

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

Al₂O₃微粉が長時間加熱後の
マッド材特性へ与える影響

Influence of Al₂O₃ Fine Powder Addition on
Taphole Mix Property after Long-time Heating

田 中 大 輔
Daisuke TANAKA

梶 谷 昭 仁
Akihito KAJITANI

影 山 達 也
Tatsuya KAGEYAMA

山 本 悠 雅
Yuga YAMAMOTO

品川技報

Al₂O₃微粉が長時間加熱後のマッド材特性へ与える影響

Influence of Al₂O₃ Fine Powder Addition on Taphole Mix Property after Long-time Heating

田 中 大 輔 ^{*1}	影 山 達 也 ^{*2}
Daisuke TANAKA	Tatsuya KAGEYAMA
梶 谷 昭 仁 ^{*3}	山 本 悠 雅 ^{*3}
Akihito KAJITANI	Yuga YAMAMOTO

要 旨

Al₂O₃微粉が長時間加熱されたマッド材の特性に与える影響を調査したところ、Fe-Si₃N₄を使用していないSiC系では長時間加熱による特性変化、化学組成変化は小さく、マトリックス中のAl₂O₃微粉添加量に応じた耐溶銑性、耐スラグ性の変化が認められたのみであった。一方、Fe-Si₃N₄を使用したSi₃N₄系では長時間加熱によりSi₃N₄の分解反応にともなう見掛け気孔率の増大、強度の低下、 β -SiC、およびSi₂N₂Oの生成が顕著に認められた。侵食試験の結果から、Si₃N₄から生成するSi₂N₂Oは耐溶銑性を向上させ、Al₂O₃微粉添加によりSi₂N₂OにAlが固溶し、マトリックスの耐溶銑性向上、スラグ浸潤抑制に寄与していると推定された。マッド材へのAl₂O₃微粉添加は耐食性向上に有効であり、長時間高温にさらされる炉内堆積基盤の耐用向上の観点からはAl₂O₃微粉添加は有効な手段であると考えられる。

Abstract

We investigated the influence of Al₂O₃ fine powder addition on taphole mix properties after long-time heating. As a result of tests, it was confirmed that there was a small change of property and chemical composition after long-time heating in the SiC type samples not containing Fe-Si₃N₄. The molten iron corrosion resistance and slag also changed depending on the Al₂O₃ fine powder content in the matrix. It was also confirmed, on the other hand, that the apparent porosity increased, strength decreased and β -SiC and Si₂N₂O were markedly generated along with the decomposition reaction of Si₃N₄ after long-time heating in the Si₃N₄ type samples including Fe-Si₃N₄. The corrosion test indicated that Si₂N₂O generated from Si₃N₄ improved the molten iron corrosion resistance and Al dissolution in Si₂N₂O caused by Al₂O₃ fine powder addition contributed to both the molten iron corrosion resistance and to the inhibition of the slag penetration of the matrix. It is presumed that the addition of Al₂O₃ fine powder to taphole mix is effective for improving the corrosion resistance and the durability of the sedimentary deposit under the condition of prolonged high temperature exposure in the furnace.

^{*1} 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

^{*2} 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

^{*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

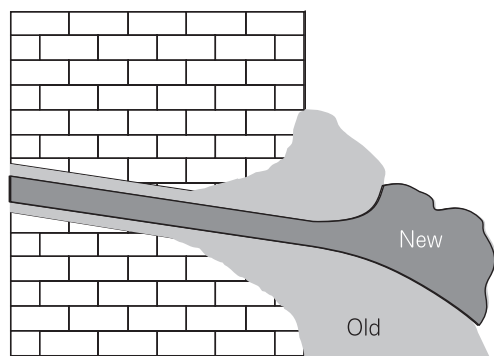


Fig. 1 Image of taphole mix in the furnace.

1. 緒言

マッド材は高炉の出鉄孔閉塞材として使用され、高炉操業を行ううえで重要な耐火物である。マッド材に求められる特性としては、安定した充填性と開孔性が不可欠である。また、Fig.1に示すように、マッド材は出鉄孔周辺の炉内に堆積基盤を形成することにより炉底保護の役割も担っている^{1,2)}。従って、出鉄孔内では充填後数時間で開孔される一方で、炉内に堆積した場合には長時間高温にさらされている。開孔時は強度が小さく、開孔しやすいことが望まれるが、旧材として炉内に長時間堆積する場合には優れた耐食性と長期安定性が求められる。しかしながら、炉内に長時間堆積したマッド材を想定し、長時間加熱したマッド材の特性に着目した検討はほとんどなされておらず、明らかになっていない。また、一般的に Al_2O_3 は耐溶銑性に優れることが知られているが、マッド材においては実機での明確な有効性はあまり確認されていない。そこで本研究では、 Al_2O_3 微粉が長時間加熱されたマッド材の特性に与える影響を調査するため、 Si_3N_4 の分解反応と Al_2O_3 微粉添加量に着目した検討を行った。

2. 実験方法

長時間加熱されたマッド材の特性を調査するため、 1500°C -3時間加熱後と 1500°C -24時間加熱後とで特性の比較を行った。

2. 1 供試試料

マッド材中の $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ は、 1300°C 以上に加熱

1. Introduction

Taphole mix is used as a blast furnace taphole plugging material and is one of the most important materials for the blast furnace operation. The properties of stable plugging for injection and easy drilling for opening are indispensable for taphole mix. As shown in Fig.1, taphole mix also has a role of protecting of the blast furnace hearth by forming a sedimentary deposit called “mushroom” around the taphole inside the furnace^{1,2)}. Taphole mix in the taphole is drilled several hours later after plugging, whereas the mushroom deposited in the furnace is exposed to high temperature for a long time. While decreased strength and easy drilling property are required for taphole mix at the time of opening, superior corrosion resistance and the prolonged stability are required during the forming of a sedimentary deposit in the furnace. However, taphole mix properties under the conditions of prolonged heat exposure resulting in a sedimentary deposit in the furnace remains unclear and unexplored. Furthermore, it is known in general that use of Al_2O_3 results in superior performance in molten iron corrosion resistance, but the effectiveness of Al_2O_3 addition to taphole mix is still unclear in actual use. So, in this study, we focused on the decomposition reaction of Si_3N_4 and the additive amount of Al_2O_3 fine powder in order to investigate the influence of Al_2O_3 fine powder addition on taphole mix property after long-time heating.

2. Experiment

In order to investigate the taphole mix property after long-time heating, the properties of taphole mix after heating at 1500°C for 3 hours and for 24 hours were compared.

2. 1 Sample for experiment

It is known that the $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ in taphole mix generates SiC by reacting with adjacent carbon component when the heating temperature exceeds 1300°C ^{3,4)}. Therefore, in order to clarify

Table 1 Composition of samples

(mass%)								
	SC-A0	SC-A2.5	SC-A5	SC-A10	SN-A0	SN-A2.5	SN-A5	SN-A10
	SiC type				Si ₃ N ₄ type			
SiO ₂	30							
SiO ₂ fine powder	10	7.5	5	-	10	7.5	5	-
Al ₂ O ₃ fine powder	-	2.5	5	10	-	2.5	5	10
SiC	40				-			
Fe-Si ₃ N ₄	-				40			
Carbon	20							
Tar addition	17.8	17.2	17.0	16.6	17.2	16.5	16.1	15.6

されると周囲のカーボン成分と反応してSiCを生成することが知られている^{3,4)}。そこで、長時間加熱がマッド材の特性に与える影響を明瞭にするため、Fe-Si₃N₄を使用せずSiC微粉を使用したSiC系(SiO₂-SiC-C質)とFe-Si₃N₄微粉を使用したSi₃N₄系(SiO₂-Si₃N₄-C質)を基本配合として、マトリックス部のSiO₂微粉とAl₂O₃微粉添加量を置き換えたサンプルSC-A0～SC-A10、およびSN-A0～SN-A10を準備した。Al₂O₃微粉添加量は0 mass%, 2.5mass%, 5.0mass%, 10.0mass%とした。Table 1に試験配合を示す。

試験配合とコールタールとを万能ミキサーを用いて20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で成型した後、300℃-12時間で予備加熱処理を行った。その後、サンプルをコークスブリーズに埋没させて電気炉にて1500℃-3時間、および1500℃-24時間加熱を行った。

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、および見掛け気孔率の測定を行った。侵食試験は、高周波誘導炉、およびアーク加熱式回転ドラムにより行った。加熱後サンプルの周りをキャストブルで鑄込みそれぞれ侵食試験用形状とし、高周波誘導炉では、銑鉄20kgを用いて1500～1540℃で4時間実施し、侵食量から耐溶銑性を評価した。回転ドラムでは、高炉スラグを用いて1600℃で5時間実施し、侵食深さ、およびスラグ

the influence of long-time heating on taphole mix properties, the SC-A0 to SC-A10 samples based on the SiC type (SiO₂-SiC-C), which did not contain Fe-Si₃N₄ but contained SiC fine powder and the SN-A0 to SN-A10 samples, based on the Si₃N₄ type (SiO₂-Si₃N₄-C), which contained Fe-Si₃N₄ fine powder, were prepared for the experiment. The fine SiO₂ powder of the matrix of these SC-A0 to SC-A10 samples was replaced with Al₂O₃. The additive amount of Al₂O₃ fine powder was set at 0 mass%, 2.5 mass%, 5.0 mass% and 10.0 mass%. Table 1 shows the mixtures of all of the samples.

Test samples were kneaded with coal tar by planetary mixer for 20 minutes. The additive amount of coal tar was adjusted to make the Marshal value (extruding pressure) of each mix the same. The mixes were shaped into 40×40×160 mm samples and pressed at 5 MPa. Then they were pre-heated at 300℃ for 12 hours. The samples were heated at 1500℃ for 3 hours or 24 hours in a coke breeze in an electric furnace.

2. 2 Experimental method

The weight change ratio, modulus of rupture, cold crushing strength and apparent porosity were measured after heating at 1500℃ for 3 hours and 24 hours. The corrosion test was conducted by high-frequency induction furnace method and by arc heating rotary drum method. The heated samples were formed with castable refractories to meet the shape specifications of

浸潤深さから耐スラグ性を評価した。高炉スラグは1 kgを1時間ごとに入れ替えて試験を行った。いずれの侵食試験も3時間加熱後サンプルと24時間加熱後サンプルにわけてそれぞれで侵食試験を実施した。

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、24時間加熱後の Al_2O_3 微粉無添加のSN-A0と Al_2O_3 微粉を10.0mass%添加したSN-A10において、粉末X線回折により高周波誘導炉での侵食試験後の稼動面の組成の同定を行った。

3. 実験結果

3.1 品質試験結果

Fig.2にSiC系のサンプルSC-A0～SC-A10、および Si_3N_4 系のサンプルSN-A0～SN-A10の1500℃-3時間加熱後と1500℃-24時間加熱後の重量変化率の結果を示す。SiC系、 Si_3N_4 系ともに Al_2O_3 微粉添加量が多くなるにつれて重量変化率が小さくなる結果となった。また、SiC系は3時間加熱後と24時間加熱後で重量変化にほとんど差が認められないのに対し、 Si_3N_4 系は24時間加熱後に大きな重量減少が認められた。Fig.3～5に曲げ強さ、圧縮

the corrosion test. The molten iron corrosion resistance was evaluated from the corrosion volume by using 20 kg molten pig iron at 1500℃ to 1540℃ for 4 hours in a high-frequency induction furnace. The slag corrosion resistance was evaluated from the corrosion depth and the slag penetration depth by using blast furnace slag at 1600℃ for 5 hours in a rotary drum. Blast furnace slag was replaced at 1 kg per hour during the test. Each corrosion test was separately conducted using the samples heated at 1500℃ for 3 hours and 24 hours.

Some of the heated samples were crushed and the compositions were identified by chemical analysis and powder X-ray diffraction. Furthermore, the hot face compositions of SN-A0 without Al_2O_3 fine powder addition and SN-A10 with 10.0mass% Al_2O_3 fine powder addition, after the corrosion test conducted by high-frequency induction furnace were identified by powder X-ray diffraction.

3. Experimental Results

3.1 Quality test results

Fig.2 shows the weight change after heating

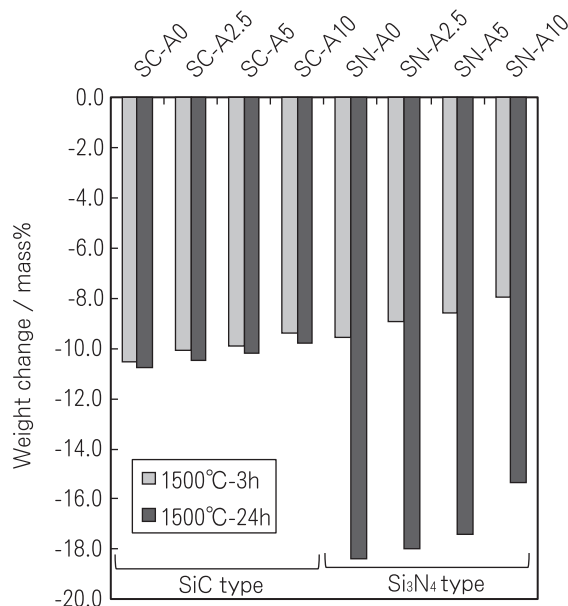


Fig. 2 Weight change of samples after heating at 1500℃ for 3 h and for 24 h.

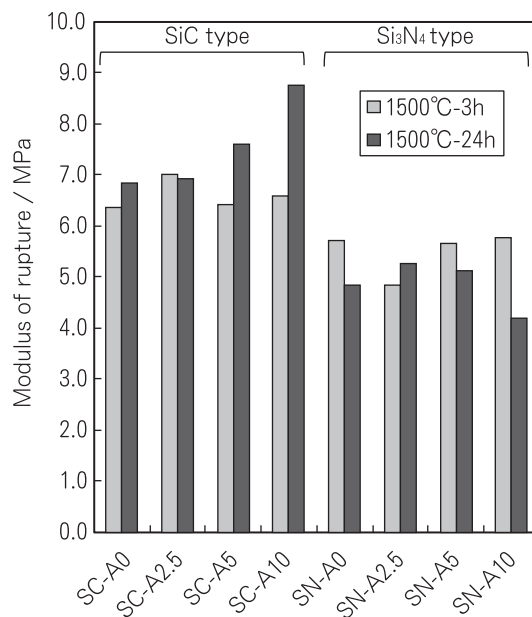


Fig. 3 Modulus of rupture of samples after heating at 1500℃ for 3 h and for 24 h.

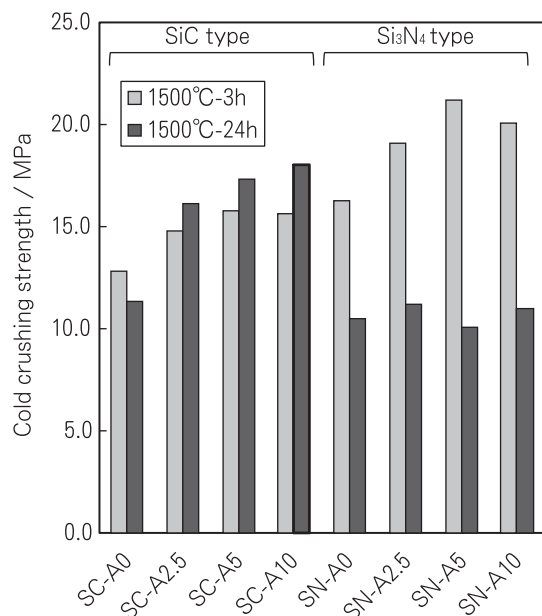


Fig. 4 Cold crushing strength of samples after heating at 1500 °C for 3 h and for 24 h.

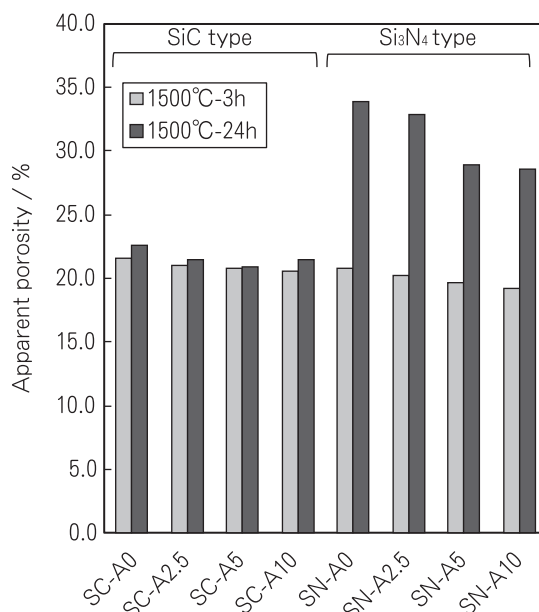


Fig. 5 Apparent porosity of samples after heating at 1500 °C for 3 h and for 24 h.

強さ、見掛け気孔率の測定結果を示す。SiC系は Al_2O_3 微粉添加量が多くなるにつれて、24時間加熱後の強度が若干増大した。一方、 Si_3N_4 系は24時間加熱後の見掛け気孔率が大幅に増大し、圧縮強さも大きく低下した。

3. 2 侵食試験結果

Fig.6, 7に高周波誘導炉での侵食試験結果を示す。侵食量はSC-A0の侵食量（体積）を100としたときの指数で評価した。数値が小さいほど耐食性（耐溶銹性）が良いことを示す。加熱時間の違いによらず、SiC系、 Si_3N_4 系ともに Al_2O_3 微粉添加量が多くなると耐溶銹性が向上した。

Fig.8, 9に回転ドラムでの侵食試験結果を示す。侵食量はSC-A0の侵食量（深さ）を100としたときの指数で評価した。数値が小さいほど耐食性（耐スラグ性）が良いことを示す。加熱時間の違いによらず、 Si_3N_4 系に比べてSiC系の方が耐食性（耐スラグ性）に優れていた。また、SiC系では加熱時間の違いによらず、 Al_2O_3 微粉を少量でも添加すると耐スラグ性が向上した。一方、 Si_3N_4 系では3時間加熱後は Al_2O_3 微粉添加量が多くなると耐スラグ性が向上したが、24時間加熱後は Al_2O_3 微粉添加量によらず耐スラグ性に違いは認められなかった。

at 1500 °C for 3 hours and for 24 hours. Regarding all the samples of both the SiC type and the Si_3N_4 type, the more Al_2O_3 fine powder was added, the less weight changes after heating. Furthermore, while there was little difference in weight change after heating for 3 hours and for 24 hours in the SiC type samples, there was marked weight decrease in the Si_3N_4 type samples. Fig. 3 to 5 show the results for modulus of rupture, cold crushing strength and apparent porosity. In the SiC type samples, the more Al_2O_3 fine powder was added, the more strength after heating at 1500 °C for 24 hours increased. On the other hand, in the Si_3N_4 type samples, the apparent porosity after heating for 24 hours largely increased and the cold crushing strength largely decreased, too.

3. 2 Corrosion test results

Fig.6 and 7 show the corrosion test results for the high-frequency induction furnace. The corrosion index shows the relative value normalized by the corrosion volume of SC-A0. A smaller numerical value indicates that the corrosion resistance (to molten iron) is more superior. Regardless of the heating time, the

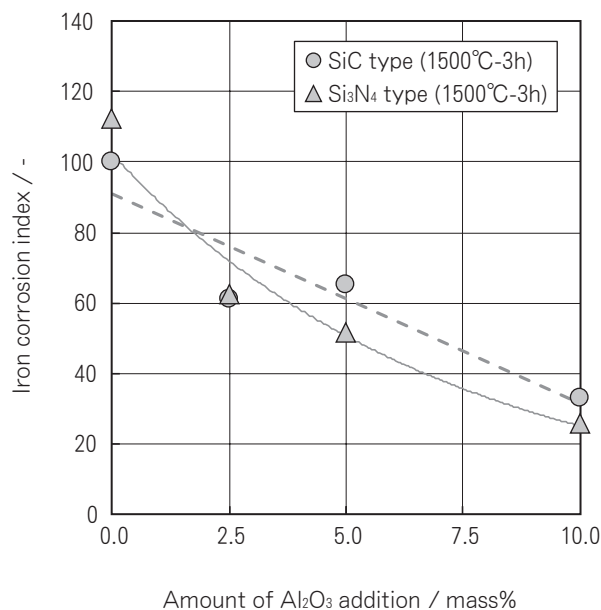


Fig. 6 Relationship between additive amount of Al_2O_3 and iron corrosion index of samples after heating at 1500 °C for 3 h.

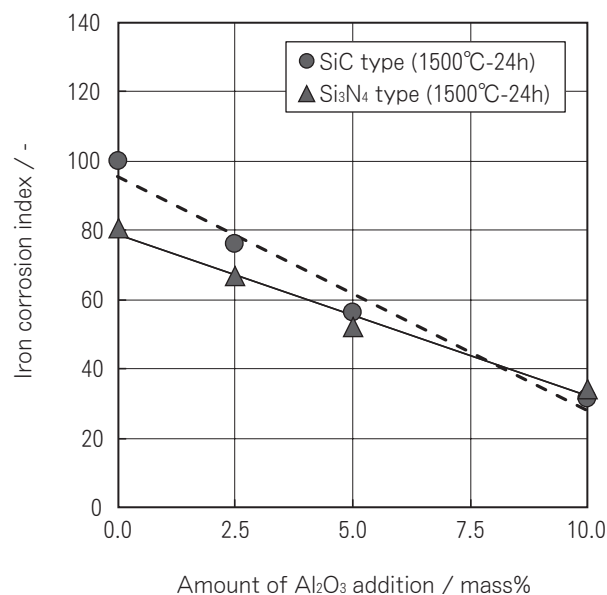


Fig. 7 Relationship between additive amount of Al_2O_3 and iron corrosion index of samples after heating at 1500 °C for 24 h.

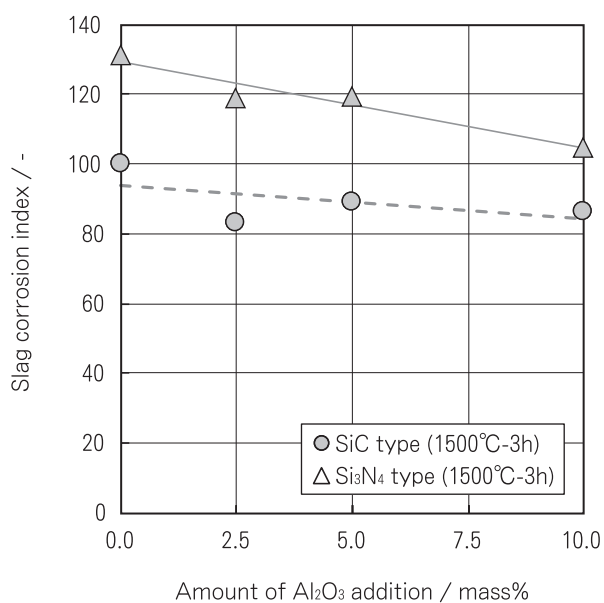


Fig. 8 Relationship between additive amount of Al_2O_3 and slag corrosion index of samples after heating at 1500 °C for 3 h.

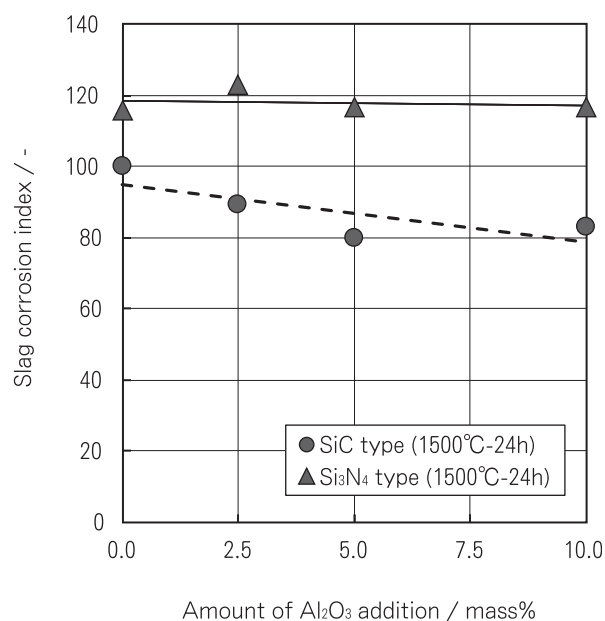


Fig. 9 Relationship between additive amount of Al_2O_3 and slag corrosion index of samples after heating at 1500 °C for 24 h.

Fig.10, 11に Si_3N_4 系での Al_2O_3 微粉添加量と浸潤層厚みの関係を示す。3時間加熱後では Al_2O_3 微粉添加量によらず浸潤層厚みはほぼ変わらなかったのに対し、24時間加熱後では Al_2O_3 微粉添加量が多くなるにつれて浸潤層厚みが小さくなる傾向が認

molten iron corrosion resistance was improved as the amount of Al_2O_3 fine powder addition was increased for both the SiC type and the Si_3N_4 type.

Fig.8 and 9 show the rotary drum corrosion test results. The corrosion index shows

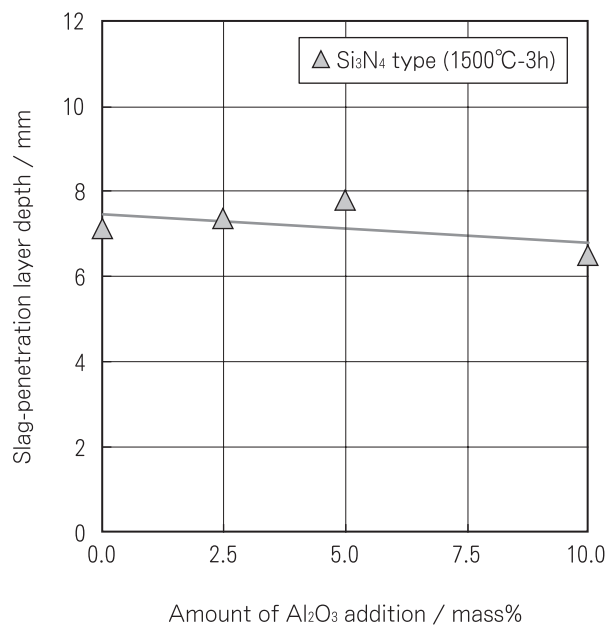


Fig. 10 Relationship between additive amount of Al_2O_3 and slag-penetration layer depth of samples after rotary drum test.

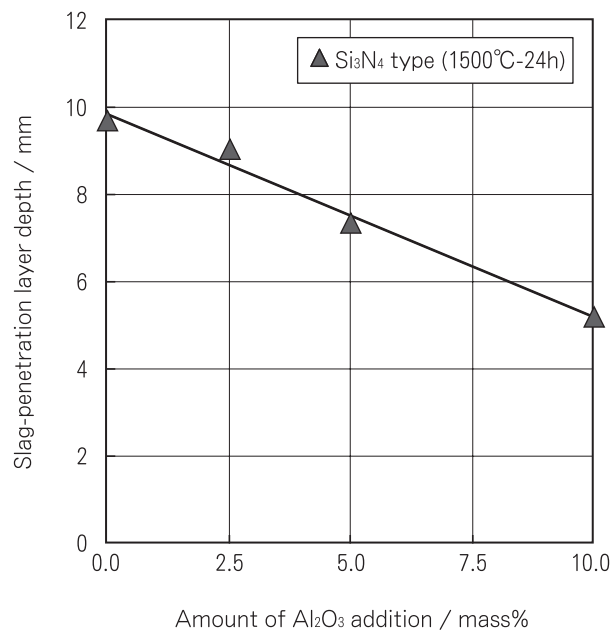


Fig. 11 Relationship between additive amount of Al_2O_3 and slag-penetration layer depth of samples after rotary drum test.

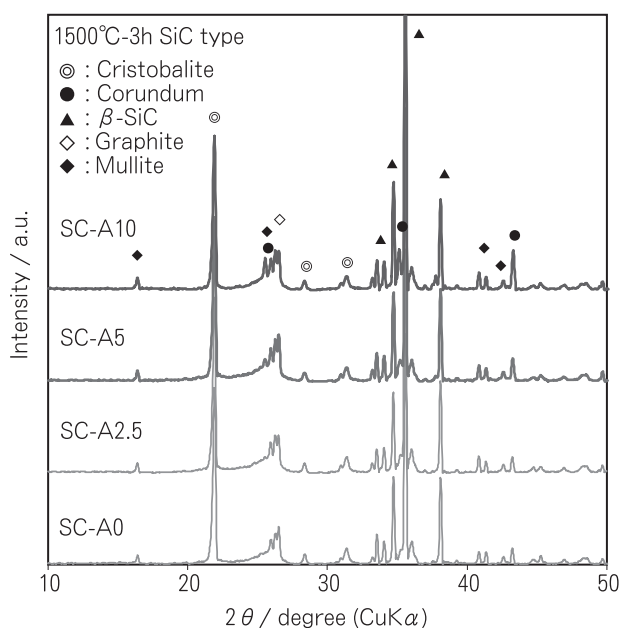


Fig. 12 XRD patterns of samples SC-A0~SC-A10 after heating at 1500°C for 3h.

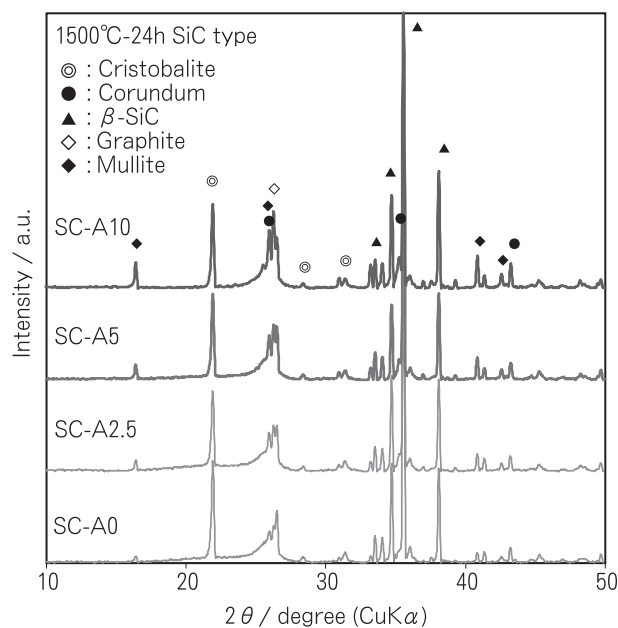


Fig. 13 XRD patterns of samples SC-A0~SC-A10 after heating at 1500°C for 24h.

められた。なお、SiC系では、加熱時間や Al_2O_3 微粉添加量によらずスラグ浸潤層は認められなかった。

3.3 X線回折，化学分析結果

Fig.12, 13にSiC系 (SC-A0~SC-A10) の1500°C

the relative value normalized by the corrosion depth of SC-A0. The smaller numerical value indicates the better corrosion resistance (to slag). Regardless of the heating time, in terms of corrosion resistance (to slag) the SiC type

-3時間, および1500℃-24時間加熱後のX線回折の結果を示す。SiC系では, 24時間加熱後のMulliteのピークが大きくなっており, その傾向はAl₂O₃微粉添加量が多いほど明確になっていた。また,

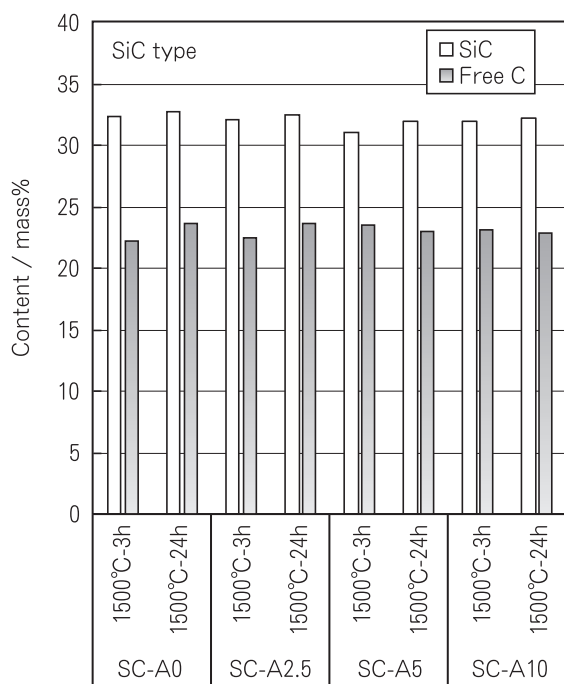


Fig. 14 Chemical analysis result of samples SC-A0~SC-A10 after heating at 1500°C for 3 h and for 24 h.

samples were superior to the Si₃N₄ type samples. Furthermore, regardless of the heating time, the slag corrosion resistance of the SiC type samples was improved by adding even a small amount of Al₂O₃ fine powder. On the other hand, the slag corrosion resistance of the Si₃N₄ type samples after heating for 3 hours was improved as the additive amount of Al₂O₃ fine powder increased, however, the samples after heating for 24 hours showed little difference in slag corrosion resistance regardless of the additive amount of Al₂O₃ fine powder. Fig. 10 and 11 show the relationship between the additive amount of Al₂O₃ fine powder and the slag penetration layer depth in the Si₃N₄ type samples. After heating for 3 hours, the slag penetration layer depth was almost the same regardless of the additive amount of Al₂O₃ fine powder, whereas after heating for 24 hours, the slag penetration layer depth became smaller by increasing the additive amount of Al₂O₃ fine powder. In the SiC type samples, the slag penetration layer wasn't observed regardless of the heating time or additive amount of Al₂O₃ fine powder.

3. 3 XRD and Chemical analysis results

Fig.12 and 13 show the XRD results of the

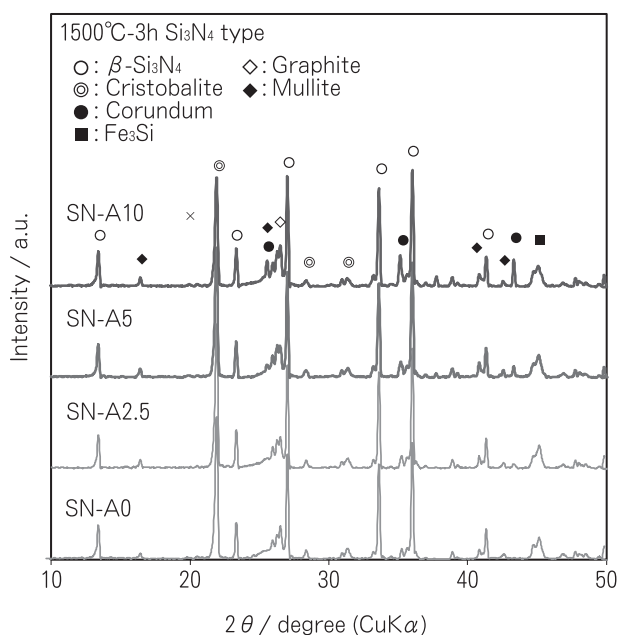


Fig. 15 XRD patterns of samples SN-A0~SN-A10 after heating at 1500°C for 3h.

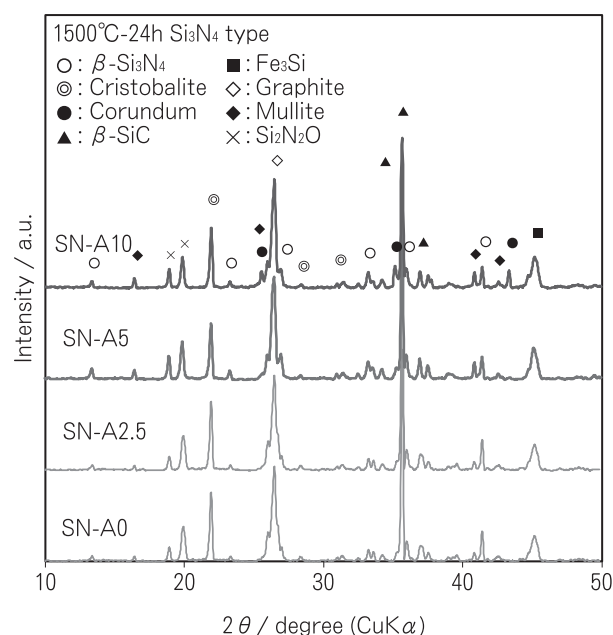


Fig. 16 XRD patterns of samples SN-A0~SN-A10 after heating at 1500°C for 24h.

Fig.14にSiC系の1500℃-3時間、および1500℃-24時間加熱後の化学分析の結果を示す。SiC系では長時間加熱による化学組成の変化はほとんど認められなかった。

Fig.15, 16にSi₃N₄系 (SN-A0～SN-A10) の1500℃-3時間、および1500℃-24時間加熱後のX線回折の結果を示す。Si₃N₄系では、24時間加熱後にβ-Si₃N₄のピークが小さくなり、3時間加熱後には認められなかったSi₂N₂Oの明瞭なピークが認められた。また、Fig.17にSi₃N₄系の1500℃-3時間、および1500℃-24時間加熱後の化学分析の結果を示す。Si₃N₄系ではいずれのサンプルでも長時間加熱によって、Si₃N₄とカーボンの減少、SiCの生成が認められた。

Fig.18にAl₂O₃微粉無添加のSN-A0とAl₂O₃微粉を10.0mass%添加したSN-A10の高周波誘導炉での侵食試験後の稼働面と侵食試験前のX線回折の結果を比較して示す。SN-A0では稼働面のSi₂N₂Oは消失していたのに対し、SN-A10では稼働面のSi₂N₂Oは残存したままであった。

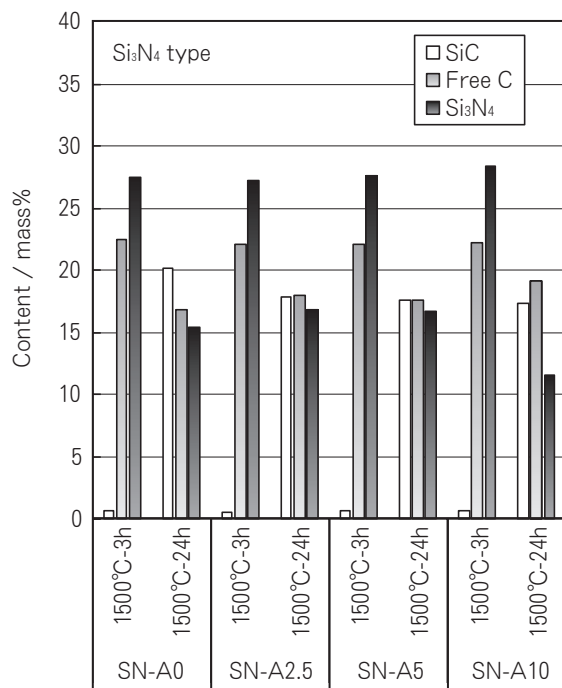


Fig. 17 Chemical analysis result of samples SN-A0～SN-A10 after heating at 1500℃ for 3h and for 24h.

SiC type samples (SC-A0～SC-A10) after heating at 1500℃ for 3 hours and for 24 hours. In the SiC type samples, a large peak of Mullite appeared clearly after heating for 24 hours, and the tendency became clear as the additive amount of Al₂O₃ fine powder increased. Fig. 14 shows the results of the chemical analysis of the SiC type samples after heating at 1500℃ for 3 hours and for 24 hours.

Fig. 15 and 16 show the XRD results of the Si₃N₄ type samples (SN-A0～SN-A10) after heating at 1500℃ for 3 hours and for 24 hours. In the Si₃N₄ type samples, the peak of β-Si₃N₄ became small after heating for 24 hours, and the clear peak of Si₂N₂O, which wasn't observed after heating for 3 hours, was identified. Fig. 17 shows the results of chemical analysis of the Si₃N₄ type samples. By long-time heating, the amount of Si₃N₄ and carbon decreased and the amount of SiC was generated.

Fig. 18 compares the XRD results before the corrosion test with the hot face of the SN-A0 without Al₂O₃ addition and SN-A10 with 10.0mass% Al₂O₃ addition samples after the corrosion test by high-frequency induction furnace. Si₂N₂O at hot face on SN-A0 disappeared, whereas Si₂N₂O at hot face remained on SN-A10.

4. Discussion

4. 1 Property changes of the SiC type samples

In the SiC type samples, the more Al₂O₃ fine powder added, the more strength after heating at 1500℃ for 24 hours increased. It is considered that Mullite was generated in the SiC type samples by long-time heating according to the additive amount of Al₂O₃ fine powder, which contributed to the increase of strength (eq. (1)).



4. 2 Property change of the Si₃N₄ type samples

It is known that the reaction of eq. (2) and

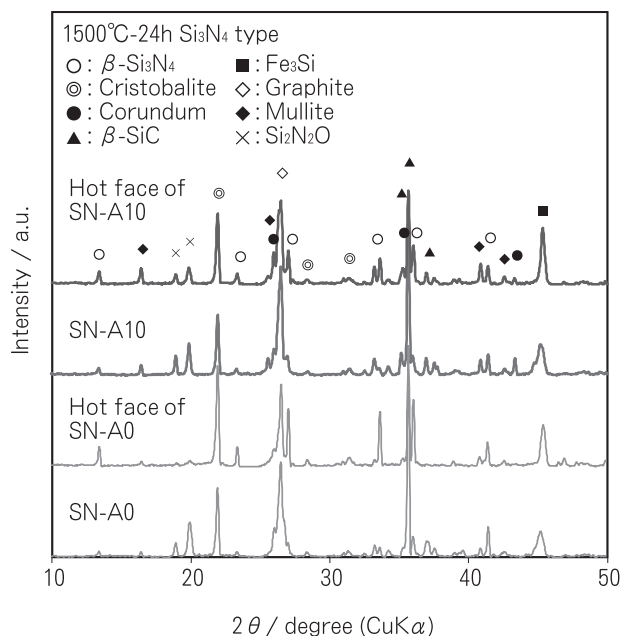


Fig. 18 XRD patterns of hot face of SN-A0 and SN-A10 after corrosion test comparison with samples after heating at 1500 °C for 24 h.

4. 考察

4. 1 SiC系の品質特性変化

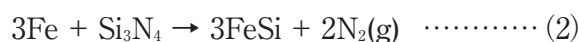
SiC系は Al_2O_3 微粉添加量が多くなるにつれて、24時間加熱後の強度が増大した。これは、SiC系では長時間加熱によって、 Al_2O_3 微粉添加量に応じて式(1)に示すMulliteの生成反応が起こっており、強度の増大に寄与したものと考えられる。



4. 2 Si_3N_4 系の品質特性変化

マッド材中の $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ は、1300°C以上に加熱されると周囲のカーボン成分と反応して、式(2)、(3)の反応によりSiCを生成することが知られている。従って、 Si_3N_4 系では長時間加熱によって Si_3N_4 の分解反応が起こり、大きな重量減少と見掛け気孔率の増大、圧縮強さの低下につながったものと考えられる。また、24時間加熱後のMulliteのピークは大きくなっておらず、 Si_3N_4 系では長時間

eq.(3) occur, and the $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ in the taphole mix generates SiC by reacting with the adjacent carbon component in cases where the heating temperature of the $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ in the taphole mix exceeds 1300°C. Therefore it is presumed that in the Si_3N_4 type samples, the decomposition reaction of Si_3N_4 by long-time heating caused the large weight loss, the large increase in apparent porosity and the large decrease in cold crushing strength. Also in the Si_3N_4 type samples, the peak of Mullite didn't appear clearly in the XRD results of the samples after heating for 24 hours and it is considered that Mullite was hardly generated.



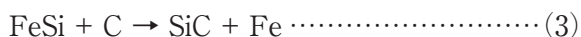
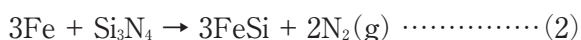
4. 3 Influence on corrosion resistance

As shown in Fig.6, the molten iron corrosion resistance of the Si_3N_4 type samples after heating for 3 hours was drastically improved by Al_2O_3 fine powder addition. Also as shown in Fig.7, the influence of Al_2O_3 fine powder addition tended to be smaller than that of the SiC type samples in the samples after heating for 24 hours. And in the range of up to 10.0 mass% addition of Al_2O_3 fine powder the molten iron corrosion resistance was superior to the SiC type samples. From the XRD results, it was determined that $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ is generated after heating for 24 hours in the Si_3N_4 type samples and it was presumed that the generation of oxynitrides contributed to improving the molten iron corrosion resistance (eq. (4)).



Iida et al.⁵⁾ reported that the Si_3N_4 in taphole mix reacts with the oxides and diffuses into the matrix. In this report it is mentioned that a Si-Al-O-N type glassy connective structure is formed when Al exists and molten iron corrosion resistance is improved. That is, from

加熱によるMulliteの生成反応はほとんど起こっていないと推定される。



4. 3 耐食性への影響

Fig.6に示したように、 Si_3N_4 系の3時間加熱後では Al_2O_3 微粉添加により耐溶銑性が急激に向上した。また、Fig.7に示したように、24時間加熱後では Al_2O_3 微粉添加の影響はSiC系より小さくなる傾向が認められ、 Al_2O_3 微粉10.0mass%までの範囲ではSiC系よりも高耐溶銑性を示した。X線回折の結果から、 Si_3N_4 系では24時間加熱後に $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が生成しており(式(4))、この酸窒化物の生成が耐溶銑性向上に寄与したと推定される。



飯田ら⁹⁾は、マッド材中の Si_3N_4 はマトリックスの酸化物と反応し、マトリックス中に拡散する。このときAlが存在する場合には、Si-Al-O-N系のガラス状の結合組織を形成し耐溶銑性を向上させると報告している。すなわち、今回の検討結果から、長時間加熱により Si_3N_4 から生成した $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は耐溶銑性を向上させ、 Al_2O_3 微粉添加によりAlが $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ に固溶することによりマトリックスにSi-Al-O-N系の結合組織を形成し、マトリックスの耐溶銑性をさらに向上させている可能性が考えられる。また、 Si_3N_4 の分解反応にともない β -SiCを生成するが、この β -SiCは耐溶銑性にはそれほど影響を与えないと考えられる。

Fig.8, 9に示したように、 Si_3N_4 系の3時間加熱後では Al_2O_3 微粉添加により耐スラグ性が若干向上しているが、24時間加熱後では Al_2O_3 微粉添加量によらず耐スラグ性はほとんど変わらなかった。この理由については以下のように考察する。 Si_3N_4 系では、回転ドラム侵食試験後サンプルにスラグ浸潤層が確認された。すなわち、24時間加熱後では Al_2O_3 微粉添加量によらず耐スラグ性はほとんど

the results of this study, the $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ generated from Si_3N_4 by long-time heating improved the molten iron corrosion resistance and Al_2O_3 fine powder addition generated solid solution of Al in $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and caused on Si-Al-O-N type glassy connective structure to form and contributed to the further improvement of the molten iron corrosion resistance of the matrix. And β -SiC is also considered to be generated from the decomposition reaction of Si_3N_4 but this β -SiC didn't influenced to the molten iron corrosion resistance much.

As shown in Fig.8 and 9, the slag corrosion resistance of the Si_3N_4 type samples after heating for 3 hours was slightly improved by Al_2O_3 fine powder addition, but the slag corrosion resistance after heating for 24 hours was hardly changed regardless of the Al_2O_3 fine powder addition. The reason is presumed to be as follows. In the Si_3N_4 type samples the slag penetration layer was confirmed in the samples after the rotary drum corrosion test. That is, after heating for 24 hours the slag corrosion resistance was hardly changed regardless of the Al_2O_3 fine powder addition, but it is considered that $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ or solid solution of Al and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ generated from Si_3N_4 by long-time heating reinforced the matrix organization in the penetration layer.

According to this study, Al_2O_3 fine powder addition to taphole mix is effective for improving the corrosion resistance and it was found that the same effect can be obtained even in the long-time heated samples. In the Si_3N_4 type taphole mixes, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ generated from Si_3N_4 , which along with the solid solution of Al, contributes to improving the molten iron corrosion resistance of the matrix and inhibits slag penetration. Therefore the addition of Al_2O_3 fine powder is considered to be an effective method for improving the durability of the sedimentary deposit in furnaces exposed to high temperatures for a long time.

ど変わらなかったが、浸潤層も含めて考えると、スラグに対しても長時間加熱により Si_3N_4 から生成した $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ やAlの固溶体がマトリックス組織を強化していると考えられる。

今回の検討により、マッド材への Al_2O_3 微粉添加は耐食性向上に有効であり、長時間加熱された場合でも同様の効果を得られることがわかった。 Si_3N_4 系マッド材では、 Si_3N_4 から生成した $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ がAlの固溶をとめないマトリックスの耐溶銑性向上、スラグ浸潤抑制に寄与していると考えられ、長時間高温にさらされる炉内堆積基盤の耐用向上の観点からは Al_2O_3 微粉添加は有効な手段であると考えられる。

5. まとめ

Al_2O_3 微粉が長時間加熱されたマッド材の特性に与える影響を調査するため、 Si_3N_4 の分解反応と Al_2O_3 微粉添加量に着目した検討を行い、以下の知見を得た。

- 1) Fe- Si_3N_4 を使用していないSiC系では、 1500°C -3時間加熱後と24時間加熱後で大きな特性変化、化学組成変化は認められなかった。 Al_2O_3 微粉添加量が多くなるにつれて、24時間加熱後の強度が若干増大しており、Mulliteの生成にともなうものと推定された。また、 Al_2O_3 微粉添加量が多くなるにつれて耐溶銑性が向上し、耐スラグ性も若干向上した。
- 2) Si_3N_4 系では、 1500°C -24時間加熱後で Si_3N_4 の分解反応にともなう重量減少、圧縮強さの低下、見掛け気孔率の増大、 β -SiC、および $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成が認められた。また、 Al_2O_3 微粉添加量が多くなるにつれて耐溶銑性が向上した。 Si_3N_4 から生成する $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は耐溶銑性を向上させ、 Al_2O_3 微粉添加により $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ にAlが固溶し、マトリックスの耐溶銑性をさらに向上させていると推定された。24時間加熱後の耐スラグ性は、 Al_2O_3 微粉添加量によらずほぼ同量の β -SiCが生成しておりほとんど変わらなかった。
- 3) マッド材への Al_2O_3 微粉添加は耐食性向上に有効であり、長時間加熱された場合でも同様の

5. Conclusion

For the purpose of investigating the influence of Al_2O_3 fine powder addition on taphole mix properties after long-time heating, we focused on the decomposition reaction of Si_3N_4 and the additive amount of Al_2O_3 fine powder and obtained the following findings.

- 1) Little change in physical properties and chemical composition among the Fe- Si_3N_4 free SiC type samples observed between those heated at 1500°C for 3 hours and those heated at 1500°C for 24 hours. The more the additive amount of Al_2O_3 fine powder increased, the more strength after heating at 1500°C for 24 hours increased. The reason was presumed to be related to Mullite generation. Furthermore the molten iron corrosion resistance was improved as the additive amount of Al_2O_3 fine powder addition increased, and the slag corrosion resistance was also slightly improved.
- 2) In the Si_3N_4 type samples, weight loss, decrease in cold crushing strength, increase in apparent porosity and generation of β -SiC and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ were observed according to the decomposition reaction of Si_3N_4 after heating at 1500°C for 24 hours. Furthermore, the molten iron corrosion resistance was improved as the additive amount of Al_2O_3 fine powder increased. It was assumed that $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, generated from Si_3N_4 , improved the molten iron corrosion resistance and the addition of Al_2O_3 fine powder generated solid solution of Al into $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, thereby further improving the molten iron corrosion resistance of the matrix. After heating for 24 hours, the amount of β -SiC generation was almost the same in each sample regardless of the additive amount of Al_2O_3 fine powder, and the slag corrosion resistance was almost the same as well.
- 3) It was found that Al_2O_3 fine powder addition to taphole mix is effective for improving the corrosion resistance and the same

効果が認められた。長時間高温にさらされる炉内堆積基盤の耐用向上の観点からは Al_2O_3 微粉添加は有効な手段であると考えられる。

effect was confirmed even in the long-time heated samples. The addition of Al_2O_3 fine powder is considered effective for improving the durability of the sedimentary deposit under the condition of prolonged high temperature exposure in the furnace.

References

- 1) The Technical Association of Refractories, Japan (TARJ) : Taikabutsu Techou (Kaitei 12 han), TARJ (2015) pp.227-232.
- 2) T. Kageyama, K. Maruyama, M. Kitamura and D. Tanaka : Taikabutsu **56** [3] 108 (2004).
- 3) K. Iizuka, K. Kometani and T. Kaga : Taikabutsu **48** [11] 577 (1996).
- 4) K. Kometani, K. Iizuka and T. Kaga : Taikabutsu **50** [6] 326-330 (1998).
- 5) M. Iida, K. Ogura and T. Hakone : Taikabutsu **61** [2] 66-75 (2009).