

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20613011

研究課題名（和文） 耐溶損性クロムフリー耐火物の設計原理の構築

研究課題名（英文） Principle Design of Chrome-Free Refractory
with High Corrosion Resistance

研究代表者

北條 純一 (HOJO JUNICHI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20038079

研究成果の概要（和文）：クロムフリー耐火物の候補材料を探索するため、種々の酸化セラミックスの熔融スラグに対する溶損挙動を調査し、4パターンに分類できることが分かった。すなわち、 Cr_2O_3 は濡れ性、反応性ともに低く、 MgO と Y_2O_3 は濡れ性、反応性ともに高く、 Al_2O_3 は濡れ難いが反応性が高く、 ZrO_2 とYAGは濡れ易いが反応性は低い。反応性については、熱力学的シミュレーションからも支持され、熔融スラグに対する溶解性が低い ZrO_2 が有力な候補材料であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The corrosion behaviors of various oxide ceramics against a molten slag were investigated in order to find candidates of chrome-free refractory, and were classified into four categories: low wettability and low reactivity (Cr_2O_3); high wettability and high reactivity (MgO , Y_2O_3); low wettability but high reactivity (Al_2O_3); high wettability but low reactivity (ZrO_2 , YAG). The reactivity was also supported by thermodynamic simulation. As a result, ZrO_2 was proposed as candidate material because of the low solubility in molten slag.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	50,000	150,000	650,000
総計	3,250,000	1,110,000	4,810,000

研究代表者の専門分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：環境技術、無機工業化学、高温腐食

1. 研究開始当初の背景

廃棄物熔融炉は高温(1400-1800℃)でアルカリを多く含む低塩基度スラグ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1.2$)が生じ、耐火物に対する侵食が厳しいことにより Al_2O_3 - Cr_2O_3 質キャストブルが主として使用されている。しかし、 Cr_2O_3 は有害な六価クロムに変化する可能性があり、環境上の観点より Cr_2O_3 を含まない耐火物への置き換えが望まれている。これまでクロムフリーキャストブルの提案は種々行われており、 Al_2O_3 - MgO 質、 Al_2O_3 - NiO 質などの報告がみら

れるが、実炉では今でも Al_2O_3 - Cr_2O_3 質キャストブルが使用されており、それと置き換えが出来るクロムフリーキャストブルは未だに開発されていない。その一因として、開発の手法がキャストブルとしての評価を行うために、骨材、微粉、結合材が混合された複雑系で溶損機構を評価しており、各元素本来の溶損特性が判断できないことが挙げられる。耐火物の耐溶損性を向上させるためには、濡れ性を低くして熔融スラグの浸潤を抑制すること、熔融スラグへの溶解ならびに反応

層の形成を抑制することが必要であり、元素固有の溶損特性を分析し、特性の理解を深めた上で溶損機構を制御する、といった基礎的アプローチがクロムフリーキャストブルの開発に不可欠である。

2. 研究の目的

廃棄物処理溶融炉で多用されている有害なクロム含有耐火物の代替物として、無害な Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 などを主成分とするクロムフリー耐火物を開発する。このため、各種酸化セラミックスの溶融スラグに対する反応性等に関する基礎データの集積ならびに熱力学的シミュレーション、骨材粒子とバインダー微粒子からなる微細組織制御に関する研究を進め、耐溶損性に優れたクロムフリー耐火物の設計原理を構築することを目的とする。耐火物の形式としては、現在、普及が拡大しているセメント系の不定形耐火物を対象とする。具体的な研究項目は、下記の通りである。

- (1) $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系スラグに対する酸化セラミックスの濡れ性、溶解性、反応性の調査
- (2) 溶融スラグ-セラミックス界面のミクロ解析による反応機構解明
- (3) 熱力学計算ソフトによる耐火物-スラグ反応シミュレーション
- (4) 不定形耐火物配合品の耐溶損性試験

3. 研究の方法

(1) 使用原料

モデルスラグとして、 SiO_2 (41 wt%)、 Al_2O_3 (22 wt%)、 CaO (35 wt%)、 Na_2O (2 wt%) からなる溶融スラグを調整した。耐火物基材として、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 (3Y: 含 $Y_2O_3 < 5.5$ wt%)、 Y_2O_3 、YAG (Yttrium Aluminium Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) の焼結体を用いた。緻密な焼結体が入手できなかった Cr_2O_3 については粉末成形体を用いた。また、 Al_2O_3 についても比較のため、粉末成形体を用いた。

(2) 濡れ性と反応性評価

溶融スラグを粉砕し、加圧成型器によりペレット状に成形した。基材上にスラグペレットを置き、空气中で加熱した (昇温速度 $5^\circ C/min$, $1400^\circ C \times 9$ h 保持)。昇温中、 $800^\circ C$ から $1400^\circ C$ で基材とスラグペレットを写真撮影し、溶融スラグと基材との接触角を測定した。 $1400^\circ C$ での加熱後、試料表面のX線回折 (XRD) により、スラグと基材との反応相を調べた。また、ダイヤモンドカッターで切断した断面をエネルギー分散型の分析走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) で観察し、基材成分のスラグへの溶解ならびに基材へのスラグ成分の浸潤状況を調査した。

(3) 溶融試験と熱力学シミュレーション

スラグ粉末と耐火物基材をカーボンるつぼに詰め、電気炉中、カーボンの燃焼を防ぐため不活性雰囲気 (N_2 または Ar) で加熱した。電気炉は $5 \sim 10^\circ C/min$ で昇温し、 $1400^\circ C$ で 1 h 保持した。試料は冷却後、カーボンるつぼごとダイヤモンドカッターで切断し、各種評価を行った。

試料外観は、試料切断面を画像取り込み用のスキャナ上に置いて記録し、目視で観察した。溶融試験試料のスラグ部分をダイヤモンドカッターで切り出し粉砕した後、スラグ中の結晶相をXRDにより同定した。X線分析顕微鏡で試料断面を観察し、元素分布を調べた。また、試料断面をSEM-EDSで観察し、スラグ-基材境界面からスラグ側、基材側にそれぞれ 100 、 300 、 $1000 \mu m$ 離れた領域の微構造観察と同時に、元素分析を行った。分析は各領域で任意に3点ずつ選び、元素組成の平均値を求めた。

スラグと耐火物基材の反応性について、熱力学計算ソフト (FactSage) でのシミュレーションを並行して行った。FactSageとは、ギブスエネルギー最小化の計算を基本として、化学反応の予測や相平衡計算を行うプログラムであり、多数の物質のデータベースが使用可能で、とくにスラグに関するデータが充実している。計算にあたって、純物質、溶体に対して Fact53、FToxid のデータベースを使用した。

4. 研究成果

(1) 濡れ性評価

濡れ性試験の昇温過程において、スラグペレットは $1260^\circ C$ 付近から溶融し始めた。溶融スラグの写真例と昇温過程の各基材における接触角変化を図1に示す。いずれの基材でも温度上昇とともに溶融スラグの接触角は低下した。

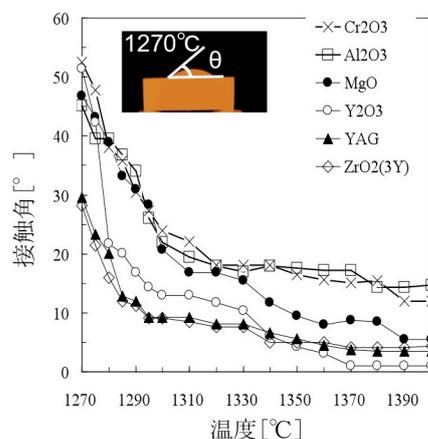


図1. 濡れ性試験結果 (図中: 溶融スラグ写真)

Cr₂O₃ 基材は粉末成形体で多孔質にも関わらず、1300~1400°Cで 10~20°の接触角を保持しており、濡れ性が低いことが示された。Al₂O₃ 焼結体も同様に、1400°C付近でも約 15°の接触角を保持し、他の焼結体基材と比較して低い濡れ性を示した。MgO 焼結体は、1330°Cまで Cr₂O₃、Al₂O₃ と同程度の接触角であったが、その後昇温が進むにつれて接触角が小さくなった。Y₂O₃、YAG、ZrO₂ 各焼結体においては、スラグが溶融し始めた早い段階から接触角が小さくなり、濡れ易いことが示された。

以上の濡れ性試験から、Al₂O₃ が Cr₂O₃ と同等の性能を有すると期待される。しかしながら、Al₂O₃ の粉末成形体で濡れ性試験をしたところ、Cr₂O₃ より濡れ易いことが判明した。

(2) 濡れ性試験における基材の変化

濡れ性試験後の基材表面の XRD、試料断面の SEM-EDS 観察により、基材とスラグの反応性を評価した。図 2 に Al₂O₃ 焼結体とスラグ界面の SEM 写真と Al のスポット分析の例を示す。各基材について、SEM 写真から基材へのスラグのおよその浸潤距離を判定した。また、スポット分析により、スラグ成分の浸潤状況を調べた。表 1 に、各基材のスラグに対する濡れ性評価、試料表面の結晶相、浸潤深さをまとめている。

Cr₂O₃ 基材は粉末成形体のためスラグは深く浸潤していたが、試験前後の結晶相は全く変化せず、溶融スラグとの反応性がきわめて低いことが確認された。Al₂O₃ 焼結体は、他の焼結体に比べてスラグの浸潤が浅く、アルミノケイ酸塩由来の XRD ピークがわずかに認められたが、顕著な結晶相変化はみられなかった。しかしながら、残存するスラグ中の Al 濃度は試験前のスラグより高くなっており（図 2）、基材からスラグへ Al が溶出したことが分かった。また、Al₂O₃ の粉末成形体の濡れ性試験後、スラグとの反応生成物が増加した。したがって、Al₂O₃ はスラグと反応しないわけではなく、焼結体では Al₂O₃ がスラグに溶解するため多量の反応相がなかったもの

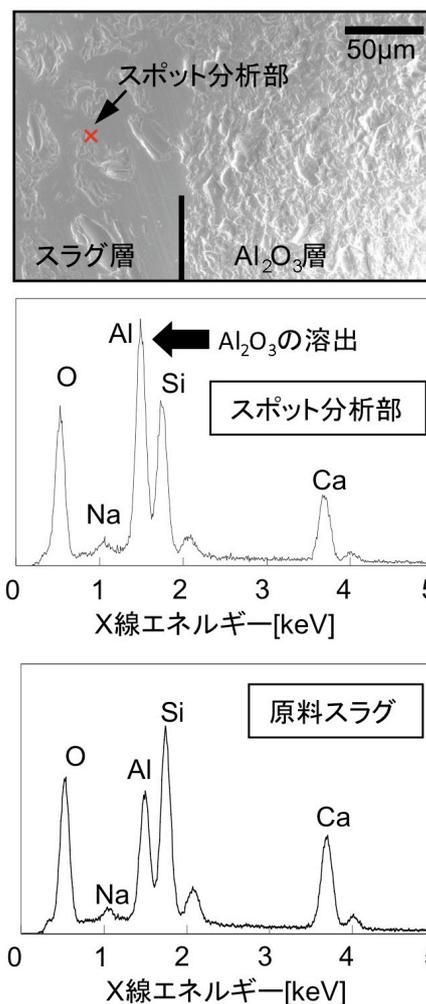


図 2. 濡れ性試験試料断面の SEM と EDS 分析 (Al₂O₃ 基材)

と考えられる。

MgO、Y₂O₃、YAG、ZrO₂ では焼結体でもスラグがかなり内部まで浸潤していた。MgO は基材表面にスラグとの反応生成物であるスピネル (MgAl₂O₄)、スラグから生成するアルミン酸カルシウムなどの多量の反応相が認め

表 1. 酸化物セラミックスに対する溶融スラグの濡れ性と反応性

基材	粉末成形体	焼結体				
	Cr ₂ O ₃	MgO	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	YAG	ZrO ₂ (3Y)
濡れ性	低	高	高	低	高	高
試験後の結晶相	Cr ₂ O ₃	MgO, MgAl ₂ O ₄ Ca ₅ Al ₆ O ₁₄ unknown	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ NaY ₉ Si ₆ O ₂₆	Al ₂ O ₃ Ca-Al-Si-O	YAG unknown	t-ZrO ₂ m-ZrO ₂
スラグ浸潤距離	1000 μm	400 μm	100 μm	50 μm	400 μm	500 μm

られ、スラグとの反応性が高い。また、MgO 焼結体では濡れ性試験後、基材内部に多数のクラックが生成し、スラグが浸潤している様子が観察された。Y₂O₃ では試験後に Y₂O₃ の XRD ピークが消失し、反応生成物であるイットリウムシリケートやスラグから生成するアルミノケイ酸塩が認められた。YAG では試験後、結晶相の変化はみられなかったが、粒界を通じてスラグが浸透している様子が観察された。ZrO₂ では試験後に新たな生成相はなかったが、正方晶の一部が単斜相に転移していた。基材内部のスラグ浸潤部で組織変化が観察され、ZrO₂ の一部が反応して単斜相に変化したものと考えられる。

(3) 溶融試験による耐食性評価

濡れ性試験の場合、濡れ性の高い試料では溶融スラグがすべて基材に浸潤するため、スラグへの基材の溶解性が判断できなかった。溶融試験では基材を多量のスラグで処理しており、基材の溶解特性を主体に、Al₂O₃、MgO、Y₂O₃、YAG、ZrO₂ の溶融試験を行った。

図 3 に溶融試験後の Al₂O₃、MgO、ZrO₂ 試料断面の外観を示す。溶融スラグは透明であり、Al₂O₃ 基材では形状変化はみられなかった。MgO では基材の角が丸くなり、スラグとの境界に気泡が生じていた。MgCO₃、Mg(OH)₂ が不純物として存在し、溶融試験時にガスが発生した可能性がある。ZrO₂ では形状変化はないが、基材内部が黒化していた。これは不活性雰囲気中で加熱しており、酸素欠陥が生じたためと考えられる。一方、焼結体の表層部は白色であった。各試料の溶融試験後の X 線分析顕微鏡の結果では、基材とスラグで極端な成分濃度の変化はみられなかったが、ZrO₂ 表層の白色部で Ca の蓄積が認められ、スラグから Ca が拡散して正方晶から立方晶へと転移し、酸素空孔が安定化した可能性がある。

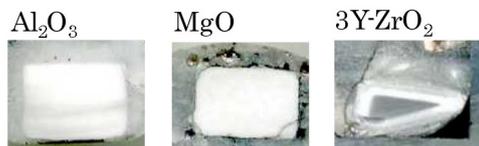


図 3. 溶融試験試料の断面の概観

MgO の溶融試験ではスラグが白濁化した、その他の基材ではスラグは透明のままであった。溶融試験後のスラグ部の XRD の結果、MgO と接触したスラグではスピネル、アルミノケイ酸塩などの結晶相が検出されており、MgO がスラグ中に溶解してスピネルを生成するとともに、スラグの結晶化を促進したものと考えられる。その他の基材では、スラグ中の結晶相は認められなかった。

図 4 に、基材—スラグ界面から基材側およびスラグ側の SEM-EDS による元素分布測定結果を ZrO₂ の例で示す。溶融試験後、基材側へスラグ成分である Si、Ca、Al、Na の拡散がみられた。ZrO₂ ではスラグの Ca 成分の拡散量が多かった。また、境界面に近づくほど粒子が大きくなる様子が観察され、正方晶が Ca を取り込んで立方晶となり粒成長が促進されたものと考えられる。基材のスラグ側への溶出度合いを比較すると、MgO の溶出が顕著で、スラグ中の MgO 量は 20~30 wt% であった。Al₂O₃ 基材の場合、スラグ成分に元々 Al₂O₃ が含まれているが、それを差し引いた Al₂O₃ の溶出量は 15~20 wt% と推測された。一方、ZrO₂ は溶融スラグへの溶解量が 20 wt% 以下で、界面から離れると大きく減少し、溶解性が低いことが示唆された。Y₂O₃、YAG の試験結果とも合わせると、MgO のスラグへの溶出が最も著しく、ついで Y₂O₃、Al₂O₃ の溶解性が高く、YAG、ZrO₂ の溶出は比較的少ないことが分かった。

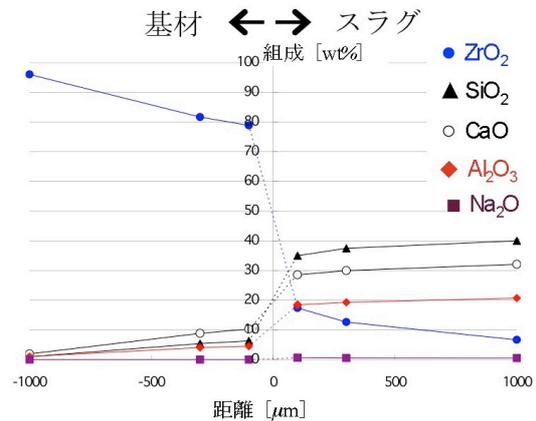


図 4. 溶融試験試料断面の EDS 分析 (ZrO₂ 基材)

(4) 熱力学シミュレーション

溶融試験で用いたスラグおよび酸化物—スラグ系について高温での安定相をシミュレートし、安定固相量、全液相量と液相中の成分組成を算出した。計算に用いたスラグ組成は溶融試験で用いたスラグ組成と同じである。スラグ：基材比は 1：1 (質量比) とした。

モデルスラグのみを 500~1600°C の範囲で加熱したときに予測される安定相の計算結果を図 5 に示す。スラグは非晶質のガラス状態であるが、熱力学計算では 1200°C 以下で安定な結晶相 (ケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸カルシウム) として示されている。800°C を超えると液相が生じ始め、1200°C を超えた辺りから液相が急増し、1280°C において全て液相となる。この結果は、濡れ性試験でスラグが溶融する温度とよく一致している。

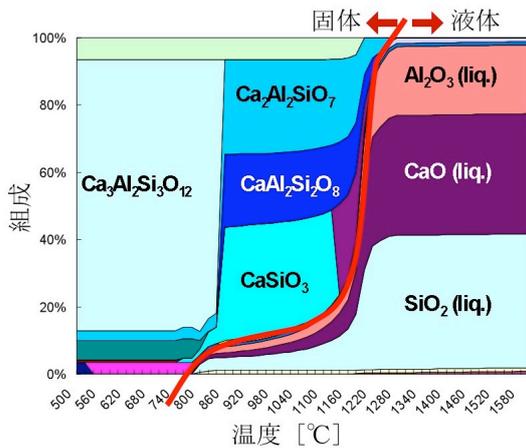


図5. 安定固相量・全液相組成の熱力学シミュレーション (モデルスラグ)

同様に、酸化物-スラグ系での安定相を1200~1600°Cの範囲で計算した。Al₂O₃、MgO、ZrO₂、Cr₂O₃がスラグと反応したときに予測される全液相量の温度変化を図6に示す。Cr₂O₃、ZrO₂に比べて、Al₂O₃、MgOでは低温部での液相量が少ない。これは多量のAl₂O₃の存在によりスラグ由来の結晶相が生成し、MgOの存在によりMg系のケイ酸化合物の生成が予測されるからである。実際には、MgOではスラグ中にスピネルなどの結晶相が確認されたが、多くは溶融状態で存在すると考えられる。液相量が50wt%を超えた分は基材からの溶出によるものである。図6からAl₂O₃、MgOの溶解量が多いことが分かる。一方、ZrO₂は、Cr₂O₃と同様、スラグへの溶解が少ない。この傾向は、前節の溶融試験の結果と大まかに一致している。

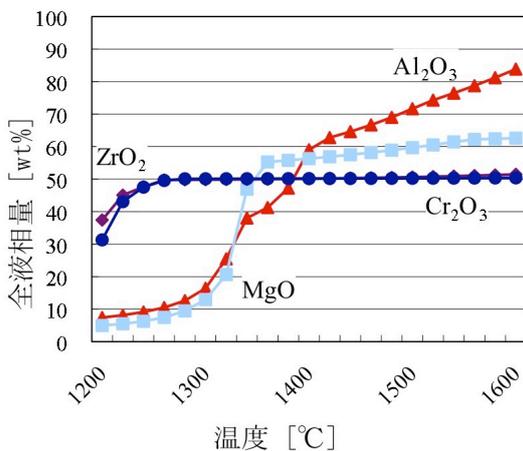


図6. スラグ-酸化物系の全液相量の熱力学シミュレーション

(5) 総合評価と今後の展望

濡れ性と反応性評価、溶融試験と熱力学シミュレーションの結果から、酸化物セラミックスの溶融スラグに対する耐食性は、次の通り4パターンにまとめられる。

Cr₂O₃ : 濡れ性、反応性とも低い。
 MgO、Y₂O₃ : 濡れ性、反応性とも高い。
 Al₂O₃ : 濡れ難いが、反応性が高い。
 YAG、ZrO₂ : 濡れ易いが、反応性は低い。
 耐火物成分として汎用されているAl₂O₃、MgO、ZrO₂を対象とすると、ZrO₂がCr₂O₃と同様に溶解性・反応性が低く、クロム代替耐火物成分として候補にあげられる。これらの知見をもとに、耐火物試験体を作製して特性評価したところ、スラグ浸漬試験でZrO₂耐火物が高い耐食性を有することを明らかにした。また、Al₂O₃あるいはMgOにZrO₂を添加すると耐食性が向上することも見いだした。

以上の通り、元素固有の溶損特性を理解したうえで耐火物組成を最適化するという基礎的アプローチにより、クロムフリー耐火物の可能性を見いだすことができた。この手法は、製鋼用耐火物の設計など、広範な展開も期待される場所である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① 津田秀行, 猿渡康允, 村上角一, 榎本尚也, 北條純一, 廃棄物溶融炉スラグに対する耐火物成分の濡れ性及び反応性、耐火物、査読有り、63巻、2011、192-196

[学会発表] (計9件)

- ① J. Hojo, S. Sawano, N. Enomoto, Systematic Evaluation of Ceramics Corrosion toward New Refractory, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 2010年11月17日, 大阪国際会議場
- ② 津田秀行, 榎本尚也, 北條純一, クロムフリーキャストブルの基礎研究、日本材料学会セラミック材料部門委員会、2010年7月13日、京都工芸繊維大学
- ③ 北條純一他4名、廃棄物溶融炉スラグに対する耐火物成分の濡れ性及び反応性、耐火物技術協会第26回セメント用耐火物研究会、2010年5月15日、日本教育会館
- ④ 北條純一他4名、熱力学計算による溶鋼鍋用不定形耐火物のスラグ侵食シミュレーション、日本MRS学術シンポジウム、2009年12月7日、横浜市開港記念会館
- ⑤ 北條純一他4名、熱力学計算による溶鋼鍋用不定形耐火物のスラグ侵食特性の推定と最適化、セラミックス協会&耐火物技術協会秋季合同研究発表会、2009年12月3日、ウエルとばた
- ⑥ 北條純一他4名、溶鋼鍋用キャストブル中のスピネルとスラグの反応挙動、耐火物技術協会 鑄造用耐火物専門委員会、2009年11月24日、メルパルク岡山
- ⑦ 北條純一他4名、不定形耐火物のスラグ侵食

特性のシミュレーションとその実証、セラミックス協会秋季シンポジウム、2009年9月16日、愛媛大学（城北キャンパス）

- ⑧ J. Hojo, Y. Nishimura, S. Sawano, N. Enomoto, Investigation of Corrosion Resistance of Ceramics toward Chrome-free Refractory, 3rd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC3), 2009年6月16日, メルパルク横浜
- ⑨ 北條純一他4名、溶鋼取鍋用キャストブルの微構造調査及びスラグ浸潤特性、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2008年9月18日、北九州国際会議場

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~hojolab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北條 純一 (HOJO JUNICHI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20038079

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし