

転炉装入壁用 MgO-C れんがの開発

Development of MgO-C Bricks for Scrap Impact Panel in Converter

岸本一輝*, 杉本涼介*, 塩濱満晴**, 後藤 潔***, 森川勝美****

Kazuki KISHIMOTO*, Ryosuke SUGIMOTO*, Michiharu SHIOHAMA**,
Kiyoshi GOTO*** and Katsumi MORIKAWA****

1 緒言

転炉の内張材には、スラグによる侵食、熱的、機械的スポーリングに対する抵抗性が高いことから MgO-C れんがが用いられている。また、転炉は部位によりその損傷形態が異なるため、部位毎に材料設計を適正化させるのが一般的である。今回の対象部位である装入壁とは、スクラップ装入時や注銑時のインパクト部位のことであり、衝撃損傷も加わることが他部位と大きく異なるため、転炉では最も損傷が激しい部分である。よって、過去から装入壁用部材の材質設計に関して多くの検討がなされてきた。¹⁻³⁾しかし、依然として耐用性改善ニーズが高い部位である。また、今後カーボンニュートラルを志向して転炉のスクラップ比率が上がることも想定され、ますます装入壁用 MgO-C れんがの高耐用化ニーズが増大すると考えられる。

今回は転炉装入壁で耐用性に優れる MgO-C れんがを開発するために行った以下の一連の検討事項を報告する。

- ・使用後品調査による損耗形態の把握
- ・スクラップ衝撃を模擬したラボ評価
- ・スクラップ衝撃に対する必要具備特性の明確化
- ・特性改善手法
- ・開発材特性

2 転炉装入壁材の損耗要因と形態

操業操作毎に転炉装入壁材の損耗要因を挙げると、(1)スクラップ装入時にはスクラップによる衝撃、(2)溶銑装入時には溶銑の衝撃及び熱衝撃、(3)吹錬中にはスラグによる溶損であるが、衝撃損傷を受ける点が他の部位と比べて異なる点である。また、多くのユーザーでは装入壁の損耗が他の部位より速いこと

1 Introduction

MgO-C bricks are used as lining materials in converter because of high resistance to corrosion, thermal and mechanical spalling. Since the damage pattern of converter differs depending on the part, it is common to optimize the material design for each part. The scrap impact panel, which is the target area of this study, is the impact area during scrap charging and hot metal charging, and these are different condition from other area. So, it is the most severely damaged area in the converter. Therefore, there have been many studies on the material design in the past¹⁻³⁾. However, there is still a high need to improve the durability of the material for this area. As the scrap ratio of converters is expected to increase as the world aim carbon-neutral, the need for longer service life for scrap impact panel is expected to increase.

In this study, we report on the following series of studies conducted to develop MgO-C bricks with higher durability in scrap impact panel.

- Understanding wear mechanism through investigation of the used bricks
- Laboratory evaluation simulating scrap impact
- Clarification of required characteristics for scrap impact
- Characteristic improvement methods
- Characteristics of developed materials

2 Wear factor and characteristics of scrap impact panel after service

The wear factors of scrap impact panel materials for each operation are as follows 1)impact damage by scrap during scrap charging 2)impact damage and thermal shock by hot metal during hot metal charging 3)corrosion by slag during blowing. Thermal shock and corrosion damage almost all area of lining, but the impact damage is characteristic only in the scrap impact panel. It is clear that impact damage accelerates wear, because in many users, wear of the scrap impact panel is faster than other area. Therefore, it is important to reduce this impact damage as

* 技術研究所 製品プロセス研究センター Product R&D Center, Technical Research Labs.

** 技術研究所 製品プロセス研究センター マネージャー Manager, Product R&D Center, Technical Research Labs.

*** 技術研究所 副所長 Deputy Senior General Manager, Technical Research Labs.

**** フェロー, 技術研究所 所長 Fellow, Senior General Manager, Technical Research Labs.

から、この装入壁特有の衝撃損傷が損耗を助長していることは明らかである。よって、可能な限りこの衝撃損傷を抑制することが、装入壁材の耐用性向上には重要だと考えられる。

衝撃による損傷形態を明らかにするために転炉装入壁の使用後品を調査した。図1には、使用後品の切断面写真を示す。スクラップは転炉を傾転させて装入されるので、装入時と同じ向きとなるように写真も斜めに示している。稼働面には、通常の使用後れんがにはみられない、スクラップ装入によるものと考えられる貫入痕(凹み)があると共に、この貫入痕を起点にれんが内部に斜めに進展する亀裂が認められた。この亀裂には、メタルが侵入していることから解体時ではなく稼働中に発生したものだと考えられる。熱衝撃などで発生する亀裂は稼働面と平行に発生していることが多く、これとは方向が異なることからスクラップの衝撃により発生した亀裂だと考えられる。この亀裂がれんが端面まで到達すると剥落につながる。つまり、スクラップによる衝撃形態には、①スクラップの貫入そのものと②衝撃時の亀裂発生及び進展による剥落の2パターンに分けられる。

3 各種評価方法

3・1 重錘落下衝撃試験

スクラップによる2つの損耗形態に対して要求される材料特性を明らかにするために、スクラップ衝撃を模擬した重錘落下試験を実施した。試験の概略図を図2に示す。先端が頂角90度の円錐状の重錘を落

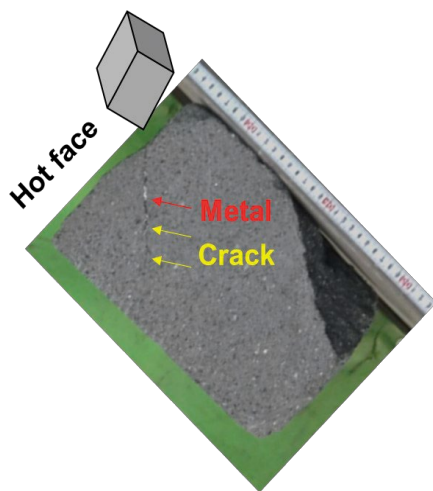


Fig. 1 Cross section of used brick at scrap impact panel.

much as possible to improve the durability of the scrap impact panel.

In order to clarify the characteristics of damage caused by impact, the bricks of the scrap impact panel after use were investigated. Fig. 1 shows a photograph of the cross section of a brick after use. Since the scrap is charged by tilting the converter, the photograph is also shown at an angle so that the orientation is the same as when the scrap was charged. There is an indent on the hot face, which was probably caused by scrap charging, and cracks propagating diagonally into the brick originating from the indent. Cracks are not observed in other areas in used bricks. It is presumed that this crack occurred during operation, not during dismantling, because metal had penetrated into the crack. Cracks generated by thermal shock often lie parallel to the hot face, but this crack is different in direction, so it is considered that the crack generated by scrap impact. If the crack reaches the end face of the brick, it will lead to peeling. In other words, the wear mechanism caused by the scrap impact can be divided into two patterns: (1) indent caused by scrap (2) peeling caused by crack generation and propagation.

3 Evaluation methods

3・1 Heavy weight indenter drop test

In order to clarify the required material properties for two types of wear form caused by scrap, heavy weight indenter drop test simulating scrap impact was conducted. A schematic illustration of the test is shown in Fig. 2. The depth of indent and crack propagation in the specimens were evaluated by dropping a conical weight with a 90° apex angle. The weight of indenter was 10kg and dropped from height of 1.5m. The test was conducted on a 100×100×230mm rectangular specimen that was fired at 1400°C for 10 hours in a reducing atmosphere and

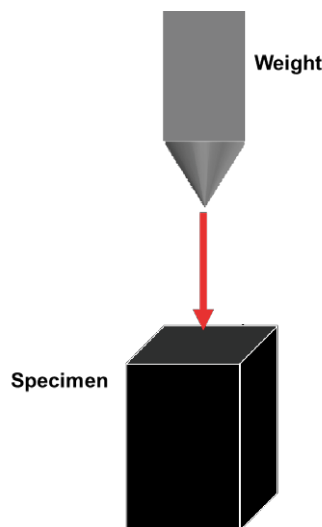


Fig. 2 Schematic illustration of the heavy weight indenter drop test.

下させ、試料の貫入痕深さと亀裂深さを評価した。重錘の重量は10kgで高さ1.5mから落下させた。また、試験片は1400℃で10時間還元焼成した100×100×230mmの直方体の試料を用い、周囲を4面拘束した状態で試験した。貫入痕深さは3次元計測機にて、重錘落下面から貫入痕の最深点までの垂直距離を計測した。亀裂深さは切断面にて貫入痕の最深点から亀裂の先端までの直線距離をノギスで計測した。

3・2 破壊エネルギー

亀裂進展がスクラップ衝撃による一つの損傷要因となっていることから、これらの抵抗性を図る指標として有望だと考えられる破壊エネルギーを評価した。1400℃で10時間還元焼成した13mmのノッチを入れた40×40×160mmの試験片を準備し、スパン140mmで3点曲げ試験にて評価した。変位量はデジタル画像相関法(以下DICM)により計測した。破壊エネルギーは式①を用いて計算した。試験は、最大荷重の10%になった時点で測定終了とした。

$$\gamma = W/2A \text{ 式①}$$

γ : 破壊エネルギー W: 荷重変位曲線下側の面積(仕事量) A: 破断部分投影面積

図3に、黒鉛15mass%のMgO-Cれんがをクロスヘッド変位及びDICMそれぞれの手法で変位を計測した際の荷重-変位曲線の比較を示す。同一材質の測定でありながらクロスヘッドのほうが明らかに変位が大きい。荷重-変位曲線から計算した破壊エネルギー値を図中に示しているが、DICMのほうがばらつ

constrained on four sides around. The indent depth was measured by a 3D measuring machine as the vertical distance from the surface to the deepest point of the indent. Crack propagation depth from the surface to the deepest point of the crack was measured with a caliper.

3・2 Fracture energy

Since crack propagation is one of the damage factors caused by scrap impact, the fracture energy was evaluated as a promising index of resistance to these factors. The specimens of 40×40×160mm with a 13mm notch was prepared with firing in a reducing atmosphere at 1400℃ for 10h. The specimen was evaluated by a three point bending test with a span of 140mm. Displacement was measured by digital image correlation method (DICM). The fracture energy was calculated using equation (1). The test was terminated at 10% of the maximum load.

$$\gamma = W/2A \dots (1)$$

γ : fracture energy, W: area under load-displacement curve (workload), A: projected area of fracture surface.

Figure 3 shows a comparison of the load-displacement curves of MgO-C bricks with 15mass% graphite when displacement is measured using the crosshead displacement and DICM. Although the same sample was measured, the displacement of the crosshead was clearly larger. The fracture energy calculated from the load-displacement curves are shown in the figure. Here, dispersion of fracture energy with DICM is different from that with crosshead displacement and small. This is because of the asperity of the test specimens and play among sample specimen and measuring jigs. To clarify the effect of the difference between measurement methods on the fracture energy, the results derived from various MgO-C bricks with the two method are shown in Fig. 4. The vertical axis shows the subtracted value of the fracture energy derived

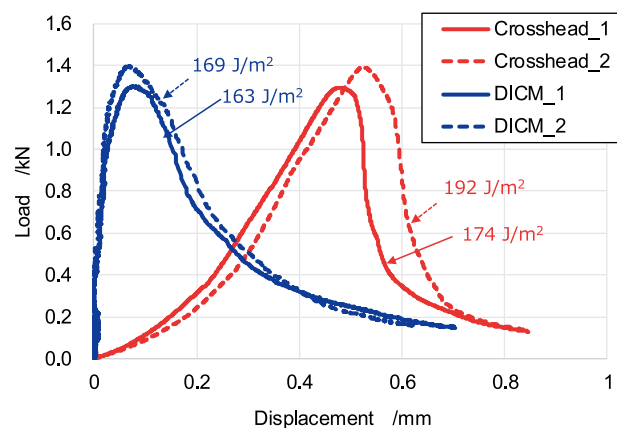


Fig. 3 Comparison of load-displacement curves between crosshead and DICM

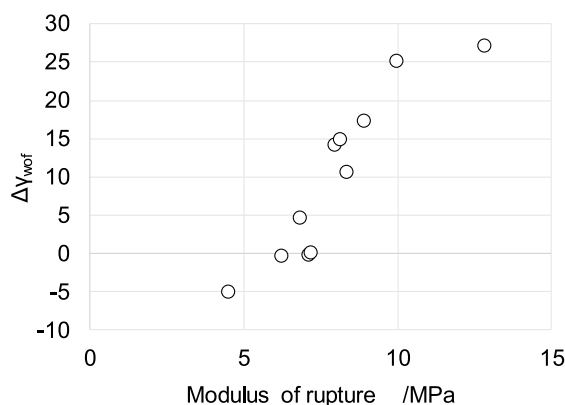


Fig. 4 Difference of fracture energy by crosshead and DICM

きが小さく、また破壊エネルギーに差異が認められる。これは、サンプルの凹凸及び接触状態などが影響しているためだと考えられる。計測手法の違いによる破壊エネルギー値への影響を明確化するために、曲げ強さの異なる各種 MgO-C れんがで比較評価した結果を図4に示す。縦軸は、クロスヘッド変位計測の破壊エネルギーから DICM 計測の破壊エネルギーを引いた差を $\Delta\gamma_{wof}$ として示す。高強度材ほどクロスヘッド変位での破壊エネルギー値が高くなるのが分かり、大きいものでは約 20% の差が生じていた。これは、クロスヘッド変位では剛性不足に起因し支持ロール自体の変位も検出されているためだと考えられる。これらの結果から、変位計測手法として DICM を活用することで、材料のみの変位から計算された正確な破壊エネルギーの評価が可能となると判断した。

4 実験結果

4・1 重錘落下衝撃試験による損傷

図5には重錘落下衝撃試験後の試料の切断面写真を示す。重錘落下位置には凹みが見られ、その下部には凹みの先端部を起点とした亀裂が下部方向へ進展していた。これらの損傷形態は、実機使用後れんがで見られた損傷形態と類似していることから、本試験がスクラップ衝撃による損傷評価として有効だと考えられる。

4・2 衝撃損傷への関連物性の評価

次に、重錘落下によって起こる貫入及び亀裂損傷が耐火物のどのような特性との関連性が深いかを調査した。

based on DICM from that based on crosshead displacement as $\Delta\gamma_{wof}$. As the modulus of rupture increased, the fracture energy measured with crosshead displacement tend to be higher, with a difference of about 20% for the larger ones. This is because the crosshead displacement detects the displacement of the support roll itself due to the lack of stiffness. By using DICM as a displacement measurement method, it is possible to evaluate the accurate fracture energy calculated from the deformation of the test specimen itself.

4 Experiment result

4・1 Heavy weight indenter drop test

Figure 5 shown the cross section after heavy weight indenter drop test. An indent was found at the weight drop point, and a crack propagated from the tip of the indent to the bottom. These damage appearance are similar to those observed used bricks, suggesting that this test is useful to evaluate damage caused by scrap impact.

4・2 Evaluation of physical properties related to impact damage

We investigated which physical properties of materials are related to the indent and crack damage

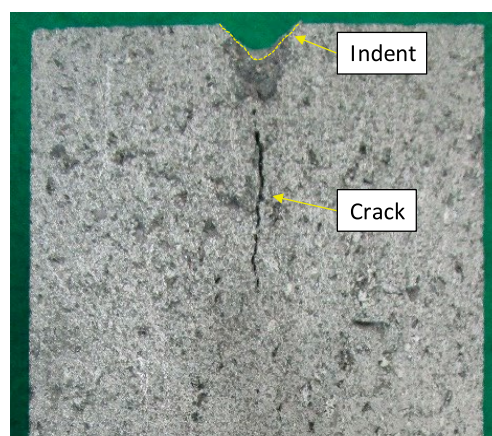


Fig. 5 Cross section of sample after the heavy weight indenter drop test.

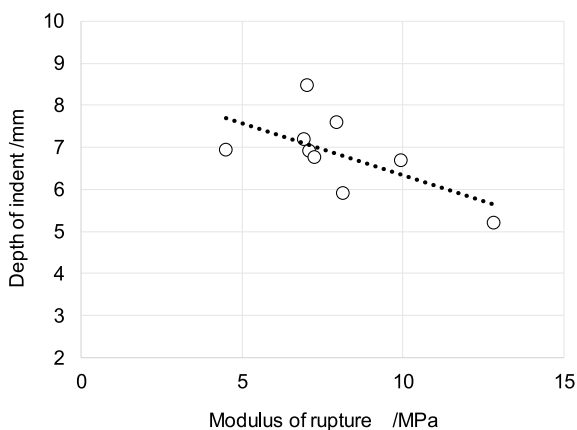


Fig. 6 Relationship between modulus of rupture and depth of indent.

図6及び7に関連性の認められた物性値を示す。貫入痕深さに対しては曲げ強さと相関性が認められ、亀裂深さに対しては破壊エネルギーとの相関性が高いことが分かった。つまり、これらの物性が衝撃損傷低減のために MgO-C に求められる特性である。

5 材料開発

5・1 転炉装入壁材に必要な具備特性

重錘落下衝撃試験結果を踏まえ、転炉装入壁に必要な具備特性を図8に示す。耐スクラップ衝撃性に加え、耐熱衝撃性及び耐食性も転炉装入壁用 MgO-C には求められる。どの特性を重要視するかは、スクラップや補修の条件及び吹錬温度やスラグ成分などの操業条件により変化する。

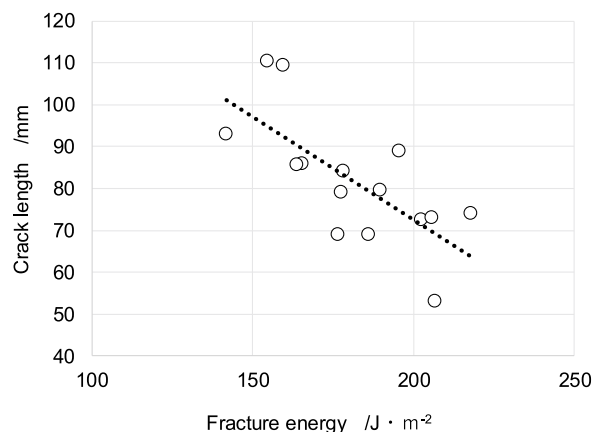


Fig. 7 Relationship between fracture energy and crack length.

caused by this test. Fig. 6 and 7 show the evaluation results. Modulus of rupture was correlated with indent depth, and fracture energy was correlated with depth. In other words, these are the properties required for MgO-C bricks to reduce impact damage.

5 Materials development

5・1 Required characteristics of materials for converter scrap impact panel

Based on the results of the heavy weight indenter drop test, the required characteristics of the converter scrap impact panel are shown in Fig. 8. In addition to scrap impact resistance, thermal shock resistance and corrosion resistance are also required of MgO-C bricks for scrap impact panel in converter. Which characteristics are important depends on the conditions of the scrap and repair, as well as the operating conditions such as the endpoint temperature and slag composition.

Operation	Scrap charging		Hot metal charging	Blowing
Image				
Wear mechanism	Scrap impact damage		Thermal shock	Corrosion
Requirement	Indent	Crack	Thermal shock resistance	Corrosion resistance
	Tensile Strength	Fracture energy		

Fig. 8 Wear mechanism and requirement for MgO-C bricks for converter charging sidewall.

5・2 破壊エネルギー向上手法

耐スクラップ衝撃性の改善には、引張強度及び破壊エネルギーが要求特性であるが、高強度化に関しては多くの報告があり、有効な手法はよく知られている。^{4,5)} そこで今回は、破壊エネルギーを向上させる手法について言及する。図9に一軸成形された MgO-C れんがのマイクロ組織を示す。MgO-C れんがに用いられる黒鉛は鱗片状を呈しているため、一軸成形されると成形方向に対して垂直に配向性を持った黒鉛の積層組織が形成される。また、主原料の骨材同士は化学結合しないため、バインダーであるフェノール樹脂などの非晶質カーボンがいくらかの強度を持たせているのみである。これらの MgO-C れんがの特徴を勘案して、破壊エネルギーを向上させるために特殊処理が施された黒鉛と特殊バインダーの適用を検討した。また、特殊バインダーとは従来バインダーと比較して固定炭素が約 35%向上していることに加え、炭化後の結晶性が高いことが特徴的である。

表1にこれらの要素技術の適用効果を比較した試料内容を示す。試料は黒鉛 15mass% の MgO-C で他の配合設計は全て同一である。また、各材質の破壊エネルギーを図10に示す。ベース材のAと比べ、各々の要素技術の適用したB,Cでは破壊エネルギーが向上する。さらに両要素技術を併用した材料に関しては相乗効果によりベース材と比較して約30%破壊エネルギーが向上している。特殊処理した黒鉛原料

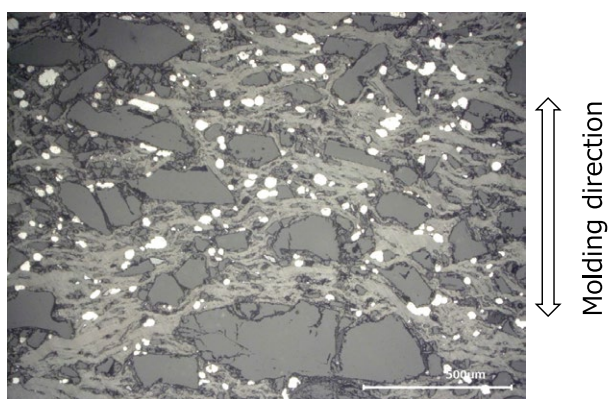


Fig. 9 Microstructure of MgO-C bricks.

5・2 Fracture energy improvement methods

In order to improve scrap impact resistance, higher strength and fracture energy are required characteristics. There are many reports on the effective method to improve modulus of rupture, and effective methods are well known^{4,5)}. In this study, we will mention the method to improve the fracture energy. Fig. 9 shows the microstructure of uniaxially molded MgO-C bricks. The graphite used in MgO-C brick is flake like. This uniaxially molded bricks shows laminated structure of graphite that is oriented perpendicular to the molding direction. There is no chemical bonding between the particles, and the phenolic resin binder provides a little bonding strength. Considering these characteristics of MgO-C bricks, the application of specially treated graphite and special binders was investigated to improve the fracture energy. The special binder is characterized by 35% increase in fixed carbon content compared to conventional binders, as well as high crystallinity after carbonization.

Table 1 shows the sample contents comparing the effects of applying these elemental technologies. The samples are MgO-C bricks with 15mass% graphite and all other mixture designs are same. The fracture energy for each material is shown in Fig. 10. Compared to the base material "A", the fracture energy of "B" and "C" is improved by the application of each elemental technology. Furthermore, for material "D" that combine both elemental technologies, the fracture energy is improved by about 30% compared to the base material "A" due to the synergistic effect. The application of specially treated graphite is thought to have improved the fracture energy because it forms a laminated structure of graphite with more layers than conventional materials, which results in a

Table 1 Details of comparison specimens

Specimens	A	B	C	D
Graphite	Normal	Special	Normal	Special
Binder	Normal	Normal	Special	Special

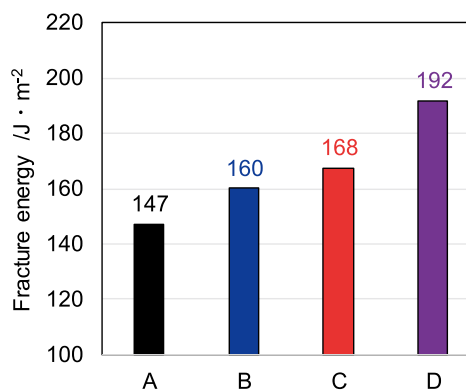


Fig. 10 Fracture energy of samples.

を適用すると、従来材より多層化した黒鉛の積層組織を形成するため、引っ張りを受けた際の抜き抑制効果が発現される組織になることから破壊エネルギーが向上したと考えられる。そして、特殊バインダーもまた黒鉛の積層組織の間で従来バインダーと比べて強固なボンドを形成することから、引き抜き抑制効果を増大させることに寄与していると考えられる。

5.3 開発材特性

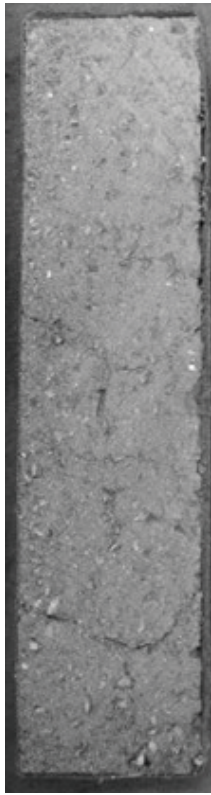

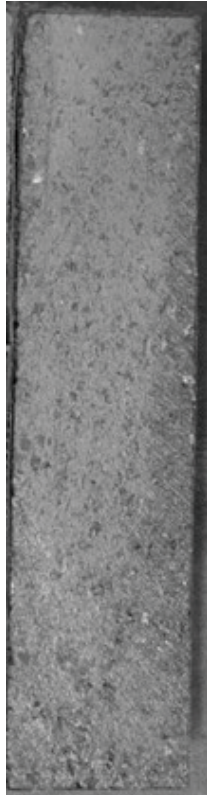
上記の要素技術を適用し、かつ他の配合設計に関しても適正化を図った開発材の品質一覧を表2に示す。開発材Eに関しては破壊エネルギーが従来材に比べ約20%向上している。また、開発材は緻密化技術⁶⁾を応用し高い耐食性を保有しているほか、耐熱

structure that exhibits a pull out inhibition effect under tensile stress. And the special binder also increases the pull out inhibition effect and improves the fracture energy by forming stronger bond in the laminated structure of graphite flakes than conventional binder.

5.3 Characteristics of developed materials

Table 2 shows a properties of the samples developed by applying the elemental technologies described above and optimizing other mixture designs. For the developed material “E”, the fracture energy was improved by about 20% compared to the conventional material. In addition, the developed material has high corrosion resistance by applying densification technology⁶⁾ and also has thermal shock resistance. The developed material “E” is currently

Table 2 Physical properties and characteristics of developed materials

Materials		Conventional	Development_E	Development_F
MgO	/mass%	79	81	80
C	/mass%	15	15	15
After firing at 1400°C				
Bulk specific gravity	/-	2.88	2.90	2.91
Apparent porosity	/%	10	9.1	8.9
Fracture energy	/J · m ⁻²	148	186	259
Modulus of rupture	/MPa	8.1	6.0	6.8
Corrosion index	/-	100	115	95
Cross section after thermal shock spalling test				

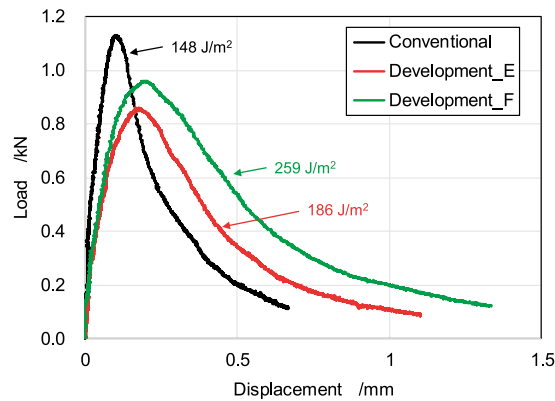


Fig. 11 load-displacement curves of conventional and developed materials.

衝撃性も併せ持った材質となっている。開発材 E に関しては、現在多くのユーザーにて実機でご使用頂いており、良好な耐用性が示されている状況である。

図 11 に、これら 3 材質の荷重 - 変位曲線を示しているが、現在弊社では、開発材 F のように耐食性や耐熱衝撃性を大幅に損ねることなく破壊エネルギーが 259J/m^2 以上の製品も開発されており、スクラップ衝撃による損傷が大きいユーザーでは更なる耐用性の向上が期待できる。

6 結言

転炉の部位別でも装入壁は従来から損傷が大きい部位の一つであるうえ、今後さらに耐用性向上のニーズが拡大することが想定されている。今回は、転炉損耗要因の明確化及びスクラップ衝撃に対する評価方法の検討を行い、必要具備特性を明確化したうえで材料開発を行った。

- ・ 装入壁はスクラップによる衝撃により、損傷が助長される部位である。このスクラップの衝撃損傷形態は凹みと亀裂進展に大別される。
- ・ 重錘落下衝撃試験では実機での損傷と類似した損耗形態を呈し、耐スクラップ性を評価することが可能となった。また、この評価によって凹みに対しては引張強度が、亀裂進展に対しては破壊エネルギーが耐火物に求められる要求特性であることが分かった。
- ・ 特殊処理した黒鉛原料の適用及び特殊バインダーを適用することで、MgO-C れんがの破壊エネルギーを大幅に向上させることが可能となった。
- ・ 装入壁に求められる各種具備特性を備える開発材は実機で良好なパフォーマンスが得られている。

being used in actual service by many users and has proven to have excellent durability.

Figure 11 shows the load-displacement curves of these three materials. Currently, we are developing a new product with a fracture energy of 259J/m^2 without significant loss of corrosion resistance and thermal shock resistance, such as the developed material “F”. This product is expected to further improve the durability for users with significant scrap impact damage.

6 Summary

The scrap impact panel has been one of the most severely damaged part of converter, and the need to improve the durability is expected to increase in the future. In this study, we clarified factors which affects the wear of scrap impact panel in converter and evaluation method for scrap impact, and developed materials after clarifying the necessary properties.

- The scrap impact panel is an area where wear is accelerated by the impact of scrap. The impact damage of the scrap can be classified into two main types: indenting and crack propagation.

- In the heavy weight indenter drop test, the wear appearance was similar to the damage in actual service, making it possible to evaluate the scrap resistance. The evaluation also revealed that strength against indent and fracture energy against crack propagation are the required properties for refractories.

- By applying specially treated graphite and a special binder, it was possible to significantly improve the fracture energy of MgO-C bricks.

- The developed materials, which have various characteristics required for the scrap impact panel, have shown excellent performance in actual service.

Based on these evaluation and material design technologies, we are able to identify and to provide best material with controlled properties according to customer's operating conditions. With these technologies, we intend

当社ではこれら評価技術及び材料設計技術をもとに、お客様の操業条件に応じた具備特性の見極め及び物性制御が可能である。これらの技術によって、お客様でのカーボンニュートラルへの取り組み及び安定操業、耐火物原単位削減に貢献していく所存である。

参考文献

- 1) 安井宏他：耐火物，**44** [9] 490-498 (1992).
- 2) 波多江英一郎他：耐火物，**46** [8] 422-423 (1994).
- 3) 花桐誠二他：耐火物，**43** [11] 627 (1991).
- 4) 駿河俊博他：耐火材料 **149** 62-67 (2001).
- 5) 渡辺明他：耐火物 **38** [11] 740-746 (1986).
- 6) 塩濱満晴他：耐火材料 **167** 54-60 (2019).

本論文は以下の報文に加筆・再構成して転載したものである。

岸本他：第9回鉄鋼用耐火物研究会講演会報告集，耐火物技術協会 (2021) pp.61-68.

to contribute to our customer's carbon neutral initiatives, stable operations, and reduction of refractory consumption.

References

- 1) Hiroshi Yasui et al.: Taikabutsu, **44** [9] 490-498 (1992).
- 2) Eiichirou Hatae et al.: Taikabutsu, **46** [8] 422-423 (1994).
- 3) Seiji Hanagiri et al.: Taikabutsu, **43** [11] 627 (1991).
- 4) Toshihiro Suruga et al.: Refractory Material, **149** 62-67 (2001).
- 5) Akira Watanabe et al.: Taikabutsu, **38** [11] 740-746 (1986).
- 6) Michiharu Shiohama et al.: Refractory Material, **167** 54-60 (2019).

This paper is reprinted with some additions and reconstructions to the following paper:

Kishimoto et al.: Proceedings of the 9th Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2021) pp.61-68.