苦土橄欖岩電融体を主材とした焼結体の 熱的性質について

苦土橄欖岩電融体の組織と性質に関する基礎的研究 (第9報)

丹 羽 庄 平

(東芝炉材株式会社)

On the Thermal Properties of Sintered Bodies Containing Fusion Cast Dunite as a Principal Ingredient Fundamental Studies on the Relation Between the Structure and Properties of the Ingot of Fusion Cast Dunite, 9

By Shôhei NIWA

(Tôshiba Rozai Co., Kariya near Nagoya)

Abstract

Sintered specimens were prepared from the ingots of fusion cast dunite obtained by the methods described in the previous papers (*J. Ceram. Assoc., Japan*, 68 [10] 237 (1960); *ibid.* [12] 294 (1960)), and their appearance and thermal properties were investigated.

The specimens made from dunite alone or from the mix added with MgO secured the stability under load at high temperatures when the mol ratio MgO/SiO₂ of the ingot was larger than 2.

In the case of the ingots added with Al₂O₃ the same result was obtained when the composition represented on the triaxial diagram MgO-Al₂O₃-SiO₂ was richer in MgO than the line connecting the points MgO·Al₂O₃ and 2MgO·SiO₂.

Dissociated from the composition of the ingots all specimens gave the thermal expansion of about 1% at 1,000°C without showing any anomaly. As the thermal conductivity was smaller than ordinary basic refractories the author expects the practical use of the above sintered bricks for the ceiling of industrial furnaces.

I. 緒 言

苦土橄欖岩に数種の金属酸化物または天然原料を添加電融して得られた各種の電融体^{1),2)}を耐火物として使用する場合、これを諸種の複雑な形状に鑄造することは従来の電鋳煉瓦と同様に製造技術上多くの困難がある。従って、これらの電融体を、使用目的に応じた形状の耐火物として、活用するに際してはこれらを適当な粒度に粉碎後成形して、不焼または焼成体とすることが考えられる。本報では特にこれらを主材とした焼成耐火物の製造を目的として苦土橄欖岩系電融体の熱的性質について考究した。

II. 実験並びに実験結果

a) 試料の調整 表-1に示すような化学的並びに鉱物学的組成を有する各種の電融体をそれぞれ径 0.25 mm 以下に粉碎し、20°Béの苦汁中に溶解させた5%のC・M・C溶液を固結剤として5%加え、十分混練した後、300 kg/cm²の加圧下で50φ×50 h(mm)と30φ×40 h(mm)の2種類の円柱形に成形し、小型重油燃焼炉

でSK 18と27にそれぞれ2時間焼成して供試体とした。

b) 物理的並びに熱的性質の測定と測定結果

i) 一般物理的性質 気孔率、吸水率、嵩比重および耐圧強度を JIS R 2205 に準じて測定した。結果を表-2に示す。

ii) 熱間線膨脹率 前記供試体より8φ×40 h(mm)の試料を切り出し、河嶋式熱膨脹計を用いて6°C/minの温度上昇速度で1,000°Cまで測定した。結果は何れも直線的で異常膨脹は認められなかった。1,000°Cにおける値を表-2中に示し曲線は省略した。

iii) 熱間荷重軟化温度 50φ×50 h(mm)の試料を用いて、トンインダストリー型熱間荷重軟化試験機(クリプトル炉使用)により荷重 2 kg/cm²、温度上昇速度 6°C/min で 1,650°C まで測定した。結果を図-1(a),(b),(c),(d)に示した。

iv) 熱伝導率 50φ×15 h(mm)の円板を試料として河嶋斎藤式高温熱伝導測定装置により測定した。測定は10⁻¹mmHgの真空中で、高温端を所定の温度に60~90分間保持して熱流を定常状態にした後行い、高温端

Table 1. Chemical and mineralogical composition of the fusion cast of dunite with various additions

Series (Kind of addition)	Sample No.	P.C.E. (SK)	Chemical composition (%)								MgO/SiO ₂ mol.ratio	CaO/SiO ₂ mol.ratio	mineral composition by X-ray analysis
			SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	Total				
Theoretical forsterite		(M.P.) 1,890°C	42.70	57.30	—	—	—	—	—	100.00	2.00	—	
Calcined dunite		37+	41.49	49.59	1.97	2.10	3.69	0.79	Cr ₂ O ₃ 0.37	100.00	1.88	0.02	M ₂ S, MS
Dunite-Reducing agents	{(carbon)}	DC-1 37+	43.11	54.57	0.47	0.81	0.55	—	—	99.51	1.88	—	⋆
		DC-2 38°	42.48	55.38	1.10	0.68	0.19	—	—	98.83	1.94	—	M ₂ S
		DC-3 38°	42.23	56.29	0.55	0.34	0.08	—	—	99.49	1.99	—	⋆
	{(pig iron)}	DP-1 38-	41.69	56.93	0.23	0.21	0.21	—	—	99.27	2.04	—	⋆
		DP-2 37+	39.84	56.44	0.65	1.47	0.56	—	—	98.31	2.10	—	M ₂ S, M
Dunite-Magnesia clinker	DM-1 38-	39.33	57.83	0.93	0.01	0.15	0.46	—	—	98.71	2.20	0.01	⋆
	DM-2 38°	34.86	62.73	0.37	0.27	0.18	0.31	—	—	98.72	2.69	0.01	⋆
	DM-3 39°	27.51	67.07	3.18	0.30	0.25	—	—	—	99.31	3.69	—	⋆
Dunite-Dolomite	DD-1 37°	35.46	58.16	0.31	0.26	0.12	5.63	—	—	99.94	1.73	0.17	M ₂ S, M, CMS
	DD-2 39↑	34.16	52.69	0.39	0.13	0.25	11.68	—	—	99.30	2.30	0.37	⋆
	DD-3 37°	34.42	49.51	1.07	tr	0.34	14.32	—	—	99.61	2.14	0.45	⋆
Dunite-Lime stone	DL-1 36+	41.36	54.85	0.54	0.17	0.04	3.12	—	—	100.08	1.98	0.08	M ₂ S, M
	DL-2 36+	40.36	50.64	1.07	0.16	0.06	7.49	—	—	99.78	1.88	0.20	⋆
	DL-3 37°	39.24	44.10	0.35	tr	tr	14.59	—	—	98.28	1.67	0.40	M ₂ S, M, CMS
	DL-4 35+	37.56	32.66	1.24	0.16	tr	27.25	—	—	98.87	1.28	0.78	M ₂ S, M, CMS, C ₂ MS ₂
Dunite-Fused Corundum	DA-1 36+	38.82	56.32	1.69	0.17	0.04	—	—	—	98.04	2.11	—	M ₂ S, MA
	DA-2 30°	38.88	53.51	7.32	0.24	1.04	—	—	—	99.99	2.06	—	M ₂ S, MA, MS
	DA-3 32+	18.16	39.93	40.98	0.11	0.16	—	TiO ₂ 0.59	—	99.39	3.28	—	M ₂ S, MA
Dunite-Fused Corundum-Magnesia clinker	DAM-1 36-	29.53	54.93	13.61	0.26	0.33	—	—	—	98.66	2.78	—	M ₂ S, MA, M
	DAM-2 33°	28.88	48.80	22.02	0.32	0.04	—	—	—	100.06	2.52	—	M ₂ S, MA
Dunite-Chrome ore	DCr-1 33+	27.40	44.43	22.39	0.40	0.69	0.43	Cr ₂ O ₃ 2.59	—	98.33	2.42	0.02	⋆
Dunite-Zirconia	DZ-1 36+	40.50	55.31	1.36	0.36	0.37	—	ZrO ₂ 1.81	—	99.69	2.03	—	M ₂ S, Z
	DZ-2 36-	39.34	53.15	1.05	0.20	0.49	0.32	ZrO ₂ 3.96	—	98.51	2.02	0.01	⋆
Warter quenching (Durite-Carbon, of sample DC-3)	W-Q 38°	41.52	55.80	0.55	—	0.58	—	Ig-loss 0.38	—	98.83	1.34	—	M ₂ S

Table 2 (A) Porosity, bulk-density, cold-crushing strength, thermal expansion and thermal conductivity of the fired bodies made from fused-dunite.

Series (Kind of addition)	Sample No.	Firing temp. (SK)	Porosity (%)	Bulk density	Cold crushing strength (kg/cm ²)	Thermal expansion at (1,000°C%)	Thermal conductivity (kcal/m·hr·°C)	
							300°C	500°C
Calcined dunite	18		21.7	2.40	414	0.83	—	—
Dunite-Carbon	DC-1	{18 27}	{21.7 25.4}	{2.40 2.42}	{414 513 272}	{0.83 1.09 —}	—	—
	DC-2	{18 27}	{32.4 30.6}	{2.21 2.24}	{380 452}	{1.02 —}	—	—
	DC-3	{18 27}	{31.7 30.0}	{2.23 2.24}	{413 676}	{1.04 —}	1.29	1.29
	DP-1	{18 27}	{33.1 32.5}	{2.17 2.21}	{56 78}	{0.96 0.95}	0.73	0.69
	DP-2	{18 27}	{29.6 29.0}	{2.25 2.31}	{107 173}	{0.93 0.95}	0.61	0.61
	W-Q	{18 27}	{34.2 33.2}	{2.21 2.21}	{42 50}	{0.97 —}	—	—

Table 2 (B)

Series (Kind of addition)	Sample No.	Firing temp. (SK)	Porosity (%)	Bulk density	Cold crushing strength (kg/cm ²)	Thermal expansion at (1,000°C%)	Thermal conductivity (kcal/m·hr·°C)	
							300°C	500°C
Dunite-Magnesia clinker	DM-1	{18 27}	{30.8 30.9}	{2.27 2.26}	{115 117}	{0.95 —}	0.66	0.65
	DM-2	{18 27}	{31.0 28.6}	{2.26 2.30}	{111 126}	{1.09 —}	0.76	0.71
	DM-3	{18 27}	{30.1 29.8}	{2.23 2.27}	{865 1,032}	{1.11 —}	1.48	1.43
	DD-1	{18 27}	{30.7 26.5}	{2.17 2.25}	{359 —}	{1.01 0.98}	1.21	1.15
	DD-2	{18 27}	{29.3 21.7}	{2.25 2.53}	{263 1,190}	{1.01 0.99}	—	—
	DD-3	{18 27}	{33.0 12.2}	{2.10 2.48}	{304 —}	{1.03 0.96}	1.03	1.01
Dunite-Lime stone	DL-1	{18 27}	{31.4 29.6}	{2.19 2.26}	{519 458}	{1.03 1.01}	1.00	0.97
	DL-2	{18 27}	{31.4 25.4}	{2.17 2.39}	{413 492}	{1.03 —}	0.79	0.76
	DL-3	{18 27}	{29.0 6.6}	{2.16 2.40}	{524 —}	{1.01 0.96}	1.52	1.35
	DL-4	{18 27}	{32.5 —}	{2.07 —}	{580 —}	{1.05 —}	1.29	1.09

の温度は 300°C および 500°C の 2 点とした。測定結果を表-2 中に示した。熱伝導率は何れの場合においても試験温度の上昇に伴って低下する傾向を示している。

III. 結果の考察

前述の実験結果において焼結体の諸性質は、使用した電融体の種類によってそれぞれ異った特性を示したので以下に各種類別に従って電融体の組織と焼結体の性質との関係について考察した。

苦土橄欖岩単電融体による場合、電融体の化学組成は、電融時に添加した還元剤の種類または熔融時間などによって MgO/SiO₂ 比が異っている¹⁾。このような電融体の組成の差違は焼結体の性質においても影響され MgO/SiO₂ モル比=2 (フェルステライトの理論組成) を境界として、2 以下の場合には MgO/SiO₂ 比の増加に伴って常温の耐圧強度は増大するが、熱間荷重軟化点 (すなわち加熱に伴って液相が増加し組織が破壊され始めた温度——以下 C 点と略記——) は低下し、何れも 1,500°C 以下で破壊されている。2 以上の場合 (還元剤に銑鉄粉を使用した場合) には耐圧強度は著しく低下するが、C 点は上昇し 1,600°C 以上でも破壊されない。このような結果は電融

で行われるために、本実験程度の焼結温度では十分焼結せず耐圧強度は低い。しかしながら 2 kg/cm^2 の荷重下ではC点は高く $1,600^\circ\text{C}$ 以上でも破壊されず熱的に安定であることを示している。従って耐火物への実用に際しては電融体の MgO/SiO_2 モル比が2以上であることが望ましいが、この場合焼結を助ける微量物質の添加、粒度調整または成形圧の増大など製造条件の検討が必要である。なお、フォルステライトに近い同一組成を有する熔融体を水中急冷した電融体(試料 W-Q)と放冷した電融体(試料 DC-3)とを比較すると焼結体の荷重軟化温度は前者が高く、焼締りが悪い。これは水中急冷したことによって、フォルステライト結晶は細粒化し、従って非晶質部分に集積される不純成分が分散されたために、非晶質物質による荷重軟化および焼締性に及ぼす影響が低減したものと考えられる。

マグネシアクリンカーを添加した電融体の粉砕物から調製した焼結体は、マグネシア添加量が少い場合には焼結し難いが、特に多量の場合(MgO/SiO_2 モル比=3.69)には大きな耐圧強度を示し、C点も高く何れも $1,650^\circ\text{C}$ で破壊されていない。これらの結果については前述の苦土橄欖岩単味電融体で MgO/SiO_2 モル比が2以上の場合と同様な理由が考えられるが、マグネシア添加量がかなり多い場合には添加したマグネシアクリンカー中に含有されるアルミナなどの不純物の混入並びにマグネシオヴィスタイト⁹⁾の生成が焼結を促進したものと考えられ緻密で熱的に安定な高級耐火物の製造が可能である。

石灰石あるいはドロマイトなどの石灰質原料を添加した電融体では、石灰が約 30% 以上含有する場合にはダスティングしたため本実験では石灰含有量がそれ以下の鋳塊を用いたが焼結体は何れも $300\sim 600 \text{ kg/cm}^2$ の均一な耐圧強度を示し SK 18 で十分焼結している。C点は前報⁹⁾の電融体鋳塊における場合と同様な傾向を示し石灰添加量の増加に伴って低下したが、焼結温度の影響は明かでない。すなわち石灰質原料を添加した電融体は何れもフォルステライト結晶粒子の周辺部においてモンテセライト($1,500^\circ\text{C}$ で分解熔融⁶⁾)との固溶が認められ⁵⁾添加石灰量または電融条件などによってはアケルマナイト($m.p.=1,458^\circ\text{C}$ ⁶⁾)あるいはメルヴィナイト($m.p.=1,575^\circ\text{C}$ ⁶⁾)などの低融点化合物を生成している。従って焼結体の組織は電融体鋳塊と同様に CaO 3% 以下の電融体を除いて他は何れもそれらの融点付近で破壊されている。このように石灰質原料を単に添加電融した場合はこれらの低融点化合物の生成は不可避免的で、耐火物としての性質を劣化せしめるために、この種の石灰系では前報⁹⁾に述べたように CaO を含み、珪酸二石灰または珪酸三石灰などを主成分鉱物とする安定化された電融体を活用すべきであると考えられる。

アルミナ質原料を添加した電融体による焼結体は何れ

も SK 18 焼成で 300 kg/cm^2 以上の耐圧強度を示し、焼結が十分行われていることを示している。これは電融体組織中の非晶質相がアルミナ添加量の増加に伴って増量していることに基因するものと考えられる。またC点は供試電融体の化学組成が M.L. Keith⁷⁾らの $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系相平衡状態図中の $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ とを結んだ線を境として珪酸に富む場合(例えば試料 DA-2)には電融体中の非晶質相が、再加熱によってコーデライトを生成³⁾するために $1,500^\circ\text{C}$ 以下で容易に破壊されているが、逆にマグネシアに富む場合にはスピネル、ペリクレスおよびフォルステライトの3結晶による緻密な組織を有し、電融体組織中に僅かに存在する非晶質相は再加熱によって一部はこれら3結晶の成長により、他はアルミナを多く含む³⁾粘性の大きいガラスとして、結晶粒子間に介在するものと考えられ、何れも $1,650^\circ\text{C}$ で破壊されていない。従って従来フォルステライトを主体とする組織へのアルミナの混入は熱的性質に有害である^{8),9),10)}とされていたが、本実験結果からは必ずしもそのような傾向は認められない。この理由については従来の焼結時に添加したアルミナは、一部はフォルステライトと反応してスピネルを生成するが、他は $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の低融点化合物を生成し、同時にスピネルの生成によって遊離した珪酸によるエンスタタイトと共に結晶粒子間隙中に介在して焼結体の熱的性質を劣化せしめるが、電融時に添加したアルミナはほとんど完全にスピネルを生成し、同時に遊離した珪酸や少量の $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系低融点化合物は不安定なために電融体中から還元除去されて電融体は熱的に安定化されているものと考えられ、電融による組成並びに組織の調整が焼結耐火物の製造に際しても有利なことを示している。

クロム鉄鉱を添加した電融体(試料 DCr-1)は組織上アルミナを添加した(試料 DAM-2)に類似しているため十分焼結して 800 kg/cm^2 前後の耐圧強度を示した。荷重軟化曲線は軟化開始点から破壊に到るまでの温度範囲が広く他種には見られない特徴ある曲線を描いているが、これは粒子間に存在する非晶質相の粘性がクロムの混入によって増大した結果によるものと考えられる。

ジルコニアを4%以下含有する電融体は十分焼結するが、C点は低く $1,500^\circ\text{C}$ 以下で破壊されている。これは電融体組織中でジルコニアがフォルステライトと反応することなくその結晶粒子間に存在し、一部は結晶粒子間の非晶質相中に溶解しているが、再加熱によってジルコニア結晶は成長するため³⁾結晶粒子間に残留した非晶質相の粘性は低下し熱的に不安定的になるものと考えられる。また、供試電融体の種類に係りなく、一般に焼結温度を高くすることによってC点は上昇の傾向を示しているが、これは一般の焼成耐火物における場合と同様に焼

結の進行による気孔の減少と組織の緻密化に伴う機械的強度の増大によるものと考えられる。

熱膨脹は電融体の種類に係りなく何れも直線的であって $1,000^{\circ}\text{C}$ で 1% 前後の大きな値を示しているが、中でも苦土橄欖岩単味電融体の場合に比較してマグネシアを添加した電融体による焼結体ではペリクレスの本質に関係して僅かに大きく、アルミナを添加した電融体による場合にはスピネルの生成に基いて僅かに小さく、石灰質原料およびジルコニアの添加は苦土橄欖岩単味の場合とほぼ同様な値を示した。

熱伝導率は苦土橄欖岩単味電融体による場合と比較してマグネシアを添加した電融体による場合に低く、アルミナを添加した場合に高く、その他の場合には単味の場合とほぼ同様な値を示し、電融体鋳塊における場合と比較してややその傾向を異にしている。すなわちこれらの結果は焼結体の熱伝導率が鋳物組成に基く本質的なもの以上に焼結の程度、すなわち気孔率に強く影響されることを示しているものと考えられる。

以上要するに苦土橄欖岩電融体を主材とした焼結耐火物の熱的性質は用いた電融体の組織すなわち鋳物組成などによって支配され、中でも高温荷重下における性質にはその影響が顕著であったが、一部を除いておおむね 1600°C 以上の高温に耐え熱膨脹は何れも大きく、かつ異常膨脹が認められず、また熱伝導率は塩基性煉瓦としては非常に小さな値を示した。従ってこのような特性から用途として各種の工業窯炉の天井などに有効なものと考えられる。

IV. 総 括

前報^{1), 2), 3)} で得られた各種の苦土橄欖岩電融体を用いて焼結体を製作し、その焼結の状態と熱的性質を気孔率、耐圧強度、熱間荷重軟化温度、熱膨脹率および熱伝導率などを測定することによって考察し、この種耐火物の用途を暗示した。結果を要約すれば次の通りである。

1) 苦土橄欖岩単味またはマグネシアを添加した電融体による焼結体の性質は電融体の MgO/SiO_2 モル比=2 (フォーステライトの理論組成) を境界として著しい差異を示し、2 以上の場合は焼結し難いが荷重軟化温度は高く、 1650°C で破壊されていないが、2 以下では焼結

は容易であるが、荷重下 $1,500^{\circ}\text{C}$ 以下で組織は破壊される。

2) アルミナ質原料を添加した電融体による焼結体は何れも焼結が容易で常温の耐圧強度は大きいが高温荷重下における性質は電融体の組成が Keith⁷⁾ らの $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相平衡状態図中の $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ とを結ぶ線を境界として著しい差異を示し、これより珪酸に富む場合には $1,500^{\circ}\text{C}$ 以下で破壊されるが、逆にこれよりマグネシアに富む場合には堅固な焼結体組織を示し、荷重下 $1,650^{\circ}\text{C}$ 以上で安定である。

3) 石灰含有量約 30% 以下の電融体による焼結体は荷重下 $1,500^{\circ}\sim 1,600^{\circ}\text{C}$ で、またジルコニアを 4% 以下含有する電融体による場合は $1,400\sim 1,500^{\circ}\text{C}$ でいずれも容易に破壊された。

4) 熱膨脹率は電融体の種類に係りなく、いずれも $1,000^{\circ}\text{C}$ で 1% 前後の大きな値を示し、異常膨脹は認められず、また熱伝導率は従来の塩基性煉瓦に比較して小であるため、工業窯炉の天井などに活用が期待される。

終りに本研究の実施に当り種々御指導と御鞭撻を賜った名古屋大学教授 野田稲吉博士に対し深甚の謝意を表すると共に、貴重な御助言を賜った東京工業大学学長 山内俊吉博士、名古屋工業技術試験所 野口長次博士に衷心より謝意を表する次第である。

なお、実験の一部は東芝炉材 (KK) 刈谷工場の落合武四郎、荒川和三両君によって行われた。ここに明記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 丹羽庄平. 窯協, **68** [10] 237-46 (1960)
- 2) 丹羽庄平. 窯協, **68** [12] 294-300 (1960)
- 3) 丹羽庄平. 窯協, **69** [3] 74-90 (1961)
- 4) Am. Ceram. Soc. Inc. "Phase diagrams for ceramists" p. 56 (1956)
- 5) 丹羽庄平. 窯協, **68** [12] 301-306 (1960)
- 6) G.R. Rigby. "The thin-section mineralogy of ceramic material" (1953)
- 7) Am. Ceram. Soc. Inc., "Phase diagrams for ceramists" p. 142 (1956)
- 8) R.R. Ralston et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**, 405-413 (1943)
- 9) G.E. Seil et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **24**, [1] 1-19 (1941)
- 10) 永井彰一郎. 窯協, **52** [614] 42-47 (1944)

(12/27/60 受付)