

マグネシア質ポーラス焼結体の組織変化と通気特性に及ぼす TiO₂-Al₂O₃ 添加量の影響

—ポアのフラクタル特性—

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)連铸技術課, 676-02 兵庫県赤穂市鶴和 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

Effects of Al₂O₃-TiO₂ Contents on the Structure and Permeability of Porous Magnesia Ceramic

—Fractal Characteristic of Pores—

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 December 10, 1990; Accepted April 19, 1991]

Changes in the structure and permeability of porous magnesia ceramic with a TiO₂-Al₂O₃ matrix with a TiO₂/Al₂O₃ molar ratio of 0.96 were studied at different matrix contents. The shape of pores became complicated and pores tended to have fractal nature as the matrix content increased. It was proposed that the change of pore shape was caused by the increase in the amount of the matrix and its reaction with MgO grains. Both mean pore diameter and permeability showed a maximum at a matrix content, 10 wt% and 15%, respectively. On the other hand, the fractal dimension of pore shape changed from 1.39 at 5 wt% to 1.65 at 20 wt% of matrix. The fractal dimension changed sharply between 10-15 wt%. The permeability was found to agree well with that of a nonspherical particle system by using pore size modified by the its fractal dimension.

Key-words: Permeability, Pore shape, Fractal dimension, Modified pore size

1. 緒 言

製鋼プロセスにおける取鍋及びタンディッシュでのガス吹き込み操業には、主に骨材、マトリックス材ともに Al₂O₃ を主成分とする Al₂O₃ 質ポーラス耐火物が使用されている。しかし Al₂O₃ 質ポーラス耐火物では、使用中に溶鋼の浸透が生じ、ガス吹き込みが不可能になる場合があり、浸透防止が安定操業にとって大きな課題になっている。

MgO 質耐火物は耐食性に優れかつ溶鋼の浸透も少ないが、熱衝撃抵抗性に劣ることが知られている¹⁾。しかし、マトリックス材として TiO₂ と Al₂O₃ を用いれば、低膨張性の Al₂TiO₅²⁾ が生成し、耐食性、耐浸透性、熱衝撃抵抗

性に優れたポーラス耐火物ができる可能性があるので、前報では³⁾、MgO 骨材にマトリックス部の TiO₂ と Al₂O₃ の含量を 8 wt% と一定にし、そのモル比を変化させたところ、約等モル比で通気特性及び熱衝撃抵抗性が最も優れることを報告した。

今回、TiO₂-Al₂O₃ 添加 MgO 質ポーラス耐火物の諸特性に及ぼす影響を検討するため、TiO₂/Al₂O₃ モル比 0.96 と一定とし実験を行ったところ、添加量が増えるにつれポアの形状が複雑に変化するという興味ある現象が認められた。

本報告は、特にポア形状の変化に着目し、フラクタル幾何学によるポア形状の定量化及び通気特性に及ぼすポア形状の影響について検討したものである。

2. 実験方法

2.1 原料及び試料の作製

表 1, 2 には、それぞれ使用した MgO 骨材粒子及び Al₂O₃, TiO₂ 微粉末の物理的、化学的特性を示す。骨材には焼結 MgO 粒子、マトリックス用添加物には焼結 Al₂O₃ 粉末及び工業用ルチル型 TiO₂ 粉末(古河機械金属製)を用いた。添加物の化学組成は TiO₂/Al₂O₃ モル比=0.96 と一定に保ち、その添加量を 5~20 wt% と変えた 4 種類の試料を作製した。更に比較試料として、マトリックス部に焼結 MgO 粉末を同じく 5~20 wt% を添加した 4 種類の試料も作製した。表 3 に各試料の骨材粒子と添加物の化学組成を示す。バインダーには Ca の混入による影響を避けるため水 (2.7~3.0 wt%) のみを用いた。各試料に水を添加し、フレットミルで 15 分間混練した。その後、混練物を 0.15 MN のフリクションプレスで、230×115×55 mm の形状に成形し、393 K で 16 時間乾燥した。焼成は

Table 1. Physical properties of grain and matrix powder.

	Grain		Matrix	
	MgO*	TiO ₂	Al ₂ O ₃ *	
Apparent density (g/cm ³)	3.35	—	—	
Bulk density (g/cm ³)	3.25	—	—	
Apparent porosity (%)	3.0	—	—	
Particle size (μm)	Max	1000	0.25	40
	Mean	680	0.12	5

* show sintered particle.

MgO was also used in the matrix as a reference sample (mean size=11μm, max=150μm).

Table 2. Chemical properties of grain and matrix powder.

Chemical composition (wt %)	Grain		Matrix	
	MgO*	Al ₂ O ₃	TiO ₂ **	
SiO ₂	0.22	0.18	—	
TiO ₂	—	—	94.49	
Al ₂ O ₃	0.09	99.07	—	
Fe ₂ O ₃	0.05	0.02	—	
CaO	0.39	0.14	—	
MgO	99.21	0.02	—	
Na ₂ O	—	0.54	—	
K ₂ O	—	0.03	—	
B ₂ O ₃	0.04	—	—	

* MgO was also used in the matrix.

** Analyzed value by a manufacturer.

Table 3. Weight fraction of grain particle and additives in the matrix.

Sample	A5	A10	A15	A20	B5	B10	B15	B20
	M-TA				M-M			
Grain particle	95	90	85	80	95	90	85	80
Matrix powder	MgO	—	—	—	5	10	15	20
	TiO ₂	2.2	4.4	6.6	8.8	—	—	—
	Al ₂ O ₃	2.8	5.6	8.4	11.2	—	—	—

トンネルキルンで行った。実際の操業でのポーラス耐火物の使用温度は、1923~1973 Kなので、使用時のポーラス耐火物の構造安定性を考慮して、焼成温度は2003 Kとし、6時間焼成した。このようにして作製された焼結体から所定の形状に切り出し、供試料とした。

2.2 組織観察及び評価方法

2.2.1 組織観察, EPMA 分析及び 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、また元素及び結晶状態は EPMA (Tracor Northern 社製, TN-422J 型) と X 線回折測定 (マックスサイエンス製, MXP3 型) により解析した。

2.2.2 かさ比重及び見掛け気孔率

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) を用いて測定し、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

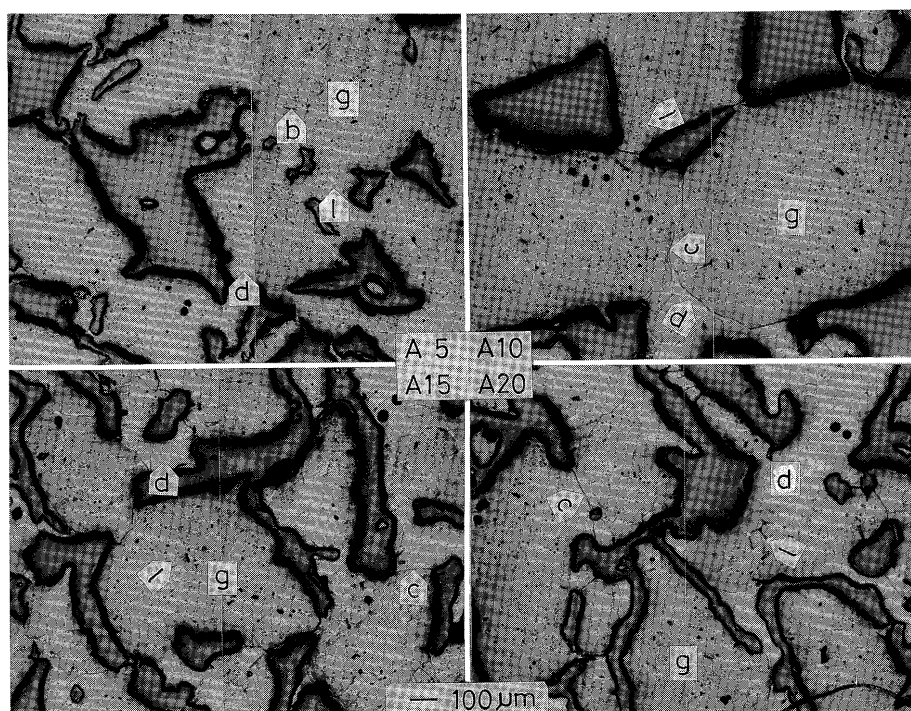


Fig. 1. Microphotographs of specimens added TiO_2 and Al_2O_3 in the matrix. (g: grain, b: boundary crack, c: crack, l: bright glossy portion, d: dark glossy portion)

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。試料は直径50 mm、高さ50 mmの円柱形状とした。

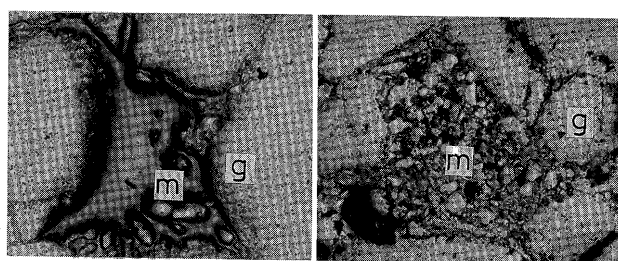
$$K = \frac{L}{A} \cdot \frac{Q}{\Delta P} \quad (1)$$

ここに、 K : 通気率 Q : ガス流量 ΔP : 圧力損失 L : 試料長さ A : 試料断面積。

3. 実験結果

3.1 焼結体の組織観察

各試料の反射顕微鏡による組織写真を図1, 2に示す。マトリックス部に TiO_2 と Al_2O_3 を添加した系 (以後 M-TA 系とし、 $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \text{ wt}\%$ の場合、A5 とする) では、添加量によってポアの形状に変化がみられる。A5 では大きく、比較的単純なポア形状であるが、添加量が増えるにつれ曲線状になり複雑に変化している。更に詳しく観



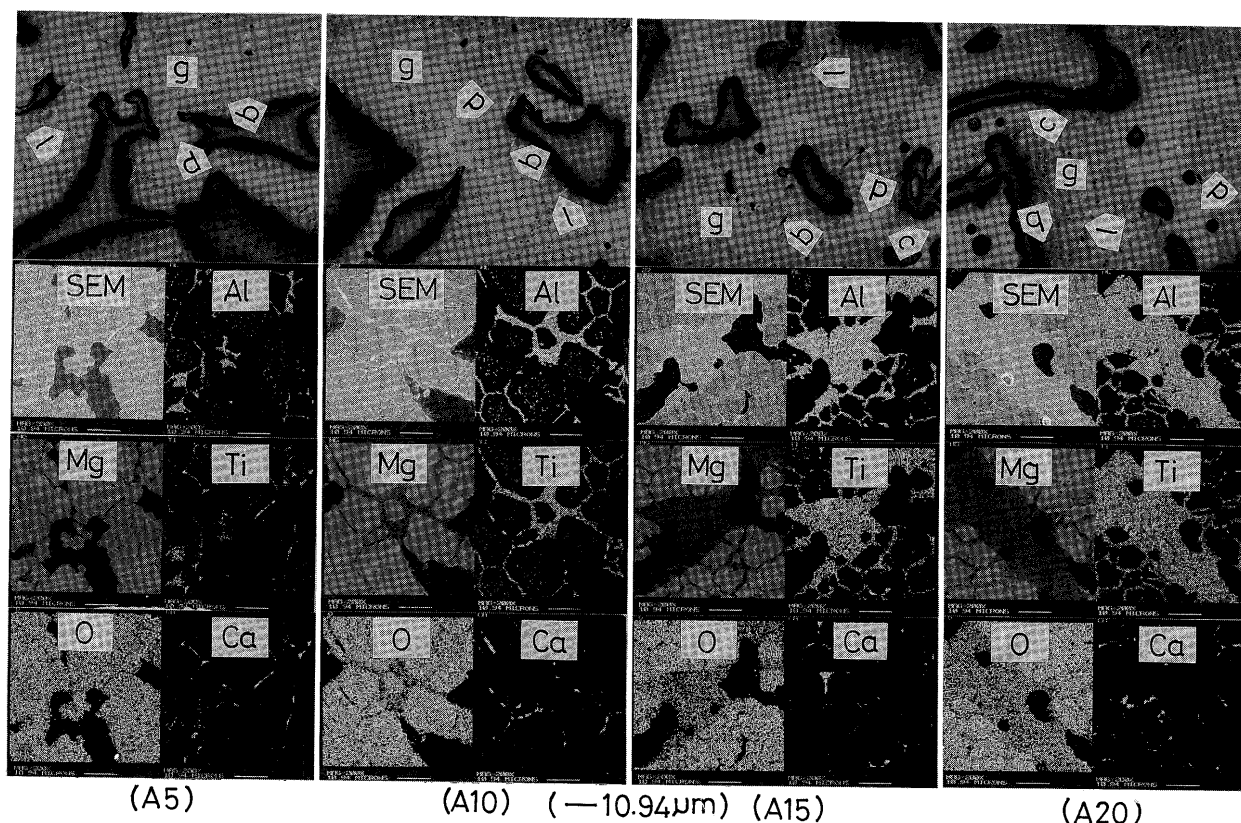
(B5) (—100 μm) (B20)

Fig. 2. Microphotographs of specimens added MgO in the matrix (g: grain, m: matrix).

察してみると添加量の少ない A5 ではポアは独立に存在しているようであり、ポア部分には比較的小きな骨材粒子が存在している。骨材粒子の粒界には明るい光沢の部分と暗い光沢の部分認められる。A10ではポア部分に A5 のような骨材粒子は認められない。明るい光沢の部分は骨材粒子の粒界のみに存在し、暗い光沢の部分は骨材粒子の粒界及び骨材粒子と骨材粒子の接触部に存在している。また暗い光沢の部分及び暗い光沢の部分と骨材粒子との境界部には1~2 μm 程度のき裂が認められる。A15, A20と添加量が多くなるにつれ、暗い光沢の部分が多くなり、かつき裂も多くなっている。更に、A15, A20ではポア同士が連結し、細長くかつ曲線状を呈している。一方、マトリックス部に MgO を添加した系 (以後 M-M 系とし、 $\text{MgO} = 5 \text{ wt}\%$ 添加の場合、B5 とする) では、骨材粒子同士、マトリックス粉末同士及び骨材粒子とマトリックス粉末との焼結が若干みとめられるものの、マトリックス粉末のほとんどは骨材粒子の間隙部に存在し、緻密化した組織となっている。M-TA 系で観察される明るい光沢と暗い光沢の部分の存在と分布状態は前報の結果³⁾ とほぼ同じであるが、添加量によってポアの形状が変化すると前報との違いがみられる。

3.2 焼結体の EPMA 分析及び X 線回折結果

図1の組織写真で、マトリックス部及びマトリックス部と骨材粒子との反応部を中心とした EPMA 写真を図3に示す。A5 の明るい光沢の部分には Ca と Ti が粒界にフィルム状に分布しており、かつ Mg と O が極くわずかに点



(A5) (A10) (—10.94 μm) (A15) (A20)

Fig. 3. EPMA analysis of specimens with TiO_2 - Al_2O_3 matrix.

Table 4. Spot analysis of Ti, Al, Mg and O elements on the MgO grain and dark glossy portion.

Element	MgO grain				Dark glossy portion			
	A5	A10	A15	A20	A5	A10	A15	A20
Ti	0	0.15	0	0.57	15.14	17.79	15.08	16.12
Al	0	0	0	0.38	20.37	16.97	20.15	19.16
Mg	60.31	60.15	60.31	59.31	21.86	23.07	22.18	22.26
O	39.69	39.69	39.69	39.75	42.62	42.17	42.59	42.46

(wt%)

Table 5. Results of the X-ray diffraction.

Sample sign	A5	A10	A15	A20	B5	B15
Periclase	5 ⁺	5 ⁺	5 ⁺	5 ⁺	5 ⁺	5 ⁺
Solid solution (MgAl ₂ O ₄ ·Mg ₂ TiO ₄)	1	2	3	3	-	-
Perovskite (CaTiO ₃)	1 ⁻	1 ⁻	1 ⁻	1 ⁻	-	-

Numeral shows the peak intensity of the X-ray. 1⁻: weak, 1 and 2: medium, 3 and 4: strong, 5 and 5⁺: very strong.

在している。一方、暗い光沢の部分には、Ti, Al, Mg 及び O が分布しているが、その濃度は表 4 に示すようにほぼ Ti, Al, Mg, O の順に高くなっており、Mg は骨材の濃度に比べてかなり低くなっている。これらの元素の分布状態は、添加量が増えるにつれて多くなっている。

以上の事実と表 5 に示した X 線回折結果から、MgO 骨材粒子の粒界にみられる明るい光沢の部分は CaTiO₃ (Perovskite) であることがわかる。この化合物を構成する Ca は MgO 及び Al₂O₃ 原料中の不純物によるものである。前報で Al₂TiO₅ (Aluminum Titanate) と推定された暗い光沢の部分は、MgO·Al₂O₃ (Spinel) と Mg₂TiO₄ (Qandilite) の固溶体になっている。前報での実験はマトリックス部の添加量 8 wt% 一定下に、TiO₂/Al₂O₃ モル比を変えて行ったものであり、TiO₂ 又は Al₂O₃ の添加量が少なく、反応量が少なかったためと考えられる。

3.3 焼結体のかさ比重及び見掛け気孔率

図 4 に添加量とかさ比重及び見掛け気孔率の関係を示す。M-TA 系でのかさ比重は最初添加量とともに低くなるが、10~15 wt% の添加量から一定した値になっている。見掛け気孔率もかさ比重に応じて最初高くなるが、その後一定値に近づく。一方、M-M 系では添加量に比例してかさ比重が高く、見掛け気孔率が低くなっている。一般にマトリックス部の添加量が増加すると骨材粒子間の空隙に存在するマトリックス量が増えるので、かさ比重は増加し、見掛け気孔率は減少する。本実験の M-M 系はその一例といえる。しかし M-TA 系では全く異なった傾向を示している。これは、図 1 の組織写真で見たように TiO₂, Al₂O₃ のマトリックス成分が骨材粒子と反応し、その反応が粒界や骨材粒子内部へ移動するためと考えられる。すなわち添加量が増えるにつれ反応生成物である MgAl₂O₄-Mg₂TiO₄ 固溶体が増え、ポア形状の変化に伴って開口気孔も増える

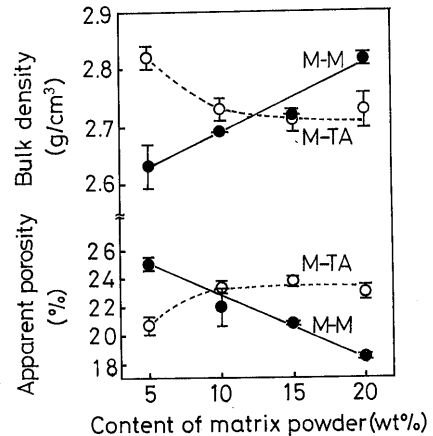


Fig. 4. Change in bulk density and apparent porosity with content of matrix powder.

ため、かさ比重が低下し、見掛け気孔率が高くなる。しかしある一定値以上の添加量になると開口気孔量が一定となり、かさ比重、見掛け気孔率も一定になるものと考えられる。

3.4 焼結体の細孔径及び通気率

図 5 に添加量と平均細孔径及び通気率の関係を示す。M-TA 系では、最初添加量とともに平均細孔径は大きくなるが、添加量 10 wt% 以上では逆に小さくなる。通気率は添加量 15% までは高くなるが、それ以上では低くなっている。一方、M-M 系では平均細孔径、通気率いずれも添加量とともに小さく、低くなる。M-TA 系で最初添加量とともに平均細孔径が大きく、通気率が高くなるのは、ポア部に存在していた比較的小さな骨材粒子が添加物と反応し、粒子間空隙部に存在していないこと、及び骨材粒子と添加物の反応により粒界き裂が増え、ポア間の連結が生じるためと考えられる。添加量が多くなるとポア間の連結

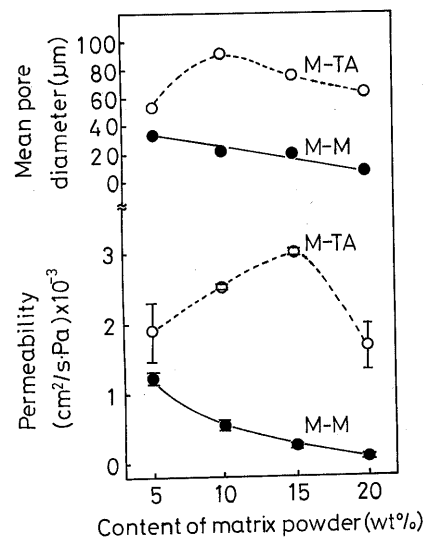


Fig. 5. Change in mean pore diameter and permeability with content of matrix powder.

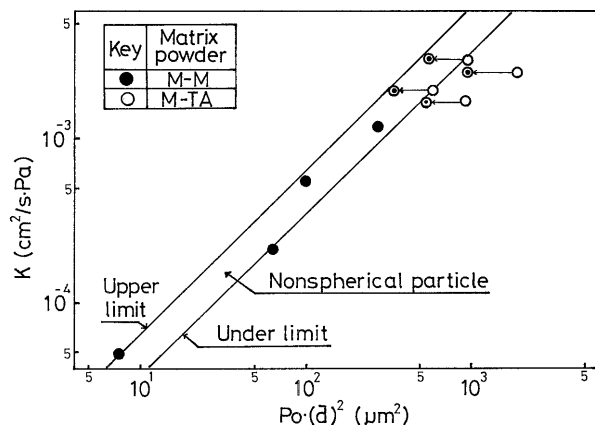


Fig. 6. Influence of apparent porosity (P_0) and mean pore diameter (\bar{d}) on permeability (K).

が更に進み粒子の分離が生じ、分離した粒子は間隙部に移動して細孔径が小さくなり、通気率は低くなる。また、平均細孔径では添加量10 wt%で、通気率では15 wt%で最大値となり、その添加量にずれがみられるが、通気率が細孔径の大小のほか、ポア間の連結性にも依存することを考えれば、両者の間にずれが生じて矛盾はしない。すなわち添加量10 wt%では細孔径は最も大きい、15 wt%では、細孔径も比較的大きく、かつポア間の連結が十分進んだ状態であるといえる。図6は、前報で報告したように、通気率、見掛け気孔率及び平均細孔径の関係を示したものである。図6からM-M系では、アルミナ非球状粒子を骨材としたポーラス耐火物で検討した結果⁴⁾とほぼ一致しているが、M-TA系(図6の○印)ではずれがみられる。この原因は考察で述べるようにポアの形状が影響していると考えられる。

4. 考察

4.1 ポア形状変化のメカニズム

組織写真及び反応生成物からポア形状の変化は以下のようなメカニズムでおこるものと考えられる。

① 添加量が少ない場合、添加物はMgO多結晶粒子間の2面角を小さくするため⁵⁾MgO粒界に浸入する。

② 更に添加物が増えると、その一部は粒界に浸入するが、残りは主にMgO骨材粒子間の接触部を中心として集積する。

③ MgO骨材の粒界及び骨材間の接触部では添加物と骨材粒子の反応がおこり、 $MgAl_2O_4$ と Mg_2TiO_4 の固溶体が生成する。

④ 固溶体及び固溶体とMgO粒子の境界部に膨張収縮差に基づくと考えられるき裂が発生する。

⑤ このき裂を通して焼結していた骨材粒子間の分離がおこる。

これらの粒子の分離によって近傍のポアはお互いに連結し、分離した粒子は粒子間隙部に移動して粒子間隙が小さくなり、ポア形状の変化がおこる。

4.2 ポア形状のフラクタル次元⁶⁾

代表長さ r (相似比)の被覆単位で、無駄なく図形を被覆したとき、被覆に要する個数 $N(r)$ と r の間には、その図形に広義の自己相似性があれば(2)式の比例関係が成り立つ。

$$\text{被覆個数 } N(r) \propto (\text{被覆単位の代表長さ } r)^{-D} \quad (2)$$

したがって、フラクタル次元 D は(3)式で定義される。

$$D = \frac{\Delta \log N(r)}{\Delta \log (1/r)} \quad (3)$$

一方、通気率 K 、見掛け気孔率 P_0 、平均細孔径 \bar{d} の間には(4)式の関係が成立する⁴⁾。

$$K = k \cdot P_0 \cdot (\bar{d})^2 \quad (4)$$

ここに、 k : 定数

そこで反射顕微鏡で得られた 295×420 mmの平面組織写真(88倍)を図7に示すように $r=1/2, 1/4, \dots$ と分割幅を $1/128$ まで変化させ、ポアの部分(内部も含む)を被覆するに要する個数 $N(r)$ と r の関係を図8のように両対数紙上にプロットした。その結果いずれの添加量に対しても分割幅 $1/8 \sim 1/128$ で直線となることが確認された。このことからM-TA系のポア形状にはフラクタル性があるといえる。したがって、図8の傾きよりフラクタル次

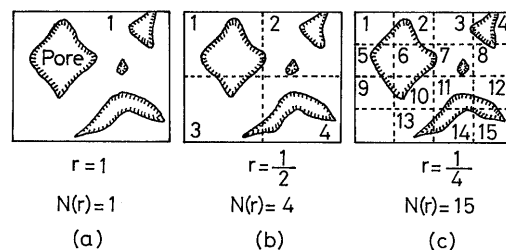


Fig. 7. Measurement of fractal dimension.

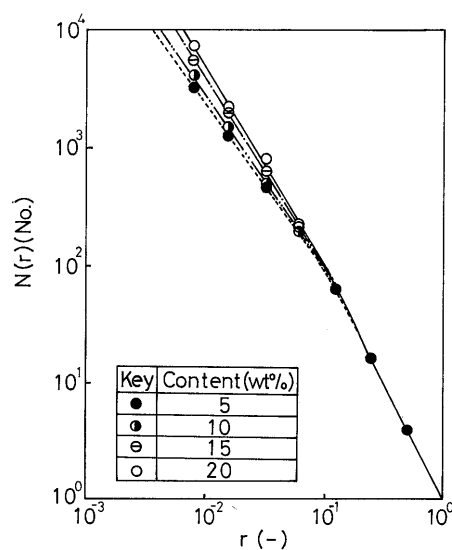


Fig. 8. Number of segments $N(r)$ to cover the shape of pore for M-TA systems.

元を求めると、図9に示すように添加量5 wt%のポアのフラクタル次元は1.39となり、添加量が増えるにつれ高次元となり、20 wt%では1.65次元になっている。フラクタル次元が大きくなるほど形状が複雑になることを意味するので、ポア形状が複雑になるという観察結果と同じ傾向が見られた。また添加量10~15 wt%でフラクタル次元の変化がみられ、これらの値はそれぞれ平均細孔径及び通気率が最大値となる添加量に一致している。図10は通気率とフラクタル次元の関係を示したもので通気率が最も高くなるフラクタル次元が存在することを示している。換言すれば、ガスの流動抵抗が小さくなるような、あるいはガスが流れるのに有効なポア形状が存在することを示唆しているように考えられる。

3.4節で述べたように、通気率、見掛け気孔率及び平均細孔径の関係は従来の実験結果に対しずれが認められた。その原因は、図6の○印はポア形状の複雑さによらず、一律に円相当径を用いたためと考えられる。そこで円相当径として測定された平均細孔径 \bar{d} をポアのフラクタル次元を用いた新たな平均細孔径 \bar{d}_D を導入する。すなわち円のフラクタル次元 D_C 、ポアのフラクタル次元 D 及び \bar{d} の間に比例関係が成り立つと仮定すれば(5)式となる。

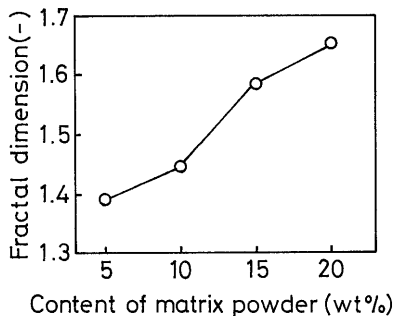


Fig. 9. Change in fractal dimension with content of matrix powder for M-TA systems.

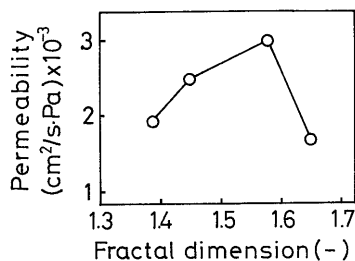


Fig. 10. Influence of fractal dimension on permeability.

$$\bar{d}_D = a \cdot \bar{d} \cdot \frac{D}{D_C} \quad (5)$$

ここに、 a : 定数

$a=1, D_C=2$ の場合、(4)式は(6)式となる。

$$K = k \cdot P_0 \cdot \left(\bar{d} \cdot \frac{D}{2} \right)^2 \quad (6)$$

(6)式に従って、通気率、見掛け気孔率及び平均細孔径の関係をプロットしたものが図6の●印である。●印は○印に比べ従来の実験結果にかなり近づいていることがわかる。このことからポアの形状が変化してもポアのフラクタル次元を用いて(5)式のように細孔径を修正すれば、従来のポーラス耐火物で得られた結果に一致する。

5. 結 論

焼結マグネシアを骨材粒子とし、そのマトリックス部の TiO_2 と Al_2O_3 のモル比 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を0.96一定とし、その添加量を変えたマグネシア質ポーラス焼結体の組織変化及び通気特性について検討し、以下の結論を得た。

(1) 添加量を5 wt%から20 wt%まで変化させるとポアの形状が変化する。この形状変化は添加物と骨材粒子の反応に起因するものと推察された。

(2) かさ比重は最初添加量とともに低くなるが添加量10~15 wt%以上で一定となった。見掛け気孔率もかさ比重に応じて最初高くなるが、その後一定となった。

(3) 平均細孔径及び通気率はいずれも添加量に対し凸状を示したが最大値を示す添加量はそれぞれ10 wt%, 15 wt%となり異なる値となった。

(4) ポア形状のフラクタル次元を求めたところ、1.39から1.65次元に変化し、フラクタル次元は添加量が増すにつれ高次元となった。

(5) 通気率が最も高くなるポア形状のフラクタル次元が存在する。

(6) 通気率、見掛け気孔率及び平均細孔径の関係は、従来の結果との間にずれがみられたが、フラクタル次元によって修正した(5)式で定義される細孔径を用いることによって従来の結果に一致する。

文 献

- 1) R. W. Davidge and G. Tappin, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **66**, 405-22 (1967).
- 2) 浜野健也, 耐火物, **27**, 520-27 (1975).
- 3) 土成昭弘, 保木井利之, 平木外二, 金岡千嘉男, セラミックス論文誌, **98**, 1191-99 (1990).
- 4) 磯平七郎, 永井春哉, 大川克己, 石橋種三, 土成昭弘, *TAI-KABUTSU OVERSEAS*, **5**, No.3, 13-20 (1985).
- 5) 耐火物技術協会編, 「発展する耐火物工学 (その歩みと展望)」, 237-43 (1987).
- 6) 高安秀樹, 「フラクタル」, 朝倉書店 (1989) pp. 7-25.