

るつぽ法侵食試験を用いた高炉樋スラグライン材の 耐食性の定量的評価

Quantitative Evaluation of Corrosion Resistance of Blast Furnace Trough Slag Line Castable Utilizing Crucible Corrosion Method

飯 田 正 和*
Masakazu IIDA

Abstract

To quantify the corrosion resistance of the blast furnace (BF) main trough slag line (SL) castable, the castable crucible specimens, in which BF slag was put, were heated at various temperatures and times followed by chemical analysis of the slag composition. The analyzed results were plotted according to Fick's law to evaluate the mass transfer coefficients (k) of the castable at each temperature. The obtained k , which has physically significant unit of ms^{-1} , indicates the corrosion resistance of the specimen. Furthermore, the activation energy of k was also evaluated.

1. 緒言

溶融金属容器の内張り用に用いられる耐火物は溶融スラグと反応、スラグ中に溶出するが、この過程は溶損と呼ばれ、溶損に対する抵抗性は耐食性と呼ばれる。実験室での耐食性の評価には、いくつかの方法があり^{1),2)}、実機の溶損状態との比較から適正な方法が選択されてきた。実験室における耐食性の評価は、標準試料を含むように組み合わせた試料をスラグによって浸食させた後にそれぞれの溶損量を測定、標準試料との溶損量の比によって行う方法が一般的である。

これに対して、実験で測定された数値を用いて実機における溶損状況を記述、解析するためには、物理的に意味のある単位を伴う値を測定する必要がある。耐火物の溶損では多くの物質が複雑な経路で移動するため、それぞれの素反応の解析と組み合わせで溶損を記述するのは困難であるが、巨視的に耐火物成分がどの程度の速さでスラグ中に

1. Introduction

Refractories for the working lining react with slag and dissolve into the slag. The dissolving process is expressed as corrosion. Since there are various methods for evaluating the corrosion resistances of refractories^{1),2)}, a suitable method was selected to reproduce the corrosion phenomenon that occurs in practical operation. In general, a set of refractory specimens are subjected to the corrosion test and the corrosion resistance is evaluated by the corrosion depth.

However, the measured values are not applicable to the theoretical calculation since the evaluated results didn't take the corrosion width and change of slag saturation degree during the test into the consideration. Hence, it is necessary to evaluate the corrosion resistance by a value with a physically significant unit.

Since many substances move simultaneously

* 技術研究所 グループマネージャー Manager, R&D Group, Research Center

移動するかを実験で測定するのは可能であると考え、検討を行った。

2. 実験方法と解析

2. 1. 実験方法、試料の検討

浸食試験方法として、るつぽ法を選定した。耐火物試料で作成したるつぽにスラグを入れ、所定温度で所定時間加熱、加熱前後のスラグ成分を分析して比較し、増えた成分は耐火物から供給されたとすれば、耐火物の溶損量を決定できる。この方法は、スラグ成分の耐火物中への浸透が大きいと、浸透によるスラグ成分の変化が生じるため、スラグ浸透の小さい耐火物について適用可能である。

評価サンプルは、高炉主樋のスラグライン (SL) 材とした。高炉樋材はカーボン含有し、試料へのスラグ浸透をほとんど示さないことがわかっている。さらに、主樋のSLの損耗は溶損が支配的³⁾⁻⁵⁾で、実樋でもるつぽ法浸食試験に近い現象が生じていると考えられるため、サンプルとして適当であると判断した。

2. 2. 溶損データの解析方法

材料の損耗が化学的な溶損によると仮定すると、Fickの法則より損耗速度(J [ms^{-1}])は、物質移動係数(k [ms^{-1}])、飽和溶質濃度(C^{sat} [-])、溶質濃度(C [-])、拡散係数(D [m^2s^{-1}])、拡散境界膜厚み(δ [m])から式(1)、(2)で記述される。

$$J = k(C^{\text{sat}} - C) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$k = \frac{D}{\delta} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式(1)において、体積 V [m^3]の溶媒に面積 A [m^2]の範囲から溶質が溶出するとすれば、損耗速度(J)は溶質濃度の時間変化として与えられ、 t [s]を時間として式(3)を得る。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kA}{V}(C^{\text{sat}} - C) \quad \dots\dots\dots (3)$$

さらに、 C_0 を初期溶質濃度として式(3)を積分し、式(4)を得る。

$$\ln \frac{(C^{\text{sat}} - C)}{(C^{\text{sat}} - C_0)} = -\frac{kA}{V}t \quad \dots\dots\dots (4)$$

式(4)において、飽和溶質濃度(C^{sat})が熱力学

between refractory and slag, it is difficult to explain refractory corrosion as a combination of elementary reactions. In this study, the transfer speed of the compositions from refractory to slag was evaluated from the view point of the overall mass transfer.

2. Experimental Method and Analysis

2. 1 Experimental method and selection of specimen

The crucible method was selected for the corrosion test. By heating the refractory crucible that contains slag, the chemical composition of the slag will be changed by refractory dissolution. The corrosion quantity of the specimen can be determined by before and after heating composition analysis. This method is applicable for refractories which exhibit small slag penetration properties. When a considerable amount of slag penetrates into the refractory, both refractory dissolution and slag penetration influence slag composition. This makes the corrosion amount determination impossible.

In this study, the slag line (hereinafter referred to as SL) castable for the blast furnace (hereinafter referred to as BF) main trough was selected as a specimen since only a small amount of slag penetrates it. Furthermore, in a commercially operated blast furnace trough, the major factor of SL corrosion is considered to be chemical reaction³⁾⁻⁵⁾ that are similar to those occurring in the crucible method.

2. 2 Analysis procedure

Assuming that a refractory is corroded by chemical reaction, the corrosion rate (J [ms^{-1}]) can be expressed as Eqs. (1) and (2) according to Fick's law.

$$J = k(C^{\text{sat}} - C) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$k = \frac{D}{\delta} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Where, k , C^{sat} , C , D , and δ represent the mass transfer coefficient [ms^{-1}], saturation solute concentration [-], referent solute concentration [-],

データなどから決定できるとすると、初期溶質濃度 (C_0) は試料溶損前のスラグ組成中の耐火物成分量であり既知である。また、溶媒浴の体積 (V)、溶出面積 (A) は実験条件でわかっている。従って、時間 (t) を変えてるつばを加熱し、試験後の溶質濃度 (C) を分析して測定すれば、式 (4) から物質移動係数 (k) を求めることができる。耐食性を物質移動係数 (k) で評価すれば、その評価結果は、次元 (ms^{-1}) を持った値となる。

3. 実験

3. 1 試料の調整

耐火物としては Table 1 に示す主樋 SL 用キャスタブルを、スラグとしては高炉水砕スラグの微粉末 (Table 2) を用いた。耐火物粉体は万能ミキサーを用い、水を添加して 3 分混練し、Fig. 1 に示

diffusion coefficient [m^2s^{-1}], and thickness of the diffusion film [m], respectively.

Assuming that the solute dissolves from the surface area of A [m^2] to the uniform solvent bath of volume V [m^3], the corrosion rate (J) can be given by changes in the solute fraction in the solvent as a function of time (t [s]) as indicated in Eq. (3).

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kA}{V} (C^{\text{sat}} - C) \dots\dots\dots (3)$$

Integrating Eq. (3), we have Eq. (4).

$$\ln \frac{(C^{\text{sat}} - C)}{(C^{\text{sat}} - C_0)} = - \frac{kA}{V} t \dots\dots\dots (4)$$

Where, C_0 represents the initial solute concentration. Hypothesizing that saturation solute concentration (C^{sat}) can be determined by thermodynamic data base, it is possible to determine the mass transfer coefficient (k) since the initial solute concentration (C_0), solvent volume (V), dissolving surface area (A), heating time (t), and solute concentration (C), determined by chemical analysis, are already-known. Thus, the corrosion amount can be expressed by a value with physically significant unit, i.e. the mass transfer coefficient (k [ms^{-1}]).

3. Experiment

3. 1 Preparation of the specimens

A typical SL castable (Table 1) and BF slag (Table 2) were selected for the specimen. The SL castable was mixed with water for 3 minutes followed by casting into the mold, which is shown in Fig. 1, on a vibrating table and the samples were demolded the next day. The slag paste, which was prepared by mixing slag powder with 40 mass% of water, was poured into the cavities of the castable crucibles. The slag containing crucibles were dried at 110°C for over 10 hours followed by heating at 500°C for 3 hours in a coke breeze to volatilize the volatile matter contained in carbonaceous material in the SL castable.

Table 1 Properties of the castable evaluated

Chemical composition / mass%	
Al ₂ O ₃	16
SiC	79
C	2
Grain size distribution/ mass%	
+1mm	43
-0.075mm	35
Bulk density / -	
110°C-24h (in Air)	2.65
800°C- 3h (in Coke breeze)	2.64
1400°C- 3h (in Coke breeze)	2.65
M.O.R. / MPa	
110°C-24h (in Air)	2.1
800°C- 3h (in Coke breeze)	2.3
1400°C- 3h (in Coke breeze)	11.9

Table 2 Chemical composition of the slag

Compounds	Mass %
SiO ₂	34.50
Al ₂ O ₃	14.22
Fe ₂ O ₃	0.29
TiO ₂	0.62
MnO	0.38
CaO	42.32
MgO	6.75
Na ₂ O	0.15
K ₂ O	0.32
C/S	1.23

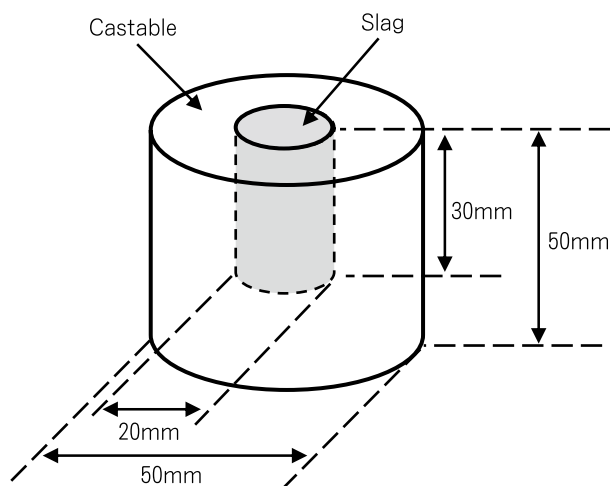


Fig. 1 Schematic illustration of the castable crucible.

するつぼ形状の金型に振動テーブル上で鋳込み成形して一晚放置，硬化を確認して脱枠した。脱枠後，水を約40mass%加えてペースト状にしたスラグを振動テーブル上でルツボに鋳込んだ。スラグを入れた試料のルツボは110℃で10h以上乾燥し，コークスブリーズ中500℃×3hの加熱で耐火物試料が含有する揮発分を除去した。

3. 2 加熱試験

試料は，電気炉を用い，1350，1375，1425，1500℃のそれぞれの温度で1，2，4，8h加熱，電気炉から取り出し扇風機を用いて空冷を行った。冷却後は，ボーリングマシンでスラグ部分のコアを採取，蛍光X線分析装置で化学分析を行った。

4. 実験結果と考察

Fig. 2に試験後の試料の切断面を示す。試料の周囲は脱炭し白色化していた。試料の損耗はスラグ/エア界面のやや上のスラグが濡れあがった範囲で局部的に生じており，主樋SLの損耗³⁾⁻⁵⁾が再現されていた。

Fig. 3にるつぼ内で加熱した後のスラグ組成を Al_2O_3 - SiO_2 - CaO 系の状態図にプロットして示す。キャストブルの組成は，SiCが完全に酸化したと仮定したときの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の点にプロットした。加熱後のスラグ組成は初期スラグとキャストブルの間に分布した。Fig. 3では，全てのプロッ

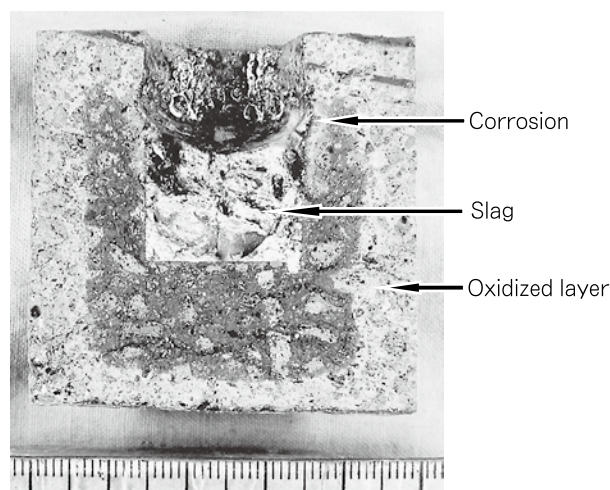


Fig. 2 Cut surface of the specimen after the test.

3. 2 Heating

The crucibles were heated at 1350, 1375, 1425, and 1500℃ for 1, 2, 4, and 8h followed by forced air cooling. The heated crucibles were core bored to obtain the slag samples. The cored slag samples were crushed and chemically analyzed by fluorescent X-rays analyzer.

4. Results and Discussion

Fig. 2 shows the cut surface of a specimen after the test. The outer surface of the specimen shows white color due to carbon oxidation. Corrosion occurred at the localized area, i.e. the wall just above the slag-air interface beyond the slag film that lifted up due to the wettability. The shape of the corrosion shows that the experiment reproduced the actual BF trough SL corrosion³⁾⁻⁵⁾.

The analyzed slag compositions were plotted on the phase diagram of the system Al_2O_3 - SiO_2 - CaO by open circles as shown in Fig. 3. The castable composition, which is indicated by a closed circle in Fig. 3, was plotted on the line between SiO_2 and Al_2O_3 at the point of a certain $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio by assuming that the SiC in the castable was completely oxidized to form SiO_2 . In this paper, the plotted castable composition

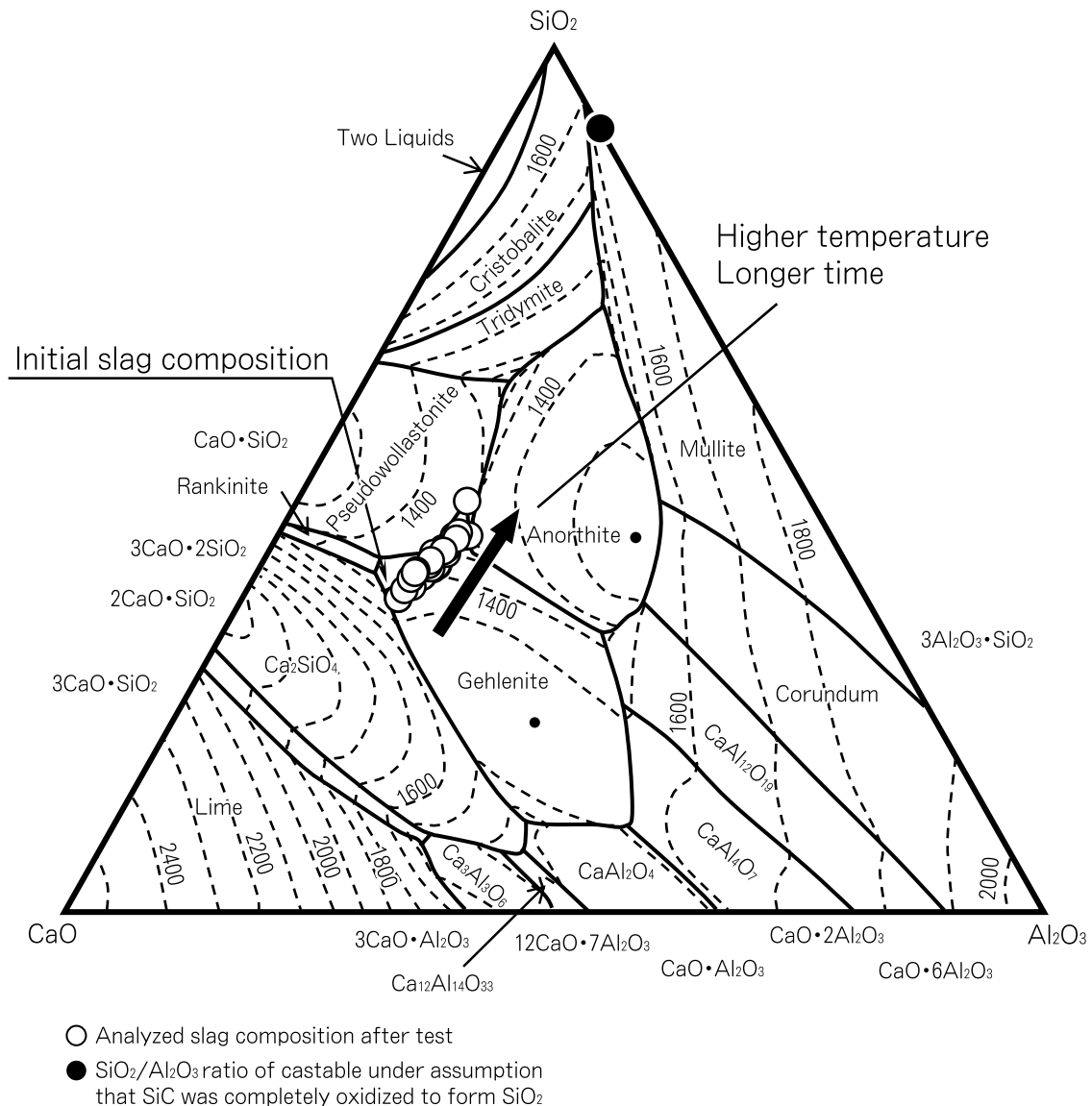


Fig. 3 Variation of slag composition after the test.

トに同じ記号を用いたが、加熱温度が高いほど、加熱時間が長いほど、スラグ組成はキャストブルの組成に近づく傾向を示した。

この結果より、るつぼ内のスラグ組成は初期スラグとキャストブルのSiCが完全に酸化したときの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を直線で結んだ線を変化すると仮定、直線上における各温度の液相率を熱力学計算ソフトFactSage⁶⁾で計算した。計算結果の $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 量に対するプロットをFig. 4に示す。Fig. 4において、液相率が99mass%となったときの $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 量をキャストブルの飽和濃度(C^{sat})とし、飽和濃度を温度に対してプロットした結果

is expressed as “the assumed castable composition”. The analyzed slag compositions were distributed between the initial slag composition and the assumed castable composition. Though all values were plotted by the same symbol in Fig. 3 for convenience sake, the compositions of the slags with heating conditions of higher temperatures and longer times were plotted closer to the assumed castable composition.

Based on the results, the hypothesis that the slag composition in the castable crucible changes to the assumed castable composition

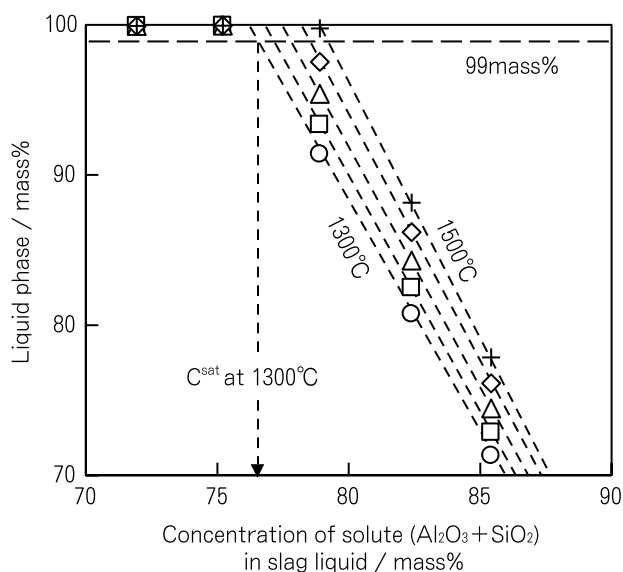


Fig. 4 Changes in liquid fraction at each temperature as a function of solute ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) concentration.

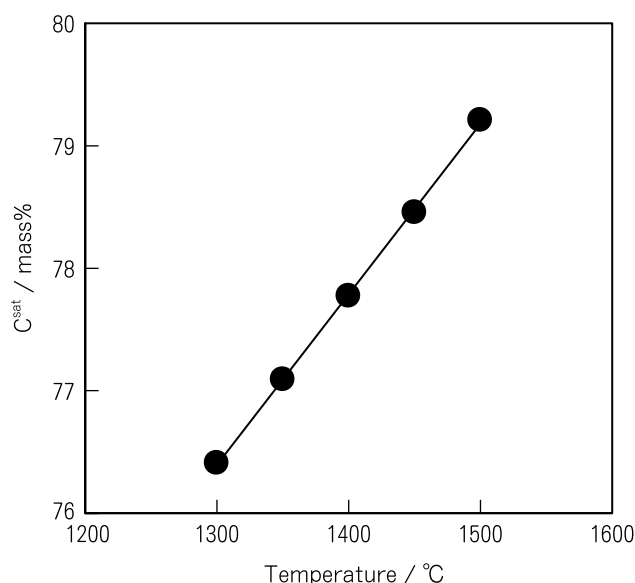


Fig. 5 Change in saturated solute ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) concentration as a function of temperature.

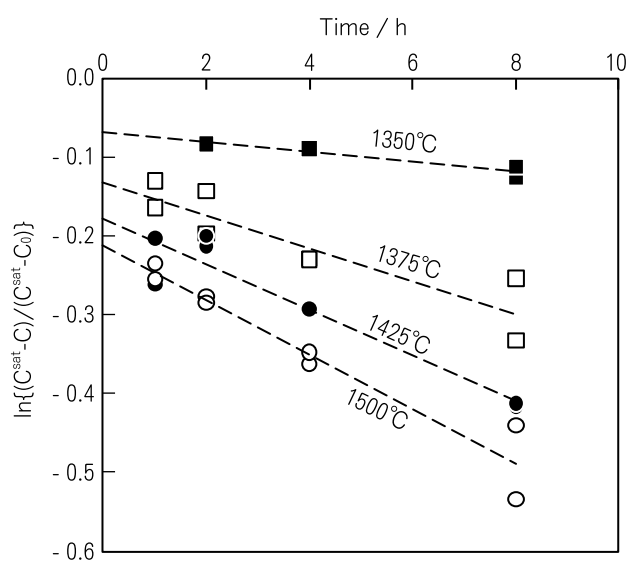


Fig. 6 Changes of $\ln\{(C^{\text{sat}} - C)/(C^{\text{sat}} - C_0)\}$ at each temperature as a function of time.

(Fig. 5) より, C^{sat} は温度を $T^\circ\text{C}$ として式(5)で与えられることがわかった。

$$C^{\text{sat}} = 0.0139T + 58.298 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式(5)で表わされる飽和溶質濃度(C^{sat})を用い、式(4)の左辺を時間(t)に対してプロットしたグラフをFig. 6に示す。Fig. 6の傾きは式(4)における kA/V であり、切断面写真 (Fig. 2) から読み取った溶出面積(A)とスラグ浴(V)の体積を用いることで物質移動係数(k)が算出できる。なお、Fig. 6

is considered to be acceptable. Therefore, the changes in liquid phase fraction on the line between the initial slag composition and the assumed castable composition at varied temperatures were calculated by Factsage⁶⁾ thermodynamic calculation software to determine the saturation solute concentration (C^{sat}). Fig. 4 shows the change in liquid fraction along the line as a function of $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. A saturation solute concentration (C^{sat}) defined as $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ fraction at the point that the liquid fraction is 99mass%, C^{sat} as a function of temperature ($T^\circ\text{C}$) is shown in Fig. 5 and Eq. (5).

$$C^{\text{sat}} = 0.0139T + 58.298 \quad \dots\dots\dots (5)$$

Hence, the left side of the Eq. (4) can be calculated. Fig. 6 shows variations of the left side of Eq. (4) as a function of time. Since the slope of Fig. 4 is kA/V of Eq. (4), mass transfer coefficient (k) can be calculated by the corrosion surface area (A) and the volume of slag bath (V) measured from the cut surface (Fig. 2).

Fig. 7 shows the change in k , which was calculated under the assumption that A and V are constant, as a function of temperature. The slope of k -temperature plot changed around 1375°C

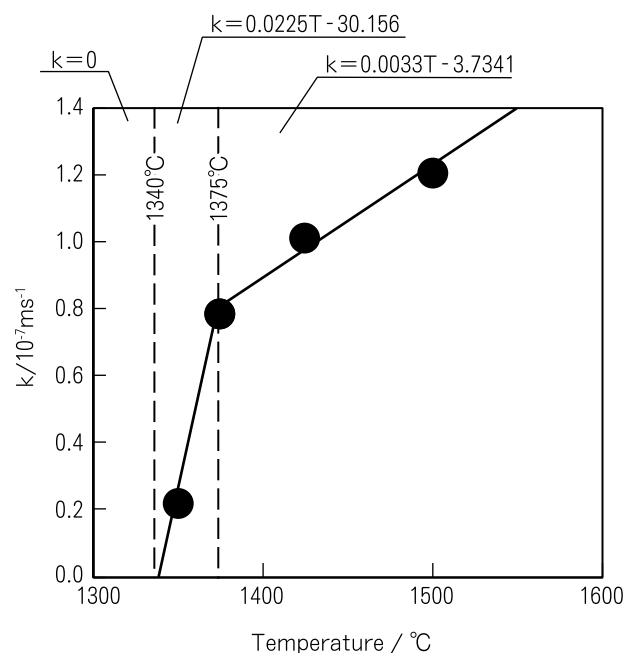


Fig. 7 Experimentally determined overall mass transfer coefficient.

の回帰直線は原点を通らず切片を持った。これについて、加熱初期の焼結による緻密化が進行しない間に耐火物損耗が進んだ可能性が考えられるが、本実験ではそれを確認することはできなかった。

kを温度に対してプロットしたものをFig. 7に示す。ここで、簡単のため、AとVが一定であると仮定してkを求めた。1340°Cにおけるkはそれ以上の温度におけるkから直線外挿して得られる点より小さくなり、1375°C付近でkの傾きが変化した。これより、1375°C付近を境に反応の律速過程が変わると考えられる。例えば、本実験における反応の律速過程はスラグフィルムを通した酸素の供給であると考えられる⁵⁾が、1340°Cではスラグ粘性が急激に高くなりスラグフィルムの運動が律速するようになるかとするこの現象が説明できる。しかし、本実験からは明確な結論は得られなかった。

Fig. 5のアレニウスプロットをFig. 8に示す。Fig. 8から、1375~1500°Cにおけるkの活性化エネルギーは82.6kJ/molと求められた。

本実験で耐食性の評価に用いた物質移動係数kはms⁻¹の次元をもつ量であり、実際の現象の試算

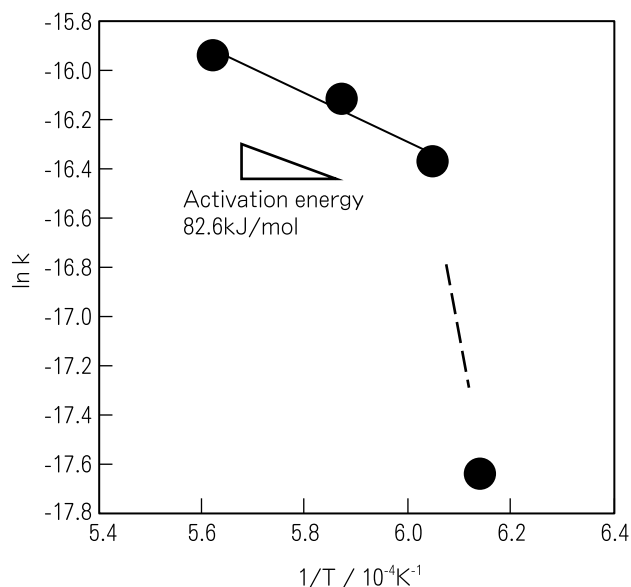


Fig. 8 Arrhenius plot of overall mass transfer coefficient (k).

since k at 1350°C showed a smaller value than the value expected from the line extrapolated by the other plots. Accordingly, a change in the rate determining process of the reaction was considered. For instance, the rate determining process of the reaction above 1375°C is the oxygen supply through slag film⁵⁾ while the process below 1375°C is the movement of slag film. However, it is impossible to clarify the rate determining process only by the experimental results.

Fig. 8 shows the Arrhenius plot of Fig. 7. As in Fig. 8, the activation energy of k at the range between 1375 to 1500°C was evaluated as 82.6 kJ/mol.

In this experiment, the slag corrosion property of a refractory was evaluated by mass transfer coefficient k which has the physically significant unit ms⁻¹. So, the value can be used for the model calculation. The accuracy of the assumed refractory corrosion mechanism is considered to be increased by comparisons of the measured value and calculated value. As described in this paper, evaluation by a value

に用いることができ、計算値と実測値を比較することで、実槌で起こっている現象を高い精度で推定することができると考えられる。このように、耐火物損耗の本質的な解明には、物理的に意味のある次元をもった数値での評価が重要であると考えられる。

5. 結論

高炉主槌スラグライン材について、るつぼ法浸食試験を時間と温度を変えて実施、試験後のスラグを化学分析した。分析値をFickの法則に基づいて解析することで、耐食性を物質移動係数で表わした。主槌SL材の物質移動係数の温度に対する傾きは1375℃付近で異なり、反応の律速段階が異なっている可能性が考えられた。また、実験結果のアレニウスプロットより得られた1375℃以上の物質移動係数の活性化エネルギーは82.6kJ/molであった。

with a physically significant unit is considered to be important to clarify the refractory corrosion mechanism.

5. Conclusion

The corrosion resistance of a blast furnace slag line castable was evaluated by the crucible method at various temperatures and times followed by chemical analysis of the slag composition after the test. Analyzing the slag composition variation according to Fick's law, the corrosion resistance was expressed by mass transfer coefficient. Since the mass transfer coefficient of the castable changed around 1375℃, the changes in the rate determining process of the corrosion was predicted. The activation energy of the mass transfer coefficient above 1375℃ was evaluated as 82.6kJ/mol by Arrhenius plot of the experimental results.

References

- 1) B. Yoshiki, Refractories, Gihodo, Tokyo (1962), pp220.
- 2) K. Kawakami, M. Yoshimura, and N. Watanabe: Taikabutsu, **38** [12] 845 (1986).
- 3) K. Mukai, T. Masuda, J. Yoshitomi, T. Harada, and S. Fujimoti: Tetsu-to-Hagane 70 [8] 823 (1984).
- 4) K. Mukai: Hyomen, 30 [5] 349 (1992).
- 5) M. Iida and K. Ogura: Taikabutsu, **62** [4] 175 (2010).
- 6) C. W. Bale, A. D. Pelton and W. T. Thompson: FactSage, 5.3 ed., Ecole Polytechnique, Montreal (2001)