

© 1987 ISIJ

高炉出鉄樋材のスラグ-溶鉄界面における
局部溶損機構と防止策

論文

吉富 丈記*・平櫛 敬資*²・向井 楠宏*³The Mechanism and the Countermeasure of the Local Corrosion of Blast
Furnace Trough Material at the Slag-Metal Interface

Jyouki YOSHITOMI, Keisuke HIRAGUSHI and Kusuhiro MUKAI

Synopsis:

Slag film formed between trough material and metal is always in liquid state in the local corrosion zone, while percentage of solid phase of the film in the metal zone increases with increasing dipping time. Changes in the composition of the slag film are detected along the surface of the trough material in directions vertical to and also perpendicular to the surface in the corrosion zone. By combining the above results with those obtained in the previous studies¹⁾²⁾ on the local corrosion of this system, the following mechanism of the local corrosion is proposed: The local corrosion is caused by the active motion of the slag film induced by the Marangoni effect and also by CO bubbles evolved along slag film-metal interface.

Local corrosion zone in the blast-furnace trough is extended in vertical direction mainly due to the formation and removal of the film caused by the up and down motion of the slag-metal interface level caused by the variation of the flow rate of pig iron in the trough.

Some countermeasures against the local corrosion are proposed from the standpoint of suppressing the film motion.

Key words: local corrosion; trough material; blast furnace; slag-metal interface; slag film; marangoni effect; CO bubble; mechanism of the corrosion; countermeasure.

1. 緒 言

著者らはすでに、表題の系の局部溶損の実験的研究をもとに、局部溶損には試料-メタル間に侵入したスラグフィルム（以後 SF と記す）が、マランゴニ効果などによる活発な動きなどをおして、重要な役割を果たしていると考えられること¹⁾、そして局部溶損量に及ぼす諸因子の影響もこのような SF の動きを考えることにより説明できることを明らかにした²⁾。その結果、本系の局部溶損機構の実証的解明のかぎは、SF の組成、運動などの挙動を明らかにすることにあると考えるに至った。そこで本報では、まずこの SF の組成分析を行うとともに幾つかの新しく得られた実験結果を用いることによつて、局部溶損において果たす SF の役割を実証的に明らかにした。そして、前報¹⁾²⁾の結果を組み合わせることにより、実際の高炉出鉄樋（以後実樋と記す）の局部溶損機構を解明し、それに基づいた実樋の局部溶損の防止対策を検討した。

2. 実験方法

実験装置、操作、試料の作製法、スラグおよびメタル中の C, Si 濃度の分析法及び局部溶損量の測定方法などは、前報¹⁾²⁾と同じであるので詳細は省略する。縦型電気抵抗炉を用い、Ar 雰囲気下 1550°C 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。SF 組成の分析を行うために所定時間経過後、試料を浸漬したまま、炉内で冷却（炉冷試料と呼ぶ）した。この炉冷試料の、局部溶損部及びメタル部（メタル相本体部の意味、以後スラグ部も同じ意味）に存在する SF の組成を EPMA で分析した。なお、濃度の補正には BENGE ALBEE 法³⁾を用いた。EPMA による分析値と酸分解重量法による化学分析値との差は、得られる SF

† るつばは試料の溶損量への影響の少ないものを選択した。メタル中の C, Si 濃度は試料浸漬前より、後のほうが高くなるが、その差はそれぞれ、0.5% 以下、1.2% 以下にすぎないので、 $\Delta[\%C]$ の算出には浸漬前の濃度を用いた。

昭和 61 年 6 月 20 日受付 (Received June 20, 1986)

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

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

*³ 九州工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The Kyushu Institute of Technology)

の組成範囲では、Mullite中の SiO_2 が4%であるほかはすべて2%以下であった。

所定時間浸漬後引き上げた試料(引き上げ試料)は前報²⁾と同様に、付着スラグをふつ酸水溶液で除去後、試料の溶損形状を観察した。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、黒鉛るつぼ中で高周波誘導炉を用いて熔融し、急冷、粉碎したもので、その組成をTable 2に示す。メタル中のC、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¹⁾、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。

3. 結 果

3.1 スラグフィルムの分析結果

Fig. 1に示すように、S-M界面レベルより下方のメタル-試料間には常にSFが存在する¹⁾²⁾。このSFの分

Table 1. Chemical composition and physical properties of specimen.

Chemical composition (mass%)			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 slag (mass%).

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
40.7	38.1	21.2

析をEPMAを用いて行い、Fig. 2~4に示す結果を得た。凝固後のSFは、Fig. 3に示すように、組成が不均一であるので、Fig. 2にはフィルム内の代表的な組成^{†2}をすべてプロットした。図中のAは用いた合成スラグの、Mは試料のマトリックスである粘土の組成を示す。図中に表示した Δ [%C]は式(1)で示されるようにメタル中の炭素の未飽和の程度を示す。

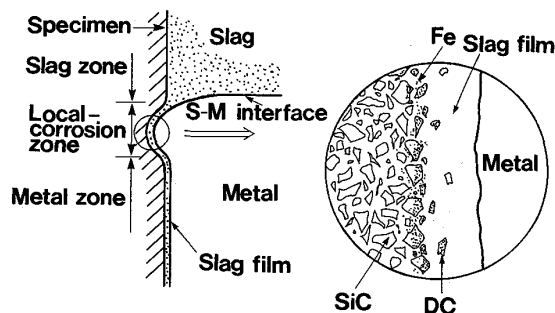
$$\Delta [\%C] = [\%C]_{\text{sat}} - [\%C] \quad \cdots \cdots (1)$$

[%C], [%Si]はメタル中のC, Siの実測値で[%C]_{sat}は前報¹⁾で示したCHIPMANら⁴⁾の値を用いて算出した。

3.2 S-M界面部およびメタル部におけるスラグフィルムの組成の比較

3.2.1 C濃度が低い場合

Fig. 2に示すように、浸漬直後に降温を開始した炉



SiC: Silicon carbide DC: Dissociated carbon from SiC Fe: Fine particle of iron

Fig. 1. Schematic presentation of the local corrosion zone.

†2 SFの厚さ方向のライン走査において、強度が一定値を示す幅が数 μm 以上の部分の組成。

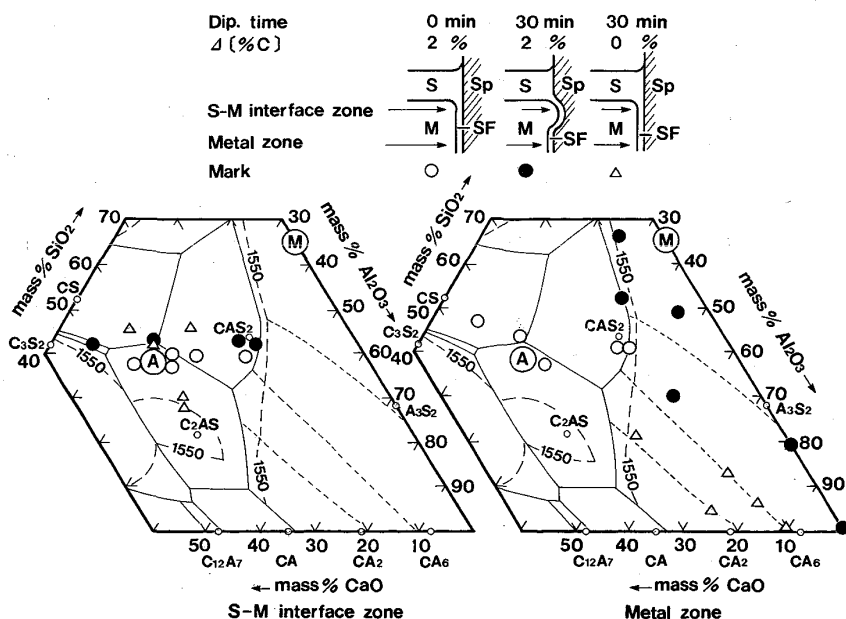


Fig. 2. Chemical composition of slag film of the specimen dipped in slag and metal at 1550°C.

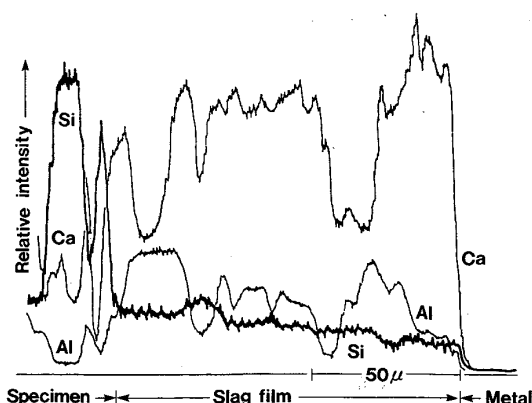


Fig. 3. EPMA line analysis of the slag film in the local corrosion zone of the specimen dipped in slag and metal ($\Delta[\%C]=2\%$) for 30 min at 1 550°C.

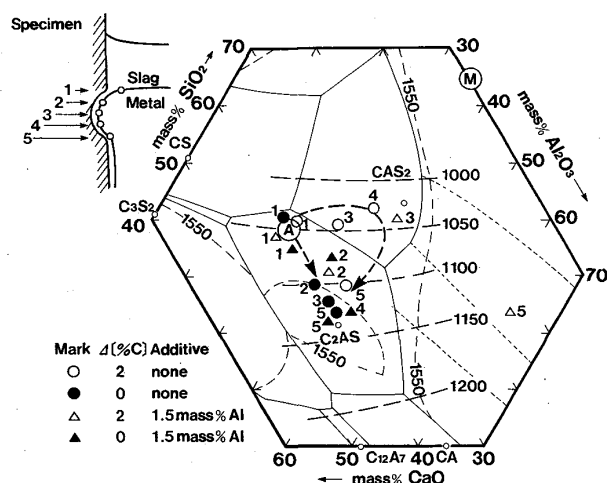


Fig. 4. Chemical composition of slag film along the slag film-metal interface in the local corrosion zone of the specimen dipped in slag and metal for 30 min at 1 550°C and lines of constant interfacial tension (in dyn/cm) for pure iron at 1 600°C⁵⁾.

冷試料 (○印) では、S-M 界面部の SF 組成は不均一さの程度が小さく、スラグ相本体の組成(A)に近い。S-M 界面部より下のメタル部の SF は組成の不均一さがやや大きくなるが、すべての組成が実験温度 (1 550°C) で液相の範囲内にある。30 min 浸漬後降温を開始した試料では S-M 界面部に明確な局部溶損が現れ、局部溶損部の SF の組成 (●印) は、平均としてはスラグ相本体よりも SiO_2 濃度がわずかに増加しており、やや不均一さが認められるものの、浸漬直後に降温した場合と同様、1 550°C ですべて液相の範囲にある。一方、メタル部では SF の組成の不均一さが大きくなり、 Al_2O_3 濃度の非常に高い部分は、顕微鏡観察では、角状もしくは針状の輝度の高い相として識別され、コランダム (Corundum) と判定される。このメタル部の SF は

1 550°C において、大部分が固相であり、残りは Corundum あるいは Mullite に対応する液相線付近の融液組成より成る。

局部溶損部の SF 組成 (Fig. 2 の●印) の EPMA によるライン走査結果の一例を Fig. 3 に示す。試料側で Al_2O_3 、 SiO_2 濃度が高くメタル側でそれらが低くなっており、局部溶損部の SF 内で、厚さ方向に濃度勾配が存在することを示している。

3.2.2 C濃度が飽和に近い場合

前報²⁾ で示したように 30 min 後でも局部溶損は生じない (Fig. 2)。しかし、S-M 界面部、メタル部それぞれの SF 組成 (△印) の大略の傾向は C 濃度が低い場合と同じである。ただし、S-M 界面部、メタル部のいずれも C 濃度が低い場合に比較して、SF 中の SiO_2 濃度が低く、S-M 界面部では Gehlenite の液相線付近の組成が、そしてメタル部ではカルシウムアルミネートが現れる。

3.3 S-M 界面部の上下方向におけるスラグフィルム組成の変化

Fig. 4 に SF-メタル界面近くにおける SF 組成の上下方向に対する変化と BRETONNET ら⁵⁾ によるスラグ-溶鉄間の界面張力の測定結果を示す。Fig. 4 は Fig. 3 と同様、局部溶損部内の SF の厚さ方向に対するライン走査を上下方向に 1.5 mm 間隔ごとに行つた後、SF-メタル界面近傍 (幅 20~30 μm) の平均組成を読み取つたものである。

$\Delta[\%C]=0$ と 2% の場合と Al 添加の有無の場合を比較した。大略の傾向としてはメタル相側へ移動するにつれて、 SiO_2 が減少し、 Al_2O_3 が増加する傾向が明瞭である (○および●印)。溶融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ-(Fe-C) 合金間の界面張力は Fig. 4 (純鉄の場合) に示すようにスラグ組成とともに変化する^{5)†3}。それゆえ、局部溶損部の SF-メタル界面には上下方向に沿つて界面張力差の生じていることがわかる。また Al を添加した場合 (△及び▲印) も無添加の場合と同様の組成の変化である。しかし、Al 添加の場合には、S-M 間反応の初期に、著しく界面張力の低下することが知られている⁶⁾ ので、後述のように、上下方向の反応の進行度の相違により、大きな界面張力差を生じることが推定できる。

4. 考 察

4.1 スラグフィルムの挙動

Fig. 4 の結果と BRETONNET ら⁵⁾ の界面張力の測定値

†3 C 濃度の増加とともに、変化の程度が小さくなるが、傾向としては、純鉄の場合と同様である。

Table 3. Physico-chemical properties and velocity of the slag film in the local corrosion zone.

$\Delta[\%C]$ (%)	Additive	h (cm)	α (dyne/cm ²)	V_{Zh} (cm/s)	V_{∞} (cm/s)	Rotational speed (rpm)
2~3	None	0.007	-10 53	-0.028 0.043	4.7 6.4	75 100
0	None	0.010	-3 27	-0.035 -0.0096	4.4 1.9	70 30
2	1.5%Al	0.007	>320	>0.35	>26	>410

$\mu=6.2$ poise⁸⁾, $\rho_m=6.9$ g/cm³⁹⁾, $\rho_s=2.59$ g/cm³⁹⁾

を用いて、局部溶損部における SF-メタル界面の上下方向の界面張力勾配 α (垂直方向、下向きを正とする.) を Table 3 に示すように、 $\Delta[\%C]=2\sim3\%$ の場合、 $\alpha=-10\sim53$ dyne/cm²、 $\Delta[\%C]=0$ の場合、 $\alpha=-3\sim27$ dyne/cm²、1.5%Al 添加 ($\Delta[\%C]=2\%$) の場合、 $\alpha>320$ dyne/cm²^{†4} と見積もつた。この界面張力勾配 α のもとで、マランゴニ効果に基づく本系の SF の運動を LUDVIKSON と LIGHTFOOT⁷⁾ の解析を用いて算出した。すなわち、垂直方向 (Z 軸) に界面張力勾配 α (dyne/cm²) のある SF が垂直な試料面に沿つて、定常状態層流で流れる時の Z 軸方向の流速 V_Z は、メタルの動粘性係数がスラグに比較して、十分に小さいとみなせるので、

$$V_Z = 1/\mu (\partial P/\partial Z + \Delta\rho g) (1/2 \cdot y^2 - hy) + \alpha y/\mu \cdots (2)$$

したがって、SF-メタル界面、 $y=h$ (フィルム厚さ) での流速 V_{Zh} は、

$$V_{Zh} = -h^2/2\mu (\partial P/\partial Z + \Delta\rho g) + \alpha h/\mu \cdots (3)$$

ここで、 μ は粘性係数 (g/cm²・s)、 P は SF 内の圧力 (dyne/cm²)、 $\Delta\rho$ はメタル (ρ_m) とスラグ (ρ_s) の密度差 (g/cm³)、 g は重力加速度 (cm/s²) 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ので、近似的に $\partial P/\partial Z < \Delta\rho g$ とした。Table 3 に示す物理化学的性質の諸数値などを用いて、式(3)より算出された V_{Zh} を Table 3 に示す。

極材のスラグ表面における局部溶損に関する研究¹⁰⁾と同様、BLASIUS¹¹⁾の境界層の解析結果を用いた手法により、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_{Zh} とする。 h が層流境界層内にあり、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_{∞} は、BLASIUS¹¹⁾の境界層の解析結果を用いて求められる。さらに、その V_{∞} を直径 12φ の試料棒の周速度とみなして、直径 12φ の試料棒の回転に換算した結果を Table 3 に示す。Al を添加しない場合で最大

100 rpm、1.5%Al を添加した場合は 410 rpm 以上の回転数に匹敵する。また、後述の Fig. 5 に示す反応(4)に基づく、FeO の供給により、SiC の酸化が持続的に進む局部溶損部では摩耗損耗の痕跡¹⁾、すなわち、SiC 粒の一部もしくは全体が分解 C となつたものが、SF 中へ流出する様子が観察されること¹⁾ から、上記 SF のマランゴニ流は試料の摩耗損耗を引き起こし得る大きさであると推定される。スラグ相本体中での試料の溶損は静止浴中ではほとんど生じないが、スラグ中に浸漬した試料に 120 rpm (周速度 7.5 cm/s) の回転を与えると表面に凹凸のある摩耗損耗を伴うとみなせる溶損が生じる¹⁾¹⁰⁾。さらに今回、回転数を 200 rpm (周速度 12.6 cm/s) に増加したところ、スラグ相本体中でのより明確な溶損が確認され、平均の溶損量 Δds は約 10% に達した。ただし、 $\Delta ds(\%) = \{(do - ds)/do\} \times 100$ 、 do は試料の原直径 (12mm)、 ds はスラグ部での試料径。Al 添加の場合、反応(4)による FeO の供給はほとんど期待できないが、マランゴニ流は 120 rpm 回転以上に相当する。それゆえ、Al 添加の場合のマランゴニ効果による SF の攪乱作用は、反応(4)による FeO の供給がなくても試料中の酸化鉄 (不純物) からの (FeO) の供給

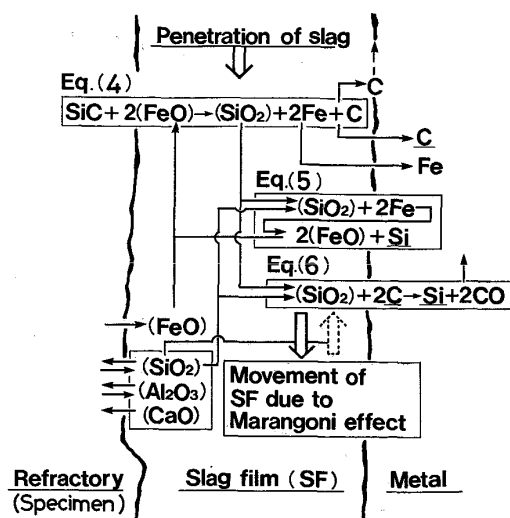


Fig. 5. Transfer paths of reactants and products during the progress of local corrosion of specimen at the slag-metal interface.

†4 前報²⁾で指摘したように、局部溶損部の SF-メタル間反応は、単位界面積あたりのスラグ質量が著しく小さいので、S-M 界面付近に比して速やかに平衡に到達すると考えられる。それゆえ Al 添加の場合、局部溶損部下端の SF-メタル間の界面張力には BREFONNET ら⁵⁾の値を、局部溶損部上端の S-M 界面間の界面張力には、大井ら⁶⁾の反応進行時の値を用いた。

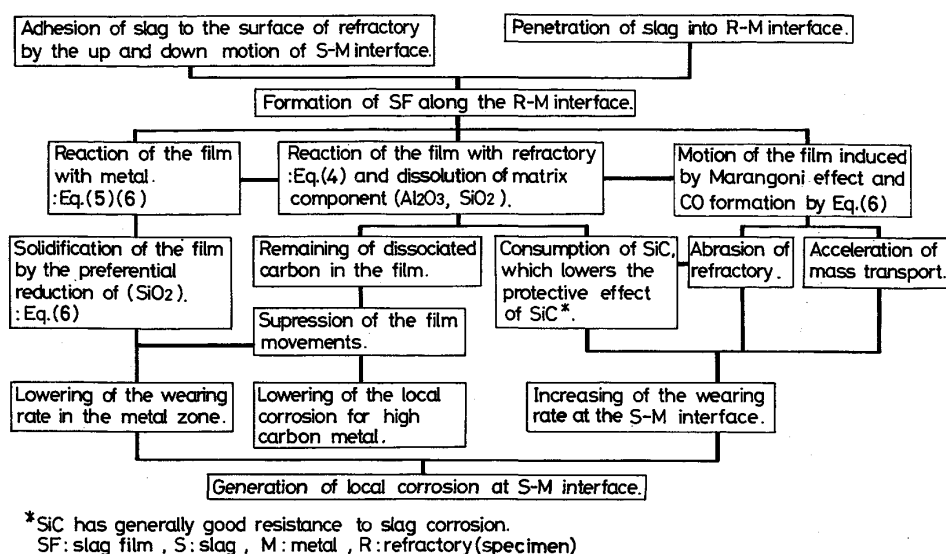


Fig. 6. Mechanism of local corrosion for clay-bonded SiC specimen-slag-metal system.

だけで、試料の摩耗損耗を促進するのに十分な大きさであると推定できる。

そして、SFの厚さ方向にも、濃度勾配が認められる (Fig. 3) 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ものと考えられる。

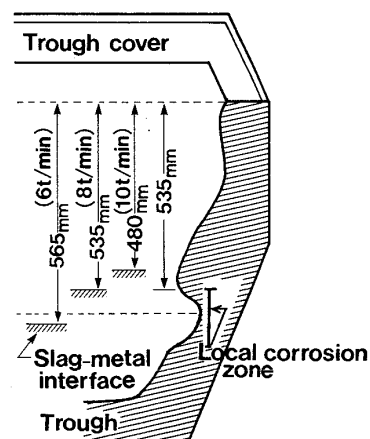
4.2 本測定系の局部溶損機構

3.1, 4.1の実験、考察を通して、SFの組成、運動などの挙動を明らかにすることによつて、前報¹⁾²⁾で推察した本系の局部溶損機構を実証的、具体的にうらづけることができた。すなわち、本系の局部溶損は、試料-メタル間に形成されたSFがマランゴニ効果などによる活発な運動により、物質移動が効果的に促進されて生じる。この機構の詳細を整理して、Fig. 5^{†5}, 6に示した。

5. 実操業における局部溶損とその防止対策

5.1 高炉出鉄樋のスラグ-メタル界面における局部溶損の解釈

実際の樋材はSiC粒、粘土、 Al_2O_3 (骨材) よりなるが、実樋のS-M界面付近の稼働面には、Fig. 1に示したのと同様、分解Cとそれが懸濁しはじめる様子が頻繁に見受けられる。この事実は実樋の局部溶損が、基本的には前報¹⁾²⁾と本報で明らかにしたSiC-粘土系試料の局部溶損と同様の機構で、溶損が進行することを示す1つの証拠と考えることができる。しかし、前報¹⁾およびFig. 7に示すように、使用後の実際の樋の局部溶損の上下幅は100 mm程度であり、本実験で得られるものより著しく大きい。Fig. 7には、実樋における局部溶損

Fig. 7. Wearing profiles of used trough and relation between tapping rate (t/min) and slag-metal interface level¹²⁾.

位置の調査結果¹²⁾を示す。スラグ-溶鉄間の界面レベルは、樋カバー上部の開口部より鋼棒を差し込み、湯面レベルに達した際に大きな抵抗を示すことを利用して求めた。S-M界面のレベルは出鉄速度により変化し、その変化の幅は85 mm以上である。S-M界面の上下の変化は局部溶損域内から、その上方にまでおよぶ。S-M界面レベルは、堰の損耗とともにしだいに降下するので、時間の経過とともに、全体として局部溶損部は下方向に移動すると考えられる。したがって、実際の樋での局部溶損はS-M界面レベルの最高位置より下側で主に生じており、しかも局部溶損部の上下幅の下端は、S-M界面の上下幅の下端よりやや下側にあると推定される。

そこで実樋における、このように上下幅の大きな局部

^{†5} Fig. 5の反応(4)~(6)の順反応生起の可能性は、前報¹⁾のスラグ相本体組成を用いた熱力学的検討結果と同様、Fig. 2, 4に示すSFの組成においても、十分起こり得る。

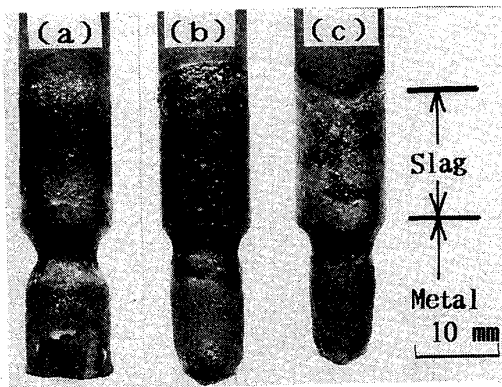
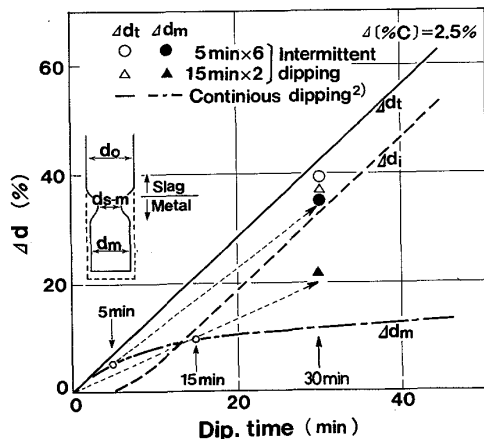


Photo. 1. Wearing profiles of specimens dipped in synthetic slag and metal for 30 min (continuously), (a) and 15 min $\times$ 2 times (intermittently), (b), 5 min $\times$ 6 times (intermittently), (c) at 1550°C.



$$\Delta dt(\%) = \frac{(do - ds - m)}{do} \times 100 \quad \Delta di(\%) = \frac{(dm - ds - m)}{do} \times 100 = \frac{\Delta dt - \Delta dm}{\Delta dm} \quad \Delta dm(\%) = \frac{(do - dm)}{do} \times 100$$

Fig. 8. Comparison of wear rate (Δdt) between continuous and intermittent dip at 1550°C.

溶損の生起状況を、本実験装置を用いて実験室的に再現することを目的として、SiC-粘土系試料を間欠的に浸漬し、試料の上下動により、S-M界面の位置を変化させ、溶損状態を調べた。Photo. 1に溶損形状を、Fig. 8に特定の位置での溶損量を示す。 Δdt 、 Δdm はそれぞれ、S-M界面部、メタル部での溶損量を、 Δdi はS-M界面でのくびれの程度を示す (Fig. 8参照)。 $ds-m$ は最大局部溶損位置での試料径、 dm はメタル部での試料径である。Photo. 1(a)は30 min連続浸漬した試料であり、メタル部の溶損は少なく、S-M界面部でのくびれが著しい。Fig. 8の実線 (Δdt) と一点鎖線 (Δdm) は試料を連続浸漬した場合の溶損量の経時変化を示す²⁾。浸漬後5 minまでは、 Δdm と Δdt がほぼ等しいのでくびれがほとんど現れない。これは、Fig. 2に示すように、浸漬直後はS-M界面部だけでなく、メタル部もSFが

液体状態にあり、SFが活発に動けるので、メタル部でもS-M界面部と同様に溶損が進むためと考えられる。そこで試料を5 min浸漬後1 minスラグレベルより上に引き上げ、再びもとの深さまで浸漬する操作を繰り返す間欠浸漬実験を行った。浸漬時間の総和を30 minとした場合の結果をPhoto. 1(c)とFig. 8に示す。 Δdt (○印)と Δdm (●印)との差が非常に小さく、くびれがほとんど生じない。 Δdm は連続浸漬での5 minにおける値を30 minに外挿 (細い破線) した値に等しい。同じ間欠浸漬でも一回の浸漬時間を15 minとして、それ以外は、Photo. 1(a)とまったく同一の操作を行った場合、Photo. 1(b)およびFig. 8の Δdt (△印)、 Δdm (▲印)が示すようにくびれの程度は(a)と(c)の中間にあり、 Δdm は連続浸漬での15 minの値を30 minに外挿 (細い破線) した値に等しい。また、(a)、(b)、(c)三者の Δdt は互いにほぼ等しい。

以上の結果は次のように解釈できる。連続浸漬では、メタル部のSFで浸漬時間の経過と共に、固相が増加するなど高融点化が進み、メタル部の溶損速度は低下する。一方、スラグ相からの新鮮なスラグの供給が容易なS-M界面部では溶損速度が低下せず、このことが、結果的にS-M界面部のくびれ (局部溶損) となって現れる。間欠浸漬の場合、引き上げ、浸漬の操作により、S-M界面の位置は浸漬状態での位置から試料下端まで上下することになる。このためメタル部で高融点化しつつあつたSFはスラグ相と接することで、新たに新鮮なSFが生成更新される。それによつて、浸漬初期と同様にメタル部において速い溶損速度が維持される。その結果、(c)では、試料-メタル間に形成されたSFが、5 minの浸漬時間内においては、界面部、メタル部を問わず溶融状態にありマランゴニ効果による活発なSFの動きにより、S-M界面下の全領域で溶損が進む。そのため5 minの浸漬の繰り返しでは、界面付近とメタル部での溶損速度にほとんど差が現れない。(b)、(a)と一回の浸漬時間が増すとともに、メタル部での溶損が停滞してからの時間がより長くなるため、くびれが顕著になる。

以上の実榎の調査結果と実験室的規模の研究結果より、実榎での局部溶損は次のようにして進むと考えられる。実榎でのSFの形成は濡れによる榎-メタル間への侵入によるだけでなく、出銑に伴うS-M界面の上昇によつても上下方向の広い幅にわたつて形成される。本実験結果より、S-M界面レベルより下側約10 mm程度までは、界面の上下に関係なく、常に活発な溶損が進行するがそれとともに、出銑速度の差などに伴うS-M界面の上下動が頻繁に生じる部分、すなわち、平均出銑速度

付近 (Fig. 7 の場合, 7~8 t/min) では上下動の都度, 上下幅の分だけ新しい SF の形成, 更新が行われる結果, その部分でも活発な溶損が進行する. それより下方あるいは上方では, 上下動の周期は長くなる. 下方では時間の経過とともに SF の組成が変化して, しだいに動きが鈍くなるが, S-M 界面がひとたび降りてくると, スラグ相本体との接触により動きの鈍くなった SF が溶解消滅し, 再び上昇すれば新しい溶融状態の SF が形成され, 一定時間溶損が進む. また平均出鉄速度の界面レベルより上方でも, 出鉄量が増すと SF が形成され一定時間溶損が進む. このようにして平均出鉄速度における界面レベル付近で最大のくぼみを持つ溶損の形が生起することになる.

溶鉄の炭素濃度は $\Delta[\%C] = 0 \sim 0.5$ 程度であり, この濃度付近では SiC-粘土系 (極材) 試料の溶損量が 120 rpm 程度 (周速度 4.5 m/min) の回転によつて, 静止状態よりもかなり, 増加する¹⁰⁾. それゆえ, 実極でも貯鉄時に比較して, 出鉄時に局部溶損はより促進されると推定できる. 貯鉄時の局部溶損は主に, 極の局部溶損部の下端の溶損に寄与し, 溶損幅の下限を下方へと押し進める. 堰の損耗とともに貯鉄時の S-M 界面は下降するので, この下降によつても局部溶損幅の下限は下方へ延びる.

なお, 局部溶損の主要原因がスポーリングである可能性は, 実際の極の切断面観察などからは, ほとんど考えられない. なぜなら, スポーリングによる損耗と判断される場合, 損耗速度は著しく大きく, 局部的な溶損は現れず, 稼働面は, ほぼ平坦になるからである.

5.2 局部溶損の防止策

これまでの一連の研究で明らかにされた局部溶損の機構を基にすれば, 局部溶損に対して幾つかの防止策の方向が考えられる. 根本的には SF の生成を防止すること, 次善の対策としては生成した SF の粘性を高め, その運動を抑えることである. SF の生成の防止には, スラグに濡れず, メタルに濡れやすい黒鉛を利用して, 黒鉛質耐火物もしくは, 黒鉛を大量に含有させた黒鉛-酸化物系耐火物とすることが有効であるが, 高炉極材の使用条件から判断して耐酸化性に劣り, メタルの浸食にも弱いこと, また, 不定形耐火物 (鑄込成形) の形での使用が困難であるなどの難点があり, 現実には SF の運動を抑制する見地からの対策が, 可能性としては高い. 具体的には (1) SF 中に懸濁 C を多くする. (2) SF 内で高融点化合物を生成させる. (3) SF 中へ固体酸化物を懸濁させるなどが考えられる. そこで, (1)~(3) の観点から, 従来局部溶損抑制のためになされてきた対

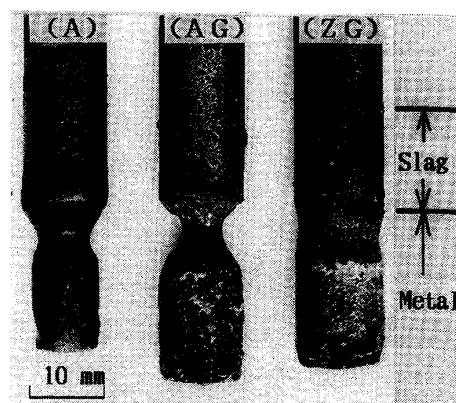
策を考察検討するとともに, 幾つかの新しい対策を考え, 実験で確かめた.

5.2.1 SF 中への懸濁 C の増加

溶鉄への加炭によつて, C 濃度が増加すれば, 分解 C が SF 中に多く残留し, SF の見掛けの粘性が増加するなどして, SF の運動が抑制され, 溶損が減少する. 特に, 前報²⁾で示したように, $\Delta[\%C]$ の小さな領域ではわずかな C 濃度の変化によつて溶損量が大きく変化する. 実極がこの $\Delta[\%C]$ の小さな領域で使用されることを考えれば, 溶鉄への加炭によつて, 少しでも C 濃度を上げることができれば, 溶損量を減少させることが可能と考えられる. また, すでに, このような操作による溶損防止の特許¹³⁾も出願されている.

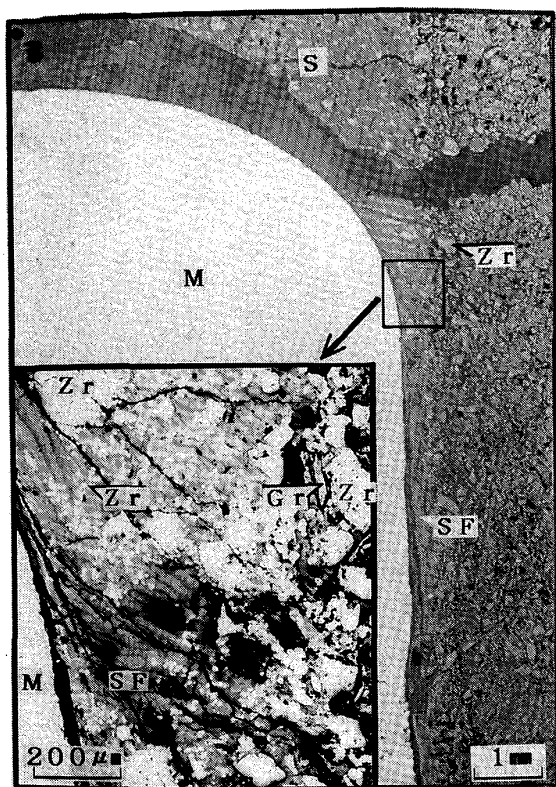
5.2.2 SF 中への固体酸化物の懸濁

極材中に高融点のしかもスラグへの溶解度の低い微粒の酸化物を加えれば極材の溶損にともない, SF 中にその固体酸化物が懸濁する可能性が考えられる. 実用可能なものとして ZrO_2 (ジルコニア) が考えられる. そこで, 現在すでに浸漬ノズルに用いられている次の 2 種類の試料, すなわち ZrO_2 (77%)-黒鉛 (12%)-SiC (6%) 質試料, Al_2O_3 (41%)-黒鉛 (28%)-SiC (7%) 質試料, および本実験に主として用いてきた極材 (SiC-粘土) 系試料の 3 者を同じ浸漬条件で比較した. その結果を Photo. 2 に示す. 3 者の中で ZrO_2 -黒鉛-SiC 質試料の溶損が著しく小さい. この場合の界面部の様子を Photo. 3 に示す. SF 中には固体酸化物の微粒子が多量に懸濁し, 局部溶損部の下端部で特に多い. 懸濁粒子は, EPMA による分析結果では, Al_2O_3 , SiO_2 はほとんど含まず (1~2% 以下), 5~10% の CaO を含む ZrO_2 粒である. また, SF 内における ZrO_2 粒のまわりのスラグ中の ZrO_2 濃度は 5~7% と少なく, ZrO_2 の溶解



A: Clay-bonded SiC specimen (Table 1) AG: Alumina-graphite specimen ZG: Zirconia-graphite specimen

Photo. 2. Wearing profiles of specimens dipped in synthetic slag and metal for 30 min at 1550°C.



SF: Slag film M: Metal S: Slag Gr: Graphite Zr: ZrO₂ particle

Photo. 3. Microstructure in the vicinity of the local corrosion zone of Zirconia-graphite specimen dipped in synthetic slag and metal for 30 min at 1550°C.

度が低いことを示している。Photo. 3 に示すように ZrO₂ 粒はまた局部溶損下端に集積することにより、それから先へのスラグの浸入を防止し、全体としての SF の動きも抑制すると考えられる。同様の現象は、スラグ表面における石英ガラスの局部溶損でも認められる¹⁴⁾。すなわち、スラグに微粒の白金を少量懸濁させた場合、石英ガラス試料にスラグが這上がりて形成される SF の上端に白金粒が集積し、這上りを抑制し、結果として局部溶損量を減少させる。以上の結果より、ZrO₂ は局部溶損の抑制に効果的な役割を果たしていると推定できる。そして、このような防止策の方向は、(1)の対策のようにメタル組成、スラグ組成、温度などの作業（使用）条件に依存することが少なく、榧材自身が持つ性能により、局部溶損を抑制し得る点で優れている。前述の鑄込成形からの制約、ZrO₂ のコスト面などを考慮すれば、ZrO₂-黒鉛-SiC 質試料の結果をただちに榧材に適用するには、多少の問題を残している。しかし、以上の結果により、このようにスラグへの溶解度の低い高融点の酸化物または化合物を懸濁せしめるような組成の榧材

を追及することが、局部溶損防止対策樹立のための、一つの有力な方法であることがわかる。

6. 結 言

高炉出鉄榧材のスラグ-溶鉄界面における局部溶損に対して、これまでの著者らの一連の研究結果に新たな実験を加え、次のことを明らかにした。(1)榧材-メタル間に存在するスラグフィルムの組成の解明とフィルムの運動の考察をとおして、本系の局部溶損機構を示す Fig. 5, 6 のダイアグラムを実証的にうらずけた。(2)実榧では、出鉄速度の変化に伴うスラグ-溶鉄界面の上下動によつて、スラグフィルムの生成、消滅がくり返され、局部溶損部の上下幅が拡大する。堰の損耗によるスラグ-溶鉄界面の下降によつても、局部溶損部の下端は下方に拡大する。(3)局部溶損の防止策の方向として、スラグフィルムの動きを抑制する見地から、次の二つが有効であることを指摘した。i) 溶鉄への加炭により、C 濃度を高め、かつスラグフィルムに C を懸濁させる。ii) スラグに対する溶解度の低い高融点の酸化物、または化合物を生成するような成分、たとえば ZrO₂ を榧材に配合する。

実榧におけるスラグ-溶鉄界面と局部溶損位置との関係についての貴重な調査結果を提供して下さった、(株)神戸製鋼所の大島隆三氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) 向井楠宏, 吉富文記, 原田 力, 古海宏一, 藤本章一郎: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 541
- 2) 吉富文記, 原田 力, 平櫛敬資, 向井楠宏: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 411
- 3) A. E. BENCE and A. L. ALBEE: J. Geol., **76** (1968), p. 382
- 4) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. GOKCEN and G. R. CASKEY, Jr: Acta Metall., **2** (1954), p. 439
- 5) J. L. BRETONNET, L. D. LUCAS and M. OLETTE: Compt. Rend. Ser. C, **280** (1975), p. 1169, Ser. C, **285** (1977), p. 45
- 6) 大井 浩, 野崎 努, 吉井 裕: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 830
- 7) V. LUDVIKSSON and E. N. LIGHTFOOT: AIChE J., **17** (1971), p. 1166
- 8) J. S. MACHIN and T. B. YEE: J. Am. Ceram. Soc., **31** (1948), p. 200
- 9) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編) (1972)
- 10) 向井楠宏, 増田竜彦, 吉富文記, 原田 力, 藤本章一郎: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 823
- 11) 城塚 正, 平田 彰, 村上昭彦: 移動速度論 (1966), p. 103 [オーム社]
- 12) 大島隆三: (株)神戸製鋼所, 加古川 (私信) (1983)
- 13) 吉富文記, 原田 力 (黒崎窯業(株)): 公開特許公報(A), 昭55-134111, 落合常己, 糸井英信, 安藤貞一 (新日本製鉄(株)): 特許公報(B), 昭59-6882
- 14) 向井楠宏, 原田 力, 中野哲生, 平櫛敬資: 日本金属学会誌, **49** (1985), p. 1073