

# マグネシア質ポーラス焼結体の組織変化に及ぼす 骨材粒子径と焼成温度の影響

土成昭弘・保木井利之・下林 修\*・金岡千嘉男\*\*

ハリマセラミック(株)生産技術部定形炉材開発室, 676 兵庫県高砂市荒井町新浜 1-3-1

\*ハリマセラミック(株)連続技術課, 678-02 兵庫県赤穂市鷺和 1061

\*\*金沢大学工学部物質化学工学科, 920 金沢市小立野 2-40-20

## Influence of Grain Size and Firing Temperature on the Structure of Porous Magnesia Ceramic

Akihiro TSUCHINARI, Toshiyuki HOKII, Osamu SHIMOBAYASHI\* and Chikao KANAOKA\*\*

Harima Ceramic Co., Ltd., Shaped Refractory Department Office Production and Technical Control Department,  
1-3-1, Shinhamma, Arai-cho, Takasago-shi, Hyogo 676

\*Harima Ceramic Co., Ltd., Continuous Casting Refractory Department, 1061, Tenwa, Ako-shi, Hyogo 678-02

\*\*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty Technology, Kanazawa University,  
2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa-shi, Ishikawa 920

[Received August 28, 1991; Accepted October 17, 1991]

Changes in the structure and physical properties of porous magnesia ceramic containing  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  matrix with  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio 0.96 and 15 wt% content were studied at different sizes and firing temperatures for controlling the pore shape. The shape of pore was complicated depending on the grain size and firing temperature, and pores were found to have a fractal nature. While the fractal dimension increased with increasing firing temperature for small grains, it decreased with increasing firing temperature for large grains. The fractal dimension of each  $\text{MgO}$  grain size tends to converge at a lower firing temperature which is close to the temperature at which the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$  solid solution is formed. Specimens with small grains were found to shrink on firing, but the expansion was observed for large grained specimens. These phenomena were explained by the densification and molar volume of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$  solid solution and  $\text{CaTiO}_3$  formed. From the above facts, it was possible to control the pore shape by grain size and firing temperature.

**Key-words:** Firing temperature, Grain size, Pore shape, Fractal dimension, Molar volume

### 1. 緒 言

焼結  $\text{MgO}$  を骨材粒子とし、マトリックス部の  $\text{TiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比を約 1 モルに保ちながら、その添加量を変えた前報<sup>1)</sup>の結果によると、ポア形状は添加量が増すにつれ複雑に変化し、フラクタル性が確認され、その次元は 5 wt% 添加量で 1.39、20 wt% で 1.65 となり、添加量が増えるにつれ高次元となった。

次元の高い多孔体では細長い曲線状のポアとなり、細孔径が小さいにもかかわらず通気性に優れたものになっていた。細孔径が小さければ溶鋼の浸透を防止する効果があるので、ポーラス耐火物にとって望ましい多孔体が得られた

ことになる。

ポアの形状変化は骨材粒子とマトリックス添加物との反応に基づいていると考えられ、したがって、ポア形状の制御には反応生成物の制御が必要となる。反応には骨材粒子径、焼成温度などが影響することから、本研究ではポア形状及び物理的特性に及ぼす骨材粒子径及び焼成温度の影響について検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 原料及び試料の作製

骨材には焼結  $\text{MgO}$  粒子、マトリックス添加物には焼結  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末及び工業用ルチル型  $\text{TiO}_2$  粉末を用いた。これら原料の物理的、化学的特性を表 1、表 2 に示す。骨材粒子は 0.1~0.3、0.3~0.5、0.5~0.71、0.71~1.0、1.0~1.4 及び 1.4~2.0 mm の 6 種類をふるい分けにより調製した。以下、骨材粒子径範囲を平均粒径で示す。添加物の化学組成は  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 0.96、その添加量は 15 wt% 一定とした。骨材粒子と添加物の混合物に水 4~6 wt% 添加し、フレットミルで 15 分間混練した。成形は CM-100C 型油圧式耐圧試験機（東京衡機製造所製）を用い、98 MPa の成型圧で、40 mmφ×40 mmH の円柱状に成形した。乾燥は 393 K で 16 時間行った。焼成は、1673 K~1873 K の場

Table 1. Physical properties of aggregate and matrix.

		Matrix		
		Aggregate MgO	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Apparent density(g/cm <sup>3</sup> )		3.35	—	—
Bulk density(g/cm <sup>3</sup> )		3.25	—	—
Apparent porosity(%)		3.0	—	—
Size (μm)	Max.	—	0.25	4.0
	Mean	—	0.12	5

Table 2. Chemical properties of aggregate and matrix.

	Chemical composition (wt%)	Aggregate			Matrix	
		MgO	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	SiO <sub>2</sub>	0.22	0.84	0.18		
	TiO <sub>2</sub>	—	94.57	—		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	3.11	99.07		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.02	0.02		
	CaO	0.39	0.03	0.14		
	MgO	99.21	0.02	0.02		
	Na <sub>2</sub> O	—	0.05	0.54		
	K <sub>2</sub> O	—	0.02	0.03		
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	—	—		
	Igloss.	—	1.34	—		

合は電気炉で、2003 K はトンネルキルンでいずれも 6 時間行った。このようにして作製された焼結体を試料とした。

## 2.2 組織観察及び評価方法

### 2.2.1 組織観察及び X 線回折

マトリックス部及びマトリックス部と骨材粒子との界面の組織観察は反射顕微鏡 (Olympus 社製, PME 型) で、また組成鉱物は X 線回折測定 (マックスサイエンス製, MPX3 型) により同定し半定量分析を行った。

### 2.2.2 かさ密度及び見掛け気孔率

JIS 規格 R2205-74 に基づいて測定した。

### 2.2.3 細孔分布

水銀圧入式ポロシメーター (島津製作所製, 9310 型) を用い細孔容積基準の細孔直径を平均細孔径とした。

### 2.2.4 通気率

JIS 規格 R2115 に基づき、常温の空気を用いて測定し、(1) 式より通気率を算出した。

$$K = \frac{L}{A} \cdot \frac{Q}{\Delta P} \quad (1)$$

ここに、 $K$ : 通気率 ( $\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{Pa}$ ),  $Q$ : ガス流量 ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $\Delta P$ : 圧力損失 (Pa),  $L$ : 試料長さ (m),  $A$ : 試料断面積 ( $\text{m}^2$ )

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 焼結体の組織観察及び X 線回折結果

図 1 ~ 図 3 に骨材平均粒子径 0.2, 0.6 及び 1.2 mm の、各焼成温度における試料の反射顕微鏡写真を示す。これらの図からいずれの粒子径でも焼成温度が高いほどポアが大きくなり、ポア間の連結がみられる。また、焼成温度が低い場合、粒子間隙にマトリックス添加物がはっきりと存在しているが、焼成温度が高くなるにつれ、その存在が不明確となっている。0.6 mm, 1.2 mm の場合、1673 ~ 1873 K のみで骨材粒子内部に細長いポアが観察されるのが特徴である。

更に詳しく観察してみると、図 1 の 1673 K 焼結体では、骨材粒子と添加物との反応もみられるが、添加物は骨材粒子間にも存在し (図 1 の M)、骨材粒子に比べて明るい光沢を呈している。1773 K になると添加物と骨材粒子及び添加物同士の反応が進む一方、マトリックス部は

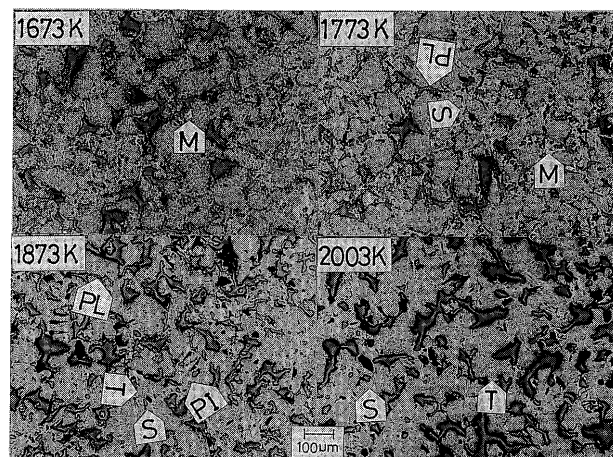


Fig. 1. Photomicrographs of specimens for mean aggregate size 0.2 mm.

T: CaTiO<sub>3</sub>, S: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> solid solution, M: Matrix, PL: Long pore, PI: Independent pore

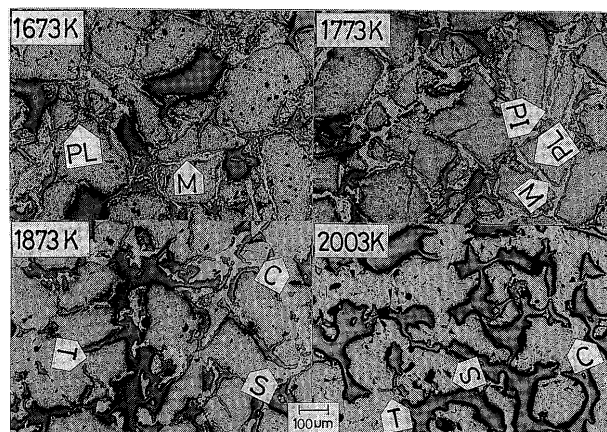


Fig. 2. Photomicrographs of specimens for mean aggregate size 0.6 mm.

T: CaTiO<sub>3</sub>, S: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> solid solution, C: Crack, M: Matrix, PL: Long pore, PI: Independent pore

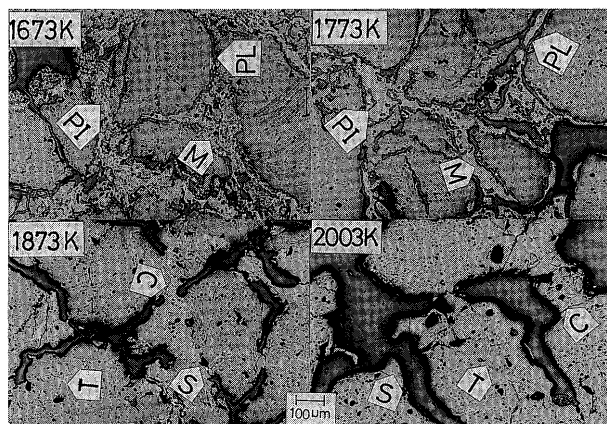


Fig. 3. Photomicrographs of specimens for mean aggregate size 1.2 mm.

T: CaTiO<sub>3</sub>, S: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> solid solution, C: Crack, M: Matrix, PL: Long pore, PI: Independent pore

1673 K に比べて溶融しているのがはっきりと分かる。またマトリックス部と骨材粒子間には細長いポア (PL) が認められ、これらの一部は互いに連結している。1873 K では、添加物は、もはや粒子間には存在せず、その大部分は骨材粒子と反応し、その反応物は骨材粒子内部及び骨材粒子同士の接触部に暗い光沢となって認められる。骨材粒子同士の接触部の反応部には比較的小さなポアが新たに生成している (PI)。2003 K になると、明るいフィルム状の光沢が骨材粒子の内部に、暗い光沢が骨材粒子の内部及び骨材粒子同士の接触部に認められる。各ポアは数個のポアが連結したような形状で複雑になっているが、ポア同士の形状には類似性がみられる。なお、明るい光沢と暗い光沢は前報の結果から<sup>1)</sup>、それぞれ  $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  系固溶体である。

図2の1673 K 焼成では、添加物は骨材粒子間に存在し、図1でみられたように、マトリックス部と骨材粒子間に細長いポア (PL) がみられる。1773 K になるとマトリックス部には多くの独立ポア (PI) がみられる。1873 K ではマトリックス部と骨材粒子との反応がみられ、その境界部にわずかに小さなクラックが観察される。2003 K では図1の1873 K で観察された明るい光沢と暗い光沢が認められる。ポア径は1873 K に比べて極めて大きくなり、かつポア間の連結が進んでポア形状は複雑になっている。また1773 K 及び1873 K で骨材粒子内部に観察された細長いポアは認められず、全体的に骨材粒子径が小さくなっているようにみえる。

図3では、図2に比べてポア径が極めて大きいことを除けば組織的に大きな変化はみられないが、1873 K、2003 K と焼成温度が高くなるにつれ、骨材粒子と暗い光沢の部分との境界部及び暗い光沢の部分のクラックが多くなっている。

表3は各骨材粒子径及び各焼成温度に対するX線回折結果を示したものである。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  系固溶体の生成量はカウント数で見た場合、焼成温度が高いほど、また骨材粒子径が小さいほど多くなっている。

以上のことから、骨材粒子とマトリックス添加物との反応は、骨材粒子径が小さいほど低温でおこり、温度上昇につれ反応が進行すること、及び平面に分布するポアは、骨材粒子径が小さいときは焼成温度が高くなるにつれ多くなるが、粒子径が大きいときは各ポア間の連結が十分進み、

逆に少なくなる。なお、図1～図3で骨材粒子に沿ってみられた細長いポアは、マトリックス添加物同士の反応が最初におこり、その収縮によって発生するものと推察される。また図2、図3で骨材粒子径が小さくみえるのは、骨材粒子内部の細長いポアの拡大・進展によって粒子が分離し、分離した粒子が高温下で再焼結したためと考えられる。

### 3.2 成形体の充填密度

図4に成形体の充填密度と骨材の平均粒子径の関係を示す。平均粒子径が大きいほど充填密度は高く、特に粒子径約0.8 mm 以上で大きく変化している。粒子径の異なる充填において、大粒子の粒子径が大きいほど、その間隙部に小粒子が入りやすく、高充填となる<sup>2)</sup>。本実験では骨材の平均粒子径が約0.8 mm 以上で、小粒子であるマトリックス添加物が骨材粒子間隙部に入りやすくなり、充填密度が高くなったものと考えられる。

### 3.3 焼結体の膨張・収縮率

成形体の焼成前後の寸法変化率を図5に示す。焼成温度が高くなるにつれ平均骨材粒子径が小さい場合は収縮性を示し、それが大きくなるにつれ膨張性を示すようになる。また、半径方向 (D) に比べて高さ方向 (H) の収縮が大きく、膨張が小さくなっている。骨材粒子径が小さくても、焼成温度が低い場合は膨張性を示している。表3によれば焼成温度が低い場合でも  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  系固溶体及び  $\text{CaTiO}_3$  が生成していることから、これらの反応物は骨材粒子よりもモル体積が大きいと考えられ、その結果膨張性を示したものと推定される。逆に焼成温度が高くなると、焼結による収縮があらわれてくる。また粒子径が大きくなるにつれ膨張性に転ずるのは、焼結による収縮が少なくなり、逆に反応生成物の影響が大きくなることによるものと考えられる。D 方向に比べて、H 方向の収縮が大きく、膨張が小さくなっているのは、垂直方向に作用する重力の影響と考えられる。

### 3.4 焼結体のかさ密度及び見掛け気孔率

図6に焼結体のかさ密度及び見掛け気孔率と焼成温度との関係を示す。図より、一般に骨材粒子径によらず焼成温度が高くなるにつれかさ密度が高く、見掛け気孔率が低くなる傾向を示している。骨材粒子径が小さいほど低温での変化が大きく、粒子径が大きい場合は焼成温度による変化はあまりみられない。これは図1～図3の組織写真及び表

Table 3. Results of the X-ray diffraction analysis.

Mean agg. size(mm)	0.2				0.6				1.2				
Firing temperature(k)	1673	1773	1873	2003	1673	1773	1873	2003	1673	1773	1873	2003	
Periclase (MgO)	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	
Perovskite (CaTiO <sub>3</sub> )	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	1 <sup>-</sup>	
Rutile (TiO <sub>2</sub> )	—	—	—	—	1 <sup>-</sup>	—	—	—	1 <sup>-</sup>	—	—	—	
Solid solution (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> )	※1	1	1	2	1	1	1	2	1 <sup>+</sup>	1 <sup>+</sup>	1	1	
	※2	575	750	875	1225	550	700	775	1075	300	400	725	875

×1: Ordinary expression. (1\*: weak, 1 and 2: medium, 3 and 4: strong, 5 and 5\*: very strong)

×2: Count per second of the X-ray intensity.

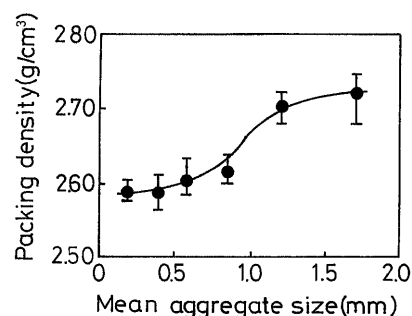


Fig. 4. Variation of packing density of green bodies.

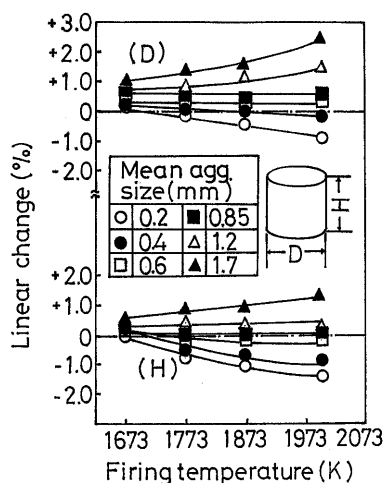


Fig. 5. Expansion-shrinkage curves of specimens after firing.

3のX線回折結果から分かるように、粒子径が小さい場合の急激な変化はマトリクス添加物と骨材粒子の反応がより低温でおこり、粒子径が大きくなるにつれ粒子間隙部内で主にマトリクス添加物同士の反応がおこるためと考えられる。

### 3.5 焼結体の細孔径及び通気率

図7に焼結体の平均細孔径及び通気率と焼成温度の関係を示す。平均細孔径及び通気率ともに焼成温度が高くなるにつれ大きくなり、特に平均骨材粒子径が1.2 mm以上では、1873 K以上で急激に大きくなっている。1873 K以上で急変していることは、図2、図3の組織写真から分かるように焼成温度が低い場合、添加物は粒子間に存在しているが、約1873 K以上になると粒子間に添加物は存在せず、その分、細孔径が大きくなり、かつポア同士が連結して形状が変化し、その結果通気率も高くなるものと考えられる。

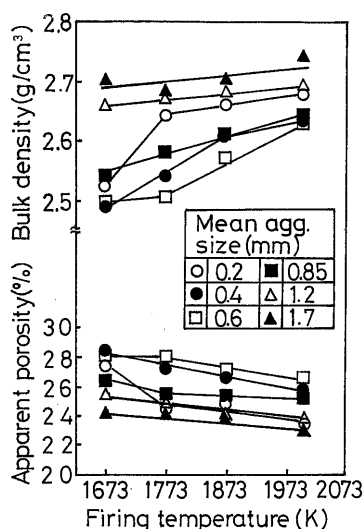


Fig. 6. Variation of bulk density and apparent porosity with firing temperature.

### 3.6 ポア形状のフラクタル幾何学による解析<sup>3)</sup>

複雑な形状の定量化に用いられるフラクタル幾何学によって前報<sup>1)</sup>と同じ方法でポア形状の解析を行った。内部を含むポアの部分を被覆するに要する個数  $N(r)$  と相似比  $r$  の関係を両対数紙にプロットした結果、いずれの粒子径に対しても分割巾 ( $r$ )  $1/8 \sim 1/128$  ではほぼ直線となり、本実験のポア形状にフラクタル性が確認された<sup>4)</sup>。したがって、 $r$  と  $N(r)$  との関係からポア形状のフラクタル次元を求め、焼成温度に対してプロットすると図8が得られる。図8より、骨材粒子径が小さい場合のフラクタル次元は焼成温度が高くなるにつれ、高くなっているが、粒子径が大きい場合のフラクタル次元は逆に低くなっている。図1の組織写真で観察されたように、粒子径が小さい場合は焼成温度とともに数個のポアが連結し、複雑になるとともに、全体に分布するポアが多くみられた。このことがフラクタル次元が高くなっている理由である。一方、粒子径が大きくなると、添加物と骨材粒子の反応は焼成温度が高いほど進行し、その結果、ポア間の連結が十分に進み、ポアが少なくなって、フラクタル次元は低くなるものと考えられる。したがって、粒子径が小さい場合でも添加物が多ければ添加物と骨材粒子の反応が十分に進みポアの連結が生じ、フラクタル次元は低くなるものと推察される。図8に示された曲線を焼成温度の低い方向に延長すると一点に収束する傾向がみられ、その点は表3から推定して、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$  系固溶体の生成温度に近い温度になっている。

## 4. 結 言

焼結 MgO を骨材粒子とし、マトリクスとして  $\text{TiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体のみを使用し  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比0.96及びその添加量を15 wt%一定に保ちながら、ポア形状の制御を

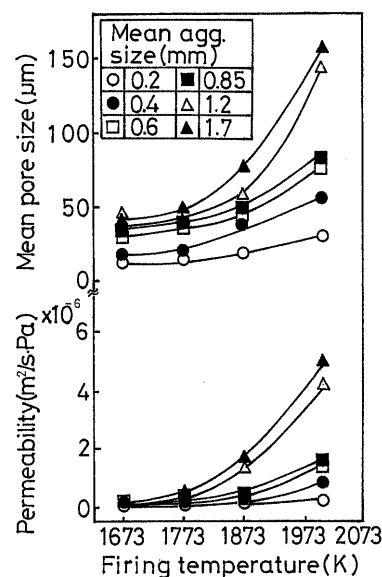


Fig. 7. Influence of firing temperature on pore size and permeability.

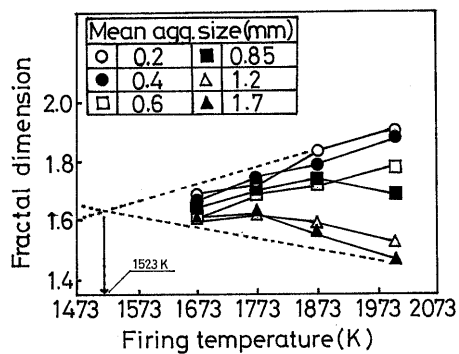


Fig. 8. Influence of firing temperature on fractal dimensions of pore shape.

目的に骨材粒子径及び焼成温度を変えた MgO 質ポーラス耐火物の組織変化及び物理的特性について検討した。ポア形状は骨材粒子径及び焼成温度によって複雑に変化し、ポア

ア形状にはフラクタル性が確認された。骨材粒子径が小さい場合のフラクタル次元は焼成温度とともに高くなるが、粒子径が大きくなると逆に低くなった。フラクタル次元と焼成温度の関係において、各粒子径のフラクタル次元は一点に収束する傾向がみられ、その点は  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  系固溶体の生成温度に近いことが推定された。以上の知見から骨材粒子径と焼成温度を適当に選ぶことによってポア形状の制御が可能になることが明らかになった。

#### 文 献

- 1) 土成昭弘, 保木井利之, 下林 修, 金岡千嘉男, セラミックス論文誌, 99, 561-66 (1991).
- 2) 粉体工学会編, “粉体工学便覧”, 日刊工業新聞社 (1986) p. 105.
- 3) 高安秀樹, “フラクタル”, 朝倉書店 (1989) pp. 7-25.
- 4) 高安秀樹, “フラクタル”, 朝倉書店 (1989) p. 33.