から少しずつ漏れる条件である。

加熱前後の重量減少率をMgO-C反応に伴う変化として評価した。また、出発物質の気孔径分布及び通気率を測定した他、試験後サンプルを樹脂

some kinds of additives and phenolic resin were used as raw materials and binder, respectively. Then, each brick was cylindrically shaped with 27mm diameter and 30mm height followed by heating at 1500°C for 3 hours in a coke breeze-filled sagger. The porosity of the cylindrical starting material A-D are listed in Table 1. The chemical composition of these starting materials was MgO:C=82:14 by weight ratio, which is equivalent to 1.7:1.0 by molar ratio. More than a 60 percent weight loss will be observed if all the contained carbon is completely consumed for the MgO-C reaction.

Carniglia compared the weight loss speeds of MgO-C material heated in a rapidly flowing Ar atmosphere and in a loosely lidded crucible that was placed in an Ar flow and reported that the reaction speed of the former condition was about a hundred times faster than the latter one of which gas diffusion was limited⁵⁾. During BOF operation, the hot face of the refractories is generally covered by splashed slag scattered by strong agitation. Therefore, we carried out the heating experiments in a loosely lidded crucible to prevent the rapid dissipation of the generated gas accompanying the MgO-C reaction.

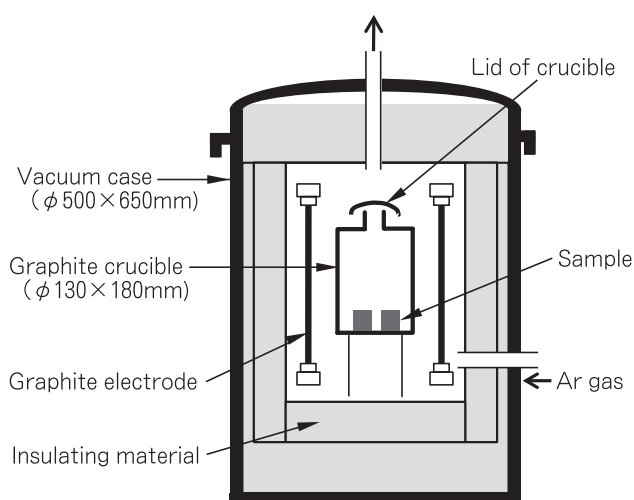


Fig.3 Experimental apparatus of MgO-C reaction tests.

Table 1 Apparent porosity of starting materials

	A	B	C	D	E
A. P. (%)	9.1	8.5	8.4	7.9	7.7



Fig.4 Starting material and reacted samples.

に埋め込んで切断面の顕微鏡観察を実施した。

3. 結果

Fig.4にサンプルEの出発物質及び加熱試験後のサンプル外観写真を示す。重量減少率が約15%に達するとサンプル表面の脆化が顕著となり、1800°C-240min加熱した場合は黒鉛がほぼ消失し、サンプルは崩壊した。

Fig.5に各実験温度における試験結果を示す。出発物質の気孔率と重量減少率には相関が認められ、気孔率の増加に伴いMgO-C反応速度が増大することが判明した。

出発物質及び試験後サンプルの切断面微組織写真をFig.6に示す。写真上部が試料表面に該当する。出発物質の表面は平滑である一方、重量減少率の増加と共に表面から内部に空隙の多い層が形成されていた。以後、写真で空隙の観察される部分を反応層、反応層/未反応層の境界を反応フロントと表記する。試料表面に近づくほど空隙が多くなるものの、反応層ではMgOとC両方が存在しており、MgO-C反応が生じ続けていることを示唆している。反応フロント近傍を更に拡大した写真をFig.7に示す。反応層では電融MgOと鱗状黒鉛の粒子境界に空隙が形成されており、反応層/未反応層境界は比較的明瞭に区分することができる。また、反応により形成された空隙厚みは数10 μ m程度であり、Fig.8に示す出発物質に元から存在する気孔径よりも遥かに大きい。

Fig.9に各出発物質の通気率と気孔率の関係を示す。気孔率の増加と共に、通気率は指数関数的に増大する結果が得られた。

以上の結果から、MgO-C反応モデルの推定及び、モデルに基づくデータ解析を行った。

Heating tests were carried out using a controlled-atmosphere furnace as shown in Fig.3. The five cylindrical starting materials were placed in a loosely lidded graphite crucible and heated at 10°C per minute up to the desired temperature and maintained for 30-360 minutes followed by natural cooling in the furnace. The heating tests were conducted at 1600-1800°C. The atmosphere in the furnace was displaced with argon gas prior to the heating and argon gas was supplied at a rate of 1 l per minute during heating.

Weight change after heating was evaluated and it was regarded as the phenomenon accompanying the MgO-C reaction. Furthermore, we measured the pore size distribution and permeability of the starting materials and observed the microstructures of the cross-sections of the post-heated samples.

3. Results

Fig.4 shows the appearance of the starting material and post-heated samples of material E. Significant surface deterioration was observed for the samples that had more than 15% weight loss and the sample that had been heated at 1800°C for 240 minutes was decarburized completely and collapsed.

The weight loss as a function of porosity of the starting material at respective temperature is shown in Fig.5. The weight loss accompanying

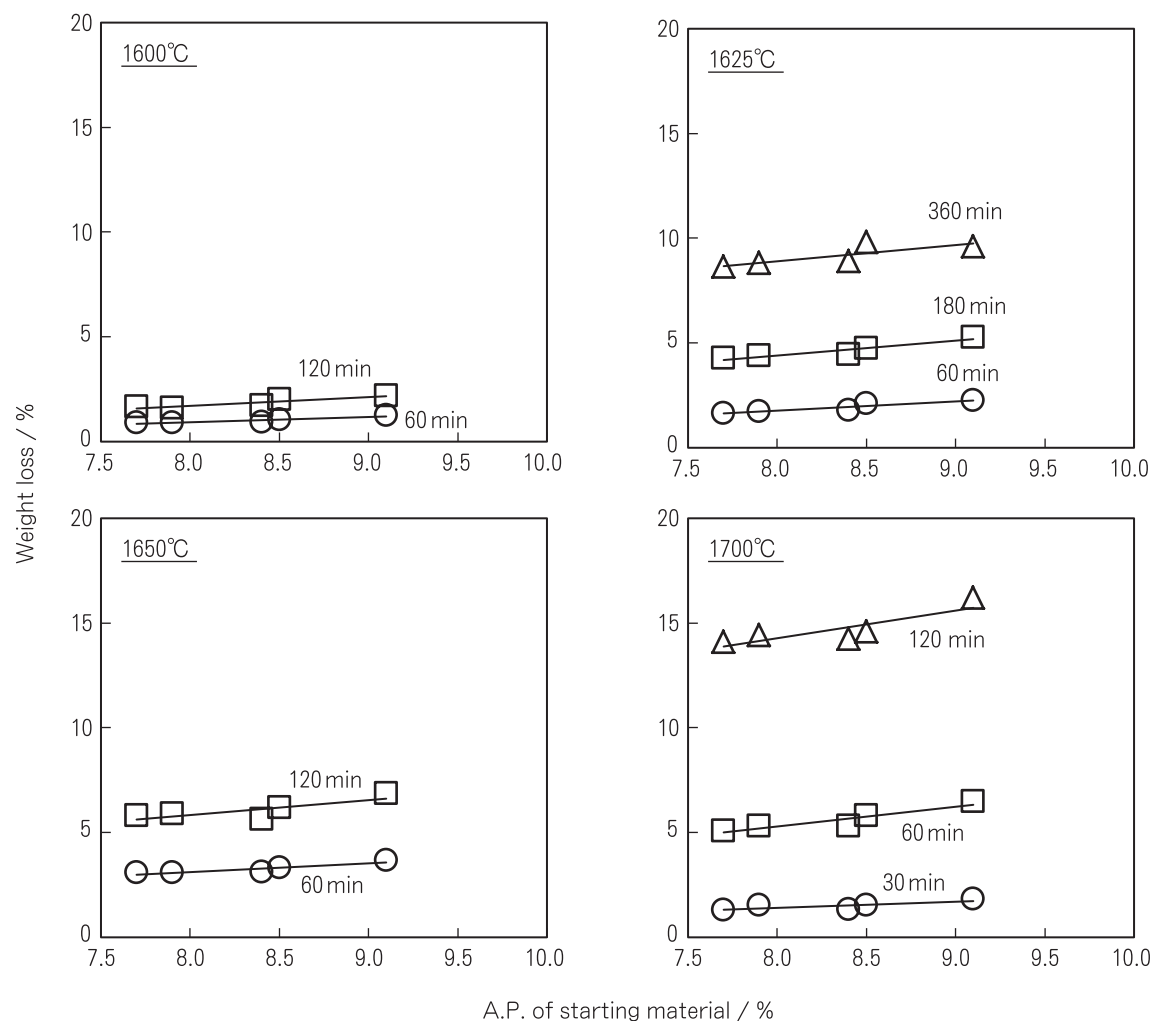


Fig.5 Weight losses of reacted samples.

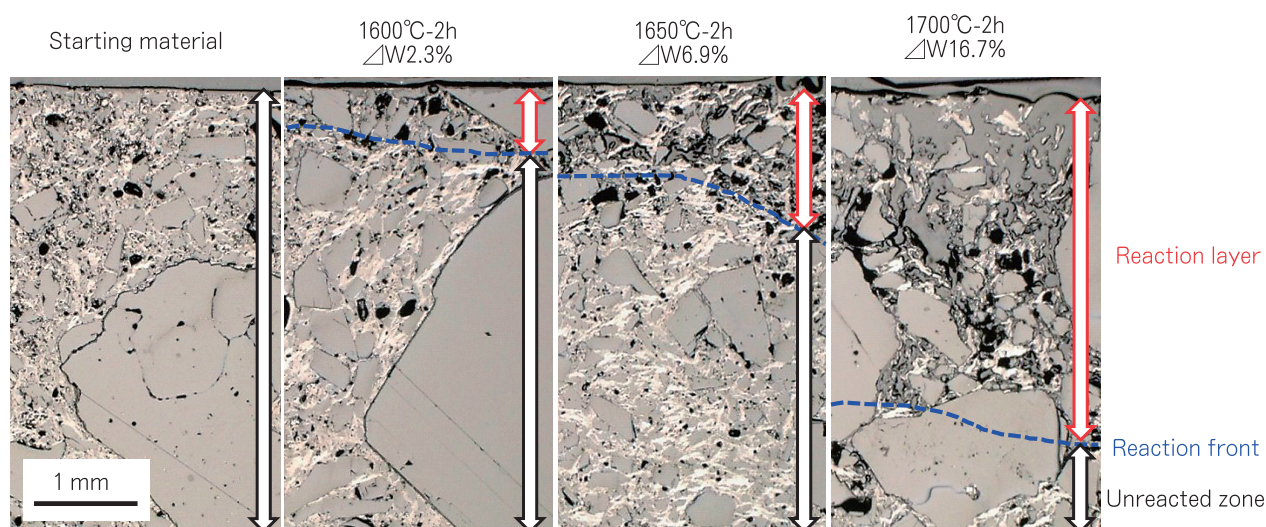


Fig.6 Micrograph of cross-sections of reacted samples.

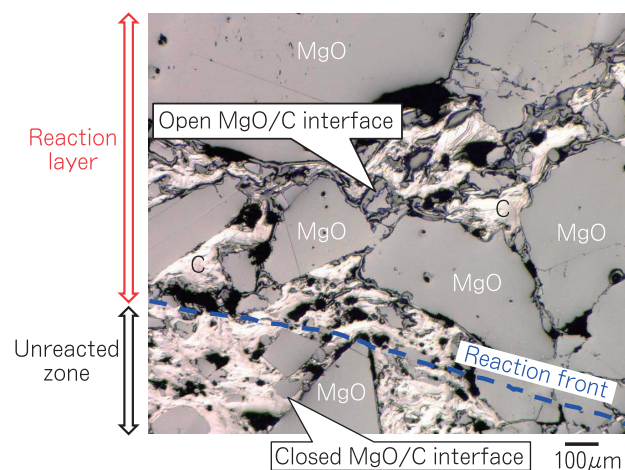


Fig.7 Micrograph near the reaction front.

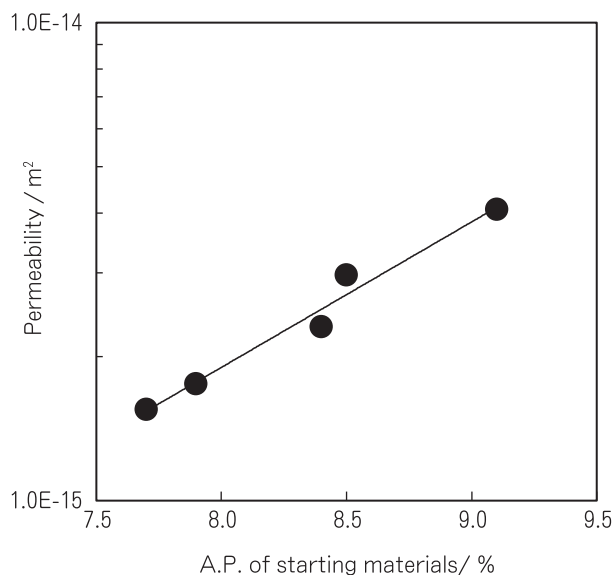


Fig.9 Permeability of starting materials.

4. 考察

4.1 反応モデルの推定

タール含浸マグネシアレンが主流であった時代に提唱されたCarnigliaの拡散律速モデルでは、稼働面から脱炭層が形成される過程において、レンが内のC濃度は一定であり、脱炭層/未脱炭層境界で急激にゼロになると仮定している⁵⁾。一方、本研究で観察された反応層ではC及びMgOの濃度勾配が観察された。従って、試料表面から内部に向かって反応層が拡大していくモデルの構築が必要である。

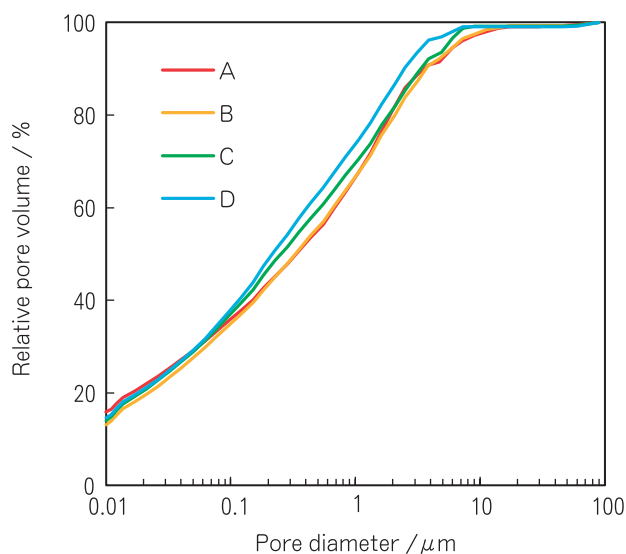


Fig.8 Pore size distribution of starting materials.

the MgO-C reaction increased with increase in the porosity of the starting materials.

Fig.6 shows a micrograph of cross-sections of the post-heated samples. The upper side of the photograph corresponds to the sample surface. While the starting material had an almost flat surface initially, porous deteriorated layer extended from the surface toward the center of the sample in accordance with the progress of the reaction. Hereinafter, we denote the porous deteriorated part as “reaction layer”, and the boundary between the reaction layer and unreacted part as “reaction front”, respectively. Although voids formed as a result of the reaction increased from reaction front toward the sample surface, both MgO and C remained in the reaction layer. This suggests that the reaction has not completed in the reaction layer in this study. A magnified image near the reaction front is shown in Fig.7. The MgO-C reaction started at the phase boundary between MgO and C to form a void along the interface. The voids distribution in the reaction zone is so obvious that the reaction front is distinguishable clearly. The thickness of the void is larger

そこで、実験結果に基づき、以下の仮説より「反応フロントモデル」を構築した。

- ・出発物質の気孔率は重量減少率と相関する。
- ・観測された重量減少は、反応フロントより外側の反応層で生じる。
- ・反応層に生じた空隙は出発物質の気孔径よりも一桁以上大きい。拠って、反応層の反応速度に対する出発物質の気孔率の影響は無視できる。
- ・気孔率は、「反応フロント進行速度」に影響する。

Fig.10に、Carniglia⁹⁾が主張したモデルと、本モデルの模式図を示す。反応フロントモデルは、反応フロントの進行に加え、反応層におけるCの残存と反応層における反応の継続を考慮して試料全体の重量減少を記述するものである。本モデルにおいて、反応フロント近傍に薄いフィルム状の境界層を仮定すると、気孔率は、そのフィルムをガスが通過する際の圧力損失に影響することで反応を律速する因子として理解できる。その結果反応フロント進行速度が変化する。反応フロントモデルではフィルムの概念を導入せず、総括的な観点から気孔率を反応フロント進行速度に影響するパラメーターとして取り扱った。

4. 2 反応フロントモデルに基づくデータ解析方法

反応フロント進行速度 $k/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ および反応層

than a few tens of micrometers, which is much larger than the pre-existent pore size in the starting materials as shown in Fig.8.

Fig.9 shows permeability of the starting materials as a function of the apparent porosity. The permeability increased exponentially with increase in the apparent porosity of the bricks.

Based on these results, we constructed a reaction model and analyzed the data using the model.

4. Discussion

4. 1 Assumption of model

The diffusion limited model, which was proposed by Carniglia when tar-impregnated magnesia bricks were mainly used for the BOF, assumed that the carbon, which was constantly contained in the brick, disappears discontinuously at the boundary between the decarburized zone and original structure zone. Therefore, a new model is needed to describe the extension of the reaction layer as well as progression of reaction degree in the reaction layer.

In order to establish a new “reaction front

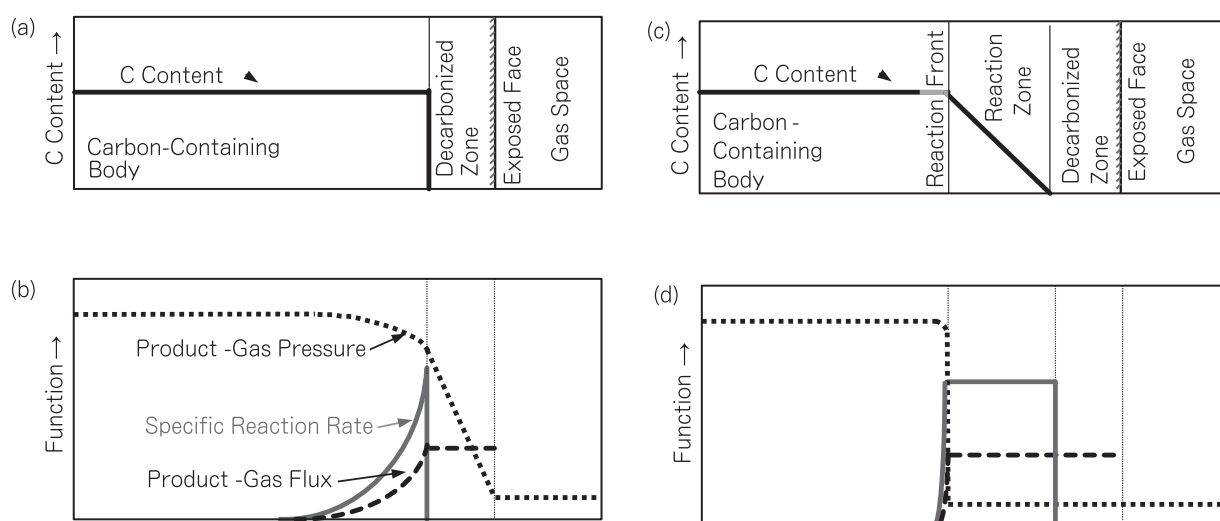


Fig.10 Schematic illustration of Carniglia's diffusion limited model (a, b) and the reaction front model (c, d). (a)(c) indicate zones in the models, and (b)(d) indicate kinetic function in isothermal case.

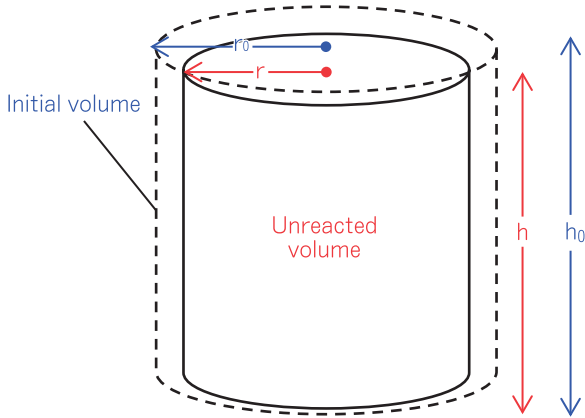


Fig. 11 Schematic illustration of reaction model.

反応速度 $j/\text{mol}\cdot\text{mm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ を未知のパラメーターとし、一定温度条件下において j は一定、 k は出発物質により異なると仮定して実験データのフッティングを行った。 k および j の定義は以下に示す通りである。Fig.11に示す様な円柱状試料の初期半径および初期高さを其々 r_0/mm , h_0/mm , 時間 t/s における未反応層の半径および高さを其々 r , h とすると、

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dh}{dt} = k \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$r = r_0 - kt \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$h = h_0 - kt \quad \dots\dots\dots (6)$$

また、円柱状試料の初期体積を V_0/mm^3 , 未反応体積を V_{unreact} , 初期重量を W_0/g とすると、時間 t における重量減少 $\Delta W/\text{g}$ は、

$$\Delta W = W_0 - 52.3j \int_{t=0}^t (V_0 - V_{\text{unreact}}) dt \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、52.3はMgOとCが1 molずつ反応する際の合計分子量 / gである。また、反応層体積 V_{react} は式 (5) (6) を用い以下の様に示される。

$$\begin{aligned} V_0 - V_{\text{unreact}} &= \pi r_0^2 h_0 - \pi r^2 h \\ &= \pi r_0^2 h_0 - \pi (r_0 - kt)^2 (h_0 - kt) \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

式 (8) を式 (7) に代入すると式 (9) が得られ、さらに積分すると式 (10) となる。

$$\Delta W = W_0 - 52.3j \int_{t=0}^t \{ \pi r_0^2 h_0 - \pi (r_0 - kt)^2 (h_0 - kt) \} dt \quad (9)$$

model”, the following were hypothesized according to the experimental results.

- The apparent porosity of the starting material affects the weight loss accompanying the MgO-C reaction.
- Weight loss occurs only at the reaction layer located outside of a reaction front.
- The voids generated at the reaction layer are larger by orders of magnitude than the pre-existent pores in the starting material. Therefore, the influence of the porosity of the reaction layer on the MgO-C reaction speed is negligible.
- Apparent porosity affects the “reaction front migration speed”.

Fig.10 shows the schematic illustrations of Carniglia's diffusion limited model and our reaction front model. The reaction front model describes the weight loss of samples, taking reaction front migration as well as continuation of the reaction between the residual carbon and MgO in the reaction layer into account. Assuming that there is a thin boundary film that limits the gas transfer rate in the vicinity of the reaction front, porosity can be regarded as one of the properties influencing pressure drop in the film. As a result of controlling the gas transfer rate, reaction front migration speed varies. Hence, the reaction front model treats porosity as the parameter influencing the reaction front migration speed instead of introducing the concept of boundary film from a holistic point of view.

4. 2 Data analysis based on the reaction front model

According to the assumption, the reaction front migration speed $k/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ is defined by the radius changing speed (dr/dt) of the cylindrical unreacted part that is identical to the height changing speed (dh/dt) of it as expressed in Eq.(4).

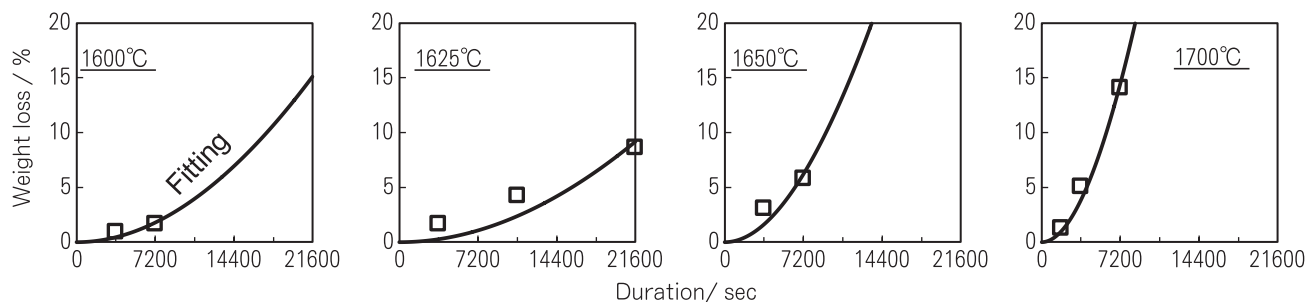


Fig.12 Weight losses of sample E and fitting curves of reaction front model.

Table 2 Reaction rate coefficient obtained by the model

	1600°C	1625°C	1650°C	1700°C
$k_A(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	1.46×10^{-4}	9.88×10^{-5}	3.16×10^{-4}	4.96×10^{-4}
k_B	1.33×10^{-4}	9.93×10^{-5}	2.82×10^{-4}	4.39×10^{-4}
k_C	1.13×10^{-4}	8.95×10^{-5}	2.56×10^{-4}	4.24×10^{-4}
k_D	1.06×10^{-4}	8.86×10^{-5}	2.66×10^{-4}	4.29×10^{-4}
k_E	1.09×10^{-4}	8.65×10^{-5}	2.63×10^{-4}	4.17×10^{-4}
$j(\text{mol}\cdot\text{mm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$	2.0×10^{-9}	1.5×10^{-9}	3.0×10^{-9}	4.6×10^{-9}

$$\Delta W = W_0 - 52.3\pi j \left\{ \frac{1}{4}k^3t^4 - \frac{1}{3}(2r_0 + h_0)k^2t^3 + \frac{1}{2}(r_0^2 + 2r_0h_0)kt^2 \right\} \quad \cdots(10)$$

式(10)が適用可能となるのは、出発物質の単位体積あたりに存在するC量を消費量が超えない範囲に限定される。

各温度における、サンプルEの重量減少率の時間変化について、実測値とモデルによるfitting結果をFig.12に、各温度条件における k と j をTable 2に示す。

4.3 反応層の反応速度 j

反応層の反応速度 j の温度依存性はアレニウスの式(11)で示され、両辺の対数を取った式(12)のプロットから見かけの活性化エネルギー E_j を求めることができる (Fig.13)。

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad \cdots(11)$$

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{E_j}{RT} \quad \cdots(12)$$

R は気体定数 $/\text{mol}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。得られた見かけの活性化エネルギー E_j は $307\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、Carnigliaの報告値 ($317\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁵⁾ や日野

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dh}{dt} = k \quad \cdots(4)$$

Thus, radius r/mm and height h/mm of unreacted cylindrical part at time t can be represented by initial radius r_0/mm , initial height h_0/mm , the reaction front migration speed $k/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ and time t/s as indicated in Eqs.(5) and (6) in association with Fig.11.

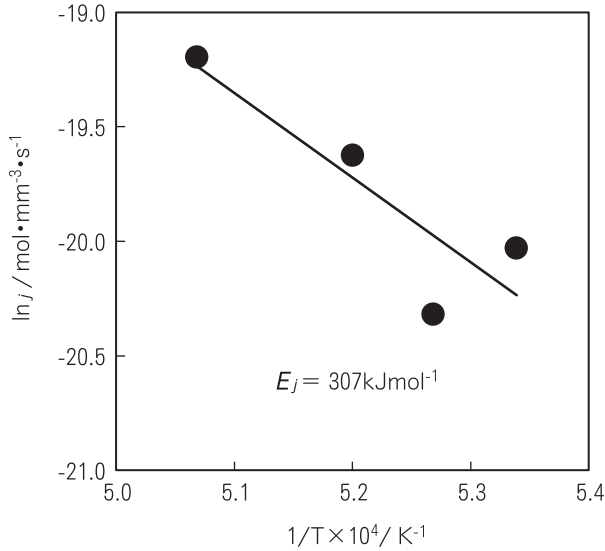
$$r = r_0 - kt \quad \cdots(5)$$

$$h = h_0 - kt \quad \cdots(6)$$

Introducing average reaction rate in the reaction layer as $j/\text{mol}\cdot\text{mm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, weight loss due to the MgO-C reaction $\Delta W/\text{g}$ observed at time t is expressed as Eq.(7).

$$\Delta W = W_0 - 52.3j \int_{t=0}^t (V_0 - V_{\text{unreact}}) dt \quad \cdots(7)$$

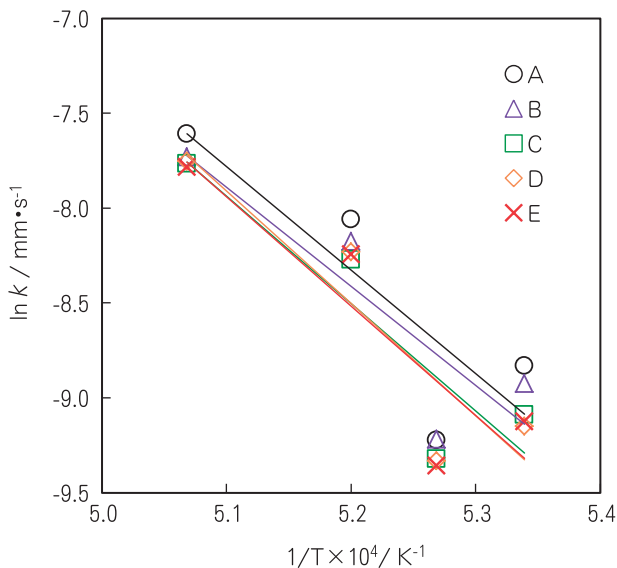
Where W_0 , V_0 and V_{unreact} are initial weight in the unit of g, initial volume and unreacted volume in the unit of mm^3 at time t , respectively.

Fig.13 Arrhenius plot of reaction rate j .

らの報告値 (COガスによるMgOの還元反応 $356 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, カーボンの酸化反応 $302 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)⁷⁾と近い値を示した。

4. 4 反応フロント進行速度 k

Table 2に示す様に, フロント進行速度 k は高温ほど, また高気孔率であるほど大きくなる結果が得られた。また, 出発物質ごとにアレニウスプロットを行った結果 (Fig.14), 見かけの活性化エネルギー E_k 及び頻度因子 k_0 は出発物質の気孔率に伴い変化した (Fig.15)。 E_k 及び $\ln k_0$ を気孔率 ε の関数として近似した回帰直線から, $\ln k$ は以下の

Fig.14 Arrhenius plot of reaction front speed k .

52.3 is the weight loss in the unit of g caused by the reaction between 1 mole of MgO and C. The unreacted volume at t is also denoted as Eq.(8) by using Eqs.(5) and (6),

$$\begin{aligned} V_0 - V_{unreact} &= \pi r_0^2 h_0 - \pi r^2 h \\ &= \pi r_0^2 h_0 - \pi (r_0 - kt)^2 (h_0 - kt) \quad \cdots (8) \end{aligned}$$

Weight loss at t is also shown by substitution of Eq.(8) to Eq.(7).

$$\Delta W = W_0 - 52.3 j \int_{t=0}^t \{ \pi r_0^2 h_0 - \pi (r_0 - kt)^2 (h_0 - kt) \} dt \quad (9)$$

And we obtain Eq.(10) by integrating Eq.(9).

$$\begin{aligned} \Delta W = W_0 - 52.3 \pi j \left\{ \frac{1}{4} k^3 t^4 - \frac{1}{3} (2r_0 + h_0) k^2 t^3 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (r_0^2 + 2r_0 h_0) k t^2 \right\} \quad \cdots (10) \end{aligned}$$

Eq.(10) is applicable unless C and/or MgO would be consumed completely.

According to Eq.(10), k and j of each temperature are determined by regression analysis. Fig.12 shows the observed weight loss and fitted curves in the case of sample E. The obtained k and j at each temperature are also listed in Table 2.

4. 3 Reaction rate j in the reaction layer

Temperature dependence of the reaction rate j in the reaction layer is represented by Arrhenius's equation in Eq.(11), that is log-transformed as Eq.(12).

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad \cdots (11)$$

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{E_j}{RT} \quad \cdots (12)$$

Where, R , j_0 and E_j are gas constant in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, the frequency factor in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ and activation energy in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. Plotting the logarithm of j against the inverse of absolute temperature, which is so-called Arrhenius plot, the slope of the plot is equivalent to the activation energy E_j . Fig.13 shows the plot. Obtained apparent activation energy E_j was $307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which is in good agreement

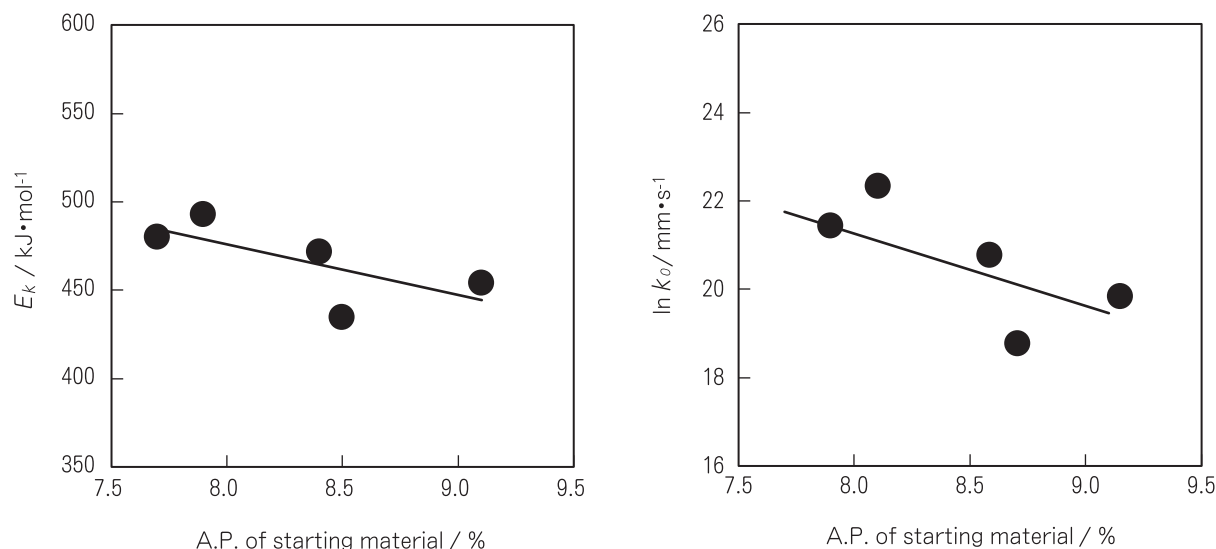


Fig.15 E_k and k_0 as a function of apparent porosity of starting material.

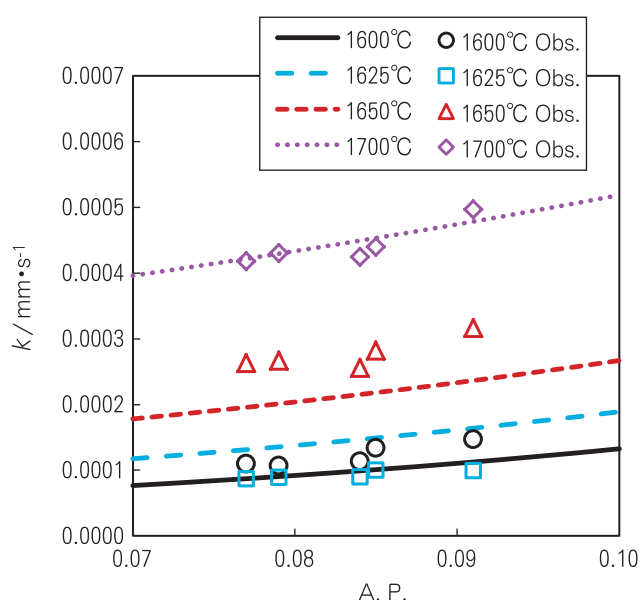


Fig.16 k as a function of apparent porosity. Plots are obtained by fitting of the reaction front model as listed in Table 2, and curves were calculated from equation (13).

式で表すことができる。

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_k}{RT} = (-1.65\varepsilon + 34.44) - \frac{1}{RT}(-28490\varepsilon + 703750) \quad \cdots(13)$$

Fig.16に、式(13)で求めた各温度条件における k の気孔率依存性を曲線で示す。Table 2に示した

with the previously reported values by Carniglia ($317\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁵⁾ and Hino and Zang (reductive reaction of MgO by CO gas; $356\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, oxidation reaction of carbon; $302\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁷⁾.

4. 4 Reaction front migration speed k

As shown in Table 2, the reaction front migration speed k increased with the increase in heating temperature and porosity of the starting materials. The Arrhenius plots of each starting material are shown in Fig.14. They indicate that the apparent activation energy E_k and frequency factor k_0 depend on the porosity of the starting materials. The dependencies of E_k and $\ln k_0$ on the porosity of the starting materials are shown in Fig.15. From the regression lines of E_k and $\ln k_0$ as a function of the porosity, $\ln k$ is uniquely determined as functions of porosity and temperature as the following equation,

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_k}{RT} = (-1.65\varepsilon + 34.44) - \frac{1}{RT}(-28490\varepsilon + 703750) \quad \cdots(13)$$

The dependence of k on the porosity at respective temperature calculated by Eq.(13) is

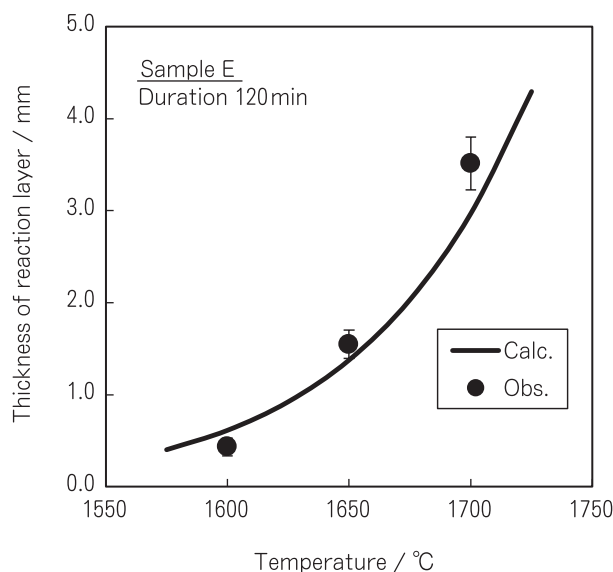


Fig.17 Comparison of thickness of reaction layer.

fitting結果も同じグラフにプロットした。

4. 5 試験後サンプル反応層厚みとの比較

サンプルEについて、各温度で120min保持した試料の組織観察から得られた反応厚みと解析結果から計算した値を比較した (Fig.17)。計算結果は実測値と近い値を示し、反応に伴う重量減少が反応フロントより外側で生じるモデルを支持する結果である。

4. 6 実炉損傷速度との比較

MgO-Cレンが稼働面における反応フロント進行速度が損傷速度であるとし、実際に脱炭精錬を行う転炉直胴部における影響を考察した。操業において、精錬開始後から溶銑温度は上昇し、出鋼温度である1650℃を目標に精錬が行われる。従って、1 chの条件を1650℃-15minとして計算した損傷速度をFig.18に示す。損傷速度は $0.2\text{mm}\cdot\text{ch}^{-1}$ 前後であり、気孔率変化は損傷速度に大きく影響することになる。また、実炉の損傷速度は約 $0.3\text{mm}\cdot\text{ch}^{-1}$ 程度であり、同じオーダーの結果と言える。

本報告で提案した反応フロントモデルは、過去の報告結果や反応厚み実測値との比較結果から、気孔率の変化に対して妥当性の高いモデルであると言える。一方、C濃度や粒度構成が変化する場合、 k や j は変化すると予想される。従って、汎用的なモデルを確立する為には、両者の物理的意味

shown in Fig.16. The symbols plotted in Fig.16 represent the values independently obtained fitting results, which are listed in Table 2.

4. 5 Comparison with thickness of reaction layer

Fig.17 is a comparison of the thicknesses of the reaction layer between calculation and observation in the case of sample E heated for 120 minutes. Good conformity was obtained. This result supports our assumption that the MgO-C reaction occurs only at the reaction layer. Hence, the thickness of the reaction layer of the material became predictable.

4. 6 Comparison with wear rate in BOF

Assuming that the reaction front migration speed coincides with the wear rate of MgO-C bricks in a BOF, it is possible to predict an effect of post-heating porosity on the wear rate of the brick. In the refining stage of BOF operation, the temperature of hot metal gradually elevates toward target tapping temperature of 1650℃ or so. Therefore, we hypothesized that the hot face of the bricks is exposed to 1650℃ for 15 minutes per one heat. Fig.18 shows the estimated wear rate as a function of the porosity of the bricks. The calculated wear rates are approximately $0.2\text{mm}\cdot\text{ch}^{-1}$ and strongly influenced by the porosity. Taking the fact that the actual wear rate in the BOF is approximately $0.3\text{mm}\cdot\text{ch}^{-1}$ in Japanese steel manufactures into account, so the calculation result obtained by the reaction front model is considered to be a reasonable order of magnitude.

As discussed above, the reaction front model would be suitable to explain the experimental results in this study. On the other hand, both k and j will be affected by many parameters such as chemical composition, grain-size distribution, and so on. Therefore, it is necessary to reveal the physical implication of k and j to construct a generally applicable model for the

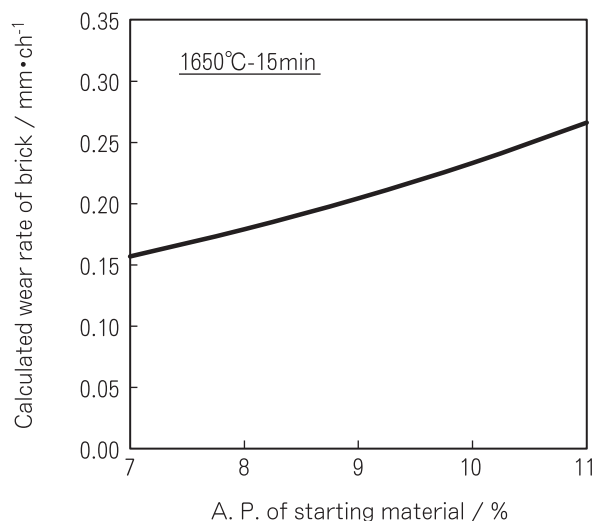


Fig.18 Calculated wear rate of MgO-C brick using reaction front model.

を明らかにする必要がある、今後の課題である。

5 結論

れんがの気孔率がMgO-C反応に与える影響を調査した結果、MgO-C反応は試料の表面から進行し、高気孔率であるほど反応速度が大きくなることが判明した。また顕微鏡観察から、反応層/未反応層境界、即ち反応フロントを明瞭に区別することが可能であり、反応は反応層で生じていると考えられる。反応フロント進行速度が気孔率により異なるモデルを構築して解析を行った結果、得られた値は過去の報告結果や反応厚み実測値と比較すると良く一致することから、同モデルは妥当性の高いモデルであると言える。

MgO-C reaction.

5. Conclusion

We investigated the effect of porosity of MgO-C bricks on the MgO-C reaction rate. The experimental results indicate that the reaction proceeds from sample surface toward inside to form the reaction layer in the peripheral and weight loss accompanying the reaction occurs within the reaction layer. In the reacted samples, weight loss increased with an increase in porosity of the starting material and temperature. Based on the experimental results, we constructed the “reaction front model” of which the porosity of each brick effect the migration speed of the reaction front, which is defined by the boundary plane between the reaction layer and original brick structure. Some calculations were carried out by applying the reaction rate and the reaction front migration speed, which had been obtained from the regression analysis. The calculation results agreed with the measured reaction layer thickness as well as the previously published results. Thus, the accuracy of the model was validated. In order to generalize the model, it is necessary to reveal the physical implications of the reaction rate and the reaction front migration speed.

References

- 1) A. Iida, M. Kakihara, M. Suto and H. Tada : Shinagawa Technical Report, [59] 85-100 (2016).
- 2) N. Nameishi, T. Ishibashi, T. Matsumura, K. Hosokawa and H. Ohsaki : Taikabutsu, **33** [5] 276-280 (1981).
- 3) T. Ishibashi, T. Matsumura, K. Hosokawa and K. Matsumoto : Taikabutsu, **35** [8] 437-448 (1983).
- 4) K. Tabata, H. Nishio and K. Itoh : Taikabutsu **39** [12] 674-680 (1987).
- 5) S. C. Carniglia : Am. Cer. Soc. Bul., **52** [2] 160-165 (1973).
- 6) L. Rongti, P. Wei and M. Sano : Metall. Mater. Trans. B, **34B** 433-437 (2013).
- 7) Y. Hino and S. Zhang : Taikabutsu, **67** [1] 2-14 (2015).