

論 文

マトリックス部にチタニアとアルミナ微粉末を添加した マグネシア質ポーラス耐火物の特性

土成昭弘・保木井利之・平木外二*・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)
* 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 Addition of Titania and Alumina Powder into Permeable Magnesia Ceramics

Akihiro Tsuchinari, Toshiyuki Hokii, Sotoji Hiragi* and Chikao Kanaoka*

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

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

Properties of permeable magnesia refractory containing titania and alumina powder in the matrix were investigated in order to produce permeable refractory with high thermal shock resistance, corrosion resistance and low penetration of molten steel. By adding titania and alumina powder in the matrix, bright glossy portion and dark glossy portion were observed in the matrix and in the grain boundary of magnesia. Bright glossy portion was CaTiO₃ (Perovskite) from X-ray diffraction and EPMA analyses. Dark glossy portion was suspected to be Al₂TiO₅ (Aluminum Titanate) from EPMA analyses although Al₂TiO₅ was not detected by X-ray diffraction. The collapse of magnesia grains was caused by the generation of CaTiO₃ and Al₂TiO₅ in the magnesia grain boundary. Apparent porosity, mean pore diameter and permeability became high and large as TiO₂/Al₂O₃ molar ratio decreased, and reached the maximum value at the equivalent molar ratio. However, above the equivalent molar ratio the values became low and small. Permeability was proportional to the product of apparent porosity and the square of average pore diameter. Thermal shock resistance increased twice compared with no addition of TiO₂/Al₂O₃. Although corrosion resistance deteriorated by adding TiO₂/Al₂O₃, it was superior to the conventional porous alumina refractory. Penetration thickness of molten steel was not dependent on TiO₂/Al₂O₃ addition, and was very small compared with conventional one. This permeable magnesia refractory will have a good possibility of being used on actual operation.

[Received November 20, 1989; Accepted July 16, 1990]

Key-words: Thermal shock resistance, Corrosion resistance, Penetration of molten steel, Permeability, Grain boundary, Collapse of magnesia, EPMA analyses

1. 緒 言

製鋼プロセスで、溶鋼中にガスを吹き込む操業は、取鍋及びタンディッシュ容器内で広く行われており、鋼品質の向上に対し極めて重要な役割を果たしている。すなわち、取鍋及びタンディッシュ容器ではポーラスプラグと称するポーラス耐火物を介して、主にアルゴンガスが吹き込まれ、溶鋼中に介在する非金属介在物の浮上分離、溶鋼温度及び成分の均一化が行われている。

このとき、ポーラス耐火物には、その機能上、通気性、熱衝撃抵抗性及び耐食性に優れることが要求されるが、現在この目的で使用されているアルミナ質ポーラス耐火物では、使用後に 10~20 mm の溶鋼の浸透層が形成され¹⁾、これが耐用性の低下をまねき、安定操業を阻害している。

マグネシアなどの塩基性耐火物は高融点で、溶鋼に対する耐食性に優れ、かつ溶鋼の浸透が生じにくい材質として知られているが、熱膨張率が大きいため熱衝撃抵抗性に劣るという欠点がある²⁾。これに対し、チタン酸アルミニウムの焼結体は、高融点でかつ熱膨張率が極めて小さいという優れた特性を有しているが、冷却過程で粒界に亀裂が生じるため機械的強度が低下するといわれている³⁾。

したがって、この両者の特徴を兼ねそなえたポーラス耐火物として、マグネシアを骨材とするポーラス耐火物に、アルミナ、チタニア微粉末をマトリックスとして用いれば、チタン酸アルミニウムのマトリックスで骨材の熱膨張を吸収し、耐食性及び熱衝撃抵抗性に優れ、かつ溶鋼の浸透防止が図られ、耐用性の向上及び安定操業が

期待される。

そこで本報告では、耐火材料として通常使用されている焼結マグネシア原料を骨材粒子とし、そのマトリックス部にチタニアとアルミナの微粉末を添加したマグネシア質ポーラス耐火物の特性について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料及び試料の作製

表1, 2には、それぞれ使用したマグネシア骨材粒子及び Al_2O_3 , TiO_2 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 Al_2O_3 粉末及び工業用ルチル型 TiO_2 粉末を用いた。骨材粒子92 wt%に対し、添加物8 wt%の割合とし、添加物の化学組成($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比)を変えた6種類の試料を作製した。表3に、各試料における添加物の化学組成を示す。バインダーにはリグニンスルホン酸カルシウム粉末(水2.0~2.7 wt%に対し、1 wt%)を用いた。各試料にバインダー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、 $230 \times 115 \times 55$ mmの形状に成形し、393.15 Kで16時間乾燥した。焼成は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、1923.15~1973.15 K程度であるので、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2003.15 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。

Table 1. Physical properties of grain and matrix powder.

	Grain	Matrix	
	MgO^*	TiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$
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 74	0.12	5

* shows sintered particle.

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

Table 2. Chemical properties of grain and matrix powder.

Chemical composition (wt%)	Grain	Matrix		*** Binder
	MgO^*	$\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	TiO_2^{***}	
SiO_2	0.22	0.18	—	0.05
TiO_2	—	—	94.49	—
Al_2O_3	0.09	99.07	—	0.01
Fe_2O_3	0.05	0.02	—	0.04
CaO	0.39	0.14	—	5.13
MgO	99.21	0.02	—	0.16
Na_2O	—	0.54	—	0.11
K_2O	—	0.03	—	0.07
B_2O_3	0.04	—	—	—
MnO	—	—	—	0.01
Igloss.	—	—	—	94.42

* MgO was also used in the matrix.

** Analyzed value by a maker.

*** Binder is calcium lignosulfonate.

Table 3. Weight fraction of additive in the matrix.

Sample	sign	M	N	O	P	Q	R
Matrix powder	MgO	8	—	—	—	—	—
	TiO_2	—	1.3	2.3	3.5	4.9	6.1
	Al_2O_3	—	6.7	5.7	4.5	3.1	1.9
	$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0.24	0.49	0.95	1.92	3.91

ルシウム粉末(水2.0~2.7 wt%に対し、1 wt%)を用いた。各試料にバインダー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、 $230 \times 115 \times 55$ mmの形状に成形し、393.15 Kで16時間乾燥した。焼成は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、1923.15~1973.15 K程度であるので、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2003.15 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-422 J型)とX線回折測定(マックサイエンス製、MXP 3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R 2205-74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、体積中央細孔直径を平均細孔径とした。

2.2.4 通気率

JIS規格R 2115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 (cm²/s·Pa)

Q: ガス流量 (cm³/s)

ΔP : 圧力損失 (Pa)

L: 試料長さ (cm)

A: 試料断面積 (cm²)

2.2.5 圧縮強さ及び曲げ強さ

圧縮強さ及び曲げ強さはそれぞれJIS規格R 2206-77, R 2214-75に基づいて測定した。圧縮強さは常温下、曲げ強さは常温及び高温下(1673.15 K)で行った。なお、曲げ強さは3点曲げ試験法によった。

2.2.6 热衝撃抵抗性

熱衝撃抵抗性は二つの方法で評価した。すなわち30×40×115 mmの試料を1773.15 Kに保たれた電気炉

で、30分間急熱したのち、ファンで常温まで強制空冷する。この操作を繰り返し行い、肉眼で試料に亀裂が最初に認められた回数と剥離するまでの回数で評価する方法と、上記操作（加熱-冷却）を1回行ったのち常温で、曲げ強さを測定し、残留している強度率で評価する方法である。

2.2.7 熱間線膨張率

JIS 規格 R 2207-76に基づいて測定した。

2.2.8 耐食性及び浸透性

耐食性は耐火物の評価法として用いられている回転侵食法で行い、溶損寸法を測定して評価した。実験は、浸食剤として鋼を用い、1923.15 K で30分間試料を浸食させたのち、浸食剤を排済した。その後新たに浸食剤を投入し、再び30分間浸食させた。この操作を3回繰り返したのち、各試料につき10か所で溶損寸法を測定し、その平均を溶損寸法 (D)とした。この値を(2)式に示すように TiO_2/Al_2O_3 無添加の比較試料の溶損寸法 (D_0)に対する比を耐食性指数(%)とした。

$$\text{耐食性指数} = \frac{D}{D_0} \times 100 \quad (2)$$

ここに、 D ：任意の試料の平均溶損寸法

D_0 ： TiO_2/Al_2O_3 無添加試料の平均溶損寸法

また、回転侵食後、試料に浸透した鋼の面積より求めた平均の浸透深さより浸透性を評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 焼結体の組織観察

各組織の試料の反射顕微鏡による組織写真を図1に示す。図1より、 TiO_2/Al_2O_3 モル添加比が大きくなるにつれ (M→R)，小さいポアが多くなり、ポア間のつながりが少くなり、単独にポアが存在しているように観察される。更に詳しく観察してみると、無添加試料 [M] では、それぞれ骨材粒子、マトリックス同士及び骨材粒子とマトリックス粒子との焼結が認められる。

試料 [N] では、試料 [M] に比べてマトリックス間の焼結が進み、その焼結体が骨材粒子と反応している。骨材粒子の周辺及びマトリックス部には、粒界亀裂が認められる。粒界亀裂には局部的に明るい光沢が観察される。またマトリックス部には比較的ポアの多い部分と全くポアのない部分が存在する。ポアのない部分はごくわずかであり、暗い光沢となっている。

試料 [P] になると、明るい光沢の部分は試料 [N] に比べて多くなり、若干大きくなっている。暗い光沢の部分は、マトリックス部のみならず骨材粒子の粒界にもみられ、明るい光沢部分と同様生成量が多くなっている。更に、骨材粒子の粒界亀裂は粒子内部まで認められる。

試料 [R] では、明るい光沢の部分は試料 [P] に比べて若干少くなり、逆に暗い光沢の部分が多くなっている。また骨材粒子はほぼ粒子内部まで粒界亀裂が発生しており、一見してどの部分がマトリックス部であるか

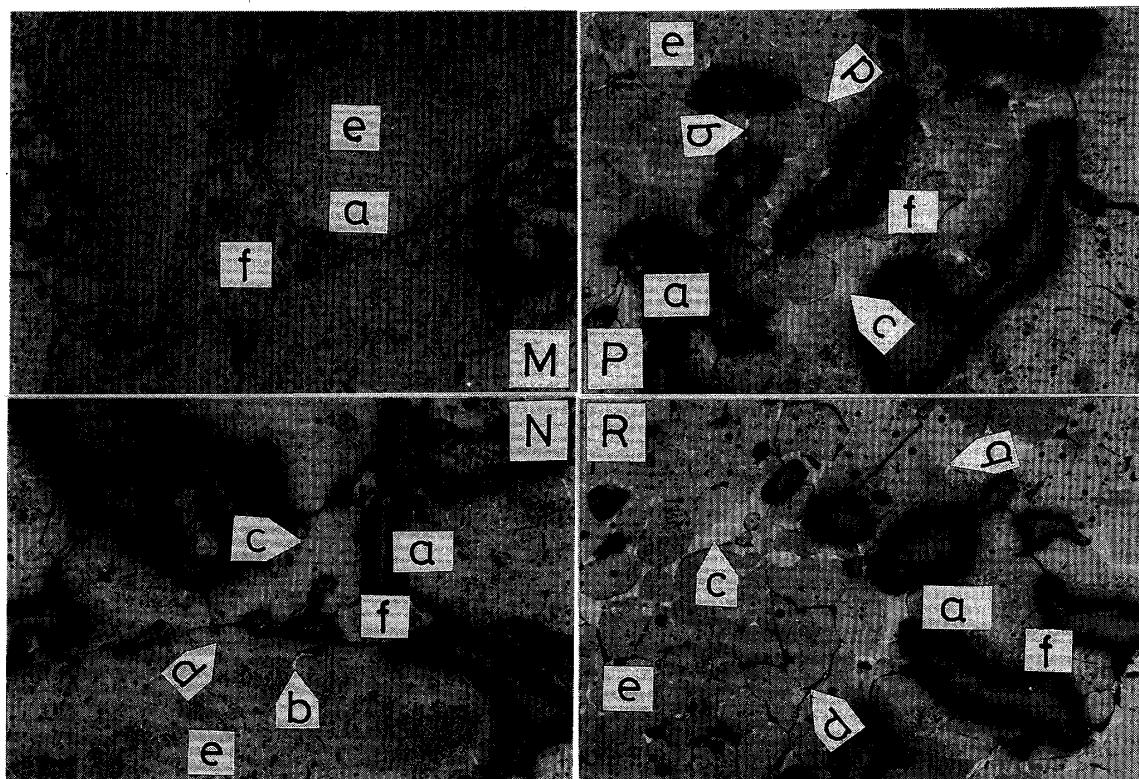
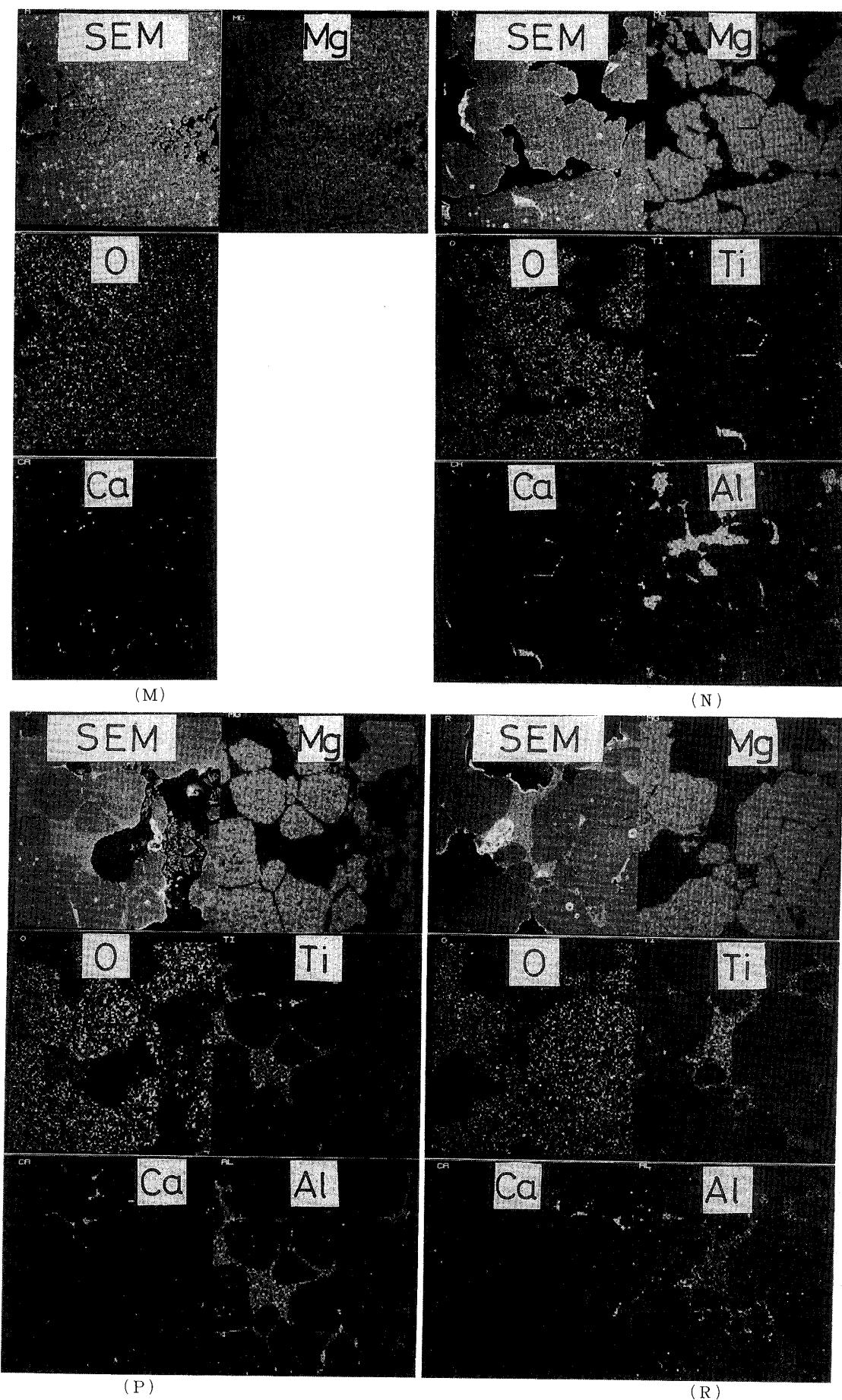


Fig. 1. Microphotographs of specimen (bars : 100 μm). a : the center on EPMA analysis in Fig. 2, b : light glossy portion, c : dark glossy portion, d : boundary crack, e : grain, f : matrix

Fig. 2. EPMA analysis of specimens (bars: 78.75 μm).

区別できなくなっている。

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2に示す。

Periclaseの粒界にみられる明るい光沢の部分には、いずれの試料もCa及びTiがフィルム状に分布している。試料[P]及び[R]では、ごくわずかにAlも分布している。

暗い光沢の部分には、試料[N]の場合、Alが集中して存在し、OのほかにMgとTiがごくわずかに点在している。試料[P]では、TiとAlが同程度の濃度で分布しているとともに、かすかにMgとOが認められる。試料[R]では、試料[P]に比べてAlはTiより低濃度で存在している以外は試料[P]と同じ分布となっている。

また試料[N]ではCaが骨材粒子に点在している。いずれの試料もマトリックス部にMgが認められるが、これは骨材粒子に使用したMgOの比較的粒子径の小さい(74~100 μm)ものの影響と考えられる。

以上の事実と表4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)であることが確認された。この化合物を構成するCaは、バインダー及び原料中の不純物によるものと考えられる。また、暗い光沢の部分にはAlとTiがほぼ同程度の濃度で存在するが、Mgは極めて少ない。したがって暗い光沢の部分はAl₂TiO₅(Aluminum Titanate)と考えられる。しかし、X線的に検出されなかつたことから非晶質層になっているためではないかと考えられる。

また、Periclaseの粒界にCa、Ti、Alが分布しているが、MgO中にAl₂O₃、TiO₂が存在すると、個々の粒子間の2面角φを小さくするためと考えられる⁴⁾。

表5はEPMA分析結果から推定される生成物をX線回折結果を参考にしてまとめたものである。

3.3 焼結体のかさ比重及び見掛け気孔率

図3にTiO₂/Al₂O₃モル添加比と成形充填密度、かさ

Table 4. Results of the X-ray diffraction.

Sample sign	M	P	R
Periclase	5 ⁺	5 ⁺	5 ⁺
Qandilite (Mg ₂ TiO ₄)		1	2
Perovskite (CaTiO ₃)		1 ⁻	1 ⁻

Numerals show peak height.

1⁻: weak, 1 and 2: medium
3 and 4: strong, 5 and 5⁺: very strong.

Table 5. Products presumed from EPMA analyses.

Sample sign	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ mole ratio	Products presumed from EPMA analyses
M	0	—
N	0.24	CaTiO ₃ > Al ₂ TiO ₅ , MgAl ₂ O ₄
O	0.49	CaTiO ₃ , Al ₂ TiO ₅ > Mg ₂ TiO ₄ , MgAl ₂ O ₄
P	0.95	Al ₂ TiO ₅ > CaTiO ₃ > Mg ₂ TiO ₄ , MgAl ₂ O ₄
Q	1.92	Al ₂ TiO ₅ > CaTiO ₃ > Mg ₂ TiO ₄ , MgAl ₂ O ₄
R	3.91	Al ₂ TiO ₅ > CaTiO ₃ > Mg ₂ TiO ₄ , MgAl ₂ O ₄

CaTiO₃ exists in only MgO grain boundary.

It is presumed that (Q) and (R) include TiO₂ which didn't react.

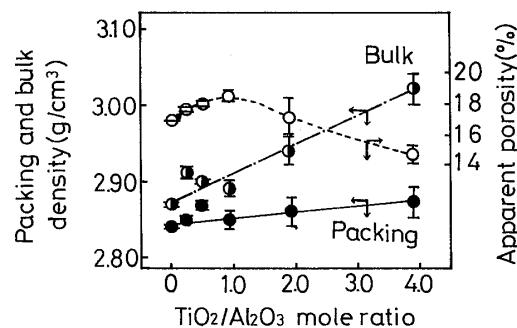


Fig. 3. Effect of TiO₂/Al₂O₃ molar ratio on packing and apparent porosity.

比重及び見掛け気孔率の関係を示す。成形充填密度とかさ比重はTiO₂/Al₂O₃モル添加比とともに高くなっている。一方、見掛け気孔率はTiO₂/Al₂O₃モル添加比1.0までは若干高くなるが、添加比がほぼ等モル以上では逆に低くなっている。成形充填密度がモル添加比とともに高くなるのは、比重の高いTiO₂量が増えるためである。また、モル添加比とともにかさ比重が高く、見掛け気孔率が低くなる(モル添加比1.0以上で)のは、同様に比重の高いTiO₂量が相対的に増えることによるが、表5で推定した反応生成物である比重の高いAl₂TiO₅(Mg₂TiO₄の比重; 3.545, MgAl₂O₄; 3.575, Al₂TiO₅; 3.702)の影響が考えられる。

一方、組織的には、図1から推定されるように細孔が小さくなるとともに細孔間のつながりが減少し(開口気孔の減少), 密閉気孔が増えていることによる。モル添加比1.0以下で、とくに見掛け気孔率がモル添加比とともに若干高くなるのは、TiO₂/Al₂O₃添加によって骨材粒界の亀裂が増すためと考えられる。

3.4 焼結体の細孔径及び通気率

図4にTiO₂/Al₂O₃モル添加比と平均細孔径及び通気率の関係を示す。平均細孔径及び通気率はTiO₂/Al₂O₃モル添加比とともに大きくなり、ほぼ等モルで最大値となる。等モル以上の添加では逆に低くなっている。図3で示した見掛け気孔率とTiO₂/Al₂O₃モル添加比との関係と同じような傾向を示している。

細孔径が大きく、通気率が高くなっている領域では、図1からわかるようにマトリックス部と骨材粒子との反

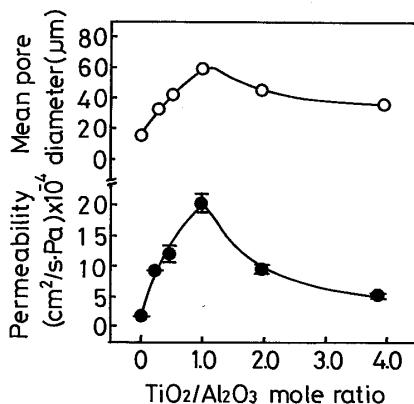


Fig. 4. Change in mean pore diameter and permeability with $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio.

応が進み、粒子間隙に存在していたマトリックス粉が減少するためである。逆にモル添加比1.0以上では上記反応がさらに進み、更に骨材同士の反応が加わり、3.3節で述べたように開口気孔が減少するため細孔径が小さく、通気率が低くなるものと考えられる。

通気率(K)、見掛け気孔率(P_0)及び平均細孔径(d)との間には Kozeney-Carman 式及び Hagen-Poiseuille の式によれば(3),(4)式の関係がある⁵⁾。

$$K = \frac{12.5}{\mu} \cdot P_0 \cdot (d)^2 \quad (3)$$

$$K = \frac{31.2}{\mu} \cdot P_0 \cdot (d)^2 \quad (4)$$

ここに、 K ：通気率($\text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{Pa}$)

μ ：粘度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)

P_0 ：見掛け気孔率(—)

d ：平均細孔径(cm)

すなわち両式で、 K は $(P_0) \times (d)^2$ に対して両対数紙上で直線となることを示している。事実、本実験結果をプロットした図5では、両者は直線関係となっており、理論での推定が本実験のポーラス耐火物にも適用できることがわかる。更に粉体層を扱った Kozeney-Carman 式に近いことがわかる。なお、同図にあわせて示したアルミナ質球状粒子と非球状粒子を使用したポーラス耐火物での結果と比較すると、本結果は非球状粒子の場合とほぼ一致している。したがって、骨材粒子の材質の差はなく、骨材粒子の形状による差がみられる。また、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比1.0で最も高くなっている、实用性の面で期待される。

3.5 焼結体の強度

図6に常温における圧縮強さ及び常温と高温下における曲げ強さと $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比との関係を示す。圧縮強さ、曲げ強さとともに $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比とともに低下するが、等モル以上では、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比とともに高くなる。 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比によって強度が低下するのは3.3節で述べたようにMgO骨材

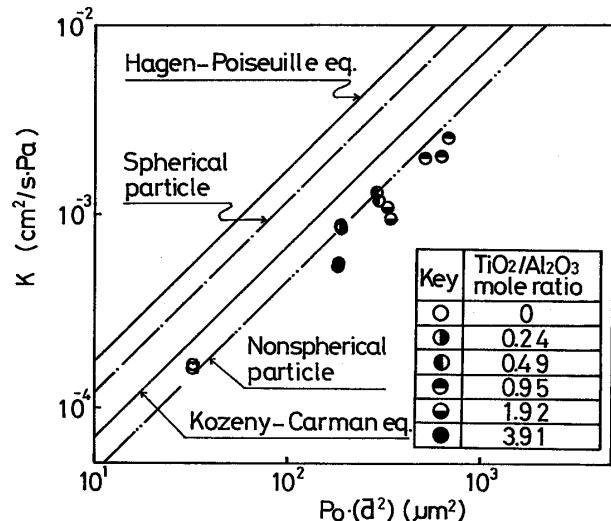


Fig. 5. Influence of apparent porosity (P_0) and pore diameter (d) on permeability (K).

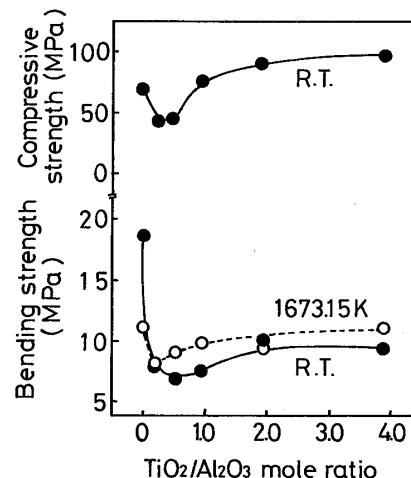


Fig. 6. Influence of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio on strength.

粒子に生成する粒界亀裂のためであり、逆に等モル以上の強度の増加は、見掛け上、組織が緻密化したためと考えられる。

次に、常温下と高温下で得られた曲げ強さを比較すると高温下の値が高くなっているが、一見矛盾しているが、これは高温下で膨張し、粒界亀裂が部分的に接合したり、あるいは Al_2TiO_5 へのMgOの固溶⁶⁾が生じ、 Al_2TiO_5 とMgO界面での粒界亀裂が減少したためと推定される。

3.6 焼結体の熱衝撃抵抗性

$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比と亀裂発生及び剥離までの加熱-冷却の繰り返し回数ならびに1回加熱-冷却を行った後の残留曲げ強さ率との関係を現在使用されているアルミナ質ポーラス耐火物のデータとともに図7に示す。また表6には1773.15 Kでの熱膨張率の値を示す。

図7において、亀裂発生までの加熱-冷却繰り返し回数は $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比によって無添加の場合の1回から2回に向上しているが、モル添加比を変えてもそ

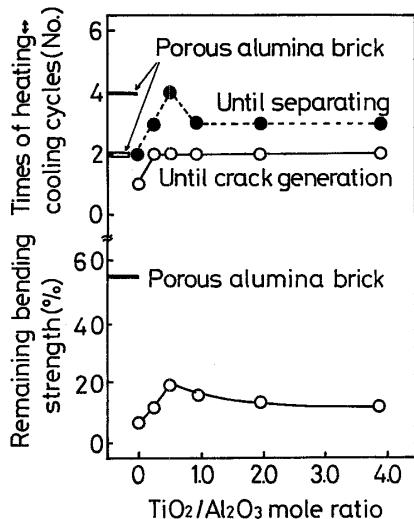


Fig. 7. Influence of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio on thermal shock resistance.

れ以上の変化はみられない。剝離するまでの繰り返し回数は、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比 0.49 まではモル添加比に比例して多くなり、モル添加比 0.49 で最大値となっている。それ以上のモル添加比では減少し一定値となっている。一方、残留曲げ強さ率も $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比 0.49 までは添加比とともに比例して高くなっているが、それ以上の添加比ではほぼ一定値となっている。

亀裂発生までの回数、剝離までの回数及び残留曲げ強さ率の最大値はいずれも $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル無添加に比べて 2 倍となっており、熱衝撃抵抗性が向上している。これは骨材粒子の粒界亀裂が発生する熱応力を吸収しているためと考えられる。これらの値と現在使用されているアルミナ質ポーラス耐火物との値を比較した場合、残留曲げ強さ率の値に大きな差がみられるが、本実験では極力不純物を含まないようにした一種のモデル配合のために生じた現象であり、強度発現材として他の添加物を添加すれば容易に解決しえると考えられる。

Table 6. Results of the X-ray diffraction of the specimens after corrosion test.

Sample sign	M	P	R
Periclase	5 ⁺	5 ⁺	5 ⁺
Qandilite (Mg_2TiO_4)		1	1
Magnesioferrite (MgFe_2O_4)	1	1	1

Numerals show peak height.

1⁻: weak, 1 and 2: medium,
3 and 4: strong, 5 and 5⁺:
very strong.

つきに表 6 に示した熱膨張率は、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比 0.95 では $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル無添加に比べて約 15% 低くなってしまい、熱衝撃抵抗性の向上に寄与していると考えられるが、前述した 2 倍の向上はみられない。この理由は以下のように考えられる。亀裂が発生するか否かを論じる場合によく用いられるのは（5）式で示される熱衝撃破壊抵抗係数 R' である。また熱応力により発生した亀裂がどの程度伸びるかは（6）式で示される熱衝撃損傷抵抗係数 R'' である⁷⁾。

$$R' = \frac{S(1-\mu)K}{E\alpha} \quad (5)$$

$$R'' = \frac{E\gamma}{S^2(1-\mu)} \quad (6)$$

ここに、 S : 引張り強度

μ : ポアソン比

K : 熱伝導率

E : ヤング率

α : 热膨張係数

γ : 破壊エネルギー

（5）、（6）式から明らかなように熱衝撃抵抗性に関する因子は多く、したがって熱膨張係数のみで論じられないところにある。

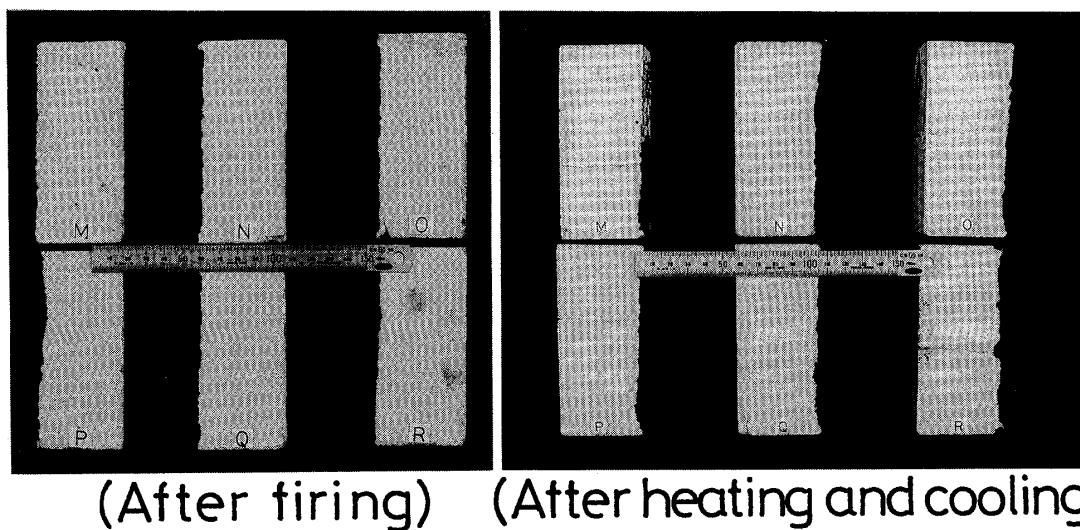


Fig. 8. Specimens after corrosion test.

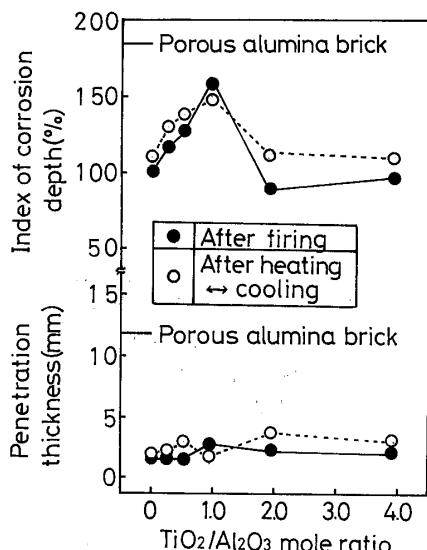


Fig. 9. Change in index of corrosion depth and penetration thickness with $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio.

3.7 焼結体の耐食性及び浸透性

図8、図9に回転侵食試験後の切断面写真及び $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比と耐食性、浸透性の関係を示す。また図7に示したように1回加熱-冷却後の残留曲げ強さ率が低かったので、同試料について耐食性への影響を調べるために回転侵食試験も行った。その結果、耐食性は $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比に比例して低下し、ほぼ等モル添加で最も低下するが、それ以上の添加では逆に向上し、耐食性には大きな低下はみられなかった。また、浸透厚みは $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比の影響をほとんど受けずほぼ一定した値で、焼成後の試料とも大差はなかった。以上の本実験で得られた結果を、現在使用されているアルミナ質ポーラス耐火物と比較すると、耐食性指数は1.1~2.1倍に向上し、浸透厚みは1/6~1/7と極めて少なくなっている。MgO骨材に $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のマトリックスとしての使用が従来のアルミナポーラス耐火物に比べて優れていることがわかる。

表7は焼成後の試料を用いた回転侵食後の浸透層のX線回折結果であるが、Periclase、QandiliteのほかにMagnesioferriteの生成が認められる。Magnesioferriteの生成は、鉄が FeO の形で MgO に固溶し、Magnetowustite固溶体となり、冷却によって生成したと考えられる⁸⁾。溶鋼の浸透が極めて少なかったことも FeO の MgO への固溶によるところが大きいと考えられる⁸⁾。またMagnesioferriteの融点は1986.15 K、Qandiliteの

融点は2005.15 Kで、いずれもポーラス耐火物の使用温度よりも高く、かつ浸透量が少ないとからその生成量は少なく、これらの影響で耐食性が低下することは少ないと考えられる。

3.8 ポーラス耐火物としての適用性について

現在使用されているアルミナ質ポーラス耐火物の圧縮強さ、常温の曲げ強さ、1673.15 Kでの曲げ強さ及び通気率はそれぞれ、400~1000 MPa、7~20 MPa、4~7 MPa及び0.008~0.012 (cm²/s·Pa)程度であり、本実験のマグネシア質ポーラス耐火物の場合強度的には十分实用性があると判断される。しかし通気率が低いため、更に粒度分布の検討を行い高める必要がある。その場合通気率に比例して見掛け気孔率、細孔径も大きくなり、熱衝撃抵抗性は改善される方向にあるが、耐食性、浸透性への悪影響が考えられる。本実験の焼結体は見掛け気孔率、細孔径が小さいこともあるがアルミナ質に比べ耐食性、浸透性で優れており、熱衝撃抵抗性が更に改善されれば、今後期待される材質になりうる。その対策としては、あらかじめ合成したチタン酸アルミニウムの利用、粒度分布の検討、マグネシア骨材粒子の崩壊を防ぐ意味での電融マグネシア骨材粒子の使用、更には強度発現材としての、添加物の検討などが考えられる。またマグネシア質ポーラス耐火物の最大の長所としては、溶鋼の浸透が極めて少ないとある。実操業では溶鋼の浸透量が多くなるとガス吹き込みが不可能となるため通常は酸素ガスで稼働面を洗浄する作業が行われているが、浸透量が少ないとすることはこれらの作業が省ける可能性があり、実際の操業に与える効果は大きいと考えられる。

4. 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にチタニアとアルミナ微粉末を添加したマグネシア質ポーラス耐火物の特性について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) マトリックス部にチタニアとアルミナを添加することによって、明るい光沢の部分と暗い光沢の部分が生成する。

(2) 明るい光沢の部分は CaTiO_3 (Perovskite)、暗い光沢の部分はEPMA分析結果から Al_2TiO_5 (Aluminum Titanate)と推察された。

(3) CaTiO_3 は MgO 骨材粒子の粒界のみに存在する。

(4) Al_2TiO_5 は $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比が少ないとマトリックス部に、モル比が多くなるにつれ MgO 骨材粒子の粒界にも存在するようになる。

(5) $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル添加比とともに MgO 骨材粒子は粒子周辺から次第に粒子内部まで粒界亀裂が発生する。

Table 7. Thermal expansion at 1773.15 K.

$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole ratio	0	0.95	3.91
Thermal expansion(%)	2.25	1.92	2.02

(6) 見掛け気孔率、平均細孔径及び通気率は TiO_2/Al_2O_3 モル添加比とともに大きく、高くなり、ほぼ等モル添加比で最大値となり、等モル以上の添加比では逆に小さく低くなる。

(7) 通気率、見掛け気孔率及び平均細孔径の間には

(3), (4) 式で推定された直線関係が成立し、骨材粒子の形状による差が見られる。

(8) 圧縮強さ、曲げ強さは TiO_2/Al_2O_3 の添加比によって低下し、等モル以上では TiO_2/Al_2O_3 モル添加比とともに高くなる。

(9) 熱衝撃抵抗性は TiO_2/Al_2O_3 添加によって向上し、 TiO_2/Al_2O_3 無添加に比べて 2 倍向上する。

(10) 耐食性は TiO_2/Al_2O_3 モル添加比に比例して低下し、ほぼ等モル添加で最も低下するが、それ以上の添加では逆に向上する。

(11) 浸透性は TiO_2/Al_2O_3 モル添加比の影響を受けて、ほぼ一定である。

(12) 実用性の面から現在使用されているアルミナ質ポーラス耐火物と比較すると、耐食性、浸透性で優れるが、熱衝撃抵抗性で若干劣る程度であり、十分実用性が期待できる。

文 献

- 1) 河内 淳、土成昭弘、Proceedings of 2nd International Conference on Refractories (Refractories '87 Tokyo) で発表、Nov. 10-13 (1987) 536-50.
- 2) R. W. Davidge and G. Tappin, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 66, 405-22 (1967).
- 3) 浜野健也、耐火物、27, 520-27 (1975).
- 4) 耐火物技術協会編、「発展する耐火物工学（その歩みと展望）」(1987) pp. 237-43.
- 5) 磯平七郎、永井春哉、大川克己、石橋種三、土成昭弘、*TAIKABUTU OVERSEAS*, 5, 13-20 (1985).
- 6) 浜野健也、中川善兵衛、沢野清志、長谷川美憲、日化、10, 1647-55 (1981).
- 7) 中山 淳、セラミックス、8, 343-49 (1973).
- 8) 浜野健也、耐火物、31, 170-81 (1979).