

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スピネルの耐スラグ侵食性におよぼすZrO<sub>2</sub>添加効果

藤田基成\*, 北 基\*\*, 伊賀棒公一\*\*\*, 崎田真一\*\*\*\*,  
紅野安彦\*\*\*, 難波徳郎\*\*\*, 三浦嘉也\*\*\*, 山口明良

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

Effect of ZrO<sub>2</sub> Addition on the Slag Corrosion Resistance of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel

Motonari Fujita, Hajime Kita, Koichi Igabo, Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino,  
Tokuro Nanba, Yoshinari Miura and Akira Yamaguchi  
Research Laboratory, Okayama Ceramics Research Foundation  
1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021, Japan

**Abstract :** The changes in the microstructure and slag corrosion resistance of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel due to the addition of ZrO<sub>2</sub> were investigated. Densification due to ZrO<sub>2</sub> addition was significant at the stoichiometric composition of the spinel (MgO=50mol%). Furthermore, the densification began at lower sintering temperatures along with the ZrO<sub>2</sub> addition, which was confirmed in the sintered bodies containing 2 vol% of ZrO<sub>2</sub>. With increasing the relative density of the sintered bodies, the slag corrosion resistance was improved. In the specimens of 2 vol% ZrO<sub>2</sub> addition, the slag corrosion resistance was higher than the ZrO<sub>2</sub>-free specimens with similar relative densities. In the case of 10 vol% ZrO<sub>2</sub> addition, however, degradation in slag resistance was observed. It was finally concluded that the improvement in the slag resistance was resulted from the increase in slag viscosity originating in the elution of ZrO<sub>2</sub>-Cr component.

**Key words :** refractories, molten slag, corrosion, microstructure

**要 旨 :** MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スピネルにZrO<sub>2</sub>を添加することによって、微細構造や耐スラグ侵食性がどのように変化するのか検討した。ZrO<sub>2</sub>添加による緻密化は、特に量論組成のMgO含有量50mol%で顕著であった。また、ZrO<sub>2</sub>添加により緻密化の開始温度が低下し、その効果はZrO<sub>2</sub>添加量が2 vol%でも認められた。相対密度の上昇に伴い、熔融スラグによる損耗量は減少する傾向が認められた。ZrO<sub>2</sub>添加量が2 vol%の試料では、他の試料と同程度の相対密度であっても損耗量が低くなっていたが、10vol%添加では無添加試料よりわずかに損耗量が大きくなっていた。これより、ZrO<sub>2</sub>は熔融スラグに溶出するが、スラグ粘度が上昇することによってスラグの浸潤が抑制されたと結論付けた。

**キーワード :** 耐火物, 熔融スラグ, 侵食, 微構造

## 1 緒言

我が国における一般廃棄物の処理量は、平成12年以降漸減傾向にあるが、平成17年度においてやっと5,000万トンを下回った状態で、依然として大量の一般廃棄物が排出されている。一般廃棄物の約8割を焼却処理に頼っており、最終処分場の不足、ダイオキシン類の発生といった問題が深刻化した。これらの問題を解決するために、従来のストーカ方式に代わり、廃棄物を1300℃以上の高温で溶融させる高温溶融処理法が開発された。高温で溶融された廃棄物は、最終的にガラス質の塊状の物質（熔融スラグ）として排出される。廃棄物の減容化により、最終処分場の延命に大きく貢献した。また、熔融スラグは廃棄物中の重金属類を安定に保持し、土壤環境基準を満たすため再資源化も可能であり、歩道タイルや路盤材などに有効利用されている。

しかし、一般廃棄物はNaやK、Caなどのアルカリ、アルカリ土類金属元素を多く含むため、融体は高い塩基性を

有し、熔融中に炉材を激しく侵食する。このため、熔融スラグに対する耐侵食性に優れるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系クロム含有耐火物が多く使用されている。しかし、クロム系耐火物は熔融スラグと反応し、有毒な六価クロムを生成しやすいといったことが問題視されている<sup>1)</sup>。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物にしてもその耐久性は十分なものではなく、焼却炉の維持経費の多くは炉材の補充に充てられているのが現状である。さらに、近い将来において大量に廃棄されるクロム含有耐火物の処理に膨大な経費が必要となることは明白である。焼却炉を管理するのは多くの場合、地方自治体であり、新たな財政問題にまで発展することが予想される<sup>2)</sup>。

平成22年3月17日受付, 平成23年3月7日受理

\*現在, 黒崎播磨株式会社

\*\*岡山大学環境理工学部

\*\*\*岡山大学大学院環境学研究所

\*\*\*\*岡山大学環境管理センター

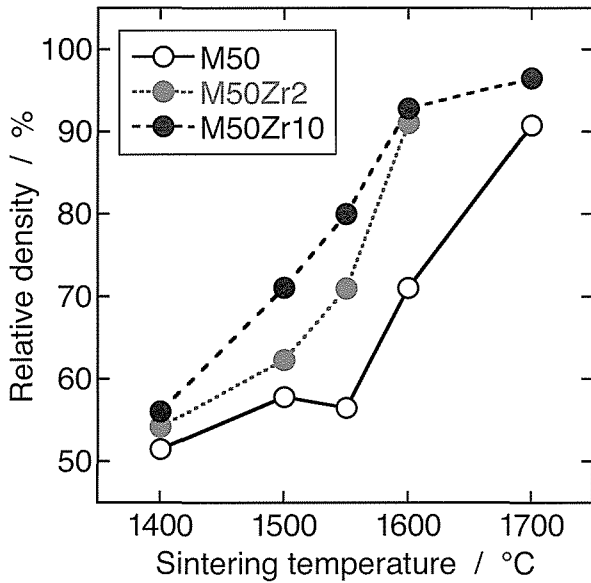


Fig. 3 Relation between the relative density of the sintered bodies and sintering temperature.

無添加のM50では1600℃から緻密化が開始しているように見え、1700℃でM50Zr10との相対密度差が小さくなっている。図2に示したように、ZrO<sub>2</sub>無添加のM50では1600℃焼結体の相対密度の誤差が大きく再現性が低くなっていた。これは、気孔の排除による緻密化の開始直後で、焼成温度の変化に対して密度が大きく変化するためである。図3でZrO<sub>2</sub>を2 vol%添加したM50Zr2では、1500℃まではM50と相対密度は大差ないのに対して、1600℃ではM50Zr10と同程度の相対密度になっている。ZrO<sub>2</sub>添加による緻密化は明白であるが、2 vol%の添加でも低温で緻密な焼結体を得ることができると言える。

図4に1600℃焼成試料の破断面のSEM写真を示す。ZrO<sub>2</sub>無添加試料ではM50とM70が約1~2 μmと同程度の粒径であるが、M50では気孔が多いことが分かる。M30では約2~3 μmと他の試料と比べて大きな粒子が見られるが、この粒子がMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれであるかは確認

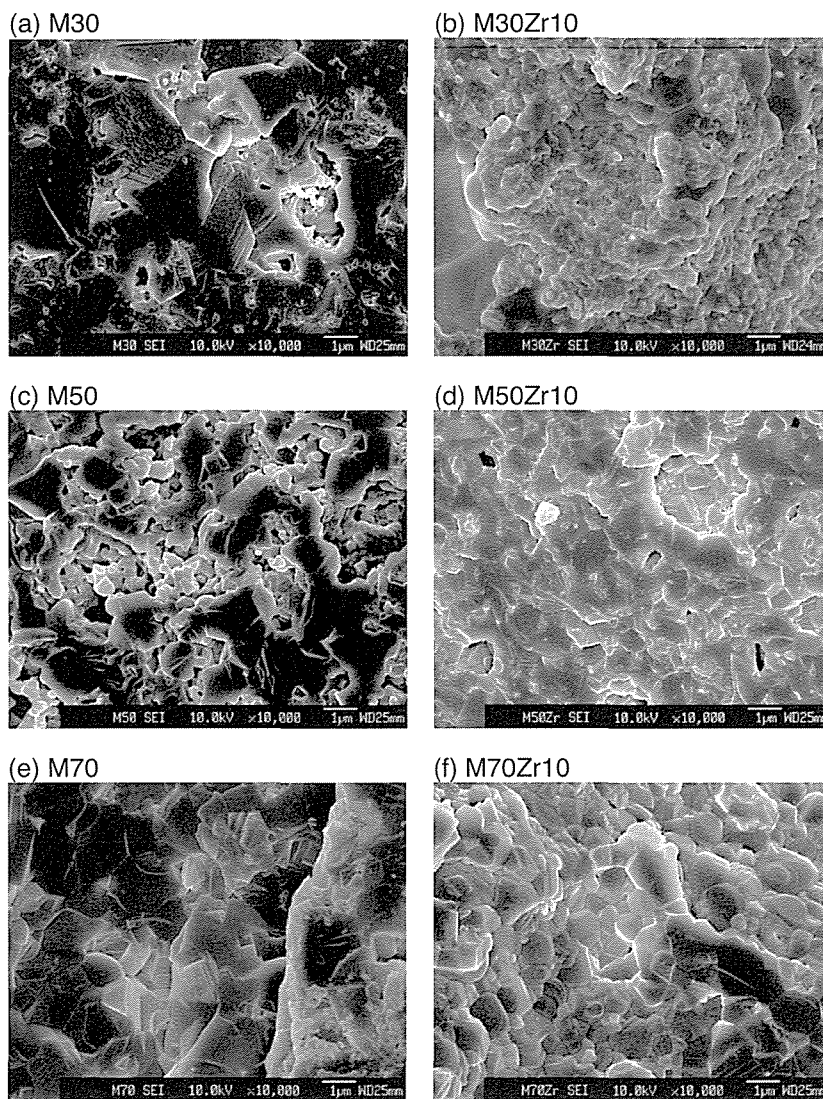


Fig. 4 SEM micrographs of the fractured surface of the sintered bodies fired at 1600℃.

できていない。一方、 $ZrO_2$ 添加試料では、M30Zr10の粒径が約 $0.5\ \mu\text{m}$ と小さくなっており、 $ZrO_2$ による粒成長抑制効果が見てとれる<sup>4)</sup>。また、M50とM50Zr10を比較すると、 $ZrO_2$ 添加によって気孔が減少し、緻密化していることが分かる。M70とM70Zr10の相違はわずかであり、 $ZrO_2$ 添加による気孔や粒径の変化は確認されなかった。

### 3・2 スラグ浸漬試験結果

図5にスラグ浸漬試験後の $1600^\circ\text{C}$ 焼結体の断面の光学顕微鏡写真を示す。焼結体とスラグとの間にスラグの浸潤によると思われる茶色の変質層が確認できたが、比較に用いたCr10ではこのような変質層は認められない。M70とM70Zr10では、変質層が焼結体全体に及んでおり、形状も大きく変形していた。M70とM70Zr10には $MgAl_2O_4$ の他に $MgO$ が存在しており、 $MgO$ の粒界からスラグが焼結体内部に浸透したと考えられる。

M30, M50, M70, M50Zr10の $1600^\circ\text{C}$ 焼結体のスラグ浸漬試験後の変質層周辺の元素分布を図6に示す。M30, M50, M50Zr10では、スラグの構成元素はスラグ側から焼結体側へ、また焼結体の構成元素は焼結体側からスラグ側へ、相互に拡散している様子が認められ、光学顕微鏡で確認された変質層の着色はスラグ中のFeによるものであると言える。M70では焼結体中にスラグ成分が完全に浸透し

ていることが分かる。M70のSEM像で濃い灰色の領域にはMgとSiが多く存在していた。これより、焼結体中の $MgO$ とスラグ中のSiが反応することにより、 $Mg_2SiO_4$ が生成している可能性が示唆された。

M50とM50Zr10を比較すると、M50では図6で確認できる変質層の厚さは $0.8\text{mm}$ 程度であるのに対して、M50Zr10では $0.4\text{mm}$ 程度の厚さで浸潤が止まっているように見える。これより、 $ZrO_2$ 添加によりスラグの浸潤が抑制されていると言える。しかし図2や図3に示したように、 $1600^\circ\text{C}$ 焼成では $ZrO_2$ 添加によりM50の相対密度は大きく増加しており、スラグの浸潤が抑制された理由が $ZrO_2$ 自体の働きなのか、相対密度の増加によるものなのか判断できない。

改めて図6を見てみると、M50Zr10ではスラグ界面( $1.3\text{mm}$ 付近)でZr濃度がやや高くなっていることから、Zrはスラグへ溶出したと考えられる。図5に示した光学顕微鏡観察では、 $ZrO_2$ 無添加の試料より添加試料の方がスラグは厚く付着する傾向が見られた。これより、 $ZrO_2$ がスラグに溶出することによりスラグの粘度が上昇したと考えられる。スラグの粘度上昇により、焼結体深部へのスラグ浸潤が抑制されたと考えることもできる。図5で明らかのように、最も激しく侵食されているのは、どの試料の

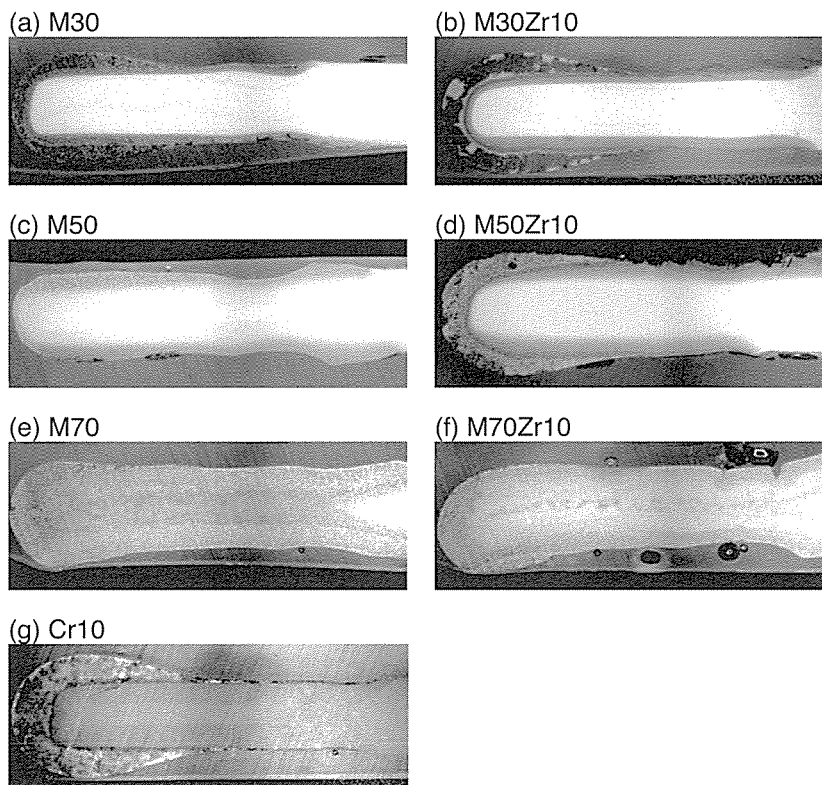


Fig. 5 Photographs of the fractured surface of the sintered bodies after the slag corrosion test. Except for Cr10 fired at  $1500^\circ\text{C}$ , the specimens fired at  $1600^\circ\text{C}$  were indicated.

場合もスラグラインよりも若干上方の位置であり、ZrO<sub>2</sub>添加試料ではスラグライン近辺の侵食が抑制されている。溶融スラグは毛管現象により焼結体表面を這い上がり、スラグライン上方にスラグの薄い層（スラグフィルム）を形成する。このスラグフィルムが上昇と下降を繰り返すことによって焼結体が侵食される<sup>9)</sup>。ZrO<sub>2</sub>の溶出によるスラグフィルムの粘度増加によってスラグの運動量が低下し、スラグライン近辺の損耗が抑制されたと考えられる。

図7に損耗量と相対密度の関係を示す。ここで、損耗量には変質層の厚さ、つまりスラグの浸潤深さも含めた。また、M70とM70Zr10については焼結体全体が変質していたため図には含めていない。図より、相対密度の増加に伴い、損耗量が減少していく傾向が見てとれる。ZrO<sub>2</sub>無添加の

M30とM50、ZrO<sub>2</sub>を10vol%添加したM30Zr10とM50Zr10について見てみると、相対密度に近い試料はほぼ同程度の損耗量を示していることが分かる。この結果からは、損耗量を決定しているのは焼結体の相対密度であり、焼結体の組成の影響はほとんどないように思われる。しかし、相対密度が最も高いM70とM70Zr10ではほぼ完全に侵食しており、相対密度だけで損耗量が決まるわけではないことは明らかである。

これに対して、ZrO<sub>2</sub>を2 vol%添加したM50Zr2では、他の試料に比べ損耗量が小さいことが分かる。例えば、図7で相対密度が約60%のM50Zr10とM50Zr2を比較すると、M50Zr2の方が約0.5mm損耗量が小さいことが分かる。ZrO<sub>2</sub>の溶出により、ZrO<sub>2</sub>粒子が占めていた空間が空隙と

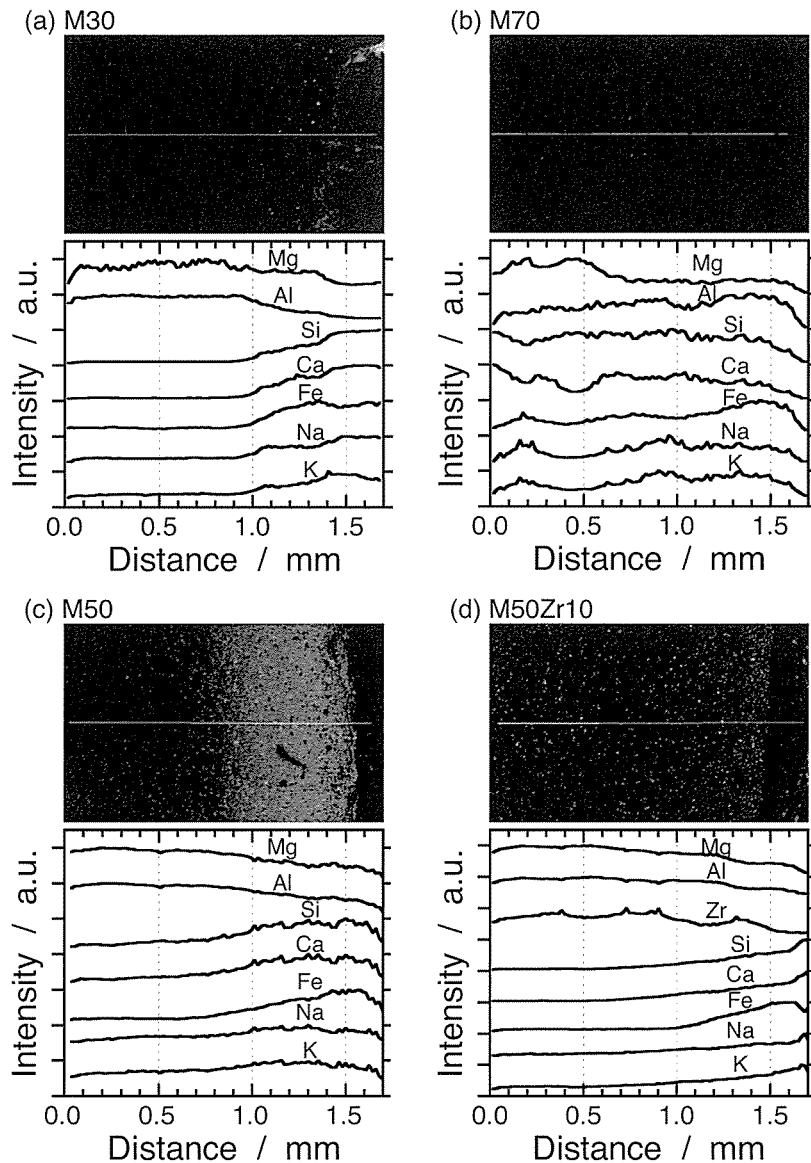


Fig. 6 EDX line analyses of the fractured surface of the sintered bodies fired at 1600°C after the slag corrosion test. Left side: sintered body, right side: slag.

なり、その空隙に熔融スラグが侵入すると考えられる。ZrO<sub>2</sub>添加量が2 vol%では、ZrO<sub>2</sub>粒子の占める空間のトータルの体積が小さいことに加え、ZrO<sub>2</sub>の溶出による熔融スラグの粘度増加により、焼結体へのスラグの浸潤が抑制されたと考えられる。

### 3・3 耐火物の塩基性度と耐スラグ侵食性

DuffyとIngramの提案した光学的塩基性<sup>10)</sup>は物質の組成から直接算定可能であることから、塩基性度の評価に広く用いられている。また、Nanbaらは種々の酸化物ガラスのXPS測定を行い、O1s束縛エネルギーがガラスの塩基性度の指標として有効であることを示した<sup>11)</sup>。そこで、本研究で作製した試料についてもXPS測定を行い、O1s束縛エネルギーと光学的塩基性の相関により塩基性度を評価した。図8に示すように、今回作製した試料のほとんどは、シリケートガラスについて得られた回帰直線の周辺に位置していることが分かる。これに対して、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は他の試料とは異なる位置に現れていた。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は図8に示した試料の中では最も光学的塩基性の計算値Λが低く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも塩基性度が低いと言える。一方、O1s束縛エネルギーではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より低くなっており、塩基性度は高いと言える。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を塩基性酸化物と考えるのであれば、光学的塩基性よりO1s束縛エネルギーの方がCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も含めた耐火物材料の塩基性度を表す指標としては適当であると言える。

一般にZrO<sub>2</sub>は酸性酸化物に分類されるが、O1s束縛エネルギーで評価するかぎり、中性酸化物に分類されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

よりも高い塩基性度を有し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とはほぼ同程度であると言える。ZrO<sub>2</sub>を添加したM30Zr10、M50Zr10、M70Zr10はいずれも無添加のM30、M50、M70よりも低いO1s束縛エネルギーを示しており、ZrO<sub>2</sub>添加により塩基性度が高くなっていると言える。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物が高い耐スラグ侵食性を示すのは、Cr成分が熔融スラグへ溶出することにより熔融スラグの粘度が増加するためと言われている<sup>12)</sup>。図8に示すように、今回用いた合成スラグのO1s束縛エネルギーはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やM50、つまりMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に近く、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やZrO<sub>2</sub>とのエネルギー差が決して小さいとは言えない。これより、ZrO<sub>2</sub>と熔融スラグとの反応性は決して低くはなく、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同程度の高い反応性を有していることが示唆される。これに対して、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と熔融スラグの反応性は低いため、焼結体中の気孔を除去して緻密にすれば、スラグの浸潤が抑制され耐スラグ侵食性が高くなると考えられる。MgOは図8に示した試料の中ではO1s束縛エネルギーが低く、最も塩基性度が高い物質と言える。合成スラグのO1s束縛エネルギーとの差、つまり塩基性度の差も最も大きく、熔融スラグとの反応性は非常に高いと考えられる。M70とM70Zr10が非常に緻密であるにも係らず耐スラグ侵食性が低いのは、熔融スラグとの反応性が高いMgOが存在するためであると考えられる。

以上より、ZrO<sub>2</sub>は焼結体の緻密化を促進する効果を有するとともに、熔融スラグとZrO<sub>2</sub>自体が反応し熔融スラグの粘度を高めることで耐火物内部への熔融スラグの浸潤

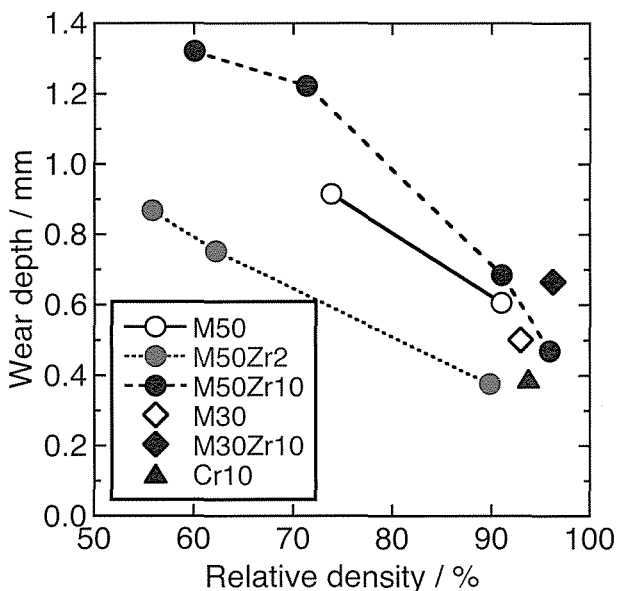


Fig. 7 Relation between the wear depth and relative density of the sintered bodies fired at 1600°C. Margins of error in wear depth are  $\pm 0.2$  mm for all specimens.

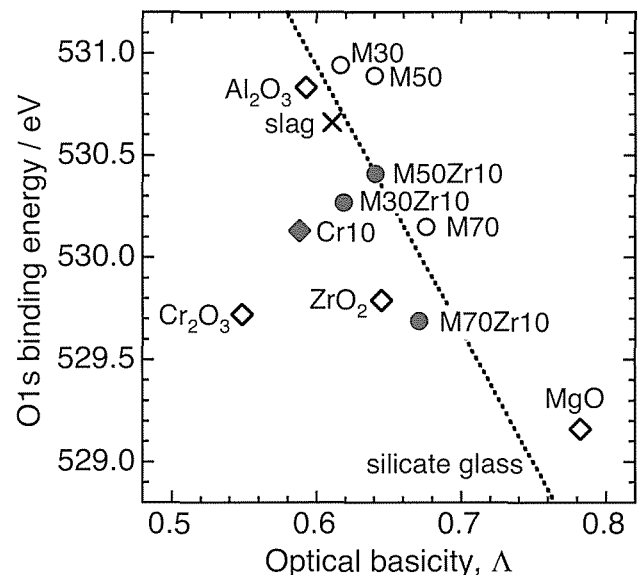


Fig. 8 Correlation between O1s binding energy and optical basicity. The dotted line indicates an empirical regression for sodium silicate glass<sup>9)</sup>. Margins of error in O1s bonding energy are  $\pm 0.2$  eV for all specimens.

を低下させる効果を有すると考えられる。

#### 4 結論

本研究では、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スピネルにZrO<sub>2</sub>を添加することにより、微細構造や耐スラグ侵食性がどのような影響を受けるかを調べた。

MgO含有量が30および50mol%の試料では、ZrO<sub>2</sub>添加により焼結体の相対密度が上昇した。特に、MgOが50mol%の試料では、焼成温度が1600℃の場合20%以上の大幅な相対密度の上昇が認められた。また、ZrO<sub>2</sub>添加により緻密化の開始温度が低下することが分かり、ZrO<sub>2</sub>添加量が2 vol%でも効果が認められた。ZrO<sub>2</sub>はスピネル結晶の粒成長を抑制するとともに、気孔の排除を促進する効果があることが示唆された。

MgO含有量が30および50mol%の試料では、相対密度の上昇に伴い損耗量は減少する傾向が認められた。同程度の相対密度の試料と比較すると、ZrO<sub>2</sub>無添加と10vol%添加試料は同程度の損耗量を示したが、ZrO<sub>2</sub>添加量が2 vol%の試料は損耗量が小さくなっていた。これは、スラグによる溶損や浸潤に対して緻密化以外の効果があることを示唆する結果であり、ZrO<sub>2</sub>の溶出に伴うスラグ粘度の上昇によってスラグの浸潤が抑制されたと考察した。

#### 謝辞

本研究の一部は耐火物技術協会2006年度耐火物研究助成金により行われた。ここに記して感謝の意を表します。

#### 文献

- 1) 山口明良：耐火物, 57 [6] 316-320 (2005).
- 2) 大澤正明, 相良敏正, 島岡隆行, 中山裕文：廃棄物資源循環学会論文誌, 20 [3] 171-179 (2009).
- 3) 岡本公男：耐火物, 55 [4] 168-173 (2003).
- 4) 坪井宏之, 吉松英之, 難波徳郎, 三浦嘉也：日本セラミックス協会学術論文誌, 105 [7], 588-594 (1997).
- 5) 日本セラミックス協会編：セラミックス工学ハンドブック 第2版 [応用], 技報堂出版 (2002) pp.789-790.
- 6) 濱野健也編：ファインセラミックスハンドブック, 朝倉書店 (1984), p.268.
- 7) C. F. Grain : J. Am. Ceram. Soc., 50 [6] 288-290 (1967).
- 8) 守吉佑介, 池上隆康：セラミックス, 17, 930-939 (1982).
- 9) 日本セラミックス協会編：セラミックス工学ハンドブック 第2版 [基礎・資料], 技報堂出版 (2002) pp.426-429.
- 10) J. A. Duffy and M. D. Ingram : J. Non-Cryst. Solids, 21, 373-410 (1976).
- 11) T. Nanba, Y. Miura and S. Sakida : J. Ceram. Soc. Japan, 113 [1] 44-50 (2005).
- 12) 宮路貴浩, 坂本 敏, 工藤栄一：耐火物, 52, 532-536 (2000).