1500°C に焼成したジルコン・ドロマイイト系 耐火物の鉱物構成に関する一考察

中沢 泰朗・植月 徹・上井 勲

(京都工芸繊維大学工学部窯業教室)

26. A Study on the Mineral Constitutions of Zircon-Dolomite Refractories Fired at 1500°C

By

Yasurō NAKAZAWA, Tōru UETSUKI and Isao UEI

(Kyoto Technical University, Kyoto, Japan)

The mineral constitutions of zircon-dolomite refractories formed by the firing at 1500°C have been studied quantitatively by X-ray diffraction analysis. The materials consisted of zircon and zirconia in the range of 10~20 mol % dolomite, and of calcium zirconate, periclase, tricalcium silicate, dicalcium silicate and merwinite in the range of 70~90 mol % dolomite. In the other range of dolomite content, materials usable as refractories were not expected to be obtained because in the range of 30~70 mol % dolomite, softening or melting occurred, and in the range of more than 90 mol % dolomite, slaking occurred due to the free lime.

By considering systematically the order of all reactions that may occur, a method of calculation of mineral constitutions covering the ranges of 10~20 mol % and 70~90 mol % dolomite has been introduced. It was confirmed that the method gave very good agreement between experimental and calculated values in the former range, and considerably good in the latter range. It may be emphasized that this method of calculation is very useful not only for the fundamental study but also for the industrial application of the system.

[Received Nov. 1, 1965]

1. ま え が き

ジルコン・ドロマイイトを配合して、それぞれの長所を活かし短所を抑制したあたらしい耐火物域の開拓を目的とする基礎的研究として、ジルコン・ドロマイイト系の配合量と、焼成体の生成鉱物の種類および量との関係を検討した。さらに相互の化学反応を配慮して、配合如何による焼成体の生成鉱物構成の量論的究明を試みた。

ジルコン・ドロマイイト系はこれまでに報文がほとんどなく、わずかに Rait^{1)~4)} の数報がある程度であるが著者ら⁵⁾ はかねてジルコニア・ライム、ジルコニア・マグネシアさらにジルコニア・ライム・マグネシア系を多少検討してきたので、これらにもとづいて研究を進めた。なお、鉱物構成の量論的究明には、Parker⁶⁾ のアルミナセメント鉱物構成計算法の考え方を本系に配慮して、本系の鉱物構成計算の一方法を考案した。

2. 試料と実験方法

試料のジルコン・ドロマイイトを配合、成形、焼成してX線解析を行なった。すなわち、各配合の 600°~1500°C

焼成体の常温X線解析を行ない、600°~1500°C の高温X線解析も実施して対比、検討した。

2.1. 試 料

ジルコンはオーストラリア産、ドロマイイトは葛生産を

Table 1. Chemical analysis of zircon and dolomite.

Composition	SiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	I.L.
Zircon	34.70	63.70	0.18	0.30	0.03	—	—	—
Dolomite	1.85	—	—	0.23	0.56	33.42	18.17	45.12

Fig. 1. Determination of median size of materials used.

使用した。化学分析結果を表-1 に示す。粒度分布測定結果を図-1 に示す。X線解析の結果、ジルコン原料はジルコンのみ認められ、ドロマイト原料はドロマイトが大部分で、一部カルサイトのほか水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムがわずかに認められた。なお示差熱分析では 758°C に MgCO_3 の分解を示す吸熱ピーク、950°C に CaCO_3 の分解を示す吸熱ピークが認められた。

2.2. 配合

鉱物構成検討に便なるようにモル%配合を行なった。しかし両者はもちろん純粋ではなく、そのモル値はジルコンでは $\text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2$ 、ドロマイトでは $\text{CaO} > \text{MgO}$ (表-1) であるから、そのいずれをモル%配合の基準とするかが問題であるが、それぞれ多い方の SiO_2 、 CaO を基準とした。すなわち SiO_2 モル%をもってジルコンのモル%とし、 CaO モル%をもってドロマイトのモル%とした。これは後述のように SiO_2 に対して CaO の方が MgO より反応性が大きいことも配慮したためである³⁾ (3.2.1. 参照)。

2.3. 成形、焼成

配合して十分に混合した試料に 0.2% ポリヴィニールアルコール水溶液を 5% 添加して、600 kg/cm² で 10×10×50 mm³ に加圧成形した。この成形試片を 600°~1500°C の各温度で 2 時間焼成後空冷して、微粉砕して常温 X線解析に供した。一方、1000 kg/cm² で 2×15×25 mm³ の角板に加圧成形した試片は同温度域の高温 X線解析に供した。加熱速度はいずれも 5°C/min。

2.4. X線解析

常温 X線解析には K K島津製作所製 GX-II 型自記 X線回折装置を使用し、高温 X線解析にはこの装置に理学電機工業 K K製の試料高温装置を附設して行なった。対陰極は銅、フィルターはニッケル。X線回折の操作条件を表-2 に示す。この X線解析により各鉱物の同定を行ない、さらに後述の標準物質により作成した検量線により 2 成分標準混合法⁷⁾に準拠して定量を行なった。ジルコン配合の多い側 (3.1. 項) に対しては、ジルコン-ジルコニアを標準配合して得た検量線により、ジルコン、ジルコニアを定量した。一方ドロマイトの多い側 (3.2. 項) に対しては、ペリクレーズに対してカルシウム・ジルコネート、珪酸三石灰、珪酸二石灰、炭酸カルシウムの各 2 成分の 4 種の検量線を作成し、この 5 鉱物の含量=1 として定量を行なった。炭酸カルシウムをライムの代用としたのはライムの消化性のためで、別に補正してライムの定量を行なった。この定量法は、構成鉱物部分に対する定量であってガラス相がないとの前提のもとに成立する。しかし本系では多少ガラス相の生成が充分考えられるのであるが、このガラス相の組成の判定、X線の定量は困難であるので結晶部分を対象にこの定量法を適用した。なおガラス相については、後述に提案した鉱物構

Table 2. Operating conditions for X-ray analysis.

	Room temp.	High temp.
Voltage (kV)	35	40
Current (mA)	8	12
Diversing slit	1.5 (mm)	1 (°)
Receiving slit (mm)	0.15	0.2
Full scale (cps)	500	100
Time constant (sec)	2	5
Scan. speed (°/min)	1	1
Chart speed (mm/min)	10	10

成計算法において、ジルコンの多い側では生成ガラス相を推定し言及したが、ドロマイトの多い側では生成ガラス相の組成の推定はかなり複雑になり、言及していない。

検量線作成用純物質としてはジルコニア、炭酸カルシウムは Merck 製を使用し、ペリクレーズは Merck 製炭酸マグネシウムを 1500°C で 3 時間焼成したものを使用した。市販されていないカルシウム・ジルコネート、珪酸二石灰および珪酸三石灰は純粋なものを合成して用いた。合成法の大要を示せばつぎのようである。

① $\text{CZ} \cdots \text{CaO/ZrO}_2 = 1$ になるように炭酸カルシウム、ジルコニアを配合、充分に混合して加圧成形し、1500°C 3 時間焼成後炉内放冷。

② $\beta\text{-C}_2\text{S} \cdots \text{CaO/SiO}_2 = 2$ になるように炭酸カルシウム、シリカを配合、酸化クロムを 0.50~0.65 重量% 添加、充分に混合して加圧成形し、1500°C で 4 時間以上焼成後空冷。

③ $\text{C}_3\text{S} \cdots \text{CaO/SiO}_2 = 3 \sim 3.5$ になるように炭酸カルシウム、シリカを配合、酸化クロムを 0.25 重量% 添加、充分に混合して加圧成形し、1500°C 4 時間焼成後空冷。これを微粉砕して同様に成形、焼成、空冷。この操作を 2 回以上繰返す。

3. 測定結果と考察

まず、ジルコン-ドロマイト系全般にわたって検討したが、1500°C 焼成でジルコン 70%、ドロマイト 30%~ジルコン 30%、ドロマイト 70% 域は軟化ないし熔融を示したので、この域は除外してジルコン 70% 以上およびドロマイト 70% 以上の両域を検討した。この両域では、鉱物構成がまったく異なるので、前者をジル・ドロ系、後者をドロ・ジル系と仮称して、以下分けて説明する。

なお、前述のように配合はモル%で行なっており、文中の % はモル%を意味する。また試片番号で記した場合、その数字はドロマイトのモル%を意味する。たとえば、D 20 試料とはドロマイト 20%、ジルコン 80% 配合、焼成試料。

3.1. ジル・ドロ系

3.1.1. 生成鉱物 ドロマイトを 10~30% 配合、600°~1500°C の各温度で焼成、空冷した試料の X 線解析結果を図-2 に示す。ピーク強度はピーク高さである。ただし D 30 は軟化を示したので 1400°C まで、各

鉱物のもっとも強いピークを対象とし、その 2θ は図—2 に表記した。試料ジルコンは 700°C までやや結晶の

Fig. 2. X-ray analysis for D 10~30 (10~30% dolomite).

Fig. 3. Relations between formed minerals and dolomite content for D 10~30.

生長が認められるが、700°C 以上はピークが弱まり、1100°C 以上は急激に弱まる。一方、ドロマイトおよびこれに随伴するカルサイトは 600°C では認められるが、温度上昇につれてピークが弱まり、800°C 以上では認められない。すなわち、1100°C 以上でジルコンはかなり解離してジルコニアとシリカになり、800°C 以上でドロマイト、カルサイトは分解してライムとマグネシアになり、この解離、分解した 4 者が相互に反応する。

900°C 以上における生成鉱物とドロマイト配合量との関係を図—3 に示す。900°C では、ジルコン、分解したライム、ペリクレーズが認められるが、1000°C 以上ではディオプサイドの生成も認められる。1200°C 以上では、ドロマイト配合量増加につれてジルコンの減少度が大きくなり、これに対応してジルコニアの増加がみられ、この傾向は温度上昇につれて顕著となる。さらに生成したペリクレーズ、ディオプサイドはそれぞれ 1300°C 1400°C ではまったく認められない。

D 10~20 については、600°C~1400°C にわたり 100°C おきに 105 分保持 (60 分温度保持、45 分 X 線回折) して高温 X 線解析も行なったが、単斜晶系ジルコニアが正方晶系ジルコニアにおきかわるほかは、図—2~3 と同様な結果を得た。

以上より、ジル・ドロ系の焼成反応を要約すると、ジルコンは一部分 1100°C~1200°C から解離してジルコニアとシリカになり、そのシリカはドロマイトの分解により生成したライム、マグネシアと反応してディオプサイドを形成するが、これは 1400°C にもなればガラス化して結晶としては認められず、1500°C 焼成の鉱物構成は未解離ジルコン、ジルコニアおよびガラスから成立していると考えられる。

3.1.2. 鉱物構成の量論的検討 あらかじめジル・ドロ系の前にジルコン-炭酸カルシウム系 (ジル・カル系と仮称、配合はモル%, たとえば C 20 試料とはジルコン 80%, 炭酸カルシウム 20% の意) を検討した結果、焼成反応を要約すれば、ジルコンは一部分 1100°C~1200°C から解離してジルコニアとシリカになり、そのシリカは炭酸カルシウムの分解により生成したライムと反応してワラストナイトを形成するが、これは 1300°C ではガラス化して認められず、1500°C 焼成の鉱物構成は未解離ジルコン、ジルコニア、ガラスから成る。このジルコン、ジルコニアの 1500°C 焼成体における X 線回折線強度比を図—4 に示す。検量線を用いて生成鉱物量を実測した結果を図—5 に示す。

さて、この鉱物生成反応は上述からつぎのように考えられる。すなわちジルコンは一部分解離して、

この (1) 式にもとづき生成鉱物量を算出すれば図—5

Fig. 4. Peak intensity ratio of monoclinic zirconia/zircon.

Fig. 5. Experimental and calculated values for C 5~20.

の計算値 (1) のようである。しかしこの計算値 (1) と実測値とはかなりずれがみられる。ここで、1500°C 2 時間焼成では平衡に達しているか否かは別として、窮極的には近くの低融のワラストナイト-シリカ系共融点 (CaO 38.6, SiO₂ 61.4 モル%) ガラスができると考えて、

(2) 式にもとづいて生成鉱物量を算出すれば図-5 の計算値 (2) のようになり、実測値とかなりよく一致する。すなわち、ジル・カル系の生成鉱物算出には (2) 式を適用すればかなり妥当な値が得られると考えられる。

このジル・カル系の検討結果を基礎として、同様にしてジル・ドロ系を検討した。1500°C 焼成体におけるジルコン、ジルコニアの X 線回折線強度比を図-4 に併記した。検量線を用いて実測した生成鉱物量を図-6 に示す。この鉱物生成反応は前に要約して述べた (3.1.1. 参照) が、式示すればつぎのように考えられる。

この (3) 式にもとづき生成鉱物量を算出すれば図-6

Fig. 6. Experimental and calculated values for D 5~20.

の計算値 (3) のようである。実測値とは、ジル・カル系の場合 (計算値 (1) の実測値) ほどずれていないが、やはりジル・カル系と同様に、窮極的には近くの低融のディオプサイド-シリカ系共融点 (CaO 20.7, MgO 20.7, SiO₂ 58.6 モル%) ガラスができると考えて、

(4) 式にもとづいて生成鉱物量を算出すれば図-6 の計算値 (4) のようになるが、実測値とはややずれている。これは配合計算において (2.2. 参照) CaO % をもってドロマイト%としたことに起因すると考えて、その補正を行なったのが図-6 の計算値 (5) である。この補正とは、たとえばジルコン 85%, ドロマイト 15% 配合では、試料ドロマイトの CaO/MgO のモル比は 1.31 (表-1 参照) であるから、正しくはドロマイト 15% は CaCO₃ 3.6%, CaCO₃·MgCO₃ 11.4% の和である。したがって前者に (2) 式、後者に (4) 式を適用して生成鉱物量を算出した。この補正值 (5) は実測値とかなりよく一致している。すなわち、ジル・ドロ系の生成鉱物算出には試料ドロマイトの CaCO₃, CaCO₃·MgCO₃ 分にそれぞれ (2), (4) 式を適用することにより鉱物構成を推定することができよう。

3.2. ドロ・ジル系

1500°C 焼成では、ドロマイト 70% 以下はかなり熔融軟化し、また 90% 以上は遊離石灰が多く生成してこの消化がはげしい。したがってドロマイト 70~90% 域を検討した。

Fig. 7. X-ray analysis for D.75.

3.2.1. 生成鉱物 D 70~90 について、前述のジル・ドロ系と同様にして、常温、高温 X 線解析を行なった。その一例を図-7 に示す。D 75 をえらんで掲げたのは、これがドロ・ジル系の生成鉱物をほとんど含んでおり、焼成反応大要の説明に便するためである。各鉱物の対象としたピークの 2θ を図-7 に表記した。なお β - C_2S のピーク強度は、その最大ピークが C_3S のそれと重複しているため、これと C_3S 単独の 34.4° のピークとの強度比から換算して求めた。図-7 をみるに、ジルコンは $1000^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ からかなり解離して 1200°C では認められない。一方、ドロマイトの分解により生成したマグネシア、ライムは、前者がペリクレーズとなって温度上昇につれて発達しているのに対し、後者は、 1000°C , 1100°C , 1200°C , 1400°C からそれぞれワラストナイト、メルヴィナイト、 C_2S , C_3S の形成にあずかり、さらに 1100°C から CZ の形成にあずかる。この各生成鉱物は、ワラストナイトは 1400°C にもなれば認められず、メルヴィナイトも 1500°C ではかなり減少しているが、 C_2S , C_3S および CZ は温度上昇につれて増加している。

1500°C における生成鉱物とドロマイト配合量との関係を図-8 に示す。ドロマイト配合量増加につれて、CZ

Fig. 8. Relation between formed minerals and dolomite content for D 70~90.

が減少し対応的に遊離石灰の増加がみられる。 C_2S , C_3S はそれぞれドロマイト 75, 80% で極大を示す傾向がみられる。一方、ペリクレーズはドロマイト量増加につれて、漸増の傾向がみられる。ドロマイトの分解により生成したマグネシアはライムと異なり大部分はそのままペリクレーズとなり、一部分がメルヴィナイトの形成にあずかると考えられる。すなわちジルコンが解離して生成したジルコニアとシリカに対して、ライムの方がマグネシアより優先的に反応すると考えられ、このことはさきの著者ら⁵⁾の研究結果からも充分うなずける。この焼成反応大要を表-3 に示す。

3.2.2. 鉱物構成の量論的検討 上述から、ドロ・ジル系における生成鉱物およびその各鉱物のドロマイト配合如何による増減の傾向がだいたい把握できたので、Rait⁴⁾の鉱物構成に対する見解、Parker⁵⁾のアルミナセメントの鉱物構成計算法を加味して、ドロ・ジル系 1500°C 焼成における鉱物構成算出を試みた。

Table 3. Outline of chemical reaction during firing.

さて、表-3 から鉱物生成反応はつぎのように考えられる。すなわち。

計算方針として、まず (5) 式により CZ の生成を考える。ジルコニアはすべてこれに消費され、過剰のライムはシリカと反応して (6a~c) 式により C_3S , C_2S , メルヴィナイトの生成を考える。この過剰ライム/シリカのモル比如何によって、それぞれ上述の 3 者が生成する。たとえばそのモル比が 3 以上であれば、 C_3S を生成し、さらに過剰のライムが遊離し、2~3 であれば C_3S , C_2S を生成する。なお、マグネシアは (7) 式のごとくペリクレーズとなるが、上述のモル比が 1.5~2 のときは (6c) 式によりメルヴィナイトの生成にもあずかる。この計算法を要約、一般式化すれば表-4 のようになる。 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 = \text{C}$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 = \text{s}$ モル配合した場合の生成鉱物計算量を示した。従来ドロマイト質耐火物で遊離ライムの消化、 C_2S のダスティングが難点にてこの抑制が問題とされてきたが、表-4 にもとづいて計算した図-9 によれば、 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 80, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 20% 配合で

Table 4. Calculated amount of formed minerals.

Conditions of composition (c-s)/s	Calculated amounts of formed minerals (mol)					
	CZ	Periclase	Lime	C ₃ S	C ₂ S	Merwinite
>3	s	c	c-4s	s	0	0
3~2	s	c	0	c-3s	4s-c	0
2~1.5	s	2c-3s	0	0	2c-5s	3s-c

□ : Merwinite
○ : CaO·ZrO₂ } Two curves overlap each other
● : 3CaO·SiO₂ at more than 80%
△ : 2CaO·SiO₂
▲ : Lime
■ : Periclase

Fig. 9. Calculated amounts of formed minerals.

はライム、C₂S いずれもなく、C₃S 極大を示し、ドロ・ジル系で計算上ではこの配合が最適ということになる。図-8 と 図-9 を対比するに、配合如何による各鉱物の増減の傾向がかなりよく相似しており、C₃S、C₂S 極大を示す配合はよく一致しており、著者らが鉱物生成反応にもとづいて案出した計算方針は、だいたい妥当と考えられる。

さらにくわしく、実験値と計算値を対比するために、80% を中心として6種の配合について、1500°C 焼成における各生成鉱物を検量線を用いて測定した実測値と上述の方法による計算値を 図-10 に示す。配合如何による各生成鉱物の増減の傾向が両図よく相似しており、計算値誘導の方針は、だいたい妥当と考えられる。CZ、ペリクレーズは量的にもよく一致しており、計算方針でまず CZ の生成を考えたことはほぼ正しいとみられるが、ライム、C₂S、C₃S は増減の傾向はともかく量的には多少の開きがみられる。すなわち、ライムとシリカの反応にまだ多少検討の余地がある。ライム、C₂S は実測値の方が多く、C₃S は計算値の方が多いことから、反応時間を長くすれば実測値はライム C₂S が減少、C₃S が増加すると予想して、反応時間 24 時間、48 時間も試みたが、この開きはあまりちぢまらなかった。このずれの原因としては、本計算方針ではジル・ドロ系のように簡単にガラス組成を想定できず、かなり複雑になるためガラス相に対しては配慮していないこと、またドロマイトの純度に対する補正も生成鉱物が多くジル・ドロ系のよう

Fig. 10. Experimental and calculated values for D 75.5~80.

に式化が困難なため未検討であることなどが考えられるが現在の段階ではつまびらかでない。

4. む す び

ジルコン-ドロマイト系の 1500°C 焼成における鉱物構成を明らかにし、さらに各鉱物の生成反応にもとづいて量論的検討の結果、鉱物構成計算法を案出した。

この計算値と実測値は、ジル・ドロ系ではかなりよく一致し、ドロ・ジル系では多少いまだ検討の余地があるがかなり一致し、計算法がほぼ妥当であることをみとめた。

この計算法により、ジルコン-ドロマイト系の配合から鉱物構成の推定、また逆に所期の鉱物構成に対する配合の選択もできよう。

本研究は、著者のほかに大東隆、阿保善英、尼崎文孝氏が実験を分担したもので、その労を多とし、ここに附記する。

文 献

- 1) J.R. Rait, A.T. Green, Iron & Steel Inst. (London), Special Rept., No. 28, 13-47 (1942).
- 2) J.R. Rait, H.J. Goldschmidt, Iron & Steel Inst. (London), Special Rept., No. 28, 49-61 (1942).
- 3) J.R. Rait, H.J. Goldschmidt, Iron & Steel Inst. (London), Special Rept., No. 28, 63-90 (1942).
- 4) J.R. Rait, H.J. Goldschmidt, Iron & Steel Inst. (London), Special Rept., No. 28, 91-9 (1942).
- 5) 上井 勲, 中沢泰朗, 植月 徹, 旭化学工業奨励会研究報告 2, 27-93 (1956).
- 6) T.W. Parker, Proceeding of the 3rd International Symposium on the Chemistry of Cement (London), Cement and Concrete Assoc., London, p.p. 485-515 (1952).
- 7) 宇田川重和, X 線に関する講習会テキスト (1), 窯業協会 p. 149 (1964).

(11/1/1965 受付)