蝕に対する抵抗性はきわめて大きい、長期間に徐々にセメント熔融物とくに石灰の滲透と侵蝕を受けて、煉瓦中のムライトは分解し、アルミナも作用してゲーレンナイトとガラス質を生成していく。ガラス質の生成量は多量ではないが、一方ゲーレンナイトはかなりよく発達した結晶として生成する。

2) アルミナ質原料としてのダイアスポアとアランダムとでは、セメント熔融物の侵蝕または滲透に対する抵抗性の点ではかなり大きな相違点を持ち、ダイアスポアは焼締りが不十分だと気孔率が大きくなって熔融物の滲透が激しくなる。それだけに侵蝕もアランダムに比べて激しい。1300°C 程度に焼けば α -アルミナとして結晶は十分発達するが、よく焼締らずに気孔率

が大きくてセメント熔融物の滲透しやすいことが、侵蝕に対して弱い直接の原因と思われる。このため、ダイアスポアは一度シャモットとしたものを原料に使用し、煉瓦の粒度配合、および成形には特に十分な研究と注意をはらうべきである。

3) 粘土質原料は気孔率を小さくするが、ガラス質またはムライトの増量をきらうならば少い方がよい。カオリン分の多い良質の粘土を使用すべきである。

参 考 文 献

- 1) E.F. Osborn, *Am. J. Sci.*, **240**, 755 (1942)
- 2) G.A. Rankin and F.E. Wright, *Am. J. Sci.*, 4th Ser., **39**, 49 (1915), **39**, 50 (1915)
- 3) F.W. Greig, *Amer. Jour. Sci.*, **11** [5] 1~26 (1926) (12/17/56 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 18

石 灰 耐 火 物 の 研 究

花田光雄・木村義行・高橋秀夫・村上恵一

(東北大学工学部応用化学科)

Studies on Lime Refractories

By Mitsuo HANADA, Yoshiyuki KIMURA,

Hideo TAKAHASHI and Keiichi MURAKAMI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku University)

The authors have studied on the non-slaking lime refractories and obtained the following summaries.

(a) Non slaking lime clinker can be prepared by sintering at 1600°C for 20~30 min. under addition of a few percentage of titanium slag.

(b) At this case precipitated calcium carbonate, lime stone and dolomite, passed through 200 mesh sieve about the latter two, are available as raw materials.

(c) Lime refractories have an excellent resistance against chemical corrosion at high temperature and especially are very good for blast furnace slag, molten phosphate fertilizers and portland cement.

(d) Coefficient of thermal expansion of lime clinker increases linearly to temperature rise up to 1000°C, and shows somewhat large values, i.e., 1.2~1.4%.

(e) By adding titanium slag the lime clinker is sufficiently able to use for stamp materials of basic furnaces and for making other special crucibles as well as bricks.

緒 言

石灰岩はわが国に豊富にかつ良質のものが産する。石灰岩を焼成すれば約 900°C 位から分解して生石灰となる。生石灰は苦土に比較して塩基性が強く、融点も非常に高く 2750°C で耐火原料として望ましいにもかかわらず、まだ石灰岩を主成分とする耐火物はほとんど実用に供せられていない。その理由は、生石灰は苦土のように安定な型態に変化し難く、かつ容易に消化するためである。しかし、最近石灰の消化を防止して耐火物原料とする研究が行われている。石灰の消化防止法の主なものは ① 石灰を化合物として消化の原因となる遊離石灰をなくする方法で、この系に属する

ものでドロマイト耐火物、ウォラストナイト煉瓦、ラーナイト耐火物、メルヴィナイト耐火物などが知られているが、広く実用に供せられているものはドロマイトクリンカー位である。また ② 石灰の融点を下げない程度の添加物を加え石灰粒子の焼結を促進するか石灰粒子の表面を消化性のない薄い層で被覆し、石灰が直接水や水蒸気と接触するのを防ぐ方法である。本実験には、後者すなわち、石灰に少量の添加物を加えることによって石灰の消化性を防止し、石灰耐火物を得ようとする目的で行ったもので、以下これについて取まとめて報告する。

I. 石灰クリンカー (Lime Clinker) について

石灰に少量の添加物を加えて、石灰に耐消化性を与える研究報告の主なるものは H.G. Fisk¹⁾, H.P. Cahoon and P.D. Johnson²⁾, G.R. Pole, A.W. Beinlich and N.G. Gilbert³⁾, 真田・宮沢⁴⁾ らであるがなお消化性が残っていて実用されていないようである。本実験では、石灰原料として市販沈降性炭酸カルシウム、天然産石灰岩、白雲石を用い、添加物としては化学試薬用の MnO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 および高チタンスラグ並びに低チタンスラグを用いた。すなわち、市販の各試薬品はそのまま使用し、石灰岩および白雲石、チタンスラグは粉碎し、添加物を磁製小型ポットミルで湿式調合し、特に加圧成形することなく、手工で 5~7 mm の小球をつくり、室温乾燥後、ガス炉で 1200~1300°C に一次焼成を行い、続いて都市ガスに酸素を吹込んで二次焼成を行って石灰クリンカーを得た。このようにして試作した石灰クリンカーの消化試験は、クリンカーを半分に砕き、この 2~3 個をグーチ坩堝に秤量し、オートクレーブ中に吊し、5 気圧、1~3 時間、最も苛酷な条件の下で行った。加圧消化後、粉状化した部分は水洗除去し、残分を 110°C で乾燥し、さらに坩堝に入れ灼熱して残留分をもって比較した。なお、実験に使用した石灰原料とチタンスラグの分析結果は次の通りである。

Table 1 Chemical composition of lime materials

	loss on ignition	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
chemical calcium carbonate	43.90	0.25	0.08	55.81	0.04	100.08
lime stone	43.59	0.73	0.33	54.07	0.90	99.62
dolomite	46.97	0.34	0.68	34.01	17.55	99.55

Table 2 Chemical composition of titanium slag

	Ig. loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	Total
RT-slag*	-3.25	8.09	4.24	8.30	71.80	6.02	1.84	2.35	99.39
LT-slag*	-0.31	24.66	2.19	7.62	41.62	17.85	3.31	2.64	99.58

RT-slag*; Slag of rich TiO₂ contents,

LT-slag*; Slag of low TiO₂ contents

(a) 沈降性炭酸カルシウムの場合 石灰原料として沈降性炭酸カルシウムを使用し、二次焼成温度は

Table 3 Comparison of lime clinkers

No	Mixed oxide	Contents of oxide (%)	Color of clinker	Gloss of clinker	Sintering degree
1	MnO ₂	2	light gray	none	weak
2	Al ₂ O ₃	2	white	none	weak
3	Cr ₂ O ₃	2	deep green	none	weak
4	TiO ₂	2	light gray	a little glossy	hard
5	Fe ₂ O ₃	2	deep gray	glossy	hard
6	SiO ₂	2	white	glossy	hard
7	LT-slag	1	white	glossy	very hard
8	LT-slag	2	light gray	glossy	very hard
9	LT-slag	3	light gray	glossy	very hard
10	RT-slag	1	light gray	glossy	hard
11	RT-slag	2	deep gray	glossy	hard
12	RT-slag	3	deep gray	glossy	hard

Fig.1 The comparison of non slaking residue (at 5 atms, 1 hr in autoclave)

1600°C で焼成時間 20 分とした。このようにして試作した石灰クリンカーの観察を要約すると次の第 3 表の通りであり、これらの耐消化率を比較すると第 1 図のようである。

第 3 表と第 1 図から解るように、同一焼成方法によっても添加物の種類によってかなり相違が認められる。すなわち MnO_2 は石灰に対して耐消化性を示さず、試験後はなはだしく膨潤して水洗によって全部流れ去られた。また Al_2O_3 もこれと同様な傾向を示しぜんぜん耐消化性を得られなかった。 Cr_2O_3 を添加したクリンカーは、幾分見掛上焼結が進んでいるがオートクレーブテストによる耐消化性は認められなかった。 TiO_2 を添加したものは、平均耐消化率 34.28% で幾分耐消化性を示しているが、残留したものは亀裂を生じ崩壊した部分が多かった。

次に Fe_2O_3 を添加したものは焼締りもかなりよく、平均耐消化率は 84.80% を示し消化試験前後でほとんど試料の変形はなく、耐消化性を付与出来るようである。 SiO_2 を添加したものは、平均耐消化率は 60.0% で Fe_2O_3 よりやや劣るがかなり耐消化性を与えることが出来る。低チタンスラグを添加したものは、見掛上非常によく焼締り、消化試験にも極めて良好な結果を示した。すなわち低チタンスラグ 1%, 2%, 3,

% 添加したそれぞれのクリンカーの耐消化率は、平均 91.50%, 90.90%, 95.65% で非常に優秀な耐消化性である。著者らの調査した範囲では、このような苛酷な状態の消化試験でこのような優秀な耐消化率を示したものはまだ見当らないようである。また高チタンスラグを添加したクリンカーは、焼結の程度はかなり良好であるが、やや不均一で消化に対する抵抗も低チタンスラグにおよばない。すなわち、高チタンスラグ 1%, 2%, 3% 添加したものの耐消化率は平均 18.30%, 45.55%, 80.60% である。これらの結果から沈降性炭酸カルシウムに耐消化性を付与せしめるには、低チタンスラグが最も有効で工業的にも充分可能であると考えられる。チタンスラグはこのように有効であることが認められたので、さらにその添加量、二次焼成温度と焼成時間の影響を比較し、この結果を次の第 4 表に示した。

Table 4 Non-slaking percentage with titanium slag (calcined calcium carbonate)

No.	Condition of calcination	Contents of Slag (%)	Non Slaking percentage			
			RT-Slag		LT-Slag	
			5 atms 1 hr	5 atms 3 hrs	5 atms 1 hr	5 atms 3 hrs
1	1450°C 20 min	1	81.98		88.11	
2		3	74.34		82.56	
3		5	65.52		76.39	
4	1600°C 60 min	1	95.79	85.85	96.22	88.30
5		3	91.97	83.87	97.14	92.02
6		5	75.29		85.57	73.04
7	1600°C 20 min	1	93.16	85.59	95.04	80.76
8		3	91.30	80.08	96.64	81.47
9		5	63.64		76.63	
10	1750°C 10 min	1	92.09	88.76	93.42	84.91
11		3	96.30	89.10	93.97	84.94
12		5	87.73	65.32	77.97	68.92
13		10	70.58	58.27	74.66	53.74
14		20	66.36	30.96	56.49	50.62
15		30	56.95	36.75	57.15	54.14
16		40	76.00	57.73	melt	

この表から解るように、焼成温度 1450°C 焼成時間 20 分間のクリンカーは耐消化率は充分満足すべきものでない。また高チタンスラグ、低チタンスラグのいずれの場合も添加量が 1% から 5% と増加するにつれて耐消化率は逆に減少している。1600°C で 20 分と 60 分の焼成時間で添加量は 1, 3, 5% のものは、いずれもよく焼締っているし耐消化性も良好である。特に 60 分焼成で低チタンスラグの方が安定性がよい傾向を示した。しかし、低チタンスラグ 1~3% で 1700°C 20 分間の焼成でも充分満足すべき耐消化性であると考えられる。なお 1700°C で 10 分間焼成し、添加量を 1% から 40% まで増加して比較した。この結果、添加量が少いものは良好な耐消化性を示し、添加量が増加するにつれて安定性は低下している。すなわち見掛上は、チタンスラグの添加量が多くなるほど焼締り程度はよいが、耐消化性を伴わない。また融点も低下し、この傾向はチタンスラグの添加量 20%

以上で顕著で、焼成中にも表面の一部が熔融しているのが観察された。なお、これらのうちで、特に焼結の進んだ数種の石灰クリンカーについて薄片をつくり顕微鏡観察を行ったが、いずれも石灰粒子が球状に発達し粒子の間に黒色の薄膜が充填していた。

(b) 天然石灰岩の場合 石灰岩を粉碎しタイラー篩 No.48 と No.200 をそれぞれ通過したもの 2 種類を使用し、これにチタンスラグ 1, 3, 5% 添加し同様な方法で石灰クリンカーを焼成してその耐消化率を比較した。この結果は次の第 5 表の通りである。

Table 5 Non-slaking percentage with titanium slag (calcined lime stone)

No.	Tyler Sieves	Condition of calcination	Contents of slag (%)	Non slaking percentage			
				RT-slag		LT-slag	
				5 atms 1 hr	5 atms 3 hrs	5 atms 1 hr	5 atms 3 hrs
1	No.48	1600°C 20 min	1	0		0	
2	"		2	0		71.72	
3	"		3	0		0	
4	"		1	0		0	
5	"	1600°C 60 min	2	44.62		53.15	
6	"		3	0		0	
7	"	1750°C 10 min	1	84.84	59.39	0	
8	"		2	87.21	64.76	87.50	64.70
9	"		3	78.91		94.35	80.62
10	No.200	1600°C 20 min	1	91.30	81.00	95.79	87.42
11	"		2	93.59	84.72	95.72	81.41
12	"		3	83.07		78.99	
13	"	1600°C 60 min	1	95.37	83.12	97.96	82.21
14	"		2	92.76	79.02	92.62	82.22
15	"		3				
16	"	1750°C 10 min	1	88.91	76.23	95.27	82.15
17	"		2	90.13	69.79	90.83	74.76
18	"		3	79.75		90.13	74.26

すなわち石灰の粒子がよく粉碎してあるほど耐消化性が良好である。すなわち No.48 篩通過した原料では 1750°C でやや安定性を示すが充分満足すべきものでない。しかるに No.200 篩を通過した原料を使用した時は、いずれもよく焼結し良好な安定性を示している。焼成クリンカーはいずれも耐消化性がよい。クリンカーの外観は、チタンスラグの添加量が増加するにつれて白色から濃褐色となる。石灰石を原料としても、これを No.200 篩通過程度に微粉碎し、チタンスラグ 1~5% 添加して 1600°C、20~60 分焼成することにより、5 気圧 1 時間の耐消化率 95% 以上のものを得ることが出来る。

(c) 白雲石の場合 白雲石を粉碎し No.200 篩を通過したものを試料として同様にチタンスラグによる耐消化性を比較した。

焼成温度 1600°C、20 分焼成のクリンカーを比較すると高チタンスラグ 3% 添加したものが耐消化性がよく低チタンスラグは 3%, 5% 添加したものが同様に良好である。また 1600°C、60 分焼成したクリンカーは高チタンスラグおよび低チタンスラグも 3%, 5% の添加したものが耐消化性が良好である。さらに

Table 6 Non-slaking percentage with titanium slag (calced dolomite)

No.	Tyler sieves	Condition of calcination	Contents of slag (%)	Non slaking percentage			
				RT-Slag		LT-Slag	
				5atms 1hr	5atms 3hrs	5atms 1hr	5atms 3hrs
1	No. 200	1600°C 20 min	1	57.01			
2	"		3	95.70	93.40	91.10	88.43
3	"		5	91.43	77.17	88.70	84.54
4	"		10			70.83	
5	"	1600°C 60 min	1	88.89	84.06	59.43	
6	"		3	96.00	92.96	89.90	86.47
7	"		5	94.03	90.97	88.79	84.11
8	"		10			66.67	
9	"	1750°C 10 min	1	61.07			
10	"		3	95.40	90.43	65.35	
11	"		5	94.92	77.23	95.68	85.81

1750°C, 10 分間焼成した時は, 高チタンスラグ 3%, 低チタンスラグ 5% 添加したものが良好な安定性を示した。一般に, ドロマイトに対するチタンスラグによる耐消化性は, 高チタンスラグの方が低チタンスラグよりも効果的であることは前述の沈降性炭酸カルシウムおよび石灰岩の場合と反対の傾向を示している。なお, ドロマイトを原料としたクリンカーは, いずれもよく焼結し外観は淡褐色を呈している。また二次焼成したクリンカーは約 1/4 程度の体積収縮が認められた。なおドロマイト耐火物の消化防止に関しては, 真田・宮沢⁵⁾の多くの報告があり, そのうち, Fe_2O_3 を 2~3% 添加し, 加圧成形後, 1400~1500°C で 30 分間焼成したものに對するオートクレーブで 20 気圧, 3 時間の耐消化率 94% 前後の結果が得られているが, 本実験でもこのような良好な耐消化率はチタンスラグによって期待出来るようである。

II. 石灰クリンカーの性質

石灰原料として沈降性炭酸カルシウムを使用し, これに低チタンスラグ 3% を添加して前述 1600°C, 20 分間焼成した石灰クリンカーをやや多量に試作し, その組成と物理的性質を次の第 7~8 表に示した。

Table 7 Chemical analysis of lime clinker

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	MgO	CaO	Total
1.67	0.45	0.19	2.11	0.10	0.57	94.94	100.03

Table 8 Physical properties of lime clinker

Sp. Gr.	3.60	Apparent porosity	7.2%
Apparent density	3.32	Absorption degree	2.3%
Bulk density	3.08	Calcination shrinkage	38.3%

なお, この試料もオートクレーブで 5 気圧, 1 時間の耐消化試験で 96.0% の残留率を示し, 極めて緻密によく焼結していた。

III. 耐 蝕 試 験

沈降性炭酸カルシウムに低チタンスラグ 3% を添加し前述同様の方法で処理後 1600°C, 20 分間焼成し

たライムクリンカーを原料とし, これを粉砕して, 内径 7 mm, 外径と高さをそれぞれ 15 mm の小型坩堝を手打成形して侵蝕試験を行った。なお比較のため, 市販のマグクロ質 (Ritex A), クロマグ質, 高アルミナ質 (コラックス), シャモット煉瓦 (SK 33), 珪石煉瓦 (平炉用) の各煉瓦を粉砕し, 少量の澱粉液で同様に成形して坩堝を試作した。なお侵蝕試験のための充填物には高炉鉾滓 (富士製鉄釜石製鉄所の水滓), 市販の窓ガラス, 熔成燐肥 (鉄興社製), ポルトランドセメント (磐城セメント), および銅滓 (日立精錬所) のものをそれぞれ使用した。実験は西川・池田⁶⁾の方法を参考とし, 6 種類の坩堝にこれらの充填物をつめ, 6 種類を同時にガス炉で 1400°C 3 時間加熱後これを半分に割り, その侵蝕状態を観察した。なおこの侵蝕状態を次の第 2 図の写真に示した。

(a) 高炉鉾滓 石灰質の坩堝は, スラグは粉末のまま全部残留し, 坩堝素地の侵蝕はぜんぜん認められず極めて安定である。マグクロ質, クロマグ質坩堝は, スラグは白色の半融状態で点在し, 坩堝の侵蝕は認めないが, 大部分のスラグは素地内に侵透し, 坩堝の内壁より 2~3 mm 位のところまで変色硬化している。高アルミナ質, シャモット質, 珪石質の坩堝ではいずれもはなはだしく侵蝕され, スラグは坩堝に全部侵透し, 多孔質の反応生成物が認められ, あるいはガラス質のものもある。

(b) ガラス 市販の窓ガラスを微粉砕し, 同様に坩堝に充填して侵蝕試験を行った。この結果石灰質坩堝では素地内への侵透は認めないが, ガラスが内壁と反応して失透していた。また坩堝の内径がやや大きくなっていた。マグクロ質, クロマグ質坩堝ではガラスは全部素地内に侵透し, 内壁から 2~3 mm のところまで変色している。高アルミナ質のものは侵蝕ははなはだしく, さらに坩堝の内部は黒色に変色している。シャモット質, 珪石質のものはぜんぜん侵蝕されず, 内壁面は 0.5 mm 程度ガラスで被覆され, ガラスは大部分透明なまま残留している。

(c) 熔成燐肥 石灰質坩堝は侵蝕ぜんぜんなく, 内壁から 0.5 mm 程度の薄い層が変色しているが, 坩堝と燐肥とが融着はしていない。しかるに, マグクロ質, クロマグ質のものは坩堝と燐肥はほとんど反応して侵蝕もはなはだしい。坩堝の底部に茶褐色の残滓が僅かに認められる。また高アルミナ質, シャモット質, 珪石質のものは侵蝕がはなはだしく, ぜんぜん耐蝕性は期待出来ない。大半は熔融して坩堝の原形をとどめていない。

本実験の坩堝の成形法によって比較した範囲では, 熔成燐肥に対する耐蝕性は石灰質坩堝は極めて安定で他の追隨をゆるさない。

Fig.2 Photograph of crucibles for corrosion test

(d) ポルトランドセメントの場合 石灰質、マグクロ質、クロマグ質の坩堝はいずれも侵蝕、侵透なく極めて安定である。高アルミナ質の坩堝はセメントの大部分が坩堝素地と反応して変色し、大半が侵されている。シャモット質の坩堝は、セメントと完全に反応し、生成したガラス質と未反応の素地とがうすい白色層をさしはさんで明瞭に区別される。また珪石質の坩堝もセメントとの反応がはなはだしく、白色または灰色の海綿状の反応生成物が認められた。

(e) 銅滓 石灰質のものは坩堝の内壁から2mm位侵透が認められ、黒褐色に変色して坩堝内へ幾分侵蝕がある。残留している銅滓は1/3位である。またマグクロ質、クロマグ質のものはいずれもほとんど坩堝素地内に銅滓が侵透して変色している。さらに、高アルミナ質、シャモット質、珪石質のものではいずれも銅滓が坩堝内に侵透し、かつ坩堝も変形してその侵蝕程度も著しい。銅滓が残留していたのは石灰質坩堝のみである。以上のように、石灰質坩堝は一般に耐蝕性に富み、特に高炉鉾滓、熔成燐肥、ポルトランドセメント、銅滓等に対して強いことが解った。現在市販されている塩基性耐火物であるマグクロ質、クロマグ質坩堝に認められる侵蝕性は、この石灰質坩堝に認められないのはマグクロ質、クロマグ質よりもさらに強塩基性であり、かつ良好な焼締りに起因するものと考えられる。耐蝕試験後これら試作坩堝のうち石灰質坩堝は見掛上最も緻密に焼締っていた。

IV. 坩堝の物理的性質の比較

(a) 坩堝の比重と気孔率 耐蝕試験を比較した坩堝の比重と気孔率は第9表の通りである。この結果

Fig.3 The coparion of thermal expansion ratio of bricks

Table 9 Density and porosity of crucibles

	Lime brick	Magnesia-chromite brick	Chromite-magnesia brick	High-alumina brick	Fire-clay brick	Silica brick
Apparent density	3.35	3.57	3.74	3.29	2.65	2.33
Bulk density	2.59	2.36	2.70	2.33	1.70	1.56
Porosity (%)	22.7	33.9	27.7	29.0	35.7	33.1

からも解るように、気孔率は石灰質坩堝が最も小さくよく焼結していることが知られる。

(b) 膨脹率 伊藤・寺岡⁷⁾の方法によって、常温から1000°Cまで15°C/minの温度上昇速度で測定した。この結果は第3図に示した。この測定温度範囲では、石灰質試料は膨脹率はほとんど直線的に増加し、マグクロ質の膨脹率より大きく、シャモット質、高アルミナ質のものに比較して約2倍で、その膨脹率は1000°Cまでで大体1.2~1.4%程度である。

(c) スポーリング試験 石灰質耐火物は上述のように熱膨脹率がかなり大きいので、スポーリングに対する抵抗が問題となると考えられる。故に6種類の原料から直径10mm、高さ5mmの円板状の試料を成形し、1500°C、1分間焼成後、直ちに氷面上に10秒間接触せしめ急冷した。このような急熱急冷操作を繰返し、試験片が完全に割れるまでの回数でスポーリング抵抗を比較した。この結果は第10表の通りである。

Table 10 Spalling test of bricks

Lime	Magnesia-chromite	Chromite-magnesia	High-alumina	Fire-clay	Silica
13	14	18	78	55	22

この結果から解るように、石灰質のものはスポーリング抵抗は他の試料に比較して小さい。珪石質は膨脹率が大きであるにもかかわらず比較的スポーリング抵抗は大である。シャモット質、高アルミナ質のものは極めてスポーリング抵抗は大で、これは従来からも知られているところである。石灰質の試料がスポーリング抵抗が小さいのは熱膨脹率が大きいことから当然である。

結 論

以上の実験結果を要約すると次の通りである。

(a) 石灰質の消化防止は可能で、特にチタンスラグを数パーセント添加し、1600°Cで20~30分間焼成することにより充分満足すべき耐消化性のものが得られる。

(b) 石灰質としては沈降性炭酸カルシウム、微粉砕した石灰石、白雲石のいずれでもチタンスラグは有効である。

(c) 石灰質耐火物は耐蝕性に富み、特に高炉鉾滓、熔成燐肥、ポルトランドセメント等に対して極めて良好である。

(d) 熱膨脹率は1000°Cまでの測定範囲では直線的に増加し1.2~1.4%程度でやや大であり、したがってスポーリング抵抗はやや小である。

(e) チタンスラグの添加により石灰クリンカーとして塩基性炉用のスタンプ材、その

他特殊耐蝕性増増、煉瓦の製造も充分可能であると考
えられる。

文 献

- 1) H.G. Fisk, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34** [1] 9-13 (1951)
- 2) H.P. Cahoon and P.D. Johnson, *ibid.*, [8] 230-35 (1951)

- 3) G.R. Pole, A.W. Beinlich and N.G. Gilbert, *ibid.*, **29** [8] (1946)
- 4) 真田・宮沢, 石膏と石灰, **15**, 684-87 (1954)
- 5) 真田・宮沢, 窯協, **60** [678] (1952); **62** [696] **62** [697], **62** [702] (1954); **63** [706] (1955)
- 6) 西川・池田・伊藤, 窯協, **64** [718] (1956)
- 7) 伊藤・寺岡, 石膏, **5** (1952)

(12/22/1956 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 19

酸化亜鉛の焼結速度と電気伝導性との関係

——酸化物系半導体の焼結——

村田 順弘・河嶋 千尋

(東京工業大学窯業研究所)

On the Relation between Sintering Velocity and Electrical Conductivity of Sintered Zinc Oxide.

—Studies on Sintering of Oxide Semi-Conductors—

By Yorihiro MURATA and Chihiro KAWASHIMA

(Research Laboratory of Ceramics, Tokyo Institute of Technology)

The relation between sintering mechanism and electrical conductivity of zinc oxide, a typical representative of oxide semi-conductor, was studied from a view point of rate-process. On the degree of sintering P and velocity equation of sintering, expressions (1) and (2) were examined.

$$P = \frac{\rho_a - \rho_0}{\rho_t - \rho_0} \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{dP}{dt} = K \left(\frac{100 - P}{100} \right)^n \dots\dots\dots (2)$$

Where symbols denote:—

ρ_a = bulk densities of specimens after sintering.

ρ_0 = bulk densities of specimens before sintering

ρ_t = true density of specimens

K = velocity constant

n = order of reaction

t = duration of sintering

Now it was established that the expressions (6) and (7) are valid between n and K as functions of ϕ and ψ which are identically equal to values of $\log(100 - P)$ when the reaction velocity (dP/dt) becomes unity or 100, respectively. (Fig.4)

$$n = 2/(\psi - \phi) \dots\dots\dots (6)$$

$$\log K = n(2 - \phi) \dots\dots\dots (7)$$

For simple one component system such as metallic oxides, to which zinc oxide used in the experiment also belongs, or metal and glass powders, order the of reaction n will be constant over the range of sintering temperature. In the case of zinc oxide, n was found to be 5.7 in a range of 800~1250°C, while the value of ϕ was expressed as a certain function of temperature. In two or more components system, n is not a constant but a function of temperature. For instance, it was found with powdered clayey raw material for electric insulating porcelain that value of n decreases lineally with temperature.

As expressed in equation (8), the velocity constant K , has a physical meaning of reciprocal of n 'th power of $\bar{q}_0$, "degree of not-sintering" which is equal to the percentage of remainder of sintering.

$$K = (\bar{q}_0)^{-n}$$

$$\text{where, } \bar{q}_0 = (100 - \bar{P}_0)/100 \dots\dots\dots (8)$$

Result of experiments with zinc oxide show their activation Energy E to be 74.6