

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系I Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系

## 1. ムライトの結晶学と特性

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系には、唯一の化合物ムライトがある。ムライトに関し、前項(CERAMICS OKAYAMA, 2012. 9)で記載したように、組成は、一般的には、3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>とされているが、**図1**から分るように、ある組成範囲をとり固定したものでない。融点についても、これまで1840~1890°Cの間の種々の温度が報告されている。また真密度についても、3.13~3.19 (10<sup>-3</sup>kgm<sup>-3</sup>)と一定幅のある値が報告されているが、組成との関係で幅のある値になっているものと推定される。合致溶融するかまたは分解溶融するかは、議論的であり、相図も多数の報告がされている。前項も示した図よりさらに新しい相図では、**図1**<sup>1)</sup>に示されるように、1890°Cで合致溶融する化合物であると読み取れる。

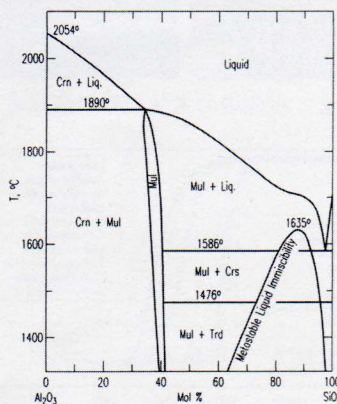


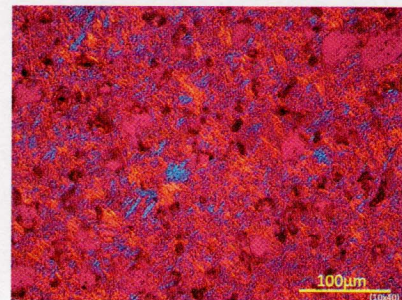
図1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系相平衡状態図<sup>1)</sup>

ムライトの結晶学的特性を表1に示し、**図2**に合成ムライトの偏光顕微鏡写真を示す。斜方晶系で、二軸性正号結晶であり、偏光顕微鏡観察によって、コランダム(六方晶系、一軸性負号結晶)と容易に識別できる。

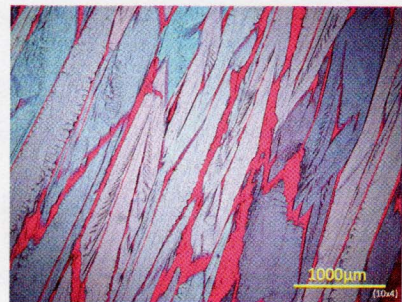
ムライトクリンカーは、焼成および電融によって合成されているが、**図2**の微構造写真から分るように、両者のムライト結晶成長の状態には、極端な差異が観察される。焼成ムライトでは、微細なムライトの集合体であり、長さ30 μm以下の柱状に成長し始めたムライト単結晶が観察される。これに対して、電融ムライトでは、5~10mm

に著しく発達した単結晶から成る集合体となっている。

仮にムライトが分解溶融するとすれば、電融ムライトを製造する際、高温からの冷却過程に、コランダム結晶の晶出する可能性が推定されるが、コランダムの晶出したことを示す状態が認められない。このことから推定すると、ムライトは合致溶融化合物であることが、間接的に実証されていると考えられる。



(a) 焼成ムライトクリンカー



(b) 電融ムライトクリンカー

図2 合成ムライトの偏光顕微鏡写真

II Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との特性と両者の関係

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とは、同じ結晶構造を示し、**図3**の相図に示されるように、両者は全率固溶体を形成し、その融点は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2045±5°Cから、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の増加に伴い、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単身の融点2275±25°Cまで高くなる。使用条件に応じて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は任意の組成割合で混合され、製造されている。

しかしながら、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体は、低温では**図4**の相図から分るように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に富む固溶体とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に富む固溶体に分離する。

表1 ムライトの結晶学的特性

Mullite Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	斜方晶系	二軸性正号 (+)2V=45~61°	α=1.640~1.670	β=1.642~1.675	γ=1.651~1.690 γ-α=0.012~0.028
--	------	-----------------------	---------------	---------------	----------------------------------

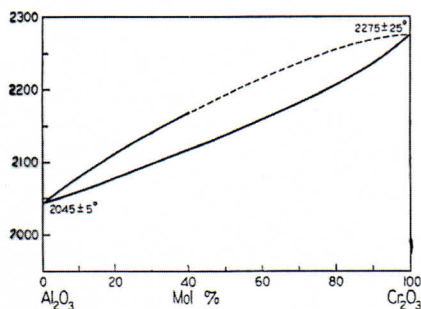


Fig. 309.—System  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

図3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系相平衡状態図<sup>2)</sup>

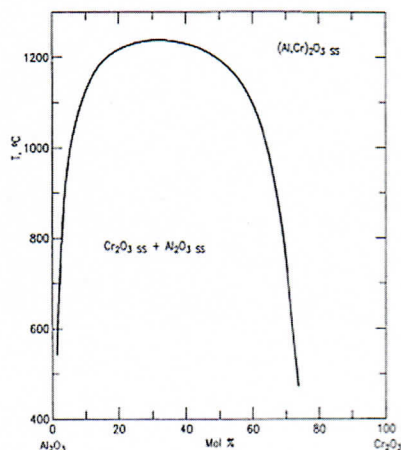


図4  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系相平衡状態図<sup>3)</sup>

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は、揮発する気相の分圧は低く安定であり、耐火物として最も多く使用されている酸化物である。これに対して、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は、融点は $\text{Al}_2\text{O}_3$ より $200^\circ\text{C}$ ほど高いものの、そこから揮発する気相の分圧は高く、約 $1300^\circ\text{C}$ 以上の温度からの揮発は、実用上無視出来ないほどになり、更に高温で $\text{Na}_2\text{O}$ や $\text{K}_2\text{O}$ などのアルカリや $\text{CaO}$ 成分と接した場合には、それらと反応し人体に有害な6価クロム化合物を生成し易い、といった欠点を有する。しかしながら、耐侵食性は、高温酸化物の中でも、最も優れた成分の一つである。耐食性に優れる理由の一つは、スラグ

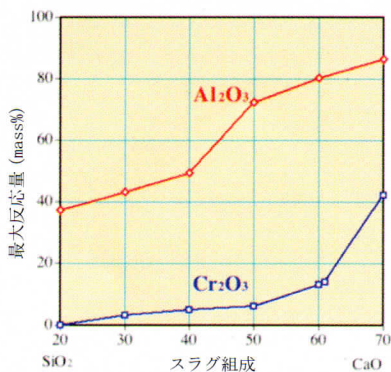


図5  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ 系スラグに対する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の最大反応量 ( $1600^\circ\text{C}$ )

融液などへの反応量の少なさにある。図5はその一例を示すもので、 $1600^\circ\text{C}$ で種々の $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ 組成物に対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を混合した場合について、最大反応量（それ以上に溶解も化合物も生成しなくなる量）を示した図である。

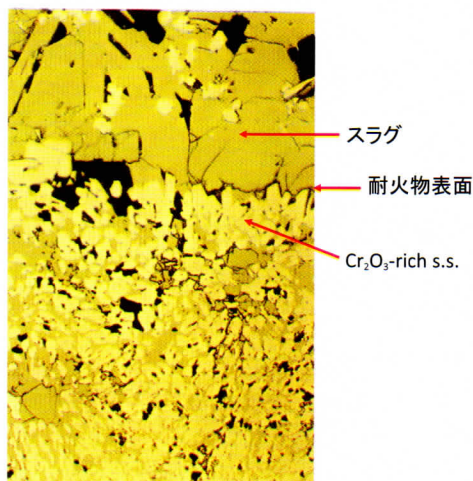


図6  $1650^\circ\text{C}$ の溶融灰で侵食された(75mass%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25mass%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )耐火物の表面付近

例えば、 $\text{SiO}_2/\text{CaO}=50/50$ のスラグに対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は約71%反応するのに対して、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は約6%であり、約10分の1と、相当に少ない。使用中に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ がスラグ中に少し溶解することで飽和になる。それに加えて、一般的に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ がスラグ溶液に溶解するとスラグの粘性が上がることもあり、耐食性を一層優れたものにする。(実用化に当たっては、スラグ溶液には種々の成分が混在しているので、予め $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を溶解させて、粘性を実測し、粘性への影響を確認しておくことが必要である)

## 2. アルミナ-クロム系耐火物

製造には、一般的に原料として、電融アルミナあるいは焼結アルミナを基本とし、それに $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の微粉が混合されている。クロミアの混合比は数%~30%程度である。焼成を通して、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は周囲の $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応し、固溶体を形成しつつ粒間の結合に寄与する。このような粒度配合と焼成によって、マトリックス部分は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 成分に富むことになり、耐食性や耐湿潤性に優れたものとなる。

図6は、 $1650^\circ\text{C}$ で溶融灰によって侵食された耐火物(75mass%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25mass%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )表面付近の顕微鏡写真を示す。主として $\text{Al}_2\text{O}_3$ がスラグ中に溶解し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ はスラグへの溶解量の少なさから表面付近に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ に富んだ固溶体として晶出しているのが観察される。

文献

- 1) Phase Equilibria Diagrams, vol. XIII, p.129, Fig. 10412, Am. Ceram. Soc., (2001)
- 2) ibid. vol. I, p.121, Fig.309, (1964)
- 3) ibid. vol. XII, p.99, Fig. 9924, (1996)

(研究所所長 山口 明良)