海水マグネシア使用のクロム・マグネシア 質耐火物の研究 (第3報)

永井彰一郎・太田 善造・種村 文数・荻野 博敏

(東京大学工学部応用化学科及総合試験所)

Studies on Chromite-Magnesia Refractories by using Sea-water Magnesia, (III)

By Shoichiro NAGAI, Zenzo OTA, Fumikazu TANEMURA and Hirotohi OGINO

(Department of Applied Chemistry and Engineering Experimental
Institute, Faculty of Engineering, University of Tokyo)

I. 前 が き

近時塩基性煉瓦に対する関心は高まり、セメントロータリーキルンにおけるクロマグの実験試験と製鋼用平炉における輸入ライテックスの試験等が各地で行われるようになった。

著者らは海水マグネシア使用のクロマグ耐火物の研究を行つて来、第1報¹⁾ではクロム鉄鉱に水マグクリンカーを配合した試料について一般物理的性質、熱膨脹試験、荷重軟化試験、バースティング試験およびスポーリング試験等の実験室的データから、水マグクリンカーの添加はクロム煉瓦の品質を向上させるためには有効であると述べた。

第2報²⁾ではクロム鉄鉱と軽焼水マグおよびクロム鉄鉱と水マグクリンカーをそれぞれ種々の割合にて、その組織の相違をしらべた。すなわち、軽焼水マグは化学的に活性があり、水マグクリンカーは安定性が大であるので、クロム鉄鉱と配合し焼成した場合に、それ

ぞれその特性によりクロム鉄鉱への吸収およびマトリックス部の組織にも若干相違があるものと考えられる。それらの試料についての一般物理的性質および熱的性質等に関しては既に報告済であるので、今回は顕微鏡観察および遊離苦土の定量を行つたので、その結果について報告する。

II. 試 料

試料に関する詳細は第2報³⁾に述べてあるので、その概略だけについて記載する。Table 1 に示した配合表に従つて配合した坯土は、径 50×高さ 50 mm の大きさに成形し 1500°C で焼成して試料とした。

なお、軽焼水マグを配合した試料すなわちK符号のものについては、タイラー篩 20 メッシュ全通に粉砕して再成形し、再び 1500°C で焼成して比較用試料とした。

Table 1 Mixing Ratio of Materials

Material \ Mark	J 1	J 4	J 6	J 8	J 9	K 1	K 4	K 6	K 8	K 9
Sea-water magnesia clinker(1500°C)	100	70	50	30	20	—	—	—	—	—
Light burned sea-water magnesia (1100°C)	—	—	—	—	—	100	70	50	30	20
Calcined chromite	—	30	50	70	80	—	30	50	70	80

III. 顕 微 鏡 観 察

前項の方法によつて得た試料について顕微鏡観察を行つた結果は次の通りである。Fig. 1 はそれらの顕微鏡写真を示したものである。

1) 水マグクリンカー使用のもの

J1: 0.02 mm 大の劈開を有するペリクレスが凝集して存在し、その間隙をフォーステライト質鉱物が満している。

J4: ペリクレスは鉄分を吸収して茶褐色を呈するものもあるが、大部分は黄色と黄褐色のペリクレスで 0.02 mm 大である。クロム鉄鉱粒子は褐色を呈し、内部ほどやゝあかるい色を示す。

J6: ペリクレスは内部へ鉄分を多く吸収し、茶褐色と黄褐色を呈し 0.02~0.06 mm の大きさである。クロム鉄鉱粒子は褐色である。

J8: ペリクレスの量は少く、クロム鉄鉱粒子は J6 に比し濃い赤褐色を呈し、内部ほどやゝあかるい呈色をしている粒子が、全体の約半分ほど存在する。

J9: ペリクレスは少く、クロム鉄鉱粒子は赤褐色を呈し、中心部はやゝあかるいが顕著ではない。

2) 水マグ軽焼物使用のもの

K1: ほとんどペリクレスで占め、結晶粒は 0.02 mm 以下である。ペリクレスの間隙を満た

す異方体鉱物部分に極めて少い。

K4: ベリクレスは褐色を呈し、0.03~0.05 mm の大きなものも存在する。クロム鉄鉱粒子は褐色乃至赤褐色を呈し、内部ほどあかるい色を示す。

K6: ベリクレスは僅かにみられ、鉄分を多く吸収している。クロム鉄鉱粒子は、周辺部は暗褐色を呈するが内部ほどあかるい色を示す。

K8: ベリクレスは極めて僅かにみられる。クロム鉄鉱粒子は褐色を呈するものも存在するが黄色味の強い色を示す。

K9: ベリクレスは部分的にきわめて僅かにみられる。クロム鉄鉱粒子は一般に黄色味が強い。

3) 水マグ軽焼物使用 (K 符号) の再焼成物

K1 再焼成: ベリクレスは黄色を呈し、劈開を有し、又球状から角礫状へなりつゝあるものも多数存在する。透明異方体鉱物は結晶がやゝ大きくなった。

K4 再焼成: ベリクレスは黒褐色を呈し、マトリックス部に存在した鉄分を吸収したように思われる。

K6 再焼成: ベリクレスはマトリックス部の鉄分を吸収して黒褐色を呈する。クロム鉄鉱粒子は比較的均一色のあかるい色を示す。マト

リックス部はそのため鮮明になった。

K8 再焼成: ベリクレスはみられず、マトリックス部に存在していた鉄分は鮮明となっている。クロム鉄鉱粒子の呈色は一様に淡黄色である。

K9 再焼成: K8 とほとんど大差はない。

以上は顕微鏡観察結果の概略を述べたものであるが J, K およびその再焼成物の、主として透明にみえる部分はフォスフェイト質鉱物であり、全般を通じてその特徴は見出し難いので個々の試料については言及しなかつた。観察の結果、主なる特徴としては

a) 水マググリンカーを使用したものは軽焼物を用いたものよりベリクレスの量が多い。

b) 軽焼物の方がクロム鉄鉱粒子の MgO 呈色では黄色味が強くクロム鉄鉱粒子の吸収の度が大であることがうかがわれる。

c) ベリクレスの鉄分の吸収状態も軽焼物の方が大である。

又軽焼水マグを用いたものの再焼成後のものは焼成前に比較すると焼成前はクロム鉄鉱粒子の呈色が黄褐、赤褐色等の多様であつたものが焼成によつて均一な黄褐色になつたり、焼成前にマトリックス部に存在した鉄分が再焼成によつてベリクレスに吸収されたり反応が若干進んだことを示す。

Fig. 1 Microscopic Observation (Open nickol ×80)

IV. 遊離苦土の定量⁴⁾

水マグクリンカーと軽焼水マグ中に含有される MgO は、クロム鉄鉱と配合した場合にクロム鉄鉱粒子に吸収されるか、珪酸塩およびその他として基地部分を構成するか、又は遊離のまゝベリクレースとして存在するかの三者のうちいずれかになっているものと考えられる。筆者らは特に遊離苦土の定量を行い、顕微鏡観察およびその他の実験結果と併せ考察しようとするものである。

方法としては氷醋酸稀薄無水メチルアルコール溶液(3%)を以つて遊離苦土を定量する方法、すなわち苦土を醋酸マグネシウムとしメチルアルコールに溶出させ、これより重量分析法により溶出して定量する方法で、畑清一郎：「セメント成分としての苦土の行為」、東京大学工学部応用化学科卒業研究論文、(昭和12年)中にも採用されている。

適当の試料を水冷却管を有する 300 cc 三角フラスコに精秤し、3% 氷醋酸稀薄無水メチルアルコール溶液 50 cc およびガラス球 15~20 個を加え、温浴上で

沸点近くに時々攪拌しながら 30 分間保ち、迅速に濾過、2 回無水メチルアルコールで洗滌、濾紙上の沈澱を再び 3% 氷醋酸稀薄無水メチルアルコール溶液 50 cc でフラスコに洗い込み、第 1 回と同様の操作を行い濾過洗滌する。濾液の全量を蒸発乾固し、通常的全分析方法により苦土を重量法によつて定量したのである。

測定結果は Table 2 に示す。

Table 2 に示す測定値は、試料の粒度によつて影響されるところ大きく、すなわち Free MgO がフォルステライトおよびその他の生成物によつて完全にとり囲まれているような状態にあると溶出されないで、粒度は極めて細かくし、分析にさきだつてその粉末度を顕微鏡で観察した。結果としては遊離 MgO の量は軽焼物を用いた試料については少く水マグクリンカーを使用したものが多い。又軽焼物を用いた試料の再焼成物も再焼成前に比べると遊離 MgO の量が幾分減少している。

Table 2 Chemical Analysis of Free MgO (%)

Mark	Sea-water magnesia clinker		Light burned sea-water magnesia					Light burned sea-water magnesia (Reheated at 1500°C)				
	J 4	J 6	K 1	K 4	K 6	K 8	K 9	[K1]	[K4]	[K6]	[K8]	[K9]
Free MgO(%)	39.4	21.5	75.7	29.1	15.6	6.0	3.7	71.7	23.7	12.5	3.0	1.0
(Free MgO/Total MgO) × 100 (%)	64.0	46.3	89.9	48.9	35.0	17.0	12.4	85.1	39.6	28.1	8.6	2.9

V. 結 び

本試験は、水マグクリンカーおよび軽焼水マグをそれぞれクロム鉄鉱と配合した試料について、顕微鏡観察および遊離 MgO の定量を行つたのである。なお、軽焼水マグとクロム鉄鉱と配合した試料については 1500°C で再焼成してその組織の変化を同様の実験法によつて比較考察した。クロム鉄鉱に添加した MgO は、それがクリンカーの状態と化学的活性に富んだ軽焼物の状態とでは、クロム鉄鉱に対する作用等にもおのずら相違のあることを確認した。すなわち、顕微鏡観察の結果と遊離苦土の定量結果とではほぼ一致した結果を得、それらの結果から次のことが判明した。

- 1) 水マグクリンカーの方がクロム鉄鉱に吸収され難く、軽焼水マグの方が多く吸収されるようである。
- 2) ベリクレースの量は水マグクリンカーを用いたものの方が多い。
- 3) ベリクレースの鉄分の吸収の程度は、軽焼水マグの方が大である。
- 4) 軽焼水マグを用いた試料は、再焼成によつて反応が若干進行したと考えられる。これはクロム鉄

鉱粒子が均一な明るい色を示し、マトリックス部にあつた鉄分がベリクレースに吸収され、且つ遊離苦土の定量の結果、遊離苦土の量が若干減少していることによりうかがわれる。

なお、このことはクロム・マグネシア質耐火物製造上に水マグ添加の場合、クリンカーを用うべきか、軽焼水マグを用うべきか、又は両者を適宜使用すべきか等の示唆を得たのであるが、今後なお詳しく比重分離等によつて基地部分の考察を進めていつてこれらの点を究明したいものである。

終に顕微鏡観察に特に御懇篤なる御指導を願つた東京大学理学部助教授須藤俊男博士に謝意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 永井・太田・種村、窯協、1951, 60, 60
- 2), 3) 永井・太田・種村、窯協、60 周年記念學術講演会 1951, Oct. 12
- 4) N.A. Tananaeff & L.M. Küllberg, *Zeit. f. analyt. Chem.*, 1932, 88, 176
- W. Marschner, *Zement*, 1932, 21, 489
- 真田・西、工化、1936, 39, 826
- 真田・西、工化、1937, 40, 36

(7/31/52 受附)