

(170) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系 焼結体とカルシウムカーバイドとの反応

川崎製鉄(株) 技術研究所 °新谷宏隆 福田利明 川上辰男

1. 緒言

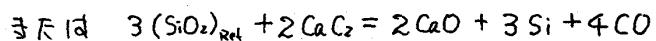
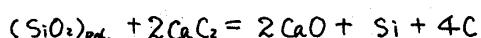
カルシウムカーバイド系脱硫剤による溶銑脱硫の比率の増大とともに内張り耐火物の損傷が著しくなっている。本報告はその損傷機構を明らかにするために、基礎実験として $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系緻密質焼結体とカルシウムカーバイドとの反応を検討したものである。

2. 実験

黒鉛ルツボにカルシウムカーバイド粉末を密に充填し、その中に約 $20^{\circ}\times 20$ mm の焼結体試料を埋設する。これを所定温度に保持したタンマン炉に装入し、1~24時間の反応を行なわせた。処理温度は 1200°C 、 1300°C 、 1400°C とし、所定時間の反応のあと試料を取り出し、切断、研磨を行ない、反応層の厚さ、組成等を調べた。焼結体試料としては Al_2O_3 含有量が 47%、59%、91% の緻密質材料を用い、カルシウムカーバイドの CaC_2 純度 82% の工業薬品を用いた。

3. 結果と考察

Al_2O_3 47% の焼結体を例にとり、各温度で生成した反応層の厚さと反応時間との関係を図1に示す。また、断面の顕微鏡組織を写真1に示すが、 1400°C で反応させた試料には球状の金属 Si の析出が認められる。これは図2の EPMA による線分析の結果にも認められ、金属 Si、C、 CaO の存在などが明らかである。以上の結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系材料と CaC_2 との反応としては次式を考えられる：



ここに生成した CaO は焼結体と反応して $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の反応層を生成する。 $1400^{\circ}\text{C} \times 10\text{ Hr.}$ の反応を行なわせた場合、反応層の化学組成は CaO 38%、 Al_2O_3 42%、 SiO_2 19% であった。つぎに、反応の律速過程を検討するため、図1のデータを反応時間の平方根と反応層の厚さとの関係に再プロットすると図3の直線関係が得られ、拡散が律速過程と考えられる。図の直線の勾配を求めアレニウスプロットを行なうと直線関係が得られ、見掛けの活性化エネルギーとして 62 Kcal/mol が得られる。 Al_2O_3 59% の試料についても同様の結果が得られたが、 Al_2O_3 91% の試料については反応層の厚さが非常に薄く、測定が困難であった。

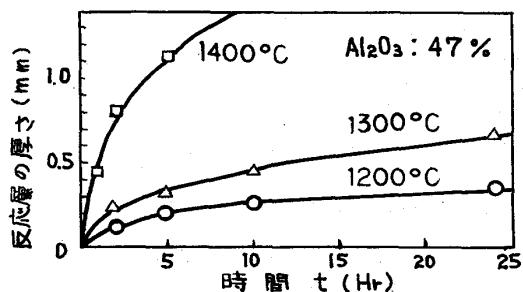


図1. 反応時間と反応層の厚さの関係

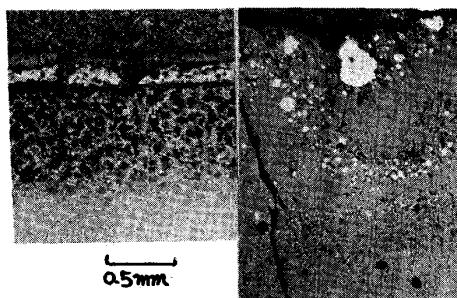
(a) $1200^{\circ}\text{C} \times 10\text{ Hr.}$ (b) $1400^{\circ}\text{C} \times 10\text{ Hr.}$

写真1. 反応後の断面顕微鏡組織

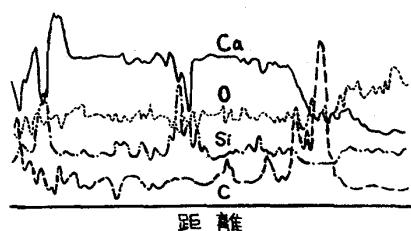
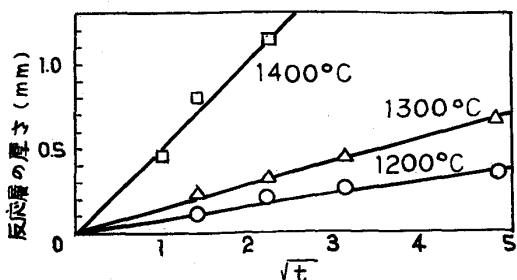


図2. 反応層のE.P.M.A.線分析

図3. 反応層の厚さと \sqrt{t} の関係