

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

高炉樋スラグライン材の 耐食性評価方法の検討

Examination to Evaluate Corrosion Resistance
of Trough Castables for Blast Furnace

中 坊 一 也
Kazuya NAKABO

安 尾 幸 祐
Kosuke YASUO

飯 田 貴 志
Takashi IIDA

北 村 匡 譜
Masatsugu KITAMURA

品川技報

高炉樋スラグライン材の耐食性評価方法の検討

Examination to Evaluate Corrosion Resistance of Trough Castables for Blast Furnace

中 坊 一 也 ^{*1}	安 尾 幸 祐 ^{*1}
Kazuya NAKABO	Kosuke YASUO
飯 田 貴 志 ^{*2}	北 村 匡 譜 ^{*3}
Takashi IIDA	Masatsugu KITAMURA

要 旨

高炉主樋スラグライン用流し込み材ではアルミナ-炭化珪素-カーボン質の利用が主流であり、炭化珪素やカーボンなどの非酸化物原料が耐用性の向上に大きく寄与している。しかし、これらの原料は酸化の影響を受けやすいという特徴も持っており、使用時に酸化が起こる場合には材料本来の特性を発揮できない可能性もある。本研究では酸化の影響の異なる条件において侵食試験を行うことによって、材質の耐食性に対する酸化の影響を評価し、適正な試験方法を検討した。試験の結果と実炉使用時の結果を比較すると、アーク加熱の条件で実炉の結果と傾向が一致した。このことより、実炉使用時の気相酸化の影響は小さく、主樋スラグライン材の評価試験としてはアーク加熱による試験が適している。

Abstract

Alumina-silicon carbide-carbon castable refractories are commonly used for the slag line of blast furnace main troughs, and nonoxide raw materials such as silicon carbide and carbon greatly contribute to durability improvement. However, these nonoxide materials are easily affected by oxidation. So, there is a possibility that the castable refractories will not demonstrate the estimated performance in an oxidizing atmosphere. Therefore in this study, we performed corrosion tests under various oxidizing conditions in order to evaluate the effect of oxidation and found out the proper method for estimating the corrosion resistance of materials. The results of the test performed under electric arc heating conditions of which oxidation influence is the least showed the same tendency with the actual use result. This result indicates that the influence of gas phase oxidation in actual use is little, and the corrosion test with electric arc heating is suitable for evaluating the durability of refractories for the slag line of the main trough.

*¹ 技術研究所 第2研究グループ Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

*² 技術研究所 第2研究グループ 主任研究員 Managing Research Engineer, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

*³ 技術研究所 第2研究グループ チームリーダー Team Manager, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

1. 諸言

高炉樋スラグライン (SL) 用の耐火物はアルミナ-炭化珪素-炭素質の流し込み材が主流となっている。設計としては耐スラグ性の向上が主眼に置かれ、炭化珪素や炭素を多用した配合となっている。とりわけ炭素については、かねてよりカーボンブラック多量添加品の開発を行っており、良好な結果を収めている^{1),2)}。

これら非酸化物成分は酸化しやすく、酸化が損耗に大きく影響する。SL材キャストブルの酸化の過程としては主として、(1)スラグと接触した箇所のスラグ中FeOによる液相酸化、(2)雰囲気と接触する箇所の気相酸化があげられる。前田³⁾は制御雰囲気下で溶融スラグに耐火物を浸漬する試験を行い、主樋SL部の局部損傷はスラグフィルムを通じた(1)の過程による炭化珪素の酸化分解により生じること、その損耗速度は雰囲気酸素分圧に依存し、高酸素分圧下で溶損が増大すること、また、耐火物中の炭素の増量によって損耗が低減されることを示した。

一方、実際の高炉樋では(2)の気相酸化によってSL材の損耗が助長されていることが考えられる。すなわち、閉塞によって湯面が低下した際に大気に露出した箇所が酸化され、出鉄によって湯面が上昇し、酸化によって耐食性が低下した部分が大きく損耗している可能性が考えられる。特に高カーボンブラック材質の場合、脱炭による組織劣化が大きくなることが考えられる²⁾。

そこで本研究では耐食性における酸化の影響、主として脱炭の影響を調査し、より実炉の状況を反映した試験を行うことを目的として、試験を実施した。

1. Introduction

Alumina-silicon carbide-carbon castable refractories are commonly used for the slag line (SL) of blast furnace main trough. These materials are designed mainly to possess high corrosion resistance for molten slag and generally contain large amounts of silicon carbide and carbon. As for carbon, we have developed materials containing large amounts of carbon black and they have performed better in actual use^{1),2)}.

These nonoxide raw materials oxidize easily. And the oxidation greatly influences corrosion behavior. The oxidation of SL castable can be considered to progress mainly by two processes; (1) liquid phase oxidation at the part contacted with the molten slag, (2) gas phase oxidation at the part exposed to the atmosphere. Maeda³⁾ conducted tests by dipping refractories into molten slag in controlled atmospheres, and reported the following. Local SL wear progresses according to the decomposition of silicon carbide caused by the oxidation process (1). The wear rate depends on the partial pressure of oxygen and increases under high oxygen partial pressure. Moreover, the wear rate is suppressible by increasing the amount of carbon.

On the other hand, it is possible to assume that SL refractories corrosion is increased by the gas phase oxidation process (2). It is conceivable that the surface of the refractories is exposed to atmosphere when the level of metal and slag lowers due to tap hole closing. At that time the oxidized area is corroded quickly. Especially in the case of refractories with a large carbon black content, the deterioration of

Table 1 Composition of sample mixture

Raw materials	Contents / mass%
Silicon carbide aggregate	64
Silicon carbide fine powder	16
Alumina fine powder	18.7
Calcium aluminate cement	1.3
Carbon black	(0-15)a

Table 2 Slag composition

Components	Contents / mass%
SiO ₂	34.6
Al ₂ O ₃	14.3
CaO	42.7
Fe ₂ O ₃	0.56
MgO	4.63

Table 3 Corrosion test conditions

No.	Heating method of corrosion test	Pretreatment of samples	Influence of oxidation of samples
1	Electric Arc	Dried	Low
2	O ₂ -Propane	Dried	Medium
3	Electric Arc	Oxidized	High

2. 試験方法

2. 1 共通の条件

試験用の配合をTable 1に示す。主樋SL材を想定した高炭化珪素質の材料であり、カーボンブラックの添加量を変化させて試料を作製した。試料の作製は、混練した材料を所定の枠に流し込み、24h以上養生後、110℃で24h乾燥することで行った。侵食試験は回転ドラム法で行い、試験温度は1600℃、侵食剤は高炉スラグ1.5kgを用い、1h経過ごとに入れ替えた。侵食時間は後述の酸化処理済み試料の試験で侵食深さが酸化層厚さに収まるよう調整し、2.5hとした。侵食剤のスラグ組成をTable 2に示す。実高炉で発生したスラグを用いており、塩基度はC/S=1.2であった。

以上を基本として試験時の条件を変え、酸化の影響が異なる3種の条件下（Table 3）で侵食試験を実施した。

2. 2 アーク加熱（未処理試料）

アーク加熱による試験の装置概要をFig. 1(a)

corrosion resistance by decarbonizing can be more significant²⁾.

Based on the above, we carried out examinations to investigate the influence of oxidation, especially oxidation of carbon in this study, in order to evaluate corrosion resistance by the method of which closely matches actual use conditions.

2. Examination Method

2. 1 Common conditions

The raw material percentages for the examination samples are shown in Table 1. They are mixtures having high silicon carbide content as would be used for the SL of main trough. The amount of carbon black was changed in each sample. These raw materials were mixed with water, cast into molds, cured over 24 hours, and dried for 24 hours at 110℃. The corrosion tests were carried out by rotary drum method with 1.5kg of blast furnace slag at 1600℃. The slag was replaced once every hour. The testing time was fixed at 2.5 hours so that the corrosion depth did not exceed the oxidized layer depth of the oxidized sample of which the preparation is described below. The slag composition for the corrosion test is shown in Table 2. The basicity (C/S) of the slag was 1.2.

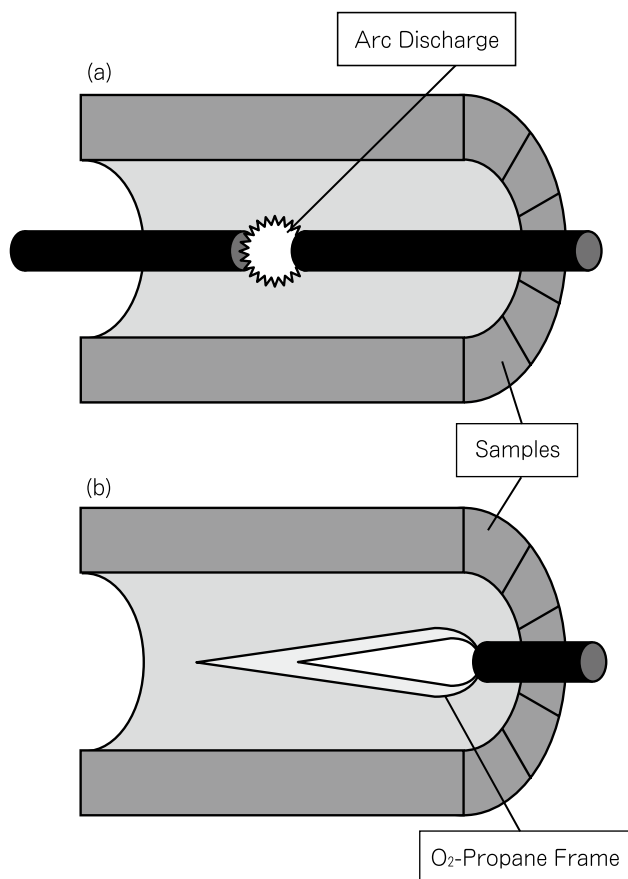


Fig. 1 Schematics of corrosion test systems.
(a) Electric arc. (b) O₂-propane.

に示す。アーク加熱による試験では炉内に挿入した炭素電極間でアーク放電させ加熱を行う。試験中の炉内雰囲気組成の一例をTable 4に示す。アーク加熱では酸素がほとんど含まれず一酸化炭素の割合が高くなっており、酸化の影響は小さいものと考えられる。

2. 3 酸素-プロパン加熱（未処理試料）

酸素-プロパン加熱による試験の装置概要をFig. 1(b)に示す。この条件では酸素-プロパン混合気体を燃焼させるが、外気が炉内に流入するため炉内雰囲気に5%程度の酸素が存在する（Table 4）。そのため酸素-プロパン加熱ではアーク加熱と比較して酸化の影響が大きい。

Table 4 Compositions of gas in the rotary drum during corrosion test

Heating method	Contents / mol%			
	O ₂	N ₂	CO	CO ₂
O ₂ -Propane	5.2	56.4	0.1	38.2
Electric Arc	0.7	76.5	7.9	14.6

On the basis of the above, the corrosion tests were carried out under the three different oxidation conditions (Table 3).

2. 2 Arc heating method (with dried samples)

A schematic view of the corrosion test system utilizing electric arc heating is shown in Fig. 1(a). In this test method, heating is carried out by arc discharge between the carbon electrodes. An example of the composition of the atmosphere in this system is shown in Table 4. When heating is carried out by electric arc, the atmosphere contains little oxygen but contains carbon monoxide which suggests that the influence of oxidation is little.

2. 3 Oxygen-propane heating method (with dried samples)

A schematic view of the corrosion test system utilizing oxygen-propane heating is shown in Fig. 1(b). In this case, the system is heated by oxygen-propane mixed gas burner, and the burning is accompanied by inlet of air. As shown in Table 4, the atmosphere with oxygen-propane heating contains 5% of oxygen, so the influence of oxidation in this method is greater than the influence in the electric arc heating method.

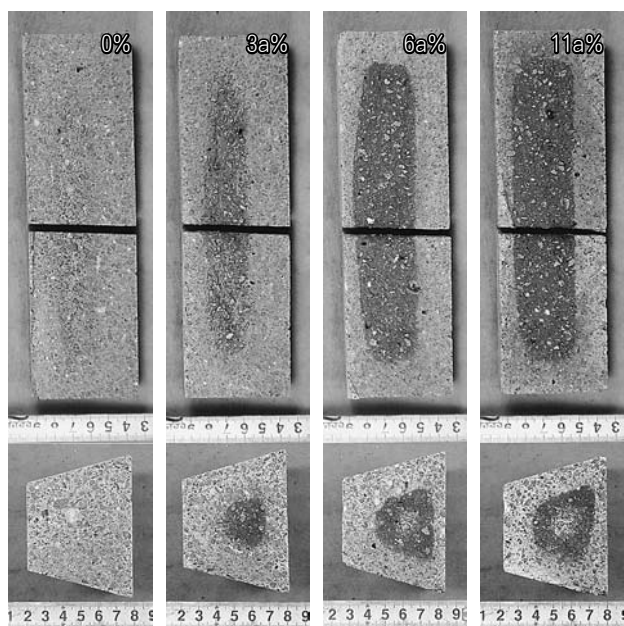


Fig. 2 Cross sections of oxidized samples.

2. 4 アーク加熱(酸化処理済み試料)

さらに酸化の影響の大きい条件として、あらかじめ酸化処理を施した試料を用いて侵食試験を実施した。処理は大気雰囲気下で1200℃、3hの加熱を2回行うことで実施した。酸化の状況を確認するため、別途同じ条件で加熱した試料の断面をFig. 2に示す。試料の表層約20mm以上の範囲で脱炭した組織が生成されていたが、脱炭部の組織の著しい脆化はみられなかった。侵食試験の試験時間は、損耗深さがこの範囲に収まるように決定した。なお、侵食試験はアーク加熱で行った。

3. 試験結果

各条件におけるカーボンブラック添加量に対する損耗速度をFig. 3に示す。

3. 1 アーク加熱 (未処理試料)

未処理試料のアーク加熱による侵食試験ではカーボンブラックの添加量が多くなると損耗速度が小さくなる傾向を示した (Fig. 3)。また、試験

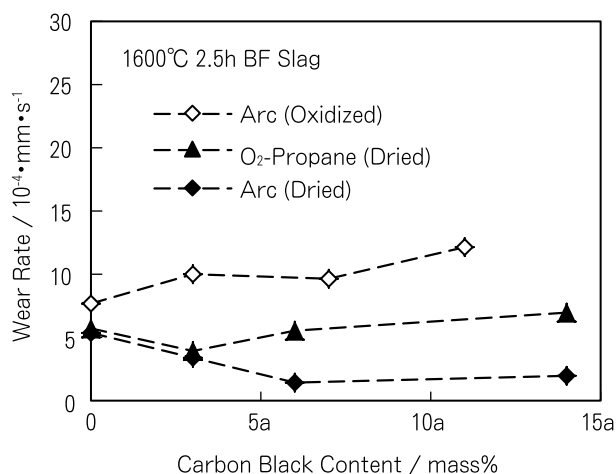


Fig. 3 Result of corrosion tests.

2. 4 Arc heating method (with oxidized samples)

As a test in which the oxidation influence would be much larger, a corrosion test with the specimens heated in an oxidizing atmosphere was carried out in advance. The specimens were heated for 3 hours in the air at 1200℃ twice. Fig. 2 shows the cross sections of another specimen of each sample heated in the same condition to check the thickness of decarbonized layer. The thickness of the decarbonized layer on the surface was 20mm or more, however, the layer did not become friable. The corrosion time was determined so that the corrosion depths did not exceed the decarbonized layer depth. The corrosion tests were operated with electric arc heating.

3. Results

Fig. 3 shows the wear rates in relation to the amount of carbon black for each testing method.

3. 1 Arc heating (with dried samples)

The result of the corrosion test utilizing

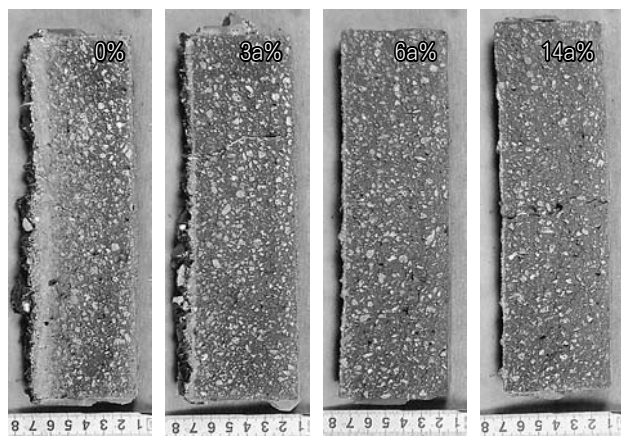


Fig. 4 Cross sections of samples after corrosion test utilizing electric arc heating.

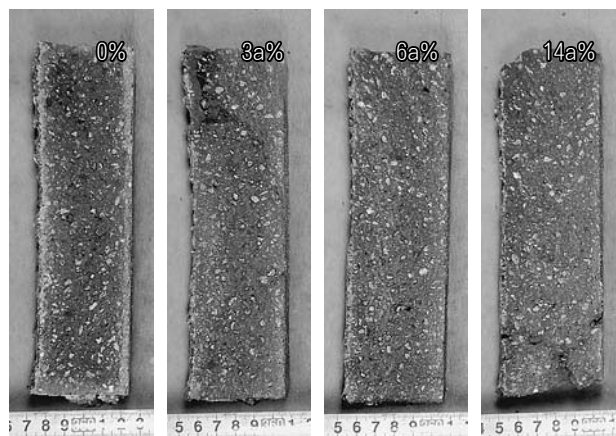


Fig. 5 Cross sections of samples after corrosion test utilizing O₂-propane heating.

後の試料の断面をFig. 4に示す。カーボンブラック添加量が3a%以下の試料において稼働面近傍にスラグの浸潤がみられた。

3. 2 酸素プロパン加熱（未処理試料）

酸素プロパン加熱での侵食試験では、アーク加熱での結果と異なりカーボンブラック添加量による損耗速度の変化はほとんど見られなかった（Fig. 3）。また、試験後の試料断面（Fig. 5）においてはアーク加熱と同様に、カーボンブラック添加量が3a%以下の試料において稼働面近傍にスラグの浸潤がみられた。

3. 3 アーク加熱（酸化処理済み試料）

この条件においては、カーボンブラックを増量するに従い、損耗速度が大きくなる傾向を示した。

また、損耗速度は各条件の中で最も大きい値を示した（Fig. 3）。試験後試料の断面をFig. 6に示す。全試料において脱炭部にスラグ浸潤層が生成されていた。

以上、3種類の条件における結果より、酸化の影響の小さな条件では材料の損耗は小さく、カーボンブラックの増量によって損耗を抑制できる。一方で酸化の影響が大きくなると損耗は大きな

electric arc heating with dried samples showed a tendency for the wear rate to be suppressed as the carbon black amount was increased (Fig. 3). The post corrosion test cross sections of the samples are shown in Fig. 4. There is a slag penetrated layer in the specimens containing 3a% or less carbon black.

3. 2 Oxygen-propane heating (with dried samples)

The corrosion test results utilizing oxygen-propane heating showed hardly any variation of wear rate with varied amount of carbon black (Fig. 3). There is a slag penetrated layer in post corrosion test specimens (Fig. 5) containing 3a% or less carbon black as with the specimens tested by arc heating method.

3. 3 Arc heating (with oxidized samples)

In this method, the wear rate increased as the carbon black amount increased. And the wear rate showed the largest value among the three methods (Fig. 3). The post test cross sections of the specimens are shown in Fig. 6. The surface layer of every specimen was penetrated

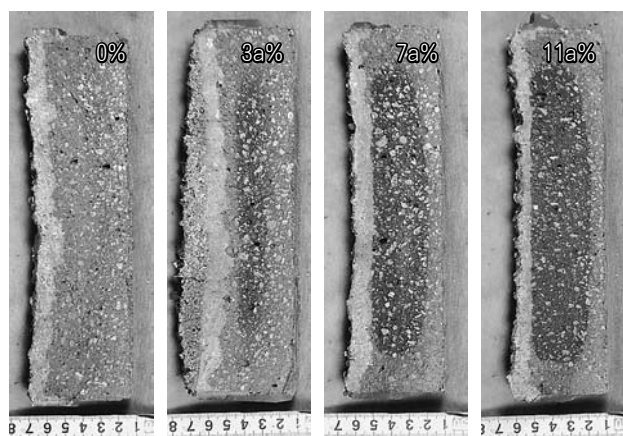


Fig. 6 Cross sections of oxidized samples after corrosion test utilizing electric arc heating.

り、カーボンブラックを増量することで逆に損耗が大きくなることが確認できた。

4. 考察

今回の試験では酸素分圧の異なる2種の条件、アーク加熱と酸素-プロパン加熱の比較において低カーボン配合では酸素分圧の影響はみられず、過去の知見³⁾と一致しない結果となった。この理由として、過去の試験結果とは酸化の過程が異なっていると考えられる。浸漬試験では試料に対する溶融スラグ液面の位置は一定であり、スラグフィルム生成の影響が有意であったのに対し、今回行った回転ドラム侵食試験では絶えずバルクの溶融スラグが試料上を移動するため、侵食はスラグ浴中でのものに準じたと考えられる。また、回転ドラムの炉体昇温時には溶融スラグは存在せず試料は雰囲気中に晒されており、(1)の気相酸化が進行したものと考えられる。この経路で酸化が進行する場合、分解された炭化珪素はガラス化して粒界にとどまり、酸化が抑制される一方で、炭素は酸化によって二酸化炭素となり拡散するため継続的に進行し、炭素の酸化が優先的に進行するものと考えられる。

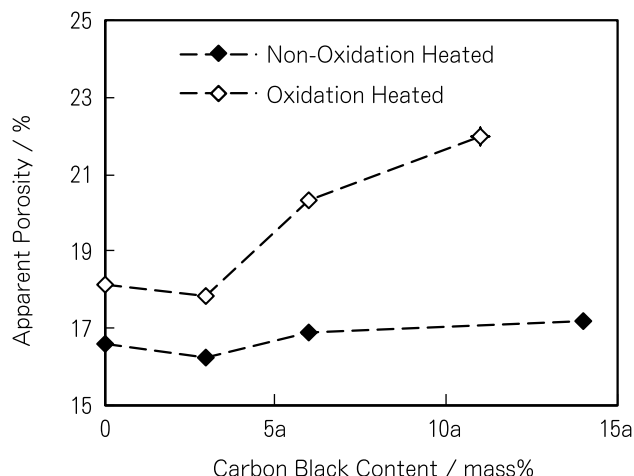


Fig. 7 Apparent porosities of heated samples.

by slag.

From the results of the three test methods, it was confirmed that if the influence of oxidation is little, the wear rate is low and suppressible by increasing the carbon black content. On the other hand, if the influence of oxidation is large, the wear rate is high and increasing the carbon black content makes the rate even higher.

4. Discussion

According to the comparison of the results of examinations in two conditions with different oxygen partial pressures, namely with electric arc heating and oxygen-propane heating, the wear rate of the specimens with low carbon black content did not depend on oxygen partial pressure in this study. This information does not match past reports³⁾. It is thought to be a factor of the oxidation process being different from that in past reports. In the case of the sample dipping corrosion test, the level of molten slag was constant, so the formation of the slag film affected corrosion clearly. In contrast to that, the corrosion behavior in the rotary drum

Fig. 7に酸化処理した試料, および還元雰囲気中で加熱した試料の見掛け気孔率を示す。各試料とも酸化処理した試料で気孔率が高くなっているが, カーボンブラック添加量の多い試料でより顕著であった。

気相酸化によって脱炭し, 組織の劣化が進行したことがわかる。また, カーボンブラックを添加しない試料においても気孔率の上昇がみられ, 炭化珪素の酸化, 分解も進行していることが考えられる。

以上より, 各条件における状況として, アーク加熱試験では昇温時の気相酸化がほとんど起こらず, カーボンブラック添加による耐スラグ性向上効果が表れていた, 酸素-プロパン加熱試験では昇温時に気相酸化によって脱炭が進行し, カーボンブラック添加効果は限定的であった, 酸化処理済み試料による試験では脱炭に加えて炭化珪素の分解がより進行しており, 耐食性がより低下した, と推測できる。

5. 実炉使用結果との比較

実際の高炉主樋に適用した際のSL材の使用結果をFig. 8(a)に示す。測定は出銑孔より4 mの位置で初回の点検時(約7日間, 3~4万t通銑)に行った。カーボンブラック添加量の異なる二種類の製品について結果を示しており, それぞれ10回以上の使用実績を示している。今回得られた損耗速度において出銑温度に対する明確な相関はみられなかった。Fig. 8(b)に各製品の損耗速度の平均値を示す。カーボンブラックの添加量が多い配合において損耗速度が低く, カーボンブラックによる耐用性向上の効果がみられた。

実炉使用の結果を今回の試験結果(Fig. 3)と比較すると, カーボンブラック添加量に対する損耗速度の変化について, 酸化加熱を行わない試料

corrosion test carried out in this study seems to correspond to the corrosion in the slag bath, because the bulk slag passed through over the specimens constantly. Moreover, while temperature is rising before corrosion, the specimens are exposed to the atmosphere because there is no molten slag, so gas phase oxidation (1) seems to progress. If oxidation progresses by this process, silicon carbide forms a glass phase by oxidation which coats the silicon carbide grains and suppresses further oxidation. On the other hand, carbon becomes carbon dioxide by oxidation and diffuses, therefore, oxidation progresses continuously, so carbon is oxidized preferentially.

The apparent porosity of the oxidized samples and samples heated in the reducing atmosphere is shown in Fig. 7. Every sample showed higher apparent porosity when oxidized. And the degree of increase in apparent porosity is larger in the samples with large carbon contents. Therefore the samples were decarbonized and deteriorated by gas phase oxidation. Moreover, it seems that silicon carbide was also oxidized and decomposed because the apparent porosity of the samples containing no carbon black also became higher.

From the above, the following things are able to be considered. In the arc heating corrosion test, little gas phase oxidation occurred, so carbon black effectively improved slag resistance. In the oxygen propane heating test, gas phase oxidation and decarbonizing progressed in the samples while the temperature was rising, so the effect of carbon black was suppressed. In the test with the oxidized samples, not only decarbonization but also silicon carbide oxidation

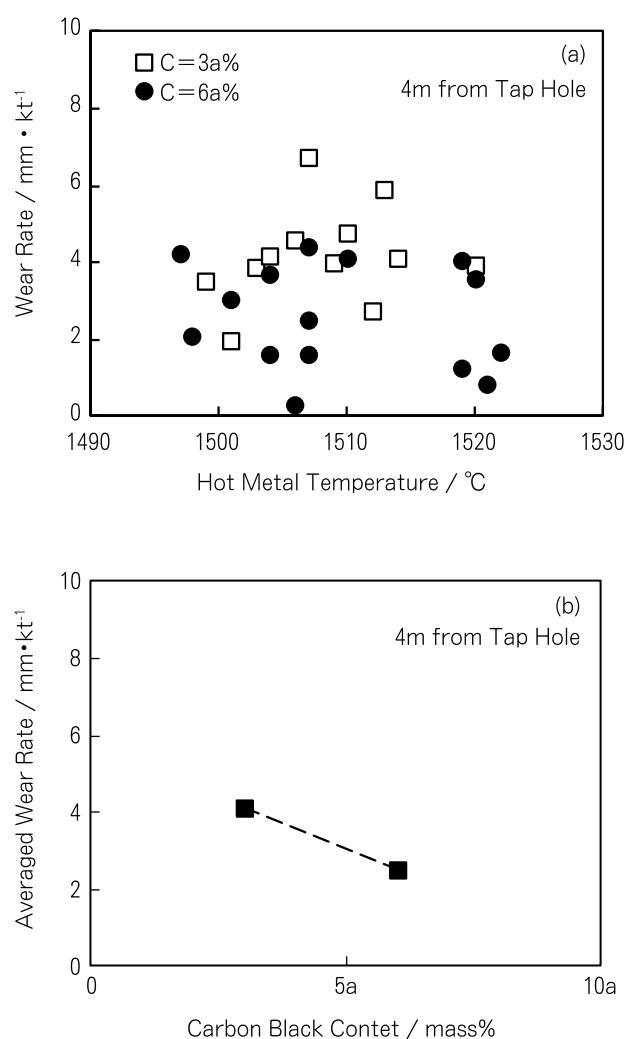


Fig. 8 Actual BF trough application results.
(a) Measured data. (b) Averaged data.

のアーカ加熱での侵食試験の結果と傾向が一致していた。

このことより、実炉使用上において、樋SLの損耗においては今回の侵食試験で起こっていたと考えられる気相酸化の影響は小さい。使用中の耐火物表面はスラグに覆われており雰囲気は晒されることはないため、懸念した湯面低下時の気相酸化は起こっていないと推察される。また、主樋SL材の耐食性を評価するにはアーカ加熱による侵食試験が適している。

progressed, so that the corrosion resistance decreased even more.

5. Comparison with Actual Use Results

The results of use in actual main troughs of blast furnaces are shown in Fig. 8. The wear rates were measured at 4m from the tap holes at the first inspection (after in operation about 7 days, 30,000t to 40,000t of pig iron passed). Two kinds of products with different carbon black contents were used and each product was used more than 10 times. No clear hot metal temperature dependence was seen in the wear rates of the results. The averaged wear rate of each product is shown in Fig. 8(b). The product containing a large amount of carbon black shows a low wear rate, so carbon black seems to improve durability.

This actual use result shows the same tendency with the result of the corrosion test by electric arc heating with dried samples in this study. Therefore, gas phase oxidation, which seems to occur in the corrosion tests in this study, does not significantly affect corrosion in actual use. It is assumed that because the working surface of refractories is coated by slag and not exposed to an atmosphere, the gas phase oxidation which was expected to occur during lower liquid level period of time, does not occur. Furthermore, the corrosion test utilizing the electric arc heating method is suitable for evaluating the corrosion resistance of refractories for the SL of the blast furnace main trough.

6. Conclusion

Corrosion tests for castable refractories for the SL of the blast furnace main trough were

6. 結言

主樋SL用流し込み材について、酸化の影響の異なる条件において侵食試験を行った。酸化の影響が小さい条件ではカーボンブラックを添加することで損耗速度が低下するのに対し、酸化の影響が大きい条件ではカーボンブラックが多くなることで損耗速度が増大した。この結果を実炉使用結果と比較するとアーク加熱による試験の結果が傾向において一致していた。実炉の状況を再現した試験として、アーク加熱による試験がより適しており、また実炉使用時において気相酸化の影響は小さいと考えられる。

carried out under several conditions differing in oxidation influence. It was found that if influence of oxidation is little, carbon black addition suppresses the wear rate; while if the influence is large, the wear rate is enlarged as the amount of carbon black is increased. The results of the test utilizing electric arc heating shows same tendency with the actual use results. The corrosion test utilizing electric arc heating is more suitable as an examination method to evaluate the durability by reproducing the actual use conditions. It is thought that gas phase oxidation does not affect corrosion significantly in actual use.

References

- 1) M. Kitamura, K. Enoki : Shinagawa Technical Report, **48**, 51-56 (2005)
- 2) M. Kitamura, T. Iida, Y. Niiya : Shinagawa Technical Report, **53**, 65-68 (2010)
- 3) E. Maeda : Taikabutsu, **60**, 401-411 (2008)