# RH 用耐火物の評価方法

## Evaluation of the Refractories for Application to the RH Degasser

## 冨田雄也, 田中雅人, 平 初雄

Yuya Tomita, Masato Tanaka and Hatsuo Taira

## 1. 緒言

RHの下部槽の側壁で使われる耐火物の損耗機構 については、種々の研究がされている。特に、高品位 鋼の生産等を目的にRHでOB(酸素吹き込み)やパ ウダーブローが行われる操業においては、下部槽の側 壁の損傷が大きくなることが報告されている<sup>1)</sup>。これらの れんがの損耗は、Fe酸化物やAl,Si等の酸化物がれ んが稼働面に生成、浸透することによる溶損が要因とさ れているが、各酸化物に対するれんがの損耗形態を調 査した報告は少ない。今回、Al,Siの各酸化物に対す るれんがの損耗形態を調査したので報告する。

## 2. 試験方法

## 2・1 溶鋼摩耗試験方法

溶鋼中の酸化物による耐火物の損耗形態を過去に 古賀らが実施した溶鋼中で耐火物サンプルを高速回転 させる溶鋼撹拌試験法<sup>2)</sup>により評価した。Fig.1 に今回 の試験装置及び溶鋼撹拌用試験体の模式図を示す。



# Fig.1 Schematic illustration of the erosion test in the molten steel

#### 1. Introduction

In the secondary refining of the steel, roughly divided two types of facilities are used. The distinction of them is whether vacuum treatment is applied or not. Regarding the vacuum treating system, one type is to treat the molten steel from a ladle and refine it in a degasser vessel, and the other type is to treat the molten steel in the ladle, which is covered by the vacuum system. The RH (Ruhrstahl-Heraus) is one of the typical examples of the sucking type degasser. Some of the researchers have worked so far on the wear of the refractories in the side wall of the RH degasser lower vessel.<sup>1)</sup> Especially, damage of the refractories used in the positions has been increased by the operation such as oxygen blowing and a powder blowing for refining to the purified high grade steel products.<sup>5)</sup> The damage of the refractories is caused by the formation and penetration of the oxides of metals such as Fe, Si, and Al at the hot surface and also these oxides promote to lower the melting temperature of the refractories.

In the present investigation, the damage mechanism of the refractories against the both oxides of Al and Si was discussed in some detail since there are few reports focused on the damages due to the oxides formed in the hot surface.

#### 2. Materials and experimental procedure 2-1 Erosion/corrosion test under molten steel flow

Erosion resistance of refractories against oxides in molten steel has been evaluated by rotating samples at high speed in the molten steel.<sup>2)</sup> Schematic illustration of the erosion test system is shown in **Fig.1**.

A high frequency induction furnace (50kW, 2.3 to 3.1kHz) in which a zirconia crucible (inner diameter 130mm, depth 195mm) was inserted was used for melting the steel. Approximately 10kg of low-carbon steel (C: 0.11%, Si: 0.22%, Mn: 0.55%) was heated to 1600°C and kept at the temperature in Ar flow in the crucible. After that, each Al and Si in an amount of 0.4% in terms of outer percentage was added into the molten steel. These

鋼の溶解には、ジルコニア質の坩堝(内径 130mm φ, 深さ 195mm)を内挿した高周波誘導炉(50KW, 2.3 ~ 3.1KHz)を用い、坩堝中に低炭鋼(C:0.11%, Si:0.22%, Mn:0.55%)を約 10kg入れ, Ar 気流中で 1600℃まで加熱溶解した。その後、溶鋼重量に対して Al, Siをそれぞれ外掛けで 0.4% 添加した。これらは鋼中 酸素と反応し、酸化物を生成すると想定される。さらに、 処理が終了した各種溶鋼についてサンプルを約 50g採取 し、介在物を調査し、Table 1の組成であることが分かった。

溶鋼撹拌用試験体は、ジルコニア質の角柱耐火物(40×40×180mm)の先端部に評価用試料(20×20×25mm)を90°ピッチで円周4方向に取り付けた。溶鋼 撹拌試験は、作製した溶鋼撹拌用試験体を溶鋼直上 で5分間保持した後に溶鋼中に浸漬し、200rpmの回 転速度(周速1.0m/sec)で120min間連続回転させ た。本法での撹拌は、溶鋼中における酸化物の懸濁 化および溶鋼流速下での耐火物と酸化物の反応促進 のために実施している。試験中は、炉蓋と鋼浴部の間 1NL/minのArガスを流し、試験途中の鋼中酸素濃度 の上昇が極力抑制されるようにした。同時に、溶鋼温度 は1600~1650℃の範囲になるように管理した。

試験後のサンプルは, 試験前後におけるサンプル幅 の変化から損耗量を測定した。この後, 切断し, サンプ ルと溶鋼界面を EPMA により分析し, 鋼中の酸化物と 耐火物間の反応性を評価した。

#### 2・2 供試れんが

Table 2 に今回の試験に供した試料の化学成分値お よび物性値を示す。本実験では,RH下部槽に一般的 に使用されているダイレクトボンドのマグクロれんが(符 号 A),マグカーボンれんが(符号 B)を供試材料とした。 マグカーボンれんがは,試験前に1400℃で3時間還元 焼成して供した。

Table 2 Chemical	l composition and	l properties of
specime	ns for the erosion	test

Sample		А	В
Chemical composition /mass%	MgO	55	93
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	
	С		5
	$Al_2O_3$	6	
Bulk density/ g/cm <sup>3</sup>		3.25	3.13
Apparent porosity/ %		16.8	4.4

are expected to react with oxygen in the molten steel and become oxides. After the Al and Si addition, about 50g of the sample was taken from the molten steel and the oxides were characterized as shown in **Table 1**.

Table 1 Chemical composition of Si and Al oxides

Oxide		Si	Al
Chemical	SiO <sub>2</sub>	72	2
composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	90
/mass%	FeO	22	8

A sample for evaluation  $(20 \times 20 \times 25 \text{ mm})$  was attached to the tip of a zirconia prismatic refractory  $(40 \times 40 \times 180 \text{ mm})$  in the circumferential direction at 90° pitch. The samples were preheated directly above the molten steel for 5min. And the samples were rotated in the molten steel at 200rpm (rim speed: 1.0m/s) for 120min to promote suspending of oxides and promoting the reaction between refractory samples and oxides. During the test, Ar gas of 1NL\*/min was flowed between the lid of the furnace and the steel bath to suppress the rise of the oxygen concentration in the molten steel. The temperature of the molten steel was controlled to be from 1600 to 1650 °C.

The erosion/corrosion resistance was evaluated by measuring the change of samples' width between before and after the test.

The interface between the sample and the molten steel was analyzed and observed by the EPMA to evaluate the reactivity between oxides in the molten steel and the refractories.

\*NL: Amount of flow in normal condition(0°C, 1atm, 0.1013MPa and 0% humidity); L = NL × (0.1013 / (0.1013 + Applied pressure[MPa]) × (273+Applied temperature[°C]) /273)

### 2-2 Test materials

Chemical composition and properties of refractory samples for the erosion test are shown in **Table 2**. In this experiment, a direct-bonded magnesia-chrome brick (labeled as A) and a magnesia-carbon brick (labeled as B), generally used in the RH degasser lower vessel, were tested. The magnesia-carbon brick was fired at 1400 °C for 3 h in reducing atmosphere.

#### **3 Results**

#### 3-1 Wear characteristics of refractories

**Fig.2** shows the results of the molten steel stirring test of the samples A and B for both Si and Al oxides. The direct-bonded magnesia-chrome brick (sample A) showed

## 3. 試験結果

#### 3・1 各酸化物における耐火物の摩耗特性

**Fig.2**に Si, Al 酸化物での溶鋼撹拌試験の結果を示 す。いずれの酸化物に対しても耐食性は、マグカーボン れんがと比較して、ダイレクトボンドのマグクロれんがが耐 食性が優れる結果となった。また、各酸化物に対する損 耗速度を比較すると Al 酸化物による損耗速度は、Si 酸 化物による損耗速度と比較して小さいことが分かった。



# Fig.2 Results of the erosion test for both samples in the molten steel against both types of oxides.

## 3・2 溶鋼撹拌試験後の耐火物の稼働面観察

3・2・1 各酸化物によるマグクロれんがの稼働面状態

ダイレクトボンドのマグクロれんが(A)の溶鋼撹拌試 験後の稼働面状態を EPMA により観察した。**Fig.3**は 各鋼中酸化物による侵食試験後の稼働面状態を示して いる。Si 酸化物では稼働面には、MgO-SiO<sub>2</sub> 系の反 応層が観察され、さらにれんが内部へ SiO<sub>2</sub> が侵入して いることが分かる。Al 酸化物では、稼働面には MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の 500  $\mu$  m 程度の反応層が形成されているこ とが分かる。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は反応層にほとんど含まれておらず、 ほぼ粒の原型を保持していた。

## 3・2・2 各酸化物によるマグカーボンれんがの稼働 面状態

マグカーボンれんが(B)の溶鋼撹拌試験後の稼働 面状態について EPMA により観察した。Fig.4 は、各 鋼中酸化物による侵食試験後の稼働面状態を示してい る。稼働面には、炭素を含まない MgO-SiO<sub>2</sub> 系の反応 層が観察された。一方、マグクロれんがで見られた、れ んが内部へ SiO<sub>2</sub> の侵入は抑制されていることが分か



Fig.3 EPMA analysis of direct bonded brick's hot surface tested in Si oxides and Al oxides in molten steel.

superior erosion resistance against both oxides to the magnesia-carbon brick (sample B). The erosion rate of the both samples by the Al oxides was lower than that by the Si oxides.

## 3-2 Characterization of hot surface after erosion test 3-2-1 Magnesia-chrome brick

The hot surface of the direct-bonded magnesiachrome brick after the molten steel stirring test was observed and analyzed by the EPMA. **Fig.3** compares the state of the hot surface after the test by both oxides in the molten steel. In the case of Si oxides, MgO-SiO<sub>2</sub>



Fig.4 EPMA analysis of MgO-C brick's hot surface tested in Si oxides and Al oxides in molten steel.

る。Al酸化物による試験後の稼働面には炭素を含まない MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の反応層が形成されており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の侵入はほとんど見られないことが分かる。

## 3・2・3 各酸化物における稼働面の反応層の化学 組成

以上の結果から分かるように,いずれの耐火物も鋼 中の酸化物と反応して反応層を形成することが分かっ た。この形成された反応層が耐火物の溶損に影響を与 えると考え,この反応層の調査を行った。**Table 3** に Si based reaction layer was formed on the hot surface, and  $SiO_2$  penetrated into the brick. In the case of Al oxides, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based reaction layer with 0.5mm thickness was formed in the hot surface. Chromium oxide hardly contained in the reaction layer, and it retained almost the original shape of the grain.

#### 3-2-2 Magnesia-carbon brick

The hot surface of the magnesia-carbon brick after the test was also observed and analyzed by the EPMA. **Fig.4** shows the state of the hot surface after the erosion test by both oxides in the molten steel. In the case of Si oxides, MgO-SiO<sub>2</sub> based reaction layer containing no carbon was formed on the hot surface. On the other hands, the penetration of SiO<sub>2</sub> into the brick which was observed in the case of magnesia-chrome brick was suppressed. In the case of Al oxides, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based reaction layer containing no carbon was also formed on the hot surface. The penetration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into the brick was not observed. **3-2-3 Chemical composition of the reaction layer** 

From the above described results, it was found that any refractories react with the oxide in the molten steel and form a reaction layer. It was considered that the formed reaction layer had an effect on the erosion of the refractories, and investigated this reaction layer. Thus, analyzed chemical compositions of the reaction layers formed by the Si and Al oxides are shown in Tables 3 and 4, respectively. The layer formed by the Si oxides was mainly composed of MgO and SiO<sub>2</sub> for both refractories. In addition, small amount of the oxides like manganese oxide derived from the steel component were detected. The layer formed by the Al oxides was mainly composed of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for both refractories. As in the case of the Si oxides, the manganese oxide was also detected. In the meanwhile, chromium oxide derived from magnesiachrome brick, which was hardly confirmed in the reaction layer formed by the Si oxides, was also detected.

#### 4. Discussion

#### 4-1 Liquid phase formation at hot surface

The amount of wear of refractories by both Si and Al oxides in the molten steel was counted in both samples of magnesia-chrome brick (A) and magnesia-carbon brick (B). The wear of the sample B was larger than the sample A for both oxides. In addition, the wear rate of two samples by the Si oxide was larger than that by Al oxide.

Both refractories were considered to react with the oxide in the molten steel and formed a reaction layer at the hot surface. Based on the analytical results of the reaction layer formed at the hot surface, shown in the **Tables 3** and **4**, **Fig.5** shows the results of calculation for both samples A and B against Si and Al oxides, respectively. The

酸化物によって形成された反応層の分析値, Table 4 に Al 酸化物によって形成された反応層の分析値を示す。 Si 酸化物によって形成された反応層は, いずれの耐火 物においてもマグネシアとシリカが主体の層であることが 分かる。また, 鋼中成分由来と考えられる酸化マンガン などがわずかに確認された。Al 酸化物によって形成さ れた反応層は, いずれの耐火物においてもマグネシアと アルミナが主体の層であることが分かる。また, Si 酸化 物で試験を行った時と同様に, 鋼中成分由来と考えら れる酸化マンガンなどがわずかに確認された。一方, Si 酸化物では確認されなかったマグクロれんが由来と考え られる, クロミアも検出された。

#### 4. 考察

鋼中の Si, Al 酸化物による耐火物の損耗量は, いず れの酸化物についても、ダイレクトボンドのマグクロれんが と比較して, マグカーボンれんがが大きかった。また, 各 鋼中酸化物による耐火物の損耗速度は, Al 酸化物と 比較して Si 酸化物の方が大きかった。

#### 4・1 各鋼中酸化物による溶損速度の違い

いずれのれんがも,稼働面に鋼中の酸化物と反応したと考えられる反応層が形成されていた。反応層の液相率を先程の分析値から熱力学計算ソフト(FactSage)で1650℃の温度で算出した結果をFig.5に示す。Si酸化物で形成された反応層の液相率は,100%となっており,稼働面で形成された反応層は溶出しやすいことが考えられる。一方,AI酸化物で形成された反応層は,液相率が10%未満となっており,Si酸化物によって形成された反応層と比較して溶出しがたいことが考えられる。このようにSi酸化物は,AI酸化物と比較して稼働面に形成される反応層の液相率が高かったため,溶損速度が大きくなったことが考えられる。

#### 4・2 鋼中酸化物によるマグクロれんがの損耗形態

マグクロれんがの鋼中酸化物による損耗形態は,まず, マグクロれんがと鋼中の酸化物が接触して反応層を形 成することが考えられる。そこで,マグクロれんがが鋼中 の酸化物と反応した場合の液相率を算出した。今回の 計算では,マグクロれんがの成分が均一であると仮定し, その耐火物成分と鋼中の酸化物が,0~40%まで反応 した場合の液相率を算出した。Fig.6に1650℃で各鋼

## Table 3 Chemical composition of the reaction layer by the Si oxides

Sample	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others
А	56.2	42.8	0.2	0.8
В	57.1	42.0	0.1	0.9

Table 4 Chemical composition of the reaction layer by the Al oxides

Sample	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others
Α	27.2	58.2	10.3	4.3
В	27.9	69.3	0.1	2.7



Fig.5 Liquid phase ratio of the reaction layer.

liquid phase ratio at the surface contacted to the molten steel was calculated by the software (FactSage) assuming the temperature of 1650 °C. The liquid phase ratio of the reaction layer formed by the Si oxides was 100% for both samples A and B, so that the formation layer at the hot surface enhanced the erosion (wear-off) of the samples. On the other hand, the liquid phase ratio of the reaction layer formed by the Al oxides is less than 10% for both samples. It means that the reaction layer formed by the Al oxides has higher resistance to the erosion than that by the Si oxides. Since the liquid phase ratio of the reaction layer formed by the Si oxides at the hot surface was higher than by the Al oxides, it was conceivable that the wear rate was increased.

#### 4-2 Wear of the magnesia-chrome brick

It is considered that the wearing form of magnesiachrome brick by the oxides occurred as follows. First, the magnesia-chrome brick and the oxides in the molten steel bring into contact with each other and form a reaction layer. The liquid phase ratio when the magnesia-chrome reacted with the oxides in the molten steel was calculated using the FactSage, assuming that the homogeneity of components in the brick. The calculated liquid phase ratio 中酸化物が、マグクロれんがと反応が進行した場合の 液相率を熱力学計算ソフト(FactSage)を用いて算出 した結果を示す。Si酸化物と比較して Al酸化物と耐 火物の反応が進行した場合、液相率が非常に低いこと が分かる。この計算結果からも分かるように、Si酸化物 は Al酸化物と比較して液相を生成しやすいため、溶損 速度が大きくなったことが考えられる。



## Fig.6 Analytical relation between the liquid phase ratio and the reaction rate of the magnesiachrome brick with both oxides.

Fig 7 に Si 酸化物によって生成した液相中のマグネ シアとクロムの割合を算出した結果を示す。マグネシア はクロムと比較して、液相中に含まれる割合が非常に高 いことが分かる。この計算結果と、反応層の分析結果 がマグネシアとシリカ主体であったことから、マグクロれん がは、Si 酸化物と液相を生成しやすいマグネシアから溶 出することによって、損耗が進行したと考えられる。



## Fig.7 Analytical relation between the composition in the liquid phase and the relation rate of the magnesia-chrome brick with the Si oxide.

is plotted against the reaction rate of the brick component and the oxides in the steel at 1650 °C with the range from 0 to 40% in **Fig.6**. It is understood that the liquid phase ratio is very low when the reaction proceeds with the Al oxide compared to the Si oxide. The higher liquid phase ratio in the Si oxide is considered to enhance the higher rate of erosion.

**Fig.7** shows the relation between the calculated compositions of the magnesia and the chromium oxide in the liquid phase and the reaction rate of the sample with the Si oxide. Comparing both magnesia and chromium oxide, it is found that the proportion of the magnesia contained in the liquid phase is extremely high. From this calculation result and analysis result of the reaction layer shown in the **Table 3**, the major component of the layer was MgO and SiO<sub>2</sub>. It is considered that the wear of the magnesia-chrome brick is controlled by the elution of the MgO which is likely to generate the liquid phase by the Si oxides.

**Fig.8** shows the relation between the calculated composition of the magnesia and the chromium oxide in the liquid phase and the reaction rate of the sample with the Al oxide. Comparing both magnesia and chromium oxide, it is found that the proportion of magnesia contained in the liquid phase is very high. From this calculation result and analysis result of the reaction layer shown in the Table 4, the major component of the layer was MgO and  $Al_2O_3$ . It is considered that the wear of the magnesia-chrome brick is controlled again by the elution of the MgO which is likely to generate the liquid phase by the Al oxides.

#### 4-3 Wear of magnesia-carbon brick

The following reaction occurs in the magnesiacarbon bricks in the molten steel,

#### $MgO + C \rightarrow Mg\uparrow + CO\uparrow$

MgO generates Mg gas by the occurrence of demagnesium phenomenon of the MgO when it contacts with carbon at the molten steel temperature. It is said that the reaction becomes  $P_{Mg}+P_{CO} \ge 1$  atm when the temperature exceeds 1750°C and this reaction can be suppressed by confining the generated gas within brick<sup>3)</sup>. In this experiment, it is considered that a negative pressure generated by the molten steel flow promoted the reaction in which the Mg gas is released from the sample actively occurred at the molten steel temperature. It is assumed that the Mg gas moves to the interface between the molten steel and brick, it reacts with both oxides and formed the reaction layer at the hot surface. It is considered that the wear of the brick is caused by the reaction layer generating a liquid phase and eluting. 5. Conclusions

Fig 8に Al 酸化物によって生成した液相中のマグ ネシアとクロムの割合を算出した結果を示す。マグネシ アはクロムと比較して, Si 酸化物と同様に液相中に含ま れる割合が非常に高いことが分かる。この計算結果と, 反応層の分析結果がマグネシアとアルミナ主体であった ことから,マグクロれんがは, Al 酸化物と液相を生成し やすいマグネシアから溶出することによって,損耗が進行 したと考えられる。

## 4・3 鋼中酸化物によるマグカーボンれんがの損耗形態

マグカーボンれんがは溶鋼中で以下の MgO-C 反応が進行していると考えられる。

 $MgO + C \rightarrow Mg \uparrow + CO \uparrow$  :MgO-C 反応 マグネシアは溶鋼温度域で炭素と接すると、マグネシア の脱 Mg 現象が生じ Mg ガスを生成する。さらにこの 反応は 1750℃を超えると  $P_{Mg}+P_{CO} \ge 1$ atm となり、Mg ガスは系外に放出されようとするが、これを耐火物内にと どめることができればこの反応を抑えることができると言 われている<sup>33</sup>。今回の試験では、溶鋼流により負圧が生 じると考えられ、溶鋼温度域でも Mg ガスがサンプルか ら外へ放出されようとする反応が活性に進行したと考え られる。この Mg ガスが溶鋼と耐火物の界面まで移動 して、溶鋼中の各酸化物と反応し、稼働面に反応層を 形成したものと推定され、この反応層が液相を生成して 溶出することで損耗が進行したと考えられる。

マグクロれんがとマグカーボンれんがを比較すると,マ グクロれんがはクロミアを含むことによって,鋼中の酸化 物との液相の生成を抑制し,マグカーボンれんがと比較 して耐食性が優れたと考えられる。

### 5. 結言

鋼中のSi, Al酸化物によるRH用耐火物の損耗に 着目し,溶鋼を撹拌した条件下で鋼中の酸化物による RH用耐火物の損耗形態を調査した。

- 1) 鋼中の Si, Al 酸化物による耐火物の損耗量は、い ずれの酸化物についても、マグカーボンれんがと比較 して、ダイレクトボンドのマグクロれんがが良好となった。
- 2) Si, Al 酸化物による耐火物の損耗速度を比較すると, Si 酸化物の方が Al 酸化物よりも大きくなった。



## Fig.8 Analytical relation between the composition in the liquid phase and the reaction rate of the magnesia-chrome brick with the Al oxides.

We focused on the wear of the refractories for the RH by Al and Si oxides in the molten steel and investigated the damage mechanism of refractories for the RH by the oxides in the molten steel under the condition of molten steel stirring test system. The following conclusions were obtained.

- 1) The amount of wear of both refractories tested which are the magnesia-chrome brick and the magnesiacarbon brick by Si and Al oxides in the molten steel was smaller in the former brick than the latter against both the oxides of Si and Al.
- 2) The wear rate of the both refractories by the Si oxides was higher than that by the Al oxides due mainly to the higher liquid phase ratio at 1650°C in the molten steel containing the Si oxides.
- 3) It is considered that both refractories formed reaction layers with the oxides of Si and Al in the molten steel, and the wear mechanism of the refractories was closely related with the elution of the reaction layers formed at the hot surface.

#### References

- [1]Ishii A, Goto K. Refractory degradation in secondary Steelmaking. Taikabutsu. 1992 44(4):245-50.
- [2]Koga S, Amano J, Morikawa K, Asano K. The effect of the refractory composition on erosion resistance of refractories for continuous casting. Taikabutsu. 2005 57(9):326-33.
- [3]Nagafune M, Ishii H, Tsuchiya I, Oguchi Y, Kawakami T. Reaction between magnesia and carbon at high temperature. Taikabutsu. 1989 41(8):410-18.

3) いずれの耐火物も鋼中の Si, Al 酸化物と反応層を 形成し, その反応層が溶損することで損耗が進行し たと考えられる。

## 参考文献

- 石井章生 後藤潔 耐火物 44[4]245~250 (1992)
- 2) 古賀沙絵子ら: 耐火物, 57[6]326-333(2005)
- 3) 長舩万里ら: 耐火物 41[8]1-10(1989)