

論 說

珪酸苦土系耐火物に就て

(日本鐵鋼協會第 27 回講演大會講演 昭. 17. 4. 東京)

下 井 勇*

REFRACTORIES OF THE SILICA-MAGNESIA TYPE

Isamu Simoi

SYNOPSIS:—Demand for the improved qualities of refractories has become more and more intense with extraordinary development of high temperature industries in recent years. Answering this demand, various kinds of new high-grade refractories have appeared. However, refractories of the MgO-base is most favorably studied as refractories for steel manufacture. Above all, refractories of the magnesia-chromite type are studied on their all sides and there have been published a number of excellent informations. Magnesite, chromite etc., which have been used heretofore as the best refractory materials are produced in limited districts, causing some difficulty in transportation. Besides, each of them has become an important raw material for metal.

Therefore, refractories of the silica-magnesia type called "Forsterite" have become to be noted, which are of domestic products and more ample than the aforementioned raw materials. In the present report, properties of refractories of such type were shortly described with special reference to "Magnite" refractories which have begun to be produced in industrial scale since Showa-10(1935). Actual results of the use in various high temperature furnaces and some new applications were also informed.

I. 緒 言

只今御紹介を頂きました黒崎窯業の下井で御座います。珪酸苦土系耐火物に就て極く簡単に述べて見度いと思ひます。

この珪酸苦土系耐火物は其の成分礦物から見ますと苦土橄欖石を主として居りますので苦土橄欖石耐火物即ちフォルステライト耐火物、或はオリビン耐火物とも云はれて居るものであります。

さて珪酸苦土系耐火物即ちフォルステライト耐火物に就きましては極く近年迄一般的に良く理解されて居らなかつたのでありまして、従つて實際に使用されその結果から優

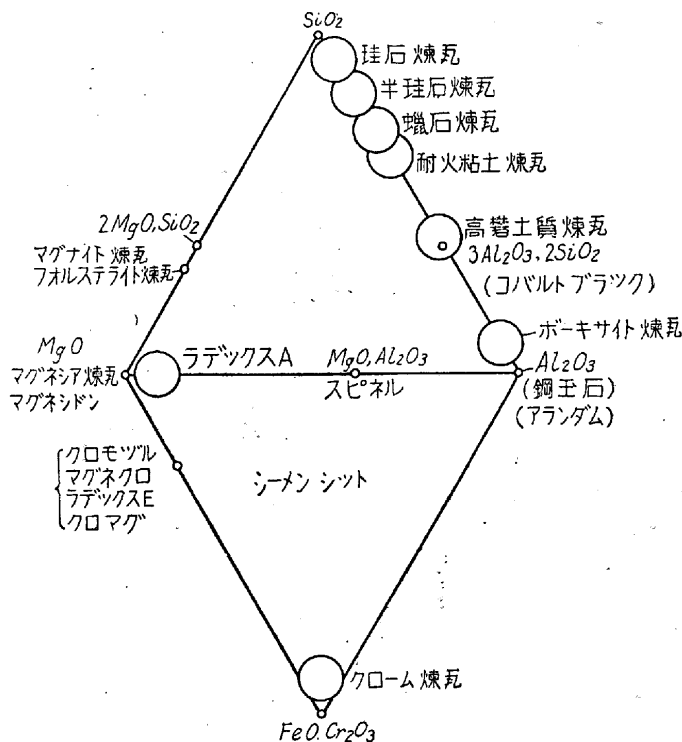
秀性を一般に認識して戴くのに大分暇どつたのであります。が徐々にその使用実績よりフォルステライト耐火物の本質が理解せられまして最近では可成り満足なものとして認められるに至り此の種新耐火物の新しい使用分野が確立されて参りました。

この珪酸苦土系耐火物の發達の經過並びに製造上の諸問題、或は性質に就きましては耐火物協會から出されて居ります。「耐火物年鑑」の昭和 16 年版、並びに大日本窯業協會雜誌(第 48 集, 第 566 號 68~73 頁 昭 15 年)等に可成り詳しく發表致しましたし本日は時間も極めて僅かでありまして主として使用上の問題について外國に於ける文獻並に私共の所で昭和 10 年來工業的製造研究を行つて居りますフォルステライト耐火物、商品名マグナイトの使用実績に就きまして製造者の立場から二、三申し上げて見度

* 黒崎窯業會社

いと存じます。

先づフォルステライト耐火物は今日普通に使用されて居ります工業的耐火物のどの位置にあり、どういふ関係にあるかといふ概念に就きまして簡単に申し上げますと皆様御承知の様に現在一般に使用されて居ります耐火物は珪石煉瓦、シャモット煉瓦、蠟石煉瓦、クロム煉瓦、マグネシア煉瓦でありまして化学成分から申しますと第1圖の如く SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , $FeO \cdot Cr_2O_3$ の四つを端成分とする二つの三成分系の組合せの何れかに屬して居ります。



第 1 圖

この中 SiO_2 - Al_2O_3 系に屬するものが最も多く現在の工業的耐火物の 90~95% 以上を占めて居ります。 SiO_2 の方から申しますと平爐電氣爐の天井或はコークス爐でお馴染の珪石煉瓦 (SiO_2 91~94%), コークス爐用の半珪石 (SiO_2 80~90%) 造塊用として多量使用されて居ります。蠟石煉瓦 (SiO_2 70~80%) 次がシャモット煉瓦であります。このシャモット煉瓦は極めて廣範圍に涉つて居りまして大體 Al_2O_3 が増すにつれて耐火度は高くなつており、例へば熔鑄爐の爐底煉瓦等は Al_2O_3 45% 位で耐火度は SK 34 であります。

更に Al_2O_3 が増して 60~70% 以上となりますと所謂高礬土質であります。 Al_2O_3 72% 即ち $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ の化学成分を持つ礦物 Mullite を主成分とした耐火物はムライ

ト耐火物とも呼ばれて居ります。

最近朝鮮で発見されて、横濱の日本特殊磁器株式會社の沖本雄三氏に依り、一般に御紹介になりました例の藍晶石も亦この種耐火物の優秀原料であります。

この耐火物に就きましては午後本會場に於きまして品川白煉瓦の藤田技師長の御講演がある筈で御座います。

更に Al_2O_3 が多いものにボーキサイト耐火物があります。やはり午後九州耐火の河合社長の御講演がありますがこの様に Al_2O_3 - SiO_2 系の耐火物は種類も極めて多いのであります。

これに對しまして、近來迄鹽基性耐火物乃至中性耐火物の方面は種類が非常に少く、鹽基性耐火物の代表的なものとして、煉瓦或は粉末として使用されて居ります。 MgO 即ちマグネシア耐火物と、中性耐火物としてクロム鐵鑄を主成分と致しするクロム煉瓦があるのみでありました。最近では耐火度及び化学性の點から、この MgO を中心とする鹽基性耐火物が重要視される様になつて参りました。

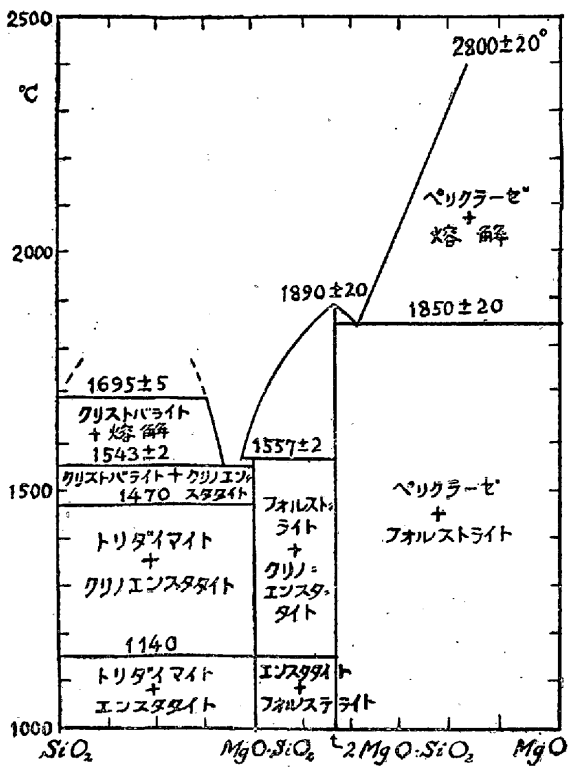
然し乍ら鹽基性耐火物は耐火度は高いが荷重軟化温度が低く、且温度の急變に對する抵抗性が少い缺點がありますので之等を改良する多くの研究があるのであります。即ちマグネシアの處理方法によつて改善せんとしたものに例へば (Magnesidion), (Radex A) 等があり、次でマグネシアとクロムを混合したものが研究され相當の成績を得て居ります。これに屬しますものに (Radex E), (Chromodur), (Magnechro) 等があり吾が國では川崎窯業のカンジット等があります。

近年珪石煉瓦が荷重軟化に強く且酸性である所から MgO と SiO_2 の中間にあるものは多少荷重軟化も良好となり、化学的にも中性に近いのではないかと云ふ様な事が考へられ、一方原料的に見てクロム鑄及マグネサイトは地域的に偏在し且重要金屬材料でありますため之を自由に耐火物に使用する譯に行かないので、この原料的に恵まれた條件にある苦土珪酸系耐火物が次第に研究されて來たのであります。

II. フォルステライト耐火物の性質

MgO - SiO_2 系に於ては第2圖の様にして $2MgO \cdot SiO_2$ と $MgO \cdot SiO_2$ との二つの化合物がありますが、 $MgO \cdot SiO_2$ エンスタタイト即ち頑火石は熔融温度低く結局 $2MgO \cdot SiO_2$ 即ち苦土橄欖石即ちフォルステライトを主成分とするのが良好といふ事になります。

幸、我國では四國の別子銅山の隣り山の赤石鑄山にクロ



第 2 圖 MgO-SiO₂ = 成分系

△ 鑛の母岩としてフォーステライトを主成分とするヅン橄欖岩 (Dunite) が発見されました。調査の結果、殆ど無盡蔵に近い事が判明致しましたので、私共の所では色々研究致しまして遂に優秀な耐火物の製造に成功し、特許を得て昭和 10 年來工業的に月産 500 t の實驗工場を設け、製品を製鋼工場に送り御批判を得て改良致しました結果今日で

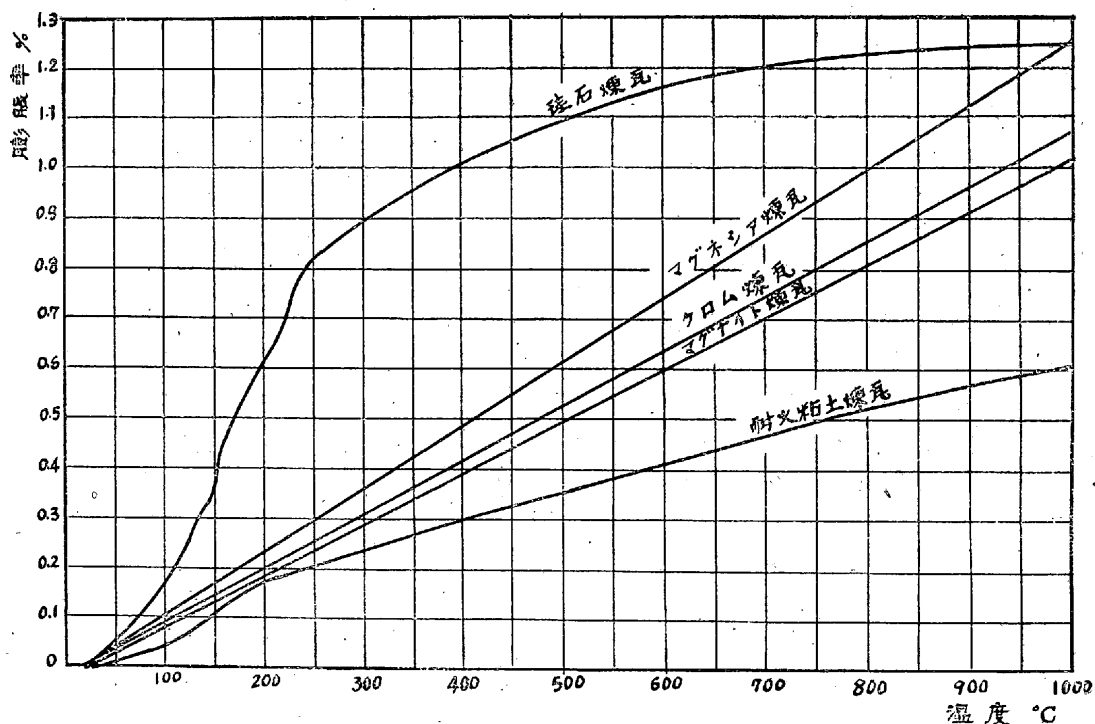
は月産 1,000 t の全能力を動かして猶不足の状態であります。

私共の所ではこのフォーステライト耐火物は其の性質がマグネシア (Magnesia) に類似し、前述のヅン岩即ち Dunite を主原料として居ります所からマグナイト (Magnite) といふ商品名で呼んで居ります。以下このマグナイトに就て申し述べます。

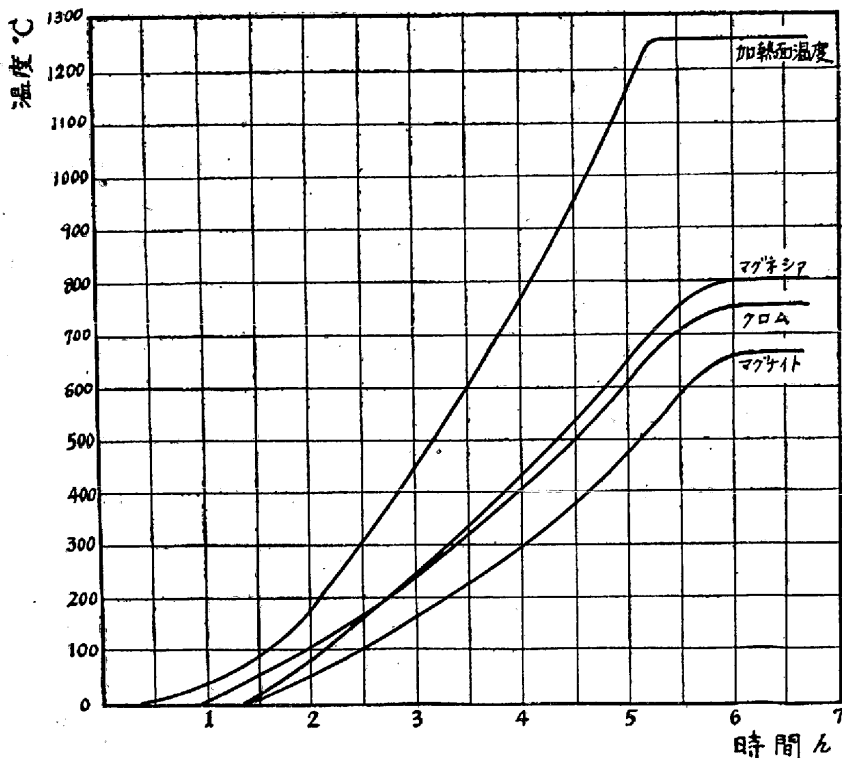
マグナイトはヅン岩の生のものと焼成したものにマグネシア・クリンカー 20~30% と焼結剤を 3~5% 加へて成形し SK 20 以上に焼成したものであります。その一般的性質は第 1 表の如くマグネシア煉瓦に似て居ります。

第 1 表			
化學成分	マグナイト	マグネシア	ク ロ ム
SiO ₂	30~35(30.18)	1~5	2~10
Al ₂ O ₃	0~3(2.26)	0~5	2~30
Fe ₂ O ₃	5~10(7.26)	2~10	15~35
CaO	0~5	1~5	0~6
MgO	55~60(56.49)	80~90	1~20
Cr ₂ O ₃	0~1	—	25~50
耐火度	SK 36~38	SK 38~40	SK 35~38
眞比重	3.2~3.5(3.34)	3.1~3.5	3.0~3.6
嵩比重	2.4~2.7	2.4~2.7	2.3~2.6
氣孔率	19~27%	20~30%	20~30%
熱膨脹(1,000°C)	1.0~1.2%	1.2~1.4%	1.0~1.3%
耐壓強度(kg/cm ²)	150~300	200~350	200~350
軟化溫度(2kg/cm ²)	1,550~1,600°C	1,450~1,550°C	1,400~1,500°C

この他の性質に就て見ますとマグネシア耐火物の缺點である水蒸氣を對する抵抗性は頗る強く、今日のマグナイト



第 3 圖 熱 膨 脹 曲 線 圖



第4圖 温度傳導状態圖

は使用上この點は何等顧慮する必要はありません。

熱傳導率は他のマグネシア、クロム煉瓦に比べて少く、熱効率の點から云へば有利な譯であります。

高温ではマグネシア煉瓦よりは鹽基性の程度低く、質の悪いクロム煉瓦よりも中性に近く普通のクロム煉瓦よりも鹽基性に近い、結局弱鹽基性といふ所でありませう。

III. フォルステライト煉瓦の使用実績

次にマグナイト並に他のフォルステライト耐火物の用途及びその使用実績について申し上げて見度いと存じます。

凡ての新しい耐火物と同じ様にフォルステライト耐火物も亦最初は非常な期待をもたれ、超高級耐火物の如く考へられ爐材の損傷の激しい個所、他の耐火物では満足の行かぬ個所といった特殊の個所に好んで使用實驗された場合があり、その爲使用個所の不適或は使用法の不適の爲に期待に反した結果を來し、失敗を繰返した場合も少くなかつた様であります。これはフォルステライトの本質に就き不明の點が多く、その特長並に缺點に就き充分な認識を得られなかつた事に起因したものでありまして、かゝる經驗を通じ、漸次本質は分明となりその特質を生かして使用せられる事に成功され、従來の爐材に比較して有利な場合が非常に多く短時日の間に使用の領域は増大しまして、二、三の工場に於かれましてはマグネシア煉瓦、クロム煉瓦を全部

マグナイトに置き換へられた所もありません。

今主な用途を表示致しますと次の如くなります。

第2表

マグナイト煉瓦の使用場所

〔I〕 一般的用途（過去数年間の使用実績を有し既に定評あり現在一般に多量使用されてゐる場所）

- (A) 従來マグネシア煉瓦、クロム煉瓦、メタル、ケース煉瓦の使用された場所
- (1) 鹽基性平爐。爐底、裏壁、等
 - (2) " 電氣爐。爐底、爐壁、出鋼口等
 - (3) 鋼塊均熱爐
 - (4) 石灰及びドロマイト焙燒窯
 - (5) 銅製鍊爐
 - (6) ニッケル製鍊爐

(B) 従來主として珪石煉瓦を使用せし場所、鹽基性平爐、前壁、突當り、空氣及ガス上昇道等

〔II〕 特殊なる用途（未だ一般的ならず試験時代に屬すれども使用実績に徴し將來性あるもの）

(A) 従來珪石煉瓦を主として使用せし箇所

- | | |
|--------|----|
| 銅製鍊反射爐 | 天井 |
| 鹽基性平爐 | 天井 |

(B) 従來シヤモット煉瓦又は蠟石煉瓦を使用せし箇所

- (1) 取鍋用内張
- (2) 製鐵用回轉爐
- (3) セメント用回轉爐
- (4) 鐵鑛（粉鑛）燒結爐に於ける臺車用
- (5) 輕金屬製鍊爐
- (6) タングステン製造用等

(C) 従來鐵鋼等を使用せし箇所

鋼塊均熱爐に於ける鋼塊支持用レール、タングステン及モリブデン製造用鑄鐵代用

1. 鹽基性平爐並に電氣爐

マグナイト煉瓦を最初市場に出した當時はクロム煉瓦が原料關係で著しく品質低下した時でありましたのでクロム煉瓦の代りに使用され最初は平爐の爐底、裏壁等に使用され、後に追々使用個所も擴張されて前壁、突當り等に及んだものであります。

爐底、裏壁等マグネシア・スタンプの下に使用する事は今日では熱傳導率低く熱經濟上優秀でありますし熱膨脹も少ないので、使用する上甚だ好都合で多くの工場で使用されて居ります。前壁にも使用されて居りますが何れの場合にも壁と天井の珪石煉瓦とを直接接觸させて使用しても操業上何等支障はありませんが、理想としては、この珪石煉

瓦との中間に優良なクロム煉瓦を一枚挟むか或はクロム・モルタルを少し厚めに約20mm位の目地を塗るとマグナイト煉瓦の上に直接珪石煉瓦の熔流が滴下せず、この熔流に依る損傷を防止する事が出来ます。

突當りの壁は一般に機械的磨耗並に鋼滓の侵蝕が激しいので、耐火度高く且弱鹽基性であるマグナイト煉瓦が珪石煉瓦より良好である事は明かでありますが、大きく脱落し易い事と珪石煉瓦の熔流物に對して弱い事が損傷の主因でありまして、煉瓦積の方法並に使用方法が適當であれば頗る好成績を擧げて居ります。

空氣並にガス上昇道或は兩者の隔壁、吹出口、突當りの壁等に對しては歐米に於ても經濟的耐火物として使用されつゝあります。

特に米國に於ては Bulk head にフォルステライト煉瓦を使用する事の可否について、10ヶ所の工場で試験された結果、珪石煉瓦より數倍の壽命があつたのであります。

第 3 表

工場	燃 料	フォルステライト煉瓦の持続回数	珪石煉瓦を使用した場合の持続回数	使用したモルタルの種類
1	天 然 ガ ス	200	30	ク ロ ム
1	"	115	30	"
1	"	98	30	"
4	重 油	69	50	な し
4	"	85	50	フォルステライト
5	"	159	57	"
6	"	206+	57	"
10	重 油+タール	229	100	ク ロ ム
10	ヨークス爐ガス	327	100	"
10	"	246	100	"
13	?	338	100	フォルステライト
13	?	275	100	"
15	發生 爐 ガ ス	47	7	な し
15	"	50	7	"
17	天 然 ガ ス	242	57	フォルステライト
19	"	227	57	"
30	發生 爐 ガ ス	49	4	な し
30	"	163	15	"

平爐用としてのみでなく電氣爐にも側壁、爐底用として廣く使用されて居ります。

2. 均熱爐及加熱爐

フォルステライト耐火物は酸化鐵の侵蝕に對する抵抗性が強いので鋼塊均熱爐或は加熱爐等には適當である事は明らかで歐米でも廣く使用されて居りますが、私共の所でも二、三の製鋼工場で試験の結果良好な成績でありました。

興味ある實驗として加熱爐の鋼塊支持用レールに耐熱性金屬の代りにマグナイトを使用され、3、4年以前から今日まで何等支障なく操業して居られる工場があります。

3. 天井に使用する事、銅精鍊爐

フォルステライト煉瓦でスパンの大きな爐の天井を構築する事に就ては米國で銅の Holding furnace の天井に使用され好成績を擧げてをります。この爐は轉爐から移した熔融した粗銅を 1,250~1,300°C に保ち空氣を吹きつけて硫黄砒素其の他の不純物を酸化揮發せしめ鑛滓と分離するのでありますが、その際に銅や他の不純物特に酸化鐵は沸騰或は飛散して天井の内面に附着して侵蝕し損傷の原因となるのであります。爐の長さは28呎(8.5m) スパン14呎(4.3m) で厚さ15吋(381mm)の珪石煉瓦で迫天井を構築し6回の試験結果は各8,8,9,7,8,8週間の壽命を保つたのでありますが、厚さ12吋(350mm)のフォルステライト煉瓦を試験した所28ヶ月と云ふ驚く可き好成績で其の後引き續き使用されてゐると云ふ事でありまして。

矢張り米國の話であります銅の反射爐の天井にも良好と云はれて居り、例へば長さ15呎(4.6m)、幅25呎(7.6m)或はそれ以上のものもあり、近年銅の生産が多くなり生産速度が高まるにつれ製煉中の使用條件が激しくなり、良質の耐火物が要求される様になつて参りました。

温度も裝入口側で2,900°F(1,593°C)、出口附近で2,500°F(1,371°C)と云ふ高温となり特に裝入口側の耐火物は焰や煙塵の影響で損傷が激しいのでありまして、従來は米國に於ては銅の反射爐の天井は(a)珪石煉瓦のみの迫天井。(b)珪石煉瓦とマグネシア煉瓦の混用による迫天井。

これは迫受から兩側16枚位をマグネシア煉瓦を使用し其の他の所は珪石煉瓦を使用するものであります。(c)メタル・ケース耐火物を使用するもの。この三つの方法が採用されて居る様でありますフォルステライト煉瓦を試験的に使用した所が良好な成績を納めたのであります。その後種々研究試験の結果現在では相當多量のフォルステライト煉瓦が使用されて居ると云ふ事でありまして。歐洲に於ても銅の精鍊爐の天井に試用して珪石煉瓦の約3倍の壽命であつたと云ふ報告がありまして、これ等の點から見ますと銅精鍊用としてフォルステライトは頗る前途有望でありますし、私も確信をもつて推奨出来ると思つて居りますが我國では未だ此の方面へは進出して居りません。

鹽基性平爐の天井にフォルステライト煉瓦を使用致します事は理論的には頗る良好であり、又フォルステライト耐火物の理想でもあります。

鹽基性平爐の天井に珪石煉瓦を用ひる事は、珪石煉瓦が酸性の耐火物でありますから不合理は云ふまでもない事であ

ありますが、更に近時問題となりますのは耐火度であります。

フォーステライト煉瓦は高温に於ける荷重に対する抵抗性も相當にあり、しかも耐火度が珪石煉瓦よりも遙かに高いと云ふ點が注目されて居ります。

歐米に於ても研究中でありますが思ひ切つて天井を全部フォーステライト煉瓦で張つた例は發表されて居ない様であります。

米國に於ける例によりますと100t平爐の迫天井に厚さ12吋(305mm)のフォーステライト煉瓦を使用した所重量及び膨脹が大きいため高温部では變形し又龜裂剝落が起つたのであります。全然熔損現象がないと云ふ事等を見ると平爐天井用として使用の可能性ありと考へられ目下種々研究中と云ふ事であります。

我國では既に一、二の工場で天井全部について試験を行つたのであります。その結果は矢張り熔損は殆ど行はれず、他の部分の損傷の爲修理の必要を生じ冷却の際大きく表面から50mm位一緒に脱落しましたので珪石煉瓦と同じ程度の壽命で未だ十分な成功を見て居りませんが、猶目下試験續行中でありまして、形狀使用方法煉瓦積みの方法等の改良と相俟つて研究改良の餘地が十分あり將來性を期待し得るものと考へて居ります。私は一日も早く「鹽基性平爐は鹽基性煉瓦で」と云ふ理想が實現されん事を祈つてやまないであります。

製鋼用電爐の天井に珪石煉瓦の代りにマグナイトを二、三の工場で試験され現に作業中の所もありますが、電氣爐の如く温度の急激な變化の多いものは龜裂剥落現象が多く二、三回の試験結果から決論を下すのは早計であります。現在の製品で現在の使用法では電氣爐の天井には成功は望み薄の様に考へます。

4. 取鍋用内張

從來この問題に就ては屢々御使用者より實驗の御申出があり特にマンガン鋼等の如き特殊鋼製造の場合に非常な要望がありました。私はその成否に就き確信がなかつたのであります。最近或工場で蠟石煉瓦の間に一部マグナイト煉瓦を挟んで使用し良好な結果を得られ又或工場では後程述べますマグナイト・クリンカーをstampして使用して非常に好成績でありましたので最近マグナイト煉瓦で試験して見たいといふ事で目下2ヶ所の工場で試験する様に準備中でありまして。尙又ノヅル・ストツパーの問題ですが之も思ひ切つて試験して見様といふので同様試験準備中であり

ます。

5. セメント回轉爐

米國の例によると數年前まではセメント回轉爐内張にはシャモット煉瓦が用ひられてゐましたが最近では高礬土質煉瓦が盛に使用される様になり、多くの工場で焼成帯の部分には Al_2O_3 70%以上と云ふ様なものを使用される様になつて來ましたが、最近ではマグネシア煉瓦が使用される様になり價格は高いのであります。使用条件の烈しい所には高礬土質のものよりも結局經濟的に優秀な事が認められて參りました。フォーステライト煉瓦もマグネシア煉瓦に類似の性質でありますので試験されたのであります。その結果は高礬土質煉瓦よりも良好で經濟的にも優秀な結果が認められ、次第にセメント回轉爐に於ける使用量が増加してゐると云ふ事でありまして。獨逸に於ても同種の報告があります。我國ではマグナイト製造開始直後近くの或セメント工場で使用され良好な結果を得たのであります。御承知の如く當時はマグナイトは生産量も少なく製鋼方面へ主眼を置いて居りました關係上、ついでこの方面の研究を中止したまゝ今日に及んで居ります。

6. ドロマイト焙燒爐

ドロマイト焙燒用竪窯の内張には數ヶ所の製鋼工場で使用されて居りますが歐米でもドロマイト焙燒には高温を要し、化學的にもフォーステライト耐火物が良好であるとされ、ドロマイト焙燒用回轉爐では、フォーステライトは熱傳導度が低いので爐のsteel shellを損ずる事が少なく且高礬土質耐火物よりも2~3倍の壽命がありとして頗る有望視されて居ります。

7. 鐵粉鑄燒結爐に於ける臺車用

從來この臺車にはシャモット煉瓦が使用されましたが鐵粉の影響によりシャモット煉瓦の損傷が甚だしいので鐵分に對して抵抗性の強いマグナイトを使用する事が考へられ好成績を得て居られる工場も二、三あります。

8. 其の他

輕金屬、例へばアルミニウムの電解爐に使用され優秀な結果を得ておりますが尙その他特殊輕合金(例へばデュラルミン)製鍊爐又はタングステン及びモリブデン製鍊爐にマグナイトを用ひられ好成績の由であります。何れも軍關係の工場なので使用状況を簡單に見て參れませんので詳細は不明であります。又探照燈用或は高オクタン價ガソリン合成用等の特殊用途もありますが何れも軍機に屬しますので省きます。

マグナイト・クリンカーとデュナイト・クリンカー 元來フォールスライト耐火物は歐米に於ても歴史淺く實際の工業的製造並に使用に於ては我國の方が遙かに進んで居ると自負して居りますが、マグナイトは今日では煉瓦としてクロム煉瓦、マグネシア煉瓦或は其の他の耐火煉瓦の領域に進出する一方粉末耐火物としてマグネシア・クリンカーの代りに最近相當多量に使用される様になつて参りました。フォールスライト耐火物を粉末として使用する事は歐米に於ても平爐の爐床にスタンプして用ひるとか或は塊状としてマグネシア・クリンカーのスタンプの下に用ひる等と云ふ試みは提唱されて居りますが未だ私共の所の様に月何百tと云ふ程工業的に使用されて居らない様であります。以下粉末耐火物としてのマグナイトについて少し述べて見たいと存じます。

マグナイトの粉末耐火物にはデュナイトを焼成處理したものを主成分としたものとこれに多少マグネシア・クリンカーを混入してマグナイト煉瓦に近い成分にしたものと二通りありまして私共の所では前者をデュナイト・クリンカー後者をマグナイト・クリンカーと申して居ります。これ等の粉末マグナイトの用途を表示して見ますと次の様になります。

第 4 表

マグナイト・クリンカー並にデュナイト・クリンカーの用途

- (1) 平爐、電氣爐の爐床スタンプ
- (2) 高周波電氣爐内張
- (3) メタル・ケース充填用
- (4) ニッケル精鍊爐内張
- (5) 取鋼内張
- (6) 鑄型塗料
- (7) 其他

爐床スタンプ用 平爐又は電氣爐の爐床スタンプ用或は高周波爐内張用等としてマグネシア・クリンカーの代りにフォールスライトの粉末耐火物を用ふる事は歐米でも成功して居りますが、我國でもデュナイト・クリンカーにマグネシア・クリンカーを適量混合し、これに焼結劑として鐵分を若干混入し、マグナイト・クリンカーとして、マグネシアの代りに方々で使用され今日では試験時代を過ぎどしどし實用化されて居ます。この際加へますマグネシアの量が餘りに少いと焼付けに困難を感ずるといつた缺點があります。

メタルケース充填用 これは既に數年間方々で使用され

まして何れも從來のマグネシア・クリンカーの場合と何等遜色なく優秀な成績を示して居ります。

ニッケル製鍊爐用 元來ニッケルは苦土珪酸系岩石を母岩と致しますのでニッケル製鍊用爐材としては頗る優秀な結果を示して居りますが使用の際スラッグの鹽基度に注意しそれに依つてマグナイト・クリンカーの中のマグネシア・クリンカーの混合割合を決定する必要がありまして、一般に製鋼爐用よりもずつと少なくていゝと思ひます。

以上の粉末の用途は何れもマグネシア・クリンカーを少量使用して、幾分でもマグネシア・クリンカーの節減を計らうといふのでありまして、近時マグネシア・クリンカーの供給が不圓滑となりつゝある時作業遂行上に於てのみならず經濟的にも重大なる意味があると思ひます。

特にニッケル製鍊の場合の如き生成スラッグ中に珪酸分が高いとか又は海綿鐵を使用する電氣爐製鍊の場合、或は特殊鋼製造の場合の高周波爐の如きは從來のマグネシアより遙かに好い成績を擧げて居るのであります。

鑄型塗料用 最後に粉末として甚だ興味がありますのは鑄鋼の際(砂型の)鑄型の表面に薄く塗つて用ひるといふ事であります。殊にマンガ鋼等の如く高熔融の而もcooling rateの長い鑄造の際等の如きは其の製品の「はだ」の立派な事は他の追隨を許さぬものであります。又鑄鋼のみならず普通のヅク鑄物の場合でも形の混み入つた難しいもの等をやる時は非常に良好であり現在月に數百tの使用量に達して居ります。

IV. フォールスライト耐火物使用上の注意とその將來性

以上種々申し上げて参りましたが現在のフォールスライト耐火物(主としてマグナイト)の使用実績から、その得失をあげて見ますと次の第5表の様になります。

第5表 マグナイト耐火物の得失

長 所

- ①耐火度が高い。
- ②温度による容積變化が少ない。
- ③熱傳導度が低いので熱經濟となる。
- ④マグネシア煉瓦に比しスレーキングに強い。
- ⑤鐵分に作用される事が少ない。
- ⑥高温に於ける機械的強度が大である。
- ⑦酸化焰に強い。

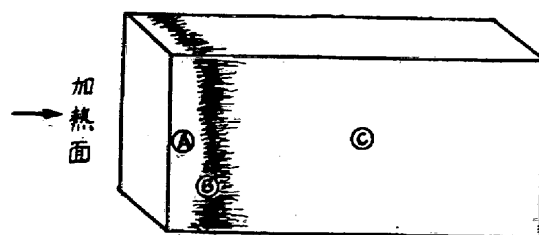
短所

- ①次第に脱落する。
- ②鹽基性鑄滓に対する抵抗性はマグネシア煉瓦に比較し稍々劣る
- ③珪石煉瓦の熔流したものには激しく侵蝕され且粘土煉瓦とも高温で激しく作用する。
- ④重量が大である。
- ⑤還元焔に弱い。
(モルタル・クリンカー等については)
- ⑥マグナイト・モルタルはコテノビが悪い。
- ⑦クリンカーは焼付困難である。

長所につきましては申上げる必要もないと存じますが、短所もその因つて來る原因が明らかであれば使用上注意してこれを防止する事が出来ます。又これ等の缺點を除外するために現在私共の所で如何なる對策を講じつゝあるかを申上げればフォルステライト耐火物の將來性も明かになりますから少しこれ等の點について申上げて見たいと存じます。

今日フォルステライト耐火物の最大の缺點は使用中に或る温度以下に冷却される事がありますと大きく龜裂を生じ脱落する事であり、これは屢々温度急變によるスポーリングと誤られて居る様であります。この場合のスポーリングは同じスポーリングでも内部の組織構造の變化に基づくスポーリングであります。これ等の原因について少し述べて見度いと存じます。

マグナイト煉瓦を私共の研究室の小型試験平爐の天井に使用して1,750°Cまで加熱致しましたものを取り出して見ますと、加熱面は全然熔融の徴候はありませんが表面から20~40mmの所に肉眼でも明かな層が出来て居るのが認められ、この層の近くに大きな龜裂が生じて居ります。第5圖の様にこの層の部分(B)、それより100mm位後方即ち低温の部分(C)並に加熱面(A)の3ヶ所から試料を採りまして比較して見ますと次の表の如く非常な差が認められます。



第 5 圖

第 6 表

	A 加熱面	B 層の部分	C Bの後方	
真比重	3.377	3.284	3.354	
嵩比重	2.70	2.70	2.64	
氣孔率	19.9%	17.8%	21.3%	
化學成分	SiO ₂	30.24%	90.80%	30.82%
	Al ₂ O ₃	2.80	3.03	2.17
	Fe ₂ O ₃	6.47	9.71	6.81
	MnO	1.35	1.67	0.72
	CaO	0.86	2.09	2.92
MgO	57.21	50.59	53.23	

表により明かな様に Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, CaO 等の複雑な低熔融珪酸鹽溶液が高温部から低温部の方に移動し、或る温度の所で凝集してゐます。この事は A 層に MgO が多く残存してゐる事、B 層の真比重が低く氣孔率が低い事等によつても明かであります。この成分が移動して一定の場所に集中する事は比較的低温度に於ても起るものらしく、私共の所の珪石煉瓦焼成用の窯の壁に長時間使用しまして1,500°~1,550°に數回繰返し加熱しましたものを見ますと、加熱された表面はボロボロになりまして、恰も鐵が激しく錆びた様な外觀を呈し、この部分を掻集めて見ますと MgO が多く、その内側に緻密な層が出来て居り、高温(1,000°C以上)で温度の急變がありますとこの層の部分から大きく缺ける様であります。この層の部分は氣孔率が低下して緻密になつて居りまして、一例をあげて見ますと第7表の如くになります。

第 7 表

	層の部分	加熱前
真比重	3.397	3.424
嵩比重	2.60	2.50
氣孔率	23.6%	26.9%

F. A. Harvey 及 R. E. Birch は各種の工業爐に使用後のフォルステライト煉瓦を多數研究致しまして私共と同じ様な結論を得て居ります。フォルステライト煉瓦はフォル

ステライトの理論化学組成よりも MgO が多くなつて居り、礦物組成はフォーステライトの粗粒とペリクレーズの小粒とが種々の珪酸鹽によつて結合されて居るのでありますが、温度の上昇により珪酸鹽熔融液を生じ低温部へと移行し、一定温度の所で凝集するのであります。

更にこの場合に鑛滓が侵入して來ますと鑛滓中の酸化鐵が煉瓦中のマグネシアに吸収され固溶體を作るのでありますが、この固溶體は使用温度では既に軟化して可削性の状態にありますので、更に長時間加熱されるとフォーステライトが再結晶致します。

元來フォーステライトは純粹の $2MgO \cdot SiO_2$ として産出する事は殆どなく多くの場合に $2FeO \cdot SiO_2$ 即鐵橄欖石 (Fayalite) と固溶體をなして居りますのでフォーステライトこそ FeO を容易に吸収して熔融温度が低下するが如く理論的には考へられますし、私共も最初はこの點を心配し使用中に鐵分の影響によつて耐火度が低下するのではないかと考へたのであります。然し種々やつて見ますとフォーステライトはマグネシアよりも鐵分を吸収し難く、煉瓦焼成中にフォーステライト中の鐵分が遊離のマグネシア中に吸収されて行く事が明かになり、フォーステライトは鐵とは普通の使用温度では中々反應しないと考へるに至つて居ります。その面白い一例と致しまして、私共の所でメタル・ケースの研究中にマグネシア・クリンカーとデュナイト・クリンカーで夫々中に針金を入れましたものを SK 20 ($1,530^\circ C$) で焼成しまして割つて針金の部分を調べて見ました所マグネシア・クリンカーの方は周圍に吸収されて穴になつて居りましたが、デュナイト・クリンカーの方は銀灰色の金屬光澤をもつ棒に變つて居りましたので不思議に思ひまして色々研究して見ました所 Fe_2O_3 である事が判明致しまして私共も驚いたのであります。この事を見ましてもフォーステライトは鐵と反應し難いものと考へられるのであります。鐵分に対してマグネシアやクロムよりも強いと云ふ理由も亦首肯出来るのであります。又一面に於てはマグネシア・クリンカーに比較してデュナイト・クリンカーが焼付け難いと云ふ缺點の最大の原因は鐵分を吸収し難いと云ふ點にあると考へて居ります。

大分話が脇道にそれましたが、要するに煉瓦中の MgO は鐵分を容易に吸収して行くのであります。この鐵分の吸収につきましては私共の研究室で研究中で未だ發表する迄に至つて居りませんが、今までの研究結果では鐵が FeO として MgO に固溶體として入つて行く場合、 $MgO \cdot Fe_2O_3$

となり更に $FeO \cdot Fe_2O_3$ との間に固溶體を作つて行く場合等ある様であります。何れに致しましても大きな容積の變化を伴ひ膨脹係數も變つて參り、龜裂を生ずる原因となるのであります。

何れの場合にも FeO の方が Fe_2O_3 よりも active の様であります。此の事が酸化焰に強く還元焰に弱い一因をなして居ると考へて居ります。

移行して一定の所に層の出来るのは前述の様な機構によるものと考へられるのであります。その層の出来る温度即ち移動して來た融體の凝固する温度は何度位であるかと云ふ事は確實に測定したものではありませんが、平爐の大天井等に珪石煉瓦と一緒に使用した場合に珪石は熔融して短くなるのに、マグナイトは少しも熔融せず短くなりませんので、珪石の面より突出して残りますが、温度が低下して來るときまつた様に珪石煉瓦の熔融面よりも 20~30mm 後方の (低温部) の所から大きく割れて落下し、その破面は極めて平坦であると云ふ事は殆ど一致した意見であります。この事から考へて見ますと、珪石煉瓦の熔融面から 20~30mm の所と云へば、鱗珪石帯でありまして、それから推定致しますと $1,300 \sim 1,400^\circ C$ 位ではないかと考へられます。この温度は、前に述べました珪酸鹽や固溶體の融點等と考へ合せましても、適當であります。

斯の如く或る温度範囲の所に集中凝固するのであります。第5表中に挙げました様にフォーステライト耐火物は熱傳導が悪いために熱經濟の點からはこれが長所となるのであります。使用中の温度勾配が急激でありますので集中凝固層の幅は極めて狭く他の部分との境界も判然として居り、温度變化に對する抵抗性も弱くなります。即ち一面に於て長所である熱傳導度の低い事が一方に於ては短所となつて居るわけであります。

以上述べました所によりまして成分の移動、變化或はオリビンの再結晶等により組成の異つた層が出来、温度の變化によつて龜裂を生ずるのであります。これが即ち構造的スポーリングの原因となり熱傳導度の低い事が一層この傾向を助長する結果となるのであります。

フォーステライト耐火物の最大缺陷たる缺陷の原因機構が明らかになつた事と存じます。

しからばこの最大缺陷たる缺陷を如何にして防止するかと云ふ事は今日私共の最も頭を悩まして居る所であり、目下研究中の對策を表示しますと第8表の様になります。

第 8 表

- (1) 熔融温度の低い珪酸鹽を少なく移動を防止する
原料の撰別
結合材の研究
- (2) 凝固層を広い範囲に分散せしめる事
添加物の研究 (特に融體の粘性)
熱傳導度を大ならしむる (密度を大ならしめる)
- (3) 遊離 MgO を少なくし FeO の吸収を小とする事
原料の撰別
製造法の改善 (粒度, 焼成温度)
- (4) 橄欖石の再結晶をなくする事
製造法の改善 (焼成温度)
礦化剤の使用
- (5) 煉瓦積, 其の他の方法によつて脱落を防止する事
鐵板を挟む煉瓦積を行ふ
苦汁に浸漬せしむる事
マグナイト・L
不焼成マグナイト

これ等の中原料の撰別については最近 2, 3 年間に著しい進歩をとげ、製品が均一化すると共に種々の點に効果を擧げて居ります。

添加物 (結合材硬化剤) 並に製法の研究も相當行ひ初期のものとは全く別種の結合材を使用し粒度, 焼成火度も改良され可成りの成績をあげて居りますが、此の問題については尙今後研究すべき幾多の問題がありますので工場試験と並行して昨年来研究室に於て基礎的研究を開始致して居ります。

最後の煉瓦積其の他の使用法の改善による脱落防止は御使用者側に於て工夫實驗され好成績を上げて居られます。

その二, 三の例を上げますと

- (1) マグナイト煉瓦とマグネシア煉瓦とを交互に煉瓦積する事
- (2) マグナイト煉瓦の目地に鐵板を挟む事
- (3) 使用前苦汁に 1 日 2 日漬けて置く事

等であります。(1)の方法は作業上非常に面倒でありますので私共の所では 1 個の煉瓦の中間にマグネシアの層を挟み込み、サンドウイツチ煉瓦を作り始めました所餘程脱落が少なくと云ふ事でありませう。これは層狀になつて居りますので私共は「マグナイト・L」と云ふ名前と呼んで居ります。

又最近私共の方で始めて、興味をもつて居りますのは不

焼成マグナイト煉瓦であります。

これは中央にマグネシア層を挟みその中に鐵線を入れて補強したもので機械的強度も相當あり、運搬も容易で平爐前壁突當り等に使用され好成績であります。

次に鹽基性平爐に使用した經驗から次の様な事が使用上注意すべき點である事が明かとなりました。即ち、珪石煉瓦の熔融物が直接接觸するとフォルステライト煉瓦を激しく浸しますのでフォルステライト煉瓦を直接珪石煉瓦の下に使用する事は具合が悪い様であります。

此の事實を示す實驗の一つとして珪石煉瓦をマグネシア煉瓦並にマグナイト煉瓦と夫々接觸せしめて高温度に加熱して、その接觸部分の反應状態を見ますとマグネシア煉瓦との場合は $1,580^{\circ}C$ 位で相當反應しますが、マグナイト煉瓦では $1,710^{\circ}C$ 位までは大した反應は認められません。一度珪石煉瓦の熔融温度を超えて、珪石煉瓦が熔融すればマグナイト煉瓦はマグネシア煉瓦よりも激しく浸されます。それ故此の點は使用上に特に注意する必要があります。

以上色々申し述べて参りましたがマグナイト煉瓦は缺點もありますが今日マグネシア或はクロム礦の不足、然もこの二つはいづれも重要金屬原料である事を考へますとこの珪酸苦土耐火物の原料は日本内地に無盡藏にあり然もこの原料 Dunite は耐火物にするより他に利用價值のないものである點を考へますとき或は又今日迄僅か 7, 8 年の短期間に鹽基性耐火物であるマグネシア耐火物、クロム耐火物の使用領域に相當喰ひ込み得たのみならず尙一步進んで酸性耐火物である珪石の分野たる平爐の天井に迄使用されようといつた情勢にある事を考へますとフォルステライト耐火物の前途も大いに期待する事が出来ると思ふのであります。又國家的資源の上から見て Dunite を耐火物として大いに利用すべきであると考へますと同時にこの種耐火物使用に依り日本の冶金界の生産能率を増進し得るものと致しますならば極めて重大な意味があると信ずる次第であります。

耐火物の改良進歩は製造者のみでは不可能であります。使用者たる皆様の御協力を俟たなければならぬのであります。切に皆様の御協力を願ふ次第であります。

御清聽を感謝致します。