溶鉄によるマグネシアるつぼの侵食*

檀 武弘** 有 富 敬 芳** 小 川 一 行**
本 間 一 廣** 木 村 隆**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 1 (1992), pp. 53-59

Attack on Magnesia Crucible by Molten Iron*

Takehiro Dan**, Noriyoshi Aritomi**, Kazuyuki Ogawa**,
Kazuhiro Honma** and Takashi Kimura**

The purpose of this research is to elucidate an interaction mechanism at an interface between molten iron and magnesia crucible. Pure iron used in the present study has less content of impurities except for oxygen, the content of which is classified into two groups (15 and 400 mass ppm). Magnesia crucible is commercial dense product. Iron specimen has been molten for 10~60 min at 1600°C under Ar atmosphere in a tungsten mesh-heater furnace. After cooling, the specimen is treated and observed with optical and scanning electron microscopes and a surface roughness detector. And then the specimen interface is analysed with an X-ray probe microanalyser and an analytical electron microscope and identified with an X-ray diffractometer.

The results obtained are as follows:

(1) Depending on the initial oxygen content in iron specimens, the appearance of the interface between the iron specimen and the magnesia crucible was very different. In the case of low oxygen content (15 mass ppm) in molten iron, the interface of magnesia crucible after melting was the almost same as that before melting except for the very slight corrosion at the grain boundary. On the contrary, the magnesia crucible was extraordinarily attacked by molten iron which had a high oxygen content (400 mass ppm).

(2) Oxygen in molten iron is very interface-active. The dissolved oxygen concentrates on the interface of molten iron and crucible, and forms a single molecular FeO layer at the interface in the case of 400 mass ppm O. On the otherhand, no layer is formed in the case of 15 mass ppm O.

(3) Accordingly, in the former case there may be an oxide phase-oxide phase contact at the interface. The latter interface consists of metal and oxide phases. It is considered that such different combinations cause the different types of attack on the magnesia crucible by molten iron.

(Received August 27, 1991)

Keywords: iron, magnesia crucible, dissolved oxygen, Gibbs' isothermal adsorption equation, periclase phase, attack, dissociation, forsterite phase, X-ray diffraction spectrum, surface roughness

I. 緒 言

金属材料の性質は、素材本来の組成のみならず、溶解時に生ずる耐火材との反応によっても少なからぬ影響を受ける。これらの問題については従来より実用上の見地から多数報告がなされている。しかしながら、その多くは定性的な観察と技術的な対策にとどまっているものが多い。そこで、近年改めて基礎的立場から、熔融金属と耐火材の間の反応を再認識することに注意が払われている。

著者らは先に、アルミナるつぼで溶解した溶鉄中に含まれる非金属介在物の組成を調べ、それらがアルミナるつぼ

中に不純物として存在するシリカに密接に依存していることを明らかにした。このことは比較的安定と考えられるアルミナるつぼでさえ、熔融金属との間での広い意味での反応を考慮しなければならないことを示している⁽¹⁾。

本論文では、実験室規模での鉄の溶解に際して、アルミナるつぼに次いで多用されるマグネシアるつぼを取上げた。なお、溶鉄-マグネシア系に関しては既に Armstrong ら⁽²⁾、鰐部ら⁽³⁾、野城ら⁽⁴⁾の報告がある。Armstrong らはマグネシアに optical-grade 単結晶を用い、真空中でのマグネシアの解離について述べている。鰐部らは溶鉄中の酸素量の経時変化に基づいて両者の間の反応過程を調べている。また、野城らは減圧下で実験を行い Fe-Al₂O₃ 系と

* 1987年4月日本金属学会春期大会に発表

** 科学技術庁金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Science and Technology Agency, Tokyo)

の挙動の違いについて検討している。本報告では、溶鉄-マグネシアるつば界面の溶解前後の変化を詳細に調べた結果、溶鉄の初期溶解酸素量が大きな役割を演じていることを見いだしたので以下詳述する。

II. 実 験 方 法

鉄試料には、酸素量が異なるがそれ以外の不純物を極めて低く抑えた純鉄 Fe-a, Fe-b を用いた。その組成並びに溶解後の酸素含有量を **Table 1** に示す。一方、マグネシアるつばには日本化学陶業製の緻密質の MG-12 るつば(内径 16 mmφ, 内のり高さ 12 mm)を使用した。その公称組成を同じく **Table 1** に示す。実験は、上記鉄試料数 g を MG-12 るつばに装入し、タングステン・メッシュ抵抗炉にセットした後、アルゴン雰囲気下で 1600°C, 10~60 min 熔融保持した⁽¹⁾。炉冷凝固後、これらの試料を鉄とるつばとに分離し酸素分析を行うとともに、あるいは後に述べるごとく鉄とマグネシアとの間の“食いつき”が強固な場合は分離することなく、そのまま精密切断し、エメリー紙(~ #1500), ダイヤモンドペースト(6 および 2 μm)で研磨後、光学顕微鏡, 走査電顕にて表面あるいは界面を観察するとともに、X 線回折による相の同定、分

Table 1 Chemical composition of iron and magnesia crucible used in this experiment.

(mass ppm)								
	O		Si	Al	Mn	Ca	S	C
	Initial	final						
Fe-a	15	47	4	2	0.2			
Fe-b	400	200	4	2	0.5	2	4	11

(mass%)			
	MgO	SiO ₂	CaO
MG-12	97	1	1

析電顕, X 線マイクロアナライザーによる組成分析を行った。また、表面粗さ計を用いて溶解前後のるつば表面の粗さ、表面状況を調べた。

III. 実 験 結 果

1. 溶解に供する前のマグネシアるつば

as received のマグネシアるつば表面の走査電顕写真を **Fig. 1** に示す。小さな凹凸はあるが全体として上に凸な表面を持つ、平均直径数 10 μm 程度のマグネシア粒(ペリクレス相)が並び、その粒界は細い溝状をなしている。

Fig. 2 は粒界の様子を更に詳しく知るためにエメリー紙・ダイヤモンドペースト研磨により鏡面に仕上げたマグネシアるつばのバルクを X 線マイクロアナライザーで観察したものである。(a) は組成像でペリクレス粒界にはポアのほか、不均一ではあるが比較的厚みのあるバインダー相が存在していることを示している。なお、ポアは粒界のみならず粒内にもかなり存在していることが分かる。(b), (c) はそれぞれ Si, Ca の特性 X 線像で、これら粒界のバインダー相が Si と Ca に富んだ組成を持っていること、また、この相の組成が必ずしも一定でないことを示している。

Fig. 3(a) は as received のマグネシアるつば表面の X 線回折結果を示している。強度の強いピークはすべてペリクレス相からの回折である。量的に少ないバインダー相の回折像は弱く同定は困難であった。分析電顕および X 線マイクロアナライザーによる点分析で得られたバインダー相の平均組成は **Table 2** に示すようであり、MgO-SiO₂-CaO 3 元状態図上の Forsterite 領域の CaO rich の部分に位置する⁽⁵⁾。なお、マグネシア粒の組成は同図上のペリクレス領域でほぼ MgO 頂点付近に位置する。

2. 鉄熔融後のマグネシアるつば表面並びに鉄表面

熔融実験後の試料の様子は、溶解前の鉄試料中の固溶酸素量により非常に異なっていた。鉄中の固溶酸素量の少ない場合、鉄試料とマグネシアるつばの間の結合は強固でな

Fig. 1 SEM observation at the surface of magnesia crucible as received.

Fig. 2 XMA images at the polished surface of magnesia crucible as received.

(a) composition image.

(b) Si K_{α} characteristic X-ray image.

(c) Ca K_{α} characteristic X-ray image.

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of the magnesia crucible surface.

(a) as received.

(b) after Fe (400 mass ppm O) melting.

Table 2 Chemical composition determined with XMA and AEM of MG-12 crucible before iron melting.

(mass%)

	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
Magnesia grain	99.3	0.07	0.05	0.5
Binder phase	32.2	46.1	21.4	0.3

く、鉄試料を比較的簡単にマグネシアるつぼから取り出せるが、固溶酸素量が多い場合はマグネシアるつぼと非常に強い“食いつき”を生じ、るつぼから取り出すことは困難であった。強い力を加えて強制的に引き剥したマグネシアるつぼ表面と鉄試料の表面の走査電顕写真を Fig. 4 に示

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the forcibly separated interface of iron ingot (400 mass ppm O) (a) and magnesia crucible (b), respectively.

す。鉄試料(a), マグネシアるつぼ(b)とも表面には凹凸を持つ網目状の模様が走っており, 原型とレプリカとの関係のごとく互いに良く対応している。鉄試料表面の網目の網に相当する凹部にはところどころにマグネシアるつぼ材が残されており, 強制的に引き剥した際, 鉄に比して脆いマグネシア材が破断して鉄試料表面側に取り残されたことを示している。マグネシアるつぼの, 溶鉄と接していた面は茶色に呈色しており, 非接触面とは目視によってもはっきりと区別できるが, 走査電顕像によるとなおその違いは顕著である。網目状模様の網にあたる部分は凸部をなしており, 凹部をなす部分とともに滑らかに起伏する曲面を作っており, 実験時には溶融していたのではないかと思わせる。凹部には丸い孔が散見されるがこれらは前節で述べたペリクレス粒内のポアである。引き剥しの際破壊された凸部の部分では, もとのペリクレス粒界ではないかと考えられる部分も観察される。マグネシアるつぼの, 溶鉄との界面であった部分のX線回折スペクトル(Fig. 3(b))を見ると, (a)と比較すれば明らかなようにペリクレス相を示すピークがすべて低角度側にシフトしており, 格子定数が増大していることを示しているものの, 結晶系には基本的に変化がないことが明らかである。このことはMgO(格子定数0.421 nm)と結晶系(NaCl型)が同じであるが, 格子定数がやや大きいFeO(0.43 nm)がペリクレス相に固溶していることを示唆するものである。ピークのブロード化もこれを支持する。また, 溶解後の鉄中の固溶酸素量は, 溶解前のそれに比して減少している(Table 1 Fe-b 参照)。

他方, 固溶酸素量の少ない鉄を溶解した後の鉄試料, マグネシアるつぼ表面の走査電顕写真がFig. 5である。(a)は鉄試料表面を示すが, マグネシアるつぼのペリクレス粒界が転写されているのみで, Fig. 4で示されたような激しい凹凸は観察されない。(b)に示するつぼ表面でも, ペリクレス粒界が観察されるのみで, Fig. 4に見られるような特徴ある網目状の凸部は全く存在せず, 仔細に観察す

ると, ペリクレス相の粒界部分が軽微ではあるが侵食されているほかは, Fig. 1に示した溶解実験前のそれと基本的には変化がない。なお, 溶解後の鉄中の固溶酸素量は溶解前のそれに比して増加していることがTable 1 Fe-aから分かる。これら酸素量の変化は鰐部らにより報告された, ある一定値(125 mass ppm)を境にした溶鉄中の酸素濃度の変化と良く対応している⁽³⁾。

3. 鉄溶解後の鉄-マグネシアるつぼ界面

メタルとるつぼ間で強い“食いつき”を生じた試料を切断して, メタル-るつぼ界面をX線マイクロアナライザーで観察した結果を組成像Fig. 6(a)に示す。メタル-るつぼ界面は激しい凹凸を呈している。ここで興味あることはるつぼ材の凸部がペリクレス粒界のバインダー相と一対一に対応していることである。また, Mgの特性X線像(b)を見るとバインダー相が直接表面に出ず常にペリクレス相で覆われており, その表面が滑らかであることも溶融状態を経たことを示唆している。更に, Feの特性X線像(c)を見ると, FeあるいはFeOがペリクレス粒内よりもその表面, 粒界を優先的に拡散していることが明瞭に示されている。また, FeあるいはFeOはバインダー相にも拡散しているがその濃度はペリクレス相での濃度よりもかなり低い。固溶酸素量の少ない鉄試料を溶解した場合は“食いつき”が見られず, メタルとるつぼは簡単に分離し試料端が崩れるため, かえって良好なメタル-るつぼ界面像を撮ることが困難であるが, Fig. 6(d)にその光学顕微鏡像を示すと, Fig. 1で示した表面像の特徴と良く対応している。

次に, 界面に垂直な方向のX線マイクロアナライザーの線分析結果を固溶酸素量の高い鉄を溶解した試料についてFig. 7(a)に示す。界面でのマグネシアるつぼ側のFe含有量が, (b)に示した固溶酸素量の低い鉄試料溶解時のそれに比して高く, 明らかにプロファイルが異なることが特徴的である。これに対して(b)では界面においてもFe

Fig. 5 Scanning electron micrographs of the interface of magnesia crucible with molten iron (15 mass ppm O). (a) iron ingot. (b) magnesia crucible.

Fig. 6 XMA and OM images at iron ingot-magnesia crucible interface.

- (a) composition image (400 mass ppm $\underline{\text{O}}$).
- (b) Mg K_α characteristic X-ray image (400 mass ppm $\underline{\text{O}}$).
- (c) Fe K_α characteristic X-ray image (400 mass ppm $\underline{\text{O}}$).
- (d) optical microscopic image (15 mass ppm $\underline{\text{O}}$).

Fig. 7 XMA line analysis at iron-magnesia interface.

- (a) 400 mass ppm $\underline{\text{O}}$. (b) 15 mass ppm $\underline{\text{O}}$.

含有量は低く、マグネシアるつぼのバルクでのそれと大差なく、Fe のマグネシアるつぼ中への拡散あるいは FeO の固溶がほとんど生じていないことが分かる。なお、これと類似した Ni 濃度プロファイルが Ni-MgO 系においても、泰松らにより得られている⁽⁶⁾。

4. マグネシアるつぼ表面の粗さ

溶解後のスラグライン付近のマグネシアるつぼの表面の状態を、表面粗さ計 SURFCOM で測定した。その結果を Fig. 8 に示す。(a)は固溶酸素量の多い鉄を溶解した後のマグネシアるつぼの表面、(b)は固溶酸素量の少ない鉄溶解後のそれである。その結果は先に示した走査電顕像 Fig. 4 および Fig. 5 と良く対応している。なお、Fig. 8(a)で溶鉄により侵食されたと考えられる溶鉄-るつぼ界面が、元のるつぼ表面と同じか、やや高くなっているのは一見矛盾しているように思われるが、これは上述のようにマグネシアるつぼへの FeO の固溶によりマグネシア (FeO-MgO 固溶体)が体積膨張したためである。なお、溶鉄-マグネシア界面近くのマグネシアバルク内にしばしば見られるクラックも同様の原因に基づくものかも知れない。ただ、後者は溶鉄とマグネシアるつぼの引き剥しの際に加える過大な力によって生じた可能性も否定できない。

Ⅳ. 考 察

上述の実験結果に基づいて、鉄中の固溶酸素量の違いが、溶鉄-マグネシアるつぼ界面の状況に与える大きな相違について検討する。一般的に金属中に固溶する酸素原子は界面(気相との界面は特に表面と呼ばれる)活性な性質を示し、金属界面に吸着、濃化するとわれ、ギブスの等温吸着式

$$\Gamma_i = -c_i/RT \cdot d\gamma/dc_i \quad (1)$$

により定量的な評価が可能である。ここで、 Γ_i , c_i はそれ

Fig. 8 Surface roughness of magnesia crucible after iron melting.

(a) slag line of magnesia crucible with molten iron (400 mass ppm O).

(b) slag line of magnesia crucible with molten iron (15 mass ppm O).

ぞれ i 成分の過剰界面濃度およびバルク濃度、 γ は界面張力、 R は気体定数、 T は絶対温度である。鉄中の固溶酸素量が低い場合には、溶鉄の界面に吸着する酸素量も少なくその界面はほぼ純鉄に近い組成と考えてよい。溶鉄の溶解酸素量とその表面における吸着酸素量の間の関係は 1570°C において Halden と Kingery が実験結果に基づいて計算しているが⁽⁷⁾、それによれば本実験で使用した酸素固溶量 15 mass ppm の鉄試料では、溶鉄表面での吸着酸素濃度は非常に低い。このような関係は溶鉄の界面でも同様に成り立つ⁽⁷⁾。一方、このように酸素ポテンシャルの低い組成の純鉄と接しているマグネシアるつぼ表面では、マグネシアが鉄と平衡しているかあるいは解離するかのどちらかである。平衡している場合は溶鉄-マグネシアるつぼ界面では何等変化は生じない。マグネシアが解離する場合は、Mg 原子は溶鉄中にほとんど溶解しないため蒸発して系外に去り、O 原子は溶鉄中に溶解し、その含有量は徐々に増加するものと推測される。すなわち、

なる熱力学データ⁽⁸⁾を用いて、溶鉄中の O が 15 mass ppm のときの MgO の平衡解離圧を算出すると 18.6 Pa となり、アルゴン雰囲気下と言う本実験条件ではほとんど平衡にあるか、あるいは解離が起きるとしても極めて緩やかなものであろう。ただ、固溶酸素量が溶解実験により増加していること (Table 1)、および Fig. 5 に見られるようにエネルギー状態の高い粒界付近でマグネシア粒がわずかではあるが侵食されているとの実験事実はマグネシアの解離が生じていることを示している。また、この計算結果は、実験が真空中で行われた場合、マグネシアの解離が進行することを予測させ、このことは本実験でも確認した。

なお、こうして溶解した酸素原子は溶鉄および FeO(l) と熱力学的には次式のような関係にある⁽⁹⁾。

溶鉄中での物質の拡散は固体中のそれに比して極めて速いと考えられるので、溶鉄とるつぼの界面ではほぼ平衡が達せられている。そこで式(3)を用いて、溶鉄と接するマグネシアの表面の FeO 濃度が推定できる。溶解酸素量 15 および 47 mass ppm の溶鉄 (Table 1 参照) と平衡する FeO の活量を算出すると、1600°C でそれぞれ 0.0083, 0.026 となる。FeO-MgO 固溶体の活量係数⁽¹⁰⁾を考慮すると、O が低い時 FeO の濃度は非常に低値となり Fig. 7(b) に示した実験結果を良く説明する。

他方、固溶酸素量が高い場合は、溶鉄表面には酸素が高濃度で吸着し、その表面組成は単分子層ではあるが FeO に近いものとなる。このことはギブスの等温吸着式で容易に計算可能で、本実験で用いた固溶酸素量 400 mass ppm の場合 Halden らの計算結果を参照すればその表面組成は飽和状態に達しており、一層とは言え FeO そのものが表

面に存在すると考えてよい⁽⁷⁾。なお、表面組成は固溶酸素量に依存しており常に FeO 組成が維持されるとは言えないが、実験終了時の 200 mass ppm 程度でもその表面組成は FeO-like であると言える。更にこのことは溶鉄界面でも成り立つ⁽⁷⁾。直接これを裏付ける Fe-MgO 系データは見あたらないが⁽¹¹⁾、Fe-Al₂O₃ 系⁽⁷⁾や Ni-MgO 系⁽⁶⁾では既にその界面に酸素が吸着濃化していることが確かめられている。この結果、るつぼ材である MgO に対して FeO が、すなわち酸化物同士が直接接触することになり、FeO-MgO 2 元系状態図⁽⁵⁾からも明らかなようにこの系は全率固溶体を形成するので、反応

は、前者の金属-酸化物の接触に比べて容易に進行すると考えられる⁽¹²⁾。本実験ではこの間の状況を把握するためマグネシアるつぼ中で FeO を溶解した。その結果、FeO は MgO と短時間に反応し極めて容易に固溶体をつくることが明らかになった。FeO の融点は 1371~1424°C⁽⁵⁾と報告されており、この固溶体相の溶鉄側で FeO 93 mass% 程度の組成が保持されている限りは⁽⁵⁾、本実験温度がこの固溶体の熔点より高いのでマグネシアるつぼの溶鉄と接する面は常に溶融していることとなる。この部分には溶鉄の静圧、比重差等により絶えず融体を系外に押し出そうとする力が働くものと考えられる。このためベリクレス相は溶鉄との反応により絶えず侵食され、次第に凹部を形成することとなる。このときバインダー相の組成は Table 2 に示すごとくで、3 元状態図⁽⁵⁾によればその融点は 1600°C 弱である。裏付けのデータが見あたらないが、実験温度は熔点の直上であり、かつ珪酸を含有しているのでベリクレス相に比して高粘性であるため⁽¹¹⁾おそらく侵食されにくく、そのため凸部を形成することになるのであろう。なお、本実験と同様全率固溶体の生成を Ni-MgO 系⁽⁶⁾について泰松らが報告しているが、この系では本実験で観察されたような“食いつき”および網目状模様は観察されていない。その理由は本研究結果を援用すれば、NiO の融点が 2000°C と高く溶融相が関与しないからであろう。なお、式(3)を用いて平衡する FeO の活量を計算すると、溶解酸素量 400, 200 mass ppm (Table 1 参照) の時、1600°C でそれぞれ 0.22, 0.11 となる。上述の仮定のもとで、活量係数⁽¹⁰⁾を考慮するとマグネシアるつぼ表面の FeO 濃度は 0.11, 0.04 モル分率となり、Fig. 7(a) の実験結果を良く裏付けている。

V. 結 言

固溶酸素量のみ異なる純鉄をマグネシアるつぼに装入し、アルゴン雰囲気下で 1600°C, 10~60 min 溶融保持した。この試料を炉冷凝固後、鉄インゴット-マグネシアる

つぼ界面を光学顕微鏡、走査電顕、分析電顕、X 線マイクロアナライザー、X 線回折を用いて詳細に検討した結果、以下のような事実が明らかになった。

(1) 鉄試料の固溶酸素量により、溶鉄-マグネシア界面の様子が大きく異なる。すなわち、固溶酸素量が 400 mass ppm の場合、マグネシアるつぼが侵食され、凹凸の激しい網目状の模様が形成される。一方、固溶酸素量が 15 mass ppm のときには、マグネシアるつぼはほとんど侵食されなかった。

(2) 酸素は表面活性であるため、溶鉄の表面に吸着濃化するが、ギブスの等温吸着式を用いて表面濃度を算出すると、固溶酸素量 400 mass ppm の溶鉄表面では、単分子一層ではあるが FeO 相が形成される。15 mass ppm の場合はこのような相は形成されない。溶鉄-マグネシア界面でも同様の推論が可能である。

(3) したがって、前者では FeO-MgO なる酸化物同士の、後者では Fe-MgO なる金属と酸化物の接触が生じる。このように関与する反応の機構が異なるため、結果に大きな相違が生じたものと考えられる。

鉄試料の酸素分析をお願いしました本研計測解析研究部吉岡孝之主任研究官、山口仁志研究員、並びに走査電顕観察、X 線回折で種々御教示いただきました同磯田幸宏、土肥春夫両研究員に厚く御礼申し上げます。なお、本研究は科学技術庁振興調整費研究の一部として行われました。

文 献

- (1) 檀 武弘, 有富敬芳, 小川一行, 中村佳右: 日本金属学会誌, **49**(1985), 865.
- (2) W. M. Armstrong, A. C. D. Chaklader and D. J. Rose: Trans. AIME, **227**(1963), 1109.
- (3) 鰐部吉基, 下田達也, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **69**(1983), 1280.
- (4) 野城 清, 荻野和巳, 倉智哲馬: 鉄と鋼, **74**(1988), 648.
- (5) E. M. Levin, H. F. McMurdie and M. K. Reser: *Phase Diagrams for Ceramists*, (1969), The American Ceramic Society, Columbus, Figs. 63, 2154, 598.
- (6) 泰松 斉, 荻野和巳, 中谷文忠: 日本金属学会誌, **50**(1986), 176.
- (7) F. A. Halden and W. D. Kingery: J. Phys. Chem., **59**(1955), 557.
- (8) J. F. Elliott, M. Gleiser, V. Ramakrishna: *Thermochimistry for Steelmaking*, Addison-Wesley, vol. II, (1963), 620.
- (9) 日本学術振興会編: 製鋼反応の推奨平衡値, 日刊工業新聞社, (1968), § 8.
- (10) W. C. Hahn, Jr. and A. Muan: Trans. AIME, **224**(1962), 416.
- (11) Y. Kawai and Y. Shiraishi: *Handbook of Physicochemical Properties at High Temperature*, ISIJ, Tokyo, (1988), 2.
- (12) 荻野和巳: 第 2 回西山記念技術講座テキスト, 溶鉄・溶滓の界面現象, (1968), 76.