

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

清浄鋼精錬設備向け各種高耐食性
マグクロレンが

Variety in High Corrosion Resistance
Magnesia-Chrome Bricks for Clean Steel
Refining Vessels

富 谷 尚 士
Hisashi TOMIYA

伊賀棒 公 一
Koichi IGABO

村 上 晃 陽
Koyo MURAKAMI

品川技報

清浄鋼精錬設備向け各種高耐食性マグクロれんが

Variety in High Corrosion Resistance Magnesia-Chrome Bricks for Clean Steel Refining Vessels

富 谷 尚 士^{*1} 伊 賀 棒 公 一^{*2} 村 上 晃 陽^{*3}
Hisashi TOMIYA Koichi IGABO Koyo MURAKAMI

要 旨

セミリボンド質のマグクロれんがは、その高耐食性から重処理により清浄鋼を溶製するRHやAODなどの精錬設備で適用が広がっている。セミリボンド質マグクロれんがに関し、当社は汎用性に優れる材質A、耐熱スポーリング性に優れる材質B、耐エロージョン性に優れる材質CおよびDをラインナップしている。AからDは同一の化学組成からなる高耐食性材質で、原料粒子径や焼結性の制御によりそれぞれの特性を付与したもので、各炉の損耗形態に対応した材質を選定することで損傷低減が可能である。

Abstract

Application of semi-rebonded magnesia-chrome bricks for clean steel refining vessels as RH degasser and AOD is extending because of its superior corrosion resistance. We have an extensive lineup of semi-rebonded magnesia-chrome bricks as; material A with general versatility, material B with high spalling resistance and material C and D with excellent erosion resistance. While chemical compositions of these four materials are almost identical, unique characteristics such as spalling resistance and erosion resistance are given by adjustments of grain size distribution and/or sinterability. Reduction of wear rate is possible by applying appropriate material corresponding to individual wear status.

1. 緒言

マグネシア・クロムれんが（マグクロれんが）は高C/S、高FeOスラグに対して高い耐食性を示すことから多くの鉄鋼精錬炉で広く用いられている。マグクロれんがはマグネシアとクロム鉱を原料として高温で焼成したもので、原料粒子の結合形態と原料構成からダイレクトボンド品、リボンド品、セミリボンド品の3つに分類している。ダイレクトボンド品は高温焼成中にマグネシア粒子とクロム鉱粒子が液相を介して直接結合したよう

1. Introduction

Magnesia-chrome bricks have been widely applied to many kinds of steel refining vessels since it exhibits good corrosion resistance to high basicity (C/S), high FeO fraction slag. Magnesia-chrome bricks are obtained by high temperature firing of pressed body consists of magnesia and chrome ore. We classify the Magnesia-chrome brick to following three types as ; direct bonded type, rebonded type and semi-rebonded type

*1 西日本工場 岡山製造部 技術室 主任部員 Assistant Manager, Technical Sec., Okayama Plant, West Japan Works

*2 西日本工場 岡山製造部 技術室 Technical Sec., Okayama Plant, West Japan Works

*3 技術研究所 第1研究部 第1研究室 Shaped Refractories R&D Sec., Research Dept. No.1, Research Center

な組織を示し、マグネシアとクロムが固溶したスピネルが結合組織中に析出するのが特徴である。リボンド品は、マグクロ組成を電融して高純度化するとともに結合を発達させた電融マグクロ塊を粉砕した粒子を原料としたれんがで、焼成時にマグクロ粒子同士が再結合する。このれんがはダイレクトボンド品に比較して高い耐食性を示す一方、耐スポーリング性に劣る。ダイレクトボンド品の原料構成に電融マグクロ粒子を添加したものを当社はセミリボンド品としており、ダイレクトボンド品とリボンド品の間中間的な特性を示す。

セミリボンド品は、比較的良好な耐食性を示すので、重処理により清浄鋼を溶製するRHやAODなどの精錬設備での適用が広がっている。精錬炉で使用されたセミリボンド品の観察によると、熱スポーリングが主な要因で損傷しているケースと溶鋼の還流や攪拌が強く影響して生じるエロージョンで損傷しているケースがある。この違いと設備の構造や操業との関連は必ずしも明確ではないが、れんが特性の調整により改善できた例がある。本報ではセミリボンド質マグクロれんがで、高い汎用性を示す材質A、耐熱スポーリング性に優れる材質B、エロージョン損傷に対して優れた抵抗性を示す材質CおよびDについて述べる。

2. 各材質の特徴

Table 1に示すように、4材質の化学組成は同一である。材質Bは、汎用材質Aをベースに粗粒構成とすることで、耐熱スポーリング性の向上を図った。Fig.1に電融マグネシアと電融マグクロの熱膨張曲線を示す。前記したようにセミリボンドマ

according to the bonding status and composition of raw materials. Direct bonded type is characterized by the microstructure that magnesia grain and chrome grain directly connect each other through the liquid phase in which magnesia-chrome spinel crystals that precipitated. Rebonded type consists of high purity electro fused magnesia-chrome aggregates in which bonding structure is highly evolved. During the firing process, bonding among fused magnesia-chrome grains is formed again. This brick exhibits extremely high corrosion resistance while its thermal spalling resistance is inferior. Adding to above two types, we manufacture the direct bonded bricks containing electro fused magnesia-chrome grain which we classify as semi-rebonded type. Semi-rebonded type shows intermediate features between direct bonded type and rebonded type.

Recently, in accordance with increase in demand of high cleanliness steel, intensive metallurgical treatment is required to steel refining vessels such as RH degasser and AOD. Since the intensive treatment seriously promotes the refractory wear, applications of semi-rebonded brick have been extended because of its excellent slag corrosion resistance.

According to the investigations of semi-rebonded bricks obtained from these vessels after use, two critical wear statuses were recognized. The one is thermal spalling occurred by thermal stress and the other is erosion caused by molten steel reflux or stirring. While the influences of operational condition and/or geometric dimensions of vessel on brick wear status is unclear, adjustment of brick properties sometimes effectively reduces the wear rate. In this article, four semi-rebonded bricks; high versatility A, high thermal spalling resistance B, high erosion resistance C and D, for vessels which showed specific wear status

Table 1 Typical properties of semi-rebonded magnesia-chrome bricks

Sample		A	B	C	D
Chemical composition / mass%	MgO	63.8	63.8	63.8	63.8
	Cr ₂ O ₃	24.1	24.1	24.1	24.1
	SiO ₂	0.8	0.8	0.8	0.8
	Fe ₂ O ₃	6.0	6.0	6.0	6.0
Apparent porosity / %		13.3	14.0	12.7	13.2
Bulk density / g·cm ⁻³		3.34	3.31	3.36	3.34
Cold crushing strength / MPa		60	45	65	60

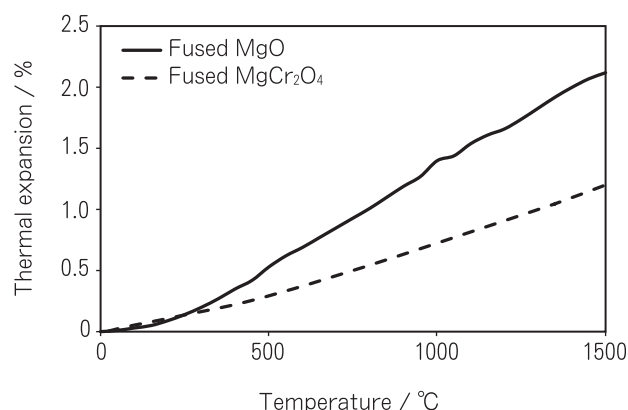


Fig.1 Thermal expansion of fused magnesia and fused magnesia-chrome.

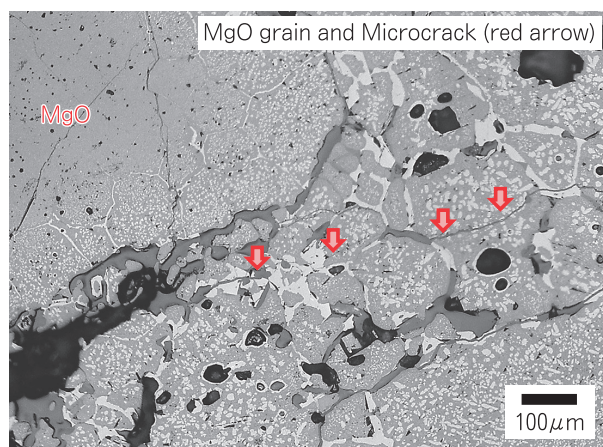


Fig.2 Microcrack observed in bonding phase of semi-rebonded magnesia-chrome bricks.

グクロれんがは膨張量が大きく異なるこれらの原料を組み合わせて製造される。セミリボンドマグクロれんがの焼成後の結合相中に熱膨張の差に起因するマイクロクラック (Fig.2) が生成する。このようなマイクロクラックの導入により、れんが全体としての弾性率を低減できるとともに、進展する亀裂の分散や迂回効果により耐熱スポーリング性を向上させることができる。また、このようなマイクロクラックは、粒子径の大きいマグネシアを使用することで発達しやすくなる。

材質CおよびDは、汎用材質Aをベースにそれぞれ異なる手法で焼成時の物質移動を促進することで焼結を発達させた材質である。Fig.3に材質AとDの微構造を示す。Dは、Aに比較して結合部が太

are described.

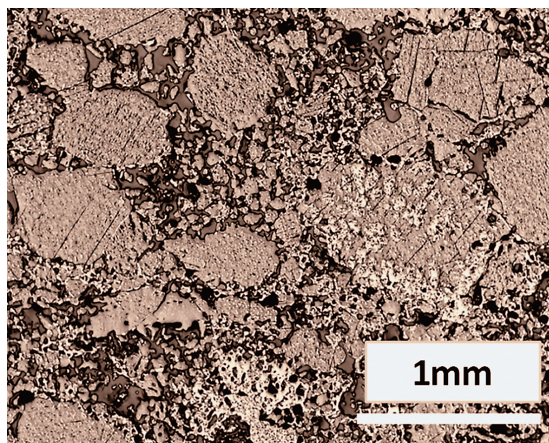
2. Features of Materials A, B, C and D

As summarized in Table 1, chemical compositions of these four materials are almost identical. Thermal spalling resistance of material B is improved by applying course grain size distribution. Improvement of thermal spalling resistance is achieved by adequate introduction of microcracks in the matrix. Figure 1 shows the thermal expansion curves of electro fused magnesia aggregate and electro fused magnesia-chrome aggregate. Both of which are contained in semi-rebonded magnesia-chrome bricks. The difference in thermal expansion behavior between the two aggregates causes microcracks in the bonding phase as shown in Fig.2. Introduction of microcracks improves thermal spalling resistance not only by decreasing Young's modulus but also by crack branch and detour effects. Suitable microcrack introduction is achieved by adequate arrangement of course grain size aggregates.

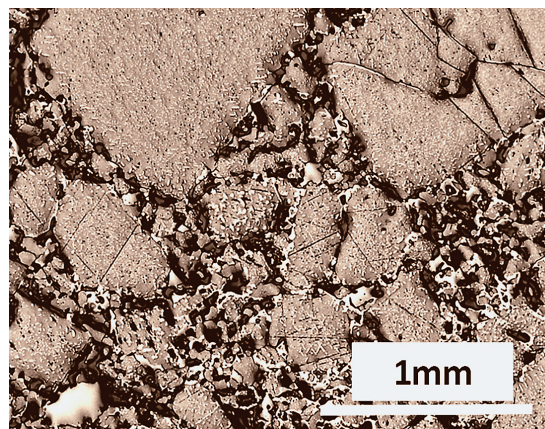
High erosion resistances of materials C and D were the result of sintering structure enhancement achieved by acceleration of the mass transfer rate in the matrix during firing, while, different technologies were applied for materials C and D. Figure 3 compares the microstructures of A and D. Obviously, considerable neck growth and increase in pore diameter can be recognized in material D. These are the evidence of a high evolution degree of sintering structure. A highly evolved firm sintering structure, as observed in material D, inhibits bonding structure destruction induced by abrasion.

3. Evaluation of Thermal Spalling Resistance and Erosion Resistance

In this section, experimental evaluation of thermal spalling resistance and erosion



Material A



Material D

Fig.3 Microstructure of material A and D.

く成長し気孔径も大きくなっており、焼結が発達していることがわかる。材質Dのように結合組織を太く成長させることで、エロージョンによる結合組織の崩壊を低減させることができる。

3. 各材質の特性評価

耐熱スポーリング性の評価は箱型電気炉を用いて、一辺約40mmの立方体のサンプルを用いて実施した。電気炉内の温度を1,200℃とし、1,200℃で15分加熱したサンプルを3分水冷した後に12分空冷する作業を1サイクルとしてれんがが割れるまで繰り返した。

Fig.4はスポーリング試験において割れるまでのサイクル数をAを基準に指数化して表わした耐熱スポーリング指数である。Bは耐熱スポーリング性に優れることがわかる。

耐エロージョン性は、実機における組織劣化を考慮した手法で評価した。エロージョンは組織の劣化や変質を前提として、攪拌などによる溶鋼の衝突による衝撃で組織が摩耗していく現象であることから、組織の劣化や変質の抑制と摩耗の抑制が有効である。組織の劣化や変質は比較的穏やかな熱サイクルや溶鋼やスラグとの反応によって生じる^{1),2)}。ここで、高い耐食性を示すセミリポンド品において熱サイクルによる組織劣化が生じていると仮定した。精錬設備に使用される耐火物は精錬処理の間は高温に曝され、処理後は温度が低下

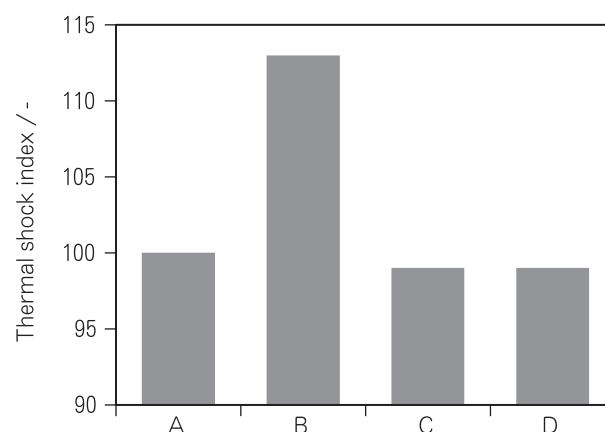


Fig.4 Thermal shock resistance of materials A, B, C and D.

resistance are described.

A thermal spalling test was carried out by utilizing an electric furnace as follows. 40mm cubic specimens were heated in an electric furnace at 1200℃ for 15 minutes subsequent to 3 minutes water quenching followed by 12 minutes natural cooling. This cycle was repeated until fracture. Figure 4 shows the numbers of thermal cycles until fracture normalized by material A. As is obvious, material B shows excellent thermal spalling resistance.

For accurate evaluation of the erosion resistance of these materials, a new method was created by taking the structural deterioration

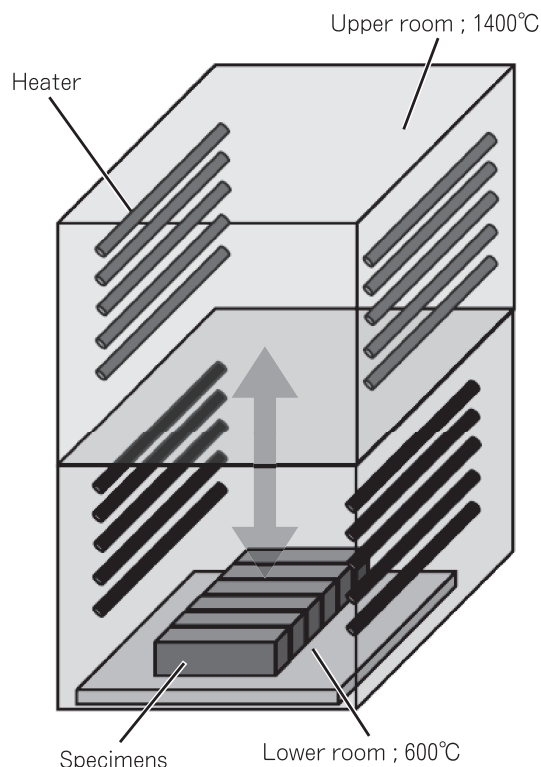


Fig.5 Apparatus for thermal cycle test.

する熱サイクルを受ける。熱衝撃は稼働面でもっとも大きく、温度変化が激しい場合は熱スポーリングで急激に損傷するが、そうでない場合でも比較的穏やかな熱衝撃を繰り返し受ける。すなわち、稼働面として露出している部分は、それ以前に背面側で比較的穏やかな熱衝撃を繰り返し受けており、それによって劣化した組織が溶鋼流の衝突で離脱していくと推定した。このような仮説に基づき、試料に熱サイクルを与え、熱サイクル後の熱間強度を測定することで耐エロージョン性を評価した。

繰り返し加熱試験はFig.5に示す装置を用いて実施した。この試験装置は箱型電気炉が2段積まれたような形となっており、上下の部屋でそれぞれ独立した温度制御が可能になっている。サンプルは炉床の上下に伴って瞬時に部屋を移動することが可能となっている。試験条件は上部の部屋が1,400℃、下部の部屋が600℃として、1,400℃の部屋に10minサンプルを保持した後、600℃の部屋で同じく10min保持する工程を1 cycleとして10cycle

that had occurred in actual vessels into consideration. As is widely accepted, erosion is the abrasion loss of the specific area of which the microstructure had been deteriorated. Since microstructure deteriorations are caused by repetition of moderate thermal shock and/or chemical alteration^{1),2)}, suppression of microstructure deterioration is an effective measure against erosion wear. As for high corrosion resistance semi-rebonded brick, it was assumed that thermal shock is the dominant factor of microstructure deterioration. Refractories installed on steel refining vessels suffer from thermal cycles according to the steel treatment procedure. While the largest thermal shock, which sometime causes spalling wear, occurs at the working surface, moderate thermal shock repeatedly affects the internal part of the refractories and it promotes microstructure deterioration. In other words, the microstructure of the working surface was previously deteriorated by repetitions of moderate thermal shock. Based on the above discussion, the erosion resistance was evaluated by the hot modulus of rupture (HMOR) of the post-cyclic heated specimen.

The cyclic heating was performed with the cyclic heating apparatus shown in Fig.5. This apparatus consists of two vertically connected electric furnaces of which the internal temperature can be controlled independently. The hearth, on which the specimens were set, shuttles between two rooms instantly. In this case, the temperatures of the upper and lower room were controlled at 1400℃ and 600℃, respectively, and 10 thermal cycles, that is, 10 minutes in the upper room and 10 minutes in the lower room were imposed to rectangular specimens of 40×40×160mm followed by evaluation of the HMOR at 1400℃.

Figure 6 shows the HMOR index after cyclic heating. Sintering structure enhanced materials

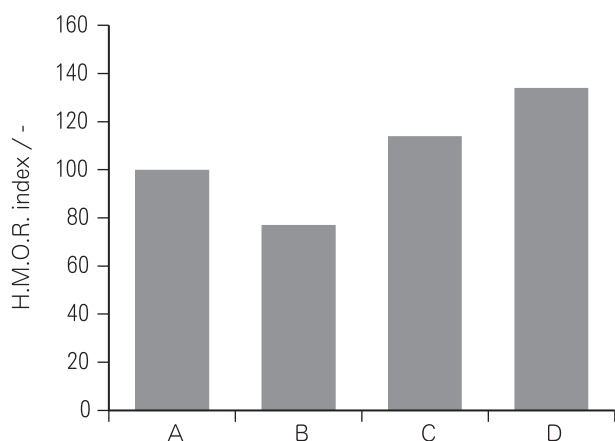


Fig.6 HMOR of materials A, B, C and D after the thermal cycle test.

実施した。サンプルは40mm×40mm×160mmに加工して、Fig.5のように寝かせてセットした。繰り返し加熱試験後のサンプルについて1400℃での熱間曲げ強度を測定した。

Fig.6に熱サイクル後の熱間曲げ強度指数を示す。焼結を促進した材質CおよびDは熱サイクルを与えた後も高い熱間強度を示しており、エロージョンに対する抵抗性に優れると考えられる。Fig.7に熱サイクル後の試料の微構造を示す。材質Cは粒子間に観察される隙間が小さく、結合組織の崩壊が抑制されていることがわかる。

4. 実機使用

材質Aは、汎用性に優れ広く使用されているが、X所のRH下部槽においては明らかに熱スパーリングで損傷していることが使用後からわかった。そこで、材質Bを適用した。Fig.8に損耗速度指数を示すが、材質Bの適用により約10%の損耗速度低減が図られた。

この結果より、材質BをY所のRH下部槽に適用したが、損耗速度は悪化する結果となった。使用後品の観察からY所においてはエロージョンによる損耗が支配的であると結論し、材質Cを適用した。その結果、Fig.9に示すように材質Cで損耗速度の改善が図られた。材質Dについてはテストに向け客先提案中であり結果が期待される。

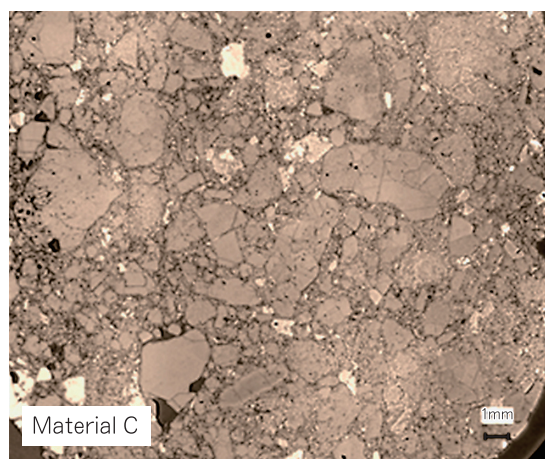
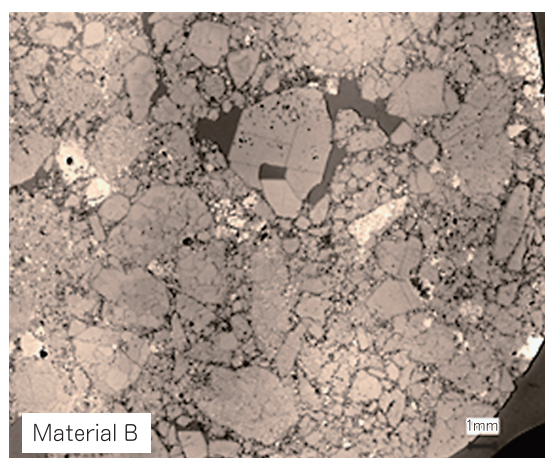
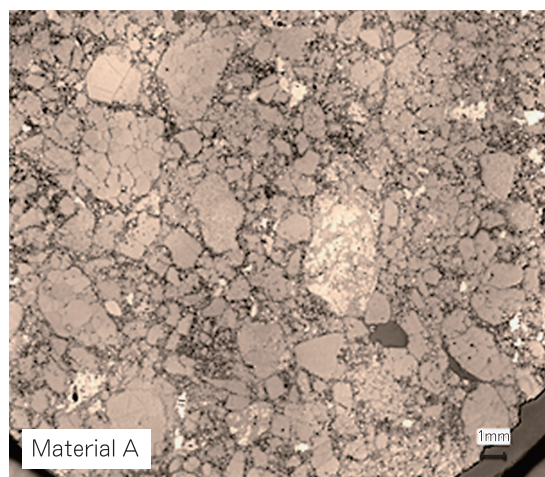


Fig.7 Comparison of microstructure after thermal cycle test.

C and D showed high HMOR after cyclic heating which ensures high erosion resistance. Figure 7 shows the microstructure of materials A, B and C after the cyclic heating. The smaller size of

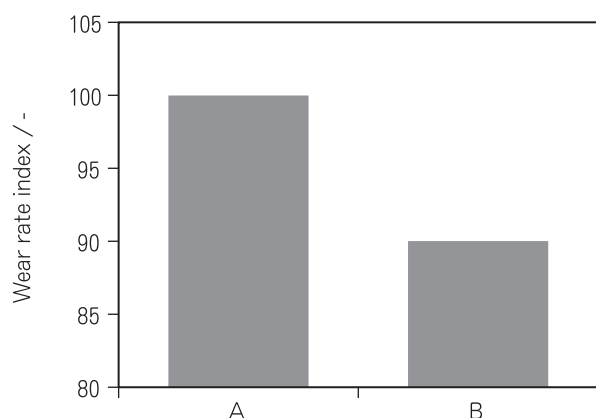


Fig.8 Wear rate index at lower vessel of RH degasser of X mill.

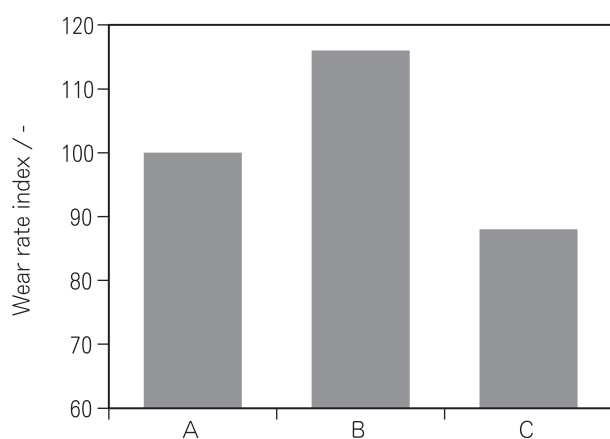


Fig.9 Wear rate index at lower vessel of RH degasser of Y mill.

緒言で述べたように、RHの構造や操業と損耗形態の関連は明らかではない場合が多い。しかし、使用後の状態を観察しながら損耗の主要因を推定、それに基づくれんが特性の制御で損耗速度の低減を図ることが可能である。当社は耐食性に優れるセミリボンドのマグクロレンがとして、汎用性に優れる材質Aに対して、耐熱スポーリング性に優れる材質B、耐エロージョン性に優れる材質C、Dをラインナップしている。また、これらの設計技術をベースにさらなる特性調整も可能である。

the inter-particle voids observed in material C suggests inhibition of sintering structure deterioration, which was induced by cyclic thermal shock.

4. Commercial Application

Material A, with general versatility, is being widely used in several furnaces including lower vessels of RH degassers of steel mills X and Y. In steel mill X, post use investigation results of material A showed that the lower vessel of the RH degasser was obviously worn by thermal spalling. Hence, material B, with high spalling resistance was applied to this vessel. As a result, the wear rate was decreased by 10% as shown in Fig.8.

On the basis of this result, material B was applied to the RH lower vessel of steel mill Y. Unfortunately, the wear rate was increased. According to the investigation of the bricks after use, it was concluded that erosion wear was dominant in the case of steel mill Y. Therefore, material C was selected. As a result, the wear rate became smaller as shown in Fig.9. Although material D hasn't been used for commercial vessels at this moment, good results are expected for the vessels seriously damaged by abrasion.

As mentioned in the introduction, the influence of operating conditions and lining design on the difference in damage status is unclear. However, reduction in the wear rate is possible by optimizing brick characteristics on the basis of careful investigation of the used brick. We have an extensive lineup of high corrosion resistance semi-rebonded magnesia-chrome bricks as described in this article. In addition, on the basis of our material design technology, further optimization is possible.

5. 結言

セミリボンドのマグクロレンがは、その高耐食性から重処理により清浄鋼を溶製するRHやAODなどの精錬設備で適用が広がっている。これに対して、当社は汎用性に優れる材質A、耐熱スポーリング性に優れる材質B、耐エロージョン性に優れる材質CおよびDをラインナップしておりそれぞれの損耗形態に対して効果が得られている。また、これらの設計技術を応用することで、さらなる特性調整も可能である。

5. Conclusion

Applications of semi-rebonded magnesia-chrome bricks for clean steel refining facilities such as the RH degasser or AOD are broadening because of their superior corrosion resistance. We have an extensive lineup of high corrosion resistance semi-rebonded magnesia-chrome bricks such as ; material A with general versatility, material B with high spalling resistance and material C and D with excellent erosion resistance. In addition, further optimization is possible.

References

- 1) Naoyoshi Nameishi, Tanezo Ishibashi, Tatsuo Matsumura, Hideo Adachi, Hirosuke Osaki : Taikabutsu 33 [9] (1981) pp.530-537.
- 2) Tsugio Yukinawa, Kouichi Suzuki, Masashi Arai : Taikabutsu 41 [8] (1989) pp.431-436.