

論 文

UDC 546.46-31 : 541.8 : 669.046.58

MgO 焼結体の溶融 Fe_tO-CaO-SiO₂ 系スラグへの溶解速度馬越 幹男*・森 克巳*²・川合 保治*²Dissolution Rate of Sintered MgO into Molten Fe_tO-CaO-SiO₂ Slags

Mikio UMAKOSHI, Katsumi MORI, and Yasuji KAWAI

Synopsis :

The sintered MgO (porosity 29.9% and 13.0%) was immersed into molten Fe_tO-CaO-SiO₂ slags at temperatures from 1350 to 1425°C and the dissolution rate of MgO was determined with the rotating cylinder method by measuring the decrease of the cylinder radius. Also, the section of the MgO cylinder after immersion was examined by EPMA to know the penetration of slag and the dissolution mechanism.

The results obtained are as follows :

(1) The dissolution rate of MgO was increased with the rotating speed of cylinder and with temperature, and was found to be controlled by mass transport in the boundary layer of molten slag.

(2) The change of mass transfer coefficient at 1400°C with slag composition was correlated well to the change of kinematic viscosity of slag. Utilizing the nondimensional correlation found in literature, the values of diffusion coefficient of MgO into molten slags were estimated to be $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ cm²/s at 1400°C.

(3) The dissolution of MgO proceeded through the formation of (Fe,Mg)O solid solution layer at the interface and its dissolution. The penetration of slag was retarded by this dense (Fe,Mg)O layer and the depth of penetration after 5~60 min was only 1~3 mm in high porosity MgO and <1 mm in low porosity MgO.

1. 緒 言

マグネシア系耐火物は転炉など製鋼炉に広く利用されているが、耐火物の損傷が炉体の寿命に影響する重要な因子である。一般に、それは溶融スラグによる溶解などの化学的要因と熱衝撃溶蝕などの物理的、機械的要因に支配されるが、溶融スラグによる MgO の溶解過程が特に重視されており、これまでに種々の実験方法により多くの研究が行われてきた。たとえば KIM および Lu¹⁾ はピッチ含浸 MgO るつぼの滓化実験において、その表面に滓化抵抗の大きい緻密な MgO 層が形成されることを報告している。また KIENOW ら²⁾ は MgO の回転円盤を、OETERS ら³⁾ は回転円柱を溶融スラグ中へ浸漬して、その重量減少量を測定することにより MgO の溶解速度を求めた。しかし、従来の研究は KIENOW ら²⁾ および OETERS ら³⁾ の報告を除いて静止浴の場合がほとんどで、強制対流下の溶融スラグ中への MgO の溶解について、定量的な議論は少ない。

以前当研究室では CaO 焼結体の回転円柱を用いて、

CaO の滓化速度を測定した⁴⁾。それによると、CaO の滓化速度が固-液界面の液相側境界層内の物質移動に支配されるとして、比較的単純な速度式で説明された。本研究でも同様の方法を用いて、MgO 焼結体の溶融 Fe_tO-CaO-SiO₂ 系スラグへの溶解速度を測定した、そして、溶解速度に対する MgO 試料の回転数、気孔率、スラグ組成、温度の影響を調べて、MgO の溶解機構について検討した。その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 MgO 円柱試料の作成

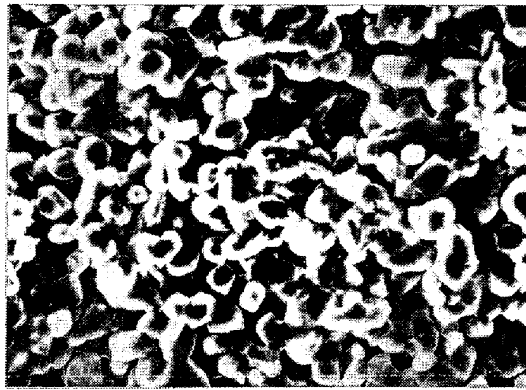
2.1.1 高気孔率 MgO

特級試薬の MgO 粉末をマグネシアるつぼに入れ、タンマン炉、Ar ガス気流中で 1600°C に 1 h 保持して仮焼結する。これを粉碎し、48~80 メッシュに粒度を調整した粉末 20 g を油圧プレス (荷重 2 t) で円柱状に成型する。この円柱を黒鉛るつぼに入れ、高周波炉で 1700°C に 1 h 保持して焼結した。こうして作製された MgO 円柱試料は径 17~18 mm、高さ約 30 mm、かさ密度 2.5

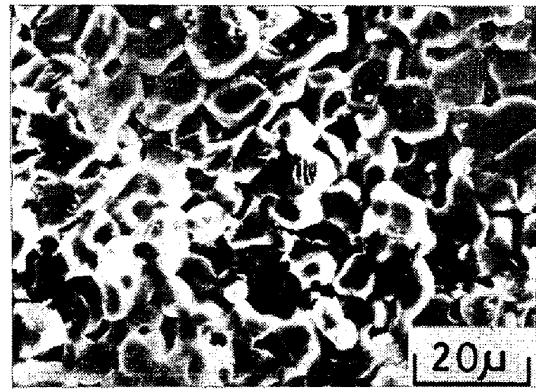
昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 10 月 20 日受付 (Received Oct. 20. 1980)

* 九州大学工学部 (現: 国立久留米工業高等専門学校) (Faculty of Engineering, Kyushu University, Now Kurume Technical College, 1232 Komorinomachi Kurume 830)

*² 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)



MgO porosity 31.8%



MgO porosity 12.9%

Photo. 1. Fracture surface of sintered MgO by scanning electron microscope.

Table 1. Chemical composition of slags.

Slag	(wt%)		
	Fe _t O	CaO	SiO ₂
A	20	40	40
B	30	35	35
C	40	30	30
D	50	25	25
E	65	—	35

(±0.3) g/cm³, 見かけ気孔率 29.9(±3.5)%であった。

2.1.2 低気孔率 MgO

前述の仮焼結した粉末 18 g を高周波加熱式のホットプレスを用いて焼結した。焼結の際の荷重は 450 kg で、1700°C まで 1 h で昇温後放冷した。こうして作成された MgO 円柱試料は径 18 mm, 高さ約 25 mm, かさ密度 3.0(±0.1) g/cm³, 見かけ気孔率 13.0(±1.2)%であった。

両試料の破面の走査型顕微鏡像を Photo. 1 に示す。写真より、高気孔率 MgO は 3~5 μ の MgO 粒子の焼結体であり、一方低気孔率 MgO では、MgO 粒子が 10 μ 程度まで成長していることがわかる。

2.2 スラグ試料

作成したスラグは Table 1 に示すように、CaO/SiO₂ = 1 として Fe_tO 量を 20, 30, 40, 50 wt% と変えた 4 種類の合成スラグと Fe_tO-SiO₂ 2 元系合成スラグである。

まず、試薬級シュウ酸第 1 鉄を Ar ガス気流中のタンマン炉で鉄るつぼを用いて分解溶融し、急冷後粉碎する。これと試薬級 CaO, SiO₂ の粉末を所定量配合して十分に混合し、鉄るつぼ、Ar ガス気流中で溶製した。これらのスラグは少量の 3 価の鉄を含んでおり、配合組成とは若干相違していたが、実験結果の取り扱いには配合組成を使用した。

2.3 実験操作

実験装置は溶融スラグ中への CaO の溶解速度の測定

実験⁴⁾ とほぼ同様であるので省略する。まずタンマン炉に Ar ガスを流しながら、500 g のスラグ試料を鉄るつぼ (内径 55 mm, 高さ 105 mm) を用いて加熱溶融する。測温はるつぼと発熱体の間で溶融スラグの中心位置に挿入した Pt-Pt-Rh 熱電対で行い、自動温度調節器により所定温度の ±5°C に保持した。

MgO 試料はスラグに接触する部分の長さが 20 mm となるように切断して両端を鉄製キャップで押え、鉄製の支持棒を通して固定する。これを連結棒を介してモーターの回転軸に接続後スラグ直上約 5 cm の位置まで下げて、十分に予熱する。次に MgO 試料をスラグ浴中へ浸漬し、同時に所定の回転数を与える。回転数は電圧調整によって調節し、タコメーターで測定した。なお、電圧変動のため回転数には ±10 rpm 程度の変動があった。

5~60 min 間浸漬後 MgO 試料をスラグ直上に引き上げ、再び 1 min 間 400 rpm で回転させ、MgO 表面に付着したスラグを振り落とす。その後ゆつくり引き上げて空冷した。

浸漬前後の MgO 試料の任意の位置で、その直径をノギスで数ヶ所測定し、その平均値から半径減少量を求めた。測定誤差は ±0.1 mm 以内であった。なお、浸漬後の MgO 試料表面に付着したスラグは完全には振り落とされなかったが、残留スラグの厚さは測定誤差範囲内であったので無視した。また、浸漬後の MgO 試料の横断面を顕微鏡、EPMA によって観察し、スラグの浸透状況、MgO-スラグ界面付近の状況を調査した。

3. 実験結果

実験温度は 1350°C~1425°C で、MgO 試料の回転数は 100~400 rpm である。半径減少量と浸漬時間の関係を Fig. 1~Fig. 4 に示す。

スラグ A, 温度 1400°C で回転数を 100~400 rpm に

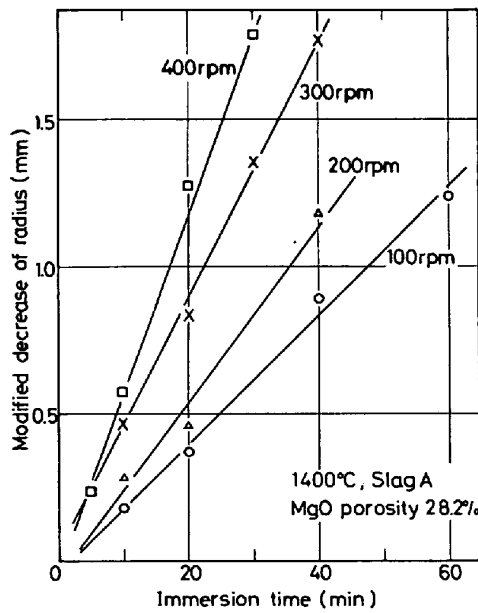


Fig. 1. Effect of revolution speed on the dissolution rate of high porosity MgO into slag A.

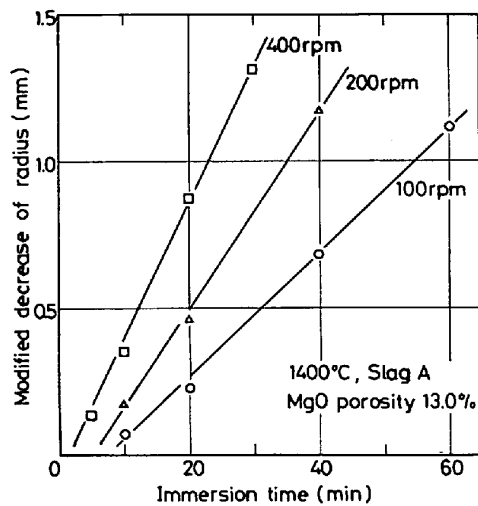


Fig. 2. Effect of revolution speed on the dissolution rate of low porosity MgO into slag A.

変えた場合の実験結果を、高気孔 MgO (気孔率 28.2%) について Fig. 1 に、低気孔率 MgO (気孔率 13.0%) について Fig. 2 に示す。また、高気孔率 MgO、温度 1400°C、回転数 200 rpm でスラグ組成を変えた場合の結果を Fig. 3 に示す。なお、1 回の浸漬実験終了後のスラグの化学分析によると MgO 濃度が約 2wt% となり、後述 4.1(3)式右辺の反応の駆動力 (driving force) の項 $\Delta(\text{wt}\% \text{MgO})$ が小さくなる。よって $\Delta(\text{wt}\% \text{MgO})$ の減少に比例して MgO の半径減少量も小さくなるとして、測定された個々の半径減少量を補正した。また、高気孔率 MgO、スラグ A、回転数 300 rpm で温度を変えた場合の結果を Fig. 4 に示す。ただし、この場合 $\Delta(\text{wt}\% \text{MgO})$ の温度依存性が明らかでないため、前述の

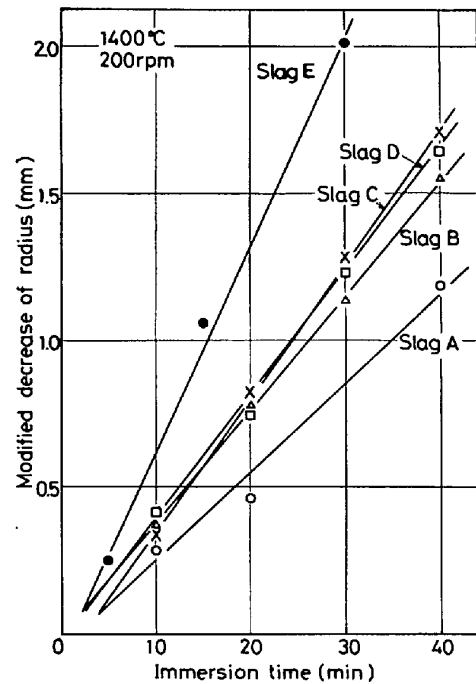


Fig. 3. Variation of the dissolution rate of high porosity MgO with slag composition.

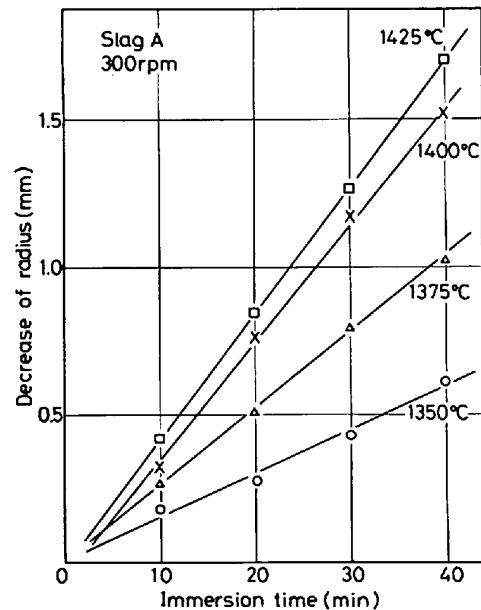


Fig. 4. Effect of temperature on the dissolution rate of high porosity MgO into slag A.

半径減少量の補正は行っていない。

これらの図に示されるように、いずれの実験結果も半径減少量と浸漬時間の関係はほぼ直線と見なすことができる。直線は原点を通らず若干負にずれているが、これは MgO を浸漬する前の予熱温度が実験温度より低く、初期の溶解が遅かったためであろう。最小二乗法により、これらの直線の傾きから溶解速度 $(-dr/dt)$ (cm/s) を求めた。

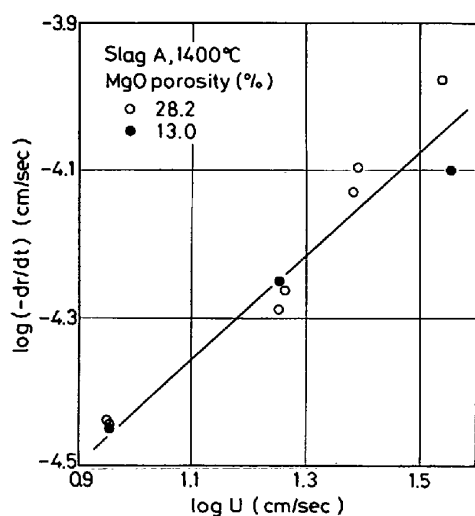


Fig. 5. Relationship between the dissolution rate of MgO and relative linear velocity.

4. 考 察

4.1 溶解速度に対する攪拌の影響と速度式

Fig. 1, Fig. 2 より明らかなように, MgO 試料の回転数の増加とともに MgO の溶解速度も大きくなっている。その場合, 一般に溶解速度は攪拌強度の指数乗に比例することが知られている⁵⁾。攪拌強度を MgO-溶融スラグ間の相対速度 $U (= \pi dn/60)$ (d は MgO の平均直径 (cm), n は MgO の回転数 (rpm)) で表すと, 溶解速度との関係は Fig. 5 に示されるようにほぼ直線である。図の直線より (1) 式の関係が得られた。

$$-\frac{dr}{dt} = 7.50 \times 10^{-6} U^{0.70} \dots\dots\dots (1)$$

指数値 0.70 は同様の実験から求められている値 $2/3 \sim 4/5$ ^{5)~6)} の範囲にある。

このように MgO の溶解速度が攪拌強度の増加とともに大きくなることから, MgO の溶解速度は MgO-スラグ界面のスラグ側境界層内の物質移動に支配されていることが予想される。この推測のもとに測定結果を検討した。その場合, MgO の物質流束 V (mass flux) ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) は (2) 式で与えられる。

$$V = k(n_s - n_b) \dots\dots\dots (2)$$

ここに k は物質移動係数 (cm/s), n_s , n_b はそれぞれ界面およびスラグ本体中の MgO 含量 (g/cm^3) である。一方, $V = -\rho \cdot dr/dt$ (ρ は MgO のかさ密度) であるから, $-dr/dt$ は (3) 式で表される。

$$\begin{aligned} -\frac{dr}{dt} &= \frac{k}{100 \rho} \{ (\text{wt}\% \text{MgO})_s \rho_s - (\text{wt}\% \text{MgO})_b \rho_b \} \\ &= \frac{k \rho_b}{100 \rho} \Delta (\text{wt}\% \text{MgO}) \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ここに ρ_s , ρ_b はそれぞれ界面および本体中のスラグの密度である。

計算に際して, MgO のかさ密度 ρ はキシレン溶媒を用いたアルキメデス法による測定値を, スラグの密度 ρ_b は文献値⁷⁾を用いた。また, $\Delta (\text{wt}\% \text{MgO})$ は各スラグ組成における MgO の飽和溶解度として, スラグ A~D について KNÜPPEL らの文献値⁸⁾を, スラグ E については Fe_tO-MgO-SiO₂ 系状態図⁹⁾で MgO 頂点とスラグ組成を結ぶ線上における液相線の示す値を用いた。以上の数値より, (3) 式から 1400°C, 高気孔率 MgO について物質移動係数 k を求めた。これらの値を溶解速度 ($-dr/dt$), スラグの粘度 η ¹⁰⁾ とともに Table 2 に示す。これら MgO の物質移動係数の値は同一条件での CaO についての値⁴⁾に比べると, Mg のイオン半径が Ca のそれよりも多少小さいにもかかわらず, $1/3 \sim 1/5$ 程度である。このことは 4.4 で述べるように MgO が化学的な溶解のみであるのに対し, CaO の場合には物理的な剝離も含まれることを暗示している。気孔率の影響については低気孔率 MgO についての実験回数が少なく, 検討が不十分であるが, 低気孔率 MgO の場合も, 物質移動係数の値は高気孔率の場合とほぼ同程度であった。

なお, 1400°C 以外の温度における物質移動係数は $\Delta (\text{wt}\% \text{MgO})$ やスラグの密度 ρ_b の温度依存性が明らかではないため, 求めることができなかった。

4.2 スラグ組成による物質移動係数の変化と拡散係数の推定

温度 1400°C, 回転数 200 rpm の場合の物質移動係数とスラグ中 Fe_tO 濃度の関係をスラグの動粘度 $\nu (= \eta/\rho_b)$ (cm^2/s) とともに Fig. 6 に示す。同図より多少ばらつきはあるが, 物質移動係数はスラグの動粘度とよ

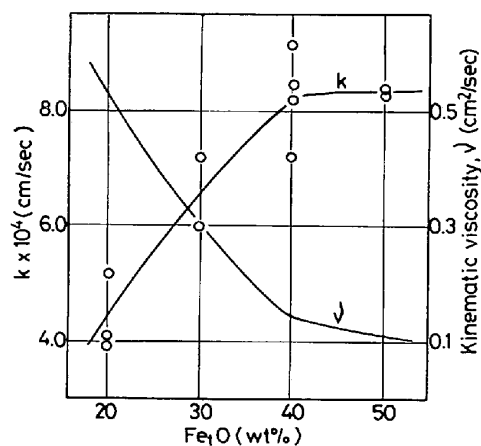


Fig. 6. Dependence of mass transfer coefficient on the kinematic viscosity of slags at 1400°C and 200 rpm.

Table 2. Properties of slags, and dissolution rate and mass transfer coefficient of high porosity MgO at 1400°C.

Slag	Δ (wt% MgO) (8), (9)	$\rho_b^{(7)}$ (g/cm ³)	$\eta^{(10)}$ (poise)	Rev. speed (rpm)	$-dr/dt$ (cm/s)	k (cm/s)
A	10.7	3.1	1.6	100	3.63×10^{-5}	2.85×10^{-4}
				200	5.13×10^{-5} 5.44×10^{-5}	3.91×10^{-4} 4.08×10^{-4}
				300	7.39×10^{-5} 7.99×10^{-5}	5.76×10^{-4} 5.99×10^{-4}
				400	10.5×10^{-5}	8.24×10^{-4}
B	8.5	3.2	1.0	200	7.24×10^{-5} 6.53×10^{-5}	7.15×10^{-4} 5.96×10^{-4}
C	7.4	3.4	0.5	200	7.62×10^{-5}	8.20×10^{-4}
					9.48×10^{-5}	9.09×10^{-4}
					8.54×10^{-5}	8.44×10^{-4}
					7.19×10^{-5}	7.16×10^{-4}
D	6.5	3.5	0.4	200	6.96×10^{-5}	8.26×10^{-4}
					7.84×10^{-5}	8.32×10^{-4}
E	8.8	3.5	1.0	200	10.7×10^{-5}	8.47×10^{-4}

く対応している。この結果からも、MgO の溶解速度は MgO-スラグ界面のスラグ側境界層内の物質移動に支配されていることが支持される。

このように個体の液体中への溶解が物質移動律速である場合、液体の流れと物質移動の関係は次元解析にもとづいて、化学工学的立場で広く研究されている。そして、平板、円盤あるいは円柱から強制対流下の液体への物質移動に関する J 因子について、(4) 式の関係が得られている。

$$J \equiv St \cdot Sc^a = \text{Const.} \cdot Re^b \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここに、 St は Stanton 数 ($=k/U$)、 Sc は Schmidt 数 ($=\eta/\rho D$)、 Re は Reynolds 数 ($=\rho LU/\eta$)、 D は拡散係数、 L は代表長さ (MgO 円柱の場合、平均直径とする。) である。また、 a 、 b は定数である。

そして、層流の場合、平板あるいは円盤については(4) 式の厳密解が得られている¹¹⁾。円柱の場合の厳密解は得られていないが、たとえば EISENBERG ら⁵⁾ は安息香酸の回転円柱試料が水中へ溶解する場合の実験結果から(5) 式を、また、小坂および蓑輪⁶⁾ は回転金属円柱が液体金属中へ溶解する場合の実験結果 (鋼-Al, 鋼-Zn, Cu-Pb, Zn-Hg, Sn-Hg など) から(6) 式を得ている。

$$J \left(\equiv \frac{k}{U} \cdot Sc^{0.644} \right) = 0.0791 Re^{-0.30},$$

$$1.5 \times 10^2 < Re < 5.2 \times 10^4 \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$J \left(\equiv \frac{k}{U} \cdot Sc^{2/3} \right) = 0.065 Re^{-0.25}$$

$$2 \times 10^2 < Re < 1 \times 10^4 \quad \dots \dots \dots (6)$$

ところで、TAYLOR¹²⁾ は同心円 2 重円筒の間の強制対流について、TAYLOR 渦の発生する条件は内円筒の半径 r (cm)、外円筒の半径 r' (cm)、内円筒の周速度 U (cm/s)、動粘度 ν (cm²/s) の関数として(7) 式で表されることを示した。

$$\frac{U(r'-r)}{\nu} \sqrt{\frac{r'-r}{r}} \geq 41.3 \quad \dots \dots \dots (7)$$

本実験の条件下では、いずれの場合も(7) 式が満足されており、強制対流下の熔融スラグ中に TAYLOR 渦が形成されていたと思われる。しかし、渦が発生しても Reynolds 数が 4000 程度までは、乱流へ遷移しないことが知られている¹³⁾。よって、本実験の場合 $29 < Re < 291$ であるので、スラグの流れは層流であろう。また、(5)、(6) 式は層流と乱流の両領域にわたって成立しており、本結果に(5)、(6) 式を適用できると考えられる。

そこで、(5) 式を拡散係数 D (cm²/s) について変形すると(8) 式となる。

$$D^{0.644} = \frac{k \cdot \nu^{0.344}}{0.0791 U^{0.7} \cdot d^{-0.30}} \quad \dots \dots \dots (8)$$

(8) 式を利用して、(3) 式より得られた物質移動係数から、MgO の拡散係数を推定してみた。その結果をスラグの動粘度に対してプロットしたのが Fig. 7 である。

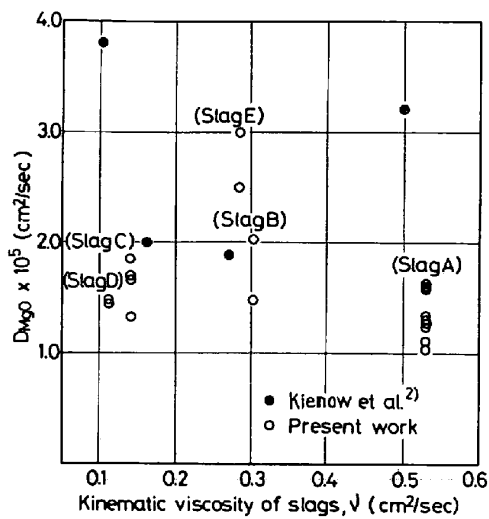


Fig. 7. Diffusion coefficient of MgO into molten slags at 1400°C.

Table 3. Diffusion coefficient of MgO into molten slags at 1400°C.

Slag	ν (cm ² /s)	D (cm ² /s)
A	0.53	1.35×10^{-5}
B	0.30	1.76×10^{-5}
C	0.14	1.63×10^{-5}
D	0.11	1.46×10^{-5}
E	0.28	2.75×10^{-5}

また、各スラグにおける拡散係数の平均値をスラグの動粘度とともに Table 3 に示す。なお、(6)式を利用して拡散係数を算出しても、(8)式で求めた値よりも約3割大きくなる程度である。KIENOW ら²⁾は MgO の回転円盤の Fe_tO 含有スラグ中への溶解速度を重量減少量の測定より求め、スラグの流れが層流の場合について拡散係数の値を算出している。その値も Fig. 7 に示した。図より、本研究と KIENOW らの実験²⁾とは MgO 試料の気孔率、スラグ組成、スラグの流動条件などが異なるにもかかわらず、得られた拡散係数の値はほぼ同程度であることがわかる。

Fe_tO 含有スラグ中の MgO の拡散係数については、測定値がないので他の成分についての結果と比べてみる。永田および後藤¹⁴⁾は 1500°C における FeO-CaO-SiO₂ 系スラグの擬2元系相互拡散係数 $D_{FeO-CaO}$ を、トレーサー拡散係数の測定値から算出している。拡散の活性化エネルギーを約 30 kcal/mol¹⁴⁾ とすれば、スラグ C 1400°C では $D_{FeO-CaO} = 9.62 \times 10^{-6}$ cm²/s となる。この値は Table 3 に示した値 1.46×10^{-5} cm²/s よりも多少小さいが、Mg のイオン半径が Ca のそれよりも多少小さいことを考慮すれば、両者は比較的良好に一致してい

ると言える。2元系スラグ E の場合、荻野ら¹⁵⁾は Capillary Reservoir 法を用いて CaO の拡散係数を測定し、 2.7×10^{-5} cm²/s の値を得ている。この値は本実験結果よりの計算値とほぼ一致する。しかし、Fig. 7 に示したように MgO の拡散係数のスラグ組成依存性は明らかではなく、また、Fe_tO 含有スラグ中の MgO の拡散係数の測定値がないため、本結果の妥当性についてはさらに検討する必要がある。

4.3 溶解速度に対する温度の影響

1400°C 以外の温度における物質移動係数は求められなかつたが、Fig. 4 に示したように、温度の上昇とともに MgO の溶解速度 ($-dr/dt$) は大きくなる。よつて養輪および小坂¹⁶⁾が示しているように、溶解速度には(9)式の Arrhenius 型の温度依存性があると考えられる。

$$-\frac{dr}{dt} = \text{Const.} \cdot e^{-E/RT} \dots \dots \dots (9)$$

ここに、 E は見かけの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

Fig. 4 の結果より $\log(-dr/dt)$ vs. $1/T$ の関係を調べたのが Fig. 8 である。図より、多少ばらつきはあるが直線と見なせる。この直線の傾きより、見かけの活性化エネルギー $E = 79$ kcal/mol を得た。

ところで、(3)式の関係および(4)式の物質移動に関する次元解析より、回転数一定の場合スラグの密度の温度変化が小さいので MgO の溶解速度は(10)式で表される。

$$-\frac{dr}{dt} = \text{Const.} \cdot \eta^{-(a+b)} \cdot D^a \cdot \Delta(\text{wt\% MgO}) \dots (10)$$

また、反応の駆動力 $\Delta(\text{wt\% MgO})$ は飽和濃度で表されるので、スラグの粘性、拡散係数および飽和濃度につ

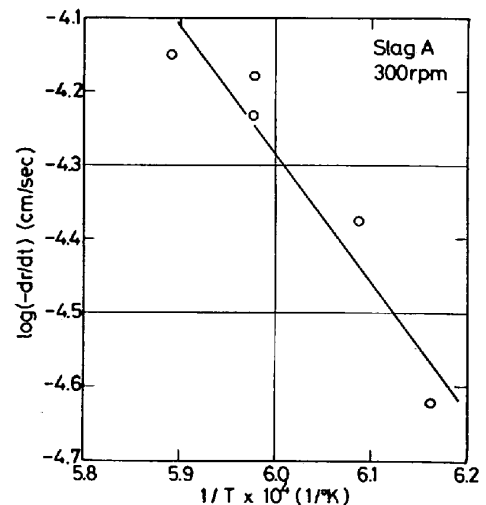


Fig. 8. Arrhenius plots of the dissolution rate of high porosity MgO into slag A.

いて Arrhenius 型の温度関係が成立し、見かけの活性化エネルギーは (11) 式で示される。

$$E = E_S + (a + b)E_\eta + aE_D \dots \dots \dots (11)$$

ここに、 E_S , E_η , E_D はそれぞれ見かけの溶解熱、粘性流動および拡散の活性化エネルギーである。また、定数 a , b は (5), (6) 式より $a = 2/3$, $b = -0.30$ とする。 E_S を 1400°C と 1600°C における MgO の飽和溶解度の文献値⁸⁾¹⁷⁾ より 23 kcal/mol , E_η を 15 kcal/mol ¹⁰⁾, E_D を 30 kcal/mol ¹⁴⁾ とすれば、(11) 式より見かけの活性化エネルギーは 48 kcal/mol と推定され、実測値の方がかなり大きい。これは用いた推定値に問題があることと、実験温度範囲が $1350 \sim 1425^\circ\text{C}$ と狭いので測定誤差が大きいためであろう。

4.4 スラグの浸透状況と MgO の溶解機構

スラグの浸透状況および MgO の溶解機構について検

討するため、浸漬後の MgO 横断面を顕微鏡および EPMA により観察した。EPMA による測定の実例を Photo. 2 に示す。Photo. 2 は高気孔率 MgO 試料を 1400°C , 200 rpm でスラグ C に 40 min 浸漬後、そのまま引き上げて空冷したものである。なお、スラグ組成が異なる場合や低気孔率 MgO の場合も、界面付近の状況は Photo. 2 とほぼ同様であった。

浸漬後の MgO 横断面を顕微鏡で観察したところ、スラグ近傍の MgO に黒褐色に変色した部分が見られた。EPMA 測定によると、この部分ではスラグ成分が検出され、その組成は $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ で、 Fe_2O_3 は一部 MgO に固溶するためスラグ幅中の濃度よりも低下していた (Photo. 2, B の部分)。したがって、熔融スラグが MgO 試料の気孔を通って浸透したものである。その浸透深さはスラグ組成や試料の回転数には依存せず、

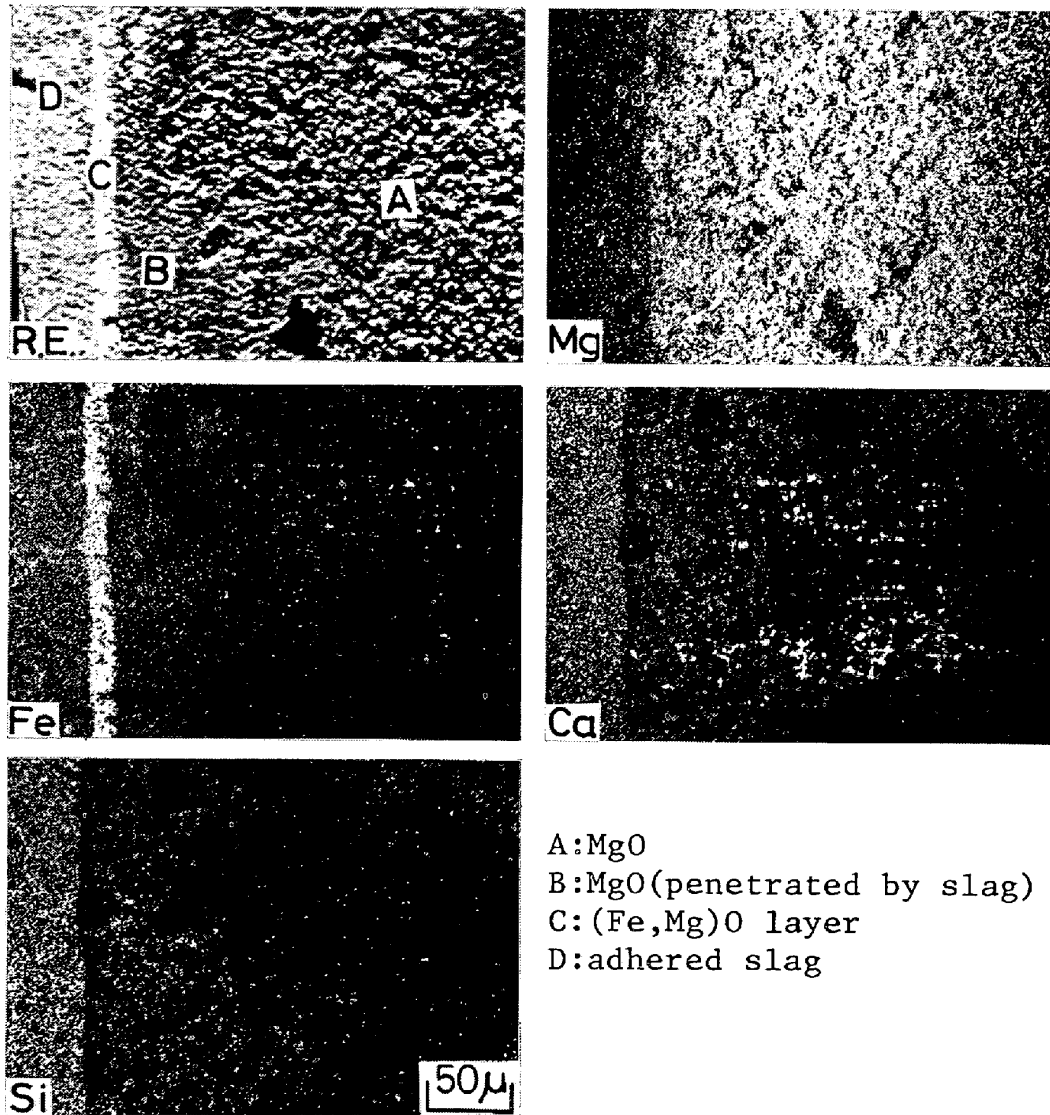


Photo. 2. Characteristic X-ray image of MgO after immersion in molten slag by EPMA. (MgO porosity 31.9%, slag C, 1400°C , 200 rpm , 40 min)

高気孔率 MgO の場合 1~3 mm, 低気孔率 MgO の場合 1 mm 以下と CaO の場合⁴⁾の 1/2~1/3 であった。

SCHEEL および OETERS¹⁸⁾ は静止スラグ浴中に浸漬した多孔質 CaO 中へのスラグの浸透現象について, その水平方向への浸透深さは浸漬時間の平方根に比例することを見出しているが, 本実験の場合, 浸漬時間が長くなっても浸透深さは増大せずほぼ一定であった。これは MgO 表面に形成される緻密な magnesiowüstite (Fe, Mg)O 固溶体皮膜 (Photo. 2, C の部分) が MgO の気孔を塞いで, 熔融スラグの浸透を抑制するためであると考えられる。このように比較的多孔質の MgO であっても, 熔融スラグの浸透が小さいことは, MgO が耐火物として具備すべき条件のひとつを満足している。

KNÜPPEL ら⁸⁾ が示した 1400°C における Fe_tO-CaO-SiO₂-MgO 系状態図によると, 本実験で用いたスラグの場合, MgO-スラグ界面のスラグと平衡する固相は, いずれのスラグの場合も (Fe, Mg)O 固溶体であることが知られる。このことは Photo. 2 から明らかのように, MgO 表面が (Fe, Mg)O 固溶体皮膜で一様に覆われていることと一致する。この (Fe, Mg)O 固溶体中の FeO 濃度は EPMA による半定量分析によると, スラグ中 Fe_tO 濃度の増加とともに約 40 wt% から約 80 wt% に増大し, KNÜPPEL ら⁸⁾ の状態図から予想される結果と定性的に一致する。よつて, 固体 MgO のスラグへの溶解は Fig. 9 にモデル的に示すように, まず (Fe, Mg)O 固溶体を生成し, これが溶解するという機構で進行すると考えられる。スラグ側境界層の厚さ δ (cm) は $k=D/\delta$ の関係より 4.1, 4.2 の解析結果から計算すると, $1.7 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ cm で CaO の場合⁴⁾と同程度であった。なお, (Fe, Mg)O 固溶体皮膜の厚さはスラグ中 Fe_tO 濃度の増加とともに 5 μ から 20 μ に増大した。そして, この皮膜は FeO と MgO の結晶系が同じであるので, 緻密で強度も大きいと考えら

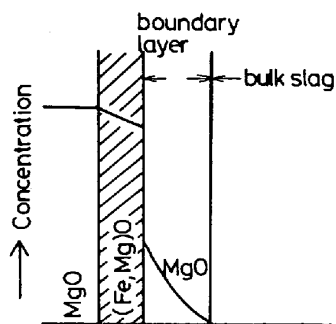


Fig. 9. Dissolution model of MgO into molten slag.

れることから, MgO 表面の気孔を塞いで物理的な剝離を防止するであろう (Photo. 2 参照)。

5. 結 言

回転円柱状試料を用いて 1350~1425°C における MgO 焼結体 (気孔率 29.9% および 13.0%) の熔融 Fe_tO-CaO-SiO₂ 系スラグ中への溶解速度を測定した。また, 顕微鏡および EPMA により MgO-スラグ界面付近の状況を観察し, MgO へのスラグの浸透現象および MgO の溶解機構について検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) MgO の溶解速度は回転数の増加, 温度の上昇とともに大きくなった。気孔率の相違の影響は見られなかった。これらの結果から, MgO の溶解速度は MgO-スラグ界面のスラグ側境界層内の物質移動に支配されると考えられる。

(2) 物質移動律速を仮定した速度式より 1400°C における物質移動係数を求めたところ, スラグの動粘度とよく対応した。また, 化学工学的立場で固体円柱の溶解について求められた実験式⁵⁾より, MgO の拡散係数を求めると $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ cm/s であった。この値は KIENOW ら²⁾ が MgO の回転円盤を用いて重量減少量の測定から求めた拡散係数の値とほぼ同程度であった。

(3) MgO を熔融スラグへ浸漬すると, まず (Fe, Mg)O 固溶体を生成し, MgO の溶解はこの (Fe, Mg)O 固溶体が溶解することにより進行する。また, 生成された (Fe, Mg)O 固溶体皮膜は緻密で強度も大きいため, 物理的な剝離はなかつたと考えられる。

(4) MgO への熔融スラグの浸透は緻密な (Fe, Mg)O 固溶体皮膜によつて, MgO 表面の気孔が塞がれるために抑制される。その浸透深さは浸漬時間, MgO 試料の回転数およびスラグ組成に依存せず, 高気孔率 MgO の場合 1~3 mm, 低気孔率 MgO の場合 1 mm 以下であった。

終わりに, ホットプレスの使用に便宜をはかつていただいた九州工業試験所機械金属部長の徳広裕之輔氏, 並びに本研究の遂行に御協力いただいた村山行雄 (現: (株)高周波熱錬), 仲谷正之 (現: (株)富士車輛) の両氏に深く感謝します。また, 本研究の一部は昭和 52 年度文部省科学研究費補助金によつて行われたことを記し, あわせて感謝します。

文 献

- 1) S-M. KIM and W-K. LU: Met. Trans., 9B (1978), p. 353

- 2) S. KIENOW, R. KNÜPPEL, and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 57
- 3) F. OETERS and Y. WANIBE: Arch. Eisenhüttenw., 50 (1979), p. 37
- 4) 松島雅章, 矢動丸成行, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 62(1976), p. 812
- 5) たとえば M. EISENBERG, C. TOBIAS, and C. WILKE: Chem. Eng. Progress, Symp. Ser. (1955) 16, p. 1
- 6) 小坂岑雄, 蓑輪 晋: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1748
- 7) J. HENDERSON: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 501
- 8) R. KNÜPPEL, H. U. HELFMEIER and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 549
- 9) A. MUAN and E. F. OSBORN, 宗宮重行訳: 製鉄製鋼における酸化物の相平衡, (1971), p. 110 [技報堂]
- 10) P. KOZAKEVITCH: Rev. Met., 46 (1949), p. 505
- 11) たとえば T. K. SHERWOOD, R. L. PIGFORD, and C. R. WILKE: Mass Transfer, (1975), p. 79 [McGraw-Hill]
- 12) G. I. TAYLOR: Phil. Trans. Roy. Soc., 223 (1923), p. 289
- 13) 古屋善正: 流体力学Ⅱ, 機械工学講座 24, (1973), p. 75 [共立出版]
- 14) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1777
- 15) 荻野和巳, 原 茂太, 赤尾一孝: 鉄と鋼, 59 (1973), S118
- 16) 蓑輪 晋, 小坂岑雄: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 56
- 17) G. TRÖMEL, K. KOCH, W. FIX, and N. GROßKURTH: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 969
- 18) R. SCHEEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p. 796