

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

高機能性取鍋用れんが

High Performance Ladle Bricks

富 谷 尚 士

Hisashi TOMIYA

吉 田 昌 弘

Masahiro YOSHIDA

滝 澤 倫 顕

Tomoaki TAKISAWA

品川技報

高機能性取鍋用れんが

High Performance Ladle Bricks

富 谷 尚 士^{*1}
Hisashi TOMIYA

滝 澤 倫 顕^{*1}
Tomoaki TAKISAWA

吉 田 昌 弘^{*2}
Masahiro YOSHIDA

Abstract

In the steel making processes, ladles are widely used as transporting containers and/or refining facilities of molten steel. Recently, solutions for improving not only the durability but also the environmental issues are strongly demanded. We have various kinds of high performance ladle bricks to satisfy these requirements.

1. はじめに

鋼などの金属を製造する工程において、溶融金属の搬送容器あるいは精錬設備として各種の取鍋が広く使用されている。取鍋の操業は用途によって様々であり、使用される耐火物もそれぞれの操業に適した材質が開発され、耐用の向上やコスト削減が図られてきた。

このような耐用面での要求に加え、近年では鋼品質向上や省エネルギー、作業環境負荷軽減等への貢献が取鍋用耐火物にも求められるようになってきている。当社ではこうした要求に対し、機能性を高めた種々のれんがを開発しユーザーのニーズに 대응している。本報告では取鍋用れんがの課題ならびにそれに対応した高機能性取鍋用れんがについて紹介する。

2. 取鍋用れんがの課題

1) 省エネルギー

多量のエネルギーを消費する金属製造工程では、近年の環境問題の高まりから省エネルギーが強く求められている。取鍋では耐用に優れることからMgO-C質れんがやAl₂O₃-MgO-C質れんがなどのカーボン含有れんがが広く用いられている

1. Introduction

In the steel making processes, ladles are widely used as transporting containers and/or refining facilities of molten steel. The operating conditions of a ladle vary depending on the functions of the ladle. Various materials have been developed for use in the ladle lining for the various conditions in order to improve durability and decrease refractory cost.

In addition to these requirements, further functions have been demanded on refractory such as the contributing to improve the quality, energy saving, working environment and so on. We have developed various high performance ladle bricks in order to meet these requirements as described in this paper.

2. Issues of Ladle Bricks

1) Energy saving

As the growth of the conscious regarding the global environmental issues, demands for energy saving have been increasing strongly in the steel making processes which require a lot of

^{*1} 技術研究所 第1研究グループ Shaped Refractories R&D Group, Research Center

^{*2} 日生製造部 Hinase Manufacturing Dept. Okayama Works

が、カーボンは高熱伝導率材料であるため、実機使用時に鉄皮からの熱ロスが増加するという問題がある。

この問題を解決するために鉄皮の内面に断熱材を設置し、鉄皮温度を下げて鉄皮からの放熱を低下させることが行われている。しかし、この場合、耐火物内の温度勾配が小さくなるためワークライニングの溶損速度やスラグ浸透が増大することが知られている^{1),2)}。また、耐火物の温度が上昇することで、ライニングへの蓄熱も増大するため、特に間欠操業時に熱ロスが大きくなると考えられる³⁾。このような熱ロスを低減するためには、取鍋用れんがの熱伝導率や蓄熱が小さいことが要求される。

2) 高品質鋼の製造

鋼品質は年々向上し、高品質鋼の製造量も増加している。それにともない、従来使用されてきた取鍋用れんがでは十分に対応できないことがある。例えば、高アルミナ質れんがは高品質鋼溶製時の高温や長時間の処理により大きく溶損され、目地損傷や地金差しが助長される。カーボン含有れんがはカーボンが溶鋼中に溶出し、特に極低炭素鋼においてはいわゆる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。したがって高品質鋼の製造には鋼品質を汚染せず安定して使用可能なれんがが必要とされている。

3) 作業環境および周辺環境

近年の環境意識の高まりにより、騒音、振動、発塵、臭気といった職場の作業環境ならびに工場周辺の環境改善が必要とされている。カーボン含有れんがは一般にフェノール樹脂を用いて製造された不焼成れんがであるため、取鍋の乾燥、予熱の際にフェノール樹脂が分解し、強い臭気をとまなう煙が発生する。この発生ガスはフェノールやクレゾールをはじめとする有害ガスを多く含んでおり、周囲に拡散した場合、作業環境ならびに周辺環境に悪影響を及ぼす。こうしたガスは乾燥場に設置されている集塵設備により捕集されるが、風向きや設備の故障により漏洩することがあり、本質的な改善としてガスの発生量が少ないれんがが要望されている。

3. 高機能性取鍋用れんがのラインナップ

上記の課題に対し、当社では各種の製品を開発

energy consumption. In the ladle lining, carbon containing bricks such as MgO-C bricks and Al₂O₃-MgO-C bricks are used widely, however, the application of these bricks accompanies an issue of high heat losses from the shell of the ladle because they contain high thermal conductive carbon.

In order to reduce such heat loss, the installation of the insulating materials between the shell and the refractory lining is one of the countermeasures. However, this method generally results in the increase of the wear rate and slag infiltration thickness of bricks because the temperature in the brick lining becomes high^{1),2)}. As a result of temperature rise in the brick lining, amount of heat storage in the ladle lining increases, which may cause higher heat losses when the ladle is used intermittently³⁾. Therefore, from view point of decreasing heat loss, ladle bricks with the low thermal conductivity and heat storage are preferable.

2) Quality of steel

Demands for improving the quality of steel and the production of high quality steel have been increasing year by year. Along this movement, the durability of several conventional ladle bricks has decreased in some cases. For example, the erosion of high alumina bricks is accelerated by the temperature rise and the prolonged refining time for refining high quality steel, which may accompany severe joint erosion or steel penetration. On the other hand, carbon pick up from carbon containing bricks into ultra low carbon steel is another issue relating the quality of steel. Thus, bricks that performs long and stably without the risk of chemical contamination of steel are required.

3) Environment

Along with energy saving, not only the ecological environment around the plant but also the working environment such as noise, vibrations, dusts and odors are issues to be improved. For example, resin bonded carbon containing bricks emit unfriendly fumes and odors during the

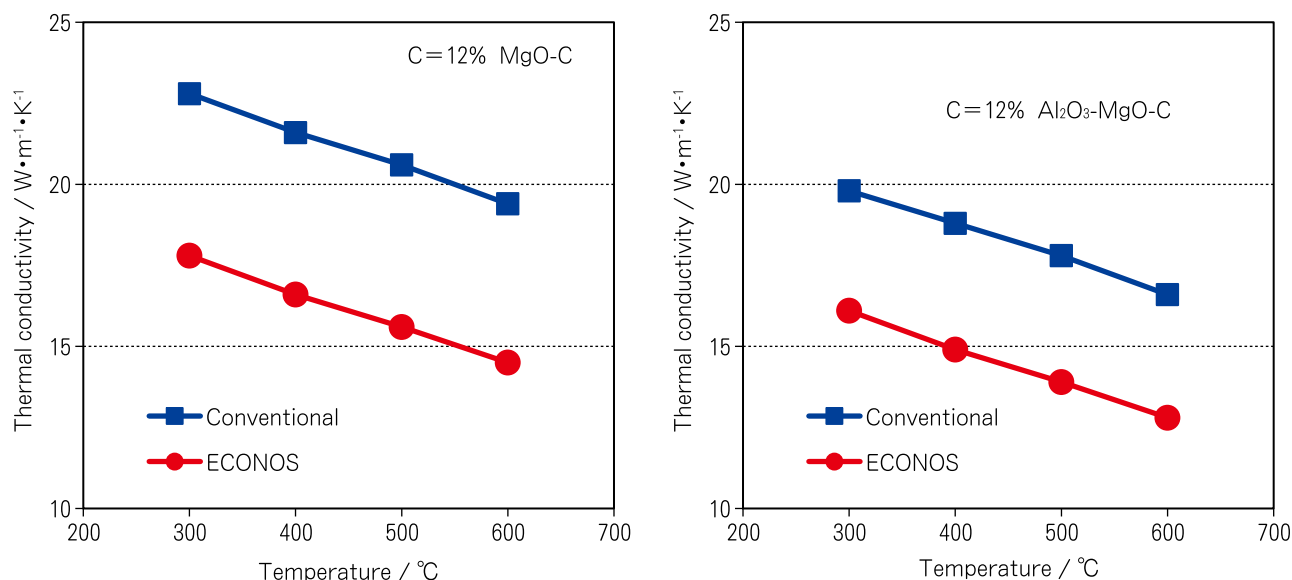


Fig. 1 Thermal conductivity of ECONOS bricks.

することにより対応している。特徴あるいくつかの製品を以下に紹介する。

3. 1 ECONOS (低熱伝導・低臭気性カーボン含有れんが)

ECONOSは低熱伝導性と低臭気性をあわせ持った環境に優しいれんがである。以下にその特徴を示す。

- 1) 同じカーボン含有量のれんがと比べて、耐用を損なうことなく熱伝導率を約30%低減できる。(Fig. 1)
- 2) MgO-C質でもAl₂O₃-C質でも同様の効果が得られる。
- 3) フェノール樹脂を使用していないため、乾燥時の臭気や発生ガスを抑制できる。
- 4) カーボン系れんがのネックとなりやすい目地損傷やラットホールを低減できる。

Table 1に各材質の標準品質表を示す。取鍋スラグライン用としてはMgO-C質、メタルライン用としてはAl₂O₃-MgO-C質が用いられている。また、混鉄車用としてはAl₂O₃-SiC-C質れんがが適用されている。Fig. 2にECONOSを使用した取鍋と従来のカーボン系れんがを使用した取鍋の鉄皮温度を示す。ECONOS取鍋はスラグライン、メタルライン共に鉄皮温度が従来取鍋より約50℃低い結果であった。Fig. 3に混鉄車をモデルとした全損失溶銑熱量とその内訳を示す⁴⁾。鉄皮からの放熱量については断熱材を使用したライニングが

preheating of ladles due to the decomposition of phenol resin. Although the amount is little in general, toxic components such as phenol and cresol are included in the fumes, which may cause an environmental issue. In order to solve this issue, we developed low fume emission carbon containing bricks in which resin is not used as the binder.

3. The Line-up of High Performance Ladle Bricks

3. 1 ECONOS (Low thermal conductivity, low fume carbon containing bricks)

ECONOS are “eco-friendly” carbon containing bricks which have low thermal conductivity and low fume emission properties. The features of ECONOS are as follows;

- 1) Thermal conductivity of ECONOS is approximately 30% lower than that of ordinary bricks which contains the same amount of carbon. (Fig. 1)
- 2) ECONOS technology can be applied to all kinds of carbon containing bricks such as MgO-C, Al₂O₃-MgO-C and Al₂O₃-SiC-C bricks.
- 3) ECONOS do not emit fumes and odors during the preheating because phenol resin is not used.

Table 1 Typical properties of ECONOS

Quality	MgO-C	Al ₂ O ₃ -MgO-C	Al ₂ O ₃ -SiC-C
Brand and codes	ECO-M3B	ECO-A2B	ECO-A2E
Chemical composition [mass%]			
MgO	77	10	66
Al ₂ O ₃		71	12
SiO ₂			6
SiC			12
C	15	10	
After drying			
Apparent porosity [%]	4	5	9
Bulk density	2.95	3.05	2.8
Cold crushing strength [MPa]	35	35	40
Thermal conductivity [W/m°C] at 600°C	16	10	12
Applications	Steel ladle	Steel ladle	Torpedo car

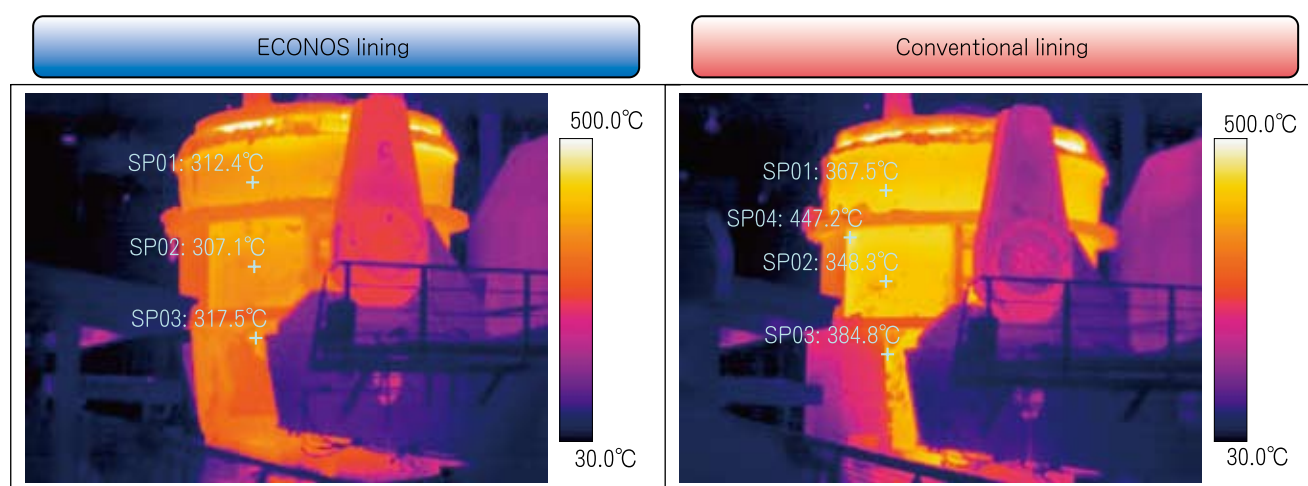


Fig. 2 Comparison of shell temperatures between ECONOS and conventional linings.

最も低くなっているが、ワークやその他部位への蓄熱量を加味した全溶銑熱量損失では低熱伝導性ワークレンガを使用した場合のほうが少ない結果となっている。ECONOSを用いてワークレンガで断熱する場合、ライニング内の温度勾配が大きくなるため、鉄皮からの放熱とライニングへの蓄熱の両方が抑制される。

ECONOSと従来MgO-C質レンガを加熱した時に発生する芳香族臭気性ガス発生量をFig. 4に示す。ECONOSはフェノールやクレゾールといった芳香族臭気性ガスの発生量が際立って少ない結果であり、環境負荷が小さいレンガである。

4) Joint erosions and local erosions like “rat holes” are reduced.

Typical properties of several ECONOS are shown in Table 1. In general, MgO-C ECONOS are used in the slag line and Al₂O₃-MgO-C bricks are used in the metal zone of ladles. On the other hand, Al₂O₃-SiC-C ECONOS are used in the lining of torpedo cars. Fig. 2 shows a comparison of ladle shell temperatures between an ECONOS lining and a conventional lining. The shell temperatures of the ECONOS lining were lower than those of the conventional lining by approximately 50°C in both areas of the slag line and the metal zone⁴⁾. In Fig. 3, comparisons of heat loss quantities calculated with

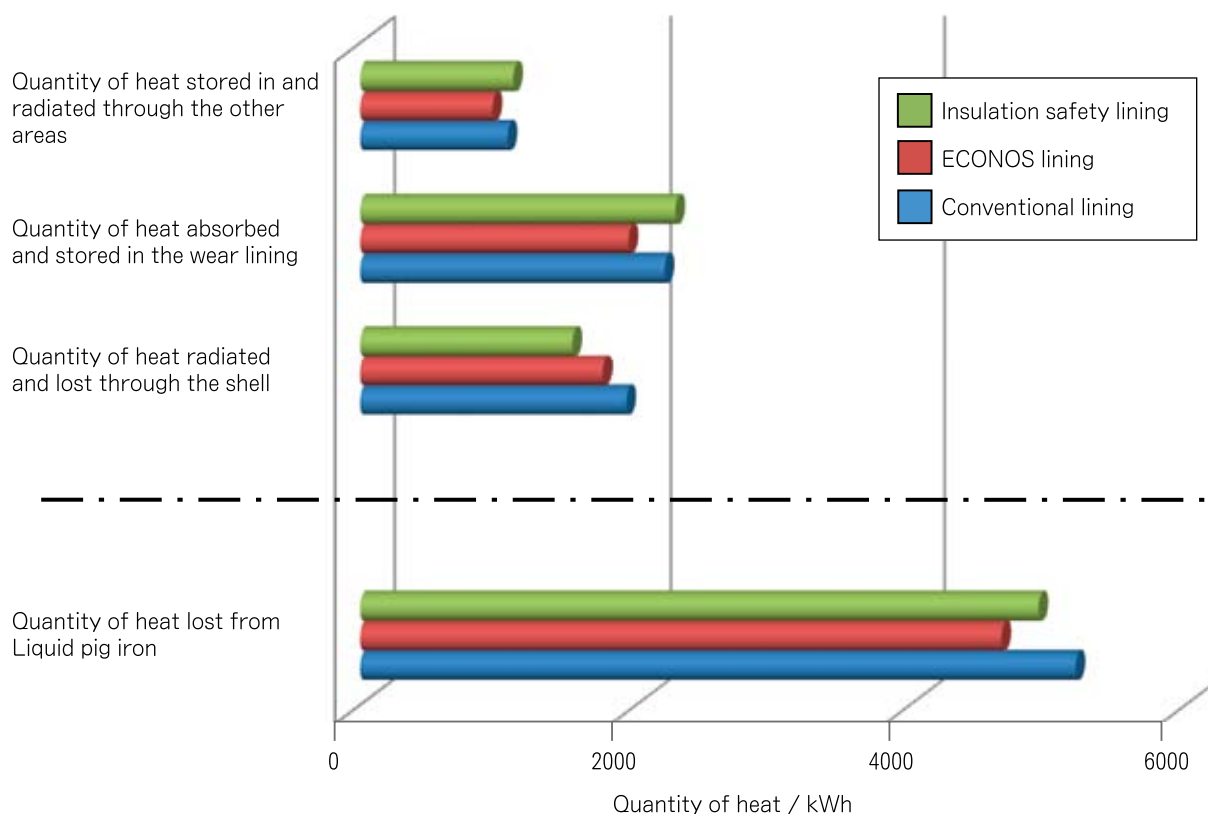


Fig. 3 Balance of heat quantity lost from liquid pig iron during torpedo transport.

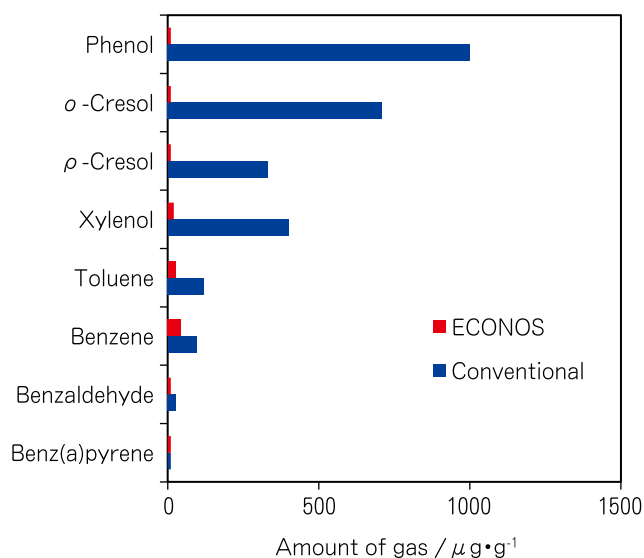


Fig. 4 Aromatic components emitted from MgO-C bricks during the heating.

3. 2 CALEAD (高耐食性軽量 Al_2O_3 -MgO-C質れんが)

CALEADは特殊なアルミナ原料を使用することにより、耐用に影響を与えることなく軽量化

various lined torpedo cars are shown. From the view point of the quantity of heat radiated and lost through the shell, the insulating safety lining shows the lowest number, however, the ECONOS lining showed the lowest number in the total quantity of heat loss including the quantity absorbed and stored in the wear lining and other areas. In the work lining insulation by using ECONOS, both the quantity of heat radiated from the shell and stored in the wear lining are suppressed because the temperature in the wear lining drops more than that of the conventional lining.

Fig. 4 shows a comparison of fume components emitted from ECONOS and ordinary MgO-C bricks during heating. The reason why we call ECONOS' environmental friendly bricks' is that they emit little phenol, cresol and other aromatic components.

Table 2 Properties of raw materials

	White fused alumina	Brown fused alumina	Chinese bauxite	Special alumina
Apparent porosity /%	5.3	2.9	9.8	3.2
Bulk density	3.74	3.84	3.18	3.36

Table 3 Typical properties of CALEAD

Quality	Al ₂ O ₃ -MgO-C	
Brand	Conventional	CALEAD
Chemical composition [mass%]		
Al ₂ O ₃	65	61
MgO	18	18
C	10	10
After drying		
Apparent porosity [%]	6.4	7.1
Bulk density	3.27	3.00
Cold crushing strength [MPa]	34	30

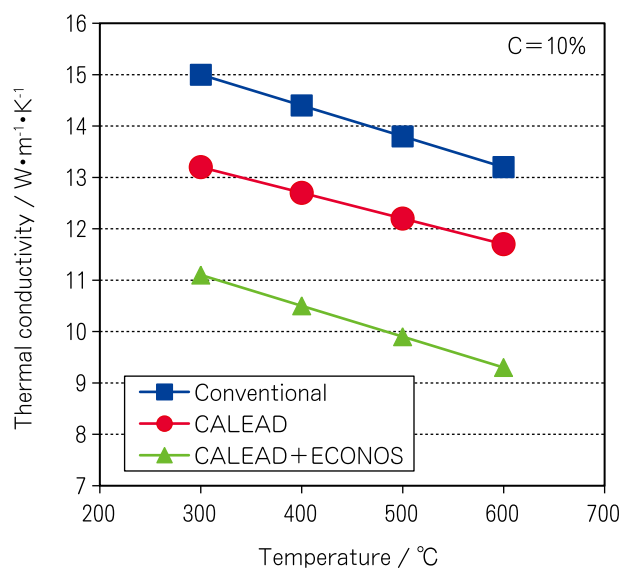
したれんがである。Table 2に従来原料と特殊アルミナ原料の物性を示す。特殊アルミナ原料は一般的な電融アルミナ原料と同等の見掛け孔率ながら、かさ比重が大幅に低いことがわかる。CALEADには以下のような特徴がある。また、代表的な品質をTable 3に示す。

- 1) 同じカーボン添加量のAl₂O₃-MgO-C質れんがと比べ、CALEADは約10%軽量である。
- 2) CALEADは同じカーボン添加量のAl₂O₃-MgO-C質れんがと比べて約10%低熱伝導であり、ECONOSテクノロジーと併用することによりさらに低熱伝導化できる (Fig. 5)。

CALEADは低熱伝導性かつ軽量であるため、鉄皮からの放熱を抑制できるだけでなく、蓄熱量が少なくなる。これは特に間欠操業時の熱ロス抑制に寄与できると考える。また、れんがの熱ロスの低減だけでなく、取鍋重量の低減にも効果がある。

3. 3 ALTIMA (不焼成Al₂O₃-MgO質れんが)

ALTIMAはカーボンを含まない不焼成Al₂O₃-MgO質れんがであり、主に取鍋のメタルラインや敷で使用されている。ALTIMAは日本国内の銑鋼一貫製鉄所で広く使用されているAl₂O₃-MgO質キャストブルと同等の特性を有するれんがとして開発された。ALTIMAは以下のような特徴を有している。

Fig. 5 Thermal conductivity of Al₂O₃-MgO-C bricks

3. 2 CALEAD (Light weight Al₂O₃-MgO-C bricks with high corrosion resistance)

A special alumina raw material is used in CALEAD, which makes the brick body light without affecting the corrosion resistance and durability of bricks compared to ordinary bricks. Physical properties of several alumina raw materials are compared in Table 2. The special alumina raw material has lower bulk density than those of fused alumina materials even though its apparent porosity is low. Typical properties of a CALEAD are compared to those of an ordinary bricks in Table 3. The features of CALEAD are as follows;

- 1) The bulk density of CALEAD is lighter by approximately 10% than those of ordinary Al₂O₃-MgO-C bricks which contain the same amount of carbon.
- 2) The thermal conductivity of CALEAD is lower by approximately 10% than those of ordinary Al₂O₃-MgO-C bricks which contain the same amount of carbon. The thermal conductivity can be lowered even further when the ECONOS technology is applied to the CALEAD (Fig. 5).

Not only the heat loss by the radiation through the shell but also the heat storage absorbed in

Table 4 Typical properties of ALTIMA

Quality	Al ₂ O ₃ -MgO		
Type	Standard type	Lightweight type	Penetration suppression type
Chemical composition [mass%] Al ₂ O ₃ MgO	88 7	77 13	87 7
After drying Apparent porosity [%] Bulk density Cold crushing strength [MPa]	11.6 3.28 43	10.0 3.10 60	7.3 3.25 40
Permanent linear change After 1500°C-3h	+1.7	+2.0	+2.5

- 1) カーボンを含んでいないため低熱伝導率であり、カーボンピックアップも起こさない。
- 2) 残存膨張性とクリープ変形能に富むため、目地損傷が非常に軽微であり、目地からの地金差しを防ぐ。
- 3) Al₂O₃-MgO質キャストブルと同様の特性を有するが、従来のれんがと同様の施工が可能であり、ミキサーや型枠、乾燥用設備等の不定形施工設備を必要としないため初期導入コストが不要である。

ALTIMAにはいくつかのバリエーションがあり、高純度アルミナ骨材を使用しているスタンダードタイプに加え、CALEADと同じ手法で軽量化した軽量タイプや特殊添加物を使用し浸潤を抑えた浸潤抑制タイプがある。Table 4にALTIMAの代表的な品質を示す。

Fig. 6に従来のAl₂O₃-MgO-C質れんがとALTIMAを張り分けテストした取鍋の鉄皮温度とAl₂O₃-MgO-C質れんがのみを使用した従来ライニング鍋の鉄皮温度を示す。従来ライニング取鍋のメタルライン上部と下部はほぼ同様の温度を示している。ALTIMAテスト取鍋ではAl₂O₃-MgO-C質れんがを施工しているメタルライン下部と比べてALTIMA施工部分は鉄皮温度が約50℃低下していることがわかる。Fig. 7にALTIMA解体時の様子を示す。稼働面はきれいに一体化しており、目地損傷は非常に軽微である。また、目地から背面に回った地金は全く見られない。

3. 4 メタルライン用れんがの特性比較

取鍋メタルライン部は溶鋼と直に接するため、当該部位からの熱ロスを抑制することは非常に

the work lining can be suppressed by the application of CALEAD because the heat storage is determined as a function of the weight of the refractory in the lining. Therefore, CALEAD has an advantage in saving heat and energy even when a ladle is used intermittently. Of course, the total weight of a ladle with CALEAD lining is lighter than that of ordinary linings, which will contribute the increase of molten steel in a ladle if the capacity of the crane is critical in the steel mill.

3. 3 ALTIMA (High performance unburned Al₂O₃-MgO bricks)

ALTIMA are carbon free unburned Al₂O₃-MgO bricks which can be used mostly in the metal zone of ladles including bottoms. The original idea in developing ALTIMA was to make bricks which have very similar properties to Al₂O₃-MgO castables, which are widely used in the integrated steel mills in Japan. The features of ALTIMA are;

- 1) Thermal conductivity of ALTIMA is very low and there is no risk of carbon pick up because they are carbon free bricks.
- 2) Joint erosion and metal penetration through brick joints are minimal because ALTIMA have both appropriate permanent linear changes and creep deformation abilities.
- 3) ALTIMA show very similar properties to Al₂O₃-MgO castables. However, they can be installed without special equipments such as mixers, molds, vibrating facilities

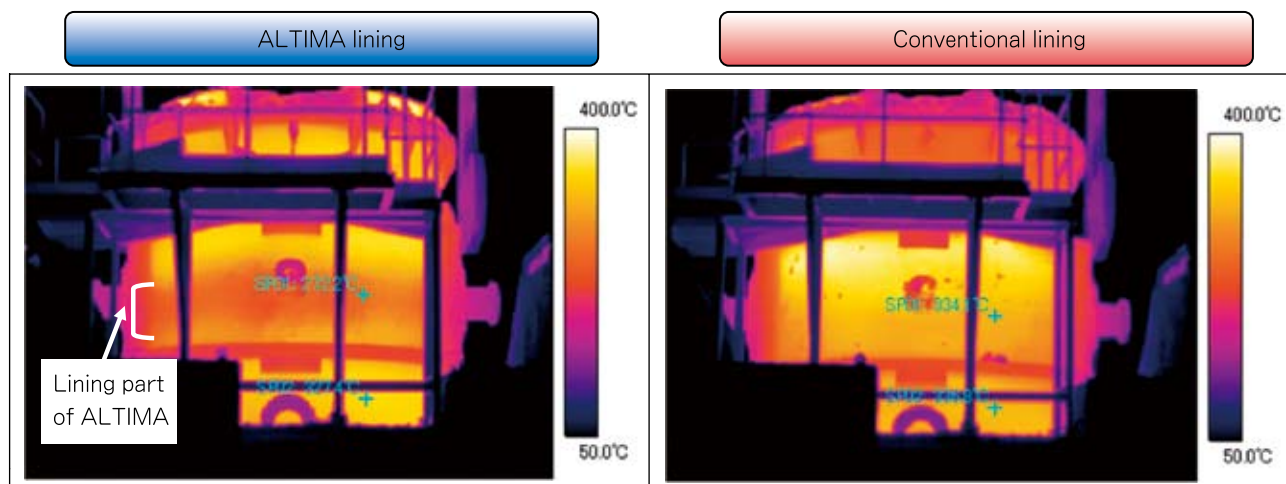


Fig. 6 Comparison of shell temperatures between ECONOS and conventional linings.

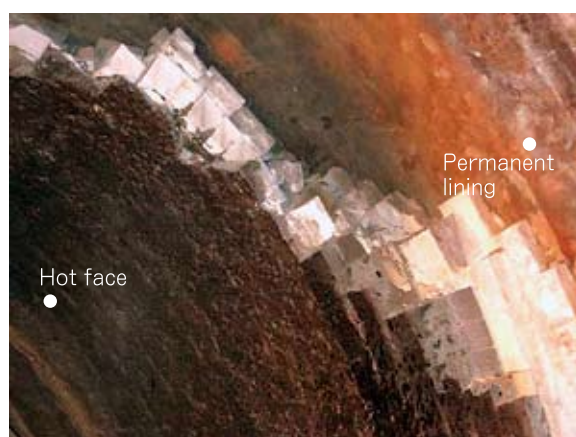


Fig. 7 Appearance of ALTIMA lining after use.

有効と考えられる。取鍋メタルライン用材質としてはECONOS($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$), CALEAD, ALTIMAが一般的に用いられている。Fig. 8にこれらの材質の熱伝導率と熱容量の関係を示す。従来の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ 質れんがと比べていずれの製品も低熱伝導率、低熱容量であるが、ALTIMAは非常に熱伝導率が低く、放熱による熱ロスの抑制に効果的である。また、CALEADや軽量タイプのALTIMAは低熱容量という特徴があり、これらを適用することにより蓄熱による熱ロスが軽減できる。

3. 5 極低カーボン質MgO-Cれんが

極低炭素鋼製造用の取鍋ではカーボンピックアップを防ぐためにスラグラインとしてマグネシア-クロム質のれんがが使用されている。マグネ

and drying facilities which are necessary to install castables.

We have developed several variations of ALTIMA such as a standard type in which high purity alumina is used, a light weight type like CALEAD, and a low slag penetration type by the use of a special additive. Typical properties of ALTIMA are shown in Table 4.

Comparison of shell temperatures between ALTIMA lining and ordinary $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ lining are shown in Fig. 6. ALTIMA was used in the middle part of the metal zone surrounded by ordinary $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ bricks. The shell temperature of the area where ALTIMA was installed was approximately 50°C lower than that of other areas. Fig. 7 shows a photograph of ALTIMA after use when the ladle lining was demolished. The bricks retained tight construction and there was no joint erosion or metal penetration into the back of the wear lining.

3. 4 Comparison of thermal properties of metal zone bricks

Reducing heat loss from the metal zone of ladles should be very effective because the refractory in the metal zone contact with molten steel directly. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ ECONOS, CALEAD and ALTIMA are designed to be used in the metal zones. The relationship between the thermal conductivities and the

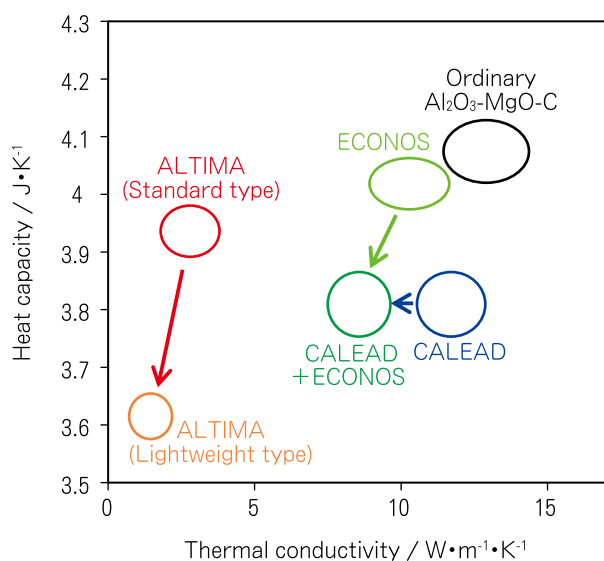


Fig. 8 Relationship between thermal conductivity and heat capacity.

シア-クロム質れんがは耐食性に非常に優れている半面、スラグ浸潤により剥離を繰り返すため、長寿命化が困難である。こうした状況を改善するため、溶鋼へのカーボンピックアップを極力抑えた極低カーボン質MgO-Cれんがを開発している。Table 5に代表的な品質を示す。この開発品はカーボンが0.5～3%であるが実機においてマグネシア-クロム質れんがよりも剥離が少なく優れた耐用を示した (Fig. 9)。また、この時のカーボンピックアップ量はわずかで問題ない結果であった。

この開発品をスラグライン部に、前述のALTIMAをメタルラインに適用したライニングは、「極低炭素鋼製造用ライニング」として国内各所で御好評をいただいている。

heat capacities of these bricks are shown in Fig. 8. All of these bricks have lower thermal conductivities and heat capacities than ordinary $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ bricks. ALTIMA have the lowest thermal conductivity among them, which will contribute the reduction of the heat loss. Furthermore, the light weight ALTIMA and CALEAD, which have low heat capacities as well as low thermal conductivities, give the wider options to customers for achieving better performance in ladle operations.

3. 5 Ultra low carbon MgO-C bricks for the slag line

$\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ bricks are generally used in the slag line of ladles for refining ultra low carbon steel in order to avoid carbon pick up issues. Although $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ have very good erosion resistance, their durability is limited because of the high frequency of structural and thermal spalling, especially when the ladle is used intermittently. In order to solve this issue, we developed ultra low carbon MgO-C bricks for such applications. Typical properties of ultra low carbon MgO-C bricks are shown in Table 5. As shown in Fig. 9, the 1.5% carbon bricks performed better than the ordinary $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ in the actual ladle. Carbon pick up in this trial was minimal and was in the acceptable range.

For the lining of ultra low carbon steel ladles, the combination of ultra low carbon MgO-C bricks in the slag line and ALTIMA in the metal zone is widely and successfully used in Japan.

Table 5 Typical properties of ultra low carbon MgO-C bricks

Quality	MgO-C		
	MGT-1BS43	MGT-1BS39	MGT-1BS32
Chemical composition [mass%]			
MgO	91	90	88
C	0.5	1.5	3
After drying			
Apparent porosity [%]	6.6	6.8	5.3
Bulk density	3.10	3.10	3.12
Cold crushing strength [MPa]	78	76	45

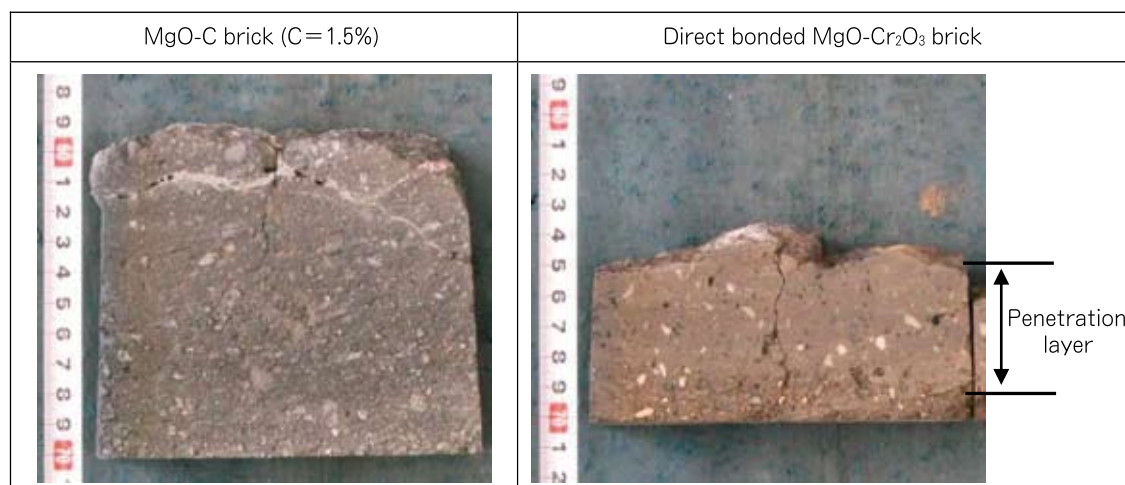


Fig. 9 Cut sections after use.

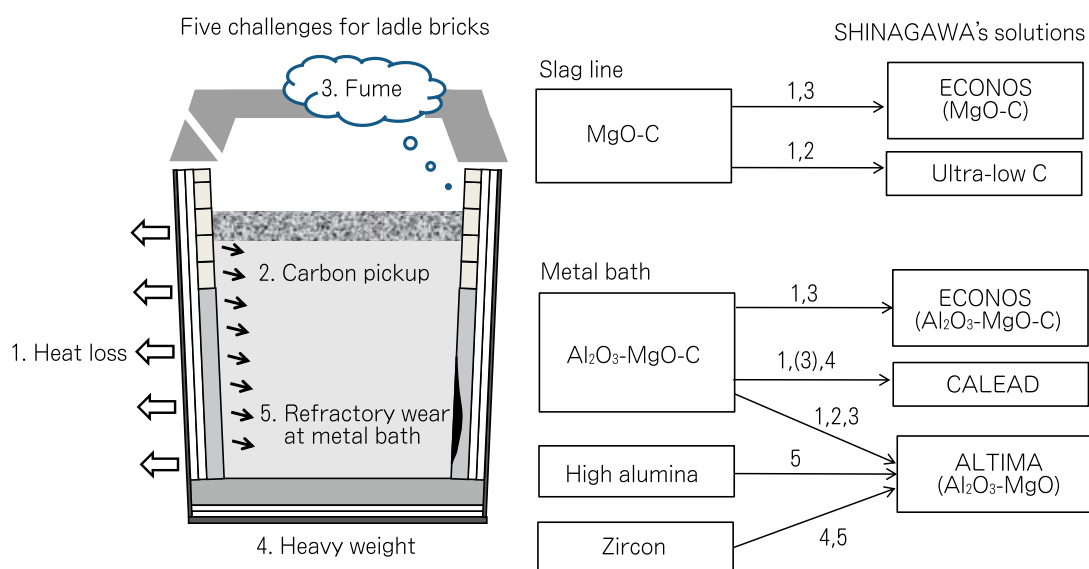


Fig. 10 Summarization of issues and several solutions regarding ladle bricks.

4. まとめ

取鍋用れんがの抱える課題と当社の取鍋用れんがの特徴についてまとめた (Fig. 10)。これからもユーザーからのニーズに応えるべく、特徴ある製品を開発していく所存である。

4. Conclusion

Issues and several solutions regarding ladle bricks were described in this paper, and summarization is shown in Fig. 10. We continue to make efforts to meet our valued customers' requirements which change day by day.

References

- 1) H. Sugita, T. Zenbutsu, and H. Asami : Taikabutsu, **33** [12] 685-691 (1981).
- 2) H. Nagai, K. Kanematsu, and I. Abe : Taikabutsu, **37** [12] 706-711 (1985).
- 3) E. Maeda : Shinagawa Technical Report, **54**, 67-76 (2011).
- 4) S. Uchida : Shinagawa Technical Report, **53**, 9-16 (2010).