

## 一般的物性（1）

### 1. 耐火物の特性について

今号から、耐火物特性の簡単な解説を交えつつ、データベースに収録されている具体的な特性値を紹介していきます。

温度が変動する炉で使用される耐火物は、通常10~30%程度の気孔率を有していて、この点がエンジニアリングセラミックス等の緻密質セラミックスとは大きく異なります。耐火物は気孔を有することによって温度変動の厳しい条件下でも長期にわたって破壊（スポーリング）することなく使用することが可能で、気孔は耐火物の重要な構成要素と言えます。当然ながら耐火物の特性は気孔の影響を強く受けるので、安定した性能を得るには気孔を長期間安定に保つことが必要です。高温下で気孔の存在状態（気孔率、気孔径分布など）を一定に保つには、焼結、収縮を防止しなければなりません。このことから数mm~数十μmの骨材粒子を組み合わせる粒度配合技術が誕生し、現在に至るまで耐火物の組織設計の基本となっています。構成粒子が大きいため、各特性値の測定には数十mm以上の試料サイズが必要です。

各種セラミックスの中でも耐火物の性質は特有の指標で語られることが多いですが、これは耐火物に求められる性能が他のセラミックスとは異なることに起因しています。耐火物の基本的な性能としては、①高温に耐えること（耐熱性）、②構造体を維持すること（容積安定性）、③温度変動に耐えること（耐スポーリング性）、④固体物や溶融物の接触に耐えること（耐食性、耐摩耗性）、⑤雰囲気ガスに対して安定であること、⑥適度な断熱性を有すること、が挙げられます。このうち1つでも性能が劣っていると耐火物として機能しなくなるケースが多く、全ての要求特性を満足させることが必要となります。

### 2. 一般的物性

耐火物の重要な構成要素となっている気孔ですが、この気孔には外部とつながっている開気孔と内部で孤立している閉気孔があります。気孔の容積や分布状態は、耐火物の機械的性質、比熱や熱伝導などの熱的性質、溶融スラグや溶融金属、ガス等との反応性に大きな影響を与え、特に反応性を考える場合には開気孔が重要となります。このように耐火物では気孔に関する情報が重要で、それを表す密度と気孔率を、一般的物性または一般物性と呼んで、基本的な特性値としています。

耐火物の密度は、一般的に水の密度との比である比重で表されます。比重には体積の見方によって次の3種類があり、用途に応じて使い分けられています。

[かさ比重]=[質量]/[気孔を含む耐火物全体の体積]

[見掛比重]=[質量]/[固体+閉気孔の体積]

[真比重]=[質量]/[固体のみの体積]

同様に、気孔率にも開気孔のみの容積を表す見掛気孔率と、閉気孔も合わせた全気孔率とがあります。耐食性などに大きな影響を与える開気孔を議論する場合には、かさ比重や見掛け気孔率を用いるのが便利です。

### 2. 1 定形耐火物の比重、気孔率

データベースに収録されている定形耐火物のかさ比重、見掛け気孔率を、図1に材質ごとに色分けして示します。かさ比重、見掛け気孔率とも広い範囲に分布している様子がわかります。C系やSiO<sub>2</sub>系では構成する結晶の密度が小さいために耐火物のかさ比重も1.5~2と低い領域に

● SiO <sub>2</sub> 質(珪石質)	▲ MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	● SiC
● SiO <sub>2</sub> (溶融シリカ質)	▲ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO(スピネル質)	● Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -SiC
● SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ろう石質)	■ MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	▲ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C
● SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (粘土質)	■ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	▲ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C
● Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (ムラット質)	■ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	▲ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -C
● Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	◆ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	◆ MgO-C(C>10%)
▲ MgO	◆ ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	◆ MgO-C(C<10%)
▲ MgO-CaO	◆ ZrO <sub>2</sub>	■ C

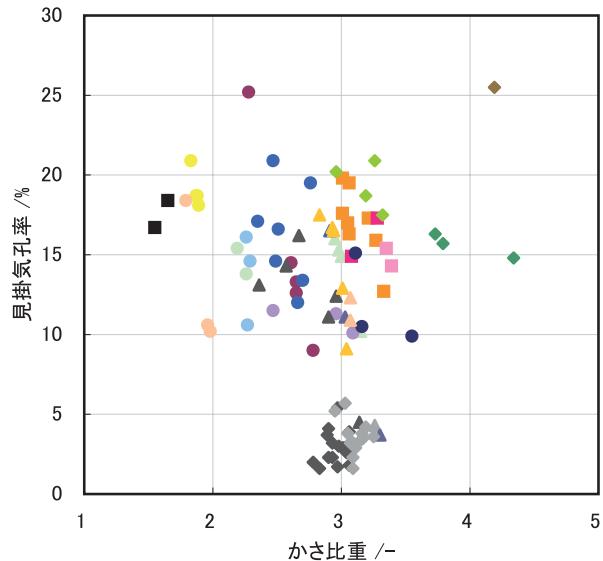


図1 定形耐火物のかさ比重と見掛け気孔率の分布

あり、また密度の高い $\text{Cr}_2\text{O}_3$ や $\text{ZrO}_2$ を含む系では3~4.5と高い領域に分布しています。

見掛気孔率5%以下で狭い範囲にわたって分布している材質は、 $\text{MgO}\text{-C}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系といった不焼成耐火物であり、これらは加熱されるとバインダーの熱分解によって気孔率が上昇することが知られています。見掛気孔率9%以上の領域を見ると、材質系ごとに分布の仕方違いがあり、例えば珪石質や $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系などは気孔率が数%内の狭い範囲に分布しているのに対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系や $\text{SiC}$ 系などは分布幅が10%を超える広い範囲にあることがわかります。これらの違いは、その材質系が特定用途に用いられるかあるいは多様な用途に使用されるかによって、必要とされる気孔率のバラエティにも違いが生じていることが考えられます。

図2に真比重のデータをかさ比重と対比して示します。真比重は耐火物を構成する固相の種類で決まるので、材質ごとに狭い範囲に分布しています。図中の破線は真比重とかさ比重が一致する場合、すなわち全気孔率が0%になる位置を示しています。

真比重と見掛け比重の差から閉気孔率を求めるとき、図3が得られます。閉気孔率の値も0~11%と比較的広い範

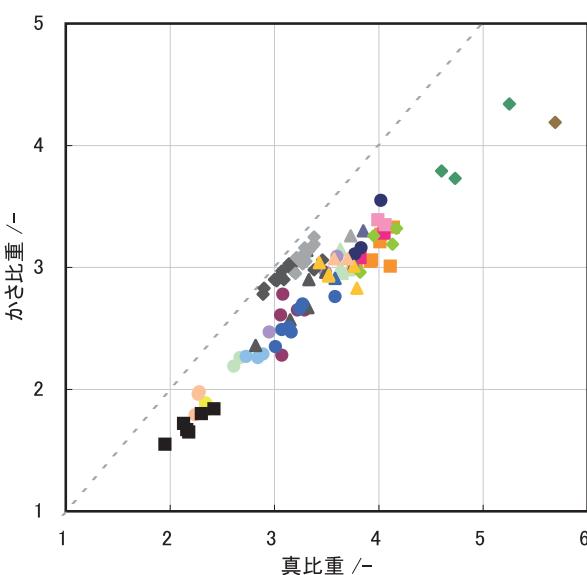
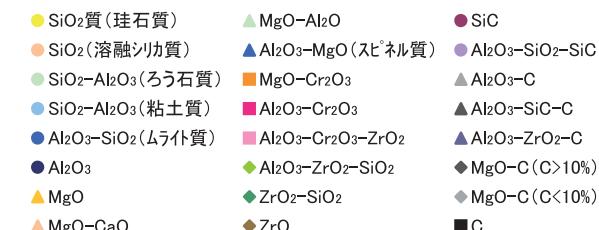


図2 定形耐火物の真比重とかさ比重の分布

囲に分布しており、多くの材質は数%~10%程度の閉気孔率を有することがわかります。

見掛け気孔率と閉気孔率を合計した全気孔率を、かさ比重と対比して図4に示します。焼成耐火物では多くの材質が全気孔率12~25%の範囲にあることがわかります。その中でもいくつかの材質は気孔率の高い領域に分布しており、例えば珪石質、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系、 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系などは全気孔率20~25%付近に分布が見られます。

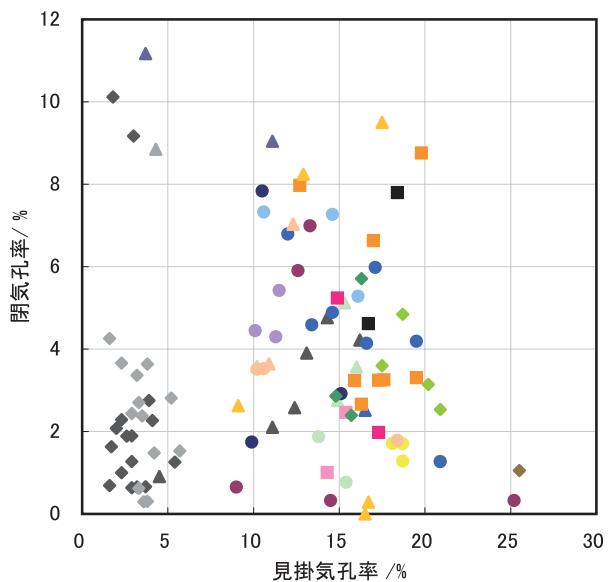


図3 定形耐火物の見掛け気孔率と閉気孔率の分布

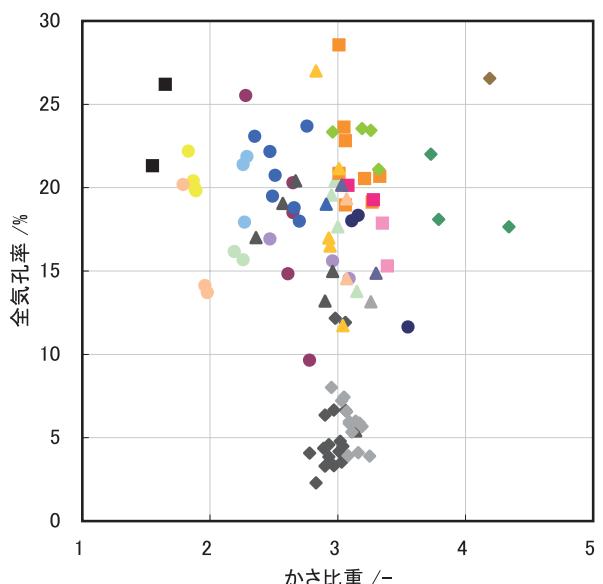


図4 定形耐火物のかさ比重と全気孔率の分布

(主席研究員 星山 泰宏)