

討 6 転炉用耐火物の改良発展と今後

依頼講演

名古屋工業大学

山口明良

1. 緒言 転炉用耐火物の発展をある一面からみれば、主に MgO , CaO , C の3成分のそれぞれの純度や結晶学的特性およびそれらの集合状態(微構造)の改良発展であった。この観点から転炉用耐火物の発展をふりかえりながら、今後それぞれの成分およびそれらの集合状態(微構造)はどうあるべきかを考えてみたい。

2. マグネシアクリンカー マグネシアクリンカーの製造は、低温焼成から高温焼成へそして電融へ発展し、更にそれらに含まれる不純物の量は減少してきた。低温焼成から高温焼成への移行は、 MgO の格子定数の減少すなわち密度の増加を伴い、また結晶成長を促進し、より完全な結晶へと移行させることであった。その結果として、 MgO の大きな弱点の一つであったスレーキングの問題が著しく解決された。更に電融への移行は、高温焼成の場合の利点に加えて結晶成長が著しく、粒界が著しく減少し、その結果耐食性が改良された。マグネシアクリンカー(多結晶体)の粒界の量は、スラグなどの外来成分の拡散に著しく影響する。いま結晶方向が異なる2つの結晶の粒界を考えると、結晶方向の差異が 10° 以内の場合には、刃状転位やらせん転位を形成して結合し、更に 36.87° の場合には整合粒界を形成して結合が可能である。これら以外の角度では結合が困難となり粒界エネルギーが大きくなる。(粒界の詳細については不明な点が多く、粒界の解明は今後の重要な課題である)。そのためその粒界へスラグ融液などが拡散しやすくなる。したがって、電融などにより結晶成長させ粒界を少なくすることは、それだけクリンカー全体の粒界エネルギーを下げ、外来成分の侵入量を抑制し耐食性の向上をもたらすことになる。他方、マグネシアクリンカーに不純物が含まれる場合には、その不純物は低融点化合物を作って粒界に拡がり、熱間荷重軟化温度に著しく影響を与える。(したがって、耐食性と熱間荷重特性を向上させるために必要なことは、不純物をできるだけ少なくすると同時に粒界を少なくすることか、逆に他成分を加え改良するならば粒界に高融点物質あるいは高粘性物質を形成させる成分を探し結合を強化させることである。

3. カルシア、ドロマイト 純粋な CaO は著しい消化性があり、この防止に関してはまだ解決されていない。この解決策として MgO の場合と同様に高温焼成や電融によることは不可能であり、 CaO のみで消化しないものにするには困難である。そのため、 SiO_2 や酸化鉄の混合によって安定な化合物を生成させて消化防止が試みられてきた。この方法では消化に対する安定性は達せられるものの、逆にスラグなどに対する耐食性が劣化することになる。特性を比較的に劣化させない他成分としては MgO が最適とみられる。 CaO と MgO とは化合物を作らず、両者の共融点は $2000^\circ C$ 以上である。この場合 CaO の消化を防ぐ方法は、 MgO が CaO を保護しているような、すなわち MgO が CaO 粒を包み込んでいような微構造にすることである。更には CaO 粒を炭素で完全に包み込んだ微構造にすることも考えられる。今後、このような微構造をどのようにして作り出すかが重要な課題の一つと考えられる。

4. 炭素 酸化物のみからなる耐火物では気孔や粒界を通して侵入するスラグを阻止することと同時に熱衝撃抵抗性をも優れたものにするには極めて困難である。後に MgO の場合、スラグ侵入を阻止するため緻密に焼結させ、しかも粒界も少なくするため結晶を大きく成長させたとすれば、熱衝撃抵抗性には著しく劣るものとなる。したがって、マグネシア-炭素系のような含炭素耐火物では、炭素がスラグに対して極めてぬれ難いことにより、スラグの侵入をほとんど表面に限定させ、しかも耐熱衝撃抵抗性を向上させ得たことは画期的なことであった。しかし新たに炭素が酸化されるという問題および

強度が小さいという問題が生じてきた。そしてこの欠点を改良する一つとして考え出されたのが、Al, Si, Mg, Al-Si 合金, Al-Mg 合金などの添加であった。したがって、含炭素耐火物における炭素の挙動に関しては、単純に炉内の酸素分圧と温度の関係でのみ考えるのではなく、酸化物や金属の共存下での挙動を考えることが必要となってきた。

5. 金属 含炭素耐火物に添加された Al, Si, MgO あるいはそれらの合金は、炭素の酸化を防ぎ、かつ熱間強度を増大させる。この機構の基本は、例えば Al 添加の場合について示すと次のようである。Al は使用温度でかつ $P_{CO} \approx 1 \text{ atm}$ の下では不安定で、 Al_2O_3 が最も安定である。始めに Al は約 700°C 以上で共存する C, $CO(g)$, $N_2(g)$ (空気に由来する) と反応して Al_4C_3 や AlN の生成を経て Al_2O_3 となる。究極的には、 $2Al(l, g) + 3CO(g) = Al_2O_3(s) + 3C(s)$ の反応が生ずることになる。この反応式から判るように、Al は $CO(g)$ を $C(s)$ に還元して炭素の減少速度を抑制し酸化防止剤として作用する。更に 2 モルの Al から 1 モルのアルミナを生成することから体積は増大し、それによって緻密化がもたらされ、酸素の侵入が抑制されて酸化防止に役立つことが考えられる。

強度増大は、Al が Al_2O_3 になる過程で気相反応に伴なって生成する Al_4C_3 や AlN が板状結晶や針状結晶を生成することによってもたらされるものとみられる。添加する金属の種類、粒径、混合量によって酸化防止効果や強度に差異が生ずるので、使用条件に応じてこれら要因の影響を明らかにする必要があると考えられる。

6. 微構造 上述したように、酸化物-炭素-金属系の耐火物の改良発展を考えると、その混合の量比および出発原料の状態そしてそれらがどのような集合状態(微構造)にあるかが重要なことになってくると考えられる。炭素は酸化物の熱衝撃抵抗性に対する弱さを改良し、スラグ侵入が起因となる構造的スポーリングによる崩壊を防ぐのに有効である。金属は炭素の酸化防止に役立ち熱間強度を高める。今後は、更に酸化物によって炭素の酸化を抑制させることも考えるべきと思われる。すなわちそのためには微構造の制御が重要であり、今後は、酸化物と炭素と金属がそれぞれの成分の弱点を互いに補強し合うような微構造にいかにかつすることが重要な課題の一つと考えられる。