

© 1985 ISIJ

高炉出鉄種材のスラグ-溶鉄界面における 局部溶損におよぼす諸因子の影響

論文

吉富 丈記*・原田 力*・平櫛 敬資*・向井楠宏*²

Effects of Various Factors on the Local Corrosion of Blust Furnace Trough Material at the Slag-Metal Interface

Jyouki YOSHITOMI, Tsutomu HARADA, Keisuke HIRAGUSHI and Kusuhiro MUKAI

Synopsis :

An investigation has been made on local corrosion rate of clay-bonded SiC specimen at the CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag-liquid iron alloy interface. The local corrosion rate increases linearly with increasing dipping time. The corrosion rate is negligible small in the melt saturated with carbon and increases markedly with decreasing carbon concentration. After reaching maximum, it decreases slightly with further decreasing the carbon concentration. The corrosion rate increases with increasing temperature and number of revolution of the specimen. Aluminum addition to the metal increases markedly the corrosion rate, while silicon addition decreases it. The local corrosion does not proceed in carbon-saturated iron, but proceeds rapidly by an addition of aluminum to the metal or by rotating the specimen. The corrosion rate increases remarkably with decrease in SiO₂ concentration in the lower carbon concentration range of the metal. These behaviors of the corrosion rate are explained by the mechanism that the local corrosion is caused by the active motion of a thin slag film between specimen and metal phase induced by Marangoni effect and by CO bubbles evolved at slag film-metal interface. The main rate determining step is estimated to be the removing process of the following corroded products, that is, carbon particles in the slag film produced by oxidation of SiC in near the saturated carbon concentration and the clay dissolved from specimen into the film in the lower carbon concentration range.

1. 緒 言

前報¹⁾で著者らは、スラグ-メタル (S-M) 界面付近における SiC-粘土系試料の局部溶損を、主として現象面から調べ、局部溶損に対しては、試料-メタル間に侵入した 100 μm 程度の厚さの液体スラグフィルム (以後単に SF と記す) が、マランゴニ効果などによる活発な動きと試料表面の SiC (炭化珪素) の持続的酸化などをとおして、重要な役割を果たしていることを報告した。一方、局部溶損の機構を解明し、実用種の合理的な使用条件を知る上では、局部溶損の定量的側面からの研究が不可欠であるが、この面からの系統的研究は、従来全くなされていない。

本研究は、そこで、前報¹⁾と同様の実験方法を用い、S-M 界面における SiC-粘土系試料の局部溶損量と浸漬時間、メタル組成、スラグ組成、温度および試料の回転数との関係を定量的に調べ、各種因子と局部溶損との関係を考察し、それらの結果をもとに、本測定系の局部溶損機構の解明を試みたものである。

2. 実験方法

実験装置、操作、試料の作製法、分析法などは、今回新たに行つた局部溶損量の測定、メタル中の Si, Al 濃度の調整、Al の分析を除き、前報¹⁾と同じであるので詳細は省略した。縦型電気抵抗炉を用い、Ar 雰囲気下、測定温度において、粘土結合の黒鉛-SiC るつば内で溶融したスラグ (40 g) およびメタル (160 g) 中に SiC-粘土系試料を浸漬した。浸漬の前後にメタル試料を、石英管で採取した。所定時間経過後試料を引き上げ、附着スラグを弗酸水溶液で除去後、試料の溶損形状を観察し、Fig. 1 に示す試料の各位置での試料径をノギスを用いて、4 方向から測定し、その平均値を用いて、 Δd_i (%), Δd_m (%) および Δd_m (%) を算出した。 d_0 は試料の原直径で 12 mm, d_{s-m} は最大局部溶損位置での試料径, d_m はメタル相本体部 (以後単にメタル部と記す) での試料径である。SiC-粘土系試料は、SiC 粉末と粘土を調合、成型後、コークスブリーズ中で焼成したもので、その化学組成と物性値を Table 1 に示す。スラグ

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 4 月 10 日受付 (Received Apr. 10, 1985)

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

*² 九州工業大学 工博 (The Kyushu Institute of Technology)

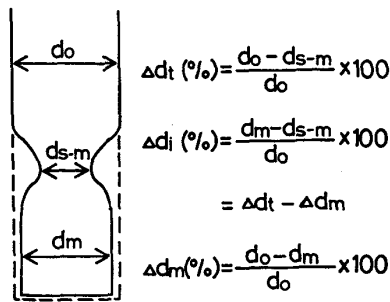


Fig. 1. Typical local corrosion profile and definition of parameters.

Table 1. Chemical composition and physical properties of specimen.

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

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

Slag	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
A	40.7	38.1	21.2
B	46.1	0.0	53.9
C	50.4	9.7	40.0

は、炭酸カルシウムを加熱分解した酸化カルシウム、無水珪酸、仮焼アルミナを調合し、黒鉛るつぼ中高周波誘導炉で熔融し急冷、粉碎したもので、局部溶損量と SiO₂ 濃度との関係を調べる目的で Table 2 に示す 3 種類の組成のスラグを用いた。メタル中の C, Si, Al 濃度の調整は、室温においてるつぼ中の電解鉄に、それぞれ炭素飽和 Fe-C 合金、フェロシリコン (Si 76.2%), フェロアルミニウム (Al 49.2%) を所定量調合することにより行つた。試料中の各成分の分析法は次のとおりである。メタル中の炭素; 燃焼式熱伝導度測定法, メタル中の珪素; 酸分解重量法, メタル中のアルミニウム; ICP 発光分光分析法, スラグ中の CaO, SiO₂, Al₂O₃; 酸分解重量法。

3. 結 果

3.1 局部溶損に及ぼす諸因子の影響

局部溶損量として、Fig. 1 に示す溶損の相対量 Δd_t (%), Δd_i (%) を用いて溶損量に及ぼす諸因子の影響を調べた。 Δd_t (%) は、最大局部溶損位置での溶損の相対量を示し、 Δd_i (%) は Δd_t (%) とメタル部での溶損量 Δd_m (%) との差であり、局部溶損部のへこみの程度を示す。

3.1.1 メタル組成

C 濃度; 前報¹⁾ で明らかにしたように、局部溶損は C

濃度の増加とともに減少する傾向を示し、このような局部溶損の減少には SiC の酸化により生じた SF 中の分解 C[†] のメタル中への溶解のしやすさが関係しているものと推定した。メタル中の C 濃度 [%C] と飽和炭素濃度 [%C]_{sat} との差, Δ [%C] (= [%C]_{sat} - [%C]) は、分解 C のメタル中への溶解のしやすさの一つの尺度と考えることができる。そこで、 Δ [%C] と溶損量との関係を 1550°C, スラグ A を用いて調べた。[%C]_{sat} は CHIPMAN ら²⁾ の結果をもとに次式より求めた。

$$[\%C]_{\text{sat}} = 5.102 + 0.00306(T - 1500) - \{0.294 + 0.00021(T - 1500)\} [\%Si] \dots \dots \dots (1)$$

[%C] および [%Si] は試料の浸漬前より後の方が高いが、本実験範囲内では、その差は [%C] が 0.5% 以下、[%Si] が 1.2% 以下にすぎない。それゆえ浸漬前の [%C], [%Si] から求めた Δ [%C] と浸漬前後の平均値より求めた Δ [%C] との差は最大でも 0.4% 程度である。そこで、 Δ [%C] の算出には、確実に分析用メタル試料の採取ができる浸漬前の [%C], [%Si] を用いた。

Fig. 2 に Δ [%C] と Δd_t , Δd_m との関係を示す。局部溶損部の溶損量 Δd_t は、 Δ [%C] の増加とともに最初急激に増加し、 Δ [%C] が 1~2% の間で最大になった後徐々に減少する。メタル部での溶損量 Δd_m も Δ [%C] の増加とともに最初増加するが、 Δ [%C] が 1% 以上ではばらつきの範囲内でおおよそ一定の値を示す。 Δd_i は Δ [%C] が 0.2% 付近あるいは浸漬後 5 min の

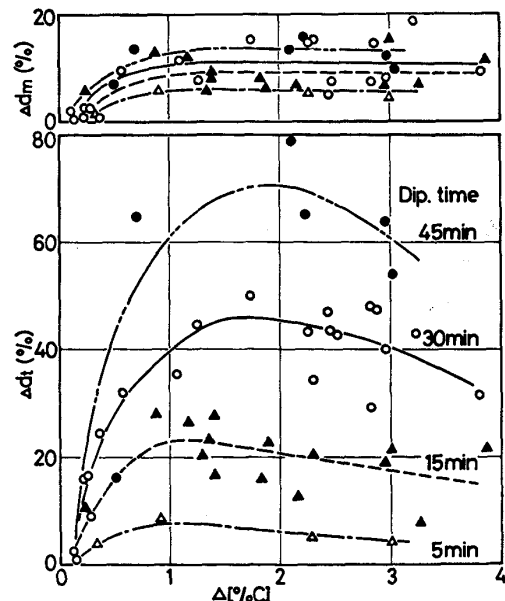


Fig. 2. Variations of Δd_t and Δd_m with Δ [%C] for various dipping time in slag-A at 1550°C.

† 試料中の SiC 粒が SF の酸化鉄により酸化されて、炭素粒になったもの¹⁾である。

値を除き, Δd_m より著しく大きく, 浸漬時間の増加とともに両者の差は増大する.

$\Delta[\%C]=0.2$ 付近においては Δd_t , Δd_m はともに零に近く, 肉眼では局部溶損を認めることができない. このように局部溶損が認められない試料の場合には, スラグ, メタルの温度を一度, 1550°C より 30°C 高い温度に 5 min 保持した後 1550°C に降温してから試料を浸漬しているので, メタルは炭素で十分飽和しているとみなすことができる. $\Delta[\%C]$ が零でないのは, \underline{C} , \underline{Si} の分析誤差, 測温誤差および式(1)自身が持つ誤差によると考えられる.

浸漬時間; Fig. 2 の結果をもとに, $\Delta[\%C]$ 一定のもとでの溶損量 Δd_t および Δd_i と浸漬時間の関係を求め, それぞれ Fig. 3 と Fig. 4 に示した. Δd_t は, 時間とともに直線的に増加し, スラグ表面における種材の溶損のような階段状の増加³⁾は認められない. $\Delta[\%C]$ の増加とともに直線の傾きは増大するが, $\Delta[\%C]$ が 1% 以上では, $\Delta[\%C]$ の変化に伴う傾きの変化割合は小さい.

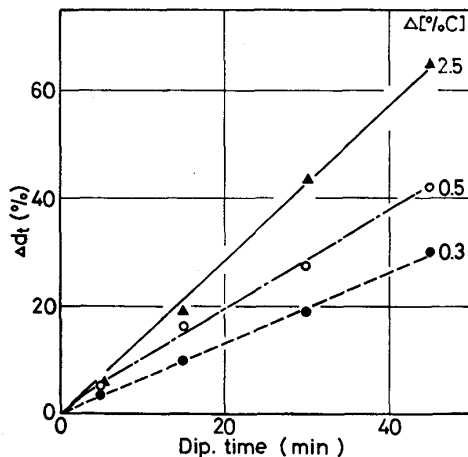


Fig. 3. Relation between Δd_t and dipping time at 1550°C for slag-A.

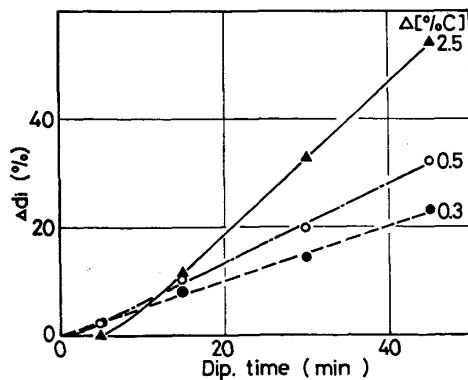


Fig. 4. Relation between Δd_i and dipping time at 1550°C for slag-A. $\Delta d_i = \Delta d_t - \Delta d_m$

へこみの程度を示す Δd_i も時間とともに直線的に増加し, 浸漬初期を除けば $\Delta[\%C]$ の大きいものほど Δd_i の増加速度も大きい. ここで注目されるのは $\Delta[\%C]$ が 2.5% では, 浸漬後 5 min までは, Δd_i が零であることである. Fig. 3 より浸漬時間 5 min での Δd_t , Δd_m はともに 5% であることから, この時間内では, 局部溶損部とメタル部で, 溶損速度が同じであるため, へこみが現れないことがわかる. Fig. 4 より $\Delta[\%C]$ が 0.5% においても, $\Delta d_i = 0$ の時期のあることが推察できる.

\underline{Si} 濃度; 溶鉄中の \underline{Si} は, $\Delta[\%C]$ に対しては式(1)で示すように結果的に \underline{C} の約 0.3 倍に相当する元素として作用する. 一方において \underline{Si} は後述のように反応(2)による CO 気泡の発生を抑制する. このような作用をもつ \underline{Si} の添加は Fig. 5 から明らかなように, $\Delta[\%C]$ が同一の場合の溶損量を低下させる.

\underline{Al} 濃度; 溶鉄中の \underline{Al} も \underline{Si} と同様, 炭素の飽和濃度を低下させ, $[\%Al] < 2$ では, \underline{Al} の添加量 1% につき炭素の飽和濃度は, 約 0.22% 減少する⁴⁾. 一方 \underline{Al} 1% 以上の添加は後述のように, 非平衡状態の S-M 間の界面張力を著しく低下させることが知られている⁵⁾.

このような作用をもつ \underline{Al} の添加は, Fig. 5 に示すように溶損量を著しく増加させ \underline{Si} とは反対の作用を示す. Fig. 5 の左側の測定点は, \underline{Al} 無添加の場合と同様スラグ, メタルを測定温度より高温に保持後, 降温し, 測定温度に達してから試料を浸漬したものであり, メタルは炭素で十分飽和している状態にある. それにもかかわらず, 局部溶損量 Δd_t は, Fig. 5 に示すように \underline{Al} 無添加の場合の最大値に近い値を示す.

3.1.2 スラグ組成

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ中の SiO_2 は, 粘性係数を著しく増大させるうえに Fe-C メタルとの反応性も高い. そこで, おもに SiO_2 濃度を変化させた 3 種類の組成の

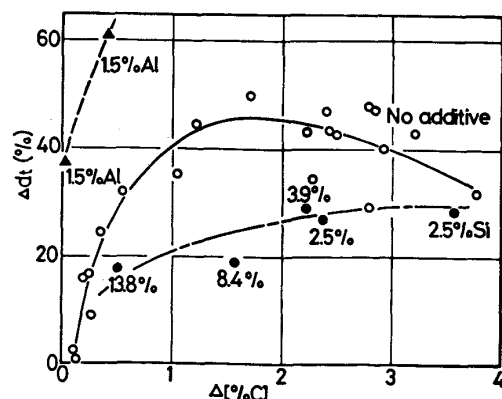


Fig. 5. Effect of \underline{Al} and \underline{Si} on Δd_t of the specimens dipped in slag-A and metals for 30 min at 1550°C .

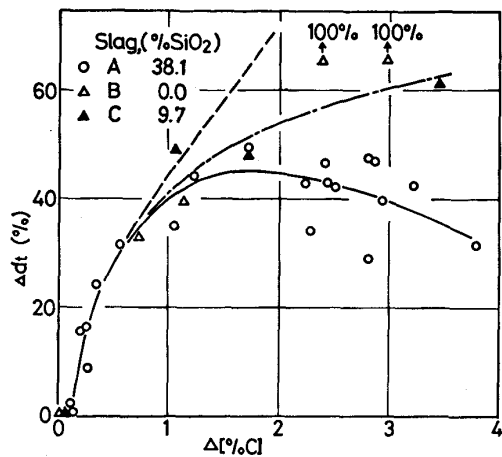


Fig. 6. Effect of slag composition on Δd_t of the specimens dipped for 30 min at 1550°C.

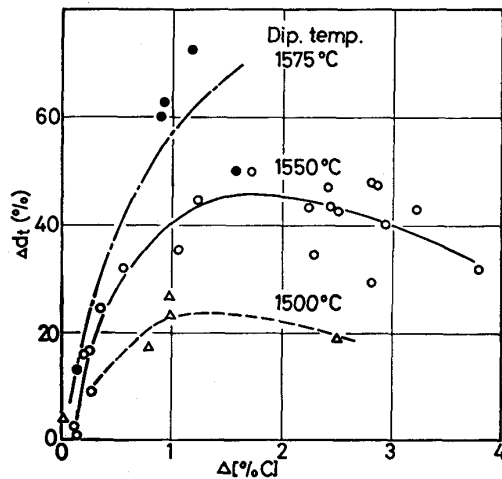


Fig. 7. Effect of temperature on Δd_t of the specimens dipped in slag-A and metals for 30 min.

スラグ (Table 2) を用いて、局部溶損量 Δd_t を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。 $\Delta[\%C] < 1\%$ の範囲ではスラグの種類による差は殆ど認められない。しかし、 $\Delta[\%C] \geq 1\%$ 以上では、 SiO_2 濃度の低下とともに Δd_t は増加する。特に、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグでは、 $\Delta[\%C] \geq 2.3\%$ において試料は溶落する。

3.1.3 浸漬温度

Fig. 7 にスラグ A-(Fe-C) 合金系の局部溶損量と浸漬温度との関係を示す。温度の上昇に伴い溶損量は増加する。1500°C でも 1550°C と同様、溶損量は $\Delta[\%C] = 1 \sim 2\%$ 前後で最大となり、その後やや減少する傾向を示す。1575°C では、図示した範囲内においては溶損量は $\Delta[\%C]$ の増加と共に増加の一途をたどり、それ以上 $\Delta[\%C]$ が大きくなると試料はすべて溶落した。

3.1.4 試料の回転

スラグ A-(Fe-C) 合金系の局部溶損量と回転数との

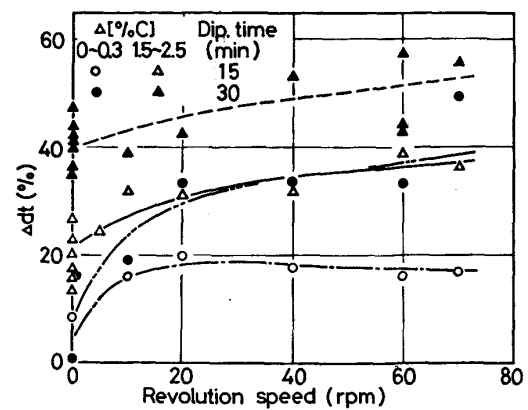


Fig. 8. Effect of revolution speed on Δd_t of the specimens dipped in slag-A and metals for 30 min at 1550°C.

関係を浸漬時間 15 min および 30 min で調べた。その結果を Fig. 8 に示す。浸漬試料に回転を与えると、静止状態では溶損を生じなかつた $\Delta[\%C] = 0$ 付近でも明確な溶損が生じる。回転数 20 rpm (相対速度 0.75 m/min) 程度までは、溶損量は回転数の増加と共に著しく増加するが、その後の増加割合は緩かで、 $\Delta[\%C] = 0 \sim 0.3$ 、浸漬時間 15 min の場合のようにほとんど変化しないものもある。

4. 考 察

4.1 局部溶損量と諸因子との関係

前報¹⁾において、著者らは本測定系の局部溶損の進行するプロセスを次のように推定した。すなわち、試料-メタル間に侵入した液体 SF が、主に試料、メタルとの反応に伴う SF の組成の変化のために誘起された界面張力勾配と、メタル中の炭素と、スラグ中の SiO_2 との反応で発生する CO 気泡とにより活発に動くと共に、SF 中の FeO が試料の SiC 粒を持続的に酸化して、試料の耐食性を低下させる。このため常に液体 SF が存在する S-M 界面直下では、SF の物質移動が促進され、かつ試料組織の流出²⁾が促されることにより局部的な溶損が生じる。

そこで、上記プロセスに基づいて、実験で得られた局部溶損速度と諸因子との関係を考察し、局部溶損機構について検討を加えた。

4.1.1 メタル組成

炭素飽和状態での溶損；炭素飽和 Fe-C 合金に浸漬した試料は、静止状態では、Fig. 2 に示すようにほとんど溶損しない。しかし、Al の添加 (Fig. 5)、あるいは試料の回転 (Fig. 8) により、炭素の飽和状態でも明確な局部溶損が生じる。それゆえ、炭素飽和状態におけ

る溶損の停止は、測定系が熱力学的平衡状態にあるために生じたものではないことがわかる。前報¹⁾で一部明らかにしたように、静止状態の炭素飽和 Fe-C 合金では SF-メタル界面への分解 C の集積、あるいは集積分解 C への CO 気泡の付着により、SF-メタル界面がほとんど消滅し、マランゴニ効果が生起せぬうえ、SF 中に懸濁した分解 C が見掛けの粘性係数を増加させ SF の動きを抑制するなどの物理的要因により、溶損が停止すると解釈できる。試料に回転を与えると、集積した分解 C が上方へ浮上するなどして SF-メタル界面から除去される結果、SF-メタル界面が形成され、局部溶損が生じると考えられる¹²⁾。Al 添加の場合は、後述の推定のように、マランゴニ効果に起因する SF の激しい攪乱により、集積分解 C が除去されると考えられ、その結果、顕著な局部溶損が生じると推定される。

C 濃度；C 濃度が低いほど、すなわち、飽和濃度から遠ざかるほど、(a) C のメタル中への移行¹⁾ および溶解は容易になり、(b) SF-メタル間の界面張力の、スラグ中 SiO₂ 濃度による変化割合は増大⁶⁾し、(c) SF 中の SiO₂ と C との反応による CO 気泡は、前報¹⁾の SF の観察からも明らかのように、発生しにくくなる。Fig. 2 に示す溶損量 Δd_i と $\Delta[\%C]$ との関係は、上記(a)~(c)を本系に適用し局部溶損への関与の仕方を考察することにより、次のように説明できる。 $\Delta[\%C]$ が小さい範囲では $\Delta[\%C]$ が大、すなわち C 濃度が低くなるほど (a) に伴って、SF-メタル界面での分解 C の集積は少なくなり、SF-メタル界面の形成が容易になると共に、(b) に伴って、界面張力勾配が大になつて、マランゴニ流が活発になる。この二つの効果が重なりあい、 $\Delta[\%C]$ の増加と共に Δd_i が著しく増大する。しかし、一方では C 濃度が低くなるほど、(c) に伴う CO 気泡発生による SF の攪乱¹³⁾は弱くなり、しかも CO 気泡の発生反応に伴う SF のメタル界面付近での SiO₂ 濃度の変化も小さくなり、マランゴニ効果による界面攪乱が弱くなる。このため C 濃度が低くなるに従って、 Δd_i の増加はゆるやかになり、最大値を経て、わずかではあるが減少傾向に転ずる。なお、C と (SiO₂) との反応による S-M 界面での CO 気泡の発生については、荻野ら^{7)~8)}が X 線透過による直接観察により詳細に調べ、反応初期では界面全域で小気泡が激しく発生することを明らかに

した。本測定系は、マランゴニ流により SF-メタル界面に常に相本体からの新しいスラグが速やかに供給されるとともに試料の溶解に伴う SiO₂ の供給も考えられるので、荻野ら^{7)~8)}のいう反応初期の状態に近く、CO 気泡が活発に発生していると推定される。

Si 濃度；メタル中の Si 濃度が増加すると、反応(2)の平衡位置が反応系側へ移動し、CO 反応の発生が抑制される。

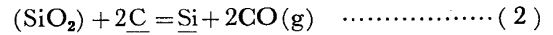
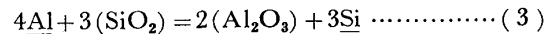


Fig. 5 に黒丸で示す測定点のメタル、スラグの組成では、CO の平衡分圧 P_{CO} はすべて、1 atm 以下であり CO 気泡は発生し難い。なお、 P_{CO} の計算に際し、反応の標準自由エネルギー変化、 ΔG° には学振の推奨値¹⁰⁾を、メタル中の C、Si の活量 a_{C} 、 a_{Si} には SIGWORTH & ELLIOTT¹¹⁾ の 2 次の項まで考慮した活量係数を、スラグ中の SiO₂ の活量 a_{SiO_2} には REIN & CHIPMAN¹²⁾ の測定結果より見積もつた 0.12 を用いた。同一 $\Delta[\%C]$ における Si 添加と無添加の場合の Δd_i の差は、したがつておもに、CO 気泡による SF の攪乱と、反応(2)による SF の SiO₂ 含有量の減少によつて誘起されるマランゴニ効果に起因する攪乱の両者の作用の消滅あるいは減少によるものと考えられる。

Al 濃度；40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃ スラグと Fe-Al 合金間の界面張力は Al 濃度が 1% 以上になると Al による (SiO₂) の還元反応、すなわち、



の進行時に、著しく低下することが明らかにされている⁵⁾。本実験条件下における $\Delta[\%C] = 0 \sim 3.2\%$ の範囲内でも上記反応は熱力学的に十分起こり得る。ただし、計算には、反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° には学振の推奨値¹⁰⁾を、Al、Si の活量 a_{Al} 、 a_{Si} には SIGWORTH & ELLIOTT¹¹⁾ に 2 次の項まで考慮した活量係数を、スラグ中の (SiO₂)、(Al₂O₃) の活量には REIN & CHIPMAN¹²⁾ の測定結果より見積もつた $a_{\text{SiO}_2} = 0.12$ 、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.28$ を用いた。本測定系の場合、スラグ、メタル両相本体間では両相のそれぞれの質量 m_{S} 、 m_{M} の両相間の界面積 A_{SM} に対する比 $m_{\text{S}}/A_{\text{SM}}$ 、 $m_{\text{M}}/A_{\text{SM}}$ が大きいので界面をとおしての Al による還元反応が長時間持続し、 $\tau_{\text{S-M}}$ が低いままに保たれる。しかし、SF では SF の質量 m_{SF} に対する SF-メタル間の界面積 A'_{SM} に対する比 $m_{\text{SF}}/A'_{\text{SM}}$ は著しく小さい (SF の厚さ 100 μm の場合 $m_{\text{S}}/A'_{\text{SM}}$ の 1/1000) ので、より短時間で平衡に到達し $\tau_{\text{S-M}}$ が大となると推定される。このため、マランゴニ効果によつて、スラグ相本体の新鮮なスラグを引き込むことになり SF が激しく動き、より大き

¹²⁾ 水-ガラス壁界面に付着した微小気泡が、攪拌などの外乱により容易に離脱浮上することから、このような回転による分解 C の浮上の可能性が推定できる。

¹³⁾ CO 気泡による SF の運動の誘起には、次の三つの形が考えられる。
①気泡界面で生じる活発な運動 (マランゴニ流) によるもの⁹⁾
②気泡の成長、離脱に伴う気泡-SF 界面の拡張、収縮によるもの。
③気泡の浮上により生じる SF-メタル界面付近の流れの乱れによるもの。

な局部溶損を生ずるものと推察される。

4.1.2 その他の因子

スラグ組成；スラグ中の SiO_2 濃度の低下により，SF の粘性係数は低下する。また，粘土組成付近の液相線とスラグ相本体との間の SiO_2 濃度の差が大きくなるので，試料の粘土成分の SF への溶解速度が増大する。粘土成分の溶解速度の増大は，SF とスラグ相本体との間のスラグ組成（主に SiO_2 ）の差を増大させ，界面張力勾配を大きくする。その結果，マランゴニ効果による SF の運動が活発になり，局部溶損が促進される。一方，反応(2)による CO 気泡の発生速度は， SiO_2 濃度の低下とともに低下し，局部溶損を促進する効果は減殺される。Fig. 6 の $\Delta[\%C]$ が 1% 以下で溶損量 Δd_i にほとんど差がないのは分解 C のメタル中への移行¹⁾，溶解のしやすさが支配的な影響を及ぼす領域であることに加えて，このマランゴニ流の増大と CO 気泡発生速度の減少の両者が相殺される結果と考えることができる。 $\Delta[\%C]$ が 2% 以上ではメタル中への分解 C の移行¹⁾，溶解が容易になり， Δd_i に対する CO 気泡発生による攪乱作用も小さくなるので，マランゴニ流が支配的となり，マランゴニ流が増大する系，すなわち SiO_2 濃度の低い粘性係数の小さいスラグほど Δd_i が増加すると考えることができる。

浸漬温度；温度の上昇とともに分解 C のメタル中への溶解速度は増大し，反応(2)による CO 気泡の発生速度も増大し，SF の粘性係数が低下する。これらの結果は，CO 気泡とマランゴニ効果による SF の動きを活発にし， $\Delta[\%C]$ の全領域における溶損量 Δd_i を増大させると考えられる。

試料の回転；試料の回転は SF およびスラグ相本体の運動を活発にする。このため，スラグ中の物質移動が促進され，前述の SF-メタル界面に集積した分解 C，およびそれに付着した CO 気泡の除去も促進されると考えられる。Fig. 8 において $\Delta[\%C] \leq 0.3\%$ ，回転数 20 rpm 以下で回転数の増加とともに，溶損量 Δd_i が著しく増加するのは，主にこの分解 C，CO 気泡の除去効果によるものと考えられる。 $\Delta[\%C] \leq 0.3\%$ で回転数 20 rpm 以上，および $1.5\% \leq \Delta[\%C] \leq 2.5\%$ での回転数の増加に伴う溶損量 Δd_i の緩やかな増加は，試料の回転による物質移動の促進の効果が，わずかではあるが，結果的に局部溶損部においてもマランゴニ効果などによる SF の動きに加算される形で作用するためであると推察される。

4.2 局部溶損を支配する因子

4.1.1, 4.1.2 で行つた局部溶損速度と諸因子との

Table 3. Relation between the rate of local corrosion, $d\Delta d_i/dt$ and the experimental conditions.

dN_C/dt : rate of carbon removal from slag film, dN_{CO}/dt : rate of evolution of carbon monoxide gas, $d\gamma/dz$: interfacial tension gradient in vertical direction, η : viscosity coefficient, SF: slag film.

↑: increase, ↓: decrease, →: unchanged, —: unknown.

	$\frac{dN_C}{dt}$	$\frac{dN_{CO}}{dt}$	$\frac{d\gamma}{dz}$	η of slag	SF motion	$\frac{d\Delta d_i}{dt}$
Decrease in C	↑	→	↑	↓	↑	↑
near C _{sat}	↑	→	↑	↓	↑	↑
far C _{sat}	→	↓	↑	→	→	↓
Si addition to metal	→	↓	—	→	↓	↓
Al addition to metal	→	↓	↑	→	↑	↑
Decrease in (SiO ₂)	→	↓	↑	↓	↑	→
near C _{sat}	→	↓	↑	↓	↑	→
far C _{sat}	→	↓	↑	↓	↑	↑
Increase in temperature	↑	↑	—	↓	↑	↑
Rotation of the specimen	↑	→	→	→	↑	↑
near C _{sat}	↑	→	→	→	↑	↑
far C _{sat}	→	→	→	→	↑	↑

検討結果は定性的に Table 3 のように整理できる。Table 3 より局部溶損速度に影響を与える因子は SF の運動を支配する因子であり，具体的にはマランゴニ流，CO 気泡による攪乱が主なものと考えられる。マランゴニ流，CO 気泡の発生が活発になる条件のもとでは，SF の運動も活発になり，局部溶損速度は増加する。その逆の場合には局部溶損速度は減少する。したがって本測定系における局部溶損速度は局部溶損部に存在する SF の運動に支配されており，SF の運動はすでに著者等の一連の実証的研究によつて指摘^{13)~15)}されているように，局部溶損部での反応物(相本体のスラグ)の供給と生成物(試料の溶損成分)の除去に効果的に作用することによつて，局部溶損速度を促進するものと推定できる。

本系の溶損量 Δd_i と浸漬時間との関係は，いくつかの系の局部溶損で観察されたような階段状の変化を示さない。階段状の変化を示す場合には，局部溶損の律速段階は，局部溶損によつて生成し S-M 界面まで運ばれそこに蓄積された反応生成物の除去過程にあると推定されている³⁾¹⁴⁾。また，諸因子の影響についての検討からも SF の運動以外に局部溶損速度に支配的な影響を与える因子は見出せない。それゆえ S-M 界面に蓄積された生成物の除去過程は本系の局部溶損の律速段階になりえないものと推定される。S-M 界面の生成物の除去過程が局部溶損の律速段階になりえないのは，次の理由によると思われる。すなわち，本測定系の生成物の主なものは，試料から溶解した粘土成分，分解 C (黒鉛，比重 2.3)，反応(2)による CO(g)であり，これらの密度は本測定系で用いた CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグの密度

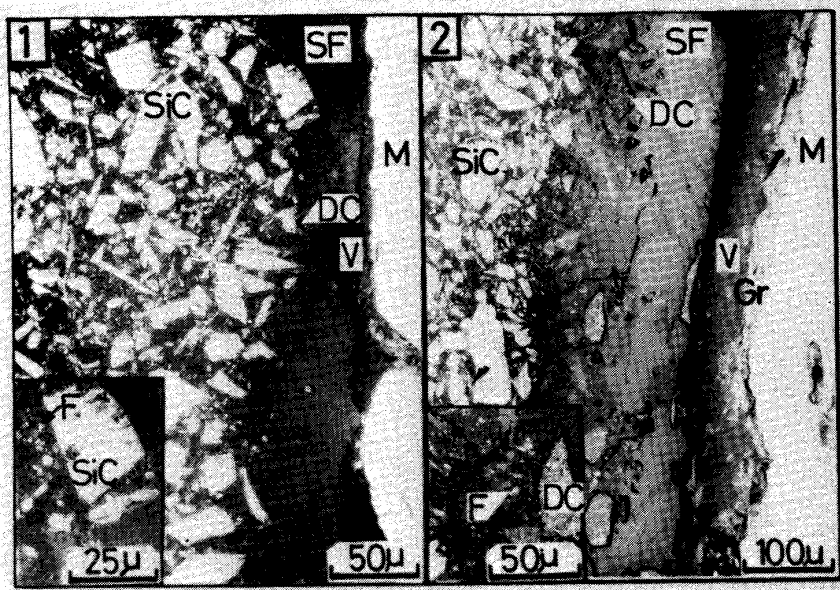


Photo No.	C (wt%)	Si (wt%)	Δ [%C]
1	1.32	3.73	2.81

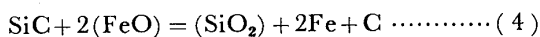
Photo No.	C (wt%)	Si (wt%)	Al (wt%)	Δ [%C]
2	4.64	0.75	1.5	0.08

SiC: Silicon carbide, SF: Slag film, DC: Dissociated carbon from SiC, M: Metal, Cr: Precipitated graphite from metal, F: Fine particle of iron, V: Void.

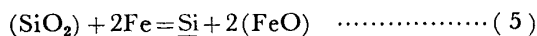
Photo. 1. Microstructures of the slag film between the specimen and the metal containing silicon, (1) or aluminum, (2). The specimen were dipped in slag-A and metals for 30 min at 1550°C.

(2.57 以上) より小さいので、生成物はすべて自然にスラグ相本体の上方へと浮上していき、反応位置から自発的に除去される状態にある。また、 $\Delta[\%C]$ が大きくなれば分解Cは速やかに、メタル中へ溶解しうること、生成物のCO自身バブリングによつて、スラグ相本体の攪拌に寄与しうる場合もあることなどもその理由として考えられる。

前報¹⁾で、SiCのSF中の酸化鉄による酸化反応(4)が局部溶損に密接に関係していることを指摘した。



しかし、これまでの検討結果では、局部溶損速度に対しては反応(4)が明確な影響を与えるとみなせる証拠は得られていない。前報¹⁾のSFのミクロ組織が示すように、分解Cの生成は、炭素飽和濃度においても速やかである。メタルがFe-Cの場合、薄いSF中では反応(5)と試料粘土中酸化鉄とにより供給される¹⁾(FeO)によつて十分速やかにSiCの酸化(部分的酸化で十分である¹⁾)が進行し、SiCの酸化反応過程は局部溶損速度に明瞭な影響を与える因子になりえないと推定される。



なお、Si, Alの添加に対しても、Photo. 1に示すように、SF-試料境界で分解Cが認められる。Al添加の場合、メタルと平衡する(FeO)によつて、SiCの酸化は生じないことが熱力学的計算結果から予測できるが、この場合には、主に、試料の粘土中の酸化鉄(FeOに換算して0.9 wt%)がSFに溶解するさい、その酸化鉄によつて付近のSiCが部分的に酸化され、分解Cが生じると考えられる。スラグ部の試料では酸化鉄の供給はほとんど粘土中の酸化鉄によつておこなわれると考え

られるが、試料の回転速度が120 rpm(相対速度4. m/min)になるとスラグ相本体中でも試料が著しく溶損される³⁾。それゆえ、Al添加の場合にはマランゴニ効果によるSFの攪乱が大きく、上記試料の回転速度120 rpm程度以上の攪乱効果を持ち、粘土中酸化鉄によるSiCの酸化程度によつて、局部溶損は十分速く進行すると考えることができる。

律速段階: 以上の実験結果と考察より、本測定系の局部溶損速度の律速段階は次のように推定される。炭素飽和濃度に近いメタル組成では、SiCの酸化により生じた分解Cの除去速度が、局部溶損速度を律速する。分解Cの除去にはメタル中のC濃度の減少、20 rpm程度の試料の回転、あるいはAl添加による界面攪乱の増強が効果的である。C濃度が炭素飽和濃度より2%以上低い場合には、試料の溶解によつてSF中に移行した物質、おもに粘土成分の除去速度が局部溶損速度を律速する。この除去速度を支配するのはSFの運動であり、SFの運動はマランゴニ流と反応(2)で発生するCO気泡によつてひきおこされる。C濃度が上記の中間領域では、分解Cの除去速度と粘土成分の除去速度との混合律速になると推定される。

5. 結 言

高炉出鉄種材のスラグ-溶鉄界面における局部的な損耗の機構を明らかにする目的で、溶融鉄合金-CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグ界面におけるSiC-粘土系試料の局部溶損量を種々の実験条件のもとで調べ、次の結果を得た。

1. 高炉スラグの組成付近における局部溶損量: (1)

浸漬時間とともに直線的に増加する。(2) C濃度に依存し、炭素飽和の場合にはほとんど零であり、炭素濃度の低下とともに急激に増加し、最大値を経た後、徐々に減少する。(3) メタル中への Si の添加により、減少する。(4) メタル中への Al の添加により著しく増大し、炭素飽和濃度でも大きな値を示す。(5) 温度の上昇とともに増加する。(6) 試料の回転数の増加とともに増大し、炭素飽和濃度においても、20 rpm (相対速度 0.75 m/min) までの回転により著しく増加する。

2. 局部溶損量に対するスラグ中の SiO_2 濃度の影響:(1) 炭素飽和濃度付近では、 SiO_2 濃度に依存しない。(2) 炭素濃度の低下とともに、 SiO_2 濃度が低いほど増加するようになる。

3. 上記局部溶損量と諸因子との間に得られた定量的関係は、前報¹⁾で報告したのと同様の局部溶損のプロセスを用いて説明できる。すなわち、局部溶損は試料-メタル間に侵入した液体スラグフィルムが、おもにメタル及び試料との反応に伴うスラグフィルムの組成の変化のために誘起された界面張力勾配及び、メタル中の炭素とスラグ中の SiO_2 との反応で発生する CO 気泡により活発に動くことによつて物質移動を促進し、かつ試料組織の流出を促す²⁾ことにより生じる。

4. 局部溶損速度の律速段階はおもに、炭素飽和濃度付近では分解 C の除去過程にあり、炭素濃度の低い組成領域では、試料からスラグフィルムに溶解した粘土成分の除去過程にあると推定される。

文 献

- 1) 向井楠宏, 吉富丈記, 原田 力, 吉海宏一, 藤本章一郎: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 541
- 2) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. GOKCEN and G. R. CASKEY, Jr: Acta Metall., 2 (1954), p. 439
- 3) 向井楠宏, 増田竜彦, 吉富丈記, 原田 力, 藤本章一郎: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 823
- 4) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959), p. 477
- 5) 大井 浩, 野崎 努, 吉井 裕: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 830
- 6) J. L. BRETONNET, L. D. LUCAS and M. OLETTE: Compt. Rend. Ser. C, 280 (1975), p. 1169; 285 (1977), p. 45
- 7) 荻野和巳, 西脇 醇: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1985
- 8) 荻野和巳, 西脇 醇, 鈴木孝久, 生島 暹: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1995
- 9) K. MUKAI, T. NAKANO, T. HARADA, J. YOSHITOMI and S. FUJIMOTO: Proc. the Second International Symposium on Metallurgical slags and Fluxes, AIME, Nevada (1984), p. 207
- 10) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値・改訂増補 (1984)
- 11) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
- 12) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), p. 415
- 13) 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
- 14) 原田 力, 藤本章一郎, 岩田 章, 向井楠宏: 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 181
- 15) 向井楠宏, 増田竜彦, 合田広治, 原田 力, 吉富丈記, 藤本章一郎: 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 726