

## 1500°Cでのジルコンの焼結におよぼす酸化物の影響\*

70608

小林 弘旺\*\*・尾山 竹滋\*\*\*・青 武雄\*\*\*\*

## Effects of Various Oxides on Sintering of Zircon at 1500°C

Hiroo KOBAYASHI, Takeji OYAMA, and Takeo AO

## Synopsis:

Twenty-eight kinds of oxides, in amounts up to five weight per cent, were added into zircon in order to investigate their effects on decrement of apparent porosity and dissociation of zircon refractories during sintering at 1500°C

Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO, ZnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and NiO promoted markedly sintering of zircon. Cu<sub>2</sub>O, CuO, BeO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SrO, and BaO did slightly, but ThO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO, Pb<sub>2</sub>O, PbO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> did not.

Among the oxides that promoted sintering of zircon, Cu<sub>2</sub>O, CuO, BeO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, ZnO MnO<sub>2</sub> and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had almost no effect on the dissociation of zircon at 1500°C.

When specimens contained these oxides were kept for two hours at 1600°C. The dissociation of zircon was not affected by addition of BeO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nor NiO, whereas it was affected a little by addition of Cu<sub>2</sub>O or Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and markedly by addition of TiO<sub>2</sub>.

The result of slagging test for specimens containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, or Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was satisfied but that for Cu<sub>2</sub>O, or NiO was unsatisfied.

Conclusively, zircon refractories containing a little amount of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, or Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had lower apparent porosity without little dissociation of zircon at 1500°C and had better result for slagging test.

(Received Feb. 24, 1970)

## 1. 緒 言

ジルコンは熱膨脹係数が小さく、容積安定性に富み、スラグ、溶鋼に対する耐侵食性も良好であり<sup>1)</sup>、製鉄用耐火物としては、おもに造塊用に使われている。

しかしながら、ジルコン質耐火物が溶鋼および熔融スラグと接触する部分に使用された場合には、スラグや溶鋼が気孔から浸透し、ジルコンはジルコニアと非晶質シリカまたは珪酸ガラスに分解され、このガラスが使用中に取りさられ、組織の脆弱化がおこり侵食されていくと報告されている<sup>2)</sup>。したがって耐食性の向上には、第一に液相の浸透を防ぐために低気孔率にすることが必要である。

そのためには高温焼成が考えられるが、予備実験結果から1500~1700°Cの温度範囲では、分解に関しては、ほとんど考慮する必要がなかつたが、気孔率の低下はわずかであり、耐食性にもほとんど差異がなかつた。いっぽう1800°C焼成では、気孔率は著しく低下して、耐食性も大きく向上するが、ジルコニアとシリカにほとんど分解しており、耐熱性が著しく劣り、好ましくなかつた。

したがって、低温度の焼成でジルコンを分解すること

なく、低気孔率にできれば最も好都合であり、焼結を助ける添加剤として種々の微量成分が研究されており<sup>3)4)</sup>、酸化チタニウム、酸化第2鉄、シリカなどが有効であると報告されているが<sup>5)6)</sup>、詳細な報告は少ない。

そこで、ジルコンに28種類の酸化物を微量添加してその種類および添加量が1500°C焼成でジルコンの焼結性、分解および耐食性などにおよぼす影響について研究したので報告する。

## 2. 予 備 実 験

## 2.1 ジルコンの焼結におよぼす加熱温度の影響

ジルコン煉瓦は通常ジルコン砂と高温処理をおこなつた焼塊粉碎物とを配合したグロック型調合をおこない、SK 18~20以上で焼成されるが<sup>7)</sup>、その加熱温度が焼結およびスラグ耐食性にどのような影響を与えるかという詳細な報告がなされていない。そこで、ジルコンの焼結におよぼす加熱温度の影響を調べ、それらの焼成試片のスラグ耐食性について実験をおこない、より高温の焼

\* 昭和44年10月本会第78回講演大会にて発表

昭和45年2月24日受付

\*\* 鉄鋼短期大学

\*\*\* 鉄鋼短期大学 理博

\*\*\*\* 鉄鋼短期大学 工博

Table 1. Chemical analysis of starting materials (%).

Component	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Ig. Loss	Total
Zircon sand	67.55	32.14	0.07	—	tr.	tr.	0.03	0.12	99.91
Zircon flour	65.51	33.26	0.08	0.15	tr.	tr.	0.14	0.65	99.79

Table 2. Particle size of starting materials (%).

Materials	μ	297+	297~149	149~105	105~74	74~44	44-
Zircon sand		0.2	92.0	7.5	0.3	—	—
Zircon flour		—	—	—	—	5.8	94.2

成により、低気孔率で耐食性の強い煉瓦の可能性について研究した。

### 2.1.1 実験方法

ジルコン原料は熱濃硫酸で精製したオーストラリア産ジルコン砂および微粉を使用した。それらの化学成分を Table 1 に示し、粒度分布を Table 2 に示す。

### 2.1.2 試片の作成

(A) ジルコン微粉に成形剤として 0.5% carboxy methyl cellulose (CMC) 溶液を外掛けで 5 wt% 添加

(B) ジルコン砂と微粉とを 2:1 に混合し、C.M.C. 溶液を 3 wt% 添加

の 2 種類の配合方法を採用し、これらを均一に混合した。混合物は 500 kg/cm<sup>2</sup> で 20φ×20 mm に加圧成形し、5°C/min の昇温速度で 1500, 1600, 1700 および 1800°C に加熱し、2 hr 保持後、炉中で自然冷却をおこなった。なお 1500°C 焼成は炭化珪素抵抗電気炉で 1600~1800°C 焼成は、酸素-プロパン炉により中性もしくは弱酸化性雰囲気中で焼成した。測温 1500°C までは Pt-Pt-Rh 熱電対を、それ以上は光温度計を使用した。

## 2.2 予備実験結果

### 2.2.1 ジルコンの分解

Table 3 に X 線回折より求めたジルコンの分解率を示す。ジルコンの分解率はジルコンを 1800°C, 3 hr 加熱後、急冷し、その後 1250°C で 3 hr 加熱して X 線的に完全に分解したジルコンのシリコニアの (111) 面のピーク高さに対比して求めた。

この結果から 1500~1600°C 焼成試料は分解していないと認められた。1700°C ではわずかに分解しており 1800°C ではほとんど全部分解している。したがって、ジルコンの分解について考えると 1700°C 焼成まではほ

Table 3. Percentage of dissociated zircon by 1500~1800°C firing.

Firing temp.	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C
Zircon flour alone	0	0	3	—
Zircon sand:flour = 2:1	0	0	3	95

とんど考慮する必要がない。

### 2.2.2 ジルコンの焼結におよぼす加熱温度の影響

物理的性質を測定してジルコンの焼結程度を判定した。JIS R 2205 に規定された耐火煉瓦の見掛気孔率、吸水率および比重の測定方法に準じて測定した結果を

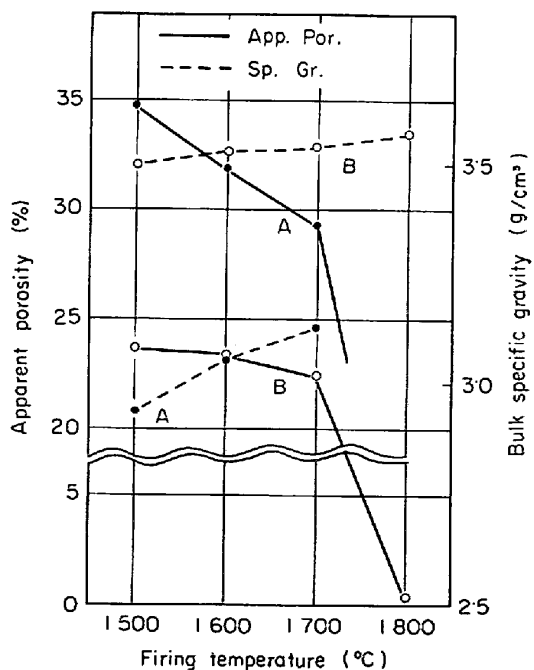


Fig. 1. Change of apparent porosity by the firing temperature.

Fig. 1 に示す。

見掛気孔率についてみると試料(A)では、1600°C焼成では1500°C焼成よりも2.8%、1700°C焼成でも5.4%しか減少していない。試料(B)では1700°Cでもわずかに1.3%しか減少していない。

ジルコンは焼結性に乏しいと報じられている<sup>7)</sup>がこの結果からも明らかである。しかし1800°C焼成では著しく減少しているが、半融状態を呈して亀裂が発生し、耐スポール性に劣る。それゆえにジルコン質耐火物は高温焼成してもあまり有効ではないと考えられる。

### 2.2.3 スラグ耐食性

スラグによる耐食性を判定する方法としては三角錐法<sup>8)</sup>、坩堝法<sup>9)</sup>、浸漬法<sup>10)</sup>、浸漬攪拌法<sup>11)</sup>、揺動法<sup>12)</sup>、スラグ吹きつけ法<sup>13)</sup>、回転炉法<sup>14)</sup>などがある。しかしながら、これらはいずれも一長一短あり、とくに溶滓の流動、供試材料の温度勾配、および組成変化などの点で実用条件との差異があるため、その中で実用条件との差異が比較的少ない回転ルツボ法<sup>15)</sup>を採用した。

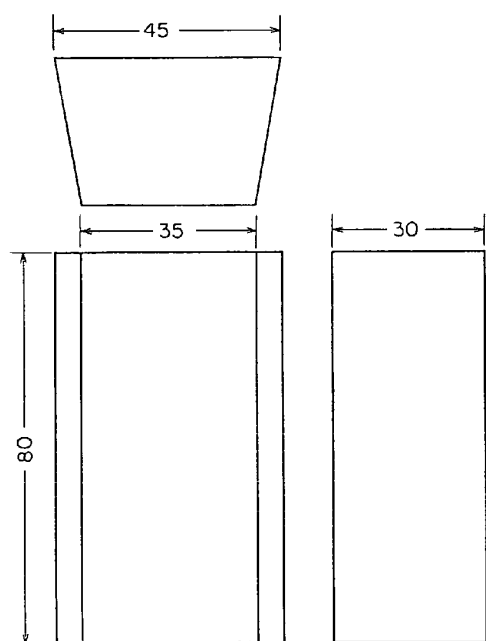


Fig. 2. Size of sample for slagging test (unit in mm).

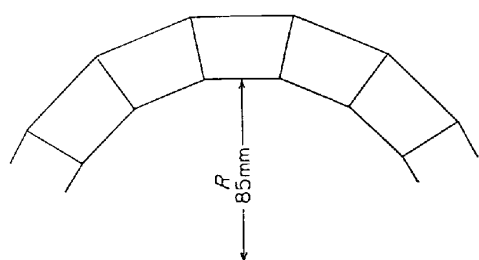


Fig. 3. Set of sample for slagging test.

実験用サンプルは成形性を考慮してジルコン砂と微粉を2:1に配合し、50φ×80 mmの円柱状に成形し、1500~1800°Cで2 hr焼成後、Fig. 2に示すような台形に切り出し、これらをFig. 3に示すようにジルコンモルタルを用いて張り合わせた。それらを6 rpmで回転させながら酸素とプロパンを用いて1000°C以上では10°C/minの速度で昇温しながら3メッシュ以下に粉砕したスラグを一度に500 gあて、総量2 kg装入しスラグ熔融後、回転炉を10度傾斜して1700°Cで20 min保持した。

使用したスラグの組成をTable 4に示す。

試験後の外観をPhoto. 1に示す。

次に侵食率および浸透率を下記にしたがつて求めた結果をTable 5に示す。

$$\text{侵食率} = (B/A) \times 100 \quad \text{浸透率} = (C/A) \times 100$$

A: 原煉瓦の断面積      B: 侵食された断面積

C: 浸透層の断面積

スラグ侵食量および浸透量ともに1500~1700°C焼成では、ほとんど差異がなく焼成温度の影響はほとんどない。しかしながら、1800°C焼成では侵食量および浸透量ともに著しく減少している。これはX線回折および顕微鏡観察結果から考察して、ジルコンがジルコニアとシリカガラスに分解し、この粘性の大きいシリカガラスが気孔をうめてスラグの侵入を防いだために反応の拡散速度が小さくなったと考えられる。しかしながら、これは半融状態になつており、熱衝撃抵抗性に弱く亀裂が発生している。したがって1800°C焼成ではスラグ耐食性

Table 4. Chemical analysis of slag served for slagging test (%).

T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
13.67	11.20	7.10	12.72	2.33
CaO	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ig. Loss
38.13	10.55	13.56	1.38	3.67

Table 5. Change of corrosion and penetration ratio by slagging at the fired temperatures (%).

Item	Firing temp.			
	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C
Slag corrosion ratio	17.6	15.9	14.0	6.3
Slag penetration ratio	11.5	11.5	12.4	0



Photo. 1. Cross sections of samples after slagging test.

は著しく向上するが、熱衝撃抵抗性に弱く造塊用耐火物としては不適當であると思われる。

### 2.3 予備実験のまとめ

以上の結果から予備実験をまとめて見ると次のことがわかった。

(1) ジルコンの分解に関しては、1700°C、2hr焼成でも数%程度であり、1700°C以下の温度で焼成すればさほど問題がないものと思われる。しかし1800°C焼成では著しく分解する。

(2) ジルコンを低気孔率に焼結すればスラグ耐食性は大きく改善できる、しかしながら、低気孔率にするためには高温焼成したほうがよいが、1500~1700°Cの温度範囲ではあまり有効でない。

したがって、1500°C程度の比較的低温度の焼成で、ジルコンを分解することなく低気孔率に焼結できれば、もつとも好都合であると考えられる。そこで、この目的のために、ジルコンに各種の酸化物を微量添加して、1500°Cの焼成で、その種類および添加量がジルコンの焼結性、分解およびスラグ耐食性などにおよぼす影響について検討した。

## 3. 実験方法

### 3.1 原料

ジルコンは予備実験で使用したオーストラリア産ジルコン微粉を使用した。

添加酸化物はすべて試薬を使用した。ジルコンの焼結にはCaO、Na<sub>2</sub>O、MgOや燐酸などが効果的であるといわれている<sup>10)</sup>が、そのほかの酸化物もジルコンの焼結になんらかの作用を与えると思われるので周期律表にしたがつて普通の代表的な元素の酸化物を28種類添加した。なお吸水性のために崩壊したり、常温で存在しにく

い酸化物は炭酸塩または塩化物などとして添加した。すなわちCaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oは炭酸塩で、SrO、BaOは塩化物で、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>として、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>として加えた。

### 3.2 試片の作成

酸化物の添加量は1、2および5%の3種類として、ジルコンに加えた。これを十分に混合し、成形剤として0.5% CMC溶液を外掛けで5wt%加え均一に混合した。混合物は500kg/cm<sup>2</sup>で20φ×20mmに加圧成形し、炭化珪素抵抗電気炉中で5°C/minの速度で1500°Cに昇温して3hr保持後、炉中で放

冷した。

## 4. 実験結果

### 4.1 焼結収縮

1/20mmゲージのノギスを使用して測定した収縮率の結果をTable 6に示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、MgO、CaO、ZnO、MnO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O、CuO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、BeOなどを含むものが大きく、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>も若干大きく、その他のものはジルコン単味と大差がなかった。なお、Na<sub>2</sub>O 2%、5%、K<sub>2</sub>O 5%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5%含有試料は変形し、CaO 5%、SrO 5%含有試料は亀裂がはいっていた。

### 4.2 焼結試料の色

Table 6に示した。

### 4.3 見掛気孔率とかさ比重

酸化物添加試片の見掛気孔率とかさ比重を測定してジルコンの焼結に対する影響を調べた。これらの結果もTable 6に示した。そしてそれらの結果の一部をFig. 4およびFig. 5に表わす。

これらから、ジルコン中に酸化物が微量はいつた場合の焼結に対する影響は次のようであった。

(1) Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、MgO、CaO、ZnO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiOは見掛気孔率を著しく低下させて焼結促進に非常に有効であった。

(2) Cu<sub>2</sub>O、CuO、BeO、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SrO、BaOはわずかに促進した。

(3) ThO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO、Pb<sub>2</sub>O、PbO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>は焼結に影響を与えなかった。

次に上記の焼結を促進する酸化物がジルコンにはいつた場合の焼結機構について顕微鏡観察、次項のX線回折および状態図などにより若干の考察を加えてみる。

ジルコン単味は、1500°Cではジルコン粒子相互の固

Table 6. Several physical properties of specimens by addition of oxides.

Added oxide	(wt %)	Firing shrinkage (%)	App. por. (%)	Spe. gra. (g/cm <sup>3</sup> )	Colour	Added oxide	wt %	Firing shrinkage (%)	App. por. (%)	Spe. gra. (g/cm <sup>3</sup> )	Colour
Zircon		2.0	32.23	3.10	white	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2.5	32.02	3.10	white
Na <sub>2</sub> O	1	2.5	30.47	3.11	do		5	2.5	32.32	3.07	do
	2	—	23.08	3.21	do	SnO	1	1.5	33.31	3.04	do
	5	—	32.22	2.68	orange		2	2.3	32.69	3.08	do
K <sub>2</sub> O	1	2.3	29.85	3.15	white		5	1.8	33.37	3.06	do
	2	5.3	19.05	3.46	do	Pb <sub>2</sub> O	2	1.8	32.94	3.06	do
	5	—	0.06	3.45	cream		5	2.0	32.80	3.06	do
Cu <sub>2</sub> O	1	3.0	30.32	3.19	brown	PbO	2	2.0	35.55	2.89	do
	2	4.8	27.76	3.31	brownish black		5	2.3	35.52	2.87	do
	5	5.5	24.84	3.47	black	TiO <sub>2</sub>	1	3.5	29.07	3.25	light yellow
CuO	2	5.5	27.10	3.24	brownish black		2	3.5	28.19	3.28	yellow
	5	7.0	23.50	3.44	black		5	3.5	27.89	3.27	do
BeO	1	3.3	29.36	3.22	white	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	1.3	33.81	3.03	do
	2	4.1	28.33	3.22	do		2	2.5	34.18	2.93	do
	5	4.3	27.25	3.22	do		5	1.5	38.37	2.85	yellowish brown
MgO	1	5.0	26.44	3.34	do	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	1.3	33.64	3.05	white
	2	7.8	20.12	3.58	cream		2	1.0	32.49	3.07	do
	5	11.3	9.17	3.94	do		5	0	29.44	3.08	do
CaO	1	2.0	33.82	3.01	white	SeO <sub>2</sub>	2	2.5	33.10	3.02	do
	2	3.6	31.77	3.02	do		5	2.5	32.90	3.03	do
	5	10.8	21.91	3.39	do	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1.3	33.80	3.02	green
SrO	1	1.3	36.00	3.07	do		5	1.3	34.10	3.00	do
	2	1.8	32.04	3.11	do	MoO <sub>3</sub>	2	2.3	33.14	2.98	white
	5	—	30.30	3.15	do		5	2.0	36.40	2.82	do
BaO	1	2.3	33.35	3.05	do	WO <sub>3</sub>	1	1.0	34.23	3.01	do
	2	2.3	33.70	3.03	do		2	0.5	35.05	2.99	do
	5	3.0	30.67	3.15	do		5	1.0	35.40	2.98	do
ZnO	1	4.0	29.36	3.24	do	MnO <sub>2</sub>	1	3.5	28.48	3.26	brown
	2	6.8	22.86	3.52	do		2	5.8	24.17	3.44	brown
	5	10.0	12.96	3.90	do		5	8.8	16.84	3.74	black
CeO <sub>2</sub>	1	1.5	32.75	3.09	do	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	6.3	22.27	3.54	reddish violet
	2	2.5	30.20	3.19	do		2	9.0	15.85	3.81	black
	5	3.8	27.26	3.34	do		5	11.3	6.98	4.18	black
ThO <sub>2</sub>	1	1.5	33.04	3.07	do	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5.5	25.18	3.44	blue
	2	2.3	31.95	3.15	do		2	8.0	19.15	3.69	brownish brown
	5	2.3	31.58	3.22	do		5	10.8	10.74	4.07	black
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1.5	33.43	3.02	do	NiO	1	5.0	26.25	3.38	greenish brown
	2	3.3	28.36	2.89	do		2	9.0	19.23	3.62	do
	5	—	16.85	2.69	do		5	9.0	18.94	3.66	do

相間拡散による自己焼結によつて焼結が進むと考えられるが、この速度は非常に遅く、十分に焼結が進まない。そこで、この速度を促進させる目的で酸化物を添加したのであるが、酸化物の焼結におよぼす機構は単純には、まとめられない。しかし、それらの焼結を次のように考えてみた。Cu<sub>2</sub>O は融点が 1235°C である<sup>17)</sup>から本実験条件の 1500°C では一部分は気散するが、大部分は液相を形成すると思われる。したがつて、液相の存在下での拡散は一般に固相間拡散にくらべてはるかに急速でありそれによつて焼結が促進されると思われる。

Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はそれぞれ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> として添加したが、それらの融点は 851°C,

891°C, 577°C であるから低温で溶融してジルコン中に拡散してゆき、1500°C ではジルコンの分解を大きく促進する。そして、分解生成物であるシリカと反応し、液相を生成して、この液相が残存粒子の囲りを包んで焼結が進むと思われる。液相は常温ではガラスになつている。

次に SrO, BaO は SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> として添加したが、それらの融点は 873°C, 962°C であり、これらも低温で溶融し、ジルコンの分解生成したシリカと反応して、1500°C では一部分液相をともなうが、大部分は反応生成物を作り焼結が進むものと考えたが、X線の反応生成物を確認できなかった。

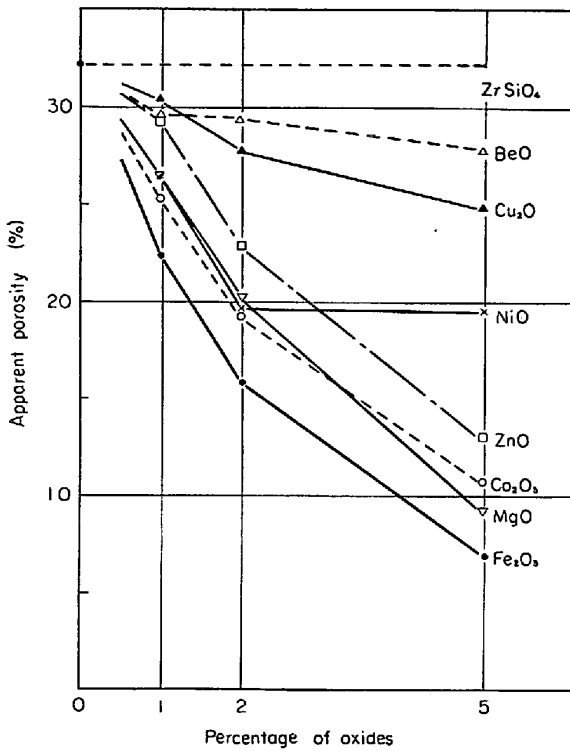


Fig. 4. Change of apparent porosity by addition of oxides for 1500°C-3hr firing.

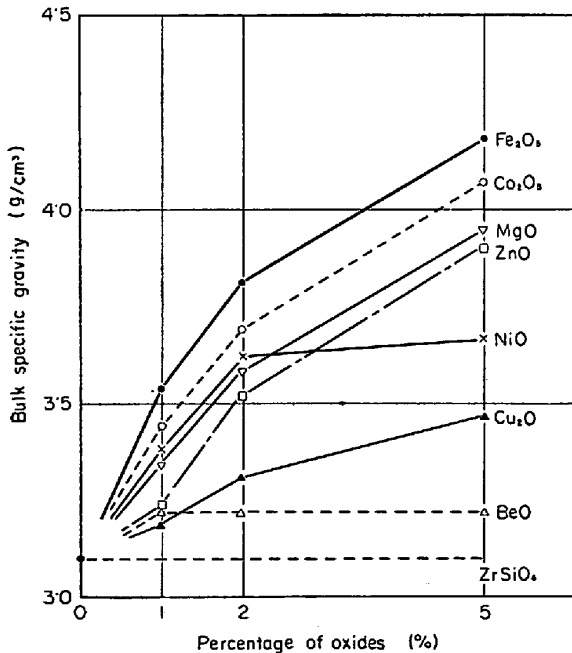


Fig. 5. Change of bulk specific gravity by addition of oxides for 1500°C-3hr firing.

MgO, CaO は 1500°C では分解生成したシリカと反応して、X線回折から、それぞれ 2MgO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·SiO<sub>2</sub> の反応生成物を作り焼結が進むと思われる。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MnO<sub>2</sub> は顕微鏡観察から考えて、ジル

コン粒とジルコン粒を膠結して拡散焼結が進むものと思われる。

また、置換固溶するものや侵入型の固溶をするものは拡散焼結を促進すると一般的にいわれているが、その他の焼結を促進させる酸化物については、本実験結果からは明確な考察を加えることができなかつた。

なお以上のように焼結を促進させる代表的な酸化物の 5% 添加試料の顕微鏡写真を Photo. 2 に示す。

K<sub>2</sub>O ではジルコン粒の周囲から解離がおり、解離生成物であるシリカと反応し、ジルコニアを含有したガラスが残存粒子の囲りを包んでいる。Cu<sub>2</sub>O は溶融してジルコン粒の囲りを包んでいるがジルコン粒にはほとんど変化がない。MgO ではジルコン粒の周囲をフォルステライトとおもわれる反応生成物がおおっており、ジルコン粒はまるみをおびている。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では Cu<sub>2</sub>O と類似しているが、溶融せずにジルコン粒子を膠結している。

4.4 1500°C 焼成試片の X線回折結果

上記のごとくジルコンの焼結を促進するものも多数存

Table 7. Percentage of zircon dissociated by addition of oxides at 1500°C.

Oxide	(%)	Annealed	Air quenched	
Na <sub>2</sub> O	1	3.9		
	2	11.8		
	5	65.0	70.0	
K <sub>2</sub> O	1	6.4		
	2	22.3		
	5	68.0	72.8	
Cu <sub>2</sub> O	5	0	0	
	BeO	5	0	0
		MgO	1	0
2			2.9	
5	7.8		12.6	
CaO	1	1.9		
	2	2.3		
	5	8.8	15.5	
SrO	1	2.9		
	2	9.7		
	5	19.4	20.8	
BaO	1	2.9		
	2	2.9		
	5	10.0	13.6	
ZnO	2	0		
	5	1.0	1.0	
	CeO <sub>2</sub>	5	0	0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1	0	
		2	1.0	
	5	9.7	10.9	
TiO <sub>2</sub>	5	0	0	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	0	0
		MnO <sub>2</sub>	2	0
5			2.0	4.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5		0	0
	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0	
		5	3.0	4.5
NiO		5	0	0
	Zircon alone	0	0	

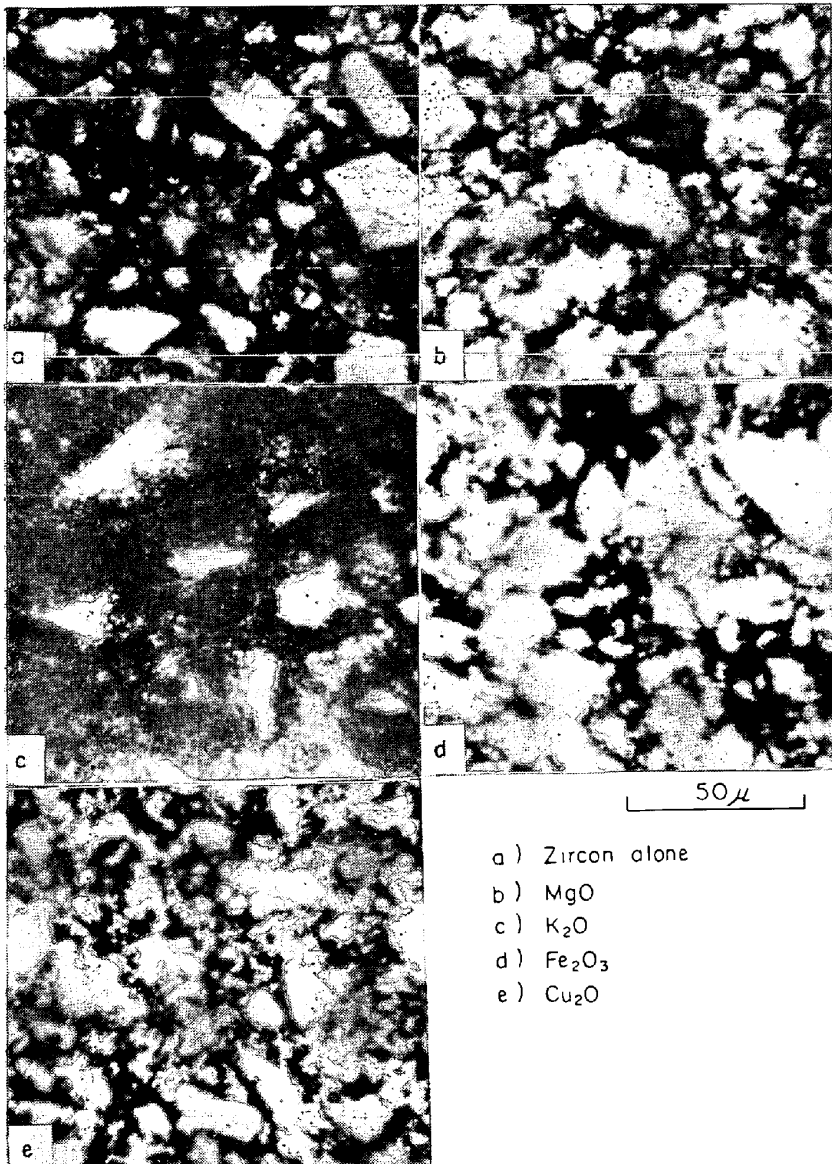


Photo. 2. Microstructures of samples with added 5% oxides.  
(Open nicols)

在したが、酸化物添加のためにジルコンの分解を促進させると、分解生成したジルコンニアの変態による容積変化をおこし、熱衝撃抵抗性が損われたり<sup>18)</sup>、地金付き<sup>19)</sup>などの種々の問題が生じることが報告されている。いつぼう、分解生成物としてのシリカが溶鋼やスラグから侵入した成分と反応し、低融点化合物を作ると反応面の溶解流出現象をおこし、煉瓦損傷の原因になると考えられている。

そこで、酸化物添加試片の分解量を調べるためにX線回折をおこなった。始めに酸化物5%添加試片について調べ、その結果ジルコンの分解が認められるものは1、2%添加試片についても検討した。それらの結果をTable 7に示す。ジルコンの分解率は予備実験と同方法で求めた。

しかしながら、分解したジルコンは徐冷中に、あるいは1260~1540°Cに再加熱するとジルコンニアとシリカが再結合することが報告されている<sup>18)20)</sup>ので放冷試片では分解ジルコンの再結合がおこっていると考えられる。そこで5%添加物の1500°C、3hr焼成後急冷した試片についてもX線回折をおこなった。これらの結果もTable 7に示した。

この結果から次のことが認められた。

(1) 4.3に記した焼結効果を促進しない酸化物(ThO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO, Pb<sub>2</sub>O, PbO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>)は1500°Cでジルコンの分解に影響を与えなかつた。

(2) ジルコンの焼結効果を促進させるものの中で(Cu<sub>2</sub>O, CuO, BeO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO)は分解を促進しなかつた。

(3) ジルコンの焼結効果を促進した酸化物の中でZnO, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はジルコンをわずかに分解した。

(4) ジルコンの焼結効果を促進したその他の酸化物(Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO, SrO, BaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)はジルコンの分解も大きく促進させた。

#### 4.5 1600°CでのX線回折

造塊用煉瓦は最近の高温出鋼の要求により約1600°C程度で使用されているから、上記のようにジルコンの分解を促進せず、

しかも焼結効果のよい酸化物を含有したジルコン質耐火物が造塊用煉瓦として使用されるとき、すなわち、1600°Cではどのような鉱物構成になるかについて検討した。

1500°Cでジルコンの分解のない試料もしくは小さい試料について、800°Cに20min予熱後、1600°Cに急熱して2hr保持後、急冷してX線回折をおこなった。それらの結果をTable 8に示す。

この結果より、ジルコン単味も1600°Cではわずかに分解していることが認められた。BeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiOおよび1500°Cでわずかに促進したZnOは1600°Cでもジルコンの分解にほとんど影響を与えなかつた。Cu<sub>2</sub>O, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は添加量が少ないと(2%以下)ジルコンの分解をあまり促進しなかつた。TiO<sub>2</sub>添加物は1500

Table 8. Percentage of dissociated zircon of the samples fired at 1500°C, and reheated at 1600°C.

Added oxide	%	1500°C annealed	1600°C air quenched
Na <sub>2</sub> O	2	11.8	17.5
Cu <sub>2</sub> O	2	0	2.9
	5	0	7.8
BeO	2	0	0.9
	5	0	1.9
MgO	1	0	3.9
	2	2.9	7.8
CaO	2	2.3	7.8
BaO	2	2.9	10.7
ZnO	2	0	1.9
	5	1.0	2.9
CeO <sub>2</sub>	2	0	2.9
	5	0	4.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1.0	8.7
TiO <sub>2</sub>	2	0	—
	5	0	—
MnO <sub>2</sub>	2	0	3.9
	5	2.0	8.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0	1.9
	5	0	2.9
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0	1.9
	5	3.0	4.9
NiO	2	0	1.0
	5	0	1.0
Zircon alone		0	1.9

°Cでは分解していないが、1600°Cでは大きく分解を促進して、ZrTiO<sub>4</sub>を生成し、遊離シリカを残す。このために他の不純物が侵入したときに低溶融物を作りやすく、TiO<sub>2</sub>の存在はジルコンにとっては高温で悪影響をおよぼすものと思われる。

#### 4.6 スラグ耐食性

以上のようにジルコンを分解することなく低気孔率に焼結できる酸化物としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、NiO(5%以下)Cu<sub>2</sub>O、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2%以下)が有効であることがわかった。しかしながら、気孔率などの物理的性質がよくても、スラグ耐食性などの化学的性質もよいとはいえない。そこで、これらの酸化物添加ジルコン煉瓦のスラグ耐食性について検討した。

実験方法は2.2.3の予備実験と同方法を用いて、1600°Cで30min試験した。

供試スラグは転炉スラグを用い、その組成をTable 9に示す。

試験後の外観をPhoto. 3に示す。

次に侵食率および浸透率もしくは変質層の割合を予備実験と同方法で求めた。その結果をTable 10に示す。なお比較のためにジルコン単味のものと、市販ジルコン煉瓦の結果も加えた。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加は侵食量を大きく減少した。しかし、浸透

Table 9. Chemical analysis of slag served for slagging test (%).

T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9.52	9.71	2.83	14.06	3.57
CaO	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ig. Loss
48.17	2.32	10.90	2.25	+3.42

Table 10. Change of slag corrosion ratio and penetration ratio by addition of oxides.

Oxide	%	Corrosion ratio (%)	Penetration ratio (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	4.5	16.0
	5	3.3	7.5
ZnO	2	8.5	16.8
	5	5.3	14.0
NiO	2	10.0	24.3
Cu <sub>2</sub> O	2	11.8	26.8
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	4.5	13.8
Zircon alone		10.5	17.0
Commercial zircon brick		6.8	12.0

量については2%添加のものはジルコン単味と大差がなかった。次に、ZnO添加物についてみると2%では変化ないが、5%では減少している。Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加物も減少している。NiOの場合はジルコン単味と侵食量は変化ないが、浸透量は逆に大きくなっており、構造的スポーリングすなわち反応層の剝離が懸念される。いつぼう、Cu<sub>2</sub>O添加物は侵食量、浸透量ともに増大している。これはCu<sub>2</sub>Oが融剤となりスラグといつそう反応しやすくなるためであると考えられる。

これらの結果から、スラグ耐食性を改善できる酸化物としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2%、5%、ZnO5%、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2%が有効であることがわかった。これらは気孔率を低下させて、スラグの侵入を防止するために反応性が少なくなるものと推論した。

しかしながら、本実験は実験室的にスラグとの反応性について短時間で検討したものであり、取鍋用煉瓦のように長時間使用された場合には、本実験結果とかならず



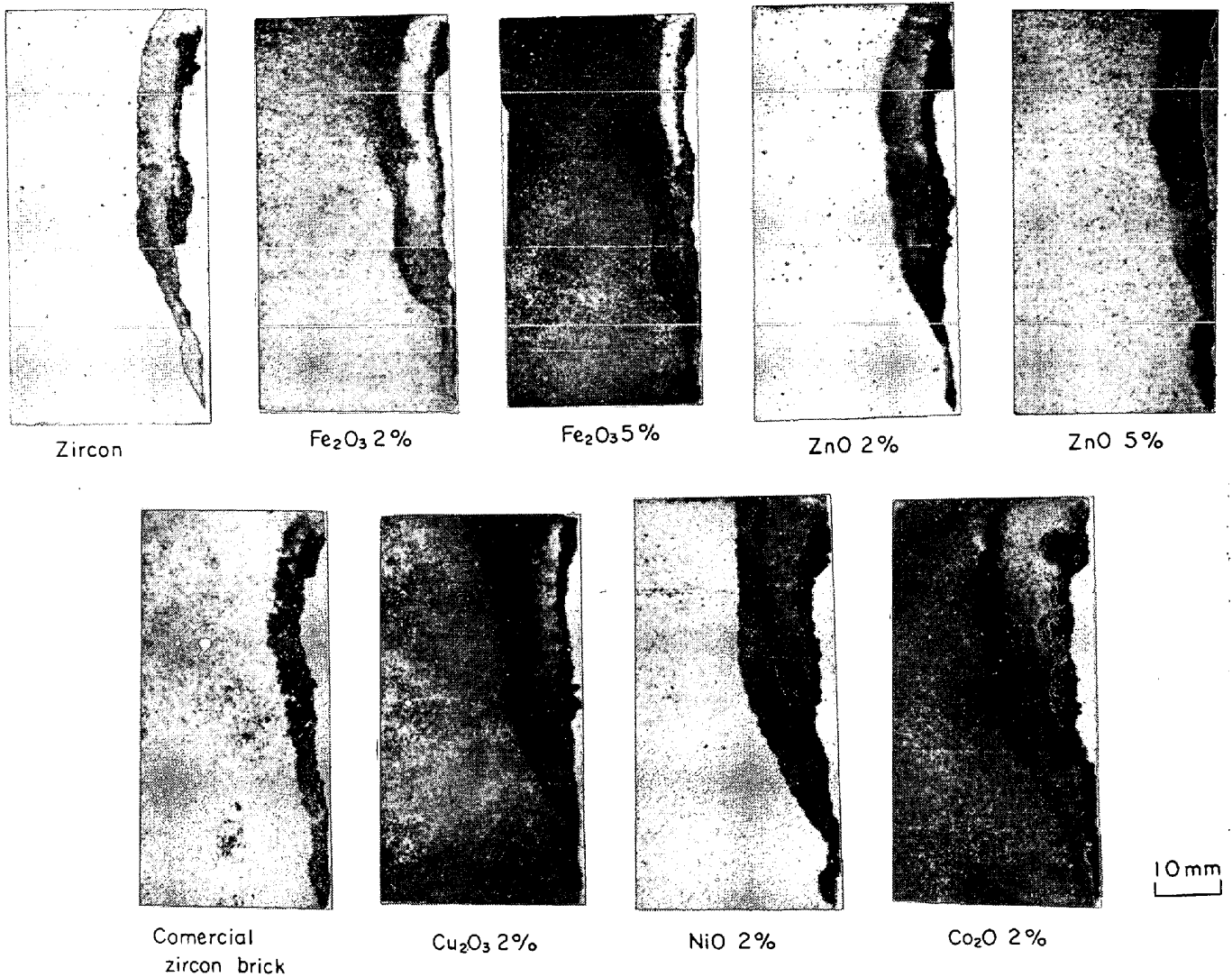


Photo. 3. Cross sections of samples after slagging test.

しも一致するとはかぎらないものと思われる。そして、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  添加は侵食量を著しく減少させているがこれらの添加は外観観察からスラグとの反応面付近に存在した添加酸化物が低温側へ移動しており、これらの煉瓦が長時間スラグと接触する場合は耐食性がどのように変化するかということ、 $\text{ZnO}$  5% 添加では不均一なスラグの浸透がおこっていることなどについては本実験結果から十分な考察を加えることができなかつた。

#### 4.7 従来の研究論文との比較考察

各種酸化物のジルコンの焼結におよぼす効果については、HYATT<sup>3)</sup> がカサ比重を測定することによつて検討し  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4% 添加が 1500°C、1600°C 焼成においてすぐれた効果のあることを報告し、そのほか  $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{MnO}$  の遷移金属の酸化物が低温焼成でカサ比重を増加するのに有効であると報じている。しかし、詳細なデータを報告していないために十分に比較検討できないがこれらの酸化物については本実験結果とよく一致して

いる。

元井<sup>4)</sup> は粉碎用ジルコンボールの製造を目的として、1600°C、1hr 焼成試料について数種類の添加剤の効果を調べ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  は焼結効果が認められなかつた。 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{NaF}$  は顕著なジルコンの焼結促進効果を示したが、焼結体の物性を著しく劣化することを認めた。しかし、 $\text{TiO}_2$  は劣化せず、きわめてすぐれた焼結促進剤であることを報告した。

また、上井<sup>5)</sup> も  $\text{TiO}_2$  はジルコンの焼結促進に有効であると報告しているが、本実験結果では、それほど有効な酸化物ではなかつた。この違いは、元井は  $1.7\mu$  のものを、上井は  $44\mu$  と  $3\mu$  以下の粒度のジルコン混合物を使用しており、本実験では  $44\mu$  以下のものを使用しており、出発原料の粒度の違いによるためであると思われる。

次に、ジルコンの解離におよぼす酸化物の影響については、林ら<sup>21)22)</sup> はジルコン粒を  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、

$K_2O$  と接触させて加熱した場合の影響について調べ、 $Al_2O_3$  は  $1400^\circ C$  で解離が進行するが、 $1500^\circ C$  においても進行はゆるやかである。 $CaO$  は  $1300^\circ C$  ですでに解離が進行し、時間とともに急激に増加し  $1500^\circ C$  ではほとんど解離が終了する。 $Na_2O$ 、 $K_2O$  とは  $900^\circ C$  からすでに解離が認められ、 $1100^\circ C$  まではゆるやかであるが、 $1200^\circ C$  から急激に進行すると報告している。これらの結果は本実験結果より著しく解離程度が大きいがこれは酸化物の中にジルコン粒をうめこみ加熱して測定しているために著しく大きくなったものと思われる。そして本実験結果の解離程度の傾向はそれらによく一致している。

宮武ら<sup>23)</sup>は各種酸化物をジルコンに添加した場合の解離反応についてその種類、量、反応温度のおよぼす影響を定性的に調べ、シリカに対する反応性の大きいものが解離に対して影響が大きく周期律表の1族>2族>3族の酸化物の順に大きい。 $1600^\circ C$  では、 $Al_2O_3$  は少し解離し、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$  は5%以下では解離にほとんど影響ない。 $TiO_2$  は  $1500^\circ C$  では認められないが  $1600^\circ C$  では解離することを報告している。これらの結果は放冷試料について定性的に検討されているので、放冷中に再結合もおこり解離率も明らかでないが、本実験結果もこれらによく一致している。

なお上記各種論文に報告されていない。そのほかの酸化物 ( $Cu_2O$ 、 $CuO$ 、 $BeO$ 、 $CeO_2$ 、 $ThO_2$ 、 $SnO$ 、 $Pb_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $V_2O_5$ 、 $P_2O_5$ 、 $SeO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$ ) も  $1500^\circ C$  ではジルコンの解離に対して影響をほとんど与えなかつた。また、 $ZnO$ 、 $MnO_2$ 、 $Co_2O_3$  はわずかに影響を与えることがわかつた。

ジルコン煉瓦とスラグとの反応については、林ら<sup>2)</sup>、宮武ら<sup>24)</sup>、大庭ら<sup>25)</sup>らがいずれも使用後のジルコン質取鍋用煉瓦の材質変化を調査検討し損耗機構について報告した。宮武らは、ジルコン質取鍋煉瓦が溶鋼、スラグと接触するとまず煉瓦のマトリックス部分の主として気孔に沿ってスラグの侵透 (10~15 mm) がおこる。スラグとの接触面より2~3 mmでは、スラグはマトリックスと反応してガラスを形成する。同時にジルコン粗粒は破壊され、その一部はジルコニアとシリカ (ガラス) に解離する。一部解離されたジルコニアを含むジルコン微細粒はスラグとあまり反応せず、スラグ、ガラス層内に残留し、ジルコンの解離によるシリカの溶融とともにスラグとの接触面のガラスの粘性を高めるのに役立つ。スラグ浸透層では、スラグがマトリックス部分の気孔を埋めるが、ジルコン粗粒とは全く反応しない。またマトリックスとの反応も少ない。スラグ付着層と浸透層の間に著し

くガラス化し多数の密封気孔を含んだ発泡層が存在する、と報告している。

そして、林らは、スラグ浸透層にみられるガラス相が煉瓦の寿命に大きく影響し、ジルコン質取鍋煉瓦の良否はスラグの侵入成分の防禦、あるいはこれを利用する方法などを考えるべきであると報じている。

宮武らは、ジルコン煉瓦の侵食過程は気孔よりのスラグの浸透が律速段階のようであつて、さらに耐食性を向上するためには、低気孔率にするとともにマトリックス部分の強化と緻密化が必要であると報告している。

大庭らも損耗は変質層の形成によつて律速され、変質層が薄く、かつ煉瓦変質度の小さいほど使用成績がよく気孔率、荷重軟化点が変質層形成と関係があることを報告した。

大庭ら<sup>26)</sup>は別個にルツボ法によつてジルコン煉瓦の気孔率とスラグ反応との関係について研究し、気孔率の低下とともに侵食、浸透率は減少し、侵食率は気孔率とほぼ直線的な比例関係を示し、気孔率0では浸透率は0に収束する。気孔率13%以下ではスラグ-煉瓦界面に煉瓦組織の緻密化によつて反応界面層を生成し、スラグとの反応を緩和する作用があり、侵食率を低下させる原因となつていと報告している。

上述の各種論文より耐食性を向上するためには気孔率をできるだけ小さくするとともにマトリックス部分の強化と緻密化が必要であることがわかる。

そこで、本実験のスラグ耐食性について考察してみる。本実験はジルコン微粉 ( $44 \mu$  以下) を使用して焼結体を作成しているために実際に使用されているジルコン煉瓦のマトリックス部分と考えるとさしつかえない。したがつて低気孔率にすることと、マトリックス部分の緻密化については有用な結果がえられたと思われる。次にマトリックスの強化について考えると、緻密化とは同傾向を示さない。すなわち、酸化物添加により、低融点化合物を生成するものはスラグと反応しやすく、耐食性も悪化するものと思われ、また酸化物自体が低融点のものであると、これも耐食性に悪影響をおよぼすことが予測される。この例として前者では  $Na_2O$ 、 $K_2O$  などのアルカリ金属の酸化物があり、後者は  $Cu_2O$  があげられる。

しかしながら、大庭ら<sup>25)</sup>によるとジルコンへの粘土添加量の少ないものより、約15%程度含有した煉瓦のほうが変質層が薄く、使用成績良好であつたと報告されていることからしてもマトリックス部の組成的な強化よりも緻密化のほうがいつそう重要である。本実験においても緻密化が大きく、極端な低融点化合物を作りにくいものは耐食性も向上することが考えられ、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_2O_3$ 、

ZnO 添加はこの例にあてはまる。しかし、これらについても、おのずと最適値が存在するものと思われる。

また、本実験ではジルコンの解離を促進するものは耐食性も劣ると考えて、耐食性試験を省略してしまつたが予備実験結果および上記の考察から考えられるようにそれらのものも低気孔率で緻密化が大きければ、必ずしも耐食性が劣るとはかぎらない。しかし、解離を促進しない酸化物のほうがよいことは当然である。

## 5. 結 論

ジルコンに 28 種類の酸化物を微量添加して、1500°C 焼成でのジルコンの焼結、分解およびスラグ耐食性におよぼす影響を研究した。

それらの結果の要約は次のようであつた。

(1) ジルコンの焼結に対する影響は、 $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  が見掛気孔率を著しく低下させて非常に有効であつた。 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$  はわずかに焼結促進に有効であつた。しかし  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  は焼結を促進しなかつた。

(2) ジルコンの分解におよぼす影響については(1)の焼結を促進しなかつた酸化物と促進した酸化物の中で  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  が分解に影響を与えなかつた。 $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  はわずかに分解を促進した。また  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  は大きく分解を促進した。

(3) ジルコンの低温焼結に有効であり、しかも分解をほとんど促進しない酸化物の中で  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  は 1600°C でもジルコンの分解に影響を与えなかつた。 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  は添加量が少ない(2%以下)と分解をほとんど促進しなかつた。しかし  $\text{TiO}_2$  は大きく促進した。

(4) スラグ耐食性におよぼす影響については  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  が良好であつた。しかし  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$  は逆に悪化した。

(5) 造塊用耐火物として  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  を添加したジルコン煉瓦は低気孔率でスラグ耐食性も改善でき、有効であると思われる。

## 文 献

- 1) 吉木文平: 耐火物工学, (1962), p. 438
- 2) 林武志, 石沢健喜: 耐火物, 16 (1964) 83, p. 249~257
- 3) E. P. HYATT: Amer. Ceram. Soc. Bull., 36 (1957) 8, p. 307
- 4) 元井操一郎: 工業化学雑誌, 70 (1967) 5, p. 638
- 5) 上井勲, 林国郎, 佐藤力: 旭硝子工業技術奨励会報, 6 (1960), p. 11
- 6) 小林弘旺, 尾山竹滋, 青武雄: 鉄鋼大学誌, 4, (1967) 2, p. 63
- 7) 大庭宏: 新しい工業材料の科学, 特殊耐火物, (1966), p. 27
- 8) R. M. HOWE: J. Amer. Ceram. Soc., 6 (1923) p. 446 など
- 9) DIN. 1069, A: 耐火物手帳, (1966), p. 420
- 10) O. BARTSCH: Ber. Deut. Keram. Ges., 15 (1934) p. 281: 19 (1938), p. 413
- 11) 小沢卯三郎, 野老靖二: 耐火物, 7 (1956) 30, 31 p. 448
- 12) 佐多敏之, 清浦雷作: 窯業協会誌, 62 (1954) 703, p. 768
- 13) R. K. HURSH: J. Amer. Ceram. Soc., 22 (1939) 10, p. 354
- 14) 福井哲, 佐野川建: 耐火物工業, 10 (1958) 43, p. 70
- 15) 山本毅: 耐火物, 17 (1965) 94, p. 389
- 16) 素木洋一: セラミック外論(2), (1963), p. 70
- 17) 日本化学会: 化学便覧
- 18) C. F. CURTIS, H. G. SOWMAN: J. Amer. Ceram. Soc., 36 (1953) 6, p. 190
- 19) 相原満寿美: 耐火物, (1962) 66, p. 14 など
- 20) 小林弘旺, 尾山竹滋, 青武雄: 鉄鋼大学誌, 5 (1969) 2, p. 1
- 21) 林武志, 石沢健喜, 本城健至: 耐火物, 20 (1968) 127, p. 354
- 22) 林武志, 石沢健喜, 本城健至: 耐火物, 20 (1968) 128, p. 405
- 23) 宮武和海, 仙波喜美雄, 関目光男: 耐火物, 21 (1969) 134, p. 105
- 24) 宮武和海, 仙波喜美雄, 本多偉展: 耐火物, 16 (1965) 86, p. 386
- 25) 大庭 宏, 平櫛敬資, 小川朝康: 耐火物, 18 (1966) 97, p. 88
- 26) 大庭 宏, 福岡弘美: 耐火物, 21 (1969) 136, p. 209