ドロマイト耐火物製造に関する基礎研究 (第4報)

ドロマイト - Fe_2O_3 系の研究 (その1)

真田義彰・宮沢 清

(磐城セメント株式会社研究所)

Studies on the Manufacture of Dolomite Clinkers, (IV)

On the Dolomite- Fe_2O_3 Refractories, (1)

By Yoshiaki SANADA and Kiyoshi MIYASAWA

(Iwaki Cement Co. Ltd)

まえがき

著者らは第1~3報で葛生産ドロマイトと苦土質石灰石について顕微鏡組織、熱的性質、焼成物の吸湿、消化等の諸試験結果について報告した。ドロマイト耐火物の最大欠点は消化性を有することであり、このために耐火物としての本質は優れておりながら、なかなか実用の域に至らなかった。消化性の防止方法について、多くの人たちにより種々の方法が発表されている。しかしながら、ドロマイト耐火物について耐消化性の良好組成は如何なるものであるかを決定するに、組織的に研究した報告は少いので、ドロマイトに対する添加成分として Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の3成分を取りあげ、ドロマイトとこれら3成分とを組合わせた系の焼成物について耐消化性を主とし、あわせてダスチングその他の性質についても基礎研究を行った。本報では、まず研究の序としてドロマイト - Fe_2O_3 二成分系焼成物についての研究結果について報告する。ドロマイト - Fe_2O_3 系耐火物としては、工業的に製造されているものはドロマイトクリンカーのみである。ドロマイトクリンカーに関して、アメリカではオハイオを中心とした地方で粗粒焼成法によって製造、市販されたのが嚆矢で、オハイオ大学の H.E.Holmes, W.J. McCaughy, G.A. Bole¹⁾ らによって有益な研究がなされた。わが国では三田²⁾、田所 (粗粒焼成)³⁾、鈴木⁴⁾、中村⁵⁾、高木、天藤 (粉末焼成)⁶⁾ らの研究がある。

I. $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系

ドロマイト - Fe_2O_3 系の研究に入る前に、まず $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系について研究を行った。 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系では C_2F と CF とが知られており、これらに関して R.B. Sosman and H.E. Merwin⁷⁾ 山内⁸⁾、M.A. Swayze⁹⁾ 等の報告がある。

この系では Melting diagram に示されるように耐火物として利用される成分範囲は、 CaO に対して

Fe_2O_3 の少い部分に限られている。 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系については著者の1人真田¹⁰⁾、山内、田賀井、田中¹¹⁾ J.R. Rait¹²⁾ 等の研究があり、 $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 2$ の場合には MgO は遊離の状態に存在するが、 $1 < \text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 2$ の場合には MgO は一部 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を生成し、 MgO 、 C_2F 、 MF とが共存するといわれている。 MgO に富む部分はマグネシア耐火物の組成範囲に属し、本研究の主旨を外れるため、この部分については触れない。

まず、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系について先人の研究結果を再確認すべく実験を試みた。 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} + n\text{Fe}_2\text{O}_3$ で $\text{CaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ モル比 1~20 にわたる4種を純薬を用いて合成した。 CaCO_3 、 Fe_2O_3 はそれぞれ Merck 社製純薬、 MgCO_3 は最純炭酸マグネシウムを使用した。各純薬を所定の割合に精秤し、硝子壺中で充分混合した後、瑪瑙乳鉢で混合粉砕を数回反覆し、調合物に蒸留水を加えて円筒形に成形し、白金坩堝に収めて焼成した。エレマ電気炉を用いて所定時間焼成し炉中で放冷した。1400°C 1時間焼成物の分析結果は第1表に示す通りである。

Table 1 Chemical Compositions of Synthetic Clinkers in $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ Series

Sample No.	CaO	MgO	Fe_2O_3	Total	$\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mol. ratio
1	53.65	38.22	7.79	99.66	19.7
2	43.70	31.24	24.91	99.85	5.0
3	31.76	22.59	45.33	99.68	2.0
4	21.80	15.72	62.39	99.91	1.0

焼成物について著者の用いている5%醋酸メタノール溶液による Free MgO の溶出試験を行った。その結果は第2表の通りである。

5%醋酸メタノール溶液に対して C_2F 、 CF 、 MF ガラスとして存在する MgO はほとんど溶解しないが、硬焼 MgO は容易に溶解することを確かめているので、溶解した MgO はすべて遊離苦土と見なした。上記結果によると、醋酸メタノール溶液に対する不溶解

Table 2 Chemical Analysis of Free MgO

Sample No.	Firing Temp. (°C)	Soluble Part (%)			
		Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	F. MgO/T. MgO×100
1	1000	0.48	47.24	37.70	98.6
1	1200	0.35	48.15	37.85	99.0
1	1400	0.42	48.43	34.62	90.5
2	1400	0.40	26.93	26.62	85.2
3	1400	0.40	0.50	16.74	74.1
4	1300	0.26	0.49	6.99	44.4

分の CaO : Fe₂O₃ モル比は、1400°C で No. 1 は 2.04, No. 2 は 1.96, No. 3 は 1.99 で C₂F の生成は明らかである。F. MgO については No. 1 は 1000, 1200°C ではほとんど全部の MgO が遊離の状態にあるが 1400°C では急減して F. MgO と T. MgO との比は 90% となる。No. 3 では可溶 CaO は急減して F. CaO の消滅を示し、C₂F はほとんど完全に生成される。No. 4 は No. 1~3 に比し F. MgO の減少が顕著であり、CF, MF および F. MgO の 3 相が共存するものと思われる。以上の結果より、CaO/Fe₂O₃ ≥ 2 の場合には大部分の MgO は遊離の状態に存在すると考えてよいと思う。F. MgO の減少する原因として、焼成物は徐冷されているので CaO : Fe₂O₃ モル比の大なるものは熔融相も少く、glass

form として存在する MgO も少量であるが、モル比が減少するにつれ熔融相の量も多く、したがって glass form の MgO も多くなり、醋酸溶液に対する不溶 MgO を増加することによると思われる。

II. ドロマイト-Fe₂O₃ 系

1) ドロマイト-Fe₂O₃ 系焼成物の耐消化性

ドロマイトに対する Fe₂O₃ 添加量としては、クリンカーとして実用される範囲を選び、ドロマイトに対して純薬 Fe₂O₃ (98.5%) を 1~10% 添加した配合物を調製した。使用したドロマイトは SiO₂ 0.36, Al₂O₃ 0.08, Fe₂O₃ 0.14, FeO 0.08, CaO 35.63, MgO 18.53% の化学成分を有し、葛生鍋山産のものである。ドロマイトは粉碎して 88 μ 残分 3% として用いた。配合物の粉末度は 88 μ 残分 2.5%, 43 μ 残分 10~12% である。これに 10% の蒸留水を加えて径 15 mm の円筒形金型で 100 kg/cm² で成形し、乾燥後エレマ電気炉で焼成した。焼成にはマグネシア煉瓦を台とし、6 時間で所定の温度に達せしめ、30 分間その温度に保持し炉中で放冷した。焼成物の収縮、比重、耐圧強度および加圧水蒸気による消化試験の結果を第 3 表に示した。

Table 3 Physical Properties of Synthetic Dolomite Clinkers

Mark	Fe ₂ O ₃ Added (%)	1400°C				1500°C				Comp. Strength (kg/cm ²)
		Linear Shrinkage (%)	Ap. Sp. Gravity	Ap. Porosity (%)	Slaking Test Results (%)	Linear Shrinkage (%)	Ap. Sp. Gravity	Ap. Porosity (%)	Slaking Test Results (%)	
DF-1	1	30.1	3.29	0.02	26.2	30.0	3.30	0.4	33.1	1,230
DF-2	3	30.3	3.30	0.1	94.1	31.2	3.31	0.4	92.5	3,700
DF-3	5	30.6	3.30	0.1	94.3	31.2	3.31	0.4	94.4	7,840
DF-4	7	30.6	3.30	0.2	55.3	31.5	3.31	0.5	60.7	6,870
DF-5	10	32.3	3.30	0.2	20.7	32.3	3.32	0.6	31.5	4,060

焼成試料の消化性をしらべるためにオートクレーブ試験 20 atm 3 hr の加圧消化試験を行った。最初 5 atm と 10 atm で試験を行ったが、これでは明らかな優劣がつかず判定困難であったため、気圧を上げて 20 atm で実施した。これは A.S.T.M. によるセメントの安定度試験に使用する気圧と大体同じである。加圧試験後粉状化の部分 0.6 mm 篩で水洗除去し、残留分の百分率を示したものが第 3 表の値である。第 3 表のように線収縮は 30~32%, 見掛比重は 3.29~3.32 で、見掛気孔率は DF-1 が最小で、1400°C と比較すると 1500°C ではいずれも大となる。加圧水蒸気による消化試験では Fe₂O₃ の多い部分も少ない部分も不可で DF-2, 3 が各温度を通じて最良である。耐圧強度は試験体が小形であるため絶対値は著しく大きく、この場合は DF-3, 4 が最も強い結果を示した。

2) ドロマイト-Fe₂O₃ 系焼成物の微構造 1500

°C 焼成物の研磨面を 1% HNO₃-エチルアルコール溶液で腐蝕して観察した結果によると、DF-1 は CaO, MgO の結晶は極めて微細で、CaO 結晶は間隙質部分とこの部分に存在するペリクレーズを包むような形態をなし、ペリクレーズは 2~3 μ である。DF-2 では、CaO 結晶は前者に比しかなり大きくかつ丸みを帯び CaO は 5~8 μ, P (ペリクレーズの略) は 4~5 μ である。DF-3 は CaO は 8~12 μ, P は 8 μ 程度まで発達している。DF-4 では CaO は 8~15 μ, P は 10 μ 程度となり、間隙質部分の増大が認められる。DF-5 は組織が不規則で粗となった感があり、CaO は 10~15 μ, P は 10 μ で CaO は粒状となる。クリンカの耐消化性と Fe₂O₃ 量とを考えるとクリンカとして Fe₂O₃ 4~9% の範囲が最も良好である。Fe₂O₃ の少ない場合の耐消化性については、間隙質部分の生成量が少いため、完全に各結晶を包むことができない

か、あるいは包むことができても被覆が薄いため耐消化性が弱いと考えられ、 Fe_2O_3 の多い場合には CaO が著しく大形に発達し、組織が多孔質に変化したため同様に耐消化性が不良化するものと考えられる。

Table 4 Physical Properties os DF-3

Firing Temp. (°C)	Appearance	Bulk Sp. Gravity	Ap. Sp. Gravity	Ap. Porosity (%)	Slaking Test Results (%)
1300	No Sinter (Greenish Brown)	2.76	3.15	25.9	0
1400	Sinter (Black)	3.30	3.30	0.1	94.3
1500	Sinter (Black)	3.31	3.31	0.4	94.4

上記結果に示されるように

1400°C を境として、以上と以下とはその性質に顕著な差異を示し、 Fe_2O_3 の酸化剤としての作用は 1400°C で始まることが確認される。

ドロマイトを原料としたので $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ 等の不純物を含有し、X 線分析結果より明らかなことは判らないが、1300°C では CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO および C_2F の廻折線が認められる。1400, 1500°C 焼成物は 1300°C 焼成物と外見同一の X 線写真を与えるが、温度の高い部分では C_2F の線は消失し、ガラス相の生成を示している。

Fig. 1 X-ray Analysis

4) 各種消化試験の比較 ドロマイトクリンカーの消化性を判定する方法として、如何なる消化試験を採用すべきかについては種々異論のあるところであるが、ここでは大気中、水中、沸騰水中、水蒸気中、加圧水蒸気中以上 5 種の方法を選定し、DF-2 (1400°C) を試料として耐消化性の比較を行った。大気中とは温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 85~90%、水中とは同上の条件で蒸留水中に放置、ただし CO_2 の影響を防ぐため密栓保存した。水蒸気とは 0.6 mm 篩網上に試料を載せ、沸騰水に直接接しないようにして飽和水蒸気で消化、加圧水蒸気中とはオートクレーブで熱水に接しないようにして 5~20 気圧 3 時間の加圧消化、以上のような条件で消化試験を行い、0.6 mm 篩残留分をもってその尺度とした。その結果は第 5 表の通りである。

3) 焼成物の性質と焼成温度との関係 DF-3 について焼成温度とその性質との関係をしらべた。DF-3 の化学成分は Fe_2O_3 8.06, CaO 58.41, MgO 31.69 % であり、その物理的性質は第 4 表、X 線分析結果は第 1 図の通りである。

Table 5 Slaking Test Results

Original wt.	30 Days	60 Days	90 Days	120 Days
100	99.9	98.2	98.1	97.8(%)
"	98.4	97.6	96.7	95.8(%)
"	2 Hours	5 Hours	10 Hours	20 Hours
"	99.6	98.2	96.4	91.4(%)
"	99.9	99.4	98.2	96.6(%)
"	5 Atm	10 Atm	20 Atm	(%)
"	99.0	96.5	91.5	

る。

上表の結果を見ると、沸騰水と加圧水蒸気処理が最も消化試験として苛酷であり、この場合は Free CaO のみでなく MgO の一部も水酸化される。大気、水および水蒸気処理 3 者はほとんど差異が無く、この場合の消化崩壊作用は主として Free CaO の水酸化と炭酸化（大気中のみ）によるものであり、耐消化性の良好な焼成物では長期の試験を行わない限り耐消化性の判定は困難となる。迅速試験としては加圧水蒸気処理が最も有効である。20 気圧 3 時間の加圧水蒸気試験で 90 % 以上の残留分を示すものは、本試験の範囲内では大気中に 4~6 ヶ月放置してもほとんど変化なく、原形を保つと思われる。

III. ドロマイト - CaCO_3 - Fe_2O_3 系

焼成物の耐消化性

CaO/MgO モル比を変化せしめた場合の耐消化性をしらべるために、ドロマイト粉末に純炭酸石灰および酸化鉄を添加してドロマイトより CaCO_3 に至る配合物を調製し、同様に加圧成形し、これを焼成して耐消化性その他の性質をしらべた。試験結果は第 6 表の通りである。

ドロマイトに Fe_2O_3 を添加したものは、焼成により非常に緻密なクリンカーに変化するが、 CaO/MgO モル比が増加するにしたがい次第に組織が粗となり光沢を増す。線収縮は Fe_2O_3 が 3 % でも 5 % でもほとんど差異がない。見掛け比重は 3.35 より 3.19 まで変化する。耐消化性は CaO の増加により次第に悪くなり、1500°C 焼成物では 90 % より 7 % までの低下を

Table 6. Physical Properties of Synthetic Dolomite-Calcite Clinkers

Mark	Mixing Proportions			1400°C					1500°C				
	Dolo- mite	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	Linear Shrink- age (%)	Slaking Test Results (%)	Ap. Sp. Gravity	Bulk Sp. Gravity	Ap. Porosity (%)	Linear Shrink- age (%)	Slaking Test Results (%)	Ap. Sp. Gravity	Bulk Sp. Gravity	Ap. Porosity (%)
DC ₁	100	0	3	30.0	92.5	3.34	3.34	0	31.3	90.0	3.35	3.34	0.11
DC ₂	75	25	"	30.3	87.9	3.32	3.32	0	31.3	86.7	3.32	3.31	0.12
DC ₃	50	50	"	31.0	88.7	3.29	3.29	0	31.3	33.3	3.29	3.29	0.12
DC ₄	25	75	"	31.6	84.9	3.25	3.25	0	31.6	25.9	3.24	3.24	0.03
DC ₅	0	100	"	32.0	76.3	3.19	3.19	0	32.0	7.0	3.20	3.20	0
DC ₆	100	0	5	30.3	90.6	3.33	3.33	0	30.6	89.2	3.35	3.34	0.30
DC ₇	75	25	"	30.3	89.2	3.31	3.30	0.09	31.3	76.0	3.31	3.30	0.34
DC ₈	50	50	"	30.6	89.0	3.29	3.29	0.01	31.3	59.4	3.26	3.26	0.12
DC ₉	25	75	"	31.3	88.0	3.24	3.23	0.07	31.6	42.5	3.24	3.24	0.18
DC ₁₀	0	100	"	32.0	80.7	3.24	3.24	0.06	32.0	24.9	3.20	3.19	0.30

示した。Fe₂O₃ 3%添加 1500°C 焼成物の顕微鏡試験結果は次の通りである。CaCO₃ に Fe₂O₃ を添加した焼成物は、遊離石灰の大粒とこれを囲む帯状の間隙質部分とより成るが、CaO/MgO モル比が減少するにしたがいドロマイトクリンカーの組織を示す小群落が

増加し、CaCO₃ より生成したと思われる石灰粒子とドロマイトクリンカー組織の石灰粒子の径が異なるが、MgO を増加して成分がドロマイトに接近するにしたがい両者の径が接近し、次第に組織は均一となり、CaO/MgO 結晶の径が微細に変化する。すなわち、MgO の増加は石灰粒子の径を縮小させしめることができる。石灰焼成物は上記のようにドロマイト焼成物に比し耐消化性は悪いが、気孔率を零に接近せしめることによりある程度の安定化は可能であろう。

むすび

(1) CaO・MgO・Fe₂O₃ 系で、CaO/Fe₂O₃ ≥ 2 (モル比) の場合には C₂F が生成し、大部分の MgO は遊離の状態で存在するものと思われ、醋酸メタノール溶液に不溶の MgO は glass form で存在するものであろう。

(2) ドロマイトに Fe₂O₃ を添加した焼成物では、Fe₂O₃ の添加量 3~5% の場合が最も耐消化性が良好である。

(3) Fe₂O₃ を添加したドロマイト焼成物の生成鉱物は、X 線的に CaO/MgO およびガラス相のみが認められ、C₂F は認められない。

(4) 各種消化試験のうち沸騰水と加圧水蒸気処理が迅速試験として耐消化性の判定に有効である。

(5) CaO/MgO モル比を変化せしめた焼成物の耐消化性は、モル比が大となるにしたがい劣化の傾向が認められた。

文 献

- 1) M.E. Holmes, W.J. McCaughy and G.A. Bole, *Rock Pro.*, **32** (15) 59 (1929)
- 2) 三田, 窯協, **44**, [526] 695 (1936)
- 3) 田所, 製鉄研報, **11** 6 (1932)
- 4), 5) 鈴木・中村, 日本金属学会分科会報, VII-A (1952)
- 6) 高木・天藤, 耐火物工業, 15 98 (1952)
- 7) R.B. Sosmann & H.E. Merwin, *J. Wash. Acad. Sci.*, **6** 532 (1916)
- 8) 山内, 窯協, **45** [533], 279 (1937)
- 9) M.A. Swayze, *Am. J. of Sci.*, **244** [1] 65 (1946)
- 10) 真田, 工化, **40** [473] 550 (1937)
- 11) 山内・田賀井・田中, 窯協学術講演会 June 12~13 (1952)
- 12) J.R. Rait, *Basic Refractories* (1950)