2017.4.24_第30回 耐火物技術協会 年次学術講演会@名古屋工業大学

マグネシウムークロム質耐火物とケイ酸塩系スラグ融体の界面反応

愛媛大学大学院理工学研究科
武部 博倫，島田 岳

【謝辞】
本研究は耐火物研究助成金により実施いたしました.
ここに特記して関係者各位に感謝申し上げます.

研究の背景

耐火物とスラグ融体の界面反応の理解

1．耐火物の構成成分と微細構造
（ミクロレベルでは不均質）

2．多成分スラグ融体の組成

- 塩基度　⇔　融体物性[*1]・反応性
- 特定成分の挙動　⇔　相分離・活量

[*1] γ/η, η: 粘度, γ:表面張力 ⇔ FeO含有量

3．反応条件

- 温度・時間・雰囲気（酸素分圧）

本研究の目的

- マグネシアークロム質耐火物
  $MgCr_2O_4$, MgO
- 銅スラグ融体
  $FeO–Fe_2O_3–SiO_2$
- 反応条件
  @1250 ºC, Ar, P_{O2} ~10^{-6} atm

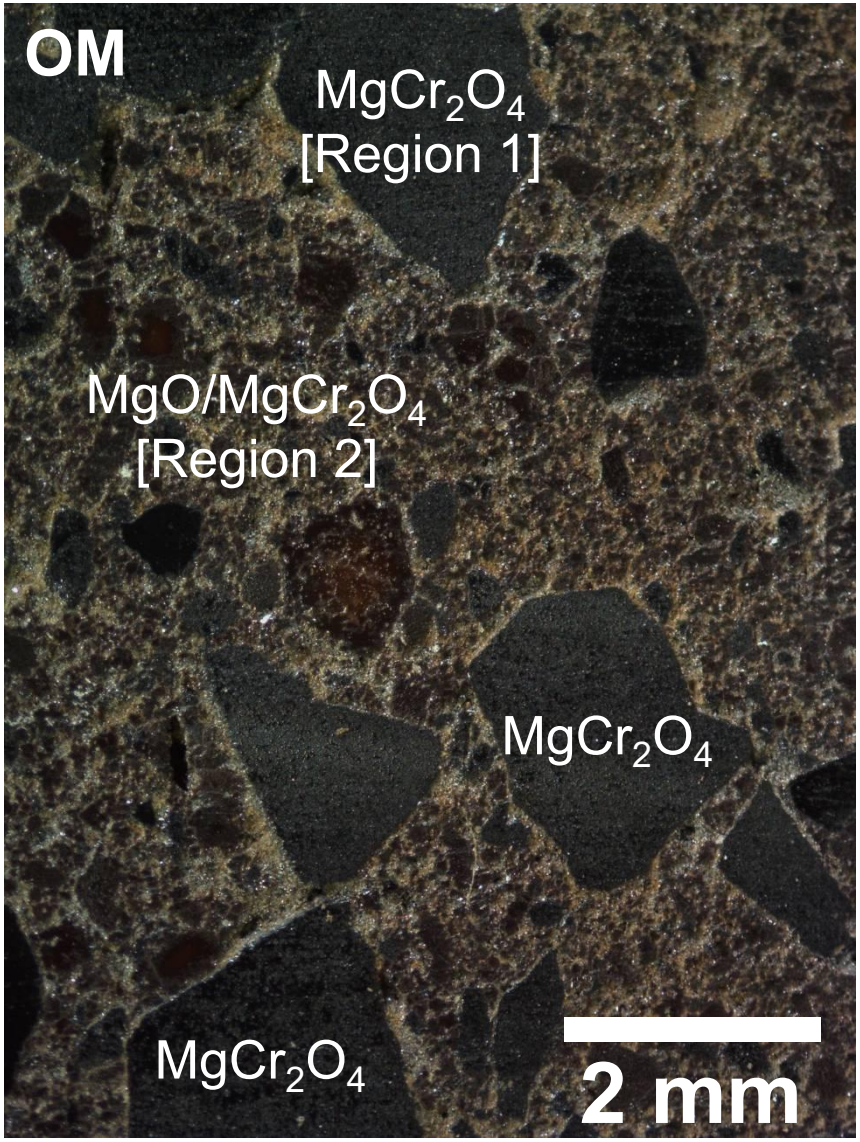
界面反応の理解

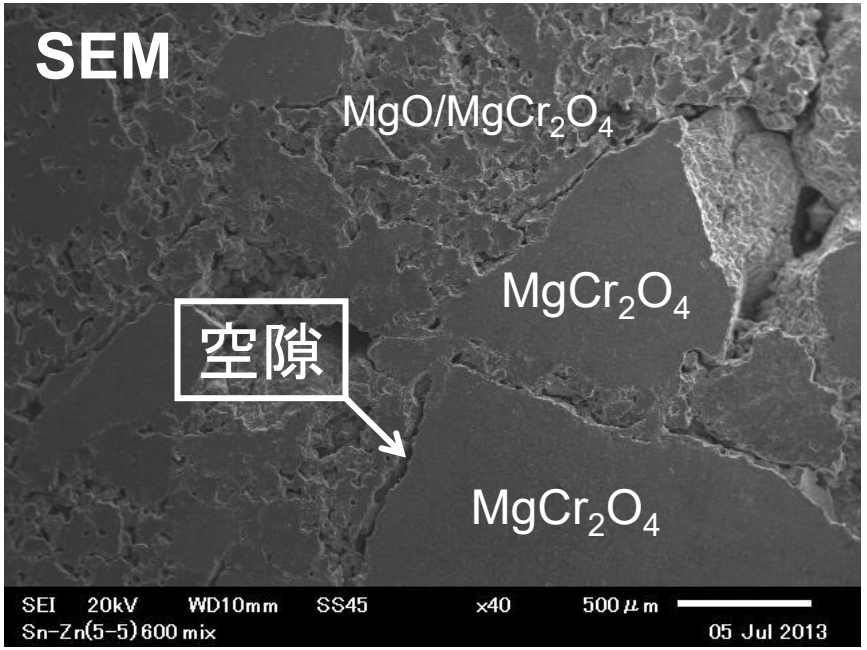
【評価方法】

- FactSageによる界面での熱力学的安定相の推定
- 酸素分圧制御下での高温反応実験

⇨ FactSageによる予測と実験結果を比較し，
界面反応のプロセスと決定因子を検討する.

RBマグクロレンガのマクロ/ミクロ構造





構成物：$MgCr_2O_4$, MgO

ミクロ組織での特徴：

- $MgCr_2O_4$粗大粒
- $MgO/MgCr_2O_4$混在部
- 空隙（$MgCr_2O_4$粗大粒周囲）

FactSage

◆原理

物質（閉鎖系）

定温・定圧

自発的変化

平衡状態

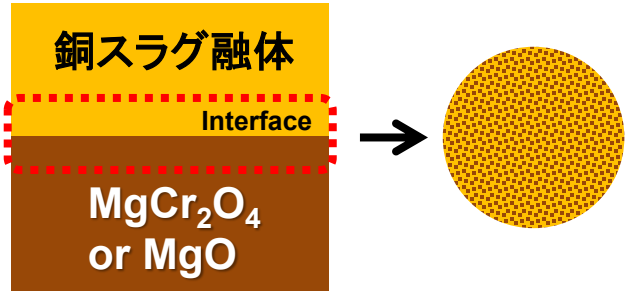
生成物

ΔG^*→最小

$$* \Delta G = \sum_{\varphi} \sum_{i} n_i^{\varphi} \mu^{\varphi} = \text{最小}$$

φ: 相
i: 相の成分
μ: 化学ポテンシャル

(1)銅スラグ融体中のFeO (Fe^{2+})とFe_2O_3 (Fe^{3+})の存在状態の予測
(2)$MgCr_2O_4$ or MgO/ 銅スラグ融体の界面での平衡反応の予測



単体の酸化物をスタートとし（多成分スラグはその混合物と考え），$MgCr_2O_4$またはMgOと銅スラグ融体※1を1:1（モル比）の混合物として高温条件※2での熱力学的安定相を推定

※1 58.7FeO, 1.1Fe_2O_3, 31.2SiO_2, 1.7K_2O, 1.6CaO, 1.5MgO, 1.4Al_2O_3, 1.1ZnO, 1.0CuO, 0.4Na_2O, 0.1PbO, 0.1MoO_3, 0.1TiO_2 (mol%)

※2 温度 1250 ºC, P_{O_2}=0.21–10^{-10} atm

実験方法

1. 試料

- 塊状$MgCr_2O_4$（≤5–20 mm）
- 単結晶MgO（10×10×0.5 mm）
- リボンド(RB)マグクロレンガ（15×15×5 mm）
- 銅製錬自溶炉スラグ（砂粒状または粉末成形体）

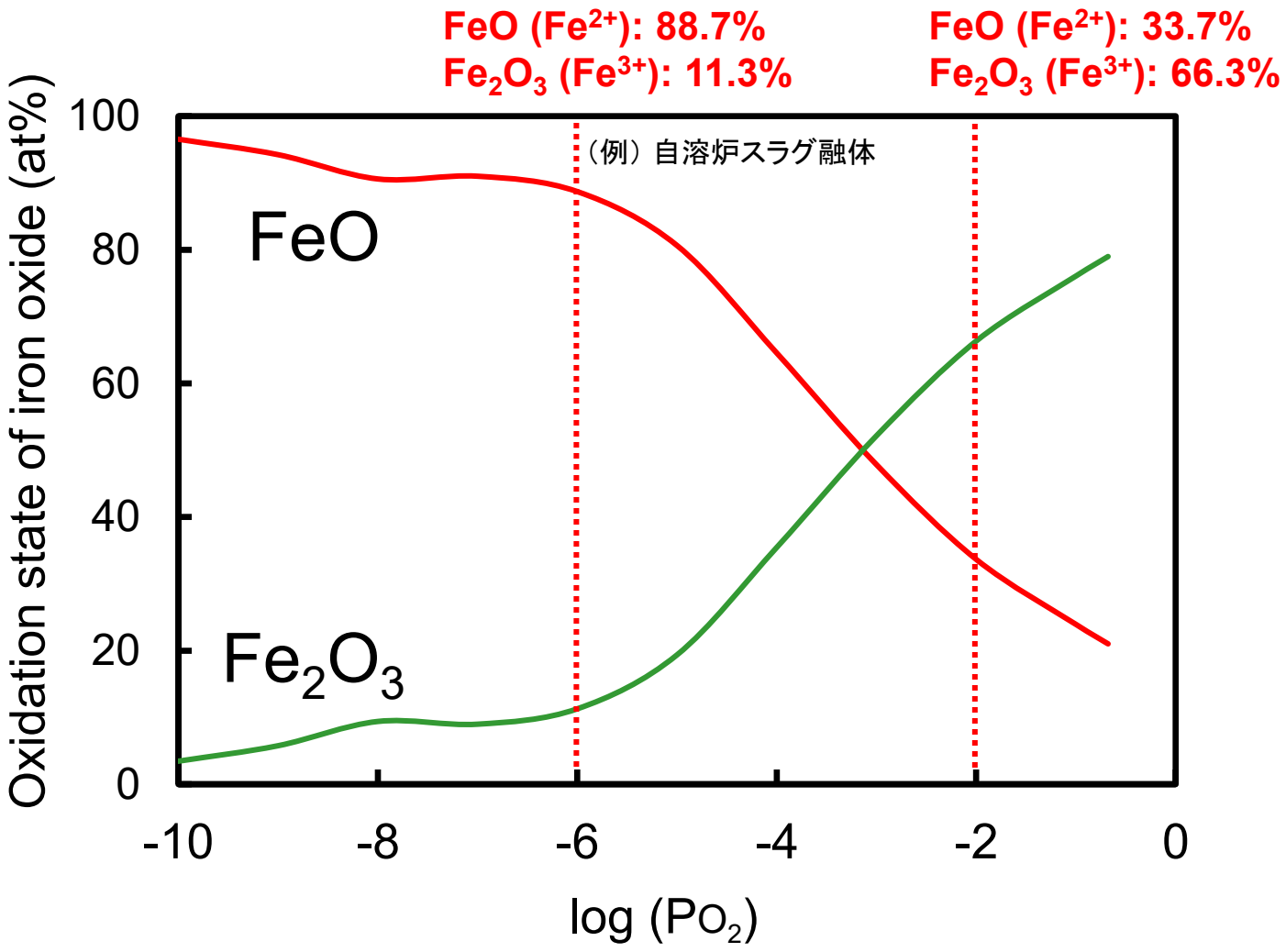
2. 反応試験条件

- 昇温速度：~10ºC/min
- 保持温度：1250 ºC
- 保持時間：120 min
- 雰囲気：Ar（P_{O_2} ~8.7×10^{-7} atm）
- 冷却方法：自然冷却

3. 試験前後試料の評価

- XRF, XRD, SEM-EDS

銅スラグ中のFeOとFe_2O_3の割合



$MgCr_2O_4$ / 銅スラグの界面に形成される相

FactSage

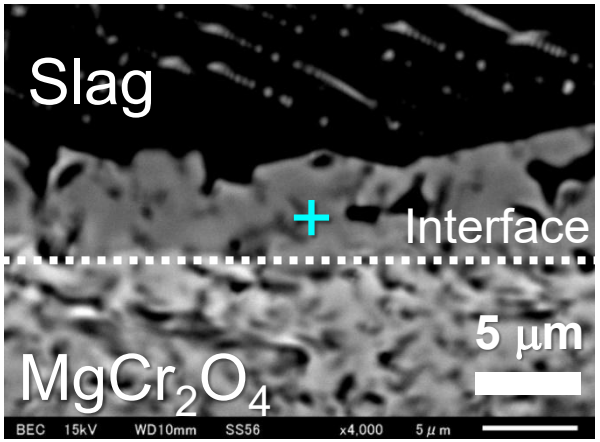
Phase (mass%)	log(P_{O_2})	
	-6	-2
Spinel	**73.9**	**75.6**
Slag-liquid	17.2	24.3
Olivine $(Mg, Fe^{2+})_2SiO_4$	8.8	0
Pawellite $(CaO)(MoO_3)$	0.1	0.1

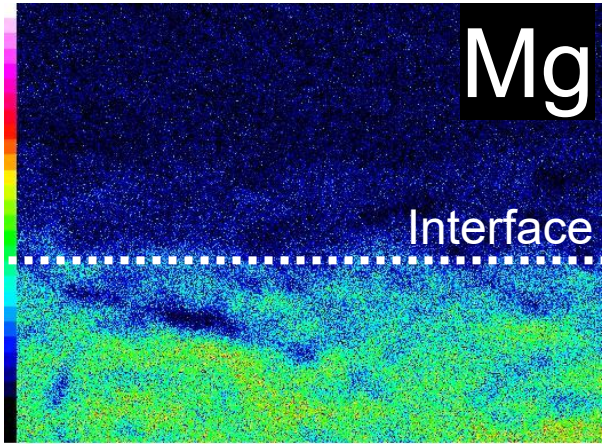
Compound (mass%)	log(P_{O_2})	
	-6	-2
$MgCr_2O_4$	50.2	53.6
$Fe^{2+}Cr_2O_4$	33.1	23.3
$MgFe^{3+}{}_2O_4$	6.9	10.4
$MgAl_2O_4$	2.2	4.1
Others*	7.7	8.6

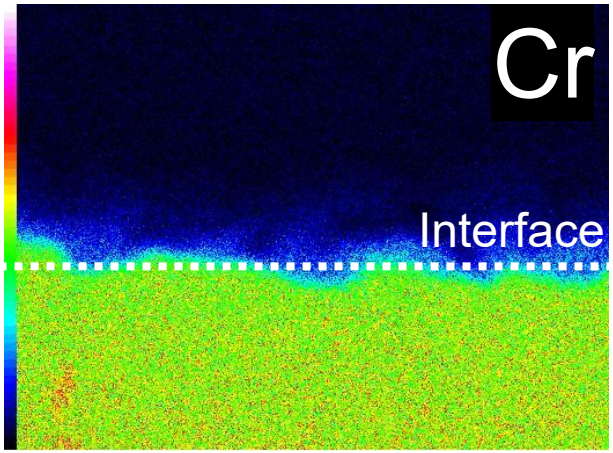
*$FeAl_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, Fe_3O_4

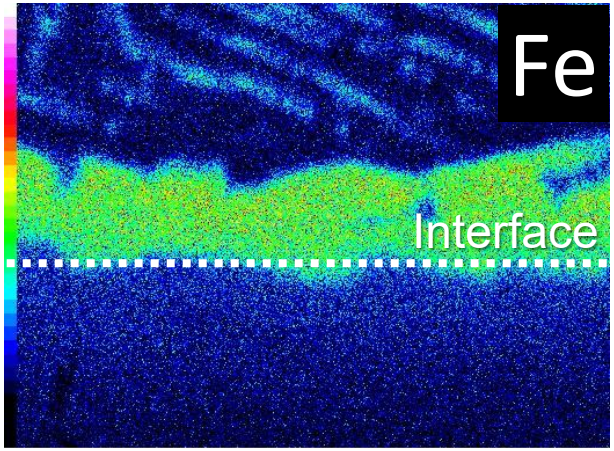
塊状$MgCr_2O_4$ / 銅スラグ界面SEM-EDS

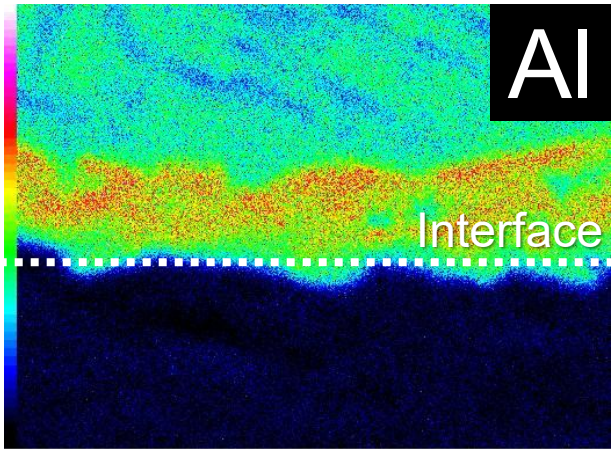
PO_2 ~10^{-6} atm

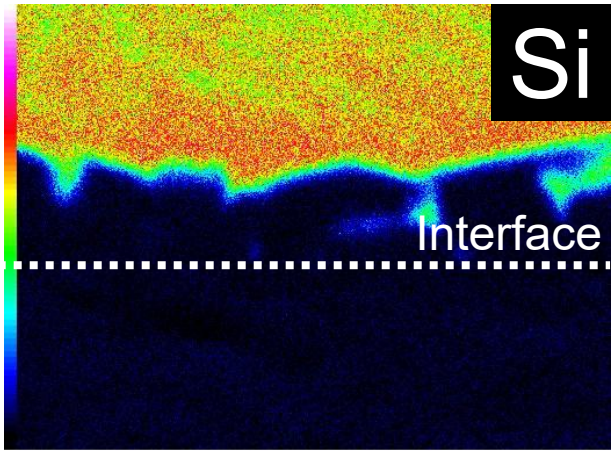












界面相(+)の点分析結果

Element	Mg	Cr	Fe	Al	O	Others
mass%	0.4	7.7	41.3	17.5	41.3	1.8

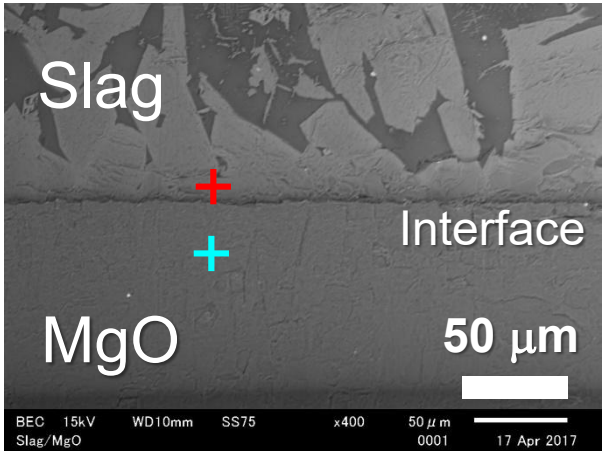
MgO / 銅スラグの界面に形成される相

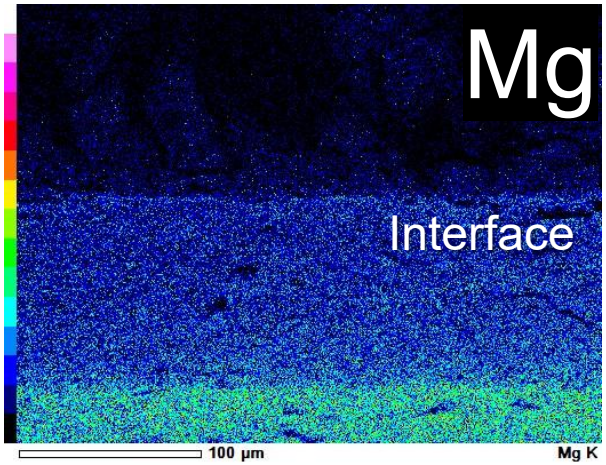
Phase (mass%)	log (PO_2)	
	-6	-2
Monoxide*	**43.2**	**21.2**
Olivine**	28.4	33.3
Slag liquid	6.9	10.0
Spinel	20.7	35.4
Pawellite $(CaO)(MoO_3)$	0.1	0.1
Cu liquid	0.8	0

* MgO, FeO etc.

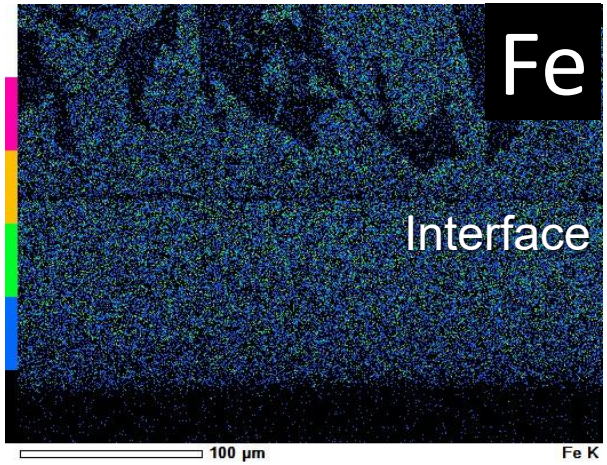
** $(Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+})_2SiO_4$

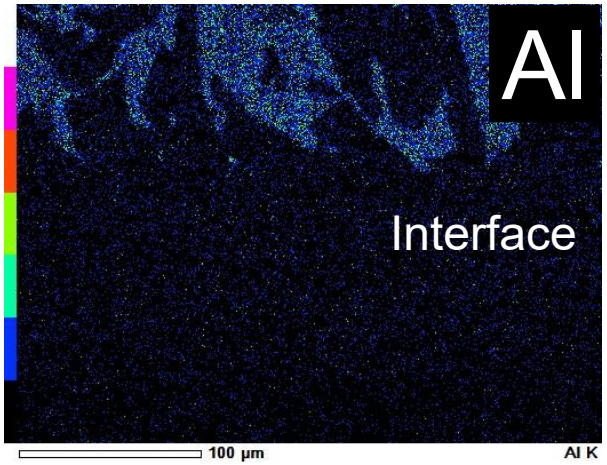
MgO単結晶/ 銅スラグ界面SEM-EDS

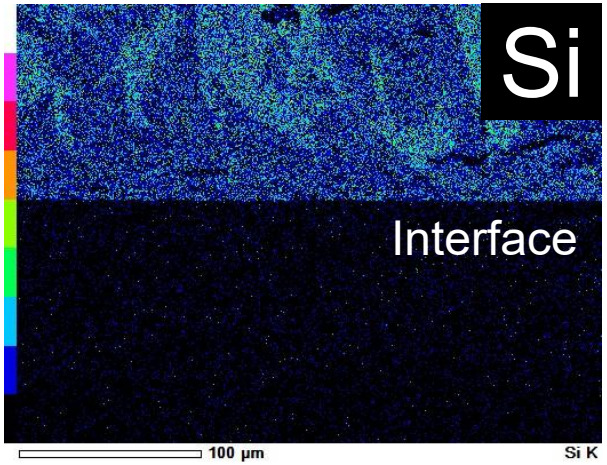




PO_2 ~10^{-6} atm







界面相(+,+)の点分析結果

+

Element	Mg	Fe	Si	O
mass%	12.1	36.7	17.1	34.1

+

Element	Mg	Fe	O
mass%	31.8	39.3	28.9

ここまでのまとめ

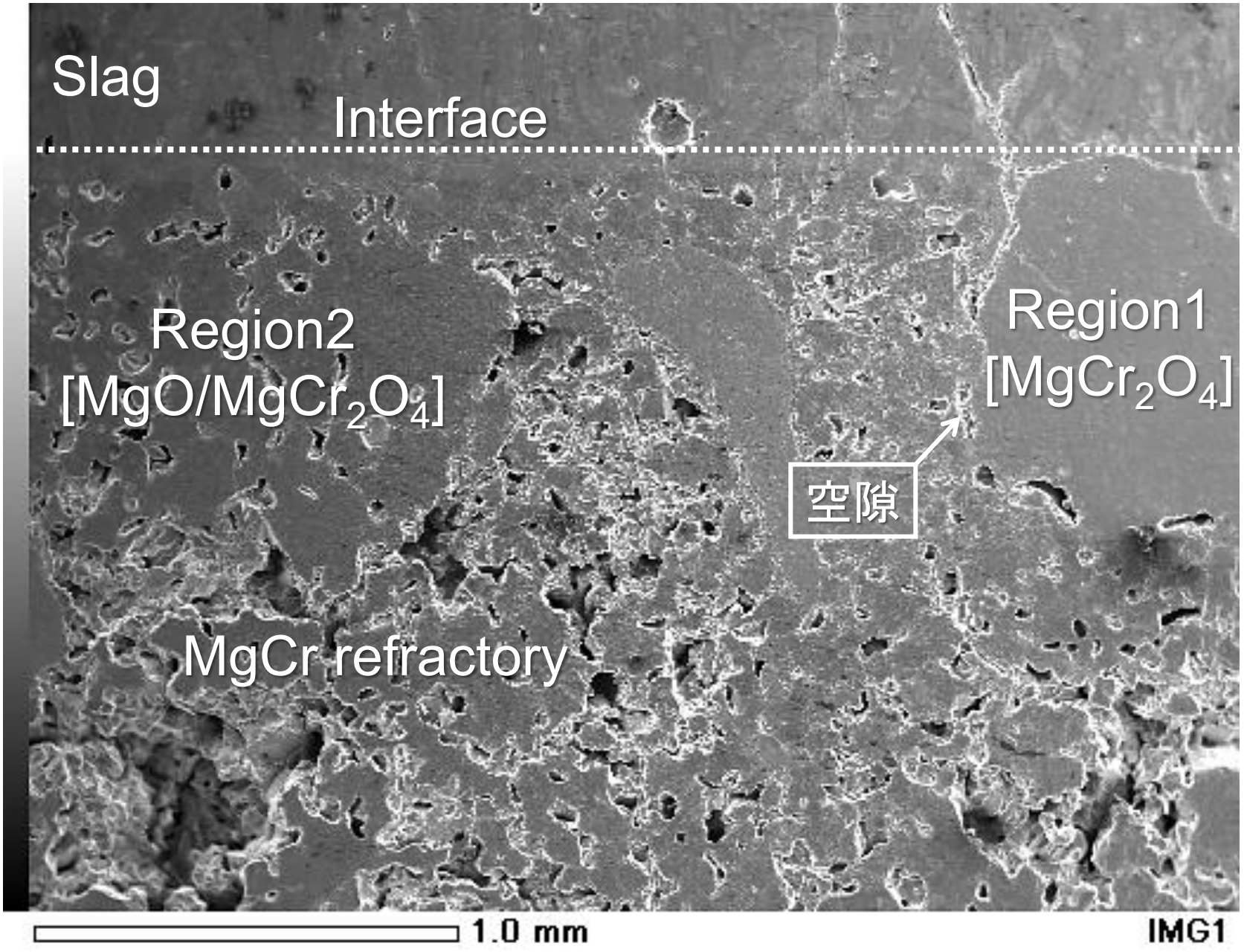
塊状$MgCr_2O_4$, 単結晶MgO, RBマグネシアークロム質レンガと$FeO–Fe_2O_3–SiO_2$系銅スラグ融体の界面反応（@1250 ºC, 120 min, Ar (P_{O_2}=~10^{-6} atm)）

1. FactSageによる熱力学的安定相の予測
   - ●$MgCr_2O_4$/スラグ融体・・・主にSpinel相（$MgCr_2O_4$>$FeCr_2O_4$>$MgFe_2O_4$）の生成
   - ●MgO/スラグ融体・・・主にMonoxide（MgO, FeO）+Olivine相（Mg, Fe）$_2SiO_4$の生成

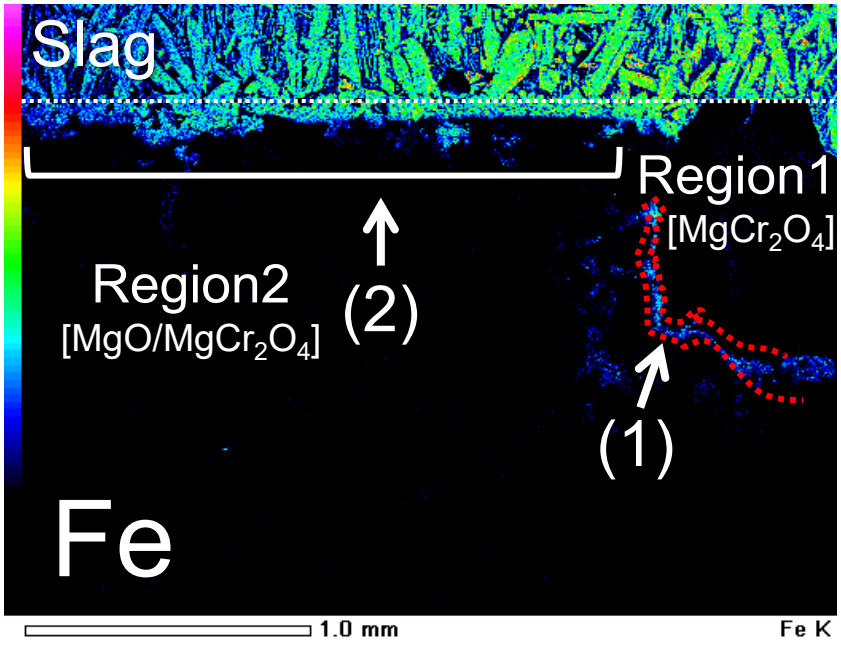
2. 高温界面反応（実験）の結果
   - ●塊状$MgCr_2O_4$/スラグ融体・・・界面に緻密なFe-, Al-richのFe-Al-Cr-Fe-O複合酸化物層の形成
   - ●単結晶MgO/スラグ融体・・・Mg⇔Feの相互拡散＋界面にMg-Fe-Si-O層形成

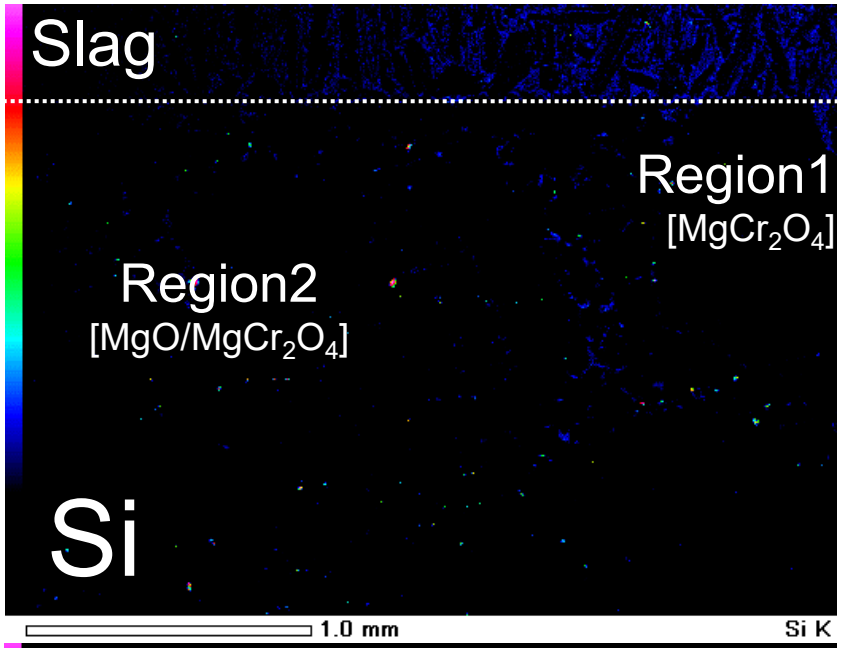
※FactSageによる予測と界面反応による実験結果は定性的には一致している．融体状態の成分がより高濃度かつ速やかに拡散する傾向にある．

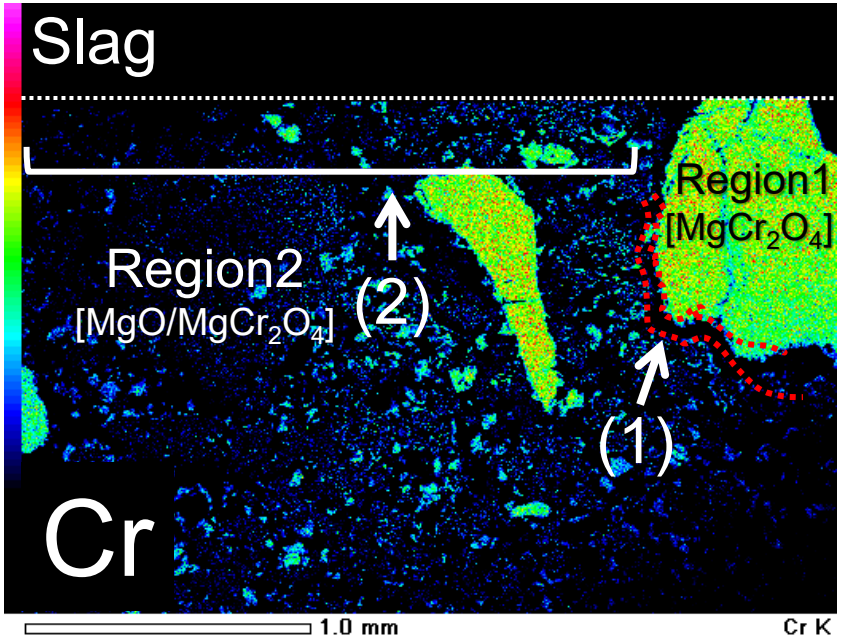
RBマグクロレンガ/銅スラグSEM

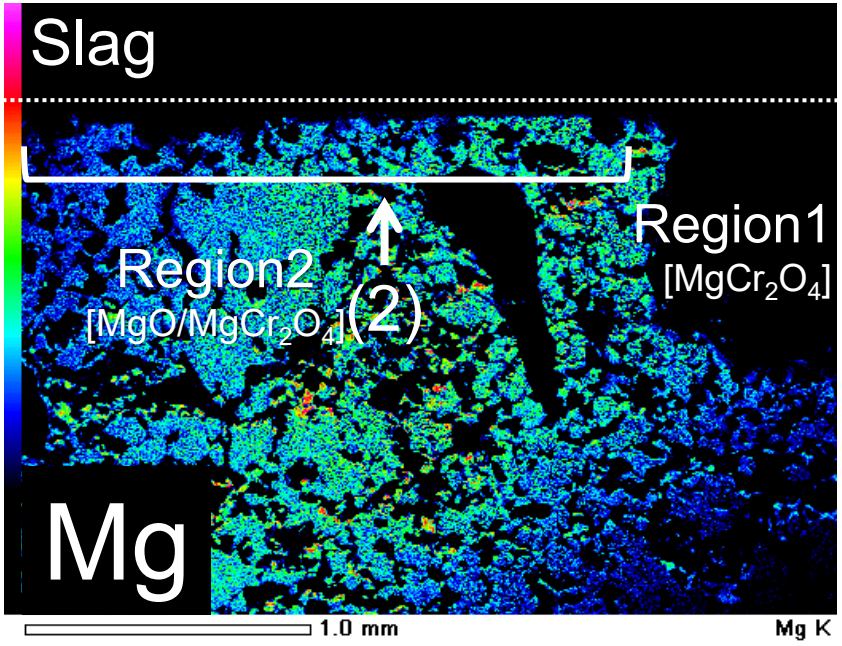


RBマグクロレンガ/銅スラグSEM-EDS

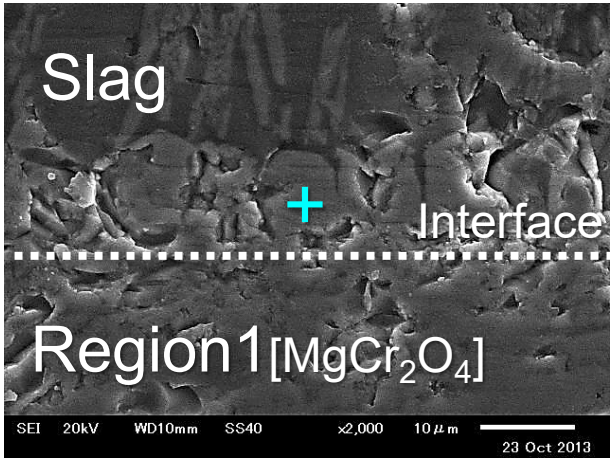


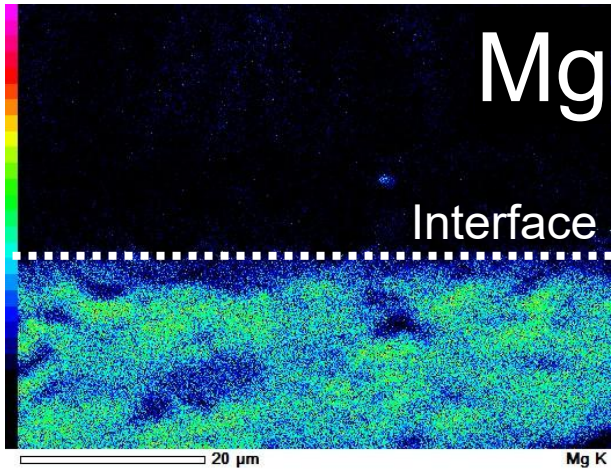


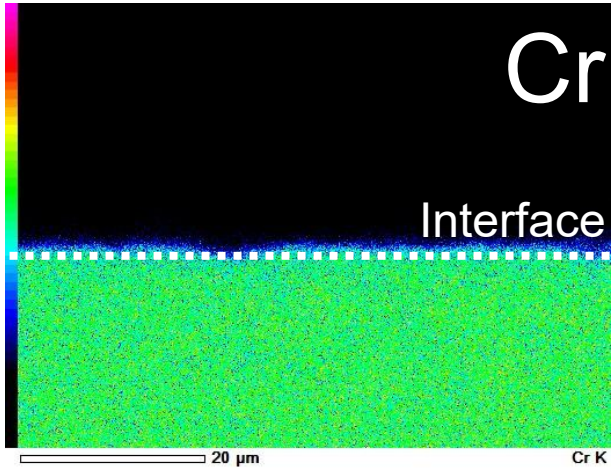


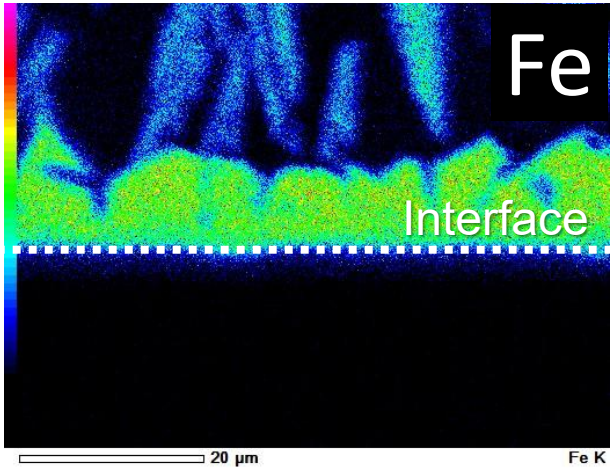


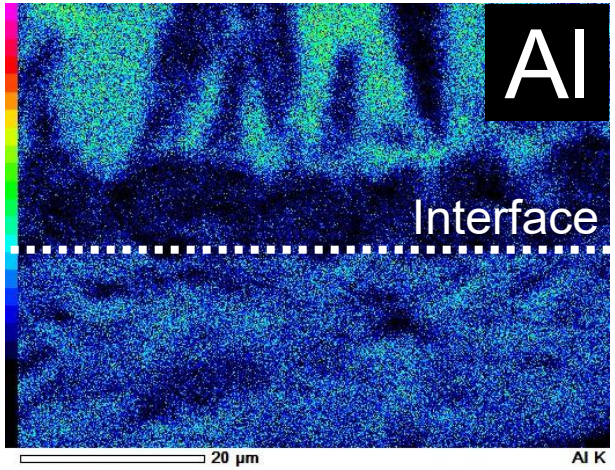
マグクロレンガ_Region1/銅スラグSEM-EDS

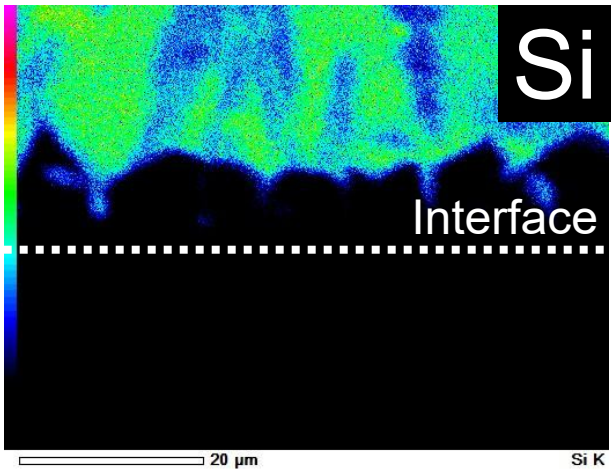








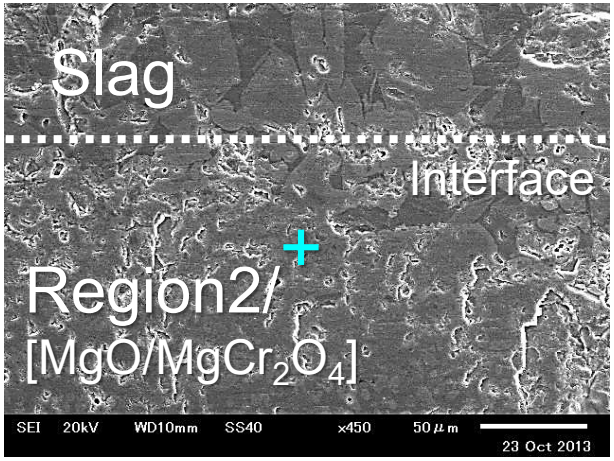


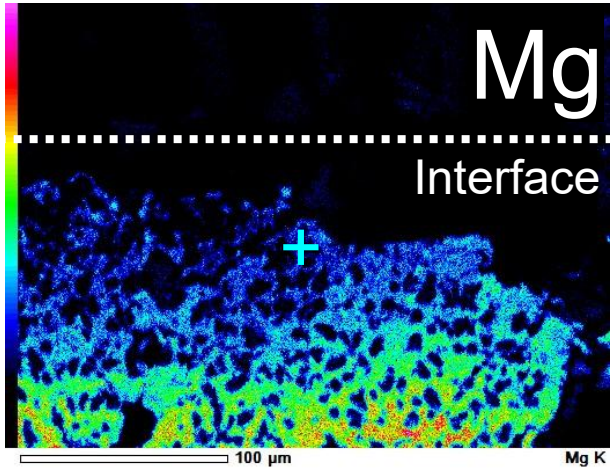


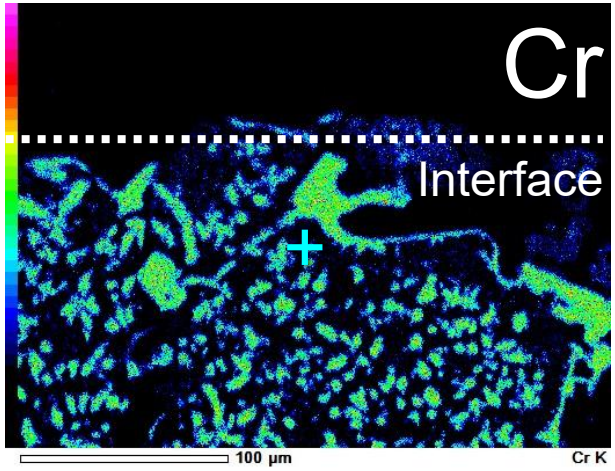
界面相(+)の点分析結果

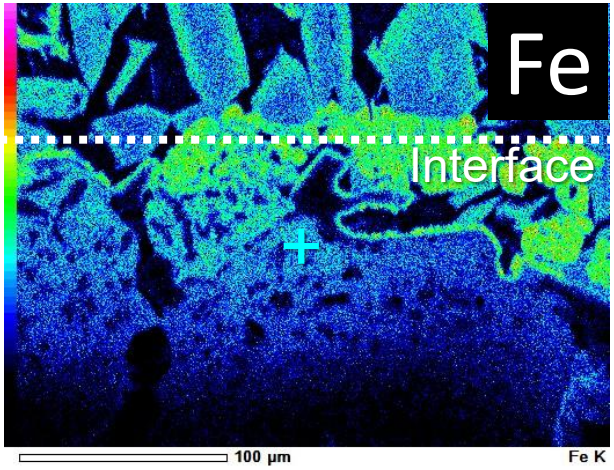
Element	Mg	Cr	Fe	Al	O	Others
mass%	0.7	1.9	63.1	2.6	31.3	0.4

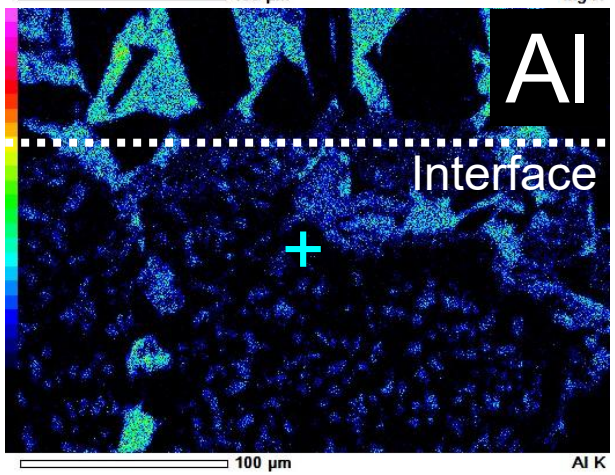
マグクロレンガ_Region2/銅スラグSEM-EDS

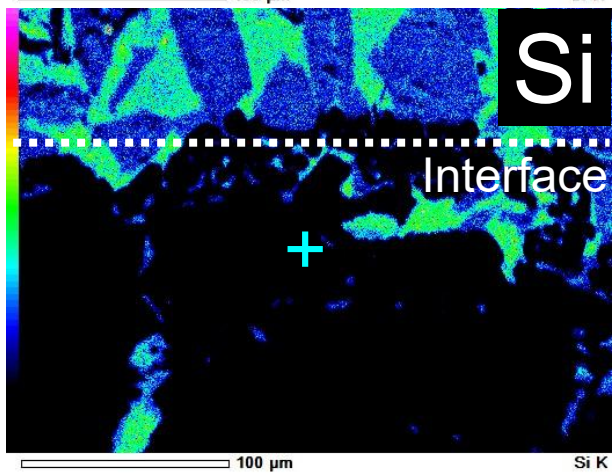












界面相(+)の点分析結果

Element	Mg	Cr	Fe	Al	Si	O	Others
mass%	25.9	2.1	37.2	0.1	0.2	34.4	0.1

結論

塊状$MgCr_2O_4$, 単結晶MgO, RBマグネシアークロム質レンガと$FeO–Fe_2O_3–SiO_2$系銅スラグ融体の界面反応（@1250 ºC, 120 min, Ar (P_{O_2}=~10^{-6} atm)）

1. FactSageによる熱力学的安定相の予測
   - ●$MgCr_2O_4$/スラグ融体・・・主にSpinel相（$MgCr_2O_4$>$FeCr_2O_4$>$MgFe_2O_4$）の生成
   - ●MgO/スラグ融体・・・主にMonoxide（MgO, FeO）+Olivine相（Mg, Fe）$_2SiO_4$の生成

2. 高温界面反応（実験）の結果
   - ●塊状$MgCr_2O_4$/スラグ融体・・・界面に緻密なFe-, Al-richのFe-Al-Cr-Fe-O複合酸化物層の形成
   - ●単結晶MgO/スラグ融体・・・Mg⇔Feの相互拡散＋界面にMg-Fe-Si-O層形成

※FactSageによる予測と界面反応による実験結果は定性的には一致している．融体状態の成分がより高濃度かつ速やかに拡散する傾向にある．

3. RBマグクロレンガ/スラグ融体の高温界面反応（実験）の結果（1, 2からの予想と一致）
   - ●$MgCr_2O_4$粗大粒周囲へのスラグ融体の速やかな浸透⇔$FeO–Fe_2O_3–SiO_2$系融体のγ/ηとの関連性（γ：表面張力，η：粘度）
   - ●[Region1] $MgCr_2O_4$粗大粒：粒子表面での緻密なFe-, Al-richのFe-Al-Cr-Fe-O複合酸化物層の形成⇔マグクロレンガの高耐食性のキーポイント
   - ●[Region2] MgO/$MgCr_2O_4$混在領域：MgOの溶出/FeOの浸透＋界面近傍でのOlivine (Mg, Fe)$_2SiO_4$の形成⇔MgとFeの相互拡散によるMgOの溶出と界面近傍で不連続にOlivine結晶が形成されるため，MgOは耐食性の向上には寄与しない．