

(113) ジルコンの低温焼結におよぼす微量酸化物の影響

鉄鋼短期大学

○小林弘旺 尾山竹滋

1. 緒言および予備実験結果

ジルコン質耐火物が溶銅、スラグと接触する部分に使用された場合には、スラグが気孔から浸透し、ジルコンはジルコニアとシリカに分解され、このシリカが使用中に取りさられ、組織の脆弱化がおこり侵蝕されると考えられる。従って、耐蝕性の向上には、チー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、予備実験では $1500 \sim 1700^{\circ}\text{C}$ 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ったが、気孔率の低下はわずかであり、耐蝕性にもほとんど差異がなかった。しかし、 1800°C 焼成では気孔率は著しく低下して、耐蝕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、耐熱性に著しくおとることかわかった。従って、低温で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最も妥当であり、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いるが詳細な報告は少ない。そこでジルコンに29種類の酸化物を添加して、その種類および添加量がジルコンの焼結性および分解などにおよぼす影響について調べたので報告する。

2. 実験方法

熱濃硫酸で精製したジルコン微粉に酸化物を1, 2, 5%添加して $20 \times 20 \text{ mm}$ に 500 kg/cm^2 で加圧成形し、 1500°C で3h焼成して各種実験に供した。なお、添加酸化物はすべて化学試薬を用い、 CaO , Na_2O , K_2O は炭酸塩で、 SrO , BaO は塩化物、 B_2O_3 は $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$, P_2O_5 は H_3PO_4 として加え、その他は酸化物の形で添加した。

3. 実験結果

(1). 1500°C , 3h処理試片の焼結におよぼす影響

ジルコンの焼結に効果の認められなかったものは Al_2O_3 , SnO , Pb_2O , V_2O_5 , SeO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 であった。しかし、 Na_2O , K_2O , Cu_2O , CuO , BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , CeO_2 , ThO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 , NiO はジルコンの焼結を促進させた。特に Fe_2O_3 , Co_2O_3 , MgO , NiO は著しく促進した。それらの見掛気孔率についての結果の一部を図1に示す。

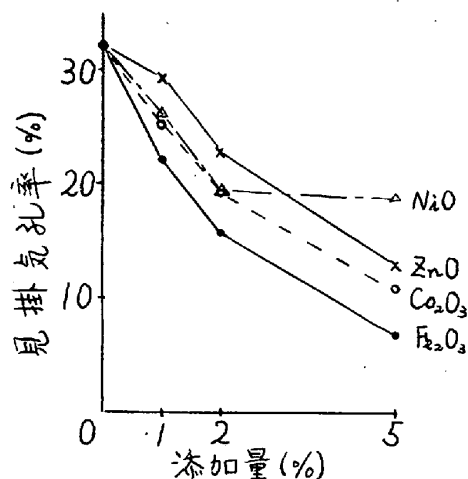


図1 見掛気孔率の変化

(2). 1500°C , 3h処理試片の分解におよぼす影響

(1)の焼結効果を促進しないものは分解にも影響は認められなかった。次に、焼結効果を促進したものの中で、 Cu_2O , CuO , BeO , CeO_2 , ThO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , NiO は分解の促進を認めなかった。その他の酸化物は分解も促進させた。しかし、 ZnO , MnO_2 , Co_2O_3 はわずかであり、2%以下では促進させなかった。

(3). 1600°C での分解におよぼす影響——上記試片の焼成処理において分解にほとんど影響を与えずに、しかも、焼結を促進させた試片が 1600°C にさらされた場合、 BeO , ZnO , Fe_2O_3 , NiO 添加物はジルコンの分解にほとんど影響を与えなかった。 Cu_2O , Co_2O_3 は添加量が2%以下では、あまり促進しなかった。しかし、 TiO_2 は ZrTiO_4 が生成し、遊離のシリカを残している。

以上の結果から、造塊用耐火物として、 Fe_2O_3 , ZnO , NiO (5%以下) Co_2O_3 (2%以下) はジルコンを分解することなく、低温で焼結を促進させて有効であると思われる。