

二次精錬用マグネシア-クロム質煉瓦

(1960年代～現在)

Key-words：二次精錬用耐火物、マグネシア・クロムれんが、マグクロれんが

注1 クロムスピネルを主成分とする鉱石

注2 金属の溶解精錬時に副生する金属酸化物を主体とする物質

マグネシア・クロム質耐火物はマグネシア原料とクロム鉱^{注1)}を主体とした耐火物である。二次精錬用としては焼成品が一般的に使用される。高温焼成マグネシア・クロム質煉瓦は、マグネシア原料+クロム鉱を基本としたダイレクトボンド品、電融マグクロ原料を基本としたリボンド品、電融マグクロ原料+クロム鉱(+マグネシア原料)から構成されるセミリボンド品に区分される。優れた熱間特性、耐食性を示すため、過酷な条件で使用される二次精錬用設備で広く使用されている。近年、酸化クロム含有耐火物の環境問題が取り上げられており、クロムフリーれんがの開発が進められていると同時に、使用後のマグネシア・クロム質れんがのリサイクル化が積極的に進められている。

1. 製品適用分野

鉄鋼用耐火物

適用設備：鉄鋼用二次精錬炉（AOD, RH, VOD等）

2. 適用分野の背景

鉄鋼の二次精錬は、転炉や電気炉で精錬（一次精錬）した溶鋼の成分・温度等をさらに、RH（Rueinstahl-Heraeus 真空脱ガス装置）やAOD（Argon Oxygen Decarburization）、VOD炉（Vacuum Oxygen Decarburization）などで調整するための製鋼プロセスであり、取鍋精錬や脱ガスプロセスまたは炉外精錬とも呼ばれる。二次精錬の目的は、不純物の除去（鋼の品質を向上させるために、硫黄、リン、酸素、窒素などの不要な元素を取り除く）、成分調整（必要な合金元素（クロム、ニッケル、モリブデンなど）を適切な割合で添加し、鋼の特性を調整）、脱ガス（酸素や水素を除去して、鋼の靱性や延性を向上させ、ガスによる欠陥を防ぐ）、温度調整（ casting工程の安定性を確保するために、鋼の温度を適切に管理）、介在物制御（鋼の内部に微細な酸化物や硫化物などの介在物が存在すると品質が低下するため、それらの形状や分布をコントロール）など、多岐に

わたる。また、極低碳素鋼の需要増大に伴い、COとして炭素を溶鋼から取り除く脱炭の機能が特に重要となってきた。これらの二次精錬プロセスにおける代表的な鉄鋼用耐火物としてマグネシア-クロム質煉瓦（図1～図3）が挙げられる。

3. セラミックスの特徴¹⁾

マグネシア原料とクロム鉱を主成分とするマグネシア-クロム質耐火物は、多くの場合、定形煉瓦の形態で供給されるが、用途に応じてキャストブルやモルタルとしても利用される。この耐火物が持つ優れた耐食性と耐熱性という特性は、1600℃を超えるような極めて高温で過酷な環境下での使用に理想的な材料である。その組織は、ペリクレス（MgO）とスピネル族鉱物から成る複合材料である。これら二つの鉱物は熱伝導率が異なるため、組織内に微細な亀裂（マイクロクラック）が自発的に生じ、結果として耐熱衝撃抵抗性を高める効果がある。このため、従来のマグネシア質煉瓦と比較して、耐食性のみならず耐熱衝撃抵抗性も改善されている。この優れた耐食性は、クロム鉱に含まれる Cr_2O_3 成分自体が高い耐食性を持つことに加え、この成分がスラグ^{注2)}に溶け込んだ際にスラグの粘度を大幅に上昇



図1 マグネシア-クロム質煉瓦切断面

マグネシアとクロム鉱石を主原料としたダイレクトボンドの煉瓦

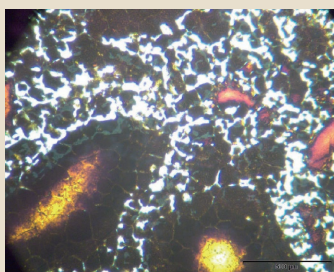


図2 マグネシア-クロム質煉瓦の顕微鏡写真

マグネシアの粒内にクロム成分が拡散し、スピネルを形成



図3 マグネシア-クロム質煉瓦

主に炉壁に使用される煉瓦形状

させる作用を持つことに起因する。しかしながら、クロム鉱を構成する主要な酸化物のうち、 Cr_2O_3 が耐食性の向上に貢献する一方で、 Al_2O_3 や Fe_2O_3 は逆に耐食性を損なう要因となる。具体的な例を挙げると、1650℃におけるシリケート融液に対して各種スピネル族鉱物を飽和溶解させた場合、 MgFe_2O_4 は約65%、 MgAl_2O_4 は約50%が溶解するのに対し、 MgCr_2O_4 は溶解せず、液相も形成しない²⁾。この性質を利用し、天然のクロム鉱の代わりに合成ピクロクロマイト (MgCr_2O_4) を原料として用いることで、コストは上昇するものの、耐食性を飛躍的に高めることが可能である。こうした特性から、鉄鉱石の溶融還元炉や石炭ガス化溶融炉のように、低塩基度スラグによる侵食（溶損）が特に問題となる環境では、電融法で製造されたピクロクロマイトを原料とした高性能なマグネシア-クロム質煉瓦が採用されている。

4. 製品

図4にAODのイメージ図を示す。AODは主にステンレス鋼の溶製に用いられるプロセスであり、酸素と不活性ガスの混合ガスを直接鋼浴中に吹込み、CO分圧を低くしCrの酸化を抑制しながら脱炭を行う。脱炭終了後は還元材フラックスを添加し強力に攪拌することで、Crの還元と脱硫、脱酸を行う。内張り耐火物^{注3)}にマグネシア-クロム煉瓦・ドロマイト煉瓦が用いられる。

図5にRHのイメージ図を示す。RHは真空処理による脱ガス、合金添加による溶鋼の成分調整の他、OB（Oxygen-Blowing、酸素吹き込み）ランスを併用した極低炭素鋼の溶製のための脱炭、温度補償（溶鋼を加熱して温度低下を補うこと）などの目的でも用いられる。RHの内張り耐火物としてマグネシア-クロム煉瓦が広く使用されている（図6）。

5. 製法

マグネシア-クロム質煉瓦は、マグネシア原料とクロム鉱を基本としたダイレクトボンド品、電融マグクロ原料を基本としたリボンド品、電融マグクロ原料とマグネシア原料とクロム鉱から構成されるセミリボンド品に区分される。また、合成原料である酸化クロムを併用する場合もある。

その製造方法は、各原料の秤量→混練→成形→乾燥→焼成→（加工）→検査・梱包→出荷である。概ね直径5mm以下に粉碎された原料を配合し、液体樹脂などのバインダーを加えて混練し、型枠に入れて

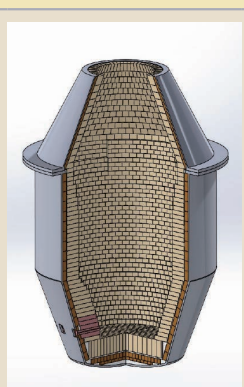


図4

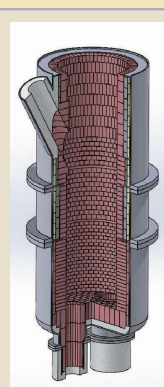


図5



図6 RH炉に使用される浸漬管

内張りにはマグネシア-クロム質煉瓦が使用され、外周にはキャストブルを施工したRH用浸漬管

表1

	ダイレクトボンド 煉瓦	セミリボンド 煉瓦	リボンド 煉瓦
化学成分 (mass%)			
MgO	61.0	63.5	51.0
Cr_2O_3	23.0	22.5	35.0
Fe_2O_3	7.0	8.0	5.0
SiO_2	1.5	1.2	1.0
見掛け気孔率 (%)	16.0	13.5	14.0
かさ比重	3.20	3.28	3.31
熱間曲げ強さ (MPa)	at 1400℃ 6.5	at 1400℃ 8.0	at 1400℃ 8.9
用途	RH AOD 炉	RH AOD 炉	AOD 炉

プレス成形し、1600℃以上で焼成して製造する。

6. 製品性能・スペック

代表例として、表1にマグネシア-クロム質煉瓦の品質例を示す。

7. 現在・将来展望

マグネシア-クロム質煉瓦は、製鋼の二次精錬用耐火物として高温下での厳しい操業にも耐え得る煉瓦として広く使用されている。一方で、環境面からクロムフリーへの移行の動きやマグネシア-クロム質煉瓦製造時に超高温で焼成時に発生する CO_2 の排出といった課題が残っている。

文 献

- 1) 耐火物手帳 改訂12版, 耐火物技術協会編, 150 (2015)
- 2) 山口明良, セラミックス, 15 (4), 254-261 (1980)

〔連絡先〕 村上 裕一郎（むらかみ ゆういちろう）
（株）TYK 製造所
〒507-8607 岐阜県多治見市大畑町3-1

注3 直接高温度に接する窯炉の内側または容器の内側に使用する耐火物