

氏 名	植 月 徹 うえ つき とおる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 693 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 5 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	ジルコン耐火物に関する基礎的研究

論文調査委員 (主査) 教授 功刀雅長 教授 吉沢四郎 教授 神野 博

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、ジルコン (ZrSiO_4) 耐火物の製造ならびにその性質の改良を行なう上に重要とみなされる基礎的諸問題として、主としてジルコンの熱分解に及ぼす各種酸化物の微量添加の影響、ジルコンの焼結体の緻密化に及ぼす微量酸化物添加の影響およびジルコン耐火物の熔融ガラスによる侵食の機構などについて究明した結果をまとめたもので、緒論、本文4章および総括からなっている。

緒論では本研究の目的、意義および研究方針について述べている。

第1章ではジルコン圧粉体の焼結試験、熱処理条件の異なるジルコン試料の侵食試験およびX線解析により、ジルコンの熱分解機構について究明している。その結果、1) ジルコンの熱分解は粒子表面からの組成分離からはじまること、2) 熱分解によるジルコニア結晶の晶出量は粒子表面におけるジルコニア結晶核の生成能に支配されること、3) 晶出ジルコニアの安定温度域は約 $1,700^\circ\text{C}$ 以上であること、4) $1,700^\circ\text{C}$ 以下で非晶質部分の生成がみられることなどを明らかにしている。

第2章では酸化物として Al_2O_3 , CaO , MgO , など19種を選び、ジルコンにこれらの酸化物をそれぞれ微量添加し、主として、 $1,400^\circ\sim 1,700^\circ\text{C}$ に熱処理した試料についてX線解析によって、ジルコンの熱分解に及ぼす微量の酸化物の添加の影響について究明している。その結果、1) 添加酸化物とジルコン中のシリカ成分との優先反応によっておこるジルコンの組成分離作用は、ジルコンの熱分解を促進し、またジルコニア結晶の晶出温度の低下に寄与すること、2) ジルコンの熱分解およびジルコニア結晶の晶出率は、添加酸化物とシリカ成分との液相生成反応によって支配されることなどを明らかにしている。

第3章では酸化物として Al_2O_3 , TiO_2 , MgO など15種を選び、ジルコンにこれら酸化物をそれぞれ微量添加して成形した圧粉体を $1,400^\circ\sim 1,700^\circ\text{C}$ で熱処理した焼結体について、その緻密化に及ぼす酸化物の添加の影響について究明している。その結果、1) $1,400^\circ\text{C}$ で焼結した試料では、添加酸化物による緻密化の促進作用は酸化物陽イオン半径がジルコニウムイオンの半径に近いほど大きく、添加物のジルコンに対する反応性の大小によって支配されるが、 $1,500^\circ$ および $1,600^\circ\text{C}$ での焼結では酸化物陽イオン半径がジ

ルコニウムイオンの半径よりも小さいほど、緻密化の促進作用は大きく、この場合には添加物によるイオンの易動度増大作用が支配的であること、2) 1,700°Cでの焼結では緻密化は酸化物の添加には無関係であり、ジルコンの熱分解による真比重の低下、液相生成による気孔の密封化などのために高度の緻密化はおさえられることなどを確かめている。

第4章ではX線回折、X線マイクロアナライザーおよび液滴の接触角の測定によって、熔融ガラスによるジルコン耐火物の侵食および濡れ性状を追求し、熔融ガラスによるジルコン耐火物の侵食機構を明らかにしている。すなわち、1) 熔融ガラスによるジルコン耐火物の侵食は、ガラス中へのジルコンの溶解によって進行し、ジルコン溶解量の増加はガラスの耐火物中への侵透を促進すること、2) ガラス中へのジルコン溶解量は、ソーダ石灰ガラスの方がホウケイ酸ガラスより大きいこと、3) ジルコン結晶中のシリカ成分はガラス中のナトリウムイオンの作用より優先的に溶出し、さらに粒子界面に非晶質ジルコンの存在が認められることなどを明らかにしている。

総括では以上の結果をまとめて記述し、結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文はジルコン (ZrSiO_4) 耐火物の製造ならびにその性質の改良を行なう上に重要と考えられる基礎的諸問題として、ジルコンの熱分解に及ぼす各種酸化物の微量添加の影響、ジルコンの焼結体の緻密化に与える酸化物添加の影響およびジルコン耐火物の熔融ガラスによる侵食の機構などについて究明した結果をまとめたもので、その主な成果は次の通りである。

1) ジルコンの熱分解によるジルコニアの晶出量は粒子表面におけるジルコニア結晶核の生成能に支配されること、1,700°C以下で非晶質部分の生成がみられることなどを明らかにしている。

2) 添加酸化物とジルコン中のシリカ成分との反応によっておこるジルコンの組成分離作用は、ジルコンの熱分解を促進し、またジルコニア結晶の晶出温度を低下させること、ジルコンの熱分解およびジルコニア結晶の晶出率は添加酸化物とシリカ成分との液相生成反応によって支配されることなどを確かめている。

3) 1,400°Cでの焼結における添加酸化物による緻密化の促進作用は、酸化物陽イオン半径がルコニウムイオンの半径に近いほど大きく、添加酸化物の反応性の大小によって支配されるが、一方1,500°Cおよび1,600°Cでの焼結では酸化物陽イオン半径がルコニウムイオンの半径よりも小さいほど緻密化の促進作用は大きく、この場合には添加酸化物によるイオンの易動度増大作用が支配的であること、1,700°Cでの焼結では緻密化は酸化物の添加には無関係であり、ジルコンの熱分解による真比重の低下、液相による気孔の密封化などによって高度の緻密化はおさえられることなどを確かめている。

4) 熔融ガラスによるジルコン耐火物の侵食は、ガラス中へのジルコンの溶解によって進行し、ジルコン溶解量の増加は、ガラスの耐火物中への侵透を促進すること、ガラス中への溶解量は、ソーダ石灰ガラスの方がホウケイ酸ガラスより大きいこと、ジルコン結晶中のシリカ成分はガラス中のナトリウムイオンの作用により溶出し、さらに粒子界面に非晶質ジルコンの存在が認められることなどを明らかにしている。

これを要するに、本論文はジルコン耐火物の製造および性質を改良する上に必要な諸問題、特にジルコ

ンの焼結体の緻密化に及ぼす酸化物の添加の影響およびジルコン耐火物の熔融ガラスによる侵食機構などを明らかにし、有益な知見を得たものであって、学術上および工業上貢献するところが少なくない。よって、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。