

寄 書

Al₂O₃-SiO₂ 系焼結体の CaO-Al₂O₃-
SiO₂ 系溶融スラグによる侵食新 谷 宏 隆*
川 上 辰 男*

1. 緒 言

鉄鋼精錬において、精錬炉あるいは搬送容器等の内張り耐火物の損耗は耐火物消費量の観点のみならず、鋼中非金属存在物の原因となることから重要な問題である。耐火物の損耗は大別すると、熱スポーリングや構造スポーリングのような物理的な応力による剝離によるものと、溶鋼や溶融スラグによる化学的侵食によるものがある。後者について、著者らはすでに、珪酸質耐火物のマンガン鋼による侵食機構について検討し報告した¹⁾。

本報では、さらに、組成の異なる数種の Al₂O₃-SiO₂ 系の緻密質焼結体および耐火物について、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグによる侵食の機構ならびに、侵食に及ぼす耐火物の組成の影響などを検討した。

2. 実 験

円筒状の耐火物試験片を溶融スラグ中で回転させ、スラグの化学組成と試験片の直径の経時変化を追跡する方法により実験を行った。

スラグは CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系とし、組成を均一とするためあらかじめアーク炉にて溶解し、急冷後粉碎したものを用いた。その化学組成は、CaO : 41.0%、Al₂O₃ : 14.5%、SiO₂ : 41.0% であり、残余の 3.5% はアーク炉内張り耐火物から溶出した MgO である。耐火物試料としては、Al₂O₃-SiO₂ 系の緻密質焼結体（気孔率 1% 以下、以後セラミックスと呼称）、および実用の耐火物

（気孔率 数% 以上）を用いた。その化学組成、物理的性質などを Table 1 に示した。なお、試験片の形状は直径 20 mm、長さ 70 mm とした。

実験は内径 55 mm、深さ 100 mm の黒鉛るつぼにスラグ約 450 g を入れてタンマン炉で溶解し、所定の温度で試験片を浸漬し一定時間回転させた。時間の経過に伴う試験片の直径変化の測定には次のような方法を用いた。すなわち、るつぼから引き上げた試験片にはスラグが付着しているため、直接的にはその直径を測定することはできない。そこで所定時間ごとに新しい試験片と交換し、そのつど試験片を切断して万能投影機により試験片の残存部の面積を測定し、真円と仮定した場合の計算上の半径を求めた。溶損厚さは元の試験片の切断面の面積から求めた半径と前記の溶損後の半径との差から計算により求めた。切断面の面積は、スラグ中に浸漬した部分の 3 つの断面について測定し、その平均値で示した。また、1 回当たりの浸漬時間は 5~20 min とし、合計の浸漬時間は 60 min とした。この方法を用いれば、長時間同一の試験片で試験する場合に比し、試験片の直径が極端に小さくなることがないの、反応界面積の大きさを常にほぼ一定に保つことができ、反応速度の解析に当たって反応界面積の減少に伴う補正を行う必要がないという利点がある。なお、スラグは試験片の交換の際サンプリングし、化学分析に供した。

実験条件は原則として温度 : 1 550°C、回転速度 : 300 rpm とし、試験片 B についてのみ温度を 1 450°C、1 500°C と変えた。

3. 結果と考察

緻密質セラミックスについての直径減少量と時間の関係を Fig. 1 に示す。いずれの試料も時間に対して直線的に直径が減少する。また、SiO₂ 含有量が約 50% の試料 C の溶損速度が最も大きい。

耐火物についても同様に、直径減少と時間の間には比

Table 1. Chemical composition and physical properties of ceramics and refractories.

Items	Materials	Ceramics					Refractories					
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Chemical composition (wt%)												
	SiO ₂	99.9	66.9	51.1	37.4	7.0	99.7	80.6	54.4	40.2	24.0	6.5
	Al ₂ O ₃	0.02	28.9	46.7	58.5	90.5	0.2	18.1	41.1	55.4	69.3	90.0
	CaO	—	0.6	0.6	0.2	1.0	Tr.	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
	Fe ₂ O ₃	—	0.9	0.9	0.6	0.3	0.1	0.7	0.9	0.9	0.4	0.2
Apparent porosity (%)												
		0	0.14	0.17	0.11	0.11	9.3	17.4	18.9	17.7	14.6	16.2
Apparent specific gravity												
		2.26	2.36	2.50	2.64	3.57	2.18	2.58	2.68	2.86	3.20	3.78
Bulk specific gravity												
		2.26	2.36	2.49	2.64	3.56	1.98	2.13	2.18	2.35	2.73	3.17

昭和 61 年 2 月 3 日受付 (Received Feb. 3, 1986)

* 川崎炉材(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Refractories Co., Ltd., Nakahiro Higashioki Akou 678-02)

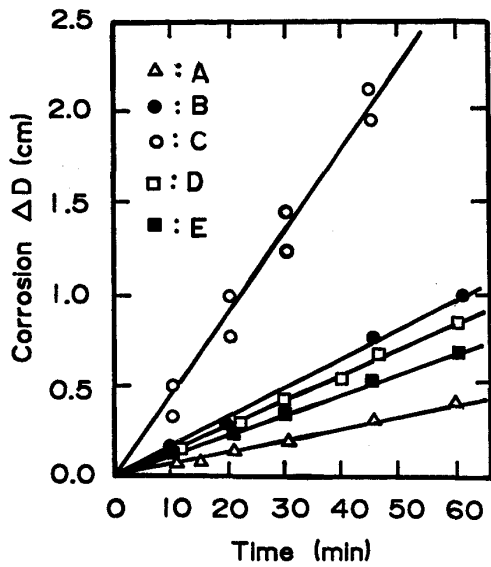


Fig. 1. Reduction in diameter of ceramic specimens during corrosion test at 1550°C.

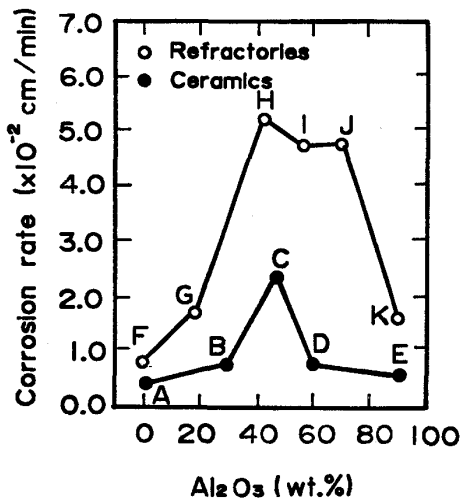


Fig. 2. Relations between reduction rate in diameter and Al_2O_3 content in ceramics or refractories.

例関係がみられ、 SiO_2 含有量が 40~55% の範囲で溶損速度が最も大きくなった。このようにして得られた直線の勾配から各試料の溶損速度を求め、試料の Al_2O_3 含有量との関係を Fig. 2 に示した。耐火物の溶損速度は緻密質セラミックスのそれより大きい、その組成に対する関係は類似していることがわかる。すなわち、 Al_2O_3 含有量が 50% 付近で溶損速度が最も大きくなる。

ところで、固体物質の液体中への溶解反応は、界面での反応速度によつて律速されるか、反応層を通しての物質移動速度によつて律速されるかのいずれかと考えられる。耐火物の熔融スラグ中への溶解に関しては、これまでも比較的多くの報告^{2)~7)}がみられるが、界面の反応層を通しての拡散により律速されているとするものが多い。一般に、境界層を通しての物質移動速度は次式で表

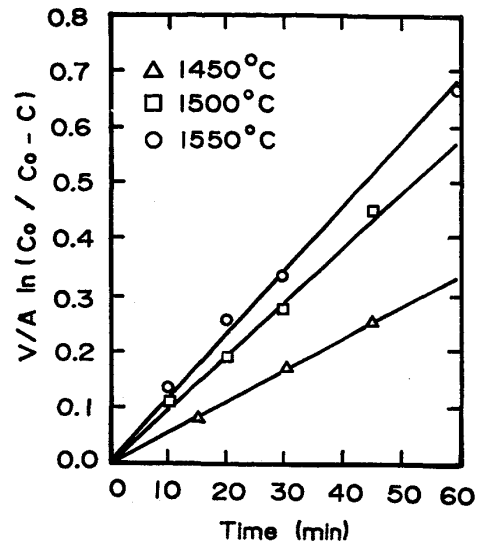


Fig. 3. $V/A \ln(C_0/C_0 - C)$ versus time during corrosion test of the specimen B in molten slag at various temperatures.

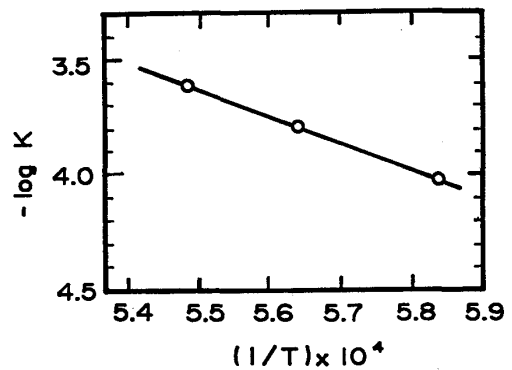


Fig. 4. Logarithm of k in eq.(1) versus $1/T$ for the specimen B.

される。

$$dc/dt = D \cdot A \cdot (C_0 - C) / V \cdot \delta \dots\dots\dots(1)$$

ここに、 C は溶質である耐火物またはセラミックスが溶媒である熔融スラグ中に溶解した濃度、 C_0 はその飽和濃度、 D は拡散係数、 A は反応界面の面積、 V は融体(スラグ)の体積、 δ は境界層の厚さ、 t は時間である。(1)式を積分し、溶質の初期濃度0(時間0の時点では、耐火物またはセラミックスはスラグ中に溶解していないので濃度は0%)を代入すれば次式が得られる。

$$(V/A) \log [C_0 / (C_0 - C)] = kt \dots\dots\dots(2)$$

ここに k は物質移動係数である。

試料Bについて得られたデータを(2)式にしたがつてプロットし Fig. 3 に示した。ここで、飽和溶解度 C_0 は、 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系状態図⁸⁾から求めた。図からわかるように、ほぼ直線関係が得られ、(2)式が成立することを示している。図の直線の勾配から物質移動係数 k を求め、温度との関係をアレニウスの式にしたがつてプロットした。結果を Fig. 4 に示すが、図より、見掛

けの活性化エネルギーとして 64 kcal/mol が得られる。溶融スラグ中での各種イオンの拡散の活性化エネルギーについては多くのデータが報告⁹⁾されている。それによれば CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグ中での Ca, Al, Si, O 等の拡散の活性化エネルギーは一般に数十 kcal/mol であり、本実験における焼結体の溶損も溶融スラグ中でのイオンの拡散が律速段階であると考えられる。

つぎに、耐火物の溶損速度が緻密質セラミックスのそれに比してかなり大きい点に関しては次のように考えられる。すなわち、Table 1 からわかるように、耐火物の気孔率は大きいので、スラグの浸透があり、緻密質セラミックスより、反応界面積が大きくなる点が考えられる。さらに、耐火物は骨材とマトリックス部とから成り、その組成や気孔率が異なるためマトリックス部が優先的に侵食されるとともに、表面に残存した骨材がスラグ中に遊離してゆく現象も加わるものと考えられる。

また、試料中の Al₂O₃ 含有量が 50% 近傍で溶損速度が最も大きくなる理由については、スラグ中への耐火物の飽和溶解度の大きさ、すなわち、溶解に対する駆動力の大きさ、および反応層の粘度（あるいは、境界層の厚さ）などが関与しているものと考えられる。その定量的な説明には今後さらに詳細な検討が必要である。

4. 総 括

回転円筒法により、Al₂O₃-SiO₂ 系の緻密質焼結体および耐火物の溶融 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグ中への溶損速度を検討した。その結果、以下のような知見が得られた。

(1) 緻密質焼結体、耐火物ともに、その直径減少量と時間との間には直線関係がみられる。また、試料中の Al₂O₃ 含有量が 50% の付近に溶損速度が最大となる組成が存在する。

(2) 得られたデータは境界層を通しての物質移動に関する速度式によく適合し、SiO₂ 含有量 67% の試料 B の場合、その溶損における見掛けの活性化エネルギーは 64 kcal/mol であつた。

(3) 耐火物の場合、気孔率が大きく、骨材とマトリックスより成る不均質組織であるため、緻密質焼結体に比し溶損速度が大きい。

文 献

- 1) 新谷宏隆, 川上辰男: 鉄と鋼, 72(1986), p.1965
- 2) E. FÖRSTER and O. KNACKE: Arch. Eisenhüttenwes., 33 (1962), p. 141
- 3) A. R. COOPER and W. D. KINGERY: J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964), p. 37
- 4) B. N. SAMADDER, W. D. KINGERY and A. R. COOPER: 同上, p. 249
- 5) R. G. OLSSON, T. F. PERZAK and V. KOUMP: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p. 776
- 6) H. LEHMAN and J. MANTHURUTHIL: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), p. 1069
- 7) 小林弘旺, 尾山竹滋: 窯協誌, 82 (1974), p. 546, 83 (1975), p. 97, 84 (1976), p. 377, 85 (1977), p. 247
- 8) E. N. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. MCMURDIE: Phase Diagrams for Ceramist Am. Ceram. Soc., (1964)
- 9) 日本鉄鋼協会, 鉄鋼基礎共同研究会, 溶鉄溶滓の物性値便覧 (1972)