

博士学位論文

鉄鋼製錬用不定形耐火物
の寿命改善に関する研究

九州工業大学大学院

生命体工学研究科 生体機能専攻

奥野 浩英

目次

第1章 緒論

1.1 研究の背景

1.1.1 耐火物の定義と歴史 1

1.1.2 近年の耐火物産業と鉄鋼産業 2

1.1.3 不定形耐火物について 6

1.2 本研究の目的 8

1.3 本論文の構成 10

1.4 参考文献 11

第2章 スピネル質および炭化ケイ素質基板と熔融 Fe-C 合金の反応

2.1 緒言 12

2.2 供試試料

2.2.1 スピネル質基板試料の作製 14

2.2.2 炭化ケイ素質基板試料の作製 15

2.2.3 Fe-C 合金試料の作製 15

2.3 実験装置 17

2.4 実験方法

2.4.1 スピネル質基板と Fe-C 合金の反応の実験方法 17

2.4.2 炭化ケイ素質基板と Fe-C 合金の反応の実験方法 18

2.5 実験結果および考察

2.5.1 スピネル質基板と Fe-C 合金の反応

2.5.1.1 スピネル質基板と Fe-C 合金の反応について 19

2.5.1.2 接触角と付着仕事 25

2.5.2	炭化ケイ素質基板と熔融 Fe-C 合金の反応	
2.5.2.1	炭化ケイ素質基板上の熔融 Fe-C 合金の観察	29
2.5.2.2	反応相の構成物質と組織	32
2.5.2.3	生成した Fe-Si-C 相の組成	35
2.5.2.4	炭化ケイ素質基板と熔融 Fe-C 合金の反応機構	43
2.6	結言	45
2.7	参考文献	46
第3章	スピネル質および炭化ケイ素質基板と高炉スラグの反応	
3.1	緒言	47
3.2	供試試料	
3.2.1	スピネル質基板試料の作製	48
3.2.2	炭化ケイ素質基板試料の作製	49
3.2.3	高炉スラグ試料の作製	49
3.3	実験装置	49
3.4	実験方法	50
3.5	実験結果および考察	
3.5.1	スピネル質基板と高炉スラグの反応	51
3.5.1.1	スピネル質基板上の熔融高炉スラグの観察	51
3.5.1.2	反応生成物と組成	52
3.5.1.3	基板への高炉スラグ成分の侵入	59
3.5.2	炭化ケイ素質基板と高炉スラグの反応	
3.5.2.1	炭化ケイ素質基板上の熔融高炉スラグ観察	62
3.5.2.2	反応生成物と組織	63
3.5.2.3	界面での TiC 生成の熱力学的検討	68

3.5.2.4	黒鉛と鉄粒生成の熱力学的検討	70
3.6	結言	71
3.7	参考文献	72
第4章 スピネル質基板と溶鉄の反応		
4.1	緒言	73
4.2	供試試料	
4.2.1	スピネル質基板試料の作製	75
4.2.2	鉄試料の作製	75
4.3	実験装置	76
4.4	実験方法	76
4.5	実験結果	
4.5.1	基板内の組成変化	77
4.5.2	界面近傍の基板組成と溶鉄中酸素濃度の関係	81
4.5.3	界面での FeO-MgO 相の生成について	82
4.6	考察	
4.6.1	溶鉄-基板間反応の平衡到達について	85
4.6.2	基板組成と酸化物のモル比について	86
4.6.3	スピネル中 FeO の熱力学的検討	88
4.6.4	実操業にて参考になること	91
4.7	結言	92
4.8	参考文献	93
第5章 実炉向け炭化ケイ素質耐火モルタルの開発		
5.1	緒言	94

5.2	供試試料作製	95
5.3	実験方法	
5.3.1	耐食性試験方法	96
5.3.2	気孔率、炭化ケイ素減少率の測定方法	97
5.4	実験結果および考察	
5.4.1	溶損速度について	98
5.4.2	炭化ケイ素質モルタルへの TiO ₂ 添加の影響	100
5.4.3	実機における使用状況	105
5.5	結言	107
5.6	参考文献	108
第6章 総括		
6.1	本研究の総括	109
6.2	謝辞	115
6.3	関連論文リスト	116

第 1 章 緒 論

1.1 研究の背景

1.1.1 耐火物の定義と歴史

耐火物（英語：Refractories）とは高温で溶融しにくい非金属材料の総称である。

JIS R2001-19 では、耐火物を「1500 度以上の定形耐火物及び最高使用温度が 800 度以上の不定形耐火物、耐火モルタル並びに耐火断熱レンガ」と定義している。¹⁾

耐火物すなわち「高温に耐える物」とは高温の熱作用に耐え十分な機械的強度を有し、急激な熱変化や繰り返し加熱にも耐え、接触するガスや溶融物などの侵食、摩耗などの抵抗性がある物ということであるが、実際の使用にあたっては更に加熱による容積変化が少なく、組織劣化の少ない物が望ましいとされている。耐火物は鉄鋼、非鉄、セメント、ガラス、窯業などの高温処理を必要とする工業の窯炉やボイラ、廃棄物焼却炉などに使用されるが、これらの熱設備は多種多様であり、使用される耐火物の品質、形態、形状も多岐に亘っている。したがって、耐火物の使用にあたっては熱設備の種類、使用原料、使用燃料、操業条件等を十分調査し、条件に合致した品質特性を有する耐火物を選定する必要がある。また、構造面から耐火物を検討することも必要であり、有限要素法による熱応力解析を行って、耐火物の形状や構造を決定するケースも増えて来ている。²⁾

耐火物の起源は紀元前 4000-3000 年まで遡る。土器時代の到来とともに耐火物は人類の生業に認識されるようになり、穴窯焼成による土器作りにおいて断熱性（熱移動を防ぐ機能）や耐火性（火に溶けるのを防ぐ機能）をその機能として認められるようになった。さらに青銅器時代を経て紀元前 2000 年頃の鉄器時代になると、炉内で鉄鉱石と木炭を還元して鋼を精製する原始的製鉄法によって炉内温度はさらに上昇し、炉内物質との反応にも耐えうる耐食性がその機能として必要とされるようになった。このように、鉄鋼生産の発展に伴い耐火物は断熱性・耐火性・耐食性の 3 つの機能を兼ね備えた基礎素材として独自の発展の兆しを見せたのである。³⁾

製鐵産業が興る以前の耐火物の用途は、金銀銅精錬用の炉材、たたらなどの小規模製鉄用の炉材、ガラス溶解用炉材、陶磁器焼成用の炉材とこう鉢や煙道、瓦焼成用の炉材など、あまり高い温度を必要とするものではなかった。そのため、主として一定の大きさに成形して焼成した煉瓦や容器状に成形して焼成した坩堝が用いられており、「耐火物」＝「煉瓦」という認識が一般的で、19世紀ヨーロッパ(特にイギリス・フランス・ドイツ・スウェーデン)の近代製鉄業の発展に伴い、これら耐火煉瓦(珪石煉瓦、マグネシア煉瓦、クロム煉瓦、ドロマイト煉瓦等)は最もその進化を遂げている。⁴⁾ 19世紀末になるとアメリカ鉄鋼業が急速に発展し、大規模な鉄鋼企業の誕生と共に高度な機械化および大型化が促された。20世紀の日本は、世界的な技術革新の結果を極めて濃縮した形で導入し、大規模な鉄鋼一貫製鉄所が建設された。科学的生産管理方式が主流となる中、煉瓦の築炉に必要な熟練工の不足問題が浮き彫りになり、煉瓦は次第に不定形耐火物にとって変わられるようになる。⁵⁾

現行の鉄鋼製造技術において耐火物は不可欠であり、プロセスとコストに影響を与える重要な要素である。耐火物技術は近代の製鉄技術の著しい技術進歩に呼応し、従来の「容器の内張り」から「機能を兼ね備えた耐火物」へと発展を遂げた。⁴⁾

1.1.2 近年の耐火物産業と鉄鋼産業

現在の鉄鋼産業は、耐火物が無ければ鉄を製造することができない。最新の製鉄所では、1 tの鉄を作る際に耐火物を約7-8kg使用する。⁶⁾ 鉄鋼の製造は鉄鉱石を高炉で還元して銑鉄とし、その後精錬する「高炉法」と、スクラップを電気炉で熔融、精錬する「電炉法」に大別される²⁾。凝固した鋼塊、鋼片となった後の行程は同一である。世界には800基を超える「高炉」が存在するといわれ、鉄鉱石からの鉄鋼生産量の95%以上が高炉法によるものである。⁷⁾

Fig. 1-1に高炉(Blast furnace)の概略図を示す。「高炉」とは、煉瓦積みで構成されたたて形の炉で、代表的な大きさは全高約100m、炉体高さ約35m、最大炉内径約15m、炉

内容積約 5000 m³の容器である。操業は、上部 (bell hopper) から鉄鉱石やコークスを交互に層状に挿入し、炉の下部にある羽口(tuyeres)から約 1200 度の熱風を吹き込む。羽口でコークスを燃焼させて CO、N₂の混合の高温ガスを発生させ炉中心部は約 2000 度、羽口の直前部は 2000 から 2400 度以上の高温に達する。炉頂から下降する原料は、発生した CO またはコークス中の C により還元され、加熱により溶融し、銑鉄及びスラブとなり炉床に溜まる。これを一定時間間隔で炉最下部に設けた出銑口 (tap hole) と呼ばれる穴から約 1500～1550 度の溶けた鉄 (溶銑) として取り出し、最終製品に加工しやすい形状に成形される。²⁾

世界、中国、日本の粗鋼生産量の推移を Fig. 1-2 に示す。世界の粗鋼生産量は生産量 1 位の中国がそれを牽引する形で増加の一途をたどる一方、2 位の日本国内の年間粗鋼生産量は 1973 年をピークにそれ以来 1 億トン前後で推移し、その内約 4 割は輸出向けである。日本の基幹輸出品目における鉄鋼の占める量は、約 1.6 兆円 (2000 年)、約 3.1 兆円 (2005 年)、約 3.7 兆円 (2010 年)、約 3.3 兆円 (2015 年) と堅調な増加をみせる。⁹⁾ 2015 年現在、国内で稼働する大型高炉は 28 本。最大高炉は新日鉄住金大分製鉄所内の第一、第二の両高炉で 5775 m³の容積を有し、各々、約 1 万 t/日程度の鉄を生産する。製鉄業の国内 GDP に占める割合は 7.2% (6.4 兆円)、製鉄業関係の従業員数は 22 万人に達する。

日本国内の粗鋼 (Crude steel) ・定形耐火物 (Bricks) ・不定形耐火物 (Monolithic) の生産量の推移を Fig. 1-3 に示す。¹⁰⁾ 日本の鉄鋼生産初期 (1900 年～1960 年)、大規模な鉄鋼一貫製鉄所が建設されたことは前述のとおりである。その後、1970 年代にはオイルショックの経験をもとに、高炉各社では量的拡大に頼らない生産性の向上と需要家ニーズに対応した高級鋼の開発が進められ、同時に要員の削減や過剰設備の処理など、連続鑄造に代表される工程の連続化や副生ガス利用などの省エネルギー化が進んだ。1990 年代になると不定形耐火物の生産量が定形耐火物の生産量を上回るようになった。つまりこれは、不定形耐火物が鉄鋼産業の省力化及び耐火物使用量の削減に寄与してきたといえる。

日本の耐火物業界は耐火物煉瓦協会として1948年に発足。約30年の年月を経て、1977年には耐火物協会へと名称変更したのは時代に即したものと見えるであろう。現在、耐火物協会は耐火物技術協会と共同して、耐火物の統計作製・耐火物研究助成金の国府・耐火物国際会議の運営に寄与している。

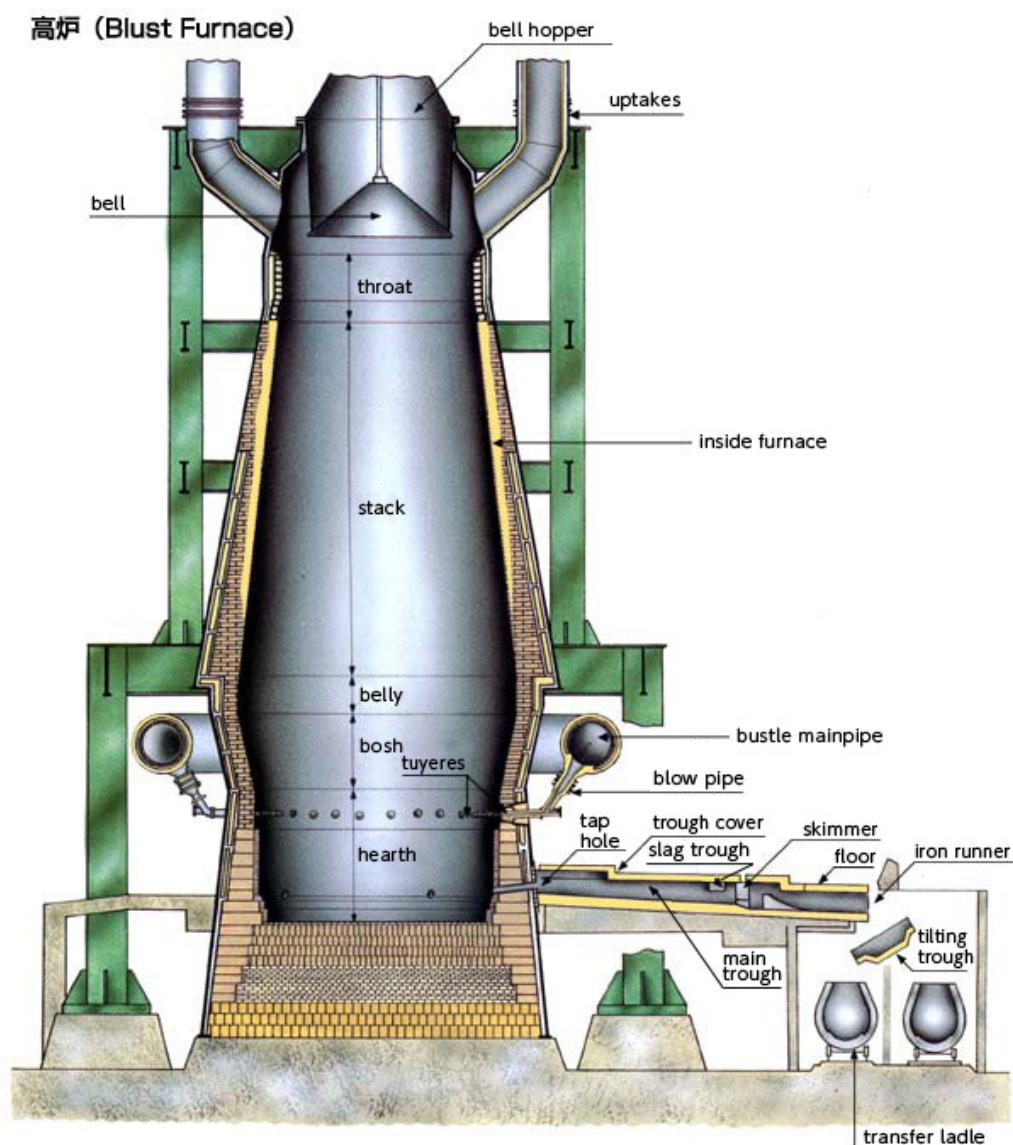


Fig.1-1 Schematic diagram of Blast furnace .⁷⁾

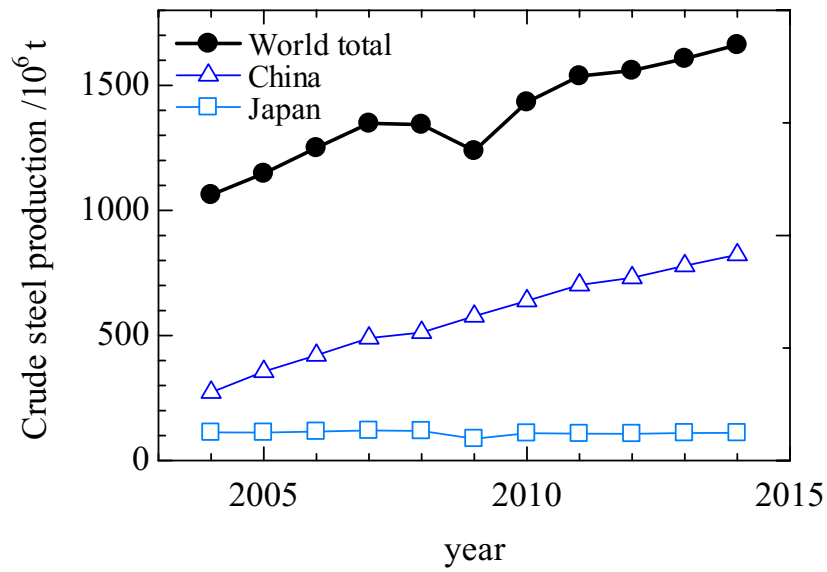


Fig.1-2 Transition of production amount of crude steel.

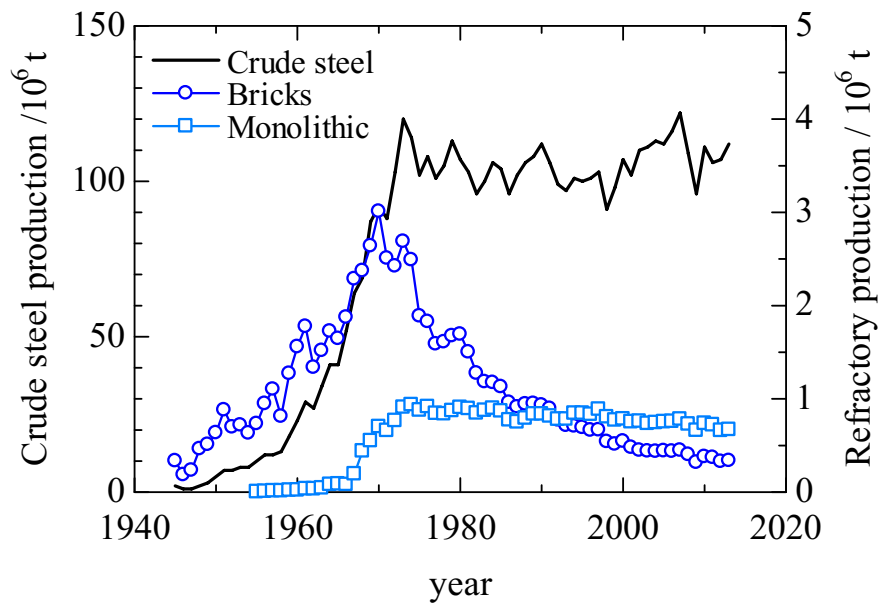


Fig.1-3 Change of production amount of crude steel, bricks and monolithic

1.1.3 不定形耐火物について

不定形耐火物および定形耐火物が、鉄鋼製錬プロセスでどのような設備に使用されているかを述べる。Fig. 1-4 に一般的な鉄鋼製錬プロセスの設備一覧を示す。図中、灰色で示した部位に定形耐火物が使用されており、赤色で示した部位には、不定形耐火物が使用されている。このように鉄鋼製錬プロセスにおいては、いたるところで定形あるいは不定形耐火物が使用されている。

高炉 (A : Blast furnace) を用いて銑鉄をつくるプロセスは製銑工程という。原料 (鉄鉱石やコークス等) をベルトコンベアで高炉上部へ運び、炉頂から鉄鉱石とコークスを交互に層状に挿入する。炉の下部にある羽口から約 1200 度の熱風を吹き込むとコークスが燃焼し CO、N₂ の混合の高温ガスが発生する。炉内で化学反応を起こり「銑鉄 (溶銑)」と「高炉スラグ (脈石成分)」に分離される。炉頂から下降する原料は、発生した CO またはコークス中の C により還元され、加熱により熔融して、銑鉄及びスラグとなり炉床に溜まる。これを一定時間間隔で炉最下部に設けた出銑口 (B: Tap hole) と呼ばれる穴から取り出す。排出された銑鉄とスラグは溝形状をした樋 (C: Trough) を流れる間に比重分離され、比重の大きい銑鉄 (溶銑) は傾注樋 (D: Tilting trough) を経由し移送容器であるトーピードカー (F: TPC) に移さる。TPC で溶銑中のケイ素成分等を低減しながら精錬工程へ移送され、溶銑鍋 (H: Iron ladle) へ投入された後、KR インペラー (G: KR) で強制攪拌して硫黄成分等の不純物を取り除かれる。これら TPC や溶銑鍋で施される作業を溶銑予備処理という。

銑鉄を精錬して粘りのある強靱な鋼 (溶鋼) をつくる工程を製鋼工程という。炭素を多く (4~5%) 含む銑鉄は硬くてもろい。そのため転炉 (I: Steel convertor) では予備処理後の銑鉄と鉄屑少量を入れ酸素を吹き込み、炭素成分の低減や、溶銑予備処理で取り除けなかったイオウやリン、ケイ素などの不純物を取り除く。

半製品にする工程を鑄造工程という。溶鋼から板やパイプなどを直接つくることができないため、まずは鋼片 (スラブ・ブルーム・ビレット) と呼ばれる半製品にされる。溶鋼は鋼鍋 (K: Steel ladle) へ移されると RH (J: RH) 等の設備で鋼の脱ガス及び最終の成分調

整が行われ、鋼鍋底部からタンディッシュ(L:TD)を介し、一定速度で連続鑄造設備に挿入して凝固させる。

鉄鋼製品をつくる工程を圧延工程という。凝固した鋼は加熱炉(M:Re-heating furnace)で再加熱され、目的や用途に合わせた厚みや形にして(棒鋼・線材・形鋼・軌条など)最終製品となる。

1.1.2にて述べた通り、耐火物には定形耐火物と不定形耐火物に分類される。この分類の詳細を説明する。JISの耐火物用語によると、定形耐火物は「耐火れんがおよび耐火断熱れんがの総称」と定義される。一方、不定形耐火物は「粒状又はねり土状の耐火物」と定義される。¹⁾

定形耐火物は、ホームセンター等で販売される汎用品の赤れんがから1600度以上の製鉄プロセスで使用されるマグネシア・カーボンれんがのように、使用用途は多岐に渡り、文字通りあらかじめ形が決まっている耐火物の総称である。このマグネシア・カーボンれんがは溶鉄等の熔融物に直接接触することがあり、そこには緻密性が求められるため1600度~1800度で焼成されている。

不定形耐火物は、使用現場へ乾燥粉末状態で搬入し、加水混練して任意の型枠に流し込んで成形された後、乾燥して使用される。その性状は、建築用コンクリートに似ている。建築用コンクリートとの不定形耐火物の相違点はそれらの構成物にあり、異なる構成物の代表例として、建築用コンクリートはポルトランドセメント(CaO-SiO₂系化合物)、不定形耐火物はアルミナセメント(CaO-Al₂O₃系化合物)を使用する。この組成の差により、不定形耐火物は、建築用のコンクリートと比較して耐火性が非常に高いものとなる。

また、不定形耐火物は、建築用コンクリートとその施工時の性状が似ているため、大型の機器による大量施工が可能である。短時間かつ大量施工が可能ということで、鉄鋼プロセスの中でも、省力化に大いに貢献した。さらに、開発初期の不定形耐火物は、近年のものと比較すると添加水量が多く緻密性は低かったが、1970年以降になると開発が進み、低

水量・低アルミナセメントの不定形耐火物が製品化された。緻密化され耐火性能が格段に向上したことでその適用範囲が拡大した。

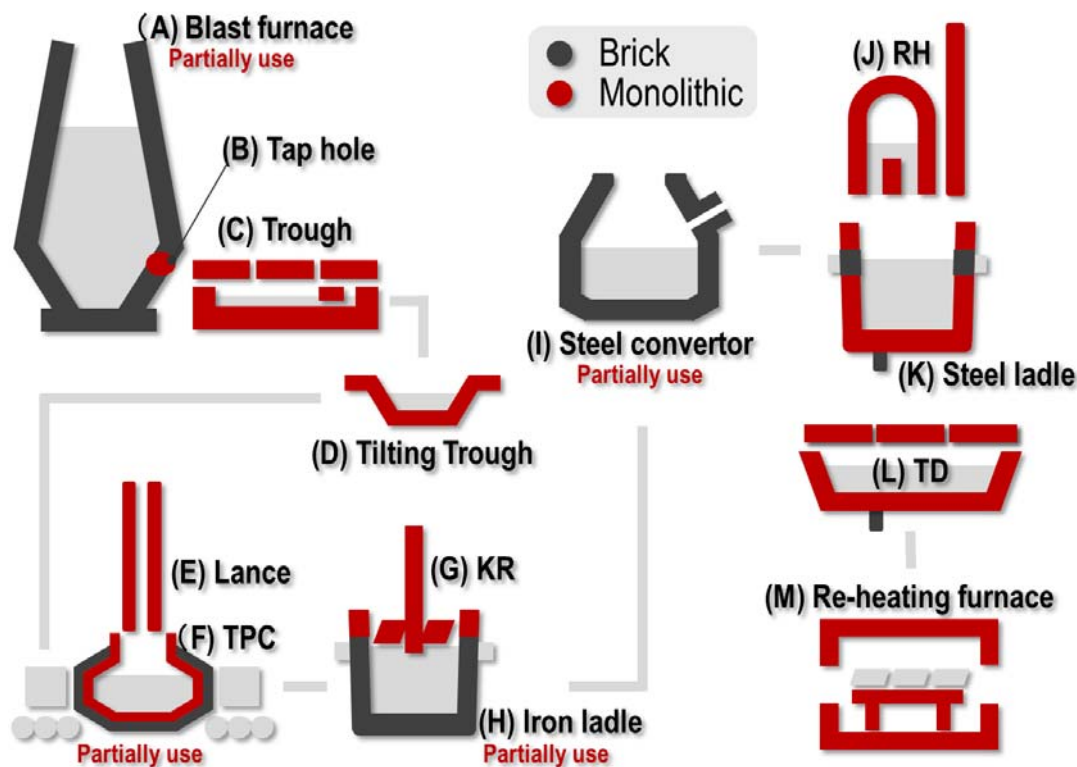


Fig.1-4 Facility of steel making process.

1.2 本研究の目的

鉄鋼産業は日本の基幹産業であると同時に、素材産業の根幹を握る。製鉄技術を縁の下で支える耐火物は、常に鉄とともにあり、その技術を発展し続けてきた。本研究では、近年生産量が増加し、鉄鋼製錬において多大な省力化、高効率化に貢献した不定形耐火物に着目しその寿命改善に関する研究を行った。

鉄鋼製錬プロセスでは、熔融金属やスラグと耐火物の接触に起因する浸食作用が発生し、耐火物の寿命に悪影響を及ぼす。侵食作用による溶損がすすむだけではなく、例えば、熔融金属やスラグが耐火物中へ進入することによって、耐火物の表層に変質層を発生させ、原質層との間に、弾性差や強度差を発生させる。この層間での差異が基点となり、耐火物

の剥離現象を引き起こし、溶損と同様に悪影響を与える。こういった現象は、耐火物のぬれ性や反応性と密接な関係があり、その基礎的な特性を評価することは、耐火物の浸食機構を解明するうえで、非常に重要である。

耐火物の主要成分は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiC} \cdot \text{C}$ 等で構成される。これまでも各種単成分からなる基板と溶鉄の界面反応を研究した報告例は多く存在する。しかし、鉄鋼製錬の上行程で耐火物の主要成分として幅広く使用されているスピネル質及び炭化ケイ素質基板と溶鉄、スピネル質及び炭化ケイ素質基板と高炉スラグの反応に着目した研究は少ない。

スピネルとは、広義には $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ の一般式で表されるスピネル構造を有する酸化物の総称として用いられるが、鉄鋼製錬用耐火物で用いられる合成スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) は、耐火物の主要原料である MgO と Al_2O_3 にて構成されており、これらの原料を混合し、高温で溶融して製造される。 MgO と Al_2O_3 の欠点を補完する性状を有していることから、近年の鉄鋼製錬用耐火原料として多く使用されている。その欠点を補完する性状とは、スラグや FeO への耐食性が Al_2O_3 と比較して高いこと、また、熱膨張が Al_2O_3 と同程度で、 MgO と比較して小さいこと等が挙げられる¹¹⁾。

また、炭化ケイ素とは、二酸化珪素と炭素原料を電気抵抗炉にて通電・過熱して製造される。炭化ケイ素は、耐熱性に優れ、熱伝導率が高く、熱膨張率が比較的 low、スラグや鉄以外の熔融金属に対して侵食され難いと言う特性を持っている¹²⁾。

本報告では、耐火物の主要成分としてスピネル質及び炭化ケイ素質基板を選定した。選定したスピネル質基板と溶鉄、また、スピネル質及び炭化ケイ素質基板と Fe-C 合金および高炉スラグ間の反応に着目し、界面を通しての反応挙動について詳細な調査・研究を行い、鉄鋼製錬用不定形耐火物の改善に寄与することを目的とした。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第1章は、緒論である。本研究の背景及び目的について述べた。

第2章では、樋材用不定形耐火物と溶銑との反応に関する基礎的研究について述べた。銑鉄である Fe-C 合金による耐火物の損耗機構を解明するための基礎研究として、銑鉄と接触する耐火物の代表的な成分である、スピネル質及び炭化ケイ素質基板と銑鉄を模した Fe-C 合金間の反応について、詳細な観察及び分析を行い、その結果について考察した。

第3章では、不定形耐火物と高炉スラグとの反応に関する基礎的研究について述べた。高炉スラグによる耐火物の損耗機構を解明するための基礎研究として、高炉スラグと接触する耐火物の代表的な成分であるスピネル質及び炭化ケイ素質基板と実際の高炉スラグ間の反応について、詳細な観察及び分析を行い、その結果について考察した。

第4章は、不定形耐火物と鋼を模した Fe-O 合金との反応に関する基礎的研究について述べた。Fe-O 合金による耐火物の損耗機構を解明するための基礎研究として、鋼と接触する耐火物の代表的な成分であるスピネル質基板と Fe-O 合金との反応について、詳細な観察及び分析を行い、その結果について考察した。

第5章では、3章の試験結果を基にして、不定形耐火モルタルを開発し、スラグに対する耐食性について実機テストを実施した。

第6章は、得られた結果について総括を行った。

1.4 参考文献

- 1) 日本規格協会：JISハンドブック34耐火物（2013）85，94-95.
- 2) 耐火物技術協会：耐火物手帳 '99（1999）2，298，300.
- 3) 杉田：新日鉄技報，[388]（2008）8-17.
- 4) 耐火物技術協会：耐火物手帳改訂12版（2015）1.
- 5) 日本鉄鋼協会50年史：鉄と鋼，[8]（1965）3-38.
- 6) 松井, 中村：新日鉄技報，388（2008）41-47.
- 7) AGC Plibrico HP：<http://www.plibrico.co.jp/english/business/tabid/127/Default.aspx>
- 8) 新日本製鉄：鉄と鉄鋼がわかる本（2004）40.
- 9) 財務省貿易統計：http://www.customs.go.jp/toukei/suii/html/data/y6_1.pdf
- 10) 耐火物協会統計資料 2015.
- 11) 北井：耐火物，46（1994）383-389.
- 12) 原田：耐火物，39（1987）234-235.

第2章 スピネル質および炭化ケイ素質基板と熔融Fe-C合金の反応

2.1 緒言

本章では、樋材用耐火物と溶銑との反応に関する基礎的研究について述べる。

鉄鋼の製造プロセスは、高炉で鉄鉱石を溶かし、転炉等で成分調整して連続鑄造設備にて、スラブ、ブルーム、ビレット等の半製品に鑄造する行程を指す。鉄鉱石を熔融する反応容器は高炉である。高炉は、外部を鉄皮で覆われ、炉内を耐火物にて内張りした円筒形状の巨大な反応容器で、スチーブと呼ばれる水冷金物を鉄皮側に埋設してあり、炉体を冷却しながら操業を行う。高炉の側壁底部側には、熱風炉から1473K程度の熱風を吹き込む羽口が放射状に設けられ、その炉底側に溶けた鉄を取り出す出銑口が設置されている。

高炉は、上部から鉄源としての焼結鉱、塊鉄石と還元剤としてのコークスを層状に挿入し、底部から熱風を吹き込み、発生したCOガスによる連続した反応で鉄源を還元し、炉底部に溶銑を滞留させる。炉底に留まった溶銑は、一定時間毎に出銑口から排出される。

高炉底部に位置する出銑口から排出される炭素を多く含んだ銑鉄の温度は、1753~1853K程度であり、同時に鉄鉱石の脈石成分である高炉スラグも排出される。出銑口から排出された、高温の銑鉄と高炉スラグは、耐火物で構成された樋と呼ばれる長い溝を通る。樋には傾斜がついている為、高炉スラグと銑鉄が通過しながら、比重分離される。日本の出銑時の温度は諸外国に比べて高いため、樋に適用される耐火物は、スラグに主に接触するスラグ専用材と銑鉄に主に接触するメタル専用材の2種類が適用される。樋の断面をFig. 2-1に示す。図中央部の溝を溶銑とスラグが通過する、その際、比重の軽いスラグは上部を流れるため、上部にはスラグ専用材として炭化ケイ素成分を多く含む不定形耐火材料が適用される。比重の重い溶銑は主に下部を流れるため、下部にはメタル専用材として、スピネルを使用した不定形耐火材料が適用されている。

実操業においては、Fe-C合金である溶銑と接触する耐火物は、炭化ケイ素成分の添加量に従い、耐食性（溶銑に対する抵抗性）が低下する傾向にある。また、その溶解は拡散律速に近く、析出黒鉛の影響が大きいとされている。¹⁾

そこで本章では、銑鉄であるFe-C合金による耐火物の損耗機構を解明するための基礎研究を目的として、スピネルと炭化ケイ素成分に着目し、炭素を多く含有したFe-C合金との反応について調査した。なお、スピネルおよび炭化ケイ素基板と高炉スラグ間の反応については、次章で検証を行った。

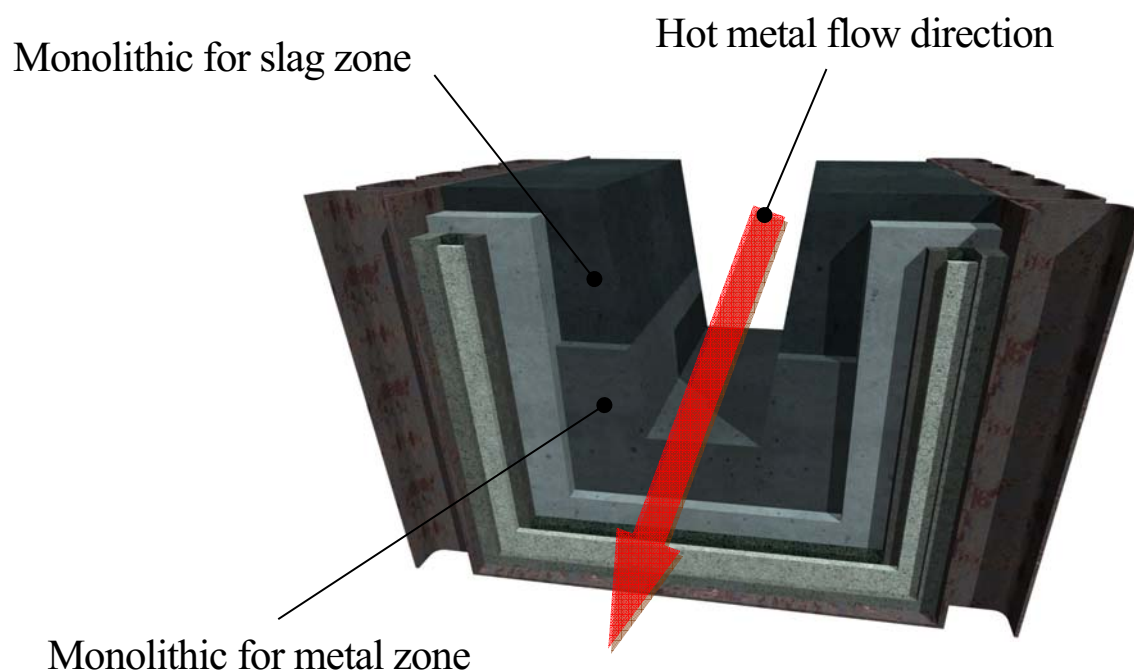


Fig. 2-1 Schematic diagram of main trough.

2.2 供試試料

基板試料は、スピネル質基板と炭化ケイ素質基板を使用した。

2.2.1 スピネル質基板試料の作製

スピネル質 (MgAl_2O_4) 基板の出発原料としてスピネル粉末 (純度99.99mass%以上、中心粒径 $0.2\ \mu\text{m}$) を用いた。基板の化学組成は化学量論組成、すなわちモル比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 50 : 50$ (質量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 72 : 28$) のものを準備した。エタノールを溶媒として湿式ボールミルにて24時間湿式混合を行った。その後、乾燥、粉碎した粉末を50MPaで一軸加圧し、引き続き150MPaの静水圧で加圧して円盤状に成形した。それを電気炉にて昇温速度300K/hで1823Kまで加熱して3時間保持し、焼結させた。実験前にエメリー紙 (#180~#1500) で研磨して、直径18mm、厚さ5mmとし、エタノールで超音波洗浄後、乾燥させて供試試料とした。供試試料はX線回折により単相のスピネル結晶からなることを確認した (Fig. 2-2)。

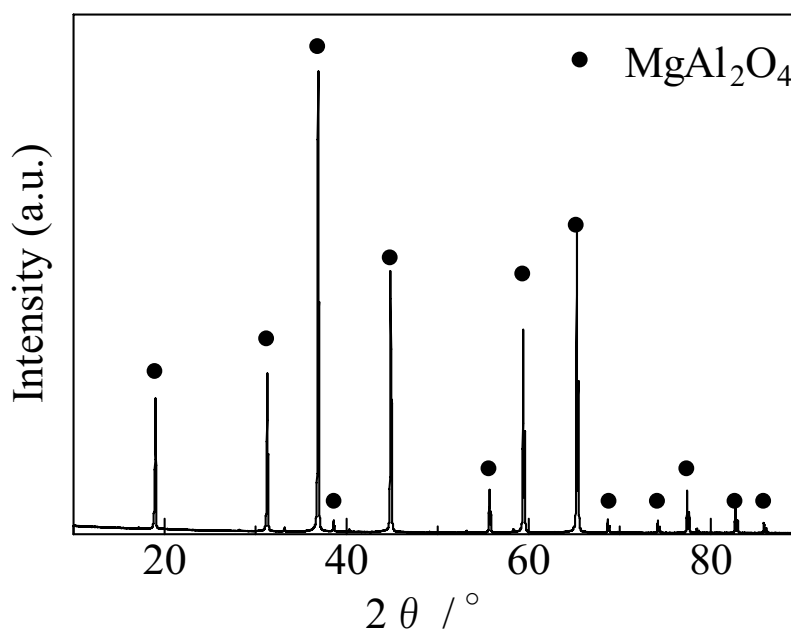


Fig. 2-2 X-ray diffraction pattern of 50Al₂O₃-50MgO substrate before experiment.

2.2.2 炭化ケイ素質基板試料の作製

炭化ケイ素質基板の作製方法としては出発原料として焼結助剤を含んだ炭化ケイ素粉末 (SAINT-GOBAN 製) を用いた。炭化ケイ素質基板の作製は、原料を所定量秤量し、150MPa の静水圧で加圧して立方体に成型する。加圧成型された立方体を厚さ 5mm にスライスし、直径約 25mm、厚さ 5mm の円盤状試料を作製した。成型した円盤状基板を、還元焼成炉を用いて 2303K で焼成し、フライス盤で平面加工後、鏡面処理を行い、直径 20mm、厚さ 2mm の円盤状供試試料とした。作製した基板の化学組成は、SiC97.85mass%であった。エタノール中で超音波洗浄を行い、乾燥させて試験基板とした。試験基板は X 線回折により単相の炭化ケイ素結晶からなることを確認した (Fig. 2-3)

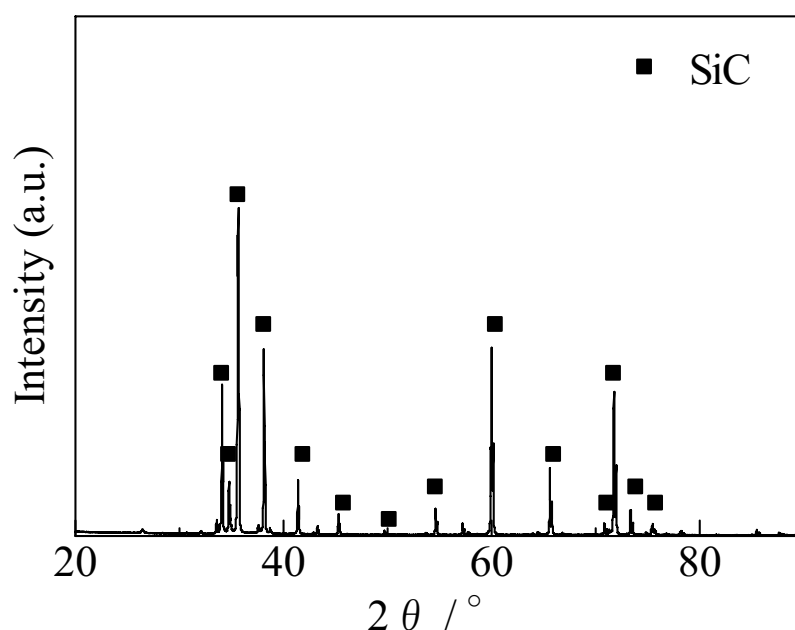


Fig. 2-3 X-ray diffraction pattern of SiC substrate before experiment.

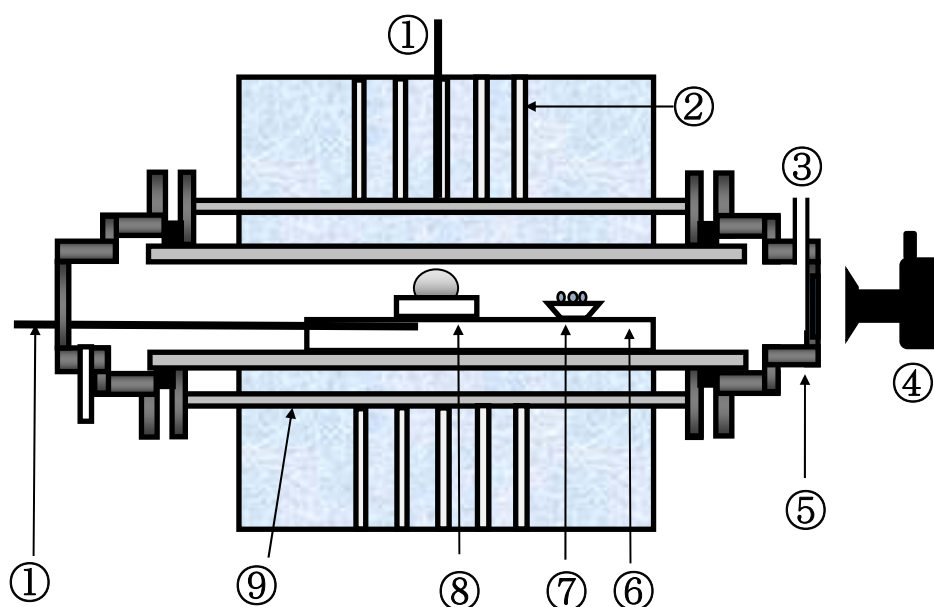
2.2.3 Fe-C合金試料の作製

鉄試料には溶銑を模した、Fe-C合金を使用した。Fe-C合金は、Table 2-1に組成を示した東邦亜鉛製の電解鉄と東海カーボン製の灰分5massppm以下の黒鉛をFe-4.3mass%Cとなるよ

うに重量比を調整して作製した。Fe-C合金は、高硬度であり、加工が困難であった為、マッフル炉にて400K/hで1073Kまで昇温後、20K/hで773Kまで降温し、その後、炉冷することによりあらかじめ焼きなましを行った。その後、直径5mm、高さ8mmとなるように円柱状に加工した。実験前に、エメリー紙（#180～#1500）で研磨し、エタノールで超音波洗浄した。鉄試料の重量は、1.0gとした。

Table 2-1 Composition of electrolytic pure iron

Composition	C	S	P	Si	Mn	Cu	Cl	N	O
/ ppm	10	1	1	5	1	6	21	5	50



- ① Thermocouple
- ② Heater
- ③ Argon gas inlet
- ④ Camera
- ⑤ Water-cooling cap
- ⑥ Alumina Support
- ⑦ Sponge titanium
- ⑧ Specimen
- ⑨ Alumina tube

Fig. 2-4 Schematic diagram of experimental apparatus.

2.3 実験装置

実験に使用した炉は、ランタンクロマイト発熱体、高純度アルミナ炉心管およびアルミナ支持台からなる電気抵抗炉であり、その概略図をFig. 2-4に示す。

基板真下に熱電対を設置し、その測定温度を実験中の鉄試料温度とした。また、本研究では実験温度が高く、鉄試料の自発光を利用して写真撮影を行うため、炉心管の両端を水冷キャップにより密閉し、その一方にシリカガラスの観察窓を設置し、カメラによる撮影を行った。

2.4 実験方法

2.4.1 スピネル質基板とFe-C合金の反応の実験方法

Fe-C合金とスピネル質基板界面の反応評価は、静滴法で行った。使用基板、保持温度、保持時間等の試験条件をTable 2-2に示す。基板表面をエメリー紙にて1500番まで研磨し、エタノール中で超音波洗浄を行った。その後、基板に付着したエタノール等の不純物を除去する為に1273Kで焼成し、Fig. 2-4に示すように、前処理を行った基板の上に鉄試料を乗せランタンクロマイト発熱体を用いた横型電気炉の中央均熱帯に設置し、炉内をいったん減圧した後アルゴンガスを $4.6 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の流量で流しながら300K/hの速度にて昇温を行った。酸素は溶鉄と基板のぬれ性および反応性に大きな影響を及ぼすと考えられるので、炉内の雰囲気から酸素を除去するためアルミナ製のセラミックボートにスポンジチタンをいれ、炉内にセットした。炉内雰囲気を調整後、目的温度まで昇温・保持した。実験中、必要に応じて基板上の溶鉄の形状を写真撮影した。その後、炉内を室温まで降温した。実験に先立ち基板の生成結晶をX線回折装置（リガク製 Smart Lab：以降はXRD）により同定した。また、実験後の基板についてはエネルギー分散型元素分析装置（EDAX製 GENESIS4000：以降はEDS）を備えた走査型電子顕微鏡（日立製 S-3000N）により微細構造の観察および分析を行った。より微小領域の分析には、必要に応じて電界放出型X線プローブマイクロアナライザ（日本電子製 JXA8530F：以降はFE-EPMA）を使用した。

Table 2-2 Experimental condition between spinel substrate and Fe-C alloy.

Condition No.	Temperature (K)	Holding time (min)
MA1	1483	120
MA2	1573	60
MA3	1573	120
MA4	1773	60

2.4.2 炭化ケイ素質基板とFe-C合金の反応の実験方法

炭化ケイ素質基板とFe-C合金間の反応評価は、基本的には、2.4.1スピネル基板と同じ静滴法で行った。使用基板、保持温度、保持時間等の試験条件をTable 2-3に示す。また、昇温条件をFig. 2-5に示す。

Table 2-3 Experimental condition between SiC substrate and Fe-C alloy.

Condition No.	Temperature (K)	Holding time (min)
S1	1473-1673	100
S2	1473	30
S3	1473	0
S4	1773	30

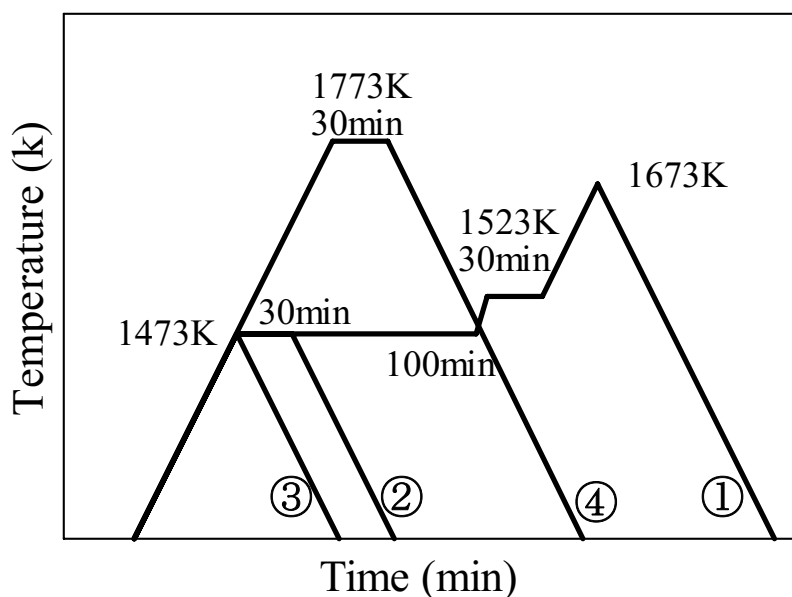


Fig. 2-5 Time –temperature profile of experiments (SiC substrate).

2.5 実験結果および考察

2.5.1 スピネル質基板とFe-C合金の反応

2.5.1.1 スピネル質基板とFe-C合金の反応について

スピネル質基板とFe-C合金を用いて、Table 2-2に示す各条件で実験を行った。スピネル質基板とFe-C合金間の反応の調査には静滴法を用いた。Fig. 2-6に1483Kにて120分保持したスピネル質基板とFe-C合金間界面のSEM像、Fig. 2-7にSEM像中の (a) および (b) 部をEDXにて組成分析した結果を示す。Fig. 2-8に1573Kにて60分保持したスピネル質基板とFe-C合金間界面のSEM像、Fig. 2-9にSEM像中の (c) および (d) 部をEDXにて組成分析した結果を示す。Fig. 2-8については、降温時にスピネル質基板からFe-C合金が剥離したため、基板のみを樹脂埋めした。Fig. 2-10に1573Kにて120分保持した界面のSEM像、Fig. 2-11にSEM像中の (e) および (f) 部をEDXにて組成分析した結果 (MgOとAl₂O₃の合計を100%とした) を示す。Fig. 2-10についても、降温時にスピネル質基板からFe-C合金が剥離したため、基板のみを樹脂埋めした。

Fig. 2-6、Fig. 2-8、Fig. 2-10より、界面近傍を詳細に観察したが、Fe-C合金とスピネ

ル質基板界面には反応生成物は確認できなかった。また、Fig. 2-7、Fig. 2-9、Fig. 2-11に示した界面近傍および基板内部のEDSスペクトラムより、Al-K α 線、Mg-K α 線、O-K α 線がそれぞれ検出された。基板については、Al₂O₃が約51~52mol%、MgOが約48~49mol%であった。また、界面近傍と内部の元素分析の結果に差が無いことから、Fe-C合金についてはスピネル質基板への溶鉄成分の拡散は確認できなかった。

さらに高温下においてスピネル基板とFe-C合金間の反応を確認する目的で、試験温度を1773Kに引き上げた。Fig. 2-12には、1773Kにて60分保持している実験中の写真を示す。写真中に示した(g)、(h)、(i)の3箇所を冷却した後に、EDSよりも分析精度が高いFE-EPMAを用いて組成分析を行った。ビーム径は50 μ mとした。その結果を、Table 2-4に示す。スピネル基板側のごく界面近傍の3箇所すべてでFeは検出されなかった。また、検出されたAl、Mg、Siは酸化物として表した。Al₂O₃が50.7~50.8mol%、MgOが48.8~48.9mol%であった。スピネル質基板は、Al₂O₃とMgOのモル比が1:1であり、元素分析の結果から算出した組成もほぼ1:1と考えられることから、実験の前後においてスピネル質基板の組成が変化していないことが確認できた。

以上のことから、Fe-C合金から溶鉄成分がスピネル質基板中へ拡散することは無く、スピネル質基板とFe-C合金は反応を起こさないことが確認できた。すなわち、耐火物の一成分であるスピネルそのものは、溶銑に対して高い反応耐久性を持つことが明らかとなった。

以上のことから、Fe-C合金から溶鉄成分がスピネル質基板中へ拡散することは無く、スピネル質基板とFe-C合金は反応を起こさないことが確認できた。

第4章でFe-O合金とスピネル質基板については、溶鉄中のFeと酸素がFeOとしてスピネル中に拡散し、鉄中酸素濃度が高いほど多くのFeOがより界面から深い位置に拡散すると述べた。しかし、Fe-C4.3mass%C合金のように溶鉄中にほとんど酸素が含まれていなければ、スピネル組成の変化は発生しない。すなわち、耐火物の一成分であるスピネルそのものは、溶銑に対して高い反応耐久性を持つことが明らかとなった。

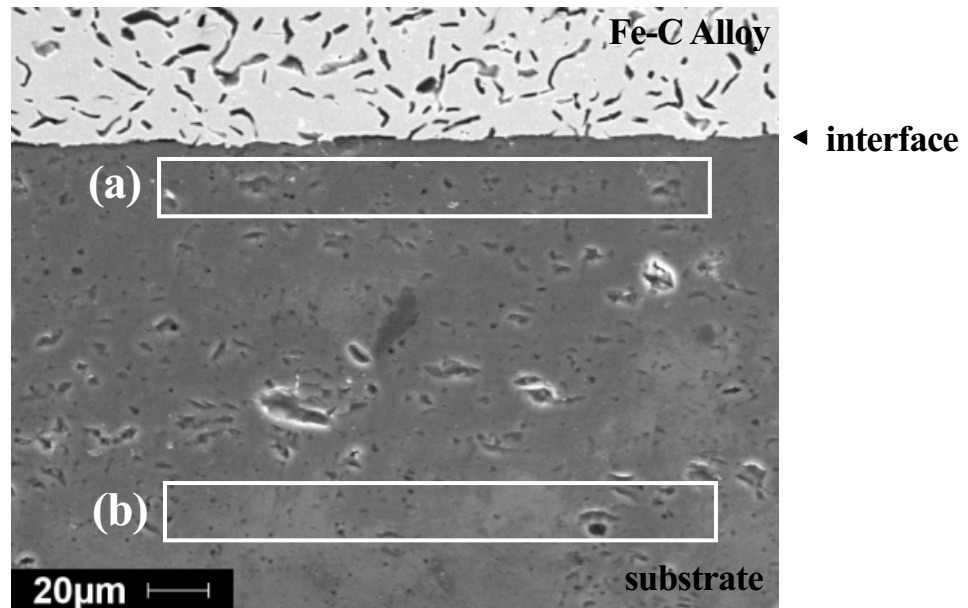


Fig. 2-6 SEM image of interface between Fe-C alloy and 50mol%Al₂O₃-50mol%MgO substrate. (1483K, 120min)

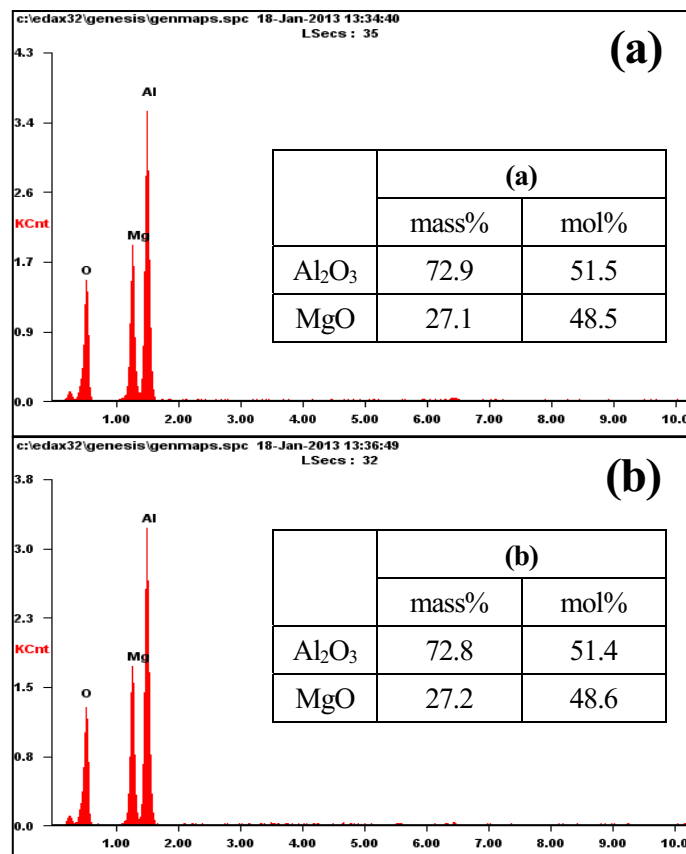


Fig. 2-7 EDS analysis and composition of 50mol%Al₂O₃-50mol%MgO substrate obtained from position (a) and (b). (1483K, 120min)

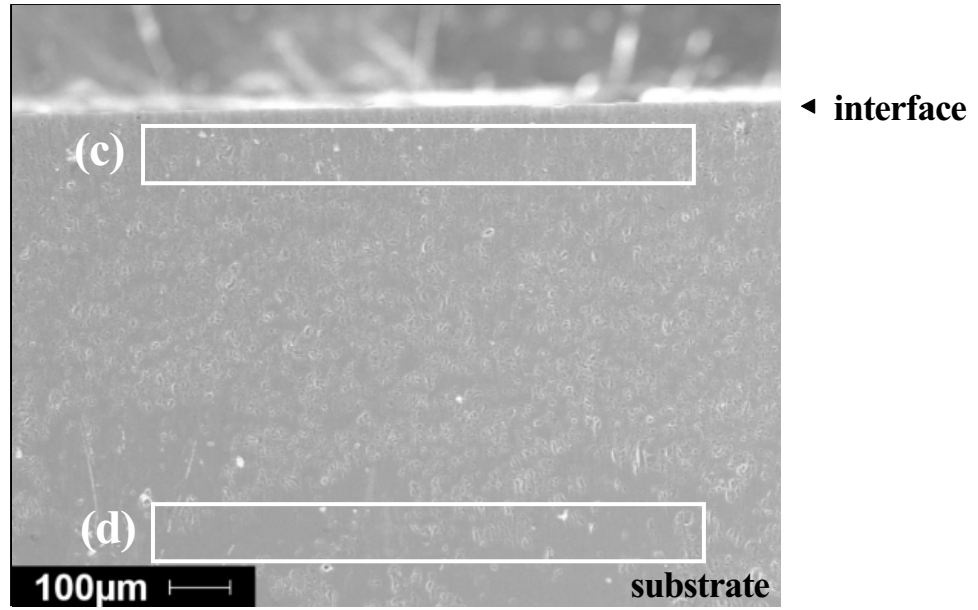


Fig. 2-8 SEM image of interface between Fe-C alloy and 50mol%Al₂O₃-50MgO substrate. (1573K, 60min)

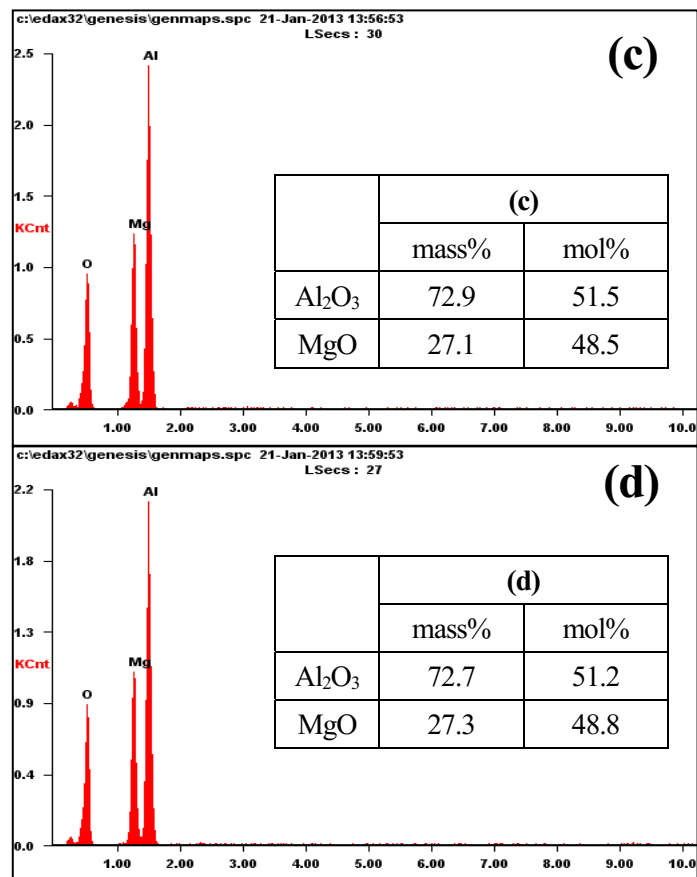


Fig. 2-9 EDS analysis of 50mol%Al₂O₃-50mol%MgO substrate obtained from position (c) and (d). (1573K, 60min)

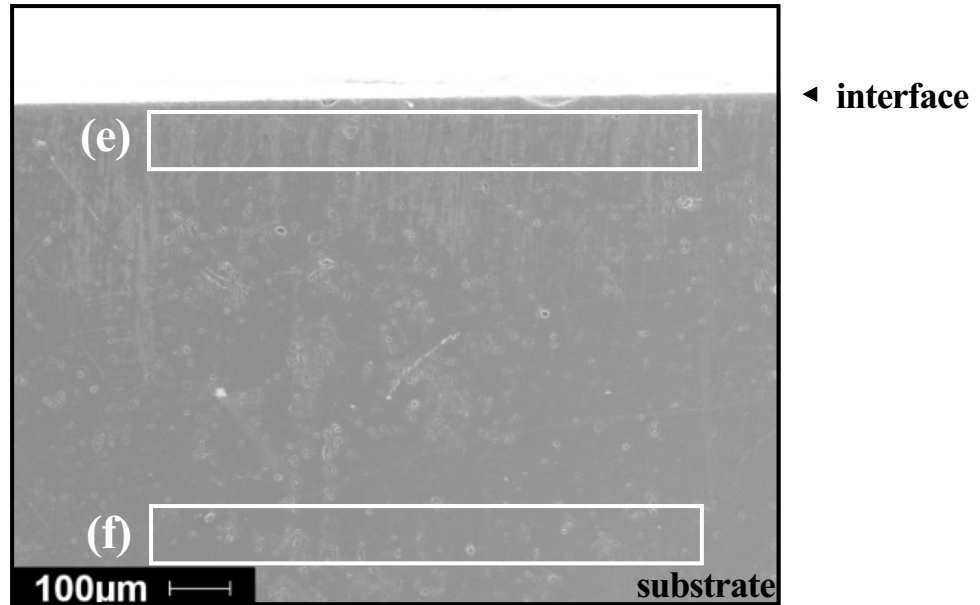


Fig. 2-10 SEM image of interface between Fe-C alloy and 50Al₂O₃-50MgO substrate. (1573K, 120min)

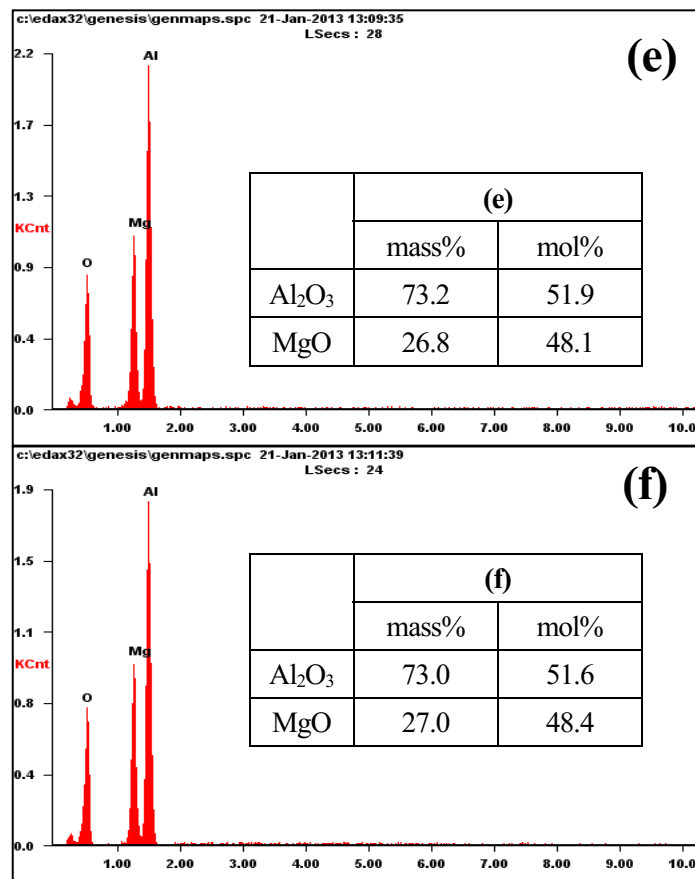


Fig. 2-11 EDS analysis of 50mol%Al₂O₃-50MgOmol% substrate obtained from position (e) and (f). (1573K, 120min)

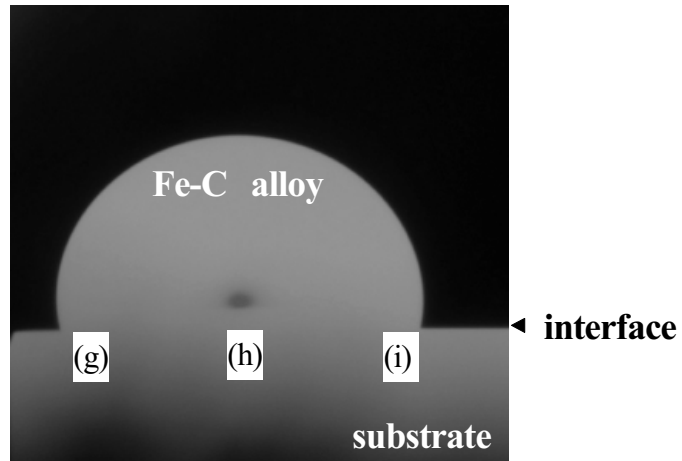


Fig. 2-12 FE-EPMA analysis of 50mol%Al₂O₃-50mol%MgO substrate obtained from position (g) ,(h) and (i). (1773K, 60min)

Table 2-4 Chemical composition of substrate from Fig.2-12.

Element	Analysis points and composition					
	(g) Left		(h) Middle		(i) Right	
	mass%	mol%	mass%	mol%	mass%	mol%
Al ₂ O ₃	69.7	50.7	70.2	50.7	69.7	50.8
MgO	26.5	48.8	26.9	49.0	26.5	48.9
SiO ₂	0.4	0.5	0.2	0.3	0.2	0.3

2.5.1.2 接触角と付着仕事

スピネル質基板とFe-C合金の反応の調査には静滴法を用い、Table 2-2の各条件において接触角を測定し比較した。Fig. 2-13に、各条件において60分間測定したスピネル基板とFe-C合金の接触角の経時変化を示す。接触角は測定開始から10分程度で急激に低下し、その後ほぼ一定となっている。いずれの値も接触角の値は90°より大きく、Fe-C合金とスピネル基板はぬれにくいことが確認できた。また、Fig. 2-14に、アルミナ基板とFe-C合金、およびスピネル基板と純鉄（0.0031mass%）の接触角の経時変化を示す。接触角は、約10分後に安定した。10分以降のほぼ一定となったところの平均値を用いて、各条件で比較すると、Fe-C合金を対象としたアルミナ質基板の接触角が約107°であり、スピネル質基板の接触角が約99~103°であるので、アルミナ質基板よりスピネル質基板の方が若干ぬれやすいことが分る。また、スピネル質基板-純鉄間の接触角は、約112°であり、純鉄よりFe-C合金の方がスピネル質基板に対してぬれやすいことが分る。Table 2-5に得られた接触角と文献から得られた表面張力を用いて付着仕事を計算した結果を示す。また、Fig. 2-13に示した60分経過後のから得られたスピネル質基板とFe-C合金の各温度の接触角をFig. 2-15に再プロットした。スピネル質基板とFe-C合金の接触角は100°前後の値であり、Fe-C合金は、スピネル質基板に対してぬれ難く、測定温度の上昇に伴い、接触角がわずかに低下することが分った。

得られた接触角と表面張力の文献値から付着仕事を計算した。付着仕事は、固体の表面から液体を引き離すのに必要な単位面積あたりの仕事のことをいい、一般に熔融金属とセラミックのぬれ性は、接触角と付着仕事で評価される。付着仕事は、式(10)で表されるYoungの式、および式(11)で表されるDupreの式を用いて、式(12)で示される。接触角と界面自由エネルギーの関係をFig. 2-16に示す。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (10)$$

$$W_{ad} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (11)$$

$$W_{ad} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (12)$$

式中の γ_{LV} (N/m) は溶鉄の表面張力、 θ (deg.) は基板と溶鉄の接触角である。Fig. 2-13 および Fig. 2-14 から得られた接触角と文献上の表面張力を用いて、付着仕事 (Wad) を算出し、Table 2-5 に示した。スピネル質基板と Fe-C 合金の付着仕事は、1.3-1.4 (j/m^2)、アルミナ基板と Fe-C 合金の付着仕事は、1.2 (j/m^2)、スピネル基板と純鉄の付着仕事は、1.1 (j/m^2) となった。付着仕事は、スピネル基板とアルミナ基板を比較すると、スピネル基板が大きく、Fe-C 合金と純鉄を比較すると、Fe-C 合金の付着仕事の値が大きいことが分った。陽イオンのイオン半径が小さいほど分極の程度が大きくなる²⁾ ことから、 Mg^{2+} は Al^{3+} よりイオン半径が大きいため、アルミナ基板表面よりスピネル基板表面の方が O^{2-} の分極の程度が小さくなる。つまり、このような酸化物の表面に溶融金属が接触すると、界面において溶融金属原子の電子が酸化物表面の O^{2-} によって強く引き付けられ、両者の結合力が大きくなるので、付着仕事が増加する。よってアルミナ基板よりもスピネル基板の方が付着仕事は大きくなると考えられる。

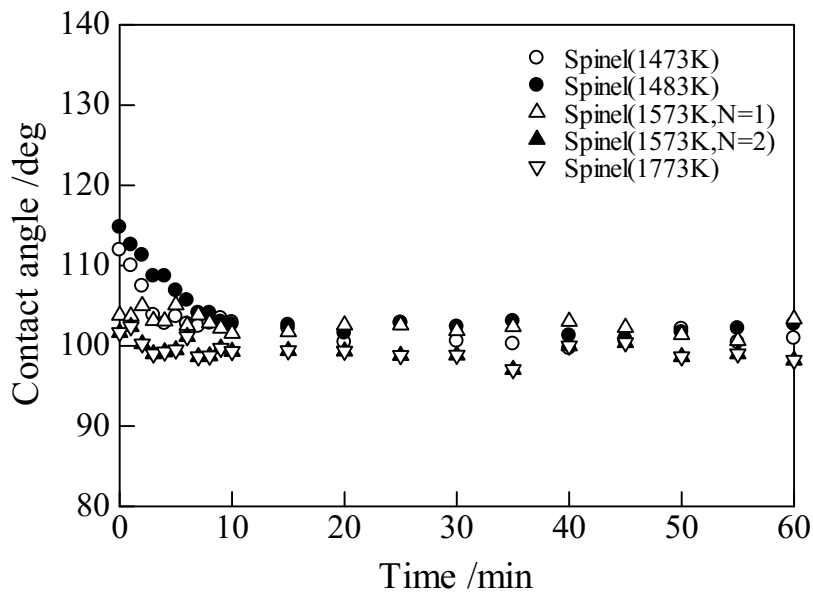


Fig. 2-13 Change of contact angle with time between Fe-C alloy and spinel substrate under each experimental condition, shown in Table 2-2.

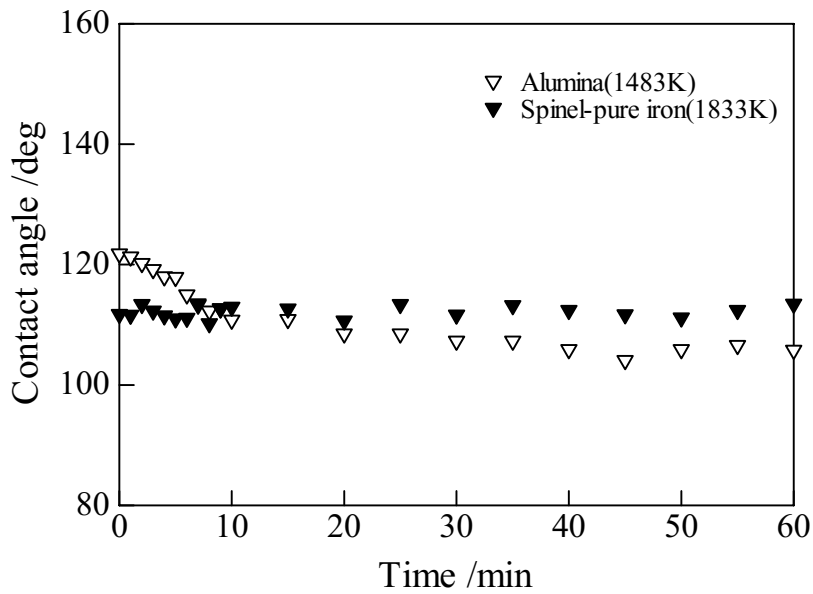


Fig. 2-14 Change of contact angle with time between Fe-C alloy and Al₂O₃ substrate, and, between pure iron and spinel substrate.

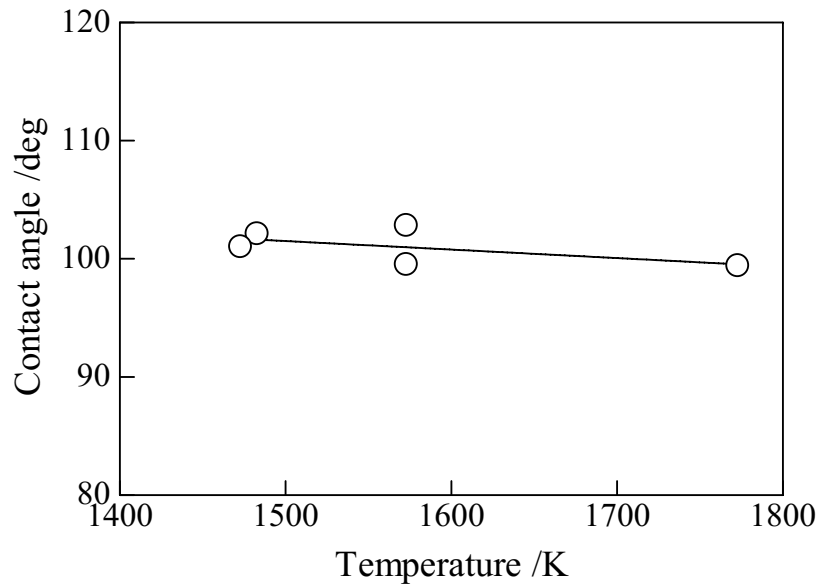


Fig. 2-15 Effect of temperature on contact angle between molten Fe-C alloy and spinel substrate.

Table 2-5 Work adhesion of each experimental condition.

	Contact angle (deg)	Surface tension (N/m)	Work of adhesion (J/m ²)
Spinel/ Fe-4.3mass%C	99-103	1.7 ³⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾	1.3-1.4
Alumina/Fe-4.3mass%C	107	1.7 ³⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾	1.2
Spinel /Pure iron	112	1.8 ³⁹⁾	1.1

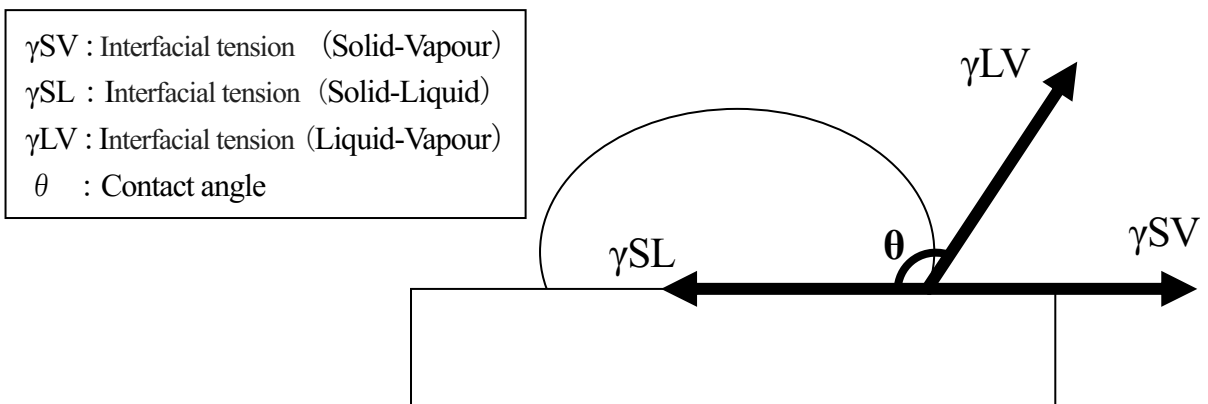


Fig. 2-16 Relation of Contact angle and interface energy.

2.5.2 炭化ケイ素質基板と熔融Fe-C合金の反応

2.5.2.1 炭化ケイ素質基板上のFe-C合金の観察

炭化ケイ素質基板上のFe-C合金の加熱時の状態について、昇温時の観察結果を述べる。Fig. 2-5に示した温度パターン①の実験においては、炭化ケイ素質基板上のFe-C合金は炭化ケイ素質基板上において炉内温度1273~1433Kで熔融を開始し、1453Kにて左右対称な液滴を形成した。Fig. 2-17にそのときの1473K到達以降の写真を示す。1473K到達時の熔融合金は1453Kの状態と同様に正常な液滴であることと比較して、1473Kで10分間保持後の液滴は、非対称になっていることがわかる。

60分保持時点では合金形状はさらに変形しており、形を変えながら、この不均一な形状は100分保持まで続いた。そこで、炉内温度を1473Kから1523Kまで昇温して30分保持したが、左右対称な形状に戻ることはなかった。その後、さらに1673Kまで昇温したが、若干形状を変化させながらも不均一なままであった。これらのことから、1473K到達後数分間は、合金は正常な液滴、つまりほぼ均一な組成の液体状態にあったと考えられるが、その後炭化ケイ素質基板との何らかの反応により不均一な液体、さらには一部固体が共存する状態へ変化したものと考えられる。このことは、Fig. 2-17の全写真を見比べると、1473K到達時には液滴の中央部に観察窓がはっきりと写り込んでいるのに対して、1473Kに10分保持以降の写真の写りこみが確認できなくなっていることから推察できる。

以上のFig. 2-5に示した温度パターン①の実験結果を基に、温度パターンを変えた実験②~④を行った。まず、実験①より1473Kに保持している途中でFe-C合金は不均一な形状へ変化することがわかったので、再度1473Kに30分保持する温度パターン②の実験を行った。温度パターン①の結果と同様に1473K到達時には左右対称な正常な液滴であったが、5分以上保持すると液滴形状は変形し始め、10分後には明らかに不均一な形状となった。次に、1473Kに昇温したのち、直に降温する温度パターン③の実験を行った。この場合は、約1453Kの合金熔融時から凝固直前まで正常な液滴形状が保たれた。今回の最高温度である1773Kまで一気に昇温し、30分保持する実験④では、1743Kまでは左右対称な液滴形状に見えたが、1573K

付近を境に、それ以上の温度では観察窓の写りこみは急激に薄くなった。1753K以上になると合金形状は急に左右非対称になっていった。

以上のことから、炭化ケイ素質基板とFe-C合金の間ではなんらかの反応が起きていることが推察される為、実験後の試料断面の観察を行った。Fig. 2-18は、1773Kまで昇温した温度パターン④の実験後の光学顕微鏡写真 (a)、FE-EPMAによる二次電子線像 (SEM像) (b)、同じくFE-EPMAによる組成像 (c) である。(a) は光学顕微鏡写真であり、(b) および (c) はSEM像と組成像なので、(b) と (c) は (a) と左右反対になっている。(a) 図から、2mm厚の炭化ケイ素質基板の最下部まで反応生成物が生じており、反応相と基板との界面全体にわたって空隙 (割れ) があることがわかる。三相境界付近を拡大したSEM像 (b)、さらに拡大した組成像 (c) から、反応生成物は2つの領域に分かれていることが確認できる。反応領域Ⅱは気相との境界が炭化ケイ素質基板表面の延長線上にあることから、固相状態での反応により生成したものと考えられるが、反応領域Ⅰはその形状から液相であったことがうかがわれる。

①～④の温度パターンの実験とも基本的にはこのように2つの領域に分かれていた。Fe-C合金と基板との界面全体に渡って生じた反応領域Ⅰの厚さは300～500 μm であり、4つの実験で違いは確認できなかった。ただし、反応領域Ⅱを含めた反応相全体の厚さについては温度の影響が見られた。1673Kまで昇温した実験①ではFig. 2-18の結果と同様に2mm厚の炭化ケイ素質基板最下部まで反応物質が生成していたことと比較して、1473Kまで昇温した実験②、③では基板下部の約0.5mmは未反応のまま残っていた。実験②および③の場合、Fe-C合金と反応相は付着したままで、基板から完全に剥離していた。実験①～④のすべての反応生成物は、目視上ではFe-C合金と同じく金属光沢を有していた。

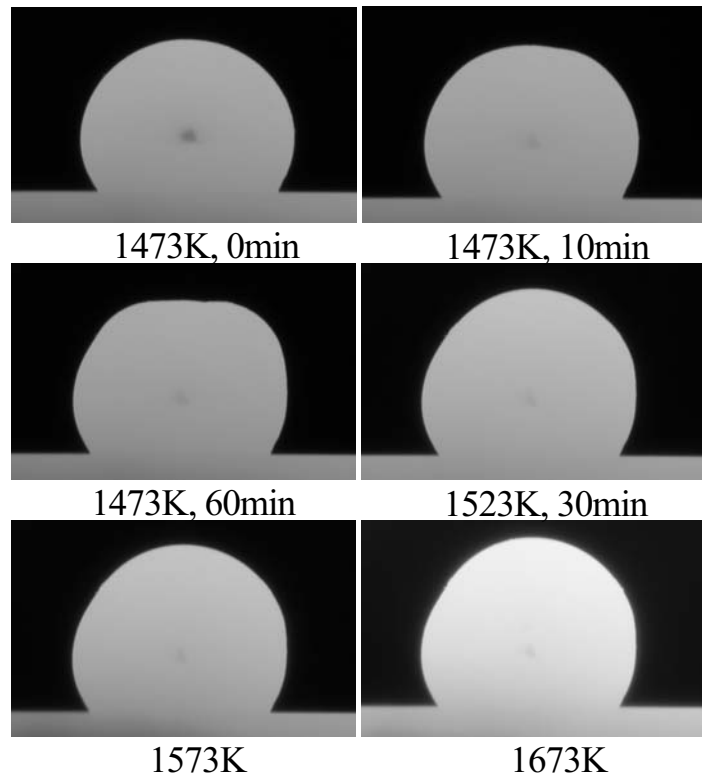
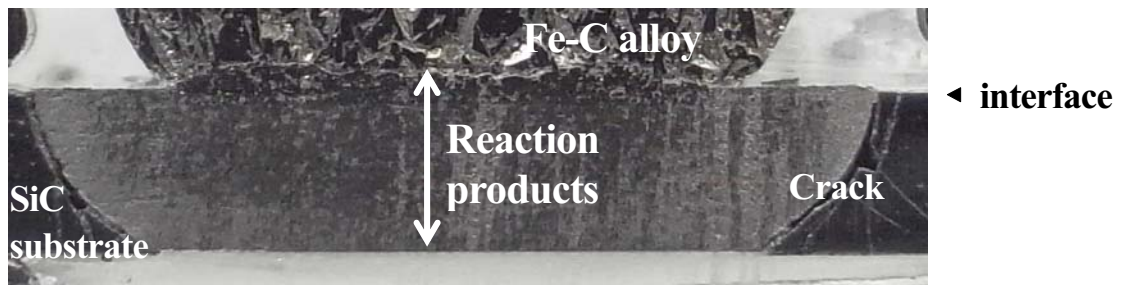
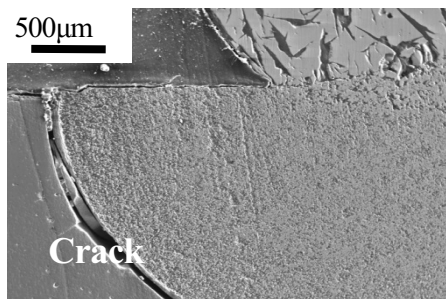


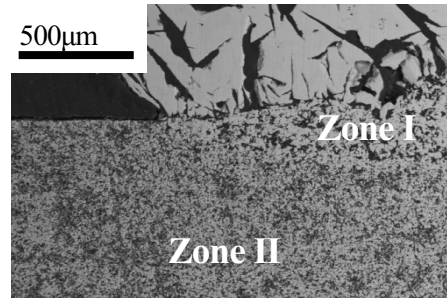
Fig. 2-17 Photographs of Fe-C alloy on SiC substrate (experiment ①).



(a) Photograph by optical microscope



(b) SEM image



(c) Composition image

Fig. 2-18 Photograph, SEM image and composition image of specimen after experiment ④.

2.5.2.2 反応相の構成物質と組織

2.5.2.1節の結果をもとに、反応相の構成物質について詳細な調査を行なった。X線回折装置により、反応領域ⅠとⅡにまたがる範囲にのみ入射X線が照射されるようにして分析を行った。1473Kでの実験②および1673Kでの実験④の実験後試料のXRD結果をFig. 2-19に示す。反応物質は温度に関わらず黒鉛とFe-Si-Cから成るものと考えられる。

次に、FE-EPMA分析装置により、電子線を100nmに絞って反応領域ⅠとⅡの組成分析を行った。Fig. 2-20に実験④の実験後試料の分析位置を示す。(a) 図は反応領域Ⅰ、(b) 図は反応領域Ⅱの組成像で、それぞれ黒い部分(AとC)と灰色の部分(BとD)を分析した。Table 2-6に示す組成分析値をFig. 2-19のXRD分析結果と組み合わせると、黒い部分は黒鉛、灰色部はFe-Si-C合金と判断できる。なお、黒鉛部分の組成分析値が合計100%から大きく下回った主な原因は、分析前の試料研磨の際に脆い黒鉛が削り落とされ、平滑な表面を維持できなかったためと考える。また、Table 2-6に示すように実験④では反応領域ⅠおよびⅡともFe-Si-C相の組成がほぼ等しいことから、Fig. 2-18(c)における反応領域ⅠとⅡの外観上の違いは、Fig. 2-20からわかるように黒鉛粒のサイズの差であり、領域Ⅰに比べて領域Ⅱでは無数の粒径の小さい黒鉛が存在していることによるものであると考える。領域Ⅰの黒鉛の粒径はおよそ10~数十 μm 、領域Ⅱでは多くが10 μm 以下である。前述のように、反応領域Ⅰは液相、反応領域Ⅱは固相反応により形成されたものとするれば、黒鉛形状に差異が生じることを説明できる。黒鉛が析出する際、母材が液体であればC原子の拡散が速いため黒鉛粒の成長は速く、また生成したごく小さな黒鉛粒は凝集して大きなものとなることができる。Fig. 2-18

(b) および(c)においてFe-C合金中に見られる長さ500 μm 程度の黒く細長い部分は、EPMA分析の結果から黒鉛であり、その形状から降温時に合金が凝固する際に析出したものであると考える。Fe-C合金中に見られたこのタイプの黒鉛は、高温での実験①および④において生成量が多かった。炭化ケイ素と溶鉄の反応による黒鉛の析出現象については、以下の2つの参考文献を挙げるができる。高橋ら³⁾は、C-SiC煉瓦について溶銑への浸漬試験を行い、煉瓦中の炭化ケイ素粒が溶銑と接触すると、黒鉛を析出しながらSiが溶銑に溶解すると報告

している。また、Kalogeropoulouら⁴⁾は、本研究と同様な手法である静滴法により実験を行い、炭化ケイ素質基板と溶鉄の反応を調査しており、Fe相中に黒鉛が析出した反応領域の生成を確認している。両報告例は供試試料や方法が異なっているが、炭化ケイ素が解離してSiは溶鉄中に溶解し、一方Cは黒鉛として析出するという共通した考え方に基づいている。本研究における反応生成物についても、同じ理由によりFe-Si-C金属相中に黒鉛が析出したものと考えられる。

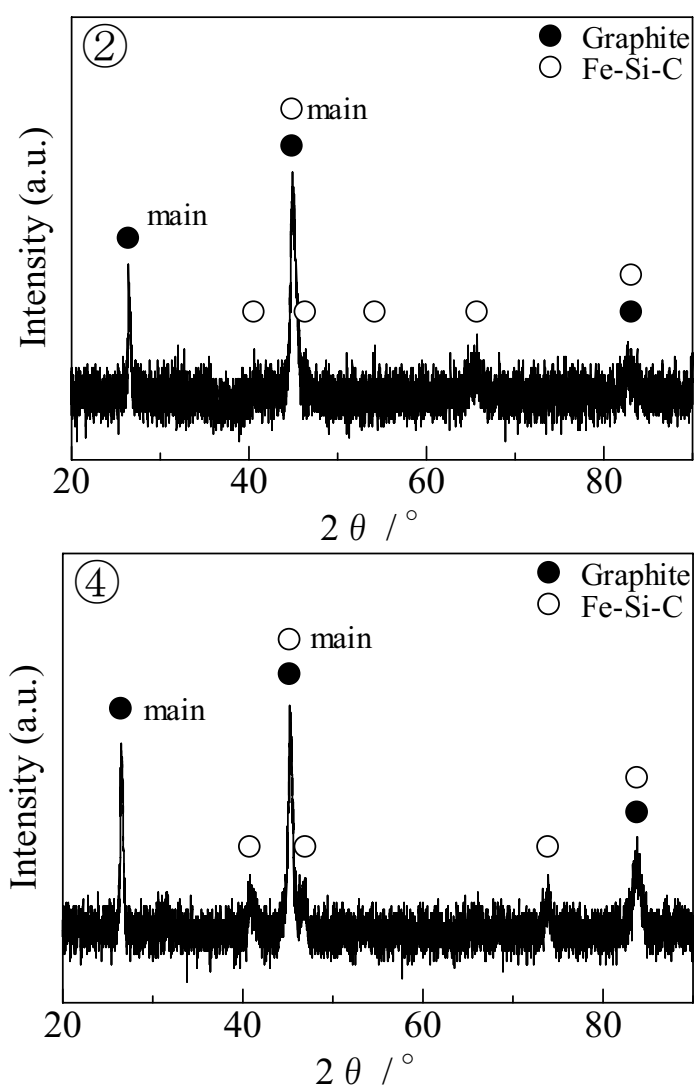
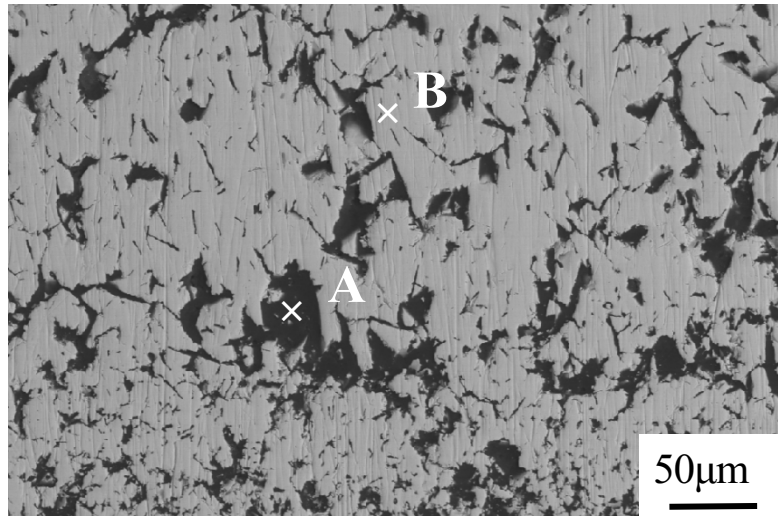
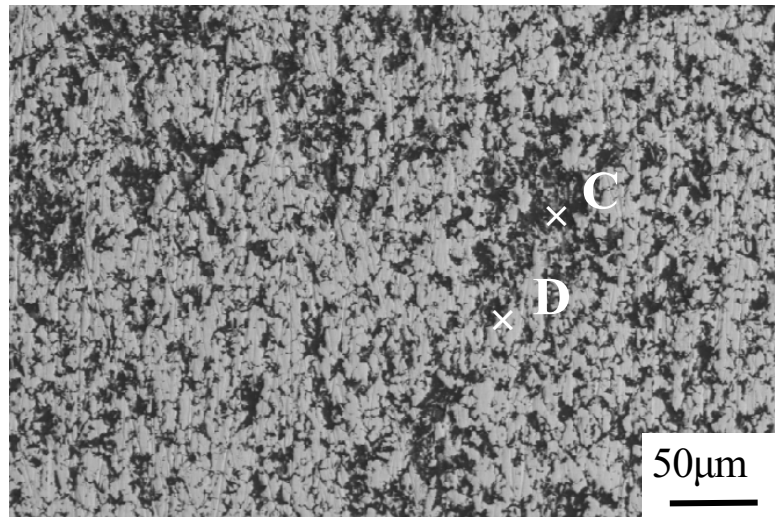


Fig. 2-19 X-ray diffraction pattern of specimens after experiments ② and ④.



(a) Analysis points in zone I



(b) Analysis points in zone II

Fig. 2-20 Composition analysis points in zone I and zone II of specimen after experiment ④.

Table 2-6 Chemical composition of reaction products (experiment ④).

Element	Analysis points and composition (mass%)			
	A	B	C	D
Fe	0.5	80.2	2.4	79.5
Si	1.0	16.2	2.7	17.0
C	75.1	2.6	62.1	2.6

2.5.2.3 生成したFe-Si-C相の組成

反応生成物がFe-Si-C金属相と黒鉛から構成されていたので、Fe-Si-C金属相の組成等についてさらに詳細に調査した。Fig. 2-21は、実験④において1773Kと本研究で最も高温まで昇温した実験後の試料について、反応部のFe-Si-C相の組成を調べた結果である。FE-EPMAを用いて、電子線のビームを100nmに絞り、組成像の白線に沿って50 μm 間隔で点分析を行った。電子線が黒鉛部に照射された場合には、Fe、Si、Cの分析値がFe-Si-C相のものとは明らかに異なる値となったので、グラフ中にはそのような結果となった分析点は除外した。特に、無数の小さな黒鉛が存在する反応領域Ⅱにおいて、同様の現象が多くみられた。領域Ⅱにおいては、数か所の分析点において若干バラツキがみられるが、この実験では反応領域ⅠからⅡに渡って、Fe、Si、Cの濃度はほぼ同じであることがわかる。1673Kまで昇温した実験①においても、同様に反応領域ⅠとⅡの濃度に差は見られなかった。Fig. 2-21上図において、反応領域Ⅱに100 μm 径程度の暗灰色の部分が点々と見られるので、拡大してFE-EPMAにより詳細を調査した。Fig. 2-22 (a) 図は組成像、(b) 図は炭素のK α 線像であり、(a) 図の黒点、つまり (b) 図の白点は黒鉛に相当する。周囲には10 μm 程度の黒鉛粒が数多く分散しているが、図中央部には同様なサイズの小さい黒鉛が集合している。1673Kでの実験①においても同じ現象が見られたが、1473Kでの実験②および③では観察されなかった。

4つの温度パターンによる実験のうちもっとも反応が抑えられていると考えられる実験③(1473Kで0分保持)について、反応部のFe-Si-C相の組成を調べた。その結果をFig. 2-23に示す。上図は組成像であり、反応領域Ⅱがはっきりと2つに分かれているが、より高温での実験①と④ではこのような現象は起こっていなかった。また、反応領域下部に炭化ケイ素質基板の一部が数百 μm の厚さで付着して、基板本体から剥離していた。つまり、実験①と④のように反応部と基板界面で剥離しているのではなく、炭化ケイ素質基板内部で割れが生じたことになる。さらに詳細に調べるために、図中の白線に沿って組成分析を行った。反応領域Ⅰにおいては、Fe、Si、Cの組成はほぼ安定しているが、反応領域Ⅱに入ると徐々にFe濃度は低下し、代わりにSi濃度が増大している。同じ1473Kで30分保持した実験②では、領域

Ⅱに明確な2つの領域は観察されなかったが、やはりこのような濃度勾配が確認された。このことは、Fe-C合金側から炭化ケイ素質基板側へのFeの移動、逆に基板側から合金側へのSiの移動が起こっていることを示している。反応領域Ⅱ-1とⅡ-2の概観上の違いを探るために、その境界付近を詳しく調べた。Fig. 2-24の(a)図は境界付近の組成像、(b)図は炭素のK α 線像であり、領域Ⅱ-1には黒鉛の存在を表す点が多数存在するのに比べて、領域Ⅱ-2にはそれが少ないことがわかる。2.5.2.2節で述べたように、炭化ケイ素が解離してSiはFeと合金化し、一方Cは黒鉛として析出するというプロセスで多くの黒鉛粒が生成することになる。領域Ⅱ-2ではSiとFeの相互拡散が不十分であるために、領域Ⅱ-1に比べて黒鉛粒の生成量が少なかったものと推察される。さらに考察すると、領域Ⅱ-2には黒鉛粒が少ない代わりに、Fe-Si-C金属相の存在割合が多いことになり、そのことが炭化ケイ素質基板との強固な結合をもたらし、降温時の金属部の収縮の際、基板の一部がFe-Si-C金属に接合したまま基板本体から剥離したと推察する。以上のことから、Fe-C合金の融点よりわずかに高い1473KでさえFe-Si-C金属相と黒鉛の生成反応は活発に起こっていること、および1673K(実験①)や1773K(実験④)ではその反応はほぼ収束状態にあると推察する。反応領域Ⅰの組成は4つの実験それぞれで安定していたので、それぞれの実験で得られた反応領域ⅠのFe、SiおよびC濃度と各実験で昇温した最高温度との関係をFig. 2-25に示す。

高温ほどFe濃度は低く、Si濃度は高くなっており、Fe-C合金側から炭化ケイ素質基板側へのFeの移動、および炭化ケイ素質基板側からFe-C合金側へのSiの移動がより活発に起こっていることがわかる。また、高温ではC濃度が若干低下しており、その原因としては、Si濃度が増すことによりCの活量が増大⁴⁾したため、Cの溶解度が減少した結果であると説明できる²⁾。なお、この図において、1473Kでは30分保持と0分保持とで3成分の濃度に違いはほとんどみられないことから、領域Ⅰは反応初期の短い時間で形成されていたものと推察する。

さらに、Fig. 2-26にThermo-calcを用いて作成した1473KでのFe-Si-C系3元状態図を示す。この図を用いて、以下の考察を行った。この図から、1473Kの場合、反応領域 I の組成はおよそFe-7mass%Si-4mass%Cである。図中にその組成位置を●で示すが、液相ではなく固相領域にあることがわかる。反応初期には、熔融Fe-C合金（図中○印）に炭化ケイ素質基板から分解したSiとCとが溶解して、熔融Fe-C合金と炭化ケイ素質基板との界面に熔融Fe-Si-Cが生成・成長する。しかしながら、図からわかるように、Fe-C合金はもともと4.3mass%のCを含有しているので、それ以上のC溶解は制限され、炭化ケイ素質基板から分解したCの大部分は黒鉛として析出する。さらに、生成した熔融Fe-Si-C中のSi濃度の上昇はC活量の増大を引き起こす⁸⁾ので、Cを黒鉛として排出しようとするが、この熔融相からのCの排出が遅れたことで最終的にFe-Si-C金属相はCを過飽和に固溶した固体（図中●印）へと変化したものと考えられる。

さらにFig. 2-25より、反応領域 I の組成は1673KではFe-15mass%Si-4mass%C、1773KではFe-16mass%Si-3mass%Cであり、Thermo-Calcによる計算状態図を参考にすると、これらの組成もまた1473Kの場合と同様に固相領域にあると推察できる。2.5.2.1節で述べたように、4つの温度パターンの実験において反応領域 I の厚さに実験温度の影響は見られなかったことから、領域 I は1473Kに昇温されるまでの早い時期に形成され、かつFe-Si-C金属相は固相となり、その後、より高温まで昇温しても液相としてではなく固相として存在し、固相拡散により徐々にFe-Si-C相の組成が変化していったものと推察される。

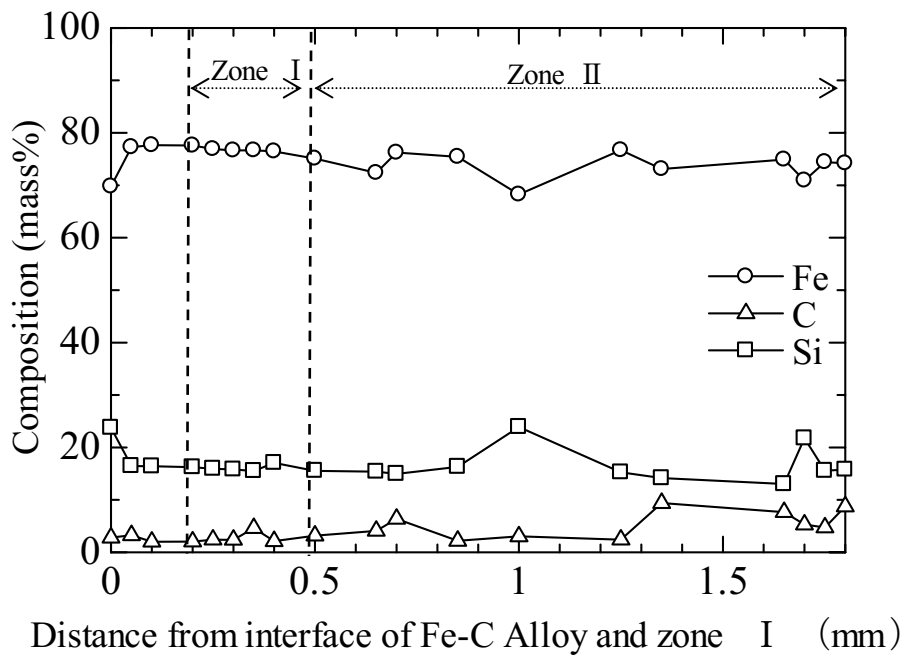
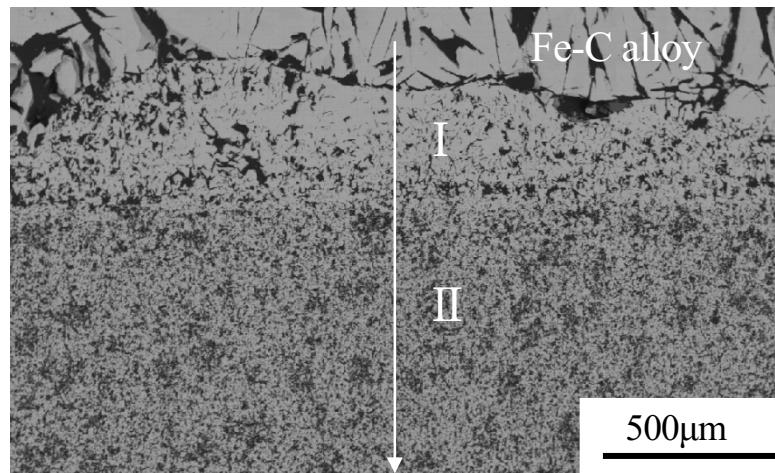
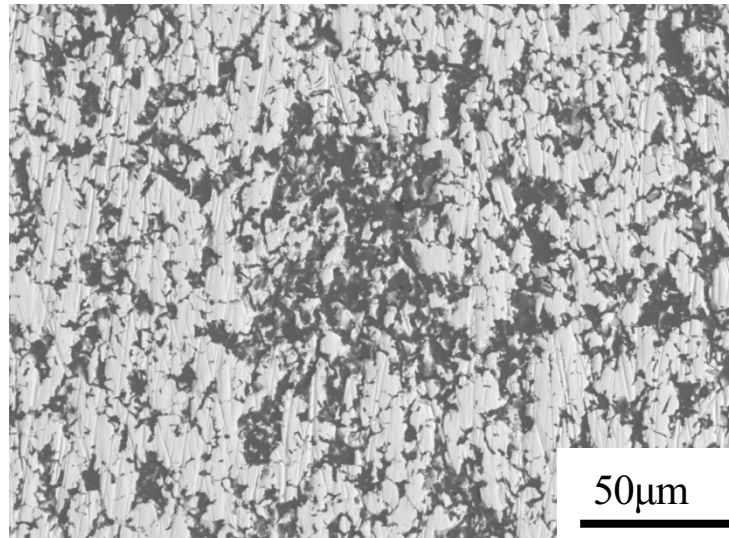
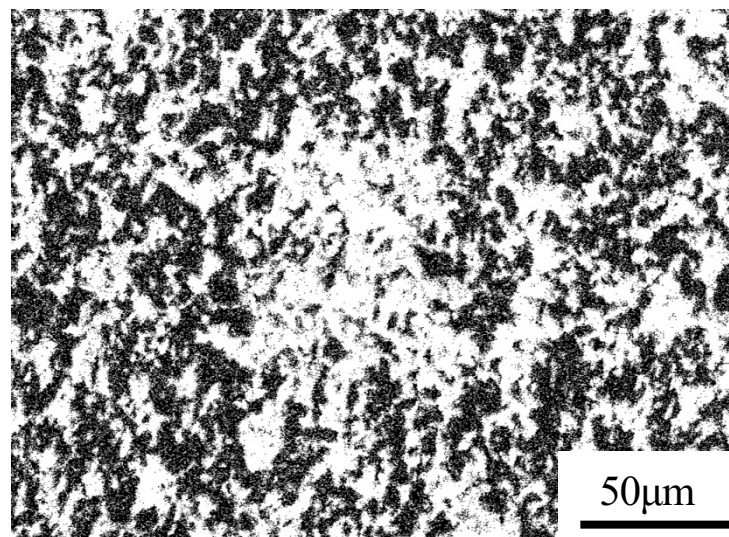


Fig. 2-21 SEM image and composition of specimen after experiment ④.



(a) Composition image



(b) C- K_{α} X-ray image

Fig. 2-22 Composition image and C- K_{α} mapping of specimen after experiment

④.

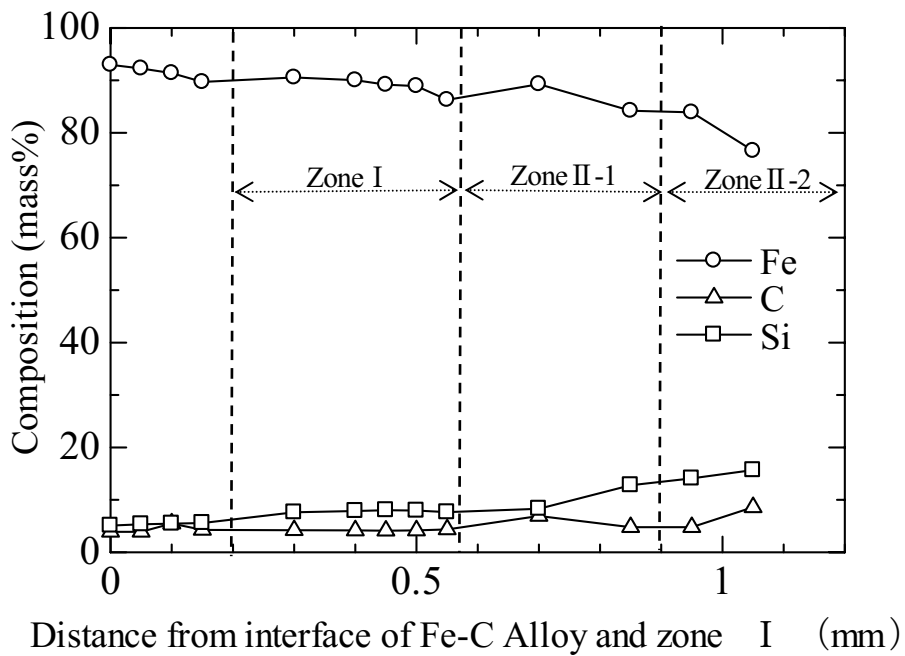
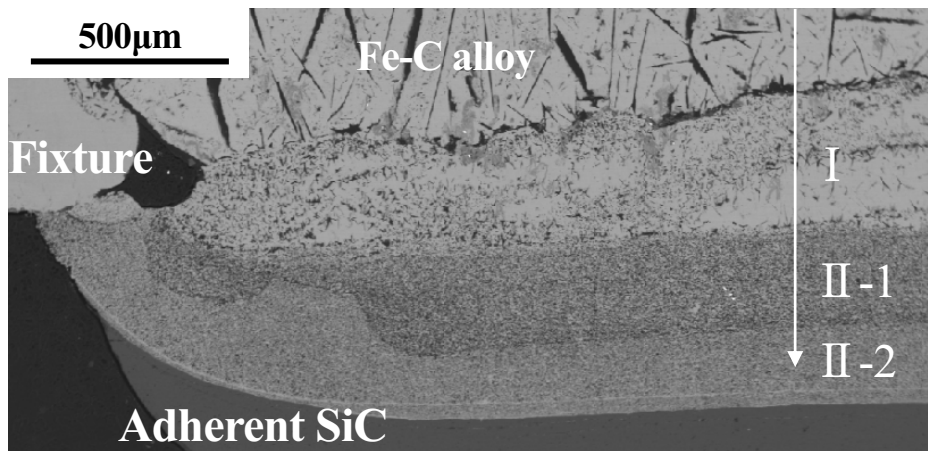
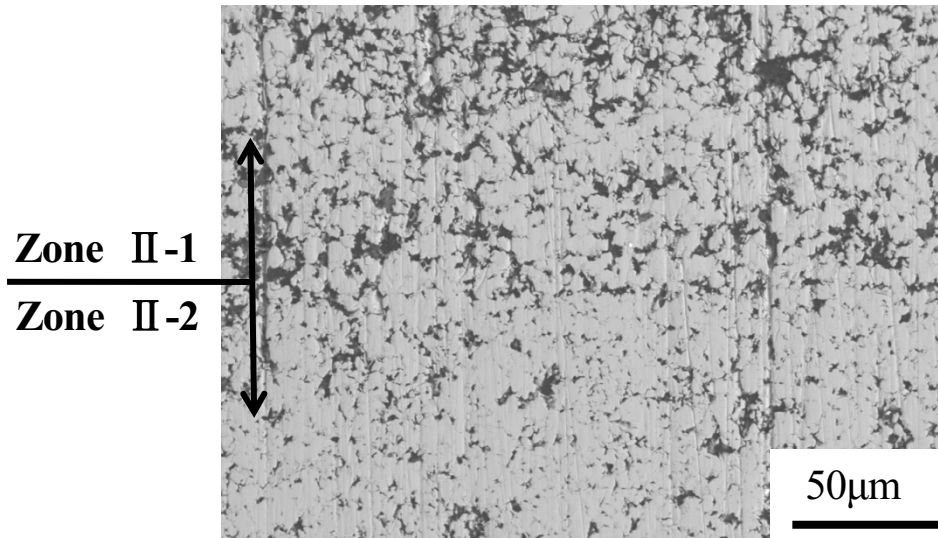
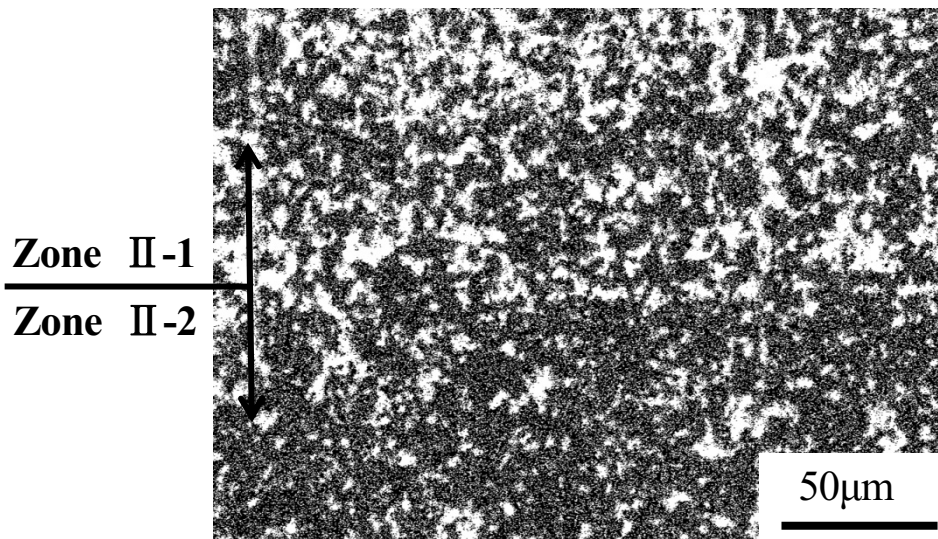


Fig. 2-23 SEM image and composition of specimen after experiment ③.



(a) Composition image



(b) C-K α X-ray image

Fig. 2-24 Composition image and C-K α mapping of specimen after experiment

③.

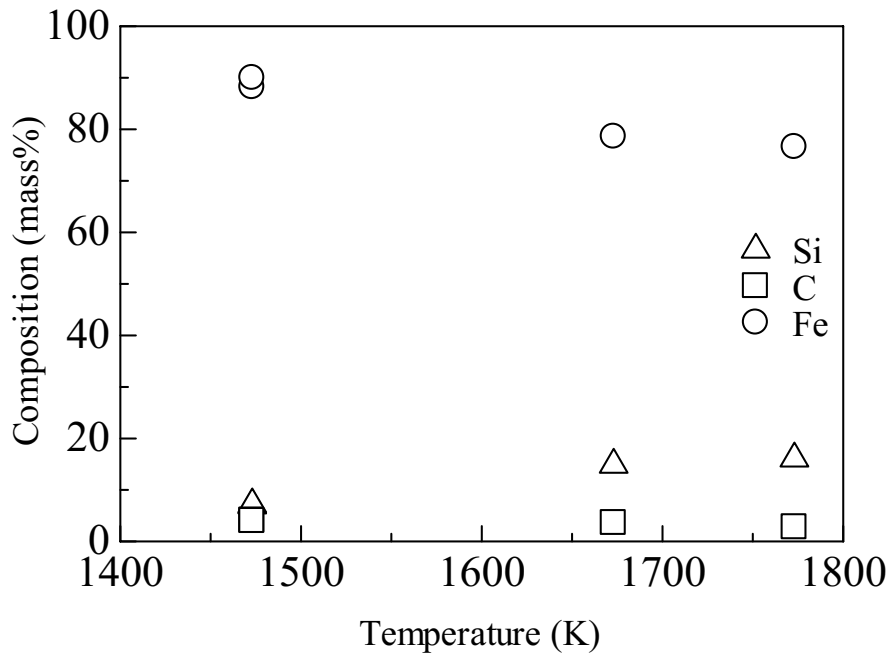


Fig. 2-25 Relationship between composition (Fe, Si and C) and maximum heating temperature in zone I of specimens after four experiments.

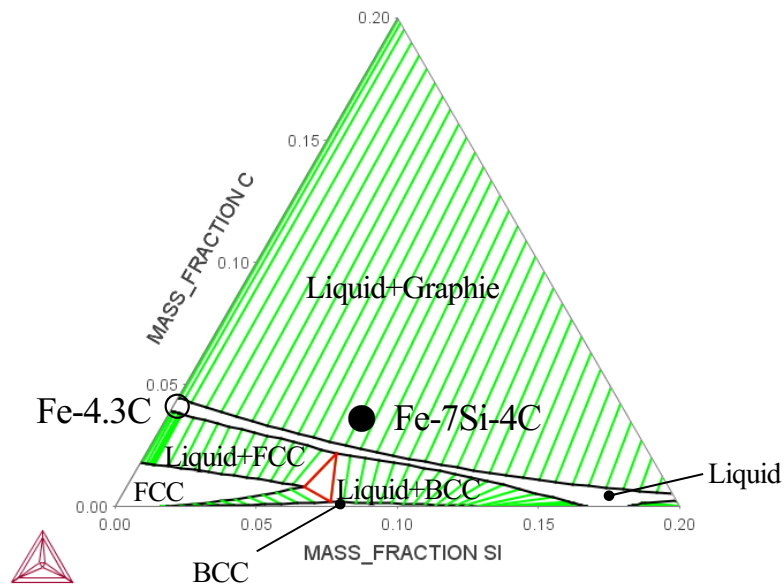


Fig. 2-26 Phase diagram of Fe-Si-C system at 1473K calculated by using Thermo-Calc.

2.5.2.4 炭化ケイ素質基板とFe-C合金の反応機構

Fig. 2-27の模式図をもとに反応機構について総括する。Fe-4.3mass%C合金の溶融後、炭化ケイ素から解離したSiは溶融Fe-C合金と反応して溶融Fe-Si-C相を形成し、同じく炭化ケイ素から解離したCはその大部分が黒鉛として溶融Fe-Si-C相中に析出する。これが反応領域Iである。しかしながら、溶融Fe-CへのSiの溶解は高融点化を引き起こすので、Fe-Si-C金属相は固体となる。以上が反応の第一段階(a)であり、Fe-Si-C相中に黒鉛が分散している。

一旦反応領域Iが固体となれば、反応領域Iを通じてFe-C合金側から炭化ケイ素質基板側へのFeの移動、逆に炭化ケイ素質基板側からFe-C合金側へのSiの移動が固相拡散により引き継がれ、反応領域IIが生じることになる。領域IIでは、固相中に黒鉛が析出するので、領域Iの黒鉛に比べて小さい。これが反応の第2段階(b)であり、1473Kまで昇温した後すぐに降温した実験②での反応はここまでで終了である。

さらに昇温を行うと反応の第2段階が継続され、(c)に示すように領域IIは厚くなり、もとのFe-C合金は均一な融体を維持できなくなるほど組成が変化する((c)図)。1673Kや1773Kまで昇温すると領域IIは基板最下部まで達し、領域Iと領域IIのFe-Si-C組成はほぼ同じものとなり、反応は収束に向かう。以上のように炭化ケイ素とFe-C合金の反応に関する研究を進めるにあたり、耐火物の長寿命化にとって大きな障害となる現象が確認された。炭化ケイ素へのわずかな量の溶銑の付着により、1473K程度の温度でも激しい反応により炭化ケイ素は侵食され、生成した反応物は冷却後には炭化ケイ素本体から剥離してしまうということが確認できた。

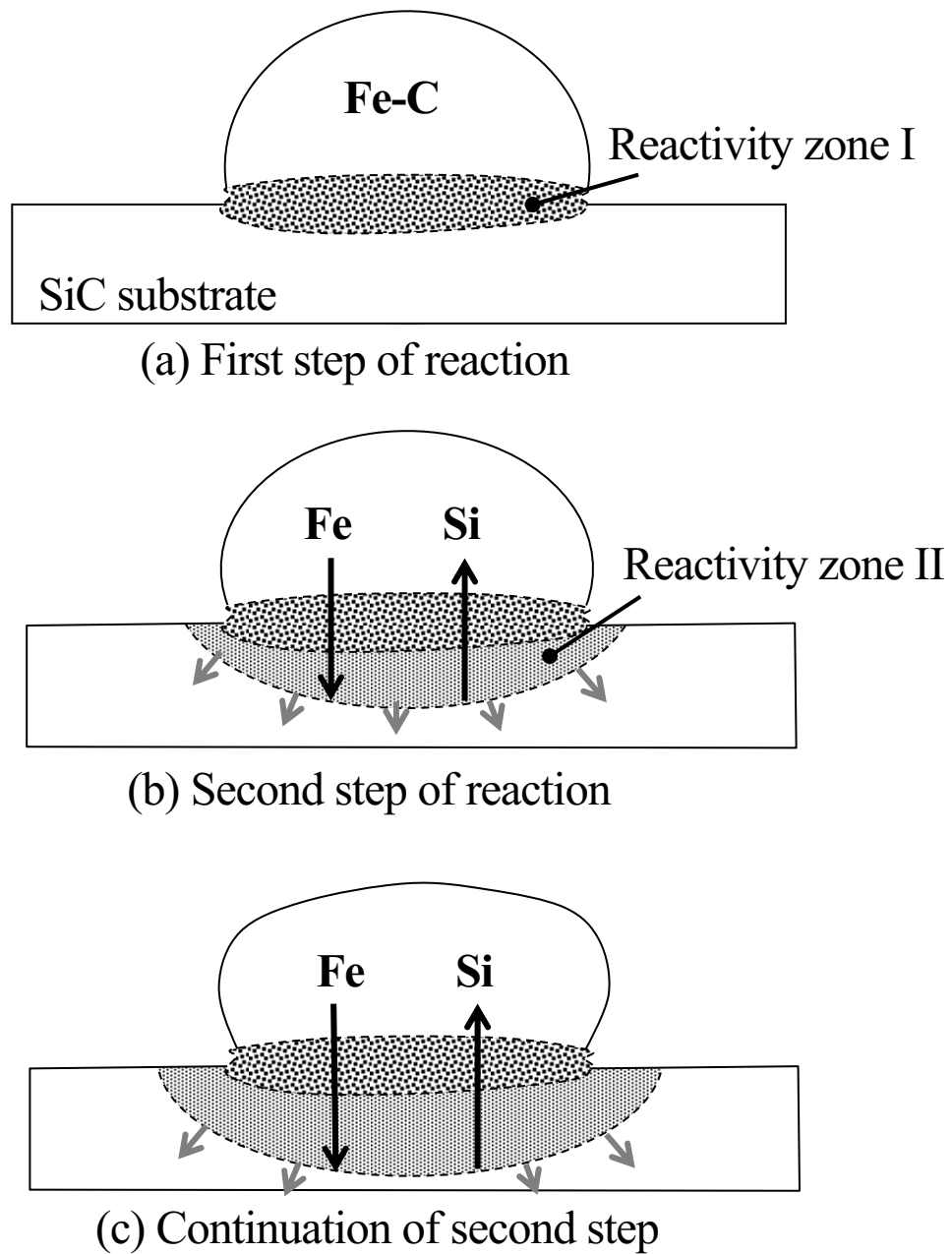


Fig. 2-27 Schematic diagram of reaction mechanism between Fe-C Alloy and SiC substrate.

2.6 結言

アルゴン雰囲気下、1473K～1773Kにおいて、スピネル質基板および炭化ケイ素質基板上でFe-4.3mass%C合金を融解させ、生成した反応物について組織や組成などについて詳細に調査した。その結果を以下にまとめる。

スピネル基板とFe-C合金との反応について

- (1) Fe-C合金によるスピネル基板への侵食、実験前後でのスピネル基板の組成変化および合金と基板界面における反応物の生成等はほとんど起こらない。
- (2) スピネル基板とFe-C合金の接触角は、いずれの条件においても100°前後の値を示し、両者はぬれにくい。ただし、比較のために行ったFe-C合金とアルミナ基板との関係よりも若干ぬれやすい。

炭化ケイ素質基板とFe-C合金との反応について

- (1) すべての実験温度において、試料断面に目視で確認できるほどの金属光沢を持つ反応層が生成していた。1673K、1773Kでは、反応層は2mm厚の炭化ケイ素質基板底部まで成長していた。
- (2) 反応層はFe-C合金側の upper layer と炭化ケイ素質基板側の lower layer の2層に分かれ、両層ともFe-Si-C金属と黒鉛粒からなることがわかった。上層と下層の形状の違いおよび上層に比べて下層反応部に微小サイズの黒鉛が無数に存在していたことなどから、上層は一時液相であったこと、下層は固相反応により形成されたことが推察された。
- (3) 1473Kでは、上層と下層でFe-Si-C金属部のFe、Si、C濃度に差があり、反応は進行中であった。1673K、1773Kでは上層、下層とも3成分はほぼ同じ組成であり、反応の収束を示唆していた。なお、1673K、1773Kでは、反応層中のFe-Si-C金属部のSi濃度は15～16mass%に達した。
- (4) 反応層と炭化ケイ素質基板界面全体にわたって剥離が発生していた。1473Kでは、反応層に炭化ケイ素質基板の一部が付着した状態で剥離が起こった。

2.7 参考文献

- 1) 蓑輪, 小坂: 鉄と鋼, 50[8]1175-1181
- 2) 野城: 新素材の製造とぬれ現象p. 15-16
- 3) 高橋, 飯山, 西: J. Ceramic Society Japan, 104 [6] 517-523 (1996).
- 4) S. Kalogeropoulou, L. Baud and N. Eustathopoulos: Acta Metall. Mater., 43 [3] 907-912 (1995).
- 5) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧 I 基礎, 丸善 (1981) p. 23.

第3章 スピネル質および炭化ケイ素質基板と高炉スラグの反応

3.1 緒言

本章では、樋材用不定形耐火物と高炉スラグとの反応に関する基礎的研究について述べる。

高炉スラグとは、鉄鋼製錬における副産物であり、1 tの鉄を製造する際に、300kg程度産出される¹⁾。高炉内に、鉄鋼石、コークス、石灰石などの原料を装入し、炉底部から熱風を送ると、鉄鉱石は還元されて、溶けた銑鉄と高炉スラグとなって炉底にたまり、一定時間毎に排出される。高炉スラグは、鉄鉱石の脈石成分であるカルシア、シリカおよびアルミナなどの固形成分を含み、直接接触した耐火物は損耗される²⁾。製鉄所において、高炉スラグは、分離回収され、コンクリート用骨材やセメント原料として有効活用されている。鉄鋼製錬に使用される耐火物は、溶銑だけではなく、この高炉スラグにも高温で接触するため、高炉スラグに対する高い耐食性も求められる。また、高炉スラグは、多くの酸化物で構成されており、耐火物も酸化物系の成分が多いことから、高温で接触した場合、耐火物表面はスラグと反応を起こし、損耗していく。

本章では、第2章に引き続き、不定形耐火物に使用されている成分としてスピネル質および炭化ケイ素質基板を選定した。溶融物としては、鉄鋼製造時に高炉から排出される高炉スラグを対象として両基板との間の反応を調査した。セラミックと溶銑やスラグとのぬれ性および界面反応を研究した報告例^{3) - 6)}は存在するが、炭化ケイ素と高炉スラグとの界面反応を詳細に検討した研究は少ない。高炉からは、銑鉄と同時に高炉スラグも排出され、耐火物と直接接触し、接触面においては損耗などの悪影響を及ぼす。本章では、耐火物の損耗機構を解明する目的で、耐火物の主要成分であるスピネル質および炭化ケイ素質基板と高炉スラグ間の反応について詳細な調査を行った。

3.2 供試試料

3.2.1 スピネル質基板試料の作製

スピネル質 (MgAl_2O_4) 基板の出発原料として Al_2O_3 粉末 (純度99.99mass%以上、中心粒径 $0.7\ \mu\text{m}$)、 MgO (純度99.9mass%以上、中心粒径 $0.5\ \mu\text{m}$) を用いた。基板の化学組成は化学量論組成、すなわちモル比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 50 : 50$ (質量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 72 : 28$) のものと、モル比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 61 : 39$ (質量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 80 : 20$) の非化学量論組成の2種類を準備した。Fig. 3-1に $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系状態図を示す。図中の点線は本研究で用いた2種類の組成を示す。それぞれの原料を所定量秤量し、エタノールを溶媒として湿式ボールミルにて24時間混合を行った。混合後、乾燥、粉碎した粉末を50MPaで一軸加圧成形し、引き続き150MPaの静水圧で加圧して円盤状にした。それを電気炉にて昇温速度300K/hで1823Kまで加熱して3時間保持し、焼結させた。実験前にエメリー紙 (#180~#1500) で研磨して、直径18mm、厚さ3~5mmとし、エタノールで超音波洗浄後、乾燥させて供試試料とした。本実験で準備した2種類の基板はこれまでに同じ粉末試料から同じ手法により作製した。これらの試料はスピネル結晶のみからなることを確認済みである。

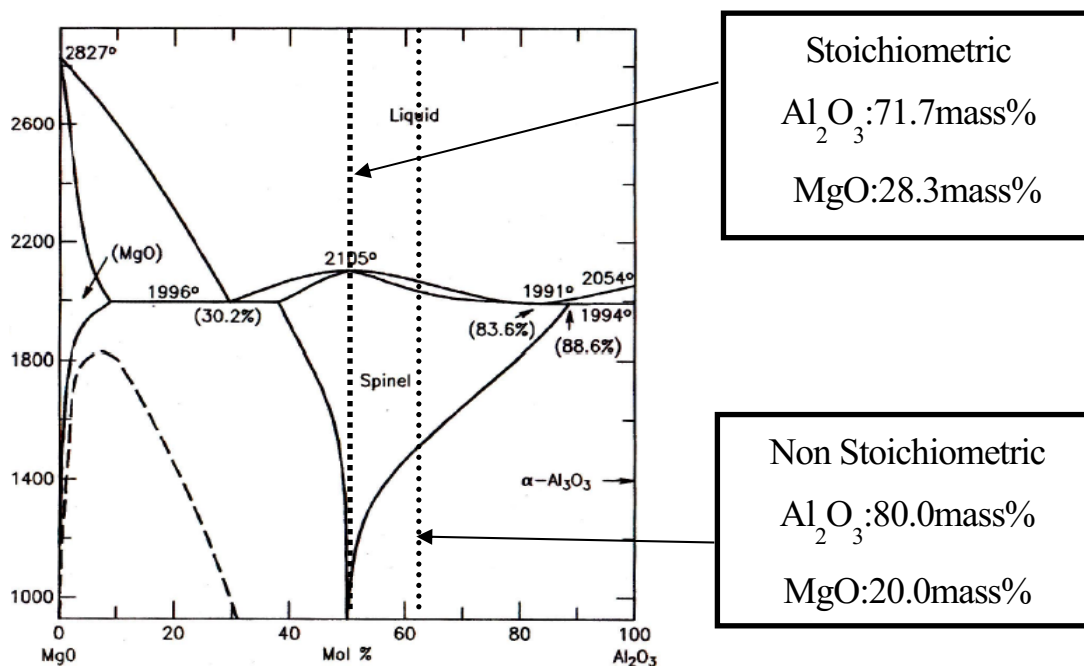


Fig. 3-1 Phase diagram of $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system.

比較のためにに使用したアルミナ (Al_2O_3) 基板は、約20mm、厚さ5mmの円盤状で、純度 99.5%の市販品である。この基板は1600度にて事前に焼成してある。焼成後の基板はエタノール中で超音波洗浄を行い、乾燥させて実験に使用した。

3.2.2 炭化ケイ素質基板試料の作製

基板は2章と同様の手法にて、直径20mm、厚さ2mmの円盤状供試試料とした。作製した基板の化学組成は、SiCが97.85mass%であった。作製した基板はエタノール中で超音波洗浄を行い、乾燥させて実験に使用した。

3.2.3 高炉スラグ試料の作製

製鉄所から入手した高炉の実操業で生成されたCaOおよびSiO₂を多く含む高炉スラグを使用した。組成をTable 3-1に示す。融点は、実験中の熔融状態より1613~1623Kであることが確認できた。スラグの試験サンプルは、0.14gを直径4mm、高さ約7mmに成形した。

Table 3-1 Composition of Blast Furnace Slag

Composition	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	FeO	K ₂ O	MnO
/ mass%	43.2	34.0	14.4	5.9	0.54	0.34	0.27	0.18

3.3 実験装置

実験に使用した炉は、2章と同じ、ランタンクロマイト発熱体、高純度アルミナ炉心管およびアルミナ支持台からなる電気抵抗炉であり、その概略図を2章のFig. 2-4に示す。炉内に酸素を低減する目的でスポンジチタンを挿入した。

3.4 実験方法

高炉スラグと基板界面の反応評価は、静滴法で行った。高炉スラグおよび基板の溶解前後のイメージをFig. 3-2に示す。基板表面をエメリー紙にて1500番まで研磨し、エタノール中で超音波洗浄を行った。その後、前処理として基板に付着したエタノール等の不純物を除去する為に1273Kで焼成した。前処理を行った基板上にスラグ試料を乗せランタンクロマイト発熱体を用いた横型電気炉の中央均熱帯に設置した。炉内をいったん減圧した後アルゴンガスを $4.6 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ で流しながら昇温を行った。炉内雰囲気調整後、実験温度の1773Kまで加熱し0~30分保持した。試験条件をTable 3-2に示す。その後、炉内を室温まで降温した。電気炉の昇温速度および降温速度は300K/hとした。実験に先立ち基板の生成結晶をX線回折装置（リガク製 RINT2000：以降はXRD）により同定した。また、実験後の基板についてはエネルギー分散型元素分析装置（EDAX製 GENESIS4000：以降はEDS）を備えた走査型電子顕微鏡（日立製 S-3000N）により微細構造の観察および分析を行った。より微小領域の分析には、必要に応じて電界放出型X線プローブマイクロアナライザ（日本電子製 JXA8530F：以降はFE-EPMA）を使用した。

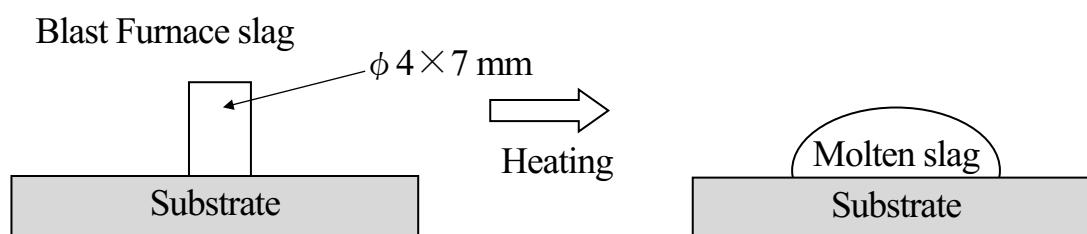


Fig. 3-2 Melting image of blast furnace Slag on substrate.

Table 3-2 Experimental condition of spinel, Al₂O₃ and SiC substrate.

Condition No.	Substrate	Temperature (K)	Holding time (min)
AM1	50Al ₂ O ₃ -50MgO spinel	1773	30
AM2	61Al ₂ O ₃ -39MgO spinel		
A1	Al ₂ O ₃		
S1	SiC		

3.5 実験結果および考察

3.5.1 スピネル質基板と高炉スラグの反応

3.5.1.1 スピネル質基板上の熔融高炉スラグの観察

スピネル質、アルミナ質基板と高炉スラグを用いて、Table 3-2に示す各条件にて実験を行った。Fig. 3-3に静滴法にて各基板を昇温中および30分保持した際の炉内写真を示す。化学量論組成の50Al₂O₃-50MgOスピネル基板上の高炉スラグの熔融状態を観察してみると、1693Kで熔融し始め、1713Kではほぼ熔融が完了し、1733Kに昇温した時点では基板全面に高炉スラグがぬれ広がり、1753Kでは基板表面にスラグが確認できるが、1733Kに昇温した時点で熔融残は無くなっている。

一方、非化学量論組成の61Al₂O₃-39MgOスピネル基板上の高炉スラグの熔融状態を観察してみると、1693Kで熔融し始め、1713Kではほぼ熔融が完了、丸みを帯びた形状になるが、1733Kでは基板上でぬれ広がっており、若干の熔融残が確認できた。その後、1733Kで30分保持すると、高炉スラグは基板表面に残留していないことが分る。

これらのスピネル基板と比較してアルミナ基板においては、1693Kで熔融し始めた高炉スラグは、試験温度が上昇しても、丸みを帯びた形状を維持したままである。保持時間が長くなると、基板上でぬれ広がることを確認できる。

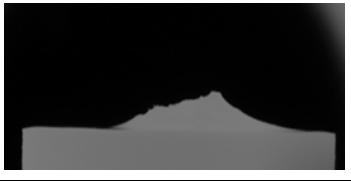








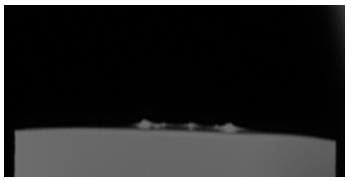








	AM1 50Al ₂ O ₃ -50MgO	AM2 61Al ₂ O ₃ -39MgO	A1 Al ₂ O ₃
1693K			
1713K			
1733K			
1753K			
1773K 0min			
1773K 30min			

Fig. 3-3 Photographs of each substrate with blast furnace Slag.

3.5.1.2 反応生成物と組成

Fig. 3-4に、スピネル基板を1773Kにて30分保持した際の試験後の断面写真を示す。50Al₂O₃-50MgOスピネル基板には、高炉スラグが確認できず、基板と反応していることがわかる。同様に、61Al₂O₃-39MgOスピネル基板にも高炉スラグは確認できず、この基板におい

でも内部と反応していることが確認され、断面には反応層が確認できた。また、61Al₂O₃-39MgOスピネル基板断面には、冷却時に発生したと考えられる亀裂が確認できる。

Fig. 3-4中の各基板の上部表層のXRD分析の結果をFig. 3-5、およびFig. 3-6に示す。CaOおよびSiO₂成分を多く含む高炉スラグが各基板内に侵入しているため、基板表層では反応層が生成している。50Al₂O₃-50MgOスピネル基板では、基板組成のスピネル以外に、Merwinite (3CaO・MgO・2SiO₂) およびPericlase (MgO) の鉱物が確認できた。

また、61Al₂O₃-39MgOスピネル基板では、基板組成のスピネル以外に、Gehlenite (2CaO・MgO・SiO₂) およびPericlase (MgO) の鉱物が確認できた。

Fig. 3-7に50Al₂O₃-50MgOスピネル基板表面近傍のEPMAマッピング図、およびビーム径を0.1 μmに絞りこんで行った詳細な組成分析をFig. 3-8に示す。表層に近い部位では、基板成分以外にXRD分析でも確認されたMerwiniteが生成していることが確認できる。また、表層から約300 μm程度内部に入った部位では、基板成分以外にMerwiniteとPericlaseが生成していることが確認された。

Fig. 3-9に61Al₂O₃-39MgOスピネル基板表面近傍のEPMAマッピング図、およびビーム径を0.1 μmに絞りこんで行った詳細な組成分析をFig. 3-10、11に示す。Fig. 3-10は基板表面に近い部位を分析しており、XRD分析でも確認されたGehleniteが筋状に生成していることが確認できる。Fig. 3-11は、基板内部の部位を分析しており、XRD分析で確認できなかった、Hiboniteが筋状に生成していることが確認できた。Fig. 3-12にアルミナ基板の反応層のEPMAによる組成分析結果を示す。基板表面にスラグが付着していることが確認できる。スラガーアルミナ基板界面にもっとも近い位置にHiboniteが生成している。そこから界面側に向かって、Anorthite、Gehleniteが生成している。Anorthite、Gehlenite 相に囲まれる形で、Grossite、Spinelが生成していた。

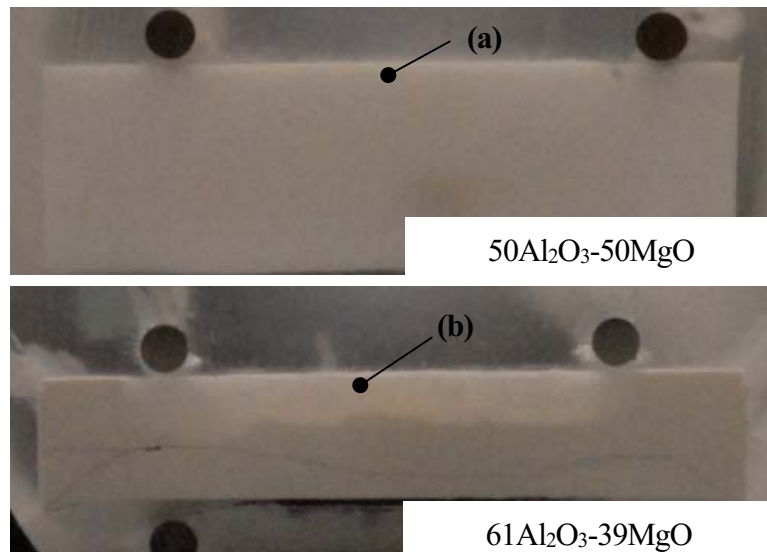


Fig. 3-4 Cross Section of each substrate after experiment at 1773K for 30min.

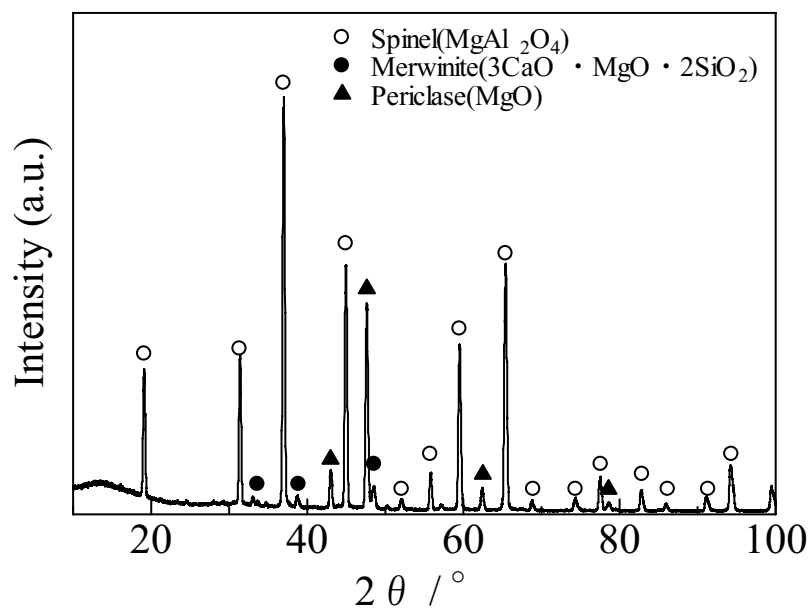


Fig. 3-5 X-ray diffraction pattern of position (a) in 50Al₂O₃-50MgO substrate.

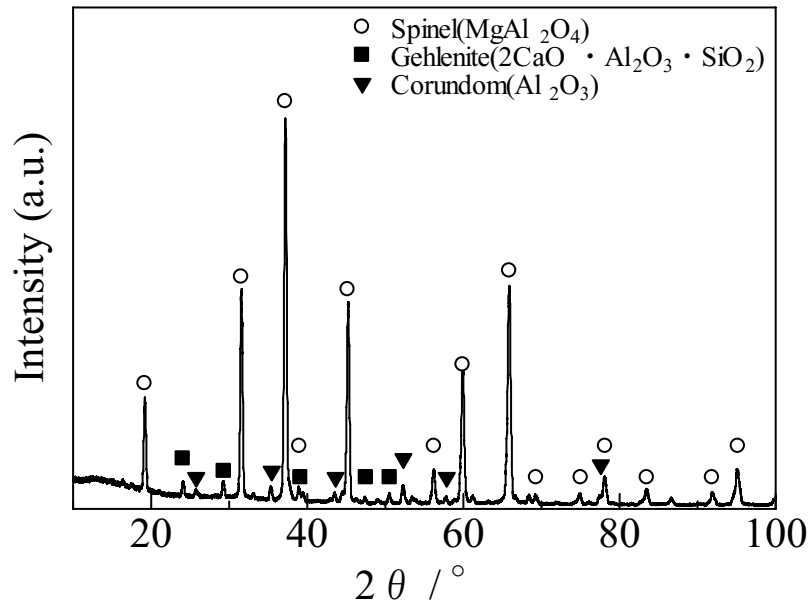


Fig. 3-6 X-ray diffraction pattern of position (b) in 61Al₂O₃-39MgO substrate.

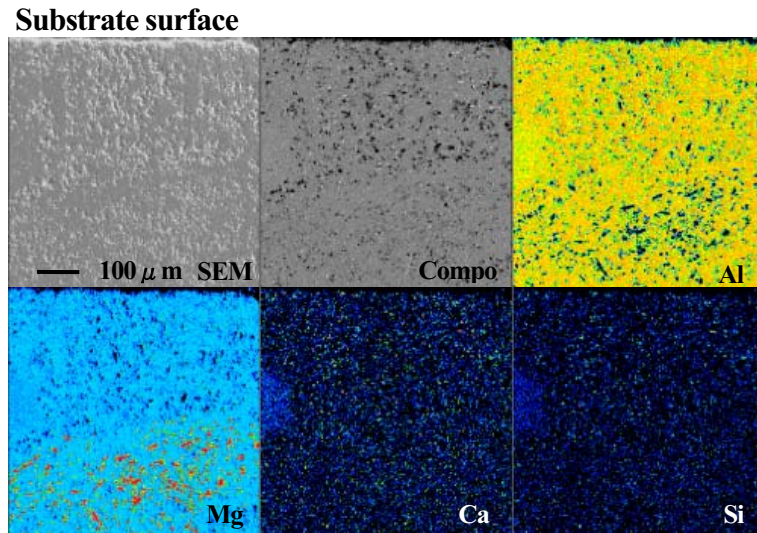


Fig. 3-7 EPMA analysis at surface of $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50MgO substrate in the case of experimental condition AM1.

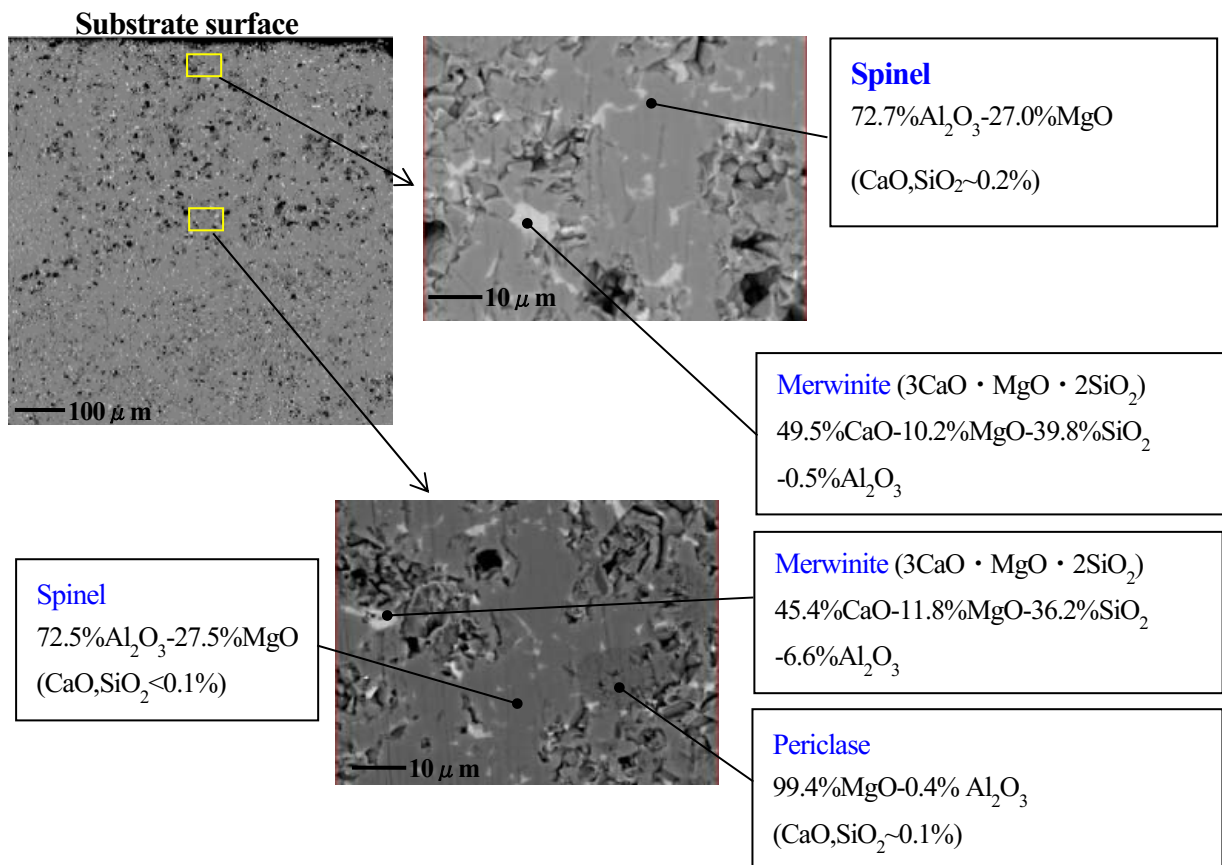


Fig. 3-8 Compo image and EPMA analysis at surface of $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50MgO substrate in the case of experimental condition AM1.

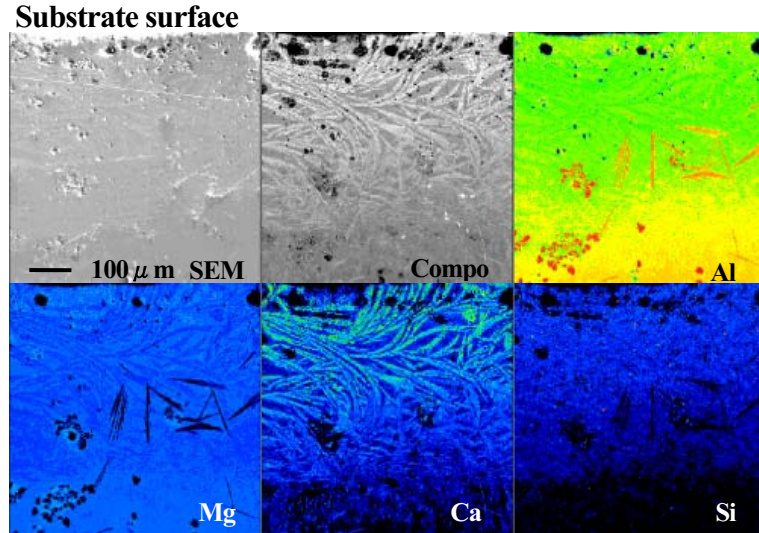


Fig. 3-9 EPMA analysis at surface of $61\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}39\text{MgO}$ substrate in the case of experimental condition AM2.

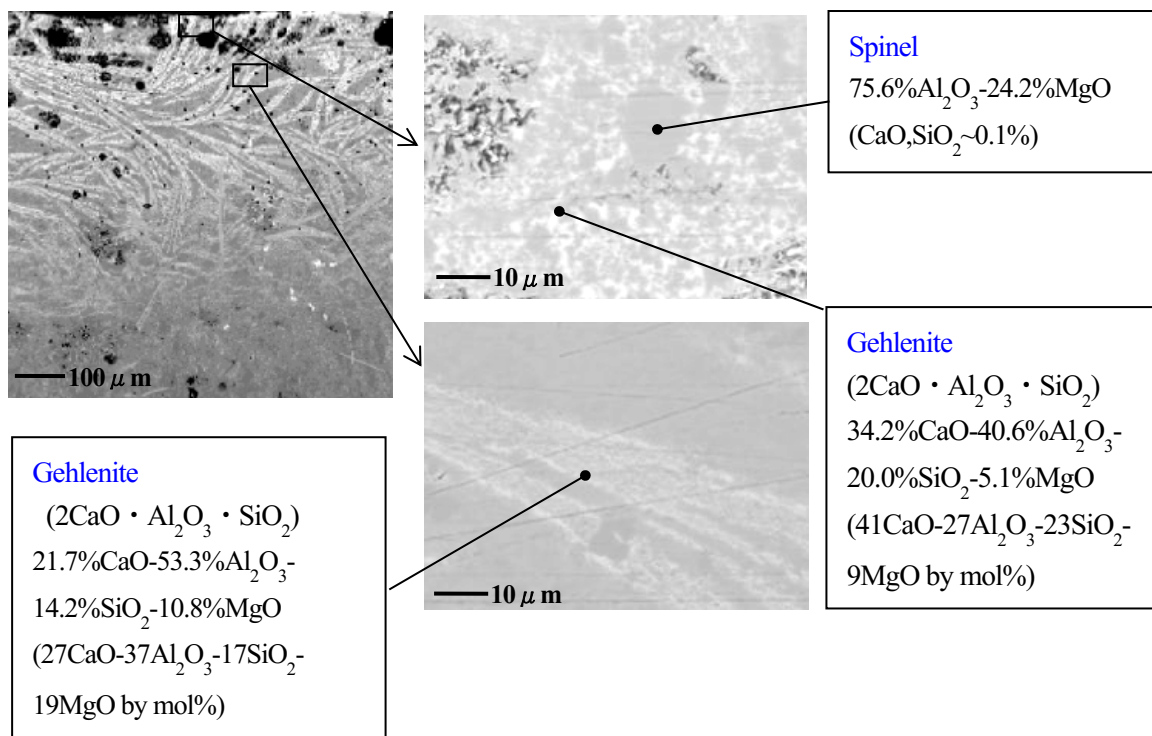


Fig. 3-10 Compo image and EPMA analysis at surface of $61\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}39\text{MgO}$ substrate in the case of experimental condition AM2.

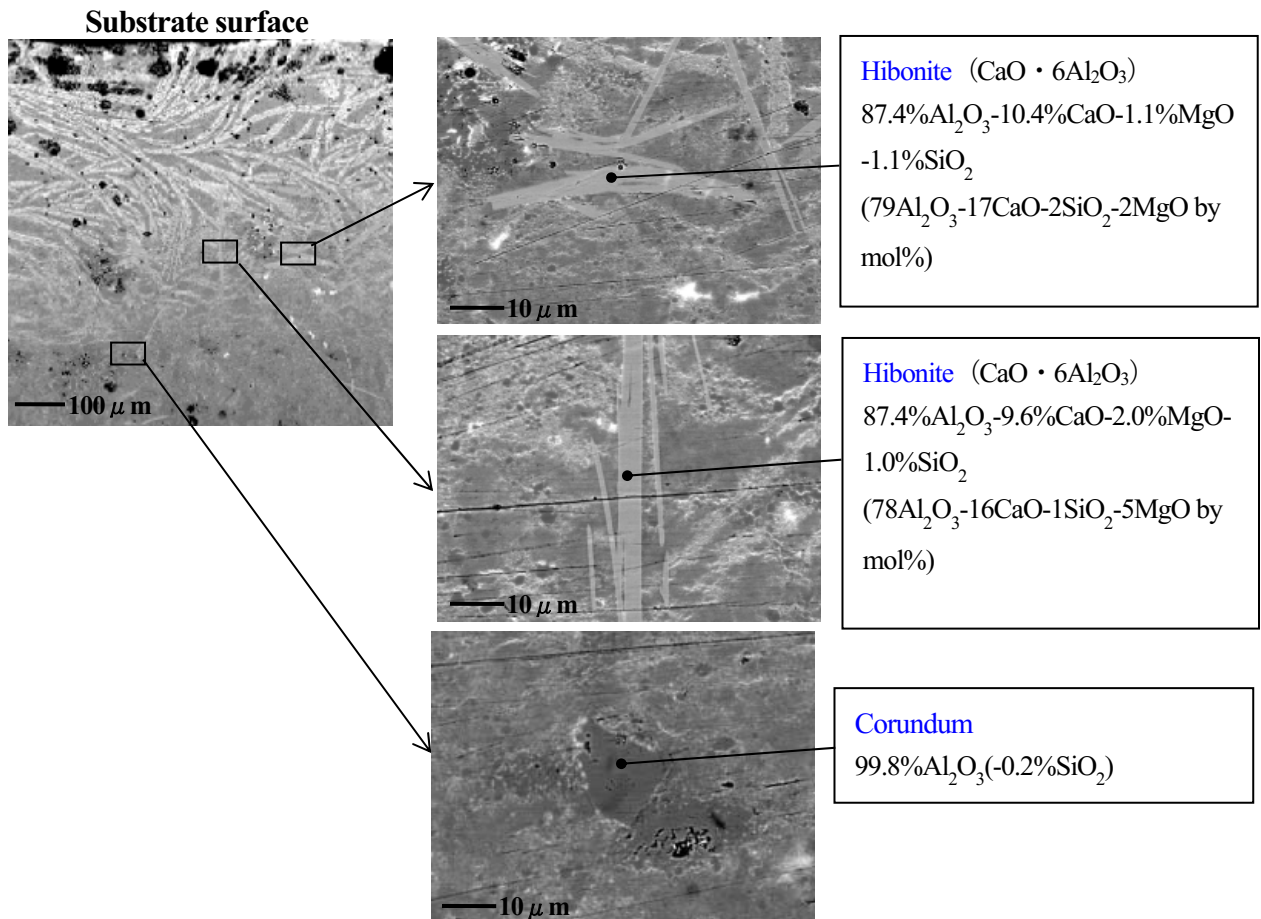


Fig. 3-11 Compo image and EPMA analysis at surface of $61\text{Al}_2\text{O}_3$ - 39MgO substrate in the case of experimental condition AM2.

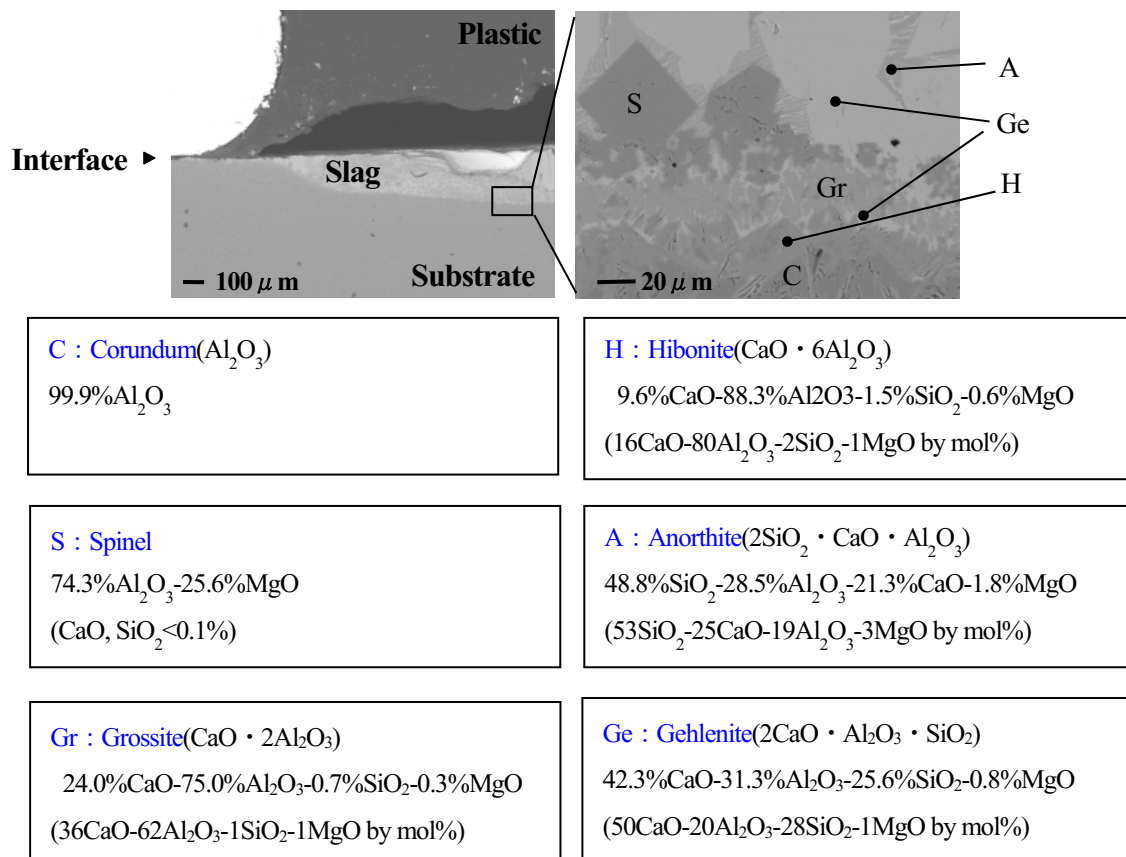


Fig. 3-12 Compo image and EPMA analysis at surface of Al_2O_3 substrate in the case of experimental condition AM3.

3.5.1.3 基板への高炉スラグ成分の侵入

Fig. 3-13に示す50 Al_2O_3 -50 MgO スピネル基板の表面から内部にかけて、FE-EPMAを用いて直径10 μm の範囲を15 μm 間隔で、合計50点の組成分析を行った。Fig. 3-14には61 Al_2O_3 -39 MgO スピネル基板を同様の条件で分析を行った結果を示す。

Fig. 3-13に示す50 Al_2O_3 -50 MgO スピネル基板では、基板表面から約300 μm の位置まで、 SiO_2 組成の上昇する部位が見られる。これは、Fig. 3-8のEPMA分析と照らし合わせると、Merwinite生成により、測定点の SiO_2 成分の上昇が発生したと考えられる。さらに内部を分析すると、 Al_2O_3 成分が減少し、 MgO 成分が上昇する部位が数点見られるが、これも、Fig. 3-8

のEPMA分析と照らし合わせるとMgO成分であるPericlaseが生成しているため、測定点のMgO成分が上昇したと考えられる。

Fig. 3-14に示す61Al₂O₃-39MgOスピネル基板では、基板表面から500 μ m程度の位置まで、Al₂O₃成分が上昇し、MgO成分が低下する部位が見られる。これは、Fig. 3-10、Fig. 3-11のFE-EPMA分析と照らし合わせると、Colundomの生成により、測定点のAl₂O₃成分の上昇が発生したと考えられる。

Fig. 3-13およびFig. 3-14の結果から、61Al₂O₃-39MgOスピネル基板と比較して、50Al₂O₃-50MgOスピネル基板の方が内部まで高炉スラグとの反応が起こっていることが確認できた。

Fig. 3-15にAl₂O₃-SiO₂-CaO-MgOの4元系スラグにおけるMgOとAl₂O₃含有量がスラグの融点に与える影響を示す。塩基度 (CaO/SiO₂=1.25) は一定としている。¹⁾ Fig. 3-15より、スラグ中のAl₂O₃およびMgOの含有量が少ない場合や多い場合に融点は高くなっている。特に、Al₂O₃およびMgOのどちらか一方の含有量が少なく、もう一方が多い場合に融点が高くなっており、Al₂O₃およびMgOのバランスでスラグの融点に変化することが分る。図中の○印は、本実験で使用したスラグの組成を示しており、この図から、61Al₂O₃-39MgOスピネルよりも、50Al₂O₃-50MgOスピネルの方が溶け込んだスラグの融点が低く抑制され、スラグに多くのスピネル成分が溶け込めることが推定される。つまり、61Al₂O₃-39MgOスピネルよりも、50Al₂O₃-50MgOスピネルの方がより深い位置までスラグの侵入が確認できたことと一致する。

実操業で使用された不定形耐火物の使用後材料を分析すると、Gehleniteは検出できるが、Merwiniteは通常検出されない。今回、詳細な分析を行った結果、Merwiniteも生成する可能性があることが分った。Merwiniteの融点は1848Kであり、Gehleniteの融点1866Kよりも低く⁹⁾、生成された場合は耐火物中に低融点物を作りやすいことが考えられる。耐火物中で低融点相が生成されるとスラグや溶銑への耐食性が低下したり、低融点相を介して材料の焼結が進み、加熱冷却による亀裂・剥離へと進展したりと、耐火物の寿命に悪影響を及ぼす可能性がある。

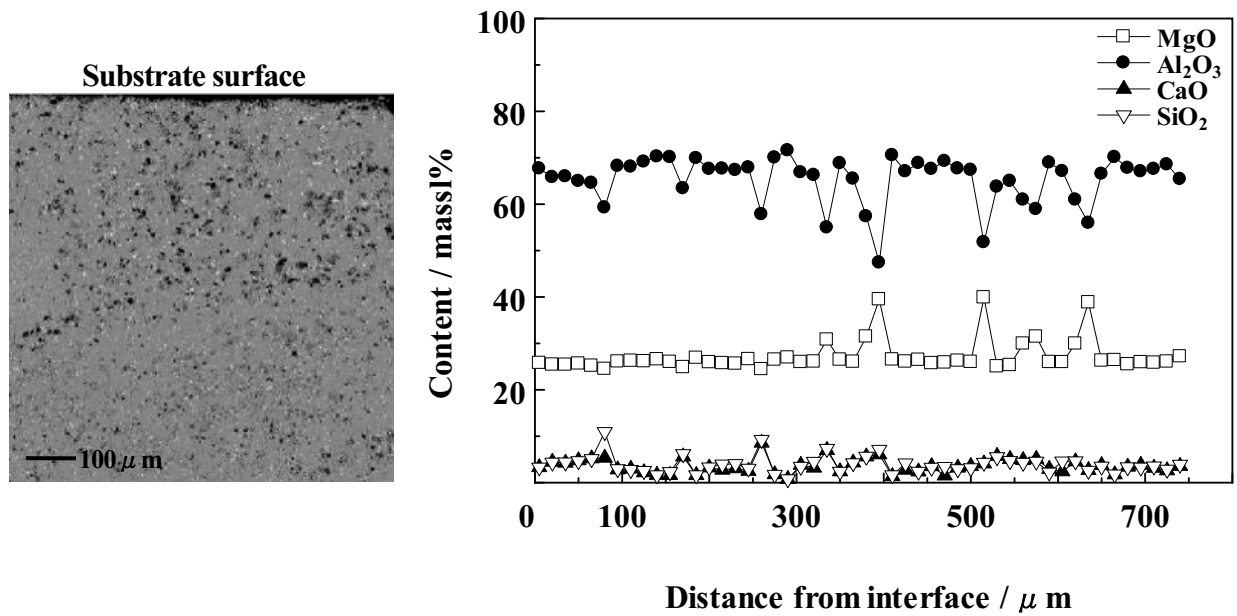


Fig. 3-13 Composition analysis of 50 Al_2O_3 -50MgO substrate by FE-EPMA in the case of experimental condition AM1.

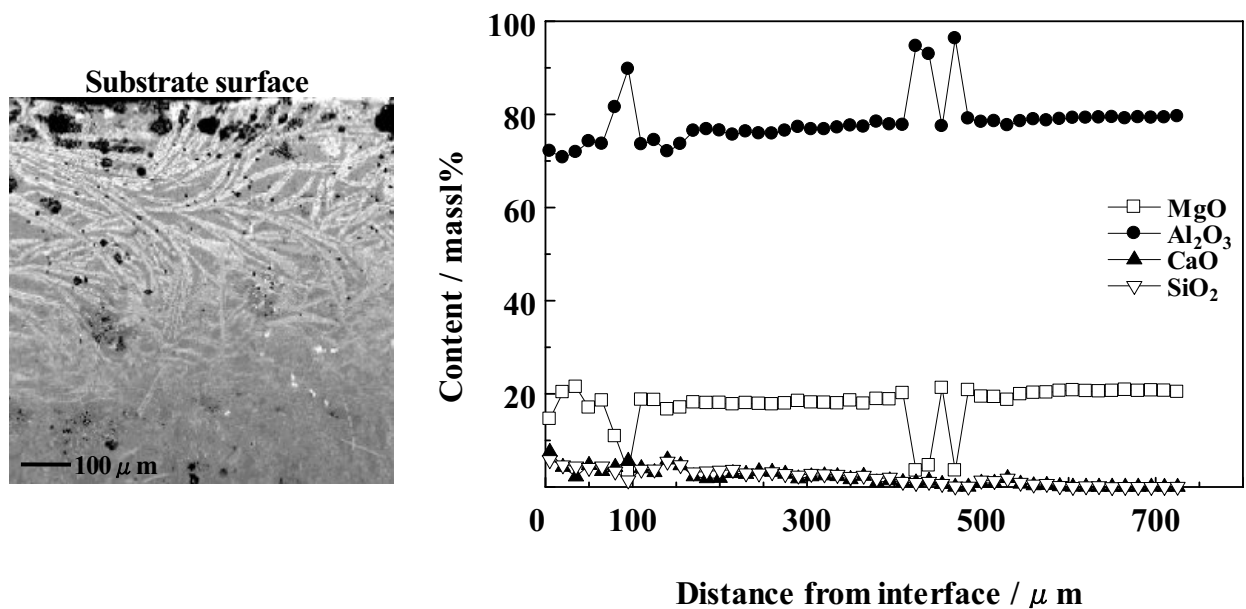


Fig. 3-14 Composition analysis of 61 Al_2O_3 -39MgO substrate by FE-EPMA in the case of experimental condition AM2.

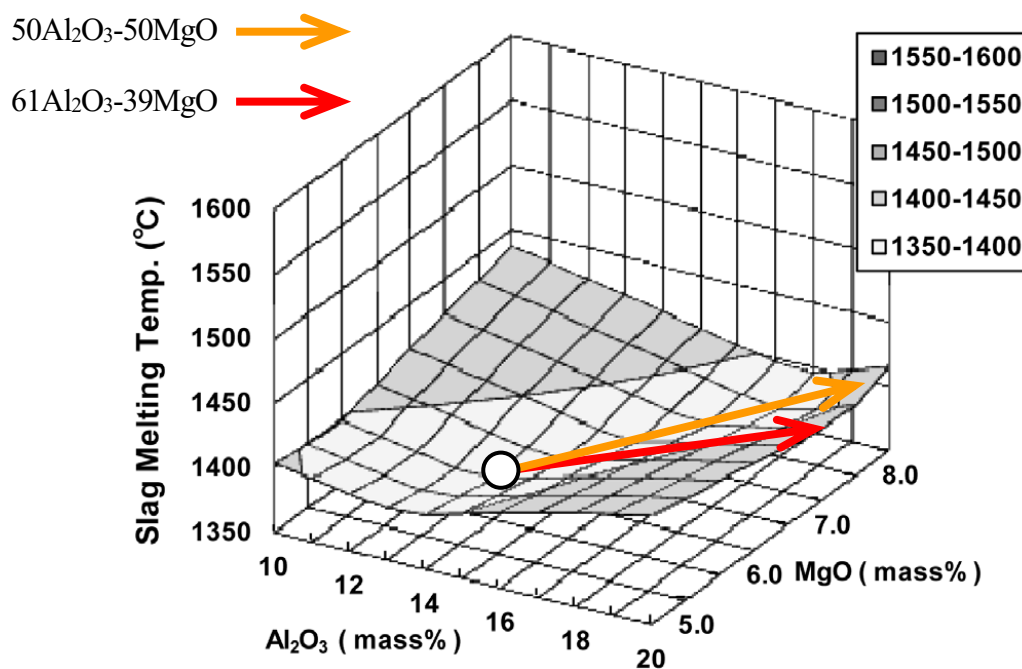


Fig. 3-15 Change of slag melting temperature by dissolve of MgO and Al₂O₃.¹⁰⁾

3. 5. 2 炭化ケイ素質基板と高炉スラグの反応

3. 5. 2. 1 炭化ケイ素質基板上の熔融高炉スラグの観察

Table 3-2の実験条件に示すように、1773Kまで昇温し、30分保持した高炉スラグと炭化ケイ素質基板試料の実験中の熔融状態をFig. 3-17に示す。基板上的のスラグは、昇温途中の1673Kから完全に熔融しており、1773Kまで丸みを帯びた形状のまま熔融している。その後、10分毎の写真を合計30分まで確認したが、形状は殆ど変化しなかった。1773Kに保持中の接触角の変化をFig. 3-18に示す。炭化ケイ素質基板と熔融した高炉スラグの接触角は昇温後の30分間も平均39°と安定していた。また、炭化ケイ素質基板および50Al₂O₃-50MgOスピネル基板と熔融した高炉スラグとの昇温中の接触角比較をFig. 3-19示す。温度の上昇に従い接触角が急激に変化した50Al₂O₃-50MgOスピネル基板と比較して、炭化ケイ素質基板の接触角は変化しなかった。

3.5.2.2 反応生成物と組織

炭化ケイ素基板と高炉スラグ界面の加熱試験後のSEM像をFig. 3-20 (a) に示す。Fig. 3-20 (b) には、Fig. 3-20 (a) 中の界面中央部分を拡大した部位のTi-K α 線像を示す。組成像から、界面に反応層が見受けられ、EPMA分析により、Ti成分の集積が確認された。このTi成分の集積は、界面全体においても同様に確認された。また、炭化ケイ素質基板試料から高炉スラグを剥離させたスラグ側の界面を、X線回折にて分析した。その結果をFig. 3-21 (a) に、同様に炭化ケイ素質基板側剥離面の分析結果をFig. 3-21 (b) に示す。基板成分であるSiの炭化物、Tiの炭化物、CaSiO₃および黒鉛が確認できた。

さらに、1773Kで行った試験について界面のSEM像と組成像をそれぞれFig. 3-22 (a)、Fig. 3-22 (b) に示す。SEM像からは、高炉スラグと炭化ケイ素質基板界面において、反応生成物が3層（II相目からIV相目）に分かれていることが確認できた。I層目のスラグ側から、界面に平行な幅が約3 μ mのII層が確認でき、その下に約10 μ mの薄膜状の結晶生成物であるIII層が確認され、次に9 μ mのIV層が確認できた。FE-EPMAのビーム径を100nmに設定し、x位置からy位置方向へ1 μ m間隔で点分析を行った結果をFig. 3-23に示す。スラグであるI層の下部に、SEM像でも白色として確認できるII層が存在する。この、II層はEPMA分析にて、Ti成分の集積が確認できた。III層およびIV層では、炭化ケイ素質基板方向に分析位置が移動するに伴い、スラグ成分であるCa、Ti、O成分が減少していく。逆に、C成分の増加が確認される。

Fig. 3-22の領域IIIについて、積層された結晶成長が見られたので、EPMAにて詳細な元素マッピングを行った。結果をFig. 3-24に示す。右下に複合マッピングの図を示すが、黄色の部位はCa、Si組成であることからスラグ成分の進入であり、水色はSi、C組成であることからSiC基板成分であり、青は黒鉛と判断できる。黒鉛は六方晶の為、成長方向に異方性が確認できる。また、黒鉛はスラグ成分と層を形成して成長していることが確認できる。

Fig. 3-25には、界面近傍のSEM像とEPMAによるFe-K α 線のマッピング図を示す。界面近傍には、明確なFe成分の集積が確認できる。

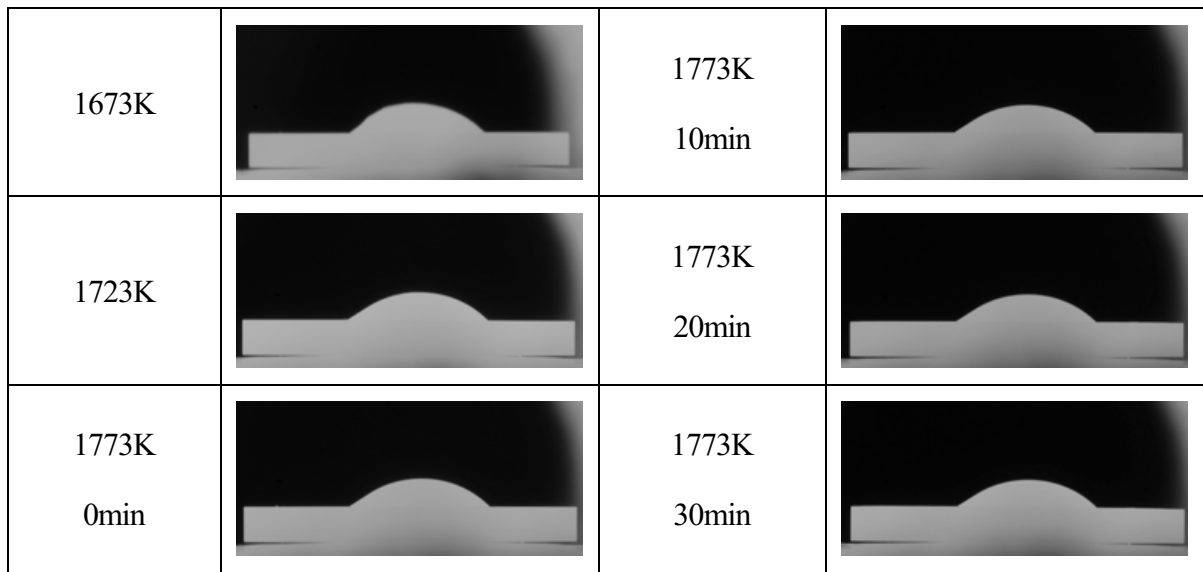


Fig. 3-17 Photographs of SiC substrate with blast furnace Slag.

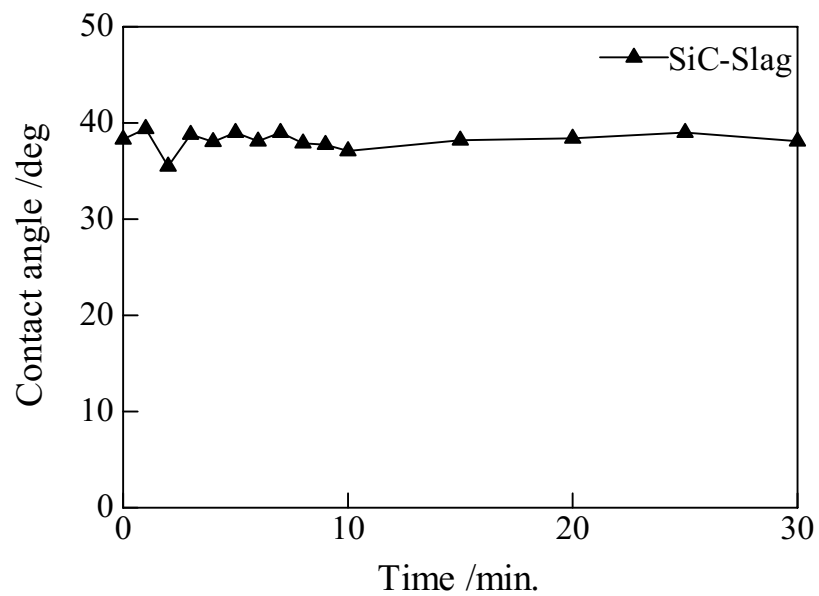


Fig. 3-18 Relation of Contact angle and holding time at 1773K.

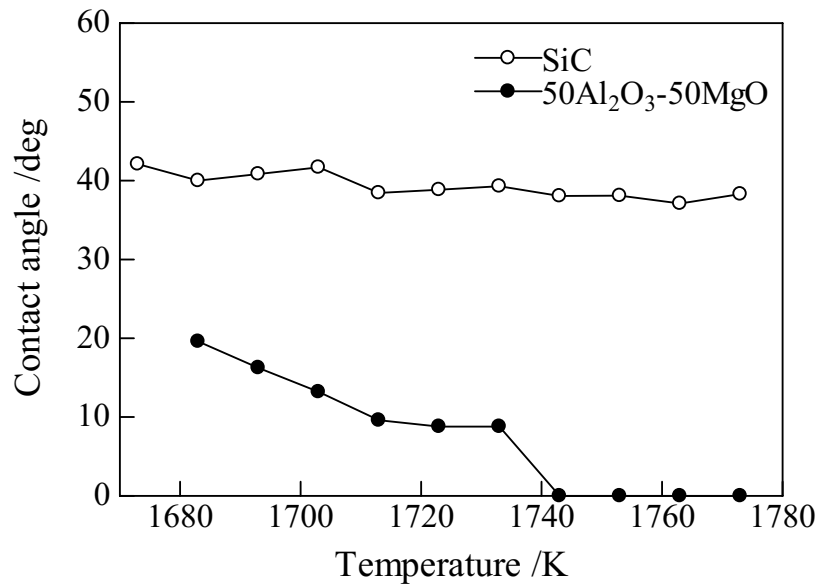


Fig. 3-19 Contact angle between blast furnace Slag and, SiC substrate or 50Al₂O₃-50MgO substrate.

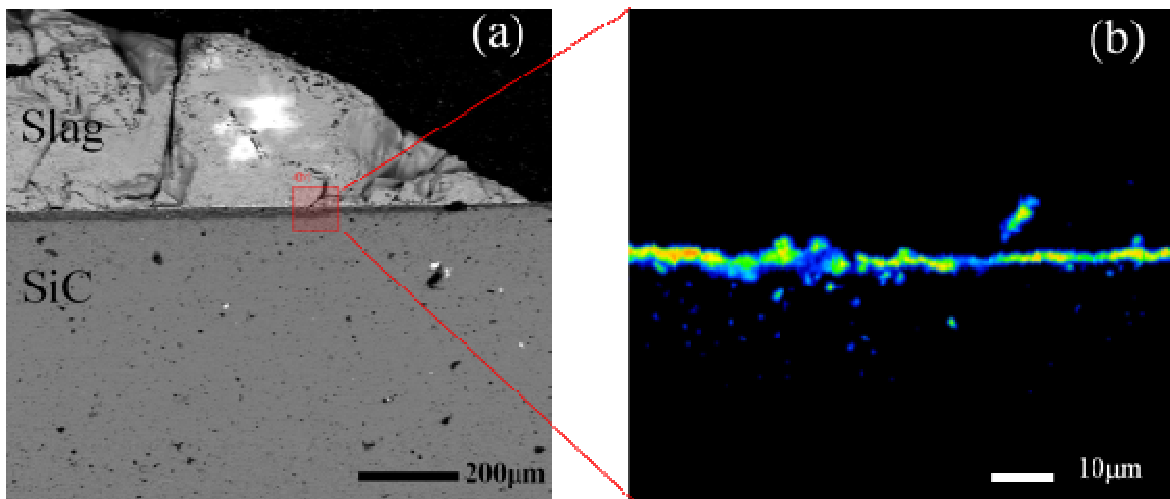
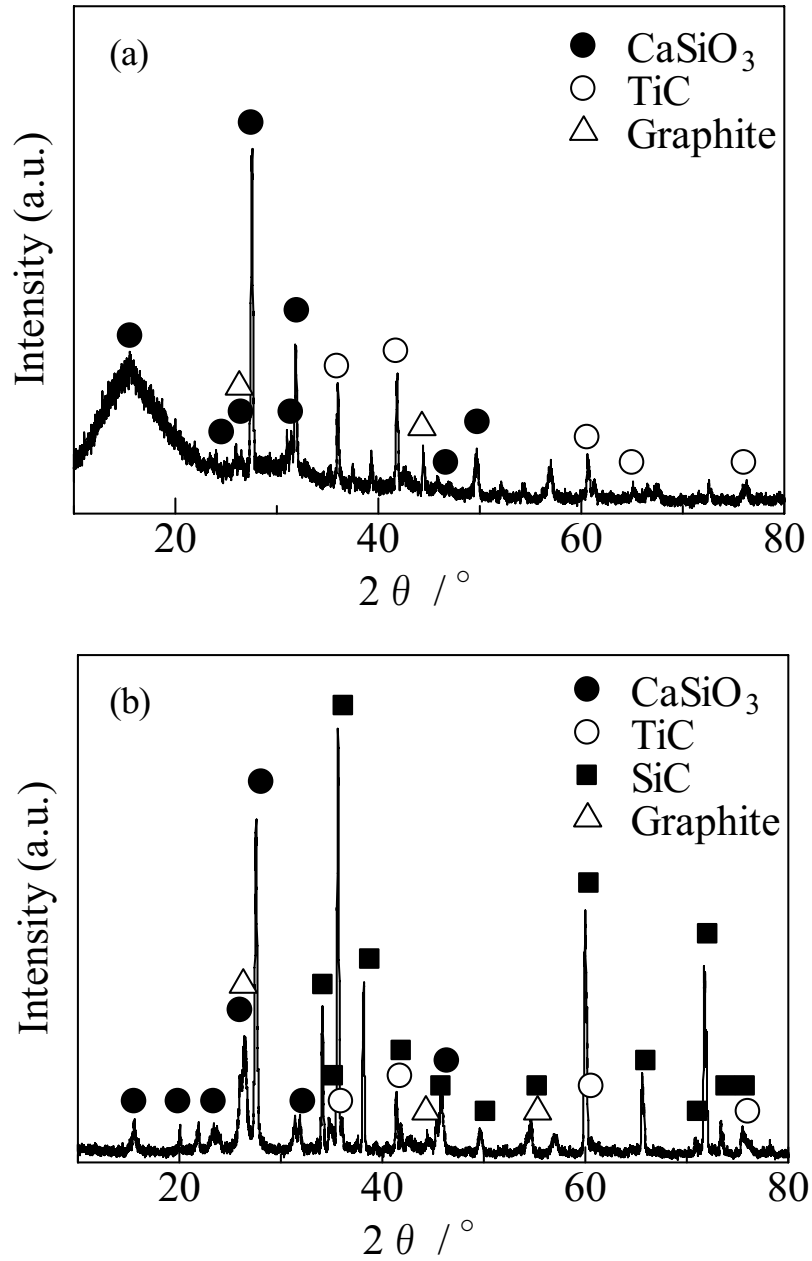
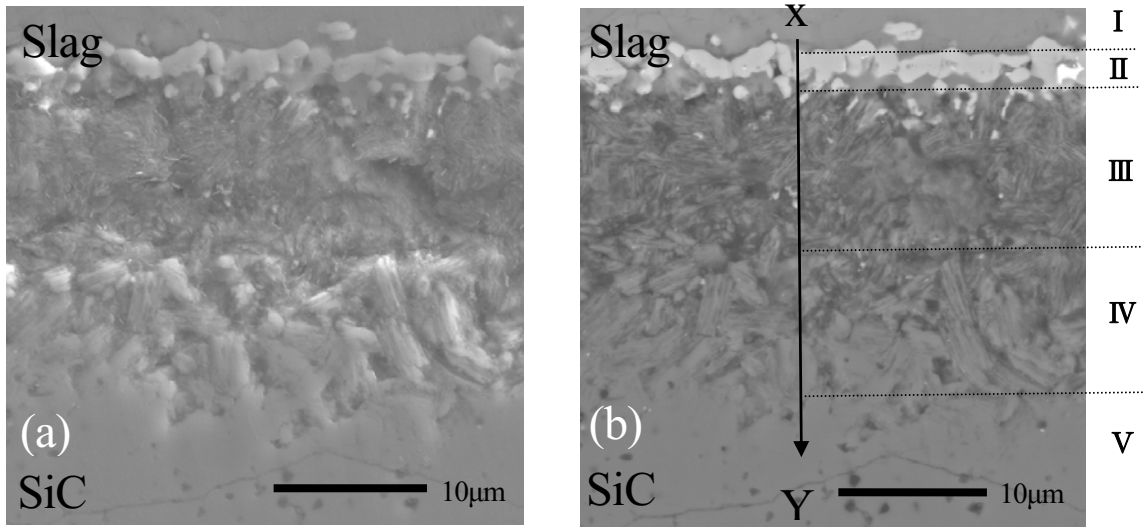


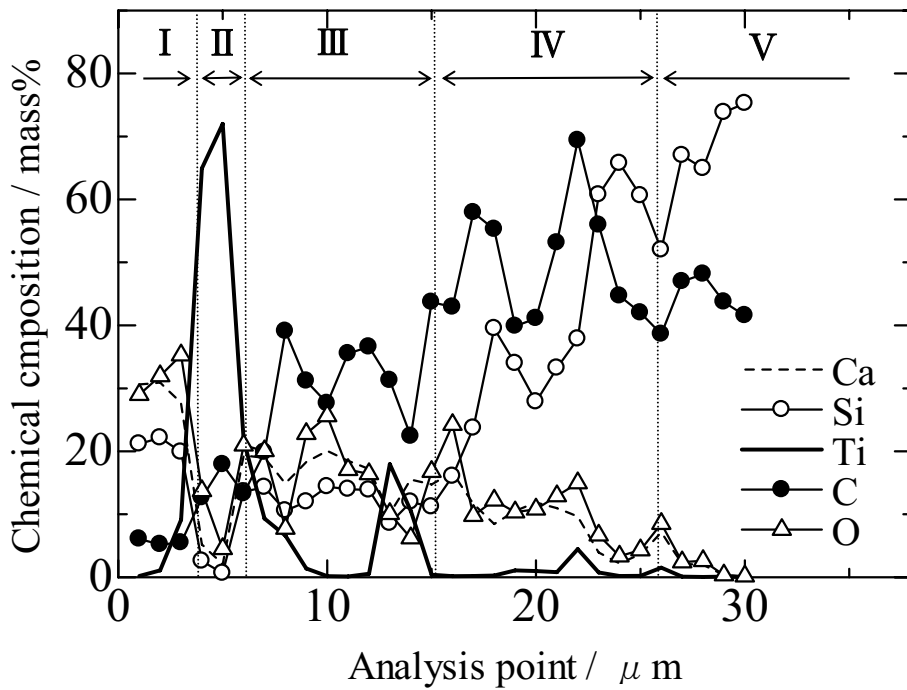
Fig.3-20 SEM image and Ti-K α mapping of interface between blast furnace slag and SiC substrate.



**Fig.3-21 X-ray diffraction pattern of interface between slag and SiC substrate:
(a) Slag side; (b) SiC substrate side.**



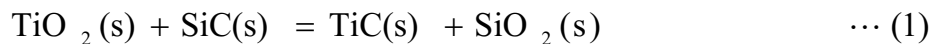
**Fig.3-22 SEM and COMPO images of interface between slag and SiC substrate:
(a) SEM image; (b) COMPO image**



**Fig. 3-23 Spot analysis across the interlayer from position X to position Y
in Fig. 3-22(b).**

3.5.2.3 界面でのTiCの熱力学的検討

Fig. 3-20、Fig. 3-21、Fig. 3-23、Fig. 3-24の結果から、スラグ中にはわずかに0.54%しかTiO₂が含まれていないにも関わらず、反応界面においてTiCの生成が確認できる。そこで、この界面反応においてスラグ中のTiO₂と炭化ケイ素質基板の反応からTiCが生成可能かどうか熱力学的に検討した。式 (1) から ΔG° (s) を求め、TiO₂およびSiO₂は溶融スラグ成分なので、それぞれの融点および融解熱より液体基準に変換し、 ΔG° を求めた (式 (2))¹¹⁾。初期スラグのTiO₂モル分率NTiO₂は、0.00413なので、TiO₂の活量係数 $\gamma_{\text{TiO}_2}=1$ として式 (3) より計算した結果、 ΔG は-55 kJ at 1773K ($\Delta G = -58 \text{ kJ at } 1703\text{K}$) で負の値となり、TiCの生成が熱力学的にも考えられることが示唆された。



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(\text{s}) &= -75100 \text{ J at } 1773\text{K} \\ &\quad - 75200 \text{ J at } 1703\text{K} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -85300 \text{ J at } 1773\text{K} \\ &\quad - 87200 \text{ J at } 1703\text{K} \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{TiC}} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{TiO}_2} \cdot a_{\text{SiC}}} \quad \dots (3)$$

$$\begin{aligned} &= -85300 + 8.314 \times 1773 \times \ln \frac{1 \times 0.032}{0.00413 \times 1} \\ &= -55 \text{ kJ at } 1773\text{K} \\ &\quad - 58\text{kJ at } 1703\text{K} \end{aligned}$$

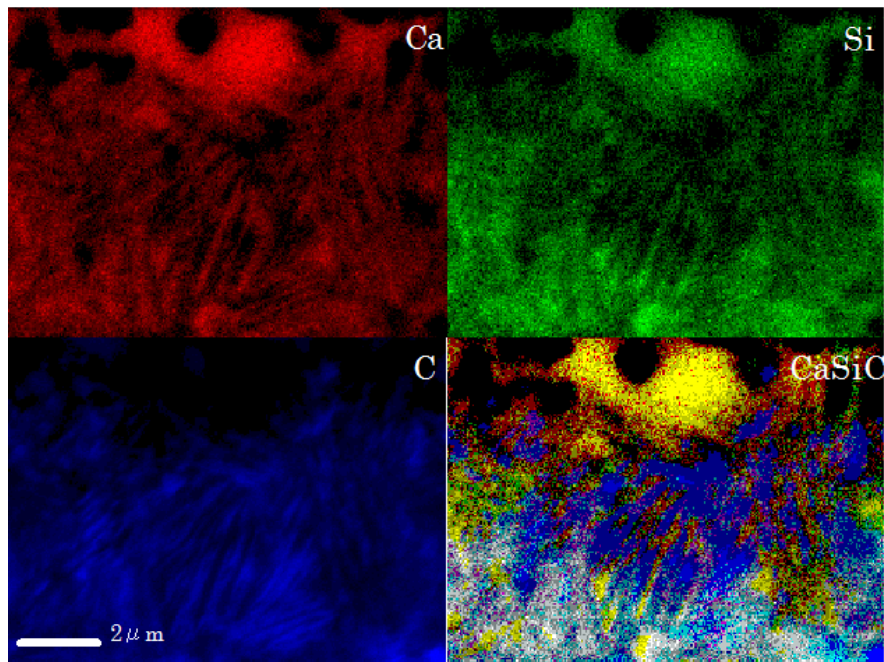


Fig. 3-24 EPMA analysis of interface between slag and SiC substrate.

(Zone III(b) of Fig. 3-21)

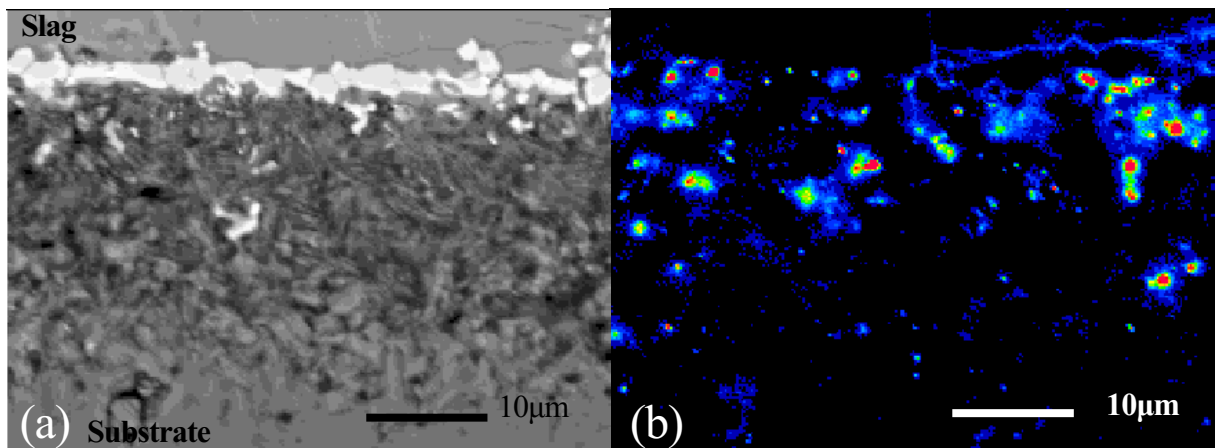
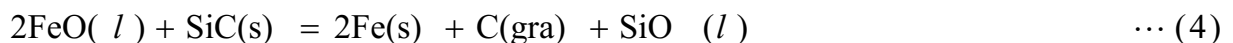


Fig. 3-25 SEM image and Fe-K α mapping of interface between slag and SiC substrate.

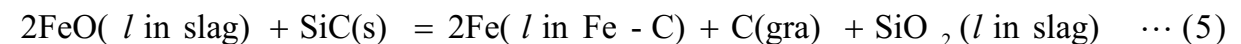
3.5.2.4 黒鉛と鉄粒の熱力学的検討

Fig. 3-24, Fig. 3-25の結果から、反応界面において黒鉛および鉄粒の生成が確認できる。そこで、この界面反応においてスラグ中のFeOと炭化ケイ素質基板の反応から黒鉛と粒鉄が生成可能かどうか熱力学的に検討した。式 (4) から ΔG° (s) を求め、SiO₂は液体基準に変換したものをを用い、鉄粒は炭素飽和のFe-C(l)として生成すると考えられるので、融点および融解熱より液体基準に変換し、 ΔG° を求めた (式 (5))¹²⁾。FeO(l)の活量については、FeOを微量含む本スラグ組成での活量係数は、 $\gamma_{\text{FeO}}=4$ と推定 (両性酸化物であるAl₂O₃の影響を無視)。さらに、 $T \ln \gamma = \text{const.}$ より、1773Kでは、 $\gamma_{\text{FeO}}=3.8$ となる。よって、スラグ中のFeOモル分率は0.0029なので、 $a_{\text{FeO}(l)} = 0.011$ となる。炭素飽和鉄の活量 $a_{\text{Fe}(l)} = 0.63$ なので、 ΔG は-148kJ at 1773Kとなり、黒鉛と粒鉄の生成が熱力学的にも考えられることが示唆された。黒鉛成分の特徴として、高い熱伝導率、低い弾性率、スラグに対するぬれ難さなどがあげられ、この黒鉛の生成は、実操業上、耐スラグ侵食性向上の為に有用である。

なお、反応(4)および(5)により、反応したスラグのSiO₂濃度は、元々のスラグより増える。Fig. 3-21 (b) において、CaOとSiO₂のモル比が1のCaSiO₃ (Pseudowollastnite) が検出されたこととよく対応している。



$$\Delta G^\circ = -216800 \text{ J at } 1773\text{K}$$



$$\Delta G^\circ = -216500 \text{ J at } 1773\text{K}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Fe}}^2 \cdot a_{\text{C}} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{FeO}}^2 \cdot a_{\text{SiC}}} \quad \dots (6)$$

$$= -216500 + 8.314 \times 1773 \times \ln \frac{0.63^2 \times 1 \times 0.032}{0.011^2 \times 1}$$

$$= -148\text{kJ at } 1773\text{K}$$

3.6 結言

アルゴン雰囲気下、1773Kにおいて、スピネル質基板および炭化ケイ素質基板上で高炉スラグを溶融させ生成した反応物について組織や組成などをFE-EPMAを用いて調査した結果、以下のことが分った。

3.6.1 スピネル質基板について

- (1) 高炉スラグとの反応により、50Al₂O₃-50MgOスピネル基板は、Merwinite (3CaO・MgO・2SiO₂) およびPericlase (MgO) の生成が確認でき、同様に61Al₂O₃-39MgOスピネル基板においては、Gehlenite (2CaO・MgO・SiO₂)、Hibonite (CaO・6Al₂O₃) およびCorundum (Al₂O₃) の生成が確認できた。
- (2) スピネル (融点2408K) に対して、低融点である、Merwinite (融点1848K) およびGehlenite (融点1866K) が確認され、実操業での使用の際に、耐火物に悪影響を与える可能性があることが分った。

3.6.2 炭化ケイ素質基板について

- (1) 高炉スラグと炭化ケイ素質基板界面には、界面全体に広くTiC層の生成が確認された。TiCは、スラグ中にわずかに含まれるTiO₂が炭化ケイ素と反応したことにより生成したものである。
- (2) さらに詳細な分析を行うと、TiC生成層下部に黒鉛とスラグが交互に層をなして多層構造を形成することが確認され、同領域にスラグ成分のひとつである酸化鉄も還元され、鉄粒を形成することが判明した。
- (3) 炭化ケイ素は耐スラグ浸食性が高いと言われているが、上記のように、界面では様々な反応が起こることが分った。

3.7 参考文献

- 1) 日鉄住金スラグ製品株式会社HP: <http://www.slag.nssmc.com/service.html>
- 2) 新日本製鉄: 鉄と鉄鋼がわかる本 (2004) p40.
- 3) 吉富, 木脇, 八木, 向井: 耐火物, 38 (1986) 841-845.
- 4) 吉野, 杉山, 鈴木, 梶原: 耐火物, 44 (1992) 193-204.
- 5) O. Mailliart, V. Chaumat, Fiqiri Hodaj: J Mater Sci, 45 (2010) 2126-2132.
- 6) J. Safarian, M. Tangstad: Metallurgical and materials Transactions B, 40B (2009) 920-928.
- 7) 大蔵, 今岡: 生産研究, 31(1979), 186-189
- 8) 森一美: 鉄と鋼, 46(1960), 466-473
- 9) 耐火物技術協会: 耐火物手帳改訂12版 (2015) 580-581.
- 10) 松崎, 折本: 鉄と鋼, 9(2013), 439-447
- 11) Ihsan Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH (1989) 1342, 1359, 1528, 1546
- 12) Ihsan Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH (1989) 209, 561, 1342, 1359

第 4 章 スピネル質基板と溶鉄間の反応

4.1 緒言

本章では、不定形耐火物と溶鋼との反応に関する基礎的研究について述べる。

鉄鋼の製造工程は、主成分が酸化鉄である鉄鉱石を炭素で還元・溶融させ、溶融行程で入った過剰な炭素を除去した後、凝固させて製造する。鉄鉱石を還元し、溶銑（炭素を多く含む銑）を作る製銑行程と、これを酸素により脱炭して、その他の成分調整を行って、溶鋼（炭素が少ない鋼）を作る製鋼工程とに分かれる。

鋼を製造する行程においては、耐火物は溶鉄やスラグと接触する。例えば、製鉄設備の 1 例として Fig. 4-1 に溶鋼鍋を示す。溶鋼鍋は転炉で炭素を低減する処理を行った後に、一時的に 1600 度以上の溶鋼を保つ容器で、国内最大級の鍋形状は、内径 4.5 m、高さ 4.5 m と巨大であり、400 t を超える溶鋼を保持することが出来る。国内の一般的な製鉄所においては、溶鋼鍋の内張り耐火物の上部にマグネシア-カーボン質定形レンガを配置し、その下部にはアルミナ-マグネシア質の不定形耐火物が用いられることが多い。このように、耐火物と高温である溶融した金属が直接接触する場合、それらの界面反応に起因する耐火物の侵食作用が起こる。この界面反応現象は、溶融金属やスラグと耐火物のぬれ性や反応性と密接な関係があり、その基礎的な特性を評価することは、耐火物の侵食機構を解明するうえで、非常に重要である。

耐火物の主要成分において、現在までに各種単成分からなるセラミックと溶鉄やスラグとのぬれ性および界面反応を研究した報告例^{1) -9)}は多く存在するが、溶鉄とスピネル質 (MgAl_2O_4) 基板の界面反応に着目した研究は少ない。また、実操業においてスピネルは耐スポーリング性およびメタルへの耐食性に優れているとされ¹⁰⁾、近年多くの不定形耐火物に使用されるようになってきた。そこで、本章では、不定形耐火物の主要成分の一つであるスピネルに着目した。スピネル質基板を作製し、溶鉄との反応による基板内部の組成変化について調べた。また、界面に FeO と MgO からなる反応物質が確認されたので溶鉄中の酸素濃度や基板中の FeO 濃度との関係を熱力学的に考察した。

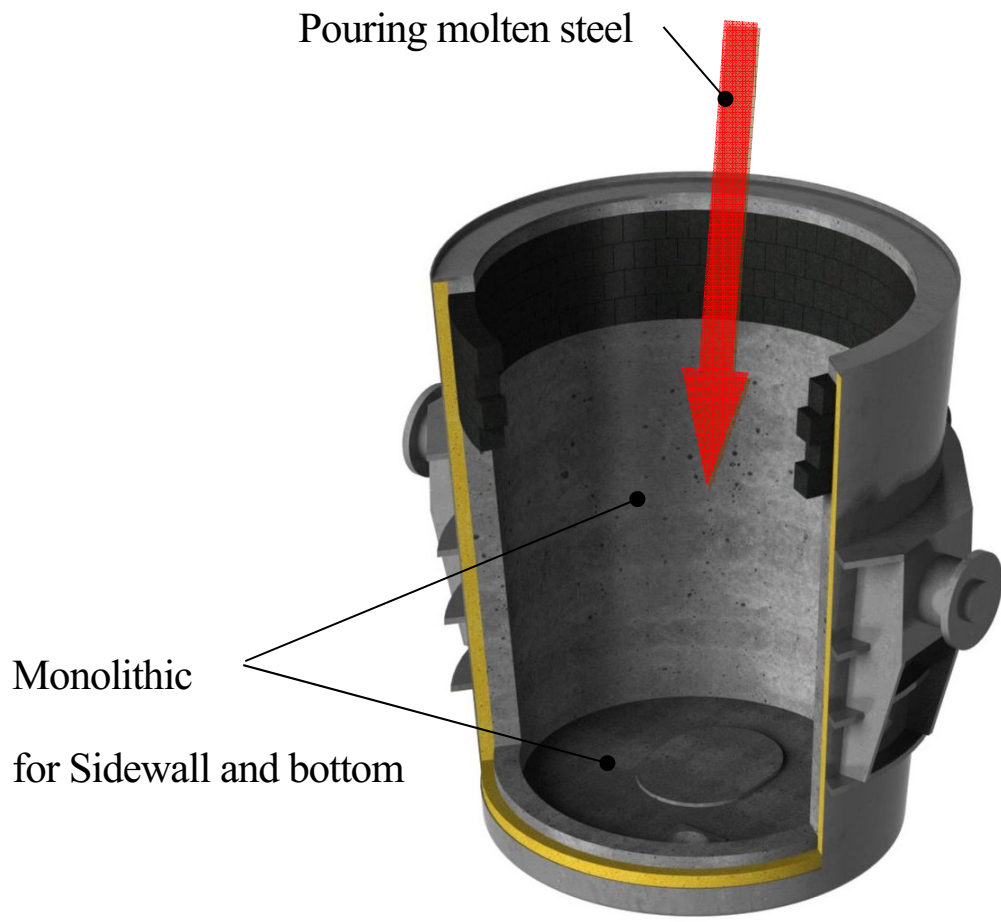


Fig. 4-1 Facility of steel making Ladle.

4.2 供試試料

4.2.1 スピネル質基板試料の作製

基板試料には、3章と同様の手法にて、化学量論組成、すなわちモル比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 50 : 50$ （質量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 72 : 28$ ）のものと、モル比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 61 : 39$ （質量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 80 : 20$ ）の非化学量論組成の2種類を準備した。各基板の大きさは、直径18mmで厚みを3~5mmの円盤状とした。各基板とも、実験前に、エメリー紙（#180~#1500）で研磨し、エタノールで超音波洗浄した。

4.2.2 鉄試料の作製

鋼を模した鉄試料として、酸素含有量を変化させたFe-O合金を準備した。電解鉄（昭和電工製、アトミロン（酸素含有量0.008mass%））を直径5mm、高さ8mmの円柱状に加工した。電解鉄の組成をTable 4-1に示す。鉄中酸素濃度を変化させるために、円柱試料上部に穴を開け、実験毎に異なる量0~0.014gの Fe_2O_3 粉末（純度99.99%）を添加した。結果的に実験後の鉄中酸素濃度が0.0031~0.1512mass%の範囲となった。この際、Fig. 4-3に示すように、 Fe_2O_3 を装入した鉄円柱の上に、別の鉄円柱を重ねることで実験中に Fe_2O_3 粉末が飛散することを防止した。実験前に鉄円柱の表面をエメリー紙にて1500番まで研磨し、エタノール中で超音波洗浄を行った。鉄試料の合計重量は、1.0gとした。

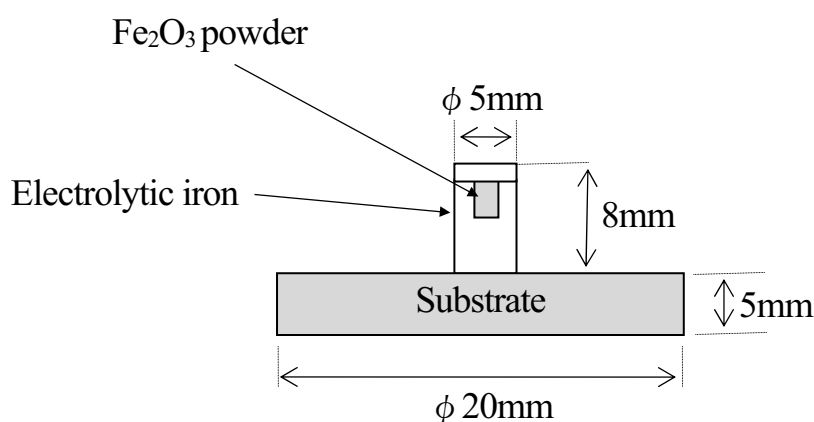


Fig. 4-3 Schematic diagram of electrolytic iron.

Table 4-1 Composition of electrolytic pure iron

Composition	C	Si	S	O	P	N	Mn
/ppm	14	5	8	80	<10	3	1

4.3 実験装置

実験に使用した炉は、ランタンクロマイト発熱体、高純度アルミナ炉心管およびアルミナ支持台からなる電気抵抗炉であり、その概略図を2章のFig. 2-3およびFig. 2-4に示した。基板の直下に熱電対を設置し、その測定温度を実験中の鉄試料温度とした。

4.4 実験方法

溶鉄と基板界面の反応評価は、静滴法で行った。鉄および基板の溶解前後のイメージをFig. 4-4に示す。基板表面をエメリー紙にて1500番まで研磨し、エタノール中で超音波洗浄を行った。その後、基板に付着したエタノール等の不純物を除去する為に1273Kで焼成し、2章のFig. 4-3に示すように、前処理を行った基板の上に鉄試料を乗せランタンクロマイト発熱体を用いた横型電気炉の中央均熱帯に設置し、炉内をいったん減圧した後アルゴンガスを $4.6 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ で流しながら昇温を行った。なお、アルゴンガスは、マグネシウム脱酸炉で精製したのちに使用した。炉内雰囲気調整後、実験温度の1833Kまで加熱し1時間～3時間保持した。その後、炉内を室温まで降温した。電気炉の昇温速度および降温速度は300K/hとした。実験に先立ち基板の生成結晶をX線回折装置（リガク製 RINT2000：以降はXRD）により同定した。また、実験後の基板についてはエネルギー分散型元素分析装置（EDAX製 GENESIS4000：以降はEDS）を備えた走査型電子顕微鏡（日立製 S-3000N）により微細構造の観察および分析を行った。より微小領域の分析には、必要に応じて電界放出型X線プローブマイクロアナライザ（日本電子製 JXA8530F：以降はFE-EPMA）を使用した。さらに酸素分析装置（LECO製 TC-136）を用いて実験後の鉄試料中の酸素濃度を測定した。

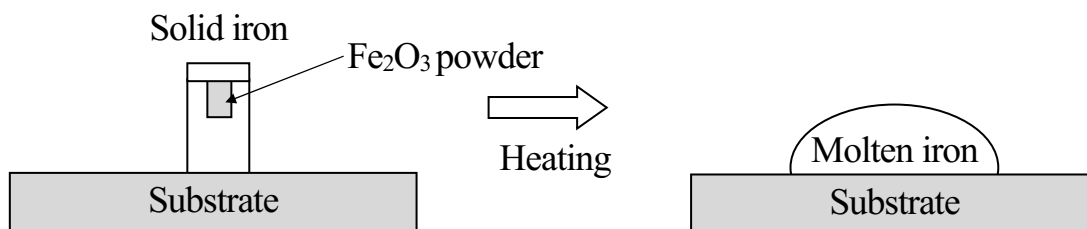


Fig. 4-4 Melting image of iron on substrate.

4.5 実験結果

4.5.1 基板内部の組成変化

篠崎ら¹²⁾によるとスピネルはイオン性結晶であり、Feだけが Fe^{2+} イオンとして結晶中に拡散することはできないとしていることから、本報告でもFeではなく、FeO濃度として検討した。Fig. 4-5- (a) に化学量論組成の $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50MgO 基板を用いた試験後の鉄/スピネル界面において、EDSにより求めた基板中のFeO濃度と界面からの距離の関係を示す。本章では、後述の考察の都合上、この図のように基板の組成をモル濃度で表すことにする。

鉄中酸素濃度 $0.0034\text{mass}\%$ では、界面近傍にてスピネル中にFeOが約 $5\text{mol}\%$ 固溶しているのに対して、鉄中酸素濃度 0.0300 から $0.1079\text{mass}\%$ では約 $15\text{mol}\%$ 固溶している。このことから、鉄中酸素濃度が高いほど、基板へのFeO固溶量が多いことが確認できる。それぞれの鉄中酸素濃度において基板内部へのFeOの固溶は確認されたが、基板内部へ向かうほどその固溶量は減少した。鉄中酸素濃度 $0.0034\text{mass}\%$ については、界面から約 $75\mu\text{m}$ 内部では、FeOは検出されなかった。同様に、鉄中酸素濃度 $0.0300\text{mass}\%$ では約 $100\mu\text{m}$ 、鉄中酸素濃度 $0.0755\text{mass}\%$ では約 $185\mu\text{m}$ 内部ではFeOは検出されなかった。鉄中酸素濃度 $0.1079\text{mass}\%$ のものは、界面から約 $200\mu\text{m}$ の位置でも微量のFeOが検出された。以上のことから、鉄中酸素濃度が高いほど、基板中へより多くのFeOが固溶し、さらにより内部までFeOが拡散していることがわかった。

非化学量論組成の61Al₂O₃-39MgO基板中のFeO濃度と界面からの距離の関係をFig. 4-6- (a) に示す。50Al₂O₃-50MgO基板と同様に、鉄中酸素濃度が高いほど、基板内部へのFeOの拡散が確認された。また、50Al₂O₃-50MgO基板と比較すると、より深い位置までFeOが拡散していることがわかる。

50Al₂O₃-50MgO基板中のMgO濃度と界面からの距離の関係をFig. 4-5- (b) に示す。界面近傍において、鉄中酸素濃度0.0034mass%では、MgOが約45mol%であるのに対して、鉄中酸素濃度0.0300mass%から0.1079mass%では約35mol%であった。界面近傍におけるMgO濃度は、もとの濃度より減少しており、鉄中酸素濃度が高いほど、界面近傍のMgO濃度が減少していることが確認できる。61Al₂O₃-39MgO基板についても、同様の挙動が得られた。基板中のMgO濃度と界面からの距離の関係をFig. 4-6- (b) に示す。

50Al₂O₃-50MgO基板中のAl₂O₃濃度と界面からの距離の関係をFig. 4-5- (c) に示す。鉄中酸素濃度0.0034mass%では、界面近傍のAl₂O₃濃度は、約50mol%であり基板内部まで変化がない。鉄中酸素濃度0.0300mass%から0.1079mass%では、界面ではAl₂O₃が約50mol%であり鉄中酸素濃度が低い場合と変わらないことが確認できる。

61Al₂O₃-39MgO 基板中のAl₂O₃濃度と界面からの距離の関係をFig. 4-6- (c) に示す。61Al₂O₃-39MgO基板については、鉄中酸素濃度によりアルミナ含有量の基板内部方向への差異が確認できる。鉄中酸素濃度が高いほど、FeOの拡散量が増加するため、相対的にAl₂O₃含有量の低下が確認できる。

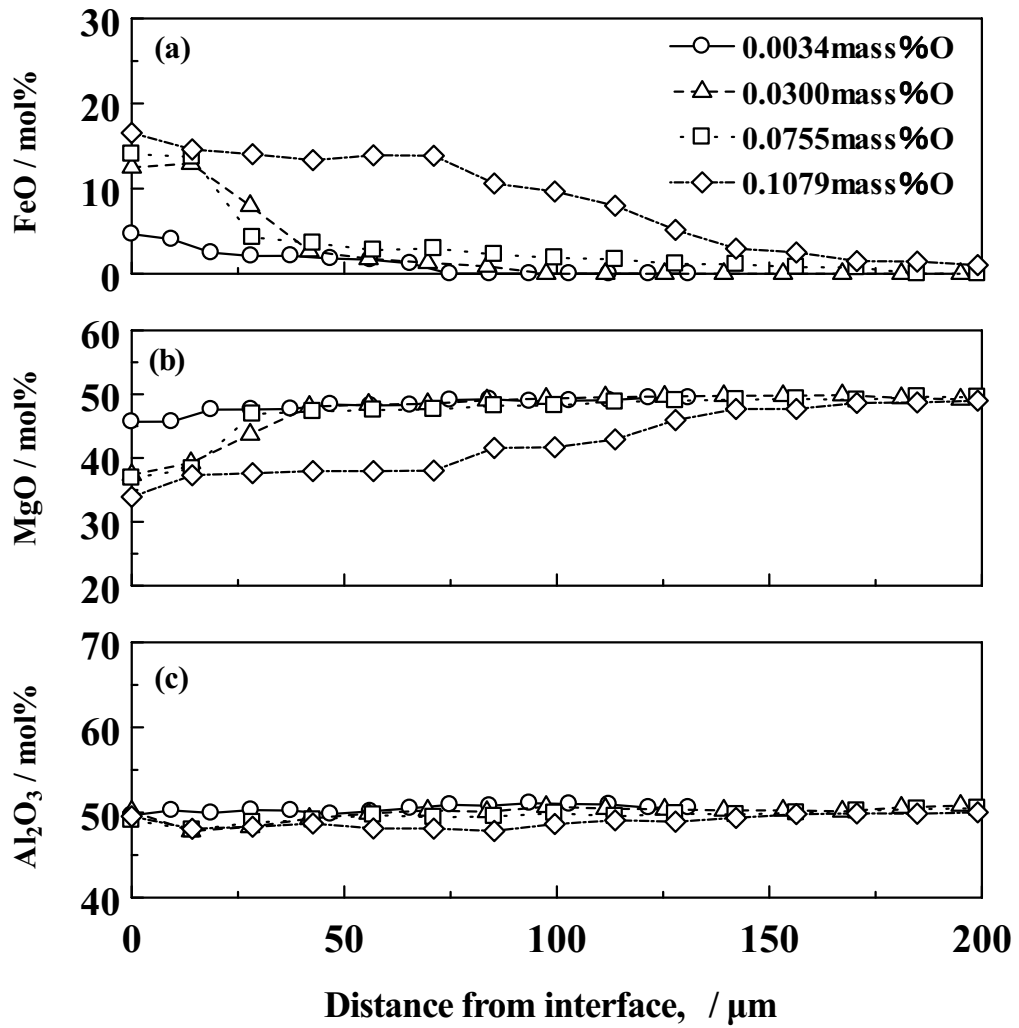


Fig. 4-5 Relation between FeO, MgO or Al₂O₃ concentration and distance from interface of 50Al₂O₃-50MgO substrate.

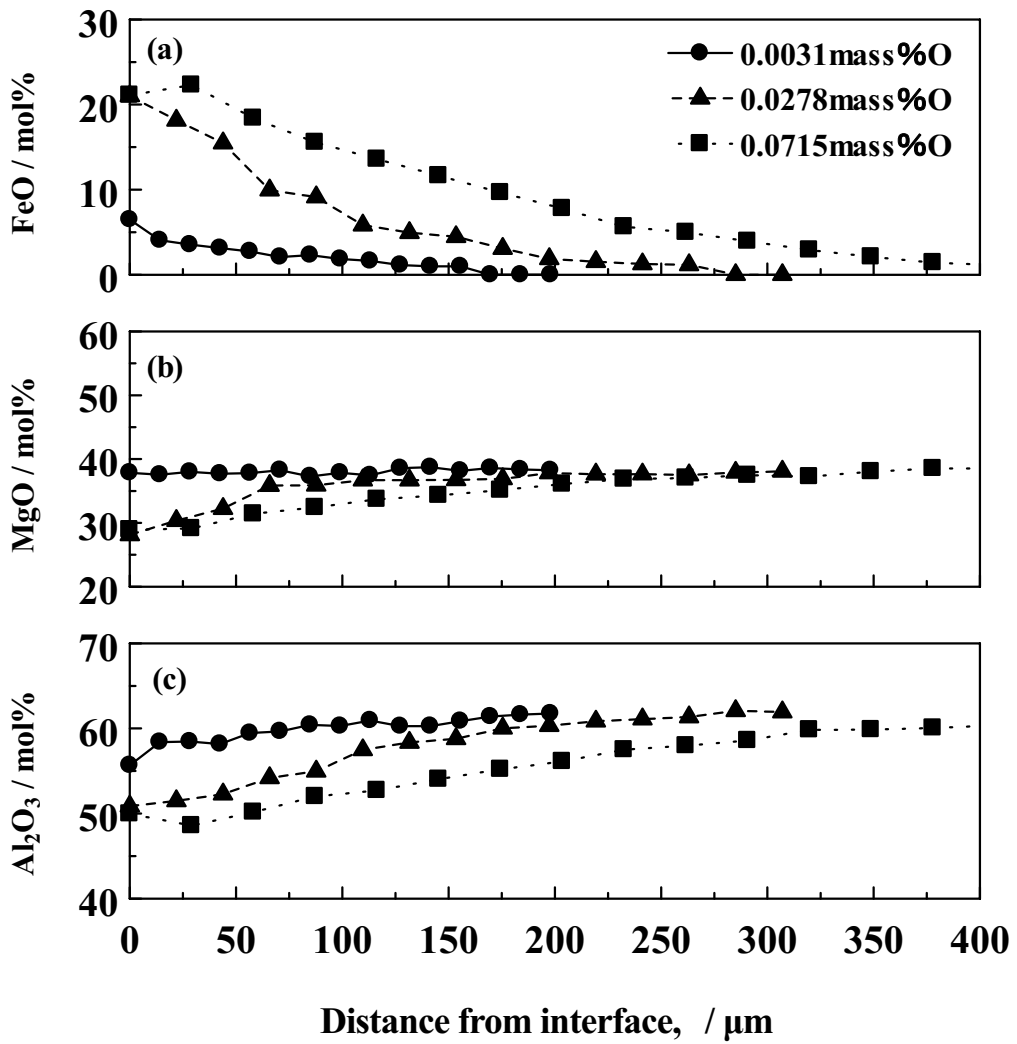


Fig. 4-6 Relation between FeO, MgO or Al₂O₃ concentration and distance from interface of 61Al₂O₃-39MgO substrate.

4.5.2 界面近傍の基板組成と溶鉄中酸素濃度の関係

Fig. 4-5に示した50Al₂O₃-50MgO基板界面のごく近傍の組成を鉄中酸素濃度で整理したものをFig. 4-7に示す。鉄中酸素濃度の増加に伴い基板中FeO濃度も上昇する。Al₂O₃濃度には大きな変化がなく、MgOモル濃度は低下していることが確認できる。このことから、FeOは主にMgOと置換して固溶していることがわかる。61Al₂O₃-39MgO基板中の界面のごく近傍の組成を鉄中酸素濃度で整理したものをFig. 4-8に示す。鉄中酸素濃度の増加により、FeOは増加し、MgOは減少するが、同時に、Al₂O₃も減少する。これは、FeOが基板内部に多く拡散したことにより、MgOとAl₂O₃のモル濃度が低下したためと推察する。

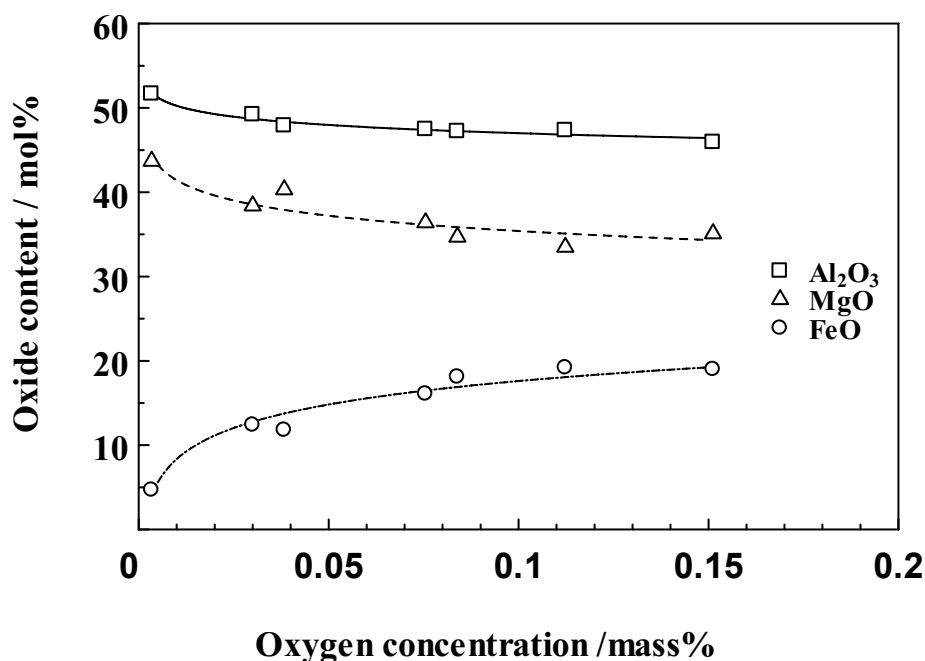


Fig. 4-7 Relation between oxygen concentration in iron and oxides content in substrate in 50Al₂O₃-50MgO substrate.

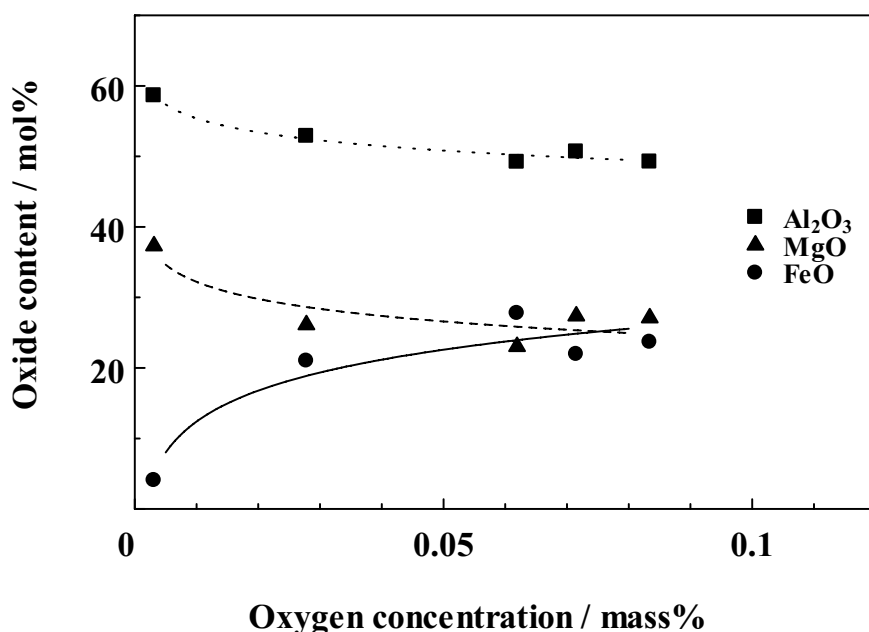


Fig.4-8 Relation between oxygen concentration in iron and oxides content in substrate in 61Al₂O₃-39MgO substrate.

4.5.3 界面でのFeO-MgO相の生成

前報において¹³⁾、¹⁴⁾、ある濃度以上の酸素を含む溶鉄とスピネルが反応すると溶鉄-スピネル基板界面にFeO-MgO相が生成することが分かった。そこで鉄中酸素濃度とFeO-MgO相の生成の関係性を調べた。

Fig. 4-9に試験後の溶鉄-基板界面の例として、50Al₂O₃-50MgO基板を用いた場合のSEM像を示す。(a)の0.0300mass%溶鉄では界面に反応物が生成しないが、(b)の0.0383mass%溶鉄では反応生成物が確認できる。鉄中酸素濃度がこれ以上高い場合には、界面に反応生成物が確認できた。なお、Fig. 4-3に示すように、61Al₂O₃-39MgO基板の場合には、0.0715mass%溶鉄では界面に反応物が生成しないが、0.0834mass%溶鉄では反応生成物が確認できた。50Al₂O₃-50MgO基板の場合よりも高い鉄中酸素濃度で反応生成物が生じることが分かった。前報同様、EDS分析によりこの反応生成物はFeO-MgO相であることを確認した (Fig. 4-11)。反応相が微小な場合には、より微小な領域の分析が可能なEPMA分析により確かめた。この反

応相は、その形状が丸みを帯びていること、およびその組成から実験中は液体または固液共存状態¹⁵⁾であったことが推察される。反応生成物の組成と鉄中酸素濃度の関係をFig. 4-12に示す。非化学量論組成基板のデータは少ないが、化学量論組成のデータを確認すると、溶鉄中の酸素含有量が多いほど、界面に発生した反応生成物中のFeO濃度が高く、MgO濃度が低いことがわかる。

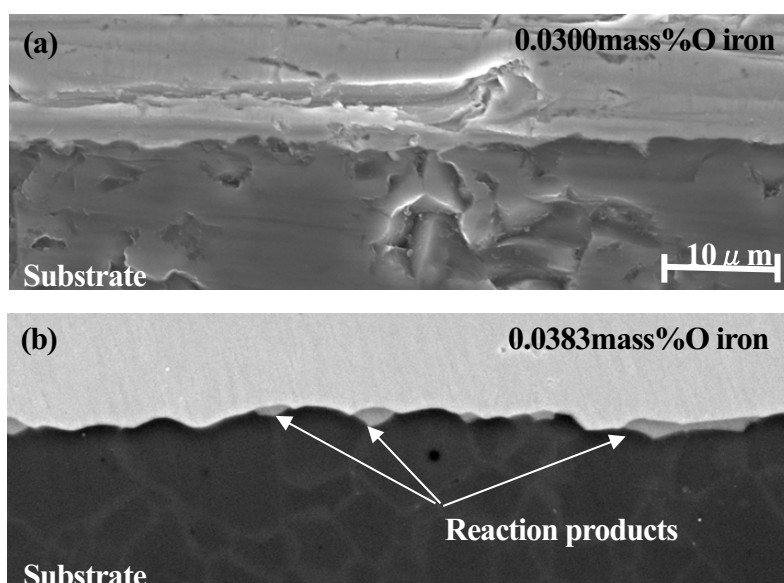


Fig. 4-9 SEM Image of interface between iron and 50Al₂O₃-50MgO substrate.

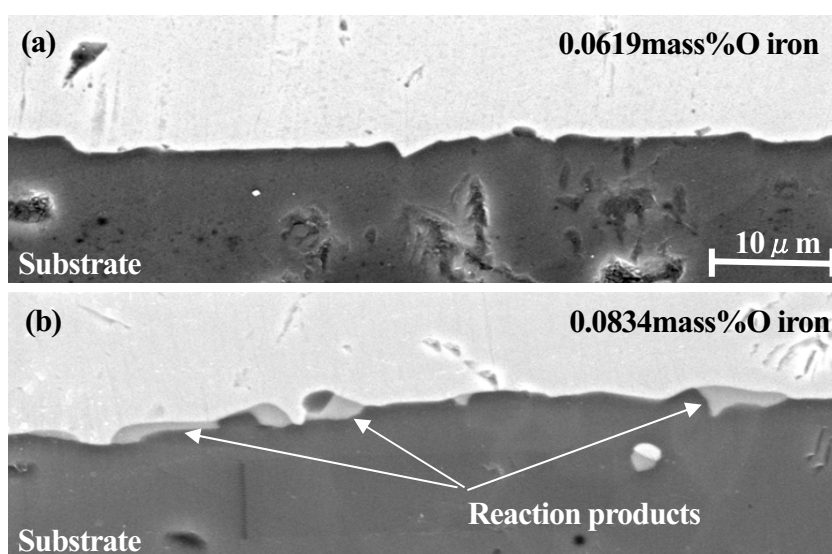


Fig. 4-10 SEM Image of interface between iron and 61Al₂O₃-39MgO substrate.

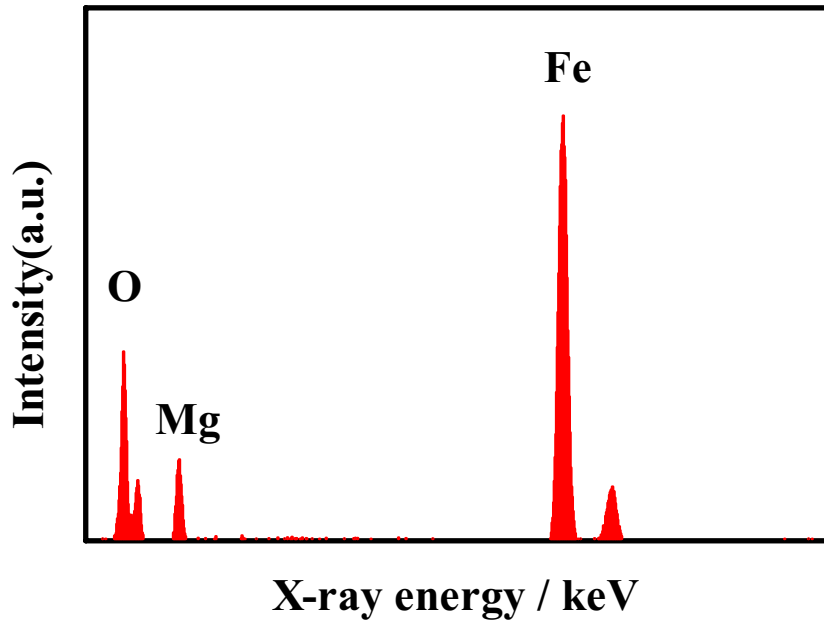


Fig. 4-11 EDS analysis of reaction products at interface.

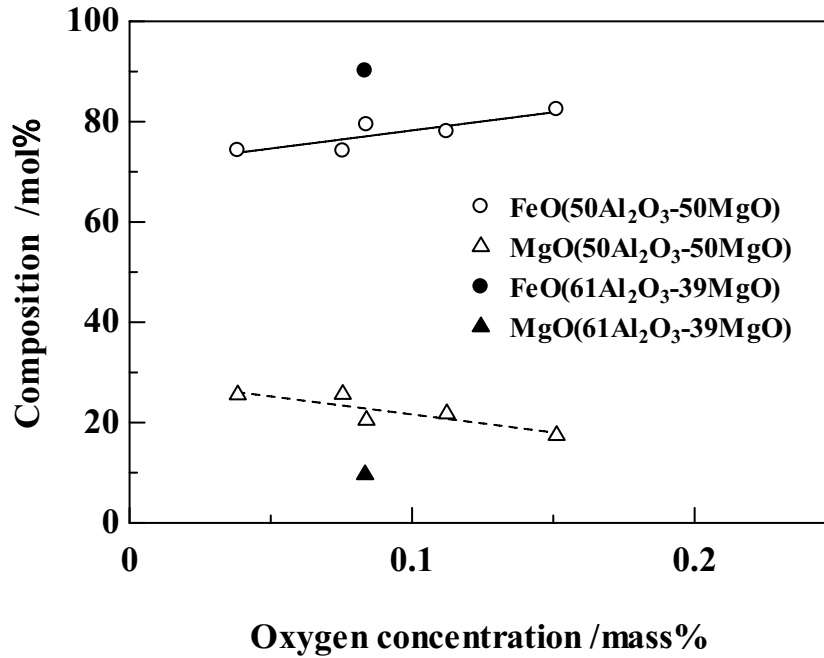


Fig. 4-12 Relation between oxygen concentration in iron and chemical composition of reaction products.

4.6 考察

4.6.1 溶鉄-基板間反応の平衡到達について

本研究では、界面反応の調査と併行して溶鉄の表面張力を静滴法により測定した。Fig. 4-13に、実験後の鉄中酸素濃度が約0.08mass%の鉄試料の表面張力の測定結果を示す。

表面張力は、溶鉄中で表面活性元素として作用する酸素の濃度に大きく影響を受ける¹⁾ことが知られている。Fig. 4-13の結果は、組成の異なるスピネル基板を用いても、鉄中酸素濃度が同程度であれば表面張力の値も同等となることを示している。

前述のように、溶鉄から基板中へのFeとOの移行拡散が起こっており、Fe₂O₃粉から供給された鉄中酸素の一部は、その反応に使われる。とりわけ鉄中酸素濃度が高く非化学量論組成スピネル基板の実験、例えばFig. 4-8に示したように非化学量論組成スピネルの場合においてその反応は顕著である。しかしながら、Fig. 4-13から1833Kでの保持開始初期10min程度は表面張力の値はやや増大する傾向がみられるが、その後ほぼ一定で安定している。このことは1833Kでの保持時間中に鉄中酸素濃度があまり変化しないことを意味している。すなわち、基板中へのFeOの移行拡散は、1833Kに昇温するまでにその大部分は完了していることを示している。Fig. 4-7およびFig. 4-8からわかるように、冷却後の基板にFeOの濃度勾配があることから、当然のことながら保持時間中に基板内部へのFeOの拡散が生じていたはずであるが、その拡散速度は非常に遅くて、表面張力の値に影響するほど溶鉄中の酸素は、低下しなかったことが推察される。

以上のことから、1833Kでの保持時間中に溶鉄中の酸素および界面近傍のスピネル基板中のFeO、さらには界面に生成したFeO-MgO反応相中のFeOの間には平衡が成立しているとして、以後の考察を進める。

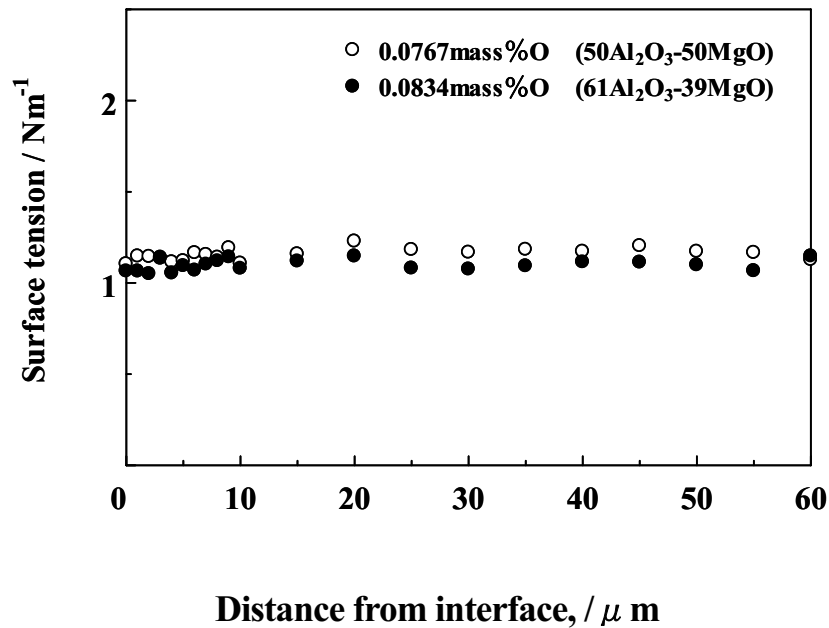


Fig. 4-13 Change with time of surface tension in the case of using iron specimen contained about 0.08mass% oxygen.

4. 6. 2 基板組成と酸化物のモル比について

Fig. 4-5、Fig. 4-6に示した各酸化物の濃度より、 Al_2O_3 に対する FeO と MgO のモル比を求めて、Fig. 4-14およびFig. 4-15に示した。

Fig. 4-14の $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50MgO 基板の場合、界面から基板内部に向けて、 $(\text{FeO}+\text{MgO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比はほぼ1で推移する。Fig. 4-15の $61\text{Al}_2\text{O}_3$ - 39MgO 基板では、界面はモル比が1.0近傍であるが、基板内部に向かってモル比が徐々に低下する傾向にある。 $61\text{Al}_2\text{O}_3$ - 39MgO 基板は、初期から格子間欠陥がある為¹⁶⁾、 $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50MgO 基板と比較しても FeO の拡散が起こりやすく、多量の FeO を取り込むことが考えられる。よって界面近傍では、鉄中酸素濃度が高いほど、スピネル格子中で不足している MgO の部位を FeO で補いながら、化学量論組成の $(\text{FeO}+\text{MgO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が1に近づく。

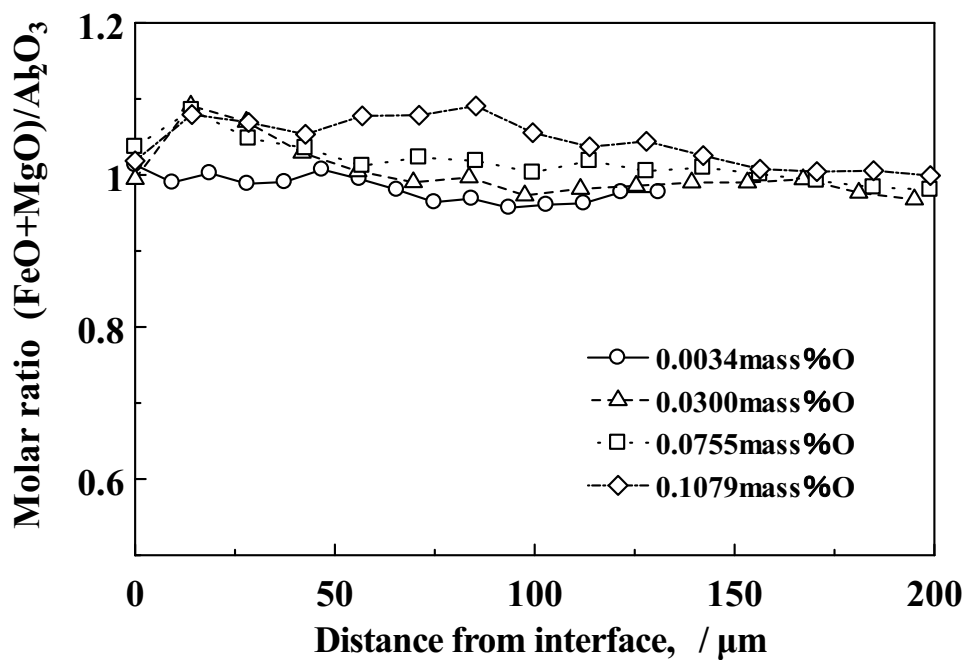


Fig. 4-14 Relation between molar ratio and distance from interface of $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50MgO substrate.

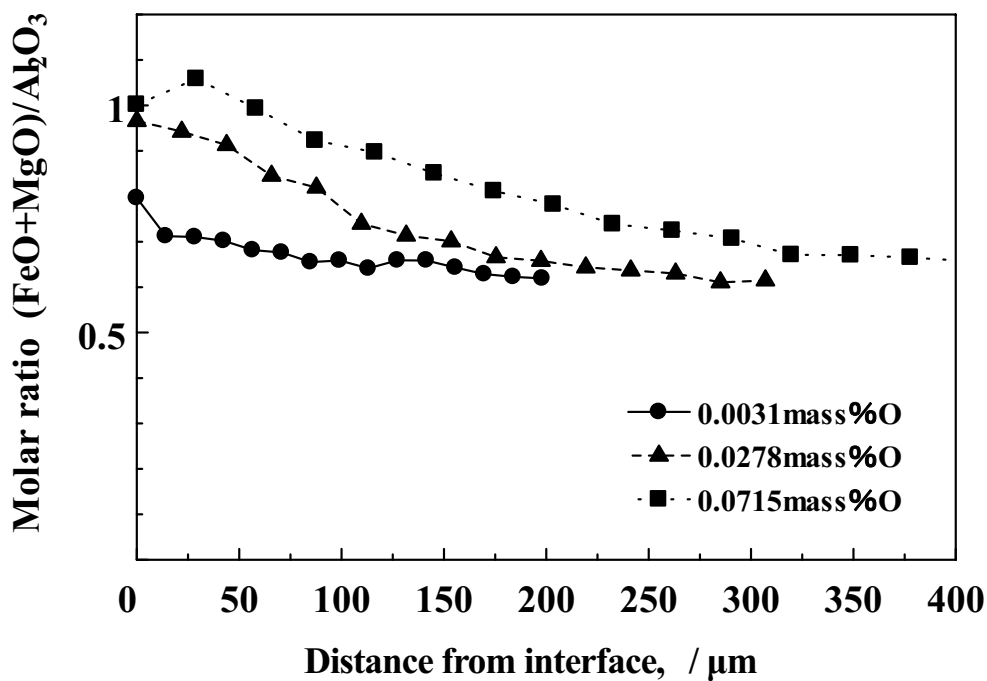


Fig. 4-15 Relation between molar ratio and distance from interface of $61\text{Al}_2\text{O}_3$ - 39MgO substrate.

4.6.3 スピネル中 FeO の熱力学的検討

両基板が溶鉄と反応することにより溶鉄中のFeと酸素がFeOとして基板に拡散することが確認された。そこで、EDSにより得られたFeO濃度を基に溶鉄とスピネルの平衡について検討を行った。

式 (1) から式 (6) に溶鉄とFe_tO間の平衡反応とTaylorらの溶鉄中酸素飽和濃度を基に決定された反応の標準Gibbsエネルギーおよび溶鉄中酸素の活量係数の推奨値¹⁷⁾を示す。



$$\Delta G^\circ = 117700 - 49383 T \text{ (J)} \quad (2)$$

$$\log f_{\text{O}} = (-1750 / T + 0.76) \cdot [\text{mass}\% \text{O}] \quad (3)$$

$$a_{\text{O}} = f_{\text{O}} \cdot [\text{mass}\% \text{O}] \quad (4)$$

$$a_{\text{FeO}} = a_{\text{O}} \cdot \exp(\Delta G^\circ / RT) \quad (5)$$

$$\gamma_{\text{FeO}} = (a_{\text{FeO}} / N_{\text{FeO}}) \quad (6)$$

式 (1) より、溶鉄中の酸素と界面近傍のスピネル基板中のFeO濃度が平衡に達していると仮定して、スピネル中のFeOの活量係数を求めた。ここで、式 (2) は、式 (1) の標準自由エネルギー変化、 R は気体定数、 T は絶対温度、 f_{O} および a_{O} は、鉄中酸素の活量係数と活量、 $[\text{mass}\% \text{O}]$ は、鉄中酸素濃度、 a_{FeO} は、FeO活量、 γ_{FeO} は、FeOの活量係数、 N_{FeO} は、溶鉄と反応後の基板界面近傍におけるFeO濃度のモル分率である。式(5)のFeO活量は液体基準であるので、FeOの融点(1650K)および融解熱(31.34kJ)¹⁸⁾より固体基準に換算した。

FeOの活量係数と鉄中酸素濃度の関係をFig. 4-16に示す。図中●および▲は、FeO-MgO相が生成していたことを表す。また、McLean¹⁹⁾は、ハーシナイトとAl₂O₃が1823Kで共存するときの鉄中酸素濃度を、0.045mass%と報告している。これをもとに鉄中酸素濃度とハーシナイト中のFeOが平衡するときのFeOの活量係数も算出し図中に示した。

50Al₂O₃-50MgOスピネルや61Al₂O₃-39MgOスピネルと比較して、FeOの活量係数の値が低いことがわかる。スピネルは代表的な鉱物のひとつであり、一般にMOとM₂O₃の分子式で表わされる酸化物から生成する複合酸化物である。殆どのスピネルは熱力学的に非常に安定である。

例えば、本研究でも取り扱っているMgAl₂O₄スピネルの生成反応については、下記のように表される¹⁸⁾。



$$\Delta G^\circ = -28.9\text{kJ at } 1833\text{K} \quad (8)$$

MgOやAl₂O₃は、標準生成自由エネルギーが負であることから、酸化物として安定なものであることがよく知られているが、MgAl₂O₄はさらに安定して生成しやすいことがわかる。鉄鋼製錬において生成するスピネル構造の化合物であるハーシナイト (FeAl₂O₄) の生成反応(9)も標準自由エネルギー変化の値 (20.6kJ at 1833K) が負であり、やはりスピネル酸化物は熱力学的に安定であることがわかる。



このことから、スピネル中ではMOとM₂O₃が相互に強く引き付けあつて結合しており、MOとM₂O₃の活量係数は1より小さいことが推察される。 Fig. 4-16からハーシナイト中のFeOの活量係数は0.4であり、このことはFeOとAl₂O₃とが強く結合しており、FeOの活量が理想固溶体の1/2以下しかないことを示している。同じくAl₂O₃の活量係数も1より小さいことになる。同様に、MgAl₂O₄ではMgOとAl₂O₃との強い結合により、両者の活量係数は1より小さいことが考えられる。このように、MgAl₂O₄中ではMgOとAl₂O₃が、FeAl₂O₄中ではFeOとAl₂O₃が強く引き付けあっているが、本研究ではスピネル中にMgOとFeOとが同時に存在しているので、その場合の熱力学的な検討を行った。

化学量論組成および非化学量論組成のスピネル基板を用いた場合とも鉄中酸素濃度が約0.003mass%のとき、すなわち基板中のFeO濃度が5mol%のとき (Fig. 4-7、 Fig. 4-8参照)、 Fig. 4-16より両基板ともFeOの活量係数は0.33と低いが、鉄中酸素濃度が増すと界面近傍のスピネル中のFeO濃度も増大し、それに伴いFeOの活量係数は増大することがわかる。もともとスピネル中に多くのMgOを含有している化学量論組成の基板の方がFeOの活量係数は大き

く、鉄中酸素濃度が約0.03mass%のとき化学量論組成基板中のFeO活量係数はほぼ1に達し、一方非化学量論組成基板の場合、鉄中酸素濃度が約0.06mass%のときFeO活量係数はほぼ1に達する。それ以上の鉄中酸素濃度では、FeO活量係数は1より大きくなっている。さらに鉄中酸素濃度が増大して、FeO活量係数が約1.5となると（図中赤線で表示）、両基板の場合とも溶鉄-スピネル界面にFeO-MgO相が生成している。

以上のことをまとめると、MgOあるいはFeOそれぞれは Al_2O_3 と引き付けあって強い結合状態にあるが、MgOとFeOが共存するとこの両者は相互に相手を排斥し合い、活量係数が増大したものと推察される。FeOの活量係数と同様に、鉄中酸素濃度が増すにつれてスピネル中に多く含まれるようになったFeOのためにMgOの活量係数も増大し、その結果スピネル中の一部のMgOはスピネルから排出され、鉄中のFeおよび酸素と反応してFeO-MgO相を形成したものと推察される。そのFeO-MgO相が生成し始める時のFeO活量係数が約1.5ということを示している。

本研究では、生成したFeO-MgO相中のFeO活量係数も求めたが、その値は1以下であった。 Al_2O_3 が存在しなければ、MgOとFeOは相互に排斥し合うことがないということがわかる。

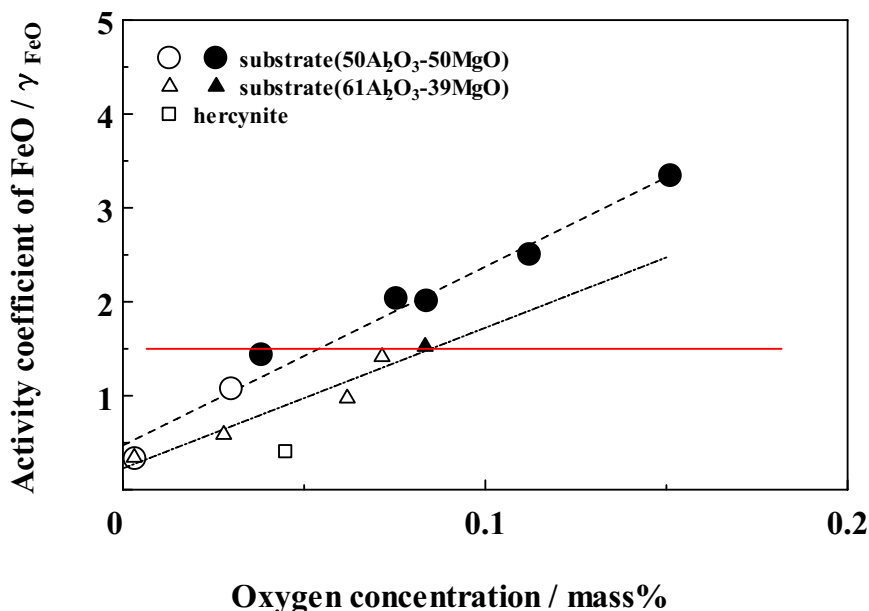


Fig. 4-16 Relation between activity coefficient of FeO and oxygen concentration in iron.

4.6.4 実操業にて参考になること

不定形耐火物に使用されるスピネル質耐火原料は、次の設備に多く使用される。一つは、高炉で鉄鋼石を溶解した後にスラグ（脈石成分）と比重分離する樋という設備。特に樋の銑鉄が触れる部位に使用される。他には、鋼の成分を調整するRHという設備に使用される。

実操業においてスピネル耐火骨材が使用されている上記のRH設備では、酸素濃度は低く10ppm (0.001%)²⁰⁾以下であり、樋設備においても溶銑 (Fe-C合金) が耐火物に触れるため酸素濃度は非常に低いことが考えられる。しかし樋は上部を大気中に開放された設備となっており、大気中やスラグ成分を介して、酸素が進入してくることも十分考えられる。

Fig. 4-5およびFig. 4-6に2種類のスピネル質基板に進入するFeOの界面からの距離は、溶鉄中の酸素濃度が同程度の場合、50Al₂O₃-50MgO基板（化学量論組成）よりも61Al₂O₃-39MgO基板（非化学量論組成）のスピネルの方が、より基板内部までFeOが進入していることが分る。これは、61Al₂O₃-39MgO基板は、初期から格子間欠陥がある為、50Al₂O₃-50MgO基板と比較してもFeOの拡散が起りやすいと考察した。また、Fig. 4-9およびFig. 4-10より61Al₂O₃-39MgO基板は、50Al₂O₃-50MgO基板の場合よりも高い鉄中酸素濃度で反応生成物が生じることが分かった。

つまり同程度の酸素濃度であれば、61Al₂O₃-39MgO基板のほうが、50Al₂O₃-50MgO基板よりもFeO-MgO反応相を作り難いといえる。まとめると、非化学量論組成基板は、FeOは進入しやすいが、形状から液相化していた反応生成物は作り難いと考えられる。

実操業では、溶銑の温度が高くなった場合に非化学量論組成のスピネルを耐火骨材として使用したほうが寿命改善する効果が大きかった。

4.7 結言

鉄中酸素濃度を変化させた溶鉄と MgAl_2O_4 スピネル質基板（化学量論組成である $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50MgO 基板、非化学量論組成である $61\text{Al}_2\text{O}_3$ - 39MgO 基板）との反応を調査した。基板成分の組成変化を測定し、その結果をもとに熱力学的な検討を行い、以下のことが明らかとなった。

- (1) 両スピネル基板とも、鉄中酸素濃度が高いほど、多くの FeO が基板内へ固溶しており、 $61\text{Al}_2\text{O}_3$ - 39MgO 基板の方が基板内部のより深い位置まで FeO が拡散していることが確認できた。
- (2) 溶鉄との反応により、 $50\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50MgO 基板においては鉄中酸素濃度が約 $0.04\text{mass}\%$ 以上で、 $61\text{Al}_2\text{O}_3$ - 39MgO 基板においては同じく約 $0.08\text{mass}\%$ 以上で、溶鉄-基板界面に FeO - MgO 相が生成した。
- (3) 両基板とも鉄中酸素濃度の増加に伴い、それと平衡するスピネル中 FeO の活量係数が増加する。その結果、活量係数が 1.5 以上になるとスピネル中の一部の MgO はスピネルから排出され、鉄中の Fe および酸素と反応して FeO - MgO 相を形成したものと推察される。

4.8 参考文献

- 1) 中島, 内藤, 磯本, 岸本, 森: 鉄と鋼, 78(1992), 1674-1680.
- 2) 余, 向井, 川崎, 古里: 日本セラミックス協会, 101(1993), 533-539.
- 3) 北村, 丸岡: 界面層制御による固体酸化物の熔融スラグへの高速溶解 (2012)
- 4) 瀧内, 谷口, 篠崎, 向井: 日本金属学会誌, 55[1] 44-49 (1991).
- 5) 中島, 滝平, 森, 篠崎: 日本金属学会誌, 55 [11] 1199-1206 (1991).
- 6) 荻野, 原, 足立, 桑田: 鉄と鋼, 59[1]28-32 (1973).
- 7) 野城, 荻野: 耐火物, 41 [1] 27-31 (1989).
- 8) 田中, 篠崎, 向井: 耐火物, 44 [2] 58-64 (1992).
- 9) 深見, 市川, 篠崎, 石川: UNITECR 2011 Congress, (2011) 2-E-3.
- 10) 山口明良: アルミナ系耐火物 - 現状と今後 - (2007).
- 11) 深見直孝: 九州工業大学 学位論文 (2010)
- 12) 篠崎, 高橋, 向井: 日本金属学会誌, 59 [10]1018-1023 (1995).
- 13) 深見, 川岸, 篠崎, 和才: 耐火物, 60 [6] 286-292 (2008).
- 14) 深見, 川岸, 篠崎, 和才: 耐火物, 61 [11] 593-601 (2009).
- 15) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, J. The American Ceramic Society, (1969) 36.
- 16) 篠崎: 高温学会誌, 23 5 174-179 (1997).
- 17) Recommended equilibrium value of steelmaking reaction: Japan Society for the Promotion of Science, 19 Committee (1984) 99.
- 18) Ihsan Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH (1989) 48, 560, 868, 869
- 19) McLean and R. G. Ward: J Metals 17 (1965) 526.
- 20) 新日本製鉄 (株) : 鉄と鉄鋼が分る本 (2004) p75.

第 5 章 実炉向け 炭化ケイ素質耐火モルタルの開発

5.1 緒言

本章では、不定形耐火物の一例として開発した、炭化ケイ素質耐火モルタルに関する研究について述べる。鉄鋼製錬の操業過程において、高炉からは炭素成分を多く含んだ、溶銑が排出される。排出された溶銑は、炭素成分を除く製鋼工程に移送する前の一時的に保持する容器である、溶銑鍋やトーピードカーに保持される。これらの容器では、溶銑を保持して移送させる目的以外に、容器内で溶銑中の珪素や硫黄成分を低減させる溶銑予備処理が行われる。最終製品である鋼の高清浄度化を目的として、今後も溶銑予備処理の活用が進むと考えられる。^{1),2)} 近年多様化する溶銑予備処理に対応する目的で、溶銑に対して高耐食性をもった $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 質耐火れんがの溶銑鍋やトーピードカーの内張り耐火材料としての使用が一般的になった。³⁾⁻⁶⁾ これらの耐火れんがは、不定形耐火物である耐火モルタルと合わせて構造体として築造される。

モルタルとは、最大粒度0.5mm-0.3mm程度のペースト状の目地材料のことであって、煉瓦の表面全体に数mm塗布し、煉瓦と煉瓦を接着する接合材として使用される。モルタルの目地を適度に調整することにより、れんが寸法のばらつきを吸収し、荷重を均等に支持して接合し、築造体に構造体としての強度を与える。また、炉壁を気密に接合し、継ぎ目からの空気の進入や漏れを防ぎ、熔融金属やスラグの進入を防止する役割を持つ。⁷⁾

耐火モルタルは、耐火れんがと一体となって築造されるため、耐火モルタルもしくは耐火れんがの一方の品質が不良の場合、良好な耐用は得られない。その一つの現象として目地溶損⁸⁾⁻¹⁰⁾が挙げられる。目地溶損とは、れんが間に挟まれたモルタルが、溶銑やスラグによって先行して溶損され、構造体としての悪影響を与える現象であり、過度に目地溶損が進行した場合は、煉瓦の脱落などに繋がり操業に支障をきたす。溶銑鍋やトーピードカーに使用される耐火れんがについての報告は多いものの、耐火モルタル自体の性能向上について検討した報告例は少ない。そこで、本章では、溶銑鍋やトーピードカーに使用可能な炭化ケイ素を含んだ耐火モルタルの耐食性について詳細な検討を行った。

5.2 供試試料作製

Table 5-1に使用した耐火モルタルの化学成分を示す。Al₂O₃-SiC-C質、MgAl₂O₄質、SiC質、Al₂O₃質、MgO質およびAl₂O₃-MgO質モルタルについて検討した。Al₂O₃-SiC-C質であるAは従来製品である。主要成分をスピネル質およびSiC質に変更したものをBおよびCとした。比較対象として、主要成分をAl₂O₃質、MgO質、Al₂O₃-MgO質からなるものを選定した。各種モルタルは0.3mm篩以下の粉末を使用した。また、その他成分は、モルタルの作業性を出すために粘土を添加しており、Al₂O₃、SiO₂成分等が増加した。

Table 5-2には、耐食性試験に使用したスラグの化学成分を示す。スラグは組成をCaO/SiO₂=1.2に合わせた合成スラグを使用した。

Table 5-1 Chemical composition of mortar

		A	B	C	D	E	F
Chemical composition /mass%	Al ₂ O ₃	82	2	2	94	2	72
	MgO					92	22
	MgAl ₂ O ₄		92				
	SiC	10		92			
	C	5	3	3	3	3	3
	SiO ₂	2	2	2	2	2	2

Table 5-2 Chemical composition of Slag

Chemical composition /mass%	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
	49.5	41.4	5.0	4.1

5.3 実験方法

5.3.1 耐食性試験方法

耐食性の評価として回転侵食法を用いた。Fig. 5-1に回転侵食法に使用した試料の概略図を示す。回転侵食試験片はAl₂O₃-SiC-C質れんがに各種モルタルを厚さ4mmになるように挟み込み、これらをAl₂O₃-SiC-C質キャストブルに鑄込むことで作製した。この試験片を円筒状に

6個組み合わせ、合わせた試験片をFig. 5-2の概略図に示したにドラム型の回転侵食試験炉の内張りにセットした。回転侵食試験では、ドラムを10rpmにて回転させながら、合わせた試験片の内部を酸素-LPGガスバーナーにて1823Kに保持し、スラグを投入した。Table 5-2に示す組成のスラグを使用し、試験中30分毎に交換を行った。試験時間を3時間にした場合と9時間にした場合とそれぞれ実施した。回転侵食試験装置の概略図をFig. 5-2に、試験装置の写真をFig. 5-3示す。回転侵食試験前のモルタル寸法および回転侵食後のモルタル寸法を測定し、その差を時間当たりの溶損速度として評価した。

$$\text{溶損速度 (mm/h)} = [(\text{試験前モルタル高さ} - \text{試験後のモルタル高さ}) / \text{試験時間}] \times 100 (\%)$$

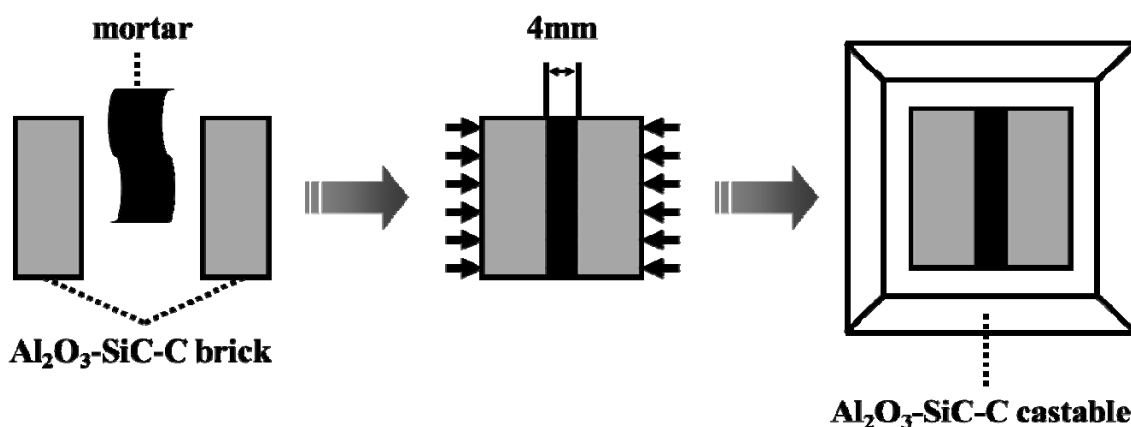


Fig. 5-1 Test piece of mortar in rotary erosion test.

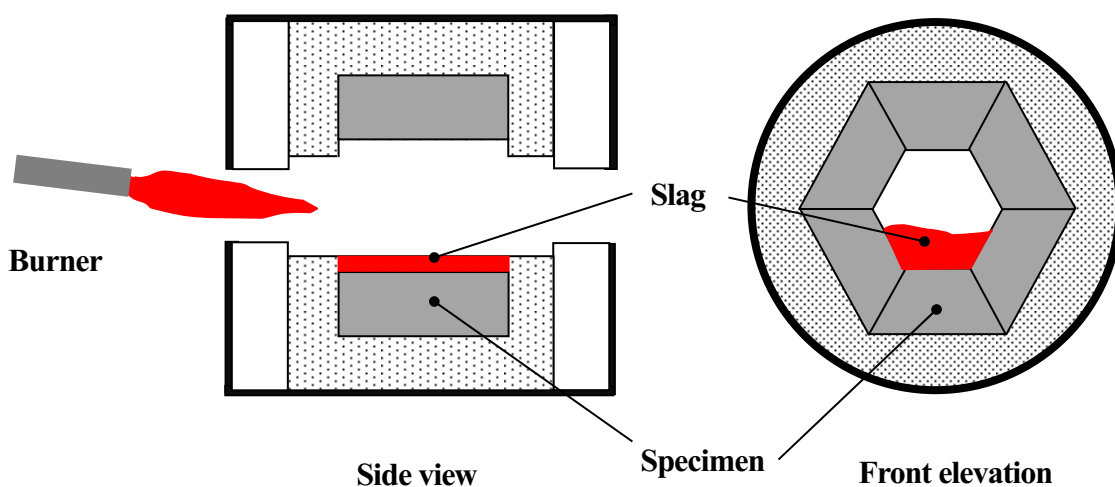


Fig. 5-2 Schematic diagram of rotary erosion test equipment.



Fig. 5-3 Photograph of rotary erosion test equipment.

5.3.2 気孔率、炭化ケイ素減少率の測定方法

Table 5-1の各種モルタルを水量17mass%で加水して混練し、 ϕ 50mm \times 25mmの型枠に鑄込み383Kで乾燥後、供試試料とした。鱗状黒鉛を詰めた容器内で試料を焼成することで還元雰囲気での焼成とした。見かけ気孔率は、JIS R 2205に準じて測定した。SiC減少率は、モルタル中のSiC量 (mass%) をJIS R 2011 に準じて測定した。乾燥および還元雰囲気において焼成後のモルタル中のSiC量を測定し以下の式からSiC減少率を算出した。

$$\text{SiC減少率} = [(\text{乾燥後SiC量} - \text{焼成後SiC量}) / \text{乾燥後SiC量}] \times 100 (\%)$$

モルタルの微細構造観察および化学分析には、エネルギー分散型X線分光器付き (Genesis4000、EDAX) の走査型電子顕微鏡 (S-3000N、日本電子) を用いて行った。また、モルタルの鉱物組成同定には、X線回折 (RINT 2000、リガク) を用いて測定した。

5.4 実験結果および考察

5.4.1 溶損速度について

Fig. 5-4に試験温度1824K、試験時間3時間とした回転侵食試験後の各種モルタルの溶損速度を示す。Fig. 5-4より、MgO質モルタルの溶損速度が最も小さく耐食性に優れていることが分かる。一方、 Al_2O_3 質、 Al_2O_3 -MgO質モルタルの溶損速度は大きくMgO質モルタルの溶損速度と比較して5倍以上であった。 Al_2O_3 -SiC-C、SiC質モルタルの溶損速度はMgO質モルタルの溶損速度に次いで小さく、 MgAl_2O_4 質は比較的溶損速度が大きかった。Fig. 5-4より、耐食性に優れていたMgO、 Al_2O_3 -SiC-C、SiC質モルタルについて試験時間を9時間にした回転侵食試験後のモルタルの溶損速度をFig. 5-5に示す。試験時間3時間の場合ではMgO質モルタルの溶損速度が最も小さかったが、試験時間が9時間の場合ではMgO質モルタルの溶損速度は大きくなり、3種のモルタルのうち最も耐食性が悪かった。MgO質モルタルは内部の深い位置までスラグと反応すると考えられ、試験時間が延長されたことによってスラグとの反応がより顕著となり、MgO質モルタルがスラグに取り込まれ、耐食性が悪化したと考えられる。試験時間が9時間になっても Al_2O_3 -SiC-C質モルタルの溶損速度はほとんど変わらなかった。Fig. 5-5より、Table 5-1におけるモルタルの中でSiC質モルタルが最も長時間の使用に耐えうることが確認できた。

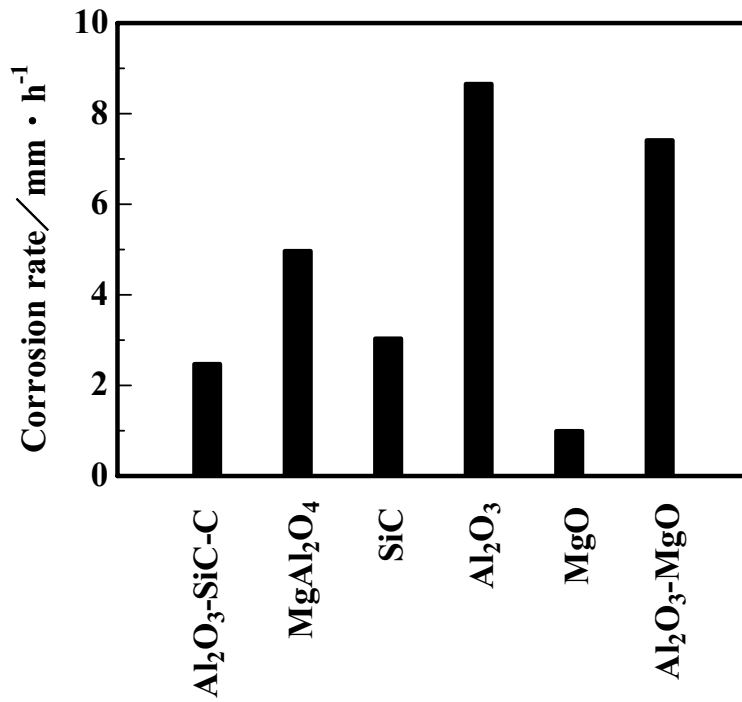


Fig. 5-4 Corrosion rates of various mortars of corrosion test for 3 hours.

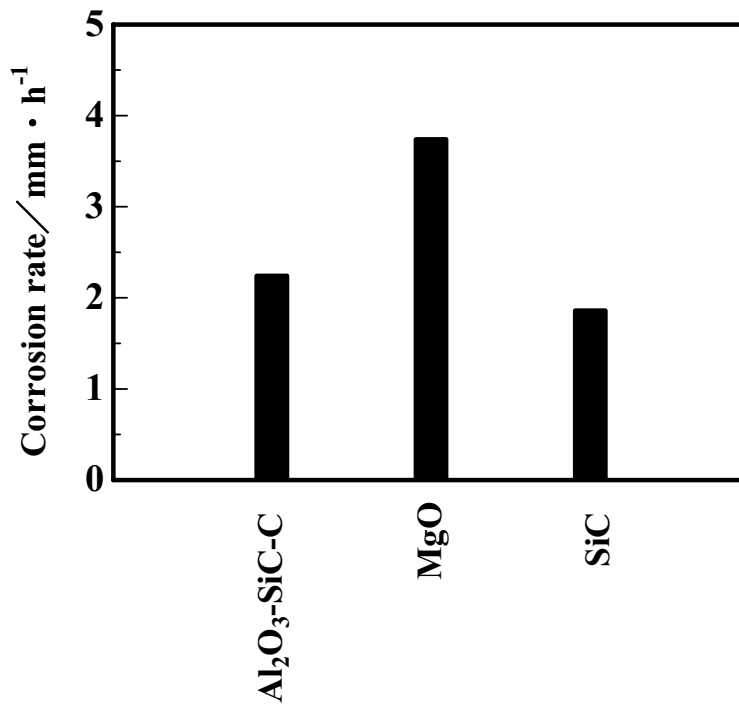


Fig. 5-5 Corrosion rate of Al₂O₃-SiC-C mortar, MgO mortar and SiC mortar of corrosion test for 9 hours.

5.4.2 炭化ケイ素質モルタルへのTiO₂添加の影響

5.4.1の結果より、長時間の使用に耐えうるモルタルとしてSiC質モルタルを選定し、TiO₂添加の影響を調べた。TiO₂はAl₂O₃、MgAl₂O₄、MgO-CaO成分などの焼結性を向上させ、組織を緻密化することが報告されており¹¹⁾⁻¹³⁾、本研究においてTiO₂を添加することによってSiC質モルタルの焼結性を向上させ、高耐用化することを試みた。Table 5-1に示すSiC質モルタルに対しTiO₂(中心粒径1 μm)を2.5mass% ~10 mass%添加したモルタルを使用した。Fig. 5-6にTiO₂添加量と1824Kでの回転侵食試験における溶損速度との関係を示す。回転侵食試験の試験時間は9時間とした。Fig. 5-6より、TiO₂添加量が2.5mass%より多くなると添加量の増加に伴い徐々に溶損速度が増加したことから、TiO₂添加量2.5mass%のSiC質モルタルが最も溶損速度が最も小さく長時間の耐用に優れていた。

SiC質モルタルの溶損速度が低下するTiO₂添加量が存在したことを考察するため、SiC質モルタルの見掛け気孔率およびSiC減少率を測定した。また、X線回折、SEM-EDXによって鉱物組成の同定、微細構造の観察を行った。ここではTiO₂添加量1.0mass%のSiC質モルタルについても調査した。

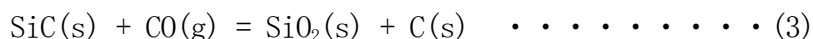
Fig. 5-7にTiO₂添加量と回転侵食試験後におけるSiC質モルタルの見掛け気孔率の関係を示す。TiO₂無添加およびTiO₂添加量2.5mass%のSiC質モルタルの見掛け気孔率は同等であった。TiO₂添加量が5mass%以上になると、急激に見掛け気孔率が増加した。Fig. 5-8に還元雰囲気において1723K焼成後のSiC質モルタルのX線回折を示す。Fig. 5-8の右図は左図の39~46°の範囲の回折パターンを拡大表示したものである。Fig. 5-8の左図より、大部分の回折ピークはSiCであることが分かる。しかしながら、拡大した右図より、42°付近にTiCの回折ピークが検出された。TiCの回折ピークはTiO₂添加量5mass%以上で検出され、TiO₂添加量10mass%になるとそのピークはより顕著に現れた。TiO₂およびTiCの密度はそれぞれ4.25、4.91g・cm⁻³であり、SiC質モルタルの組織内にTiO₂からTiCが生成すると体積収縮すると考えられる。さらにFig. 5-7においてTiO₂添加量5.0mass%以上で急激に見掛け気孔率が増加した要因はTiC生成による体積収縮と推察する。

Fig. 5-9に、1723Kの還元雰囲気においてSiC質モルタルを焼成したときのSiC減少率とTiO₂添加量の関係を示す。Fig. 5-9より、TiO₂無添加のSiC質モルタルと比較してTiO₂添加量1.0、2.5mass%のSiC減少率は低かった。一方、TiO₂無添加のSiC質モルタルと比較してTiO₂添加量10mass%のSiC減少率は高かった。

山口、高橋ら^{14),15)}によるとカーボンを含む耐火物中には(1)式に示すようにカーボンが酸化されCOガス雰囲気であることを報告している。



SiCはこのCOガスによって(2)、(3)式によって酸化され同時にカーボンを析出する。



本研究では、回転侵食試験においてSiC質モルタルはAl₂O₃-SiC-C質れんがに挟まれていること、還元雰囲気焼成においてSiC質モルタルは鱗状黒鉛で覆われていることから、Cの酸化によりCO雰囲気中でSiC質モルタル中のSiCの酸化が進行したと推察される。つまり、Fig. 5-9におけるSiC減少率はSiCの酸化の進行率であり、TiO₂添加量1.0、2.5mass%のSiC減少率が低かったことから、この範囲では、TiO₂添加によってSiCの酸化抑制効果があると考えられる。

Fig. 5-10に還元雰囲気において1723Kで焼成後のSiC質モルタルのSEM像およびTiのK α 線のマッピング像を示す。Fig. 5-10のSEM像から、TiO₂添加量に対し組織に明確な違いはなく組織に対するTiO₂添加量の影響を把握することはできなかった。しかしながら、TiのK α 線のマッピング像から、TiO₂添加量1.0、2.5mass%ではTiが全体的に分布しているのに対し、TiO₂添加量10mass%ではTiの濃い部分と存在しない部分があり、TiO₂が凝集している部分が存在することがわかった。本研究で使用したTiO₂粉末の中心粒径は1 μ mと小さい。Fig. 5-9のTiO₂添加量1.0、2.5mass%のSiC減少率が低かった要因として、TiO₂がSiC質モルタル全体に分布することでSiCを覆い、SiCの酸化を抑制したと考えられる。

以上の結果から、SiC質モルタルの耐食性に及ぼすTiO₂の影響について以下のように推察した。TiO₂添加量が2.5mass%より多いとSiC質モルタルの溶損速度は増加し、SiC質モルタル

の見掛け気孔率は増加した。TiO₂添加量の増加に伴うSiC質モルタルの見掛け気孔率の増加が溶損速度の増加の要因として考えられた。また、SiC質モルタルの見掛け気孔率の増加はTiC生成による体積収縮が影響していると考えられた。TiO₂添加量2.5mass%以下では、TiO₂無添加のSiC質モルタルと比較してSiCの減少率が小さかった。この要因としてTiO₂がSiC質モルタルの全体に分布してSiCの酸化を抑制したと考えられた。適正量のTiO₂によってSiCの酸化が抑制され、融点が低くスラグに対する耐食性に劣るSiO₂の生成量が抑制されることがTiO₂添加量2.5mass%のSiC質モルタルが最も耐食性に優れた要因として推察した。

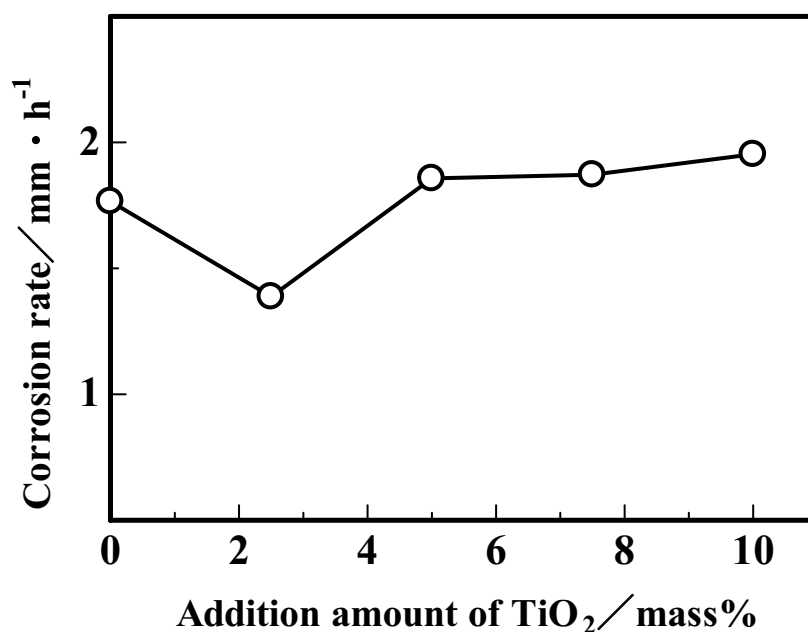


Fig. 5-6 Relation between corrosion rate and addition amount of TiO₂.

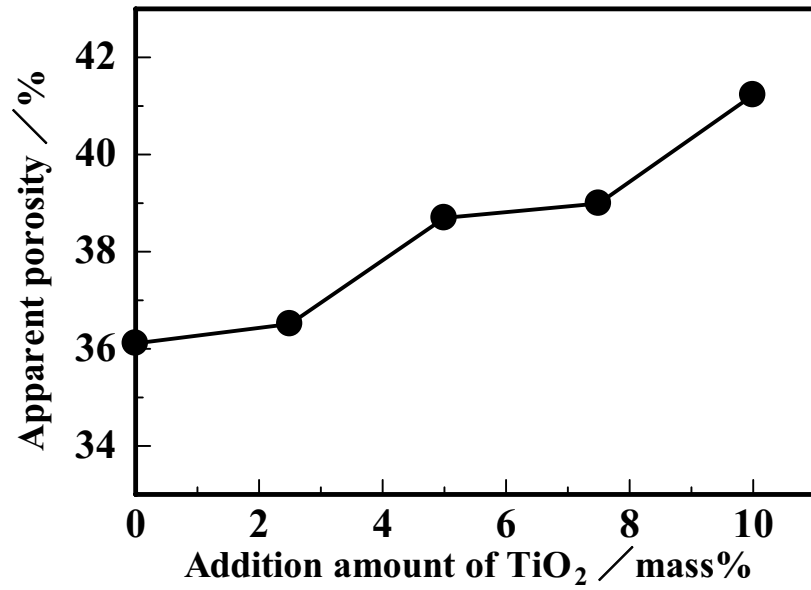


Fig. 5-7 Relation between apparent porosity and addition amount of TiO₂.

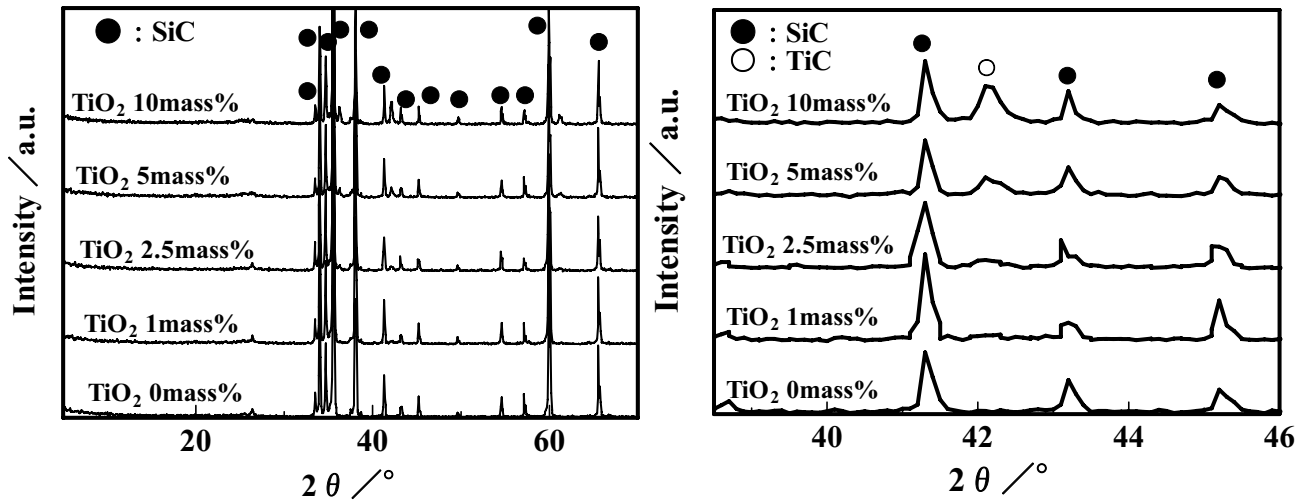


Fig. 5-8 X-ray diffraction patterns of SiC-TiO₂ mortar.

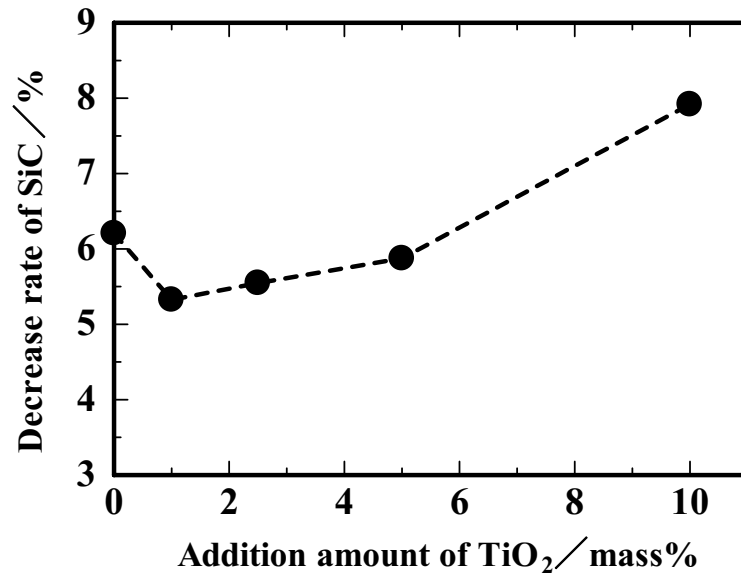


Fig. 5-9 Relation between decrease rate of SiC and addition amount of TiO₂.

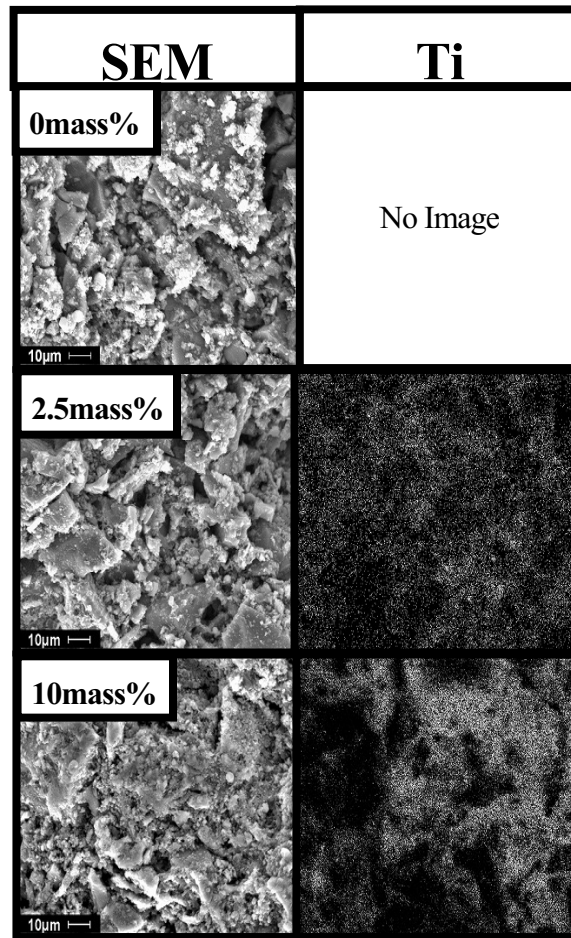


Fig. 5-10 SEM images and Ti-K α mapping of SiC-TiO₂ mortar.

5.4.3 実機における使用状況

本研究を基にして開発したSiC-TiO₂質モルタルを新日鐵住金株式会社大分製鐵所の溶銑鍋にて使用した。溶銑鍋では、通常Al₂O₃-SiC-C質れんがを使用し、れんが同士を接着する際に目地としてAl₂O₃-SiC-C質モルタルが使用される。使用後の溶銑鍋の写真をFig. 5-11に示す。この写真でも分るようにれんが間の接着面に使用したモルタルが先行して損耗する、目地溶損という現象がはっきりと確認できる。開発したSiC-TiO₂質モルタルを使用した場合、従来使用していたAl₂O₃-SiC-C質モルタルと比較して目地溶損が少ないことが確認できた。

溶銑鍋で使用した後のれんがの断面図をFig. 5-12に示す。目地溶損が少ないとれんがの損耗も小さいことが確認できた。Fig. 5-13に従来のモルタルおよびSiC-TiO₂質モルタルを使用した場合の溶銑鍋の寿命指数を示す。SiC-TiO₂質モルタルを使用すると従来使用していたモルタルと比較して溶銑鍋の寿命を24%延長できた。開発したSiC-TiO₂質を適用し、目地溶損を抑制することによって溶銑鍋の耐用を延長することができた。

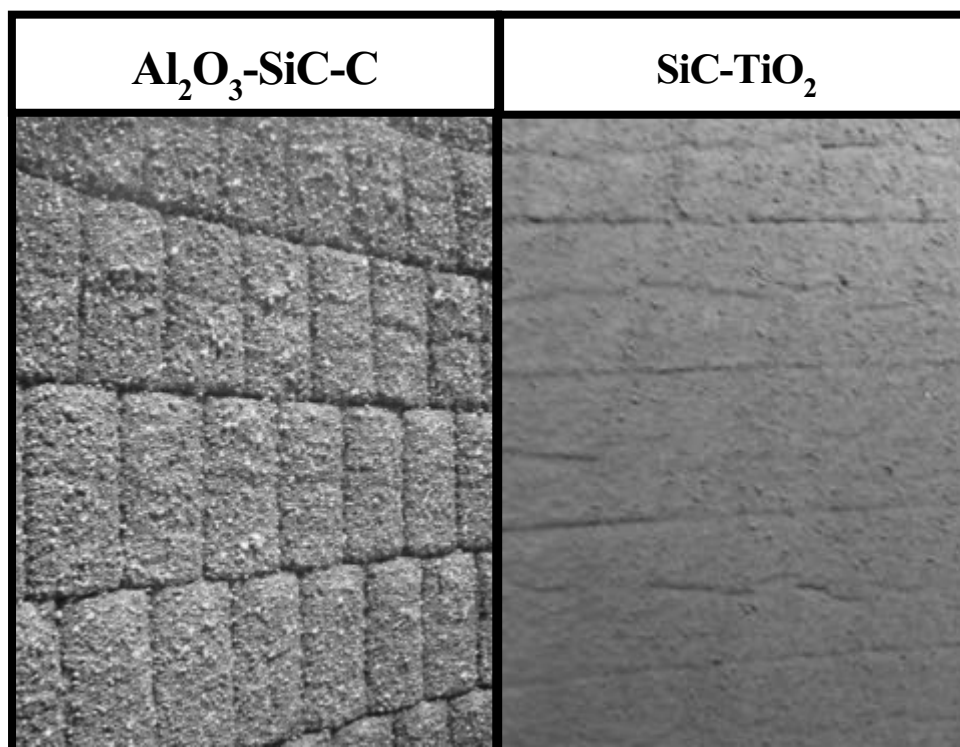


Fig. 5-11 Photographs of hot metal ladle after using.

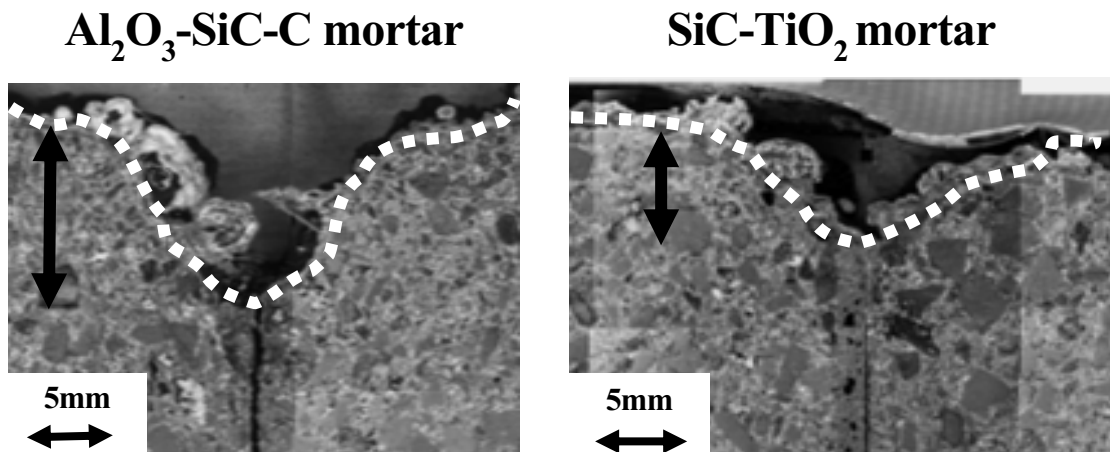


Fig. 5-12 Cross sections of brick in Fig. 5-11.

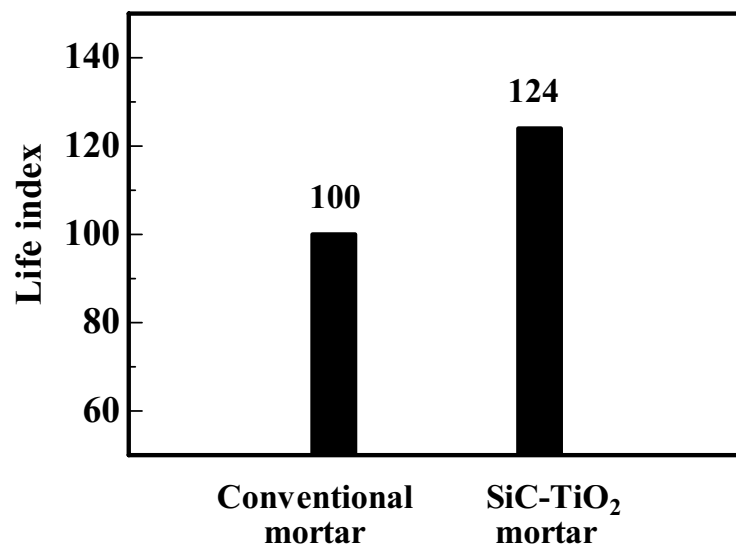


Fig. 5-13 Life index of hot metal ladle.

5.5 結言

不定形耐火物の一例として開発した炭化ケイ素質耐火モルタルのスラグに対する耐食性について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) Al_2O_3 -SiC-C質、 MgAl_2O_4 質、SiC質、 Al_2O_3 質、MgO質および Al_2O_3 -MgO質モルタルのうち、SiC質モルタルの溶損速度が最も小さかった。
- (2) SiC質モルタルの耐食性に及ぼす TiO_2 の影響を調査した。 TiO_2 添加量2.5mass%の場合、他の添加量に比べ最も溶損速度が低下し、優れた耐食性を示した。この理由を微細な TiO_2 がSiC表面を覆うことによりSiCの酸化を抑制していると推察した。
- (3) SiC質モルタルに TiO_2 を5.0mass%以上添加した場合、添加量の増加に伴い見掛け気孔率は増加した。この見掛け気孔率の増加は、 TiO_2 がTiCに変化したことによる体積収縮によるものであり、気孔率が増加することにより耐食性に悪影響を与えた。

5.6 参考文献

- 1) 北村, 水上, 金子, 山本, 迫村, 相田, 小野山: 鉄と鋼, 76 [11] (1990)1801-1808 .
- 2) 熊倉: 新日鐵技報, 394(2012)4-11.
- 3) 西, 栗山, 高橋, 寺田, 京田, 藤田: 耐火物, 37[1](1985)13-19.
- 4) 大石, 鈴木, 今飯田: 耐火物, 37 [7] (1985)388-392.
- 5) 松生, 宮川, 小笠原, 横井, 上川: 耐火物, 37 [12] (1985)711-715.
- 6) 倉田, 河野: 耐火物, 44[4] (1992)205-210.
- 7) 耐火物技術協会: 耐火物手帳改訂12版 (2015) p234-234.
- 8) 渡辺, 高橋, 高長, 阿南, 内田: 耐火物, 37[5] (1985)727-733.
- 9) 檜崎, 兼松, 永井, 片岡, 川瀬, 阿部: 耐火物, 38[5] (1986)302-310.
- 10) 川上, 吉村, 渡辺: 耐火物, 38[12] (1986)845-846.
- 11) 浜野, 黄, 中川, 大矢: 窯業協会誌, 94 [5] (1986)504-511.
- 12) 干, 平櫛: 耐火物, 51 [1] (1999)10-15.
- 13) 臼井, 兼安, 吉田: 耐火物, 47 [3] (1995)114-119.
- 14) 山口: 耐火物, 35 [11] (1983)617-622.
- 15) 高橋, 木谷, 宮下, 山口: 窯業協会誌, 91 [4] (1983)157-164.

6章 総括

6.1 本研究の総括

製錬とは、目的金属が含まれた鉱石を還元することによって、金属を取り出す行程と定義づけられる。特に鉄鋼製錬は、鉄鉱石を高炉という巨大な反応容器で還元溶融して得られる銑鉄の製造として大別されている。

古くから、鉄は生活にとりこまれた素材として認識され、日本国内においては、その製造方法を改善しながら、1940年台から1970年台にかけて急速に生産量を増加させてきた。生産量を増加しながらも、資源の少ない日本では、不純物の少なく純度の高い高付加価値の鉄を製造することを目的として、製造設備や製造方法が変更されてきた。耐火物も、高品位で安定した鉄の生産に寄与できるように、組成、組織、施工方法等を変えながら、鉄の生産条件や設備に適合する改善を行ってきた。鉄も耐火物も、100年以上続く成熟した産業の中で、いまだに国外の鉄との差別化を図るために、日々、開発改良を継続している。

本研究では、日本の基幹産業である鉄鋼産業を縁の下で支える耐火物産業を取り上げた。耐火物原料の中でも、多く使用されている組成である炭化ケイ素質、およびスピネル質原料に着目し、溶銑、溶鋼、高炉スラグとの高温における反応を調査し、耐火物の寿命改善に役立てることを試みた。

第1章「緒論」では、まず耐火物の概要と本研究の目的について述べた。

耐火物は高温で溶融し難い非金属材料の総称であり、主に鉄鋼産業にて使用されている。特に19世紀から鉄鋼産業向けの耐火物生産量が増加した。現在の鉄鋼製錬では、耐火物が必要不可欠とされており、耐火物も鉄と同義で重要な基礎素材と考えられる。

また、近年の耐火物産業と鉄鋼産業の状況を説明した。鉄鋼産業は、国外を見ると、中国が全世界生産量16億トン（2014年）の半分の量の鉄を製造しており増加の一途をたどってきた。一方、日本国内の鉄の生産量は、1973年にピークを迎えその後は、約1億トンで推移している。

次に、耐火物産業の生産量を説明した。耐火物には、レンガの様に形がある定形耐火物と

コンクリートの様に形を自由に設計できる不定形耐火物とがある。近年、鉄鋼産業で使用される設備も生産性の向上を目的として大形化され、それに伴い耐火物の施工・構造体構築も機械化による労働力削減が行われてきた。レンガ施工体の構築は、人の手で積み上げて施工することもあり省力化が難しいが、不定形耐火物はコンクリートの様に機器による短時間・大量施工が出来るため、その使用用途を広げてきた。

本章では、耐火物分類の中でも近年使用量が増加傾向にある不定形耐火物（火に耐えるコンクリート）に着目し、特に銑鉄や高炉スラグと接触する場所での使用頻度が高いスピネルと炭化ケイ素成分を選定した。

第2章「スピネル質および炭化ケイ素質基板とFe-C合金の反応」では、鉄鋼製錬プロセスにおいて使用される設備である樋に用いられる不定形耐火材料を取り上げ、樋用不定形耐火物と溶銑間の反応についての基礎的な研究を行った。

樋とは、不定形耐火物で構成された長さ20m、幅と深さが1m程度の細長い溝である。高炉から排出された溶銑と高炉スラグは、この樋を流れる。高炉スラグは溶銑と比較して比重が軽いため樋を流れる間に上部に浮き、別々に回収される。

耐火材の代表成分として、樋材用不定形耐火物で多く使用されるスピネルおよび炭化ケイ素成分を選定した。選定したスピネル質および炭化ケイ素質基板と、高炉から排出される炭素含有量の高い溶銑を模したFe-C合金との反応を調査した。鉄鋼製錬では、高炉から排出された炭素含有量の高い溶銑は、溶銑予備処理を経て、転炉に挿入される。転炉内では、酸素を吹き込み、鉄を硬くまた脆くする成分である炭素を酸化反応によって低減する。この転炉までの行程においては、炭素の多い溶銑は、スピネルや炭化ケイ素を多く含んだ耐火物と高温下で直接接触する。その際、溶銑と接触した耐火物表面間で反応が生じ、耐火物の損耗や剥離に起因する寿命の低下をもたらす。

この章では、まず Al_2O_3 と MgO の配合割合が化学量論組成（モル比で $Al_2O_3 : MgO = 50 : 50$ ）であるスピネル基板とFe-C合金間の反応を1483~1773Kの温度範囲にて調査を行った。設定した温度条件の下、各基板上でFe-4.3mass%C合金を熔融させ、基板との反応を詳細に調査した。

結果は、Fe-C合金によるスピネル基板への侵食および、実験前後でのスピネル基板の組成変化および合金と基板表面における反応物の生成等はほとんど起こらないことが分った。

次に、炭化ケイ素質基板とFe-C合金間の反応を1473~1773Kの温度範囲にて調査を行った。スピネル基板の場合とは異なり、炭化ケイ素質基板上の合金液滴の形状が不均一に変化していることが確認でき、Fe-C合金と基板との間に反応が起こっていることが示唆された。冷却後の試料断面を詳細に観察すると、明確な反応相が生成していることが確認できた。Fe-4.3mass%C合金の融解後、炭化ケイ素から解離したSiは熔融Fe-C合金と反応して熔融Fe-Si-C相を形成し、同じく炭化ケイ素から解離したCはその大部分は黒鉛として熔融Fe-Si-C相中に析出する。これが反応領域Iである。しかしながら、熔融Fe-CへのSiの溶解は高融点化を引き起こすので、Fe-Si-C金属相は固体となる。以上が反応の第一段階であり、Fe-Si-C相中に黒鉛が分散している。一旦反応領域Iが固体となれば、反応領域Iを通じてFe-C合金側から炭化ケイ素質基板側へのFeの移動、逆に炭化ケイ素質基板側からFe-C合金側へのSiの移動が固相拡散により引き継がれ、反応領域Iの下層に反応領域IIが生じた。

結論として、すべての実験温度において、試料断面に目視で確認できるほどの金属光沢を持つ反応層が生成していた。その反応層はFe-C合金側の上層と炭化ケイ素質基板側の下層の2層に分かれ、両層ともFe-Si-C金属の中に、黒鉛粒が分散していることがわかった。

実操業では、樋用の耐火物として樋下部の溶銑に接触する部位については、炭化ケイ素を10-20mass%程度含んだ不定形耐火物が使用される。また、この炭化ケイ素の含有量を増加していくと、樋用不定形耐火物の損耗速度が上昇し、寿命が低下することも経験として確認できている。この現象は、炭化ケイ素質基板と溶銑を模したFe-C合金間において、炭化ケイ素から解離したSiは熔融Fe-C合金と反応して熔融Fe-Si-C相を形成し、炭化ケイ素が消費・損耗される本章で明確になった結果と良く一致していることが確認できた。

さらに、実操業では樋下部の溶銑用不定形耐火物としてスピネル成分を添加すると損耗速度が抑制されることが分っている。本章で確認したスピネル基板と溶銑を模したFe-C合金間の反応は非常に起こり難いことと良く一致している。

第3章「スピネル質および炭化ケイ素質基板と高炉スラグの反応について」では、鉄鋼製錬プロセスにおいて使用される設備である樋に用いられる不定形耐火材料を取り上げ、樋用不定形耐火物と高炉スラグ間の反応についての基礎的な研究を行った。

この章では、スピネル質基板について、化学量論組成、すなわちモル比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 50 : 50$ （質量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 72 : 28$ ）のもの、モル比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 61 : 39$ （質量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 80 : 20$ ）の非化学量論組成の2種類と炭化ケイ素質基板を用いて試験を行った。

まず、スピネル質基板と高炉スラグはぬれ易く、良く反応することが確認された。高炉スラグとの反応により、 $50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{MgO}$ スピネル基板は、メルビナイトおよびペリクレーズが確認でき、同様に $61\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}39\text{MgO}$ スピネル基板においては、ゲーレンナイト、ヒボナイトおよびコランダム^①の生成が確認できた。スピネル（融点 2408K ）に比べて、低融点であるメルビナイト（融点 1848K ）およびゲーレンナイト（融点 1866K ）が確認され、実操業での使用の際に、耐火物に悪影響を与える可能性があることが分った。

また、炭化ケイ素質基板に関しては、スピネル質基板と比較して、高炉スラグとぬれ難く、接触角の値も温度により変化しにくいことが分った。非常に興味ある特性として高炉スラグと炭化ケイ素質基板界面には、界面全体に広くTiC層の生成が確認された。TiCは、高炉スラグ中にわずかに含まれる TiO_2 が炭化ケイ素と反応したことにより生成したものであり、そのTiC生成層下部に黒鉛とスラグが交互に層をなして多層構造を形成することが確認できた。このように、炭化ケイ素は耐スラグ侵食性が高いと言われているが、上記のように、界面では様々な反応が起こることが分った。

樋に関しては、前項で記したが、高炉スラグと接触する樋の上部不定形耐火材料については、炭化ケイ素を $40\text{-}80\text{mass}\%$ と多く含んだ材料が適用されており、スピネルは適用されていない。実機の使用状況を良く反映する結果となった。

第4章「スピネル質基板と溶鉄の反応」では、鉄鋼製錬プロセスにおいて使用される不定形耐火材料を取り上げ、不定形耐火物と溶鋼を模した Fe-O 合金間の反応についての基礎的な研究を行った。

基板試料には、3章と同様の手法にて、化学量論組成と非化学量論組成の2種類のスピネル基板を準備した。静適法で試験するFe-O合金は、酸素の濃度を調整したものをを用いた。結果的に実験後の鉄中酸素濃度が0.0031~0.1512mass%の範囲であった。

実験結果として、両スピネル基板とも、鉄中酸素濃度が高いほど、多くのFeOが基板内へ固溶しており、61Al₂O₃-39MgO基板の方が基板内部のより深い位置までFeOが拡散していることが確認できた。また、溶鉄との反応により、50Al₂O₃-50MgO基板においては鉄中酸素濃度が約0.04mass%以上で、61Al₂O₃-39MgO基板においては同じく約0.08mass%以上で、溶鉄-基板界面にFeO-MgO相が生成した。このFeO-MgO相は、その組成から1833Kでの実験中は液相であったと考えられる。熱力学的検討を行ったところ両基板とも鉄中酸素濃度の増加に伴い、それと平衡するスピネル中のFeOの活量係数が増加することが確認できた。その結果、活量係数が1.5以上になるとスピネル中の一部のMgOはスピネルから排出され、鉄中のFeおよび酸素と反応してFeO-MgO相を形成したものと推察した。

同程度の酸素濃度であれば、61Al₂O₃-39MgO基板のほうが、50Al₂O₃-50MgO基板よりもFeO-MgO反応相を作り難いといえる。まとめると、非化学量論組成である61Al₂O₃-39MgO基板は、FeOは進入しやすいが、液相化していたFeO-MgO反応相は作り難いと考えられる。

実操業の経験では、溶銑温度が高温になった場合に、化学量論組成より非化学量論組成のスピネルを耐火骨材として使用したほうが寿命改善する効果大きい。耐火物の寿命に与える影響は、FeOの浸潤深さよりも、FeO-MgOの液相を作り難い方が、実機の寿命改善に寄与していると推察できる。

第5章「実炉向け 炭化ケイ素質耐火モルタルの開発」では、アルミナ-炭化ケイ素-炭素質、スピネル質、炭化ケイ素質、アルミナ質、マグネシア質およびアルミナ-マグネシア質モルタルを選定し、溶銑予備処理用のスラグを模して合成スラグとの反応性を調査して実機にて適用可能なモルタルの開発を試みた。

回転侵食法によるスラグに対する耐食性の比較を行い、上記6種のモルタルの中でもっとも耐食性の優れていた炭化ケイ素質のモルタルを選定した。選定したモルタルに対して、焼

結性を向上させる成分である TiO_2 の添加量を0~10mass%の間で調整し、耐食性を調査した。

TiO_2 添加量は、2.5%で最も耐食性が優れており、それより多いと炭化ケイ素質モルタルの耐食性は低下した。 TiO_2 添加量の増加に伴う TiC 生成によるモルタルの気孔率上昇が、耐食性低下の要因として考えられた。 TiO_2 添加量2.5mass%以下では、 TiO_2 無添加の炭化ケイ素質モルタルと比較して SiC の減少率が小さかった。この要因として TiO_2 が炭化ケイ素質モルタルの全体に分布して SiC の酸化を抑制したと考えられた。

まとめると、2.5mass%という適正量の TiO_2 添加によって SiC の酸化が抑制され、融点が低くスラグに対する耐食性に劣る SiO_2 の生成量が抑制されることが、炭化ケイ素質モルタルの耐食性が優れていた要因として推察された。本研究を基にして開発した SiC-TiO_2 質モルタルを新日鐵住金株式会社大分製鐵所の溶銑鍋にて使用したところ、従来使用していた $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 質モルタルと比較して目地溶損が少ないことが確認でき、溶銑鍋の耐用を24%延長することが確認できた。

今後の展望

供試試料の組成を限定することにより、実機での使用後材料の解析では分らなかった界面近傍の反応が明確に理解できた。不定形耐火物は、その施工の簡便さや補修方法の多様性から、今後、益々その使用用途を拡大していくと考えられる。今後も、耐火物損耗機構の明確化を行い、長寿命耐火物の開発を継続し、耐火物業界の発展に寄与していきたい。

6.2 謝辞

本研究を遂行するにあたり、実験および考察に関して、終始きめ細やかなご指導・ご鞭撻を賜りました、九州工業大学大学院 生命体工学研究科 篠崎信也教授および同宮崎敏樹教授に謹んで深甚なる感謝の意を表します。

本論文を審査してくださり、貴重なご教示を賜りました、九州工業大学工学部 マテリアル工学科 恵良秀則教授に深く謝意を表し、御礼を申し上げます。

共同研究者である、九州工業大学大学院（現：(株)UACJ）磯田祐世様、九州工業大学大学院 物質工学科 市川剛士様に深く謝意を表します。

本研究は、大光炉材株式会社における研究結果を基にしたものであり、博士課程就学および本研究を進めるに当たり、小林滉会長、小林聡子取締役、技術本部の大庭康宏様、深見直孝様をはじめ、多くの皆様に終始多大な御協力をいただくことで遂行できました。改めまして、心から御礼申し上げます。

6.3 関連論文リスト

【投稿論文】

Key Engineering Materials ISSN:1662-9795,vol 705, pp219-223

Thermodynamic study on interfacial reaction between molten iron and spinel

Hirohide Okuno 1, Naotaka Fukami 1, and Nobuya Shinozaki 2

1 Taiko Refractories Co., Ltd, Kitakyushu, 804-0054, Japan

2 Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu, 808-0196, Japan

Key Engineering Materials ISSN:1662-9795,vol 723, pp622-627

Thermodynamic study on interfacial reaction between Blast Furnace Slag and Silicon Carbide

Hirohide Okuno 1, Naotaka Fukami1, and Nobuya Shinozaki 2

1 Taiko Refractories Co., Ltd, Kitakyushu, 804-0054, Japan

2 Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu, 804-8550, Japan

【投稿中論文】

炭化ケイ素基板と溶融Fe-4.3mass%C合金との反応

奥野 浩英1, 磯田祐世2, 深見直孝1, 篠崎信也3

1大光炉材株式会社, 2九州工業大学大学院, 3九州工業大学

耐火物誌 平成28年12月19日投稿

【海外口頭発表】

UNITECR (Unified Internatinal Conference on Refractories) 2015

Investigation of interfacial reaction of Fe-C alloys on spinel substrates and silicon carbide substrates

Hirohide Okuno 1, Naotaka Fukami1, Yusei Isoda2, Toshifumi Ogawa3, Noriko Miyoshi2 and Nobuya Shinozaki2

1Taiko Refractories Co., Ltd., Kitakyushu, Japan

2Kyushu Institute of Technology

3Fukuoka Industrial Technology Center