

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

取鍋用クロムフリースリットプラグの開発

Development of Chromium-free Slit Plug for
Steel Ladle

向 田 吉 光
Yoshimitsu MUKAIDA

籠 貴 大
Takahiro KAGO

浅 川 幸 治
Koji ASAKAWA

品川技報

取鍋用クロムフリースリットプラグの開発

Development of Chromium-free Slit Plug for Steel Ladle

向 田 吉 光^{*1} 籠 貴 大^{*2} 浅 川 幸 治^{*3}
Yoshimitsu MUKAIDA Takahiro KAGO Koji ASAKAWA

要 旨

製鋼の二次精錬で使用される取鍋用ガス吹きプラグでは、バブリングの信頼性の面から、多孔質れんがを用いたポーラスプラグが広く使用されている。また、近年ではプレキャストブロックの中にスリット状の貫通孔を設置することで、大流量のガス通気を可能とし、耐用性にも優れるスリットプラグの適用も増加している。

取鍋用ガス吹きプラグは、その使用過程において通気回復を目的に酸素洗浄される場合が多いため、具備特性として高耐食性を必要とする。それゆえ、当社ではスリットプラグ用キャストブルに酸化クロムを添加し高耐食性を付与しているが、環境面ではクロムフリーの強い顧客ニーズがあった。

そこで今回、キャストブルの緻密化を図ることにより、従来品と同等の耐食性を示すクロムフリースリットプラグを開発した。

Abstract

From reliability point of view, as a gas blowing plug for steel ladle used in secondary refining, the porous plug is widely used. In recent years, application of slit plugs, which through slits installed pre-casted blocks, has been broadening because of large gas flowability as well as excellent durability.

High corrosion resistance is required of gas blowing plugs for steel ladles because the plugs are cleaned by oxygen gas blowing to recover gas flowability while in use. For the purpose of improving corrosion resistance, chromium oxide is added to slit plug. On the other hand, customers demand chromium-free products from an environmental point of view.

Therefore, we used the technique of densification to develop a chromium-free slit plug, which shows the equivalent level of corrosion resistance to the conventional chromium oxide containing product.

1. 緒言

製鋼の二次精錬では、溶鋼温度の調整、成分の均一化、介在物の除去などを目的に、取鍋の底にガス吹きプラグを装着し、アルゴンなどの不活

1. Introduction

During secondary refining, the molten steel and refining agent are stirred by blowing an inert gas such as argon through the gas blowing

^{*1} 西日本工場 赤穂製造部 Ako Plant, West Japan Works

^{*2} 西日本工場 赤穂製造部 主任部員 Assistant Manager, Ako Plant, West Japan Works

^{*3} 西日本工場 赤穂製造部 主任部員 Staff Manager, Ako Plant, West Japan Works

性ガスを吹き込むことで、溶鋼や精錬剤の攪拌を行っている。

Fig.1に二次精錬として最も一般的なLF処理装置の概略図を示す。またFig.2に取鍋の底に装着されるガス吹きプラグの概略図を示す。ガス吹きプラグには、稼働中におけるバブリングの信頼性の高さから、多孔質れんがを用いたポーラスプラグと、精錬効率向上の要求に対し、プレキャストブロックの中にスリット状の貫通孔を設置し、大流量のガス通気が可能で、耐用性にも優れるスリットプラグがある。

取鍋用ガス吹きプラグは、鑄造完了後に稼働面へ地金等が付着すると、次回処理時にガス吹きが困難となるため、排滓後にプラグの稼働面を酸素洗浄し、地金等を除去するのが一般的である。この時、酸素洗浄により生じた高FeOの影響でプラグが溶損するため、高耐食性を必要とする。そのため、当社のスリットプラグでは、酸化クロムを添加することにより高耐食性を付与してきた。

しかしながら、土壌汚染等の環境面から、酸化クロムを含有する使用済みスリットプラグの廃棄処理が、一部で問題視されるようになった。酸化

plug installed on the bottom of the ladle. The stirring is carried out for in order to adjust the molten steel temperature, homogenize components and remove inclusions, etc.

Figure 1 is a schematic view of ladle furnace (LF) which is one of the most common processing units for secondary refining. Figure 2 is a schematic view of a gas blowing plug installed on the bottom of the ladle. There are two types of gas blowing plugs. One is a porous plug which has high reliability in blowing stability during operation. Another is a slit plug which has been given high flow ability and excellent durability by installing through holes in the precast body.

The gas blowing plug for the steel ladle is usually cleaned by oxygen gas to remove steel skull on the top of the plug after the slag discharging so as. To prevent from failure in blowing for next service. During cleaning, molten FeO is generated as a result of reaction between oxygen and iron and it corrodes the plug. Thus, high corrosion resistance is required for plug material. Therefore, we have improved corrosion resistance by adding chromium oxide to the castable for the slit plug.

However, waste treatment of used slit plugs

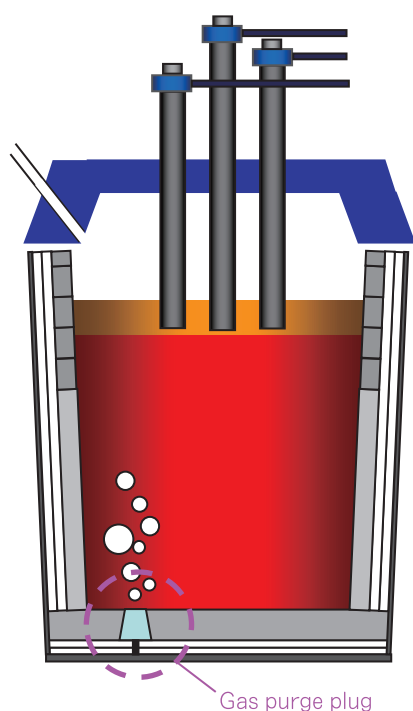


Fig.1 Ladle furnace.

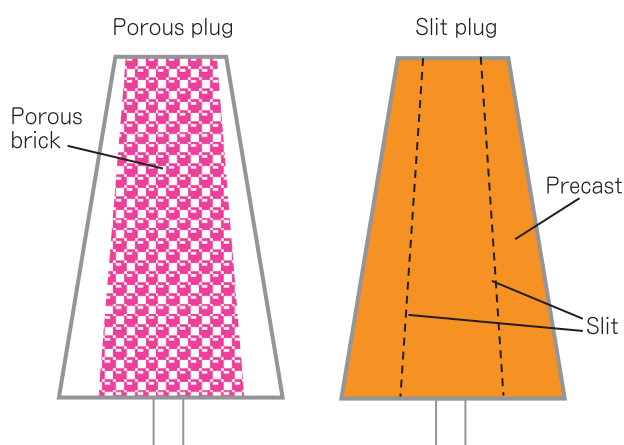
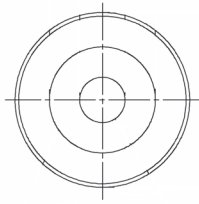
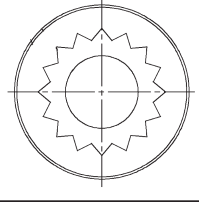
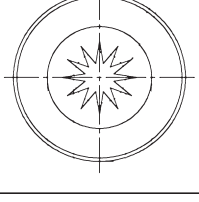
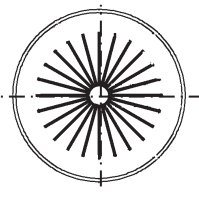


Fig.2 Ladle gas purge plugs.

Table 1 Slit designs of slit plug

Slit arrangement		Ventilation features
type-1		[Slit] • Thickness 0.2mm • Tip diameter ϕ 30-70 • Area 61mm ² [Gas flow rate] • 200~250NI/min (0.1MPa)
type-2		[Slit] • Thickness 0.2mm • Tip diameter ϕ 42-82 • Area 88mm ² [Gas flow rate] • 250~300NI/min (0.1MPa)
type-3		[Slit] • Thickness 0.2mm • Tip diameter ϕ 35-70 • Area 107mm ² [Gas flow rate] • 350~400NI/min (0.1MPa)
type-4		[Slit] • Thickness 0.2mm • Width 20mm or 25mm or 40mm • Number 18~36 • Area 72~360mm ² [Gas flow rate] • 200~550NI/min (0.1MPa)

クロムを無添加とした材料の顧客ニーズは高く、耐食性に優れるクロムフリースリットプラグの開発に至った。

2. 従来品の特徴

Table 1に、当社スリットプラグのスリット形状の一例を示す。当社では、酸素洗浄時の通気回復を早期に達成することを目的に、連続したスリット構造を採用している（Type 1～3）。通気回復が容易であると、酸素洗浄時間が短縮され、プラグの溶損を軽減できる。また、プラグのガス流量は、スリットの断面積によってコントロールされるため、スリットの形状を任意に組み合わせ、使用条件に合わせたガス流量のプラグを提案することが可能である。

which contain chromium oxide has become a problem from an environmental standpoint. Hence, we have developed a chromium-free slit plug which has excellent corrosion resistance corresponding to customer's demands for chromium oxide free refractories.

2. Features of the Conventional Product

Table 1 shows an example of slit shape in the slit plug. We have adopted a continuous slit structure in order to achieve gas flow recovery in short period of time during oxygen cleaning (Type1-3). Quick recovery of gas flow reduces oxygen cleaning time and corrosion of the plug. In addition, the gas flow rate of the plug can be

Table 2 Properties castables for slit plug

Material name	PW4YC	5SP	P7X
Apparent porosity / %	23.6	23.7	20.3
Bulk density	2.92	2.91	3.10
Compressive strength / MPa	45	42	15
Chemical composition / %			
Al ₂ O ₃	90	88	83
MgO	3	4	2
Cr ₂ O ₃	5	5	12
Characteristic	General	High spalling resistance	Unburned

Table 2に、スリットプラグに使用するキャストブルの品質特性を示す。稼働時のスリットの閉塞を防止するため、容積安定性に優れるアルミナ-スピネル材質を適用している。表中のPW4YC材質は最も実績のある汎用品で、5SP材質は骨材銘柄や粒度構成の変更により耐熱スポーリング性の向上を重視し設計した材質である。この2材質を中心に、顧客の使用条件に合わせた材質選定、材質改善を実施している。

さらに、上述の2材質は高温焼成 ($\geq 1500^{\circ}\text{C}$) し製造しているが、不焼成 ($\leq 500^{\circ}\text{C}$) のP7X材質も実用化済みで、こちらは海外の顧客にて工程使用されている。これらいずれの材質も、耐食性の向上を目的に酸化クロムを添加している。

3. 酸化クロムの耐食性への影響

酸化クロムを添加している汎用品PW4YC材質と、同材質をベースに酸化クロムを無添加とした試作品を作製し、耐食性の比較を行った。評価にはロータリースラグ浸食試験法を用い、 1650°C - 3h加熱、スラグにはミルスケールを使用した。尚、耐食性試験結果は酸化クロムを添加した材質の溶損量を100とする指数で表示した。

Fig.3に耐食性試験結果を示す。酸化クロムを無添加とすると耐食性が25%低下した。酸化クロムは、耐食性向上に大きく寄与していることが分かる。

4. 改良品の特徴と実験結果

スリットプラグのクロムフリー化には、酸化クロムを無添加としながら、従来品と同等以上の耐

controlled by the cross-sectional area of the slit. It is possible to match the gas flow rate of the plug to the operating conditions by adjustment of the slit shape.

Table 2 shows the characteristics of the castable applied to the slit plug. We have applied an alumina spinel material which is excellent in volume stability in order to prevent clogging of the slit while in service. PW4YC (in the table) is a general-purpose material which has been used by many customers. 5SP is designed to improve thermal spalling resistance by adjusting the aggregate composition and particle size configuration. We selected and improved the materials to meet the operating conditions of customers based on these two materials.

The two materials described above are burned at high-temperature ($\geq 1500^{\circ}\text{C}$). P7X is unburned ($\leq 500^{\circ}\text{C}$) and applied to plugs of overseas customers. Chromium oxide has been added to all these materials to improve corrosion resistance.

3. Influence of Chromium Oxide on Corrosion Resistance

We compared the corrosion resistance of PW4YC and PW4YC based material without chromium oxide by rotary slag corrosion test. The samples were corroded at 1650°C for 3 hours employing, a mill scale as a corrosion agent. The results are indicated by index as

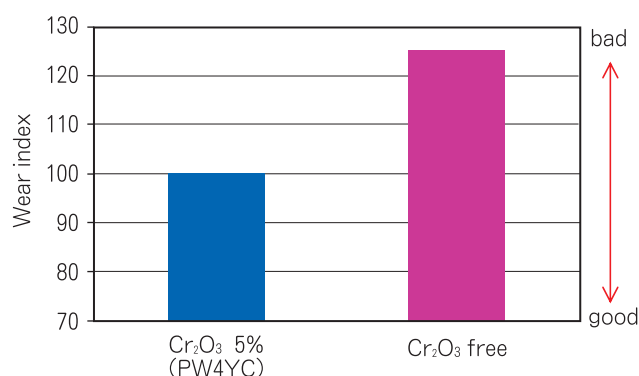
Fig.3 Influence of Cr₂O₃ on corrosion resistance.

Table 3 Properties of the improved castable

Material name	AS153
Apparent porosity / %	15.1
Bulk density	3.15
Compressive strength / MPa	25
Chemical composition / %	
Al ₂ O ₃	93
MgO	5
Cr ₂ O ₃	—
Characteristic	Unburned

食性を有する材質が必要である。そこで、酸化クロムを無添加とした時の耐食性の低下を補完するため、①高機能性分散剤を適用した混練水の減量（汎用品より添加水量1.2%減量）による緻密化、②スピネル原料の増量、の2点を実施した。

Table 3に、改良品であるクロムフリーキャストブルAS153材質の品質特性を示す。尚、AS153材質は上述の2点の改良に加え、海外向けで実績のある不焼成品として開発した。

今回開発したクロムフリーキャストブルAS153材質の改善効果を確認するため、酸化クロムを添加した汎用品PW4YC材質との耐食性を比較した（試験条件は前述と同じ）。また、試料の前処理として、改良品は110℃×24h乾燥、汎用品は1500℃×3h焼成したものを使用した。Fig.4に、耐食性試験後試料の切断面と溶損指数を示す。改良品は酸化クロム無添加でありながら、酸化クロムを添加した汎用品よりも20%耐食性が優れる結果となった。緻密化およびスピネル増量は、高FeOに対する耐食性向上に有効であったと考える。

さらに、耐熱スポーリング性へ与える影響も調

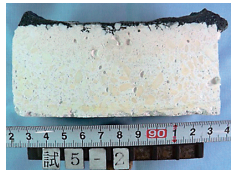
Material name	AS153 (Improved)	PW4YC
Cut surface		
Wear index	80	100

Fig.4 Cut surfaces after corrosion resistance test.

4YC with chromium oxide at 100.

Figure 3 shows the corrosion test results. Corrosion resistance of the chromium-free material was decreased by 25%. As is obvious, chromium oxide greatly contributes to the improvement of corrosion resistance.

4. Features of Improved Products and Experimental Results

Chromium-free slit plugs are required to have equivalent or superior corrosion resistance to conventional products which contain chromium oxide. We examined the following two technologies in order to improve the corrosion resistance of chromium-free material ; ① densification by reduction of mixing water with a high performance deflocculate (1.2% weight loss of the mixing water than general-purpose product) and ② increase of spinel composition.

Table 3 shows the characteristics of the improved chromium-free castable AS153. In addition to the above two modifications, we have developed it as an unburned plug. It has been used in overseas customers.

We compared the corrosion resistance of newly developed chromium-free AS153 and PW4YC containing chromium oxide (Test conditions were the same as described above). As a pre-treatment of the sample, the newly developed product was pre-dried at 110℃×24h

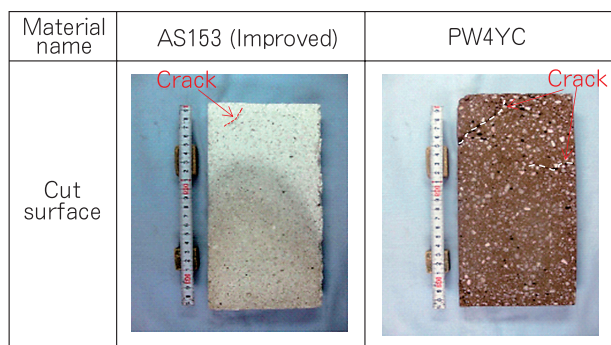


Fig.5 Cut surfaces after spalling test.

Material name	AS153(Improved)	PW4YC
Cut surface		
Service life(ch)	29	18
Wear rate (mm/ch)	8.2	9.3

Fig.6 Cut surfaces of the improved and conventional plug after use.

査した。改良品AS153材質と汎用品PW4YC材質を並形形状に鑄込み、加熱冷却を繰り返すことで発生する亀裂の程度で、耐熱スポーリング性を定性的に評価した。加熱は1500℃、15分間、冷却は常温、15分間とし、この加熱冷却を3回繰り返した。また、試料の前処理は耐食性試験と同様に実施したものを使用した。Fig.5に、スポーリング試験後試料の切断面を示す。改良品は汎用品に比べ亀裂の程度が軽微で、耐熱スポーリング性においても良好な結果を示した。

5. 実機使用結果

酸化クロムを無添加とした改良品AS153材質を、A製鉄所（取鍋容量100t）にて実機使用した。

Fig.6に改良品と汎用品の使用後の切断面状況を示す。改良品は溶損による損傷が軽微で、汎用

and general-purpose product was pre-fired at 1500℃×3h.

Figure 4 shows the cut surfaces and the corrosion index of the test samples. The newly developed product showed 20% improvement in corrosion resistance in comparison with the general-purpose product containing chromium oxide.

Thus it is verified that densification and increase in spinel was effective in improving corrosion resistance against high FeO slag.

Furthermore, we evaluated the thermal spalling resistance qualitatively. 230×114×65mm specimens of AS153 and PW4YC were heated at 1500℃ for 15 minutes followed by 15 minutes natural cooling. This cycle was repeated 3 times. For the thermal spalling experiment, the specimens were pre-treated in the same procedure as the pre-corrosion test specimens. Figure 5 shows the cut surfaces of the samples after the spalling test. The newly developed product also showed superior thermal spalling resistance to the general-purpose product.

5. Result of Field Trial

Improved chromium-free product AS153 was used in Steel Mill A (Ladle capacity 100t). Figure 6 shows the cut surfaces of the improved product and general-purpose product after use. The improved product showed a little damage. The wear rate was improved by about 10% compared to the general-purpose product. Also, no gas blowing problem was recognized for LF processing.

6. Summary

Castable for slit plugs contains chromium oxide to improve the corrosion resistance. To meet environment requirements, we have developed a chromium-free castable. Thanks to technologies such as densification by reduction

品と比べ、損傷速度は約10%改善されたことから、狙い通りの効果が得られたと考える。また、LF処理時のガス吹きも問題なく行われた。

6. まとめ

耐食性向上を目的に、スリットプラグ用キャストابلへ酸化クロムを添加していたが、環境問題に配慮しクロムフリーのキャストابلを開発した。高機能性分散剤適用による低水分緻密化と、スピネル原料の増量により、クロムフリーとしても汎用品と同等以上の耐食性、耐熱スポーリング性を得ることができた。実機テストにおいても、高耐用で、ガス吹きにも問題が無いことを確認した。

of the mixing water with high performance deflocculate and increase of spinel composition, the new chromium-free product exhibits equivalent or superior corrosion resistance and thermal spalling resistance to general-purpose products. In the field trial, the improved product showed longer service life without any problem in gas blowing.

Reference

- 1) E. Ishihara and K. Sasaki : Shinagawa Technical Report, 53 73-80 (2010).