

マグネシアカーボンれんが

(1970年代～現在)

製鉄プロセスでは、高温の溶鉄を扱うので設備の内張り材として耐火物が用いられている。融点が高くかつクラック数の高い元素から構成される化合物が使用される。過酷な環境で使用されるため損耗しないことが求められるが、その損耗要因は製鉄過程で発生するスラグ^{注1}による溶損と熱膨張差に起因したスポーリング^{注2}が主体である。耐火物の一種であるマグネシアカーボンれんがは、塩基性骨材であるマグネシアとカーボン（主に黒鉛）が組み合わされることで、互いの特徴を生かし欠点を補完した複合材料である。主に高塩基度スラグ環境下で使用されるが、その他使用条件も加味して多様な設計のものが存在し、ユーザーの要求に応えながら技術発展し付加価値が向上してきた。高温で使われるので耐スポーリング性を保証するためにミリオーダーの粒径の粒子が使用される点が他のセラミックス製品との違いとして特徴的である。将来展望として、原料製造から使用時にわたるCO₂排出量の削減のために使用後耐火物のリサイクル率向上が必要である。

1. 製品適用分野

鉄鋼用耐火物（窯炉内張材）

適用設備：転炉，溶鋼鍋，RH，電気炉

2. 適用分野の背景

製鉄プロセスにおける製銑，製鋼過程においては溶融状態の鉄を扱い，最高では1700℃近い温度で操業されているために設備の内張材として“火に耐える物”である耐火物が使用されている。耐火物の主成分は、SiO₂・Al₂O₃・MgO・C（炭素）・SiCである。融点が高くかつクラック数の高い元素から構成される化合物が用いられる。使用環境の温度，スラグ組成，雰囲気，熱衝撃の程度などを考慮しつつ組み合わせそれぞれに最適な耐火物設計をして使用されている。

マグネシアカーボンれんがが開発されるまでの歴史的な背景を見ていくと鉄鋼精錬の発展には，耐火物が深く関与していることが分かる。1800年代に開発されたベッセマー転炉では酸性耐火物である珪石れんがが用いられていたが，溶鉄中の脱P^{注3}に課題があった。塩基性耐火物であるタールドロマイトれんがの開発によりトーマス転炉が誕生し，塩基性製鋼が可能になったことで飛躍的に脱P能が向上した。その後焼成マグドれんがの開発や操業改善により，300回程度であった寿命が1000回程度までに向上した。炉底からのガス吹きによる攪拌によって，さらに精錬能が向上することが分かっていたが，周囲の耐火物の損傷が激しく寿命が低下する課題があった。この困難はマグネシアカーボンれんがの開発によって乗り越えられた。マグネシアカーボンれんがは日本で開発され，電気炉の側壁で大幅

寿命向上する実績が得られていた。そこで，転炉羽口への適用がトライされ成功を収めた。その後周囲の内張材にも適用が拡大され耐用は最高で10000回にも達し，耐火物原単位の削減および精錬能の向上に貢献し，今日でも主要な耐火物として使われている。

3. セラミックスの特徴

製鉄用耐火物の主な損耗要因としては，1.スラグによる溶損と2.スポーリング（剥落）損傷である。

マグネシアカーボンれんがは，アルカリ土類金属酸化物であるMgO（マグネシア）とC（カーボン，主に黒鉛）から成る。マグネシアは溶鋼および高塩基度スラグに対する耐食性に優れるが，熱膨張係数が大きいため耐熱衝撃性に乏しく，スポーリング損傷を被りやすい。一方，カーボンは耐溶鋼性に乏しいもののスラグに濡れ難いことに加え，熱膨張係数が小さく，熱伝導率が高いため耐スポーリング性に優れた特性が付与できる。互いの特徴を生かし，欠点を補完した複合材料である。主に高塩基度スラグ環境下での耐火物として用いられている。図1にマグネシアカーボンれんがの切断面および光学顕微鏡で観察したマイクロ組織を示す。マグネシア骨材は最大で10mm程度のもので100μm以下の微粉まで要求特性に応じた特性となるよう粒度分布の設計がなされる。特にミリオーダーの粗骨材が使われていることがファインセラミックス製品と大きく異なる点であるが，これは耐スポーリング性が求められる材料であることが主な理由である。実使用時に温度の変動を繰り返していく過程で，マグネシアとカーボンとの熱膨張差によって形成される骨材周囲

見学可能：
スペースLABO 北九州市博物館

Key-words：マグネシアカーボンれんが，複合材料，耐食性，耐スポーリング性

注1 スラグとは鉱石中に含まれているものや精錬能向上のために投入される酸化物の溶融体。比重差で溶融金属に浮遊している。また，スラグ中のCaOとSiO₂の比を塩基度と定義されており，使用する耐火物成分の決定に重要な指標となる。

注2 温度変動などで材料内に温度差が生じると，高温部と低温部では熱膨張により寸法差が生じ，応力が発生するために亀裂が生じる現象。

注3 P（リン）は鉄鋼製品を冷間で脆くする性質があるので少ないほうが望ましい。スラグ中にCaOを投入することで除去できるが，酸性耐火物が使われていると激しく溶損されてしまう。よって脱P能向上には塩基性耐火物が必須である。

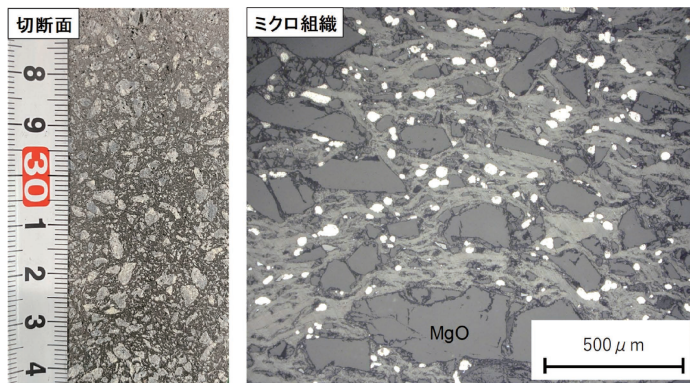


図1 マグネシアカーボンレンガの切断面およびミクロ組織

ミリオーダーのマグネシア骨材を使用していることが切断面からも分かる。また、 $100\ \mu\text{m}$ 以下の微粉まで要求特性に応じた粒度分布を持たせている。黒鉛は鱗片状であるため、レンガ組織は配向性を有している。気相酸化抑制のために金属も添加される。

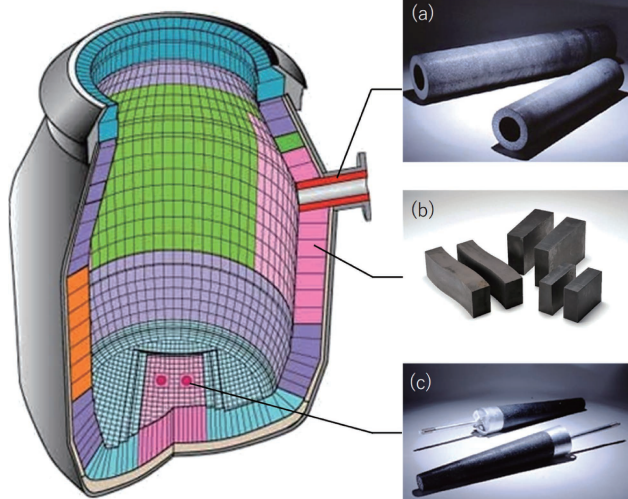


図2 転炉の断面イメージおよび製品外観

側壁に適用されるレンガは矩形であり、これを周方向に築炉することで構造体となる。部位によっては、円筒形などの複雑形状のものも必要でありCIP (Cold Isostatic Pressing) で成形される。

の空隙が応力緩和能を付与するが、粗骨材周囲では、微粉周囲に比べて空隙が大きくなるために耐スポーリング性の付与能が高くなる。ちなみに、ミクロ組織中に見られる輝度の高い粒子は金属添加物である。大気中で使用される環境下ではカーボンの酸化も損耗要因となる。アルミニウムやシリコンなどの金属を添加することによって、組織中の酸素分圧を低減しカーボンの酸化が抑制できる。

4. 製品

図2は転炉の断面イメージ図および製品外観を示している。金属製の鉄皮の内側に色付けされた部

分は、すべて耐火物が内張りされている。部位に応じて損耗形態および損耗速度が異なるために、コストも考慮しながらゾーン毎に要求特性に応じた材料設計がなされた材料が張り分けられている。側壁部に適用されるレンガの製品形状は、図2(b)に示すような矩形であり、これを周方向に積み重ねていく(築炉)ことで内張レンガの構造体となる。転炉では内側から外側にかけてのレンガの厚みは1 m程度が一般的であり、レンガ単体も築炉された構造体も非常に大型である。また、図2(a)(c)のように溶鋼を出鋼する部位(出鋼孔)やガスを底吹きする部位(羽口)などに用いる部材として、円筒や円錐台など特殊形状を呈したものを製造されている。

5. 製法

主要骨材であるマグネシア (MgO) は、マグネサイト (MgCO_3) 起因のもの、海水起因のものがある。マグネサイト起因のものは、採掘されたマグネサイト鉱石を焼成することで得られるが、海水起因のものは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を海水に添加して Ca と海水中の Mg イオンを置換し、沈降 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が得られ、これを焼成することでマグネシアが得られる。さらにこれらのマグネシアをアーク加熱により熔融、固化した電融品が耐スラグ性に優れた骨材として多く用いられている。カーボンの大部分は天然の鱗片黒鉛が使われており、石墨片岩を粉碎、浮遊選鉱して得られる。バインダーとしては、汎用的に用いられているものが、フェノール樹脂である。有機バインダーの中でも、耐火物原料との濡れ性が良く高い可塑性の坯土が得られることから緻密な成形体が得られる。また、加熱分解時の残留炭素が高いためにバインダー起因の気孔生成が少ない点でも優れている。

マグネシアカーボンレンガの製造方法は主に不焼成品と焼成含浸品に大別されるが、大半が不焼成品である。その不焼成品の製造工程は、秤量→混練→成形→乾燥→(加工)・塗装→検査・梱包→出荷である。混練は、ハイスピードミキサー・ニーダー・アイリッヒミキサー・シンブソンミキサーなどさまざまな混練機が実用的に用いられている。成形は、矩形レンガの場合は一軸成形されており、オイルプレスやフリクションプレス(一軸スクリュース)が用いられている。形状が大型のものは全圧4000 t程度の超高圧で成形されるものもある。円筒形などの複雑形状のものは、等方的に加圧が可能なCIP (Cold Isostatic Press) で成形される。乾燥は、フェノール樹脂の硬化処理が主目的で、その反応温度で

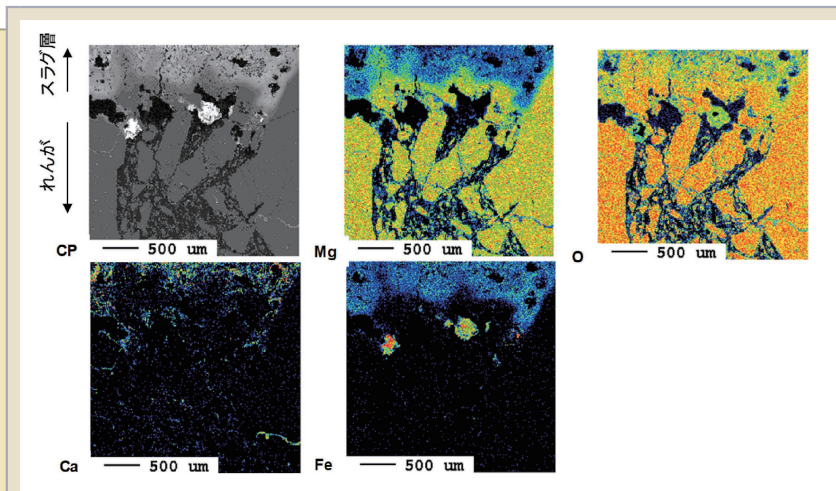


図3 使用後マグネシアカーボンれんがのCOMP像および元素マッピング像

使用後れんがの稼働表面観察から、スラグへのMgOの溶出など各種設備での損耗要因の把握が可能となり、製品設計に反映させていく

ある130℃以上の温度が必要である。その後、ユーザーの要求に応じて旋盤などで加工を行う製品もある。また、多くの製品では表面塗装を行う。これは、表面が非常に滑りやすいマグネシアカーボンれんがに滑り止めを施し築炉作業性を上げることと、それ自体が潰れる目地材として熱応力緩和能を持たせる目的がある。その後、検査・梱包・出荷される。

6. 製品性能・スペック

要求される性能およびスペックは、各種操業条件および設備、部位に応じて異なるために多岐にわたる。そこで、マグネシアカーボンれんがの損耗状態や材質設計では最も重要なカーボン量の影響について示していく。

マグネシアカーボンれんがの使用後の稼働表面のCOMP (BSE) 像および元素マッピング像を図3に示す。図の上方のスラグ中へマグネシアが溶出していることが分かる。また、スラグ中には酸化鉄が多く含まれ、れんがとスラグ界面には金属Feの析出と空隙の生成が認められる。これは、スラグ中の酸化鉄とれんが中のカーボンが反応 ($\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO} \uparrow$) しているためであり、液相酸化と言われ損耗の要因となっている。この液相酸化を抑制するためには、マグネシアカーボン中のカーボン含有量を低減することが有効となる。一方で、カーボン含有量を低減すると、耐スポーリング性が低下するというトレードオフの関係性にある。このため使用される

部位毎に異なる要求特性に応じてカーボン量などを最適に設計する。市場への供給量は10~20 mass%のカーボン含有量の製品が多いが、最近では鋼中へのカーボンピックアップの抑制ニーズなども高まり、耐スポーリング性に対する要素技術開発などが盛んに行われた結果、カーボンをほぼ含有しない製品も登場するなど付加価値が向上してきた。

7. 現在・将来展望

マグネシアカーボンれんがは、環境対策が最大の課題である。上述の通り、マグネシア (MgO) を得る過程では、マグネサイト由来であれ海水由来であれ、1t製造するにあたり1.1tのCO₂が発生する。また、れんが中カーボンは、使用時に酸化されるとカーボン1tあたり3.7tのCO₂を発生することとなる。これらを根本的に解決するためには天然原料に頼らずに原料を確保する新たなプロセスの構築が理想であるが、まずは耐火物から耐火物へのリサイクル率の向上が最も簡便で効果大きい。これを推進するためには、メーカー単独では不可能であり、ユーザーを含めたサプライチェーンによる協働が必須である。

[連絡先] 塩濱 満晴 (しおはま みちはる)
黒崎播磨株式会社 技術研究所
〒806-8586 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号