

© 1984 ISIJ

高炉出鉄種材のスラグ-溶鉄界面における 局部溶損

論文

向井 楠宏*・吉富 丈記*²・原田 力*²
古海 宏一*²・藤本章一郎*²

Local Corrosion of Blast Furnace Trough Material at the Slag-metal Interface

Kusuhiro MUKAI, Jyouki YOSHITOMI, Tsutomu HARADA,
Kouichi HURUMI, and Shōichiro FUJIMOTO

Synopsis :

Local corrosion of clay bonded SiC specimen at the liquid iron alloy-slag interface has been investigated at 1550°C in order to elucidate the mechanism of local attack of blast furnace trough material at the slag-metal interface. Results obtained are as follows :

Local corrosion arises in the narrow zone just below the two liquid interface, regardless of partial pressure of oxygen of gas phase and also impurities contained in pig iron and slag. The extent of the corrosion depends on carbon concentration of the metal. The corrosion zone has a thin slag film between the specimen and the metal phase. It is estimated that the slag film plays important roles in the occurrence of the local corrosion because of its vigorous movements which accelerate the mass transfer and the abrasion of the specimen.

This movements are caused by the Marangoni effect and CO bubbles evolved as a product of SiO₂ reduction in the film by carbon in the metal. SiC granules on the surface of the specimen are oxidized by iron oxide in the film into carbon granules, which may facilitate the abrasion of the specimen by the turbulence of the film in the case of the metal not saturated with carbon. When the metal is saturated with carbon, the carbon granules remain in the film and may suppress the local corrosion.

1. 緒 言

高炉出鉄種の損耗パターンは、Photo. 1 に示すように、上下2箇所にくぼみを持ち、局部的な溶損の生じることがわかる。近年、高炉の大型化に伴い非貯鉄式にかわつて、貯鉄式種材が採用されるようになってからこのような局部溶損が顕著に現れるようになった¹⁾。操業時の

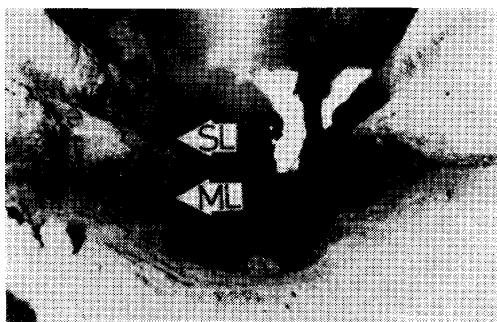


Photo. 1. View of used main trough of blast furnace from taphole side. SL : Slag line. ML : Metal line.

状況から上部のくぼみ (スラグライン) はスラグ表面付近に、また下部のくぼみ (メタルライン) はスラグ-溶鉄界面付近に位置する。このような種材の損耗パターンは温度履歴、温度勾配などの操業条件に起因した熱的、あるいは構造的スポーリングによるものとは考え難く、しかもこの局部溶損は種の寿命を左右する支配的な因子である。局部溶損の合理的な防止対策を講ずるには、現象の正確な把握と、それに基づいた溶損機構の解明が必要である。

固体が液体に溶解する場合、液体表面あるいは2液相界面で局部的に著しく溶解することがすでに良く知られている。SENDT²⁾、BRÜCKNER³⁾ および SCHULTE⁴⁾によれば、熔融ガラス-メタル界面での酸化系耐火物容器の局部溶損は、主に耐火物の溶解によつて、その付近のガラス-メタル界面に局所的な濃度差が生まれ、そのために両液相界面の界面張力にも局所的に差を生じ (マランゴニ効果)、このマランゴニ効果によつて3相境界付近で界面攪乱が生起することにより説明できるとしている。最

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 6 月 29 日受付 (Received June 29, 1983)

* 九州工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

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

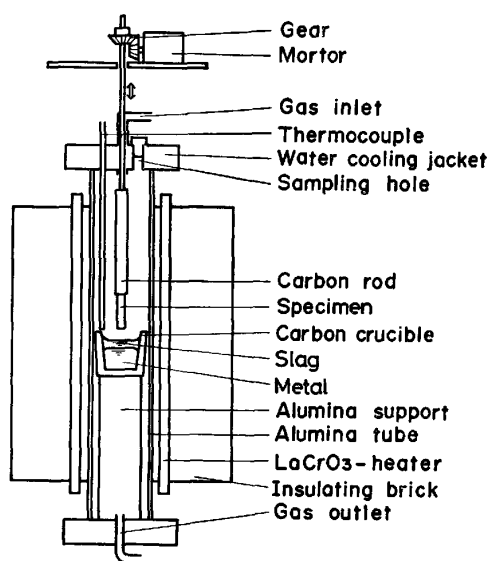


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus.

近, HAUCK と PÖTSCHKE⁵⁾ は, 連続鑄造のパウダー-溶鋼界面における浸漬ノズル材の局部溶損を同様の考えに基づいて説明している. 一方, IGUCHI ら⁶⁾ は溶融(PbO-SiO₂)-Pb 界面でのアルミナの局部溶損について, 電気化学的な立場から説明を行つている. しかし, 高温でのスラグ-金属 2 液相界面における耐火物の局部溶損については, 生起している現象の把握も十分にはなされていないのが現状であり, 特に, 榎材のように SiC (炭化珪素) と酸化物よりなる複合耐火物については, この方面の研究はほとんど皆無に近い.

本研究は, この高炉出鉄種のスラグ-溶鉄(金属)界面(S-M 界面)付近における局部溶損機構を明らかにする目的で, SiC-粘土系試料を用い, まず溶融 CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグと Fe-C 合金を基本系とする両液相界面で生じる局部現象を実験室的規模で詳細に観察し, 局部溶損の生起過程を検討したものである.

2. 実験方法

2.1 実験装置および方法

装置を Fig. 1 に示す. 内径 60 mm, 長さ 700 mm の炉心管を持つ縦型電気炉で, 管内は気密に保持でき, 測温には B 熱電対を用い, 自動温度調節計により, 一定温度に保持した. 測定温度 1550°C での炉心管内の温度分布はスラグと金属が存在する範囲で ±2°C であつた. 測定温度近くで 10 min 予熱した試料 (Table 1) を, るつぼ (内径 41 mm, 深さ 52 mm, 31.5% C, 30.0% SiC 残り粘土) 内で溶融したスラグ 40 g, 金属 160 g 中に, 40 mm の深さに浸漬し, 所定時間浸漬後引き上げ, 5 min 回転して付着スラグの除去に努め, 冷却

Table 1. Chemical composition and physical properties of specimens.

Specimens	A	B	C	
	SiC-Clay	SiC-Al ₂ O ₃ -Clay	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	
Apparent specific gravity (g/cm ³)	3.00	3.11	3.69	
Bulk density (g/cm ³)	2.10	2.14	3.17	
Apparent porosity (%)	29.9	31.1	14.2	
Chemical composition (wt%)	SiC	67.4	51.7	—
	Al ₂ O ₃	11.6	28.2	95.5
	SiO ₂	21.0	20.1	4.0

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

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	FeO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
Blast furnace slag	44.63	14.33	32.00	3.71	2.18	0.61	0.52	0.41	0.29
Synthetic slag	40.58	21.15	37.98	0.16	tr	0.08	tr	0.02	0.04

Table 3. Chemical composition of metal (wt%).

	C	Si	S	Mn	P	Fe
Pig iron	4.80	0.65	0.030	0.44	0.094	Bal.
Fe-Csat. alloy	5.02	0.50	0.018	<0.01	0.003	Bal.
Electrolytic iron	0.001	0.005	0.005	<0.01	0.004	Bal.

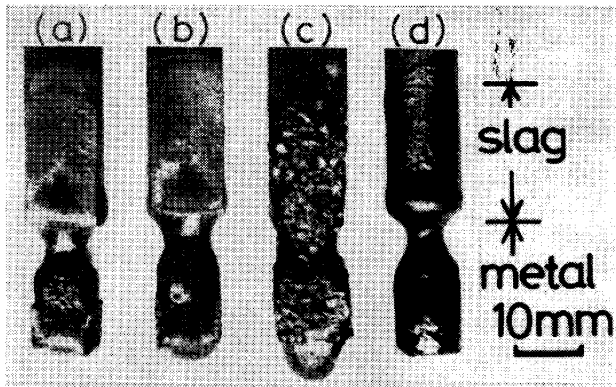
後試料の溶損形状を観察した. 浸漬前後に金属試料を石英管で採取した. 炉内は昇温前, 市販 Ar (純度規格 -99.99% 以上) で置換し, 昇温, 降温時を含めて実験中は Ar (20 cc/min) を流した. EPMA 分析および顕微鏡観察に供する試料は, 試料を浸漬したまま放冷したものをを用いた (以後これを冷却試料と呼ぶ). 降温速度は 1300°C (スラグの液相線温度) までは, 15°C/min とした.

2.2 試料

浸漬試料: 榎材の主要構成成分である SiC, Al₂O₃ および粘土の 3 者の組合せによる 3 種の浸漬試料を作製した. これらの化学組成および物性値を Table 1 に示す. 試料 A, B は SiC, Al₂O₃ および粘土を所定の組成に調合, 成形し 1450°C で 2 h 還元雰囲気中で焼成したものを 12[♯] または 12[□] × 85 mm に切り出して得た. 試料 C は実用耐火れんがから 12[□] × 85 mm に切り出した.

スラグ: 用いた高炉スラグと合成スラグの化学組成を Table 2 に示す. 合成スラグは CaO として市販特級試薬炭酸カルシウムを熱分解したものを, SiO₂ として市販特級試薬沈降性無水珪酸を, Al₂O₃ として市販の高純度アルミナ (99.5% Al₂O₃) を所定の組成に調合し, 高周波誘導炉を用い黒鉛るつぼ中で溶融作製した.

金属: 銑鉄と Fe-C 合金を用いた. Fe-C 合金の炭素濃度は電解鉄とあらかじめ電解鉄に炭素を飽和させた Fe-C 飽和合金を用いて調整した. それぞれの化学組



(a) : Specimen A-blast furnace slag-pig iron system.
 (b) : Specimen B-blast furnace slag-pig iron system.
 (c) : Specimen C-blast furnace slag-pig iron system.
 (d) : Specimen A-synthetic slag-Fe-C alloy system.

Photo. 2. Wearing profiles of specimens dipped in slag and metal for 30 min.

成を Table 3 に示す。Fe-C 合金の S, Mn, P 濃度はそれゆえ、Fe-C 飽和合金と電解鉄の間にあるはずであるが、実験後の分析例でも、S 0.010~0.019%, Mn < 0.01%, P 0.003~0.006% であつた。

試料の分析法：鉄中の炭素 (C)；燃焼式熱伝導度測定法。鉄中の珪素 (Si)；酸分解重量法。スラグ中の CaO, SiO₂, Al₂O₃；酸分解重量法。

3. 結果と考察

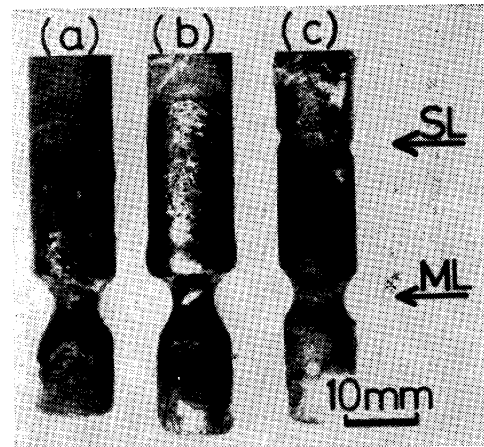
3.1 溶損状況の観察

3.1.1 局部溶損の生起条件

試料の種類：高炉スラグおよび銑鉄を用い Ar 気流中で3種の試料を30min 浸漬した場合の溶損形状を Photo. 2a~c に示す。SiC-粘土系の試料 A はスラグ部（スラグ相本体部の意味、以後特に必要のない限り、スラグ相本体部はスラグと記す。メタルの場合も同じ）での溶損は生じず、S-M 界面付近で顕著な局部溶損（くぼみ）が生じる。粘土に Al₂O₃ を添加しても、試料 A, B の比較で明らかのように、局部溶損形状は同様であり、くぼみの深さも同一条件で行つた7回の実験結果から同じか少し減少する程度であつた。また、Al₂O₃ 系の試料 C ではスラグ部での溶損とともに、局部溶損もわずかに生じるが、その程度は SiC-粘土系に比較すると小さい。

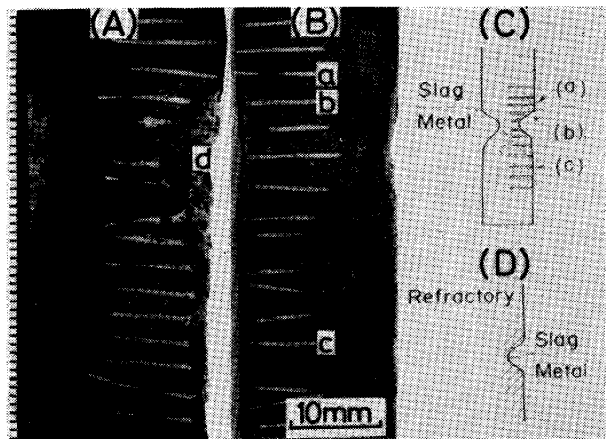
以上の結果より、S-M 界面付近での種材の局部溶損の生因は主に SiC-粘土部にあると考えられる。そこで以後の実験は試料 A を用いて進めた。

スラグ、メタル中の不純物：合成スラグ-Fe-C 合金系でも、Photo. 2 (d) に示すように、高炉スラグ-銑鉄系の場合と同様、S-M 界面付近で顕著な局部溶損が生じる。それゆえ、Table 2, 3 の比較により示される



(a) : Pure Ar (99.9999% over).
 (b) : Ar (99.998% over).
 (c) : Ar-O₂(21%) gas mixture.

Photo. 3. Wearing profiles of specimens dipped in synthetic slag and Fe-C alloy for 30 min in various atmospheres.



(A) : Dipped for 60 min. (B) : Dipped for 20 min. (C) : Illustration of the vicinity of slag-metal interface of the specimen. (D) : Illustration after the literature (1). (d) : Unsaturated polyester resin.

Photo. 4. Vertical sections of corroded specimens with Mo-wires embedded in the specimens.

高炉スラグ、銑鉄のみに含まれる微量の不純物が局部溶損の生起に対して支配的な作用を与えるものではないことがわかる。

気相中の酸素：1550°C で酸素分圧の異なる雰囲気中すなわち、市販の装置で精製した Ar (99.9999% 以上)、市販 Ar (純度規格 99.998% 以上) および Ar : 酸素 = 0.79 : 0.21 の混合気流中での結果 (Photo. 3) より、S-M 界面付近での局部溶損は気相中の酸素分圧の大小の別なく生起することがわかる。

以上の結果より、以後合成スラグ-Fe-C 合金を用い、市販 Ar 雰囲気中で実験を進めた。

3.1.2 局部溶損の生起位置

S-M 界面付近における局部溶損の生起位置を正確に

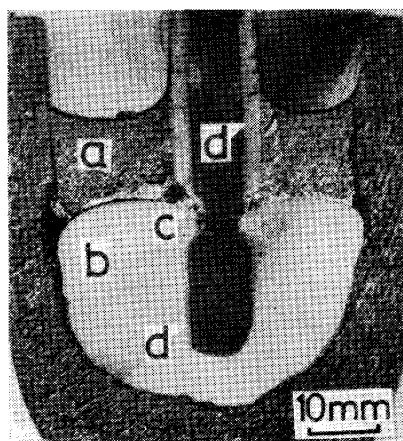


Photo. 5. Vertical section of specimen in slag, (a), and metal, (b). The specimen was dipped into the two phases through the upper slag, (a). (c) : Slag film. (d) : Slag penetrated layer.

知ることは、局部溶損機構を解明する上で重要である。そこで 20 mm² の試料 A のまん中、試料面に平行に、直径 0.5 mm の Mo (モリブデン) 線を 2~3 mm 間隔で埋め込み、溶損形状を調べた。試料作製上、20 mm² × 150 mm の大きな試料を必要としたため、前記と同一材質で内径 92 mm、深さ 110 mm のるつぼ中に高炉スラグと銑鉄を各々 500 g、3 kg 入れ、クリプトル炉を用いて浸漬実験を行った。1550°C でそれぞれ 1 h および 20 min 浸漬した試料を冷却後、Mo 線を含む面に沿って縦割りにした。その結果を Photo. 4 に示す。浸漬時間の長短によらず、溶損が生起している部分、すなわち (b) およびそれより下の Mo 線は試料表面側の先端部分が消失し、試料内の残存 Mo 線の試料表面側先端部を EPMA を用いて定性分析した結果、(b) では Mo 線が Fe と合金化しており、この合金化は (c) でも認められた。溶損が生じている上限より上、すなわち (a) およびそれより上では、Mo 線に Fe がほとんど検出されなかつた。これらの結果と、後述する S-M 界面の形 (Photo. 5, 6) を考慮すれば、それゆえ Mo 線の合金化はメタルと接することにより生じ、スラグとの接触では生じないことがわかる。

以上の結果より、S-M 界面付近での局部溶損は Photo. 4 (C) に示すように、スラグと銑鉄の相界面から下側につづく比較的狭い範囲で生じ、従来説明されているような (D) の状態ではないことがわかる。

3.1.3 炉冷試料の観察

30 min 浸漬した炉冷試料の軸方向の断面の様子を Photo. 5 に示す。S-M 界面付近の局部溶損部、メタル部を問わず、試料-メタル間に厚さ 100~200 μm 程度のスラグフィルム (以後 SF と略記する) が存在する。

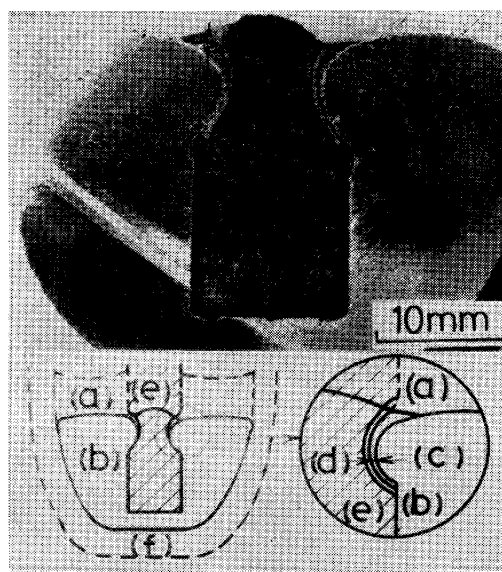


Photo. 6. Vertical section of the specimen in slag and metal.

Slag, (a), was added after the specimen, (e), was dipped into metal, (b), only. (c) : Slag film. (d) : Slag penetrated layer. (f) : Carbon crucible.

SF も含めてスラグと接する所には、試料内の空隙にスラグが浸透し、スラグ浸透層を形成する。

3.2 スラグフィルム

本測定系の局部溶損はその形、生起位置、SF の存在という点で著者らの一部が報告した⁷⁾、PbO-SiO₂ スラグ表面における固体 SiO₂ の場合と同様の溶損状況を示す。SiO₂ の局部溶損⁷⁾ では濡れにより下部のスラグから固体 SiO₂ の表面にはい上つた SF がマランゴニ効果によつて活発に動くことにより、物質移動が促進されて局部溶損を生じるものと推定された。それゆえ、本測定系の SF の状態を調べ、局部溶損との関係を明らかにできれば、本系の局部溶損機構を解明する重要な足がかりが得られるものと思われる。

3.2.1 スラグフィルムの生因

Photo. 5 に示すように局部溶損部だけでなく、メタル部にまで存在する SF の生因は、試料浸漬の際、スラグ層通過に伴つて試料に付着したスラグであると考えられる。この SF はメタル部においても、はじかれたり島状に集まることなく一様に存在する。一方、スラグ層を通過させない場合にも Photo. 6 に示すように局部溶損部には、スラグ層を通過させた場合と同様に SF が存在する。Photo. 6 の試料は、以下の操作、すなわちまずメタルのみに試料を 1550°C で浸漬し、そのまま直ちに冷却凝固させ、次に凝固したメタルの上にスラグをのせ、再び昇温し、1550°C で 30 min 保持後炉冷して得られたものである。なお、試料をメタルのみに浸漬して

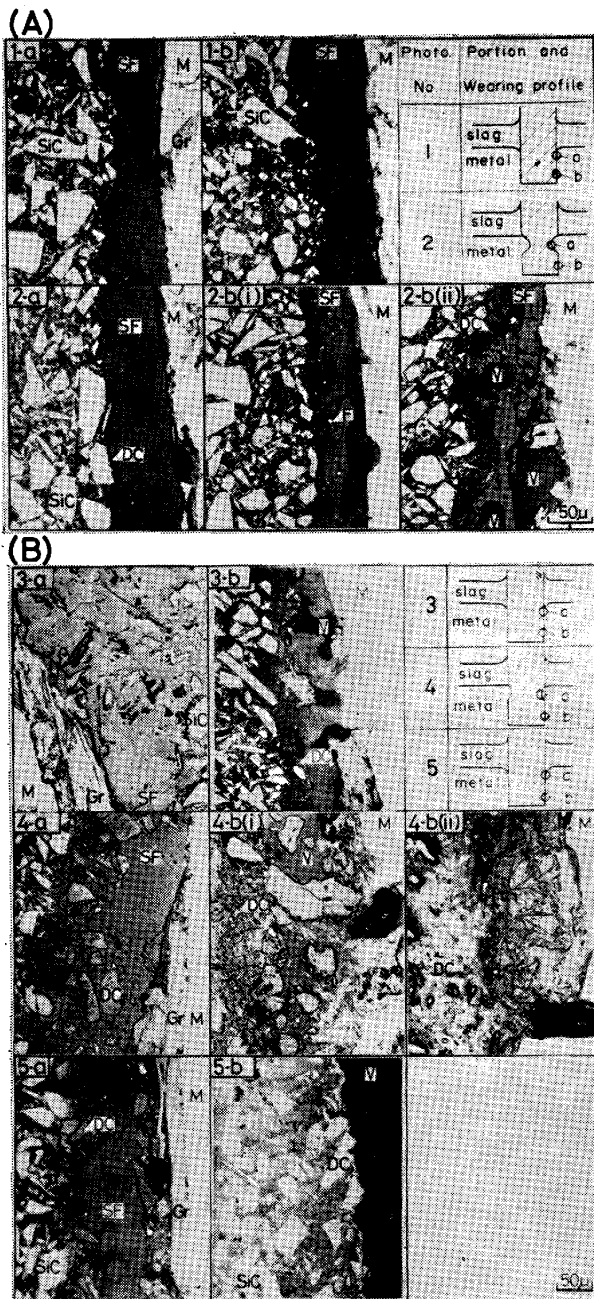


Photo. No.	Dip. time(min)	C(wt%)	Si(wt%)	Δ[%C]
1	0	2.80	0.78	2.24
2	30	2.76	0.33	2.42
3	0	5.01	0.43	0.13
4	30	5.02	0.36	0.15
5	30	5.01	0.61	0.08

Photo. 7. Microstructures of slag film between the specimen and the metal for low carbon alloy, (A) and for high carbon alloy, (B). SiC : Silicon carbide. SF : Slag film. DC : Dissociated carbon from SiC. M : Metal. Gr : Precipitated graphite from metal. F : Fine particle of iron. V : Void. Common marks are used in Photo. 7 and 8.

もほとんど溶損しない。しかも後述の Photo. 7 の 1, 2 に示すように, SF の存在下で局部溶損が進むことから, Photo. 6 の SF は局部溶損が生じる前に濡れによ

り侵入したものと考えられる。このように試料-金属界面はスラグの拡張濡れを生じやすい条件下にあり, SF はスラグの付着もしくは侵入によつて生成すると考えられる。

3.2.2 スラグ फिल्मのマイクロ組織

SF のマイクロ組織, 形態は局部溶損部とそれより下の金属部では一般に異なり, また浸漬時間や C 濃度によつても異なる。それぞれの場合の SF 付近の様子を, 概略の溶損状況などとあわせて Photo. 7 に示す。Δ[%C] は金属中の炭素の未飽和の程度を示したもので, 次式から算出した。

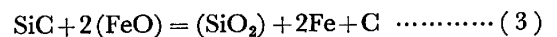
$$\Delta[\%C] = [\%C]_{\text{sat.}} - [\%C] \dots\dots\dots (1)$$

$$[\%C]_{\text{sat.}} = 5.28 - 0.304[\%Si] \dots\dots\dots (2)$$

[%C], [%Si] は実測値で, [%C]_{sat.} は CHIPMAN ら⁸⁾の値 (式(2)) を用いて算出した。Photo. 7 より次のことがわかる。(i) 試料-SF 界面で, SiC 表面の一部もしくは全体が黒灰色に変色する。(ii) 浸漬初期の S-M 界面付近と金属部および 30 min 後の S-M 界面付近の SF のマイクロ組織は SiC を除けば不均一さが顕著でなく, 空隙, 気泡も認められない。このマイクロ組織部は EPMA 定性分析によれば, スラグ相本体と同様の成分を持ち, ほぼ均一組成であることから, 実験温度において液体状態にあるとみなせる。しかし, 金属部ではマイクロ組織の不均一さが顕著になり, 角状の輝度の高い相が現れ, 空隙, 気泡も認められる。角状の相は, EPMA による定性分析結果と状態図との対応および後述の反応(7)の生起を考慮すれば, アルミナまたはカルシウムアルミネートとみなせる。(iii) C 濃度が高い場合には, 低い場合よりも SF の上記マイクロ組織の不均一化が顕著で, 変色した SiC が多い。

3.2.3 SiC とスラグ फिल्मの反応

試料-SF 界面での SiC の変色部を EPMA で分析した結果, Photo. 8 (A) に示すように, この部分はほとんどが炭素であり, そのほかにはスラグ成分の Si, Al, Ca がわずかに検出された。それゆえこの部分は SiC が分解して炭素 (以後これを分解 C と呼ぶ。図中の Gr は金属の凝固時の晶出黒鉛であつて, 分解 C とは区別できる) になつたものとみなせる。この分解 C のまわりには小さな Fe 粒が存在し, 気泡発生の痕跡は認められない。Fe 粒は Photo. 7-2b (i) でも明瞭に認められる。それゆえ, 次の反応の生起が考えられる。



上記分解 C の生成, その周囲での Fe 粒の存在などの現象は, 合成スラグ (Table 2, FeO=0.08%) に浸漬した試料の表面, あるいは高炉スラグ中に懸濁した SiC

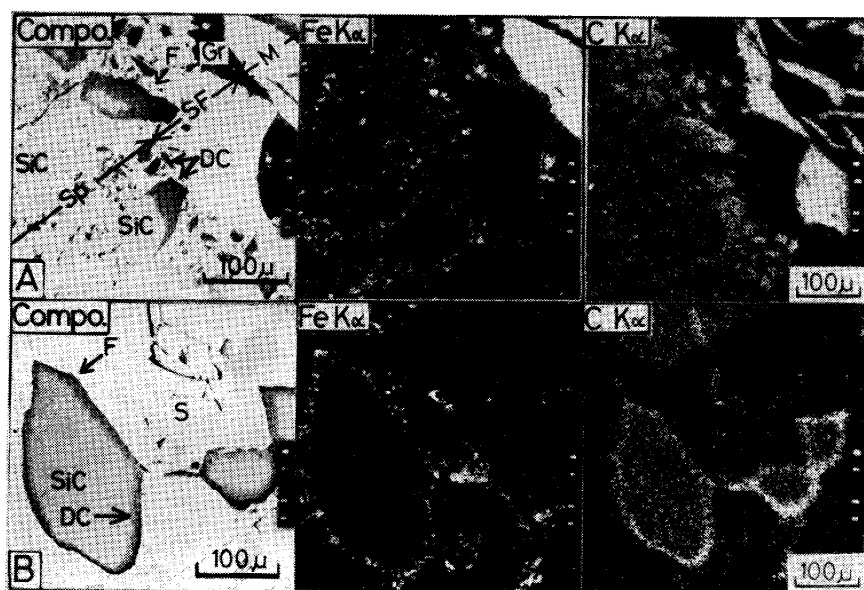
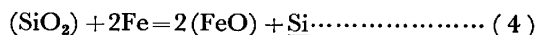
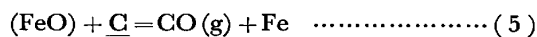


Photo. 8. EPMA image analysis of transmuted SiC by the reactoin with slag film, (A) and of transmuted SiC in blast furnace slag, (B). Sp : Specimen.

でも (Photo. 8 (B)) 見出される。局部溶損部で持続して生じる反応(3)の酸素の供給源は、それゆえ気相(Ar)中の酸素に求めることは難しく、スラグあるいは試料粘土中の酸化鉄(FeOに換算して0.9wt%)、および以下の熱力学的検討より、反応(4)および後述の反応(5)(逆反応)に基づくスラグ中のSiO₂に求めるのが妥当と考えられる。



反応(3)の平衡状態におけるFeOの活量 a_{FeO} は、本測定系においては、 $a_{\text{FeO}} = 1.7 \times 10^{-4}$ と見積もられる。上記 a_{FeO} の算出には、反応の標準自由エネルギー変化、 ΔG° にJANAF Table⁹⁾の値を、スラグ中のSiO₂の活量 a_{SiO_2} に0.12¹⁰⁾を、またFeの活量 a_{Fe} にはFeがCで飽和しているとして、HULTGRENら¹¹⁾の推奨値から見積もつた0.61を用いた。一方、反応(4)の場合の平衡状態における a_{FeO} を $[\% \text{Si}] = 0.5\%$ 、 $[\% \text{C}] = 2 - C_{\text{sat.}}\%$ として、反応(3)と同様にして算出すると、 $1.5 \times 10^{-3} \leq a_{\text{FeO}} \leq 4.3 \times 10^{-3}$ となる。それゆえ、反応(3)の a_{FeO} の平衡値より大きく、反応(4)で供給される(FeO)により反応(3)は右側へ進む。なお、 a_{FeO} がメタル中のC-O平衡によつて規制されるとした場合でも、次反応(5)の平衡状態における a_{FeO} が、CO分圧 $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ 、 $[\% \text{Si}] = 0.5\%$ 、 $[\% \text{C}] = 2 \sim C_{\text{sat.}}\%$ のもとで、 $3.6 \times 10^{-4} \leq a_{\text{FeO}} \leq 2.5 \times 10^{-3}$ となることから、SiCの(FeO)による酸化反応は生起し得る条件のもとにあることがわかる。



上記 a_{FeO} の算出には平衡定数として学振の推奨値¹²⁾を、Cの活量 a_{C} およびSiの活量 a_{Si} の算出にはSIG-

WORTHとELLIOTT¹³⁾の2次の項まで考慮した活量係数を、 a_{Fe} にはHULTGRENら¹¹⁾の推奨値を用いた。

3.2.4 分解Cの挙動

分解Cの存在場所：SF中の分解Cの量はC濃度が低い場合には少なく、試料側にわずかに認められる(Photo. 7 (A))。C濃度が高い場合(Photo. 7 (B))には多く、SFとメタルとの間に集まつたり(5a)、メタル部のSFのようにSF-メタル界面に空隙がある場合には、気相側に突出することが多い(5b)。このような分解Cの分布状態を、分解C、スラグ、メタル3相間の界面張力の関係から以下に考察した。薄い板状の分解Cは、 $\gamma_{\text{SM}} < \gamma_{\text{MC}} - \gamma_{\text{SC}}$ の場合SF中に、 $\gamma_{\text{SM}} < \gamma_{\text{SC}} - \gamma_{\text{MC}}$ の場合メタル中に、また $|\gamma_{\text{SC}} - \gamma_{\text{MC}}| < \gamma_{\text{SM}}$ の場合にはSF-メタル界面に留まる。ここで、 γ_{ij} はij界面の界面張力であり、Sはスラグ、Mはメタル、Cは炭素を表す。

$\gamma_{\text{SC}} = \gamma_{\text{C}} - \gamma_{\text{SC}} \cos \theta_1$ 、 $\gamma_{\text{MC}} = \gamma_{\text{C}} - \gamma_{\text{MC}} \cos \theta_2$ の関係より、

$$\gamma_{\text{SC}} - \gamma_{\text{MC}} = \gamma_{\text{MC}} \cos \theta_2 - \gamma_{\text{SC}} \cos \theta_1 \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 γ_i はiの表面張力であり、 θ_1 はスラグと炭素、 θ_2 はメタルと炭素の接触角である。 $\gamma_{\text{M}} = 1735 \sim 1581 \text{ dyn/cm}$ ($[\% \text{C}] = 0 \sim 4\%$)¹⁴⁾、 $\gamma_{\text{S}} = 475 \text{ dyn/cm}$ ¹⁵⁾、 $\theta_1 = 150^\circ$ ¹⁶⁾、 $\theta_2 = 50 \sim 107^\circ$ ($[\% \text{C}] = 0 \sim C_{\text{sat.}}\%$)¹⁷⁾を用いれば、 $\gamma_{\text{SC}} - \gamma_{\text{MC}} = 1300 \sim 1500 \text{ dyn/cm}$ ($[\% \text{C}] = 0 \sim 1\%$)、 $-50 \sim -400 \text{ dyn/cm}$ ($[\% \text{C}] = 4 \sim C_{\text{sat.}}\%$)となる。また $\gamma_{\text{SM}} = 1112 \sim 1263 \text{ dyn/cm}$ ($[\% \text{C}] = 0.19 \sim 3.8\%$)¹⁸⁾¹⁹⁾であるので、分解CはC濃度が低い場合には $\gamma_{\text{SM}} < \gamma_{\text{SC}} - \gamma_{\text{MC}}$ となつてメタル中へ移行し、高い場合には $|\gamma_{\text{SC}} - \gamma_{\text{MC}}| < \gamma_{\text{SM}}$ となつてSF-メタル界面に集まる。以上は厚さのない薄板状の炭素を仮定した場合であるが、立方体、球などの場合でもほぼ同様のことが

言え、上述の観察結果と良く一致する。したがって、試料-SF 界面で生じた分解CはC濃度が低い場合にはメタル中へ移行しやすく、しかも速やかに溶解するので分解Cの残留は少ない。C濃度が高い場合にはメタル中への溶解が困難となり、その多くが界面に残留するものと考えられる。

溶損との関係：Photo. 7-3a に示すように、SiC 粒の一部または全体が分解CになつたものがSF中へ流出(懸濁)している。このことから流出によつても溶損が促進されると考えられる。この流出現象がスラグ部ではほとんど生じず、SF中でのみ生ずるのは反応(4)、(5)あるいは粘土の溶出による粘土中の酸化鉄からの(FeO)の絶えざる供給により、SiCの酸化反応(3)が連続して生じることと、後述(3.2.5)のようにSFの活発な動きによるものと考えられる。C濃度が高く分解Cの残留が多い場合、Photo. 7(B)の溶損図に示すとおり、S-M 界面付近での溶損は極めて小さい。これはSF中に懸濁した分解CがSFの見かけの粘性を増加させてSFの動きを抑制し、しかも、SFとメタルとの物理的接触を妨げるような形で気泡もしくは分解Cが存在してSiCの酸化などの反応を阻害するためと考えられる。

3.2.5 スラグフィルムとメタルとの反応

反応形態：SFでは、SF-メタル界面における反応(4)に加えて、次式(7)に示すCによるSF中のSiO₂の還元反応の生起が考えられる。



上記反応の平衡位置を学振の推奨値¹²⁾、SIGWORTHとELLIOTT¹³⁾の活量係数を用いて見積ると、本実験条件下、 $a_{\text{SiO}_2} = 0.12^{10)}$ 、 $[\% \text{Si}] = 0.5\%$ 、 $[\% \text{C}] = 2 \sim \text{C}_{\text{sat.}}\%$ においては、 P_{CO} の平衡値は1.7~8.9 atmとなる。したがって反応(7)は右側へ進み得る条件下にある。実際の凝固組織も、例えばPhoto. 7の2-b(ii)のようにSFが蚕食され、空隙、気泡の多い組織となり、反応(7)はS、SF-M 界面で活発に生じると考えられる。

溶損との関係：SFでは、上記反応(4)、(7)に加え、SiCの酸化反応(3)、および試料マトリックスを構成する粘土のSFへの溶出などの反応の兼ね合いにより、SFの組成が変化するものと考えられる。なかでも反応(7)はSF中のSiO₂を減少させる最も大きな原因と考えられる。Photo. 7の2b、4bに示すように、スラグ相本体との質量の交換が局部溶損部に比して少ないと考えられるメタル部のSFでは反応(7)により、SiO₂の減少が顕著になり、3.2.2で述べた角状の相の多い高融点組成のSFとなつて、メタル部での溶損を抑えるものと考

えられる。

一方、S-M 界面付近に対して反応(7)は下からCO気泡を発生し、HAUCKら⁹⁾が浸漬ノズル材の局部溶損で指摘したのと同様、このCO気泡の発生はSFを攪拌する効果を与え溶損を促進するものと考えられる。さらにSFの組成変化は、界面張力とスラグ組成との関係¹⁸⁾¹⁹⁾から推定して、スラグ部と局部溶損部の界面張力差を生み、マランゴニ効果によるSFの動きを活発にし、その結果物質移動が促進され、しかも試料の摩耗消耗も容易になるなどして、局部溶損を促進させるものと考えられる。

3.3 局部溶損過程の推定

以上の結果を基に、本系において局部溶損が進行するプロセスを次のように推定した。

試料浸漬時のスラグ層通過によるスラグの付着、あるいは上部スラグからのスラグの侵入により、S-M 界面より下方の試料-メタル境界にSFが形成される。SFは試料およびメタルとの反応などにより、局部的に濃度差を生じ、マランゴニ効果の発生によつてSFの運動が活発になる。またCとSF中の(SiO₂)との反応によるCO気泡の発生もSFの動きを高める。その一方で、反応(3)などによつて、SF中の(FeO)がSiC粒を酸化し、上記のSFの活発な運動とあいまつて試料の組織の流出を促進する。SFの活発な動きは、上部スラグからの新鮮なスラグの補給と溶出成分の除去を促進し、また長時間にわたつてSFを液相状態に保つ。その結果、反応(4)などによるSiC粒への(FeO)の絶え間ない供給が可能となり、この部分での局部的溶損が速やかに、しかも長時間持続する。C濃度が低い場合、SiC粒の酸化反応に伴つて生じたSF中の分解Cは、速やかにメタル中に溶解する。しかし、C濃度が高い場合、メタル中への溶解が困難となり分解Cのフィルム内への残留、あるいはSF-メタル界面への集積により、SF-メタル間反応が抑制されるなどして、SFの動きが減少し、溶損が抑えられる。S-M 界面より十分離れた下方のメタル部では、新鮮なスラグの補給、反応生成物の除去などが十分でないため、たとえ浸漬初期にSFを形成しても、主にメタルとの反応により(SiO₂)濃度を低下させ、SFは固相または固-液共存相よりなる殻となり、メタル部での試料の溶損を抑制する結果、溶損がほとんど停止する。

このような溶損過程の説明には、実証的に解明しなければならない推定部分がいくつか残されている。たとえば反応(3)、(4)、(7)の熱力学的計算、および3.2.2の分解Cの挙動の検討は、SFの組成ではなくスラグ相

本体の組成を用いて行つた。今後 SF の組成、運動などの挙動を明らかにするとともに、局部溶損におよぼす諸因子の影響を定量的に調べ反応速度論的に解析することにより、律速段階の解明を含めて、定量的説明が可能な形で明確な溶損機構の解明へと進む必要がある。

4. 結 言

高炉出銑種材のスラグ-溶銑界面における局所的な損耗の機構を明らかにする目的で、溶融鉄合金-スラグ界面における SiC-粘土系試料の局部溶損現象を 1550°C で調べ、次の結果を得た。

(1) 局部溶損は、高炉スラグおよび銑鉄中の微量不純物成分の多少、気相の酸素分圧の大小の別なく生起し、生起位置はスラグ-メタル界面直下のメタル側にある。溶損の程度はメタル中の炭素濃度に依存し、炭素濃度の低い方が大きい。

(2) 局部溶損部には常に、試料とメタルとの間に厚さ 100 μm 前後の液体状態とみなせるスラグフィルムが存在する。このスラグフィルムが局部溶損に重要な役割を演じており、マランゴニ効果およびメタル中の炭素とフィルム中の SiO_2 との反応で発生する CO 気泡により、フィルムが活発に動き、それによつて物質移動が促進され、試料の摩耗損耗を促し、しかもこれらの過程が長時間持続するものと考えられる。

(3) 試料表面の SiC 粒はフィルム中の (FeO) により酸化され炭素粒となつてフィルム中に懸濁する。この SiC の酸化は、フィルムの動きによる試料の摩耗損耗を容易にし、メタル中の炭素が未飽和の場合、炭素粒が速やかにメタルに溶解するのでこの酸化によつて局部溶損が促進されるが、炭素が飽和の場合には、炭素粒がフィルム内に残留し、局部溶損を抑制するものと考えら

れる。

文 献

- 1) 大庭 宏: 耐火物, 30 (1978) p. 45
- 2) A. SENDT: VII^e Congrès International du Verre, Bruxelles (1965), p. 352. 1
- 3) R. BRÜCKNER: Glastechn. Ber., 40 (1967), p. 451
- 4) K. SCHULTE: Glastechn. Ber., 50 (1977), p. 181
- 5) F. HAUCK and J. PÖTSCHKE: Arch. Eisenhüttenwes., 53 (1982), p. 133
- 6) Y. IGUCHI, G. Y. YUREK, and J. F. ELLIOTT: Proceeding of the Third International Iron and Steel Congress, ASM, Ohio (1979), p. 346
- 7) 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
- 8) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. GOKCEN, and G. R. CASKEY, Jr: Acta Metall., 2 (1954), p. 439
- 9) D. R. STULL and H. PROPHET: JANAF Thermochemical Tables 2nd ed. (1975) [堀越研究所]
- 10) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), p. 415
- 11) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary alloys (1973) [ASM]
- 12) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968) [日刊工業新聞社]
- 13) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Science, 8 (1974), p. 298
- 14) 川合保治, 森 克己, 岸本 誠, 岩倉勝彦, 下田俊郎: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 29
- 15) 向井楠宏, 石川友美: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 147
- 16) 荻野和己, 西脇 醇: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1985
- 17) Y. V. NAIDICH and G. A. KOLESNICHENKO: Surface Phenomena in Metallurgical Processes (1965), p. 218 [Consultants Bureau Enterprises, Inc.]
- 18) J. L. BRETONNET, L. D. LUCAS, and M. OLETTE: Compt. Rend. Ser. C, 280 (1975), p. 1169
- 19) J. L. BRETONNET, L. D. LUCAS, and M. OLETTE: Compt. Rend. Ser. C, 285 (1977), p. 45
- 20) D. A. R. KAY and J. TAYLOR: Trans. Faraday Soc., 56 (1960), p. 1372

† SF の組成は主に試料中の粘土の溶解と反応(7)による SiO_2 の還元との兼ね合いにより決まるものと推定されるが、前述のメタル部の SF に晶出した角状相と状態図との対応関係を考慮すると、SF の組成はスラグ相本体の組成と粘土組成を結ぶ線上の液相範囲か、それより SiO_2 が少し低い範囲にあると推定される。しかし、その組成範囲での熱力学的計算結果および分解 C の挙動は、スラグ相本体の組成を用いた場合と定性的には同じ結果が得られる。ただし、 SiO_2 濃度が高い範囲での a_{SiO_2} は、KAY ら²⁰⁾の実測結果を用いた。