シリマナイト・ムライト系耐火煉瓦 特性の粒度分布依存性

青木熊雄・河村淳一・四宮和生・細井映司

(大阪窯業耐火煉瓦(株)研究部)

Particle-Size Distribution Dependence of Properties for Sillimanite-Mullite Refractories

By

Kumao AOKI, Jun-ichi KAWAMURA, Kazuo SHINOMIYA and Eiji HOSOI

(Research Department, Ōsaka Yōgyō Fire Brick Co., Ltd.)

The packing properties and strength of a body by press moulding and its firedbody were studied of sillimanite refractory batch made by gap-grading. The results obtained were as follow :

a) The spring back phenomenon in press moulding of a grading abound in finer component and a grading having extensive gap, were larger than another grading were.

b) The reduction of volume in press moulding of a grading abound with coarser component was large as like as a grading abound with finer component. It might be considered that the behavior of former was due to the crushing or defacement of grains.

c) The closer packing of fired body could be achieved when a grading having extensive gap (- a grading having the fine component sized finer), and when q of particle-size distribution of pressed body, fell between 0.35 and 0.4 for particles below 3mm, where q was a coefficient in the Andreasen continuous grading. With increasing content of finer component the cold crushing strength also increased.

Another experiment of press moulding and firing experiment of mixes corresponding to the Andreasen continuous grading and the grading having removal tendency of intermediate component of sillimanite, kyanite and synthetic mullite proved that as follow :

d) The closer packing of fired body could be achieved by a continuous grading having removal tendency of intermediate component from a grading having q value of approximately 0.2~0.4 for particles below 4mm. And the content of finer component dependence was observed for permeability.

e) With increasing content of finer component the strength also increased. However, the grading dependence of coarser part was observed especially in cold/hot modulus of rupture.

f) The content of coarser component dependence of thermal spalling resistance was confirmed, and higher resistance could be achieved where the value of q fell between 0.3 and 0.5. Brittle index showed that the grading having removal tendency from Andreasen grading was not so good.

g) The results suggested that sillimanite was a corrosion resistant and thermal spalling refractory due to low porosity, low permeability and high thermal spalling resistance, whereas synthetic mullite was a loadbearing refractory due to high strength, low creep ratio under moderate temperature, high refractoriness under load and low brittle index, however, synthetic mullite was capable of improving by grading for packing properties and thermal spalling resistance.

[Received September 21, 1973]

1. 緒 言

高アルミナ質耐火煉瓦についての研究は数多くなされており、特にシリマナイトからムライト系についての研究^{1), 2)}は多い。しかし、その粒度調整についての詳細な

研究は少なく、純アルミナ質セラミックや一般のシャモット質耐火煉瓦の粒度調整の研究にくらべると、皆無であるといっても過言でない。

著者らはすでに高珪酸蠟石質^{3), 4)}、炭化珪素質^{5), 6)}お

Table 1. Chemical analysis of used materials.

Sample	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Total
Experiment (I)	Sillimanite*	6.76	35.04	56.52	0.73	0.76	tr	—	—	99.81
	Diaspore**	11.50	19.06	68.38	1.02	—	—	—	—	99.96
	Roseki-clay***	4.60	72.60	20.96	0.94	0.19	0.08	1.14	0.65	101.16
Experiment (II)	Synthetic mullite-68 ⁺	—	28.13	68.64	0.20	1.25	—	1.26	—	99.48
	Burned sillimanite*	0.03	35.61	62.51	1.19	0.56	—	0.02	—	99.92
	Sillimanite*	5.12	33.30	59.15	0.95	0.41	—	0.12	—	99.05
	Burned kyanite ⁺⁺	0.07	35.64	61.81	0.78	0.35	—	0.30	—	98.95

*: from South Africa, **: from Goto Islands, ***: from Mitsubishi

+: domestic, ++: from India

よびマグネシア質耐火物^{(6)~(8)}の特性におよぼす粒度分布依存性について報告したが、本報においてはシリマナイト・ムライト系耐火煉瓦特性の粒度分布依存性について報告する。

一般に、シャモット質も含めてガラスボンドによる耐火煉瓦の特性は微粉量あるいは微粉の微細度依存性⁽⁹⁾および焼成温度依存性^{(2), (10)~(12)}の高いことが知られ、緻密性の高いものが、他の特性もすぐれていることが知られている^{(10), (9), (12)~(19)}。このため焼結性原料の添加がこのまじいとする考え^{(11), (19)}が大勢を支配して来た。しかし、最近になって、このためアルカリが増大するのはこのまじくないとする考え^{(10), (13), (14), (20)}がみられると同時に、ボンドの微構造におけるムライト結晶のあり方が大きく性能を左右するとされるようになった^{(10), (12), (21)}。

また一方において、骨材構成をも含めた粒度調整の必要性も認められるようになり、特にスポーリング抵抗性との関係を論ずる傾向がある^{(22), (23)}。このような観点から本報はまずシリマナイトについて、そのギャップグレイディングにおいて微粉量およびその微細度の影響をたしかめ、ついで合成ムライト、シリマナイトおよびカイヤナイトについて、連続グレイディングにおける微粉量の影響、さらに骨材粒度グレイディングの影響を調べることを目的とした。また、合成ムライトクリンカー⁽²⁴⁾を使用したものの研究は少なく、わずかにその製品紹介⁽²⁵⁾や簡単な報告^{(26), (27)}があるにすぎないので、合成ムライトクリンカーによる高アルミナ質耐火煉瓦の研究もあわせて本報の目的とした。

2. 実験

2.1 実験 I (ギャップグレイディング系)

試料としては表-1の南アフリカ、ペラ産シリマナイトを使用し、表-2に示した粒度配合とし、微粉には五島ダイアスポア 10%、三石蛭石粘土 10% を含ませた。

この配合物に0.05%となるようにメチルセルローズ系バインダー水溶液を加えて混練した後、500, 750 kg/cm² および 1000 kg/cm² の成形圧で直径 50 mm の円柱試料に各 3 個ずつ成形した。なお、成形操作中に荷重一試験片高さの関係を記録した。成形体は乾燥後、重量と寸法を測定して、嵩比重を算出した。成形体のうち 1 個は乾

Table 2. Grading of experiment (I). (%)

Symbol of grading	Particle-size (mm)		
	2.98~0.806	0.655~	0.300~
34	40	60*	
35	50	50*	
36	60	40*	
37	70	30*	
64	40		60*
65	50		50*
66	60		40*
67	70		30*

*: contained diaspore (10%) and Mitsubishi roseki-clay (10%)

燥時の圧縮強さを測定し、さらにその破壊後の試料を煮沸水中でほぐして、粒度分析を行なった。残りの成形体 2 個は倒焰式角窯で SK 18 に焼成した後、見掛け比重、嵩比重、見掛け気孔率および圧縮強さを測定した。

2.2 実験 II (連続グレイディング系)

試料としては表-1に示す合成ムライト、シリマナイト、その焼成物およびカイヤナイト焼成物の 4 種をえらび、ジョウクラッシャー、ドライパンミルによって粉碎後、4 mm から 0.088 mm 間を $\sqrt{2}$ シリーズの篩によって篩分けした成分と、小形振動ボールミルによって、篩分析結果が 0.088 mm 以下全通となる迄粉碎した微粉砕物の 12 成分として、図-1 に示すように各原料につき 8

Eq. (1) and Eq. (2): Ref. 8

Fig. 1. Particle-size grading for experiment (II).

Fig. 2. Sieve analysis of press moulded body (experiment I).

種類の配合とした。

これらの配合物にフェノールレジンを水溶液を加えて混練後、500 kg/cm² の成形圧で 40×40×100 mm の角柱試料に成形した。成形体は 60°C の乾燥室で3日間乾燥の上、素地嵩比重を得て、前項同様に SK 18 に焼成の上、後述のごとき各種の特性値試験を行なった。なお、通気率の測定は既報⁷⁾の方法によって行ない、熱間曲げ強さは既報⁵⁾の方法により、赤熱炉中にそう入の上、1200°C に達してから20分後に試験した。スポーリングテストは DIN の方法に準じ、1000°C、15分加熱後、流水中3分、空气中12分のくり返しを行ない、21回に至るも剥落しない試片については、未試験試片との強度比較や弾性率比較および通気率比較を行なった。なお、弾性率は宗宮式音波法による測定装置を用いた。また、熱間クリープ試験および荷重軟化試験は ASTM に準じたプログラマー付 PID 制御の加熱炉中の窒化珪素押棒によるクリー

プ試験機によって行なった。なお、荷重軟化試験の昇温は 6°C/min とし、クリープ試験は 800°C 迄 4.4°C/min とし、それ以降は 2.2°C/min として所定温度に上げ、試料および押棒の熱膨張が停止してから 2 kg/cm² の荷重を加えて行なった。また、両者の変形は差動トランスによって自動記録した。

3. 結 果

実験 I についての成形体の粒度分布は図-2 に示す。また、成形中の荷重—試験片高さの変化を荷重—嵩比重の変化に計算して示すと図-3 のごとくである。また、素地の嵩比重は図-3 と図-4 に示し、圧縮強さは成形圧が上ると高くなる傾向を示したが、その傾向はあまり顕著でないので平均して 図-4 に示した。また、焼成体の嵩比重、見掛け比重、見掛け気孔率および圧縮強さは図-4 に示した。

実験 II については、グレイディング係数⁸⁾の q , δ_0 - δ と、88ミクロン以下の量比依存性としてプロットすることとし、素地嵩比重と焼成収縮率は 図-5 に、また、焼成体の充填度と気孔特性は 図-6 に、強度特性は 図-7 に、スポーリングについては 図-8 に、軟化クリープ特性については 図-9 および 図-10 に示した。

Fig. 3. Bulk density profiles with moulding pressure (experiment I).

Fig. 4. Variation of packing properties and strength with grading (experiment I).

Fig. 5. Change in bulk density of green body and fired shrinkage/expansion with grading (experiment II).

key: see Fig. 5

Fig. 7. Change in strength with grading (experiment II).

key: see Fig. 5

Fig. 6. Change in packing properties with grading (experiment II).

key: see Fig. 5

*: ranking up by observation

**: times to fracture (1000°C-water quenching)

Fig. 8. Change in thermal spalling resistance with grading (experiment II).

Fig. 9. Creep test results (experiment II).

Fig. 10. Change in refractoriness-under-load and creep ratio with q of grading by Eq. (1) (experiment II).

4. 考 察

4.1 実験 I

図-2 の成形体の粒度分布をみると、粒子破碎によって連続分布化がすすみ、Andreasen²⁸⁾ の q 値による表現が可能であるが、いずれも中間粒排除傾向が残留している。図-3, 4 に示すように、排除成分の幅が小さい系では No. 36 が最密充填をしめしており、幅の大きい系では 750 kg/cm² 以上の成形体で No. 67 が最密充填となっている。これは図-2 からみて、粒子破碎によって q が 0.4 に近い分布となったものが高充填となっていることが明らかである。また、素地の圧縮強さからみても、 q が 0.4 付近がその構造がしっかりしているといえることができる。

Fig. 11. Spring back by bulk density vs. grading and applied pressure (experiment I).

Fig. 12. Application of Kawakita's equation²⁹⁾ for compression of batches within moulding die (experiment I).

図-3 の結果から既報⁷⁾のごとく金型内と素地の嵩比重の差をスプリングバックとみなしてグレイディング依存性としてプロットすると図-11 のようになり、明らかにグレイディング依存性がみとめられる。しかし、成形圧が 750 kg/cm² 以上では成形圧依存性が少なくなり、中間粒排除の成分幅の大きい No. 64~67 系の方が大きいスプリングバックを示しており、既報⁷⁾ のマグネシア質の場合の結果と一致している。しかし、図-3 の圧密曲線に川北の式²⁹⁾を適用してみると、図-12 のように P/C と P 間により直線性がえられ、嵩比重 C は既報⁹⁾ の蛭石粒の場合と同様に微粉の多い場合と粗粒の多い場合に大きい傾向を示す。これらを総合してみると、シリマナイトにおいては成形圧 750 kg/cm² 位から粒子の破碎が多くなり、成形エネルギーがスプリングバックの原因となる成形体内部応力として蓄積されていたものが応力解放される結果、粗粒の多いものの嵩比重が大きくあらわれると考えられ、マグネシアクリンカーの場合に少なかったスプリングバックのグレイディング依存性が大きく現れたものと考えられる。

Fig. 13. Correlation in bulk density between fired body and green body (experiment I).

焼成体についてみると、No. 36, 66 が高充填を示し、No. 64~67 系では最密充填となる配合が q の小さい側に移行している。いまここで、素地嵩比重と焼成品のそれとをプロットしてみると図-13のごとくなり、No. 64~67系の方が収縮が大きく焼結効果の大きいことが明らかに認められ、このため最密充填が q の小さい側に移行したと考えられる。また、図-4 で分るように、見掛け比重の変化が少ないことからみて、密閉気孔率の変化は少ないとしてよく、見掛け気孔率も充填度を示しているが、嵩比重共々 q が 0.35~0.4 付近が良好である。また、中間粒排除の成分幅が大きいもの、すなわち微粉部の細かいものほど良好である。さらに、圧縮強さは明らかに微粉の影響が大きく、成形圧の影響も大きい。

一般にシリカ・アルミナ系耐火煉瓦においては、微粉の多いものが高充填となる⁹⁾とされているが、本実験からみると、微粉量よりもその微細度の方が重要であるといえる。また、成形時のスプリングバックは既報⁷⁾のように連続グレイディングによってかなり緩和されると考えられる。

4.2 実験 II

4.2.1 充填度と耐蝕性 素地の充填度は図-5のように、グレイディング依存性が微粉量依存性と共にみとめられ、また、原料試料によってかなりの差がみとめられる。焼カイヤナイトをのぞき中間粒排除型が良好であり、焼シリマナイトおよび合成ムライトでは q が 0.2 の、生シリマナイトでは、最大粒径に差はあるが、前項の結果と同様に q が 0.4 の中間粒排除傾向のものに最密充填がえられている。このような違いは粒子間の摩擦力と粒子破碎の度合が試料によって異なるためと考えられる。

焼成収縮率は微粉量依存性が高いが、焼カイヤナイトは骨材の高膨脹性のためか、中間粒排除傾向によって大きくなる傾向を有している。

焼成体の充填特性は図-6 で分るように、嵩比重についてはグレイディング依存性が認められ、生シリマナイ

Fig. 14. Correlation in bulk density of fired body between observation and calculation from green body (experiment II).

トをのぞき実験範囲では見掛け上、 q が 0.2 の中間粒排除傾向のものに最密充填が認められる。ここで素地の嵩比重から表-1の灼熱減量と図-5の焼成収縮膨脹率とを用い、真比重変化を無視して焼成体の嵩比重を計算し、実測値に対してプロットすると図-14のようになり、合成ムライトにおいてよい一致を示し、焼シリマナイトはばらつきが多く、また、生シリマナイトおよび焼カイヤナイトにおいては真比重変化を無視できない結果を示している。

図-6 に示すように、各試料共見掛け比重の変化が少ないので見掛け気孔率もまた充填度を示すが、生シリマナイトおよび合成ムライトにおいては、 q が 0.4 の中間粒排除傾向のものに最小見掛け気孔率が認められ、見掛け比重の若干の変化と合せ考えると、 q の大きい側でやや密閉気孔の増大が考えられる。

以上をとりまとめてみると、最大粒径 4 mm の場合、合成ムライトでは q が 0.2~0.3 の、焼シリマナイトでは 0.2 の、生シリマナイトでは実験 I と同様（最大粒径が 3 mm であり、かつ成形体の粒度分布であるが）0.3~0.4 の、焼カイヤナイトでは 0.2 の、それぞれ中間粒排除傾向のものが充填度が高いと結論しうる。

通気率については図-6 に示すように、微粉量依存性に加えてグレイディング依存性も高く、 q の大きい側での中間粒排除傾向はよくない結果を示している。これは Konopicky ら²²⁾ が粘土質煉瓦で、通気率の平方根が粗粒量に比例して増大するとしたことと一致する。

これらの充填度と耐蝕性などとの関係については、例えば、Busby ら¹⁶⁾ はシリマナイト煉瓦のガラスによる侵蝕の気孔率依存性の高いことを強調し、Konopicky¹⁶⁾ も見掛け気孔率が高い場合、 Na_2O の侵入が多いことを指摘し、大庭ら¹⁷⁾ も熔鋼による耐火物の濡れが気孔率と関係するとし、また、林¹⁵⁾ は高アルミナ質煉瓦の一酸化炭素ガス抵抗性は見掛け気孔率の小さい緻密質のものがよいとし、また、長崎ら¹⁹⁾ も耐摩耗性が気孔率と関係す

Fig. 15. Change in properties of pore with grading (experiment II).

としている。この点からみると、 q が 0.4 の連続グレイディングか、 q が 0.2~0.4 の中間粒排除傾向のものがよいということができる。

しかし一方、Lakin ら²⁰⁾は高炉用高アルミナ煉瓦において、見掛け気孔率よりもガラス含有量やアルカリ含有量の方が影響が大で、この意味での有効気孔率が関係するとし、若林³⁰⁾は高アルミナ煉瓦を含む取鍋煉瓦において、見掛け気孔率と通気率から得られる実効気孔率がその耐用性と関係が深いことを見出している。また、古海³¹⁾は煉瓦の液体透過率が重要な要因であるとしている。いまここで若林の実効気孔率と、気孔径に比例する通気率の見掛け気孔率に対する比の平方根^{32), 33)}と、気孔数に比例する見掛け気孔率の 2 乗の通気率に対する比³²⁾を計算してみると、図-15 のごとくなる。すなわち、実効気孔率はグレイディング依存性ならびに微粉量依存性共に認められ、 q が 0.2 付近で中間粒排除傾向のものが小さい結果を示しており、これが気孔径と関係の深いことが示されている。したがって、粘性の高い液体の透過率が重要であるとした考えと、気孔周辺のガラスやアルカリ量が重要であるとする考えが、大径気孔や気孔の大径化の問題として理解し得る。

以上のことから侵蝕物の性状によって気孔数が多くても気孔径の小さいものがよい場合と、気孔数が少なくト

ータルの見掛け気孔率の小さいものがよい場合とのいずれがよいかが左右され、その粒度調整もおのずから異なるべきであると結論しうる。

4.2.2 強度とクリープ特性 冷間および熱間強度は図-7 に示すように、微粉量依存性および若干のグレイディング依存性が認められ、 q が小さい側での中間粒排除傾向がよい結果を示しており、特に熱間曲げ強度においてはグレイディング依存性が強い。Konopicky ら²²⁾によると、その圧縮強度は 25 ミクロン以上の気孔量と比例するとし、微粉量と比例するとしており、Miller ら¹⁴⁾によると、熱間強度は不純物と気孔率に影響されるとし、Prantskyvichyns³⁴⁾ は引っ張り強さは見掛け気孔率と直線的関係にあるとしているが、本実験において若干の傾向が認められるものの、相関度は極めて低く、また、結晶構造とその熔融性状³⁵⁾や不純物¹⁴⁾の差の少ない状態で行なわれた本実験においては、グレイディング依存性、すなわち、骨材構造の影響が大きいと認められる。

熱間クリープについては、図-9, 10 に示すように、 q の小さいものが良好であり、荷重軟化点の傾向と一致し、滑石³⁶⁾や Konopicky ら³⁷⁾の結論と一致する。

クリープに関係する要因をあげると、①アルミナ含有量^{10), 38)}あるいは原料性状³⁷⁾、②骨材粒子性状^{11), 12)}とマトリクスのガラス量^{21), 37), 39), 40)}あるいはアルカリ含有量^{10), 13)}およびその組成^{12), 37)}、③見掛け気孔率^{12), 13)}とマトリクスのマイクロクラック¹²⁾、④粒度構成^{10), 11), 37)}、⑤熱処理温度^{10)~12), 37)}、⑥特に高アルミナ煉瓦ではムライトの結晶構造^{10), 21), 41)}などが考えられるが、粒度構成も重要な要因であることが本報の結果から伺われ、 q 依存性の高いことが認められた。しかし、生シリマナイトについては傾向的な結果が得られてなく、上記⑤⑥の要因がテンポラリーに関与しているのではないと思われる。なお、図-9は両対数目盛でプロットしたが、1つの直線のみでは示されないものがあり、若林⁴²⁾や Lecrivan⁴³⁾により指摘されている偏位と同傾向を示している。

4.2.3 スポーリング 熱的スポーリングについては図-8 に示すごとくで、21 回の試験でもなお剥落しなかったものについては、未試験試料との圧縮強さ、曲げ強さ、弾性率および通気率などの変化を比較したが、通気率変化が外観観察結果と同様傾向を示しており、その他の変化からみても外観観察のランキングでみてよい結果を示した。これからみると連続グレイディングで q が 0.3~0.5 の間で耐スポール性が認められる。

スポーリング抵抗性は通念として、強度の弾性率に対する比、すなわち、延性あるいは最大変形能と、温度伝導度および熱膨脹率に關係する内部歪の関数として示される。合成ムライトによるものの延性の大きいものを図-8 中に示すが、明らかにスポーリング抵抗性との関連

Fig. 16. Change in brittleness with grading (experiment II).

が認められる。

Konopicky ら²²⁾は粘土質煉瓦で粗粒量 50% をこえるものは大空隙がふえる結果、スポーリング抵抗性がよくなるとしているが、本実験では 0.4 mm 以上の粗粒が 50% 以上に抵抗性の最大点がある結果である。しかし、図-15 に示す気孔径のあまり大きいのもよくない。これは図-7 にみるように、強度の低下のための延性の低下によると考えられる。

構造スポーリングについて、鈴木⁴⁴⁾は低気孔であると同時に熱スポーリング抵抗性の強いことが必要であるとしており、若林⁴²⁾は構造スポーリングが圧縮強さと曲げ強さの比によって示される「もろさ」に比例することを実使用結果から関係づけた。また、島田ら⁴⁵⁾も熱疲労による損傷が同様に「もろさ」と関係があるとしている。本実験の結果から、もろさ指数を計算して、図-16 に示す。また、参考のため冷間圧縮強さと熱間曲げ強さの比も併記した。これをみると、 q が 0.2 のものがもっともよく、また、逆に q が 0.5 のものが次によく、中間の 0.3, 0.4 のものがよくない。また、中間粒排除傾向のものはよくない。ただ合成ムライトによるものは、別傾向で良い値を示している。これをみると、通気率あるいは実効気孔率の小さいものか、熱スポーリング抵抗性の強いものがよい傾向である。これのみではデータ不足であるが、一応の傾向は示している。また、圧縮強さ/熱間曲げ強さの比をみると、グレイディング依存性よりも表

-1 にみられるアルカリ量依存性の方が強いことが認められ、熱間強度はガラス相との関係が強いと考えられる。

4.2.4 各原料の比較 合成ムライトは素地高比重が低い、これはムライトの真比重が他の鉱物よりも小さいことにもよるが、クリンカー自体、気孔を有することも原因と考えられる。しかし、焼成体においては、他の原料もムライト化が促進されるため、カイヤナイトをのぞき、その差は少なくなっている。大庭ら⁴⁶⁾は合成ムライトは焼結しにくいとしたが、粒度調整によって見掛け気孔率をかなり低下せしめうることが示されている。しかし、実効気孔率や気孔径は焼シリマナイトと同程度であるが、生シリマナイトには及ばない。

これから見ると、生シリマナイトは焼結性がよく、耐蝕性材質であると考えられる。また、焼カイヤナイトは焼結性不良であるので、むしろ不定形耐火物などの容積安定性のための副原料向きと考えられる。

強度についてみると、合成ムライトがすぐれ、特に曲げ強さは高い、しかし、熱間曲げ強さは弱く、前項で考察したように、アルカリ量すなわちガラス量の多い結果を示している。同様に 1200°C のクリープに対しては最も強いが、1400°C のクリープでは、やはり生シリマナイトより弱くなっている。また、生シリマナイトのクリープの傾向が判然としないのは、熱処理過程でのムライ

Fig. 17. Grading for closer packing (I or I'), higher strength (II) and higher spalling resistance (III or III') (experiment II).

ト結晶の成長度合がばらつくためではないかと考えられる。

スポーリングについてはシリマナイトがよいが、合成ムライトにおいても粒度調整によってかなり改善しうる。また、曲げ強さが強い「もろさ」指数は良好であるので、構造スポーリング抵抗性あるいは熱疲労抵抗性は強いと考えられ、強い侵蝕をうけない窯炉における耐荷重構造材としての適性があると考えられる。

4.2.5 結論 本報の結果から、各特性の粒度分布依存性をまとめると、図-17 のようになる。すなわち耐蝕性とするには図中のⅠのグレイディングがよく、見掛け気孔率依存の耐蝕性とするにはⅠ' がよい。また、機械的強度に関してはⅡがよい。さらに、耐スポール性とするにはⅢがよく、もろさ指数依存の耐スポールあるいは熱疲労抵抗性を加味するならばⅢ' が良好である。

以上は最大粒 4 mm とした場合であるが、実験Ⅰで示したように微粉の微細度を上げることにより、使用粒径成分範囲をひろげれば、さらに高性能化がはかられると考える。

また、シリマナイト・ムライト系煉瓦としての主原料は合成ムライトにたよらざるを得ないが、シリマナイトの少量配合によって、かなりの高性能化がはかられるのではないかと考えられる。

5. 総 括

合成ムライトとシリマナイト、カイヤナイトなど天然原料を用いる高アルミナ質煉瓦特性の粒度分布依存性の実験を行なった結果、

1) 粒径成分範囲を広くとり、微粉部分の微細度を高めることにより緻密なものがえられることを示した。また、前報のマグネシア煉瓦の場合と同様に、粗粒が少ない場合と中間粒排除傾向が大きい場合に成形時のスプリングバックが大きいことを示し、粒子破碎のおこりやすいものは成形嵩べりも大きいことを考察した。

2) 骨材についての粒度調整の実験における充填度は、最大粒 4 mm の場合、合成ムライトおよび生シリマナイトにおいては q が 0.3 付近の、焼シリマナイトおよび焼カイヤナイトでは q が 0.2 付近の中間粒排除傾向のものがよいことを示した。通気率は微粉量依存性の高いことを認め、見掛け気孔率、実効気孔率、気孔径などの傾向による耐蝕性について考察した。

3) また、強度については、微粉量依存性が強いが、若干のグレイディング依存性のあることを示した。熱間クリープも微粉量依存性が強いことを示した。

4) さらに、スポーリングについては、 q が 0.3~0.5 に良好なものがみられ、粗粒量依存性のあることを考察した。さらに、構造スポールあるいは熱疲労性についても考察を行なった。

5) 使用原料の差については、耐蝕性の点からはシリマナイトが良く、侵蝕をあまりうけない構造材としては合成ムライトがよく、また、焼カイヤナイトは不定形耐火物用副原料によいと考えた。

6) 結論として、必要特性に対する粒度調整のあり方をまとめ、耐蝕性、機械的強度および耐スポール性に適したグレイディングを示した。また、合成ムライトの使用にあたっては少量のシリマナイトとの併用がこのまじいであろうことを提案した。

文 献

- 例えば, a) R.W. Knauff, K.W. Smith, E.A. Thomas, W.C. Pittman, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **36** [11] 412-15 (1957).
b) H.H. Wilson, G.A. Bole, *ibid.* **37** [6] 269-71 (1958).
c) T.S. Busby, J. Eccles, *J. Soc. Glass Technol.* **2** [4] 159-66 (1961).
- 大庭 宏, 平櫛敏賢, 福岡弘美, 耐火物 **19** [118] 518-25 (1967).
- 河村淳一, 青木英一, 奥沢和弘, 化学工学 **35** [7] 777-83 (1971).
- 青木熊雄, 河村淳一, 青木英一, 奥沢和弘, 窯協 **80** [4] 147-55 (1972).
- 河村淳一, 磯本正樹, 三宅健一郎, 窯協 **80** [10] 395-404 (1972).
- 河村淳一, 速水久治, 有吉騏三郎, 細井映司, 窯協 **81** [7] 263-70 (1973).
- 河村淳一, 原 亀吉, 小栗茂男, 楠瀬 洋, 窯協 **81** [8] 1-9 (1973).
- 河村淳一, 原 亀吉, 川崎健一, 窯協 **81** [9] 391-98 (1973).
- G.B. Massengale, L.E. Mong, R.A. Heindl, *J. Am. Ceram. Soc.* **36** [8] 273-78 (1953).
- V.L. Burdick, D.E. Day, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **48** [12] 1109-13 (1969).
- 仙波喜美雄, 八田篤明, 耐火物 **19** [114] 305-17 (1967).
- J.F. Clements, J. Vyse, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **65** [2] 59-85 (1966).
- 丹羽左平, 田淵 武, 林 安茂, 井尻渥久, 耐火物 **24** [172] 215-18 (1972).
- E.D. Miller, B. Davies, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **45** [8] 710-13 (1966).
- 林 武志, 窯協 **71** [3] C 97-109 (1963).
- K. Konopicky, *Glastech. Ber.* **36** [2] 37-51 (1963).
- 大庭 宏, 杉田 清, 窯協 **71** [11] 207-13 (1963).
- E.A. Prokof'va, *Ogneupory* **36** [6] 48-53 (1971).
- 長崎 勲, 吉崎一弘, 渡辺 明, 窯協 **69** [8] 231-35 (1961).
- J.R. Lakin, J.B. Haglington, *J. Brit. Ceram. Soc.* **3** [1] 125-34 (1966).
- C.O. Hulse, J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** [6] 312-17 (1966).
- K. Konopicky, G. Engel, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **34** [8] 270-73 (1957).
- 佐々木茂式, 窯協 **65** [736] C 107-17 (1957).
- 例えば, a) W.H. Hawkes, *Tans. Brit. Ceram. Soc.* **61** [11] 689-703 (1962).
b) 平田雄候, 耐火物 **19** [108] 2-4 (1967).
- a) E.A. Thomas, W.W. Brock, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, [14] 93-116 (1969).

- b) P. Boggum, *Glas Email-Keramo-Tech.* **23** [10] 356-63 (1972).
- 26) 林 武志, 鉄と鋼 **56** [8] 1089-1117 (1970).
- 27) K.E. Granitzki, *Tonind.-Ztg.* **92** [7] 241-45 (1968).
- 28) A.H. Andreasen, *Kolloid-Zeit.* **50**, 217-28 (1930).
- 29) 川北公夫, 材料 **18** [189] 460-65 (1969).
- 30) 若林 明, 耐火物 **13** [62] 128-34 (1961).
- 31) 古海宏一, 藤本章一郎, 上野治幸, 耐火物 **25** [180] 17-19 (1972).
- 32) F.H. Clews, A.T. Green, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **32** [7] 295-318, 319-31 (1933).
- 33) 岡田吉二, 江崎敏之, 耐火物 **21** [141] 484-86 (1969).
- 34) G.A. Prantskyvichyns, *Refract., Russia* **84** [9] 22 (1968).
- 35) H.W. Hennick, K. Konopicky, G. Rontschka, R. Visser, A. Waasdorp, *Tonind.-Ztg.* **93** [5] 169-78 (1969).
- 36) 滑石直幸, 柳田和馬, 播磨耐火技報, [10] 80-92 (1967).
- 37) K. Konopicky et al., *Bull. Soc. Fran. Céram.*, [75] 41-50 (1967).
- 38) 大庭 宏, セラミックス **7** [10] 786-93 (1972).
- 39) G.R. Rigby, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **50** [2] 75-86 (1951).
- 40) K. Endell, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **13** [3] 97-124 (1932).
- 41) N.F. Astbury, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **68** [1] 1-7 (1969).
- 42) 若林 明, 耐火物 **16** [84] 292-99 (1965).
- 43) L. Lecrivain, R. Martin, *Bull. Soc. Fran. Céram.*, [75] 25-40 (1967).
- 44) 鈴木弘茂, 耐火物 **19** [108] 29-35 (1967).
- 45) 島田信郎, 小山保二郎, 耐火物 **19** [110] 88-92 (1967).
- 46) 大庭 宏, 福岡弘美, 耐火物 **21** [136] 209-18 (1969).
(9/21/1973 受付)