

氏名	かさい あつや 葛西 篤也
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第733号
学位授与の日付	平成27年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	鉄鋼用耐火物中の SiO₂ 結晶の高温相転移が耐火物特性に与える影響に関する考察
審査委員	(主査)教授 角野広平 教授 若杉 隆 教授 小林久芳 准教授 塩野剛司

論文内容の要旨

珪石れんがは熱風炉やコークス炉などの鉄鋼プロセスの重要な設備に使用される鉄鋼用耐火物である。長年にわたる改善・改良によって、これら設備の寿命が著しく向上し、今では50年以上の寿命を有するものもあり、長寿命化とともにこれられんがの国内生産量は減少している。このため、現在では、海外製れんがの使用が主流となっているが、これら海外製れんがの特性を調べた研究はきわめて少ない。本論文では、海外で製造された珪石れんが、珪石モルタル、高アルミナ質れんが、および粘土質れんがに含まれる SiO₂ 結晶相の相転移挙動とその相転移が耐火物の特性に与える影響について研究が行われた。

珪石れんがに関する研究では、製造国とメーカーの異なる7種類の海外製珪石れんがの高温クリープ試験とクリープ試験前後の SiO₂ 結晶相の相転移挙動が調べられた。1550°C、0.2 MPa、50 h の条件で圧縮クリープ試験を行うと、珪石れんがの5材質に歪の増加が認められ、この歪みの増加は、試験中にトリジマイトからクリストバライトへの相転移が生じたためであり、れんがによってこの相転移量に差が認められた。この相転移挙動の差を科学的に明らかにするために、トリジマイトとクリストバライトおよび CaO の配合量を変化させたタブレットを使用した試験が行われた。この結果、1550°Cではこれらの配合量に関係なく、クリストバライトへの相転移が進むことが明らかになった。トリジマイトの安定温度領域ではトリジマイトとクリストバライトを配合した試料はクリストバライトへ相転移すること、適量の CaO の配合でトリジマイトへの相転移が生じることが明らかになった。これらの結果から、クリストバライト含有量が多く CaO 配合量が少ない海外製の珪石れんがは、トリジマイトの安定温度でもクリストバライトへ相転移する可能性があることが分かった。この種の海外製珪石れんがは国産珪石れんがと異なる熱膨張変化を生じる可能性があり、設備に導入する前に、そのれんがの相転移挙動を確認して使用することが重要と結論づけられた。

珪石モルタルに関する研究では、珪石モルタルの膨張変化と接着強度の関係が調べられた。未加熱のモルタルの SiO₂ 結晶相は石英が主体であり、加熱時の熱膨張曲線はトリジマイトとクリストバライトを主体とする珪石れんがとは異なることが明らかにされた。珪石モルタル中の SiO₂ 結晶相は加熱中に相転移を生じ、冷却時の熱膨張曲線が加熱時と異なる挙動を示した。これにより、

珪石れんがの熱膨張曲線に近づいたモルタルの接着強度が高くなることが明らかにされた。珪石モルタルのうち、耐火粘土などのバインダーを多く含むモルタルの接着機構は、加熱中に発生した液相がれんが表面の凹凸に入り込んで接着する機械的結合が主体であり、この接着強度は低いことが分かった。一方、加熱中に石英がトリジマイトやクリストバライトへ相転移し易いタイプの珪石モルタルは、珪石れんがとの間に強固な化学的結合を生じるため、高い接着強度を発現することが明らかになった。

高アルミナ質れんがと粘土質れんがに関する研究では、れんが中のクリストバライトの α - β 型相転移がれんがの強度低下に与える影響が調べられた。その結果、相転移前後の強度変化率とクリストバライトの含有量に相関があることが、明らかにされた。さらに、この挙動がれんがの種類に関係なく、クリストバライト含有量の増加と共に曲げ強度の変化率が大きくなることも明らかにされた。そしてクリストバライト含有量が 19.5 mass% の粘土質れんがについて加熱・冷却回数を増やした試験を行い、これらの間に指数関数的な関係が認められ、加熱・冷却回数が 1 回でも約 20% の強度低下が生じることを確認した。これらの結果から、クリストバライトの α - β 型相転移温度である 200°C 前後の加熱・冷却を受ける部位では、クリストバライトを含まないれんが材を使用することが必要であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、海外で製造された珪石れんが、珪石モルタル、高アルミナ質れんが、および粘土質れんがに含まれる SiO_2 結晶相の相転移挙動とその相転移が耐火物の特性に与える影響を明らかにした研究である。

珪石れんがの高温特性は、トリジマイトからクリストバライトへの相転移に大きく影響され、相転移量を制御することの重要性が明らかにされた。さらに結晶相を制御するために CaO を含むガラス相の重要性が指摘された。また、珪石モルタルに関する研究では、珪石モルタルの膨張変化と接着強度の関係が調べられた。接着強度を支配する因子として、熱膨張係数があり、また、それを決定する結晶相の重要性が指摘された。海外製モルタルと日本製モルタルにおける作製の発想の違いも明らかにされた。高アルミナ質れんがと粘土質れんがに関する研究では、クリストバライトの α - β 型相転移温度である 200°C 前後の加熱・冷却を受ける部位では、クリストバライトを含まないれんが材の使用が必要であることを明らかにした。

珪石れんが、珪石モルタルなどの耐火物は鉄鋼プロセスの重要な設備に使用されているが、現在では、海外製れんがが主流となっている。しかしながら、従来の日本製珪石れんがと海外製珪石れんがの特性の違いを調べた研究は極めて少ない。本論文は、海外製の珪石れんが、珪石モルタルなどに含まれる SiO_2 結晶相の相転移挙動が、耐火物の特性に及ぼす影響を明らかにし、 SiO_2 結晶相を含有する耐火物の今後の開発・発展に大きく寄与するものと期待できる。

本論文は、いずれも審査を経て掲載された申請者を筆頭著者とする次の 5 報、および現在審査中の 1 報の計 6 報の論文をもとにしている。

1. 葛西篤也, 大津信弘, 「熱風炉用珪石れんがの改善」, 耐火物, 第 58 巻 6 号, 302 頁~308 頁 (2006).
2. 葛西篤也, 大津信弘, 「温度変化の繰り返しによる高アルミナ質と粘土質れんがの強度低

下」, 耐火物, 第 60 卷第 11 号, 595 頁～599 頁 (2008).

3. 葛西篤也, 「珪石モルタルの接着性に関する検討」, 耐火物, 第 65 卷第 2 号, 65 頁～71 頁 (2013).
4. Atsuya Kasai, “INFLUENCE OF THERMAL EXPANSION BEHAVIOR ON THE ADHESIVE STRENGTH OF SILICA MORTAR”, Proceedings of 13th Biennial Worldwide Congress on Refractories (Unitecr 2013), pp. 467-472 (2013).
5. 葛西篤也, 「珪石モルタルの転移と接着強度の関係について」, 耐火物, 第 66 卷第 10 号, 494 頁～502 頁 (2014).
6. 葛西篤也, 後藤 潔, 塩野剛司, 「高温下に於ける珪石れんがの SiO_2 結晶の相転移挙動について」, 耐火物技術協会誌へ投稿済み (審査中).

以上より、本論文の内容は、十分な新規性、独創性を有し、さらに工学的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。