

高機能性クロム含有耐火物の開発

1 はじめに

クロム化合物はアルカリやCaOが共存すると1000℃以下の酸化雰囲気中において有害なCr⁶⁺化合物を生成する。更にAl₂O₃が添加されると高温領域においてもCr⁶⁺化合物が生成する。

本研究では、多種の添加剤を用いてCr₂O₃-Al₂O₃-CaO系組成物におけるCr⁶⁺化合物生成に及ぼす添加剤の影響を明らかにし、Cr⁶⁺化合物の生成抑制を試みた。

2 実験

CaO : Cr₂O₃ : Al₂O₃ : 添加剤 = 1 : 3 : 1 : 1/重量比になるように試薬級のCaCO₃、Cr₂O₃、Al₂O₃および添加剤を混合した。添加剤にはCoO、SiO₂、ZrO₂、SnO₂、MnO₂、V₂O₅、Ca(PO₃)₂を用いた。混合粉末を成形し、大気中、700~1450℃の熱処理を行った。各熱処理温度における鉱物相を把握するために、急冷後（液体窒素に投下）の粉末X線回折を測定した。

3 結果と考察

図1に各熱処理温度におけるCr化合物のピーク強度を示す。V₂O₅を添加するとCr⁶⁺化合物は生成せず、CaV₂O₆およびCa₂V₂O₇が生成した。CaOはV₂O₅と反応して消費され、Cr₂O₃との反応が抑制されたと考えられる。同様な結果がCa(PO₃)₂やZrO₂を添加した試料でも観察され、CaOと反応しやすい添加剤ほど抑制効果が高いと予測できる。

SiO₂を添加した試料では1450℃になるとそれまで生成していたCr⁶⁺化合物が生成しなくなった。鉱物相は非晶質とCr₂O₃のみが生成していることから、1100℃までに生成していた化合物は非晶質相に取り込まれ、溶解量の低いCr₂O₃は再析出する。再析出したCr₂O₃は遊離のCaOが存在しないためにCr⁶⁺化合物を生成しなかったと推測される。

SnO₂を添加した試料では、1450℃になるとCaCr₂O₄のピークが低角側へシフトしており、それに伴いCr⁶⁺化合物の生成量が少なくなった。自然放冷をしてもピークシフトおよびCr⁶⁺化合物の強度低下が観察され、CaCr₂O₄へSnが固溶することによりCaCr₂O₄からCaCrO₄への変化を抑制したと考えられる。

MnO₂およびCoOを添加した試料では、添加剤とCr₂O₃

は反応したがCr⁶⁺化合物の生成抑制効果はみられなかった。

以上のことからCr⁶⁺化合物抑制に効果がある添加剤はCaOと反応しやすい性質を持つことがわかった。

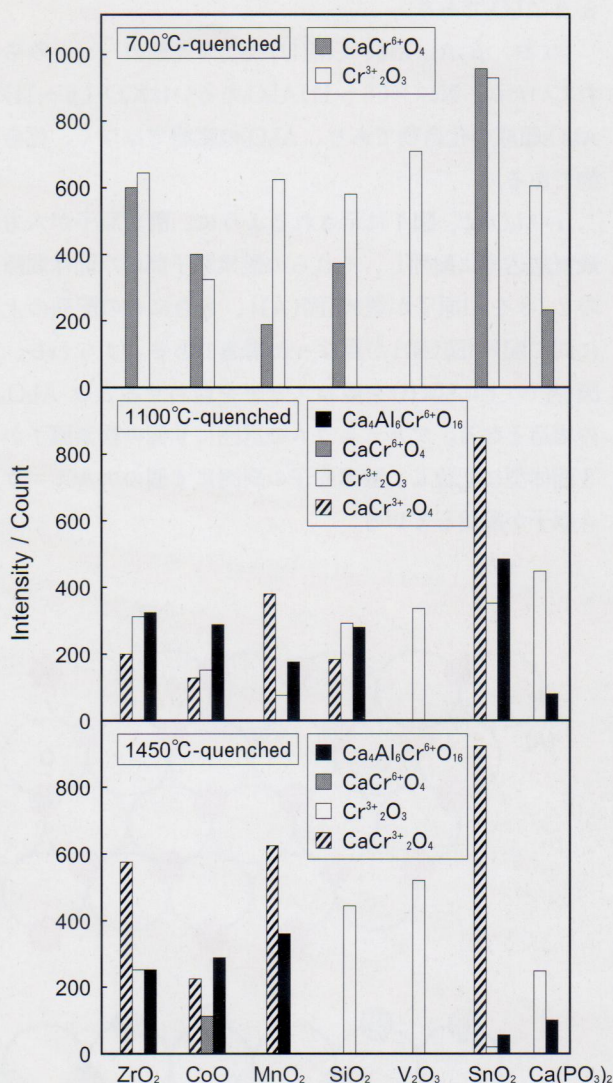


図1 熱処理後の試料における各クロム系化合物のX線回折強度

4 まとめ

多種の添加剤を用いてCr₂O₃-Al₂O₃-CaO系組成物におけるCr⁶⁺化合物の生成抑制を試みた結果、Cr₂O₃よりもCaOとの反応性が高い添加剤ほどCr⁶⁺化合物の生成抑制に効果があることが明らかになった。

(研究員 前田 朋之)