

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 氏 名         | 田 中 俊 次<br>た なか しゆん じ   |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                 |
| 学 位 記 番 号   | 工 博 第 107 号             |
| 学位授与の日付     | 昭 和 41 年 9 月 27 日       |
| 学位授与の要件     | 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当 |
| 研 究 科 ・ 専 攻 | 工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻   |
| 学 位 論 文 題 目 | ドロマイト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 吉 沢 四 郎

## 論 文 内 容 の 要 旨

この論文はドロマイト系の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すなわち珪酸三石灰およびその固溶体の熱分解、安定化ドロマイトクリンカーの鉱物組成と耐火物としての性質との関係、マグネシアクリンカーに酸化カルシウムを添加して焼成した耐火物の性質、半安定化ドロマイトクリンカーの性質などについて究明した結果をまとめたもので、緒言、本文7章および総括よりなっている。

緒言では本研究の目的、意義および研究方針について述べている。

第1章では珪酸三石灰の熱分解について研究した結果を記述している。純度の高い無水珪酸および炭酸カルシウムを原料として合成した珪酸三石灰熱分解について主としてX線解析および示差熱分析によって究明し、(1)珪酸三石灰は、これを粉末状で加熱すると、1000~1250°Cで熱分解して、 $\alpha'$ -珪酸二石灰と酸化カルシウムとが生成するが、常温まで冷却すると $\alpha'$ -珪酸二石灰は $\beta$ 型および $\gamma$ 型に転移すること、(2)1250°Cの熱処理条件で分解量が酸化カルシウムとして15パーセントに達するのに約500時間を要すること、(3)熱処理炉内の雰囲気がこの熱分解の速度に影響を与えることなどを認め、さらに珪酸三石灰、珪酸二石灰などのエンタルピー、エントロピーなどの値より、この分解反応の平衡関係を論じている。

第2章では珪酸三石灰にアルミナ、マグネシア、酸化クロムおよび二酸化マンガンをそれぞれ固溶させた試料についての熱分解の研究結果を述べている。上記の各種酸化物を珪酸三石灰中の無水珪酸と0.5~10モルパーセント置換した試料を1550°Cで焼成して焼結体をつくり、これらの試料について示差熱分析を行ない、その結果各試料の鉱物の転移温度は純粋な珪酸三石灰の場合に比べてやや低下することおよび固溶の限界は5モルパーセント付近にあることを認めている。つぎにこれらの固溶体、珪酸三石灰およびアリットについて1200°Cまで加熱し、ついで常温まで冷却するサイクルを繰返すことによって分解現象を検討し、アリット、マグネシア固溶体およびアルミナ固溶体は安定で分解しにくい、二酸化マンガ

ン、酸化クロムおよび酸化鉄の固溶体はそれぞれ不安定であることを認めている。またこれら試料の熱分解におよぼす雰囲気の影響について検討し、空气中よりも一酸化炭素の還元雰囲気中の方が熱分解の程度が大きいことを確かめている。つぎにこれら固溶体では熱分解によって生成する珪酸二石灰は $\beta$ 型であり、還元雰囲気においても $\gamma$ 型に転移しないことを認めている。さらに熱処理温度を 1300°C 以上にすれば、反応は逆に進み珪酸三石灰の生成量が増加することを確認している。

第 3 章では珪酸三石灰の熱分解におよぼす少量の添加物の影響について、X線解析、示差熱分析および熱天秤によって究明し、(1) 珪酸三石灰 1 モルに対して 0.05 モルの 20 種類の各種添加物を加え、それぞれ 1200°C で酸化雰囲気中で加熱した試料では、無水硼酸、酸化クロム、酸化銅、塩化ナトリウムなどは熱分解を促進するが、五酸化燐、マグネシア、アルミナ、五酸化バナジウムなどは熱分解を促進しないことを確かめ、(2) また還元雰囲気中においても同様の実験を行ない、(1) の結果と比較して雰囲気の影響をうけにくい試料とうけやすい試料とがあることを明らかにしている。添加物によってこのように珪酸三石灰の熱分解の程度に差のあることの一因として、添加物の陽イオンの大きさが珪素イオンまたはカルシウムイオンのそれに類似しており、置換固溶しやすく、珪酸二石灰を安定化させるものが珪酸三石灰の分解を促進させるものであろうと推論している。

第 4 章では、ペリクレーズ (MgO) および珪酸三石灰を主成分とする安定化ドロマイトクリンカーをつくり、これにマグネシアクリンカー、酸化カルシウム、無水珪酸をそれぞれ添加して焼成した試料について、鉱物組成、焼成収縮、気孔率、圧縮強さ、荷重軟化温度などを調べ、(1) 珪酸三石灰固溶体はマグネシアクリンカー中に含まれる不純物すなわち無水珪酸、アルミナおよび酸化鉄と容易に反応して、珪酸二石灰、メルビナイト ( $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ )、モンチセライト ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ )、をつくること、(2) マグネシア 50~55 パーセントの組成の焼結体では熱間の圧縮強さの大きい試料がえられるが、メルビナイトの生成する領域ではこの圧縮強さは低下すること、(3) 遊離の酸化カルシウムの存在は熱間の圧縮強さを向上させること、したがって珪酸三石灰の熱分解によって珪酸二石灰と酸化カルシウムとが生成しても熱間の圧縮強さは変化せず、耐火物としての性質はすぐれていること、(4) 安定化ドロマイト中の珪酸三石灰固溶体についても、酸化クロムの存在が  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO}$  の反応を促進させることを確かめている。

第 5 章では、市販のマグネシアクリンカー 3 種類を用い、それに酸化カルシウムを添加して焼成した試料について、その耐火物としての性質を検討し、酸化カルシウムの添加の影響について (1) クリンカー中に少量存在するマグネシオフェライト、モンチセライトおよびフォルステライトは容易に分解してカルシウムフェライト、珪酸二石灰などのカルシウム塩を生成するが、珪酸三石灰は生成しないこと、またペリクレーズの格子定数は変化せず、固溶現象も認められないこと、(2) 焼結性は、無水珪酸を結合剤とする試料では不良であるが、酸化鉄を結合剤とする試料では良好であること、熱間での圧縮強さおよび荷重軟化温度はいずれも向上すること、膨脹率はわずかに大きくなり、耐消化性は、遊離酸化カルシウムの検出されない試料ではいずれも良好であることなどを認めている。

第 6 章では、水酸化マグネシウムに焼結促進剤として酸化カルシウム、無水珪酸および酸化鉄の 3 種類を種々の量添加して焼成し、マグネシア 90 パーセントのクリンカーをつくり、X線解析による鉱物組成の

同定、収縮率、気孔率および圧縮強さなどを検討し。その結果、遊離の酸化カルシウムおよびメルビナイトの生成する組成のクリンカーでは、気孔率が小さい値を示すこと、酸化カルシウムが多い試料においても珪酸三石灰は生成しないこと、また遊離の酸化カルシウムの存在するクリンカーでは熱間での圧縮強さが向上することなどを確かめている。

第7章ではマグネシアクリンカー、安定化ドロマイトクリンカーおよび表面にカルシウムフェライトを生成して消化を防止しているいわゆる半安定化ドロマイトクリンカーについて、スラグによる浸食試験を行ない、その結果、マグネシアクリンカーは主として酸化鉄、酸化カルシウムの浸透により厚い変質層をつくり、この変質層はマグネシオフェライトを主成分とし、耐火度は高いが、熱間の強度および耐熱衝撃性は弱いこと、安定化ドロマイトクリンカーでは主成分の珪酸三石灰がスラグと反応してメルビナイトを生成して溶出することなどを確かめ、また半安定化ドロマイトクリンカーでは変質層がうすく、スラグのクリンカー中への浸透はほとんどみられず、このクリンカーの損耗機構はスラグとクリンカーとの接触面で生成する低融点化合物の溶出によるものであろうと推定している。最後にこれら3種類のクリンカーを適當の組成に調合して耐火物をつくり、その諸性質および保存法を検討し、転炉用炉材として使用して良好な成績を示す耐火煉瓦を得たことを述べている。

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

ドロマイト耐火物は近年製鋼用としてその需要が増大しつつある塩基性耐火物であるが、著者はこの耐火物の製造およびその性質の改良を行なう上に重要な基礎的諸問題すなわち安定化ドロマイトクリンカーの主成分である珪酸三石灰およびその固溶体の熱分解現象、安定化ドロマイトクリンカーの鉍物組成と諸性質との関係、マグネシアクリンカーおよび半安定化ドロマイトクリンカーに添加した酸化カルシウムの役割りなどを明らかにし、製鋼用炉材として優れた性質をもつドロマイト耐火物を製造するための諸条件を確立している。

まず珪酸三石灰の熱分解について究明し、これは  $1000\sim 1250^{\circ}\text{C}$  で熱分解し、 $\alpha'$ -珪酸二石灰と酸化カルシウムが生成するが、常温まで冷却すると  $\alpha'$ -珪酸二石灰は  $\beta$ 型と  $\gamma$ 型とに転移すること、 $1250^{\circ}\text{C}$ 、500時間の熱処理条件においても分解量は15パーセント程度であることを確め、つぎに珪酸三石灰にアルミナ、マグネシア、酸化クロムおよび二酸化マンガンをそれぞれ固溶させた試料およびアリットの熱分解について究明し、マグネシア固溶体、アルミナ固溶体およびアリットでは熱分解はしにくい、他の固溶体では熱分解がおこり易いこと、これら固溶体では熱分解によって生成する珪酸二石灰は  $\beta$ 型であり、 $\gamma$ 型には転移しないことなどを明らかにしている。さらに珪酸三石灰の熱分解におよぼす添加物の影響について20種類の添加物をえらび検討し、無水硼酸、酸化クロム、酸化銅などは熱分解を促進するが、五酸化燐、マグネシア、アルミナなどは熱分解を促進しないことを確め、さらにこれら添加物の反応機構を論じている。

つぎにペリクレーズおよび珪酸三石灰を主成分とする安定化ドロマイトクリンカーをつくり、これにマグネシアクリンカー、酸化カルシウム、無水珪酸をそれぞれ添加して焼成した試料について、鉍物組成お

よび耐火物としての性質を検討し、珪酸三石灰溶体はマグネシアクリンカー中に含まれる不純物と容易に反応して、珪酸二石灰、メルビナイト、モンチセライトを生成すること、遊離の酸化カルシウムの存在は熱間の圧縮強さを向上させることなどを明らかにしている。また市販のマグネシアクリンカー3種類を用い、それに酸化カルシウムを添加して焼成した試料についても同様の性質を検討し、熱間での圧縮強さおよび荷重軟化温度はいずれも向上することを確認している。さらにマグネシアクリンカー、安定化ドロマイトクリンカーおよび半安定化ドロマイトクリンカーについてスラグによる浸食試験を行ない、それぞれ浸食機構が相違することおよび半安定化ドロマイトクリンカーが最も浸食につよいことなどを明らかにしている。最後に以上の結果から、これらのクリンカーを適当な組成に組合わせて耐火物をつくり、その諸性質および保存法を検討し、転炉用炉材として優れた成績を示す耐火煉瓦を得ている。

これを要するに本論文はドロマイト耐火物の製造およびその性質を改良する上に必要な基礎的諸問題、とくに珪酸三石灰固溶体の熱分解および各種クリンカーに添加した酸化カルシウムの役割りを明らかにし、優れたドロマイト耐火物を得るために有益な資料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。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。