

取鍋用不焼成 Al_2O_3 - MgO れんが “ALTIMA” の使用結果

Results of Unburned Al_2O_3 - MgO Brick “ALTIMA” for Steel Ladle

富 谷 尚 士^{*1}

Hisashi TOMIYA

多 田 秀 徳^{*2}

Hidenori TADA

飯 田 栄 司^{*3}

Eishi IIDA

Abstract

High Al_2O_3 bricks and carbon containing bricks have been widely used for steel ladle lining. But they have some drawbacks such as poor corrosion resistance, heat loss, and so on. Al_2O_3 - MgO castable lining shows a good performance, but requires a big initial investment in mixers and installation equipment and a strict drying and preheating procedure to avoid steam spalling.

In order to solve the fore mentioned problems of conventional materials, “ALTIMA” unburned Al_2O_3 - MgO bricks for steel ladles have been investigated and developed. In this paper the features and characteristics of ALTIMA and its trial result at BlueScope Steel will be reported.

1. 緒 言

溶鋼取鍋のウェア材として高アルミナれんがや MgO - C 、 Al_2O_3 - MgO - C れんがなどの炭素含有耐火物は広く用いられている。しかしこれらの耐火物は高品質鋼溶製の際にいくつかの問題を引き起こすことがある。高アルミナれんがは耐食性が不足しているため、高品質鋼溶製時の温度及び時間の負荷により大きく溶損される。また高アルミナれんがは繰り返し加熱後の残存線変化率がマイナスであるため、目地損傷や地金差しを誘発しやすい。一方、炭素含有耐火物は非常に優れた耐食性、耐浸潤性や耐スポーリング性を有するが、含有する炭素の影響で熱伝導率が非常に高いため熱ロスを生じ、かつカーボンピックアップによる鋼品質の低下を引き起こすという問題がある。

これらのことから近年日本の高炉メーカーを中

1. Introduction

High Al_2O_3 bricks and carbon containing bricks such as MgO - C and Al_2O_3 - MgO - C have been widely used for steel ladle lining. These ladle bricks, however, have some drawbacks in meeting the requirements for clean and high quality steel refining. High Al_2O_3 bricks are greatly damaged by clean and high quality steel refinement because of poor corrosion resistance. In addition, negative permanent linear change often causes joint erosion of the lining. Carbon containing bricks have good corrosion resistance and thermal shock resistance but have the problem of carbon pick-up in the molten steel and heat loss due to the high thermal

*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

心として Al_2O_3 - MgO キャストブルの導入が進んでいる。 Al_2O_3 - MgO キャストブルは熱を受けた際の二次スピネル生成反応により、優れた耐食性、耐浸潤性及び加熱後の残存膨張性を発現する。しかし Al_2O_3 - MgO キャストブルは導入時にミキサー、施工用機械や枠などに巨額の初期投資が必要である。また乾燥時や昇温時の爆裂トラブルを防ぐために非常に厳格な乾燥及び予熱パターンを設定しなければならないハンディキャップがある。

従来のれんが施工が可能で Al_2O_3 - MgO キャストブルの優れた特性を備えた、取鍋用不焼成 Al_2O_3 - MgO れんが“ALTIMA”の開発を行った¹⁾。本報告ではALTIMAの特性についてまとめると共に、実炉での試験結果が得られたので報告する。

2. ALTIMAの開発思想

ALTIMAの開発にあたり、以下の点に留意した。

- 耐食性及び耐浸潤性の両立

ALTIMAは主に Al_2O_3 原料と MgO 原料で構成されている。 Al_2O_3 - MgO 系材質の例としてFig. 1に Al_2O_3 - MgO キャストブルの MgO 添加量と耐食性、耐浸潤性の関係を示す²⁾。耐食性は MgO 添加量に応じて改善されるが、耐浸潤性は過剰の MgO 添加により低下する。このデータを基にしてALTIMAの MgO 添加量を決定した。

添加された MgO はマトリックス中に分散して

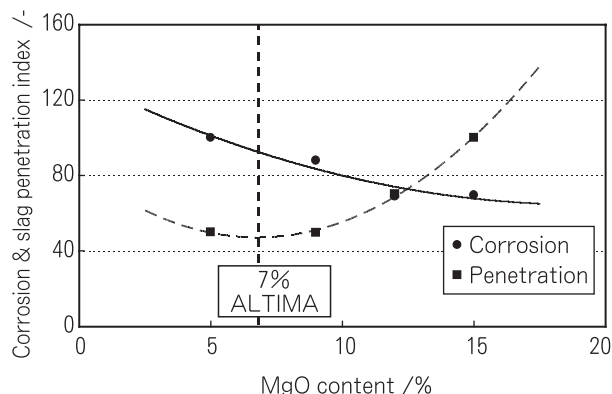


Fig. 1 Relationship between MgO content and corrosion and slag penetration in the Al_2O_3 - MgO castable.

conductivity.

Al_2O_3 - MgO castable was introduced to the ladle lining in Japanese integrated steel mills. But castable lining requires a big initial investment in mixers and installation equipment and strict drying and preheating procedure to avoid steam spalling.

In order to solve the fore mentioned problems of conventional materials, unburned Al_2O_3 - MgO bricks for steel ladles “ALTIMA” have been investigated and developed. ALTIMA has similar characteristics to Al_2O_3 - MgO castables and can be used in steel ladles with ordinary brick installation procedure¹⁾. In this paper the features and characteristics of ALTIMA and its trial result at BlueScope Steel will be reported.

2. Concept of ALTIMA

ALTIMA was developed in considerations of the following points.

- Balance between corrosion and penetration resistance

Al_2O_3 and MgO are the main raw materials of ALTIMA. Fig.1 shows the effect of MgO content on the corrosion resistance and slag penetration resistance of Al_2O_3 - MgO castable as an example of Al_2O_3 - MgO system²⁾. Corrosion resistance improves with the increase of MgO content but the slag penetration become deeper with excessive MgO addition. MgO content of ALTIMA is decided on the basis of this data.

Added MgO disperses uniformly in the refractory matrix and forms secondary spinel by the reaction with Al_2O_3 at the hot face²⁾. The spinel forming reaction induces volume expansion and the refractory texture becomes dense under the restraining pressure.

おり、稼働面付近で Al_2O_3 と反応し二次スピネルを生成する²⁾。この二次スピネル生成反応により稼働面付近が体積膨張を起こし拘束状況下で緻密な組織を形成するため、れんがの耐食性や耐浸潤性が向上する。

- 残存線変化率の持続

背面への地金差しを抑制するためには残存膨張性を有するれんがを適用するのが有効である。ALTIMAは二次スピネル生成反応により適度な残存膨張性を有し、かつ稼働面付近のみで反応が生じるため、炉命末期まで反応（膨張）が持続するという特徴がある。

- 施工面－従来通りのれんが施工が可能

従来使用されている定形れんがと同様の施工が可能であり、キャストブルライニングのような複雑な乾燥、予熱スケジュールを必要とせず爆裂の心配も無い。

- 鋼品質及び環境対策－ノンカーボン材質

炭素含有耐火物の欠点として高熱伝導率に伴う熱ロスと溶鋼中へのカーボンピックアップがある。前者は操業中の溶鋼温度の低下、鉄皮温度上昇によるパーマれんがの劣化や作業環境の悪化を招き、後者は鋼品質の低下を引き起こす。ALTIMAはカーボンを含んでいないため低熱伝導率であり、熱ロスを低減しエネルギーの節減効果や作業環境の改善が期待できる。また同時にカーボンピックアップの心配も皆無である。

3. ALTIMAの品質

Table 1 に取鍋用として一般的に用いられる耐火物とALTIMAの品質表を示す。これらと比較すると何れも Al_2O_3 含有量はほぼ同等であるが、ALTIMAは低気孔率、高かさ比重である。ラボテストではこれらを用いて比較検討を行った。

4. 試験方法及び結果

4.1 侵食試験

各材料の耐食性について検討をするために、酸素－プロパンを熱源とした回転ドラム侵食試験を行った。侵食材としてC/S=6.2の合成スラグを使用し、1650℃、5時間の条件で実施した。

- Continuousness of permanent linear change

The application of the brick which has positive permanent linear change is effective for preventing steel penetration to the back-side. ALTIMA has proper expansion because of the secondary spinel forming reaction and the expansion continues because the brick is unburned and the spinel forming reaction is limited near the hot face.

- Easy installation

ALTIMA can be used with ordinary brick installation procedure. Complicated heating procedure for castable lining are also unnecessary because there is no risk of steam spalling.

- Quality of steel and Environment

- Non carbon material -

Carbon containing bricks have the drawbacks of high thermal conductivity and carbon pick-up. The former causes the temperature of molten steel to drop during operation and worsening working condition associated with the increase of shell temperature. The latter degrades steel. In order to prevent these drawbacks, ALTIMA is carbon free. So ALTIMA has low thermal conductivity which reduces heat loss and saves energy. The problem of carbon pick-up of steel is also completely solved.

3. Physical Properties of ALTIMA

Table 1 shows the physical properties of ALTIMA, conventional Al_2O_3 -MgO castable and burned high Al_2O_3 brick. ALTIMA has lower apparent porosity and higher bulk density than the conventional materials. These materials were evaluated and compared with laboratory data.

Table 1 Typical properties of ALTIMA and conventional refractories

		Unburned Al ₂ O ₃ -MgO “ALTIMA”	Conventional	
			Al ₂ O ₃ -MgO castable	High Al ₂ O ₃
Chemical composition /mass %	Al ₂ O ₃ MgO	88 7	92 6	87 -
Apparent porosity /%	105°C-24h	10.5	14.3	15.0
	1000°C-3h	13.5	16.4	-
	1500°C-3h	17.5	19.8	-
Bulk density	105°C-24h	3.30	3.21	2.93
	1000°C-3h	3.25	3.19	-
	1500°C-3h	3.05	3.00	-
Cold crushing strength /MPa	105°C-24h	100	30.8	90
	1000°C-3h	98	52.4	-
	1500°C-3h	72	65.1	-
Permanent linear change after 1500°C-3h /%		+2.4	+1.2	+0.2

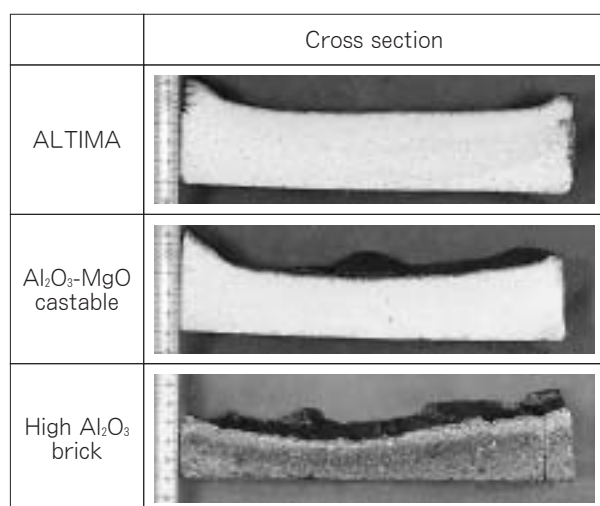


Fig. 2 Cross sections after slag corrosion test.

Fig. 2 に侵食試験後の写真を示す。ALTIMA は比較品 2 種より良好な外観を呈しており、亀裂や顕著な浸潤は認められなかった。Fig. 3 は侵食試験後の ALTIMA の侵食量と浸潤量を 100 として指数化したグラフである。Al₂O₃-MgO キャスタブルや高アルミナれんがと比べて ALTIMA は耐食性に優れるほか、高い耐浸潤性を示した。

侵食試験後の試料の鉱物相を Fig. 4 に示す。稼動面近傍ではペリクレーズが消失し、二次スピネルが最も多く存在している。背面にいくに従い残存ペリクレーズが増加し、二次スピネルが減少す

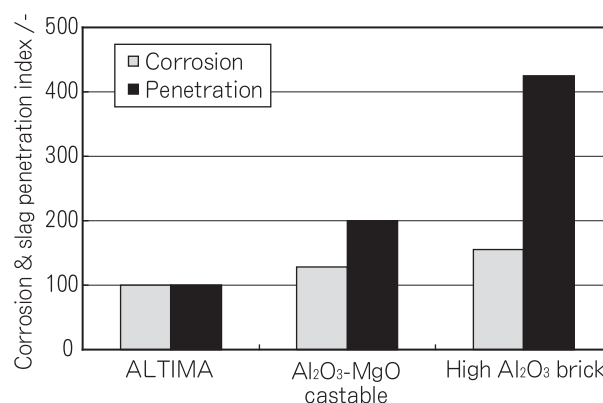


Fig. 3 Result of slag corrosion test.

4. Experimental Procedure and Result

4. 1 Slag corrosion resistance

A slag corrosion test was performed using the rotary drum slag test with the fore mentioned materials. Oxygen and propane were used as the fuel source. The test was run for 5 hours at 1650°C and slag basicity was 6.2.

The cross sections of specimens after the slag test are shown in Fig.2. The damage of ALTIMA is less than that of the other materials. Fig.3 shows the result of the test

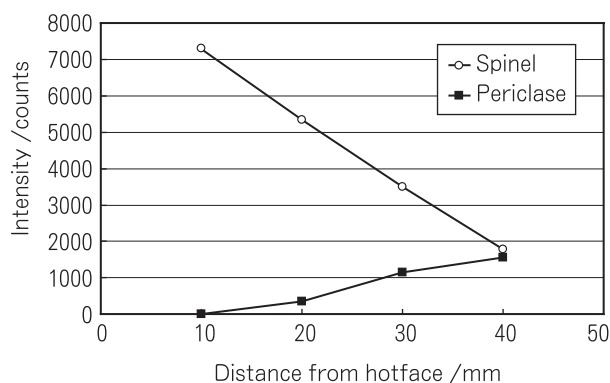


Fig. 4 Change of mineral phase of ALTIMA after slag corrosion test.

る傾向が見られるため、稼働面付近でのみ二次スピネルが生成されることが確認された。

4. 2 膨張特性

各材質の膨張特性を調べるために、1500℃まで加熱した際の熱間線膨張率を調査した。

Fig. 5 に測定結果を示す。高アルミナれんがが直線的な挙動を示すのに対し、 Al_2O_3 -MgO系材質である Al_2O_3 -MgOキャストブルとALTIMAは1400℃付近でやや大きい膨張を示す。これらは不焼成であり、稼働面付近でのみ連続的に反応が進行するため、炉命末期まで膨張が持続する。特にALTIMAのこれらの挙動は目地損傷を低減し、キャストブルライニングのように炉内を一体化させるのに効果的である。

4. 3 クリープ特性

各れんがのクリープ変形量を調べるためにクリープ試験を実施した。試験条件は酸化雰囲気、荷重0.2MPaにて行い、1500℃にて3時間保持した際の変形量を調べた。

Fig. 6 にALTIMAと比較品のクリープ曲線を示す。ALTIMAの曲線は1400℃付近で二次スピネル生成による膨張が見られるが、全体としては Al_2O_3 -MgOキャストブルのものと似ている。ALTIMAのクリープ量はやや小さいがキャストブルとは違い目地による膨張吸収代があるため、実炉においては十分に発生応力を緩和できる。

4. 4 熱伝導率

各れんがの600℃での熱伝導率を熱線法で測定

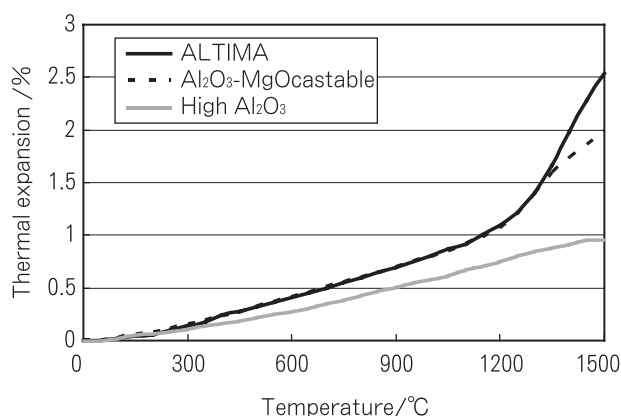


Fig. 5 Permanent linear change of each refractory.

where the wear ratio of ALTIMA is figured as 100. The corrosion resistance of ALTIMA is superior to other materials and the slag penetration thickness is much thinner.

The change of mineral phase of ALTIMA after slag corrosion test are shown in Fig.4. Periclase disappeared completely from the hot face, and the secondary spinel was at a maximum. Towards the backside, it was recognized that the remaining periclase increased and the secondary spinel decreased.

4. 2 Thermal expansion characteristic

The test specimens were measured for their thermal expansion curves up to 1500℃.

Fig.5 shows the result of the test. The thermal expansion of high Al_2O_3 brick varied linearly with temperature, while Al_2O_3 -MgO castable and ALTIMA, which were made up of Al_2O_3 and MgO materials, showed expansion by the secondary spinel forming reaction at about 1400 °C. In addition, the expansion occurs continuously until the end of service life because they are unburned and the spinel forming reaction proceeds near the hot face. In particular, these behaviours of ALTIMA are effective for reducing joint erosion by integrating the hot face like castable lining.

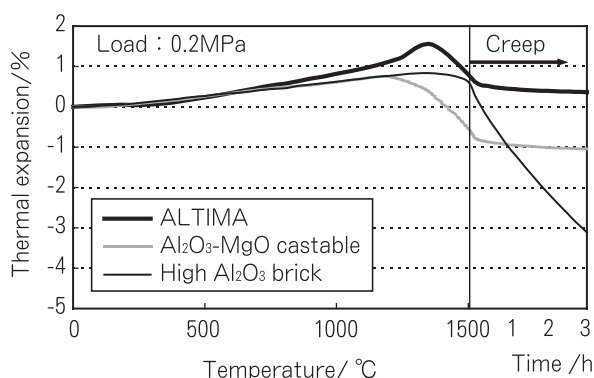


Fig. 6 Creep deformation of each refractory.

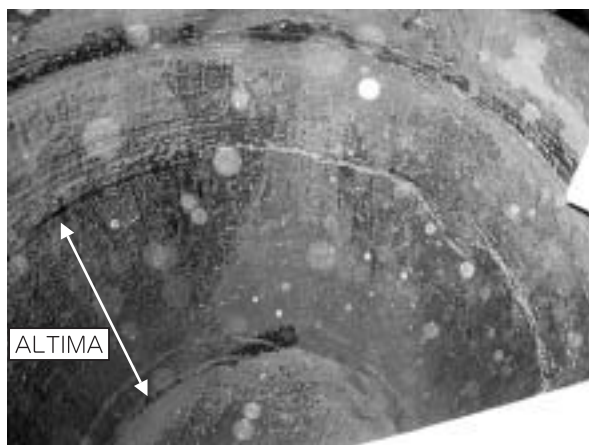


Fig. 8 Appearance of ALTIMA in steel ladle after 44 heats.

した結果をFig. 7 に示す。比較として一般的に用いられているMgO-Cれんが（C=15%）の熱伝導率のデータも示す（熱流法で測定）。ALTIMAはMgO-Cれんがよりかなり低い値であり、高アルミナれんがやAl₂O₃-MgOキャストブルとほぼ同等の値であった。

5. 実機試験結果

上記のような特性をもつALTIMAのテストがBSLの280t取鍋において行われた。この取鍋ではこれまでウェア材の高アルミナれんがにスラグコーティングを施すことにより、長寿命を得ていた。しかしクリーンスチールを溶製するための新プロセスが開始され、スラグをカットした作業に移行した際に高アルミナれんがでは十分な耐用が

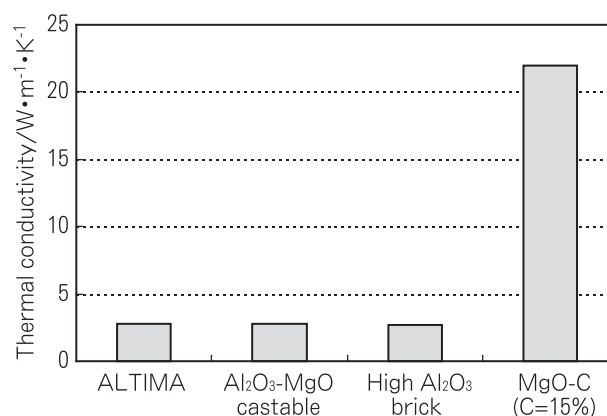


Fig. 7 Thermal conductivity of each refractory.

4. 3 Creep deformation

Fig.6 shows the creep curves of these materials. These samples were heated up to 1500 °C and were kept for 3 hours under a load of 0.2MPa. ALTIMA showed expansion by the secondary spinel forming reaction at about 1400°C though the shape of the curve is very similar to Al₂O₃-MgO castable. The value of ALTIMA is smaller and appropriate because expansion absorption by joints can be expected.

4. 4 Thermal conductivity

Fig.7 shows thermal conductivities of these materials at 600°C. The thermal conductivity of a typical MgO-C brick (C=15%) is shown as a comparison. ALTIMA has considerably lower thermal conductivity than the MgO-C brick, and is almost equal to the high Al₂O₃ brick and Al₂O₃-MgO castable.

5. Results of Field Trial

The high Al₂O₃ bricks were regularly used for the metal zone of BlueScope Steel's 280ton ladle, and the hotface was coated with a thin layer of slag so as to extend the service life. Since the new operation for clean steel refining was started, a long service life of the ladle could not be obtained with the ordinary

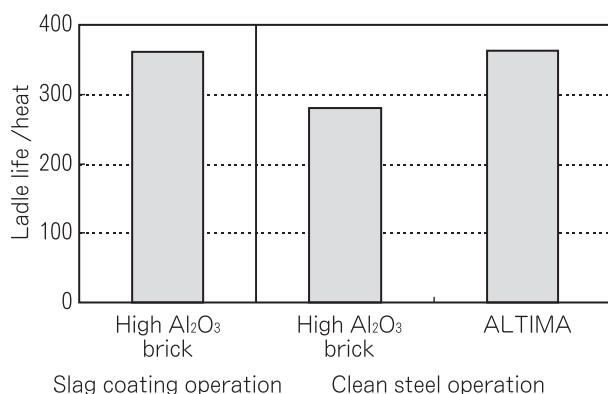


Fig. 9 Average life of High Al₂O₃ brick and ALTIMA.

得られなくなった。そこでスラグコーティングを施すことなく取鍋の耐用改善を図るためにメタルライン部へのALTIMA適用テストを行った。Fig. 8に44ch使用後の炉内写真を示す。ALTIMA施工部分に目立った亀裂や剥離は見られず、炉内全体が一体化し不定形のような外観を呈していた。

Fig. 9にスラグコーティング操業下での高アルミナれんがのライフとクリーンスチール操業下での高アルミナれんがとALTIMAのライフを示す。高アルミナれんがはクリーンスチール操業下で大きくライフが低下したが、ALTIMAは以前と略同等のライフを示した。また補修回数も高アルミナれんがより少ないため、一炉にかかるトータルコストの面でもメリットが得られている。

6. 結 言

不焼成Al₂O₃-MgOれんが“ALTIMA”の特性及び実機テストで得られた知見についてまとめる。

- (1) ALTIMAは高アルミナれんがやAl₂O₃-MgOキャストブルと比べて同等以上の耐食性、耐浸潤性を示した。
- (2) ALTIMAは良好な物性値、残存膨張性及び適度なクリープ変形量を有しているため、目地損傷を低減し炉内を一体化させる効果があった。
- (3) BSLでの実機テストの結果、クリーンスチール操業下においても十分な耐用を示した。ま

high Al₂O₃ brick because the slag coating operation was discontinued. ALTIMA was applied and tested at the metal zone in order to improve the ladle life without slag coating operation. Fig.8 shows the appearance of ALTIMA after 44 heats. There was neither marked cracking nor flaking off. ALTIMA application part was integrated like castable lining and shows the smooth surface without joint erosion.

Fig.9 shows the life of high Al₂O₃ brick under slag coating operations, and ALTIMA and the high Al₂O₃ brick under new operations. It was concluded that the durability of the new brick is about 1.5 times better than that of high Al₂O₃ brick under new operation without slag coating. The trial result confirmed good potential of the ALTIMA for the lining of clean steel ladles. In addition, ALTIMA lining has the advantage of lowering total cost because ALTIMA lining requires fewer operation shutdowns for repairs than high Al₂O₃ lining.

6. Conclusion

In order to improve the drawbacks of conventional materials, “ALTIMA” a new unburned Al₂O₃-MgO brick for the steel ladle was developed. It has the following advantages:

- (1) The corrosion and penetration resistances are excellent due to the secondary spinel forming reaction during operation.
- (2) ALTIMA has good physical properties, positive permanent linear change and appropriate creep deformation to reduce the joint erosion and integrate the brick lining.
- (3) ALTIMA was tested at BlueScope Steel's 280ton ladle and showed good potential

た高アルミナれんがより補修回数が少なく、
トータルコストの面でもメリットが得られて
いる。

また、ALTIMAの使用により期待される効果
として以下のことが挙げられる。

- (4) 一般的に用いられている炭素含有系れんがと
比較してかなり熱伝導率が低いため、熱ロス
低減及びエネルギーの節減効果がある。
- (5) カーボンを含有していないため、カーボンピッ
クアップを起こさない。

compared to conventional high Al_2O_3
brick under new conditions. ALTIMA
lining has the advantage of lowering
total cost because ALTIMA lining has
fewer operation shutdowns for repairs
than high Al_2O_3 .

The following good effects can be expected
from the ALTIMA lining.

- (4) The thermal conductivity is considerably
low so as to reduce the energy loss com-
pared to carbon containing bricks.
- (5) Carbon pick-up in the molten steel can be
eliminated because the new brick is com-
pletely carbon free.

References

- 1) T. Goto, E. Iida, H. Tada, H. Tomiya : Shinagawa Technical Report, **50**, 71-74 (2007).
- 2) R. Nakamura, T. Kaneshige, M. Namba, H. Sasaki : Shinagawa Technical Report, **46** 35-44 (2003).