

セメントロータリキルン用マグネシアスピネルれん  
がの改質に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-02-02 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 本多, 徹 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00006406">https://doi.org/10.14945/00006406</a>

理工学研究科;本

GD

K

0004502928

R

386

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

セメントロータリキルン用マグネシアスピネル  
れんがの改質に関する研究



2003年12月

大学院理工学研究科

物質科学専攻

本多 徹

# 目次

## 第 1 章 序論

1.1 研究の背景	1
1.2 本論文の目的と構成	2
参考文献	

## 第 2 章 セメントロータリキルンにおける塩基性れんがの損耗機構

2.1 緒言	7
2.2 研究方法	8
2.2.1 試料の採取	
2.2.2 損耗量と損耗速度の測定	9
2.2.3 オーバリティ測定	
2.2.4 XRD 分析と SEM 観察	10
2.3 結果と考察	11
2.3.1 ゾーン区分と損耗速度	
2.3.2 ロータリキルンの変形の影響	12
2.3.3 焼成帯における損耗機構	14
2.3.4 脱着帯における損耗機構	21
2.4 結論	23
参考文献	24

## 第 3 章 塩基性れんがのキルン内ガスとの反応とそれによる損傷

3.1 緒言	26
3.2 研究方法	27
3.2.1 試料の採取	
3.2.2 化学分析, XRD 分析および, SEM 観察	
3.3 結果と考察	
3.3.1 化合物の共存関係	28
3.3.2 炉内ガスとの反応	35
3.3.3 焼成帯と脱着帯における相違	37

3.3.4	塩基性れんがの種類間の相違	42
3.4	結論	43
	参考文献	44
<b>第4章 目地鉄板の溶融に起因した塩基性れんがの損傷とその解決</b>		
4.1	緒言	46
4.2	研究方法	47
4.2.1	試料	
4.2.2	XRD分析	
4.2.3	加圧破壊試験	
4.3	結果と考察	48
4.3.1	硫黄酸化物との反応	
4.3.2	0.2 mm厚さの目地鉄板	54
4.4	結論	56
	参考文献	57
<b>第5章 第3成分添加によるマグネシアスピネルれんがの改質</b>		
5.1	緒言	58
5.2	実験方法	64
5.2.1	試料の調製	
5.2.2	見掛け気孔率と見掛け比重の測定	65
5.2.3	曲げ強さ試験	
5.2.4	XRD分析	
5.2.5	繰り返し加熱試験	
5.2.6	コーティング性評価試験	66
5.3	結果と考察	
5.3.1	焼結性と強度	
5.3.2	膨張と強度低下	70
5.3.3	コーティング性	76
5.4	結論	77
	参考文献	78

## 第 6 章 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 成分系の高 MgO 領域における MgO<sub>ss</sub> と MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の 2 相共存

6.1 緒言	80
6.2 実験方法	83
6.2.1 試料の調整	
6.2.2 高温 XRD 測定	84
6.2.3 XPS 測定と SEM 観察	
6.3 結果および考察	
6.3.1 MgO <sub>ss</sub> と MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の生成	
6.3.2 格子定数の変化	89
6.3.3 結晶格子の歪	94
6.4 結論	96
参考文献	97
第 7 章 総括	99
発表論文	101
謝辞	104

## 第 1 章 序論

### 1.1 研究の背景

コンクリートは構造物を構築するための主要な材料であり、コンクリートを構成するセメントは世界中で 1 年に 1 人あたりおよそ 600Kg が消費される現代社会に欠くことのできない工業製品である。その主原料である石灰石 ( $\text{CaCO}_3$ ) は日本国内に豊富に産出し、国内需要量が大きいためセメント製造業が発展し、1970 年代に大規模設備が多数建設されて現在もほとんどが稼働状態にある。セメントは表 1.1 に示すような化学組成を持ち、CaO をおよそ 67mass% 含む塩

Table 1.1 A typical composition of portland cement clinker /mass%

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Total
23.0	5.6	3.2	66.8	1.4	100.0

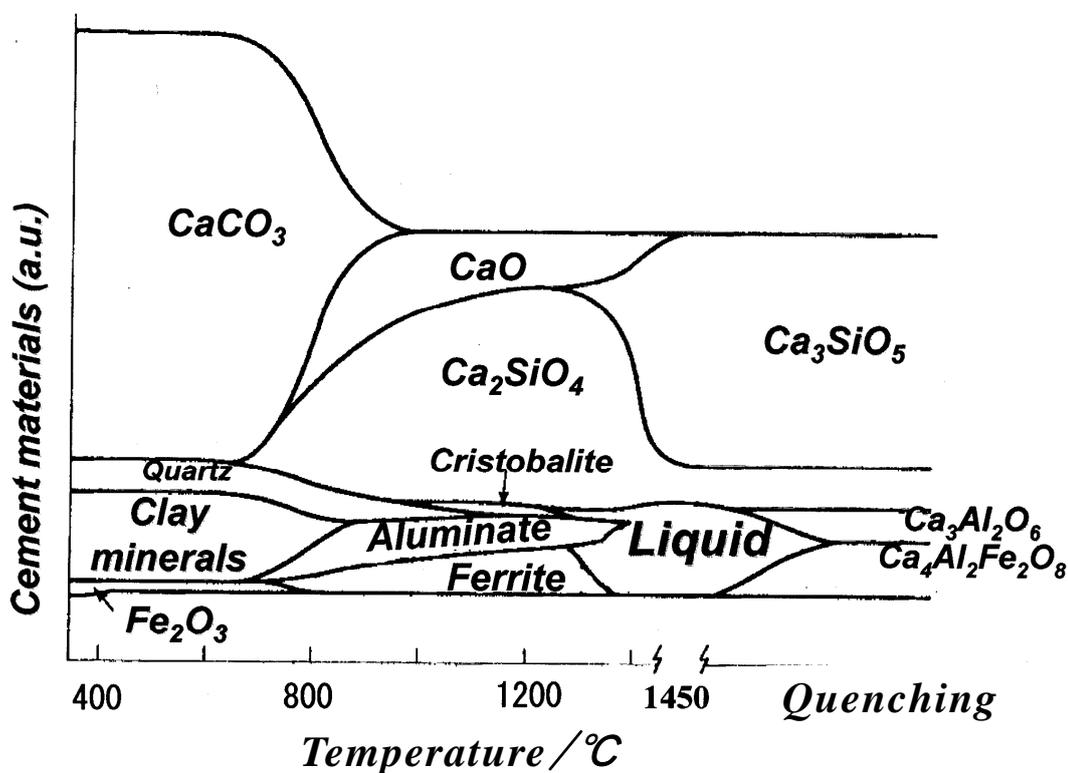
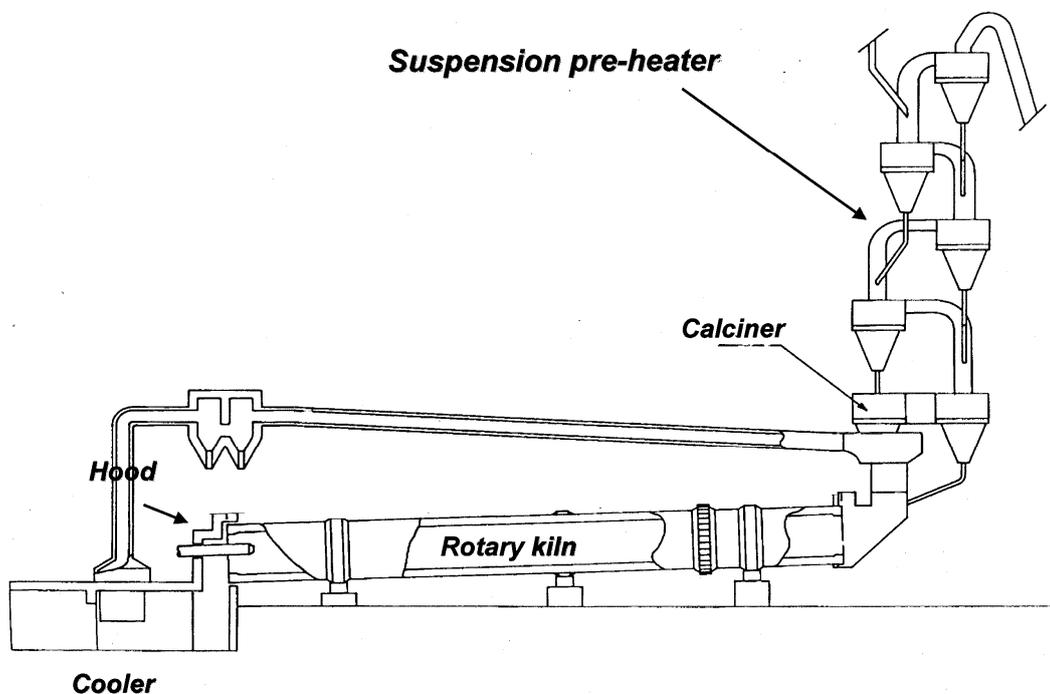


Fig. 1.1 Schematic diagram of compositional changes of cement raw materials fed into rotary kiln during heating at various temperatures.

基性材料である<sup>1)</sup>。このような化学組成になるように調整されたセメント原料は図 1.1 に示すように、温度条件に対応する化学反応を起こし、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  および  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  を主要構成化合物とする中間製品のセメントクリンカとなる<sup>2)</sup>。クリンカは微粉碎後、 $\text{CaSO}_4$  が添加されセメントになる。日本のセメント製造設備は全てがプレヒータ付きキルンであり(図 1.2)、耐火物が使用される設備はプレヒータ、ロータリキルン、フード、クーラに分類される<sup>3)</sup>。セメント材料の微粉末はプレヒータの上段から投入され、順次、燃焼ガスと交流して加熱されながらロータリキルンの入り口端へ導かれる。ロータリキルンでは、その出口端に設置されたバーナから投入される熱により、セメント原料は図 1.1 に示す化学反応を順次生じながら移動し、セメントクリンカとなりクーラへ排出される。その過程のセメント材料温度が最高  $1450^\circ\text{C}$  に達するロータリキルンの高温帯に用いる耐火物はセメント製造設備の安定操業のために特に重要である。ロータリキルンは常に回転する設備であるため、そこに使用する耐火物には機械的応力が継続して発生するが、多くの国内のセメント製造設備は稼働を始めておよそ 30 年が経過して老朽化しているため、機械的応力は増加する傾向にある。



**Fig. 1.2 Schematic diagram of cement manufacturing facility where refractories are installed.**

さらに、近年におけるセメント製造では、社会に対する環境保全の重要な役割と、製造コストを下げるために、多種多様で大量の廃棄物を原料や燃料の一部に利用している<sup>4-7)</sup>。しかし、産業廃棄物の品質が不安定であるため、設備の運転が不安定になり、耐火物の寿命を短くする原因になる。このように、耐火物が使用される環境は過酷になり、その品質改善が求められている。

耐火物は高温に耐える機能をもつ非金属材料であり、セラミックス材料の一部に属する。高温に耐えるということは単に溶けにくいばかりでなく、構造物を構築するのに十分な強度を維持したり、熱変化により割れ難いなどの機能を併せ持つことである。こうした機能をもつ材料の化学成分は限られていて、最近では炭化物や窒化物も耐火物を構成する材料として利用される。しかし、多くの場合、図1.3に示すような $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ の6種類の酸化物の組み合わせが主体であるが、その他に、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの酸化物が耐火物の品質設計に利用されたり、不純物として含まれたりする。これらの酸化物は酸性、中性、塩基性に分類できるが、この分類は被焼成物との間の化学

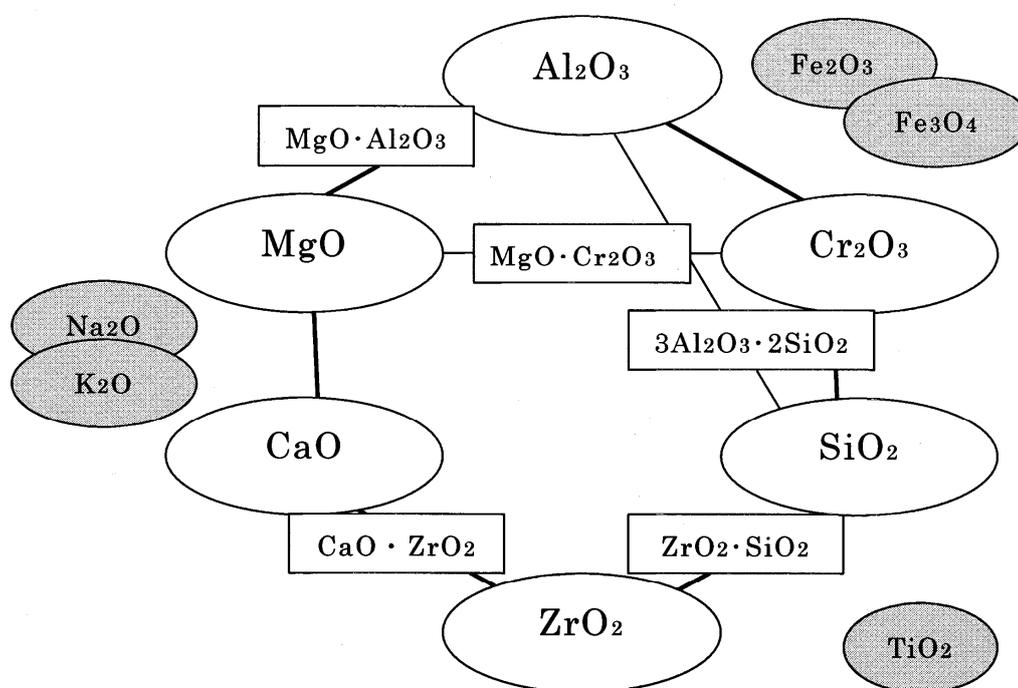
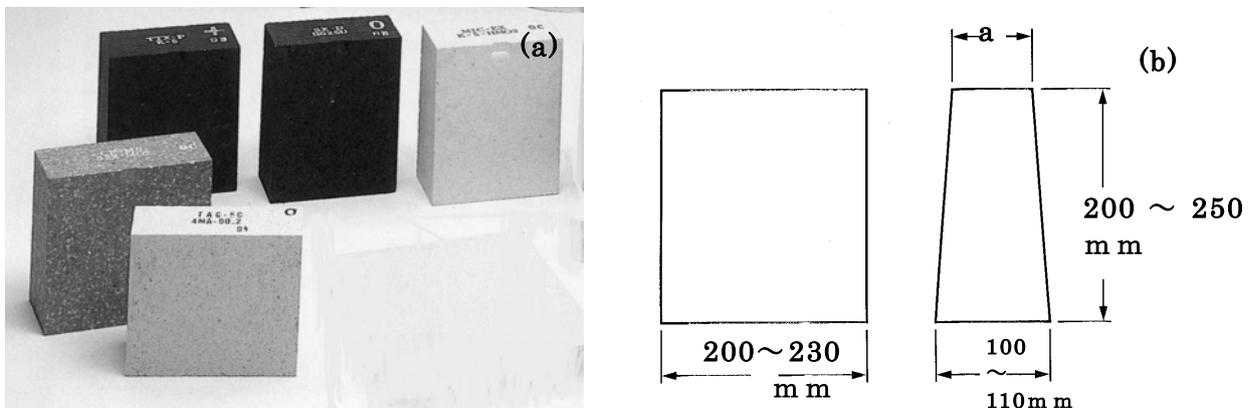


Fig. 1.3 Constituent components and compounds of refractory.

的安定関係を知るために重要である<sup>8)</sup>。セメントは塩基性材料であるから、その製造過程の高温部分では  $MgO$  や  $CaO$  を主体にした塩基性耐火物が選定される。また、耐火物は耐火れんがと不定形耐火物に分類できるが、ロータリキルンに使用する耐火物は、図 1.4(a)に示すように、その形状が比較的単純であり、緻密な品質が得られる高圧で機械成形された耐火れんがである。さらに、日本で生産されるセメントロータリキルン用塩基性れんがは  $1700^{\circ}C$  以上の高温で焼成される。図 1.4(b)はそのサイズを示すが、寸法  $a$  の値はキルンの直径に応じて決められる。



**Fig.1.4 Appearance of refractory bricks for cement rotary kiln(a) and the size(b).**

セメントと水が反応して固化したコンクリートは重金属や6価クロムなどの有害物質を固定する機能を持つが、6価クロムは固化する前に水に溶けて流出するため、セメントに含まれる6価クロム量の減少が求められている<sup>9)</sup>。このため、セメント製造設備の稼動中に順次損耗してセメントに混入する耐火れんがにも、クロム量のゼロ化が求められている。従来、セメントロータリキルンの高温帯ではマグネシアクロムれんがが多く使用されてきたが、その使用の過程で6価クロムが生成するため、クロムフリーれんがが開発され、その実用化が進んでいる<sup>10-12)</sup>。しかし、これらのクロムフリーれんがはマグネシアクロムれんがに比べて高価であるため、一層の寿命向上とコストダウンが求められ、その品質改善が重要な課題となっている。マグネシアクロムれんがからクロムフリーれんがへの完全な置換にはこれらの課題の解決が欠かせない。

## 1.2. 本論文の目的と構成

本論文は、セメントロータリキルンに使用する耐火れんがの完全なクロムフリー化を達成し、一層の品質の向上を果たすための研究成果を取りまとめたものである。具体的にはセメントロータリキルンに使用される塩基性れんがの損耗機構を明らかにする研究と、それを踏まえ、マグネシアスピネルれんがを基礎にして、セメントロータリキルンの高温帯に適応する機能を確立するための研究とで構成する。以下に本論文の研究概要を示す。

第1章は序論であり、研究の背景を解説した上で目的を明らかにした。

第2章では、操業下のセメントロータリキルンの変形とそこに使用する耐火れんがへの影響を解析するとともに、使用した塩基性れんがを精査して、熱的、機械的および化学的条件に対応した損耗機構を明らかにした。

第3章では近年増加している塩基性れんがと硫酸化物を主とした炉内ガスとの反応と、それによる塩基性れんがの損傷を、使用後のそれを精査して明らかにした。

第4章では、セメントロータリキルンに使用する塩基性れんがの間に挿入する目地鉄板の硫酸化物との反応を明らかにし、その反応から誘起される塩基性れんがの損傷を解決する手段を明らかにした。

第5章では、マグネシアスピネルれんがを焼成帯に適応する品質に改質するため、従来のそれに  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、クロム鉄鉱石の各化合物粉末を配合したときのれんがの品質への影響を精査し、焼成帯に適した品質を得るための成分として  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に注目すべきことを明らかにした。

第6章では、第5章で注目した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の作用を詳細に知るために高  $\text{MgO}$  領域の  $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  2成分系について高温 XRD を用いて精査し、マグネシアスピネルれんがの品質に対する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の影響を検討した。

第7章は本研究で得られた結果をまとめると共に今後の課題についても記述した。

## 参考文献

- 1) 荒井康夫，“セメントの材料化学”，大日本出版，（1984）p.4,88,

- 2) セラミック工学ハンドブック (第 2 版) [応用], 日本セラミックス協会, (2002) pp.230-231, ISBN4-7655-0032-2 C3043
- 3) 太田滋俊 ; セラミックス, Vol.30, pp.917-919(1995)
- 4) 台信富寿 ; セメント用耐火物研究会予講集, 耐火物技術協会, (1994) pp. 59-68
- 5) 須藤勘三郎 ; セメント用耐火物研究会予講集, 耐火物技術協会, (1998) pp.61-78
- 6) 山崎正康 ; セメント用耐火物研究会予講集, 耐火物技術協会, (1999) pp.47-56
- 7) 金子行夫 ; 耐火物, Vol.55, pp.366-374(2003)
- 8) 本多徹, 梶田吉晴 ; J. Inorg. Mater. Japan, Vol.7, pp.734-741(2000)
- 9) 高橋茂 ; セメント・コンクリート No.640, Jun.(2000) pp.20-29
- 10) 中野裕貴枝, 土屋芳樹, 徳永浩三, 水野好朗 ; セメント用耐火物研究会予講集, 耐火物技術協会, (2003) pp.75-88
- 11) 末沢匡司, 中嶋英一, 土屋芳樹, 水野好朗, 徳永浩三 ; セメント用耐火物研究会予講集, 耐火物技術協会, (2002) pp.91-106
- 12) 水野好朗, 徳永浩三, 土屋芳樹, 本多徹 ; セメント用耐火物研究会予講集, 耐火物技術協会, (2001) pp.75-86

## 第2章 セメントロータリキルンにおける塩基性れんがの損耗機構

### 2.1 緒言

セメントは塩基性材料であるので、ロータリキルンでは、セメント材料の温度がおよそ 1450°C に達する高温帯と、その周辺では化学的に安定な塩基性れんがが必要となる（第1章を参照）。高温帯ではセメント材料中に液相が生じ、塩基性れんがの壁面にはセメント材料が付着するが、この付着物を以後、コーティングと表す<sup>1)</sup>。コーティングの状態はセメント材料中の液相量に依存して変化し、その液相量はキルン内の温度に依存して決まる。このキルン内の状態変化はセメントロータリキルンに共通し、キルンの入り口端から順にコーティングが存在しない予熱帯、コーティングが頻繁に付着と剥離を繰り返す脱着帯、コーティングが比較的安定に耐火れんが壁面の全体に存在する焼成帯および、再びコーティングが付着と剥離を繰り返す冷却帯の4ゾーンに区分できる<sup>2)</sup>。このようにロータリキルンの部位ごとに特徴的な現象や熱的条件があることにより、塩基性れんがの損傷は部位ごとに異なる。

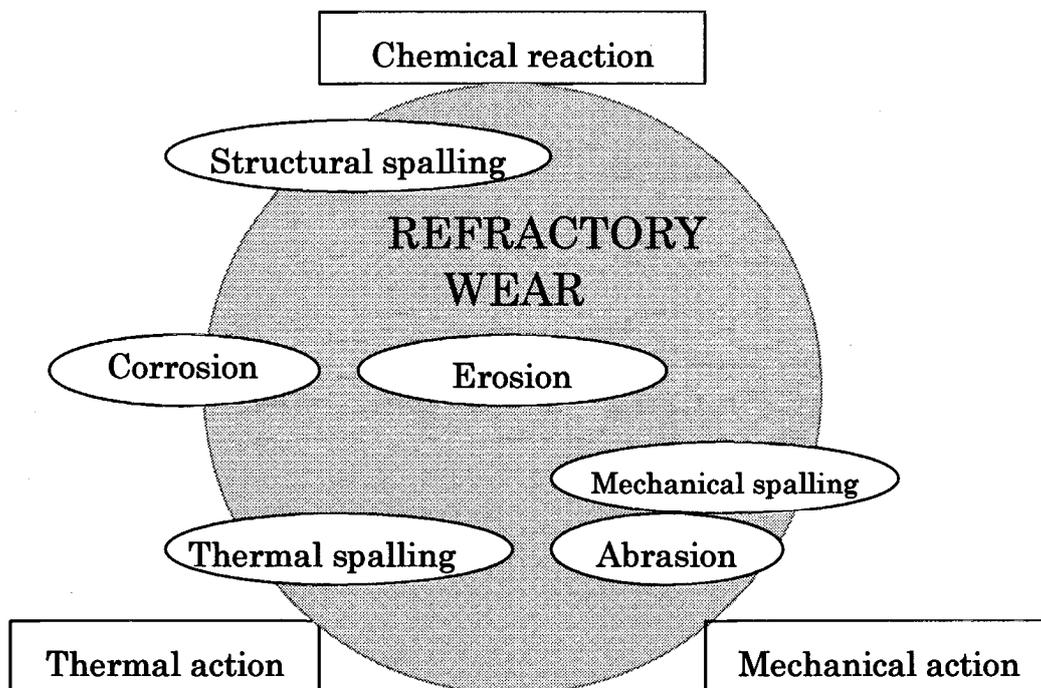


Fig. 2.1 Wear mechanism of refractory bricks.

耐火れんがの損傷機構は図 2.1 に示すように表すことができる<sup>3)</sup>。耐火れんがには、その使用下で熱が常に作用し、被加熱物から化学的作用があり、熱的作用に伴う耐火れんがの膨張やロータリキルンの回転のような設備の動きにより機械的作用が生じるが、これらは複合して耐火れんがに損耗をもたらすことになる<sup>4)5)</sup>。また、その損耗は溶融による場合と剥離による場合に区分ができる。耐火れんがが単に熱により溶融することは予め、その使用条件を明らかにすることにより容易に避けることができるが、被加熱物や雰囲気ガスとの反応は避けることができない場合が多い。化学反応を伴う溶融は 静的溶融(Corrosion)と 動的溶融(Erosion)に区分され、前者の場合は耐火れんがと被加熱物(侵食材)の間の反応が不均一異相平衡に達して反応は止まるが、後者の場合には耐火れんがは常に新鮮な侵食材と接することとなり、激しい溶融が生じ易い<sup>6)</sup>。ロータリキルンでは、常に動的作用が存在するので Erosion が生じやすいことになる。一方、耐火れんが内に亀裂を生じて剥離に至る現象をスポーリング (Spalling) といい、それには 3 種類があり、熱衝撃により耐火れんが内に生じる歪が原因した剥離損傷を熱的スポーリングといい、機械的作用による亀裂剥離を機械的スポーリング、ガスや液相が耐火れんがに侵入し、それによる変質層と原質層の間に生じる亀裂剥離を構造的スポーリングという。この他、動的条件の下では、耐火れんがが被加熱物により磨耗する場合がある<sup>7) 8)</sup>。ロータリキルンは回転する炉であるから、そこに内張りされる耐火れんがには複雑に機械的応力が作用し、その程度はロータリキルンの変形の程度などにより異なる。このように、ロータリキルンに使用される耐火れんがの損耗は熱的、化学的および物理的作用の組み合わせにより生じることが多く、その機構は多岐にわたることになる。本章ではロータリキルンの位置毎に耐火れんがの損傷と損耗を精査し、損耗速度の大きい焼成帯と脱着帯に注目して、そこに使用される塩基性れんがの損耗機構を明らかにする。

## 2.2 研究方法

本章の研究はセメントロータリキルンの稼働下の状況と、休止時のその内部の状況の解析、および、そこに使用された耐火れんがの損耗状況の解析で構成する。

### 2.2.1 試料の採取

休止したロータリキルンから美濃窯業株式会社製の塩基性れんがを採取して、

それを切断面の観察，XRD 分析および，SEM 観察の試料とした。その未使用の製品の主要構成化合物と化学成分を表 2.1 に示した。

**Table 2.1 Chemical composition/mass% and main compounds of basic bricks applied for the study**

kind of brick	Magnesia chrome	Magnesia spinel	Magnesia calcium zirconate
SiO <sub>2</sub>	2.1	0.3	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.6	18.6	1.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.8	0.1	0.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.6	0	0
CaO	1.1	1.0	4.4
MgO	73.6	80.0	86.5
ZrO <sub>2</sub>	0	0	7.7
Constituent compounds	MgO, (Mg,Fe)O(Mg,Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgO, CaZrO <sub>3</sub>

### 2.2.2 損耗量と損耗速度の測定

ロータリキルンの出口端から 1 m 毎に，円周の 180 度の位置関係にあるそれぞれの耐火れんがの残存厚さ（mm 単位）を測定し，使用前の厚さからその平均値を差し引いた値をそれぞれの位置の損耗量とした。この測定対象の耐火れんがのメーカーと種類は不特定である。また，損耗速度はその損耗量を使用時間で割った値で表す。

### 2.2.3 オーバリティ測定

ロータリキルンの操業下の変形は熱間オーバリティテストにより評価ができる。図 2.2 の左に示すように，オーバリティテストはロータリキルンの外面に円周方向に沿って 3 点で接する装置であり，その外側の 2 本の足は，間隔が 1m で，キルンの外径に合わせてその長さを調整し，磁石によりキルンシェルに固定する。また，中央の接点にはダイヤルゲージが使用され，それはキルンの回転に伴うテストとキルンシェルとの間隔を読み取り，データログにその情報を蓄積する仕組みになっている。図 2.2 の右上にはロータリキルンの支点周辺における変形した断面を模式的に表すが，この変形をオーバリティといい，オーバリティ率はその割合である。テストは自動的にロータリキルン 1 周の最大変化幅を検知し，(1) 式のように定義されるオーバリティ率を計算する<sup>9)</sup>。

$$O = (a - b) / r \quad (1)$$

O: Ovality rate, a : Max. radius of distorted rotary kiln,  
 b : Min. radius of distorted rotary kiln, r : Radius of a round of the kiln

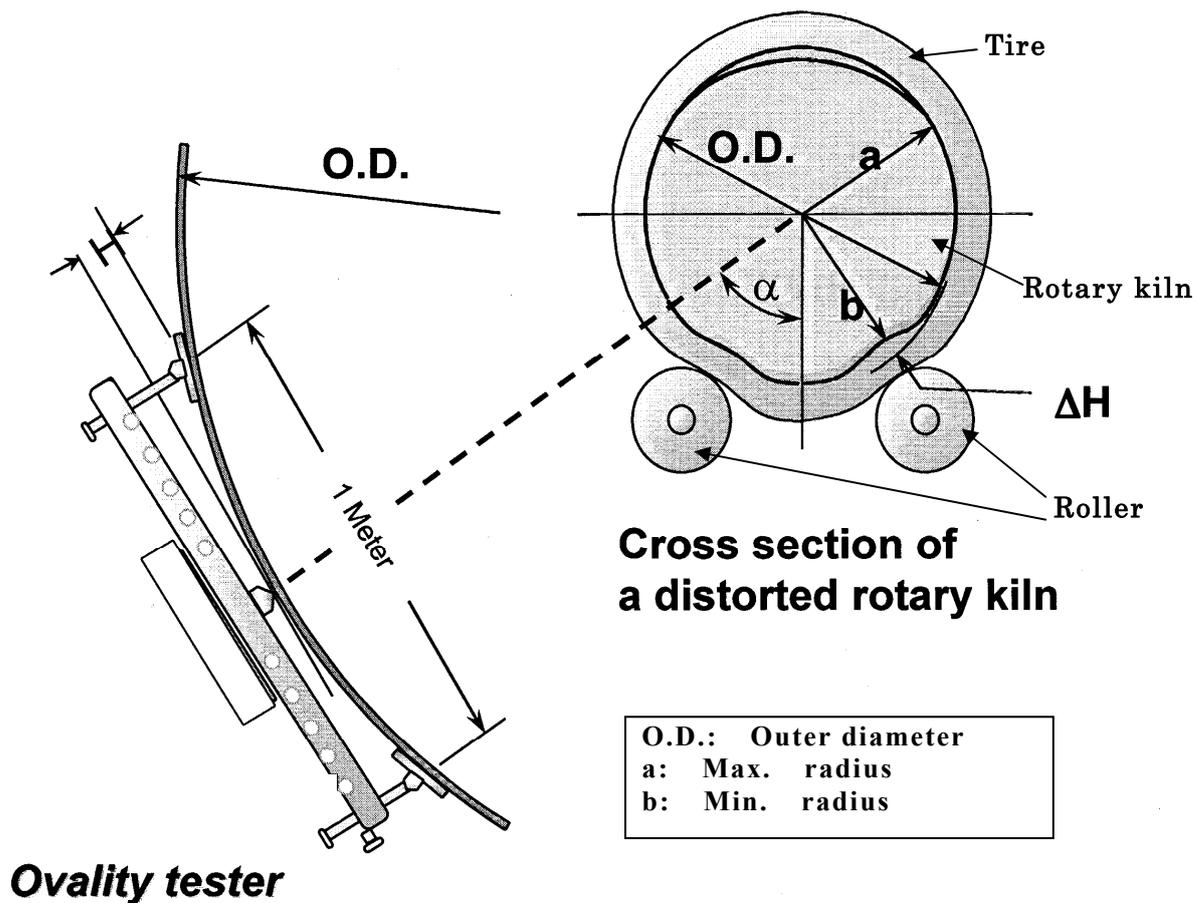


Fig. 2.2 Schematic diagrams of a cross section of the distorted rotary kiln and an ovality tester.

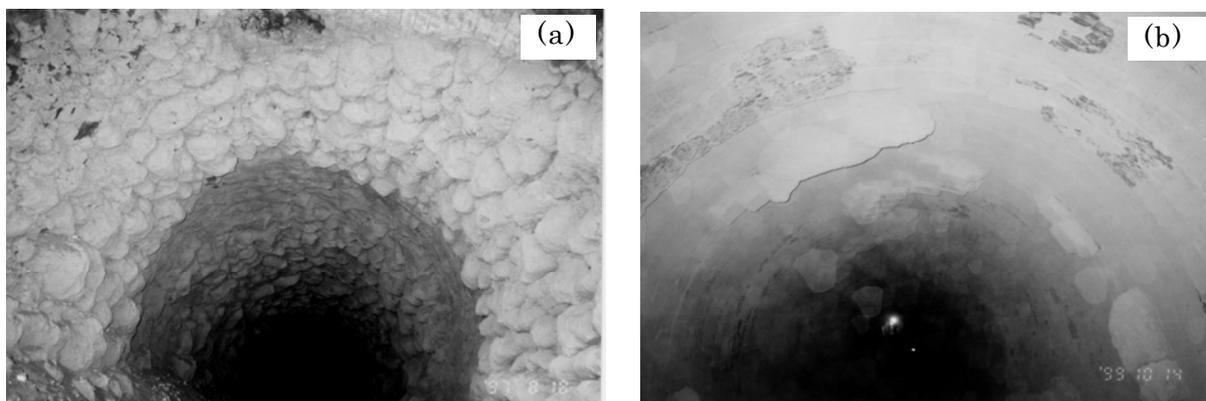
#### 2.2.4 XRD 分析と SEM 観察

XRD 分析は株式会社リガク製 RINT-2000 を用い、試料をその表面から 30mm 毎に層区分し、それぞれについて行った。同定された化合物の量は回折ピーク強度を定性的に表し、強度の強い順に XXXXX > XXXX > XXX > XX > X > x > - > (-) の 8 段階で表した。また、一部の試料について研磨した断面の SEM (日立製作所製 S-3500N) 観察を行った。

## 2.3 結果と考察

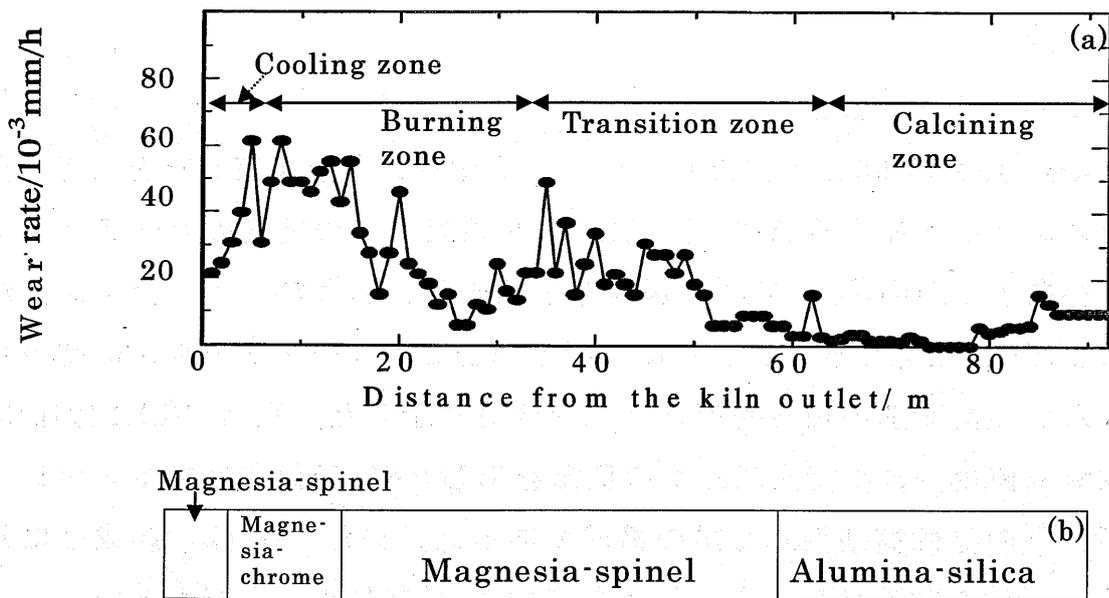
### 2.3.1 ゾーン区分と損耗速度

直径が 5.4m、長さが 95m の休止したロータリキルン内を観察したところ、全面にコーティングが存在する範囲(図 2.3(a))：焼成帯、その前後のコーティングが部分的に存在する範囲(図 2.3(b))：脱着帯と冷却帯、および、コーティングが無い範囲(冷却帯)に区分できた。さらに、図 2.4(a)にはロータリキルンに使用された耐火レンガの位置別の損耗速度とゾーン区分を示した。図 2.4(b)には(a)に対応する位置に使用された耐火レンガの種類を示したが、予熱帯はアルミナシリカ質レンガ、その他は塩基性レンガの構成であった。また、(a)は、焼成帯における塩基性レンガの損耗速度が最も大きく、次いで脱着帯のそれが大きいことを示した。焼成帯では、コーティングの存在により、レンガは損耗しないと考えることができるにもかかわらず、その損耗速度が最も大きいのは、コーティングが存在しない時があり、その時の損耗が大きいためであると考えることができる。



**Fig. 2.3 View of the adhesion of cement raw materials on the basic brick lining inside the rotary kiln (Cement coating).**

- (a) : The coating on the basic brick in the burning zone is shown. Many lumps of coating adhere around the entire brick-surfaces.
- (b) : The coating in the transition zone is shown. Almost surfaces of bricks without coating are covered with cement material dust. However, the bricks where the coating just dropped off appear the surfaces.



**Fig. 2.4 Relationship between wear rate of lined refractory bricks and the position in a rotary kiln.**

(a) shows the wear rate of refractory brick, and (b) shows the relation between kinds of refractory bricks and the position in the rotary kiln.

### 2.3.2 ロータリキルンの変形の影響

操業下で、複数のセメントロータリキルンのオーバーティ率を測定した。測定はキルンの支点の前後でそれぞれ3回測定し、合計6個のデータの平均値をその支点のオーバーティ率とした。支点は通常4または3ヶ所あり、図2.2の右の図がその断面の概要を表すように、幅がおよそ1mで肉厚が数百ミリメートルあるタイヤと呼ばれる鋼鉄の筒の中にロータリキルンが納まり、タイヤを介して2個のローラで支えられる構造になっている。支点周辺ではロータリキルンの変形が大きくなり、オーバーティ率は通常、その周辺の最大値となる。さらに、それぞれのキルンの休止時に、オーバーティ率を測定した位置の耐火れんがの損耗速度を求めた。その値はオーバーティ率の値の決め方に応じて、支点前後のそれぞれの平均値とした。

耐火れんがの損耗速度とオーバーティ率の相関を図2.5に示した。No.1~No.4 Tireはキルンの支点を意味し、オーバーティを測定した場所を示すが、その番号はロータリキルンの出口端側からの順であり、No.1 Tireは焼成帯に位

置する。図 2.5(a)には No.1 Tire における相関を示し、図 2.5(b)にはそれ以外の位置における相関を示した。(b)には最小二乗法による 1 次相関式も示したが、その式と個々のデータ分布から、オーバリティ率の増加とともに、耐火れんがの損耗速度が大きくなることが分かった。しかし、図(a)では(b)に示した相関式に対応するデータ群とそれより明らかに大きなデータ群に分かれた。焼成帯における相関から外れる大きな損耗速度はオーバリティと相関しない損耗促進要素が焼成帯に生じる場合があることを示すと考えることができる。また、オーバリティ率と耐火れんがの損耗速度の関係から、ロータリキルンの回転と変形により生じる機械的応力により、そこに使用する耐火れんがの損傷が進むとみなすことができる<sup>9)10)</sup>。

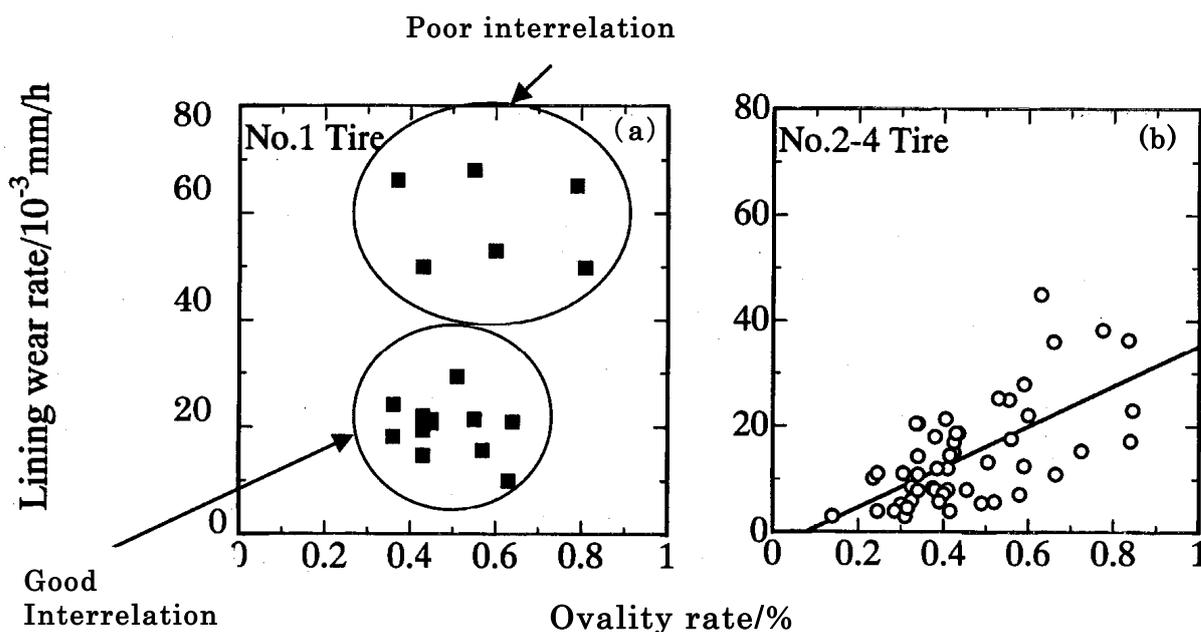
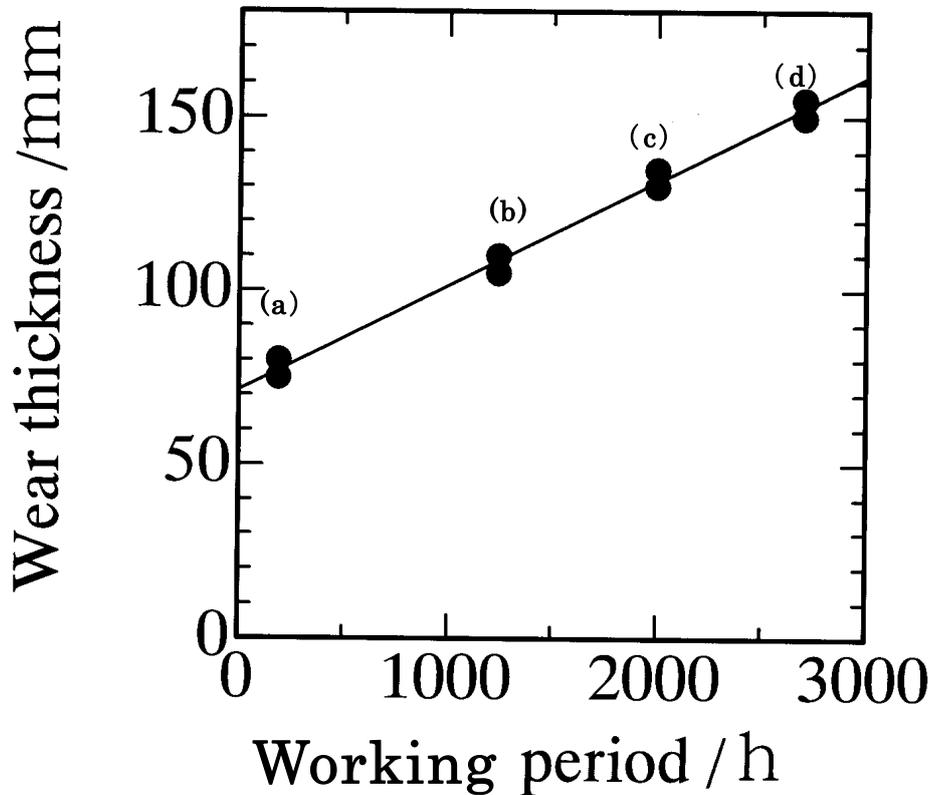


Fig. 2.5 Relationship between ovality rate and wear rate of lined bricks.

### 2.3.3 焼成帯における損耗機構

直径が 5.4m で 85m の長さのロータリキルンでは、新しい耐火れんがをキルンに設置した後、約 1000 時間の操業を 3 回 (1 キャンペーン) 行って、新しい耐火れんがに交換する。図 2.6 はそのキルンにおいて最も損耗が大きい出口端か



**Fig. 2.6 Relationship between working period and the wear thickness of the basic brick used in the burning zone.**

ら 7m~8m に使用されたマグネシアクロムれんがの損耗量とその使用時間の関係を示し、1 キャンペーンのデータと、キルトトラブルによる操業開始直後の休止時に塩基性れんがを取り替えたときのデータで構成する。使用時間と塩基性れんがの損耗量の相関は一次式で表すことができ、操業時間の経過とともに進む損耗 (30mm/1000h) と操業時間と相関しない損耗 (70mm) があることを示した。図中に示した a~d の損耗速度は順に 800, 85, 64 および  $53 \times 10^{-3} \text{mm/h}$  となり、操業時間が短いほど損耗速度は大きくなるので、オーバリティと相関しない焼成帯の大きい損耗速度は操業時間と相関しない損耗が原因であると考えることができる。また、コーティングは 100~500mm もの厚さで耐火れんがを被って保護するので、焼成帯における塩基性れんがの損耗はコーティングが無い時に生じ

るといえる。したがって、作業時間に比例するその損耗は作業下でコーティングが一定の頻度で剥離することを示唆している。

焼成帯では、セメント材料が十分な液相を含むことにより、耐火れんが上に付着して積み重なるが、その結果、内部温度が低下して液相は固化し、その主要構成化合物はセメントとほぼ同じであり、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ と $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ が含まれる。 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ は $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  2成分系において $1250^\circ\text{C}$ 以上では安定相であるが、それ以下では分解する(図 2.7)<sup>11)</sup>。また、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ は、その状態図(図 2.8)が示すように相転移がある。しかし、セメント材料には $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が含まれ、それらは、セメント化合物の高温相を室温まで安定化させる機能を持ち、セメントクリンカでは、これらの安定化成分と急冷却により準安定相が残存する。一方、コーティングの場合は、その最高温度がクリンカと同じ $1450^\circ\text{C}$ であり、最低はロータリキルンの鉄皮温度と同じ $200\sim 400^\circ\text{C}$ とみなすことができるが、 $1250^\circ\text{C}$ 以下の温度に長期間さらされると、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ は次第に $\text{CaO}$ と $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ に分解すること

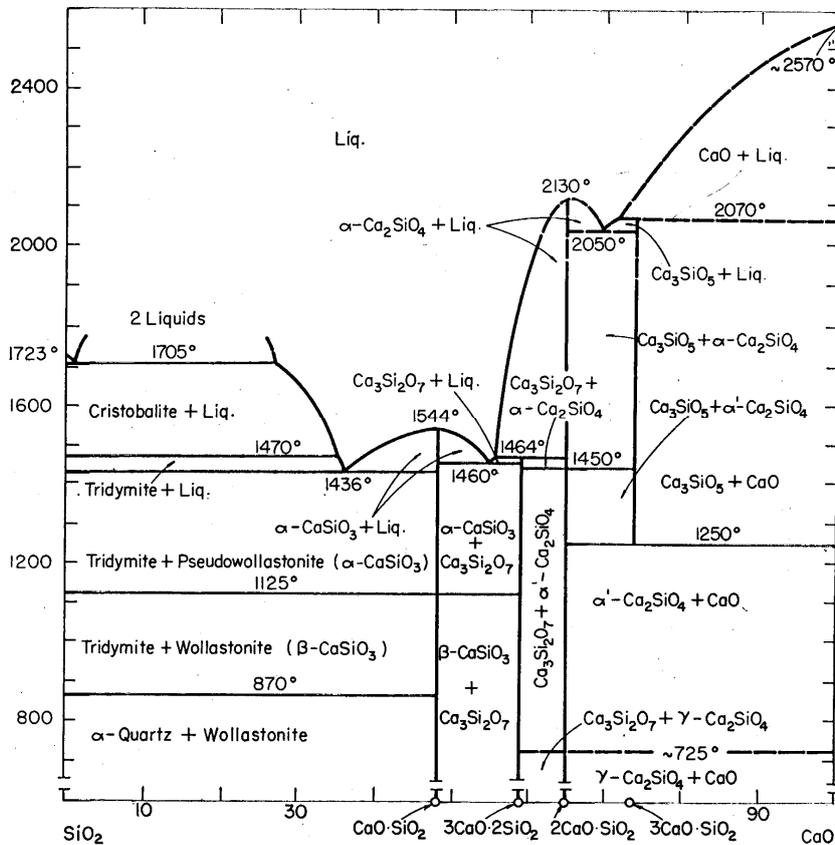


Fig. 2.7 Phase diagram of the system  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ .

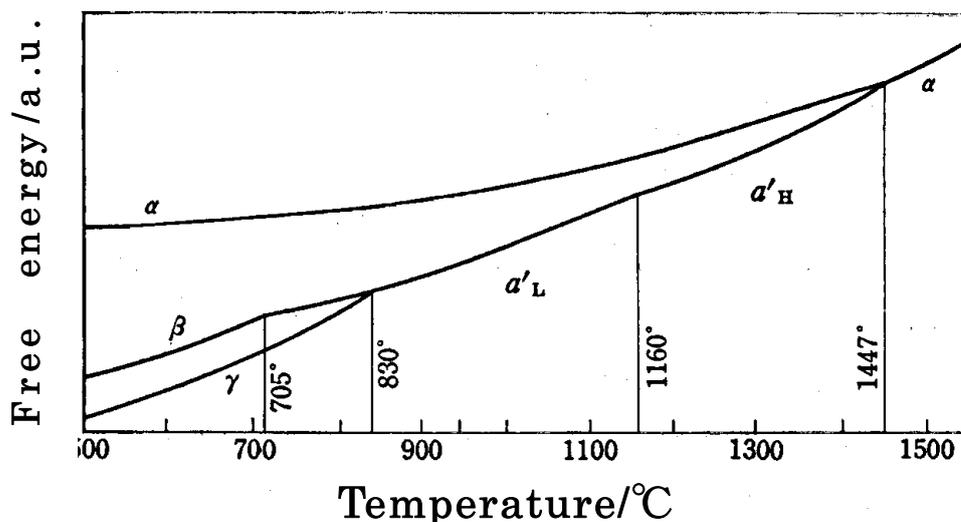


Fig. 2.8 Phase diagram of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

になる<sup>12)</sup>。さらに、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ は、 $830^\circ\text{C}$ 以下に長期間さらされると、次第に $\gamma$ 相になるが、この転移は大きな体積膨張を伴うため、コーティングは強度を失うと考えることができる<sup>13)14)</sup>。このように、コーティングは、操業の過程でその主要な構成化合物相が変化することにより、次第に塩基性れんがとそれとの結合が切れて定期的に剥離する<sup>15)</sup>。また、ロータリキルンのオーバリティに起因した機械的応力もその剥離を助長すると考えることができる。

操業下でコーティングが剥離したときには、その場所の塩基性れんがは強い熱衝撃を受けるとともにセメント材料中の液相に接するので、それらの作用により損傷すると考えることができるが、このときの塩基性れんがの損傷を解析するため、直径が4.1mで60mの長さのロータリキルンの出口端から6.2mの位置で採取したマグネシアクロムれんがの切断面(図2.9)と、その構成化合物(表2.2)を示した。切断面の表面付近には変質層があり、そこには、れんが本来の化合物のほかにセメント化合物である $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ と $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 、これらとれんがが反応して生成したと考えられる $\text{CaMgSiO}_4$ およびキルン内から操業中にれんが内に入ると考えられる $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ と $\text{KCl}$ が存在した。また、変質層と原質層の間には亀裂があり、それはキルンの休止による冷却過程で生じた可能性はあるが、その位置関係から構造的スポーリングの前兆とみなすことができる。図2.9が示すれんがは炉冷後の物であるが、その亀裂はれんが内部にあることから、内部ひ

ずみにより生じた亀裂とみなすことができる。しかし、操業下では、コーティングの剥離に伴うれんがへの熱衝撃が大きいので、熱衝撃と構造変化の複合作用により、れんがはスポーリングを生じると考えることができる。この他に、外部からの機械的応力による亀裂が加わることも想定できる。

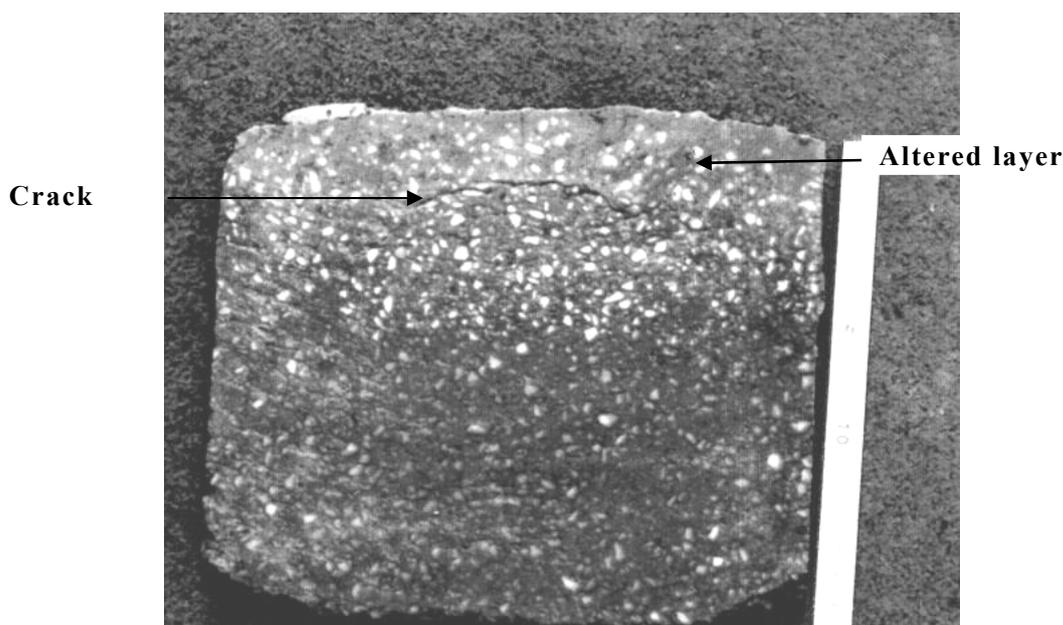


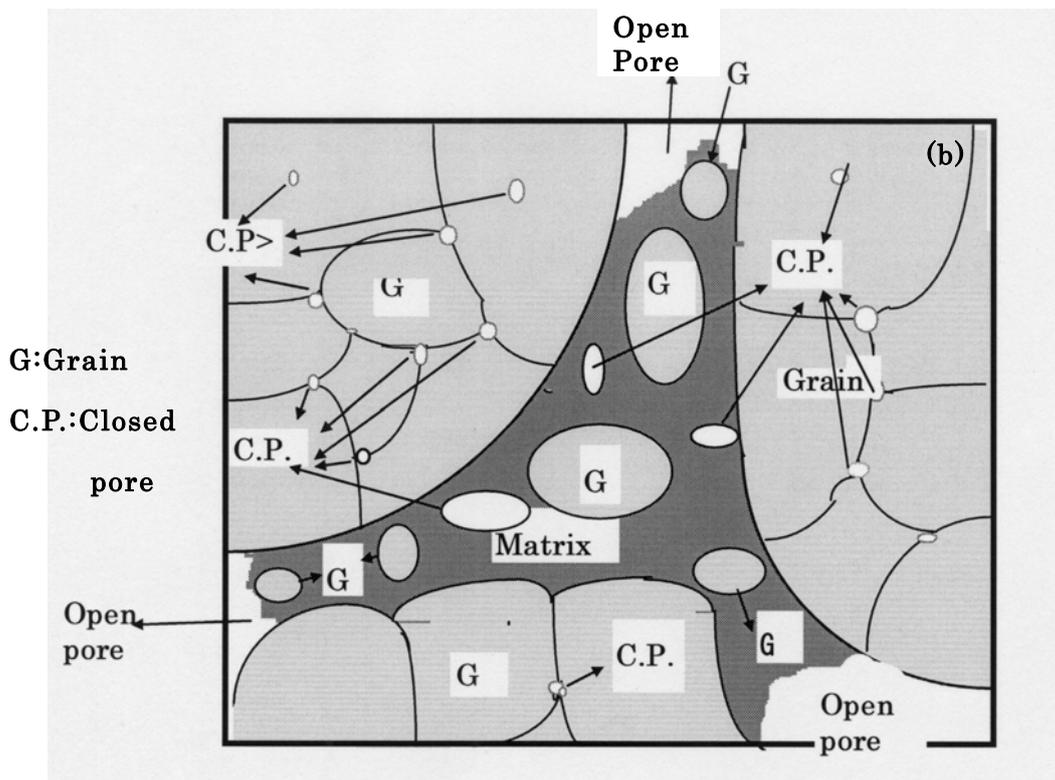
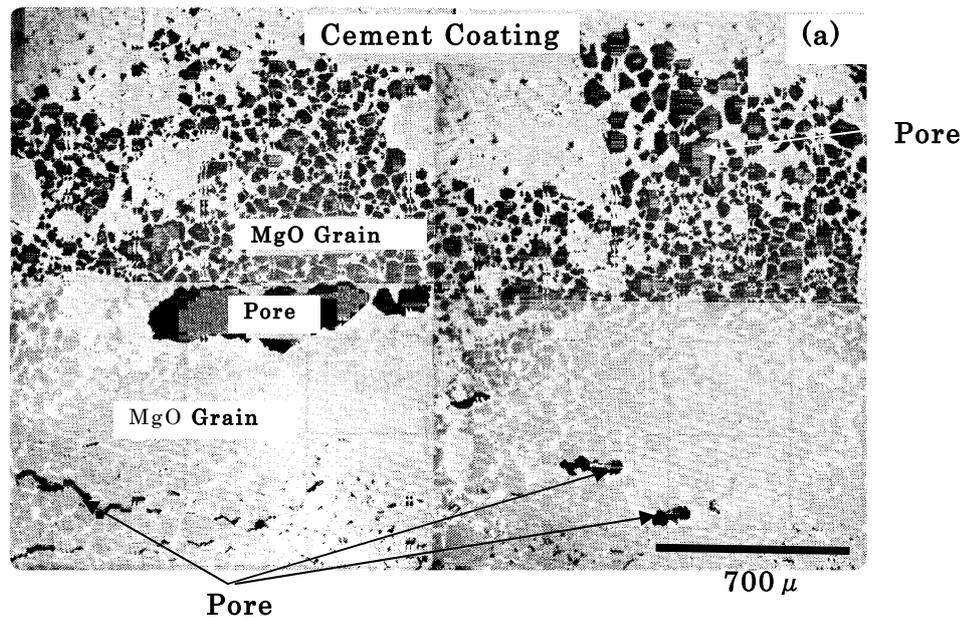
Fig. 2.9 Cross section of a magnesia chrome brick used in the burning zone.

Table 2.2 Quantitative determination of constituent compounds of the magnesia chrome brick used in the burning zone

Distance from surface /mm	0~30	30~60	60~90	90~120	120~160	Before use
MgO	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX
(Mg,Fe)O·(Fe,Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	X	X	X	X	X	X
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	(-)					
β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	(-)					
CaMgSiO <sub>4</sub>	-	(-)				
K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(-)	(-)				
KCl	-					

X-ray diffraction strength :(Strong) XXXXX>XXXX>XXX>XX>X>x>>(-)(Weak)

さらに損傷の詳細を検討するため、試料の表面付近のセメントコーティングを含む変質層の SEM 観察を行った(図 2.10 (a))。図は 4 枚の写真で構成し、その上部の 2 枚に比べて下部の 2 枚は明度が高いため、MgO 粒子が上部では黒く、



**Fig. 2.10** SEM image near the surface of a used magnesia chrome brick shown in (a), and schematic diagram of the microstructure of refractory brick shown in (b).

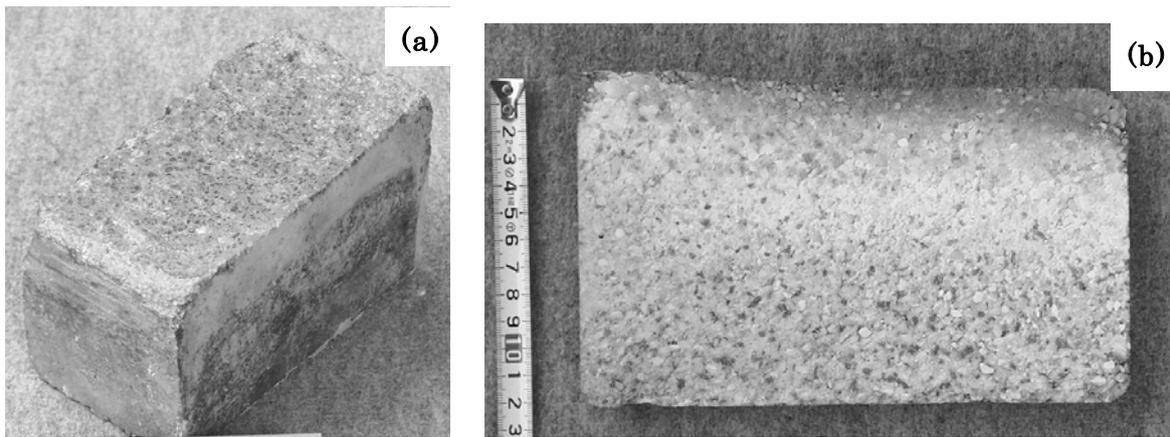
下部では灰色に見える。気孔は黒く見えて MgO 粒子の色と見分けができないが、MgO 粒子より大きく長い。また、白い部分はセメント材料の珪酸塩である。耐火レンガの微組織は図 2.10 (b)に概要図として示すように、粒子とそれらを結合

するマトリクスおよび気孔に大別できる。多結晶体からなる粒子の粒界には介在物が存在する。(a)では、このような組織の開気孔と MgO 粒子の粒界を通じてセメント成分が進入している。また、その上部にはセメントコーティングの層があるが、その中にも MgO の微細粒子が分散して存在し、それは液相中にれんが成分が溶出したことを示すと考えることができる<sup>2)3)</sup>。このような状態は操業下におけるマグネシウムクロムれんががセメント融液により溶融することを示していると考えられる。これらから、焼成帯における耐火れんがの損耗は溶融 (Erosion) とスポーリングの両方により進むとみなすことができた。

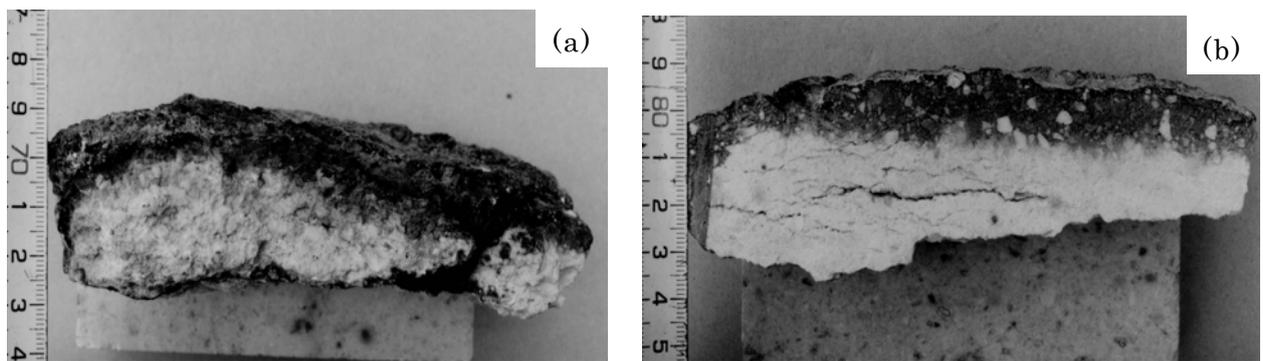
操業下で激しく溶融したとみなすことができるマグネシウムカルシウムジルコネートクロムフリーれんがの使用後の外観(a)と切断面(b)を図 2.11 に示した。このれんがは直径が 5.8m のロータリキルンの出口端から 6~7m の位置に使用されたが、コーティングの無い状態が長時間生じた後にキルンが休止となり、そこから採取された。その表面は平坦であり、液相を多く含むセメント材料がれんがと反応しながらその表面を滑り続けたと考えることができる状態であった。このれんがの損耗速度は 186mm/1000h となることから、操業下でもコーティングが剥離した後、新しいコーティングが速やかに形成しないときは、オーバーリティと相関しない大きい損耗速度となることが分かった。

このれんがを採取した際に、その炉内における明確な位置は分からないが、コーティングが強固にマグネシウムカルシウムジルコネートれんがと結合し、コーティングを取り除く作業により、それとともに剥離したれんがの剥離片を採取し、その外観(a)と切断面(b)を図 2.12 に示した。コーティングとれんがの結合強度は前述したようにコーティングが形成したときからの経過時間と温度条件により異なるということが出来るが、比較的新しいコーティングの場所では、それとれんがとの結合が強いため、その剥離作業に伴ってれんがも剥離することになる。この剥離は操業時間に相関しない損耗ということができ、操業下のものではないが、コーティング剥離時に生じる損耗である。

セメントロータリキルンの操業において、焼成帯にコーティングが全く存在しない期間として、操業開始からコーティングが形成されるまでの期間がある。この時期の損耗を検討するため、操業初期に設備の故障により休止した直径が 5.7m のロータリキルンキルンの出口端から 13m 付近で採取したマグネシウム



**Fig. 2.11 Appearance(a) and the cross section(b) of an eroded magnesia calcium zirconate brick used in the burning zone.**



**Fig. 2.12 Side appearance(a) and the cross section(b) of a peeled surface layer of the magnesia calcium zirconate brick used in the burning zone.**

れんがの切断面を示した(図 2.13)。図が示す著しい亀裂は,耐火れんがが背面をキルンシェルで,側面を配列するそれぞれによって拘束し合う下で,その表面が高温にさらされて急膨張することにより生じたと考えることができる。このような深い亀裂(最大深さが表面から 120mm)の場合は,れんがは相互に拘束しあうために,剥離し難いが,亀裂の位置がより浅い場合は拘束力が小さいために,容易に剥離すると考えることができる。このように,作業時間に相関しない損耗は作業の初期にも生じることが分かった<sup>16)</sup>。

焼成帯に使用される塩基性れんがの損耗は,キルン休止時のコーティング剥離(作業)に伴う損耗と,作業下でコーティングが剥離した時および存在

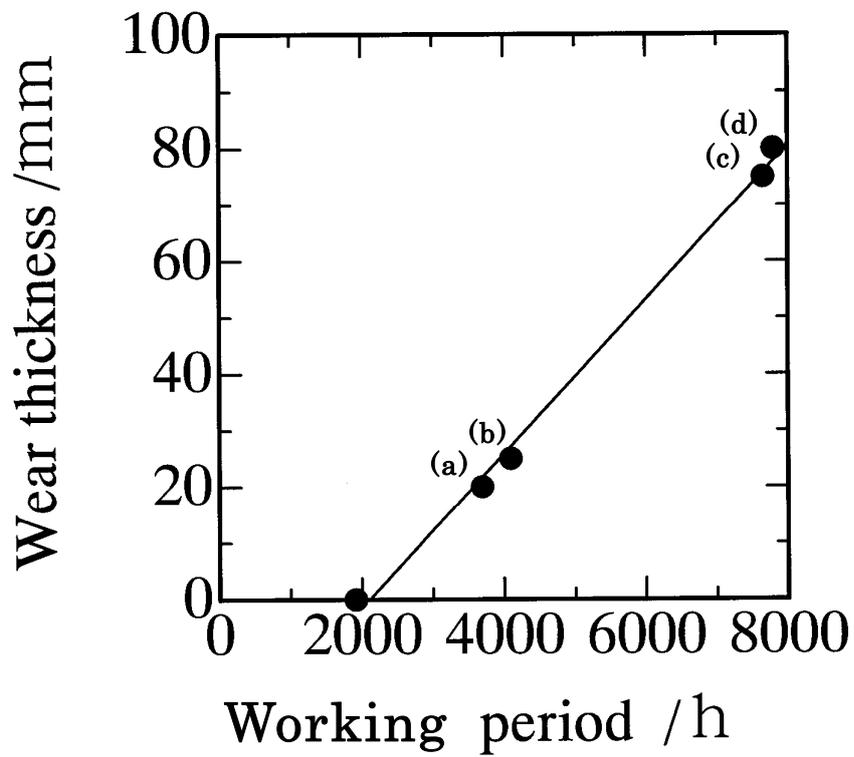


**Fig. 2.13 Cross section of a magnesia chrome brick used in the burning zone for a short period in the initial stage of the kiln operation.**

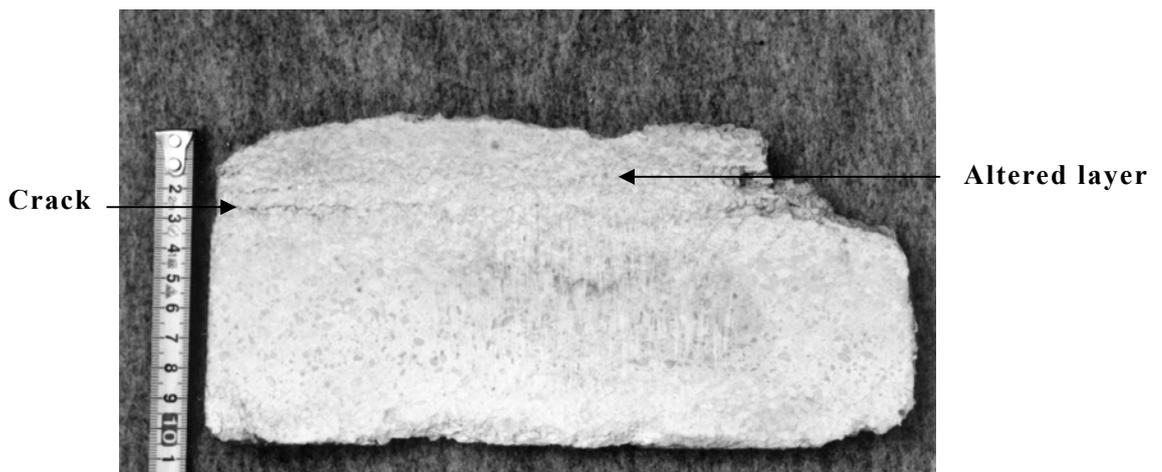
しない時に生じることが明らかになり，そのときの損耗機構が推定できた。その機構に対応する塩基性れんがの品質改善は，熔融やスポーリングに対する抵抗力の向上をまず考えることになるが，セメントコーティングを早期に形成し，それを長期に安定的に保持する品質設計を研究する必要があることが分かった。

#### **2.3.4 脱着帯における損耗機構**

直径が 4.55m，長さが 76m のロータリキルンの落ち口端から 40m の位置(脱着帯の中心付近)における塩基性れんがの損耗量と使用時間の関係を求めた(図 2.14)。図では，れんがは使用を始めておよそ 2000 時間まで損耗しないが，その後は，使用時間に比例して損耗する。また，図の(a)~(d)の位置の損耗速度は順に 5.3, 5.5, 8.9 および  $10.0 \times 10^{-3}$  mm/h であり，使用時間が短いほど損耗速度が小さいことになる。このことはオーバリティとれんがの損耗速度の関係(図 2.5 (b))にも影響し，図中の相関式が Y 軸とマイナスの値で交わる形で表れたと考えることができる。また，図 2.5 (b)からオーバリティ率と損耗速度は相関するといえたので，脱着帯の耐火れんがの損耗には，ロータリキルンの変形と回転によりもたらされる機械的応力が重要な要素になっていると考えることができる。この位置から採取したマグネシアスピネルれんがは，その厚さがおよそ



**Fig. 2.14** Relationship between working period and the wear thickness of the magnesia-spinel brick used in the transition zone.



**Fig. 2.15** Cross section of a magnesia spinel brick used in the transition zone.

100mm であり、表面から 30mm の層は著しく強度が低下した状態であるのに対して、その下の層は十分な強度を持つ状態を示した(図 2.15)。また、異なる状態の層の間には、れんがの外から内部へ延びる亀裂があるが、それはロータリキルンの回転と変形(オーバリティ)による外部応力の作用により生じたと考えることができる。脱着帯ではコーティングが頻繁に付着と剥離を繰り返すが、この現象はれんがの表面近傍に温度変動をもたらし、それによってれんがの結合組織が破壊され、その強度が低下する。この温度変動がもたらすれんが品質への影響は第 5 章の実験室的検討を通じてその詳細を明らかにする。

このれんがの構成化合物は本来のその  $\text{MgO}$  と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の他に  $\text{KCl}$  が全層で、 $\text{K}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3$  が亀裂より下の層に存在した。 $\text{K}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3$  に含まれる  $\text{MgSO}_4$  はれんがと硫黄酸化物が反応して生成したとみなすことができる。このことは、れんがと硫黄酸化物の反応がれんが表面層の強度低下に関与している可能性を考慮しなければならないことを意味するが、その検討は第 3 章で行う<sup>17)</sup>。

これらから、脱着帯におけるれんがの損耗は、始めにれんがの強度低下層が生じ、次いで、そこに作用する外部応力により亀裂剥離して生じると考えることができる。

## 2.4 結論

セメントロータリキルンに使用される塩基性れんがの損傷と損耗について研究し、得られた知見の概要を以下のようにとりまとめた。

- (1) ロータリキルンに使用する耐火れんがには、ロータリキルンの回転と変形による機械的応力が常に作用し、その変形の増加と共にれんがの損耗は増加する。
- (2) 焼成帯では、コーティングが剥離するとき、および、存在しないときに耐火れんがは損耗するが、その原因は構造的および熱的スポーリングと溶融(Erosion)である。
- (3) さらに、焼成帯の操業下では、キルンの操業開始時のコーティングが形成するまでの期間に熱衝撃によるスポーリングが生じる。また、キルンの休止時にコーティングを剥離するときに、剥離が生じる場合がある。
- (5) 脱着帯では、耐火れんがの損耗は一定の使用期間を経た後から始まるが、その損耗は、始めにれんが強度の低下が生じ、次いで、そこに作用する機械的

応力による亀裂剥離により生じる。

- (6) れんがの強度低下の原因はコーティングの頻繁な付着と剥離によりもたらされるれんがの表面近傍の温度変動により，その結合組織が破壊されて強度が低下すると考えることができ，さらに，硫黄酸化物と耐火れんがの反応が認められ，それもれんが強度の低下原因となる可能性がある。

以上の研究から得た知見は，セメントロータリキルン用耐火れんがの品質向上のための研究を進める基礎となる。

### 参考文献

- 1) 耐火物技術協会，“耐火物手帳’99”大日本印刷，(1999) p. 521  
ISBN4-925133-02-0
- 2) 本多徹，耐火物，Vol. 44, pp.310－315(1992)
- 3) 本多徹，梶田吉晴；J. Inorg. Mater. Japan, Vol.7, pp.734－741(2000)
- 4) Glyn Cox, 耐火物，Vol.54, pp.340－349 (2002)
- 5) 太田明則，内田茂樹，杉山浩，佐藤光邦；セメント用耐火物研究会報告集，耐火物技術協会，(1996) pp. 77－85
- 6) 山口明良，“相平衡状態図の読み方”耐火物技術協会，(1992) p.112
- 7) Zenbe-E Nakagawa, J. Technical Association of Refractories, Vol.21 pp.233－235 (2001)
- 8) 耐火物技術協会，“耐火物手帳’99”大日本印刷，(1999) pp.521－518  
ISBN4-925133-02-0
- 9) 末沢匡司，清水敏則，中嶋英一，本多徹，耐火物，Vol. 54, pp.7－14 (2002)
- 10) 中嶋英一，土屋芳樹，徳永浩三，太田滋俊，本多徹，セメント用耐火物研究会報告集，耐火物技術協会，(1996) pp.1－12
- 11) Bert Phillips and Arnulf Muan, J. Am. Ceram. Soc., Vol.42, p. 414 (1949)
- 12) 荒井康夫 “セメントの材料科学”(1984) pp.90－95
- 13) M. A. Bredig, J. Am. Ceram. Soc., Vol.33, pp.188－192 (1950)
- 14) 吉本文平，“鋳物工学”(1968) pp.490－492
- 15) 清水敏則，土屋芳樹，本多徹，太田滋俊，第14回セメント用耐火物研究

会報告集，(1998) pp.1-10

16) 種村文数，本多徹，土屋芳樹，セメント用耐火物研究会報告集，(1988)  
pp. 1-9

17) 佐藤章夫，土屋一郎，高橋弘，川上辰男，竹林啓輔，石井俊雄，セメント  
用耐火物研究会報告集，(1986) pp. 64-72

## 第3章 塩基性れんがのキルン内ガスとの反応とそれによる損傷

### 3.1 緒言

前章では、セメントロータリキルンの脱着帯に使用したマグネシアスピネルれんがに、その使用前には含まれない  $\text{KCl}$  と  $\text{K}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3$  が含まれたことを示した。以前より、使用後の塩基性れんがには  $\text{KCl}$  や  $\text{K}_2\text{SO}_4$  が含まれることが多かったが、それらは、操業下のキルン内雰囲気かられんがに進入したとみなされている。一方、 $\text{K}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3$  は最近その存在が知られるようになり、それに  $\text{MgSO}_4$  が含まれることは塩基性れんがが硫黄酸化物（以後、 $\text{SO}_x$  と表す）と反応したことを意味する<sup>1)</sup>。また、 $\text{CaSO}_4$  においてはセメント材料中の  $\text{CaO}$  成分が  $\text{SO}_x$  と反応した後にれんが内に進入した場合とれんが内の  $\text{CaO}$  成分が反応して生成した場合を考えることができる。

山口らはマグネシア( $\text{MgO}$ ) れんがと  $\text{SO}_3$  との反応を実験室的に研究し、 $\text{MgO}$  単体と、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  などの硫酸塩と共存する  $\text{MgO}$  のそれぞれと  $\text{SO}_3$  の反応の詳細を明らかにした<sup>2)</sup>。7h の反応時間で行った実験では、 $\text{MgO}$  単体の場合にはおよそ  $200\sim 1050^\circ\text{C}$  で反応して  $\text{MgSO}_4$  が生成し、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  が共存する場合にはその生成温度が  $1100^\circ\text{C}$  付近まで上昇した。一方、セメント材料の反応プロセス(図 1.1) では、その液相生成開始温度がおよそ  $1250^\circ\text{C}$  であるが、この温度は脱着帯および冷却帯に使用される塩基性れんがの表面温度に概ね対応する。また、セメント材料の最高加熱温度は  $1450^\circ\text{C}$  であるが、この温度は焼成帯における塩基性れんがの最高温度に対応するといえる。また、ロータリキルンの脱着帯および焼成帯における外壁温度は通常  $400^\circ\text{C}$  以下であるので、セメントロータリキルンに使用されているときの塩基性れんがの温度は上記の範囲内であるといえることができる。この範囲は山口らが示した  $\text{MgSO}_4$  が生成する温度と広範囲で重なり、また、塩基性れんががロータリキルンに使用される時間は数千時間から 1 万時間以上に及ぶので、 $\text{SO}_x$  が存在する操業下の塩基性れんがでは熱力学的にも、速度的にも  $\text{MgSO}_4$  が生成するとみなすことができる。

セメント製造工程では、 $\text{SO}_x$  はセメント材料中の  $\text{CaO}$  成分と反応するため、排ガスから  $\text{SO}_x$  が排出することはない。このため、セメント製造には安価な硫黄を多く含む燃料が使用される。一方、セメント材料の  $\text{SiO}_2$  源には従来、粘土

が使用されてきたが，それには不純物として  $K_2O$  と  $Na_2O$  が含まれ，これらは  $SO_x$  と反応してキルン内雰囲気中の  $SO_x$  を減少させる。ところが，近年では粘土の代替え原料として産業廃棄物である石炭灰が大量に使用されるようになったが，そのアルカリ含有量が相対的に少ないため，セメント材料中のアルカリ量が減少し，さらに，この傾向は進むといわれている。その結果，セメントロータリキルン内の雰囲気ガス中の  $SO_x$  が相対的に増加することになり，そこに使用される塩基性れんがと  $SO_x$  の反応が増加していると考えられる<sup>3)</sup>。

本章では，塩基性れんがの品質向上に資するため，塩基性れんがとキルン内の  $SO_x$  を中心とする雰囲気ガスとの反応と，それがれんが機能に及ぼす影響を解明し，その対策を考察した。

## 3.2 研究方法

### 3.2.1 試料の採取

セメントロータリキルンに使用された美濃窯業株式会社製の塩基性れんがを採取して試料とした。それらはマグネシアクロムれんが(表 2.1)と，マグネシアスピネルれんがで構成し，後者は表 2.1 のそれとは異なるため，その化学成分を表 3.1 に示した。

**Table 3.1 Chemical composition of a magnesia spinel brick /mass%**

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$ZrO_2$
0.3	11.5	0.2	1.0	86.7	0.4

### 3.2.2 化学分析, XRD 分析および, SEM 観察

化学分析は蛍光 X 線分析装置(株式会社リガク製 ZSX)を用い，試料を  $150\mu$  以下に粉碎して  $110^\circ C$  で 3 時間乾燥した後， $25MPa$  で一軸成形して調製したものについて粉末法で行った。XRD 分析は株式会社リガク製 RINT2000 を用いて行い，同定した化合物の量は第 2 章と同じ方法で表した。さらに，一部の試料について，研磨した切断面の SEM 観察を日立製作所製の S-3500N を用いて行った。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 化合物の共存関係

直径が 5.7m のロータリキルンの脱着帯(出口端から 38m) に使用されたマグネシアスピネルれんがは約 12000 時間使用され、残存厚さは 205mm (使用前の厚さは 250mm) であったが、その構成化合物を表 3.2 に示した。以後、本試料を試料 1 と表す。表をもとに MgO, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, KCl を、また、前章の脱着帯に使用したマグネシアスピネルれんがに含まれた MgSO<sub>4</sub> を、さらに、関連が考えられる CaO, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> および NaCl を選び、それぞれの間の熱力学的安定関係を検討する。キルン内の雰囲気ガス中の O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> および Cl<sub>2</sub> の分圧を正確に知ることはできないが、それぞれは 10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>MPa と推定できるため、近似的に標準状態での検討が可能といえるので、以下の検討はガス種に分圧は考慮しない。図 3.1 は検討するそれぞれの化合物が元素から生成するときの標準生成自由エネルギー変化を示すが、硫酸化合物については SO<sub>2</sub> のそれを差し引いた値で示した<sup>4)5)</sup>。この結果、Cl<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の標準自由エネルギーはゼロなので、例えば(1)式や(2)式の反応がどのように進むかを直接図から読み取ることができ、(1)式ではそれぞれの線の交点と上下関係から 1037℃ 以上で反応が式の右から左へ、それ以下の温度では左から右へ進むことが、また、(2)式の反応は全温度

**Table 3.2 Quantitative determination of constituent compounds of a magnesia spinel brick used in the transition zone**

Number of the layer	1	2	3	4	5	6	7
Distance from hot face /m m	0-30	30-60	60-90	90-120	120-150	150-180	180-205
MgO	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX
MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>					(-)		
K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-			-	(-)	(-)	
CaSO <sub>4</sub>					x	x	(-)
KCl	x	x	x	X	X	x	(-)

X-ray diffraction strength :(Strong) XXXXX>XXXX>XXX>XX>X>x>->(-)(Weak)

で式の左から右へ進むことが分かる。このようにして、塩基性れんがに含まれる



CaO は全温度で SO<sub>x</sub> や Cl<sub>2</sub> と反応するが、MgO は SO<sub>x</sub> とは高温で反応しなく

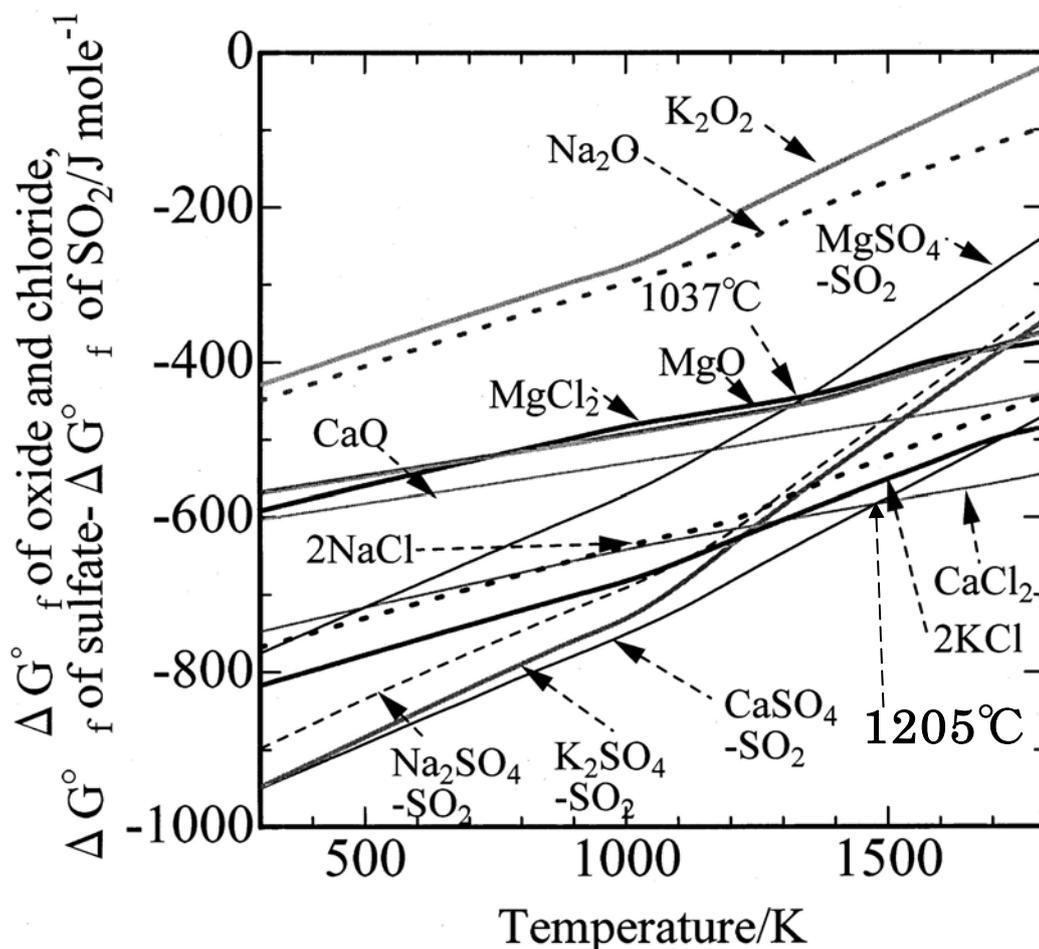
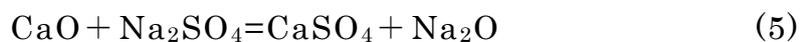
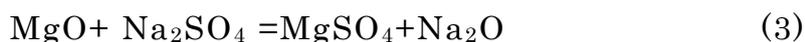
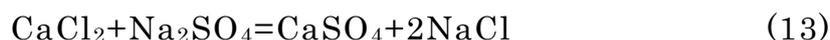
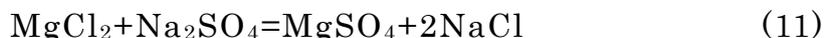
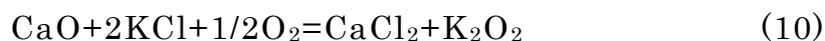


Fig. 3.1 Standard free energy of formation of oxides and chlorides, and the differences between standard free energy of formation of sulfate and sulfur dioxide.

なり， $\text{Cl}_2$ とは全温度でほとんど反応しないことが分かる。さらに，図から直接読み取ることにはできないが，それぞれの値を読み取り，凝縮相関の安定関係を求めると，(3)～(6)式の反応はいずれも全温度で式の右に進まないで， $\text{MgO}$ と $\text{CaO}$ は $\text{Na}_2\text{SO}_4$ や $\text{K}_2\text{SO}_4$ とは反応しない，また，(7)～(10)式から $\text{NaCl}$ や $\text{KCl}$ とも全温度で反応しないことが分かる。次に，塩素化合物と硫酸化合物の間の

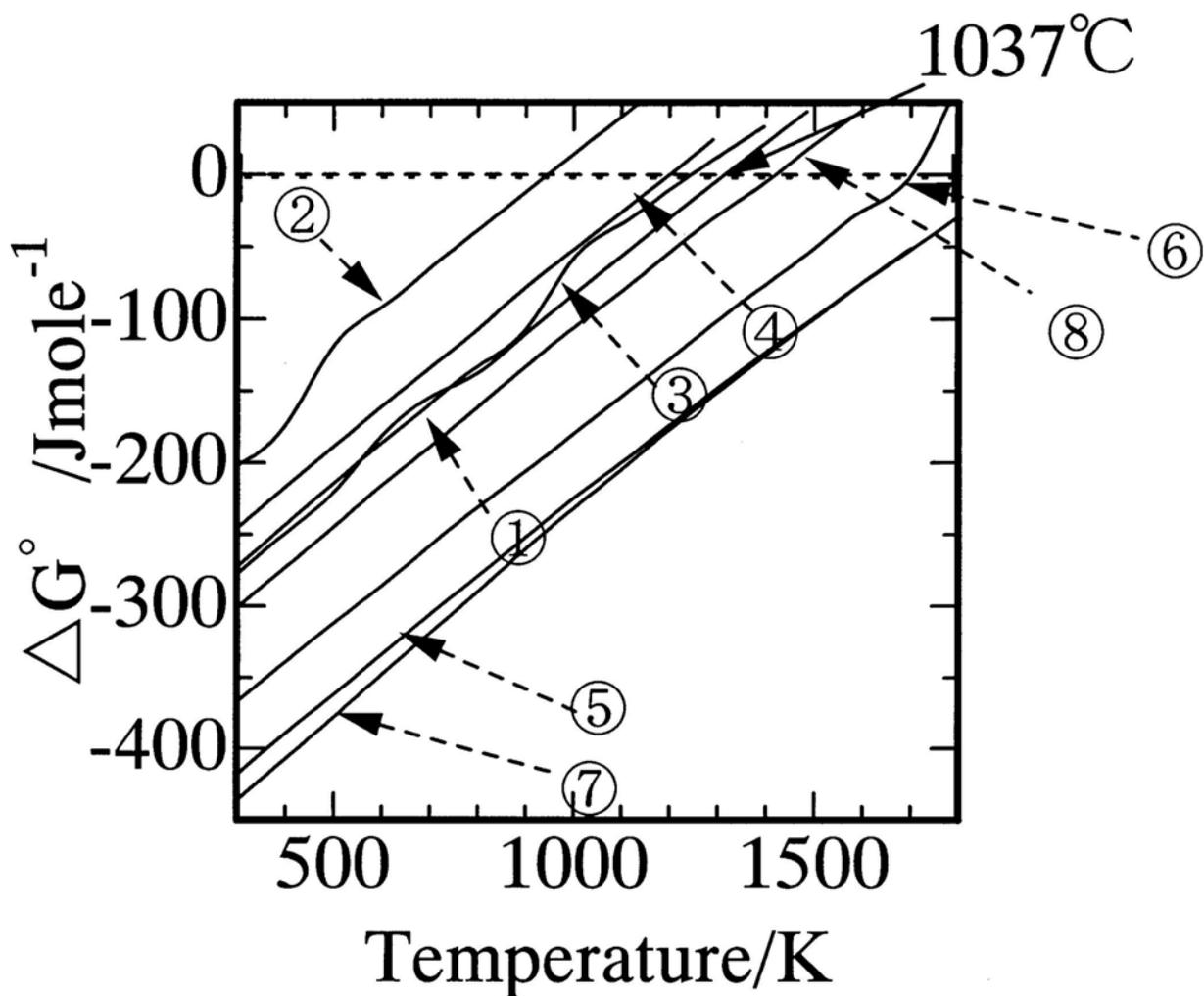




安定関係を求めると、(11)式と(12)式はいずれも全温度でその反応が式の右へ進む関係にあるので、MgOがCl<sub>2</sub>と反応し、MgCl<sub>2</sub>が生成したとしても、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と共存する場合には、それらとの反応により消失することになる。さらに、CaCl<sub>2</sub>の場合には、(13)式は全温度で反応が式の右へ進むが、(14)式の反応は1080℃以下で反応は式の右へ進み、それ以上では左へ進むため、操業下の高温部分ではCaCl<sub>2</sub>が存在しても、室温で行う使用後れんがの解析では存在しないことになったと考えることができる。ここで、(15)式は1205℃以上では反応が式の右から左へ進み、以下ではその逆に進むので、この温度以上ではCaOは雰囲気中のCl<sub>2</sub>との反応がSO<sub>x</sub>とのそれに優先すると考えることができるが、その詳細を知るにはガス種に分圧を精査して検討する必要がある。

塩基性れんが中のMgOとCaOおよびそれらを含む化合物(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, CaMgSiO<sub>4</sub>)とSO<sub>x</sub>との反応について、それぞれの自由エネルギー変化を求めた(図3.2)<sup>6)7)</sup>。その結果、MgOを含む化合物は全てがMgOよりさらに低温からSO<sub>x</sub>と反応しなくなるが、CaOを含む化合物ではCa<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>はCaOと同等であり、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>は1420℃以上でSO<sub>x</sub>と反応しなくなる。このように、化合物により反応の生成自由エネルギー変化は異なるが、CaO系化合物はMgO系化合物に優先してSO<sub>x</sub>と反応する関係は変わらない。

ロータリキルンに使用する塩基性れんが内に共存する可能性のある塩素化合物と硫酸化合物の間の固-液関係を検討する。Janeckeは1912年にK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-KCl-MgCl<sub>2</sub> 4成分系状態図(図3.3)を発表したが、その図のK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-KCl 3成分系に注目すると、液相の生成開始温度は605℃まで低下



- ①  $\text{MgO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{MgSO}_4$
- ②  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{MgSO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$
- ③  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{MgSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- ④  $1/2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{MgSO}_4 + 1/2\text{SiO}_2$
- ⑤  $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$
- ⑥  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + \text{CaSiO}_3$
- ⑦  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$
- ⑧  $\text{CaMgSiO}_4 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + \text{MgO} + \text{SiO}_2$

Fig. 3.2 Free energy changes of reactions for the formation of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$ .

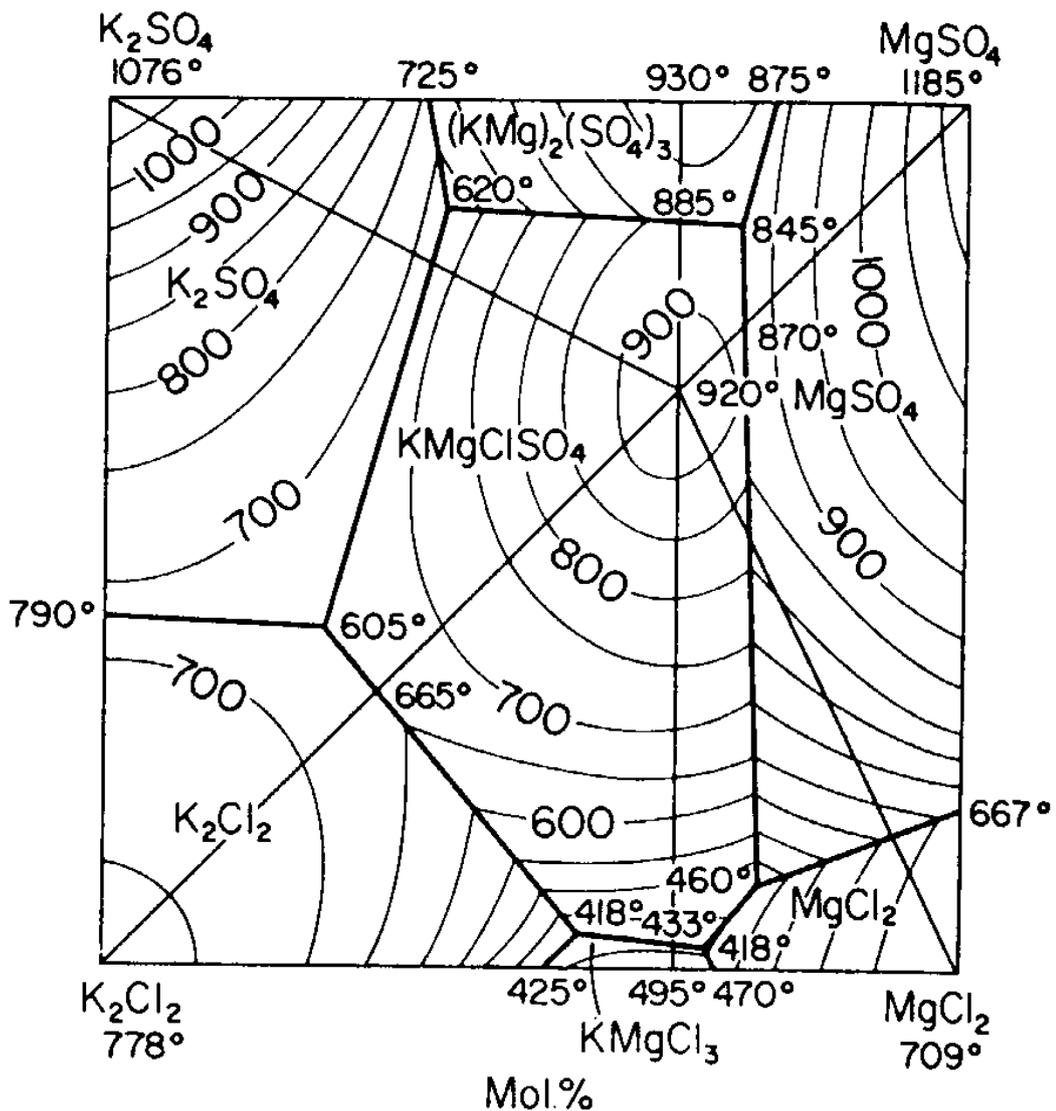


Fig. 3.3 Phase diagram of the system  $\text{MgSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--KCl--MgCl}_2$ .

する場合があることが分かる<sup>8)</sup>。その3成分系状態図には組成3角形が3個あり  $(\text{KMg})_2(\text{SO}_4)_3$  と  $\text{KMgClSO}_4$  の組成の化合物があることを示している。一方、XRD分析では  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$  の組成の化合物は確認できるが、その他は確認できなかった。また、Powder diffraction file (PDF) からは  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$  と  $(\text{KMg})_2(\text{SO}_4)_3$  が、4成分系においては  $\text{KMgCl}_3$  が見出すことができたが、 $\text{KMgClSO}_4$  は見出すことができなかった<sup>9)</sup>。従って、この3成分系は室温の相と高温の相が異なる可能性があるが、状態図が修正されるべき可能性もある。このため、図3.3の詳細を参考にすることはできないが、この3成分系では液相生成

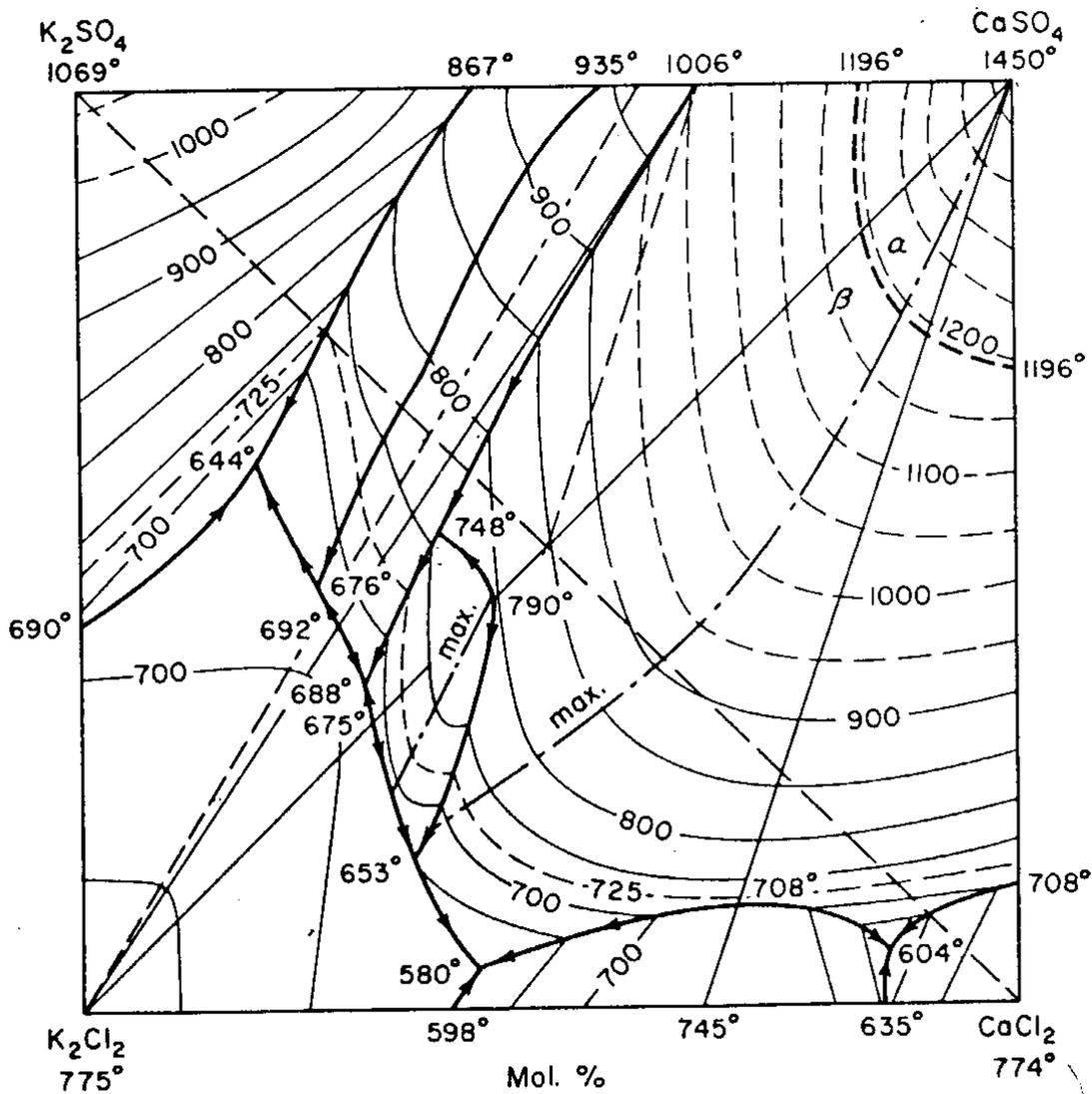


Fig. 3.4. Phase diagram of the system  $\text{CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-KCl-CaCl}_2$ .

温度が単一相のそれに比べて著しく低下するであろうと考えることができる。

$\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-KCl-CaCl}_2$  4成分系状態図(図 3.4)は 1956 年に Golubeva らにより発表された<sup>10)</sup>。前述の熱力学的検討により, 1080°C 以上では,  $\text{CaCl}_2$  の存在を考慮すべきことが明らかになったが, それ以下では図の  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-KCl}$  3成分系を注目すれば良いといえる。この 3成分系では 644°C から液相が生成する場合があることを示している。この 4成分系状態図にはそれぞれの相の組成が示されていないが, Mikimov らが 1949 年に発表した  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$  2成分系状態図では  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{CaSO}_4$  および,  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{CaSO}_4$  の化合物が, Bergman らが 1953 年に発表した  $\text{KCl-CaSO}_4$  2成分系状態図では

2KCl·CaSO<sub>4</sub>の組成の化合物が、Plyushevらが1956年に発表したKCl-CaCl<sub>2</sub> 2成分系状態図ではKCaCl<sub>3</sub>の化合物が示されている<sup>11) 12) 13)</sup>。また、CaSO<sub>4</sub>-CaCl<sub>2</sub> 2成分系状態図は発表されていないが、図3.4のCaCl<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-KCl 3成分系状態図から、2KCl·CaSO<sub>4</sub>とKCaCl<sub>3</sub>が存在する条件ではCaCl<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> 2成分系の化合物は存在しないことを知ることができる。また、このようなそれぞれの2成分系状態図に示された化合物が図3.4には含まれると推測することができる。これに対して、PDFにはK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>とK<sub>6</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>の2種類の化合物あり、CaSO<sub>4</sub>-KCl系化合物はなく、4成分系を対象にしてもKCaCl<sub>3</sub>が追加されるだけであり、図3.4が示す状態と異なる。このため、図3.3と図3.4から詳細を検討することはできないが、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とKClが多く存在する多成分系では液相生成温度が相当に低いことのみ推定ができる。なお、上記の化合物の他にPDFには前章で示したK<sub>2</sub>CaMg(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>があるが、この他に関係する系の化合物は認められなかった<sup>14)</sup>。本研究ではセメントロータリキルンに使用されたれんが内に存在する可能性のある上記の硫酸化合物と塩素化合物が含まれる系を単に多成分系と表すことにする。

図3.1より(16)式の反応は全温度で式の右から左へ進むことが分かるが、塩

$$\text{MgO} + \text{CaSO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{CaO} \quad (16)$$

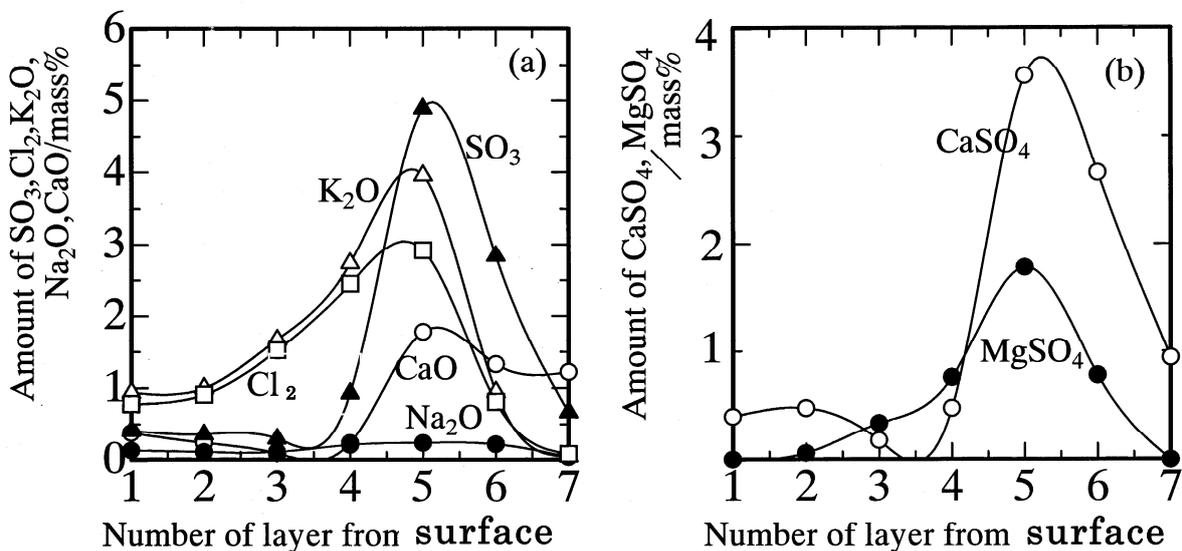
基性れんがには70~80mass%MgOが含まれるのに対してCaOの量はおよそ1mass%しか含まれないため、この2相が共存下にあるとはいい難く、れんが内ではCaSO<sub>4</sub>とMgSO<sub>4</sub>が平行して生成することが考えられる。ところが、表3.1にはK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>とCaSO<sub>4</sub>だけが存在し、MgSO<sub>4</sub>は含まれない。また、前章で述べた脱着帯に使用されたマグネシアスピネルれんがではK<sub>2</sub>CaMg(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が存在したが、MgSO<sub>4</sub>は単独では認められなかった。これらのXRD分析の結果から、れんが内にはCaOとMgOが共存下にあるとみなしうる環境があり、それは、生成したMgSO<sub>4</sub>が多成分系の液相に溶けて、れんが内を移動する間にそこに残存するCaO成分との間の反応が進むためであると考えられる。したがって、使用下のれんが内で、多成分系の液相が共存する環境下では(16)式が成立するとみなすことができる。

以上の熱力学的検討により、各種化合物が生成する優先順位を決めることができた。この優先順位に従って、使用後れんがの化学成分(mass%)をモル量に換算

し、 $(\text{Cl}_2 + \text{SO}_3) - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  の量が  $\text{CaO}$  の量より小さい場合は、前者の量を生成した  $\text{CaSO}_4$  の量とみなし、大きい場合は  $\text{CaO}$  の全量が  $\text{CaSO}_4$  であり、さらに  $\text{CaO}$  量を引いた残りを  $\text{MgSO}_4$  の量とすることにより、それぞれを求めることができる。

### 3.3.2 炉内ガスとの反応

図 3.5 には試料 1 の化学分析値から  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  の量(a)と生成した  $\text{CaSO}_4$  と  $\text{MgSO}_4$  の量(計算値)(b)を示した。(以降、これらの成分と化合物の量を共に化学成分と表す。) いずれも、その量を mass% で表し、表 3.2 と



**Fig. 3.5** Amounts of penetrated components in each layer of a used magnesia-spinel brick in the transition zone shown in (a), and calculated amounts of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  reacted with  $\text{SO}_x$  and the brick components shown in (b).

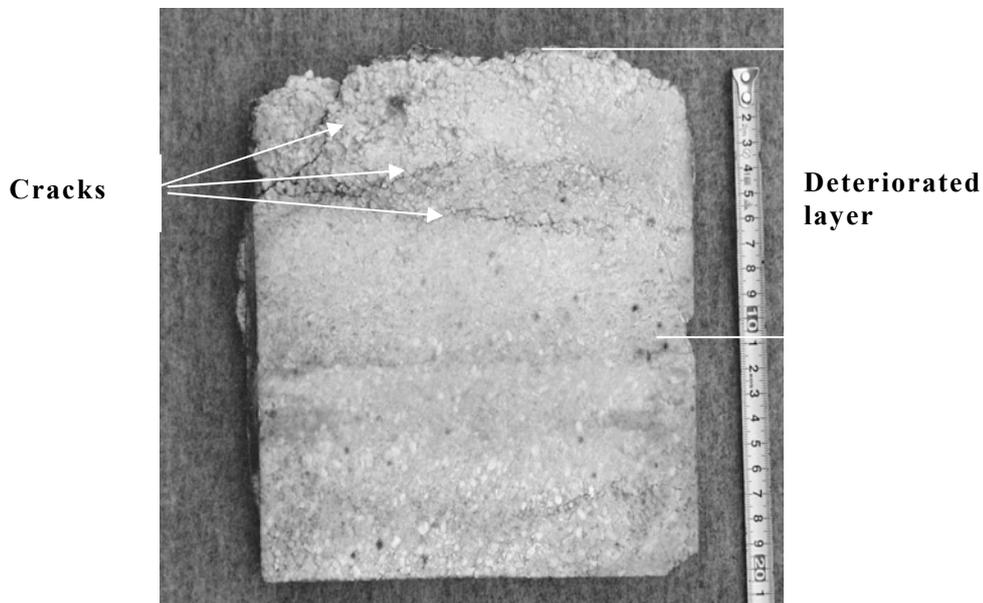
CaO content of virgin brick is 1.0mass%.

同じ層区分で示した。図 3.5(a)では、操業下で、 $1080^\circ\text{C}$ 以上であった可能性がある第 1 層の  $\text{SO}_3$  と  $\text{Cl}_2$  の量を比較すると後者の方が多く、これをモル比で比較するとさらに大きな差になるので、少なくとも第 1 層付近では(14)式と(15)式の反応により  $\text{CaO}$  の反応は  $\text{SO}_x$  とばかりでなく  $\text{Cl}_2$  との反応を考えるべきであるといえる。しかし、図 3.4 により  $\text{CaCl}_2$  も多成分系中に共融して、れんが内を移動する挙動は同じであると考えられるうえ、(14)式の反応により  $\text{CaCl}_2$

は温度の低下に伴って  $\text{CaSO}_4$  に変化するので、以下の検討は便宜的に  $\text{SO}_x$  との反応で代表することにする。図 3.5(a)において、 $\text{CaO}$  量が第 1 層から 4 層までおよそ 0.2mass%と使用前の量(約 1mass%)より明確に少ない一方、第 5 層では 1.8mass%に急増する。そして、第 1 層から 5 層までのその量変化は  $\text{SO}_3$  のそれと強い相関がある。 $\text{K}_2\text{O}$  と  $\text{Cl}_2$  とはそれぞれの量変化が強い相関を持つが、それらと  $\text{CaO}$  および  $\text{SO}_3$  とは第 5 層にその量のピークがあることを除いて、やや異なる量変化を示す。 $\text{Na}_2\text{O}$  はれんが内の全体で存在量が少ない。これらのことを表 3.2 と照合すると、それぞれの成分は  $\text{KCl}$  と  $\text{CaSO}_4$  のれんが内における量変化に概ね対応しているとみなすことができる。また、第 1 層の  $\text{CaO}$  量が 0.2mass%と少ないことから、脱着帯ではセメント成分はれんが内に浸透しない、あるいは、微量であることが分かった。図 3.5(b)では第 7 層を除いて、れんがに含まれていた  $\text{CaO}$  の全量が  $\text{SO}_x$  と反応し、さらに XRD 分析では確認できなかった  $\text{MgSO}_4$  の生成したことが示された。これらのこととロータリキルン内の条件を考慮すると操業下の試料 1 について次のように考えることができる。

- (1) 試料 1 の気孔を通じて進入した  $\text{SO}_x$  は、 $\text{MgO}$  とは  $1037^\circ\text{C}$  以上では反応しないが、それ以下の温度で反応し、 $\text{CaO}$  は全層で反応した。その結果、試料 1 の結合組織が変質した。
- (2) 生成した  $\text{MgSO}_4$  や  $\text{CaSO}_4$  は多成分系の液相に溶解込み、 $\text{MgSO}_4$  が消失する反応((16)式)を伴いながられんがの奥へ移動し 5 層を中心とする位置に固相となって集積した。その後、次第にれんが中の  $\text{SO}_x$  と反応できる  $\text{CaO}$  成分は無くなり、 $\text{MgSO}_4$  が専ら生成し、それも同様に多成分系中に溶けて移動した。
- (3) 第 7 層では、液相が存在しないために(16)式が成立しないので、図 3.5(b)とは異なり、 $\text{MgSO}_4$  と  $\text{CaSO}_4$  が平行して生成していた可能性がある。
- (4) 脱着帯ではコーティングが頻繁に付着と剥離を繰り返すため、多成分系の集積位置はコーティングが存在しないときの温度条件に対応した位置となった。この試料の切断面を図 3.6 に示すが、その第 1 層と 2 層には亀裂がれんがを構成する粒界に沿いながら外から内部に向かってあり、両層は著しく強度が低下した状態を示す。また、れんがの外から中へ延びる亀裂は外部応力により生じ、その外部応力はオーバリティ(第 2 章を参照)が関与していると考えられる。第 3 層と第 4 層も強度が低下した状態を示すが、その程度は第 1 層と 2 層より

小さい。そして、第 5 層から 7 層は強固な面状態を示す。これらの状態から、試料 1 の気孔を埋める多成分系がれんがの強度を発現していることが分かる。



**Fig. 3.6 Cross section of a magnesia-spinel brick showing cracks at the damaged layer.**

脱着帯では、コーティングの頻繁な付着と剥離(第 2 章を参照)に伴い、れんがには温度変動が生じてその強度が低下するのに加えて、れんがと  $\text{SO}_x$  が反応し、その反応化合物が多成分系と共融してれんがの奥へ移動することにより、れんがの相対的高温部分で強度低下が生じることが分かった。さらに、その強度低下層には、ロータリキルンの回転に伴う機械的応力などが作用して亀裂が生じ、剥落に至ると考えることができた。

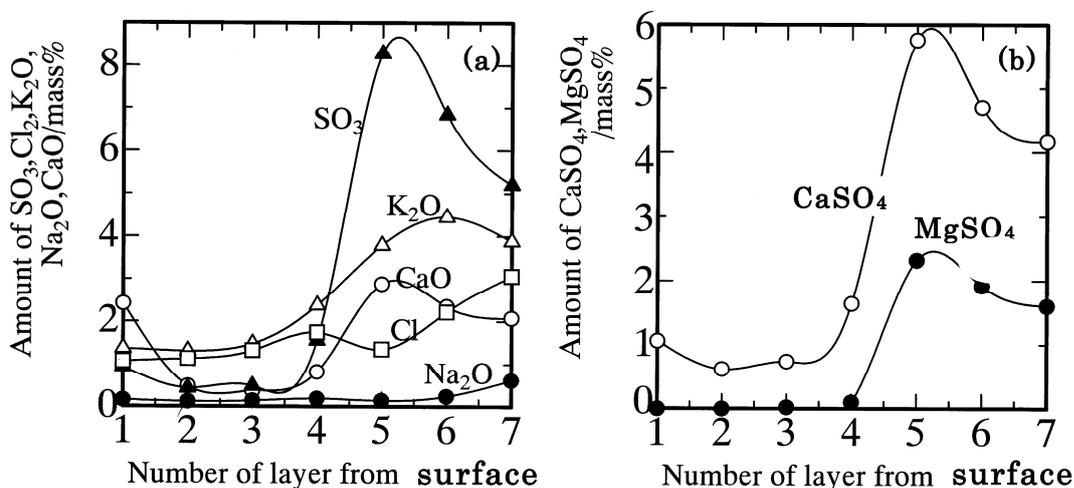
### 3.3.3 焼成帯と脱着帯における相違

ロータリキルンの出口端から 17.6m の位置で、約 3500h 使用した後に採取したマグネシアスピネルれんがは残存厚さが 220mm(使用前の厚さは 250mm)であった。以降、この試料を試料 2 と表す。その構成化合物を表 3.3 に、化学成分を図 3.7 に示した。試料 2 はその使用期間が試料 1 の 12000 時間に比べて 1/3 以下であるにもかかわらず、それには  $\text{CaSO}_4$  を含む化合物が存在した(表 3.3) こ

**Table 3.3 Quantitative determination of constituent compounds of the magnesia spinel brick shown in table 3.1 used in the burning zone**

Number of the layer	1	2	3	4	5	6	7
Distance from surface /m m	0-30	30-60	60-90	90-120	120-150	150-180	180-220
MgO	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX
MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
KCl	x	x	x	x	x	x	X
K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		—	—	—	—	(-)	(-)
K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>					x	—	—

X-ray diffraction strength :(Strong) XXXXX>XXXX>XXX>XX>X>x>>(-)(Weak)



**Fig. 3.7 Amounts of penetrated components and CaO in each layer of a magnesia spinel brick used in the burning zone shown in (a), and calculated amounts of CaSO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub> reacted with sulfur oxide and the brick components or penetrated cement material shown in (b).**

CaO content of virgin brick is 1.0mass%.

とから、焼成帯においても SO<sub>x</sub> と塩基性れんがの反応があると考えられる。図 3.7(a)が示す化学成分変化は図 3.5(a)のそれとよく似ているが、詳細には異なる点が多くある。例えば、CaO が第 5 層を最大に集積するのは同じであるが、第 6~7 層にも使用前(約 1mass%)の倍以上が集積するのは異なる。また、第 2~4 層のその量は約 0.2mass%と少なく、似ているが、第 1 層には 2.2mass%と多いのは大きく異なる。K<sub>2</sub>O と Cl<sub>2</sub> の集積のピークがそれぞれ第 6

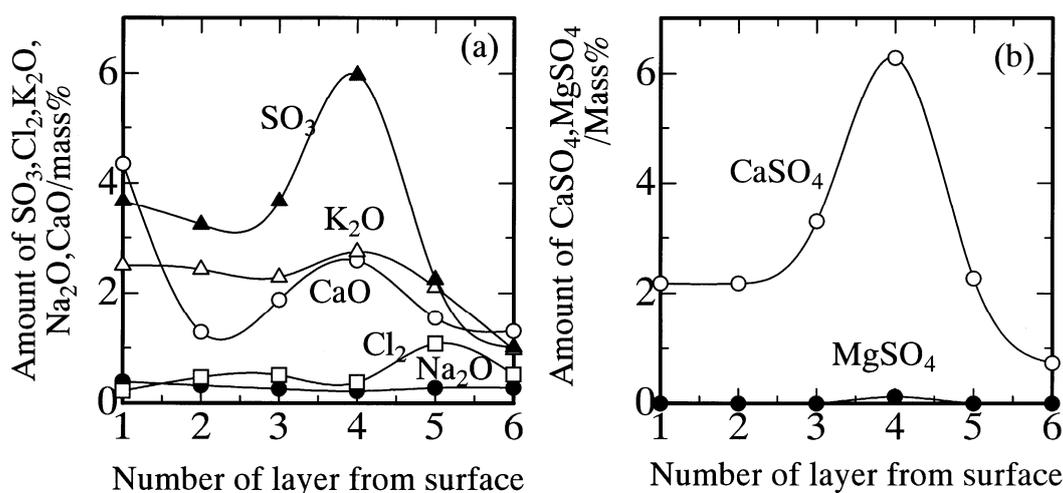
層と7層にあるのも異なる。試料2内に存在するCaO量は使用前より増加しているともみなすことができ、試料1の場合と大きく異なるといえる。また、SO<sub>3</sub>の量はCaOのそれより変化が大きいが、第1層を除いて、CaO量と強い相関を示す。図3.7(b)では、CaSO<sub>4</sub>の他にXRD分析では現れなかったMgSO<sub>4</sub>が存在することになった。また、第1層を除く全CaOがSO<sub>x</sub>と反応していた。これらより、第1層にはセメントの液相が浸透し、それに含まれるCaOは順次、SO<sub>x</sub>と反応すると同時に、多成分系の液相中に共融して低温側へ移動することにより、れんが内部のCaO量が増加した。さらに、その一部は試料2の第7層を通過してその背面へ移動したと考えることができる。また、SO<sub>x</sub>と反応するCaOがすでに無くなっている部分(第2層~4層)ではMgSO<sub>4</sub>が専ら生成するようになり、それも多成分系に溶けて移動し第5層より奥に集積したと考えることができる。

**Table 3.4 Quantitative determination of constituent compounds of magnesia chrome brick shown in table 2.1 used in the burning zone**

Number of the layer	1	2	3	4	5	6
Distance from surface/mm	0-30	30-60	60-90	90-120	120-150	150-180
MgO	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX
(Mg,Fe)O·(Al,Cr,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XX	XX	XX	XX	XX	XX
KCl	(-)	(-)	-	-	x	-
K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(-)	(-)	-	-	-	-
K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			(-)	-		-

X-ray diffraction strength :(Strong) XXXXX>XXXX>XXX>XX>X>x>->(-)(Weak)

同じロータリキルンの出口端から10mの位置よりマグネシアクロムれんがを採取した。以降、これを試料3と表す。試料3の使用条件は、その位置を除いて試料2と同じである。その構成化合物を表3.4に、化学成分を図3.8に示した。表3.4において(Mg,Fe)O·(Al,Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はマグネシアクロムれんがの主要構成化合物である。また、れんがが本来含まない化合物の種類は表3.3と同じであった。図3.8(a)と(b)では、CaOが第1層を除いてその全量がSO<sub>x</sub>と反応し、第4層を中心に集積していた。この集積位置は試料1と2より1層分表面に近い。また、試料2に比べて第6層に集積している分量が少ないといえる。この原因は図3.3と図3.4の状態図より、KCl量が少ないことが関与して液相が固化する温度が高い可能性を考えることができるが、生成したCaSO<sub>4</sub>が侵入してくる

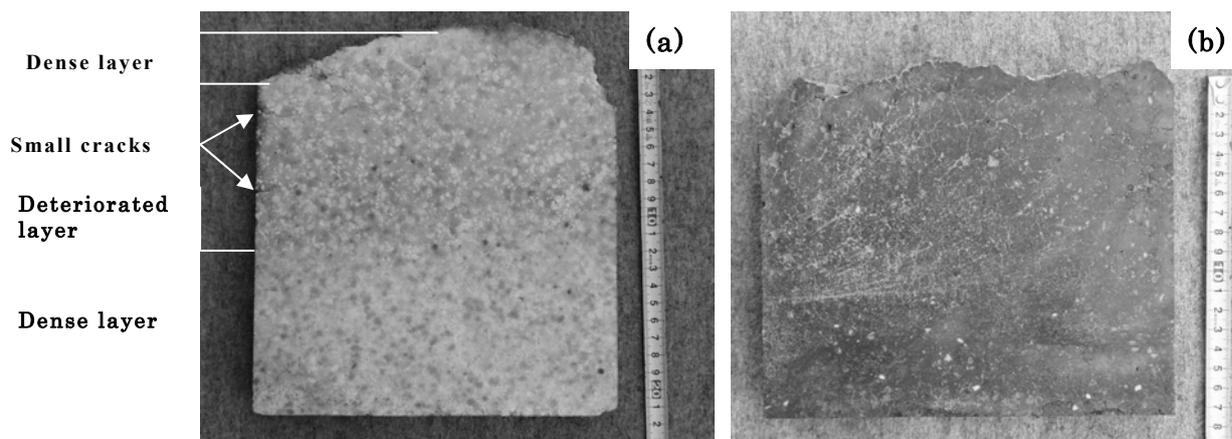


**Fig. 3.8** Amounts of penetrated components and CaO in each layer of a used magnesia chrome brick in the burning zone shown in (a), and calculated amounts of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  reacted with sulfur oxide and the brick components or penetrated cement material shown in (b).

**CaO content of the virgin brick is 1.1mass%.**

$\text{K}_2\text{SO}_4$  や  $\text{KCl}$  の液相に共融して、れんが内のある場所に集積することは試料 1,2 と同じといえる。この試料の第 1 層には 4.35mass%  $\text{CaO}$  が含まれ、それはコーティングが剥離したときにセメントの液相がれんがに浸透したためであると考えることができるので、試料 2 とはその量が異なるが、現象そのものは同じといえる。

焼成帯ではそこに使用する塩基性れんが上にコーティングが多く存在するが、それは剥離することがあり(第 2 章を参照)、そのときには、れんがは高温にさらされ、それ以前にコーティングの存在下でれんがの気孔に固体として沈積していた多成分系は熔融してれんがの低温側へ移動する。その移動に伴い、周囲の温度が次第に低下するので、液相は固相を析出してその組成を変えながら移動し、やがて全てが固体になると考えることができるが、コーティングが存在しないときの高温のれんが内において、多成分系の液相から最も多くの固相が析出する場所は試料 2 の第 5 層であり、試料 3 の第 4 層であると考えることができる。一方、新たにコーティングが形成された後は、れんがの温度は低下し、その表面に近い層には再び多成分系が集積するようになると考えることができる。試料 2 の第 1 層～4 層の化学成分(図 3.7)と試料 3 の第 1 層～3 層のそれ(図 3.8)を比較



**Fig.3.9 Cross sections of a used magnesia spinel brick shown in (a) and a used magnesia chrome brick shown in (b).**

すると、試料 3 における量が明確に多いのは、コーティングの存在下(相対的低温)に長期間置かれた試料 3 と、相対的短期間であった試料 2 との相違を表していると考えることができる。

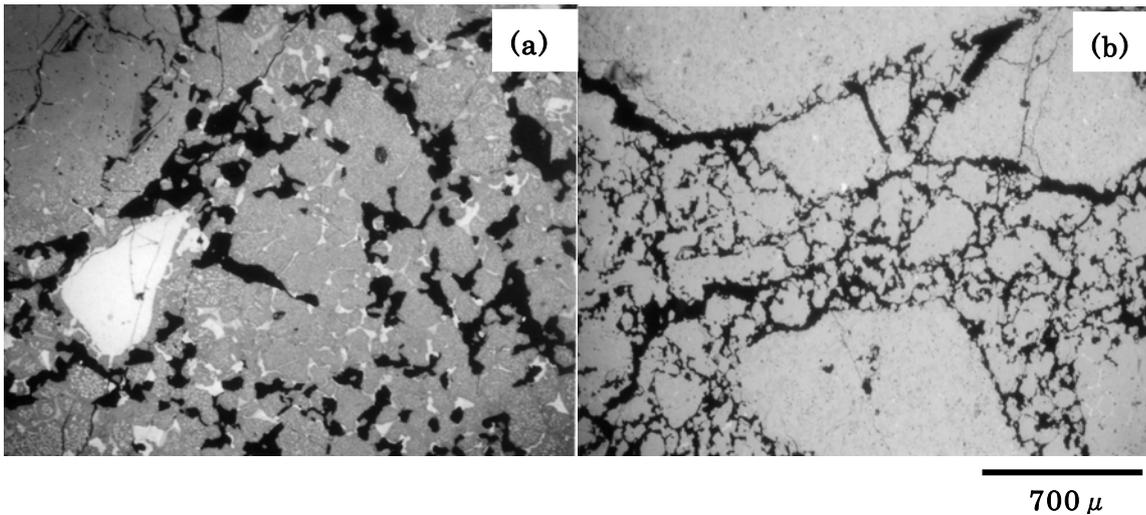
図 3.9 に試料 2 の切断面(a)と試料 3 の切断面(b)を示す。それぞれは試料 1 の切断面(図 3.6)の強度の低下した層に比べて明らかに強固である。この強固な状態は試料 1 の第 5~7 層にも認められた。強度低下の差の理由は使用時間が異なることにより損傷が少ないことが先ず考えられるが、とりわけ(b)が極めて強固な面であるのは気孔を埋める多成分系がれんが強度を発現しているためである。また、(a)では第 2 層と 3 層はやや強度が低下して荒れた面状態を示すとともに左端から小さな亀裂が内部に向かい成長しつつある。このように、塩基性れんがは  $\text{SO}_x$  との反応により変質するが、多成分系がその場所にある場合には、それがれんが強度を発現して、変質による強度低下を補完するといえる。セメントロータリキルンの焼成帯に使用される塩基性れんがでは、その多くの使用期間においてコーティングが存在するので、その全体の気孔に多成分系が沈積してれんがの強度を高める。この結果、焼成帯における塩基性れんがの損耗に対する  $\text{SO}_x$  の影響は脱着帯に比べて軽微であるといえる。しかし、焼成帯における塩基性れんがの損耗はコーティングが存在しないときに生じるが(第 2 章を参照)、そのときには高熱によりれんが内の多成分系が低温側へ移動し、強度の低下した層が生じることになるため、動的溶融(Erosion)が大きくなる恐れがある。従って、焼

成帯に使用する塩基性れんがにおいても  $\text{SO}_x$  との反応を抑える改善は必要である。

### 3.3.4 塩基性れんがの種類間における相違

試料 2 と 3 の化学成分(図 3.7 と図 3.8)の比較において  $\text{MgSO}_4$  の生成量が試料 3(マグネシアクロムれんが)より試料 2(マグネシアスピネルれんが)の方が多いのは、それぞれの異なる品質のためであると考えることができる。焼成帯では、前述のようにコーティングが剥離したときに、 $\text{MgSO}_4$  がれんがを通過してしまう可能性があるため、正確な評価は今後、さらに研究を重ねる必要があるが、試料 2 では、 $\text{MgSO}_4$  量はその最下面の第 7 層にも多く存在するので、その一部がれんがの外へ移動したと考えることができるのに対して、試料 3 の 6 層の多成分系の量は少ないので、外へ移動した可能性は小さいといえるのにくわえて全層の  $\text{MgSO}_4$  量が少ないのは  $\text{SO}_x$  と反応しにくい機能を持っていると考えることができる。コーティングが剥離して高温になったときに全ての  $\text{MgSO}_4$  やその他の多成分系が試料 3 の外へ移動したと考えることもできるが、その場合にも、新しいコーティングが付着した後の使用時間が長い試料 3 の方が  $\text{MgSO}_4$  が多くなるはずなのに、そのようなにならないのはマグネシアクロムれんががマグネシアスピネルれんがより  $\text{SO}_x$  と反応しにくいためであると考えることができる。

マグネシアクロムれんが(表 2.1)とマグネシアスピネルれんが(表 3.1)の品質を比較すると、 $\text{MgO}$  の量がおおよそ 13mass%マグネシアスピネルれんがの方が多いので、やや生成する  $\text{MgSO}_4$  量が増えることになると考えることができる。また、それぞれの製造の  $1700^\circ\text{C}$  以上の高温焼成の過程では、それぞれに液相が生成し、その液相が  $\text{MgO}$  粒子を覆い保護膜を作る可能性を考えると、 $\text{SiO}_2$  などの液相生成成分を多く含むマグネシアクロムれんがの方がその可能性が高い。さらに、液相を含む焼結は粒子成長を促すと考えられ、その粒子成長した組織は  $\text{SO}_x$  との接触面積を減少して反応を抑制すると考えることができる。図 3.10 にマグネシアクロムれんが(a)とマグネシアスピネルれんが(b)の SEM 像を示した。(a)において白色の粒子はクロム鉄鉱石であり、灰色の粒子はクロム鉄鉱石の成分の一部が拡散して着色したマグネシア粒子であるが、そこには拡散した成分が離溶析出した微細なスピネル相(明るい点と線の部分)を含む。また、粒界の線状の部分には珪酸塩も含まれ、粒間をつなぐ黒い部分は気孔である。(b)において灰



**Fig.3.10 SEM images of a magnesia chrome brick shown in (a) and a magnesia spinel brick shown in (b).**

色の粒子は全てがマグネシアであり，黒い部分は気孔である。珪酸塩などの微量の化合物は存在するが識別できない。(a)と(b)を比較するとマトリクスにある微小粒子の成長に差があり，マグネシアクロムれんがの結合組織が粒子成長している一方，マグネシアスピネルれんがの結合組織内には微粒子が多く，マグネシアクロムれんがと大きく異なるので， $SO_x$ との接触面積の差が反応性の差として現れると考えることができる。この他に，マグネシアスピネルれんがには含まれない  $Cr_2O_3$  や  $Fe_2O_3$  成分が塩基性れんがと  $SO_x$  の反応を抑制する機能を持っている可能性も考えられる。以上に述べた可能性をさらに追求することは，セメントロータリキルンに使用するマグネシアスピネルれんがの品質改良につながると考えることができる。

### 3.4 結論

セメントロータリキルンに使用する塩基性れんがの品質向上に資するため，操業下における  $SO_x$  ならびにその他のれんが内へ浸透する成分によるれんがへの影響を精査して，それを明らかにし，さらに，その対策を考察した。これらの概要を以下のように取りまとめた。

- (1) 塩基性れんがに含まれる  $CaO$  や  $MgO$  成分はセメントロータリキルンの操業下で  $SO_x$  と反応するが，それらはキルン内かられんが内へ浸透する  $K_2SO_4$  や  $KCl$  と共融し，その系が固化する温度までれんが内部へ移動する。

- (2)れんが内では  $\text{CaO}$  成分より  $\text{MgO}$  成分が圧倒的に多いが、 $\text{SO}_x$  と反応して生成する  $\text{MgSO}_4$  は多成分系に共融して移動する過程で  $\text{CaO}$  と反応して  $\text{MgO}$  と  $\text{CaSO}_4$  に変化するため、れんが内では  $\text{CaSO}_4$  の生成が優先する。
- (3)れんが内の気孔を埋める  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  などの多成分系凝縮相はそのれんが強度を高める。
- (4)脱着帯ではコーティングが頻繁に付着と剥離を繰り返し、れんがが高温にさらされることが多いため、れんがと  $\text{SO}_x$  が反応して生成した  $\text{CaSO}_4$  と  $\text{MgSO}_4$  はその他の多成分系に共融してれんがの低温部へ移動することにより、強度の失われた層が作られる。さらに、その層にはロータリキルンの回転などによる機械的応力が作用して亀裂が生じて剥離する。
- (5)焼成帯では、れんがと  $\text{SO}_x$  の反応は生じるが、コーティングが存在する操業下の大部分の期間には、多成分系がれんがの表面から全体にわたり存在するようになり、それが強度を発現して  $\text{SO}_x$  との反応による強度の低下を補完する。このため、焼成帯における  $\text{SO}_x$  の影響は脱着帯のそれに比べて軽微である。
- (6)マグネシアスピネルれんがよりマグネシアクロムれんがの方が  $\text{SO}_x$  との反応が少ない傾向が確認された。このことから、第三成分を利用した反応の抑制と結合組織における粒子成長による反応の抑制の可能性が考えられる。この可能性追求によりセメントロータリキルンに使用するクロムフリーれんがの品質改善が期待できる。

## 参考文献

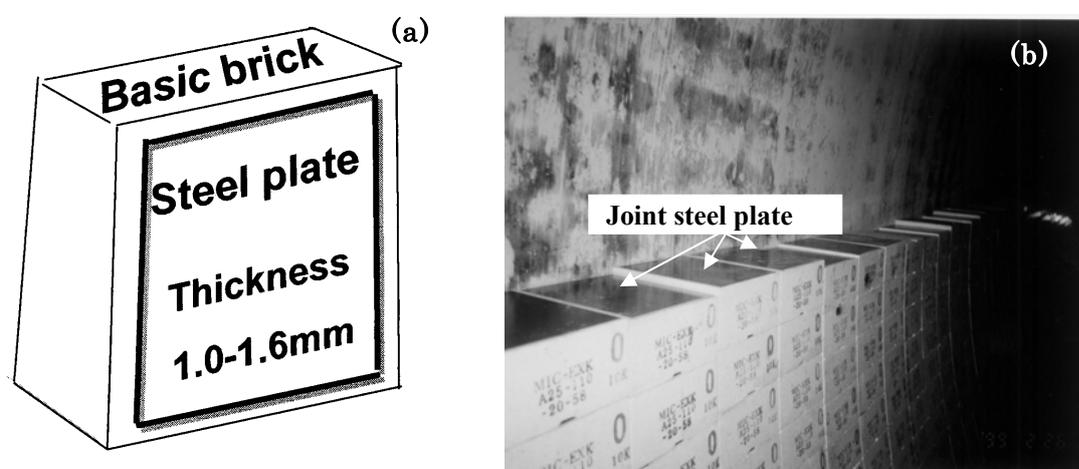
- 1) 土屋芳樹, 小塚永生, 竹之内裕也, 太田滋俊, 本多徹, セメント用耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会 (1993) pp.82-92
- 2) 山口明良, 加藤悦郎, 窯業協会誌, Vol.84, pp.307-313 (1976)
- 3) Ozeki, F., Tokunaga, K., Kzuka, H., Kajita, Y., and Honda, T., *World Cement*, Vol. 33, pp. 69-78 (2002)
- 4) Am. Ceram. Soc. and Am. Institute of Physics for the National Bureau of Standards, "JANAF Thermo Chemical Tables, Third Ed.,"  $\text{Mg}_1\text{O}_1$  (cr., l.); p.713,  $\text{Ca}_1\text{O}_1$ (cr., l.) ; p.713,  $\text{Cl}_1\text{Na}_1$  (cr.,l.) ; p.772,  $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_1$  (cr.,l.) ;

- p.1589,  $Mg_1O_4Si_1$  (cr.,l.) ; p.1481,  $Cl_2Mg_1$ (cr.,l.) ; p.812,  $Ca_1Cl_2$  (cr.,l.) ;  
 p.695,  $O_2S_1$  (g.) ; p.1672,  $K_2O_4S_1$ (cr.,l.) ; p.1421,  $Cl_1K_1$ (cr.,l.) ; p.755
- 5) Thermo Chemical Data of Pure Substances, Third Ed., / Ihsan Barin.,  
 $CaSO_4$ ; p.347 (ISBN I -56081-717-8(New York))
  - 6) JANAF Thermochemical Tables, Third Ed.,  $Mg_1O_3Si_1$ (cr.,l.); p.1475,  
 $Mg_2O_4Si_1$ (cr.,l.); p.1491,  $Al_1Mg_1O_4$ (cr.,l.); p.151
  - 7) Thermo Chemical Data of Pure Substances, Third Ed., / Ihsan Barin.,  
 $CaFe_2O_4$  ; p.453,  $Fe_2MgO_4$ ; p.706,  $CaMgSiO_4$ ; p.321,  $CaSiO_3$ ; p.325,  
 $Ca_2SiO_4$ ; p.327,  $Ca_3SiO_5$ ; p.328
  - 8) Ernst Janecke, Z, Physik. Chem., Vol.80, p.11 (1912)
  - 9) International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction Files,  
 $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ; # 36 – 1499,  $K_2Mg(SO_4)_2$ ; # 19 – 0974,  $KMgCl_3$ ; #37 –  
 1409, 37 – 148, 20 – 0905
  - 10) M. S. Golubeva and A. G. Bergman, Zhur. Obshechi Khim., Vol.26, p.230  
 (1956)
  - 11) S. M. Mikimov, N.I.Kri'lova, and A. G. Bergman, Akad. Nauk Uzbeksk.  
 SSR, Tashkent. Inst. Inst. Khim. Trudy, Vol.2, p.99 (1949)
  - 12) A.G. bergman and M.S. Golubeva, *Dokl, Akad. Nauk SSSR*, Vol.89, p.472  
 (1953)
  - 13) V. E. Plyushchev, L.N. Komissarova, L. N. Komissarova, L.V.  
 Meshchaninova, and L.M. Akukina, Zh. Neorgan. Khim., Vol.1 p.820  
 (1956)
  - 14) International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction Files,  
 $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ; #40 – 0545, 20 – 0867,  $K_6Ca(SO_4)_4$ ; #43-0849,  $KCaCl_3$ ; # 25  
 – 0625,  $K_2CaMg(SO_4)_3$ ; # 20 – 0866

## 第4章 目地鉄板の溶融に起因した塩基性れんがの損傷とその解決

### 4.1 緒言

ロータリキルンに使用する塩基性れんがの目地(隣接するそれぞれの間の部分)には、通常 1.0~1.6mm の厚さで、塩基性れんがの断面より少し小さい形状の鉄板を挿入する。これを目地鉄板というが、図 4.1(a)はれんがとその概要図であり、(b)はそれをロータリキルンへ設置したときの状態を示す。この目地鉄板



**Fig. 4.1 Schematic diagram of a joint steel plate with a basic brick shown in (a), and the picture of installed basic bricks with joint steel plates inside a rotary kiln shown in (b).**

は使用下で酸化し、さらに、塩基性れんがの主成分である  $MgO$  と反応して  $MgFe_2O_4$  を生成することにより塩基性れんがと結合するため、それらが構成するリングは一体構造物となる。ロータリキルンに使用するれんがには、その回転により常に機械的応力が作用するため、個々のれんがが独立して動き、隣接するそれぞれの間の作用によりそれらが損傷する恐れがあるが、目地鉄板を使用した一体構造はれんがの個々の動きを防止し、その損傷を大きく軽減することができるため重要である。

ところが、セメントロータリキルンの休止時にそこに使用された塩基性れんがを観察すると目地鉄板近傍のれんがが黒く変色(茶色の場合もある)していることが多い<sup>1)</sup>。さらに、そのれんがと目地鉄板の切断面を観察すると、前者の残存厚さに比べて後者のそれが小さく、目地鉄板は操業下の高温部分が溶融してれん

がへ浸透し、消失したとみなすことができる。また、隣接するれんがには、残存した鉄板の上端位置などに亀裂が生じていることがあり、目地鉄板の損耗が塩基性れんがの損傷を誘起していると考えられる。

本章では、目地鉄板の損耗原因を究明するとともに、その対策を検討し、目地鉄板が原因した塩基性れんがの損傷を大きく軽減する技術を確立した。

## 4.2 研究方法

本章は使用後の塩基性れんがとそれに付着した目地鉄板の解析、目地鉄板の損耗原因の研究と、その損耗が原因して塩基性れんがが引き起こす損傷を軽減する技術開発で構成する。

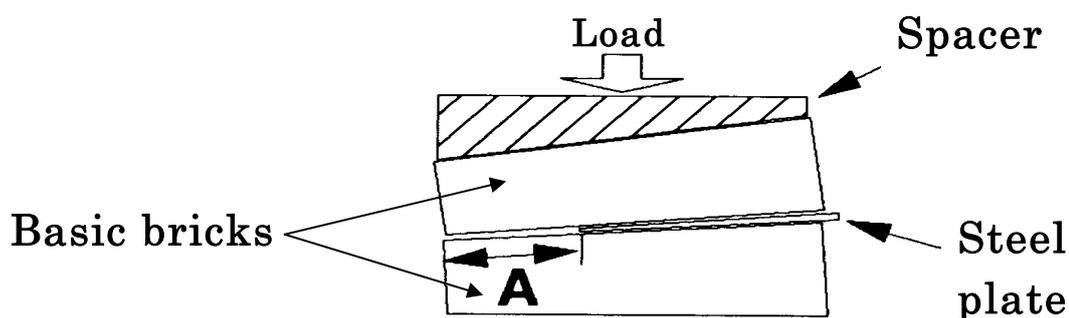
### 4.2.1 試料

セメントロータリキルンから採取した美濃窯業株式会社製のマグネシアスピネルれんが(表 2.1)とそれと結合した目地鉄板を解析試料とした。さらに、加圧破壊試験には同社製のマグネシアスピネルれんがとマグネシアクロムれんが(表 2.1)を用いた。

### 4.2.2 XRD 分析

株式会社リガク製の Rint2000 を用いて解析試料の構成化合物を同定した。

### 4.2.3 加圧破壊試験



**Fig. 4.2 Schematic diagram of the examination for crack generation of the basic bricks.**

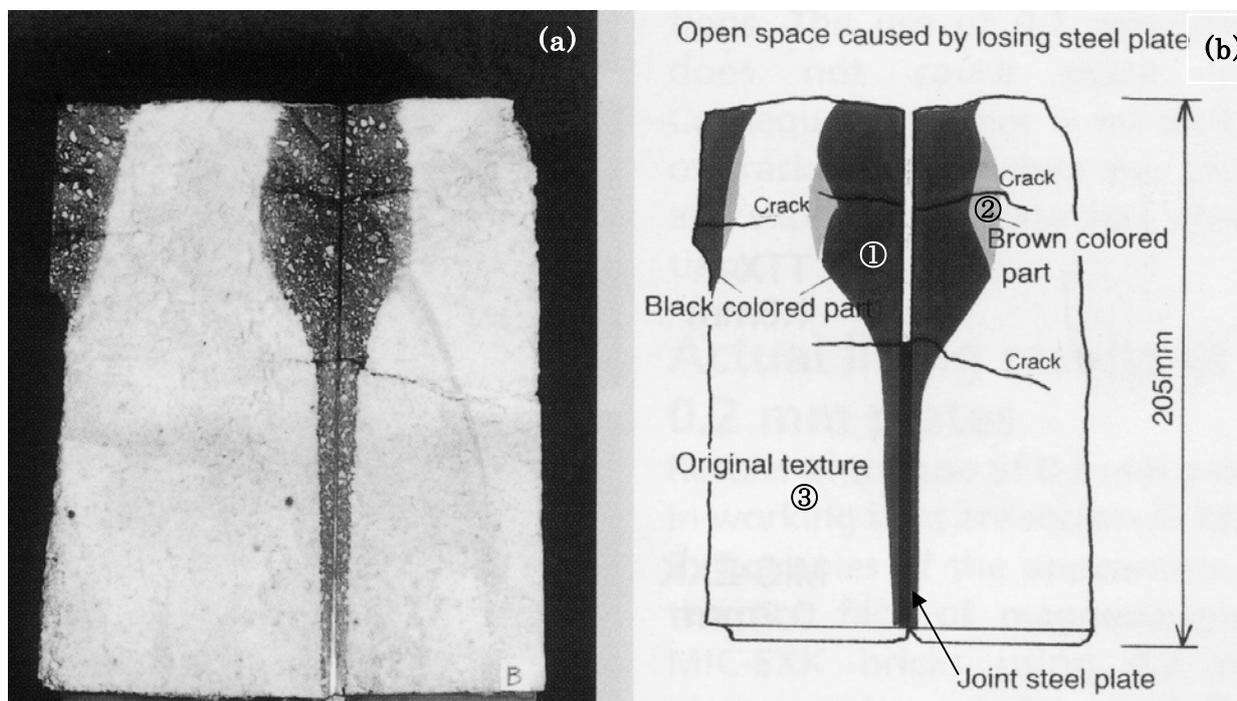
**A in the figure is the length of the distance between edges of brick and steel plate.**

加圧破壊試験機(森試験機製作所製 ; MAC-100) を用いて, 図 4.2 が示すように, 2 個の未使用の塩基性れんがの間に鉄板を挟んだ状態で上下面を加圧し, 隙間の長さ : 図の A, および, 鉄板の厚さを変化させて, れんがに亀裂が生じる荷重を測定した。れんがの形状は平均厚さが 105mm, 加圧面は 250mm x 43mm とした。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 硫黄酸化物との反応

直径が 5.4m のセメントロータリキルンの脱着帯(出口端から 28m の位置)から採取した目地鉄板を含むマグネシアスピネルれんがの切断面(a)とその概要図(b)を図 4.3 に示した。図(a)は 2 個のれんがとその間に残存する目地鉄板の切断面を示すが, 2 個のれんがは目地鉄板を介して強固に結合し, 目地鉄板はその目的を果たしている。しかし, 目地鉄板上部のれんがの間が空隙になっていて, そこ

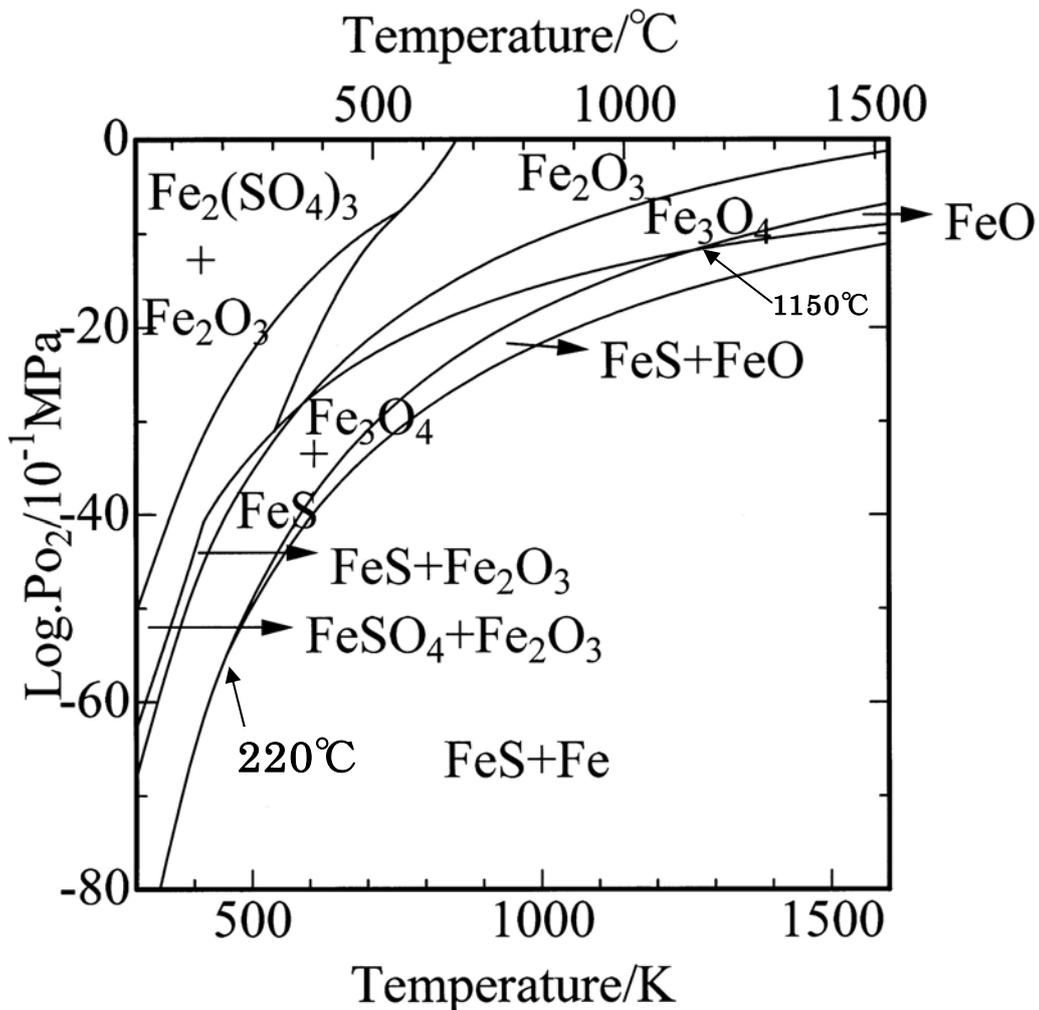


**Fig. 4.3** Picture(a) and the thematic diagram(b) of the worn joint steel plate and magnesia spinel bricks after the use for cement rotary kiln.

に面したれんがには複数の亀裂がれんがの外から内部に向けて生じている<sup>2-5)</sup>。これらの亀裂生成には目地鉄板の溶融が、強く関与していると考えられる<sup>6)7)</sup>。さらに、目地鉄板が溶融して、れんが中に拡散したことによる変色層が

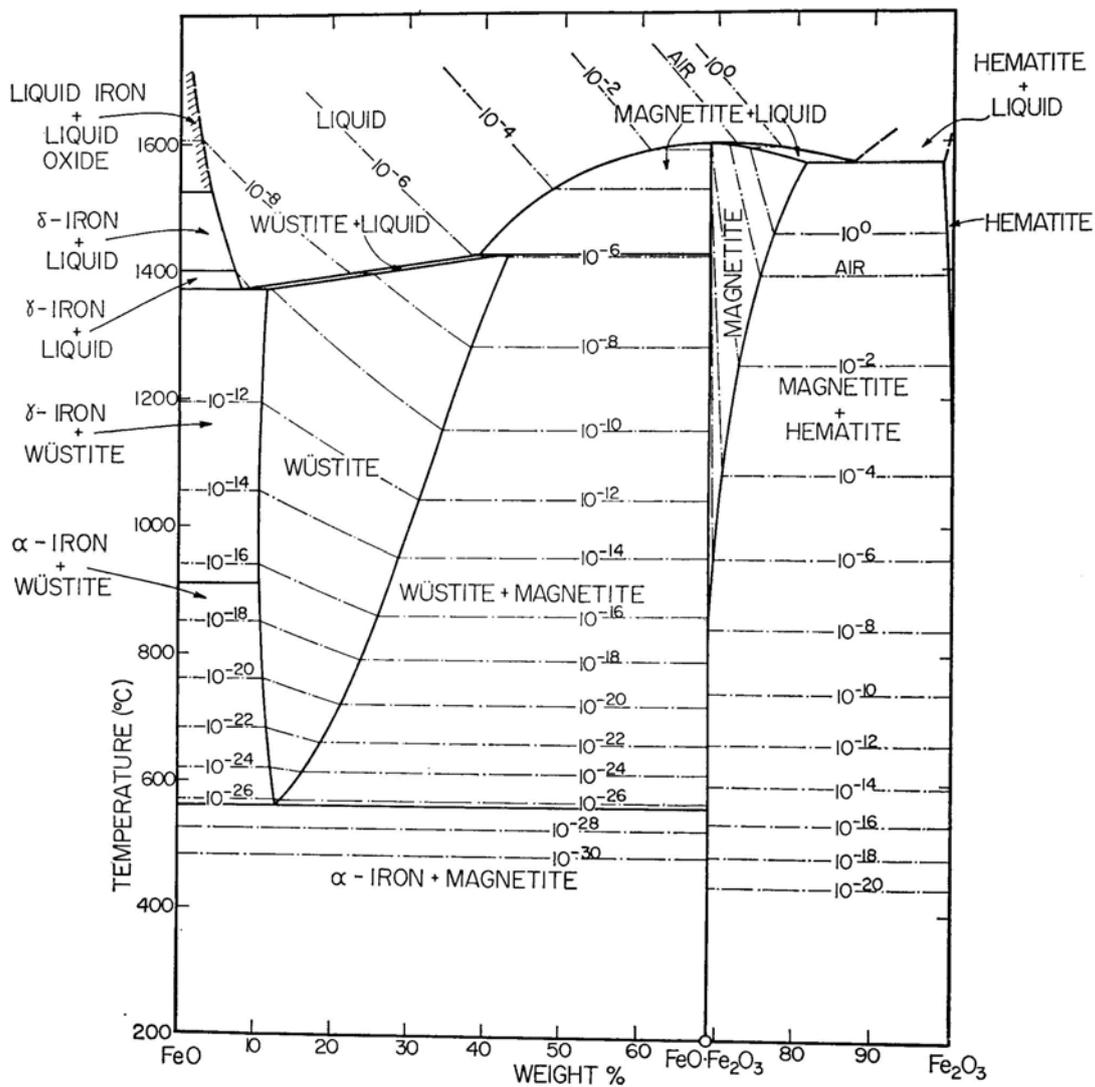
**Table 4.1** Constituent compounds of the altered layers of a used magnesia spinel brick

Part ①	MgO, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeS
Part ②	MgO, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Part ③	MgO, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , KCl



**Fig. 4.4** Stability relations of condensed phases and equilibrium partial pressure of O<sub>2</sub> in the system Fe-O-S.

生じている。図(b)の概要図において、①は黒色、②は茶色、③は白色(原色)の部分であるが、それぞれの構成化合物を XRD 分析すると、れんが本来の化合物である  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の他に①では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}$  が、②には  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が、③では  $\text{KCl}$ (第 2, 3 章を参照)が存在した(表 4.1)。変色した①と②は目地鉄板が変質して、それがそこまで拡散したことを示すと考えることができる。また、 $\text{FeS}$  の存在は目地鉄板が硫黄酸化物と反応したことを示し、それと  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  とが共存しているので、高熱と  $\text{Fe-O-S}$  の相関係により目地鉄板が溶融したと考えることができる。そこで、この 3 成分系の凝縮相の共存関係を熱力学的に検討した(図 4.4)<sup>8)</sup>。標準状態では、硫黄酸化物は  $680^\circ\text{C}$  以上で  $\text{SO}_2$  が、それ以下では  $\text{SO}_3$  が支配的であり、



**Fig. 4.5 Phase diagram of the system  $\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$  with Oxygen isobars.**

目地鉄板との反応は相対的高温で生じるので、図における FeS の安定関係は便宜的に全温度で SO<sub>2</sub> の生成自由エネルギーを基にして求めた。また、キルン内ガスのガス種は N<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> および CO が支配的であると考えられるので、SO<sub>2</sub> 分圧は 1x10<sup>-3</sup>MPa とした<sup>9)</sup>。さらに、温度は最高温度を 1450°C と想定し、最低温度は使用後れんがを解析した室温とした。図が示すように、FeS は低 O<sub>2</sub> 分圧下で存在するが、高 O<sub>2</sub> 分圧下では、分解して存在できない。さらに、Fe、FeO および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは温度と O<sub>2</sub> 分圧次第で共存できるが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは 380°C 以下でしか共存できる条件が無いことが分かる。

表 4.1 の Fe を含む化合物は室温の 0.07MPa の O<sub>2</sub> 分圧(大気)下で同定した相であるので、使用時の高温下の相とは異なる恐れがあるため、Fe-O 系状態図(図 4.5)によりそれを検討する<sup>9)</sup>。図 4.5 の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成線は図 4.4 が示すその安定領域の面に対応し、図 4.5 の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の面は図 4.4 のそれぞれの境界線に、図 4.5 の FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系の面は図 4.4 のそれぞれの境界線に投影した関係になる。ここで、FeS の安定領域は図 4.5 の FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系の領域とほぼ重なることになる。図 4.5 では約 570°C 以上で Wustite の単一相が存在するが、それは Fe<sub>1</sub>O<sub>1</sub> の組成より酸素量が多いことを表している。すなわち、FeO の理論組成化合物は実在せず、Fe<sub>x</sub>O (x < 1) が Wustite であることになるが、この相は約 570°C 以下では α-Fe + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に分解する。また、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は高温から温度が低下するに従い、その酸素分圧が低下するが、相は変化しないことが分かる。これらの知見により、①では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と FeS の他に XRD 分析では同定できなかった α-Fe が共存し、その高温下の相は Fe や Wustite と共存していた可能性があることが分かる。また、FeS は全温度で Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO、Fe のそれぞれと共存できるので高温下の相がそのまま室温まで残存したと考えることができる。

FeO の熱力学データがあり、図 4.4 ではそれを用いたが、それが消滅する温度は約 220°C であるのに対して、図 4.5 では FeO が実在しないことや Wustite の消滅温度が約 570°C であるなどの相違があり、その説明には今後の研究が必要である<sup>8)</sup>。

図 4.3 から目地鉄板は Fe-O-S 系の液相となりれんが内へ浸透したとみなしたが、FeS が共存できる Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO および Fe のそれぞれとの共存下における固液関係を検討する。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeS 系の状態図は無いので、FeO-FeS 2 成

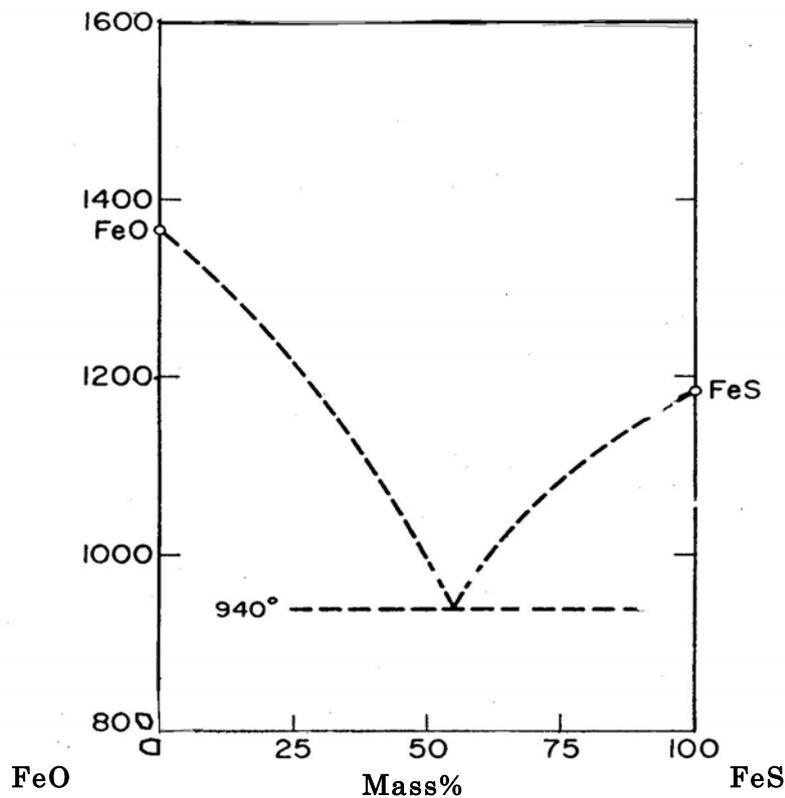


Fig. 4.6 Phase diagram of the system FeO-FeS.

分系状態図(図 4.6)と Fe-S 2 成分系状態図(図 4.7)により検討する<sup>10)11)</sup>。これらの状態図ではそれぞれに共融関係があり、FeS の融点は 1180°C であるが、FeO と共融して 940°C から、Fe とは 988°C から液相が生成するので、それらの液相がれんがに浸透したといえる。以上の知見を基に図 4.3 における着色層の生成機構を考えると、目地鉄板の O<sub>2</sub> 分圧は高温下でも 10<sup>-10</sup>MPa 以下であり、FeS はその分圧以下の条件の鉄板と SO<sub>2</sub> が反応して生じ、同時にその系の O<sub>2</sub> 分圧が上昇することになる。その温度が 988°C 以上の場合は Fe-FeS 系の液相が生じ、それはれんが内へ浸透する。一方、キルン内ガスの O<sub>2</sub> 分圧は 10<sup>-3</sup>MPa 程度であり、れんが内の条件はそれに準じると考えることができるので、れんがに浸透した FeS を含む液相中に O<sub>2</sub> が拡散して、その O<sub>2</sub> 分圧は次第に上昇することになり、やがて FeS は分解して、約 1150°C 以上では FeO の単一相、それ以下では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(固相)となることにより、れんがへの液相の浸透は止まる。(約 1400°C 以上では FeO が液相であり、さらに O<sub>2</sub> 分圧が上昇して Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化するまでれん

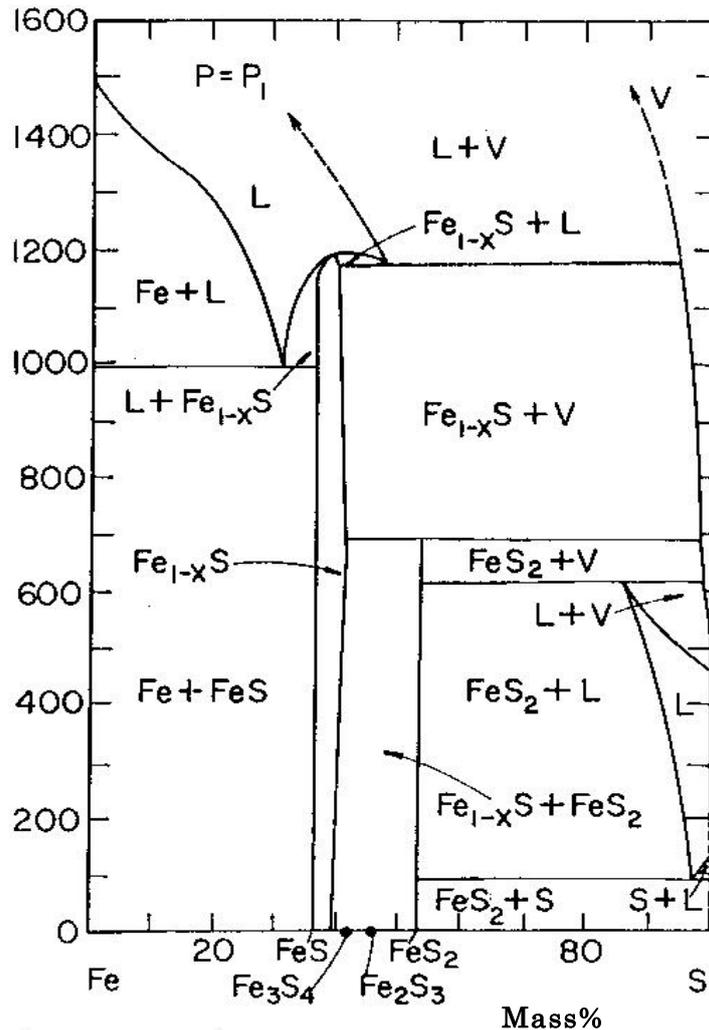


Fig. 4.7 Phase diagram of the system Fe-S.

が内に浸透することになると推定できる。) 実際の目地鉄板は  $\text{SO}_2$  との反応と  $\text{O}_2$  との反応が平行すると考えると  $840^\circ\text{C}$  以上で  $\text{FeO}-\text{FeS}$  系の液相が生成する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeS}$  系の固液関係が不明であり、液相の生成する温度はさらに低い可能性もあるが、れんがへの液相の浸透と固相への変化の過程は前述した  $\text{Fe}-\text{FeS}$  系と同様であると考えられることができる。さらに、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は周囲の  $\text{O}_2$  分圧の上昇により  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に変化し、それが図 4.3 の②の状態であるといえる。また、①の部分ではれんがの構成化合物の他に  $\text{FeS}$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が同定されたが②や③に近い部分には  $\text{FeS}$  が存在しない部分があると考えられることができる。このように図 4.3 の状態が解析できたが、その解析を通じて目地鉄板が硫黄酸化物と反応して熔融することは避けることができないことが分かった。

### 4.3.2 0.2mm厚さの目地鉄板

目地鉄板の目的は前記したように、塩基性れんがおよび雰囲気中の  $O_2$  と反応して  $MgFe_2O_4$  を生成することにより、れんがが構成するリングを一体構造にすることであるが、経済的にこの目的を果たす目地材料は前記のような問題を含むことを除けば、鉄板が最も優れているといえる。図 4.3 の低温側にはなお金属状態の鉄板が残存したが、このことから目地鉄板の厚さは目的に対して過剰であると考えられることができる。また、目地鉄板の厚さは従来の実績に基づき変更することなく採用されてきたが、最近の薄い鋼板は強度に優れ、平坦な優れた製品が市販されているので、より薄くすることが可能であると考えられることができる。一方、耐火れんがは典型的な弾性材料であるセラミックスであり、さらに、耐火れんがには粒子の界面に沿って亀裂先端を分岐する機能があることにより、外部応力に対して変形して耐える能力に優れているが、図 4.3 が示す亀裂はその限界能力を超える変形により生じたと考えられることができる<sup>6)7)</sup>。このため、薄い鉄板を目地鉄板に使用することにより、塩基性れんがの変形をその限界能力内に抑えることをれんがの加圧破壊試験を通じて検討した。その検討はマグネシアスピネルれんがと 0.2, 0.6, 0.8, 1.0, 1.6mm の厚さの市販の鉄板を用い、図 4.2 の A(隙間

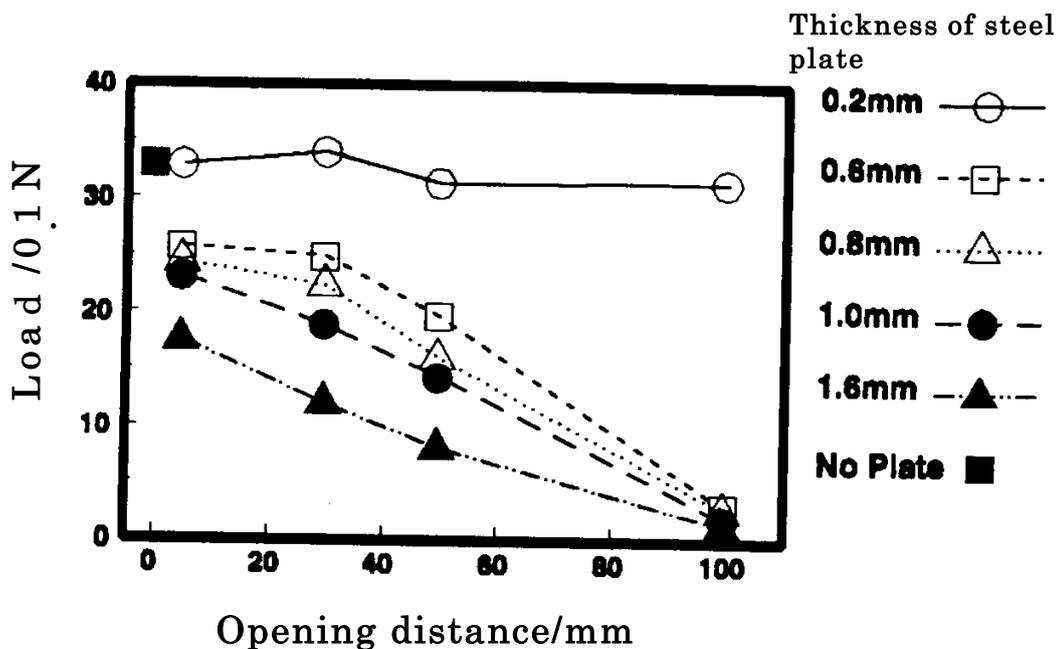


Fig. 4.8 Cracking load of the magnesia spinel bricks affected by steel plate thickness and the opening distance under the condition shown in Fig.4.2.

の長さ)を 5, 30, 50, 100mm の 4 水準として、れんがの加圧破壊試験を行った。その結果、0.2mm 厚さを除く鉄板では隙間の長さが大きくなるにしたがって亀裂が生じる荷重が低下し、それが 100mm の場合はきわめて小さい荷重で亀裂が生じた (図 4.8)。また、鉄板の厚さが小さくなるほど亀裂が生じる荷重は大きくなった。一方、0.2mm 厚さの鉄板では隙間の長さに関係なくほぼ一定荷重で亀裂が生じ、しかも、その荷重は鉄板をはさまない場合と一致した。次に、マグネシアクロムれんがについて 0.2mm と 1.6mm の厚さの鉄板と隙間の長さを 30, 50, 100mm の 3 水準として加圧破壊試験を行い、その結果をマグネシアスピネルれんがと比較して図 4.9 に示した。図ではマグネシアクロムれんがにおける亀裂の生成はマグネシアスピネルれんがと似た傾向を示したが、目地鉄板の厚さが及ぼす影響はマグネシアスピネルれんがに対するそれの方が大きいことが分かった。これらから、目地鉄板とれんがの間に隙間が生じたときのれんがには、そこに作用する応力はその弾性限界を超え、亀裂が生じたと考えることができるが、この弾性機能がれんがの種類により差があったことは、れんがの品質設計の変更により損傷を軽減できる可能性を示唆したといえる。しかし、本研究では 0.2mm 厚さの目地鉄板により解決できる見通しをえたので、それによる解決を試みた。

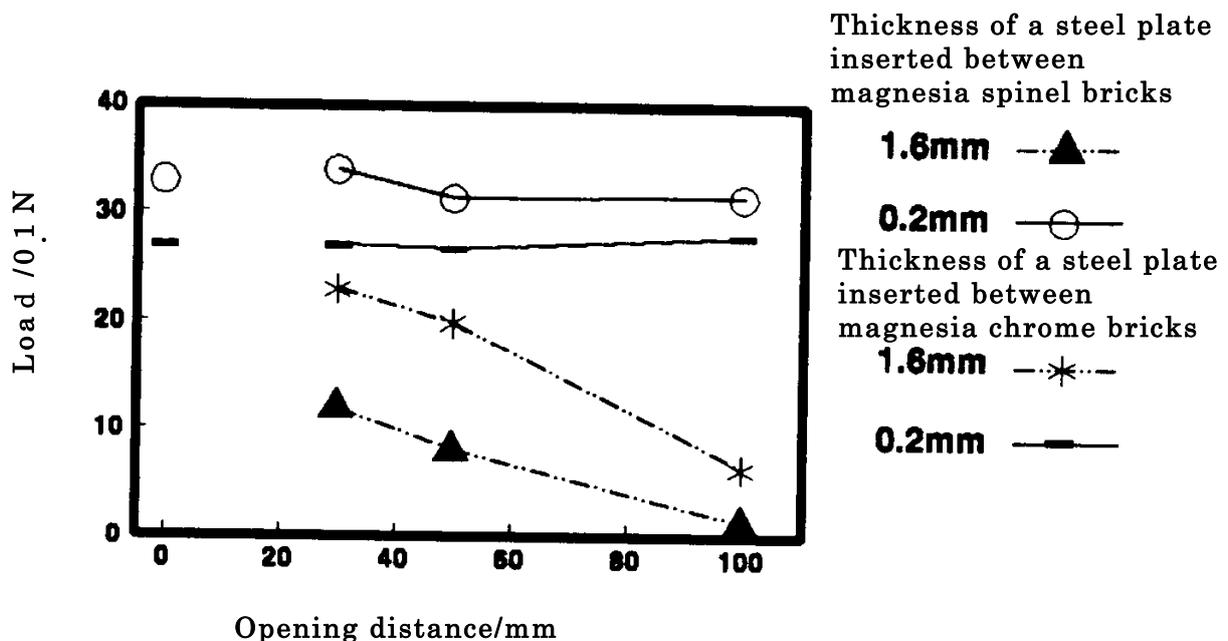
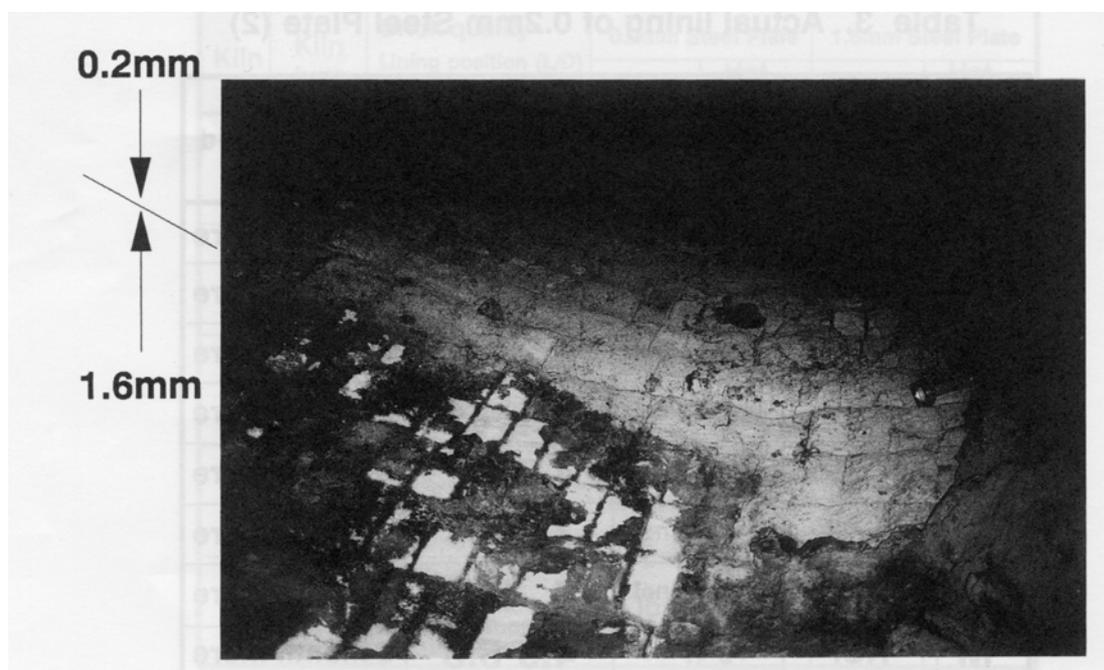


Fig. 4.9 Cracking load of magnesia chrome and magnesia spinel bricks.

直径が 5.8m のセメントロータリキルンに設置するマグネシアスピネルれんがに 0.2mm と 1.6mm の厚さの目地鉄板を使用して比較した。2 年間使用された、キルンの入り口端から 40m の位置におけるそれぞれのれんがの状況を図 4.10 に示した。図はロータリキルンに設置されたれんがの表面状態を表し、下方が 1.6mm 厚さの目地鉄板、上方が 0.2mm 厚さのその構成であるが、1.6mm 目地鉄板を用いた場合はそれが溶融してれんがに浸透した黒い線状の層が存在する一方、0.2mm 目地鉄板ではそれが少ない。しかも、れんがの残存厚さが 0.2mm の目地鉄板を使用した方がおよそ 50mm 優った。このことにより、0.2mm の厚さの目地鉄板はその硫酸化物との反応による溶融がもたらす塩基性れんがの損傷を抑制または防止することが証明できた。



**Fig. 4.10 Appearance of magnesia spinel brick lining with joint steel plates of 0.2mm and 1.6mm thick after 2 years use for a cement rotary kiln.**

#### 4.4 結論

セメントロータリキルンに使用された、マグネシアスピネルれんがの目地鉄板 (1.0~1.6mm の厚さ) の溶融とそれに伴うれんがの損傷を解析して得られた知見を次のように取りまとめた。

- (1) 目地鉄板はその使用下で硫酸化物と反応して溶融し、れんがへ浸透するが、消失した目地鉄板の部分に面するれんがには外部応力により亀裂が生じて

損傷する。硫黄を多く含む燃料や原料を使用するセメントロータリキルンではこの現象を避けることはできないといえる。

- (2) れんがに生じる亀裂は鉄板の厚さおよび隙間の長さが大きくなるほど生じやすくなるが、0.2mmの厚さまで小さくすることにより、大幅にその生成を抑制することができた。

## 参考文献

- 1) 本多徹, “すぐ使える熱力学”, 耐火物技術協会, (1990) pp. 113-119 (ISBN4-88521-019-4 (3058))
- 2) 竹之内裕也, 太田滋俊, 本多徹, 土屋芳樹, 清水敏則, セメント用耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会, (1996) pp.67-76
- 3) 竹之内裕也, 小塚永生, 本多徹, 土屋芳樹, セメント用耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会, (1995) pp.106-114
- 4) 種村文数, 本多徹, 梶田吉晴, 橋本和明, セメント用耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会, (1988) pp.63-72
- 5) 種村文数, 本多徹, 小塚永生, 徳永浩三, セメント用耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会, (1989) pp.37-48
- 6) 藤原昭文, セメント用耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会, (1989) pp.44-45
- 7) 藤原昭文, 鉄と鋼, Vol.72 p.2085 (1986)
- 8) Am. Ceram. Soc. and Am. Institute of Physics for the National Bureau of Standards, “JANAF Thermo Chemical Tables, Third Ed.,”  $\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{S}_3$  (cr.);p.1202,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (cr.);p.1201,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (cr.); p.1203,  $\text{Fe}_1\text{S}_1$  (cr.,l.); p.1196,  $\text{Fe}_1\text{O}_4\text{S}_1$  (cr.); p.1193,  $\text{Fe}_1\text{O}_1$  (cr.);p.1189,  $\text{O}_2\text{S}_1$  (g.);p.1672
- 9) Arulf Muan, E. F. Osborn “Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking” 宗宮重行訳, 技報堂, (1971) p.29
- 10) P. Asanti and E. J. Kohlmeyer, Z. anorg. chem., Vol.265, p.94(1951)
- 11) G. Kullerud and H. S. Yoder, Econ. Geol., Vol.54, p.562 (1959)

## 第5章 第3成分添加によるマグネシアスピネルれんがの改質

### 5.1 緒言

セメントロータリキルンの焼成帯には、従来マグネシアクロムれんがが使用されていたが、それには  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が含まれるため、使用前には6価クロムはほとんど含まれないが、使用後のそれには環境基準を大きく上回る量の6価クロムが検出される場合が多い<sup>1)</sup>。1949年に Ford らは  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  2成分系状態図を発

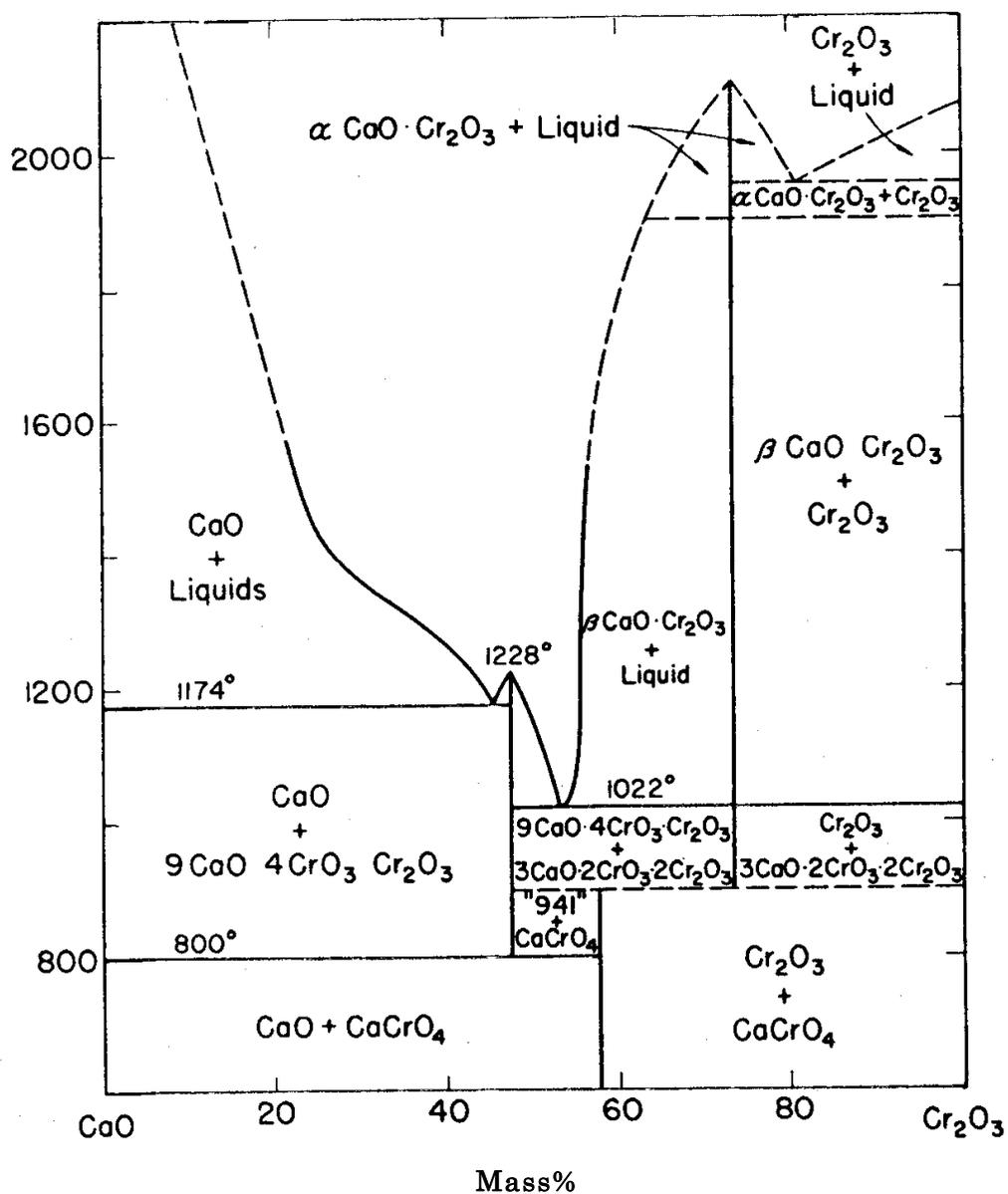


Fig. 5.1 Phase diagram of the system  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

表したが、それによると、 $1,174^{\circ}\text{C}$ 以下の低温領域で  $\text{CrO}_3$  を含む化合物が安定であることが分かる(図 5.1)<sup>2)</sup>。セメント製造の高温下ではマグネシアクロムれんがはセメント材料中の  $\text{CaO}$  と反応し、液相または  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (3 価)系化合物を生成するが、室温まで冷却すると  $\text{CaO}-\text{CrO}_3$ (6 価)系化合物が含まれるように変化することになる。したがって、セメントロータリキルンでは、マグネシアクロムれんが内に 6 価クロムが生成することを避けるのはきわめて難しいといえる。耐火れんがはセメントクリンカの製造過程で損耗して、セメント中に混入するので、それに含まれる 6 価クロム量を抑えるため、耐用性に優れた焼成帯用のクロムフリー塩基性れんがが望まれ、その開発と改良が進められている<sup>3-6)</sup>。現在、その一部が実用されているが、それらはマグネシアクロムれんがの価格に比べて高価であり、コーティングが剥離しやすく、その損傷が大きくなるなどの改善すべき課題が残されている。

従来、マグネシアスピネルれんがは脱着帯や冷却帯に多く使用されているが、焼成帯に使用されないのはマグネシアクロムれんがと比較してコーティングが形成しにくく、また、形成しても剥離しやすいためであることが実用により明らかになったためである。高温下で、セメント材料が塩基性れんが上にコーティングするには、その界面に適量の液相が存在する必要がある、さらに反応して結合を作ることが好ましいと考えることができる。また、その出発状態が微粉末でなるセメント材料が焼成帯で数百 mm の厚さのコーティングになり、数十 mm の球状のクリンカになるのは、それ自身が適量の液相を含み粘着して塊になるためであるといえる。一方、塩基性れんがには液相が存在しないので、セメント材料中の液相が気孔を通じて浸透したときには、それぞれの界面近傍で、れんが上にセメント材料がコーティングするための液相の適量が損なわれることになるといえる。さらに、それを改善するにはセメント材料と塩基性れんがとの反応により、液相の適正量を維持することが必要であると考えられる。そこで、セメント材料には  $\text{CaO}$  がおよそ 67mass% (表 1.1) 含まれるが、その材料組成を  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  2 成分系とみなし、それと各種塩基性れんがの構成成分のそれぞれとの相関係から、セメント材料のれんがへの付着性を考察する。

1959年に Welch らは  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  3 成分系状態図を発表した(図 5.2)<sup>7)</sup>。セメント材料と塩基性れんがが高温で接触したときの組成は、この状態図の

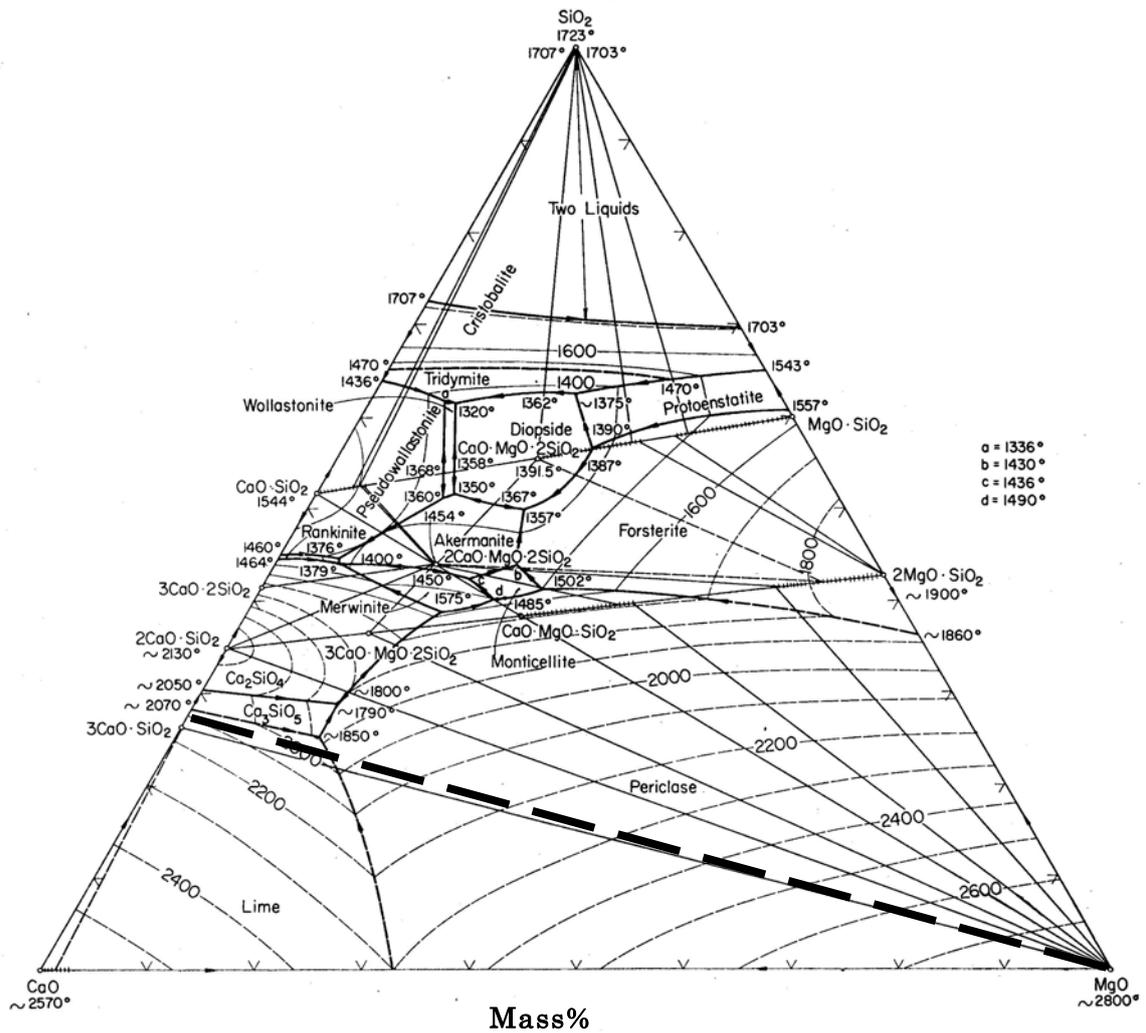


Fig.5.2 Phase diagram of the system CaO – MgO – SiO<sub>2</sub>.

CaO – SiO<sub>2</sub> 線上のセメント材料の組成点と 100% MgO を結ぶ線上(図中に示す太い破線)に沿って変化するが、それは 3CaO · SiO<sub>2</sub> – 2CaO · SiO<sub>2</sub> – MgO の組成 3 角形の中にあるので、そこに反応は生じない。また、セメント製造における原料の最高温度 1,450°C 付近では液相は生じない。このように MgO はセメント材料に対してきわめて化学的に安定であるが、コーティングの形成のためには不適當であるといえることができる。次に、1959年に Aramaki らが発表した CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> 3 成分系状態図では、セメント成分系と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が接する場では、その組成は CaO – SiO<sub>2</sub> 組成線上のセメント材料の組成点と 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の点を結ぶ線上(図中の破線)に沿って変化する(図 5.3)<sup>8)</sup>。まず、セメント材料側へ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が拡散する場合、3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成し、その組成は 3CaO · SiO<sub>2</sub> – 2CaO · SiO<sub>2</sub> –

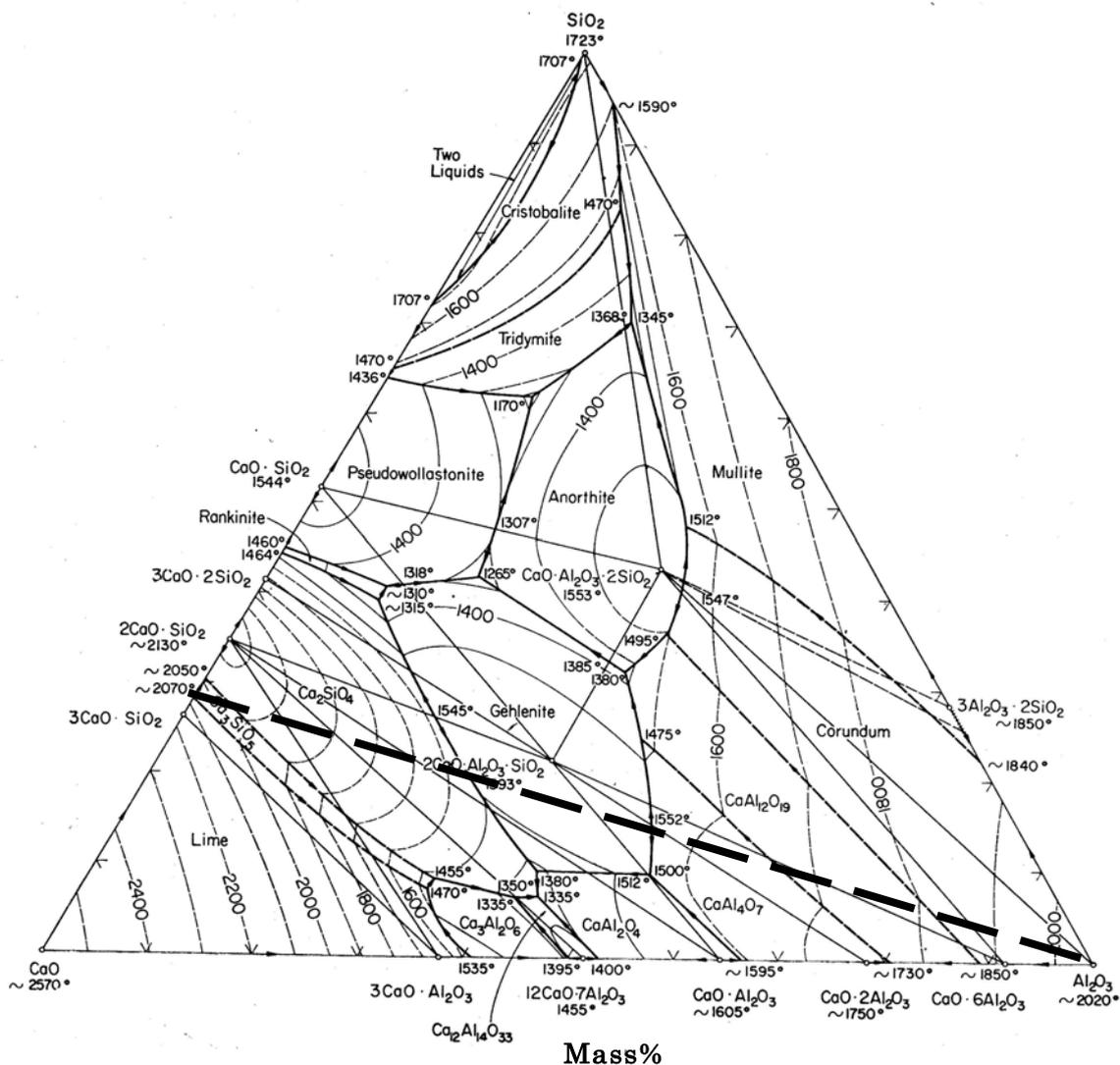


Fig.5.3 Phase diagram of the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の組成 3 角形の中にあることになるが、ここでは  $1450^\circ\text{C}$  で液相は生成しない。また、拡散が逆の場合、その組成は先ず  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  の組成三角形に中になり、やはり液相は生成しない。このため、安定したコーティング形成はできないことになる。また、この 3 成分系では、組成変化が進み、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の組成 3 角形の中の組成になると急に液相が増加するので、そのときは液相が過剰になりセメント材料は壁面を滑り、れんがの損耗を促進する恐れがあるといえる。このため、 $\text{MgO}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とするマグネシアスピネルれんがを焼成帯に使用し、そこに安定したコーティングを形成することが難しいことになる。マグネシアクロムれんが(表 2.1) には  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のほかに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が多く含まれ、 $\text{SiO}_2$  もや

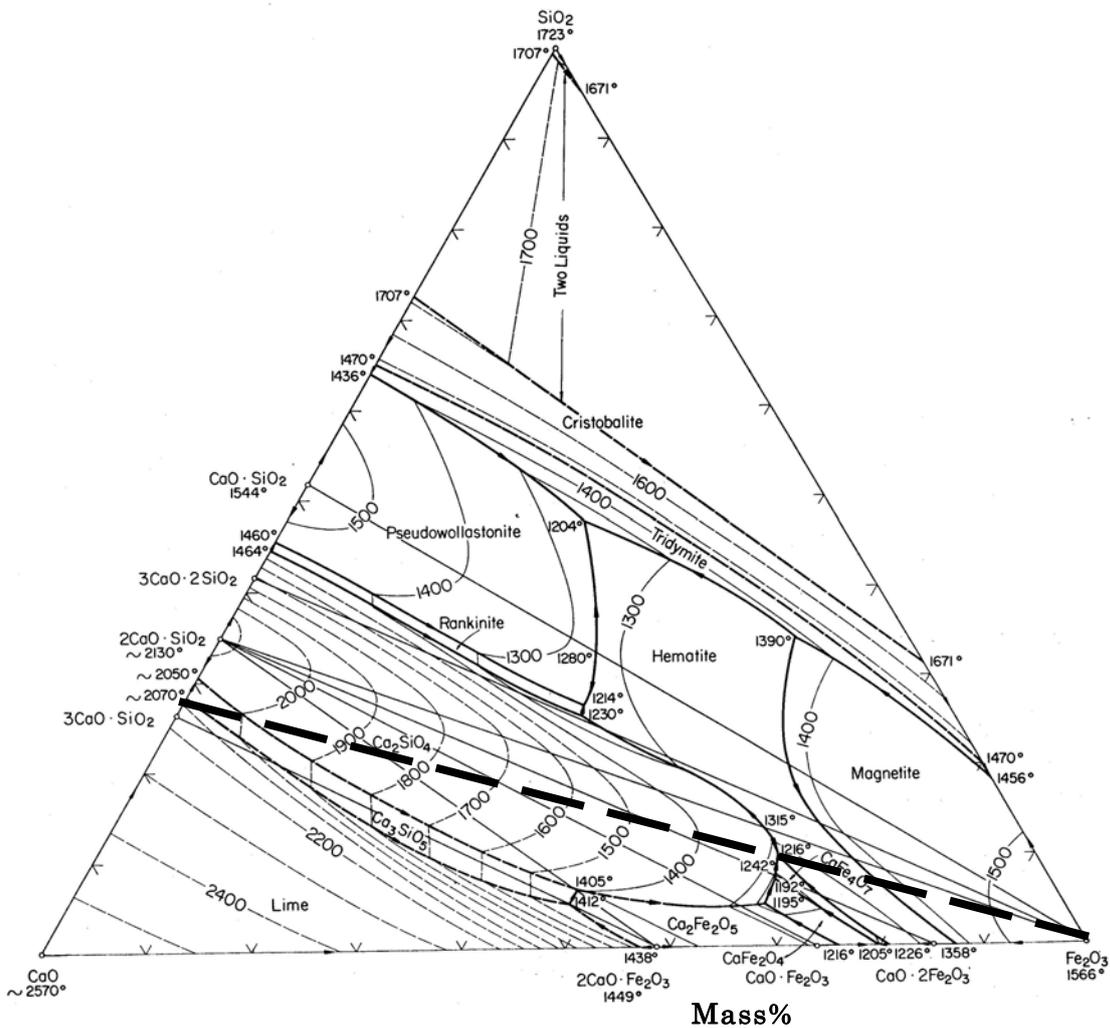


Fig.5.4 Phase diagram of the system  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

や多いので、これらの成分とセメント材料との相関係について検討する。1959年に Phillips らは  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  3成分系状態図を公表した(図 5.4)<sup>9)</sup>。この状態図における組成変化は太い破線上に沿って進み、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とセメント成分は反応して、先ず、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  または  $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成すると同時に  $1450^\circ\text{C}$  では液相が生じるので、コーティング形成の必要条件を満たすと考えることができる。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は図 5.1 から  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  間の反応によりセメント材料側へ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が拡散する場合には液相が生成する。また、図 5.3 または、図 5.4 の  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  の組成線上で検討すると、 $\text{SiO}_2$  とセメント材料間では  $1450^\circ\text{C}$  でも液相が生成しない。マグネシアスピネルれんがとマグネシアクロムれんがのコーティング形成のしやすさの差はこのような化学成分の相違が関与し、特に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が含まれるか否かが重要であると考えられる。

セメントの主要構成化合物である  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  と  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の高温相の室温における安定化に寄与する成分について、荒井は 1984 年に発刊した著書の中で過去の研究者の発表を要約して紹介した<sup>10)</sup>。それによると、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  は高温安定相であるが、それには T I, T II, M I の 3 相があり、 $\text{MgO}$  はそれぞれの室温における安定化に寄与し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は T I と T II の安定化にはそれぞれ単独で寄与するが M I の安定化には  $\text{MgO}$  と組み合わせることにより可能になる。また、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の  $\beta$  相から  $\gamma$  相への転移(第 2 章を参照)を防止するには  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  などの添加が有効である。セメント製造では、これらの高温相の安定化がその品質に重要なため、その安定を考慮した原料組成の設計がなされていると考えることができるが、同じ原料組成で構成するコーティングの場合は、塩基性れんがとコーティングの界面付近で相互の物質移動が生じるため、その近傍のセメント化合物相の安定が損なわれ、コーティングが剥離しやすくなると考えることができる。そこで塩基性れんがの組成を検討すると、マグネシアクロムれんがの場合は、その主要成分である  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の全てがセメント化合物相の安定に寄与するので、コーティングの安定性を維持しやすい。その一方、マグネシアスピネルれんがには  $\text{MgO}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が含まれるのみであるため、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の  $\beta$  相から  $\gamma$  相への転移を防止できなくなり、コーティングは剥離しやすくなると考えることができる。しかし、セメント化合物相の安定化成分である  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  をマグネシアスピネルれんがに添加することにより、焼成帯に適応したその品質を得ることが期待できる。

マグネシアクロムれんがには繰り返す温度変化により容積膨張を起こしてその組織が崩壊するバースティングと呼ばれる現象が生じる。このため、セメントロータリキルンの脱着帯や冷却帯ではマグネシアクロムれんがよりマグネシアスピネルれんがが優れた耐用を示す。バースティングはクロム鉄鉱石が原因となり、そのメカニズムについていくつかの研究があるが未だ定説はない<sup>11-14)</sup>。 $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  2 成分系(図 6.1)において、低温領域では  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  が安定であり、高温領域では  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{O}$  が安定であるが、温度変化に伴うその相変化がバースティングの原因であるという説もある。このため、マグネシアスピネルれんがへの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加はその品質が脱着帯や冷却帯に適応しない恐れがある。

本章は、マグネシアスピネルれんがを添加材により改質し、焼成帯に適応する

品質にすることと、マグネシアクロムれんがに見られるバースティングに関係する成分を明らかにすることを目的に研究した。マグネシアクロムれんがに含まれる  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  およびその他の成分のそれぞれをマグネシアスピネルれんが組成物に添加した焼結体の基礎的品質を調べた結果、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加したマグネシアスピネルれんがはその生産に適した基礎的性質を持ち、さらに、セメントロータリキルンの高温帯の全域に適応する可能性を持つことが明らかになった。さらに、温度変動に伴うれんがの強度劣化を促進する成分を明らかにする有用な知見を得ることができた。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 試料の調製

出発原料には母材として美濃窯業株式会社製のマグネシアスピネルれんがの原料混合物(以後、単に母材とあらわす)を用い、添加材として  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (以上は和光純薬工業製 1 級試薬) および  $74\mu$  以下の粒度に粉碎したクロム鉄鉱石(フィリピン産)を使用した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はマグネシアスピネルれんがの主成分であるが、それはスピネル粒子の中に含まれるため、微粉のアルミナを添加する場合とは挙動が異なると考えられるので実験に加えた。母材とクロム鉄鉱石の化学成分を表 5.1 に示す。それぞれの出発原料は表 5.2 に示す 11 種類の

**Table 5.1 Chemical composition of raw materials for specimens/mass%**

	Mixture of the raw materials of ordinal magnesia spinel brick	Chrome Ore
$\text{SiO}_2$	0.3	6.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16.5	23.0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.1	15.2
$\text{CaO}$	0.9	0.5
$\text{MgO}$	82.5	19.5
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.0	33.8

比率で調合し、さらに、 $\text{MgSO}_4$ (和光純薬工業製、1 級試薬)の 10mass%水溶液を 3mass%加えて 3 分間混合した後、100MPa の圧力で 11 種類の全てについて 40mmx120mmx20mm の形状(形状 1)に、さらに、No.1 と No.5 については直径

が 60mm で高さが 60mm の円筒形状（形状 2）に一軸成形した。成形体は 110℃ で 24h 乾燥した後，ブタンを酸素で燃焼するガス炉を用いて 1750℃ で 4 時間焼成後，炉冷し，それらを試料とした。この焼成条件は No.1 の最適条件として確立されたものである。

**Table 5.2 Mixing ratio of raw materials of specimens /mass%**

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mixture of raw materials of magnesia spinel brick	100	98	96	98	96	98	96	98	96	98	96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2	4								
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2	4						
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						2	4				
SiO <sub>2</sub>								2	4		
Chrome ore										2	4

### 5.2.2 見掛け気孔率と見掛け比重の測定

試料の見掛け気孔率と見掛け比重は真空脱気した試料中に灯油を含浸させる方法を利用し，アルキメデスの原理を用いて，(1)~(2)式により求めた<sup>15)</sup>。P(%)：見掛け気孔率は試料の全容積に対する開気孔の容積割合を示し，T：見掛け比重は試料の質量を全容積から開気孔の容積を引いた容積で割った値で示す。D は試料の質量，W は含浸した灯油を含む試料の質量，S は灯油中に吊るした試料の質量であり， $\rho$  は灯油の比重である。

$$P=(W-D) \rho / (W-S) \times 100 \quad (1)$$

$$T=D/(D-S) \rho \quad (2)$$

### 5.2.3 曲げ強さ試験

形状 1 の試料をそのまま 3 点曲げ試験に供した。曲げ強さ：T(MPa) は支点間の距離：L を 100mm，試験片の幅：B を 40mm，試験片の厚さ：D を 20mm の条件の下で最大荷重：W(N) を求め，(3)式により求めた<sup>16)</sup>。

$$T=3/2 \times WL/BD^2 \quad (3)$$

### 5.2.4 XRD 分析

株式会社リガク製の Rint2000 を用いて試料の構成化合物を同定した。

### 5.2.5 繰り返し加熱試験

セメントロータリキルンに使用される塩基性れんがの表面付近の温度変動を

想定して、繰り返し加熱試験の条件を次のように定めた。予め、見掛け気孔率とノギスにより形状寸法を測定した試料(形状 1)を電気炉中に置いて、昇降温速度を 10°C/min.とし、1400°Cと 800°Cまでの加熱と冷却を 1 サイクルとして繰り返し、2 サイクル後に炉冷して、それぞれの見掛け気孔率と形状寸法を求めた。その後、電気炉に戻して再び繰り返し加熱を行い、合計 10 サイクルと 30 サイクル後に取り出して同じ評価を行った。さらに、30 サイクル後の試料の曲げ強度を求めた<sup>17)</sup>。

### 5.2.6 コーティング性評価試験

試料 1 と 5(形状 2)の上にセメント材料などの混合物(以後、セメント混合物と表す)の成形体を置き、それらを電気炉で 10°C/min.で加熱し 1400°Cに達してから 2h 保持した後、炉冷した。設定温度：1400°Cは焼成帯におけるセメント材料の最高温度(1450°C)よりやや低めにするを意図して決めた。それぞれの試験後試料について、セメント混合物を取り除いた状態を観察してコーティング性を定性的に評価した<sup>18)</sup>。

セメント混合物はセメントロータリキルンが休止したときに予熱帯から採取したセメント原料粉末(表 1.1 を参照)85mass%、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>1 級試薬(和光純薬工業製)5mass%および市販の石炭微粉末 10mass%で構成し、その成形体はそれに水を適量加えて混合し、20MPa で直径が 40mm で厚さが 20mm の形状に一軸成形し、さらに 110°Cで 24h 乾燥して調製した。このセメント混合物の構成は焼成帯に使用されたれんがに K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が多く含まれることと、採取したセメント原料の組成が燃料石炭中に含まれる灰分の成分が加わることによりクリンカとなるように調整されていることを考慮して決めた。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 焼結性と強度

XRD 分析した全試料の構成化合物を表 5.3 に示した。クロム鉄鉱石を除く添加材はいずれも母材中の MgO と反応して化合物をつくり、それぞれはその系における安定相に変化していることが確認できた。クロム鉄鉱石の主要化合物であるピクロクロマイト:(Mg, Fe)O·(Cr, Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO とは反応しないので、焼成による相の変化は表れないが、No.10 と 11 では焼成によりクロム鉄鉱石の

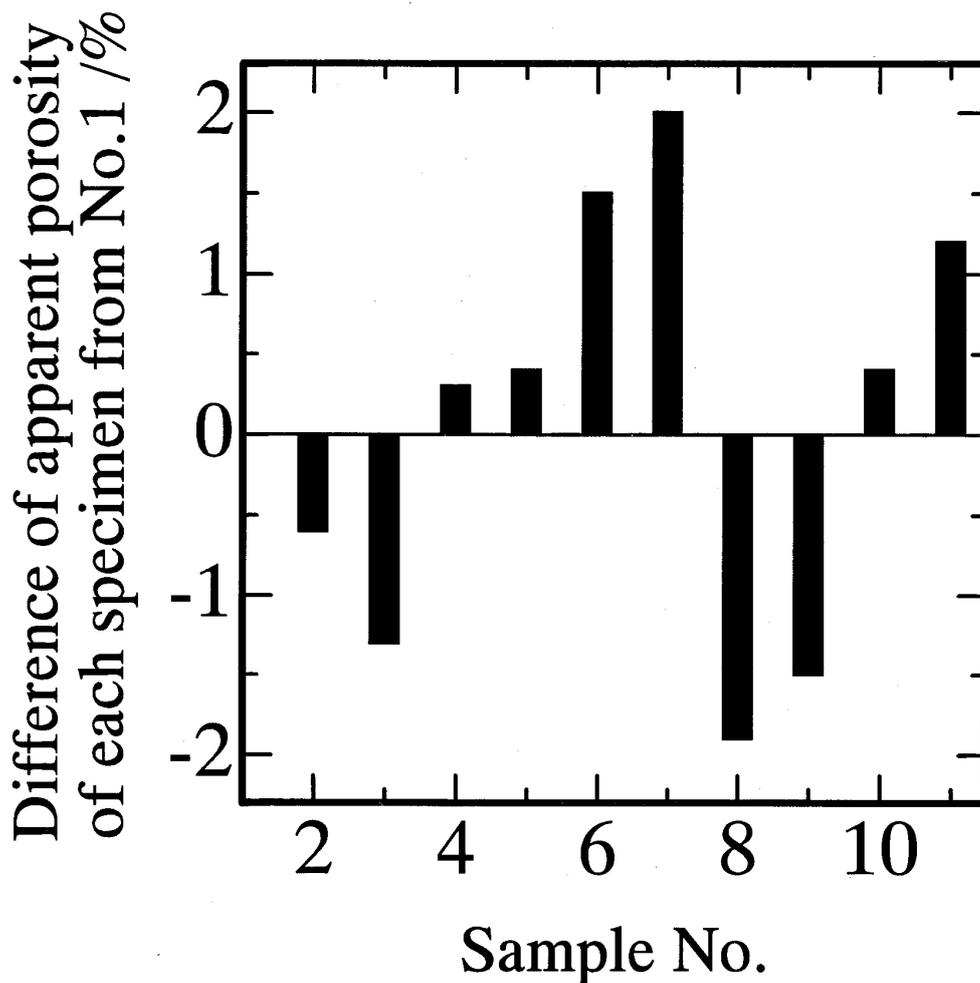
**Table 5.3 Constituent compounds of specimens**

<b>Sample No.</b>	<b>Compounds</b>
<b>1</b>	<b>MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>2,3</b>	<b>MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>4,5</b>	<b>MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>6,7</b>	<b>MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>8,9</b>	<b>MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>
<b>10,11</b>	<b>MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Mg,Fe)O·(Mg,Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>

成分が MgO へ拡散してその外観は茶色になった。また，No.4 と 5 は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> により茶色に，No.6 と 7 は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> により緑がかった茶色になった。

全試料の見掛け気孔率はセメントロータリキルン用の耐火れんがに適した範囲であったが，No.1 のそれは 17.9% であり，この値を基準にしてそれぞれとの差を図 5.5 に示した。その値は No.1 とその他の試料間の焼成による収縮の差を反映しているので，母材に対する添加材の焼成効果を評価することができる。No.2 と 3 は見掛け気孔率が低下する傾向を示したので，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はその添加量に従って母材の焼結を促進することが分かった。No.4 と 5 は，わずかに見掛け気孔率が上昇したものの，No.1 との差は極めて小さいので，母材への Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加はその焼結への影響が小さいといえる。No.6 と 7 は見掛け気孔率が明確に大きくなり，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加は母材の焼結を阻害した。No.8 と 9 は見掛け気孔率が明確に小さくなり，SiO<sub>2</sub> 添加は母材の焼結を促進した。No.10 と 11 はクロム鉄鉱石の添加量にしたがって母材の焼結を阻害することが分かった。耐火れんがの生産では，通常トンネルキルンによりそれを大量焼成するが，添加材の効果が大き過ぎる場合は加熱条件のばらつきにより，その形状の安定性を損なう恐れがある。No.3，No.8 と No.9 にはその恐れがあり，その他は製造技術上の問題は生じない程度の影響であるといえる。

No.1 を基準にしてそれぞれの試料の見掛け比重の差を図 5.6 に示した。その差は No.2～9 では，それぞれの添加材が MgO と反応して生成した化合物の比重が試料全体のそれに及ぼした結果として現れ，No.10 と 11 ではクロム鉄鉱石の比重が試料全体のそれに及ぼした結果となる。図によれば，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とクロム鉄鉱石を添加した場合は見掛け比重が増加し，SiO<sub>2</sub> 添加の場合にはそれが減少することが分かった。



**Fig. 5.5 Difference of apparent porosity of each specimen from No.1 as the standard.**

Apparent porosity of No.1 is 17.9%.

試料はそれぞれ複数の化合物で構成し，それらは 1750℃で焼成して結合させた  
 が，その結合は高温下で生じるため，室温におけるそれぞれの結合界面では熱膨  
 張率差などにより，その結合が切れたり，歪が残留したりするので，その室温強  
 度は低下することになる。一方，焼結に伴う収縮による気孔の減少は焼結体の強  
 度を上昇させる。曲げ強さはこれらの現象の組み合わせにより決まったと考える  
 ことができるが，亀裂や歪を内在する試料の強度はばらつき易い。全試料の曲げ  
 強さを表 5.4 に示した。No.1 を基準にして添加材を加えた No.2～No.12 の曲げ  
 強さを比較すると，同等の No.8 の他は低い値になった。その全てがセメントロ  
 ータリキルン用耐火れんがの適正範囲内であるが，脱着帯に使用する耐火れんが

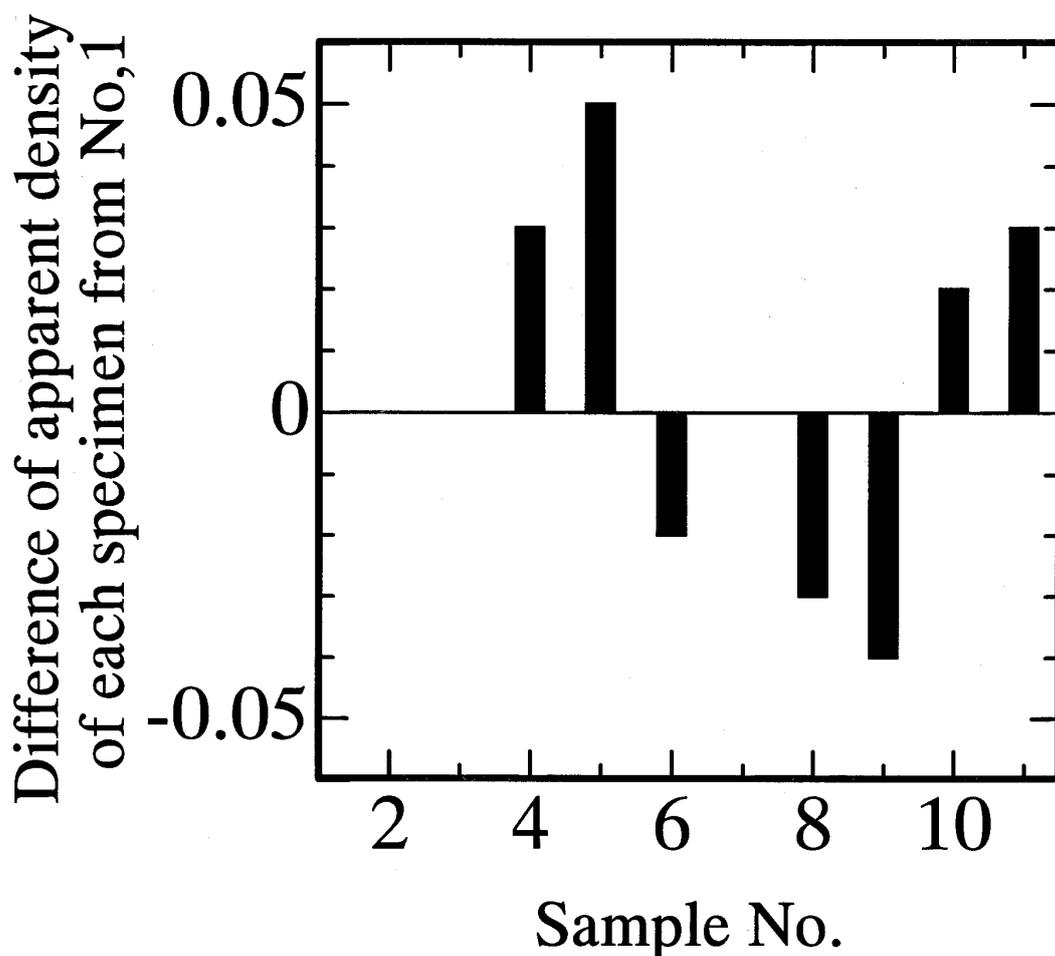


Fig. 5.6 Difference of apparent density of each specimen from No.1 as the standard.

Apparent density of No.1 is 2.92. Value of No.2, 3 and 7 in the figure is zero.

Table 5.4 Modulus of rupture at room temperature of specimens/MPa

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
M.O.R.	6.3	5.8	5.6	5.3	4.5	4.8	5.7	6.3	5.6	5.0	5.5

は頻繁な温度変動に耐えるために高強度が好ましいので、強度低下を示した試料は脱着帯用には最適とはいえないことになる。しかし、それは原料粒度の調整などで改善される可能性がある。

### 5.3.2 繰り返し加熱による膨張と強度低下

繰り返し加熱試験による、試料の寸法変化を図 5.7 に、見掛け気孔率の増加量の変化を図 5.8 に示した。図 5.7 は試料の線変化に、図 5.8 は容積変化に対応しているが、共に試料の繰り返し加熱による永久膨張を表しているもので、それぞれの傾向は詳細には相違したが、大筋は同じとなった。それぞれの図では、No.9 (SiO<sub>2</sub>; 4mass% 添加) が最も大きな変化を示し、No.8 (SiO<sub>2</sub>; 2 mass% 添加) はその次に大きい変化であった。次いで No.7 (Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 4mass%), No.6 (Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 2mass%), クロム鉄鉱石を添加した No.11 と No.10 の順であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した No.2 と No.3 および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した No.4 と No.5 は変化が小さく、特に

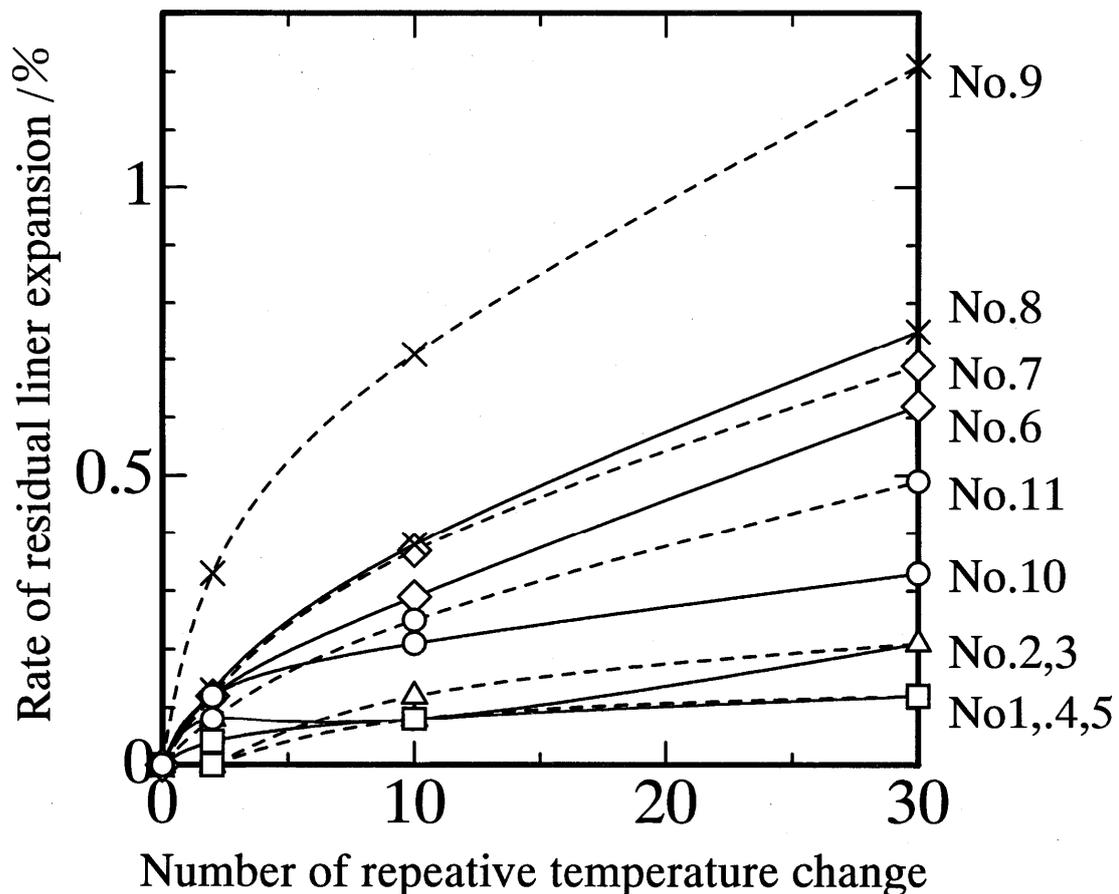


Fig. 5.7 Changes of residual liner expansitin of specimens by the test of repetitive temperature changes.

Continues lines show a group of specimens contained 2mass% additive, and dashed lines show a group of specimens contained 4mass% additive.

後者は No.1 と同等であったが、No.1 もわずかに膨張した。さらに、変化の小さい No.1,4,5 を除くと、いずれも添加材の多い試料(4mass%)の変化が大きかった。

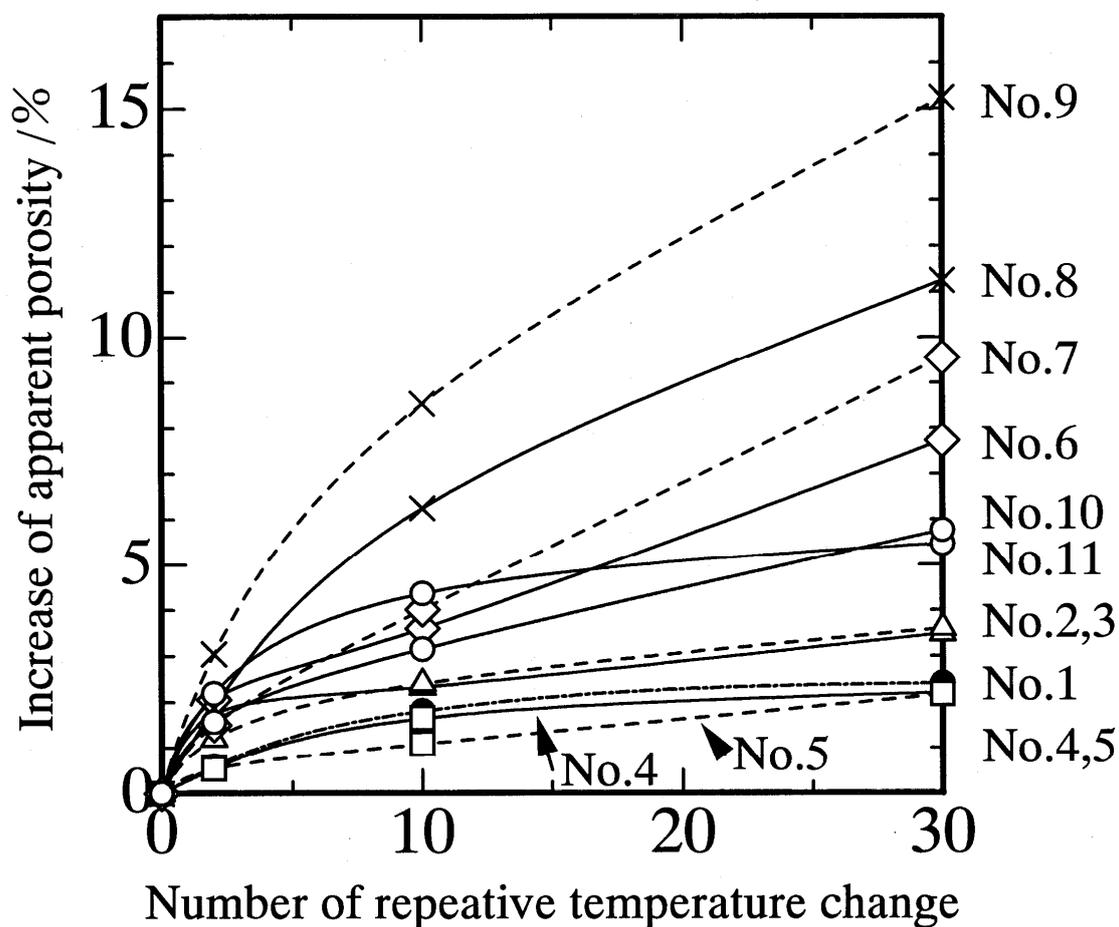


Fig. 5.8 Changes of the apparent porosities of specimens by the test of repetitive temperature changes.

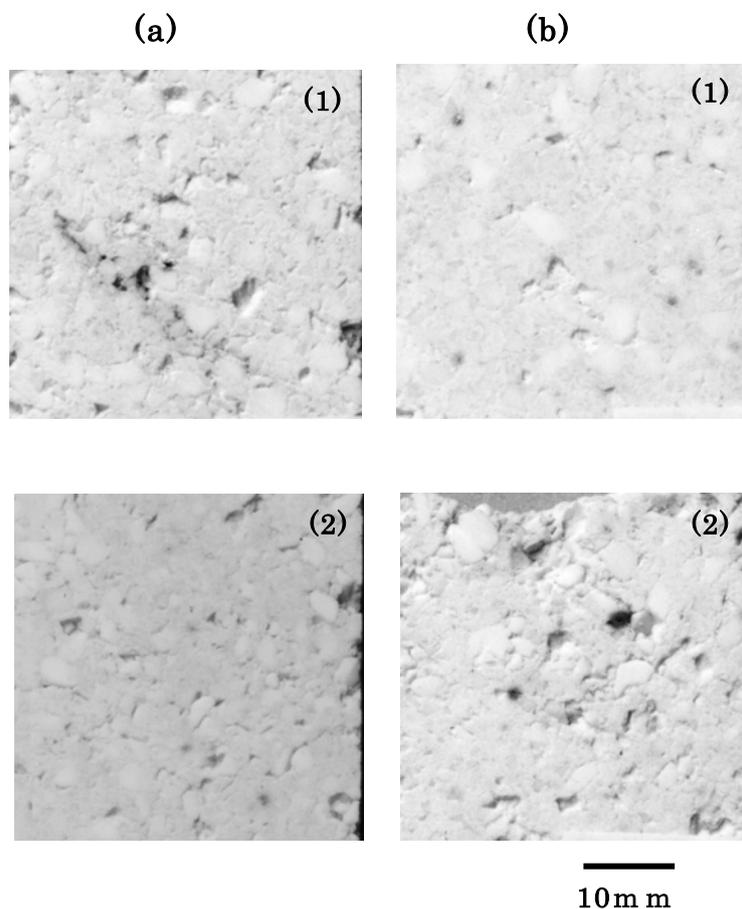
Continues lines show a group of specimens contained 2mass% additive, and dashed lines show a group of specimens contained 4mass% additive.

Table 5.5 Modulus of rupture of specimens after temperature fluctuation test

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
M.O.R./MPa.	5.1	4.7	4.7	4.6	2.9	1.9	1.6	2.0	2.0	2.3	2.5
Reducing ratio against M.O.R. before test/%	19.0	19.0	16.1	13.2	35.6	60.4	71.9	68.3	64.3	53.6	54.5

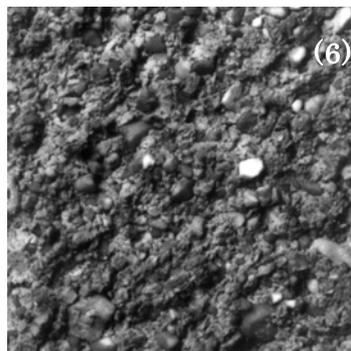
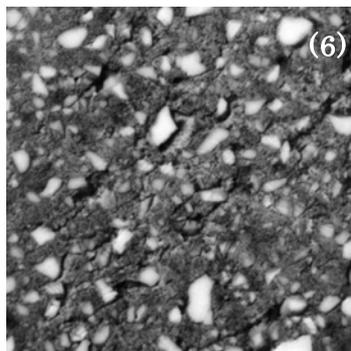
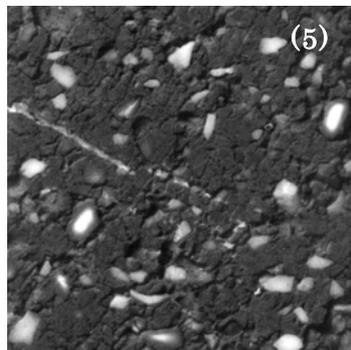
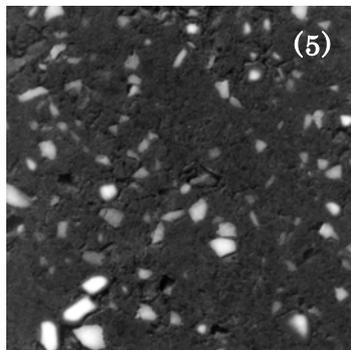
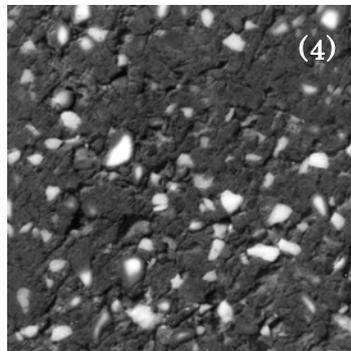
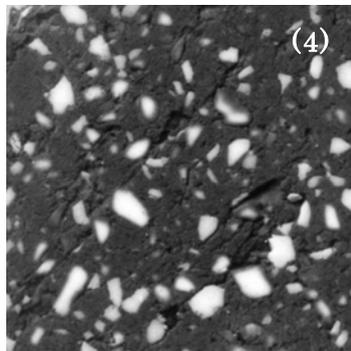
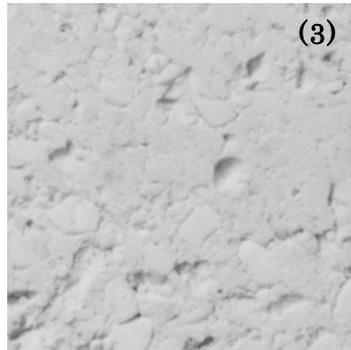
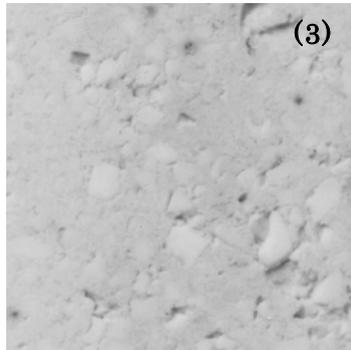
したがって、繰り返し加熱を受ける環境下で複数の化合物で構成する塩基性れんがは次第に容積膨張するが、その程度は含まれる化合物の種類により大きく変化するということができる。

繰り返し加熱による試料の強度低下を調べるため、その加熱 30 回後の曲げ強さと、繰り返し加熱前のそれ(表 5.3)に対する低下率を表 5.5 に示した。前述したように試料の強度はばらつきを避けえないが、表 5.5 の曲げ強さの低下率は容積膨張と概ね相関を示し、No.10 と No.11 (クロム鉄鉱石を添加) より、No.8 と No.9 ( $\text{SiO}_2$  を添加) および No.6 と No.7 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を添加) の強度低下が大きく、No.1~No.5 (無添加,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加) のそれは小さかった。繰り返し加熱による強度低下に伴い、それぞれの試料の切断面の状態が変化したのでそれを図 5.9 に示した。図において、(a)は繰り返し加熱前の試料グループを、(b)はその後の試料グループを示し、それぞれの試料番号をそれぞれの切断面中に示した。試験前の切断面はそれぞれ比較的平滑であるが、試験後のその面はその強度の低下に応じて、粒子界面の結合が切れて小さい凹凸がある状態を示した。



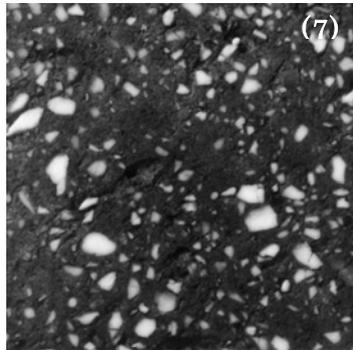
(a)

(b)

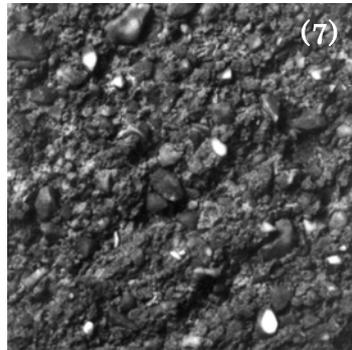


10m m

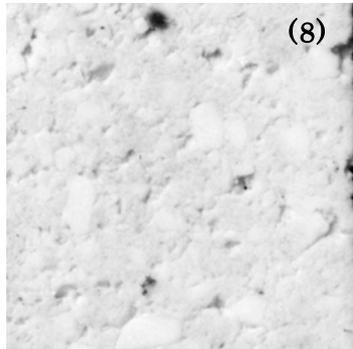
(a)



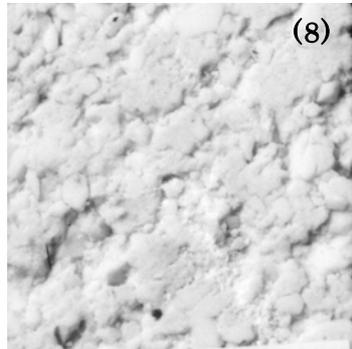
(b)



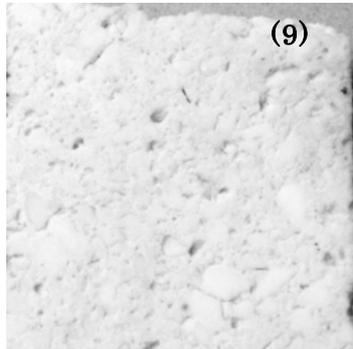
(8)



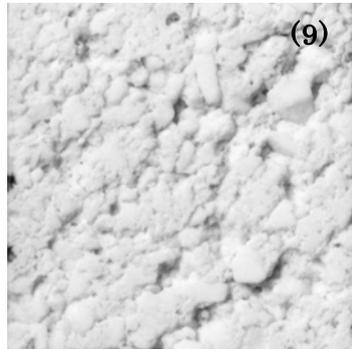
(8)



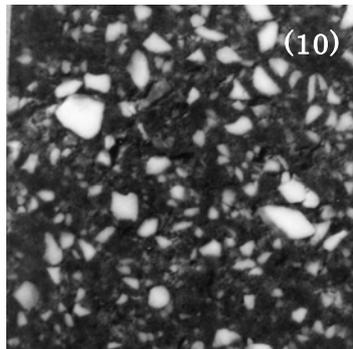
(9)



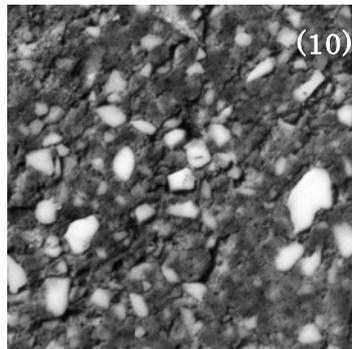
(9)



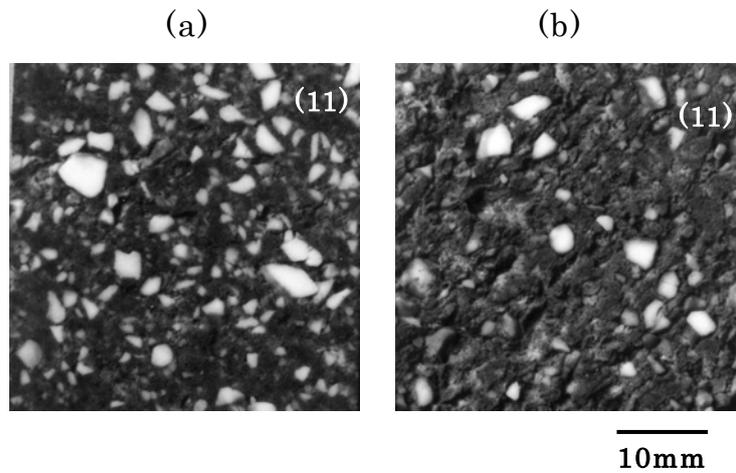
(10)



(10)



10m m



**Fig. 5.9 Cross sections of specimens before and after the test of repetitive temperature changes.**

(a) is a group before the test of repetitive temperature changes, and (b) is a group after the same test. (1)~(11) are the numbers of specimens.

**Table 5.6 Coefficients of liner thermal expansion of constituent compounds of specimens,  $\times 10^{-6}$**

MgO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
13~14	8~9	13	9	8~11

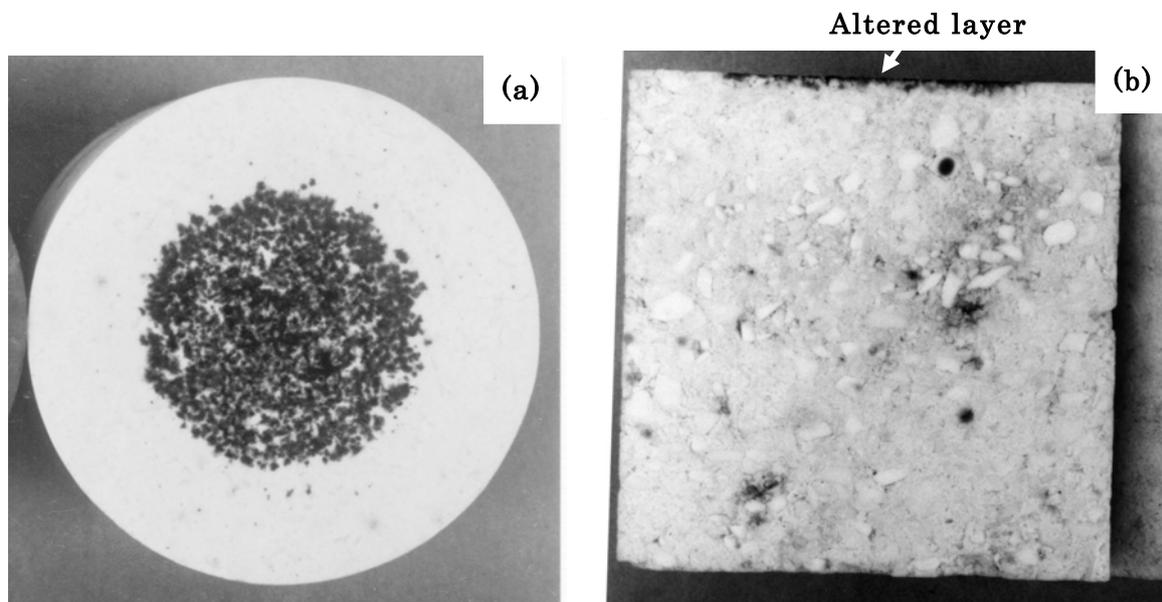
また、No.1(無添加)、No.2とNo.3(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加)およびNo.4とNo.5(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加)では、その組織の微粉で構成する部分は平坦な面を維持しているが、粗粒子との結合が切れてその一部が脱粒した面を示した。

繰り返し加熱による容積膨張や強度低下は異相間の膨張の差により結合が切れるために生じると考えることができるので、その検討のため表 5.1 のそれぞれの化合物の熱膨張係数を表 5.6 に示した<sup>19)20)</sup>。しかし、塩基性れんがの主構成化合物である MgO とその他の化合物間の熱膨張係数の差に注目すると、MgO との差が小さい MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が高い強度を得るのに適し、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は強度が低下し易いことになるが、それは繰り返し加熱後の曲げ強さの傾向(表 5.5)と一致しないことがわかった。したがって、それぞれの 2 相関係を精査しなければ、繰り返し加熱による永久膨張や強度低下の原因は明らかにできないということができ、今後さらに研究する必要がある。

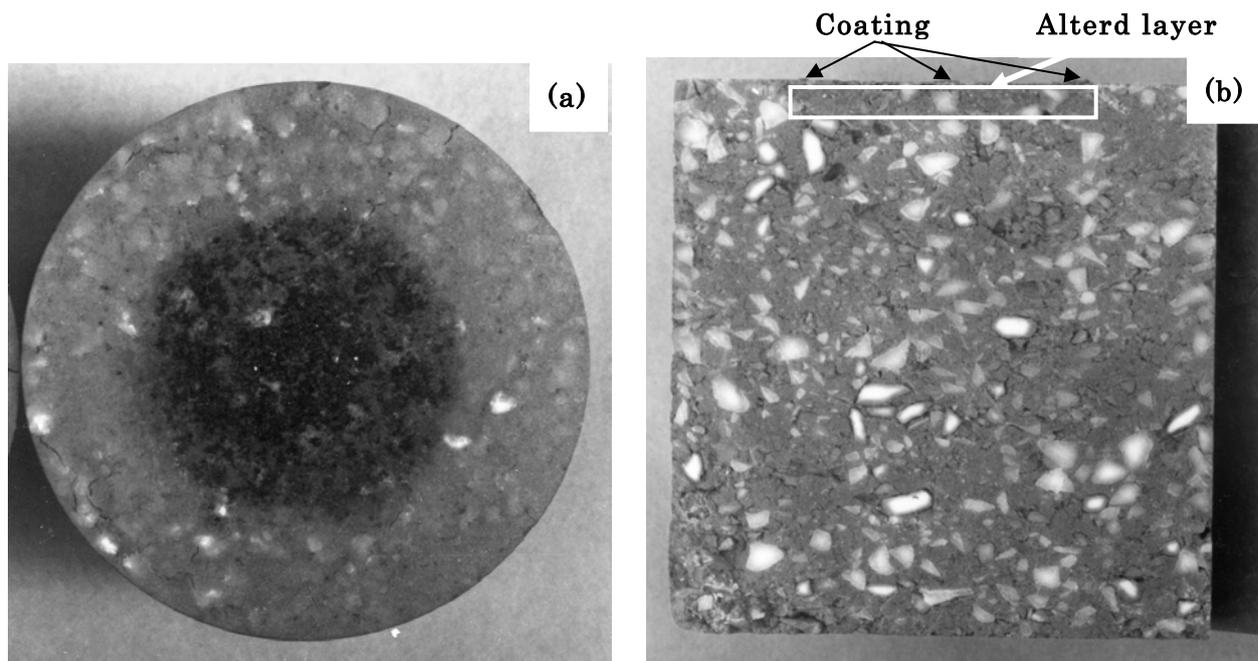
マグネシアスピネルれんがへの成分添加において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は繰り返し加熱を受け易いロータリキルン用耐火物の機能として重要な容積や強度の安定性に優れ、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$  は劣ることが明らかになった。このことはマグネシアクロムれんがのバースティングには  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$  が関与している可能性を示唆しているといえる。

### 5.3.3 コーティング性

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加したマグネシアスピネルれんがの焼成帯への適応性を評価するため、従来のマグネシアスピネルれんがである No.1 と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加した No.5 を対比して、形状 2 を用いてセメント混合物のそれぞれへのコーティング試験を行い、No.1 のその結果を図 5.10 に、No.5 のそれを図 5.11 に示した。それぞれの図の(a)はセメント混合物を取り除いた後の反応面を、(b)はその切断面を示す。図 5.10(a)では、セメント混合物により黒から茶色に着色したおよそ 30mm の直径の部分があるが、その表面にれんがと結合して残留したコーティング（濃い黒色に見える部分）がわずかに残った。また、図 5.10(b)では、No.1 の上面から 1mm の深さまでセメント成分の浸透が認められるが、切断作業によりコーティ



**Fig. 5.10 Reacted surface appearance shown in (a) and a cross section shown in (b) of No.1 after cement coating test.**



**Fig. 5.11 Reacted surface appearance (a) and a cross section (b) of No.5 after cement coating test.**

ングは剥離して残存しなかった。一方、図 5.11(a)では、No.5 は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加により茶色を示し、その中央に、直径が約 30mm の部分がセメント材料により黒く変色している。その中でコーティングは変色した外周部分には点在し、中央付近から左方向にかけては一様に残留した。図 5.11(b)では、4mm の深さまで一様に変色し、試料中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とセメント混合物が反応し、液相が生成して浸透したことを覗うことができた。さらに、上面には残留したコーティングが確認できた。このように、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加したマグネシアスピネルれんがはセメント材料がそこに付着し易くなり、焼成帯に適した品質に改質できる期待ができることが分かった<sup>17)</sup>。

#### 5.4 結論

セメントロータリキルンの高温帯に使用されたマグネシアクロムれんがとマグネシアスピネルれんがの過去の実績の解析と考察を通じて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  をマグネシアスピネルれんがに添加することにより焼成帯に適応する品質に改質できる可能性をみだし、その実用化の可能性を検討して得られた知見を次のように取りまとめた。

- (1) マグネシアスピネルれんがへの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加はそれによる焼結特性の変化が小さいので、その生産は容易である。しかし、その強度はやや低下する傾向を示すため、原料の粒度構成などの品質設計を詳細に調整する必要がある。
- (2) 第 3 成分を添加したマグネシアスピネルれんがにおいて、温度変動によるその容積や強度の変化は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加の場合は極めて小さいので、温度変動がおきやすい脱着帯用塩基性れんがに使用することが期待できる。一方、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を添加したれんがでは、それぞれの変化が著しく大きくなるので、脱着帯には適さない。さらに、マグネシアクロムれんがのバースティングと呼ばれる異常膨張には  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$  が関与していると考えることができる。
- (3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加したマグネシアスピネルれんがは従来のそれに比べてセメント材料の付着性が向上し、焼成帯に適した品質に改質された。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加したマグネシアスピネルれんがはその品質設計を詳細に調整することにより、焼成帯ばかりでなく脱着帯を含むセメントロータリキルンの全高温帯に適応する可能性を持つことが明らかになった。しかし、塩基性れんが上に形成したコーティングの長期安定性の評価は今後の課題であり、実用による評価と改善を重ねる必要があるといえる。

## 参考文献

- 1) 竹内修治，三橋久，平櫛敬資，山口明良，第 18 回セメント用耐火物研究会報告集，耐火物技術協会，(2002) pp.30-44
- 2) W. F. Ford and J. White, Trans. Brit. Ceram. Soci., Vol.48, p.423 (1949)
- 3) 末沢匡司，中嶋英一，土屋芳樹，水野好朗，徳永浩三，第 18 回セメント用耐火物研究会報告集，耐火物技術協会，(2002) pp.91-106
- 4) 水野好朗，徳永浩三，土屋芳樹，本多徹，第 17 回セメント用耐火物研究会報告集，耐火物技術協会，(2001) pp.74-86
- 5) 鶴川茂，鮫島昭憲，佐々木正，東敏勝，荒井正志，坂井亮介，鹿間伸二，第 18 回セメント用耐火物研究会報告集，耐火物技術協会，(2002) pp.81-90
- 6) 小宅民淳，飯田栄司，野村修，伊藤克則，第 17 回セメント用耐火物研究会

報告集，耐火物技術協会，(2001) pp.12－24

- 7) J. H. Welch and W. Gutt, J. Am. Cer. Soc., Vol.42, pp.11－15 (1959)
- 8) Shigeo Aramaki and Rustom Roy, J. Am. Cer. Soc., Vol.42, pp.644－45 (1959)
- 9) Bert Phillips and Arnulf Muan, J. Am. Cer. Soc., Vol.42, pp.413－23(1959)
- 10) 荒井康夫，“セメントの材料科学，”大日本図書，(1984) pp.90－99
- 11) T. F. Berry, W. C. Allen and R. B. Snow, J. Am. Cer. Soc.,Vol. 33, pp.21－32(1950)
- 12) 青武雄，尾山竹滋，窯業協会誌，Vol.64 pp.282－287 (1956)
- 13) W. Hugill and A. T. Green, Trans. Brit. Cer. Soc., Vol.37, pp.279－295
- 14) A. H. Jay and J. H. Chersters, Trans. Brit. Cer. Soc., Vol.37, pp.222－223
- 15) JIS R 2205(1992)
- 16) JIS R 2213(1988)
- 17) 土屋芳樹，種村文数，本多徹，梶田吉晴，セメント用耐火物研究会報告集，耐火物技術協会，(1998) pp.1－12
- 18) 本多徹，太田滋俊，耐火物 Vol.49 pp.236－245 (1997)
- 19) 吉木文平，“鋳物工学，”技報堂，(1968) p. 479, 512, 524
- 20) 浜野健也，“ファインセラミックスハンドブック，”朝倉書店，(1984) p.613,614

## 第6章 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2成分系の高MgO領域におけるMgOssとMgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の2相共存

### 6.1 緒言

MgOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とするマグネシアスピネル塩基性れんがは、マグネシアクリンカとアルミナマグネシアスピネルクリンカを主原料として、1700℃以上で焼成して製造される<sup>1)</sup>。この耐火れんがは熱衝撃に強く、セメント材料の付着と剥離に伴う温度変動が頻繁に起きる脱着帯と冷却帯で優れた耐久性を示す。一方、耐食性がマグネシアクロムれんがに劣るため、セメント材料中に多くの液相が含まれる焼成帯では使用が制限されるが、この欠点はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加により改善される<sup>2)</sup>。さらに、第5章で述べたようにマグネシアクロムれんがにはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含まれるが、その使用の過程でCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の一部が6価に変化するため、環境保全の観点からこれに代わる塩基性れんがが望まれている<sup>3)</sup>。

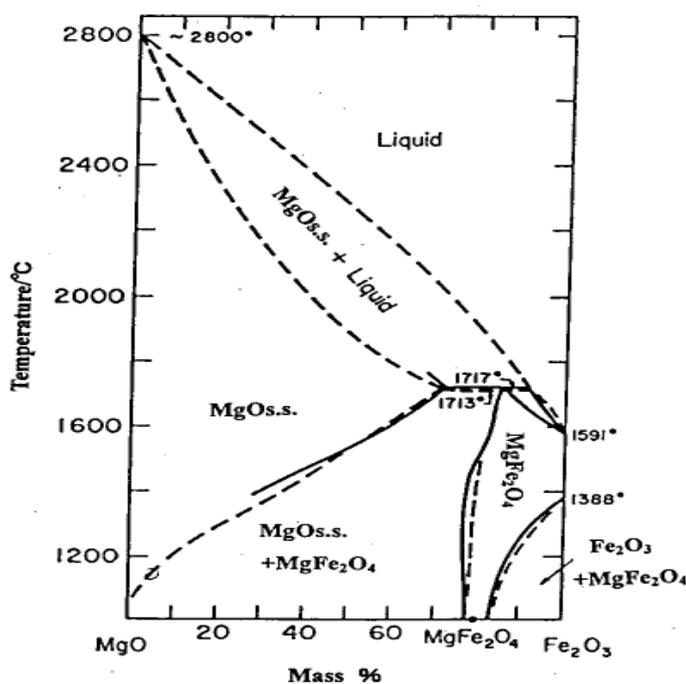


Fig. 6.1 Phase diagram of the system MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under atmosphere.

Boundary line of Phillips et al. is shown in broken line, and boundary line of Willshee et al. is shown in continuous line.

1961年 Phillips らは上記塩基性れんがに關係の深い  $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  2成分系状態図を發表したが、1967年に Willshee らによりこの状態図は部分的に改訂された<sup>4),5)</sup>。図 6.1 には Phillips らの 2成分系状態図を破線で示し、Willshee らが提案した境界線を実線で加えた。Phillips らの状態図によれば、 $\text{MgO}_{\text{ss}}$  と  $\text{MgO}_{\text{ss}}+\text{MgFe}_2\text{O}_4$  の境界線は  $1010^\circ\text{C}$  付近で温度軸に接する(以後、境界線端と表す)。Willshee らは 30mass%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  以下の高  $\text{MgO}$  領域の検討はしていない

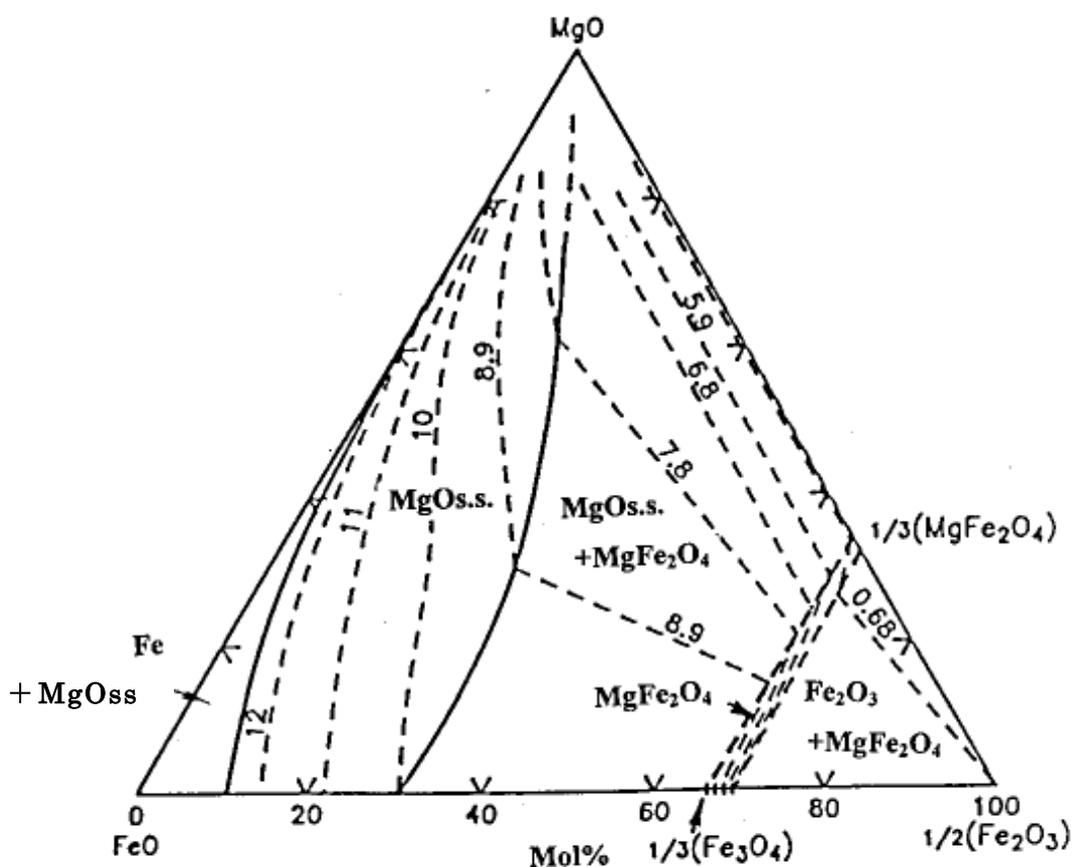


Fig. 6.2 Phase diagram of the system  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  at  $1160^\circ\text{C}$ .

Continuous lines show boundary lines, boundary line of un-decision is shown in broken line, and dashed lines are  $\text{O}_2$  isobars with numbers representing the negative logarithms of  $\text{O}_2$  partial pressure /  $10^{-1}\text{MPa}$ .

が、相境界がより高温側にある可能性を示唆した。Katsura らは 1160°C における MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 成分系状態図 (図 6.2) を、次に Speidel は 1300°C におけるこの系の状態図 (図 6.3) を発表した<sup>6),7)</sup>。図 6.2 と図 6.3 によれば, Wustite: FeO および Magnesiowustite: (Mg<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>)O には 2 価と 3 価の鉄イオンが混在し, それらの比率は酸素分圧に依存するが, 大気下ではそのほぼ全量が 3 価であることが分かる。したがって, (Mg<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>)O の表記において酸素の量を 1 とした場合, x + y は 1 より小さい値になる。以後, 本研究では Magnesiowustite: (Mg<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>)O を MgOss と表すことにする。図 6.2 と図 6.3 の高 MgO 領域における境界線はいずれも破線で示され, 確定していない。これは, 上記 3 成分系の境界線は酸素の等圧線の変化から決められたが, 高 MgO 領域では等圧線の変化がきわめて小さく, 境界線が正確に決定できないためである。しかし, これらの状態図の境

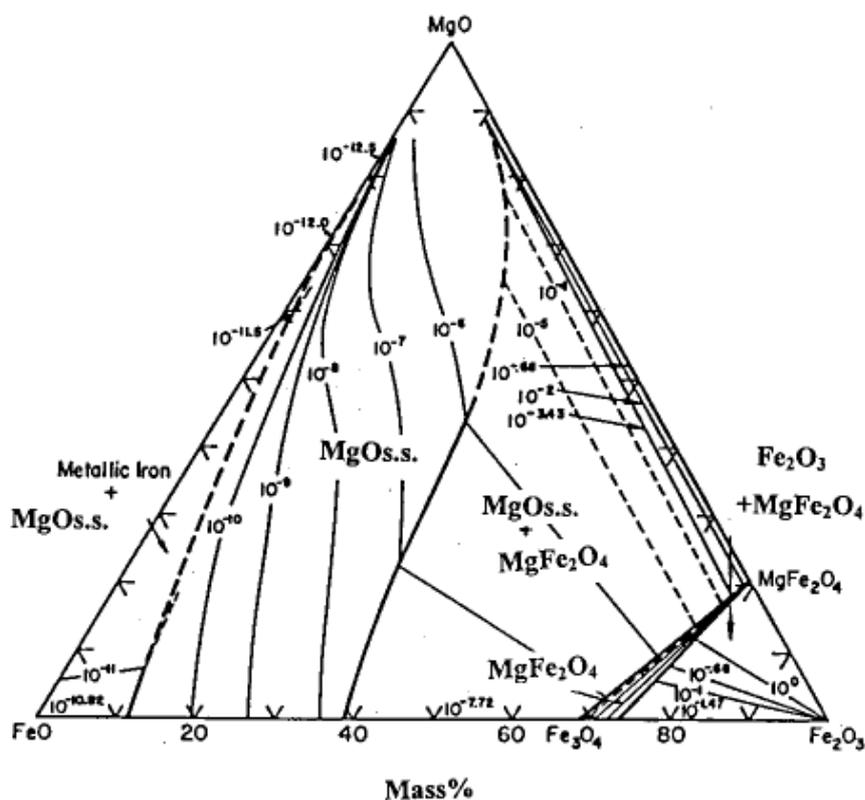


Fig. 6.3 Phase diagram of the system MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1300°C.

Though heavy continuous lines show boundary lines, boundary line of un-decision is shown in broken line. Light continuous lines show O<sub>2</sub> isobars with numbers of pressure /10<sup>-1</sup>MPa.

界線は 1160°Cでは 100% MgO 付近に、また、1300°Cでは MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 線の上に接する方向を示唆している。

Phillips らの研究は急冷法で得た試料を XRD で同定する方法で行なわれた。これに対して、高温 XRD は所定温度における材料の状態を直接評価するので、急冷法より正確な情報を得ることができる。また、Katsura らや Speidel の研究手法に比べて、一層正確に相の状態を知る手段である。さらに、相の状態ばかりでなく、高温下の格子定数を求めるのにも適している。本研究では、セメントロータリキルンの焼成帯に使用する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したマグネシアスピネルれんがの品質改善に資する目的で、キルン内の雰囲気を実験室に近似する酸素分圧と想定し、高温 XRD を用いて大気下、MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 成分系の Willshee らが検討しなかった 20mass%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以下の高 MgO 領域における相関係を精査した。その結果、上述の相に関係し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むマグネシアスピネルれんがの品質向上につながる有用な知見が得られた。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 試料の調製

出発原料として MgO (和光純薬工業製試薬、純度 99.9%) と  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III) (和光純薬工業製試薬、純度 99.9%) を使用し、表 6.1 に示す 3 種類の組成に調整し、試料 2 と 3 についてはボールミルを用いて 2 時間混合した後、それぞれ

Table 6.1. Chemical composition of specimens /mass %

Sample No.	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	100	-
2	95	5
3	80	20

れを直径 23 mm、厚さ 5 mm のサイズに一軸成形した。さらに、これらの成形体を電気炉で昇温速度 3°C/min で、1600°C に達してから 3 時間保持後、炉内放冷した。

### 6.2.2 高温 XRD 測定

高温 XRD 装置は理学電機製 RINT-2500 を用いた。測定温度は室温と

800~1100℃では 100℃間隔, 1100~1350℃ (試料 1 については 1300℃まで) では 50℃間隔とし, 試料 1 と 2 は昇温過程と冷却後の室温で, また, 試料 3 は昇温過程と降温過程のそれぞれの温度で測定した。昇降温速度は 15℃/min.で行い, 測定温度手前 20℃からは 2℃/min.に速度を下げ, 測定温度に達した 300 秒後から測定を行なった。この測定は, 管電圧 50 kV, 管電流 300 mA の条件で発生させた CuK $\alpha$  線をニッケルフィルタに通して使用し, Fixed Time 法で計数時間 2 秒, ステップ幅を各回折線の半価幅の 1/10 以下に設定して行われた。

X 線回折パターン処理のソフトウェア MDI JADE 5.0 を用いてデータ処理を行い, パターンの平滑化処理,  $K_{\alpha_1}/K_{\alpha_2}$  の比を 2 として  $\alpha_2$  線による回折ピークの除去およびバックグラウンドの除去処理を行なった後, 自動ピークサーチ機能を用いて回折ピーク位置を確定した。格子定数の計算には, MgO または MgOss に関しては (200), (220), (311), (222) の, また, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に関しては (422), (511), (533), (731) の各結晶面を使用した。

### 6.2.3 XPS 測定と SEM 観察

XPS 分析は島津製作所製 Kratos XSAM800pci を用い, 試料を出力 15 W (1.5 kV, 10 mA) で 1 分間の Ar<sup>+</sup>エッチングを行った後に測定した。X 線源には MgK $\alpha$  (15kV,10mA) を使用し, C1s (結合エネルギー 295 eV~280 eV), Fe2p (730 eV~700 eV) および Mg2p (60 eV~40 eV) の光電子スペクトルを得た。それぞれのスペクトルは 15 点の平滑化処理を施し, 帯電によるエネルギーシフトを C1s の結合エネルギーを 285.0 eV として補正した。

研磨した試料断面を走査型電子顕微鏡 (SEM;日立製作所製, S-3500N) を用いて観察した。

## 6.3 結果および考察

### 6.3.1 MgOss と MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成

調製したそれぞれの試料の室温における X 線回折図 (図 6.4) が示すように, 試料 1 では MgO が, 試料 2 と 3 では MgO と MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が, さらに, 試料 3 では試料台による Pt を含めてそれぞれ 3 種類のピークが含まれ, 下段にそれぞれのピーク位置を示した<sup>8)</sup>。

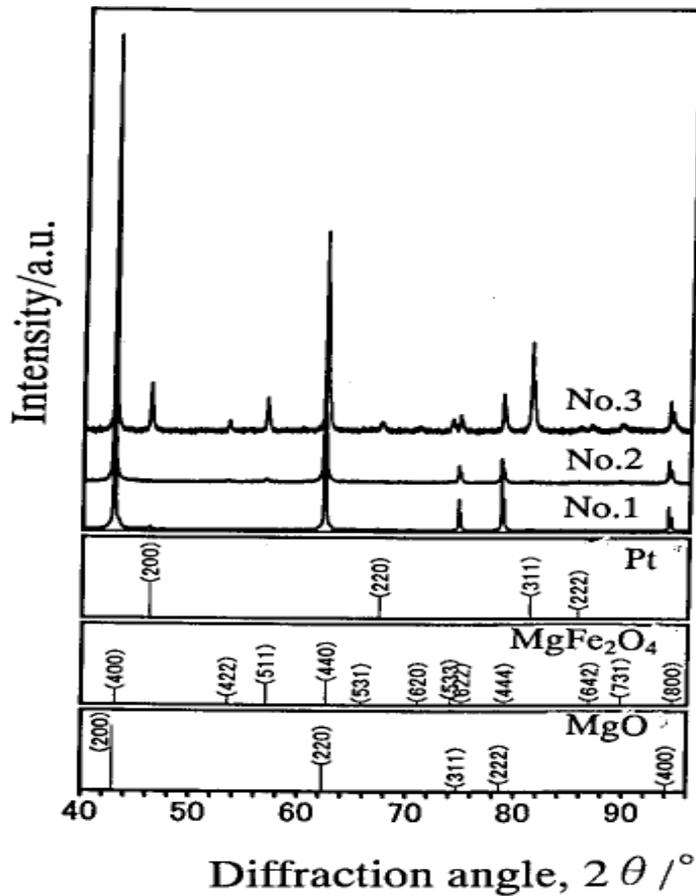
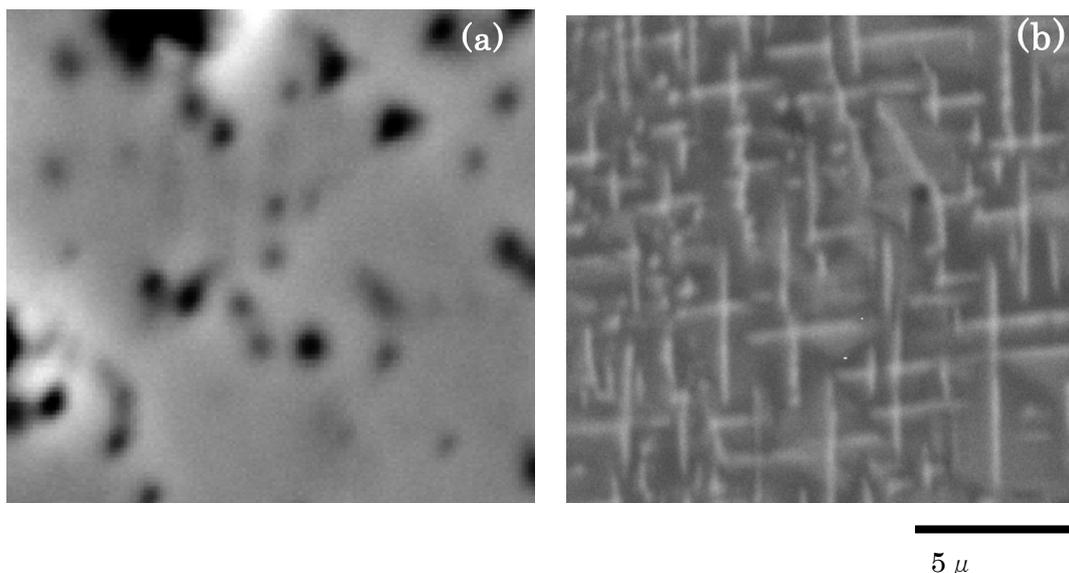


Fig. 6.4 XRD patterns at room temperature on sintered body of 3 composition of MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

3 kinds of peaks identified are individually shown, and Pt is based on sampling stage. Specimens are prepared by sintering at 1600°C for 3 h.

試料 1 は 1  $\mu$  m 前後の気孔を多く含む焼結体であるのに対して、試料 2 と 3 は気孔の少ない緻密な焼結体となり、MgOss から離溶析出した MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が不完全な升目状に MgO を囲んで分布する微構造であった(図 6.5)。

MgO は NaCl 型構造であるので回折ピーク数が少なく、しかも、全てがスピネル型構造の MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の回折位置に極めて近接する。MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> には単位格子内の酸素は 32 個あり、一方、MgO の単位格子内の酸素は 4 個であるので、例えば MgO (200) 面は MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (400) 面と、MgO (220) 面は MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (440) 面といずれも近接する関係になる<sup>9) 10)</sup>。



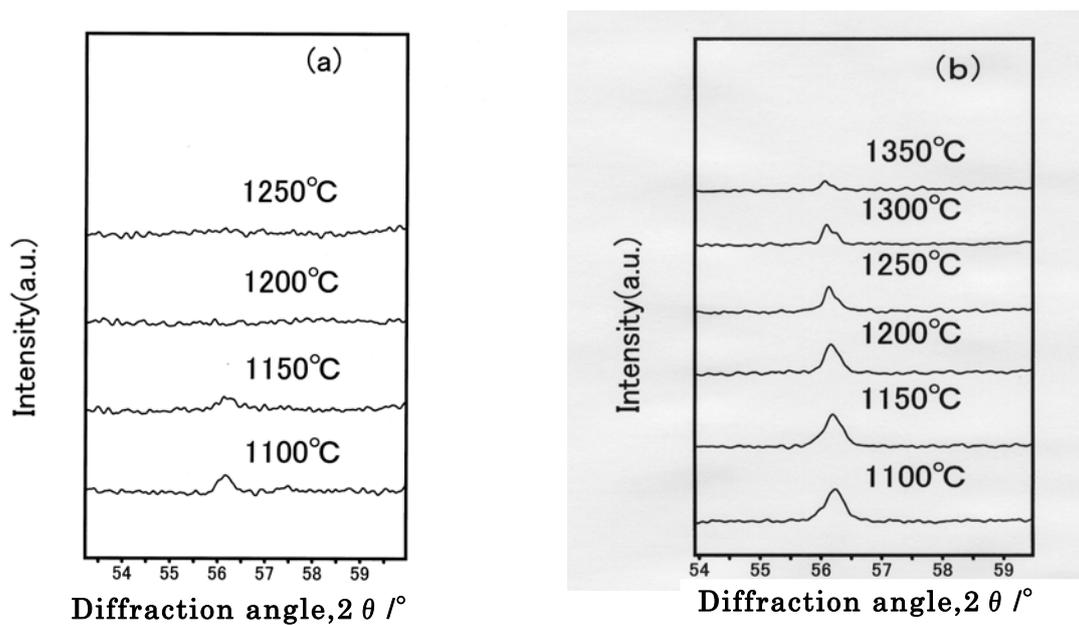
**Fig. 6.5 SEM photographs of polished specimens.**

**(a): sample No.1 including 100%MgO. The white part is the MgO, and the black parts are the pores. (b): sample No.3 including 20mass%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -80mass%MgO. MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> that are bright part, are distributed grating-like imperfect in MgO.**

高温領域では温度上昇とともに試料 2 と 3 に含まれる MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のピークが小さくなり、MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が MgOss に変化することを示した (図 6.6)。図 6.6(a)は試料 2 に含まれる MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の全量が MgOss となって消失する温度が 1150~1200°Cであることを示し、図 6.6(b)は 1350°C でなお MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の残存が確認されることを示す。これに対して、Phillips らの状態図は試料 2 に含まれる MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が消失する温度は 1120°C 付近であり、さらに、試料 3 が MgOss の単一相になる温度は 1280°C 付近であることを示す。

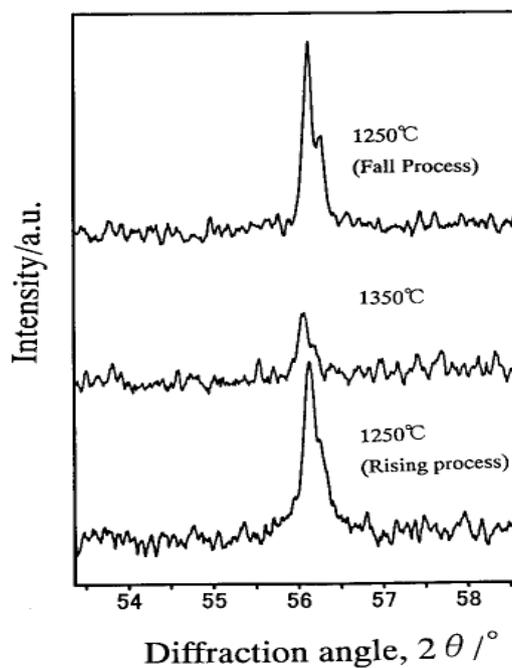
本研究の測定が平衡下で行われたことを確認するため、試料 3 の昇温過程と降温過程の回折図形を比較し、検討した (図 6.7)。MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (511) 面の回折ピークは 1250°C から 1350°C に移ると MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が MgOss に変化して小さくなり、その後、降温して 1250°C に戻ると MgOss から MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が離溶して元に近い大きさになるので、本研究は平衡下で行なわれたと見なすことができる。したがって、MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 成分系状態図の 5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以上における MgOss と MgOss+MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の相境界は、Phillips らの境界線より高温側にある。

試料 3 に含まれる MgO (または MgOss) と MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の X 線強度比から上記境界線の決定を試みると、昇温過程では 2 相のピークはいずれもブロードであっ



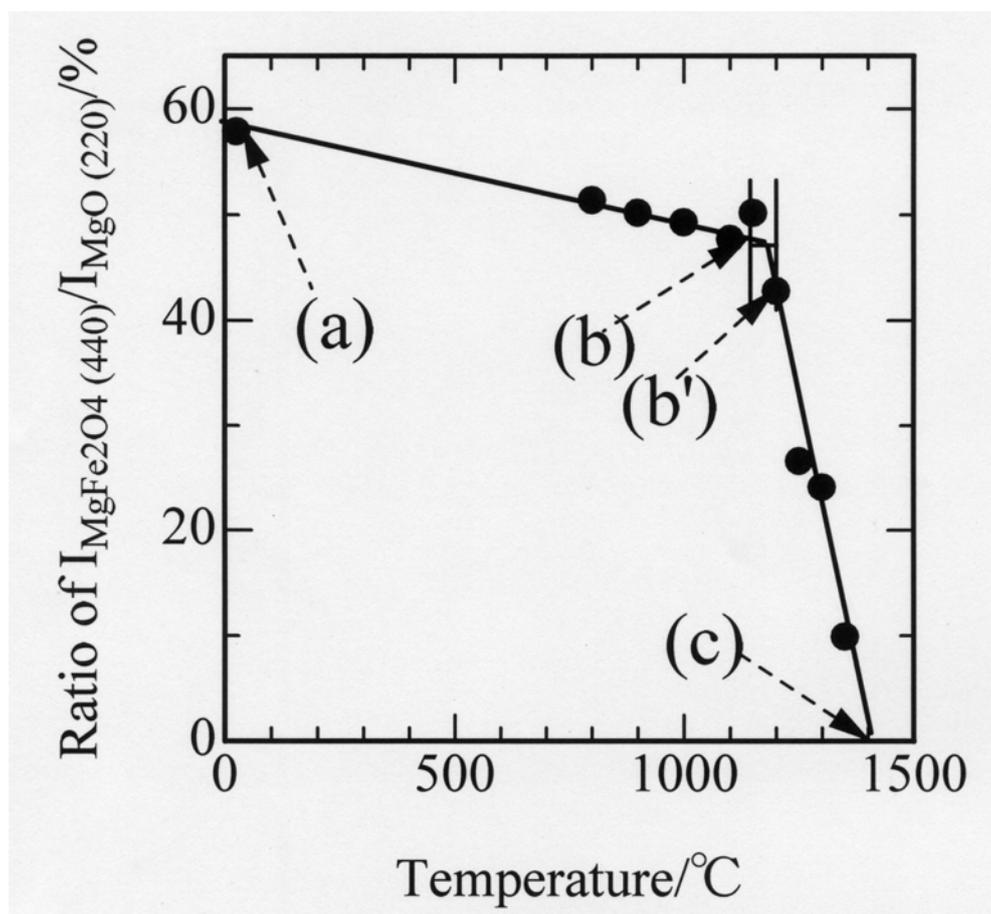
**Fig. 6.6 High temperature XRD diffraction patterns of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (511) in sample No. 2 and No.3.**

(a): patterns of sample No.2 containing 5mass% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -95mass%MgO. (b): patterns of sample No.3 containing 20mass% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -80mass%MgO.



**Fig. 6.7 XRD patterns of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (511) at 1250°C and 1350°C in sample No. 3.**

て部分的に重なり，それぞれの正確なピーク面積が求められず，X線強度比を正確に求めることができない。そこで，ピークがシャープな降温過程で，その重なりがほとんど認められなくなる高角側にあり，しかも，その比が大きい値となる MgO (220) 面と  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (440) 面を選び，それぞれのピーク面積から X線強度比を求めた (図 6.8)。室温から 1100°Cの間でこの面積比は直線的に少しずつ変化し，1150°Cから 1350°Cでは同じく直線的に大きな割合で変化する。後者の



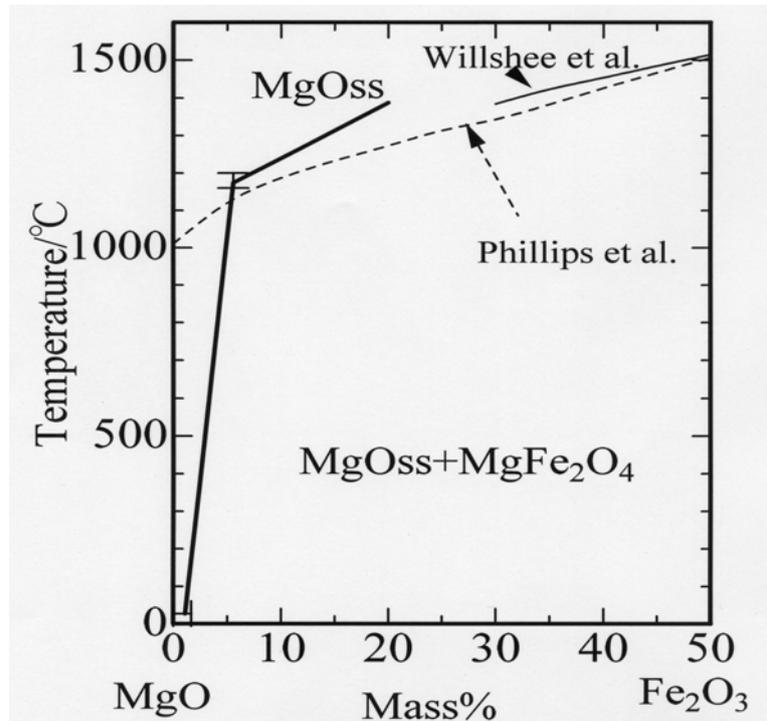
**Fig. 6.8 Ratio of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (440) X-ray diffraction peak area for MgO (220) peak area in sample No. 3.**

(a): position of room temperature, (b): position in proportion to 1150°C, (b'): position in proportion to 1200°C, and (c): position where ratio in extrapolating correlation equation of high-temperature part becomes 0.

変化を 1 次相関式で表し，それを外挿して面積比が 0 になる温度，すなわち，20 mass%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が固溶する温度である図 6.8 の (c) を求めると 1405°Cとなる。次に，図 6.6 に示される 5 mass%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が MgO へ固溶を完了する温度 (1150~

1200℃)は図 6.8 の (b) と(b')の間になるが、これと (c) の間を 20 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と 5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の差 (15 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) で配分し、これを外挿すると室温(a)における固容量は最大 2.0 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となる。以上のように、高 MgO 領域における本研究の相境界は Phillips らのそれと異なるので、その状態図を図 6.9 に示した。

本研究は大気下 (P<sub>o<sub>2</sub></sub>=0.068 MPa) で行なったが、これを 0.1 MPa の酸素分圧と見なせば、図 6.9 の 2 成分系状態図を 1160℃と 1300℃で切った線上の組成は、Katsura らと Speidel のそれぞれの 3 成分系状態図における MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 線上に投影できる。本研究の 1160℃における相境界の組成は 5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-95



**Fig. 6.9 Phase boundary of MgOss and MgOss+MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in high MgO region of the system MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Solid line on 80mass% MgO above part is boundary line in this study. For the comparison, boundary lines of Phillips et al. and Willshee et al. are shown in broken line and light continuous line.

mass% MgO, 1300℃におけるそれは 13 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-87 mass% MgO であり、これらは図 6.2 および図 6.3 における未確定の境界線端に相当する。

### 6.3.2 格子定数の変化

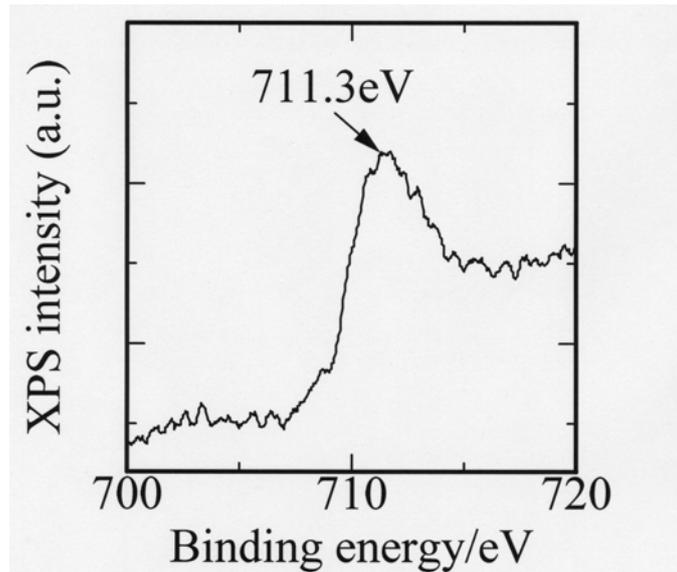
MgOss と MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶状態をさらに検討するため、MgOss と MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, それに、基準物質として MgO の格子定数を求めた (表 6.2)。1350°Cにおける MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は回折強度が低く、その位置を正確に決定できないために除外した。本研究に関係する 6 配位のイオン半径を表 6.3 に示したが、Fe イオンの半径は原子価や電子スピン状態により異なり、また、Fe<sup>3+</sup>が MgO に固溶するときには電荷バランスのために Fe<sup>3+</sup>の半数の空孔を生じるので、MgOss の格子定数は複雑に変化することになる<sup>10),11),12)</sup>。これを考慮すると、MgO および Fe イオンを固溶した MgOss の格子定数は、MgOss (低スピン Fe<sup>3+</sup>) < MgOss (高スピン Fe<sup>3+</sup> または低スピン Fe<sup>2+</sup>) < MgO < MgOss (高スピン Fe<sup>2+</sup>)になる。

**Table 6.2 Lattice constants at each temperature of MgO or MgOss and MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /10<sup>-1</sup>nm**

Sample No.	1		2		3	
	MgO or MgOss				MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Phase	Temperature rising			Temp.-fall	Temp.rising	Temp.-fall
Condition	Temperature rising			Temp.-fall	Temp.rising	Temp.-fall
25/□	4.2110	4.2107	4.2109	4.2115	8.3918	8.3811
800	4.2541	4.2525	4.2528	4.2534	8.4630	8.4622
900	4.2606	4.2586	4.2586	4.2600	8.4796	8.4629
1000	4.2671	4.2654	4.2651	4.2658	8.4913	8.4747
1100	4.2738	4.2726	4.2718	4.2718	8.5069	8.4852
1150	4.2773	4.2758	4.2748	4.2749	8.4922	8.4905
1200	4.2808	4.2792	4.2781	4.2784	8.4945	8.4948
1250	4.2844	4.2826	4.2814	4.2816	8.4976	8.5000
1300	4.2888	4.2859	4.2842	4.2854	8.5015	8.5038
1350		4.2893	4.2889	4.2889		
25(after cooling)	4.2106	4.2089				

**Table 6.3 Ionic radii in 6 configurations related to system MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shown by Shannon et al. /10<sup>-1</sup>nm**

	O <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Low spin	1.26	0.75	0.69	0.86
High spin	-	0.92	0.79	-



**Fig. 6.10 Fe2p binding energy by XPS analysis of sample No. 3 containing 20mass%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -80mass%MgO.**

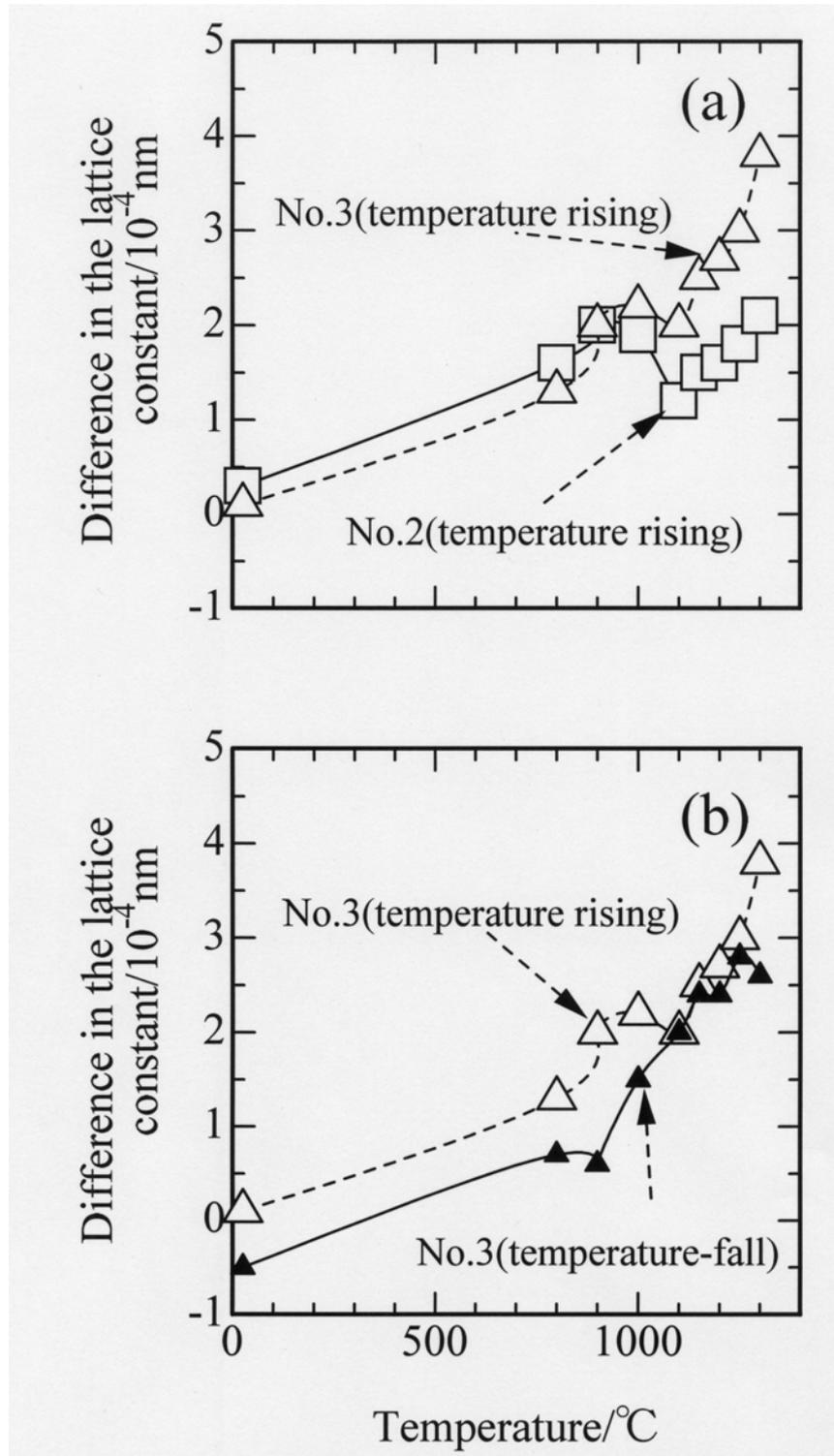
試料 3 の XRD 測定を始めるときの Fe 原子の状態は XPS 分析によれば，Fe2p の結合エネルギーは 711.3 eV であり，3 価であることが示された (図 6.10)<sup>13)</sup>。また，焼成後，30 日以上が経過した試料 2 と 3 の磁性は弱かったが，これらを 1300℃まで再加熱して室温まで放冷した直後には強い磁性を示した。この磁性は MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Fe イオンによるものとみなすことができ，低スピン状態より高スピン状態の方が強い磁性を示すことが知られている<sup>14),15)</sup>。したがって，XRD 測定前の試料 2 と 3 における Fe<sup>3+</sup>は低スピン状態であるが，測定直後では高スピン状態が多く存在したと考えることができる。

MgO の格子定数と温度の関係は表 2 から，相関式の係数を(1)式のように表すことができ，Taylor が示した同じ相関式( $Y=10.3 \times 10^{-9} X^2 + 4.8 \times 10^{-5} X + 4.2100$ )とは  $10^{-5} \text{nm}$  の誤差範囲で一致した<sup>16)</sup>。また，(1)式の相関係数は 1 であるのに対して，試料 2 と 3 の MgO<sub>ss</sub> のそれは 0.999 であり，Fe イオンの状態変化の影響を考慮することができる。この詳細を検討するため，MgO(試料 1)と MgO<sub>ss</sub>

$$Y=9.3 \times 10^{-9} X^2 + 4.8 \times 10^{-5} X + 4.2098 \quad (1)$$

**Y: Lattice constant /10<sup>-1</sup>nm, X: Temperature /°C**

(試料 2 と 3) との格子定数の差の変化を図 6.11 に示した。図 6.11 (a) は昇温過程における試料 2 と 3 の格子定数変化を示すが，室温におけるそれぞれの値



**Fig. 6.11 Relationship between temperature and difference of lattice constants in MgO of sample No.1 and MgOss of sample No.2 and No.3.**

Comparison of sample No. 3 and sample No. 2 under elevated temperature is shown in (a). Comparison of elevated temperature process and temperature-fall process in sample No.3 is shown in (b).

は 0 に近いもののプラスであり、それ以上では明確にプラスである。また、1100°C でそれぞれの値が低下し、それ以上の温度では試料 2 の値より試料 3 のそれが大きくなり、さらに、その差が少しずつ拡大しながら温度上昇と共に値が大きくなる。このように、MgO と MgOss の格子定数の差がプラスであり、しかも、1100°C において Fe イオンが状態変化できるのは、室温から 1000°C の間では低スピン状態の Fe<sup>3+</sup>であり、1100°C 以上では高スピン状態の Fe<sup>3+</sup>か、あるいは低スピン状態の Fe<sup>2+</sup>のいずれかに限られる。図 6.11(b) は試料 3 における昇温過程と降温過程の格子定数変化を示す。昇温過程の 1100°C で Fe イオンは状態変化するが、降温過程ではこの変化が無く、ほぼ連続的に小さい値になるので、この高温状態は室温まで持続されているとみなすことができる。1100°C 付近の格子定数変化が Fe<sup>3+</sup>の低スピン状態から高スピン状態への変化によりもたらされたとする、この Fe イオンの状態は Katsura らや Speidel が示した大気下における電荷 (Fe<sup>3+</sup>) と同じであり、また、本研究で確認された加熱後、室温まで冷却した試料が強い磁性を示す高スピン状態を裏付けている。一方、格子定数変化が低スピン状態の Fe<sup>2+</sup>への変化によりもたらされたとする、Katsura らや、Speidel の研究と相違し、冷却後に強い磁性を示したことも整合しない。したがって、昇温過程の 1100°C 付近における格子定数変化は Fe<sup>3+</sup>の低スピン状態から高スピン状態への変化に対応していることが分かる。

この Fe<sup>3+</sup>の低スピン状態と高スピン状態との間の変化は降温過程では現れないので、高スピン状態から低スピン状態への変化は極めて緩慢であるとみなすことができるが、それは、本研究における 1100°C 付近以下における相状態が準安定相であることを意味する。

図 6.11 において、昇温過程の 1100°C 以上で試料 2 の値より試料 3 の値が大きくなり、しかも、温度と共にその差が拡大するのは、試料 2 では MgOss 中の Fe<sup>3+</sup>量が 5mass% 以上にはならないのに対して試料 3 ではさらに増え続けるためである。

表 6.2 に示す MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の格子定数は 10<sup>-4</sup> nm のオーダーではばらつき、MgOss のそれより精度が 1 桁劣るが、それは Fe イオンを多く含むことによりスピン状態変化の影響が大きく現れるのに加えて、回折ピークが小さいためにその位置の決定が精度よくできないためである。理論組成の MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の格子定数は 8.3876

$\times 10^{-1}$  nm であるが，試料 3 における室温（加熱前と冷却後）の  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  の格子定数は理論組成のそれよりそれぞれ  $7.2 \times 10^{-4}$  nm と  $1.6 \times 10^{-4}$  nm 大きい値であり，格子が拡大していると推定できる<sup>8)</sup>。この原因は，図 6.1 では少量の  $\text{MgO}$  を固溶した  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  が安定相として示されているので，この固溶のためであると考えることができる。

### 6.3.3 結晶格子の歪

$\text{MgO}_{\text{ss}}$  の回折図形が  $\text{MgO}$  のそれに比べてブロードな傾向を示すので，試料 1 と 3 の  $\text{MgO}$  (220) 面の半価幅および試料 3 の  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (440) 面の半価幅を求めた（図 6.12）。図 6.12(a) では， $\text{MgO}$ （試料 1）の半価幅は温度に関係なく 0.11 rad であるのに対して，試料 3 の昇温過程における  $\text{MgO}_{\text{ss}}$  の半価幅は全温度で試料 1 よりやや大きく，しかも，1100°C から 1150°C で著しく大きい値を示した。(b) では，昇温過程の  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  の半価幅は 1100°C で著しく大きい値を示すが，降温過程の同じ温度ではそれが無く，さらに，それ以下の温度では昇温過程よりやや小さい値であることが分かる。

回折ピークのブロードニングの原因は結晶子サイズあるいは格子歪によるとされているので，そのいずれによるかを検討するため Hall の式 (2) の適用を試

$$\beta \cos \theta / \lambda = 2 \eta (\sin \theta / \lambda) + (1 / \epsilon) \quad (2)$$

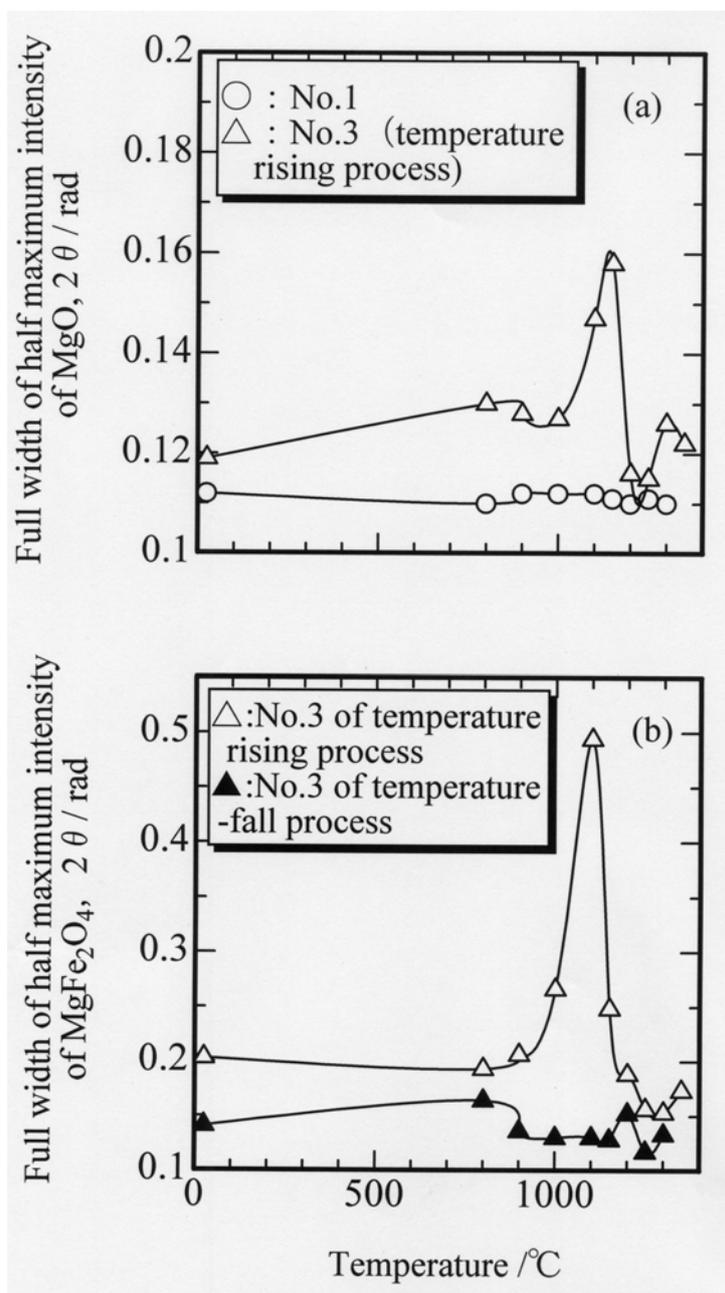
$\lambda$  : X-ray wavelength/ nm,  $\beta$  : Diffraction peak width/ rad,  $\theta$  : Bragg's angle,

$2 \eta$  : Lattice distortion,  $\epsilon$  : Crystallite size

みた<sup>17)</sup>。試料 1 の結晶子サイズは 100 nm を大幅に上回るため， $\beta \cos \theta$  が 0 となり解が得られなかった。また試料 3 に含まれる  $\text{MgO}_{\text{ss}}$  と  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  の結晶子サイズは，室温を除いてその値がマイナスになり，式に適合しなかったため，試料 3 の室温のみの結晶子サイズと格子歪を表 6.4 に示した。結晶子サイズはなお (2) 式の適用範囲とされる 100 nm を越えているので，ブロードニングは微細な結晶子サイズによりもたらされたものではない。また，2 相の格子歪はともに加熱前より冷却後の方が小さく，半価幅の大小関係と同じなので，ブロードニングは格子歪によることが分かる。

図 6.12 において，試料 3 に含まれる  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  の半価幅の変化が  $\text{MgO}_{\text{ss}}$  のその約 8 倍であるのは，その原因が Fe イオンにあることを示唆している。また，2 相の著しい半価幅の変化はともに 1100°C 付近で生じるが，この温度は  $\text{Fe}^{3+}$  が

低スピン状態から高スピン状態に変化する温度と同じである。さらに、昇温過程で現れる 1100°C 付近の変化が、降温過程で認められないのも  $\text{Fe}^{3+}$  の挙動と類似している。これらから、昇温過程における 1100°C 付近では、低スピン状態と高



**Fig. 6.12 Relationship between temperature and full width of half maximum intensity of MgO (220) and MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (440) in sample No.1 and No.3.**

Comparison of MgO of sample No. 1 and MgOss of sample No. 3 in elevated temperature process is shown in (a). Comparison of elevated temperature process and temperature-fall process on MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in sample No.3 is shown in (b).

**Table 6.4. Crystallite size and crystal strain at room temperature of sample No.3.**

Sample	No. 3			
	MgO		MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Phase	Before heating	After cooling	Before heating	After cooling
Size of crystallite/ nm	217.2	224.2	204.8	255.6
Crystal strain/ %	0.0443	0.0045	0.1119	0.0302

スピン状態の Fe<sup>3+</sup>が混在するために半価幅が著しく大きくなると考えることができる。また、(a) の全温度域において、MgO<sub>ss</sub> (試料 3) の半価幅が MgO (試料 1) のそれより大きいのは、イオン半径の小さい Fe<sup>3+</sup>と空孔の存在により結晶格子が歪むためであるとみなすことができる。また、(b) の 1150°C以下において、半価幅が昇温過程より降温過程の方が小さいのは、MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では低スピン状態の Fe<sup>3+</sup>である方が高スピン状態のその場合より格子歪が大きくなるためとみなすことができるが、より詳細の検討が必要である。

#### 6.4 結論

セメントロータリキルン焼成帯用塩基性れんがとしてマグネシアクロムれんがに代わって Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したマグネシアスピネルれんがが注目されている。このれんがに深く関係する MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2成分系における 20mass%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以下の高 MgO 領域の相関係を、大気下で主として高温 XRD を用いて精査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) Phillips らの 2 成分系状態図では 1010°C 付近で MgO<sub>ss</sub> から Fe イオンが完全に離溶して MgO となるが、本研究では室温においてなお MgO<sub>ss</sub> が存在した。また、5~20mass%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が固溶する温度は Phillips らのそれより高温側であった。
- (2) 大気下を 0.1MPa の酸素分圧と見なし、Katsura らおよび Speidel の MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 成分系状態図の MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成線上における未確定であった MgO<sub>ss</sub> と MgO<sub>ss</sub>+MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の境界線端の値を示した。
- (3) MgO<sub>ss</sub> の格子定数は温度、Fe<sup>3+</sup>の固溶量に加えてその電子スピン状態により変化した。また、MgO に Fe<sup>3+</sup>が固溶することにより広範な温度域で格子歪が生じた。さらに、MgO<sub>ss</sub> と MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の格子歪は Fe<sup>3+</sup>が低スピン状

態から高スピン状態に変化するとき著しく大きくなった。

- (4) 本研究の高温 XRD 測定において昇温過程の 1100°C 付近で、 $\text{Fe}^{3+}$  は低スピン状態から高スピン状態へ変化した。冷却過程でこの逆変化は現れなかった。そこで、この逆変化は極めて緩慢に進行し、本研究の 2 成分系は 1100°C 付近以下で準安定相であるとみなすことができる。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加したマグネシアスピネルれんがにおいて、Phillips らの 2 成分系状態図によれば、キルン内温度の変動に伴って、れんが組織に急激な相変化と相分離が生じ、それによる品質劣化の懸念があったが、本研究の結果から、セメントロータリキルンにおいてれんがが  $\text{MgO}$  単一相として存在し、品質を維持する条件を明らかにすることができた。

## 参考文献

- 1) The Technical Association of Refractories, Japan, "Refractories handbook," New Ginza Bldg. 7-3-13 Ginza, Chuo-ku, Tokyo (1998) pp.161–164.
- 2) Tsuchiya, Y., Tanemura, F., Honda, T. and Kajita, Y., *Taikabutsu*, Vol.42, pp. 218–220 (1990) [in Japanese].
- 3) Suezawa, T., Tokunaga, K. and Tsuchiya, Y., *Taikabutsu*, Vol.54, pp.364–365 (2002) [in Japanese].
- 4) Bert Phillips, Shigeyuki Somiya, and Arnulf Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.44, 167–169 (1961).
- 5) Willishee, J.C. and White, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, Vol.66, pp.548–551 (1967).
- 6) The American Ceramic Society, INC, "Phase Diagrams for Ceramists Vol.4," 757 Brooksedge Plaza Drive, Westerville, Ohio 43081-2821, (1987) pp.323–324.
- 7) Speidel, D.H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.50, pp.245–248 (1967).
- 8) International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction Files,  $\text{MgO}$ : No. 45-0946,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ : No. 17-0464, Pt: No.04-0802.
- 9) Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlmann, D, R, "Introduction to

- Ceramics 2nd ed.," John Wiley & Sons, New York (1975) pp.61–66.
- 10) Akira Yamaguchi, "Advance and prospect of refractories in the steel industry," ed. by The Steel Institutes of Japan, Tokyo, (1983) pp.37–65[in Japanese].
  - 11) Shannon, R.D. and Prewitt, C.T. : *Acta.Cryst.* Vol.**B25**, pp.925–946 (1969).
  - 12) A.F.Wells, "Structual Inorganic Chemistry 4nd ed.", Clarendon Press, Oxford (1975) pp.230–285.
  - 13) Briggs,D.,Seah,M.P., "Practical Surface Analysis,2nd ed. vol.1," John Willey and Sons Ltd., Chichester England (1996) pp.595–634.
  - 14) Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlmann, D, R, "Introduction to Ceramics 2nd ed.," John Wiley & Sons, New York (1975) pp.991–998.
  - 15) Okamoto and S.,Kon,K., "Magunetoseramikusu," Ed.by Yamaguti,T. and Yanagida,.A, Gihoudousyuppan, (1985) pp.26–34 (ISBN4-7655-0364-X C3343) [in Japanese].
  - 16) D.Taylor, *British Ceram.Trans.J.*, Vol.**83**, pp.5–9 (1984)
  - 17) Hall,W.H., *J.Imst.*, Vol.**75**, pp.1127–1130 (1950).

## 第7章 総括

本論文はセメント製造に用いる耐火れんがの中で、その使用条件が最も過酷なロータリキルンの高温帯に使用する塩基性れんがに関し、近年のセメント製造の諸条件に 대응するため、マグネシアスピネルれんがを改質して新しい塩基性れんがを開発するための研究を取りまとめて構成する。

第1章は本研究の目的を明らかにするための序論であり、セメントとセメント製造設備、および、そこに適応する耐火れんがの条件や実状の概要を明らかにした。さらにその上で、セメントロータリキルン用塩基性れんがが克服すべき最も大きな課題は環境保全の観点からマグネシアクロムれんがからクロムフリーれんがに置き替えることであることを示し、本研究の目的を明らかにした。

第2章はセメントロータリキルンの高温帯である焼成帯と脱着帯における塩基性れんがの損傷および損耗機構を研究した。ロータリキルンは回転して操業するため、そこに使用される耐火れんがに機械的応力が作用するが、この応力はそのほかの原因によるれんがの損傷に複合的に作用して損耗を進める。焼成帯ではセメントコーティングが形成し、れんがを保護するが、それは剥離するときがあり、そのときにスポーリングやセメント材料との化学反応による溶融により損耗が生じるなどが明らかになり、焼成帯に使用するれんがにはセメントコーティングが安定する機能が必要であることが明らかになった。脱着帯では、マグネシアスピネルれんがが、その使用とともにその高温部分が強度を失い、そこに機械的応力が作用して亀裂を生じ、さらに、損耗することが分かった。

第3章は塩基性れんがのキルン内ガスとの反応による損傷を研究した。セメント製造では、硫黄酸化物や塩素が化合物を作りそれがれんが内に侵入すると共に、直接れんがと反応してそれを損傷するが、れんがと反応する主成分は硫黄酸化物である。れんがに侵入する  $\text{KCl}$  や  $\text{K}_2\text{SO}_4$  などはれんがと硫黄酸化物が反応して生成した  $\text{MgSO}_4$  や  $\text{CaSO}_4$  と共融してれんがの低温部まで侵入するが、その凝縮相はれんがの強度を発現する。一方、それらが存在しなくなった部分のれんが強度は低下し、さらに、外部応力により損耗する。塩基性れんがを構成する化合物の全ては硫黄酸化物との反応を避けることはできないが、れんがを構成する化合物を選択したり、その組織の状態を制御することにより、その影響を軽減できる

可能性を明らかにした。

第 4 章はセメントロータリキルンに使用した塩基性れんがの間に挿入した目地鉄板の損耗機構と、それが関与した塩基性れんがの損傷とその対策を研究した。目地鉄板はセメントキルンの操業下で硫黄酸化物や  $O_2$  と反応して熔融し、れんがへ浸透するため、れんがとれんがおよび残存する目地鉄板の間に空隙が生じるが、その空隙位置にあるれんがには外部応力により亀裂が生じて損傷する。この亀裂は隙間の幅が大きいほど、そして、長さが大きいほど生じやすいが 0.2mm まで隙間の幅を小さくした場合は隙間が無い場合と差がないことが分かった。さらに、0.2mm の厚さの目地鉄板を実用した結果、使用後れんがの残存厚さが従来技術の 1.0~1.6mm の厚さの目地鉄板に比較して、れんがの損傷が大きく軽減もしくは解決されることが明らかになった。

第 5 章は焼成帯に適した品質のマグネシアスピネルれんがを開発するため、焼成帯で優れた耐用を示すマグネシアクロムれんがが含む成分をマグネシアスピネルれんがに添加してその品質を精査した。その中の  $Fe_2O_3$  を添加したマグネシアスピネル焼結体は焼結時の容積安定性などの耐火れんがの生産に適した性質を示す上、温度変動下でその容積安定性に優れて、強度の低下が小さく、また、セメント材料が付着しやすい性質を示し、セメントロータリキルンの焼成帯ばかりでなく、脱着帯にも適応する期待ができることが明らかになった。

第 6 章は  $Fe_2O_3$  を含むセメントロータリキルン用耐火物の開発のために 80 mass%MgO-20mass% $Fe_2O_3$  焼結体について研究した。2 成分系では MgOss と  $MgFe_2O_4$  の 2 相があり、従来のその状態図では MgOss は高温でのみ存在したが、本研究により室温でなお存在することが分かった。その結果、マグネシアスピネルれんがに  $Fe_2O_3$  を添加するとき、2 相が温度変化にかかわらず安定して存在するその量は約 5mass%  $Fe_2O_3$  以下であることが明らかになった。

本研究によりセメントロータリキルンの焼成帯に適応するクロムフリーれんがとして  $Fe_2O_3$  を含むマグネシアスピネルれんがが有望であることを明らかにしたが、MgO -  $Al_2O_3$  -  $Fe_2O_3$  系の 3 成分を主成分としたマグネシアスピネルれんがの品質が 50 年を超える実績の中で改良を重ねた現在のマグネシアクロムれんがのそれを凌駕するには、例えば 3 成分を組み合わせた新原料の開発やその組み合わせた時のれんがの品質評価など、なお多くの研究の積み重ねが必要である。

## 発 表 論 文

### (A) 学位論文を構成する論文

- [1] セメント焼成ロータリーキルンに使用した塩基性れんがの目地鉄板の溶失  
本多 徹, 山口明良  
耐火物, Vol.40 pp.326-331(1988)  
第 4 章
- [2] セメントキルン用耐火物の化学的損傷  
本多 徹  
耐火物, Vol.44 pp.310-316(1992)  
第 2 章, 第 4 章, 第 5 章
- [3] 石灰焼成炉用耐火物の基礎  
本多 徹, 梶田吉晴  
無機マテリアル学会論文誌, Vol.7 pp.734-741(2000)  
第 1 章, 第 2 章
- [4] セメントロータリーキルンの操業下におけるオーバリティー  
末沢匡司, 清水敏則, 中嶋英一, 本多 徹  
耐火物, Vol.54 pp.7-14(2002)  
第 2 章
- [5] Examine the types of bricks required for waste-fuelled kilns.  
Fumihito Ozeki, Kozo Tokunaga, Hisao Kozuka, Yoshiharu Kajita, and  
Toru Honda,  
World Cement, Vol.33 pp.69-78(2002)  
第 1 章, 第 3 章
- [6] MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 成分系の高 MgO 領域における MgO<sub>ss</sub> と MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の 2 相共存  
本多 徹, 金子正治  
日本セラミックス協会学術論文誌 Vol.111 pp.841-847(2003)  
第 6 章
- [7] Damages of refractory bricks in cement rotary kiln  
Toru Honda, Hisao Kozuka, Yoshiki Tsuchiya, Yoshio Mizuno, Kozo

Tokunaga, Shigetoshi Ota

J. Ceram. Soc. Jpn

第 2 章, 第 3 章, 第 4 章

(B) その他の論文

[1] 熱力学・応用編[X], セメント焼成ロータリキルンに使用したドロマイトレんがの変質

本多 徹

耐火物 Vol.40 pp.507-511(1998)

[2] 「耐火物の基礎科学：構成成分の結晶化学と物性」 カルシア(CaO) その 2 (応用)

本多 徹

耐火物 Vol.46 pp.39-46(1994)

[3] セメントキルン用耐火物の評価技術

本多 徹, 太田滋俊

耐火物 Vol.49 pp.236-245(1997)

(C) 口頭発表

[1] セメントロータリキルン用燃料中の硫黄の増加に対応する塩基性れんが耐火物技術協会第 16 回セメント用耐火物研究会, 2000 年 11 月, 報告集 pp. 17-25

徳永浩三, 土屋芳樹, 水野好朗, 本多 徹

[2] セメントロータリキルン仮焼帯用耐火物

耐火物技術協会第 17 回セメント用耐火物研究会, 2001 年 5 月, 報告集 pp. 1-11

稲葉邦明, 徳永浩三, 水野好朗, 土屋芳樹, 本多 徹

[3] セメントロータリキルンのクロムフリーライニング

耐火物技術協会第 17 回セメント用耐火物研究会, 2001 年 5 月, 報告集 pp. 75-86

水野好朗, 徳永浩三, 土屋芳樹, 本多 徹

[4] Study on refractories affected by utilization of leaping wastes in cement rotary kiln

Unified international technical conference on refractories, November 2001, Cancun, QR MEXICO, Proceeding pp. 669–684

Fumihito Ozeki, Kozo Tokunaga, Yoshiharu Kajita, and Toru Honda

[5] Damages of basic refractories in cement rotary kilns (Invited lecture)

PacRim5, Nagoya Jpn, September 2003

Toru Honda, Shigetoshi Ota, Hisao Kozuka, Yoshiki Tsuchiya, Yoshio Mizuno, and Kozo Tokunaga

## 謝 辞

本研究は静岡大学大学院理工学研究科博士後期課程において行ったものです。研究の全般にわたり終始ご指導とご鞭撻を賜りました金子正治教授に深く感謝申し上げます。そして、本論文をまとめるに当たり、ご議論とご教示を賜りました上野晃史教授，藤波達雄教授，鈴木久男助教授，村上健司助教授にも心より感謝申し上げます。また，論文のご校閲と研究のご援助を賜りました名古屋工業大学山口明良教授に厚くお礼申し上げます。

名古屋工業大学橋本 忍助教授には高温 X 線回折、また静岡県富士工業技術センター杉山 治博士には XPS 分析という本研究を遂行するときに不可欠な測定に関してご協力とご助言をそれぞれいただきました。本当にありがとうございます。

静岡大学工学部奥谷昌之講師、G.R.A. Kumara 博士，B. Onwana Agyeman 博士を始め、金子研究室の皆様にもいろいろお世話になりました。

最後に、本研究の遂行をお認め下さり、常に激励賜りました美濃窯業株式会社取締役会長太田善造博士，取締役社長太田滋俊博士をはじめ，ご鞭撻とご協力を頂いた皆様に心から感謝いたします。