

学 位 論 文 題 名

MgO-Graphite系セラミックの
高温変質に関する鉱物学的研究

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

MgO-Graphite系セラミックの変質は、内部での鉱物相の変化、稼働面におけるスラグとの高温化学反応が主であり、それによってセラミックは損傷する。従って、変質機構を明らかにするのに鉱物学的手法は非常に有効である。以上の立場から1650°C以上の高温で操業される製鋼転炉で使用されたMgO-Graphite系セラミックを回収し、その変質について鉱物学的手法を用いて研究した。

MgO-Graphite系セラミックが製鋼転炉で使用されると、大きく分けて次の2つの変質が進行する。

- ① セラミック内部では稼働面の温度に応じた温度勾配が生じ、各々の部位で温度に応じた変質が進み、鉱物組成、組織が未使用時に比して大きく異なってくる。
- ② 稼働面での、スラグとの高温下での化学反応。

これらの変質に関して、本論文は次のような諸点を明らかにしている。

1. セラミック内部での変質

未使用時のMgO-Graphiteセラミックの鉱物組成は、Periclase, Graphite, Forsterite, Aluminiumであるのに対し、使用後の鉱物組成は複雑に変化している。すなわち、低温側ではAluminiumの変質によりSpinel, Al_4C_3 が生成されている。 Al_4C_3 は800°C以上で生成し、1000°C以上の加熱で急速に生成される。その生成は、Alと隣接したGraphiteの表面で核形成が行われ、layer by layerの層成長を行う。生成された Al_4C_3 はIntergrowthし強度発現の原因となる。しかし、稼働面から約1mm内部付近ではGraphiteが減少し、更に Al_4C_3 も減少している。そして、AlNが生成してくる。高温の部位では、 $MgO+C \rightarrow Mg+CO$ の反応が進むため、Graphite量が減少する。一方、 Al_4C_3

は、窒素の存在下で $Al_4C_3 + CO + N_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2AlN + 4C$ の反応により AlN へ変化する。これらの反応は熱力学的に証明される。

稼働面から $500 \sim 700 \mu m$ は、Periclase の層に覆われている。Periclase 層は、内部で発生した Mg 蒸気が炉内の酸素あるいは Slag 中の Fe-oxide と結合して形成されることは既に明らかにされているが、本論文では Periclase の背面側からも形成されることを明らかにした。

Periclase 層の背面部の EPMA による元素分析結果によると、Periclase の背面部には MgO を主とし少量の SiO_2 、 Al_2O_3 、C を伴う微小鉱物の集合層が形成されている。これらの鉱物相のうち MgO は、転炉の使用条件で急激に温度が下がった時 $Mg + CO \rightarrow MgO + C$ として MgO を Periclase 層背面に析出したものである。また、 SiO_2 や Al_2O_3 も同様に内部でガス化した SiO や Al_2O が SiO_2 、 Al_2O_3 化して析出したものである。これらは稼働面から拡散される Fe-oxide により粒成長を行い、MgO は Periclase 層となり、 SiO_2 、 Al_2O_3 は粒成長した Periclase の粒界に封鎖される。なお、MgO と C の反応に関して MgO と Graphite の不均一反応モデルを想定し、温度と重量変化率の関係を調査し、極めて良い一致をみた。このことから、MgO と Graphite の反応は初期に化学反応律速で進行し、時間の進行と共に反応生成ガスのセラミック内部から表面への拡散が律速になってくることが明らかになった。

2. 稼働面での変質

稼働面は一般に Periclase 層で覆われているため、その変質は主に Periclase と slag の高温化学反応による変質である。slag と Periclase の化学反応により、セラミック表面には反応層が形成される。これらの反応層は EPMA による分析の結果、主に次のような相組成であることが明らかになった。

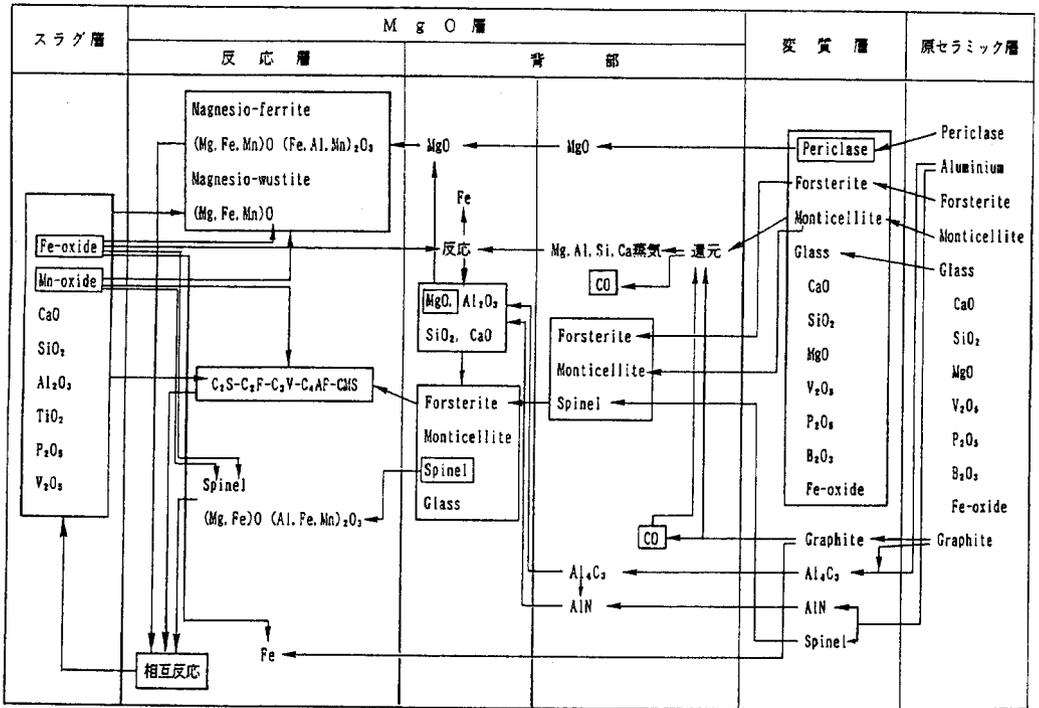
- a. Silicate $\cdot C_2S - C_2F - CF_2$ $\cdot C_2S - C_2F - C_3P$ $\cdot C_2S - C_3P - C_3V$ $\cdot CMS$
- b. Periclase $\cdot (Mg, Mn, Fe)O - (Mg, Mn, Fe)O \cdot Fe_2O_3 - C_4AF$

本論文では $C_2S - C_3V$ 系において C_3VS_2 の存在の可能性を示した。MF- C_4AF 系において C_4AF が 10% まで、又 $C_3P - C_3V$ 系において C_3P が 0 ~ 10% の領域で固溶することを明らかにした。

Periclase はこのような複雑な固溶関係の結果として、溶融点が低下しスラグへ溶解損傷する。

Periclase層が何らかの原因で剥がれた場合、MgOクリンカーとGraphiteがスラグと直接接触する。MgOクリンカーと接触した部位はPericlaseの場合と同様に変質する。Graphiteと接した部位では、スラグがCaO-SiO₂系の場合、Graphiteはスラグに対し高い接触角を有するため直接接触せず、はじいてしまう。スラグにCaO-Fe₂O₃系成分が固溶すると、接触角が低下して濡れ易くなる。Fe₂O₃が20%以上固溶すると、GraphiteはFe₂O₃を還元し金属Feを生成する。

本論文が明らかにしたMgO-Graphite系セラミックの変質過程を、第1図にまとめて示す。



第1図 MgO-Graphite系セラミックの変質プロセス

以上

学位論文審査の要旨

主査	教授	針谷	宥
副査	教授	小平	紘平 (工学研究科)
副査	助教授	菊地	武
副査	講師	三浦	裕行

MgO-Graphite 系セラミツクは近年開発された耐火物で、従来の耐火物が酸化体とし、使用温度よりも高温で処理後実使用されるのに対し本セラミツクは酸化物-非酸化物の複合体であり約200°Cの熱処理のみで1600°C以上の高温で使用される。このためMgO-Graphite 系セラミツクの高温における変質は、従来の耐火物とは著しく異なっていることが考えられる。しかしこの高温変質に関する研究は、近年開発された材料であることもあって非常におくれている。申請者はこの変質機構を鉱物学的観点から明らかにすることを試みた。

1) 鉱物相の変化

MgO-Graphite 系セラミツクは、温度勾配に応じて種々の鉱物相や複雑な固溶体形成が推定される。金属 Al を添加した本セラミツクでは、Spinel, Al_4C_3 , AlNの生成を明らかにした。 Al_4C_3 は 800°C 以上になる部位で、気孔周縁に layer by layer に成長し、六角板状の多結晶集合体として形成されている。AlN は1200°C以上の部位で気孔中に存在する窒素と直接反応し、気孔内壁に針状結晶として生成している。また AlN は窒素の存在下で Al_4C_3 の分解によっても形成される。このようなアルミニウム炭化物、窒化物の生成は本セラミツクの強度に重要な影響をもっていることを明らかにした。また Periclase, Forsterite, Monticellite, や Dicalcium-silicate のような変質鉱物を同定し、内部では非酸化鉱物と酸化鉱物の共生を認めた。

2) Periclase層の形成

本セラミツク内部の最も高温部分では、 $MgO+C \rightarrow Mg+CO$ の反応がおこっており反応初期には化学反応律速で進行し、時間の経過と共に反応ガスのセラミツク内部から表面への

拡散が律速となることを実験的に確かめた。Mg ガスがスラグ中の鉄酸化物と反応し Periclase 層を形成することは良く知られていた。しかし更に継続して発生する Mg ガスの挙動については未知であった。本論文では温度変動により逆反応、すなわち $Mg+CO \rightarrow MgO+C$ 反応が起こり MgO の微結晶と C の集合体が形成されることを明らかにした。この Periclase 層の生成は本セラミツクの重要な特性である。

3) Periclase 層とスラグとの反応

Periclase 層とスラグが接触すると双方の成分間で高温化学反応が進行し、複雑な固溶体が形成される。本論文では

C₂S-C₃V 系において C₇VS₂ の生成、MF-C₄AF 系で C₄AF 組成が 0-10% 固溶しえること、C₃P-C₃V 系において両端成分からそれぞれ 10% の領域まで固溶体が形成されること

を見だし、複雑な固溶体形成についての過程を明らかにした。これらの固溶体は一般に系の融点を低下させるため、量、質ともに詳細な検討が必要であり本論文は化学的、鉱物学的に多くの新しい知見をえている。

以上のように、本論文は MgO-Graphite 系の新しいセラミツクについての高温度変質過程を鉱物学的に解析し、その機構を明らかにした。この成果は酸化物-非酸化物鉱物間の反応過程の解明に新たな知見を与えるとともに今後の新セラミツクの開発に寄与するところが大きい。

参考論文19編は主論文の基礎となっており、高い評価を受けている。よって審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認めた。