

カルシア (CaO) の焼結性と耐消化性

無機材料化学研究室 大 09-135 河内 慶子

1. 緒言

カルシア(CaO)は、融点が2572 と高く、熱力学的にも安定な酸化物である¹⁾。また熔融金属に対する耐食性が高いだけでなく、熔融金属中の不純物 (SiO₂, S等) と反応して金属を精錬できるという他の酸化物にはない特徴を有している。さらに、原料である石灰石は国内で豊富に産出し安価な原料である。これらの特徴から、鉄鋼をはじめとした金属・合金の熔融精錬反応において耐火物として使用したいという潜在需要は大きく、最近では、高熔点金属材料や高純度金属材料の溶解用部材として期待されている²⁾。しかし、カルシアは消化(空気中の水分と反応して水酸化カルシウムになる)しやすく化学的耐久性が低いため、実用的な使用例はほとんどないのが現状である。

カルシアの消化性を抑制するために、Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂などの酸化物系焼結助剤を粉末として添加・混合して焼結させる手法が試みられてきた³⁾。しかし、この手法ではカルシアを緻密に焼結させるためには、焼結助剤の量が1～数%以上必要となり、低熔点化合物が相当量生成し、カルシア本来の特性を損なう恐れがある。また、カルシアセラミックスを用いる場合には単に容器としてだけでなく溶鉄や各種金属・合金溶湯に対する精錬効果を活用することが望まれる。脱酸力の強いAl, Ti, Zr, Si元素をカルシアに添加した場合、溶鉄に対してAl添加だけに著しい脱硫効果がみられた¹⁾。このようにAl₂O₃の添加により、カルシアの耐消化性の向上や精錬効果が促進される一方で、低熔点化合物が生成しCaOの融点を下げる恐れがあるために、その添加量をできるだけ微量にするのが望ましい。

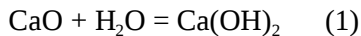
武田⁴⁾は、焼結助剤の添加方法としてAl系化合物をアルコールなどの溶媒に溶かし、CaCO₃粉末に表面修飾するコーティング法を用いた。その結果、同量の粉末状の焼結助剤を添加した場合よりもカルシアの耐消化性が向上することを報告した。しかし、CaCO₃粉末のみからカルシアを作製する場合、焼成途中(約800)で一気に脱炭酸するため大きな気孔が残りやすく緻密化が不十分となった。

そこで本研究では、カルシア化反応が徐々に起こる系として CaCO₃-Ca(OH)₂ 混合粉末を原料粉末として用い、焼結助剤として Al₂O₃ をコーティング法により添加し、カルシアセラミックスを作製した。原料粉末の混合比や Al₂O₃ の添加量がカルシアの焼結性や耐消化性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

カルシアの原料粉末には不純物量 0.01%以下の高純度 CaCO₃ 粉末(平均粒径 4 μm)とCa(OH)₂ 粉末(平均粒径 1.2 μm)を用い、焼結助剤にはエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド (Al(OC₃H₇)₂(C₆H₉O₃)) (以下 ALCH と称する)を用いた。ALCHは室温中では粘性のある液体で、エチルアルコールなどに容易に溶解する。また、水と反応して、エチルアセトアセテートを保持したままゲル化し、共存する粒子の表面にコーティング層を形成する性質を持つ。CaCO₃粉末とCa(OH)₂粉末を所定の割合で混合し、ALCHをエチルアルコールに溶解させて添加した。ただし、ALCHの添加量はCaOに対してAl₂O₃として質量比 0.01～1%とした。混合後、減圧下 50 及び大気中 150 で乾燥し、試料粉末を得た。試料粉末をペレット(φ25mm×3mm)に一軸加圧(50MPa)及び等方静水圧(CIP, 200MPa)により成形した後、大気中 300 /h で昇温し、1200～1500 で 0～2h 焼成した。評価として、かさ密度(相対密度)測定、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による破

面の微構造観察を行った。消化試験は温度 50℃、相対湿度 95%に保った恒温恒湿槽に焼結体を静置し、360h 後の質量増加率から評価した。消化反応は(1)式および(2)式のように進行し、それに伴い質量が増加する。



(1)式が完全に進行した場合、化学量論量より質量増加率は 32%となり、(1)から(2)式まで進行するとその質量増加率は 78%になるため、耐消化性の簡易な評価方法として、質量増加率を測定した。

3.結果と考察

図 1 に Al_2O_3 未添加のカルシア焼結体(1500℃, 2h) について、原料粉末中の Ca(OH)_2 含有量と相対密度の関係を示す。 CaCO_3 粉末のみ (Ca(OH)_2 含有量 0mol%) の相対密度は 85%であり、 Ca(OH)_2 含有量が多くなるに従い相対密度は高くなった。 Ca(OH)_2 含有量 23mol%で 90%に達し、 Ca(OH)_2 含有量 71mol%では相対密度が 94%となり最も高い値を示した。なお、 Ca(OH)_2 含有量 100mol%の成形体を同様に焼結させたが、試料に多くのひびが入り、今回の作製条件では良好な焼結体は作製できなかった。このように CaCO_3 粉末だけよりも Ca(OH)_2 粉末を加えることで焼結体の相対密度は高くなる傾向を示した。

図 2 に Al_2O_3 未添加のカルシア焼結体(1500℃, 2h) について、原料粉末中の Ca(OH)_2 含有量と消化試験後の質量増加率との関係を示す。 CaCO_3 粉末のみ (Ca(OH)_2 含有量 0mol%) の質量増加率は約 80%と高い値を示したが、 Ca(OH)_2 含有量 71mol%以上になると質量増加率は約 40%にまで低下した。

以上のように、原料粉末に Ca(OH)_2 粉末を 71mol% 以上加えた場合に焼結性や耐消化性が大幅に向上することがわかった。以下、原料粉末に CaCO_3 粉末を用いたものを CaCO_3 試料、 Ca(OH)_2 含有量 71mol%のものを混合試料と称する。

カルシアの焼結挙動について検討するために、 CaCO_3 試料と混合試料の焼成過程におけるかさ密度の変化を図 3 に示した。 Ca(OH)_2 が 350～450℃で、 CaCO_3 が 750～800℃で熱分解し、質量が大きく減少するため、どちらの試料も 800℃付近でかさ密度は最小の値をとった。約 800℃でのかさ密度は、 CaCO_3 試料は 1.06g/cm³ (相対密度 30%)、混合試料は 1.33 g/cm³ (相対密度 40%) となり、熱分解後の相対密度に約 10%の差が生じた。両試料とも 800～1100℃ではかさ密度の増加はほとんどなかった。 CaCO_3 試料は 1500℃では 1.63g/cm³ (相対密度 49%) であったが、1500℃で保持している間に急激に増加し、2h 保持後には 2.87g/cm³ (相対密度 85%) になった。混合試料は 1100℃から 1400℃にかけて急激に密度が増加し、1500℃では約 2.68g/cm³ (相対密度 79%) になった。1500℃で保持している間も密度は徐々に増加し、2h 保持後には 3.18g/cm³

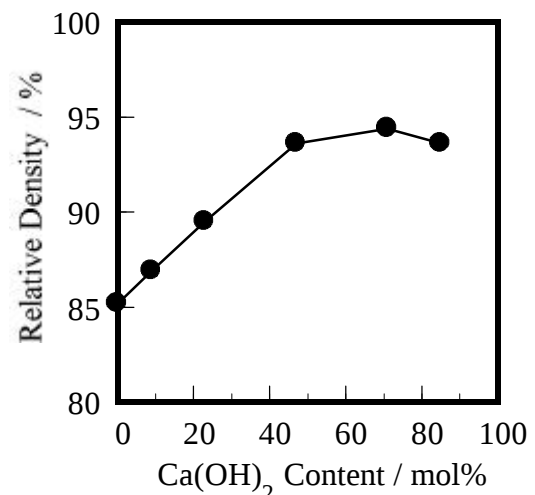


図 1 原料粉末中の Ca(OH)_2 含有量と相対密度の関係 (Al_2O_3 未添加) 焼成条件:1500℃, 2h

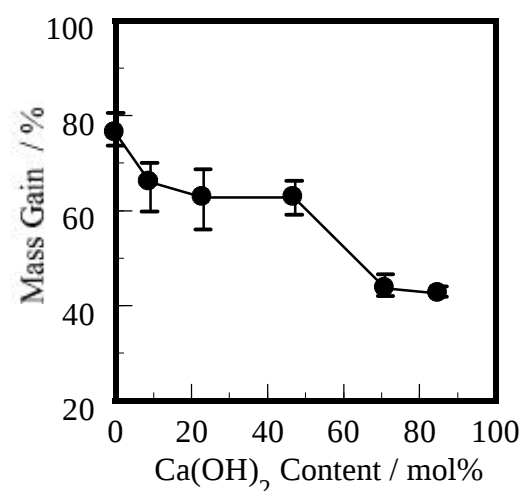


図 2 原料粉末中の Ca(OH)_2 含有量と質量増加率の関係 (Al_2O_3 未添加) 消化条件:50℃, 95%RH, 360h

(相対密度 94%) まで増加した。CaCO₃ 試料が 1500 に達しないと急激な密度の増加が起きないのに対し、混合試料は 1100 から密度が増加し始めた。つまり、混合試料にすることで、緻密化開始温度が低下し、1500 まで昇温した際には、CaCO₃ 試料と混合試料では相対密度に 30%近い差が生まれた。このように Ca(OH)₂ 粉末を加えることで熱分解によるかさ密度の減少を抑制でき、なおかつ緻密化開始温度が低下したため、焼結性が向上した。

図 4 に CaCO₃ 試料と混合試料の焼結体(1500 ,2h) について、Al₂O₃ 添加量と相対密度の関係を示す。CaCO₃ 試料は、未添加の相対密度が 85%であり、添加量の増加に伴い相対密度も向上し、Al₂O₃ 添加量 0.05%では 92%、Al₂O₃ 添加量 1%では 95%となった。混合試料は、全体的に CaCO₃ 試料よりも高い値を示し、未添加の相対密度が 94%であり、Al₂O₃ を 0.01% 添加すると 97%にまで向上した。しかし、添加量による影響はほとんどなく、Al₂O₃ を 1%添加してもほぼ一定の値となった。

図 5 に CaCO₃ 試料と混合試料の焼結体 (1500 , 2h) について、Al₂O₃ 添加量と消化試験後の質量増加率の関係を示す。CaCO₃ 試料の質量増加率は未添加では約 80%であったが、Al₂O₃ 添加量の増加に伴い、添加量が 0.05%では約 20%まで低下し、それ以上添加量が増加しても一定の値となった。混合試料では未添加の質量増加率は約 40%であったが、Al₂O₃ を 0.01%添加すると約 10%に低下した。しかし、質量増加率に対して Al₂O₃ 添加量の増加による影響はほとんどなく、ほぼ一定の値を示した。全体的に、CaCO₃ 試料よりも混合試料の方が耐消化性は向上し、混合試料の質量増加率は CaCO₃ 試料の約 1/2 となった。耐消化性を向上させるためには、CaCO₃ 試料では Al₂O₃ 添加量が 0.05%以上必要となるが、混合試料では 0.01%の添加で効果が得られた。

図 6 に相対密度と消化試験後の質量増加率の関係を示す。全体的には相対密度が増加するに従い、質量増加率は減少する傾向がある。しかし、Al₂O₃ 添加量は 0.01 ~ 1%まで最大で 100 倍の違いがあるが、相対密度が 92%以上になると添加量による質量増加率の差はみられなかった。また、同じ相対密度 94%でも未添加(図 6 試料 A)の質量増加率が 40%で

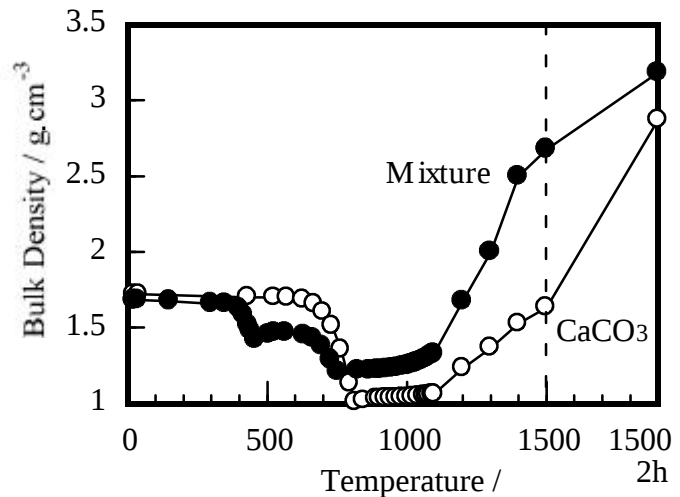


図 3 焼成温度とかさ密度の関係

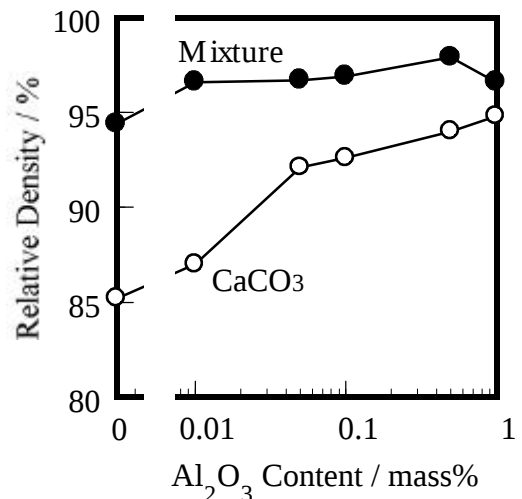


図 4 Al₂O₃ 添加量と相対密度の関係
焼成条件:1500 , 2h

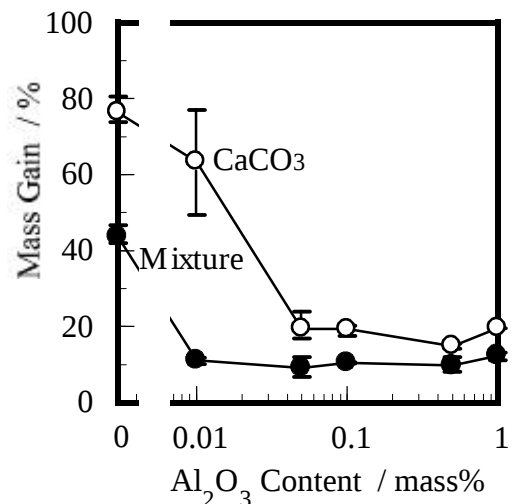


図 5 Al₂O₃ 添加量と質量増加率の関係
消化条件:50 , 95%RH , 360h

あるのに対して、 Al_2O_3 を添加したもの（図 6 試料 B）では 15%程度に抑制され、質量増加率に約 25%の差が生じた。このことから、カルシアの耐消化性は相対密度の増加と、 Al_2O_3 添加の有無に直接影響を受けることがわかった。

図 7 に CaO 粒径と消化試験後の質量増加率の関係を示す。 CaO 粒径は焼結体(1500℃, 2h)の破面の FE-SEM 写真からその大きさを測定し平均したものである。図 7 は CaO 粒径が増加するに従い、質量増加率が減少する傾向を示している。 CaO 粒径が約 $10\mu\text{m}$ 以上になると質量増加率は約 20%以下となった。図 7 の試料 A と試料 B は、図 6 の試料と同一のものである。試料 A の CaO 粒径が約 $4\mu\text{m}$ であるのに対し、試料 B は約 $20\mu\text{m}$ と大きく成長し、試料 B の方が質量増加率は低下した。このように相対密度は同じように向上しても、 CaO 粒径の違いによって質量増加率に差が生じる結果となった。このことから耐消化性の向上には緻密化とともに CaO 粒成長も重要な要因の一つであり、質量増加率を 20%以下に抑制するためには約 $10\mu\text{m}$ 以上の CaO 粒成長を必要とすることがわかった。

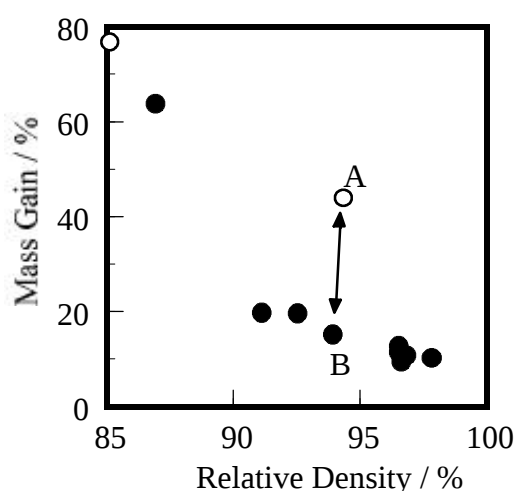


図 6 相対密度と質量増加率の関係
○ Al_2O_3 未添加，● Al_2O_3 添加

