

(技術資料)

耐火物評価技術と評価適用による改善事例

Refractory Evaluation Technique and Examples of Improvement by Evaluation Application



太田裕己*1 (博士(工学))
Dr. Hiroki OHTA



井上 健*2
Takeshi INOUE



坂口典央*3
Norio SAKAGUCHI



小林 高*3
Kou KOBAYASHI



河本恭平*4 (博士(工学))
Dr. Kyohei KAWAMOTO



山田岳史*5 (博士(工学))
Dr. Takeshi YAMADA

In order to deal with environmental changes in the steel making process, improvement in the refractory evaluation and analysis technology will have more importance from now on. This report introduces our techniques for refractory evaluation; they include such items as slag corrosion, thermal spalling resistance, and the various refractory properties using equipment for the evaluation of material properties at high temperature. In addition, this report describes two examples of operational improvement achieved using these evaluation techniques. The joint wear of MgO-C refractory at the ladle slag line was improved by the application of the proper refractory material selected with a view to oxidation and slag corrosion resistance properties. The specific consumption of repair material in the BOF was reduced by the optimization of the expansion allowance, which was determined through elastic-plastic analysis using the fundamental properties of refractory and temperature transition in the furnace refractory.

まえがき = 製鋼プロセスにおいて、高温溶融物の運搬容器や精錬反応容器に用いられる耐火物は、使用温度や履歴といった操業条件、およびスラグや溶鉄などの接触物の状況に応じて、様々な組成や品質のものが使用されている。これら各種耐火物をうまく使いこなし、耐火物のコストダウン、および漏鋼などの耐火物トラブルの低減を推進するためには、使用箇所ごとの状況から損耗機構を正しく理解し、数ある耐火物特性の中から評価すべき特性を特定して適切な耐火物材質を選定することが重要となる。さらに、築炉施工方法の変更や膨張代の適正化による応力集中の緩和など、構造体側からの改善手段を検討することも必要である。これらに加え、今後予想される耐火物使用環境の苛酷化や新たな製造プロセスの出現に対して迅速に対応するためには、耐火物の評価技術と解析技術の向上は今後ますます重要性を持つものと思われる。

本稿では、当社における耐火物評価技術の整備と、こ

の評価技術を適用することによって操業改善へとつなげた事例について報告する。

1. 耐火物の評価技術

耐火物評価は、個体としての耐火物の特性評価と、耐火物を構造体とした場合の評価に分けられる。前者の個体耐火物の特性評価では、使用される条件を想定して、化学的損耗性(スラグによる侵食、脱炭脆化など)あるいは物理的損耗性(熱衝撃による剥離(はくり)・き裂、溶鋼摩耗など)の評価項目や試験条件を選定することになる。また、後者の構造体としての特性評価では、耐火物の強度、弾性率、熱膨張率といった基礎物性データを測定し、転炉や取鍋といった耐火物の集合体としての挙動をシミュレーションすることになる。

当社では、これら評価技術の構築を進めてきた。表1に代表的な評価項目をまとめる。これらの評価項目についての試験は当社グループ内にて実施可能であり、各種

表1 耐火物の評価方法
Table 1 Evaluation method of refractory

Properties		Evaluation method
Resistance properties	Corrosion resistance	Induction furnace corrosion test (see Fig.1) Slag corrosion test of using crucible
	Thermal spalling resistance	Hot metal dipping test by water cooling
		Heating and air cooling test by using electric heating
	Oxidation resistance	Measurement of decarbonized area after air condition
Abrasion resistance	Dynamic wearing test using molten iron stirred by impeller	
Fundamental Properties	Apparent porosity	Method of mercury penetration
	Bulk density	
	Dynamic elastic constant	Evaluation by ultrasonic pulse velocity
	Hot modulus of rupture	Evaluation by the equipment for evaluation of material property at high temperature(see Fig.2, Fig.3)
	Hot modulus of elasticity	
Thermal expansion coefficient		

*1 鉄鋼事業部門 技術開発センター 製鋼開発部 *2 鉄鋼事業部門 技術開発センター 製鉄開発部 *3 鉄鋼事業部門 加古川製鉄所 製鋼部
*4 技術開発本部 機械研究所 *5 技術開発本部 開発企画部

鉻柄の耐火物の特性取得と特性の比較評価による材質選定、および容器ライニングの設計に活用している。

本章では、代表的な評価試験として3種の試験を紹介する。

1.1 スラグ耐食性評価試験

スラグ侵食による化学的損耗は、損耗の主要因の一つである。スラグとの接触面において耐火物が反応し、形成された反応相が溶融、あるいは脆化していく損耗機構である。

当社鉄鋼事業部門技術開発センターにて実施可能な高周波誘導炉内張り法^{1), 2)}は、複数鉻柄の耐火物を対象に、同一の試験条件によってスラグ耐食性を比較評価するものである(図1)。本評価手法の特徴は、スラグ/メタル境界部における局部溶損³⁾を模擬できる点にあり、例えば、取鍋および転炉でのスラグライン耐火物の特性評価・選定などに適用される。実炉の使用条件に極力近づけるための工夫として、試験温度やスラグ組成の条件設定に加え、評価サンプルへの熱履歴の付与やインペラによる溶鋼攪拌(かくはん)を加えた試験手法があり、必要に応じて実施している。

1.2 耐熱衝撃性評価試験

耐火物は熱履歴を受ける環境で使用されており、熱衝撃(以下、スポールという)によって発生した内部応力が原因となってき裂、または剥離による損耗が生じる。一般的に、耐食性と耐熱スポール性は相反する特性であり、想定される使用環境に適した特性のバランスを考慮して耐火物材質を選定・適用する必要がある。

評価耐火物を溶銑に浸漬し、その後水冷する操作を繰り返し行う試験として溶銑ディップ試験がある。この試験を実施後、耐火物サンプルを目視あるいはX線透過によるき裂測定⁴⁾を行うことによって耐熱スポール性を評価することができる。また、耐火物内部を透過する超音波の伝播(でんぱ)速度を測定し、その減衰量から耐火物内部のき裂発生量を推測する手法も実施している。さらに、耐熱スポール性を示す指標である熱衝撃係数^{5), 6)}の算出に必要な強度、弾性率、熱膨張率の基礎物性値は、1.3節に示す高温物性評価試験機を用いて測定できる体制を整えている。

1.3 高温物性評価試験

鋼製容器内に築炉された耐火物は、変形を拘束された状態で高温下に曝(さら)されることによって作業中に熱応力が発生する。その結果、圧縮力による表面剥離や

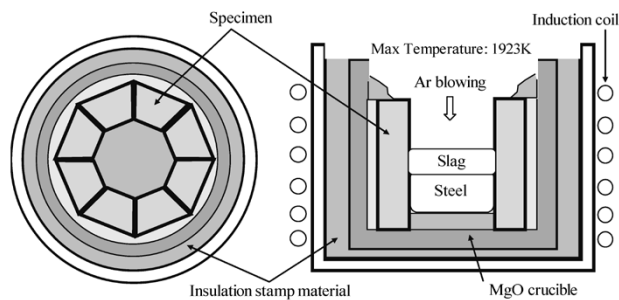


図1 高周波加熱によるスラグ耐食性評価

Fig.1 Schematic diagram of slag corrosion test using induction furnace

曲げモーメントによる貫通ひび割れなどの損傷が生じる。これらの力学的な損傷が生じた場合、スラグ侵食や流動による摩耗などの定常的・安定的な損耗とは異なり、耐火物の残厚が比較的大きな規模で断続的に減少することになるため、耐火物の寿命を予測して使い込むことが難しくなる。

熱応力による損傷に対応するためには、高温環境下での耐火物の強度物性を把握する技術が不可欠である。当社技術開発本部では高温物性評価試験装置⁷⁾を導入し、材料評価が可能な体制を整えている。試験装置の外観と内部構造を図2に、実施している強度試験のイメージを図3に示す。本装置は、ヒータで加熱した炉内で各種強度試験および熱膨張試験を行うことができ、熱応力による損傷が問題になる転炉や溶銑鍋に用いられる耐火物の物性把握などに活用している。

2. 評価技術の適用による改善

2.1 取鍋MgO-C耐火物の寿命向上

加古川製鉄所では、取鍋のスラグライン部にMgO-C耐火物を適用し、約100ヒート使用ごとに張り替えを実施している。近年、スラグライン部の終点判定技術としてレーザ残厚測定装置⁸⁾を導入して耐火物の寿命向上と安定稼働の両立を図っており、耐火物トラブルは減少傾向にある。

一方、耐火物材質面の問題として、隣り合うスラグライン耐火物の接合部(以下、目地部という)に発生する局所的溶損がある(図4)。とくに間欠操業時において

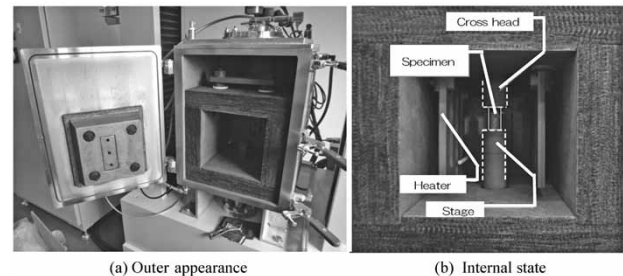


図2 高温物性評価装置の(a)外観、(b)内部の様子

Fig.2 Equipment for evaluating high temperature properties of materials

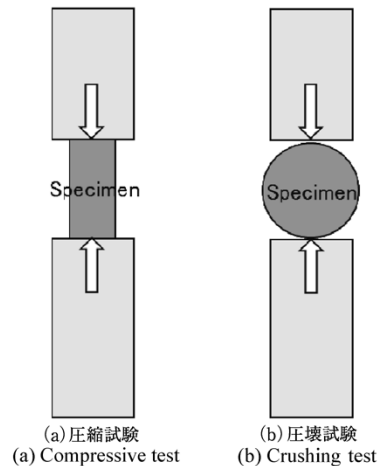


図3 高温物性評価装置で実施できる強度試験の例

Fig.3 Example of strength tests by using the equipment for evaluating high temperature properties of materials

突発的に発生するため、予定した寿命に至らない時点で使用の中止を余儀なくされることがある。本節では、前章の評価技術を活用してMgO-C耐火物の材質適正化に取り組んだ内容を報告する。

2.1.1 耐火物の損耗機構

スラグライン部に適用しているMgO-C耐火物は、数mmオーダー以上のMgO粗大粒と、数 μ mオーダーの黒鉛、バインダ、酸化防止剤（金属Al, Siなど）^{9), 10)}などを含む微細粒から構成される複合・不均一材料である。必要とされる主要特性は、スラグ耐食性、耐熱スポーリング性、および炭素含有耐火物特有の耐酸化性であり、これらの特性のバランスが使用条件に適合していることが損耗改善につながる。

損耗の原因を把握して耐火物の必要特性を検討するため、目地溶損が大きかった使用後耐火物の組織を観察した。その結果を図5に示す。微細粒領域において、カーボンの酸化による脱炭相の存在とその脱炭相にスラグが侵入していることが確認され、微細粒領域が先行して溶損している損耗形態であることがわかった。これより、損耗の第一要因は、目地境界部から酸素が進入することによる耐火物の脱炭反応であり、第二の要因は、生成した脱炭相にスラグが侵入することで生じる化学的損耗であると推測された。したがって、目地部異常溶損の抑制には、微細粒領域での耐酸化性とスラグ耐食性を強化した材質の適用が有効と考えられた。

2.1.2 耐火物の材質選定

MgO-C耐火物における耐酸化性を強化する手段として、①緻密化による微細粒領域への酸素進入の抑制、②微細粒領域に含まれる酸化防止剤の適正化、が挙げられる。一方、酸化防止剤は、カーボンの酸化を抑制する効果がある反面、過剰添加は不純物源となってスラグ耐食

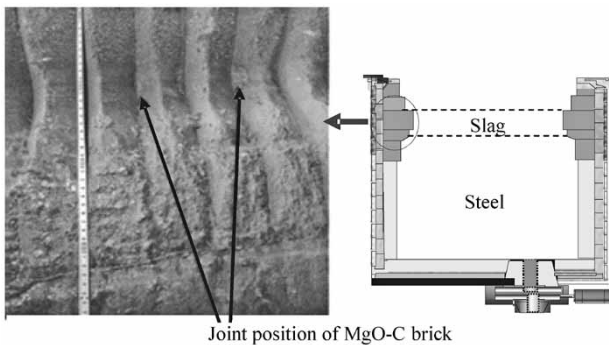


図4 取鍋スラグライン耐火物（MgO-C耐火物）の目地損傷
Fig. 4 Joint wear at slag-line refractory (MgO-C bricks) of ladle after actual use

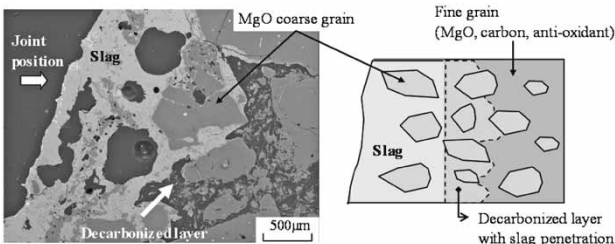


図5 目地損傷部のマイクロ組織
Fig. 5 Micro photograph and schematic figure at joint wear position

性を低下させる要因となる。微細粒領域の耐火物組成とスラグとが混合した場合の熔融挙動を把握するために、液相線温度を計算した（図6）。計算には、微細粒領域に存在している酸化防止剤の量と不純物量を当社で定量評価した結果を用いた。現行材Aでは、微細粒領域へのスラグ侵入により、融点が操業温度以下に低下する領域が広く、酸化防止剤が過剰添加されていることがわかった。

そこで、損耗抑制のためには、酸化防止剤量の抑制による耐食性向上と緻密化（気孔率低下）による耐酸化性の向上が適切と考えて耐火物の試作を行い、耐酸化性、スラグ耐食性、および耐熱スポール性を評価した。耐酸化特性は、サンプルを大気雰囲気下、1,400℃に加熱された電気炉に3時間保持し、酸化相厚みを測定することで評価した。スラグ耐食性は高周波誘導炉内張り法により求め、1,600℃に加熱した溶鋼にスラグを添加し、添加後30分ごとにスラグ添加・排出を計3回繰り返すことでスラグ・メタル界面の局部溶損量を評価した。耐熱スポール特性は、1,000℃×3時間の還元焼成をした耐火物サンプルを1,600℃の溶鉄に1分間浸漬した後、15秒間の水冷を行い、れんが内に発生したき裂をX線で評価⁴⁾して求めた。

各特性の比較結果を図7に示す。この結果から、現行材よりも耐熱スポール特性は劣るものの、耐酸化性およびスラグ耐食性が優れる材質Bを実機テストに適用し、改善効果の確認を行った。

2.1.3 実炉による試験結果

取鍋スラグラインの半周に現行材A、残り半周に選定

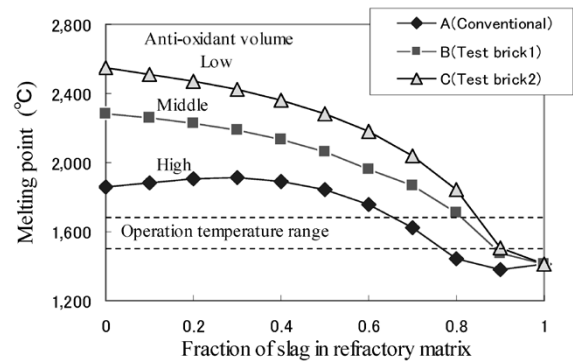


図6 耐火物の微細粒領域におけるスラグ侵入量と融点の関係
Fig. 6 Relationship between fraction of slag in refractory matrix and melting point of refractory

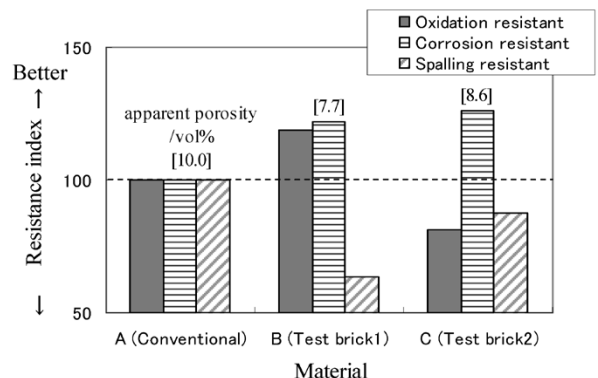


図7 耐酸化性、耐食性、および熱スポーリング性の評価結果
Fig. 7 Evaluation results of oxidation, corrosion, and spalling resistances

した材質Bを施工した実炉テストを実施した。目地損傷状況の結果を図8に示す。材質変更によって目地部の損耗が抑制されており、従来の損傷速度の83%程度まで損傷速度を低下することができた。

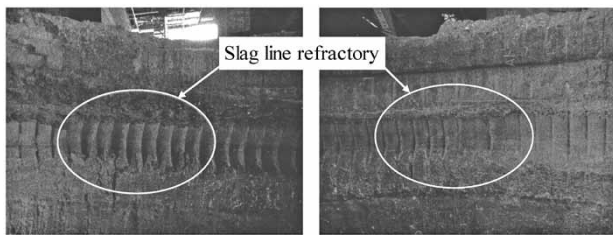
2.2 転炉耐火物の膨張代適正化による剥離損傷の抑制

加古川製鉄所では、転炉出鋼側の直胴下部や出鋼口の周辺において耐火物が早期に剥離し、炉寿命確保のために補修材を多量に使用する場合がある。1.3節で述べたように、耐火物の剥離は熱応力が原因として考えられる。こうした熱応力による損傷に対応するには、高温での耐火物物性と実炉の耐火物の温度分布推移を把握し、これらを用いた数値シミュレーションによる損傷評価が有効と考えている。本節では、れんが間の熱膨張を吸収するための隙間（膨張代）を適正化することによって、剥離損傷を抑制した事例について述べる。

2.2.1 転炉耐火物の強度物性評価

転炉で使用されているMgO-C耐火物の物性の特徴について述べる。図9に、MgO-Cれんがの各温度における圧縮強度と割裂引張強度の例を示す。本試験の範囲では、450℃で圧縮強度が極小値をとり、高温では強度が回復して1,200℃で最大値をとる。さらに高温の領域では1,650℃まで強度は低下する挙動を示した。不焼成耐火物ならではの複雑な温度依存性があり、使用温度までの耐火物物性を取得することの重要性がうかがえる。また、ぜい性材料であるため一般的な金属材料とは異なり、引張強度は圧縮強度と比較して著しく低い。このため、構造体の内部応力が耐火物の最大引張強度に容易に達してひび割れを生じさせることが推察される。

図10には、圧縮試験における応力-ひずみ関係の一例として、室温における試験結果を示す。約15MPaまでは線形性があり、弾性体としての挙動を示す一方で、



Conventional Improved

図8 実機テストによる目地損傷抑制効果
Fig. 8 Comparison of joint wear

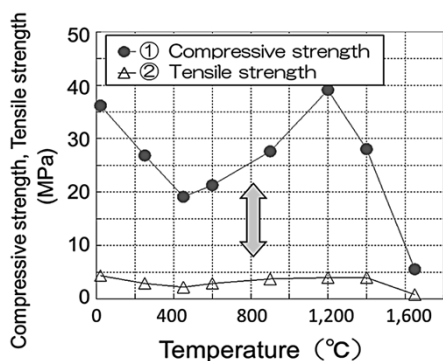


図9 MgO-C耐火物の圧縮強度と割裂引張強度の温度依存性
Fig. 9 Temperature dependence of compressive strength and splitting strength of MgO-C specimen

それ以降は徐々に非線形性を呈する。数値解析による炉内耐火物の熱応力評価においては、弾塑性解析によって評価することが望ましいことを示している。

後述する応力解析では、各温度での応力-ひずみ関係を与えて評価している。現在は、熱応力による損傷が問題となっている材料に対し、実炉での使用温度領域における耐火物特性（強度特性、熱膨張特性など）のデータベース整備を進めている。

2.2.2 炉内耐火物の温度分布の把握

れんがの剥離防止のために、れんが同士の間には熱膨張による応力発生を防止するための膨張代（築炉時にれんが間に挟んだ可燃性のボール紙が操業中に焼失し、隙間となって残る）を与えているが、これまで、評価の前提条件である操業中の炉内れんがの温度分布が明確でなかった。そこで、炉内各部のMgO-Cれんがに熱電対を設置して稼働面から鉄皮外面までの温度分布推移を計測し、測定結果を満足するように伝熱解析で合わせ込みを行った。

この調査を通じて、稼働初期からの炉内耐火物の温度推移を数値解析で再現できるようになった。図11は解析結果の例であり、溶銑装入～出鋼中まで溶鉄に浸漬する下部コーン部（ナックル部と呼称することもある）の

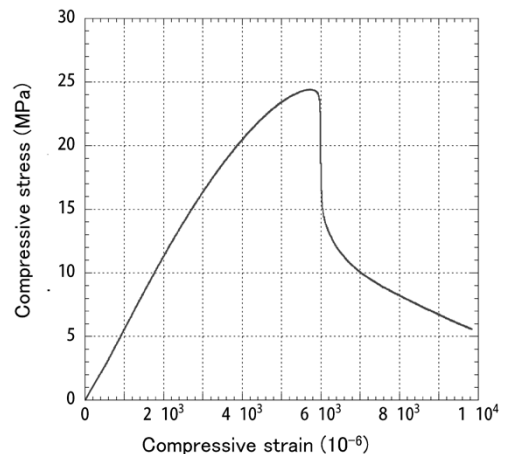


図10 室温における圧縮強度特性（応力-ひずみ曲線）

Fig.10 Stress-strain curve by compressive test at room temperature

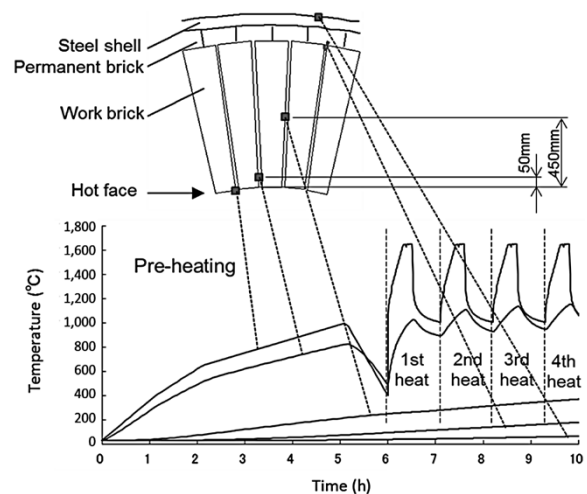


図11 数値解析で再現した下部コーン部における稼働初期からの温度分布推移

Fig.11 Analysis results of temperature distribution of furnace bricks at lower corn section

出鋼側における温度推移を抜き出したものである。予熱完了後から1, 2, 3ヒート目と推移するにつれ、稼働面のごく近傍(50mm地点)では1ヒート中の温度の上下がありながら、徐々に全体の温度が上昇していきことがわかった。この結果は、次項の応力解析の前提条件として活用している。

2.2.3 応力解析による高応力部位の抽出と膨張代の改善

数値解析による応力評価を通じて膨張代を改善し、応力を低減させることによって剥離対策を行った。

2.2.1項で取得した耐火物物性から応力-ひずみ関係を与え、2.2.2項で取得した炉内耐火物の温度条件下において弾塑性応力解析による損傷評価を行った。解析モデルは、加古川製鉄所の1号転炉の3次元モデル(鉛直方向:全れんが、円周方向:約5°分(周期条件))であり、れんが同士の間隙(膨張代)の条件は実炉の設定条件に準じて与えた。

出鋼側の温度分布および応力解析結果を図12に示す。稼働面近傍は温度が高く熱膨張が大きいため、大きな応力が発生している。とくに、出鋼側の直胴部下部では、円周・鉛直の両方向ともに応力が大きく、最小主応力(こ

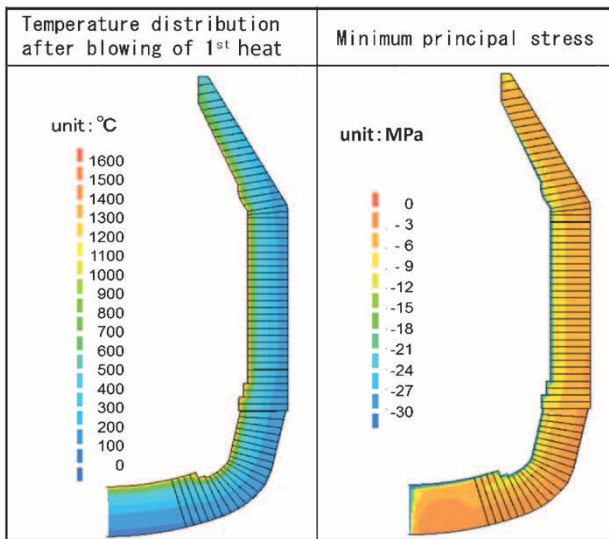


図12 転炉耐火物の熱応力解析の結果(1ヒート目の吹錬終了時のタイミング)

Fig.12 Results of stress analysis for converter bricks after blowing of 1st heat

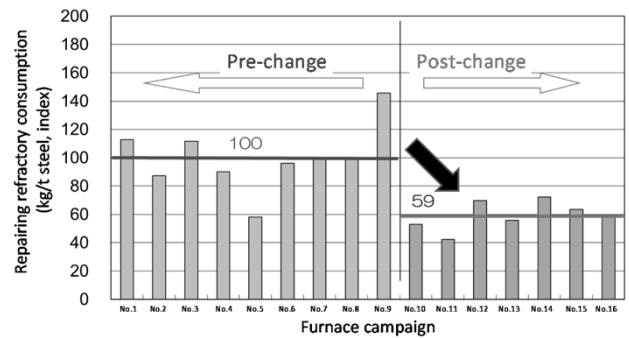


図13 加古川製鉄所の転炉における補修用耐火物の原単位の推移(縦軸は指数表示)

Fig.13 Change in consumption of repairing refractory for converters at Kakogawa Works

の場合、最大圧縮応力)が一軸の圧縮強度に達していることがわかった。この高応力部位の膨張代を増加させることによって応力の低減を図った。最小主応力が圧縮強度を下回る設定に変更して操業に供したところ、剥離損傷が低減されたことによって、図13に示すように補修材の原単위가減少し、コストダウンに寄与した。

むすび=本稿では、耐火物の評価技術とそれを活用した改善事例について紹介した。今後、鋼材品質の厳格化に伴って製造プロセスが変化し、耐火物の使用環境が変化していくと考えられる。このため、実炉の使用条件に合わせた評価条件の設定が行えるよう、耐火物評価技術を高度化し、さらなる耐火物のコストダウンや安定操業につながるよう努めていきたい。

参考文献

- 1) 田中 功ほか. 耐火物. 1992, Vol.44, No.2, p.114-121.
- 2) 田中雅人. 耐火物. 2002, Vol.54, No.4, p.226-230.
- 3) 向井楠宏. 日本金属学会会報. 1987, Vol.26, No.1, p.16-23.
- 4) 市川健治ほか. 耐火物. 1992, Vol.44, No.2, p.75-82.
- 5) W.D. Kingery. J. Am. Ceram. Soc., 1955, Vol.38, No.1, p. 3-15.
- 6) 中山 淳. セラミックス. 1977, Vol.12, No.1, p.151.
- 7) 山田岳史. 特開2014-035251. 耐火物の熱膨張量計測装置および耐火物試験装置. 2013.
- 8) T. Yoshimoto et al. UNITECR 2011 congress, Kyoto International Conference, Japan. p.11.
- 9) 山口明良. セラミックス. 2010, Vol.45, No.1, p. 4-8.
- 10) 山口明良. 耐火物. 1983, Vol.35, No.11, p.617-622.