塞となるためである。

(ii) CaOが比較的低混合率(2.2%)な場合は、 Fe_2O_3 量には関係なく SiO_2 混合率6%以上になると消化に対して不安定になる。

(iii) 消化増量率変化と消化試料の外観変化とは一般に平行するが、常に平行とは限らない。すなわち、前者は化学反応に基き、後者は物理的变化に基づくためであり、かつクリンカー微組織内の通気構造は前者で一方的に働き、後者では可逆的に作用するためである。なお、消化後の外観変化とクリンカー内の異方体の存在状態との間には関係はない。

(iv) 消化増量率、収縮率、MgO結晶の大きさの3者間には一般に一定関係を示さない。ただし、他成分を少量にかつ一定におき、一成分だけを過剰内に変化

するときは一方向的の系統的關係を示す。

(v) CaO, SiO_2 , Fe_2O_3 含有 マグネシア・クリンカーで、その耐消化性を決定するものは分析的組成率ではなく、MgO に対する混合率とその相互比率である。

文 献

- 1) 著者、千葉大学工学部研究報告, **3**, 5 p.76~87 (1952)
- 2) 永井彰一郎、窯協, **48** 424 (1940); **49** 149 (1941) **50** 269 (1942); **51** 22 (1943)
- 3) 田中・高木、窯協, **50** 262 (1942)
- 4) 三田・西田・小畑、窯協, **50** 附 157 (1942)
- 5) 近藤・吉田、窯協, **41** 353 (1933)
- 6) 三田・西田・星、窯協, **51** 460 (1943)
- 7) 著者、窯協, **60** 17, 185 (1952)

(12/3/53 受付)

マグネシア・クリンカーの熱衝撃抵抗

茂 木 今 朝 吉

(千葉大学工学部)

On the Spalling Resistance of the Magnesia Clinker

By Kesakichi MOTEKI

(Faculty of Technology, Chiba University)

緒 言

マグネシア耐火物は従来熱衝撃に対して弱いものと云われ、その重要な欠点として挙げられている。そして、その最大原因をなすものはマグネシア結晶自身の膨脹係数が大きいためと考えられている。従来マグネシア耐火物の熱衝撃に関する研究は多少なされているが、マグネシア・クリンカー自体の熱衝撃に関する研究は余り行われていない。著者は前報¹⁾に引続いて表題の測定を行い CaO, SiO_2 , Fe_2O_3 3成分の存在による熱衝撃に対する影響を調べた結果について報告する。マグネシア耐火物の化学組成と熱衝撃抵抗との関係に関する研究も比較的少なく、わが国では近藤・吉田²⁾の研究がある、マグネシア・クリンカーそれ自体の熱衝撃を求めることは、実際にはマグネシア煉瓦、マグネシア質耐火物における程、重要なものではないと考えるが、マグネシア質耐火物の基礎研究として、またマグネシア煉瓦構成の基礎材料の性能を熟知する上にも、一応探究すべきものと考えて実験を行った。

I. 実験要旨

焼成操作までの研究方針、目的、実験計画などの詳

細は既報³⁾に述べたところと同様であるから省略する。熱衝撃抵抗に対する理論的考察は他日に譲ることとし、測定方法についても種々の提案があるが、著者の供試体は既述の諸報告に示したように、極めて形が小さいため、便宜上次項のような定性的な急熱、急冷回数を測ることとし、結果は瞭然とするために等高線形式図形に集約することとした。

II. 実験方法

使用原料はマグネサイト軽焼物の2種、すなわち CaO 4.1% 含有の M₁ および CaO 2.2% 含有の M₂ を用い、配合剤は化学純 SiO_2 , Fe_2O_3 またはこれらを含有する天然鉱を用い、配合基準はクリンカー中の MgO 分に対する百分率をもってし、配合範囲はマグネシア・クリンカーの研究という立場から配合剤の添加量の合計が約 12% 以下にした (詳細は既報³⁾に記述してある)。供試体の製作、焼成なども既報⁴⁾に詳述したので省略する。ただ、焼成温度は 1500°C、保持時間 3 hr. である。熱衝撃抵抗の測定方法は、まず急冷用液体として油類を選んだ。水では消化作用が加わるので、熱衝撃抵抗だけを測るには不適當と考えた

からである（もっとも、高温から1回の中投下位ではクリンカーの消化程度は極めて微弱なものであるが、急冷回数の増加によってこの影響は加重されるおそれがある）。

次に約 $2\text{ cm } \phi \times 2\text{ cm}$ 大の焼成供試体全体を、常温より予め $1150^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ に保持した電気炉内で急熱し、30分間おき、ただちに常温の油中に投下急冷し、5分後取り出し、油を良くぬぐった後ガス小焰中で残油を焼成除去し、冷却後再び電気炉中に投入し、この操作を試料が割れるまで繰返した。すなわち、供試体は常温→ 1150°C に急熱→常温油中に急冷→ガス小焰で低温急熱→常温、の過程を循環することになる。記録の便宜上、 1150°C 急熱を1回、油中急冷を1回と数えて熱衝撃抵抗値とする。云いかえれば、供試体が上述の1循環を通過すれば熱衝撃値を2とするのである。ガス小焰による低温急熱は、結果にほとんど影響を与えないと考えられるので、殊さらにこの抵抗値中に考慮しないことにした。急熱温度を 1150°C に選んだのはなるべく高温を使う方が実際に即し、かつ実験時間も短縮されるところを考えたためと、もう一つは既報⁵⁾ に述べたように上記3成分中、添加 Fe_2O_3 は大体 1000°C を限界として、これより高温では MgO 中に溶解し、この温度以下では析出分離するための微構造変化の影響を考えたからである。また、これは既に判明した微組織変化に関してではあるが、他の諸生成化合物による組織的な影響も急熱温度が高温になる程、熱衝撃抵抗値により良く現わされることになり、得られる抵抗値は妥当なものになる。急冷用の油は粘度の低いものであれば何でも良い訳であるが、著者はタービン油を使用し、これを小型ニッケル坩堝（約30cc）にみだし、この坩堝全体を大きな水槽中に吊して冷却することにした。もちろん、水槽の水は攪拌機によって攪拌した。急熱、急冷操作は試験体に罅裂が始発するまでではなく、少なくとも軽い指圧で割れるまで繰返すことにした。このことは比較的速く微弱な罅裂が入り、その後そのまま比較的堅牢で熱衝撃抵抗の微弱な罅裂が入り、その後そのまま比較的堅牢で熱衝撃抵抗の大きなものがあつたからである。実験値は比較的近接値を得た供試体では2箇の平均を、そうでないものは数箇の平均を採り、結果を図形に集約して表わした。

III. 実験結果と考察

M_A 系（ CaO 低混合率で2.2%の場合）の実験結果を第1図に、 M_B 系（ CaO 高混合率4.1%の場合）のそれを第2図に示した。曲線に附した数字は上述による熱衝撃抵抗値である。なお、斜走実直線は既報に述べた通り、クリンカー中に含有する MgO 量が87%

と90%含有する最低限界線であつて、これらの線内のすべての点はいずれも MgO 87%以上、あるいは90%以上を含有するクリンカーである。また、実験点密度は他部分よりも x, y 両軸側に密にとつてある。供試体はほとんど急熱時よりも急冷時に破壊するものが多い。実験結果を考察し、図形から判明する事象を列記すると次のようである。

1) M_A 系： Fe_2O_3 量を一定にすると、 SiO_2 量の増加は熱衝撃抵抗値に影響を与えないが、 SiO_2 量を定量として Fe_2O_3 を増加するときは抵抗性は不良になる。

2) M_B 系： Fe_2O_3 量を一定にして SiO_2 量を増加する場合、 SiO_2 量を一定にして Fe_2O_3 量を増加する

Numerals on the curves showing the number of times by rapidly heated and cooled

Fig. 1 M_A System. (Firing temp. 1500°C)
(CaO contents 2.2%)
Spalling resistance curves

Numerals on the curves showing the number of times by rapidly heated and cooled

Fig. 2 M_B System. (Firing temp. 1500°C)
(CaO contents 4.1%)
Spalling resistance curves

場合、および Fe_2O_3 、 SiO_2 量を共に増加した場合は共に熱衝撃抵抗は弱くなる。云いかえれば、この系では Fe_2O_3 も SiO_2 も少量な程抵抗値は大きくなる。

3) M_Λ 、 M_Π 系の比較: CaO 量の多少による比較であるが、両図形から明らかなように CaO 量に対する系統的關係は存在しないが、ただ CaO 量の多い M_Π 系で耐熱急冷のいちぢるしく大きい区域が存在することが知られる。すなわち、熱衝撃抵抗に関する限り CaO の含有量の多い原鉱石は決して捨てるべきものではない。

Relation among linear shrinkage (A Curve) and periclase grain size (B Curve) and Spalling resistance (C Curve).

(Fe_2O_3 Content 2.2%)
(CaO Content 2.2%)

Fig. 3 M_Λ System. (1500°C)

The Same as above relation.

(SiO_2 Content 5.2%)
(CaO Content 2.2%)

Fig. 4 M_Λ System. (1500°C)

4) 熱衝撃抵抗と線収縮率、 MgO 結晶の大きさの關係: 既報³⁾に述べたクリンカーの線収縮率と前報¹⁾に述べた MgO 結晶の大きさ、その他の微構造との間に如何なる關係があるかを検討する必要がある。既報³⁾第1,2図、前報¹⁾第1,2図と本報第1,2図を対比し、例えば任意の部分を選べば第3~6図のようである。すなわち、熱衝撃抵抗性とこれらの諸事象との間には表面的にはなんらの關係も今のところ認められない。さて、熱衝撃抵抗性を直接決定するものは、その焼成体の物理性と物理的強度であるが、さらにこの物

Relation among linear shrinkage (A Curve) and periclase grain size (B Curve) and Spalling resistance (C Curve).

(Fe_2O_3 Content 5.0%)
(CaO Content 4.1%)

Fig. 5 M_Π System. (1500°C)

The Same as above relation.

(SiO_2 Content 2.5%)
(CaO Content 4.1%)

Fig. 6 M_Π System. (1500°C)

理的諸因子を決定する因子には種々あると考える。すなわち、その重要な一部を担当するのはクリンカー内の微構造を相的に定める化学成分の不純物の存在とその量である。すなわち、実験手段による物理的因子を除けばこれらの不純物と MgO 間に生ずる諸相が微構造を決定し、この微構造と MgO 結晶固有の特性が耐熱急冷性を定めることになる。したがって耐熱衝撃抵抗性はその化学組成に大きな関係があり、また同じ組成でも焼成温度によって相違することになる。上記の実験は焼成温度 1500°C のものについての測定値であるから、焼成温度による相違は不明であり、結果は断片的であるが、ここに求められた現象中で顕著な点を考える。

まず、 CaO 量の多少にかかわらず Fe_2O_3 の増加はその少ない場合よりもクリンカーの耐熱衝撃性を不良化する。すなわち、この点が前報に述べた耐消化性の改善と逆行する。この点は現今一般に提唱されている Fe_2O_3 を酸化剤として使用する場合の一大欠点をなすものである。この原因は種々存在するであろうが、既報⁵⁾ で詳述した現象、すなわち 1000°C を境界とする Fe_2O_3 の対 MgO 溶解析出の状態変化の影響もその一部をなすものと考ええる。すなわち、温度の急変によってペリクレーズ内部にこの現象が起り、十分安定状態をとることができないためと考えられる。この Fe_2O_3 の添加が耐熱衝撃抵抗値を低下させる事実は前述の近藤・吉田の報告²⁾ にも示されていて、 Fe_2O_3 のみを酸化剤として使用する場合の宿命的欠陥のようである。次に CaO 量に関してはその含有量の比較的に多いクリンカーが、含有量の少ないものより耐熱衝撃抵抗の非常に良好な領域があり、上記の3成分中、 CaO だけを比較的多くして SiO_2 、 Fe_2O_3 を共に少なくすれば耐熱衝撃だけに対し（他の性質については別問題である）で比較的安定なクリンカーが得られることになる。これらの事象は明らかにマグネシア・クリンカーの耐熱衝撃抵抗性が MgO の特有な物理的性質によるばかりでなく、その含まれる化学的夾雑成分と密接に関連し、しかもこの調節によって相当広範囲にクリンカ

一の該抵抗性を変化することができるものと云える。

総 括

マグネシア・クリンカーに関する基礎的研究の一環としてマグネシサイト軽焼物に CaO 、 SiO_2 、および Fe_2O_3 の3成分を任意的に適當範囲内に変量添加し、 1500°C に焼成して得たクリンカーについて、その耐熱急冷性を検討した。試験法は電気炉—油中に耐熱急冷を繰返して、試料が破壊しきるに至るまでの回数を求め、それを2種の図形に集約した結果を要約すれば次のようである。

(i) Fe_2O_3 量の増加は耐熱衝撃抵抗性を不良化する。この現象は CaO 量の多少にかかわらず生起するが、この不良化の一部の原因に対しては添加 Fe_2O_3 の状態変化によるものと考察を与えた(既報⁵⁾)。

(ii) SiO_2 量の増加は、 CaO 量が比較的に少ない場合は無影響であるが、多い場合は耐熱衝撃性を悪化する。

(iii) CaO 量の増加はある範囲で耐熱衝撃に対して非常に強いクリンカーを生ずる。すなわち、 CaO 含有量の多いマグネサイトの利用可能性を暗示する。ただし、この場合は Fe_2O_3 、並びに SiO_2 の単独あるいは両者増量と共に急激にこの抵抗性を悪化する。

(iv) マグネシア・クリンカーの耐熱急冷性は MgO 結晶特有の物理性によるのみでなく、副成分的化学成分の存在条件によっていちぢるしく影響される。したがって、マグネシア耐火物の耐熱衝撃抵抗性は副成分である CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 などの変量によって相当広範囲に変化調節することできる。

文 献

- 1) 著者、窯協, **62** [700] 599 (1954)
- 2) 近藤・吉田、窯協, **47** 131 (1939)
- 3) 著者、千葉大学工学部研究報告, **3**, **5**, 76—87 (1952)
- 4) 著者、窯協, **58** [654] 426 (1950)
- 5) 著者、窯協, **60** [667] 17 (1952)

(12/3/53 受付)

お 知 ら せ

晩近ガラス工学の発展 A 5 判 160 頁 定価 250 円

本書は W.E.S. Turner 教授の古稀を祝って Society of Glass Technology から Glass and W.E.S. Turner として記念出版されたもので、本会が翻訳権を得て、旭硝子、日本板硝子両社の援助によって刊行されたものである。Turner 教授を中心に記述されているが、最近 30 年のガラス工学界の進歩を簡潔にまとめられたものである。希望者は協会宛お申込みを乞う。