

高炉主樋用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ キャスタブルの耐食性と耐熱衝撃性向上のための TiO_2 と金属 Si 粉末の複合添加効果

Improved corrosion resistance and thermal shock resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castable for main trough of blast furnace by composite addition of TiO_2 and metallic Si powder

前野翔平*, 合田広治**, 後藤 潔***

Shohei MAENO*, Koji GODA** and Kiyoshi GOTO***

要 旨

高炉の主樋で使用されている $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ キャスタブルは、スラグ-メタル界面で起こる局部損耗現象によって稼働寿命が決定される。また、このキャストブルに TiO_2 を添加するとその場で Ti (C,N) が生成し、耐食性が向上することが知られている。一方で主樋は乾燥と予熱を経た後に $1500\text{ }^\circ\text{C}$ を超える高温の溶融スラグと溶銑を直接受けるので、高い耐熱衝撃性も要求される。残念なことに、熱衝撃試験を行うと、 TiO_2 を添加した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ キャスタブルには割れや変形がみられた。この割れや変形を克服する検討をしたところ、金属 Si 粉を TiO_2 に対して一定割合以上添加することで、高温部と低温部でのミクロ組織の差が緩和され、割れが抑制されることを見出した。また、この TiO_2 と金属 Si 粉を含有した新規の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ キャスタブルは、従来のそれと比較して明らかに耐食性が高いことを確認した。さらに、 TiC がスラグ-メタル界面での耐食性を向上させる理由は、この物質がスラグとメタルの両者に対して難溶という性質をもつということを示した。

Abstract

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castable used in the main trough of a blast furnace is subjected to local wear at the slag-metal interface, which determines its service life. The addition of TiO_2 to this castable is known to form Ti(C,N) *in situ*, thereby improving its corrosion resistance. However, the main trough is directly exposed to molten slag and molten pig iron at temperatures exceeding $1500\text{ }^\circ\text{C}$ after drying and preheating, requiring high thermal shock resistance. Unfortunately, crack and deformation were observed in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castable with TiO_2 addition after thermal shock testing. In order to overcome these crack and deformation, we investigated the effect of adding metallic Si powder to the castable. We have found that adding metallic Si powder in a certain ratio or more to TiO_2 mitigated the difference in microstructure between high and low temperature areas, and suppressed cracking or deforming. This novel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ castable with TiO_2 and metallic Si powder has exhibited significantly higher corrosion resistance compared to the conventional one. Furthermore, we suggest that the reason why TiC improve corrosion resistance at the slag-metal interface is because it is poorly soluble in both slag and metal.

1 緒言

主樋は高炉から排出されたスラグと溶銑とを比重分離する長さが $15\text{ } \sim 20\text{ m}$ ほどの大型設備である。主樋用のキャストブルは 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

1 Introduction

The main trough is a large facility of about $15\text{ } \sim 20\text{ m}$ in total length for separating molten slag and molten pig iron tapped from blast furnace by specific gravity. The main trough refractory castable is a composite material containing oxides such as Al_2O_3

* 技術研究所 共通基盤研究センター マネージャー Manager, Fundamental Technology Research Center, Technical Research Laboratories
** 不定形製造事業部 不定形技術部 部長 General Manager, Monolithic Refractories Technology Department, Monolithic Refractories Division
*** 技術研究所 エグゼクティブアドバイザー Executive adviser, Technical Research Laboratories

する複合材質である。貯銑式の主樋では、大気 - スラグ界面 (Slag Line : SL) とスラグ - メタル界面 (Metal Line : ML) の 2 箇所にて曲線状の局所的な損耗が発生する。特に、後者のスラグ - メタル界面での損耗は寿命決定の重要な現象である。

耐食性を向上させるために、田中¹⁾と上原ら²⁾は、スラグ - 溶銑界面での局部損耗において TiC をそれぞれ MgAl₂O₄-Al₂O₃-C, Al₂O₃-SiC-C (ASC) キャスタブルへ添加することが有効であると報告している。しかし、TiC 等の Ti 系非酸化物は Al₂O₃ や SiC といった従来から使用されてきた原料と比べて著しく高価なので、工業製品として実用的とは言い難い。

大場³⁾は ASC キャスタブルに TiO₂ を添加するとその場で Ti (C,N) が生成し、スラグ - 溶銑界面では高い耐食性を得られると報告した。酸化物である TiO₂ は非酸化物である TiC ほど高価ではないので、価格面からは実用性が高いといえる。また、TiO₂ の含有量は 10 mass% 前後で最も良好であるらしく、微粉として TiO₂ を適用すれば、そのマイクロ組織における大部分は TiO₂ が占めることになる。

主樋の使われ方を考慮すると、高い耐食性を追求することは重要ではあるが、耐熱衝撃性も両立しなければならない⁴⁾。不定形耐火物である主樋用キャスタブルは、予熱された後に 1500 °C 以上の溶融スラグと溶銑を直接受ける。従来の ASC キャスタブルであれば、高温に曝されても、SiC の酸化が多少は生じるであろうが、低温時と高温時の鉱物組成が大きく異なることはない。しかし、TiO₂ を多量に含む場合は鉱物組成が大きく変化する。CO ガス分圧に依存するものの、TiO₂ と C が TiC へ反応する温度は約 1200 °C から開始されることが知られており⁵⁾、TiO₂ を含有する ASC キャスタブルは、この温度を境としてマイクロ組織の構造が大きく変化する事が予想される。主樋が使用される多くの高炉において、予熱によって稼働面から背面まで 1200 °C 以上に達し、且つ、十分な時間が保持されることはありえないので、組織中の TiO₂ が未だ Ti (C,N) へと変化していない状態で、稼働

and MgAl₂O₄ and non-oxides such as C and SiC. The castable of pooling type shows local wear at two points, the atmosphere-slag interface (Slag Line: SL) and the slag-metal interface (Metal Line: ML). In particular, the local wear at the slag-metal interface of the latter is widely known as crucial phenomenon in determining the service life.

Tanaka¹⁾ and Uehara et al.²⁾ reported that the addition of TiC to MgAl₂O₄-Al₂O₃-C and Al₂O₃-SiC-C (ASC) castables, respectively, is effective in reducing localized wear at the slag-pig iron interface to improve corrosion resistance. However, Ti-based non-oxides, such as TiC, are significantly more expensive than conventional materials like Al₂O₃ and SiC, making them impractical for industrial applications.

Ohba et al.³⁾ reported that adding TiO₂ to ASC castable forms Ti(C,N) *in situ*, resulting in high corrosion resistance at the slag-pig iron interface. TiO₂, an oxide, is less expensive than TiC, a non-oxide, making it more practical from a cost perspective. Moreover, the TiO₂ content appears to be most favorable at around 10 mass%, and when TiO₂ is applied as fine powder, the majority of the microstructure will consist of TiO₂.

Considering how main trough is used, it is crucial to pursue high corrosion resistance, but thermal shock resistance must also be balanced⁴⁾. The castable, which is a monolithic refractory, receives molten slag and molten pig iron at 1500 °C or higher directly after preheating. With conventional ASC castable, some oxidation of SiC may occur even at high temperatures, but the mineral composition at low and high temperatures will not differ significantly. However, if TiO₂ is contained in large quantities, the mineral composition will change significantly. Although it depends on the CO gas partial pressure, it is known that TiO₂ and C react to form TiC at temperatures starting from about 1200 °C⁵⁾, and ASC castable containing TiO₂ is predicted to undergo a significant change in microstructure at this temperature. In many blast furnaces where main trough refractory castable is used, it is unlikely that preheating will reach more than 1200 °C from the hot-face to the back-side and be maintained for a sufficient time. Therefore, the castable must withstand an extremely large thermal shock at the beginning of operation while TiO₂ in the microstructure has not yet changed to Ti(C,N).

This study investigates the thermal shock resistance and corrosion resistance of ASC castable

最初期の極めて大きい熱衝撃を耐えなくてはならない。

本研究では、TiO₂を多く含むASCキャストブルの耐熱衝撃性と耐食性について調査し、これらを両立できる配合設計を開発することを目的とした。

2 試験方法

2.1 供試試料

表1に示すようにASCキャストブルについて、TiO₂が0 mass%のAシリーズと10 mass%のBシリーズを作製した。また、カーボンブラックを0.5, 2.0 mass%の2水準、金属Si粉を0.0, 1.0, 2.0, 3.5, 5.0 mass%の4水準でふった。なお、TiO₂は顔料級を、金属Si粉は粒子径が75 μm未満のものを使用した。混練水量は外掛けで5.5 mass%とし、3 min混練してから型枠に流し込み、翌日に脱枠して110 °Cで24 h乾燥させた。表1には、一般物性として、乾燥サンプルに加え、1450 °Cで3 hの還元焼成を行ったサンプルの数値も掲載した。熱衝撃試験と侵食試験に供するサンプルは、急激な温度上昇に伴いセメント水和鉱物から発生する水蒸気による爆裂の危険を防ぐため、500 °Cで4 hの熱処理をした。

with a large amount of TiO₂, aiming to develop a formulation design that achieves both properties.

2 Experimental procedure

2.1 Test materials

As shown in Table 1, for the ASC castables, the A series with 0 mass% TiO₂ and the B series with 10 mass% TiO₂ were prepared. In addition, carbon black was added at two levels of 0.5 and 2.0 mass% and metallic Si powder at four levels of 0.0, 1.0, 2.0, 3.5, and 5.0 mass%. Note that pigment-grade TiO₂ and metallic silicon powder with a particle size of less than 75 μm were used. The mixing water content was set at 5.5 mass% externally, and after mixing for 3 min, it was casted into the mold. The next day, the mold was removed and dried at 110 °C for 24 h. Table 1 lists the values for the general properties of both the dry specimens and the specimens subjected to 3 h firing at 1450 °C in reduction atmosphere. Specimens for thermal shock and corrosion tests were heat-treated at 500 °C for 4 h to prevent explosion due to steam generated from cement hydration minerals during rapid temperature rise.

Table 1 Composition and Physical properties of the test ASC castables

Sample code		A1	A2	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	
Raw material composition / mass%	Al ₂ O ₃	81.5	80.0	71.5	70.5	69.5	68.0	66.5	70.0	69.0	68.0	66.5	65.0	
	SiC	15.0												
	CAC	3.0												
	TiO ₂	0.0			10.0									
	Carbon Black	0.5	2.0	0.5					2.0					
	Si powder	0.0		0.0	1.0	2.0	3.5	5.0	0.0	1.0	2.0	3.5	5.0	
	Dispersant	0.2												
	Water	5.5												
Physical properties														
Tap Flow / mm		157	159	146	152	151	150	154	159	162	156	160		
After drying at 110 °C for 24 h	Bulk density / g·cm ⁻³	3.01	3.01	3.01	2.99	3.00	2.97	2.95	3.00	2.99	2.99	2.96	2.94	
	Apparent porosity / %	15.7	14.7	16.2	16.4	15.9	15.5	15.2	15.3	15.4	15.0	14.9	14.9	
	Modulus of Rupture / MPa	2.5	3.4	4.6	4.9	5.2	6.1	6.1	4.5	5.3	5.7	5.5	5.9	
After firing at 1450 °C for 3 h in cokes bed	Bulk density / g·cm ⁻³	3.02	3.00	2.99	3.02	3.02	3.02	3.02	2.95	2.94	2.95	2.97	2.96	
	Apparent porosity / %	16.4	16.0	15.7	14.5	14.1	14.0	13.7	16.4	16.0	15.0	14.0	14.0	
	Modulus of Rupture / MPa	4.2	3.9	8.4	8.1	9.9	10.7	13.0	5.4	6.2	6.3	10.4	12.6	

2・2 評価方法

2・2・1 熱衝撃試験

耐熱衝撃性は、実炉における稼働最初期の状況を模擬すべく、溶銑浸漬試験法⁶⁾を採用した。試験片形状は40×40×160 mmとし、高周波誘導炉を用いて、1550℃に加熱保持した溶銑にサンプルを15 min間浸漬させた後に引き揚げ、常温で冷却し、サンプルの外観を観察した。浸漬中は上部に断熱蓋を設置して抜熱を防いだ。熱衝撃試験後のサンプルについて、溶銑に浸漬した箇所と、浸漬していない箇所を対象に、XRDで鉱物相の同定と、走査型電子顕微鏡でマイクロ組織を観察した。

2・2・2 侵食試験

A1, A2, B1, B3, B6, B10の110℃乾燥サンプルを対象に侵食試験を行った。侵食試験は、高周波誘導炉に試験片を内張りし、銑鉄を投入し溶銑温度が1550℃になるまで加熱した。温度が1550℃に達した後に高炉スラグ(C/S = 1.2, SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO系)を溶銑中に添加し、一定時間保持した。総侵食時間は5.0 hとし、30 min毎にスラグの交換を行った。耐食性の評価は、試験後サンプルの断面から、最も侵食した部位の残寸を計測し、試験前寸法との差を算出した。その試験前後の寸法差について、TiO₂が0 mass%であるA1を溶損指数:100とし、各サンプルを指数化して比較評価した。再現性を確認するために、同じ試験を2回実施した。

3 結果と考察

3・1 熱衝撃試験

図1に溶銑浸漬後のサンプル画像を示す。TiO₂を含まないAシリーズはいずれも割れや変形がなかった。一方でTiO₂を含むBシリーズでは、B1, B2, B6, B7, B8では割れや変形がみられ、B3, B4, B5, B9, B10ではなかった。図1では、各試験片の横に定規を置いて撮影しており、B1, B2, B7, B8には曲げ変形が見られる。Bシリーズについてはカーボンブラックが多いほど、金属Si粉も多くしないと割れや変形がみられる傾向で

2・2 Test method

2・2・1 Thermal shock test

To evaluate thermal shock resistance, a molten pig iron immersion test⁶⁾ was adopted to simulate the initial operating conditions of an actual trough. Using a high-frequency induction furnace, specimens with a size of 40×40×160 mm were immersed into molten pig iron heated and maintained at 1550℃ for 15 min. The specimens were then withdrawn, cooled at room temperature, and examined for any cracks, deformation, or other damage. During immersion, a heat-insulating cover was installed on the top to prevent heat loss. The specimens after thermal shock testing were subjected to XRD analysis to identify the mineral phases and scanning electron microscopy to observe the microstructure in the areas immersed in molten pig iron and the areas not immersed.

2・2・2 Corrosion test

Corrosion tests were conducted on specimens of A1, A2, B1, B3, B6, and B10. The corrosion test involved lining the specimen in a high-frequency induction furnace, charging pig iron, and heating until the molten pig iron temperature reached 1550℃. After the temperature reached 1550℃, blast furnace slag (C/S=1.2, SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO system) was added to the molten pig iron and held for a certain time. The total corrosion time was 5.0 h, and the slag was replaced every 30 min. The corrosion resistance was evaluated by measuring the remaining length of the most corroded part from the cross-section of the specimen after the test and calculating the difference from the length before the test. The difference in length before and after the test was indexed with A1, which has 0 mass% TiO₂, as the corrosion index: 100, and each specimen was compared and evaluated by indexing. To confirm reproducibility, the same test was performed twice.

3 Results and discussion

3・1 Thermal shock test

Figure 1 shows the specimen images after molten pig iron immersion. None of the specimens in series A, which did not contain TiO₂, exhibited cracking or deforming. In contrast, series B, which contained TiO₂, showed cracking or deforming in specimens B1, B2, B6, B7, and B8. Figure 1 shows each specimen photographed with a ruler placed alongside it, revealing bending deformation in B1, B2, B7, and B8. Specimens B3, B4, B5, B9, and B10 remained intact. In Series B, a tendency for cracking or deforming was observed when the amount of

あった。また、割れたサンプル (B6) に着目すると、溶銑への浸漬箇所と非浸漬箇所の境界付近で断裂している様子であった。

carbon black was higher, unless a larger amount of metallic silicon powder was added. Furthermore, focusing on the cracked specimen (B6), the fracture appeared near the boundary between the area immersed in molten iron and the non-immersed area.

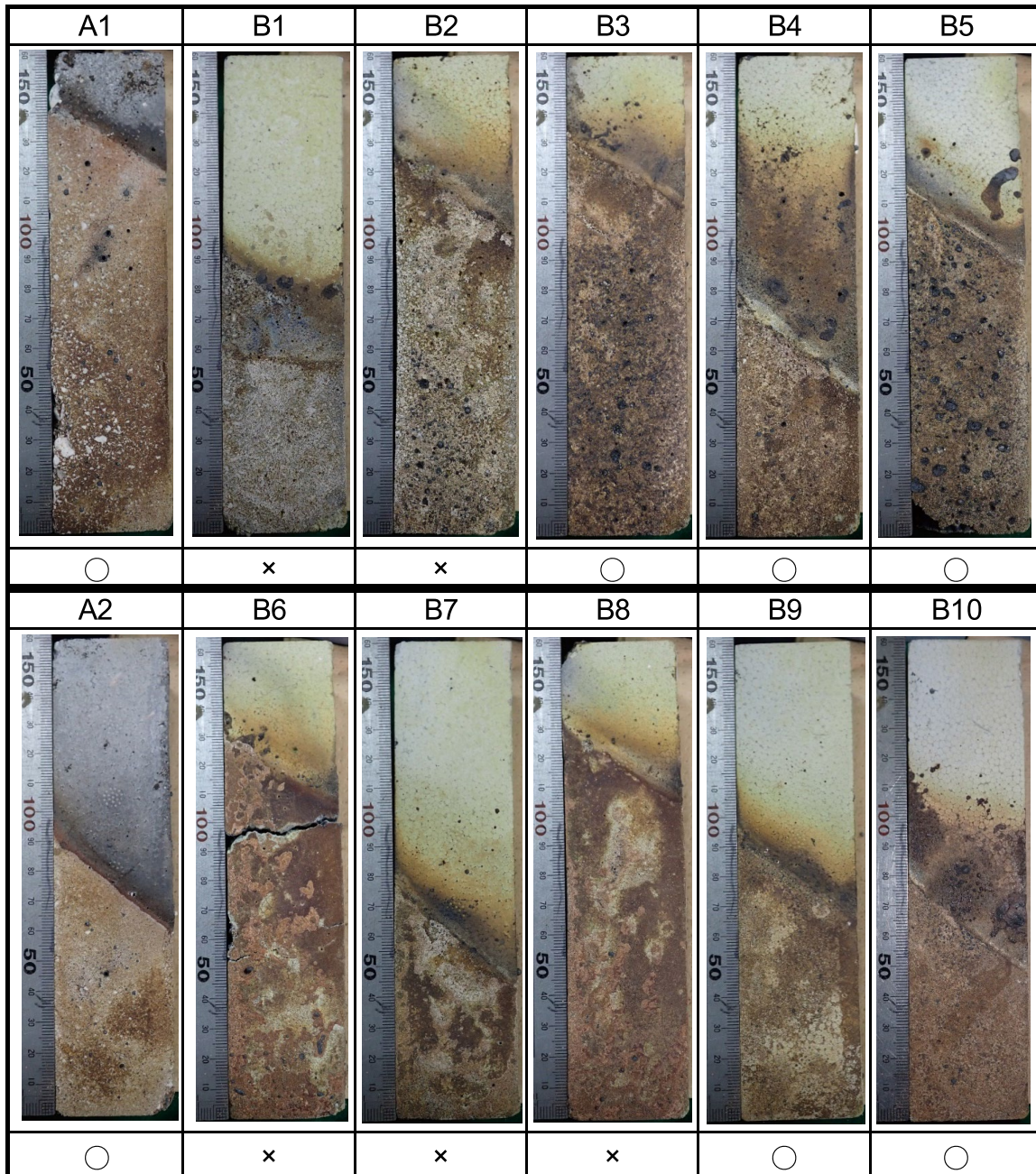


Fig. 1 Appearance of ASC castables after thermal shock test.

○ : no change, × : cracked or deformed.

今回観察された割れは、実際に使用される現場だと予熱を経た施工体が溶融スラグと溶銑を受ける1回目の通銑時に、高温になる稼働面側と低温の背面側の間で大きな縦亀裂が生じ、剥離トラブルになることが想定される。このようなトラブルの恐れのある製品は使用に耐えないので、XRDによる鉱物相解析とマイクロ組織を比較することで、割れの原因を調査していくこととした。

図2に熱衝撃試験において割れや変形がなかったサンプルであるA2、B10と、割れたサンプルであるB6について、TiCの(200)面近傍のXRDパターンを示す。また、灰線：溶銑非浸漬箇所と、赤線：溶銑浸漬箇所とを比較している。TiO₂を含んでいるB6とB10では浸漬箇所ではTiCのピークがみられるが、非浸漬箇所ではB6のようにみられないか、みられてもB10のようにブロードなピークである。このXRD解析より、低温側の非浸漬箇所と高温側の浸漬箇所の境界で割れが生じた原因が、鉱物相の変化に伴うものであることが示唆された。なお、ここで検出された物質が高純度のTiCであるとは考えにくい。以下では便宜上「TiC」と呼称している。

This observed cracking or deforming is predicted to lead to a delamination issue in actual applications, where preheated structures are subjected to molten slag and molten pig iron for the first time, resulting in large longitudinal cracks between the high-temperature hot-face and the low-temperature back-side. Products with such potential for trouble cannot be used. Therefore, a detailed investigation into the cause of cracking was conducted through comparative observation of the microstructure and XRD analysis.

Figure 2 shows the XRD patterns near the (200) plane of TiC for specimens A2 and B10, which exhibited no cracking or deformation in the thermal shock test, and specimen B6, which cracked. The patterns for the non-immersed area in molten pig iron (grey line) and the immersed area (red line) are compared. In B6 and B10, which contain TiO₂, TiC peaks are observed in the immersed area. However, in the non-immersed area, no peaks are observed in B6, or only broad peaks are observed as in B10. These XRD analysis results suggest that the cracking at the boundary between the non-immersed area on the low-temperature side and the immersed area on the high-temperature side is attributed to changes in the mineral phase. It is noteworthy that the detected substance is unlikely to be high-purity TiC; however, it is referred to as "TiC" for the sake of convenience in the following discussion.

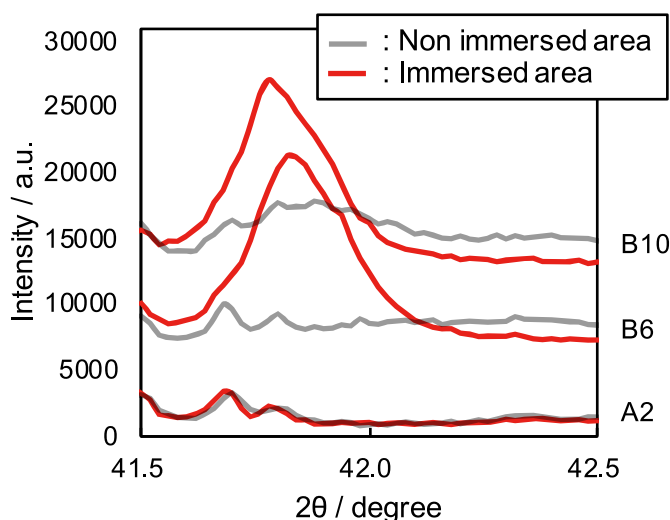


Fig. 2 XRD patterns of regions near TiC in the ASC castables after thermal shock test.

図3にA2, B6, B10のマイクロ組織画像について、それぞれ溶銑への浸漬箇所と非浸漬箇所を対比して示す。まず、割れなかったA2とB10のマイクロ組織では、浸漬箇所、非浸漬箇所ともに骨材である Al_2O_3 と微粉部との間に隙間が殆どない密な様子であった。なお、B10には輝度の高いTiCと思われる粒子がマイクロ組織中に均質に存在することがわかる。次に、割れたB6の組織では、浸漬箇所は骨材の Al_2O_3 と微粉部との間に大きな隙間がある疎な様子であったが、非浸漬箇所は隙間が殆どない密な様子であった。

Figure 3 shows the microstructures of A2, B6, and B10, comparing the immersion and non-immersion areas in molten pig iron, respectively. Firstly, the microstructures of A2 and B10, which did not crack, showed a dense structure with no gaps between the Al_2O_3 aggregate and the fine powder in both the immersion and non-immersion areas. Note that B10 shows a homogeneous distribution of bright particles, presumably TiC, within the microstructure. Secondly, in the microstructure of B6, which cracked, the immersion area showed a loose structure with large gaps between the Al_2O_3 aggregate and the fine powder, while the non-immersion area showed a less significant degree of gaps compared to the immersion area.

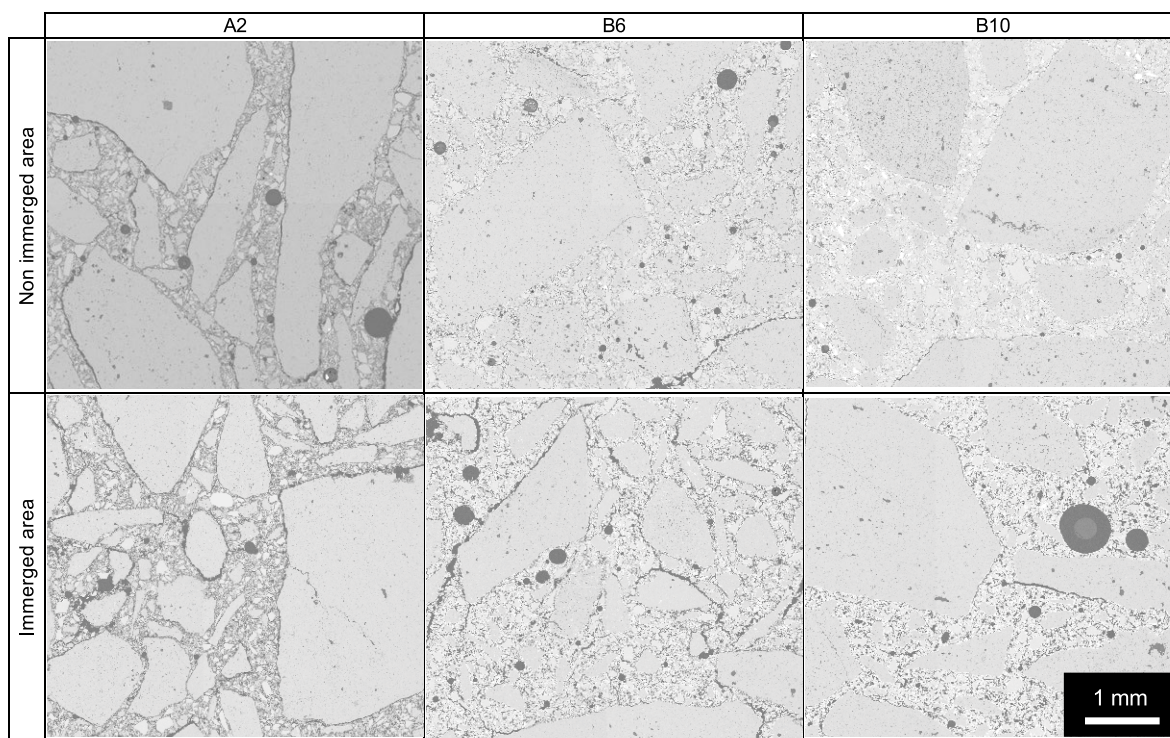


Fig. 3 Microstructures of ASC castables after thermal shock test.

割れたB6の浸漬箇所では TiO_2 を含んだ微粉部が収縮しているように見受けられたので、 TiO_2 が反応する前後の固体体積の変化を概算した。反応(1)でTiC化が進行したと仮定すると、反応前の TiO_2 とCを合わせた固体体積を100とした場合、反応後のTiCの固体体積は32となる。図4, 5にB10の非浸漬箇所と浸漬箇所について、金属Siの(111)面近傍と非晶質 SiO_2 近傍のXRDパターン

In the immersed area of B6, where cracks had occurred, the fine powder part containing TiO_2 appeared to have shrunk. Therefore, the change in solid volume before and after the reaction of TiO_2 was estimated. Assuming that TiC formation proceeds via reaction (1), and taking the combined solid volume of TiO_2 and C before the reaction as 100, the solid volume of TiC after the reaction becomes 32. Figs. 4 and 5 show the XRD patterns near the (111) plane of metallic Si and near amorphous

ンをそれぞれ示す。非浸漬箇所で見られる金属 Si のピークは、浸漬箇所では消失しており、浸漬箇所では非晶質 SiO₂ 特有のブロードなピークがみられることから、B10 では反応 (2) が進行したと考えられる。この反応 (2) で TiC 化が進行したと仮定すると、反応前の TiO₂ と C と Si を合わせた固体体積を 100 とした場合、反応後の TiC と SiO₂ を合わせた固体体積は 102 となる。なお、この概算において、TiO₂、C、Si、SiO₂、TiC の比重はそれぞれ 4.2、1.9、2.3、2.3、4.9、また、モル質量 (g·mol⁻¹) はそれぞれ 79.9、12.0、28.1、60.1、59.9 とした。

SiO₂ for the non-immersed and immersed areas of B10, respectively. The metallic Si peaks observed in the non-immersed area disappear in the immersed area, and a broad peak characteristic of amorphous SiO₂ is observed in the immersed area; therefore, reaction (2) is considered to have proceeded in B10. Assuming that TiC formation proceeds via reaction (2), and taking the combined solid volume of TiO₂, C, and Si before the reaction as 100, the combined solid volume of TiC and SiO₂ after the reaction becomes 102. Note that in this estimation, the specific gravities of TiO₂, C, Si, SiO₂, and TiC were assumed to be 4.2, 1.9, 2.3, 2.3, and 4.9, respectively, and their molar masses (g·mol⁻¹) were assumed to be 79.9, 12.0, 28.1, 60.1, and 59.9, respectively.

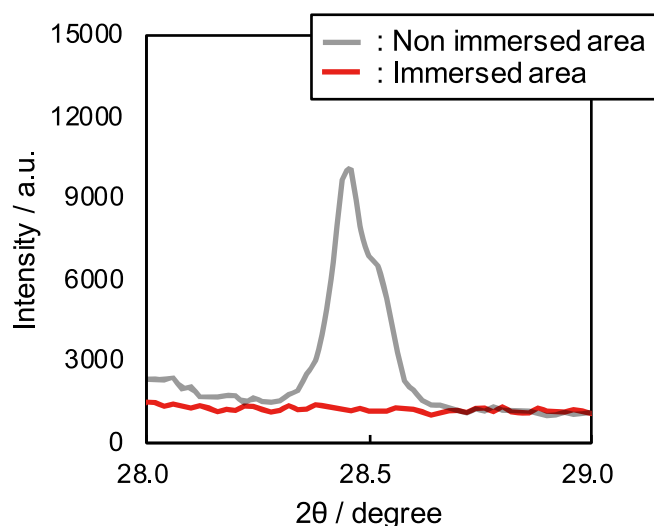


Fig. 4 XRD patterns of regions near metallic Si in the B10 after thermal shock test.

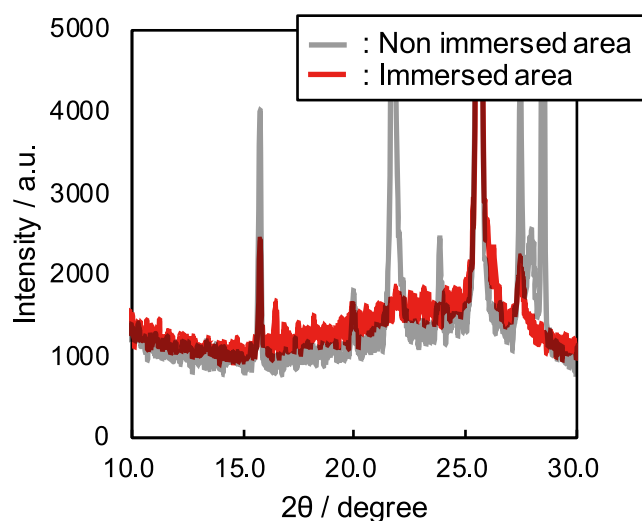
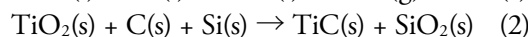
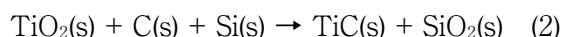
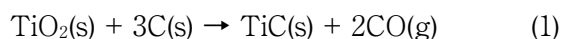


Fig. 5 XRD patterns of regions near amorphous SiO₂ in the B10 after thermal shock test.



B6の浸漬箇所において微粉部が収縮したように見えたことと、反応(1)で進行したときに3分の1まで固体体積が減少してしまう概算結果は定性的に整合している。また、反応(1)は高温ほど反応速度が速いので⁵⁾、低温の非浸漬箇所よりも高温の浸漬箇所の方が、骨材-微粉部間の隙間が大きいことは、反応(1)の進行度と整合していると思われる。TiO₂を含むサンプルが浸漬箇所と非浸漬箇所の境界付近で割れた原因は、反応の進行度の高い高温側と、進行度の低い低温側とで微粉部の収縮程度に差が生じたことであると推定される。

一方で、B10の浸漬箇所と非浸漬箇所がともに骨材-微粉部間の隙間がない組織であったことは、反応(2)で進行したときに固体体積がほぼ不変である概算結果と整合している。また、カーボンブラックの少ない系よりも多い系の方が、割れを防ぐためにより多くの金属Si粉を必要とした理由は、カーボンブラックが多いと反応(1)により微粉部の収縮程度に高温-低温間で差が生じ易い分、固体体積の変化を埋め合わせる反応(2)も多く要るからであると推定される。

3・2 侵食試験

今回の熱衝撃試験により、金属Si粉を併用することで割れや変形は抑制できることがわかったが、耐食性の面で懸念が生じた。この懸念は、反応(2)によってマイクロ組織内にTiCとともにSiO₂が生成されることに起因しており、SiO₂⁷⁾の高炉スラグへの溶解速度はAl₂O₃⁸⁾と比べて明らかに速いことが知られているためである。この懸念を検証するために、A1, A2, B1, B3, B6, B10の耐食性を比較した。

図6に2回分の侵食試験の結果を示す。耐食性は、TiO₂を含まないAシリーズよりも、TiO₂を

The observation of shrinkage in the fine powder part in the immersed area of B6 qualitatively agrees with the estimated result that the solid volume decreases to one-third when reaction (1) proceeds. Additionally, reaction (1) proceeds faster at higher temperatures⁵⁾, therefore the larger gap between the aggregate and the fine powder part in the high-temperature immersed area compared to the low-temperature non-immersed area is consistent with the degree of progress of reaction (1). The reason for the cracking of the specimens containing TiO₂ near the boundary between the immersed and non-immersed areas is presumed to be due to the difference in the degree of shrinkage of the fine powder part between the high-temperature side with a higher degree of reaction progress and the low-temperature side with a lower degree of progress.

Conversely, the observation of no gaps between the aggregate and the fine powder part in both the immersed and non-immersed areas of B10 is consistent with the estimated result that the solid volume remains almost unchanged when reaction (2) proceeds. Furthermore, the reason why more metallic Si powder was required to suppress cracking or deforming in systems with a higher amount of carbon black than in systems with a lower amount is presumed to be that the difference in the degree of shrinkage of the fine powder part between high and low temperatures due to reaction (1) is more pronounced with a higher amount of carbon black, so more reaction (2) is required to compensate for the solid volume change.

3・2 Corrosion test

Although this thermal shock test revealed that adding metallic Si powder can suppress cracking and deformation, concerns regarding corrosion resistance have arisen. This concern arises from the fact that reaction (2) produces SiO₂ along with TiC within the microstructure, and the dissolution rate of SiO₂⁷⁾ into blast furnace slag is significantly faster compared to Al₂O₃⁸⁾. Therefore, there is a concern that the corrosion resistance may be inferior compared to systems without metallic Si powder. To verify this concern, the corrosion resistance of A1, A2, B1, B3, B6, and B10 was compared.

Figure 6 shows the results of two corrosion tests. The corrosion resistance of the B series

含むBシリーズが明らかに良好であった。また、カーボンブラックや金属 Si 粉の添加量は耐食性に及ぼす影響が軽微であり、金属 Si 粉を添加したサンプルの方がむしろ耐食性は良好であった。

containing TiO_2 was clearly better than that of the A series without TiO_2 . Additionally, the amount of carbon black added had a minor impact on corrosion resistance, with specimens containing metallic Si powder exhibiting even better corrosion resistance.




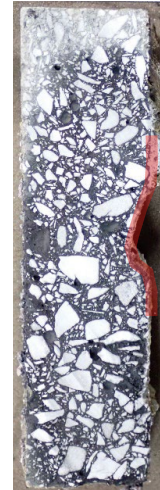
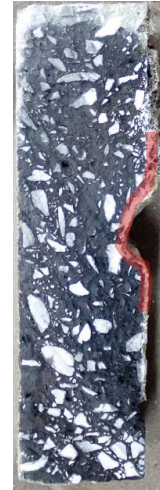
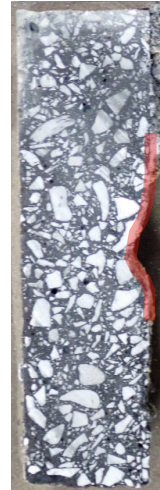
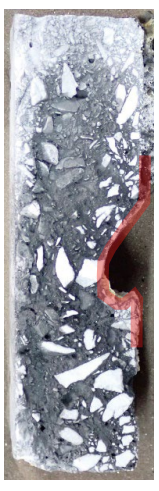
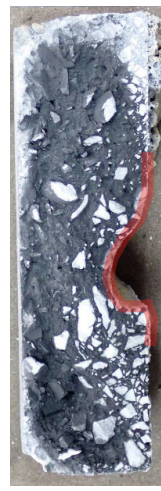


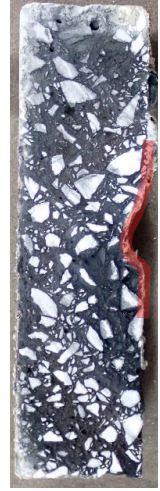
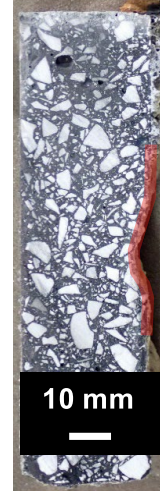
	A1	A2	B1	B3	B6	B10
No. 1 test						
	Corrosion index / -					
	100	106	78	59	72	60
No. 2 test						
	Corrosion index / -					
	100	98	71	71	75	58

Fig. 6 Results of corrosion test against BF slag and pig iron at 1550 °C for each specimen.

田中¹⁾と上原ら²⁾は、TiCがスラグ-溶鉄界面での局部損耗を低減させる理由を、TiCが溶解すると溶鉄の粘性を上げ、稼動面に粘稠な溶鉄の保護層が形成されるからであると主張している。実際、TiCは溶鉄の粘性を高め、溶鉄流を停滞させて溶損を抑制することを期待して、高炉の炉底に適用されるカーボン煉瓦に添加されるという技術的な経緯はあり⁹⁾、これは先の主張と同じである。しかし、C濃度が4.5 mass%のFe-C合金にSiまたはTiを添加すると、いずれもその溶鉄の粘性は上がる¹⁰⁾。これは、SiCも溶鉄の粘性を高める物質であることを示しているが、ML材中のSiCは15 mass%前後が最適であり、それ以上に添加すると耐食性は低下することが知られている¹¹⁾。したがって、粘性の高低だけで耐食性を説明することはできていない。さらに、粘性が上がった溶鉄が耐火物-溶鉄-スラグの3相界面で保護層として作用するという証拠は示されていない。

筆者は、スラグ-メタル界面局部損耗現象を、湯面変動、要するに波によって引き起こされるものと解釈している¹²⁾。さらに、この波が、耐火物中の粒子をスラグとメタルの2種の溶媒へと溶解せしめる化学的なコロージョンという側面と、脱落せしめる物理的なエロージョンの側面を有する複雑なエロージョン・コロージョンを引き起こしていると考えている。ここで、前者のコロージョンという側面から、TiCの含有によりASC耐火物の耐食性が向上する理由を考察してみる。ASC耐火物中に含まれるAl₂O₃はスラグには溶けるが、酸化物なのでメタルには不溶である。一方で、SiCやCはスラグには溶け難いが、メタルには易溶である。先の解釈を踏まえると、Al₂O₃よりもスラグに溶け難く、SiCやCよりもメタルに溶け難い、つまり、スラグにもメタルにも溶け難い物質が材料中に含まれれば、当然ながら、この箇所のコロージョンは軽減されることになる。

SiCとTiCの溶鉄への溶解速度を直接的に比較した文献は見当たらなかったが、溶鉄への溶解度を比較することで間接的にTiCの方がSiCよりも

Tanaka¹⁾ and Uehara et al.²⁾ argued that TiC reduces local wear at the slag-pig iron interface because when TiC dissolves, it increases the viscosity of the pig iron, forming a viscous protective layer on the hot-face. Indeed, TiC is added to carbon bricks used in the hearth of a blast furnace to increase the viscosity of molten pig iron, expecting it to stagnate the molten pig iron flow and suppress corrosion⁹⁾, which is consistent with the above argument. However, when Si or Ti is added to Fe-C alloy with a C concentration of 4.5 mass%, the viscosity of the molten iron increases in both cases¹⁰⁾. This indicates that SiC also increases the viscosity of molten pig iron, but it is known that around 15 mass% of SiC is optimal in ML materials, and adding more than that decreases corrosion resistance¹¹⁾. Therefore, corrosion resistance cannot be explained solely by the level of viscosity. Furthermore, there is no evidence that the increased viscosity of molten pig iron acts as a protective layer at the refractory-molten pig iron-slag three-phase interface.

The author has interpreted the local wear phenomenon at the slag-metal interface as being caused by metal level fluctuation, essentially waves¹²⁾. Furthermore, the author has argued that these waves induce a complex erosion-corrosion process that involves both chemical corrosion, where particles in the refractory material are dissolved into both slag and metal, and physical erosion, where particles fall off. Focusing on the corrosion aspect, we will now consider the reasons why the containing of TiC improves the corrosion resistance of ASC refractories. Al₂O₃ in ASC refractories dissolves in slag but, being an oxide, is insoluble in metal. Conversely, SiC and C are difficult to dissolve in slag but are easily soluble in metal. Based on this interpretation, if a substance that is less soluble in slag than Al₂O₃ and less soluble in metal than SiC or C, i.e., a substance that is difficult to dissolve into both slag and metal, is contained in the material, corrosion at this part is predicted to be reduced.

Although no literature directly compares the dissolution rates of SiC and TiC into molten pig iron, it can be indirectly shown that TiC is less soluble into molten pig iron than SiC by comparing their

溶鉄に難溶であることは示すことができる。三本木ら¹³⁾はFe-C-Si合金において、CとSiの溶解度を実験的に調査した。この調査より1540℃において、C濃度が4.3 mass%のときにSiは約3.0 mass%の溶解度であることが読み取れる。一方で、Heら¹⁴⁾はC濃度が4.3 mass%のときのTiの温度に対する溶解度曲線を式(3)によって熱力学的に表現している。

$$\log [\%Ti] = -8112/T + 4.34 \quad (3)$$

1540℃(1813 K)を式(3)に代入すると、Tiの溶解度は約0.7 mass%と算出される。ここで、Heら¹⁴⁾が掲載している銑鉄の成分値を参考にすると、溶鉄におけるSiとTiの濃度勾配は、それぞれ約2.6、約0.5 mass%と算出される。Tiの濃度勾配がSiの5分の1以下であることは、TiCがSiCよりも溶鉄に難溶であることを強く示唆している。さらに、非酸化物であるTiCは酸化物であるAl₂O₃よりもスラグへの溶解速度が遅いことは自明である。したがって、TiCを適用したASC耐火物の耐食性の向上は、スラグにもメタルにも溶け難いからであると説明できる。

しかし、B1、B6と比べ、金属Si粉を多く含むB3、B10には、コロージョンという側面からは劣るSiO₂がマイクロ組織中に多く生成しているはずにも関わらず、後者は前者に耐食性で劣らなかった理由がよくわからない。詳細な理解には、コロージョンという側面に加えて、エロージョンという側面も考慮した更なる調査が必要であると思われる。

4 まとめ

高炉主樋用のASCキャスタブルに対し、TiO₂の添加が及ぼす耐熱衝撃性と耐食性への影響を調査した。整理した内容を以下に述べる。

1. 主樋の稼働最初期を模擬して熱衝撃試験を行ったところ、TiO₂を含まないサンプルに異変はないが、TiO₂を単独で含むサンプルでは割れや変形がみられた。

solubilities. Sanbongi et al.¹³⁾ experimentally investigated the solubility of C and Si in Fe-C-Si alloys. From this investigation, it can be read that at 1540℃, the solubility of Si is approximately 3.0 mass% when the C concentration is 4.3 mass%. On the other hand, He et al.¹⁴⁾ thermodynamically have expressed the solubility curve of Ti with respect to temperature at a C concentration of 4.3 mass% by the equation (3).

$$\log [\%Ti] = -8112/T + 4.34 \quad (3)$$

Substituting 1540℃(1813 K) into equation (3), the solubility of Ti is calculated to be about 0.7 mass%. Here, referring to the component values of pig iron listed by He et al.¹⁴⁾, the concentration gradient of Si and Ti in molten pig iron is calculated to be about 2.6 and about 0.5 mass%, respectively. The concentration gradient of Ti being less than 1/5 that of Si strongly suggests that TiC is less soluble than SiC. Furthermore, TiC, a non-oxide, should dissolve more slowly into slag than Al₂O₃, an oxide. Therefore, the improved corrosion resistance of ASC refractory with the application of TiC can be explained by its low solubility into both slag and metal.

However, it remains unclear why, despite having a higher amount of SiO₂ in the microstructure, which is inferior in terms of corrosion compared to B1 and B6, B3 and B10, which contain a higher amount of metallic Si powder, did not show inferior corrosion resistance to the former. Further investigation may be required to fully understand the phenomenon, considering both the corrosion and erosion aspects.

4 Summary

This study investigates the effects of adding TiO₂ on the thermal shock resistance and corrosion resistance of ASC castable used in the main trough of a blast furnace. The main findings of this study are summarized below.

1. When thermal shock tests were conducted to simulate the initial operation of the main trough, no irregularities were observed in the specimens without TiO₂, but cracks or deformations were observed in the specimens containing only TiO₂.

2. TiO_2 を含むサンプルの割れは、溶銑への浸漬箇所と非浸漬箇所の境界付近で生じた。 TiC へと反応すると固体体積が減少するという概算結果と、ミクロ組織観察が整合することから、反応進行度が高い高温側と低い低温側とで微粉部の収縮程度に差が生じ、割れに至ったものと推測した。
3. 金属 Si 粉の添加量を増やすことで、割れが抑制された。さらに、カーボンブラックの添加量が多い場合には、割れや変形を抑制するために、より多くの金属 Si 粉が必要となった。金属 Si 粉が割れを抑制する理由は、 TiC が形成される際に生じる固体体積の減少を緩和するからであると推定される。
4. 金属 Si 粉を併用すると反応後の組織には SiO_2 が含まれることになるが、耐食性は TiO_2 を添加しないサンプルと比べて明らかに良好であった。
5. 文献から溶銑への溶解度と濃度勾配を比較すると、 TiC は SiC よりも溶銑への溶解速度が遅い物質であると考えられる。ASC 耐火物に TiC を含ませるとスラグ-溶銑界面の局部損耗を低減させる理由は、 TiC がスラグにもメタルにも溶け難い性質をもつからであると考えたと説明がつく。

以上の調査を通して、高い耐食性と耐熱衝撃性を両立できる ASC キャスタブルを開発できた。この新規材質については特許取得しており¹⁵⁾、実用における高いパフォーマンスが期待される。

文 献

- 1) 田中泰邦：高炉樋用キャストブル耐火物，特開 2004-59390.
- 2) 上原拓男，中村 倫：炭化珪素及び炭化チタン含有不定形耐火物，特許第 5174751 号公報.
- 3) 大場 遵：不定形耐火物，特許第 4922851 号公報.
- 4) 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.389.

2. Cracks or deformations in the specimens containing TiO_2 occurred near the boundary between the immersed and non-immersed areas in the molten pig iron. The estimation that the solid volume decreases when reacting to TiC is consistent with the microstructural observations. This suggests that the difference in the degree of shrinkage in the fine powder regions between the high-temperature side with a high reaction rate and the low-temperature side with a low reaction rate led to the cracking.
3. Increasing the amount of metallic silicon powder suppressed cracking. Furthermore, increasing the amount of carbon black added required an increase in the amount of metallic Si powder needed to suppress cracking or deformation. These findings suggest that the metallic Si powder suppresses cracking by mitigating the reduction in solid volume that occurs when TiC is formed.
4. Due to the use of metallic Si powder, the post-reaction structure includes SiO_2 , however, the corrosion resistance was clearly better compared to the system without TiO_2 addition.
5. Based on literatures comparisons of solubility and concentration gradient into molten pig iron, TiC can be a substance with a slower dissolution rate in molten pig iron than SiC . The reason why containing TiC to ASC refractories reduces localized wear at the slag-metal interface can be explained by their property of being difficult to dissolve into both slag and metal.

Through this investigation, we have developed a new ASC castable that achieves both high corrosion resistance and thermal shock resistance. A patent has been granted for this new material¹⁵⁾, and it can be expected to achieve high performance in practical applications.

References

- 1) Y. Tanaka, JP2004-59390A.
- 2) T. Uehara and H. Nakamura, JP5174751B2.
- 3) J. Ohba, JP4922851B2.
- 4) Technical Association of Refractories, Japan eds.: Refractories Handbook Revised 12th Edition, Technical Association of Refractories, Japan (2015) p.389.
- 5) K. Kubo and K. Shinriki, The journal of the Society of Chemical Industry, Japan **63** [1] 64-70 (1960).
- 6) Technical Association of Refractories, Japan eds.: Refractories Handbook Revised 12th

- 5) 久保輝一郎, 神力喜一, 真空下での炭化チタン合成の反応機構, 工業化学雑誌, **63** [1] 64-70 (1960).
- 6) 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.103.
- 7) T. Tian, Y. Zhang, H. Zhang, K. Zhang, J. Li and H. Wang, Dissolution behavior of SiO₂ in the molten blast furnace slags, International Journal of Applied Ceramic Technology, Issue 3 May/June, 1078-1087 (2019).
- 8) 平章一郎, 町田明博, 中島邦彦, 森 克巳, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系スラグ中へのアルミナの溶解速度に及ぼす MgO 濃度の影響, 鉄と鋼 Vol. **82** (1996), No.2, pp. 99-104.
- 9) M. Nitta, H. Nakamura and A. Ishii, Development of Carbon Blocks for Blast Furnace Hearths, NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT No. 98 JULY 2008, 49-54.
- 10) S. Gao, K. Jiao, J. Zhang, X. Fan, Z. Liu and A. Zheng, Review on the Viscosity of Iron-based Melts in Metallurgical Process, ISIJ International, Vol. **62** [11] 2172-2182 (2022).
- 11) A. K. Samanta, A. Roy, S. Adak, A. K. Chattopadhyay, Y. Fujitake, Y. Eguchi and Y. Suekawa, Enhancement of Life of Blast Furnace Runner Trough Design of Runner castable, IREFCON 2014, 179-183.
- 12) S. Maeno and K. Morikawa, Theory and fact of local corrosion of refractories containing non-oxide at the slag-metal interfaces under metal level fluctuation, Proceedings of UNITECR 2022, 403-409 (2022).
- 13) 三本木貢治, 大谷正康, 熔鉄中の炭素の飽和溶解度に及ぼす Si の影響について, 東北大学選鉱製錬研究所彙報 **11** [2] 217-223 Edition, Technical Association of Refractories, Japan (2015) p.103.
- 7) T. Tian, Y. Zhang, H. Zhang, K. Zhang, J. Li and H. Wang, Dissolution behavior of SiO₂ in the molten blast furnace slags, International Journal of Applied Ceramic Technology, Issue 3 May/June, 1078-1087 (2019).
- 8) S. Taira, A. Machida, K. Nakashima and K. Mori, Effect of MgO Contents on the Dissolution Rate of Alumina into Molten CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slags, Tetsu-to-Hagané Vol. **82** (1996), No.2, pp. 99-104.
- 9) M. Nitta, H. Nakamura and A. Ishii, Development of Carbon Blocks for Blast Furnace Hearths, NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT No. 98 JULY 2008, 49-54.
- 10) S. Gao, K. Jiao, J. Zhang, X. Fan, Z. Liu and A. Zheng, Review on the Viscosity of Iron-based Melts in Metallurgical Process, ISIJ International, Vol. **62** [11] 2172-2182 (2022).
- 11) A. K. Samanta, A. Roy, S. Adak, A. K. Chattopadhyay, Y. Fujitake, Y. Eguchi and Y. Suekawa, Enhancement of Life of Blast Furnace Runner Trough Design of Runner castable, IREFCON 2014, 179-183.
- 12) S. Maeno and K. Morikawa, Theory and fact of local corrosion of refractories containing non-oxide at the slag-metal interfaces under metal level fluctuation, Proceedings of UNITECR 2022, 403-409 (2022).
- 13) K. Sanbongi and M. Ohtani, Effect of Si on the Solubility of Graphite in Molten Fe-Si-C Alloys, Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University **11** [2] 217-223 (1955).
- 14) YY. He, Q. Liu, J. Yang, B. Yang, M. Long, H. Zheng, C. Liu and M. Wei, Influence of [Si], [Ti] Content on Fluidity of Hot Metal, Advanced Materials Research, Vols. **146-147**, 1911-1916 (2010).
- 15) S. Maeno, JP7705425B2.

This paper is reprinted with some additions and reconstructions to the following paper:
S. Maeno, K. Goda and K. Goto: Proceedings of UNITECR 2025, 159-162 (2025).

(1955).

- 14) YY. He, Q. Liu, J. Yang, B. Yang, M. Long, H. Zheng, C. Liu and M. Wei, Influence of [Si], [Ti] Content on Fluidity of Hot Metal, Advanced Materials Research, Vols. **146-147**, 1911-1916 (2010).
- 15) 前野翔平：製鉄用耐火物，特許第 7705425 号公報.

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。

S. Maeno, K. Goda and K. Goto: Proceedings of
UNITECR 2025, 159-162 (2025).