

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

組織制御技術による 転炉用MgO-Cれんがの改良

Improvement of MgO-C Bricks for BOF Based on
Microstructure Investigation

飯 田 敦 久
Atsuhisa IIDA

柿 原 昌 佳
Masayoshi KAKIHARA

須 藤 実
Minoru SUTO

多 田 秀 徳
Hidenori TADA

品川技報

組織制御技術による転炉用MgO-Cれんがの改良

Improvement of MgO-C Bricks for BOF Based on Microstructure Investigation

飯 田 敦 久 ^{*1}	柿 原 昌 佳 ^{*2}
Atsuhisa IDA	Masayoshi KAKIHARA
須 藤 実 ^{*3}	多 田 秀 徳 ^{*4}
Minoru SUTO	Hidenori TADA

要 旨

当社はMgO-Cれんがに対して各種の組織制御技術を適用することで製品ラインナップの拡充を図っている。それにより、多様な要求特性に対してよりきめ細かな対応が可能となった。本報では開発してきたMgO-Cれんがにおける組織制御技術について示し、転炉の操業を考慮した上で各操業条件や部位に対する推奨材質を紹介する。

Abstract

The recent development of our MgO-C brick technology which focuses on controlling the microstructure allows a wide extension of the variations in our product line up. It enables detailed optimization of brick arrangement corresponding to individually varied requirements. In this article, newly developed microstructure controlling technologies adopted for novel MgO-C bricks are introduced followed by a description of recommendable BOF brick applications taking operational condition into account.

1. 緒言

MgO-Cれんがは高塩基度スラグに対し優れた耐食性を示すMgOとスラグに対する濡れ難さや高熱伝導性といった特性を持つ黒鉛を組合せた複合耐火物であり、転炉を始め、電気炉や取鍋スラグラインなど精錬炉用耐火物として幅広く適用されている。

転炉で初めてMgO-Cれんがが適用された例は川鉄千葉（現JFE）Q-BOPのボトム羽口用れんがである¹⁾⁻²⁾。それまでの焼成ドロマイトれんがは熱

1. Introduction

MgO-C brick is a composite comprised of MgO, which exhibits superior corrosion resistance against high basicity slag, and graphite, which has high thermal conductivity and poor wettability to molten slag. According to its excellent characteristics, MgO-C brick is widely used for steel refining vessels as a basic oxygen furnace (BOF), electric arc furnace (EAF), slag zone of steel ladle, and so on.

*1 技術研究所 第1研究部 第1研究室 室長 General Manager, Shaped Refractories R&D Sec., Research Center

*2 欧米・豪州事業部 主任部員 Manager, Overseas Business Department for Americas, Europe/Middle East & Oceania

*3 西日本工場 岡山製造部 第1製造室 室長 General Manager, Manufacturing Sec. No.1, Okayama Plant, West Japan Works

*4 株式会社セラテクノ 耐火物事業部 部長 Executive Manager, Refractories Div., Ceratechno Co., Ltd.

スポーリングなどに起因する亀裂・剥離が損傷の主要因となっていたが、MgO-Cれんがの適用により亀裂・剥離は大幅に改善され、その後、急速に転炉用内張りれんがとしての適用が広がっていった³⁾⁻⁵⁾。

転炉内張りへのMgO-Cれんが適用により、れんがの損傷形態は溶損を中心としたものに変化していったが、適用部位によっては様々な損傷形態を示している。例えば、機械的な衝撃を受ける部位では磨耗による損傷が主体となる。また、上述のように、MgO-Cれんがは黒鉛の持つ高熱伝導性などからスポーリングに対し優れた材質であるが、適用部位によっては熱スポーリングに起因する亀裂・剥離が課題となる⁶⁾。更に、転炉内の多くの部位はCO分圧が高く気相による黒鉛などの酸化は軽微であると考えられるが、一部では大気の影響を受け易い部位も見られ、それら部位においては黒鉛の気相酸化による損傷が進行している。

MgO-Cれんがの特性が、マグネシアと黒鉛の比率、原料の純度、金属等の添加物に大きく依存することは広く知られている。しかし、こうした数値化が容易な「配合」要素だけでなく、骨材の分布や結合状態といった「組織」によってもMgO-Cれんがの特性は変化する。

当社は、MgO-Cれんがの生産を始めた1970年代後半からの約20年間、配合要素の最適化を主体に改良を行い、転炉用れんがの高耐用化に成果を上げてきた。そのため、転炉用MgO-Cれんがの技術はこの時期までに確立したとされていた。しかし、それに続く20年間で微構造制御に着目した改良を行うことでMgO-Cれんがの技術はさらなる発展を遂げ、使用部位や操業条件に対応する多様な製品をラインナップするに至った。

以下ではMgO-Cれんがの主な組織制御技術について説明する。

2. MgO-Cれんがの組織制御技術

2. 1 組織脆化抑制による耐食性の向上

MgO-Cれんがの耐食性が原料の純度に強く依存することは広く知られている。ラボにおける侵食試験後のMgO-Cれんがの稼働面組織を観察す

The first application of MgO-C brick for BOFs was implemented at Kawasaki Steel corporation (JFE Steel corporation at present) as a bottom blown tuyere of Q-BOP¹⁾⁻²⁾. While burnt dolomite bricks, which had been used for the BOF lining, were seriously damaged by cracking and peeling-off, applications of MgO-C drastically improved those damage factors. Thus, MgO-C brick had been rapidly substituted for dolomite bricks³⁾⁻⁵⁾. As a result, the main wear factor of BOF bricks has changed from spalling to slag corrosion.

Although slag corrosion is the main wear factor, there are other important wear factors for the BOF MgO-C brick depending on its application area. For instance, increase of heavy scrap charging causes abrasion wear at the impact area. In the case of the bottom tuyere, thermal spalling is still the main wear factor even through MgO-C brick have excellent thermal shock resistance⁶⁾. Although gas decarburization (oxidation) is suppressed by sufficiently high partial pressure of CO gas on the whole, it occurs and promotes the wear of areas at which air tends to be mixed.

It is widely accepted that properties of MgO-C brick strongly depend on graphite fraction, purity of raw materials and arrangement of additives such as metallic powders. Adding to these compositional factors which can be evaluated numerically, the microstructure of MgO-C bricks, such as distribution and/or bonding status of grains, also affects material properties.

For approximately 20 years from late 1970s, when we began to manufacture MgO-C bricks, we developed various grades of MgO-C bricks by mainly optimizing the compositional factors. The developed products were successfully used, hence MgO-C brick technology for the BOF was regarded as having been established

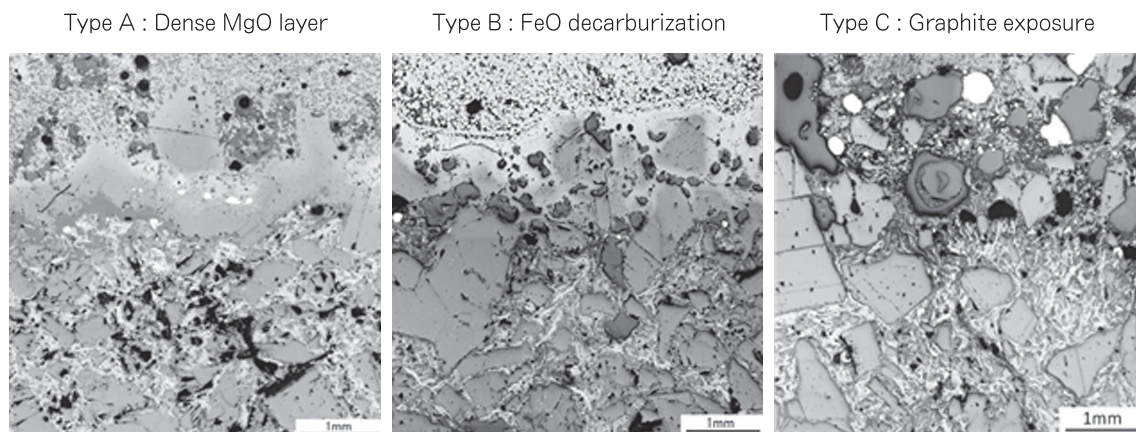


Fig.1 Three types of MgO-C brick hot face microstructures.

ると、特に回転ドラム法による侵食試験の場合、Fig.1Aに示すような緻密MgO層が観察されることが多い。この緻密層ではペリクレス結晶の粒界に、マグネシアや黒鉛の不純物が集まって分布している。稼働面の損傷は緻密層のスラグへの溶損によって進行するため、その損傷速度が原料純度に強く依存することは理解しやすい。

しかしながら、このような緻密MgO層は、実際の転炉の使用後レンガでは殆ど観察されない。使用後レンガの稼働面組織として一般的なものは、スラグ中の酸化鉄による液相酸化によってMgO骨材が突出した形態（Fig.1B）である。また、緻密層も液相酸化層もなく、黒鉛が直接スラグに露出し、MgO骨材が突出している場合もある（Fig.1C）。細かく観察すると、稼働面に近いMgO骨材では黒鉛との間に隙間が生じており、組織の緩みによってMgO骨材の離脱が促進されていると推定される。

梅田ら⁷⁾は、不焼成品であるMgO-Cレンガの品質が一般に1000℃加熱後の物性値や特性で代表されるのに対し、実炉使用後レンガはそれよりも高気孔率、低強度になることに注目した。これより、MgO-Cレンガの組織は操業中の温度変化によって劣化すると考え、予め繰り返し熱負荷を与えた試料を用いた侵食試験を行った。その結果、ラボ実験においても熱負荷の繰り返しによって組織の劣化が進み、溶損量が著しく増大することが明らかになった。

したがって、転炉におけるMgO-Cレンガの耐

at that time. After another 20 years, however, we further improved the MgO-C bricks by focusing on microstructure control. As a result, various types of MgO-C materials specialized for individual application zones and operating conditions have been developed and contribute to the stable operation of the BOFs.

Typical microstructure controlling technologies are described as follows.

2. Microstructure Controlling Technologies for MgO-C Bricks

2.1 Improvement of slag corrosion resistance by inhibition of microstructure deterioration

It is well known that MgO-C brick corrosion resistance strongly depends on raw materials purity. When we observed the microstructure of post corrosion test specimens, particularly in the case of the rotary slag test, a dense MgO layer formation in the vicinity of the corroded surface was often recognized as shown in Fig.1A. Although the dense layer is composed of periclase crystals, it is accompanied by a boundary layer in which impurities of MgO and graphite are concentrated. Because the corrosion rate of the specimen depends on that of this newly formed layer, it is easy to understand that the corrosion resistance in laboratory tests

食性を高めるためには、配合要素だけでなく、長期間の熱履歴における組織脆化の抑制が重要である。Fig.2に熱処理前後のMgO粒子の粒界を示す。MgO骨材の表面には熱処理後に凹凸が認められ、Cとの反応によってMgOの揮発が生じていることが確認できる。このようなMgOの揮発により組織脆化が進行すると考えられる。Carniglia⁸⁾は詳細な検討に基づき、MgOとCの反応は、反応によって生成したMgガスとCOがれんが組織中を拡散する過程が反応を律速しているとした。これより、MgガスとCOガスの拡散を抑制し、れんが内部のMgガスとCOガスの分圧を高く維持することで反応は進み難くなると考えられる。当社は粒度構成や製造条件の最適化により組織の緻密化を図ることでMgガスとCOガスの拡散を抑制、熱履歴による脆化を抑制することに成功した。従来のMgO-Cれんがと開発品について、1500℃長時間熱処理後の微構造組織の比較をFig.3に示す。開発品は従来品に比べてMgO骨材とマトリックス、黒鉛との空隙が非常に少なく、緻密なれんが組織を形成している。

こうした組織脆化の違いが耐食性に及ぼす影響を調べた結果をFig.4に示す。試験に用いたのは同じ原料純度、同じ黒鉛量のMgO-Cれんがであるが、組織の違いによって長時間熱処理後の気孔率

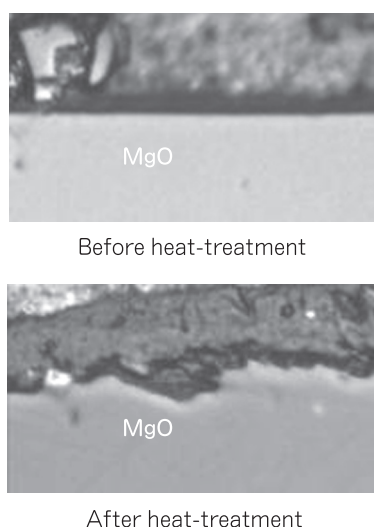


Fig.2 MgO grain boundary before and after heating.

strongly depends on raw material purity and is nearly independent of microstructure.

However, the dense MgO layer is seldom observed in the used bricks obtained from commercially operated BOFs. The common microstructures of MgO-C brick used in BOFs are shown in Fig.1B and 1C. The former is characterized by protrusion of MgO grain resulting from graphite oxidization by the FeO in the molten slag, and the latter shows protrusion of MgO grains coupled with graphite matrix exposure to slag. In addition, a slight gap formation between MgO grain and graphite was often

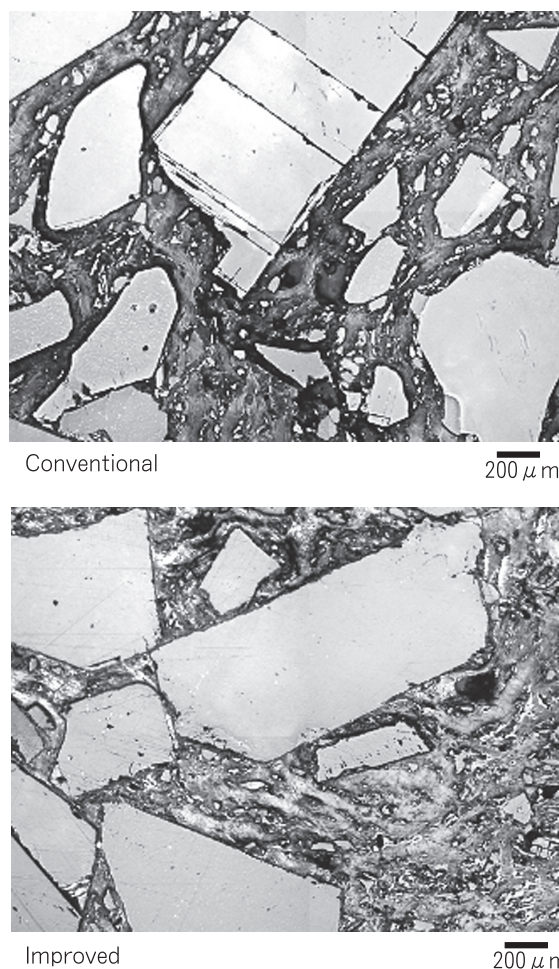


Fig.3 Comparison of microstructure between conventional and improved MgO-C brick after heating at 1500℃ under reducing atmosphere.

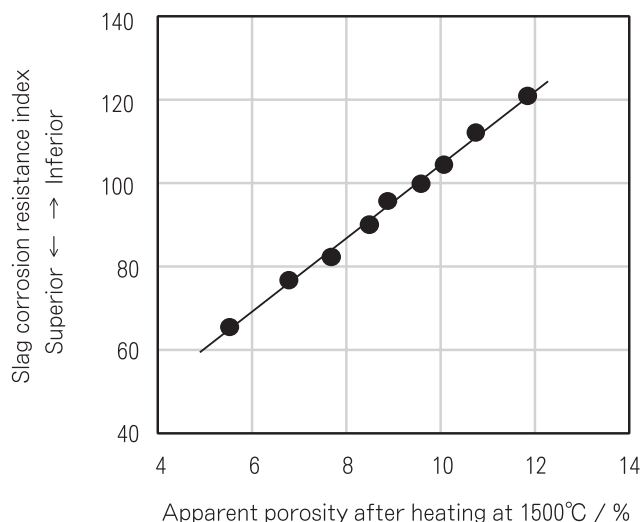


Fig.4 Variations in slag corrosion index as a function of apparent porosity after firing at 1500°C under reducing atmosphere.

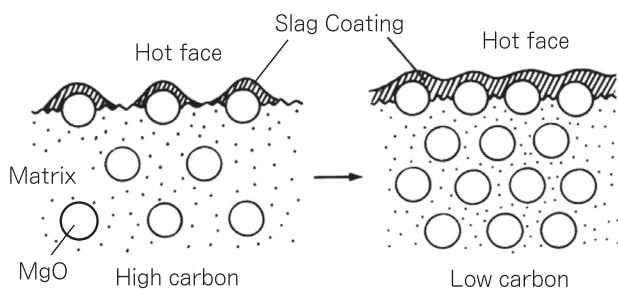


Fig.5 Conceptual image of hot face protection by slag coating.

には大きな違いが生じ、その違いによって耐食性が大きく変化した。

2. 2 スラグ付着促進による稼働面の保護

転炉炉内はCO分圧が高く気相酸化の影響は受け難いものの、一部では気相酸化による損傷が見られる。気相酸化対策としては金属等の添加物が有効であるが、稼働面にスラグが付着することでも気相酸化は抑制される。スラグの付着はれんが内部のCO分圧を高く維持するため、MgOの揮発減少も抑制される。したがって、稼働面をスラグが付着し易い組織に制御することは、MgO-Cれんがの損耗低減に有効である。

れんが組織の改善によるスラグコーティング促進の考え方をFig.5に示す。スラグは稼働面の

observed in the microstructure of used bricks. These observations suggest that a microstructure including a loosened structure caused by gap formation also plays an important role in the BOF of wear mechanism.

Umeda et al⁷⁾ focused on the difference in porosity and strength of MgO-C brick between the values evaluated after heating at 1000°C, which are often used to show the typical qualities of the material, and the values evaluated for used brick obtained from an actual BOF. As a result, it was found that used bricks tend to exhibit higher porosity and lower strength than heat-treated specimens at 1000°C. Based on the hypothesis that the thermal fluctuation of commercial operations deteriorates the microstructure of MgO-C brick, they carried out a corrosion test for specimens that had been repeatedly heated prior to the corrosion test. As a result, the deteriorated microstructure was simulated by repeated laboratory heating and the microstructure-deteriorated specimen showed considerable increase in slag corrosion rate.

Therefore, adding to purity of raw materials and the mixing formulation adjustment, it is important to suppress microstructure deterioration induced by long-term cyclic thermal fluctuation for improving the corrosion resistance in actual BOFs. Fig.2 shows the microstructure of grain boundary of MgO in MgO-C bricks before and after heating. The rough surface of the MgO grains in the post heated specimen is evidence of Mg gas evaporation as a result of the reaction between MgO grain and graphite. In other words, the evaporation of Mg promotes microstructure deterioration of MgO-C brick. According to detailed investigations, Carniglia⁸⁾ concluded that the rate-determining step of the reaction between MgO and C is the diffusion process of the Mg(g) and CO(g) out of the

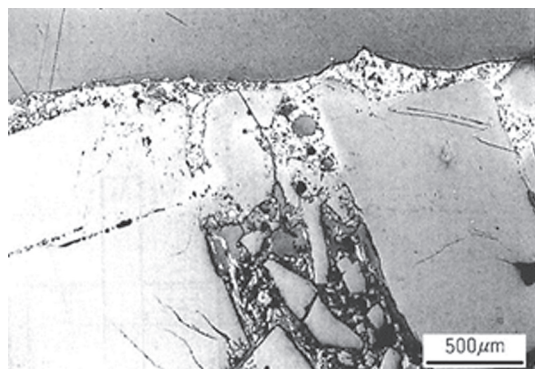


Fig.6 Microphotograph of hot face of improved material after use.

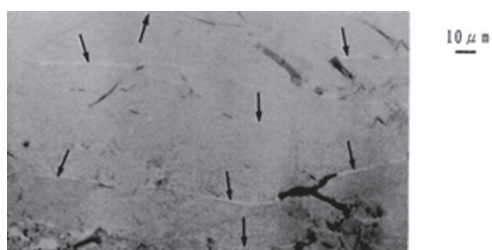


Fig.7 Pitch filling state in interstices among graphite layers.

MgO粒だけに付着するので、稼働面に露出するMgO粒の面積比率を増やすことでスラグが付着しやすくなる。但し、微粉のMgOを添加して面積比率を増やしても、MgO微粉はスラグ中に溶解しやすいため稼働面に残らない。そこでMgOの粒度構成を最適化することでコーティング生成を促進した。Fig.6に、組織改善を図った材質の稼働面微構造組織を示す。

2.3 ピッチの揮発・凝集による組織強化

レジンボンドMgO-Cレンガにおいて、金属類の添加物は結合組織を強化する有効な手段である。しかし、高温域での反応によって効果を発揮する金属添加物は、稼働面側と中間温度域との弾性率のギャップを生じやすく、耐スポーリング性の点ではマイナス要因となる。これに対し、ピッチを適切に添加し、その揮発・凝集によってカーボンボンドを強化することは、中間温度域から組織を強化するうえ、レンガの低弾性率化に寄与するため耐スポーリング性の向上に効果がある。

Fig.7はピッチの揮発・凝集による組織強化の様子

pore-channel structure of the brick. Therefore, densification of the microstructure suppresses the diffusion of the gases, resulting in suppression of the reaction. From this viewpoint, we optimized the grain size arrangement and manufacturing process in order to achieve a densified microstructure. Consequently, the microstructure deterioration caused by thermal fluctuation was successfully suppressed. The difference in microstructure after heating at 1500°C for a long time between conventional and improved MgO-C brick is demonstrated in Fig.3. Obviously, the reactions between the MgO grains and graphite matrix were suppressed in the improved material with a dense microstructure.

The influence of the microstructure deterioration on corrosion resistance was experimentally evaluated by a slag corrosion test performed for post heated microstructure-controlled MgO-C brick samples, which had the same proportion of MgO and graphite and the same raw material purity. Fig.4 shows the result. The specimens showed a wide range of porosity after heat treatment. And the low porosity specimen with the improved microstructure showed superior slag corrosion resistance.

2.2 Protection of working surface by promotion of slag coating

It is well known that a slag coating on the working surface protects against MgO-C brick wear in the BOF. Because the slag coating inhibits the reaction between MgO and graphite due to the high internal Mg and CO gas pressure, it also suppresses microstructure deterioration. Although development of the slag coating strongly depends on the BOF operation process, the microstructure of MgO-C bricks also affects the development of the slag coating.

Fig.5 shows a conceptual image of the

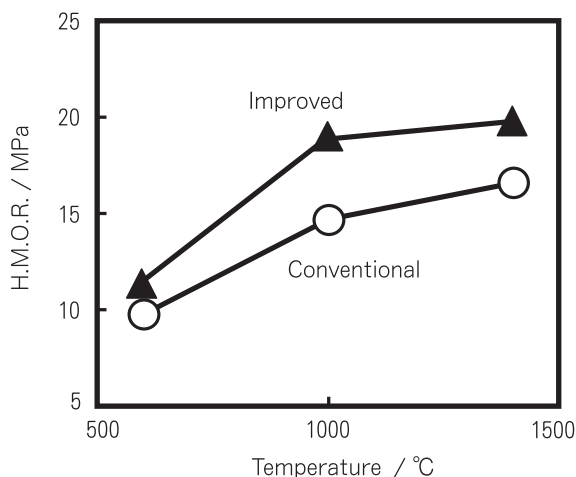


Fig.8 Influence of metal distribution configuration in MgO-C brick on H.M.O.R..

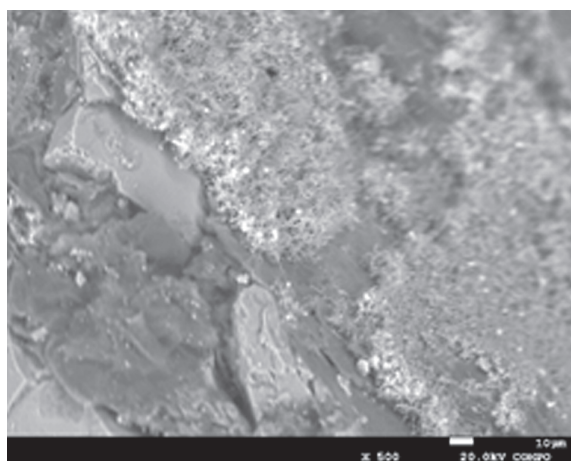


Fig.9 Microstructure of fracture surface of improved MgO-C brick after bending test.

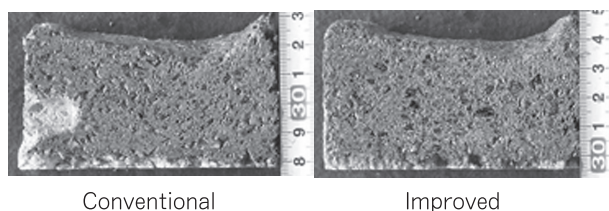


Fig.10 Cross sections of MgO-C bricks after hot abrasion test.

を単純系で確認した写真で、鱗状黒鉛とピッチを乾式混合して成形した後、800℃で加熱した後の状況である⁹⁾。図中の矢印で示すように、黒鉛粒子間の非常に微細な間隙にピッチが侵入し、充填して炭化している。

relationship between the microstructure and formation of slag coating layer. Because slag adheres to only MgO grains exposed to the hot surface, increasing the MgO surface area in the vicinity of the hot surface is important to promote slag coating. Although application of fine MgO grain seems to increase the MgO surface area, the fine MgO grains easily dissolve into the slag and do not remain on the hot surface. Therefore, we optimized the grain size distribution of MgO to promote the coating. Fig.6 shows an example of the microstructure of improved MgO-C brick which shows the formation of the slag coating.

2. 3 Microstructure reinforcement by evaporation-condensation effect of pitch

As generally accepted, metallic additives effectively enhance the strength of resin bonded MgO-C bricks. However, since metallic additives become effective only at high temperatures, they tend to cause considerable difference in Young's modulus between the high temperature working surface and the intermediate temperature middle area of brick lining, which is a negative status in terms of thermal spalling. Another approach to reinforcing the microstructure is carbon bond enhancement by pitch addition. This approach is effective in the intermediate temperature range and also effective in decreasing Young's modulus of the brick, both of which improve thermal spalling resistance.

Carbon bond enhancement is achieved through the evaporation and condensation effect of pitch. Fig.7 shows an example of a laboratory test for the evaporation-condensation effect of pitch⁹⁾. The specimen was prepared by pressing the mixture of flake graphite and pitch. After heating at 800℃ the microstructure was observed. Arrows indicate the pitch-derived condensed carbon that fills the fine interstices of graphite

2. 4 ウィスカー生成による組織強化

転炉の装入側では重量スクラップの投入によってMgO-Cレンガが機械的に摩耗される。このような損傷に対しては一般に金属添加物の増量による熱間強度の向上が有効である。但し、単純な金属添加物の増量は耐スポーリング性の低下を招くため、必要最小限の添加で効率よく耐摩耗性を高める方法が好ましい。MgO-Cレンガ中における金属添加物の反応挙動、すなわち熔融、炭化物生成、窒化物生成、酸化物生成は熱履歴や雰囲気の違いによって変化する。そのため、転炉での熱履歴条件において金属添加物の反応を効率的に利用できる組織の形成が重要である。

同じ金属種を同じ量添加したMgO-Cレンガについて、添加物の分布組織の違いによる熱間強度の違いを評価した結果をFig.8に示す。Fig.9に示すように、改良材質は曲げ試験後の破断面において、金属添加物由来のウィスカーが均質に生成している特徴がある。これらの熱間摩耗試験の結果をFig.10に示す。金属添加物の粒度構成を最適化し、分散性向上を図った改良材質は、強度が約20%向上し、磨耗量も約15%抑制された。

2. 5 高靱性化による亀裂伸展の抑制

耐火物材料の耐スポーリング性は、亀裂発生への抵抗性と亀裂伸展への抵抗性から構成されることはよく知られている。転炉においても後者の抵抗性が重要となる部位がある。

各種MgO-Cレンガの曲げ試験時における荷重—変位曲線をFig.11に示す。破壊試験には1200℃

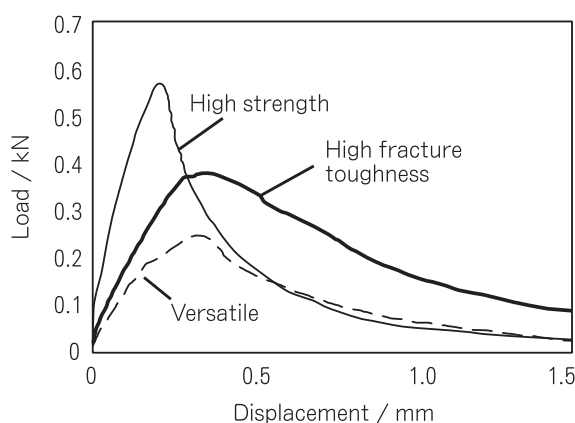


Fig.11 Load-displacement curves of several kinds of MgO-C bricks after firing at 1200℃

flake.

2. 4 Microstructure reinforcement by whisker formation

The charging side of the BOF is worn by mechanical abrasion caused by scrap charging. In general, increase of hot strength by metallic additives is an effective measure against this type of wear. However, since an increase in metallic additives tends to lower spalling resistance, improvement of the abrasion resistance should be achieved by using the minimum quantity of metallic additives. It is well known that metal additives in MgO-C brick show various types of behavior such as melting, carbidation, nitridation, and oxidation. The behavior depends on not only temperature and atmosphere but also distribution of the additives. Hence, it is important to achieve the microstructure that efficiently utilizes the behavior of metallic additives under the conditions of BOF operation.

Fig.8 shows the hot modulus of ruptures of two kinds of MgO-C bricks including the equivalent amount of the same kinds of metal. Improved material shows higher hot strength due to optimized particle size and dispersion of the metal additives. As shown in Fig.9, the improved material is characterized by a homogeneously distributed whisker formation on its fractured surface after the bending test. Fig.10 is cross sections of the specimens after the hot abrasion test, which materials are identical to those shown in Fig.8. The improved material with a 20% increase in hot strength showed 15% decrease in abrasion volume.

2. 5 Inhibition of crack propagations by increase in fracture toughness

As is well known, spalling resistance of refractory material consists of resistance against crack initiation and resistance against crack propagation. There are some areas where the latter resistance is important.

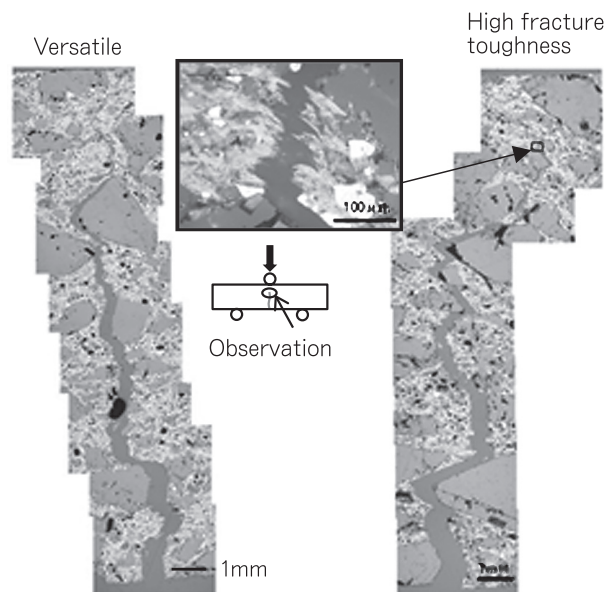


Fig.12 Crack propagation path observed in MgO-C bricks after bending test.

加熱後の試料を用いた。荷重の増加に対する変位の増加の程度（初期の傾き）が静弾性率に相当し、曲線の頂点が破壊の開始点を、その後の荷重の緩和挙動が亀裂伸展挙動を表わしている。MgO-Cレンが扁平な鱗状黒鉛を多量に含むため、亀裂伸展への抵抗性は一般の酸化物系レンがよりも大きい。そのため、一般の酸化物系レンが破断後の荷重が急激に解放されるのに対し、MgO-Cレンが亀裂発生後に緩やかな荷重減少を示す。荷重—変位曲線の亀裂伸展領域の面積は亀裂伸展に要する破壊仕事に相当し、これが大きな材料は破壊靱性が高いと呼ばれる。一般に、金属添加物はMgO-Cレンの高強度化に有効であるが、破壊靱性に対してはそうではない。そのため亀裂伸展抵抗係数 R_{st} を高める場合には、高強度化とは別の組織制御技術が必要となる。

Fig.12に曲げ試験後の試料に観察された亀裂伸展経路を示す。高靱性化を目的に開発した材料では亀裂の伸展が大きなジグザグ状の経路となっている。この材質の1200℃熱処理後レンが破断面の微構造組織をFig.13に示す。開発品の破断面には黒鉛が突出した状態が観察され、引き抜き効果による亀裂進展抵抗性の向上を示している。

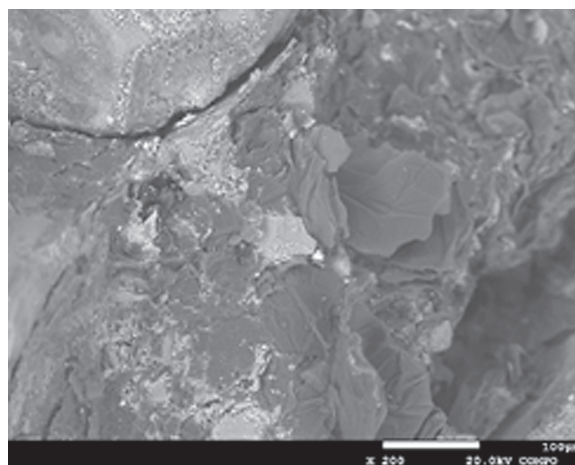


Fig.13 Microstructure of fracture surface of high fracture toughness MgO-C brick after bending test.

Fig.11 shows load-displacement curves of typical MgO-C bricks obtained by three point bending test. Specimens were heated at 1200℃ prior to the fracture evaluation. The initial slope of the curve, that is the increase in degree of load as a function of displacement, is equivalent to static elasticity. The maximum load point and subsequent load relaxation behavior express crack initiation and crack propagation, respectively. Since MgO-C brick contains a large amount of flat shaped flake graphite, crack propagation resistance is larger than ordinal oxide bricks. Thus, MgO-C bricks show gradual decrease of the load after cracking while ordinal oxide bricks show brittle behavior characterized by abrupt decrease of the load. The integral of the curve in the crack propagation stage corresponds to the work of fracture consumed for the crack propagation. High fracture toughness material exhibits large work of fracture at the crack propagation stage. Generally, addition of metallic additives increases strength but does not increase the fracture toughness of MgO-C

Table 1 Material properties for BOF bricks

Material	A	B	C	D	E
Chemical composition / mass%					
MgO	78	78	76	67	84
C	17	17	16	30	10
Typical properties					
Bulk Density / g·cm ⁻³	2.95	3.06	2.98	2.71	3.08
Cold crushing strength / MPa	36	31	49	38	53
Remarks	General versatility	Corrosion resistance	Abrasion resistance	Fracture toughness	Oxidation resistance

3. 転炉用MgO-Cレンガのラインナップ

当社は上述した組織制御技術を用いることで、特徴的な特性を示す多くのMgO-Cレンガをラインナップしている。

5種の材質について品質特性をTable 1に示す。材質Aは汎用性に優れた材質で、転炉の炉底や鋼浴を始め、多くの用途に長年用いられ続けている標準的な材質である。材質Bは、転炉のスラグラインや電気炉ホットスポット部、取鍋スラグラインなど、溶損を主体とした損傷に対し特化した材質である。高強度材質Cは機械的な耐摩耗性を重視している。材質Dは他の材質より黒鉛量が多く、亀裂・剥離の低減に重点を置いた材質である。材質Eは他の材質より黒鉛添加量が少なく、脱炭後のエロージョンに対する抵抗性が特徴である。各材質の1000℃および1500℃熱処理後の気孔率をFig.14に示す。気孔率は、材質Bが1000℃、1500℃熱処理後ともに最も低く、1500℃焼成後において

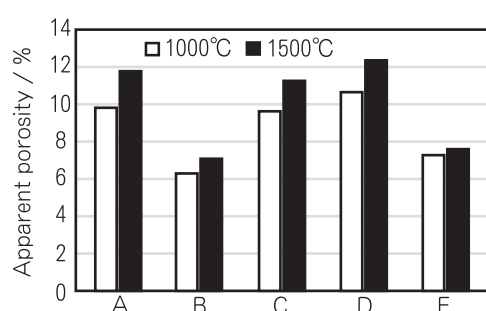


Fig.14 Apparent porosity of MgO-C bricks after firing at 1000℃ and 1500℃.

brick. Hence, another microstructure controlling technology is necessary for improving the crack stability coefficient (Rst), which expresses crack propagation resistance.

Fig.12 shows the crack propagation path observed in post bending test specimens. High fracture toughness material showed large zigzag deviation of the crack propagation path. Fig.13 is a microphotograph of the fracture surface of this material. The presence of protruding graphite shapes suggests the pulling-out prevention effect, which increases crack propagation resistance.

3. Variations of MgO-C Bricks for BOF

We can commercially provide various types of MgO-C bricks with unique properties utilizing the microstructure control technology described above.

The typical properties of 5 kinds of materials are listed in Table 1. Material A is a standard MgO-C brick for general use. The high versatility of this product allows various kinds of applications including the bottom and metal bath of the BOF. Material B, which is specialized for chemical corrosion resistance, is suitable for high corrosive areas such as the slag line of the BOF, hot spot of the EAF, slag line of the steel ladle, and so on. High strength material C places importance on mechanical abrasion

も7%程度の気孔率を示している。また、低カーボン材質Eについても、1500℃熱処理後気孔率は8%と他の材質より低く、緻密な組織を維持している。高強度が特徴の材質Cは、金属添加量が多いため材質BやEよりも1500℃焼成後の気孔率が高い。しかし、金属添加物の粒度と分布状態の最適化によって、気孔率の増加は標準材質より低いレベルに抑制されている。

Fig.15に示すように、材質Cと材質Eは1000℃、1400℃における熱間強度が高い。金属添加量の粒度と分散方法の最適化技術により、これらの材料では従来より少ない添加量で効果的な強度向上が図られている。

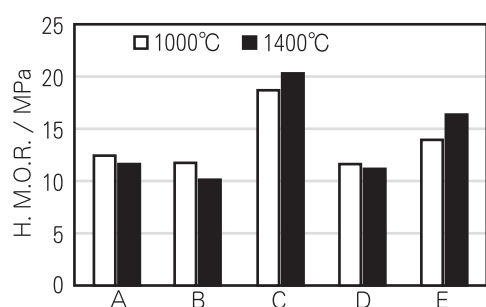


Fig.15 H.M.O.R of MgO-C at 1000℃ and 1400℃.

resistance. Material D, containing a larger amount of graphite, focuses on suppressing cracking and peeling-off. Low carbon material E is characterized by resistance against erosion derived from graphite oxidation.

The apparent porosities of the products, after being heated at 1000℃ and 1500℃, are compared in Fig.14. Material B shows the lowest porosity for both heating temperatures among the 5 materials. The apparent porosity of this material is only 7% even when heated to 1500℃. Low carbon material E also maintains a low porosity of 8% after being heated to 1500℃. Because of a larger amount of metallic additives, material C showed a higher porosity increase after 1500℃ heating than materials B and E. However, the porosity increase is suppressed to a lower percentage than standard materials by optimizing the particle size and distribution of metallic additives.

Materials C and E showed higher hot strength at 1000 and 1400℃ as shown in Fig.15. Thanks to the dispersion technology of particle size-optimized metallic additives, a sufficient increase in hot strength was achieved by minimizing the amount of metallic additives in these materials.

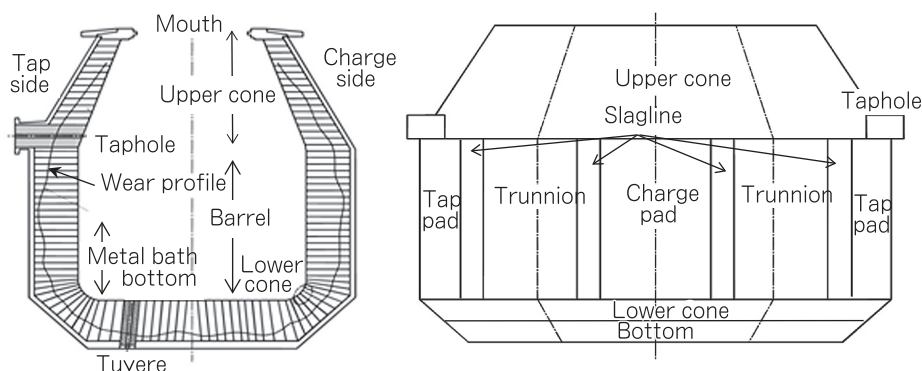


Fig.16 Typical zoned lining for BOF and industrial terms for each zone.

Table 2 Optimal BOF lining recommendations

		Material	Wear rate mm/heats	Improved degree
Upper cone	Ordinal part	A	0.09	10%
	Corrosive part	B	0.06	25%
Barrel	Ordinal part	A	0.11	10%
	Slag line, Trunnion	B	0.19	25%
	Charge pad with intensive abrasion	C	0.23	20%
	Charge pad without intensive abrasion	B	0.19	20%
Lower cone	Metal bath	A	0.14	10%
Bottom	Ordinal part	A	0.12	10%
	Tuyere	D	0.45	20%
Tapping hole sleeve		E	0.17	20%

4. 転炉の部位別の損傷形態と適用材質

転炉の耐火物ライニングの一例をFig.16に示す。部位によって損傷機構が異なるため、各々に応じた材質を配置している。以下に部位別の推奨材質とライニング構造を概説する。また、Table 2にそれらの効果をまとめた。

4.1 上部絞り

転炉の上部の絞り部は、稼働面に地金が付着するため溶損や剥離は大きな損傷要因とはならない。一方、大気による酸化の影響は無視できない。特に炉口付近では気相酸化による組織脆化が発生し易い。そのため材質Aのような、酸化防止剤の多い材質が適用される。

一方、絞り部の出鋼口周囲は、出鋼時にスラグに接触するため一定の耐食性が必要となる。また、酸素ランスの吹き込み高さが影響し、絞り部と直胴部の境界付近の溶損が増加するケースも見られる。こうした場合には、耐食性を重視した材質Bの適用が効果的である。

4.2 直胴部

転炉直胴部において耐火物の最も重要な損傷要因はスラグ溶損である。これは特に2つの部位、

4. Wear Mechanism of Each BOF Area and Suitable Material

Fig.16 shows a typical refractory lining of a BOF. In order to deal with the wear mechanism of each area, several kinds of MgO-C bricks are applied. The effect of such application is briefly summarized in Table 2.

4.1 Upper cone

At the upper cone of the BOF, slag corrosion or peeling-off are not significant wear factors due to skull adhesion. On the other hand, the influence of air oxidation is not negligible. Particularly at the area around the mouth, microstructure deterioration tends to occur through gas decarburization. Therefore, the material A including larger amount of antioxidants are applied.

On the other hand, slag corrosion also should be taken into account at the area around the tapping hole where refractories are exposed to a sufficient amount of molten slag at the final stage of tapping. In rare cases, slag corrosion

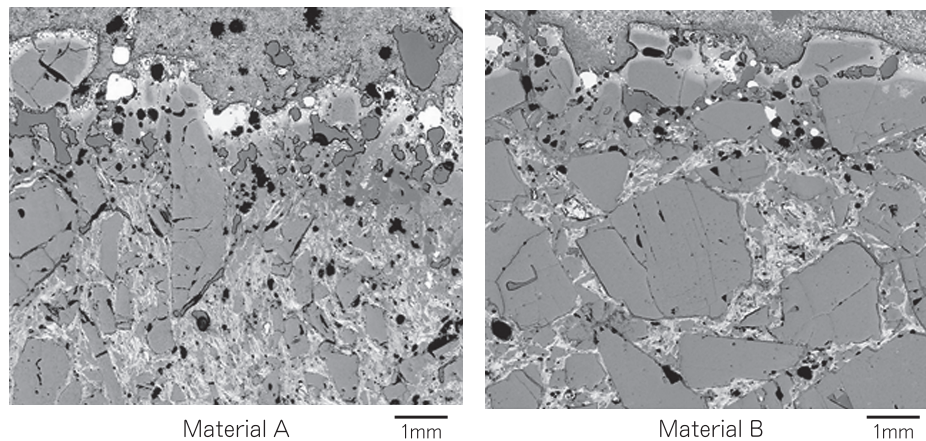


Fig.17 Comparison of hot face microphotographs between Materials A and B after use.

すなわち、スラグライン（吹錬時、出鋼時のスラグライン）と、スラグコーティングも補修も難しいトラニオンサイド、で顕著である。いずれの部位も、れんが組織の脆化度合いが溶損に大きな影響を及ぼしている。そのため、れんが組織の脆化抑制を図った材質Bが最適である。Fig.17に、直胴部出鋼側より回収した材質Aと材質Bの稼働面近傍の微構造写真を示す。材質Aと比較し材質Bは稼働面の組織脆化層の厚みが小さく、MgO骨材とマトリックス間の空隙も小さい。

一方、スクラップなど機械的な衝撃による磨耗が損傷の主体となるバレル装入側（Fig.18）は、材質Cのような高熱間強度化が有効である。但し、

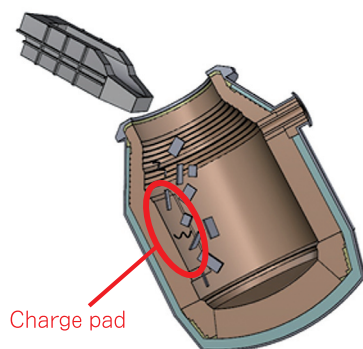


Fig.18 Schematic illustration of scrap impact damage of BOF charge pad.

at the boundary area between the upper cone and barrel occurs as a result of an inadequate height arrangement of the oxygen blowing lance. In these cases, material B, with excellent slag corrosion resistance, is suitable.

4.2 Barrel

Slag corrosion is the most important wear factor for refractories lined in the barrel of the BOF. This is pronounced in two critical wear areas such as; the slag line levels (slag line of the blowing stage and that of the tapping stage) and the trunnion side where both slag coating and hot repairing are difficult. In those areas, corrosion by microstructure deterioration is considerably accelerated. Thus, material B, with the high deterioration resistance, is strongly recommended. Fig.17 shows the microstructures of materials A and B used at the tapping side of the barrel. Both the deterioration thickness and gap width between the MgO grains and graphite matrix of material B are smaller than those of material A

In the case of the charge pad area of the barrel (Fig.18), abrasion caused by mechanical shock due to scrap charging is also a dominant wear factor. Material C, with high strength, is suitable for this area. However, abrasion wear is

スクラップによる磨耗損傷は、スクラップの装入量や形状、大きさによって変化する。例えば、装入するスクラップが小型の形状であった場合などでは、材質Bの適用が損傷量低減に効果的な場合も認められる。

北米で広く実施されているように、酸素ランスを用い直胴部全体にスラグを付着させるスプラッシュコーティング法はれんがの損傷を大幅に軽減させることが可能である。そのような条件下では汎用材質Aも使用可能である。

4. 3 湯溜り部および炉底

大型スクラップによる機械的な摩耗は、直胴部装入側だけでなく、湯溜り部や炉底にも生じる。しかしながら、湯溜り部や炉底の損傷速度は比較的小さく、汎用材質Aや、それよりもグレードの低い材質が使用可能である。

しかし、炉底の底吹き羽口は極めて損傷が大きな部位であり、それは吹錬操業にも影響する。底吹き羽口は精錬効率や冶金特性の向上に欠かすことの出来ない機能性耐火物である。羽口の構造にはいくつかの種類があり、転炉の操業条件によってガス吹き方法、すなわち、MgO-Cれんが中に埋設された多数の金属細管より不活性ガスを吹き込むマルチホールプラグ(MHP)、酸素と炭化水素ガスを吹き込む二重管羽口、などが選択される。いずれの場合も、吹き込みガス量を増やすと底吹き羽口は損耗速度が増加し、転炉炉寿命を律速する

a complex phenomenon accompanied by cracking, the wear rate is strongly affected by the amount, shape and size of the scraps. There are cases where the application of material B is effective for this area depending on the kinds of charged scrap.

As is widely adopted in North America, splash coating, where slag is intentionally adhered to the BOF working surface utilizing oxygen lance is effective for preventing BOF lining wear. In that case, versatile material A is applicable.

4. 3 Steel bath and bottom

Mechanical abrasion caused by heavy scraps occurs in not only the charge pad area but also the steel bath and bottom area. However, the wear rate of the steel bath and bottom area is relatively small so that versatile material A or lower grade materials can be applied.

However, the bottom blown tuyeres are highly worn areas, which affects the blowing operation. The bottom blown tuyeres are functional refractories essential for improvement of smelting efficiency and/or metallurgical properties. There are several types of tuyere so a suitable blowing method is selected depending on BOF operating conditions; the multi hole plug (MHP), which blows inert gas as argon through a lot of small pipes arranged in MgO-C brick, the double tube through which oxygen and hydrocarbonaceous gas are blown, and so on. In all types, increase of blowing-gas volume promotes the wear rate of the bottom tuyeres, resulting in a critical wear area affecting the service life of the BOF. Performance of tuyere brick is markedly shortened by discontinuous reduction in residual thickness, which is caused by repeatedly occurring thick peeling-off resulting from crack propagation at the inner part of the brick. Hence, material D, with high fracture toughness, is recommended for the tuyere brick in terms of crack propagation resistance. Fig.19

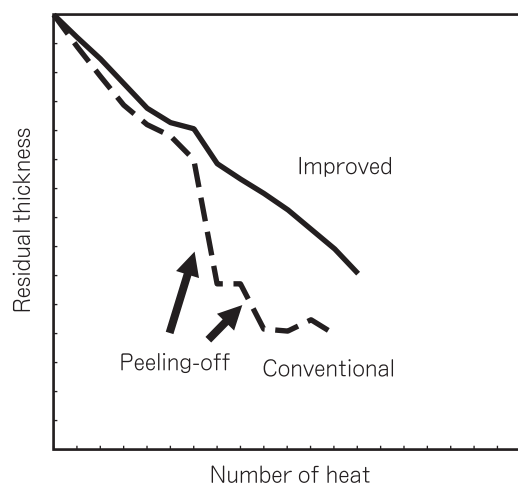


Fig.19 Comparison of reduction trend in residual thickness of tuyere MgO-C Bricks between conventional and improved.

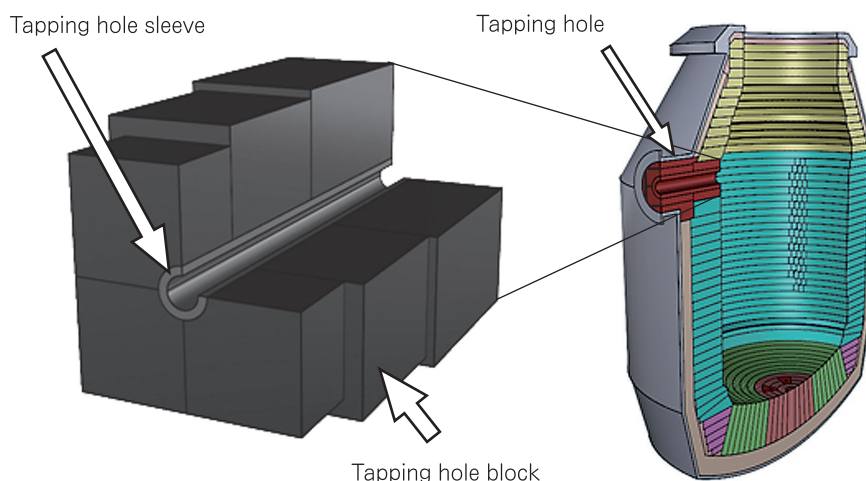


Fig.20 Schematic illustration of BOF tapping hole sleeve and block.

ようになる。羽口内部は熱応力による亀裂の進展が生じやすく、それに伴う厚い剥離が繰り返し発生すると羽口れんがの寿命が低下する。従って、底吹き羽口れんがには亀裂進展抵抗性に優れる破壊靱性の高い材質Dが適する。Fig.19に実炉での羽口れんが残厚変化の例を示す。従来羽口材質では剥離に伴う急激な残厚減少が頻繁に認められるのに対し、材質Dタイプの現行品に急激な残厚減少は認められず、大幅な耐用性改善効果が認められた。

4.4 出鋼口

Fig.20に出鋼口の構造を示す。出鋼口は精錬した溶鋼を取鍋に払い出す出湯用部材で、出鋼口れんがには、漏鋼防止の観点から、れんが目地を出来るだけ減らした大型ブロックが用いられている。溶鋼は出鋼口内に挿入する補修用スリーブれんが（出鋼口スリーブ）の中を通して排出されるため、周囲のブロックには汎用的な材質Aが用いられる。

一方、出鋼口スリーブは、操業安定化、補修時間短縮などの観点から重要な材質の一つである。出鋼口スリーブでは黒鉛の酸化による組織脆化を生

shows the changes in residual thickness of the tuyere brick. Compared with conventional material, frequently showing discontinuous thickness change induced by peeling-off, material D type showed stable change in residual thickness, resulting in considerable reduction in the wear rate.

4.4 Tapping hole

Fig.20 shows a schematic image of a tapping hole. The tapping hole is the path through which refined steel flows during discharging into the steel ladle. In view of preventing molten steel leakage, applications of large blocks for the tapping hole lining have been extending to reduce the number of joint. Since molten steel is drained through the tapping hole sleeve, which is an exchangeable pipe-shape brick inserted in the tapping hole, versatile material A is applied for the tapping hole blocks.

On the other hand, the tapping hole sleeve is one of the important parts in terms of stable high availability BOF operation. Since graphite

じるため、耐摩耗性に優れた低カーボン材質が適している。一方、出鋼口スリーブでは耐熱スポーリング性も重要である。当社で出鋼口スリーブに推奨している材質Eは、粒度構成の最適化と組織制御技術によって、少ない黒鉛添加量においても十分な耐熱スポーリング性を付与している。

5. 結言

当社ではMgO-Cレンガの組織制御の研究を通じて様々な材質を開発した。その結果、耐食性、耐摩耗性、耐熱スポーリング性などの諸特性に適した組織をもつ材料が実現され、各所の転炉で良好に使用されている。今後も更なる損耗低減を目指し、各材質の材質改良を進めていく。

oxidation deteriorates microstructure in this part, application of low carbon MgO-C material is desirable in terms of abrasion resistance. On the other hand, thermal spalling resistance is also necessary for the tapping hole sleeve. We recommend material E, which is a low carbon material but has sufficient spalling resistance due to optimized grain size distribution and microstructure control.

5. Conclusions

We developed various kinds of MgO-C brick based on microstructure control investigations. Improvements in slag corrosion resistance, abrasion resistance, spalling resistance and so on were realized with individually optimized microstructures. These distinctive MgO-C bricks are being successfully applied to commercial BOF operations. We will continue to develop our products to sustain progress in the high temperature industry.

References

- 1) R. Uchimura, M. Kumagai, T. Morimoto, S. Harita : Taikabutsu, **31** [6] 285-295 (1979).
- 2) T. Morimoto, S. Harita : Taikabutsu, **31** [9] 440-445 (1979)
- 3) T. Morimoto, S. Harita : Taikabutsu, **32** [3] 141-144 (1980).
- 4) K. Enami, N. Yoshino, H. Kyouda, H. Nishio: Taikabutsu, **32** [3] 144-148 (1980).
- 5) T. Kouno, A. Tabata: Taikabutsu, **32** [3] 163-169 (1980).
- 6) T. Kashiwa, Y. Kitano, H. Nishikawa, S. Hosohara, S. Nabeshima, M. Okuno: CAMP-ISIJ, **16** 118 (2003).
- 7) S. Umeda, T. Ikemoto, T. Matsui: Taikabutsu, **59** [10] 544-551 (2007).
- 8) S. C. Carniglia : Am. Cer. Soc. Bul., **52** [2] 160-165 (1973).
- 9) Y. Hoshiyama, O. Nomura, H. Nishio, K. Ichikawa: Taikabutsu, **48** [1] 35-41 (1996).