

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

マッド材におけるFe-Si₃N₄の添加効果

Effect of Fe-Si₃N₄ in Taphole Mix

影 山 達 也

Tatsuya KAGEYAMA

梶 谷 昭 仁

Akihito KAJITANI

田 中 大 輔

Daisuke TANAKA

品川技報

マッド材におけるFe-Si₃N₄の添加効果

Effect of Fe-Si₃N₄ in Taphole Mix

影 山 達 也^{*1}
Tatsuya KAGEYAMA

田 中 大 輔^{*2}
Daisuke TANAKA

梶 谷 昭 仁^{*3}
Akihito KAJITANI

要 旨

長時間加熱したときの特性変化に着目し、マッド材におけるFe-Si₃N₄の添加効果について検討を行った。Fe-Si₃N₄を含むマッド材を還元雰囲気下1500℃で長時間加熱すると、Si₃N₄の分解反応によりβ-SiCを生成するが、このβ-SiCは原料としてあらかじめ添加しているSiCよりもマッド材の耐溶銹性を低下させないことがわかった。これは、β-SiCの生成と同時に酸窒化物も生成していることが原因であると推定された。また、Fe-Si₃N₄がSiCと比較して耐溶銹性に優れる理由は、Si₃N₄の分解反応にともない生成する酸窒化物の影響に加え、生成する窒素が、稼働面の気孔内圧を高めて溶銹による侵食を抑制している可能性が考えられた。

Abstract

We investigated the influence of the addition of Fe-Si₃N₄ on taphole mix focusing on change in characteristics caused by long heating time. β-SiC was generated from a decomposition reaction of Fe-Si₃N₄ in taphole mix after heating at 1500℃ for a long time. It was confirmed that this β-SiC didn't reduce molten iron corrosion resistance of taphole mix better than SiC which was added as a raw material beforehand. The reason is inferred to be that Silicon oxynitride is also generated with β-SiC at the same time. Fe-Si₃N₄ has better molten iron resistance than SiC. The reason may be that the Nitrogen released continuously by the decomposition reaction of Fe-Si₃N₄ raises the pore internal pressure of the hot face and reduces corrosion by molten iron in addition to generating Silicon oxynitride.

1. 緒言

高炉出銹孔閉塞材（通称、マッド材）は、高炉操業に関わる最も重要な耐火物である。しかしながら、マッド材は使用後サンプルの採取が容易でないため、実炉使用時の加熱によるマッド材の特性変化のメカニズムについてはまだ十分に解明されているとはいえず、推測の域を出ない。

過去の実験および実炉使用結果をもとにした改

1. Introduction

Taphole mix is one of the most important materials for blast furnace operation. But we can only imagine the mechanism of the characteristic change of taphole mix heated in actual use because we can't collect the sample after use.

In late years, from the history of past

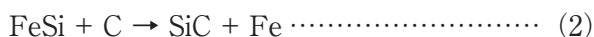
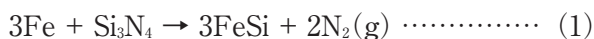
^{*1} 技術研究所 第2研究部 第1研究室 主任研究員 理学博士 Dr. Sci., Manager, Unshaped Refractories R&D Sec. No.1, Research Dept. No.2, Research Center

^{*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 第1研究室 Unshaped Refractories R&D Sec. No.1, Research Dept. No.2, Research Center

良の歴史を経て、近年、高炉用マッド材としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-(Fe)Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 質が主流となっている。そのなかで、特に耐スラグ性の向上を目的とし、非酸化物であるSiC、あるいは窒化珪素鉄($\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$)の活用が実炉使用結果からも有効であると認識されており、マッド材を構成する原料の30～50mass%を占めている。

特にマッド材の主要原料のひとつである $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ は、マッド材が 1300°C 以上に加熱されると、式(1)、(2)の反応が進み、マッド材中の $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ は周囲のC成分と反応してSiCを生成する。さらに、 Si_3N_4 の分解反応によって発生した窒素は、マッド材組織内の気孔の内圧を高め、溶銑やスラグが浸潤するのを抑制するといわれている¹⁻³⁾。



しかしながら、マッド材における $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ の添加効果については、特性へ与える影響や、その加熱時の挙動等まだ十分な研究がなされているとはいえない。本研究では、長時間加熱したときの特性変化に着目し、マッド材における $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ の添加効果について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

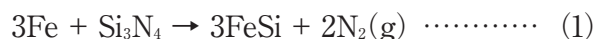
$\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ を含むマッド材を還元雰囲気下 1500°C で加熱すると、 Si_3N_4 の分解反応が進みSiCが生成する。そこで、マッド材における $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ の添加効果について検討を行うため、一般的な品質試験条件である還元雰囲気下 1500°C -3時間加熱に加えて、還元雰囲気下 1500°C -24時間加熱を行い、特性の比較を行った。

2.1 供試試料

試験配合をTable 1に示す。 $\text{SiO}_2\text{-(Fe)Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 質マッド材を基本配合サンプルAとし、 SiO_2 のうち10mass%を Al_2O_3 微粉で置換した配合をサンプルB、同様に SiO_2 のうち10mass%をSiC微粉で置換した配合をサンプルCとした。また、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ とSiCの耐溶銑性を比較するため、95mass%を $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ およびSiCとし、サンプル作製に必要な保形性を付与するために5mass%のカーボンブラックを添

い加え、改善の結果を実用、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-(Fe)Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ taphole mix has become a mainstream material for blast furnaces. For the purpose of improvement of slag corrosion resistance, it is recognized that utilization of SiC and $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ as non-oxide is effective from the results in actual use, and these raw materials occupy from 30 to 50mass% in taphole mix composition.

When taphole mix containing $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ as one of the main materials is heated at over 1300°C , the reaction of eq.(1) and (2) occur, and the $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ in the taphole mix generates SiC according to the reaction with neighboring Carbon. Furthermore, it is said that Nitrogen generated by a decomposition reaction of Si_3N_4 raises the stomatal internal pressure in the taphole mix microstructure, and restrains molten iron and slag penetration¹⁻³⁾.



However we don't yet know well what kind of influence these raw materials have on taphole mix properties, this area hasn't been researched much. In this study, we investigated the influence of the addition of $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ on taphole mix, focusing on change in characteristics caused by long heating time.

2. Experiment

When taphole mix containing $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ is heated at 1500°C in a reducing atmosphere, the decomposition reaction of Si_3N_4 occurs, and SiC is generated. Therefore, to investigate the influence of the addition of $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ focusing on long-time heating, we compared samples heated at 1500°C in a reducing atmosphere for 24 hours with those heated for 3 hours as general condition of quality inspection.

2.1 Samples for experiment

Table 1 shows the formulation of samples. $\text{SiO}_2\text{-(Fe)Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ taphole mix is basic formulation sample A, the formulation that replaced

Table 1 Composition of samples

		A-3	A-24	B-3	B-24	C-3	C-24	D	E
		SiO ₂ -rich (base)		Al ₂ O ₃ addition		SiC addition		Si ₃ N ₄	SiC
	Heating time / h	3	24	3	24	3	24	3	3
Composition / mass%	SiO ₂	56		46		46		—	—
	Fe-Si ₃ N ₄	30						95	—
	Carbon	14						5	
	Al ₂ O ₃	—		10		—		—	—
	SiC	—		—		10		—	95
Coal tar / mass%		18		17		17		19.8	17.4

加した配合をそれぞれサンプルD, およびサンプルEとした。

バインダーにはコールタールを使用し、あらかじめ60℃に保温した粉末配合物とコールタールとを万能ミキサーを用いて40分間混練した。コールタールの添加量は、マーシャル値（押し出し抵抗値）が同じになるように調整した。得られた混練物は40×40×160mmの形状に5MPaで成形した後、300℃-24時間で予備加熱処理を行った。その後、サンプルをサヤにコークスブリーズとともに詰め、電気炉にて1500℃-3時間、あるいは24時間の加熱処理を行った。サンプルA～Eにおいて3時間加熱したものをそれぞれA-3, B-3, C-3, D, Eとし、サンプルA～Cにおいて24時間加熱したものをそれぞれA-24, B-24, C-24とした。

2. 2 評価方法

加熱後サンプルの重量変化率、曲げ強さ、圧縮強さ、および見掛け孔率の測定を行った。また、各加熱後サンプルの一部を粉碎し、化学分析、および粉末X線回折により組成の同定を行った。さらに、加熱後サンプルの周りをキャストابلで鑄込み侵食試験用形状とし、高周波誘導炉により侵食試験を行った。侵食試験は1500～1530℃で4時間実施し、侵食剤は銑鉄10kgと高炉スラグを用いて行った。高炉スラグは400gを1時間ごとに代入えて試験を行った。

3. 実験結果

Fig.1にサンプルA～Cの1500℃-3時間加熱後

10mass% of SiO₂ with Al₂O₃ is sample B, and the formulation that replaced 10mass% of SiO₂ with SiC is sample C. In order to make the difference in molten iron corrosion resistance between Fe-Si₃N₄ and SiC clear, we prepared 95mass% Fe-Si₃N₄ samples and 95mass% SiC samples (Samples D, E). Both samples contain 5mass% of carbon black in order to maintain adequate plasticity. Coal tar was used as binder. Each sample was mixed with coal tar at 60℃ by a planetary mixer for 40min. The amount of coal tar was adjusted so that each mix had the same Marshal value (extruding pressure). The mixes were put into molds in the shape of 40×40×160mm and pressed at 5MPa. Then they were pre-heated at 300℃ for 24 hours. The samples were heated at 1500℃ for 3 hours or for 24 hours in a coke breeze in an electric furnace. The Samples heated at 1500℃ for 3 hours were denoted as A-3, B-3 and C-3, and those heated for 24 hours were denoted as A-24, B-24 and C-24.

2. 2 Experimental method

The weight change, modulus of rupture, cold crushing strength and apparent porosity were measured after heating at 1500℃ for 3 hours and for 24 hours. A part of the samples was crushed and the composition was identified by chemical analysis and X-ray diffraction. The corrosion test samples were prepared by being assembled with castable refractory in order to

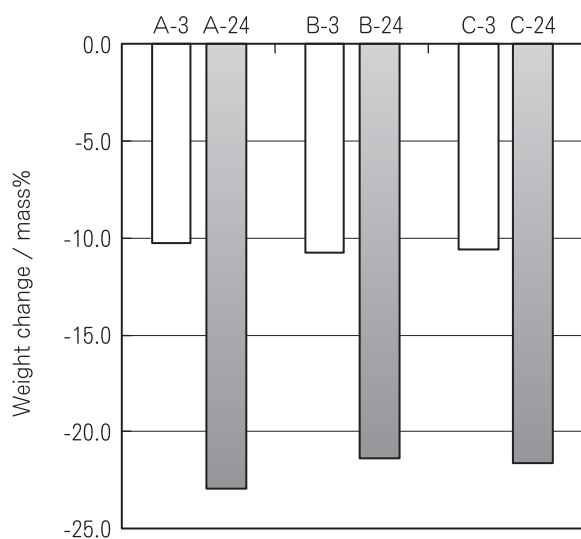


Fig.1 Weight change of samples after heating at 1500°C for 3h and for 24h.

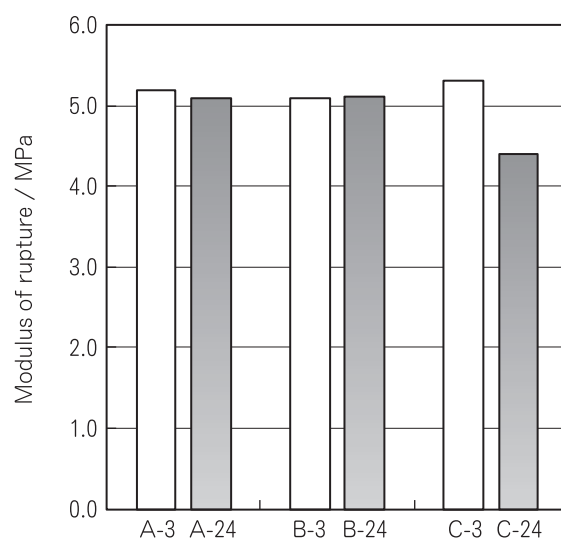


Fig.2 Modulus of rupture of samples after heating at 1500°C for 3h and for 24h.

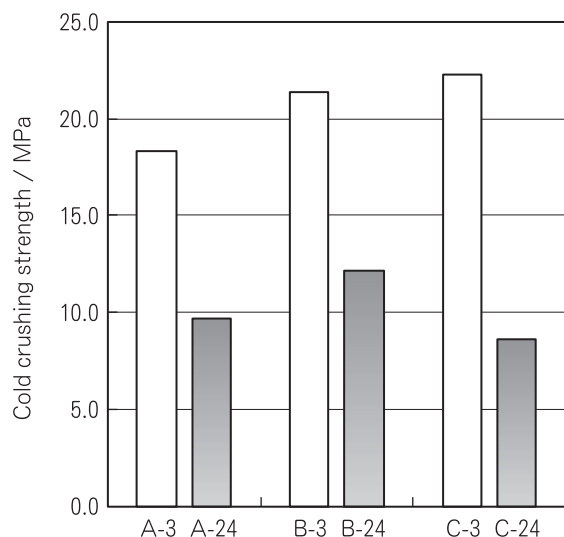


Fig.3 Cold crushing strength of samples after heating at 1500°C for 3h and for 24h.

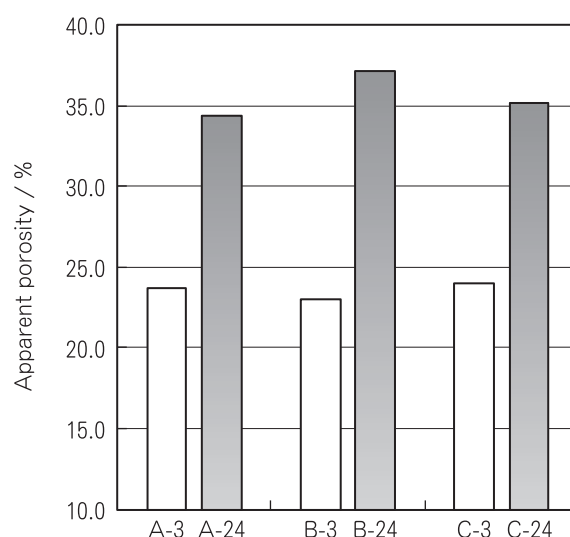


Fig.4 Apparent porosity of samples after heating at 1500°C for 3h and for 24h.

と24時間加熱後の重量変化率の結果を示す。いずれのサンプルも24時間加熱後は3時間加熱後と比較して重量減少が著しく進行している。Fig.2～4に曲げ強さ、圧縮強さ、見掛け孔率の測定結果を示す。曲げ強さは24時間加熱後に同等か若干の低下傾向が認められた。一方、圧縮強さはいずれのサンプルも24時間加熱後に大幅に低下し、見掛け孔率も大幅に増大した。

Fig.5に侵食試験の結果を示す。侵食指数はサンプルA-3の侵食量を100としたときの各サンプ

achieve specific shape for corrosion test. We evaluated the corrosion resistance of taphole mix samples by high-frequency induction furnace method using molten pig iron and blast furnace slag at the temperature range between 1500 and 1530°C for 4 hours. Blast furnace slag was replaced at 400g per hour during the test.

3. Experimental Results

Fig.1 shows the weight change after heating at 1500°C for 3 hours and for 24 hours. The

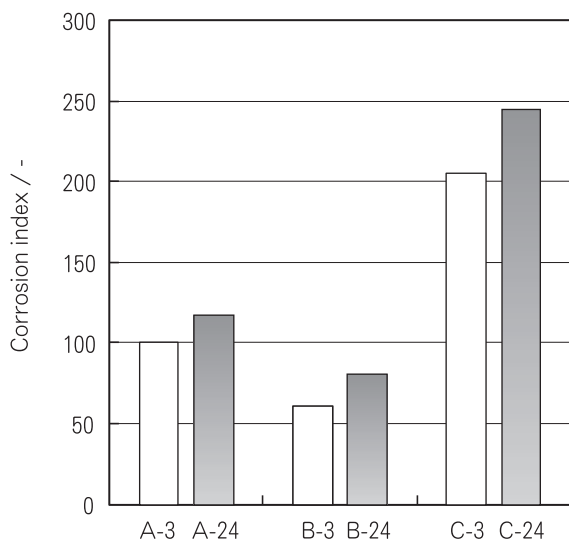


Fig.5 Corrosion index of samples after heating at 1500°C for 3h and for 24h.

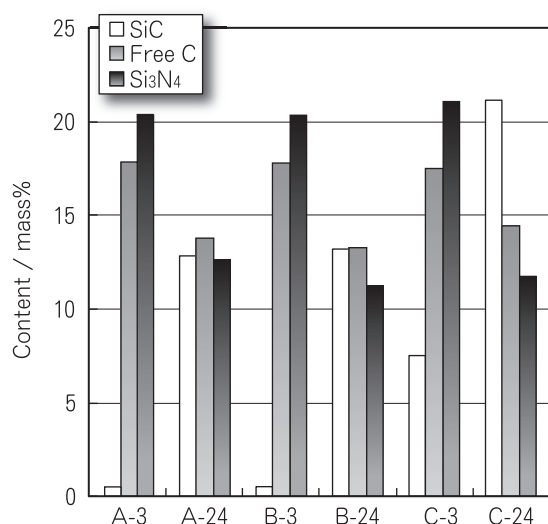


Fig.6 Chemical analysis result of samples after heating at 1500°C for 3h and for 24h.

ルの侵食量を指数で示している。なお、各サンプルにおける侵食量の違いは、ほとんどが溶銑浸漬部の侵食量の影響であり、耐溶銑性の評価指標となっていた。サンプルA-3、A-24と比較し、Al₂O₃微粉を添加したサンプルB-3、B-24は耐食性が良好であり、SiC微粉を添加したサンプルC-3、C-24は耐食性の著しい低下が認められた。3時間加熱後と24時間加熱後との比較においては、いずれのサンプルも24時間加熱後は耐食性の低下傾向が認められた。

Fig.6に1500°C-3時間加熱後と24時間加熱後の

weight change of all samples after heating for 24 hours was markedly increased as compared with that of 3 hours. In Fig.2 to 4 the results of modulus of rupture, cold crushing strength and apparent porosity are shown, respectively. The modulus of rupture after heating for 24 hours was almost same or slightly low. On the other hand the cold crushing strength of all samples was greatly decreased after heating for 24 hours and the apparent porosity was greatly increased, too.

Fig.5 shows the results for molten iron corrosion resistance. The corrosion index shows the relative value normalized by the corrosion volume of A-3. In this experiment, corrosion amount of iron-contacting area was so large that influence of corrosion of slag-contacting area was negligible. Sample B-3 and B-24, with Al₂O₃ fine powder added, had good corrosion resistance in comparison with sample A-3 and A-24. Corrosion resistance of sample C-3 and C-24 which contained SiC fine powder was considerably poor. In all samples, the corrosion resistance showed a tendency to decrease after heating for 24 hours in comparison with that of 3 hours.

Fig.6 shows the chemical analysis result of SiC, Free C and Si₃N₄ of the samples after heating at 1500°C for 3 hours and for 24 hours. After heating at 1500°C for 24 hours, the amount of Si₃N₄ and C were decreased, and SiC was generated and increased in A-24, B-24 and C-24. On the other hand, it was confirmed that from the results of A-3 and B-3 which didn't contain SiC after heating at 1500°C for 3 hours, not much SiC was generated from the decomposition reaction of Si₃N₄. Fig.7 shows X-ray diffraction pattern of A-3 and A-24 which are basic formulation. The generation of SiC was not able to be confirmed after heating at 1500°C for 3 hours, but the X-ray diffraction peak that supported generation of β-SiC was confirmed after heating for 24 hours.

Fig.8 shows the result of corrosion resistance

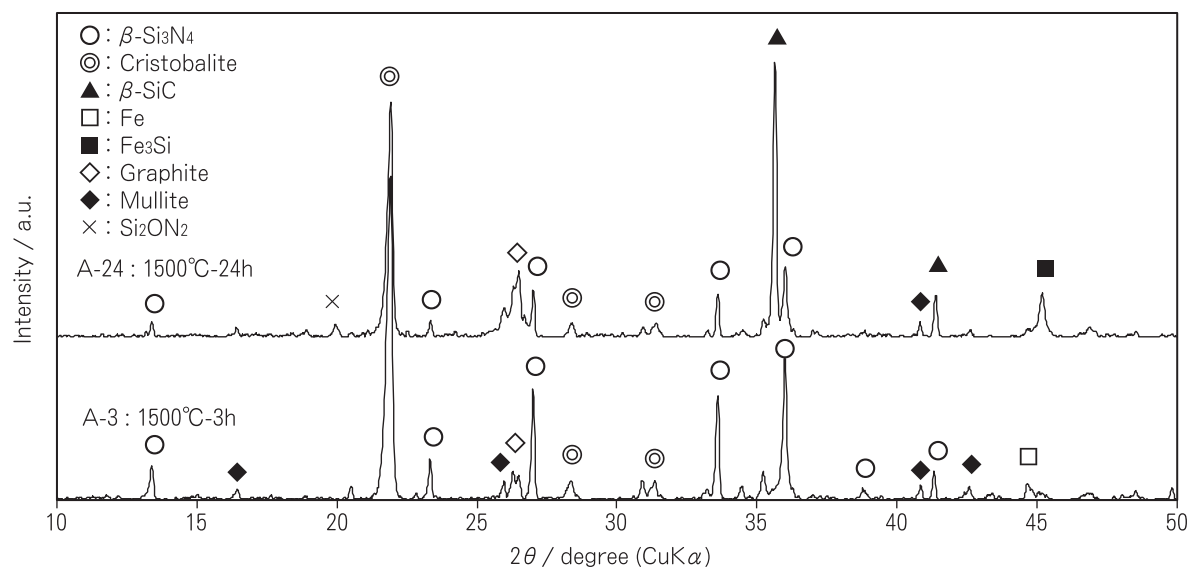


Fig.7 XRD patterns of sample A-3 and A-24.

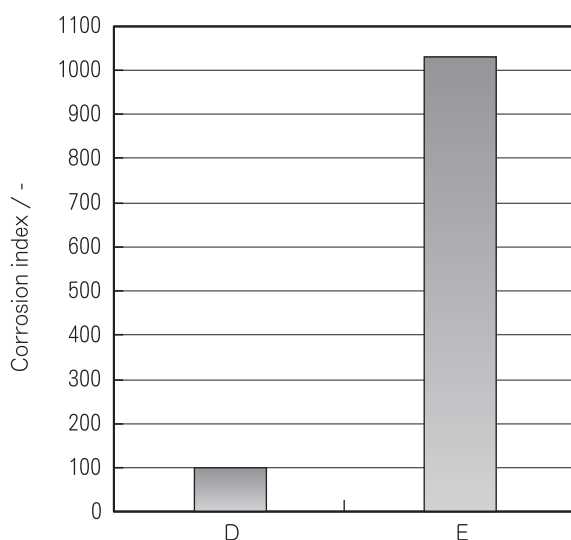


Fig.8 Corrosion index of sample D and E.

SiC, Free C, Si_3N_4 の化学分析結果を示す。1500℃-24時間加熱後はA-24, B-24, C-24の3種すべてにおいて、 Si_3N_4 とCが減少しSiCが生成・増加していた。一方、SiCを含有していないA-3, B-3の結果から、1500℃-3時間加熱後では Si_3N_4 の分解反応にともなうSiCはほとんど生成していないことがわかる。Fig.7に基本配合であるA-3とA-24の粉末X線回折パターンを示す。この結果からも1500℃-3時間加熱後ではSiCの生成は認められず、24時

evaluation of sample D and E. The corrosion index shows the relative value of the corrosion volume normalized by D. The molten iron corrosion resistance of SiC is markedly inferior to that of Si_3N_4 , because the corrosion amount of SiC was ten times more than that of Si_3N_4 .

4. Discussion

A large drop in cold crushing strength and the large increase in apparent porosity were recognized with marked weight loss by the escaping of Nitrogen from Si_3N_4 in all three kinds of samples after heating for 24 hours. In addition, from the corrosion test result, after heating 24 hours the corrosion resistance of all samples decreased in comparison with that of the samples after heating for 3 hours. Fig.9 shows the relationship between apparent porosity and corrosion index. The influence on corrosion resistance caused by the difference in apparent porosity is relatively small, and it may be said that the influence of the difference in materials is large. These results reflect the characteristic of Al_2O_3 being superior in molten iron corrosion resistance and SiC being inferior in molten iron corrosion resistance.

間加熱後に β -SiCの生成を裏付けるピークが確認できた。

Fig.8にサンプルD($\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$)とサンプルE(SiC)の侵食試験の結果を示す。サンプルDの侵食量を100としたときのサンプルEの侵食量を指数で示して比較している。サンプルEの侵食量はサンプルDの10倍を超えており、SiCは $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ に比べて著しく耐溶銑性が劣っているといえる。

4. 考察

24時間加熱後サンプルは、A-24、B-24、C-24の3種すべてにおいて、 Si_3N_4 からの窒素の消失による著しい重量減少をとめない、見掛気孔率の大幅な増大と圧縮強さの大幅な低下が認められた。また、侵食試験結果からは、24時間加熱後は3時間加熱後と比較してすべてのサンプルで耐食性が低下した。Fig.9に見掛気孔率と侵食指数の関係を示す。各サンプルの3時間加熱後と24時間加熱後の見掛気孔率の大きな違いが耐食性へ与える影響は比較的小さく、各サンプル間の材質の違いが耐食性へ与える影響が大きいといえる。すなわち、基本配合サンプルAに耐溶銑性に優れる Al_2O_3 微粉を使用したサンプルBが耐食性に優れ、耐溶銑性に劣るSiC微粉を使用したサンプルCが耐食性に劣る結果となった。

Fig.6で示したように、いずれのサンプルにおいても24時間加熱後は3時間加熱後と比較して、 Si_3N_4 の分解反応にともない生成した β -SiCが存在し、サンプル中のSiC量は大幅に増加している。Fig.10に加熱後サンプル中のSiC含有量と侵食指数の関係を示す。原料としてSiCをあらかじめ添加しているサンプルC-3と比較し、24時間加熱により多量に生成した β -SiCを含むサンプルA-24およびB-24は、SiC含有量が多いにもかかわらず耐食性に優れる結果となった。

Fig.8の結果は、SiCは $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ に比べて著しく耐溶銑性が劣ることを示しており、24時間加熱により Si_3N_4 量が減少し、SiC量が増加したA-24およびB-24は耐溶銑性が大幅に低下すると予想された。しかしながら、SiC量が多いわりには耐食性の低下はそれほど大きくなく、マッド材中の Si_3N_4 の

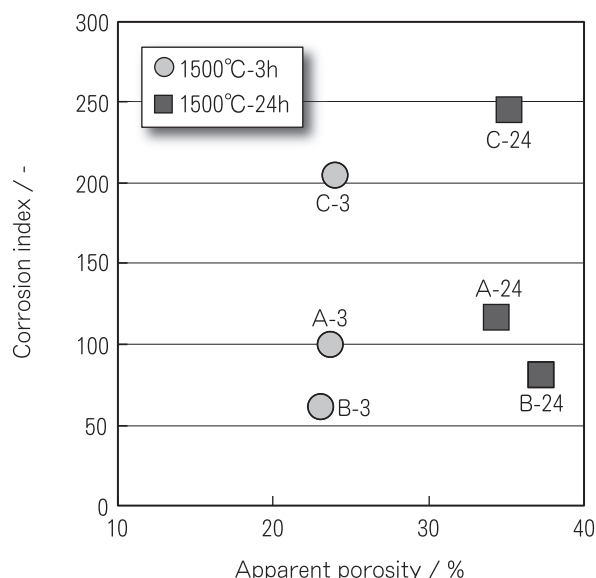


Fig.9 Relationship of apparent porosity and corrosion index.

β -SiC was generated in all samples after heating for 24 hours and increased significantly in comparison with that in those heating for 3 hours. Fig.10 shows the relationship between SiC content and corrosion index of the samples after heating. Sample A-24 and B-24 contained a large quantity of β -SiC formed by heating for 24 hours shows superior in molten iron corrosion resistance in comparison with sample C-3 which contained SiC which was added as a raw material beforehand.

This result shows that the β -SiC formed by a decomposition reaction of the $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ in the taphole mix doesn't reduce molten iron corrosion resistance of taphole mix more than SiC which was added as a raw material beforehand.

Fig.8 shows the SiC is markedly inferior to $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ in molten iron corrosion resistance. It was predicted that the molten iron corrosion resistance of samples A-24 and B-24, with increased SiC content and decreased Si_3N_4 content by heating at 1500°C for 24 hours would significantly decay. As the molten iron corrosion resistance is not markedly decreased considering the SiC content, it was confirmed that this

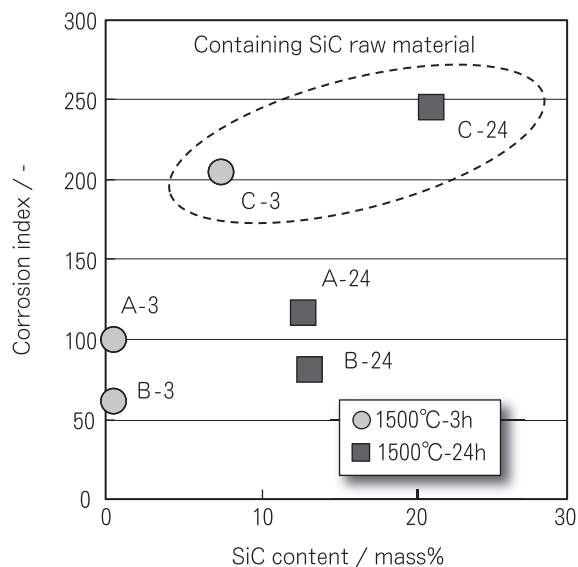


Fig.10 Relationship of SiC content and corrosion index.

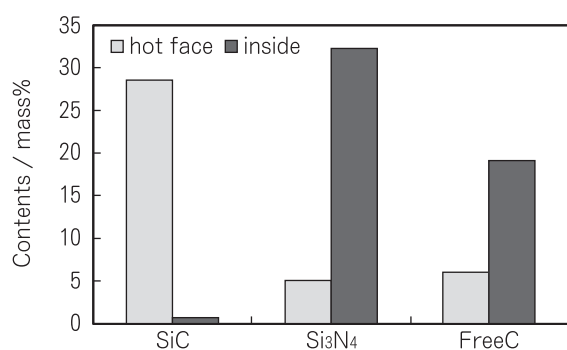


Fig.12 Chemical analysis results of hot face and inside of specimen after corrosion test.

分解反応にともない生成した β -SiCは、原料としてあらかじめ添加しているSiCよりもマッド材の耐溶銑性を低下させないことがわかった。この理由については明確ではないが、Fig.7の粉末X線回折結果から、24時間加熱後では Si_2ON_2 のピークが確認できるため、 β -SiCの周辺に酸窒化物が生成されている可能性が考えられる。すなわち、マッド材中の Si_3N_4 は分解反応により β -SiCを生成するが、同時に酸窒化物も生成するためSiCよりも耐溶銑性に優れると考えられる。

さらに、 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ を含有するマッド材が溶銑と接触したときの反応挙動について以下の検証を

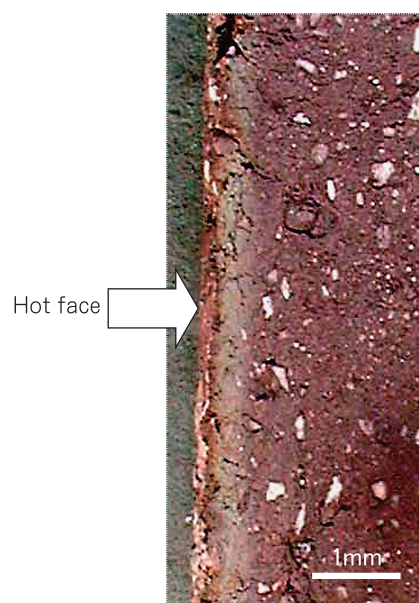


Fig.11 Cross section of specimen after corrosion test.

β -SiC was generated from a decomposition reaction of the $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ in taphole mix. It didn't reduce molten iron corrosion resistance of the taphole mix better than SiC which was added as raw material beforehand. The reason is unclear, but XRD (Fig.7) shows the diffraction peak of Si_2ON_2 after heating for 24 hours, and suggest that Silicon oxynitride is generated around β -SiC at the same time. That is to say, β -SiC is generated from a decomposition reaction of the $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ in the taphole mix and Silicon oxynitride is also generated around β -SiC at the same time. So the molten iron resistance of $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ is better than that of SiC.

In addition, we inspected the reaction behavior of taphole mix containing $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ when it contacts with pig iron as follows. Fig.11 shows a cut section photograph of a sample after the corrosion test of the taphole mix containing $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ by a high frequency induction furnace for 4 hours at 1500-1530°C. A several millimeters thick discolored layer in the hot face contacting the molten iron was recognized.

Fig.12 shows the chemical analysis result of the discolored region and the non-discolored

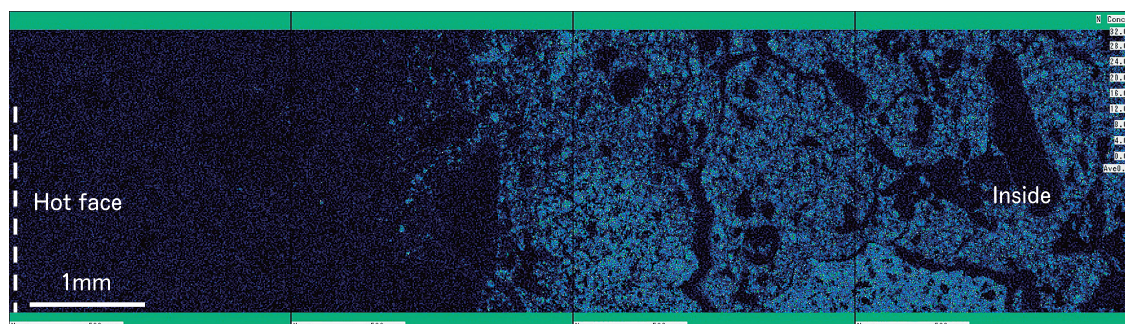


Fig.13 EPMA image of N analysis near hot face after corrosion test.

行った。Fe-Si₃N₄を含有するマッド材を高周波誘導炉により1500～1530℃で4時間侵食試験を行ったときの侵食試験後サンプルの切断面写真をFig.11に示す。溶銑と接触している稼働面では数mmの領域で変色層が認められた。この稼働面の変色層と稼働面から数十mm内部の変色していない領域の化学分析結果をFig.12に示す。稼働面ではSi₃N₄とFree Cが減少し、多量のSiCが生成しており、Si₃N₄の分解反応が起こっていると推定された。稼働面の変色層と変色していない境界部を含む領域のEPMAによる窒素の面分析結果をFig.13に示す。稼働面の変色層では窒素が消失していることが確認された。これらの結果は、溶銑から受ける熱により、溶銑と接触する稼働面のわずか数mmの領域でのみSi₃N₄の分解反応が起こっており、窒素を放出していることを示唆している。また、稼働面から5mm以上内部では窒素は存在しており、Fig.6に示した1500℃-3時間加熱後と24時間加熱後の化学分析の結果やFig.7の粉末X線回折結果から、1500℃-3時間加熱後ではSi₃N₄の分解反応はほとんど起こっておらず、1500℃-24時間加熱後でもまだSi₃N₄は残存していることを考えると、Si₃N₄の分解反応は緩やかに進行していると推察できる。すなわち、Si₃N₄の分解反応により継続的に放出される窒素が、稼働面の気孔内圧を高めて溶銑による侵食を抑制している可能性が考えられる。

5. まとめ

長時間加熱したときの特性変化に着目し、マッド材におけるFe-Si₃N₄の添加効果について検討を行った結果、以下の知見を得た。

region that is tens of millimeters inside from the hot face. A decomposition reaction of Fe-Si₃N₄ was inferred as follows; the amount of Fe-Si₃N₄ and Free C decreased in the hot face and a large quantity of SiC was formed. Fig.13 shows the EPMA area analysis of Nitrogen distribution from the discolored region to non-discolored region. The disappearance of Nitrogen in the discolored region of the hot face was reconfirmed. These results suggest that a decomposition reaction of Fe-Si₃N₄ occurs only in the several millimeters from the hot face contacting with heat of molten iron. Nitrogen exists more than 5 mm inside from the hot face after corrosion test and decomposition reaction of Fe-Si₃N₄ does not occur after heating at 1500℃ for 3 hours and Si₃N₄ remains after heating at 1500℃ for 24 hours from results of chemical analysis (Fig.6) and an X-ray diffraction data pattern (Fig.7). According to above results, it is inferred that the decomposition of Fe-Si₃N₄ proceeds slowly. That is to say, we can consider the possibility that the Nitrogen released continuously by the decomposition reaction of Fe-Si₃N₄ raises the pore internal pressure of the hot face and reduces corrosion by molten iron.

5. Conclusion

We gained new insight as follows from the results of our study on the effect of Fe-Si₃N₄ addition on the property of taphole mix, focusing on the change in characteristics by long heating time.

- 1) Fe-Si₃N₄を含むマッド材を還元雰囲気下1500℃で長時間加熱すると、Si₃N₄の分解反応によりβ-SiCを生成するが、このβ-SiCは原料としてあらかじめ添加しているSiCよりもマッド材の耐溶銑性を低下させないことがわかった。これは、β-SiCの生成と同時に酸窒化物も生成していることが原因であると推定された。
- 2) マッド材中のFe-Si₃N₄はSiCよりも耐溶銑性に優れることがわかった。この理由として、Si₃N₄の分解反応にともない生成する酸窒化物の影響に加え、緩やかな分解反応により継続的に放出される窒素が、稼動面の気孔内圧を高めて溶銑による侵食を抑制している可能性が考えられた。
- 1) β-SiC is generated from a decomposition reaction of the Fe-Si₃N₄ in the taphole mix after heating at 1500℃ for 24 hours. It was confirmed that this β-SiC didn't reduce molten iron corrosion resistance of taphole mix more than SiC which was added as a raw material beforehand. The reason is inferred that Silicon oxynitride is also generated with β-SiC at the same time.
- 2) Fe-Si₃N₄ is better than SiC in molten iron resistance. The reason can be considered to be that the Nitrogen released continuously by the decomposition reaction of Fe-Si₃N₄ raises the pore internal pressure of the hot face and reduces corrosion by molten iron in addition to generating Silicon oxynitride.

References

- 1) K. Iizuka, K. Kometani and T. Kaga : Taikabutsu, 48 [11] 577 (1996).
- 2) K. Kometani, K. Iizuka and T. Kaga : Taikabutsu, 50 [6] 326-330 (1998).
- 3) Japan Pat. P2011-16667A (2011).
- 4) T. Kageyama, R. Nakamura, T. Kaneshige, H. Sumimura and M. Kitamura : Taikabutsu, 50 [10] 539 (1998).