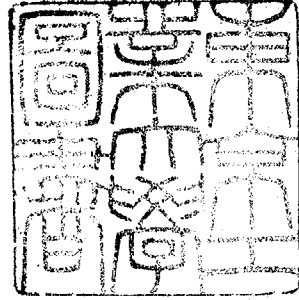


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	マグネシアの高温クリープに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	安田榮一
Author(English)	EIICHI YASUDA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第443号, 授与年月日:1971年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田賀井秀夫
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第443号, Conferred date:1971/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

# マグネシアの高温クリープに関する研究



指導教官 教授 田賀井秀夫

昭和46年 3月

安田 菜一

東京工業 大学	297537
------------	--------

# 「マグネシアの高温クリープに関する研究」

## 目次

	ページ
第1章 緒論	
第1節 マグネシア耐火物の概要	1
第2節 研究目的及び方針	7
第2章 多結晶体 MgO の高温荷重下の粒成長に関する研究	
第1節 序論	10
第2節 粒成長に関する既往の研究	11
第3節 実験方法	19
第4節 実験結果	22
第5節 考察	35
第6節 まとめ	39
第3章 マグネシア多結晶体の配向性について	
第1節 序論	40
第2節 配向性に関する既往の研究	42
第3節 実験方法	43
第4節 実験結果	45
第5節 考察	53
第6節 まとめ	56

第4章	電気伝導測定によるクリープ因子の推定	
第1節	序論	57
第2節	既往の研究	58
第3節	実験方法	61
第4節	実験結果	62
第5節	考察	70
第6節	まとめ	73
第5章	マグネシア多結晶体の高温クリープ	
第1節	序論	74
第2節	クリープに関する既往の研究	77
第3節	測定方法	87
第4節	測定結果	94
第5節	考察	124
第6節	まとめ	131
第6章	総括	132
	謝辞	139
	参考文献	140

## 第1章 緒論

### 第1節 マグネシア耐火物の概要

鋼を作るには銑鉄及びクズ鉄を主原料として、平炉・転炉あるいは電気炉が使用される。歴史的には1855年 H. Bessemer (イギリス) が酸性転炉法を發明して鋼の大量迅速精練の口火を切った。自來製鉄技術の決定的な進歩は全てイギリスに於いて行われた。鉄の価格については、例えば1855年と1880年の1/4世紀の間に鉄鋼の価格も1/4に下がった。ついで1877年に S. G. Thomas (イギリス) が塩基性転炉法を發明した。1864年に Siemens 兄弟 (ドイツ) が平炉を發明し後に Martine 兄弟 (フランス) がこれを銑鉄にクズ鉄を配合するように改良した。

酸性転炉は  $\text{SiO}_2$  分の高い酸性の耐火物で内張りした炉で、燐や硫黄等を除去出来るという欠点がある。これに対して塩基性転炉ではドロマイトやマグネシアのよう塩基性耐火物で内張りしてあるので、燐や硫黄を除去出来るという差がある。しかし、すなわち Bessemer 転炉も Thomas 転炉も炉の底部にある羽口から空気を吹き込んで精練してあり、窒素分の多い鋼が生産される欠点があることから、純酸素を転炉の上部から吹き込む方法が研究され、第二次大戦後の1952～1953年にオーストリアの VÖEST 社 Linz 工場及び同じく

ALPINE 社 Donawitz 工場において実操業に成功した。この転炉は一般に純酸素上吹き転炉あるいは両社工場の頭文字をとって LD 転炉と呼ばれている。

わが国では戦前から平炉が使われていたが、戦後鉄鋼需要量の増大に伴い、LD 転炉が導入されその設置数も急激に増え、Fig. 1-1 にみるように 1967 年にはわが国の粗鋼生産量の 67.2% 以上も LD 転炉が占めるようになった。転炉技術とともに転炉用耐火物は著しい発展を遂げており、耐火物の原単位も  $8\text{kg}/\text{t Steel}$  から  $3\text{kg}/\text{t Steel}$  に低下している。しかし、最近では中高炭素鋼、合金鋼の吹練も行われるようになり、連続鑄造を行おうとするために操業条件がより過酷化される傾向がある。

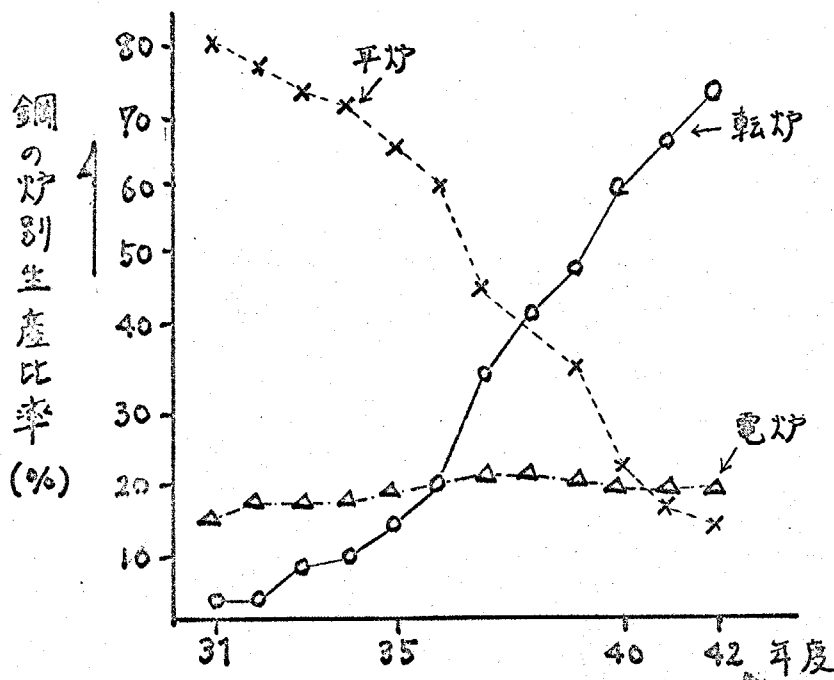


Fig 1-1 鋼の炉別生産比率推移<sup>(1)</sup>

ここでLD転炉用の耐火物について調べると、転炉用耐火物の原料としてはドロマイトクリニカー及びマグネシアクリニカーが主に使用されている。このうちマグネシアクリニカーとしては海水マグネシアクリニカーが使用されている。ロータリーキルンで焼成する際、以前は焼結を容易にする為に添加物としてシリカあるいは酸化鉄を加えるのが普通であった。しかし、最近ではこれらの添加物等による不純物を非常に少くした高純度のものが製造されるようになった。Table 1-1 に各種マグネシアレンカの品質を示す。次にマグネシアレンカが転炉のどの部分に使われるかの例をFig. 1-2 に示す。この図の中でパーマネントライニングとしてMgO 90~95%程度の焼成マグネシアレンカが、又その他の全ての部分にマグネシア質耐火物が使用されている。吹錬方法は300t転炉を例にとると、炉内は鉄くず、溶銑石灰石を炉に2m程度の深さまで入れ、炉の上部からランス（酸素吹込み管）により高圧（5~10<sup>kg</sup>/cm<sup>2</sup>）の純酸素を音速以上の速度で15~20分間吹き込む。その為炉底にあるマグネシアレンカは30<sup>kg</sup>/cm<sup>2</sup>以上の高圧にさらされると考えられる。<sup>(1)(2)</sup>

又マグネシアは近年MHD (Magneto Hydro Dynamic) 発電用の耐火物として注目されている。MHD発電のオー

アニサイクルにおいて耐火物が使用される部分は発電機の中で燃焼器の内張り、発電チャンネルの電極と絶縁材、空気予熱器の内張りと熱交換担体等である。発電チャンネルの電極と絶縁材として考えられる種々の耐火物の溶融温度と高温における電気伝導との関係を Fig. 1-3 に示した。この中で  $1\text{mho}/\text{m}$  以下のものが絶縁用耐火物として使用可能であり、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{RZrO}_3$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等が検討されてくる<sup>(3)</sup>。そのほかマゲクロ、クロマグ等の一般塩基性耐火物としても  $\text{MgO}$  はその性質上はやはり重要な物質である。

		タール マグネシア	焼成マグネシアレンガ		
			一般品	C <sub>2</sub> S ボンド	電融マグネシア使用品
化学成分	Ig・Loss	5.1	—	—	—
	SiO <sub>2</sub>	4.2	3.3	1.0	0.4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.2	0.1	0.1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	0.3	0.1	0.1
	CaO	0.7	1.2	3.1	0.9
	MgO	89.3	94.7	95.4	97.9
見掛比重		3.15	3.52	3.46	3.51
かさ比重		2.90	2.95	2.90	2.91
見掛気孔率 %		7.3	16.2	16.2	18.3
圧縮強さ kg/cm <sup>2</sup>		560	779	440	635
熱間抗折強度 kg/cm <sup>2</sup> at 1,200°C		—	25	89	10
荷重軟化点	T <sub>1</sub>	1,700以上	1,725以上	1,750以上	1,750以上
熱膨張	at 1,000°C	—	1.38	12.5	1,200
	at 1,500°C	—	2.15	2.00	—

Table 1-1 各種マグネシアレンガの品質

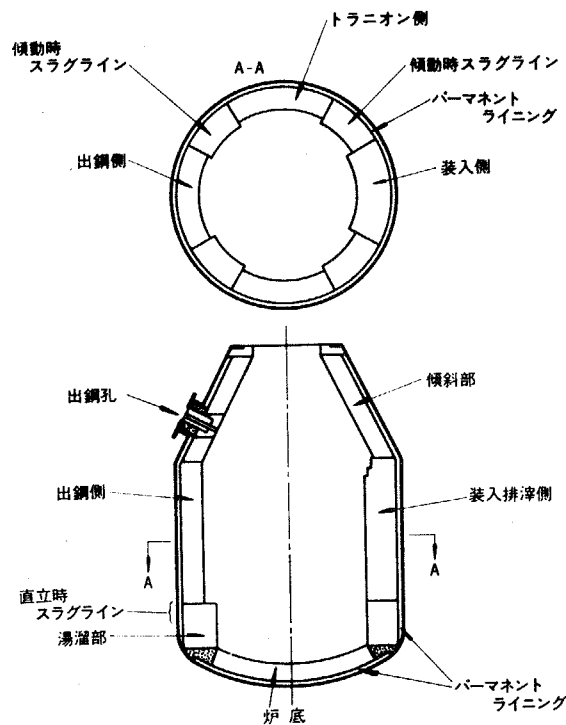


Fig. 1-2 転炉の構造

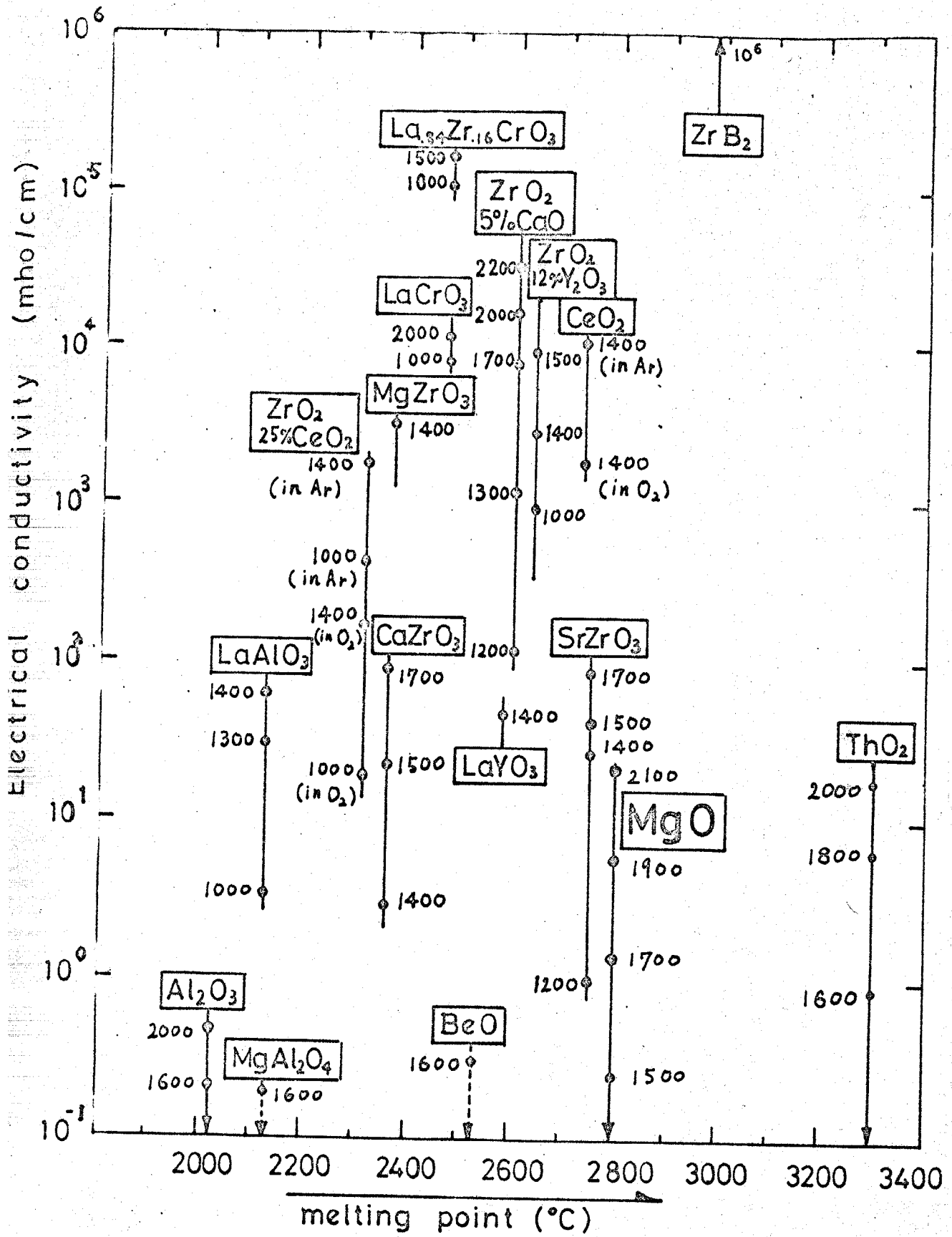


Fig 1-3 Melting point and electrical conductivity of the refractories

## 第2節 研究の目的及び方針

前述の通りマグネシアは製鋼用塩基性耐火物に莫大の量が使用されているが、LD転炉の世界的普及に伴ってその需要が増大すると共にその使用条件も苛酷となり、これに耐える為に性能の向上が重要な課題となっている。特にLD転炉内では炉内の圧力は $30^{\text{kg}}/\text{cm}^2$ 以上にも達するにもかかわらず、この時の炉内のマグネシアの状態についてはほとんど知られていない。普通このような研究は炉を修理した際取り出された使用後の煉瓦を検討したり、モデル的な実験或は理論的取り扱いなどを行って、実際の場合を推論している。しかし、耐火物の製造使用に対する各種要因が如何にも多種多様であるので、二三の性質を調べること等を解明することは無理がある。しかしながら、耐火物の優劣は端的に表現すれば使用して耐久性が優れていることとであり、耐火物の物性のうち機械的性質は少くからずその耐久性と相関関係があるようで、特に熱間の強さの大きいものは優れた耐久性をもつことが多い。本研究は優れたマグネシア質耐火物の製造等の資料とすることを広い目的とし、その左範疇分野の一つとして多結晶体MgOの高温クリープについて研究を行なった。本論文は6章より構成される。

第1章は「緒論」で、マグネシア耐火物の工業的利用に関して歴史的に概観し、著者の研究の目的及び方針を述べた。

第2章は「多結晶体MgOの高温荷重下における粒成長」で、マグネシアの高温クリープに対して最も大きな影響を及ぼす結晶粒の成長と圧力の関係について調べた。あわせて実際の耐火物に含まれる化学成分を少量添加した場合の粒成長に及ぼす添加物の影響について検討した。

第3章は「マグネシア多結晶体の配向性」で、ホットプレス及びクリープ試験中に起こるマグネシア多結晶体の結晶粒子が圧力によつて配向性を示したので、圧力及び添加物の影響についてX線回折法を用いて検討を行つた。

第4章は「電気伝導測定によるクリープ因子の推定」で、クリープが拡散によるものであると推定して電気伝導の測定を行ひ、拡散種について吟味した。

第5章は「マグネシア多結晶体の高温クリープ」で、試験体として高密度焼結体を真空ホットプレスにより作成し、曲げクリープ及び圧縮クリープを1200～1600°Cの温度範囲及び0～30 kg/cm<sup>2</sup>の荷重範囲で行つた。更に実際の耐火物に含まれる成分を添加物として加え、それ等の影響について測定を行つた。

第6章は「総括」で、第2章より第6章にわたる研究について

又総合的に要約した。

## 第2章 多結晶体MgOの高温荷重下の粒成長に関する研究

### 第1節 序論

任意の多結晶体をとりあげて、これを切断して見ると切口にはいろいろな大きさの結晶粒がみられる。これを熱すると大きい結晶粒は小さいものを吸収して成長する。ある結晶粒の直径の時間的変化を測れば成長速度 $G$ が計算できる。実際には固体の系の $G$ には多くの因子が影響を及ぼしている。系の歪のエネルギーを減少させる為に結晶粒が成長する場合もある。溶体から新しい相が析出する時にも結晶粒の成長が起こる。これ等の場合成長を起させる力はそれぞれ異なっている。歪のある結晶粒の場合はこの駆動力は接触してある結晶粒間での歪のエネルギーの違いである。又これ等の結晶粒での表面エネルギーの差が起していることもあり得る。析出の場合には化学的エネルギーの放出も問題である。これはむしろ結晶が成長するのほかによって系の自由エネルギーが小さくなるからであるというこは間違いない。<sup>(18)</sup>

本章の目的はクリープ試験中に起こる粒成長について研究を行い、粒成長に及ぼす圧力の影響及び微量添加物の効果について検討することである。

## 第2節 既往の研究

多くのセラミックスに於いて非常に多くの粒成長に関する研究が行われていて、セラミックスの粒成長現象を理解するには、この過程に起こる幾何学的変化を理解しなければならない。各粒子の幾何学的見方は大別して次の三通りに分けられる。(4)

(1) 粒界には、界面張力があり、その結果石鹸の泡のように三次元構造をなしている。

(2) 全ての粒界のエネルギーが等しいとすると各粒子は $120^\circ$ の角度で会する。二次元的に考えると粒界は三つの粒子の境界が交わる一点より伸びてあり、その表面張力は粒子の中心方向へ向っている。

(3) 第二相の生成又は空孔の存在は粒界の移動を妨げる。以上のことを含めて粒成長を考えみると焼結体内に於ける粒成長の駆動力は粒境界の界面張力であると考えられる。半径 $r_1, r_2$ の粒子が接している場合の自由エネルギー差は。

$$\Delta F = \gamma V \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \text{-----(1)}$$

但し、 $\gamma$ : 界面エネルギー  $V$ : molar volume

粒界の二つの面での自由エネルギー差がその境界を曲率の中心に向って移動させる駆動力となり、相手の粒子の曲率は減少する。境界の移動する速度はその曲率に比例し、又原子が

境界を跳び越える速度にも比例する。粒界の構造を Fig. のように考えた場合、全体的な系の速度は原子が境界を跳び越える速度で決まってくる。原子の位置のエネルギー状態を Fig. とすると原子の跳ぶ頻度は、

$$f_{A \rightarrow B} = \left( \frac{RT}{Nh} \right) \exp \left( - \frac{\Delta F^\ddagger}{RT} \right) \text{ ----- (2)}$$

$$f_{B \rightarrow A} = \left( \frac{RT}{Nh} \right) \exp \left( - \frac{\Delta F^\ddagger + \Delta F}{RT} \right) \text{ ----- (3)}$$

ここで粒成長速度を  $G_R$  (cm/sec) とし、跳ぶ距離を  $\lambda$  とすると、

$$G_R = \lambda f = \lambda (f_{A \rightarrow B} - f_{B \rightarrow A}) = \left( \frac{RT}{Nh} \right) \lambda \left( 1 - \exp \frac{\Delta F}{RT} \right) \exp \left( - \frac{\Delta F^\ddagger}{RT} \right)$$

$$1 - \exp \frac{\Delta F}{RT} \cong \frac{\Delta F}{RT} \quad \Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \text{ であるから}$$

$$G_R = \left( \frac{RT}{Nh} \right) \lambda \frac{\lambda V}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \exp \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \exp \left( \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right) \text{ ---- (4)}$$

上式より粒成長速度は温度に指数関数的に比例し、曲率半径に逆比例することばかり、このことには以下の説明によってもわかる。即ち、全ての粒界のエネルギーが等しいければ各粒界は  $120^\circ$  で合し、二次元的に考えた場合これは六角形である。六角形より辺の短い粒界は相手の粒界より見た場合、凹んでいることとなる。粒界は曲率の中心に向って移動するので六角形以下の粒界は小さくなる。逆に六角形以上の粒界は大きくなる。稜の曲率の半径は粒界半径に比例するので、粒成長速度は粒径に逆比例することになる。

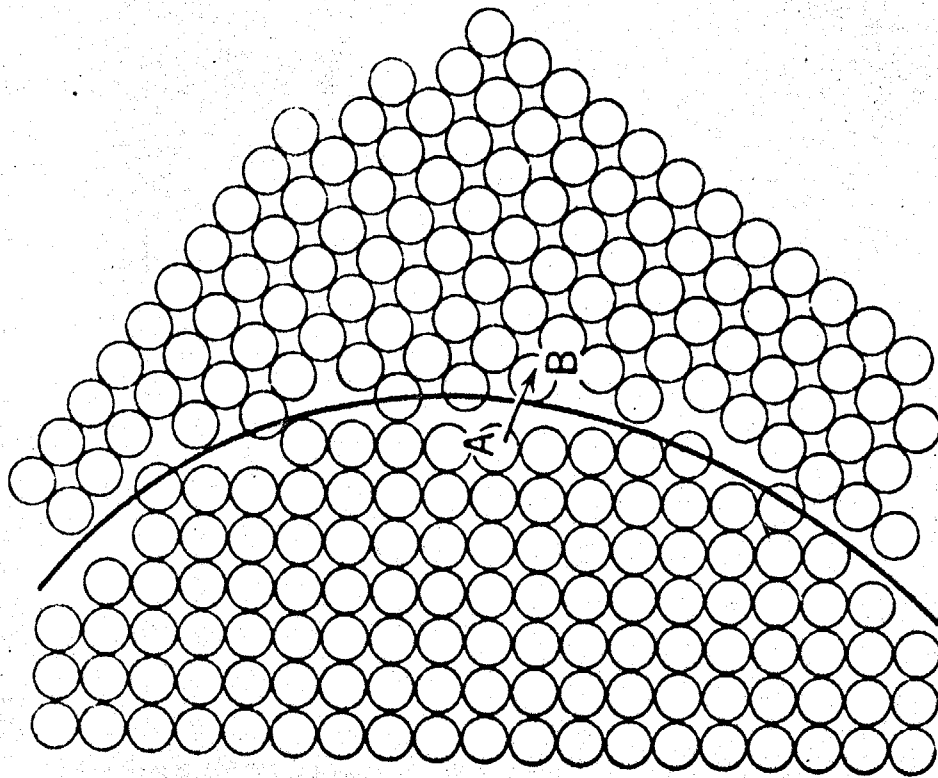


Fig 2 -1 Structure of boundary

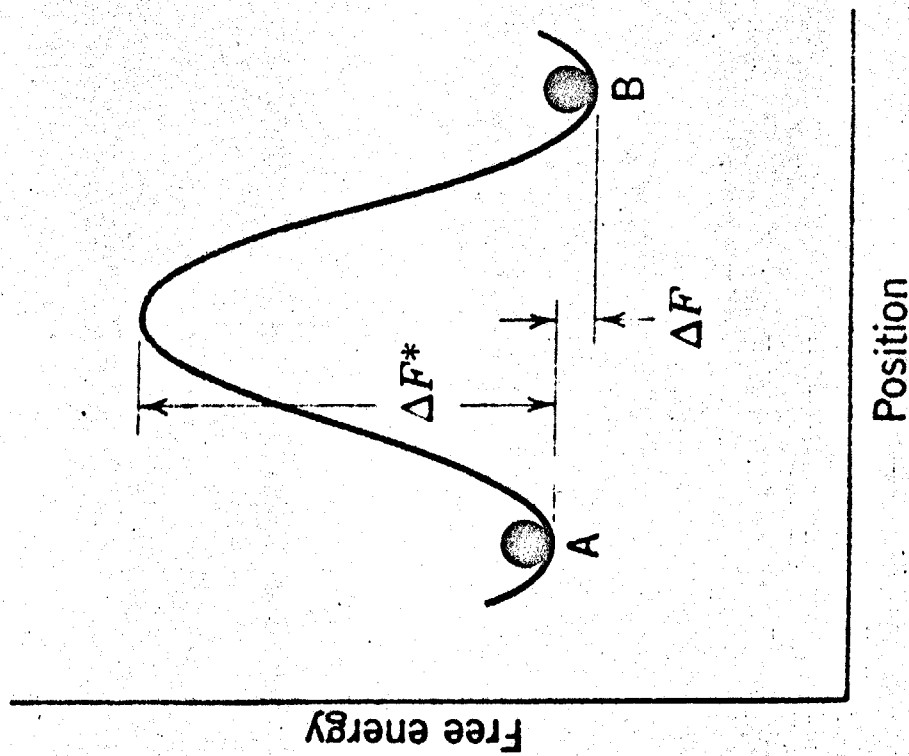


Fig 2 -2 Energy change for atom jump

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_1}{D} \quad \text{-----(5)}$$

前式を積分すると

$$D - D_0 = k_1 t^{1/2} \quad \text{-----(6)}$$

一方第二相が出来たり、独立空孔が存在する場合は、それが粒境界上又はその近くにある場合のみ消失するということがアルミニウムに関して実験的に認められている。粒成長は最終的には単一結晶になるまで続くわけであるから、実際には限界値があり、最終的に粒の径を  $D_f$  とすると、

$$D_f = d/f \quad \text{-----(7)}$$

但し、 $d$ : 異物粒の平均半径

$f$ : 焼結体内での異物の占める容積比率

以上は理想状態に関して論じたが、以下セラミックスに於ける粒成長の研究について列挙してみる。

### (I) R.L. Coble (1961)<sup>(5)</sup>

焼結の最終過程は四個の粒に囲まれた密閉気孔が出来た状態から始まる。そしてその気孔が小さくなって四個の粒の一点に会するようになる。焼結は終るわけである。焼結機構に対する拡散モデルを作る場合、気孔及び粒界が空位源と見なされると仮定する。二つの境界を考えた場合、刃状空位が欠陥を吸収すると考え、又鈍角に交わって

いる場合は、粒界の薄い層及びそこにある原子の密度が粒内に比べて薄いと考えられる。そしてその仮定のもとに体積拡散及び粒界拡散に対して、同筒状の気孔について論じている。アルミナについて実験を行ない、 $D^3 - D_0^3 = At$  という実験式を得た。

(II) A. U. Daniels, Jr. R. C. Lowrie, Jr. R. L. Gibby and I. B. Cutler (1962)<sup>(6)</sup>

特級試薬の MgO 及び CaO の圧粉体を 1300 ~ 1600°C、30 ~ 2000 分焼結させたものについて、粒径を測定した結果  $D = kt^{1/2}$  の妥当性を確認した。活性化エネルギーは MgO で 110 kcal/mol、CaO で 60 kcal/mol を得た。

(III) R. M. Spriggs, L. A. Brissette and T. Vasilos (1964)<sup>(7)</sup>

不純物 200 ppm 以下の MgO を使用して真空ホットプレスにより出来た透明な焼結体 (0.65 μ) を得た。その焼結体について 1300 ~ 1600°C で 10 ~ 10<sup>4</sup> 分間加熱した試料の粒径により  $D^2 - D_0^2 = kt$  の妥当性であることを論じている。活性化エネルギーは 80 kcal/mol を得た。

(IV) R. A. Brown (1965)<sup>(8)</sup>

99.9% の MgO 及びそれぞれ 0.1% 及び 0.01% の V を添加した圧粉体について、1300 ~ 1700°C、1 ~ 72 時間焼結させたものについて粒径を測定した。その結果  $D^n = kt$  の n について、V

を添加した場合  $n = 3$  を得た。MgO 単味の場合は不連続粒成長を起した。活性化エネルギーは MgO に V を添加した場合  $60 \text{ kcal/mol}$  を得た。

(V) G. C. Nicholson (1966)<sup>(9)</sup>

99.98% の MgO に  $\text{TiO}_2$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 1% 添加した圧粉体について  $1320 \sim 1640^\circ\text{C}$ .  $30 \sim 10^4$  分焼結させたものについて、粒径を測定し、 $D^n = kt$  にあてはめたところ  $\text{TiO}_2$  の場合  $n = 3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の場合  $n = 4$  を得た。活性化エネルギーは  $\text{TiO}_2$  を添加した場合  $104 \text{ kcal/mol}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加した場合  $146 \text{ kcal/mol}$  を得た。

(VI) G. K. Layden and M. C. Mcguarrie (1959)<sup>(10)</sup>

MgO の焼結に対する 14 種の微量添加物の影響について調べた。99.9% の MgO に 0.1 ~ 1.0% の範囲で Si, Al, V, W, Cr, Fe, Li, Ti, Ta, Zr, Mu, Na, Ca, Ba の酸化物を塩の形で添加し、 $1225, 1525, 1720^\circ\text{C}$  で二時間焼結させ密度を測定した。その結果 Al, Cr, Fe, Mu 等は固溶し、かつ焼結を早める。四価の Si, Ti, Zr は量が多ければ焼結を早めるが、少ない場合の影響ははっきりしなかった。Ta, W は効果の弱く逆に悪影響を及ぼし、又 Ba, Ca については添加の効果ははっきりしなかった。Li は焼結を早めるが、Na は遅くさせ、V は液相を作って非常に早めると報告している。

(VII) Leon M. Atlas (1957)<sup>(11)</sup>

MgO = 0.25% 前後の Li 塩を添加した場合焼結は早く行い、  
1400°C で 3.46g/cm<sup>3</sup> の焼結体を得た。その時の試料の粒径は  
0.5 μ であると報告している。

(VIII) T. Vasilos and R.M. Spriggs (1963)<sup>(12)</sup>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO に対して加圧焼結、いわゆるホットプレスで  
1100 ~ 1700°C で行い、温度と時間により粒径調節が出来  
ると報告している。又、加圧焼結より計算した拡散定数は、  
普通の焼結よりもかなり小さく、MgO の場合、Coble のク  
リーフの式より換算した時の活性化エネルギーは 95 kcal/mol、  
Nabarro-Herring のクリーフの式より換算すると 78 kcal/mol  
であると報告している。

(IX) 神カ喜一、中村浩介 (1970)<sup>(13)</sup>

軽質マグネシア試薬を黒鉛型中 80 kg/cm<sup>2</sup> 1000 ~ 1600°C で真  
空ホットプレスを行ない、その際の粒成長について検討を  
行なった。その結果、1500°C 以上でマグネシアの蒸発が激  
しかったため 99% 以上の高密度の焼結体を得られた。

$D^2 - D_0^2 = 2kt^m$  の式で一般に  $m=1$  と報告しているが、著者等  
はこの式は適用出来ず、試料の中心と表面にかなりの粒径  
差が見られると報告している。全体の平均粒径と温度との  
関係から見掛けた活性化エネルギーは 19 kcal/mol であり、こ  
の粒径の差と活性化エネルギーの小さいのは黒鉛型の影響

であらうと報告している。

(X) R.S. Gordon, D.D. Marchant and G.W. Hollenberg (1970)<sup>(14)</sup>

99.99%のMgO及び少量のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した99%以上のホットフォレス焼結体について1300~1500°Cでの粒成長を検討した。その結果Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したものは粒成長速度が遅く、粒成長は $D^m - D_0^m = kt$ において $m$ は2~3で気孔支配であり、気孔は1%程度で、100 $\mu$ 位の限界粒径であると報告している。

(XI) J.H. Hensler and G.V. Cullen<sup>(15)</sup> (1967)

MgOのホットフォレス焼結体(98%)を1500°Cで焼鈍して粒径を安定化し、1200~1500°C、70~385 kg/cm<sup>2</sup>でクリープ試験を行った。しかし、歪量が30%を越えても粒子の形状にはほとんど変化がなかった。これは粒界可べりによるものであると報告している。

### 第3節 実験方法

#### 試料調製

使用した原料は、アメリカMallincrodt社製SL級酸化マグネシウムで、99.7% MgOである。Table 5-1にその分析値を示す。微量添加物としてはTable 2-1のように塩の形で、水又はメチルアルコールに溶かし、上記のMgOを乳鉢中で攪拌混合した。低真空中で気泡を除去し、MgOのぬれを完全にした。それを900°Cで一時間仮焼した後、粒度を揃えた。

上記の添加物を加えたもの及びMgO単味のものを1300~1400°C 200 kg/cm<sup>2</sup>で、収縮をほとんど与えない程度まで真空ホットプレスした。試料調製に使用したホットプレス装置Photo 5-1は、内径40cm、高さ50cm、の鋼鉄製の円筒真空容器で、油圧により加圧出来るようになってゐる。ヒーターは外径14φのSiCヒーター8本で、1400°Cでの所要電力は7kWである。押し型は高密度の黒鉛を内径40φ外径110φ高さ150mmに加工して作った。押し棒も同じ材料である。この結果はTable 2-2の通りである。この様に作成したホットプレス焼結体をダイヤモンドカッターにより切断し、各面を平行平面にした。荷重をかける場合、ホットプレスの軸方向に加圧する時の軸を同じにした。大きさは内

10mm. 長さ10mm. 高さ5mmである。各試料はSiC#1200の  
サンドペーパーで表面を仕上げ、トリクレン中で超音波洗  
浄した。

### 装置

MgO及び微量添加物を加えた各種試料を同時に四個、白  
金箔(20 $\mu$ )で反応しないように分離して、Photo 1に示  
した電気炉中にセットした。設置方法は25中の電鍍アルミ  
ナを上下の押し棒とし、試料と直接接する部分に単結晶ア  
ルミナを挟み、押し棒の変形を防止し試料との反応を防い  
だ。昇温中試料がずれないように500gの荷重をかけ、  
6°C/min 1600°C迄昇温し、1600°Cで所定の荷重をかけた。  
温度の測定はPt6%Rh-Pt30%Rhの熱電対を使用し、熱電  
温度計及び電位差計により測定した。温度制御は定電圧発  
生器を使用して所定の温度の超電力を与え、熱電対との差  
を40倍に増幅(大倉電気製微小電圧計AM1001型)して、  
コントローラー(大倉電気製EC51型)に入力し、コント  
ロールした。温度制御の精度は $\pm 2^\circ\text{C}$ であった。

### 測定

所定の圧力で所定の時間粒成長させた試料を加圧した軸  
と平行に中心をダイヤモンドカッターで切断し、その面を  
#120, #240, #400, #800, #1200のSiC研磨紙で

ケロシンを使用して研磨し、トリクレン中で超音波洗浄し  
マから桐又は竹製のダイヤモンド研磨機により、 $6\mu$ のダ  
イヤモンドペーストをつけて鏡面仕上げした。50°Cの濃燐  
酸中で0.5~2分間エッチングし、よく水洗し乾燥させた。  
粒径測定は反射顕微鏡により $\times 20 \sim \times 400$ 倍で写真を撮り  
印画紙上に焼付し、その単位面積中の粒子の数を測定した。  
一試料につき200個以上の粒子を数えるようにして面積平  
均径を求め、Fullman補正<sup>(16)(17)</sup>(1.5倍)して粒径を求めた。

## 第4節 結果

出発試料としてのホットプレス焼結体の高密度及び粒径を Table 2-2 に示す。出来るだけ高密度の試料を得る為と各試料の粒径を極端には異ならぬようにする為にホットプレスの条件を試料によつて種々の温度及び時間にした。理論密度を 3.56 とすると全々の試料は理論密度の 94% 以上にのびている。Table 5-3 に各試料の化学分析値を示した。各試料の混合状態について E. P. M. A. により検討したかその結果は第5章にゆずる。

所定の温度、時間、圧力で焼成した試料の中には Photo 2-1 に示したとうり試料の表面と中心にかなりの粒径の差があるものがあったので、全々の試料の中心を通つて加圧方向と平行な面で切断し、その切断面を研磨し、次にエッチングして、その面の粒子について粒径測定を行つた。粒径測定は本章第3節に示した方法で行つた。MgO 単味の試料の粒径分布の一例を Fig. 2-3 に示した。各試料の反射顕微鏡写真の一例を Photo. 2-2 & Photo. 2-3 Photo. 2-4 に示した。Photo. 2-2 は MgO 単味の試料について時間を一定にして応力を 0.3, 10, 30 kg/cm<sup>2</sup> と変えたもので、Photo. 2-3 は 0.2% Li<sub>2</sub>O を添加した MgO の応力を 30 kg/cm<sup>2</sup> に一定して、時間を 0, 20, 50, 100 時間と変えたもの、Photo. 2-4.5 は応力、

30 kg/cm<sup>2</sup>. 時間, 30時間の時のMgO単味及び各種添加物を加えた試料の写真である。この中で3% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した試料は閉気孔が多く見られ、且つエッチングを行なった際、粒界がエッチングされずに粒子の表面だけがエッチングされている場合があり、粒径測定が困難であった。

応力をかけた場合の粒成長の結果について MgO単味及び1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2% SiO<sub>2</sub>, 3% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2% Li<sub>2</sub>O, 0.2% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% CaO, 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した場合を Fig. 2-4 ~ Fig. 2-7 に示した。

Additive	Source	Solvent
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Methanol
$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Methanol
$\text{CaO}$	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Water
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Methanol
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Methanol
$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Water
$\text{SiO}_2$	silica sol.	Water

Table 2-1 Sources of additive oxides, and solvent used.

Sample	Hot - Press		Bulk Density	Grain Size ( $\mu$ )
	Temp( $^{\circ}\text{C}$ )	Time(hr)		
pure $\text{MgO}$	1230	10	3.49	5.4
1% $\text{Al}_2\text{O}_3$	1350	10	3.35	2.9
0.2% $\text{B}_2\text{O}_3$	1200	10	3.54	4.4
3% $\text{CaO}$	1360	15	3.46	1.3
3% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	1450	22	3.36	<1.0
1% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1300	3	3.48	1.7
0.2% $\text{Li}_2\text{O}$	1150	6	3.54	4.2
2% $\text{SiO}_2$	1300	9	3.51	2.3

Table 2-2 Grain size and bulk density.



Photo 2 -1 Refraction micro photograph of MgO

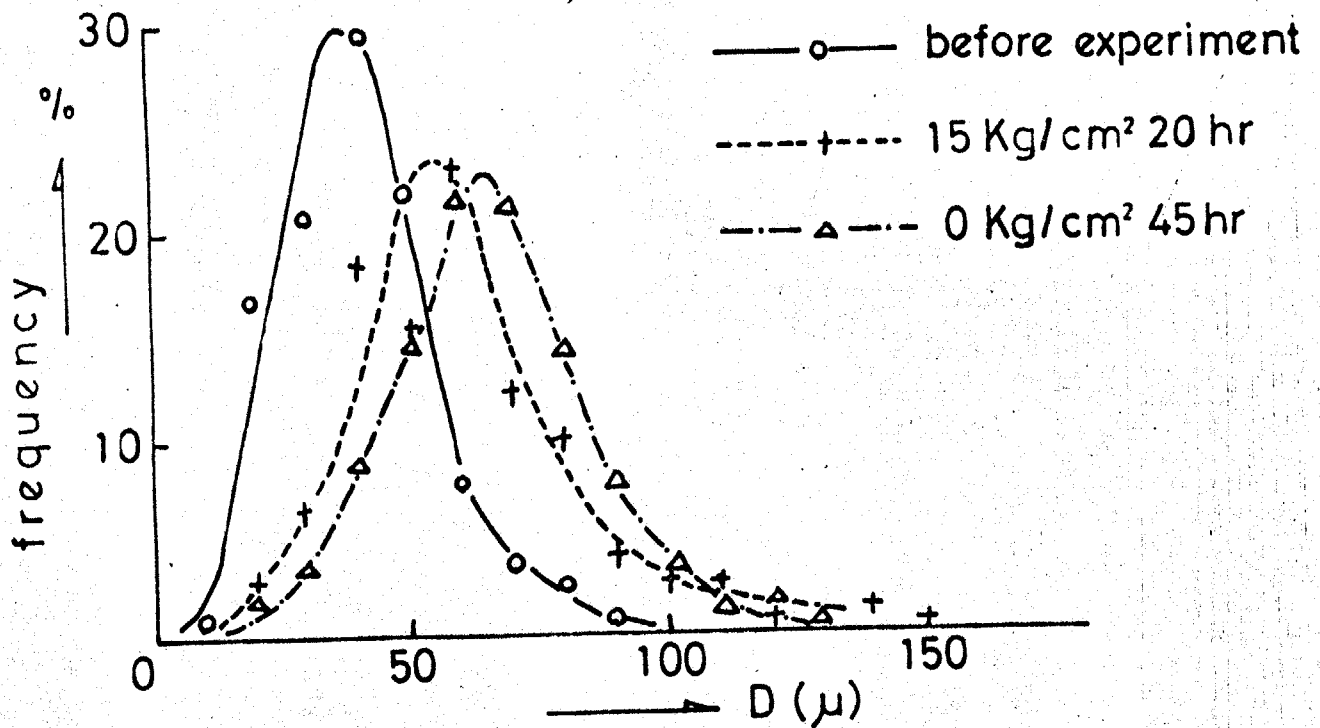


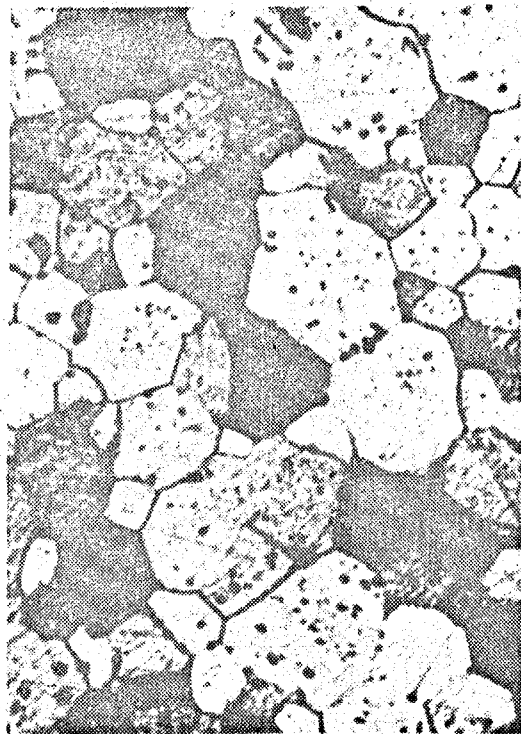
Fig 2 -3 Grain Size Distribution in MgO



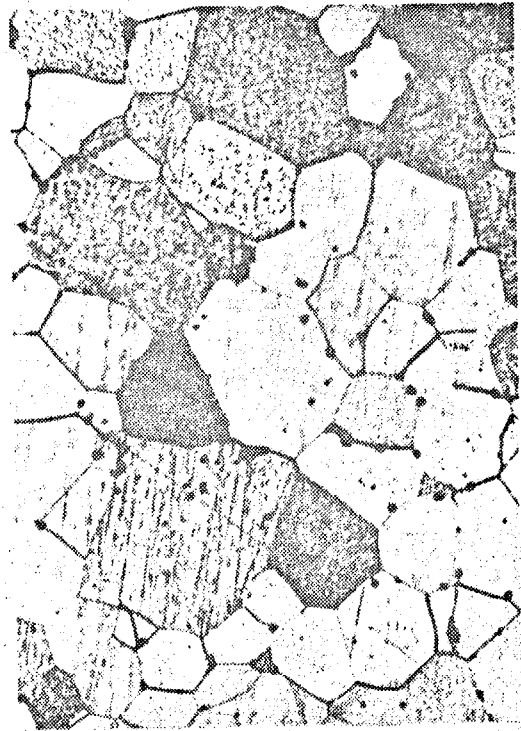
0 Kg/cm<sup>2</sup> 30hr



10 Kg/cm<sup>2</sup> 30hr

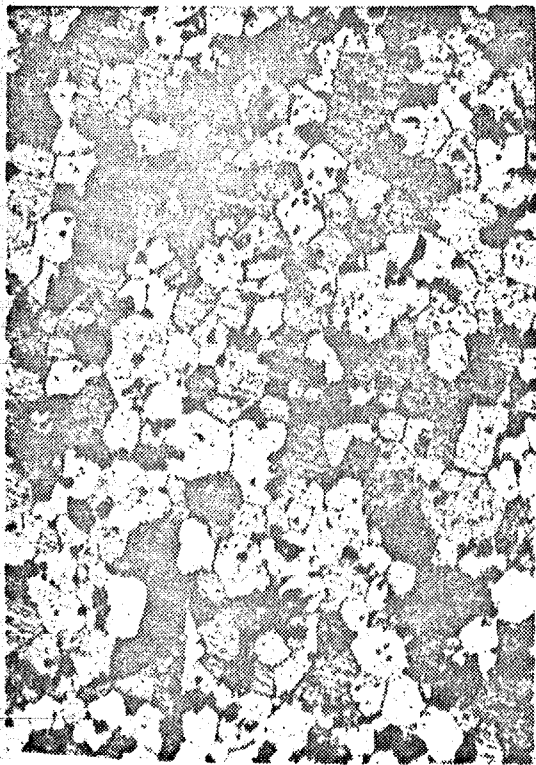


3 Kg/cm<sup>2</sup> 30hr



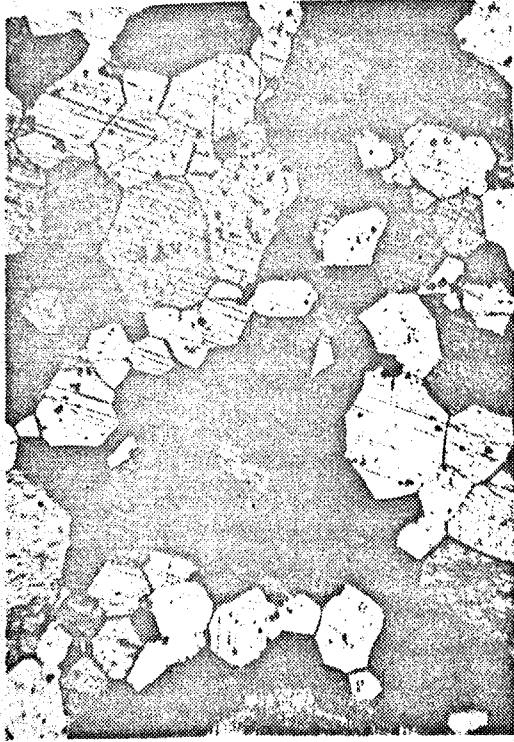
30 Kg/cm<sup>2</sup> 30hr

Photo 2 - 2 Grain growth at 1620°C after 30 hrs (MgO)



100  $\mu$

0 hr



20 hr



50 hr



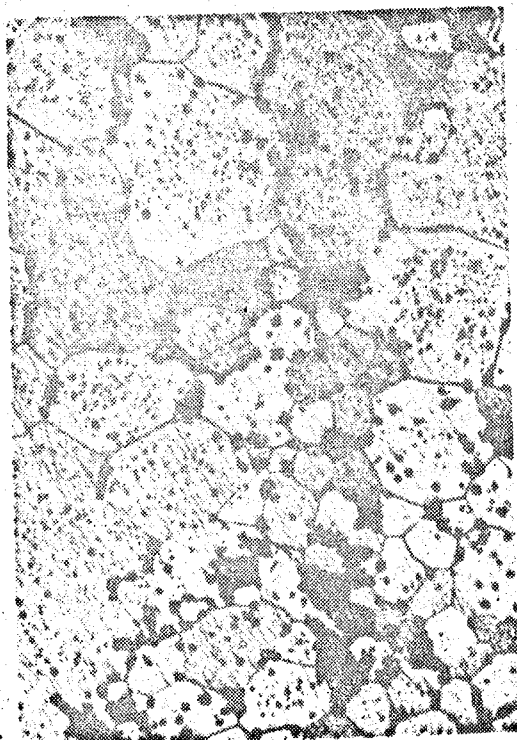
120 hr

Photo 2-3 Grain Growth at 1620°C (0.2% Li<sub>2</sub>O)

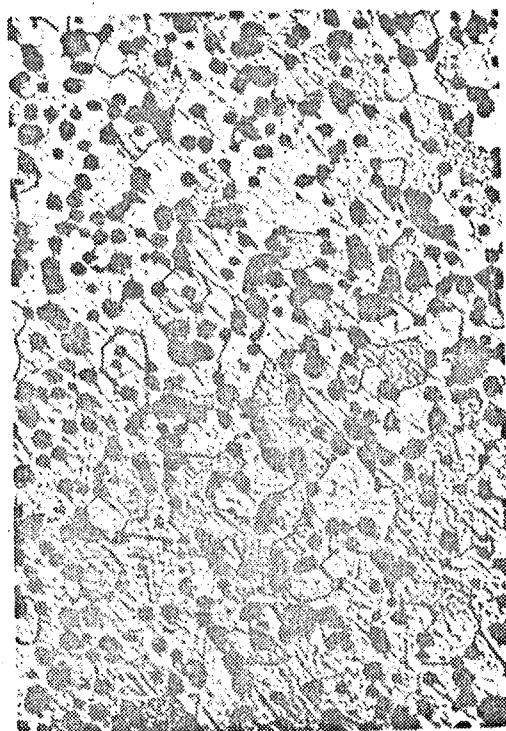


pure MgO

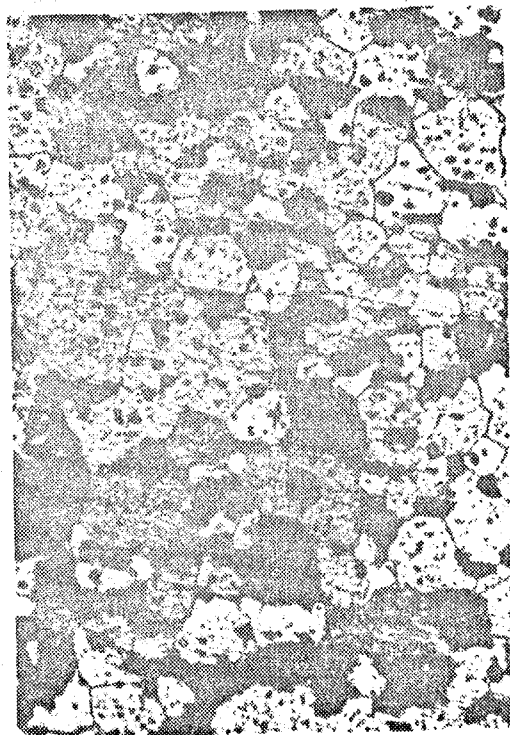
100  $\mu$



2% SiO<sub>2</sub>

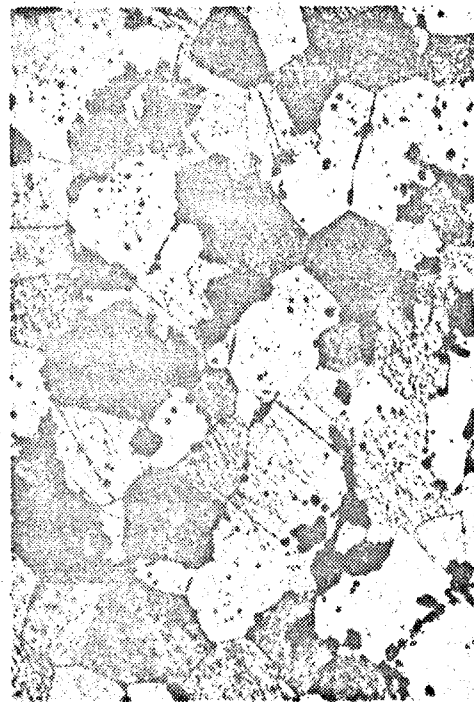


3% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



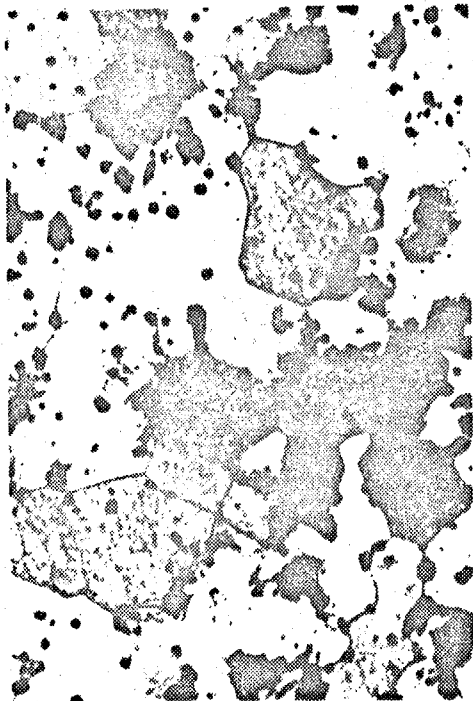
1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Photo 2-4 Grain growth after 30 hrs at 30 kg/cm<sup>2</sup>, 1620°C



3% CaO

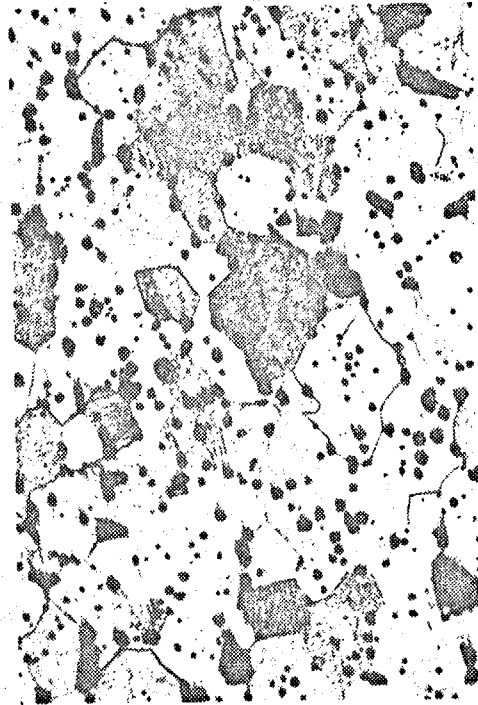
100  $\mu$



0.2% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



0.2% Li<sub>2</sub>O



1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Photo 2 - 5 Grain growth after 30hrs at 30 kg/cm<sup>2</sup>, 1620°C

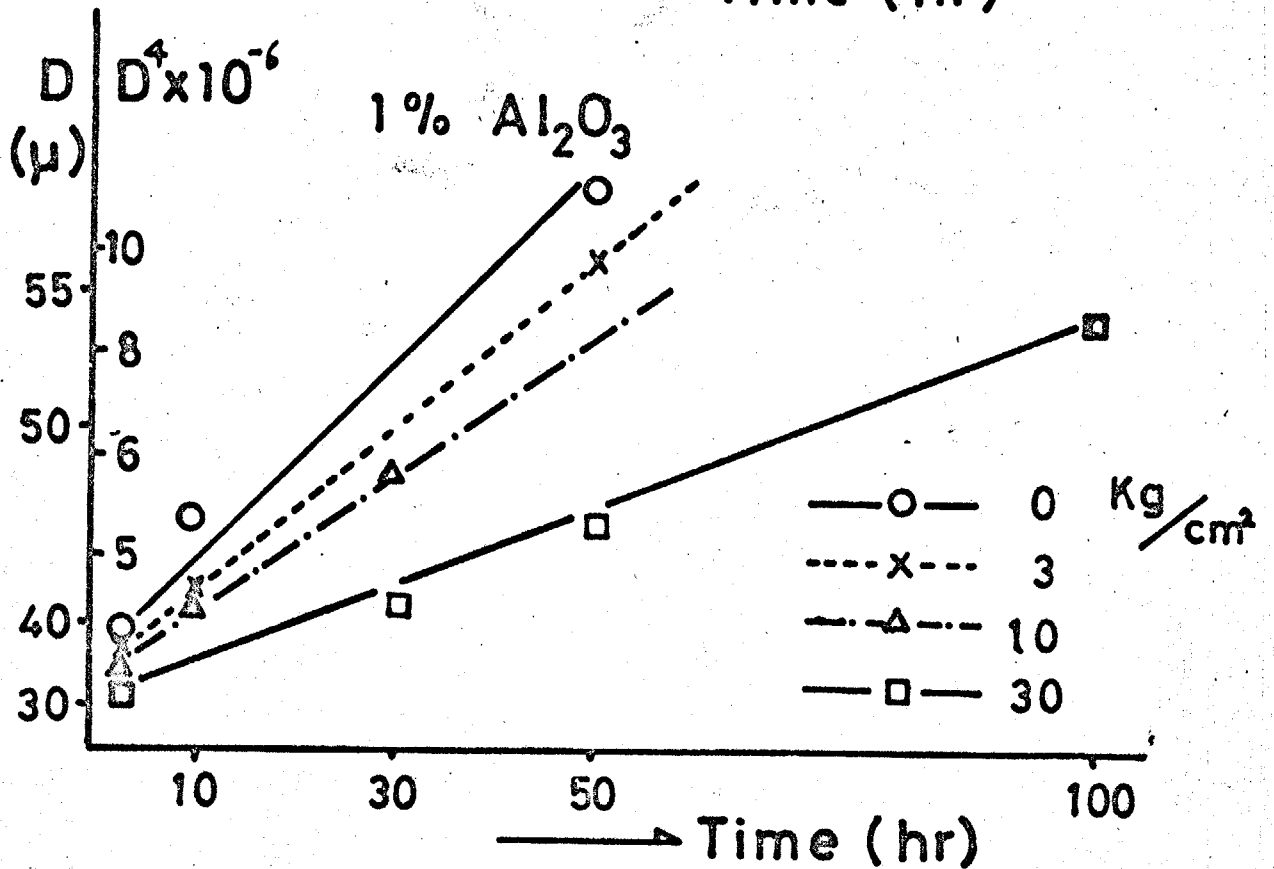
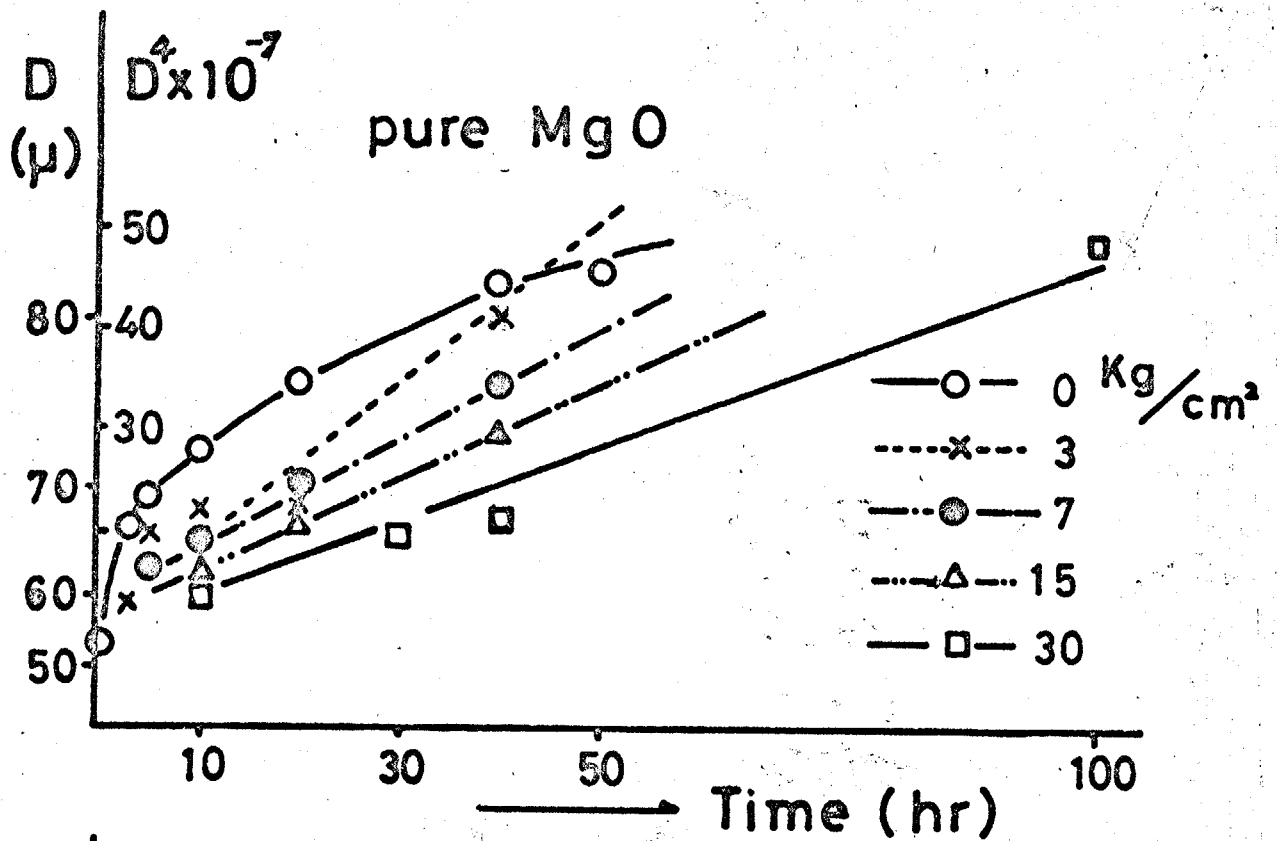


Fig 2 - 4 Grain size - Time dependence of pure and 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped MgO

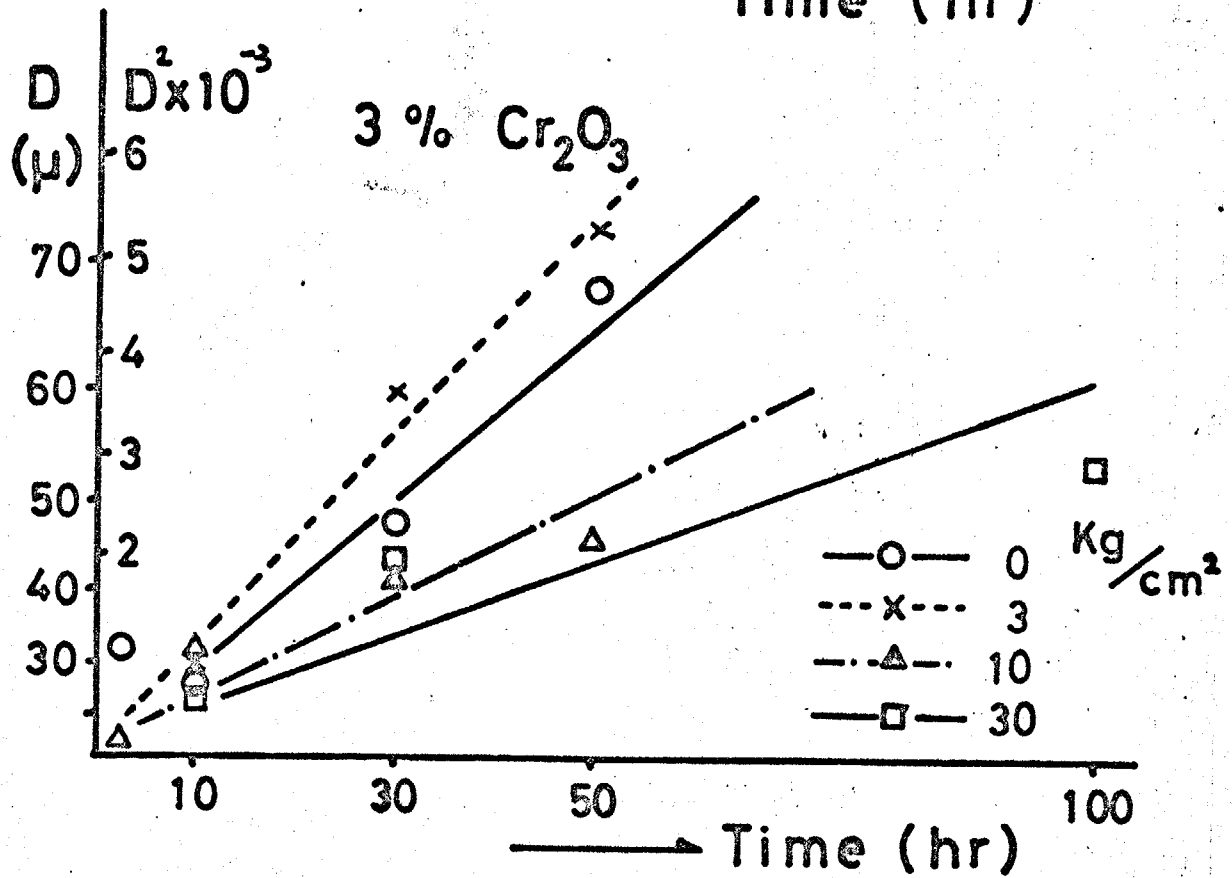
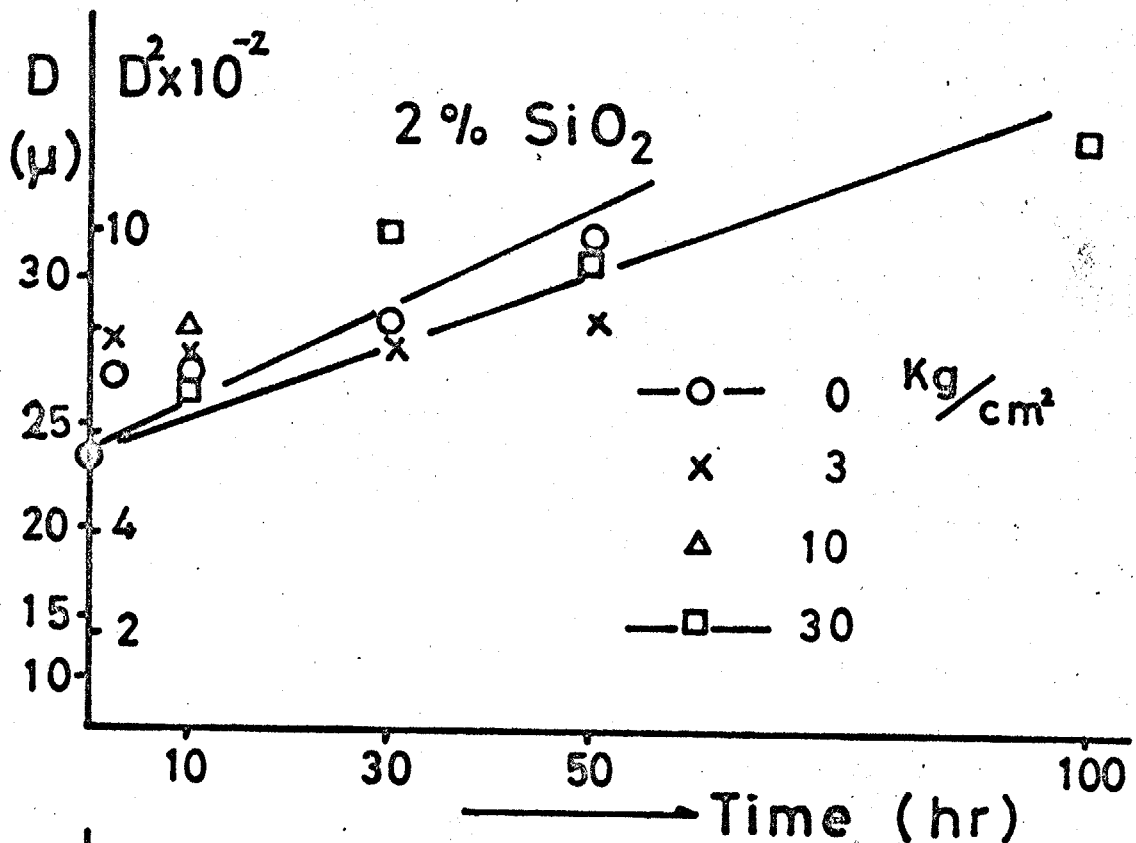


Fig 2 -5 Grain size -Time dependence of 2% SiO<sub>2</sub> and 3% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped MgO

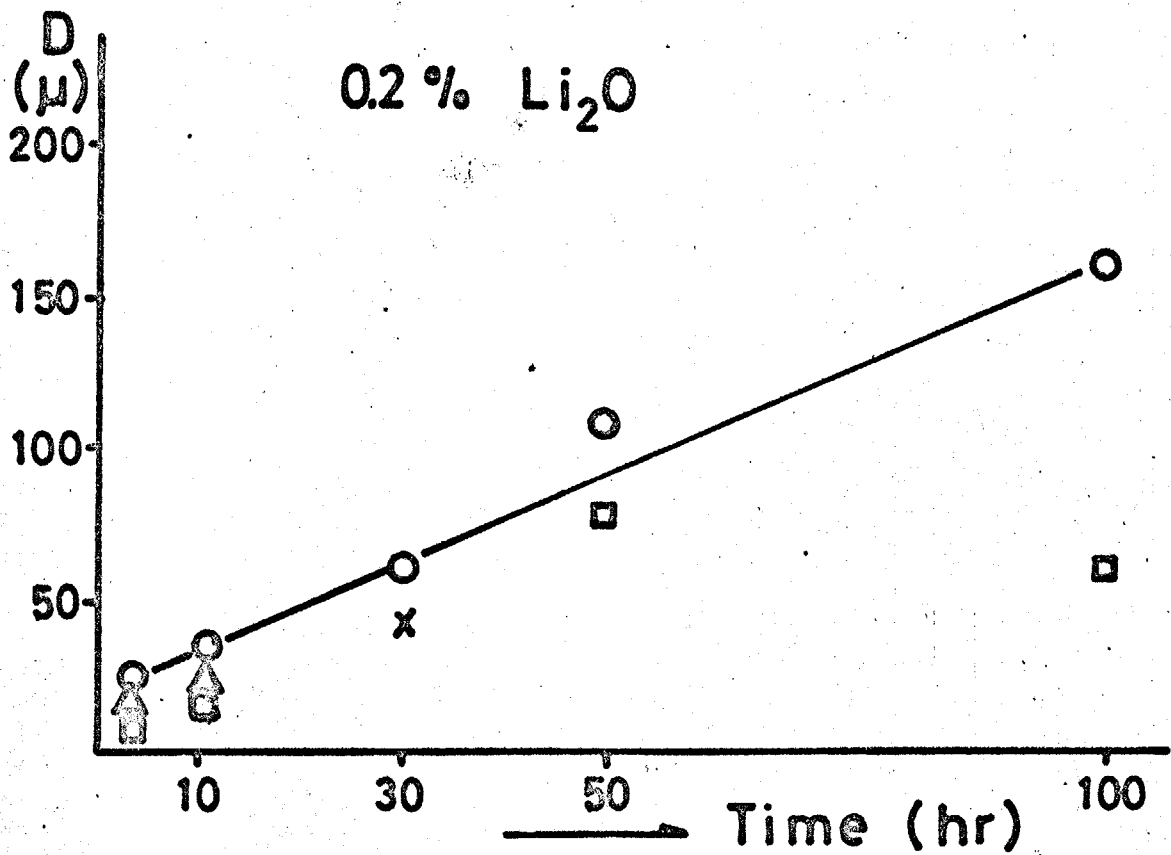
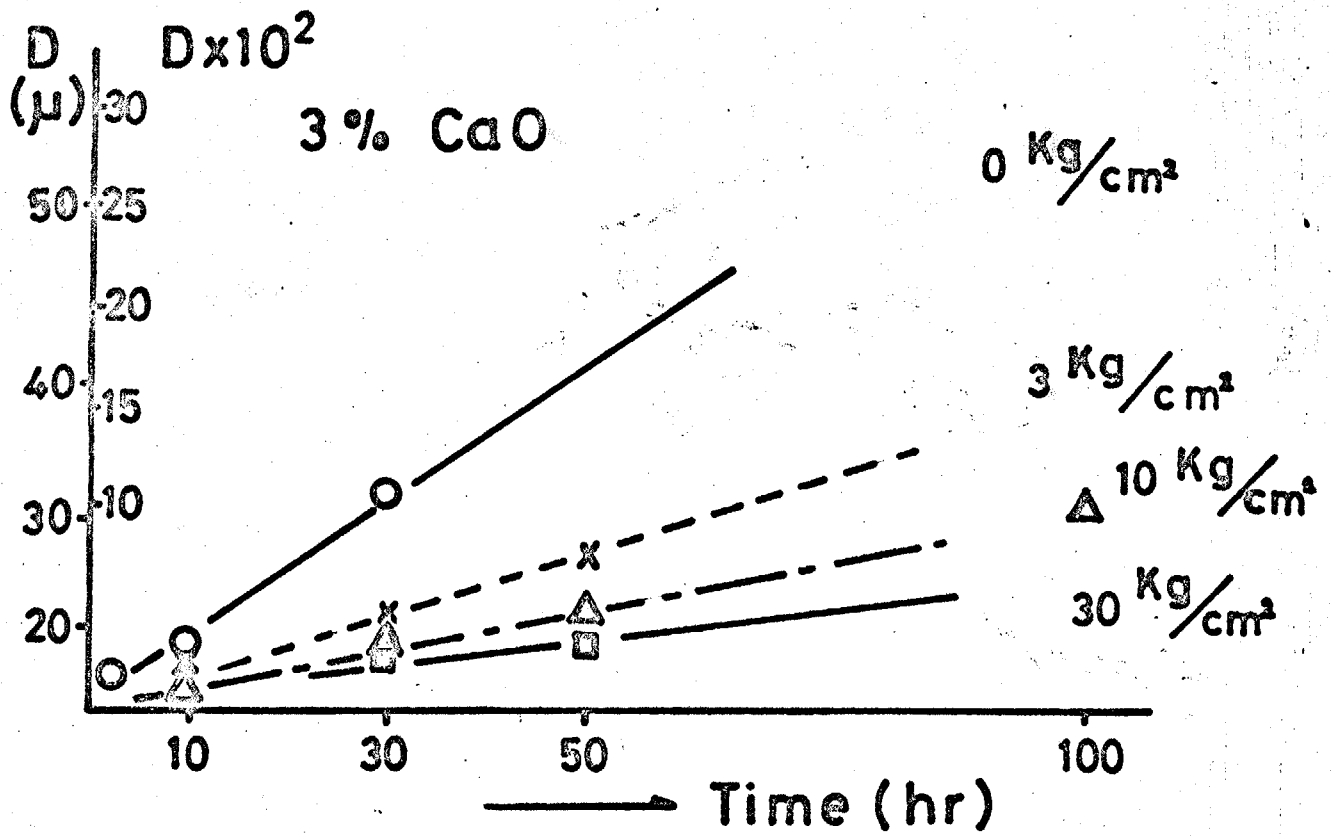


Fig 2 - 6 Grain size - Time dependence of 3% CaO and 0.2% Li<sub>2</sub>O doped MgO

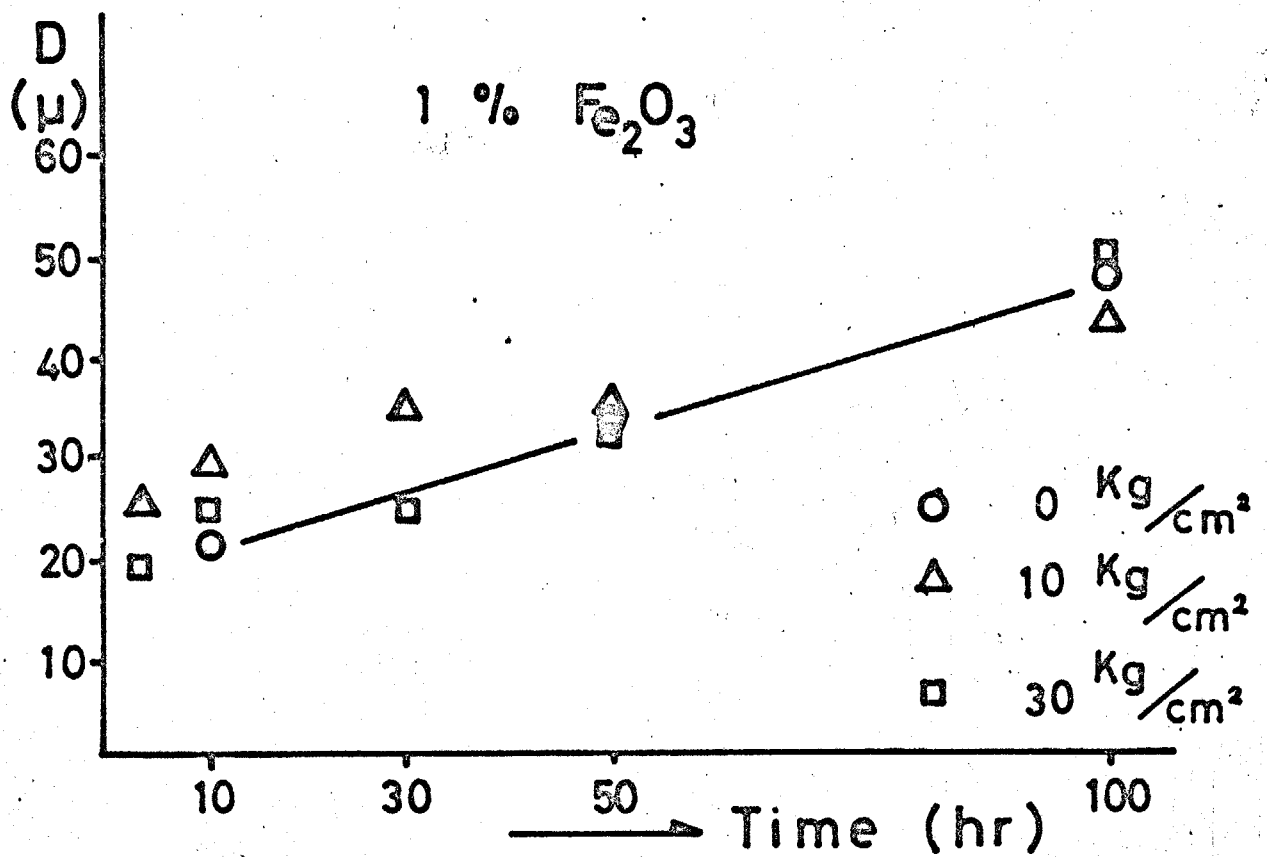
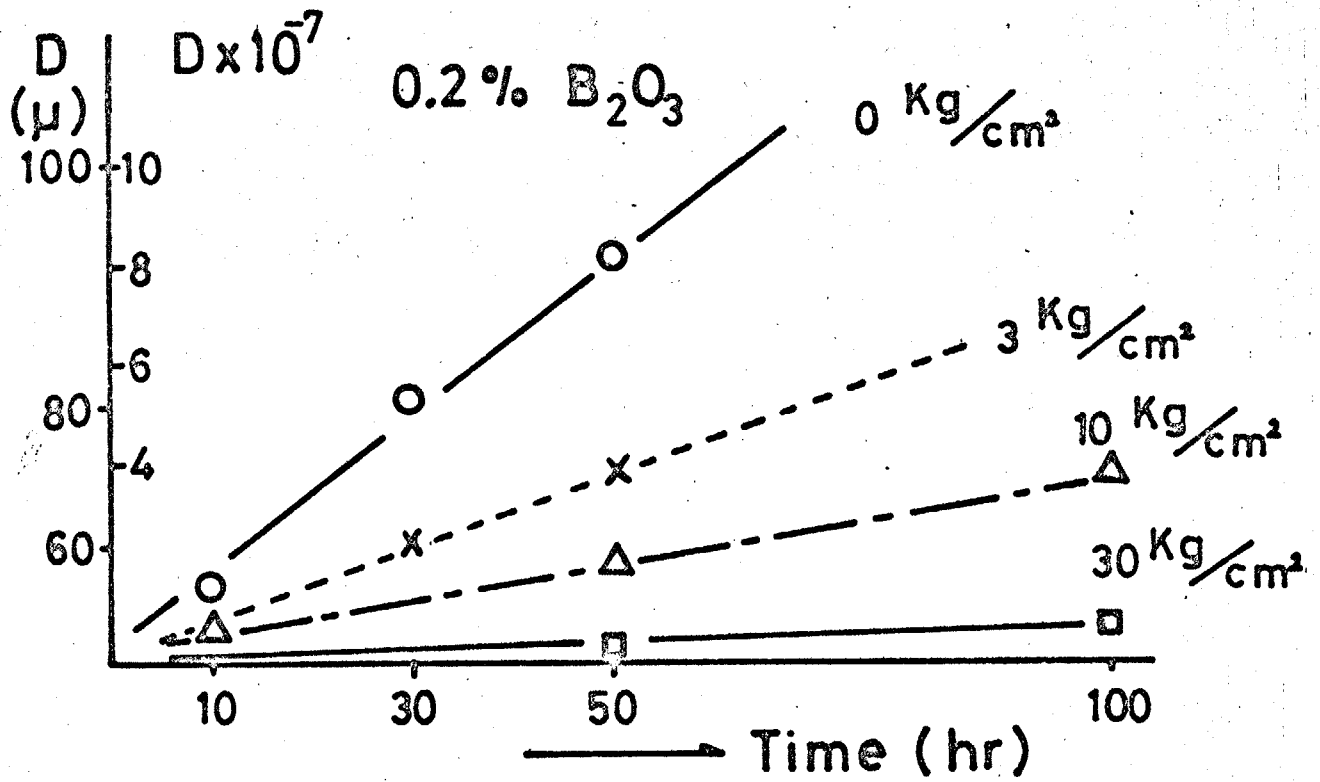


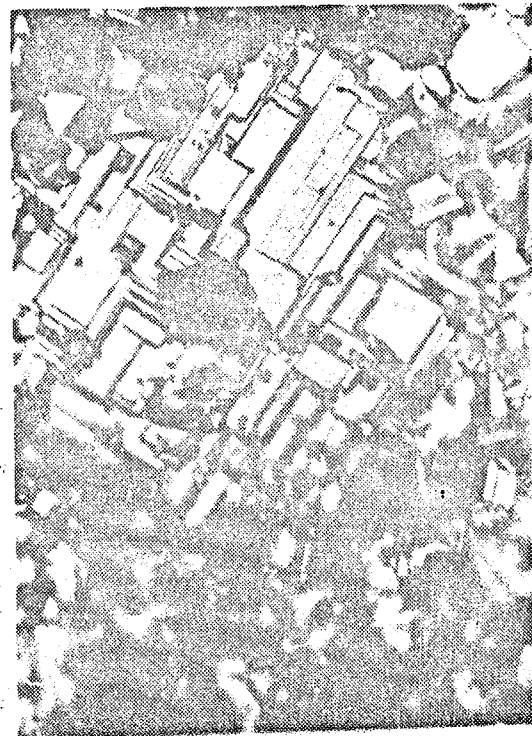
Fig 2 - 7 Grain size - Time dependence of 0.2%  $B_2O_3$  and 1%  $Fe_2O_3$  doped MgO



15 min



30 min



1 hr



2 hr

Photo 2 - 6 Abnormal grain growth on the surface of MgO

## 第5節 考察

添加物の混合状態の検討については第5章にゆずるが、かなり均一と考えられる。実験に使用した電気炉はPhoto. 2-1に示したが、この電気炉はヒーターが露出している為、雰囲気は空気中に比べ多少還元雰囲気に近づいているとも考えられる。Photo. 2-1に示した試料の表面と中心で粒径が異なっているのはこの雰囲気の影響によるものか、又はホットプレスした試料にはじめから存在する酸素等の欠陥に雰囲気中の酸素が作用して表面の粒成長を変化させているものと考えられる。E. P. M. A. によりこの大きな粒子と小さな粒子の極端な試料について不純物の存在を検討してみた。その結果Al, Fe, Cr, Ca, Ptの量について大きな粒子と小さな粒子の間には、X線の強度は測定精度で差はみられなかったが、微少粒子の部分では、Mgが減少し、Siが増加している所があった。これは微少粒子部分では、気孔がかなり存在しているのぞ、研磨材のSiCが入った為と思われる。このような現象がかなりみられたので、前にも述べたとうり試料の中心を切断し、その表面の中心部分即ち、粒子の大きさの均一と考えられる場所の粒子について粒径の測定を行なった。MgO単味の試料の粒径分布がFig. 2-3に示してあるが、この分布の最頻値を1.5倍した値がFullman

補正を行なった値と一致してあり、この補正定数は Fullman  
 の補正值と一致している。粒成長した試料は、全体的に平  
 均して成長していることがわかる。Photo. 2-4, 5 に応力及び  
 時間が一定の時の MgO 単味及び各種添加物を加えた試料の  
 写真を示した。その中の 3%  $\text{CaO}$  及び 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加した  
 試料は閉気孔が多く見られる。これはホットプレスの際  
 に取り込まれた気孔であると思われる。エッチングすると  
 普通のエッチングが水易いはずの粒界が、これらの試料に  
 ついては粒子の表面の方が良くエッチングされる場合  
 があった。これはついでの原因は明確ではないが、エッチ  
 ング材は硝酸を使用した事と関係があるとも考えられる。  
 圧力をかけた場合の粒子の形状については、一番クリーフ  
 量の多い 3%  $\text{CaO}$  を添加した試料について検討してみると、  
 その変位量は本実験での最高 15% 程度で、その粒子の応力  
 方向とそれに直角方向の長さの比も 1:1 程度になっていた。  
 しかし、数%のクリーフしか示さなかった試料では応力方  
 向とそれに直角方向の粒子の長さの比は測定誤差範囲であ  
 ったので、粒子が変形しているかどうかははっきりしない。  
 一般に一定温度での粒成長と時間の関係は

$$D^m - D_0^m = k_2 t \quad \text{---} \quad (8)$$

但し、 $D$ :  $t$  時間後の粒径  $t$ : 時間  $m$ : 定数

## 圧:温度因るを含む定数

で示される。Fig. 2-4 ~ 7 の各試料についての結果をまとめると

i)  $MgO$ : 圧力をかけた場合  $n \approx 4$  とするとよく上式をみたす。圧力をかけない場合はこの式にあまりあわない。しかし、全体的に粒成長は圧力をかけた場合よりかけない場合の方が早く、実験データの乱れは  $n \approx 4$  であろうと思われる。

ii) 1%  $Al_2O_3$ :  $n \approx 4$  とするとよく上式をみたし、圧力をかけると粒成長は順次遅くなる傾向がある。

iii) 2%  $SiO_2$ : 他の試料に比べて粒成長は遅く、 $n \approx 2$  とすると上式をみたすようである。圧力の効果は他の試料ほど大きくはないが、圧力をかけると粒成長は遅くなる傾向がある。

iv) 3%  $Cr_2O_3$ : 出発の粒径はわり小さいが、粒成長は他の試料に比べて一番遅い。全体的には  $n \approx 2$  が成立している。圧力の効果は顕著で、圧力と共に粒成長は遅くなっていった。

v) 0.2%  $Li_2O$ : この試料は出発の粒径も大きい。粒成長も遅く、殊に異常粒成長を起し、極端な場合には  $1 \sim 2 \text{ mm}$  の大きさになっていった。指数  $n$  は求められなかった。又、粒成長は応力にはあまり影響されなかった。

VI) 0.2% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: この試料も粒成長が遅く、時々異常粒成長を起こしていった。n≃2が成立してゐる傾向があり、応力により粒成長が遅くなる傾向がある。

VII) 3% CaO: 出発の粒径はかり小く MgO に比べて粒成長も遅い。n≃2が成立してあり、応力により粒成長が遅くなる傾向がある。

VIII) 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: n≃3~4が成立してゐる傾向がある。しかし、応力により粒成長はあまり影響が小さい。

以上の結果をすべてまとめると n は同一添加物の試料について同じ n が成立していった。これはもし粒成長の一般式に応力の項を考えると

$$D^n - D_0^n = k_2 (\partial.T) t \quad \text{-----} \quad (9)$$

とける。本実験の範囲内では  $k_2(\partial.T)$  の内容については明らかではないが、 $k_2 = k_3 \partial^2 \exp \frac{-E}{RT}$  と推察される。又、本実験は 1600°C についてのみ行つた為、メカニズム等については検討してない。Photo. 2-6 に加熱中に生じた異常粒成長の写真を示す。これは単に試料の表面にだけ成長してあり、ほんの 1~2 回しか起こらなかつたが、粒の面の上には (111) 及び (100) 面が時間と共に成長してゐると思われる。

## 第6節 まとめ

本章では第5章の高温クリープに対して最も大きな影響を及ぼすマグネシアの結晶粒の成長を粒径及び圧力の関係について調べ、併せて微量添加物の影響について検討した。マグネシアの粒成長については多くの報告があるが、 $30\text{ kg/cm}^2$ 程度の圧力で粒成長に影響を与えるという報告はほとんど見当たらないのが現状である。マグネシアの粒成長はMgO単味についても微量添加物を加えても圧力をかけると粒成長は遅くなる。これは超高压の分野での圧力をかけると粒成長しにくくなるという報告と同じ傾向を示している。マグネシアの粒成長の式に圧力の項を導入するとすると $D^n - D_0^n = k_2(\delta, T)$ とすると推定される。微量添加物の影響としては、MgO単味の試料に比べてCa、Siは粒成長を遅くさせ、B、Li等は粒成長をかなり早めさせた。

### 第3章 マグネシア多結晶体の配向性について

#### 第1節 序論

多くの場合多結晶体は等方的な均一なものであるとして取り扱えるのであるが、このように取り扱いか出来ない場合も多い。例えば結晶の核が出来て成長していく際には核の出来る面は決っており、成長は定った方向にそって起る。このような固体もやはり多結晶体であるが、結晶粒の軸はある方向にそってあり、従って異方性を示す。もっともよく知られている例は多結晶体を塑性変形した時生ずる異方性である。一つ一つの結晶粒は単結晶としての性質に従ってある定った面で定った方向に変形しやすい。塑性変形の小さい時には特にめだつた並びかえは起らないが、大うの塑性変形では繊維軸といわれる構造をつくらせて全ての結晶粒が整列する。各結晶粒は定った面で一定の方向にスリッフし、変形が大ういときは結局結晶粒が互いに平行になるように並びのである。その結果異方性が生ずる。

しかし、方位配列はすぐ出来るものであると考えればならぬ。実際、立方晶の金属では50%又はそれ以上引き延ばして始めてこのような性質を示すようになる。そして95%も引き延ばしても方位配列は完全には行かない。どんな場合にも完全に方位配列したものは得られない。結晶粒界

の存在も変形も連続的であり、為にどうしても配置は多少とも乱雑に付てしまう。方位配列の出来易さは結晶格子と関係があると思われる。立方晶系では高い対称性とすべり構造の多重性の為により変形を受けてもあまり性質が変らないと考えられる。六方晶その他の結晶型ではスリッパや双晶変形の起る面が限られている為により非常に速く方位配列が出来る。

## 第2節 既往の研究

一般に第1節に述べた方位配列は金属の圧延及び鍛造、押し出し、引っ張り、切削等の加工の場合に観察される。金属関係での報告はかなりの数あるが、セラミックス関係、殊にMgOに関してはほんの少数あるだけであり、Spriggs等によるホットプレス焼結体には配向性がないと報告されている。

### (I) R.B. Day and R.J. Stokes (1964, 1966)<sup>(19)(20)</sup>

MgO単結晶の引張りクリープ試験を行なった際、低温では $\langle 110 \rangle \{110\}$ 系のすべりが見られ、高温に与るとすべりの系ですべりが見られ、ポリゴニゼーションが起こっている。

### (II) H. Tagai, T. Zisner, T. Mori, and E. Yasuda (1967)<sup>(21)</sup>

MgOホットプレス焼結体の中でホットプレス加圧軸方向に $\{111\}$ がそろっているものはいくつか存在する。その理由としては、粉末の時に $Mg(OH)_2$ が存在し、その仮像が残ったものであると報告した。

### 第3節 測定方法

実験に供した試料下記の5種である。

- 1) クリーフ試験前のホットプレス焼結体 ( $MgO$  &  $Al, B, Ca, Cr, Fe, Li, Si$  を酸化物として添加したもの)
- 2) クリーフ試験後のホットプレス焼結体 ( $MgO$  &  $Al, B, Ca, Cr, Fe, Li, Si$  を酸化物としたものでホットプレスに加圧軸とクリーフ試験に加圧軸が同方向で  $30\text{ kg/cm}^2$ , 24時間 クリーフ試験を行なった後の試料)
- 3)  $MgO$  単味の試料で、ホットプレスに加圧軸とクリーフ試験に加圧軸を直交させ、 $30\text{ kg/cm}^2$  で加圧し、2時間、20時間、60時間、200時間実験を行なった試料
- 4)  $MgO$  単味のホットプレス焼結体を粉砕し、 $1600^\circ\text{C}$  で10時間焼鈍した粉末
- 5)  $\{100\}$  面カットの単結晶  $MgO$  を  $30\text{ kg/cm}^2$  で加圧し、24時間、60時間、150時間クリーフ試験を行なった試料

上記5種の各試料について、立方体の試料は加圧面及びこれに直交する二面の計三面、単結晶  $MgO$  は加圧面についてのみX線回折を行なった。使用したX線は  $MoK\alpha$  及び  $CuK\alpha$  で、ミニチレーシオンカウンターにより計測を行なった。格子定数の精密測定には  $CuK\alpha$  ( $35\text{ kV}$ ,  $10\text{ mA}$ ) を使用し、スリットはダイバージェンススリット  $1/2^\circ$  × スキャッターリン

ガスリット  $\frac{1}{2}^\circ$  X レニ-ビ-ングスリット  $0.15^{mm}$  ゴニオメ-  
タースポードは  $\frac{1}{8}^\circ/min$ . チャートスポードは  $1^{cm}/min$  で行  
なつた。それ以外の測定は Mok<sub>2</sub> (35kV, 10mA) で、スリッ  
トは  $1^\circ - 1^\circ - 0.3mm$  ゴニオメ-タースポードは  $2^\circ/min$ . チャ  
ートスポード  $2^{cm}/min$  で行なつた。

#### 第4節 結果

本実験に使用した試料は第2章で使用した試料であるの  
で、分析値、混合方法及び混合状態については第2章Table  
2-1, 2~Table 5-1, 2に示した。MgO単味のホットプレス直後  
の試料について、ホットプレスの時の加圧軸に直角の面及  
びそれに直角の二面のX線回折パターンをTable 3-1に示  
す。次に $1600^{\circ}\text{C}$   $30\text{kg}/\text{cm}^2$ で、ホットプレスの加圧軸方向と  
同じ方向から加圧して、クリーフ試験を行なった試料の三  
つの面についてX線回折パターンをTable 3-2に示す。  
Table 3-3には $1600^{\circ}\text{C}$ 及び $1700^{\circ}\text{C}$   $30\text{kg}/\text{cm}^2$ でホットプレス  
の加圧軸方向と直角の方向から加圧して、クリーフ試験を  
行なった試料の三つの面についてのX線回折パターンを示  
す。微量添加物を加えた試料のホットプレス後の加圧面の  
X線パターンをTable 3-4に示す。また、 $1600^{\circ}\text{C}$   $30\text{kg}/\text{cm}^2$ でホット  
プレスの加圧軸方向と同じ方向から加圧して30時間クリ  
ーフ試験を行なった試料についての加圧面のX線回折パター  
ンをTable 3-5に示した。又、MgO単味のホットプレス焼  
結体の加圧方向に平行の面と直角の面を研磨、エッチング  
した写真をPhoto. 3-1に示した。但し、Table 3-1~Table  
3-5中\*印の付してあるものはhklが重複してゐるもので、  
(333)は(511)と、(600)は(422)と、(644)は(820)と

(660)は(822)と、(10.00)は(860)と、(666)は(10.22)  
と重複していることを示している。

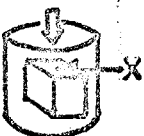
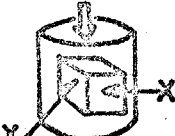
hkl	ASTM powder diffraction 4-0829	hot- pressed and re- crushed powder	after hot-pressed				hkl
							
111	10	7	43	3	4	111	
200	100	100	1	5	8	200	
220	52	42	8	100	100	220	
311	4	4		4	7	311	
222	12	9	100	7	8	222	
400	5	4				400	
331	2	1	1	5	6	331	
420	17	8	1	7	8	420	
422	15	4	10	12	11	422	
333*	3	1	2		1	333*	
440		1		6	4	440	
531				1	1	531	
600*		2	6	3	6	600*	
622		1		1	1	622	
444			4			444	
640				2	1	640	
642		1	1	2	3	642	
644*			3		1	644*	
660*				1	1	660*	
662				1	1	662	
840						840	
842				1	1	842	
664			1			664	
844						844	
1000*						1000*	
666*			1			666*	
I <sub>o</sub> (cps)		5800	4500	3800	3400	I <sub>o</sub> (cps)	

Table 3 - 1 X-ray diffraction pattern of hot-pressed MgO (I/I<sub>o</sub>)

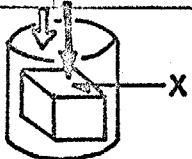
hkl	hot-pressed and re-crushed powder	hot-pressed	3Kg/cm <sup>2</sup>	10Kg/cm <sup>2</sup>	hkl
					
111	7	43	55	43	111
200	100	1			200
220	42	8	1	2	220
311	4		2		311
222	9	100	100	100	222
400	4				400
331	1	1	1	1	331
420	8	1			420
422	4	10	10	4	422
333*	1	2	3	4	333*
440	1				440
531					531
600*	2	6	12	6	600*
622	1		1		622
444		4	4	5	444
640					640
642	1	1	1		642
644*		3	3	1	644*
660*					660*
662				1	662
840					840
842					842
664		1	2	1	664
844			1	1	844
1000*					1000*
666*		1	2	2	666*
I <sub>o</sub> (cps)	5800	4500	2600	4200	I <sub>o</sub> (cps)

Table 3-2 x-ray diffraction pattern of after creep tested MgO (I/I<sub>o</sub>)

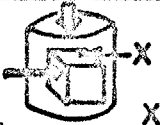


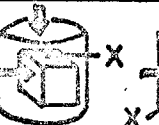


hkl	after pot- press- ed	30 Kg/cm <sup>2</sup> 2hrs. 1700°C			30 Kg/cm <sup>2</sup> 20hrs. 1700°C		
							
111	43	48	4	4	23	2	13
200	1	4	4	6	90	18	89
220	8	4	100	100	61	14	42
311		2	6	5	31	15	100
222	100	100	10	3	100	100	19
400			6	2	36	7	16
331	1	1		4	54	8	6
420	1	1	13	7	51	7	39
422	10	6	13	36	26	6	23
333*	2	3			20		6
440			7	6	8	1	2
531			1	3		1	3
600*	6	4	3	4		2	6
622		1	2	1	8	1	15
444	4	4		1			5
640			3	4			5
642	1	1	2	3	54	1	5
644*	3	2	1	2	5	1	5
660*			1	5			3
662			1	1	3	1	3
840			1				
842			1	2	5		2
664	1	2	1				
844		1	1	1	5		3
1000*							
666*	1	1					
I <sub>o</sub> (cps)	4500	2300	2700	1800	310	4800	500

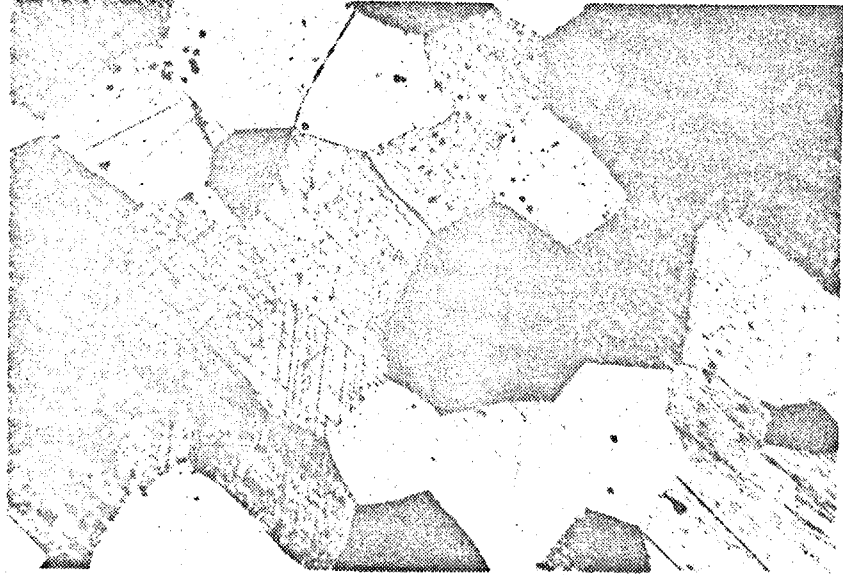
Table 3 - 3 X-ray diffraction pattern of hot-pressed MgO(I/I<sub>o</sub>)

hkl	pure MgO	0.2% Li <sub>2</sub> O doped	0.2% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped	1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped	2% SiO <sub>2</sub> doped	3% CaO doped	3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped	1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped
111	43	10	9	8	11	9	9	16
200	1	91	97	100	83	100	100	100
220	8	100	100	70	100	72	81	95
371		14	11	11	9	10	12	15
222	100	33	31	21	30	21	25	41
400		11	8	9	7	9	11	12
331	1	5	4	4	5	3	4	7
420	1	25	21	23	20	20	22	29
422	10	14	14	13	16	12	13	22
333*	2	2	2	2	2	2	2	3
440		4	2	3	4	3	3	5
531		1	1	1	1	1	1	1
600*	6	6	5	3	6	5	4	7
622		4	2	1	2	2	2	3
444	4	1	1	1	1	1		1
640		2	1	2	2	1	1	2
642	1	3	3		3	2	2	3
644*	3	2	2	1	2	2	1	3
660*		1	1	1	1	1	1	2
662		1	1	1	1	1	1	1
840		1	1	1	1	1	1	1
842		1	1	1	1	1	1	2
664	1	1			1			1
844		1			1			1
1000*		1	1	1		1	1	2
666*	1	1	1	1	1	1		
1022								
I <sub>o</sub> (cps)	4500	1680	2320	2640	1840	2560	2080	1520

Table 3-4 x-ray diffraction pattern of doped MgO (I/I<sub>o</sub>)

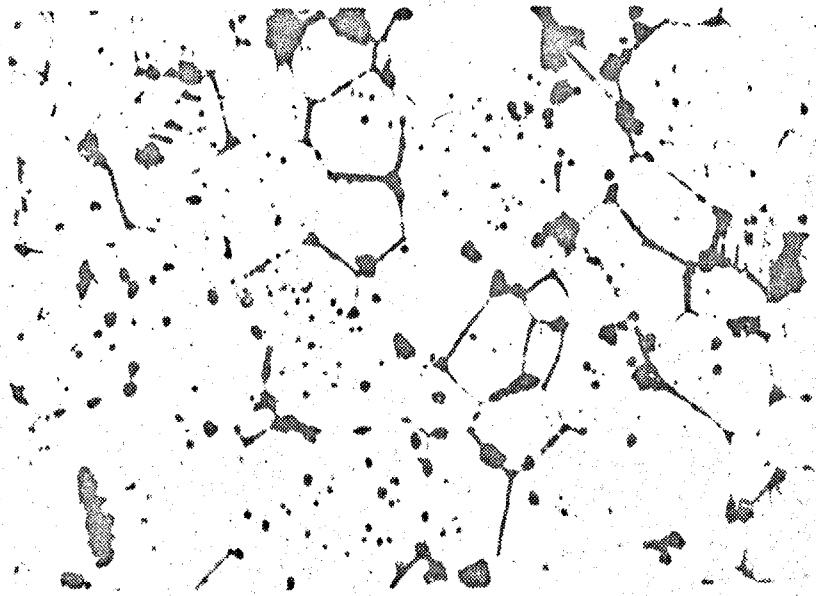
hkl	0.2% Li <sub>2</sub> O doped	0.2% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped	1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped	2% SiO <sub>2</sub> doped	3% CaO doped	3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped	1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped
111	6	17	8	11	9	20	13
200	100	58	100	100	100	100	35
220	79	100	85	100	65	97	100
311	11	28	10	12	9	15	9
222	18	29	24	32	22	48	23
400	7	35	11	12	9	15	21
331	2	7	4	5	4	8	6
420	11	31	21	26	19	39	13
422	7	26	13	17	9	18	13
333*	1	3	1	2	2	2	2
440	2	13	3	4	4	5	3
531	1	2	1	1	1	2	2
600*	3	8	4	7	4	7	6
622	1	4	2	3	2	18	5
444		3	1	1	1	1	
640	3	3	1	2	1	3	4
642	1	7	2	2	2	4	5
644*	7	7	1	2	1	3	1
660*		1	1	1	1	1	1
662		1		1		1	
840		1					1
842	1	1	1	1	1	2	2
664		1		1	1	1	
844		1		1			
1000*	1	2	1	1		1	
666*		1				1	1
I <sub>0</sub> (cps)	2800	1200	2960	2000	2640	1200	1920

Table 3-5 X-ray diffraction pattern of doped MgO after creep test (I/I<sub>0</sub>)



100  $\mu$

parallel plane to the axis of the  
hot-pressing



perpendicular to the axis of the  
hot-pressing

Photo 3-1 The etched surface of the hot pressed MgO

## 第5節 考察

MgOを真空ホットプレスした際Table 3-1に示すように圧力に直角の面は(111)面がそろってゐることをわかつた。これはホットプレス焼結体の全面にわたつてあり、圧力に平行の、いすれの面にあつても(111)面の反射は弱く(220)面が最強となつてゐる。これはMgOの結晶型(NaCl型)として当然のことと(111)面に直角に存在し得る面としての(110)面の反射が強いことは当然である。但し、このホットプレス焼結体の $a = 4.213 \text{ \AA}$ と焼鈍したMgOの $a = 4.211 \text{ \AA}$ に比べて格子定数が大きくなつてゐる。MoK $\alpha$ を用いた時の(111)、(222)、(333)、(444)、(555)、(666)面反射の理論強度比は55:100:16:4:0:2である。しかし実測値は理論強度比に較べて高次側の反射が少し弱くなつてゐる。これは結晶に均一な歪が多いと考へらる。全体的に実測値と理論強度比はほぼ一致してゐる。但し、(333)は(511)と、(555)は(751)と、(666)は(10.2.2)とかなつてゐる。かなり方位配列をしてゐるので、(111)面のn次以外の反射は極端に弱いと考へる。この試料の研磨、エッチングしたPhoto. について、応力と直角の面はエッチングの度合がかなり均一である。応力と平行の面はエッチングの度合はばらばらである。これは最

密着面の(111)面がそろっている為、エッチングの度合が等しく且つ、他の面に比べエッチングが浅いことから当然である。次に、ホットフォレスの時の圧力方向と同じ方向からクリーフ試験を行おうと Table 3-2 からわかる通りそのX線強度比は理論強度比とはほぼ一致することわかる。又、1600~1700°C 30<sup>kg</sup>/cm<sup>2</sup>でホットフォレスの時の圧力方向と直角方向から圧力をかけると次第に全体のX線強度も変わり、又、最強ピークのX線強度も少なくなる。これは圧力をかけたことにより以前と異なる歪み入り、結晶が再配列を始めていると考えられる。これは試料の表面だけを研磨した後の面についても同じ回折強度を示している。ホットフォレスの時の方位配列については出発試料のMgOに関して原料のMg(OH)<sub>2</sub>の仮像が残った方位配列をしているとも考えられる。異なる方向から高温で圧力をかけるとその圧力をかけた方向と直角に(111)面がそろい始めるという実験結果から、これは圧力をかけたことにより歪み入り、その歪みエネルギーが核を生成させて再配列を起し、最密着面としての(111)面が圧力に垂直にそろってその圧力に対抗しているか、又は結晶中の転位が動いて(111)面方向に方位配列を起したものを考えられる。MgO単結晶のクリーフ試験後の試料をヒド割れさせたか、X

線的には完全に(100)面の反射しかみられなかった。添加物を加えた場合、各試料の全2の面からのX線の強度比に多少の差はあるが、ほぼ同じであり、且つ、MgOに比べてほとんど方位配列はみられない。又、ホットプレスの際と同じ方向から1600°Cで圧力をかけてもほとんど変化はみられない。特に3% CaO等はほとんどそのX線回折強度比が無配向性であり、各結晶粒が任意の方向を向いていることである。この3% CaOはクリュー量が一番多く、且つ均一に混合されている。このことから考え、高温で圧力をかけた場合、その圧力によって生じた歪エネルギーは格子内にある他原子によって核生成を防げられ拡散過程に作用したか、転位が異種原子によって阻止され、粒を変形させるためにとどまった為と考えられる。2% SiO<sub>2</sub>及び0.2% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したMgOは面によって多少の強度比の違いが見られる。MgOとあまり固溶せず、化合物を作っており、CaOを添加した場合とは多少異なると思われる。

## 第6節 まとめ

本章では、ホットプレス及びクリープ試験中に起こるマグネシア多結晶体の結晶粒子が圧力によつて配向性を有するに關して圧力の効果及び微量添加物の影響についてX線を用いて検討を行つた。今迄MgOのホットプレス焼結体は $Al_2O_3$ 等異方性のホットプレスと異なり、方位配列を起す可という報告は見当らぬ。しかし、本研究の結果99.9%程度のMgOはホットプレスによりかなりの度合で(111)面に方位配列を起し易いことを判明した。このホットプレス焼結体は $1600 \sim 1700^\circ C$   $30^{kg}/cm^2$ の応力をかけるとその応力に直角に(111)面が再配列を起し始めた。しかし、MgO単結晶はほとんどその様な現象を示さなかつた。又、このMgOに微量の添加物を加えるとほとんどの場合、MgO単味の試料は方位配列を示さず、 $1600^\circ C$   $2 \sim 30^{kg}/cm^2$ の応力を加えてもほとんど影響はない。

## 第4章 電気伝導測定によるタリアップ因子の推定

### 第1節 序論

マグネシア質耐火物は近年MHD (Magneto Hydro Dynamics) 発電用耐火材料として注目され始めている。マグネシア質耐火物はMHD発電の発電チャンネルの電極と絶縁材、空気を予熱器の内張り、と熱交換担体等に使用出来るが、特に発電チャンネルと絶縁材として注目されている。本章の目的は純MgOの電気伝導度の測定方法を検討し、続いてMgO多結晶体の粒径に関する物性の一つである電気伝導度を測定し、高温での粒径との関係の調べられるかどうかを検討し、次に種々の温度における電気伝導度より拡散の活性化エネルギーを求め、その拡散種を考察することである。

## 第2節 既往の研究

MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の電気伝導に関しては以前からかなり多くの報告がなされてゐるが、1960年以前の高温での電気伝導に関する報告の中には空気の電気伝導を測定してゐたようである。電気伝導の測定の方法は簡単であるが得られた値がどういう意味をもつのかその内容を理解することはなかなか困難である。特に高温では測定方法自体に多くの問題点が生じて更に複雑なものにしてゐる。

一般にイオンによる伝導は格子欠陥に関係してゐるのが普通である。完全なイオン結晶ではどのイオンも格子点に堅く結びついていて非常に大きな電界をかけたとしても移動させることは出来ずイオン伝導は起こらない。多くのイオン結晶でイオン伝導が観測されてゐる。このことから結晶に電界をかける以前から正規の位置を離れたイオン即ち格子欠陥による伝導であることがわかる。結晶に電界がかかるといふことは格子欠陥は結晶中を不規則に動きまわると、電界が存在するとその強さに応じた速さで移動するようになる。このことから移動度 $\mu$ が電界の単位強さあたりの移動度として定義される。この移動度は拡散係数 $D$ とEinstein-Nernstの関係、

$$\mu e T = z e D \quad \dots \dots (10)$$

但し、 $Ze$ :イオンの電荷  $T$ :温度

$k$ : Boltzmann 定数

で表すはれている。

次に  $n$  を単位体積あたりのイオンの数とすると電気伝導度は

$$\delta = nZe\mu \quad \dots \quad (11)$$

で表わされる。ここで  $D = A \exp(-\frac{Q}{kT})$  であるから結局

$$\delta = \frac{nZe^2}{kT} A \exp(-\frac{Q}{kT}) \quad \dots \quad (12)$$

となる。

マグネシアの電気伝導に関する最近の報告

(I) S. P. Mitoff (1962)<sup>(22)</sup>

MgOの単結晶に関して  $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$  でその電気伝導度を測定した。試験方法は二端子法で酸素分圧を変えて実験を行った。その結果、この温度では MgO はイオン伝導と電子伝導の両方を示し、以下の場合電子伝導が支配的となる。

- 1)  $1300^\circ\text{C}$  以上の高温
- 2) 1 気圧以上又は  $10^{-6}$  気圧以下の酸素分圧
- 3) Li 等のコニタミネーションがある場合

上記三種の条件の中間及びそれ以外ではイオン伝導が支配的となる。チャージキャリアーは温度、酸素分圧、結晶の純度に依存する。 $1500^\circ\text{C}$  に於ける電気伝導は  $3 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  である。そしてこの電気伝導は熱平衡中に生ずる点欠陥によ

るものと考えられる。

(II) N.A. Surplice and R.P. Jones (1964)<sup>(23)</sup>

MgO & CaO の焼結体の電気伝導及び熱起電力を 325 ~ 870°C で測定した。その結果いずれも n 型の性質を示し、その活性化エネルギーは 57 ~ 68 kcal/mol であった。MgO の電気伝導度は 870°C で  $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  である。

(III) R.W. Wallace and E. Ruh (1967)<sup>24</sup>

市販の高アルミナレニカ、マグネシアレニカ、マグクロレニカ等に関し 1450°C までの電気伝導度を測定した。実験方法は二端子、三端子、四端子法で行った。その結果実験方法によるデータの差は電極の接触がよかつたのでさ程よかつた。マグネシアの電気伝導は 1550°C で  $10^4 \Omega \text{cm}$ 、1200°C で  $10^6 \Omega \text{cm}$  であった。

上記の外は MgO ではないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  & BeO に関し 700°C でクリーフ試験と電気伝導度を組み合わせて実験を行つた。クリーフ試験中の拡散のイオン種を検討してゐる報告もある。<sup>(25)(26)</sup>

(27)(28)

### 第3節 実験方法

試料は第2章で使用したMgO単味のホットプレス焼結体である。10 $\phi$ ×20<sup>mm</sup>の円柱状に切り出した試料を二端子法及び四端子法に、又20 $\phi$ ×5<sup>mm</sup>のディスク状に切り出した試料を三端子法の試料とした。各試料をトリクロールエチレンで超音波洗浄し、表面に電極として白金を蒸着した。二端子法及び四端子法の実験装置をFig. 4-2に示す。又、三端子法の実験装置をFig. 4-1に示す。各実験はシリコニツト社製電気炉を使用し、炉芯管は高密度のアルミナハイブ（日本化学陶業社製SSA-S）を使用して空気雰囲気中で行なった。電気炉中に試料をセットした後毎分5 $^{\circ}$ C程度で1500 $^{\circ}$ C迄加熱し、一定電圧をヒーターに加えたまま数時間保持して平衡状態にした後試料に電界をかけた測定を行なった。次に1400 $^{\circ}$ C付近の温度に数時間保持した後、試料に電界をかけた以下1300 $^{\circ}$ C、1200 $^{\circ}$ C、1100 $^{\circ}$ C、1000 $^{\circ}$ Cで測定を行なった。試料にかけた電界はFig. 4-3に示した電源定電圧装置及び各実験室に入っているD.C. 100Vの三種類の直流電源を使用した。各実験の回路図はFig. 4-4 a) b)に示してある。

#### 第4節 結果

実験に使用した試料は前述のとうり粒成長の実験に使用した  $MgO$  ホットプレス焼結体であり、その分析値はオ2章及びオ5章に示してある。1500℃の時のブランクテストの電圧電流曲線を Fig 4-5 に電流の時間変化を Fig 4-6 に示す。Fig 4-7 に 1500℃に於ける二端子法、四端子法の測定結果を、Fig 4-8 に三端子法の測定結果を示した。Fig 4-9 に二端子法、三端子法、四端子法による電気伝導度の温度依存性を示した。又 Table 4-1 に各種方法により求めた  $MgO$  の電気伝導度より求めた見掛けの活性化エネルギーを示した。

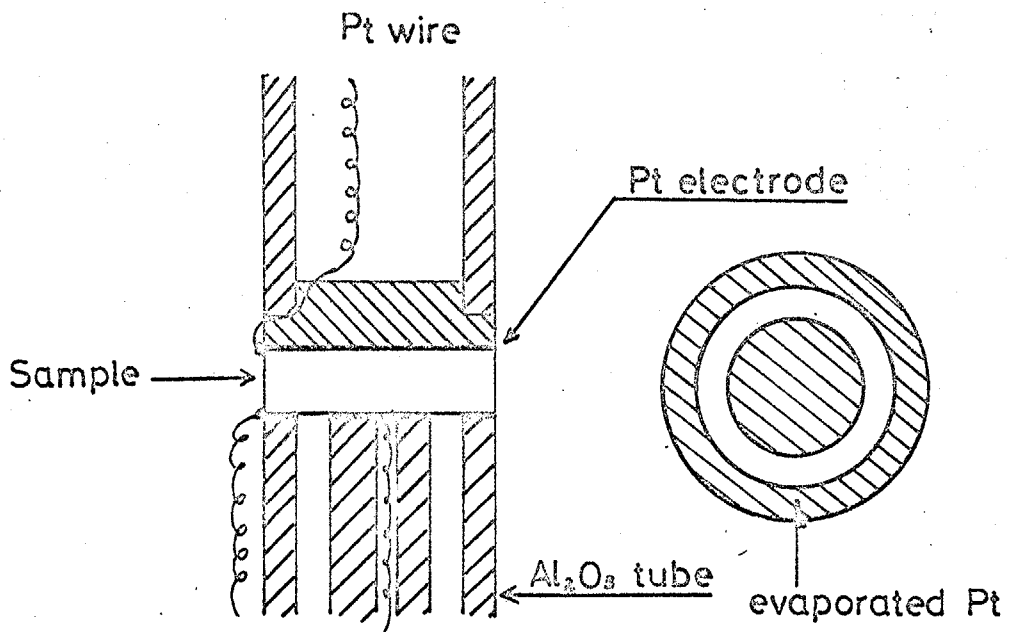


Fig 4 -1 3 terminal method

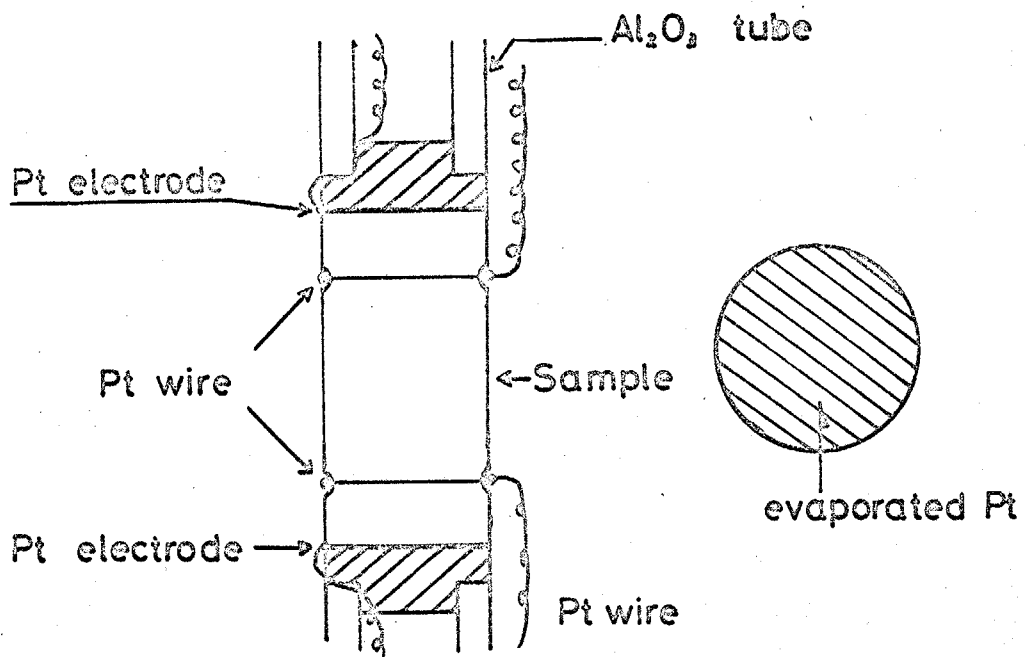


Fig 4 -2 2 and 4 terminal method

author	1300 °C	1400 °C	1500 °C	memo
Pentecost (1958)	$1.43 \times 10^{-5}$	—	$5 \times 10^{-4}$	single MgO
Карханин (1962)	$2.8 \times 10^{-3}$	—	—	single MgO in air
Огнеупорное (65)	—	$7.7 \times 10^{-2}$	$8.7 \times 10^{-2}$	
Черепанов (1964)	$1.1 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-2}$	$6.7 \times 10^{-2}$	commercial MgO
Черепанов (1964)	$1 \times 10^{-4}$	—	—	pure poly MgO
H. Tagai (1970) E. Yasuda	$1.9 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-3}$	$9.9 \times 10^{-4}$	4. terminal
	$1.3 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-4}$	99.9% MgO 3 terminal

Table 4 - 1 Experimental data reported (mho/cm)

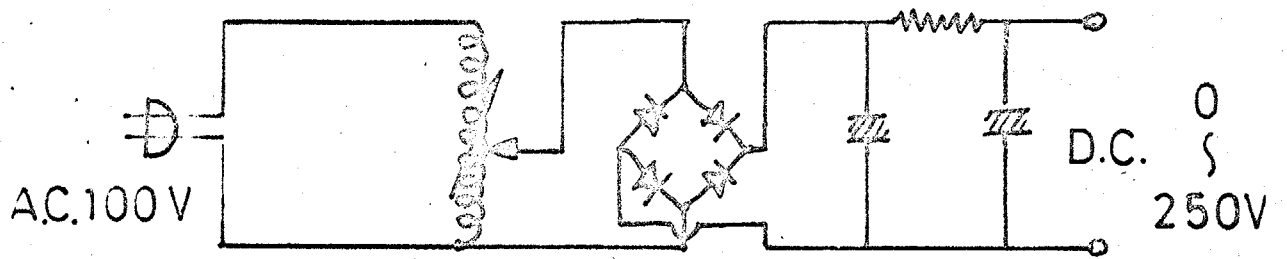
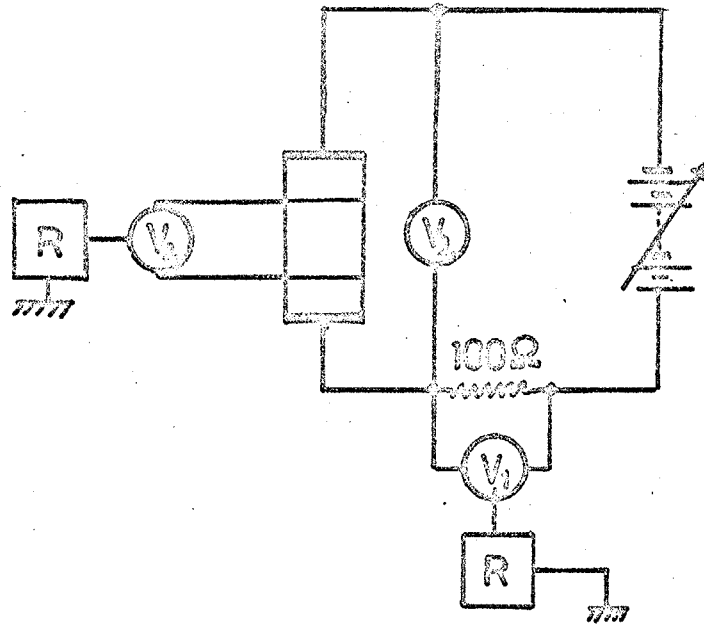


Fig 4 - 3 D. C. source

(a)



V<sub>1</sub>, R : voltage recorder  
V<sub>2</sub> : valve voltmeter

(b)

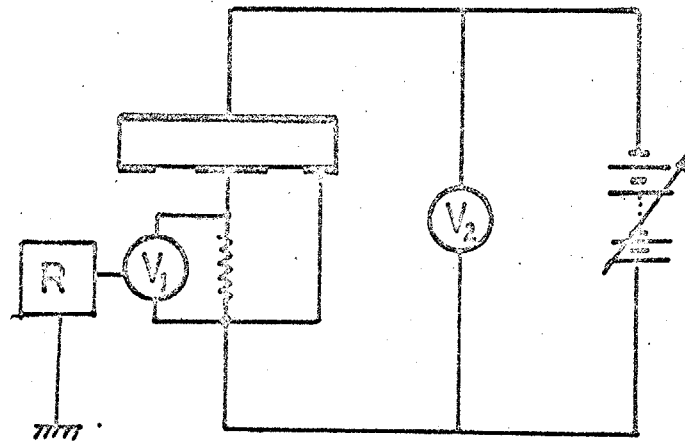


Fig 4 - 4 wiring of the measurement

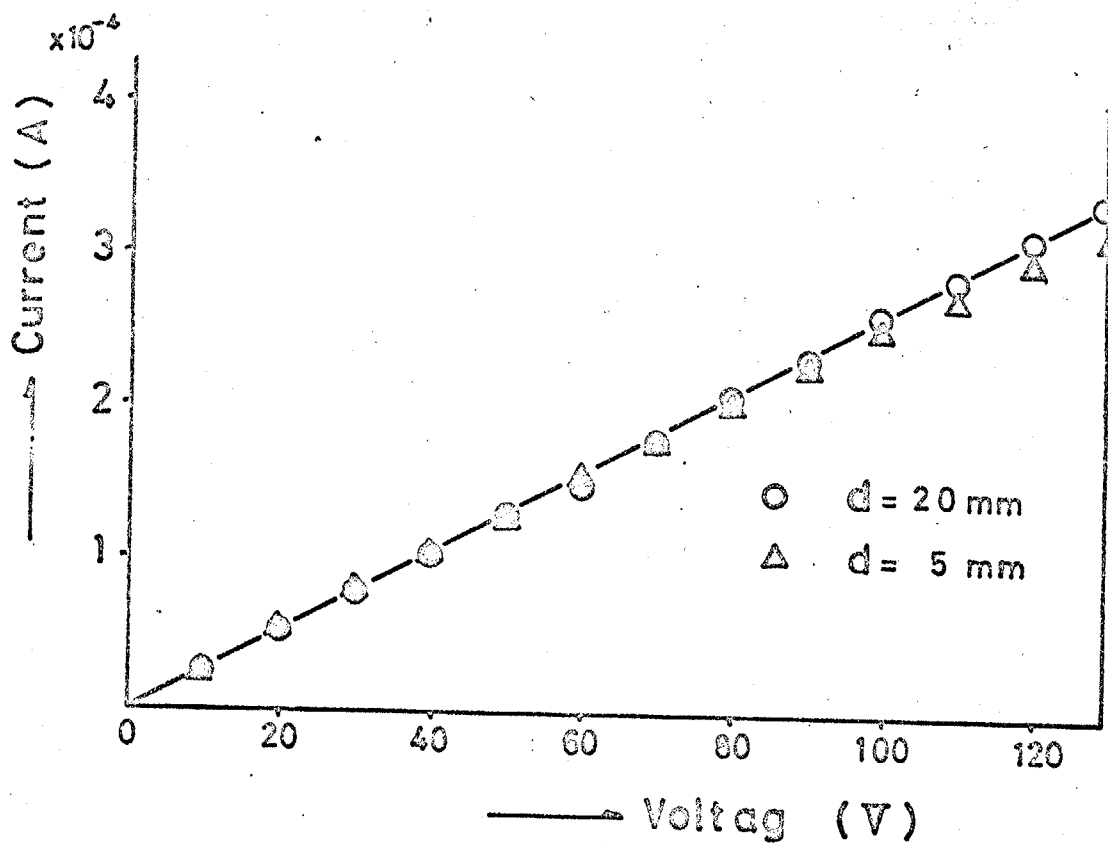


Fig 4 - 5 Blank test

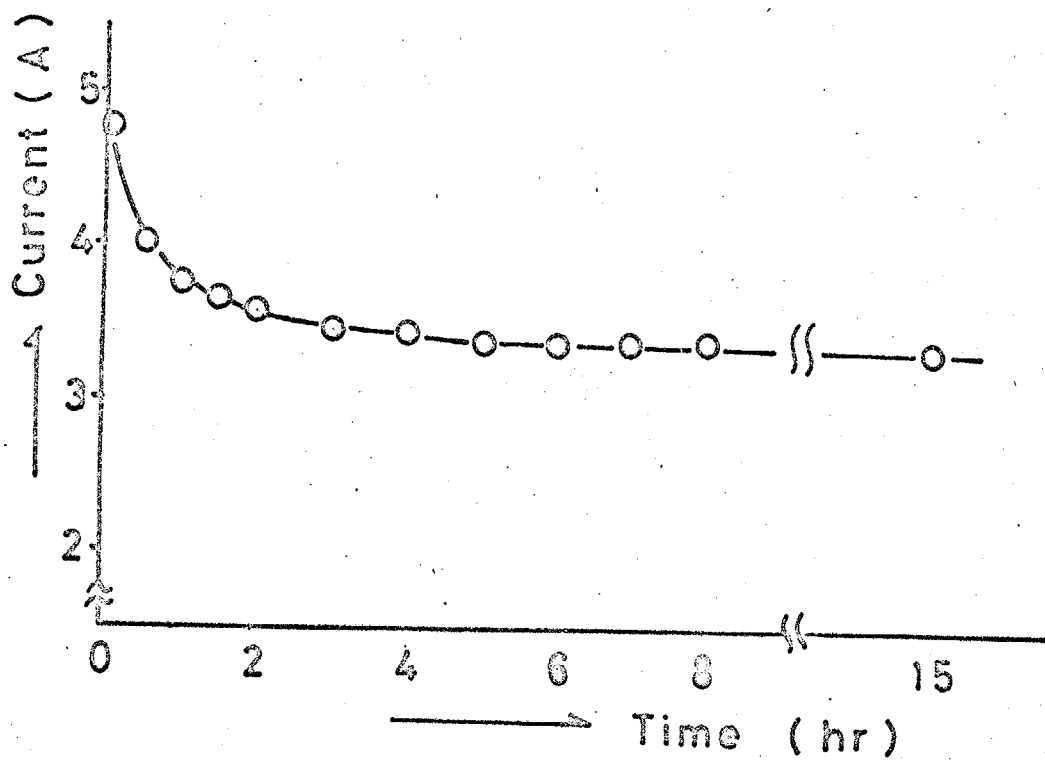


Fig 4 - 6 Current - Time dependance

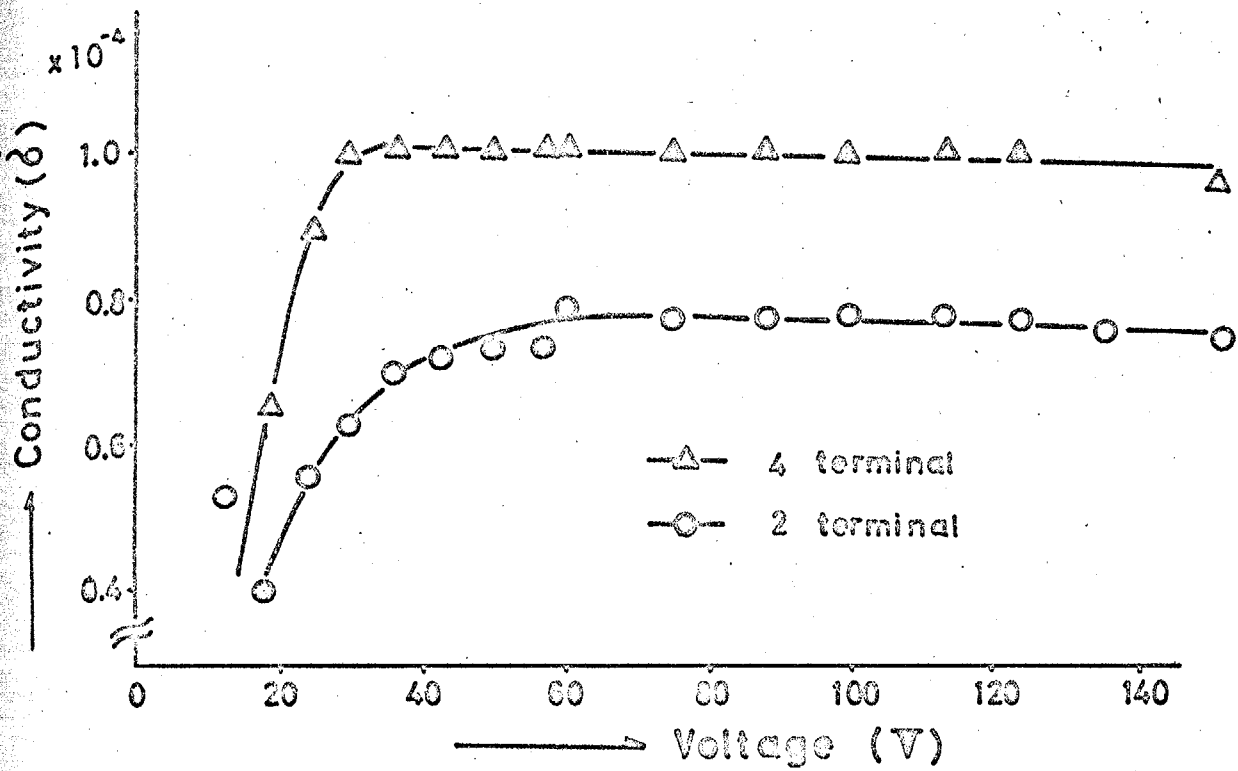


Fig 4 -7 Conductivity - Voltage dependance (I)

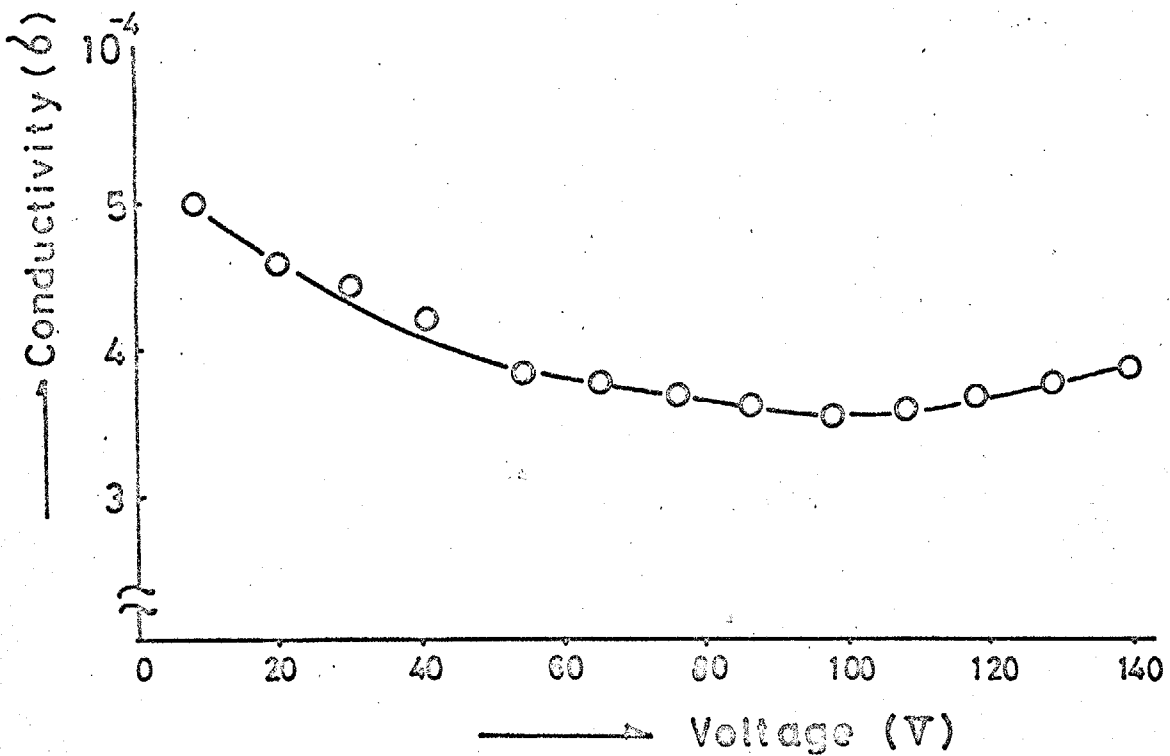


Fig 4 -8 Conductivity - Voltage dependance (II)  
( 3 terminal )

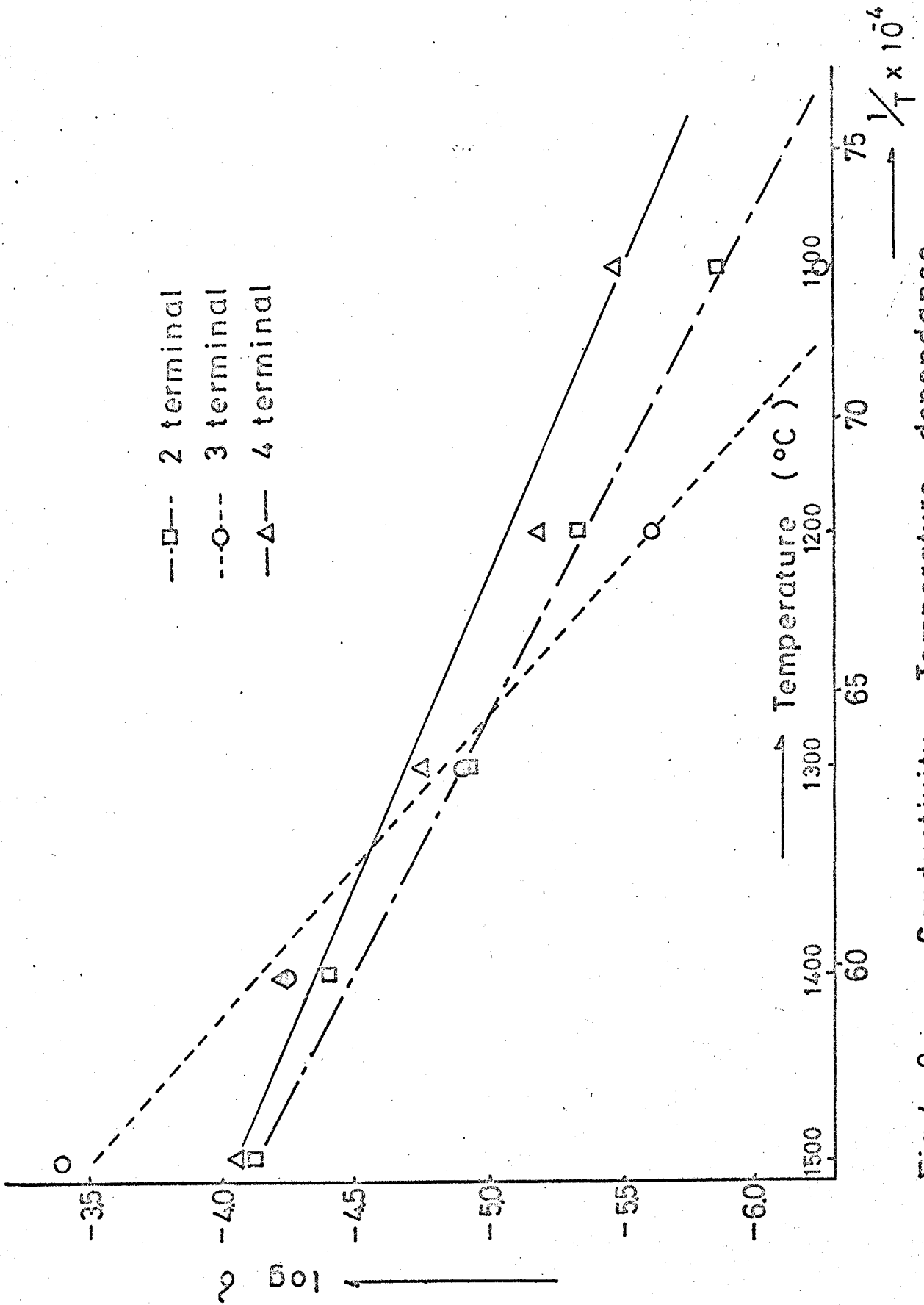


Fig 4 - 9 Conductivity Temperature dependence

method	2 terminal	3 terminal	4 terminal
activation energy (kcal/mol)	48.5	78.7	44.5

Table 4-2 Apparent activation energy

## 第5節 考察

電気伝導度の測定を行おう際問題と成るのは電極である。本実験に於いては白金ペースト及び白金蒸着を電極として使用してみたが、いずれも実験が終つて試料をとり出してみると白金の薄膜は付くつていた。しかし、何も処理しないで白金電極の板をつけるよりは好結果を得た。Fig. 4-5 にブランクテストの結果を示してある。これによると電極間隔が多少異つても電流値にはあまり影響してない。Fig. 4-6 には同じく  $1500^{\circ}\text{C}$  に於けるブランクテストの電流値の時間変化を示してある。このような現象はイオン伝導の場合にみられ、この  $I_{\infty}/I_0$  よりイオン輸率を測定するわけである。しかし、ブランクテストは電極間には固体は付く空気があるわけである。但し、この実験で使した電気炉は、シリコニット社製の電気炉で炉芯は再結晶質高密度アルミナ管であるので、電極間の雰囲気は空気である。この電流の流れる原因としては電極間の空気が高温の放射熱によるものと炉芯管等のコンタミネーションから高温部で支持してゐる一方から他方へ流してゐる事が考えられる。このブランクテストより  $1500^{\circ}\text{C}$  に於いて  $0.4\text{M}\Omega$  であり、それより1~2桁低い電気抵抗の試料についてはその測定も可能であり、本実験では  $\text{MgO}$  の場合  $0.02\text{M}\Omega$  以

下であるので、5%以下の誤差を許せば測定値をその試料の抵抗値と出来る。Fig. 4-7 に於いて電極間電圧が50V以下の場合は回路の電源、電気炉の電源及び測定器との相互関係等によりかなりのデーターの誤差が多い。しかし、50V以上にすると一定となる。但し、50V以上でデーターに少々ばらつきがみられるが、これは第3節に述べる方法で温度を一定にした為、電源、電圧の変動等による温度変化が原因と考えられる。Fig. 4-8 に三端子法による測定結果が示してあるが、二端子法、四端子法と同様に50V以下ではデーターにかなりのバラツキがあり、且つ50V以上ではほぼ一定している。1500°Cでの各種方法によるデーターに多少の差があるが、これは二端子法の場合は四端子法に比べて接触抵抗の分だけ抵抗が高くばらばらしているわけである。又、三端子法の値が少し高めに出ているのは中心の電極面積の測定誤差によるものと考えられる。Table 4-2 に各種方法により測定した電気伝導度の測定による見掛けの活性化エネルギーが示してある。これによると三端子法の場合には79 kcal/mol と Mg の格子拡散の活性化エネルギーにほぼ近い値を示している。二端子法及び四端子法の場合には45~49 kcal/mol と三端子法より低い値を示している。殊に四端子法は試料の外周にすきつけた電極間の抵抗を測定しており、

試料の中心より試料の表面の方が電流を流す場合は、試料の表面の抵抗値を測定していることに対する。この場合の電気伝導の測定による見掛けの活性化エネルギーは表面拡散の活性化エネルギーを測定したことに対すると考えられ、Mgの格子拡散の活性化エネルギーの値より低い値となっているものと思う。

## 第6節 まとめ

本章ではMgOの高温に於ける電気伝導度を直流により測定し、測定方法の検討及び電気伝導測定によるクリーフ因子の推定を行なった。近年MHD発電用耐火物の開発が行われ、各種酸化物の電気的性質が調べられており、又、電気伝導度を測定することにより、その物質の拡散種の検討の爲にも測定方法を検討することは重要なことである。本研究では二端子法、三端子法、四端子法を検討した結果

- (1)二端子法は接触抵抗が誤差の原因となる。

- (2)四端子法は接触抵抗は完全に引くことは出来るが、二端子法と同様、伝導経路で表面が流し易い場合は表面伝導しか測定出来ない。

- (3)三端子法は接触抵抗による誤差、電極面積の決定の困難及び実験方法の難かしさがあるが、表面伝導及び試料内の伝導の両方が同時に測定出来る。

次に電気伝導を直流で測定する場合は50V以上の電圧を使用することか好ましい。本実験程度の測定精度では粒径による電気抵抗の変化は測定困難である。次にMgO単味の試料の電気伝導のメカニズムは、試料内ではMgの拡散が律速と見えており、試料全体では表面伝導が律速と見えてくることか推定出来る。

## 第5章 マグネシア多結晶体の高温クリープ

### 第1節 序論

固体が静的な応力を受けると原子の格子は作用する力に対応して平衡を維持しようと格子自身を適合させる。巨視的の尺度では原子の適合作用は格子が連続を保つときには変形として、又原子が引き離されるときには破壊として観察される。作用応力に対応する歪 (strain) は、応力 (stress) の大きさとその状態、温度、歪速度によって変わる。等方性の固体に単軸応力が働くと弾性歪  $\epsilon_0$  とこの応力との関係は、フックの法則 (Hooke's law) で表わされる。

$$\epsilon_0 = \frac{\sigma}{E} \quad \text{----- (13)}$$

但し、 $E$ : ヤング率 (Young modulus)  
固体では融点よりかなり下の温度でも粘性変形が観察される。この形の变形は、応力をかけることにより歪を生じ、歪速度が応力に比例することから特徴である。この形の变形は粒界すべりが粘性的に起こるようでは温度での多結晶体の結晶粒界での小変位に<sup>(4)</sup>関係がある。

弾性変形、粘性変形の他に塑性変形 (plastic deformation) と呼ばれる变形がある。この形の变形が生じると応力をかけると同時に歪を観察し、応力を除去しても歪は小さく残る。

本章の目的は高温に於けるクリープ試験の方法について検討し、マグネシア及び実際の耐火物に近い量の添加物を加えたマグネシアのクリープ性状を調べ、マグネシアのクリープのメカニズム等を考察することである。

## 第2節 クリープに関する既往の研究

クリープは温度 $T$ に大きく影響され、例えば金属については融点温度 $T_m$ に対する $T/T_m$ 、即ち相似温度によつてクリープ曲線の形が分類出来る。

$$T/T_m : 0.05 \sim 0.3 \quad \epsilon = \alpha \ln t + C \quad \dots \dots (14)$$

$$\therefore : 0.2 \sim 0.7 \quad \epsilon = \epsilon_0 + \beta t^m + \dot{\epsilon}_s t \quad \dots \dots (15)$$

$$\therefore : > 0.6 \quad \epsilon = \epsilon_0 + \dot{\epsilon}_s t \quad \dots \dots (16)$$

但し、 $t$ :時間  $\dot{\epsilon}_s$ :歪速度  $\alpha, m$ :定数

定常クリープに関する理論としては①粘性クリープ理論  
②原子空孔拡散クリープ理論 ③反応速度クリープ理論  
④転移クリープ理論 ⑤加工硬化速度クリープ理論  
⑥回復クリープ理論 ⑦粒界すべりに対する粘性流動理論  
等が考えられる。以下に金属における定常クリープ研究について年代順に述べる。

### 2) 金属におけるクリープの研究

#### (I) Nabarro (1948) and Herring (1950)<sup>(30)(31)</sup>

Nabarro は極めて高い温度では、クリープが応力に方向づけられる原子空孔の拡散により粘性的に起こることを提案した。引き続いて Herring はこの過程についていくらか異なる解析を提案したが、クリープ速度については実質的に同じ関係式を得た。Nabarro と Herring の機構はすべて

の転移の運動を妨げると仮定される多結晶体に適合する。  
 粒界の原子空孔の主な供給源あるいは消費場所であると仮  
 定される。粒界から短距離内に原子空孔濃度差等を考えて

$$\dot{\gamma}_s = \frac{32\alpha\beta VD_s \tau}{\pi l^2 kT} \quad \text{--- (17)}$$

但し  $\dot{\gamma}_s$ : 剪断歪速度  $l$ : 結晶粒の辺の長さ  $T$ : 温度

$V$ : 原子空孔あるいは原子の体積

$D_s$ : 自己拡散係数  $\tau$ : 剪断応力

$\beta$ : 応力と剪断応力の比例定数 ( $\approx 1$ )

で近似出来るとしている。この関係式は低応力では双曲線  
 関数の実験式と一致し、Cu, Ag, Auについては  $T/T_m = 0.9$  付近  
 で得た結果を満足し一致すると報告されている。

## (II) Mclean (1957)<sup>(32)</sup>

粒界は通常一つの結晶粒の方位と隣の結晶粒の方位との  
 間の転移領域と考えられる。転移帯は数原子間だけの極め  
 て狭いばかりであると仮定される。粒界は原子から見れば  
 平滑でなく、各粒から広がる突き出しあるいはジョグを含  
 むであろう。更に粒界では原子は他の位置でより粗につめ  
 込まれ、孔あるいは原子空孔が粒界に沿って存在しなければ  
 ならない。従って二つの結晶粒では粒界での格子の適合  
 度の場所により異なり、ある場所ではよく適合し、他の場

所では適合度の悪いと考えられる。15°以下の方位差角度をもつ小傾角及び中傾角の粒界について、粒界は転位によりうまく説明できる。純粹の小傾角粒界は刃状転位だけを含め、傾角粒界はらせん転位だけを含む。方位差角度の大きいときは粒界を転位だけで決定することは出来ないことを報告している。

### (III) Weertman (1955, 1957)<sup>(33)</sup>

刃状転位の上昇運動に基づく定常クリープの転位理論を提案した。第一の提案は転位が粒界のまわりの障害物により拘束され、その水に対して堆積するにつれて加工硬化が起ると仮定した。このモデルは面心立方格子と体心立方格子の金属に極めてよく適用できるが、立方格子の金属には適用できないことを報告している。第二の提案は平行のすべり面をすべる逆符号の刃状転位は、すべり面間の距離が臨界距離 $L$ を越えない時は相互作用をもち堆積することを提案し、応力 $\tau$ での次の式を提案している。

$$\dot{\gamma}_s = \frac{C\tau^2 \tau^{45} D_s}{b^{0.5} N^{0.5} G^{2.5} kT} \quad \text{--- (18)}$$

但し  $C$ : 0.25程度の数値定数  $\tau$ : 応力  $G$ : 剛性率  
 $b$ : 原子間距離  $D_s$ : 自己拡散係数  $T$ : 温度  
 $N$ : 上昇過程に関与する転位の密度

転位の上昇運動クリープ理論はクリープ中の亜結晶粒組織の形成についての詳細あるいは定数クリープ速度への粒度の影響についての詳細を与えるものでなく、又転位の堆積に関しては高温クリープの場合ほとんど観察されないと報告している。

(IV) Gifkin (1962, 1968)<sup>(34)</sup>

粒界すべりに対する拡散支配の機構を提案した。粒界に棚(ledge)を仮定し、その中及び長さを考え、粒界すべり速度  $S_b$  を次のように提案した。

$$\dot{S}_b \approx \alpha \delta D_{gb} \Omega / L k T \quad \text{--- (19)}$$

但し  $\alpha$ : 幾何定数 ( $\approx 2$ )  $D_{gb}$ : 粒界自己拡散定数

$L$ : 棚の長さ ( $\sim 10^6 \text{m}$ )  $\delta$ : 応力  $\Omega$ : 分子容

これは  $\sim 0.5 T_m$  の Pb のクリープにうまく適用出来た。次に三個の粒子の会合点でのすべりによる応力濃度かすべりの駆動力であるとして次の式も提案した。

$$\dot{S}_a \approx 40 \Omega D_{gb} \delta W / d^2 k T \quad \text{--- (20)}$$

但し  $W$ : 粒界の中  $d$ : 粒径

$$\text{これより } \dot{\epsilon} \propto \dot{S}_a / d \propto 1/d^3 \quad \text{--- (21)}$$

(19)式より  $\dot{\epsilon}$  は  $1/d^3$  に比例し、(19)式の場合  $1/d$  に比例し、粒形状に変化を与えないと報告している。

## b) セラミックスに於けるクリープの研究

金属を対象としたクリープに関する報告は1905年頃から見られるが、セラミックスに於いては1950年代に研究がはじまったと言える。材料面に於いては、 $VO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $BeO$ 、 $ThO$ 、 $CrC$ 、 $SiC$ 、 $NaCl$ 、 $Y_2O_3$ 等及び耐火レンガの報告があり、中でも $Al_2O_3$ 、 $MgO$ に関するものが過半数を占めている。

### (I) R.C. Folweiler (1960)<sup>(35)</sup>

$Al_2O_3$ の $1800^\circ C$ に於ける動的彎曲試験を行った。粒径は $7 \sim 34 \mu m$ 、歪速度は $10^1 \sim 10^4 \% / min$ である。Nabarro-Herringの $\dot{\epsilon} \sim \sigma / D^2$ の正当性を論じ、クリープの活性化エネルギーは $130 kcal/mol$ で、 $Al_2O_3$ の中の $O^{2-}$ の拡散の活性化エネルギーと一致すると報告している。

### (II) R.L. Coble (1962)<sup>(36)</sup>

Nabarro-Herringの式の場合、格子拡散により空孔及び原子が移動すると仮定しているが、粒界拡散の場合について検討した。多結晶体の一個の粒子は多面体であり、各面は応力方向と一定角度をなしている。故にその面での応力は一定となり、濃度勾配は一定であると考えた。次に球の場合については、vacancyとsinkに対して適当な範囲を考え、そこのvacancyの生成速度と消滅速度が等しいと

仮定した。又、その時の体積変化等も考慮に入れ、次式を提案した。

$$\dot{\epsilon} = 148\delta (DbW)a_0^3 / (GS)^{3/2} T \quad \dots \dots (22)$$

但し  $\delta$ : 応力  $D$ : 粒界拡散定数  $W$ : 粒界の中

$a_0$ : 空孔の体積  $G$ : 粒径  $T$ : 温度

$b$ : ホルツマン定数

Nabarro-Herring の式との違いは拡散の経路が異なること、粒径依存性が異なること及び粒界の中を導入した点である。

#### (III) S.I. Warshaw and F.H. Norton (1962)<sup>(37)</sup>

1600 ~ 1800°C に於ける  $Al_2O_3$  の曲げ試験を行なった。粒径は 3 ~ 13  $\mu$  で歪速度は 7% / hr であり、活性化エネルギーは  $130 \pm 20$  kcal/mol である。これはガラスチックフローの場合の  $\dot{\epsilon} \sim \delta^4$  が適用出来ることを報告している。

#### (IV) R.L. Coble and Y.H. Guerard (1963)<sup>(38)</sup>

上記二つの Folweiler と Warshaw and Norton との意見が異なるのは、試験体が違うからではなく試験方法の違いによるか、又は誤差によるものと考えられる。これは粒径 20  $\mu$  以下では格子内拡散が律速であり、陽イオンの拡散は粒界から 2000 Å 程度で、転移層は 10<sup>6</sup> 程度である。又、粒が大きい時は高温では粒界分離が起こるのであることを報告している。

(V) R.L. Cummertow (1963)<sup>(39)</sup>

MgO 単結晶を 1450 ~ 1700°C で 3 点支持曲げ試験を行なった。活性化エネルギーは 80 ~ 160 kcal/mol であり、自己拡散と同様のものであった。クリーフ速度は 1700°C で、 $5 \times 10^{-5}$  cm/sec. であると報告している。

(VI) R.M. Spriggs and T. Vasilos (1964)<sup>(40)(41)</sup>

ホットプレスした 99.8% の高密度の微細な (1 ~ 3 μ) 粒をもつ MgO の曲げ試験を行なった。温度は 1200°C で歪速度は 1%/hr である。クリーフの機構は Nabarro-Herring の機構によく一致し、活性化エネルギーは 74 kcal/mol であり Mg<sup>2+</sup> の格子拡散と考えられる。

(VII) S.M. Copley and J.A. Pask (1965)<sup>(42)</sup>

MgO 単結晶及び多結晶体の 800 ~ 1500°C に於ける圧縮試験を行なった。1200°C 以上では多結晶の場合粒界すべりが起り、低温では  $\{001\} \langle 110 \rangle$  ですべりが起こっている。又、多結晶 MgO のタイルの場合、その歪硬化は単結晶の  $\langle 111 \rangle$  方向にそったものと同様であると報告している。

(VIII) C.W. Hewson and W.D. Kingery (1967)<sup>(43)</sup>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 1550 ~ 1800°C に於けるクリーフ試験を行い、微量添加物としての MgO、MgTiO<sub>3</sub> の影響を検討した。その結

果 100 ppm の添加量ではクリープのメカニズムの Al の拡散  
に變化はつたようである (活性化エネルギー  $110 \text{ kcal/mol}$ ) 。  
しかし、MgO が飽和してくると (1500 ppm, at  $1750^\circ\text{C}$ )  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Al の拡散機構に対して疑問点が出てくると報告し  
ている。

(IX) W. L. Barmore and R. R. Vandervoort (1967)<sup>(44)</sup>

高密度 BeO 多結晶体の  $1850 \sim 2050^\circ\text{C}$  に於ける圧縮クリー  
プを測定した。クリープ速度は  $\sigma$  の 2.5 乗に比例し、活性化  
エネルギーは  $145 \text{ kcal/mol}$  であった。クリープを支配してい  
る拡散過程は陰イオンの体積拡散であると報告している。

(X) T. Zisner and H. Tagai (1968)<sup>(45)</sup>

99.9% MgO のホットプレス焼結体の曲げ試験を  $1200 \sim$   
 $1500^\circ\text{C}$  で行ない、歪速度は  $10^{-20}/\text{hr}$  で粒径は  $4 \sim 50 \mu$  であ  
った。実験中に粒成長が起り見掛けのクリープ速度を変え  
るので、粒成長の効果を除いて検討した。クリープは主と  
して粘性機構が支配的であった。同時に微量添加物として  
 $0.035 \sim 2.26\%$  の Li, B, Si, Al, Ca, Cr, Fe, Zr を添加  
したが、クリープ速度はそれほど速く酸素の粒界拡散が支  
配的であったと報告している。

(XI) G. R. Terwilliger and R. S. Gordon (1970)<sup>(46)</sup>

99.99% MgO & その中に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $0.1 \sim 3\%$  添加したホット

レス焼結体の曲げ試験を  $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$  で、圧力は  $50 \sim 550$   $\text{kg}/\text{cm}^2$  で行なった。その結果定常クリープは得られなかったが、一部粘性機構によるクリープと粒成長が同時に起こるので、 $\dot{\epsilon} = C_1/(t + C_2)$  という式で解析した。MgOの場合のクリープは粒径が大きくなるにつれて粒界拡散から格子拡散に転移するので、粘性機構と転位の混ざったようなものであり、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加した場合は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の添加量に従ってクリープ速度が増加していると報告している。

MgO の高温クリープに関する報告を年代順に Table に示す。

以上既往の報告のうち注目すべき点を挙げてみると、高温 ( $1500^\circ\text{C}$  以上) に於いてはクリープ試験中定常クリープとしての直線部分は得られない。これはクリープの理論式中粒径の項が粒成長により変動する為、クリープ速度が一定にはならない。これに関して著者は H. Tagai and T. Zisner と共に考察を行ない、クリープを分離して粒成長のみを調べたクリープの式に代入すれば定常クリープが得られるという結論を得た。

著者名	実験方法	試料	粒径(μ)	温度(°C)	応力(°/cm)	応力指数	温度(Kcal/mol)	メカニズム	発表年度
J.F. Wygant <sup>(47)</sup>	ねじり			1100 1300	84~168	3.5	(Kcal/mol)	—	1951
R.L. Cumberow <sup>(60)</sup>	3点曲げ	single	—	1450 1700	1500~7500	4~7	73~170	拡散支配	1963
T. Vasilos <sup>(40)</sup>	4点曲げ	poly	1~3	1180 1260	140~196	1	74	—	1964
R.M. Spriggs <sup>(40)</sup>	4点曲げ	poly	1~190	30 1500	$280 \sim 35 \times 10^6$	—	—	slip	1964
T. Vasilos <sup>(40)</sup>	引張り	single poly	— 30~800	30 2500	0~1200 0~350	—	—	slip	1964 1966
R.B. Day <sup>(10)</sup> <sup>(20)</sup>		single	—	890	350	3	35, 126	800°C以下で 転位形成を伴うslip	1965
R.J. Stokes		single	—	1630	70~350	1	58~85	Nabarro -Herring	1966
W.S. Rothwell <sup>(10)</sup>		poly	5.5~20	1100 1527	19~7	3.8~4.4	62	—	1967
A.S. Neiman	曲げ	poly	—	1200 1427	0~15	1	104	陽子-格子間 空位形成	1968
E.M. Passmore <sup>(48)</sup>	圧縮	煉瓦	—	1200 1500	70~455	2.6±0.6	105~111	(變形変化なし)	1967 1968
T. Vasilos	3点曲げ	poly	4~50	1200 1500	340~1376	3.3	51	—	1970
J.R. Kreglo <sup>(49)</sup>	圧縮	poly	13~68	1000 1500	50~550	>1	—	—	1970
W.J. Smothers	圧縮	poly	12~52	1000 1400					
H. Tagai <sup>(45)</sup>	3点曲げ	poly	18~19						
T. Zisner	曲げ	poly							
J.H. Hensler <sup>(50)</sup>									
G.V. Cullen									
T.G. Langdon <sup>(51)</sup>									
J.A. Pask									
G.R. Terwilliger <sup>(46)</sup>									
R.S. Gordon									

Fig. 5-1 マグネシアの高温クリ-7°に関する既往の研究

### 第3節 測定方法

#### 5-3-1 試料調製

使用した原料はアメリカ Mallinckrodt 社製 SL 級酸化マグネシウムで 99.9% MgO である。不純物としては  $\text{SiO}_2$  0.02%, Ca 0.05%, Mn 0.0001%, Cu 0.0005% である。Table 5-1 にその化学分析値を示す。微量添加物としては Li は  $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を B は  $\text{H}_3\text{BO}_4$  を Si はシリカゾル (日産化学製スリーテックス No30, 20.9%  $\text{SiO}_2$ ) を Al は  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Ca は  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を Fe は  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を Cr は  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  を所定量秤量し、水又はメチルアルコールに溶かし、上記の MgO と乳鉢中で攪拌混合した。減圧中で気泡を除去し、MgO と溶液のぬ水を完全にし、 $900^\circ\text{C}$  1 hr 仮焼した。粒度を揃える為乳鉢で粉砕し、32メッシュ以下にした。

本実験に使用したホットプレス (Photo 5-1) は内径 40cm 高さ 50cm の鋼鉄製の円筒真空容器で外側を水冷し、中央に鋼鉄の押し棒を入れ、オリングで密閉している。下の押し棒は固定してあり、上の押し棒は油圧のピストンで加圧出来るようにしてある。ヒーターは外径 14mm の SiC ヒーター 8 本を使用し、 $1400^\circ\text{C}$  で所要電力 7 kW である。この密閉容器はロータリーポンプで真空にし、 $10^{-2}\text{mmHg}$  で使用した。押し型は高密度の黒鉛を内径 40mm 外径 110mm 高さ 150mm に

加工して作った。押し棒も同じ材料で作る。上下両方向から加圧出来るようにした。ホットプレス条件はTableに示す通りである。Table 5-4にクリープ試験前後の化学分析値を示す。ホットプレスにより出来た高密度焼結体を $1500^{\circ}\text{C}$ で一時間焼鈍し、岡本機械製ダイヤモンドホイールを使用した平面研ぎく盤Photo 5-2により試料の表面研磨切断を行なった。精度は $\pm 0.01\text{mm}$  表面仕上度は $\#400$ である。曲げ試験用の試料は $10\text{mm}$ 、厚さ $5\text{mm}$ 、長さ $30\text{mm}$ 前後、圧縮試験用には $10\text{mm}$ の立方体、又は $10\text{mm}$ の高さ $10\text{mm}$ である。切断後試料にクラックの無いことを確認し、 $\#1200$ のダイヤモンドペーパーで出来るだけ平面度をふたすように研磨して細い傷をなくし、トリクロールエチレン中で超音波洗浄した。

### 5-3-2 クリープ試験装置

クリープ用の電気炉は自作した。クリープ試験装置としての必要仕様は

- ① 炉体、荷重をかける機構及び変位検出部分が振動しないこと。
- ② 最高使用温度が $1600^{\circ}\text{C}$ 以上であること。
- ③ 最大圧力は曲げの場合 $30\text{kg}$ 、圧縮の場合 $150\text{kg}$ であること。

④押し棒及びパイプエッジが使用温度、荷重下でクリープしにくいこと。又は、その押し棒のクリープが試料のクリープと分離出来ること。

⑤変位検出部分の温度変化に無関係であり、検出精度の散らばりがないこと。

⑥曲げクリープ試験炉の場合、試料の設置が簡単であることである。以上の条件は以下のようにして解決した。

①厚さ6mmの900×1000mmの鉄板をアングルで補強し、その上に炉体をねじ止めし、荷重をかける機構及び変位検出部分を鉄板に固定した35φのパイプに取り付けた。Fig. 5-2

Fig. 5-3

②炉芯部分は1700°C以上に耐える倉田高級耐火K.K.製アルミナバブルレニカを使用した。使用したヒーターはSiCで電力負荷密度を5W/cm<sup>2</sup>以下にした。又、圧縮クリープ試験炉は螺旋型SiCヒーターを使用し、ヒーターの寿命を伸ばす為、ヒーターを還元雰囲気にするべくヒーターの外側に活性炭を入れた。試料の雰囲気は高密度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>パイプを使用したのが空気雰囲気である。Fig. 5-4 Fig. 5-5

③圧力は銅を使用し、圧縮の場合の高さ60mm、巾90mmのチャンネルを使用し、たわみによる圧力の変動を小さくした。Fig. 5-2 Fig. 5-3

④押し棒には旭硝子 K.K.製  $\alpha$ - $Al_2O_3$  及び  $\beta$ - $Al_2O_3$  (5% アルカリ  $SiO_2$  付し) 電鍍レニカをダイヤモンドカッターにより必要の形状にした。この押し棒は  $10\text{ kg/cm}^2$  程度の圧力ではクリーフはほとんどなく、曲げクリーフ試験の場合は問題がなかった。次に圧縮クリーフ試験の場合、押し棒のクリーフが試料のクリーフの数十%程度とせる場合があるので、

Fig. の様なお法で  $Al_2O_3$  単結晶板で試料を挟み、その二板の単結晶板の変位を二本の  $\alpha$ - $Al_2O_3$  棒で炉の外に取り出した。 Fig. 5-4 Fig. 5-5

⑤荷重をかける機構の支柱が長い為、室温程度の変動でも膨張し、荷重の方向及び検出に誤差を与えるので、支柱のハイフの中を水冷した。又、検出器等への炉からの熱放射を水冷板により遮蔽した。検出器等での変位測定部分の室温の変動による誤差を小さくする為には同じ長さの同じ材料(質)を使用し、その示差を検出した。検出器はダイヤルゲージ及び差動トランス(理化電気製 DM-01 型)を使用したので、精度  $2\mu$  程度に出来た。 Fig. 5-4 Fig. 5-5

⑥ Fig. 5-4 のように棒状ヒーターを使用し、炉を二つ割りにした。以上のようにして作った電気炉は等温部分もなく、曲げ試験用の場合、 $1600^\circ\text{C}$  で  $\pm 3^\circ\text{C}$  の範囲は縦  $5\text{ cm}$ 、横  $6\text{ cm}$ 、高さ  $5\text{ cm}$ 、圧縮試験用の場合、垂直方向に  $4\text{ cm}$  であつ

た。

### 5-3-3 試料設置

曲げクリーフ試験の場合、三点静圧曲げ試験法を採用した。両端のタイフエッチは $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 電鍍ブロックからダイヤモンドサーフェイスで切り出して、Fig. 5-6 のような形にし、スパンは18~28mmにとり、エッチは各試験毎に研磨した。中間のタイフエッチは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶をFig. 5-4 のように置き、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ のタイフエッチとの間はPt-Rh 20% 20 $\mu$ の箔で隔離し、試料と押し棒の反応を防止した。押し棒とタイフエッチと試料は、セッティング中は水コイ様に接着剤(ボンドマスター、ソニーケミカルズK.K.製)により固定した。

圧縮クリーフ試験の場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の5mm厚の板により挟み曲げ試験と同様Pt-Rh 20% 20 $\mu$ の白金箔により反応を防止し、接着剤により固定した。試料の設置方法はFig. 5-5 に示す通り、上下の押し棒は直径30mm長さ320mmの電鍍アルミナで、試料と直接接触する部分はクリーフの少い単結晶アルミナの板(厚さ:5mm、面積:20×20mm)で挟み加圧した。変位の測定は直径8mm、長さ300mmの電鍍アルミナにより試料を挟む二枚の単結晶アルミナの変位を炉の外に取り出した。尚、白金箔による影響は加圧後15分以内

に付く付った。

#### 5-3-4 クリーフ測定

調製した試料をクリーフ試験炉にセットし、昇温中軸がずれるないように初めに500gの荷重をかけ、 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $1500^{\circ}\text{C}$ 迄昇温し、その後 $1600^{\circ}\text{C}$ 迄中々くり昇温し、変位差検出曲線が水平になる迄保持した後、試料に衝撃かかからないように注意して所定の荷重をかけた。上記の変位差計のレニジは $\pm 0.005, \pm 0.01, \pm 0.025, \pm 0.05, \pm 0.1 \text{ mm/mV}$ である。クリーフ試験は最高25時間行付った。しかし、曲げ試験の場合、いくつかの試料の変形が大きく、ナイフエッジの底に当る迄で中止した。温度の測定はPt 6% Rh-Pt 30% Rh及びPt 20% Rh-Pt 40% Rhの熱電対を使用し、熱電温度計で測定した。熱電対は100時間毎に溶接し直してポテニシヨメーターにより検定した。温度制御はPt 6% Rh-Pt 30% Rhの熱電対を使用し、定電圧発生器を使用して、所定温度の起電力を与え、熱電対との差を40倍に増巾(大倉電気製微小電圧計AM1001型)してコントローラー(大倉電気製EC51型20mVスケール)へ入れたので $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以上の精度を得るに出来た。

#### 5-3-5 粒径の測定

試験前及び試験後の試料につき粒径測定を行付った。方

法は試料をホットプレスの際加圧した方向に平行に中心で  
ダイヤモンドカッターにより切断し、その面を井120、  
井240、井400、井800、井1200のSiC研磨紙でケロニン  
を使用して研磨し、最後に桐又は竹製の板の上にダイヤモ  
ニドペースト(6 $\mu$ )をつけて鏡面仕上げした。炭燐酸の50  
濃度は0.5~2分間つけるエッチングし、よく水洗し、乾燥  
させた。測定は反射顕微鏡でX20~X400の倍率で写真を  
撮り印画紙に焼付し、その単位面積中に入っている粒子の  
数を測定し、一試料平均200個以上の粒子に対する面積平  
均径を求め、1.5倍してFulman補正を行って、粒径を求めた。

#### 5-3-6 X線による測定

ホットプレスした直後の試料及びクリーブ試験後の試料  
についてX線粉末回折を行って、MgOに対する添加物の影響  
をX線的に検討した。実験条件はCuK $\alpha$ 線(30KV~40KV, 10  
mA~20mA)を使用し、固溶体のシフトを調べる場合、  
(422)及び(420)のピークについてダイバージェンススリット  
1/2 $^\circ$ 、スキヤッタリングスリット1/2 $^\circ$ 、レシービングスリ  
ット0.1 $^{mm}$ 、ゴニオスロード1/4 $^\circ$ /min、チャートスロード  
2 $^{cm}$ /minで、反応物等を調べる場合はスリットは1 $^\circ$ -1 $^\circ$ -0.2 $^{mm}$ 、  
ゴニオスロード2 $^\circ$ /min、チャートスロード2 $^{cm}$ /minでシン  
チレーションカウンターにより測定した。

#### 第4節 結果

出発試料の化学分析値は Table 5-1 に示した。ヌホット  
フォルスにより得た焼結体の化学分析値及びクリーフ試験後  
の化学分析値を Table 5-1 に示す。添加物の混合状態を E.  
P.M.A. (Electron Probe Micro Analyzer) により検討し  
た結果を Photo. 5-3 ~ Photo. 5-8 に示した。2%  $\text{SiO}_2$  及び  
0.2%  $\text{B}_2\text{O}_3$  を添加した試料の X 線回折パターンを Fig. 5-7 に  
示す。ここで  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{B}_2\text{O}_3$  を添加したものは、いすれも少量  
のフォルステライト及びマグネシオボレートのピークが観  
察された。次に添加物の固溶状態について X 線により検討  
した結果を Table 5-5 に示した。MgO 単味のヌホットフォルス  
焼結体を粉砕して  $1600^\circ\text{C}$  で 10 時間焼鈍した試料の格子定数  
が一番始めに記してある。曲げクリーフ試験後ダイヤルゲ  
ージを使用して Fig. 5-8 の方法により試料の変位量を確認  
した。いすれの場合もダイヤルゲージの精度内でクリーフ  
曲線の全変位量と一致していた。実際に  $1600^\circ\text{C}$  での圧縮  
クリーフ曲線の一例を Fig. 5-9 に示す。クリーフに関する  
二、三の理論式をそれぞれ一般式にすると

$$\dot{\epsilon} = k_1 \delta^l D^{-n} \quad \text{---} \quad (23)$$

$\dot{\epsilon}$ : 歪速度  $\delta$ : 応力  $D$ : 粒径  $l, n$ : 定数

$k_1$ : 温度因子を含む定数

とける。1500°C以上では、クリーン試験中に粒成長を起す可為。第二章で検討を行なった粒成長の実験式

$$D^m - D_0^m = k_2 t \quad \text{--- -- -- (18)}$$

$D_0$ : 始めの粒径  $t$ : 時間  $m$ : 定数

$k_2$ : 温度因子を含む定数

を(23)式と組合わせ

$$\dot{\epsilon} = k_1 \beta^l (k_2 t + D_0^m)^{-\frac{n}{m}} \quad \text{--- -- -- (24)}$$

とける。この式の指数  $l, m, n$  を Table 5-6 に示してある。

(23)式に於いて粒径一定(30 $\mu$ )の時のクリーン速度を各試験料について比較した結果を Table 5-7 に示した。Fig. 5-10, 18 には曲げクリーン試験の各種試験料の温度依存性を、Table 5-8 には曲げ及び圧縮クリーン試験のクリーンの見掛けの活性化エネルギーを示した。

Test	wt %
Sulfate & Sulfide	0.02
Insoluble in HCl	0.03
SiO <sub>2</sub>	0.02
NH <sub>4</sub> Presipitate	0.01
Ca	0.05
Ignition loss	3.0
Soluble in H <sub>2</sub> O	0.50
Cl	0.005
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S metals	0.005
Mn	0.0001
Cu	0.0005
Heavy metals	0.0005

Table 5-1. pure MgO analysis

Sample	Hot-Press		Bulk Density	Grain Size ( $\mu$ )
	Temp(°C)	Time(hr)		
pure MgO	1230	10	3.49	54
0.2% Li <sub>2</sub> O	1150	6	3.54	42
0.2% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	10	3.54	44
1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1350	10	3.35	29
2% SiO <sub>2</sub>	1300	9	3.51	23
3% CaO	1360	15	3.46	13
3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1450	22	3.36	<10
1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300	3	3.48	17

Table 5-2 The condition of Hot-Pressing and its Bulk density, Grain Size

Sample	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.09 1.25						0.08	
02% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.27 0.23					0.03 0.06	
3 % CaO			2.98 2.84				0.04	
3 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1.45 1.00			0.04	
1 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					1.08 1.10		0.08	
02 % Li <sub>2</sub> O						0.13 0.001	0.04 0.03	
2 % SiO <sub>2</sub>							0.02	1.95 1.96
MgO	0.03 0.05		0.02 0.02		0.08 0.10		0.016 0.009	0.02 0.07

Table 5-4 Analyses of the pure material doped  
(upper; before creep test, lower; tested)

Sample	before Creep	after Creep
annealed MgO	4.211	—
MgO	4.213	4.213
1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.212	4.211
3% CaO	4.215	4.216
3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.211	4.211
1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.213	4.214
02% Li <sub>2</sub> O	4.213	4.213

Table 5-5 Lattice Constant (Å)

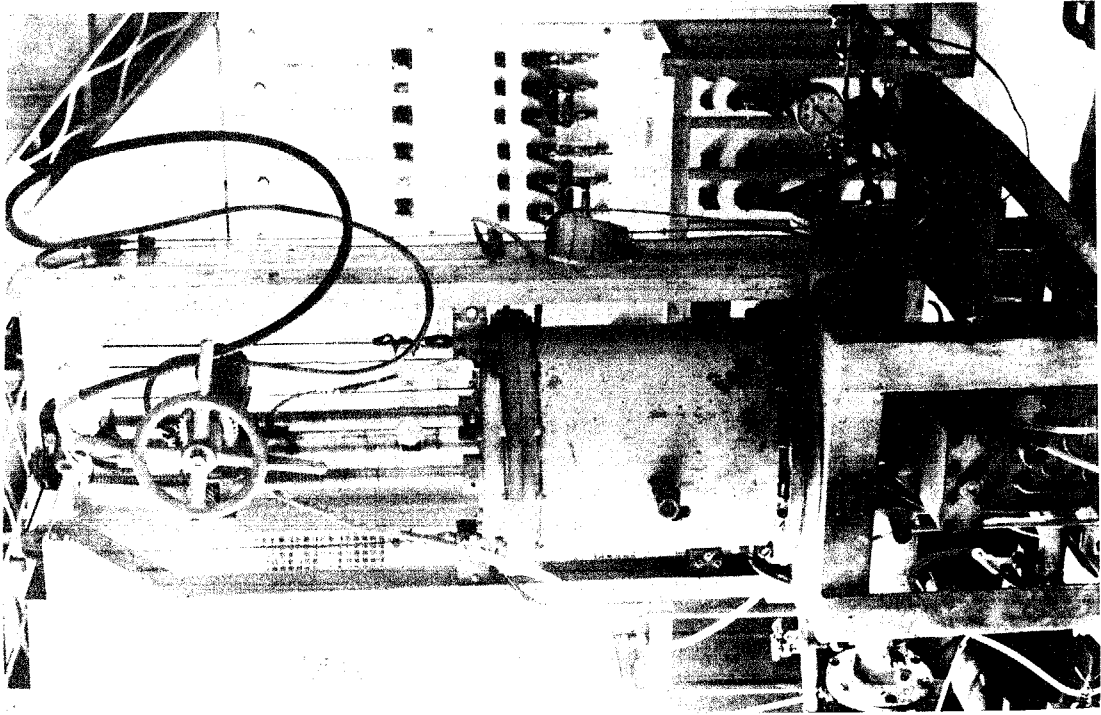


Photo 5-1 Hot-press

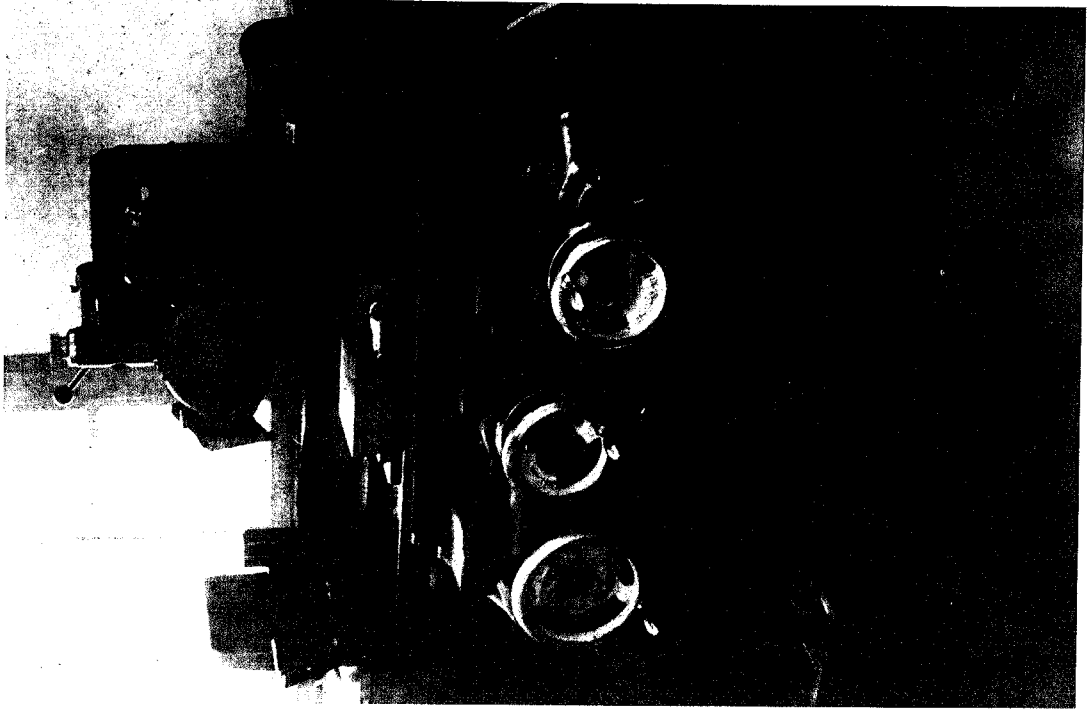


Photo 5-2 Diamond surface

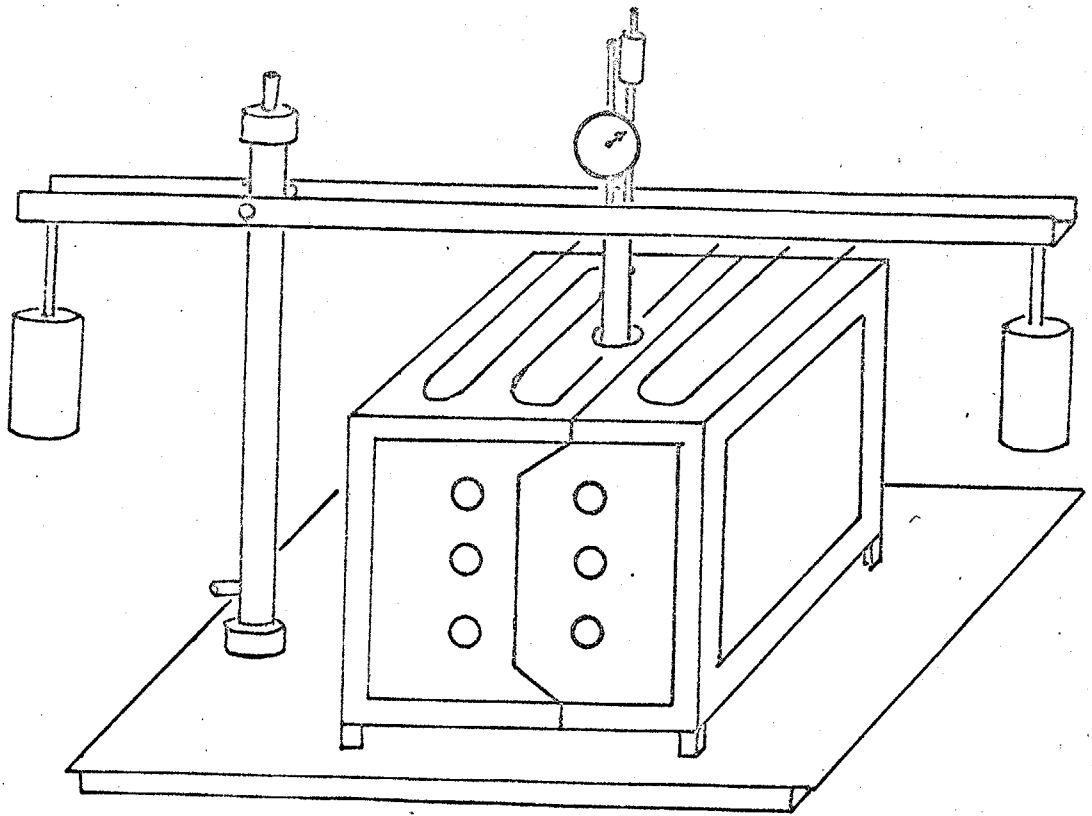


Fig 5 - 2 Creep furnace A

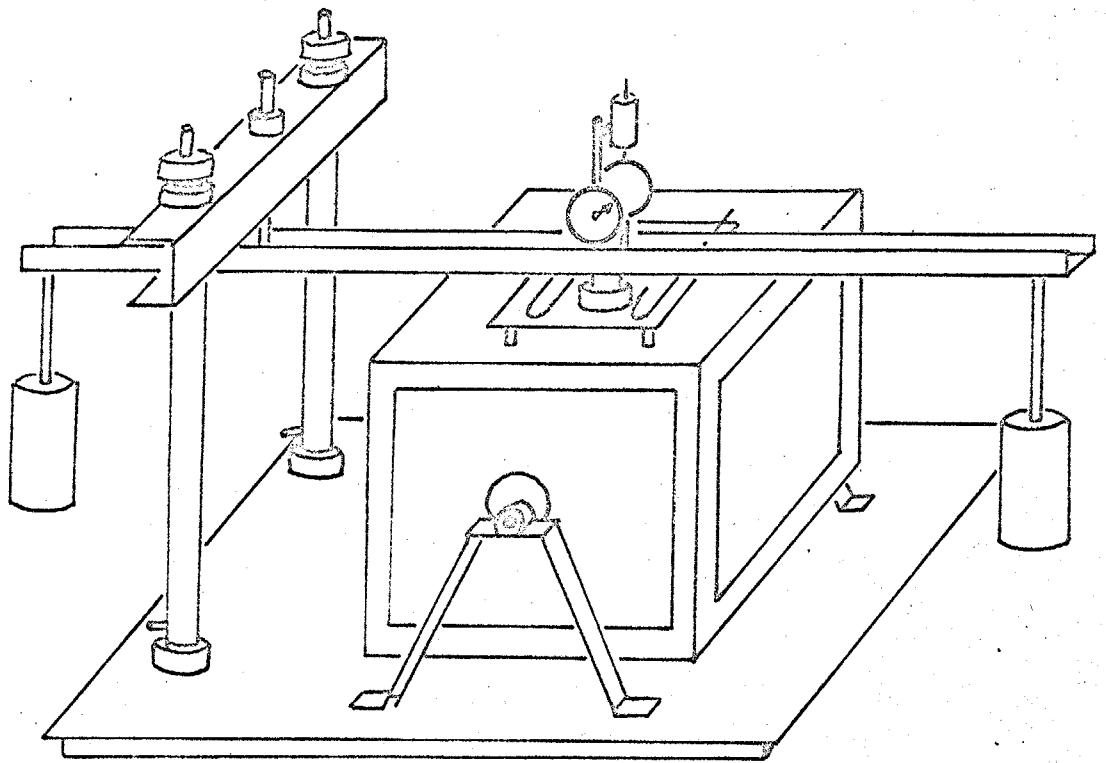


Fig 5 - 3 Creep furnace B

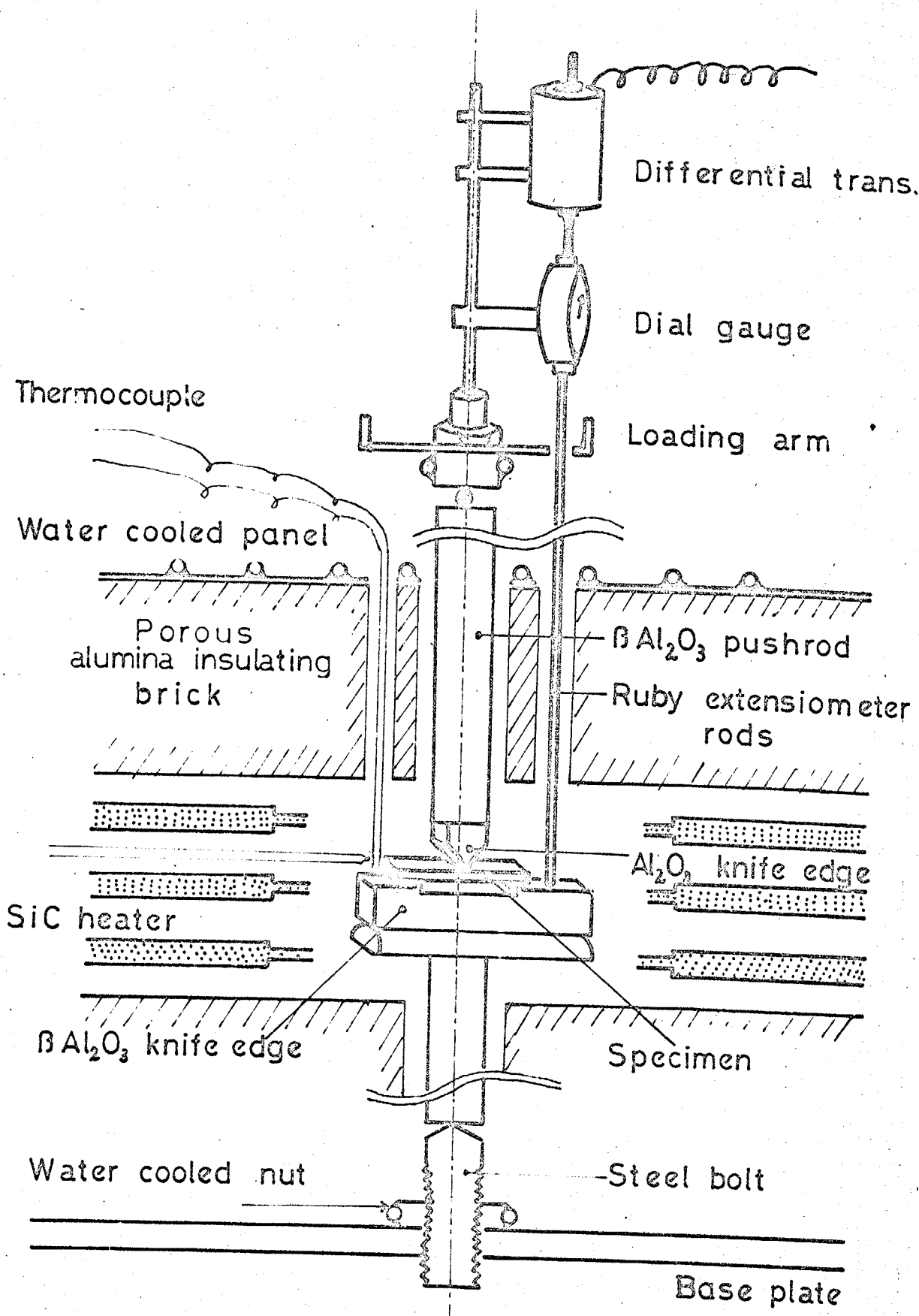


Fig 5-4 Furnace A testing assembly

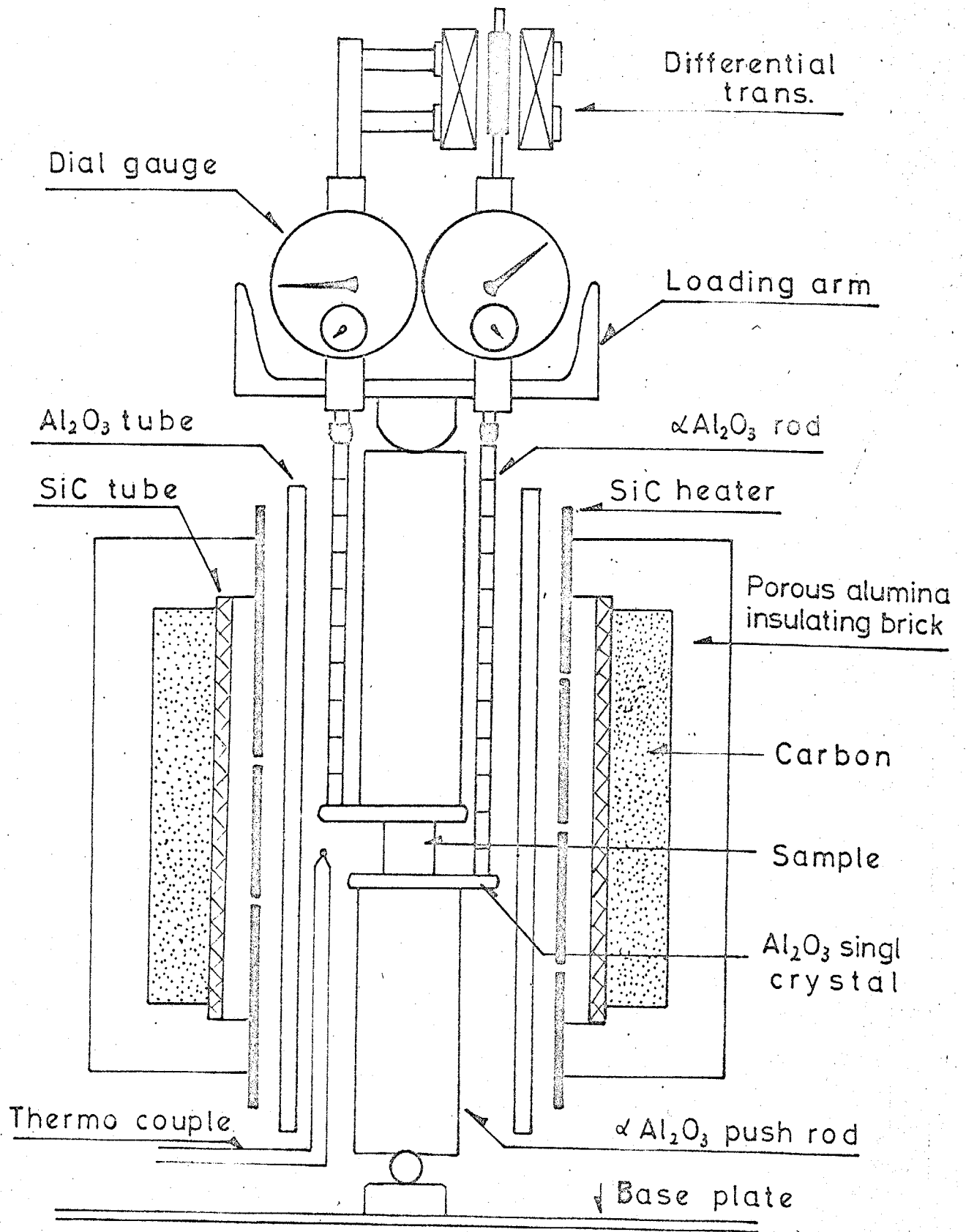
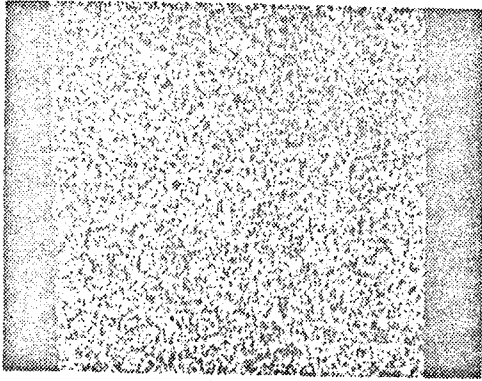
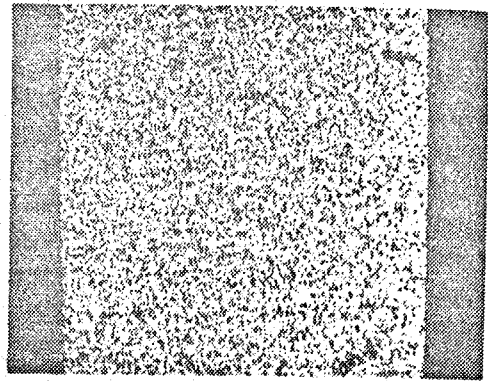


Fig 5-5 Furnace B testing assembly

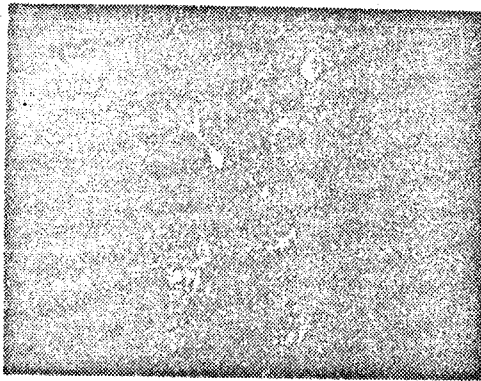
Before Experiment Mg K $\alpha$



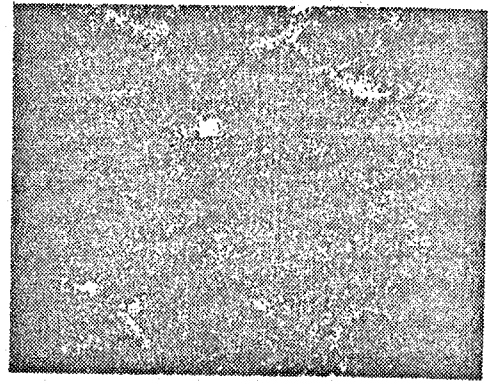
After Experiment(30Kg/cm<sup>2</sup>,50h) Mg K $\alpha$



Si K $\alpha$



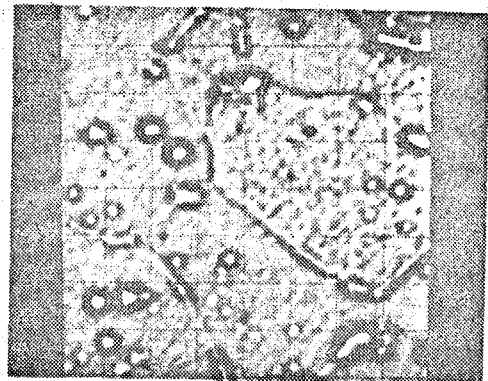
Si K $\alpha$



Sample Current Image



Sample Current Image

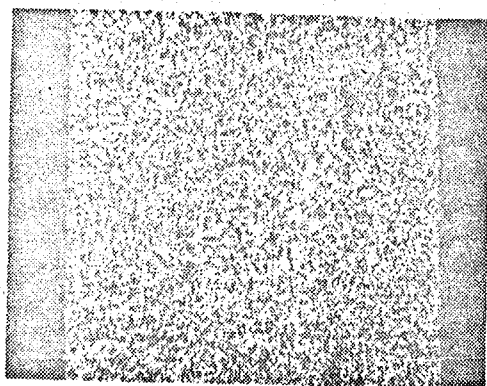


50  $\mu$

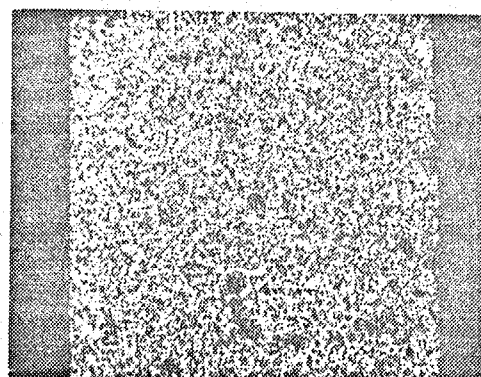
Pure MgO

Photo. 5-3 Scanning emages by E.P.M.A.

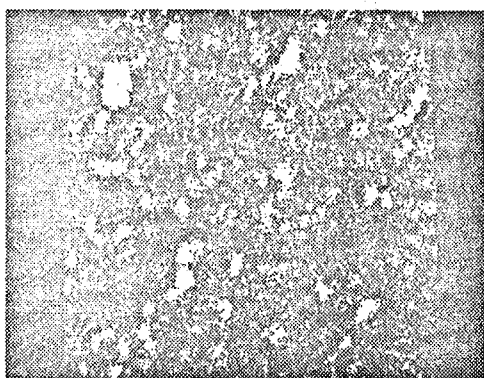
Before Experiment Mg K $\alpha$



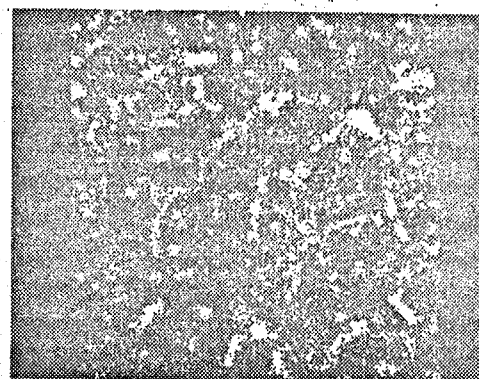
After Experiment (30Kg/cm<sup>2</sup>, 50h) Mg K $\alpha$



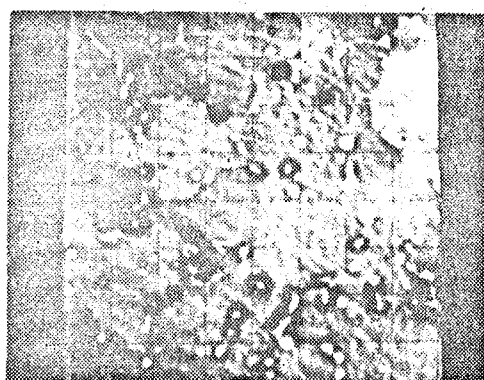
Al K $\alpha$



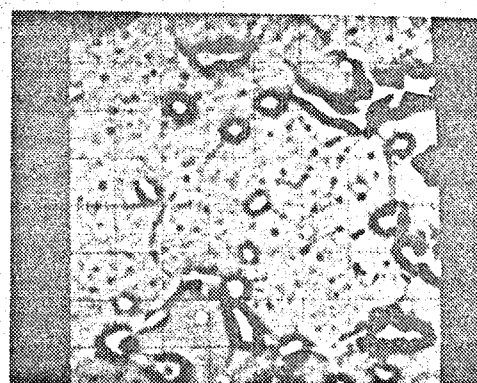
Al K $\alpha$



Sample Current Image



Sample Current Image

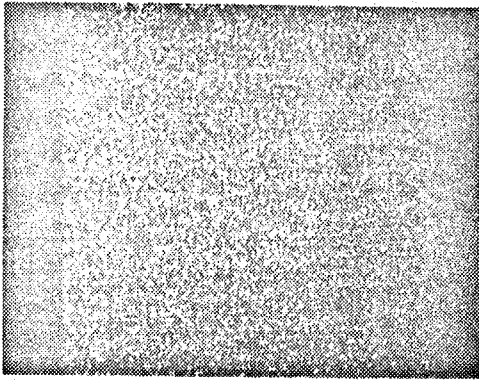


1.0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

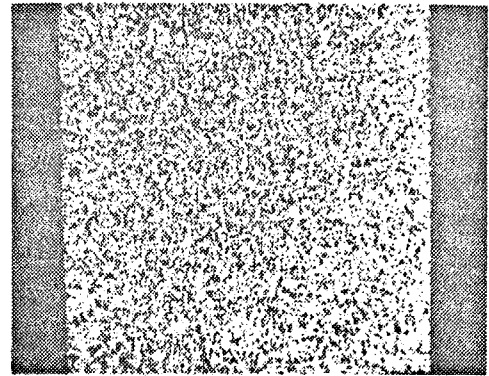
50  $\mu$

Photo. 5-4 Scanning images by E.P.M.A.

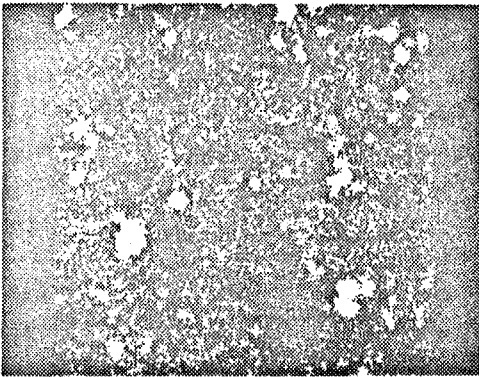
Before Experiment Mg K $\alpha$



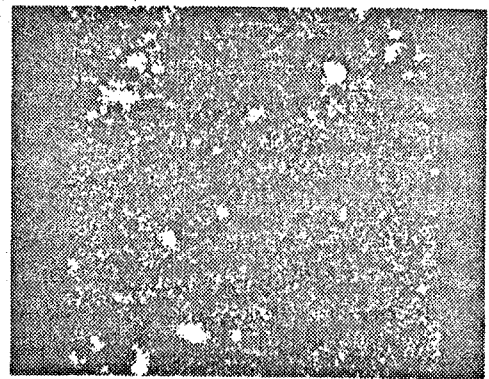
After Experiment (30Kg/cm<sup>2</sup>, 50h) Mg K $\alpha$



Si K $\alpha$



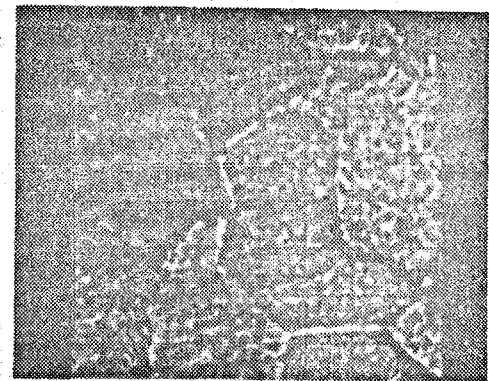
Si K $\alpha$



Sample Current Image



Sample Current Image

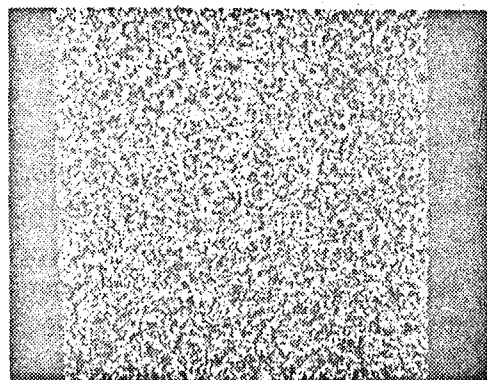


2.0% SiO<sub>2</sub>

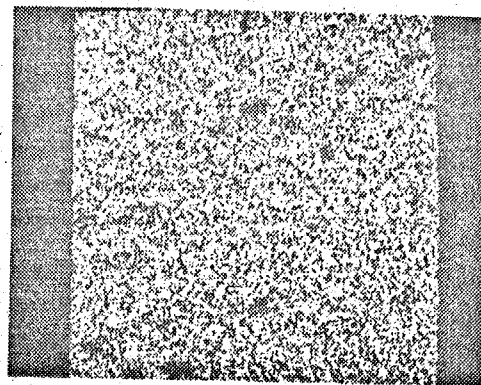
50  $\mu$

Photo.5-5 Scanning images by E.P.M.A.

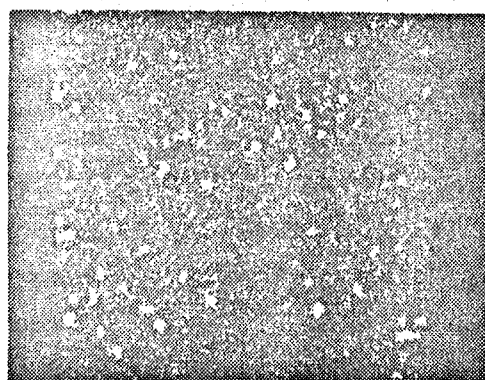
Before Experiment Mg K $\alpha$



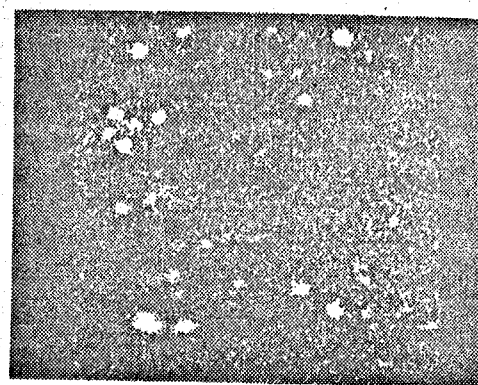
After Experiment(30Kg/cm<sup>2</sup>,50h) Mg K $\alpha$



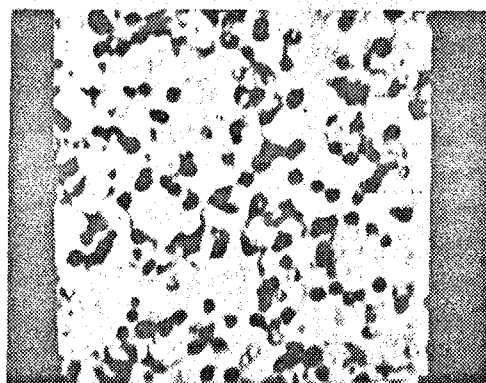
Ca K $\alpha$



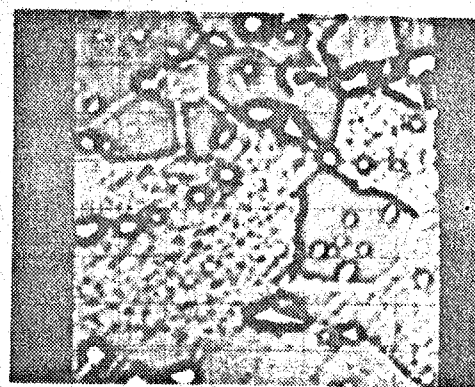
Ca K $\alpha$



Sample Current Image



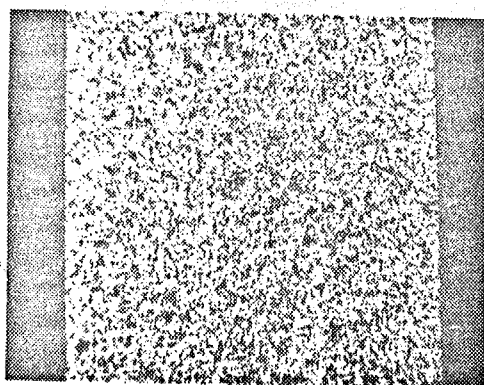
Sample Current Image



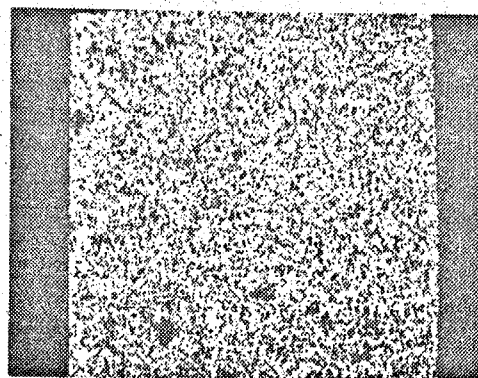
3.0% CaO

Photo. 5-6 Scanning images by E.P.M.A.

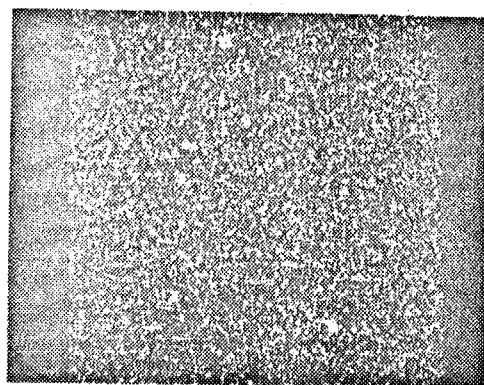
Before Experiment Mg K $\alpha$



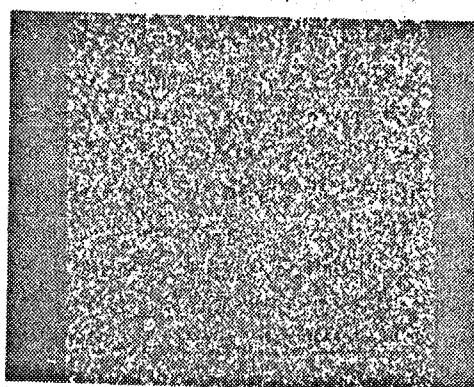
After Experiment (30Kg/cm<sup>2</sup>, 50h) Mg K $\alpha$



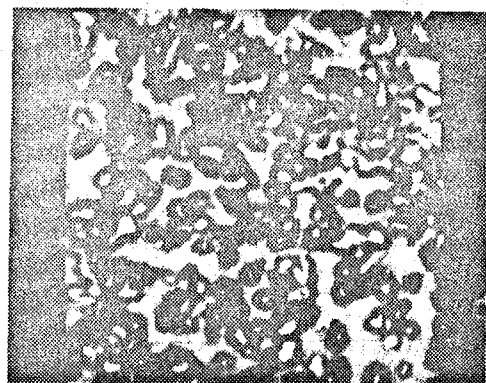
Cr K $\alpha$



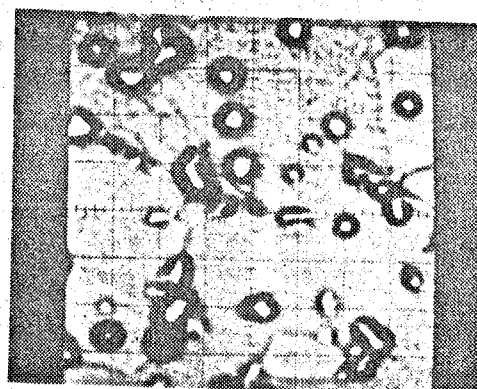
Cr K $\alpha$



Sample Current Image



Sample Current Image

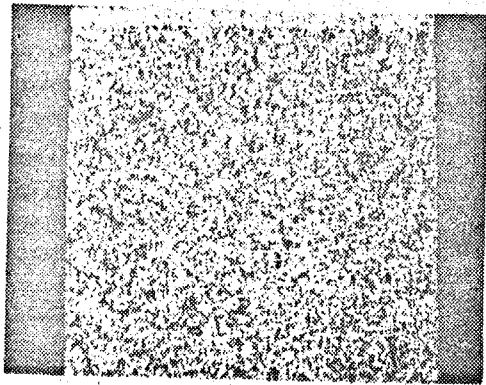


3.0% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

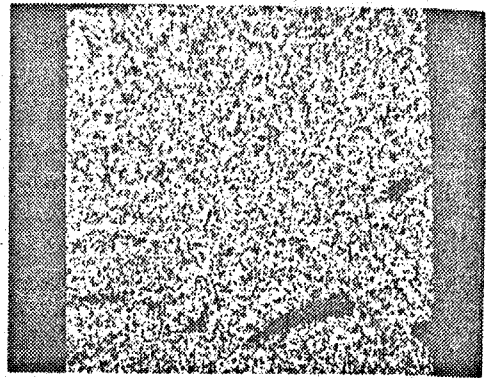
50  $\mu$

Photo. 5-7 Scanning images by E.P.M.A.

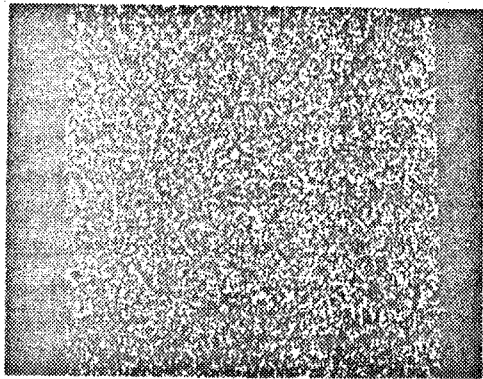
Before Experiment Mg K $\alpha$



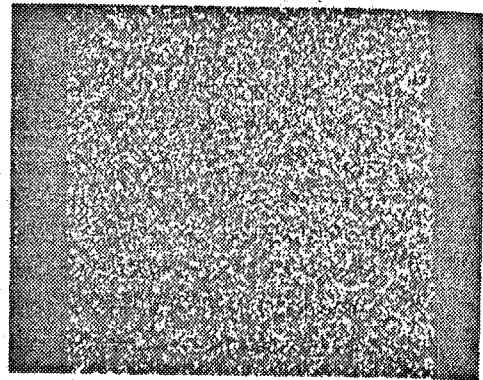
After Experiment(30Kg/cm<sup>2</sup>,50h) Mg K $\alpha$



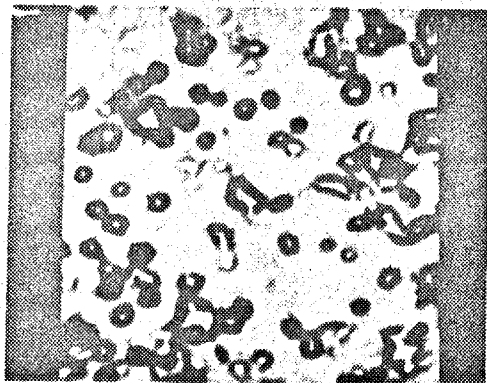
Fe K $\alpha$



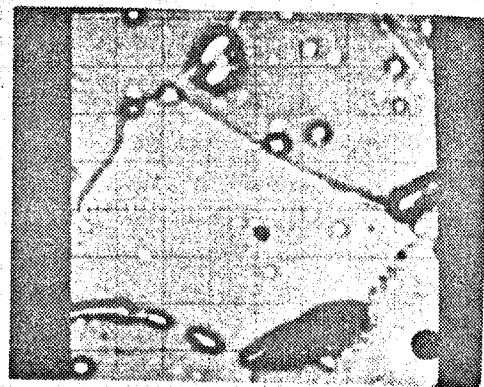
Fe K $\alpha$



Sample Current Image



Sample Current Image



50  $\mu$

1.0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Photo.5-8 Scanning images by E.P.M.A.

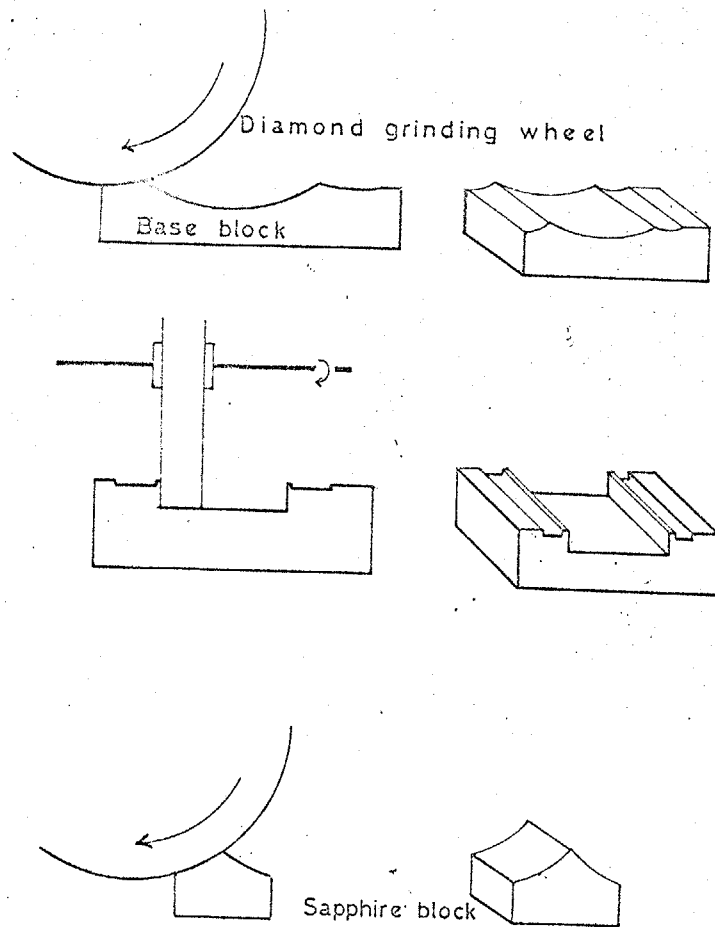


Fig.5-6 Fabrication of knife edges

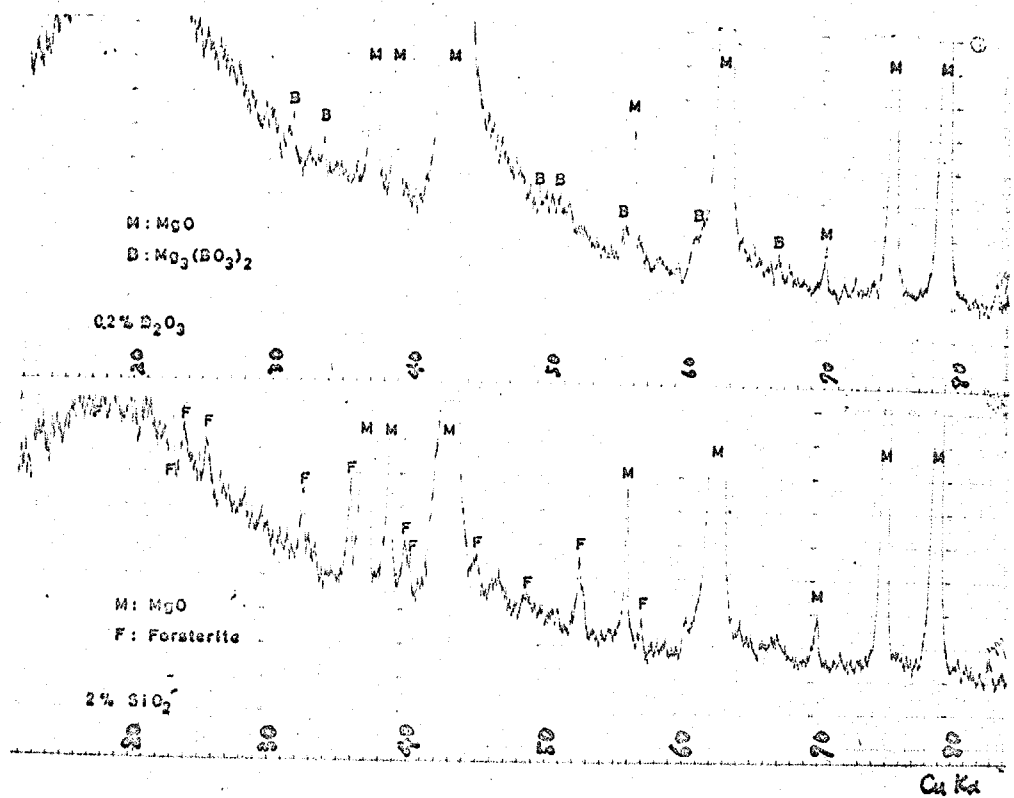


Fig.5-7 X-ray diffraction pattern

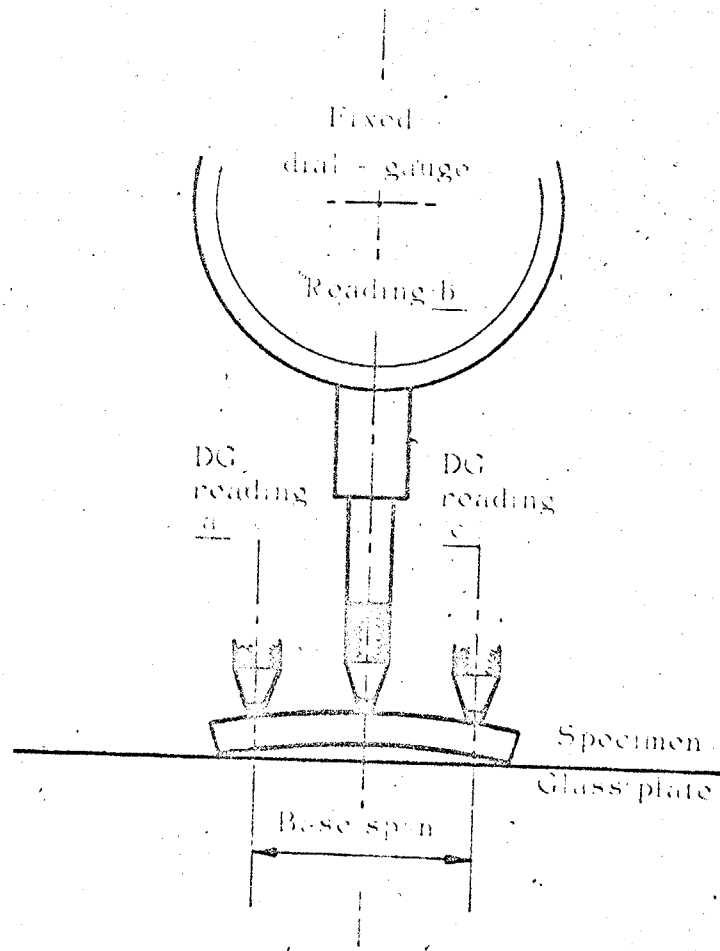


Fig.5-8 Testing overall displacement of creep-tested specimens.



Photo.5-9 Slip surface by E.M.S.

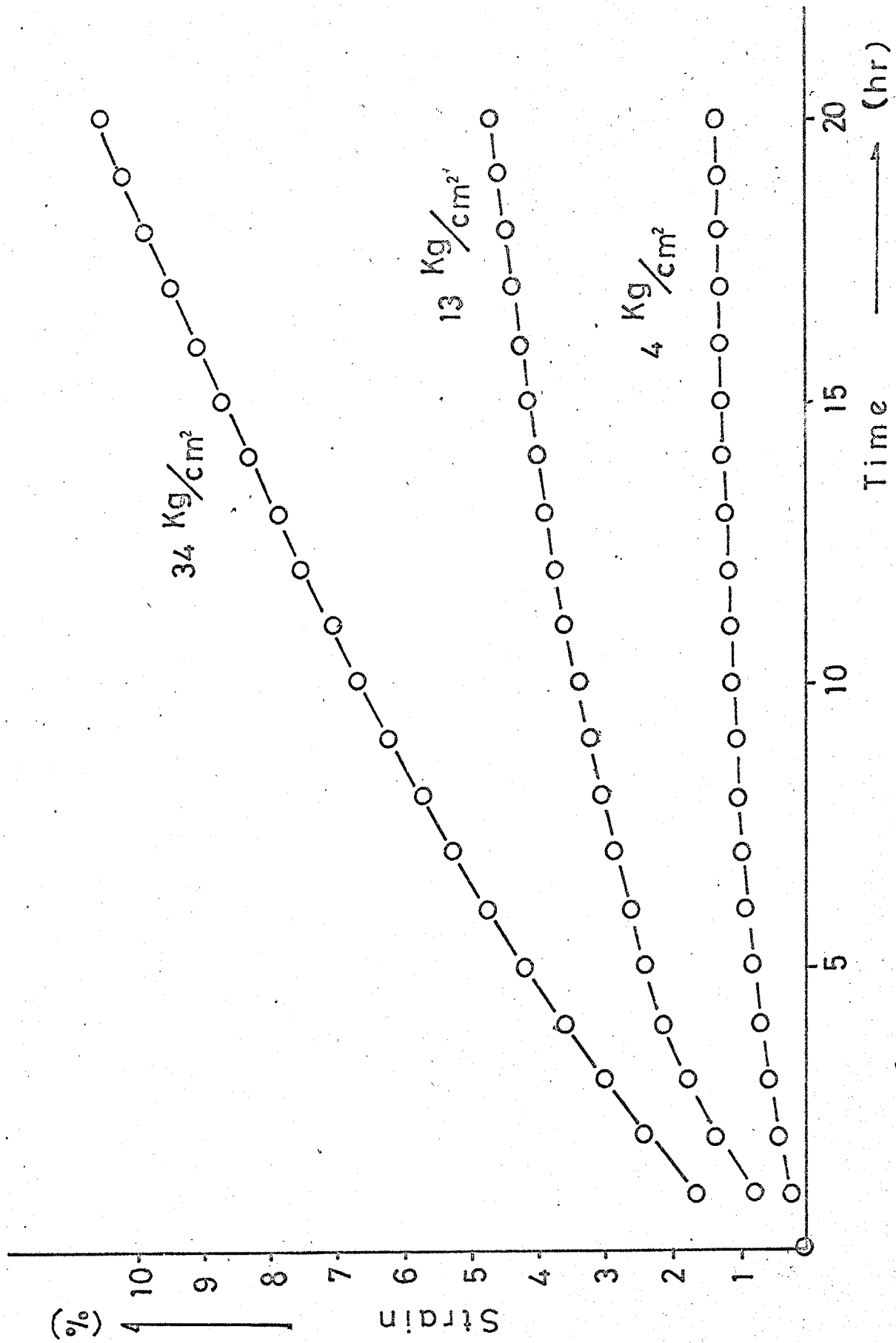


fig 5-9 Experimental data (3% CaO)

Sample	Bending Creep			Compression Creep		
	$\sigma$ kg/cm <sup>2</sup>	m/n	$\ell$	$\sigma$ kg/cm <sup>2</sup>	m/n	$\ell$
pure MgO	22	1.3	1.0	—	1.1	1.4
	49	3.0				
1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	0.7	1.2	—	0.9	1.1
	31	5.1				
0.2% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	1.4	1.0	—	1.3	—
	55	2.1				
3% CaO	24	2.4	0.5	4	0	1.0
	35	3.2		13	1.5	
3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	5.0	1.2	—	1.2	—
	27	9.0				
1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	1.8	1.0	—	0.8	1.0
	41	3.9				
0.2% Li <sub>2</sub> O	17	2.3	0.2	11	6.8	—
	125	2.6		33	0.4	
2% SiO <sub>2</sub>	32	1.5	0.9	—	1.2	—
	64	0.9				

Table 5-6 Exponent l, m, n, in formuler (23)

Sample	Bending Creep		Compression Creep	
	at G.S.30 $\mu$	after 2hr	at G.S.30 $\mu$	after 2hr
pure MgO	-1.47	-2.47	-2.40	-2.89
1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-2.49	-2.18	-1.87	-1.53
0.2% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1.06	-2.62	-1.24	-2.16
3% CaO	-1.96	-1.55	-1.25	-1.61
3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1.32	-1.84	-2.57	-1.81
1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1.81	-1.80	-2.48	-2.22
0.2% Li <sub>2</sub> O	-2.42	-2.09	-2.18	-3.10
2% SiO <sub>2</sub>	-2.57	-2.69	-2.89	-2.16

log (%/hr / Kg/cm<sup>2</sup>)

Table 5-7 Creep rate

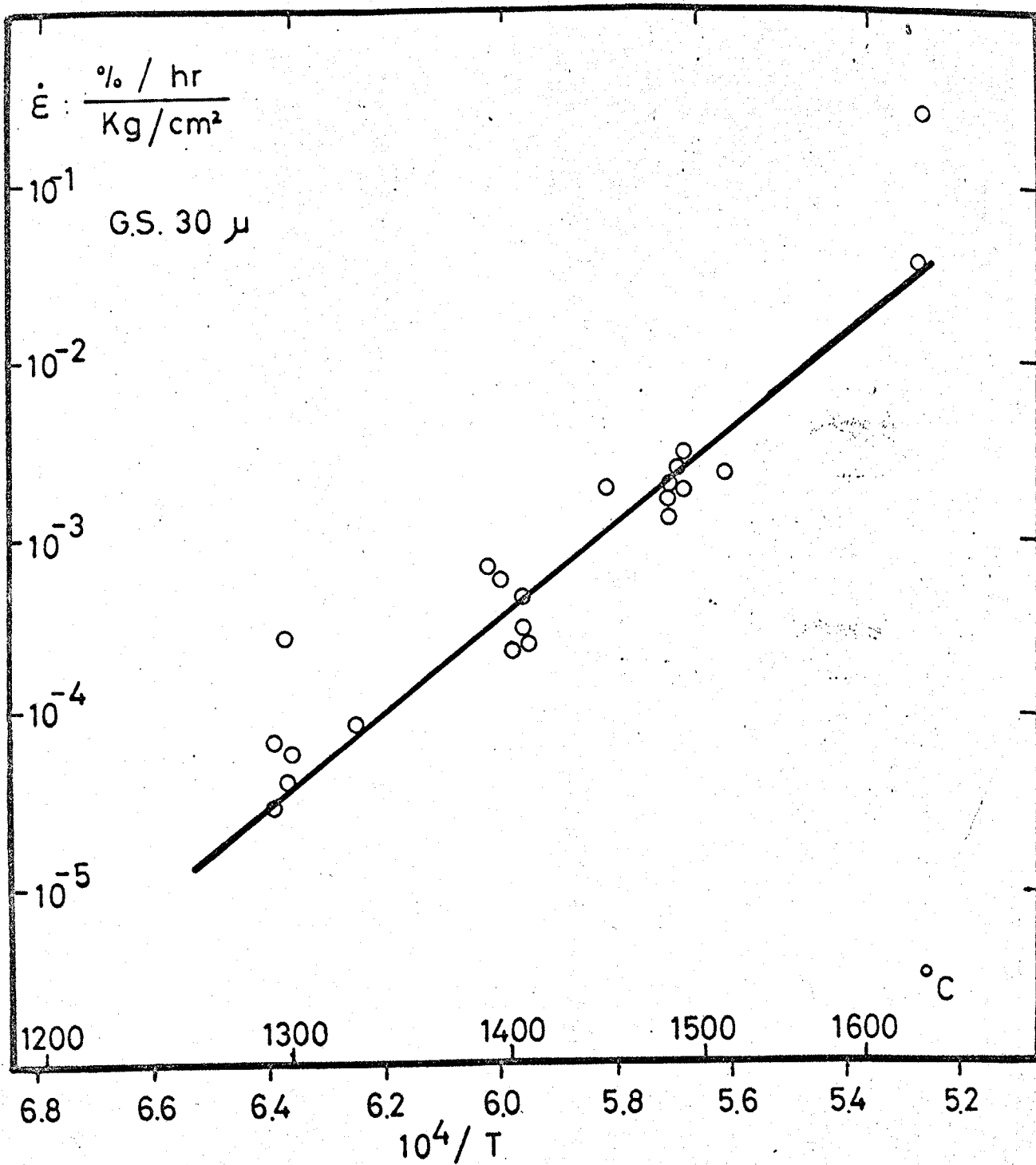


Fig 5-10 The creep-temperature dependence of pure MgO

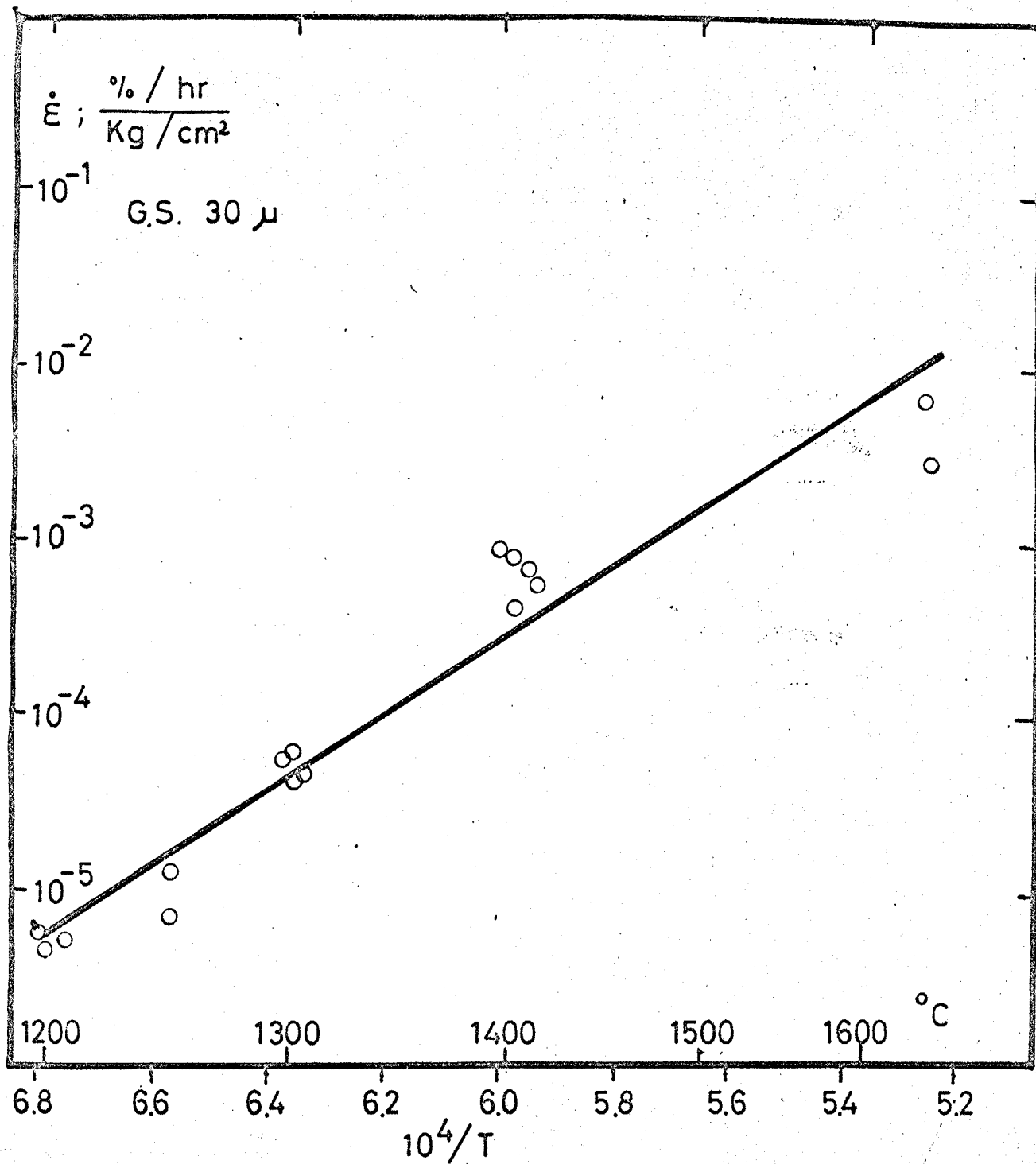


Fig 5-11 The creep-temperature dependence of  
 $\text{MgO} \cdot 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$

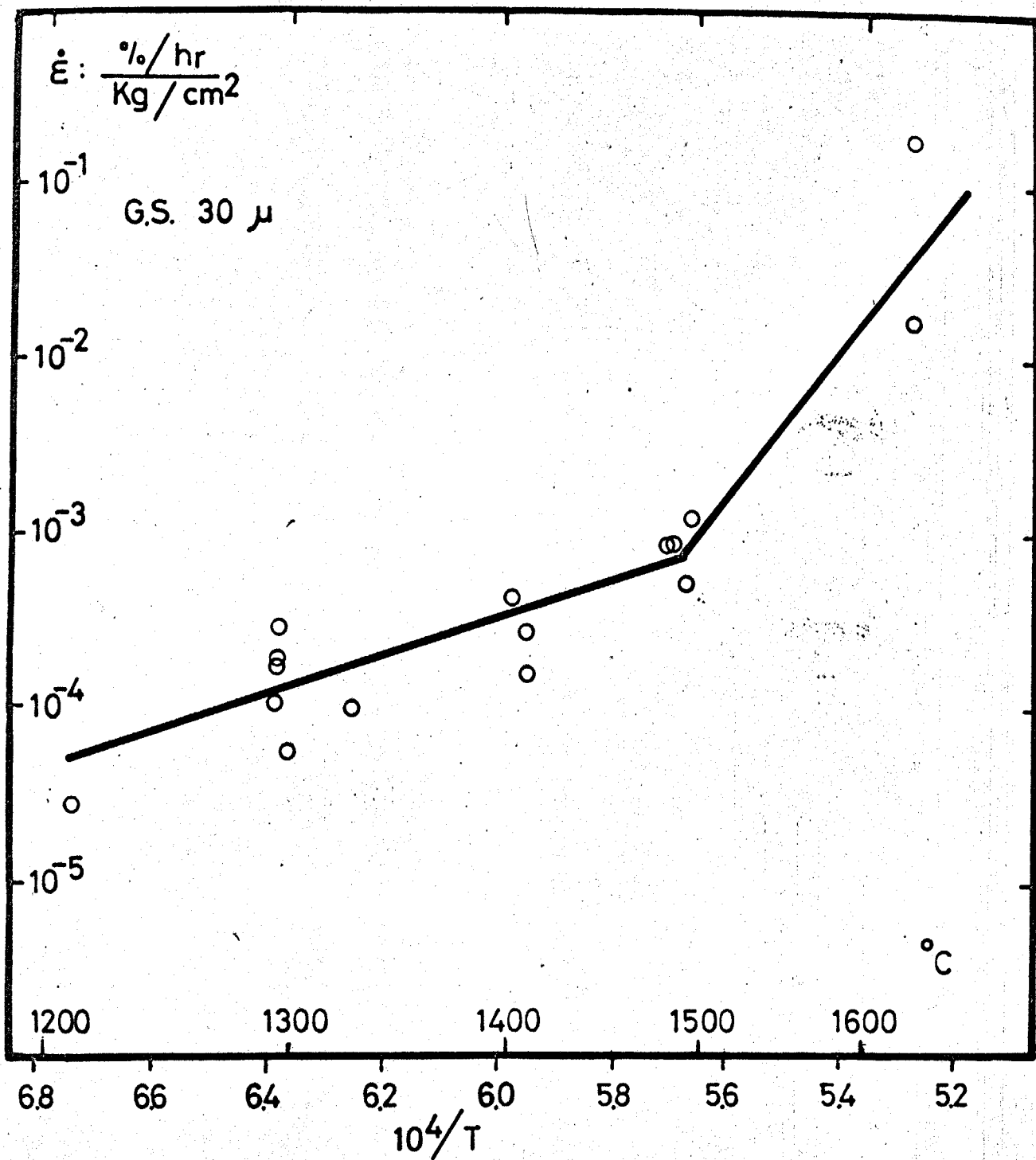


Fig 5-12 The creep-temperature dependence of  
 Mg 0.02%  $B_2O_3$

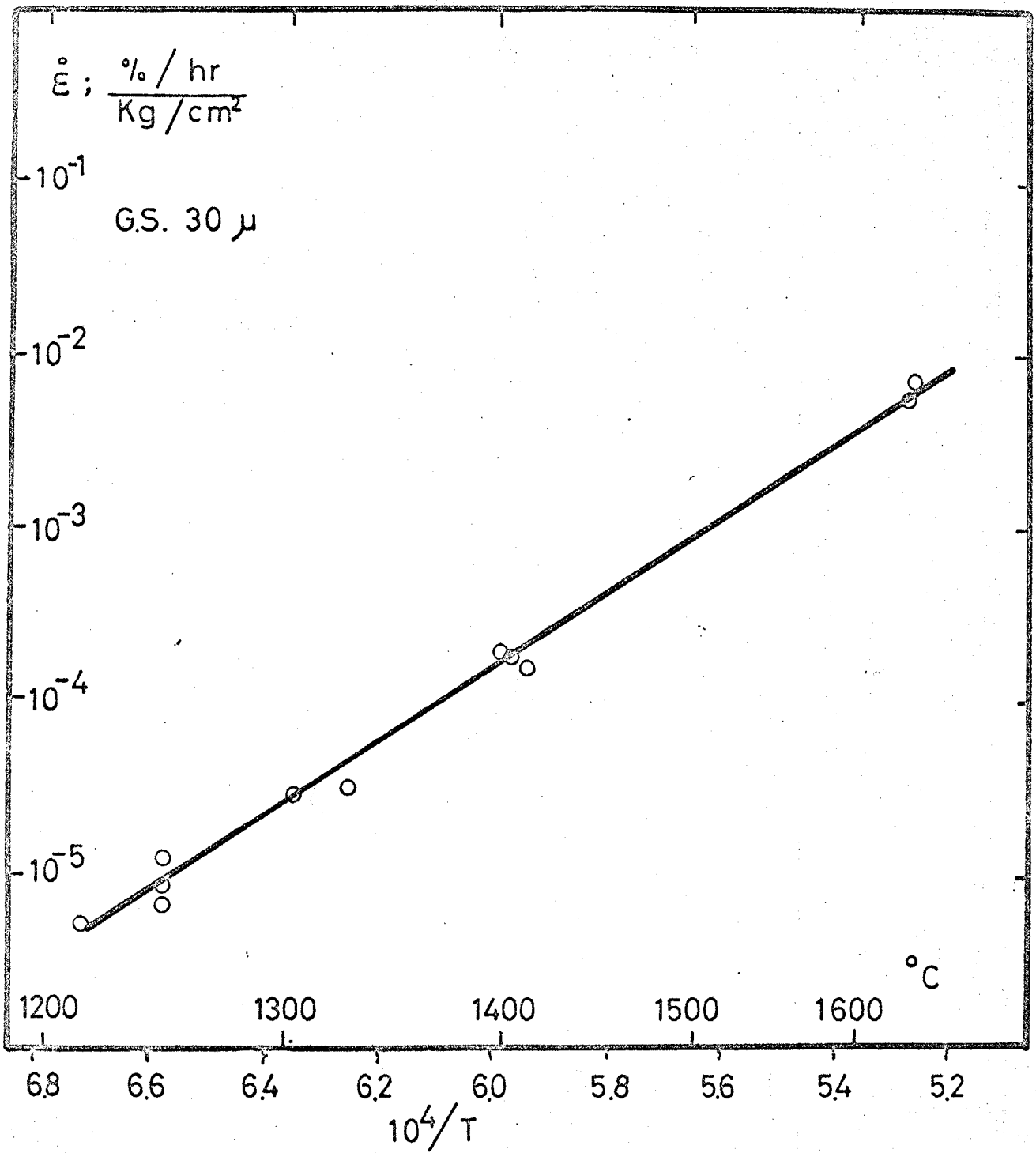


Fig 5 - 13 The creep temperature dependence of  
MgO 3% CaO

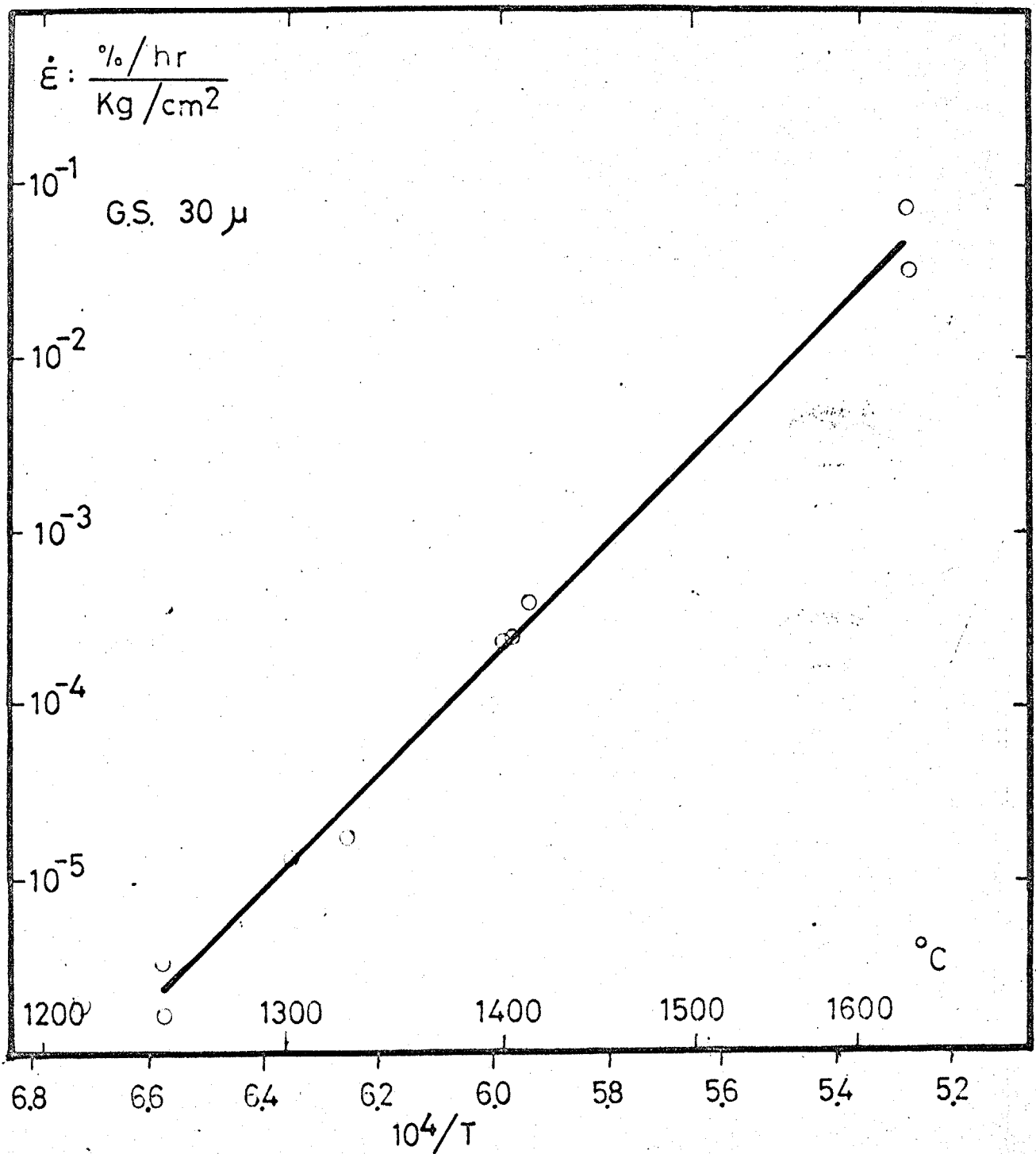


Fig 5-14 The creep-temperature dependence of  
 MgO · 3% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

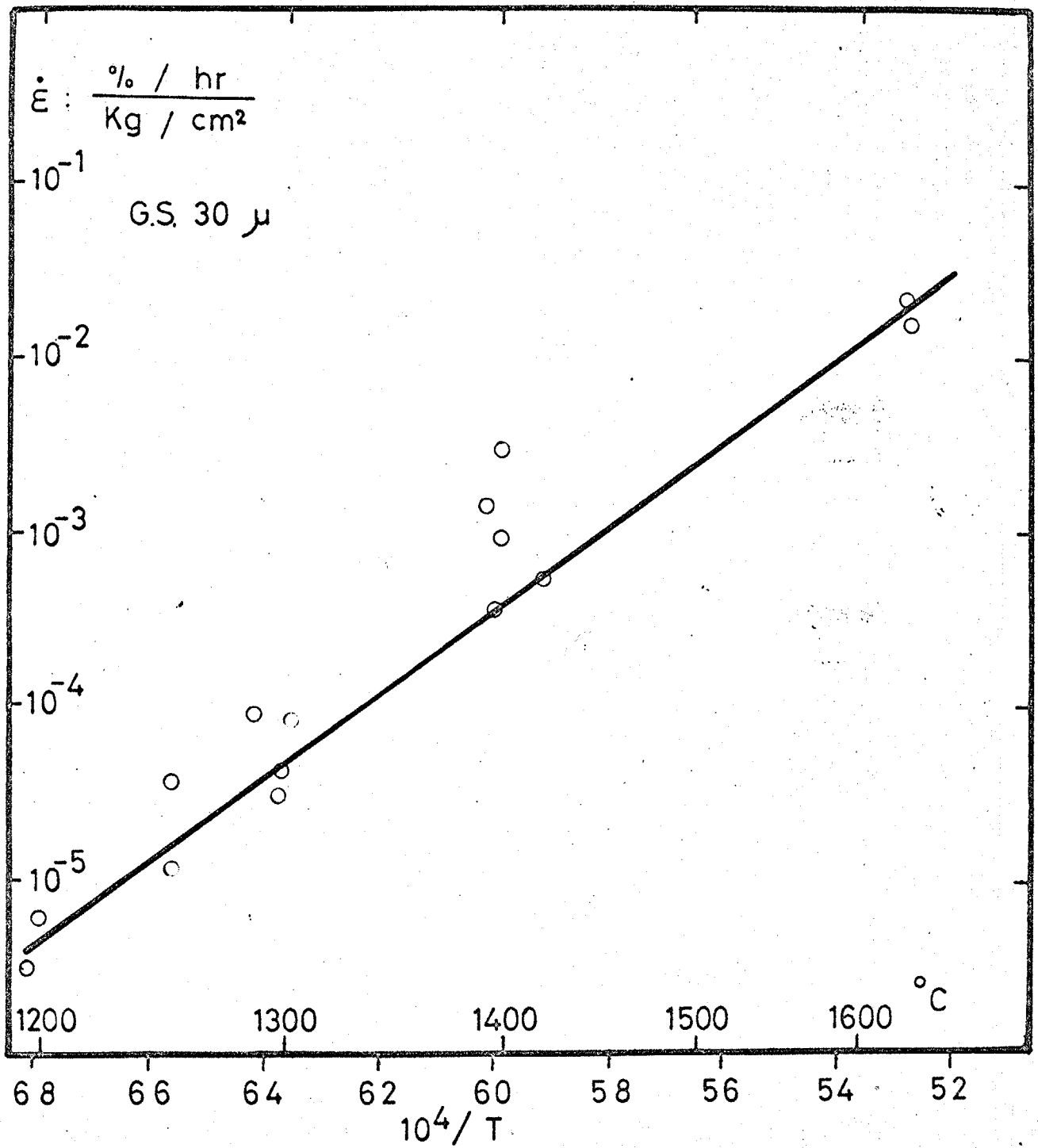


Fig 5-15 The creep-temperature dependence of  
 $\text{MgO} \cdot 1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$

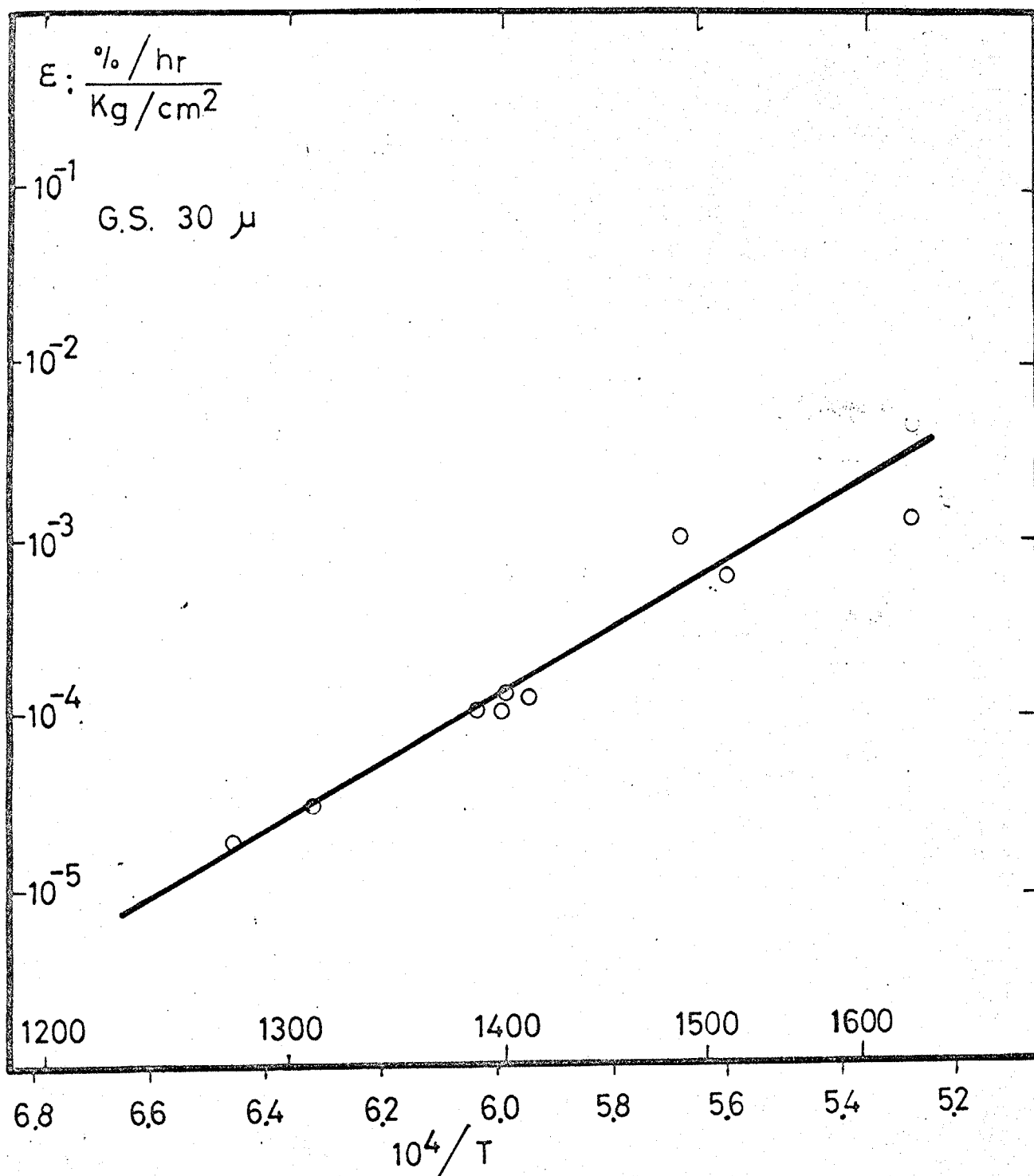


Fig 5 -16 The creep-temperature dependence of  
 $\text{MgO} \cdot 0.02\% \text{Li}_2\text{O}$

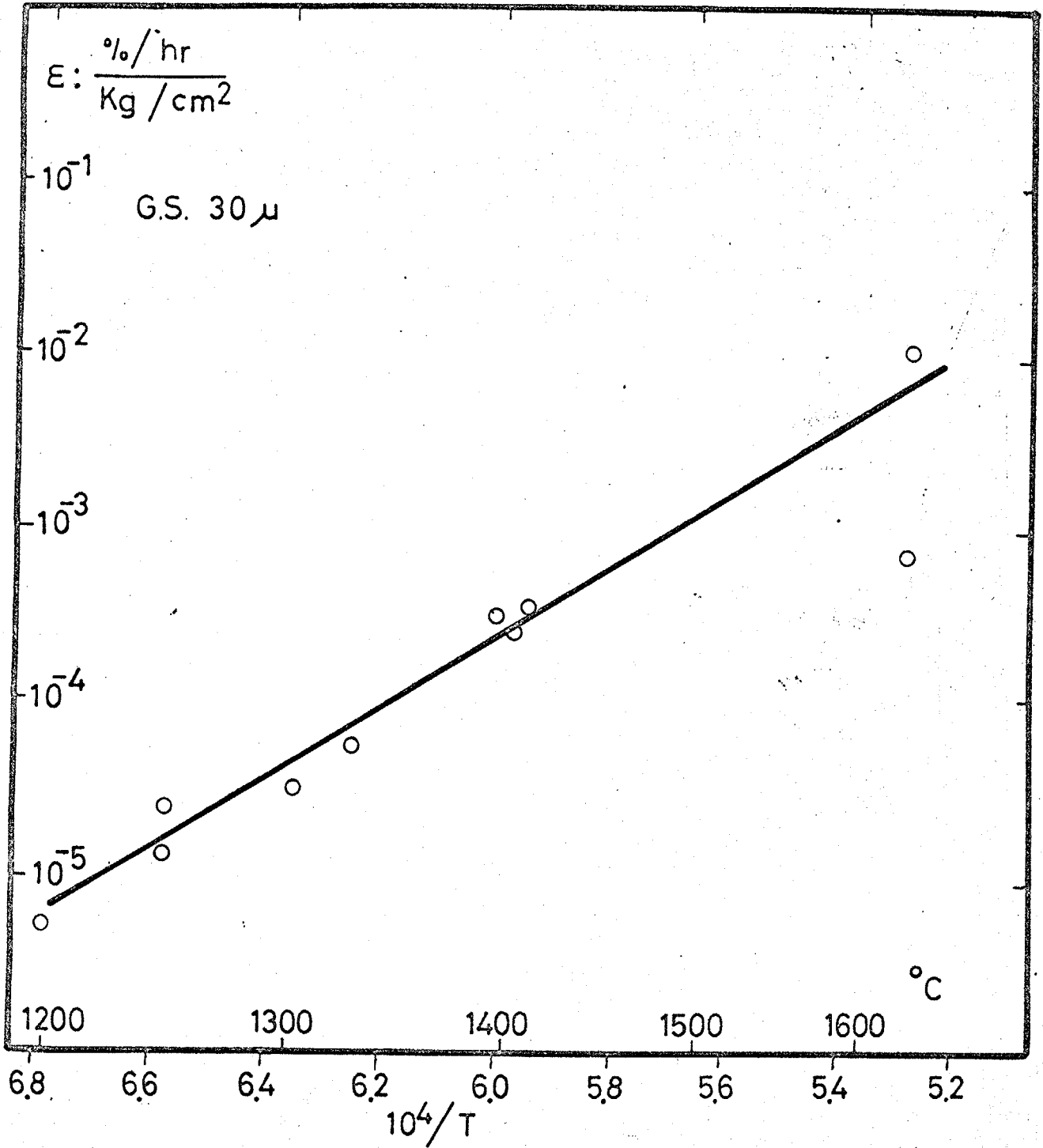


Fig 5-17 The creep-temperatur dependence of  
 MgO·2% SiO<sub>2</sub>

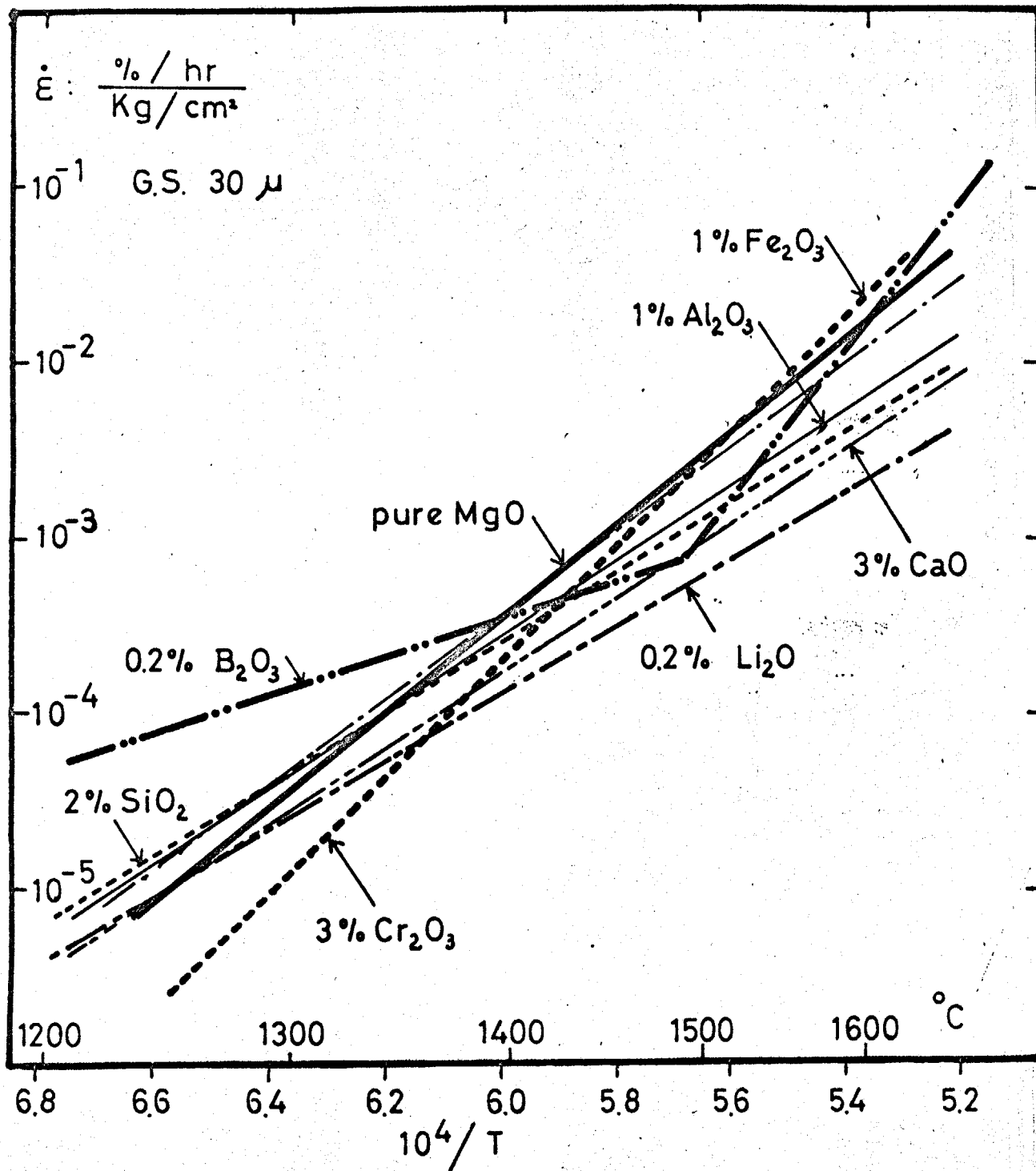


Fig 5 - 18 The creep-temperature dependence of MgO and doped.

Sample	Bending Creep	Compression Creep
pure MgO	133	82
1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94	—
0.2% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 180	—
3% CaO	109	88
3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152	91
1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	107	—
0.2% Li <sub>2</sub> O	91	90
2% SiO <sub>2</sub>	82	—

( Kcal / mol )

Table 5-8 Apparent Activation Energy

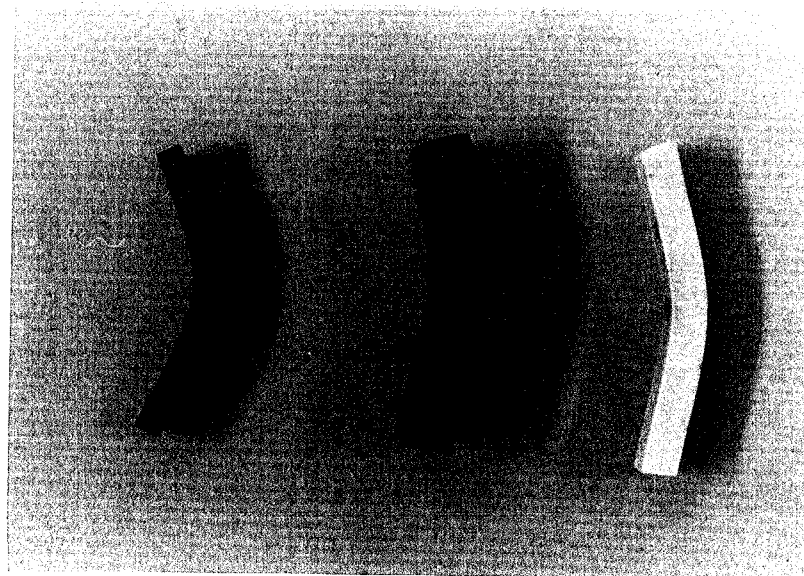
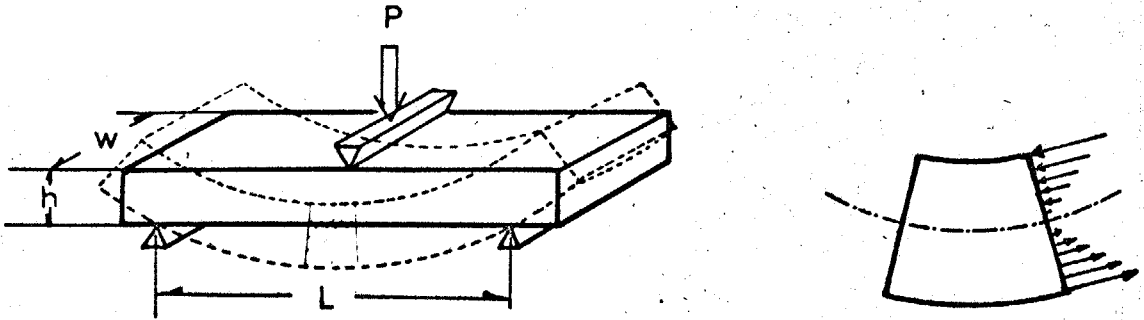


Photo 5-9 Specimen after creep test



$$\sigma_b = \frac{M}{Z} = 3 \frac{P \cdot L}{w \cdot h^2} \cdot \frac{2l+1}{3l}$$

- $\sigma_b$  : Max. bending stress
- $M$  : bending moment
- $Z$  : modulus of section
- $l$  :  $\epsilon \propto \sigma^l$

Fig 5 -19 Stress distribution in the bending specimen

## 第5節 考察

クリーフ試験の実験方法に関しては第3節で述べたような方法で自作した二つの試験炉を用いて実験を行なったが、いずれも等温部分( $\pm 2^\circ\text{C}$ )は試料の数倍の大きさがあったのでさ程の温度勾配はなかったものと考えられる。荷重部分に関しては変位の検出精度が $1\mu$ 程度である為、室温の変動による各部の膨張収縮の影響があるか。これは示差法を使用することによって充分の精度を得た。押し棒は前述の電鍍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用したか。これは $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度の応力では多結晶 $\text{MgO}$ のクリーフ量に比して充分無視出来る範囲であった。しかし、この押し棒は $30\text{kg}/\text{cm}^2$   $1600^\circ\text{C}$ で150時間以上使用すると加圧面にヒビが入っていた。又、押し棒と試料の間は $20\mu$ の白金箔をはさんだか。これはブランクテストの結果、始めの15分以内はほとんど変位しつくしてあり、データの精度には影響を与えていた。変位差計はマイクロメーターを使用して記録計のチャート紙上で補正を行なった。圧縮クリーフ試験の場合試料の大きさは本実験では $10 \times 10 \times 10\text{mm}$ (高さ)であったが、長さか長ければ長い程精度か上るはずである。しかし、 $10 \times 10 \times 25\text{mm}$ (高さ)の試料で実験を行なった際、ある方向ですべりを起こして破断しやすい為、この大きさで実験を行なった。この可

ベリ面の電子顕微鏡写真を Photo. 5-9 に示してあるが、破断して数十分間  $1600^{\circ}\text{C}$  の電気炉中に放置されていることを考えると完全にベリ面とは言えない。ホットプレス焼結体の混合状態を E.P.M.A. の走査像により検討した。

MgO に関する SiK $\alpha$  像中 Si の多い部分があるが、これは研磨材に SiC を使用している為、気孔等に研磨材が入り込んでいる為と考えられる。又、2% SiO $_2$  を添加した試料中にも Si の多い部分が存在しているが、この中の一部は研磨材による部分もあると考えられるが、X 線回折パターンにフォルステライトのピークが存在すること及び E.P.M.A. による SiC 中の炭素の線分析の結果から考え、一部はフォルステライトであると思われる。SiO $_2$  は MgO に一部固溶するという報告もあるが、耐火レンガの場合、SiO $_2$  が数パーセント以上入っている時はペリクレーズの粒のまわりにはフォルステライトが生成していると報告されている。しかし、本研究に使用した試料中の Si は粒界にはあまり存在しなかった。他の添加物を加えた試料については添加成分の混合状態はかなりの内に混合されていた。但し、B $_2$ O $_3$  に関しては微量である為、E.P.M.A. ではその機能上検討出来なかった。添加物の固溶状態に関して Al $_2$ O $_3$ 、CaO、Cr $_2$ O $_3$ 、Fe $_2$ O $_3$  を添加した試料の格子定数は、各添加成分のイオン半径の

大小に応じて変動していることがわかる。但し、 $\text{Li}_2\text{O}$ を添加した試料に関しては $\text{MgO}$ に $\text{Li}_2\text{O}$ が固溶するという確とした報告はなく、本研究の結果も格子定数は $4.213\text{\AA}$ で、 $\text{MgO}$ 単味の試料と同じであった。 $\text{MgO}$ 単味の試料の格子定数は $4.213\text{\AA}$ と一般に報告されている。 $4.211\text{\AA}$ に比べて大きいのはこれは粉砕して焼鈍した $\text{MgO}$ の格子定数が $4.211\text{\AA}$ とされていることより焼結体の格子が均一に歪んでいることによると推察される。曲げクリープ試験の場合、圧縮クリープ試験に比べて変位量が多いので測定誤差は小さいが、圧縮クリープ試験の場合には変位量が小さいので多少の誤差は入るものと考えられる。特に $0.2\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ を添加した試料は変位量が少なくて精度が上がっている。Fig 5-9 に圧縮クリープ曲線の一例を示してあるが、そのいずれの部分を見ても直線に近い部分はあるが直線ではない。一般に $1500^\circ\text{C}$ 以上ではクリープ試験中に粒成長を起す為、歪速度は一定と見えず、上は④の単調増加曲線となる。これは第3節で述べたようにH. Tagai and T. Zisner 等と検討を行なった。その結果、粒成長を時間の関数としてクリープと分離して検討し、クリープの理論式に代入して一定粒径の時のクリープ速度を内挿又は外挿して求められることが判った。即ち本実験で測定したのは定常クリープの部分であり、定常ク

リーフについて以下検討する。一般に曲げ試験の場合、Fig. 5-19に示すように試料の中心部分に応力がかかり、中立の面があり、中立軸を境にして一方は圧縮、他方は引張りとの応力の状態が異なっている。しかもその応力状態は一次的に増加減少するわけではなく、その状態は非常に複雑であると考えられる。しかし、既往の研究のうち金属関係ではその応力分布を仮定して複雑な計算をしているものも見られる。しかし、セラミックス関係ではその応力分布を単純化して仮定している場合もあるが、多くの場合無視している。本研究でも最大応力部分がリーフすると仮定してテーターの解析を行った。(23)式中の指数  $n$ 、 $m$ 、 $\nu$  について Table に示してある。この中で曲げクリーフ試験の  $\frac{m}{n}$  が応力によって変化しているが、これは前述のように試料の場所により応力も異なり、且つ応力により粒成長速度も変る為ではなかと考えられる。圧縮クリーフ試験の場合の  $\frac{m}{n}$  はほとんど 1 近くの値を示しているが、3% CaO を添加した試料に關してのみ応力が大きくなるにつれて  $\frac{m}{n}$  も大きくなっている。これはクリーフ試験前の粒径が  $10\mu$  以下と小さいことによるクリーフ機構の違いによるものと考えられる。応力指数  $n$  に関しては曲げクリーフ試験の場合にはほとんど 1 に近かった。又、圧縮クリーフ試験の場合

及び曲げクリーフ試験の0.2%  $\text{Li}_2\text{O}$  を添加した場合は、変位量が少く精度があまりに良かった為、応力指数にかなりのバラツキが出てしまったものと考えられる。但し、3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及び2%  $\text{SiO}_2$  を添加した試料はホットプレス焼結体にヒビが入ったりして所定の大きさの試料が得られず、データ不足の為記載してない。MgO 単味の試料に関して第3章で述べたあるが、結晶に方位配列がみられたのダークリーフ試験を行う際、ホットプレスの加圧軸方向と直角の方向から応力をかけた圧縮クリーフ試験を行ってみた。その結果、指数  $n$  についてはホットプレスの加圧軸と同方向から応力をかけた場合とほぼ同じ値を示しており、クリーフ曲線を全体的に見た場合、始めの4~5時間はクリーフ速度が一定の部分が見られたが、その後は同じような型を示している。これは結晶の再配列と関係があると考えられる。クリーフ速度の比較や温度依存性を調べる場合(21)式からわかるとうり、粒径を一定にして行うのが便利且つ妥当と考えられるので、各試料のクリーフ速度を  $30\mu\text{m}$  以内挿又は外挿して求めた結果を Table 5-7, Fig 5-10 ~ Fig. 5-18 に示した。Table 5-8 に示した見掛けの活性化エネルギーで MgO 単味の場合、曲げクリーフは  $133\text{ kcal/mol}$ 、圧縮クリーフは  $82\text{ kcal/mol}$  とかなり異なっている。クリーフ

そのメカニズムを拡散クリーフとすると、クリーフ速度の見掛けの活性化エネルギーは研究者によつてまちまちの報告があるが、一般に<sup>(52)</sup>酸素の格子拡散は $120 \text{ kcal/mol}$ 、粒界拡散は $62 \text{ kcal/mol}$ 、Mgの格子内拡散は $81 \text{ kcal/mol}$ 、粒界拡散は $22 \text{ kcal/mol}$ であり、本実験のMgO単味の試料の曲げクリーフの見掛けの活性化エネルギーは130であり、いすれよりも高い値を示している。これはクリーフのメカニズムが拡散によるものではなく、粒界すべりか、律速の一因と見なされると考えられる。圧縮クリーフ試験の見掛けの活性化エネルギーは $82 \text{ kcal/mol}$ とMgの格子拡散と一致してあり、圧縮クリーフのメカニズムは拡散か律速と見なされると考えられる。他の試料の見掛けの活性化エネルギーはいすれもまちまちの値を示している。拡散の場合、添加物のイオンの価数が異なる時は欠陥が出来ているので、活性化エネルギーは小さくなるはずである。しかし、この場合はそれほど顕著に現われていない。しかし、第2章で述べたように粒界の形に変化があることから、圧縮クリーフの場合には拡散機構であると思われる。単結晶マグネシアの圧縮クリーフ試験も行つたが、 $30 \text{ kg/cm}$ 程度の圧力では、ほとんど変形しなかった。これはクリーフ速度が粒径Dの $-1/2$ 乗に比例するとした場合、 $D = \infty$ と考えれば充分妥当な事実である。

MgOのクリーン速度に及ぼす微量添加物の影響は粒径を一定として比較すると、0.2%  $B_2O_3$  & 3%  $Cr_2O_3$  を添加した試料はMgO単味の試料に比べてクリーン速度は大きくつらあり、3%  $CaO$ 、1%  $Al_2O_3$ 、2%  $SiO_2$ 、0.2%  $Li_2O$  を添加した場合はMgO単味の場合に比べてかなりクリーン速度が小さい。しかし、実際の耐火物として考えた場合は粒成長速度がクリーン速度に影響するわけで、10時間と20時間後のクリーン量と比較すると、0.2%  $Li_2O$  を添加した試料はMgO単味の試料に比べて非常に少ないのを除けば、 $Fe_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaO$  の順でMgOよりクリーン量は多くつらある。

## 第6節 まとめ

本章ではマグネシアホットプレス焼結体の高温クリープについて研究を行ない、その試料調製方法を定め、これについて、三点曲げ試験方法及び圧縮試験方法を用いて、 $0 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ の圧力下で行なったクリープ測定とクリープについての種々の理論式を適用して、そのメカニズムを吟味し、またMgOに対する微量添加物の影響について検討を行なった。MgOのクリープのメカニズムに関しては多くの報告があり、その圧力及び雰囲気によつてメカニズムが異なつてゐる。本研究の結果から考察すると曲げ試験方法では、応力の場所により異なる為クリープの機構を推定することは非常に困難である。圧縮試験の場合、曲げ試験と同様高温ではクリープ試験中に粒成長を起す。このことを考慮に入れて計算したその活性化エネルギー及びクリープ試験後の結晶粒に形状の変化をきたしてゐる事実から、本実験で使用した程度の低応力( $30 \text{ kg/cm}^2$ )では拡散機構が適用出来る。しかし、クリープの変位量と粒の形状から考えれば拡散だけでは説明がつかない。微量添加物の影響としては曲げ試験方法、圧縮試験方法のいずれでも1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、0.2%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、2%  $\text{SiO}_2$ 、3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、3%  $\text{CaO}$ の順でMgOよりクリープ量は多くなつてゐる。

## 第6章 総括

マグネシアは製鋼用塩基性耐火物として莫大の量が使用されているが、LD転炉（純酸素上吹き転炉）の世界的な普及に伴ってその需要が増大すると共にその使用条件も次第に苛酷となり、これに耐久する為に性能の向上が重要な課題となっている。特にLD転炉内では炉内圧力は $30\text{kg/cm}^2$ 以上にも達するにもかかわらず炉内のマグネシアの状態についてはほとんど知られていない。このような研究は炉の修理の際取り出した使用後の煉瓦を検討するのがよいが、実際上不可能である。普通、モデル的実験式や理論的取り扱いなどを行って実際の場合を推論している。耐火物の優劣は端的に表現すべし使用して耐久性が優れていることである。この耐久性に関して滑石等は耐火物の損耗について研究を行った。その結果スラグとドロマイトの反応を考えた場合、 $\text{CaO}$ がスラグと反応して耐火度を高め且つ粘性も高くなりレニガの奥深くまで浸入しにくくなるが、 $\text{CaO}$ の存在により表面からの溶損速度は大きくなると報告している。又島田等は品質特性が通気率に比例し熱間強度に反比例すると報告している。

このことから耐火物の物性のうち機械的性質は少なからずこの耐久性と相関関係があるようで特に熱間の強さの

大きいものは耐久性をもつことが多し。マグネシアの高温に於ける機械的性質としてのクリープに関する報告は15報以上ある。しかし、1500°C以上では測定に種々の困難を伴うのでまだ研究が十分でない。

本研究はそれ等の性質のうち高温に於けるマグネシア多結晶体の変形問題を高温下のクリープについて研究を行ない、その結果を吟味、考察し、優れた耐火物の製造使用について有効適切な示唆を与えることを目的としてゐる。

第1章は「緒論」で、マグネシア質耐火物の工業的利用に関して歴史的に概観し著者の研究の目的及び方針を述べた。

第2章は「多結晶体MgOの高温荷重下における粒成長」で、マグネシアの高温クリープに対して最も大きい影響を及ぼす結晶粒の成長と圧力の関係について調べた。あわせて実際の耐火物に含まれる化学成分を少量添加した場合の粒成長に及ぼす添加物の影響について検討した。測定に用いた試料は高密度焼結体で真空ホットプレスにより作成した。一般にマグネシアの粒成長に関する報告は数多くあるが、30 kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力が粒成長に影響を与えるという報告は見当らない。高温(1600°C)で多結晶MgOに圧力をかけると粒成長は圧力の増加と共に遅くなる。  $D^n - D_0^n = kt$  ( $t$ : 時間,  $D$ :  $t$ 時間後の粒径,  $D_0$ :  $t=0$ の時の粒径,  $k, n$ : 定数) による実

験式の値を変えることによりまとめられた。圧力の粒成長に対する影響は添加物を加えた試料のうち3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及び3%  $\text{CaO}$  を添加した試料が一番顕著であった。全体として添加物の影響のうち2%  $\text{SiO}_2$  及び3%  $\text{CaO}$  は  $\text{MgO}$  の粒成長を遅くし、0.2%  $\text{Li}_2\text{O}$  及び0.2%  $\text{B}_2\text{O}_3$  は粒成長を速める。指数  $m$  に関しては0.2%  $\text{Li}_2\text{O}$  を添加した場合は  $m=1$ 、2%  $\text{SiO}_2$  及び3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を添加した場合は  $m=2$ 、その他の場合は  $m=4$  であった。本研究は  $1600^\circ\text{C}$  についてのみ実験を行なった為、その機構等はわからず、いかに圧力をかけると粒成長が止まるという超音圧の分野での報告と同じ傾向を示している。

第3章は「マグネシア多結晶体の配向性」で、ホットプレス及びクリープ試験中に起こるマグネシア多結晶体の結晶粒の圧力による配向性を示したので、圧力及び添加物の影響についてX線回折法を用いて検討を行なった。マグネシアはアルミナ及びベリリア等異方性の結晶と異なり、方位配列を起し得るという報告は見当らぬ。しかし、本研究で使用した  $\text{MgO}$  はホットプレスにより加圧方向と直角に(111)面が方位配列していた。  $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$   $30 \text{ kg/cm}^2$  のホットプレスの時の加圧方向と別方向から圧力をかけると、X線回折ピークの高さが小さくなり、次第に加圧方向と直角に(111)面が方位配列を起し得ることを認められた。これ

は圧力をかけたことにより結晶に歪み入り、その歪エネルギーが核を生成させ再配列を起こしたか、あるいは結晶中の転位が動いて(111)面に方位配列を起こしたためと推定される。しかし、添加物を加えた場合はいずれも配向性が著しく低かった。特に3% CaOを添加した場合、 $Mg^{2+}$ のイオン半径に比べイオン半径の大きいCa-MgO中に入った為、格子定数も大きく低く、これをより固溶してあると考えられるにもかかわらず、X線の反射パターンにはほとんど無配向性であった。添加物を加えた場合は圧力によって生じた歪エネルギーは格子内にある他原子によって核生成を防げられると考えられる。

第4章は電気伝導測定によるフリーフォンの推定で、フリーフォンの拡散によるものであると推定して電気伝導の測定を行った。イオンの拡散種が推定出来ると考えられる。しかも測定精度がよくなるのは粒の大きさも測定出来ると思う。空气中で測定を行ったが、空気による伝導はマグネシア多結晶体のそれにくらべて非常に少なかった。測定電源には直流を使用し、二端子法、三端子法、及び四端子法の実験方法を検討して、マグネシアの電気伝導を測定した。測定試料の内部に関する活性化エネルギーは、既往のMg原子の格子拡散の活性化エネルギーと近い値を、又試料の表

面に關してはMg原子の表面拡散の活性化エネルギーと近い値を得た。

第5章は「マグネシア多結晶体の高温クリープ」で、試験体として、高密度焼結体を真空ホットプレスにより作成し、曲げクリープ及び圧縮クリープを1200～1600°Cの温度範囲及び0～30 kg/cm<sup>2</sup>の荷重範囲で行った。さらに実際の耐火物に含まれる成分を添加物として加え、それ等の影響について測定を行った。第2、3、4章の結果を考慮、検討して高温クリープの実験式を作成した。曲げクリープと圧縮クリープとを比較すると曲げクリープでは試料の上下にかかる応力が違うので粒成長の速度も変り、クリープ機構を推定することか困難であった。1500°C以下の圧縮クリープ試験を行おうとその変位量は本研究で使用した応力(0～30 kg/cm<sup>2</sup>)程度では検出不可能であった。その為曲げクリープ試験は添加物の影響等を測定するようが実用的な方法である。1500°C以上ではクリープ測定中に著しい粒成長を起したので、粒成長とクリープ速度との理論式を組合わせクリープの見掛けの活性化エネルギーを求めた。曲げクリープの場合、最大応力の全面にかかるとするとクリープの見掛けの活性化エネルギーは130 kcal/mol前後とかなり高い値を示している。圧縮クリープ試験の場合、見掛けの

活性化エネルギーは  $80 \text{ kcal/mol}$  前後で Mg の格子拡散の活性化エネルギーと近い値を示している。クリープのメカニズムとしては Nabarro-Herring & Coble による格子及び粒界拡散クリープ機構、McLean & Weertman による転位クリープ機構及び Gfkin による粒界すべりによる拡散クリープ機構があり、格子及び粒界拡散クリープ機構の場合、粒子の形状に変化をきたすことが特徴の一つである。又格子及び粒界拡散クリープ機構の場合、応力指数  $n$  は 1 であり、転位クリープ機構の場合、 $n$  は 3 である。粒子の形状を調べると粒子の応力方向及びそれに直角方向の長さの比に多少の差が認められるが、その度合は変形量よりも少なかった。又応力指数  $n$  はほぼ 1 に近かった。このことから考え  $40 \text{ kg/cm}^2$  以下  $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$  での MgO の圧縮クリープ機構は一部粒界又は格子拡散によるものと考えられる。本実験で利用した MgO のホットプレス焼結体はかなりの方位配列が認められたので、圧力をかける方向を変えた実験を行なったが、始めの 4~5 時間の間はクリープ曲線にホットプレスの加圧方向と同じ方向から圧力をかけた場合に比べ多少の差が認められた。しかしその以後はほとんど同じであった。又単結晶 MgO の圧縮クリープ試験も行なったが、 $30 \text{ kg/cm}^2$  程度の圧力でほぼほとんどクリープ変形を起す

なかった。実際の耐火レンガには不純物として含まれる程度の量の酸化物を添加物として加えて実験を行なったが、3% CaOを除いてはクリープの機構はMgOと同じであると考えられる。但し、3% CaOを添加した試料は粒径か他の試料に比べて小さく、これは他の試料のクリープとは異なったクリープを起こさせる原因と見なすと考えられる。一般にクリープは粒径 $2\sim3$ 乗に逆比例することから、粒径が大きい方がクリープ量が少なくなる。30<sup>kg</sup>/cm<sup>2</sup>程度の応力では機械的に強いと考えられ、差はつかないと思う。このことから微量添加物としてはMgOの粒成長を遅める。Li, B等はクリープ量を少くさせる為には適当である。特にBはMgOと反応してマグネシオボレートを生じ残るが、Liは高温では分析の結果ほとんど蒸発して少く残ってしまう為、成分的に耐火度に対しても問題は少ないと思われる。また、クリープ後の結晶粒には変形が認められた事等より、本研究の範囲ではクリープが拡散により支配されているのではないかと推定した。しかし、クリープの変位量と粒の形状から拡散のみでは説明できないように思われる。

## 謝辞

この研究は東京工業大学工業材料研究所教授田賀井秀夫先生指導の下で行なわれ、同研究室で一緒に着手し、成果の一部を発表した Dr. Tuvia Zisner, Dead Sea Periclene Co., Israel からは、この研究を拡張するに際し御助言を得た。井岡孝善助手からは断えざる御指導御鞭撻を得、又研究室の諸氏からは変らぬ御援助をいただいた。

又、本学研究所 栗野健也助教授、宗官重行助教授、岩井津一教授、斎藤進大教授、佐多敏之助教授、原子炉研、鈴木弘茂教授、無機材料工学科近藤連一教授、金属工学科、中村 教授、科学技術庁無機材料研究所 下平高次郎博士、金属材料研究所 山崎満男博士、諸先生からは御懇切な御助言と御批判をいただいた。本学研究所実験工場 小磯通晴助手、石井元技官及び実験工場の皆様には断えざる御援助をいただいた。又、この研究を実施するに当たり、資材等の他種々の御配慮をいただいた旭化成 k.k. 太田千景氏、高宮陽一氏、旭硝子 k.k. 塩田政利氏、イソライト工業 k.k. 斎藤俊太郎氏、倉田高級耐火物製造所 倉田貢氏、東芝セウミックス k.k. 岡淵武氏、沖和男氏、日本化学陶業 k.k. 梅田夏雄氏、大井修一郎氏、日本カーボン k.k. 戸田文雄氏、及び昭和熱処理株式会社 野村豊氏に厚く御礼申し上げます。

- (1) 窯業データブック '70 工業製品技術協会
- (2) 工業炉ガイドブック 日本工業炉協会編
- (3) 足立政雄 「金属クリープの基礎」 丸善 (1968)
- (4) W. D. Kingery: "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, Inc. (1960)
- (5) R. L. Coble: "Sintering Crystalline Solids, I Intermediate and Final State Diffusion Models; II Experimental Test and Diffusion Models in Powder Compacts:", J. Appl. Phys. 32 (5) 787-799 (1961)
- (6) A. U. Daniels Jr., R. C. Lowrie Jr., R. L. Gibby and I. B. Cutler: "Observations on Normal Grain Growth of Magnesia and Calcia", J. Am. Ceram. Soc. 45 (6) 282-285 (1962)
- (7) R. M. Spriggs, L. A. Brisette and T. Vasilos: "Grain Growth in Fully Dense Magnesia", J. Am. Ceram. Soc. 47 (8) 417-418 (1964)
- (8) R. A. Brown: "Sintering in Very Pure Magnesium Oxide and Magnesium Oxide Containing Vanadium", Ceramic Bulletin 44 (6) 483-487 (1965)
- (9) G. C. Nicholson: "Grain Growth in Magnesium Oxide Containing Iron Oxide or Titanium Dioxide", J. Am. Ceram. Soc. 49 (1) 47-49 (1966)
- (10) G. K. Layden and M. C. Mcquarrie: "Effect of Minor Additions on Sintering of MgO", *ibid.* 42 (2) 89-92 (1950)
- (11) L. M. Atlas: "Effect of Some Lithium Compounds on Sintering of MgO", *ibid.* 40 (6) 197-199 (1957)
- (12) T. Vasilos and R. M. Spriggs: "Pressure Sintering; Mechanisms and Microstructures for Alumina and Magnesia", *ibid.* 46 (10) 493-497 (1963)
- (13) 神力善一, 中村浩介 「真空ホットプレス焼結におけるマグネシアの粒成長」 1970年日本化学会年会 東京

- (14) R. S. Gordon, D. D. Marchant and G. W. Jollenberg: "Effect of Small Amounts of Porosity on Grain Growth in Hot Pressed Magnesium Oxide and Magnesiowustite", J. Am. Ceram. Soc. 53 (7) 399-406 (1970)
- (15) J. H. Hensler and G. V. Cullen: "Grain Shape Change During Creep in Magnesium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 50 (11) 584-584 (1970)
- (16) R. L. Fullman: "Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies", Trans. A.I.M.E. 447-452 (1953)
- (17) "Methods for Estimating Average Grain Size of Metals" ASTM Designation E-112061 1961 Book of ASTM Standards, Part 3 pp638-651
- (18) M. J. Sinnott: "The Solid State for Engineers", John Wiley and Sons, Inc. (1958)
- (19) R. B. Day and R. J. Stokes: "Mechanical Behavior of Magnesium Oxide at High Temperatures", *ibid.* 41 (10) 493-503 (1964)
- (20) R. B. Day and R. J. Stokes: "Mechanical Behavior of Polycrystalline Magnesium Oxide at High Temperatures", *ibid.* 49 (7) 345-354 (1966)
- (21) H. Tagai, T. Zisner, T. Mori and E. Yasuda: "Preferred Orientation in Hot-Pressed Magnesia", J. Am. Ceram. Soc. 50 (10) 550-551 (1967)
- (22) S. P. Mittoff: "Electronic and Ionic Conductivity in Single Crystals of MgO", J. Chem. Phys. 36 (5) 1383-1389 (1962)
- (23) N. A. Swrplice and R. P. Jones: "The Thermoelectric Power and Electrical Conductivity of Calcium and Magnesium Oxides", J. Appl. Phys. 15 639-642 (1964)
- (24) R. W. Wallace and E. Ruh: "Electrical Resistivity of Refractories", J. Am. Ceram. Soc. 50 (7) 358-364 (1967)
- (25) R. Chang and P. W. Graves: "The Effect of Creep Deformation on the d. c. Conductivity of Undoped and Cr-doped Alumina Crystals", Brit. J. Appl. Phys. 16 715-719 (1965)

- (26) C. F. Cline, H. W. Newkirk, W. L. Barmore and R. R. Vandervoort: "Creep-Electrical Conductivity Correlations in Polycrystalline Beryllium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 50 (4) 221-222 (1967)
- (27) W. S. Rothwell and A. S. Neiman: "Creep in Vacuum of MgO Single-crystal and Electrical Field Effect", J. Appl. Phys. 36 (7) 2309-2316 (1965)
- (28) W. S. Rothwell: "Analysis of Time Dependent Creep Phenomena in Single-crystal MgO", *ibid.* 37 (7) 2833-2837 (1966)
- (29) サムソノフ監修「酸化物便覧」日ソ通信社(1970)
- (30) F. R. N. Nabarro: "Report of a Conference on the Strength of Solids", Physical Society, London, p75 1948
- (31) C. Herring: "Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid", J. Appl. Phys. 21 (5) 437-445 (1950)
- (32) D. McLean. J. Inst. Met. 85 468 (1957)
- (33) J. Weertman. J. Appl. Phys. 26 1213 (1955)  
*ibid.* 27 832 (1956)  
*ibid.* 28 196 (1957)
- (34) R. C. Gifkins: "Diffusional Creep Mechanisms", J. Am. Ceram. Soc. 51 (2) 69-72 (1968)
- (35) R. C. Folweiler: "Creep Behavior of Pore-free Polycrystalline Aluminum Oxide", J. Appl. Phys. 32 (5) 773-778 (1961)
- (36) R. L. Coble: "A. Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials", *ibid.* 34 (6) 1679-1682 (1963)
- (37) S. I. Warashaw and F. H. Norton: "Deformation Behavior of Polycrystalline Aluminum Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 45 (10) 479-489 (1962)
- (38) R. L. Coble and Y. H. Guerard: "Creep of Polycrystalline Aluminum Oxide", *ibid.* 46 (3) 353-354 (1963)

- (39) R. L. Cummerow: "High Temperature Steady-State Creep Rate in Single-Crystal MgO", J. Appl. Phys. 34 (6) 1724-1729 (1963)
- (40) T. Vasilos, J. B. Mitchell and R. M. Spriggs: "Creep of Polycrystalline Magnesia", *ibid.* 47 (4) 203-204 (1964)
- (41) T. Vasilos, J. B. Mitchell and R. M. Spriggs: "Mechanical Properties of Pure, Dense Magnesium Oxide as a Function of Temperature and Grain Size", *ibid.* 47 (12) 605-610 (1964)
- (42) S. W. Copley and J. A. Pask: "Plastic Deformation of MgO Single Crystals up to 1600°C". J. Am. Ceram. Soc. 48 (10) 139-146 (1965)
- (43) C. W. Hewson and W. D. Kingery: "Effect of MgO and MgTiO<sub>3</sub> Doping on Diffusion Controlled Creep of Polycrystalline Aluminum Oxide", *ibid.* 50 (4) 218-219 (1967)
- (44) W. L. Barmore and R. R. Vandervoort: "High-Temperature Creep and Dislocation Etch Pits in Polycrystalline Beryllium Oxide", *ibid.* 50 (6) 316-320 (1967)
- (45) T. Zisner and H. Tagai: "High-Temperature Creep of Polycrystalline Magnesia; I. Effect of Simultaneous Grain Growth II. Effects of Additives", *ibid.* 51 (6) 303-314 (1968)
- (46) G. R. Terwilliger, H. K. Bowen and R. S. Gordon: "Creep of Polycrystalline MgO and MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solutions at High Temperature", *ibid.* 53 (5) 241-251 (1970)
- (47) J. F. Wygant: "Elastic and Flow Properties of Dense, Pure Oxide Refractories", *ibid.* 34 (12) 374-380 (1951)
- (48) E. M. Passmore and T. Vasilos: "Creep of Dense, Polycrystalline Magnesium Oxide", J. Am. Ceram. Soc. 49 (11) 594-600 (1966)
- (49) J. R. Kregro Jr. and W. J. Smothers: "Mechanism of Creep in MgO Brick", J. Am. Ceram. Soc. 50 (9) 457-460 (1967)

- (50) J. H. Hensler and G. V. Cullen: "Stress, Temperature and Strain Rate in Creep of Magnesium Oxide", *ibid.* 51 (10) 557-559 (1968)
- (51) T. G. Langdon and J. A. Pask: "The Mechanism of Creep in Polycrystalline Magnesium Oxide", *Acta. Meta.* 18 505-510 (1970)
- (52) Y. Oishi and W. D. Kingery: "Oxygen Diffusion in Periclase Crystals", *J. Chem. Phys.* 33 (3) 905-906 (1960)