The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	マグネシア系耐火物の工学的特性に関する研究
Author(s)	杉田, 清
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2069
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

マグネシア系耐火物の工学的特性に関する研究

昭和３９年１２月１日

杉　田　　清

目　　次

第 1 章　緒　　言 …… 1 頁

第 1 節　鉄鋼業とマグネシア系耐火物 …… 1

第 2 節　マグネシア系耐火物の沿革と現状 …… 2

第 3 節　過去の諸研究の概要と今後の研究課題 …… 4

第 4 節　本研究の目的と方針 …… 7

第 5 節　要　　約 …… 8

引　用　文　献 …… 9

第 2 章　マグネシア系耐火物の鉱物組成と構成鉱物に関する予備考察 …… 12

第 1 節　概　　説 …… 12

第 2 節　関連する平衡状態図 …… 13

第 3 節　マグネシア系耐火物の鉱物組成 …… 20

第 4 節　関連主要鉱物の特性 …… 25

第 5 節　要　　約 …… 26

引　用　文　献 …… 28

第 3 章　マグネシアレンガの焼結収縮とその速度におよぼす各種要因の影響 …… 31

第 1 節　概　　説 …… 31

第 2 節　過去の諸研究による予備的考察 …… 33

第 3 節　実験方法および結果 …… 38

第 4 節　考　　察 …… 45

第 5 節　結　　論 …… 54

引　用　文　献 …… 55

第４章　マグネシアレンガの高温（２０００℃）
加熱による性状変化について……５６
第１節　概　説……５６
第２節　実験方法……５７
第３節　実験結果……６２
第４節　考　察……７１
第５節　結　論……７４
引用文献……７５

第５章　マグネシアレンガの荷重軟化点におよぼす
荷重値の影響とミクロ組織の変化……７６
第１節　概　説……７６
第２説　供試レンガの性状……７８
第３節　実験方法と測定結果……８２
第４節　考　察……８６
第５節　結　論……９４
引用文献……９５

第６章　マグネシアレンガの熱間圧縮クリープ……９６
第１節　概　説……９６
第２節　過去の諸研究について……９７
第３節　熱間圧縮クリープ実験……９９
第４節　考　察……１００
第５節　結　論……１０８
引用文献……１０９

第 7 章　平炉炉床におけるマグネシア系耐火物の挙動 …… 110
第 1 節　概　　説 …… 110
第 2 節　供試炉床 …… 111
第 3 節　実験結果 …… 112
第 4 節　考　　察 …… 115
第 5 節　結　　論 …… 118
引　用　文　献 …… 119

第 8 章　総　　括 …… 120

第１章　緒　言

第１節　鉄鋼業とマグネシア系耐火物

鉄鋼業は、周知のごとく鉄鉱石を原料として各種の鋼材製品を製造する金属工業であるが、その製造工程は多数の高温熱処理工程の連続である。すなわち、高炉、熱風炉などの製銑用炉にはじまり、平炉、転炉、電炉などの製鋼炉、さらに均熱炉、加熱炉などに至る各種の窯炉が、工場設備の中核を形成している。耐火物が鉄鋼業にとって一種の原料ともいうべき必須の材料となっている所以である。

したがって、耐火物の消費の大部分は鉄鋼業によるもので、耐火物生産量の約７０％が鉄鋼業において使用されている。我国の場合、鋼塊１ｔ当りの耐火物使用量は３０～５０Kg／ｔであり、海外においても同程度あるいはそれ以上の使用量である。

鉄鋼用耐火物としては、かっては珪石質（SiO_2系），粘土質（$Al_2O_3-SiO_2$系）が大部分を占めていたが、塩基性製鋼法の進展に伴い、次第にマグネシア質、ドロマイト質、クロムマグネシア質等の塩基性耐火物の使用量が増大した。我国においては、第二次大戦後酸素製鋼法の導入がおこなわれ、昭和３０年頃より平炉の全塩基性化が進められた。さらに純酸素上吹転炉（ＬＤ法）の採用と普及により塩基性耐火物の使用量が飛躍的に増大し、同時に鉄鋼用耐火物に占めるこれら塩基性耐火物の比重は益々増大しつつある。現在の平炉、電気炉、転炉、混銑炉などの製鋼用炉は、いずれもその大部分が塩基性耐火物で内張されている。塩基性酸素製鋼法を主体とする現在の製鋼法の発展経過からも、必然的な帰結である。因に１９６３年に発表された統計調査[①]によれば、我国における耐火レンガの総生産量に占める塩基性レンガの比率は、昭和２４年の5.4％から、昭和３６年の１7.8％に増大しており、

この傾向はさらに続くものと予想されている。

以上のごとく、塩基性耐火物は製鋼用の耐火物として不可欠の材料であるが、現在使用されている塩基性耐火物を分類すると次のようになる。

マグネシア系　　（MgO系）

クロムマグネシア系　（MgO–FeO–Cr_2O_3–Al_2O_3–Fe_2O_3系）

ドロマイト系（マグドロ系を含む）　（MgO–CaO系）

安定ドロマイト系　　（MgO–CaO–SiO_2系）

すなわち、いずれもマグネシア（MgO）を含有する耐火物であり、これを鉱物組成的に表現すればペリクレースを含有する耐火物が塩基性耐火物であるといえる。そして広義に解釈すれば、塩基性耐火物とはマグネシア系耐火物であるということもできる。

なお、塩基性耐火物として製鋼用炉に使用されている耐火物は、必ずしも成形体（レンガ）のみではなく、炉床材、補修材などの粉末状耐火物も含まれている。

第2節　マグネシア系耐火物の沿革と現状

マグネシウムはクラーク数順位第8位の地殻に豊富に存在する元素であり、その酸化物であるマグネシア（MgO）は、工業的には炭酸塩、水酸化物あるいは塩化物などを原料として製造されている。

塩基性耐火物、すなわち広義のマグネシア系耐火物が最初に使用されたのは1879年のことで、製鋼用平炉炉床にタールドロマイトが使用された。1880年にはマグネシアレンガが平炉内張に使用され、1913年にはドロマイトレンガが、さらに1932年にはクロムマグネシアレンガが出現した。

それら塩基性耐火物の原料は、いずれもマグネサイト（$MgCO_3$），ドロマイト（$CaCO_3 \cdot MgCO_3$），ブルーサイト（$Mg(OH)_2$）な

どの天然鉱床に起源するもので、特にマグネサイトはマグネシア系耐火物の重要原料として重視された。我国でも、戦前満州大石橋にマグネサイトの大鉱床が開発され、耐火物への利用も盛んであった。[2]

しかるに、第二次大戦を契機としてマグネシアの原料は「山」から「海」へと大きく転換した。すなわち、オーストリア等の天然鉱床の豊富な一部の国を除いて、主要な工業国ではマグネシアの資源を海水に求めた。これが海水マグネシア(Sea water magnesia) である。その製造法については、たとえばSeil 等[3]による詳細な文献調査があり、最近ではGilpin等[4]による製造法の紹介がある。我国においても戦後、海水マグネシアの製造研究[5]やその耐火物への利用研究[6]が試みられ、昭和35年頃から耐火物用マグネシア原料は大部分が海水マグネシアとなり、昭和38年には30万tの海水マグネシアクリンカーが生産されている。[7] これらのマグネシアクリンカーはマグネシアレンガのみならず、マグネシア・クロム系レンガ、ドロマイト系レンガや炉床材などにも使用されている。

一方、ドロマイトは我国に豊富に産出する塩基性耐火原料であるが、焼成時生成する遊離石灰のために水和性(消化性)が異常に高く、このためレンガへの利用が妨げられ、炉床材、補修材としての利用にとどまっていたが、昭和32年頃から純酸素上吹転炉(LD転炉)の採用に伴い、ドロマイトを原料とする各種の耐火レンガの製造が試みられ、[8] またその基礎特性の研究[9]もおこなわれ、今日では塩基性耐火物の中で重要な地位を占めている。

また、マグネシアにクロム鉱を添加してつくられるクロムマグネシア系耐火物も、酸素製鋼法の普及に伴い、次第にマグネシア含有量の高い、いわゆるマグクロ型に移行しつつある。

なお、塩基性耐火物全般の傾向として、使用するマグネシアクリンカーの純度が次第に向上していることは注目に値する。そしてこの傾向が、

海水マグネシアクリンカーにおいて初めて現われていることは、耐火物原料を無機化学工業製品に求めている点で意義が深い。

第3節　過去の諸研究の概要と今後の研究課題

マグネシア系耐火物に関する過去の研究は、マグネシアを含む他の塩基性耐火物をも含めて極めて多種多様である。第2節でのべた如く、この種の耐火物が19世紀末に工業的に製造され、使用されたことからも容易に予想できる。また、Refractories Bibliography[10]（1928～1947；1947～1956）に抄録されているマグネシアに関連する研究報告や特許公告　の数からも、その範囲の広さ、種類の多様さが判る。

しかしながら、マグネシア系耐火物の本質あるいは基礎的性状を主核とする本格的な研究がおこなわれたのは1930年以降であり、これはMgO を含む各種の成分系についての平衡相関係の研究経過とよく符号している。すなわち、第2章で詳論するごとく、MgO を含む各種の成分系の相平衡の研究が塩基性耐火物の基礎的研究を促進しているといえる。同時にX線回折の利用も間接的に大きな貢献をしている。1930年以前の研究は、いはば経験的、帰納的な取扱いにとどまっていた感が深い。

1930年から1950年に至る20年間は、塩基性耐火物の相平衡が研究され、その化学組成と鉱物組成の関係が大略確定された時期で、1950年に刊行されたJ.R.Rait の名著 "Basic Refractories"[11]はこの時期における塩基性耐火物の相平衡研究の集大成である。

しかし、この時期の研究は、鉱物組成と耐火物の諸特性の関係の究明に主体をおいており、この問題をさらにミクロ組織にまで掘下げたものは少かった。耐火物の性状、特性は化学組成、鉱物組成が同一である場

合においても、そのミクロ組織の状態により著しく異ることがある。すなわち、化学組成－鉱物組成－ミクロ組織－各種特性の相互の因果関係の把握が必要である。

ミクロ組織が塩基性耐火物の特性、特に熱間の強度に著しく影響することが判明したのは、比較的最近のことで、１９５９年から１９６０年にかけて英国で発表された一連の研究結果に示された。すなわち、Laming[12], White[13], Richardson 等[14]は高温度で焼成したクロムマグネシア系耐火物の組織の中に、従来知られていなかった全く新しい結合組織を見出した。これがダイレクトボンド(Direct Bond)と呼ばれるミクロ結合組織で、従来のケミカルボンドやシリケートボンドに比べ高温強度の点で優れた特性を示すことが判った。

従来の焼成クロム－マグネシアレンガでは、シリケートを介してクロム鉱粒とペリクレース粒の結合がおこなわれていたが、高温度（約１７５０℃以上）で焼成することによりクロム鉱粒とペリクレースの直接結合組織が得られることが判ったのである。引続いてダイレクトボンドの形成を工業的に利用する研究が米国で盛んにおこなわれており、[15][16]現在製鋼炉での試用研究段階にあり、米国では１９６８年には現在のマグクロレンガの８０％はこの型式のレンガになるものと予想されている。[17]この考え方はさらにマグネシアレンガにも拡張されており、ペリクレースとペリクレースのダイレクト・ボンドが現在の研究の一つの中心課題となりつっある。なお我国では、著者等[18]がクロマグレンガの２０００℃焼成実験により、ダイレクトボンドの最初の研究を発表した。

以上の諸研究は、主として耐火物製造の立場からの研究が主流をなすものと考えられるが、他方耐火物使用の見地からも塩基性耐火物は研究された。それらは実際の製鋼炉における塩基性耐火物の挙動と損耗機構の研究を主体とするものであった。その研究の方法は、ほとんどが製鋼炉での使用後耐火物について変質状況を調べ、その結果から使用中の挙

動を推定するものである。

この種の研究を最初に試みたのはAndersen[19]（１９３４年）で、平炉におけるマグネシアレンガの損耗機構を使用後レンガから推定した。しかし、損耗機構の研究が本格的におこなわれたのは１９４５年以降のことで、これは平炉での酸素製鋼法の採用と一致する。すなわち、１９４５年にSosman[20]が、１９４６年にRigby[21]がそれぞれ平炉における塩基性レンガの損耗機構を研究した。さらに１９５０年代に入ってBerry等[22]による平炉天井レンガ、Nadachowski[23]による平炉用マグネシアレンガ、Fedock[24]による平炉炉床の損耗機構の研究がおこなわれた。

我国においても平炉使用後クロマグレンガの研究が青、尾山[25][26]によって、またマグネシア電炉炉床の変質調査が山口、西村[27]により試みられた。さらに著者らは、平炉、転炉、ならびに混銑炉についての使用後レンガによる一連の損耗機構研究結果[28]を報告した。著者らの研究の特色は、従来の単なる変質状況調査や損耗機構の推定から脱却して、これを損耗防止対策に結びつけた点で、耐火物研究開発面の方法論としての意義が大きい。極最近のこの方面での注目すべき研究としては、Barthelの ＬＤ転炉でのマグネシアレンガ損耗機構の研究[29]およびKienowの同じくマグネシアレンガ損耗機構の研究[30]がある。

これらの損耗機構に関する諸研究を総合すると、使用条件が耐火物の損耗に極めて大きく影響していることが判る。

そして、使用条件を構成する要因の中で特に重要なものは、

① 温　度（加熱効果）

② 荷　重（熱間応力）

③ スラグ、その他の炉内物質

で、これに雰囲気が関連している。

以上のべた現在までの塩基性耐火物の研究経過から、その研究の方向を分類すると、一方は耐火物の製造に結びつくもの、他方は耐火物の使

用法に結びつくものとなる。今後、耐火物の品質向上や開発研究、あるいは使用法の適正化を計っていくためには、上記の二つの研究方向を融合した研究が必要であろう。そしてこの方向の研究が従来の研究において最も欠けていた点であるといえる。この意味で、現在の塩基性耐火物の第一の重要研究課題は、「使用条件の変化と耐火物特性の変化の関連」の総合的、系統的把握にあるということができる。

第4節　本研究の目的と方針

前節でのべたごとく、現在の塩基性耐火物の第一の研究課題は、各種の使用条件下での耐火物の特性の把握であり、この分野の研究は従来ほとんどおこなわれていなかった。また、塩基性耐火物はマグネシアを主体とする耐火物であるから、マグネシア系耐火物についてこの分野の研究を系統的におこなうことは、単にマグネシア系耐火物のみならず、広く塩基性耐火物の研究にも資するものと考えられる。

本研究の目的は、マグネシア系耐火物について、各種の使用条件の中、特に重要な要因である温度、荷重、スラグの耐火物におよぼす影響を、工学的に調査し、マグネシア系耐火物をはじめとする塩基性耐火物の使用法ならびに製造法に対する有益な参考資料を提供することである。

まず、第2章において、マグネシア系耐火物の基本特性ともいうべき鉱物組成ならびに構成鉱物の特性について、過去の諸研究を整理総括し、特に平衡状態における相構成を論じて、以下の研究に対する予備考察とする。

第3, 4章においては、加熱温度（焼成効果）のマグネシア系耐火物に与える影響についての研究結果を示す。すなわち、加熱の影響を焼結収縮反応、結晶成長、ミクロ組織の変化などでとらえ、さらに従来、我国では試みられていない2000℃の超高温域での加熱の影響を研究する。

第5,6章では、熱間荷重下におけるマグネシアレンガの挙動を圧縮クリープ測定および広範囲の荷重についての荷重軟化点の測定によって研究し、ミクロ組織等との関係を併せて論ずる。

第7章では、マグネシア系耐火物とスラグなど侵蝕成分との熱間での化学反応性について平炉炉床を対象に研究し、反応の機構と各種要因間の関連性を調べる。

第5節　要　　約

塩基性耐火物は、鉄鋼業特に製鋼作業にとって不可欠の耐火材料であり、現在の製鋼用塩基性耐火物はいずれもマグネシアを主体とするものであるから、マグネシア系耐火物についての研究は、広く製鋼用塩基性耐火物の研究に利用できる。この意味で、マグネシア系耐火物は塩基性耐火物を代表するものである。

マグネシア系耐火物を中心として、塩基性耐火物についての現在の第一の研究課題は、使用条件と耐火物特性の対応関係の把握である。

本研究の目的は、耐火物の使用条件の中で最も重要であり、影響の大きい温度、荷重、スラグのマグネシア系耐火物におよぼす影響を調査し、製鋼用マグネシア系耐火物をはじめ塩基性耐火物の使用と製造に有益な参考資料を得ることにある。

引　用　文　献

① 大庭　宏，耐火物　70集，22－32(1963)

② 梶原政次，マグネサイトとその製品(昭19)(丸善)

③ G.E.Seil et al., J.Am. Ceram. Soc., 26(7)218–38(1943)

④ W.C.Gilpin, H.Hessman, Refractories J., 39(6)214－29(1963)

⑤ 永井，他，窯協，　62(695)325－30(1954)

⑥ たとえば、山下，耐火物工業，45／46集，　253－55(1959)
中富，池ノ上，耐火物，52集，322－23(1959)

⑦ 鉄鋼界　P38　(1963)5月

⑧ たとえば、宮武和海，窯協，72(6)C474－78(1964)
長崎　勧，窯協，68(774)C180(1960)

⑨ 大庭　宏，学位論文「ドロマイトレンガに関する基礎的研究」(S.37)

⑩ Am. Iron & Steel Inst, Am. Ceram. Soc. 共編；
Refractories Bibliography (1928－47)
Am. Iron & Steel Inst., Refractories Inst., 共編；
Refractories Bibliography (1947－1956)

⑪ J.R.Rait, Basic Refractories, (1950)(Illife & Sons)

⑫ J.Laming, Refractories J., 35(3)116－20(1959)

⑬ J. White, ibid., 36(3)60－73(1960)

⑭ H.M.Richardson et al., Trans. Brit. Ceram. Soc., 59(11)483－504(1960)

⑮ D.H.Hubble, W.H.Powers, Am. Ceram. Soc. Bull., 42(7)409－53(1963)

⑯ M.L.Van Dreser, W.H.Boyer, J.Am.Ceram.Soc., 46(6)257－64(1963)

⑰ M.L. Van Dreser, Blast F., 334－49(1964)

⑱ 杉田，島田，大庭，耐火物，76集， 8－13（1964）
⑲ O.Andersen, J.Am.Ceram.Soc., 17, 221－35（1934）
⑳ R. B. Sosman, Open Hearth Proc., 28, 37－44（1945）
㉑ G. R. Rigby, Iron & Steel Inst. Special Rept. No. 32, 257－73（1946）
㉒ T.F.Berry et al., J.Am.Ceram.Soc., 33(2)121－32(1950)
㉓ F. Nadachowski, Hutnik, 21, 6（1954）
㉔ M.P.Fedock, Am.Ceram.Soc.Bull., 4(7)437－41(1956)
㉕ 青，尾山，窯協， 64（732）282（1956）
㉖ 青，尾山， ibid., 68（1）6－11（1960）
㉗ 山口，西村，鉄と鋼， 44（12）1354－60（1958）
㉘ 章末に別記
㉙ H.Barthel, I.Pask, Ber.deut.keram.Ges., 40(6)373－84（1963）
㉚ S.Kienow, ibid., 40（9）555－57（1963）

なお、本論文中、研究報告として学会誌に発表または投稿中のもの、ならびに本研究と密接な関連を有し、本研究の背景をなしている研究の中で学会誌に発表したものはつぎのごとくである。（発表年代順）

a）平炉用耐火物の熱間特性値について
宮武，杉田，耐火物工業 ，45/46集，264－66（1959）

b）純酸素上吹転炉内張レンガの損耗機構について
大庭，杉田，鉄と鋼， 47， 343－45（1961）

c）Process of Wear in the Lining of LD Pure Oxygen Converters
H. Ohba, K. Sugita, Tetsu-to-Hagane Overseas 1（3）25－30（1961）

d）混銑炉内張マグレシアレンガの損耗機構と対策

杉田，大庭，　鉄と鋼，　48（11）1317－19（1962）

e）平炉壁レンガの損耗機構と対策

杉田，大庭，　製鉄研究，　№241，3771－82（1962）

f）平炉レンガ炉床の溶損機構について

杉田，大庭，　鉄と鋼，　48（4）440－42（1962）

g）スラグ吸収軟化試験法による塩基性耐火物の耐蝕性に関する一考察

大庭，杉田，窯協，　71（8）163－68（1963）

h）クロムマグネシアレンガの性状におよぼす高温焼成（2000℃）の影響

杉田，島田，大庭，　耐火物，76集，8－13（1964）

i）マグネシアクリンカーの高温加熱（2000℃）による性状変化について

杉田，島田，大庭，和田，　耐火物，79集，54－59（1964）

j）マグネシアレンガの熱間圧縮クリープ実験

大庭，杉田，　耐火物掲載予定

学振124委員会第39回会議発表（1964.7.7.）

k）マグネシアレンガの荷重軟化点におよぼす荷重値の影響とミクロ組織の変化

杉田，島田，大庭，　窯協誌投稿中

学振124委員会第40回会議発表（1964.9.21）

l）マグネシアレンガの焼結とその収縮速度におよぼす各種要因の影響

杉田，大庭，　窯協誌投稿中

第２章　マグネシア系耐火物の鉱物組成と構成鉱物に関する予備考察

第１節　概　　説

マグネシア系耐火物はペリクレース (MgO) 結晶を主体とする各種の鉱物結晶の集合した固体である。そして、その耐火物としての物理的、化学的諸特性はその鉱物組成に大きく支配される。この意味で鉱物組成はマグネシア系耐火物の最も基本的な特性であるということができる。

マグネシア系耐火物の鉱物組成についての研究は古くからおこなわれてきたが、緒論したように、本格的な鉱物組成の研究は、MgOを含む各種の成分系の平衡関係が解明され出してからである。すなわち、マグネシア系耐火物の鉱物組成は平衡相関係あるいは平衡状態図と切離して考えることはできない。そしてこれはMgO を含む成分系、いわゆる塩基性耐火物の組成域では、高温での平衡状態への接近が極めて容易な性質によるものである。

本章では、マグネシア系耐火物に関連する各種の相関係、鉱物組成の計算法を整理総括し、さらに関連する主要鉱物の諸特性について考察し、以下の研究への予備的考察を与えた。

なお、必要に応じて、下記の略号による鉱物組成表示法を用いた。

M : MgO ,　C : CaO ,　A : Al_2O_3 ,　F : Fe_2O_3

F′: FeO ,　S : SiO_2

第2節　関連する平衡状態図

MgOを端成分とする各種成分系の状態図の中で、2～3成分系は過去の諸研究によって大略確立されているが、4成分系以上の多成分系については必ずしも十分に判明していない。それら状態図についてマグネシアを中心に整理したものはないが、広範囲の各種の酸化物、塩類についての主要状態図を収録したものとしては、米国では«Phase Diagrams for Ceramist»[1] 我国では«溶融塩物性表»[2]がある。

マグネシア系耐火物に関連する成分としては、MgO以外にはCaO, SiO_2, $A\ell_2O_3$, Fe−oxide(FeO, Fe_2O_3)が考えられる。その他、TiO_2, ZrO_2, B_2O_3 なども関連することもあるが、これらが仮に存在するとしても微量であるので、状態図による相律的な検討とは異った見地から考察すべき性質の成分である。

1. 2成分系

MgO−CaO系については、古くRankin等[3]による状態図があったが、最近Doman等[4]によって訂正された。MgO−CaO系には化合物は存在せず、共晶点（2370℃）が存在するが高温度では相互に部分固溶を示す。

MgO−SiO_2系にはBowen等[5]による研究があり、Greig[6]によって変更された。2種の化合物、すなわちフォルステライト（2MgO, SiO_2）とエンスタタイト（MgO, SiO_2）がある。MgO−2MgO, SiO_2系の共晶点は1850℃である。

MgO−$A\ell_2O_3$系には、Shepherd等[7]およびRankin[8]による状態図がある。スピネル（MgO, $A\ell_2O_3$）が中間化合物として存在する。

MgO−Fe−oxide系は、Feの酸化状態がその系の酸素分圧によって微妙に変化するため、最近まで正確な状態図は不明であった。また製鋼用耐火物の中心的な状態図であるので、多数の研究がおこなわれ

た。[9]～[14]（この系は厳密には2成分系として扱うことはできない）中間化合物としてはマグネシオフエライト（$MgO.Fe_2O_3$）があり、また$MgO-FeO$系の完全固溶体が存在する。この系の状態図の追試的研究結果[15]も少くない。この系の特徴は、系の酸素分圧によって$Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+}$の分配率が著しく変化し、それに対応してマグネシアとの固溶体であるマグネシオウスタイト（$(Mg,Fe)O$）の生成あるいは消失が起ることである。

2. 3 成 分 系

$MgO-CaO-SiO_2$系はOsborn等[16][17]によって研究された。（図2－1）3成分化合物としては4種の化合物が存在するが、マグネシア系耐火物にとって重要なのはメルウイナイト（$3CaO.MgO.2SiO_2$），モンチセライト（$CaO.MgO.SiO_2$）である。すなわち、図2－1の状態図の中で、ペリクレースを端成分とする部分系（共生三角形）をなす$MgO-C_3S-C_2S$系，$MgO-C_2S-C_3MS_2$系，$MgO-C_3MS_2-CMS$系および$MgO-CMS-M_2S$系の4個の部分系がマグネシア系耐火物との関連が深い。

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$系については、Rankin等[18]およびKeith等[19]による状態図がある。三成分化合物としてはコーディエライト（$2MgO\,2Al_2O_3\,5SiO_2$）が存在するが、マグネシア系耐火物には直接の関係はない。

$MgO-FeO-SiO_2$系については古くはBowen等[20]による研究があるが、Muan等[21]による$MgO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$系の状態図が最も正確である。

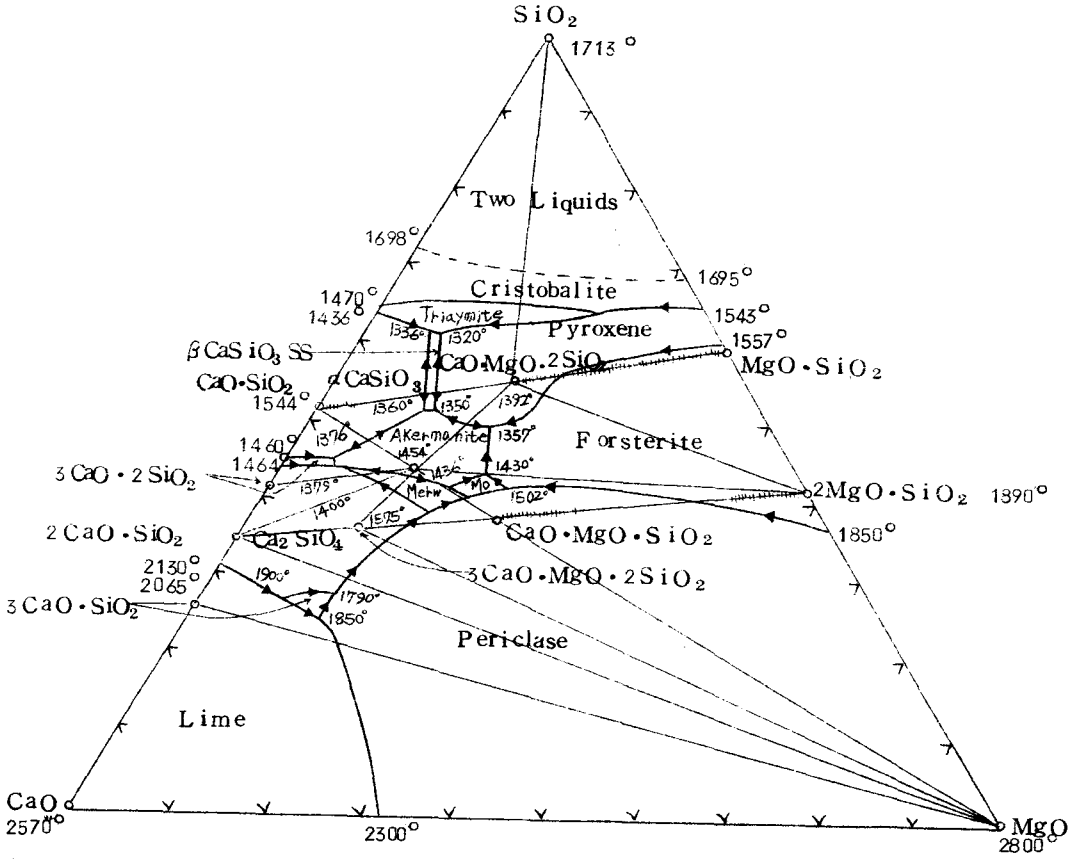


図２－１　　MgO－CaO－SiO₂系状態図

3. 4 成 分 系

$MgO-CaO-A\ell_2O_3-SiO_2$ 系については、古くはMcCaffery[22]による研究があり、その後Hansen[23]，McMurdie[24]，Osborn等[25]，Nurse等[26]およびPrince[27]による研究などがあるが、いずれも全成分域を対象としていないので、この系については完全に判明はしていない。しかし、マグネシア系耐火物との関係からは、ペリクレースを含む各種の擬4成分系についての相関係が判っているので極めて有用である。この系のペリクレースを含む部分系としては図2－2に示したように、次の8個の共生関係が存在する。[28]

Ⅰ　$M-MA-M_2S-CMS$

Ⅱ　$M-MA-CMS-C_3MS_2$

Ⅲ　$M-MA-C_3MS_2-C_2S$

Ⅳ　$M-MA-CA-C_2S$

Ⅴ　$M-CA-C_{12}A_7-C_2S$

Ⅵ　$M-C_{12}A_7-C_3A-C_2S$

Ⅶ　$M-C_3A-C_2S-C_3S$

上記の部分系の中ではⅠ～Ⅲが重要である。表2－1は同じくSolacolu[28]によって作成された$M-MA-M_2S-C_2S$（Ⅰ～Ⅲ）の不変点（共晶点、包晶点）を総括した表である。この表は、これらの諸系における液相生成温度を知るのに有用である。

この他、関連する4成分系としては$MgO-CaO-A\ell_2O_3-Fe_2O_3$系、$MgO-CaO-Fe_2O_3-SiO_2$系および$MgO-A\ell_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$系があるが、いずれもFe-oxideを含む系であるので正確な関係は判明していないが、前者についてはWhite[29]の、後二者についてはRait[30]の研究があり、大略の相構成は判明している。

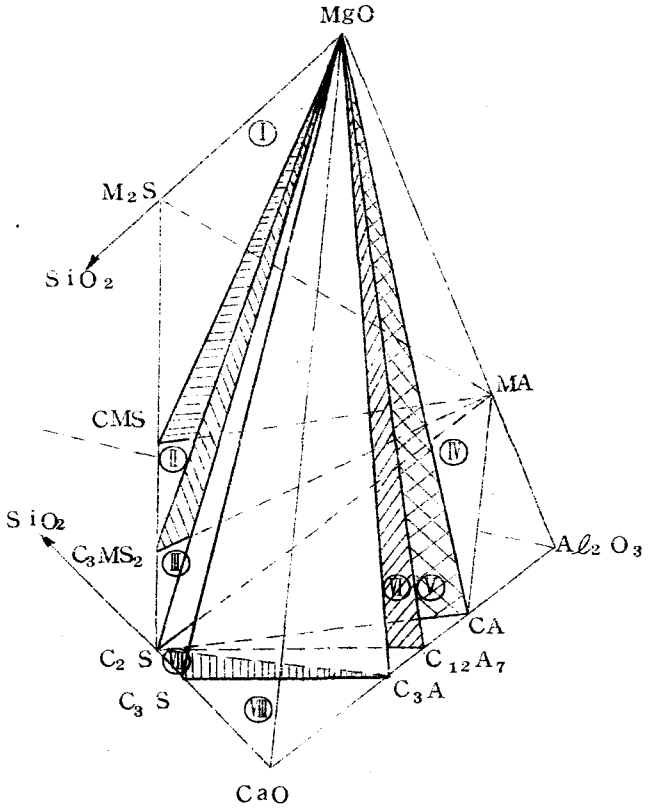


図２－２　　ペリクレースを端成分とするMgO－CaO－$A\ell_2O_3$－SiO_2系の部分系[28]

表２－１　$MgO-MgO.Al_2O_3-2MgO.Al_2O_3-2CaO.SiO_2$ 系の不変点[28]

		不変点	%MgO	%CaO	$\%Al_2O_3$	$\%SiO_2$	溶融点（℃）
M-MA-M_2S	M-M_2S	e_1	63	—	—	37	1850
	M-MA	e_2	45	—	55	—	2030
	MA-M_2S	e_4	49.8	—	18.6	31.6	1730
	M-MA-M_2S	E_1	56	—	16	28	1700
M-MA-C_2S	M-C_2S	e_3	18	53.4	—	28.6	
	MA-C_2S	e_5	9.8	42.7	24.7	22.8	1418
	M-MA-C_2S	E_2	10.4	42.8	23.9	22.9	1417
M-M_2S-C_2S	M-M_2S-CMS	G_3	26.4	32.1	—	41.5	1502
	M-CMS-C_3MS_2	G_4	22.3	37.3	—	40.4	1498
	M-C_3MS_2-C_2S	G_5	18.2	43.0	—	38.8	1575
M-MA-M_2S-C_2S	M-MA-M_2S-CMS	γ_1	21	29	21	29	1380
	M-MA-CMS-C_3MS_2	γ_2	20	32	22	26	1365
	M-MA-C_3MS_2-C_2S	γ_3	20	33	22	25	1387

4. 5 成 分 系

5成分$MgO-CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$系は、すなわちマグネシア系耐火物の成分系である。この成分系については、Rait等[31][32]が主としてドロマイトーマグネシア系について、またRigby等[33]がマグネシア系について、各種の配合による詳細な実験をおこない、その相構成の概略は確立された。

Rait[34]は、この5成分系でペリクレーズを生ずる共生関係としてつぎの12の相構成を示している。

(1) $C-C_3S-C_2F-C_4AF-M$

(2) $C-C_3S-C_3A-C_4AF-M$

(3) $C_3S-C_2S-C_2F-C_4AF-M$

(4) $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF-M$

(5) $C_2S-C_3A-C_5A_3-C_4AF-M$

(6) $C_2S-C_2F-C_4AF-MF-M$

(7) $C_2S-C_4AF-MF-MA-M$

(8) $C_2S-C_3MS_2-MF-MA-M$

(9) $C_3MS_2-CMS-MF-MA-M$

(10) $CMS-M_2S-MF-MA-M$

(11) $C_2S-C_5A_3-CA-C_4AF-M$

(12) $C_2S-CA-C_4AF-MA-M$

ただし、これら諸部分系についての共晶点など溶融関係は必ずしも完成されていない。またこの5成分系はFe-oxideを含み、実際には上記のFe_2O_3以外にFeOも考える必要があり、同時に各生成鉱物間の固溶関係も考慮する必要がある。

第3節　マグネシア系耐火物の鉱物組成

1. 平衡状態における相構成

前節において調査したごとく、マグネシア系耐火物の鉱物組成を推定するための、平衡状態における相構成が大部分は判明しているので、それらを利用して化学組成から鉱物組成を推定することができる。それらの成分系では、幸い高温では容易に平衡状態に到達するか、あるいは極めて接近するからである。平衡状態からの偏倚は特殊な場合を除いて、実用上ほとんど考える必要がない。

マグネシア系耐火物には、その化学組成から前節でのべた5成分 $MgO-CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系に関するRaitの相構成をあてはめることができる。ただし、その際のFe-oxideの FeO/Fe_2O_3 の分配状態と鉱物間の固溶関係についての考慮が必要である。

White[35]はドロマイト系をも含めた広成分範囲のマグネシア系耐火物を対象に、6成分 $MgO-CaO-FeO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ 系についての相構成を過去の諸研究から総括した。表2－2はWhiteによるそれら相構成を示したもので、CaO/SiO_2 比と生成相の関連がが示されており、また固溶体の生成も考慮されている。Whiteによる表2－2の相構成は、現在のところ最も完成されたマグネシア系耐火物の相関係表示である。

表2－2に示されるようにマグネシア系耐火物の相構成すなわち鉱物組成は、平衡状態を仮定するならば、その化学組成によって一意的に決定されるもので、CaO/SiO_2 比が各種生成鉱物の共生関係を決定する大きな要因となっている。また、FeO/Fe_2O_3 の分配や鉱物間の固溶関係に、雰囲気（特に酸素分圧）の影響が大きいことが前節の調査結果から容易に推察される。

表2－2の中で、現在最も一般的なマグネシア系耐火物にとって重

要な相構成は(7),(8),(9)であるが、(1),(2)も高石灰質マグネシアあるいはドロマイト系耐火物の相構成として重要である。

2. 鉱物組成の計算法

マグネシア系耐火物の化学組成は化学分析[36]によって決定される。化学組成が判明している場合には、その組成値から鉱物組成を上記の相関係にあてはめて算出することができる。

ただし、平衡状態を仮定していることは当然である。

Solacolu[28]は、Fe−oxide を Fe_2O_3 の単一成分に限定した5成分 $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3$ 系について、表2−2の(7),(8),(9)の部分系の鉱物組成をその化学組成から計算するための計算式を作成した。(表2−3) さらに著者等[37]は、表2−2の(1),(2)の部分系についての鉱物組成の計算式を安定係数なる係数を導入することにより作成した。(表2−4) (同様の計算式が著者等より1年後にSolacolu[38]により発表されている。)

これらの計算式は FeO/Fe_2O_3 の分配率を0としたものであるが、Fe−oxideの影響の少いシリケートの含有量の計算には十分正確であることが以上の調査結果から推定できる。

表２－２　マグネシア系耐火物の相構成[35]

→ CaO/SiO_2 減少

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
CaO	C_3S	C_2S	C_2S	C_2S	C_2S	C_2S	C_3MS_2	CMS
C_3S	C_2S	C_4AF	C_4AF	[C_4AF C_2F]	[MF F′A]	C_3MS_2	CMS	[M_2S F'_2S]
[C_4AF C_2F] C_4AF C_3A	[C_4AF C_2F] C_4AF C_3A	C_3A	$C_{12}A_7$	[MF F′A]	[MgO FeO]	[MF F′A]	[MF F′A]	[MF F′A]
[MgO FeO]	[MgO FeO]	$C_{12}A_7$	CA	[MgO FeO]		[MgO FeO]	[MgO FeO]	[MgO FeO]
		[MgO FeO]	[MgO FeO]					

注）　C ＝ CaO　　M ＝ MgO　　F ＝ Fe_2O_3　　A ＝ Al_2O_3

S ＝ SiO_2　　F′＝ FeO　　〔　〕：固溶体

表２－３　マグネシア系耐火物の鉱物組成計算式[28]（Ⅰ）

CaO/SiO_2 (wt)	0 ～ 0.93	0.93 ～ 1.4	1.4 ～ 1.86
ペリクレース MgO	m＋0.72 c－(1.33 s＋0.39 a＋0.25 f)		
スピネル { MA MF	1.39 a 1.25 f		
フォルステライト M_2S	2.33 s － 2.52 c	－	－
モンチセライト CMS	2.8 c	7.8 s － 5.6 c	－
メルウイナイト C_3MS_2	－	5.9 c － 5.45 s	11.13 s － 6.0 c
珪酸二石灰 C_2S	－	－	6.25 c － 8.75 s

注）m＝%MgO　c＝%CaO　a＝%Al_2O_3　f＝%Fe_2O_3　s＝%SiO_2

表２－４　　マグネシア系耐火物の鉱物組成計算式（Ⅱ）

鉱物 %	$f/a > 1.57$	$f/a < 1.57$
Periclase〔MgO〕	m	m
〔C_4AF〕	4.76a	3.04f
〔C_2F〕	1.70f − 2.67a	−
〔C_3A〕	−	2.65a − 1.68f
(i) $D_1 > 1$		(i) $D_2 > 1$
〔C_3S〕	3.8s	3.8s
Free Lime〔CaO〕	100 − m − 2.09a − 1.70f − 3.8s	100 − m − 1.36f − 2.65a − 3.8s
(ii) $0.67 < D_2 < 1$		(ii) $0.67 < D_2 < 1$
〔C_3S〕	4.08c − 2.86f − 4.50a − 7.85s	4.08c − 1.43f − 6.74a − 7.65s
〔C_2S〕	100 − m − 4.08c + 7.65s + 1.16f + 2.41a	100 − m − 4.08c + 7.65s + 4.09a + 0.07f

安定係数　$D_1 = (c - 0.7f - 1.1a)/2.8s$

$D_2 = (c - 0.35f - 1.65a)/2.8s$

第4節　関連主要鉱物の特性

1.　ペリクレース

マグネシア系耐火物の主体をなすペリクレースは、酸化マグネシウム（MgO）の結晶で変態はない。ペリクレース（Periclase）の語源は«Perfect Cleavage»であるとされており[39]、劈開の著しい鉱物である。最近のデータ[40]によると、モース硬度5.5～6，比重3.581（25℃），比熱0.23 cal/g ℃，膨脹係数13.5×10^{-6}（25～300℃）の等軸晶系NaCℓ型格子の無色結晶で、空間群はFm3mに属し、その格子常数は4.213Åである。FeO,CoO,NiO,MnO と固溶体を形成する。高温ではCaO や $MgO.A\ell_2O_3$ などのスピネル鉱物とも固溶する。

溶融点は2800℃とされているが、最近の測定[41]によると、2825℃という値が報告されている。全温度域でペリクレースと共存しうる鉱物はフォルステライト（$2MgO.SiO_2$）モンチセライト（$CaO.MgO.SiO_2$），メルウイナイト（$3CaO.MgO.2SiO_2$），珪酸二石灰（$2CaO.SiO_2$），珪酸三石灰（$3CaO.SiO_2$），カルシア（CaO），ブラウンミレライト（$4CaO.A\ell_2O_3.Fe_2O_3$），ダイカルシウムフエライト（$2CaO.Fe_2O_3$）などである。

ペリクレースは酢酸などの弱酸にも溶解するが、水とも反応して水和（消化）現象を起す。水和は約350℃以下の温度で起るが、水和によって生成する$Mg(OH)_2$ のため膨脹，崩壊がみられる。

2.　シリケート類

マグネシア系耐火物中には、ペリクレースのほかに各種のシリケートが介在鉱物，ボンド鉱物として存在する。特に関連の深いシリケートについて、その主要特性を各種データ[40][42]から整理総括すると、

表２－５のようになる。

3. スピネル類

関連の深いスピルネ族鉱物について、その主要特性を示すと表２－５のようになる。$MgO \cdot A\ell_2O_3$,$MgO \cdot Fe_2O_3$,$MgO \cdot Cr_2O_2$ は、いずれも高温でペリクレースに部分固溶する。

第5節　要　　約

本章においては、マグネシア系耐火物の鉱物組成を中心として以下の諸研究に対する予備的考察をおこなった。

1. マグネシア系耐火物はペリクレース（MgO）を主成分とする鉱物系よりなるが、その鉱物組成（相構成）は平衡状態を仮定して考えることにより、十分実際の組成に近い結果をうることができる。これはこの種の成分系では高温における平衡状態への接近度が極めて高いからである。

2. MgO を端成分とする各種の平衡状態図を調査した結果、二成分系、三成分系については詳細が判明しているが、四成分以上の多成分系については必ずしも完全ではない。

しかし、それらを利用することにより、化学組成からマグネシア系耐火物の鉱物組成を推定し、また鉱物含有量を計算しうることが判った。その際計算式を利用できる。

3. ペリクレースをはじめ関連する諸鉱物の主要特性を整理総括した結果、それら諸鉱物の個々の特性とともに、平衡状態において共存しう

表２－５　マグネシア系耐火物に関連するシリケートおよびスピネル鉱物の主要特性

		組成式	結晶系	融点(℃)	比重	硬度(モース)	共存しうる関連鉱物
シリケート	フォルステライト	$2MgO.SiO_2$	斜方	1890	3.21	6.5	CMS, MA, MF, MCr, MgO
	モンチセライト	$CaO.MgO.SiO_2$	斜方	1610※	3.20	5～5.5	M_2S, C_3MS_2, MF, MF, MCr, MgO
	メルウイナイト	$3CaO.MgO.2SiO_2$	単斜	1575※	3.15	－	CMS, C_2S, C_2MS_2, MgO
	珪酸二石灰	γ-$2CaO.SiO_2$	斜方	2130	2.97	5	MgO, CaO, C_3S, C_3MS_2, MA, MF, C_2F C_4AF
	珪酸三石灰	$3CaO.SiO_2$	三斜	1900※※	3.04	5～6	CaO, MgO, C_3A, C_2S, C_4AF, C_2F
スピネル	スピネル	$MgO.Al_2O_3$	等軸	2130	3.58	8	MgO, M_2S, CMS, C_3MS_2, C_2S
	マグネシオフエライト	$MgO.Fe_2O_3$	等軸	1750	4.48	6～6.5	MgO, M_2S, CMS, C_3MS_2, C_2S, C_2F, C_4AF
	ピクロクロマイト	$MgO.Cr_2O_3$	等軸	2180	4.42	－	MgO, M_2S, CMS, C_2S, SiO_2, Cr_2O_3

※　分解溶融　　※※　$C_3S \rightarrow C_2S + CaO$（固相分解）

る鉱物の種類が判明した。

引　用　文　献

① F.P.Hall, H.Insley, Phase Diagrams for Ceramists(1956) (Am. Ceram. Soc.)

② 石野俊夫編，溶融塩物性表（S.38）（化学同人）

③ G.A.Rankin, H.E.Merwin, J.Am.Ceram.Soc., 38,568 (1916)

④ R.C.Doman, et al., ibid., 46(7)313–16(1963)

⑤ N.L.Bowen, O.Andersen, Am.J.Sci.,(4)22,387(1906)

⑥ J.W.Greig, ibid., 5th Ser. Pt.I 13(73) 1 (1927) Pt.II 13(74)133(1927)

⑦ E.S.Shepherd, et al., ibid., 28, 293(1909)

⑧ G.A.Rankin, ibid., 38, 568 (1916)

⑨ H.S.Roberts, H.E.Merwin, ibid., 21(122)145–57(1931)

⑩ D.Woodhouse, J.White, Trans.Brit.Ceram.Soc, 56, 569–80(1957)

⑪ A.E.Paradino, J.Am.Ceram.Soc, 43(4)183–91(1960)

⑫ B.Phillips, A.Muan, S.Sōmiya, ibid., 44(4)167–69(1961)

⑬ N.G.Schmahl et al., Arch. Eisenhüttenws, 32(5)345–52(1961)

⑭ B.Phillips, A.Muan, J.Am.Ceram.Soc., 45(12)588–91(1962)

⑮ たとえば、茂木，窯協，59(662)335–40(1951)
林，耐火物，67集，26(1962)

⑯ E.F.Osborn, J.Am.Ceram.Soc., 26,321(1943)

⑰ R.W.Ricker, E.F.Osborn, ibid., 37(1)134(1954)

⑱ G.A.Rankin, H.E.Merwin, Am.J.Sci., 4th Ser. 45,322(1918)

⑲ M.L.Keith, J.F.Schairer, J.Geol., 60(2)182(1952)

⑳ N.L.Bowen, J.F.Schairer, Am.J.Sci., 5th Ser. 29, 159(1935)

㉑ A.Muan, E.F.Osborn, J.Am.Ceram.Soc., 39(4)121–40(1956)

㉒ R.McCaffery, J.Desterle, J.Am.Iron & Steel Inst., 285,(1924)

㉓ W.C.Hansen, J.Am.Chem.Soc., 50,3081(1928)

㉔ H.F.McMurdie, H.Insley, J.Res.NBS,16,467(1936)

㉕ E.F.Osborn, D.Tait, Am.Ceram.Soc.Bull.,29,128(1950)

㉖ R.Nurse, N.Stutterheim, J.I.S.I,165,1950.

㉗ A.T.Prince, J.Am.Ceram.Soc.,37(9)402(1954)

㉘ S.Solacolu, Ber.deut.keram.Ges.,37(6)266–76(1960)

㉙ J.White, J.I.S.I.,148,579(1943)

㉚ J.R.Rait,Basic Refractories,p981,p143(1950)

㉛ J.R.Rait,A.T.Green, Iron & Steel Inst.Special Rept. №28,13(1942)

㉜ J.R.Rait, H.J.Goldschmidt, ibid.,49,63,91(1942)

㉝ G.R.Rigby, et al., Trans.Brit.Ceram.Soc., 46(8)313–29(1947)

㉞ J.R.Rait, Basic Refractories, p147 (1950)

㉟ J.White, Iron & Steel Inst. Special Rept. №74 9–18(1962)

㊱ たとえばJIS-R-2212 あるいは学振124委員会法，方法の詳細は学振編，鉄鋼化学分析全書10；（大庭，杉田）p27-32(1964)

㊲ 宮武，杉田，特許公告 昭34-5383

㊳ S.Solacolu, Ber.deut.keram.Ges., 34(5)141-47(1957)

㊴ E.Ryshewitch, Oxide Ceramics, p278(1960)
(Academic Press)

㊵ F.Trojer, Die Oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte,p41,(1963)
(E,Schweizerbart'sche Verl.)

㊶ R.N.McNally et al., J.Am.Ceram.Soc.,44,491(1961)

㊷ 山口悟郎，鉱物と窯業の化学，p124(1963)（大日本図書）

第3章　マグネシアレンガの焼結収縮とその速度におよぼす各種要因の影響

第1節　概　　要

前章において考察したごとく、マグネシア系耐火物はペリクレース(MgO)を主体とする各種の結晶鉱物の集合体で、加熱をうけるときは、その加熱効果すなわち温度と時間に応じた影響をうける。加熱効果はまず結晶粒間の焼結およびそれに伴う容積収縮となって現れ、さらに液相の生成、結晶の再結晶あるいは成長を惹起する。

耐火物の工学的特性の一つとして、熱間容積安定性が重要であるが、これは加熱効果による耐火物の容積変化に対する安定度を指すもので、たとえば、窯炉内張に使用中に焼結収縮を起すことは、耐火物の特性として好ましくない。熱間容積安定性を試験する方法としては、通常、再加熱線変化率の測定がおこなわれる。すなわち、一定寸法、形状の耐火物試片を所定の条件で加熱して後冷却し、その寸法変化を測定するもので、たとえば我国の場合、JIS−R−2208に2時間加熱後の線変化率を測定する方法が標準法として示されている。

この再加熱線変化の測定を、さらに詳細に考えると、それは焼結速度の測定にほかならぬことが判る。すなわち、焼結とは加熱にもとずく固体粒子間の結合とそれに伴う収縮現象であるからである。

マグネシアレンガについてのこの種の測定は、その再加熱線変化率が、シャモットレンガなどに比べて極めて小さく、且つ高温度での測定を必要とするため、従来はあまりおこなわれなかった。しかしながら、最近の製鋼条件の苛酷化に伴い、マグネシアレンガの熱間容積安定性を知る一つの特性値として再加熱線変化率の測定を再検討する必要性が認められつつある。

また一方、再加熱線変化の本質は焼結収縮現象であり、マグネシアレンガのミクロ組織の変化との関連からも重要な研究課題である。特に焼結収縮の速度と温度あるいは時間の関係を定量的に把握できれば、従来ほとんどの場合、半経験的類推に終っていた耐火レンガの熱間容積安定性の推定が確実となり、耐火物使用上あるいは製造上資する所が大きい。

現在、製鋼用炉に使用されているマグネシアレンガは、MgOが９０～９７％のもので、その大部分はシリケートを介在成分とするいわゆる「シリカボンド」の海水マグネシアクリンカーを原料としている。これらのマグネシアレンガについて、製鋼炉での使用温度付近（１５００～１７００℃）で詳細な再加熱線変化率の測定を試みた例は、未だ文献にも見当らず、さらに再加熱線変化を焼結収縮として基礎的に実験した例も全く見当らない。

いずれにしても、マグネシアレンガのこの種の基礎的性状を使用条件下で把握しておくことは、レンガの使用法を改善するためにも、レンガの開発研究をすすめる上にも必要である。

本章で述べる研究結果は、代表的な焼成マグネシアレンガ２種類についての１５００～１７００℃での再加熱収縮すなわち焼結収縮とその速度に関連する諸要因の調査結果である。

第2節　過去の諸研究による予備的考察

マグネシアレンガの再加熱線変化率の測定についての過去の諸研究は、すでにのべたごとく殆んど見当らないようであるが、これを加熱による焼結収縮として考えるときは、焼結に関する過去の諸研究の利用も可能である。さらに焼結とともに進行するペリクレース結晶の成長についての諸研究も利用できよう。

マグネシアレンガの再加熱線変化を焼結収縮反応として考えるときは、これは一種のRate Process であり、速度論的な扱い方が可能となる。

以下の予備的考察は、焼結収縮の速度とそれに関連する諸因子についての考察に重点をおき、実験データの解析に対する資料とした。

1.　焼結の理論式

固体粒子の焼結反応については、その焼結促進の機構 (Driving Force) に応じて、各種のモデルが考案され、それぞれについて速度論的な解析が試みられている。過去に発表されたそれら焼結の理論式の中で、マグネシアレンガの再加熱線変化に関連の深いものを選んで以下に考察した。

1. 1.　Clark-White の式 ①

$A\ell_2O_3$, MgO などの結晶質固体を対象に、粘性流動を仮定して導入した焼結収縮速度式である。

$$d\bar{V}/dt = K\{(1/\rho + qo)/(1/\rho + V)\}(n/2)\sqrt{1-x^2}$$
$$\times\{2+(x/(1-x)) - (1/\sqrt{1-x^2}) - 3Ro\ell S/2h\gamma\sqrt{1+V\rho}\}$$
$$\times\{1/(1+V\rho)^2\} \quad \cdots\cdots (3-1)$$

ただし、　K：収縮速度定数 $(cc/g\cdot sec) = \gamma h^3/\rho\eta\ell Ro^3$
$= Ce^{-E/RT}$

qc：初期気孔率

Ro：初期粒径

t ：時間

T ：温度（°K）

（3－1）式を再加熱線変化と結びつけて考察すると、つぎの諸点が結論として導かれる。

① 温度の上昇により収縮速度も増加する。

② 初期気孔率の大きい程、収縮速度は大きい。

③ 初期粒径が小さい程収縮速度は大きい。

④ $d\bar{V}/dt=0$ の点が存在する。すなわち、tが無限大のとき $\bar{V}_\infty$ に収斂する。温度が一定であれば、ある限界値以上の収縮は起らないといえる。

1. 2. Mackenzie-Shuttleworth の式 ②

当式も焼結の機構に粘性流動を予想して導入された焼結収縮速度式である。

$$d\sigma/dt=K(1-\sigma)^{1/3}\sigma^{1/3}\{1-a(1/\sigma-1)^{1/3}\ln(1/1-\sigma)\} \quad \cdots\cdots (3-2)$$

ただし、 $a=\sqrt{2}(3/4\pi)^{1/3}tc/2\gamma n^{1/3}$

$K=(3/2)(4\pi/3)^{1/3}\gamma n^{1/3}/\eta_\infty$

$=(3/2)(4\pi/3)^{1/2}\gamma n^{1/3}\phi$

$\phi=1/\eta=Ae^{-E/RT}$

σ ：相対比重（嵩比重／真比重）

t ：時　間

n ：固体実容積 1 cm^3 当りの気孔の数

（3－2）式について考察すると、次の諸点が判明する。

① 温度が高い程、収縮速度は大きい。

② 気孔の数が多い程、収縮速度は大きい。

③ 一定温度では $d\sigma/dt=0$ の点が存在する。

すなわち、(1)式と同じく極限収縮値がある。

1.3. 固相拡散による焼結[3]

Kingery によると固相拡散を焼結機構として考える場合には次式が成立する。

$$\triangle V/Vo=3\triangle L/Lo=3(20\gamma a^3Dv/\sqrt{2}KT)^{2/5}\,r^{-6/5}\,t^{2/5} \quad \cdots\cdots (3-3)$$

ただし、$\triangle L/Lo$ ：線収縮率

Dv ：自己拡散係数

r ：初期粒径

t ：時間

（3－3）式から焼結収縮速度に関連する諸要因の影響を考察すると、

① 収縮率は大略粒径に反比例する。

② 時間の収縮率に対する影響は〔時間〕$^{2/5}$ である。

③ 温度が上昇すれば収縮率は増大する。（拡散係数 Dv は温度の指数函数である）

1.4. ガラス化を伴う焼結[4]

粘性液相が共存する焼結反応、すなわちガラス化を伴う場合の収縮速度式としては次式が提出されている。この式は、一般的には、マグネシア系耐火物には適用し難い内容のものであるが、SiO_2 含有量の比較的高い場合などには参考となる。

$$\triangle V/V=3\triangle L/L=(9\gamma/4\eta r)t \quad \cdots\cdots (3-4)$$

r ：粒径

γ ：表面張力

η ：粘性

（3－4）式を考察すれば、次の諸点が導かれる。

① 粒径に反比例して収縮する。

② 時間に正比例して収縮が起る。

③ 温度が高い程、収縮は大きい。（$\eta = 1/ce^{-E/RT}$）

1.5. 反応性のある液相を伴う焼結[5]

通常のマグネシア系耐火物は、ある温度以上の高温度では液相を生成しており、この液相はマグネシウムシリケートなどに起源するMg^{2+}イオンを含む液相である。このことは第2章の予備考察からも明瞭である。この意味で、Kingery による次式は、マグネシアレンガの焼結に対して現在までに知られている式の中では最も適合度の高い速度式であると考えることができる。

$$\Delta L/L_0=(1/3)(\Delta V/V_0)$$
$$=(6k_2\delta DC_0\gamma_{\ell v}V_0/k_1RT)^{1/3}r^{-4/3}t^{1/3} \quad \cdots\cdots(3-5)$$

ただし、k_1, k_2 ： 定数

C_0 ： 溶解度

D ： 液相内の拡散係数

r ： 初期粒径

$\gamma_{\ell v}$ ： 液相の表面張力

（3－5）式について各種要因の収縮率への影響を考察すると、

① 収縮率は初期粒径に大略反比例する。

② 〔時間〕$^{1/3}$に比例して収縮率は増大する。

③ 温度が高い程、収縮率は大である。（（3－5）式のRT項よりもDに対する温度の影響が大きい。）

2. 実際への適用と各種要因の影響

以上の焼結理論式はいずれも焼結現象をモデル化して、それに各種の焼結機構を仮定して導入された焼結収縮の理論速度式である。たとえば、（3－1），（3－2）式は半径一定の球状固体粒間の焼結を粘性流動による物質移動と仮定して導入されたものであり、（3－3）式は固相拡散を物質移動の機構とした仮定から作成されたものである。

したがって、これらの焼結理論式は極めて単純化されたモデルによ

る理想的焼結状態に関するもので、実際の工業材料、たとえば当研究におけるマグネシア系耐火物では、必ずしもそれらの単純理想焼結がおこなわれるものでなく、むしろ各種の焼結機構の複合した状態を考える必要がある。

マグネシア系耐火物の場合、マクロ的に考えるとペリクレース(MgO) 結晶およびシリケートなど介在鉱物結晶の集晶よりなる各種の大きさの粒子の集合固体であり、ミクロ的にみても、各種の大きさをもつペリクレース結晶粒子と介在鉱物結晶粒子の混合状態で、その分布状態もさまざまである。

しかしながら、実際のマグネシア系耐火物の場合においても、これらの焼結理論式から、焼結収縮におよぼす各種要因の影響を半定量的に推定することは可能であり、また近似的ではあるが、実際に適合した焼結速度式を導入することも可能であると考えられる。実際のマグネシアレンガについて、この種の研究を試みた例は見当らないが、たとえばClark 等[1]は純粋なMgOについての 1400～1500℃ での収縮速度を実測して、すでに述べたClark-White の式(1－1式)との適合を調べ、比較的良好な一致を確認している。また、浜野等[6]は同じく純粋なMgOについて、700－1200℃の範囲で固相拡散を仮定した速度式との良好な一致を報告している。

マグネシア系耐火物の焼結収縮すなわち再加熱収縮に影響があると考えられる要因としては、先述の各種の焼結速度式から次の諸項を挙げることができる。

① 温度

② 時間

③ 粒径

④ 気孔率，嵩比重，気孔数

⑤ 拡散速度(固相および液相)

⑥ 介在する液相の粘性、表面張力

⑦ 液相への固相の溶解度

この他、焼結体に加はる外部からの荷重や、焼結時の雰囲気も影響すると考えられるが、これらは間接的な要因とみなすことができる。

これらの諸要因の中で、マグネシア系耐火物の使用条件を代表するものは温度と時間である。

温度の焼結収縮におよぼす影響が大きいことは、上記の各式からも判るごとくで、アレニウス項（ exp(−E/RT)）を介しての影響である。

時間の影響は、通常のマグネシア系耐介物の場合には、（３－５）式に近い影響を示すものと予想される。したがって〔 t 〕$^{1/3}$ の効果を考えることができよう。

また、粒径の影響が極めて大きいことは、ペリクレースなどの結晶粒の成長との関連から、温度、時間とともに重要な要因である。粒径の影響は、ほとんどすべての焼結機構において認められており、それらを総括すると、焼結収縮速度は粒径に大略反比例するといえよう。

第３節　実験方法および結果

1. 供試試料

供試試料には、代表的な２種類（Ａ，Ｂ）の焼成マグネシアレンガを使用した。いずれも海水マグネシアクリンカーを原料とするレンガで、Ｂ試料の方が若干高純度であるが、鉱物組成的には両者とも $MgO-2MgO.SiO_2$ 系である。供試試料の一般的品質特性値は表３－１のとおりである。

表３－１　供試マグネシアレンガの品質

		A	B
嵩比重 (g/cc)		2.77	2.99
見掛気孔率 (%)		20.3	14.2
圧縮強さ (kg)		589	536
荷重軟化点 (2kg) T_2℃		1690	＞1750
化学組成(%)	SiO_2	5.06	3.28
	Al_2O_3	0.30	1.00
	Fe_2O_3	0.33	0.41
	CaO	1.19	0.81
	MgO	92.28	94.26
ペリクレース結晶粒径 (μ)		10～70	30～80
主要構成鉱物系		$MgO-2MgO.SiO_2$	$MgO-2MgO.SiO_2$

2.　実験方法

供試レンガより試片を作成し、電気炉内で加熱焼成してその再加熱収縮率を測定した。さらに、供試後試片について比重気孔率の測定と鉱物顕微鏡によるペリクレース結晶大の測定を試みた。

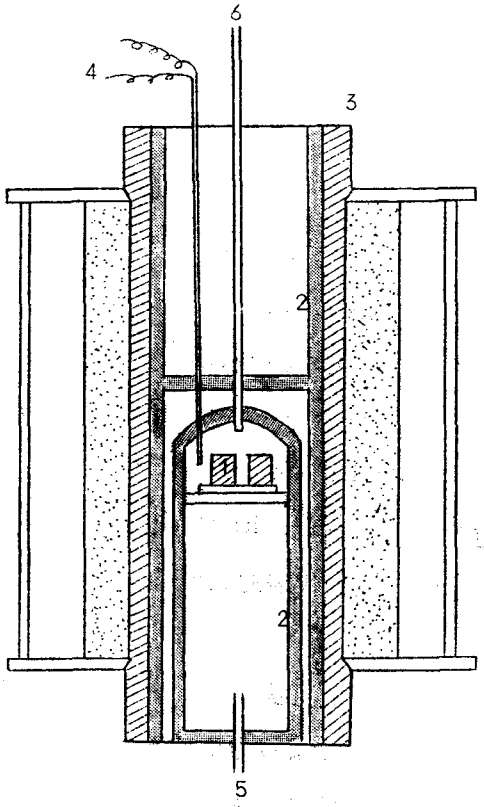
供試試片は２５φ×４０mmの円柱形試片とし、図３－１に示す構造の炭素管抵抗式電気炉で、１０℃／minの速度で昇温後、所定温度（１６００～１７００℃）で所定時間（５～５０hr）保持した。冷却は自然冷却である。各温度での炉内雰囲気の代表的組成は表２－２のとおりである。

比重、気孔率の測定は学振１２４委員会法によった。ペリクレース結晶粒大の測定は、鉱物顕微鏡透過光による方法で、インテグレーションステージによる計数観測により、結晶粒大（直径）の統計的分布

を調べ平均値を求めた。平均値についてFullmanの補正[7]をほどこし真値を求めた。

表 3 − 2　炉内雰囲気の代表的組成（Vol %）

温度＼成分	O_2	CO_2	CO	N_2
1500℃	1.0	13.0	2.0	84.0
1600℃	0.0	18.0	1.0	81.0
1700℃	0.0	13.6	10.4	76.0



1. 試　　片
2. 溶融アルミナ管
3. 炭素管発熱体
4. 熱　電　対
5. 外気通入口
6. 排　気　口

図 3 − 1　加熱用実験炉の構造

3. 実験結果

3.1 再加熱収縮率

各温度での再加熱収縮率の測定結果は図３－２のとおりで、Ａ，Ｂ両試料とも加熱温度が高い程再加熱収縮率は高く、また時間の増加に伴って収縮率は増加している。両試料とも時間とともに収縮速度は低下しており、急激な焼結収縮は１０ hr 以内に起っている。

さらに、マグネシアレンガの製造時の焼成温度の影響を調べるため、試料Ａについて予め１６００℃×１０ hr および１７００℃×１０ hr の加熱焼成処理をおこない、その試料について１６００℃×５～２５hr における再加熱収縮率を測定した。結果は図３－３のとおりで、高温加熱処理を施した試料では再加熱収縮率が小さいことが判った。

3.2. 比重、気孔率

表３－３は、各種加熱条件下で焼成した後の供試試片の比重と気孔率を測定した結果で、高温で加熱された試片では気孔率が１０％以下の低気孔率を示している。

また、見掛比重は加熱温度の上昇とともに低下しており、これはいわゆる密封気孔率の増加を示すものである。

3.3. ペリクレース結晶粒径とミクロ組織

再加熱収縮率測定後の試片についてペリクレース結晶粒径の測定をおこなった結果を表３－４に示す。また、図３－４，５に原試料と１７００℃×５０ hr 加熱後のミクロ組織を比較して示した。

両試料とも加熱温度の上昇にともない、ペリクレース結晶粒の成長がみられる。

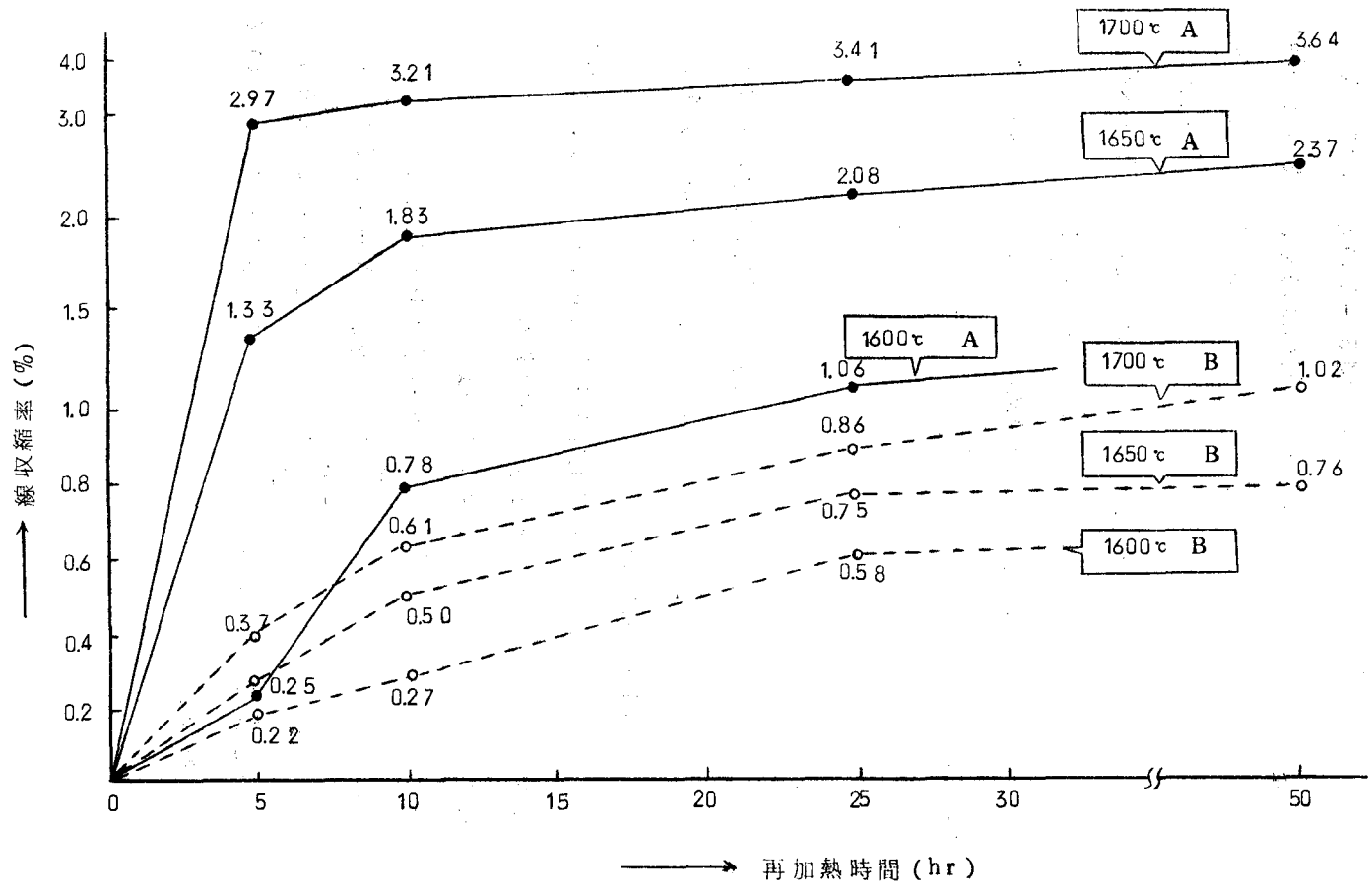


図３－２　　マグネシアレンガの再加熱収縮率と温度および時間の関係

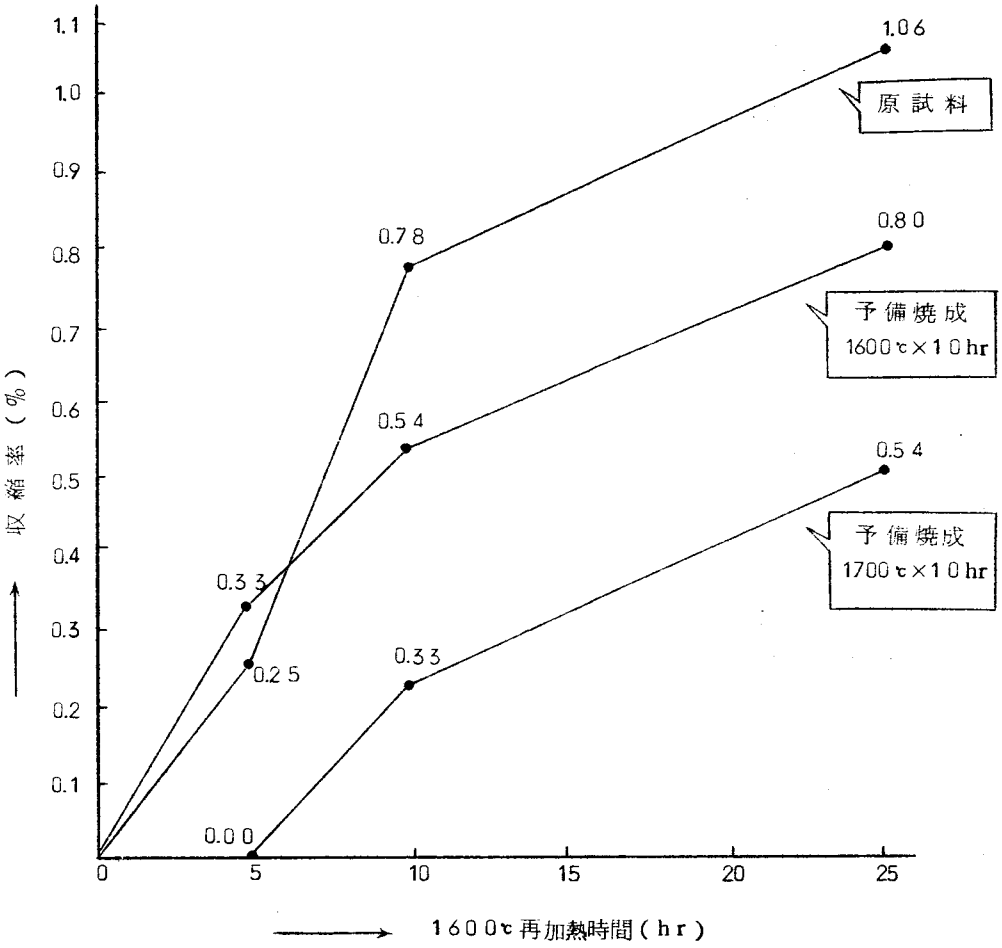


図３－３　予備加熱処理条件と再加熱収縮率（試料Ａ）

表３－３　再加熱後マグネミアレンガ試片の比重、気孔率

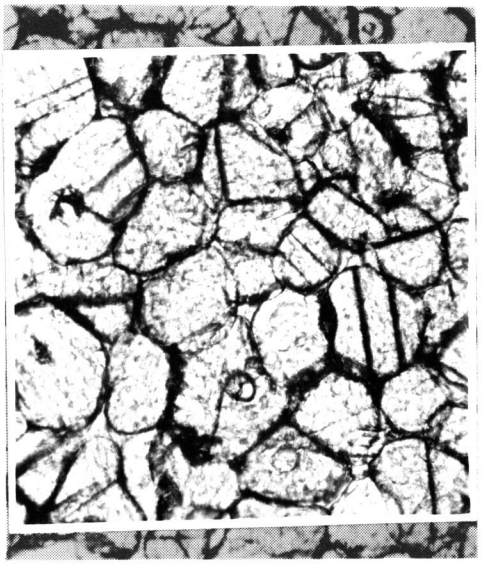
試料	加熱条件	嵩比重（g/cc）	見掛比重（g/cc）	見掛気孔率（%）
A	原試料	2.77	3.47	20.3
	1600℃×10hr 1600℃×25hr	3.02	3.38	10.7
	1650℃×10hr 1600℃×25hr	3.04	3.40	10.7
	1700℃×10hr 1600℃×25hr	3.05	3.38	9.8
	1650℃×50hr	3.00	3.41	12.1
	1700℃×50hr	3.00	3.20	6.2
B	原試料	2.99	3.49	14.2
	1650℃×10hr 1600℃×25hr	2.98	3.49	14.5
	1700℃×10hr 1600℃×25hr	2.97	3.46	14.1
	1650℃×50hr	3.06	3.44	11.0
	1700℃×50hr	3.20	3.38	5.3

表３－４　加熱条件とペリクレースの結晶粒径（μ）※

加熱条件／試料	原試料	1600℃×10hr 1600℃×25hr	1650℃×10hr 1600℃×25hr	1700℃×10hr 1600℃×25hr	1650℃×50hr	1700℃×50hr
A	58.5	159.0	195.0	196.5	214.5	264.0
B	67.5	—	225.0	252.0	288.0	346.5

※　顕微鏡による実測値にFullman補正を施した平均粒径

1.700℃×50hr 再加熱後



原　試　料

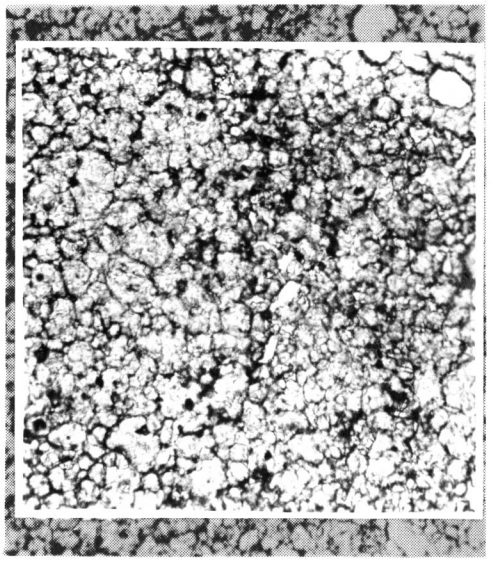
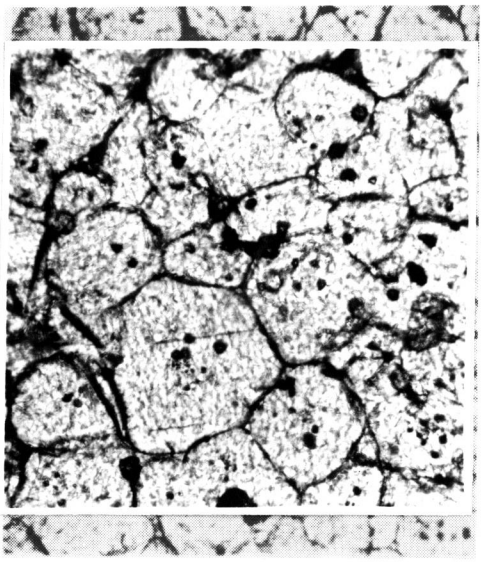


図 3-4　再加熱処理前後のミクロ組織
（試料 A ×100）

1.700℃×50hr再加熱後



原　試　料

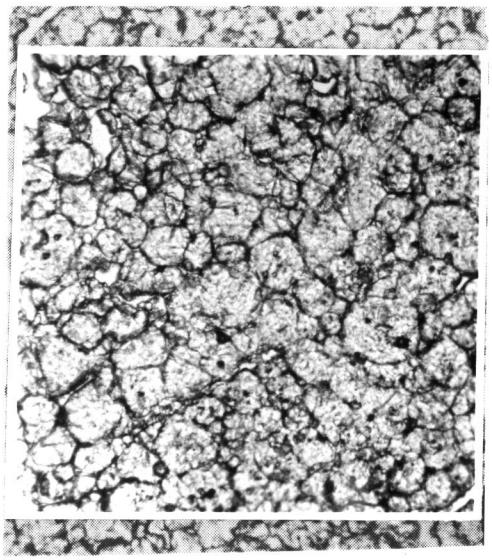


図 3－5　再加熱処理前後のミクロ組織
（試料　B ×100）

第4節　考　　察

1.　加熱時間および温度と収縮率

加熱時間および温度の増加上昇により、再加熱収縮率が増加していることは、図３－２からも明かである。　この定性的な関係は、従来より認められ経験されてきたものであるが、その定量的な関係について、実際のレンガについての検討はおこなわれていない。

マグネシアレンガの再加熱による収縮現象は、予備考察のごとく、一つの焼結反応であると考えることができるので、以上の実験結果についてRate Process としての解析を以下に試みた。

焼結速度に関連する要因の種類は、すでに述べたように多数にのぼる。供試マグネシアレンガは、その化学組成を表２－３にあてはめると判るように、鉱物組成的には、M－MA－MF－M_2S－CMS系であり、供試温度（１６００～１７００℃）では固相結晶と$MgO-CaO-SiO_2$系液相の混合物である。したがって、焼結の機構としてはおそらく（３－５）式で示される　"反応性のある液相を伴う焼結"が最も実際の状態に接近しているといえる。

しかし、（３－５）式の速度式で近似できるとしても、この種の液相組成における表面張力や液相内の拡散係数に関するデータは未だ判明していない。そこで、既知要因である温度（Ｔ）と時間（ｔ）を変数とし、他の特性を活性化エネルギーおよび焼結速度係数に包含させることにより、以下のような速度式を考え、実測データのあてはめを試みた。

すなわち、時間の影響は$[t]^{1/3}$として、温度が一定の場合の時間と収縮率の関係を（３－６）式で示した。さらに、（３－６）式の常数項（K_T）を温度の函数と考え、アレニウス項（$e^{-\dot{E}/RT}$）を導入して（３－７）式で示し、（３－６）式と（３－７）式より時間および

温度の収縮率への影響を（３－８）式で示した。

$$S = K_T \sqrt[3]{t} \quad \cdots\cdots (3-6)$$

$$K_T = k_s f(T) = k_s e^{-Es/RT} \quad \cdots\cdots (3-7)$$

$$S = k_s \sqrt[3]{t}\, e^{-Es/RT} \quad \cdots\cdots (3-8)$$

ただし、　S：収縮率（％）

t：時間（hr）

Es：焼結の活性化エネルギー（cal/mol）

表３－５は、（３－６）式への実測値のあてはめから、各試料について常数項（K_T）を求めた結果である。表３－５の数値から log(K_T)－($1/T$) の関係を求めると図３－６のごとくなり、比較的良好な直線関係が得られる。図３－６より焼結の活性化エネルギー（Es）と焼結速度係数（k_s）を求めると表３－６のようになる。ただしEs はマグネシアレンガの見掛の焼結活性化エネルギーと考えるべきものである。なお、純粋なMgO についてClark等[1] が求めた焼結の活性化エネルギーは、１０００～１５００℃の範囲で 43.0 Kcal/mol（９００℃焼成試料）および７８.６Kcal/mol（１４５０℃ 焼成試料）である。また最近、田賀井等[8]が同じく純粋なMgO を対象に実験した結果によると、１０００～１４００℃ の範囲では１０～１５ Kcal/mol と推定される。

表３－６の数値から、両試料レンガについての再加熱収縮率と時間および温度の関係を（３－９），（３－１０）式に近似式として示すことができる。

試料A

$$S = 3.03 \times 10^5 \sqrt[3]{t}\, e^{-49{,}100/RT} \quad \cdots\cdots (3-9)$$

試料B

$$S = 3.70 \times 10 \sqrt[3]{t}\, e^{-19{,}900/RT} \quad \cdots\cdots (3-10)$$

（３－９），（３－１０）両式を使用すれば、一定の温度および時間での再加熱収縮率を推定することができる。従来、全く推定できなかっ

表３－５　各温度における収縮常数項 (K_T)※

温度＼試料	A	B
1600℃	0.290	0.150
1650℃	0.745	0.210
1700℃	1.342	0.267

※ $S = K_T \sqrt[3]{t}$

表３－６　焼結の活性化エネルギー (Es) と焼結速度係数 (k_s)

試　料	E_s (Kcal/mol)	k_s
A	49.1	3.03×10^5
B	19.9	3.70×10

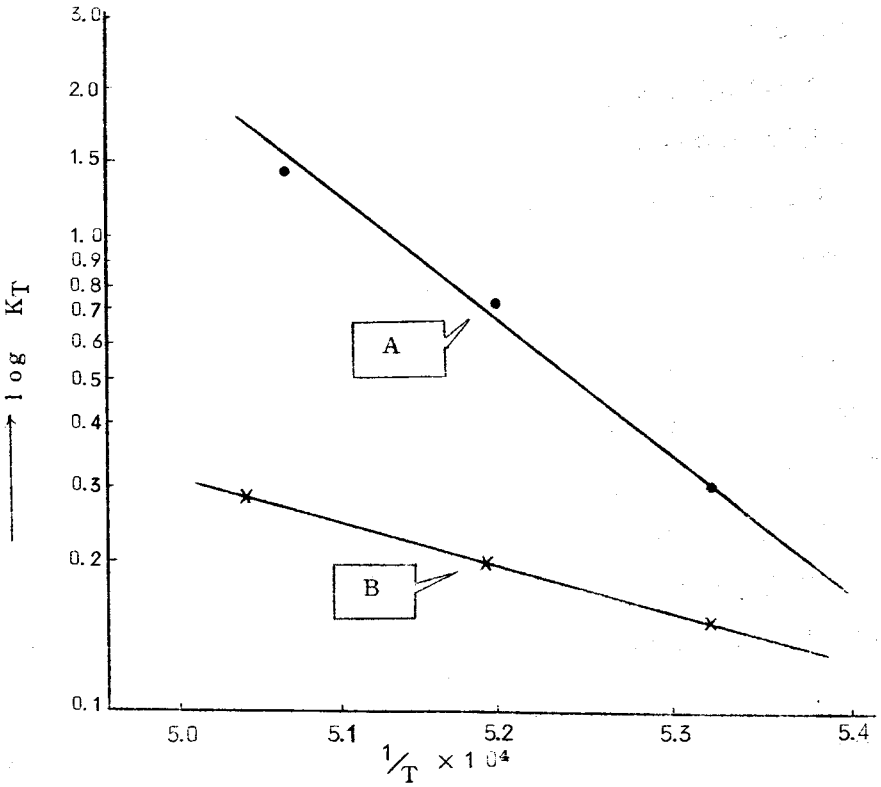


図３－６　収縮定数 (K_T) と温度 ($1/T$) の関係

たレンガ使用中の収縮率の推定が可能である。

図３－７および図３－８は、両試料について温度１４００～１７００℃時間１０～８０００hrの範囲で、（３－９），（３－１０）式が成立するものとして作成した再加熱収縮率と温度、時間の関係を示すダイアグラムである。実際には焼結の進行により、気孔率が０に接近し、レンガの嵩比重は真比重に接近する。すなわち、再加熱収縮率には極限値が存在する。今回の供試レンガＡ，Ｂについて、原試料の気孔率（見掛気孔率を真気孔率とみなす）から、再加熱収縮率の極限値を概算すると、Ａ：7.4％，Ｂ：5.0％となる。極限収縮率に近い状態では、（３－９），（３－１０）式による推定値には相当の誤差を予想しなければならないが、従来この種の推定が全く不可能であったことを考えると、（３－９），（３－１０）式、図３－７，－８の実用性とその意義は十分であろう。

今回の供試レンガＡ，Ｂは海水マグネシアクリンカーを原料とする代表的な焼成マグネシアレンガであり、類似のレンガに対して、今回の速度式がある程度利用できるが、一般的には必要に応じて焼結速度係数と焼結の活性化エネルギーを、その都度以上のような方法で実験的に求めて（３－８）式を利用すれば、所定のマグネシアレンガについての焼結速度式が得られる。

マグネシアレンガと同様な焼結機構をもつ他の材料への利用が可能であることはいうまでもない。

焼結速度式の実際面での応用は、単に窯炉内張レンガの加熱収縮率の推定にとどまらず、レンガ製造時の焼成条件の検討にも利用できる。すなわち、焼成の効果に対する温度と時間の寄与が定量的に把握できるので、たとえば、焼成時間の短縮を補うための温度上昇率の設定が可能である。

なお、推定精度のより高い速度式を得るには、さらに長時間の加熱実験と函数形の検討が必要であろう。

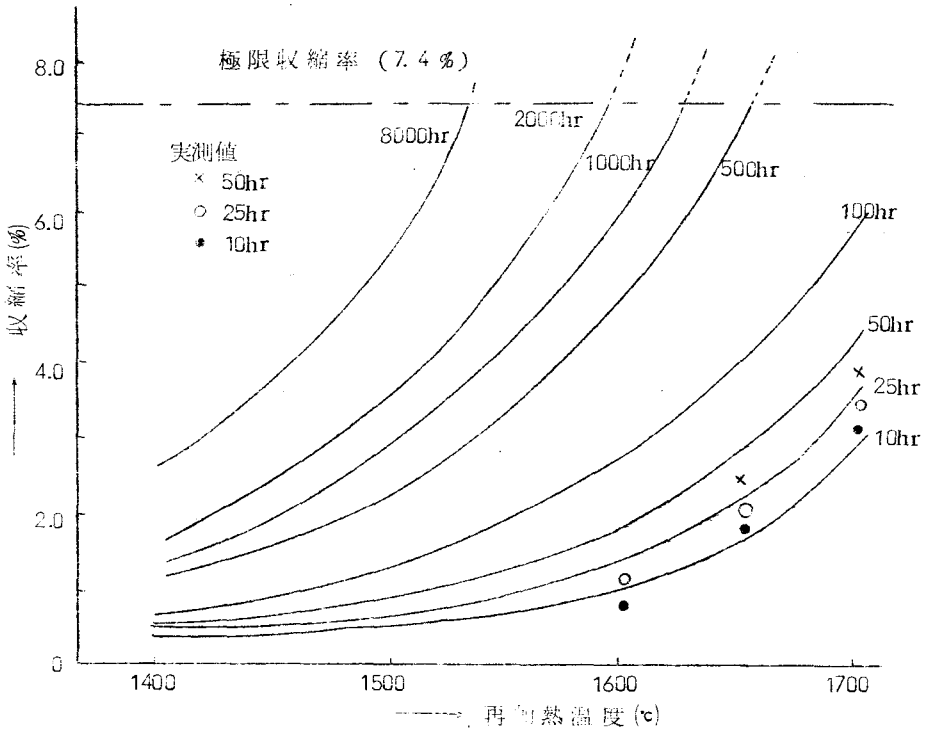


図３－７　再加熱条件と線収縮率（試料Ａ）

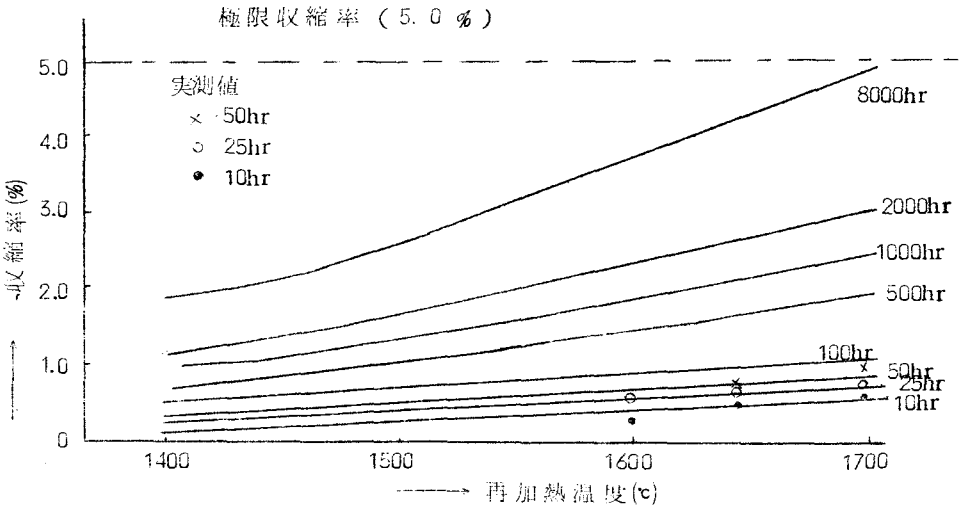


図３－８　再加熱条件と線収縮率（試料Ｂ）

2. ミクロ組織の変化とペリクレースの成長

再加熱収縮率あるいは焼結収縮反応の速度とミクロ組織、特にマグネシアレンガの場合ペリクレース結晶粒との関係は密接である。このことは、予備考察のように粒径の影響があらゆる焼結機構（速度式）において顕著に認められることからも判る。そして、粒径に大略反比例して収縮が起ることが判る。

まず、加熱後の気孔率の変化をみると、表３－３のように温度の上昇とともに見掛気孔率が低下しているが、注目されるのは、見掛比重も同時に低下していることで、これは密封気孔率の増加を示すものである。この事実は再加熱により、ミクロ組織に変化を生じていることを示しており、図３－４，－５にみられるペリクレースの再結晶あるいは成長と関係がある。

つぎに、今回の実験結果について、ペリクレース結晶の粒径とレンガの再加熱収縮率の関係を調べると、図３－９のようになる。すなわち、ペリクレースの成長と収縮は、この範囲の条件下では大略直線的な正相関の関係があるといえる。したがって、加熱が焼結収縮に与える影響とペリクレース結晶の成長に与えるそれとは同程度である。

結晶成長におよぼす加熱時間の影響は、一般的にはその成長速度（dD/dt）が粒径（D)に反比例するものとして（11）式が成立し、（12)式が導かれる。[9]

$$dD/dt = K'/D \quad \cdots\cdots (3-11)$$

初期粒径をDo とすると、

$$D - Do = K\sqrt{t} \quad \cdots\cdots (3-12)$$

すなわち、結晶粒は時間の平方根に比例した成長を示す。

Kは温度および材質によって決る定数である。マグネシア系耐火物への（３－１２）式の適用は、すでにDaniels等[10]が純粋なMgOについて、またRiegger等[11]が製鋼炉用マグネシア耐火物について試み

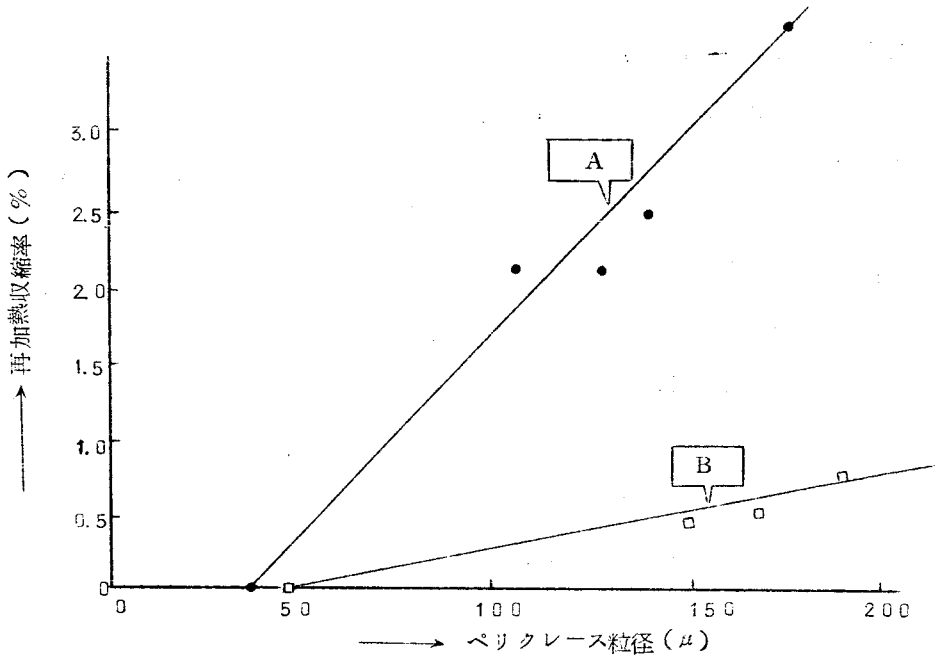


図３－９　再加熱収縮率とペリクレース粒径（μ）

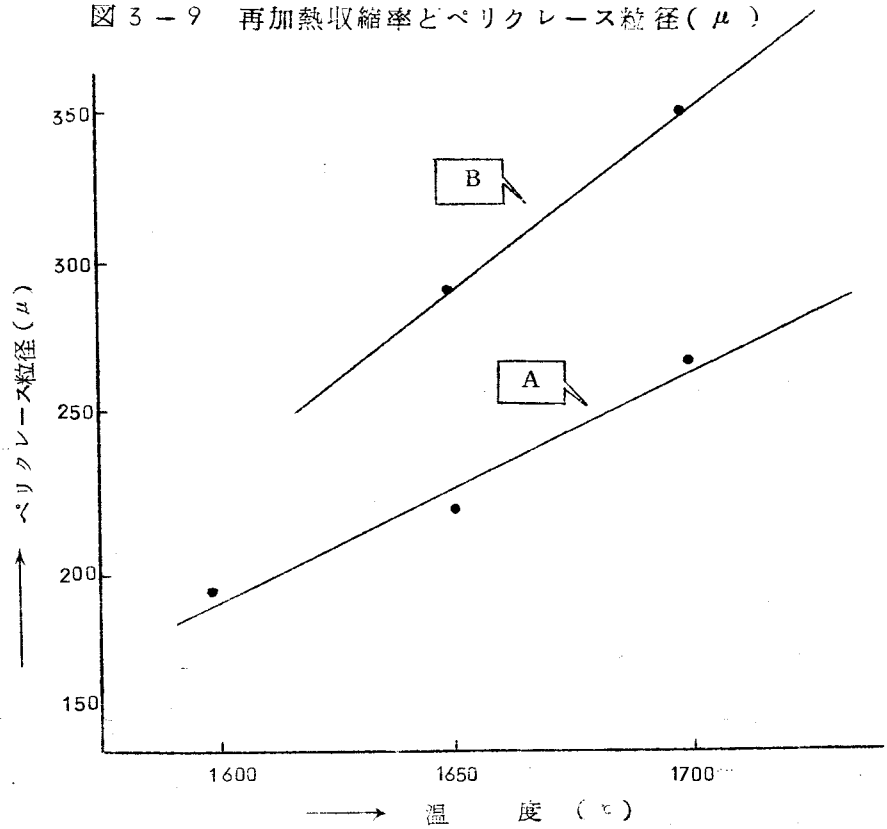


図３－１０　５０hr加熱後のペリクレース粒径

ており、（３－１２）式でよく適合することが実証されている。

今回の実験結果は（３－１２）式との合致を示すには十分ではないが、上記の諸研究を考慮すれば（３－１２）式の適用は可能と考えてよい。

結晶~~温接~~の成長速度におよぼす温度の影響の定量的表示については、種々の試みがなされてきたにも拘らず、未だ十分な結果は得られていない。[12] しかし、Riegger 等の研究[11]によると、１４００～１８００℃の範囲では、大略温度に比例して成長することが、マグネシア系耐火物について認められている。

今回の実験結果について、温度とペリクレース粒径の関係を示すと図３－１０のようになる。A試料１６００℃の粒径については、（３－１２）式による時間補正を施し、すべて５０hr 保持後の粒径で示した。図３－１０のように、当実験に於ても大略直線的関係が成立することが判った。

図３－１０で注目されるのは、試料ＡとＢの温度に対するペリクレース結晶の成長率の差で、Ａに比べ稍々純度の高いＢにおいて成長率が高い。この原因の一つとして、ペリクレース結晶粒間に介在するシリケートの量の差によるものであることが予想される。すなわち、ペリクレースの結晶成長の過程において、隣接するペリクレースとの再結晶による成長が考えられるが、シリケートの多い場合にはシリケートがペリクレース粒界に侵入し、隣接ペリクレースとの再結晶を妨害すると考えられる。約１４００℃以上の高温では、これらの介在シリケートが液相となっていることが判っており、[13] シリケート液相中のMg^{2+}イオンの拡散速度が、隣接ペリクレースとの固相拡散による再結晶速度に比べ低いことが原因であろう。この意味で、シリケートの少い高純度のマグネシア系耐物や、高温でペリクレースと濡れ難い液相をもつマグネシア系耐火物は結晶が

成長し易いといえる。また、ペリクレースとペリクレースが直接結合している、いわゆるダイレクトボンド構造の場合には、結晶成長が容易であることも十分予想できる。

マグネシア系耐火物中の結晶成長に対するミクロ組織の影響についての研究は、これが極最近の研究分野であるため、極めて少いが、Riegger等[11]はその研究の一部において、シリケートの存在がペリクレースの成長を妨害することを認めており、著者の考察と一致する見解を示している。

3. 再加熱収縮率の測定条件について

現行の標準法（JIS－R－2208）は所定温度での2 hr 加熱を規定しているが、実験結果からも明かなように、最近のこの種のマグネシアレンガには適当な試験条件とはいえない。

再加熱収縮率を1750℃以上の超高温で測定することは、実験技術、装置の面で未だ標準化するには十分でなく、また、製鋼用炉等の使用条件からは、1650～1750℃の温度範囲が現状では適当であろうと考えられる。

加熱時間については、図3－2にみられるように2 hr の標準時間は短かすぎる。しかし、(3－8)式から考察されるように、時間の収縮率に対する効果は$[t]^{1/3}$ 程度であるから、極端な長時間加熱もあまり意味がない。

これらの諸点と今回の実験結果を総合考察すると、たとえば、1700℃×10 hr は一つの標準条件となりうるといえる。温度1600～1750℃，時間8～15 hr が現状では、この種の耐火レンガに適した測定条件といえる。

第5節　結　　論

マグネシアレンガ2種を対象に1600～1700℃での再加熱収縮率を測定し、温度と時間が焼結収縮速度におよぼす影響を解析し、同時にミクロ組織との関係を調べた結果、次の諸点が判明した。

① この種のレンガの再加熱収縮現象の機構は、反応性のある液相を伴う焼結機構として近似的に扱うことができる。

② 再加熱収縮率と温度、時間の関係は次式で表示することができ、時間に比べ温度の影響が大きい。

$$S = k_S \sqrt[3]{t}\ e^{-E_S/RT}$$

この関係および考え方は、窯炉内張でのマグネシアレンガの収縮率の推定のみならず、レンガの製造条件の設定にも応用できる。

③ 製造時に高温で焼成することにより、使用時の収縮が低減される。

④ ペリクレースの成長は温度に対して大略直線的な関係がある。介在するシリケートは、結晶成長を妨害する作用があることが予想され、ダイレクトボンド構造のミクロ組織では、ペリクレースの成長速度が大きいといえる。

⑤ この種のマグネシアレンガの容積安定性を調べるには、現行のJIS法による再加熱収縮率の測定条件では、時間が短かすぎる。たとえば、1700℃×10 hr の再加熱条件は一つの適正条件と考える。

引　用　文　献

① P.W.Clark, J.White, Trans.Brit.Ceram.Soc.,49, 305–33(1950)

② J.K.Mackenzie, R.Shuttleworth, Proc.Phy.Soc., B62, 833(1949)

③ W.D.Kingery, Introduction to Ceramics,p353–401 (1960)(John Wiley)

④ ibid., p380

⑤ ibid., p386

⑥ 浜野，吉野，富樫，窯協，72(4)C397(1964)（講演要旨）

⑦ R.L.Fullman, Trans.AIME, 197.447(1953)

⑧ 田賀井，近藤，学振１２４委員会，資料№２８７ (S.39.9.21.)

⑨ W.D.Kingery, Kinetics of High Temperature Processes, p109–116 (1959) (John Wiley)

⑩ A.U.Daniels, at al., J.Am.Ceram.Soc., 45(6)282–85(1962)

⑪ O.K.Riegger,et al., Trans. Met.Soc.,AIME,227, 971–76(1963)

⑫ M.J.Sinnott, 固体物性（飯田訳）p96–100(S.37)（丸善）

⑬ S.Solacolu, Ber.deut.keram.Ges., 37(6)266–76 (1960)

第4章　マグネシアレンガの高温（2000℃）加熱による性状変化について

第1節　概　　説

緒論において述べたように、塩基性レンガの性能向上の一手段として、ミクロ組織の改良による高温強度の増加があり、特にマグネシア・クロム系レンガにおいてこの方法が注目されている。すなわち、従来の焼成温度（1500～1650℃）に比べ、さらに高い温度（1750℃以上）で焼成することにより、ミクロ組織内にいわゆるダイレクト・ボンドを形成させるものである。

また、塩基性レンガの高温処理はレンガ製造面での応用のみならず、塩基性レンガの基礎的性状の研究手段としても注目されており、特に、2000℃付近での実験は最近の新しい研究分野である。

マグネシア・クロム系耐火物については、海外においてすでにDreser等[①]による2000℃焼成の実験結果が報告された。我国では、著者等が最初の2000℃加熱によるクロム・マグネシア系耐火物の性状変化を研究した。[②]

他方、マグネシア系耐火物の2000℃付近の高温加熱焼成処理については、内外とも詳細な研究は殆んど見当らない。たとえば、我国では毛利等[③]によって試みられた1750℃でのマグネシアクリンカーの焼成実験が最高の温度である。

このように、マグネシア系耐火物についての2000℃焼成時の性状は全く不明の状態である。（電融処理は2500℃以上での処理で別種の分野である）

本章においては、我国で使用されている代表的な3種類のマグネシアクリンカー（略称：カイザー，大石橋，フアイチヤー）よりなるレンガ

試片（不焼ブリケット）についての1600°，1800°および2000℃での高温焼成処理研究の結果を報告する。マグネシア系耐火物についての2000℃焼成処理に関する我国最初の研究である。

高温加熱の焼結，熱間強度，化学組成，ミクロ組織への影響について調査した。

第2節　実　験　方　法

1. 供試試料

供試したマグネシアクリンカーは下記の3種類で、これらは代表的クリンカーとして学振124委員会においても標準銘柄として扱われているものである。

① Kaiser Aℓ & Chem. Corp. 製海水マグネシアクリンカー
（略称：カイザー）

② 大石橋産マグネサイトクリンカー　（略称：大石橋）

③ フアイチヤー社ブライテナウ産マグネサイトクリンカー
（略称：フアイチヤー）

上記3種のクリンカーより、下記の条件で不焼ブリケット試片を作成した。

原料クリンカーを下廻りフレットで0.297㎜以下の粒径に粉砕し、0.297～0.149㎜粒分：30％，0.149～0.074㎜ 粒分15％，0.074㎜以下の粒分：55％となるように粒度調整をおこない、28° Bé の硫酸マグネシウム水溶液を結合剤として5wt％添加混練し、40φ×40㎜の円柱状試片を成型圧500㎏/㎠で成形した。成形後は110℃×8hr の恒温乾燥をおこなった。

2. 試片の焼成

焼成処理には、図４－１に示した構造の酸素プロパン炉を使用し、６℃／min の 昇温速度で１６００℃×２hr，１８００℃×２hr および２０００℃×２hrの焼成処理をおこなった。（ただし大石橋は、1600°，２０００℃の焼成）

測温は１６００℃まではPt−PtRh 熱電対で、１６００℃以上は光高温計によった。図４－２はその際の加熱冷却曲線を示したものである。炉内雰囲気の乾ガス組成は図４－３のとおりである。

3. 試験項目と方法

焼成後の試片について以下の諸点を試験した。

① 重量変化

② 寸法変化

③ 比重、気孔率……白灯油（sp.gr.0.78～0.79）を媒液として減圧法により測定した。すなわち試片を0.5㎜Hgの減圧容器中で120min 保持し、注油後９０min 保持して浸油した。

④ 荷重軟化点……ＪＩＳ−Ｒ−２２０９ に準じた。

⑤ 化学分析……学振１２４委員会法による。

⑥ ミクロ組織の観察……カイザー，大石橋は透過光顕微鏡下で観察し、区分求積器を用いてペリクレース結晶粒径を測定した。フアイチヤーは反射光下で観察し、ペリクレース結晶粒径の測定は写真法によった。

⑦ Ｘ線回折……カイザー，大石橋はCukα，30KVp，10mA で、フアイチヤーはCoKα，30KVp，10mA で回折（粉末法）試験に供した。

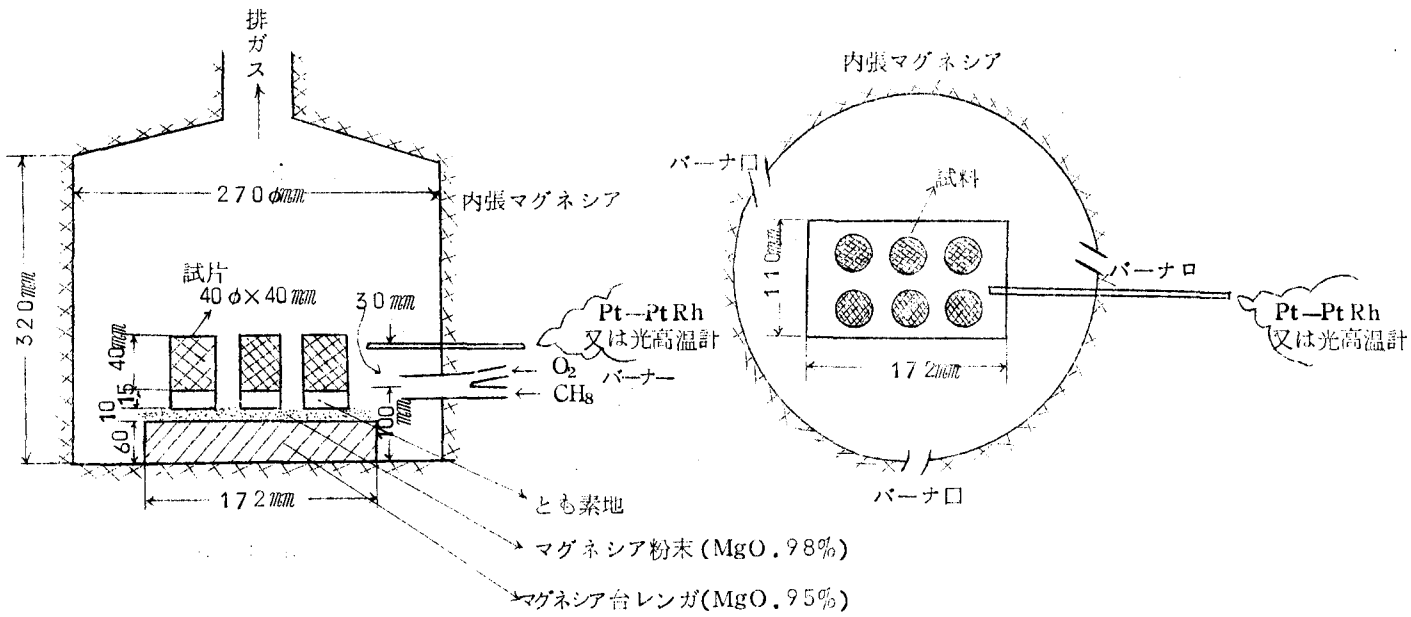


図4－1　酸素－プロパン炉および試片配置状況

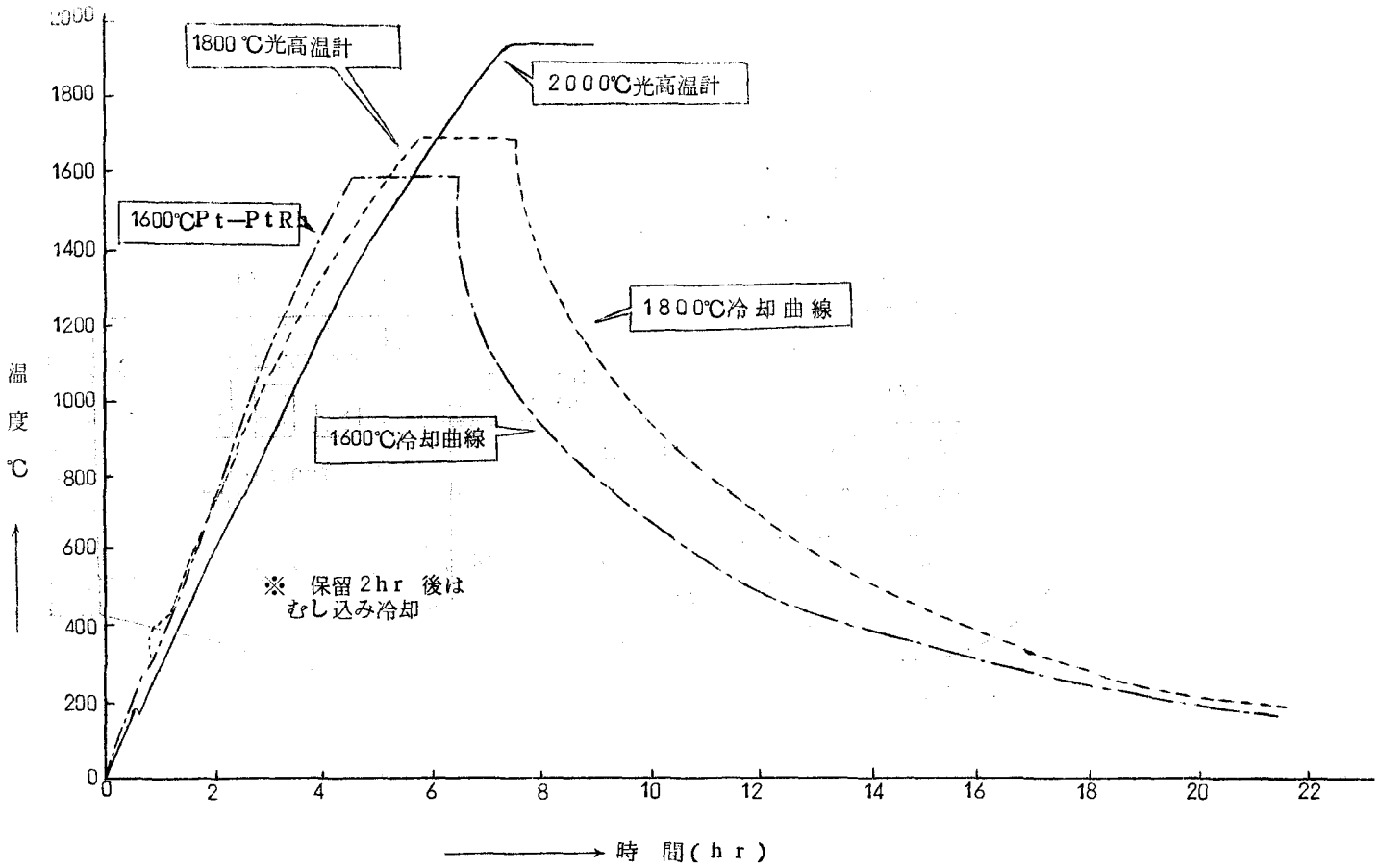
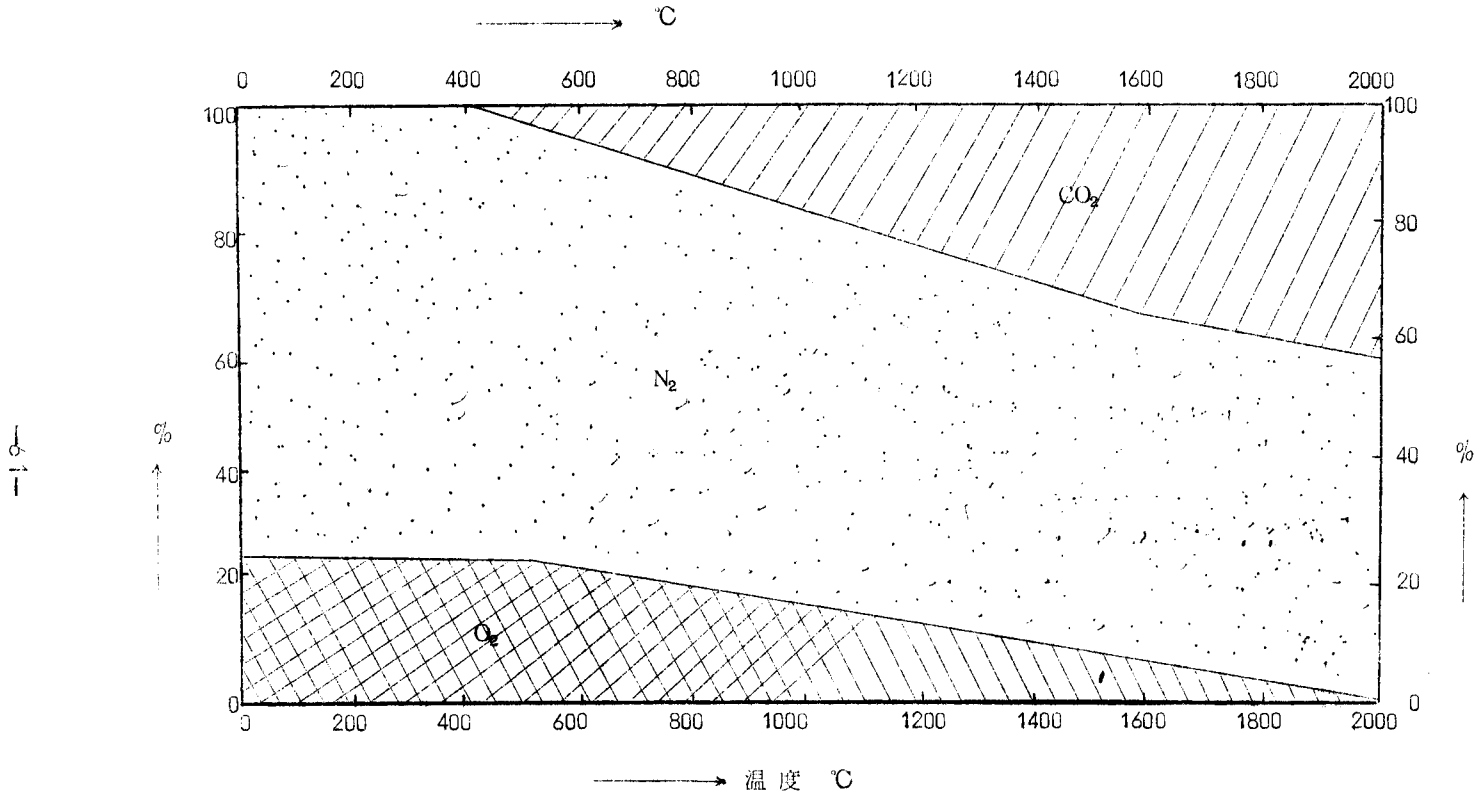


図 4 − 2　焼成時の加熱冷却温度曲線



注 CO% 500℃: 0.1% , 1500℃: 0.0% , 2000℃; 0.6%

図 4 − 3　　2000℃焼成時の雰囲気組成（乾ガス）

第3節　実　験　結　果

1.　重量変化および寸法変化

カイザーおよび大石橋は、1600℃と1800℃での焼成では著しい変化を示していないが、2000℃焼成では重量減少および収縮率がともに著しく大きい。これに対しフアイチヤーは焼成温度の変化に鈍感で、1600℃と2000℃焼成の差は小さい。（表4－1）

2.　比重、気孔率

焼成温度の増加に従い、嵩比重が高くなり、見掛気孔率が低下して、焼結による緻密化が認められる。この傾向は、カイザーおよび大石橋に顕著で、フアイチヤーは比較的少い。（表4－1）

3.　荷重軟化点

荷重軟化点は焼成温度とともに上昇しているが、特に2000℃焼成後の試片では、いずれもT_2点（2％変形点）が1750℃以上である。フアイチヤーでは1600℃焼成によって高荷重軟化点が得られるのが注目される。（表4－1）

4.　化学分析

焼成による化学組成の変化は、フアイチヤーでは殆んど認められないが、カイザーと大石橋では特に2000℃焼成によるSiO_2，CaOの低下が注目される。（表4－1）

図4－4は各成分とMgOの相対比を示したものである。

表 4 − 1　一般的諸特性値

試料		カイザー				大石橋			ファイチャー			
焼成温度		不焼	1600℃×2hr	1800℃×2hr	2000℃×2hr	不焼	1600℃×2hr	2000℃×2hr	不焼	1600℃×2hr	1800℃×2hr	2000℃×2hr
焼成収縮率 %	φ ※	—	1.52	4.52	9.56	—	2.38	10.62	—	3.39	4.05	4.63
	h ※	—	1.49	3.97	8.54	—	2.42	9.64	—	3.37	4.03	4.46
重量減少率 %		—	3.35	3.18	7.90	—	4.30	10.35	—	3.08	2.92	3.42
嵩比重		2.62	2.63	2.91	3.25	2.55	2.61	3.21	2.65	2.82	2.91	2.95
見掛比重		3.32	3.52	3.52	3.52	3.10	3.52	3.22	3.36	3.62	3.63	3.63
見掛気孔率 %		20.9	25.2	17.4	7.5	17.6	25.6	0.5	21.2	22.1	19.9	18.6
荷重軟化点 2Kg/cm²	T_1 ℃	1445	1595	1650	>1750	1380	1425	1720	1525	>1750	>1750	>1750
	T_2 ℃	1570	1650	1700	—	1425	1470	>1750	1685	—	—	—
	T_3 ℃	1730	1730	—	—	—	—	—	>1750	—	—	—
	T_4 ℃	—	—	1730	—	1465	1490	—	—	—	—	—
化学成分 %	Ig.Loss	3.00	0.56	0.63	0.33	3.78	0.43	0.45	2.72	0.30	0.40	0.35
	SiO_2	5.20	6.00	6.00	4.30	5.52	6.00	4.24	0.76	0.72	0.72	0.72
	Al_2O_3	0.26	0.26	0.21	0.26	1.76	1.02	1.55	0.41	0.57	0.47	0.60
	Fe_2O_3	0.80	1.05	0.97	0.81	1.70	2.11	1.78	6.33	6.33	6.49	6.29
	CaO	0.80	0.79	0.91	0.68	1.37	1.71	1.14	1.25	1.14	1.60	1.42
	MgO	89.97	91.62	91.54	93.56	85.92	88.71	91.18	88.63	90.55	90.22	90.77
各成分/MgO	$S/M\times10^{-2}$	5.779	6.548	6.555	4.595	6.424	6.763	4.650	0.857	0.795	0.798	0.793
	$A/M\times10^{-2}$	0.289	0.284	0.229	0.278	2.048	1.150	1.700	0.462	0.629	0.521	0.661
	$F/M\times10^{-2}$	0.889	1.146	1.059	0.865	1.978	2.378	1.953	7.140	6.991	7.194	6.930
	$C/M\times10^{-2}$	0.889	0.862	0.994	0.727	1.594	1.928	1.252	1.410	1.259	1.773	1.565

※　φ：直径方向　　h：高さ方向

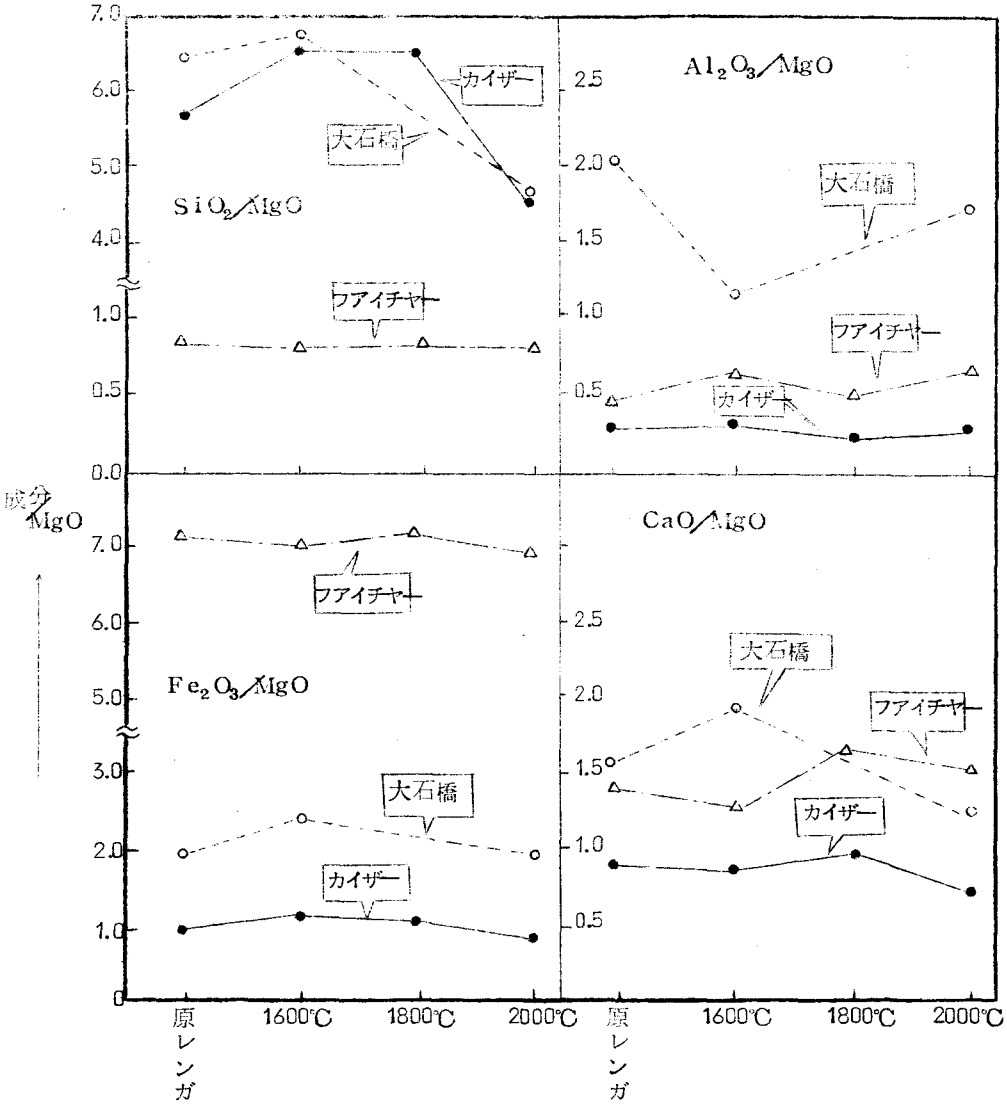


図 4 － 4　　焼成後試片のMgOと各成分の相対比

5. 顕微鏡によるミクロ組織観察

観察結果を表４－２に総括し、１６００℃および２０００℃ 焼成後のミクロ組織写真を図４－５に例示した。表４－３は、各焼成温度についての焼成後試片のペリクレース粒径の実測値である。

なお、フアイチヤーの２０００℃焼成後ミクロ組織の観察には、２０００℃焼成後荷重軟化点測定に供したものを用いたので、その際の還元雰囲気の影響がミクロ組織に認められる。

6. X線回折試験

各試片についての焼成後のX線回折結果を、焼成前（不焼）と比較して、図４－６，－７，－８に示した。焼成前に比べて、新種鉱物の生成など、構成鉱物の種類に変化を来した試料はない。いずれもペリクレース（MgO）を主成分とし、介在成分としては、カイザーはフオルステライト（$2MgO.SiO_2$），モンチセライト（$CaO.MgO.SiO_2$）を、大石橋はフオルステライト、モンチセライトのほかに、スピネル（$MgO.A\ell_2O_3$）を含むことが判った。フアイチヤーは、介在成分としてダイカルシウムフエライト（$2CaO.Fe_2O_3$）およびマグネシオフエライト（$MgO.Fe_2O_3$）を含むことが示された。

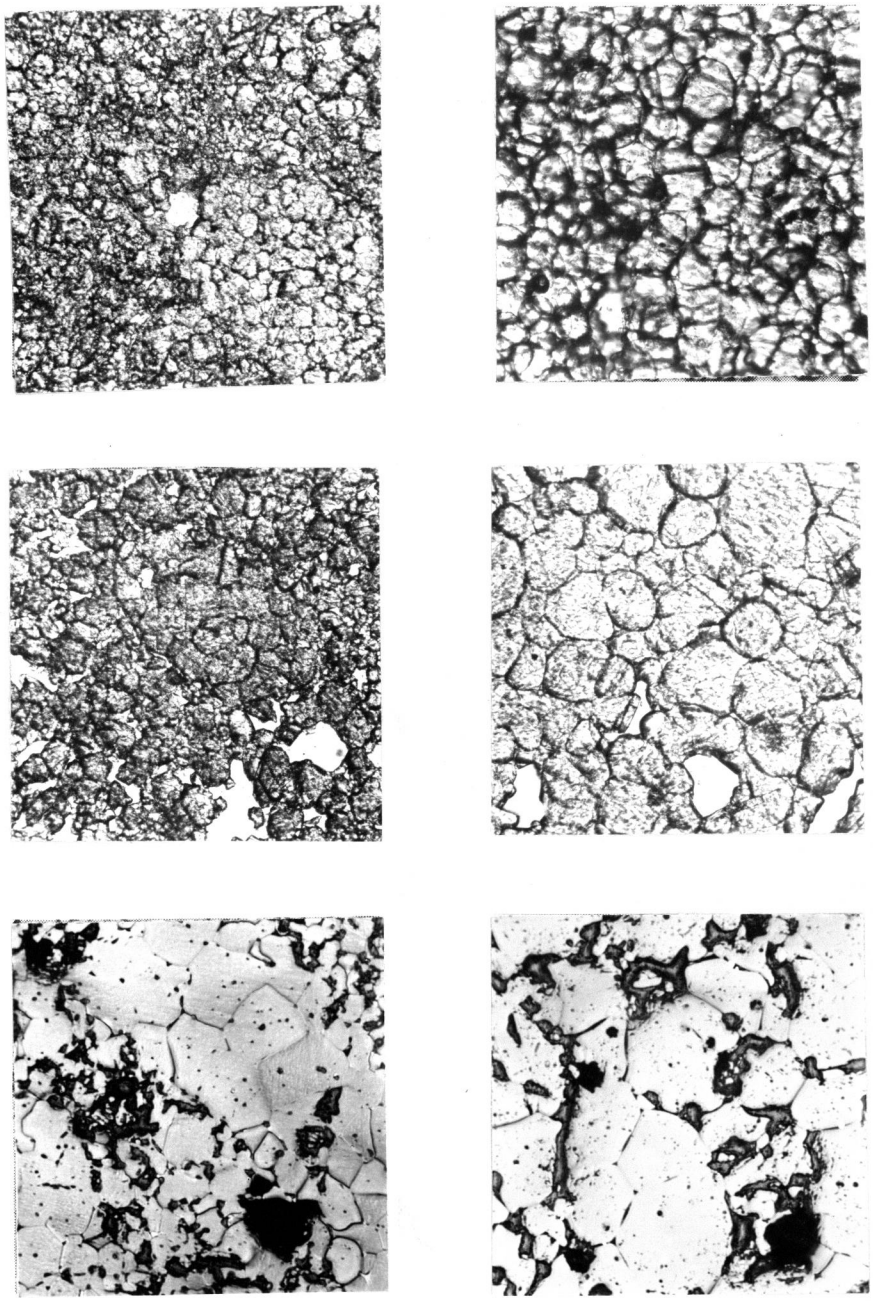
FeOの固溶によるペリクレース（MgO）の格子常数増加は、焼成後徐冷したためか殆んど認められなかった。

1.600℃×2hr　　2000℃×2hr

カイザー（透過光）

大石橋（透過光）

ファイチャー（反射光）



点状析出白点：$MgO \cdot Fe_2O_3$

図4-5　焼成後試片のミクロ組織写真
（Open Nicols　×100）

表4－2　顕微鏡観察結果

試料	カイザー（透過光）	大石橋（透過光）	ファイチャー※（反射光）
不焼（原試片）	無色 ～ 淡黄色 Periclase 20～30μ 微晶Silicate多し	無色、淡黄色、褐色 Periclase 20～60μ Silicateは点在	Periclase 粒の間隙に $2CaO \cdot Fe_2O_3$ 存在 $MgO \cdot Fe_2O_3$ はPericlase 結晶内に析出している。
1600℃×2hr	無色 ～ 淡黄色 原試片とはとんど大差なし	淡褐色 Periclase 20～80μ Silicateは点在	原レンガに類似 $2CaO \cdot Fe_2O_3$ が稍々集合している。
1800℃×2hr	淡黄色 Periclase 30～60μ Silicate が発達しPericlase 周辺を包んでいる。	――――	$MgO \cdot Fe_2O_3$ の析出が少ない傾向にある。
2000℃×2hr	無色 Periclase 60～80μ Silicase が発達しPericlase 周辺を包んでいる。	淡黄色 Periclase 60～120μ Silicate は発達しPericlase 周辺を包んでいる。	$MgO \cdot Fe_2O_3$ は析出していない。Periclase粒界は焼結により消失しつゝある。 メタルがPericlase 間隙に点在。

※ 2000℃焼成後試片は荷重軟化点測定後試片

表4－3　焼成後試片のペリクレース粒径

試　　片	ペリクレース粒径 (μ)	カイザー	大石橋	フアイチヤー
原　試　片	最小～最大 平　均	20～ 50 36	20～ 70 57	30～120 51
1600℃×2hr	最小～最大 平　均	20～ 50 42	20～ 70 62	30～120 56
1800℃×2hr	最小～最大 平　均	20～120 67	— —	20～150 55
2000℃×2hr	最小～最大 平　均	40～150 82	40～160 98	40～170μ 71

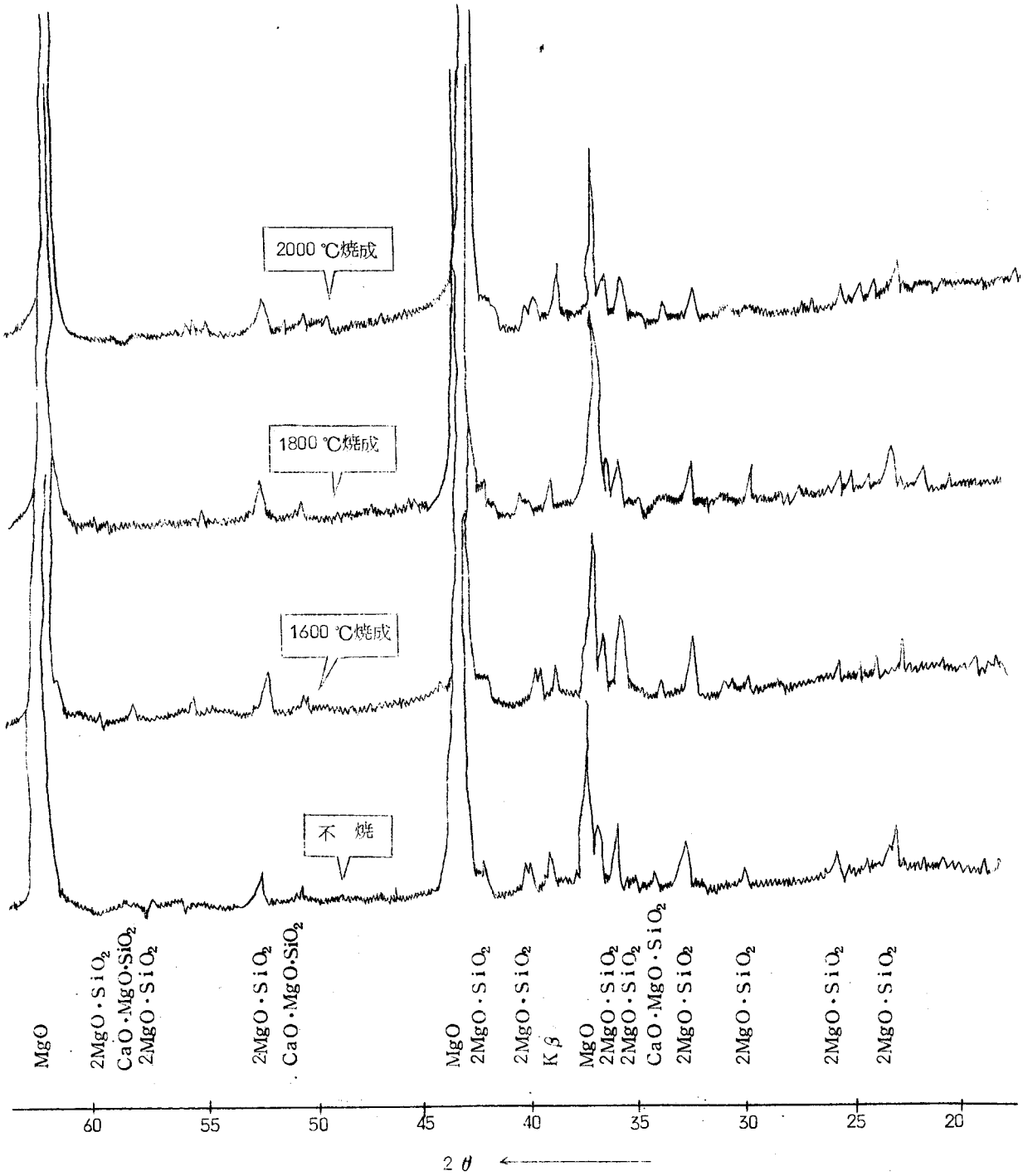


図４－６　カイザーのＸ線回折結果

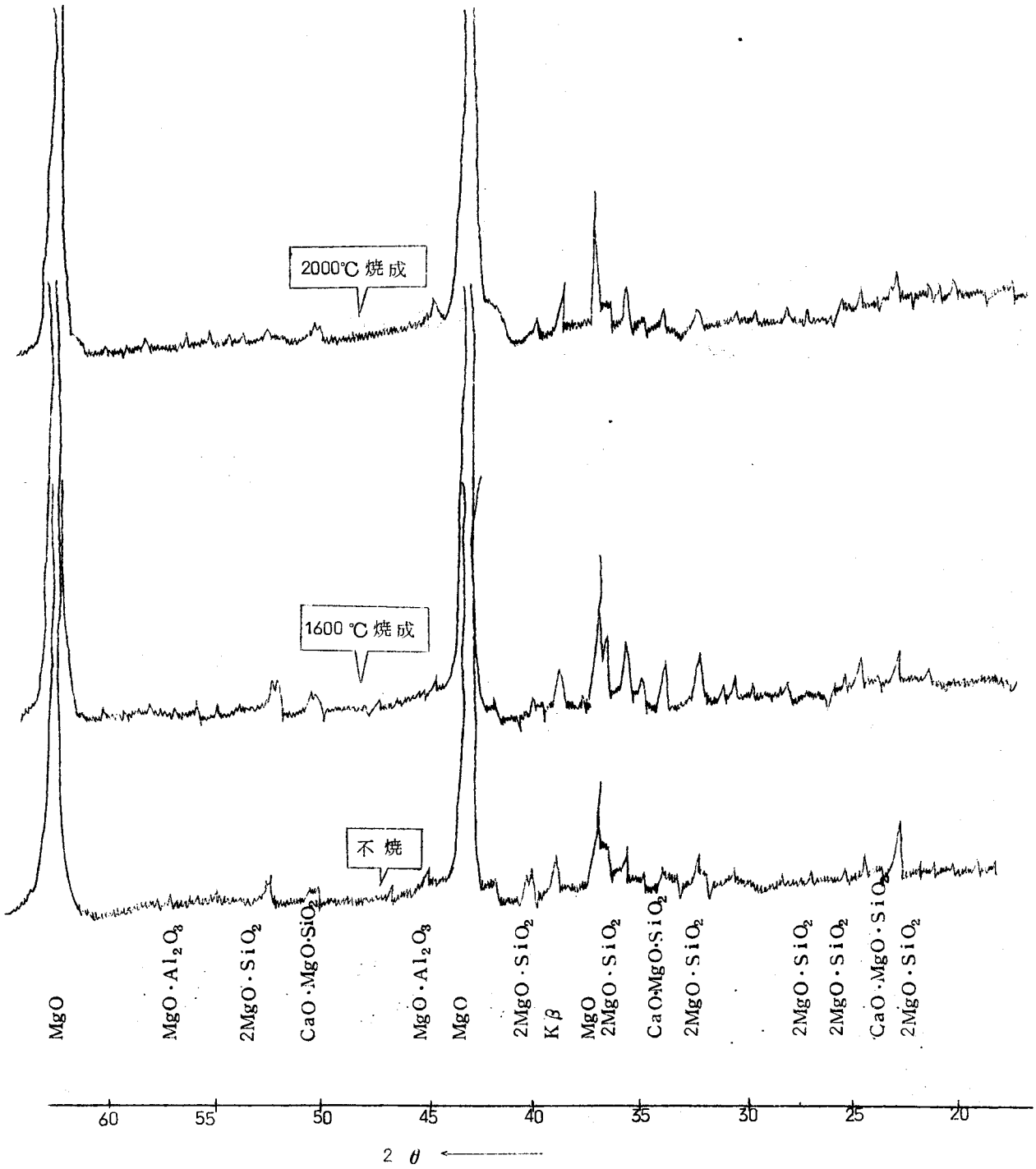


図4－7　大石橋のX線回折結果

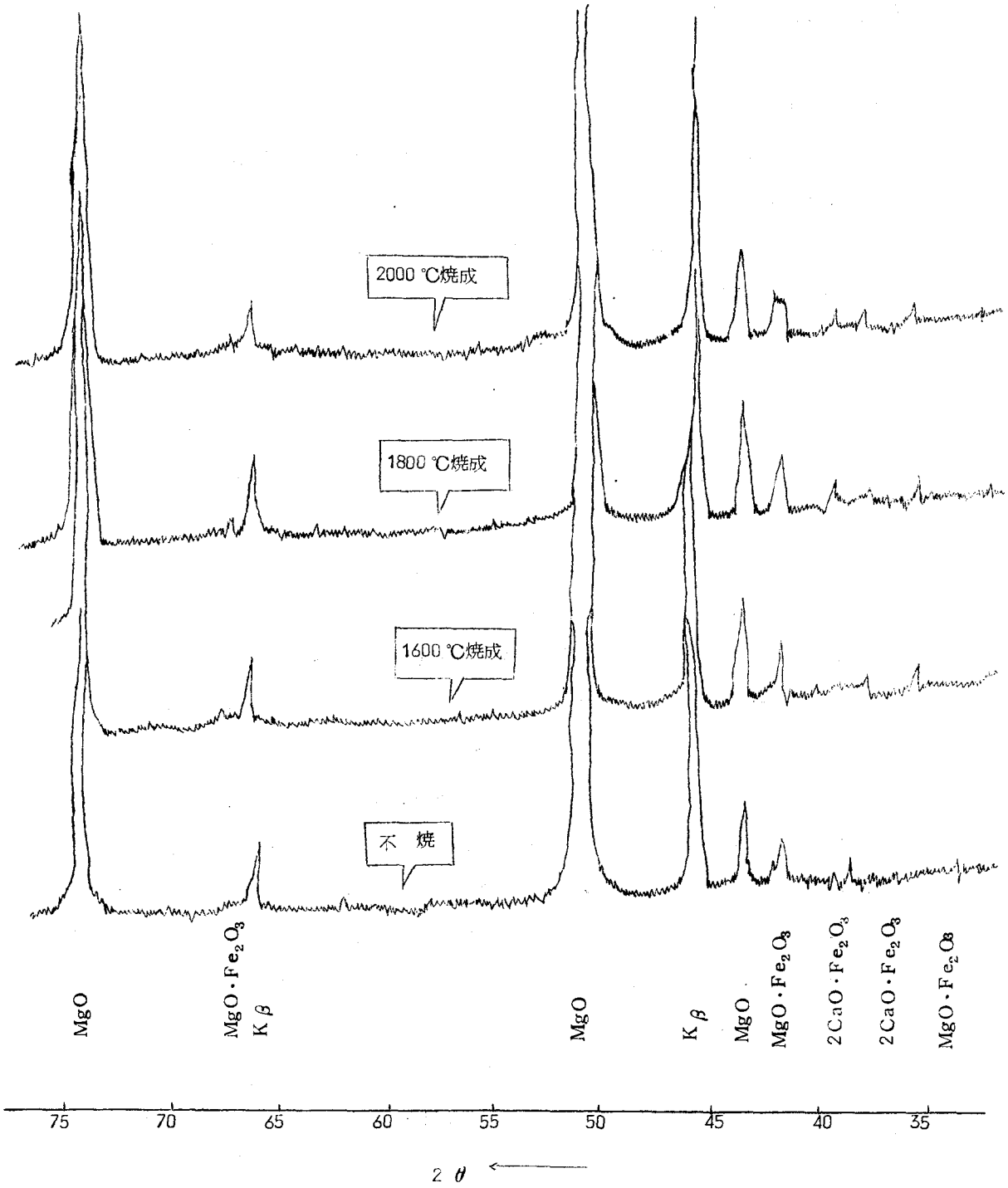


図４－８　フアイチヤーのＸ線回折結果

第4節　考　　察

1. 焼結状況

各試料とも焼成温度の上昇により、焼成収縮率が増加している。

これは焼結の進行による緻密化のためで、見掛気孔率も対応して低下している。ただし、２０００℃の場合には重量減少率も高いので、焼成収縮の一因として、試片の物質損失も考えられる。この物質損失の原因としては高温での揮発、および液相の溶出が予想される。

試料間の焼結状況を比較すると、カイザー、大石橋の二者とフアイチヤーとは明らかに相違が認められる。すなわち、前二者はフアイチヤーに比べ焼成収縮率、重量減少率が高く、気孔率の低下も大きい。これは主として介在成分の差によるものと考えられる。カイザーおよび大石橋は、原試料の化学組成（表４－１）およびＸ線回折試験結果（図４－６，－７）から表２－２（第２章）を用いて類推されるように、鉱物組成的には〔M－F′〕－〔MF－F′A〕－〔M_2S－$F_2'S$〕－C′MS系である。一方、フアイチヤーは、同様に類推すると、〔M－F′〕－〔MF－F′A〕－〔C_4AF－C_2F〕－C_2S 系である。主要構成鉱物系としては、カイザーおよび大石橋はM－M_2S－CMS 系であり、フアイチヤーはM－C_2F－MF 系である。そしてSiO_2含有量の高い前二者では、多量の珪酸塩（M_2SおよびCMS）を含有するため、フアイチヤーに比べ高温での液相生成量も多いことが容易に推定できる。この珪酸塩液相が、高温焼成の際の試片の緻密化を助長している。これらの試片において、特に２０００℃焼成での重量減少率が著しい理由の第一は、これら液相が試片保持台へ溶出したためであろうと考えられる。

フアイチヤーの主要介在成分はFe－oxideであり、高温ではFe^{2+}のウスタイト（FeO）としてMgO に固溶していることが予想されるので、溶相生成量は、大石橋やカイザーに比べ少い。これが焼成収縮

率、重量減少率の低い主な理由であろう。

2. 荷重軟化点

熱間圧縮荷重下での軟化、変形温度を示す荷重軟化点は、焼成温度の上昇とともに高くなっている。この傾向はいずれの試料においても認められるが、特にフアイチヤーは比較的低温度の焼成で高い荷重軟化点が得られる点で注目される。これはシリケートボンドのクリンカー（カイザー，大石橋）とフエライト・ボンドのクリンカー（フアイチヤー）の本質的な相違によるものと考えられる。すなわち、次の諸点が上記の相違の主原因であろう。

① フエライト・ボンドのクリンカーはFe−oxideの焼結促進作用によって比較的低温でも焼結し易い。

② 先に考察したように、シリケート・ボンドのものに比べ熱間での生成液相量が少い。

③ フエライト・ボンドのものは、ペリクレースとペリクレースの直接結合組織（ダイレクト・ボンド構造）を生じ易いため熱間の結合力が大きい。[4]

いずれにしても、高温度の焼成によって高い荷重軟化点が得られることは各試料共通の傾向であり、これは試片内粒子間および結晶子間の結合力と結合面積の増加によるもので、このことは気孔率の測定結果やミクロ組織の観察結果からも裏付けられる。

3. 化学組成、鉱物組成の変化とミクロ組織

一部成分の揮発あるいは液相溶出など、成分的に選択された物質損失がない限り、焼成処理での化学組成の変化は起りえない。実験の結果は、焼成重量減少率の高い２０００℃焼成後のカイザーおよび大石橋において若干の化学組成変化を示している。すなわち、それら両試

片ではMgO の増加とCaO，SiO_2 の減少が認められる。この原因は、先に考察したごとく高温での液相の溶出によると考えられる。それはCaO,SiO_2が液相中に分配される率が特に高く、特に２０００℃では大部分液相中に移行していると考えられるからである。

鉱物組成面では、顕微鏡観察ならびにX線回折結果にみられるように、２０００℃の高温処理によっても新種鉱物の生成など特に顕著な変化は認められなかった。このことは、焼成処理前のクリンカーの鉱物組成がすでに平衡状態であったことを示すもので、同時に２０００℃焼成によって生成する鉱物の推定も従来と同様の平衡相構成によって可能であることを示すものである。

ペリクレース結晶粒径も、焼成温度の上昇にしたがい増加していることが表４－３に示されているが、特に異常な結晶成長は認められず、２０００℃の場合でも２００μ以下である。これは２０００℃においても焼結あるいは結晶成長の機構そのものに大きな変化がないことを示すものである。

フアイチャーでは、１６００℃および１８００℃焼成の試片のペリクレース結晶内部にマグネシオフエライト（$MgO.Fe_2O_3$）が析出しているのが特徴である。これは$MgO-Fe_2O_3$ 系状態図[5]から予想されるように、高温でマグネシオウスタイト（Mg，Fe）OとしてMgO中に固溶していたFeOが、冷却によってマグネシオフエライト（$MgO.Fe_2O_3$）として離溶するためと考えられる。

２０００℃焼成後の試片組織内の気孔の形状は、クロムマグネシアレンガの２０００℃焼成で観察[2]されたような球状（電鋳レンガにみられる）ではない。これは、クロムマグネシアレンガに比べマグネシア系耐火物では２０００℃での生成液相量が少いためと考えることができる。

第5節　結　　論

代表的なマグネシアクリンカー（カイザー，大石橋，フアイチヤー）よりなるブリケット試片について、1600℃，1800℃および2000℃での焼成処理を試み、その際の性状変化を調べた結果、次の諸点が判明した。これらの結果は、従来全く不明であった高温域でのマグネシア系耐火物の特性を示すもので、耐火物の使用ならびに製造の基礎データとして応用できる。

① 2000℃の高温焼成によっても、鉱物組成に著しい変化は認められない。ペリクレースの結晶成長状態にも特に異常は認められない。

② 焼結による緻密化は温度の上昇にともなって進行している。2000℃での焼結状態は、シリケート・ボンドのカイザー，大石橋とフエライト・ボンドのフアイチヤーの間で大きな相違があり、前二者は多量の液相を伴った焼結を示し、気孔率の低下も著しい。

③ 荷重軟化点はいずれも焼成温度に応じて増加するが、フエライト・ボンドのフアイチヤーでは比較的低温度の焼成でも高い荷重軟化点に達する。

④ 化学組成の変化は、2000℃焼成後のシリケート・ボンドクリンカーよりなる試片（カイザー，大石橋）で認められた。これはシリケート液相が焼成中に試片保持台へ溶出したためである。

引　用　文　献

① M.L.Van Dreser, W.H.Boyer, J.Am.Ceram. Soc.,46(6) 257–64(1963)

② 杉田，島田，大庭，耐火物　76集，8–13(1964)

③ 毛利，林，石井，学振124委員会資料№258(S.39.1.31)

④ O.K.Riegger et al., Trans.Met.Soc.,AIME,229, 971–76(1963)

⑤ B. Phillips, S.Sōmiya, A.Muan, J.Am.Ceram.Soc., 44,167(1961)

第5章　マグネシアレンガの荷重軟化点におよぼす荷重値の影響とミクロ組織の変化

第1説　概　　説

耐火物のもつ各種特性の中で、熱間での荷重に対する挙動は、耐火物の本質との関連からも、また、緒論においてのべたように、耐火物の工業的利用の面でも極めて重要な特性の一つである。

耐火物の熱間荷重下での挙動が最初に研究されたのは１９０１年で、[1] これは捻り荷重によるものであった。その後、実験技術的にも容易な圧縮荷重下での熱間変形特性の測定—すなわち荷重軟化試験（Refractoriness-under-Load Test）が広く採用されるようになり、現在に至っている。すなわち、１９１６年最初の標準的荷重軟化試験法が英国で、[2] ついでEndell[3] によりドイツで確立され、以後各国で採用され、数多の研究がおこなわれてきた。１９５５年以前の荷重軟化試験に関する主要研究については、Konopicky およびLohre[4] が総説を発表しているが、それらは殆んどがシャモットレンガなど$Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物を対象とするものである。

荷重軟化試験は、一定圧縮荷重下での試片の変形温度（荷重軟化点）を調べるもので、熱間荷重下での耐火物の容積安定性や液相の生成状況などを推定する上に重宝な試験法である。

試験条件については、ＪＩＳ－Ｒ－２２０９をはじめ、各国で標準化された条件が採用されており、殆んどの場合２㎏、あるいは、それに近い荷重値が使用されている。２㎏の荷重値が使用されているのは、この方法が採用された当時の耐火物の品質と関連しているものと考えられ、この程度の荷重値が実際的であったためであろう。

マグネシアレンガについても、他の耐火物と同様に、２㎏の荷重によ

る荷重軟化試験が採用されているが、最近の高純度マグネシアレンガや高温焼成レンガを対象とした場合には、2㎏程度の低い荷重では測温範囲内（通常１７００℃まで）で変形特性が測定できない場合があり、さらに高い荷重値を使用する必要性が認められる。また、従来より2㎏に固定して測定されてきた耐火物の熱間圧縮荷重下での変形特性を、さらに高い荷重下でのそれと比較する必要もある。すでに、１９４１年高荷重による荷重軟化点の測定が田所等[5]により一部試みられているが、荷重の増加が軟化点に与える影響について調査するには至っていない。また１９５４年にはHeiligenstaedt[6]が、さらに最近Rasch[7]が同様の試みを報告している。

いずれにしても、製鋼炉用耐火物特にマグネシアレンガの荷重軟化変形特性におよぼす荷重値の影響についての研究は、殆んどおこなわれていない現状であり、特に現在の標準荷重（２㎏）以上の高荷重による測定が望まれている。

一方、マグネシアレンガの荷重軟化点に影響する材質因子としては、まず熱間での液相生成量と液相の性状があり、さらにレンガのミクロ組織がある。これらの材質因子と荷重軟化点の関連については、従来よりその重要性が予想されていたにもかかわらず、その研究は殆んど見当らない。

本章で述べる研究結果は、焼成マグネシアレンガについての１～３０㎏の荷重範囲での変形破壊性状の調査結果で、荷重値の荷重軟化点への影響と液相生成量やミクロ組織の荷重軟化性状との関係を考察したものである。

第2節　供試レンガの性状

供試マグネシアレンガは、いずれも海水マグネシアクリンカーを原料とした市販の焼成レンガで、試料AはSiO_2を約5％含有するマグネシアレンガであり、試料BはMgO約95％の比較的高純度の高温焼成マグネシアレンガである。

1. 物理的諸性質と化学組成

物理的諸性質と化学組成についての試験結果（代表値）を表5－1に総括した。

2. 鉱物組成とミクロ組織

化学組成（表5－1）より平衡状態での5成分$MgO-CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$系についての鉱物組成をSolacolu の式（表2－3）[8]を用いて計算すると表5－2のようになり、試料A，Bともにシリケートとしてはフォルステライト（$2MgO.SiO_2$）およびモンチセライトを含有しており、特にAの含有量は高い。

顕微鏡による薄片観察の結果は、表5－2，図5－1，－2のとおりで、試料Aではシリケート（フォルステライトおよびモンチセライト）が相当量存在し、それらはペリクレース（MgO）結晶の間隙に分散しており、ペリクレース／シリケート／ペリクレースの結合組織（シリケートボンド構造）が顕著である。試料BはAに比べシリケートボンド構造が少いが、ペリクレースの結晶粒径は大きい。Fe-oxide は、マグネシオフエライト（$MgO.Fe_2O_3$）としてペリクレース結晶内部あるいは結晶間隙に点状に析出したもの、およびウスタイト（FeO）としてペリクレースに固溶した状態で、試料Aでは前者が、試料Bでは後者の状態が多い。

さらに顕微鏡下での供試試料のミクロ組織について注目されるのは、

マグネシアクリンカー粗粒とマトリックス部（微粒部分）が極めて密接に焼結した状態にあることで、粗粒とマトリックス部の境界の判別が困難な部分さえ観察される。

図５－３，－４は電子顕微鏡（レプリカ法）によるミクロ組織写真例である。試料Ａでは、ペリクレース結晶粒界の大部分はシリケートにより充塡されており、図５－３に示すようにペリクレース／シリケート／ペリクレースの結合組織が多い。

図５－４は試料Ｂについての代表的なミクロ組織で、シリケートは図５－３のようにペリクレース粒界に深く侵入していない。そのためペリクレース／ペリクレースのいわゆるダイレクトボンドも観察される。

図５－５は、供試レンガの粉末法によるＸ線回折試験結果で、両試料とも主要鉱物組成系は$M-CMS-M_2S$系であり、計算結果（表５－２）と一致した鉱物構成である。また、フォルステライト，モンチセライトの含有量も、回折図のピーク高さと計算値が大略相関していることが判る。

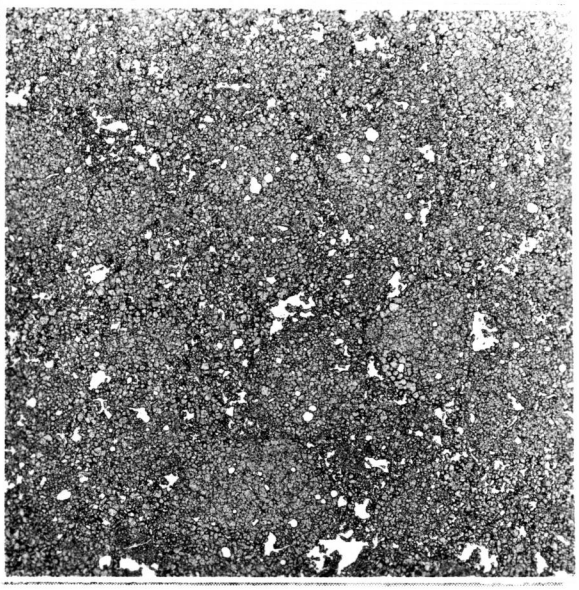


図５－１　試料Ａの顕微鏡組織
（Open Nicols ×10）

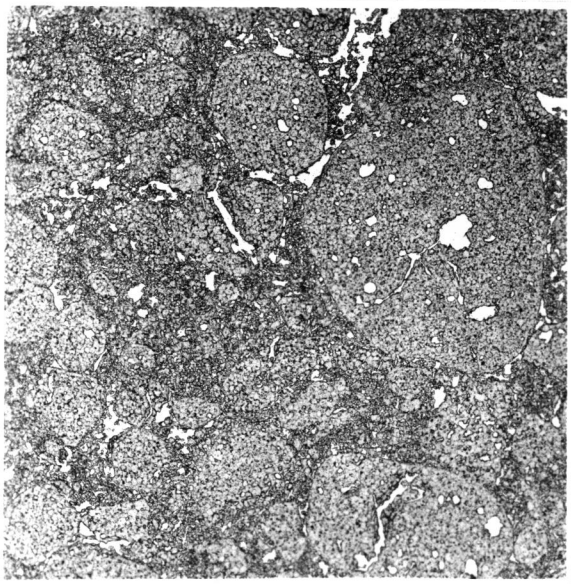


図５－２　試料Ｂの顕微鏡組織
（Open Nicols ×10）

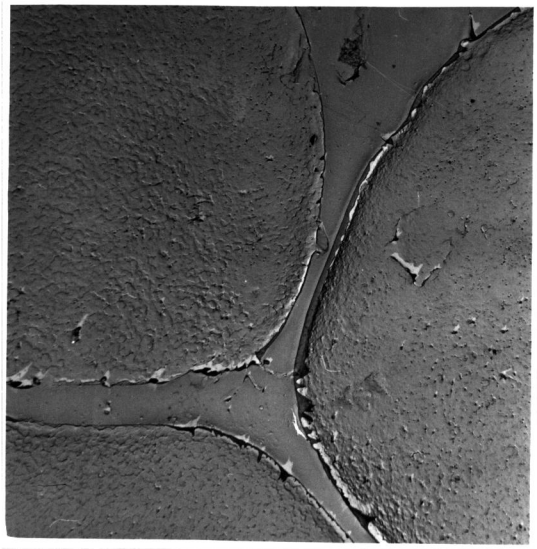


図5－3　試料Aの電子顕微鏡写真例
（50%HF×3Sec ,×3000）

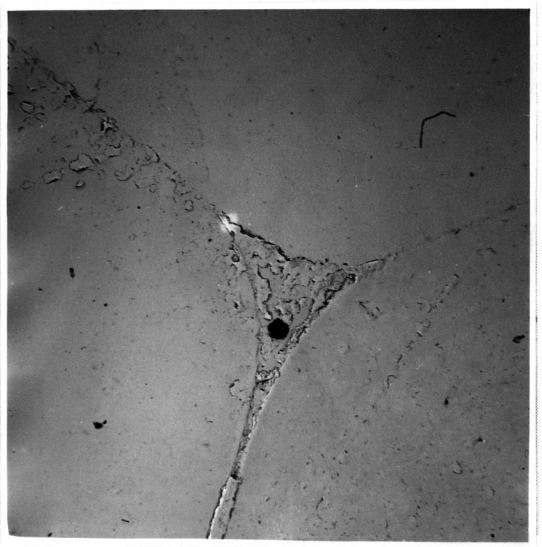


図5－4　試料Bの電子顕微鏡写真例
（50%HF×3 Sec ×3000）

表５－１　供試レンガの物理的性質と化学組成

		A	B
嵩比重		2.77	2.88
見掛比重		3.48	3.48
見掛気孔率（％）		20.3	17.2
圧縮強さ（kg）		589	624
荷重軟化点（2kg）T_2℃		1690	＞1750
再加熱収縮率（1700℃×10hr）％		3.01	0.25
加熱膨張率（％）	500℃	0.54	0.60
	1000℃	1.25	1.33
	1500℃	2.10	2.03
化学組成（％）	Ig-loss	0.41	0.40
	SiO_2	5.06	2.66
	Al_2O_3	0.30	0.53
	Fe_2O_3	0.33	0.25
	CaO	1.19	0.92
	MgO	92.28	95.22
	Total	99.57	99.98

表５－２　供試レンガの鉱物組成とミクロ組織

			A	B
鉱物組成(%)	ペリクレース（MgO）		86.5	92.5
	フォルステライト（$2MgO.SiO_2$）		9.4	3.9
	モンチセライト（$CaO.MgO.SiO_2$）		3.3	2.6
	スピネル（$MgO.Al_2O_3$）		0.4	0.7
	マグネシオフェライト（$MgO.Fe_2O_3$）		0.4	0.3
顕微鏡観察	ペリクレース	結晶粒大（μ）	10～80	50～120
		着色	淡黄色	無色
	シリケートの状態		微晶のフォルステライト、モンチセライトがペリクレース間隙に分散	Aと同様であるが、シリケートの結晶粒は大きい。
	気孔の分布		粗粒に比べマトリックス部分に多い。	

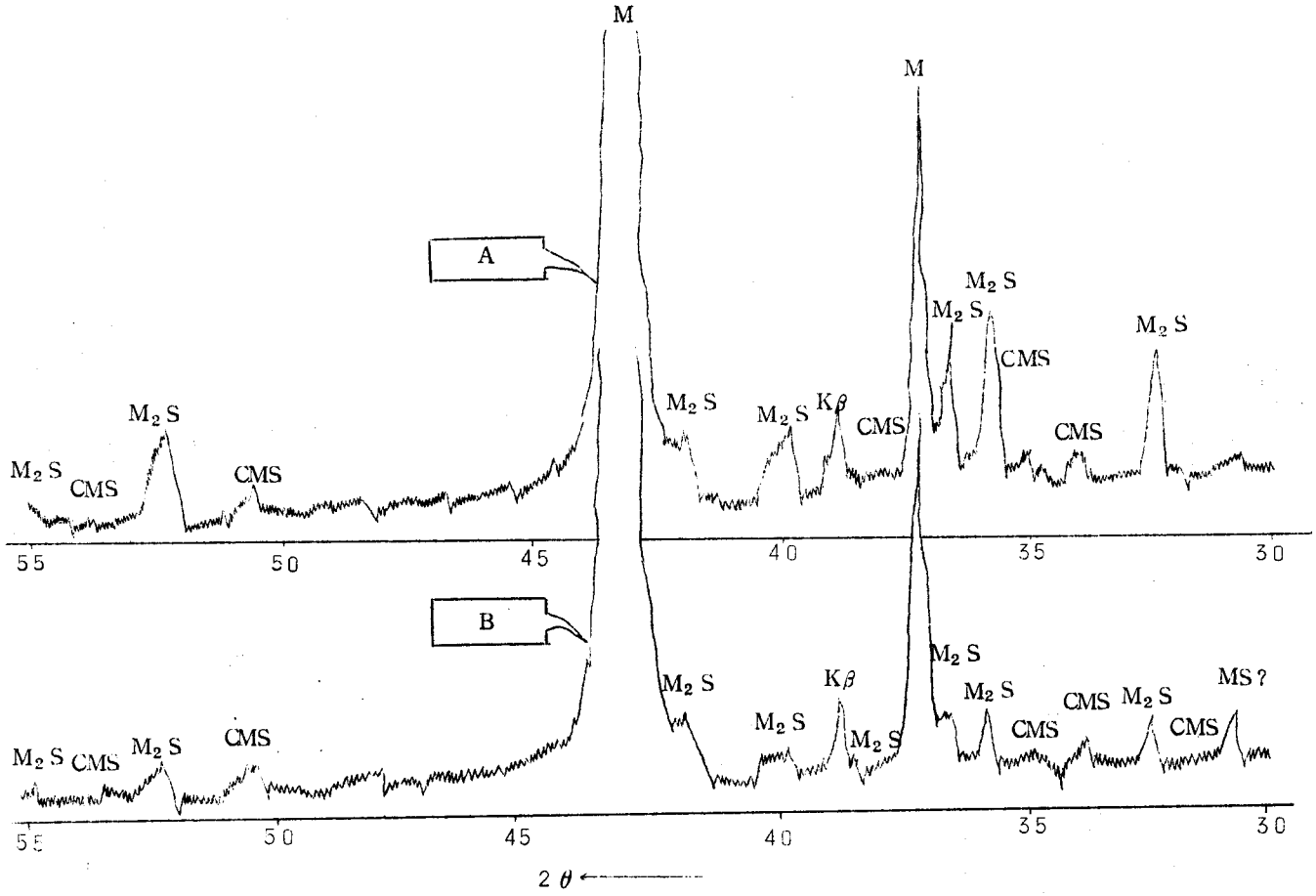


図5－5　供試試料のX線回折結果（CuKα）

第３節　実験方法と測定結果

1.　方法と装置

田所式荷重軟化点測定装置を用いて、ＪＩＳ－Ｒ－２２０９　に準じた方法で、１～３０㎏の範囲の各種荷重下での試料の変形率あるいは破壊温度を測定した。すなわち、試片上下面に圧縮荷重をかけ、一定速度（６℃／min）で昇温して温度と変形率の関係を調べた。

試片は、２０φ×３０㎜の円柱形のものを原レンガから切出し、同一条件下での２回の繰返し測定に供した。

田所式荷重軟化点測定装置の構造[5]は図５－６のとおりで、炉内雰囲気は１０００℃以上では還元性である。荷重用炭素棒など測定系の膨脹による測定値の誤差も予想されるが、[9]当実験では試片の破壊温度の測定に重点をおいたので、炭素棒などの膨脹補正は施していない。

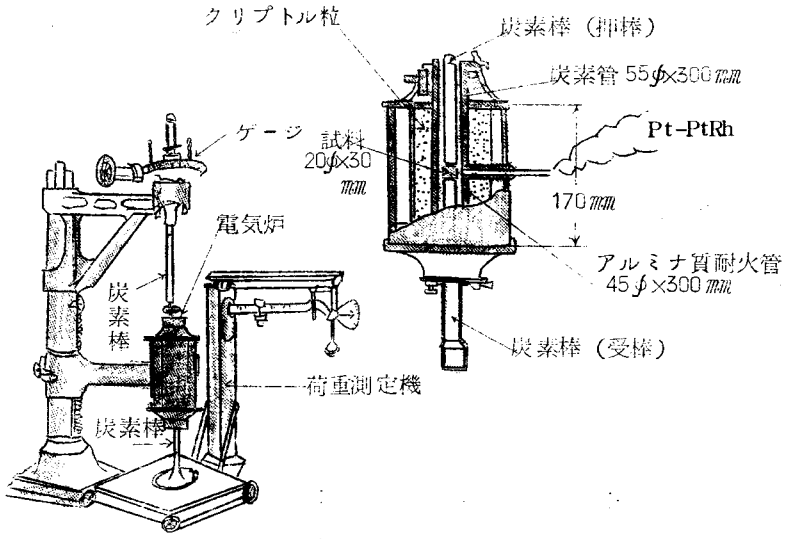


図５－６　田所式荷重軟化点測定装置の構造図

2. 測定結果

A，B両試料についての各荷重下での測定結果は表５－３に総括したとおりである。荷重２，５，１０，および２０㎏/㎠の場合の代表的な変形曲線を図５－７，－８に示したが、５㎏/㎠以上の荷重では、変形開始と破壊の温度は極めて接近していることが判る。なお、破壊温度（T_4）とは、極端に急激な変形により、殆んど瞬間的に試片が破壊されたときの温度である。

表５－３　各荷重下での変形および破壊温度

		A			B		
実測温度（℃）※		T_1	T_2	T_4	T_1	T_2	T_4
荷重値（㎏/㎠）	1	1620	1710	T_3 >1750	1640	>1750	—
		1620	1720	T_3 >1750	1650	>1750	—
	2	1530	1650	1700	1610	>1750	—
		1540	1630	1690	1630	1700	T_3 1750
	5	1470	1600	1600	1470	1560	1560
		—	—	—	1470	1560	1560
	10	1340	1370	1370	1360	1380	1380
		1340	1365	1365	1440	1470	1470
	15	1300	1300	1300	—	—	—
		1300	1320	1320	—	—	—
	20	1320	1340	1340	1350	1355	1355
		1260	1270	1270	1350	1360	1360
	30	1290	1295	1295	1380	1420	1420

※　荷重軟化点　　T_1　：　変形開始温度

T_2　：　２％変形温度

T_3　：　２０％変形温度

T_4　：　破壊温度

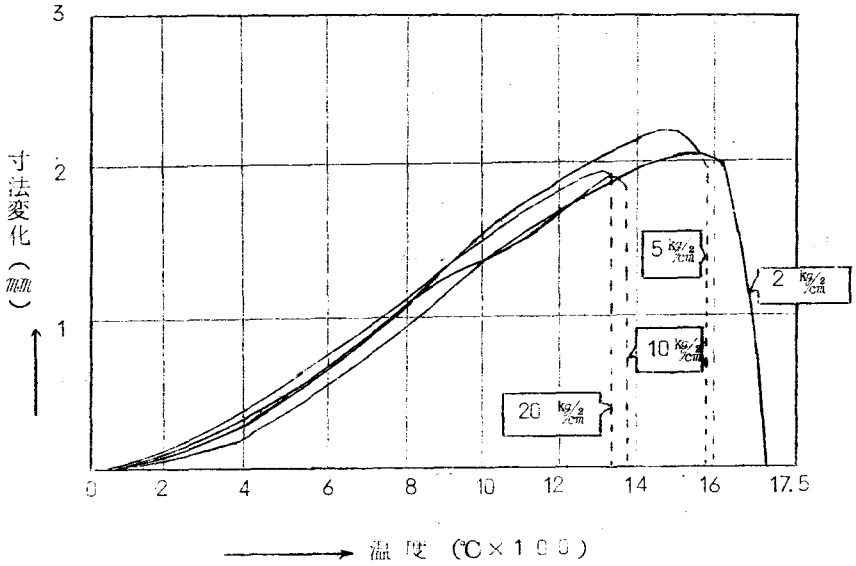


図５－７　各荷重下での変形曲線（試料Ａ）

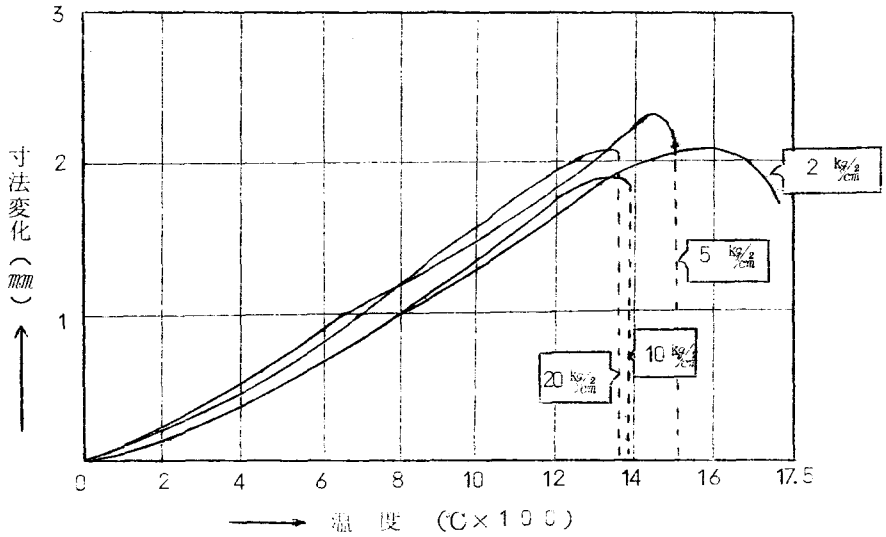


図５－８　各荷重下での変形曲線（試料Ｂ）

3. 供試後試片のミクロ組織

荷重軟化試験での試片の変形，破壊とそのミクロ組織の関係を調べるために、以上の供試条件の中で代表的な条件と考えられる、荷重5㎏および20㎏での破壊後試片、ならびに荷重2㎏下での変形後（T_2点付近）徐冷した試片について、A，B両試料を対象にミクロ組織を調べた。

図5－9は比較的低倍率（×10）でのミクロ組織写真で、原レンガの組織は、粗粒とマトリックスの境界の判別が困難な程度によく焼結しているが、2㎏の荷重下で一部変形したものでは、粗粒とマトリックス間に間隙（亀裂）の生成が若干認められ、さらに5㎏および、20㎏の荷重下で破壊をうけた試片では、粗粒とマトリックスの間隙が明瞭となって、破壊の過程において粗粒とマトリックスの間の結合が消失していることが確認された。

また、破壊後試片のミクロ組織の特徴として、粗粒は変形あるいは破壊をうけず、マトリックスのみが変形し、結晶粒が分散している。図5－10は破壊後試片のマトリックス部分と粗粒部分のミクロ組織を比較したものである。

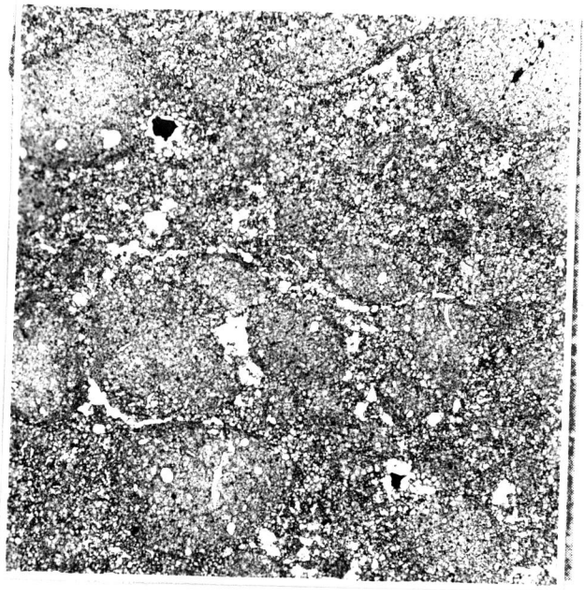
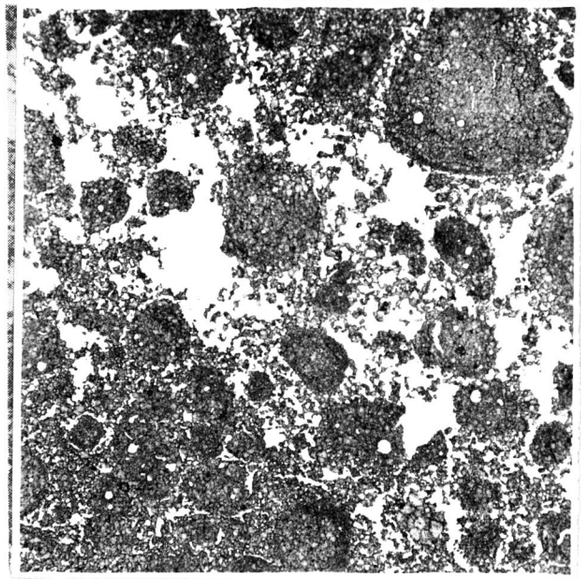
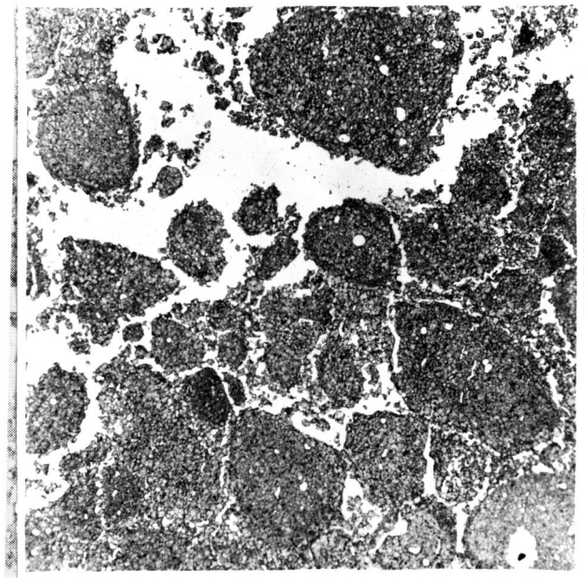
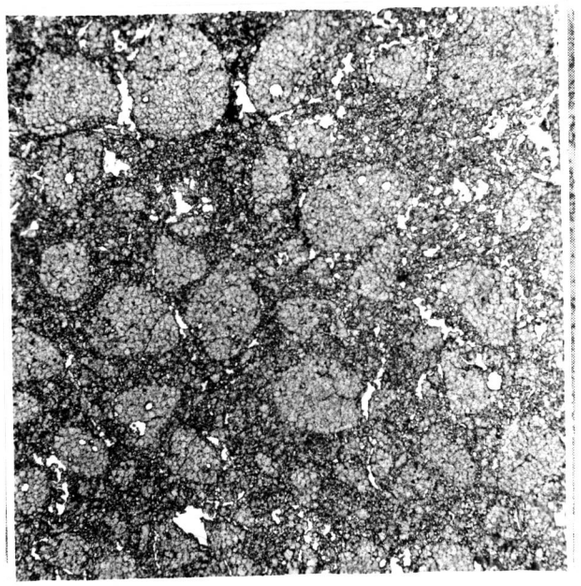
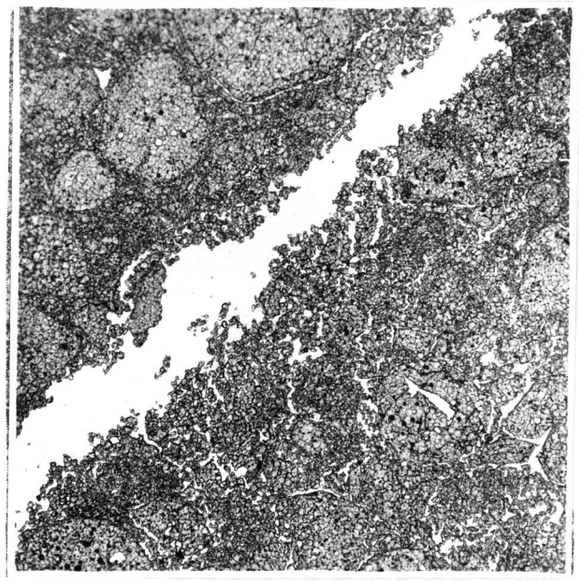
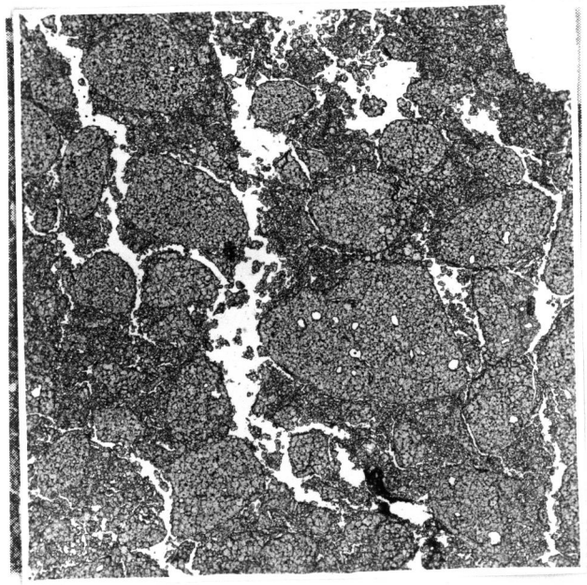
	2Kg/cm²荷重下での2%圧縮後試片	5Kg/cm²荷重下での破壊後試片	20Kg/cm²荷重下での破壊後試片
試料A			
試料B			

図5－9　荷重　2Kg/cm², 5Kg/cm², 20Kg/cm² による荷重軟化試験後試片のミクロ組織（Open Nicols ×10）

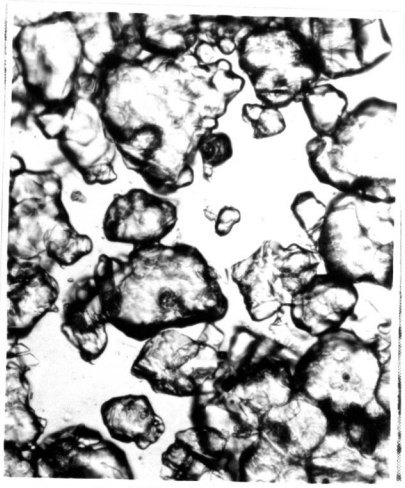
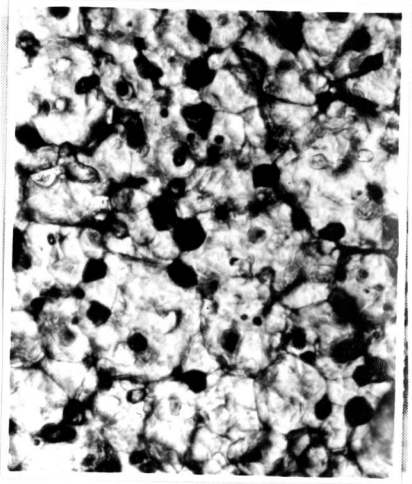
部位 / 試料	マトリックス部	粗粒部
試料A		
試料B		

図5－10　20Kg/cm²荷重による破壊後試片のミクロ組織
（Open Nicols ×150）

第4節　考　　察

1. 変形および破壊の温度と荷重の関係

以上の実験結果によると、当然予想されたことではあるが、変形開始温度（T_1），破壊温度（T_4）のいずれもが荷重の増加とともに低下している。図５－１１，－１２はそれぞれ変形開始温度（T_1）および破壊温度（T_4）と荷重値の関係をプロットしたもので、両図から次の諸点が判明する。

① T_1，T_4 ともに荷重の増加とともに低下する。

② 荷重２～１５％の範囲では、荷重の増加に対して大略直線的に T_1，T_4 が比較的急激に低下する。荷重１５％以上では、荷重の増加に対する T_1，T_4 の低下は緩かで、大略一定の温度を示している。

③ 荷重値の増加とともに、破壊温度と変形開始温度の差（T_4 － T_1）は小さくなる。すなわち、変形開始後急激に破壊が起る。

図５－１２は、供試マグネシアレンガの１３００～１７００℃ の温度範囲での熱間圧縮強度曲線を示すものでもある。図５－１２から判るように、A試料は約１３００℃で、B試料は約１４００℃で急激な強度低下を起す。これには後述の液相の生成が関連していると考えられる。製鋼用炉の炉内温度は通常１５００℃以上であるから、この種のマグネシアレンガの使用条件下での熱間強度は、炉内近辺では精々１０％の低強度であることが判る。

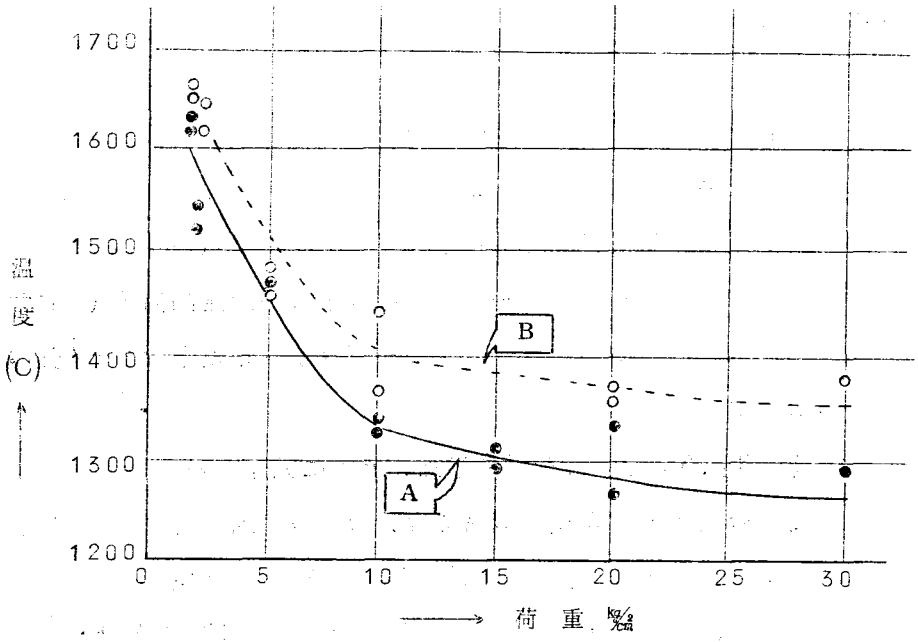


図5－11　荷重と変形開始温度（T_1）の関係

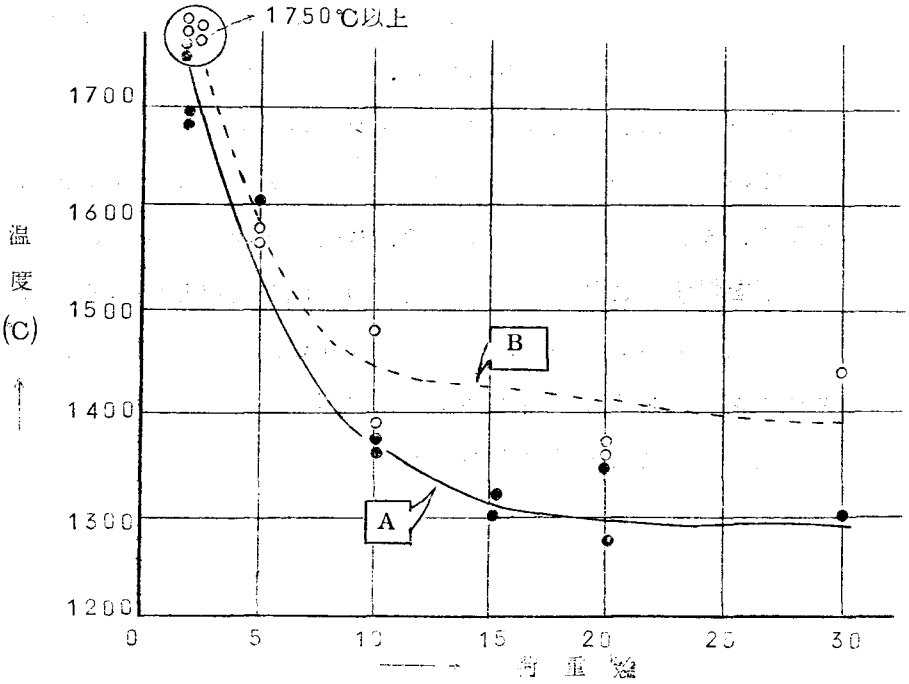


図5－12　荷重と破壊温度（T_4）の関係

2. 熱間での変形および破壊の機構

今回の実験結果から、1～30㎏の範囲の圧縮荷重下での供試マグネシアレンガの変形および破壊の状態は、荷重値の大小により、若干異ることが予想される。すなわち、約15㎏の荷重値を境界として低荷重域と高荷重域で変形，破壊の性状が異るようである。

供試マグネシアレンガのミクロ組織は、粗粒およびその間隙を充填するマトリックス部分（微粒部分）よりなる。これらをさらにミクロに観察すると、冷間ではペリクレース結晶とシリケート結晶の混合物で、各結晶粒が相互に結合されている。その結合方式としてはペリクレース／ペリクレース結合（P－P結合，ダイレクトボンド）、ペリクレース／シリケート結合（P－S結合）およびシリケート／シリケート結合（S－S結合）の3種類が存在し得る。顕微鏡および電子顕微鏡によるミクロ組織の観察結果でも、上記の3種類の結合状態が認められる。

塩基性レンガのミクロ組織が荷重軟化点その他の熱間強度に影響する例は、たとえばクロマグ系レンガにも認められる。[10] 荷重下での温度上昇にともなうマグネシアレンガ試片内のミクロ組織の変化を考えると、まず温度がある一定値に達すると液相が生成し、さらに温度が上昇すると液相量が増加し、その性状（化学組成，粘性，表面張力など）も変化する。低荷重域で変形がおこるのは、液相生成温度以上すなわち組織内に液相を含有した状態に達してからと考えられる。（この種のマグネシアレンガの液相生成温度は後述するように1380℃以下である。）すなわち、荷重1～15㎏の低荷重域では、レンガは塑性変形あるいは粘性変形を示して後、破壊されるものと予想される。液相と固相（大部分がペリクレース結晶粒）の混合物の変形、破壊である。

他方、約15㎏以上の高荷重域では変形と破壊がほとんど同時にお

こっており、その温度も低い。すなわち、低温度、高荷重域では、固相を主体としたBrittle Materialとしての変形、破壊がおこっており、液相が関与する割合は極めて少いといえる。

これらの変形と破壊の機構を、上述のミクロ組織との関連から考察すると、図5－9にみられるように変形、破壊はレンガ組織内の粗粒とマトリックスの境界における両者の離間から始まる。そして粗粒部分は殆んど変形あるいは破壊をうけることなく、マトリックス部分の結晶粒間で破壊が進行する場合が大部分である。

このことは、マグネシアレンガの熱間荷重下での変形破壊に対して、マトリックスと粗粒の結合の強さおよびマトリックス内の結晶粒間の結合の強さが重要な役割を果していることを示すものである。したがって、熱間荷重下で強度の高いマグネシアレンガを得るには、マトリックス部分の補強について検討する必要がある。

マトリックス部分においてむしろ選択的に変形破壊がおこる理由の一つとしては、焼結による結晶粒間の結合強度がマトリックスでは粗粒に比べて低いことが予想される。すなわち、両者の鉱物組成は同一と考えることができるが、粗粒部分はクリンカー製造時とレンガ製造時の二回に亘る焼結過程を経ており、気孔率も低いからである。粗粒が球状であることも、もう一つの理由と考えられるが、この点についてはさらに検討を要する。

さらにミクロに考察するならば、先述のP－P結合、P－S結合、S－S結合の変形、破壊に対する挙動が注目されるが、上述の供試後試片ミクロ組織観察にみられるように、粗粒およびマトリックスの構成単位であるこれら結合間の差は明確に現われていない。ただし、シリケートは高温では液相となるので、P－S結合、S－S結合の消失が容易におこることは十分予想できる。したがって、P－P結合（ダイレクトボンド）が熱間の強度を高める上に必要であるといえる。

なお、ダイレクトボンドの生成をはじめ、ミクロ組織におけるペリクレースとシリケートの分布状態を決定する重要因子に、熱間での両者の濡れ性状がある。今回の電子顕微鏡観察の結果によると、シリケート（フオルステライト－モンチセライト系）をはさむペリクレース間の二面角(Dihedral Angle)は２５～３０°と推定された。

3. 熱間における液相生成の影響

マグネシアレンガの荷重軟化点に対して、熱間で生成する液相が大きな影響を与えるであろうことは、すでにRait[11] が予言しているとおりであり、またBirch[12]がMgO 83～93% の範囲の各種マグネシアレンガについて実験した結果からも予想される。またAllison等[13]は砂とヒマシ油の混合物についてモデル実験をおこない、液相（ヒマシ油）の増加が強度低下をおこすことを示しているが、熱間での荷重軟化点と液相量の関係を直接調査した例はないようである。

供試マグネシアレンガは、化学組成的には$MgO-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$系、鉱物組成的には$M-MA-MF-CMS-M_2S$系に属する。液相生成の問題をこの成分系に限定して考察することは、極微量の不純物の影響を無視すれば充分妥当な扱い方である。

５成分$MgO-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$系のマグネシア耐火物を対象とする熱間での液相生成量の計算には、必ずしも充分な基礎データが得られているわけではないが、１９６０年Solacolu[8]が擬４成分$M-MA-M_2S-C_2S$系での液相量の計算法を過去の各種平衡状態図を用いて作成し、さらに擬５成分$M-MA-MF-M_2S-C_2S$系についても近似計算法を報告しているので、以下の液相生成に関する諸データおよび計算はこの報告を基礎とした。

供試マグネシアレンガの液相生成温度を考えると、表５－４の擬４成分$M-MA-CMS-M_2S$系の共晶点は１３８０℃である。

実際には少量のFe−oxideの影響を考慮する必要があるが、高温ではウスタイト(FeO)としてMgOへの固溶が考えられるので、Fe−oxideの影響は供試マグネシアレンガのごとく、その存在量が少い場合には無視することができる。したがって、供試マグネシアレンガの液相生成温度は1380℃付近と推定される。

つぎに、レンガ中に熱間で生成する液相量を計算すると表5−5のようになる。表5−5は、供試レンガ(M−MA−MF−M_2S−CMS系)について計算可能な各温度での液相生成量の近似値をSolacoluの作成したグラフから求めたもので、この計算結果に関する限り、両試料の液相量には大きな差はないと考えられる。ただし液相の組成は当然異ることが予想されるので、その性状(粘性、表面張力)の差は考慮しておく必要がある。

図5−13は、表5−5と図5−12を用いて熱間での圧縮破壊荷重値とその際の生成液相量の関係を求めたものである。さらにJIS−R−2209の荷重軟化点測定条件である2㎏の圧縮荷重値の場合、破壊がおこるのは15%前後の液相量に達した場合であることが、図5−13から推測できる。

生成する液相の性状が強度に影響することも注目される。たとえば、Allison等[13]が固体球状粒を粘性流動性液体で結合した場合の強度が、下式のように液体の表面張力に比例することを示していることからも予想できる。

$$F = (\pi\gamma/4R)\left[\frac{(1+x)-\sqrt{1-x^2}}{x}\right] \quad (\mathrm{dyne}/\mathrm{cm}^2)$$

ただし、γ：表面張力，R：粒半径，x：球の接触を示すパラメーター

上式からは、粒径(結晶粒大)の強度におよぼす影響も大きいことが判る。

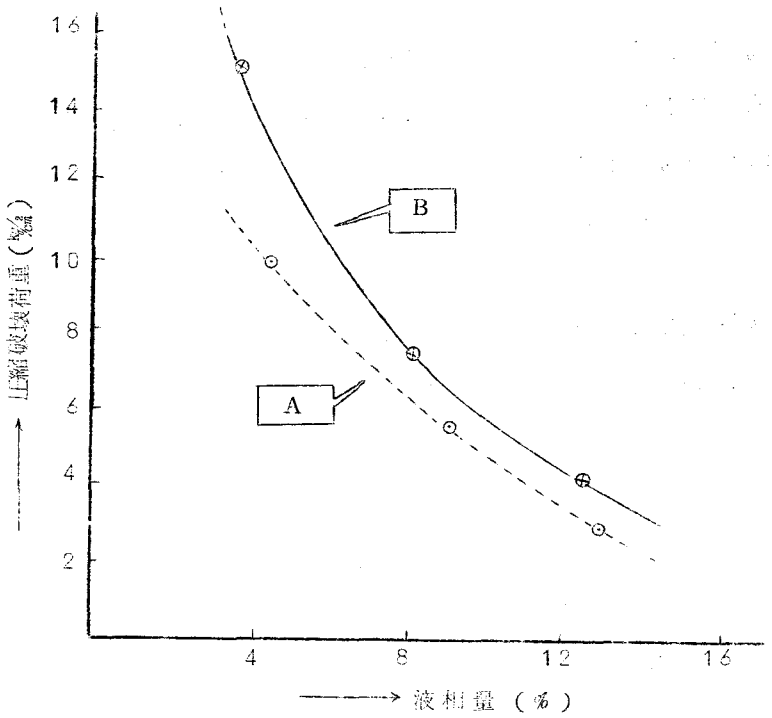


図５－１３　液相量と圧縮破壊荷重値の関係

表５－４　MgO–MgO.$A\ell_2O_3$–2MgO.SiO_2–2CaO.SiO_2系の不変点[8]

成分系※	不変点	MgO%	CaO%	$A\ell_2O_3$%	SiO_2%	M.P.(℃)
M-MA-M_2S-CMS	γ_1	21	29	21	29	1380
M-MA-CMS-C_3MS_2	γ_2	20	32	22	26	1365
M-MA-C_3MS_2-C_2S	γ_3	20	33	22	25	1387

※ M:MgO，A:$A\ell_2O_3$，S：SiO_2，C：CaO

表５－５　供試マグネシアレンガの液相生成量（計算値）※

		A	B
液相量(%)	1400℃	4.5	3.9
	1500℃	9.5	8.1
	1600℃	13.0	12.6

※ Solacolu の方法[5]による

4. 荷重軟化点の試験条件について

概説においてのべたように、現在の標準測定法は、2㎏あるいはこれに近い荷重値を用いているが、荷重軟化点の測定目的や供試レンガの材質に応じて、使用する荷重値も当然変えるべきであると考えられる。

実験結果にもみられるように、最近の比較的高純度のマグネシアレンガ（焼成温度も高い）の場合、2㎏荷重での荷重軟化点の測定はレンガの品位評価上十分な測定条件ではない。すなわち、この場合T_2点が１６５０℃以上あるいは１７００℃以上の場合が多く、各種の類似試料間の判別が難しい。さらに、１７００℃以上の測温あるいは加熱は実験技術的にも問題があることが多い。またレンガの実際の使用温度との関係から１３００～１７００℃ 付近の荷重下変形特性を必要とする場合が大部分である。以上のように、マグネシアレンガの荷重軟化点（T_1, T_2, T_3, T_4）が１３００～１７００℃ の範囲内で得られるような荷重値を使用することは、測定結果を品位評価に有効に利用する上に必要である。

以上の実験結果に関する限りでは、１０～１５㎏以上の荷重は、低温度での破壊試験に終る恐れがあるので適当ではないようである。したがって、2㎏以上１０㎏以下の範囲、たとえば５㎏の荷重値は一つの適正荷重値であろう。ただし、この場合に使用する測定装置、試片寸法には特別な考慮も必要で、たとえば市販のエンデル式装置では試片の受圧面を３０㎜φ程度（従来は５０㎜φ）にする必要があろう。

いずれにしても今後のマグネシアレンガあるいは類似の耐火物の荷重軟化点の測定法については、その荷重値をさらに検討することが必要である。

第5節　結　　論

代表的なマグネシアレンガ2種類について、1～30㎏の範囲での圧縮荷重による荷重軟化試験をおこない、荷重値のレンガ試片変形および破壊におよぼす影響を調べ、同時にミクロ組織との関連を考察した。

当実験ならびに実験結果に基く考察により、従来不明であった以下の諸点を明かにすることができた。

① 荷重値の増加とともに変形開始温度（T_1）、破壊温度（T_4）はともに低下するが、同時にT_1点とT_4点が接近する。

② 荷重値約15㎏を境界として変形、破壊の性状が異り、液相の影響の大きい高温低荷重域とBrittle Materialとして挙動する低温高荷重域に大別される。

③ 熱間荷重下でのマグネシアレンガの変形、破壊に対してミクロ組織の中のマトリックス部分の影響が大きい。すなわち、変形、破壊は粗粒とマトリックス間の離間に始まり、マトリックス部分の結晶粒間の結合破壊によって進行し、粗粒が変形あるいは破壊をうけることは少い。荷重軟化点の高いマグネシアレンガを得るには、マトリックス部分の補強を必要とする。

④ 液相の増加とともに破壊温度も低下しており、標準条件下（2㎏）で破壊がおこるのは、液相量が約15％前後に達したときであると推定される。この種のマグネシアレンガの熱間強度は1300～1400℃から急激に低下するが、これは液相生成温度と関係がある。

⑤ 荷重軟化点の測定法として現在の標準法には問題があり、特に高荷重値（たとえば5㎏）の採用について検討する余地がある。

引　用　文　献

① E.Cramer, Tonind−Ztg. 25, 706(1901)

② J.W.Mellor, B.F.Moove, Trans.Brit.Ceram.Soc., 15,117(1916)

③ K.Endell, Ber.deut.keram.Ges., 3,4(1922)

④ K.Konopicky, W.Lohre, Stahl u Eisen, 76(12), 749−56(1956)

⑤ 田所，須賀，窯協，49(587)655−67(1941)

⑥ W.Heiligenstaedt,Stahl u Eisen,74(7)402−6(1954)

⑦ R.Rasch, Ber.deut.keram.Ges., 41(1)21−26(1964)

⑧ S.Solacolu, ibid., 37(6)266−76(1960)

⑨ 測定誤差および補正については多数の報文がある。たとえば、

F.M.Clews et al., Trans.Brit.Ceram.Soc., 39,217−24(1937)

J.Baron, Bull.Soc.Franc.Ceram. №14, 2−14(1952)

和田，大庭，耐火物，76集，6−8(1964)

K.Konopicky, Ber.deut.keram.Ges., 41(1)27−37(1964)

⑩ たとえば、

杉田，島田，大庭，耐火物，76集，8−13(1964)

W.F.Ford et al., Trans.Brit.Ceram.Soc., 66(8) 581(1961)

⑪ J.R.Rait.Basic Refractories, p266−91(1950)

⑫ R.E.Birch, J.Am.Ceram.Soc., 24(9)271−80(1941)

⑬ E.B.Allison et al., Trans.Brit.Ceram.Soc., 58(9) 495−531(1959)

第6章　マグネシアレンガの熱間圧縮クリープ

第1節　概　　説

熱間圧縮クリープ試験は、一定温度，一定圧縮荷重下での時間経過に対する試片の変形状況を測定する試験法で、荷重軟化試験と同様に耐火物の熱間荷重下での挙動を調べる方法である。

荷重軟化試験と異る点は、一定温度での変形速度を調べる点で、このため、実際の窯炉における耐火レンガの荷重下での変形率を推定する上に便利である。そして、一定荷重，一定温度における耐火レンガのクリープ変形率を時間の函数として表示することができれば、任意の時間経過に対する変形率が推定できる。この意味で、なるべく単純な、且つ適合性のよいクリープ特性式を見出すことが、クリープ実験の一つの大きな目的である。

マグネシア系耐火物についての熱間圧縮クリープ実験の報告は、後述するように極めて少なく、また決定的なクリープ特性式も得られていない。

本章で述べる研究結果は、代表的な焼成マグネシアレンガ3種類についての標準的使用温度（１６００℃）における荷重0.5～2.0㎏/㎠での熱間圧縮クリープ実験の結果で、特にクリープ特性式を見出すことに重点をおいた。

第2節　過去の諸研究について

耐火物の熱間圧縮クリープの測定は１９５０年頃からおこなわれ、各種の報告[1]が発表されているが、その大部分は$Al_2O_3-SiO_2$系のいわゆるシャモットレンガあるいは高アルミナレンガを対象とするものであった。それらの諸研究においてはレオロヂーの適用も試みられているが、複雑なクリープ特性式によっても満足すべき適合性と再現性が得られぬ場合が少くない様である。これは耐火物が、一部の高純度特殊耐火物を除けば、多成分多相の非均質固体であり、しかも多数の気孔を内包する複雑な性状の固体材料であるからであろう。

耐火物の熱間圧縮クリープに影響する各種要因の中で、供試耐火物の材質要因以外の主要な要因は時間、荷重および温度である。Kingery[2]によると、耐火物などセラミックスの熱間クリープは図６－１Ⓐのように分類され、またその変形特性は荷重および温度の増加により図６－１Ⓑのように変化することが一般的にいえる。すなわち、温度，荷重の変化によって耐火物の変形特性は、少くとも見掛け上著しく異ることが予想され、したがってそのクリープ特性式も異った表示形を必要とすると考えられる。

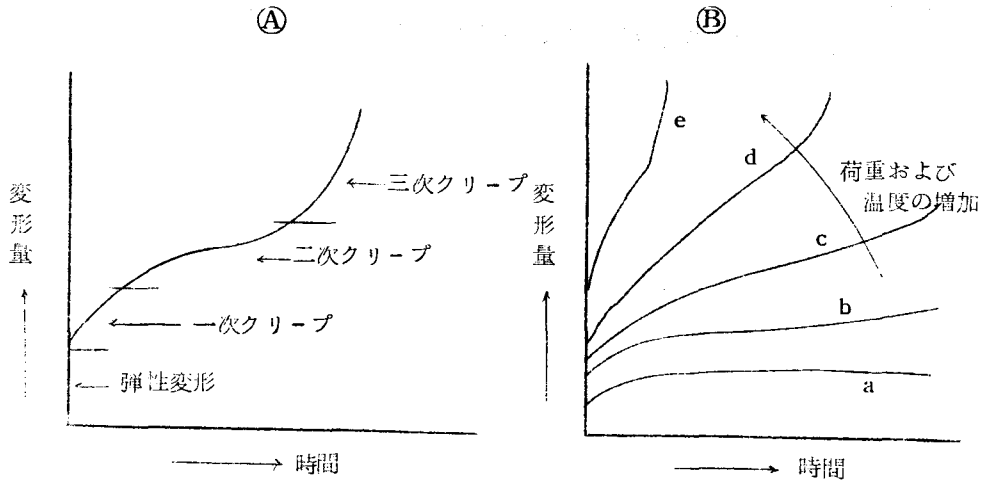


図６－１　耐火物の熱間クリープ特性[2]

Harder および Kienow[3] によると、時間と荷重下変形率の関連を最もよく表現しているのは（６－１）式で、これは主として Al_2O_3-SiO_2 系耐火物を対象とする諸実験に基くものである。

$$\varepsilon = c\,t^{0.44\sim0.48} \sim c\sqrt{t} \quad \cdots\cdots (6-1)$$

ε ：変形量

c ：常数

t ：時間

また、荷重の影響は一般的に次式で表示できる。[3]

$$d\varepsilon/dt = \sigma^n \quad \cdots\cdots (6-2)$$

σ ：荷重

n ： 0.5～2.2 （材質、温度によってはさらに大となる）

$d\varepsilon/dt$ ：変形速度

耐火物の材質がクリープに影響することは当然で、液相の生成量やその粘性、表面張力あるいはミクロ組織内での各相の分布などが重要な因子であろう。この点については、鈴木[4]による焼結とクリープの関連についての興味ある考察がある。

マグネシア系耐火物の熱間クリープ特性についての研究は極めて少く、海外では純粋な MgO を対象としたものが報告されている。すなわち、Hulse 等[5] は単結晶マグネシアについて１０００℃付近の低温クリープを、Cummerow[6] も同じく単結晶について高温クリープを研究している。また、多結晶体マグネシアについては Wygant[7]，Vasilos 等[8] の研究があるが、製鋼炉用マグネシア系耐火物についての研究は見当らない。我国では、最近桂等[9] により１３００℃付近での低温クリープが研究されているが、１６００℃付近の製鋼炉用マグネシアレンガについての高温クリープ実験は本研究が最初の試みであろうと考えられる。

第3節　実験方法と結果

1.　供試レンガの性状

試料はいずれも海水マグネシアクリンカーを原料とする焼成マグネシアレンガで、その代表的品質特性値は表1のとおりである。A，Bは同一化学組成であるが、レンガ製造時の成形条件を異にするもので、このため物理的性状は同一ではない。

表6－1　供試マグネシアレンガの主要特性

		A	B	C
嵩比重		2.81	2.89	2.85
見掛比重		3.43	3.43	3.50
見掛気孔率 (%)		18.0	15.6	18.5
圧縮強さ (kg/cm²)		760	653	451
荷重軟化点 (2kg/cm²) T_2 ℃		1675	1690	＞1700
化学組成 (%)	SiO_2	5.06	5.06	1.82
	Al_2O_3	0.30	0.30	0.57
	Fe_2O_3	0.33	0.33	0.55
	CaO	1.19	1.19	1.34
	MgO	92.28	92.28	95.43
主要鉱物系		$MgO-2MgO.SiO_2-CaO.MgO.SiO_2$	$MgO-2MgO.SiO_2-CaO.MgO.SiO_2$	$MgO-CaO.MgO.SiO_2$

2. 実験方法

供試試片は、試料レンガより25φ×30㎜の円柱状試片を作成して実験に供した。装置には田所式荷重軟化試験装置を使用した。実験方法は、6℃/min の昇温速度で試片を無荷重で加熱し、1600℃に到達後所定の荷重をかけて8 hr 保持し、時間の経過に対する試片の高さ方向の変形率を測定した。荷重は0.5，1.0および2㎏の3種を用いた。

3. 実験結果

A，B，C 3種類のマグネシアレンガについての各条件での熱間圧縮クリープ測定結果を図6－2，－3，－4に示した。時間と変形率の関係を示したものであるが、時間軸は $\sqrt{t}$ 軸としてプロットした。さらに図6－5に各時間経過後の変形率と荷重との関係を示した。

第4節 考　　察

1. 時間と変形率の関係

図6－2～－4は1600℃での各荷重下のクリープ変形率を（時間）$^{1/2}$軸に対応させてプロットしたもので、比較的良好な直線関係を示している。したがって、今回の実験条件の範囲内では、熱間圧縮荷重下でのマグネシアレンガのクリープ特性は、（6－3）式の形で一般的に表示できるといえる。すなわち、この種のマグネシアレンガは、1600℃付近、0.5～2.0㎏程度の荷重下では、時間の平方根に比例するクリープ変形を示すことが判る。

（6－3）式は、先に紹介したKienow—Harderの式[（6－1）式]の修正式といえる。

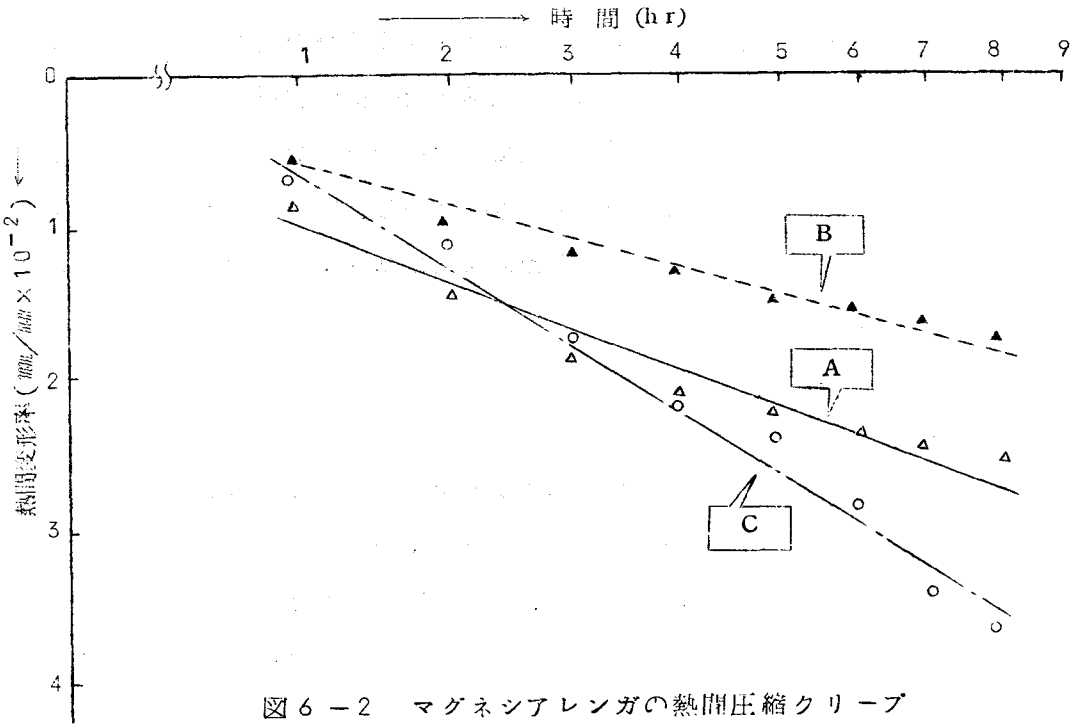


図６－２　マグネシアレンガの熱間圧縮クリープ

（１６００℃×0.5 kg/cm²）

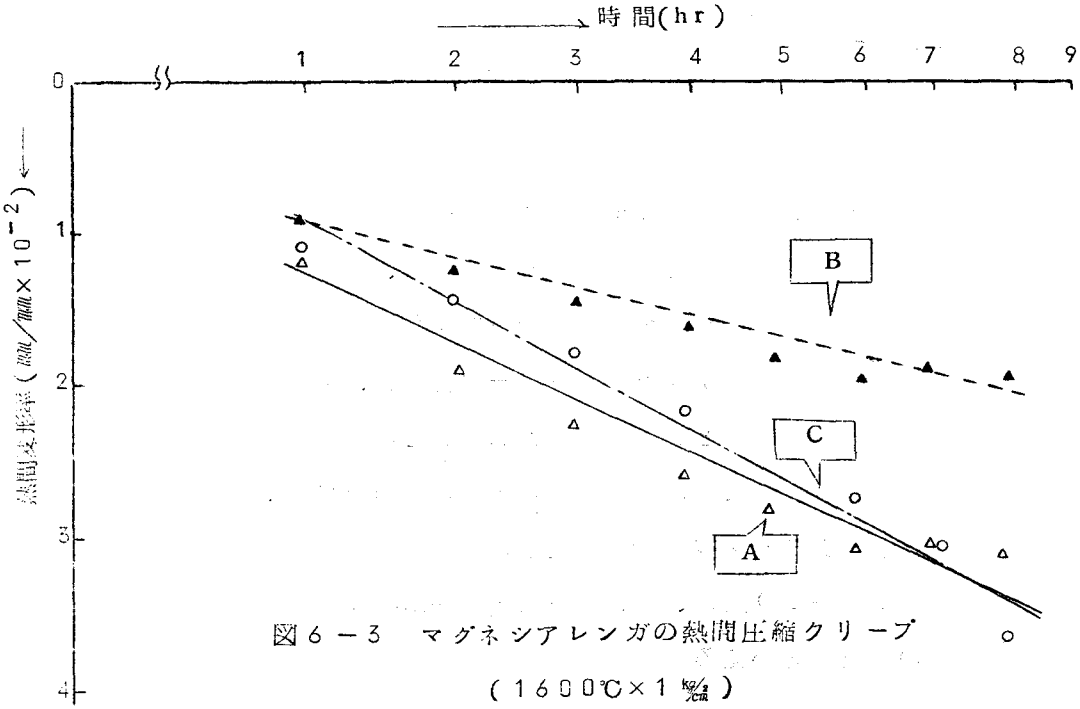


図６－３　マグネシアレンガの熱間圧縮クリープ

（１６００℃×１ kg/cm²）

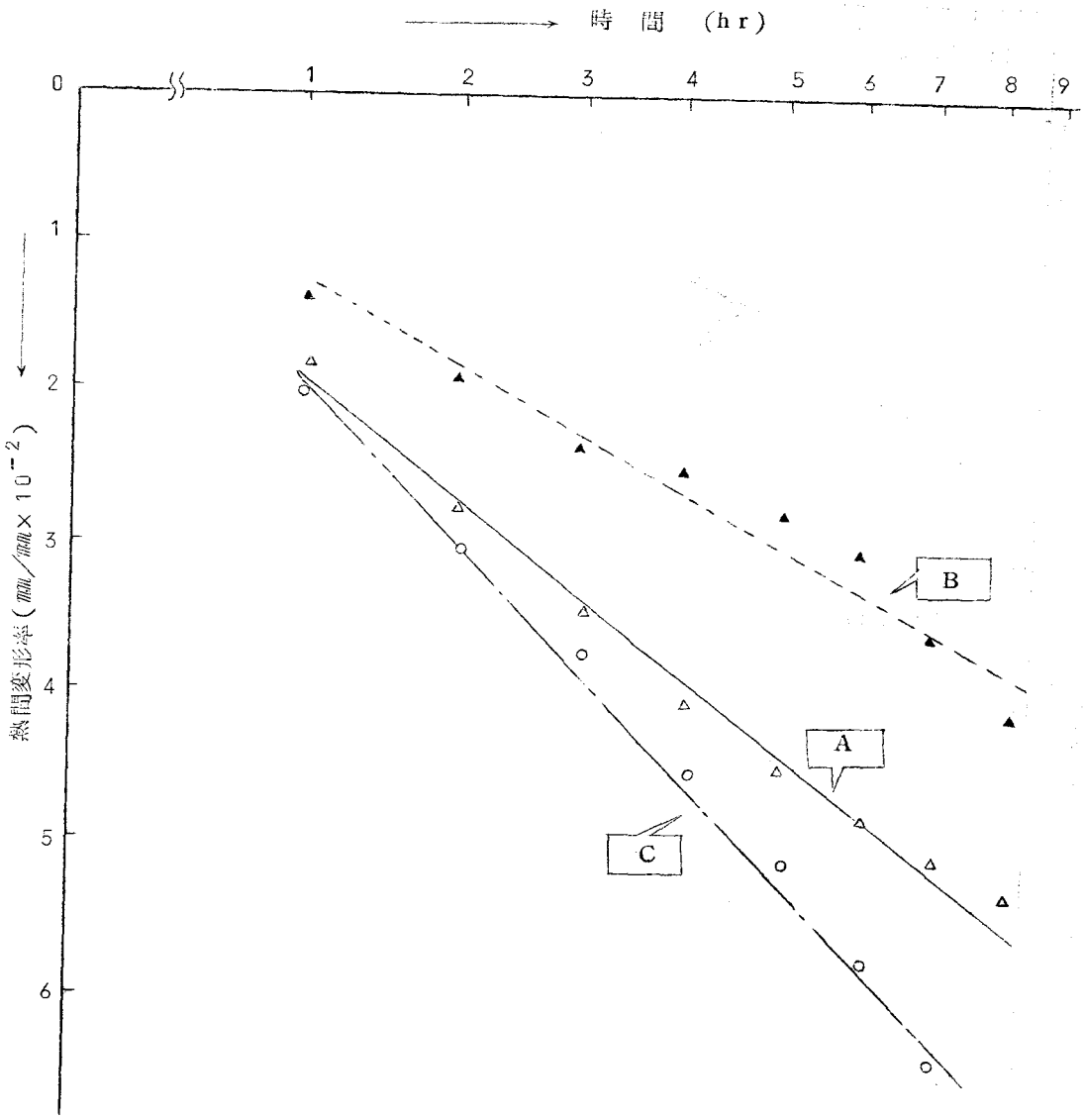


図６－４　マグネシアレンガの熱間圧縮クリープ

（１６００℃×２％）

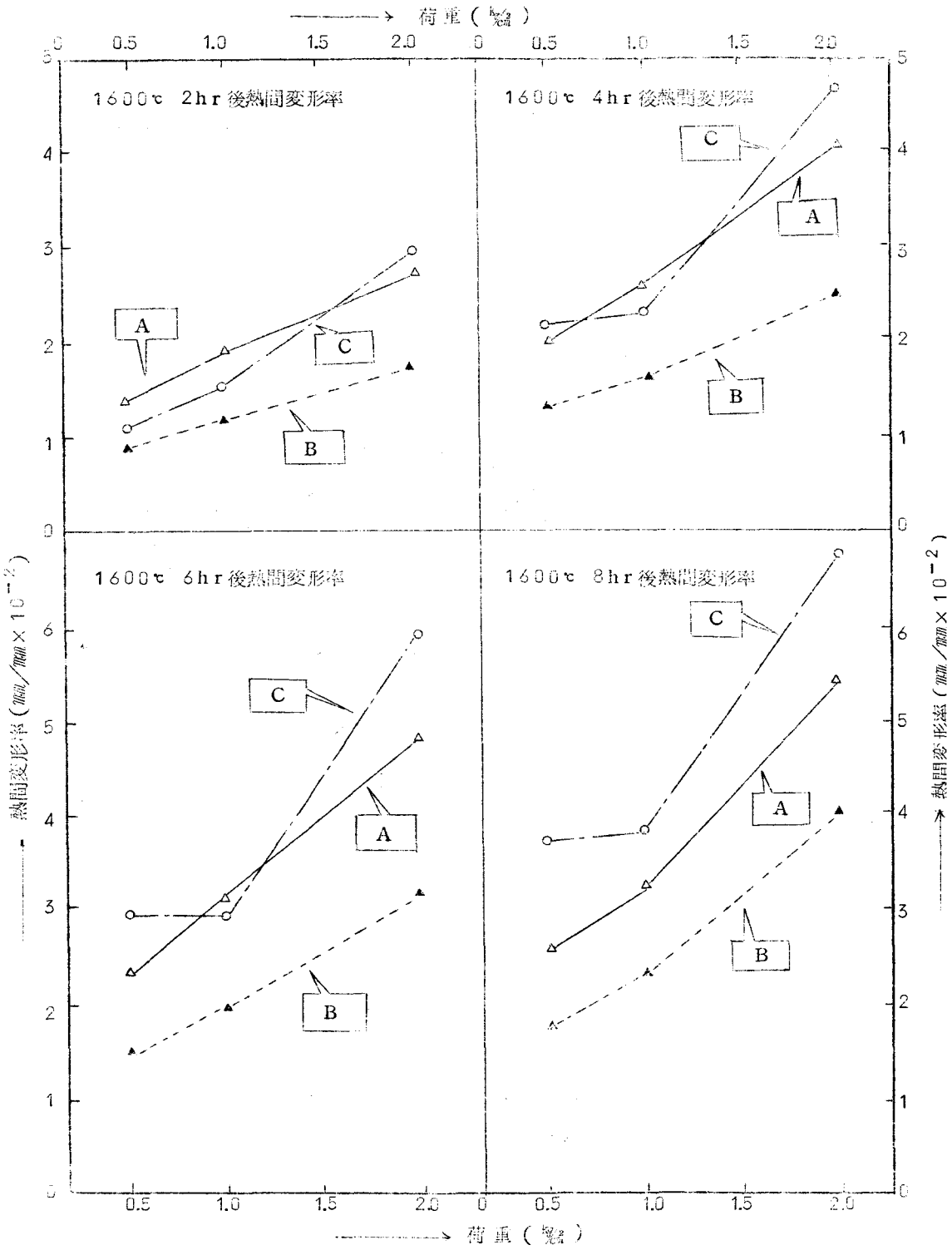


図6－5　荷重と変形率の関係

$$S = K\sqrt{t} + B \quad \cdots\cdots (6-3)$$

S：変形率（mm/mm×10^{-2}）

t：時間（hr）

K，B：レンガ材質，供試条件によって決る常数

実験結果から（6－3）式の定数K，B を各試料について求めると表6－2のようになる。

表6－2　各試料のクリープ特性常数※

荷重		0.5 kg/cm²		1.0 kg/cm²		2.0 kg/cm²	
常数		K	B	K	B	K	B
試料	A	1.21	−0.3	1.38	−0.15	2.20	−0.3
	B	0.55	0.2	0.71	0.25	1.10	0.3
	C	1.33	−0.8	1.43	0.20	2.57	−0.7

※　$S = K\sqrt{t} + B$

この種のクリープ特性を、炉の設計などに利用するためには、さらに長時間のクリープ測定が必要であろう。場合によっては1000hr以上の長時間クリープ測定が必要であるといわれているが、この種の耐火物に関する限り、少くとも現在では、その測定は実験技術的に不可能であると考えられる。したがって当研究のように比較的短時間のクリープ実験結果よりの外挿が必要である。また、レンガの基礎的特性の比較研究手段としては短時間クリープも十分満足すべき実験法であろう。

マグネシアレンガの1600℃でのクリープ変形が$\sqrt{t}$に比例しておることが判ったが、この事実はマグネシアレンガの焼結収縮との関係からも注目される。焼結収縮は、外部よりの荷重が0の場合のクリープ変形ということができる。第3章で示した研究結果によると、焼結収縮に対する時間の影響は次式いごとく$\sqrt[3]{t}$の効果を示す。

$$S = K_T \sqrt[3]{t} \quad \cdots\cdots (6-4)$$

（6－3），（6－4）式を比較すると、無荷重では$\sqrt[3]{t}$に、0.5～2.0㎏の荷重下では$\sqrt{t}$に比例した変形が起ることが判る。いずれにしても、1600℃付近でのマグネシアレンガの変形は、その際の圧縮荷重値が2.0㎏程度以下であれば、精々時間の平方根に比例し、荷重が低下すれば時間の立方根に近い効果で影響するものであることが示された。従来、時間に比例した変形を予想し勝ちであったが、この点は今回の研究により誤りであることが明瞭である。

2. 荷重と変形率の関係

荷重の影響についての定量的な関係を、以上の実験結果から導くことは、供試荷重が0.5～2.0㎏の狭い範囲にあるためその結果を一般化することには問題があると考えられる。

しかし、今回の実験条件の範囲内では、図6－5に示したように大略荷重に比例した変形率を考えることができる。荷重の影響は、その値の大小によって変形特性自体にも大きく影響するものであるが、（6－2）式の主として$A\ell_2O_3-SiO_2$系耐火物を対象とする一般的表示（$d\varepsilon/dt = \sigma^n$）を考えると、今回の実験結果では、極めて近似的ではあるが$n = 1$であるといえよう。

荷重値が変形特性に影響することは、先の考察において時間の影響が荷重の大小により変化することからも判る。すなわち、荷重の増加により、時間の変形率への影響は、おそらく$t^{1/3} \rightarrow t^{1/2} \rightarrow t$のように連続的に変化することが予想できる。

3. 温度の影響と変形の機構

今回のクリープ測定は、すべて1600℃での実験結果であり、温度の影響について直接考察することはできないが、レンガの液相生成

やミクロ組織の見地から考察することはできる。

供試マグネシアレンガは、表６－１のようにいずれもMgO－CaO－$A\ell_2O_3$－Fe_2O_3－SiO_2系よりなり、鉱物組成的にはM－MA－MF－CMS－M_2S 系のいわゆるシリケート・ボンド型である。M－MA－CMS－M_2S 系の液相生成温度は、Solacolu[10] によると１３８０℃であるから、供試温度（１６００℃）では相当量（１０～１３％ と推定される）の液相を生成していたと考えることができる。

液相が共存する場合のマグネシアレンガのクリープ特性に対する温度の影響は、主として温度の上昇に伴う液相量の増加およびその粘性、表面張力の低下によって、結果的には変形率の増加となって現われることが予想できる。

変形の機構をレンガのミクロ組織の面から考察すると、この種の変形はレンガを構成している固相結晶粒（大部分あるいは全部がペリクレース）自体の変形ではなく、液相を結晶粒間隙に保持した状態での結晶粒の流動である。あるいはさらにマクロに考えるとマトリックス部分での流動を主体として、粗粒自身は変形されないまゝでクリープが進行している。このことは、すでに第５章において荷重軟化試験時のマグネシアレンガのミクロ組織の変化の検討の結果からも類推できる。

次に注目されるのは、先に示したクリープ特性式（（６－３）式）がKienow－Harder の式（（６－１）式）に極めて類似していることである。（６－３）式はいわば（６－１）式の修正式にすぎないことが、式の形からは考えられる。

しかし、（６－１）式は$A\ell_2O_3$－SiO_2系の耐火物を対象にした実験結果から得られた式である。したがって、今回の研究結果は、MgO

系耐火物も１６００℃付近の高温荷重下では$Al_2O_3-SiO_2$系の耐火物と同様の挙動を示すことを示唆するものである。これはまた変形の機構にも類似性があることを示すものである。これは従来にない新しい知見である。$Al_2O_3-SiO_2$系は、高温ではムライトと液相（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ +Liq）であり、MgO系は（MgO+Liq）である。　　すなわち、固相結晶も液相も全く両者は異る。しかるにそのクリープ特性は殆んど同一である。この事実は、耐火物の熱間圧縮クリープをその化学組成や鉱物組成とは無関係に固相と液相の混合体として扱ってよいことを意味している。そして固相と液相の分布状態が重要な因子である。

マグネシアレンガの場合、ペリクレースとペリクレースの結合（ダイレクト・ボンド）の存在量などが重要であり、またマトリックス部分の液相量も重要であろう。今回の実験結果において、高純度のレンガ（試料C）が低純度のレンガ（B，C）に比べ大きい変形量を示したのは、クリープ特性が液相の量のみでなく、その分布状態あるいは高温でのミクロ組織によって異るものであることを示している。

第5節　結　　論

3種類の焼成マグネシアレンガについて、1600℃×8 hr の圧縮クリープを0.5～2.0㎏の荷重下で測定し、そのクリープ特性について考察を試みた。

この研究により次の諸点を明かにすることができた。

① 液相を伴った状態でのマグネシアレンガの圧縮クリープ変形は、荷重が0.5～2㎏付近では次式のごとく時間の平方根に比例する。

$$S = K\sqrt{t} + B$$

② クリープ変形速度は荷重値に大略比例して増大する。荷重値の大小により、時間の変形率への影響度も異り、無荷重では焼結収縮に相当するので$\sqrt[3]{t}$に比例し、荷重が増加して0.5～2.0㎏付近になると$\sqrt{t}$に比例する。荷重がさらに増加すれば時間の影響は更に大となることが予想できる。

③ マグネシアレンガの1600℃付近の圧縮クリープ特性はシャモットレンガなど $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物のそれと類似する。これは固相結晶と液相の混合物体としての共通性に基くものである。

④ 熱間のミクロ組織がそのクリープ性状に影響する。

特に液相の分布状態とダイレクトボンドの存在量の影響が大きいことが予想される。

引　用　文　献

① たとえば次の諸研究がある。

K.Konopicky, W.Lohre, Stahl u Eisen, 76(12)749–56 (1956)

G.R.Eusner, W.S.Debenham, Am.Ceram.Soc.Bull., 35, 151–54(1956)

鈴木，京田，山内，窯協， 66(2)27–34(1958)

宮武，仙波，上林，ibid., 70(10)284–88(1962)

② W.D.Kingery, Introduction to Ceramics, p550–51 (1960)(McGraw Hill)

③ F.Harder, S.Kienow, Feuerfestkunde, p110–14 (1960)(Springer–Verlag)

④ 鈴木弘茂，学振１２４委員会講演 (S.39.9.21)

⑤ J.E.Dorn, Mechanical Behavior of Materials at Elevated Temperatures, p313(1961)(McGraw Hill)

⑥ R.L.Cummerow, J.App.Phys., 34(6)1724–29(1963)

⑦ J.F.Wygant, J.Am.Ceram.Soc., 34, 374–80(1951)

⑧ T.Vasilos, et al., ibid., 47(4)203–4(1964)

⑨ 桂，若林， 学振１２４委員会資料No.２７８(S.39)

⑩ S.Solacolu, Ber.deut.keram.Ges., 37(6)266–76(1960)

第7章　平炉炉床におけるマグネシア系耐火物の挙動

第1節　概　　説

マグネシア系耐火物のスラグに対する挙動についてはすでに各種の研究[1]が試みられているが、その本質についての解明は未だ十分ではない。これはスラグ自体が極めて複雑な性状を有する多成分高温液相であり、同じく複雑な性状のマグネシア系耐火物との間の反応過程であるためであろう。この種の研究には耐火物のみならずスラグの本質についての研究が必要で、特にその高温での粘性、表面張力などの物理化学的特性の研究が不可欠である。最近はこの分野の研究も盛んに進められている[2]。

マグネシア系耐火物のスラグに対する挙動を調べる方法としては各種の方法[3]が考えられる。本章で以下に述べるのは、実際の塩基性平炉炉床でのマグネシア系耐火物（マグネシアレンガおよびマグネシアスタンプ）の挙動、特にスラグに対する挙動をその使用後試料の試験結果から研究したものである。

通常の平炉炉床はマグネシアクリカーを用いたスタンプ炉床であるが、本章では最近試みられて好結果が報告されているレンガ炉床[4]をスタンプ炉床と比較しながらマグネシア系耐火物の挙動を研究した。使用中の変質状況と損耗機構を調べ、スラグとの反応機構を考察した。

第2節　供試炉床

1.　使用前レンガおよびスタンプ材の品質

炉床用レンガは海水マグネシアクリンカーを主原料とし、高圧で成形した不焼成マグネシアレンガであり、低気孔率、高強度のレンガである。炉床用スタンプは同じく海水マグネシアクリンカーを原料とし、粗粒と微粒を混合し、苦汁を結合剤として添加して炉床部はランマーでつき固めたものである。

表7－1はそれら使用前炉床材の品質を示したもので、レンガとスタンプの相違点は、前者が$MgO-SiO_2$系で低気孔率であるのに対し、後者は$MgO-CaO-Fe_2O_3$系で比較的気孔率が高いことである。

表7－1　炉床用マグネシアレンガおよびスタンプの品質

		レンガ	スタンプ
嵩比重(g/cm³)		2.90	2.65～2.75
見掛気孔率(%)		9.1✤	15～17
圧縮強さ(kg)		883	350～430
荷重軟化点 T_2(℃)2kg		1600	—
化学組成(%)	Ig.loss	4.46	0.53
	SiO_2	5.16	1.58
	Al_2O_3	0.56	0.07
	Fe_2O_3	0.37	3.93
	Cr_2O_3	0.10	tr
	CaO	0.79	3.30
	MgO	88.50	90.97
ペリクレース結晶大(μ)		5～30	1～10

✤　真気孔率は12～15%に達すると推定される。

2. 使用後炉床

使用後レンガ炉床は、八幡製鉄所第一製鋼工場1号平炉（100t、傾注式）の出鋼口前より採取した。同炉床は昭和36年1月より3月末まで264回の出鋼後に採取したものである。

使用後スタンプは、第三製鋼工場固定式平炉（70t）より250回出鋼後に採取したものである。

第3節　試験結果

1. 外観観察結果

炉床レンガの使用前厚さは230㎜であつたが、採取試料は140～150㎜で、約80～90㎜の溶損をうけている。稼動面は黒色、稼動面から30～50㎜は黒褐色で気泡がみられる。さらに背後は淡緑色である。

使用後、炉床スタンプはいずれも4層からなつており、稼動面より黒色、褐色、黒褐色、淡褐色になつている。

2. 気孔率、圧縮強さ

使用後炉床について見掛気孔率と圧縮強さを稼動面からの一定距離毎に測定した結果を表7－2に示す。スタンプはレンガに比べ気孔率の低下、圧縮強さの増加が著しい。

3. 化学組成の変化

使用後炉床レンガおよびスタンプの化学分析結果を表7－3に示す。レンガの場合は約40㎜の深さまで炉内スラグ成分（SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, CaO）が滲透しており、スタンプの場合は供試試片の

全部に炉内スラグ成分の滲透がみられる。滲透成分の種類によつても、滲透の深さや濃度分布が異る。

たとえば、$A\ell_2O_3$, MnOは稼動面から一定の距離で極大濃度を示している。

いずれにしても、マグネシア系耐火物は実際の製鋼炉内ではスラグを吸収して、その化学組成は著しく変化することが判る。

4. ミクロ組織の変化

ミクロ組織の変化を顕微鏡観察により調べた結果、その特徴はペリクレース結晶粒の成長と新種鉱物の生成であることが判つた。すなわち、使用中の加熱効果により、稼動面付近のレンガではペリクレース結晶粒は50～200μに、スタンプでは50～150μに成長している。

また、炉内よりのスラグ成分の滲透により、その鉱物組成も使用前に比べ変化している。ペリクレースはFeOを固溶してマグネシオウスタイト（(Mg, Fe)O）になり、マグネシオフエライト（$MgO \cdot Fe_2O_3$）も生成している。またモンチセライト（$CaO.MgO.SiO_2$）、フオルステライト（$2MgO.SiO_2$）の量も多くなり、稼動面付近ではカルシウムフエライト（$2CaO.Fe_2O_3$）も認められた。これら鉱物組成の変化は、レンガおよびスタンプとも共通であるが、その変化がレンガでは稼動面から40㎜程度に留つているのが大きな相違点である。

表7－2　使用後炉床の気孔率と圧縮強さ

稼動面からの距離（mm）		15	30	50	75	100
見掛気孔率(%)	レンガ	—	9.6	9.8	9.6	—
	スタンプ	3.6	—	2.8	—	3.0
圧縮強さ（kg）	レンガ	—	1884	656	1066	—
	スタンプ	1674	—	1246	—	1821

表7－3　使用後マグネシア炉床の化学組成（%）

	稼動面からの距離	Ig.loss ❖	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO
炉床レンガ	稼動面	+0.95	4.20	0.20	29.70	1.86	13.62	46.26
	10mm	+2.92	2.80	0.16	36.04	1.60	10.56	47.88
	20	+1.12	6.88	0.95	15.05	1.86	14.87	59.11
	30	+1.23	5.10	1.11	16.24	2.07	9.73	65.23
	40	+0.54	5.40	0.50	10.30	0.74	9.45	72.95
	50	0.82	3.72	0.63	0.79	tr	3.58	90.00
	70	0.73	3.64	0.71	0.79	0.00	3.30	89.82
	110	0.60	3.28	0.77	0.79	0.00	2.85	91.18
炉床スタンプ	10	+0.67	4.30	0.94	26.76	1.13	21.72	42.93
	30	0.07	1.06	0.78	24.71	1.22	16.36	56.57
	50	0.39	1.36	5.35	8.88	2.27	15.55	64.57
	80	0.11	1.39	4.78	5.75	3.04	15.86	69.00
	120	0.63	3.20	4.73	5.40	0.60	16.34	65.99
	160	1.20	2.20	4.70	8.30	tr	14.63	69.80

❖　＋：灼熱増量

第4節　考　　察

1.　マグネシア炉床変質の特徴

使用中に炉床レンガおよびスタンプがうける変質を特徴づけるとつぎの2点となる。

①　焼結の進行と冷間強度の増加

②　スラグの吸収による化学組成、鉱物組成の変化

①の変質は使用中の高温加熱による焼結（ペリクレースの結晶成長を含む）に加えて、②の変質の影響（侵入スラグの焼結促進作用）をうけて起つていると考えられる。②の変質は使用中の炉内スラグの滲透に基くものであるが、炉床よりのMgO　の溶出も予想できる。炉床内に滲透するスラグ成分は、Fe－oxide，SiO_2，~~Al_2O_3~~，Al_2O_3，MnO，CaO で，いずれもマグネシア系耐火物の耐火性を低下する成分（Flux成分）である。したがつて使用中にマグネシア炉床は低耐火性の炉床に変質しているといえる。冷間強度は極めて高いが、熱間強度は低い状態になつていることが容易に推察できる。

レンガとスタンプの炉床における変質の相違は、前者に比べ後者の変質範囲（深さ）が大きいことであり、これは主として気孔率の相違によると考えられる。

2.　炉床損耗の機構と対策

今回の試験結果から、炉床損耗の機構を考えると、マグネシア炉床は炉内よりスラグを吸収し（同時にMgOを炉内に溶出して）その耐火性が低下する。この過程が進行して一定の耐火性（あるいは熱間粘性）に達すると炉内の溶鋼など流体によつて摩耗されると考えられる。この損耗を起すときの炉床の稼動面はMgO　40～50％の状態であることが、表7－3から推定される。

したがつて、マグネシア炉床の損耗は炉内スラグとの反応によつて進行するということができる。そして、この損耗速度はスラグの炉床組織内への滲透速度によつて律速されることが十分に予想される。このことは、炉床の損耗対策として炉床内へのスラグ滲透防止が効果的であることを示唆している。スラグ滲透防止の一方法としては炉床を低気孔率の緻密な組織にしておくことが考えられる。レンガ炉床の変質が少い理由はその使用前の気孔率が低いことと考えられるので、今回の試験結果は上記の対策を裏付けるものといえる。

Wortsman[5]が経験的に「スタンプ炉床の嵩比重は2.8 g/cm³ 以上が望ましい」ことを報告しているが、この見解は今回の考察と一致するものである。

3. スラグの滲透現象について

以上のごとく、マグネシア炉床の損耗にはスラグの滲透が重要な役割を果しており、この現象は平炉炉床に限らず、スラグと接触して使用されるマグネシア系耐火物全般に共通している。

マグネシア系耐火物あるいはMgOを主成分とする塩基性耐火物に対する高温でのスラグの滲透現象は従来より注目され、研究されてきた問題で、特にその滲透機構の解明が重視されている。

現在考えられている滲透機構はつぎの2種類に大別できる。

① 固相内の拡散による滲透

② 気孔を通つての毛細管現象的滲透

スラグ成分がペリクレース結晶など高温固相内を拡散する現象はすでに認められているが、[6] その拡散速度についての研究は少く、未だ十分なデータは得られていない。しかし、現在までに得られたデータ、たとえば田賀井[7]によると1300～1600℃でのFe^{+2}のMgO中での拡散定数は10^{-9}～10^{-10} cm²/sec 程度であり、固相内の拡散滲透の

速度は、気孔を通つての侵入速度に比べると無視し得る程度に小さいことが予想できる。

拡散滲透と毛細滲透の滲透速度の差がどの程度になるかを現在までに得られている諸データを基礎に概算すると以下のようになる。

まず固相拡散によるスラグの滲透深さを、ペリクレース結晶内へのFe－oxideの拡散定数 $D = 10^{-9}\ cm^2/sec$ から計算する。ペリクレースを球状固体として、その半径（r）と時間（t）の関係を、拡散による飽和状態の近似表示式で示すと[8]

$$\sqrt{Dt} = 0.75\,r$$

1 hr 後にペリクレース結晶がFe－oxideで飽和される時のペリクレース結晶の半径は

$$r = \sqrt{10^{-9} \times 3600} / 0.75 \fallingdotseq 2.5 \times 10^{-3}\,cm = 25\ \mu$$

すなわち25 μ 以上のペリクレース結晶は、1 hr 後完全にはFe－oxide の滲透をうけていないといえる。

つぎに毛細滲透の場合は、Washburnの式[9]によりスラグの滲透深さ（x）は、スラグの表面張力（σ）、接触角（θ）、粘性（η）と気孔の半径（r）滲透時間（t）により計算される。

$$x^2 = \sigma r t \cos\theta / 2\eta$$

スラグの代表的特性値として $\sigma = 400\ dyn/cm$, $\eta = 1$ poise , $\theta = 0°$ とし、レンガ気孔径 $r = 10\ \mu = 0.001\ cm$ とすると 1 hr 後のスラグの滲透深さは

$$x = \sqrt{400 \times 0.001 \times 3600 \times 1 / 2 \times 1} \fallingdotseq 26.8\ cm$$

すなわち、1 hr 後のマグネシアレンガ内へのスラグの滲透深さは固相拡散の場合に比べて、毛管滲透では約 10000 倍に達している。以上の比較はあくまでも理想状態での計算による推定ではあるが、実際との相違はこの際無視できよう。

以上の推定は、実際の製鋼炉において、気孔率0に近い電鋳塩基性

レンガにおいてスラグの侵入が極めて少い事実[10]によつても裏付けられる。

したがつて、スラグの滲透の大部分は気孔を通つての毛細管現象的な侵入が主体であると考えられる。この意味で、気孔率の低い緻密なマグネシア系耐火物が好しい。そしてこの考え方は平炉炉床のみならず、スラグと接する他のマグネシア系耐火物にもあてはめることができよう。

なお、スラグの気孔内滲透に対しては、スラグ（液相）と耐火物（固相）の濡れ性（Wettability）が一つの重要特性となる。また、耐火物内に温度勾配が存在する場合（実際の窯炉の殆んどはこの状態である）には一種の分別結晶作用が起ることが考えられ[11]、この現象は今回の実験結果においても、成分毎の濃度分布の相違となつて示されている。

第5節　結　　論

マグネシア系耐火物の平炉炉床における挙動を、主としてスラグとの反応の見地から使用後炉床（レンガおよびスタンプ）を用いて研究し、つぎの諸点を明かにした。

① 平炉炉床におけるマグネシア系耐火物の損耗は、スラグの滲透による稼動面の耐火性低下によつて進行すると推定される。

② レンガ炉床がスタンプ炉床に比べ変質の深さが小さいのは主として気孔率が低いためであろう。

③ マグネシア系耐火物へのスラグの滲透の機構は、主として気孔を通つての毛細管現象と考えられる。

④ マグネシア系耐火物の耐スラグ性を増加させるにはスラグの滲透を防止する必要があり、その一方法として気孔の少い緻密な組

機を与えることが望ましい。

引　用　文　献

① たとえば、N.E.Dobbins, W.J.Rees, Iron & Steel Inst. Special Rept., №32, P235-55(1946) ; L.R.Barrett, Trans Brit. Ceram.Soc., 54(11)671-76(1955) ; 宮武，古海，鹿野，耐火物 №81, 149-155(1964)

② たとえば、D.T.Livey et al., Trans Brit.Ceram. Soc., 53, 741-47(1954)　足立，萩原，末淹，鉄と鋼，50(11) 1838(1964)

③ たとえば、大庭，杉田，窯協，　71(8) 163-68(1963)

④ 甲斐，他　鉄と鋼　47(10) 1373(1962)

⑤ S.Wortsman. Iron & Steel Eng., №11, 127-38(1959)

⑥ たとえば、R.Shelly et al., J.Am.Ceram.Soc., 45(6) 302(1962)

⑦ 田賀井，学振１２４委員会資料№２７７ (1964.5.19)

⑧ W.D.Kingery, Introduction to Ceramics P222 (1960) (John Wiley)

⑨ E.W.Washburn, Phys.,Rev., 17, 273(1921)

⑩ 熊井他，耐火物 №８１，186-91(1964)

⑪ A.G.Cockbain , Trans. Brit. Ceram. Soc., 61(2) 67-84 (1962)

第 8 章　総　　括

鉄鋼用耐火物として重要なマグネシア系耐火物について、その基礎的ならびに工学的諸特性を、製鋼炉での使用条件との関連から研究した。すなわち、使用条件の中で最も重要な要因である温度、荷重およびスラグがマグネシア系耐火物の諸特性におよぼす影響について研究し、従来不明であつた諸点を究明し、各種の新しいデータと知見を得ることができた。

第 1 章においては、本研究の目的と方針を示し、それらがマグネシア系耐火物研究の歴史的経過からも意義の深いものであることを説明した。

第 2 章においては、マグネシア系耐火物の基本特性である鉱物組成を中心に、本研究の予備的考察として過去の諸研究を整理総括し、マグネシア系耐火物の鉱物組成は既知の平衡相関係を用いて論ずることが実用的に十分可能であることを示した。

第 3 章においては、温度の影響を焼結収縮反応結晶成長を主体に研究した。まず理想状態での焼結収縮速度式の各種について考察し、つぎに実際のマグネシアレンガを対象に 1600 ～ 1700 ℃ の範囲で再加熱収縮率を測定し、その結果を解析考察した結果、焼結収縮率と温度および時間の関係を定量的に表示することができた。

この焼結収縮速度式 ($S = ks\sqrt[3]{t}\, e^{-Es/RT}$) は、本研究によつて初めて得られた新しい知見である。実際の窯炉でのレンガの収縮率の推定やレンガ製造条件の設定に応用できる。

また加熱条件とペリクレースの結晶成長の関連ならびに介在鉱物の影響について実験考察し、さらに再加熱線変化率の試験法に対して新しい条件を提案した。

第 4 章においては、従来不明であつた高温 2000 ℃でのマグネシア系耐火物の加熱変化について調べ、2000 ℃の高温加熱により、焼結反応、結

焼成長は著しく進行するが、その機構自体には大きな変化はないことを実証した。同時に介在物の相違により生ずる結合組織（フエライトボンドあるいはシリケートボンド）の差が高温加熱による性状変化に著しく影響することを見出した。

第5章においては、1～30 kg/cm² の熱間圧縮荷重下でのマグネシアレンガの変形破壊特性について研究し、その特性が低温高荷重域と高温低荷重域によつて異ることを示し、さらに変形破壊はミクロ組織内のマトリックスと粗粒との境界結合の破壊から出発し、マトリックス部分の変形破壊によつて進行するものであることを見出した。また変形破壊特性と液相の生成が密接な関係にあることを考察し、液相量の増加により破壊温度が低下することを実証した。さらに荷重軟化試験法について供試荷重値の再検討を提案した。

第6章においては、1600 ℃での荷重 0.5～2.0 kg/cm² による圧縮クリープ実験を試み、マグネシアレンガの変形は時間の平方根に比例することを見出し、従来シャモットレンガなど $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物について適用されていたクリープ特性式（Kienow-Harder 式）を修正した特性式（$S=K\sqrt{t}+B$）を誘導した。さらに荷重値およびミクロ組織とクリープ特性の関連について考察した。

第7章においては、マグネシア系耐火物の平炉炉床における挙動を、スラグに対する挙動を中心に実際の炉床使用後レンガおよびスタンプの性状変化の調査により研究した。その結果、マグネシア系耐火物の炉床における損耗は、スラグの滲透による耐火性の低下によつて進行するものであることが推定された。マグネシア系耐火物に対するスラグの作用は、その滲透現象によつて説明できる。スラグの滲透機構について考察し、それが主として気孔を通つての毛細管現象によることを推論し、これが実験結果と合致することを示した。そしてマグネシア系耐火物の耐スラグ性（耐蝕性）の増加の一方法として気孔の少い緻密な組織が有効であることを推論した。

以上の研究によつて得られた諸結果は、鉄鋼用マグネシア系耐火物の使用法、試験法ならびに製造法に対して有益な指針を提供しうるものと考える。また、耐火物の改良、開発は使用条件と耐火物特性の対応関係を明確にすることにより初めて可能となる。この意味で、本研究において試みた「使用条件の変化に対する耐火物特性の変化の研究」が耐火物研究の方法論的見地からも今後の鉄鋼用耐火物の進歩にいささかなりとも寄与しうることを期待するものである。

謝　　辞

本論文を完成するにあたり御高見、御指導をいただいた大阪大学石野俊夫教授をはじめ同学の諸先生方、本研究を御指導御支援いただいた八幡製鉄所技術研究所藤木俊三所長、太宰三郎副所長、大庭宏炉材研究室長、黒崎窯業（株）和田亀吉副社長、宮武和海研究所長に衷心より感謝の意を表する。

また実験に御協力いただいた島田康平氏、野村高照氏をはじめ炉材研究室の各位に厚く御礼申上げる。