

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

溶銑温度が主樋ML材の損耗速度に
与える影響

Influence of Iron Temperature on Blast Furnace
ML Castable Corrosion Rate

森 本 喜 久
Yoshihisa MORIMOTO

安 尾 幸 祐
Kosuke YASUO

品川技報

溶銑温度が主樋ML材の損耗速度に与える影響

Influence of Iron Temperature on Blast Furnace ML Castable Corrosion Rate

森 本 喜 久^{*1}
Yoshihisa MORIMOTO

安 尾 幸 祐^{*2}
Kosuke YASUO

要 旨

高炉主樋ML材において、出銑温度の上昇が損耗速度と材料特性に与える影響を調査した。

1500℃の温度条件で行った侵食試験の結果と比べ1550℃では約2.9倍、1600℃では約5.5倍と大幅に損耗速度は増加した。また、一度1550℃以上の高温にさらされた場合、耐食性の低下が認められ、これは1500℃ではSiCのFree Cの酸化抑制作用があるが、1550℃以上ではSiCのFree Cの酸化抑制作用が失われること、またFree CとSiO₂が系外へ散逸することによる組織のポーラス化が原因だと考えられた。

実炉において1550℃以上の高温の出銑があると、主樋ML材の損耗が非常に大きくなり、さらに一度高温にさらされ耐食性が低下した部位が残存している間は、出銑温度が低下した後も損耗速度が大きい状態が継続することが示唆された。

Abstract

The influence of tapping temperature rise on the wear rate and properties of blast furnace main trough ML material was investigated.

Compared with the results of the corrosion test carried out at 1500℃, the wear rate increased by about 2.9 times at 1550℃ and about 5.5 times at 1600℃. In addition, once exposed to high temperatures exceeding 1550℃, corrosion resistance was found to deteriorate. This is because at 1500℃ the function of SiC as a Free C antioxidant is retained, but the function of SiC as a Free C antioxidant is lost when temperatures exceed 1550℃. A highly porous structure is also a cause of corrosion resistance deterioration. SiO₂ and Free C are dissipated outside the system as SiO(g) and CO(g) as the heating temperature rises.

In the actual furnace, if there is high-temperature tapping exceeding 1550℃, the wear rate of the main trough ML castable becomes very large. The decreased corrosion resistance of part which is exposed to high temperature once remains, even if the tapping returns to normal temperature.

1. 緒言

高炉主樋は出銑孔から排出される溶銑滓を比重差により溶銑とスラグに分離するための樋である。主樋は垂直方向に2箇所の局部損傷が起こ

1. Introduction

The main trough of the blast furnace plays a role in separating molten iron and slag from their mixed liquids drained from taphole by

*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 東日本工場 鹿島製造部 主任部員 Staff Manager, Kashima Plant, East Japan Works

ることが知られており¹⁾、日本国内においてはそれぞれの損傷に対応するため上方部の損傷位置にはSiC-Al₂O₃-C質のSL材、下方部の損傷位置にはAl₂O₃-spinel-SiC-C質のML材が適用されることが一般的である。

これら主樋材の損耗速度は出銑温度上昇にともない増大し、その要因としては①溶銑、スラグの溶解度や拡散速度など侵食剤特性の変化による影響、②耐食性など材料特性の変化による影響があげられる。

通常排出される溶銑の平均的な温度は1500℃から1530℃であるが、個々の出銑においては、1600℃近い温度になる場合があり、その場合の主樋材の損耗速度は非常に大きくなることが予想される。さらに、一度高温出銑にさらされ材料特性が変化した部位においては、通常の温度に戻った出銑においても損耗速度が変化する可能性がある。

しかし、1600℃近い高温の出銑が具体的に主樋材の損耗速度や材料特性にどの程度影響を与えるかについて調査、報告された例は少ない。

そこで本検討では主樋ML材において、異なる温度条件で侵食試験と各種物性測定を行い、出銑温度の変化が損耗速度と材料特性に与える影響について調査を行ったので、以下に報告する。

2. 試験内容

2.1 供試試料

供試試料は主樋ML材で一般的に使用されているAl₂O₃-spinel-SiC-C質とした。供試試料の配合をTable 1に示す。配合した試料を適当な流動性が得られる水分量で混練した後、型枠に casting、室温で養生後、110℃-24h乾燥し試験片を作製した。

Table 1 Composition of specimens

Material	Content (mass%)
Spinel	55
Alumina	22
SiC	15
Carbon	5
Others	3

specific gravity difference. It is well-known that there are two local damages in the vertical direction¹⁾. Therefore, SiC-Al₂O₃-C castable is generally used as the main trough castable for the upper damage position and Al₂O₃-spinel-SiC-C castable is used for the lower damage position in response to the difference of damage factors in Japanese ironworks.

The wear rate of these main trough castables increases with molten iron temperature, and the factors are ① change in the corrosion agent properties of molten iron and slag such as solubility and diffusion speed, ② change of material properties such as corrosion resistance.

The average molten iron temperature is 1500℃ to 1530℃, but for individual tapping, it may be close to 1600℃. In that case, it is expected that the wear rate of the main trough castable increases significantly. Furthermore, in the part exposed to high molten iron temperature tapping and changed material properties, the wear rate may change even if molten iron returns to normal temperature.

However, there are few studies and reports on how much tapping at high temperatures close to 1600℃ specifically affects the wear rate and material properties.

In this study, therefore, corrosion tests and various physical property measurements under different temperature conditions were carried out on main trough ML castable and we studied the influence of molten iron temperature change on wear rate and material properties.

2. Experiment Method

2.1 Test sample

The test sample composition was based on Al₂O₃-spinel-SiC-C castable which is generally adopted for main trough ML castable. Table 1 shows the composition of the test samples. These test samples were mixed with water to exhibit

2. 2 物性試験, 化学分析, 粉末X線回折

作製した試験片をコークスブリーズ中に埋没させ1500℃-3h, 1550℃-3h, 1600℃-3hの3条件で還元焼成を行い, 各加熱後の試料の曲げ強さ, 見掛け気孔率, 重量変化率, 化学組成, 粉末X線回折の測定を行った。

2. 3 侵食試験

侵食試験は高周波誘導炉法で行い, 侵食剤は銑鉄と高炉スラグとし, 高炉スラグについては1hごとに交換を行った。試験後の試料の最大損耗厚みを測定し, 損耗速度を計算した。

侵食試験は2通りの方法で行った。

まず, 110℃-24h乾燥後の試料を用い, 温度条件1500℃, 1550℃, 1600℃でそれぞれ侵食試験を行い, 温度条件の変化による侵食剤側, 材料側両者の特性変化が損耗速度に与える影響を調査した。

次に, 事前に1500℃-3h, 1550℃-3h, 1600℃-3hの3条件で還元焼成を行い, あらかじめ材料特性を変化させておいた試料を1500℃の温度条件で同時に侵食試験を行った。これにより侵食剤側の温度変化による特性変化の影響を除外し, 材料側の特性変化が損耗速度に与える影響を調査した。

3. 実験結果

3. 1 物性試験

Fig.1～3に加熱温度変化に対する各種物性変化を示す。曲げ強さは1500℃加熱後と1550℃加熱後ではほぼ同等であるが, 1600℃加熱後では減少した。見掛け気孔率と重量減少率は加熱温度が高くなるほど増加する傾向を示した。

3. 2 化学分析結果

Fig.4～6に加熱温度変化に対するSiO₂, SiC, Free C含有量の変化を示す。SiO₂, SiC, Free Cすべてにおいて加熱温度が上昇するほど含有量が低下する傾向を示した。

3. 3 粉末X線回折

Fig.7に粉末X線回折の測定結果を示す。加熱温度が高くなるほどスピネルのピークが高角側にシフトした。Fig.8にコランダム最強線(113)の積分強度を示す。加熱温度が高くなるほどコランダム最強線の積分強度が小さくなる傾向を示した。ま

appropriate flowability and cast into molds. After curing at room temperature and drying for 24 hours at 110℃, test samples were prepared.

2. 2 Physical properties test, chemical analysis, XRD analysis

The test samples were heated at 1500℃, 1550℃, and 1600℃ for 3 hours in a coke breeze. After each heat, the modulus of rupture, apparent porosity, weight change, chemical analysis, and XRD were measured.

2. 3 Corrosion test

The corrosion test was carried out by high frequency induction furnace method with pig iron and blast furnace slag. The slag was replaced every hour. After the test the maximum wear thickness of the test samples was measured and the wear rate was calculated.

The corrosion test was carried out in two ways.

First, the corrosion tests were carried out at 1500℃, 1550℃, and 1600℃, respectively, using samples dried for 24 hours at 110℃. The manner in which both corrosion agent and material change due to test temperature change affects wear rate was investigated.

Secondly, a corrosion test was carried out at 1500℃, using test samples which were preheated at 1500℃, 1550℃, and 1600℃ for 3 hours changing their properties. The manner in which material properties change due to test temperature change affects wear rate was investigated, excluding the influence of the corrosion agent property change due to test temperature change.

3. Results

3. 1 Physical properties

Figs.1 to 3 show the change in physical properties with the heating temperature change. The modulus of rupture for the 1550℃ heating was almost the same as the 1500℃ heating, but

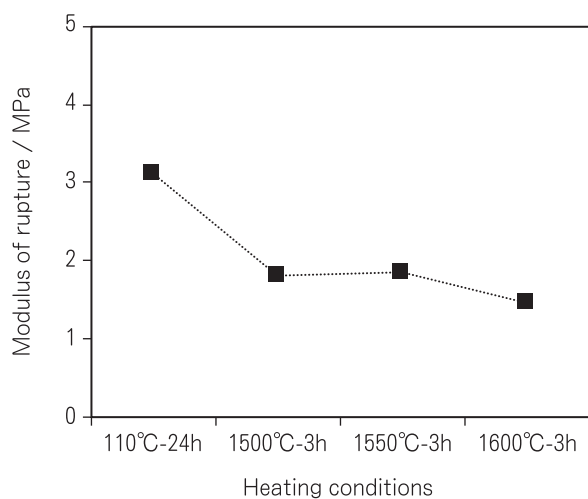


Fig.1 Influence of heating temperature on modulus of rupture.

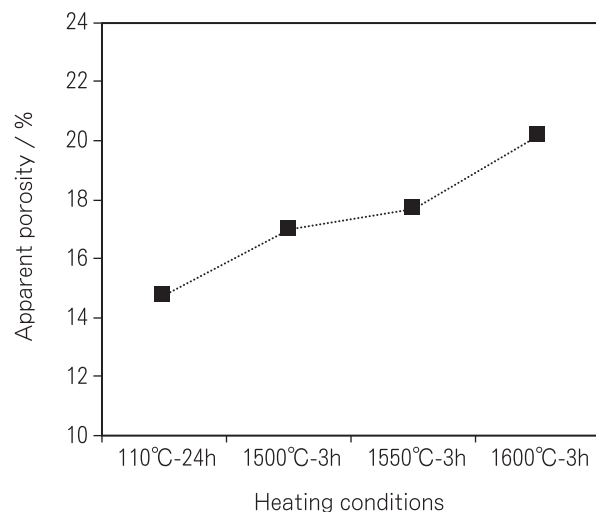


Fig.2 Influence of heating temperature on apparent porosity.

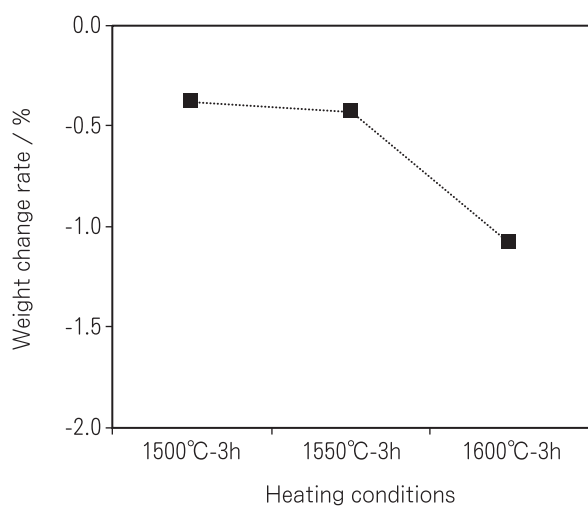


Fig.3 Influence of heating temperature on weight change rate.

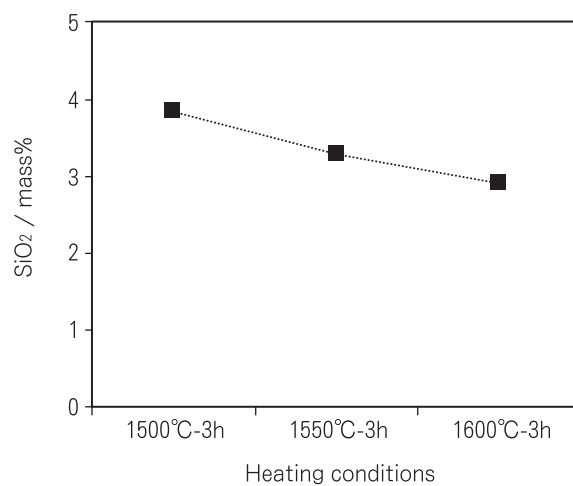


Fig.4 Influence of heating temperature on SiO₂ content.

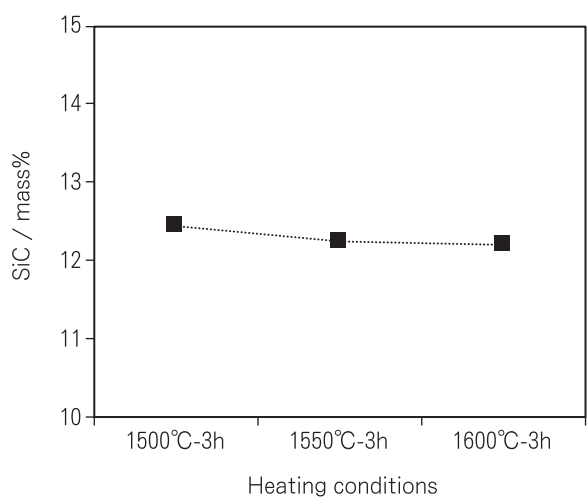


Fig.5 Influence of heating temperature on SiC content.

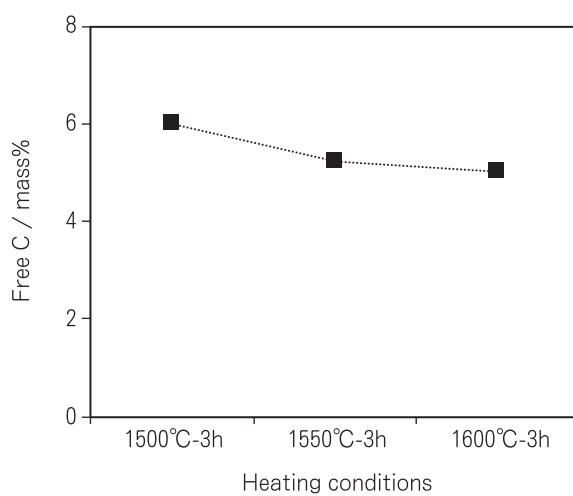


Fig.6 Influence of heating temperature on Free C content.

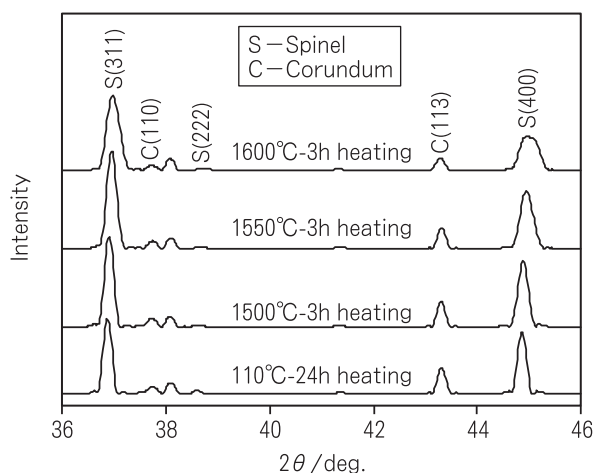


Fig.7 X-ray diffractions after heating.

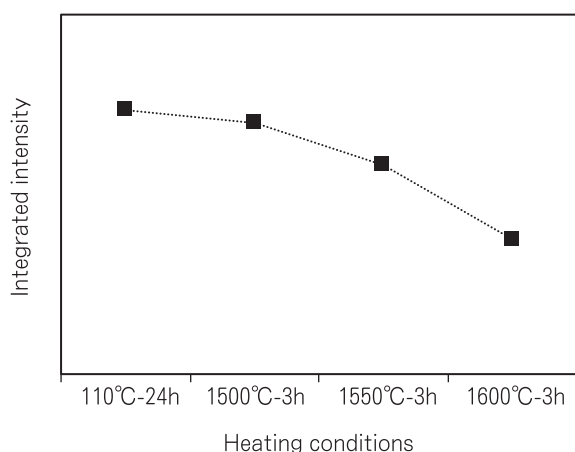


Fig.8 Change of integrated intensity of strongest peak of corundum.

た、スピネルとコランダム以外にAlとMgを含む鉱物相は確認されなかった。

3. 4 侵食試験結果

Fig.9に各温度条件での損耗速度の結果を示す。1500℃の温度条件と比較すると、1550℃では約2.9倍、1600℃では約5.5倍と、大幅に損耗速度は増加した。

Fig.10に事前に熱処理を行った試料を1500℃の温度条件で侵食試験を行った際の、損耗速度を示す。1500℃熱処理後の試料と比較すると、1550℃熱処理後の試料は約1.1倍、1600℃熱処理後の試料は約1.2倍損耗速度が増加した。

decreased in the 1600℃ heating compared to 1500℃ heating. The apparent porosity and the weight reduction rate increased with the heating temperature rise.

3. 2 Chemical analysis

Figs.4 to 6 show the change of the SiO_2 , SiC, and Free C contents with the heating temperature change. The SiO_2 , SiC, and Free C contents decreased with the heating temperature rise.

3. 3 XRD analysis

Fig.7 shows the XRD patterns. Spinel peaks shifted to a higher angle with the heating temperature rise. Fig.8 shows integrated intensity of the strongest peak of corundum (113). The integrated intensity of the strongest peak of corundum decreased with the heating temperature rise. Other minerals including Al and/or Mg were not detected.

3. 4 Corrosion test

Fig.9 shows the wear rate under each temperature condition. Compared to the temperature condition at 1500℃, the wear rate increased significantly by about 2.9 times at 1550℃ and about 5.5 times at 1600℃.

Fig.10 shows the wear rate at 1500℃ using preheated samples. Compared to the sample preheated at 1500℃, the wear rate of the sample preheated at 1550℃ increased by about 1.1 times and the sample preheated at 1600℃ increased by about 1.2 times.

4. Discussion

From the result of the corrosion test using preheated samples, corrosion resistance is thought to have deteriorated once exposed to tapping exceeding 1550℃. The reasons for this corrosion resistance deterioration will be discussed from the viewpoint of mineral phases, chemical composition, and structure.

・ Mineral phases

As the heating temperature rose, the peak

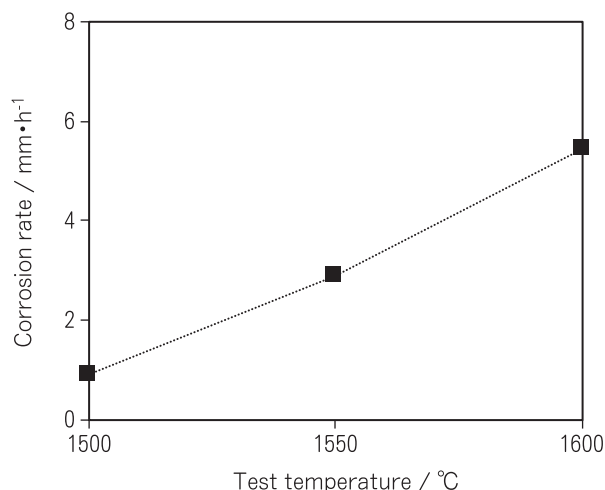


Fig.9 Influence of test temperature on corrosion rate.

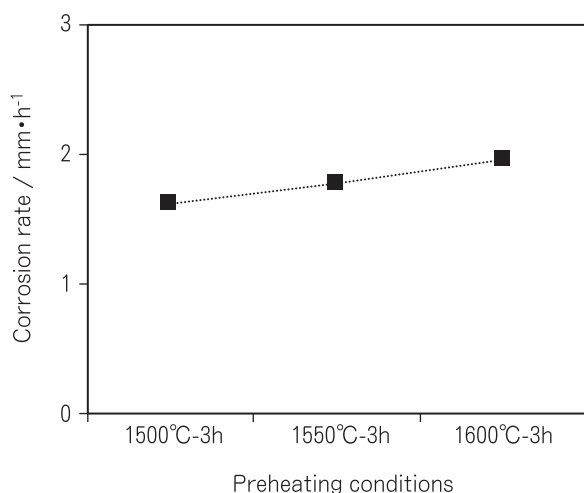


Fig.10 Influence of preheating temperature on corrosion rate.

4. 考察

事前加熱処理を行った試料における侵食試験の結果から、1550℃を超える出銑にさらされた場合、耐食性の低下が起こると考えられる。この耐食性低下の原因について鉍物相、化学組成、組織状態の観点から考察を行う。

・ 鉍物相

加熱温度が上昇するほどスピネルのピークが高角側にシフトしており、スピネルが Al_2O_3 リッチな組成に変化していると考えられる。また、加熱温度が上昇するほどコランダム（ Al_2O_3 ）の積分強度が低下し

of spinel shifted to the higher angle and spinel seems to have changed to Al_2O_3 rich composition. In addition, as the heating temperature rose, the integrated intensity of corundum decreased. No minerals including Al and/or Mg, other than corundum and spinel, were detected. Considering these results, decreased corundum transferred to secondary spinel and/or amorphous low melting point material which is Al-Mg-Si-Ca-O system.

In general, the formation of a low melting point material leads to corrosion resistance decrease, but Iida et al.²⁾ show that the corrosion resistance of a preheated sample which formed low melting point material was superior to the corrosion resistance of a not preheated sample, in main trough ML castable which is Al_2O_3 -spinel-SiC-C system. This is because SiO(g) , formed by oxidation of SiC under a CO(g) atmosphere, forms a liquid phase composed of Al_2O_3 , CaO, MgO, and alkali in the voids. Even so, its presence is local so its influence on corrosion resistance is small. It is pointed out that densification of the matrix by sintering contributes to the improvement of corrosion resistance.

Based on this report, the low melting point material in this study is not considered to be the cause of the corrosion resistance deterioration.

Next, according to Asao et al.³⁾, spinel's enrichment of Al_2O_3 goes along with an increase in cation defects, which makes it easier to trap FeO in slag. Also considering the fact that SiC oxidation by FeO is an important factor in the local damage mechanism of the main trough ML castable⁴⁾, spinel's enrichment of Al_2O_3 may contribute to the improvement of corrosion resistance. This is not conclusive, but it is suggested that spinel's enrichment of Al_2O_3 is not the cause of the corrosion resistance deterioration in this study.

ており、スピネルとコランダム以外にAlとMgを含む鉱物相を確認することができなかったことをあわせると、減少したコランダムは2次スピネルもしくはAl-Mg-Si-Ca-O系の非晶質低融点物質に転移したのだと考えられる。

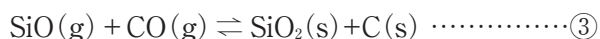
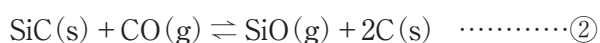
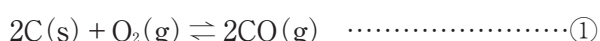
一般に低融点物質の生成は耐食性低下に繋がるが、飯田ら²⁾はAl₂O₃-spinel-SiC-C系の主樋ML材において事前に熱処理を行った試料と熱処理をしていない試料の耐食性評価を行い、低融点物質が生成している熱処理を行った試料のほうが耐食性は高いことを報告している。これは、CO雰囲気下でSiCの酸化により生成したSiO(g)は空隙内でAl₂O₃、CaO、MgO、アルカリから成る液相を生成するが、存在が局所的であるため耐食性には影響を与えにくいこと、さらに加熱によって生じるマトリックスの焼結などによる緻密化が、耐食性向上に寄与した可能性を指摘している。

この報告をもとにすると本検討で生成した低融点物質も耐食性低下の原因ではないと考えられる。

次に、浅尾ら³⁾によると、スピネルのAl₂O₃リッチ化は陽イオン欠陥の増加をとめない、その欠陥にスラグ中のFeOをトラップしやすくなる。また主樋MLの局部損傷機構においてFeOによるSiC酸化は重要な要素であるであることを考えれば⁴⁾、スピネルのAl₂O₃リッチ化は耐食性向上に寄与する可能性も考えられ、断定的に結論付けることはできないが、本検討における耐食性低下の原因ではないことが示唆される。

・化学組成

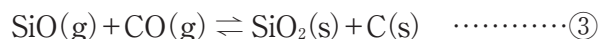
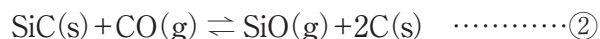
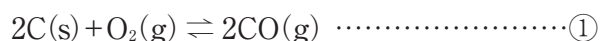
1500℃から1550、1600℃と加熱温度が上昇すると、SiO₂、SiC、Free Cの含有量はそれぞれ減少した。これは以下のような機構によるものだと考えられる。すなわち、系内にSiC、C、SiO₂、O₂が存在する場合、以下のような平衡が成り立っている。



加熱温度が1500℃の場合、①、②、③の平衡は右側に移動する。その結果、SiCは減少するが、

・Chemical composition

As the heating temperature increased from 1500℃ to 1550℃ and 1600℃, SiO₂, SiC, and Free C contents decreased, respectively. This is thought to be due to the following mechanism. When SiC, C, SiO₂, O₂ are present in the system, the following equilibrium is established.



When the heating temperature is 1500℃, the equilibrium of ①, ②, ③ moves to the right side. As a result, although SiC decreases, SiO₂ and Free C increase and SiC acts as Free C antioxidant.

However, according to Yamaguchi⁵⁾, if the temperature exceeds 1525℃, the equilibrium of ② and ③ moves to the left from the thermodynamic calculation. Then SiC increases but SiO₂ and Free C decrease and SiC loses its function as Free C antioxidant. In this study, the decrease of Free C content was observed when the heating temperature rose from 1500℃ to 1550℃ and 1600℃. This is because the function of SiC as Free C antioxidant was lost and Free C is dissipated outside the system as CO(g). On the other hand, when the temperature exceeds 1525℃, it is assumed that the SiC and SiO₂ contents are increased, but the result in this study was rather, that they decreased. This is considered to be because the amount of Si in the system decreased as the amount of SiO(g) dissipation from the system increased with temperature rise.

Iida et al.⁶⁾ reported that corrosion resistance improves as the amount of carbon black content increases in the main trough ML castable. In the sample of this study, carbon black was added for the purpose of improving corrosion resistance as well. So, it is considered that when

SiO₂とFree Cは増加し、SiCはFree Cの酸化防止剤として作用する。

しかし、山口⁵⁾によると熱力学的な計算から1525℃を超えると②、③の平衡は左に移動することになる。すると、SiCは増加するが、SiO₂とFree Cは減少し、SiCはFree Cの酸化防止剤としての作用を失うことになる。本検討では1500℃から1550℃、1600℃に加熱温度が上昇した際にFree Cの減少が認められたが、これはSiCのFree Cの酸化防止剤としての作用が失われ、Free CがCO(g)として系外に散逸したことに起因すると考えられる。一方で1525℃を超えるとSiCの生成、増加が想定されるが、本検討ではむしろ減少する結果となり、またSiO₂についても減少した。これはSiO(g)の系外への散逸が温度上昇とともに多い多くなったため系内のSi量が減少したためだと考えられる。

飯田ら⁶⁾は主樋ML材においてカーボンブラックの添加量が増加すると耐食性が向上することを報告している。本検討配合でも耐食性向上を目的にカーボンブラックを添加しているが、上記のように1525℃を超えるとSiCのFree Cの酸化防止作用は失われるため、1550℃、1600℃で加熱を行うとカーボンブラックの一部が消失し、耐食性が低下したと考えられる。

・組織状態

1500℃から1550℃、1600℃に加熱温度が上昇すると見掛け気孔率と重量減少量が増加した。これは上記のように加熱温度が上昇することによりSiO₂、Free CがSiO(g)、CO(g)として系外に散逸したためだと考えられる。そしてこの見掛け気孔率の増加、すなわち組織がポーラスになったことも耐食性低下の原因だと考えられる。

以上まとめると、1500℃から1550℃、1600℃に加熱温度が上昇することにより耐食性が低下した原因は、SiCのFree Cの酸化防止作用が失われることによるカーボンブラックの減少、Free CとSiO₂減少による組織のポーラス化であると考えられる。この耐食性低下を抑制する手法としてはSiCのFree Cの酸化抑制作用が失われる1525℃を超える温度域でも酸化抑制作用がある添加物を活

the heating temperature exceeded 1525℃ and reached 1550℃ to 1600℃, part of carbon black disappeared and the corrosion resistance deteriorated.

・ Structure

The apparent porosity and weight reduction rate increased as the heating temperature rose from 1500℃ to 1550℃ and 1600℃. This is considered to be because SiO₂ and Free C dissipated outside the system as SiO(g) and CO(g) as the heating temperature rose. This increase in apparent porosity, that is, a highly porous structure, is also considered to be the cause of corrosion resistance deterioration.

To summarize, the cause for corrosion resistance deterioration due to heating temperature rise from 1500℃ to 1550℃ and 1600℃ is the decrease in carbon black content due to loss of function of SiC as Free C antioxidant and the highly porous structure caused by the decrease in Free C and SiO₂ contents. As a method of suppressing the decrease in corrosion resistance, it is conceivable to utilize additives that function as Free C antioxidant even in temperature ranges exceeding 1525℃, when the function of SiC as Free C antioxidant is lost. For example, according to Yamaguchi⁵⁾, metal Al functions as Free C antioxidant up to approximately 2000℃. However, metal Al reacts with water during curing in the cement castable, so it is necessary to devise measures to suppress the reaction with water by surface coating treatment, etc. It is a subject to be examined in the future.

From the above, it can be understood that when the tapping temperature rises, the wear rate increases during high temperature tapping. The state of high wear rate is considered to continue while the decreased corrosion resistance parts once exposed to high temperature remains, even if tapping returns to normal temperature.

用することが考えられる。例えば、山口⁵⁾によると金属Alは約2000℃までFree Cの酸化抑制作用が機能するとしている。ただし、金属Alはセメント系流し込み材では養生中に水と反応してしまうため、表面コーティング処理などにより水との反応を抑制する工夫などが必要であり、今後の検討課題である。

以上のことから出銑温度が上昇した場合、高温出銑中における損耗速度増加に加え、その後通常温度の出銑に戻った際にも、一度高温にさらされ耐食性が低下した部位が残存している間は、損耗速度が大きい状態が継続すると考えられる。

5. まとめ

高炉主樋ML材において、出銑温度の上昇が損耗速度と材料特性に与える影響を調査した。

- ・ 1500℃の温度条件で行った侵食試験の結果と比べ1550℃では約2.9倍、1600℃では約5.5倍と温度条件が上がると大幅に損耗速度は増加した。
- ・ 事前加熱処理の温度を1500℃、1550℃、1600℃と変化させると温度が高いほど耐食性の低下が認められた。これは1500℃ではSiCのFree Cの酸化抑制作用があるが、1550℃以上ではSiCのFree Cの酸化抑制作用が失われること、また温度が高いほどFree CとSiO₂の系外へ散逸する量が多くなることによる組織のポーラス化が原因だと考えられる。
- ・ 実炉において1550℃を超える高温の出銑があると、主樋ML材の損耗が非常に大きくなり、さらに一度高温にさらされ耐食性が低下した部位が残存している間は、出銑温度が低下した後も損耗速度が大きい状態が継続することが示唆された。

5. Summary

The influence of tapping temperature rise on the wear rate and properties of blast furnace main trough ML material was investigated.

- ・ The wear rate significantly increased with the temperature rise by about 2.9 times at 1550℃ and about 5.5 times at 1600℃ compared with the wear rate at 1500℃.
- ・ The corrosion resistance of the sample preheated at higher temperature decreased when the preheating temperature was changed to 1500℃, 1550℃, and 1600℃. This is because at 1500℃ the function of SiC as a Free C antioxidant is retained, but when temperatures exceed 1525℃, the function of SiC as a Free C antioxidant is lost. The highly porous structure also causes corrosion resistance deterioration. SiO₂ and Free C are dissipated outside the system as SiO(g) and CO(g) as the heating temperature rises.
- ・ In an actual furnace, if there is high-temperature tapping exceeding 1550℃, the wear rate of the main trough ML castable becomes very large. The decreased corrosion resistance of parts which have been exposed to high temperatures once remains. The high wear rate state will continue even if the tapping returns to a normal temperature.

References

- 1) Technical Association of Refractory Japan : Taikabutsu Techou 12nd Edition, Technical Association of Refractory Japan (2015) pp.388-391.
- 2) M. Iida, E. Maeda and T. Okamoto : Taikabutsu, **58** [6] 290-296 (2006).
- 3) S. Asao, E. Yorita, T. Yamamura, Y. Hamazaki, T. Kaneshige and M. Nanba : Taikabutsu, **43** [4] 193-199 (1991).
- 4) K. Mukai, J. Yoshitomi, T. Harada, K. Huruma and S. Fujimoto : Tetsu-to-Hagane, **70** [6] 541-548 (1984).
- 5) A. Yamaguchi : Taikabutshu, **35** [11] 617-622 (1983).
- 6) T. Iida, T. Kageyama, M. Kitamura and Y. Niiya : Dai98kai Seiren-you Taikabutsu Senmon Linkai Houkokusyu, Technical Association of Refractories, Japan (2008) pp.17-24.