クロム系耐火物のバースチング現象 (2)

宗 宮 重 行

(東京工業大学工業材料研究所)

The Bursting Phenomena of the Chrome Bearing Refractories (2)

By

Shigeyuki SŌMIYA

(Research Institute of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)

V. 実験結果(続)

(3) 拡散法によるバースチング実験

^{59}Fe の強度-距離を両軸として示した結果は 図-5, 6 であり, この結果を正規確率紙上に図示したものが 図-7, 8 であって, 1200°C , 1400°C の2種温度でそれぞれ直線性を示している。

Pt 線の移動は, 1200°C , 1400°C の両実験中におこり, その移動量を縦軸に, 拡散時間の平方根を横軸にして示した結果が 図-9, 10 であって, 反比例関係を持っている。

いま Fick の拡散の第一法則, 第二法則により²⁷⁾, また図-7, 8 の結果から拡散係数 D が一定温度で一定であり, D が濃度の函数でないとの仮定が成立することにより, 実験の初期条件をいれて積分し, 図-7, 8 の結果と積分表²⁸⁾ から ^{59}Fe の 1400°C における拡散係数 D_{1400} , 1200°C における拡散係数 D_{1200} を求めると, それぞれ

$$D_{1400} = 3.69 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{1200} = 2.89 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

であった。

Fig. 5. Concentration of ^{59}Fe -distance graph for the system $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ -iron oxide after 99.83 hours at 1200°C .

Fig. 6. Concentration of ^{59}Fe -distance graph for the system $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ -iron oxide after 52.67 hours at 1400°C .

Fig. 7. Concentration of ^{59}Fe -distance graph on a normal probability paper for the experiment at 1200°C

VI. 考 察

(1) バースチング機構とその解明

バースチング機構を著者の実験結果と入手可能な信頼出来る文献結果から考察してみよう。

$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系のバースチング膨脹についてしらべてみると, 図-2 の通りであるが, 室温から 940°C まで緩慢な膨脹を示して 0.80% となり, それから急激に膨脹して 1320°C で 7.30% を示し, 以後急激に収縮している。また $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系については, 1200°C 1.20% までは緩慢であるが, それから急激に膨脹し, 1370°C で最大膨脹 3.38% を示し以後急速に収縮を示している。

Fig. 8. Concentration of ^{59}Fe -distance graph on a normal probability paper for the experiment at 1400°C .

$\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の混合試料を調整し、加熱しない混合状態のもの、 1180°C に、 1400°C にそれぞれ加熱したものの3種試料についてX線回折すると、結果は図-11で、 1180°C に加熱したものは既に固溶体の生成を示している。従って 1100°C 以上における膨脹は固溶体生成のためと考えられ、バースチング膨脹はスピネル族鉱物の固溶体生成と関係があることが認められる。バースチングがスピネル族鉱物固溶体生成に関係

Fig. 11-a. X-ray diffraction patterns of magnetite-picrochromite (1:1 in wt.) mixture with FeK_α radiation at room temperature.

Fig. 9. Distance between markers of platinum-square root of diffusion time at 1200°C .

Fig. 10. Distance between markers of platinum-square root of diffusion time at 1400°C .

のあることは、ボタン法による試験でも理解出来る。 1500°C で膨脹を示していないのは、酸化鉄とクロムスピネル粒との接触が成形焼結体のため悪く、固溶体生成の反応速度がおそいためであり、 1600°C 以上で、酸化鉄は液体となって²⁹⁾液体固体の反応となり、クロム鉄鉱中のクロムスピネル粒とよく接触して固溶体を生成するということから推察出来る。

これらの膨脹は空气中酸素分圧 0.21 気圧の実験であり、酸化鉄の酸化還元による影響を考えると、著者の採用した膨脹実験下で酸化鉄の転移の反応速度はおそく、完全な平衡条件下の実験でないで、試料のマグネタイト全部が加熱中に酸化されてヘマタイトになり、 1380°C 以上の高温で再びマグネタイトになるとは考えられず*、膨脹試料中の酸化鉄はスピネル構造のマグネタイトで反応したのと考えられる。酸化鉄の膨脹収縮は Richards and White³⁰⁾が $1380 \sim 1390^\circ\text{C}$ で Fe_2O_3

Fig. 11-b. X-ray diffraction patterns of magnetite-picrochromite(1:1 in wt.) mixture heated at 1180°C with FeK_α radiation.

* 平衡下で $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の反応終了は 1400°C で 72 時間以上を要する。

Fig. 11-c. X-ray diffraction patterns of magnetite-picrochromite(1 : 1 in wt.) mixture heated at 1400°C with Fe K_α radiation.

からスピネルが生成するとき膨脹を示すと報告しているので、著者の混合法による膨脹実験の高温における急激な膨脹は、2種スピネル族鉱物の固溶体生成によると考察してよいと思う。

(a) 固溶体格子膨脹仮説 Trostel⁹⁾、尾山²³⁾などの固溶体格子膨脹がバースチングの機構とすると、酸化鉄の侵入によってクロムスピネル粒は膨脹した物質すなわちより密度の軽い物質にならなければならない。スピネル族鉱物は γ -Al₂O₃ あるいは γ -Fe₂O₃ などの欠陥のある形で $R_2^{II}O_3$ を $R^{II}O : R_2^{II}O_3 = 1 : 1$ (モル比) の化学量論以上に固溶出来ることは、多数の人々によって認められている。例えば MgO-Al₂O₃ 系で Roy, Roy and Osborn³¹⁾, Alper, McNally, Ribbe and Doman³²⁾ は MgO-Al₂O₃ に Al₂O₃, MgO が高温において固溶することを、又酸化鉄-Cr₂O₃ 系については Muan と宗宮がスピネル構造の酸化鉄に Cr₂O₃ が固溶することを示した。Fe-O 系のマグネタイトについては, Darken and Gurry²⁹⁾, Phillips and Muan³³⁾ などにより, Fe-Mg-O 系については Phillips, 宗宮, Muan³⁴⁾ などにより, Fe-Mg-Al-Cr-O 系スピネルについては Richards and White³⁰⁾, Woodhouse and White³⁵⁾ などにより報告されている。このようにスピネル構造には, R^{II}, R^{II}イオンが化学量論以上に固溶する。スピネル構造の酸化鉄がクロムスピネル粒と反応し, クロムスピネル粒の格子が膨脹するならば, その密度は軽くなければならず, 表-11 の真比重値からみて γ -Al₂O₃ などならば固溶体生成によって密度が軽くなる可能性もあるが, 密度4.88のクロマイトに密度 5.14 のマグネタイトが固溶して密

Table 11. Specific gravity of minerals related to the chrome bearing refractories

	True specific gravity	Reference
FeO·Al ₂ O ₃	4.05	G.R. Rigby et al
FeO·Cr ₂ O ₃	4.88	G.R. Rigby et al
FeO·Fe ₂ O ₃	5.14	G.R. Rigby et al
MgO·Al ₂ O ₃	3.62 _s	T. Yamauchi et al
MgO·Cr ₂ O ₃	4.39 ₄	W. Hugil
MgO·Fe ₂ O ₃	4.201	W. Hugil
γ -Al ₂ O ₃	3.47	G.R. Rigby
γ -Fe ₂ O ₃	4.74	A.N. Winchell
α -Al ₂ O ₃	3.96	G.R. Rigby
Fe ₂ O ₃	5.2	G.R. Rigby
Cr ₂ O ₃	5.2	G.R. Rigby
FeO	5.5	G.R. Rigby
MgO	3.58	G.R. Rigby

度の低い物質を期待することは, Zerfoss and Davis⁸⁾ が述べているように無理であり, 従ってこの仮説によってバースチング機構を説明することは出来ない。

(b) 珪酸塩融液結晶化仮説⁷⁾ この仮説については Zerfoss and Davis⁸⁾ が反論しているように, バースチング膨脹はボタン法の場合でもおこる。この場合小さなクロム鉄鉱焼成体を大きなガス炉にいれて加熱するので, クロム鉄鉄の試料自体は均一な温度とみなすことが出来, ボタン状の酸化鉄が熔融するにつれてバースチング膨脹していることが炉外から観察出来る。膨脹は耐火物試料と酸化鉄との接触面が一番大きく, 酸化鉄が浸透しなくなるにつれて小さくなって行く。また珪石耐火物と酸化鉄との反応の場合には, クロム系耐火物の場合のようにバースチング膨脹を示さない⁹⁾。

混合法による著者の実験条件下においても, 図-2-g, 図-3 に示すように, フォルステライト:酸化鉄 (50 : 50重量比) 混合物の膨脹収縮曲線図は, 1260°C から収縮を開始しており, フォルステライト, モンチセライト単味 1300°C 焼成物はそれぞれ 1270°C, 980°C から収縮を示している。

これらの実験結果から判断して含鉄珪酸塩融液の結晶化によってバースチングするという仮説は, バースチング機構の解明に不適当である。

(c) 磁鉄鉱のクロム核仮説^{4), 8)} 製鋼用平炉の操作温度はマグネタイトの融点に近く(空気中では 1591°C が融点である)液体酸化鉄の結晶化がクロム鉄鉱中の Cr₂O₃ によって促進されることは, 酸化鉄-Cr₂O₃ 系³⁷⁾, 酸化鉄-Cr₂O₃-SiO₂ 系³⁸⁾ の Muan と宗宮の相平衡状態図の研究から明瞭である。融点の低い酸化鉄に Cr₂O₃ が固溶することによって, Fe₂O₃-Cr₂O₃ 系或は FeO·Fe₂O₃-FeO·Cr₂O₃ 系固溶体が生成し, 空気中では液相線, 固相線共に酸化鉄の融点から上昇し, 両固溶体は 2075°C の高温まで安定である。液体酸化鉄がクロム系耐火物中のクロムスピネル粒によって結晶化し, 酸化鉄の結晶がクロムスピネル粒上をおおい生成するか, あるいは酸化鉄のイオンとクロムスピネル粒中のイオンとが配置交換をして行くか, 液体の結晶化がバースチングの

原因としているのである。バースチング膨脹はボタン法の場合でも、混合法の場合にも示される。ボタン法の場合には液体存在の可能性があるが、混合法の場合には液体の生成が認められない。1000°~1400°Cの低温でバースチング膨脹が認められる。このことは著者や Lovell, Rigby and Green¹⁰⁾ などの実験結果から明らかであり、液体酸化鉄が存在しなくてもバースチング膨脹を示すので、この仮説によるバースチング機構の説明は不十分である。

(d) 正規型一逆型スピネル族鉱物固溶体生成による原子再配列仮説¹⁰⁾ スピネル、クロマイト、ピクロクロマイト、ヘルシナイトは正規型の結晶構造を持ち、マグネタイト、マグネシオフェライトは逆スピネル型の結晶構造を持つと報告されており、表-12に示すように酸化鉄を一端成分とした場合にこの仮説は成立する。しかしながら

などの場合にはこの仮説は成立せず、Lovell, Rigby, Green¹⁰⁾ の報告でも

などはどちらも正規型スピネル構造を持ちながら収縮を示した後に膨脹を示し、

$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系は正規型一逆型スピネルでありながら膨脹を示さず、常にこの仮説が成立しない。この仮説は $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を一端成分とする際には成立しバースチングを説明するけれども、すべてのバースチング機構を満足に説明してくれず、この仮説のみでバースチング機構を説明することは不適当と思う。

(e) 磁鉄鉱固溶体の生成とその成長化仮説^{2), 18), 19)}

吉木は“クロム鉄鉱自体が磁鉄鉱固溶体に変化し、しかる後成長する”と説明している¹⁸⁾。既に考察したようにバースチング膨脹は固溶体の生成に極めて関係がある。従って固溶体の生成について疑問点はないが、その

Table 12. The bursting expansion of the binary mixtures of spinels and its relation to crystal structure

	FeO·Al ₂ O ₃ N-Type	FeO·Cr ₂ O ₃ N-Type	FeO·Fe ₂ O ₃ I-Type	MgO·Al ₂ O ₃ N-Type	MgO·Cr ₂ O ₃ N-Type	MgO·Fe ₂ O ₃ I-Type
FeO·Al ₂ O ₃ N-Type	—	S	E	S	E	S
FeO·Cr ₂ O ₃ N-Type	S	—	E	E	S	E
FeO·Fe ₂ O ₃ I-Type	E	E	—	E	E	S
MgO·Al ₂ O ₃ N-Type	S	E	E	—	L	S
MgO·Cr ₂ O ₃ N-Type	E	S	E	L	—	S
MgO·Fe ₂ O ₃ I-Type	S	E	S	S	S	—

N-Type : Normal Spinel

I-Type : Inverse Spinel

S : Type S showed shrinkage.

E : Type E showed the bursting expansion.

L : Type L₁ showed linear expansion up to 1600°C.

成長化について、福井、井出²³⁾は“クロムスピネル粒の鉄イオン吸収によるマグネタイト化を経て再結晶的に成長して行く”と述べているが、Berry, Allen and Snow³⁹⁾などが平炉に使用したクロマグ煉瓦について研究し、ペリクレーズ粒は成長しているけれども、クロムスピネル粒は成長していないと報告しており、Cockbain and Johns⁴⁰⁾は平炉操業温度において酸化鉄の大部分は Fe^{2+} の状態で存在し、 MgO と反応して $\text{MgO} \cdot \text{FeO}$ の固溶体を生成し、クロムスピネル粒の表面を核として作用し、 $\text{MgO} \cdot \text{FeO}$ 固溶体は急速に再結晶化し、成長する。クロムスピネル粒の大部分は影響を受けない。しかし作業面に近いクロムスピネル粒はペリクレーズ固溶体に溶解して行き、スピネル族固溶体とペリクレーズ固溶体の複合体が生成すると発表しているが、クロムスピネル粒の成長については特に述べていない。最近の平炉使用後の煉瓦の検鏡報告は特に顕著なクロムスピネル粒の発達を報告していない。Richardson and Ball⁴¹⁾は 900°~1300°C のいろいろな温度に2種のスピネル族鉱物の混合物を加熱して結晶の大きさを研究し、スピネル族鉱物固溶体生成開始前には高温になるにつれて個々のスピネル族鉱物の結晶は大きくなるが、固溶体生成開始と共に固溶体の新しい小さい大きさの結晶が現出し、今までの大きいスピネル族鉱物端成分の結晶が消失して行く。そうして試験体は固溶体の生成につれて膨脹を示す、さらに加熱を続けると固溶体の結晶は大きくなるが、試験体は収縮を示すようになると報告している。このような点から考えると、固溶体結晶の大きさの増大は焼結と収縮に関係があり、再結晶化、結晶成長による歪によってバースチング機構を説明することは不適当と思われる。

(f) 不完全スピネル族鉱物の完全化仮説²⁰⁾ いまクロム鉄鉱中のクロムスピネル粒の化学成分から $\text{R}_2^{\text{II}}\text{O}_3 : \text{R}^{\text{II}}\text{O}$ の比を求めてこの仮説を考察してみよう。クロムスピネル粒中に存在する SiO_2 が蛇紋石に相当すると仮定して MgO 分を差引きクロムスピネル粒中の FeO , MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 を計算し $\Sigma \text{R}^{\text{II}}\text{O} : \Sigma \text{R}_2^{\text{II}}\text{O}_3$

を求めると表-13の通りになる。この場合 FeO は熱天秤の重量増加から求めているので、約3%の FeO が酸化されにくいとの報告⁴²⁾もあり、 FeO 値が小さく Fe_2O_3 が大きくなる場合もある。また SiO_2 がすべて蛇紋石として存在すると仮定しているので、この点からも誤差が導はされる。しかしながらクレリシ重液によるクロムスピネル粒中の $\Sigma \text{R}^{\text{II}}\text{O} : \Sigma \text{R}_2^{\text{II}}\text{O}_3$ の

Table 13. $R\text{O} : R_2\text{M}_2\text{O}_3$ (mol ratio) of the chrome spinel grains

	$R\text{O} : R_2\text{M}_2\text{O}_3$ of the chrome spinel grains separated by Clerici heavy liquid	$R\text{O} : R_2\text{M}_2\text{O}_3$ of the chrome spinel grains separated by the flux
No. 1 Hirose	0.91	0.89
2 Imobara	0.86	0.84
3 Hatta	0.83	0.77
4 Tomimoto Shizunai	0.83	0.73
5 Inazumi	0.90	0.80
6 Wakamatsu	0.95	0.88
7 Akaishi	0.77	0.83
8 Philippine	0.79	0.62
9 Philippine	0.84	0.93
10 Hatta Main Mixture	0.73	0.83
11 Tomimoto Nukahira	0.48	0.79
12 Hinokami	0.74	0.80
13 Nitto	0.81	0.90
14 Tsuchiya Horokanai	0.72	0.59
15 Hatta Yawata	0.85	0.58
16 Hatta Main	0.87	0.90
17 Nitto Washing	0.77	0.67
18 Cuba	—	0.90
19 Masinloc	—	0.97

値と融剤によるクロムスピネル粒の値が極めて異なる。No. 11 富本糠平, No. 15 八田八幡などの例も存在するが, 多数のクロムスピネル粒では一致しており, $R_2\text{M}_2\text{O}_3$ が過剰に存在しているが, パースチング膨脹を示すものあり, 示さないものもある。No. 1 広瀬などは実験誤差の範囲内で $R\text{O} : R_2\text{M}_2\text{O}_3$ が釣合っているが, パースチング膨脹を示しており, この仮説でパースチング機構を説明するには不十分と思う。

(g) **Kirkendall 効果仮説**^{(12), (13)} Kirkendall 効果は Smigelskas and Kirkendall^{(43), (44), (45)} が真鍮と亜鉛の拡散実験中に発見した現象で, ①固溶体の生成, ②境界線の移動が拡散実験時間の平方根に比例する。③拡散係数の差, ④空洞の発生が認められている。

固溶体の生成は, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系⁽³⁷⁾, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁴⁶⁾, $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ – $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系⁽⁴⁷⁾, $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系⁽⁴⁷⁾などについてはそれぞれ報告があり, Vegard's law が適用出来ることを確認している。Stevens⁽⁴⁸⁾や White^{(30), (35)}, Muan, 宗宮^{(37), (38), (46)}などの結果から判断し, スピネル族鉱物の完全固溶体が或る温度範囲, 所定の酸素分圧下で生成する。

境界線の移動については 図-9, 10 に示すように, 移動量が拡散時間の平方根に比例して減少して行き, 著者の拡散実験中に Kirkendall 効果が存在することを明瞭に示している。これはパースチング膨脹が Kirkendall 効果を示す拡散現象と考えることが出来る有力な証拠を提供した。

拡散係数の差については $D_{\text{Mg}^{2+}}$, $D_{\text{Fe}^{2+}}$, $D_{\text{Fe}^{3+}}$, $D_{\text{Cr}^{3+}}$, $D_{\text{Al}^{3+}}$ などの自己拡散係数, スピネル族鉱物ならびにその固溶体中の拡散係数についていっそうの研究

が必要であるが, Rigby and Steele⁽¹²⁾ の 1350°C における $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系の実験結果を正規確率曲線紙上に図示したのは 図-12 で, この結果から

$$D_{\text{Fe}^{3+}} = 1.70 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad t = 10 \text{ 日}$$

$$D_{\text{Cr}^{3+}} = 1.37 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

となり, $D_{\text{Fe}^{3+}}$ の方が $D_{\text{Cr}^{3+}}$ より大きく拡散係数に差が認められる。著者の場合 $D_{\text{Fe}^{3+}}$ の 1200°C における値は $2.89 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり, Rigby らの値より大きく出ている。

Fig. 12. Data of concentration of Fe^{3+} and Cr^{3+} —distance by Steele and Rigby on a normal probability paper.

MgO –“ FeO ”系, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系は完全固溶体を生成するが, この際膨脹を示さないのは両固溶体系において Mg^{2+} と Fe^{2+} , Al^{3+} と Cr^{3+} の拡散係数がそれぞれ同じくらのオーダーなのであろう。マグネタイト中の Fe^{3+} の拡散係数は他の金属イオンよりも White⁽⁴⁹⁾, Treffner⁽⁵⁰⁾, Kingery⁽⁵¹⁾ が述べているように大きく, 境界面を通過するイオン量が他の Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} より大きく, 通過量に差が生ずることは明白になった。

空洞の発生については, 著者の拡散実験の場合坩堝素地, 酸化鉄の試料自体に気孔があり, 拡散による気孔について明瞭な写真が得られなかったが, ボタン法によるパースチング試料中にも, 平炉に使用した煉瓦中にも, 酸化鉄の侵入部に非常に大きな気孔が認められており, また Treffner⁽⁵⁰⁾ もクロムスピネル粒中の拡散によって気孔の発生を認めている。

著者のパースチングに関する実験結果と, いままでに

Fig. 13. TGA curves of chrome spinel grains separated by Clerici heavy liquid.

報告された結果の考察から、バースチングは Kirkendall 効果を示す拡散現象の一種であり、この説の採用によってバースチング膨脹はもっとも合理的に説明出来る。

(2) クロム鉄鉱選択上の知見

クロム系耐火物の Cr_2O_3 原料としてクロム鉄鉱が使用されているが、このクロム鉄鉱は産地によって化学成分、鉱物組織、産出量、経済性などに差異があり、物理性、化学性を異にし、如何なる産地の鉱石が製鋼用耐火物として有利なのかを判定することは、実用的見地からみて重要なことである。

酸化鉄とスピネル族鉱物との混合法によるバースチング膨脹は、E型、S型、L型の3種に分類され、クロム含有スピネル族鉱物がもっとも大きな膨脹を示し、アルミナ含有スピネル族鉱物が次に大きな膨脹を示した。

クロム鉄鉱中のクロムスピネル粒のバースチング膨脹についてはE型、S型の2種があり、化学成分のみならず粒の大きさあるいは結晶子の大きさなどに関係があり、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 FeO などの量に関連させて分類することが困難である。他方クロムスピネル粒の熱天秤図は既に山内、宗宮が報告したように²⁵⁾A型B型、C型の3種がある。A型は酸化開始温度が200°C前後、最大重量増加を示す温度が700~800°C、1000°C附近で減量率がゼロになる。B型は図形がほとんどA型と同じであるが、1000°C附近で減量率がゼロにならない。C型は酸化開始温度が300°C以上、500°C前後で増量率がゼロになり、最大重量増加を示す温度が1050°C附近のものである。図-13に19種のクロムスピネル粒の熱天秤図を示した。このA、B、C型の3型とバースチング膨脹のE、S、Lの3型を比較してみると、A、C型のクロムスピネル粒はE型に属し、S型はB型のクロムスピネル粒に属している。L型のものは熱天秤では重量増加も減量もしない。

バースチング膨脹はC型のものがもっとも大きな膨脹を示し、次にA型である。B型のものはバースチング膨脹を示していない。従ってバースチング膨脹を除去するという観点からはB型のクロムスピネル粒が一番よく、A型がこれにつぎ、C型のものがもっとも悪いということになる。

19種のクロムスピネル粒のうち、A型はNo. 1 広瀬、No. 6 若松、B型はNo. 5 稻積、No. 2 芋原、No. 12 日野上、No. 18 キューパ、No. 19 マシンロック、C型としてNo. 3 八田、No. 4 富本静内、No. 7 赤石、No. 8 比島、No. 9 比島、No. 10 八田本山混合、No. 11 富本糠平、No. 13 日東、No. 14 土谷幌加内、No. 15 八田八幡、No. 16 八田本山、No. 17 日東水選であった。

クロム鉄鉱のバースチング性は、表-10に示したが、クロムスピネル粒の化学的性質、物理的性質、化学成分、粒の大きさ、結晶子の大きさなどに関係すると共に、夾雑鉱物の種類と量にも関係があり、なかなか複雑である。しかし、夾雑鉱物の多い鉱石ほどバースチング膨脹は小さい。

一般に Al_2O_3 量が多いと荷重軟化温度が低くなり、酸化鉄が多いと酸化還元反応に弱くなる。 Cr_2O_3 が多いと侵蝕に強くなる。クロム鉄鉱として Rigby¹⁴⁾ は SiO_2 3~6%、 FeO ~15%、 Cr_2O_3 ~40%、 CaO <1%がよいと、Chesters は平炉天井用として SiO_2 4%以下がよいと、Richardson and Ball¹⁵⁾ は SiO_2 3~4%、 FeO ~15%、 Al_2O_3 ~25%、 CaO <1%、 MgO 17%、 Cr_2O_3 <40%、灼熱減量 0.5% がよいと報告している。ここで SiO_2 4%以下となっていることは、 SiO_2 含有の夾雑鉱物の量が多くなるとバースチング膨脹は減少するが、高温における機械的強度が低融点物質の生成によって著しく低下するからである。従って上記化学分析値を持つクロム鉄鉱

で、B型のクロムスピネル粒を持つ鉍石が平炉天井用塩基性耐火物として望ましく、キューバ、マシンロックなどの鉍石がこの範囲に入る。

さらに耐火物製造上の観点からは、適当な粒度のものが得られることが必要である。以上化学成分、鉍物組織、粉碎性、産出量、価格などの点から考慮して塩基性耐火物に使用するクロム鉄鉍を選択することが肝要である。

(3) パースチングの防止対策

現在までの著者の実験結果と文献報告から、パースチング膨張の防止対策として下記の点に注目することが大切と思う。

(a) クロム鉄鉍の選択 適正なクロムスピネル粒を含有するクロム鉄鉍を使用する。B型のクロムスピネル粒はパースチング膨張を示さない。

(b) クロムスピネル粒の体質改善 クロムスピネル粒に、スピネル生成に必要なだけの MgO と Al_2O_3 を添加し、焼成により $MgO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Fe_2O_3$ などを含むクロムスピネル粒に変化させると、第一鉄が第二鉄となってクロムスピネル相中に固定され、パースチング膨張は小さくなる。 MgO , Al_2O_3 は $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ などの反応性のよいものが添加されている。クロム鉄鉍にこれらが添加されると、クロム鉄鉍のパースチング性が改善されるのみならず塊状性がよくなる⁵²⁾。

(c) 耐火物中のクロムスピネル粒含有量 耐火物中のクロムスピネル粒含有量をマグネシアあるいは珪酸塩鉍物によって稀釈するとパースチング膨張は小さくなる。例えば夾雑鉍物を多量に含有する No. 4 富本静内のクロム鉄鉍のパースチング膨張は小さい。Lynam and Rees⁵³⁾ その他多数の研究者によるマグネシアクリンカーの添加によるクロマグ、マグクロ耐火物⁵⁴⁾、橄欖岩を添加した耐火物⁵⁵⁾ などのパースチング膨張は、原料として使用したクロム鉄鉍単味物より小さい。また 25~30% 蛇紋岩を含むような SiO_2 含有量の多いクロム鉄鉍のパースチング膨張も小さい⁵⁶⁾。珪酸塩を多量に含有すると、パースチング膨張は小さくなるが、高温において液体生成量を増加させ、機械的強度を弱体化させる。しかしマグネシアの添加はパースチング膨張も小さくなり、点荷重軟化温度も高くなるので利点が多い。

(d) 粒 度 パースチング膨張はクロム鉄鉍の微粒量に比例して大きくなるので、出来るだけ粗粒を使用することが望ましい。従ってクロム鉄鉍の微粒量を最小限にして粗粒を多くし、マグネシアを微粒にすることがよい。またかかる粒度配合の耐火物はスポーリング抵抗に強いといわれている²²⁾。

(e) クロム鉄鉍の煅焼 クロム鉄鉍の煅焼により、鉍石中のクロムスピネル粒の化学組成は、“ FeO ”を含むものから“ FeO ”を含有しないものにと酸化反応によって変化すると共に、鉍石中のクロムスピネル含

有量はかわり、パースチング膨張は小さくなる²²⁾。従って煅焼したクロム鉄鉍を使用したほうが、パースチング膨張防止の観点からはよい。

また耐火物の焼成、不焼成によるパースチング膨張の差は、焼成物の方がパースチング膨張は低い。焼成物中のクロムスピネル粒の熱天秤図はB型であり、パースチング膨張を示しにくい種類のものであった。

(f) 緻密な構造組織 電鑄法或は高压成形法の採用によって出来るだけ緻密な構造組織にし、酸化鉄含有スラグの侵入を防止する。電鑄法によって製造された煉瓦は余りパースチング膨張を示さない⁵⁴⁻ⁱⁱⁱ⁾。

(g) 多孔質の組織構造 気孔率が 50% 前後の多孔質組織は表面から侵入して来た酸化鉄との反応に緩衝的役割を果しパースチング膨張を低下させる⁵⁷⁾。これは前項の緻密質な構造組織と逆な場合である。などの事項に考慮することが肝要と思う。

VII. 総 括

クロム系耐火物崩潰の重要な因子の一つであるパースチング現象について、合成スピネル族鉍物、クロム鉄鉍、クロム鉄鉍から分離したクロムスピネル粒を使用して研究した。

(1) パースチング機構はスピネル族鉍物固溶体の生成に関係があり、固溶体生成の際におけるイオンの拡散係数の差に基づく Kirkendall 効果である。これによって空洞の発生が容易に説明でき、膨張が合理的に理解できる。

(2) 合成スピネル族鉍物の混合物の高温膨張計法によるパースチング膨張はE型：膨張を示すもの、S型：高温でパースチング膨張を示さずに収縮するもの、L型：1600°C まで直線的に膨張し収縮を示さない。の3型になる。

E型として

S型として

L型として $MgO \cdot Cr_2O_3 - MgO \cdot Al_2O_3$

である。

(3) クロムスピネル粒の混合法によるパースチング膨張はE型、S型の2種あり、熱天秤図によるA型、B型、C型に対応性がある。C型、A型のクロムスピネル粒はE型に、B型のクロムスピネル粒はS型に属してい

る。C型のクロムスピネル粒が一番膨脹は大きく、次がA型、最後にB型の順で膨脹は小さくなる。

(4) B型のクロムスピネル粒は No. 5 稲積, No. 2 芋原, No. 12 日野上, No. 18 キューバ, No. 19 マシンロック, A型は No. 1 広瀬, No. 6 若松, C型としては No. 3 八田, No. 4 富本静内, No. 7 赤石, No. 8 比島, No. 9 比島, No. 10 八田本山混合, No. 11 富本糠平, No. 13 日東, No. 14 土谷幌加内, No. 15 八田八幡, No. 16 八田本山, No. 17 日東水選である。

(5) ボタン法によるパースチング試験方法としては、直径2cm、高さ2cmの試験体に対し1.5g/cm²のロールスケールをのせて、1650°C 3時間加熱がよい。

(6) 14種クロム鉄鉱のパースチング膨脹は No. 17 日東水選, No. 13 日東, No. 10 八田本山混合, No. 9 比島, No. 1 広瀬, No. 6 若松, No. 8 比島, No. 16 八田本山, No. 3 八田, No. 14 土谷幌加内, No. 2 芋原, No. 5 稲積, No. 7 赤石, No. 4 富本静内の順に低下した。

(7) MgO・Cr₂O₃ 一酸化鉄系の1200°, 1400°Cにおける⁵⁹Feの拡散係数は、それぞれ $D_{1200}=2.89 \times 10^{-11}$ cm²/sec, $D_{1400}=3.69 \times 10^{-10}$ cm²/secであった。

(8) パースチング膨脹防止対策としては、(a) クロム鉄鉱, クロムスピネル粒の選択, (b) MgO, Al₂O₃の添加, (c) 耐火物中のクロムスピネル粒含有量, (d) 粒度, (e) クロム鉄鉱の煅焼, (f) 緻密構造組織, (g) 気孔の存在, (h) そのほかに注目することが肝要である。

(9) パースチング現象は塩基性耐火物の侵蝕過程の一つとして無視出来ない拡散現象を含むので、パースチング現象の認識を新たにすることが必要である。

(9) キューバ、マシンロックなどのクロム鉄鉱はパースチング膨脹防止対策上望ましい種類の鉱石に属する。

謝辞：本研究の発表にあたり、直接御指導御援助を賜った東京工業大学山内俊吉先生、鈴木弘茂先生、河嶋千尋先生、山田久夫先生、田賀井秀夫先生、斎藤進六先生に厚くお礼申上げる。

またこの研究に使用したクロム鉄鉱などの実験材料を寄贈して下さった品川白煉瓦KK毛利定男氏、黒崎窯業KK池ノ上典氏、八幡製鉄KK中原文夫氏（現黒崎窯業KK）、富士製鉄KK和田透氏、高宮克弥氏、山口丈夫氏（現第1耐火煉瓦KK）、新日本鉱山KK、土谷鉱業所、富本鉱業所、八田鉱業KK、日本製煉KK、三菱商事KKに感謝する。

附記：本報告の一部は窯協、63 [714] 532 (1955) の速報として、また昭和37年春期窯業協会学術講演会で発表した。

文 献

- 1) T.R. Lynam and W.J. Rees, British Refractories Association: 文献 No. 9 参照。
- 2) W. Hugill and A.T. Green, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **37**, 279-95 (1938).
- 3) J.H. Chesters and L. Lee, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **36**, 297-306, 306-310 (1937).
- 4) A.H. Jay and J.H. Chesters, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **37**, 209-230 (1938).
- 5) J.H. Chesters and T.R. Lynam, *J. Am. Ceram. Soc.*, **22**, 97-104 (1939).
- 6) L.J. Trostel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **22** [2] 46-50 (1939).
- 7) J.F. Hyslop, *J. West Scotland Iron and Steel Institute*, **48**, 39 (1940-1941).
- 8) S. Zerfoss and H.M. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**, 15-20 (1946).
- 9) G.H.B. Lovell, G.R. Rigby, and A.T. Green, *The Iron and Steel Inst., Special Rept.*, No. 32 101-151 (1946).
- 10) G.H.B. Lovell, G.R. Rigby, and A.T. Green, *Ibid.*, 153-74 (1946).
- 11) F. Trojer, *Radex Rundschau*, [4] 160-64 (1951).
- 12) C.H. Steele and G.R. Rigby, *The British Ceramic Research Association*, R.P. 297 (1955).
- 13) G.R. Rigby, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **55** [1] 22-35 (1956).
- 14) G.R. Rigby, *Ceramics*, 485-512 (1953), The British Ceramic Society
- 15) R.G. Richards, A. Gunn and N.E. Dobbins, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **55**, 507-531 (1956).
- 16) C. Booth and C.S. Hedley, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **56**, 185-89 (1957).
- 17) G.R. Rigby and H.M. Richardson, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **56**, 22-36 (1957).
- 18) 吉本文平, 耐火物年鑑, **4**, 175-80 (1943).
- 19) 吉本文平, 旭硝子研究報告, **II** [1] 11-24 (1952).
- 20) 山口悟郎, 窯協, **61**, 251-53 (1953).
- 21) 尾野勇雄, 窯協, **62**, 518-26 (1954).
- 22) 福井忠興, 井田裕也, 旭硝子研究報告, **VII**, 54-68 (1957).
- 23) 尾山竹滋, 窯協, **68**, 88-93 (1960).
- 24) 山内俊吉, 鈴木弘茂, 宗宮重行, 窯協, **62** [702] 711-16 (1954).
- 25) 山内俊吉, 宗宮重行, 窯協, **63** [714] 532-34 (1955).
- 26) 山内俊吉, 鈴木弘茂, 窯協, **64** [721] 53-60 (1956).
- 27) L.S. Darken and R.W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, 437-464 (1953).
その他拡散の図書は多数あり。
- 28) Tables of Normal Probability Functions, National Bureau of Standards, Applied Mathematical Series 23, (1953).
- 29) L.S. Darken and R.W. Gurry, *J. Am. Chem. Soc.*, **67** [8] 1398-1412 (1945), *Ibid.*, **68** [5] 798-816 (1946).
- 30) R.G. Richards and J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **53** (4) 233-70 (1954), *Ibid.*, [7] 422-59 (1954).
- 31) D.M. Roy, R. Roy and E.F. Osborn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** [5] 149 (1953).
- 32) A.M. Alper, R.N. McNally, P.H. Ribbe and R.C. Doman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [6] 263-68 (1962).
- 33) B. Phillips and A. Muan, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1451-1453 (1960).
- 34) B. Phillips, S. Sōmiya and A. Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 167-69 (1961).
- 35) D. Woodhouse and J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **54** [6] 333-66 (1955).
- 36) G.R. Rigby, *The Thin-Section Mineralogy of Ceramic Materials*, The British Ceramic Research Association, 2nd Ed. pp. 231 (1953).
- 37) Arnulf Muan and Shigeyuki Sōmiya, *J. Am.*

- Ceram. Soc.*, **43**, [4] 204-209 (1960).
- 38) Arnulf Muan and Shigeyuki Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, [10] 531-41 (1960).
- 39) T.F. Berry, W.C. Allen and R.B. Snow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33** [4] 121-32 (1950).
- 40) A.G. Cockbain and W. Johnson, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **57** [8] 511-26 (1958).
- 41) H.M. Richardson and F. Ball, A.T. Green Book 289-97 (1959), The British Ceramic Research Association.
- 42) G.R. Rigby, G.H.P. Lovell, and A.T. Green, *The Iron and Steel Inst. Special Report*, 43-80 (1946).
- 43) E.O. Kirkendall, *Trans. AIME*, **147**, 104-110 (1942).
- 44) A.D. Smigelskas and E.O. Kirkendall, *Trans. AIME*, **171**, 130-142 (1947).
- 45) 国富信彦, 金属物理, **1** [2], 49-55 (1955).
- 46) Arnulf Muan and Shigeyuki Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** [12], 603-13 (1959).
- 47) J.R. Rait, Basie Refractories, Iliffe and Sons, Ltd. (1950).
- 48) R.E. Stevens, *Am. Mineral.*, **29**, 1-34 (1944).
- 49) J. White, *Ref. J.*, April, 126-46, 160 (1963).
- 50) W.S. Treffner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** [12] 583-91 (1961).
- 51) W.D. Kingery, Kinetics of High Temperature Process, pp 37-44 (1959).
- 52) D.H. Hubble and N.B. Dodge, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **40** [8] 498-502 (1962).
- 53) T.R. Lynam and W. J. Rees, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **36**, 137-72 (1937).
- 54) 例えば (i) 毛利定男, 耐火物工業, **4** [14], 65 (1952), (ii) 河内通, 須賀音吉, 耐火物工業, **4**, [15], 79, (iii) 山内俊吉, 宗宮重行, 窯協, **64** [723], 126-130 (1956).
- 55) 高良義郎, 池ノ上典, 窯協, **62** [698], 515-17 (1954).
- 56) T.R. Lynam, J.H. Chesters, T.W. Howie and A.H. Jay, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **41** 27-44 (1942).
- 57) J.H. Chesters, T.W. Howie and T.R. Lynam, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **46**, 349-77 (1947).

(4/16/64 受付)

STRIKING EFFECT OF PHOSPHATE GLASS DUE TO ELEMENTARY PHOSPHORUS

By

Akira NARUSE and Yoshihiro ABE

(Nagoya Institute of Technology)

燐酸塩ガラスの燐によるストライキングについて

成瀬 省・阿部 良弘

(名古屋工業大学)

要 旨

燐酸塩ガラスは原料に燐酸アンモニウムを使用したり, 金属珪素, 黒鉛, または澱粉のような還元剤を添加したりすると, そのガラスは約 600°C 以上の熱処理によってストライクして, 赤橙色または赤褐色に着色するという現象を見いだした。

本研究では, こうしたストライキングを起す可能性をもつ燐酸塩ガラスを得るための必要条件, ガラスの着色物質の化学的検出とガラスの光吸収測定, および電子顕微鏡観察が行なわれた。これらの実験結果に基づいて, ストライクしたガラス中の着色物質は無数のコロイド粒子としてガラス中に含まれた赤燐または紅燐であることを確認した。

Abstract

It has been found out that phosphate glasses strike into reddish-orange or reddish-brown by heat treatment above approximately 600°C if they are previously melted under strong reducing conditions made by using ammonium phosphate as raw material or by adding reducing agents such as metallic silicon, graphite, or starch to the glass batch.

In the present study, the necessary condition for obtaining phosphate glass having the possibi-

lity of striking, the chemical detection of the coloring matter in glass, measurements of the light absorption characteristic of the glass, and electron microscopic examinations were carried out. Based on experimental results, it has been confirmed that the essential substance of the coloring matter in the struck glass is red or scarlet phosphorus contained in the glass as numerous colloidal particles.

I. Introduction