

湯面変動存在下における非酸化物含有耐火物の スラグ - メタル界面局部溶損の理論と実態

Theory and fact of local corrosion of refractories containing non-oxide at the slag - metal interfaces under metal level fluctuation

前野翔平*, 森川勝美**

Shohei MAENO* and Katsumi MORIKAWA**

要 旨

大樋材の稼働寿命の多くは、スラグ - メタル界面 (Metal Line : ML) で生じる局部溶損部により決定される。この局部溶損現象に関して、これまでに多くの実験を経た上で様々な解釈がなされているが、現在に至るまで統一的な解釈が共有されているわけではない。今回、既に報告されている事実より、湯面変動によるスラグとメタルの接触交換 (両者への溶解) こそが実炉におけるスラグ - メタル界面局部溶損現象の本質ではないかという仮説を立てた。更に、この両溶媒の接触交換を仮定した上で、耐火物稼働面から背面にかけて溶損が進行するという一次元数理モデルを提案した。このモデルから導出された方程式は、実炉で観察される局部溶損の曲線形状をよく再現した。

Abstract

Much of the operating life of the main trough material is determined by local corrosion at the slag-metal interface (Metal Line : ML). Although various interpretations have been advocated on this local corrosion phenomenon due to the several experiments, a unified interpretation has not been shared up to now. Based on the facts already reported, we hypothesized that the alternating contact between slag and metal (dissolving into both) due to metal level fluctuation might be the essence of the local corrosion phenomenon at the slag-metal interface in an actual trough. Furthermore, postulating the alternating contact of both solvents, a one-dimensional mathematical model was proposed in which the dissolution progresses from the refractory hot face to the back side. The equation derived from this model well reproduced the curve profile of local corrosion observed in an actual trough.

1 緒言

大樋は高炉から排出されたスラグとメタル (溶銑) とを比重分離する長さが 15 ~ 20m ほどの大型設備である。そこに施工されるキャストブル材 : 樋材は Al_2O_3 や MgAl_4O_4 といった酸化物と、C や SiC などの非酸化物を含有する複合材質が適用されている。

貯銑式の大樋材には、**図 1** に示すような大気 - スラグ界面 (Slag Line : SL, SL 材 : SiC- Al_2O_3 -C 質を適用) とスラグ - メタル界面 (Metal Line : ML,

1 Introduction

The main trough is a large facility of about 15 ~ 20 m in total length for separating slag and metal (molten pig iron) tapped from blast furnace by specific gravity. Castable material: The main trough material is a composite material containing oxides such as Al_2O_3 and MgAl_4O_4 and non-oxides such as C and SiC.

As shown in **Fig. 1**, the main trough material of pooling type shows local corrosion at two points, the atmosphere-slag interface (Slag Line: SL, SL material: SiC- Al_2O_3 -C material applied) and the slag-metal interface (Metal Line: ML, ML material:

* 技術研究所 共通基盤研究センター アシスタントマネージャー Assistant Manager, Product Fundamental Technology Research Center, Technical Research Labs.

** フェロー 技術研究所 所長 Fellow, Senior General Manager, Technical Research Labs.

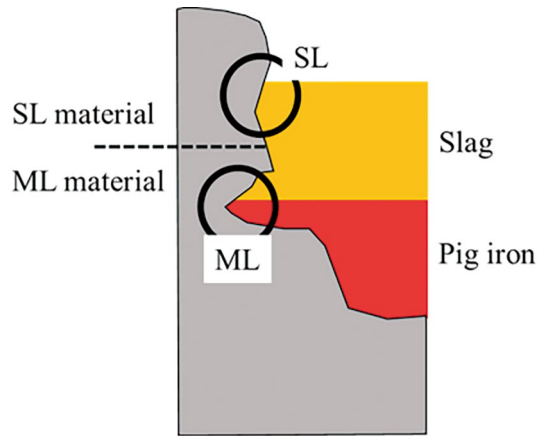


Fig. 1 Local corrosion profile at ML and SL

ML 材： $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 質や $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiC-C}$ 質が適用) の 2 か所にて曲線状の局所的な溶損が発生する。特に、後者のスラグ-メタル界面での局部溶損は ML 材以外にも溶鋼取鍋用の MgO-C 煉瓦や連铸用浸漬ノズル材 ($\text{ZrO}_2\text{-C}$ 質) でも認められる広範、且つ、寿命決定の重要な現象である。

約 40 年前から複数の研究者ら¹⁻⁵⁾がこの現象のメカニズムについて報告している。その内容としては、濡れ性とマランゴニ対流が関与しているとするもので、近年でもよく引用されている。即ち、耐火物-スラグ-メタルの 3 相境界にて、スラグと濡れ性の良い耐火物の稼働面にスラグフィルムが形成され、界面張力勾配に起因するマランゴニ対流が物質移動を促進させているとするものである。上記の内容に加え、ML 材の場合、スラグフィルム中で生成する FeO が SiC を酸化する反応も溶損を進行させる一因として認識されている(図 2 右)^{5, 6)}。また、向井ら^{3, 4)}は AG ノズルを対象として、X 線撮影による直接観察により、スラグフィルムが上下に運動する様子を捉えたことで以下の溶損モデルを提案した。即ち、耐火物の稼働面が酸化物リッチなときにスラグフィルムが覆い、これが酸化物を溶解させて黒鉛リッチな面が出現する。次に、溶鋼が稼働面を濡らして黒鉛を溶解させ、再度酸化物リッチな面が出現するというサイクルを繰り返すというもので、濡れ性を原因とするモデルである。(図 2 左)

松本ら^{7, 8)}は、 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 質を対象に、濡れ性に関

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ or $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiC-C}$). In particular, the local corrosion at the slag-metal interface of the latter is widely known as important phenomenon in determining the lifetime of MgO-C bricks for molten steel ladles and immersion nozzle materials for continuous casting ($\text{ZrO}_2\text{-C}$ materials) in addition to ML materials.

Several authors¹⁻⁵⁾ reported the mechanism of this phenomenon for about 40 years. Marangoni convection and wettability have been considered to be involved in the corrosion at this location, and have been quoted frequently in recent years. That is, it has been considered that a slag film is formed on the hot face of the refractory having good wettability with the slag at the three-phase boundary between slag and metal and refractory, and the Marangoni convection caused by the interfacial tension gradient promotes the mass transfer. In addition to the above, in the case of the ML material, oxidation of SiC by FeO generated between the slag film and metal has been recognized as one of the causes of the corrosion (Fig.2 right side)^{5, 6)}. Mukai et al.^{3, 4)} also proposed the following model for the AG nozzle, based on the observation of the slag film moving up and down by direct X-ray radiographic technique. That is, when the hot face of the refractory is oxide-rich, the slag film covers the refractory (Fig.2 left side (A)), which dissolves the oxide, and the graphite-rich surface appears. Next, the metal wetting the hot face dissolves the graphite (Fig.2 left side (B)), and the oxide-rich surface appears again. This cycle is repeated, and this model is based on the wettability.

Matsumoto et al.^{7, 8)} used f_{Zc} derived from Young's equation and Cassie's equation for wettability with $\text{ZrO}_2\text{-C}$ materials to explain that the higher the

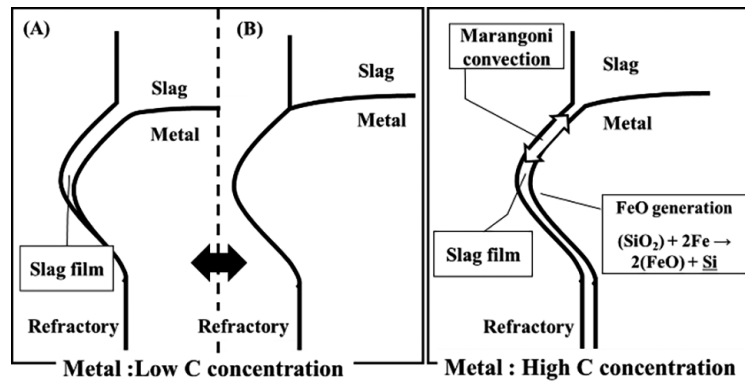


Fig. 2 Schematic diagram of local corrosion at the slag-metal interface during exposure to low or high C concentrations of metal.

するヤングの式とカッシーの式から導出した f_{Zc} を用いて、鉄中の C 濃度が高まるほど、メタルと濡れにくくなることを説明した。この説明は、溶銑という C 濃度の高い鉄に曝される ML 材ではメタルと濡れにくく、スラグフィルムが常に形成されるため、マランゴニ対流が支配的であり、溶鋼のような C 濃度の低い鉄に曝される $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 質ではスラグとメタルの両者に濡れて溶損が進行するというこれまでの解釈と矛盾しないものである。

しかし、Chen ら⁹⁾ は溶鋼 (低 C 濃度) を用いた侵食試験で $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質の溶損はマランゴニ対流による影響と記載している。加えて、Jiao ら¹⁰⁾ は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-C}$ 煉瓦を対象に、C 濃度が 4.5 % の Fe-C 合金を用いた侵食試験結果からスラグ-鉄界面の往復運動が侵食を進行させているとしており、近年においても研究者間で統一的な解釈が共有されていない。

一方で、安尾ら¹¹⁾ は実炉で使用された SL 材中の SiC が溶銑へ溶解している様子を捉えた稼働面画像を報告している。この事実から、SL 材より鉛直下部に位置する ML 材が溶銑へ溶解していないと考えることは難しい。よって、実炉におけるスラグ-メタル界面での局部溶損部では C 濃度の高低 (= 濡れ性の良し悪し) に依らず、Jiao ら¹⁰⁾ が主張するようにスラグ-メタル界面の往復運動 (湯面変動) によりスラグとメタルという 2 種の溶媒へ溶解していることが示唆される。

C 濃度 in metal, the less likely it is to get wet with metal. This explanation is consistent with previous interpretations in that ML materials exposed to metal with high C concentrations, such as molten pig iron, are less likely to be wetted by metal, and slag films are always formed, so that Marangoni convection is dominant, and $\text{ZrO}_2\text{-C}$ materials exposed to metal with low C concentrations, such as molten steel, are wetted by both slag and metal, leading to corrosion.

However, Chen et al.⁹⁾ stated that the corrosion loss of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ material in the corrosion test using steel (low C concentration) is affected by Marangoni convection. In addition, Jiao et al.¹⁰⁾ insisted that the alternating reciprocating motion of the slag-iron interface leads to the corrosion of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-C}$ bricks based on the results of corrosion tests using an Fe-C alloy with a C concentration of 4.5 %. Thus, even in recent years, a unified interpretation has not been shared among researchers.

On the other hand, Yasuo et al.¹¹⁾ reported with images that SiC in SL material dissolves into molten pig iron after use in an actual trough. From this fact, it is difficult to presume that the ML material, which is located vertically below the SL material, is not dissolved into molten pig iron. Therefore, local corrosion of the slag-metal interface in the actual trough might be caused by the alternating reciprocating motion of the slag-metal interface (i.e., metal level fluctuation), regardless of the high or low C concentration (i.e., good or bad wettability), and the material might be dissolved in two solvents, slag and metal, as insisted by Jiao et al.¹⁰⁾.

In this paper, a one-dimensional mathematical model was proposed based on the hypothesis that the

本報告では、実炉の局部溶損現象の本質が湯面変動という波により耐火物稼働面がスラグとメタルの双方に接触して溶解することであるという仮説に則った一次元的な数理モデルを提案した。

2 モデリング

図3に樋材-スラグ-メタルの3相境界における模式図を示す。簡単のため、非酸化物はSiCで、酸化物はAl₂O₃の2種複合材料で、気孔率は0%とする。湯面変動による波の振幅内の1か所に着目し、稼働面から背面にかけて順番に各固体の番号を1~Nまでつけ、その長さを*l*とおく。また、稼働面がスラグ、又は、メタルに接触している時間をそれぞれ*t_{slag}*、*t_{pig iron}*とおく。

更に、表1に各固体のスラグと溶銑への溶解速度を文献を参考に概算した。尚、各数値の単位はμm・sec⁻¹へ変換して表記している。

essence of the local corrosion phenomenon in an actual trough is the dissolution of the refractory material into both slag and metal due to the wave of metal level fluctuation.

2 Modeling

Fig. 3 shows a schematic diagram of the three-phase boundary between trough material, slag and metal. For simplicity, the non-oxide was SiC, and the oxide was Al₂O₃, and the porosity was 0%. Focusing on one point in the amplitude of the wave due to the fluctuation of the metal level, the number names of each solid were assigned in order from the hot face to the back side up to 1 to N, and the length was set to *l*. The time when the hot face is in contact with slag or metal was set to *t_{slag}* and *t_{pig iron}*, respectively.

In addition, Table 1 approximated the dissolution rates of each solid into slag and metal with reference to the literature. The unit of each value was converted into μm·sec⁻¹.

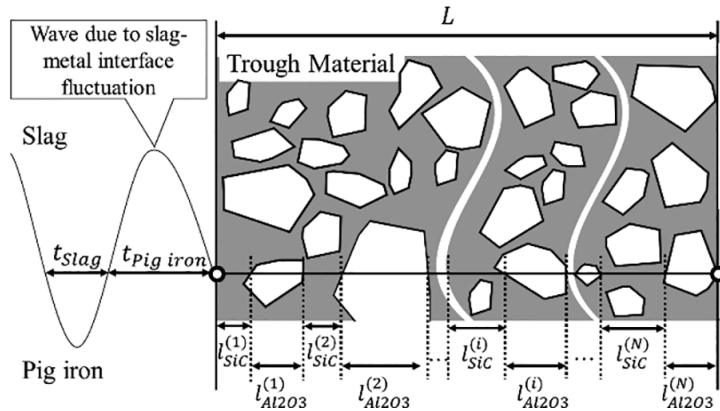


Fig. 3 Schematic diagram of the trough material-slag-metal three-phase boundary. White and gray represent Al₂O₃ and SiC, respectively.

Table 1 Approximate dissolution rate of each solid into each solvent

	Pig iron	Slag
SiC	$v_{SiC}^{Pig\ iron} \approx 10^{12}$	$0 < v_{SiC}^{Slag} < 0.1^{13}$
Al ₂ O ₃	$v_{Al2O3}^{Pig\ iron}$: No Data	$v_{Al2O3}^{Slag} \approx 0.15^{14}$

1550 °C 前後における SiC の高炉スラグへの溶解速度の実験値は見当たらなかった。ただ、Joo ら¹³⁾ が 1600 °C における SiC の CaO-SiO₂-MnO 系スラグへの溶解速度を共焦点レーザー顕微鏡法でその場観察することで算出しており、この値から 0.1 μm·sec⁻¹ 未満と推定した。また、Al₂O₃ の溶銑への溶解速度を計測した報告例は見当たらなかったが、酸化物である Al₂O₃ が溶銑に溶解するとは考えにくいいため、不等式(1) の関係は満たしているとした。

$$v_{SiC}^{Pig\ iron} > v_{Al_2O_3}^{Slag} > v_{SiC}^{Slag} > v_{Al_2O_3}^{Pig\ iron} \dots (1)$$

更に、実炉での湯面変動による波によりスラグ→メタル→スラグ…の接触周期は 1 秒未満と仮定する。

$$t_{Pig\ iron} + t_{Slag} < 1 \dots (2)$$

以下より、i) ~ iii) の仮定をおいた上で、極材の厚み : L が消失するのに要する時間 : T について数学的に記述する。

- i). 耐火物は稼働面でスラグとメタルが交互に接触し、両者へ溶解すること。
- ii). 出銑中では、耐火物は新鮮なスラグと溶銑に曝されるため、物質移動係数と界面 - バルク間の濃度勾配 : ΔC は一定とみなせる。要するに、材質中に含まれる固体の溶解速度は一定であること。
- iii). 稼働面から背面への一次元的な方向へのみ溶損が進行すること。

まず、任意の i 番目の SiC、又は、Al₂O₃ が不等式 (3)、(4) を満たすかを検証する。

$$v_{SiC}^{Pig\ iron} t_{Pig\ iron} + v_{SiC}^{Slag} t_{Slag} \leq l_{SiC}^{(i)} \dots (3)$$

$$v_{Al_2O_3}^{Pig\ iron} t_{Pig\ iron} + v_{Al_2O_3}^{Slag} t_{Slag} \leq l_{Al_2O_3}^{(i)} \dots (4)$$

No experimental value was found for the dissolution rate of SiC into blast furnace slag at around 1550 °C. However, Joo et al.¹³⁾ calculated the dissolution rate of SiC into CaO-SiO₂-MnO based slag at 1600 °C by observing it in situ with a confocal scanning laser microscope, and we estimated from this value to be less than 0.1 μm·sec⁻¹. In addition, although there were no reported cases in which the dissolution rate of Al₂O₃ into molten pig iron was measured, the relationship of inequality (1) is satisfied because it is considered that Al₂O₃, which is an oxide, will not dissolve in molten pig iron.

$$v_{SiC}^{Pig\ iron} > v_{Al_2O_3}^{Slag} > v_{SiC}^{Slag} > v_{Al_2O_3}^{Pig\ iron} \dots (1)$$

Further, it was assumed that the contact period of slag → metal → slag ... was less than 1 second due to the wave caused by the fluctuation of the metal level in the actual trough.

$$t_{Pig\ iron} + t_{Slag} < 1 \dots (2)$$

Hereinafter, the time : T required for the thickness : L of the material to disappear will be described mathematically based on the assumptions of i) to iii).

- i) Refractory materials contact alternately on the hot face, and are dissolved in both.
- ii) In tapping, the refractory is exposed to fresh slag and metal, so the mass transfer coefficient and interface-bulk concentration gradient: is constant, that is, the rate of dissolution of solids in the material is constant.
- iii) Dissolving progresses only in a one-dimensional direction from the hot face to the back side.

First, it was verified whether any i -th SiC or Al₂O₃ satisfied inequalities (3) and (4).

$$v_{SiC}^{Pig\ iron} t_{Pig\ iron} + v_{SiC}^{Slag} t_{Slag} \leq l_{SiC}^{(i)} \dots (3)$$

$$v_{Al_2O_3}^{Pig\ iron} t_{Pig\ iron} + v_{Al_2O_3}^{Slag} t_{Slag} \leq l_{Al_2O_3}^{(i)} \dots (4)$$

式 (3) の検証

$$(3) \text{ 左辺} = v_{SiC}^{Pig\ iron} t_{pig\ iron} + v_{SiC}^{Slag} t_{slag} < v_{SiC}^{Pig\ iron} (t_{pig\ iron} + t_{slag}) < v_{SiC}^{Pig\ iron} \approx 10$$

$$(3) \text{ 右辺} = l_{SiC}^{(i)} \geq MIN(l_{SiC}^{(i)}) \approx 10$$

ML 材中の SiC の粒子径は 75 μ m 以下を使用していることを想定し¹⁵⁾, 最小でも 10 μ m とした。左辺は 10 より小さいが, 右辺は 10 以上のため, 左辺 < 右辺である。よって, 不等式 (3) は成り立つ。

式 (4) の検証

$$(4) \text{ 左辺} = v_{Al2O3}^{Pig\ iron} t_{pig\ iron} + v_{Al2O3}^{Slag} t_{slag} < v_{Al2O3}^{Slag} (t_{pig\ iron} + t_{slag}) < v_{Al2O3}^{Slag} \approx 0.15$$

$$(4) \text{ 右辺} = l_{Al2O3}^{(i)} \geq MIN(l_{Al2O3}^{(i)}) \approx 0.2$$

仮焼 Al₂O₃ の種類は多々あるが, 樋材で使用されている種の粒子径分布を参照する限りは 0.2 μ m を最小値としてよい^{16, 17)}。左辺は 0.15 より小さいが, 右辺は 0.2 以上のため, 不等式 (4) は成り立つ。以上より, 任意の i 番目の SiC, Al₂O₃ が溶解しきる前に少なくとも 1 回以上はスラグとメタルの双方に接触する。

任意の i 番目の各固体の溶解速度の挙動を, 横軸に時間, 縦軸に溶解速度をとって図示すると, 階段関数が表れる。(図 4)

任意の i 番目の各固体が溶けてなくなるのに要する時間は以下の式で記述できる。

$$SiC : l_{SiC}^{(i)} / \frac{t_{pig\ iron} + t_{slag}}{v_{SiC}^{Pig\ iron} t_{pig\ iron} + v_{SiC}^{Slag} t_{slag}} \dots (5)$$

$$Al_2O_3 : l_{Al2O3}^{(i)} / \frac{t_I + t_{II}}{v_{Al2O3}^{Pig\ iron} t_{pig\ iron} + v_{Al2O3}^{Slag} t_{slag}} \dots (6)$$

Verifying inequalities (3)

$$\text{The left side of (3)} = v_{SiC}^{Pig\ iron} t_{pig\ iron} + v_{SiC}^{Slag} t_{slag} < v_{SiC}^{Pig\ iron} (t_{pig\ iron} + t_{slag}) < v_{SiC}^{Pig\ iron} \approx 10$$

$$\text{The right side of (3)} = l_{SiC}^{(i)} \geq MIN(l_{SiC}^{(i)}) \approx 10$$

The particle size of SiC in the ML material was estimated to be less than 75 μ m¹⁵⁾ and the minimum was 10 μ m. The left side is smaller than 10, but the right side is 10 or more, so the left side < the right side. Thus, inequality (3) holds.

Verifying inequalities (4)

$$\text{The left side of (4)} = v_{Al2O3}^{Pig\ iron} t_{pig\ iron} + v_{Al2O3}^{Slag} t_{slag} < v_{Al2O3}^{Slag} (t_{pig\ iron} + t_{slag}) < v_{Al2O3}^{Slag} \approx 0.15$$

$$\text{The right side of (4)} = l_{Al2O3}^{(i)} \geq MIN(l_{Al2O3}^{(i)}) \approx 0.2$$

There are many types of calcined Al₂O₃, but the particle size of that used in the trough material is 0.2 μ m in minimum^{16, 17)}. Since the left side is smaller than 0.15, but the right side is greater than 0.2, inequality (4) holds. From the above, there is at least one alternating contact between slag and metal before any i -th SiC and Al₂O₃ disappear.

Taking the time on the horizontal axis and the dissolution rate on the vertical axis, the behavior of the dissolution rate of any i -th solid becomes a step function. (Fig. 4)

The time required for any i -th solid to dissolve away can be described by the following equation:

$$SiC : l_{SiC}^{(i)} / \frac{t_{pig\ iron} + t_{slag}}{v_{SiC}^{Pig\ iron} t_{pig\ iron} + v_{SiC}^{Slag} t_{slag}} \dots (5)$$

$$Al_2O_3 : l_{Al2O3}^{(i)} / \frac{t_I + t_{II}}{v_{Al2O3}^{Pig\ iron} t_{pig\ iron} + v_{Al2O3}^{Slag} t_{slag}} \dots (6)$$

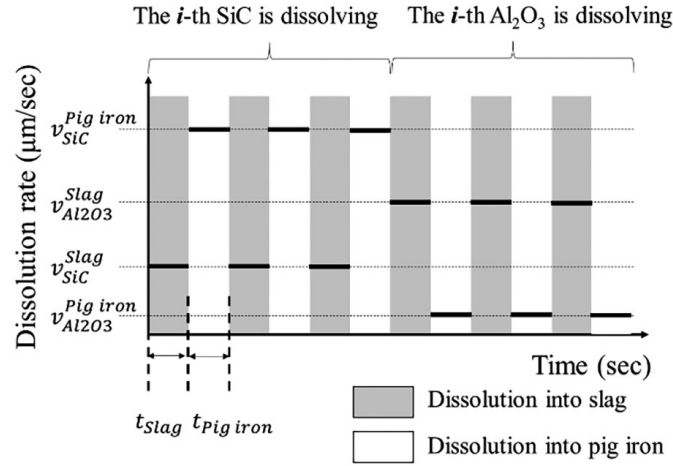


Fig. 4 Schematic diagram of the dissolution behavior of any i -th SiC and Al_2O_3 (when slag and metal are exchanged three times)

よって, $1 \sim N$ 番の総和: T は,

$$T = \frac{t_{\text{Pig iron}} + t_{\text{slag}}}{v_{\text{SiC}}^{\text{Pig iron}} t_{\text{Pig iron}} + v_{\text{SiC}}^{\text{slag}} t_{\text{slag}}} \sum_{i=1}^N (l_{\text{SiC}}^{(i)}) + \frac{t_{\text{Pig iron}} + t_{\text{slag}}}{v_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Pig iron}} t_{\text{Pig iron}} + v_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{slag}} t_{\text{slag}}} \sum_{i=1}^N (l_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{(i)}) \dots (7)$$

ここで, 簡略化のため, $1 \sim N$ 番目まで SiC と Al_2O_3 の長さは各々同一とする。

$$l_{\text{SiC}}^{(1)} = \dots = l_{\text{SiC}}^{(i)} = \dots = l_{\text{SiC}}^{(N)} = l_{\text{SiC}} \dots (8)$$

$$l_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{(1)} = \dots = l_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{(i)} = \dots = l_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{(N)} = l_{\text{Al}_2\text{O}_3} \dots (9)$$

更に, 長さ: l , 時間: t , 速さ: v について比をとる。

$$\frac{l_{\text{SiC}}}{l_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \theta \dots (10)$$

$$\frac{t_{\text{Pig iron}}}{t_{\text{slag}}} = \xi \dots (11)$$

$$\frac{v_{\text{SiC}}^{\text{Pig iron}}}{v_{\text{SiC}}^{\text{slag}}} = \alpha \dots (12)$$

$$\frac{v_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{slag}}}{v_{\text{SiC}}^{\text{slag}}} = \beta \dots (13)$$

$$\frac{v_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Pig iron}}}{v_{\text{SiC}}^{\text{slag}}} = \gamma \dots (14)$$

Therefore, the sum of numbers 1 -th to N -th: T is:

$$T = \frac{t_{\text{Pig iron}} + t_{\text{slag}}}{v_{\text{SiC}}^{\text{Pig iron}} t_{\text{Pig iron}} + v_{\text{SiC}}^{\text{slag}} t_{\text{slag}}} \sum_{i=1}^N (l_{\text{SiC}}^{(i)}) + \frac{t_{\text{Pig iron}} + t_{\text{slag}}}{v_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Pig iron}} t_{\text{Pig iron}} + v_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{slag}} t_{\text{slag}}} \sum_{i=1}^N (l_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{(i)}) \dots (7)$$

Here, for the sake of simplicity, the lengths of SiC and Al_2O_3 were the same from the 1 -th to the N -th.

$$l_{\text{SiC}}^{(1)} = \dots = l_{\text{SiC}}^{(i)} = \dots = l_{\text{SiC}}^{(N)} = l_{\text{SiC}} \dots (8)$$

$$l_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{(1)} = \dots = l_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{(i)} = \dots = l_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{(N)} = l_{\text{Al}_2\text{O}_3} \dots (9)$$

In addition, took the following ratios for length: l , time: t , and velocity: v .

$$\frac{l_{\text{SiC}}}{l_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \theta \dots (10)$$

$$\frac{t_{\text{Pig iron}}}{t_{\text{slag}}} = \xi \dots (11)$$

$$\frac{v_{\text{SiC}}^{\text{Pig iron}}}{v_{\text{SiC}}^{\text{slag}}} = \alpha \dots (12)$$

$$\frac{v_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{slag}}}{v_{\text{SiC}}^{\text{slag}}} = \beta \dots (13)$$

$$\frac{v_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Pig iron}}}{v_{\text{SiC}}^{\text{slag}}} = \gamma \dots (14)$$

以上の変換 (8) ~ (14) を式 (7) に適用すると, 式 (15) に整理される。

$$T = \left(\frac{\xi + 1}{\alpha\xi + 1} \theta + \frac{\xi + 1}{\gamma\xi + \beta} \right) \frac{Nl_{Al_2O_3}}{v_{SiC}^{slag}} \dots (15)$$

$l_{Al_2O_3}$, 及び v_{SiC}^{slag} は定数あるので, 樋材の厚み: L が消失するのに要する時間: T はカッコ部の係数に依存するという方程式が得られた。ここで, この係数を D (耐用: Durability の頭文字からとった) とおく。

$$D = \frac{\xi + 1}{\alpha\xi + 1} \theta + \frac{\xi + 1}{\gamma\xi + \beta} \dots (16)$$

3 結果と考察

- 局部溶損形状と式 (16) の関係 -

式 (16) について, 横軸に時間の比である ξ を, 縦軸に D をとり, 両対数グラフを作成したものが **図 5** である。速さの比である α , β , γ は **表 1** を参照してそれぞれ, 100, 10, 0.1 と設定した。また, ML 材の SiC 含有量は約 15 mass% が一般的であるので¹⁸⁾, Al_2O_3 : 85 mass%, SiC: 15 mass% とし, その体積比の 3 乗根から長さの比: $\theta = 0.6$ と算出した。尚, Al_2O_3 と SiC の比重をそれぞれ 3.95, 3.1 とした¹⁹⁾。

When the above transformations (8) to (14) are applied to equation (7), they are organized into equation (15).

$$T = \left(\frac{\xi + 1}{\alpha\xi + 1} \theta + \frac{\xi + 1}{\gamma\xi + \beta} \right) \frac{Nl_{Al_2O_3}}{v_{SiC}^{slag}} \dots (15)$$

Since $l_{Al_2O_3}$ and v_{SiC}^{slag} are constants, an equation is obtained in which the time: T required for the thickness: L of the trough material to disappear depends on the coefficient of the parenthesized part. Let this parenthesized part be D (taken from the initials *Durability*).

$$D = \frac{\xi + 1}{\alpha\xi + 1} \theta + \frac{\xi + 1}{\gamma\xi + \beta} \dots (16)$$

3 Results and discussion

- Relationship between local corrosion profile and equation (16) -

Fig. 5 is a graph of equation (16) obtained by taking ξ , which is the ratio of time on the horizontal axis, and D on the vertical axis, and generating a double-logarithmic graph. The velocity ratios α , β and γ were set to 100, 10 and 0.1, respectively, with reference to **Table 1**. Since the SiC content of the ML material is generally about 15 mass%^{15, 18)}, Al_2O_3 : 85 mass% and SiC: 15 mass% were set, and the length ratio $\theta = 0.6$ was calculated from the cube root of the volume ratio. The specific gravity of Al_2O_3 and SiC is 3.95 and 3.1, respectively¹⁹⁾.

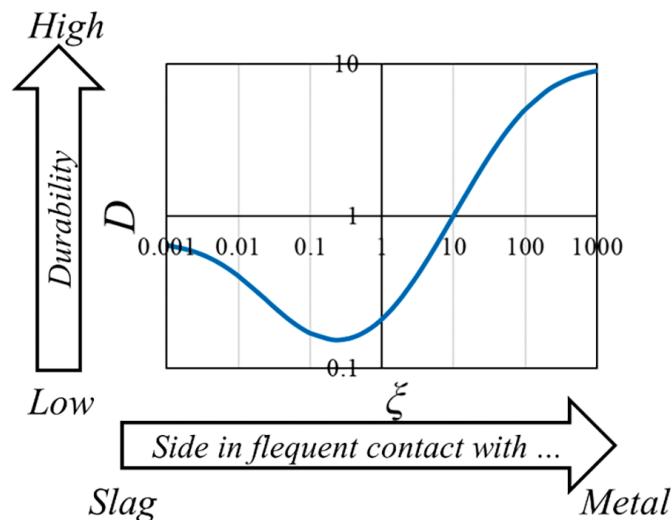


Fig. 5 Double-logarithmic graph of D and ξ

D は $\xi = 0.2$ 程度で最小値をもち、 $\xi \rightarrow 0$ (スラグにあたる頻度が高い)、又は、 $\xi \rightarrow \infty$ (メタルにあたる頻度が高い) で一定値に収束する曲線であることが分かる。この曲線形状は貯銑式の ML 材をはじめとするスラグ-メタル界面の局部溶損形状を再現している。湯面変動という波が生じた際に、スラグとメタルの両者に接触する波の中央部ほど寿命が短い、つまり、溶損が進行することを示している。

- 過去文献との整合性 -

今回提案した数理モデルはスラグ-メタル界面での局部溶損部でスラグにもメタルにも溶けるという単純なものである。以下に、この数理モデルが過去の文献で示された事実と整合するのかを検証する。

Domiciano ら⁶⁾ が BF スラグ中の MgO 濃度が高いほど樋材の溶損速度が減じたという報告事実は、 Al_2O_3 の溶解速度が MgO 濃度の上昇に伴い減じたという平ら²⁰⁾ の実験結果を踏まえれば説明がつく。酸化物の溶解速度が減じるとは、今回の数理モデル中の β が減じることに対応する。確かに、 β 以外の数値を固定して、 β を減じると D 値は高まるため、「酸化物の溶解速度の減少→材料の溶損速度の減少」を説明できている。

また、樋材を対象とした実験ではないが、向井ら⁴⁾ が SiC を含む AG ノズルを対象にメタル中の C 濃度を増大させるほど、溶損量が減じたという実験結果について、C は当然のこととして、SiC のメタルへの溶解速度が C 濃度の増大に伴い減少するという実験結果¹²⁾ を踏まえれば説明はつくのである。非酸化物の溶解速度が減じるとは、今回の数理モデル中の α が減じることに対応する。確かに、 α 以外の数値を固定して、 α を減じると D 値は高まるため、「非酸化物の溶解速度の減少→材料の溶損速度の減少」をも説明できている。

更に、非貯銑式の樋材では図 1 に示した SL と ML の 2 か所での局部溶損形状は出現せず、全体的に損耗する形状を示し、側壁部よりもむしろ湯あ

The D value is a minimum value at about $\xi = 0.2$ and is a curved line that converges to a constant value at $\xi \rightarrow 0$ (contact with slag is frequent) or $\xi \rightarrow \infty$ (contact with metal is frequent). This curved profile reproduces the local corrosion profile of the ML of the pooling type. It was suggested that when the wave due to metal level fluctuation occurs, the durability is lower in the center of the wave contacting both slag and metal, i.e. the corrosion progresses.

-Consistency with past literatures-

Our proposed mathematical model is simple, i.e. the hot face of the material dissolves into slag and metal at the slag-metal interface. In the following, whether this mathematical model is consistent with the fact shown in the past literature was verified.

The fact that Domiciano et al.⁶⁾ reported that the higher the MgO concentration in the BF slag the lower the corrosion rate of the trough material can be explained by the experimental result of Taira et al.²⁰⁾ that the dissolution rate of Al_2O_3 decreases as the MgO concentration increases. A decrease in the dissolution rate of the oxide corresponds to a decrease in β in this mathematical model. Indeed, when values other than β are fixed and β is reduced, the D value increases, which explains the "the decrease in the dissolution rate of the oxide leads to the decrease in the corrosion rate of the material".

Also, although the experiment was not conducted on the trough material, the experimental result that the corrosion loss of the AG nozzle containing SiC decreases as the C concentration in metal is increased by Mukai et al.⁴⁾ can be explained by taking into consideration the experimental result that the dissolution rate of SiC into metal decreases as the C concentration increases¹²⁾. (As is obvious, the dissolution rate of C is slower as the concentration of C in the metal is higher.) A decrease in the dissolution rate of non-oxides corresponds to a decrease in α in this mathematical model. It is true that if the values other than α are fixed and α is reduced, the D value increases, which explains the "the decrease in the dissolution rate of the non-oxides leads to the decrease in the corrosion rate of the materials".

Furthermore, it is known that the trough material of the non-pooling type, the profile of local corrosion at two point of SL and ML shown in Fig. 1 does not appear and the profile of overall wear is shown, and the impact zone rather than the side wall

SiC 含有率がそれ以上でも以下でも耐食性が劣るために他ならない。よって、今回のモデルは $\theta = 0.6$ (SiC 含有率:15% 相当) 以下までは適用できそうだが、これより大きい数値では実態と整合しなくなる。この不整合性は稼働面から背面にかけて一次元的な溶損のみを想定している仮定 iii) に由来すると考えられる。実際の損耗においては、1 次元的な溶損(コロージョン)に加え、2 次元的な粒子の脱落(エロージョン)なども関係すると考えられ、現象の詳細な解明には更なる検討が必要である。

4 結論

これまでにスラグ-メタル界面にて生じる局部溶損現象のメカニズムに関し、様々な解釈がなされてきたが、研究者間で統一的理解を得てはいない。

今回、使用後の SL 材が溶銑に溶解しているという事実から、ML 材ではスラグとメタルの両者へ溶解しているという仮説を立てた。この仮説に則った一次元の数理モデルを構築したところ、ここから導出される方程式において、材料の耐用を表す係数： D は、非酸化物と酸化物の長さの比： θ 、スラグとメタルに接触する時間の比： ξ 、非酸化物と酸化物がスラグやメタルに溶ける速さの比： α 、 β 、 γ で表現される。 α 、 β 、 γ 、 θ を文献値に基づいて設定した上で、 D と ξ の両対数グラフを作成すると、その曲線形状は実炉にて得られる局部溶損形状を再現し、この現象の本質的な原因がスラグとメタルへの溶解であることを支持した。更に、過去文献における事実と照らし合わせても整合がつくことについても言及した。しかし、本モデルは稼働面から背面にかけての 1 次元的な溶損のみで、2 次元的な粒子の脱落などを捨象しているため、非酸化物量がある一定以上の配合では実態と乖離する。より実態と整合する現象の理解にはさらなる検討が必要である。

文 献

- 1) F. Hauck et al.: Arch. Eisenhüttenwes, **53** 133-138 (1982).

is not consistent with the actual condition for values higher than this. This inconsistency may be to originate from the assumption iii) which assumes only one-dimensional corrosion loss from the hot face to the back side. In actual wear, in addition to one-dimensional corrosion, two-dimensional particle loss (erosion) could be involved, and further studies will be needed to clarify the phenomenon in detail.

4 Conclusion

Various interpretations have been proposed on the mechanism of local corrosion at the slag-metal interface, but no unified understanding has been obtained among researchers.

This time, from the fact that the SL material after use is dissolved into molten pig iron, we hypothesized that the ML material is dissolved into both slag and metal. A one-dimensional mathematical model was constructed based on this hypothesis. In the equation derived from this model, the coefficient D , which represents the durability of the material, is described as the ratio of the length of the non-oxide to the oxide: θ , the ratio of the time of contact between the slag and the metal: ξ , and the ratio of the velocity at which the non-oxide and the oxide dissolve in the slag or metal: α , β , γ . When α , β , γ , and θ were set based on the literature values and a double-logarithmic graph of D and ξ was drawn, the curve profile reproduces the local corrosion profile obtained in an actual trough, and it was supported that the essential cause of this phenomenon is the alternating contact between slag and metal. Furthermore, it is shown to be consistent with the facts in the past literature. However, this model is only one-dimensional corrosion from the hot face to the back side, and eliminated two-dimensional particle dropout etc., so that it deviates from the actual condition when the non-oxide content exceeds a certain level. Further examination will be necessary for understanding the phenomenon which is more consistent with the actual condition.

References

- 1) F. Hauck et al.: Arch. Eisenhüttenwes, **53** 133-138 (1982).

- 2) J Pötschke et al.: C Brüggmann, steel research int, **83** [7] 637-644 (2012).
- 3) K. Mukai: ISIJ International, **32** [1] 19-25 (1992).
- 4) K. Mukai et al.: ISIJ International, **29** [6] 469-476 (1989).
- 5) 吉富丈記他:鉄と鋼, **73** [11] 1535-1542 (1987).
- 6) V. G. Domiciano et al.: Proceedings of UNITECR 2009, 141.
- 7) 松本成史他:第3回鉄鋼用耐火物専門委員会講演会報告集,耐火物技術協会(2015) pp. 213-223.
- 8) S. Matsumoto et al.: Proceedings of UNITECR 2019, 15-E-12.
- 9) J.Chen et al.: Corrosion Science, **143** 166-176 (2018) .
- 10) K. Jiao et al.: Ceramics International, **44** 19981-19988 (2018).
- 11) 安尾幸祐他:第1回鉄鋼用耐火物専門委員会講演会報告集,耐火物技術協会(2013) pp. 34-40.
- 12) 袁輪晋他:鉄と鋼, **73** [8] 1175-1181 (1964).
- 13) Joo Hyun Park et al.: Journal of the European Ceramic Society, **30** 3181-3186 (2010).
- 14) 平章一郎他:鉄と鋼, **81** [1] 16-21 (1995).
- 15) 飯田正和:耐火物, **57** [3] 131 (2005).
- 16) Ana Paula da Luz, Mariana A. L. Braulio, Victor C. Pandolfelli: Refractory Castable Engineering, Göller Verlag (2015) p. 78.
- 17) ALUMATIS, PREMIUM ALUMINA FOR REFRACTORY APPLICATIONS, p. 36, <https://www.almatis.com/document-service/brochures/>
- 18) 耐火物技術協会編:耐火物手帳 改訂12版,耐火物技術協会(2015) p. 191.
- 19) 耐火物技術協会編:耐火物手帳 改訂12版,耐火物技術協会(2015) p. 18.
- 2) J Pötschke et al.: C Brüggmann, steel research int, **83** [7] 637-644 (2012).
- 3) Kusuhiro Mukai: ISIJ International, **32** [1] 19-25 (1992).
- 4) Kusuhiro Mukai et al.: ISIJ International, **29** [6] 469-476 (1989).
- 5) Jouki Yoshitomi et al.: Tetsu-to-Hagane, **73** [11] 1535-1542 (1987).
- 6) V. G. Domiciano et al.: Proceedings of UNITECR 2009, 141.
- 7) Shigefumi Matsumoto et al.: Proceedings of the 3rd Annual Meeting of Technical Committee of Refractories for the Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2015) pp. 213-223.
- 8) Shigefumi Matsumoto et al.: Proceedings of UNITECR 2019, 15-E-12.
- 9) J.Chen et al.: Corrosion Science, **143** 166-176 (2018).
- 10) K. Jiao et al.: Ceramics International, **44** 19981-19988 (2018).
- 11) Kosuke Yasuo et al.: Proceedings of the 1st Annual Meeting of Technical Committee of Refractories for the Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2013) pp. 34-40.
- 12) Susumu Minowa et al.: Tetsu-to-Hagane, **73** [8] 1175-1181 (1964).
- 13) Joo Hyun Park et al.: Journal of the European Ceramic Society, **30** 3181-3186 (2010).
- 14) Shoichirou Taira et al.: Tetsu-to-Hagane, **81** [1] 16-21 (1995).
- 15) Masakazu Iida et al.: Taikabutsu, **57** [3] 131 (2005).
- 16) Ana Paula da Luz, Mariana A. L. Braulio, Victor C. Pandolfelli: Refractory Castable Engineering, Göller Verlag (2015) p. 78.
- 17) ALUMATIS, PREMIUM ALUMINA FOR REFRACTORY APPLICATIONS, p. 36, <https://www.almatis.com/document-service/brochures/>
- 18) TARJ ed. Refractory Handbook, Revised 12th edition, Technical Association of Refractories, Japan (2015) p. 191.
- 19) TARJ ed. Refractory Handbook, Revised 12th edition, Technical Association of Refractories, Japan (2015) p. 18.
- 20) Shoichirou Taira et al.: Tetsu-to-Hagane, **82** [2] 99-104 (1996).
- 21) Hiroshi Ohba, Taikabutsu, **30** [1] 45-57 (1978).
- 22) Masato Sugiura et al.: Proceedings of the 57th

- 20) 平章一郎他：鉄と鋼，**82** [2] 99-104 (1996).
- 21) 大庭宏他，耐火物，**30** [1] 45-57 (1978).
- 22) 杉浦雅人：第 57 回自動制御連合講演会報告集 1C05-1 (2014) pp. 367-370.

本論文は以下の報文を翻訳・加筆・再構成して
転載したものである。

Shohei Maeno et al.: Proceedings of UNITECR
2022, 045.

Japan Joint Automatic Control Conference
1C05-1 (2014) pp. 367-370.

This paper is translated and reprinted with some
additions and reconstructions to the following paper:
Shohei Maeno et al.: Proceedings of UNITECR
2022, 045.