

Cr₂O₃系耐火物の六価クロム析出の阻止及び高耐食性クロムフリーの開発

研究者：前田朋之

平成19年度 研究内容

廃棄物溶融炉施設は増加しているが、耐火物の損傷が問題となっており、その対策としてクロミア含有耐火物を使用されることがある。この時、超寿命化とともに六価クロム化合物の生成抑制が求められている。

また、クロムフリー耐火物についてもクロム代替を目的とし長寿命化が求められている。しかし、クロムフリー耐火物の耐食性はクロム含有耐火物まで至っていないのが現状である。本研究ではこの問題に対し、スラグ反応面の微構造から解析を行なうことである。

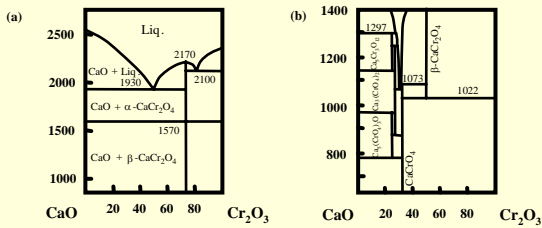
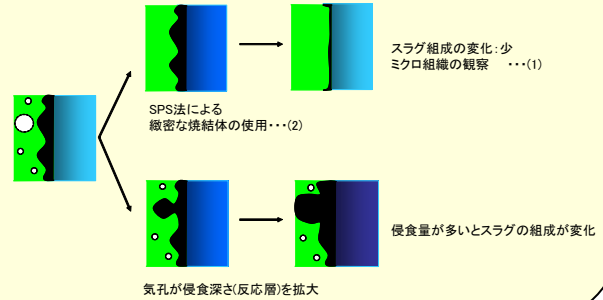


Fig.1 Phase diagram of CaO-Cr₂O₃ system in Low partial pressure (a) and High partial pressure (b) of oxygen gas.

侵食試験において1)実炉での状態に近づける、2)耐食性-組織の関係を明らかにするの2点に重点をおき下記のような方法で研究を行なった。

- 1)耐火物は常に新しい(一定組成)スラグと触れている
→侵食量を抑えスラグ組成の変化を少なくする・・・(1)
- 2)気孔の影響による侵食深さ(反応層)の変化を少なくするため緻密体を用いる
→スラグと耐火物の組織の関係を相対的に比較出来る・・・(2)



平成19年度 研究成果

今回用いたクロム系試料及びクロムフリー試料

Table 1 Relative density and porosity of sample.

Sample	Chemical composition	Sintering temperature	Relative density	Apparent porosity (Open pore)	Closed pore
	mass%		%	%	%
Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	20 : 80	1300 °C (SPS)	95.9, 96.1	4, 1.7	0.1, 2.2
	50 : 50	1300 °C (SPS)	98, 98.2	4.5, 1.1	-2.5, 0.7
	80 : 20	1300 °C (SPS)	103	2.2	-5
Cr ₂ O ₃ -TiO ₂	75 : 25	1300 °C (SPS)	97.4	1.0	1.7
Al ₂ O ₃	100	1300 °C (SPS)	98.3, 98.6	1.5, 1.2, 0.3	0.2, 1.1
Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	95 : 5	1300 °C (SPS)	97.4, 98.4	1.0, 1.6	1.5, 0
MgO-Al ₂ O ₃ (MgAl ₂ O ₄)	28 : 72	1300 °C (SPS)	100	0.5	0
MgAl ₂ O ₄ -MgO	75 : 25	1300 °C (SPS)	98.8	1.8	-0.6
MgAl ₂ O ₄ -Al ₂ O ₃	75 : 25	1300 °C (SPS)	100	2.5	-3.2
CaO-ZrO ₂ (CaZrO ₃)	30 : 70	1300 °C (SPS)	94.1	3.8	2.1
CaZrO ₃ -CaO	75 : 25	1400 °C (SPS)	96.2, 95.5	1.8, 0.9	1.9, 3.5
CaZrO ₃ -ZrO ₂	75 : 25	1400 °C (SPS)	95.6, 96.4	1.1, 1.1	2.9, 2.5

Table.3 Chemical composition of various slag.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
K1	32.74	21.12	3.49	31.65	3.08	2.26	0.37	3.85	0.081
K2	26.04	14.96	4.63	36.41	3.52	1.63	0.11	4.92	0.115
K3	32.89	18.61	3.24	32.94	3.68	2.58	0.47	4.72	0.074
N1	32.80	17.50	12.00	25.10	3.60				
U1	23.00	15.84	5.54	50.00					
Average	29.49	17.60	5.78	35.22	3.47	2.16	0.32	4.50	0.090

SiO₂ 29.49 = 29.49 = 32.21 = 32 %
 Al₂O₃ 17.60 + 5.78 = 23.38 Terms of 100 % = 25.53 = 26 % (C/S=1.32)
 CaO 35.22 + 3.47 = 38.69 = 42.26 = 42 %

酸・塩基性を重視

スラグ中に成分が多いと解析が難しい
 →CaO, SiO₂, Al₂O₃とスラグの代表成分に換算し解析しやすとした

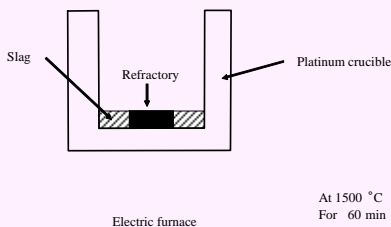


Fig.2 Schematic diagram for slag test.

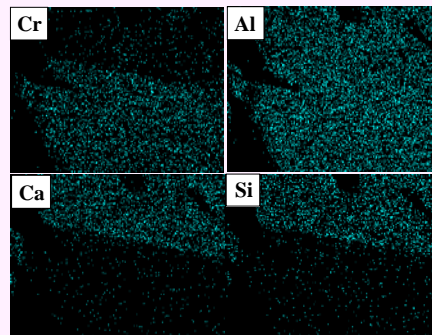


Fig.5 Microphotographs of the corrosion cross section.

Cr₂O₃-Al₂O₃系試料はスラグとの反応層が判別できない。スラグに対し耐食性が優れている。

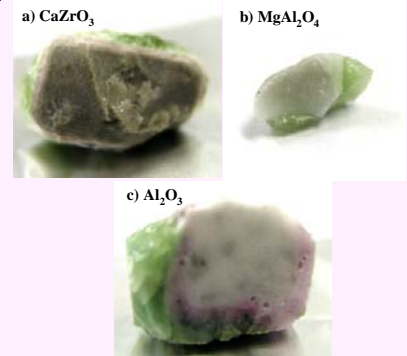


Fig.6 Photographs of the corrosion cross section.

MgAl₂O₄のみ反応層が判別出来ない。CaZrO₃-1.3 mm, Al₂O₃-0.9 mm の反応層が確認

単純な方法で比較を行なった。
 →最終的には回転試験法を用いて比較検討