

氏名	新 木 信 夫 あら き のぶ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 45 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ガラストンク窯用耐火物に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 功 刀 雅 長 教 授 田 代 仁 教 授 舟 阪 渡

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はガラストンク窯に使用する各種耐火物の品質を改良する目的で、粘土質、高アルミナ質、ジルコニア質および珪石質耐火煉瓦について熔融ガラスおよびガラス原料からの揮発物などによるこれら耐火煉瓦の侵蝕機関を解明し、化学的侵蝕に強い耐火煉瓦を製造するための諸条件を明らかにした研究の結果をまとめたもので、緒言、8章および総括からなっている。

緒言では本研究の目的、意義および方針について述べている。

第1章ではソーダ石灰ガラスによる粘土質耐火煉瓦の侵蝕について述べている。第1節では板ガラス熔融用のガラストンク窯で約 $1,150^{\circ}\text{C}$ で2.5年間使用した粘土質耐火煉瓦の表面層について顕微鏡による観察を行ない、侵蝕層はネフェリンを含む層および β アルミナとガラス相とよりなる層の2層からなること、これらの反応生成物は煉瓦とガラス中の Na_2O との反応になって生じること、 $1,150^{\circ}\text{C}$ でこの煉瓦に Na_2O が約10%加わったときの液相量は86%であるが、 Na_2O の量がさらに増加すると液相量は逆に減少することなどを明らかにしている。第2節では粘土の粉末に少量の炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムおよび酸化チタンを混合し $1,150\sim 1,350^{\circ}\text{C}$ で熱処理した試料について顕微鏡による観察を行ない、どのような反応生成物が生じるかを明らかにし、さらにこれら少量の添加物は粘土質耐火煉瓦の侵蝕にはあまり大きな影響を与えないことを確かめている。第3節では前節までの結果をもとにして、熔融ガラスの侵蝕によって粘土質耐火煉瓦から生じてガラスの欠点となる、いわゆる石、節および筋について考察し、これら異質の部分の屈折率、熱膨張係数などの概略値を知ることにはこれら欠点の鑑定に役立つこと、粘土質耐火煉瓦の侵蝕に対する安全な使用温度は $1,150^{\circ}\text{C}$ 以下であることを指摘している。

第2章ではソーダ石灰ガラス融液およびガラス原料よりの揮発物とコルハートブラックとの反応についての研究結果を述べている。第1節では熔融ガラスによるコルハートブラックの侵蝕について究明し、その侵蝕の程度は熔融ガラスの温度および流動性の大小によって支配されること、 $1,100^{\circ}\text{C}$ 程度の低温部でのネフェリン層が耐火煉瓦表面の保護層となるが、 $1,400^{\circ}\text{C}$ の高温部ではネフェリン層は消滅して侵蝕

され易くなることなどを明らかにし、第2節では原料揮発物によるコンハートブラックの侵蝕について究明し、反応生成物であるネフェリンに近い組成の液相が煉瓦内から流出し、煉瓦中にはコランダムまたは β アルミナが残留すること、流出した液相はガラス中に入って石や節になる可能性があることを指摘している。

第3章では粘土質耐火煉瓦中のムライトが分解熔融することによって液相が生じる欠点を防止する目的で、粘土に Na_2O を添加して安定化を試みた研究結果を述べている。第1節では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ のモル比が0.5の粘土に Na_2O を22%添加することによって、 $1,500^\circ\text{C}$ においても液相を生じない耐火物がえられること、この耐火物には $1,248^\circ\text{C}$ でネフェライト-カーネギアイトの転移によって約4%の体積変化をとまなう欠点があることなどを明らかにしている。第2節では $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 系固溶体および β アルミナを主成分とする耐火物について究明し、この耐火物は $1,200^\circ\text{C}$ ではソーダ石灰ガラスによってほとんど侵蝕されないが、熱膨張係数が大きく、スポーリング抵抗性が弱いことを認めている。

第4章では、前章のネフェリン固溶体系耐火物の欠点を改良する目的で、行なったネフェリンの Na_2O を CaO で置換してえられる耐火物についての研究結果を述べている。第1節ではアノーサイト($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)とソーダ石灰ガラスとの反応を考察し、ガラスと接触したアノーサイトの表面にはネフェリン固溶体が生成することを推論している。第2節および第3節では、アノーサイトに適量のアルバイト($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$)を添加すればアノーサイト系耐火物の焼結が容易となること、この系の耐火物は $1,200^\circ\text{C}$ ではソーダ石灰ガラスにほとんど侵蝕されないことおよびスポーリング抵抗性も強いことを確かめている。

第5章では使用済みのコルハートザックの表面層を顕微鏡によって観察し、ソーダ石灰ガラスおよびその原料からの揮発物による侵蝕について究明している。第1節ではこの耐火煉瓦をガラス素地面より上方で使用した場合の原料からの揮発物との反応についてしらべ、この煉瓦はアルカリおよびシリカと反応してバデライトおよび液相を生じること、この液相は流下して煉瓦と反応して β アルミナ、ネフェリン、カーネギアイトを生成することなどを確かめ、これらの結果から侵蝕に影響を与える液相の組成を推定し、この液相は ZrO_2 、 Al_2O_3 を多く含み、その粘度および表面張力はコルハートブラックの侵蝕の際に生じる液相のそれらよりも大きく、そのためコルハートザックは侵蝕されにくいと結論している。第2節ではガラスの素地面下で使用したコルハートザックの侵蝕について考察し、生成した液相はガラス素地の流動などのために煉瓦の保護層となりにくく、コルハートブラックの侵蝕の程度と大差のないことを述べている。第3節ではコルハートザックから生じる石および節の成因について論じている。

第6章ではネフェライト-バデライト系耐火物について研究した結果を述べている。第1節および第2節ではこの系の組成の異なる8種類の耐火物を $1,550\sim 1,600^\circ\text{C}$ で焼成してつくり、それらの耐火物について溶融ガラスによる侵蝕試験および熱膨張係数の測定を行ない、ネフェライト90モルパーセント、バデライト10モルパーセントの組成の試料($\text{Ne}_{90}\text{Bd}_{10}$)が最も耐侵蝕性が良いが、熱膨張係数は 11.9×10^{-6} で大きいことなどを確かめている。

第7章ではネフェライト-バデライト系耐火物の熱膨張係数を 10×10^{-6} 以下にする目的で行なった研

究の結果を述べたもので、ネフェライトへ酸化チタンを3モルパーセント添加するとルチルが晶出すること、試料 $\text{Ne}_{90}\text{Bd}_{10}$ から Na_2O を約5パーセントへらすとコランダムが析出することなどを明らかにし、また MgO または Li_2O によるネフェライトの Na_2O の置換により熱膨張係数の小さいものはえられるが、いずれも $1,250^\circ\text{C}$ でソーダ石灰ガラスの侵蝕に弱いことを確かめている。

第8章は珪石煉瓦とアルカリ蒸気との反応によって煉瓦の表面に生成する霜状異質物(フロストと呼ぶ)について究明した結果をまとめたものである。第1章では窯内より採集したフロストについて化学分析、X線解析を行ない、フロストはトリデイマイトであることを確かめている。第2節では実験室で芒硝の雰囲気下でフロストを生成させ、その成長過程を写真撮影法によって追求している。第3節ではフロストの生成機構を考察し、フロストはトリデイマイトと共存する液相が煉瓦中へ吸い上げられることによって生成すること、したがって生成する液相の性質および煉瓦の気孔率がフロストの生成に影響を与えることを述べている。

論文審査の結果の要旨

著者はガラスタンク窯に使用する各種の耐火物の品質を改良する目的で、粘土質、高アルミナ質、ジルコニア質および珪石質耐火煉瓦について、溶融ガラスおよびガラス原料からの揮発物などによるこれらの耐火煉瓦の侵蝕について、主として偏光顕微鏡による観察をもととして、その機構を解明し、化学的侵蝕に強い耐火煉瓦を得るための諸条件を求めている。

まずソーダ石灰ガラス融液による粘土質耐火煉瓦の侵蝕について研究し、侵蝕層の結晶構造および侵蝕機構を明らかにし、それらの結果をもとにして粘土質耐火煉瓦の品質の向上を試み、ネフェリン固溶体系、アノサイト系耐火物などを試作し、後者を主体とする耐火物は $1,200^\circ\text{C}$ でソーダ石灰ガラスにほとんど侵蝕されず、しかもスポーリング抵抗性も強いことを確かめている。またネフェライトーバドライト系についても耐侵蝕性の強い耐火物の試作を行なっている。つぎにコルハートブラックおよびコルハートザックについてソーダ石灰ガラスおよびその原料からの揮発物による侵蝕について研究し、前者については、その侵蝕の程度は溶融ガラスの温度および流動性の大小によって支配されること、 $1,100^\circ\text{C}$ 程度の低温部ではネフェリン層が煉瓦を保護するが、 $1,400^\circ\text{C}$ の高温部ではネフェリン層は消滅することなどを明らかにしている。また後者のコルハートザックについては侵蝕過程で生成する液相の粘度、表面張力などが大きいので、コルハートザックは侵蝕されにくいと結論している。最後に窯内の珪石煉瓦の表面に生じるいわゆるフロストについてしらべ、フロストはトリデイマイトであることおよびフロストはトリデイマイトと共存する液相が煉瓦中へ吸い上げられることによって生成することなどを明らかにしている。

これを要するに本論文は粘土質、高アルミナ質、ジルコニア質および珪石質耐火煉瓦について溶融ガラスおよびガラス原料からの揮発物などによる煉瓦の侵蝕機構を明らかにし、二、三の耐侵蝕性の強い煉瓦の試作に成功し、ガラスタンク窯用耐火煉瓦の品質改良に有益な指針を与えたものであって、学術上、工業上貢献するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。