

## MgOおよびMgO-C系

## 1. MgOの特性と耐火物への適応

MgOは単純な立方晶系の結晶であり、融点は2830°Cで、高温酸化物の中では最も高く、変態を有しない。膨張係数 ( $14 \times 10^{-6}/K$ ) は大きく耐熱スポーリング性に劣るが、CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグやアルカリ成分に対する耐蝕性に優れるので、各種製鋼炉やガラス窯蓄熱室用炉材として使用されてきた。

MgOクリンカーは、焼結法あるいは電融法で製造され、多結晶体となっている。図1の微構造から分るように、電融MgOクリンカーを構成する単結晶の粒径は、焼結によるクリンカーのそれに比較してかなり大きい。そしてその粒界は、隣り合う二つの単結晶の結晶方向の差異が大きくなるほど結合が困難となり、識別できる。結晶方向の差異が10°以内ならば、小傾角粒界を形成して結合するが、10°以上であると結合が困難となり、界面エネルギーの高い状態となる。(ただし、36.87°では整合粒界の形成により結合する)、高くなった界面エネルギーの粒界を通して、スラグ融液などの外来成分が容易に拡散する。

粒界を通しての外来成分の拡散し易さを、一例として図2に、MgOれんがが1400°CのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸気中に20時間保持された後の微構造を示す。MgOは、表面や開口気孔で、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と容易に反応して、融液(化合物(Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>))の融点は、1340°C)を形成し、その融液が主に粒界を通して拡散し、あたかも石垣が崩壊しつつあるような状態となっている。このように、MgOれんがにおいては、内部まで粒界を通して外来成分の侵入が生じ、侵食され易いという欠点がある。

また、混入している不純物も、MgO粒間に広がり易く、図3に示されるように、熱間加重軟化特性に影響する。そのため、MgOに対して1000°Cほど低い融点のSiO<sub>2</sub>から構成されている珪石れんがと比較しても、劣る結果となる。

さらに熱膨張率の高さも加わって、構造的スポーリング性を起こし易い特性がある。この欠点を改良する方法として、炭素を混合したMgO-C系耐火物の発展と繋がってきた。

## 2. MgO-C系耐火物

## 2.1 黒鉛の耐火物成分としての特性

黒鉛は、図4で示されるように、スラグのような酸化

物から成る融液には極めて濡れ難いため、MgOに黒鉛を混合することによって、気孔を通してのスラグ融液の耐火物内部への侵入は阻止される。

黒鉛の熱伝導率は $1.6 \sim 2.0 \text{kJ}(\text{smK})^{-1}$ であり、MgOの熱伝導率 $0.06 \text{kJ}(\text{smK})^{-1}$ と比較してかなり高い。そのため、MgOに黒鉛を混合させることによって、耐火物の表面と内部との熱度差が少なくなり、熱衝撃抵抗性が改善される。その上、黒鉛の熱膨張率が極めて低いので、熱衝撃抵抗性が強化される。

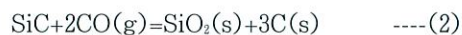
他方、黒鉛の最大の欠点は、約700°C以上で、酸化雰囲気下で容易に酸化されることである。この酸化を阻止することが炭素含有耐火物にとって大きな課題であったが、その阻止のための方法がいろいろと開発され、今日の炭素含有耐火物の発展をもたらした。

## 2.2 黒鉛の酸化防止

黒鉛の酸化防止で、有効な方法は、AlやSiなどの金属、Al-SiやAl-Mgなどの合金、SiCやB<sub>4</sub>Cなどの炭化物を添加することである。この場合、これらの非酸化物が酸化防止に有効なのは、次のような理由による。

黒鉛が酸化されると、CO<sub>2</sub>(g)、CO(g)、C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(g)、C<sub>2</sub>O(g)などC-O系の種々の気相が発生するが、固相炭素の存在下では、低温ではCO<sub>2</sub>(g)の分圧が高いものの、約1000°C以上になると、CO(g)の分圧が最も高くなり、高温では、耐火物内の空隙内は、ほとんどCO(g)で満たされていると考えてよい。

このCO(g)と添加された非酸化物とが反応し、酸化物と炭素になるが、AlとSiCを例として化学反応式で示すと、次のようである。

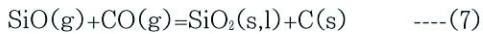
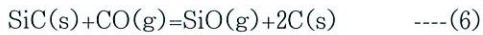


すなわち、添加された非酸化物は、CO(g)をC(s)に還元し、炭素の酸化減少を抑制し、同時に生成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>などの酸化物が、耐火物内の空隙を埋め緻密化に寄与することや、さらに表面保護層の形成を促すことによって、酸化防止や耐食性にも寄与する。

上記の(1)式や(2)式のように、非酸化物が直接CO(g)と反応して酸化物と炭素になる反応のみならず、炭化物や気相を経由して酸化物になる場合もある。例えば、AlとSiCの場合は、次のようなAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(g)、SiO(g)などの気相を経て変化する場合もある。







すなわち、{(3)+(4)+(5)}/2=(1)、(6)+(7)=(2)となり、種々の気相を経て、最終的には酸化物と炭素になる。炭化物の場合は、自らの構成成分の炭素も遊離炭素とし

て析出するので、その分、炭素の析出量が多い、という長所もある。

上記のように、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{SiO}(\text{g})$ などのような気相を經由して反応が生じるので、それら気相が耐火物表面付近で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ などとして凝縮するため、表面保護層の形成に役立ち、酸化防止や耐食性に寄与することになる。

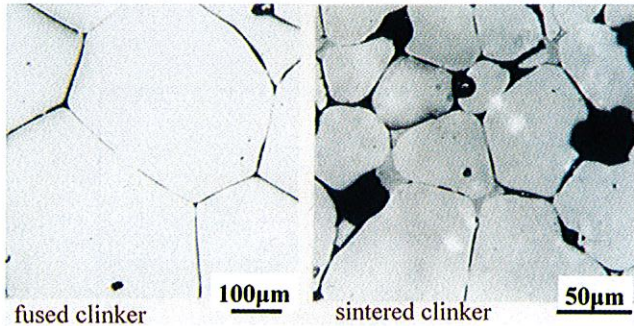


図1 MgOクリンカーの微構造 (反射顕微鏡写真)

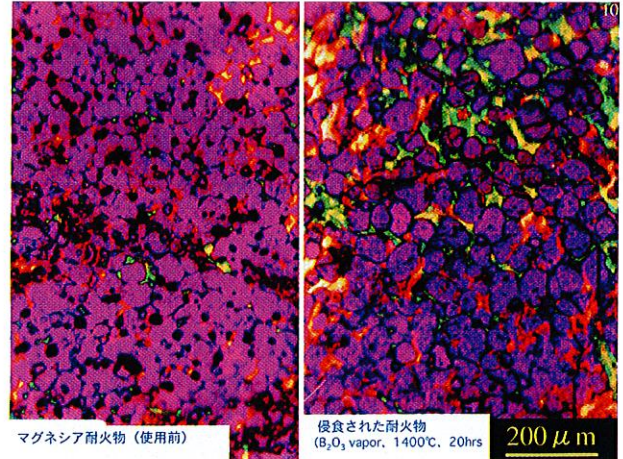


図2 マグネシアれんがの侵食前後の微構造 (偏光顕微鏡写真)

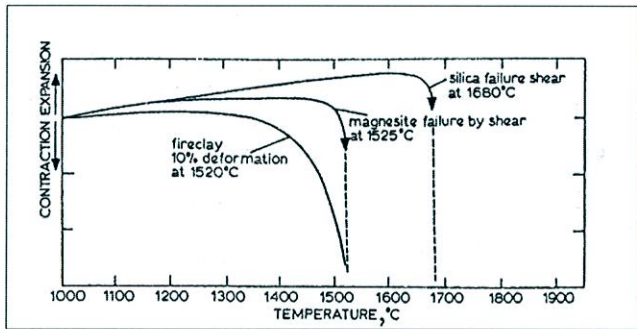


図3 マグネシア煉瓦、珪石れんが及び粘土質れんがの熱間加重軟化曲線 (50lb/in<sup>2</sup>, 10°C/min) J.H. Chesters, "Refractories Production and Properties" 1973, p158 [The Iron and Steel Institute]

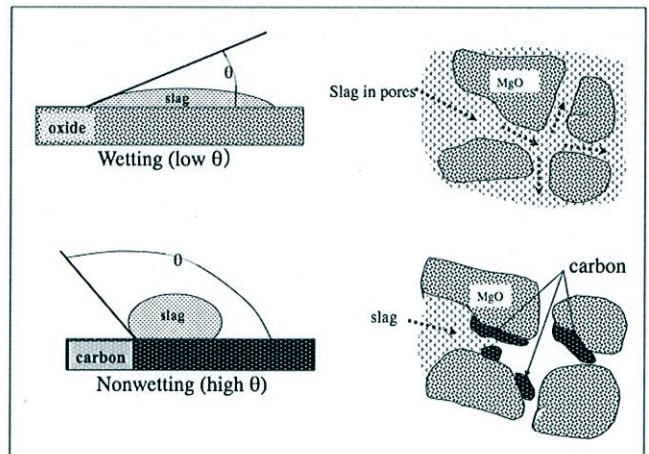


図4 スラッグ融液に対する酸化物と炭素の濡れ

(顧問 山口 明良)