

得る。この理由は、①組以外の各組の損傷形式が構造的スポーリングであるのに対して、①組は熱的スポーリングが加わっているためと思われる。したがって、*B* は損傷の形式によつて定まる値で、構造的スポーリングの場合 0.23 前後と考えられる。

また、*A* の値は、Fig. 3 の性質からレンガの使用条件の苛酷さと正相関があり、クリープ試験条件の厳しさと負の相関がある。同一損傷形式の ②, ③, ④ 各組の間で *A* が相違しているのはこのためである。すなわち、*B* は、損傷形式とクリープ試験条件が一定であれば、使用条件と、*X* および *F* の単位の取り方によつて決まる値である。

以上明らかにされた関係から、耐火物の損傷速度を、容易に推定することができる。

なお、(2) 式を決定するために用いた実績値の箇数は、十分とはいえないので、新たに得られる実績値でチェックを継続しているが、Fig. 3 の肩番のあるプロットがその例で、(2) 式の関係が実用上大過ないことを示している。

### 6. 結 言

耐火物の耐用寿命を予測する方法を、みいだす目的で、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系耐火物の構造的スポーリングによる損傷速度について研究した結果、以下に述べる結論を得た。

耐火物の常温の機械的強さから導かれる脆さ指数は、耐火物の使用中のトラブル発生頻度と正の相関がある。脆さ指数が 1.65 以下ではほとんどトラブルがなく、2.15 以上ではほとんどのレンガにトラブルを生ずる危険がある。ただし、ケイ石レンガの例のごとく、品位判定をおこなう時、脆さ指数単独では不十分な場合がある。また、熱間圧縮クリープ特性値から誘導される損傷速度因数は、この値の対数と耐火物の相対的な損傷速度の対数との間に直線関係があり、この関係を用いて耐火物の耐用寿命を近似的に予測することが可能と思われる。以上の結果は、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系耐火物に適用されるものであるが、塩基性耐火物にも適用しうるものと考えられる。

### 文 献

- 1) E. B. ALLISON, P. BROCK and J. WHITE: Trans. Brit. Ceram. Soc., 9, (1959)
- 2) U. U. CHI and R. SOSMAN: Ceram. Bull., 40 (1961) 7
- 3) 大庭宏, 杉田清: 学振 124 委, 資料 No. 280 (1964)
- 4) Y. LETORT: Trans. Brit. Ceram. Soc., 54 (1955) 1
- 5) 毛利定男, 林武志, 洪野正雄: 学振 124 委, 資料 No. 282 (1964)

666,764,13,620,193,93:669,184,28  
(75) マグネシアクリンカーの侵食に  
およぼすスラグ組成の影響

黒崎窯業 宮武 和海・〇八木 琢夫

Effect of Slag Components to Corrosion of  
Magnesia Clinker.

Kazumi MIYATAKE and Takuo YAGI.

### 1. 緒 言

オーストリーの Linz で工業的な操業に成功した LD 製鋼法は、ここ 10 数年間に急速な発展をとげ、それによる鋼の生産高は年毎に急上昇している。LD 炉の炉材にはドロマイト-マグネシア質の耐火物が使用されており、当初 life は短かかったが操業方法の改善と耐火物の改良により life はいちじるしく伸びてきている。炉材を向上させるためには損耗機構を知ることが必要であり、LD 炉の場合種々の原因が考えられるがスラグとの反応が主要な損耗原因と考えられる。さらに LD 炉のスラグは  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  系と考えられるのでこれらスラグ成分と炉材の主要材質であるドロマイトクリンカーおよびマグネシアクリンカーとの反応を実験的に調べてみた。ドロマイトクリンカーとスラグとの反応についての実験結果は先に製鋼炉用耐火物委員会にて報告したので、今回はマグネシアクリンカーとスラグとの反応について実験し検討した結果を報告する。文献によればスラグ中に  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い場合には炉材の損耗が激しく life が低下すると報告されている<sup>2)~4)</sup>。またスラグ中の MnO は炉材に対する影響が少なく、むしろ life を増加させる傾向があるといわれている。本試験では  $\text{CaO/SiO}_2=3$  の Calcium silicate に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO を加えたスラグを用いてこれらのスラグとマグネシアクリンカーとの反応について八幡製鉄所炉材研究室にて開発されたスラグ吸収軟化試験を行ない<sup>5)</sup>、さらに試験後の試料について X 線解析、顕微鏡試験を行なつてスラグ浸透部の鉍物組成、組織を調べ、また耐火度を測定して検討を行なつた。

### 2. 試料およびスラグの調製

#### 2.1 供試マグネシアクリンカーの品質

マグネシアクリンカーは MgO 96% の比較的純度の高いシリカボンドのクリンカーであり Table 1 に品質を示す。

#### 2.2 スラグ吸収軟化試験用ルツボの作成

マグネシアクリンカーの 1.0~0.2 mm, 0.2~0 mm を 50:50 に混合し、成形して 1500°C に 3hr 焼成し

Table 1. Properties of magnesia clinker.

Chemical components	Ig. loss 0.50	$\text{SiO}_2$ 2.24	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.26	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.30	MnO tr	CaO 0.33	MgO 96.60
Mineral components	Mainly MgO	Slightly 2MgO·SiO <sub>2</sub> , CaO·MgO·SiO <sub>2</sub>					
Apparent density	Bulk density		Apparent porosity(%)				
3.22	3.07		4.6				

2MgO·SiO<sub>2</sub> : forsterite

CaO·MgO·SiO<sub>2</sub> : monticellite

Table 2. Proportion of slag components.

Sample No.	Calcium silicate (CaO/SiO <sub>2</sub> =3) (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)
1	50	50	—	—
2	50	40	10	—
3	50	30	20	—
4	50	20	30	—
5	50	10	40	—
6	50	—	50	—
7	50	40	—	10
8	50	20	20	10
9	50	—	40	10
10	50	20	—	30
11	50	10	10	30
12	50	—	20	30
13	50	—	—	50

た。ルツボの形状は  $\phi 50 \times 50$  mm の円柱状で上面中央に  $\phi 20$ 、深さ 30 mm の穴 (スラグを入れる) を設けたものである。

### 2-3 スラグの調製

CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> を CaO/SiO<sub>2</sub>=3 に混合し 1300°C に 2hr 処理して合成した calcium silicate 50% に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO (MnO<sub>2</sub> を使用した) をそれぞれ量を変えて加え 13 種類のスラグを調製した。すべて一級試薬を使用した。調合割合を Table 2 に示す。

### 3. 試験方法

スラグ吸収軟化試験はエンデル式荷重軟化試験機にスラグ 7.5g を入れたマグネシアルツボをセットして、無荷重のまま 1550°C に昇温した後 1 kg/cm<sup>2</sup> の荷重を加えて同温度で 2hr クリープを行ない、スラグと反応しつつあるルツボの変形率を測定した。さらに試験後のルツボについて切断面の被蝕面積を測定した後被蝕部分の X 線解析、顕微鏡試験を行なった。

耐火度は、測定中に低融性のスラグ成分などがドレインするのを防ぐために、各スラグとマグネシアクリンカーとの混合物 (50:50) をあらかじめ酸化雰囲気中で 1200°C に加熱処理した後測定した。

### 4. 試験結果

#### 4-1 スラグ吸収軟化試験結果

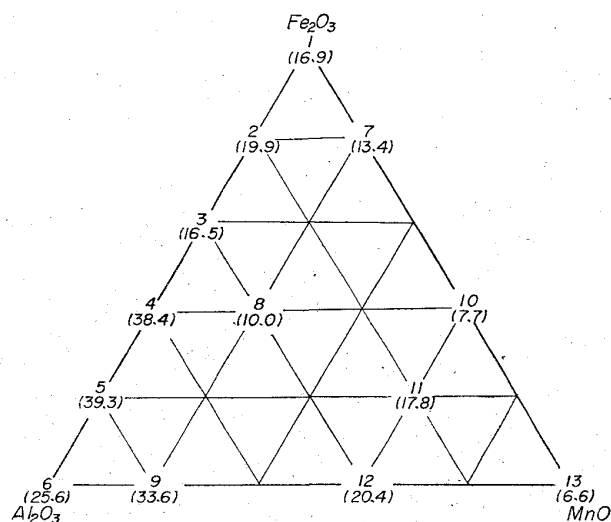
試験後試料番号 1, 2, 7, 10, 13 ではスラグが十分に浸透せず残っており、1, 13 が特に多かつた。X 線解析の結果 1, 2, 7 の残存物は金属鉄と  $\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> および少量の CaO であり、10, 13 のものは manganosite (MnO),  $\beta$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> と少量の CaO であった。試験炉内が還元雰囲気であつたため酸化鉄が還元されたものと思われ、酸化鉄の浸透量は十分でなかつた。

スラグ浸透面積は Fig. 1 に示している。( ) 内の数値が全断面積に対する比 (%) を表わしている。

試験後の変形率を Fig. 2 に示す。( ) 内の数値がクリープ 2hr 後の変形率 (%) を表わしている。blank test の変形率 3.4% と比較すると Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO 側ではほとんどスラグ浸透の影響を受けていないようである。

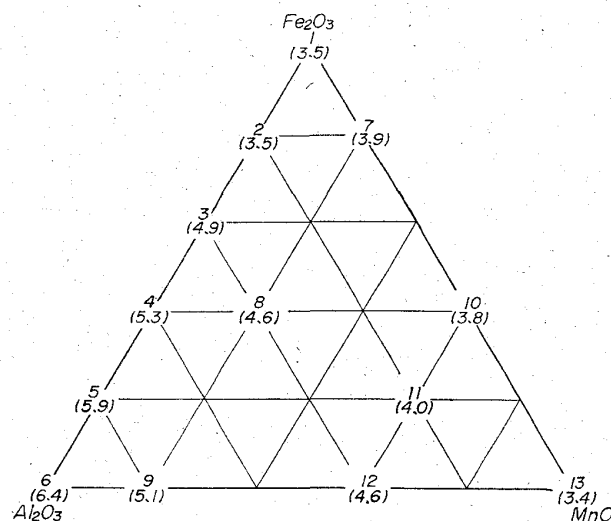
#### 4-2 X 線解析結果

X 線解析結果を Table 3 に示す。



Note: ( ) in the Fig. 1 shows slag penetration percent to total area.

Fig. 1. Slag penetration area after slugging-under-load test.



Note 1: ( ) in the Fig. 2 shows deformation percentage.

Note 2: deformation of blank test was 3.4%.

Fig. 2. Deformation of crucible after slugging-under-load test.

#### 4-3 顕微鏡観察結果

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 側あるいは MnO 側から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 側に近づくにつれて浸透部が深くなり浸透物は等方性のものあるいは複屈折率の非常に低いものが多くなる (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など)。浸透部はち密化しているが反応面近くではピンホールが多くなっている。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は十分浸透していないが 2, 7 では若干吸収されて FeO の形で MgO 中に固溶している。また MnO の多い 10, 11, 13 でも MnO が MgO 中に固溶しており、これらにおいては MgO がかなり大きく発達している。

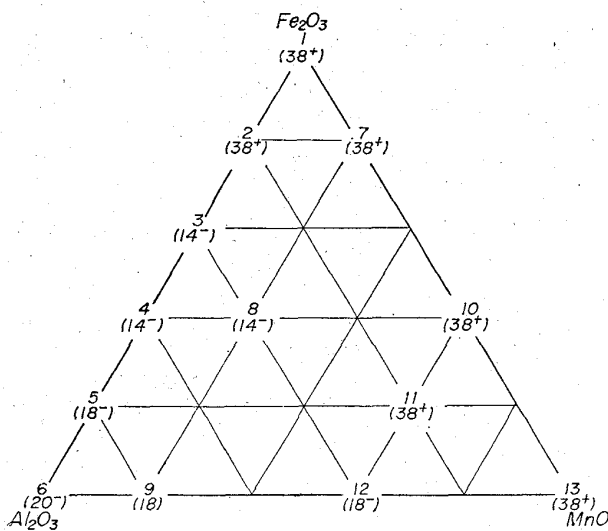
#### 4-4 耐火度測定結果

耐火度測定結果を Fig. 3 に示す。( ) 内の数値はゼーゲル錐の番号を表わしている。

Table 3. X-ray analyses of penetrated zone.

Sample number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Components													
MgO	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅
MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			卅	卅	卅	卅		卅	卅	卅	卅	卅	卅
3CaO·SiO <sub>2</sub>			+	+	+	+							
β-2CaO·SiO <sub>2</sub>		+	+									+	+
CaO·SiO <sub>2</sub>	+	+					+					+	+
2CaO·MgO·SiO <sub>2</sub>		+	+	+	+	+		+	+		+	+	+
CaO·MgO·SiO <sub>2</sub>	+						+			+			
2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>			+	+	+	+		+	+				
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>							+						
CaO·MnO·2SiO <sub>2</sub>									+	+	+	+	+
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			+	+	+	+							

MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : spinel  
 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> : anorthite  
 CaO·MgO·SiO<sub>2</sub> : monticellite  
 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> : gehlenite  
 2CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub> : akermanite  
 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : calcium aluminate  
 CaO·SiO<sub>2</sub> : wollastonite  
 CaO·MnO·2SiO<sub>2</sub> : bustamite



Note 3: ( ) in the Fig. 3 shows segel cone number.

Fig. 3. Refractoriness of slag and magnesia clinker.

5. 考 察

スラグ吸収軟化試験では還元雰囲気のために Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が還元されて十分浸透せず、その影響を明らかにすることができなかつた。そのためと思われるがスラグ吸収軟化試験の変形率は耐火度の結果と異なり Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の最も多い 6 が最大変形率を示した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えた場合の変形率が大きいのは低融性のアルミナ化合物 (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>) の生成によるものである。耐火度で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 両者を加えた 3, 4, 8 が最低値を示したのは、あらかじめ酸化雰囲気処理したので brown-millerite (4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) のような CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の低融化合物が生成したためと考えられる。

スラグ吸収軟化試験後 1, 2, 7, 10, 13 ではスラグの浸透量が少なく残存物がみられたが、これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をほとんどあるいは全く含まないためと思われる。3CaO·SiO<sub>2</sub> が分解したときに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在すれば CaO-SiO<sub>2</sub>

系および CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の低融化合物を形成して浸透すると思われるが、上記のスラグの場合 X 線解析結果からみると主として CaO·SiO<sub>2</sub> となつて浸透したものと考えられ、そのために融点の高い CaO, 2CaO·SiO<sub>2</sub> などが残つたものであろう。

MnO については多量添加したものでは CaO·MnO·SiO<sub>2</sub> のような silicate もみられるが、これらの試料では MnO が多量残存していたことから考えると、CaO あるいは SiO<sub>2</sub> と結合しにくいのではないかと考えられる。マンガン酸化物は MgO とはスピネルのような結合をせず固溶体 (Mg·Mn)O を作ると文献にも報告があり、本試験でも固溶体が見られる。いずれにしてもマンガン酸化物の炉材に対する影響はきわめて少ないものと思われる。

本試験結果からみて、最も低融物を生じやすいのは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、浸食で防ぐ意味から炉材中の CaO も極力少なくすることが必要と思われる。

6. 結 言

マグネシアクリンカーと CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO 系スラグ (CaO/SiO<sub>2</sub>=3, CaO, SiO<sub>2</sub> の添加量一定) との反応では CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むスラグがマグネシアクリンカーと最も激しく反応し、その耐火性を劣化させる。

総体的に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響が大きく、MnO の影響は非常に少ない。

文 献

- 1) 宮武, 古海, 八木: ドロマイトクリンカーの浸蝕におよぼすスラグ組成の影響; 35回製鋼炉用耐火物専門委員会資料, No. 8 (1965)
- 2) W. F. FORD & J. WHITE: Refractories Journal, 34 (1958) 4, p. 171
- 3) 大庭, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 725
- 4) Walter S. TREFFNER: Ceramic Bulletin, 44 (1965) 7, p. 163
- 5) 大庭, 杉田: 窯業協会誌, 71 (1963) 812, p. 163
- 6) 田賀井, 岩井, 井関, 佐保, 毛利: 耐火物, 17 (1965) 6, p. 104