

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

繰り返し加熱が高炉樋材の特性に与える
影響

Influence of Thermal Cycle on Characteristics of
Blast Furnace Trough Slag Line Castable

飯 國 恒 之	田 中 大 輔
Masatsugu KITAMURA	Daisuke TANAKA
北 村 匡 譜	
Masatsugu KITAMURA	

品川技報

繰り返し加熱が高炉樋材の特性に与える影響

Influence of Thermal Cycle on Characteristics of Blast Furnace Trough Slag Line Castable

飯 國 恒 之^{*1}
Tsuneyuki IKUNI

田 中 大 輔^{*2}
Daisuke TANAKA

北 村 匡 譜^{*3}
Masatsugu KITAMURA

要 旨

高炉主樋用スラグライン材が繰り返し加熱・冷却の影響を受けると特性がどのように変化するか、および添加するカーボン原料の種類によって変化の仕方や程度が異なるのかを調査した。その結果繰り返し加熱・冷却の影響を受けると、Mulliteの生成をともなう焼結が進行するが、焼結の程度は添加するカーボン原料種によって異なり、ピッチを添加した材料は焼結が進みにくいことがわかった。またカーボンブラック添加材料の耐食性は、繰り返し加熱・冷却後に大きく低下した。これは繰り返し加熱による気孔径の拡大によってスラグが浸潤しやすくなったことが原因であると推定された。

Abstract

In this study, the susceptibility of properties of blast furnace trough slag line material including various types of carbonaceous materials to thermal cycle was investigated. Properties of slag line material changed throughout the thermal cycle according to progress of sintering characterized by mullite formation. However, the degree of sintering varied according to the kind of carbonaceous materials, that is, sintering of the castable containing pitch as a carbonaceous material progressed little. The corrosion resistance of the castable containing carbon black deteriorated after 5 thermal cycles. Increase of pore size was observed in the castable containing carbon black after 5 heats, which probably caused large slag penetration and poor corrosion resistance.

1. 緒言

銑滓分離を目的に高炉鑄床に設置される主樋には、アルミナやスピネル、炭化珪素、カーボンを主成分とする流し込み材（主樋材）が広く適用されている。主樋材の特性は、出銑・閉塞にともなう湯面レベルの変動や点検、補修、休風等のための残銑抜きによる加熱・冷却の影響を長期間にわ

1. Introduction

The main trough of a blast furnace is not only a channel for molten metal and slag drained from the blast furnace tap hole but also a separator of the two immiscible liquids. Castables mainly composed of alumina, spinel, silicon carbide and carbon are widely used for the wear lining of the blast furnace main trough. Because main

*¹ 技術研究所 第2研究部 第1研究室 Unshaped Refractories R&D Sec. No.1, Research Dept. No.2, Research Center

*² 技術研究所 第2研究部 第1研究室 室長 General Manager, Unshaped Refractories R&D Sec. No.1, Research Dept. No.2, Research Center

*³ 技術研究所 第2研究部 部長 General Manager, Research Dept. No.2, Research Center

たって繰り返し受けることにより、次第に変化するものと考えられる。したがって、詳細に調査されることが多い短時間加熱後の特性だけでなく、使用中の特性変化を把握することは、主樋材の損傷機構を理解し、より優れた材料を設計する上で極めて重要と考えられる。

これまでに主樋のメタルラインに適用される材料（メタルライン材）に関して繰り返し加熱試験などを行い、使用中に想定される特性変化や特性変化に影響する要因について得られた知見を報告した^{1),2)}。これらの検討に引き続いて、本研究では主樋のスラグラインに適用される流し込み材（スラグライン材）を対象に繰り返し加熱試験を行い、種々物理特性や微細組織に生じる変化を調査した。また今回は繰り返し加熱時に大きな影響を与えと考えられるカーボン原料にも注目した。例えばこれまで短時間加熱後では、カーボンブラックが耐食性向上に有効であることや、ピッチの耐食性向上効果は小さいことなどが報告されている³⁾が、使用中の特性変化に関して検討された報告は少ない。そこで本研究では、カーボン原料が繰り返し加熱時の特性変化について与える影響についても検討したので以下に報告する。

2. 試験方法

今回の検討に用いた配合をTable 1に示す。一般的なスラグライン材の配合を基本とし、それぞれ異なるカーボン原料を添加した3種類の配合と、比較のためカーボン原料を無添加とした配合の計4種類を用意した。使用したカーボン原料は

Table 1 Material composition and water content

Sample		A	B	C	D
Chemical composition /mass%	Al ₂ O ₃	17			
	SiC	75			
	C	Carbon black 4	Green pitch coke 4	Coal-tar pitch 4	—
	Others	4			
Water content /mass%		5.4	7.2	7.1	6.3

trough castable is affected by the thermal cycle, which is caused by liquid surface level variation accompanying opening and closing of the taphole as well as drainage of liquids stored in the main trough for repairing/inspection of the trough and short stop for planned blast furnace maintenance, characteristics of the main trough castable are expected to change during use. Thus, it is very important to evaluate the change in characteristics according to thermal cycle in order to understand the damage mechanism of main trough castables for improvement of advanced materials.

Previously, property changes of blast furnace main trough metal line material during long term operation and their causes had been discussed according to the results obtained from repetitive heating experiments^{1),2)}. For this study, blast furnace trough slag line material was subjected to a repetitive heating experiment followed by investigations of changes in properties and microstructures. In addition, this study focused on the influence of carbonaceous materials. Regarding carbonaceous materials for main trough castable, it is known that carbon blacks improve corrosion resistance of the material after short term heating but pitch does not³⁾. However, there are few reports on the characteristics of castable after long term heating or heating-cooling repetition. Therefore, the influence of carbonaceous materials on blast furnace trough slag line material property changes after repetitive heating was investigated in this study.

2. Experiment

The raw material percentages for the examination samples are shown in Table 1. These samples were based on typical trough castables for the slag line of main trough. Three materials including different types of carbonaceous materials and the material excluding carbonaceous material were prepared. A carbon black,

Table 2 Properties of each carbonaceous raw material

	Softening point / °C	Fixed carbon / mass%	Volatile matter / mass%
Carbon black	—	>99	<1
Green pitch coke	>300	>80	<20
Coal-tar pitch	>200	>70	<30

カーボンブラック、グリーンピッチコークス（以下コークス）、コールタールピッチ（以下ピッチ）である。カーボン原料の主な特性をTable 2に示す。

それぞれの配合物に、同程度の流動性が得られるように水分を添加、万能ミキサーを用いて混練した後、40×40×160mmの鑄込み枠に振動を加えながら流し込み、24時間以上養生した後に脱枠し、110℃で24時間乾燥、その後コークスブリーズ中で1500℃・3hの加熱・自然冷却を最大5回まで繰り返して試験片を得た。

加熱・冷却ごとに線変化率、重量変化率、グラインドソニック法による動弾性率を測定した。また、1回加熱後と5回加熱後には強度、見掛気孔率、かさ比重等の物性値の測定、および電子顕微鏡による組織観察、X線回折法による鉱物相の同定を行った。さらに、カーボンブラック添加材料A、コークス添加材料B、ピッチ添加材料Cに関しては、1回加熱後と5回加熱後の試験片を用いて回転ドラム法によるスラグ侵食試験と水銀圧入法による気孔径分布の測定を行った。侵食試験温度は1600℃、試験時間は5時間、途中1時間ごとにスラグの入れ替えを実施した。加熱方法としては、試験中の酸化が生じにくいアーク加熱法とし、C/S=1.2の高炉スラグを供試スラグとした。気孔径分布は0.01~10 μmの範囲を測定した。

3. 試験結果

3.1 物性の変化

繰り返し加熱ごとの線変化率、重量変化率、弾性率の測定結果をFigs.1~3に示す。すべての材料で、加熱にともない、寸法、重量、弾性率ともに概ね増大する傾向となったが、添加したカーボ

a green pitch coke (hereinafter referred to as coke), and a coal-tar pitch (hereinafter referred to as pitch) were used as carbonaceous materials. Table 2 shows the properties of carbonaceous materials used in this experiment.

These raw materials were mixed with water to exhibit equivalent flowabilities and cast into molds (40×40×160mm). After waiting over 24 hours to set, the materials were demolded and dried for 24 hours at 110℃. Those samples were heated at 1500℃ for 3 hours in a coke breeze, and then, cooled in the furnace naturally. Heating-cooling was repeated up to 5 times.

After each heat, the linear change, weight change and dynamic modulus of elasticity were determined. Evaluations of the modulus of rupture, cold crushing strength, apparent porosity, and bulk density, observation of the microstructures by EPMA, and identification of mineral phases by XRD were carried out for the specimens after the first and the fifth heat. In addition, corrosion and pore size distribution tests on the specimens, including carbonaceous materials, i.e., A, B and C, after the first and fifth heat were carried out. The corrosion tests were carried out by rotary drum method with 1 kg of blast furnace slag (C/S=1.2) at 1600℃. The slag was replaced every one hour. Testing time was 5 hours and heating method was arc heating which has little oxidation influence. The pore size distribution of 0.01~10 μm was measured by mercury press-in method.

3. Results

3.1 Physical properties

Figures 1 to 3 show the linear change, weight change and modulus of elasticity after each heat. The length, weight and modulus of elasticity roughly increased as the number of heats increased. But the degree of change varied according to the kind of carbonaceous materials included. The linear change of sample D significantly increased until 2 heats and did not

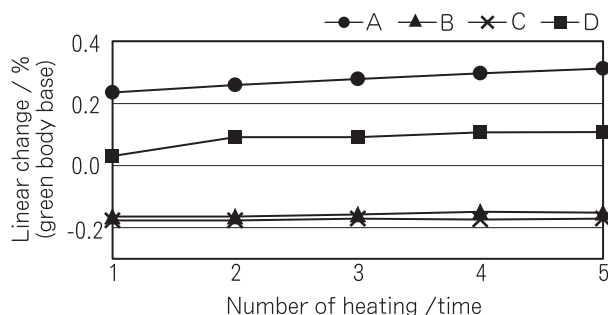


Fig.1 Influence of heating-cooling repetitions on liner change.

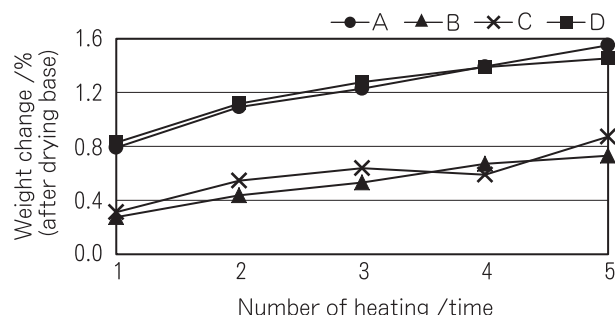


Fig.2 Influence of heating-cooling repetitions on weight change.

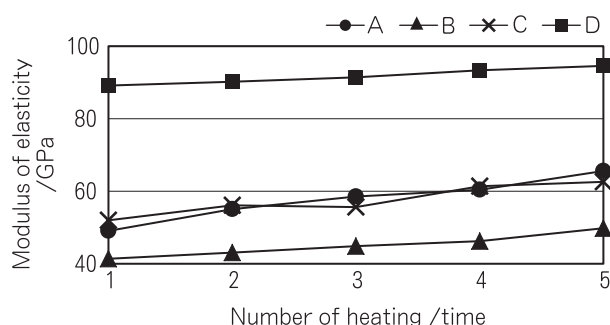


Fig.3 Influence of heating-cooling repetitions on modulus of elasticity.

ン原料によりそれぞれの挙動はやや異なった結果になった。線変化率について見ると、カーボン原料を添加していない材料(D)では、2回加熱後までは大きく膨張し、それ以降の膨張は小さかったのに対し、カーボンブラックを添加した材料(A)は加熱ごとに継続的に膨張した。一方、コークスを添加した材料(B)とピッチを添加した材料(C)では、加熱・冷却の影響を繰り返し受けてもほとんど膨張しなかった。また、ピッチを添加した材料(C)は他の材料と比較して重量増加が小さい傾向が認められた。弾性率はカーボンブラックを添加した材料(A)において、増加がやや大きかった。

Figs.4～7に1回加熱後と5回加熱後の見掛け気孔率、かさ比重、曲げ強さ、圧縮強さの測定結果を示す。すべての材料で加熱回数が多いほど見掛け気孔率の低下、かさ比重の増大、強度の増大が認められた。ただしその程度は材料ごとに異なり、ピッチ添加材料Cにおけるこれらの物性の変化は、他のカーボン原料を添加したものよりも小さかった。

increase much after that while the linear change of sample A increased continuously with the heating-cooling repetitions. On the other hand, the linear changes of coke containing sample B and pitch containing sample C increased little with the heating-cooling repetition. The weight increase with heating-cooling repetition of sample C was smaller compared to the increase of other samples. The increase in modulus of elasticity of sample A was larger compared to other samples. Figures 4 to 7 show the apparent porosity, bulk density, modulus of rupture and cold crushing strength of the specimens after 1 time and 5 times heating. The apparent porosity decreased and the bulk density and strength increased after repetitive heatings in all samples, however, the degree of change in properties differed. Particularly, the changes in physical properties by heating-cooling repetitions of sample C were smaller comparing to other samples.

3. 2 Microstructures and mineral phases

The microstructures of the samples after heating are shown in Fig.8. Relatively large pores and carbon residue around pores were confirmed in coke containing sample B and pitch containing sample C. After 1 time heating, mullite was observed on the periphery of fine corundum grains ($\leq 5\mu\text{m}$) and corundum grains appeared to be connected by mullite in carbonaceous materials excluding sample D. However, fine particles of corundum were

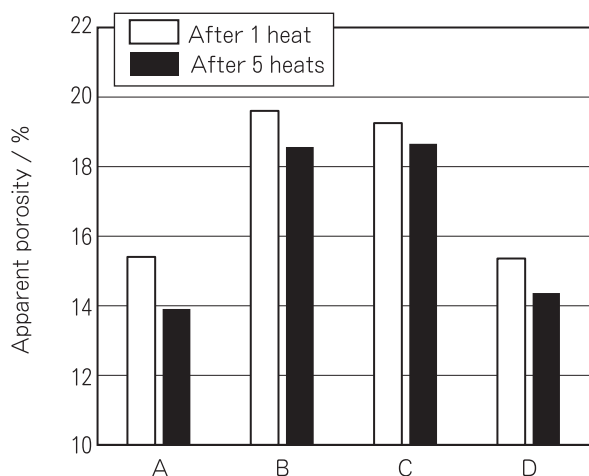


Fig.4 Apparent porosity after 1 and 5 heats.

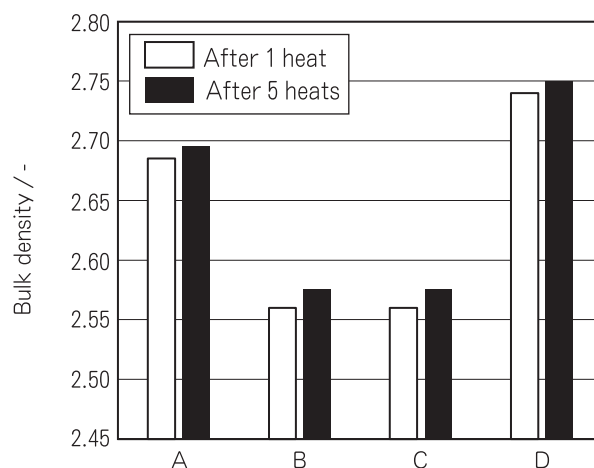


Fig.5 Bulk density after 1 and 5 heats.

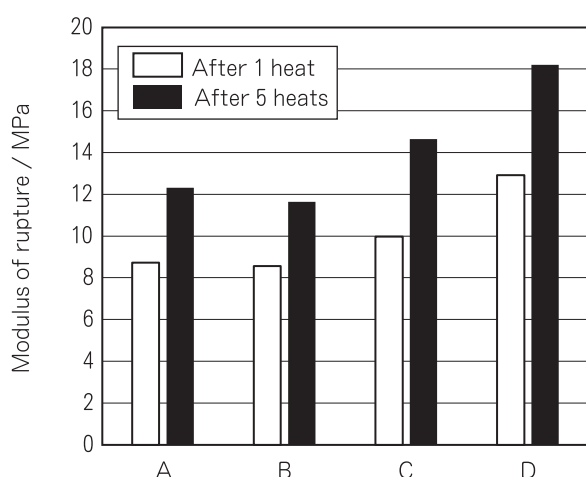


Fig.6 Modulus of rupture after 1 and 5 heats.

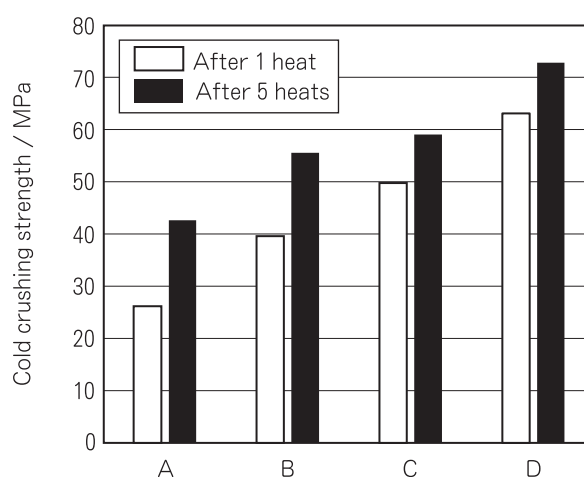


Fig.7 Cold crushing strength after 1 and 5 heats.

3. 2 微細組織および鉱物相の変化

加熱後の微細組織写真をFig.8に示す。コークス添加材料B、ピッチ添加材料Cでは比較的大きな空隙が認められ、その周囲に残炭を確認した。カーボン原料を添加していない材料Dでは、1回加熱後の段階で細かいCorundum粒子（およそ直径 $5\mu\text{m}$ 以下）の周囲にMulliteが認められ、Mulliteを介して連続しているように観察されるのに対し、カーボン原料を添加したいずれの材料も、1回加熱後の段階では細かいCorundum粒子が単独で存在していた。一方、5回加熱後では、カーボンブラック添加材料A、コークス添加材料Bでも大半の細かいCorundum粒子の周囲にはMulliteが比較的多く認められそれにより粒子同

isolated in all carbonaceous materials containing samples. After 5 heats, on the contrary, sufficient amounts of particle-connecting mullite phase were observed for all specimens except pitch containing sample C. In sample C, no connecting structure among corundum fine particles was confirmed despite only a little amount of mullite phase was recognized. Smallness in quantity of mullite was confirmed by XRD analysis of which just weak broad mullite peak was detected in pitch containing C after five heats.

3. 3 Corrosion resistance

Figure 9 shows the corrosion index after 1 and 5 heats. After 1 heat, the corrosion

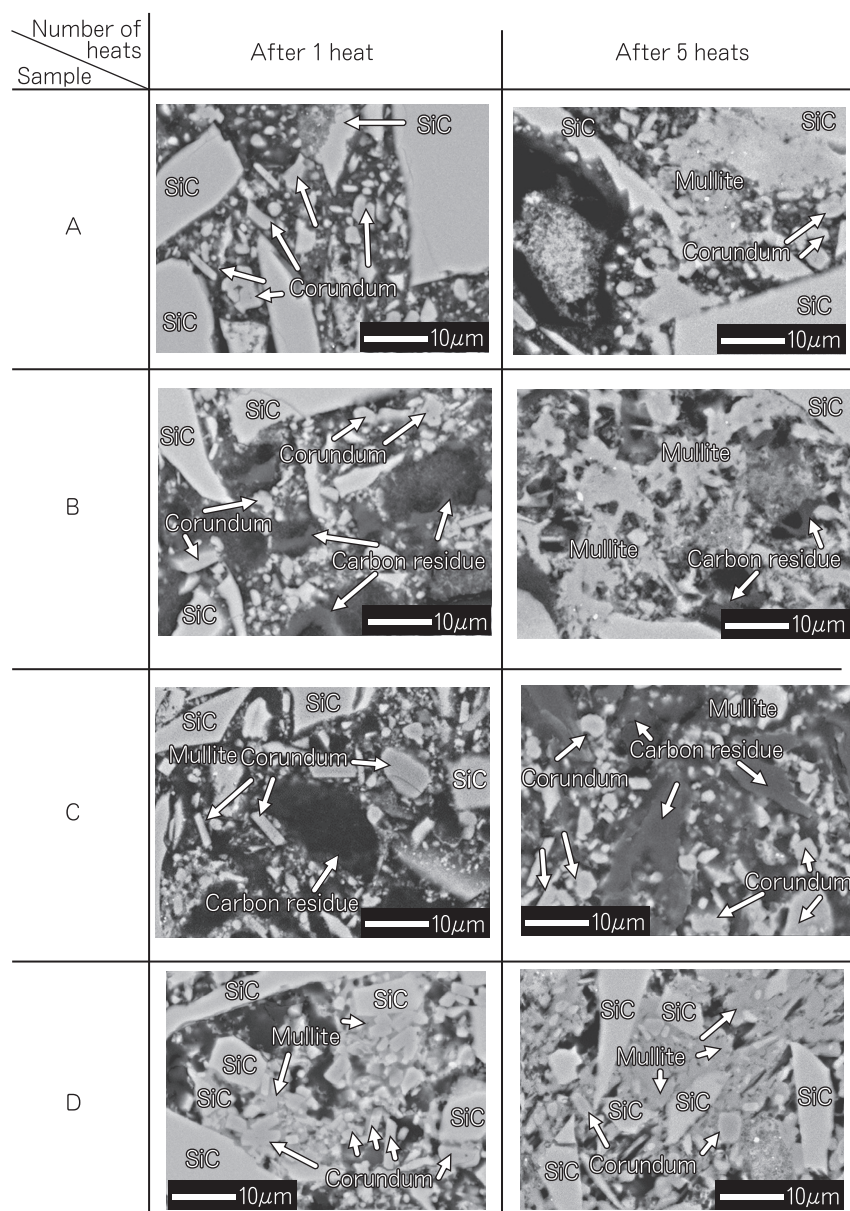


Fig.8 SEM images after 1 and 5 heats.

土連続していたのに対して、ピッチを添加した材料Cにおいては、5回加熱後でもMulliteはごくわずかにしか認められず、細かいCorundum粒子が単独で多量に存在していた。組織観察のみでなく、X線回折結果からもピッチ添加材料CにおけるMulliteの回折ピークは他の材料よりも小さくブロードであり、Mulliteがわずかであることが確認できた。

3.3 耐食性の変化

侵食試験の結果をFig.9に示す。1回加熱後で

resistance of sample A was higher than that of samples B and C. After 5 heats, the corrosion resistance of sample A deteriorated, but, the corrosion resistance of samples B and C did not change much.

Figure 10 shows the microstructures and distribution of Ca after the corrosion test. Slag penetration was observed for all specimens but material A after 1 time heating.

は、カーボンブラック添加材料Aがコークス添加材料B、ピッチ添加材料Cに比べて優れた耐食性を示したが、5回加熱後では、カーボンブラック添加材料Aの耐食性が大きく悪化した。一方コークス添加材料B、ピッチ添加材料Cでは1回加熱後と5回加熱後で耐食性の変化は小さかった。

侵食試験後の稼働面付近のCaの元素マッピングをFig.10に示す。カーボンブラック添加材料Aの1回加熱後では、スラグ成分であるCaの材料中への浸潤が少ないのに対し、5回加熱後のサンプルでは、材料への浸潤が多くなっていることがわかった。一方、コークス添加材料B、ピッチ添加材料Cでは、1回加熱後、5回加熱後ともに材料へのスラグの浸潤が多いことが確認された。

3. 4 気孔径分布の変化

0.01~10 μm の範囲の気孔径分布をFig.11に示す。今回測定した全ての材料で、繰り返し加熱後に気孔径が増大する方向にシフトしていた。またカーボンブラック添加材料Aは、コークス添加材料B、ピッチ添加材料Cに比べて気孔径が微細であった。

気孔径と耐食性の関係を明らかにするために、微粉部分 ($\leq 75 \mu\text{m}$) だけのサンプルを作成し、カーボンブラックの種類 (カーボンブラックB, C) や添加量 (0%~32%) を変えて耐食性と気孔径の最頻値を追加調査した結果をまとめたものがFig.12である。この図からわかるように、耐食性は気孔径の最頻値が0.25 μm 付近を境に大きく変化する結果となった。

4. 考察

4. 1 微細組織の変化

メタルライン材に関しては、加熱・冷却の影響を受けると、SiCからSiOガス、スピネルからMgOガスがそれぞれ生成してマトリックス中のCorundumと反応して液相を生成し、焼結を促進することが報告されている。さらにこの液相の生成は材料内部のSiO分圧を下げるため、SiCからのSiOガスの生成をさらに促進することが示唆されている^{4),5)}。

スラグライン材でも同様の現象が起こっている

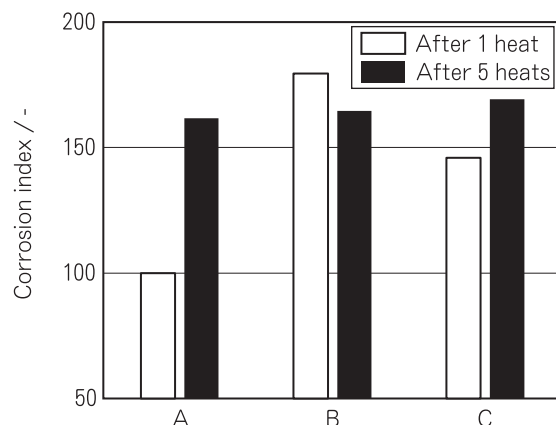


Fig.9 Corrosion index after 1 and 5 heats.

3. 4 Pore size distribution

Figure 11 shows the pore size distribution from 0.01 μm to 10 μm . For all materials, the pore diameter distribution shifted to a larger zone after five heats. Sample A showed smaller pore size than samples B and C.

Figure 12 summarizes the result of an extra experiment that evaluated the pore size and corrosion resistance of materials consisting of particles finer than 75 μm and including various kinds/amounts of carbon black. The amount of carbon black was varied from 0 to 32mass%. The result indicates that the corrosion resistance changed drastically as mode value of pore diameter increases and the threshold is 0.25 μm .

4. Discussion

4. 1 Microstructures

As for trough metal line castable, which consists of alumina, spinel, silicon carbide and carbonaceous materials, previous experimental studies have shown that Mg(g) and SiO(g) evaporate from spinel and SiC, respectively, followed by reactions among Mg(g), SiO(g) and corundum in the matrix to form liquid phase, which induces sintering. These studies also indicated SiO(g) dissolution into the liquid phase promotes SiO(g) evaporation from SiC to keep equilibrium $p\text{SiO(g)}$ ^{4),5)}.

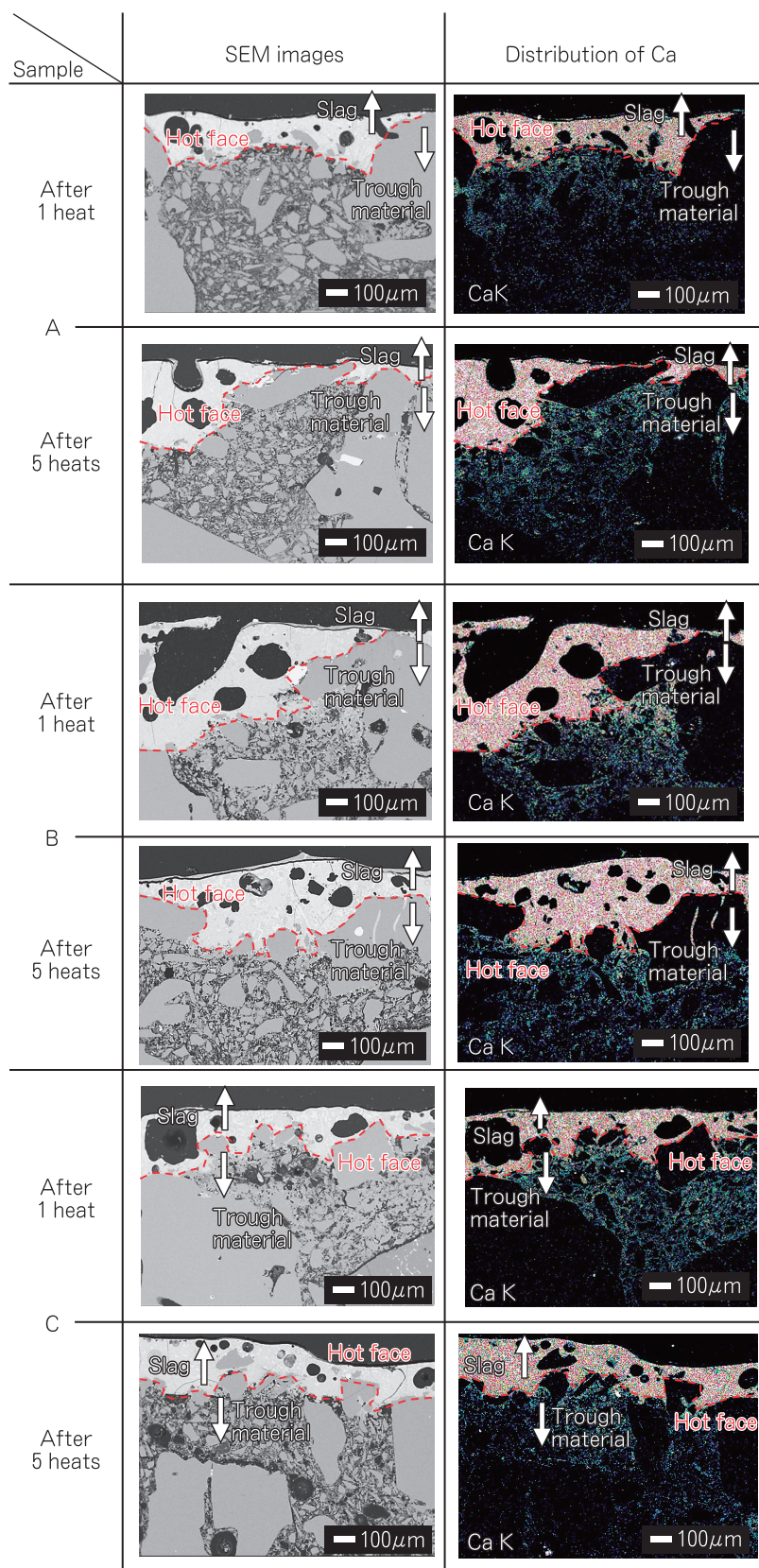


Fig.10 SEM images after corrosion test.

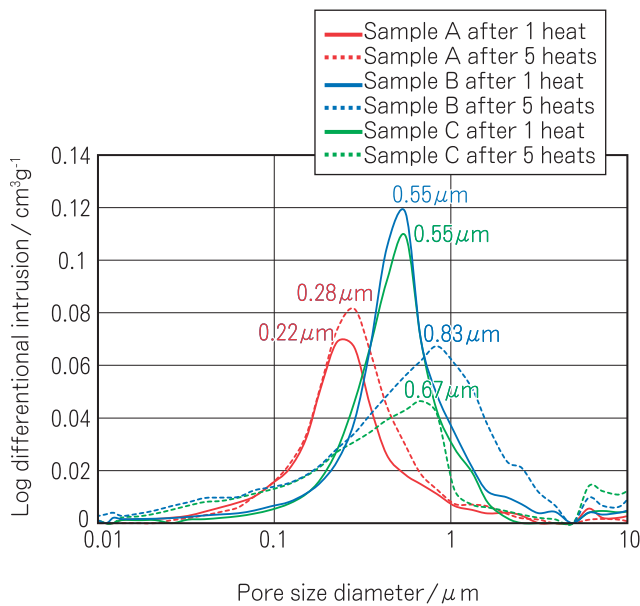


Fig.11 Distribution of pore diameter.
The pore diameter mode values of each sample are also indicated in the figure.

と考えられる。すなわち、スラグライン材中において、異種の粒子が接している粒子境界では局所的な共融により液相が生成すると考えられ、この液相にSiCから生成したSiOガスが溶解して液相を通してCorundumに供給されることでMulliteが生成したと考えられる。これらの反応式を式(1)、(2)に示す。

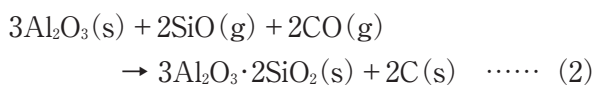
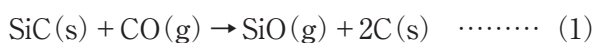


Fig.8に示した微構造中に観察されるMulliteはこのようなして生成したと考えられる。この過程で生じるCorundum粒子の連結によりこの材料の焼結が進行するとすれば粒子の連結度合いで焼結進行の程度が評価可能である。

SiOガスの液相への溶解は材料中のSiO分圧を下げるためSiCからのSiOガスの生成が継続的に生じ、これによりMulliteの生成をともなう焼結が進行したと考えられる。

カーボン原料の添加によってMulliteの生成が抑制された要因としては、非焼結性のカーボン原料粒子が焼結性を有する粒子間に存在することに

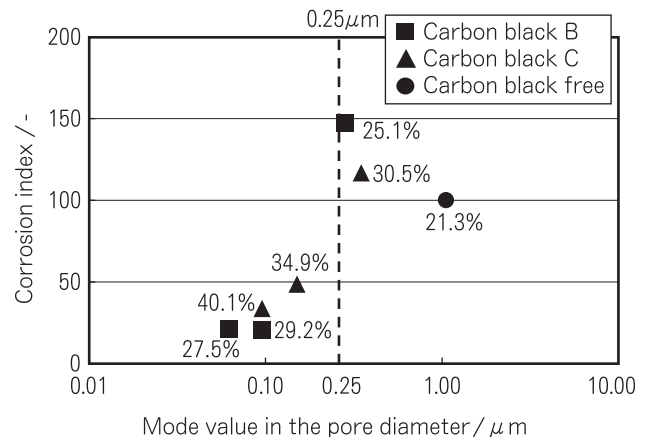
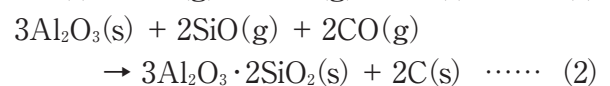


Fig.12 Relationship between pore diameter mode value and corrosion index.
The apparent porosity values of each sample are also indicated in the figure.

The same phenomenon is considered to also occur in trough castable for the slag line. In slag line castable, a eutectic reaction occurs at the grain boundary between different kinds of raw materials to form the liquid phase into which SiO(g) from SiC dissolves. In the liquid phase, mullite would be precipitated as a result of SiO(g) dissolution. These reactions can be expressed as the following equations.



The mullite observed in the microstructure shown in Fig.8 is considered to be formed by this reaction. Assuming that the sintering of the material proceeds by the connection of corundum particles shown in the above process, the degree of sintering can be evaluated by connection status.

Because dissolution of SiO(g) into the liquid phase decreases pSiO(g), evaporation of SiO(g) from SiC continues to keep the equilibrium of pSiO(g). As a result, the sintering accompanying mullite formation progresses.

Suppression of mullite formation by carbonaceous materials can be explained as follows.

よって粒子同士の接触を助け低融点物(液相)の生成を阻害したため、SiOガスを溶解させる液相の生成量が抑制されてSiO分圧が下がりにくくなり、式(1)の反応が抑制されたためと考えることができる。さらにカーボン原料のなかでもピッチ添加の焼結抑制効果が大きかった理由としては以下のことが考えられる。すなわちカーボンブラックやコークスなどのカーボン原料は混練によって組織内に均一に分散され、その後は移動することはないが、ピッチは加熱による溶融・流動や、揮発によって、元々存在していた場所から周囲に移動し、再凝縮する。このとき、粒子同士の接触部はその形状から再凝縮が生じやすいとするのは妥当であろう。結果としてピッチ成分が粒子境界に効率よく再配置されることになり、より効果的に粒子同士の接触を助けたためと考えられる (Fig.13)。すなわち、Fig.8のBとCに認められた比較的大きな空隙と周囲の残炭はピッチの揮発と凝縮によって生じたとすれば説明できる。

式(1)および(2)によりMulliteを生成する反応は、体積、重量ともに増加する反応である。明確な焼結の進行が認められたカーボンブラック添加材料A、コークス添加材料B、カーボン原料無添加材料Dでは、加熱回数が増えるほど寸法が増大した

Because the existence of carbon raw materials, which have no sinterability between sinterable raw material particles, inhibits contact of particles and suppresses formation of liquid phases, dissolution of SiO(g) into liquid phase is suppressed. Hence, the decrease in the rate of pSiO(g) is retarded, resulting in suppression of the reaction represented by equation (1). The reason why pitch was more effective for suppressing sintering than the other carbon raw materials is considered as follows. Different from solid carbonaceous materials like carbon black or coke, which tend to be fixed after being dispersed homogeneously in the material by mixing, pitch can move from its initial place to another place by melting or/and volatilizing/condensing. In this process, it is acceptable to assume that carbon condensation is likely to occur at the grain boundary because of its geometric configuration. As a result, it inhibits contact of particles more efficiently (Fig.13). That is to say, the relatively large pores and carbon residue around pores in samples B and C shown in Fig.8 are assumed to be formed by the volatilizing and condensing of pitch.

The mullite forming reaction expressed by Eqs.(1) and (2) is accompanied by volume and weight increase. In sample A, B and D, in which the progress of sintering was clearly observed, length and weight increased as the number of heats increased (Figs.1 and 2). Therefore, it is suggested that the formation of mullite considerably influences the changes in the physical properties by heating-cooling repetition.

4. 2 Corrosion resistance

The corrosion resistance of sample A was higher than samples B and C after 1 heat. This result supports the previous studies³⁾. Based on the observation of microstructure, it is attributed to the little slag penetration in carbon black containing the materials. After 5 heats, however, the corrosion resistance of sample A drastically deteriorated. On the other hand, the

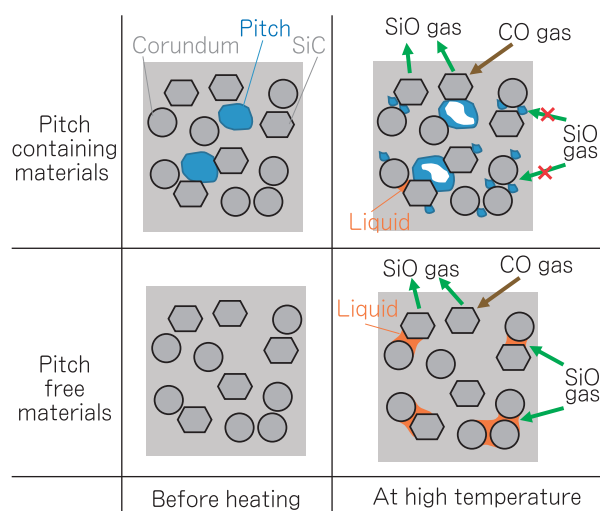


Fig.13 Mechanism for inhibiting the formation of mullite in the castable containing pitch after heating-cooling repetitions.

り (Fig.1), 重量が増加する傾向であり (Fig.2), このことから式(1), (2)によるMulliteの生成が, 繰り返し加熱による物性値の変化に影響を与えた一因と考えることができる。

4. 2 耐食性の変化

1回加熱後の耐食性はこれまでの知見と同様に, ピッチ添加材料Cに比べてカーボンブラック添加材料Aが優れていた³⁾。これは組織観察から, カーボンブラック添加材料ではスラグの浸潤が抑制されるため, 耐食性が向上したと考えられる。ただし, 5回加熱後では, カーボンブラック添加材料Aの耐食性は大きく悪化した。一方, コークス添加材料Bとピッチ添加材料Cは1回加熱後と5回加熱後で耐食性の変化は小さかった。Fig.4から全ての材料で5回加熱後の見掛け気孔率は低下しており, 5回加熱後の耐食性の変化を見掛け気孔率の低下で説明することはできない。

従来の知見では, メタルライン材 (Al_2O_3 -スピネル-SiC-C質) の加熱 (1400°C -24h) 前後の特性変化を調査した結果, 加熱後はSiCが酸化して, シリカリッチな相が気孔に濃集するとしている。ただしこのようなシリカリッチな相は周囲と平衡を保ちながら生成したものであることや存在が局部的であるために, 耐食性に悪影響を与えないことが報告されている⁶⁾。今回の試験でも, 繰り返し加熱後に焼結が進行していたコークス添加材料Bでも耐食性はさほど変化していないため, Mulliteの生成は耐食性に大きな影響を与えないと考えられる。

一方で, カーボンブラック添加材料Aでは, 繰り返し加熱前後でスラグの浸潤程度に大きな差があり, 繰り返し加熱によって浸潤されやすくなったことが耐食性を悪化させた直接の要因であると考えられる。浸潤されやすくなった要因としては, 気孔径の影響が考えられる。これまでにも土井ら⁷⁾は, 気孔径は耐食性に大きな影響を与える要因であると報告している。今回の試験ではFig.12に示すように, 気孔径の最頻値が $0.25\mu\text{m}$ 付近を境に耐食性が大きく変化し, 気孔径の最頻値が $0.25\mu\text{m}$ を超えると耐食性が急激に悪化する結果が得られている。気孔径が一定程度以上に大きく

corrosion resistance of samples B and C did not deteriorated even after 5 heats. Since apparent porosity decreased after 5 heats as shown in Fig.4, the change in corrosion resistance by thermal cycle cannot be explained by the decrease in apparent porosity.

Also, it is difficult to explain the deterioration in corrosion resistance of sample A by the increase in SiO_2 since no deterioration in corrosion resistance was evaluated for sample B after 5 heats, from which considerable progress of sintering was recognized. According to Iida et al., who evaluated the corrosion resistance of metal line castable after long term heating (1400°C for 24h), the corrosion resistance did not deteriorated even if SiC was oxidized and SiO_2 -rich phase was formed. The reason is that SiO_2 -rich phase is condensed under equilibrium conditions and localized in the materials⁶⁾. On the analogy, no significant influence of mullite formation can be assumed since corrosion resistance of coke containing sample B has not deteriorated after 5 times heating.

The corrosion resistance of sample A was deteriorated by 5 heats. This is attributable to the increase in slag penetration after heating-cooling repetitions. Doi et al. suggested that pore size distribution is one of the major factors affecting the corrosion resistance⁷⁾. The corrosion resistance was varied dramatically at mode value in the pore size diameter of around $0.25\mu\text{m}$ (Fig.12). With large pore size diameter, slag easily penetrates into castable. Therefore, the corrosion resistance deteriorated. In this study, the mode value of the pore size of sample A shifted from $0.22\mu\text{m}$ to $0.28\mu\text{m}$ after five thermal cycles. In spite of the smallness, it exceeds the threshold of $0.25\mu\text{m}$. In this material, the threshold was considered to be the critical pore diameter in which molten slag penetrates. As a result, the corrosion resistance of sample A varied.

なるとスラグの浸潤を許すようになり、結果的に耐食性が低下するものと考えられる。今回の試験においてカーボンブラック添加材料Aの繰り返し加熱前後の気孔径の最頻値の変化は $0.22\mu\text{m}$ から $0.28\mu\text{m}$ とさほど大きくはないものの、耐食性が大きく変化する $0.25\mu\text{m}$ 付近を挟んで変化しており、繰り返し加熱によって気孔径がわずかに大きくなったことが耐食性を低下させた原因と考えられる。

5. まとめ

高炉主樋用スラグライン材が加熱・冷却の影響を繰り返し受けた際の特性の変化を調査して以下の知見を得た。

- * 高炉主樋用スラグライン材は、繰り返し加熱の影響を受けると、Mulliteの生成をともなう焼結が進行し、強度や耐食性などの特性が変化する。
- * 焼結の進行度合いや特性変化の度合いは添加するカーボン原料種によって異なり、今回調査したカーボン原料の中ではピッチの焼結抑制効果が最も大きく、ピッチを添加した材料では、繰り返し加熱による強度や耐食性の変化が小さかった。
- * カーボンブラック添加材料は、繰り返し加熱後に耐食性が大きく低下した。これは繰り返し加熱による気孔径の拡大によってスラグが浸潤しやすくなったことが原因であると推定された。

5. Conclusion

Thermal cycle influence on the properties of blast furnace main trough slag line materials were investigated and the following were clarified.

- * Sintering accompanied by the formation of mullite progressed throughout the thermal cycle, resulting in changes in physical properties and corrosion resistance.
- * The degree of sintering and change in the characteristics of the castable after repetitive heating varied according to the kind of carbonaceous material. A pitch was found to be the most effective material that suppresses the progress of sintering. The changes in strength and corrosion resistance of the castable using pitch were smaller than the other samples.
- * The corrosion resistance and slag penetration resistance of the castable using carbon black deteriorated after 5 thermal cycles. The poor corrosion resistance can be attributed to the slight increase mode value of pore diameter in excess of the threshold.

References

- 1) Y. Nogami, T. Kageyama, M. Kitamura and T. Iida : Taikabutsu **59** [10] 552-557 (2007).
- 2) Y. Nogami, T. Kageyama, M. Kitamura and T. Iida : Taikabutsu **60** [10] 560-564 (2008).
- 3) Y. Niiya, M. Kitamura and T. Iida : Taikabutsu **61** [3] 123 (2009).
- 4) M. Iida, N. Muroi and S. Tanaka : UNITECR 2001 Proceedings, vol.1-I (2001).
- 5) M. Iida and Y. Toritani : UNITECR 2003 Proceedings, pp.365-368 (2003).
- 6) M. Iida, E. Maeda and T. Okamoto : Taikabutsu **58** [6] 290-296 (2006).
- 7) N. Doi, A. Iida and H. Tomiya : Shinagawa Technical Report, **59** 101-109 (2016).