

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

環境配慮型商品

－RH脱ガス用マグネシア-アルミナ質
クロムフリー不焼成れんがー

Chrome Free Unfired Magnesita Brick
－ A Really Environmentally Friendly Product for
Rh Degassers －

Patrícia Alves Silva de Resende BRUM
Vladnilson Peter de Souza RAMOS
Douglas Fernando GALESI
Ariovaldo do NASCIMENTO
Haysler Apolinário Amoroso LIMA
Hamilton Cesar GUIMARAES



報文／REPORT

環境配慮型商品 －RH脱ガス用マグネシア－アルミナ質クロムフリー不焼成れんが－

Chrome Free Unfired Magnesite Brick － A Really Environmentally Friendly Product for Rh Degassers －

Patrícia Alves Silva de Resende BRUM^{*1}Douglas Fernando GALESI^{*3}Haysler Apolinário Amoroso LIMA^{*5}Vladnilson Peter de Souza RAMOS^{*2}Ariovaldo do NASCIMENTO^{*4}Hamilton Cesar GUIMARAES^{*6}

要 旨

多くの企業では、2050年までにCO₂排出量のネットゼロ実現に向けた様々な取り組みが推進されている。当社においても、CO₂排出が少ない製品の研究開発に注力しており、環境配慮型製品をユーザーに提供し、貢献することを目指している。本研究によって開発された不焼成クロムフリーれんがによって、CO₂排出削減だけでなくクロムによる環境汚染リスクの排除により、新たなリサイクルの可能性も生まれる。

Abstract

The companies' commitment to zero CO₂ emissions by 2050 has promoted a huge effort in the search for alternatives to replace conventional products, aiming to drastically reduce the carbon footprint. In refractory industry, for example, materials produced at low temperatures have been researched to replace high temperatures fired bricks, with significant CO₂ emissions in their processing. This is the case of MgO-Cr₂O₃ products, used as refractory lining at RH degassers. In addition to the environmental appeal for CO₂ reduction, the elimination of chromium is also a pursued objective, mainly due to the possibility of contamination of the environment by Cr⁺⁶. Additionally, new possibilities for safe recycling can be explored with the absence of chromium. This work presents the efforts in the development of unfired Cr-free alternative refractories for application in RH degassers, to contribute with environmentally friendly products.

1. 緒言

鉄鋼業界では、世界における耐火物の約70%が消費され、更にそのうちの1/3は2次精錬プロセスにおいて使用される¹⁾。近年、連続鋳造の導入、超清浄鋼の需要増加²⁾、鉄スクラップ使用量の増加などにより、2次精錬プロセスの重要性は増している。中でも、溶鋼の均質化や、鋼中に

1. Introduction

Currently around 70% of consumed refractories in the world are used by the steel industry, of which 1/3 are consumed during secondary refining operations¹⁾. The introduction of continuous casting, the growing demand for “ultra clean” steels²⁾ and the increased

*1 Researcher, Shinagawa Refratários do Brasil Ltda.

*2 Technical Manager, Shinagawa Refratários do Brasil Ltda.

*3 R&D Director, Shinagawa Refratários do Brasil Ltda.

*4 R&D Technician, Shinagawa Refratários do Brasil Ltda.

*5 Innovation Coordinator, Shinagawa Refratários do Brasil Ltda.

*6 Designer, Shinagawa Refratários do Brasil Ltda.

残留するガス成分の除去機能を有するRH脱ガスプロセスは多くの製鉄所で採用されている。

鋼の最終成分調整工程である2次精錬プロセスでは、内張りされた耐火物が損耗することによって、その成分が溶鋼に混入し、悪影響を及ぼす可能性があるため、このリスクを最小限に抑える必要がある。また、炉の使用環境に合った適切な耐火物ライニングを選択し、損耗量を抑えることは、ライフサイクル延長や、生産ロスを減少させることにも繋がる。そのためにも、2次精錬プロセスにおける耐火物の損耗メカニズムを理解することは重要であり、必要不可欠である。

マグネシアクロムれんがは、固相拡散メカニズムにより原料であるマグネシアと酸化クロムあるいはクロム鉱石が直接結合することからダイレクトボンドれんがとも呼ばれており、この結合により組織が発達した結果、高耐食性を発揮する。その高い性能を示すにもかかわらず、6価クロムに関連する環境的リスクのために他の耐火物への置き換えが進められてきた。一方、マグネシアクロムれんがの代替候補の1つとして、マグネシア-アルミナ(MgO-Al₂O₃)系耐火物に関する複数の研究が行われており、RH脱ガス³⁾、VOD⁴⁾、銅製錬⁵⁾、セメントロータリーキルン⁶⁾などの工業プロセスにおける適用性を検討した結果が報告されているが、いまだ実用化には至っていない。

近年、多くの企業が2050年までにCO₂排出量をネットゼロにする公約を掲げており、様々な施策が取り組まれている。当社でもその一環として、環境配慮型商品の開発を優先課題として位置付けている。中でも、マグネシアクロム質れんがは高温焼成れんがであり、製造時のCO₂排出量削減が要求される。こうした要求に応え、マグネシアクロム質れんがの代替品となりうる不焼成クロムフリーれんがの開発を進めてきた。本研究では、当開発品を従来の焼成マグネシアクロムれんがと比較し、耐熱衝撃性と耐食性に焦点を当て、実験的手法や熱力学平衡計算により実炉適用性を評価したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

環境配慮型商品であるクロムフリー不焼成れんがとして、高MgO含有マグネシア原料および粒径を最適化したスピネル原料をベースとした提案材質をU1と命名し、表記する。RH脱ガスプロセスの耐火物ライニングは、熱サイクルによる損傷と高FeOスラグによる侵食を受けるため、高耐熱衝撃性と高耐食性の2つの特性の持つ製品を目指した。500℃以下の低温焼結性を促進する2種のセラミックス系添加剤がこの開発品U1には使用されている。

Table 1は、現在RH脱ガスプロセスのライニングとして適用されている2種類のマグネシアクロム質ダイレクトボ

use of scrap as a raw material require additional treatment steps. Degassing – the main example of which is the Ruhrstahl Heraeus (RH) process – is one of these additional stages, incorporated for the elimination of hydrogen, carbon and oxygen, in addition to the homogenization of liquid steel.

Evidently, the stability of the refractories lining inside of equipment for steel refining is crucial for cleanliness of the final product, which includes minimizing its wear and eventual incorporation of refractory particles into the metal bath. In addition, the correct selection of lining material extends the operating cycle of the asset and avoids interruptions in production. For this, understanding the wear mechanisms of refractories subject to RH Degasser operation is essential.

Despite its performance when it comes to high corrosion resistance as a result from direct bonding between chromium ores and magnesium aggregates through which the grains are predominantly joined by a solid-state diffusion mechanism, current magnesia-chrome refractory linings have been replaced due to the toxicological and environmental risks associated with Cr⁶⁺. Aiming at finding a potential substitute, compositions containing spinel MgO·Al₂O₃ have been the focus of multiple studies to verify their applicability in industrial processes such as steel degassing (RH³⁾, VOD⁴⁾, copper refining⁵⁾ and cement production⁶⁾.

Focusing mainly on thermal shock and corrosion, this work proposes to compare laboratory trials results between a proposal of new product unfired and based on MgO-Al₂O₃ without chromium in its composition with current fired with chromium content in RH operation. Initially, an exposition will be made of the physical-chemical, thermal and mechanical properties to which the lining is submitted during the industrial process. Based on these mechanisms, the experimental results of thermal shock and corrosion resistance tests will be discussed.

2. Experimental Procedure

Following the purpose of this paper to evaluate a more environmentally friendly product as an

Table 1 Detailed description of samples used in this paper

Samples	U1	CR1	CR2
Components:			
Fused magnesia (~5.0 mm)	80.5	-	-
Magnesia sinter (~1.0 mm)	2.5	-	-
Fused spinel (~1.0 mm)	12.5	-	-
Ceramic additive A	2.0	-	-
Ceramic additive B	0.5	-	-
Chemical binder	2.0	-	-
Chemical analysis / %			
MgO	83.0	65.0	67.0
Cr ₂ O ₃	<0.0	23.5	16.1
Al ₂ O ₃	9.3	3.3	7.9
SiO ₂	0.5	1.8	2.0
Fe ₂ O ₃	0.1	5.5	7.0
Other	7.1	0.9	0.0

Table 2 Physicochemical properties

Properties	U1	CR1*	CR2*
After baking (200 °C)			
Bulk density / g·cm ⁻³	3.12	-	-
Apparent porosity / %	8.8	-	-
Cold crushing strength / MPa	84.8	-	-
Module of rupture / MPa	18.3	-	-
After firing (1,000 °C)			
Bulk density / g·cm ⁻³	3.07	-	-
Apparent porosity / %	13.8	-	-
Cold crushing strength / MPa	43.9	-	-
Module of rupture / MPa	4.4	-	-
After firing (1,450 °C)			
Bulk density / g·cm ⁻³	3.07	3.21	3.08
Apparent porosity / %	13.9	15.9	17.5
Cold crushing strength / MPa	37.1	54.1	34.8
Module of rupture / MPa	5.0	5.9	4.4
Hot modulus of rupture at 1,400 °C / MPa	2.2	7.6	5.9

*As CR1 and CR2 are commercial products used as reference, their samples were already fired.

ンド製品の化学分析を示している。CR1は敷、還流管、浸漬管などの下部槽重要部用で、CR2はRH下部槽非重要部用である。どちらも、市場投入されている汎用的な焼成れんがのスペックを有しており、開発品U1とこれらと比較する。

Table 2に示す物理化学的特性の測定は、温度により異なるため、200℃でのベーキング後、1000℃と1450℃での熱処理後のU1試料について実施した。CR1およびCR2は製品であるため、1450℃熱処理後の物性比較には製品の値を用いた。還元雰囲気中で各熱処理を行った後、嵩比重と見掛け気孔率はABNT NBR 16661 (ABNT-NBR：ブラジル技術規格)、冷間圧縮強さはABNT NBR 10059、動

alternative to standard fired magnesia-chrome containing materials, a composition (here named as U1 presented on Table 1) of high-grade fused magnesia, high MgO content magnesia sinter and fused spinel of different grain sizes were made as the proposed formulation. Grain sizes of mentioned raw materials was defined to provide an optimized grain sized distribution and higher densification. Due to thermal cycles and high FeO content slag the refractory lining of RH Degassers are submitted, two main properties of the product are necessary to achieve good field performance: high thermal shock resistance and high corrosion resistance. Aiming at having a product with high performance in both properties, ceramic additives were used in the mix and a chemical binder, activated at lower temperatures (below 500 °C), was used to provide non-fired bricks, in order to reduce CO₂ emissions.

Table 1 also presents two different chemical analysis of direct-bonded MgO-Cr₂O₃ products as commercial references, currently applied as RH Degassers lining: CR1 for lower vessel critical areas, such as impact pads, throat, and RH snorkels, and CR2 for RH lower vessel non-critical areas. Both are for high performance comparison available in the market as reference value of standard fired refractory bricks.

Physicochemical properties measurements, presented on Table 2, were conducted on U1 sample after baking at 200 °C and after heat treatments at 1,000 °C and 1,450 °C, to analyze the evolution of properties at different temperatures. As CR1 and CR2 are commercial products, the samples taken as received were used as comparison for properties after 1,450 °C heat treatment. After each heat treatment conducted in reduced atmosphere, Bulk Density and Apparent Porosity were performed following the standard ABNT NBR 16661, Cold Crushing Strength follows standard ABNT NBR 10059, Modulus of Rupture follows standard ABNT NBR 5014 and Hot Modulus of Rupture standard ABNT NBR 9642.

Before thermal shock resistance characterization, samples were submitted at 1,450 °C in reduced atmosphere for 5 hours. Then 10 cycles of thermal

Table 3 Chemical analysis of FeO rich slag (F2) and CaO/Al₂O₃ slag (C2)

Compounds	F2	C2
Fe ₂ O ₃	39.3	-
CaO	34.2	40.4
Al ₂ O ₃	16.8	55.8
SiO ₂	6.5	-
MgO	3.2	3.8

弾性率はABNT NBR 5014, 熱間静弾性率はABNT NBR 9642に準拠して測定した。

耐熱衝撃性評価の前に, 試料を還元雰囲気中1450℃で5時間放置した。その後, 室温に達するまで1000℃で1時間ずつ, 空気(強制対流)による熱衝撃を10サイクル行い, サイクル1, 2, 4, 6, 8, 10後に音波弾性率測定を行った。すべての材料を, 元のヤング率の残存率を考慮して比較した。

FactSage 8.0ソフトウェアを使用して, F2およびC2スラグ/耐火物界面のシミュレーションを行い, FactPs, FToxid, Ftmiscなどのデータベースを使用して計算を行った。スラグ100%から耐火物100%まで変化する仮想的な界面の平衡状態をシミュレートし, 1700℃, 0.04気圧(RH内部の真空状態を想定)での操業を考慮したシミュレート条件で予想される相を示した。

RH脱ガス槽のスラグは, 通常の出鋼スラグから始まり, FeOリッチなスラグへと変化し, 最終的にはCaO/Al₂O₃スラグ系に至り, 操業サイクルを通じて変化する⁷⁾。耐食性評価のため, 回転式スラグ試験炉を用い, 1680℃(±20℃)で, FeOリッチスラグ(F2)とCaO/Al₂O₃スラグ(C2)の2種類のスラグ組成を用いて測定した。各試験でスラグを更新し, 新しいスラグで2回の交換を行った。スラグの化学分析をTable 3に示す。

加えて, ロータリーキルン侵食試験に供したサンプルの溶損量の絶対値が低すぎたため, RH脱ガスプロセスの実際の操業条件をより代表的にするために, より積極的な試験が必要であった。ランス侵食試験の目的は, 高温(～2000℃), 照射時間30秒でのFeO耐性を評価することであった。酸素ガスは, 高温で耐火れんがを侵食するFeOを生成する鋼管を流れる。溶損体積は, 侵食部に炭化ケイ素粉末を充填し, その重量から体積を換算して測定した。

3. 結果と考察

先に示したTable 1およびTable 2に, それぞれの温度熱処理した開発品U1の気孔率を示す。これらの値は, 焼成マグクロ製品CR1およびCR2よりも低く, 耐食性が良好であることを示している。また, 開発品U1の圧縮強さなどの

shock at 1,000℃ for 1 hour each and air (forced convection) until reach room temperature were conducted with sonic elastic modulus measurement after cycles 1, 2, 4, 6, 8 and 10. All materials were compared considering the residual percentage of the original Young Modulus.

FactSage 8.0 software was selected to simulate the both F2 and C2 slags/refractory interface selecting FactPs, FToxid and Ftmisc databases for calculations. Equilibrium condition of a hypothetical interface varying from 100 % of slag to a 100 % of refractory was simulated, showing what phases could be expected for at a simulated condition considering an operation at 1,700℃ and 0.04 atm (approximately vacuum condition inside the RH).

The RH Degasser slag changes throughout the operating cycle, starting from a normal steel ladle slag, evolving into a FeO-rich slag, and ending up in a CaO/Al₂O₃ slag system⁷⁾. Corrosion resistance was then determined using a rotary slag test kiln, at 1,680℃ (±20℃), using two slag compositions: a FeO rich slag (F2) and a CaO/Al₂O₃ slag (C2). For each trial, the slag was renewed, resulting in a two corrosion stages with new slag. The slag chemistry analysis is presented in Table 3.

In addition, as the absolute values of wear at samples submitted to the rotary kiln corrosion trial was too low, a more aggressive test was necessary trying to have a more representative of RH Degasser real operational conditions. The purpose of the lance erosion test was to evaluate FeO resistance at a high temperature (～2,000℃) with an irradiation time of 30 seconds. The oxygen gas flows through a steel pipe which at high temperatures generates FeO that will erode the refractory brick. The volume of the eroded hole was measured by filling the eroded hole with silicon carbide grains and converting the volume from its weight.

3. Results and Discussion

As previously presented, Tables 1 and 2 showed that the developed formulation of unfired brick has a lower porosity than commercial MgO-Cr₂O₃ products which can impact on slag penetration.

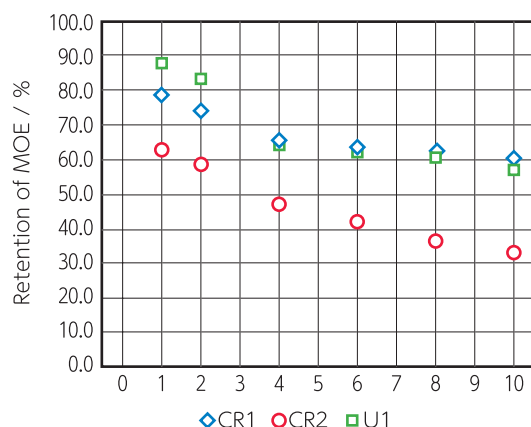


Fig. 1 Percentage values of modulus of elasticity/young's modulus after 10 cycles of thermal shock at 1,000 °C.

冷間の機械的特性は、焼成マグクロ製品と遜色ない値であり、一方、熱間曲げ強度の値は低かった。この値の低さだけを取り上げて、その性能が決定されるわけではないが、熱衝撃や熱応力による亀裂発生に対する耐性と関連付けると、懸念すべき点ではある。RH下部槽における損傷部位の一般的な損傷は、熱履歴やスラグ浸潤によってその境界部に亀裂が発生して剥落する、いわゆる構造的スポーリングが主要な損傷であると考えている。

Fig.1に熱衝撃試験後の動弾性率をサイクル毎に相対値として示す。ここで動弾性率は試験前(0サイクル目)の値を100として相対値として示した。開発品U1の動弾性率は、サイクル毎に低下し、焼成品CR1と非常に似た動弾性率の傾向を示し、焼成品CR2の動弾性率の変化率より小さかった。これは、開発品U1に使用したセラミックス添加材の有効性を示しているものと推察される。

Fig.2およびFig.3に、2種類のスラグ(F2, C2)を使用した侵食試験後の溶損量を示す。ここで、スラグF2はFeOリッチ組成のスラグであり、スラグC2はCaO-Al₂O₃系スラグである。いずれのスラグを使用した場合も、開発品U1は、焼成品CR1およびCR2より高い耐食性を示すことが確認できた。

上記のとおり、熱衝撃試験と耐食性試験で良好な結果を得た。続けて、開発品U1と焼成品2種のうちCR1を選択し、熱力学シミュレーションソフトウェアFactsage 8.0を使用して、操業条件と同様の温度および圧力で、スラグ-耐火物界面における生成相の平衡計算シミュレーションを行った。その結果をFig.4, 5, 6, 7に示す。

Fig.4に、焼成品CR1とスラグF2(FeOリッチスラグ)のシミュレーション結果を示す。ここで α は変数であり、 $\alpha=0$ はスラグ100%の成分割合を示す。 $\alpha=0.5$ は耐火物とスラグ成分が1:1となる点であり、 $\alpha=1$ はすべてが耐

The different heat treatments applied to the developed product showed a good evolution of cold mechanical resistance, with the values after heat treatment at 1,450 °C at the same level as those observed for the MgO-Cr₂O₃ products. However, the developed product presented lower value of hot mechanical resistance when compared to commercial products containing chromium. As an isolated case, these lower values may not have great influence on refractory performance, but when associated with the resistance to thermal shock and to cracks appearance by thermomechanical stress, it becomes an important property to be achieved. These phenomena are very common in critical regions of RH Degasser, such as the throat and snorkels, especially in those cracks that occur at the interface between volumes impregnated with slag and volumes that still unaltered, which greatly contribute to the structural spalling of the bricks in operation.

As seen in Fig. 1, the thermal shock resistance test showed that the developed unfired product (U1) showed a very similar behavior to the commercial product containing chromium used in the critical parts of the RH furnace (CR1) and better performance than commercial chromium containing product used in the less noble regions (CR2). This shows the effectiveness of the ceramic additives on improving the thermal shock characteristics of the developed material.

In both cases, using F2 or C2 slags, the developed formulation proved to be more resistant in the corrosion test when compared to fired references as shown in Figs. 2 and 3.

After achieving good results at thermal shock and corrosion resistance tests, U1 proposal formulation and CR1 reference were selected for a simulation of phases in equilibrium at the slag/refractory interface, at temperature and pressure similar to the operating conditions, using Factsage 8.0 thermodynamic simulation software. The results are shown in Figs. 4, 5, 6 and 7.

Simulation using the FeO-rich slag, shown in Fig. 4, indicates that the interface of the commercial

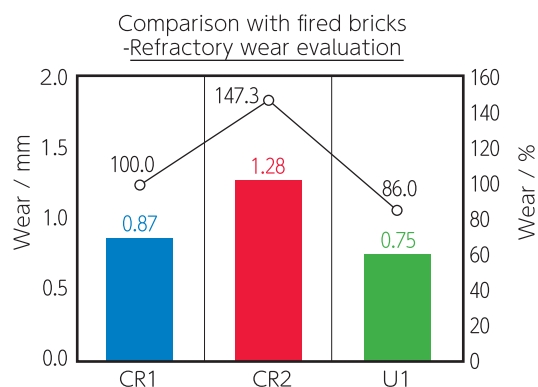


Fig. 2 Absolute and relative wear values after a FeO rich slag (F2) corrosion test in rotary kiln.

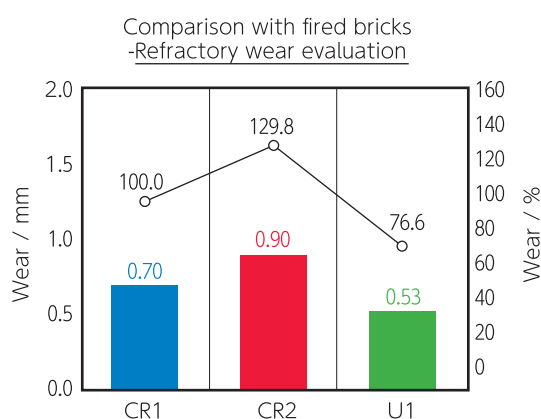


Fig. 3 Absolute and relative wear values after a CaO/Al₂O₃ rich slag (C2) corrosion test in rotary kiln.

火物である。スラグF2に対して、耐火物CR1中のすべての成分は約17%まで可溶であった。これ以上の割合になると飽和したMgOの析出が起き、耐火物成分が約20%を超えると、クロムスピネルが析出される。すべての領域でO₂に富むガス(金属酸化物のガス)が僅かに生成することが確認できたが、詳細は不明である。これら検出相のすべては耐火物に初めから存在する相であり、それ以外の相の析出はみられない。

Fig.5に、開発品U1とスラグF2(FeOリッチスラグ)のシミュレーション結果を示す。スラグF2に対して、耐火物は約15%まで可溶であり、それ以上になると開発品U1の主成分であるMgOの析出量が増加し、耐火物の割合が90%を超えたところでスピネル相が検出された。添加材であるセラミックス相AおよびBは完全に可溶化された。耐火物の割合が15%を超えるとスラグは互いに不溶な2つの相が検出された。上記同様にすべての領域でO₂に富む気相が存在していた。

product containing chromium shows an initial solubilization of the refractory of about 17 %. After this point, MgO saturation occurs becoming stable. The saturation of chromium spinel, on the other hand, occurs later, in a fraction around 20 % of refractory. During all simulated fractions, there is a small evolution of the gas phase, rich in O₂. There is no precipitation, in equilibrium, of phases other than those initially present in the refractory.

The simulation (Fig. 5) for U1 formulation results on initial refractory solubilization, at the FeO-rich slag interface, close to 15 %. The additives ceramic phases A and B are completely solubilized, and the system, in equilibrium, presents, for proportions above 15 % of refractory, 2 immiscible slags. The spinel phase only becomes stable in a proportion of above 90 % refractory. There is also a presence of gas phase rich in O₂ in practically all refractory proportions.

Fig.6 illustrates the simulation of interface between CR1 brick with the C2 slag (CaO/Al₂O₃). The commercial refractory containing chromium (CR1) has a lower solubility when compared with the simulation done with F2 slag, with chromium spinel already saturating the slag from about 7 % of refractory fraction. No gas phase was detected.

In the case of the refractory/slag interface for formulation U1, showed at Fig.7, the initial solubilization is much higher than for the product containing chromium, around 18 %. Again, the additive ceramic phases A and B are not stable at all refractory ratios, and two immiscible slags are present up to the 70 % refractory ratio. No gas phase is present at equilibrium conditions, and the spinel phase only becomes stable from a proportion of 88% refractory.

From achieved results at corrosion tests and in the phase equilibrium simulations, it is possible to indicate that the presence of two immiscible slag phases, present in the MgO-Al₂O₃ system, combined with the complete solubilization of additive ceramic phases A and B in these same slags, play a key role in the improved corrosion and slag penetration resistance.

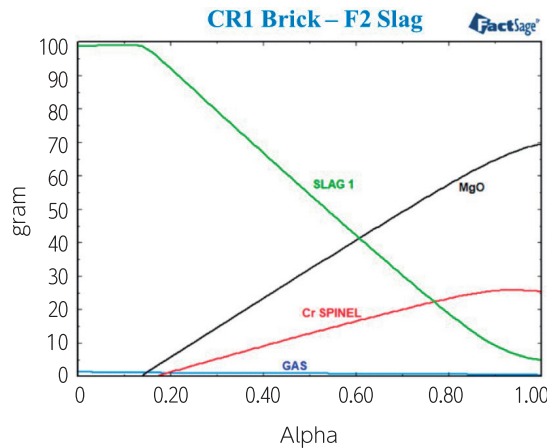


Fig. 4 Equilibrium phases, at 1,700 °C and 0.04 atm, simulated by FactSage 8.0, considering chemical analysis of chromium containing CR1 brick, into hypothetical slag F2/brick interface, varying from 100 % slag (Alpha = 0) to 100 % refractory (Alpha = 1).

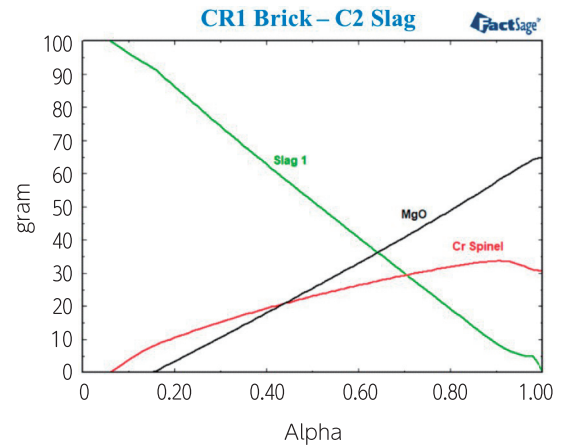


Fig. 6 Equilibrium phases, at 1,700 °C and 0.04 atm, simulated by FactSage 8.0, considering chemical analysis of chromium containing CR1 brick, into hypothetical slag C2/brick interface, varying from 100 % slag (Alpha = 0) to 100 % refractory (Alpha = 1).

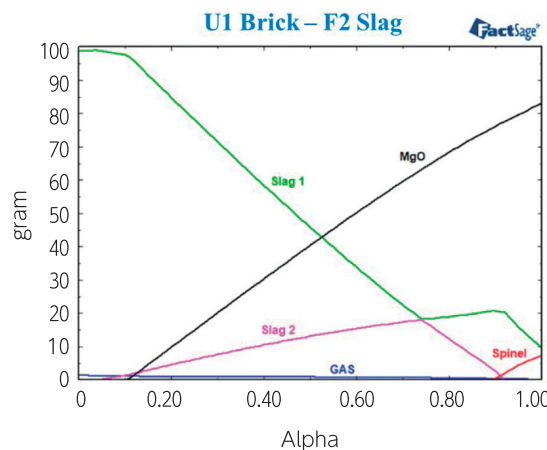


Fig. 5 Equilibrium phases, at 1,700 °C and 0.04 atm, simulated by FactSage 8.0, considering chemical analysis of unfired chromium free U1 brick, into hypothetical slag F2/brick interface, varying from 100 % slag (Alpha = 0) to 100 % refractory (Alpha = 1).

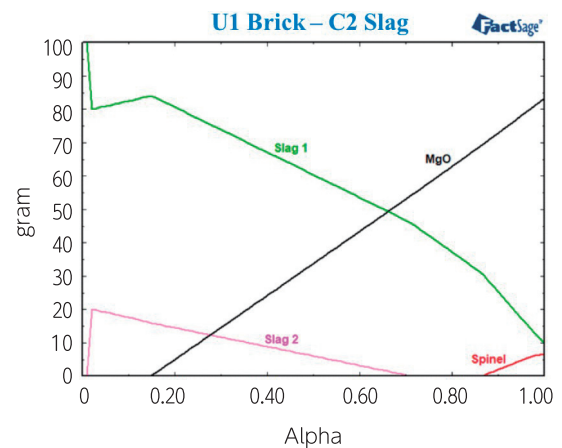


Fig. 7 Equilibrium phases, at 1,700 °C and 0.04 atm, simulated by FactSage 8.0, considering chemical analysis of unfired chromium free U1 brick, into hypothetical slag C2/brick interface, varying from 100 % slag (Alpha = 0) to 100 % refractory (Alpha = 1).

Fig.6に、焼成品CR1とスラグC2 (CaO/Al₂O₃系)のシミュレーション結果を示す。スラグC2に対して、耐火物の溶解度は約7%であり、これはスラグF2での結果より低い値であった。また、MgOよりもクロムスピネルが先行して検出され、気相は検出されなかった点は異なる結果であった。

Fig.7に、開発品U1とスラグC2 (CaO/Al₂O₃系)のシミュレーション結果を示す。スラグC2に対して、耐火物の溶解度は約18%であり、焼成品CR1より高かった。まず、

Visual observation of the bricks after corrosion attack lance test, shows cracks in the holes of CR1 and CR2 bricks, but not in U1, according to the appearance and cross section surfaces. Fig. 8 shows the detailed images of cross sections of the three products after lance teste and corresponding volume values caused by erosion.

The depth and volume of melt loss was the lowest for U1 unfired bricks when compared to CR1 and

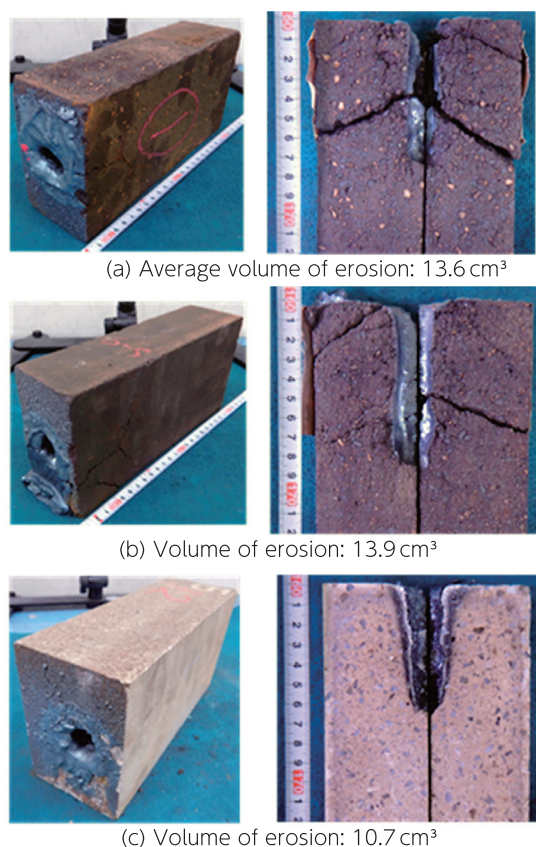


Fig. 8 Cross section surfaces of (a) CR1, (b) CR2 and (c) U1 bricks after corrosion attack by lance test.

MgO相が検出され、スピネル相が検出されるのは88%からである。一方、気相は検出されなかった。ここでも、添加セラミック相AとBはすべての耐火物比率で可溶化し、スラグは互いに不溶な2つの相が検出された。

侵食試験と相平衡シミュレーションの結果から、MgO-Al₂O₃系に存在する互いに不溶な2つのスラグ相の存在と、同スラグ中に含まれる添加セラミック相AおよびBが完全に可溶化し、耐食性と耐スラグ浸透性の改善に重要な役割を果たしていることが推察される。

Fig.8に、焼成品CR1、CR2および開発品U1のランス溶損試験後の外観と切断面、それに対応したこれら3製品の溶損体積の値を示す。切断面には、焼成品CR1およびCR2れんがの内孔部周辺に複数のクラックが認められたが、開発品U1には認められなかった。溶損深さと溶損量は、開発品U1がこれらの中で最も小さかった。ランス溶損試験では、2,000℃前後の超高温に急速に達するため、熱衝撃の影響が大きく、開発品U1の耐熱衝撃性が優れることによる結果と考えられ、開発品U1は元来不焼成品であるため、焼成品CR1およびCR2より、事前の熱処理条件が異なる。したがって、この結果を取り扱う際には、想定する実炉条件と十分に照らし合わせ、注意を払う必要がある。

CR2. The appearance and cross sections surfaces of the fired bricks CR1 and CR2 showed cracks around the melted holes unlikely unfired bricks. The thermal shock is considered to be high because the lance melt damage test rapidly reaches very high temperatures, around 2,000 °C. Therefore, it is considered that the unfired bricks with excellent heat spalling resistance have not presented cracks.

In addition, the amount of erosion loss tended to be lower for unfired bricks than for fired ones which can be justified by lower porosity of unfired compared to the fired ones. Contrariwise, the porosity of unfired bricks increases when heat treatment is applied. Therefore, the FeO resistance of unfired bricks used and heated in an actual furnace may differ from the trend of the lance erosion test results. Although fired bricks were also included in the comparison, caution should be exercised in comparing the test results of this study.

Ultimately all performed tests results indicate the good performance of unfired new development as a potential substitution of fired chromium-based standard bricks. When we remove the heat treatment at high temperatures from the production process of the refractory bricks, there is potential of reduction of 357,1 kg of CO₂ emission per ton of brick due to removal firing step maintaining only baking⁶⁾.

4. Conclusions

Highlighting toxicological and environmental risks associated with hexavalent chromium in MgO-Cr₂O₃ fired bricks – widely used in steel degassing equipment, such as in the Ruhrstahl Heraeus (RH) process – refractories based on MgO-Al₂O₃ have been considered in the literature as potential substitutes. Throughout this work, several characterizations were carried out, seeking to evaluate the feasibility of a refractory based on MgO-Al₂O₃ for the lower vessel RH.

The present paper showed a successful development based on MgO-Al₂O₃ proposal suitable with some of the most important properties conferred by chromium-containing products currently applied in RH degasser. This new product was developed using

最終的に、すべての試験結果より、焼成品CR1およびCR2の代替品として、開発品U1は良好な性能を示した。製造工程から高温焼成を省略できると、乾燥工程となり、れんが1トン当たり357.1kgのCO₂排出量を削減できる可能性がある⁸⁾。

4. 結言

マグネシアクロム質焼成れんがの環境的リスク要因の排除と製造工程内のCO₂排出量削減を目的に、MgO-Al₂O₃系クロムフリー不焼成れんがの開発を検討した。当開発品U1を、RH下部槽の還流管や浸漬管において実炉実績のあるマグネシアクロム製品CR1およびCR2と実験的手法や熱力学平衡計算により比較し、実炉適用性を評価した。その結果、開発品U1は、実炉使用に耐え得る十分なレベルの耐熱衝撃性および耐食性を有していると判断した。

熱力学平衡計算結果より、開発品U1に含有されるセラミックス系添加剤は、RH槽内スラグを想定した2種のスラグのいずれに対しても可溶性を示すことがわかった。これらの成分が選択的にスラグに溶解することにより、非相溶性の2種のスラグとなり、れんが成分のそれぞれのスラグへの溶解度が変化し、結果として、れんがの耐食性が向上できたと考えた。

RH脱ガスでの実使用においては、本研究のような化学的特性のみならず、物理的特性も重要であるため、本研究に続けて、物理的特性に関する諸特性に焦点を当てて評価することを行う。

a lower heat treatment temperature, reducing CO₂ emissions in comparison to traditional chromium containing materials.

Satisfactory levels of resistance to thermal shock were achieved, compatible with a commercial reference product containing chromium, used in critical regions of the RH furnace, such as throat and snorkel.

A major corrosion resistance was achieved by new product, mainly by the addition of ceramic additives that, through their solubilization, provided lower extension in the impregnation by the evaluated slags. Even in more harsh conditions trials, the new product performance exceeded fired bricks on thermal shock resistance associated with higher temperature corrosion resistance.

Future studies aiming at focusing on improvement of hot mechanical resistance, necessary to prevent the appearance of cracks in current commercial products, due to the very characteristic thermomechanical effects present during the operation of RH degasser.

References

- 1) Buhr, A. Refractories for steel secondary metallurgy. CN-refractories 1999; 3: 19-30.
- 2) Zhang, L., Thomas, B.G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. ISIJ international 2003; 43(3): 271-291.
- 3) Tong, S., Zhao, J., Zhang, Y., Cui, Q., Wang, R., Li, Y. Corrosion mechanism of Al-MgO-MgAl₂O₄ refractories in rh refining furnace during production of rail steel. Ceramics International 2020.
- 4) Jones, P. Degradation mechanisms of basic refractory materials during the secondary refining of stainless steel in VOD ladles. Leuven: KU Leuven: 2001; 69-71.
- 5) Malfliet, A., Lotfian, S., Scheunis, L., Petkov, V., Pandelaers, L., Jones, P.T., et al. Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: a critical review. Journal of the European Ceramic Society 2014; 34(3): 849-876.
- 6) Goto, K., Argent, B.B., Lee, W.E. Corrosion of MgO-MgAl₂O₄ spinel refractory bricks by calcium aluminosilicate slag. Journal of the American ceramic society 1997; 80(2): 461-471.
- 7) M.K. Cho, M.A. Van End, T.H. Eun, I.H. Jung. "Investigation of slag-refractory interactions for the Ruhrstahl Heraeus (RH) vacuum degassing process in steelmaking". Journal of the European Ceramic Society, 32 (2012) 1503-1517.
- 8) Strubel, S. "Developing a model to calculate the carbon footprint of refractory products". Master Thesis. Leoben: Institut für Nachhaltige, 2012.