

大型高周波炉を用いたマグネシア-カーボン耐火物の動的侵食試験

© 1991 ISIJ

技術報告

池末 明生*・吉富 丈記*²・鹿野 弘*

Dynamic Wearing Test for Magnesita-Carbon Refractories Using Induction Furnace

Akio IKESUE, Jhouki YOSHITOMI and Hiroshi SHIKANO

Synopsis:

The chemical corrosion (static wearing condition) and the mechamo-chemical corrosion (dynamic wearing condition) on magnesia-carbon refractories were investigated by a high capacity induction furnace. In comparison with respective experiments, the specimens after dynamic wearing had large wearing rates and showed specific corrosion mechanism on microscopic observation. The corrosion resistance of specimen was determined by base material of refractories under static wearing condition. Through dynamic wearing condition, it was possible to mention that the corrosion resistance has influenced by both factors as base material and hot modulus of rupture.

Key words: steel making; refractory; corrosion; abrasion; erosion; simulation.

1. 緒 言

転炉用内張耐火物は、スラグに対する耐食性の強さまたは熱的スポーリングによる剥離現象の観点から、マグネシア-カーボン耐火物（以後 MgO-C 耐火物と記す）が主流となっている。実炉において本耐火物はスラグとの直接的な化学反応の他に流動するスラグや溶鋼によって著しい動的な侵食を受けているにもかかわらず、後者の損耗要因に対する適切な実験手段がほとんど提唱されていない。

現在、MgO-C 耐火物の一般的な耐食性の評価方法としては回転侵食や高周波炉内張侵食法^{1)~4)}が挙げられる。これらの方法はスラグと耐火物が見掛け上静止に近い状態で接触した場合（静的な条件）の評価であり、実炉での損耗状況の一部を評価しているのにすぎない。本報では耐火物が動的な侵食を受ける場合の評価方法として、角状の試料に比較的高速の回転を与える実験を行い、従来の評価方法と比較した。動的な侵食実験では、MgO-C 耐火物の高温強度と損耗速度に相関性が得られると共に試料の微構造観察から、その原因について検討

した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験には Table 1 に示した 6 種類の試料を用いた。試料 A は骨材として純度 98.7 wt% の焼結マグネシアを使用した MgO-C 耐火物であり、試料 B, C は試料 A と同じ骨材を用いそれぞれ少量の Al 及び Al-Mg 合

Table 1. Properties of specimen used in this test.

	A	B	C	D	E	F
Chemical composition (wt%)						
MgO	78.2	76.4	75.3	78.6	75.6	72.5
C	19.2	19.1	19.1	19.2	19.1	19.2
Electro-fused MgO	—	—	—	○*	○*	○*
Metallic additive	—	Al	Al-Mg	—	Al-Mg	Al-Mg*
Bulk density (10 ³ kg/m ³)	2.87	2.86	2.80	2.93	2.86	2.80
Apparent porosity (%)	2.7	2.2	3.0	2.2	4.0	3.8
Modulus of rupture (×10 ⁵ Pa)						
R. T.	250	244	223	248	200	208
1400°C	47	108	141	50	159	179

* Addition of 50wt% electro-fused MgO

*2 Double amount of Al-Mg additive to specimen C or E

平成元年 9 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 4 月 26 日受付 (Received Apr. 26, 1990)

* 黒崎窯業(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Kurosaki Refractories Co., Ltd., 1-1 Higashihamamachi Yahatanishi-ku Kitakyushu 806)

*2 黒崎窯業(株)技術研究所 工博 (Technical Research Laboratory, Kurosaki Refractories Co., Ltd.)

金を添加している。試料 D, E, F は純度 99.0 wt% の電融マグネシア (焼結マグネシアをアーク溶融したもの) で置換したもので試料重量の 50% を占めている。試料 D は試料 A と骨材だけが異なるものであり、試料 E は試料 C と同量の Al-Mg 合金を添加している。また試料 F は試料 E に添加した 2 倍量の Al-Mg 合金を添加した。ここで使用した黒鉛はいずれの場合も純度 90 wt% の天然鱗状黒鉛であり、試料中のカーボン含有量は約 19 wt% となっている。

試料は通常の MgO-C 耐火物と同様にフェノール樹脂をそれぞれの配合に添加した後、 1×10^8 Pa の圧力を加えて $150 \times 150 \times 500$ mm の形状に成形した。その後、 200°C でフェノール樹脂の硬化処理を行い必要とされる形状に加工した。なお、今回の試料に使用した骨材の粒度構成は試料 A~F まで同一としている。

2.2 侵食試験方法

今回の実験には Fig. 1 に示す溶融能力 500 kg の高周波誘導炉を用いた。実験に供する試料は内張試料と回転実験試料に分けられている。内張試料は試料 A~F を各 2 枚ずつ、合計 12 枚の試料で外径 420 mm にライニ

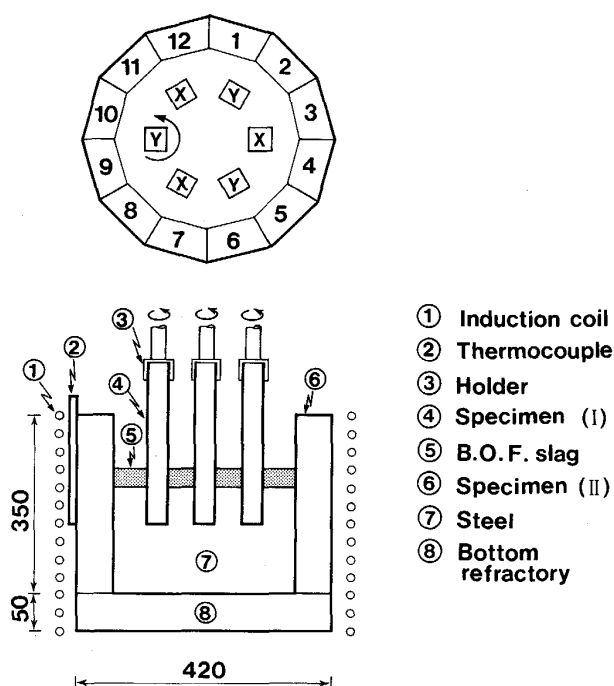


Fig. 1. Experimental apparatus of static wearing and dynamic wearing test.

Table 2. Chemical composition of BOF slag (wt%).

CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
54.1	17.4	14.0	2.9	8.4	0.5	2.1	0.4	0.1

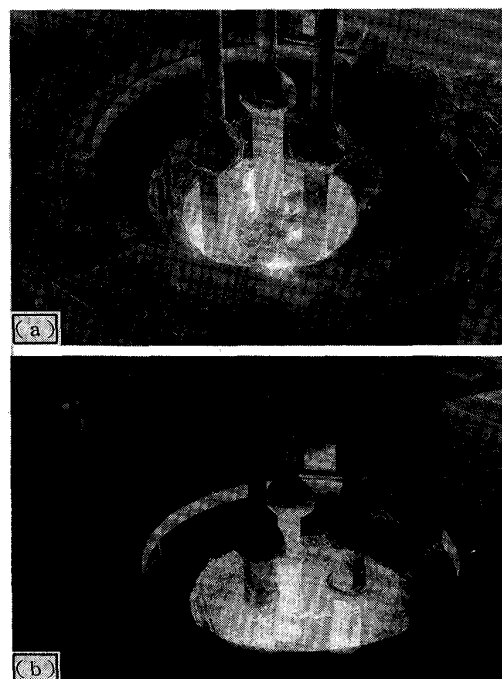
ングした。この内張試料内部に鋼 (SS41) を 100 kg 投入し、高周波誘導加熱によって溶解後 1650°C に保持した。その後、Table 2 に示す C/S (CaO/SiO₂ のモル比) = 3.3, T. Fe (スラグ中の酸化鉄をメタル換算したもの) = 13.0% の転炉末期スラグを 5 kg 入れ溶解した。

また、スラグ溶解中に回転可能な試料ホルダー 3 本 (回転速度最大 200 rpm の連続可変装置) に $50 \times 50 \times 300$ mm の角状の回転実験用試料を取り付け、溶湯上で予熱した。その後この回転実験の試料をゆっくり溶湯中に装入し、約 120 mm の部分まで浸漬した。回転実験の回転数は 90, 180 rpm の 2 条件であり、回転時間 (侵食時間) は 1 セット 1 h とした。従って、すべての試料の回転実験を行うには 4 セットとなり、各セットごとにスラグの交換を行った。回転実験を行った場合、試料近傍の内張試料への影響 (溶損量の変化) が考えられるので、Fig. 1 に示した X, Y のそれぞれの位置で交互に実験を行うことによって、その影響を均等にした。

Photo. 1 は実験中の状況を示した写真であり、スラグ溶解中に回転試料を予熱した時と回転実験終了後の試料引上げ中の状況である。この写真ではわかりにくいですがスラグ面直下、すなわちスラグ-メタル界面部だけが局部損耗を受けていた。

2.3 試料の評価方法

今回の侵食実験は回転実験と内張実験の二つを行った



(a) Preheating (b) After wearing

Photo. 1. Experimental condition for dynamic wearing test.

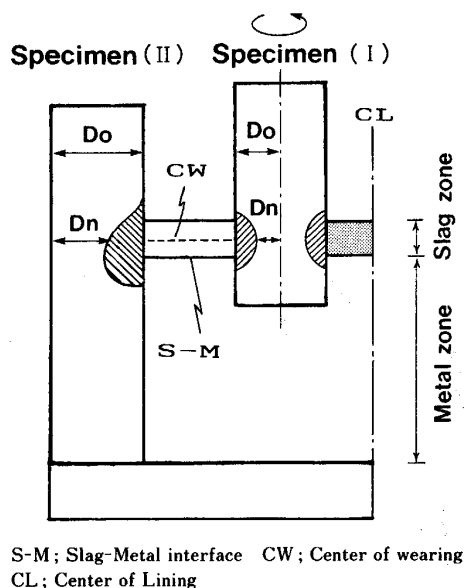


Fig. 2. Wearing portion for specimens using static and dynamic wearing.

が、前者が回転を行った動的な侵食試料、後者は回転試料の影響も多少は考えられるが比較的静的な条件で侵食された侵食試験にあたる。内張試料と回転実験のいずれの試料も Fig. 2 に示すようにスラグ-メタル界面に相当する部分が局部損耗を受けていた。内張試料は、スラグ-メタル界面部を境として、我々が通常の高周波炉内張侵食実験を行ったときと同様の釣針状の上下非対称な局部損耗であり、回転実験の試料はスラグ-メタル界面部を境として半円状の対称な損耗を呈していた。損耗速度の算出に際しては、侵食実験前の試料寸法 D_0 から侵食試験後の寸法 D_n (侵食後の試料の損耗部を上下方向に 5 mm 間隔に測定した平均値) を差し引き、試料が転炉末期スラグで侵食された時間で割ることによって求めた。

3. 結 果

3.1 侵食実験の結果

Fig. 3 に試料 A~F の各侵食条件に対する損耗指数を示した。ここで示した損耗指数とは、試料 A の内張試料 (静的な条件) の損耗速度を 100 とした場合の各試料のそれぞれの損耗速度を指数で表したものである。また、損耗速度の絶対量に関しては、試料 A の静的な条件での値が 0.71 mm/h であった。

静的な侵食条件である内張試料については骨材が同じ場合、Al または Al-Mg 合金の添加によって損耗指数がわずかながら減少する傾向、すなわち試料 A→B→C の順番に良好となる。骨材を高純原料 (電融マグネシア) で置き換えた試料 D~F はその効果によって極端に損耗

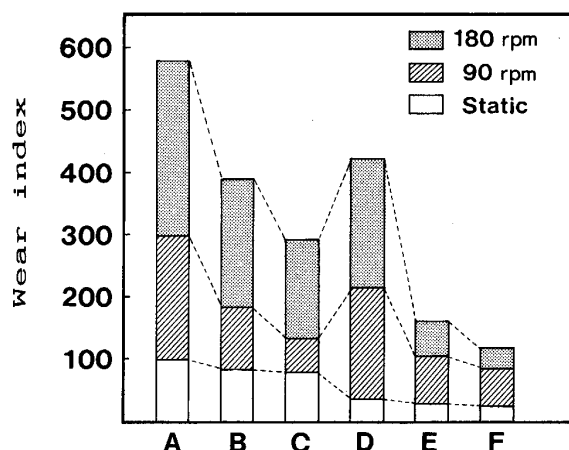
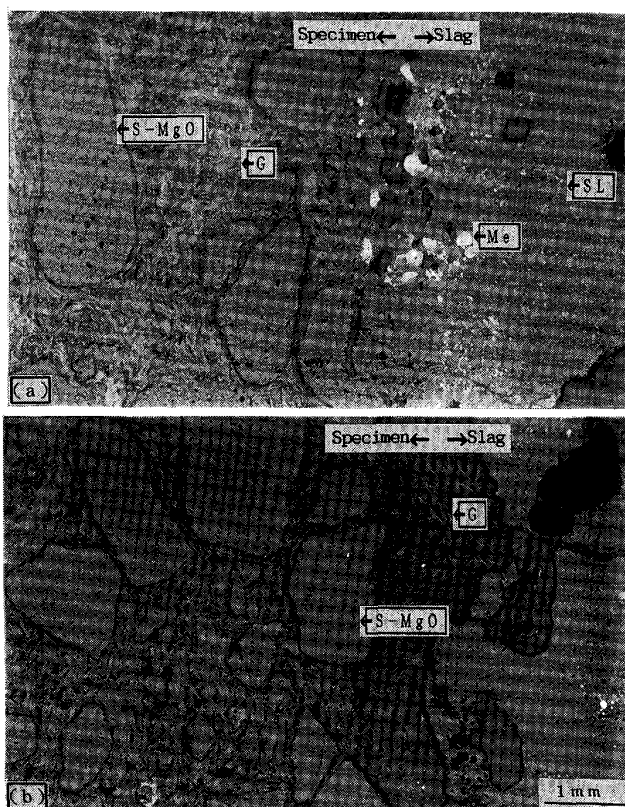


Fig. 3. Relation between wear index and wearing condition on respective specimens.

指数が低下している。このグループに関しても試料 D より Al-Mg 合金を加えた試料 E, 更にその合金量を多くした試料 F の順番でわずかながら損耗指数が低下しているのがわかる。

一方、試料に回転を与えた動的な侵食実験は静的な侵食試験に比べ損耗指数の極端な増加が見られ、相対的に回転速度が上昇するほどその値は大きくなっている。試料 A は静的な侵食条件と動的な条件 (180 rpm) とでは約 6 倍近い損耗指数の差異を生じる。試料 B, C に関しても同様の傾向にあるが静的及び動的な条件 (180 rpm) とを比較するとそれぞれ 4.6 倍, 3.6 倍となるが、侵食条件の変化に伴って試料の耐食性が一律に変わることはない。また、試料 D~F は試料 A~C に対し静的な条件では圧倒的な耐食性を有する材質であったが、動的な条件では損耗傾向が必ずしも同じではない。試料 D は試料 A の骨材の高級化によって耐食性を高めたものであり、静的な侵食条件下ではその損耗指数が約 60% 低くなっている。

しかし、動的な侵食条件が厳しくなるにつれて損耗指数が著しく上昇し、回転試料の 180 rpm のものはその値が 421 となっている。この値は Al や Al-Mg 合金を配合していない試料 A よりも優れているものの、静的な侵食条件下では耐食性の劣っていた試料 B や C より大きくなっており、侵食条件に伴って評価が大きく変わる。言い換えれば、静的な条件では化学的な侵食条件の影響が強いために骨材の優劣が耐食性に対して支配的な要因となる。動的な侵食条件では骨材の優劣も一部には見られるものの、その耐食性を支配する要因は金属や合金であると言える。試料 E は骨材のみが異なる試料 C や合金を添加していない試料 D より溶損指数が小さい。



(a) Static wearing (b) Dynamic wearing

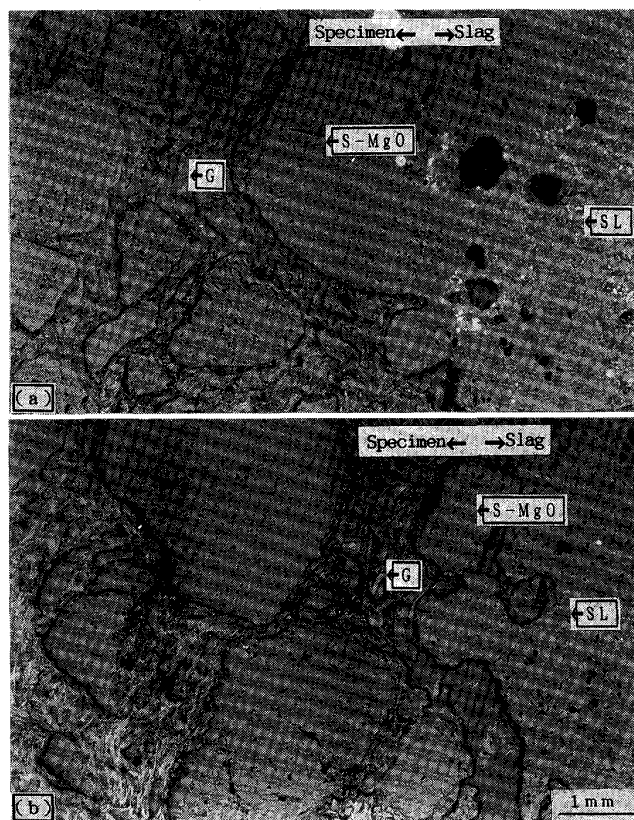
G; Graphite Me; Iron S-MgO; Sintered MgO SL; BOF slag

Photo. 2. Microstructure of specimen A after each wearing test.

Al-Mg 合金を増量した試料 F はさらに動的な侵食条件での損耗指数が低下し、試料中で最も優れた耐食性を示す。

3.2 侵食試験後の微構造観察

Photo. 2 に試料 A の静的な実験及び動的な実験 (180 rpm) を行った後の微構造写真を示した。ここで、顕微鏡用試料としてサンプリングした位置は、いずれもスラグ-メタル界面部に相当する最大損耗部位である。(a) の静的な条件では試料表面に侵食剤である転炉末期スラグが付着しており、試料の表面から粗粒の焼結マグネシアやマトリックス部が侵食されているという一般的な侵食形態を取っているのがわかる。(b) の動的な侵食条件のものについては (a) のような一般的な侵食形態を取る部分もあったが、特徴的な部分だけを抜粋して示した。本写真では試料表面から試料を構成する黒鉛や焼結マグネシアが剥落するような状態で損耗を起こしており、静的な侵食条件と全く状況が異なっている。スラグと試料が化学反応を生じている部分のごくわずかであり、見掛け上回転に伴う力学的な要因によって損耗している状態とも推定できる。



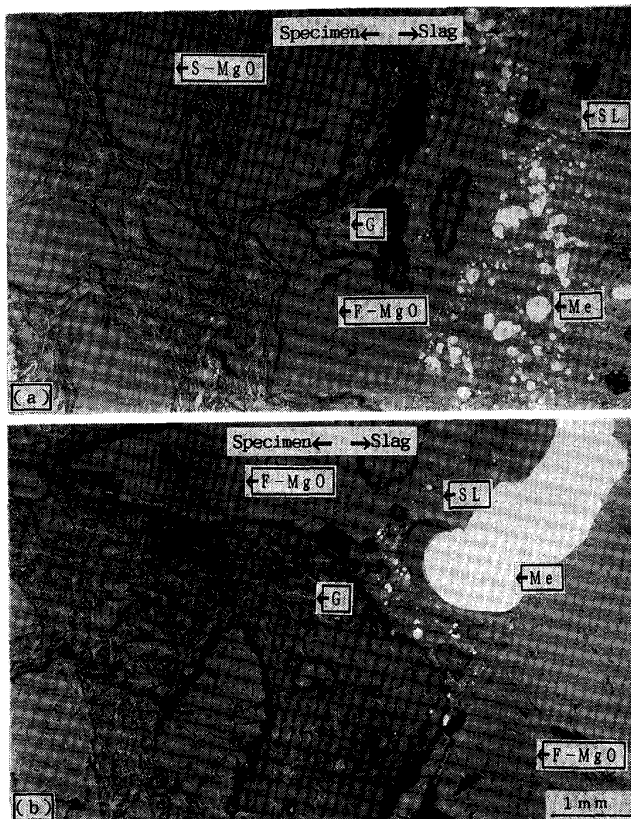
(a) Static wearing (b) Dynamic wearing

G; Graphite Me; Iron S-MgO; Sintered MgO SL; BOF slag

Photo. 3. Microstructure of specimen C after each wearing test.

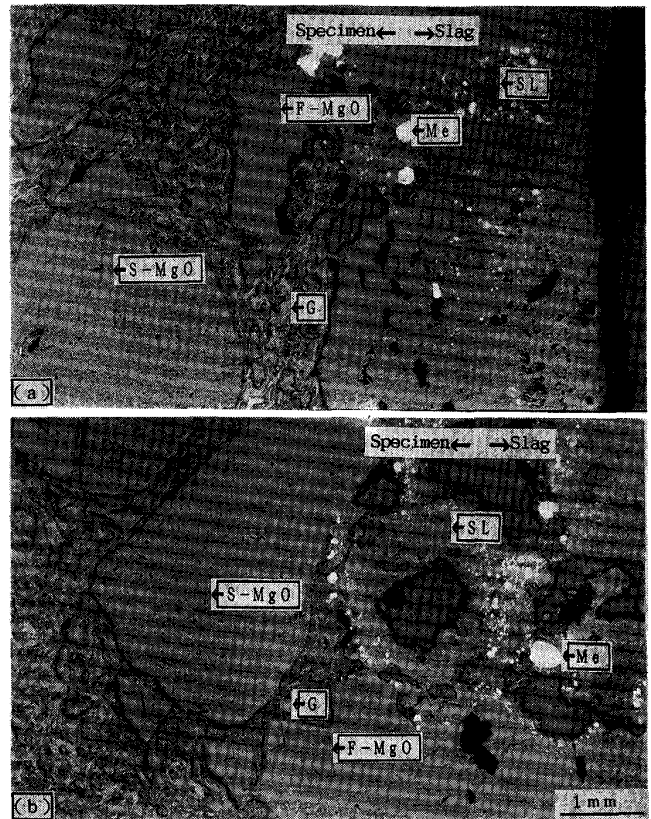
Photo. 3 は同じく試料 C の静的条件及び動的条件で侵食されたものである。(a) の静的な条件では試料 A と同様の状況にある。(b) の動的な侵食条件では一部に表面から剥落する黒鉛や焼結マグネシアも見られるが、前述した試料 A ほどの状態には至っていない。試料 A と C は静的な条件では耐食性でもほとんど差がなかったが、両者の損耗状況を組織面で比較しても顕著な差は認められない。ところで、動的な条件では試料 A は試料表面から剥落する骨材や黒鉛がかなり多く観察されていたが、試料 C はその剥落現象が抑制されていることがわかる。試料の成分的な差は Al-Mg 合金の有無だけであるが、耐食性に影響を及ぼした理由も微構造組織でわかる。

Photo. 4 は同じく試料 D の静的な条件および動的な条件で侵食された試料の微構造写真である。この試料も静的な条件で侵食された時は試料 A と同様の状況にあるが、添加した電融マグネシアがスラグ中に突出している (溶解速度が遅いためにマトリックス部が先行溶損したため) 部分が見られる。しかし、電融マグネシアも動的な条件下では、試料 A と同様に試料からスラグ中へ



(a)Static wearing (b)Dynamic wearing
G; Graphite Me; Iron S-MgO; Sintered MgO
F-MgO; Fused MgO SL; BOF slag

Photo. 4. Microstructure of specimen D after each wearing test.



(a)Static wearing (b)Dynamic wearing
G; Graphite Me; Iron S-MgO; Sintered MgO
F-MgO; Fused MgO SL; BOF slag

Photo. 5. Microstructure of specimen F after each wearing test.

の剥落が起きている。試料中に Al や Al-Mg 合金を添加しないものに関しては動的な侵食条件では構成成分が剥落するという共通の現象が起これ、従って耐食性が極端に低下する原因と密接に関係づけられることとなる。

Photo. 5 は試料 F の静的な条件および動的な条件で侵食されたときの試料である。本試料は試料 D と同じ量の電融マグネシアを含み、かつ試料 C の 2 倍量の Al-Mg 合金を添加している。静的な条件では試料 D とほとんど差が認められない損耗状況であるのに対し、動的な条件では同試料と全く異なっているのがわかる。動的な侵食条件では Al-Mg 合金添加による損耗状況の変化は試料 C とほぼ同様であり、合金量を 2 倍にすることによってさらに骨材や黒鉛のスラグ中への剥落は低減され、試料中で最も優れた耐食性を示す理由もある程度説明できる。

4. 考 察

今回の実験結果から耐火物の損耗速度や侵食形態が、

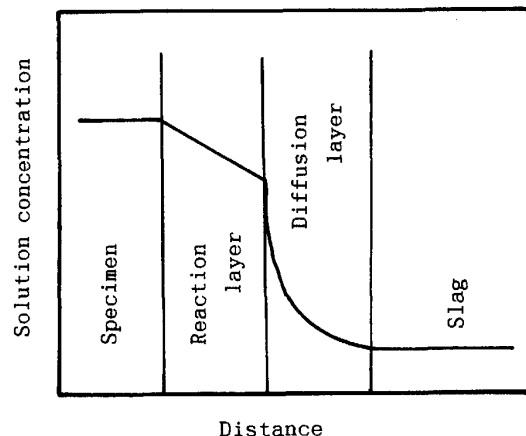


Fig. 4. Schematic diagram of chemical corrosion.

侵食方法に強く依存していることがわかった。一般的に耐火物がスラグへ溶解する時の模式図⁵⁾は Fig. 4 のように表現されている。耐火物がスラグに溶解する際には接触部が反応し、試料表面に形成された反応層がスラグに向かって溶解する拡散層が形成され、化学的侵食を受けることとなる。通常、耐火物のスラグへの溶解に対す

る拡散方程式は次式 (耐火物の組織は巨視的に見れば均一であり, スラグ自身も十分均一になると仮定した) で表される.

$$dx/dt = D \cdot A (S - x) / V \cdot \delta$$

ここで D は拡散係数, A は接触面積, δ は拡散層の厚さ, S は溶質 (耐火物成分) の飽和濃度, x は溶液 (スラグ) の濃度, V は溶液の体積, t は時間である.

試料に回転を与えた, いわゆる回転実験 (動的な侵食実験) はそのほとんどが円柱体を用い, 回転による溶損量の増加は拡散層 δ の減少による物質移動の立場から十分な説明⁵⁾ がなされている. 本実験の動的な侵食実験もこの範疇から外れるものではないと考えられる. 本実験では円柱体を回転させるのではなく, 比較的形状の大きな角状の試料を高い速度で回転することによって, より強い力学的影響を伴う損耗要因を強調したところに違いがある. 回転する円柱体の場合も試料表面付近の力学的影響によって多少の機械的な損耗効果も期待できるが, 角状試料の場合はその形状の効果によって, よりいっそうの機械的な損耗要因を強調させることが期待できる.

また, スラグ-メタル界面部では侵食剤である転炉末期スラグと比重の大きな溶鋼が共存している. この部分を比較的形状の大きな角状の試料で攪拌すれば, 転炉末期スラグによる化学的な侵食と同時に試料回転に伴うスラグとの力学的な影響に伴う損耗, すなわちエロージョン的損耗やさらにはスラグ中に懸濁した溶鋼や溶鋼そのものが試料表面を流動することでより強い力学的な影響から生じる損耗, すなわちアブレーション的な損耗とが重複した複雑な損耗形態を取ることが推定できる.

本実験では内張試料が材質の化学的侵食性の強い場合の評価 (静的な侵食試験), また攪拌を行った試料が力学的影響に伴う耐食性の評価である. 内張試料は回転試料の影響を若干受けることも考えられるが, 損耗指数の値からはほぼ試料表面は静止した状態と言える. したがって, はば拡散方程式に従った化学的侵食を受ける. また, 動的な侵食試験ではスラグ-メタル界面部の攪拌による拡散層 δ の減少と同時に流動するスラグやメタルにより比較的強い力学的な応力を受けるものと考えられる.

ところで, スラグ-メタル界面ではマランゴニー効果によって耐火物の局部溶損を引き起こすことが知られている. しかし, この動的な侵食試験では R. BRÜCKNER らが報告^{6)~8)} しているようなマランゴニー効果に伴う界面侵食も考えられるが, その影響は小さいはずである.

化学的な溶損に対しては試料を構成する原料の影響が強いが, このような機械的・化学的な損耗に対しては試料

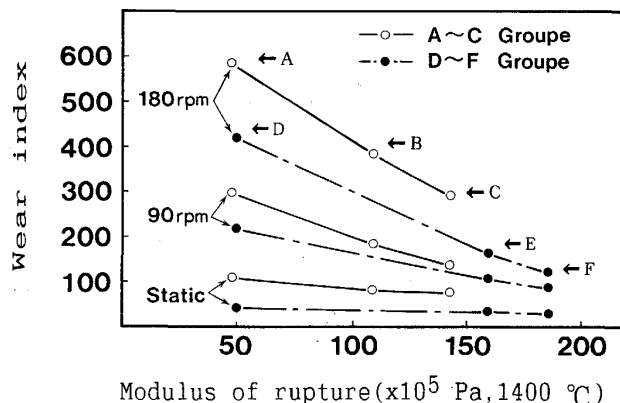


Fig. 5. Mutual relation between wear index for each corrosion test and hot modulus of rupture.

の物性的な影響が強いものと推定できる. 機械的・化学的な侵食を受けたとき, 侵食試験後の微構造観察で試料は全く異なる機構で損耗していることが判明している. このような機械的損耗の程度を決めるのはマトリックス部の構成成分が試料表面から剥落する現象が顕著であるか否かであるので, マトリックス部の結合強度, すなわち熱間の強度との間に関連があるものと考えられる.

Fig. 5 は Table 1 中の 1400°C での曲げ強度と耐食性の関係を示した. 本図は骨材がすべて焼結マグネシアだけである試料 A~C グループと電融マグネシアを 50% 配合した試料 D~F グループに分類し, それぞれの試料が静的な条件, 90 rpm, 180 rpm の回転速度で侵食されたときの損耗指数を材質の熱間強度に対してプロットした. 図中の白丸を結んだものが試料 A~C であり, 熱間強度が低い方から A→B→C となる. 静的な条件では熱間強度に対する損耗指数の影響はわずかに観察されるが, 動的な侵食条件が厳しくなるにつれて右下がり, すなわち熱間強度の大きいものほど動的な侵食条件に対する耐食性への影響が小さく, 逆にこの値が小さいものほど敏感に影響していることがわかる. また, 黒丸で示した試料 D~F についても損耗指数の値そのものは異なるが, 試料 A~C の傾向と同じで, 熱間強度が大きくなるほど動的な侵食条件下では耐食性に優れる傾向となる.

同一の骨材を使用した場合も熱間強度を向上させたほうが, 動的な侵食条件に対しては有効であることがわかった. 骨材の違うものを比較してみると, 静的な条件下では骨材の差異が最も重要な因子であるために圧倒的に耐食性の優位性を示していた試料 D~F 試料の中で, Al や Al-Mg 合金等を含まない試料 D は試験条件の変化に敏感である. 試料 C と比較すると静的な条件では試料 D の溶損指数が約 1/2 であるが, 動的な条件が強

くなるほど試料 C の耐食性が上回るようになる。

以上の結果から化学的な損耗要因に対しては骨材の優劣が決定的条件になるが、動的な損耗要因の強い条件下では熱間強度を上げることの方がより重要と考えられる。しかも、本結果が前述した溶解速度式における拡散層 δ の減少に伴う化学的侵食速度の増大だけであるか否かは、静的な条件で圧倒的な耐食性を示していた試料 D が動的な侵食条件では試料 C より損耗指数が大きいことから単なる化学的侵食を助長させているのではないかと判断できる。

5. 結 論

今回の動的および静的な侵食実験結果の比較から、MgO-C 耐火物に対して以下のことが判明した。

(1) 静的な条件では溶損量は小さいが、主に耐火物表面でスラグとの化学反応を生じているためである。このため損耗速度は使用する骨材が支配的要因となり、焼結マグネシアを電融マグネシアで置き換えることによって損耗速度を大幅に低下させることができる。

(2) 動的な条件では損耗量が大きくなる傾向にある

が、試料回転に伴って耐火物表面が力学的影響を受けることによって構成成分が剥落するからである。このため損耗速度は大幅に増加するが、その速度は金属類無添加→Al 添加→Al-Mg 合金添加の順に低くなる。

(3) 動的な条件に関して試料の熱間強度と耐食性に相関関係が見られた。動的な条件において耐食性を向上させるにはこの値を大きくすることが重要である。

文 献

- 1) 森本忠志, 針田 彬, 鈴木孝夫, 内村良次, 熊谷正人: 耐火物, **32** (1980), p. 207
- 2) 平柳敬資, 福岡弘美, 香山恒夫: 耐火物, **29** (1977), p. 462
- 3) 古海宏一, 仙波喜美雄, 八木琢夫, 安藤秀征: 耐火物, **29** (1977), p. 100
- 4) A. IKESUE, H. YAMAMOTO, H. SHIKANO and K. HIRAGUSHI: *Advances in Refractories Technology*, Volume 4 (1989), p. 464 [Am. Ceram. Soc.]
- 5) Y.-U KIM and R. D. PHELKE: *Mat. Trans.*, **5** (1974), p. 2527
- 6) R. BRÜCKNER: *Glastechn. Ber.*, **40** (1967), p. 451
- 7) M. PUNKL and R. BRÜCKNER: *Glastechn. Ber.*, **53** (1980), p. 321
- 8) 向井楠宏, 岩田 章, 原田 力, 吉富丈記, 藤本章一郎: 日本金属学会誌, **47** (1983), p. 397