

# 報文

## クロム系耐火物の有用性と問題点

山口明良

岡山セラミックス技術振興財団研究所 〒705-0021 岡山県備前市西片上1406-18

### Usefulness and Problem of the Chrome-containing Refractory

Akira Yamaguchi

Research Laboratory, Okayama Ceramics Research Foundation

1406-18, Nishi Katakami, Bizen-shi, Okayama-ken 705-0021

#### 1 緒言

クロム、特に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は、耐火物に使用される高温酸化物の中で、一般的な使用条件下では、最も耐食性に優れる酸化物の一つである。他方、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系化合物は、使用条件によっては、人体に有害な化合物である6価クロム系化合物を生成する場合があり、このことが、クロムの利用を大きく妨げている。

本報告は、耐火物成分として優れた $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の特性を、安全に有効に活用する基礎として、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ はなぜ耐食性に優れるかを検証し、6価クロム化合物生成条件を明らかにし、同時に、6価クロム化合物の生成を抑制する条件や方法を示す。さらに6価クロム生成した耐火物においては、どのような処理をすれば3価のクロムに戻せるのか、などを論述する。

#### 2 クロムの耐食性の優れる理由

##### 2・1 相平衡状態図からの検証

相平衡状態図は、詳細に解明されているのは、ほとんど3系分系までである。したがって、多成分が関与する廃棄物溶融スラグ、鉄鋼スラグ、セメント、ガラスなどと耐火物との接触時の現象を、状態図に基づいて厳密に考察することは不可能である。しかしながら一般的廃棄物溶融スラグなどの主成分は、 $\text{CaO}$ と $\text{SiO}_2$ があるので、近似的であるが、( $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ -高温酸化物)の3成分系を用いて考察してみる。3成分系に他成分が付加されると溶融温度の低下と溶融量の増大がもたらされる。そのため成分を絞って3成分に単純化する場合は、実際より高い温度で考察する必要がある。ここでは、使用温度が1300°C~1500°Cと考えて3成分系状態図の使用にあたっては、1600°C~1700°Cの場合に基づいて考察する。

図1は、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系平衡状態図の1600°Cに

おける等温断面図である。仮にスラグ組成が $\text{CaO}/\text{SiO}_2=50/50$  (mass ratio) とすると (m点)、このスラグは1600°Cでは融液となっており、この融液中に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を混合すると、少量の場合は、融液中に溶解するが (m-qの範囲)、やがて飽和となり (q点)、溶解せず共存するようになる (q-Chの間)。この場合の飽和量は5.4mass%であり、1700°Cでは5.7mass%である。図2は図1から求めた、1600°Cにおける種々の組成のスラグ中の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の最大飽和量を示したものである。同様にして求めた1700°Cの場合も図示している。

同様の方法で、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系と $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系のそれぞれの相平衡状態図から、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグに対する $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{MgO}$ の各々の最大飽和量を

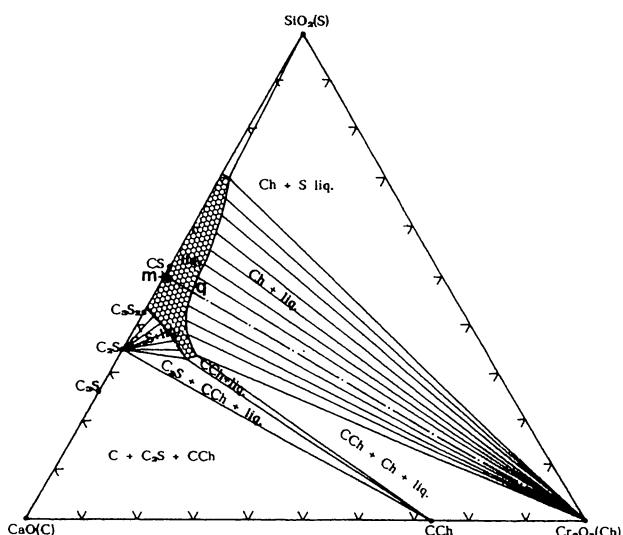


Fig. 1 Isothermal section of the system  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$  at 1600°C.

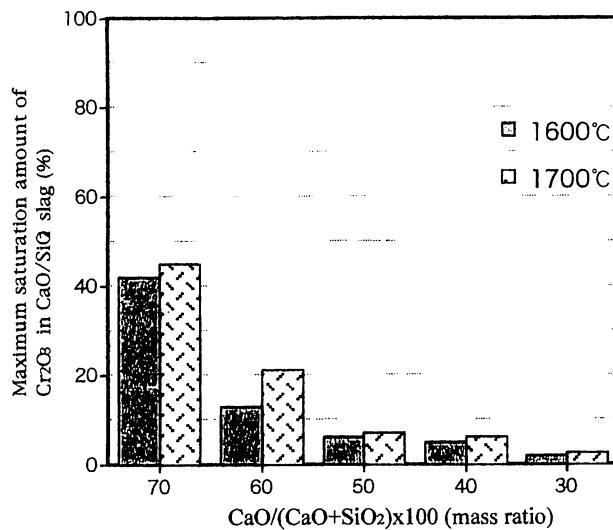


Fig. 2 Maximum saturation amount of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  slag at 1600°C and 1700°C.

$\text{CaO}/\text{SiO}_2$ の組成比に対して求めると図3のようになる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ がいずれのスラグに対しても最も多量に溶解することが分かる。一般に、廃棄物溶融スラグの $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比は50/40~30/70であり、この組成範囲では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{MgO}$ と比較して、スラグ中に溶解する量は最も少いことが分かる。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ の溶解量の少ないことは、種々の実験からこれまで多く知見されている。図4もその一例であり、1650°Cで侵食された(75mass% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25mass% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )焼結体界面付近の微構造を示す。主として $\text{Al}_2\text{O}_3$ がスラ

グ中に多量に溶解し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は、スラグ中への溶解量が少ないので、結晶化して析出しているのが認められる。

以上のように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ はスラグ中へ少量溶解するのみで飽和となり、それ以上の反応が進まなくなることから、耐食性に優れることが分かる。このような特性から $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を種々の耐火物に添加することによって、耐食性に優れた耐火物にすることが可能である。

$\text{SiO}_2$ に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が加えられると、化合物は形成せず、極少量の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ で、 $\text{SiO}_2$ の融点(1723°C)から僅かに低い1720°Cで共融する。それ以上加えても $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が晶出するのみである。したがって、 $\text{SiO}_2$ 系耐火物においては、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の添加によって耐食性の面からは、大きく改善される。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が加えられると、全率固溶体を形成し、その溶融温度は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の増加にしたがって上昇し、しかも耐食性は向上する。

$\text{MgO}$ に加えられると、両者間唯一の化合物 $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ が晶出することになるが、この化合物は2400°Cの融点であり、耐食性にも優れており、優れた耐食性の耐火物になる。

$\text{ZrO}_2$ と $\text{Cr}_2\text{O}_3$ とは化合物を作らず、両者ともスラグに溶解し難く、耐食性に優れた耐火物になる2成分系である。

## 2・2 ぬれ難さ、粘性からの検証

耐火物に対してスラグ融液がぬれ難いほど、開口気孔中のスラグの浸透が抑制される。ぬれ難さは、耐火物

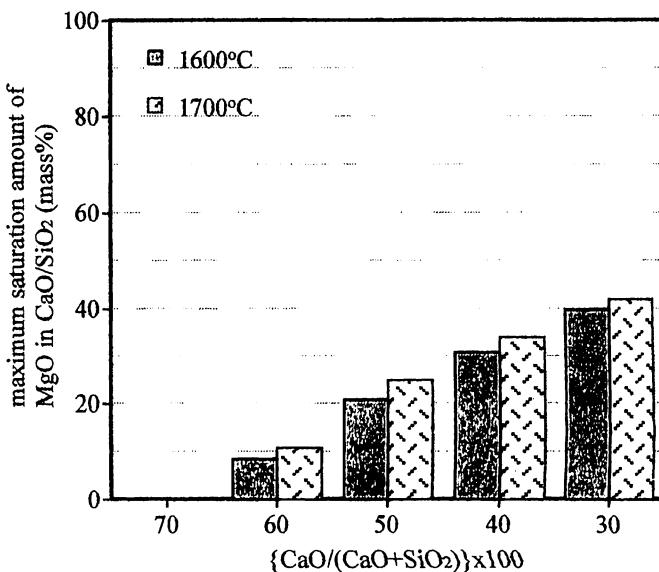
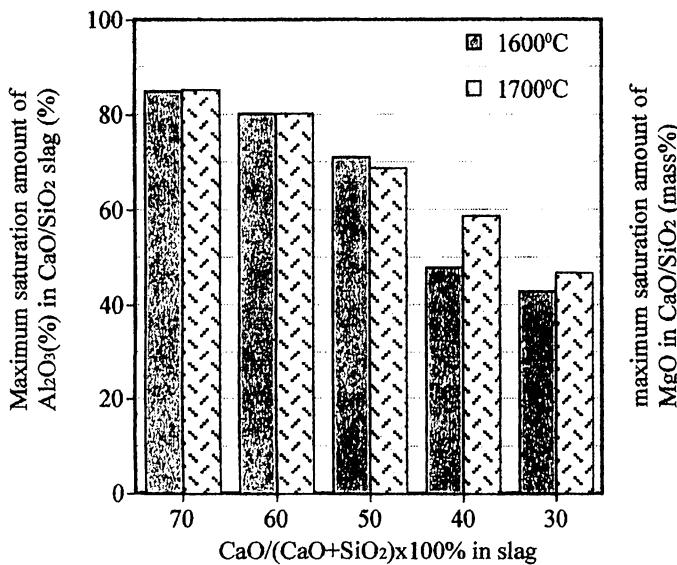


Fig. 3 Maximum saturation amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  in  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  slag at 1600°C and 1700°C.

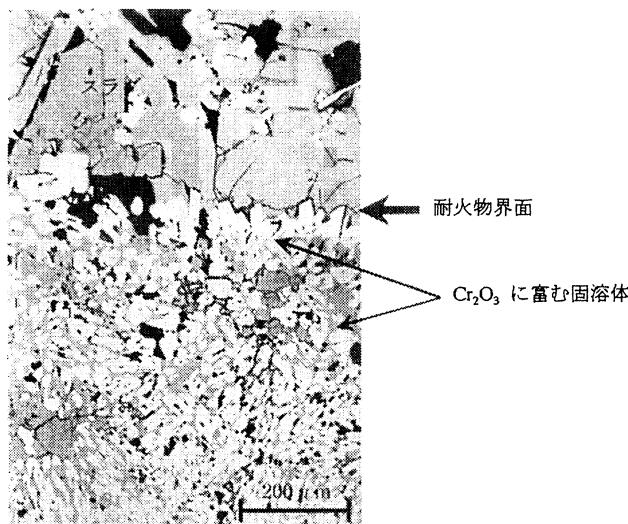


Fig. 4 Near the surface of the (75mass%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25mass% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sintered body corroded slag at 1650°C.

上に置かれた融液の接触角から判定され、接触角が大きいほどぬれ難い。例えば<sup>1)</sup>、 $\text{MgO}$ 単身焼結体よりも、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を少量添加した $\text{MgO}$ の方が、さらに $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ がぬれ難く、そして $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 単身の方が一層ぬれ難いことが明らかにされている。

さらにスラグ中に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が溶解するとスラグの粘性が上がる<sup>2)</sup>ので、スラグと耐火物とが反応し $\text{Cr}_2\text{O}_3$ がスラグ中に溶け込むと、耐火物表面で粘性の高まったスラグが耐火物の保護層となって、侵食を抑制すると考えられる。

### 3 6価クロム生成の条件

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有耐火物においては、廃棄物溶融スラグ、鉄鋼スラグ、ガラス、セメントなどと高温で接触した場合、それらの成分の中で、特に $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ との反応によって、6価クロム化合物を生成し易い。

#### 3・1 $\text{CaO}$ 共存下での生成

$\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系には、還元雰囲気下では、融点が2170°Cの化合物 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ のみがあり、この化合物と $\text{CaO}$ および $\text{Cr}_2\text{O}_3$ との共融点は、それぞれ1930°Cと2100°Cであり、 $\text{CaO}$ と共に存することに関し問題はない。しかし、空気雰囲気のような酸素分圧の高い雰囲気では、図5の相平衡状態図<sup>3)</sup>から分かるように、いずれの組成であっても、低温では、6価クロム化合物 $\text{CaCrO}_4$ が安定となる。

しかしながら、 $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 1$ の場合は、900°C-1022°Cでは3価と6価のクロムから成る化合物(3 $\text{CaO}\cdot$

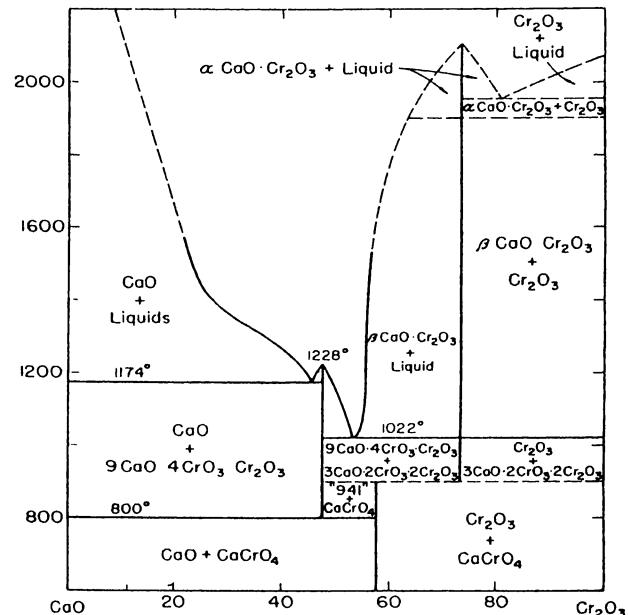


Fig. 5 System  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; provable under atmospheric oxygen pressure. Some  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  present because of oxygen reactions.

$2\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ が、さらに1022°C以上では、3価クロム化合物 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ が安定となり、高温になるにしたがって、3価クロム化合物が安定となる。

$\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 > 1$ の場合は、融点が1228°Cの3価と6価クロムから成る化合物(9 $\text{CaO}\cdot 4\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ )が生成する。3 $\text{CaO}\cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ と9 $\text{CaO}\cdot 4\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の共融点は、1022°Cであり、この温度以上で融液が生成することになる。

以上のことは、図6の実験結果によても裏付けられる。図6は $\text{CaO}$ と $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の等モル混合物を空気雰囲気下で500°C~1300°Cの種々の温度で2時間加熱した場合の生成物を示す。900°C~1022°Cで生成すると見られる3 $\text{CaO}\cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ の析出は、認められないが、この温度以下では6価クロム化合物 $\text{CaCrO}_4$ が、この温度以上では3価クロム化合物 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ が生成する。すなわち、加熱時において、約900°C以上では、次の(1)式の右側へ進む反応；



すなわち、 $\text{CaCrO}_4$ が $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と反応して、 $\text{O}_2$ (g)を放出しながら $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ に変化することを示している。冷却時には、この逆の反応、すなわち3価クロム化合物 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ が酸素と反応して6価クロム化合物 $\text{CaCrO}_4$ と $\text{Cr}_2\text{O}_3$ になる。

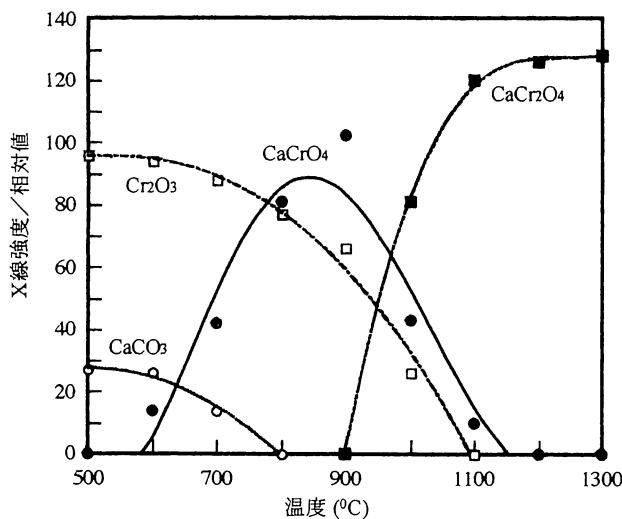


Fig. 6 Reaction products in the (50mol% $\text{CaCO}_3$  and 50mol% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) mixture heated in air for 2h.

(1) 式の反応は、加熱時に酸素の放出による重量減少、冷却時に酸素吸収に伴う重量増加を伴うが、図7の実験結果は、このことを実証している。この図は、等モル混合焼成物の空気雰囲気中で加熱冷却を繰り返した場合の重量変化を示す。800°C～1000°Cで、加熱時は重量減少を、冷却時には重量増加が生じている。図8は $\text{CaO}$ と $\text{Na}_2\text{O}$ が共存した場合であり、冷却時に6価クロム化合物 $\text{CaCrO}_4$ の生成がより容易に生じる事を示している。 $\text{K}_2\text{O}$ が共存した場合もこれに近似した状態を示す。

#### 4 6価クロム化合物生成抑制方法

6価クロム化合物生成を抑制するには、次のような方法がある。

##### 4・1 温度制御

上述のことから分るように、使用雰囲気が空气中と仮定するならば、約1100°C以上に加熱すれば、3価クロム化合物が安定であり、この温度以上に保持することは、6価クロム化合物の生成を抑制することになる。

##### 4・2 冷却過程での雰囲気制御

常温で6価クロム化合物の生成が認められるのは、約1100°C以下の冷却過程で生じるのが大半であるとみられる。したがって、この過程を還元雰囲気下で、例えば、炭素を共存させて冷却させればよいことが分る。表1はその例の一つであり、セメントロータリーキルンで使用されたマグクロれんをSiC容器中に入れ、同時に炭素粉末も入れ、1300°Cで30分加熱し、以後炉と共に冷却させた場合の6価クロム量の分析結果である。6価クロム

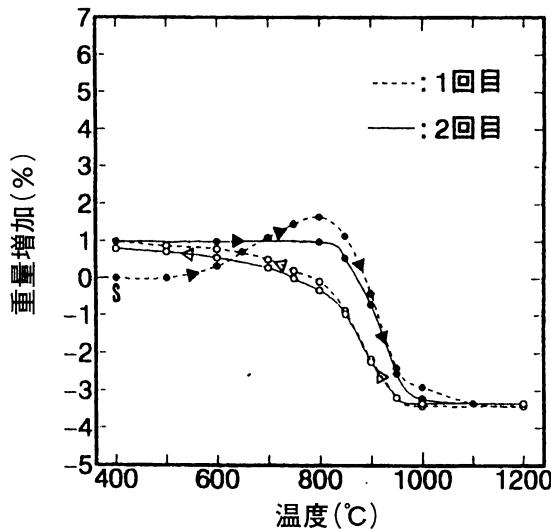


Fig. 7 Weight change of the reaction product of  $\text{CaO}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (equivalent) during heating and cooling.

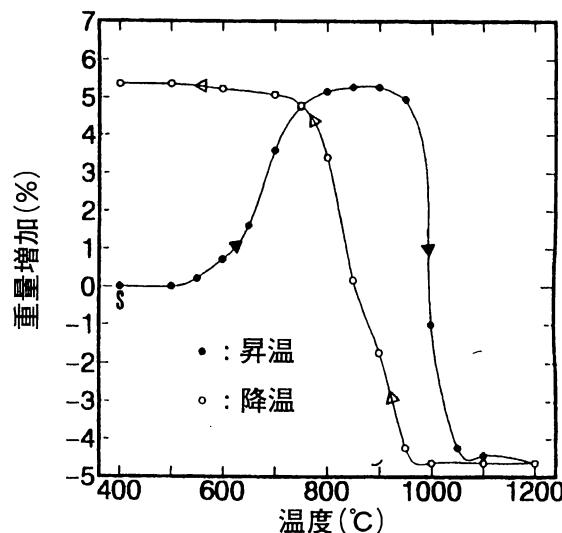


Fig. 8 Weight change of the reaction products of the  $\{\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=100/100/1.69\}$  (mole ratio) during heating and cooling.

量はこの処理によって著しく減少しており、還元雰囲気（炭素粉末共存）下での冷却は、6価クロム生成制御に有効な方法であることが分かる。

##### 4・3 他成分共存による制御

図9は使用後マグクロれんが粉碎物（約8000ppmの6価クロムを含む）に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ の各々を所定量混合し、1350°Cで20分加熱した後炉中で冷却した後の6価クロム量である。 $\text{SiO}_2$ および $\text{TiO}_2$ を共存させた場合は、添加することによって6価クロムの生成が抑制

Table 1 Amount of Cr<sup>+6</sup> in the used magnesia-chrome brick and in the brick treated by reducing atmosphere during cooling from 1300°C. (ppm)

使用後マグクロ煉瓦	3250	630	380	1200	540	130
還元雰囲気処理後	3.8	1.5	0.8	0.9	1.0	1.6

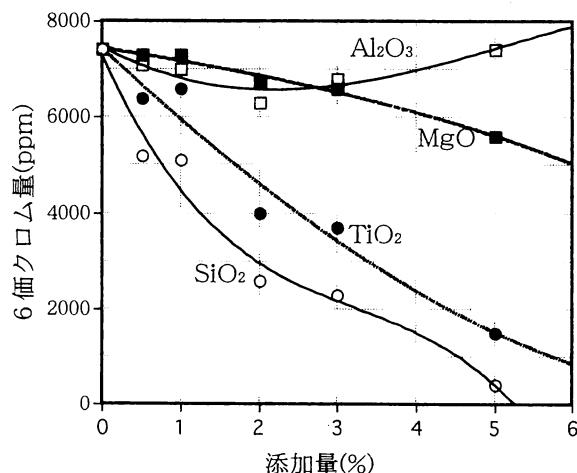


Fig. 9 Amount of Cr<sup>+6</sup> in the powder mixtures of the {used magnesia-chrome brick+oxide}, which were heated at 1350°C for 30 min.

される。

## 5 あとがき

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は特に耐食性では優れている、という耐火物成分として大きな特徴を有するものの、高温でCaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O成分との接触によって有害な6価クロムに成り易いという欠点を有する。ここでは、これに関し述べたが、6価クロムの生成を抑制し、特徴を活かす方法の確立のために一助になれば幸いである。

## 文献

- 1) 浜野健也, 田村信一, 成田幸: 耐火物 24 [11] 492-500 (1972).
- 2) 松村喜高, 白谷裕: 「溶鉄溶宰の物性値便覧」日本鉄鋼協会, p.63 (1972).
- 3) Ernest M. Levin, et al. "Phase diagrams for Ceramists" Am. Ceram. Soc., Inc. (1966).

## Special Issue

**My Recollections of the Chinese Refractory Field**

AKIRA YAMAGUCHI

My first visit to China was in September, 1986. That was the 14th year after diplomatic relations between Japan and China began. I have now visited China more than 10 times for invited lectures, technical discussions, plant visits, etc.

In the early years, the chairman of the Technical Association of Refractories, Japan (TARJ) was Mr. Takeshi Hayashi of Shinagawa Refractories. Mr. Hayashi visited China and talked with Dr. Zhong Xiangchong, who was President of Luoyang Institute of Refractories Research (LIRR). They talked about the refractory situation in Japan and China, which opened the door to further communications between Japan and China about refractories.

There were five people on the first TARJ team to visit China (1986), including N. Nameishi (Harima Refractories Co., Ltd.) as the leader, N. Shimada (Shinagawa Refractories Co., Ltd.) as the vice-leader, and also K. Hiragushi (Kuroaki Refractories Co., Ltd.), Y. Hayashi (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), and A. Yamaguchi (Nagoya Institute of Technology). The group entered China in Shanghai, and visited Baoshan Iron & Steel Co., Ltd. (BISC) first, followed by the Shanghai No.1 and No. 2 Refractory Works (S1RW and S2RW). Photo 1 was taken when the team visited SIRW. Each team member gave a lecture at S2RW. Then we visited the Shanghai Institute of Ceramics. We traveled by train from Shanghai to Luoyang. Because of the slow speed of the train, and standing time in the main stations along the route, it was a long journey of more than 20 h. We visited LIRR, Luoyang Refractory Works, etc. We were very surprised to learn about the large number of people (600) that doing refractories research at LIRR. We were impressed by the size of the audiences at LIRR, and their

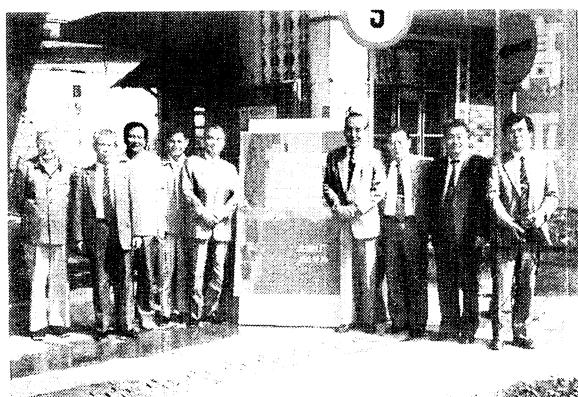
enthusiasm for our lectures. Although I lectured at LIRR several times on later visits, I nostalgically recollect the eager attention and questions of the women on my first visit. And the high interest and activity of the women did not change later. And now, Dr. Li Hong Xia, a 37-year old woman, is President of LIRR. Previously, Dr. Li was a visiting researcher at Okayama Ceramics Research Foundation, Okayama, Japan.

Now returning to the first visit in 1986, I recall some of the conditions in China as follows; the number of the automobiles was much less than now, and there were many bicycles and large numbers of pedestrians in the streets. It was forbidden for automobiles to turn on their headlights at night, because of the effect of the headlights on pedestrians and people riding on bicycles (the glare of the head lamps might cause them to close their eyes). So, the automobile drivers constantly honked their horn while driving among the pedestrians and bicycles. It was a very strange and noisy spectacle. In those days everyone dressed in the clothes of the "people", mainly blue, green, and gray, and no bright colors. So males and females dressed similarly.

At the dinner parties, many oil-based dishes were served one after the other, being placed on a rotating lazy-susan in the center of the table. The food was very plentiful, and there was a good variety of dishes. At the dinner parties, the toasts began early, and came one after another. "Toast for friendly development of the Japan-China relationship", "Toast for health and development of Mr. —", "Toast for —", and many other subjects were arranged. The Chinese liquor, with an alcohol content of 40~70%, passed easily down the throat, which was coated by the oily food, and provided stimulation for the diners and an enthusiastic atmosphere.

Because Japan was experiencing an economic bubble at that time, our life was fast-paced, and full of material things. But the Chinese were living a slower, simpler life, with few material possessions. I nostalgically felt as if I was again observing and experiencing the conditions of my childhood.

Several years later, I visited China again and went to LIRR, and gave lectures at several universities, including Wuhan University of Science and Technology (WUST), University of Science and Technology Beijing (USTB), Zhengzhou University (ZU), Northeast University (NEU), Xi'an University of Architecture and Technology (XUAT), Anshan University of Science and Technology (AUST), Hebei University of Technology (HUT) and Central Iron and Steel Research Institute (CISRI). Based on these activities, I was given the degrees of Adviser Professor and Emeritus Professor by WUST, HUT, and NEU. One of my memories from that trip happened at NEU in Shenyang City. I reached Beijing airport during the daytime, and planned to depart for Shenyang in the afternoon. But the airplane had mechanical



**Photo 1** China-visiting-team from TARJ (1986) at Shanghai No.1 Refractory Works.

Mr. Y. Hayashi (second from the left side), Mr. N. Nameishi (the fifth), Mr. Shimada (the sixth), Mr. K. Hiragushi (the seventh) and Dr. A. Yamaguchi (the ninth).

## AKIRA YAMAGUCHI Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, Vol.26 No.1

problems at the scheduled time of departure. No details were provided by the gate agents, but about 20:00 the flight was formally cancelled. The passengers were taken to a hotel by bus, and then were brought back to the airport around 6 o'clock the next morning. After the long delay, the airplane took off around 15:00, and reached Shenyang in the evening. So there was a delay of 24 h. The person who was to welcome me in Shenyang waited till midnight the previous night (this was before mobile phones). Some people had come from Anshan City by bus to attend my lecture, but when I did not arrive they decided to go home and return again the next day, by bus. Upon hearing this fact I was very impressed by their dedication and interest in my lecture.

In addition to my visits to China, and lectures at Universities, Institutes, etc., my books: "Usage of Phase Equilibrium Diagrams" and "Thermodynamics for High Temperature Materials", which were published by TARJ, were translated into Chinese and were used as a text book in some universities in China. For this reason, there were many applications from students that wanted to study at my laboratory in NIT. The following four Chinese received their doctoral degree in my laboratory (name, dissertation subject, year of graduation, present position);

Jingkun Yu; Properties and Microstructure of Carbon-Containing Refractories, 1995, Professor of NEU

Shaowei Zhang; Reactions and Oxidation-Prevention in Carbon-Containing Refractories, 1996, Researcher of Sheffield University, Professor of WUST

Tianming Wang; Synthesis and Properties of Al<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>, 2001, Researcher at Manchester University, UK

Min Chen; Improvement of the Properties of Calcia Refractories, 2004, Vice-Professor of NEU

Moreover, there is one Chinese student who earned a Master's degree diploma.

Over the years, I have interacted with many researchers who are involved in refractories in China, especially with Prof. Dr. Zhong Xiangchong, who I first met in 1986, as described above. He is a member of the Chinese Academy of Sciences and the China refractory association, and is considered the top refractories Professor in China, with a worldwide reputation. Dr. Zhong was President of LIRR and a professor of USTB, and recently moved to Zhengzhou University, where he established the High Temperature Ceramics Institute. Despite being 85 years-old, and needing some human assistance because of a degenerative eye disease, he is still diligent and active in refractories research, as a professor at ZU. When I visited him at ZU to lecture last year, I was presented a book of his compiled works - "Refractories Research by Zhong Xiangchong". I admire his passion for refractories. And as a sidelight, he sang a United Kingdom folk song, and other songs, with Dr. Kiyoshi Sugita of Nippon Steel at a dinner party (see Photo 2), who visited China with me. Everyone enjoyed listening to their songs.

Prof. Zhong has always participated in international UNITECR meetings, including Cancun, Mexico 2001, even though there were many absentees due to the terrorism incident in



**Photo 2 Dr. Zhong Xiangchong and Dr. K. Sugita at Zhengzhou University, singing at a dinner party.**

New York. He held an international refractory conference in Dalian in the year before last, where I again sensed his great passion for refractories.

I have interacted well with Professor Li Nan, since I visited WUST to give a lecture about 10 years ago. Prof. Li is one of the most important refractory people in China. He has been involved in a variety of research activities and actively reports on the status of refractories education in China. He lectured on refractory education in China at UNITECR 2003.

In June, 2005, I visited BIS, LIRR, ZU, NEU, Anshan Iron & Steel Co., Ltd. (AISC), WUST and Wuhan Iron & Steel Co., Ltd. (WISC) to learn the refractory situation in China, with the people from the refractory sub-committee of the Iron and Steel Inst. of Japan. Though I had visited these places before, except for WISC, I was surprised by the many changes. Chinese people say that the changes in the last five years have been especially rapid. The research environment, and the needed research funding, has improved greatly. It is sensed that China will continue to advance, and make future jumps in progress.

Now in China, the number of automobiles increases year after year, and many beautiful hotels have been, and are being built. In the past, the stores which gave the feeling of goods arranged in a warehouse, are now beautifully decorated and stocked, with much higher priced items. In Shanghai, the linear motor rail cars are running at 430 km speed per hour. And the spectacle of Shanghai city with the bright lights and high-rise buildings, looks and feels like New York City. These, and the many other changes in China since the 80's, are almost beyond belief.

The daily spectacle in which expensive "Benz" cars run among the many people who are eating on the run, donkeys or oxes pulling carts, and bicycles in the road, provides a microcosm of the big contrast between poverty and affluence. These few observations, and many others, indicate that there are a variety of ironies in

*My Recollections of the Chinese Refractory Field*

China, such as the differences between the cities and countryside, the fancy high-rise apartment buildings and nearby, old one-level family units, and quality differences between the production from large and small plants in various industries, etc.

**Author's Note**



Dr. Akira Yamaguchi  
Director of Okayama Ceramics Research Foundation Research Laboratory  
2004: Emeritus professor of Nagoya Institute of Technology.

2003: Distinguished Life Member of UNITECR.

2004: Academician of the World Academy of Ceramics.

---

Translated from *Taikabutsu* 57 [4] 166-168 (2005)

## Topics

**トピックス アスベスト無害化への提案**

# アスベストの無害化とその有効活用

橋本 忍, 山口 明良

## はじめに

2005年6月末、アスベストを取り扱う建材メーカーや耐火物メーカーが、働いていた従業員のアスベストが原因と考えられる「悪性中皮腫：胸膜のがん」による死亡者数を公表した。それから連日のようにアスベスト問題は、アスベスト禍として新聞をはじめとする報道機関で取り上げられ、人々の注目の的となった。とりわけ、アスベストは建材などとして日常生活の隅々にまで浸透しており、誰でもアスベストを吸引する可能性があるということが、不安を駆り立てる大きなきっかけとなった。それゆえに「アスベストパニック」とよぶにふさわしい社会問題となった。過去には1987年に学校教育施設の天井や鉄骨の梁に飛散性の高い吹き付けアスベストが使われていることがわかり、「学校パニック」とよばれ、社会問題化した経緯がある。その後行政指導の下に調査・撤去され、一旦アスベストの問題は解決され社会から消えたかにみえた。しかし、実際には何も解決しておらず、現在まで放置されていたという表現が正しい。

アスベストはその毒性が指摘される以前は、「奇跡の鉱物」、「魔法の物質」と形容されるいくつもの優れた特性（表1参照）を持ち、1970年代の最盛期には3000種類もの工業製品に使用された。アスベストの類稀な万能性が注目された経緯を考えると、何故もっと早い時期に使用を中止できなかつたのかという疑問については、簡単に国や関連事業所

表1 アスベストの特徴

1. 高い抗張力
2. 高い柔軟性
3. 高温に耐える
4. 化学薬品に強い
5. 高い断熱性を有する
6. 防音性、遮音性に優れる
7. 電気絶縁性に優れる

に責任があるということだけでは解決できないかもしれない。実際には「毒性は認識されるが、管理して使用すれば問題はない」という方針で使用され続けた。昨年厚生労働省は2008年に「代替品への切り替えを待って全面禁止」にするという方針を打ち出した。しかし、アスベストが紛れもない発がん物質であるということは1972年のWHO（世界保健機関）の指摘からも明らかであり、その対応は少々遅かったのではとの感は否めない。

本論は、アスベストの基礎を認識し、報道などで過度の不安に陥ることなく安心して将来にのぞむ指針を示すことが目的である。さらに、筆者らが最近確立した簡単な処理技術と、それをエレクトロセラミックスに応用するトピックを一例に紹介することで、これから先のアスベスト問題に対する解決策を模索する。

## アスベストとは？

アスベストとは天然の纖維状の珪酸塩鉱物の総称であり、蛇紋石族系と角閃石族系がある。一般

## トピックス アスベストの無害化とその有効活用

には、ひっかくと綿のようにはぐれる性質から石綿(せきめん、いしわた)と呼ばれている。図1にアスベストの種類を示す。1995年に毒性の高い角閃石族系のクロシドライト(青石綿)とアモサイト(茶石綿)の使用が禁止されたため、現在では蛇紋石族系のクリソタイル(白石綿)のみが輸入されている。代表的なカナダケベック州産クリソタイルの走査型電子顕微鏡写真を図2示す。

2004年10月、「繊維強化セメント板」や「ブレーキパッド」など、クリソタイル含有量とその使用量の多い特定10品目に対して、1質量%以上含有してはならないという原則禁止の法令が施行された。しかしながら、それはクリソタイルそのものの輸入を禁止したものではなく、例えば、ガラス工芸用のアスベストテープなどクリソタイル含有質量が実に95%以上という製品でも、その使用や製造は禁止されていない。2006年中には全面禁止となる模様である。

## 健康障害

## －危険サイズとその危険暴露量－

アスベストの毒性は、その化学成分より針状の形態が体内で長期に滞留して失われないことが原因と考えられている。さらに人体に危険なサイズというものが存在するといわれており、Stantonら<sup>1)</sup>およびPottら<sup>2)</sup>の健康危険サイズの提言が有名である。特にStantonら<sup>1)</sup>は動物実験から長さ8μm以上、径が0.25μm以下の微細粒子は、腫瘍の発生を促進させると述べている。彼らによれば、アスベストに限らず纖維状(ウィスカー：猫のひげ結晶とも呼ばれる)の微細粒子ならばどんな物質でも危険であるという。現在使われているクリソタイルは正に危険サイズの範疇にある物質であり、これが空気中に飛散して肺に吸い込まれれば危険である。

(2004年10月、1質量%以上使用禁止)	
アスベスト	蛇紋石族 — クリソタイル $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (温石綿・白石綿)
	クロシドライト $Na_2(Fe^{2+}>Mg)_3(Fe^{3+})_2Si_8O_{22}(OH)_2$ (青石綿)
	アモサイト $(Mg<Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$ (茶石綿)
角閃石族 (1995年使用禁止)	アンソフィライト $(Mg>Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$
	トレモライト $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
	アクチノライト $Ca_2(Mg, Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$

図1 アスベストの種類

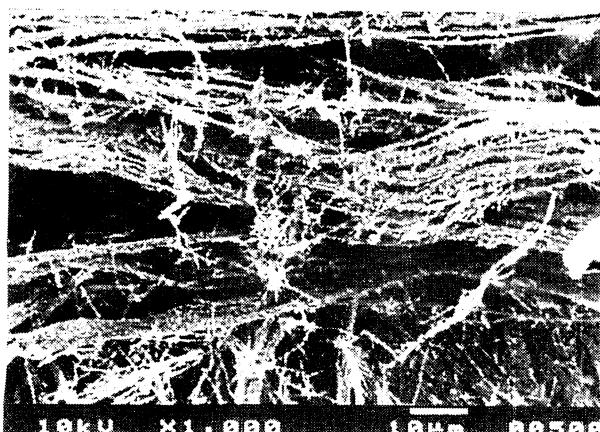


図2 クリソタイルの走査型電子顕微鏡写真

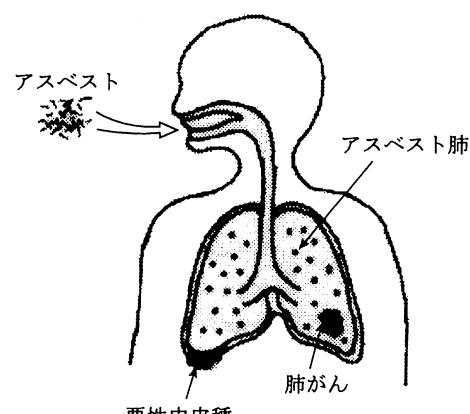


図3 三大疾患

アスベスト鉱山や関連の工場、あるいはアスベスト製品を常時取り扱うなどしてアスベストを大量に長期に吸引すると、3大疾患とよばれる、①アスベスト肺（塵肺）、②悪性中皮腫、③肺がん、の原因となる<sup>3)</sup>（図3参照）。アスベスト肺が最も早く疾患として現れ（アスベスト関連作業従事から10年～），呼吸困難を伴い、進行すると組織が線維化して固いスポンジ状になり肺機能を失う。それらの延長線上に潜伏期20～50年といわれる悪性中皮腫と肺がんがある。悪性中皮腫は前述した肺表皮胸膜のがんであり、発症すると進行が早く数カ月で肺機能を失う。肺がんは文字通り肺組織のがんである。肺がんはタバコとの因果関係も強く指摘されており、アスベストが原因という特定は難しい。しかしながら、アスベストが原因の肺がん罹患者数は、悪性中皮腫の罹患者数の2倍ともいわれる。一方、悪性中皮腫はアスベストとの因果関係が深く、罹患者の7～8割はアスベストが原因とされている。悪性中皮腫の発症メカニズムとしては、肺組織を通り抜けたアスベストが胸膜まで達し、そこに長期に滞留してがんを発生させるという過程を考えられている。悪性中皮腫に罹患した場合、8カ月後の生存率は約50%であり、その死亡率はきわめて高い。

しかしながら、アスベストの暴露とがん疾患の因果関係は絶対的な証明があるわけではなく、アスベスト関連事業従事者の疫学的調査によるところが大きい。例えば、少々古いデータであるが、Hobbsら<sup>4)</sup>の西オーストラリアのクロシドライト鉱山に1977年7月まで従事した作業員6200人に対する調査報告がある。観察期間の死亡者数は526人で、死亡数そのものは自然平均値に対して0.9倍と正常であったが、呼吸器系のがんの死亡者数は1.57倍と有意差が認められた。中皮腫による死亡者数も26名と、全死亡率の3.4%を占めていた。Hammondら<sup>5)</sup>は、アスベスト断熱材作業従事者に対し、肺がんに関するアスベストの暴露と喫煙の相互作用の疫学調査を実施した。アスベスト暴露も喫煙の経験もない者の肺がん発症のリスクを1とすれば、アスベストの暴露はあるが喫煙経

験のない者のリスクは5.2、アスベストの暴露はないが喫煙はする者のリスクは10.8、アスベストの暴露がありしかも喫煙するという者のリスクは53.2という結果であった。いろいろの制約や条件の違いがあるので一概にはいえないが、アスベスト暴露と喫煙の著しい相互作用が認められた。さらに興味深いのは、アスベストに暴露しただけの肺がん発症のリスクは実は喫煙のリスクより小さかった、ということである。

アスベストに高濃度、長期間暴露しても、すべての人に肺がんや悪性中皮腫が発症するわけではない。逆に低濃度暴露であつたら安全であるという補償もない。現在までのところ、疫学調査上アスベストの発がん性はほぼ間違ないとされているのみである。しかしながら、一応安全の目安として長年の疫学調査を通じWHOが勧告するクリソタイルの暴露限界値として、次の値が示されている。

1f(ファイバー)/cm<sup>3</sup>以下・8時間(時間荷重平均)  
この値以下の環境であれば、悪性中皮腫の発症リスクは一般の人と有意差が認められないとされている。この条件を踏まえると、飛散性の高い吹きつけアスベストのある建物内であってもひどく経年劣化して崩れ落ちそうな飛散状態にでもなければ、あるいはアスベスト含有建材を使った建物の解体現場近辺にあっても法的に定められた解体作業に準拠していれば、この基準を超える状態に一般の市民がさらされることはほとんどないと考えられる。

## 廃棄物処理

一般市民が日常生活の中で、アスベストと最も関わりがあるのがアスベスト含有建材であろう。今日までに輸入された累積1千万トンにもおよぶアスベストの実に90%以上が建材関連に使用された。1975年、労働安全衛生法によりアスベスト暴露の危険性の高い高濃度吹き付けアスベストは禁止となった。現在解体の時期にさしかかっているものに、それ以前に吹き付けられた高濃度のアスベ

## トピックス アスベストの無害化とその有効活用

スト材廃棄の問題がある。吹き付けアスベストは、アスベストの含有率が60~70%であり、その他はセメントなどの結合材に水と発泡剤のAlなどを加え、吹き付け機を用いて鉄骨の梁や天井に、防音、遮音、断熱、防火などの機能を付与する目的から吹き付けられた。防護服、防護マスク着用下で回収された吹き付けアスベストは、二重に厳重梱包された上で管理型廃棄物最終処分場で埋め立て処理されている。一部はセメント固化による安定化や、高温融解によりアスベストを形態的に破壊して廃棄物処理する方法<sup>6)</sup>もとられている。

一方、セメント板など繊維強化物としてアスベストを10~20%含んだ非飛散性アスベスト製品がある。数年前に大手建材メーカーが使用自主規制に踏み切るまで、製造・販売・施工されていた。日本の全家屋の5軒に1軒の割合で、アスベスト含有セメント板が屋根用スレートやサイディング外壁材として使われているともいわれている。その総量は4千万トンに達し、これからその廃棄物が毎年100万トンのペースで生じ、廃棄物の量のピークは2020~2030年にくるといわれている。現在までのところ、そのアスベストはセメントで固定化されており飛散せずに安全であるということで、解体時こそ防護服・防護マスク着用の義務はあるが、廃棄物としては一般産業廃棄物と同じ扱いとなっている。しかし、アスベスト含有廃棄物を埋め立てると、将来その場所に建築物を建てる際に、支柱を打つとアスベストが飛散する恐れが生じるため、たとえセメント板であってもアスベスト建築廃棄物の受け入れを拒否する問題が表面化してきている。吹き付けアスベストなどの飛散性、アスベスト含有セメント板などの非飛散性を問わず、アスベスト廃棄物の処理の問題は早急に対策を講じるべき重要な課題となっている。

## 無害化技術とその有効活用

Stantonら<sup>1)</sup>の提言にもあるように、クリソタイルを危険サイズよりも小さく粉碎できれば、その毒性は失われると考えてよい。また化学組成が別

物になれば、これも無害化されている可能性が高いといえる。一般には、クリソタイル含有廃棄物に他成分を加えて加熱融解することでクリソタイルの針状組織を破壊し、同時に化学組成も別物に変える(窯業製品として利用する)方法が模索されている<sup>7~9)</sup>。しかし本論では純粹にクリソタイルの性質を活用する方法を紹介する。まずクリソタイルのみを加熱し、加熱に伴うクリソタイルの結晶相としての変化を調べた。その結果を図4に示す。クリソタイルは600°Cで3時間の加熱により脱水してほぼ非晶質化した。その後更なる高温で加熱すると、フォルステライト( $Mg_2SiO_4$ )を結晶相として析出した。この結果は以前の報告とほぼ一致した<sup>10)</sup>。次に各温度で加熱したクリソタイル試料を乳鉢で人の手により3分間程度粉碎した。粉碎後の試料の微細組織を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を図5に示す。600°Cで脱水された試料およびそれより高い温度で加熱されたフォルステライトを析出した試料も、1μm以下、即ち Stanton ら<sup>1)</sup>の提唱する危険サイズよりも小さく粉碎できることを見出した<sup>11)</sup>。以上の結果から、600°C以上の加熱と、その後の粉碎処理を施すことにより、クリソタイルを組成的にも組織的にも無害化できることが明らかとなった。

続いてアスベストの有効活用を目的として、上記方法により得られたクリソタイル粉碎試料から

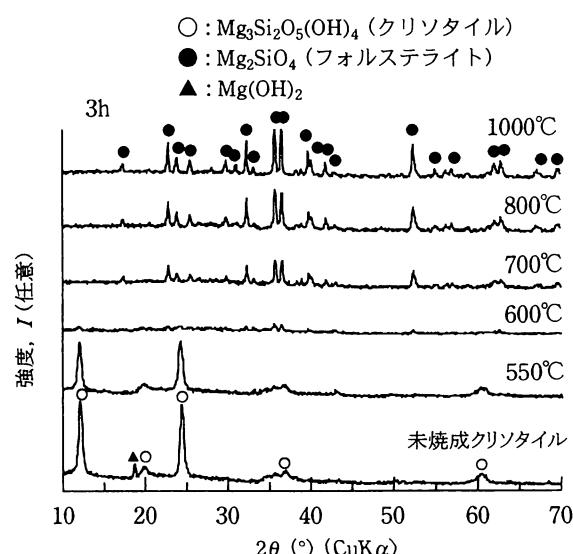


図4 クリソタイルの温度処理に対する結晶相の変化

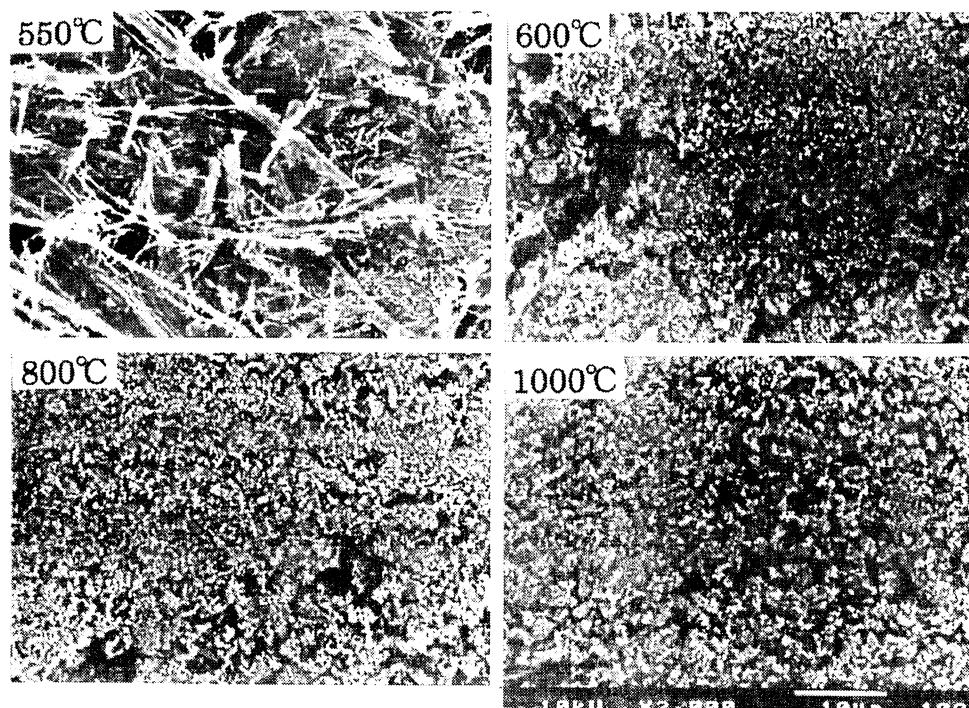


図5 热処理後の試料を乳鉢粉碎した後のSEM観察写真

高周波磁器として注目されているフォルステライト焼成体を作製することを試みた。フォルステライトは携帯電話などGHz帯マイクロ波誘電体<sup>†</sup>として注目されている材料である。ここで要求されている材料の特性としては、10前後の値の誘電率( $\epsilon_r$ ) (チタン酸バリウムのようにこの値が大きいと熱損失が大きくなつて不利)と、最低50,000程度の値の $Q \cdot f$ 積(品質係数 $Q$ と周波数 $f$ の積:共振周波数帯域の狭さに相関し、例えこの値が大きいほど通信などで混線しない高性能となる)、およびゼロに近い共振周波数の温度係数である。今回は特に重要な誘電率と品質係数に注目した。

前述した無害化の試みで得られたアスベスト粉碎試料を加圧成形し、1000°Cから1400°Cで各1時間加熱保持した焼成体の相対密度変化を図6に示す。加熱温度の上昇と共に相対密度は上昇し、1300°Cで1時間加熱した場合、最大の90% (空隙率10%) となつたが、さらに高温で焼成すると逆に低下した。これはクリソタイルが天然鉱物であり、数%のCaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびその硫酸塩などの不純物を含み、高温ではそれらの成分の分解・蒸発反応が促進して気孔を形成し緻密化を阻害したためと考えられる。

次に、この焼成体試料の誘電率および品質係数

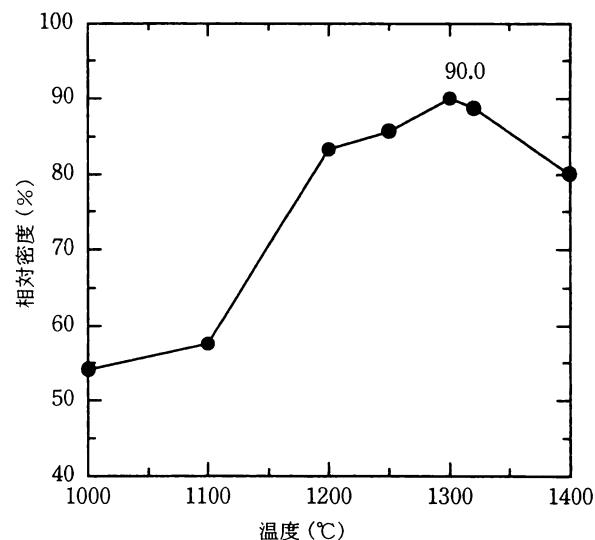


図6 クリソタイル粉末成形体の相対密度変化

表2 クリソタイル粉末成形体(1200°C焼成品)の電気的特性

共振周波数 $f_0$ (GHz)	半値幅 (MHz)	誘電率 $\epsilon_r$ (-)	$Q \cdot f$ (GHz)
12.83	57.95	5.00	2922

を評価する実験を行つた。1200°Cで1時間焼成して得られた焼成体に対する結果を表2に示す。誘電率は5であったが、 $Q \cdot f$ 積は3,000弱と、求められるフォルステライト磁器の特性値50,000より非常に低いものとなつた。1300°Cの焼成体の場合

## トピックス アスベストの無害化とその有効活用

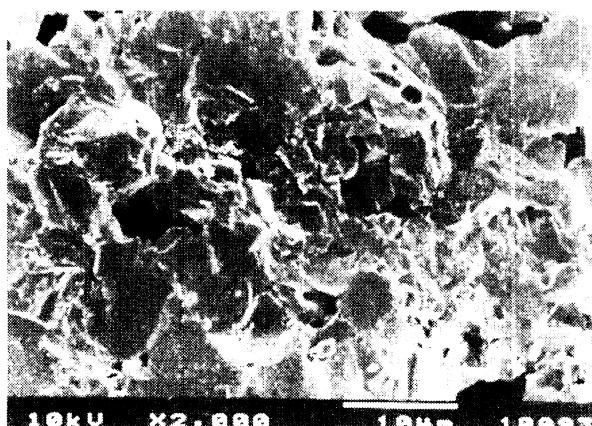


図7 クリソタイル粉末成形体を1300°Cで1時間加熱した試料の破断面のSEM観察写真

は結晶相としてフォルステライト以外にエンスタタイト ( $MgSiO_3$ ) が多く析出したため、品質係数は450程度にまで低下した。しかしながら、この値の焼成体試料でも、高感度な周波数フィルターなどとして用いる以外に、高周波を感じる簡便なセンサーなどとして使用できる可能性は十分にある。さらに原料から  $Fe_2O_3$  などの不純物をあらかじめ酸処理するなどして除去することや、あるいは原料に  $MgO$  を加えてフォルステライト磁器としての特性の向上を目指すなどの改良を加えれば、エレクトロセラミックスとしての用途開発が期待される。

前述のように1300°Cで1時間加熱すると、焼成体の相対密度は90%となったが図7にその焼成体の破断面のSEM観察写真を示す。繊維状の組織はどこにも認められず、 $10\mu m$ 以下の粒径をもつ緻密な組織であることがわかる。これよりアスベストを熱処理と機械的粉碎により粉末化し、それを焼結してタイルなどのセラミックス製品とする有効活用の可能性があることも示唆された。その他にも、セメント原料、路盤材、セラミックス多孔体、陶磁器原料、植物の肥料などへの応用も期待される。また鉄を少量含むことから、電磁波遮蔽窯業材などとして、その新たな機能を生かす利用方法も考えられる。しかしながらこれら有効活用を摸索する前に、アスベストを無害化して廃棄するだけでも、将来の安心安全社会の到来へ貢献するものとなろう。そのためにはまず国や地方公共団体

のアスベスト廃棄物処理に対する行政面での資金助成を必要とする。

## おわりに

アスベスト問題に関しては、現在、厚生労働省、経済産業省、国土交通省、文部科学省、環境省、総務省などが、それぞれ独自の視点で調査し、対策を法令で模索している状況にある。きめ細かい対策が取られれば国民としては安心である反面、その対応が大変分かりにくくなっているともいえる。アスベスト問題はこれまでの公害と違い全国的な問題であるので、関係省庁が連絡を密に取り合い、その上で内閣府下に専門対策室を新たに設けるなど分かりやすい行政の一本化を願うところである。

### 参考文献

- 1) M. F. Stanton, et al.: J. Nat. Canc. Inst., **67** (1981), 965-975.
- 2) F. Pott, et al.: IARC Sci. Publ., **30** (1980), 286.
- 3) 例えば、横山邦彦：“石綿・ゼオライトのすべて,” 監修三宅弘文、日本環境衛生センター (1987).
- 4) Hobbs M.S.T. et al.: IARC Sci. Publ., **30** (1980), 615-625.
- 5) Hammond E. C. et al.: Ann. New York Acad. Sci., **330** (1979), 473-475.
- 6) 酒井伸一、高月紘、平岡正勝：環境技術, **18** [7] (1989), 397-405.
- 7) 矢島巖、伊藤彰：“廃アスベスト材の処理法および廃アスベスト材を用いた窯業製品の製造方法,” 公開特許公報、特開平5-138147.
- 8) 居上穂、小田公平：“石綿原料焼結体とその製造方法,” 公開特許公報、特開平9-110514.
- 9) 守吉佑介、宮路寛：“アスベストの無害化焼結体および無害化処理方法,” 公開特許公報、特開平9-206726.
- 10) 前島正一、久住雄一、鈴木征四郎：“水硬性粉体組成物,” 公開特許公報、特開平5-293457.
- 11) 橋本忍、山口明良：日本セラミックス協会学術論文誌, **113** [4] (2005), 312-316.

(はしもと・しのぶ／名古屋工業大学)  
(やまぐち・あきら／岡山セラミックスセンター)

## 新しい耐火物構成成分を求めて

### Studies of New Refractory Components

山 口 明 良<sup>\*</sup>  
Akira YAMAGUCHI

#### Abstract

Carbon-containing refractories have excellent characteristics, however, they also have a severe shortcoming, easy oxidation. Additives such as metals and carbides have been developed as antioxidants used in these refractories. We found that some additives not only prevent the carbon oxidation but also give refractories a self-repairing function by forming a surface protective layer, decreasing porosity, improving corrosion resistance and increasing hot-strength. More effective additives will be developed with attention to this function in the future. Those components are predicted to be in M(metal)-O-C-N system. In this paper, the application possibilities of Al-Si-C, Al-B-C and Al-C-O system compounds are discussed.

#### 1. まえがき

現状において、耐火物に利用されている主要酸化物は、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の6種類である。耐火物は、これらが単独あるいはこれら酸化物からなる $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ムライト),  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_4$ (スピネル, クロム鉄鉱),  $\text{ZrSiO}_4$ (ジルコン),  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (フォルステライト),  $\text{CaZrO}_3$ のような化合物から構成されている。酸化物以外では、C(黒鉛, カーボンブラック),  $\text{SiC}$ および $\text{Si}_3\text{N}_4$ などの非酸化物がある。

人類が火を使用し始めて最初に作った耐火物は、恐らく粘土やアルミナ系の天然鉱物を利用した、粘土質耐火物, 珪石質耐火物, アルミナ質耐火物のような $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系を主体とするものであったと推定される。1950年代になって、鉄鋼炉用炉材として、ドイツから、ドロマイド耐火物やマグネザイト耐火物が開発され、 $\text{MgO}$ と $\text{CaO}$ 成分が使用され始めた。1960年代になると、ガラス溶融炉用耐火物として、電気溶融铸造煉瓦(いわゆる電鋸煉瓦)が開発され、主として $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 系組成の耐火物が製造され、 $\text{ZrO}_2$ が耐火物成分として用いられるようになった。1970年代になると、マグネシア耐

#### 1. Introduction

There are six main kinds of oxide components in present refractories,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Both simple and complex types, such as  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (mullite),  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_4$  (spinel, chromium-iron ore),  $\text{ZrSiO}_4$  (zircon),  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (forsterite) and  $\text{CaZrO}_3$ , are used in refractories as raw materials. Non-oxides are also used as raw materials like carbon (graphite, carbonblack),  $\text{SiC}$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

The initial refractories made by use of fire were probably mostly  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based bricks such as fireclay, silica and alumina, with natural minerals like clay, silica stone and bauxite being utilized as the raw materials. In the 1950s, dolomite brick and magnesite brick were developed for lining steelmaking furnace in Germany, so  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  began to be applied in refractory industry. In the 1960s, the electric fused casting brick (generally called electro-fused brick) was developed for the glass-melting furnace. Most of the manufactured

\* 岡山セラミックス技術振興財団 研究所 所長 工学博士 Dr. Eng., Director, Okayama Ceramics Research Foundation Research Laboratory

火物の欠点である、スラグが浸透し易いこと、少量の不純物の混入によって荷重軟化温度が低下し易いこと、を改良したダイレクトボンドマグクロ耐火物が開発された。この耐火物は、マグネシアにクロム鉄鉱を混合し、1800°C以上の超高温での焼成によって製造されるが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が利用されるようになったのが特徴的である。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、高温酸化物の中で特に耐食性に優れることにより、それ以降のある一時期には、他の酸化物からなる耐火物の耐食性を改良するため、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加がしばしば行われた。

しかし、6価クロム公害の問題が生じてからは、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の使用が慎重になっており、使用量は漸次減少している。しかし、ガス化溶融炉のような廃棄物処理炉のような過酷な条件で使用される窯炉において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のようなクロム系耐火物が依然として多用されている。

1980年代になると、MgO-C系、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系、ZrO<sub>2</sub>-C系の、いわゆる炭素含有耐火物が飛躍的に発展してきた。酸化物のみからなる耐火物では、耐食性を向上させるため緻密化を促進すれば、逆に、耐熱的スポーリング性が低下するという、二律背反性に直面した。炭素含有耐火物は、この矛盾を改良し、両特性を同時に満足させることができ可能となった耐火物である。これを可能にしたのは、炭素がスラグ融液に濡れ難く、耐火物内へのスラグ侵入を抑制し耐食性の向上をもたらしたことと同時に、高い熱伝導率と小さい熱膨張率により耐熱スポーリング性の向上をもたらした結果である。

しかしながら、炭素含有耐火物には、高温で酸化損耗され易い、という大きな欠点があり、この解決が重要な課題となつた。これを解決した有効な方法が、金属、合金、炭化物など非酸化物添加であり、中でも顕著に発展を遂げたのが、酸化防止剤として、Alを利用したMgO-C-Al系耐火物およびSiCを利用したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-SiC系耐火物であった。

Al、SiC以外にも種々な非酸化物の添加が試みられた。それらは、炭素の酸化防止のみならず、表面保護層の形成、気孔率減少、耐食性の改良、熱間強度の増大などの耐火物に自己修復的機能を与えるような効果が知見された。今後は、この機能が一層注目され、有効な非酸化物添加剤の開発が進むとみられる。

これらの発展を通して、新しい耐火物組成になりうる幾つかの有用な化合物も知見されるようになってきている。

従来、主に酸化物から構成される耐火物が開発されてきたが、今後は炭化物や窒化物、さらにそれらの組み合

bricks were Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. Since then ZrO<sub>2</sub> has been used as an ingredient in refractories. In the 1970s, direct-bond magnesia-chrome brick was developed, which overcame the weak points of magnesia brick, that is, slag penetrates easily into them and the softening temperature falls markedly due to impurities. The brick is produced mixing chromium-iron ore into magnesia and firing them at an ultra high temperature above 1800°C. This was the first application of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in refractories. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has very high corrosion resistance among oxides so that it was frequently added to the refractories consisting of other oxides to improve corrosion resistance in a short time after direct-bond magnesia-chrome brick was developed.

However, the use of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> came to be cautioned since the pollution problem of 6-valence chromium appeared and the amount used is now decreasing. But Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system refractories like Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bricks are still used extensively in waste-incinerators such as gasifying-melting furnaces where operating conditions are harsh.

In the 1980s, carbon-containing refractories like MgO-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C and ZrO<sub>2</sub>-C systems made rapid progress. For refractories consisting of only oxides, the densification of the structures improves corrosion resistance, but at the same time leads to deterioration of thermal shock resistance. This is an antinomious problem. The development of carbon-containing refractories solves the contradiction, simultaneously improving both characteristics. This is because the added carbon prevents slag penetration because of poor wettability between carbon and slag and at the same time heightens the heat conductivity and lowers the heat expansion coefficient of the refractories.

However, carbon-containing refractories have a severe shortcoming, that is, they are oxidized easily at high temperatures. Solving this problem was an important research topic. The effective solution is to add non-oxides such as metals, alloys and carbides, as antioxidants. The development of MgO-C brick containing metal-Al and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C brick containing SiC were successful efforts.

Additives of other non-oxides, besides metal-Al

わせからなる化合物、すなわち、M-O-C-N系から構成される耐火物の開発が進むと考えられる。

例えば、Al-Si-O-C-N系には、化合物として、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (ムライト)、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 、 $\text{SiAlON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_4\text{C}$ および $\text{Al}_2\text{OC}$ が存在する。従来、耐火物構成成分として利用されてきた化合物はほとんど $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (ムライト)であった。しかしムライト以外の上記の化合物は、ムライトに対比してかなり異なった特性を有し、興味ある化合物であり、今後耐火物に応用されると考えられる。

本稿では、Al-Si-C系、Al-B-C系およびAl-C-O系の化合物の実用化に向けての発展の可能性を考えてみたい。

## 2. Al-Si-C系化合物

この3成分系には、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4^{(1)}$ 、 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5^{(2)}$ 、 $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{C}_7^{(3)}$ 、 $\text{Al}_8\text{SiC}_7^{(4)}$ の5種類の化合物が報告されている。これらの化合物中で特に $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は、実用化が有望視されているので、この化合物の特性について概観する。

Fig.1は、 $\text{Al}_4\text{C}_3$ -SiC系状態図<sup>5)</sup>を示す。この系には $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ と $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ の2種の化合物が存在し、前者は1106～2037°Cの範囲で安定である。他方 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ は、図からは2150～2037°Cで安定と読み取れるが、十分に明らかにされていない。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は、図から見れば1106°C以下で不安定であるが、しかし一旦生成した $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は、1106°C以下に長時間加熱されても事実上 $\text{Al}_4\text{C}_3$ とSiCとに分解することではなく、安定である。

### 2.1 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -SiC系焼結体の作製

出発原料として、所定の割合の{Al + Si + C}混合粉末あるいは{カオリン( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) + Al + C}混合粉末をアルゴンガス中あるいは真空中で1600°C～1800°Cで焼成することによって合成できる。合成された

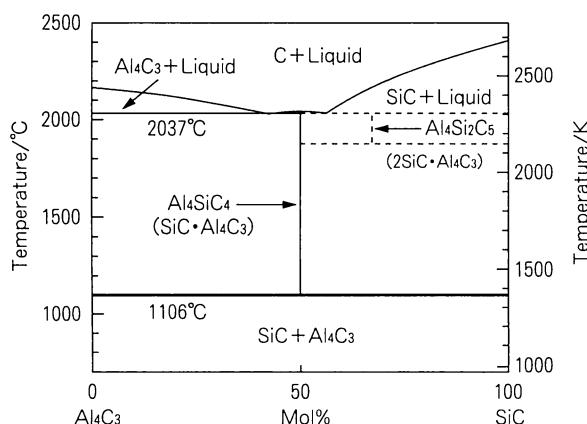


Fig. 1 Phase equilibrium diagram for pseudobinary  $\text{Al}_4\text{C}_3$ -SiC system.

and  $\text{SiC}$ , were also tried. New effects of additives were discovered, that is, some additives not only prevent carbon oxidation but also give the refractories a self-repairing function by forming a protective layer, decreasing porosity, improving corrosion resistance, increasing hot-strength and so on. More effective non-oxide additives are predicted to be developed with attention to this function in the future.

Some new components that may be applied to refractories have been found through our studies. Up to now, chiefly oxide-refractories have been developed. From now on, carbides and nitrides, moreover compounds composed of carbides and nitrides, namely M-O-C-N system refractories will be developed.

For example, there are compounds like  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite),  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ ,  $\text{SiAlON}$ ,  $\text{AlON}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_4\text{C}$  and  $\text{Al}_2\text{OC}$  in Al-Si-O-C-N system. Almost only  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite) has been used in refractories. The other compounds, with rather different characteristics from mullite, are also very interesting, and will probably be applied to refractories.

The application possibilities of Al-Si-C, Al-B-C and Al-C-O system compounds are discussed in this paper.

### 2. Compounds in Al-Si-C System

Five kinds of compounds,  $\text{Al}_4\text{SiC}_4^{(1)}$ ,  $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5^{(2)}$ ,  $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{C}_7^{(3)}$ ,  $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_6^{(4)}$  and  $\text{Al}_8\text{SiC}_7^{(4)}$  have been reported to exist in Al-Si-C system.  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  is especially promising for practical uses among the compounds, so this section will outline some of its characteristics.

Fig.1 shows a phase diagram of  $\text{Al}_4\text{C}_3$ -SiC system, which includes two kinds of compounds,  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  and  $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5^{(5)}$ . The former is stable within the range of 1106～2037°C. The stable range of  $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$  is read to be 2150～2037°C from Fig.1, but it has not been clarified sufficiently. Although  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  appears to be unstable below 1106°C from Fig.1, actually  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  is stable once formed, and never resolves into  $\text{Al}_4\text{C}_3$  and SiC at temperatures below 1106°C, even if heated for a long time.

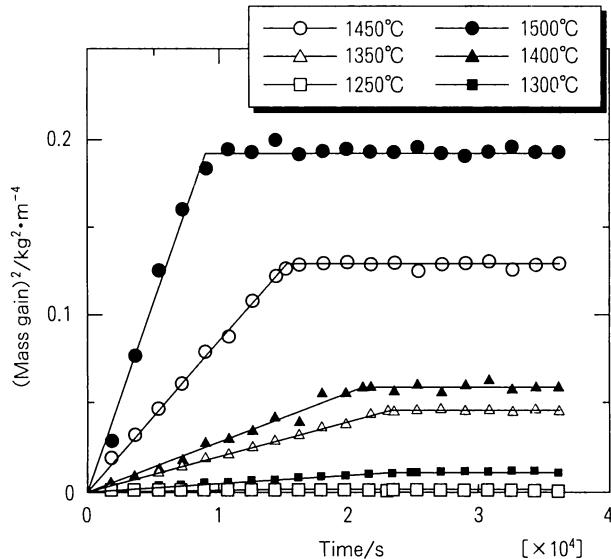


Fig. 2 Change of the mass gain of the dense  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  body heated at various Temperatures.

粉末を、現状では、パルス通電焼結装置（SPS）を使用して1700°Cで焼成することによって、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ のみのあるいは $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ とSiCの任意の割合からなる緻密な焼結体（97%以上の相対密度）を得ることができる。しかし従来の試料を外部から加熱する焼結方法では、緻密に焼結させることは困難である。一般的な加熱によって緻密に焼結させる方法の開発が、今後の利用を拡大するための鍵となっており、極めて重要な研究課題である。

## 2.2 焼結体の特性

### (1) 酸化特性<sup>6)</sup>

Fig. 2は、緻密に焼結された（相対密度：約97%） $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を1250°C～1500°Cの所定温度の大気中に保持した場合の酸化に伴う重量変化を示す。1250°Cではほとんど変化せず、酸化されないことを示すが、それ以上の温度になると酸化され質量増加が生じる。いずれの温度でも一定時間後には変化がなくなり、酸化の進行がなくなる。これは、焼結体表面に保護層となる酸化物層が形成されることを意味する。一定となった酸化物層の厚さは、Fig. 3に示されるように温度と共に厚くなるが、1500°Cにおいても、約100 μm程度であり、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 焼結体の使用特性を損なうものでないと推定される。

Fig. 4は、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -SiC系混合緻密焼結体が1500°Cの大気中で加熱された場合の酸化に伴う質量変化を示す。どの試料も加熱の初期に直線的に増加するが、Al/Si比の小さいものほど、短時間で一定となるが、その一定となった酸化量は多くなる。

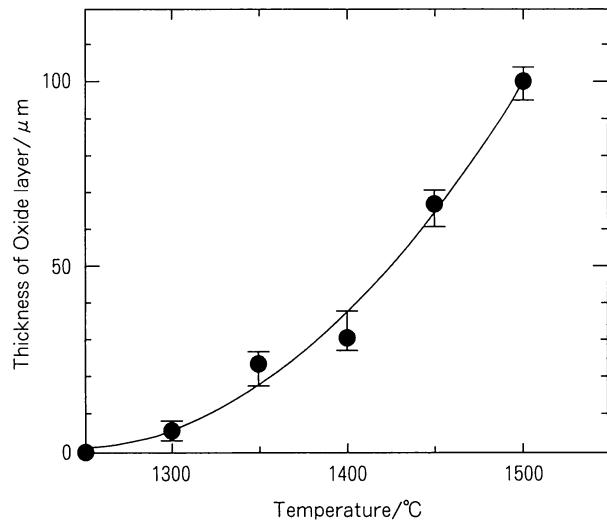


Fig. 3 Change of the thickness of the oxide layer formed near the surface of the dense  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  body heated for 10 hrs with temperature.

## 2.1 Preparation of sintered $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -SiC compacts

Firstly, the starting raw material powders for preparing the sintered  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -SiC compacts can be synthesized by heating {Al+Si+C} mixture or {kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )}+Al+C mixture with a fixed proportion in argon gas or vacuum atmosphere at 1600°C～1800°C.

Next, using the synthesized powders, the sintered compacts of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  and  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -SiC with optional ratios of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  to SiC can be obtained by heating at 1700°C using Spark Plasma Sintering (SPS), a special sintering method. The relative density of the sintered compacts can reach 97% or over. It is difficult to prepare dense sintered compacts with the general sintering methods of heating from the specimen outside. The development of a new sintering method by which dense and large compacts can be obtained is very important. This has become a key point for the expansion of sintered  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  and  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -SiC compact utilization in the future.

## 2.2 Characteristics of the sintered compacts

### (1) Oxidation properties<sup>6)</sup>

Fig. 2 shows the mass changes of the sintered  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  compact (relative density: approximately 97%) with different oxidation times at 1250°C～1500°C in air. The mass hardly changes at 1250°C, which suggests that the compact is not oxidized

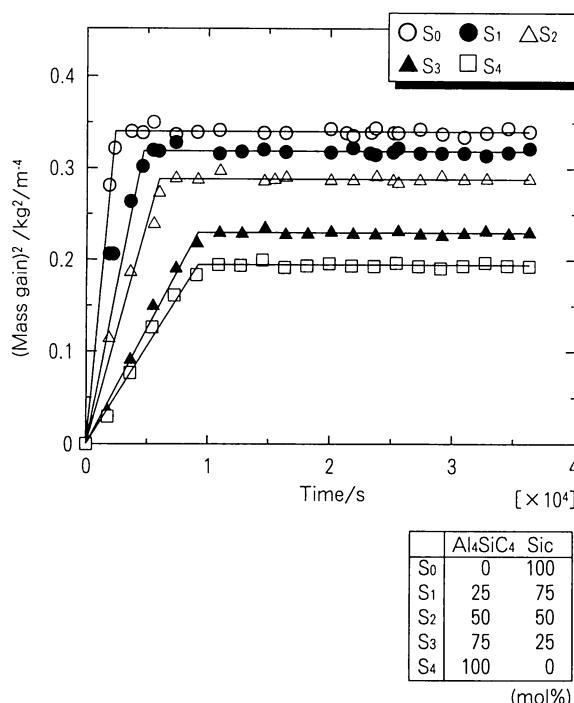


Fig. 4 Change of mass gain by oxidation of the Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-SiC bodies heated in air at 1500°C for 10 hrs.

## (2) 炉材としての可能性と特徴

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-SiC系組成物を炉材として使用するには、大きな成形体を焼結させる必要がある。現段階では、パルス通電焼結方法によって、大きい成形体を焼結させることはできない。パルス通電焼結方法でなく、従来の周囲から加熱する焼結方法によって焼結させる必要がある。

仮にこの問題が解決され、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>のみあるいはAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-SiC系耐火物が製造されるようになれば、この耐火物は、例えばSiC系耐火物と比較して次のような特徴を発揮するであろう。

SiC耐火物が、1600°C以下では空気雰囲気下でも酸化が進まず使用できるのは、表面にSiO<sub>2</sub>保護層が形成されることによる。しかしながら、1600°C以上になると、SiO<sub>2</sub>保護層は不安定となり、SiC耐火物の酸化は進むようになる。これは、保護層SiO<sub>2</sub>と内部SiCとの界面で反応が生じSiO(g)やCO(g)の発生が生じることによる。そのため、酸化雰囲気下でSiC耐火物が使用できるのは精々1600°Cまでである。

これに対して、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の表面に生じる酸化物保護層はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>(ムライト)であり、1850°Cまで溶融することなく、安定な保護層である。またAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-SiC系焼結体に対しては、その混合比を調整することによって、表面保護層を3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>(ムライト、融点1890°C)のみにすることも可能である。それに

below that temperature. While above 1250°C the mass of the compact increases, being oxidized, and no further increase in mass occurs after a critical oxidation time. This means that an oxide-protection layer is formed on the compact surface. As shown in Fig.3, the thickness of the oxide-protection layer hardly changes after the critical oxidation time, but increases with an increase in temperature. The thickness is only about 100 μm even at 1500°C, so should not influences the sintered Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> compact's application.

Fig.4 shows the mass changes of dense sintered Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-SiC system compacts heated at 1500°C in air. The mass of all compacts increases linearly in the first stage of heating and becomes almost constant after a critical heating time. The critical time shortens and the oxidation amount after the critical time increases with the decrease in the ratio of Al to Si in the compacts.

## (2) Possibilities and characteristics as refractory lining

Large compacts must be sintered in order to use Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-SiC composites for the refractory lining. Large compacts are not sinterable using the SPS method at present, so development of a new effective sintering method of heating from the outside of the compacts, by which dense and large compacts can obtained, is required.

If this problem is solved, manufacturing Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> and Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-SiC refractories should be possible. These refractories have the following strong points, compared to others such as SiC refractories.

SiC refractories can be used below 1600°C even under air atmosphere, because the oxidation reaction does not advance to the insides due to a SiO<sub>2</sub>-protection layer formed on the surface. Above 1600°C, the SiO<sub>2</sub>-protection layer is destroyed on account of the reaction between the SiO<sub>2</sub> and SiC inside producing SiO and CO gases, and then the refractory inside is also oxidized. Consequently, the usable range of SiC refractories is up to 1600°C.

In contrast, as Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> is oxidized on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>(mullite)-protection layer is formed on the surface, which never melts under 1850°C, so is very stable. The surface protection-layer of sintered

よって、SiC耐火物よりもより高温での使用が可能となる。さらに、この保護層となる $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ は、一般的な使用条件下では、 $\text{SiO}_2$ よりも耐食性に優れるので、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-SiC}$ 系耐火物はSiC耐火物より一層過酷な条件下で使用が可能であると推定される。

## 2. 3 粉末の特性－特に炭素系耐火物の酸化防止剤としての特性

炭素の酸化防止剤として炭素含有耐火物に添加された $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粉末は、Al粉末やAl-Si合金粉末と比較すると次のような大きな利点を有する。

炭素粉末中では、Al、AlSi、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ のいずれもCO(g)をC(s)に還元し、最終的には $\text{Al}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ あるいはムライトになる。AlあるいはAlSi合金の場合

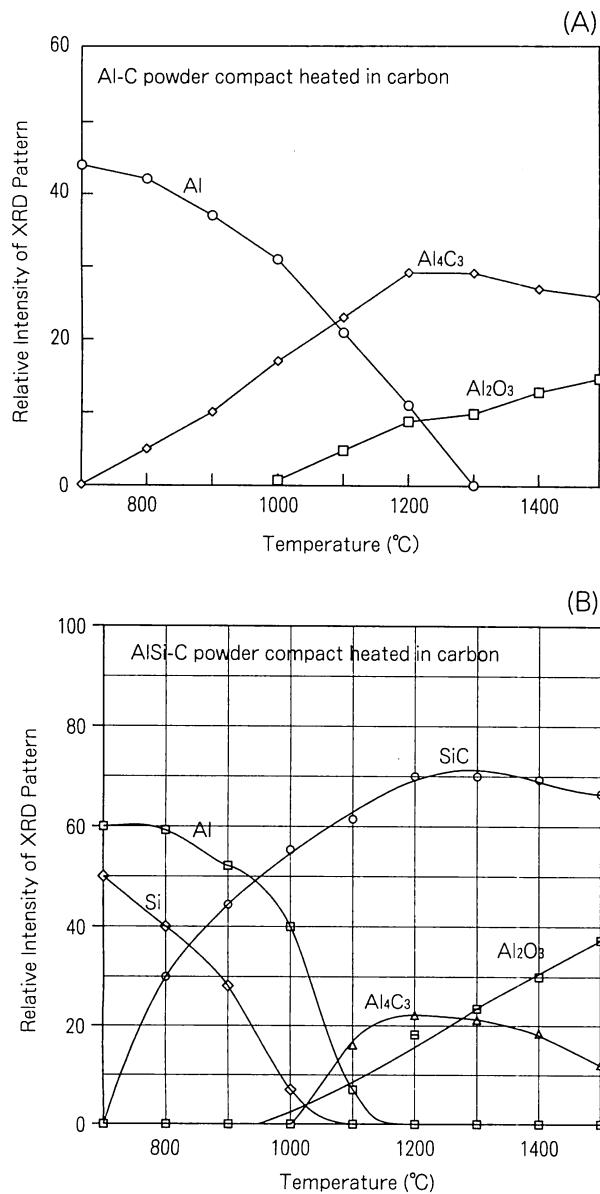


Fig. 5 Change of the reaction products of the each compact of (Al-C), (AlSi-C) and ( $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ ) heated in carbon with temperature and time.

$\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-SiC}$  system compacts can be controlled to be  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (mullite, the fusion point: 1890 °C) single phase by adjusting the ratio of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  to SiC. Therefore, these refractories are applicable to higher temperatures than SiC refractories. Moreover, the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ -protection layer shows stronger corrosion resistance than  $\text{SiO}_2$  in general use conditions, so  $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-SiC}$  system refractories may be used in more severe conditions, compared with SiC refractories.

## 2. 3 Characteristics of powdered $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -with focus on characteristics as antioxidant in carbon-containing refractories

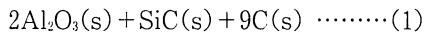
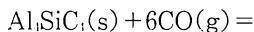
Adding  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  powder to carbon-containing refractories gives the following advantages, over Al and Al-Si powders.

All Al, AlSi and  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  in carbon powders reduce CO gas in the pores to carbon and change it into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , mullite. In the case of Al or AlSi alloy,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  is formed upon reacting, as shown in Fig.5 (AlN is also formed as N<sub>2</sub> gas originating in air exists). Because  $\text{Al}_4\text{C}_3$  and AlN have poor hydration resistance in air at room temperature, the refractories including  $\text{Al}_4\text{C}_3$  or AlN are easily hydrated once cooled to room temperature during use. The formed hydroxide resolves and may cause the refractories to collapse when reheated. In contrast,

は、Fig. 5 に示されるように、その変化過程中に、 $\text{Al}_3\text{C}_3$ を生成する（空気に由来する $\text{N}_2(\text{g})$ が存在する場合は、 $\text{AlN}$ も生成する）。 $\text{Al}_3\text{C}_3$ や $\text{AlN}$ は、常温大気中で水和し易い化合物である。そのため、操業途中に常温まで冷却された場合は、それらは水和する。析出した水和物は、再加熱に際し分解し、耐火物を崩壊させる原因となる。これに対して、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は、変化過程中に $\text{Al}_3\text{C}_3$ や $\text{AlN}$ を生成することはない。それは次のような理由による。

Fig. 6 は、炭素共存下にある $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ について、雰囲気の $\text{CO}(\text{g})$ 分圧に対する凝縮相の変化と発生している気相種の平衡分圧を示す。この図は、1700Kの場合を例として示すが、他の温度においてもその傾向は同じである。

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は、炭素粉末中で $\text{CO}(\text{g})$ と反応し、最初に、次のように $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiC}$ を生成する。そして、 $\text{Al}_3\text{C}_3$ を生成することはない。

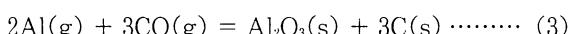


次にこの反応に関して、気相の挙動を考慮して、詳細に述べる。

Fig. 6 によると、 $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{O}$ 系には多くの気相があるが、主たる気相種は、分圧の高い $\text{Al}(\text{g})$ と $\text{SiO}(\text{g})$ であると考えてよい。その場合の変化は次のように現される。

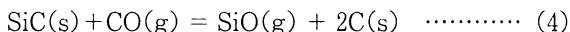


蒸発した $\text{Al}(\text{g})$ は、周囲に拡散し、 $\text{CO}(\text{g})$ 分圧の高い箇所（耐火物表面近い箇所）では、 $\text{Al}(\text{g})$ 平衡分圧は低くなるので、次のように $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ として凝縮する。

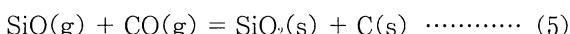


結局、式(2) + 式(3) × 2 は、式(1)となる。

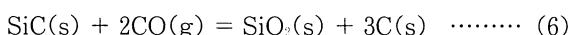
これらの反応によって、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4(\text{s})$ が消滅すると、式(1)で生成した $\text{SiC}(\text{s})$ が $\text{CO}(\text{g})$ と次のように反応する。



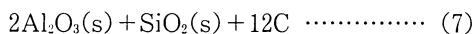
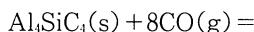
$\text{CO}(\text{g})$ 分圧の高い箇所（耐火物表面付近）では、 $\text{SiO}(\text{g})$ 平衡分圧が低下するので、周囲に拡散した $\text{SiO}(\text{g})$ は、次のように $\text{SiO}_2(\text{s})$ となって凝縮する。



結局、式(4) + 式(5)から導かれる、次の式(6)の反応が起こることになる。



そして、式(1) + 式(6)は、



となる。すなわち、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は、炭素の酸化によって生成した $\text{CO}(\text{g})$ を $\text{C}(\text{s})$ に還元し、炭素の減量を制御する。

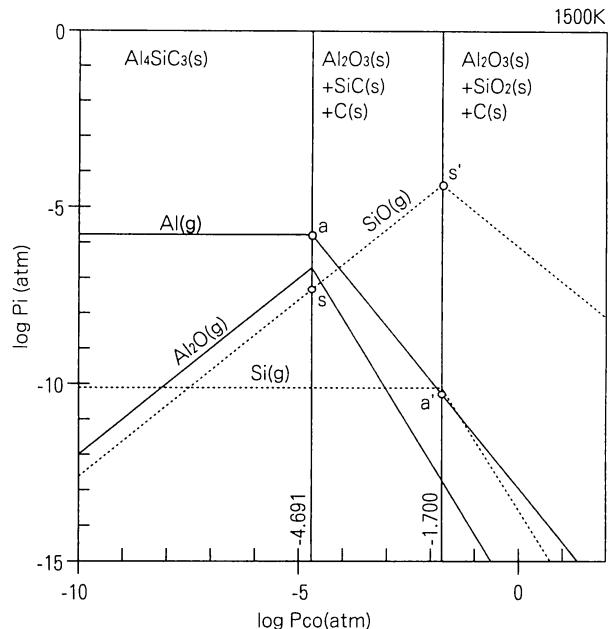
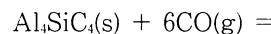


Fig. 6 Condensed phases and equilibrium partial pressures of the gases in the  $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{O}$  system for partial pressure of  $\text{CO}(\text{g})$  at 1500K.

no  $\text{Al}_3\text{C}_3$  and  $\text{AlN}$  are formed in the case of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ , explained as follows.

Fig. 6 shows the changes of the condensed phases and the equilibrium partial pressure of the gas phases with  $\text{P}_{\text{CO}}$  at 1700K in  $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{O}$  system coexisting with carbon. There is a similar tendency at other temperatures.

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  in a carbon powder reacts with  $\text{CO}(\text{g})$  to form  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiC}$  according to Reaction (1), not forming  $\text{Al}_3\text{C}_3$ .



This reaction is discussed in detail here.

There are many kinds of gases in  $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{O}$  system, as seen in Fig. 6. The main gases are considered to be  $\text{Al}(\text{g})$  and  $\text{SiO}(\text{g})$ , since both have high partial pressure.

The  $\text{Al}(\text{g})$  generated by Reaction (2) diffuses toward the surroundings and condenses into  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  at the places where  $\text{P}_{\text{CO}}$  is high (near the refractory surface), because the equilibrium partial pressure of  $\text{Al}(\text{g})$  decreases as expressed in Reaction (3).



同時に自らの構成炭素も遊離炭素として析出させる。またこの反応によって生成した $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{SiO}_2$ は、表面保護層の形成に役立つことになる。以上のように、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ (s)は、耐火物に様々な有用な作用を及ぼすことになる。さらにこの化合物は、水和せず安定な化合物であるので、炭素含有不定形耐火物へ酸化防止剤として活用することも可能である。

### 3. Al-B-C系化合物

この3成分系には、4種類の化合物： $\text{Al}_3\text{B}_{18}\text{C}_2$ 、 $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$ 、 $\text{Al}_3\text{BC}$ 、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ が存在することが報告されている。この中で $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ は、常温大気中で水和もせず、最も安定な化合物の一つであり、耐火物成分としての利用が期待される化合物である。以下 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ について述べる。

$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ は、1980年代に合成された化合物であり、その結晶学的特性などが明らかにされている<sup>7), 8)</sup>。

$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ は、 $\{\text{Al} + \text{B}, \text{C} + \text{C}\}$ 混合粉末を1800°CのAr(g)中で加熱することによって合成される<sup>9)</sup>。そして、得られた粉末をパルス通電焼結装置を用い焼結させ、相対密度が97%程度の緻密焼結体が得られる。この緻密焼結体は高温で酸化雰囲気下では酸化されて、表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ 系化合物の保護層が形成するものの、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が蒸発し易いため十分に安定な保護層にならず、高温で安定に使用することはできない。この問題を解決することは今後の課題である。

しかしながら $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 粉末は、炭素含有耐火物に用いられる場合、自己修復機能を付与する有効な添加剤になりうる。それに関し以下に記述する。

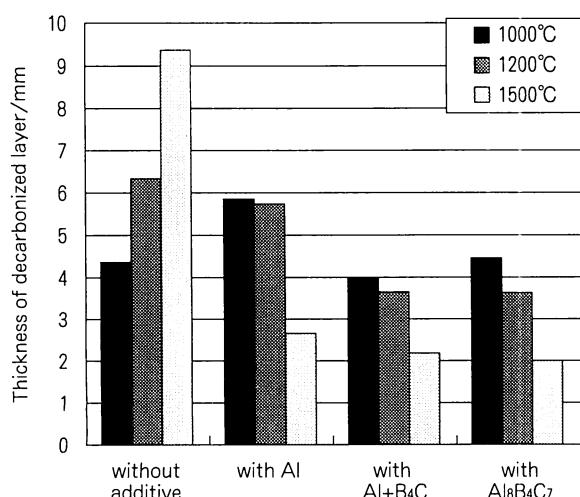
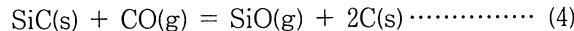


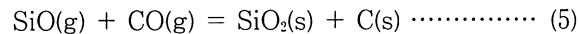
Fig. 7 Thickness of the decarbonized layer of the MgO-C refractory heated in air 4 hrs.

Reaction (2) and Reaction (3) × 2 make Reaction (1).

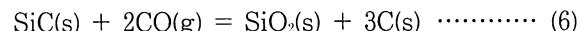
After  $\text{Al}_4\text{SiC}_4(s)$  disappears due to the above reactions, the  $\text{SiC}(s)$  formed by Reaction (1) reacts with  $\text{CO(g)}$  following Reaction (4).



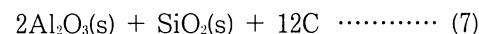
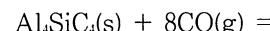
The generated  $\text{SiO(g)}$  diffuses toward the surroundings and condenses into  $\text{SiO}_2(s)$  at the places where  $P_{\text{CO}}$  is high (near the refractory surface), since  $\text{SiO(g)}$  equilibrium partial pressure decreases as shown in Reaction (5).



The result is that Reaction (6) obtained by combining Reaction (4) with (5) occurs.



Moreover, Reaction (1) added to (6) equals (7).



That is,  $\text{Al}_4\text{SiC}_4(s)$  reduces  $\text{CO(g)}$  due to the carbon oxidation into  $\text{C}(s)$ , and at the same time the carbon in  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  separates into free carbon, which prevents carbon loss. The formed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  are also very effective in building a surface protection layer.

Therefore,  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  plays various useful roles in refractories as mentioned above. This compound can also be used in carbon-containing unshaped refractories as antioxidant, because it is very stable without hydration.

### 3. Al-B-C System Compounds

Four kinds of compounds,  $\text{Al}_3\text{B}_{18}\text{C}_2$ ,  $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$ ,  $\text{Al}_3\text{BC}$  and  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ , have been reported to exist in Al-B-C system.  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  is not hydrated in air at room temperature and one of the most stable compounds, so it may be used as a component in refractories.

The synthesis of  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  began in 1980s, and some of its properties such as crystallographic characteristic have been elucidated<sup>7), 8)</sup>.

$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  powder can be synthesized by heating the mixture of  $\{\text{Al} + \text{B}, \text{C} + \text{C}\}$  powder under argon atmosphere at 1800°C<sup>9)</sup>. A dense sintered  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  compact with about 97% relative density can be obtained by sintering the  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  powder by SPS method. As the sintered compact is heated in an oxidation atmosphere at high temperature, a

### 3. 1 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の炭素含有耐火物の酸化防止剤としての特徴

添加剤の無いもの、添加物として $\text{Al}$ ,  $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$ ,  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の各々を添加して作られた $\text{MgO}(80\text{mass}\%)-\text{C}(20\%)$ 系耐火物を用意した。それら耐火物から $30 \times 30 \times 30\text{mm}$ の大きさに切り出した。Fig. 7<sup>10)</sup>は、それら試料を空気雰囲気中 $1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1500^\circ\text{C}$ で4時間加熱した場合、表面から酸化された層の厚さを示す。 $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$ あるいは $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ を添加した耐火物において、添加した効果が顕著に現れている。しかも温度が高いほど酸化層の厚さが少なくなり、添加しない場合と比較し対照的な状態を示す。これは $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$ あるいは $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ を添加した耐火物においては、温度が高いほど $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融液量の生成が多くなることにより酸素の拡散が十分阻止されたためと推定される。

また、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 添加の場合は、 $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$ 添加の場合と比較して、次のような利点がある。 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ と $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$ のそれぞれを添加した耐火物が、 $1200^\circ\text{C}$ で加熱され冷却されて室温で保持された場合、前者は変化しないが、後者は崩壊する<sup>10)</sup>。後者が崩壊した原因是、生成した $\text{Al}_4\text{C}_3$ が、常温で水和したことによる。 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 添加耐火物においては $\text{Al}_4\text{C}_3$ は生成しないが、これについて説明する。

Fig. 8は、 $\text{Al}-\text{B}-\text{C}-\text{O}$ 系について、炭素共存下にある凝縮相変化とそれに伴う気相種の平衡分圧変化を $\text{CO(g)}$ 分圧に対して示した熱力学図である。温度は

protective layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  system compounds is formed on the surface due to the oxidation reaction. But the protective layer is not stable enough since  $\text{B}_2\text{O}_3$  evaporates easily, so the compact cannot be used stably. Further studies are necessary.

However, if  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  powder is added to carbon-containing refractories it will give the refractories a self-repairing function for the following reasons.

### 3. 1 Characteristics of $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ as antioxidant in carbon-containing refractories

Four kinds of  $30 \times 30 \times 30\text{mm}$  specimens were prepared, one was  $\text{MgO}(80\text{mass}\%)-\text{C}(20\%)$  refractories with no additives. The other three had  $\text{Al}$ ,  $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$  or  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  added, respectively, to this base. Each of the four kinds of refractories was heated in air for 4 h at  $1000$ ,  $1200$  and  $1500^\circ\text{C}$ , respectively. Fig. 7 shows the thickness of the oxidized layer on the specimen surfaces<sup>10)</sup>. The layer thickness of  $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$  or  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ -adding refractories was very small and decreased with the increase in temperature, which is the exact opposite of the no-additive refractory. This means that  $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$  and  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  have great effect on oxidation prevention. That is because the amount of melted  $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  in  $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$ - and  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ -containing refractories increases with the increase in temperature, which eliminates oxygen diffusion.

Moreover, adding  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$  shows an advantage, compared with adding  $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$ .  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ -containing refractories do not change, but  $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C}\}$ -containing refractories collapse, as they are cooled to room temperature after being heated to  $1200^\circ\text{C}$ .<sup>10)</sup> The collapse of the latter is due to the hydration of the formed  $\text{Al}_4\text{C}_3$  at room temperature. No  $\text{Al}_4\text{C}_3$  is formed in the former refractories for the following reasons.

Fig. 8 shows the changes of the condensed phases and the equilibrium partial pressure of the gas phases with  $\text{P}_{\text{CO}}$  in  $\text{A}-\text{B}-\text{C}-\text{O}$  system coexisting with carbon at  $1500\text{K}$ . The relationships among them are almost the same at other temperatures. When  $\log P_{\text{CO}}$  in the atmosphere is 4.691 or above,  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7(\text{s})$  becomes unstable due to the following reaction.

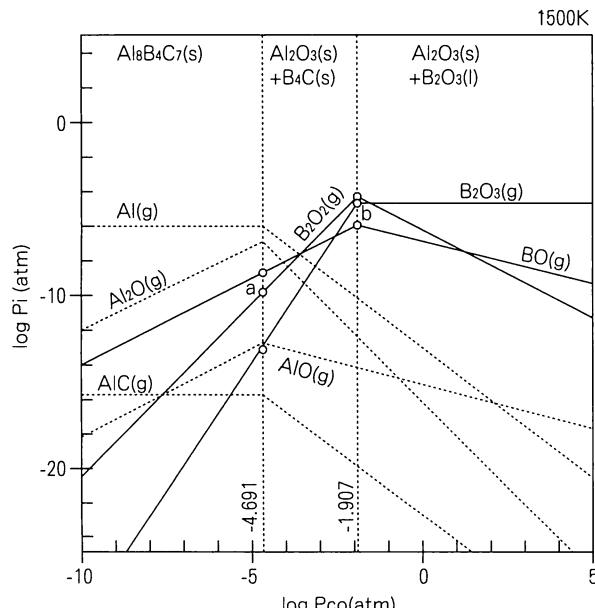
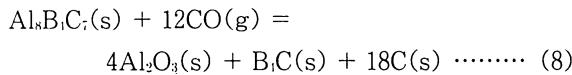
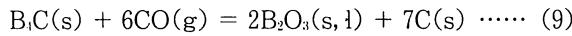


Fig. 8 Condensed phases and equilibrium partial pressures of the gases in the  $\text{Al}-\text{B}-\text{C}-\text{O}$  system for partial pressure of  $\text{CO(g)}$  at  $1500\text{K}$ .

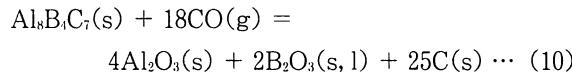
1500Kの場合を例として示すが、他の温度においても相対的関係は、ほぼ同じである。 $\log P_{CO}$ が4.691以上の雰囲気下では、 $Al_8B_4C_7(s)$ が不安定であり、次の反応式が生じることになる。



そして、 $Al_8B_4C_7(s)$ が消滅すると、次に、生成した $B_4C(s)$ が $CO(g)$ と反応する。



結局、式(8)+式(9)は、次式(10)のようになり、 $Al_4C_3(s)$ を生成することはない。



この反応経過から分るように、 $Al_8B_4C_7$ は、 $CO(g)$ を炭素に還元し、さらに自らの構成成分の炭素も遊離炭素として析出させることによって、炭素の減少を抑制する。さらに生成した $B_2O_3$ や $Al_2O_3$ は、次のように酸化防止や熱間強度を高めるのに寄与する。 $MgO-C$ 系耐火物においては、生成した $B_2O_3$ は、 $MgO$ と反応し、 $MgO-B_2O_3$ 融液生成し酸素の侵入は阻止する。また、生成した $Al_2O_3$ は $MgAl_2O_4$ を生成することによって、素地を緻密にし酸化防止と共に熱間強度を高めたりする。

#### 4. Al-O-C系化合物

現在、Al金属粉末は、 $MgO-C$ 系耐火物の酸化防止剤として最も多く頻繁に使用されている。Alは有効な作

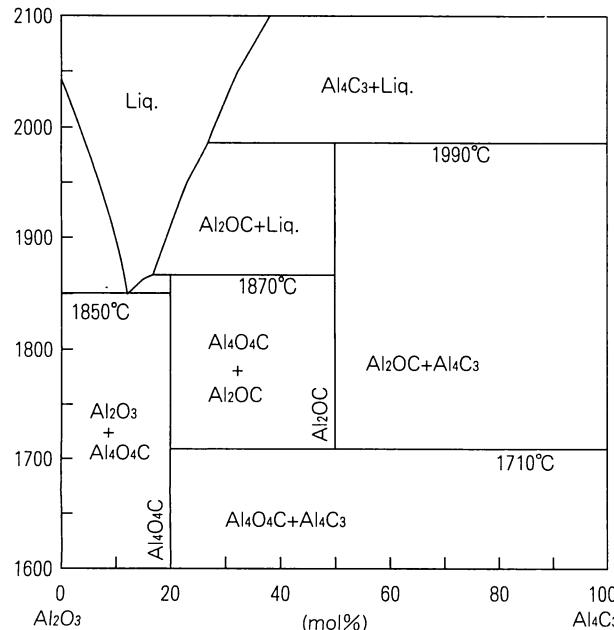
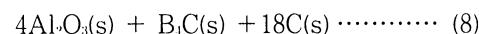


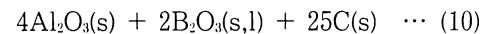
Fig. 9 Phase equilibrium diagram for  $Al_2O_3$ - $Al_4C_3$  system.



After  $Al_8B_4C_7(s)$  disappears, the formed  $B_4C(s)$  reacts with  $CO(g)$ .



In consequence, Reaction (10) obtained by adding Reaction (8) to (9) occurs, not forming  $Al_4C_3(s)$ .



Based on this reaction process, it is understood that  $Al_8B_4C_7(s)$  reduces  $CO(g)$  into  $C(s)$  and the carbon in  $Al_8B_4C_7(s)$  separates into free carbon, which prevents carbon loss. The formed  $B_2O_3(s,l)$  and  $Al_2O_3(s)$  have the effects of preventing the oxidation and increasing the hot-strength, as stated below.

The formed  $B_2O_3$  reacts with  $MgO$  to form liquid  $MgO-B_2O_3$ , which prevents the oxygen invasion. The formed  $Al_2O_3$  reacts with  $MgO$  to form  $MgAl_2O_4$ , which promotes matrix densification, prevents oxidation and improves hot-strength.

#### 4. Al-O-C System Compounds

Metal-Al powder is now used more widely as an antioxidant in  $MgO-C$  refractories. Although metal-Al is effective in carbon-containing refractories, it has the following weak points.

1) Handling metal-Al fine powder is dangerous during manufacturing of refractories; 2) Because metal-Al fine powder is hydrated easily, when it is added to unshaped refractories water system binders can not be used; 3) Metal-Al powder reacts with the carbon to form  $Al_4C_3$  during heating, which is hydrated after cooling. The hydrate resolves and causes the refractories to collapse upon reheating; 4) Pores occur at the places where Al particles originally existed, which hasten oxidation and corrosion.

In contrast, Al-C-O system compounds added would not cause the problems and show the same oxidation-preventing effect as metal-Al. Both behaviors are discussed as follows.

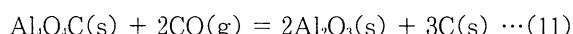
Fig.9 is the phase diagram of  $Al_2O_3$ - $Al_4C_3$  system<sup>11)</sup>, where two compounds,  $Al_4O_4C$  and  $Al_2OC$ , exist.

Fig.10 shows the behaviors of  $Al_4O_4C$  and  $Al_2OC$  in  $CO(g)$ <sup>12)</sup>. Both compounds begin to react with  $CO(g)$

用を及ぼし、炭素含有耐火物における優れた添加剤である。しかしこのような幾つかの欠点も有る。1) 微細Alの添加は、れんが製造時に危険なこと、2) 微細Al粉末は水和するため、不定形耐火物の結合剤として水系結合剤を使用できないこと、3) 加熱時にAl粒は炭素と反応して $\text{Al}_3\text{C}_3$ を生成するため、使用途中で冷却された場合に、 $\text{Al}_3\text{C}_3$ が水和し、それが再加熱されると、分解し、耐火物の崩壊を招くこともある、4) Al粒が存在していた箇所が空隙になり易く、それが酸化や侵蝕を促進すること、である。これらの欠点は、Al-C-O系化合物によって克服され、しかもこれらの化合物は、Alと同等の酸化防止に寄与する。ここで、両者の挙動をみておこう。

Fig. 9<sup>11)</sup> は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_3\text{C}_3$ 系相平衡状態図である。この系には、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ と $\text{Al}_2\text{OC}$ の二種類の化合物が存在する。

Fig. 10<sup>12)</sup> は、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ と $\text{Al}_2\text{OC}$ のCO(g)中での挙動を示すが、これらの化合物は約800°CからCO(g)と反応し始める。その場合、次の反応が生じる。



これらの化合物が $\text{Al}_2\text{O}_3$ に変化する過程で $\text{Al}_3\text{C}_3$ を生成することはない。さらに両化合物は水和しないので、水系の結合剤と同時に使用できる。それ故に、不定形耐火物の添加剤として活用できる。更に反応を通して、粒表面から炭素に変化し、前述したように、Al粒の場合のように気孔を形成することはない。

## 5. あとがき

炭素含有耐火物が開発されてかなりの年月が経過したが、それ以後トピックス的に取り上げられる耐火物は出現していない。しかしながら、炭素含有耐火物は、自己

at about 800°C converting into  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ , and not producing  $\text{Al}_3\text{C}_3(\text{s})$ .



Moreover, both compounds themselves are not hydrated; therefore they can be used in unshaped refractories with water system binders. In addition, the compounds separate into carbon from those surfaces due to the above reactions, so they never produce the pores, differing from metal-Al.

## 5. Conclusion

No new refractories have recently appeared, though many years have passed since carbon-containing refractories were developed. However, we have had some glimpses of carbon-containing refractories with self-repairing functions. The development of self-restoration refractories greatly

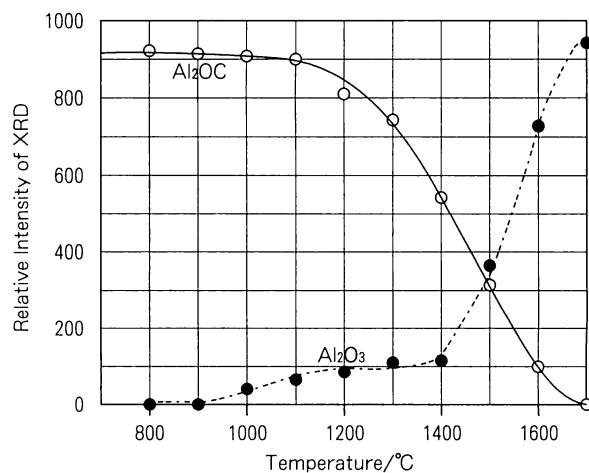
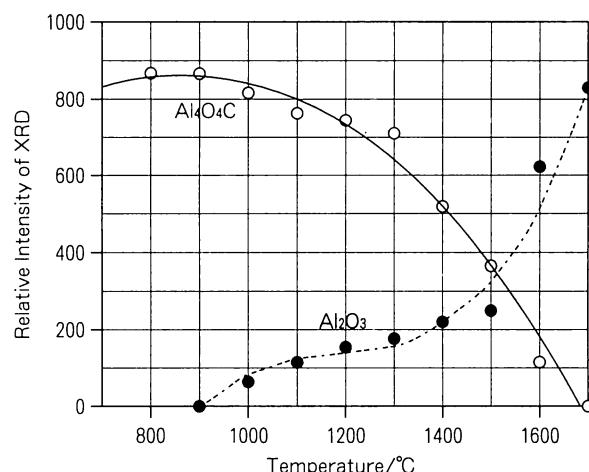


Fig.10 Phase changes of each of Al,  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  and  $\text{Al}_2\text{OC}$  which are heated in CO(g) at various temperatures for 2 hrs.

修復型耐火物の片鱗を見せ始めている。自己修復型耐火物の発展は、炭素含有耐火物に添加される、金属、炭化物などの添加物の発展に大きく依存している。ここでは、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ ,  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ,  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{OC}$ を取り上げたが、これらは添加物としてのみならず優れた耐火物成分として期待される。今後の新しい耐火物開発の芽は、M(金属)-O-C-N系の中にあるように思われる。

depends on the development of additives such as metals and carbides. The  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ ,  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ,  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  and  $\text{Al}_2\text{OC}$  compounds discussed above are anxiously awaited not only as additives, but also as excellent main ingredients in refractories. New M(metal)-O-C-N system refractory components are predicted to be developed in the future.

### References

- 1) Barczak V. J. ; J. Am. Ceram. Soc., 44 299 (1961)
- 2) Z. Inoue, Y. Inomata and Tanaka H. ; J. Mater. Sci., 16 575-580 (1980)
- 3) Oscroft R. J. and Thompson D. P. ; J. Am. Ceram. Soc., 77 224-226 (1992)
- 4) Kidwell B., Oden L. L. and McCune R. A. ; J. Appl. Cryst., 17 481-483 (1974)
- 5) K. Inoue and A. Yamaguchi ; J. Am. Ceram. Soc., 86 {6} 1028-30 (2003))
- 6) K. Inoue, A. Yamaguchi and S. Hashimoto ; J. Ceram. Soc. Japan, 110[11] 1010-1015 (2002)
- 7) Y. Inomata, H. Tanaka, Z. Inoue and H. Kawabata ; J. Ceram. Soc. Japan, 88 353-355(1980)
- 8) Z. Inoue, H. Tanaka and Y. Inomata ; J. Mater. Sci., 15 3036-3040 (1980)
- 9) T. Wang and A. Yamaguchi ; J. Ceram. Soc of Japan, 108[4] 375-380(2000))
- 10) A. Yamaguchi, N. Yasuo and T. Wang ; Canadian Metallurgical Quarterly, 39[4] 381-385(2000)
- 11) Y. Larrere, B. Willer, J. M. Lihrmann and M. Daire ; Rev. Int. Hautes Temp. Refract. (Engl. Transl.), 21 2-18 (1984)
- 12) S. Zhang and A. Yamaguchi ; J. Ceram. Soc. Japan, 104 [5] 393-398 (1996)

## 解説

耐火物 58 [10] 542~549 (2006)

## 耐火物の発展動向に関する一考察

山口明良

岡山セラミックス技術振興財団

〒705-0021 岡山県備前市西片上1406-18

## Consideration on Development of the Refractory

Akira Yamaguchi

Okayama Ceramics Research Foundation

1406-18, Nishi-Katakami, Bizen-shi, Okayama-ken 705-0021

## 1 まえがき

耐火物の種類と成分の視点から、その発展を振り返ると、大雑把には図1のような発展経路を辿ったと推定される。

人類が火を使い始めて最初に使用し始めた道具は窯であり、それは、恐らく天然から容易に入手し易い粘土、珪石あるいはアルミナ系の天然鉱物を使用して作ったものであり、成分的には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ を主成分とする粘土質耐火物などであったと想像される。1950年代になると、ドイツで製鋼炉用耐火物として、ドロマイトやマグネサイトれんがが開発され、 $\text{MgO}$ と $\text{CaO}$ が使用されるようになった。1960年代には、主としてガラス溶融窯炉用耐火物として、電気溶融鑄造れんが（電鑄れんが）の製造方法が開発され、緻密な耐侵蝕性に優れた $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 系や $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系れんがが出現し、成分的には、新たに $\text{ZrO}_2$ が導入された。1970年代になると、マグネシアークロム系ダイレクトボンドれんがが開発された。

この耐火物は、マグネシアれんがの欠点であった耐火物中へのスラグの侵入し易さを改良し、同時に耐侵蝕性も向上させるものであった。この耐火物は、1800~1900°Cの超高温で焼成されたものであり、マグネシア粒間がクロム系スピネルで結合されたものであり、それによって熱間強度と耐侵蝕性に優れた耐火物となった。そして新たに $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が導入され、耐侵蝕性に優れた耐火物の出現となった。

1980年代には、 $\text{MgO}$ -C系や $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C系の、いわゆる炭素含有耐火物が急速に発展した。従来の酸化物系耐火物においては、耐侵蝕性を向上させるために緻密化すると、耐熱スポーリング性が劣るものとなり、他方、耐熱スポーリング性を向上させるため、気孔率を増加させると耐侵蝕性が劣化するという、二律背反性に遭遇していた。この問題を解決できたのが炭素含有耐火物であった。緻密な組織体にした場合も、炭素の低熱膨張性と高熱伝導率性により耐熱スポーリング性を劣化させることなく、炭素のスラグに濡れ難さと相まって耐侵蝕性にも優れた耐火物となった。この耐熱スポーリング性と耐侵蝕性に同時に優れるという顕著な特性により、製鋼炉用耐火物として重要な耐火物となったが、一方、酸化損傷を受け易いという大きな欠点があった。その解決に向け多くの研究や技術開発がなされてきたが、種々試みられた解決策の中で、金属や炭化物など非酸化物を添加する方法が、大きく進展してきた。添加された非酸化物は、酸化防止のみならず、気孔率を減少させること、熱間強度を増加させること、表面保護層を形成させることによる耐蝕性と耐酸化性を補強することなど、まさに自己修復

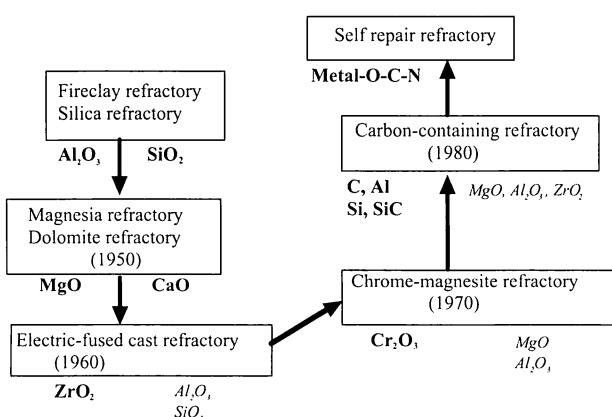


Fig. 1 Development of composition and sort of the refractories.

第22回セメント用耐火物研究会特別講演

Table 1 Component of the refractory.

M	M-O	M-C	M-C-O	M-N	M-N-O
<b>C</b>					
Si	SiO <sub>2</sub>	SiC		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub>
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C	AlN	Al <sub>2</sub> ON
					SiAlON
				Al <sub>2</sub> OC	
Mg	MgO	MgC <sub>2</sub>			MgAlION
Zr	ZrO <sub>2</sub>	ZrC		ZrN	
Ca	CaO	CaC <sub>2</sub>			
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		Cr <sub>2</sub> N	
	TiO <sub>2</sub>	TiC		TiN	
	B <sub>4</sub> C				
Complex Compound					
Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaZrO <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	β-Alumina		
Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub>	Al <sub>8</sub> B <sub>4</sub> C <sub>7</sub>	Al <sub>2</sub> ZrC <sub>4</sub>			

Gothic : practical compo., Italic : potential compo.

的な作用をもたらすことも判明し、自己修復耐火物の発展へと向かいつつあるように思われる。

表1に、以上のように発展してきた成分、さらに今後の活用が期待される成分を示す。現状で耐火物の主成分となる酸化物は、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、ZrO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の6種類である。耐火物は、それぞれ単味、あるいはそれら酸化物から構成される化合物（ムライト、スピネル、フォルステライト、ジルコン、など）から、一種あるいは数種の組み合わせによって構成される。酸化物以外は、炭素、SiCやSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>であるが、今後、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>やAl<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>のような2種類以上の金属元素を含む炭化物や、MgAlONのような窒素と酸素を含む化合物、さらに拡張して考えれば、M-C-O-N系（Mは金属元素）化合物、換言すれば、酸化物－炭化物－窒化物系複合化合物、の開発が、耐火物発展の鍵であるように思われる。

## 2 損傷対策からみた耐火物の発展

耐火物における最も大きな問題の一つは、スラグや溶融ガラスのような外来成分の耐火物内への侵入と、それに伴う反応による損傷である。この損傷を阻止するため、種々の対策がなされ、耐火物の発展となってきた。その対策の方法を大雑把に分類し列挙したのが、表2である。次にそれぞれについて述べる。

### 2・1 繊密化

耐火物の損傷を抑制する最も効果的な方法の一つは、気孔を通して耐火物内部への外来成分の侵入を抑制することである。その有効な方法の一つが、耐火物を緻密化することである。しかし緻密化は、酸化物耐火物にとって、熱衝撃抵抗性を弱めることであり、熱変動を伴う窯炉用耐火物への適用は困難である。しかしガラス溶融窯

Table 2 Development of refractory based on wear countermeasure.

Wear countermeasure	Developed refractory
Densification	Electrocast refractory
Strengthening of grain bond	Silica refractory Direct-bond magnesia-chrome refractory
Utilization of the component with small dissolution quantities	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -containing refractory
Utilization of the component which is hard to wet for slag	Carbon-containing refractory Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -containing refractory
Formation of the protective layer	Carbon-containing refractory Direct-bond magnesia-chrome refractory
Antioxidation (Self-repair)	Carbon-containing refractory

炉のように、一旦所定温度まで加熱された後は、ほとんど熱変動が生じない箇所に使用される耐火物にとっては適した方法である。ガラス溶融窯炉用耐火物として開発された電鋸耐火物は、まさにこれに相当する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系電鋸耐火物は、その代表的耐火物であり、使用時には1600℃～1700℃の溶融ガラスに常時接触しながら10年以上使用できるようになっている。それは、数%以下の気孔率でしかも密閉気孔であるため、溶融ガラスの耐火物内への侵入は極めて少ない。しかも、耐火物と溶融ガラスとの接触面では、両者の反応によって生成される極めて高粘性融液層によって保護されるようになり、長寿命化が達成されたものである。

### 2・2 粒間結合の強化

耐火物の耐熱衝撃抵抗性を付与するには、気孔を含有させることが有効であるが、気孔を含有させると、その気孔を通して外来成分が侵入し侵蝕が増大するという欠点を生じる。気孔を含有させながらも侵蝕を軽減するには、気孔を、できるだけ密閉気孔にした方がよい。そのための有効な方法は、粒間結合を促進することである。耐火物骨材間を強固に結合させることによって、骨材粒間に気孔と低融物質を閉じ込めた組織として、熱間強度と熱衝撃抵抗性を低下させることなく、外来成分の侵入を阻止し、侵蝕を低減させることである。そのようにする有効な方法は、耐火物の製造に際して、焼成時に“溶解－析出反応”を起させることである。この方法によって得られた優れた耐火物は、「珪石れんが」、「ダイレクトボンドマグクロれんが」、である。次にこれについて述べる。

#### (1) 硅石れんが

図2は、良好に焼結された珪石れんがの微構造を示す。低融物および気孔がトリジマイト結晶に取り囲まれてい

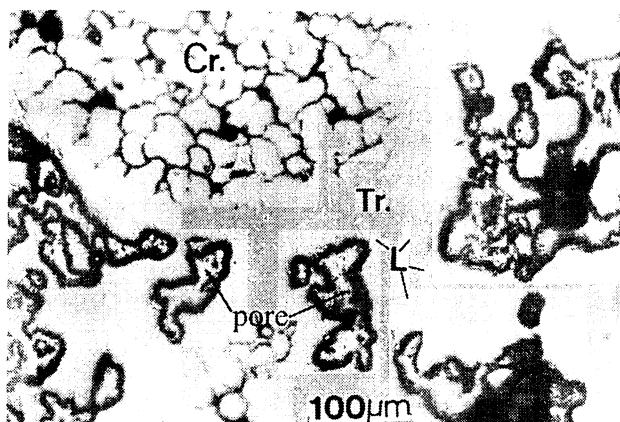


Fig. 2 Microstructure of silica brick.

る。このような微構造によって、 $\text{SiO}_2$ の融点が1723°Cであるにも関わらず、約1600°Cまで熱間強度に優れ使用が可能となっている。このような微構造にすることできた理由を考えてみよう。

珪石（石英で構成されている）のみを加熱すると、トリジマイトが安定であるはずの温度域でも、トリジマイトへ転移せず、クリストバライトに転移する、という特性を有する。他方、珪石に、 $\text{CaO}$ （石灰として添加）を数パーセント添加してトリジマイトが安定な温度域である1470°C以下で長時間焼成すると、 $\text{CaO}$ が焼結助剤あるいは安定化剤として作用し、トリジマイトを主体とするれんがを得ることができる。この理由は次のようにある。加熱すると、石英は約1200°C以上でクリストバライトに転移し、 $\text{CaO}$ や不純物は $\text{SiO}_2$ と反応し融液を生成する。この融液にクリストバライトは、飽和になるまで溶解する。 $\text{SiO}_2$ で飽和となった融液からは、その温度で安定なトリジマイトが析出することになる。この析出によって $\text{SiO}_2$ がやや不飽和になった融液には、その温度で不安定なクリストバライトが溶解し、 $\text{SiO}_2$ が飽和となる。この溶液からまたトリジマイトが析出し、次いでクリストバライトが溶解するということが繰り返される。その結果、トリジマイト結晶が順次成長し、低融物は、生成が順次進むトリジマイト粒群中に取り込まれることになる。

## (2) ダイレクトボンドマグクロれんが

マグネシアれんがの大きな欠点は、粒界の結合が十分でなく、隣り合うマグネシア粒の結晶方位差が約10度以上となると、両結晶は結合できなくなり、界面エネルギーが高くなることによって、この粒界を通して、融液が容易に侵入することである。この粒界が、図3の写真のように、クロムリッチスピネルで結合され、粒界を通し

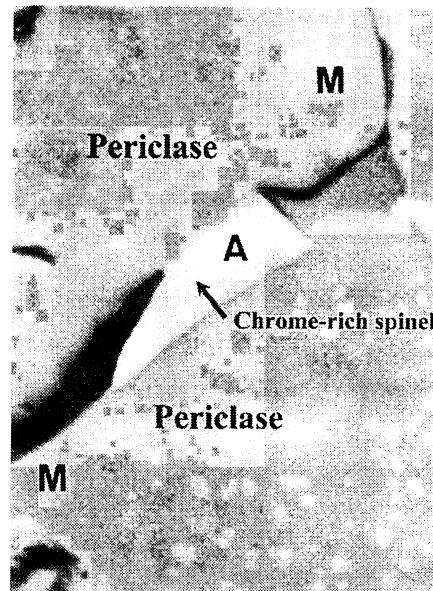


Fig. 3 Combination between periclase crystals.

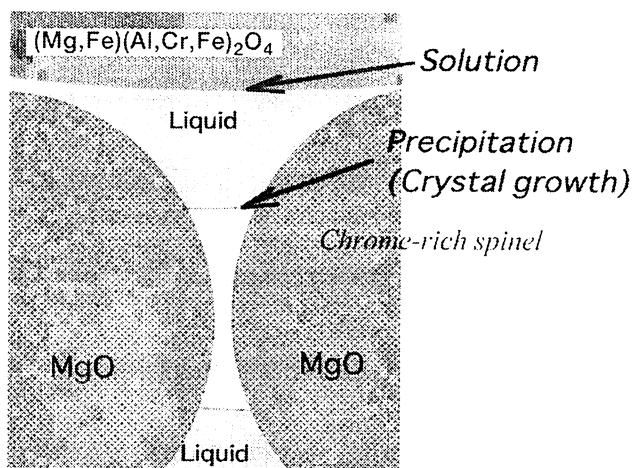


Fig. 4 Formative process of direct bond chrome-magnesia refractory.

ての融液の浸透が抑制され、耐食性と熱間強度の改善がなされた耐火物が、ダイレクトボンドマグクロれんがである。この図から、マグネシア粒がクロムリッチスピネルで結合され、低融物の侵入経路が阻止されていることが分かる。

このれんがは、マグネシアにクロム鉄鉱が混合され、1800°C～1900°Cの超高温で焼成されて製造される。このクロムリッチスピネル結合の形成される機構は、次のようにある。基本的には、前項の珪石れんがの場合と同様で、溶解-析出反応によって形成される。図4はその模式図を示したものであるが、高温に焼成されると、まず不純物の $\text{SiO}_2$ や $\text{CaO}$ などから成る融液中にクロム鉄鉱が

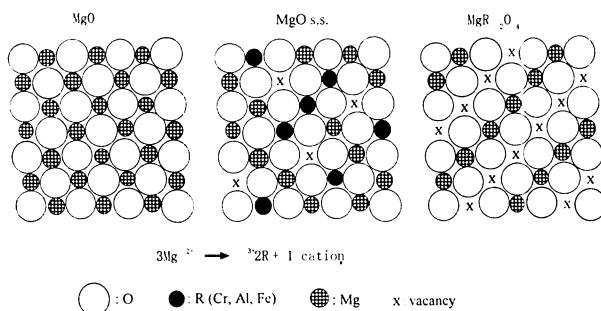
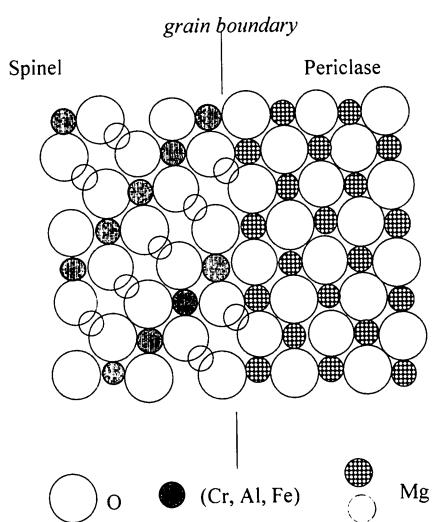
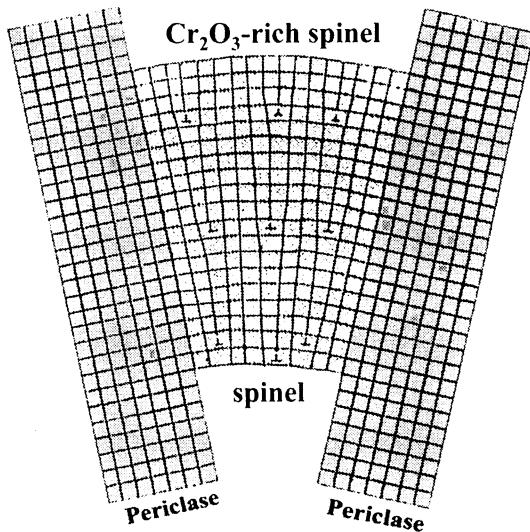
Fig. 5 Crystal structure of MgO, MgO<sub>s.s.</sub> and MgR<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Fig. 6 Bond between spinel and periclase.

飽和になるまで溶解する。この融液へは、クロム鉄鉱の構成成分であるMgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の中で、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶解量が最も少なく、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>なども多少固溶している)として、マグネシア粒界に析出することになる。すなわち、クロム鉄鉱の溶解とMgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の析出が繰り返されて粒間結合が形成される。ここで明らかにしておかなければならぬことは、①MgOとMgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はそれらの結晶構造が異なるのになぜ結合が形成できるのか、ということと、②隣り合ったMgO粒の結晶方位が異なっているのに一つのMgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒によって両者を結合できるのか、という2点である。①については、次のことから明らかとなる。MgO-MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系状態図によるとMgOにCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が固溶するが、この固溶体、MgO, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の3つの結晶の構造を比較すると、図5に示すように、酸素配置は全く同じである。したがって、図6に示すように、MgOとMgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とは結合が可能となる。そして②については、図7で示すように、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の成長過程で転位が生じることによって、順

Fig. 7 Direct bond by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich spinel with dislocation.

次方向を変えることができ、方位の異なるMgO粒が結合されることになる。

### 2・3 溶解量の少ない成分の活用

一例として、溶融スラグに接触する箇所に使用される耐火物の化学的侵蝕を考えてみよう。

溶融スラグが、使用温度で耐火物成分を飽和量に達するまで含んでいるならば、もはやスラグと耐火物との反応は起こらず、耐火物は侵蝕されない。換言すれば、飽和に達するまでは、耐火物は、溶融スラグに溶解し侵蝕されることになる。したがって、侵蝕低減のための耐火物成分の在り方の基本は、溶融スラグ中に耐火物が溶解しても、少量の溶解によって、飽和に達するようにすることである。このことは、必ずしもスラグ全部が耐火物成分で飽和される必要はなく、耐火物とスラグとの接触面で両者の反応によって生成した融液が高粘性ならば、換言すれば、耐火物表面付近の融液が実質的に耐火物成分に対して飽和に近い準安定な状態が維持されるならば、その融液が保護層の役割をすることになり、耐火物は侵蝕されないことになる。

すなわち、耐火物成分としては、少量の耐火物がスラグ中に溶解するだけで飽和に達するか、あるいはスラグに溶解するとスラグの粘性が高くなるような耐火物が、優れた耐火物といえる。

この点から見れば、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、表1の高温酸化物の中で最も優れた耐火物成分の一つであるので、これに関し説明する。

図8は、CaO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、

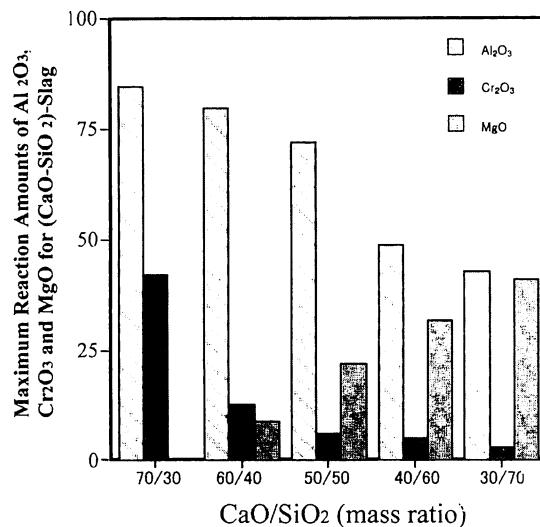


Fig. 8 Amounts saturated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO for (CaO-SiO<sub>2</sub>) slag.

CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO系各相平衡状態図<sup>1)</sup>から求めたもので、種々のCaO/SiO<sub>2</sub>組成比のスラグ中へのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgOの最大反応量（融液への飽和量と化合物生成量の合算を意味する）を、例として1600°Cの場合について示す。スラグは多成分から構成されるが、3成分系相図を利用するため、スラグを(CaO-SiO<sub>2</sub>)系2成分に単純化してある。これに他成分が加わると、融液生成量が増加するので、実際の侵食を相図上で考察する場合は、実際より300°C～400°C高い温度で考える必要がある。本文では、実際の操業温度を1200°C～1300°Cと仮定し、相図上では1600°Cで考察する。図8によると、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比較し相当少ない量で飽和に達し、MgOとの比較ではCaO/SiO<sub>2</sub>比が、50/50より小さい場合は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方が、かなり少量で飽和となり、MgOやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比較して相当に優れた耐火物成分と言える。ZrO<sub>2</sub>との比較は、残念ながら、CaO-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系状態図が確立されていないので、現状では比較できない。

耐火物成分としてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、溶解し難く優れた成分であることは、図9～11から裏付けされる。図9は、(75mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)耐火物が、1650°Cで廃棄物融液スラグによって侵蝕された表面付近の微構造を示す。耐火物表面付近でCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多量に析出しているが、これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がスラグ中に多く溶解すること、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶解量の少なさに起因していることが理解される。図10は、マグクロ耐火物の使用前と使用後の微構造を示すが、使用後表面付近にはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に富むスピネルが成長

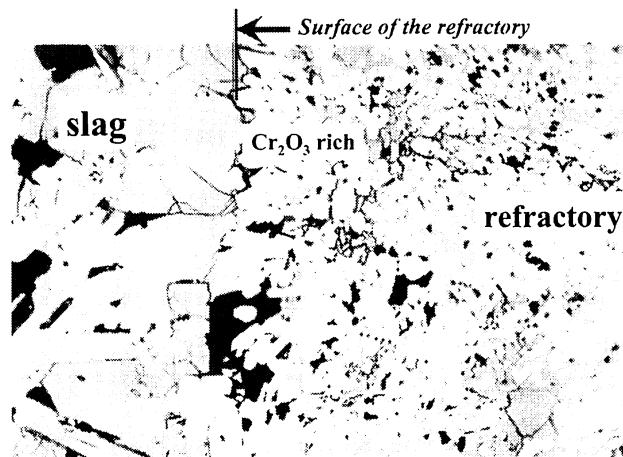


Fig. 9 (75mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) refractory corroded by slag at 1650°C.

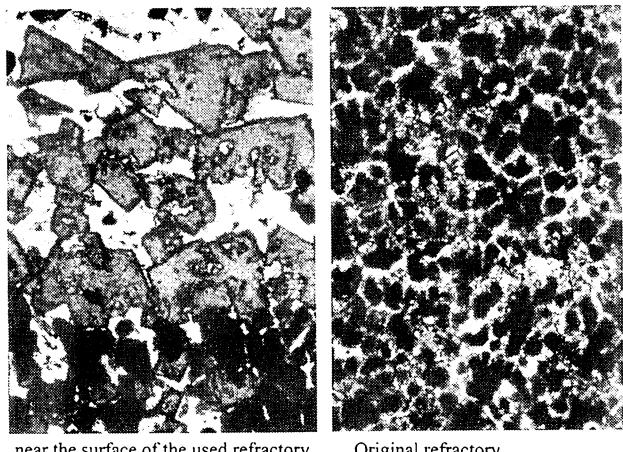


Fig. 10 Microstructure of the chrome-magnesia refractory.

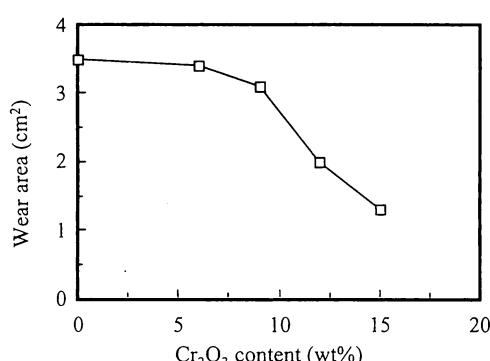


Fig. 11 Wear area of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing (65%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35%SiO<sub>2</sub>) refractory corroded by slag at 1300°C for 3 hrs.

しており、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶解量の少なさを読み取ることができる。図11<sup>2)</sup>は、(65mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35%SiO<sub>2</sub>)にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加して作られた耐火物の1300°Cで3時間スラグによ

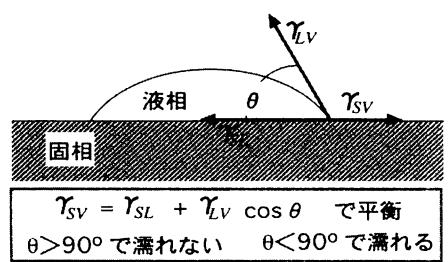
る侵蝕量を示したものであるが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の添加量と共に侵蝕量も減っていることが分かる。

さらに、耐火物成分がスラグに溶解することによる粘性の影響は、スラグ組成に依存するので、正確なことは不明であるが、一般的に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の溶解によって粘性は高くなり<sup>3)</sup>、 $\text{MgO}$ は逆に低くなることが多く、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の優位性が期待され、今後の研究が待たれる。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ は、以上のように、優れた耐火物成分であるといえるが、使用中に6価クロム生成の可能性があり、現状では、6価クロムの人体に対する有害性から、使用を抑制する方向に向いているように思われる。しかし、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の耐火物成分として優れた特性を有効に活かすために、安全な使用方法を確立し、安全で優れた耐火物の出現を目指すこと、耐火物の研究者と技術者の目標の一つであっても良いと考えられる。

#### 2・4 濡れ難い成分の利用

耐火物の侵蝕をもたらす最も大きな要因の一つは、気孔を通しての外來成分の浸透である。前述したように、気孔は、熱衝撃抵抗性を高めるため、ある程度含まれていることが必要である。気孔を含ませながら、侵蝕を低減させるには、スラグなどの融液に濡れ難い成分を利用することである。酸化物融液に濡れ難い耐火物成分として利用されるようになったのが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と炭素であり、クロム系耐火物と炭素含有耐火物が出現した。図12<sup>4)</sup>



液相が、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系最低共融組成の場合

固相(焼結体)	接触角 (θ)
$\text{MgO}$	24
$\text{MgO}+(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	29
$\text{MgO}+(\text{Al}_2\text{O}_3)$	10
$\text{MgO}+(\text{CaO})$	3
$\text{MgO}+(\text{ZrO}_2)$	6
$\text{MgO}+(\text{SiO}_2)$	5
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	47
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	70

( $\text{MgO}$ への添加量は3原子モル%)

Fig. 12 Wettability of various materials by ( $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) liquid.

は、焼結体に対する融液の濡れ性を示す接触角を示す。接触角が大きいほど濡れ難く、焼結体への気孔を通しての浸透はし難くなる。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を含まない焼結体と比較して、接触角は大きく、スラグに濡れ難いことを示し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の耐火成分としての優秀さを示している。

炭素の酸化物融液に対する濡れ難さは特に顕著であり、 $\text{MgO}-\text{C}$ 系や $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ 系のような炭素含有耐火物の目覚ましい発展を導いた。

#### 2・5 表面保護層の形成

2・3項でも述べたように、耐火物の操業面でスラグなどとの反応による生成物が、耐火物成分に対し飽和組成または平衡に共存できる相ならば、あるいは、高粘性融液であれば、侵蝕に対して優れた保護層の役割を果たす。

セメントロータリーキルンの焼成帯に使用されたダイレクトボンドマグクロ耐火物は、表面にコーティング層が形成され易く、これもまた優れた保護層といえる。このコーティングの生成し易さの理由を考えてみよう。

図13は、大気雰囲気下での $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系相平衡状態図である。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の量比が $\text{CaO}$ に対して等モル比以上の場合は、1022°C以上の温度で $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ が2100°Cまで安定である。他方、 $\text{CaO}$ が等モル組成以上に多くなると、1022°C以上で融液が生成することが分る。これを念頭に

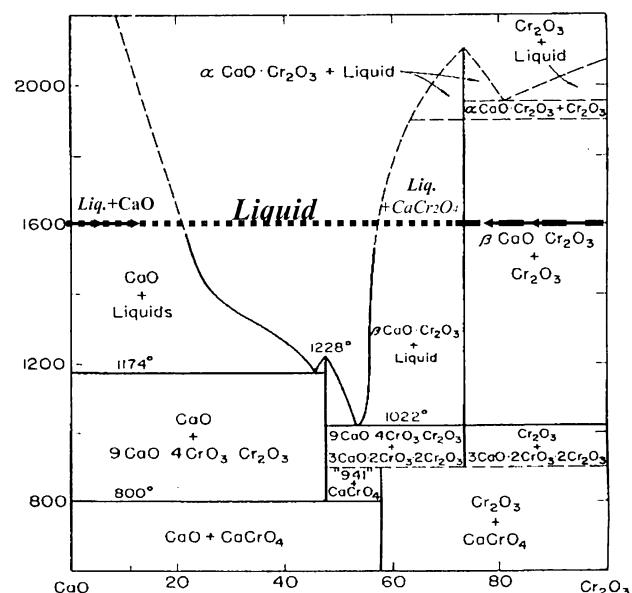


Fig. 13 System  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; Some  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  present because of oxygen reaction under atmosphere oxygen pressure.

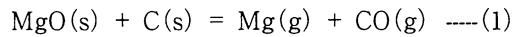
おいて、使用時のマグクロ耐火物のセメントと接している界面付近の状態を考えてみると、界面よりセメント側では融液が生成し、一方、耐火物側では内部になるにしたがって $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が多くなり、 $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ の固相となる。すなわち、界面付近では融液が生成して接着を強固にし、これがセメントコーティング層を形成し易くし、コーティング層が保護層的役割をすることになる。そして耐火物内部ではこの融液のある保護層を通してセメント側から $\text{CaO}$ が拡散してくるはづであるが、耐火物側の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 成分が多くなると $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ が生成し、これと生成融液が安定に共存するので、耐火物内部への $\text{CaO}$ の拡散は抑制され、侵蝕の進行は極めて遅くなると推定される。

他の保護層形成による損傷抑制は、 $\text{MgO-C}$ 系や $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}-\text{SiC}$ 系などの炭素含有耐火物に見ることができる。

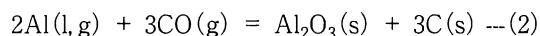
図14は、 $\text{AlMg}$ 合金添加 $\text{MgO-C}$ 系耐火物の表面付近に形成された保護層の「マグネシア緻密層」を示す。この層形成機構は、次のようにある。

合金のMgは640°Cの融点、1103°Cの沸点であり、加熱時に、特に融点以上では蒸発し易く、耐火物表面付近で $\text{MgO}$ として凝縮する。しかしこの $\text{MgO}$ はたちまち侵食されると考えられるので、 $\text{MgO}$ 保護層であり続けるには、成長し続ける必要がある。この成長は、耐火物内部の状態から推察すると、次のようにある。1600°Cの操

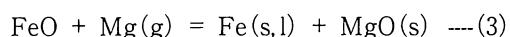
業条件とすると、内部では、 $\text{MgO}$ と炭素との反応；



によって、平衡分圧に近い $\text{Mg}(\text{g})$ と $\text{CO}(\text{g})$ が気孔中に存在する。(フェノール樹脂を添加して成形された $\text{MgO-C}$ 系耐火物は、成形時にはほとんど気孔がないが、加熱時に樹脂分解から気相が発生し、それが外部へ放散されるに際し10~15%の開口気孔が形成される)。特に緻密層が形成され易いのは、Al金属を共存させた場合であるが、Al金属の効果は、(1)式の $\text{Mg}(\text{g})$ 分圧を高めることにある。なぜならば、Al金属は、(1)式で発生した $\text{CO}(\text{g})$ と、次のように反応し、



この反応によって、 $\text{CO}(\text{g})$ 分圧を下げる。その結果、(1)式の $\text{Mg}(\text{g})$ 分圧は上昇することになる。 $\text{Mg}(\text{g})$ は、 $\text{MgO}$ 緻密層を通して拡散してきた酸素と反応して $\text{MgO}$ として凝縮し、緻密層の成長をもたらす。なお緻密層を通しての酸素の拡散は、緻密層の色の変化から鉄イオンが重要な役割をなしている。緻密層の表面付近は茶色で、内部になるにしたがって薄くなり、内部では金属鉄が観察されるようになる。すなわち表面付近は、スラグ中の酸化鉄と反応し $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ を形成するが、内部になるにしたがって、 $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{O}$ となり、内部では、



の反応によって、 $\text{MgO}(\text{s})$ を析出させることとなり、

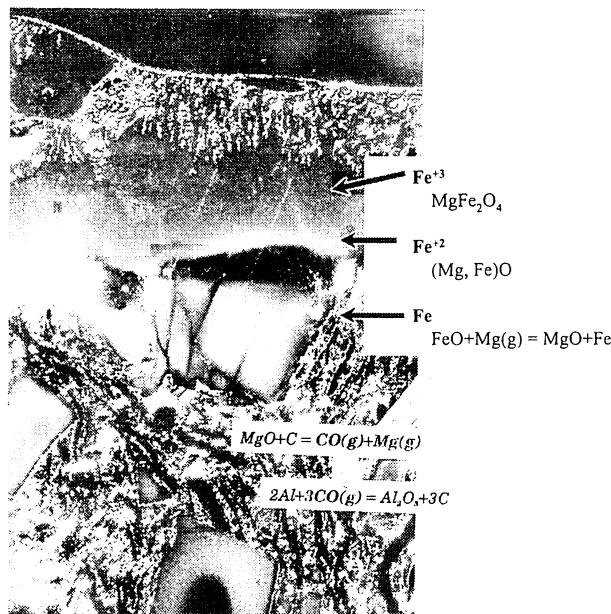


Fig. 14 Mechanism of the formation and growth of the dense  $\text{MgO}$  layer in the  $\text{MgO-C}$  refractory with  $\text{AlMg}$  alloy.

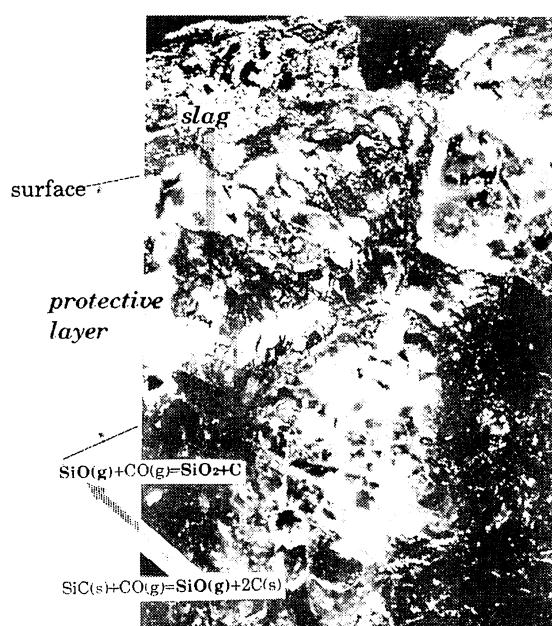


Fig. 15 Protective layer formed in the surface of the used  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}-\text{SiC}$  refractory.

MgO緻密層が成長することになる。

更に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-SiC系耐火物における表面保護層の形成を見ておこう。図15は、使用後耐火物の表面付近に形成されている保護層を示す。この層の形成には、酸化防止剤として添加されているSiCが重要な役割をしている。まず、SiCの挙動<sup>5)</sup>を説明する。添加されたSiCは、 $\text{CO(g)}$ と次のように反応し、



$\text{SiC(s)}$ を $\text{C(s)}$ に変化させる。同時に生成した $\text{SiO(g)}$ は、耐火物表面付近に拡散し、 $\text{CO(g)}$ と次のように反応する。



ここで、生成した $\text{SiO}_2(\text{s})$ がスラグと反応し、スラグを高粘性の融液とし、保護層的役割をなすようになったと考えられる。

### 3 自己修復耐火物の可能性

炭素含有耐火物に形成される保護層の形成に関して述べた。 $\text{MgO-C}$ 系および $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C系耐火物では、それぞれ添加されたAlMg合金およびSiCが保護層形成に重要な役割をなしていることが明らかとなってきた。それらは、

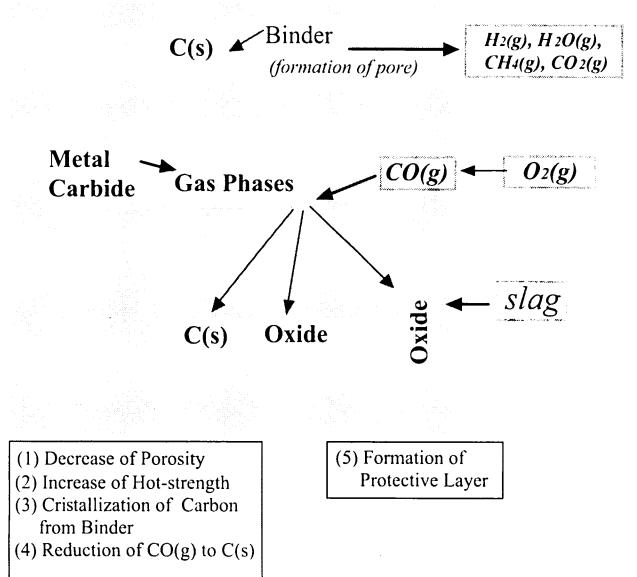


Fig. 16 Concept figure of the self-repair refractory.

炭素の酸化防止や保護層形成のみならず、図16に、添加された非酸化物の挙動が模式図で示されるように、非酸化物は、気孔率の減少、炭素の補給、フェノール樹脂に由来する炭素の結晶化、強度の増強など、多くの働きをすることが明らかとなってきた。それらは正に自己修復機能と呼ぶに相応しい機能であり、さらに新規な非酸化物の開発によって、これらの作用を効率よく行うことができるようになるのではなかろうかと考えられる。

### 4 あとがき

耐火物全般にわたって、耐火物の発展を、主に損傷対策の観点から述べた。損傷の詳細な機構の解明、それに対する対策に立脚してこそ、すばらしい耐火物の発展があるものと考えられる。

### 文献

- 1) Ernest M. Levin, et al: "Phase Diagrams for Ceramists", Am. Ceram. Soc., Inc, (1960).
- 2) Chen-Feng Chan and Yung-Chao Ko: J. Am. Ceram. Soc., 15 1857 (1994).
- 3) 松村嘉高, 白石 裕: 溶鉄, 溶宰の物性値便覧, 日本鉄鋼協会, p.63 (1972).
- 4) 浜野健也, 田村信一, 成田 幸: 耐火物, 24 492-500 (1972).
- 5) 山口明良: 耐火物, 35 [22] 619-623 (1983).

### 著者紹介

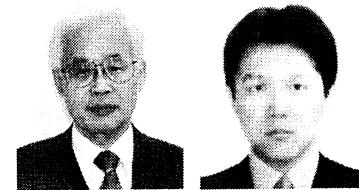
山口明良氏

1964年名古屋工業大学卒業、東芝に勤務した後、名古屋工業大学助手、講師、助教授を経て、大学院工学研究科教授となり、2004年3月定年退職、同年4月より、岡山セラミックス技術振興財団研究所・所長。

また、2004年名古屋工業大学名誉教授、2003年にDistinguished Life Member of UNITECR、2004年にAcademician of the World Academy of Ceramicsに選出される。

# Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 系材料の実用化に向けて

山 口 明 良<sup>\*1)</sup>, 井 上 幸 司<sup>\*2)</sup>



## 1. まえがき

現在、実用化されている炭化物の種類は、数少なく、SiCが主流を占めているが、その他にZrC、B<sub>4</sub>Cが僅かに利用されるようになってきているに過ぎない。ましてや、2種類以上の金属イオンを含む炭化物に関しては、実用化されているものはない。しかしAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>、Al<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>、Al<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>C<sub>5</sub>など、2種の金属元素を含む炭化物(複合炭化物)の存在が明らかになり、それらの特性などが徐々に明らかにされつつあり、材料として実用化の可能性あるものも散見される。

これら化合物の中でAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>については、筆者らが永年研究しており、実用化に最も近い化合物の1つと考えられるので、ここでは、主に高温材料としての実用化のための基礎として、筆者らの研究を中心にして、それに関する特性などについて述べてみたい。

## 2. Al-Si-C系相平衡状態図および化合物

Al-Si-C系には、2成分化合物として、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>とSiCが存在する。3成分化合物として、これまでその存在が明らかにされているのは、図1に示すように、Al<sub>8</sub>SiC<sub>7</sub><sup>1)</sup>、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub><sup>2)</sup>、Al<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>5</sub><sup>3)</sup>、Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6</sub><sup>4)</sup>、Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>7</sub><sup>4)</sup>の5つであり、それらのXRDデータや熱力学データが明らかにされている。

これらの化合物をAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>とSiCとから構成されている化合物と見なすと、2Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>·SiC(Al<sub>8</sub>SiC<sub>7</sub>)、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>·SiC(Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>)、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>·2SiC(Al<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>5</sub>)、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>·3SiC(Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6</sub>)、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>·4SiC(Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>7</sub>)であるが、しかし図2のAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-SiC系2成分系状態図<sup>5),6)</sup>には、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>とAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>5</sub>の2つの化合物が記載されているのみである。他の3つの化合物は、記載されておらず、恐らくそれらは常圧で不安定な化合物である、と推定されるが、今後の解明が待たれる。

\*1) 岡山セラミックス技術振興財団 研究所長

〒705-0021 岡山県備前市西片山1406-18

E-mail: akira-yamaguchi@occ.ecweb.jp】

\*2) 三重県科学技術センター 工業研究部

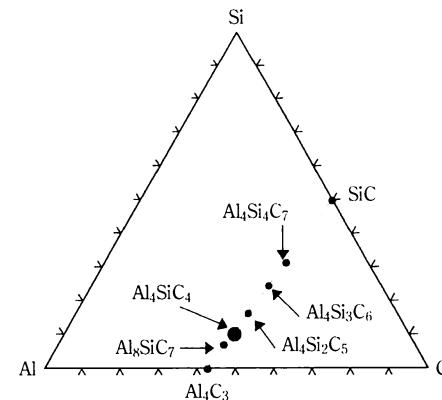


図1 Al-Si-C系化合物

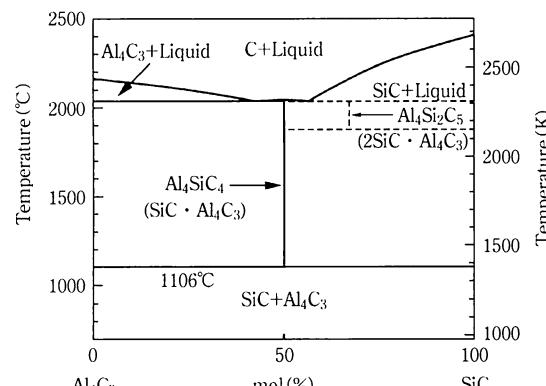


図2 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-SiC系相平衡状態図

常圧下で水分に対しても安定な化合物であるAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>は、最も実用化に可能性があるので、ここでは、この化合物について述べる。

## 3. Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の特性

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>に関して明らかにされている特性を表1に示す。

表1 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の特性

真密度	3.03 g/cm <sup>3</sup>
融点(合致溶融化合物)	2080°C
結晶系	六方晶系、(格子常数 a : 3.2771, c : 21.676)
空間群	P6 <sub>3</sub> mc
焼結体の線膨張係数	7.16 × 10 <sup>-6</sup>

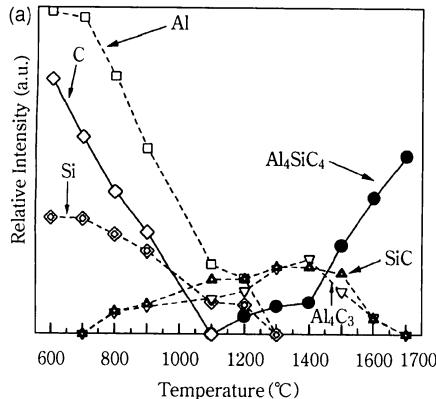


図3  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の合成(アルゴンガス中4時間加熱後の結晶相) (a) : Al, Si, C を出発原料とする, (b) : メタカオリン, Al, C を出発原料とする

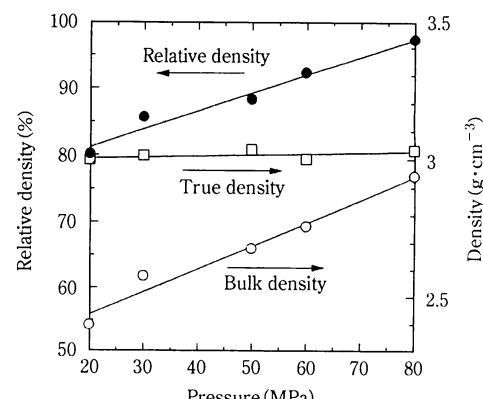
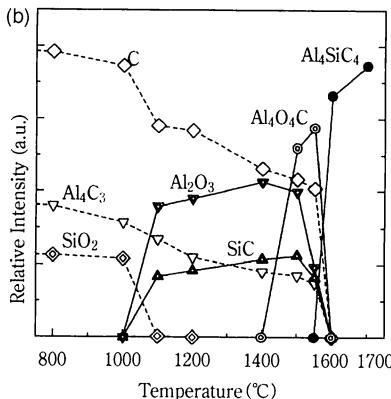


図4 SPS法による、 $1700^{\circ}\text{C}$ で5分焼成による、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 焼結体の密度

#### 4. $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の合成

出発原料として、Al, Si, 炭素,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , カオリン, ムライトなど種々考えられるが、単純には、Al粉末, Si粉末および炭素粉末を  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の組成比になるように混合し、アルゴン雰囲気下、 $1700^{\circ}\text{C}$ 焼成によって合成できる。

図3(a)<sup>6)</sup>は、Al, Si, C の各粉末試薬を、 $\text{Al}/\text{Si}/\text{C}=4/1/4$  の割合(原子比)に混合し、アルゴン雰囲気中 $600\sim1700^{\circ}\text{C}$ の種々の温度で4時間加熱した後に、同定された結晶の代表的回折線の強度を、試料の焼成温度に対して示したものである。 $1700^{\circ}\text{C}$ の焼成によって、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ のみが得られることを示している。

図3(b)は、出発原料としてカオリンを使用した場合の結果である。カオリン(あらかじめ $700^{\circ}\text{C}$ に加熱し、メタカオリンにしたものを使用)とAl金属粉末を、 $\text{Al}/\text{Si}=4/1$ になるように混合し、それに炭素粉末を、合成に必要な分とメタカオリンの酸素を除去するのに必要な分の合計量を加えた混合物を出発原料としている。この図は、混合粉末を真空中で $800\sim1700^{\circ}\text{C}$ の種々の温度で4時間加熱した後の試料中に同定された構成相を示す。 $1600\sim1700^{\circ}\text{C}$ の加熱によって、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ のみを得ることができることを示している。

出発原料として、Al粉末を混合せずメタカオリンと炭素の混合物を焼成した場合は、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ と $\text{SiC}$ が得られる。出発原料中のメタカオリンにSi金属粉末を混合することによって、焼結体中の $\text{Al}_4\text{SiC}_4/\text{SiC}$ 比を制御できる。また、メタカオリンに対してAl金属粉末を混合し、混合量比を増加した場合には、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ と同時に $\text{Al}_4\text{C}_3$ が生成する。すなわち、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4-\text{SiC}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{C}$ 系の4相について、出発原料のカオリン、Si, Al, 炭素の混合比を調整することによって、要求に応じて、単一、2相、3相混合物の合成が可能である。

#### 5. 繊密化焼結

現状では、大気圧下での通常の外部加熱による焼結によって

緻密にすることは実現していない。しかしながら、放電プラズマ焼結法(SPS法){あるいはパルス通電焼結法(PECS法)とも呼ばれている}によると、急熱短時間の焼成により、理論密度近くまで緻密に焼結できる。この方法による緻密化焼結は、極めて興味あることであるが、材料の実用化の点からは、この方法では大きな試料を得にくいこと、多量生産ができないことなどに問題がある。今後、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 系材料を実用化するために、通常の常圧下で緻密に焼結させる方法を開発することが、大きな課題である。特に、高温構造材料としての開発を目指すならば、一般的に形状が大きい故に必ず達成しなければならない課題といえる。

ここでは、緻密化焼結されたSPS法での焼結結果と、それによって得られた緻密焼結体について述べる。

Al, Si, C の各粉末を  $\text{Al}/\text{Si}/\text{C}=4/1/4$  で混合成形し、それをアルゴン雰囲気下で $1700^{\circ}\text{C}$ で4時間加熱した。得られた $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を $1\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、それを出発原料とした。

図4<sup>7)</sup>は、この粉末試料をSPS法で、 $20\sim80\text{ MPa}$ の加圧下で $1700^{\circ}\text{C}$ 、5分間焼成し、得られた焼結体の密度を示す。 $80\text{ MPa}$ の場合、97%の相対密度まで緻密に焼結されているが、出発原料の粒度構成、加熱速度、加熱最高温度と保持時間などの制御によって理論密度まで焼結させることが可能であると推察される。

またAl/S比を変えることによって、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 単独の場合と同様に、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4-\text{SiC}$ 系の種々の組成比からなる緻密焼結体を得ることが可能である。

#### 6. $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粉末および焼結体の特性と応用の可能性

##### 6.1 粉末の特性と炭素含有耐火物の酸化防止剤としての特徴

$\text{MgO-C}$ 系や $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ 系などの炭素含有耐火物は、製鋼炉用耐火物として、耐熱衝撃性と同時に耐侵食性に優れるなどの特性により、近年、急速に発展してきた優れた耐火物であるが、

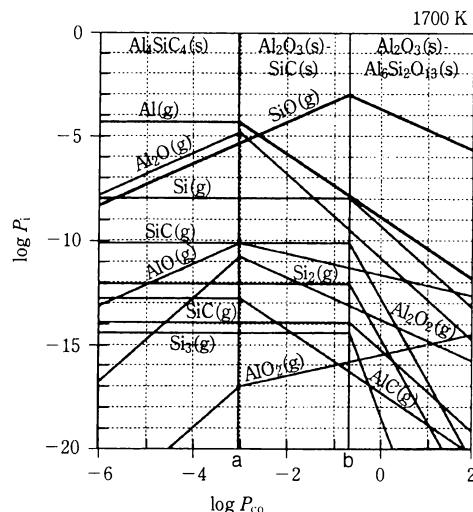


図 5 1700 K における CO(g) 分圧に対する Al-Si-C 系の安定凝縮相および気相種の平衡分圧

高温で酸化損傷を受け易い、という大きな欠点がある。これを解決する方法として、現状では、MgO-C 系耐火物には、主に Al 金属粉末を添加する、という方法が取られている。Al 金属以外に Al-Si 合金粉末や Al-Mg 合金粉末が使用される場合もあるが、それぞれ酸化防止に有効に作用する。しかし、これら Al 含有酸化防止剤には欠点もある。その 1 つは、Al が炭素と反応し  $\text{Al}_4\text{C}_3$  を生成するが、その時、操業途中で一旦冷却されると、生成した  $\text{Al}_4\text{C}_3$  が空気中の水と反応し、水酸化アルミニウムを生成し、それが再加熱時に分解し、耐火物の崩壊を誘発するという欠点である。さらにもう 1 つの欠点は、黒鉛粉末中にある Al 粒は、炭素との反応により Al 粒周囲に  $\text{Al}_4\text{C}_3$  を生成するが、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  に囲まれた内部から Al(g) が揮発する結果、空洞(気孔)が形成され、この空洞が、侵食や酸化損傷を促進する、という欠点である。この欠点は、微粒の Al 粒を使用することによって解決できるが、微粒 Al の使用は、製造時に爆発の危険性を増長することとなり、微粒にすることによる解決は困難である。

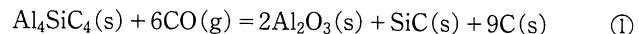
以上の Al 粒によってもたらされる欠点は、Al の替わりに  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を使用することによって解決される。

この理由を、炭素粉末中における  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の挙動を熱力学観点から検証しておきたい。

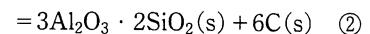
図 5 は、説明のため温度の一例として 1700 K の場合について示すが、他の温度においても、相対的には同じ図となる。この図は、CO(g) 分圧に対する Al-Si-C-O 系の安定凝縮相と気相種の平衡分圧を図示したものである。CO(g) 分圧に対する関係で示すのは、炭素中に存在する酸素は、炭素との反応によって、CO(g),  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{C}_3\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{C}_2\text{O}(\text{g})$  のような C-O 系気相種となるが、約 1000°C 以上では、CO(g) 分圧が最も高く、気孔内の気相はほとんど CO(g) であると見なすことができるからである。そして、炉内の圧力は、近似的に 0.1 MPa と仮定で

きるので、耐火物気孔内は、約 0.1 MPa の CO(g) で満たされていると考えてよい。

この図によると、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は、0.1 MPa の CO(g) 分圧下では、不安定であるので、CO(g) と次の反応が生じ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC および C を生成する。

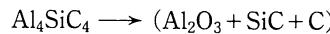


この反応によって、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4(\text{s})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ , SiC(s), C(s) の 4 凝縮相が安定に存在しうる平衡 CO(g) 分圧は、a 点で示される値であり、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が存在する限り、①式の反応が進み、CO(g) 分圧が下がり、近似的にこの分圧が維持されることになる。この反応が進み、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が消滅すると、CO(g) は高くなり、次の SiC(s) と CO(g) との反応が生じ、 $\text{SiO}_2$  が生成するが、生成した  $\text{SiO}_2(\text{s})$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と反応しムライトを生成することになる。



SiC が存在する限り、②式の反応が進み、CO(g) 分圧は近似的に b 点で示される値を取る。

すなわち、耐火物内での  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は、次のように順次変化していくことになる。



そして、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  を析出することはなく、操業途中での冷却において水和を生じることはない。また、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒表面から順次粒内部に向かって、始めは、Al(g) の揮発により、主として SiC(s) と C(s) になり、次いで、 $\text{SiO}(\text{g})$  の揮発により、C(s) になり、気孔は形成されなく、Al 添加によってもたらされる欠点が解消される。

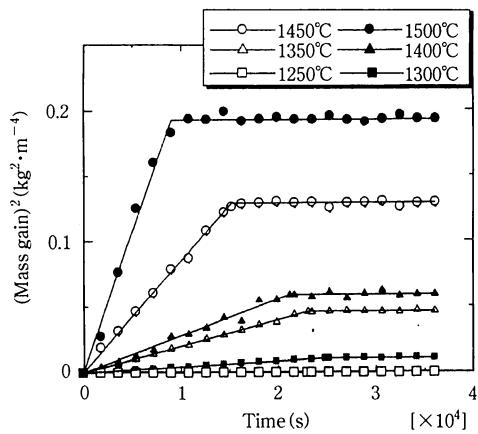
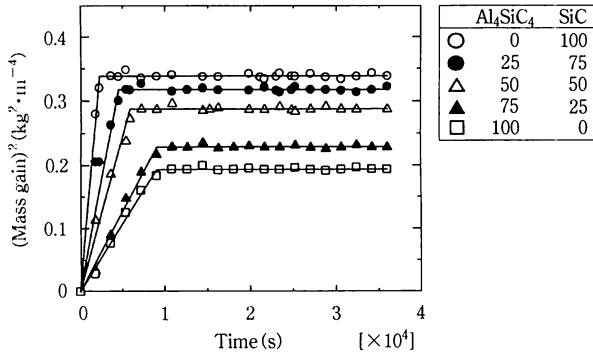
Al, Al-Si 合金, Al-Mg 合金の場合は、C(s) や CO(g) との反応により、最終的には酸化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , MgO)になるものの、経過中に  $\text{Al}_4\text{C}_3$  を生成する。

## 6.2 焼結体の特性

### (1) 酸化特性と高温構造材料としての可能性

高温構造材料としての利用を考える際、高温における耐酸化性に優れていることが必要である。現状で最も広く使用されている SiC は、例えば空気雰囲気下では、約 1000°C から酸化し始めるが、SiC 焼結体は、表面に  $\text{SiO}_2$  層が形成され、それが保護層となって使用できる。しかし、 $\text{SiO}_2$  の融点は 1723°C であり、さらに SiC と  $\text{SiO}_2$  との界面では両者の反応によって、CO(g) や  $\text{SiO}(\text{g})$  のような気相が発生し易いので、材料として使用できるのは、1600°C 程度までである。

一方、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  焼結体の場合についても、同様に保護層が形成される。図 6<sup>7)</sup> は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  細密焼結体(97% の相対密度)を 1250~1500°C の種々の温度で 10 時間保持した場合の質量変化を示す。高温になるほど増加率は高くなるが、一定量増加した後

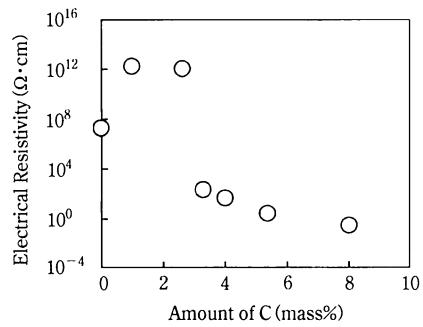
図6 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>密致焼結体(相対密度97%)の大気中での酸化による質量変化図7 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-SiC系密致焼結体の空気中1500°Cでの酸化による質量変化

は、変化しなくなり安定な保護層ができることを示している。一定になった層の厚さは、温度と共に厚くなるが、1500°Cで約100 μm, 1400°C 30 μm であり、ムライトとコランダムの安定相から構成され、少なくとも1840°C(コランダムとムライトの共融点)までは、安定であり、使用が可能であると推定される。

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-SiC系密致焼結体においても同様の酸化挙動を示す。図7<sup>8)</sup>は、1500°C、10時間までの酸化による質量変化状態を示す。当初は時間に比例して増加するが、短時間で一定となり、それ以上では変化しなくなり、安定な保護層が形成されることを示している。そして、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>/SiC(mol比)の大きいものほど、すなわちAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の割合が高いものほど、一定値になる量は少ない。Al/Si比に応じて保護層は(ムライト+コランダム), (ムライト), (ムライト+クリストバライト)となり、それぞれの融液生成温度は、1840°C, 1850°C(ムライトの融点), 1595°C(ムライトとクリストバライトの共融点)であり、Al/Si ≥ 3の場合には、少なくとも1840°Cまで安定に使用できると推定される。

## (2) 電気的特性と発熱体としての可能性

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>には、上記したように、SiCの混合以外に、C, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などとの複合密致焼結体を作製することができる。種々の複合焼結体にすることにより、興味ある特性のある材料を作

図8 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>にCが添加された密致焼結体の電気抵抗性

り出せる可能性がある。

図8<sup>9)</sup>は、その一例であり、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>に炭素を少量混合した密致焼結体の電気抵抗値を示す。少量の添加により、SiCの抵抗値(10<sup>4</sup> Ω cm)とほぼ同じ値を有する材料の作製も可能であり、発熱体としての活用が期待される。SiC発熱体が、酸化抵抗性の観点からみて、1600°Cが限界温度と見られるが、この発熱体は、前項で記述したように、1840°C程度にまで使用できる可能性がある。

## 7. あ と が き

現状では、炭化物でセラミックス材料として利用されているのは、大部分SiCであるが、ある面ではSiCよりかなり優れた特性の複合炭化物が散見され、今後、新素材として有効に利用できる可能性がある。ここでは、複合耐火物の中で特に有望な化合物の1つであるAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>について、主として筆者らの研究を中心にして概観した。今後の複合炭化物の発展の一助となれば喜びとするところである。

## 文 献

- B. Kidwell, L. L. Oden and R. A. McCune ; *J. Appl. Cryst.*, 17, p481-483 (1974)
- V. J. Barczak ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, p299 (1961)
- Z. Inoue, Y. Inomata and H. Tanaka ; *J. Mater. Sci.*, 15, p575-580 (1980)
- R. J. Oscroft and D. P. Thompson ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, p224-228 (1992)
- H. Yokokawa, M. Fujita, S. Ujiie and M. Dokuya ; *Metall. Trans.*, 18B, p434-444 (1987)
- K. Inoue and A. Yamaguchi ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 86[6], p1028-1030 (2003)
- 井上幸司, 山口明良, 橋本忍; 日本セラミックス協会論文誌, 110[11], p1010-1015 (2002)
- 井上幸司, 森悟史, 山口明良; 日本セラミックス協会論文誌, 111[2], p126-132 (2003)
- 藤田基成, 穏明寺準治, 山口明良; 第1回アジア-オセアニアセラミック連盟国際会議講演予稿集, p8 (2005年9月)

Dr. Akira Yamaguchi graduated from Nagoya Institute of Technology and obtained his Ph.D from Nagoya University in 1973. He was a professor of Nagoya Institute of Technology from 1989 to 2004. Now he is an emeritus professor of NIT and a director of Okayama Ceramics Research Foundation. He is "Academician of the World Academy of Ceramics" and "Distinguished Life Member of UNITECR".



## Characteristics and Problem of Chrome-containing Refractory\*

Akira YAMAGUCHI

Okayama Ceramics Research Foundation, Nishikatakami 1406-18, Bizen, Okayama, 705-0021 Japan

### Abstract

*One of characteristics of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -containing refractory is excellent corrosion resistance. However, there is a problem of hexavalent chromium, which is noxious to the human body, and easily formed by the reactions among the refractory and  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and/or  $\text{K}_2\text{O}$  in slag.*

*In this article, the reason why the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -containing refractory has excellent corrosion resistance, the forming conditions of hexavalent compounds, and the methods for suppressing generation of the compound, are described as a base of further development of excellent refractories.*

**Key words:** Chrome-containing refractory,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$ , Corrosion resistance, Hexavalent chromium compound

### 1 Introduction

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  are main high temperature oxides which constitute the refractories. In these oxides,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is the most excellent in corrosion resistance under the general service condition. However, there is a case that  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contained in refractories changes to hexavalent chromium compounds by reacting with  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and/or  $\text{K}_2\text{O}$  during service. The hexavalent chromium is known to be hazardous to human health. The health/environmental concerns have resulted in a significant reduction in the use of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

In Japan, the gasification melting furnace has

mainly been founded to deal with city dust and industrial waste recently.

Since the refractories for this furnace are severely attacked by  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and/or  $\text{CaO}$  at 1300-1600°C,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  containing refractories which have excellent corrosion resistance are used. However, the possibility of the use of the refractories throughout future depends on establishing safety system of chromium.

This paper documents why  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  has excellent corrosion resistance, clarifies the forming conditions of hexavalent chromium compounds, and discusses the conditions and procedure for suppressing the formation of hexavalent chromium compounds.

### 2 Characteristics of Chromium as A Refractory Component

#### 2.1 The Smallness of Dissolution Quantity to Slag

Though phase equilibrium diagrams of 1- to 3-component systems clarify the details of the phase compatibility and reactions for the specified (1, 2 or 3) components, they will not indicate the full details for actual service conditions where there usually are more than three components involved.

Therefore, it is not possible to precisely determine the reactions between a refractory and each of wet liquid slag, iron/steel slag, cement, molten glass, etc., which are complex, multi-component system containing more than three components, based on a phase diagram.

\*The paper was presented at the Fifth International Symposium on Refractories held on April 11-12,2007 in Beijing, reprinted in this issue with much more content supplement.

However, the reactions can be generally estimated using a pertinent three-component (ternary) phase diagram of  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ -high temperature oxide, because the main components in various slags are generally  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$ . When another component is added to three components, the melting temperature is declining and the formed liquid quantity is increasing.

Therefore, it is necessary to examine the situation at temperatures which are higher than the actual practice. For simplification, three components are considered. In this example, the situation at 1600-1700°C is examined.

Fig.1 is the isothermal section of the  $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  equilibrium phase diagram<sup>[1]</sup> at 1600°C. Maximum dissolution quantity of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  to the slag with various  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratios, which is obtained from Fig.1, is shown in Fig.2, and the quantity at 1700°C is also shown in Fig.2. The quantity decreases with the decrease of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  in slag.

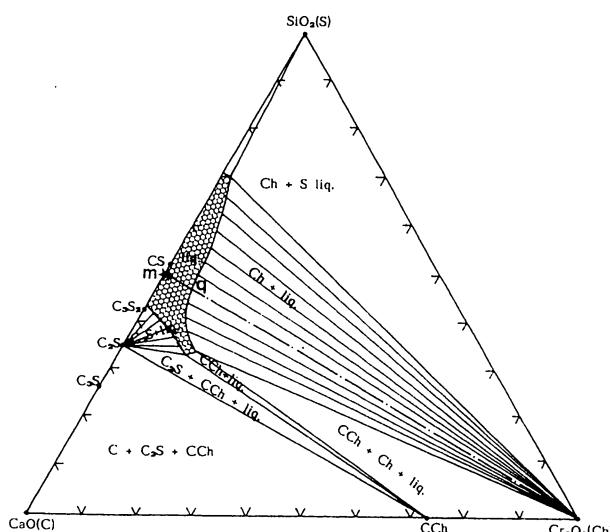


Fig.1 Isothermal section of  $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  equilibrium phase diagram at 1600°C

Fig.3 shows the saturation amounts of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  to the  $\text{CaO}\text{-SiO}_2$  slag at 1600°C, which are estimated from the phase diagrams of  $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[1]</sup>,  $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[2]</sup> and  $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ <sup>[3]</sup> respectively. The saturation amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is most for each slag. The saturation amount of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dissolved in the slag with 50/50-30/70 of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratio is less than that of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$ .

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  dissolution quantity is little, but knowledge on which is abounding. As an example, Fig.4 shows the maximum dissolution quantity of  $\text{MgAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$  s.s.) to  $\text{CaMgSiO}_4$  melt<sup>[1]</sup>, which is obtained from the phase diagrams of  $\text{CaMgSiO}_4\text{-MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ <sup>[4]</sup>. The quantity decreases with the increase of the  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  amount in the solid solution.

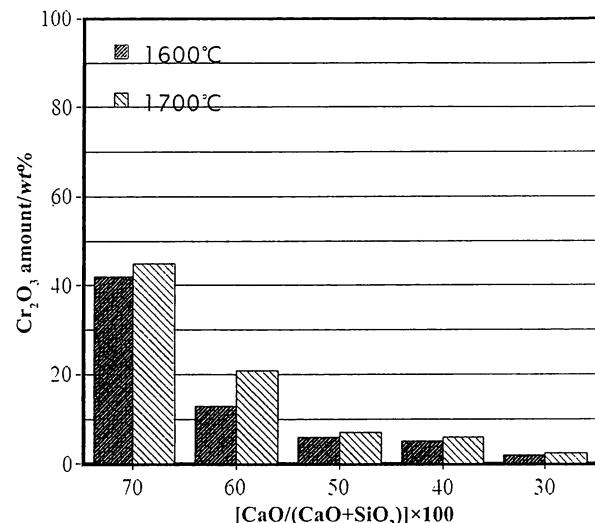


Fig.2 Maximum dissolution quantity of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  into  $\text{CaO}\text{-SiO}_2$  slag at 1600°C and 1700°C

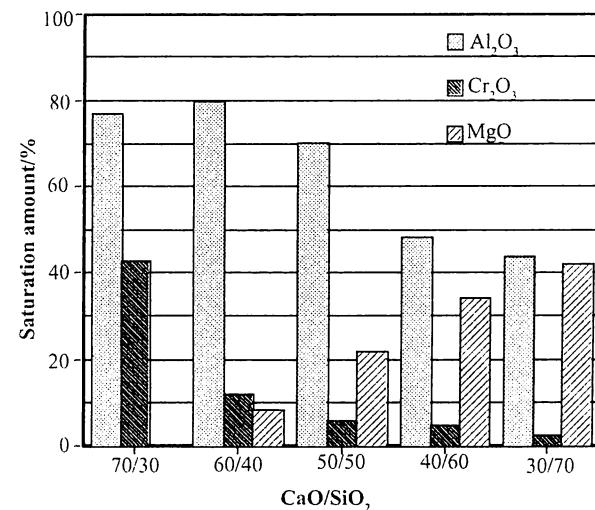


Fig.3 Saturation amount of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  to the  $\text{CaO}\text{-SiO}_2$  slag at 1600°C

Fig.5 shows the contact surface of the refractories (75wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25wt% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) used for a waste melting gasifier. For the slag, the saturation amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is very large, and that of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is little, so  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  crystals precipitate and grow up.

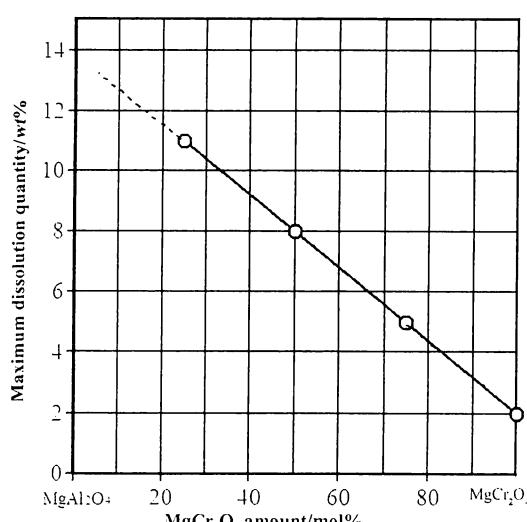


Fig.4 Maximum dissolution quantity of  $\text{MgAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  into  $\text{CaMgSiO}_4$  melt at 1600°C

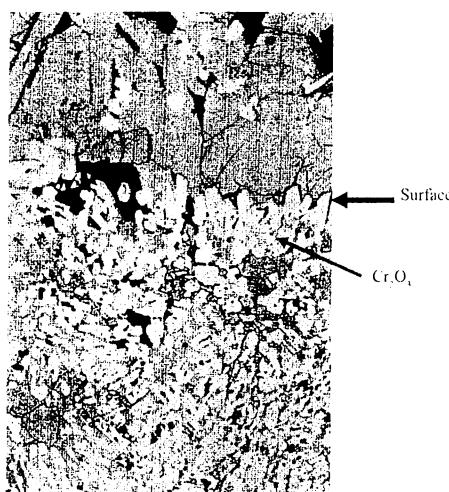


Fig.5 Contact surface of the refractories (75wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25wt% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) used for a waste melting gasifier

## 2.2 Corrosion-Resistant Improvement Effect by the $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Addition

By adding  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  to other high temperature oxides, the melt generation temperature shouldn't been greatly lowered, as shown in Table 1, and it is possible to improve the corrosion resistance of the refractories.

Eutectic temperature between  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  is 1720°C which is slightly lower than melting temperature (1723°C) of  $\text{SiO}_2$ . Therefore, the addition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  greatly improves the corrosion resistance of the silica refractories without bringing about the defect.

When  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is added to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , they form solid solution, whose melting temperature rises with the

increase of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  amount, and its corrosion resistance is improved. By this characteristic, the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  refractory is used abundantly for gasification melting furnace for the waste treatment.

Table 1 Relation between  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and high temperature oxides

High temperature oxide	Compound	Eutectic point or melt generation temperature /°C
$\text{SiO}_2$	-	1720
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Solid solution	2045-2265
$\text{MgO}$	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	2050( $\text{MgO}\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ ) 2090( $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ )
$\text{CaO}$	$\text{CaCr}_2\text{O}_4$	1930( $\text{CaO}\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ ) 2100( $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ )

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  is added in  $\text{MgO}$  forming  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , which has excellent corrosion resistance and 2400°C of melting point.

However, when  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contacts with  $\text{CaO}$  under oxidizing atmosphere such as air, the important problem occurs as described next.

## 3 The Problem of Chrome as A Refractory Component

Hexavalent chromium compounds easily form by reactions among the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -containing refractories and  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and/or  $\text{Na}_2\text{O}$ , when the refractories contact with waste liquid slag, iron/steel slag, glass, cement, etc., at high temperature.

In  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$  system, the compound  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ , which is stable under reduction atmosphere, has a melting point of 2170°C. The eutectic points between the compound and  $\text{CaO}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  are 1930°C and 2100°C, respectively. Accordingly, there is no problem in coexisting with  $\text{CaO}$ . However, as oxygen partial pressure like in air is high, hexavalent chromium compound  $\text{CaCrO}_4$  is stable at low temperature.

Fig.6 is an equilibrium phase diagram of  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-CrO}_3$ <sup>[5]</sup>. In the case of ( $\text{CaO/Cr}_2\text{O}_3 \leq 1$ ), trivalent compound  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  is stable above 850°C or 1022°C, but hexavalent compound  $\text{CaCrO}_4$  is stable below 850°C or 1022°C. However, hexavalent chromium compound is stable at any temperature in the case of ( $\text{CaO/SiO}_2 \geq 1$ ).

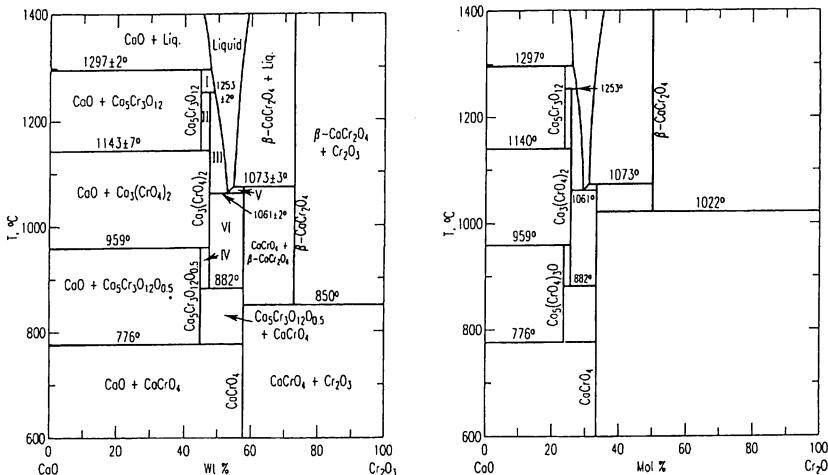
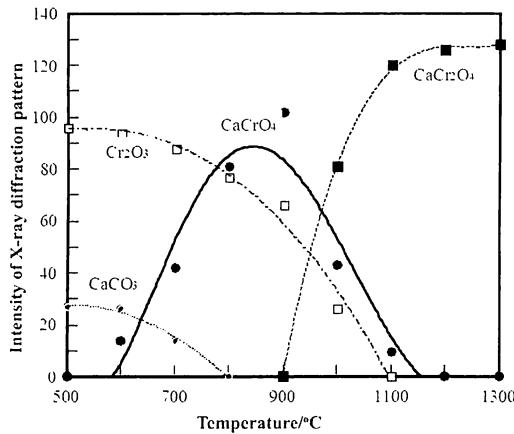
Fig.6 CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CrO<sub>3</sub> phase diagram<sup>[5]</sup>

Fig.7 shows the products of the mixture of CaCO<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during heating in air atmosphere at 500-1300 °C. At 600-1100 °C, hexavalent chromium compound CaCrO<sub>4</sub> forms, and trivalent chromium compound CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> forms above about 900°C. That is, the reaction of formula (1) proceeds to the right during heating above about 900°C.



In other words, CaCrO<sub>4</sub> reacts with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forming CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, though O<sub>2</sub>(g) is discharged during heating.

Fig.7 Compounds in the (CaCO<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equivalent) mixture heated for 2h in air

This reverse reaction occurs during cooling. That is to say, trivalent chromium compound CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reacts with oxygen forming hexavalent chromium compound CaCrO<sub>4</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Emission of oxygen brings about mass loss by the

reaction formula (1) during heating, while the mass increase with absorption of oxygen gas during cooling by the reaction to the left side. The experimental result of Fig.8 verifies this fact. Fig.8 shows the mass change of the reaction product of the equal mole mixture of CaO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in repeating heating and cooling in the air. In 800-1000°C, the mass decreases and increases during heating and cooling, respectively.

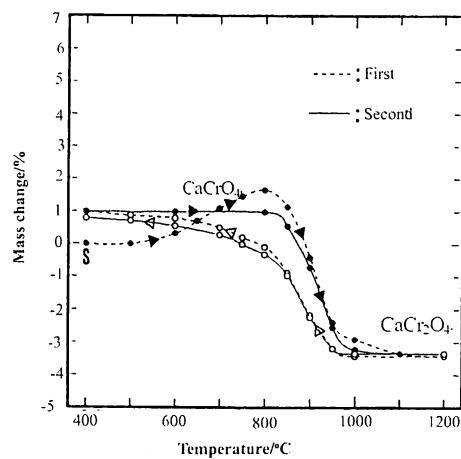
Fig.8 Mass change of the mixture (CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CaCrO<sub>4</sub>) during cooling and heating in air

Fig.9 shows the mass change of mixture of CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CaCrO<sub>4</sub> in heating and cooling under coexistence of Na<sub>2</sub>O. During heating, the reaction goes to the left side of the formula (1) from about 600°C, the mass increases, and CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> becomes CaCrO<sub>4</sub>. By further heating, the reaction goes to right side of the formula (1) from about 1000°C, the mass decreases, and CaCrO<sub>4</sub> becomes CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. By cooling from 1200°C, the reaction goes to

left side of the formula (1), and  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  becomes  $\text{CaCrO}_4$  increasing the mass.

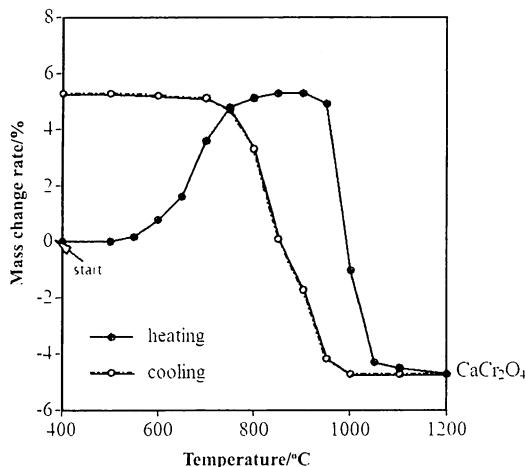


Fig.9 Mass change of the mixture ( $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CaCrO}_4$ ) with  $\text{Na}_2\text{O}$  during cooling and heating in air

#### 4 Control of Hexavalent Chromium Compound Formation

There are several methods for suppressing the formation of hexavalent chromium compounds, as described below.

##### (1) Temperature control

As above mentioned, the trivalent chromium compound is stable above 1100°C in air atmosphere. Therefore, the generation of the hexavalent chromium compound will be suppressed by holding above this temperature.

##### (2) Atmosphere control during cooling

Hexavalent chromium compounds mostly form during cooling from about 1100°C. Therefore, the formation of such compounds will be suppressed by cooling under reducing atmosphere, for example, in coexistence with carbon.

##### (3) Coexistence with other components

The formation of hexavalent chromium is suppressed when  $\text{TiO}_2$  or  $\text{SiO}_2$  coexists.

Fig.10 shows mass change of  $\text{TiO}_2$ -containing  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  powder during cooling from 1200°C in air with 600°C/h of cooling rate. The mass change decreases with increasing of  $\text{TiO}_2$  addition to  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ . That is,  $\text{TiO}_2$

inhibits oxidation of  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  to  $\text{CaCrO}_4$  during cooling in air.

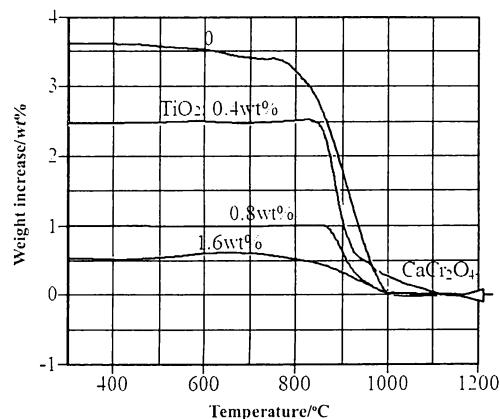


Fig.10 Mass change of  $\text{TiO}_2$ -containing  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  powder during cooling from 1200°C in air

#### 5 Summary

One of the important characteristics of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -containing refractory is excellent corrosion resistance.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  when added with other high temperature oxides is also endowed with excellent refractory performance. However, it has the fatal drawback that noxious hexavalent chromium easily forms, when  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contacts with  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and/or  $\text{K}_2\text{O}$  components at high temperature. In this article, the forming conditions of hexavalent chromium compounds are clarified, and the conditions and procedure for suppressing the formation of the compounds are discussed.

#### References

- [1] Phase Diagrams for Ceramists, Vol(特), Am. Ceram. Soc. Inc: 226 (Fig.651)
- [2] Ibid: 210 (Fig.630)
- [3] Ibid:210 (Fig.598)
- [4] Phase Diagrams for Ceramists, Vol. II, Am. Ceram. Soc. Inc:192 (Fig.2265), 207 (Fig.2707-2709)
- [5] Phase Diagrams for Ceramists, Vol VIII, Am. Ceram. Soc. Inc: 259 (Fig. 10591, Fig.10592)

Received in May, 2007

## 特集 古くて新しい耐火物

# 耐火物の化学的組成 とその分析方法

Chemical Compositions of Refractories and their Chemical Analysis Methods

**Key-words :** Chemical composition, Chemical analysis, Refractories, X-ray fluorescence analysis, JRRM

朝倉 秀夫

Hideo ASAKURA (Okayama Ceramics Foundation)

### 1. はじめに

耐火物は、特定の化学組成をもった材料を示す言葉ではない。2003年版ISO 836 “Terminology for refractories”によると、耐火物は“non-metallic material or product (but not excluding those containing a proportion of metal) whose chemical and physical properties allow it to be used in a high temperature environment”と規定されており、耐火物に求められるのは、高温環境に耐えることである。高温環境といつても窯炉によって、またその部位によって大きく異なるため、耐火物には、単に“耐熱性”だけでなく、その使用される環境に合わせて“塩基性スラグに強い”，“還元雰囲気に強い”，等々多岐にわたる特性が求められることになる。耐火物は、それら要求特性に応えるべく多種多様な化学組成のものが生産され、用いられている。

### 2. 耐火物の化学組成

耐火物の主成分となる成分は意外と少なく、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  の酸化物 6 成分と  $\text{SiC}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の非酸化物 3 成分が一般的である。図1は、化学分析者の立場から、概念的にこれら耐火物の化学組成の分布と後述の蛍光X線分析（以下、XRFという）法の適用との関係をとりまとめたものである<sup>1),2)</sup>。耐火物の化学組成は、これら主成分の組み合わせと、その量比によって決定され、使用原料に起因する不純物成分が加わる。

ただ、実際の耐火物は、図1に示すような単純なものだけでなく、非酸化物系耐火物では、 $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ などの酸化防止材が数 mass%程度を上限として添加された製品も多くある。結合材として、また特殊な特性を発現させることを目的として、コールタール

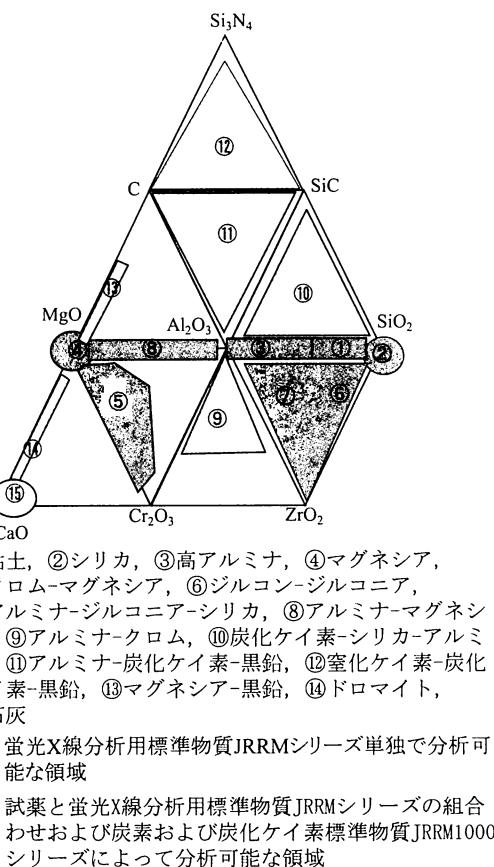


図1 耐火物の化学組成概念図<sup>1),2)</sup>

やフェノール樹脂など有機樹脂を0.1 mass%から20 mass%近く含有する耐火物もみられる。不定形耐火物では、糊料、有機酸、レジンなどの有機バインダー、また、アルミナセメント、ホウ酸塩、リン酸塩などの無機バインダーを添加したものも多くある。

### 3. 耐火物の化学分析方法

#### 3.1 公定化学分析方法（公定法）

このように広範な化学組成を持つ耐火物（耐火物原料も含む）を公正に評価するための公定法には、表1に示すものがある。この内JIS規格は、すでに主な材質の標準化が完了しており、ISO規格は、これらJIS規格をベースに現在規格制定段階にある。なお、これら公定法は、後述の標準物質とともに、20数年間にわたる耐火物技術協会標準化委員会分析分科会（以下、分科会という）の活動によって得られたものである。

#### 3.2 蛍光X線分析（XRF）法

XRF法は、公定法および標準物質が整備されているため、XRF装置を保有する分析所では、比較的容易に迅速に精度よい分析が可能なため、広く普及している。

試料は、化学天秤で融剤 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) と正確に一定

表1 耐火物の公定化学分析方法

JIS No.	規格名称	適用範囲 (図1のNo.)	ISO 規格 No.
R 2016	耐火物製品の蛍光 X 線分析方法	①～⑯	12677
R 2011	炭素及び炭化けい素含有耐火物の化学分析方法	⑩～⑯	DIS 21068-1～-3
R 2012	ジルコン-ジルコニア質耐火物の化学分析方法	⑥	
R 2013	アルミナ-ジルコニア-シリカ質耐火物の化学分析方法	⑦	DIS 21068-1～-3
R 2014	アルミナ-マグネシア質耐火物の化学分析方法	⑧	DIS 21068-1～-3
R 2212-1	耐火物製品の化学分析方法 第1部：粘土質耐火物 同上 附属書1	①	21587-1～-3 21078-2
R 2212-2	第2部：けい石質耐火物	②	
R 2212-3	第3部：高アルミナ質耐火物	③	
R 2212-4	第4部：マグネシア及びドロマイド質耐火物	④	DIS 10058-1～-3
R 2212-5	第5部：クロム・マグネシア質耐火物	⑤	DIS 20565-1～-3
(耐火物のJIS 化学分析方法に共通の要求事項を取りまとめたもの)			DIS 26845

備考： ISO 規格は、 NP (新業務項目提案書)、 WD (作業文書)、 CD (委員会原案)、 DIS (国際規格案) および FDIS (最終国際規格案) と投票によって段階的に規格化。記号のないものは、国際規格化済

比率（多くの場合、試料：融剤=1:10）になるようにはかり取り、融解（例えば、1150°C）後、冷却してガラス円板（ガラスピードという）としたものをXRF装置に装着して、目的元素のX線強度を測定して分析値を求める。試料のガラス化は、試料の持つ粒度や鉱物相の違いによる不均質性を除き、均質な試験体を得ることを目的としている。試料の融解には、一般に図2に示す融解と鋸込み併用の白金-金（95 mass% - 5 mass%）合金ガラスピード調製容器が用いられる。試料の秤量からガラスピード完成までの所要時間は、通常15分以内である。

各成分の定量には、事前に標準物質などを用いて作成した次の検量式(1)が用いられる。

$$W_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum d_j W_j) + \sum l_j W_j \quad (1)$$

ここに、  $W_i$  :  $i$  成分の補正定量値 (mass%)

$I_i$  :  $i$  成分の標準化済 X 線強度

$d_j$  :  $j$  共存成分の共存成分補正係数

$W_j$  :  $j$  共存成分の含有率 (mass%)

$l_j$  :  $j$  共存成分の重なり補正係数

$a, b, c$  : 検量線係数

標準化済 X 線強度とは、測定試料の X 線強度を検量線作成時の X 線強度に換算したものである。この標準化は、装置の経時変化を校正するもので、検量線作成時と日常分析時に測定元素毎に第一標準化ビード (X 線強度の高いもの) と第二標準化ビード (X 線強度の低いもの) を測定し、 $\alpha\beta$  補正といわれるスパンおよびドリフト校正を行うことによって得られる。

JIS R 2216 および ISO 12677 では、検量線用標準物

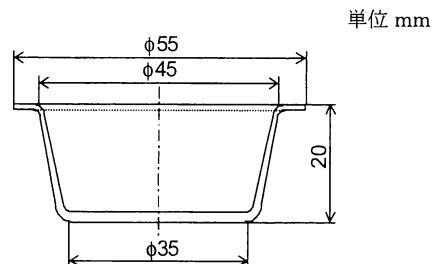


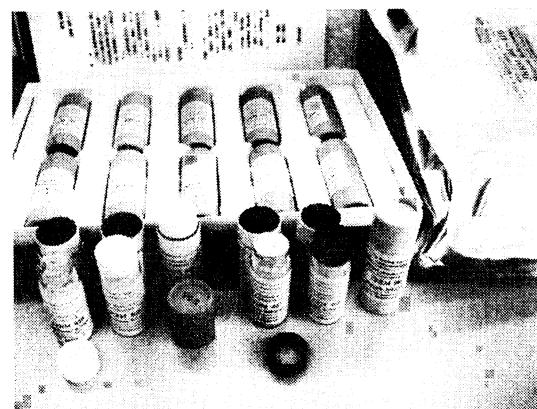
図2 ガラスピード調製容器の一例

質として XRF 用耐火物標準物質系列 (JRRM シリーズ、表2 および図3) が用いられる。XRF用 JRRM シリーズは、8材質9系列が整備されており、図1にも示すように、ほとんどの耐火物の分析に適用できる。これら JRRM シリーズの標準値は、表1の JIS R 2012～2212-5 (湿式法) によって求められているため、XRF 法に JRRM シリーズで作成した検量線を用いることによって、XRF が湿式法と同等の結果を与える方法として扱える。

JIS R 2011 附属書3では、炭化ケイ素含有耐火物の XRF 法を規定している。従来、試料中に SiC が存在すると、試料融解時に  $\text{SiC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$  の反応が起り、SiC が質量 1.5 倍の  $\text{SiO}_2$  となり、得られたガラスピード中の試料と融剤の比が崩れ、正しい分析ができないとされていた。図4は、JRRM 100 および 200 シリーズの各標準物質を用いて、標準物質と融剤との比が 1:10 (標準比率) の検量線用ガラスピード (図中で○および●) と、SiC の  $\text{SiO}_2$  への酸化による質量増加を想定した 1.1～1.5:10 と標準物質の

表2 蛍光X線分析用耐火物標準物質系列

シリーズNo.	構成試料JRRM No.	数量(本)	材質	適用範囲 図1のNo.
JRRM 100	101~110	10	粘土	①
JRRM 120	121~135	15	粘土	①
JRRM 200	201~210	10	けい石	②
JRRM 300	301~310	10	高アルミナ	③
JRRM 400	401~410	10	マグネシア	④, ⑬
JRRM 500	501~512	12	クロム・マグネシア	⑤
JRRM 600	601~610	10	ジルコン-ジルコニア	⑥
JRRM 700	701~710	10	ジルコニア-アルミナ-シリカ	⑦
JRRM 800	801~810	10	アルミナ-マグネシア	⑧



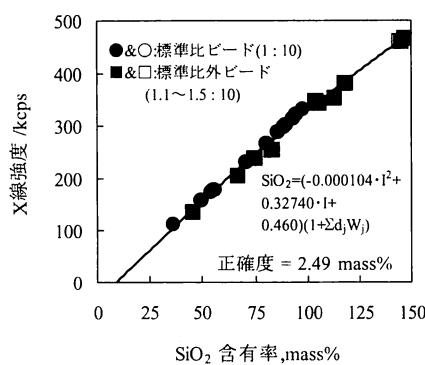
(写真説明) 奥: 化粧箱入り10本/セット, JRRM 100 シリーズ, 右奥: JRRM 400 シリーズ, アルミニウム密封袋梱包品, 手前左3本: JRRM 300 シリーズの梱包例, 手前右3本: JRRM 400 シリーズの梱包例

比率を高めた検量線用ガラスピード（図中で□および■）を作り、Si K $\alpha$ 線のX線強度を測定して、全ケイ素(SiO<sub>2</sub>表示)のSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二元系検量線（従来法）およびGOI(Gain on ignition)-SiO<sub>2</sub>二元系検量線（新法）を求めたものである<sup>3)</sup>。詳細は省略するが、新法では、酸化により起こる質量増加量GOIを一つの成分として扱っている点に特徴がある。以下簡単に図4を説明する。GOI-SiO<sub>2</sub>二元系を例にとれば、推定基準値（図中の●および■）とは、第一ベース成分(GOI)と測定成分(SiO<sub>2</sub>)のみで他の成分が存在しないとして求めたSiO<sub>2</sub>の推定値のことである。推定基準値は、式(1)の  $aI_i^2 + bI_i + c$  に相当するので、計算によって容易に求まる。なお、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二元系の場合、第一ベース成分のSiO<sub>2</sub>が測定成分のため、第二ベース成分のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がベース成分となる。基準検量線は、図中の各点●および■（推定基準値）から最小二乗法で求める。図中の各点○（標準値）と●間、および□（標準値）と■間の差が共存成分の補正值に相当する。図

中の正確度（標準偏差に相当）は、基準検量線に関するものであり、従来法が2.49mass%と大きいのに対して、新法は0.24mass%と通常の酸化物の検量線とほぼ同等で良好である。この新法の確立によって、炭化ケイ素含有耐火物の分析が非常に容易になっている。

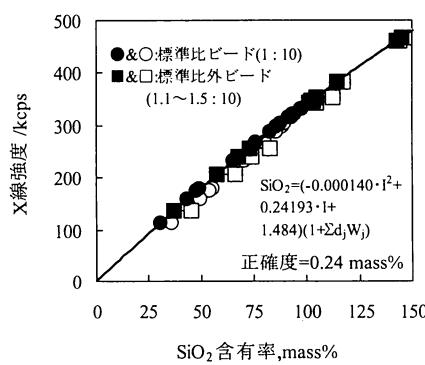
### 3.3 化学分析法

ここでは3.2節のXRF法以外を化学分析法という。表3に耐火物の化学分析法の定量成分と定量範囲を示す。通常、化学分析法では、試料を酸溶解またはアルカリ融解後酸溶解して溶液化後、表4に示す分析手法を用いて分析する。しかし、化学分析法は、余りにも専門的であるので、近年重要度の高まっている炭素および炭化ケイ素の分析法について、別に3.4節において示し、ここでは、耐火物の化学分析に特徴的に見られる“陽イオン交換カラム分離法”と“ケイ素化合物の分離定量法”について簡単に触れるに留める。

a) SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二元系検量線（従来法）

ここに、○: JRRM 標準物質の標準値、□: JRRM 標準物質の標準値に試料比率(1.1~1.5)を乗じた値

$$\bullet, \blacksquare: \text{推定基準値 } \hat{X}_i = aI_i^2 + bI_i + c$$

b) GOI-SiO<sub>2</sub>二元系検量線（新法）

ここに、○: JRRM 標準物質の標準値、□: JRRM 標準物質の標準値に試料比率(1.1~1.5)を乗じた値

$$\bullet, \blacksquare: \text{推定基準値 } \hat{X}_i = aI_i^2 + bI_i + c$$

図4 炭化ケイ素含有耐火物の全ケイ素(SiO<sub>2</sub>表示)検量線の比較

表3 耐火物のJIS化学分析方法の定量成分と定量範囲

JIS規格 規格名称	化学成分, mass%												
	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2012 ジルコン-ジルコニア質耐火物の化学分析方法	-1 ~20	0.01 ~45	0.01 ~7	0.01 ~3	0.01 ~2	-	0.01 ~6	0.01 ~5	0.01 ~2	0.01 ~2	45 ~96	0.01 ~2	-
2013 アルミニナ-ジルコニアシリカ質耐火物の化学分析方法	1 ~40	0.1 ~45	10 ~80	0.01 ~2	0.01 ~5	-	0.01 ~2	0.01 ~2	0.01 ~1	0.01 ~3	5 ~50	-	-
2014 アルミニナ-マグネシア質耐火物の化学分析方法	1 ~40	0.1 ~5	10 ~95	0.01 ~5	0.01 ~3	-	0.01 ~5	3 ~80	0.01 ~3	0.01 ~1	-	0.01 ~1	-
2212 耐火物製品の化学分析方法 -1 第1部: 粘土質耐火物	- ~90	40 ~45	10 ~4	0.01 ~3	0.01 ~1	0.01 ~3	0.01 ~4	0.01 ~3	0.01 ~3	0.01 ~1	0.01 ~5	0.01 ~1	-
-2 第2部: けい石質耐火物	-	85~ 99.9	~10	~4	~1	~1	~4	~0.5	~2	~2	~3	~3	~1
-3 第3部: 高アルミニナ質耐火物	-	0.1 ~45	40 ~99	0.01 ~4	0.01 ~5	0.01 ~1	0.01 ~3	~4	~3	~3	~1	0.01 ~5	~1
-4 第4部: マグネシア及びドロマイト質耐火物	-	0.1 ~10	~10	~10	~1	~1	~60	99.9 ~1	~1	~3	~1	~5	~1
-5 第5部: マグネシア・クロム質耐火物	-	0.5 ~10	2 ~30	0.5 ~25	0.01 ~1	0.01 ~3	15 ~85	0.01 ~1	2	0.01 ~60	0.01 ~0.5	0.01 ~5	~1
2011 炭素及び炭化けい素含有耐火物の化学分析方法	-10 ~99	0.1 ~95	0.1 ~95	0.1 ~15	0.1 ~5	-	0.1 ~60	0.1 ~95	0.1 ~5	0.1 ~5	0.1 ~40	0.1 ~80	0.1 ~5
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	T.C	F.C	SiC	F.Si	F.Al	F.Mg						
	0.1 ~35	0.01 ~99	0.01 ~99	3 ~99	0.01 ~10	0.01 ~10	0.01 ~10						

(注) JIS R 2012及び2013のZrO<sub>2</sub>には、HfO<sub>2</sub>を含む。2013には、附属書としてHfO<sub>2</sub>の定量方法を規定。  
JIS R 2212-1～-3のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、附属書1におけるバイナダーとしてのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の定量範囲。

表4 JIS化学分析方法に用いられている分析手法

分析成分	主成分の分析方法	微量成分 (0.01~10 mass%) の分析方法			
		MAS	AAS	ICP-AES	その他
LOI	重量法 (微量成分域も含め)	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	脱水重量吸光度 (ICP-AES) 併用法 凝集重量吸光度 (ICP-AES) 併用法	モリブデン青	-	○	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	亜鉛-CyDTA 逆滴定法	-	○	○	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	亜鉛-CyDTA 逆滴定法 (JIS R 2212-5)	フェナントリン DAM	-	○	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	○	○	-
MnO	-	-	○	○	-
CaO	EDTA 滴定法	-	○	○	-
MgO	EDTA 滴定法	-	○	○	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	○	○	FE
K <sub>2</sub> O	-	-	○	○	FE
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ニクロム酸カリウム滴定法	-	○	○	-
ZrO <sub>2</sub> (+HfO <sub>2</sub> )	マンデル酸重量法	XO	○	○	-
HfO <sub>2</sub>	-	-	-	○	XRF
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	モリブデン青 (クルクミン アズメチシ)	-	○	滴定
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	(クルクミン アズメチシ)	-	○	

記号: MAS: 吸光度分析法. AAS: 原子吸光度法. ICP-AES: ICP発光分光分析法. FE: 炎光光度法

陽イオン交換カラム分離法とは、従来の沈殿分離法に替えて図5に示す陽イオン交換カラムを用いて、分析目的成分のみを含む試料溶液を得る方法である。この方法は、強陽イオン交換樹脂に特定の元素群を選択的に吸着させ、融剤、溶解酸および目的外成分を系外に排出させた後、カラムに溶離液（一般に希薄な酸）を流し、溶離液と分析目的成分のみを含むクリーンな試料溶液を得るもので、精度よい分析ができる。表5に陽イオン交換カラム分離法の採用されている耐火物のJIS規格と分離適用成分を示す。

耐火物中には、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC および遊離ケイ素

(F.Si) の4形態のケイ素が同時に共存する例も珍しくなく、各々の形態のケイ素の分離定量が求められる。通常、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>量はNの定量によって、SiC量は後述の炭素分析によって求められる。F.Si量は、図6の装置によって試料を水酸化ナトリウム水溶液とともに加熱して  $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$  の反応を起こし、発生した水素量をガスビュレットによって測定することによって求める。SiO<sub>2</sub>量は、表4によって求めたSiO<sub>2</sub>と各形態のケイ素量との差として最後に求める。

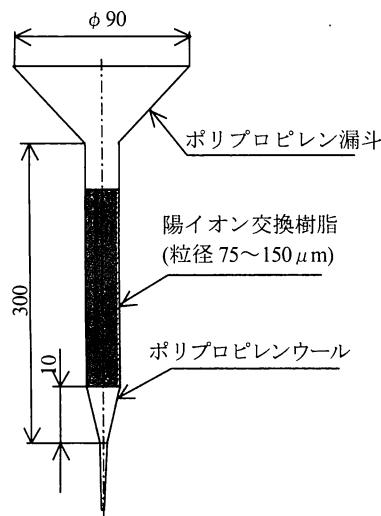


図5 陽イオン交換分離カラムの例

表5 耐火物のJIS規格と陽イオン交換カラム分離法

適用規格	適用成分
JIS R 2013, JIS R 2014	$\text{Al}_2\text{O}_3$
JIS R 2212-1~3	$\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$
JIS R 2212-5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$

### 3.4 炭素および炭化ケイ素の分析方法

耐火物中の遊離炭素(F.C)およびSiCの定量には、試料を酸素気流中で燃焼させ生成した $\text{CO}_2$ ガス量を測定する方法が用いられる。F.Cには、炉温900℃中で燃焼する方法が適用され、全炭素(T.C, F.CとSiCの含量)には、試料にスズを加えて炉温1350℃中で燃焼する方法が取られる。一般に、これら分析には、専用の分析装置が用いられている。

図1および表3に示すように、耐火物中のF.CおよびSiC含有率は、極めて広範囲にわたっている。そのため、これら耐火物の分析用検量線(通常、測定日毎にゼロ点とスパンの2点校正を実施)の作成には、単相標準物質(高純度黒鉛および炭化ケイ素など)とともに表6の炭素分析装置校正用標準物質(JRRM 1000シリーズ)の中から適当な標準物質を選び用いられる。炭素分析装置は、検量線の直線領域が狭く、しかも検出器の上限が $C=30\sim50\text{ mg}$ と低いので、分析精度確保の観点から標準物質もJRRM 1000シリーズの中からできるだけ試料中のF.CまたはT.Cに近いものを選び利用することが求められる。

### 4. おわりに

耐火物を10年のスパンで見るとその変化の大きさに驚かされる。今まで、分科会では耐火物の化学分析方法の標準化を変化する耐火物の化学組成を後追いす

表6 炭素分析装置校正用標準物質系列

単位 mass%

化学成分 (化学記号)	認証値 (T.C)	参考値 (F.C)	炭化けい素 (SiC)	強熱減量 (LOI)
JRRM 1001 (SiC 100)	29.81	0.04	99.58	...
JRRM 1002 (C 5)	5.03	4.98	...	5.11
JRRM 1003 (C 10)	10.06	10.01	...	10.11
JRRM 1004 (C 20)	20.04	19.92	...	20.01
JRRM 1005 (C 30)	29.93	29.81	...	29.95
JRRM 1006 (C 50)	49.99	49.97	...	49.95
JRRM 1007 (C 10-SiC 90)	36.75	10.01	89.29	...
JRRM 1008 (C 5-SiC 30)	14.12	5.21	29.74	...
JRRM 1009 (C 40-SiC 6)	39.43	37.67	6.18	...

110 ± 5 ℃で2時間乾燥後の試料における含有率を示す。

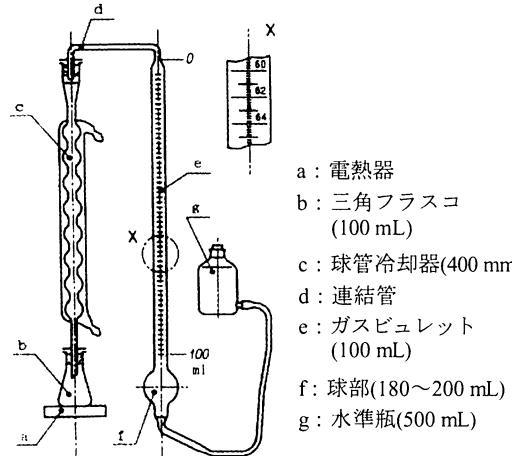


図6 遊離ケイ素定量装置の例

る形で対応してきたように思われる。現在、分科会では「 $\text{B}_4\text{C}$ 分析」、「S分析」、「 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の分離定量」などが取り組まれている。やがて、これらの分析方法が耐火物の研究開発や製品管理に役立てられていく日も近いものと期待している。

### 文 献

- 朝倉秀夫, 耐火物, 54, 172-181 (2002).
- 朝倉秀夫, セラミックス岡山, 15, 32-40 (2007).
- 朝倉秀夫, 池上克重, 山田康治郎, 脇田久伸, 分析化学, 49, 297-306 (2000).

### 筆者紹介



朝倉 秀夫 (あさくら ひでお)

2005年品川白煉瓦(株)定年退職、現在、岡山セラミックス技術振興財団嘱託、福岡大学脇田久伸教授のもとで蛍光X線分析を研究(2000年、理学博士)、耐火物の試験方法の標準化に従事。

[連絡先] ☎705-0021 備前市西片上1406-18

岡山セラミックス技術振興財団

E-mail: asakura@optic.or.jp

## 特集 古くて新しい耐火物

# 耐火物の性質

Properties of Refractories  
Key-words : Refractories, Properties, Characteristics

## 星山 泰宏

Yasuhiro HOSHIYAMA (Okayama Ceramics Research Foundation)

### 1. はじめに

耐火物には定形と不定形があり、不定形には炉の内壁を構成するキャスタブル耐火物の他にも、吹き付け補修材や焼き付け補修材、隙間に加圧充填する圧入材、高炉出銑口に使用されるマッド材、目地用の耐火モルタルなど、多種多様な形態がある。これら特殊な用途に用いられる不定形耐火物は用途に応じて必要特性も異なり、これも含めた耐火物全体としての性質はかなり煩雑となる。本稿では耐火物に共通する代表的な性質をできるだけ平易に紹介する意図から、特殊用途の必要特性については省略して解説することとした。

### 2. 耐火物の性質について

温度変動のある炉で使用される耐火物は、使用温度域において通常8～20%程度の気孔率を有しており、この点がエンジニアリングセラミックス等の緻密質セラミックスとは大きく異なる。耐火物は気孔を有することによって温度変動の厳しい条件下でも長期にわたって破壊（熱スポーリング）することなく使用することが可能で、気孔は耐火物の重要な構成要素と言える。当然ながら耐火物の特性は気孔の影響を強く受けるので、安定した性能を得るには気孔を長期間安定的に保持することが必要である。高温下で気孔の存在状態（気孔率、気孔径分布など）を一定に保つには、焼結、収縮を防止しなければならない。このことから数mm～数十μmの骨材粒子を組み合わせる粒度配合技術が誕生し、現在に至るまで耐火物の組織設計の基本となっている。構成粒子が大きいため、各特性値の測定には数十mm以上の試料サイズが必要である。

各種セラミックスの中でも耐火物の性質は特有の指標で語られることが多いが、これは耐火物に求められる性能が他のセラミックスと異なることに起因している。耐火物の基本的な性能としては、①高温に耐えること（耐熱性）、②構造体を維持すること（容積安定

性）、③温度変動に耐えること（耐熱スポーリング性）、④固体物や溶融物の接触に耐えること（耐食性、耐摩耗性）、⑤雰囲気ガスに対して安定であること、⑥適度な断熱性を有すること、が挙げられる。このうち1つでも性能が劣っていると耐火物として機能しなくなるケースが多く、すべての要求特性を満足させることが必要になる。これらの要求を満たす上で重要となる性質を以下に概説する。

### 3. 一般的物性

気孔を重要な構成要素とする耐火物であるが、この気孔には、外部とつながっている開気孔と内部で孤立している閉気孔がある。気孔の容積や分布状態は、耐火物の機械的性質、比熱や熱伝導などの熱的性質、溶融スラグや溶融金属、ガス等との反応性に大きな影響を与え、特に反応性を考える場合には開気孔が重要となる。このように耐火物では気孔に関する情報が非常に重要で、それを表す密度、比重、気孔率、通気率、気孔径分布を一般的物性と呼び、基本的な性質としている。

耐火物の密度は、一般的に水の密度との比である比重で表される。比重には体積の見方によって次の3種類があり、用途に応じて使い分けられている。

かさ比重：気孔を含む耐火物全体の体積に着目

見掛け比重：固体+閉気孔の体積に着目

真比重：固体のみの体積に着目

同様に、気孔率にも開気孔のみの容積を表す見掛け気孔率と、閉気孔も合わせた全気孔率がある。耐食性などに大きな影響を与える開気孔を議論する場合には、かさ比重や見掛け気孔率を用いるのが便利である。表1に代表的な耐火物の一般的物性の例を示す<sup>1),3),4)</sup>。

各種耐火物の中にはMgO-C煉瓦やキャスタブル耐火物のように不焼成のものがあり、施工時の物性と実際に使用される温度域での物性には大きな違いがある。これらの耐火物の耐用を考える際には、高温域での物性に着目する必要がある。熱間で気孔率や比重等を測定することは容易ではないので、一定温度で加熱した後に室温で測定した値を用いるのが一般的である。

気孔容積が同じでもその分布が異なると種々の特性は大きく変化するので、気孔の大きさと分布状態に関する情報も重要である。それを表す特性値として通気率や気孔径分布が用いられる。通気率は耐火物の相対する面の間に圧力差を与えたときに気体が開気孔を通って高圧側から低圧側に通過する速度を求めたものである。また気孔径分布は一般に水銀圧入法によって求められる。共に開気孔の分布状態に関する情報が得

表1 各種耐火物の物性例

		かさ比重	見掛け気孔率 %	圧縮強さ MPa	曲げ強さ MPa	用途	備考
定形	ケイ石煉瓦	1.89	21	50	6	熱風炉	$\text{SiO}_2$ 95%
	SiC 煉瓦	2.70	16	25	5	高炉	サイアロン結合
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 煉瓦	2.75 (2.67)	6 (11.5)	85 (35)	23 (13)	混銑車	不焼成, C 10%
	MgO-C 煉瓦	2.90 (2.81)	5 (10)	40 (25)	20 (11)	転炉	不焼成, C 15%
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 煉瓦	2.56	14.2	—	9.5	浸漬ノズル	C 30%
不定形	MgO-Spinel 煉瓦	2.95	18	45	5	セメントロータリーキルン	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 10%
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 質流込材	2.78	13.9	30	5	高炉棟	SiC 40%
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 質流込材	3.10	19	30	4	取鍋	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 85%
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質流込材	3.50	15	60	10	ガス化溶融炉	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 30%

( )内は  $1000^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$  加熱後の値を示す。

られ、ガスや液体（溶融スラグや溶融金属）の浸入、反応を考える際の重要な情報となる。気孔の大きさは耐火物の種類によって異なるが、一般的には酸化物系耐火物では  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲が多く、炭素含有耐火物では  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲が多い。

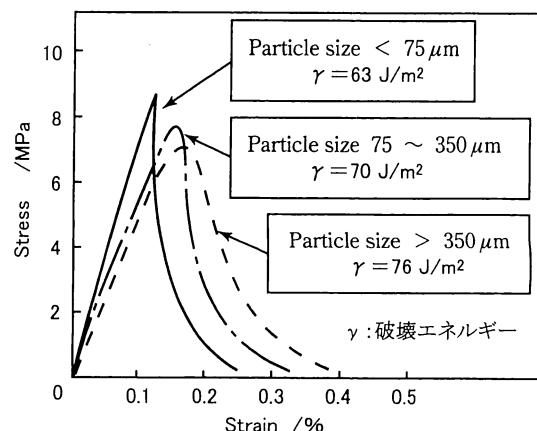
#### 4. 機械的性質

構造材料である耐火物にとって、強度、弾性率、破壊靶性、荷重軟化、クリープ等の機械的特性はきわめて重要である。高温下で長期にわたって使用される大型の炉壁を安定的に保持させるには熱間での優れた容積安定性が求められ、熱間強度（圧縮強さ、曲げ強さ）や荷重軟化温度が高く、耐クリープ性に優れることが求められる。衝撃や振動など外的な力による欠け、割れ、折損に耐える必要がある場合には曲げ強さや破壊靶性が重要となる。また温度変動を伴う場合には高い耐熱スポーリング性も要求され、この場合には熱膨張率や熱伝導率といった熱的特性とともに、強度、弾性率、破壊エネルギーのバランスが重要となる。一般に、これらの容積安定性や、欠損・折損に対する抵抗性、耐熱スポーリング性は同時に要求されることが多く、各機械的性質はそれを満足するように常に最適な値に調整されなければならない。

表1には機械的特性値の例も示したが、圧縮強さは  $20 \sim 100 \text{ MPa}$ 、曲げ強さは  $5 \sim 30 \text{ MPa}$  の範囲にあるのが一般的である。何れも熱間の値が重要であるが、加熱後の値で代替できる場合には測定が容易な後者を用いることが多い。耐熱スポーリング性を向上させるには破壊エネルギーを増大させ弾性率を低くすることが必要であるが、簡便的に強度(S)／弾性率(E)の比

を増大させる検討が行われることが多い。しかし S/E を高くすると逆にスポーリング損傷を増大させる場合があるので注意が必要である<sup>5)</sup>。破壊靶性や破壊エネルギーは測定の煩雑さのため検討例が少ないが（図1に測定例を示す<sup>6)</sup>）、亀裂損傷を議論する上で重要な値であるため今後データの蓄積が望まれる。

高温変形に関する情報も機械的性質として重要である。荷重下における軟化変形を表すものに荷重軟化温度とクリープ特性がある。荷重軟化温度は、液相の生成等によって荷重下で軟化変形する現象に関するもので、一般的な測定データは図2のようになる<sup>2)</sup>。黒鉛棒を介して試験片に  $0.2 \text{ MPa}$  の圧縮荷重をかけながら温度を上昇させた時の高さ方向の寸法変化を測定し、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$  とその差 ( $T_1 - T_2$  および  $T_1 - T_3$ ) を求める。一方、一定の圧力と温度のもとでの変形量を時間的変化として測定するのがクリープ試験である。所定温度における変形速度を知ることができ、高炉や熱

図1  $\text{ZrO}_2\text{-C}$  煉瓦における黒鉛粒度と破壊エネルギーの関係

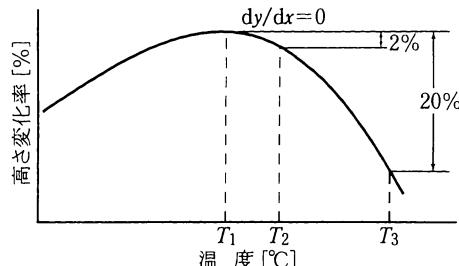


図2 荷重軟化曲線と荷重軟化温度

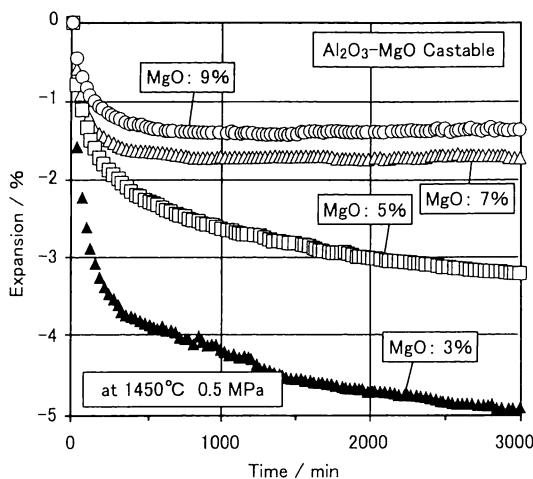


図3 アルミナ・マグネシア質流込材におけるMgO量とクリープとの関係

風炉等の大規模構造体の設計においては特に重要な特性の一つである。また取鍋など温度変動の大きい用途においても応力緩和や剥離対策の観点から重視される。図3に圧縮クリープの測定例を示す<sup>7)</sup>。

## 5. 热的性質

高温で使用される耐火物にとって热的性質もまた非常に重要であり、耐熱性を表す耐火度、炉の热収支を左右する比热と热伝導率、および热機械的特性に関連する热膨張率や残存線変化率などがある。

耐火物は一般に多成分系であり特定の融点が存在しないので、ゼーゲルコーンの溶倒温度に応じて記号(SK番号)を付し、これを耐火度と呼んで耐熱性の実用的な尺度としている。近年では耐火物の高级化によって耐熱性が格段に向上したため耐火度が用いられるケースは少なくなったが、汎用の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系粘土質耐火物では現在でも便利な指標として用いられる。

炉の热収支を左右する主要な因子として比热と热伝導率があり、炉体の蓄熱量や断熱性、放散熱量、炉内の表面温度、鉄皮(炉体の外殻)の温度などを支配する大変重要な性質である。図4、図5に各種耐火物の

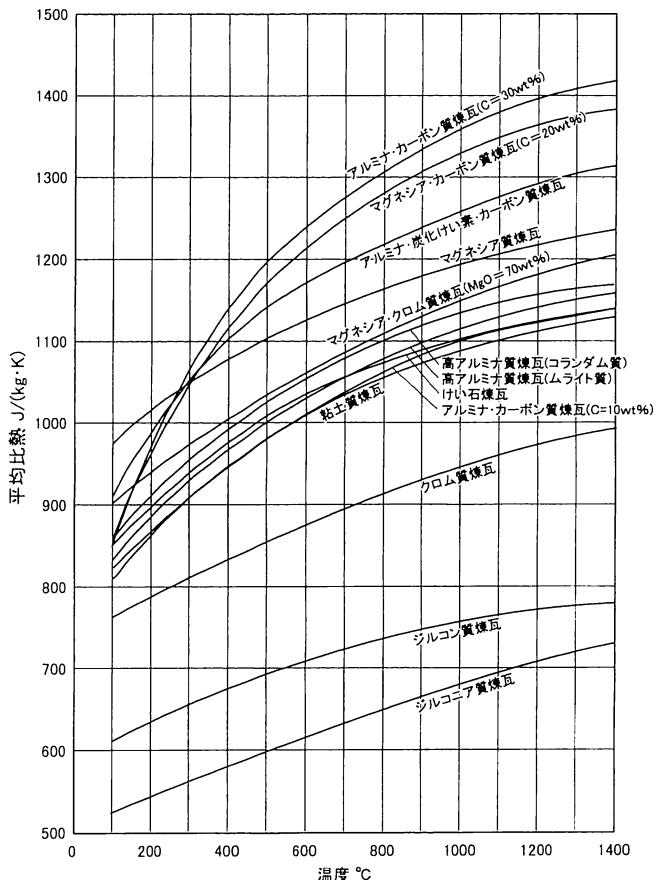


図4 代表的な耐火煉瓦の平均比熱

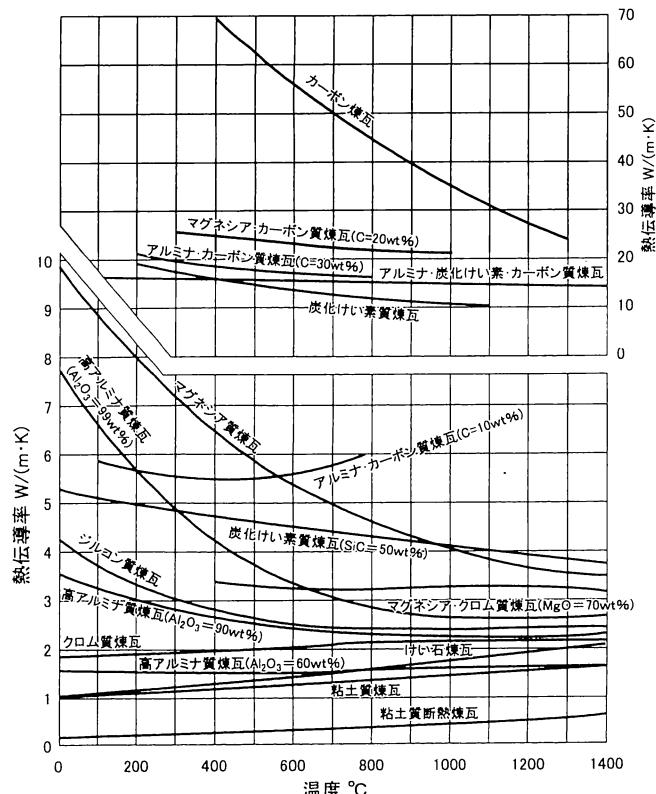


図5 代表的な耐火煉瓦の热伝導率

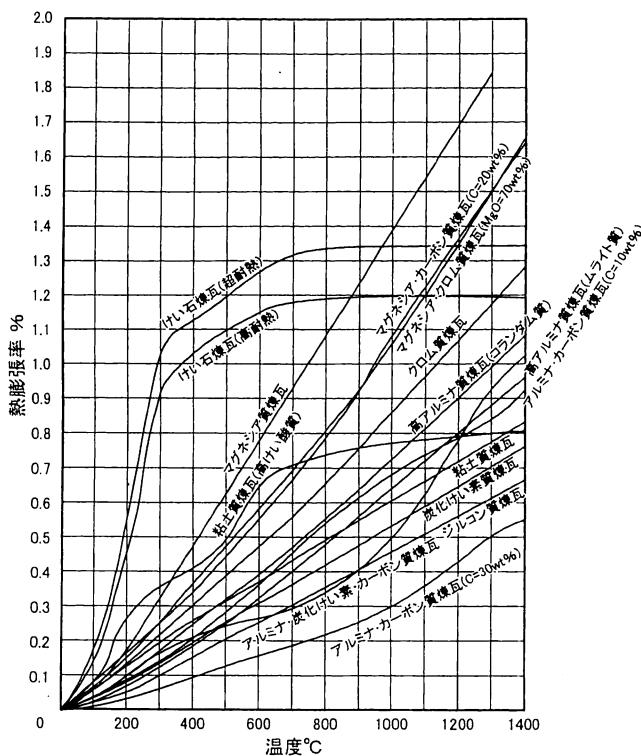


図 6 代表的な耐火煉瓦の熱膨張曲線

比熱と熱伝導率の例を示す<sup>1)</sup>。比熱は鉱物組成によって決まるが、熱伝導率は組成の他に粒子間の結合状態、不純物や気孔の分布状態などの影響を強く受けるので、耐火物の組織設計が重要となる。一般に比熱は小さい方が炉体の蓄熱量が少なくて済むため望ましいとされる。熱伝導率も小さいほど鉄皮温度が低くなり放熱量が少なくなるため好ましいとされるが、カーボン質煉瓦やSiC質煉瓦のように高熱伝導性を利用して背面冷却で炉内面の温度を低下させて耐用改善を図る

ケースもある。また熱伝導率は耐熱衝撃性を支配する主要な因子の一つでもあるため、熱スボーリングを防止する上でも非常に重要である。この場合には熱伝導率が高いほど有利となる。

熱膨張係数は膨張代の設定や鉄皮強度を超えない適正な拘束力の確保など、炉体設計に直接必要な値であるとともに、耐熱スボーリング性を左右する重要な因子でもある。耐火物では線膨張係数が用いられ、所定温度における線熱膨張率も良く用いられる。図6に各種耐火物の熱膨張曲線の例を示す<sup>1)</sup>。熱膨張は基本的には耐火物を構成する物質の種類によって決まり、その相転移や反応による膨張、収縮の影響も強く受ける。また一方で、熱膨張係数は構成粒子の結合状態や分散度合いなど組織の状態によっても変化し、特に荷重下でその差が顕著に現れることが多い。耐火物は自重や熱膨張による拘束力や内部応力など、応力下で使用される場合が多いので、荷重下での熱膨張挙動も重要である。

熱膨張は物質固有の特性で可逆的であるが、実際の耐火物は熱履歴を与えると永久膨張または永久収縮が生じるものが多い。この性質を表す値として、加熱冷却処理を行ったときの線変化率が用いられ、残存線変化率の呼称で表示される。残存収縮や残存膨張が大きいか、あるいはそれらが継続して起こる場合には、亀裂の発生や脱落に繋がるので、その防止を図る上で重要である。

## 6. 化学的性質

実炉で使用される耐火物は、前述の熱的、機械的条件のみならず、様々な化学的環境下で使用されるた

表2 耐火煉瓦の化学的安定性

		溶融スラグ		ガス		
		C/S<1	C/S>2	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HCl
酸性 耐火物	SiC質	○	×	△	△	×
	シリカ質	○	×	○	○	○
	ジルコン質	○	×	○	○	○
	ジルコニア質	○	×	○	○	○
	粘土質	△	×	○	○	○
中性 耐火物	アルミナ質	△	△	○	○	○
	アルミナ-クロミア質	○	△	○	○	○
	アルミナ-炭素質	△	△	×	×	○
塩基性 耐火物	スピネル質	×	△	○	△	△
	マグネシア質	×	○	○	×	×
	マグネシア-クロミア質	×	○	○	×	×
	マグネシア-カルシア質	×	○	○	×	×
	マグネシア-炭素質	×	○	×	×	×

C/S : CaO/SiO<sub>2</sub> (重量比)

め、それらに適合する化学的性質を有することが特に重要である。化学的な性質は各種のガス、液体に対する安定性で表されるが、液体として重要なのは溶融スラグや溶融金属であり、ガスとしては酸素、一酸化炭素、水蒸気、塩化水素、アルカリ蒸気等が用途に応じて重視される。表2に各種耐火物のスラグやガスに対する安定性を示す<sup>3),8)</sup>。耐火物を構成する酸化物の塩基度に応じて酸性耐火物、中性耐火物、塩基性耐火物に分けて考えることが行われるが、表にも見られるようにこの分類は化学的性質とも関連が深く、実用上便利な区分としてよく用いられる。

これらの化学的な性質は耐火物の化学組成と密接に関連しているが、さらには構成粒子の結合状態や、不純物や気孔の分布状態の影響も強く受けるため、化学組成とともに組織を制御することが重要である。

## 7. おわりに

耐火物の性質について基本的な事項を述べた。誌面の関係上、各項は概説の域を出ないが、ここに挙げた項目はいずれも重要であり、耐火物の性質を語る際に必ず考慮しなければならないものである。実際に耐火物の改良開発に携わる場合にはこれらを基本として、長期の熱履歴や外来成分の進入による組織変化、内部反応の進行、不純物や添加物の作用、稼働面における組織や反応形態の制御等、さらに多くの複雑な因子を

多面的に考慮する必要があり、高度な判断が必要になる。このことが耐火物技術を複雑で近寄り難いものにしているが、そこにこそ技術者としての存在価値と喜びがあり、今後の更なる発展の可能性が秘められているものと思われる。本稿がわずかでも耐火物を理解する助けとなれば幸いである。

## 文 献

- 1) “耐火物手帳'99”，耐火物技術協会編。
- 2) “セラミック工学ハンドブック（第2版）”，応用・第6編 耐火物，日本セラミックス協会編，技報堂出版（2002）。
- 3) “アルミナ系耐火物—現状と今後—”，岡山セラミックス技術振興財団編（2007）。
- 4) 杉田 清，“製鉄・製鋼用耐火物”，地人書館（1995）。
- 5) 中山 淳，セラミックス，12 [2] 150-155 (1977)。
- 6) 武下繁行，新谷宏隆，小口征男，耐火物，42 [11] 662 (1990)。
- 7) 菅原光男，耐火物，53 [6] 373-379 (2001)。
- 8) “セラミックスの耐食性ハンドブック”，共立出版（1985）。

## 筆者紹介



星山 泰宏 (ほしやま やすひろ)

1989年京都工芸繊維大学大学院無機材料研究科修士課程修了。同年品川白煉瓦(株)入社。2006年岡山セラミックス技術振興財団研究所主席研究員。専門分野：製鋼用耐火物、炭素含有耐火物。  
[連絡先] テ705-0021 備前市西片上1406-18  
岡山セラミックスセンター内 岡山セラミックス技術振興財団 研究所  
E-mail: hoshiyama@occ.ccweb.jp



## 일본세라믹스 업계의 최근 동향

J. Korean Ceram. Soc., 9[6] 12-17 (2007)

Feature, Problem and the Hereafter of Chrome-Containing Refractory  
クロム含有耐火物の特徴、問題点および今後

# 크롬계 내화물의 특징과 문제점 및 장래

## Feature, Problem and the Hereafter of Chrome-Containing Refractory

### アブストラクト

クロム含有耐火物の特徴の一つは、耐侵食性に優れることがある。しかしながら、使用中にCaO, Na<sub>2</sub>OあるいはK<sub>2</sub>Oを含んだスラグなどに接すると、人体に有害な六価クロムが生成するという問題がある。

本稿では、さらに優れた耐火物の開発の基礎として、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有耐火物の耐侵食性に優れる理由、六価クロムが形成される条件、六価クロムの発生を抑制する方法などが述べられている。

### Abstract

One of characteristic of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing refractory is excellent resistance to corrosion. However, there is a problem that hexa-valent chromium, which is noxious to the human body, is easily formed by reaction between the refractory and slag with CaO, Na<sub>2</sub>O and/or K<sub>2</sub>O.

In this article, the reason why the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing refractory has excellent corrosion resistance qualities, the conditions under which hexa-valent chromium formed, methods for suppressing generation of hexa-valent chromium and the possibility of the refractory components excluding Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the furnace are described as a base of development of further excellent refractories.

### 1. 서언

내화물의 주성분이 되는 산화물은 SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO 6종류가 있고 그중에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 일반적인 사용조건하에서 가장 내식성이 우수한 산화물이다. 그러나 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단독이나 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 화합물은 사용조건에 따라 인체에 유해한 6가크롬계 화합물로 변화되는 경우가 있다. 이것은 중대한 문제가 되어 크롬 이용을 크게 제한하게 하여 크롬 사용을 금지하려는 움직임도 있다. 장차 일본에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분을 내화물로써 우수한 특징

山口明良 || 岡山セラミックス技術振興財團研究所

Akira YAMAGUCHI || Okayama Ceramics Research Foundation

을 살리면서 안전 유효하게 사용가능한가의 여부가 안전 사용 기술을 구축하느냐 마느냐에 달려있다.

예를 들어 일본에서는 최근 도시 먼지나 산업폐기물을 처리하는 로로씨 가스용융로가 많이 설치되어 있어서 1300-1600°C에서 Na<sub>2</sub>O나 K<sub>2</sub>O 등 심한 침식작용을 하는 성분 존재하에서 사용되기 때문에 내식성이 우수한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 등 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 내화물이 많이 사용되고 있으나 장래에 상용될것이냐 마느냐는 안전성확립이 되느냐마느냐에 달렸다 말해도 과언이 아니다.

본고에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 내화물성분으로써 우수한 특성을 활용하면서 안전하게 사용하는데 기초하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 우수한 이유를 검증한다. 그래서 6가크롬화합물 생성조건을 밝히고 동시에 6가크롬화합물의 생성을 제어하는 조건과 방법을 제시한다. 또 6가크롬이 생성되는 내화물에서 어떻게 처리해야 3가크롬으로 재생되는가 등을 논술한다.

### 2. 크롬의 내화물성분으로서의 특징

#### 2.1 슬래그 등에의 용해량의 작기: 상평형상태도에서의 내식성 검증

상세하게 설명하면 상평형상태도에서는 전부 3성분만 있다. 따라서 다성분이 관여하는 폐기물 용융 슬래그, 철강 슬래그, 시멘트, 유리 등과 내화물과 접촉시 현상을 상태도에서 염밀하게 고찰기는 불가능하다. 그러하지만

## 크롬계 내화물의 특징과 문제점 및 장래



일반적으로 폐기물 용융 유리나 철강슬래그 등은 주성분이  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{CaO}$ 여서  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 계 슬래그에 대해 크롬계 내화물, 알루미나계 내화물, 마그네시아 내화물의 내식성을  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 계,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 계 상평형상태도를 이용하여 검증한다.

3성분계에 다른 성분을 부가하면 용융온도의 저하와 용융량의 증대를 가져온다. 그래서 성분이 섞인 3성분을 단순화하여 검증할 경우에는 실제보다 높은온도에서 고찰할 필요가 있다.

여기서 내화물 사용온도를 1300-1400°C로 가정한다면 그것에 대응한 조건은 상평형도에서는 1600-1700°C로 감안하여 고찰한다.

Fig. 1은  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 계 상평형상태도의 1600°C에서의 등온단면도이다. 가상의 슬래그조성이  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=40/60$ (mass ratio) (그림 중 m점)이라면 그 슬래그의 1600°C에서의 용액이라면 그 용액중에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 혼합하면 혼합량의 증가에 따라 그림상에서는  $m \rightarrow q \rightarrow \text{Ch}$ 점으로 변화되게 된다. 소량인 경우는 ( $m \rightarrow q$ 사이) 용액중에서 용해되면 즉,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 포화되면 ( $q$ 점) 그 이상 용해되지 아니한다. 이 경우 포화량은 5.4mass%로 되고 1700°C에서는 5.7mass%로 된다. Fig. 2에서도 같은방법으로 Fig. 1에서 구하여 여러조성의 슬래그중에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 포화량을 나타냈다. 1600°C와 1700°C 합하여 그림에 나타냈다.

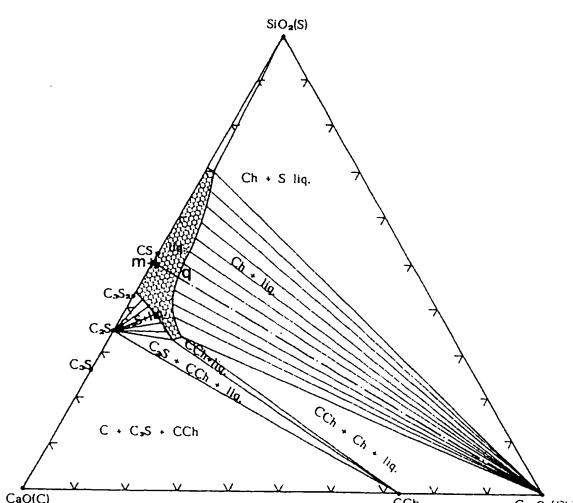


Fig. 1. Isothermal section of the system  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$  at 1600°C.

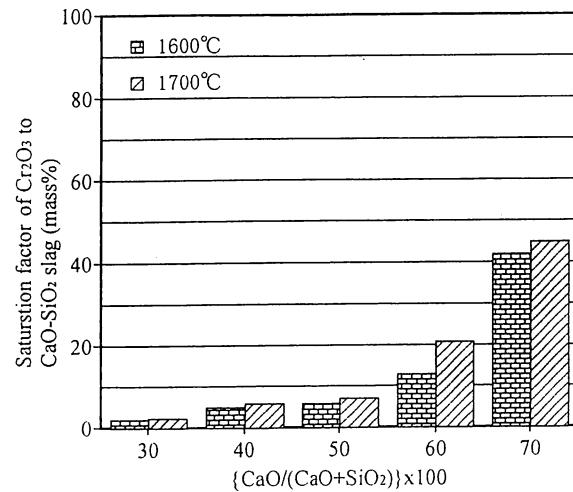


Fig. 2. Saturation amount of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  into  $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  slag at 1600°C and 1700°C.

같은 방법으로  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 슬래그에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$ 의 각각 포화량을  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계와  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 계 상평형상태도에서 구하면 1600°C의 경우 Fig. 3과 같이 된다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 어느 슬래그에 대해서도 가장 다량으로 용해되는 것을 알 수 있고  $\text{MgO}$ 는  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 가 60/40-70/30의 슬래그에 대해서는 용해량이 매우 적으나 일반적으로 폐기물 용융슬래그 등의  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 비는 30/70-50/50으로 그런 슬래그에 대한  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 나  $\text{MgO}$ 에 비해 슬래그중의 용해도가 가장 적게 포화되어 그 이상 반응이 진행되지 않아  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 나  $\text{MgO}$ 와 비교해 내식

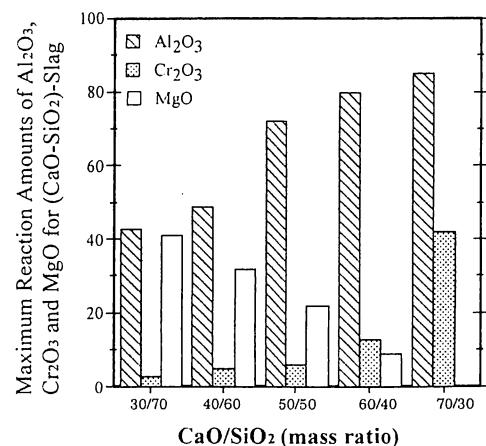


Fig. 3. Saturation amount of each of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  in  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  slag at 1600°C.



山口明良

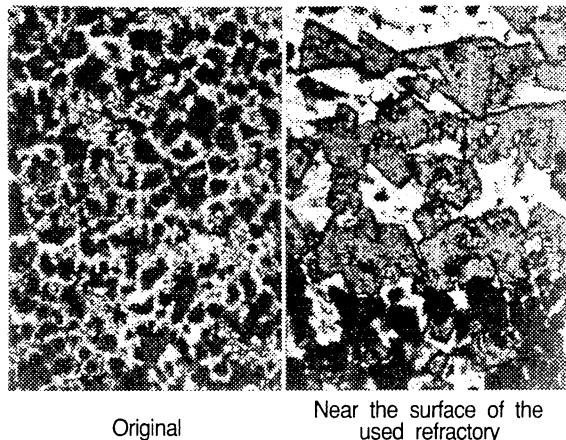


Fig. 4. Microstructure of the direct-bond magnesia-chrome refractory.

Table 1. Relation between  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and Each of High-Temperature Oxides

High temperature oxide	Compound	Eutectic point (°C)
$\text{SiO}_2$	-	1720
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Solid solution	2045~2265
$\text{MgO}$	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	2050( $\text{MgO}-\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) 2090( $\text{MgCr}_2\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
$\text{ZrO}_2$	-	
$\text{CaO}$	$\text{CaCr}_2\text{O}_4$	1930( $\text{CaO}-\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ) 2100( $\text{CaCr}_2\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

성이 우수한 것을 알 수 있다.  $\text{ZrO}_2$ 에 대해서는 아쉽게도  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 계 상평형도에서는 해명되지 않아 비교검토할 수 없다. Fig. 4는 마그크로 내화물의 사용전후 미세구조를 나타냈고 사용후 표면부근에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 많은 스피넬이 성장되고  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 용해량이 적은 것을 알아 볼 수 있다.

## 2.2 젖기 어려움, 점도로 검증

내화물에 대해 슬래그용액이 젖기 어려운 것은 같은 기공경이라도 개구기공을 통한 슬래그의 침투가 제어된다. 젖기어려움은 내화물위에 놓은 용액의 접촉각으로 판정하고 접촉각이 큰 것이 젖기 어렵다. 예를들어  $\text{MgO}$  단독소결체보다  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 소량 첨가한 것이, 또  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  쪽이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  단독인 것보다 훨씬 젖기 어려운 것이 밝혀졌다. 더욱이 슬래그중에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 용해되면 글래그의 점도가 올라가서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  함유 내화물이 점성이 높아져 그것이

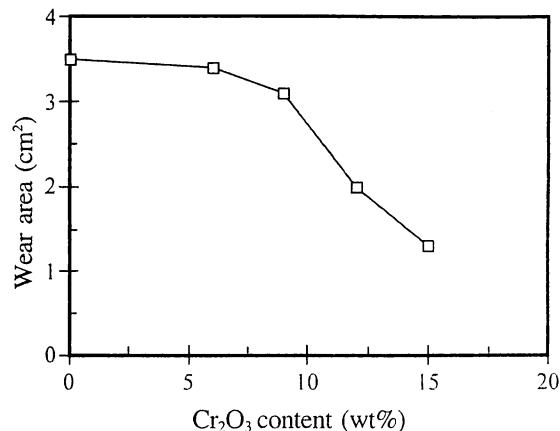


Fig. 5. Wear area of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -containing (65% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -35% $\text{SiO}_2$ ) refractory corroded by slag at 1300°C for 3 h.

보호층으로 되어 침식을 제어한다고 생각된다.

## 2.3 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 첨가에 의한 내식성 향상 효과

이러한 특성으로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 여러 내화물에 첨가하면 Table 1에서 보는 것 같이 용융생성 개시온도를 크게 저하시키고 2.1, 2.2항에서 기술한 것 같은 특성에 의해 내식성이 우수한 내화물로 하는 것이 가능하다.

$\text{SiO}_2$ 에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 이 첨가되면 화합물은 형성되지 않고 극소량의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 로도  $\text{SiO}_2$  용점(1723°C)보다 약간 낮은 1720°C에서 공용된다. 그 이상 첨가하면  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 정출된다.  $\text{SiO}_2$  계 내화물에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가에 따라 내식성 면에서 크게 개선된다.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 가하면 전체고용체를 형성하여 용융온도는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 증가할수록 상승하고 내식성도 향상된다.

$\text{MgO}$ 에 가하면 두 재료간 유일한 화합물인  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ 가 정출되며 그화합물은 용점이 내식성도 우수하고, 우수한 내식성 내화물이 된다.

$\text{ZrO}_2$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와는 화합물을 만들지 않고 두 재료는 슬래그에 용해되기 어려워서 내식성이 우수한 내화물이 되고 이성분계이다.

$\text{CaO}$ 에 대해서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 상태가 유지되는 환원분위기에서 사용하면 우수한 특성이 유지되거나 다음 항에서 설명하는 것과 같이 공기 같은 산화분위기하에서는 문제

## 크롬계 내화물의 특징과 문제점 및 장래



가 생긴다.

Fig. 5는 (65mass% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -35% $\text{SiO}_2$ )에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 만든 내화물의 1300°C에서 3시간 슬래그에 의한 침식량을 나타낸 것으로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 침식량이 감소하고  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가가 효과적인 것을 보여준다.

### 3. 내화물성분으로써 크롬의 문제점

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 고온에서  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaO}$  및  $\text{K}_2\text{O}$  어느것이나 접촉할 경우  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 같은 6가크롬을 생성하기 쉽다. 그렇기 때문에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 함유 내화물이  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ 를 함유한 폐기물 용융 슬래그, 철강 글래그, 유리, 시멘트 등을 고온에서 접촉할 경우 6가크롬 화합물을 생성할 경우가 많고  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 함유 내화물의 큰 문제점으로 된다. 다음에 6가크롬의 생성조건, 6가크롬의 생성을 억제하는 방법에 대해 기술한다.

#### 3.1 $\text{CaO}$ 공존하에서의 6가크롬 생성

환원분위기하에서 크롬이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>4)</sup>상태를 유지하는 한  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ 계 상태도에서 알 수 있드시 융점이 2170°C인 화합물  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ 로 되는데 이 화합물은  $\text{CaO}$  및  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

에 각각 공융점이 1930°C와 2100°C여서  $\text{CaO}$ 와 공존하는 것에 관계없이 문제가 없다. 그러나 공기분위기같이 산소분압이 높은 분위기에서는 Fig. 6 상평형도에서 알 수 있듯이 어느 조성에서도 저압에서 6가크롬화합물  $\text{CaCrO}_4$ 는 안정하다.

$\text{CaO/Cr}_2\text{O}_3 \leq 1$ 인 경우 900-1022°C에서는 3가 와 6가크롬에서 생기는 화합물( $3\text{CaO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$  ·  $2\text{Cr}_2\text{O}_3$ )안정하고 1022°C 이상에서는 3가 크롬화합물  $\text{CaCrO}_4$ 는 안정하다.

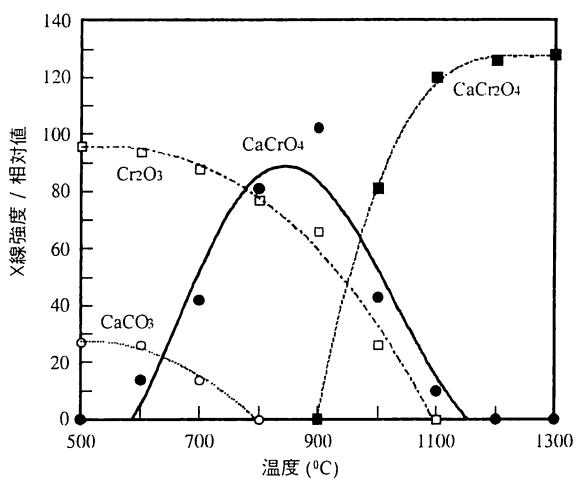


Fig. 7. Reaction product of the equivalent mol mixture of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaCO}_3$  by heating in air for 2 h.

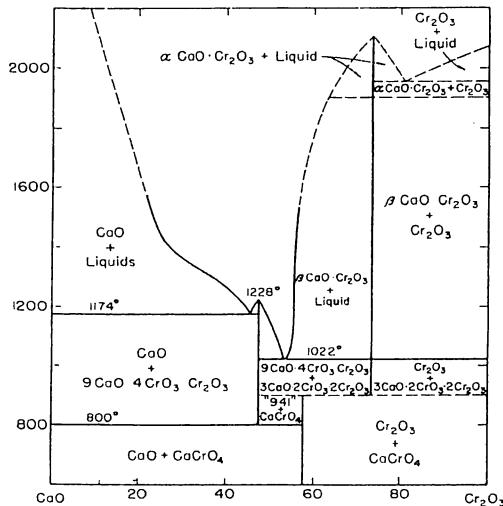


Fig. 6. System  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$  (probable under atmospheric oxygen pressure. Some  $\text{CrO}_3$  present because of oxygen reactions).

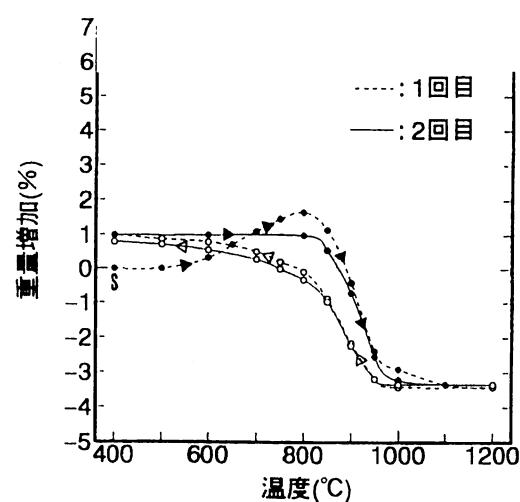


Fig. 8. Weight change of the reaction product of  $\text{CaO}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (equivalent) during heating and cooling.



山口明良

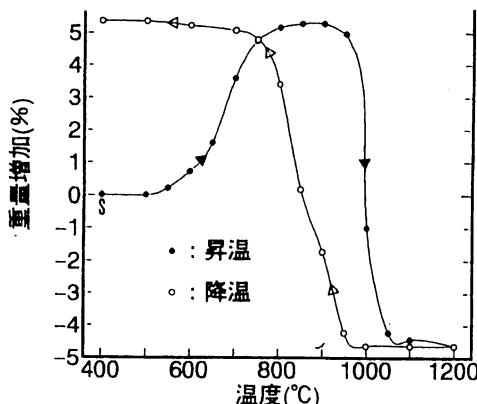
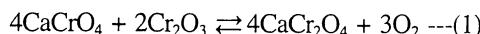


Fig. 9. Weight change of  $\{\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=100/100/1.69\}$ (mole ratio) during heating and cooling.

$\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 > 1$ 인 경우는 3가와 6가크롬으로 되는 용점이  $1228^{\circ}\text{C}$ 의 화합물이  $(9\text{CaO} \cdot 4\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$  생성된다.  $3\text{CaO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 과  $9\text{CaO} \cdot 4\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 공용점은  $1022^{\circ}\text{C}$ 이므로 그 온도 이상에서는 용액이 생성되게 된다. 이상의 사항을 Fig. 7의 실험결과에 따라 첨부했다. Fig. 7은  $\text{CaO}$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 같은 몰 혼합물을 공기분위기하에서  $500^{\circ}\text{C}$ ~ $1300^{\circ}\text{C}$ 로 여러 온도에서 2시간 가열한 경우 생성물을 나타낸 것이고,  $900$ ~ $1022^{\circ}\text{C}$ 에서 생성된것으로 보이는  $3\text{CaO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 석출물은 그 온도 이하에서는 6가크롬화합물  $\text{CaCrO}_4$ 가 그 온도 이상에서는 3가크롬화합물  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ 가 생성된다. 즉 가열시  $900^{\circ}\text{C}$  이상에서는 다음(1)식의 우측으로 진행되는 반응;



으로되고,  $\text{CaCrO}_4$ 가  $\text{O}_2(\text{g})$ 를 방출하여  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ 로 변화하는 것을 나타낸 것이다. 냉각시에는 역으로 반응하여 즉 3가크롬화합물  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ 가 산소와 반응하여 6가크롬화합물  $\text{CaCrO}_4$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 로 된다.

(1)식의 반응은 가열 시 산소의 방출에 의한 중량감소,

Table 2. Amount of  $\text{CrO}_3$  in the Used Magnesia-Chrome Refractory and After Its Reducing Treatment (ppm)

the used refractory	3250	630	380	1200	540	130
after reducing treatment	3.8	1.5	0.8	0.9	1.0	1.6

냉각시에는 흡수에 따른 중량증가가 따르나 Fig. 8의 실험결과는 그것을 실증하고 있다. 이 그림은 같은 몰 혼합조성물의 공기분위기중에서 가열 냉각을 반복한 경우의 중량변화를 나타낸 것이다.

$800^{\circ}\text{C}$ ~ $1000^{\circ}\text{C}$ 에서 가열시 중량감소를 냉각시에는 중량 증가를 나타낸다. Fig. 9는  $\text{CaO}$ 와  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 공존 할 경우 냉각시에 6가크롬화합물  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ 의 생성이 보다쉽게 완전히 생기는 것을 나타낸다.  $\text{K}_2\text{O}$ 공존의 경우에도 비슷한 상태를 나타낸다.

#### 4. 6가크롬화합물생성을 억제하는 방법

6가크롬화합물생성을 억제하는 방법은 다음과 같다.

##### 4.1 온도제어

상술한 바와 같이 사용분위기가 공기라고 가정한다면 약  $1100^{\circ}\text{C}$  이상 가열하면 3가크롬화합물은 안정하며 그 온도이상 유지하면 6가크롬 생성을 억제하게 된다.

##### 4.2 냉각과정에서 분위기 제어

상온에서 6가크롬이 생성되는 것은 확인되었으며, 대체로  $1100^{\circ}\text{C}$  이하로 냉각과정에서 생긴다. 따라서 그 과정을 환원분위기에서 예를들어 탄소를 공존시키면서 냉

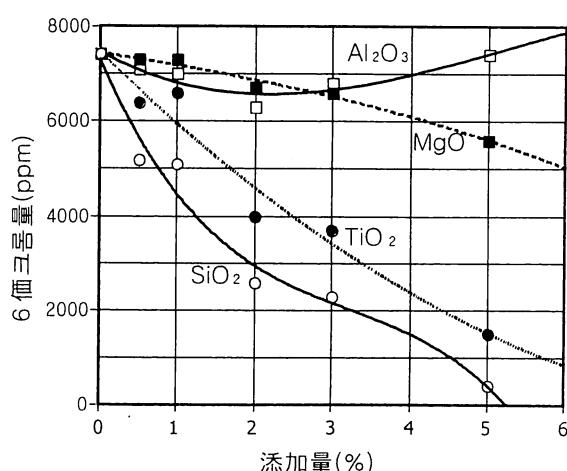


Fig. 10. Amount of  $\text{Cr}^{6+}$  in the powder mixtures of the used magnesia-chrome brick +each oxide, which were heated at  $1350^{\circ}\text{C}$  for 30 min.

## 크롬계 내화물의 특징과 문제점 및 장래

각시키면 좋다는 것을 알 수 있다. Table 2<sup>5)</sup>는 그 하나의 예로 시멘트 로터리 킬론에 사용된 마그크로 벽돌을 SiC 용기중에 넣고 동시에 탄소분을 넣어 1300°C에서 30분 가열후 동시냉각한 경우의 6가크롬량을 분석한 결과이다. 6가크롬량은 이러한 처리로 현저하게 감소하고 환원 분위기하(탄소분말공존)에서 냉각하면 6가크롬 생성을 억제에 유효한 방법임을 알 수 있다.

## 4.3 다른 성분 공존에 의한 제어

Fig. 10은 사용후 마그크로 벽돌 분쇄물에(약 8000ppm의 6가크롬 함유)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ 를 소정량 혼합하여 1350°C에서 20분간 가열후 로중에서 냉각 시킨후의 6가크롬량이다.  $\text{SiO}_2$  및  $\text{TiO}_2$ 를 공존시킨 경우에 첨가에 의해 6가크롬 생성을 억제하는 것을 알 수 있다.

## 5. 결론

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 는 특히 내식성이 우수하고 내화물성분으로서 큰 특징을 갖고 있으나 고온에서  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ 성분과 접촉하면 유해한 6가크롬을 생성하기 쉬운 결점도 있다. 6가크롬의 생성을 억제하고 특징을 활용하는 방법의 확립에 일조를 하면 다행이다.

## 참고문헌

1. K.Hamano, S.Tamura & S.Narita, Taikabutsu, **24** 493-500 (1972).
2. Y.Matsumura, H.Siraishi, "Handbook of Phisical properties of molten iron and molten slag" published by Iron and Steel Association of Japan, 63 (1972).
3. Chen-Feng Chan and Yung-Chao Ko, *J. Am. Ceram. Soc.*, **15** 1857(1994).
4. Ernest M. Levin. Et al, "Phase diagrams for Ceramists" *Am. Ceram. Soc.*, Inc (1966).
5. A.Yamaguchi, Taikabutsu' **35**[22] 619-23(1983).

## ● 山口明良 ( 야마구치아키라 )



- 1964年 名古屋工業大學卒業  
東芝에 근무후, 名古屋工業大學助手, 講師, 助教授, 大學院工學研究科教授, 2004年3月定年退職, 同年4月부터 오카야마세라믹 기술재단, 研究所長  
勤務, 現在에 이음
- 2004年 名古屋工業大學名譽教授
- 2003年 Distinguished Life Member of UNITE-CR
- 2004年 Academician of the World Academy of Ceramics

## CaO 含有材料の耐水和性の検討

岡山セラミックス技術振興財団 林 煉, 隠明寺準治, 山口明良

Investigation on Hydration Resistance of Some CaO-containing Materials

Wei Lin, Junji Ommyoji and Akira Yamaguchi

### 1 緒 言

カルシア(CaO)は自然界に多量に存在し、多くの優れた特徴を有するため、その耐水和性の不足を解決することができれば、応用範囲が広がると考えられる。本報告では、鋼連鉄浸漬ノズル用CaO含有材料開発の一環として、いくつかのCaO系複合酸化物および固溶体の耐水和性を系統的に調べて比較した<sup>1)</sup>。これは、セメントロータリーキルン用のクロムフリー耐火物となるCaO質耐火物の開発にもつながる可能性が考えられる。

複合酸化物としては $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A})$ ,  $\text{CaO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA}_2)$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{F})$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CF})$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{CS})$ ,  $3\text{CaO}\cdot2\text{TiO}_2(\text{C}_3\text{T}_2)$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2(\text{CT})$ および $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2(\text{CZ})$ を選択し、固溶体としてはCaOでのNiO固溶度が大きいため、CaO-NiO系を取り上げた。

### 2 実験方法

CaOの出発原料には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液へ $\text{CO}_2$ ガスを吹き込むことにより得られる微細な軽質 $\text{CaCO}_3$ 、第2成分の原料にはそれぞれの酸化物の試薬を用いた。

複合酸化物の場合は、CA<sub>2</sub>, CF, CSおよびCT試料では、化学量論比で原料を調合したが、C<sub>3</sub>A, C<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>T<sub>2</sub>およびCZ試料では、焼成後試料でのフリーCaOの残留を十分に防止するため、第2成分を化学量論比より3mol%過剰に設定した(状態図によると、これら化合物はフリーCaOと隣り合うため)。原料を湿式で粉碎・混合し、乾燥後の混合物(2g)を50MPaでプレスし、成形体を大気中で5時間焼成した。焼成温度は、各複合酸化物の融点から1100～1600°Cにした(CF:1100°C, C<sub>2</sub>F:1300°C, C<sub>3</sub>A:1400°C, CA<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>S, CS, C<sub>3</sub>T<sub>2</sub>およびCT:1500°C, CaOおよびCZ:1600°C)。C<sub>2</sub>S試料では、焼成の冷却中に相変態により粉化が起こっていた。すべての焼成後試料を速やかに粉碎し、一部をXRDによる鉱物相の同定、他の一部(0.5g)を水和テストに供した。水和テストにおいては、粉体試料を70°C×90%湿度の恒温恒湿槽内に48hrまで放置し、質量増加率を測定した。比較の目的で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試薬粉体もテストした。質量増加率が小さいほど耐水和性が良くなると考えられる。

CaO-NiO系固溶体の場合は、同様な方法でNiO含有量が0～60mol%になる焼結体を作製し(1600°C焼成)、焼結体をそのまま水和テストに用いた。また、同じ条件で作製した焼結体をXRDおよびEPMA分析した。

### 3 結 果

複合酸化物の場合については、焼成後の試料をXRD分析し、CaO試料には粉碎時でのCaOと大気中水蒸気の反応に起因した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が少量検出された。またC<sub>3</sub>A試料には少量のC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>F試料にはCF, C<sub>2</sub>S試料にはC<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>T<sub>2</sub>試料にはC<sub>4</sub>T<sub>3</sub>およびCZ試料にはZrO<sub>2</sub>が含まれており、残りの試料はそれぞれの単相になっていた。水和テストにおける各試料のトータル質量に対する質量増加率( $\Delta M/M_0$ )をFig.1に示す。CS, CZおよびCT試料の質量増加率は48hrで1%以下と非常に小さかった。特に、CT試料ではわずか0.45%とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料とほぼ同じであった。一方、48hr時間水和テスト後の各試料を大気中で1000°Cまで加熱し、質量減少率を測定した。それらの値は、Fig.1に示した質量増加率と大体一致していた。

CaO-NiO 系固溶体の場合については、作製した焼結体はいずれも見掛け孔率が 0.8%以下と緻密であった。水和テストにおいては、水和時間と共に試料中 CaO 質量に対する質量増加率( $\Delta M/M_{\text{CaO}}$ )がほぼ直線的に増加した。各試料水和速度(=質量増加率/時間)を Fig. 2 に示す。NiO 含有量が 20mol%までは水和速度が急速に低減し、20mol%を超えると NiO 含有量の影響が小さくなつた。一方、焼結体の微構造を EPMA 分析し、NiO 含有試料の CaOss 結晶粒には NiOss 微細粒( $<0.3 \mu\text{m}$ )が数多く分布していることがわかつた(Fig. 3)。これら微細粒は焼成の冷却中に析出した 2 次 NiOss であり、水和速度の低減にメインな役割を果たした。

#### 4 考 察

水和反応については、テスト後試料の XRD 分析結果などから、主として① $(\text{CaO}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$  ② $\text{CaO} \cdot m\text{MO} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot m\text{MO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ③ $\text{CaO} \cdot m\text{MO} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot x\text{MO} \cdot y\text{H}_2\text{O} + z\text{Ca}(\text{OH})_2$  のような反応が起つっていたと推定される。

適したノズル用 CaO 含有材料に関しては、CT の可能性が考えられる。これは、前述のように CT の耐水和性が最も良く、また CT は 41 mass%と比較的多い CaO を含有し、1970°C の融点を持つためである。

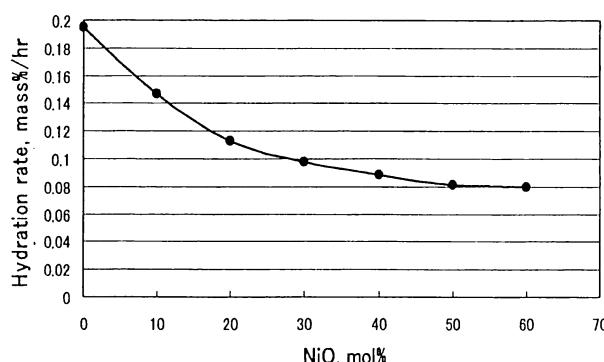


Fig. 2 Hydration rate of CaO-NiO specimens.

#### 5 まとめ

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 系複合酸化物の耐水和性は CT>CZ>CS>CF>C<sub>3</sub>T<sub>2</sub>>C<sub>2</sub>S>>C<sub>2</sub>F>C<sub>3</sub>A>CA<sub>2</sub>>CaO となり、CT が最も良かつた。CaO-NiO 系固溶体では、焼成の冷却中に CaOss 結晶粒から 2 次 NiOss が析出し、耐水和性を向上させた。CT 材の炭素共存での安定性および溶鋼との反応性、2 次 NiOss 析出挙動と冷却条件および耐水和性との関係の解明については今後の課題として残されている。

文献：林 煉：岡山セラミックス技術振興財団 平成 17 年度地域産業集積活性化事業報告書(平成 18 年 3 月), p. 1.

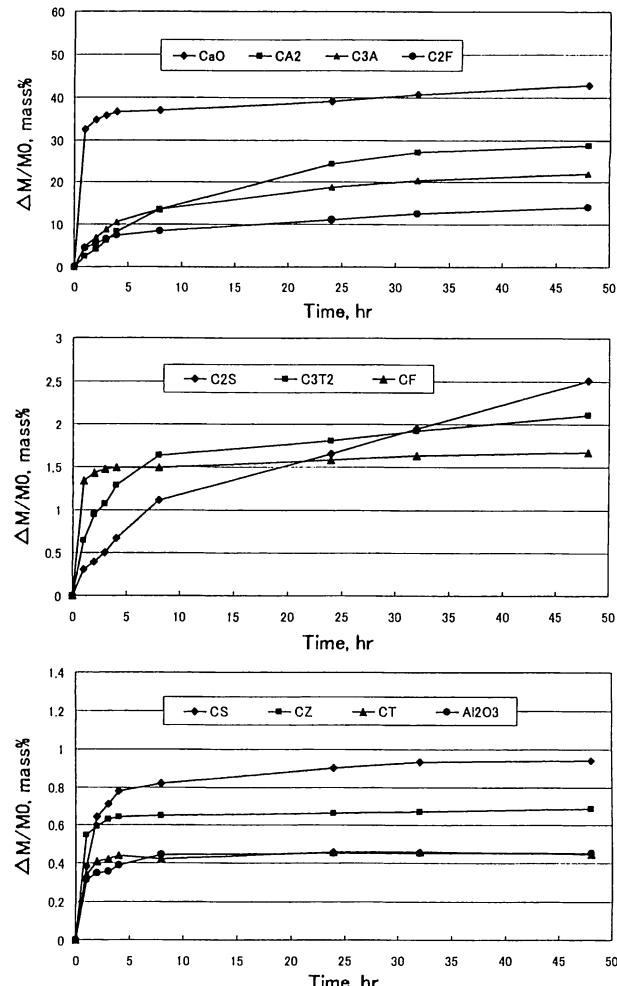


Fig. 1 Mass-increasing percentage of complex-oxide specimens.

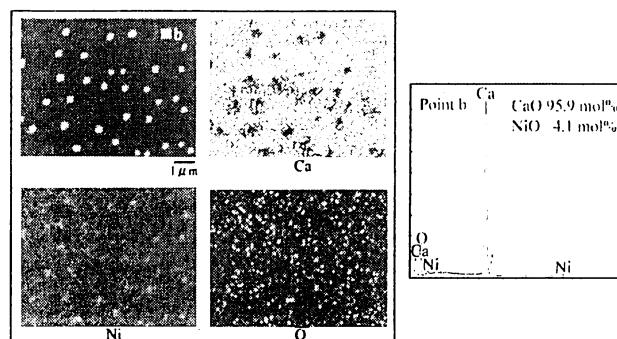


Fig. 3 Microstructure of CaO-NiO specimens.

(37) 炭素含有耐火物に添加された  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の挙動と作用

岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏 隠明寺準治 山口明良  
 Behavior and Effects of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  added to Carbon Containing Refractories  
 Yasuhiro Hoshiyama, Junji Ommyoji and Akira Yamaguchi

## 1 緒言

耐火物の新規原料探索の一環として、M-C-O-N系化合物の検討を進めている。Al-Si-C系の中では  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が安定な化合物として注目され、中国等、各国で研究が進められている。当財団でもこれまで  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の合成および基本特性の調査を行ってきており<sup>1),2)</sup>、現在、耐火物への適用検討を進めている。本報告では、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を炭素含有耐火物に添加した際の反応について MgO-C 材質を対象として検討、考察を行った。

## 2 試験方法

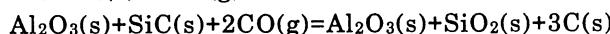
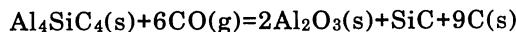
$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粉末は、金属 Al 粉末、Si 粉末およびカーボンブレンドの混合粉を、Ar 雰囲気中で  $1300^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$  焼成して作成した。MgO-C 試料の構成内容を表 1 に示す。  
 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は金属 Al と置換して添加し、No.4 と No.5 は Al, Si 成分の mol 数を一致させた。MgO-C 試料は配合物を混合、成形の後に  $200^{\circ}\text{C}$  で熱処理して作成した。

## 3 結果と考察

MgO-C 試料を黒鉛粉末中で還元焼成した時の重量変化を図 1 に示す。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を添加したものは  $1200^{\circ}\text{C}$  以上で Al 添加品より大きな重量増加を示した。また同時に気孔率も低下した。図 2 に還元焼成後の圧縮強度を示す。

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加品は  $1200^{\circ}\text{C}$  以上から徐々に強度が増大し、

金属 Al 添加品とは異なる挙動を示した。耐酸化性は金属 Al 添加品と同等であった。図 3 に No.5 の鉱物相変化を示す。 $1200^{\circ}\text{C}$  以上でスピネルと SiC が、 $1400^{\circ}\text{C}$  以上でカルサイトが認められた。熱力学データから予測される次式の反応によって緻密化が進行し種々の作用効果を発現していることが推定された。



また反応過程で  $\text{Al}_4\text{C}_3$  を生成しないため、加熱後にも消化劣化が起こらず、良好な耐消化性を示すことが確認された。

## 4 結言

MgO-C 材質に  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粉末を添加してその挙動と作用を調査した結果、 $1200^{\circ}\text{C}$  以上で CO ガスとの反応が進行して緻密化と強度増大が徐々に進行した。金属 Al と同等の耐酸化性向上効果を有し、加熱後にも良好な耐消化性を有することが確認された。

文献 1)藤田基成、隠明寺準治、山口明良：耐火物、57[3]142(2005)

2)藤田基成、隠明寺準治、山口明良：耐火物、58[3]160(2006)

Table 1 Composition of MgO-C brick samples (mass%)

No.	1	2	3	4	5
Fused MgO(-1mm)	80	80	80	80	80
Graphite(-0.15mm)	20	20	20	20	20
Aluminum powder		3		3	
Silicon powder				0.8	
$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ powder			3		5.1
Phenolic resin	4	4	4	4	4

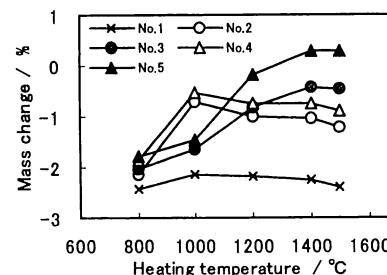


Fig.1 Mass change of MgO-C brick samples at heating.

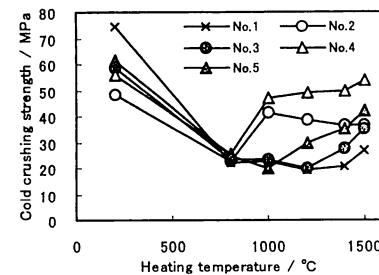


Fig.2 Strength of MgO-C brick samples after heating.

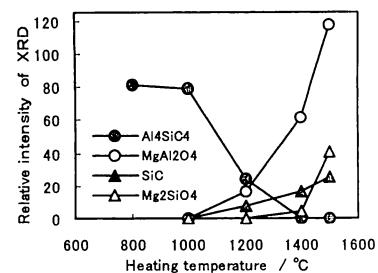


Fig.3 Mineral phase change of MgO-C brick samples after heating.

# **口頭発表**

### III. 口頭発表

#### 1. Al-Si-C-N 系組成材料の高温特性

—耐火物技術協会第18回年次学術講演会（2005年4月18-19日）藤田基成—

Al, Si, C, N は何れも地球上に多く存在し一般的な元素である。これらを組み合わせて新たな特性を持つ化合物が考えられる。SPS(放電プラズマ焼結装置)を用いて緻密焼結体を作製し組成と高温特性を検討した。

#### 2. 高表面積を有する珪藻土の調整とその評価

一分離技術会年会（2005年6月3-4日 35周年記念大会）河野将明—

珪藻土中の  $\text{SiO}_2$  成分を  $\text{NaOH}$  により溶出させ、溶出  $\text{SiO}_2$  を再度珪藻土表面に修飾析出させることで、表面積を大きくすることが出来、優れたアンモニウムイオン吸着性能を示すことがわかった。

#### 3. 耐火物材料のソルボサーマル法による製造と性質

—日本材料学会第117回セラミックス材料部門委員会（2005年7月19日）高橋秀典—

ギブサイトとエチレングリコールをソルボサーマル法で処理することにより、ベーマイトに変化する。このベーマイトには針状と平板状の形の違うものが生成した。これらの耐火物材料としての可能性を考えた。

#### 4. 耐火物原料に利用される表面処理した黒鉛の製造と評価

—耐火物技術協会 第65回原料専門委員会（2005年9月22日）高橋秀典—

天然鱗状黒鉛の表面をオゾン処理することで、親水性が改善され耐火物への適用範囲が広くなる可能性がある。

#### 5. 粘土鉱物バインダーを利用した電気泳動堆積によるゼオライト膜の作製

—日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム（2005年9月28日）村岡 賢一

無機材料の吸着材として、電気泳動堆積法によるゼオライト薄膜を検討しているが、薄膜強度を高めるため粘土鉱物であるカオリンをバインダーとして用いることを検討した結果、堆積膜の強度向上に効果を認めた。

#### 6. Al-Si-C-N 系化合物の電気特性と酸化特性

—日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム（2005年9月27-29日）藤田基成—

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は C を加えることで電気伝導性を発現し、通電発熱体となる可能性を有する。また電気絶縁性である  $\text{AlN}$  の添加で電気伝導性を制御することが出来る。添加した C や  $\text{AlN}$  が  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の酸化特性や電気的特性に及ぼす影響について検討した。

## 7. Oxidation and Electric Property of the Compound in the System Al-Si-C

— The 1<sup>st</sup> Asia-Oceania Ceramic Federation (AOCF) Conference (2005年9月27-29日) 藤田基成—

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>にCを加えることが、焼結体の密度向上に効果的であること、またAlNを加えることで保護膜が生成し酸化抑制に効果的であることがわかった。またこの材料は電気を通することで発熱し、発熱体としての可能性も明らかになった。

## 8. 廃棄物溶融炉用耐火物の断熱性に及ぼす組成と組織の影響

—耐火物技術協会 環境と耐火物研究会（2005年10月27日）藤田基成—

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の原料粒度と配合割合を変化させ、各種Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物組織を作製し、スラグに対する反応性と熱伝導特性を調査した。

## 9. Formation of ZrC in ZrO<sub>2</sub>-C Material and its effect on Molten Steel penetration.

—UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRactories (2005) (2005年11月11日) 林 煉—

高温で鋼連鉄用ZrO<sub>2</sub>-C材料の内部に於いて、ZrO<sub>2</sub>とCが反応しZrCを生成させ溶鋼の浸透を促進させる。ZrO<sub>2</sub>-C材料の耐用性向上のため、ZrCの生成を抑制することを提案した。

## 10. 炭素熱還元窒化法によるMgAlONの合成

—耐火物技術協会 第19年次学術講演会（2006年4月18-19日）戴 文斌—

MgAlONの合成はAlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, 金属Alを出発原料にした報告があるが、反応制御が難しい問題がある。ここではMgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び黒鉛を用い、炭素熱還元窒化法による合成を検討した。

## 11. Al-Si-C化合物の酸化とスラグ反応性

—耐火物技術協会 第19回年次学術講演会（2006年4月18-19日）藤田基成—

MgAlONの合成はAlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, 金属Alを出発原料にした報告があるが、反応制御が難しい問題がある。ここではMgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び黒鉛を用い、炭素熱還元窒化法による合成を検討した。

## 12. CaO含有材料の耐水和性の検討

—耐火物技術協会 第22回セメント用耐火物研究会（2006年5月24日）林 煉—

CaO系複合酸化物及び固溶体について、系統的に耐水和性を調査した。

## 13. Investigation into Hydration Resistance of CaO-Containing Materials

—11<sup>th</sup> International Ceramics Congress Acireale Sicily, Italy (2006年6月4日) 林 煉—

CaO 含有材料の耐水和性を、CaO 化合物系統的に調査し、NiO の固溶体、TiO<sub>2</sub> との化合物が水和しにくいことが判明。これら材料を鋼連続鋳造用耐火物に適用することを提案した。

#### 14. Interface of the Composition and Microstructure on Property of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Refractory Materials.

— 1<sup>st</sup> International Congress on Ceramics (2006年6月27日) 藤田基成—

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系耐火物の組成と組織を変動させた試料を作製し、組成及び組織が耐食性、断熱性に及ぼす影響を調査した。

#### 15. Al-Si-C 系化合物を使用した耐火物とスラグの反応性

—日本セラミックス協会 第19回秋季シンポジウム(2006年9月19-21日) 藤田基成—

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 焼結体を SPS にて作製。これを粉碎、粒度調整して煉瓦組織の焼結体を SPS で作製し、このスラグとの反応性を SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較検討した。

#### 16. SPS 焼結法で合成した MgAlON の特性

—日本セラミックス協会 第19回秋季シンポジウム(2006年9月19-21日) 戴 文斌—

高純度 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 及び AlN を出発原料にし、SPS にて組成の異なる高密度 MgAlON を合成した。微構造観察、物理特性などから、これらに及ぼす固溶組成の影響を検討した。

#### 17. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と黒鉛を出発原料とした Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C の合成

—耐火物技術協会 第66回原料専門委員会(2006年9月22日) 趙 建立—

Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C は炭素含有耐火物に添加した場合、水和しやすい炭化物を生成しないため金属 Al より有効とも考えられる。この合成は一般には金属 Al を出発原料にするが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と黒鉛から合成することを試みた。配合比率、温度条件などの検討結果、Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C の合成が可能であることが判明した。

#### 18. Al-Si-C-N 系組成物の焼結における炭素の影響

—第11回SPS研究会(2006年11月30日-12月1日) 藤田基成—

金属 Al, Si, カーボンブレック、AlN を出発原料にして Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-AlN 系、及び Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-AlN-C 系の焼結体を SPS にて作製し、作製焼結体の組織、生成相の観察を行った。

#### 19. Synthesis of MgAlON by CRN process:Evolution of morphology.

—中国第5回国際耐火物学会議(2007年4月10-12日、北京) 戴 文斌—

MgAlON は耐火材料として期待されている。この合成方法として、炭素熱還元窒化法が有望と考えられるが、加熱条件や、炭素原料の種類などの影響を調査した。

## 20. Synthesis and some properties of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$

—中国第5回国際耐火物学術会議（2007年4月11-12日北京）趙 建立—

$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  は炭素含有耐火物の添加剤として有望と考えられている。炭素熱還元法による合成プロセスの検討、及び得られた  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  の特性について調べた。

## 21. $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の合成

—耐火物技術協会 第20回年次学術講演会（2007年4月18日）趙 建立—

炭素含有耐火物の添加剤として、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は金属 Al, Si, SiC より有効と考えられる。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  及び黒鉛を出発原料として合成することを検討した。

## 22. 炭素含有耐火物に添加された $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の挙動と作用

—耐火物技術協会 第20回年次学術講演会（2007年4月18日）星山泰宏—

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粉末を MgO-C れんがに添加した効果を、一般的に使用されている金属 Al と比較検討した結果を報告。

## 23. Behavior of $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ added to carbon containing refractories.

—UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES (2007) (2007年9月  
18日) 星山泰宏—

複合炭化物である  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粉末を炭素含有耐火物に添加したときの、挙動、反応、作用について調査した。1000°C以上の温度域で、重量増加、気孔率低下現象が見られた。

## 24. $\text{CaTiO}_3$ 及び $\text{CaZrO}_3$ の Al キルト鋼との反応性及び炭素共存下での安定性

—耐火物技術協会第89回鑄造用耐火物専門委員会（2007年11月26日）林 煉  
品川白煉瓦(株)との共同発表—

鋼連続鑄造用ノズルのアルミ付着による孔閉塞問題を解決するため、現在は  $\text{CaZrO}_3$  が一般的に使用されているが、 $\text{CaTiO}_3$  の可能性を追求すべく Al キルト鋼との反応性、及び炭素共存下での安定性を  $\text{CaZrO}_3$  と比較検討した。