

© 1984 ISIJ

## 高炉出銑樋材のスラグ表面における局部溶損

論 文

向井 楠宏\*・増田 竜彦\*<sup>2</sup>・吉富 丈記\*<sup>3</sup>原田 力\*<sup>3</sup>・藤本章一郎\*<sup>3</sup>

## Local Corrosion of Blast-furnace-trough Material at the Slag Surface

Kusuhiro MUKAI, Tatsuhiko MASUDA, Jyunki YOSHITOMI,  
Tsutomu HARADA, and Shōichiro FUJIMOTO

## Synopsis:

Laboratory corrosion test of clay-bonded SiC specimen at the slag surface has been carried out in argon, argon-oxygen and air, in order to elucidate the mechanism of local attack of blast-furnace-trough material at the slag surface.

The local corrosion arises only in the oxidizing atmosphere in the narrow zone just above the slag surface. The corrosion zone of solidified specimen during the progress of the corrosion is covered with thin liquid slag film. Supplying rate of oxygen from the atmosphere gives remarkable influences on the relations between the corrosion rate and dipping times, slag compositions, etc. It is estimated that the slag film, crept up from the bulk slag, plays important roles in the occurrence of the local corrosion by accelerating mass transfer and causing the abrasion of the specimen due to its active movements in diffusion layer caused by Marangoni effect. SiC granules on the surface of the specimen are oxidized by iron oxide in the film into carbon granules, which causes Marangoni effect and also facilitates the dissolution and abrasion of the specimen. Some countermeasures against the local corrosion have been offered from the corrosion mechanism.

## 1. 緒 言

著者らは前報<sup>1)</sup>で、高炉出銑樋材 (SiC-粘土系試料) のスラグ-メタル界面における局部溶損現象を観察し、局部溶損には、樋材-メタル間に侵入したスラグフィルム (以後単に SF と記す) のマランゴニ効果などによる活発な動きと、SF による樋材表面の SiC (炭化珪素) の持続的酸化が重要な役割を果しているものと報告した。ところで、高炉出銑樋はスラグ表面付近でも局部的に損耗する<sup>2)</sup>。スラグ-メタル界面での樋材の局部溶損が、固体 SiO<sub>2</sub> のスラグ表面での局部溶損<sup>3)</sup> と本質的に同様の現象であるとみなせる<sup>1)</sup> ことから、スラグ表面での樋材の局部溶損も根本的には同様の現象と推察される。本研究ではそこで、前報<sup>1)</sup>と同様の実験方法で、SiC-粘土系を基本とする試料と高炉組成スラグとを用い、スラグ表面での局部溶損を実験室的に調べ、高炉出銑樋のスラグ表面付近における局部的な損耗の機構を明らかにしようとしたものである。

## 2. 実験方法

実験には前報<sup>1)</sup>と同じ縦型電気抵抗炉を用いた。前報と異なるのは、空気または Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスを試料表面に供給するため、上部水冷キャップの孔を通して、反応管内に内径 4 mm の 2 本のアルミナ管を試料の両側に取り付け、2 本の管の先端 (試料の局部溶損部より 3 cm の距離) からガスを吹きつけたことである。

浸漬試料としては、実際の樋材が主に SiC、粘土および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から構成されているので、SiC-粘土系試料と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系試料の 2 種類を用いた。前者は 325 mesh 以下の SiC 粉末に粘土を調合、金型成形し、1450°C で 2 h 還元雰囲気中で焼成後、12 φ × 85 mm の円柱に加工したもので、Table 1 に組成と物性値を示す。後者は市販の緻密質アルミナ (99.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) で直径 10 mm のものを用いた。

スラグは特級試薬の炭酸カルシウム (99%) を加熱分解した酸化カルシウム、特級試薬の無水珪酸 (99%)、燧

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 8 月 15 日受付 (Received Aug. 15, 1983)

\* 九州工業大学 工博 (The Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

\*<sup>2</sup> 九州工業大学大学院 (現: 黒崎窯業(株)) (Graduate School, The Kyushu Institute of Technology, Now Kurosaki Refractories Co., Ltd.)

\*<sup>3</sup> 黒崎窯業(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Kurosaki Refractories Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition and physical properties of specimen.

Chemical composition (wt%)			Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Apparent porosity (%)
SiC	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
67.4	21.0	11.6	3.00	2.10	29.9

焼アルミナ (99.5%) を調合し、黒鉛るつぼ中、高周波誘導炉にて 1600°C で 2 h 溶融し、急冷、粉碎したもので、高炉スラグ組成に近い、40.7%CaO, 38.1%SiO<sub>2</sub>, 21.2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成のスラグ (スラグAと呼ぶ) を主に用いた。るつぼは黒鉛と SiC を粘土結合したもの (内径 41 mm, 深さ 52 mm) で、31.5%C, 30.0%SiC, 残りは粘土である。

以下の実験手順により引き上げ試料と炉冷試料の2種類を作製し、前者は溶損形状と溶損量の測定に、後者は溶損部のマイクロ組織の観察と組成の分析に用いた。引き上げ試料の場合、測定温度 (主に 1550°C) 近くで 30 min 予熱した試料を、70 g のスラグ中、35 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た。通銑時の溶損状態を調べる目的で、一部の引き上げ試料では、浸漬中の試料を回転させた。浸漬中は2本のアルミナ管の先端より、所定の酸素含有量のガスを試料に吹き付け、昇降温は Ar 気流中、360°C/h で行つた。試料の残存付着スラグは冷却後、20% の弗酸水溶液に浸漬して除去し、工場顕微鏡 (1/1000 mm まで読み取り可能) で、試料端から一定の距離の試料径を6カ所測定し、平均値を求めた。炉冷試料の場合、試料の引き上げ操作がないほかは、引き上げ試料と全く同じ操作である。

スラグの化学分析には酸分解重量法を用いた。後述する炉冷試料の SF の分析には EPMA を用い、濃度補正には、Bence-Albee<sup>4)</sup> 法を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 試料の溶損状況

溶損形状と局部溶損の生起条件: Photo. 1 に示す種々の実験条件のもとで得られた引き上げ試料の溶損状態を整理し、次の結果を得た。

(i) スラグ表面付近でくびれを持つ形の溶損、すなわち明瞭な局部溶損が生起したもの: 空気、または Ar-21%O<sub>2</sub> の酸化性雰囲気での SiC-粘土系試料。この場合、局部溶損はスラグ-メタル界面の有無に関係なく生起する。

(ii) 局部溶損がほとんど生起しなかつたもの: Ar 雰囲気での SiC-粘土系試料、酸化性雰囲気ではスラグ表

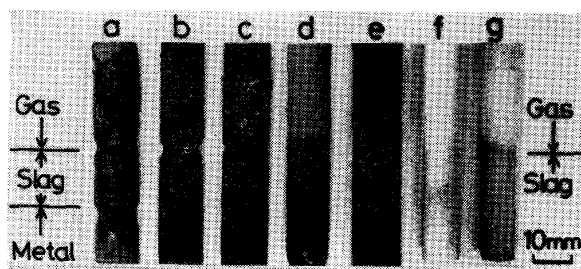


Photo. No.	Specimen	Dip. time (min)	Atmosphere	Additive
a	SiC-clay	30	Ar-21%O <sub>2</sub>	Metal (Fe-C alloy)
b	SiC-clay	30	Air	
c	SiC-clay	30	Ar-21%O <sub>2</sub>	
d	SiC-clay	30	Ar	
e	SiC-clay	30	Ar-21%O <sub>2</sub>	Carbon powder
f	Dense alumina	60	Ar-21%O <sub>2</sub>	
g	Dense alumina	60	Ar	

Photo. 1. Wearing profiles of specimens dipped in slag-A at 1550°C in various conditions.

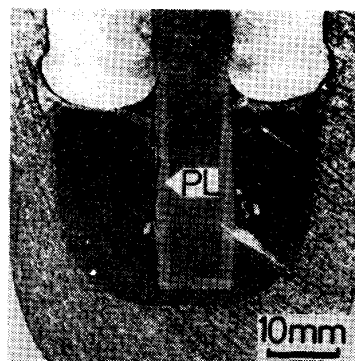


Photo. 2. Vertical section of specimen dipped in slag-A for 30 min in O<sub>2</sub> atmosphere at 1550°C. PL: Slag penetrated layer.

面を炭素粉で覆つた場合の SiC-粘土系試料、Ar 雰囲気および酸化性雰囲気での Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系試料。このようにスラグ表面における SiC-粘土系試料の局部溶損は、酸化性雰囲気でのみ生じる点で、スラグ-メタル界面の場合<sup>1)</sup>と異なる。

以上の結果より、スラグ表面で局部溶損が生じた SiC-粘土系試料に着目し、以後の実験は、この試料と溶融スラグ、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気での組み合わせで行つた。

局部溶損の状態: 局部溶損の位置は、Photo. 2 の炉冷試料に示すように、スラグ相本体表面 (以後スラグ表面と呼ぶ) より上部にあり、空気 (400 ml/min), Ar-21% O<sub>2</sub> (400 ml/min) の場合でも同様である。さらに、浸漬実験終了直前に、前述のアルミナ製ガス導入管を降下させ、下端がスラグ表面に接触した (ガスが流れなくなる) 位置を測定することにより、試料浸漬中も局部溶損部の下端は、スラグ表面より上にあることがわかつた。

スラグフィルムの存在: Photo. 3 に示す局部溶損部

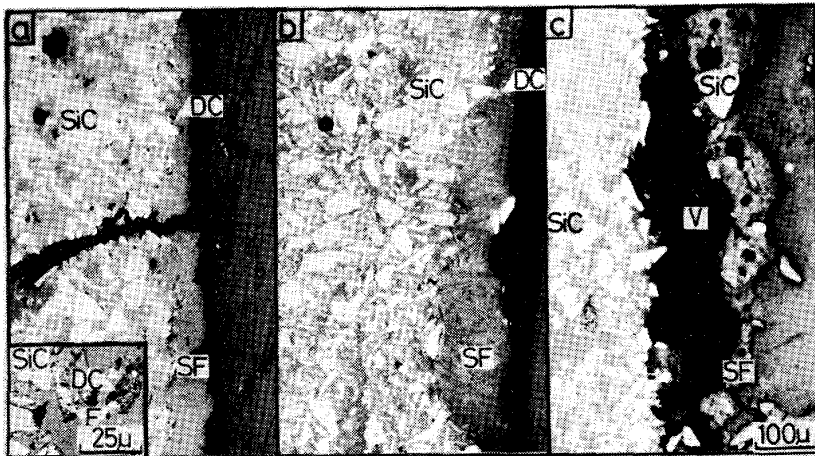


Photo. 3. Microstructures of slag film creeping up along the surface of the specimen dipped in slag-A at 1550°C for 30 min in the atmospheres, (a) : Ar (99.998% over), (b) : Ar-21%O<sub>2</sub> gas mixture and (c) : 100%O<sub>2</sub>. SiC : Silicon carbide. SF : Slag film. DC : Dissociated carbon from SiC. V : Void.

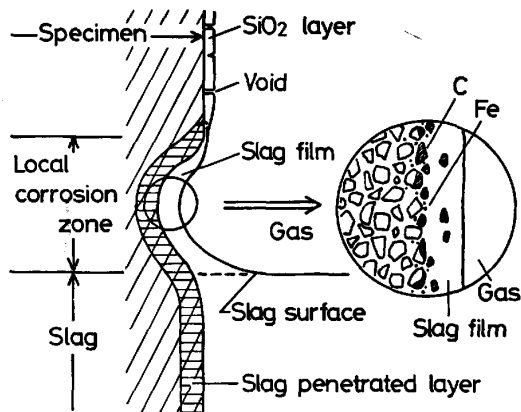


Fig. 1. Sketches of the local corrosion zone and the microstructure.

のミクロ組織から明らかなように、局部溶損部は、下方のスラグ相本体から連続して続く、90~120 μm の SF で覆われ、これはスラグの浸透層 (Photo. 2 の PL) の上端まで続く。Fig. 1 にその概略図を示す。この SF は Ar 雰囲気炉冷試料にも同様に存在する (Photo. 3)。

### 3.2 局部溶損におよぼす諸因子の影響

局部溶損の程度を示す値として、最大局部溶損位置でのくぼみの相対量  $\Delta d_{s-g}(\%) = (d_0 - d_{s-g})/d_0 \times 100$  (この量は実用的には、種材の寿命に関する重要な値である) を用い、溶損量、 $\Delta d_{s-g}(\%)$  におよぼす諸因子の影響を調べた。 $d_0$  は試料の原直径、 $d_{s-g}$  は最大局部溶損位置での試料径。

#### 3.2.1 気相中の酸素

1550°C、浸漬時間 30 min で、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス中の酸素含有量と混合ガス流量を変化させた結果を Fig. 2 に示す。空気と同じ 21%O<sub>2</sub> の場合、流量の増加とともに溶損量が増加し、酸素の供給速度が溶損速度に支配的な影響をおよぼす。50%O<sub>2</sub> の場合、800 ml/min の流量までは 21%O<sub>2</sub> の場合と同様であるが、それ以上の流量

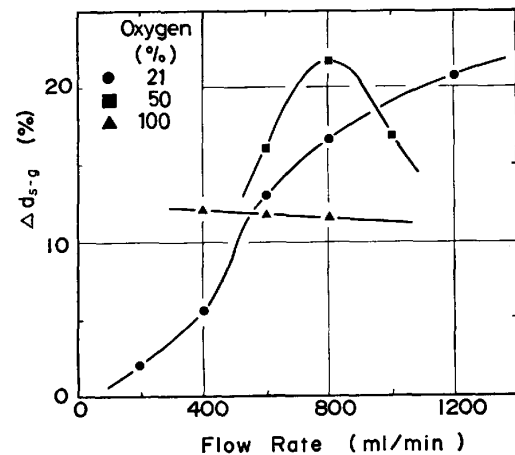


Fig. 2. Relation between the linear loss,  $\Delta d_{s-g}$  and flow rate of Ar-O<sub>2</sub> gas mixture. Specimen was dipped in slag-A for 30 min at 1550°C.

では溶損量が減少しはじめ、溶損速度に対して他の過程の抵抗が大きくなることを示す。100%O<sub>2</sub> では、溶損量は流量にほとんど依存せず、しかも 50%O<sub>2</sub> の場合より低い。この結果は、他の過程が溶損速度に支配的な影響を与えていることを示す。

#### 3.2.2 浸漬時間

浸漬時間 30 min のもとで明らかになった Fig. 2 の結果から次の 3 つの典型的条件を選び、溶損量の時間変化を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。

(1) 気相中の酸素の供給過程が溶損速度に支配的な影響を与える条件として、21%O<sub>2</sub>、Ar-O<sub>2</sub> 流量 400 ml/min。

(2) (1) 以外の他の過程の影響が大となる分岐点として、50%O<sub>2</sub>、Ar-O<sub>2</sub> 流量 800 ml/min。

(3) (1) 以外の他の過程の影響が支配的な条件として、100%O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 流量 600 ml/min。

(1) では、溶損量は時間の経過とともに全体として増加するが、階段状の増加を示す。(2) と (3) では、溶損

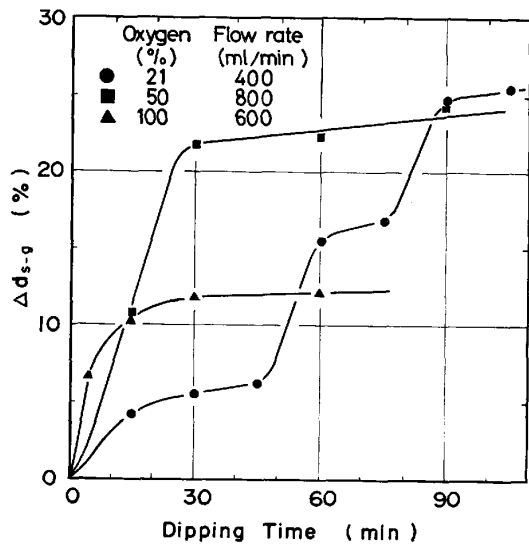


Fig. 3. Relation between the linear loss,  $\Delta d_{s-g}$  and dipping time at 1550°C for slag-A.

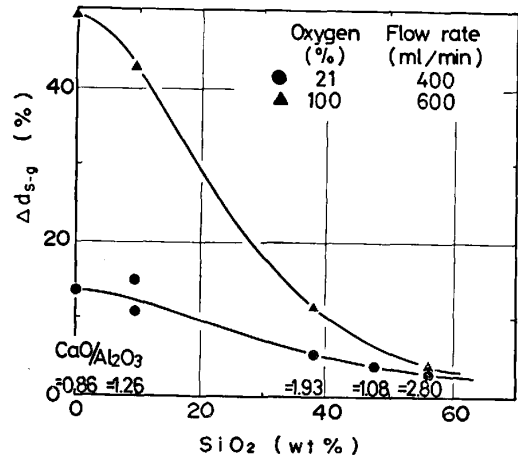


Fig. 4. Effect of  $\text{SiO}_2$  content in slag on the linear loss,  $\Delta d_{s-g}$ . Specimens were dipped for 30 min at 1550°C.

量は最初急激に増加するが、ある時間経過後は溶損速度が著しく低下する。(3)では、初期の溶損速度が3つの条件の中で最大であり、溶損速度の減少し始める時期も最も早い。

### 3.2.3 スラグ組成

3.2.2 で示した(1)と(3)の条件下でスラグ組成を変化させた結果を Fig. 4 に示す。(3)の条件下では、(1)に比べて、溶損量はスラグ中の  $\text{SiO}_2$  濃度の減少とともに著しく増加し、 $\text{SiO}_2$  濃度が溶損速度に大きな影響をおよぼす。

### 3.2.4 温度

3.2.3 と同様に(1)と(3)の条件下で、溶損量におよぼす温度の影響を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。(1)では温度の上昇とともに溶損量はわずかに低下する

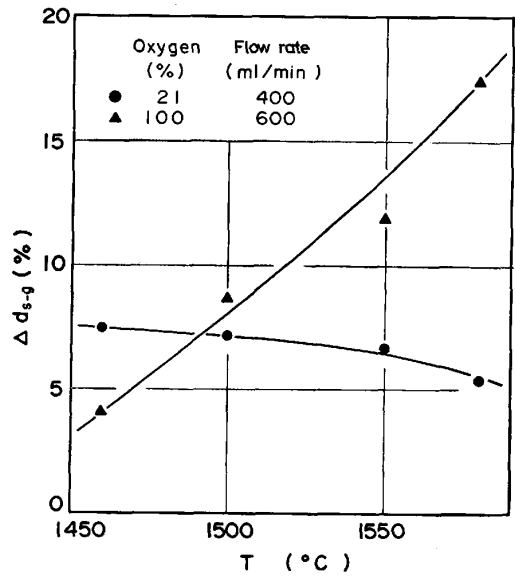


Fig. 5. Relation between the linear loss,  $\Delta d_{s-g}$  and experimental temperature. Specimens were dipped in slag-A for 30 min.

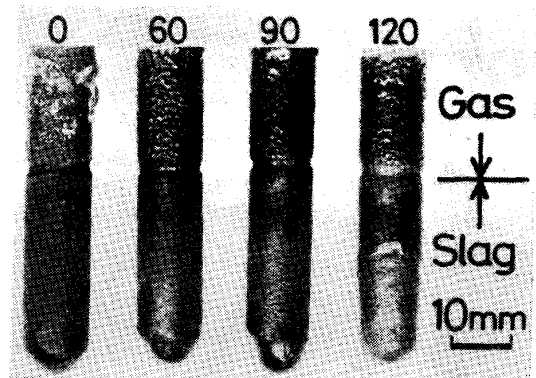


Photo. 4. Wearing profiles of specimens after rotational dissolution test in slag-A. Numbers on top indicates the number of revolution in rpm.

が、(3)では、温度の上昇とともに溶損量は直線的に増加する。

### 3.2.5 試料の回転

3.2.2 に示した(1)、(3)の雰囲気下、試料の回転数 120 rpm (実用種での溶銑、スラグの種に対する相対速度におおよそ等しい) 以下の範囲においては、溶損量、 $\Delta d_{s-g}$ (%) は回転数の増加とともに、最初静止浴に比べて、最大 4% 増加した後、低下しはじめ、120 rpm では再び静止浴中の値に近くなった。Photo. 4に(1)の場合の溶損状況を示す。120 rpm ではスラグ表面だけでなく、スラグ相本体中でも試料の溶損が顕著になる。

## 3.3 スラグの挙動

### 3.3.1 スラグフィルムのマイクロ組織と組成

次の3つの条件における局部溶損部のマイクロ組織を Photo. 3 に、EPMA による SF の分析結果を Fig. 6 に示す。

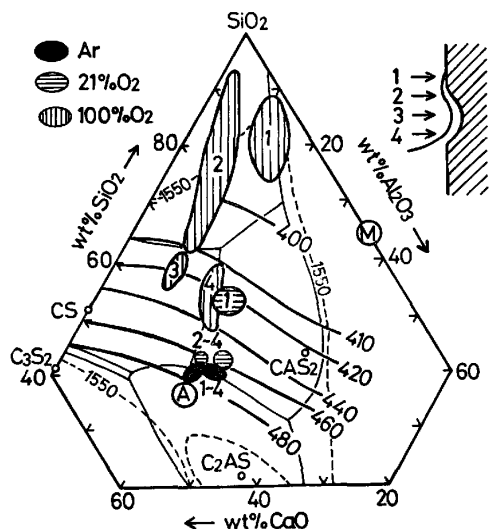


Fig. 6. Chemical composition of slag film in the local corrosion zone of the specimen dipped in slag-A for 30 min at 1550°C and line of constant surface tension (in dyn/cm) at 1600°C<sup>(5)</sup>.

(1) 局部溶損が生起しない条件 (Ar 雰囲気) :

Photo. 3a に示すように、SF はほぼ均一な組織で、試料との境界には SiC 粒が並び、その SiC 粒は前報<sup>1)</sup>と同様、部分的に黒灰色に変質し、その付近に Fe 粒が存在する。スラグ相本体の組成 (Fig. 6 の中の①) と SF の SiO<sub>2</sub> 濃度の差は 5% 以内にある。この結果より、SF と試料との間には、溶解反応などの相互作用が少ないことがわかる。

(2) 局部溶損が進行する条件 (Ar-21%O<sub>2</sub>) : Photo. 3b に示すように、SF にささの葉状の不均一な組織が認められ、試料と SF 境界の SiC 粒の変質が、(1) の場合より顕著で、主に SF に接する側が部分的に変質し、細い黒灰色の帯を形づくる。変質した SiC の一部は、(1) の場合と異なり SF 中に懸濁し、SF-気相界面にまで達するものもある。SF 表面で気相と接する SiC には変質部は見当たらない。SF の組成はスラグ相本体の組成より 4~13% 程度 SiO<sub>2</sub> 濃度が高く (Fig. 6)、組成の変化は、SiO<sub>2</sub> コーナーと試料のマトリックスである粘土の組成②とおおよそ中間の方向に向かう。

(3) 局部溶損が停滞する条件 (100%O<sub>2</sub> 雰囲気) : Photo. 3c に示すように、SF と試料の境界が剝離したり、不規則な形の多数の空隙が存在する。SiC 粒の変質は少なく、SiC 粒のまま SF 中に多数懸濁し、その付近には角状の不均一な組織が存在する。SF の組成は、SiO<sub>2</sub> コーナーへ向かって SiO<sub>2</sub> 濃度が大幅に増加し、浸漬実験温度の 1550°C では固相の部分もある。このように、局部溶損が著しく停滞する条件では、SF の SiO<sub>2</sub> 濃度は非常に高く、その SF に包まれるようにし

て、SiC の passive oxidation<sup>5)</sup> (すなわち SiC が酸化されて SiO<sub>2</sub> となり CO, CO<sub>2</sub> ガスを発生) が生じる。

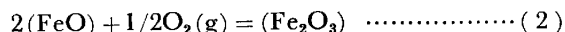
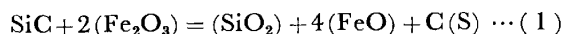
3.3.2 スラグ相本体の組成

Fig. 3 で、溶損速度が、(a) 大きい場合 (100%O<sub>2</sub>, 600 ml/min, 5 min 浸漬) と (b) ほとんど零に近い場合 (100%O<sub>2</sub>, 600 ml/min, 30 min 浸漬) でのスラグ相本体の上下方向の SiO<sub>2</sub> 濃度を凝固後のスラグを分析して調べた。(a) では上下方向の SiO<sub>2</sub> 濃度の相違は 1% 以内であるが、(b) ではスラグ表面部の方がスラグ相本体中より 3% 高い。それゆえ局部溶損が停滞する時期には、スラグは溶出した SiO<sub>2</sub> (試料および Photo. 2 に示すつぼの局部溶損からも) で富化され粘性が高い。3.3.1 の(3)の結果との対応より、その時期には SF も SiO<sub>2</sub> で富化されており、局部溶損部の SF とスラグ表面は動きにくい状態にある。

3.3.3 SiC-スラグフィルム間の反応

Photo. 3 に示した SF-試料の境界付近に多い SiC 粒の変質は、前報<sup>1)</sup> で述べたように、スラグ中の酸素により SiC が SiO<sub>2</sub> と炭素 (この炭素を分解 C と呼ぶ) になり、SiO<sub>2</sub> は SF 中に溶解し、分解 C はもとの SiC 粒に近い形のまま懸濁したものと考えることができる。

酸性雰囲気では、酸素分圧が高く、合成スラグ、試料の粘土中には酸化鉄がそれぞれ 0.1 wt% (実験後の分析結果、wt% は全酸化鉄を FeO として換算)、0.9 wt% 含まれるので、雀部ら<sup>6)</sup> の結果に従えば、O<sub>2</sub> (g) は SF 中に化学溶解しこの時生じた O<sup>2-</sup> と positive hole が SiC 粒表面へ供給されると考えられる。その結果、次の反応(1)、(2)によつて、SiC 粒の酸化が持続的に進むものと考えられる†。



熱力学的数値<sup>17)</sup>を用いた反応(1)、(2)の平衡位置の計算結果からも、P<sub>O<sub>2</sub></sub> ≥ 0.21 atm で反応(1)は右へ進み得る。

3.3.4 局部溶損部でのスラグフィルムの運動

局部溶損部において、本系で生じるマランゴニ効果に基づく SF の流速を LUDVIKSSON と LIGHTFOOT<sup>8)</sup> の解析を用いて算出した。すなわち、垂直方向 (Z 軸) に表面張力勾配 α (dyn/cm<sup>2</sup>) のある液膜が垂直平板に沿つて、定常状態層流で流れるときの Z 軸方向の流速 V<sub>z</sub> は、

$$V_z = 1/\mu \cdot (\partial p/\partial z + \rho g) (1/2 \cdot y^2 - hy) + \alpha y/\mu \dots (3)$$

したがつて、液膜表面、y=h (液膜厚さ) での流速 V<sub>z,h</sub> は

† なお、分解 C の内(試料)側には微量な Fe 粒が認められることから、スラグ-メタル界面での局部溶損の場合<sup>1)</sup>と同様の反応、SiC+2(FeO)=(SiO<sub>2</sub>)+C+2Fe の生起も考えられる。しかし、Fe 粒の量はスラグ-メタル界面の場合よりも著しく少ない。

$$V_{z,h} = -h^2/2\mu \cdot (\partial p/\partial z + \rho g) + \alpha\gamma/\mu \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $\mu$  は粘性係数 ( $\text{g/cm}\cdot\text{s}$ )、 $p$  は液膜内の圧力 ( $\text{dyn/cm}^2$ )、 $\rho$  は液膜の密度 ( $\text{g/cm}^3$ )、 $g$  は重力加速度 ( $\text{cm/s}^2$ ) である。局部溶損部内では SF 表面の曲率半径が Z 軸方向に大きく変化していない (Photo. 2) ので、近似的に  $\partial p/\partial z \ll \rho g$  とする。(a) Ar-21%O<sub>2</sub> で溶損進行中の場合  $V_{z,h} = -0.13 \text{ cm/s}$ 、(b) 100%O<sub>2</sub> の溶損停滞期の場合、 $V_{z,h} = -0.017 \text{ cm/s}$  となる。計算には Fig. 6 の SF 組成より、(a) では  $\mu = 9.2 \text{ g/cm}\cdot\text{s}^9)$ 、 $\rho_s = 2.59 \text{ g/cm}^3^{10)}$ 、 $\alpha = -25/0.2 \text{ dyn/cm}^2^{11)}$ 、 $h = 0.009 \text{ cm}$  (Photo. 3)、(b) では  $\mu = 150 \text{ g/cm}\cdot\text{s}^9)$ 、 $\rho_s = 2.54 \text{ g/cm}^3^{10)}$ 、 $\alpha = -40/0.2 \text{ dyn/cm}^2^{11)}$ 、 $h = 0.012 \text{ cm}$  (Photo. 3) を用いた。

平板と平行な層流を考え、平板から  $h$  の距離 (SF 厚さと同じ距離) での流速を  $V_{z,h}$  とする。 $h$  が層流境界内にあり、平板先端からの距離を 1 cm (局部溶損部の上下幅) とした場合、平板から十分に離れた距離での速度  $V_\infty$  は、BLASIUS<sup>12)</sup> の境界層の解析結果を用いれば、(a) で 11.3 cm/s、(b) で 6.1 cm/s となる。すなわち、本系でマランゴニ効果に基づく SF の運動は、平板と平行な流れの  $V_\infty$  としては (a) で 11 cm/s、(b) で 6 cm/s 程度の値に相当する。 $V_\infty$  を 12 mm $\phi$  の試料棒の周速度とみなして回転数に換算すると (a)、(b) の場合それぞれ、180 rpm、100 rpm となる。スラグ相本体での溶損は静止浴中ではほとんど生じず、120 rpm 以上の回転を与えると明確な溶損が生じる (Photo. 4) ことから、(a) において、マランゴニ効果による SF の攪乱作用は、試料の溶損を促進するのに十分の大きさであると推

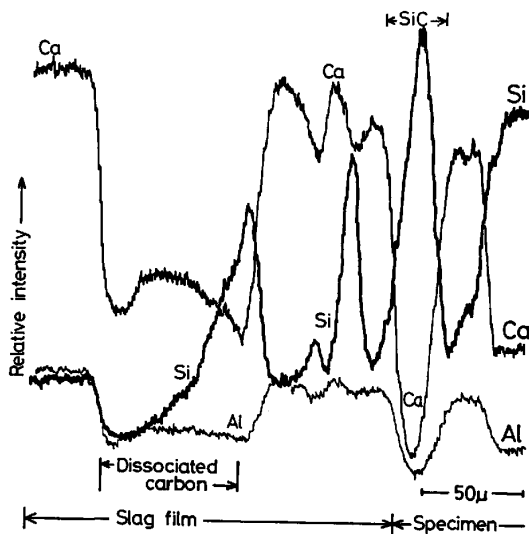


Fig. 7. EPMA line analysis on the slag film in the local corrosion zone of the specimen dipped in slag-A for 30 min at 1550°C in Ar-21%O<sub>2</sub> gas mixture (400 ml/min).

Table 2. Comparison of observed wearing rates with those calculated by using permeability of oxygen gas in slag.

P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Dip. time (min)	Wearing rate (g/cm <sup>2</sup> ·min)	
		Calculated	Observed
0.21	15	0.012	0.003
0.5	15	0.026	0.009
1.0	5	0.043	0.016

定できる。しかも Fig. 7 に示すように SF の厚さ方向には、濃度勾配が認められることから、この SF の運動は拡散層内にあつて、物質移動をより効果的に促進すると考えられる。

### 3.4 溶損におよぼす諸因子の影響の解釈

気相からの酸素の供給速度との関係：局部溶損の停滞現象が現れるまでの溶損速度は、酸素の供給速度とともに増大する (Fig. 3)。そこで SF を通しての酸素の供給速度が律速と考え、雀部ら<sup>6)</sup> の酸素の透過度を用いて初期の局部溶損速度を計算した。ただし、SiC 粒が酸化されただけ試料の溶損が進むとし、フィルム厚さを観察結果より 90~120 μm とした。結果を Table 2 に示す。実測値とは桁数がおおよそ一致し、しかも 21%O<sub>2</sub> より 50%O<sub>2</sub>、100%O<sub>2</sub> になるに従って一致の程度が良い。これは、主に酸素の供給速度が速くなるに従い、局部溶損部表面に到達する混合ガスの組成が調合組成に近くなるためと考えられる。なお、100%O<sub>2</sub> の酸素供給速度は、透過度が酸化鉄濃度にほぼ比例する<sup>6)</sup> ことから、21%O<sub>2</sub> での酸化鉄 0.5 wt% に相当し、実用高炉スラグ組成での供給速度に相当する<sup>12)</sup>。

酸素供給速度大の場合の局部溶損の停滞現象 (Fig. 3)：局部溶損部から流れ降りた SiO<sub>2</sub> 富化スラグは、密度が小さいのでスラグ表面を覆い、拡散などにより、次第に下部のスラグ相中へと移行する。しかし、局部溶損速度が大きいと、流れ降りる SiO<sub>2</sub> 富化スラグによる SiO<sub>2</sub> の供給速度の方が大きくなる結果、スラグ表面の SiO<sub>2</sub> 濃度はさらに増大し、粘性は高くなり、表面張力差が減少し、マランゴニ効果によるスラグの動きは減少する。そのため物質移動速度は減少し、局部溶損が停滞する。Ar-21%O<sub>2</sub> では、SiO<sub>2</sub> 富化スラグの供給速度が大きくなることはないで、スラグ表面の SiO<sub>2</sub> が下部スラグ相に拡散し、表面の SiO<sub>2</sub> 濃度が小さくなると再び表面の動

<sup>12)</sup> スラグ中の酸素の透過度が微量の酸化鉄に著しく依存する<sup>6)</sup> ことから上記条件下、低酸化鉄濃度域での酸化鉄濃度と溶損量との関係に興味を持たれる。しかし、本実験では、るつばと試料の粘土中の酸化鉄の混入はさき難い。また、SiC-C 系るつばは、容器によるスラグの汚染と酸素ガスによる容器の損傷防止が可能な容器として必須のものであるが、高酸化鉄濃度のスラグが使用できない。このような技術上の問題のため、酸化鉄濃度の影響の検討は難しく、今後の問題として残される。

きが活発になり、局部溶損が進行し始める。このプロセスがくり返し行われる結果、階段状の局部溶損曲線 (Fig. 3) が現れるものと考えられる。

スラグ組成との関係：酸素の供給速度が増大し、局部溶損速度が大きくなつても、スラグ相本体の  $\text{SiO}_2$  濃度が低い場合は、粘性の低い組成範囲が広いので、停滞は生じにくく、全浸漬時間の平均の溶損速度は増大する。

温度との関係：酸素の供給が不十分な条件 (Fig. 5 の●印) では、温度の上昇とともに、るつぼの酸化などに消費される酸素の割合が多くなり、溶損部への酸素の供給不足の程度が大きくなる結果、溶損量が減少し、酸素の供給が十分な状態 (Fig. 5 の▲印) では、温度の上昇とともにスラグの粘性係数が減少し、拡散係数が増大することにより、溶解成分のスラグ相本体への移行などが促進されるため溶損量が増加すると推定される。

炭素粉を浮かべた場合：供給される酸素が炭素粉の燃焼に消費される結果、局部溶損が防止される。

試料回転数との関係：低回転数域では、回転により界面攪乱およびスラグ相本体の  $\text{SiO}_2$  濃度の均一化が助長されるが、120 rpm 近くの高回転数域では、回転によりスラグのはい上がり妨害されるものと推定される。実際、高回転数域では、最大局部溶損部が下方に移る。

### 3.5 局部溶損機構の推定

以上の結果をもとに本系の局部溶損機構を次のように推定した。濡れによる試料表面へのスラグのはい上がり、その際生じる SF がマランゴニ効果などで拡散層内で活発に動くことによつて、試料組織の流出と物質移動が促進され、局部溶損部での溶損が進む。マランゴニ効果の生因は、スラグ-金属界面の場合<sup>1)</sup>とは異なり、主に反応(1)、(2)に伴う  $\text{SiC}$  の酸化によつて SF 中の  $\text{SiO}_2$  濃度がスラグ表面より高くなることにある。一方、上記  $\text{SiC}$  の酸化は、スラグ-金属界面の場合<sup>1)</sup>と同様、試料組織の流出を容易にする。スラグのはい上がり先端より上では、試料表面の  $\text{SiC}$  が酸素ガスで直接に酸化され、高  $\text{SiO}_2$  濃度の融点の高い殻を形成し、 $\text{SiC}$  の酸化反応の進行を抑える。スラグ相本体部では、気相からの酸素の供給が遅く反応(1)、(2)が停滞することと、試料-スラグ界面付近のスラグの動きが弱いことのため、溶損が抑制される。本実験条件下での局部溶損速度の律速段階は、試料浸漬の初期では、気相から試料表面への酸素の供給過程にあり、時間の経過とともに律速段階は、溶損に伴つてスラグ表面に蓄積される  $\text{SiO}_2$  成分のスラグ相本体中への移行過程に移る。

以上のように推定した機構をより具体的な形で明らかにするためには、SF のはい上がりと下降の具体的プロ

セスの解明が特に重要であり、著者ら<sup>13)</sup>が  $\text{SiO}_2(\text{s})-(\text{PbO}-\text{SiO}_2)$  スラグ系で行つたような SF の運動の直接観察とその解析が必要であろう。

### 3.6 高炉出鉄種の対策

#### 3.6.1 高炉出鉄種のスラグ表面における溶損の解釈

実用種材は、 $\text{SiC}$  粒、粘土、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (骨材) より成るがこれまでの実験結果より、実用種の局部溶損も基本的には  $\text{SiC}$ -粘土系試料の局部溶損と同様であると推定できる。しかし、前報<sup>1)</sup>で示したように、実際の種での局部溶損の幅 (上下方向) は、本実験で得られるものよりはるかに大きい。実際の種では、堰の損耗により貯鉄レベルがしだいに下降し、通鉄時には、貯鉄時よりもスラグ表面の位置が上昇したり、波打つなどして、表面の位置は、各時期によつてかなりの幅で上下動する。Fig. 8 に示すように、表面が a から b まで下がると、ab 間に SF ができ、空気中の酸素によつて、SF を通して  $\text{SiC}$  が酸化され、マランゴニ効果などによる SF の動きにより、SF 中に懸濁し溶損が始まる。上部で温度が低下した場合、その部分はそのままの状態に凝固する。下部は  $\text{SiC}$  を懸濁した SF がスラグ表面に流れ込み局部溶損が進む。一方、スラグ表面が再び上昇すれば、上記の凝固フィルムは再溶解し、上昇するスラグの動きなどによつて洗い流される。このようなプロセスのくり返しによつて溶損が進むものと推定される。実際、スラグ表面付近の稼動面には、分解 C とそれが懸濁し始めるようすがしばしば見うけられる。またスラグ表面における局部溶損の幅とスラグ表面位置の変化 (上下動など) の幅もおおよそ一致する。表面の上下動に伴う加熱、冷却によつて、スポーリングが生起する可能性も否定はできない。しかし、実際の種の切断面観察などからは、その可能性は薄く、また明らかにスポーリングによる損耗と判断される場合には、損耗速度が著しく大きく、局部的な溶損は現

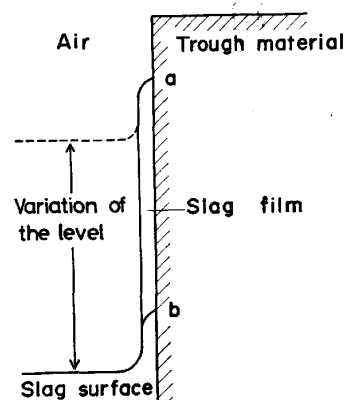


Fig. 8. Formation of slag film due to the variation of slag level in the practical use.

れず稼働面はほぼ平坦になる。

### 3.6.2 局部溶損の防止対策

以上の結果より、実施可能な局部溶損の防止対策として、主に二つの方向が考えられる。一つは、本実験で用いたような試料のマトリックス (粘土) に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を富化し、高融点化させる方向である。あるいは、より洋化しにくい  $\text{ZrO}_2$  (ジルコニア) などを添加するなど、生成する SF の粘性を高く、酸素の透過度の小さいものにするのである。もう一つの方向は、侵入する空気中で燃焼されやすく、しかも厚い層が容易に得られるようなわら灰、もみがら、炭素粉などをスラグ表面に浮かべること、あるいは樋全体をカバーするなどして、空気からの酸素の侵入を可能な限り断つことである。しかし、Photo. 4 の回転の結果が示すように、120 rpm になるとスラグ相本体部でも試料の溶損が生じ始める。それゆえ、酸素を十分断つても、樋材とスラグの相対速度がある程度以上になると溶損が生じるので、一方において、堅牢な組織の樋材をくふうすることも必要である。

## 4. 結 言

スラグ表面における高炉出銑樋の局所的な損耗の機構を明らかにする目的で、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系スラグ表面における SiC-粘土系試料の局部溶損現象を Ar, Ar-O<sub>2</sub> および空気中で調べ、次の結果を得た。

(1) 局部溶損は、酸化性雰囲気でのみ生じ、溶損位置はスラグ表面より上部にある。炉冷試料の観察によれば局部溶損部はスラグフィルムで覆われ、溶損の進行中は液体状態にあり、試料表面の SiC 粒は、気相から供給されるフィルム中の酸素によつて酸化され、その一部または全部が炭素粒となつてフィルム中に懸濁する。

(2) 局部溶損量と浸漬時間、スラグ組成、温度との関係は、酸素の供給速度に著しく影響される。試料の回転による局部溶損量の変化は小さいが、120 rpm ではスラグ相本体部でも試料の溶損が顕著になる。

(3) 本系の局部溶損機構は、試料表面にはい上がつ

た液体スラグフィルムが、主に SiC の酸化に伴う  $\text{SiO}_2$  濃度の増加のために誘起されたマランゴニ効果によつて拡散層内で活発に動くことにより、物質移動を促進し、かつ試料組織の流出を促すとの立場から説明でき、律速段階は、試料浸漬初期では、気相から試料表面への酸素の供給過程にあり、時間の経過とともにスラグ表面の  $\text{SiO}_2$  成分のスラグ相本体中への移行過程に移ると推定される。

(4) 上記溶損機構をもとに実用樋の局部溶損の防止対策として、スラグフィルムの動きを抑制することと、気相からの酸素の供給を断つことの2つの面から、2, 3の提案を行った。

## 文 献

- 1) 向井楠宏, 吉富丈記, 原田 力, 古海宏一, 藤本章一郎: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 541
- 2) 大庭 宏: 耐火物, 30 (1978), p. 45
- 3) 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
- 4) A. E. BENICE and A. L. ALBEE: J. Geol., 76 (1968), p. 382
- 5) D. W. MCKEE and D. CHATTERJI: J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976), p. 441
- 6) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1727
- 7) D. R. STULL and H. PROPHE: JANAF Thermochemical Tables 2nd ed. (1975) [堀越研究所]
- 8) V. LUDVIKSSON and E. N. LIGHTFOOT: AlChEJ, 17 (1971), p. 1166
- 9) J. S. MACHIN and T. B. YEE: J. Am. Ceram. Soc., 31 (1948), p. 200
- 10) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼・溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 特別報告書 No. 12 (1972) [日本鉄鋼協会]
- 11) 向井楠宏, 石川友美: 日本金属学会誌, 45(1981), p. 147
- 12) 城塚 正, 平田 彰, 村上昭彦: 移動速度論 (1966), p. 103 [オーム社]
- 13) 向井楠宏, 中野哲生, 岩田 章, 大山秀樹, 原田力, 吉富丈記, 藤本章一郎: 日本金属学会講演概要 (1983年10月), p. 479