

□ 頭

**概要**

第28回年次学術講演会（平成27年4月20日～21日開催）

**(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$  材質の耐食性モデル**

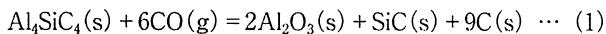
(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏 高長茂幸

**Corrosion Resistance Model of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$  Material**

Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

耐火物の新規合成原料探索の一環として複合炭化物の検討を行っており、 $\text{Al-Si-C}$ 系において比較的安定な化合物 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ に注目している。これまでの検討から、炭素含有耐火物に $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を添加すると高温で(1)式の反応が進行し、金属 $\text{Al}$ や $\text{SiC}$ を添加した場合よりも大きな緻密化効果が得られ<sup>1)</sup>、多量に配合すると非常に緻密で特異な組織が形成されることがわかっている<sup>2)</sup>。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 材質の緻密化組織が侵食反応に与える影響について、要因ごとに分割して理解するために組織を模式化して考察し、熱力学相平衡計算等を用いて耐食性モデルの検討を行った。

**2 検討方法**

検討した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系材質の構成内容を表1に示す。本研究の主眼である $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 材質(No.4)は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ に置換したもので、マトリックスは主に $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ とCで構成される。No.3はNo.4の $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ から生成する $\text{SiC}$ と同量の $\text{SiC}$ を加えたもので、 $\text{SiC}$ 量一定のもとでの比較対象とした。これらの構成比率と(1)式から、高温下でのマトリックスを模式化して検討を行った。

**3 結果および考察**

図1に、1550°C以上で(1)式が完全に進行した後のマトリックス構成(計算値)を容積比で示す。No.4は $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiC}$ が生成し、Cの容積が大幅に増大して気孔の減少に大きく寄与することがわかる。

侵食反応のモデルとして、マトリックス先行溶損、スラグ中 $\text{FeO}$ によるCおよび $\text{SiC}$ の酸化、健全層へのスラグ浸潤・反応を考え、3mm厚みの溶融スラグが付着した場合の損耗量の推算を行った。図2に、製鋼スラグを想定した場合の $\text{FeO}$ による酸化損耗深さ(上段)と、スラグ浸潤層の液相率(下段、FactSageによる計算値)を求めた結果を示す。No.4は $\text{FeO}$ による酸化損耗量が小さく、浸潤層中の液相も少なくなる結果となり、耐食性に優れることが推定された。

**4 まとめ**

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 材質の緻密化組織を模式化して耐食性モデルを検討した結果、液相酸化による損耗と、スラグ浸潤層の液相量が少なくなると推定された。

**文献**

- 1) 星山泰宏、山口明良、隱明寺準治：耐火物、61 [6] 290-294 (2009).
- 2) 星山泰宏、高長茂幸：耐火物、66 [8] 381-384 (2014).

Table 1 Composition of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  material

No.	1	2	3	4	mass%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	grain	60	60	60	60
	powder	25	18	20.6	5
$\text{SiC}$	powder		7	4.4	
$\text{Al}_4\text{SiC}_4$	powder				20
C	powder	15	15	15	15

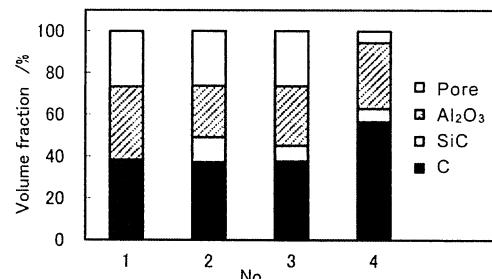


Fig. 1 Matrix composition after reaction.

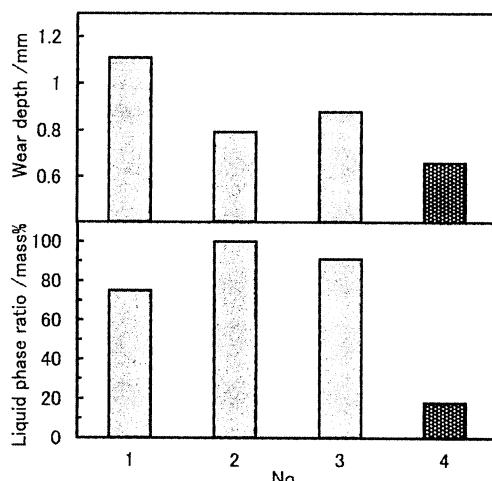


Fig. 2 Calculation results.

### (3) CO雰囲気におけるAl化合物による炭素の生成

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○尾形和信 星山泰宏 高長茂幸

#### Deposition of Carbon by Aluminum Compounds in CO Gas Atmosphere

Kazunobu OGATA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

#### 1 緒言

耐火物にはAlやSiなどの金属が添加されており、高温のCO雰囲気に晒されると酸化物に変化することが知られているが、同時に生成する炭素に関しては報告が少ない。本研究では、金属とCOガスとの反応により生成する炭素の調査を行うため、金属Al及びAl化合物と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の混合ペレットを作製し、焼成によって生成した炭素について調査した。

#### 2 実験方法

$\alpha$ -アルミナ（99.8%，<75μm）と金属Al（99.8%，<3μm）あるいはAl化合物をモル比で約7：3の割合で混合し、10MPaで一軸加圧成形して直径20mm、高さ約8mmのペレットを作製した。Al化合物には、 $\text{Al}_4\text{C}_3$ を使用した。ペレットは図1に示す二重るつば方式でアルミナるつば内に設置し、カーボンブラック（CB）との接触を防止した。大気雰囲気下で所定の温度まで昇温し10時間保持する条件で焼成した後、ペレットの重量変化及び炭素量を測定し、粉末X線回折法（XRD）で結晶相を調査した。



Fig. 1 Reduction heating by double-crucible method.

#### 3 結果及び考察

Al+ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) 及び、 $\text{Al}_4\text{C}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) の重量増加率を図2に示す。いずれも温度上昇と共に重量が増加して、ペレットは黒色化した。1500°C焼成後に生成した炭素量は (a) で4.7mass%，(b) で6.4mass%と測定され、それぞれ (a)  $2\text{Al}+3\text{CO}=\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{C}$ ，(b)  $\text{Al}_4\text{C}_3+6\text{CO}=2\text{Al}_2\text{O}_3+9\text{C}$ の反応が進行したものと推測される。

図3に(a), (b)のXRDパターンの拡大図を示す。焼成温度の上昇に伴っていずれも $2\theta=26.5^\circ$ 付近にピークが出現した。これは黒鉛に特徴的なピークであり、生成した炭素の少なくとも一部は結晶化していると推測される。各ピークをd値換算すると、(a)  $d=0.336\text{nm}$ ，(b)  $d=0.340\text{nm}$ となり、それぞれ積層構造の黒鉛結晶、乱層構造の黒鉛結晶に相当する結果が得られた。

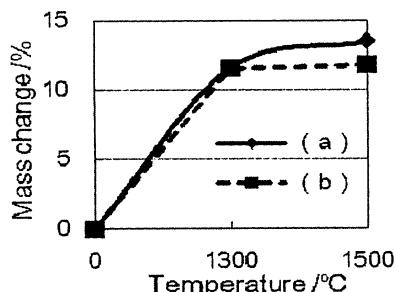


Fig. 2 Mass change of pellet.

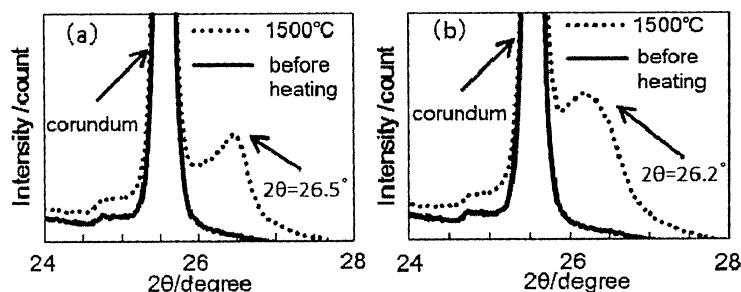


Fig. 3 XRD patterns of (a) and (b).

#### 4 結言

Al及び $\text{Al}_4\text{C}_3$ とCOガスとの反応によって炭素が生成することを確認した。生成した炭素は少なくともその一部が黒鉛化していると考えられる。

## (5) れんが特性に及ぼす最密充填指数の効果

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○岡 完 武内修治 高長茂幸

### Effects of Closed-packed Index on Characteristics of Refractory

Matoo OKA, Shuji TAKEUCHI and Shigeyuki TAKANAGA

#### 1 緒言

アルミナれんがは容積安定性から耐スパール性があり、酸性耐火物より耐食性もあることから、広く使用されている。本研究ではアルミナれんがの特性を左右する粒度構成について、次式で示されるアンドレアゼン密充填式のq値を変化させて、特性効果を検討した。

連続粒子径におけるアンドレアゼン (Andreasen) の密充填式<sup>1)</sup>

$$mR = (R/R_{max})^q \quad mR : \text{粒子径} R \text{以下の含有量} \quad R_{max} : \text{最大粒子径}$$

R : 任意の粒半径                    q : 指数

#### 2 実験方法

使用原料は電融アルミナ (99.7%, Na<sub>2</sub>O: 0.3%) を表1の粒度構成で配合し、PVA (5% 溶液) を3% 添加、混練、成形 (98MPa)、乾燥 (110°C × 12hrs) を実施した。1650°C 焼成後の残存寸法変化率、見掛け気孔率、各焼成温度による細孔径分布 (q値: 0.25), 1650°Cの通気率を試験した。

Table 1 Composition and q value

q value	0.25	0.35	0.45	0.55
<b>Particle size/mm</b>				
3.35~2	12.1	16.5	20.7	24.7
2~1	14.0	18.0	20.4	23.9
1~0.25	21.6	25.2	27.1	27.5
0.25~0.075	14.0	13.8	12.9	11.5
0.075>	38.3	26.5	18.9	12.4

#### 3 結果

q値に対する表1は組成、図1は1650°Cの残存寸法変化率、図2は110°Cと1650°Cの見掛け気孔率、図3は1650°Cの細孔径分布、図4は1650°Cの通気率を示している。

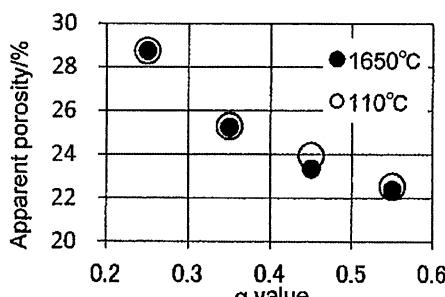


Fig. 2 Relationship between apparent porosity and q value.

#### 4 まとめ

q値0.55は残存寸法変化率、見掛け気孔率が低く細孔径が大きい為、容積安定性と耐スラグ浸潤性<sup>2)</sup>に効果あり。q値0.25は通気率が低い為ガスが発生する操業に効果がある。

#### 文献

1) 素木洋一：セラミック手帳pp.156 (1986)

2) 耐火物技術協会：耐火物とその応用 1 pp.150 (1979)

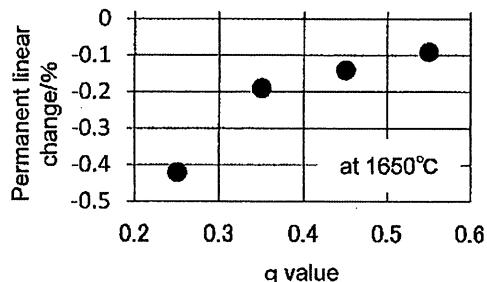


Fig. 1 Relationship between permanent linear change and q value.

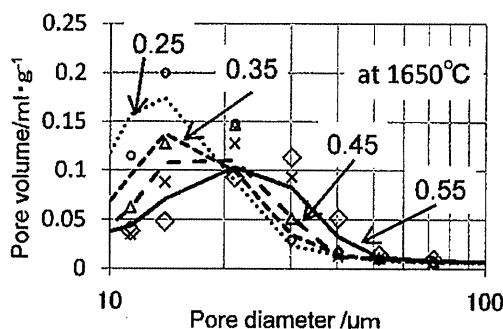


Fig. 3 Relationship between pore diameter and q value.

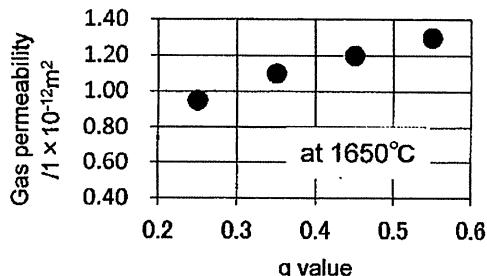


Fig. 4 Relationship between gas permeability and q value.

**概要**

第28回年次学術講演会（平成27年4月20日～21日開催）

## (16) レーザーフラッシュ法による耐火物の熱伝導率測定 (アルミナ質れんが)

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○武内修治 岡 完 高長茂幸

**Thermal Conductivity Measurement of Refractory by Laser Flash Method (Alumina Brick)**

Shuji TAKEUCHI, Matoo OKA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

耐火物の熱伝導率の測定には、主に熱線法および熱流法が用いられるが、試料の導電性の有無や測定温度などの制限が多く存在する。

一方、ファインセラミックスなどの熱伝導率の測定に用いられるレーザーフラッシュ法（LFA）では、導電性の有無などに関係なく測定が可能である。しかし、粗粒を有する耐火物の場合、小さい試料での測定がサンプリング誤差の観点からネックとなり測定手法としては採用されていないのが現状である。

そこで、本報告では熱線法（直交法）とレーザーフラッシュ法を用いて耐火物の熱伝導率を調査し、レーザーフラッシュ法での耐火物の熱伝導率測定の有用性を調査したので報告する。

**2 実験方法**

市販のアルミナ質れんがを入手し同材質において、熱線法とレーザーフラッシュ法における熱伝導率を比較した。

熱線法はJIS R 2252-1に沿った直交法にて実施し、レーザーフラッシュ法は $\phi 25\text{mm} \times 5\text{mm}$ の試料形状にて成形方向と同方向（A）成形方向に直角方向（B）に分けて測定し、常温から1000°Cまで200°C毎の熱伝導率測定を実施した。

**3 結果**

図1に熱伝導率測定結果を示す。この結果からわかるように熱線法、レーザーフラッシュ法共にほぼ同等の値を示しており、熱線法での適用範囲 ( $<10\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) を逸脱した常温を除くと相関係数は0.99となる。また、トップ粒度が1.7mmである本報告での試料の場合、試料厚みを3mmとしても試料厚み5mmと同様の結果となった。

**4 まとめ**

レーザーフラッシュ法においてアルミナ質れんがの熱伝導率測定を実施した結果、熱線法と同等の値が得られ、構成粒度や表面荒さ、気孔率などの問題はあると考えられるが、アルミナ質れんがへの有用性は高いことが明らかとなった。また、3mm試料においても同様の結果が得られた。

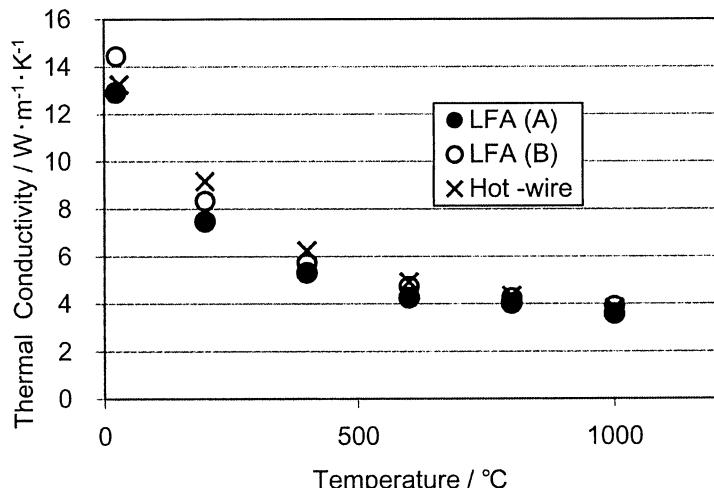


Fig. 1 Thermal conductivity results.

耐火物研究助成金対象研究

## (17) Al-B-C系化合物の合成

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○西川智洋 前田朋之 星山泰宏 高長茂幸

**Synthesis of Al-B-C System Compounds by Using Several Kinds of Boron and Carbon Sources**

Tomohiro NISHIKAWA, Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

## 1 緒言

アルミニウムとホウ素の複合炭化物であるAl-B-C系化合物は $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ,  $\text{Al}_3\text{BC}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{BC}$ などの組成が報告されている。これらのうち $\text{Al}_3\text{BC}_3$ はLeeらによって合成過程が報告<sup>1)</sup>されているが、原料の多様性を探索した研究はない。一方で、Al-B-C系化合物の $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ は炭素含有耐火物の添加剤として炭素質の酸化防止に効果が見込まれているが<sup>2,3)</sup>、これ以外の効果はわかっていない。また、Al-B-C系化合物を耐火物原料として応用するにあたり、その熱的性質もよくわかっていない。 $\text{Al}_3\text{BC}_3$ は酸化反応で生成する $\text{B}_2\text{O}_3$ 生成量が $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ や $\text{B}_4\text{C}$ より単位モルあたり75%少ない。 $\text{B}_2\text{O}_3$ の生成に起因する低融点物質の過剰な生成を抑えられる点が有利と考えられる。そこで、本研究は $\text{Al}_3\text{BC}_3$ の合成を標的として、その合成原料となるホウ素源および炭素源を調査した結果を報告する。

## 2 実験方法

アルミニウム(99.3%), ホウ素源としてホウ素(99%)あるいは炭化ホウ素(99%以上), 炭素源として木質炭素, カーボンブラックあるいは鱗状黒鉛をそれぞれAl:B:C=3:1:3のモル比となるように混合した。混合粉末を黒鉛るつぼに充填してアルゴン雰囲気で1600°C, 1700°C, 1800°C(昇温速度: 10°C min<sup>-1</sup>)の各温度で3時間加熱した。炉を自然冷却して合成物を得た。合成物の解析はX線回折, 真密度, 热重量示差熱分析および電界放出型走査電子顕微鏡をもついた。

## 3 結果および考察

Table 1 Compositions of synthesized Al-B-C system compounds by using aluminum, various boron and carbon raw materials

Ligneous carbon			Carbon black			Flake graphite		
1800°C	1700°C	1600°C	1800°C	1700°C	1600°C	1800°C	1700°C	1600°C
$\text{B}_4\text{C}$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$
				$\text{Al}_4\text{C}_3$	$\text{Al}_4\text{C}_3$	$\text{Al}_4\text{C}_3$	$\text{Graphite}$	$\text{Al}_4\text{C}_3$
					$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$		$\text{Al}_4\text{C}_3$	$\text{Graphite}$
Boron	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_3\text{BC}_3$	$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$
		Unknown	B	$\text{Al}_4\text{C}_3$	$\text{Al}_4\text{C}_3$	$\text{Al}_4\text{C}_3$	$\text{Graphite}$	$\text{Al}_4\text{C}_3$
					B	$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$\text{Al}_4\text{C}_3$	$\text{Graphite}$

表1に各合成条件による生成物の鉱物組成を示す。木質炭素を使うとホウ素源によらず1700°Cから $\text{Al}_3\text{BC}_3$ をほぼ単相で合成でき、カーボンブラックは $\text{B}_4\text{C}$ を使用すると1800°Cで単相が合成できる。鱗状黒鉛はすべての条件で単相の $\text{Al}_3\text{BC}_3$ を得られなかった。合成結果から、炭素源の影響はそれらの比表面積に依存していると考えている。一方、ホウ素源は $\text{B}_4\text{C}$ を使用する方が $\text{Al}_3\text{BC}_3$ を単相で得やすい。以上より、 $\text{Al}_3\text{BC}_3$ を単相で合成するには $\text{B}_4\text{C}$ と非晶質炭素を選択し、合成温度は1700°C以上が適している。

## 文献

1) S.-H. Lee, J.-S. Lee, H. Tanaka, and S.-C. Choi: J. Am. Ceram. Soc., 92, 2831-2837 (2009).

2) 水野英昭, 山口明良: 耐火物, 46 [11] 561 (1994).

3) 仲野泰彰, 橋本忍, 山口明良: 耐火物, 49 [11] 653 (1997).

## (19) ほう珪酸ガラスのアルミナークロム質れんがへの浸潤および溶損過程

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○前田朋之 星山泰宏 西川智洋 高長茂幸  
(株)IHI 村田雅俊

**Corrosion and Penetration of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  Bricks by Bolosilicate Glass**

Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA, Tomohiro NISHIKAWA, Shigeyuki TAKANAGA and Masatoshi MURATA

## 1 緒言

廃棄物の中でも放射性元素を含む廃液は、ほう珪酸ガラスで包埋されて処分される。ここで使用されるガラス溶融炉は長期の安定操業が求められることから、高耐食性、高耐スポーリング性が要求される。現在、内張材にはアルミナークロム質電鋳れんがが用いられているが、溶融ガラス中に共存する白金族(Platinum Group Metals, PGM)の損耗への影響や、浸潤・溶損過程等については不明な点も残されている。本研究では、溶融ガラスによる電鋳れんがへの浸潤、変質、溶損過程に白金族が与える影響を調査するとともに、既知の浸潤、溶損モデルで整理が可能か否か、ガラスの粘性、濡れ性、表面張力といった基本特性を測定して検討を行った。

## 2 実験方法

回転侵食試験は、角柱状のれんがサンプルを1300°Cの溶融ガラスに240h浸漬する方法で行い、ガラスを48hごとに交換し、回転数3 rpmで実施した。試験後に試料を切断し、気液界面近傍と浸漬部における浸潤変質層および溶損深さを計測した。

ガラスの粘性および表面張力は、平行板法およびリング法で測定した。濡れ角については表面張力測定時の待機荷重値より算出した値を用いた。これらの測定値より、次式を用いて白金族の有無による浸潤深さ( $L_1$ )および侵食深さ( $L_2$ )の比を算出した。

$$L_1^2 = (\sigma \cdot \cos\theta \cdot K \cdot t) / (\mu \cdot \epsilon) \cdots (1)$$

$$L_2 = \frac{dC}{dt} = \frac{RT S}{6\pi\mu rNV\delta} (Cs - C) \cdots (2)$$

$\sigma$ : 表面張力,  $K$ : 通気率,  $t$ : 時間,  $\mu$ : 粘度,  $\epsilon$ : 気孔率,

$C$ : 濃度,  $R$ : 気体定数,  $T$ : 温度,  $S$ : 固体の表面積,

$N$ : アボガドロ数,  $V$ : 溶液の容積,  $\delta$ : 拡散層厚さ

## 3 結果および考察

図1に侵食試験結果を示す。侵食剤に固相の白金族が共存するガラスを用いると、浸潤変質層厚みおよび溶損深さは、気液界面部、浸漬部のいずれにおいても減少した。

表1に1300°Cでのガラスの粘性、表面張力および濡れ角の測定結果を示す。ガラス中に白金族が分散することで粘性および濡れ角は増加したが、

表面張力は同等であった。これらの値を式(1)および(2)に代入し、比率を求めた結果、 $L_{1-PM}/L_1 = 0.74$ および $L_{2-PM}/L_2 = 0.84$ と算出された。この値は、図1の(b), (c), (d)に示す実験値と良く一致しており、白金族の共存によるガラスの諸特性の変化が、れんがの浸潤、変質、溶損過程に影響を与えたことが理解される。

一方、図1-(a)の実験値とは一致しておらず、気液界面の溶損には他の要因が関与していることが考えられる。

## 4 まとめ

白金族が含まれることでガラスの粘度および濡れ角が増大し、浸潤変質層の厚みと溶損深さは共に減少した。この過程は既知の浸潤、溶損モデルで整理、理解することができる。

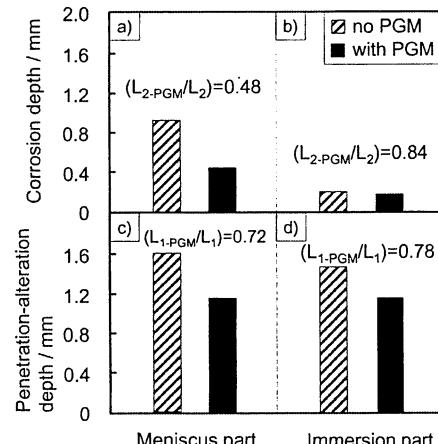


Fig. 1 Result of slag test.

Table 1 Characteristics of bolosilicate glass at 1300°C

Test jig	Viscosity / Pa·s		Surface tension / N·m <sup>-1</sup>		Contact angle / °	
	no PGM	with PGM	no PGM	with PGM	no PGM	with PGM
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ bricks	0.66	1.02	0.240	0.246	64°	69°

**概要**

第28回年次学術講演会（平成27年4月20日～21日開催）

**(26) MgB<sub>2</sub>を添加したMgO-C材質の特性**

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○田中博章 星山泰宏 高長茂幸

**Characteristics of MgO-C Material Added MgB<sub>2</sub>**

Hiroaki TANAKA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

MgO-Cれんがの特性改善としてMgやB<sub>4</sub>CなどのB系化合物の添加効果が報告されている<sup>1)</sup>。しかし、MgB<sub>2</sub>の添加挙動は明らかにされていない。本研究では合成したMgB<sub>2</sub>をMgO-C材質に添加し、その特性を評価した。

**2 実験方法**

合成したMgB<sub>2</sub><sup>2)</sup>を表1に示すMgO-C材質に添加した。これをよく混合し、150MPaで一軸加圧成形し、250°Cで5h熱処理した。熱処理後の成形体をカーボンブリーズを充填したアルミナ坩堝中に埋設し、所定の温度で5h焼成した。焼成後、重量変化、見掛け気孔率、比重、強度特性、XRDの測定を実施した。

**3 実験結果**

図1に各温度で焼成したときの重量変化率を示す。No. 1は900°Cでバインダー成分の揮発のために重量減少し、900～1400°Cの間で一定の重量変化率を示した。また、1500°C以上でMgO-C反応と考えられる重量減少が認められた。No. 2はMgB<sub>2</sub>の酸化に伴う重量増加が認められ、900～1500°Cの間で一定で、1600°Cで重量減少が認められた。

図2に各温度で焼成したときの割裂強さを示す。No. 1は900°Cで顕著な強度低下が認められ、900～1600°Cの間はほぼ一定の強度を示した。一方、No. 2は顕著な強度低下が認められず、250～1600°Cの間でほぼ一定の強度を示した。No. 1、2ともに1500°C以上の重量減少に対応する強度低下は認められなかった。

**4 まとめ**

MgO-C反応によると考えられる重量減少が1500°C以上で観測され、MgB<sub>2</sub>を添加することでこの重量減少の開始温度が高温側にシフトした。MgB<sub>2</sub>を添加することで900°Cにおける強度低下が認められなくなった。

**文献**

- 1) 波多江栄一郎、駿河俊博、保木井利之、浅野敬輔、大塚健二：耐火物、53 [2] 74-75 (2001).
- 2) 田中博章、星山泰宏、高長茂幸：耐火物、66 [3] 157 (2014).

Table 1 Mixture of MgO-C material / mass%

No.	1	2
MgO <1mm	70	70
MgO <75 μm	10	10
Flake graphite	20	20
Synthesized MgB <sub>2</sub>	ex. 5	
Phenolic resin	ex. 3	ex. 3
Hexamine	ex. 0.3	ex. 0.3

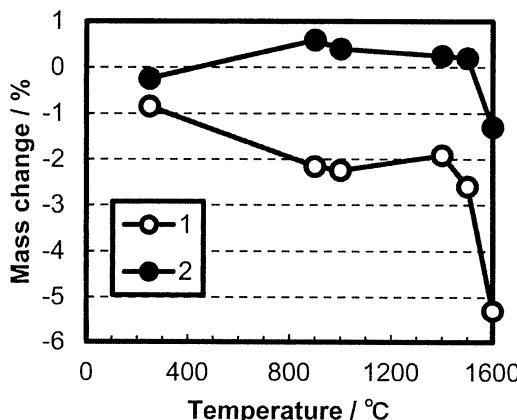


Fig. 1 Mass change of MgO-C materials.

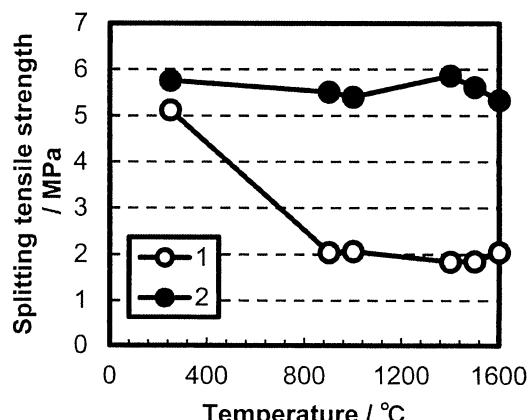


Fig. 2 Splitting tensile strength of MgO-C materials.

**要約**

第75回原料専門委員会（平成27年9月25日開催）

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの熱間における電気伝導率と熱拡散率**一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団 西川智洋、前田朋之、星山泰宏、高長茂幸  
（株）IHI 村田雅俊**Electric Conductivity and Thermal Diffusivity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System Ceramics  
in Heating Atmosphere**

Tomohiro NISHIKAWA, Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA, Shigeyuki TAKANAGA and Masatoshi MURATA

**1 はじめに**

酸化雰囲気で操業する溶融型のごみ焼却施設の内張り用耐火物に広く採用されているAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物は、MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物と比較して低塩基度スラグに対する同等の耐食性をもつこと、MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物よりも低い熱膨張率、さらに耐熱・耐構造スポーリング性に優れる利点が挙げられる<sup>1)</sup>。放射性廃棄物のガラス固化設備におけるガラス溶融炉は、長期にわたり安全で安定した操業が求められ、耐火物にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>電鋳れんがが採用されている。ガラスの溶融は電流印加による通電加熱で行われるため<sup>2)</sup>、ガラス溶融プロセスにおいて耐火物の構成因子と電気抵抗の制御との関係は重要であると考えられる。溶融プロセスにおける耐火物の特性解析において、耐食性に加えて電気抵抗とスポーリング性、すなわち電気伝導と熱伝導を検討することも必要である。

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad \cdots (1)$$

電気伝導率 $\sigma$ （電気抵抗率の逆数）と熱伝導率 $\kappa$ との相関性は、式1に示すWiedemann-Franz則として知られている。ここでLはLorentz定数、Tは絶対温度を表す。このような電気伝導と熱伝導の相関性はほとんどの金属材料に適用されることが知られている<sup>3)</sup>。セラミックスにおける電気伝導と熱伝導は材質によって大きく依存し、本報で注目するCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスは以下の3つの点で影響を受ける。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は半導体であるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は不導体であること。つぎに、同一材質でも粒界、粒径および気孔の影響を受けること。最後に、1200°C以上で全率固溶体を形成し<sup>4)</sup>、固溶による結晶格子の歪みや格子欠陥の形成の可能性があること。これら複数の因子のなかで、物理的に影響する気孔を排除した試料を選択した。本研究は緻密なCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体セラミックスを作製し、電気伝導率および熱拡散率の熱間での温度依存性を測定し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶比率と電気伝導率および熱拡散率の関連性について評価を試みた。

**2 実験方法**

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（Ⅲ）（96%以上、-45μm）とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（99.9%，0.2μm）を所定の比率で調製し、エタノールをメディアとした湿式ボールミルにより均一に分散させた。混合粉体は110°Cで12時間乾燥させてφ30mm×h50mmに予備成形し、100MPaでCIP成形した。成形体を1600°C（昇温速度：10°C min<sup>-1</sup>）で1時間、還元雰囲気で焼成した。焼成体の相対密度はケロシンをもちいてアルキメデス法で測定した。焼成体のX線回折（RINT2200、リガク）パターンは、2θ=10-70°（4° min<sup>-1</sup>）の範囲を測定した。熱伝導の評価は熱拡散率を指標とし、窒素雰囲気下で400°Cから1000°Cまで100°Cごとにレーザーフラッシュ法熱定数測定装置（LFA 457、Netzsch Japan）をもちいて測定した。電気抵抗率は大気雰囲気下で400°Cから1200°Cまで100°Cごとに交流四端子法で測定される電流および電圧値から算出して電気伝導率に変換した。

### 3 結果および考察

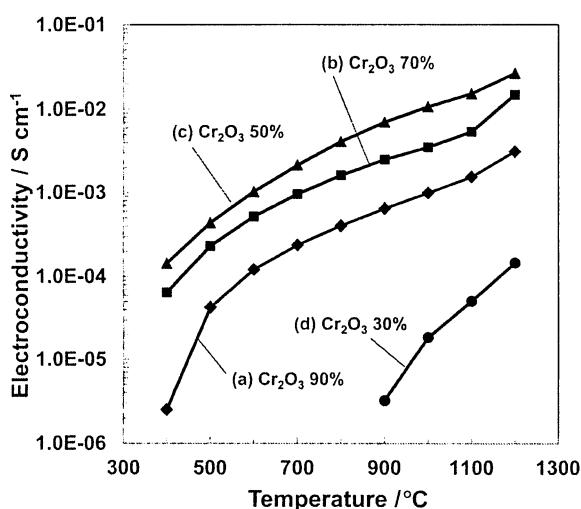


Fig. 1 Hot electric conductivity of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  system ceramics.

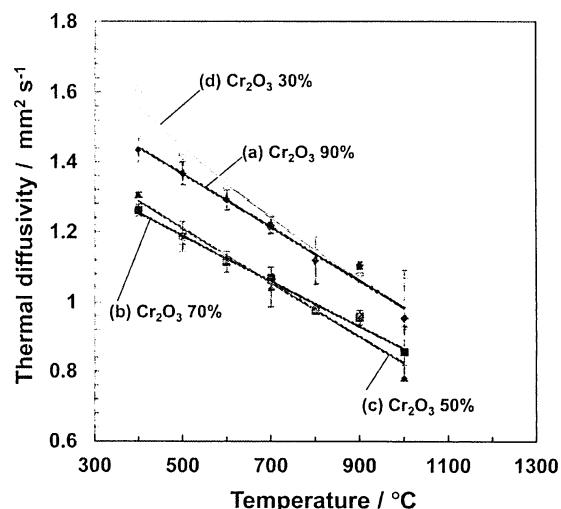


Fig. 2 Thermal diffusivity of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  system ceramics in hot atmosphere.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ を所定比率で含有する $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックス（相対密度 $91 \pm 2\%$ ）の電気伝導率を図1に示す。電気伝導率は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量が90%から50%へまで全温度域で上昇し、一転して含有量30%のとき大きく低下した。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量が50%のとき、電気伝導率が全温度域で最大となることがわかった。つぎに、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックスの熱拡散率を図2に示す。熱拡散率は温度上昇とともに $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量にかかわらず線形に減少した。熱拡散率の変化は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量50%および70%の同様の挙動を示した。一方で、30%と90%を比較すると前者は700°Cより低温域で増加する傾向が見られた。このような変化は図1に示す含有量30%の電気伝導率が低下することと相関性をもつと考えられる。この結果は固溶体のX線回折のピークシフトに対応し、固溶による結晶格子の不整合が電気伝導および熱拡散のキャリアに影響を与えたと考えられる。

### 4 まとめ

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体セラミックスの熱間における電気伝導率および熱拡散率を測定し、これらの間の相関性を示唆する結果が得られた。その理由として、固溶による結晶構造の変化によって電気伝導および熱拡散に影響を与えた可能性がある。

### 5 文献

- 1) 山口明良：“クロム系材料—現状と今後—”，岡山セラミックス技術振興財團, pp. 25, pp. 53, (2006).
- 2) 小坂哲生, 富永節夫：サイクル機構技報, 28, 35-39 (2005).
- 3) 梶川武信：“熱電変換技術ハンドブック”, エヌティーエス, pp. 18, (2008).
- 4) E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie: “Phase equilibria diagrams, vol. I”, pp. 121, (1964); A. E. McHale: “Phase equilibria diagrams, vol. X”, pp. 99, (1994).

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質煉瓦稼働面の高温状態推定

(一財) 岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏 前田朋之 高長茂幸  
(株) IHI 村田雅俊 遠藤芳浩

Estimation of Hot Face Condition at High Temperature on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Brick  
Yasuhiro HOSHIYAMA, Tomoyuki MAEDA, Shigeyuki TAKANAGA,  
Masatoshi MURATA and Yoshihiro ENDO

### 1 はじめに 1

長期の安定操業が求められるガラス溶融炉では、内張耐火物として耐食性に優れる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質電鋸煉瓦が使用される場合がある。この煉瓦は高耐食性によって安定した操炉に寄与しているが、稼働面に形成される反応層の溶出挙動や損耗機構等については不明な点もあり、今後更に耐用を向上させる上で解明されるべき課題も残されている<sup>1,2)</sup>。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質電鋸煉瓦の稼働面には、実験室における硼珪酸ガラスを用いた溶融ガラス侵食試験で反応層が形成されることが確認されている。この稼働面反応層は耐火物成分が溶出する過程で形成されるもので、溶融ガラスとの相互作用によって原煉瓦とは明らかに異なる微構造を有している。図 1～図 3 に稼働面反応層の観察例を示す。図 1 より厚み 0.6mm 程度の反応層が観察され、原煉瓦

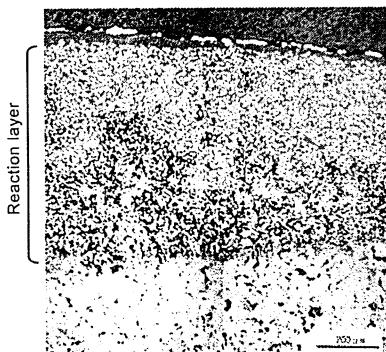


Fig.1 Optical micrograph example of hot face reaction layer formed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrocast brick.

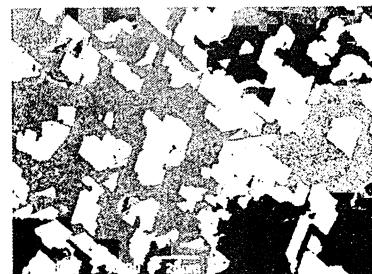


Fig.2 SEM image of reaction layer.

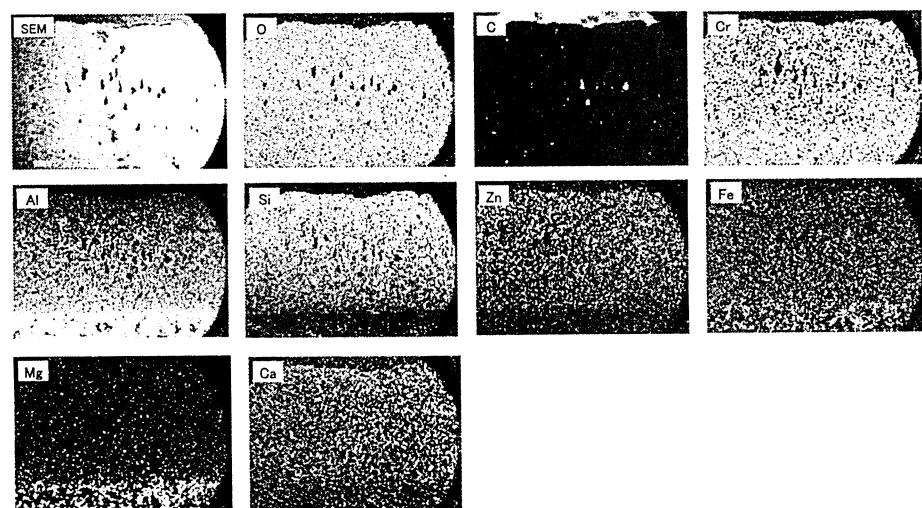


Fig.3 Example of elemental mapping images of reaction layer.

との境界も比較的明瞭に認められる。反応層を拡大すると図2に示すようにガラス相の中に数十 $\mu\text{m}$ 程度の大きさの角張った結晶が均一に析出している様子が観察される。煉瓦の溶損機構を考察する上で、この結晶が高温でも固相として存在しているか否かを知ることは重要で、高温下で既に析出しているとすれば固液共存状態となって見掛けの粘性が増大するため、反応層は保護層として作用することが考えられる。図3には反応層における元素分布を示しているが、AlやSi、Mg、Znでは反応層の厚み方向に濃度分布が認められる。これは薄い層内においても領域毎に組成が異なっていることを示しており、高温下での状態に差異があることを推測させる。

煉瓦の溶損を考える場合、反応層の成長速度と溶出速度が耐火物の溶損速度を支配することになるため、その高温における状態を知ることは重要と考えられる。本研究では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質電鑄煉瓦の稼働面に形成される反応層について、層内における元素分布の分析を行い、その結果をもとに熱力学相平衡計算を実施することで高温における状態を推定することを試みた。

## 2 実験方法

ガラス溶融炉に使用されているAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質電鑄煉瓦を入手し供試体とした。電鑄煉瓦の化学組成はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、MgO、SiO<sub>2</sub>が各々58、28、6、6、2mass%であり、鉱物組成はスピネルとコランダムが主相である。この煉瓦の表面に反応層を形成させるために、溶融ガラスへの浸漬試験を行った。電鑄煉瓦の鋸込み面を残しながら角柱状に加工した試料を、1300°Cの溶融ガラスに浸漬する方法で実施し、試料回転数3rpm、浸漬時間240h、ガラス交換頻度48hの条件で実施した。試験後に試料を切断して浸漬部の鋸込面側を切り出し、エポキシ樹脂を真空含浸して硬化させ、鏡面研磨した後に微構造解析を行った。

稼働面反応層の観察および分析は電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析装置(SEM-EDS)を用いて行い、反応層の厚み方向にEDS線分析を行うことで各元素の分布を測定した。線分析結果から各成分(酸化物)を定量化する際には、各元素の特性X線強度に関する検量線を作製し、これを用いて含有量を求めた。検量線は、組成が既知の物質を標準物質として作製し、反応層に構成元素や組成が類似している試験前ガラスおよび試験前煉瓦試料を標準物質として、直線近似によって作製した。なお、EDSでは硼素の検出が難しいため、100%から各成分を差し引いた残りをB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量とした。またNaとZnが共存する場合、EDSではNa-K<sub>a</sub>線とZn-L<sub>a</sub>線のピークが重なってNa<sub>2</sub>O量を直接求めることができないため、ZnO試薬を用いて別途測定したZn-L<sub>a</sub>/Zn-K<sub>b</sub>強度比を元に、Zn-L<sub>a</sub>線を差し引いた残余分をNa-K<sub>a</sub>線と見なしてNa<sub>2</sub>O量を求める簡易法を用いた。またガラスに含まれる各種の微量成分は簡略化のために無視して取り扱った。

EDS線分析によって得られた化学組成から、反応層の高温における状態を推定するために、熱力学計算ソフトFactSage(ver.6)を用いて相平衡計算および液相の粘性計算を行った。

## 3 結果および考察

稼働面反応層のSEM観察像を図4に示す。厚み約2mmの反応層が形成されており、原煉瓦とは異なる組織を呈している。反応層表面にはガラスが付着している。この反応層内の元素分布をより数量的に解析するために図中に点線で示すようなEDS分析を行った。表面の付着ガラスから反応層、原煉瓦にかけて線分析を行い、これを異なる位置で20回行って積算した後に平滑化処理することで、稼働面付近の平均的な元素分布をグラフ化した。その結果を図5に示す。付着ガラスおよび原煉瓦では各元素がほぼ一定値で分布しているのに対して、反応層では各元素の濃度が大きく変化している様子がわかる。反応層中の箇所によって組成が異なることから、反応層全体を一括して考察するよりも、セクション毎に分割して高温状態を推定する方がより詳細に考察できると考え、図5のデータを300 $\mu\text{m}$ 毎のセクションに分けて平均値を求めるとした。得られた平均値から上述の定量化方法によって各成分の濃度を求めた結果を図6に示す。図の上部にはセクションNo.を記載しており、1~3が付着ガラス層、4~12が反応層、13~18が原煉瓦層に対応している。各成分の分布を見ると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は原煉瓦層では60%程度であるが、反応層中では大きく減少し、セクションNo.12

の30%からNo.4の10%へと直線的に減少している。これと反比例するように $\text{SiO}_2$ はNo.12からNo.4へと増大しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ との相互拡散によって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の溶出と $\text{SiO}_2$ の反応層内奥への進入が進行している様子が伺われる。一方、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は原煉瓦から反応層に至るまで約30%とほぼ一定であり、反応層中の濃度が低下していないことがわかる。この現象は $\text{FeO}$ についても同様に認められ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とは異なった分布を示している。ガラス側からの進入成分である $\text{ZnO}$ についても、反応層中で約10%とほぼ一定の値を示しており、ガラス中の含有量3%よりも高濃度となっている点が注目される。また $\text{MgO}$ は原煉瓦層と反応層の境界領域（No.12～15）で含有量が増大しており、他の成分には見られない特異な分布を示している。

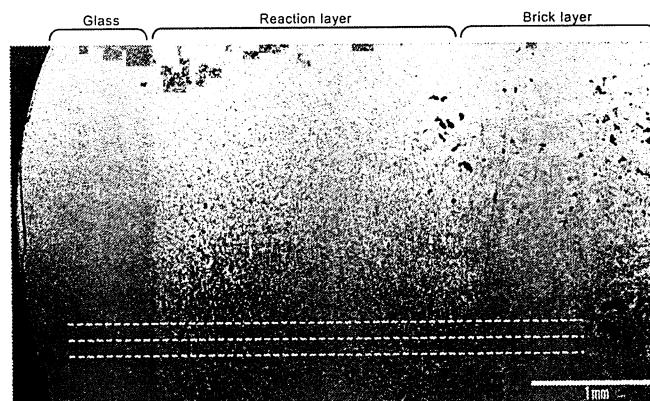


Fig.4 SEM image of hot face reaction layer formed on brick sample after dipping into melting glass.

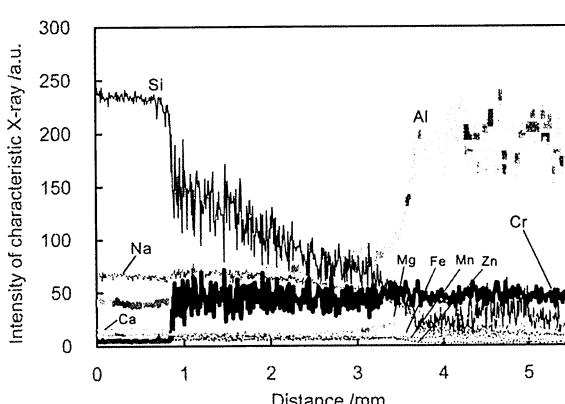


Fig.5 Results of EDS line analysis near the hot face reaction layer.

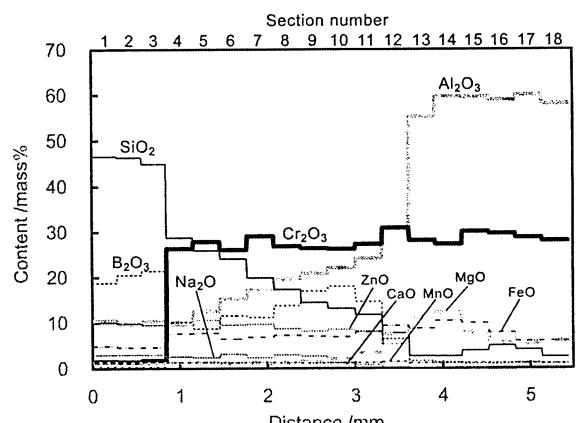


Fig.6 Concentration distribution of each component near the hot face reaction layer.

図6に示した化学組成を用いて、各セクションの相平衡計算を行った。計算結果の例を図7に示す。1300°Cにおける主要な相を見ると、No.1はほぼ液相（2相分離）となり、No.7は液相とスピネルが等量存在し、No.18はスピネルとコランダムが等量存在する結果となっている。この結果は図4に示した微構造と合致しており、付着ガラスはほぼ非晶質として観察され、反応層では非晶質と微細結晶とが共存、原煉瓦層は組成の異なる2相（スピネル、コランダム）が存在している。図8にNo.7に該当する箇所のSEM像と元素マッピングを示すが、微細結晶は $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{ZnO}\text{-}\text{FeO}\text{-}\text{MnO}$ 系でスピネルを形成しやすい組成となっており、またその結晶形態からもスピネルであることが推定される。これらのことから、微構造の観察結果と1300°Cにおける相平衡計算結果は良く一致して

いると言え、図4で観察される組織は1300°C試験中の高温状態を留めていると思われる。すなわち、反応層中に見られる微細結晶は高温下において既に析出していると考えられ、固液共存状態の反応層を形成していることが推定される。

ここまでに示した相平衡計算による高温状態の推定結果は、反応層の観察結果に照らして妥当と思われることから、以下、計算結果をより詳細に検討する。図9に、相平衡計算から得られた、1300°Cにおける安定相の種類と割合を示す。反応層中ではNo.4からNo.11にかけて液相が約60%から約45%へと減少しており、原煉瓦層に近くなるほど固相比率が増大することがわかる。一方、スピネルは反応層中で約45%とほぼ一定値を示している。またNo.7～11の領域で $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系化合物( $\text{Al}_9\text{B}_{15}$ )が共存する結果が得られており、実際の高温下では析出していた可能性もある。反応層と原煉瓦層の境界部であるNo.12～15の領域では、液相量の急激な減少とコランダムの生成とともにスピネルの割合が増加しており、No.17～18の原煉瓦よりもスピネルリッチな組成となっている。外来成分の影響を受けて原煉瓦組織が変質し始めている領域と考えられ、今後、溶損機構を考察する上で参考になる情報と思われる。

相平衡計算では各安定相の組成も算出されるため、特定の相の組成変化についても考察が可能である。図10に、相平衡計算から得られた、1300°Cにおけるスピネルの組成を示す。但し、付着ガラス層のNo.1～3ではスピネル量が極わずかで、ここでの考察にはあまり意味を持たないため、図中

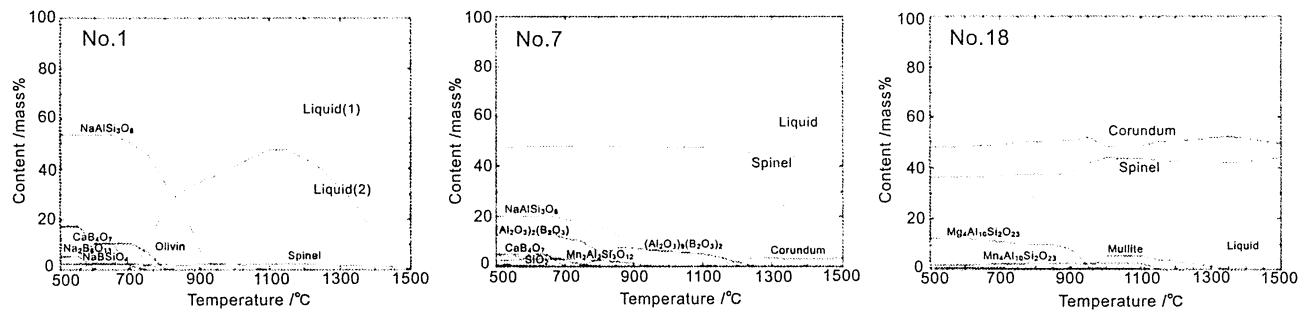


Fig.7 Phase equilibrium calculation results.

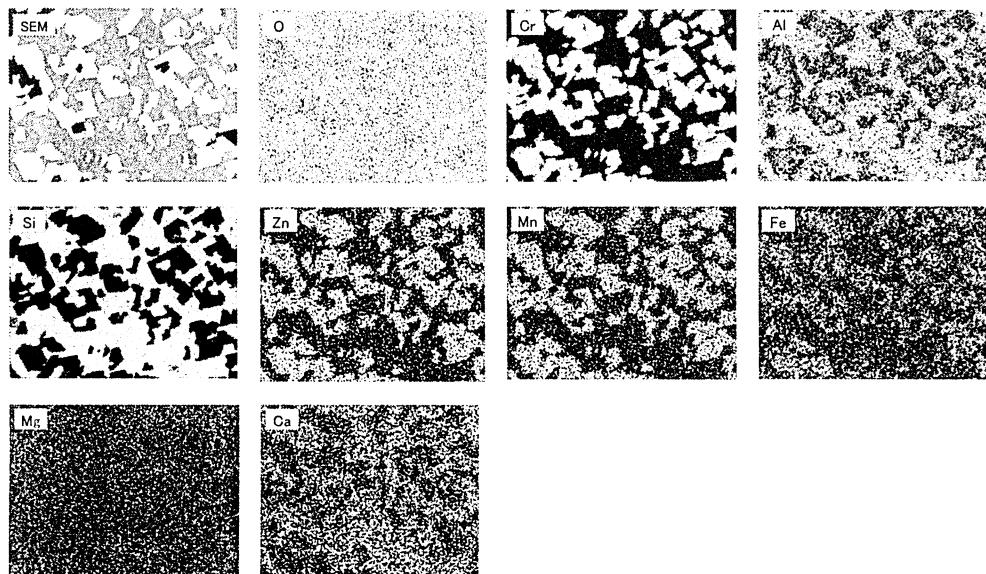


Fig.8 Elemental mapping images of the reaction layer.

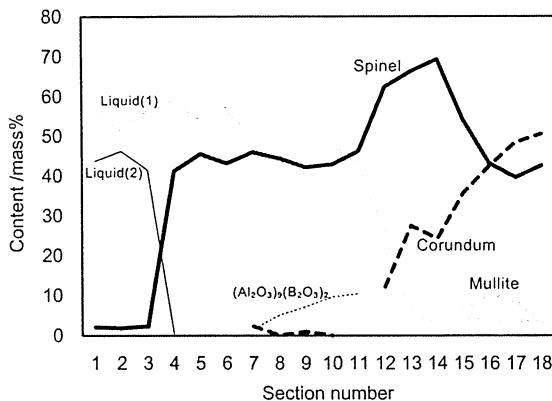


Fig.9 Content of each phase near the hot face reaction layer at 1300°C by phase equilibrium calculation.

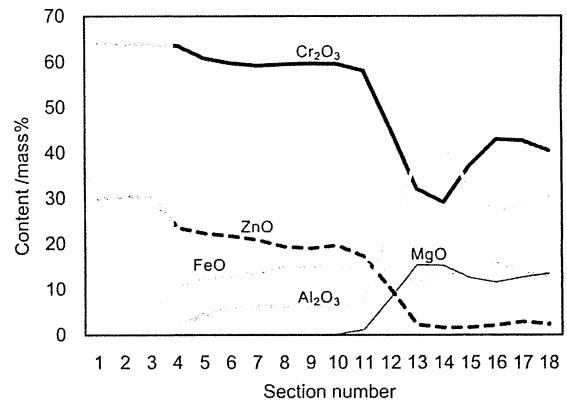


Fig.10 Chemical composition of spinel phase near the hot face reaction layer at 1300°C by phase equilibrium calculation.

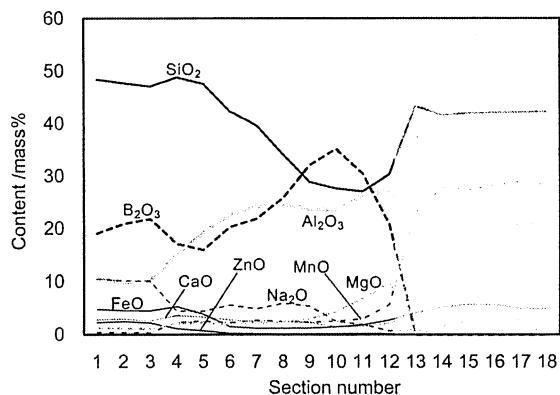


Fig.11 Chemical composition of liquid phase near the hot face reaction layer at 1300°C by phase equilibrium calculation.

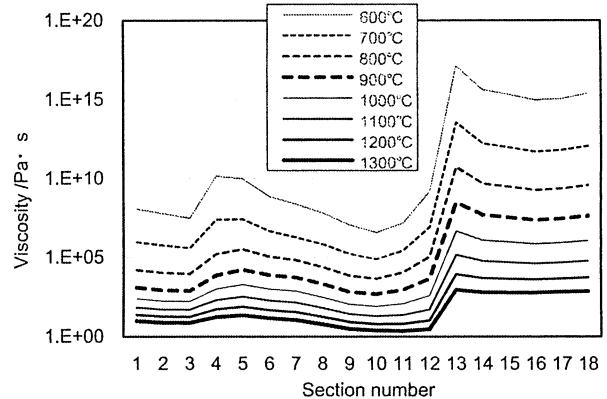


Fig.12 Calculation results of liquid phase viscosity near the hot face reaction layer.

では背景を灰色として区別している。反応層中に析出するスピネルの組成は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>約60%，ZnO約20～25%，FeO約10～15%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>約2～8%と算出されている。No. 4からNo. 11にかけてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量はほぼ一定で、他の成分は若干の変化が見られる。反応層と原煉瓦層の境界部であるNo. 12～14の領域では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が増加してCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と逆転しており、部分的にアルミニナリッチなスピネルとなっている。なお、図8に示した元素マッピングでは結晶中にMnOが検出されたが、図10では示されていない。これは、相平衡計算においてMnOと他成分を同時に扱うことができない計算上の制約があるために、スピネル相からMnOを除外して計算したことによるもので、現時点における相平衡計算の限界の一端を示している。

図11に、相平衡計算から得られた1300°Cにおける液相の組成を示す。但し、原煉瓦層のNo. 13～18では液相が微量でここでの考察にはあまり意味を持たないため、先と同様に背景を灰色で示して区別している。また付着ガラス層のNo. 1～3では2相分離する計算結果が得られたが、実際の試料に相分離は観察されないことから、液相の平均組成を求めて図示している。反応層中の液相は付着ガラスとは組成が異なり、No. 4からNo. 10にかけてSiO<sub>2</sub>は減少、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は増大する傾向にある。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はNo. 4からNo. 6にかけて増加しNo. 7以降ではほぼ一定値を示している。

液相の組成に違いがあると高温における粘性も異なると考えられる。図12に各温度における液相の粘度を計算した結果を示す。原煉瓦層中の液相は1300°Cにおいて約 $10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ となり、液相とは呼べないくらい高い粘度で、組織中で流動する可能性は少ないことが推測される。一方、反応層中の液相は1300°Cで $2\sim20\text{Pa}\cdot\text{s}$ となり、予想以上に低粘度となることがわかった。実際には微細なスピネル結晶が多く析出して固液共存状態となることで、見掛け上の粘度<sup>3)</sup>は数十倍以上になっているものと思われる。また反応層中の液相は1000°Cで $10^2\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超える高い粘度を示しており、1000°C以下の温度域では外力が働いた場合でも容易には流動しないことが予想される。

#### 4 まとめ

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質電鋸煉瓦の稼働面に形成される反応層について、元素分布の分析を行い、その結果をもとに熱力学相平衡計算を行った。その結果、反応層の高温状態をある程度推定することが可能であり、以下の知見を得た。

- (1) 反応層中に認められる微細結晶は高温下において析出していると判断される。
- (2) 高温下においてこの微細結晶はスピネル固溶体であって、その組成は箇所によって若干異なっている。
- (3) 高温での反応層は微細結晶と液相とからなる固液共存状態にあると考えられる。
- (4) 高温下における反応層中の液相は、箇所によって組成が異なっており、その結果として粘度も異なることが推測される。

#### 文献

- 1) 前田朋之、星山泰宏、西川智洋、高長茂幸、村田雅俊：耐火物，67 [3] 155 (2015).
- 2) 西川智洋、前田朋之、星山泰宏、高長茂幸、村田雅俊：第75回原料専門委員会報告集、耐火物技術協会 (2015) pp. 40-45.
- 3) 町田智、主代晃一、市川孝一、野田英俊、酒井英典：鉄と鋼，92 [12] 755-762 (2006).

## 耐火物の物理試験方法の紹介

一般財団法人 岡山セラミックス技術振興財団 ○中須加浩史, 武内修治, 高長茂幸

### 1. 緒言

耐火物とは 1000°C 以上の高温に耐えられる定形耐火物および不定形耐火物ならびに耐火モルタル、耐火断熱れんがを示し、おもに鉄やガラス、セメントなどを製造する炉の内張り材として使われている無機材料である。

耐火物が使用される条件として、高温にさらされるだけでなく、繰り返しの温度変化を受ける場合もある。耐火物の膨張、収縮による応力負荷も、耐火物の損傷の大きな要因であり、炉の性能を改善するには、耐火物の特性改善が重要である。

そのため、様々な評価測定を行い耐火物の特性を知ることが必要である。

今回は JIS を参考に OCC で行っている評価測定法の中から、気孔率と強度について紹介する<sup>1)</sup>。

### 2. 評価方法

#### 2.1.1 気孔率、比重など（真空法）

耐火物の気孔は強度、耐久性の他に弾性率、熱伝導率、電気伝導度など、様々な特性に大きく影響する。

また、温度変化の激しい条件下では、気孔の形態を安定に保つことが耐久性につながる。

つまり耐火物では気孔についての評価はとても大切であり、これについての情報が多く得られる、見掛気孔率・見掛け比重・嵩比重・吸水率といった物性が重要視されている。

#### 2.1.2 試験方法

気孔率、比重などは比重のわかった媒液を

用いるアルキメデス法で測定することが主流であり、この測定手順は次の通りである。

- (1) 乾燥させた試料の質量をはかる…(W<sub>1</sub>)
- (2) 真空容器に入れ 2.0kPa 以下まで真空引きを行い、15 分間保持する。その後、媒液を試料が浸かるまで注入した後、大気圧に戻し 30 分間保持する…(飽水試料)
- (3) 媒液中に吊した網に試料を乗せ、飽水試料の媒液中の質量をはかる…(W<sub>2</sub>)
- (4) 媒液で湿した後、しづかた布を使い、試料の表面の水滴を手早く拭きとった後、飽水試料の質量をはかる…(W<sub>3</sub>)

上記の W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub> の値より次の計算方法で一般物性の値を算出する。

#### 2.1.3 計算方法

見掛け気孔率 (%)

$$(W_3 - W_1) \div (W_3 - W_2) \times 100$$

吸水率 (%)

$$(W_3 - W_1) \div W_1 \times \frac{1}{\text{媒液の比重}} \times 100$$

見掛け比重

$$W_1 \div (W_1 - W_2) \times \text{媒液の比重}$$

嵩比重

$$W_1 \div (W_3 - W_2) \times \text{媒液の比重}$$

※媒液の比重は水であれば 1.00 とする。

#### 2.2.1 三点曲げ強さ試験

窯炉の構造材として使用中の耐火物には、常に引張りや圧縮の負荷がかかっていると言われている。

耐火物の引張り強さ試験は試験片の保持などが難しく測定自体が困難である。得られた測定値にバラツキが生じて正確な評価が難しい。

そこで、試料の底面に引張りの力が加わることで破断させる曲げ強さ試験の数値で判断することが多い。

### 2.2.2 試験方法

3点曲げ強さ試験の測定手順は次の通りである。

(1) 図1で示すように、試験片の中央に荷重がかかるように、試験片をセットする。その時、支点間距離は試験片の厚みの4倍以上の長さとする。

(標準的な形状: 25mm × 25mm × 120mm で行う)

(2) 一定の負荷速度で試験をスタートする。  
(3) 試料片の破損（最大荷重）が確認できたところで、試験を終了する。

(熱間の場合はこれらの手順を電気炉内で行い、加熱速度は 5°C/min を基本としている。)



図1 三点曲げ強さ試験の概略図

### 2.2.3 計算方法

曲げ強さ(MPa)は次の計算式で算出される。

$$\frac{3 \times \text{最大荷重}(N) \times \text{支点間距離}(mm)}{2 \times \text{試験片の幅}(mm) \times \text{試験片の厚み}^2 (mm)}$$

### 2.3.1 圧縮強さ試験（パッキン使用）

炉は様々な形状の耐火れんがを積み重ねて築炉されるため、一番下に設置されたれんがには大きな荷重がかかる。そのため圧縮強さ試験の測定評価は、耐火物の物理特性の基本となっている。

### 2.3.2 試験方法

圧縮強さ試験の測定手順は次の通りである。

- (1) 図2で示すように、試験片をパッキンで挟み、試験機の中央にセットする。  
(標準的な形状: 60mm × 60mm × 60mm)
- (2) 一定の負荷速度で試験をスタート。
- (3) 試料片の破損（最大荷重）が確認できたところで、試験を終了とする。

(熱間の場合はこれらの手順を電気炉内で行い、加熱速度は 5°C/min を基本としている。)

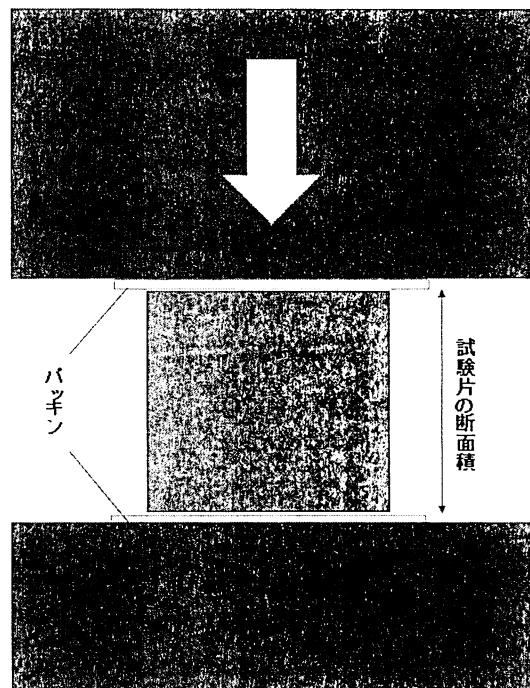


図2 圧縮強さ試験の概略図

### 2.3.3 計算方法

試験片の圧縮強さ(MPa)は次の計算式で算出される。

$$\frac{\text{最大荷重}(N)}{\text{試験片の断面積}(mm^2)}$$

## 5. 参考文献

- 1). JIS ハンドブック 2013 [34]

## 炭素含有耐火物の機械的特性に及ぼす Al, Si の影響

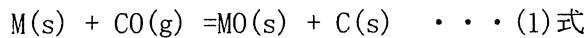
一般財団法人 岡山セラミックス技術振興財団 ○尾形和信 星山泰宏 高長茂幸

### Effect of Al and Si on a Mechanical Characteristic of the Carbon Containing Refractory

Kazunobu OGATA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

#### 1 諸言

一般的な炭素含有耐火物である  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  材質や  $\text{MgO-C}$  材質は、カーボンの含有により耐スラグ浸潤性や耐熱衝撃性が優れるが、含有炭素による強度低下や耐酸化性の低下などの欠点を有する。これらの欠点を改善するために Al や Si,  $\text{B}_4\text{C}$  など種々の添加剤が検討されている<sup>1,2)</sup>。添加剤の効果について次のように考えられている。耐火物中に添加された添加剤は高温域で含有炭素や空気中の窒素や酸素の影響により、炭化物や窒化物、酸化物に変化して、組織内の結合を強化することで試料強度の上昇に寄与するといわれている<sup>1,2)</sup>。また、高温域では加熱による炭素の減少が起こるが、添加剤 M は(1)式のように酸化反応に伴い炭素を還元するため、炭素量の減少を抑制して耐酸化効果に寄与するといわれている<sup>1,2)</sup>。



このように添加剤の有用性は広く認知されており、実際に耐火物内に添加した際の挙動も多数報告されている<sup>3-8)</sup>。しかし、これらの挙動は単独添加について検討されており、実際の耐火物のように複種類の添加剤を共添加した報告例は少ない<sup>9)</sup>。本研究では  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  材質や  $\text{MgO-C}$  材質で広く使われている Al と Si に着目し、共添加による影響を検討した。強度特性については、渡辺らが Al と Si を共添加した際に曲げ強度が上昇することを示唆しているが、強度と微構造との関連性には述べていない<sup>9)</sup>。そこで本研究では、Al と Si を共添加することで機械的特性の一つである弾性率や曲げ強度、圧縮強度に与える影響と微構造との関連性について報告する。尚、添加剤の効果の一つである耐酸化性については、共添加した添加剤のうち最も高いものに律速することが予測されているため、本研究では割愛する<sup>10)</sup>。

#### 2 実験方法

表 1 に実験で使用した配合を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  材質をベースとし、添加剤の全重量は外掛け 10mass%とした。Al と Si の共添加による影響は、Al と Si の添加比率を変更することで確認した。試料はフェノール樹脂を加えた混練の後、面圧  $1.25\text{t/cm}^2$  で成形して  $200^\circ\text{C}$  で乾燥した。その後、昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で炭素埋設法にて  $600^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  の各温度で 5 時間保持の条件で焼成した。これらの試料は、弾性率や曲げ強度、圧縮強度の機械的強度と重量変化率や見掛け気孔率、X 線回折による結晶相を調査し、特徴的な挙動を示した試料のミクロ組織を観察した。

Table 1 Chemical composition /mass%

Sample No	1	2	3	4	5	6	pure /%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	92	92	92	92	92	92	99.7
C	8	8	8	8	8	8	99
Al	-	-	2.5	5	7.5	10	99
Si	-	10	7.5	5	2.5	-	98

### 3 結果と考察

#### 3.1 機械的強度

図1に試料の弾性率(a), 曲げ強度(b), 圧縮強度(c)に及ぼすAlとSiの添加比率の影響を示す。熱処理後の弾性率は、No.1の無添加と比較してAl単独添加のNo.6は1000°Cから, Si単独添加のNo.2は1200°Cから高弹性化した。AlとSiの添加比率の影響を見ると, 600°Cでは変化がなく, 1000°CではAlの添加比率の増加と共に高強度化した。一方, 1200°Cでは金属の添加によりどちらも高弹性化しているが, AlとSiを共添加したNo.3-5の値がAlを単独添加したNo.6のそれとほぼ同等かそれ以上であることを示した。No.2とNo.6から1200°Cの温度域ではSiよりもAlの添加が高弾性率化に寄与することがわかるため, Alの添加比率が減少しても高い弾性率を示すことは, AlとSiの共添加が試料の高弹性化に寄与していることが推測できる。

次に曲げ強度は, Al単独添加のNo.6は1000°Cから, Si単独添加のNo.2は1200°Cから高強度化した。AlとSiの添加比率の影響を見ると, 1000°CではAlの添加比率の増加と共に高強度化し, 1200°CではAlとSiを共添加したNo.3-5の値がAlを単独添加したNo.6のそれとほぼ同等であることを示した。これは, 弹性率と同様の傾向であり, AlとSiの共添加が試料の高強度化に寄与していることが推測できる。

最後に圧縮強度は, Al単独添加のNo.6は1000°Cから, Si単独添加のNo.2は1200°Cから高強度化した。1200°CにおけるNo.2の強度はこれまでと異なり, Alを単独添加したNo.6を上回った。AlとSiの添加比率の影響を見ると, 1000°Cではこれまでと同様にAl添加比率の増加と共に高強度化したが, 1200°CではAlとSiを共添加したNo.3-5の値がSiを単独添加したNo.2のそれと同等かそれ以上であることを示した。この傾向は, 弹性率および曲げ強度試験の結果とは逆であるが, AlとSiの共添加が試料の高強度化に寄与していることは同様である。

いずれの試験においても1200°Cの温度域では, AlとSiを共添加することで単独添加と比較して弾性率や強度の増大に寄与していることがわかる。

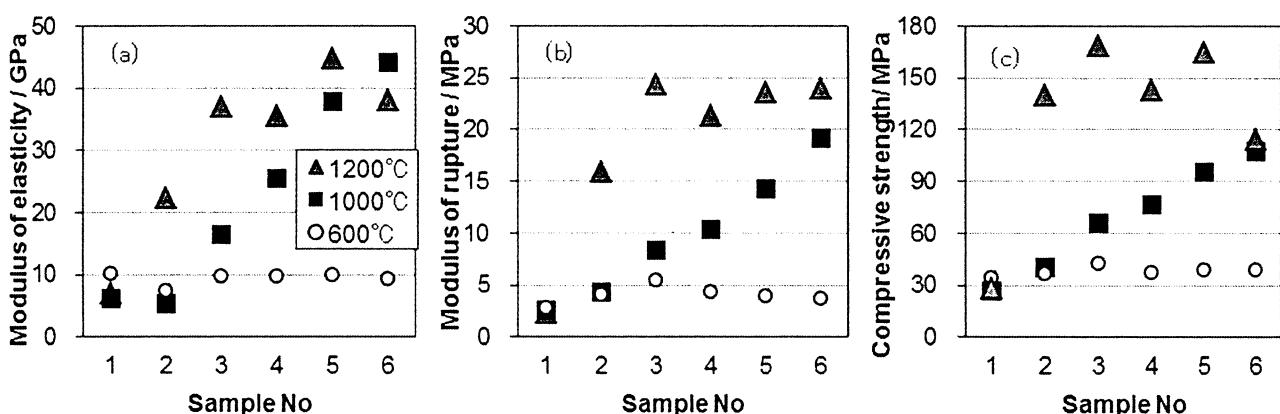


Fig.1 The measurements of the sample: modulus of elasticity(a), modulus of rupture(b), compressive strength(c).

### 3.2 重量変化率、見掛け気孔率と結晶相の同定

図2に試料の重量変化率(a)、見掛け気孔率(b)に及ぼすAlとSiの添加比率の影響を示す。焼成後の重量は、Siを添加したNo.2は1200°Cから重量増加し、Alを単独添加したNo.6は1000°Cから重量増加した。AlとSiの添加比率の影響を比較すると、1000°Cおよび1200°CでAl/Si=1であるNo.4が最も重量増加が大きくなることがわかる。

また試料の見掛け気孔率に及ぼすAlとSiの添加比率の影響を比較すると、金属無添加のNo.1と比較して、600°Cではほとんど変化がなく、1000°CではAlの添加比率の増加と共に緩やかに低気孔率化する。一方、1200°CではNo.2およびNo.6と比較して、AlとSiを共添加したNo.3-5がより低気孔率化した。セラミックス分野では、気孔率の低減が弾性率や曲げ強度の増加を示すことがあるため、本実験でも同様なことが考えられる<sup>11)</sup>。

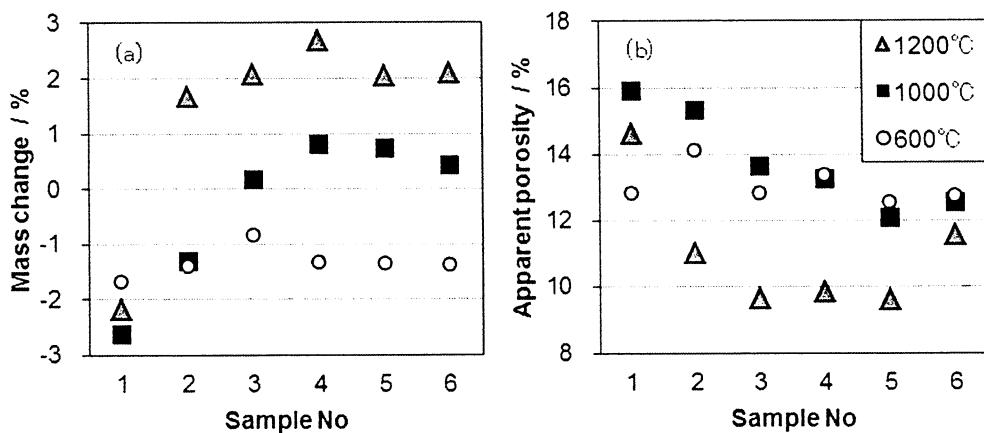


Fig.2 The measurements of the sample: mass changes(a), apparent porosity(b).

表2に粉末X線回折装置を使用して同定した結晶相を示す。機械的強度に影響が出た1200°CではSiとAlの反応生成物であるSiCやAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>の存在を同定した。しかしSiCの生成に注目すると、1000°CではSi添加量が最も多いNo.2で存在せずに、Alと共に添加したNo.3-5でのみ存在した。これは、Alの存在がSiCの生成に寄与していると考えられる<sup>9)</sup>。

また図2(a)より、1200°C熱処理したNo.2の重量変化率が1000°Cまでのそれと比較して大きく增加了。これは、添加Siの少なくとも一部が重量増加を伴う反応を起こしていることがわかる。重量増加を伴うSiの反応生成物にはSiO<sub>2</sub>やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などがあるが、表2より結晶性を有さずに重量増加を伴う反応が起きたことを考えると、添加Siの少なく

Table 2 XRD patterns of samples.

Sample No	600°C Cor:Corundum					
	1	2	3	4	5	6
Crystal phase	Cor	Cor	Cor	Cor	Cor	Cor
	-	-	Al	Al	Al	Al
	-	Si	Si	Si	Si	-
Sample No	1000°C					
	1	2	3	4	5	6
Crystal phase	Cor	Cor	Cor	Cor	Cor	Cor
	-	-	-	Al	Al	Al
	-	Si	Si	Si	Si	-
	-	-	SiC	SiC	SiC	-
	-	-	-	-	SiC	-
	-	-	-	-	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
Sample No	1200°C					
	1	2	3	4	5	6
Crystal phase	Cor	Cor	Cor	Cor	Cor	Cor
	-	-	-	Al	Al	Al
	-	Si	Si	Si	Si	-
	-	SiC	SiC	SiC	SiC	-
	-	-	-	-	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>

とも一部が非晶質の  $\text{SiO}_2$  に変化していることが予測される<sup>12)</sup>。

### 3.3 ミクロ組織

これまでの試験で Al と Si の共添加により、機械的強度の上昇や見掛け気孔率の低下が起こることを述べたが、それらを左右する要因にミクロ組織の影響があるため、図3に熱処理後試料のミクロ組織写真を示す。ここに示す写真は、ここまで得られた結果から No. 3-5 がほぼ同等であると考えたため No. 4 と Si 単独添加の No. 2, Al 単独添加の No. 6 とする。

No. 2 では添加した Si が 1000°Cまではほとんど変化しないが、1200°Cで一部 Si の周囲に気孔が存在していることがわかる。これは表2より SiC の存在が確認できるので、赤峰らの報告にあるように Si 粒子の表面から  $\text{SiO}(g)$  などの蒸発物の揮散が原因であると考える<sup>12)</sup>。

No. 6 では添加した Al が熱処理温度の上昇と共に他の Al と接触して反応していること、Al の反応生成物の内部に気孔が存在していることがわかる。これは表2より  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の存在が確認でき、Al 化合物内に Al が残留していることから、廣瀬らの報告にあるように  $\text{Al}_4\text{C}_3$  膜の生成に伴う Al(g) などの蒸発物の揮散が原因であると考える<sup>8)</sup>。

一方、Al と Si を共存させた No. 4 では 600°Cで Al と Si が分散して互いに独立して存在していたのに対し、1000°Cでは Si の周囲を Al とその化合物が被覆した。1200°Cでは Si を被覆する Al 化合物の割合が増加し、同温度で熱処理した No. 2 や No. 6 と比較して添加材由来の化合物がミクロ組織中に広範囲にわたり分布していることが分かる。また、No. 6 と同様に添加材内部に気孔が存在するものの、その存在割合が明らかに少なく、Si 周囲にも気孔が存在しない。これは No. 3 および No. 5 も同様の傾向を示す。したがって、Al と Si を共添加することで両添加剤は試料中に拡散し易いことがわかる。

添加剤の拡散と図1に示す機械的強度との関係を見ると、Al と Si の共添加が機械的強度に与える影響の少ない 1000°Cでは添加剤があまり拡散していないが、影響の大きい 1200°Cでは添加剤が広範囲に拡散していることがわかる。したがって、Al と Si の共添加による添加剤の拡散が機械的強度の増大に寄与することがと考えられる。この理由として、添加剤の拡散により、試料中に存在する微き裂を充填して、き裂先端にかかる応力を分散したことや、添加剤の表面積の増加と共に結合力が増大したことが考えられる<sup>11)</sup>。

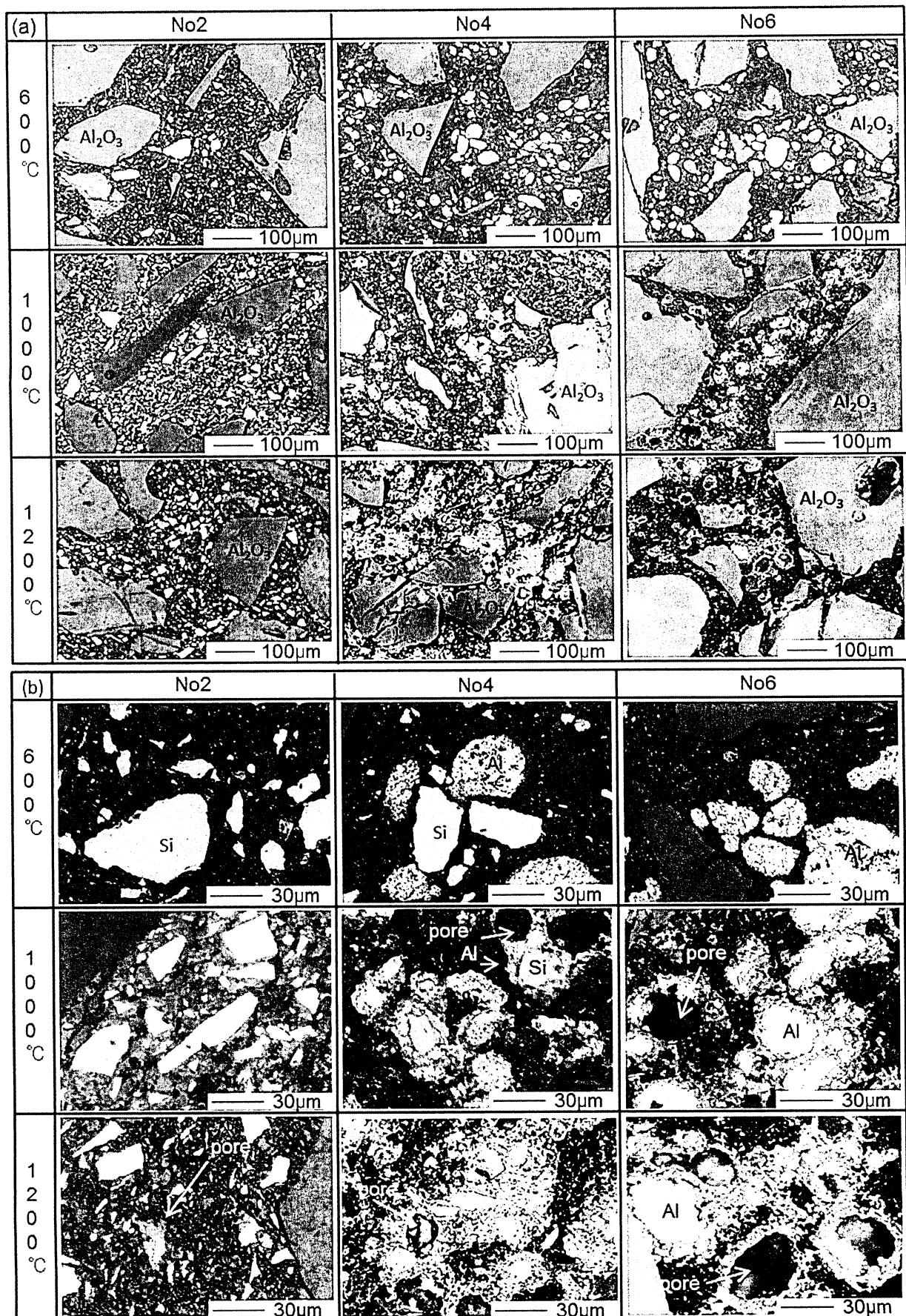


Fig.3 Microstructures of samples No2, No4, No6 after heating: low magnification(a), high magnification(b).

ミクロ組織の観察により、Al と Si を共添加することで添加物の拡散が起きることが判明したが、その理由については不明である。Al と Si の共添加時の添加剤の挙動について調査するため、図 4 に図 3 の 1200°C 热処理した No4 の拡大視野を元素分布分析した結果を示す。ミクロ組織の輝度が明るい部分からは単味の Si が検出し、その周囲を被覆している Al や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同じ位置から微量の Si が検出された。Si と Al の検出位置が一部重なっていることから、添加剤の拡散理由として Al と Si の共添加による融点の低下が推測される。

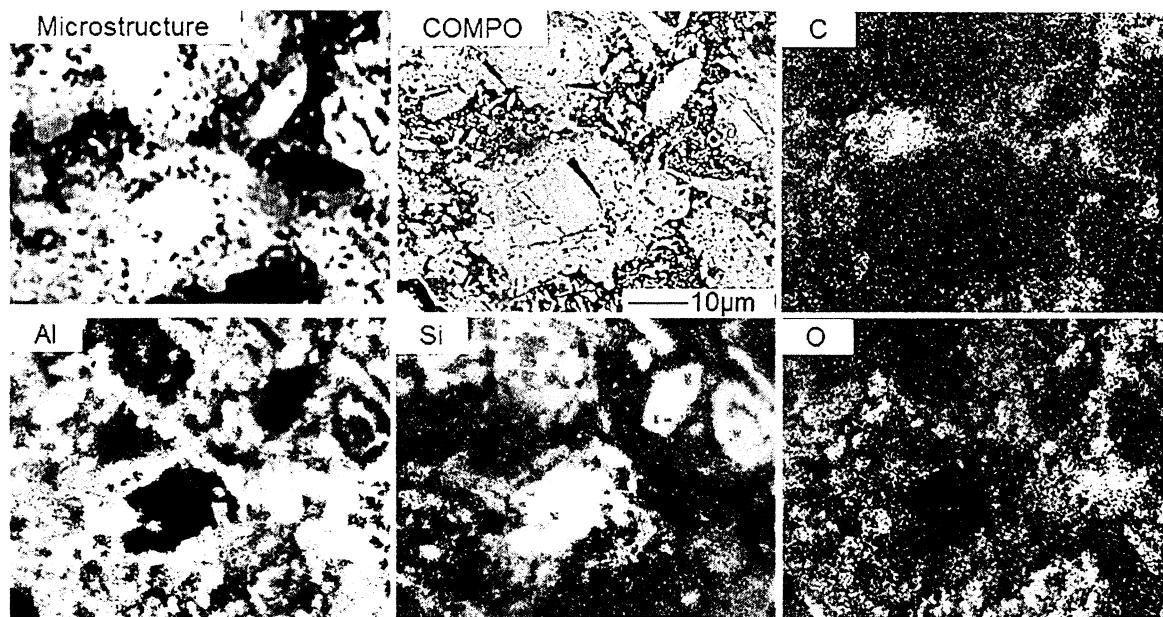


Fig.4 EDX of samples No4 after heating at 1200°C.

### 3.4 Al と Si の共添加による融点の低下

図 5 に Al と Si の融点温度と比率の関係を示すが、両者が共存することで融点が低下することが考えられる。ただし、低融点化するには Al と Si の接触が必要であるため、図 3 に示す No. 4 の 600°C 热処理では Al と Si が互いに独立して存在していることから、Al の融点は低下しないと考える。これは機械的強度や重量変化、見掛け気孔率や結晶相に影響を与えていないことからも推測できる。

図 6 に追加実験として 800°C で热処理した No. 4 のミクロ写真を示すが、Si の周囲に Al が存在することがわかる。これは Al の融点が約 660°C であるため、热処理温度の上昇により、Al の移動が起きて Si と接触したと考えられる。この傾向は、図 3 に示す No. 4 の 1000°C 热処理でも同様である。したがって、Al と Si の共添加では热処理温度の上昇により互いに接触することで Si の融点の低下が起き、添加剤の拡散につながったと考える。

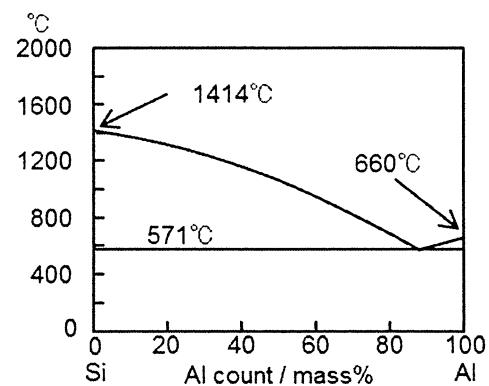
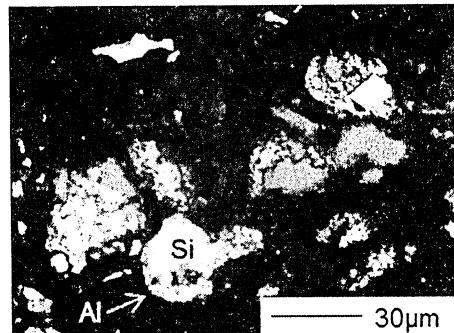


Fig.5 Phase diagram for Al-Si system.



**Fig.7 Microstructure of sample No4 after heating at 800°C.**

## 5 結論

炭素含有耐火物内に Al と Si を共添加したときの機械的強度を測定し、その時のミクロ組織観察を行った結果、以下の知見を得た。

- Al と Si の共添加により、1200°C熱処理で Al や Si を単独添加した場合と比較して機械的強度の増大が起こった。また、SiC の生成が促進され、低気孔率化にも寄与した。
- ミクロ組織の観察により、No. 2 では添加した Si が 1000°Cまではほとんど変化せずに 1200°Cで Si 周囲に気孔が生成した。一方、No. 6 では添加した Al が温度上昇と共に互いに接触して Al 化合物内に気孔を生成した。
- ミクロ組織の観察により、Al と Si を共添加した No. 4 では、温度上昇と共に Si の周囲を Al の化合物が被覆し、両添加剤が単独添加と比較して試料内部の広範囲に拡散した。また単独添加時に存在した Al 化合物内部の気孔や Si 周囲の気孔は単独添加と比較して減少しているようであった。
- 添加剤の広範囲への拡散は、機械的強度が上昇した 1200°C熱処理の No. 3-5 でのみ起こっているため、試料の強度上昇に寄与していると考えられる。
- No. 3-5 で起こる添加剤の広範囲への拡散は、Al と Si の共添加による融点の低下が原因と考えられる。

## 文献

- 1) 耐火物手帳 改訂 12 版、耐火物技術協会編、332(2015)
- 2) 岡山セラミックス技術復興財団、炭素含有耐火物、111-113(2006)
- 3) 鳥谷博信、川上辰男、高橋 弘、土屋一郎、石井宏昌、耐火物、36[11]11-17(1984)
- 4) 山口明良、耐火物、36[10]2-7(1984)
- 5) 遠藤 勇、川上辰男、高橋 弘、土屋一郎、石井宏昌、耐火物、38[3]30-32(1986)
- 6) 京田洋、西尾英昭、伊東克則、堀田修三、耐火物、38[4]12-29(1986)
- 7) 川上辰男、新谷宏隆、長谷川晋、佐藤 力、耐火物、39[9]51-53(1987)
- 8) 廣瀬史典、山口明良、星山泰宏、隱明寺準治、耐火物、62[7]339-345(2010)
- 9) 渡辺 明、高橋宏邦、松木俊幸、高橋政成、耐火物、36[2]83-85(1984)
- 10) 山口明良、耐火物、61[9]505-509(2009)

- 11) セラミックスの機械的性質, 社会法人窯業協会, 32-36 (1979)
- 12) 赤峰経一郎, 森川勝美, 吉富丈記, 耐火物, 64[2]63-69 (2012)

**要約**

第14回環境と耐火物研究会（平成27年10月16日開催）

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質煉瓦稼働面の高温状態推定**(一財)岡山セラミックス技術振興財団 星山泰宏, 前田朋之, 高長茂幸  
(株)IHI 村田雅俊, 遠藤芳浩**Estimation of Hot Face Condition at High Temperature on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Brick**

Yasuhiro HOSHIYAMA, Tomoyuki MAEDA, Shigeyuki TAKANAGA, Masatoshi MURATA and Yoshihiro ENDO

**1 緒言**

長期の安定操業が求められるガラス溶融炉では、内張材としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質電鋳煉瓦が使用される場合がある。この煉瓦は高耐食性によって安定した操炉に寄与しているが、稼働面に形成される反応層の溶出挙動や損耗機構等については不明な点もあり、今後更に耐用を向上させる上で解明されるべき課題も残されている。煉瓦の溶損を考える場合、反応層の成長速度と溶出速度が耐火物の溶損速度を支配するため、その高温における状態を知ることは重要である。本研究では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質電鋳煉瓦の稼働面に形成される反応層について、層内における元素分布の分析を行い、その結果をもとに熱力学相平衡計算を実施することで高温における状態を推定することを試みた。

**2 実験方法**

ガラス溶融炉に使用されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質電鋳煉瓦を入手し、表面に反応層を形成させるために溶融ガラスへの浸漬試験を行った。煉瓦の鋳込み面を残しながら角柱状に加工した試料を、1300°Cの溶融ガラスに浸漬する方法で実施し、試料回転数3 rpm、浸漬時間240 h、ガラス交換頻度48 hの条件で実施した。試験後に浸漬部の鋳込み面側を切り出し、鏡面研磨の後に微構造解析を行った。稼働面反応層の観察および分析はSEM-EDSを用い、反応層の厚み方向にEDS線分析を行って各元素の分布を測定した。線分析結果から組成を求める際には各元素の特性X線強度について検量線を作製して含有量を算出した。得られた化学組成から反応層の高温状態を推定するために、熱力学計算ソフトFactSageを用いて相平衡計算および液相の粘性計算を行った。

**3 結果および考察**

稼働面反応層のSEM像を図1に示す。厚み約2 mmの反応層が形成されており、ガラス相に微細な結晶が均一に分散し

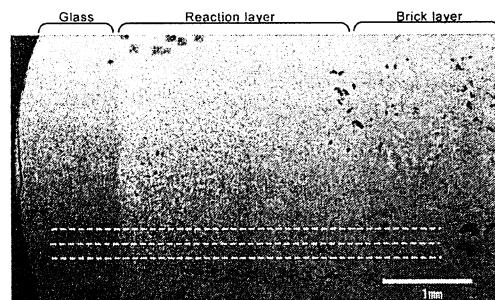


Fig. 1 SEM image of hot face reaction layer formed on brick after dipping into melting glass.

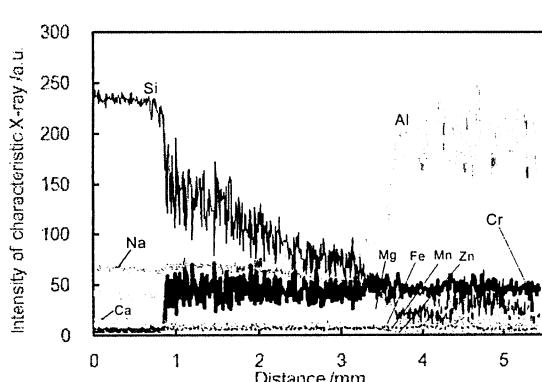


Fig. 2 Results of EDS line analysis near the hot face reaction layer.

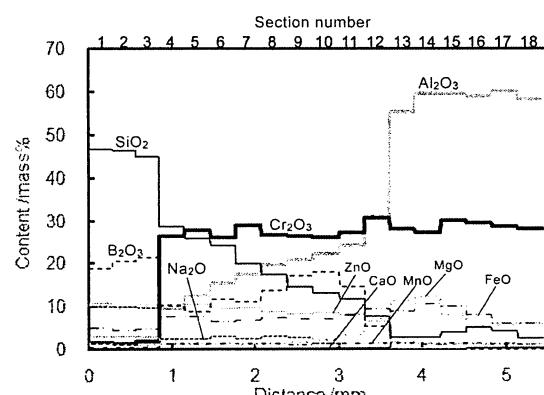


Fig. 3 Concentration distribution of each component near the hot face reaction layer.

た。原煉瓦とは異なる組織を呈している。反応層内の元素分布を解析するために図中に点線で示すようなEDS線分析を行った。付着ガラスから反応層、原煉瓦にかけて異なる位置で線分析を20回行い、積算、平滑化処理して平均的な元素分布を求めた。その結果を図2に示す。付着ガラスおよび原煉瓦では各元素がほぼ一定値で分布しているのに対して、反応層では各元素の濃度が大きく変化している様子がわかる。これを300μmごとのセクションに分けて更に平均し、各成分の濃度を求めた結果を図3に示す。各成分の分布を見ると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は原煉瓦層で60%程度であるが、反応層中では表面に向かうに従って30%から10%へと直線的に減少している。これと反比例するように $\text{SiO}_2$ は表面に向かって増大しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ との相互拡散によって $\text{Al}_2\text{O}_3$ の溶出と $\text{SiO}_2$ の反応層内奥への侵入が進行している様子が伺われる。一方、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は原煉瓦から反応層に至るまで約30%とほぼ一定であり、反応層中で濃度が低下していないことがわかる。

図3に示した化学組成を用いて各セクションの相平衡計算を行った。図4に1300°Cにおける安定相の種類と割合を示す。付着ガラス（No.1～3）ではほとんどが液相で、反応層（No.4～12）では液相とスピネルが共存する結果となった。微構造の観察結果とこの相平衡計算結果は良く一致していると言え、図1で観察される組織は1300°C試験中の高温状態を留めていると思われる。反応層中に見られる微細結晶は高温下において既に析出していると考えられ、固液共存状態の反応層を形成していることが推定される。

図5に、相平衡計算から得られた1300°Cにおける液相の組成を示す。反応層中の液相は付着ガラスとは組成が異なり、 $\text{SiO}_2$ は減少、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ は増大する傾向にある。液相の組成が異なれば高温での粘性も異なるため、各温度における粘度計算を行った。

図6に結果を示す。反応層中の液相は1300°Cで2～20Pa·sとなり、比較的低い粘度となることがわかった。実際には微細なスピネル結晶が多く析出して固液共存状態となることで、見掛け上の粘度は数十倍以上になっていると思われる。また反応層中の液相は1000°Cで $10^2\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超える高い粘度を示しており、1000°C以下の温度域では外力が働いた場合でも容易には流动しないことが予想される。

#### 4 まとめ

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質電鋸煉瓦の稼働面に形成される反応層について、組成分析と熱力学相平衡計算を行った結果、反応層の高温状態をある程度推定することが可能であった。反応層中に認められる微細結晶は高温下においてスピネル固溶体として析出しており、固液共存状態にあると判断された。また反応層中の液相は箇所によって組成が異なっており、高温での粘度も異なると推定された。

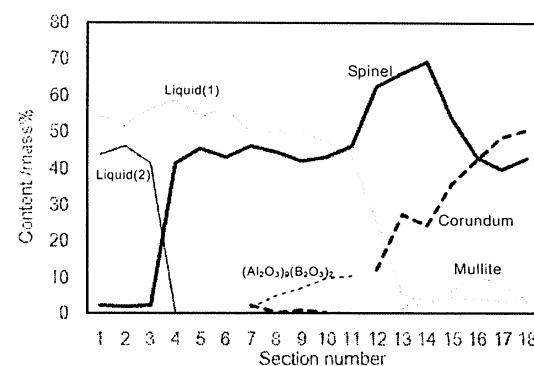


Fig. 4 Content of each phase near the reaction layer at 1300°C by phase equilibrium calculation.

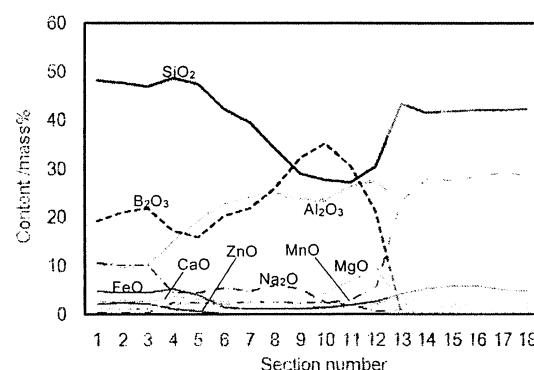


Fig. 5 Chemical composition of liquid phase near the reaction layer at 1300°C by phase equilibrium calculation.

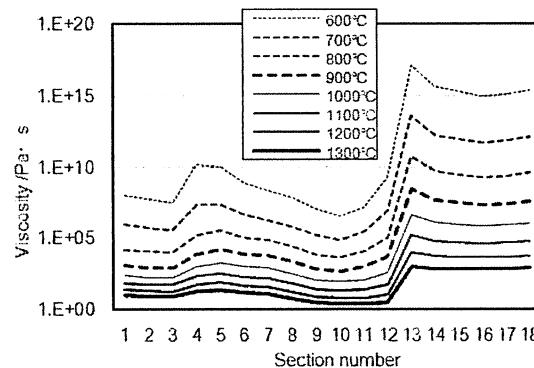


Fig. 6 Calculation results of liquid phase viscosity near the reaction layer.

**要約**

第3回鉄鋼用耐火物専門委員会（平成27年11月26, 27日開催）

**炭素含有耐火物の機械的特性に及ぼすAl, Siの影響**

一般財団法人 岡山セラミックス技術振興財団 尾形和信, 星山泰宏, 高長茂幸

**Effect of Al and Si on a Mechanical Characteristic of the Carbon Containing Refractory**

Kazunobu OGATA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

一般的な炭素含有耐火物である $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ や $\text{MgO-C}$ には強度向上や耐酸化を目的にAlやSi,  $\text{B}_4\text{C}$ などの添加剤が検討されている<sup>1,2)</sup>。これらの単独挙動は既知な部分が多いが、実際の耐火物のように複種類の添加剤を共添加した報告例は少ない<sup>3)</sup>。そこで本研究では両材質で広く使われているAlとSiに着目し、共添加が弾性率や曲げ強度、圧縮強度などの機械的強度に与える影響と微構造との関連性について報告する。

**2 実験方法**

表1に実験で使用した配合を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 材質をベースとし、共添加による影響は、AlとSiの添加比率を変更することで確認した。試料はフェノール樹脂を加えた混練の後、面圧

Table 1 Chemical composition /mass%

Sample No	1	2	3	4	5	6	pure /%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	92	92	92	92	92	92	99.7
C	8	8	8	8	8	8	99
Al	-	-	2.5	5	7.5	10	99
Si	-	10	7.5	5	2.5	-	98

1.25t/cm<sup>2</sup>で成形して200°Cで乾燥した。その後、昇温速度5°C/minで炭素埋設法にて600°C, 1000°C, 1200°Cの各温度で5時間保持の条件で焼成した。これらの試料は、弾性率や曲げ強度、圧縮強度の機械的強度と重量増加率や見掛け気孔率、X線回折による結晶相を調査し、特徴的な挙動を示した試料のミクロ組織を観察した。

**3 結果と考察**

図1に弾性率(a)と曲げ強度(b)に及ぼすAlとSiの添加比率の影響を示す。Al単独添加のNo.6は1000°Cから、Si単独添加のNo.2は1200°Cから高強度化した。AlとSiの添加比率の影響を見ると、1200°CでNo.3-5がNo.6と同等以上となった。No.2とNo.6から1200°Cの温度域ではSiよりもAlの添加が高強度化に寄与することがわかるため、Al添加比率が減少しても高強度を示すことは、AlとSiの共添加が試料の高強度化に寄与することが推測できる。また、この時同時に見掛け気孔率の低下、SiCの生成促進も確認された。

耐火物の強度特性を左右する要因に微構造の影響があるため、図2にミクロ組織写真を示す。AlとSiを共添加したNo.4では、600°CでAlとSiが分散して互いに独立して存在していたのに対し、1000°CではSiの周囲をAlとその化合物が被覆した。

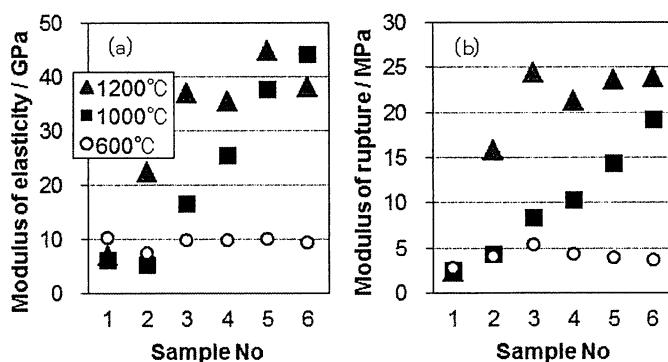


Fig. 1 The measurements of the sample: modulus of elasticity (a), modulus of rupture (b).

1200°CではSiを被覆するAl化合物の割合が増加し、添加剤がミクロ組織中に広範囲にわたり拡散した。添加剤の拡散と機械的強度の関係を見ると、AlとSiの共添加が機械的強度に与える影響の少ない1000°Cでは添加剤があまり拡散していないが、影響の大きい1200°Cでは添加剤が広範囲に拡散していることがわかる。そのため、AlとSiの共添加による添加剤の拡散が機械的強度の上昇に寄与していると考えられる。また、元素分布分析により、Siを被覆しているAl化合物内から微量のSiが検出されたので、添加剤の拡散はAlとSiの共添加による融点の低下が原因であると推測される。

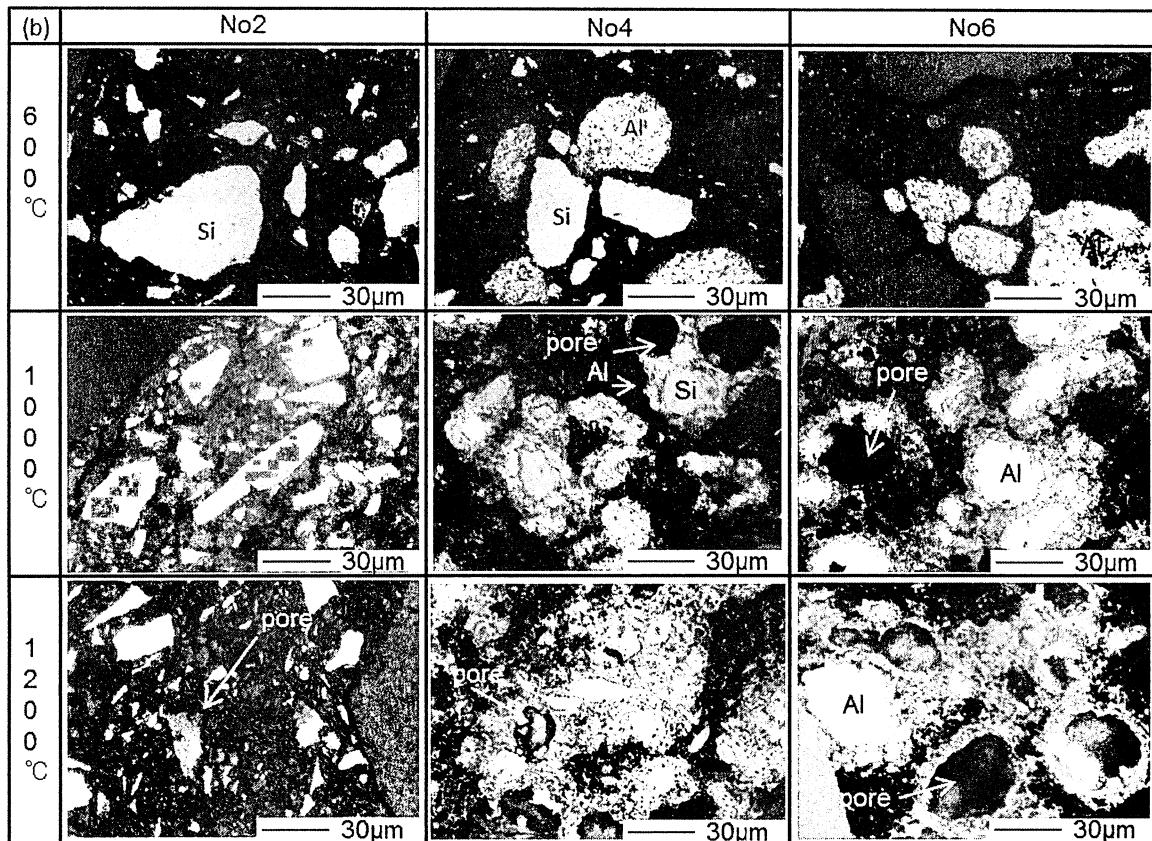


Fig. 2 Microstructures of samples No2, No4, No6 after heat treatment.

#### 4 まとめ

炭素含有耐火物内にAlとSiを共添加することで、単独で添加する場合と比較して1200°C熱処理で弾性率や曲げ強度が増大した。この時、共添加によりAlとSiが微組織中に拡散し易いことが確認されたため、添加剤の拡散が機械的強度の増大に寄与していると考えられる。添加剤の拡散はAlとSiの共添加による融点の低下が原因と考える。

#### 文献

- 1) 耐火物手帳 改訂12版、耐火物技術協会編、332 (2015).
- 2) 岡山セラミックス技術復興財団、炭素含有耐火物、111-113 (2006).
- 3) 渡辺明、高橋宏邦、松木俊幸、高橋政成：耐火物、36 [2] 83-85 (1984).

## (6) 各種雰囲気におけるAl-B-C系化合物の高温反応挙動

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○西川智洋 前田朋之 星山泰宏 高長茂幸

### High-Temperature Reaction Behavior of Al-B-C System Compounds on Various Atmospheres

Tomohiro NISHIKAWA, Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

#### 1 緒言

アルミニウムとホウ素の炭化物であるAl-B-C系化合物は、炭素含有耐火物の添加剤として炭素の酸化防止効果が見込まれることが示されている<sup>1,2)</sup>。Al-B-C系化合物の添加効果は酸化防止と同様に、酸化反応によって生じる生成物によって気孔閉塞、強度向上ならびに高耐熱性の付与も期待できる。このような性能が期待されるAl-B-C系化合物を耐火物原料として応用するにあたり、高温領域におけるAl-B-C系化合物の反応ならびにその挙動は十分にわかっていない。そのような基本的知見を得るために、高温反応を理解する必要がある。そこで、本研究はAl-B-C系化合物を代表してAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>を各種雰囲気で加熱したときの重量および相変化を調査した結果について報告する。

#### 2 実験方法

Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>はアルミニウム粉末（純度99.3%）、炭化ホウ素（純度99%以上）、カーボンブラック（純度99.9%）をもちいて1800°Cで既報のとおり合成し<sup>3)</sup>、耐火物への添加をねらった所定の粒度に調製した。加熱によるAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の重量および相変化の検討として、まず熱重量分析（TGD9600, ULVAC Riko, Inc.）をもちいて1400°C（昇温速度：5°C·min<sup>-1</sup>）までの重量の逐次変化を200ml·min<sup>-1</sup>の流通下の各種雰囲気（O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, Air）においてそれぞれ測定した。つぎに、室温から800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C（昇温速度：5°C·min<sup>-1</sup>）までそれぞれ前述と同条件の雰囲気において管状炉で加熱した。加熱による生成鉱物相は粉末X線回折（UltimaIV, Rigaku Corp.）装置で2θ=10–70°、スキャンスピード2°·min<sup>-1</sup>の条件で測定した。

#### 3 結果および考察

図1に管状炉および熱重量分析によるO<sub>2</sub>流通下の各温度におけるAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の重量増加率を示す。TG曲線は820°Cから1150°Cまで徐々に増加し、1150°Cから1250°Cまで急増（途中の曲線のゆがみは酸化による激しい発熱による）し、その後1400°Cまでほぼ一定となった。Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の重量増加率41%は理論値の46%にはほぼ一致した。一方、管状炉加熱も各温度での重量増加率がTG曲線にはほぼ対応した。その結果を踏まえて、管状炉加熱生成物の鉱物組成からAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の酸化による相変化を検討する。当日は、雰囲気による高温反応への影響もあわせて総括する。

#### 文献

- 1) 水野英昭, 山口明良:耐火物, 46 [11] 561 (1994).
- 2) 仲野泰彰, 橋本忍, 山口明良:耐火物, 49 [11] 653 (1997).
- 3) 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 高長茂幸:耐火物, 67 [3] 139 (2015).

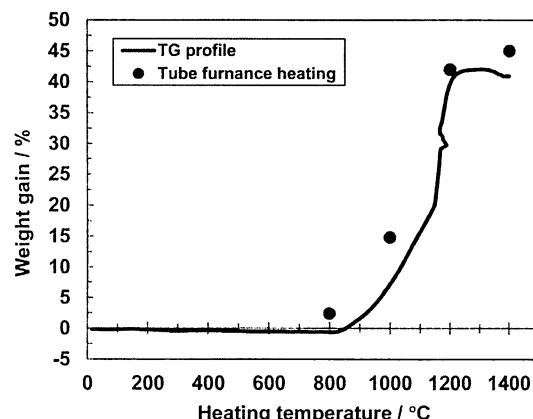


Fig. 1 Weight gain of Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub> under O<sub>2</sub> flow; a thermo-gravimetric profile and plots from room temperature to 1400°C.

## (10) アルミナ系不焼成煉瓦の使用後解析

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○前田朋之 西川智洋 星山泰宏 高長茂幸  
 (株)三石ハイセラム 森川洋行 三澤一貴 渡辺 嶽

### Analysis of the Alumina System Unburned Bricks after Serving

Tomoyuki MAEDA, Tomohiro NISHIKAWA, Yasuhiro HOSHIYAMA, Shigeyuki TAKANAGA,  
 Hiroyuki MORIKAWA, Kazuki MISAWA and Iwao WATANABE

#### 1 緒言

取鍋用内張り耐火材にアルミナ系不焼成れんがが使用される場合がある。このれんがの損傷は、変質層による構造スポールや含有している $\text{SiO}_2$ の低温転移に伴う膨張変化などの構造変化に起因すると言われているが確証はない。本研究では、アルミナ系不焼成れんがの使用後解析を行い、稼働中に発生する損傷過程について検討した結果を報告する。

#### 2 実験方法

使用後解析を行うにあたり、使用前れんがの物性、熱間強度、熱膨張率測定および熱処理後の微構造観察を行った。また、熱間強度においては、破壊に至るまでの歪を変位量から概算した。

一方、使用後れんがは稼働面から背面の各所においてSEM-EDSによる微構造観察および粉末X線回折をおこなった。

#### 3 結果および考察

使用前れんがの熱間強度は1000°Cで約17 MPa、1250°Cで約7 MPa、1400°Cでは約3 MPaであった。1250°C以上で強度低下が起こる理由は、原料由来の不純物等による液相生成によるものと思われる。また、破壊に至るまでの歪を概算するといずれの温度においても約1%と一定であった。

図1に使用前れんがの熱膨張曲線を示す。アルミナ系不焼成れんがは1300°Cから約1%の急膨張が発生する。これは、添加された膨張材によるものである。

使用後れんがのSEM-EDS観察から、微亀裂はスラグ浸潤層よりやや背面側で発生していた。これより、アルミナ系不焼成れんがのスポーリングは、構造スポール以外の要因によって発生している可能性が高い。また、亀裂付近の微構造と熱処理後の使用前れんがの微構造を比較すると、亀裂-稼働面側は1400°C、亀裂-背面側は1250°Cでの熱処理後の微構造と類似していた。これより、亀裂は1250-1400°Cの温度領域で発生すると推測される。

一方、亀裂付近の生成鉱物相は、亀裂-稼働面側ではクリストバライトが、亀裂-背面側ではクオーツおよびクリストバライトが生成していた。クオーツからクリストバライトへの相転移は1300-1500°C付近で起こることが知られており、亀裂発生個所の温度領域は微構造観察結果での推測とほぼ一致する。

以上の結果をまとめると、アルミナ系不焼成れんがは外熱により1250-1500°Cに加熱された部分で約1%の急膨張がおこる。また、不焼成アルミナれんがの破壊に至るまでの歪は約1%であることから、急膨張の発生前後の温度領域では亀裂が発生しやすく、スポーリングする可能性が高い。

#### 4 まとめ

アルミナ系不焼成れんがのスポーリングについて使用後解析を行った結果、稼働中に発生するスポーリングは添加された膨張材に起因している可能性がある。

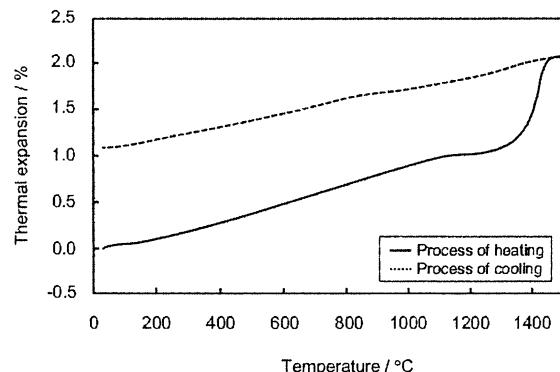


Fig. 1 Thermal expansion of the Alumina system unburned bricks.

**概要**

第29回年次学術講演会（平成28年4月20日～21日開催）

**(13) アルミナれんがの焼結性に及ぼす気孔分布のフラクタル解析**(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○岡 完 武内修治 高長茂幸  
ロザイ工業株 土成昭弘**Fractal Analysis of Pore Distribution for Alumina Bricks**

Matoo OKA, Shuji TAKEUCHI, Shigeyuki TAKANAGA and Akihiro TSUCHINARI

**1 緒言**

アルミナれんがの諸特性は $q$ 値に大きく依存していることを平成27年の年次講演会にて明らかにした。しかし、熱処理前後における気孔率、かさ比等は略変化が無く、アルミナれんがの焼結性に及ぼす $q$ 値の依存性は明確に出来なかった。れんがの焼結性には粒子同士の接触部における面積などの評価が最も効果的だと考えられるが、接触部における反応層と未反応層との境界が不明瞭で、評価は難しい。そこで、本報ではアルミナれんがの焼結性を定量化する一方法として、気孔分布のフラクタル解析を行い検討した。

**2 実験**

原料は電融アルミナ（99.7%, Na<sub>2</sub>O : 0.3%）を用い、Andreasen式で最大粒子径を3.35mmに固定し、3.35mm以下の範囲で $q$ 値を変化させたれんがを試作した。熱処理は110, 1550, 1650°Cで行った。

フラクタル解析は国立農業研究機構畜産草地研究所製のソフトを用いて行った。

フラクタル理論とは、式(1)に示すある着目成分を相似比 $r$ で分割し、着目成分の個数 $N(r)$ として $1/r$ と $N(r)$ の関係を両対数プロットする事で直線関係が得られる事である。

$$N(r) = [1/(1/r)]^D \quad \dots \dots \quad (1) \quad (D: \text{フラクタル次元})$$

**3 結果と考察**

焼結過程における細孔径分布の変化を図1, 2に、フラクタル解析の結果を図3に示す。図1より $q=0.25$ は温度が高くなると細孔径は大きくなり、図2より $q=0.55$ では細孔径は1550°Cで大きくなり、1650°Cでは逆に小さくなっている。

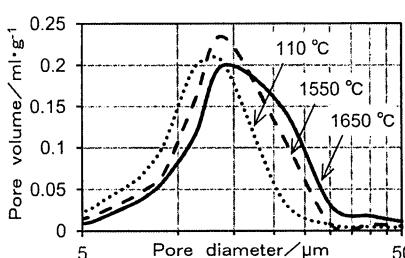
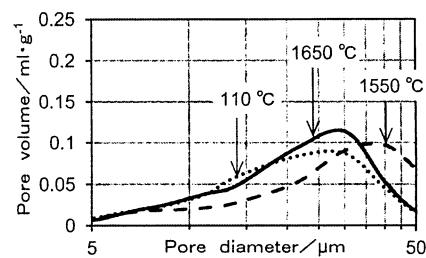
Fig. 1 Pore distribution ( $q=0.25$ ).Fig. 2 Pore distribution ( $q=0.55$ ).

図3よりフラクタル次元は $q=0.25$ では1550°Cで高く1650°Cで低くなっている。 $q=0.55$ は1550°Cで低く、1650°Cで高くなっている。フラクタル次元の焼成温度による変化は $q$ 値で異なる挙動を示し、細孔径分布の変化と強い相関があることが解る。フラクタル次元は気孔の形状や個数などによる複雑さの度合いを示すもので、焼結による気孔の合体・成長の過程を示していると考えられる<sup>1)</sup>。今後、より広い温度範囲でのデータを収集してフラクタル次元の内容を究明したい。

**4まとめ**

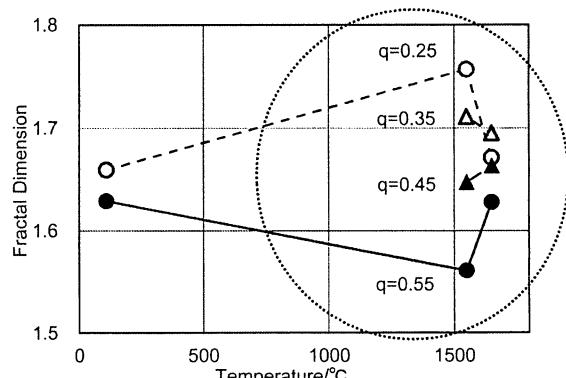
れんがの焼結性の定量的評価の一手法として、フラクタル解析の導入を検討した。フラクタル解析は従来の定性的判断の定量化に有益な手法となり得る可能性を秘めている。

**謝辞**

この書面をお借りして国立農業研究機構畜産草地研究所 佐々木寛幸氏に御礼申し上げる。

**文献**

- 1) 土成昭弘, 保木井利之, 下林 修, 金岡千嘉男 Journal of the Ceramics Society of Japan 100 [2] 2003-2007 (1992).

Fig. 3 Fractal dimension and  $q$  value.

**概要**

第29回年次学術講演会（平成28年4月20日～21日開催）

**(19) 一軸拘束下における熱膨張応力挙動**

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○岡 完 松浦 治 武内修治 隠明寺準治 高長茂幸

**Thermal Expansion Stress Behavior of Burned Bricks under Monoaxial Restraint**

Matoo OKA, Osamu MATSUURA, Shuji TAKEUCHI, Junji OMMYOJI and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

耐火れんがは構造体挙動として、れんが間の目地幅が少ないと剥離損傷、また、目地幅が大きいと目地先行溶損や地金指しを誘起する事が知られている。しかし、膨張係数の設計については、経験的判断に基づいて行われているのが実情である。

今回、れんがの破壊に関する知見を得る為、一軸拘束下における熱膨張応力を評価した。

**2 実験**

図1に試験装置を示す。試料を一軸拘束し、 $6^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $\text{Rt} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ )、 $4^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $1000 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ ) で昇温して、発生熱膨張応力を測定した。

初期荷重は、0.2MPaとした。

試料は市販の焼成れんがマグネシア、マグネシアークロム、アルミナ、ローラーの4種を選択した。

**3 結果と考察**

Table 1 Maximum stress and temperature

	(°C)	(MPa)
Magnesia	1177	36.1
Magnesia-Chrome	1323	30.3
Alumina	1061	16.7
Roseki	1040	6.9

測定結果を図2に、ピーク値を表1に示す。

熱膨張応力の最大値は、酸性れんがは小さく、塩基性れんがは大きく、中性れんがは、その中間となり、その温度も高温側に移行している。

また、貯蔵エネルギーも塩基性れんがは大きく、酸性れんがは小さく、中性れんがはその中間となる。そして、測定後の試料観測よりいずれも貯蔵エネルギーはクリープ変形により開放されていることが解った。

これらの挙動は熱膨張率、弾性率<sup>1)</sup>と相関関係がある。

**4 まとめ**

今回の試験により得られた熱膨張応力挙動は、経験的知見とも一致している。

今後、試験種・個数を増やし他物性との関連も含めて熱膨張応力曲線の標準化を進めて行きたい。

**文献**

1) 一般財団法人 岡山セラミックス技術振興財団 「耐火材料物性データベース」

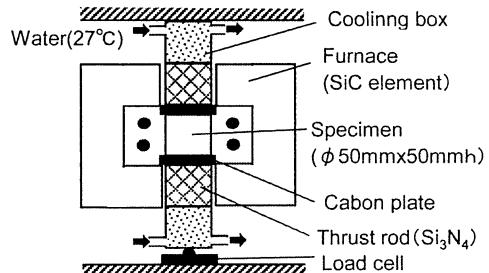


Fig. 1 Schematic drawing of experimental apparatus.

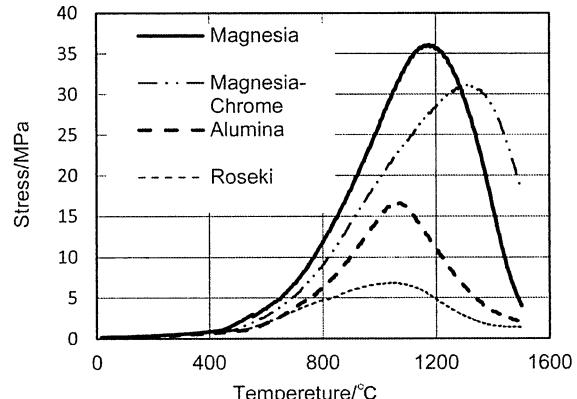


Fig. 2 Thermal stress curves.

**概要**

第29回年次学術講演会（平成28年4月20日～21日開催）

**(25) MgO-CれんがへのMgB<sub>2</sub>の添加効果**

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○田中博章 星山泰宏 高長茂幸

**The Effect of Additives as MgB<sub>2</sub> in MgO-C Bricks**

Hiroaki TANAKA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

MgB<sub>2</sub>はCO雰囲気下で高温反応してMgOやB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成やCの析出により組織を緻密化し、強度改善に効果があることが分かった<sup>1)</sup>。そこで今回、MgO-CれんがにMgB<sub>2</sub>を添加し、耐食性や耐スポーリング性などの特性を評価した。

**2 実験方法**

合成したMgB<sub>2</sub>（以降〈合成MB〉と記す）<sup>2)</sup>を表1に示すMgO-Cれんがに添加した。これをフェノール樹脂とともによく混練し、フリクションプレスで成形し、250°Cで5h熱処理した。熱処理後の成形体から試験片を切り出して回転浸食試験、溶銑浸漬試験を実施した。また、カーボンブリーズに埋設して所定の温度で10hr焼成し、見掛け孔率、曲げ強さを測定した。

**3 実験結果**

図1に溶銑浸漬試験前後の弾性率を示す。〈合成MB〉の添加に伴い弾性率が大きくなつたが、いずれも亀裂が認められなかつた。また、〈合成MB〉の添加により溶銑浸漬後に高い弾性率を維持しており、熱衝撃が付加されてもより強固な組織を維持していたと考えられる。

図2に回転浸食試験による溶損量を示す。〈合成MB〉を添加することにより溶損量が減少したが、0.5, 2mass%ともに同じ溶損量であった。〈合成MB〉から生じるMg蒸気が稼働面で酸化凝縮してスラグに対する保護効果を発揮したため添加量によらない耐食性向上効果を示したのではないかと考えられる。

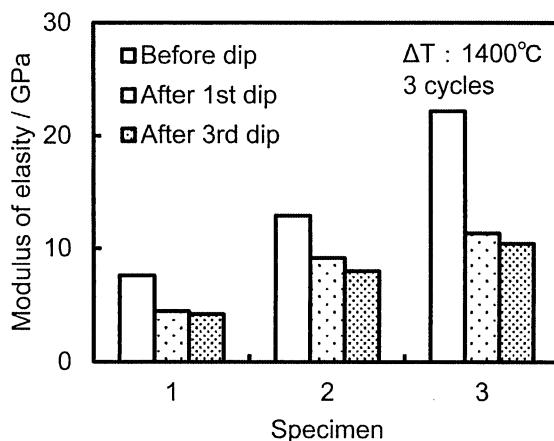


Fig. 1 Result of spalling test.

Table 1 Composition and properties of MgO-C bricks

	No. 1	No. 2	No. 3
Composition / mass%			
Fused magnesia	80	80	80
Flake graphite	20	20	20
<Synthesized MB>	ex. 0.5	ex. 2	
Properties			
Apparent porosity / %	2.1	3.0	3.1
Bulk density / g·cm <sup>-3</sup>	2.94	2.93	2.91

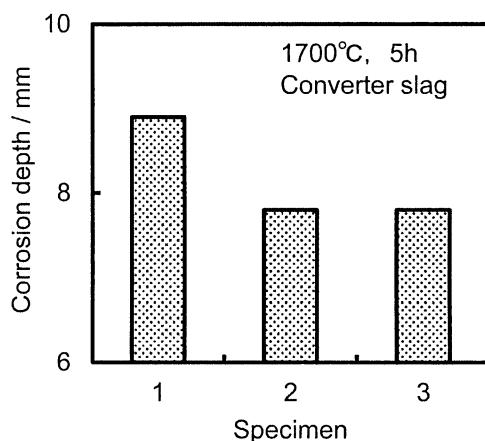


Fig. 2 Result of slag corrosion test.

**4 まとめ**

MgB<sub>2</sub>の添加により耐熱衝撃性が損なわれずに耐食性が向上することが確認された。CO雰囲気下での高温反応による生成物による組織改善やスラグに対する保護効果があるためと考えられる。

**文献**

1) 田中博章, 星山泰宏, 高長茂幸: 耐火物, 67 [3] 162 (2015).

2) 田中博章, 星山泰宏, 高長茂幸: 耐火物, 66 [3] 157 (2014).

## (30) レーザーフラッシュ法による耐火物の熱伝導率測定2 (アルミナ質れんが)

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○武内修治 岡 完 高長茂幸

**Thermal Conductivity Measurement of Refractory by Laser Flash Method 2 (Alumina Brick)**

Shuji TAKEUCHI, Matoo OKA and Shigeyuki TAKANAGA

### 1 緒言

耐火物の熱伝導率の測定には、主に熱線法および熱流法が用いられるが、試料の導電性の有無や試料加工、測定温度などの制限が存在する。

一方、レーザーフラッシュ法（以下：LFM）では、導電性の有無などに関係なく測定が可能である。しかし、粗粒を有する耐火物の場合、小さい試料での測定がサンプリング誤差の観点からネックとなり測定手法として採用されていないのが現状である。

そこで、昨年度トップ粒度1.7mm程度のアルミナ質れんがにおいて、LFMでの耐火物の熱伝導率測定の有用性を調査し良好な結果が得られた。本報告では、トップ粒度を3.0mm、5.0mm程度に増大させたアルミナ質れんがにおいてLFMでの耐火物の熱伝導率測定の有用性を調査したので報告する。

### 2 実験方法

トップ粒度がそれぞれ3.0mm、5.0mm程度のアルミナ質れんがを入手し同材質において、熱線法とLFMにおける熱伝導率を比較した。

熱線法はJIS R 2252-1に沿った直交法にて実施、LFMは $\phi 25\text{mm} \times 5\text{ mm}$ 及び $\phi 25\text{mm} \times 3\text{ mm}$ の試料形状にて、常温から1000°Cまで200°C毎の熱伝導率測定を実施し比較検討した。

### 3 結果

図1に熱伝導率測定結果を示す。この結果からわかるように熱線法、LFM共にはほぼ同等な値を示しており試料厚み3 mmの LFM測定の場合、熱線法との相関係数はトップ粒度3.0mm及び5.0mmにおいて0.99以上となる。また、試料厚みは5 mmより3 mmの方がより熱線法と同等な値を示した。これは、試料厚み3 mmの方がレーザー照射背面の温度上昇が大きくより精度の高い測定が可能なためと考えられる。

### 4 まとめ

LFMにおいてアルミナ質れんがの熱伝導率測定を実施した結果、トップ粒度5.0mm程度のれんが試料でも熱線法と同等の値が得られた。また、測定面の温度上昇の関係から試料厚さ3 mmの方が良好な結果が得られた。

これらのことから、アルミナ質れんがへのLFMの適用の可能性は高いことが明らかとなった。

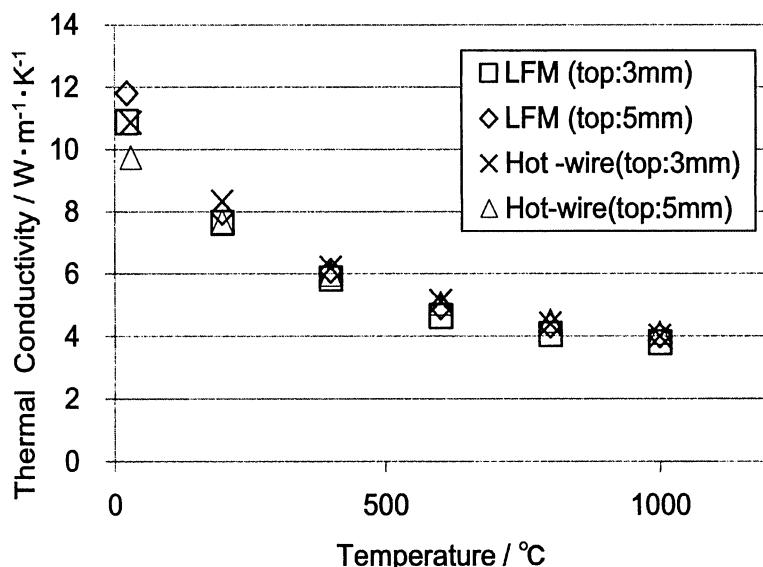


Fig. 1 Thermal conductivity results (LFM : t=3mm).

**概要**

第29回年次学術講演会（平成28年4月20日～21日開催）

**(31)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 材質の高温における緻密化**

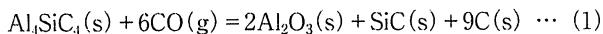
(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏 高長茂幸

**Densification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  Material at High Temperature**

Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

耐火物の新規合成原料探索の一環として複合炭化物の検討を進めており、 $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}$ 系において比較的安定な化合物 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ に注目している。これまでの検討から、炭素含有耐火物に $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を添加すると高温で(1)式の反応が進行し、金属 $\text{Al}$ や $\text{SiC}$ を添加した場合より大きな緻密化効果が得られ、多量に配合すると非常に緻密で特異な組織が形成されることがわかっている<sup>1)</sup>。



本研究では、炭素原料を含まない材質に $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を多量に組み合わせた $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 材質を考案し、高温における組織変化について検討を行った。

**2 実験方法**

高温で $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の反応が進行した際に緻密な組織が形成されることを意図し、マトリックスの大部分が $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ から成る材質を作製した。表1の配合物を混練して150MPaで成形後、250°Cで加熱してフェノール樹脂を硬化させ、供試試料とした。試料を炭素粉末中で焼成して $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の反応を進行させ、鉱物組成および微構造をXRD、SEM-EDSを用いて解析した。

**3 結果**

図1に焼成後の見掛け気孔率を示す（保持時間0hには参考値として焼成前の値を表示）。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 材質（No.1）は2h焼成の時点で既に緻密化が進行しており、保持時間の延長と共に気孔率が減少している。1500°C-20h焼成後の見掛け気孔率は7.5%となり、比較として作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材質（No.2）の約1/3に達しており、高温下において緻密な組織が形成されることがわかった。

図2に緻密化したマトリックスのSEM写真を示す。焼成前に空隙であった箇所は反応生成物で密に充填されており、1μm以下の鱗片状粒子が折り重なったように見える箇所（ $\text{SiC}+\text{C}$ ）と、数μm以上の緻密な粒子（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）とが密着するように交互に分布している。化学分析の結果、緻密化した試料の炭素量は10.1%と求まり、焼成前の1.4倍に増大した。(1)式の反応によって組織中に遊離炭素が生成したものと推定される。

**4 まとめ**

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を多く含有させた $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 材質は高温下で $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}$ -C質の緻密な組織を形成する。使用中に炭素が生成して炭素含有材質へと変化する自己形成型の炭素導入法と言え、新たな材質設計手法として注目される。

**文献**

- 1) 星山泰宏、高長茂幸：耐火物、66 [8] 381-384 (2014).

Table 1 Composition of sample

	(mass%)	
No.	1	2
Fused alumina	—1mm	75
	—75μm	—25
$\text{Al}_4\text{SiC}_4$	—20μm	25
Phenol resin (novolak)	ex.2.7	—
Hexamethylenetetramine	ex.0.27	—

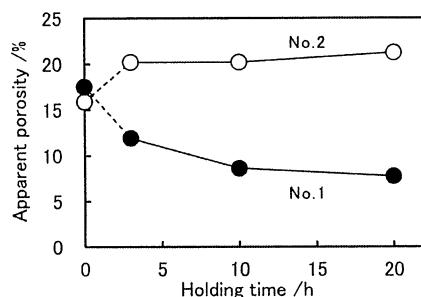


Fig. 1 Apparent porosity of samples after heating at 1500°C.



Fig. 2 SEM image of sample No. 1 after heating at 1500°C for 20h.

## (32) 炭化物の酸化反応による炭素-炭化物-酸化物系複合材料の封孔

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○前田朋之 西川智洋 星山泰宏 高長茂幸

(株)榎本機工

榎本良夫 榎本すみれ

### Sealing Hole of the Carbon/Carbide/Oxide Composites by Oxidation Reaction of Carbide

Tomoyuki MAEDA, Tomohiro NISHIKAWA, Yasuhiro HOSHIYAMA, Shigeyuki TAKANAGA,  
Yoshio ENOMOTO and Sumire ENOMOTO

#### 1 緒言

カーボンブラックの様な非晶質炭素は鱗状黒鉛と比較して低い熱伝導率を有することから、現在れんがに使用されている鱗状黒鉛を可能な限りカーボンブラックで置換することで、炉体は断熱構造体となる。断熱構造体となった炉体は、熱ロスが低くなり、資源、環境、エネルギーさらに、鋼材品質の向上につながる。これまでに鱗状黒鉛以外の炭素源を用いた報告例は炭素含有量がシングルパーセントの低カーボンれんがであり、それ以上の含有量の報告例は少ない。これは、非結晶性の炭素源を用いると、①多量置換によって高気孔率化する、②耐酸化性が低下する、などの問題点が生じるためである。

炭化物はCOガス雰囲気下において、炭素の酸化防止効果の他に、体積膨張に伴う気孔率の低減効果が示唆されている。非晶質炭素と炭化物の共存は上述の問題点を改善でき、非晶質炭素の多量添加が可能となる。しかし、炭化物の酸化防止や耐酸化性への効果の知見は多いが、体積膨張による気孔率低減の詳細な検討例は少なく、気孔率の低減効果の程度は不明確である。本研究では、炭化物添加による気孔率の低減効果を把握するために、低カーボン系複合材に炭化物を添加し、熱処理前後の重量および気孔率等の変化から封孔効果について検討した。

#### 2 実験方法

炭化物にはTiC、ZrC、B<sub>4</sub>C、SiCおよびAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>、炭素に非結晶性である木質炭素を用いて、MgO / C / Carbide=91.6 / 3.7 / 4.6（重量比）に調整し、3mass%のフェノール樹脂を加えてアリッヒミキサーで十分に混練した。混合試料はサーボモーター駆動スクリュープレスにより150MPaの一軸加圧で25×25×120mmに成形した。成形・乾燥後の試料を25mm角に切断した。加工後試料は400-1400°C、4時間、炭素粉末中で熱処理した。各炭化物の封孔効果は、熱処理後の外観、残存膨張率、重量変化、見掛け気孔率および鉱物相変化から評価した。

#### 3 結果および考察

図1に熱処理後の重量変化率を示す。TiC添加は400°C(O<sub>2</sub>雰囲気下におけるTiCの酸化開始温度)以上の熱処理で大きな亀裂が発生し、ZrCは800°C(O<sub>2</sub>雰囲気下におけるZrCの酸化開始温度)以上の熱処理で粉化したため評価が困難となった。また、亀裂や粉化のない炭化物添加での重量増加はO<sub>2</sub>雰囲気中での酸化開始温度以上で観察された。以上の結果から、炭化物添加による封孔効果はO<sub>2</sub>雰囲気下での酸化開始温度で発現する可能性が高い。

また、TiCとZrCの酸化反応は表面反応が律速であるのに対し、その他の炭化物は酸素の拡散が律速である。この特性と形状維持の有無の結果から、酸化に伴う体積膨張は封孔効果の他に膨張応力源にもなると推測される。

#### 4まとめ

①炭化物添加による封孔効果はCO雰囲気下であってもO<sub>2</sub>雰囲気での酸化開始温度で発現する可能性が高い。

②炭化物の酸化反応に伴う体積膨張は封孔効果の他に膨張応力源となる可能性がある。

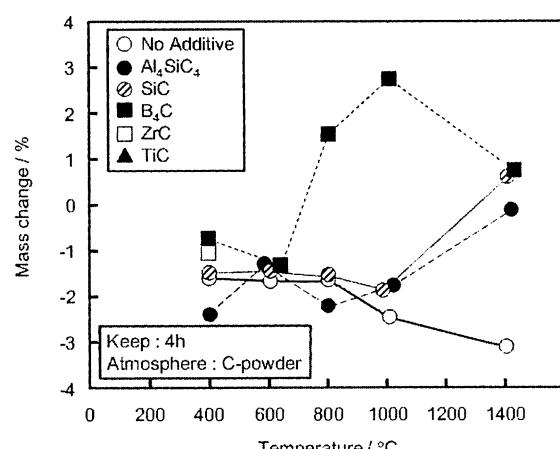


Fig. 1 Mass change of samples.

## Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 材質の高温における緻密組織形成

(一財) 岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏 高長茂幸

Dense-texture Formation of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> Material at High Temperature

Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

### 1 緒言

高温材料用の新規原料として期待される複合炭化物 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>について、耐火物への有効な適用手法を提示することを目的として応用研究を進めている。これまでの検討によって、炭素含有耐火物に Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を添加すると、高温下で気孔率が低下し、その緻密化効果は金属 Al や SiC を添加した場合よりも大きくなることがわかっている<sup>1,2)</sup>。これらの緻密化効果は、高温下で Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>から Al を含むガスが発生して耐火物中の空隙に拡散し、CO ガスと反応して再び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と炭素として凝縮する蒸発凝縮反応によってもたらされると推定され、図 1 に示すような反応機構モデルを提唱している<sup>3)</sup>。その全反応式は(1)式で表され、素反応に相当する蒸発および凝縮の反応式は(2)～(5)式で与えられる<sup>3)</sup>。

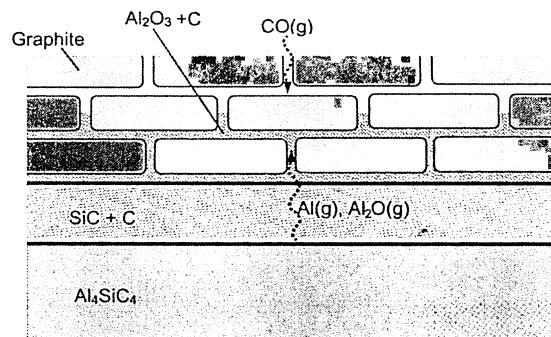
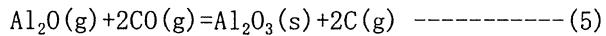
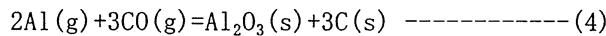
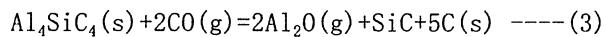
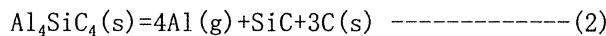
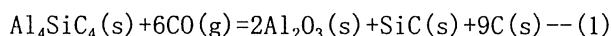


Fig.1 Schematic model of reaction mechanism of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> in carbon containing refractory at high temperature.

本シリーズでは、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>が有する優れた緻密化効果を最大限に利用し、従来にはない緻密な耐火物組織を形成させることを意図して、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を多量に配合した材質について検討している。これまでに、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を添加物ではなく主成分として扱う手法を考案し、マトリックス部の大部分が Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粉末と鱗状黒鉛からなる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C 材質について、緻密化反応による組織変化を解析した。その結果、加熱時間とともに(1)式の反応が進行して、容積変化を伴わずに気孔率が低下し、緻密な組織が形成されることを確認した（図 2）<sup>4,5)</sup>。

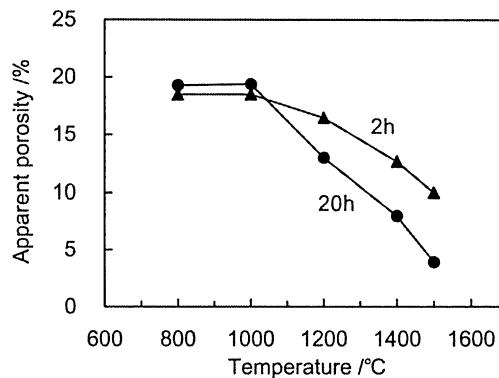


Fig.2 Apparent porosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C material after heating at 1500°C in reducing atmosphere.

また、炭素原料を含まない材質に  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を主成分として組み合わせる手法を考案し、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{SiC}_4$  材質について検討を行った。その結果、高温の CO 霧囲気下で  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の反応が進行することで、組織中に炭素が生成して  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC}-\text{C}$  質の緻密な組織が形成されることを確認した(図3, 図4)<sup>6)</sup>。高温下で内部に炭素が生成して炭素含有材質へと変化する、自己形成型の炭素導入法と言え、反応の進行度合いの制御によって傾斜材料ともなりうる、これまでにない新しい材質設計手法として提案している。

本研究では、このような  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の特徴をより一層明確に発現させる構成として、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  単味の材質について検討を行い、高温反応によって形成される組織について調査した。

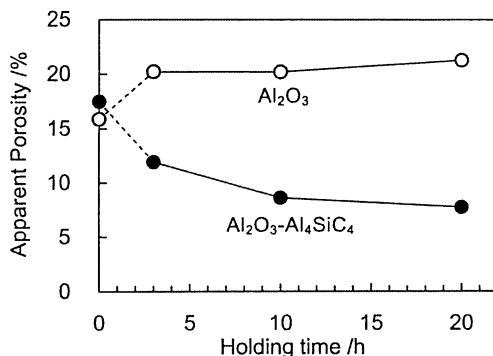


Fig.3 Apparent porosity of  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{SiC}_4$  brick after heating at 1500°C in the reducing atmosphere.

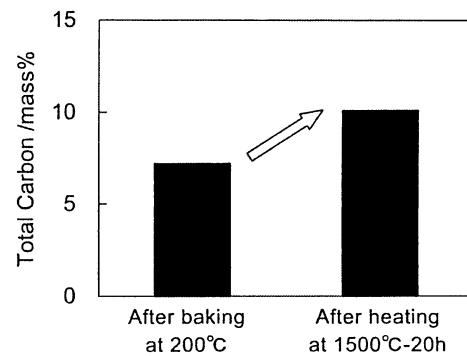


Fig.4 Carbon increase on  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{SiC}_4$  brick by heating in the reducing atmosphere.

## 2 実験方法

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粉末は、金属 Al 粉末 (-200M), Si 粉末 (-325M), 鱗状黒鉛（純度 99mass%, -100M）を原料として理論組成に配合したものをボールミルで 10h 乾式混合し、得られた粉末を黒鉛るつぼ中、Ar 霧囲気下で 1700°C-5h の焼成を行う方法で作製した。焼成後の粉末を再びボールミルで 10h 乾式粉碎して 30 μm 以下(平均約 10 μm)の粒度とし、供試原料とした。粉末 X 線回折で確認した作製粉末の結晶相はほぼ  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の単相であったが、ごく僅かに黒鉛を随伴していた。

作製した  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  材質の構成内容を表 1 に示す。フェノール樹脂は分散性を高めるためにエタノールで希釈して使用した。配合物を混合、混練の後に、150MPa の一軸加圧によって φ 20 × 10mm 形状のブリケットに成形し、200°C-10h の熱処理を行った。作製した試料の一般物性は、かさ比重が 1.78、見掛気孔率が 37.9% であった。

作製した試料を、主に鉄鋼用耐火物の実炉使用時の霧囲気を想定して炭素粉末中で焼成した。焼成は、黒鉛粉末に埋設した状態で行い、昇温速度を 10°C/min とし、所定の温度で保持した後に炉

Table 1 Composition and properties of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  briquette sample

Composition /mass%	$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -30μm Phenol resin Hexamethylenetetramine	100 ex.1 ex.0.1
Property	Apparent porosity /% Bulk density /g · cm <sup>-3</sup> Apparent density/g · cm <sup>-3</sup>	37.9 1.78 2.86

内で放冷する条件で実施した。実炉で長期間使用した場合の反応を推測するために、20h 保持時する長時間焼成を行った。焼成前後の重量変化、焼成後の見掛け気孔率、かさ比重、見掛け比重、鉱物組成を測定した。一般物性はアルキメデス法によって焼成後のブリケット試料をそのまま測定し、鉱物組成の同定は粉末X線回折法によって実施した。また焼成後の試料にエポキシ樹脂を真空含浸して硬化させ、鏡面研磨した後に、走査電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析装置(SEM-EDS)を用いて微構造の観察を行った。

### 3 結果および考察

図5に $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 材質を20h還元焼成した際の重量変化を示す。いずれの温度でも重量が増加しており、特に1200°C以上では20%を超える重量増加が認められる。重量増加を伴う(1)式の反応が進行しているものと推測される。高温域の挙動を見ると、1400°Cで重量増加率が最大となり1500°Cでは減少に転じている。このことは、1400°Cよりも1500°Cの方が(1)式の反応の進行度合いが小さかったことを示している。これまでの検討では温度が高くなるほど重量が増加する傾向が見られたが、本研究の $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 単味材料では1400°Cで極大を示しており、異なる点として注目される。

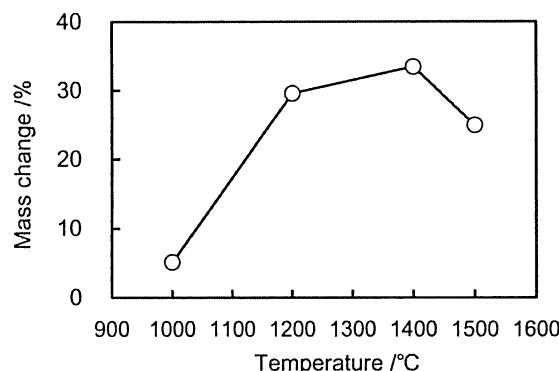


Fig.5 Mass change by heating in the reducing atmosphere.

図6～8に20h還元焼成後の見掛け気孔率、かさ比重、見掛け比重を示す。かさ比重は重量増加と同じ挙動を示しており、(1)式の緻密化反応の進行度合いに応じて密度が高くなっていることがわかる。一方、見掛け気孔率は温度が高くなるほど低下して、1500°Cが最も低い値を示した。この傾向は重量増加率やかさ比重の結果と一見矛盾しているように見えるが、見掛け比重を見ると1500°Cにおいて最も大きな傾きで低下していることから、密閉気孔が生成している可能性が考えられる。密閉気孔が生成するとその気孔にはCOガスは供給されなくなるので、(1)式の反応が進まなくなると考えられ、反応の進行度合いが低くなつて重量増加とかさ比重が減少に転じる可能性がある。

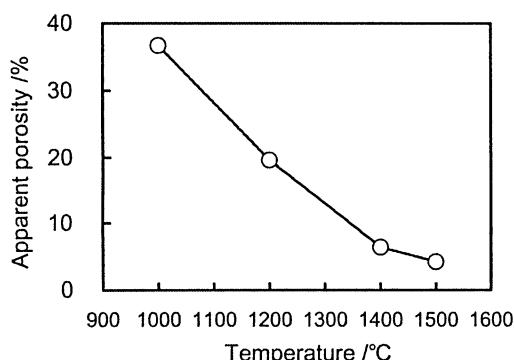


Fig.6 Apparent porosity after heating for 20 hours.

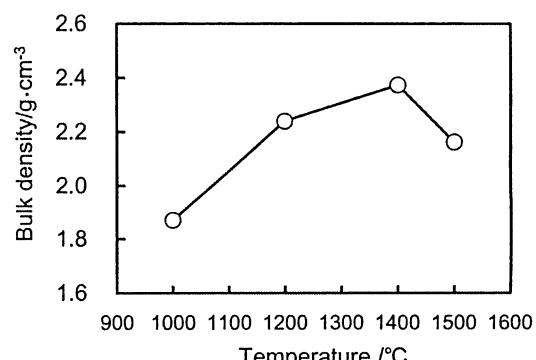


Fig.7 Bulk density after heating for 20 hours.

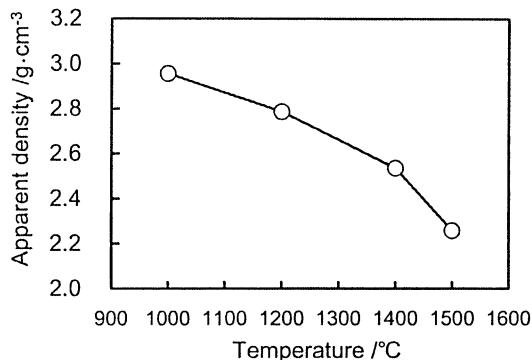


Fig.8 Apparent density after heating for 20 hours.

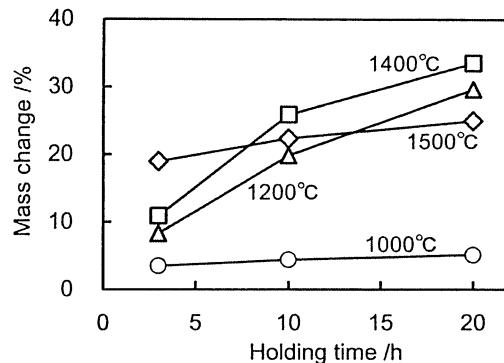


Fig.9 Mass change by heating.

図9に還元焼成の保持時間を変化させたときの重量変化を示す。1200°Cおよび1400°Cでは時間とともに徐々に重量が増加しているが、1500°Cでは3h保持ですでに20mass%の大きな重量増が見られ、反応が急激に進行していることがわかる。その後保持時間を延長しても重量はあまり増加していない。これらの結果から、1500°Cでは急激な緻密化反応によって初期に密閉気孔が形成され、その後は反応があまり進行せずに停滞していることが考えられる。

図10に20h還元焼成後の粉末X線回折パターンを示す。焼成温度が1200°Cおよび1400°Cでは $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ のピーク高さが低くなっているが、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ が反応して減少している様子がわかる。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の減少に伴って $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{C}$ の生成が認められ、(1)式の反応が進行していることが確認される。1500°Cになると $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は更に減少しているが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の生成量は少なく、これまで見られなかった $\text{Al}_1\text{OC}$ の生成が認められる。それに伴って $\text{SiC}$ 、 $\text{C}$ の生成量も増大しており、(6)式の反応が進行したものと推測される。



前述のように1500°Cでは密閉気孔が形成された可能性があり、その場合には組織内部へのCOガスの供給速度が低下して、(1)式とともに(6)式の反応も並行して進行したと考えられる。(6)式の反応は析出する炭素の量が(1)式の2/9であり、緻密化効果は小さくなると考えられる。

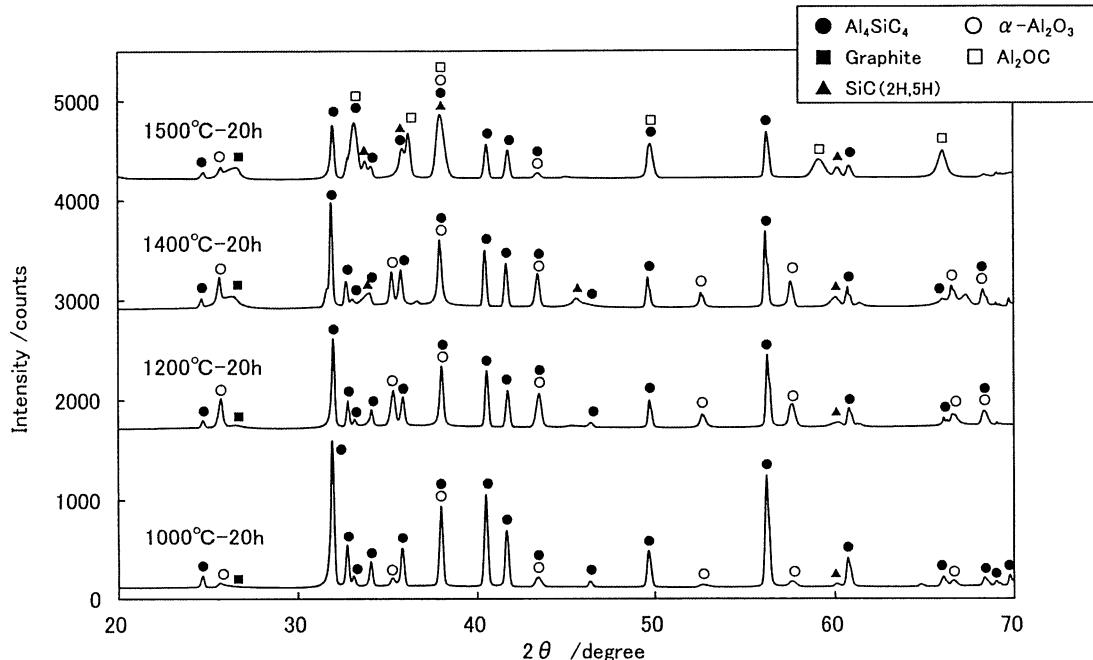


Fig.10 Mineral composition of the briquette samples after heating in the reducing atmosphere.

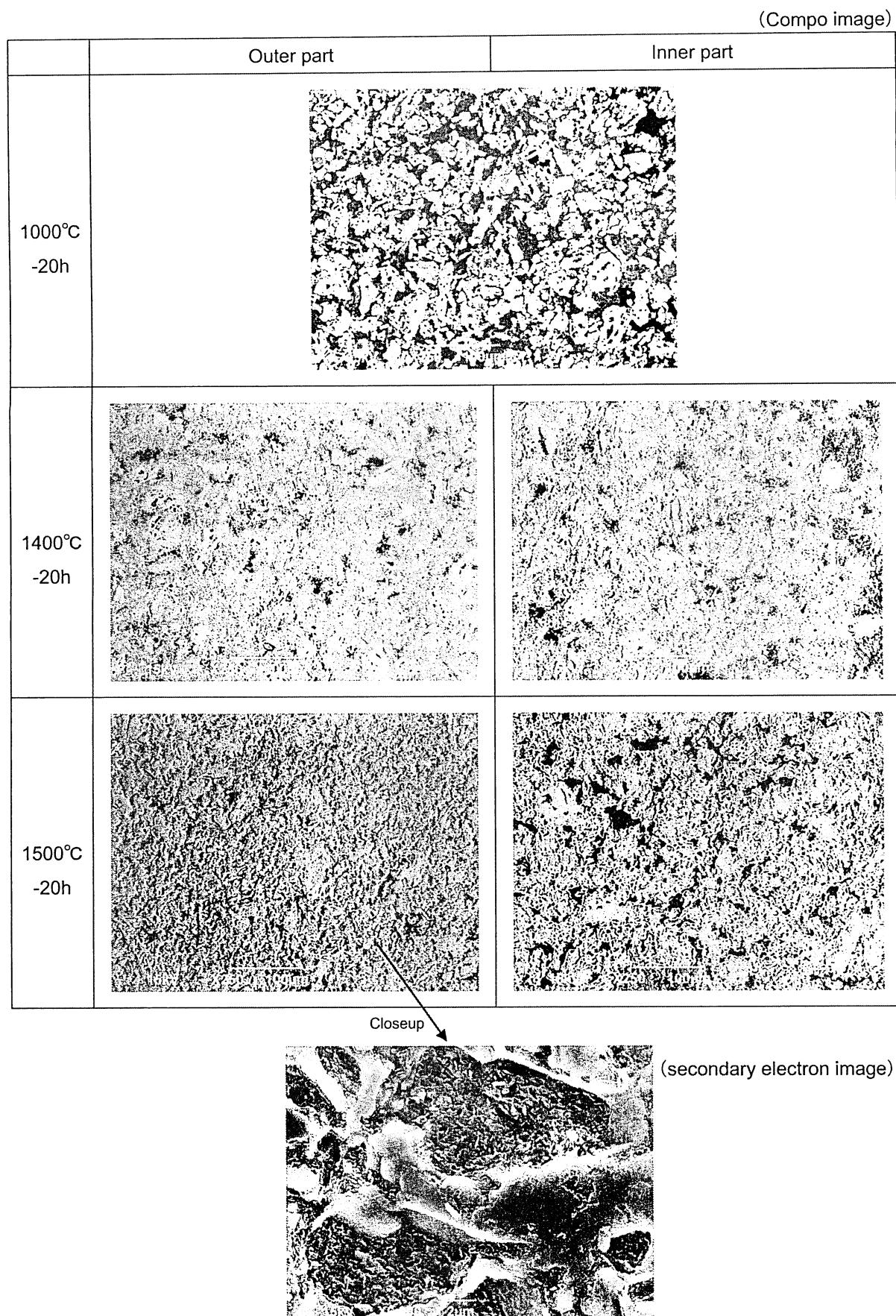


Fig.11 SEM images of the briquette samples after heating in the reducing atmosphere.

図11に20h還元焼成後の電子顕微鏡写真を示す。1000°Cではまだ反応があまり進んでいないため  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子がほぼ原形のまま分布しており、粒子間には気孔（輝度の低い領域）が多数存在している。これが1400°Cになると、緻密化反応が進行して空隙を反応生成物が充填し、気孔が大幅に減少している様子が観察される。それに伴って元々存在していた  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の粒子形態が判別しにくい状態となっており、反応によって組織が大きく変化していることがわかる。図11中には作製した試料の外周部と中心部の組織を示しているが、1400°Cでは両者に大きな違いはなく、ほぼ均等に緻密化が進行している様子が観察される。

一方1500°Cでは、外周部（厚み約3mm）は非常に緻密な組織となっているものの、中心部では気孔が多く存在しており、あまり緻密化していない。前述の図5～10における考察と合わせて考えると、1500°Cでは  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の反応が急激に進行して外周部が先行的に緻密な状態となり、内部へのCOガス供給（ガス拡散）が困難となったために、中心部では(1)式の反応速度が低下するとともに(6)式の反応が並行して進行し、十分に緻密化しなかったことが推測される。

これらの結果から、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を多量に使用して内部まで均等に緻密化させようとする場合には、高すぎる焼成温度は望ましくなく、最適な温度が存在することが明らかとなった。また言い換えると、高温焼成によって  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の反応を急激に進行させることによって、表面部のみが緻密化した多孔質材料を得ることができることも確認された。

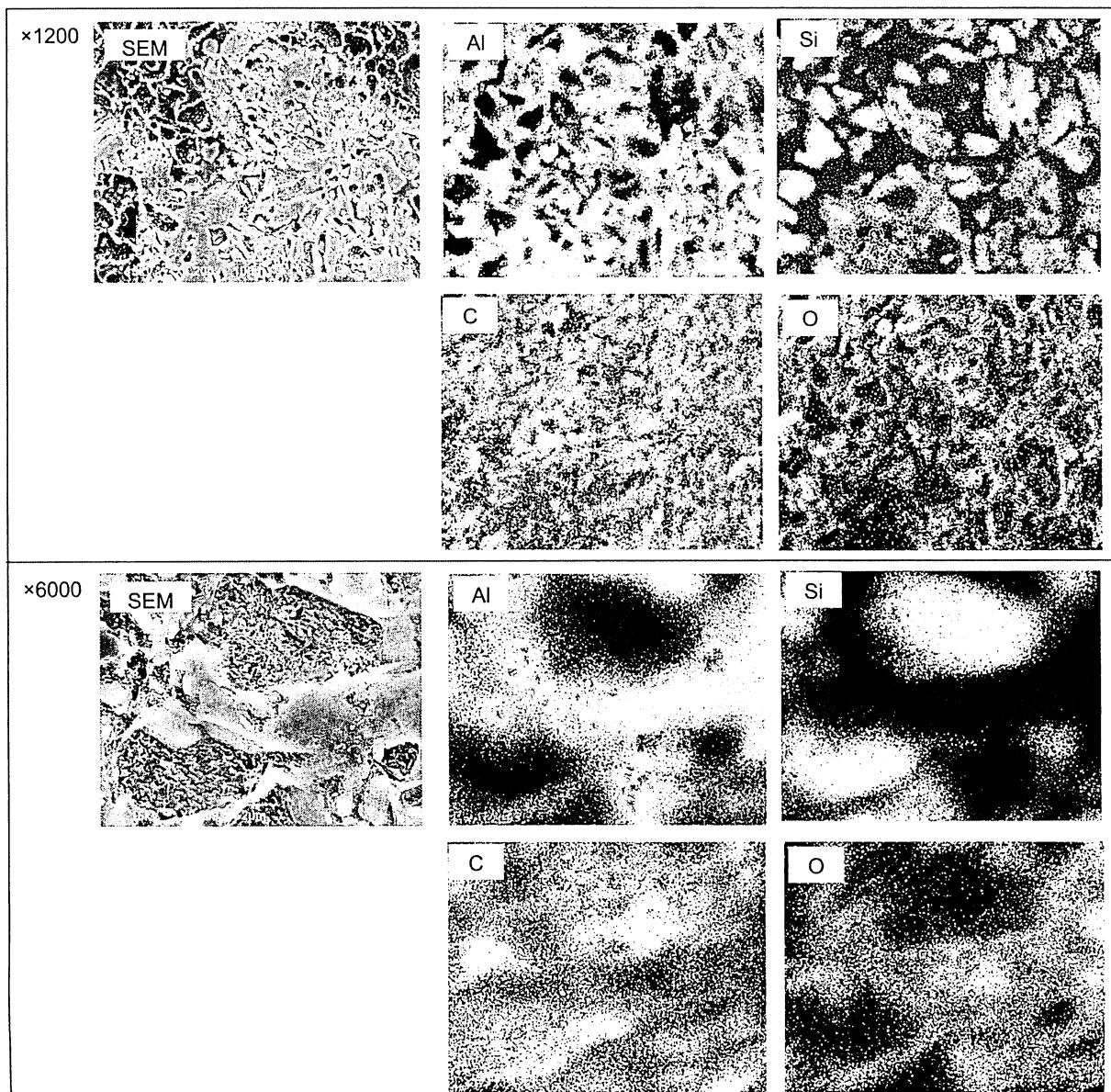


Fig.12 Element mapping results of the briquette sample after heating at 1500°C for 20 hours.

図11中に示した1500°C外周部の拡大写真をみると、数μm以下の微小な粒子からなる反応生成物が組織全体をくまなく充填している様子が観察される。これらの微小な粒子群は、数μm以下の平滑で緻密な粒子と、非常に小さい鱗片状粒子が折り重なった領域とからなっていることがわかる。微小な鱗片状粒子は厚みが数十nm以下と観察され、ナノサイズの粒子群からなる組織が形成されている。この微小鱗片が積層している領域は輪郭が比較的明瞭であり、その領域の大きさからも、元々Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子が存在していた箇所であることが推察される。

反応によって形成された緻密組織の構成内容を把握するために、EDSを用いて元素マッピングを行った。結果を図12に示す。1200倍の画像を見ると、未反応のAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子にはAl、Siが共存していることがわかる。一方、反応が進んでいる箇所ではAlとSiの分布は一致しておらず、全体としてAlの方が広範囲に細かく分布していて、Siは30～数μmの大粒子形状で分布している。Oも広範囲に細かく分布しており、Siが存在する領域の外側を充填するように分布していることがわかる。これらのことから、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子内部から周辺へとAlが拡散移動して、粒子外周部で凝縮反応が生じたことが推測される。

6000倍に拡大したマッピング像を見ると、AlとSiの分布はほぼ反転していて、Alがより広範囲に分布している。微小な鱗片状粒子が積層している領域は主にSiとCから構成されており、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子が存在していた箇所から(2)(3)式によってAlが抜け出てSiCとCとが取り残された箇所であることが強く示唆される。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子から拡散移動したAlは周辺でOと共に存する形で分布しており、そこではOに濃淡が見られることから、O濃度が高い箇所がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として、O濃度が低くCも共存している箇所がAl<sub>2</sub>OCとして析出している可能性が考えられる。

以上より、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>単味材質においても、高温でAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の反応が進行することでAlの拡散移動とCOガスとの反応が進行し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>OC-)SiC-C質の緻密な組織が形成されることがわかった。COが存在する高温下で組織中に炭素が生成して炭素含有材質へと変化する自己形成型の炭素導入法であり、焼成温度を制御することで内部まで均一に緻密化した材料と、表面が緻密で内部が多孔質の材料とを作り分けることができる。また温度勾配のある使用環境では、高温部が緻密で低温部は多孔質となる傾斜材料へと自己変化することも推定される。

#### 4 結言

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を主成分として使用する試みとして、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粉末単味材質の高温における組織変化を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) COガスと反応することでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>OC-)SiC-C質の緻密な組織が形成され、炭素含有材質に変化する。
- (2) 内部まで均等に緻密化させる場合には最適な焼成温度が存在し、本研究では1200～1400°Cであった。
- (3) 1500°Cでは表層が緻密で内部が多孔質となり、内部ではCOの供給不足によってAl<sub>2</sub>OCが生成する。

COが存在する高温下で炭素含有材質へと変化する自己形成型の炭素導入法と言え、焼成温度を制御することで緻密体と多孔質材料とを作り分けることもできる。また温度勾配のある使用環境では、高温部が緻密で低温部は多孔質となる傾斜材料へと自己変化することも推定され、新しい材質設計手法として応用が期待される。

#### 文献

- 1) 星山泰宏、隱明寺準治、山口明良：耐火物、60[10] 540-548 (2008).
- 2) 星山泰宏、隱明寺準治、山口明良：耐火物、61[6] 290-294 (2009).
- 3) 星山泰宏、山口明良、隱明寺準治：耐火物、61[10] 548-555 (2009).
- 4) 星山泰宏、高長茂幸：耐火物、66[8] 381-384 (2014).
- 5) 平成23年度文部科学省補助事業成果報告書「耐火物を始めとする高温材料の高度化技術の開発」、岡山セラミックス技術振興財団 (2012) pp13-22.
- 6) 平成25年度文部科学省補助事業成果報告書「耐火物を始めとする高温材料の高度化技術の開発」、一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団 (2014) pp13-20.

2R24

## 高温加圧状態における酸化物と複合炭化物の粒子界面の反応層解析

(一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団) ○西川智洋・前田朋之・星山泰宏・高長茂幸  
(東北大学多元物質科学研究所サステナブル理工学研究センター) 丸岡伸洋・田代公則・塙上洋

**Reaction layer between oxide particle and complex carbide particle on high temperature / Tomohiro Nishikawa, Tomoyuki Maeda, Yasuhiro Hoshiyama, Shigeyuki Takanaga (Okayama Ceramics Research Foundation), Nobuhiro Maruoka, Kiminori Tashiro, Hiroshi Nogami (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) /  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  is a desirable functional additive which led to a pore filling, a reinforcement of thermal strength on carbon-containing refractories. Spark plasma sintering (SPS) was used to simulate an operation circumstance of refractories under high temperature and high pressure. These mixtures were heated at 1773 K under applying pressure of 30 MPa by using SPS technique. We performed analyses of interfacial reaction layers between each particle on  $\text{MgO}/\text{Al}_4\text{SiC}_4$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_4\text{SiC}_4$  under high temperature and high pressure. Analyses of reaction layer of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  on  $\text{MgO}/\text{Al}_4\text{SiC}_4$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_4\text{SiC}_4$  were carried out by using FE-EPMA.**

問合先 : E-mail: nishikaw@optic.or.jp

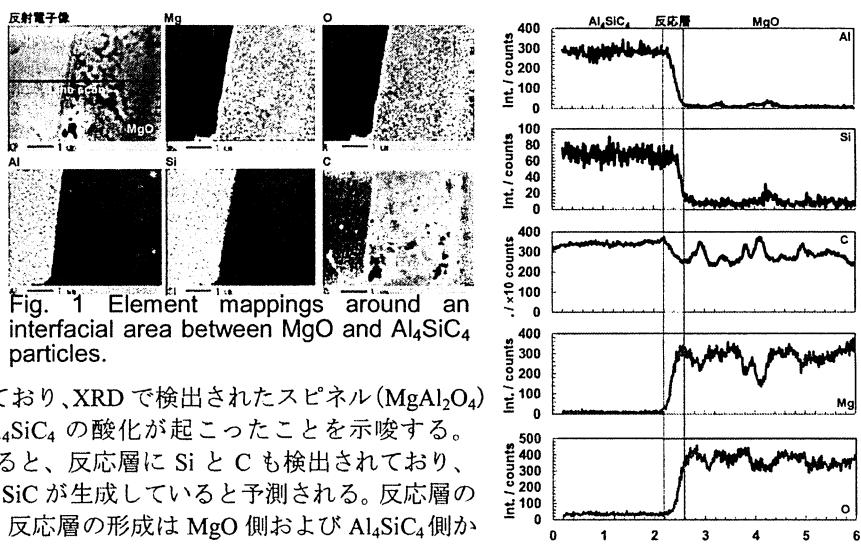
**【緒言】**  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  (Aluminum silicon carbide) は炭素含有耐火物 ( $\text{MgO}$ -C や  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C) の添加剤として組織の緻密化や炭素質の酸化防止効果をもつ機能性添加剤である<sup>1)</sup>。炭素含有耐火物は酸化物や炭素の粒度構成によって密な組織が形成されている。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子が添加された耐火物の組織は、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が雰囲気ガスと反応することによってさらに緻密化が進行する。一方で、耐火物の使用環境である高温高荷重(高圧)下において、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子が酸化物粒子と接した組織内で  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が起こす固-固反応を解析することは、雰囲気ガスによって起こる  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の反応やその過程を考えるうえで興味深い。高温高圧下で酸化物と炭化物 ( $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ ) の固-固反応が起こる可能性について検討した。

放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) は一軸加圧下でパルス電流を通電することによって高温高圧下で金属や酸化物を焼結させる有用な方法である。このメリットを活かして耐火物の使用環境である高温高荷重下を模擬し、主要成分である  $\text{MgO}$  あるいは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の各粒子による  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の粒子表面に形成される反応層を解析した。

**【実験方法】**  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  (平均粒径 10  $\mu\text{m}$ ) は既報のとおりに合成した<sup>2)</sup>。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を  $\text{MgO}$  (99.9%, 約 0.2  $\mu\text{m}$ ) あるいは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.99%, 約 0.2  $\mu\text{m}$ ) と体積比 1:1 でそれぞれ混合した。混合物を  $\phi 20$  mm のカーボン治具に装填し、1773 K (昇温速度 30 K min<sup>-1</sup>) で昇温開始から 30 MPa を印加しながらアルゴン (99.9999%) 気流中で SPS した。得られた焼結体の表面を研削、研磨して X 線回折 (RINT2200, Rigaku) をスキャンスピード 2° min<sup>-1</sup> で 20=5-70° の範囲を測定した。焼結体の切断面を鏡面研磨して  $\text{MgO}/\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の粒子界面近傍の観察および反応層の解析は電界放出型電子プローブマイクロアナライザ (JXA-8530F, JEOL) で行った。

**【結果と考察】** Fig. 1 は  $\text{MgO}/\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の粒子界面近傍の元素マッピングを示した。 $\text{MgO}/\text{Al}_4\text{SiC}_4$  境界に反応層の生成が見られた。

Fig. 2 は反射電子像に示す赤線に対応する線分析を示す。分析距離に応じて、反応層に相当する領域から Al, Si, C の検出量が減衰し、逆に Mg, O の検出量が増加した。反応層に検出



される元素はすべて共存しており、XRD で検出されたスピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) はこの一部と考えられ、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の酸化が起ったことを示唆する。

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の酸化過程を加味すると、反応層に Si と C も検出されており、

XRD では検出されなかった SiC が生成していると予測される。反応層の厚みは約 400 nm であった。反応層の形成は  $\text{MgO}$  側および  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  側からの拡散しやすさ、スピネル生成による相互拡散のアシストなどが考えられる。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_4\text{SiC}_4$  界面の解析は紙面の都合上、当日発表する。

Fig. 2 Line analyses of a vicinity of grain boundary of  $\text{MgO}/\text{Al}_4\text{SiC}_4$ .

1) 山口明良, “炭素含有耐火物-原料から用途・課題まで-”, 岡山セラミックス技術振興財団, (2006) pp. 72.

2) 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 山口明良, 第 72 回原料専門委員会報告集, 耐火物技術協会, (2012) pp. 75-81.

## SiC 被覆炭素粒子の耐酸化性に及ぼす炭素官能基の影響

(一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団) ○前田朋之・西川智洋・星山泰宏・高長茂幸

**Influence of functional group of carbon on oxidation resistance of SiC/C particle / T.Maeda, T.Nishikawa, Y.Hoshiyama, S.Takanaga (Okayama ceramics research foundation) / Polymer and monomer were infiltrated into the carbon. The infiltrated-SiC precursor-carbon systems were heated at 1473-1673 K for 1-2 h in Ar. Oxidation resistance of the SiC-coated-carbons were analyzed by TG-DTA. The functional group of carbon were measured by TPD-MS. In case of infiltrated monomer, functional group of carbon influence oxidation resistance of SiC-coated-carbon. On the other hand, the thick coating isn't affected.**

問合先 : tmaeda@optic.or.jp

**【緒言】**れんが原料として使用される炭素の酸化開始温度は 400-700°C であり、れんが使用温度の約 1500°C と比較して低く、炭素の耐酸化性が問題になることがある。炭素の耐酸化性の向上の方法のひとつとして、炭素粒子の酸化物、炭化物および窒化物等による被覆がある。炭素と被覆膜との接着力は炭素原料が保有する官能基と密接な関係があると示唆されている。本研究では、被覆材に SiC を用いて、炭素の官能基と耐酸化性(接着力)との関係性について検討を行った。

**【実験方法】**炭素源として 2 種のカーボンブラック造粒体および 1000°C で炭化させた木炭を用いた。これら炭素を 100°C-12 時間で乾燥し、SiC 前駆体のポリマーおよび SiO<sub>2</sub> 前駆体のモノマーをそれぞれ含浸した。含浸・乾燥後、270°C、4 時間、大気中で熱処理した。SiC 被膜は、1200°C-1h-Ar 中(ポリマー含浸)および 1400°C-2h-Ar 中(モノマー含浸)でそれぞれ熱処理することで形成させた。熱処理後の SiC 被覆炭素の耐酸化性は、大気中での重量減少開始温度を TG-DTA により測定し、この測定温度を用いて比較した。

また、炭素原料の官能基は TPD-MS 法を用いて分析した。TPD-MS 法とは、乾燥させた粉末を不活性ガス雰囲気下で徐々に加熱し、発生したガスの分子量と発生温度から保有する官能基を推定する手法である。

**【結果】**表 1 に酸化開始温度を示す。ポリマーで被覆させた場合、被覆粒子の耐酸化性は木質炭素が最も低く、2 種のカーボンブラックはほぼ同等であった。それに対して、モノマーで被覆した場合は、3 種の炭素原料間で差が見られ、カーボンブラック-1 > カーボンブラック-2 > 木質炭素の順で高くなった。

表 2 に各炭素原料における TPD-MS の結果を示す。最も耐酸化性が低かった木質炭素は 430°C で m=18(H<sub>2</sub>O)、m=28(CO あるいは N<sub>2</sub>)、m=57(飽和炭化物)、m=91(トルエン)、m=105(エチルトルエン)といった分子量が大きいガスの発生が確認された。また、カーボンブラック-2 においても m=57 のガスの発生が若干確認された。

**【考察】**木質炭素は、炭素骨格の崩壊に起因すると思われる分子量の大きいガスが発生しており、炭素骨格が非常に弱いと推測される。m=57 のガス種はカーボンブラック-2 でも発生していることから、カーボンブラック-2 も炭素骨格が弱い部分を含むと推測される。炭素骨格の強弱とモノマー含浸時の耐酸化性の高低は対応し、被覆炭素粒子の耐酸化性は炭素構造と密接な関係があることが示唆された。

表 1 より、モノマー含浸における被覆炭素の最大重量減少率は 90% 以上であるのに対し、ポリマー含浸時では 50-70% であった。大気中において、炭素は全て CO ガスになるため重量減少率は 100% を示すはずであるが、SiC 被覆炭素ではいずれの条件においても 100% に到達しなかった。この差分を SiC とみなすと、ポリマー含浸では厚く、強固な SiC 被覆膜が形成されていることが推測される。SiC の生成量と、ポリマー含浸時の耐酸化性の結果より(カーボンブラック-1 = カーボンブラック-2 > 木質炭素)、厚く強固な被覆膜が形成された場合は耐酸化性におよぼす官能基の影響は低くなることが示唆された。

**【まとめ】**炭素を SiC で被覆することで耐酸化性は向上し、その耐酸化性は粉碎してもほぼ維持される。また、被覆膜が薄い場合は、炭素骨格に由来する官能基を多く有する炭素原料ほど耐酸化性は低くなるが、被膜が厚くなると官能基の影響は小さくなる。

**Table 1 Oxidation temperature and weight loss of the SiC-coated-carbon systems**

SiC-Precursor (weigh loss)	Carbon black-1		Carbon black-2		Woody carbon	
	granulation	-100μm	granulation	-100μm	grain	-100μm
Polymer	707 °C (65.6%)	707 °C (64.2%)	714 °C (68.8%)	707 °C (69.1%)	606 °C (52.9%)	600 °C (55.1%)
Monomer	721 °C (99.0%)		623 °C (98.7%)		595 °C (91.7%)	

**Table 2 Functional groups of the starting carbon powder**

	Carbon black-1	Carbon black-2	Woody carbon
Functional group	-OH -C=O (-COOH)	-OH -COOH (-C=O) hydrocarbon saturation hydrocarbon saturation	-OH -COOH (-C=O) hydrocarbon saturation Toluene Ethyltoluene

## Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火物の封孔性および特性調査

品川リフラクトリーズ㈱ ○尾形和信 森脇宏治 中村 真 斎藤敬治  
 (一財) 岡山セラミックス技術振興財団 西川智洋 星山泰宏 高長茂幸

### Microstructural Densification of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-Added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Refractory and Their Characterizations

Kazunobu OGATA, Koji MORIWAKI, Makoto NAKAMURA, Keiji SAITO,  
 Tomohiro NISHIKAWA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

### 1 緒言

炭素含有耐火物は耐熱衝撃性だけでなく耐食性も同時に優れる点から、鉄鋼における精錬および鋳造の基幹材料である。限りある資源の有効利用ならびに操業時間の長寿命化の点から、使用中の耐火物の劣化損傷を限りなく少なくすることは今もって改善されるべき課題のひとつである。金属アルミニウムあるいは金属シリコンは炭素含有耐火物の損傷を防ぐ代表的な添加剤であり、耐火物の耐用改善に深く寄与している。炭素含有耐火物に適した添加剤は他にもあり、それらは耐火物の各種操業条件に対して適切に選択されている。

近年、アルミニウムとシリコンの複合炭化物（アルミニウムシリコンカーバイド：以下、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>とする）が炭素含有耐火物の新たな機能性添加剤として認知され始めている<sup>1-3)</sup>。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の添加効果は気孔率の低下（封孔性）、表面保護層の形成、熱間強度の増加、二次的な炭素成分の生成が挙げられている<sup>4)</sup>。これらの機能性は使用されている耐火物の組成中でAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>が雰囲気中のCOガスと反応（Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> + 6CO → 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiC + 9C）することによって、副次的に起こることが示唆されている<sup>5)</sup>。この反応式は約116%の体積膨張を起こし、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の反応によって耐火物組織が理論的に約2倍以上膨張することを示す。しかしながら、理論的な反応式は体積膨張を示唆するものの、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を添加した組織の線変化率はほとんど変化しないことが先行研究で明らかとなっている<sup>2)</sup>。この特異な変化は耐火物の気孔を封じ、組織を緻密化する。そのような効果を持つAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>は、炭素含有耐火物の組織形態を制御可能な機能性添加剤として耐火物の耐用に寄与する材料として期待できる。

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の添加効果を明確にすることを主眼に置き、新たな添加剤として有用性の検討は実験室レベルの試作片をもちいて行われてきた<sup>6,7)</sup>。次の段階として、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の添加効果は実炉への展開を見据えた実機形状に近い試作耐火物をとおして検証することが必要であり、試作耐火物のスケールアップによって同様な添加効果ならびに各種特性を把握することが求められる。そこで本報は実際の炭素含有耐火物へ応用を目指す研究と位置付けて、炭素含有耐火物のひとつであるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C耐火物に注目してAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の添加効果である封孔性能（組織緻密化）およびそれにともなう各種耐火物特性について検討した。

### 2 実験方法

既報<sup>8)</sup>に則って合成したAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>は平均約10μmに粒度調整してもらいた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C耐火物の模擬試料は表1に示す比率で配合して混練した。混合物を真空プレスで150mm×75mm×40mmの

形状に成形した。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の添加量は添加効果を明確にするために、ベースとなる無添加配合に対して 10%とした。各成形体は 200°C ( $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ) で 3 時間乾燥させた。乾燥させた成形体を 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C および 1500°C (それぞれ  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) で炭素埋設処理による還元雰囲気でそれぞれ 3 時間加熱した。焼成温度に対する各試料の残存線変化率、重量変化率、見掛け孔率（かさ比重、見掛け比重）、3 点曲げ強さ、圧縮強さおよび弾性率（打音法）をそれぞれ 2 試料ずつ測定し、それらの平均値を取得した。また、加熱試料の X 線回折は、同一重量に規定して  $2\theta=5\text{--}80^{\circ}$  の範囲をスキヤンスピード  $4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$  で 60 rpm で回転させながら測定した。一方で、気孔径分布および溶鋼浸漬試験に供する試料は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加と無添加をそれぞれ 1500°C ( $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) の還元雰囲気で 3 時間加熱した。気孔径分布は水銀圧入法をもじいて測定した。溶鋼浸漬試験は 6 mm × 6 mm × 60 mm の試料をもじいて高純度アルゴンガスの不活性雰囲気中において溶融 Al キルド鋼に 1560°C, 1 時間浸漬させることで実施した。

Table 1 Composition and mass fractions of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -added and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractories

	Mass fraction / mass%	
	$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -added $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -C
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (3-0.3 mm)	44	44
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (< 0.3 mm)	42	52
$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ (10 $\mu\text{m}$ )	10	—
Carbon black	4	4
Phenol resin	Ext. 3	

### 3 結果と考察

試作した耐火物の炭素埋設下の加熱処理による  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の反応性について検討した。まず図 1 に 200°C 乾燥後に対する各試料の重量変化率を示した。無添加ベース品の重量変化率は温度の上昇とともに減少した。これは組織中の炭素成分の酸化消失が起こっていることを示している。これとは反対に、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加品の重量変化率は温度が 1200°C まで上昇し、その後ほぼ一定となった。先行研究において  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の重量増加は 1200°C 近傍より顕著になることがわかつており<sup>9)</sup>、スケールアップした耐火物試料でも同様の現象が確認された。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  と雰囲気中の CO ガスとの反応 ( $\text{Al}_4\text{SiC}_4 + 6\text{CO} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC} + 9\text{C}$ ) 式は完全酸化により、約 91% の理論重量増加率を示す。800°C から 1500°C まで実験で示された重

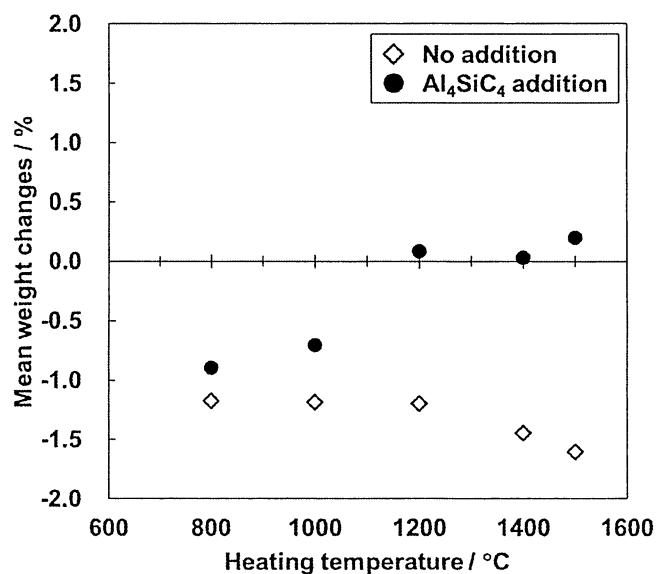


Fig. 1 Mean-weight changes of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -added  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractories after a carbon-buried heating treatment.

量増加は約1%を示しており、これは測定試料重量あたりのAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の添加量から見込まれる重量増加率と一致した。

図2に200°C乾燥品で規格化した加熱後試料のAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>のX線回折強度を示す。XRD強度は加熱温度の増加とともに減少した。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>が加熱により反応し、前述の反応式が右に進行したことがわかる。

つぎに、図3に200°C乾燥後に対する各試料の加熱後の残存線変化率を示した。無添加ベース品の残存線変化率は加熱温度にかかわらずほぼ一定を示した。また、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>添加品の残存線変化率は0.2%以内に留まった。線変化は1200°Cを超えて増加し、図1の重量変化と同じ挙動を示した。前述のとおり、耐火物組織中にはAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>が反応した化合物が生成することが示唆されているが、生成物による組織の膨張が耐火物の線変化率にほとんど影響しないことがわかった。これは、反応生成物による組織の膨張代は耐火物の組織中の気孔を閉塞することによって相殺されたと考えれば妥当である。

図4に各試料の乾燥後および加熱後の(a)見掛け気孔率、(b)かさ比重、(c)見掛け比重をそれぞれ示す。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>添加品の見掛け気孔率は1000°Cまで無添加品のそれとほぼ同等に増加した。1200°C以上の加熱で無添加品はさらに増加する一方で、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>添加品は低下した。無添加品の気孔率増加は組織中の炭素成分の酸化消失によることを示しており、重量減少と一致した。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>添加はこのように増加する気孔を自身の酸化によって封じる封孔性を示し、それにともない組織を緻密化することが示された。

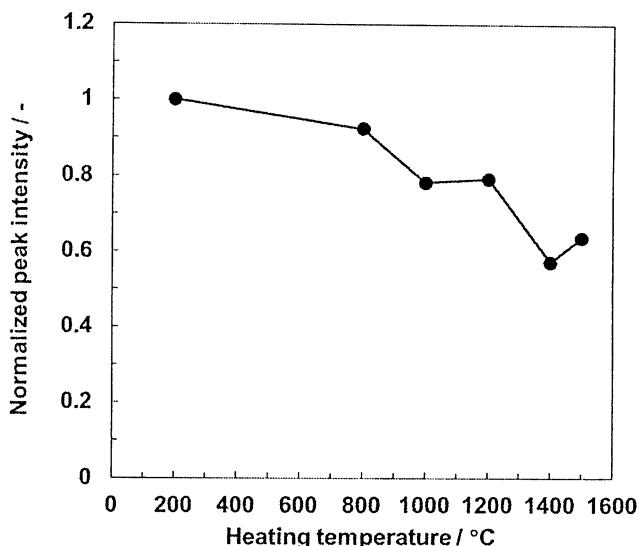


Fig. 2 Normalized peak intensity of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> on Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories after carbon-buried heating treatments (Each peak intensity was normalized by using that of after 200°C baking treatment).

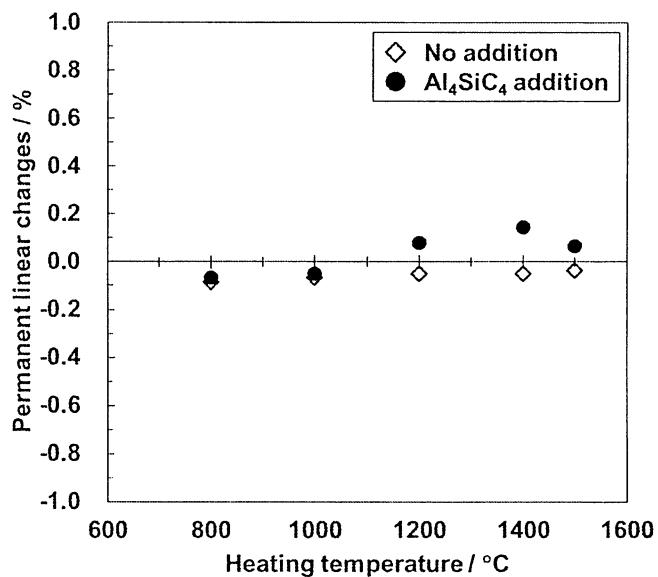


Fig. 3 Permanent linear changes of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories after a carbon-buried heating treatment.

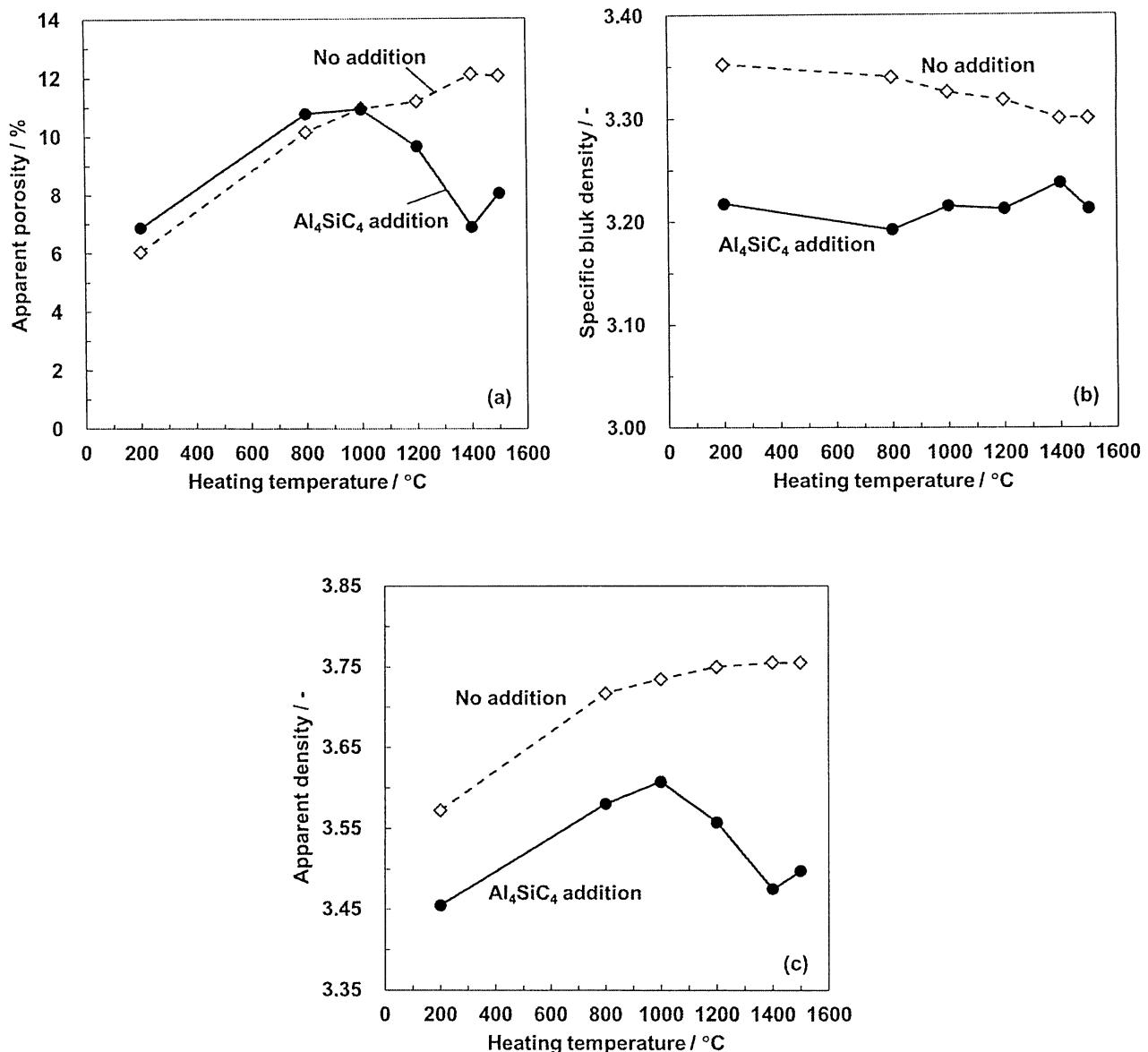


Fig. 4 Apparent porosity (a) and specific bulk density (b) and apparent density (c) of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -added  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractories after a carbon-buried heating treatment.

無添加品のかさ比重は加熱温度の増加とともに減少したが、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加品は加熱温度によらずほぼ一定を示した。これも  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の添加効果であり、緻密な組織が形成されたことで炭素成分の酸化を抑制した結果であると考えられる。なお、かさ比重の絶対値の差は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を微粉で添加していることが影響したと思われる。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加品の見掛け比重は 1000°Cまで無添加品のそれとほぼ同等に增加了。1200°C以上の加熱で無添加品はさらに增加する一方で、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加品は低下した。これは組織中の閉気孔が增加了ことが原因であろう。表層近くに存在する  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子表面が CO ガスと反応し、粒子内部の反応が遅れる可能性あるいは試料表層付近の  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が反応し、組織が緻密化して試料内部への CO ガスの拡散が遅れる可能性<sup>10)</sup>などが挙げられる。このような挙動は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を添加剤として使うときの用途に応じた取扱いの多様性を示していると考えられる。

図5に各試料の乾燥後および加熱後の弾性率を示す。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>添加品の弾性率は1000°Cまで無添加品のそれとほぼ同等に減少した。1200°C以上の加熱でAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>添加品は増加に転じたが、無添加品はほとんど変化を示さなかつた。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の添加効果は1200°C以上で顕著になった。この結果は見掛け孔率と逆の傾向を示した。また図1の重量変化率より、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>は1200°C以上の加熱で強く反応していることがわかるため、弾性率の変化には組織の緻密化が影響していると思われる。

図6に各試料の乾燥後および加熱後の(a)圧縮強さ、(b)曲げ強さをそれぞれ示す。圧縮強さは800°Cで無添加品およびAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>添加品ともに減少した。800°C以上において無添加品はほぼ横ばいで強度変化が見られない。その一方、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>添加品は温度上昇とともに増加し続けた。曲げ強さの変化は両試料ともに圧縮強さと同様の傾向を示し、1000°C以上からAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>添加の効果が現れ、温度上昇とともに増加し続けた。これらは先の重量変化率、見掛け孔率の変化と対応しており、1000°Cあるいは1200°C以上に加熱された組織に変化が生じていることがより確からしいことを示唆している。機械強度の向上は組織の緻密化による効果を明確にした。

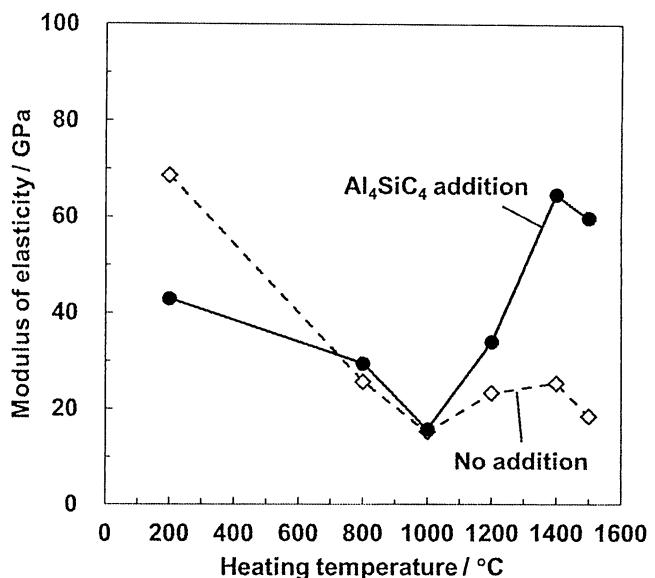


Fig. 5 Modulus of elasticity of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories after a carbon-buried heating treatment.

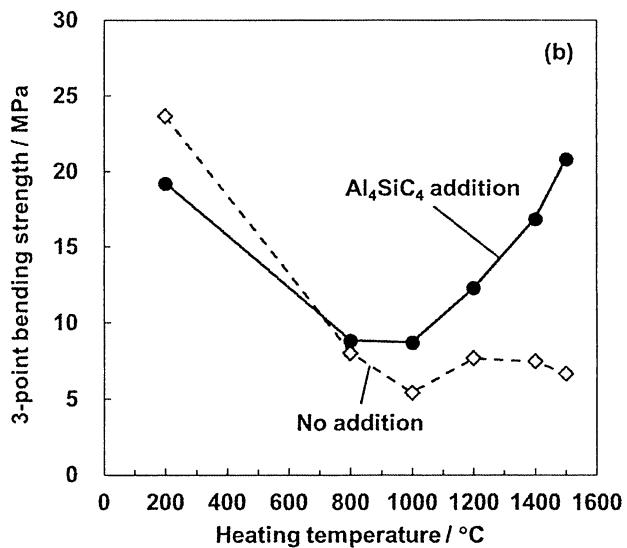
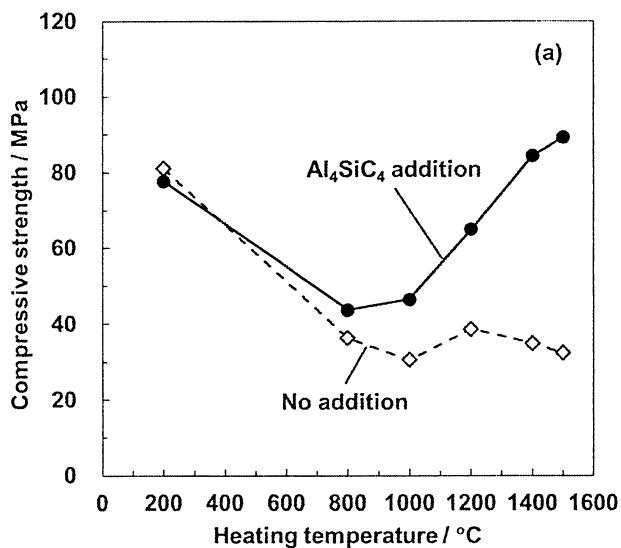


Fig. 6 Compressive strength (a) and 3-point bending strength (b) of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories after a carbon-buried heating treatment.

つぎに図7に1500°C 加熱後の各試料の気孔径分布を示す。無添加品の気孔径は低い側より、各々およそ 20 nm, 0.8 μm, 90 μm にピークを持つ3種類であり、これらのピークは順に小さくなつた。

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加品の気孔径をみると、もっとも径の小さい 20 nm のピークがほぼ消失した。つぎに 1.3 μm で極大となるピークは、無添加品のピーク 0.8 μm からややシフトしてシャープな形状に変化した。約 90 μm の気孔径は無添加品とほぼ同じ位置に現れた。

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加品に存在する約 1 μm および約 90 μm の気孔径は、無添加品とほとんど変わらず、気孔径の変化に影響していない。その一方、約 20 nm の気孔の存在を示すピークが劇的に消失し、その気孔がもつ容積がほぼ封孔したことを見ている。

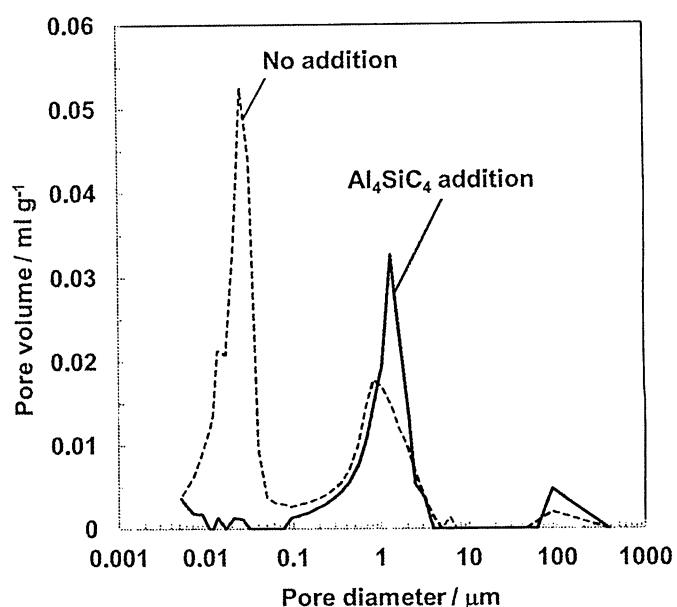


Fig. 7 Pore diameter of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -added  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  refractories after a carbon-buried heating treatment.

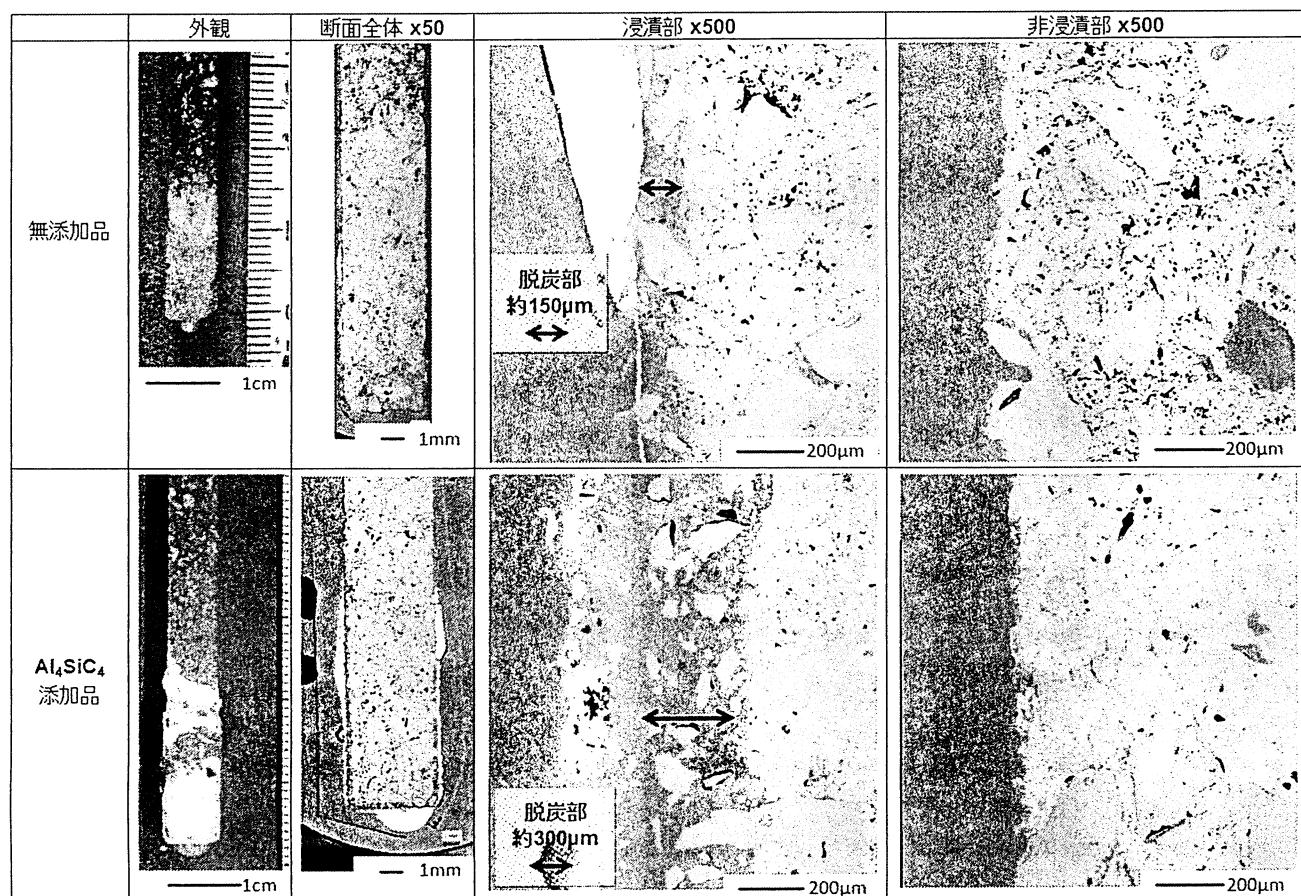


Fig. 8 Immersion tests into a molten steel for  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -added  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  refractories after a carbon-buried heating treatment.

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ がカーボンブリーズに由来する CO ガスと反応するときに Al 成分のガス種を発生することが予測されている<sup>11)</sup>。組織中へのガス種の拡散を考慮に入れると、気孔径分布の測定結果より、封孔はミクロ孔よりもむしろナノ孔に優先的であると考えられる。ここでは仮に毛管現象で浸透した場合にたとえば、一般的に気孔径と液体の浸透深さ高さは反比例することが知られている<sup>12)</sup>。そのため、ナノサイズの気孔径の封孔は溶鋼や低粘性スラグのような溶融物の浸透からの保護に有利である。この考察は溶融物と耐火物との濡れ性（表面張力）や浸透圧と併せて検討することも必要であるが、使用中の耐火物の劣化損傷である溶鋼あるいはスラグの浸潤抑制も期待できる。

図 8 に溶融 Al キルド鋼に 1560°C、1 時間浸漬させた各試料の表面近傍の観察結果を示した。非浸漬部を比較すると、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加によってマトリックス組織の緻密化が明らかであることが確かめられた。溶鋼浸漬による耐火物表面の損傷の評価するために、表面からの変質層を脱炭部としてその厚みを見積もった。無添加品の脱炭部厚みは 150 μm である一方、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加品のそれは表面からおよそ 300 μm の脱炭層が形成されていた。一般的に炭化物は鋼との濡れ性がよく、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加品は溶鋼の浸潤が進み、脱炭層厚みは無添加品よりも大きくなつた可能性が考えられる。現状では測定母数が少なく明確な検討は今後の課題である。本結果は、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  添加によって組織の緻密化が生じた耐火物表面における溶鋼浸潤の状況を把握することができた。封孔効果によって緻密な表面が形成された耐火物の脱炭部厚みの制御は今後の検討課題である。

#### 4 まとめ

炭素含有耐火物の添加剤として複合炭化物のひとつである  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の有用性を検証するために、実機形状に成形した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  耐火物をとおしてその各種基本特性を評価した。その結果は、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の添加によって見掛け気孔率の低下、機械的強度の発現を示し、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  による封孔性能（組織緻密化）による特性発現であることが明らかとなった。この結果は実機形状に成形した耐火物においても小規模ラボ試験と同様の添加効果が確認された。本研究は、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の添加効果を実機ベースの耐火物への適用した試みであり、その有用性が期待される。

#### 5 文献

- 1) “炭素含有耐火物”，岡山セラミックス技術振興財団, (2006) pp. 72.
- 2) 星山泰宏, 高長茂幸: セラミックスデータブック 2015/2016, **43**, 119-122 (2015).
- 3) “耐火物手帳－第 12 版”, 耐火物技術協会, (2015) pp. 332.
- 4) 山口明良: 耐火物, **61**, 505-509 (2009).
- 5) S. Zhang and A. Yamaguchi: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 235-239 (1995).
- 6) 星山泰宏, 高長茂幸: 耐火物, **66**, 156 (2014)
- 7) 星山泰宏, 高長茂幸: 耐火物, **68**, 142 (2016).
- 8) 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 山口明良: 耐火物, **64**, 542-543 (2012).
- 9) 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 高長茂幸: 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム講演予稿集, 1L26 (2014).
- 10) 星山泰宏, 高長茂幸: 耐火物技術協会第 76 回原料専門委員会報告集, (2016) pp. 70-76.
- 11) 星山泰宏, 山口明良, 隠明寺準治: 耐火物, **61**, 548-555 (2009).
- 12) 細川 巖: ながれ, **20**, 59-60 (2001); H. Young and R. Freedman, “University Physics”, 1949.

## スラグ-溶鋼侵食における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火物の界面現象

一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団 ○西尾奏恵 前田朋之 星山泰宏 高長茂幸

Interface Phenomena on the Hot Face of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Refractory Corroded by Slag and Steel.

Kanae NISHIO, Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

### 1 緒言

スラグや溶鋼による耐火物の溶損は耐火物の寿命を決定づける要因の一つであり、耐火物の耐食性向上は耐火物業界の普遍的な課題である。例えば炭素含有耐火物のスラグ-溶鋼境界では局部溶損が確認されており、この局部溶損抑制に関してこれまで多くの研究がなされてきた<sup>1) -3)</sup>。その結果、局部溶損はスラグ中へ耐火物中の酸化物成分が溶解する現象と溶鋼中へ炭素成分が溶解する現象が交互に生じ溶損が進行すると報告されている<sup>4)</sup>。

炭素含有耐火物の耐食性評価方法として図1に示す高周波誘導炉を用いた浸漬試験法、内張試験法が多く用いられる。両試験法いずれにおいても耐食性は溶損量、溶損深さおよび溶損速度を比較し評価する。そのため十分な溶損量が必要となり試験に時間を要する。また、この試験方法は耐火物成分がスラグへ溶解し試験時間と共にスラグ組成が変化するため狙った試験結果を得られない場合があり、そのため試験中に頻繁にスラグを交換する必要がある。さらにこの手法は試験中の温度制御、雰囲気制御が難しいといった難点がある。この手法は耐火物の溶損量に着目した手法であり、耐火物とスラグ、溶鋼の界面反応を観察することは困難である。

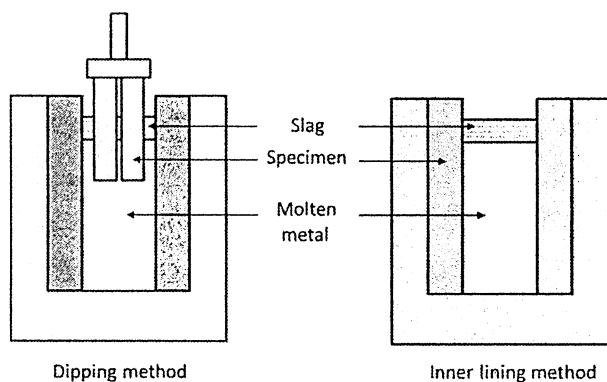


Fig.1 Schematic diagrams of corrosion test<sup>2)</sup>.

また、別の手法としてるつぼ形状に加工した耐火物中にスラグを投入し溶損量、界面反応を評価するるつぼ法がある。るつぼ法はスラグに対する耐火物の耐浸潤性評価に用いられることが多い。るつぼ法ではスラグ交換が困難なために短時間の試験が行われ、評価は耐火物中に浸潤したスラグの面積等で定量的に比較する。るつぼ法はスラグのみを投入する事がほとんどであり溶損を評価出来るほどの溶損量を確保することが難しい。

このように耐火物の評価において現在使用されている手法は定量化が可能といった点では優れているがスラグや溶鋼との界面反応を評価するには課題があり、スラグ中への耐火物成分の溶解や拡散を検討した基礎的な報告例は少ない。そこで、本研究では局部溶損初期における界面反応を評価するため温度、雰囲気の制御性に優れるるつぼ法を用いた新たな試験手法を考案すると共に、耐火物とスラグ、溶鋼界面で生じた現象について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 れんが試料

表1に本研究で使用した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火物の配合並びに気孔率を示す。原料をプレミックスした後、バインダーを加え混練した。混練後一軸プレスで成形し、乾燥、焼成工程を経て試料を得た。耐火物試料から $\phi 40$ 高さ75mmの円柱を切り出し、るっぽ形状に加工した。

Table 1 Chemical composition and apparent porosity of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  refractory

Chemical composition /mass%	$\text{Al}_2\text{O}_3$	80
	C	20
Apparent porosity /%		19.0

### 2.2 侵食材

侵食材にはC=0.002mass%の極低炭素鋼および $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0$ の合成スラグを用いた。合成スラグの組成を表2に示す。合成スラグの完全溶融温度は図2の平衡状態図から1400°C付近であることが確認出来る。本試験では1450°C、1hのプリメルトを行い均一組成にした後使用した。

Table 2 Chemical composition of the slag

Chemical composition /mass%	CaO	43
	$\text{SiO}_2$	43
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	14
C/S		1.0

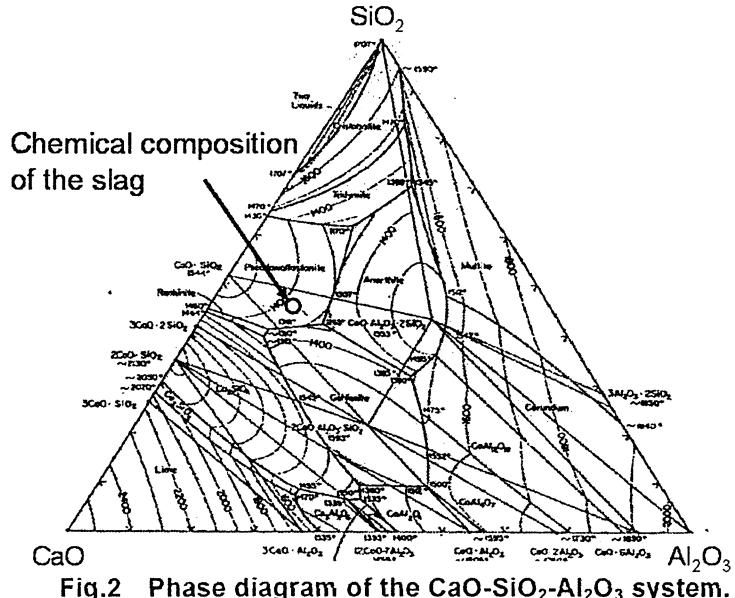


Fig.2 Phase diagram of the  $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  system.

### 2.3 侵食試験

ここではスラグや溶鋼を含む界面組織を観察する上で有効な手段であると思われるるっぽ法を用いた。しかし、るっぽ法はスラグと溶鋼といった溶融温度が明らかに異なる侵食材の併用に課題がある。例えば低い溶融温度のスラグが先行的に耐火物と接して反応が始まると、設定した条件と異なる温度での溶損反応も含まれることとなってしまう。この問題を回避するため図3に示す2重るっぽ法を用いた。耐火物試料で作成したるっぽ内に鉄るっぽをセットし、その鉄るっぽの中にプリメルトしたスラグを15g投入して、スラグが低い温度で溶融しても鋼るっぽ内に留まり耐火物と接触することなく、鋼が溶融して初めて耐火物との反応が開始されるよう工夫した。

耐火物試料はカーボン炉（富士電波工業 FVPH-R-5）を用いAr雰囲気中、昇温速度30°C/分、1600°Cまで昇温した。昇温後は所定の保持時間（0-60分）後、自然冷却した。さらにスラグのみ、あるいは鋼のみを耐火物るっぽに投入し1600°C、保持時間30分の比較試験を行った。

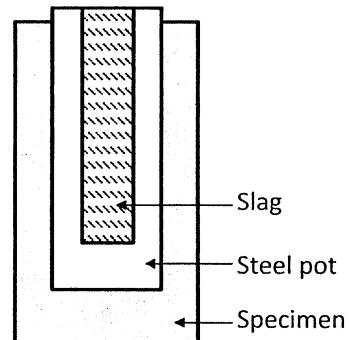


Fig.3 Schematic diagram of test sample.

試験後試料は半分に切断し、スラグ+溶鋼、スラグのみおよび溶鋼のみの各反応面を光学顕微鏡およびSEM-EPMAを用いて観察・分析を行った。

### 3 結果および考察

#### 3・1 加熱後試料の外部観察

図4および図5に切断面写真を示す。スラグのみ、鋼のみおよびスラグ+溶鋼の保持0分では局部溶損が見られなかったが、スラグ+溶鋼の保持15, 30, 60分では局部溶損が観察された。この結果からるつぼ法における耐火物の局部溶損はスラグ、溶鋼、耐火物の3成分が共存することではじめて起こることがわかる。温度や雰囲気条件を制御しやすいつぼ法でも本手法を用いれば局部溶損を再現できることが明らかとなった。また、局部溶損の程度が保持時間とともに大きくなるこの結果は、従来報告されている溶損メカニズム<sup>4)</sup>と一致し、溶損初期における評価試験として本手法は有用であると言える。

以下、界面の反応形態を詳細に検討するため図中□部の微構造観察を行った。

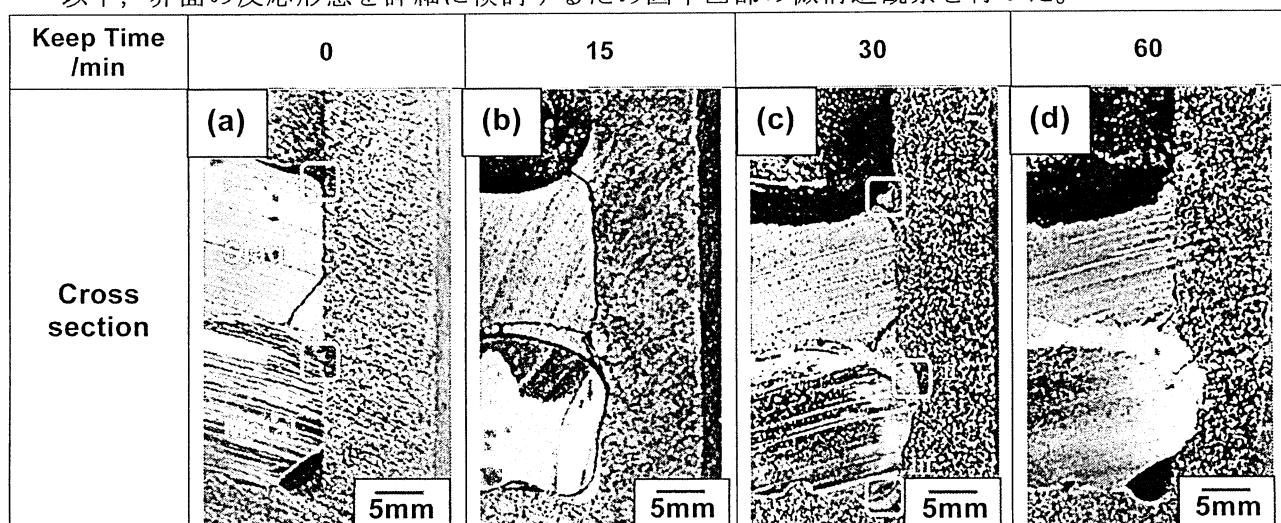


Fig.4 Cross sections of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractory corroded by slag and metal after crucible testing for 0-60min. : a) 0min, b) 15min, c) 30min, d) 60min

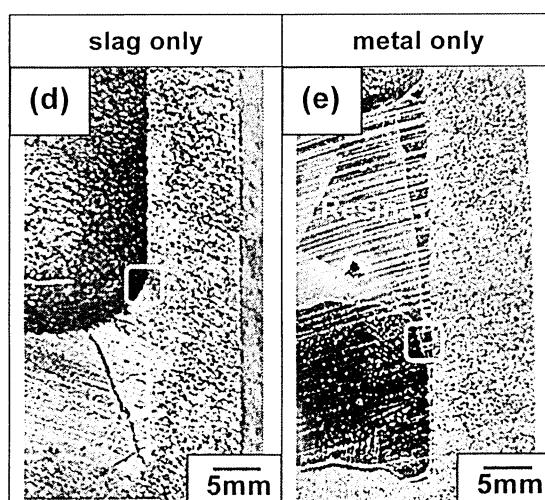


Fig.5 Cross sections of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractory after crucible testing for 30min.  
: e) corroded by slag, f) corroded by metal

### 3・2 加熱後試料の微構造観察

#### 3・2・1 エリア I

図6に気相-スラグ-耐火物界面の光学顕微鏡写真を示す。スラグ+溶鋼の保持0分ではスラグは耐火物内部へ浸潤していなかったが保持30分になると $\text{Al}_2\text{O}_3$ が溶解し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒が存在した場所にスラグの進入が確認された。スラグのみの場合も同じ結果であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が溶解し、輝度の高い粒子（黒鉛）だけが残存した。よって、気相-スラグ-耐火物界面の溶損はスラグが濡れ性の悪い黒鉛を避け、濡れ性のよい $\text{Al}_2\text{O}_3$ を通じて耐火物へ内部拡散することで進行すると推測される。

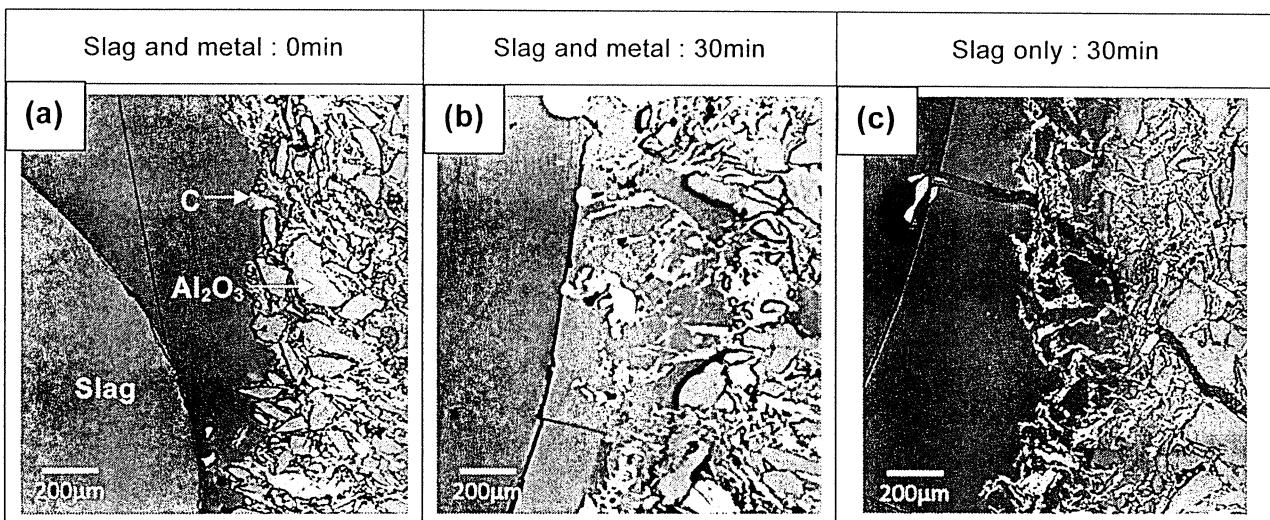


Fig.6 Microstructures of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractory on slag line.

図6-(b)の各所における $\text{Al}_2\text{O}_3$ 値をSEM-EPMAによって分析した結果を図7に示す。図7は $\text{Al}_2\text{O}_3$ が溶解し黒鉛が残留した部位を含めて耐火物ゾーンとし、スラグと耐火物界面で耐火物ゾーンとスラグゾーンに区別した。 $\text{Al}_2\text{O}_3=100\%$ は残留した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の部位を示している。耐火物ゾーンは左に行くほど試料内部、スラグゾーンは右に行くほどスラグ内部を示している。スラグゾーンでは $\text{Al}_2\text{O}_3$ の濃度勾配がみられなかつたが、耐火物ゾーンでは濃度勾配が発生していた。この結果は先述した溶損はスラグが $\text{Al}_2\text{O}_3$ を通じて耐火物内部へ拡散することで進行するという推測と一致する。また、スラグゾーンでは $\text{Al}_2\text{O}_3$ の濃度勾配はみられなかつたが、合成スラグの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 値である14%よりも高い20%で一定となっていた。スラグ中へ溶け出した耐火物成分は熱対流などにより素早く拡散した可能性を示唆している。

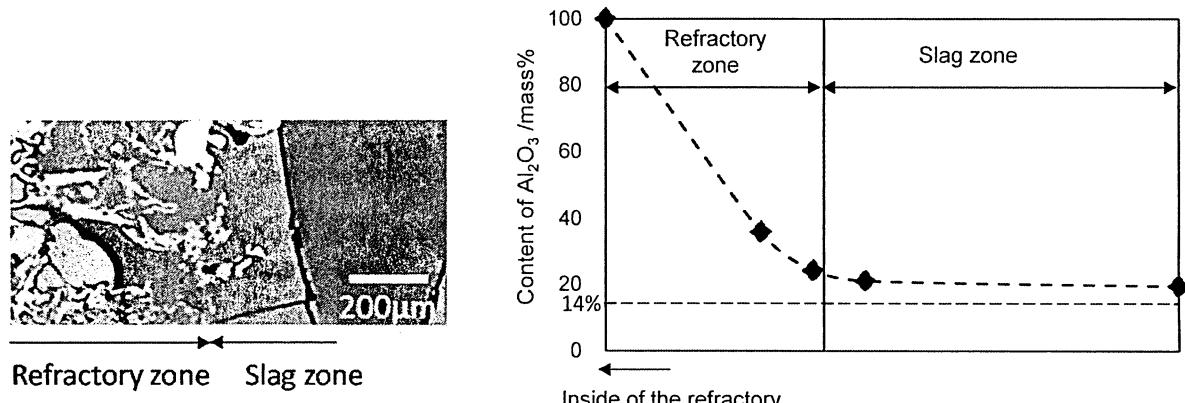


Fig.7 Result of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content analyzed by SEM-EPMA.

### 3・2・2 エリア ii

図8にスラグ-溶鋼-耐火物界面の光学顕微鏡写真を示す。耐火物組織内で反応層は確認されず耐火物とスラグあるいは鋼との境界が明確であった。図4, 5の加熱後試料切断写真からわかるように局部溶損は図8-(b)のみで起こった。鋼のみでは界面の黒鉛が細くなっている様子がみられた。

スラグと鋼が共存すると一様に溶損した炭素含有耐火物の溶損メカニズムは緒言で述べたように向井ら<sup>4)</sup>により報告されている。図8-(b)中の○部において耐火物表面に酸化物ではなく未溶解炭素の浮遊が観察された。これは向井らが提唱した溶損メカニズムの中でスラグ中に酸化物成分である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が溶解し、黒鉛が溶鋼へ溶解する前の様子と推測される。スラグ中への酸化物成分の溶解と溶鋼への黒鉛の溶解の繰り返し現象の裏付けとなる観察結果を得ることができた。

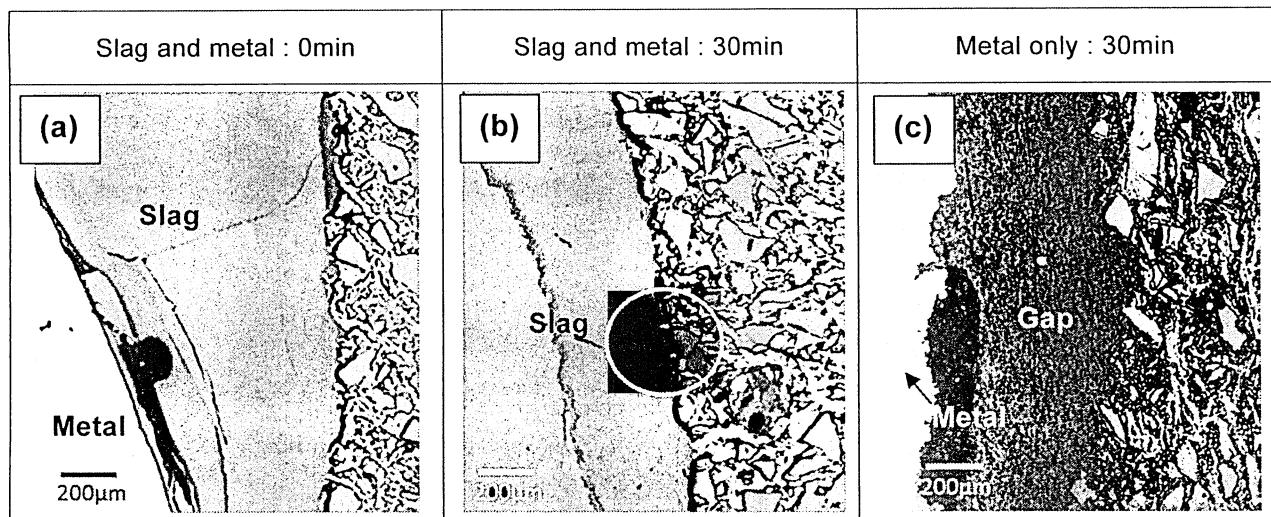


Fig.8 Microstructure of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  refractory at slag-metal line.

図8-(b)の各所における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  値をSEM-EPMAによって分析した結果を図9に示す。図8-(b)は明確な局部溶損が認められた箇所であるが、スラグゾーンで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  値に濃度勾配はみられなかった。耐火物ゾーンになると急激に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  値が 100% となった。これは耐火物とスラグとの境界が明確であり、反応浸潤層が生成していないことの証拠となる。スラグゾーンで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  値が一定であった理由としてスラグ-溶鋼ラインで発生すると言われているマランゴニ対流によってスラグ-気相界面以上にスラグが移動したと推測される。そのため  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が気相-スラグ界面より高い28%であるにも関わらず均一拡散したと思われる。

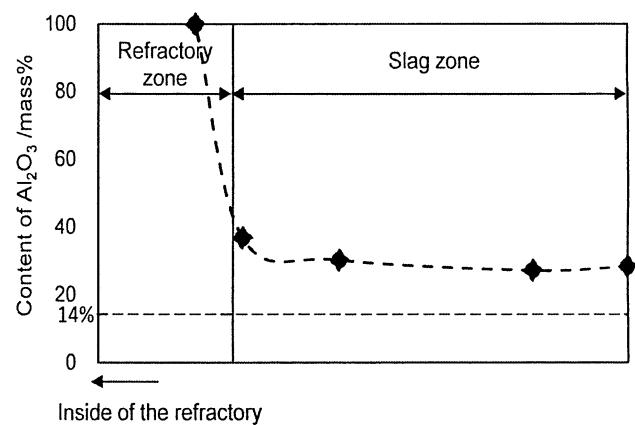


Fig.9 Result of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content analyzed by SEM-EPMA.

### 3.2.3 エリアiii

図10に溶鋼-耐火物界面の微構造を示す。鋼のみの条件は図8-(c)と同様の結果であったが、スラグと鋼を共存させた条件では局部溶損下部から底部にかけてスラグが確認された。スラグが進入したメカニズムは明確ではないが、試験時間と共に進入度合が大きくなっている様子が見受けられた(図4)。

図10のスラグ部には輝度の異なる領域がまばらにみられる。この領域についてEPMAを用いてより詳細に観察した結果を図11に示す。高輝度領域は耐火物表層で層状に広がり、スラグ中では細かい針状の結晶として析出していた。点分析を行った結果、高輝度領域(図11-\*1部位)は $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=20.3:1.1:78.7$ (mass%)であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 化合物が生成していると推測される。スラグと思われる低輝度領域(図11-\*2部位)についても点分析を行った結果、 $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=30.8:31.8:37.4$ (mass%)と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 値が非常に高い事が判明した。

この分析結果をFig.2の $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相平衡状態図上にプロットすると1600°Cでは\*1部位の組成は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 飽和濃度以上の領域に位置し、\*2部位も飽和状態に近い値を示した。

底部において $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒の溶解を明確に検出することは困難であったが、他の界面と異なり $\text{Al}_2\text{O}_3$ が飽和状態に近いことから拡散は非常に遅いと思われる。局部溶損下部から底部のみ拡散が遅くなった要因はスラグの移動がほとんど無かったことが推測される。

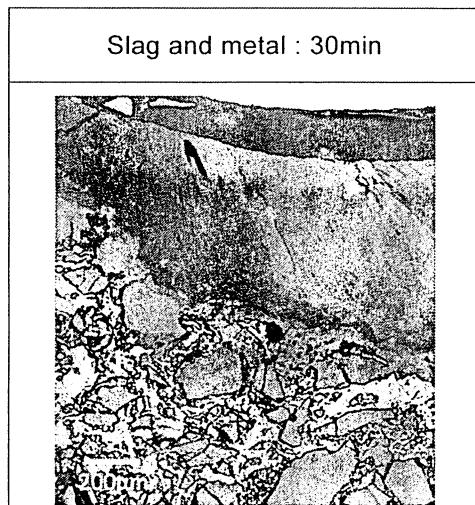


Fig.10 Microstructure of the  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$  refractory at the bottom.

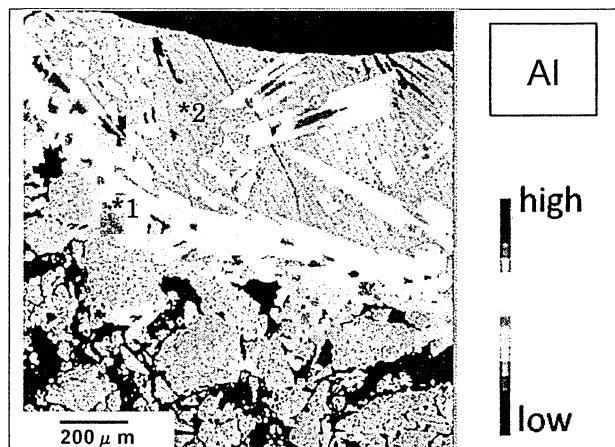


Fig.11 EPMA analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  refractory at the bottom.

以上の微構造観察結果から各界面の現象をまとめると、①気液界面では耐火物ゾーンのスラグ内における $\text{Al}_2\text{O}_3$ の拡散は遅いが、スラグゾーンになると熱対流などによりスラグが移動し拡散が早くなる、②スラグ-溶鋼界面ではマランゴニ対流などによりスラグゾーンにおいて非常に早い拡散が生じる、③底部ではスラグの移動が起こらず拡散が遅くなることが示唆された。

#### 4 結論

るつぼ法を用いて局部溶損初期における界面反応の解析手法を考案すると共に、生じている現象について検討した結果、以下の知見を得た。

- 1) 鉄るつぼを用いた2重るつぼ試験を行うことで溶損初期段階においてもスラグ-溶鋼ラインの局部溶損を模した結果を得ることが出来た。
- 2) 気液界面では黒鉛のみ残留していた耐火物組織内のスラグにおける $\text{Al}_2\text{O}_3$ の拡散は遅いが、スラグ中では熱対流などにより移動し拡散が早くなる。
- 3) スラグ-溶鋼界面ではマランゴニ対流などによりスラグが移動し非常に早い $\text{Al}_2\text{O}_3$ の拡散が生じる。
- 4) 底部ではスラグの移動が起こらず拡散が遅いことが示唆された。

#### 文献

- 1) 松本成史ほか：第3鉄鋼用耐火物専門委員会報告集 pp213-224.
- 2) 新妻宏泰ほか：品川技報 2014.
- 3) 向井楠宏ほか：鉄と鋼 vol. 70 (1984) No. 6, pp541-548.
- 4) K. Mukai, J. M Toguri, N. M Stubina and J. Yoshitomi: ISIJ International vol. 29 (1989) No. 6, pp469-476.

## 炭素含有耐火物とスラグの濡れ性調査

一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団 ○西尾奏恵、前田朋之、高長茂幸

### 1. 緒言

耐火物が使用される条件下において、スラグおよび溶鉄と耐火物との界面現象を理解することは耐火物の溶損や浸潤などを議論する上で欠くことは出来ない。数多くある界面現象の中でも「濡れ性」は固一液境界の界面反応に関する事象の一つであり非常に重要な特性である。

「濡れ」を評価する直感的な尺度として接触角がある。接触角とは、液体と固体表面との交点において液体表面に引いた切線と固体面のなす角度のことである（図 1）。表面張力が異なる固体平板と液滴が接触する場合、ある角を有することが Young によって提唱されている<sup>1)</sup>。耐火物が使用される条件下において、スラグー耐火物あるいは、溶鉄ー耐火物の接触角を測定することで界面現象が把握でき、耐火物の溶損や浸潤過程が推測可能となる。

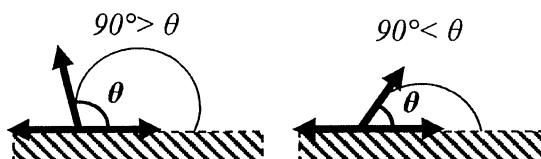


Fig.1 Contact angle

これまで耐火物の濡れ性について様々な報告<sup>2)</sup>があるが、非炭素含有の耐火物とスラグあるいは炭素含有耐火物と溶鉄との濡れ性の報告のみであり、炭素含有耐火物とスラグの濡れ性を評価した報告はない。急加熱や雰囲気制御が困難であった事が要因として挙げられる。

本研究では東洋炭素株式会社所有の「黒鉛ヒーター超高温炉」<sup>3)</sup>を用いて高温条件下における炭素含有耐火物とスラグの接触角を視覚的に測定することとした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 炭素含有耐火物

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}, \text{ZrO}_2\text{-C}, \text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$  耐火物を実験に用いた。表 1 に耐火物の化学組成を示す。骨材による熱伝導率の影響を最小限に抑えるためトップ粒度を 0.3mm として耐火物を作製した。原料をプレミックスした後、バインダーを加え混練し、一軸プレスで成形後乾燥、焼成工程を経て試料を得た。

Table 1 Properties of specimens

Chemical composition /mass%	Oxide material	80
	Carbon	20
	Apparent porosity /%	18.0±1.0

#### 2.2 スラグ試料

表 2 の組成になるように原料を混合し、1450°C-1h でプリメルトした。CaO/SiO<sub>2</sub> = 1.0 の CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系合成スラグを用いた。

Table 2 Chemical compositions of slag

Chemical composition /mass%	CaO	43
	SiO <sub>2</sub>	43
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
	CaO/SiO <sub>2</sub>	1.0

#### 2.3 実験装置及び実験条件

図 2 に試験装置の概略図を示す。「黒鉛ヒーター超高温炉」は炭素素材の抵抗率を測定するために東洋炭素株式会社が独自に開発した装置である。急昇温が可能で数分で 3000°C に達する、また試料周辺を石英ガラス管で覆っているため試験中の観察が容易といった特徴がある。

また温度はスラグと耐火物の境界部を二色温度計で測定した。

焼成後耐火物を□10mm×厚み3mmに切り出し黒鉛ヒーターの上にセットした。耐火物板の上に約5mmのスラグ片を置き、石英ガラス管内をAr雰囲気で置換した。常温から1400°Cまで約2分で昇温し1分保持した。保持後さらに1500°Cまで急昇温しスラグ形状の変化を観察した。

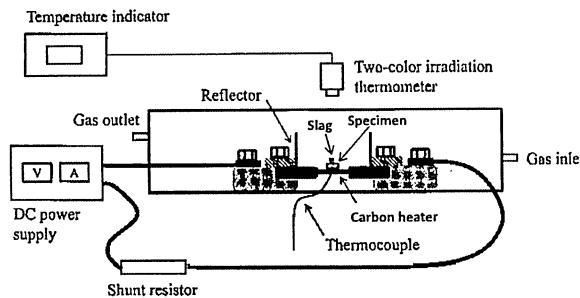


Fig.2 Schematic diagram of experimental machine<sup>3)</sup>

### 3. 実験結果

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  耐火物-スラグの試験結果を図3に示す。スラグの角は1200°C後半になると丸みを帯び形状が変化し始めた。計算上のスラグの融点とほぼ一致し試験温度の測定法の妥当性が得られた。

1400°Cになるとスラグは球状となった。図3においても接触角は90°C以上であることが目視で確認でき、「炭素含有耐火物とスラグとの濡れ性が悪い」事の可視化に成功した。

1500°Cになるとスラグの突沸が観察された。この突沸による気泡の発生はスラグの体積が倍になるほど激しいものだった（図3）。このため1500°Cにおける接触角の測定は困難であった。 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ でもこの突沸現象はみられたが、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$ ではみられなかった。

今回は界面現象の可視化の可否を調査する事を主目的としており表面粗さの影響については一切考慮しなかった。濡れ性は接触面の表面粗さが大きく影響するため、今後は表面粗さも含め検討する予定である。

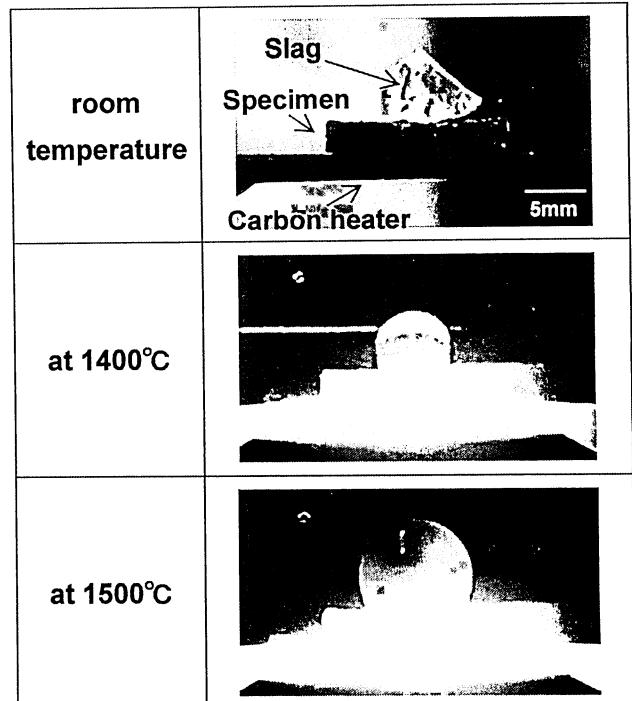


Fig.3 Photography of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  refractory-slag surface

### 4. まとめ

スラグと炭素含有耐火物の濡れ性を調査・可視化するため「黒鉛ヒーター超高温炉」を用いて試験を実施した結果以下の知見を得た。

- 黒鉛ヒーター超高温炉は急昇温が可能であり、炭素含有耐火物とスラグとの濡れ性観察の可能であった。
- 1500°Cにおいて  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-C}$  耐火物では突沸が確認された。主なる界面現象が変化したと推測される。

### 謝辞

本実験を実施するにあたり東洋炭素株式会社の吉本修様、辰巳誠様、大國友行様に多大なご指導、ご支援を頂きました。心より御礼申し上げます。

### 参考資料

- 1) 萩野和己 高温界面化学 アグネ技術センター
- 2) 松本ほか 第3回鉄鋼用耐火物専門委員会報告集 pp213-224
- 3) 岡田ほか 炭素 2016 No.271 pp2-9

## 1A03

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの熱間における電気抵抗率  
におよぼす気孔率の影響**

(一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団) ○西川智洋、前田朋之、星山泰宏、高長茂幸

**Effect on hot electric resistivity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system ceramics by their porosity / Tomohiro Nishikawa, Tomoyuki Maeda, Yasuhiro Hoshiyama and Shigeyuki Takanaga / Okayama Ceramics Research Foundation / A relationship between hot electric resistivity and porosity on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system ceramics was investigated in order to develop refractories applicable to glass melt furnaces. Sintered bodies of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system ceramics having various relative densities (75%-96%) were fabricated by using SPS techniques. Hot electric resistivity of sintered bodies from 673 K to 1773 K was measured. Open porosity of sintered body has little relation to hot electric resistivity at each temperature.**

E-mail: nishikaw@optic.or.jp

**【緒言】**

酸化雰囲気で操業する溶融型のごみ処理施設の内張り用耐火物に広く採用されている Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系耐火物は低塩基度スラグに対する耐食性、低い熱膨張率、さらに耐熱・耐構造スポーリング性に優れた性質を有することが挙げられている<sup>1)</sup>。放射性廃棄物のガラス固化設備におけるガラス溶融炉は長期にわたり安全で安定した操業が必須で、耐火物に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 電鋳耐火物が採用されている。ガラス溶融は電流印加による通電加熱で行われるため<sup>2)</sup>、溶融プロセスにおける耐火物の電気抵抗は重要なファクターのひとつである。すなわち、ガラスよりも耐火物の通電性が低いほうが良く、耐火物の導電性を制御する必要がある。その方法のひとつとして組織形態が挙げられ、因子として気孔、粒径、粒界などが考えられる。こうした耐火物が実際に使用される熱間での電気抵抗率の評価が重要であり、組織形態と電気抵抗率の関係性の調査が必要である。そこで、電鋳耐火物の模擬試料として Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系セラミックスを作製して検討を行った。

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系セラミックスの特徴として、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 1473 K 以上で全率固溶体を形成する。先行研究では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系固溶体のセラミックスを還元雰囲気の常圧焼結で作製し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の重量比率が 1:1 のとき熱間での電気抵抗率が低いことを報告した<sup>3)</sup>。そこで本報では、重量比率を 1:1 に固定した Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系セラミックスを放電プラズマ焼結 (SPS) で作製し、その焼結過程を変化させることによって固溶体の気孔、粒界および粒径など組織の制御を試みた。作製した試料の電気抵抗率を測定して組織形態との関連性の評価を試みた。

**【実験方法】**

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III) (96%以上、-45 μm) と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%、0.2 μm) を重量比率 1:1 でエタノール中のボールミル混合により均一に分散させた。混合粉体は 383 K で 12 時間乾燥させた。乾燥粉体を φ50 mm のカーボン型に充填し、SPS をもちいて 1573 K (昇温速度: 30 K min<sup>-1</sup>)、30 MPa の一軸加圧、減圧雰囲気下で焼結させた。焼結体の気孔率すなわち、相対密度は 1573 K での焼結時間を変えて制御した。SPS 後の焼結体は 1773 K の大気中でアニール処理した。焼結体の相対密度はケロシンをもちいたアルキメデス法およびヘリウムガス法で測定した真密度から計算した。電気抵抗率は大気雰囲気下で 673 K から 1773 K まで 100 K ごとに四端子法で測定される電圧値および電流値から算出した。電気抵抗測定は、試料内部の分極あるいはイオン伝導の寄与を除くため交流で測定した。焼結体の X 線回折パターンは、20=10-70°の範囲をスキャンスピード 4° min<sup>-1</sup> で測定した。焼結体の組織は走査電子顕微鏡などで観察した。

**【結果および考察】**

Figure 1 に各試料の相対密度別に熱間電気抵抗率を示した。相対密度が 75.8%~85.4% の電気抵抗率は全温度域で差がなく一定の範囲に収束した。気孔率の差が電気抵抗率に影響することは小さいと思われる。その一方で相対密度が 96.4% の緻密な組織になると気孔をもつ組織よりも電気抵抗率が増加した。同様に緻密化した試料 (相対密度が 93%) ではさらに高くなり、緻密な組織の方が電気抵抗が高い現象の確からしさを示唆した。2 つの緻密質試料の電気抵抗率の違いは SPS の最高温度における保持時間の差のみであり、抵抗が高い方は閉気孔の生成が認められた。以上のことから、開気孔よりも焼結にともなって組織の緻密化による粒界や粒成長あるいは閉気孔の方が通電パスを阻害あるいは電子移動の自由行程が長くなることで、電気抵抗が上昇したのではないかと考えている。この考察については組織解析、鉱物組成などの点からサポートしていく。

**【文献】**

- 1) 山口明良，“クロム系材料—現状と今後—”，岡山セラミックス技術振興財団, pp. 53, (2006).
- 2) 小坂哲生, 富永節夫, サイクル機構技報, 28, 35-39, (2005).
- 3) 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 高長茂幸, 村田雅俊, 耐火物, 68, 67-71, (2016).

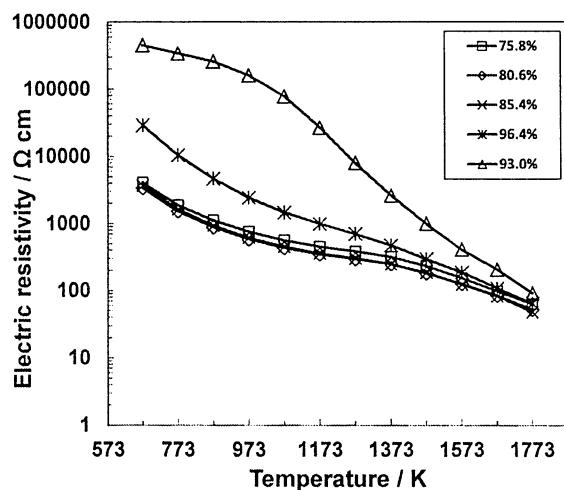


Figure 1. Hot electric resistivities of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system ceramics from 673 K to 1773 K.

**要約**

第4回鉄鋼用耐火物専門委員会講演会（平成28年12月12, 13日開催）

**Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C耐火物の封孔性および特性調査**

品川リフラクトリーズ㈱ 尾形和信, 森脇宏治, 中村 真, 斎藤敬治  
 (一財) 岡山セラミックス技術振興財団 西川智洋, 星山泰宏, 高長茂幸

**Microstructural Densification of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-Added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Refractory and Their Characterizations**

Kazunobu OGATA, Koji MORIWAKI, Makoto NAKAMURA, Keiji SAITO, Tomohiro NISHIKAWA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

炭素含有耐火物は耐熱衝撃性だけでなく耐食性も同時に優れる点から、鉄鋼における精錬および鋳造の基幹材料である。限りある資源の有効利用ならびに操業時間の長寿命化の点から、使用中の耐火物の劣化損傷を限りなく少なくすることは今もって改善されるべき課題のひとつである。近年、アルミニウムとシリコンの複合炭化物（以下、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>とする）が炭素含有耐火物の新たな機能性添加剤として認知され始めている<sup>1)</sup>。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の添加効果は気孔率の低下（封孔性）、表面保護層の形成、熱間強度の増加、二次的な炭素成分の生成が挙げられている<sup>2)</sup>。これらの機能性は使用されている耐火物の組成中でAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>が雰囲気中のCOガスと反応することによって副次的に起こることが示唆されている<sup>3)</sup>。この変化は耐火物の気孔を封じ、組織を緻密化する。このような効果を持つAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>は、組織制御可能な機能性添加剤として期待される材料である。本報は実際の炭素含有耐火物へ応用を目指す研究と位置付けて、炭素含有耐火物のひとつであるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C耐火物に注目してAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の添加効果である封孔性能（組織緻密化）およびそれにともなう各種耐火物特性について検討した。

**2 実験方法**

既報<sup>4)</sup>に則って合成したAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>は平均約10μmに粒度調整してもらいた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C耐火物の模擬試料は表1に示す比率で配合して混練した。混合物を真空プレスで成形した。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の添加量は添加効果を明確にするために、ベースとなる無添加配合に対して10%とした。各成形体は200°C (10°C·h<sup>-1</sup>) で3時間乾燥させた。乾燥させた成形体を800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C および1500°C (それぞれ5°C·min<sup>-1</sup>) で炭素埋設処理による還元雰囲気でそれぞれ3時間加熱した。焼成温度に対する各試料の線変

化率、重量変化率、見掛け気孔率  
 (かさ比重、見掛け比重)、3点曲  
 げ強さ、圧縮強さおよび弾性率  
 (打音法) をそれぞれ2試料ず  
 つ測定し、それらの平均値を取

Table 1 Composition and mass fractions of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-added and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories

	Mass fraction / mass%	
	Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub> -added Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3-0.3 mm)	44	44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (< 0.3 mm)	42	52
Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub> (10 μm)	10	—
Carbon black	4	4
Phenol resin	Ext. 3	

得した。一方で、気孔径分布および溶鋼浸漬試験に供する試料は $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 添加と無添加をそれぞれ1500°C ( $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) で炭素埋設処理による還元雰囲気で3時間加熱した。気孔径分布は水銀圧入法をもじいて測定した。溶鋼浸漬試験は高純度アルゴンガスの不活性雰囲気中において溶融Alキルド鋼に1560°C、1時間浸漬させることで実施した。

### 3 結果と考察

図1 (a) の $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 添加品の残存線変化率は0.2%以内に留まり、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の反応生成物による組織の膨張はほとんど影響しなかった。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 添加品の見掛け気孔率 (b) は1000°Cまで無添加品のそれとほぼ同等であったが、1200°C以上の加熱で $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 添加品は低下した。これは $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ による封孔性を示した。曲げ強さ (c) の変化は1000°C以上から $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 添加の効果が現れ、温度上昇とともに増加し続けた。これらの結果から、1000°Cあるいは1200°C以上に加熱された組織の緻密化の発現が確かめられ、それによる機械強度の変化に結びついたことを示している。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ による耐火物の組織制御が起こったことが明らかとなった。気孔径および溶鋼浸漬試験の結果は紙面の都合上、専門委員会報告集のみに記載した。

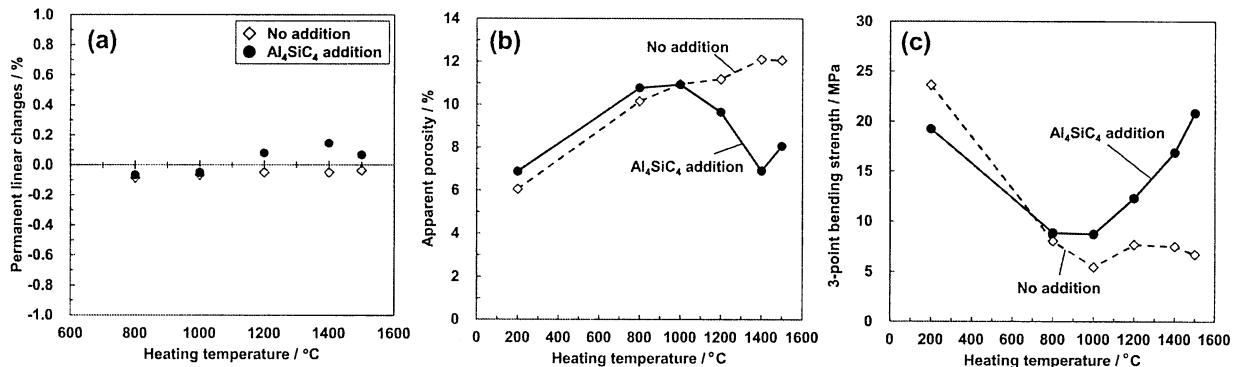


Fig. 1 Permanent linear changes (a), apparent porosity (b) and 3-point bending strength (c) of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ -added  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  refractories after a carbon-buried heating treatment.

### 4 まとめ

炭素含有耐火物の添加剤として複合炭化物のひとつである $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の有用性を検証するために、実機形状に成形した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 耐火物をとおしてその各種基本特性の結果は、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の添加によって見掛け気孔率の低下、機械的強度の発現を示し、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ による封孔性能（組織緻密化）による特性発現であることが明らかとなった。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の添加効果を実機ベースの耐火物へ適用した試みであり、その有用性が期待される。

### 文献

- 1) 星山泰宏, 高長茂幸: セラミックスデータブック2015/2016, 43, 119-122 (2015).
- 2) 山口明良: 耐火物, 61, 505-509 (2009).
- 3) S. Zhang and A. Yamaguchi: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 103, 235-239 (1995).
- 4) 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 山口明良: 耐火物, 64, 542-543 (2012).

**要約**

第4回鉄鋼用耐火物専門委員会講演会（平成28年12月12, 13日開催）

**スラグ-溶鋼侵食におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C耐火物の界面現象**

(一財) 岡山セラミックス技術振興財団 西尾奏恵・前田朋之・星山泰宏・高長茂幸

**Interface Phenomena on the Hot Face of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Refractory Corroded by Slag and Steel**

Kanae NISHIO, Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

炭素含有耐火物の局部溶損は耐火物の寿命を決定づける要因の一つであり、耐食性向上は耐火物業界の普遍的な課題である。これまでスラグおよび溶鋼を用いた溶損試験は高周波誘導炉を用いた浸漬法や内張法が多く採用されてきた。これらの手法は耐火物の溶損量に着目した手法であり、耐火物とスラグ、溶鋼の界面反応を観察することは困難であった。そこで、本研究では局部溶損初期における界面反応の解析手法を考案すると共に生じている現象について検討した。

**2 実験方法****2・1 れんが試料**

表1に本研究で使用したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C耐火物の配合並びに気孔率を示す。原料をプレミックスした後バインダーを加え混練した。混練後一軸プレスで成形し、乾燥および焼成工程を経て試料を得た。焼成したれんが試料からφ40高さ75mmの円柱を切り出し、るつぼ形状に加工した。

侵食材にはC=0.002 (mass%) の極低炭素鋼およびCaO/SiO<sub>2</sub>=1.0の合成スラグを用いた。合成スラグの組成を表2に示す。合成スラグの完全溶融温度はCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>平衡状態図から1400°C付近であることを確認した。本試験では1450°C・1hのプリメルトを行い均一組成にしたスラグを使用した。

Table 1 Chemical composition and apparent porosity of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractory

Chemical composition / mass%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80
	C	20
Apparent porosity / %		19.0

Table 2 Chemical composition of slag

Chemical composition / mass%	CaO	43
	SiO <sub>2</sub>	43
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
C/S		1.0

**2・2 侵食試験**

本実験ではるつぼ法を用いた。鋼と比べ融点の低いスラグが先行的に溶融し耐火物と接することを回避するため耐火物るつぼ内に鋼るつぼをセットする2重るつぼ法を用いた。耐火物るつぼの中に鋼るつぼをセットし、その鋼るつぼの中にプリメルトしたスラグを15g投入した。れんが試料はカーボン炉を用いAr雰囲気中、昇温速度30°C/minで1600°Cまで昇温した。昇温後は所定の保持時間(0-60分)加熱後、自然冷却した。試験後試料は半分に切断、各反応面を光学顕微鏡、SEM-EPMAを用いて観察・分析を行った。また、スラグあるいは鋼のみを投入し1600°C、30分加熱した比較試験も行った。

### 3 結果および考察

図1および図2に切断面写真を示す。スラグのみ、鋼のみおよびスラグ+溶鋼の保持0分では局部溶損が観察されなかったが、スラグ+溶鋼の保持15, 30, 60分では局部溶損が観察された。この結果からるつぼ法における耐火物の局部溶損はスラグ、溶鋼、耐火物の3成分が共存することではじめて起こることがわかる。また、局部溶損の程度が保持時間とともに大きくなるこの結果は、従来報告されている溶損メカニズムと一致し、溶損初期における評価試験として本手法は有用であると言える。

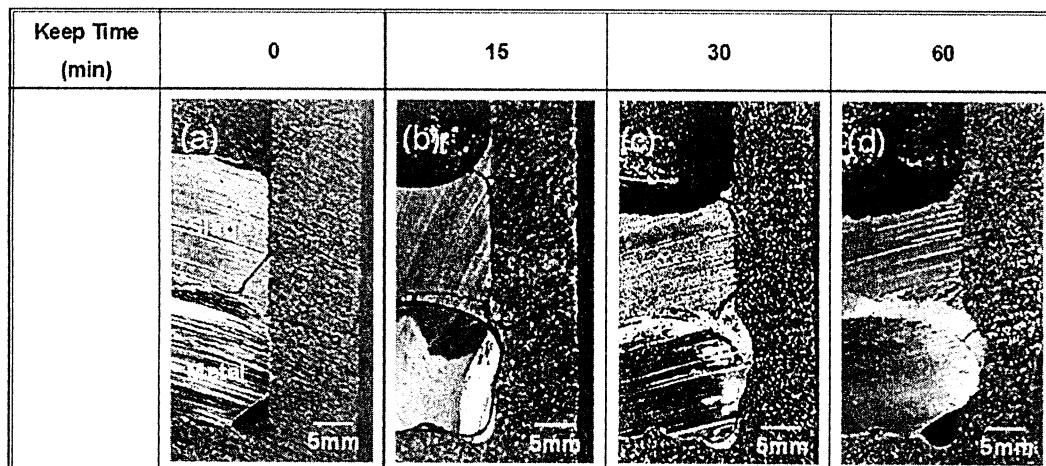


Fig. 1 Cross sections of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractory corroded by slag and metal after crucible test for 0-60min. : a) 0min, b) 15min, c) 30min, d) 60min

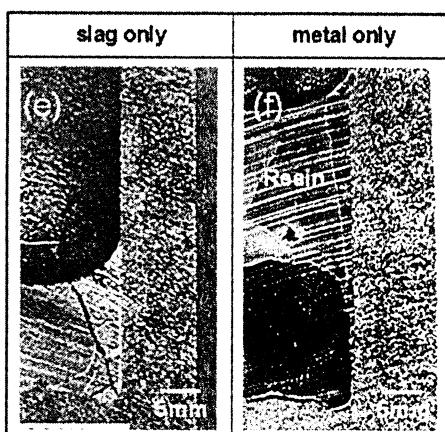


Fig. 2 Cross sections of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractory after crucible testing for 30min. : e) corroded by slag, f) corroded by metal

### 4 結論

局部溶損初期における界面反応の解析手法を考案すると共に生じている現象について検討した結果、鋼るつぼを用いた2重るつぼ試験を行うことで溶損初期段階においてもスラグ-溶鋼ラインの局部溶損を模した試験を実施することが出来た。

## 備前焼の歴史を科学する意味 ～科学の立場から～

高長 茂幸（岡山セラミックスセンター）

### はじめに

日本で生まれ、育ってきた六古窯のなかでも最も古い備前焼。一千年の歴史を誇り、古来の技術を伝承して煙の絶えることがなかった。釉薬をかけない素朴な焼締陶として今も愛好されている。

では、多くの人々を引き付ける備前焼の魅力とは何であろうか。土と火の競り合いから生まれる窯変、窯の神が与え給う芸術美がその第一であろう。また、「水が腐らない」「お酒が美味しい」などの機能的価値についても、備前焼の七不思議として語り継がれている。これらの魅力や価値は、いずれも備前焼固有の製陶技術に由来するものである。しかし、その関わりについては十分に解明されていないように思われる。

備前焼の歴史については、歴史学、考古学、文献史、美術工芸史などの視点から研究が進められており、情報も発信されている。しかし、製陶技術の変遷についての研究は遅れているようである。

そこで、耐火れんがの評価に使用されている手法を活用して、発掘陶片に秘められている記憶を科学的に探索した。まだ記憶解き明かしの第一歩を踏み出したばかりではあるが、歴史考古学研究の一助になれば幸甚である。

備前市教育委員会から提供を受けた発掘陶片のリストと観測結果を資料1に、還元焰焼成の痕跡を残していると思われる陶片の検証結果を資料2に示す。

資料1 発掘陶片リストと観測結果（分析データP47～）

資料2 還元焰焼成痕跡の検証（分析データP63～）

### 1 化学の顔が語り掛けるものは…

備前焼の生まれを知るには、原土の特徴を調べることが重要である。そこで、平安末期から江戸期に至る陶片の中から14試料を選び、蛍光X線分析で化学組成を調査した。化学成分の経年変化を図1に示す。主成分は、 $\text{SiO}_2$ 73.5～68.5%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 16.9～21.6%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 3.1～5.8%、 $\text{K}_2\text{O}$ 2.33～2.94%で若干の変動幅はあるものの、経年的には化学組成の変動はないと考えるのが妥当である。

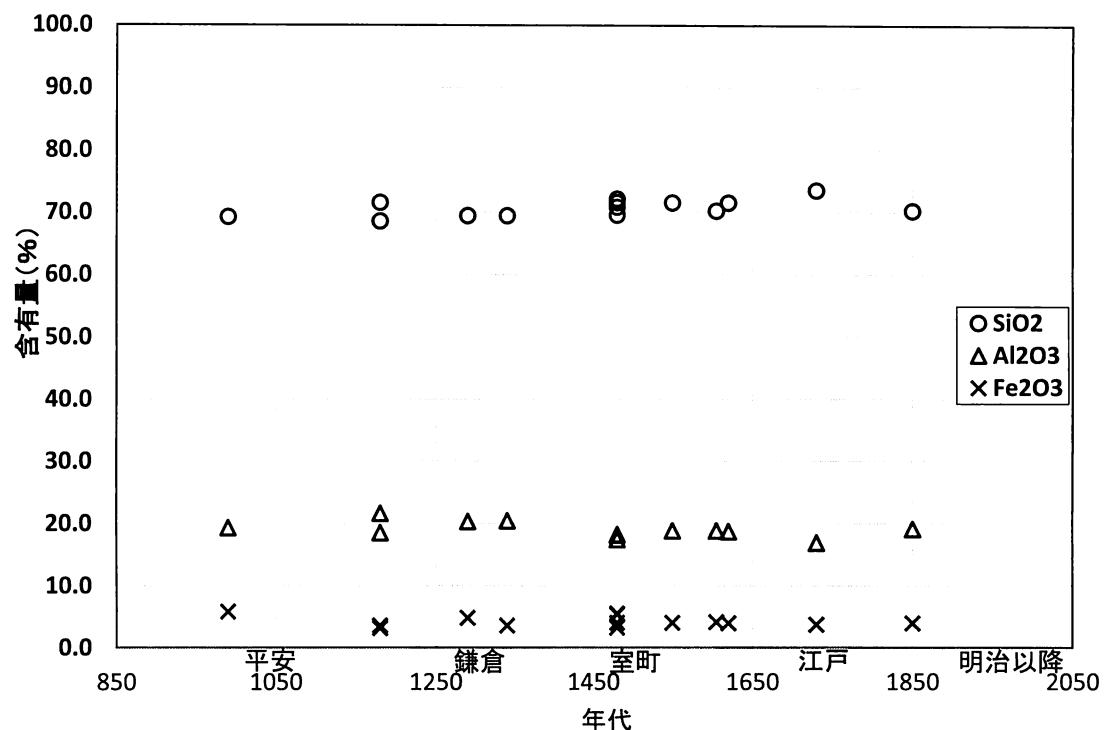


図1-1 蛍光X線分析結果

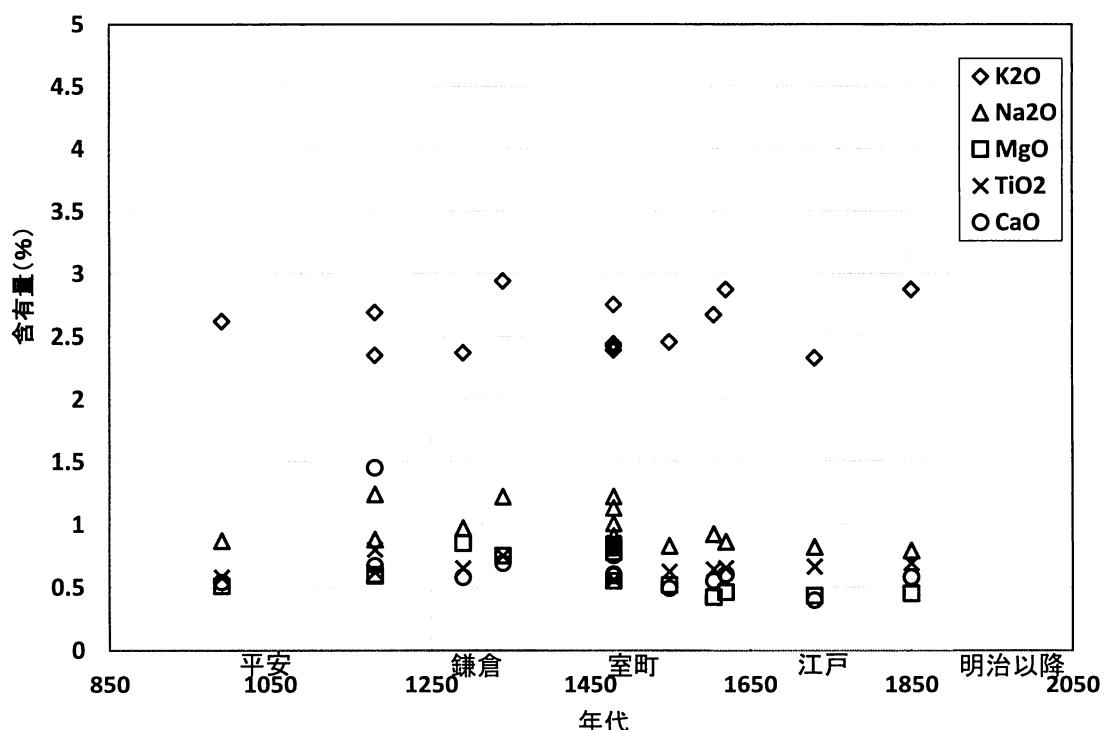


図1-2 蛍光X線分析結果

したがって、平安末期から江戸期に至るまで同じ原土を使い続けていたと考えられる。今回測定した14陶片の平均的化学組成を表1に示す。

表1 陶片の平均的化学組成(%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
70.6	18.9	4.2	2.58	0.98	0.61	0.70	0.65

ここで、表1の数値を用いて、備前焼で使われていた原土がどのような鉱石で構成されていたかを推測してみたい。

- (1) K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaOは長石 (K<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6 SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6 SiO<sub>2</sub>, CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6 SiO<sub>2</sub>) 由来
- (2) 残余Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はカオリナイト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) 由来
- (3) 残余SiO<sub>2</sub>は石英
- (4) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はウルボスピネル (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub>) と赤鉄鉱 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 由来

の前提で試算すると、原土はカオリナイト32.8%、石英34.3%、長石類28.2%、ウルボスピネル2.1%、赤鉄鉱2.6%から成っていたと推測できる。陶土としては粘土(カオリナイト)が少なく石英が多いので、可塑性に乏しいが火との競り合いに強い坏土であったのであろう。これ故に、備前焼固有の成形技法、窯焚き技法が育まれてきたものと思われる。

次に、陶片の鉱物組成を確認した。X線回折での測定例を図2に示す。主要鉱物は石英、ムライトとトリジマイトである。石英は原土の未反応分で、焼成物の骨格保持に寄与している。

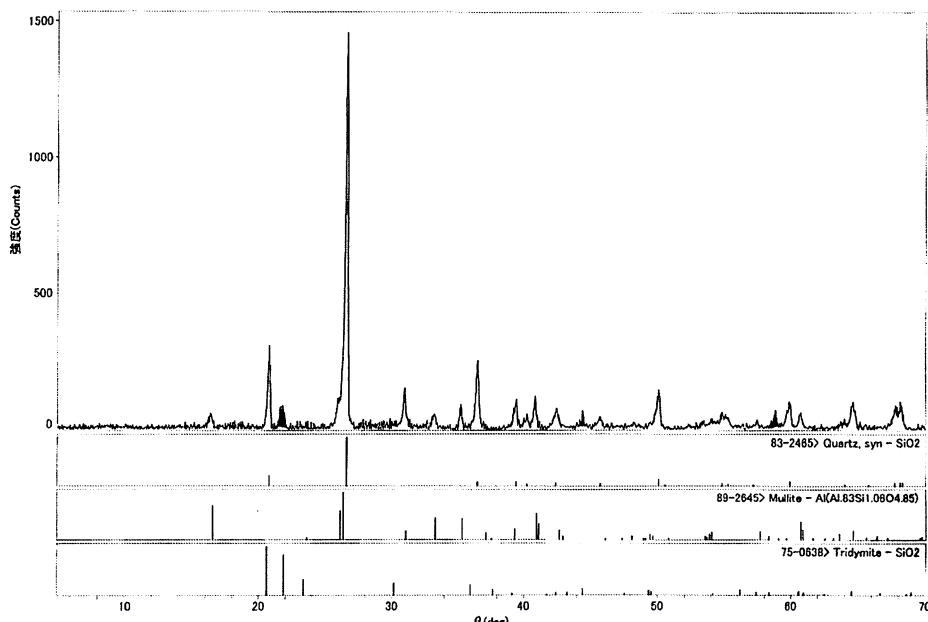


図2 X線回折測定結果(試料3)

ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) はカオリナイトが分解して、メタカオリン ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、スピネル相 ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) を経て新たに生成した鉱物である。余乗の  $\text{SiO}_2$  は約1000°Cで融解する長石類の融液に溶解して、融液の粘性を高めて陶器の変形や亀裂の抑制に作用する。トリジマイトは融液から析出した結晶 ( $\text{SiO}_2$ ) である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{TiO}_2$  に起因する鉱物は確認できなかった。

## 2 焼の残像から見えてくるものは…

備前焼は酸化焰によって1200から1300°Cの高温で長期間に亘り焚き上げられた焼物であるといわれている。堅く焼き締められ、赤味を帯びた肌を見ていると、なんとなく納得させられる。しかし、備前焼の焼成技術についての検証報告が見当たらない。そこで、窯の中で炎に育てられた記憶が、陶片に残されていないか調べてみた。

陶片の破面や切断面を観察すると、赤や黒、青、灰色などいろいろの色調を帯びていることがわかる。これは原土に含まれている鉄分の価数が変化 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ) したことに起因している。酸化焼成すると、鉄分は三価の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として存在するので赤味かった肌になる。また、還元焼成すると、鉄分は二価の  $\text{FeO}$  になるので二価・三価鉄の存在比率によって、黒、青、灰色などの肌になったと思われる。還元焼成の検証結果を資料2に示す。試料1や12は黒色の層があんこ状に残っているが、これは還元焼成の後で酸化焼成に移行した証左になろう。黒は強還元によるイルメナイト ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) による呈色と推定されるが、大気中で加熱すると酸化されて赤味の肌に変わっている。また、試料8や11は弱還元雰囲気で焼成されたものと推定しており、やはり大気中加熱すると酸化されて赤味の肌に変わっている。

このように、平安末期から江戸期に至る各時代に還元焼成の記憶を留めた陶片が混在している。過去の陶工たちも思いを込めて窯詰めや窯焚きを工夫してきたであろうから、通説のように酸化焰焼成と言い切るのは疑問が残る。

次いで、焼成温度の記憶が陶片に残されていないかを調べた。一般に焼成されたセラミックスを再加熱して線変化挙動を観測すると、焼成温度に達する迄は構成鉱物組成に応じた安定な膨張を示すが、焼成温度を超えると新たな反応が始まるので膨張挙動が変化することが知られている。そこで、陶片から試験片を切り出して熱膨張計で線変化挙動を観測した。図3に線変化の測定例を示す。約1100°Cまでは安定な膨張挙動を示しているが、1145°Cを超えると収縮が始まり、その後石英の異常膨張が現れている。この線変化挙動を事前に実験を行った検量試験に基づいて判断すると、焼成温度は1130°Cと推測することができる。

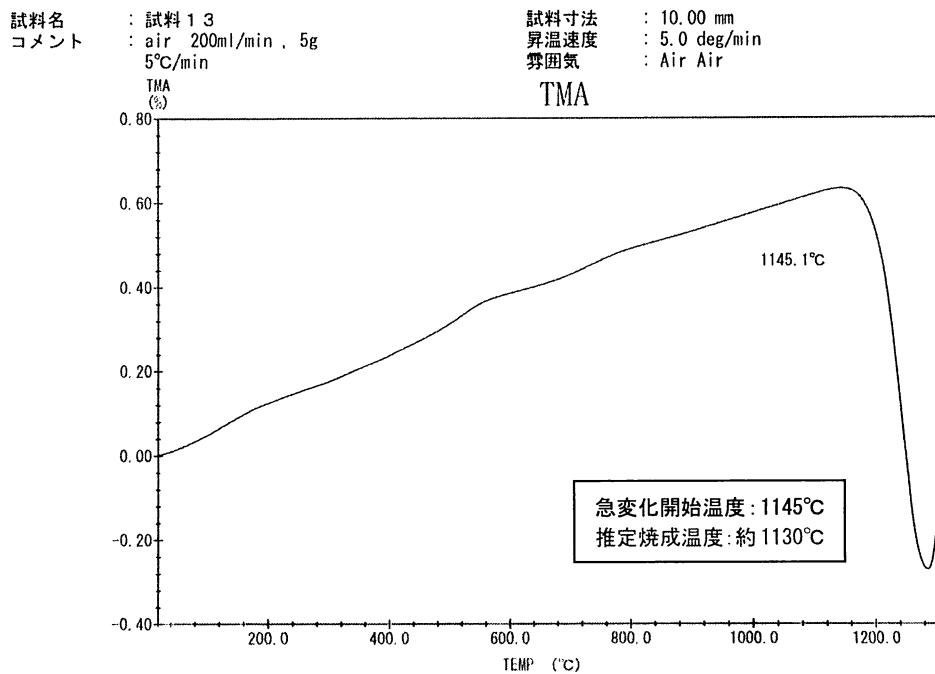


図3 热膨張測定グラフ（試料13）

この手法を用いて発掘陶片の焼成温度を推測した。新たに入手した現代の備前焼陶片3点を含めた20の試験体測定結果を図4に示す。焼成温度1050°C未満の3点は明らかに焼締め不足と判断できるので除外すると、備前焼は平安末期から現代に至るまで概ね $1150 \pm 50^{\circ}\text{C}$ で焼成されてきていたと判断するのが妥当である。

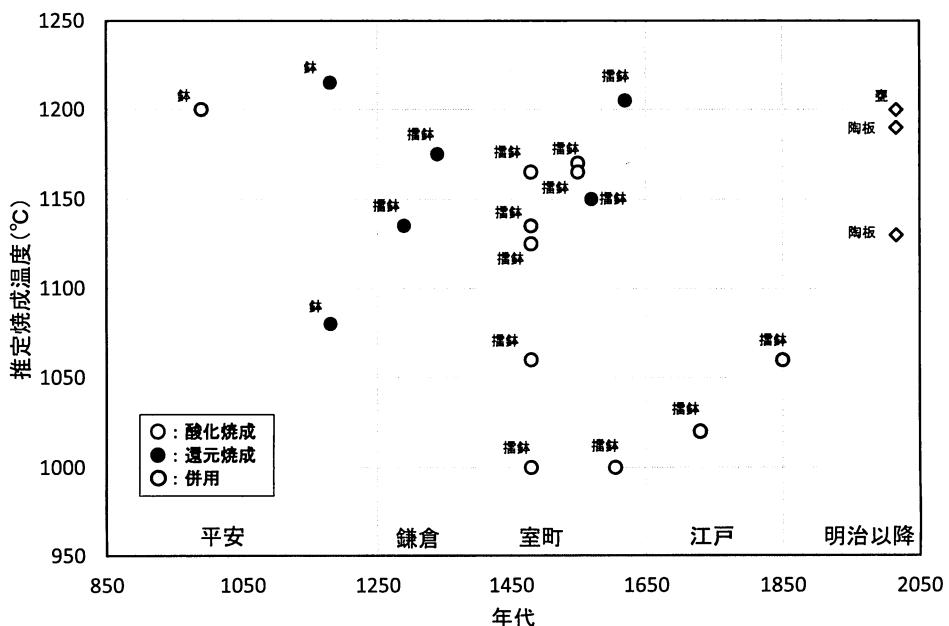


図4 陶片から推測した焼成温度

### 3 物理の手で解してみると…

固有の原土から生まれ、炎に育てられた備前焼。どこにその品格が醸されているのだろうか。窯変美は今も愛顧されているが、素朴な肌合いで覆われた焼成素地について語られることは少ないようである。そこで製陶技術の結晶ともいえる焼成素地の性状を調べてみた。

まず、発掘陶片の基本的な物理性状を調査した。かさ比重を焼成温度との関係で整理したのが図5である。焼成温度が高くなるとかさ比重が大きくなる傾向はあるが、備前焼は概ねかさ比重

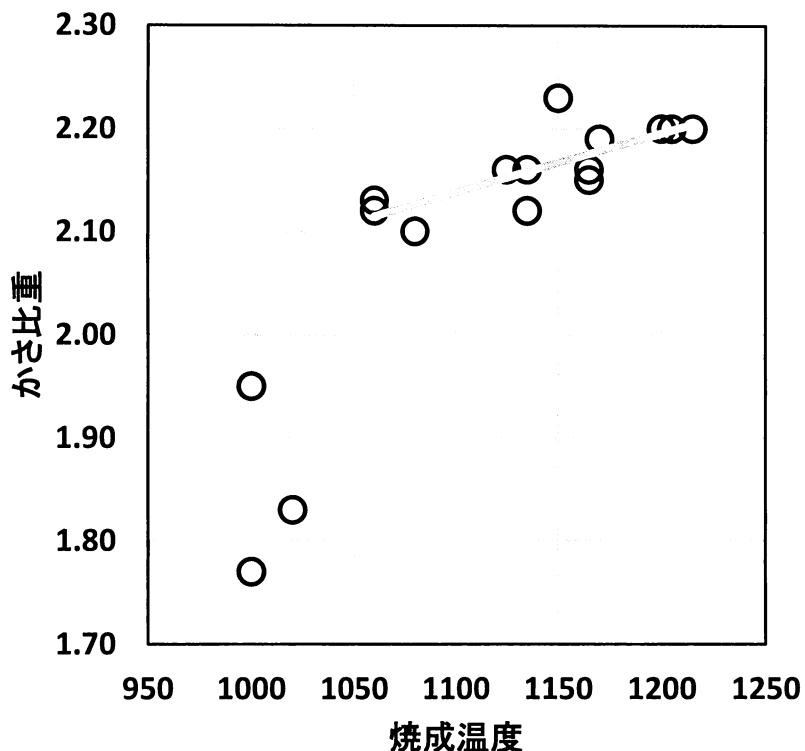


図5 かさ比重と焼成温度の関係

2.1～2.2に焼締められた陶器であるといえる。1050°C未満で焼成された3点は明らかにかさ比重が低く、規格外である。1050°Cから1200°Cで焼成された陶片のかさ比重と焼成温度は正の相関があり、かさ比重の測定からも焼成温度の推定が可能である。

陶器は結晶質鉱物、ガラス相そして気孔で構成されている。気孔の存在は陶器特性の長短所両面に影響を及ぼすことが知られているが、備前焼の機能性を評価するうえでは気孔形態の探索は重要である。まず、かさ比重と真比重の関係から陶片の全気孔率を見積もった。備前焼の全気孔率は概ね14～18%である。気孔には表面と通じている開気孔と内部で孤立している閉気孔があるので、全気孔率を開気孔と閉気孔の関係で図6に示した。焼成雰囲気によって、気孔の存在形態に著しい差異が生じている。酸化焼成では開気孔が多くなり閉気孔は僅かであるが、逆に還元焼成では閉気孔が多くなっている。この関係を吸水率の視点で整理したのが図7である。酸化焼成すると開気孔が多くなるので吸水率が高くなる。つまり、酸化焼成すると焼成素地に水が滲

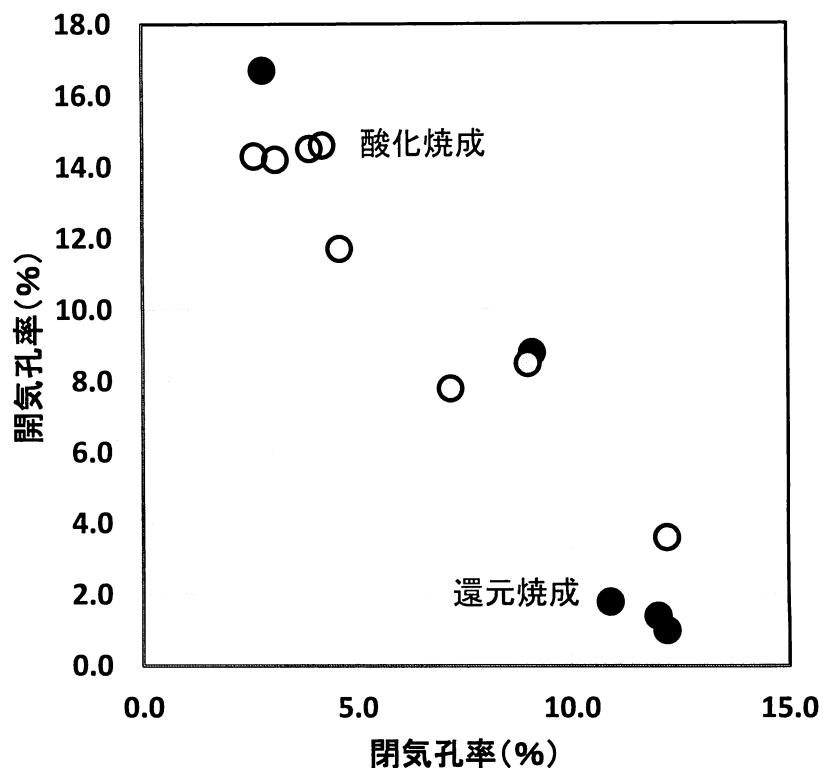


図6 閉気孔率と開気孔率の関係

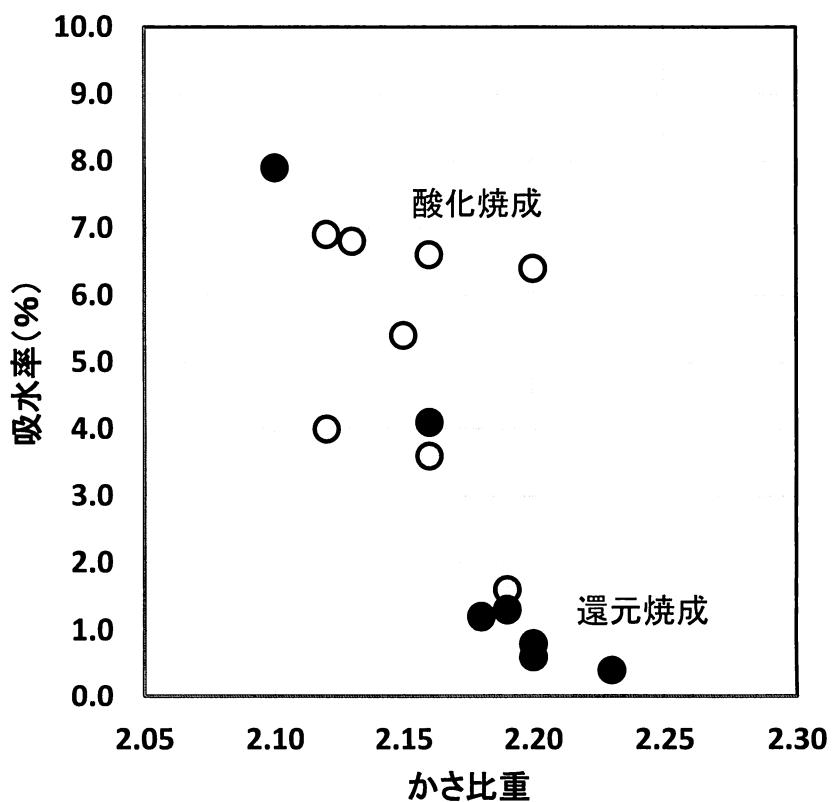


図7 吸水率とかさ比重の関係

み込みやすくなるのである。一方、還元焼成すると難透水性になり、炻器や磁器に近くなるようである。このように、酸化焼成と還元焼成によって、備前の焼成素地の基本的な物理的性状に大きな差異が生じることが判った。

「水が腐らない」などの機能的な価値についても言い伝えられているが、同時代に酸化・還元焼成が混在していることを考えると、機能的価値は焼成素地の物理的性状に依らないのであろうか。それとも陶器の肌あるいはFe分などの化学組成が機能的価値に効いているのであろうか。陶片に込められた記憶は未だ秘されたままである。

### おわりに

今回、平安末期から江戸期に至る各時代の陶片に残されている情報を科学的手法を用いて解き明かしてみた。その結果、以下のことがわかった。

- 1) 備前焼の製陶技術は平安末期から江戸期に至るまで変わることなく、頑なに古来技術を伝承しているようである。
- 2) 原土は、 $\text{SiO}_2$ 70.6%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 18.9%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 4.2%の化学組成で、可塑性にはやや乏しいが火に強い性状のものである。
- 3) 焼成温度は概ね $1150 \pm 50^\circ\text{C}$ と推測される。そして、各時代で酸化焼成、還元焼成が使い分けられていたようである。
- 4) 備前焼はかさ比重2.1～2.2に焼締められた陶器である。しかし、焼成方法により気孔の存在形態に大きな差異がみられ、酸化焼成では易透水性、還元焼成では難透水性の肌質になる。

「水が腐らない」「お酒が美味しくなる」などの機能的価値の由来を科学的な手法で探索できればと願っていたが現段階では叶わなかった。今後、さらに手法を広げて探索を進め、備前焼の歴史を明確にできればと願っている。

## 用語ガイドンス

武内 修治（岡山セラミックスセンター）

### 1) 蛍光X線分析（成分の種類と量を測定する）

X線を試料に当てると、試料の情報を含んだX線（蛍光X線）が出る。これを測って成分の種類と量（%）を測定する。（波長：種類、強さ：量）

### 2) X線回折（結晶の種類を調べる）

X線を試料に当てながら角度を変えると、結晶の構造によって決まった角度でX線（回折X線）が出るので、そのパターンを照合して結晶の種類を調べる。

### 3) 線変化率（加熱したときの長さの変化）

ホットケーキを焼いた時のふくらみ具合（厚さ）を数値化したもの。長さなので線となる。

### 4) かさ比重（隙間も含んだ比重）

バケツの中に石を入れ、何kg入るかの数値：10リットルのバケツに石がすり切りで20kg入ると、この石のかさ比重は2となる。（石と石の隙間も含む）

### 5) 真比重（気孔を全く含まない比重）

かさ比重と同じだが、隙間も石の中の気孔（穴）も何も含まない時の比重。

石を小さな粉にしてバケツに押し込んだ状態の比重（かさ比重より重くなる）。

### 6) 気孔率

試料に含まれる気孔（穴）の量。鉄の塊は気孔率が低く、スポンジは気孔率が高い。

焼成（焼結）が進むと気孔率が低くなる。（緻密になる）

### 7) 開気孔率

気孔（穴）の種類で、表面と繋がっている気孔（穴）の量。カボチャの虫食い穴は開気孔。

### 8) 閉気孔率

開気孔と反対で表面と繋がっていない気孔（穴）の量。カボチャの種がある部分は閉気孔。

虫食い穴が種の部分まで到達すると、種の部分も開気孔となる。（表面と繋がっている）

### 9) 吸水率

水を吸う（貯える）量のこと。水を吸わす前と吸わした後の重量の差で測定する。

スポンジの吸水率は100%を超える。

---

(注釈)

岡山セラミックスセンター

岡山県有施設で、指定管理制度により一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団が管理・運営を行っています。

## 分析データ

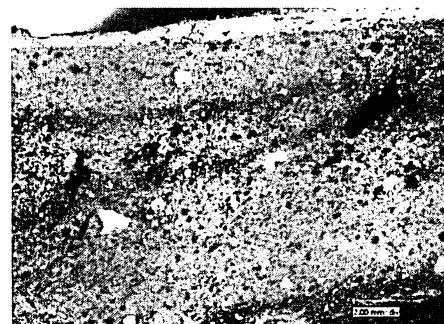
### 資料1 陶片リストと観測結果

試料1：平安時代「鉢」 医王山東麓2号窯

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm3]
2.20	14.2	6.4	2.66

閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
3.1	1200	石英、ムライト

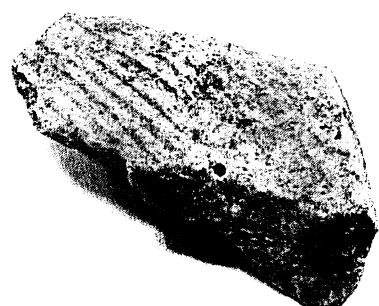
蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
69.2	19.3	5.8	2.62
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
0.87	0.51	0.58	0.54



試料2：平安時代「瓦」 医王山東麓2号窯

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm3]
1.87	28.0	15.0	

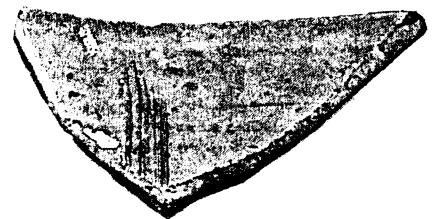
閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
	900	



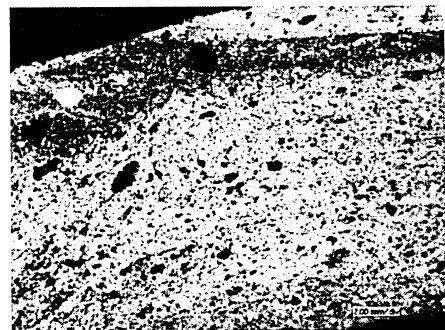
蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料3：鎌倉～南北朝時代「擂鉢」 熊山

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
2.16	8.8	4.1	2.63



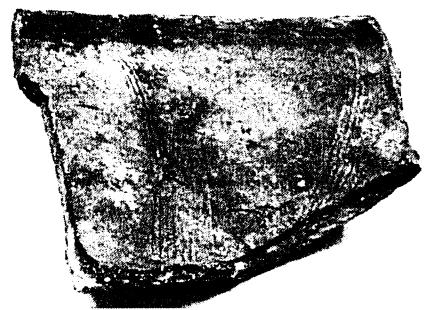
閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
9.1	1135	石英、ムライト、トリジマイト



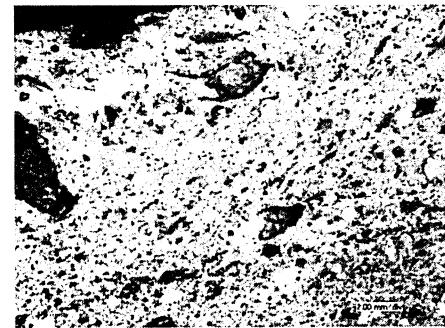
蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
69.4	20.3	4.8	2.37
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
0.97	0.85	0.65	0.58

試料4：室町時代「擂鉢」 不老山東口窯跡

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
2.13	14.5	6.8	2.61



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
3.9	1060	石英、ムライト、トリジマイト

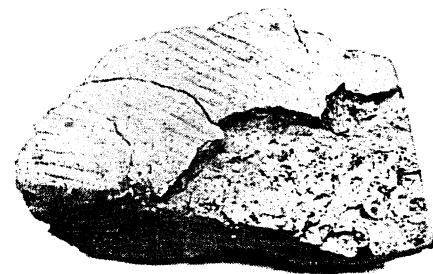


蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
72.1	18.1	3.2	2.75
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
1.22	0.55	0.56	0.75

試料 5：平安時代「瓦」 医王山東麓 2号窯

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]

閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)

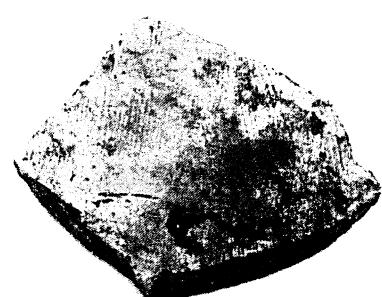


蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料 6：平安時代「甕」 医王山東麓 2号窯

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]

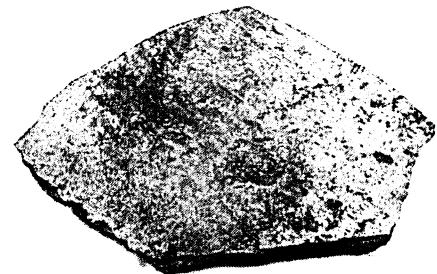
閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)



蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料 7：平安時代「壺」 医王山東麓 2号窯

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]

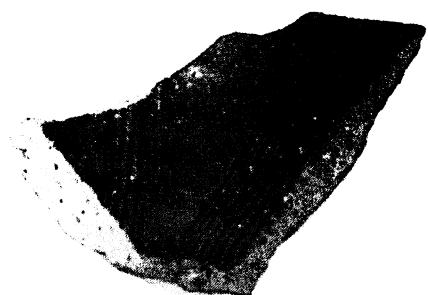


閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

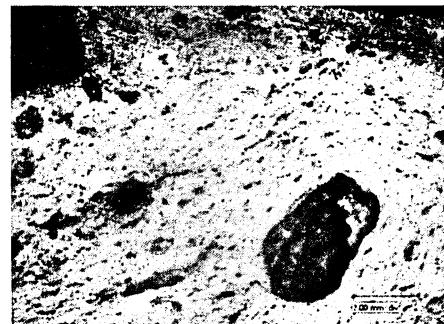
試料 8：南北朝時代初頭「擂鉢」 医王山東麓 1号

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
1.82	13.4	7.4	2.52



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
14.4	1175	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
69.4	20.4	3.5	2.94
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
1.22	0.75	0.75	0.69

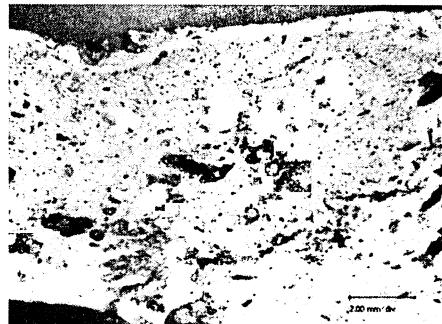


試料9：室町時代中期「播鉢」 医王山東麓1号下

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
2.12	8.5	4.0	2.57



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
9.0	1135	



蛍光X線分析結果[%]

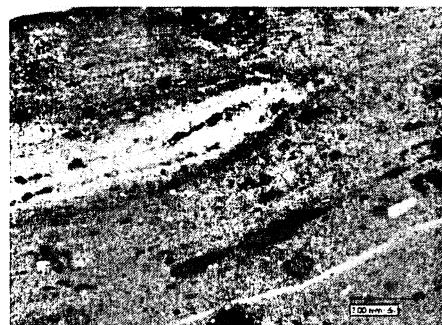
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料10：室町時代後半「播鉢」 西大窯周辺

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
2.19	3.6	1.6	2.60



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
12.2	1170	



蛍光X線分析結果[%]

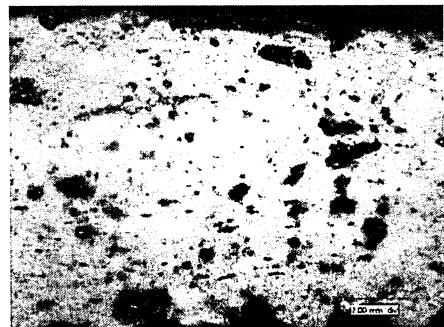
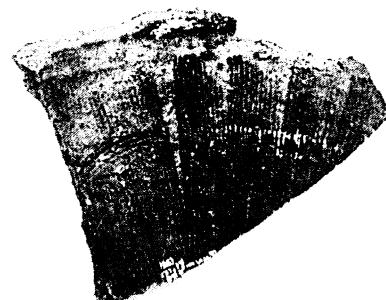
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料11：江戸時代前期「擂鉢」 医王山東麓

かさ比重	見掛け孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm3]
2.20	1.4	0.6	2.54

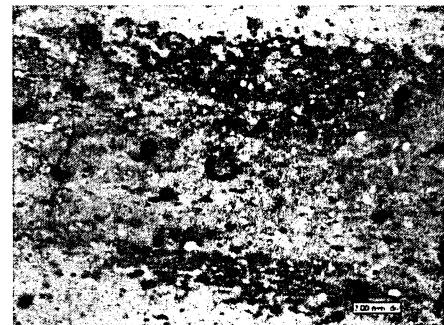
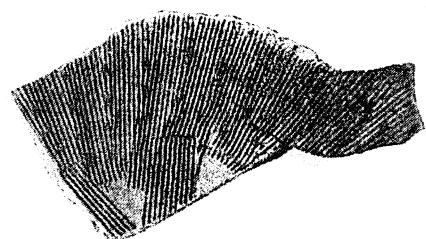
閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
12.0	1205	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
71.5	18.7	3.9	2.87
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
0.86	0.46	0.65	0.6



試料12：江戸時代後半「擂鉢」 西大窯周辺

かさ比重	見掛け孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm3]
2.12	14.6	6.9	2.61



蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
70.2	19.1	3.9	2.87
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
0.79	0.45	0.69	0.58

試料13：現代「陶板」

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
	1130	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料14：現代「陶板」

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
	1190	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料15：現代「甕」

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
	1200	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料16：江戸時代？「瓦」 閑谷学校鶴鳴門

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)

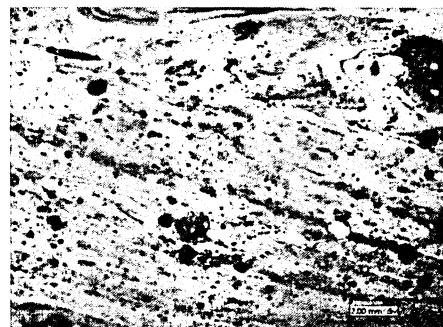
蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料17：江戸時代初期「擂鉢」 医王山東麓4号

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm3]
1.77	31.8	18.1	

閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
	1000	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
70.2	18.8	4.1	2.67
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
0.92	0.42	0.64	0.55



試料18：室町時代中期「擂鉢」 医王山東麓4号窯外

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm3]
2.15	11.7	5.4	2.57

閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
4.6	1165	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
71.5	18.2	4.0	2.44
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
1.01	0.84	0.83	0.59

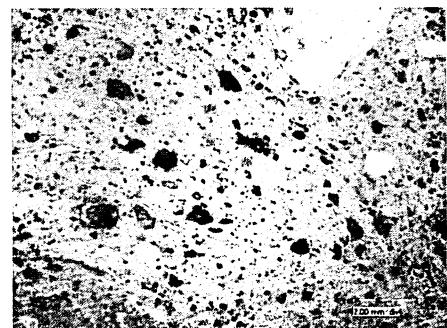
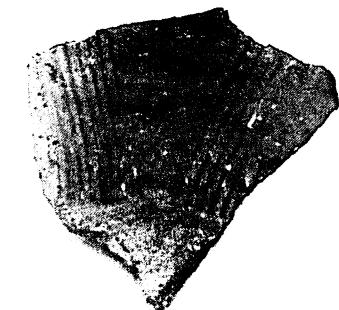


試料19：室町時代中期「擂鉢」 医王山東麓4号窯外

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm3]
1.95	26.5	13.6	

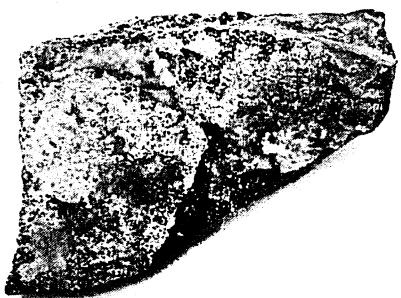
閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
	1000	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
69.5	18.2	5.3	2.42
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
1.13	0.78	0.85	0.60

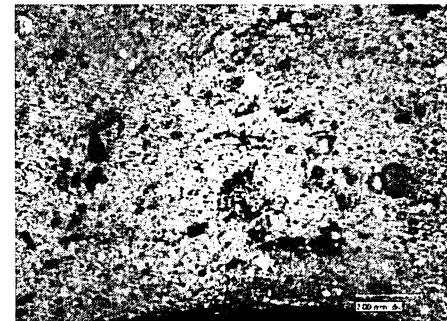


試料20：室町時代中期「擂鉢」 医王山東麓4号窯外

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm3]
2.16	14.3	6.6	2.60



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
2.6	1125	

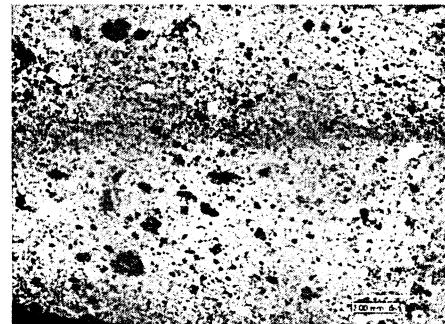


試料21：室町時代後期「擂鉢」 医王山東麓3号

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm3]
2.16	7.8	3.6	2.54



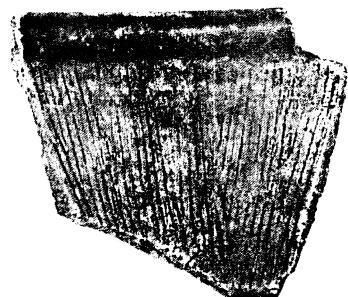
閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
7.2	1165	



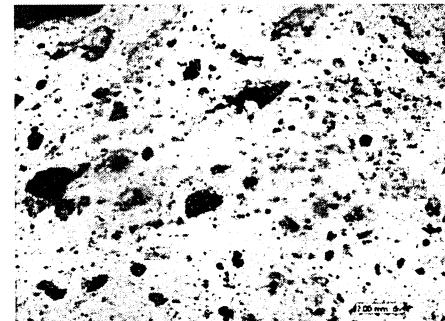
蛍光X線分析結果[%]			
SiO2	Al2O3	Fe2O3	K2O
71.5	18.8	4.0	2.45
Na2O	MgO	TiO2	CaO
0.83	0.52	0.62	0.49

試料22：江戸時代中期「擂鉢」 医王山東麓3号

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm3]
1.83	29.7	16.3	



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
	1020	

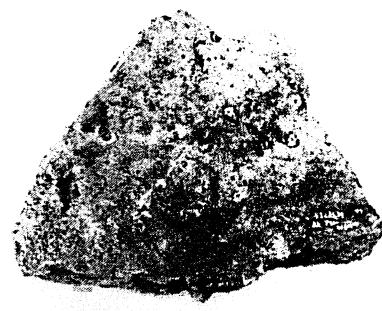


蛍光X線分析結果[%]			
SiO2	Al2O3	Fe2O3	K2O
73.5	16.9	3.7	2.33
Na2O	MgO	TiO2	CaO
0.82	0.43	0.66	0.39

試料23：江戸時代「陶板」 医王山東麓3号

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]

閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)



蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料24：江戸時代「陶板」 医王山東麓3号

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]

閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)



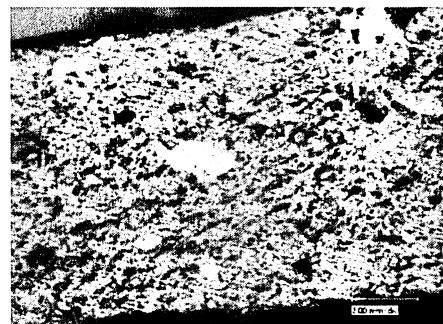
蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料25：平安時代末「鉢」

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
2.10	16.7	7.9	2.61

閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
2.8	1080	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
68.5	21.6	3.6	2.69
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
0.88	0.60	0.62	0.67

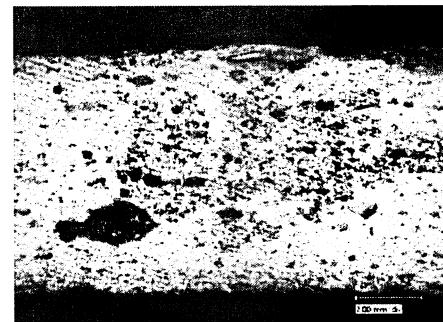


試料26：平安時代末「鉢」

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
2.18	2.6	1.2	

閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

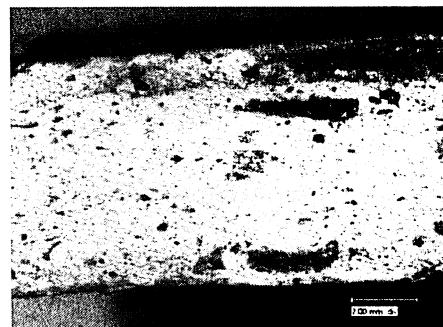
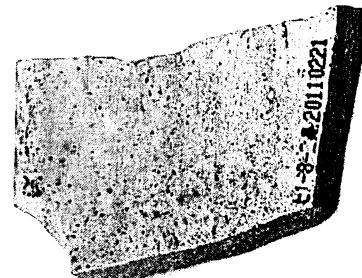


試料27：平安時代末「鉢」

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
2.20	1.8	0.8	2.52

閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
10.9	1215	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
71.5	18.5	3.1	2.35
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO
1.24	0.59	0.8	1.45

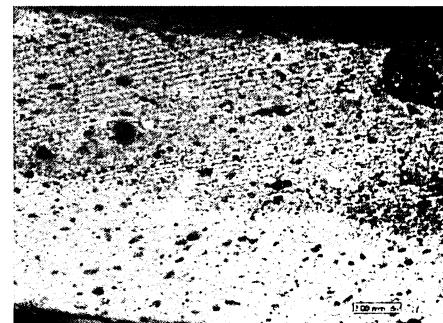
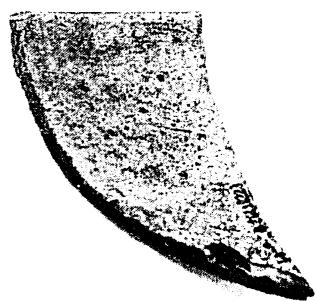


試料28：平安時代末「鉢」

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
2.19	2.7	1.3	

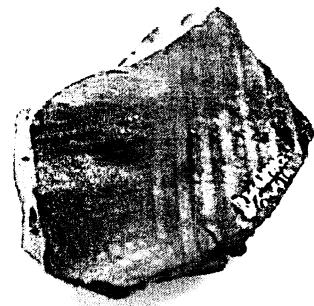
閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO



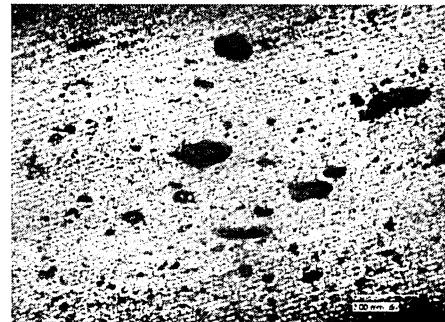
試料29：室町時代末「擂鉢」 医王山東麓3号

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
2.23	1.0	0.4	2.57



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)
12.2	1150	

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO



試料30：明治時代「土管」 中田池

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]



閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)

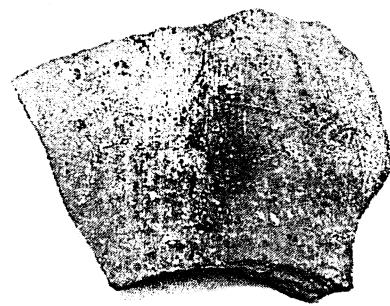
蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

試料31：明治時代「土管」 中田池

かさ比重	見掛け気孔率 [%]	吸水率[%]	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]

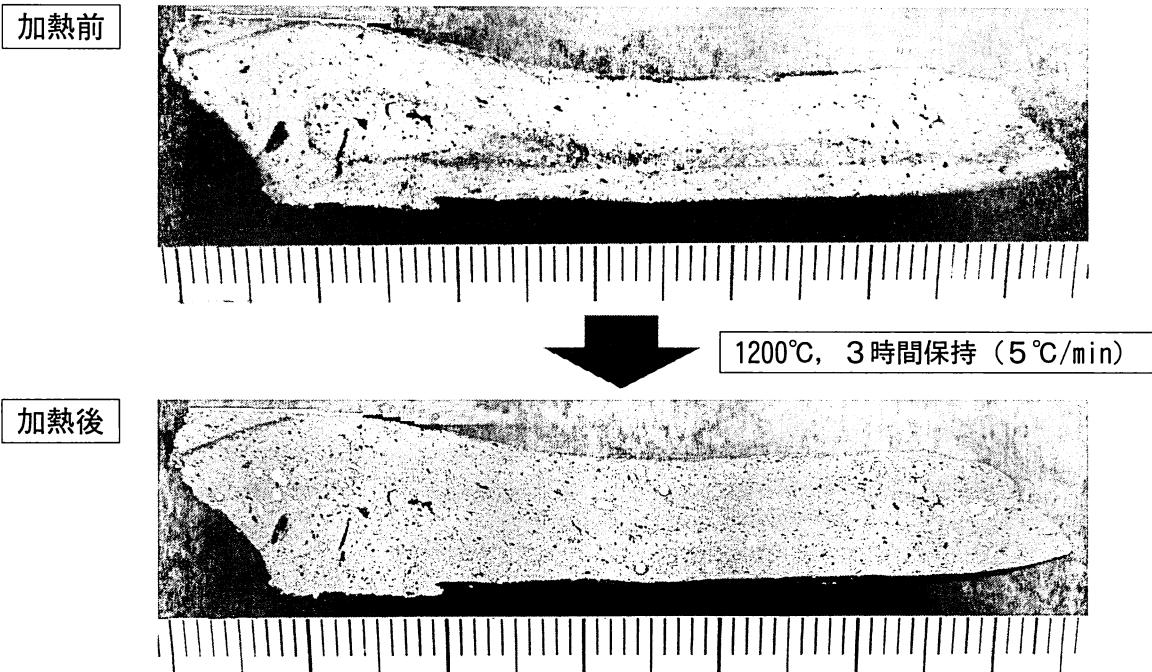
閉気孔率 [%]	焼成温度推定 [°C]	X線回折 (鉱物組成)

蛍光X線分析結果[%]			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO

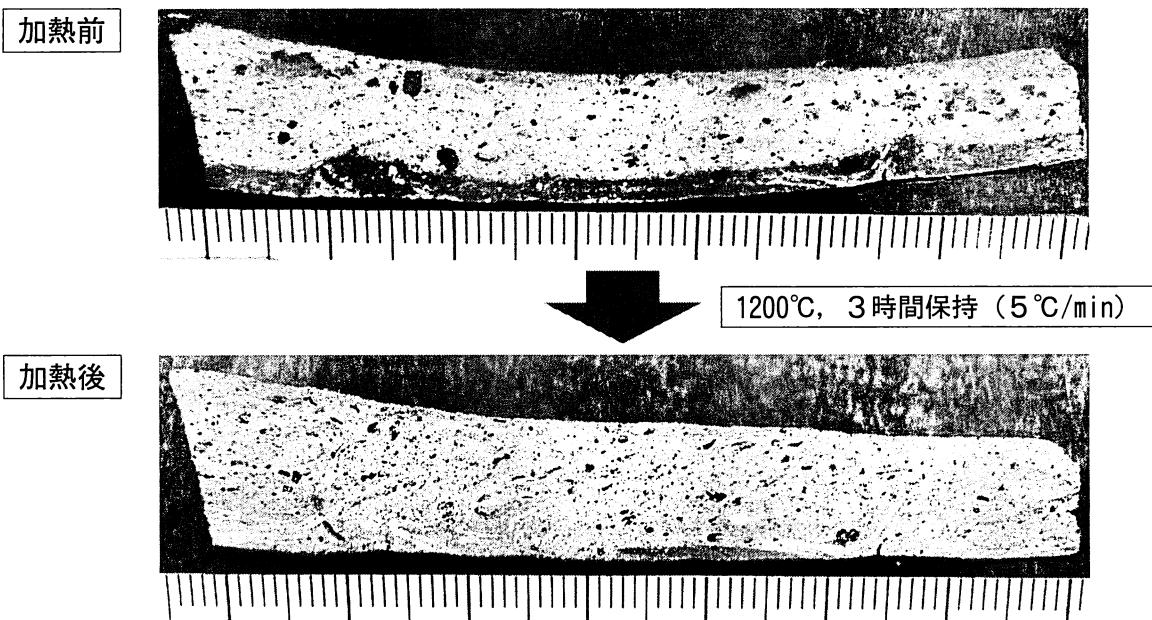


## 資料2 還元焰焼成痕跡の検証

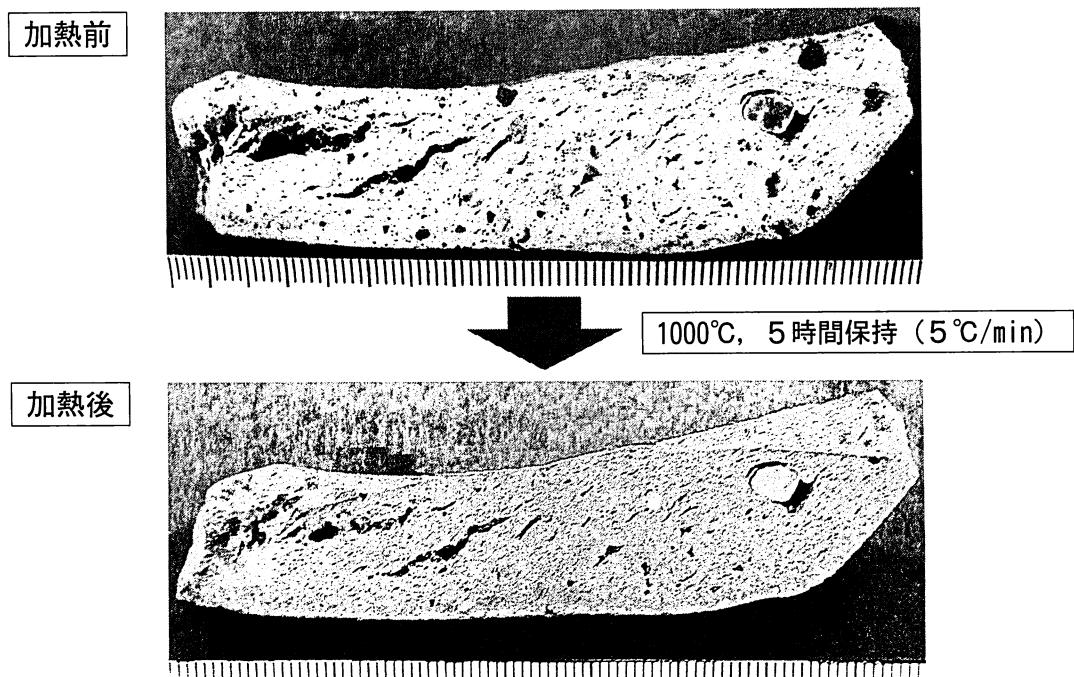
試料1：平安時代「鉢」 医王山東麓2号窯



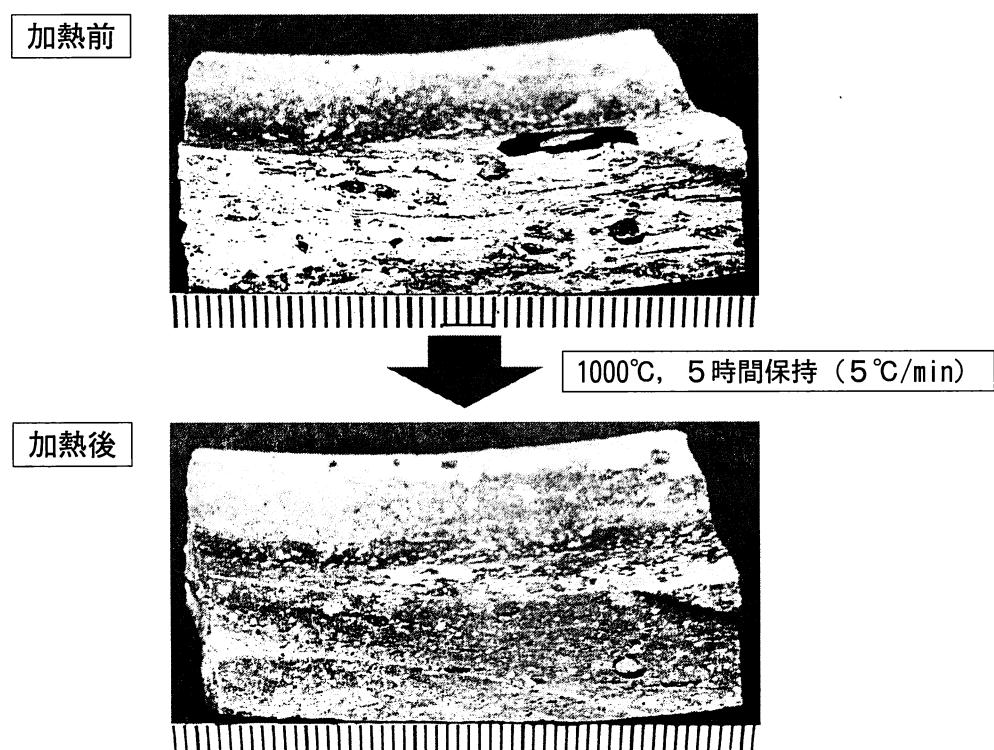
試料3：鎌倉～南北朝時代「擂鉢」 熊山



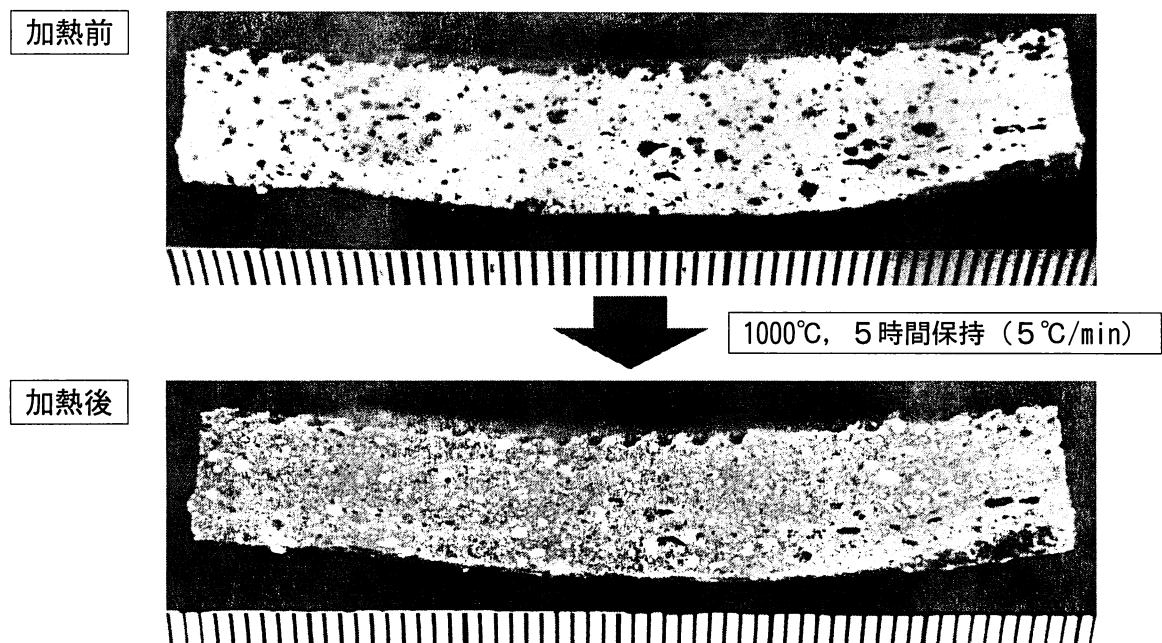
試料 8：南北朝時代初頭「擂鉢」 医王山東麓 1号



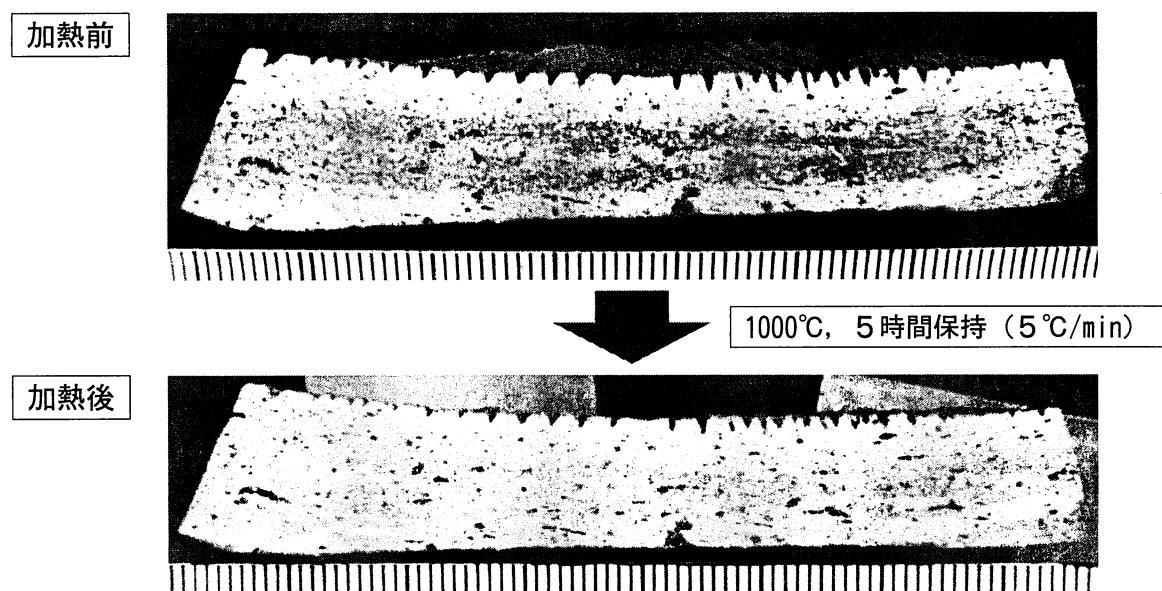
試料 9：室町時代中期「擂鉢」 医王山東麓 1号下



試料 11：江戸時代前期「擂鉢」 医王山東麓



試料 12：江戸時代後半「擂鉢」 西大窯周辺



## 器面組織分析～古備前の窯変～

西尾 奏恵（岡山セラミックスセンター）

### はじめに

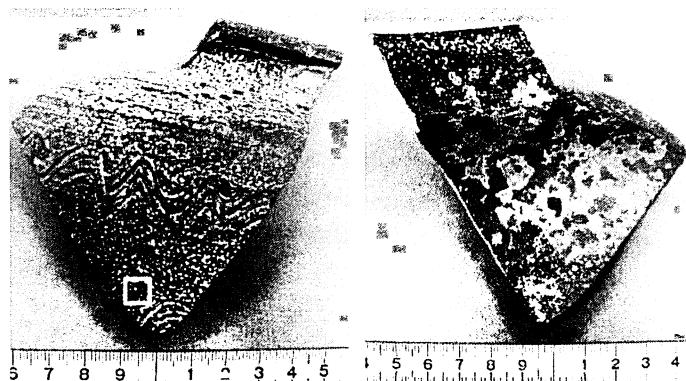
備前焼は釉薬を使用せず高温で焼き締めるという特徴がある。釉薬を使用せずとも窯の構造、窯詰め、焚き方、焼成時間などで焼き上がりの色彩が変化し、自然に生じる窯変が備前焼の味わいを一層引き出している。胡麻、火櫻、桟切などの窯変のなかで福原ら<sup>1)</sup>は火櫻の形成メカニズムを検討しているが、そのほかの窯変についてはあまり調査が行われていない。また、遺跡から発掘された古備前の窯変を調査した例が少ないことを踏まえ、胡麻に焦点を当て組織観察を実施した。

\* 胡麻とは

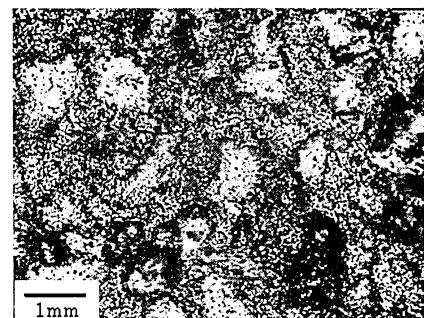
燃料として使用する割木の灰が焼成中に焼物外面に降り掛かり、高温で溶けてガラス化したもの。

### 1 調査試料の概略

不老山東口窯跡で発掘された室町時代の小型甕と思われる陶片を使用した（図1）。甕の外面全体にわたり1mm未満の胡麻模様が見られる。一方内面は、はだの色と思われる茶色と表面が剥げたような黄土色の斑模様が見られた（図2）。



第1図 陶片外観写真（左：外面、右：内面）



第2図 光学顕微鏡写真  
(図1の□部を拡大)

### 2 調査の方法

陶片は1cm角に切断し観察試料とした。試料を超音波洗浄し乾燥した後、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて試料の表面を観察した。また、同時に簡易元素分析を実施し胡麻模様の構成元素を確認した。

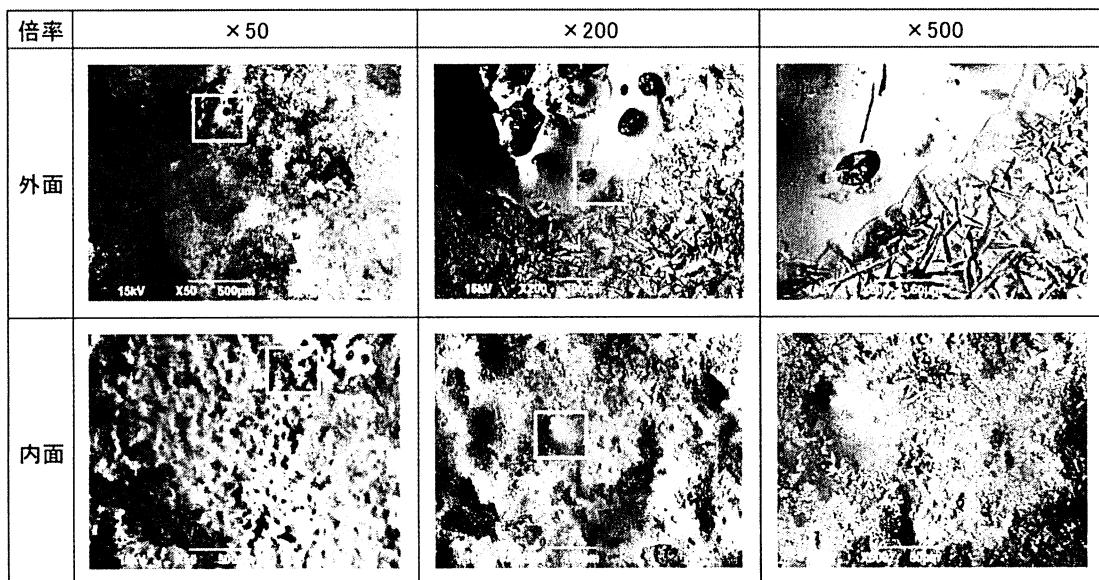
\*走査電子顕微鏡（SEM）とは

電子線を試料に照射し対象物の観察を行う。数nm（1 nm=0.000001mm）の分解能を持ち、試料の作成が容易であることから組織の観察手法として手軽に利用されている。また、電子線を照射したときに発生する特殊X線の波長と量を測定して元素の定性、定量分析が可能である。

### 3 陶片表面の観察結果

図3にSEM写真を示す。上段が試料外面（胡麻模様側）、下段が内面である。外面では試料表面にガラス質の付着物が確認できる。また、高倍率では針状の結晶が見られた。一方、内面は外面と比較し微細な凹凸が目立ち、ガラス質の付着物は見られない。高倍率で確認した際、外面に見られた針状の結晶は確認出来なかった。ガラス部の元素分析を行ったところ、割木由来と思われるCaO、K<sub>2</sub>Oの増加が確認された。

外面に見られるガラス部は割木由来の灰分が高温下で溶融し冷却した際に固まった。またガラス部周辺に見られる針状結晶は、ガラス部の成分の一部が粘土成分と反応し、冷却時に再結晶化したと推測される。内面に針状結晶が見られないのは、反応に必要なガラス部の成分が得られなかつたためと考えられる。



第3図 SEM写真（図中の□部は高倍率時の観察位置）

### まとめ

室町時代のものと推測される古備前の組織を観察した。その結果、試料の表裏で結晶の大きさが異なることが分かった。また胡麻模様が確認出来る表面にはガラス質の付着物が見られ、元素分析を実施した結果、割木由来と思われる成分の増加を確認した。

- 1) 福原実ほか・1989・「備前焼表面の“火襷”の発色に及ぼすヘマタイトの影響」日本セラミックス協会学術論文誌97 [11] 1420–1423
- 2) 岡山理科大学『岡山学』研究会・2002・『備前焼を科学する』吉備人出版

**概要**

第30回年次学術講演会（平成29年4月24日～25日開催）

**耐火物研究助成金対象研究****(1) B<sub>4</sub>Cの酸化による封孔効果がMgO-C-B<sub>4</sub>C系複合材の機械特性に与える影響**(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○前田朋之 西川智洋 星山泰宏 高長茂幸  
(株)榎本機工 榎本良夫**Influence of Sealing Pore by the Oxidation-B<sub>4</sub>C on the Mechanical Property of the MgO-C-B<sub>4</sub>C Composites**

Tomoyuki MAEDA, Tomohiro NISHIKAWA, Yasuhiro HOSHIYAMA, Shigeyuki TAKANAGA and Yoshio ENOMOTO

**1 緒言**

炭化物が添加された材料は、CO雰囲気下で高温熱処理することで気孔を閉塞する“封孔効果”を有することが確認されている。この封孔効果は、添加した炭化物の真密度が大きくかつ、酸化反応で生成する酸化物の真密度が小さいほど効果が大きくなる。封孔効果が大きいことは酸化反応前後における封孔剤の体積膨張が大きくなることを示しており、材料の膨張につながると推測される。封孔効果に伴う体積膨張は、残留応力、組織歪および微亀裂を発生させ、材料の機械的特性を変化させる可能性があるが、これまで詳細な報告例は無い。本研究ではMgO-C-B<sub>4</sub>C系複合材を用いて、封孔効果が試料の機械的特性に与える影響について検討した。

**2 実験方法**

MgO / Graphite / B<sub>4</sub>C = 99 / 4 / 1-5 (重量比) に調整し、3mass%のフェノール樹脂を加えてアイリッヒミキサーで十分に混練した。混合原料はサーボモーター駆動式スクリュープレスを用いて、1<sup>st</sup>: 100mm·sec<sup>-1</sup> (60MPa), 2<sup>nd</sup>: 155mm·sec<sup>-1</sup> (120MPa), 3<sup>rd</sup>: 180mm·sec<sup>-1</sup> (150MPa) の速度で3回の一軸加圧を行い100×120×75mmに成形した。成形・250°C乾燥後の試料を25×25×120mmに切断・加工した。加工後試料は800-1400°C、4時間、炭素粉末中で熱処理した。各温度で熱処理した試料は、グラインドソニック法による弾性率測定 (RT) および3点曲げ試験法による強度試験 (RT-1400°C) を行った。

**3 結果および考察**

図1に熱処理前後におけるB<sub>4</sub>C添加量に対する開気孔率、弾性率および曲げ強度を示す。封孔効果が現れると弾性率は高くなる傾向を示し、封孔効果に伴う体積変化では微亀裂は発生しないと思われる。

封孔効果が現れると弾性率は高くなる傾向を示したが、曲げ強度は添加量3mass%を境に低くなった。微亀裂が発生していないと仮定すると、弾性率 = 強度/ひずみの関係から、多量添加の試料は破壊ひずみが低いと推測される。これは、封孔効果過程で強度低下を助長する残留応力や体積膨張といった組織歪みがすでに発生していることに起因していると考えられる。

**4 まとめ**

B<sub>4</sub>Cの封孔効果に伴う体積膨張は許容範囲があり、それ以上では強度低下につながる恐れがあることから、封孔用添加剤をれんがへ応用する場合は、封孔効果 - 強度低下の関係を把握する必要がある。

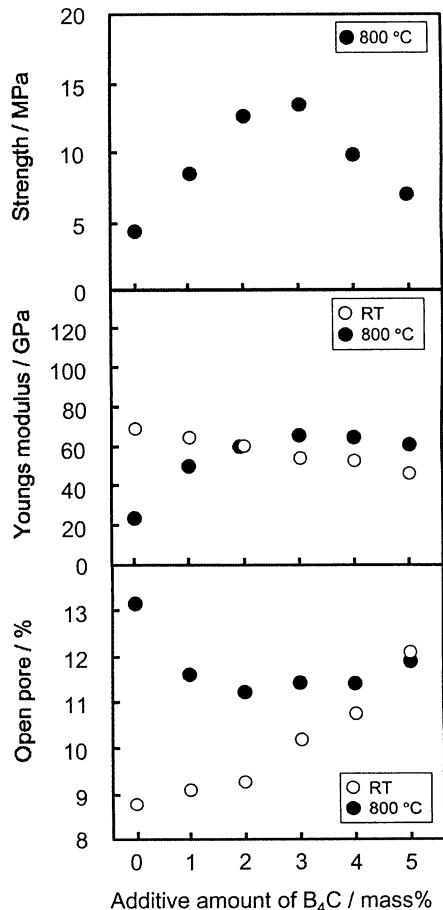


Fig. 1 Mechanical properties and open porosity of the MgO-C-B<sub>4</sub>C composites.

**概要**

第30回年次学術講演会（平成29年4月24日～25日開催）

**耐火物研究助成金対象研究****(15) 耐火物へのセシウムの浸透・脱離挙動に関する基礎調査**

龍谷大学 ○水原詞治  
 (一財) 岡山セラミックス技術振興財団 西川智洋 前田朋之

**Basic Research on Penetrant/Desorption Behaviors of Cesium to Refractory**

Shinji MIZUHARA, Tomohiro NISHIKAWA and Tomoyuki MAEDA

**1 緒言**

東日本大震災に伴う原発事故により、広域的な放射性物質汚染が生じ、汚染廃棄物の焼却処理過程において、炉内耐火物への放射性Csの蓄積が確認されている<sup>1)</sup>。本研究では、Cs化合物を用いた加熱試験により耐火物へのCsの浸透挙動を評価するとともに、Csが蓄積した耐火物の加熱試験によりCsの脱離挙動を評価した。

**2 実験方法**

Csの浸透挙動は、管状炉内にSK-34 (30mm×45mm×110mm) を設置し、Cs化合物を管状炉内で気化させ、SK-34に曝露させる加熱試験を用いて評価した。Cs化合物はCsClを用い、加熱温度は800°C, 900°C、曝露時間は6 h, 24 hとした。試験後、耐火物のCs付着量を測定した。耐火物のCs付着量は、試験前後の耐火物重量測定から算出し、試験後耐火物表面に付着しているCs化合物に関しては刷毛で除去を行い、耐火物内に浸透・吸着したものを付着分とした。Csの脱離挙動は、Csが蓄積した耐火物を電気炉内で加熱することで、試験前後の重量変化・Cs濃度から評価した。加熱温度は600～1000°C、加熱時間は4 hとした。

**3 結果および考察**

耐火物へのCs化合物の付着量を図1に示す。これより、曝露時間が長いほど耐火物へのCs化合物の付着量が多くなる傾向が確認された。耐火物の使用期間が長いほどCs化合物が蓄積しやすくなり、耐火物全体としての付着量は多くなると考えられ、耐火物の使用期間はCs化合物の浸透、付着等に対する重要な影響要因であると考えられる。また、耐火物からのCs脱離挙動を調査した結果、加熱温度が高いほどCs除去率が高い傾向が確認され、Cs脱離には加熱温度が重要な影響要因であると考えられる。

**4 まとめ**

実際の焼却施設では様々な材質の耐火物が使用されていること、使用後耐火物は最終的に廃棄物として処分されることなどを想定すると、耐火物の材質を的確に選定することで、耐火物におけるCsの挙動を長期的に管理することが可能であると考えられる。

**謝辞**

本研究の一部は2015年度耐火物技術協会研究助成金の支援を受け実施した。ここに記して謝意を表する。

**文献**

- 1) 阿部清一、上林史朗、佐藤 淳、釜田陽介、西村和基：回転表面溶融炉内の空間線量と耐火物内への放射性セシウムの浸透調査、第1回環境放射能除染研究発表会要旨集、pp152 (2012)。

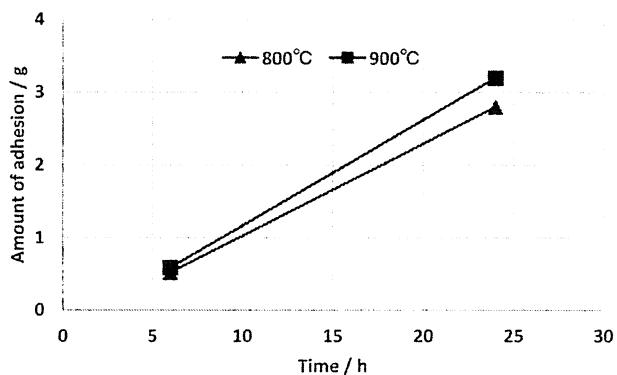


Fig. 1 Change of cesium adhesion.

**概要**

第30回年次学術講演会（平成29年4月24日～25日開催）

**(21) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C材質の高温酸化特性**

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏 高長茂幸

**Oxidation Property of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C Material at High Temperature**

Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

耐火物の新規合成原料探索の一環として複合炭化物の検討を進めており、Al-Si-C系において比較的安定な化合物Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>に注目している。これまでの検討から、炭素含有耐火物にAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を添加すると高温で(1)式の反応が進行し、金属AlやSiCを添加した場合より大きな緻密化効果が得られ、多量に配合すると非常に緻密で特異な組織が形成されることがわかつている<sup>1)</sup>。

本研究では、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を多量に組み合わせたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C材質について、高温での酸化挙動を検討した。

**2 実験方法**

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の反応が進行した際に緻密な組織が形成されることを意図し、マトリックスの大部分がAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>から成る材質を作製した。表1の配合物を混練して150MPaで成形後、250°Cに加熱してフェノール樹脂を硬化させ供試試料とした。試料は炭素粉末中で焼成してAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の反応を進行させた後、大気雰囲気中、1300°C-3hの条件で酸化試験を行った。試験後の鉱物組成および微構造をXRD、SEMを用いて解析した。

**3 結果**

図1に酸化試験後の切断面を示す。還元焼成後試料に加えて、参考として焼成前の試料も酸化試験を行った。いずれもNo.2の方が酸化層厚みが薄くなり、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を適用することで耐酸化性が向上することがわかる。還元焼成後では酸化層厚みがより薄くなりNo.1の1/4となった。

図2にNo.2の酸化層のSEM写真を示す。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>由来の反応生成物によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材が連結された組織となっており、試料表面から侵入する酸素ガスは連結された組織の隙間を大きく迂回しながら内部に侵入する必要が生じ、通気性が低下して見掛け上のガス拡散速度が減少したものと推測される。また非酸化層ではAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>由来の反応生成物が黒鉛の周囲をくまなく充填しており、この被覆効果も相まって酸化速度が低下したものと考えられる。

**4 まとめ**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C系材質の酸化挙動を調査した結果、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を適用することで酸化速度が1/4に低減された。反応生成物が空隙を充填することで酸化層中の酸素ガスの拡散速度を低下させると共に、黒鉛と酸素ガスとの直接接觸を抑制したことが推測される。

Table 1 Composition of sample

	(mass%)	
No.	1	2
Fused alumina	-1mm	60
	-75μm	25
Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub>	-20μm	25
Flake graphite	-150μm	15
Phenol resin (novolak)	ex.4	
Hexamethylenetetramine	ex.0.4	

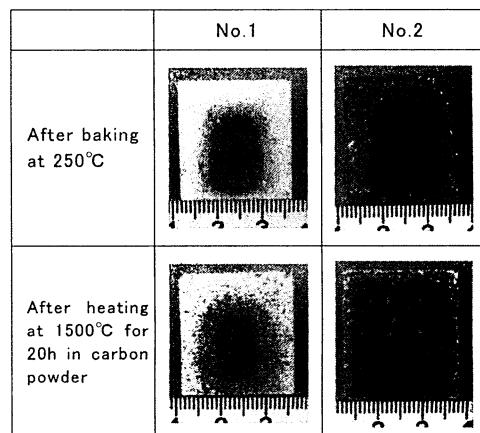


Fig. 1 Cross sections of the sample after oxidation test.

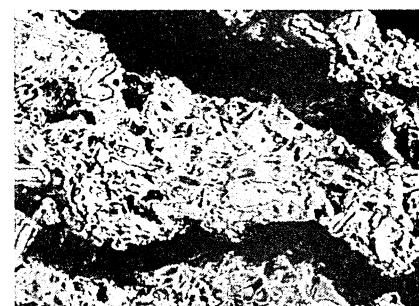


Fig. 2 SEM image of sample No.2 after heating at 1500°C for 3h in air.

**概要**

第30回年次学術講演会（平成29年4月24日～25日開催）

## (23) レーザーフラッシュ法による耐火物の熱伝導率測定3 (けい石・粘土質れんが)

(一財) 岡山セラミックス技術振興財団 ○武内修治 松浦 治 高長茂幸

### Thermal Conductivity Measurement of Refractory by Laser Flash Method 3 (Silica and Fireclay bricks)

Shuji TAKEUCHI, Osamu MATSUURA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

耐火物の熱伝導率の測定には、主に熱線法（以下：HWM）および熱流法が用いられるが、試料の導電性の有無や試料加工、測定温度などの制限が存在する。

一方、レーザーフラッシュ法（以下：LFM）では、導電性の有無などに関係なく測定が可能である。しかし、粗粒を有する耐火物の場合、小さい試料での測定がサンプリング誤差の観点からネックとなり測定手法として採用されていないのが現状である。

そこで、昨年度までMgO-Cれんが、高アルミナれんがなど比較的熱伝導率の高い材質においてLFMでの耐火物の熱伝導率測定の有用性を調査し、良好な結果が得られることがわかった。本報告では更に熱伝導率が低く、気孔率の高いけい石質れんが及び粘土質れんがにおいてLFMの有用性を調査したので報告する。

**2 実験方法**

Table 1 Bricks sample

市販のけい石れんが及び粘土質れんが、さらに市販の粘土質れんがをベースとして、成型条件によりかさ比重を下げた2種類、合計4種の耐火れんがにおいて、HWMとLFMにおける熱伝導率を比較した。表1に測定に用いたれんがの物理特性と圧縮強さを示す。

**3 結果**

図1にけい石質れんがの熱伝導率測定結果を示す。HWM、LFMとの測定結果に明確な差が認められ、LFMでの測定が低い結果となった。この傾向は粘土質れんがの結果においても同様であった。

**4 まとめ**

今回の調査からけい石質及び粘土質れんがにおいてHWMとLFAの間に明確な差があることが認められた。

レーザーを極短時間照射し、その対面の温度変化を読み取る原理のLFMにとって低熱伝導率材料の測定は、対面の温度変化が小さく測定手法として不利であると思われる。HWMとLFMのメリット、デメリットを十分に理解し、双方の手法を上手く活用することが大切であると考える。

	Silica bricks	Fireclay bricks		
	K	H	M	L
Apparent specific gravity	2.33	2.81	2.81	2.80
Bulk density	1.84	2.26	2.18	2.09
Apparent porosity / %	20.9	19.6	22.1	25.6
CCS / MPa	46	45	33	20

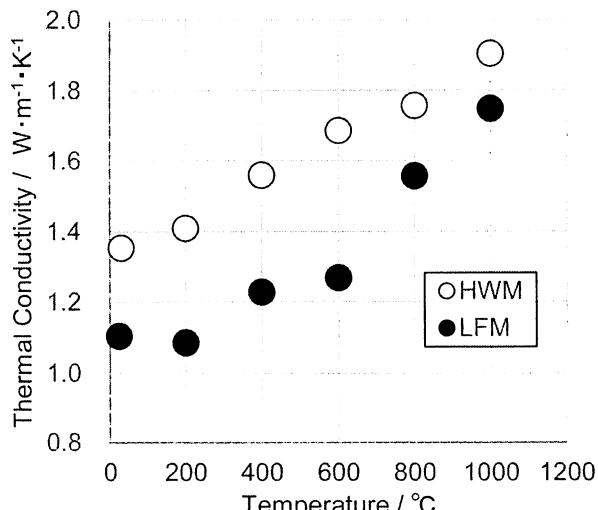


Fig. 1 Thermal conductivity results (Silica bricks).

## (24) アルミナ質耐火物の熱間電気抵抗率

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○西川智洋 武内修治 前田朋之 星山泰宏 高長茂幸

## Hot Electric Resistivity of Alumina Brick

Tomohiro NISHIKAWA, Shuji TAKEUCHI, Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

## 1 緒言

耐火れんがの成形はおもに一軸加圧を用いて実施されている。異方性粒子を含む耐火物の構成材料が成形時に一定の力を要するピンガム流体とすれば、その粒子は成形体組織において配向することが知られている。MgO-Cれんが中の黒鉛粒子の配向はその最たる現象である<sup>1)</sup>。先の研究では、アルミナ質れんがの熱伝導率測定にもちいるレーザーフラッシュ法の有用性とともに、成形方向別の熱伝導率の異方性について検討されている<sup>2)</sup>。一軸加圧によって成形されるアルミナ質れんがにおいても成形方向に依存した組織配向の有無については興味深い。

Wiedemann-Franz則は電気伝導率（抵抗率は逆数）と熱伝導率の関係を表し、両者はリニアな関係をもつ<sup>3)</sup>。先行研究から成形方向別の熱伝導率に僅差があると示唆されており、電気抵抗率も成形方向別に同様な現象を示す可能性がある。そこで、成形方向別のアルミナ質耐火物について熱間電気抵抗率ならびに熱履歴による組織変化の影響を検討した。また、熱間電気抵抗率と熱伝導率を比較することでアルミナ質耐火物の組織形態に対する測定敏感性についても検討した。

## 2 実験方法

市販のアルミナ質焼成れんが ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 値: 92%, 見掛気孔率17.6%) の成形方向別に試料 (10mm × 10mm × 30mm) を切り出した。電気抵抗率は試料内部の分極やイオン伝導の寄与を除くため交流をもちいて、大気雰囲気下で400°Cから1500°Cまで100°Cごとに四端子法で測定される電圧値および電流値から算出した。また同一れんがから2試料分を測定した。

## 3 結果および考察

図1にアルミナ質耐火物の成形方向別の熱間電気抵抗率を示す。図1のインセットは一部を拡大したものである。電気抵抗率は成形方向が垂直方向よりも高くなつた ( $N = 2$  で一致)。ただし、400°Cから700°Cまでは差がなく、組織変化の有無は成形方向に依存しないと考えられる。温度変化にともなう電気抵抗率の変移は熱伝導率と同様な傾向であった。加えて、熱伝導率測定は高温域 (800°C以上) で試料間の差がなくなるが<sup>2)</sup>、電気抵抗率測定は異方性のある試料に対して敏感で有用な手法となるかもしれない。

## 文献

- 1) 朝倉秀夫, 大渕敦司, 武内修治, 山口明良:耐火物, 68 [10] 477-488 (2016).
- 2) 武内修治, 岡 完, 高長茂幸:耐火物, 67 [3] 152 (2015).
- 3) Charles Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Seventh Ed., 1998.

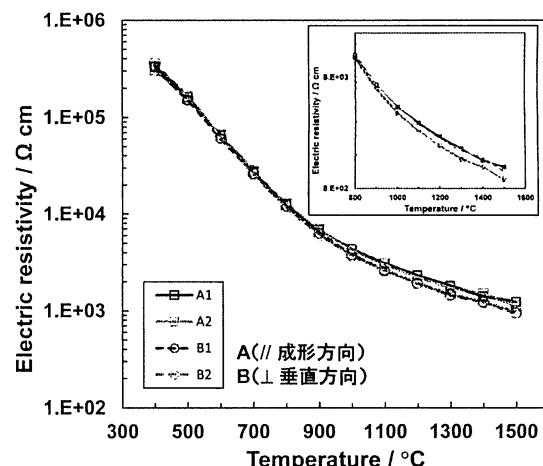


Fig. 1 Hot electric resistivity of alumina bricks; sample A shows parallel direction and sample B shows perpendicular direction to press ones.

## (32) 一軸拘束下におけるMgO-Cれんがの熱応力挙動

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○武内修治 松浦 治 隠明寺準治 高長茂幸

### Thermal Stress Behavior of MgO-C Bricks under Uniaxial Restraint

Shuji TAKEUCHI, Osamu MATSUURA, Junji ONMYOUJI and Shigeyuki TAKANAGA

#### 1 緒言

耐火物は構造体挙動としての熱膨張を考慮し、れんが目地を設定するが、膨張代の設定は構造体として非常に重要な要素であり、この設定を誤ると剥離損傷（セリ割れ）、などを誘発することが知られている。

この剥離損傷に繋がる熱応力の挙動を把握することにより、経験則に頼っている膨張代の設定に有益な情報を取得することを最終目的とし、簡易的な一軸拘束試験機を用いてMgO-Cれんがにおける熱応力挙動を評価した。

#### 2 実験方法

試作品のMgO-Cれんがにおいて、カーボン含有量、カーボンの方向性、初期荷重などの条件を変化させ図1に示す簡易一軸拘束試験機を用いて、 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の昇温速度にて1500°Cまで昇温し、発生する応力の挙動を測定した。

#### 3 結果

図2にカーボン含有量18%、成形方向を拘束し、拘束初期荷重を変化させた熱応力挙動の例を示す。MgO-Cれんがにおいても1500°C到達前に最大応力が確認でき、1500°C保持では応力緩和が著しく進んだ。また、各条件において700°C付近にてバインダーの炭素前駆体への移行に起因すると考えられる応力緩和が認められた。この現象は初期荷重が高くなるほど顕著となり、初期荷重20MPaでは最終的に亀裂発生に至っていた。

その他、MgO-Cれんがの熱応力挙動は異方性が顕著であること、カーボン含有量が少なくなると発生熱応力が大きくなる等の知見が得られた。

#### 4 まとめ

一軸拘束試験機での熱応力測定は、経験的知見から推定される挙動とは異なる結果が多く得られており、非常に有益な簡易評価手法として期待できると考えられる。

今後はその他の材質での更なるデータ取得とともに、熱応力挙動のメカニズムについて詳細を明らかに出来るよう検討を進めていく。

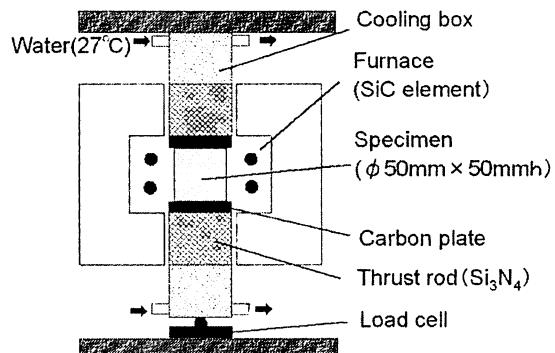


Fig. 1 Uniaxial restraint testing machine.

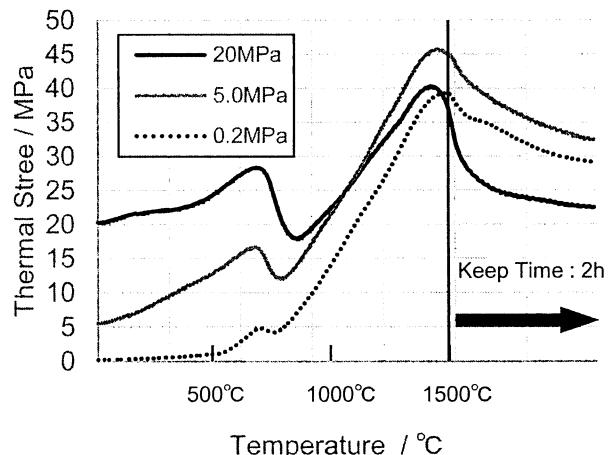


Fig. 2 Measurement result: C 18mass%.

**概要**

第30回年次学術講演会（平成29年4月24日～25日開催）

**(33) MgO-Cれんがの微構造評価（その1 通気率と見掛気孔率の相関性調査）**

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○城塚良介 西川智洋 星山泰宏 高長茂幸

**Microstructural Properties of MgO-C Bricks  
(Part.1 Investigation on Correlation between Permeability and Apparent Porosity)**

Ryosuke JOZUKA, Tomohiro NISHIKAWA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

**1 緒言**

MgO-C系耐火物はれんが組織の観点から十分に緻密な組織を有することが必須と一般的に考えられている。過去の研究から、定形耐火物の還元熱処理後の通気率は組織の評価基準として有用であることが示されている<sup>1)</sup>。一方で不定形耐火物の通気率は見掛け気孔率と相関性がないと報告されている<sup>2)</sup>。MgO-C系耐火物の見掛け気孔率及び通気率の相関性は、これまでのところ報告の実例がない。本報では、MgO-C系耐火物のかさ比重をコントロールして組織形成過程における通気率と見掛け気孔率の関係を調査した。

**2 実験方法**

Table 1 Material composition used in this experiment

Materials	mass%
Fused magnesia(coarse)	69
Fused magnesia(fine)	16
Flake graphite	15

MgO-Cれんがの原料は、Andreasen式のq値を0.40に固定して電融マグネシア、鱗状黒鉛、バインダーを表1に示す配合とし、成形条件を変えてれんがの相対密度を制御した。成形した各試料を250℃で5時間乾燥後、1400℃で5時間還元焼成して各種測定を実施した。特に通気率は、窒素ガスを使用して差圧10, 20, 30kPaの測定平均値を算出した。

**3 結果および考察**

図1に成形条件をコントロールしたMgO-Cれんがの成形後の理論相対密度に対する還元焼成後の見掛け気孔率を示す。相対密度の上昇とともに見掛け気孔率は減少した。この近似直線を相対密度100%に外挿した見掛け気孔率は約7%であった。この見掛け気孔率は、還元焼成後の残存膨張による体積膨張を加味した上で、還元焼成後のバインダーの揮発、MgOの膨張収縮による粗粒とマトリックス部の境界部の空隙を考慮しても妥当であると考えられる。ゆえに、成形過程で相対密度を上昇させた場合でも見掛け気孔率7%は不可避的に残存することが示唆された。

この成形条件でコントロールされる見掛け気孔率に対する通気率の変化を図2に示す。見掛け気孔率の増加に伴い通気率も同様に大きくなる傾向を示した。特に見掛け気孔率12%に注目すると、ここを境界として増加の傾きが変化していることが分かる。12%以下の見掛け気孔率を持つ組織では通気率の変化量が小さく、一方で見掛け気孔率が12%を超えると通気率は線形に増加することが分かった。通気率と見掛け気孔率は相関性を持つことが示された。

**文献**

- 鹿野 弘、原田 力、山本 博、玉木健之、駿河俊博：耐火物、43 [2] 66-73 (1991).
- 川上辰男、山根利夫、三井春雄：耐火物、34 [8] 479-483 (1982).

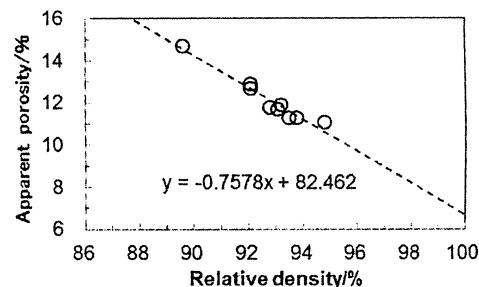


Fig. 1 Relation between relative density and apparent porosity.

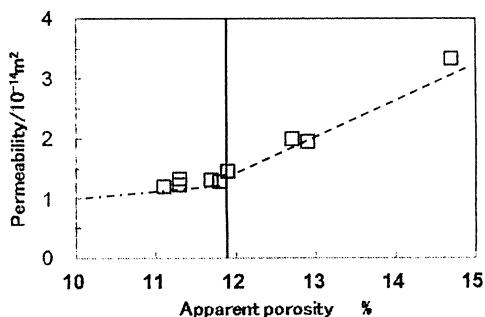


Fig. 2 Relation between the permeability and apparent porosity.

## (34) MgO-Cれんがの微構造評価（その2 通気率と気孔径分布の相関性調査）

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○城塚良介 西川智洋 星山泰宏 高長茂幸

**Microstructural Properties of MgO-C Bricks  
(Part.2 Investigation on Correlation between Permeability and Pore Size Distribution)**

Ryosuke JOZUKA, Tomohiro NISHIKAWA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

## 1 緒言

一般的な耐火物の物理特性を示す見掛比重、かさ比重（相対密度）、見掛け気孔率、吸水率は気孔が全て密接に関わっている。耐火物の気孔は重要な因子であるが、それを数値的に示す見掛け気孔率は気孔の大きさ、分布、形状を表現できない。一方で、通気率は気孔を数値的に表現できることや、取り分け方向性を持った値として組織の変化に対して敏感であり、気孔径分布と密接な関係がある<sup>1)</sup>と報告されている。また不定形耐火物において、通気率は気孔径分布と関係があると示されている<sup>2)</sup>。本報では、MgO-C系耐火物の組織形成過程における組織変化に対して通気率と気孔径分布の相関性を検討した。

## 2 実験方法

Table 1 Material composition used in this experiment

Materials	mass%
Fused magnesia(coarse)	69
Fused magnesia(fine)	16
Flake graphite	15

MgO-Cれんがの原料は、Andreasen式のq値を0.40に固定して電融マグネシア、鱗状黒鉛、バインダーを表1に示す配合とし、成形条件を変えてれんがの相対密度を制御した。成形した各試料を250°Cで5時間乾燥後、1400°Cで5時間還元焼成して各種測定を実施した。通気率は窒素ガスを使用して差圧10、20、30kPaの測定平均値を算出した。気孔径分布は、水銀圧入法を用いて測定した。

## 3 結果および考察

図1に各試料の相対密度と気孔径分布の関係を示す。いずれの試料も0.05～20μmの範囲に気孔径が分布した。この範囲には、0.05～0.5μm、0.5～5μm、5～20μmの3か所のピークが現われた。特に0.5～5μm及び5～20μmのピーク高さ（それぞれ領域i）、ii）とする）は相対密度が大きくなると減少した。即ち相対密度を上昇させると0.5μm以上の気孔径の縮小及び細孔容積の減少を示唆している。一方で0.05～0.5μmのピーク形状は相対密度に関わらず変化が見られなかった。これらの事実は、れんが組織の相対密度を上昇させて制御できる気孔径の大きさを示している。

図2に領域i）及びii）に圧入された水銀の積算量（気孔径分布中の積算細孔容積）と通気率の関係を示す。積算細孔容積が増加すると通気率が増加することを表しており、両者の相関関係が認められた。この現象は相対密度を上昇させると細孔容積が減少することによって通気率が低下したとも言える。領域i）と領域ii）で見ると気孔の容積変化に対する通気率の減少度合いが異なっており、制御される気孔とその容積に応じた通気率の変化に違いのあることが推測された。

## 文献

- ISO/TC33 16<sup>th</sup> PRE, Recommendation 1968, Revised 1972.
- 川上辰男、山根利夫、三井春雄 耐火物, 34 [8] 479-483 (1982).

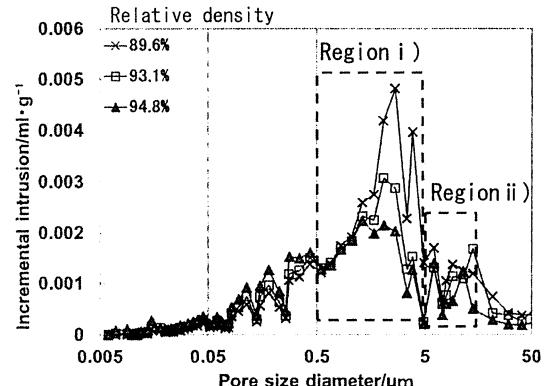


Fig. 1 Correlation between permeability and pore size distribution for each relative density.

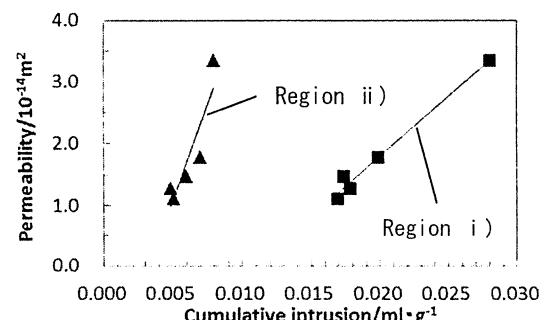


Fig. 2 Correlation between permeability and cumulative intrusion for each region.

## 木質炭素をもちいた複合炭化物の合成

((一財)岡山セラミックス技術振興財団)○西川智洋、前田朋之、星山泰宏、高長茂幸

### はじめに

二種類の元素からなる炭化物(複合炭化物)である Al-Si-C 系あるいは Al-B-C 系化合物は、その酸化反応から生じる生成物によって気孔の閉塞あるいは強度向上、さらに耐熱性の付与が期待できる材料であることが示唆され、高温域で優れた特性を発現する機能性化合物である<sup>1)</sup>。とりわけ Al-Si-C 系化合物のひとつである  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は優れた耐酸化性をもち、製鋼過程の炭素含有耐火物の特性を改善する機能性添加剤<sup>2)</sup>あるいは耐環境コーティングなどファインセラミックス主要構成部材としての展開も見込まれている。こうした状況の中で、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の用途開発に比肩してその合成手法の開発もソリューションが必要となっており、合成の工業化において炭素源の担保が重要である。そのひとつとして間伐材から発生する廃棄バイオマスである樹皮に注目した。これを炭化した“木質炭素”は原料としての可能性が期待できる。そこで、木質炭素をもちいて合成した  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の評価を行い、出発原料が  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  合成に与える影響について検討した。

### 実験方法

アルミニウム、シリコン、炭素を理論モル比で混合し、アルゴン雰囲気下、 $10^\circ\text{C min}^{-1}$  で 1700°Cまで昇温し、5 時間保持して加熱した。炉を自然冷却して  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粉体を得た。炭素源には、110°Cで乾燥した間伐材樹皮を 1000°Cから 2000°Cまで各炭化温度で調製した木質炭素(炭素含有量 88%以上)、比較原料として黒鉛、カーボンブラックの3種類を選択した。一方で、シリコン源として金属シリコン(98%, -45 μm)に加えて、半導体用シリコンの切削屑を乾燥処理した高純度シリコン粉末(99.9%以上、約 10 μm)を原料とした場合も併せて評価した。金属アルミニウム(99.3%, -45 μm)は市販品に限定した。合成した  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は X 線回折、粒度分布、SEM 観察、熱重量測定から評価した。

### 結果および考察

図 1 に間伐材樹皮の各種炭化温度に対する生成物の X 線回折パターンを示す。1000°C, 1200°C, 1500°C および 1600°C で 3 時間炭化処理された樹皮それぞれの X 線回折パターンを示す。各回折パターンにおいて 15°から 35°までに出現したブロードピークは非晶質炭素の生成を示唆し、1000°C 以上の加熱で木質系非晶質炭素が得られた。カルシウム化合物の生成の起源は、樹皮中の灰分に由来すると

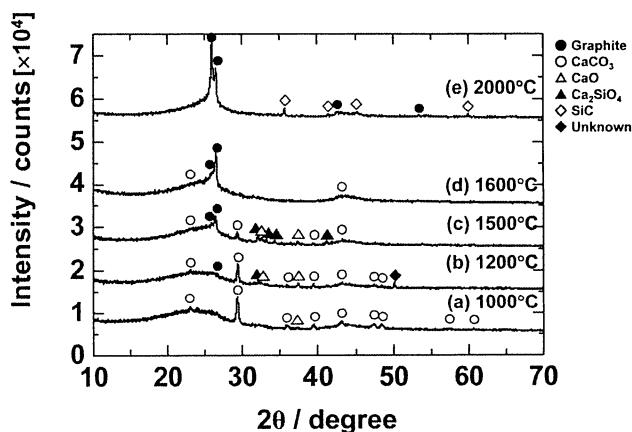


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of carbonized barks which were heated at various temperatures.

考えられる。とくに、1500°C 炭化処理により 26.5° に黒鉛の(002)面に相当するピークが現れ、一部の非晶質炭素が結晶化に転じていることがわかった。2000°C 処理によって黒鉛に帰属される2つの鋭いピークの出現は不規則な乱層構造を有する結晶化炭素の形成が示唆される<sup>4)</sup>。

各温度で炭化処理した木質炭素をもついて合成した  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の X 線回折パターンを図 2 に示す。すべての合成物の組成は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が主相であり、炭化温度の影響はほとんどないことがわかった。1000°C 程度の低温で調製された炭素含有量約 88% の比較的低級な炭素でも  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の合成原料として利用可能であることがわかった。このような木質炭素をもちいても  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の合成に十分適用できるため、炭化処理のエネルギー消費が抑えられると思われる。一方で他の炭素源と比較して、木質炭素から合成された  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子の形状は平板状の異方性をもち、炭化温度にかかわらず異方形状粒子が生成した。これらの特徴的な粒子の粒度分布や熱重量測定は当日に詳細を述べる。

異なる炭素源の反応性を比較するために、2000°C で炭化処理した木質炭素、カーボンブラックおよび黒鉛をもちいて  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の合成を実施した結果、木質炭素を使用した場合、合成過程における前駆体の  $\text{Al}_4\text{C}_3$  が減少し、 $\text{SiC}$  は消失した。この結果は木質炭素を原料にもついることによって  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の合成が促進されることを示しており、炭素源としてのひとつの利点であることが示された。

## まとめ

機能性高温材料へ適用が望まれる  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子の合成について炭素源の影響を評価した。炭化した樹皮は炭素源として使用可能であることがわかった。1000°C から 1600°C で炭化した樹皮は非晶質炭素であった。この木質炭素から合成された  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子の形状は異方性をもち、これは原料である木質炭素の特徴が現れたと考えられる。以上のことから、炭素源として天然の黒鉛に依存することなく、廃棄バイオマスである樹皮も炭化処理することによって非晶質炭素として  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  合成の原料に適用可能である。

## 参考文献

- 1) 星山泰宏, 高長茂幸, セラミックスデータブック 2015/2016, **43**, 119-122 (2015).
- 2) 尾形和信, 森脇宏治, 斎藤敬治, 西川智洋, 星山泰宏, 高長茂幸, 第4回鉄鋼用耐火物専門委員会報告集, 耐火物技術協会, (2016) pp. 75-81.
- 3) 西川智洋, 平成27年度文部科学省補助事業成果報告書, “高機能耐火材料の研究開発”, (一財)岡山セラミックス技術振興財団, 2016, pp. 7-11.
- 4) 稲垣道夫, “炭素材料工学”, (1985) pp.121-124.

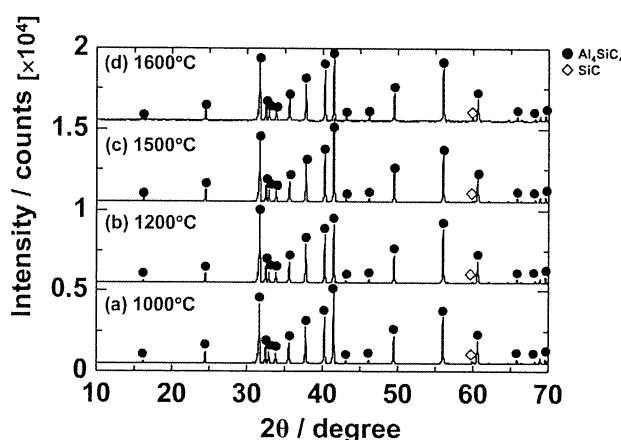


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  synthesized from various carbonized barks.

## スピネル形成によるZnOの蒸発挙動と雰囲気の影響

(一財) 岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏 前田朋之 高長茂幸  
 (株) I H I 村田雅俊 鍋本豊伸

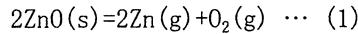
Effects of Spinel Formation and Atmosphere on Vaporization of ZnO

Yasuhiro HOSHIYAMA, Tomoyuki MAEDA, Shigeyuki TAKANAGA, Masatoshi MURATA and Toyonobu NABEMOTO

### 1 緒言

廃棄物を処理する炉において、内張耐火物の稼働面にZnOが濃集している様子が観察される場合がある。例えば廃棄物を溶融ガラス中に封入処理するガラス固化炉では、内張耐火物として使用されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>質電鋸煉瓦の稼働面に、ZnOの濃集した反応層が生成し、ZnOはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および他の共存成分とともにスピネルを形成している<sup>1)</sup>。この場合、ZnOの起源は溶融ガラスであるが、ガラス中のZnO濃度は非常に低いので、ZnOが煉瓦稼働面へと移動、濃集する現象は濃度勾配に逆らって生じている。濃度勾配とは逆の方向に成分が移動する場合、その駆動力はポテンシャルエネルギーの差による。この事例では、ガラス中にZnOが低濃度で溶解しているよりも、煉瓦稼働面に集積してスピネル結晶を形成した方がエネルギー的に安定であることを示唆している。

一方、ZnOは高温において蒸発しやすく、(1)式の反応によって酸素を放出しながら揮発することが知られている。またZnOを含有するスピネル固溶体を加熱した場合にもZnOが蒸発することが報告されている<sup>2)</sup>。



本報では、ZnO単味とZnOスピネルの安定性の違いに着目して加熱時の蒸発量を調べる基礎的な実験を行った結果、明確な差を確認したので、熱力学的データによる考察を加えて報告する。

### 2 実験方法

ZnO単味と比較するスピネル化合物として、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を選択した。スピネルの合成は、ZnOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはZnOとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉末を焼成することで行った。原料として試薬のZnOとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および易燃結性高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（タイミクロンTM-DAR）を使用し、各化合物の理論組成となるように表1に示す比率に配合して乳鉢で乾式混合した。混合粉末を高純度アルミニナのつぼに入れ、大気中、1300°C-3hの焼成を行った。図1の粉末X線回折パターンに示すように、焼成後はZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単相、およびZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単相となっており、目的としたZnOスピネルが得られた。

合成したZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を乳鉢で解碎、粉碎して指頭に感じない程度の粉末とし、一軸プレスを用いてφ15×8mmの試料を作製した。比較対象としてZnO単味の成形試料も作製した。作製した成形体を供試体として、電気炉を用いて昇温速度10°C/min、所定の温度で1h保持する焼成試験を行い、焼成前後の重量変化を測定してZnOの蒸発量を評価した。焼成は大気中および炭素粉末中で行い、雰囲気の違いによる蒸発挙動の違いについても検討した。

Table 1 Composition of powder mixture for synthesis of ZnO-spinel  
 (mass%)

	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	44.4	55.6	-
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	34.9	-	65.1

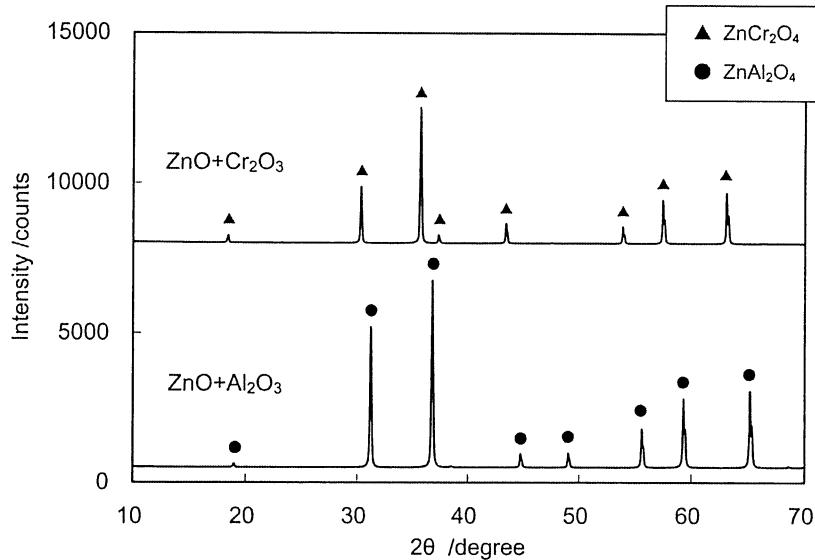


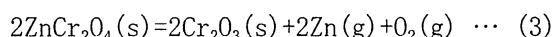
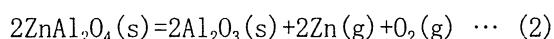
Fig.1 X-ray diffraction pattern of synthesized ZnO-spinel.

### 3 結果および考察

図2に試験結果を示す。大気雰囲気では1500°C以上でZnO単味に重量減少が見られ、温度の上昇と共に減少率が大きくなっている。1700°Cでは減少率が50%以上に達しており、ZnOが高温で蒸発することが確認される。一方、ZnOスピネルは1700°Cに至るまで大きな重量減少は見られず、顕著な差となって現れている。この結果から、ZnOはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と結合してスピネル化合物を形成することで安定化し、大幅に蒸発しにくくなることがわかる。一般に、化合物を形成することで物質は安定化することが知られているが、スピネルの形成によって蒸発挙動が大きく変化する今回の結果は、安定化の程度を実現象として確認できる事例として注目される。

炭素粉末中では、ZnO単味の重量減少が低温から見られる。1000°Cで既に20%減少しており、1300°Cでは完全に消失している。ZnOスピネルも1200°Cから重量減少が見られ、1400°Cで40%前後減少している。この結果から、酸素分圧の低い還元性の雰囲気では、低温からZnOが蒸発することがわかる。また、スピネルの重量減少開始がZnO単味よりも高温側にシフトしており、還元雰囲気においても、ZnOはスピネルを形成することで蒸発しにくくなることがわかる。

スピネルからのZnO蒸発量を理解しやすくするために、重量減少率から計算したZnOの消失率を図3に示す。還元雰囲気において、スピネル中のZnOは1400°Cで消失率100%となり、(2)式、(3)式によって完全に揮発していることが考えられる。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>との差異について



見ると、ZnOの揮発開始温度はともに1200°Cであり、揮発が完了する温度も1400°Cと同じであることから、両者の間に大きな差異はないと言える。1400°C以上ではZnOが完全に蒸発、消失して、あとにはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみが残存しているものと推定される。

参考までに、還元雰囲気、1600°C焼成後のスピネル試料について鉱物組成を測定した結果を図4に示す。焼成前にZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であった試料は、焼成後にα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単相に変化しており、ZnOが消失していることがわかる。また焼成前にZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であった試料では、焼成後にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と炭化クロムが共存しており、ZnOが消失するとともにCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の一部が炭化物へと変化している様子が確認される。図3の1500～1600°CにおいてZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>試料のZnO消失率が100%を超えているのは、このCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元、炭化による重量減少によるものと推測される。

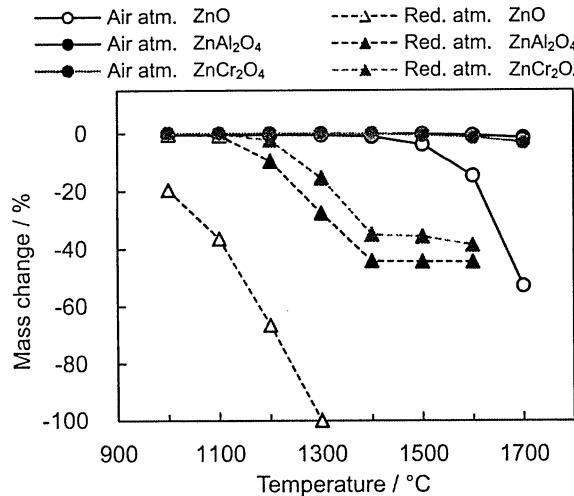


Fig.2 Mass change by heating.

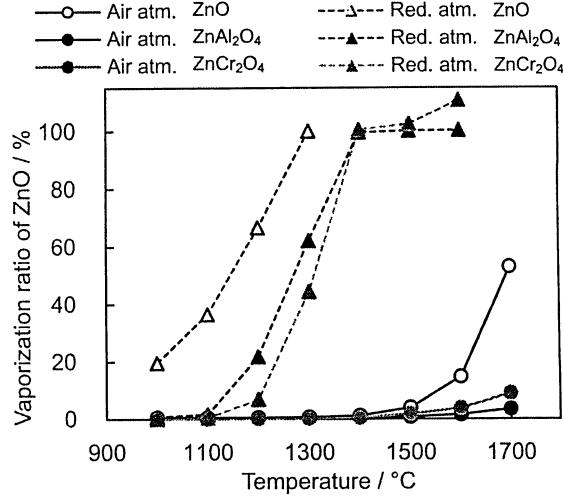


Fig.3 Vaporization ratio of ZnO.

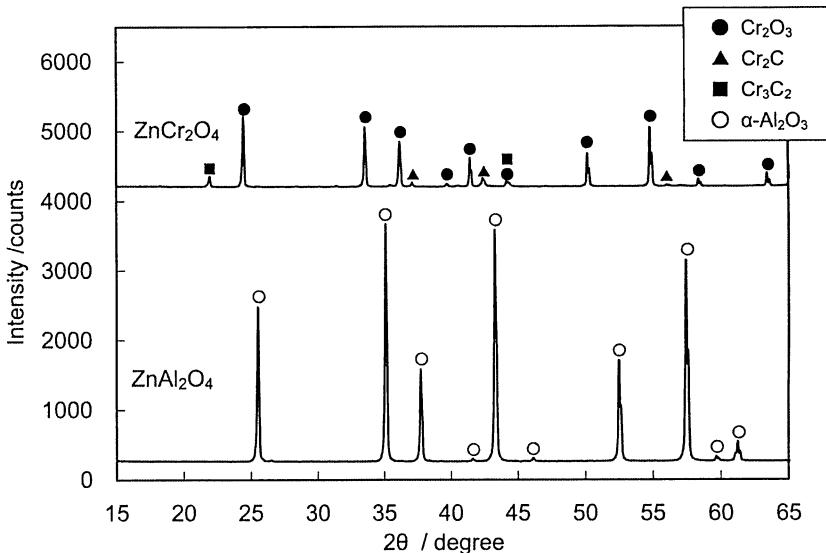


Fig.4 X-ray diffraction pattern of ZnO-spinel sample after heating at 1600°C in reducing atmosphere.

ここまで結果から、ZnO はスピネルを形成することで蒸発しにくくなり、還元雰囲気では蒸発しやすくなる傾向が明らかとなった。これらの蒸発挙動と、相平衡から求まる安定関係との間に、どの程度の整合性が見られるか、以下考察を加える。

まず還元雰囲気の影響について考えると、前掲の(1)式からも明らかなように、雰囲気中の酸素分圧が低くなると酸素を補う方向、すなわち右方向に反応が進むので、ZnO は蒸発しやすくなることが推測される。ここで、熱力学データから得られる平衡蒸気圧と酸素分圧との関係について整理すると以下のようになる。

(1)式に基づいて、JANAF の熱力学データ<sup>3)</sup>および無機物質の熱化学特性データブック<sup>4)</sup>から Zn(g) の平衡蒸気圧と酸素分圧との関係を求める<sup>5)</sup>と、図 5 が得られる。横軸には雰囲気中の酸素分圧を、縦軸には Zn(g) の平衡蒸気圧を、ともに無次元の分圧表示で表してある。図に示される右下がりの直線関係は、雰囲気中の酸素分圧が低くなるほど Zn(g) の平衡蒸気圧が高くなることを意味しており、先述の結果と一致している。例えば 1400K では、大気雰囲気の酸素分

圧 0.21 ( $\log P_{O_2} = -0.678$ ) の場合、 $Zn(g)$  の平衡蒸気圧は  $1 \times 10^{-6.53}$  となり非常に低いので、 $ZnO$  の蒸発は起こらない。一方、1400Kにおける炭素粉末中の酸素分圧を炭素共存下での  $CO-CO_2-O_2$  平衡から求めると  $\log P_{O_2} = -17.54$  となる<sup>6)</sup>。この場合の  $Zn(g)$  の平衡蒸気圧は  $1 \times 10^{1.90}$  と非常に高い値となり、 $ZnO$  は蒸発すると読み取れる。これらの関係は図2、図3に示した  $ZnO$  単味の結果と良く一致しており、平衡計算から求まる蒸気圧と実際の重量減少との間に相関が見られる。

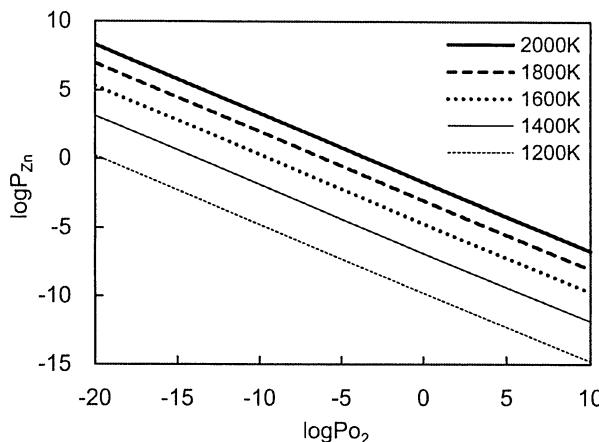


Fig.5 Change of equilibrium vapor pressure of  $Zn(g)$  generated from  $ZnO$  in relation with atmosphere oxygen partial pressure.

次に  $ZnO$  単味と  $ZnO$  スピネルの安定性を比較するために、各化合物の  $Zn(g)$  平衡蒸気圧と温度との関係を熱力学データから算出して図6～8に示す。図には、大気中および炭素粉末中の酸素分圧の条件で求めた結果を示している。大気中および炭素粉末中とともに、 $Zn(g)$  の平衡蒸気圧は、高い順に  $ZnO > ZnCr_2O_4 > ZnAl_2O_4$  となっており、スピネルを形成することで  $ZnO$  が蒸発しにくくなることが示されている。またいずれも大気中より炭素粉末中の蒸気圧が高くなっている、還元雰囲気において  $ZnO$  が蒸発しやすくなることがわかる。

図6～8には、経験的に重量減少が観測されやすくなる蒸気圧  $1 \times 10^{-3}$  を破線で示してあり、この値と比較しながらより詳細な検討を試みる。まず大気中について見ると、 $ZnO$  単味は約1490°C以上で、 $ZnCr_2O_4$  は約1690°C以上で、破線より高い蒸気圧となっている。また  $ZnAl_2O_4$  は1800°Cにおいても破線の下側にあり低い蒸気圧となっている。これに対して図2に示した結果では、 $ZnO$  単味が1500°C以上、 $ZnCr_2O_4$  が1700°Cで重量が減少しており、また  $ZnAl_2O_4$  は1700°Cまでほとんど重量減少が見られず、平衡蒸気圧の関係と良く一致している。

次に炭素粉末中について見ると、 $ZnO$  単味および  $ZnCr_2O_4$  は1000°Cですでに破線を大きく超える高い蒸気圧となっており、 $ZnAl_2O_4$  では約1260°C以上で破線より高い値を示している。これに対して図2に示した結果では、 $ZnO$  単味が1000°Cですでに重量が大きく減少し、 $ZnAl_2O_4$  は1200°C以上で減少しており、平衡蒸気圧の関係とほぼ一致している。一方、 $ZnCr_2O_4$  は1100°Cまでほとんど重量減少がなく1200°C以上で大きく減少しており、図8とは合致していない。

ここで、図6～8に示した炭素粉末中の計算には炭素共存下における  $O_2-CO_2-CO$  の平衡関係から求めた  $O_2$  分圧を雰囲気条件として使用しているが、実際の焼成実験中における炭素粉末中の雰囲気は試料から発生した酸素ガスによって  $O_2$  分圧が上昇していると考えられる。特に  $ZnCr_2O_4$  では図4に示したように  $Cr_2O_3$  の還元も進んでいることから、これによる酸素分圧の上昇も影響していると推測され、このことが炭素粉末中の実験結果と計算結果とが一致しない要因となっているものと考えられる。

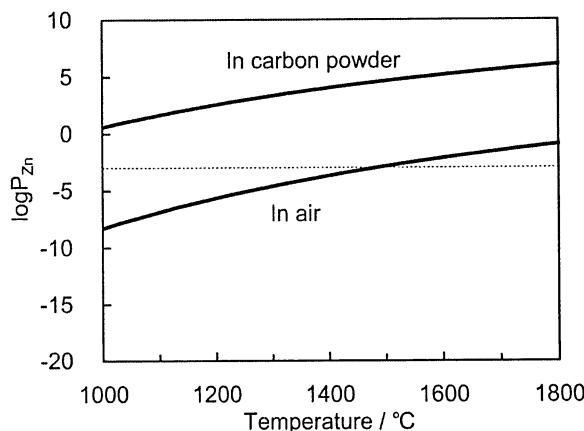


Fig.6 Change of equilibrium vapor pressure of Zn(g) generated from ZnO in relation with temperature and atmosphere.

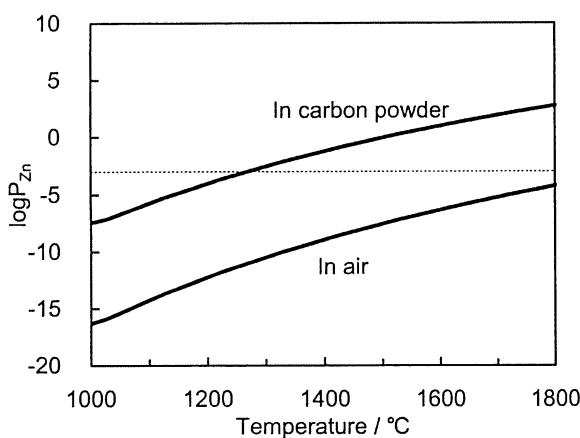


Fig.7 Change of equilibrium vapor pressure of Zn(g) generated from ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in relation with temperature and atmosphere.

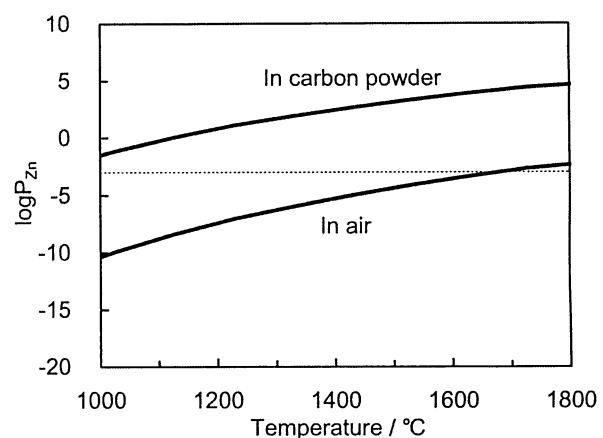


Fig.8 Change of equilibrium vapor pressure of Zn(g) generated from ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in relation with temperature and atmosphere.

#### 4まとめ

ZnO 単味と ZnO スピネルの安定性の違いに着目して加熱時の蒸発量を調べる実験を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) ZnO 単味に比べて ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は ZnO の蒸発開始温度が 300°C程度高くなる。ZnO はスピネル化合物を形成して安定化することで大幅に蒸発しにくくなる。
- (2) ZnO は還元雰囲気で蒸発しやすくなるが、スピネル形成による安定化の傾向は同様である。
- (3) これらの蒸発挙動は、熱力学データから求まる Zn(g)の平衡蒸気圧との関係でほぼ整理することができ、スピネル形成による ZnO の安定化は平衡論に従っていることが理解される。

#### 文献

- 1) 星山泰宏, 前田朋之, 高長茂幸, 村田雅俊, 遠藤芳浩: 耐火物, 68 [8] 330-334 (2016).
- 2) 河本邦仁, 柳田博明: 窯業協会誌, 85 [4] 46-51 (1977).
- 3) NIST-JANAF Thermochemical Tables, Forth ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9 (1998).
- 4) Thermo-chemical Properties of Inorganic Substances, Second edition (1991) Springer-Verlag, Verlag Stahleisen.
- 5) すぐ使える熱力学, 耐火物技術協会 (1990).
- 6) 山口明良: 耐火物, 38 [4] 232-241 (1986).

## アルミニウム添加による気孔径制御 SiC セラミックスの作製

((一財) 岡山セラミックス技術振興財団) ○西川智洋・前田朋之・星山泰宏・高長茂幸

**Fabrication of pore size-regulated SiC ceramics by aluminum addition / Tomohiro Nishikawa, Tomoyuki Maeda, Yasuhiro Hoshiyama, Shigeyuki Takanaga (Okayama Ceramics Research Foundation) /** This paper was investigated effects of aluminum addition on a pore-size regulation in porous silicon carbide ceramics. Compacts which consisted of silicon, carbon and given amount of aluminum were heated at given condition to obtain porous SiC ceramics. Porosity and pore diameter distribution were measured by using a mercury porosimetry. Porosity of 70% of each ceramics had little relation to amounts of aluminum addition. Pore diameter distribution of SiC ceramics was larger with increasing of amount of aluminum addition. Pore diameter of aluminum-added SiC ceramics was 35 times larger than that of bare SiC ceramics.

問合先 : E-mail: nishikaw@optic.or.jp

**【はじめに】** 炭化ケイ素 (SiC) は高耐熱性、耐食性、高強度、耐摩耗性、高弾性率であり、他のセラミックスと比較して熱伝導率が高い特徴を持つ。このような性質をもつ多孔質 SiC セラミックスは各種フィルター (高温ガス、ディーゼルパティキュレート、金属溶湯)、摺動材、放熱材、触媒担体、燃料電池部材あるいは熱交換器部材などの多くの用途をもち、高温における構造材料として実用化されている。多孔質 SiC セラミックスの作製はたとえば、助剤添加による常圧焼結過程で温度制御によって気孔を作る方法や SiC 成形体に Si を溶融含浸して気孔そのものを制御する方法、活性炭や有機発泡体がもつ網目構造を転写する方法などが知られている<sup>1)</sup>。本研究では Si 粉末と C 粉末からなる混合粉体の反応焼結を利用してミクロ孔からミリ孔を有する多孔質 SiC セラミックスの作製を試みた。アルミニウムの添加は SiC 生成の促進効果に主眼を置き、これにともなって変化する組織の高気孔率化ならびに気孔径分布への影響について検討すること目的とした。

**【実験方法】** シリコン粉末 (-45 μm、キンセイマテック、98%)、カーボンブラック粉末 (75 nm、三菱化学、99%)、アルミニウム粉末 (-45 μm、東洋アルミニウム、99.3%) を出発原料として、それぞれ 393 K で十分に乾燥させて使用した。Si 粉末と C 粉末は SiC の理論組成に等しくなるように秤量し、Al 粉末を SiC の 1, 2, 4, 7, 10 mol% それぞれ添加して混合した。混合物は所定荷重で成形し、1653 K (10 K min<sup>-1</sup>) で 2 時間、アルゴン (99.9999%) 気流中で加熱した。焼結体の生成結晶相を X 線回折 (UltimaIV, Rigaku) で同定し、水銀圧入法 (AutoPore V9620, Shimadzu Corp.) で気孔径、気孔率および細孔比表面積を測定した。

**【結果と考察】** Fig. 1 に作製した SiC セラミックスの開気孔率を示す。アルミニウム添加 SiC セラミックスの開気孔率は約 70±3% であり、高気孔率を有する SiC セラミックスが作製された。アルミニウムの添加量が増えるとともに開気孔率がやや減少する傾向も見られるが、添加量の影響は小さいと考えている。

各試料の気孔径分布を Fig. 2 に示す。無添加に対してアルミニウムを添加すると約 0.2 μm の気孔が減少はじめ、2 mol% を境に気孔径分布が約 10 μm 近傍まで拡大した。添加量が 4 mol% を超えると約 0.2 μm のピークが減少し、これとともに約 4 μm と約 7 μm にピークが現れた。この現象は添加量が 4 mol% 以上では変化しなかった。気孔径分布に対するアルミニウムの添加は 2 mol% および 4 mol% の添加量において劇的な組織変化を起こしていると考えられる。以上のことから高気孔率でミクロ孔からミリ孔を有する多孔質 SiC セラミックスの作製プロセスの知見が得られた。

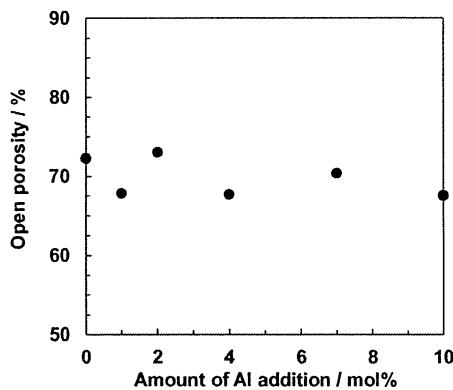


Fig. 1 Open porosity of porous SiC ceramics for aluminum addition.

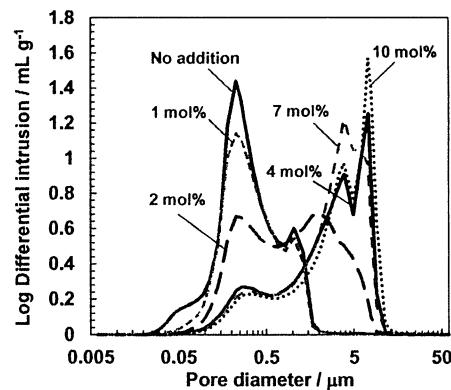


Fig. 2 Pore size distributions of porous SiC ceramics for aluminum addition.

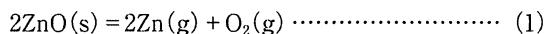
- 1) 日本学術振興会第 124 委員会編, “SiC 系セラミック新材料—最近の展開—”, (2001) pp. 241.

**要約**

第77回原料専門委員会（平成29年9月13日開催）

**スピネル形成によるZnOの蒸発挙動と雰囲気の影響**(一財)岡山セラミックス技術振興財団 星山泰宏, 前田朋之, 高長茂幸  
(株)IHI 村田雅俊, 鍋本豊伸**Effects of Spinel Formation and Atmosphere on Vaporization of ZnO**Yasuhiro HOSHIYAMA, Tomoyuki MAEDA, Shigeyuki TAKANAGA,  
Masatoshi MURATA and Toyonobu NABEMOTO**1 緒言**

廃棄物を処理する炉において内張耐火物の稼働面にZnOが濃集する場合があり、例えば廃棄物を溶融ガラス中に封入処理するガラス固化炉では、内張耐火物の稼働面反応層にZnOが濃集し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等とスピネルを形成している<sup>1)</sup>。この場合、ガラス中に低濃度で含まれるZnOは濃度勾配に逆らって煉瓦表面へと移動、濃集している。濃度勾配と逆の方向に成分が移動する駆動力はポテンシャルエネルギーの差によるが、この事例ではZnOがガラス中にあるよりも煉瓦稼働面に濃集してスピネルを形成した方がエネルギー的に安定であることを示唆している。一方、ZnOは高温において蒸発しやすく、(1)式の反応によって酸素を放出しながら揮発する。またZnOを含有するスピネル固溶体を加熱した場合にもZnOが蒸発することが知られている。



本報では、ZnO単味とZnOスピネルの安定性の違いに着目して加熱時の蒸発量を調べる基礎的な実験を行った結果、明確な差を確認したので、熱力学的データによる考察を加えて報告する。

**2 実験方法**

ZnO単味と比較するスピネル化合物として $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ および $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ を選択した。試薬級のZnO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を各化合物の理論組成となるよう配合して乳鉢で混合し、大気中、1300°C - 3 hの焼成を行って合成した。合成した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ と $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ を粉碎して粉末とし、一軸プレスを用いてφ15 × 8 mmの試料を作製した。比較対象としてZnO単味の成形試料も作製した。作製した成形体を供試体として、電気炉を用いて昇温速度10°C / min、所定の温度で1 h保持する焼成試験を行い、焼成前後の重量変化を測定してZnOの蒸発量を評価した。焼成は大気中および炭素粉末中で行い、雰囲気の違いによる蒸発挙動の違いについても検討した。

**3 結果および考察**

試験結果を図1に示す。大気雰囲気ではZnO単味に1500°C以上で重量減少が見られ、温度上昇と共に減少率が大きくなり1700°Cでは50%以上に達している。一方、ZnOスピネルは1700°Cに至るまで大きな重量減少が見られず、明確な差が見られる。この結果から、ZnOは $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Cr}_2\text{O}_3$ とスピネルを形成することで安定化し、大幅に蒸発しにくくなることがわかる。一般に化合物の形成によって物質は安定化することが知られているが、本結果はスピネル形成による安定化の程度を実現象として確認できる事例として注目される。炭素粉末中では低温から重量減少が見られ、酸素分圧の低い還元性の雰

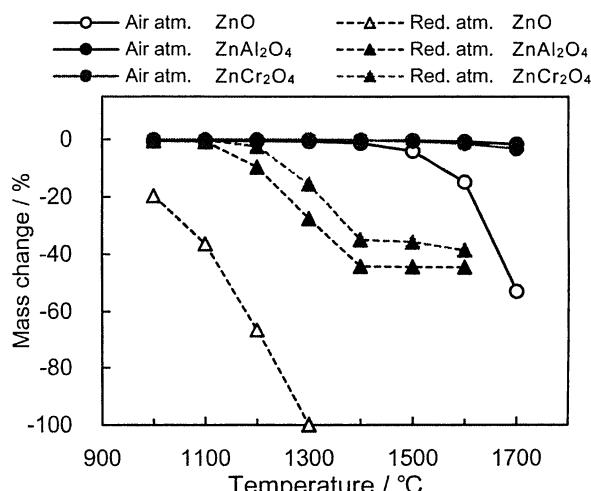


Fig. 1 Mass change by heating.

畳気ではZnOが蒸発しやすくなることがわかる。また還元畳気においてもZnOはスピネルを形成することで蒸発しにくくなる傾向が明確に見られる。

ZnO単味とZnOスピネルの安定性を比較するために、熱力学データから算出した各化合物のZn (g) 平衡蒸気圧を図2, 3に示す。いずれも炭素粉末中の蒸気圧が高くなっていることと、Zn (g) の平衡蒸気圧は、ZnO単味より $ZnAl_2O_4$ が低くなっていること、スピネルを形成することでZnOが蒸発しにくくなることが示されている。

図中には経験的に重量減少が観測されやすくなる蒸気圧  $1 \times 10^{-3}$  を破線で示してあるが、大気中の場合にはZnO単味が約1490°C以上で破線より高い蒸気圧となっており、 $ZnAl_2O_4$ は1800°Cにおいても破線より低い蒸気圧となっている。図1に示した結果では、ZnO単味が1500°C以上、 $ZnCr_2O_4$ が1700°Cで重量が減少しており、また $ZnAl_2O_4$ は1700°Cまでほとんど重量減少が見られず、平衡蒸気圧の関係と良く一致している。

次に炭素粉末中について見ると、ZnO単味および $ZnCr_2O_4$ は1000℃ですでに破線を大きく超える蒸気圧となっており、 $ZnAl_2O_4$ では約1260℃以上で破線より高い値を示している。

図1の結果では、ZnO単味が1000°Cすでに重量が大きく減少し、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は1200°C以上で減少しており、平衡蒸気圧の関係とほぼ一致している。一方、ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は1000°Cすでに破線を越える蒸気圧と算出されたが、図1では1100°Cまではとんど重量減少がなく1200°C以上で減少しており、不一致が見られる。

図2, 3に示した炭素粉末中の計算には炭素共存下におけるO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-COの平衡関係から求めたO<sub>2</sub>分圧を雰囲気条件として使用しているが、実際の焼成実験中における炭素粉末中の雰囲気は試料から発生した酸素ガスによってO<sub>2</sub>分圧が上昇していると考えられる。特にZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元による雰囲気への酸素供給が考えられることから、これによる酸素分圧の上昇も影響していると推測される。このことが炭素粉末中の実験結果と計算結果とが完全には一致しない要因となっているものと考えられる。

4 まとめ

ZnO単味とZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の安定性の違いに着目して加熱時のZnO蒸発量を調査した結果, ZnOスピネルは蒸発開始温度が300°C程度高くなり, スピネルを形成して安定化することで大幅に蒸発しにくくなることが確認された。またZnOは還元雰囲気で蒸発しやすくなる。これらの傾向は熱力学データから求まるZn (g) の平衡蒸気圧との関係で整理することができ、スピネル形成によるZnOの安定化は平衡論に従っていることが理解される。

文献

- 1) 星山泰宏, 前田朋之, 高長茂幸, 村田雅俊, 遠藤芳浩: 耐火物, 68 [8] 330-334 (2016).

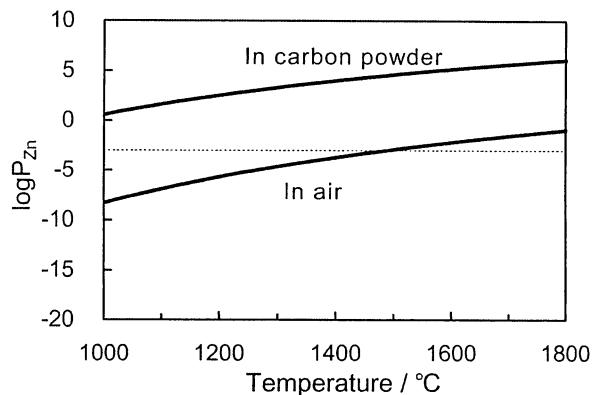


Fig. 2 Equilibrium vapor pressure of Zn (g) generated from ZnO.

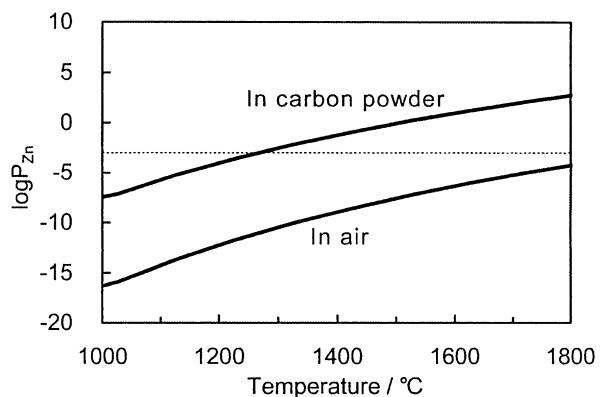


Fig. 3 Equilibrium vapor pressure of Zn (g) generated from  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

## SPS で組織制御した $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックスの高温電気抵抗率

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○西川智洋、前田朋之、星山泰宏、高長茂幸

**1. 緒言** 酸化雰囲気で操業する溶融型のごみ処理施設の内張り用耐火物に広く採用されている  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  系耐火物は、低塩基度スラグに対する耐食性、低い熱膨張率、さらに耐熱・耐構造スポーリング性に優れた性質を有する。放射性廃棄物のガラス固化設備における溶融炉は長期にわたり安全で安定した操業が必須で、耐火物に  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  電鋳煉瓦が採用されている。ガラス溶融は電流印加による通電加熱で行われるため、溶融プロセスにおける耐火物の電気抵抗は重要なファクターのひとつである。したがって、耐火物の導電性を制御することはガラス溶融のプロセス設計に寄与する。制御する方法のひとつとして気孔、粒径、粒界など組織形態が考えられる。制御された組織形態と使用される高温域での電気抵抗率を検討することは重要な検討課題である。そこで電鋳耐火物の模擬試料として  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系セラミックスを作製した。

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系セラミックスの特徴として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は 1473 K 以上で全率固溶体を形成する。本報では、まず  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系固溶体のセラミックスを還元雰囲気の常圧焼結で作製し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の重量比率と高温電気抵抗率の関係について検討した。これより得られる重量比率にもとづいて  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系セラミックスを放電プラズマ焼結 (SPS) で作製し、その焼結過程を変化させることによって固溶体の気孔、粒界および粒径の組織制御を試みた。作製した試料の電気抵抗率を測定し、組織形態の影響を検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1. $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 常圧焼結体の作製

酸化クロム(III) (96%以上, -45  $\mu\text{m}$ ) および酸化アルミニウム (99.9%, 0.2  $\mu\text{m}$ ) を 4 種類の所定比率で秤量し、エタノール中の湿式ボールミルにより均一に混合した。混合粉体は 383 K で 12 時間乾燥させた。乾燥粉体を  $\phi 30 \text{ mm} \times h 50 \text{ mm}$  に予備成形し、さらに 100 MPa の冷間等方静水圧プレスで成形した。成形体を 1873 K (昇温速度: 10 K  $\text{min}^{-1}$ ) で 1 時間、還元雰囲気(炭素粉末埋設下)で焼成した。

### 2. 2. SPS による $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体の作製

酸化クロム(III) (96%以上、-45  $\mu\text{m}$ ) および酸化アルミニウム (99.9%、0.2  $\mu\text{m}$ ) を重量比率 1:1 でエタノール中のボールミルで均一に混合した。混合粉体は 383 K で 12 時間乾燥させた。乾燥粉体を  $\phi 50 \text{ mm}$  のカーボン型に充填し、SPS をもちいて 1573 K (昇温速度: 30 K  $\text{min}^{-1}$ )、30 MPa の一軸加圧、減圧雰囲気下で焼結させた。焼結体の相対密度(気孔率)は 1573 K での焼結時間を変えて制御した。SPS で作製した焼結体は 1773 K (昇温速度: 10 K  $\text{min}^{-1}$ ) の大気中でアニール処理した。

### 2. 3. 焼結体の評価

焼結体の相対密度はケロシンをもちいたアルキメデス法で測定したかさ密度およびヘリウムガス法で測定した真密度から算出した。電気抵抗率は大気雰囲気下で 673 K から 1773 K (常圧焼結体は 1473 K) まで 100 K ごとに四端子法で測定される電圧値および電流値から算出した。測定は試料内部の分極あるいはイオン伝導の寄与を除くため交流をもちいて実施した。焼結体の X 線回折パターンは、 $2\theta=10\text{-}70^\circ$  の範囲をスキャンスピード 4°  $\text{min}^{-1}$  で測定した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1. $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 常圧焼結体の高温電気抵抗率と $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成比

常圧焼結体は相対密度  $91.5\pm1.5\%$ 、開気孔率  $2.0\pm0.5\%$ 、閉気孔率  $6.7\pm2.0\%$  といずれも同等の緻密性をもつ試料が作製された。鉱物相はいずれも  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  固溶体の単相であった。焼結体の電気抵抗率を Fig. 1 に示

す。電気抵抗率は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量に関わらず温度上昇とともに減少した。この傾向は焼結体が半導体的導電性をもつことを示している。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量に対する電気抵抗率は全温度域で 50 mass%のとき最小となることがわかった。この結果を基に SPS で作製する焼結体の  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  の組成比を決定した。

### 3. 2. SPS で組織制御した $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体の高温電気抵抗率

SPS の焼結条件を制御することによって作製した焼結体の相対密度、開気孔率および閉気孔率を Fig. 2 に示す。相対密度は焼結条件を工夫して 75.8%~96.4% の範囲に制御した。相対密度の増加とともに開気孔率は低下し、相対密度 93%以上ではほぼゼロとなった。一方、閉気孔率は開気孔率がゼロになるとともに約 7%に増加したが、さらに相対密度が増加すると低下した。この現象はセラミックスの一般的な緻密化挙動に一致している。

Fig. 3 に各焼結体の高温電気抵抗率を示す。(a) は (b) と (c) に比べてやや高くなった。これらの開気孔率は 10~25% と幅広いが、電気抵抗率に大きく影響しなかった。一方で、相対密度が増加 (d: 93%) すると電気抵抗率が全温度域で大きく增加了。しかしながら、さらに高密度化 (e: 96.4%) すると電気抵抗率が (d) に比べて減少した。(d) および (e) の開気孔率はほぼゼロで、両者の挙動に違いが出た要因は閉気孔率の差によると思われる。これらの結果から、電気抵抗率を急激に変化させる相対密度に閾値が存在し、それは約 90% であると考えている。

相対密度 90%以下の場合、開気孔の増減は電気抵抗率を大きく変化させなかった。一方、90%以上の場合、開気孔がほぼ消失すると電気抵抗率が増加する傾向を示した。よって、開気孔率を無くすることは電気抵抗率を増加させる必要な条件であろう。つぎに (d) および (e) から明らかなように、閉気孔の影響は相対密度 90%以上で現れた。閉気孔率を制御すれば電気抵抗率を制御できる可能性が示された。以上の結果は、焼結にともなう高密度化の過程で開気孔の消失および閉気孔の生成が通電経路の障壁となっていることが考えられる。一方、粒界あるいは粒成長が電子移動の自由行程に影響している可能性も目下検討中である。

### 参考文献

- 山口明良，“クロム系材料—現状と今後—”，岡山セラミックス技術振興財団, pp. 53, (2006).
- 小坂哲生, 富永節夫, サイクル機構技報, 28, 35-39, (2005).
- 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 高長茂幸, 村田雅俊, 耐火物, 68, 67-71, (2016).

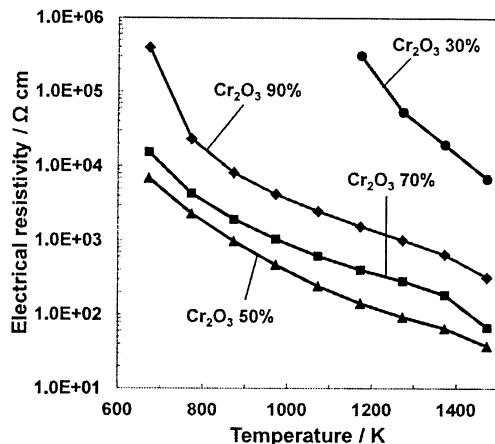


Fig. 1 Hot electrical resistivity of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  system ceramics fabricated by pressureless sintering.

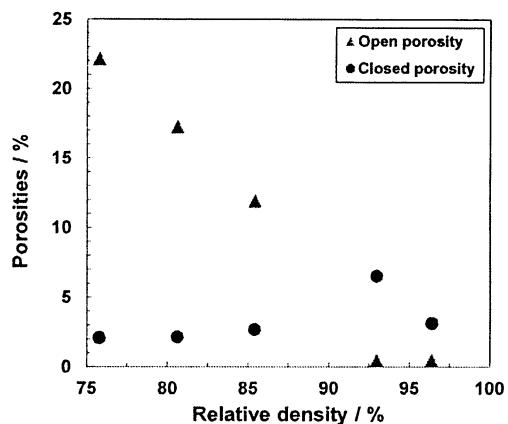


Fig. 2 Relative density, open and closed porosities of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  system ceramics sintered by SPS technique.

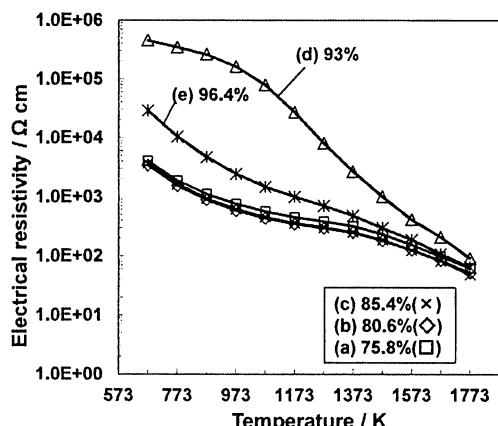


Fig. 3 Hot electrical resistivity of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  system ceramics sintered by SPS technique.

一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団  
研究・技術成果報告集（2015-2017年）

発行日 平成30年3月15日  
発行者 一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団  
理事長 吉鷹 啓  
〒705-0021 岡山県備前市西片上1406-18  
TEL 0869-64-0505 FAX 0869-63-0227  
編集者 一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団  
研究所所長 高長茂幸  
印刷所 株式会社 大西商店印刷部  
〒705-0021 岡山県備前市西片上62  
TEL 0869-64-2111 FAX 0869-63-1110