

1. 緒言

焼成マグドレンがは、クリーンスチール溶製容器をはじめ各種製鋼炉の炉材として重要な耐火物のひとつである。我々は、主な損傷要因である熱衝撃性を改善するため種々の検討を行ってきたが、ZrO₂を添加することによる大きな効果を確認している。今回、その耐熱衝撃性の向上の機構を解明する手段のひとつとしてCaO-MgO-ZrO₂系の反応について調査したので報告する。

2. 実験

粒径1mm以下のCaO, MgOおよびドロマイトクリンカーにそれぞれ10mm×5mm×5mmの未安定化のZrO₂塊を埋め込み、50mmφ×50mmの形状に成型し、酸素プロパン炉中で10℃/minの速度で1650℃に昇温し、0, 3, 5, 10hr保持した後放冷し試料を作製した。焼成後の試料を切断し、各材質とZrO₂の反応について、顕微鏡, X線回折およびEPMAを用いて調査した。

3. 結果

Photo. 1に各系の1650℃×3hr焼成試料の顕微鏡写真を示す。X線回折およびEPMAにより、いずれの系においてもZrO₂との反応生成物としてCaZrO₃(CZ)のみが存在することが確認された。Fig. 1に示すようにCaO-ZrO₂系およびドロマイト-ZrO₂系における生成CZ層厚は、焼成時間とともに増大しているが、CZの形状は異なっている。また、いずれの系においてもCZ生成の際、体積膨張が認められたが、それはCaO-ZrO₂系においてより顕著であった。

4. 考察

CZの生成はCaOの拡散によるところが大きいと考えられ、特にCaOの含有率が極端に少ないMgO系においてもCZ層のみが生成している。また、CaO-ZrO₂系およびドロマイト-ZrO₂系におけるCZの形状の相異は、CaOとZrO₂の接触状態の差によるものと思われる。CZの膨張はマトリックス中に亀裂を発生させると考えられる。またCaO-ZrO₂系において生成したCZとZrO₂との間の空隙は、冷却時にCZとZrO₂の収縮率の差により生じたものと考えられる。

5. 結論

CaOとZrO₂の反応によりCZを生成し、その際体積膨張することがわかった。マグドレンがに添加したZrO₂はCaOと反応し、Photo. 1に示したCaO-ZrO₂系のCZ同様のCZを生成し、ZrO₂との間の空隙は亀裂伝播を阻止し、またCZ生成にともなう体積膨張によりれんがマトリックス中に微亀裂を発生させて、れんがの耐熱衝撃性の向上に寄与していると考えられる。

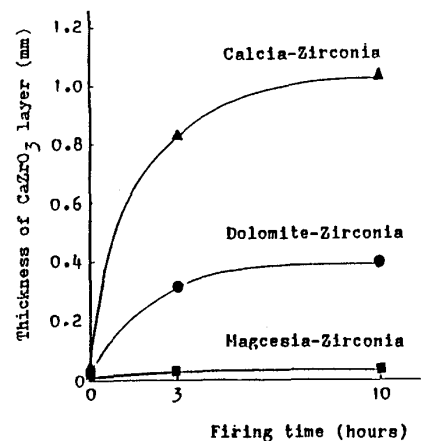


Fig. 1 Relationship between firing time at 1650°C and thickness of CaZrO₃ layer.

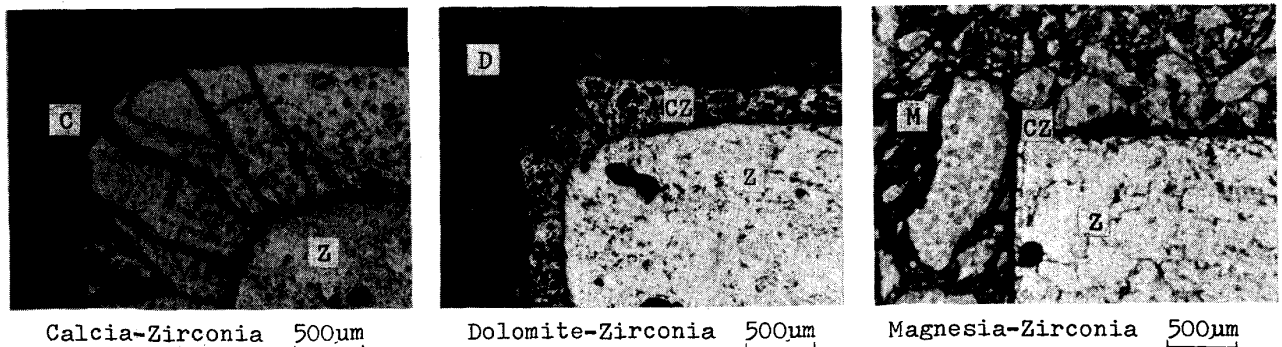


Photo. 1 Microstructure of sample fired at 1650°C for 3hours.

C:Calcium, D:Dolomite, M:Magnesita, Z:Zirconia, CZ:Calciumzirconate