

研究紹介

耐火煉瓦の表面反応層の高温状態推定 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質煉瓦)

1 はじめに

耐火物の溶損を考える場合、表面反応層の成長速度と溶出速度が耐火物の溶損速度を支配するため、その高温における状態を知ることが重要である。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質電鍍煉瓦の稼働面に形成される反応層について、層内における元素分布の分析を行い、その結果をもとに熱力学相平衡計算を実施することで高温状態の推定を試みた。

2 実験方法

ガラス溶融炉に使用される $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質電鍍煉瓦を入手し、表面に反応層を形成させるために溶融ガラスへの浸漬試験を行った。煉瓦の鋳込み面を残しながら角柱状に加工した試料を、 1300°C の溶融ガラスに浸漬する方法で実施し、試料回転数3rpm、浸漬時間240h、ガラス交換頻度48hの条件で実施した。試験後に浸漬部の鋳込み面側を切り出し、鏡面研磨の後に微構造解析を行った。稼働面反応層の観察および分析はSEM-EDSを用い、反応層の厚み方向にEDS線分析を行って各元素の分布を測定した。線分析結果から組成を求める際には各元素の特性X線強度について検量線を作製して含有量を算出した。得られた化学組成から反応層の高温状態を推定するために、熱力学計算ソフトFactSageを用いて相平衡計算および液相の粘性計算を行った。

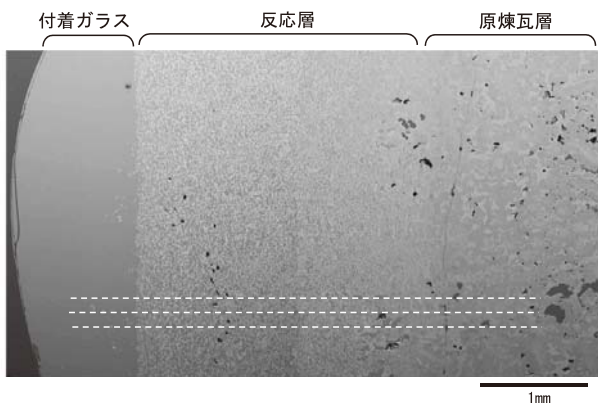


図1 溶融ガラス侵食試験後の表面反応層の電子顕微鏡写真

3 結果と考察

稼働面反応層のSEM像を図1に示す。厚み約2mmの反応層が形成されており、ガラス相に微細な結晶が均一に分散した、原煉瓦とは異なる組織を呈している。反応層内の元素分布を解析するために図中に点線で示すようなEDS線分析を行った。付着ガラスから反応層、原煉瓦にかけて異なる位置で線分析を20回行い、積算、平滑化処理して平均的な元素分布を求めた。その結果を図2に示す。付着ガラスおよび原煉瓦では各元素がほぼ一定値で分布しているのに対して、反応層では各元素の濃度が大きく変化している様子がわかる。これを $300\mu\text{m}$ ごとのセクションに分けて更に平均し、

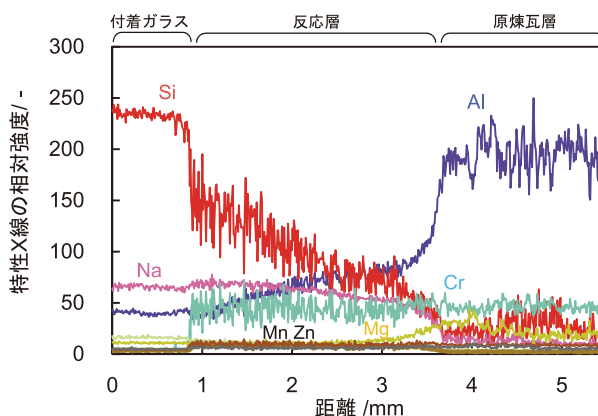


図2 SEM-EDSによる反応層近傍の線分析結果

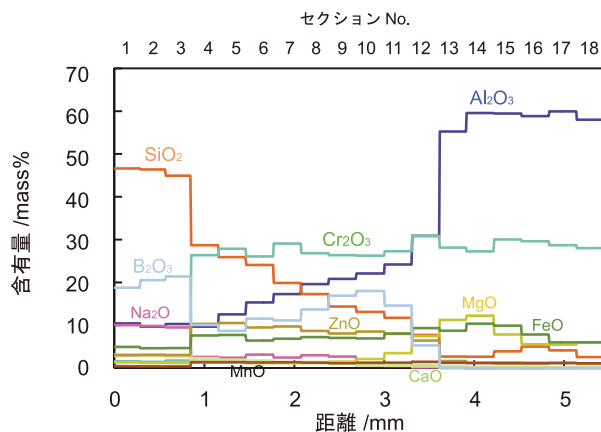


図3 反応層近傍の化学組成

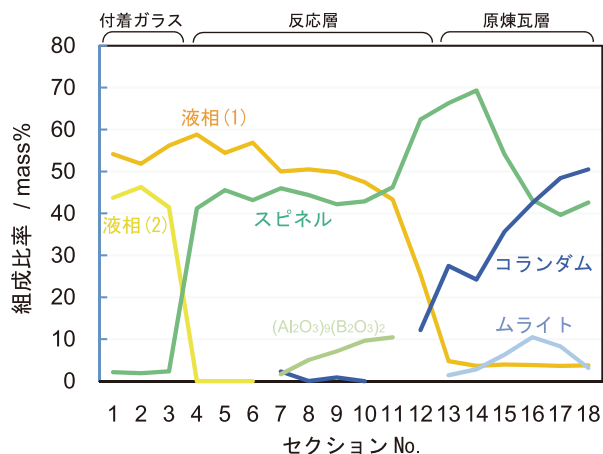


図4 反応層近傍の1300℃における各相比率の計算結果

各成分の含有量を求めた結果を図3に示す。各成分の分布を見ると、 Al_2O_3 は原煉瓦層で60%程度であるが、反応層中では表面に向かうに従って30%からの10%へと直線的に減少している。これと反比例するように SiO_2 は表面に向かって増大しており、 Al_2O_3 と SiO_2 との相互拡散によって Al_2O_3 の溶出と SiO_2 の反応層内奥への侵入が進行している様子が伺われる。一方、 Cr_2O_3 は原煉瓦から反応層に至るまで約30%とほぼ一定であり、反応層中で濃度が低下していないことがわかる。

図3に示した化学組成を用いて各セクションの相平衡計算を行った。図4に1300℃における安定相の種類と割合を示す。付着ガラス(No.1~3)ではほとんどが液相で、反応層(No.4~12)では液相とスピネルが共存する結果となった。微構造の観察結果とこの相平衡計算結果は良く一致していると言え、図1で観察される組織は1300℃試験中の高温状態を留めていると思われる。反応層中に見られる微細結晶は高温下において既に析出していると考えられ、固液共存状態の反応層を形成していることが推定される。

図5に、相平衡計算から得られた1300℃における液相の組成を示す。反応層中の液相は付着ガラスとは組成が異なり、 SiO_2 は減少、 Al_2O_3 、 B_2O_3 は増大する傾向にある。液相の組成が異なれば高温での粘性も異なるため、各温度における粘度計算を行った。図6に結果を示す。反応層中の液相は1300℃で2~20Pa・sとなり、比較的低い粘度となることがわかった。実際には微細なスピネル結晶が多く析出して固液共存状態となることで、見掛け上の粘度は数十倍以上になっていると思われる。また反応層中の液相は1000℃で10²Pa・sを超える高い粘度を示しており、1000℃以下の温度域で

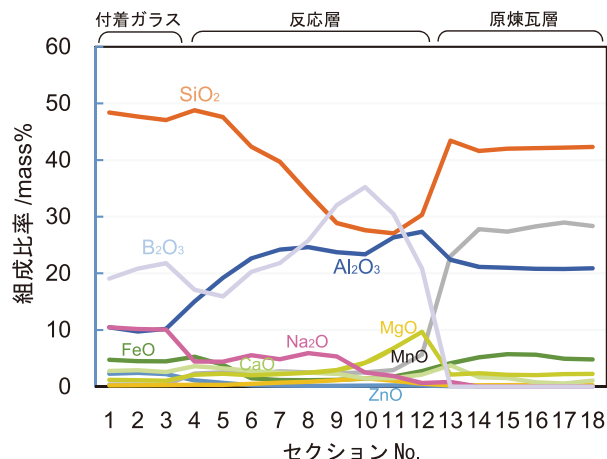


図5 反応層近傍の1300℃における液相組成の計算結果

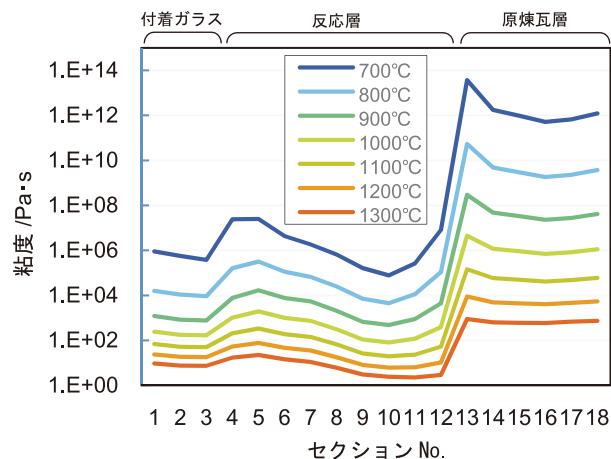


図6 反応層近傍における液相の粘度計算結果

は外力が働いた場合でも容易には流動しないことが予想される。

4 まとめ

Al_2O_3 - Cr_2O_3 質電鍍煉瓦の稼働面に形成される反応層について、組成分析と熱力学相平衡計算を行った結果、反応層の高温状態をある程度推定することが可能であった。反応層中に認められる微細結晶は高温下においてスピネル固溶体として析出しており、固液共存状態にあると判断された。また反応層中の液相は箇所によって組成が異なっており、高温での粘度も異なると推定された。

(主席研究員 星山 泰宏)