

とする植物油脂脂肪酸，例へば大豆油脂脂肪酸は強力なる捕集力を有し且起泡性を兼ね従つてパイン油を要せず，試薬使用量も半減し，且これらの脂肪酸より飽和脂肪酸を分離すれば，凝固點著しく低下し，低温度に於ける使用可能となり，温度の如何に拘らず好成績を得る事が明かとなつたので，これに依り鐵鑛石の浮選處理が可能となつた。本法に依れば赤鐵鑛を磁化焙焼する必要なく，浮選試薬として大豆油脂脂肪酸を僅かに尠當り 200g，炭酸ソーダを尠當り 800g 要するのみにて試薬費は精鑛尠當り 60~70 錢にて足り，

従つて鐵分 35% 内外の珪酸質貧赤鐵鑛も經濟的に處理可能なるものと考へられる。今日迄の研究に依り大體實驗室的には好成績を得たるも，更に目下建設中の試験工場により工場試験を行ひ，工業化の基礎データを得，更に經濟的検討を行ふ豫定である。

擱筆に當り本研究に際し絶えず御指導御鞭撻を賜りたる小日山前理事長並に秋田研究所長に對して深く感謝の意を表するものである。

## 珪石煉瓦原料用珪石に就て

(日本鐵鋼協會第 26. 回講演大會講演 昭. 16. 10. 東京)

高 良 義 郎\*

### ON THE SILICA MATERIAL FOR SILICA BRICKS

Yosio Kōra

**SYNOPSIS:**—The quality of silica bricks depends mostly on the properties of material used. Heretofore an excellent material, the so-called "akasiro-Keiseki" (red-white silica) has been used in Nippon. Owing, however, to the recent abrupt development of the steel manufacturing industry, the production has been unable to keep pace with the increased demand, and excellent red-white silica deposits are found to be less and less. Some fear for the future of silica bricks has occurred and consideration of counter measures devised everywhere. The present report dealt with properties, production amount and merits or demerits of different kinds of silica materials which are used now and in future. Then the author explained the superiority of the red-white silica as the silica brick material for steel making furnaces, referring to the present status of investigation on the manufacture of silica bricks for steel-making furnaces from silica materials other than the red-white silica. Lastly the author discussed prospects and counter measures for the silica material from the viewpoint of silica brick manufacturers.

#### I. 序

この二三年來製鋼爐用珪石煉瓦の品質低下が非常に問題となり，その品質の大半を支配する原料珪石に對して各方面から異常な關心を持たれ，品質低下の主因として優良赤白珪石の缺乏が頻りに叫ばれ，珪石煉瓦の將來に對し不安をもたれるに至つた。

私共珪石煉瓦の製造に従事し，日夜原料珪石を取扱ひつある者としてはその使命の重大性に鑑み之が對策について研究を行ひつあるが，今日は此等原料珪石の問題について

赤白珪石のかくも賞用せらるゝ原因

赤白珪石産出の現状とその將來

赤白珪石以外の原料珪石の特性

赤白珪石缺乏に對する對策

等の諸項を検討し，私共の工場に於ける研究の一端を述べて如何なる對策を講じつあるかに就き簡単に述べて見たい。

#### II. 赤白珪石の特性

珪石煉瓦の品質は使用する原料の特性に影響さるゝ所極めて大であるが，從來我國では所謂赤白珪石と稱する獨特の優秀原料があり珪石煉瓦の原料として賞用されてゐたが近年需要の激増に對して産出之に伴はず且又優良礦床は減少の傾向にあり品質も低下して來たので，珪石煉瓦の品質低下，或はその將來性が重大視せらるゝに至つたものである。

赤白珪石と云ふ言葉は今日一般に廣く用ひられてゐるが別に學術的な用語でもなく又一定の定義があるわけでもなく，人によつて可成り解釋が違つて居るやうである。赤白珪石と類似のもので色が異なるものに青白珪石と云ふのがあ

\* 黒崎窯業會社研究室

り、兩者を別個のものとして取扱ふ人もあれば兩者を一括して赤白珪石とする人もあり、又色によつて黄白、黒白等と區別する人もある。私共の所では廣義の赤白珪石といふ場合には外觀、色彩等に拘泥せず青白でも赤白でも「含鐵質微晶部分が角礫狀をなして白珪石脈中に存在し兩者の境界が判然たるもの」を全て赤白珪石と稱してゐる。以下赤白珪石と云ふのは何れもこの意味のものを指す。外觀全く赤白珪石と同様でありながら有機質物のため或はその他の原因で着色し鐵を殆ど含有せず赤白珪石の特性を有せざるものを時々見受けるし、又白珪石の礫が含鐵質珪砂で固結され肉眼的には殆ど赤白珪石と區別出來ないもの等もあるが、全て此等は私共は赤白珪石から除外してゐる。

赤白、赤白と云はれ赤白珪石ならでは珪石煉瓦は出來ず、赤白珪石さへ使用すれば優良品が出来るやうに云はれてゐるが、一體如何なる特性があつてかくも赤白珪石が原料として賞用されるか、而してその原因は何故かと云ふ事を少しく検討して見たい。

赤白珪石は化學成分の上から云へば酸化鐵を2%前後含有する事が特徴の一つである。

第1表は現在我國並に歐米で使用される原料珪石の代表的なものの一例である。私共の所で分析した結果及び各種文献中から原石の性質の明かな信頼すべき分析結果約300について統計的に珪酸、酸化鐵並にアルミナの含有量を調べて見ると第2, 3, 4表の如くなる。

第2表 珪酸含有量

| 珪酸含有量     | 赤珪石 | 白珪石 | 赤白珪石以外 | 獨逸産 | 英國産 | 米國産 |
|-----------|-----|-----|--------|-----|-----|-----|
| 90~91%のもの | 4   | 2   | —      | —   | —   | —   |
| 91~92%のもの | 2   | —   | 1      | —   | —   | —   |
| 92~93% "  | 6   | 2   | —      | —   | —   | —   |
| 93~94% "  | 14  | 1   | 1      | —   | —   | 1   |
| 94~95% "  | 12  | 6   | 3      | —   | —   | 1   |
| 95~96% "  | 28  | 4   | 2      | —   | —   | —   |
| 96~97% "  | 42  | 7   | 6      | —   | —   | 2   |
| 97~98% "  | 44  | 21  | 28     | 3   | 3   | 11  |
| 98~99% "  | 4   | 6   | 26     | 3   | 3   | —   |
| 99~100% " | 1   | 3   | 3      | —   | —   | —   |

第3表 アルミナ含有量

| アルミナ含有量 | 赤珪石 | 白珪石 | 赤白珪石以外 | 獨逸産 | 英國産 | 米國産 |
|---------|-----|-----|--------|-----|-----|-----|
| 1%以下のもの | 72  | 25  | 10     | 3   | 2   | —   |
| 1~2% "  | 67  | 17  | 41     | 3   | 13  | —   |
| 2~3% "  | 17  | 10  | 19     | —   | —   | —   |

第4表 酸化鐵含有量 (全て Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として)

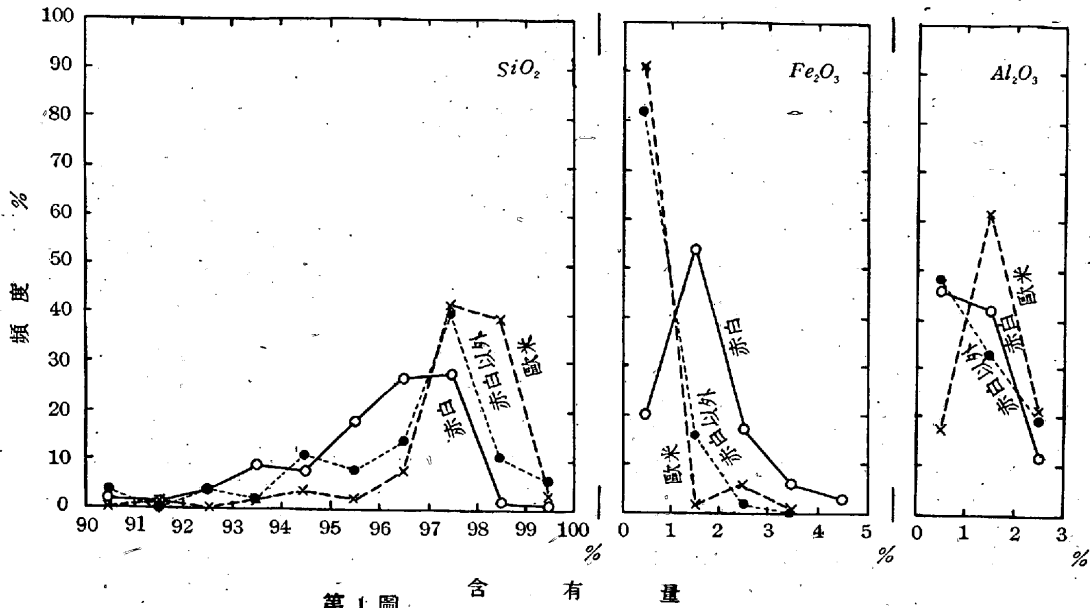
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量 | 赤珪石 | 白珪石 | 赤白珪石以外 | 獨逸産 | 英國産 | 米國産 |
|------------------------------------|-----|-----|--------|-----|-----|-----|
| 1%以下のもの                            | 32  | 43  | 66     | 5   | 12  | —   |
| 1~2%のもの                            | 84  | 8   | 1      | 1   | —   | —   |
| 2~3% "                             | 27  | 1   | 2      | —   | 3   | —   |
| 3~4% "                             | 8   | —   | 1      | —   | —   | —   |
| 4~5% "                             | 5   | —   | —      | —   | —   | —   |

各表の数値について頻度を求め各の頻度曲線を求めて見ると第1圖の如くなる。

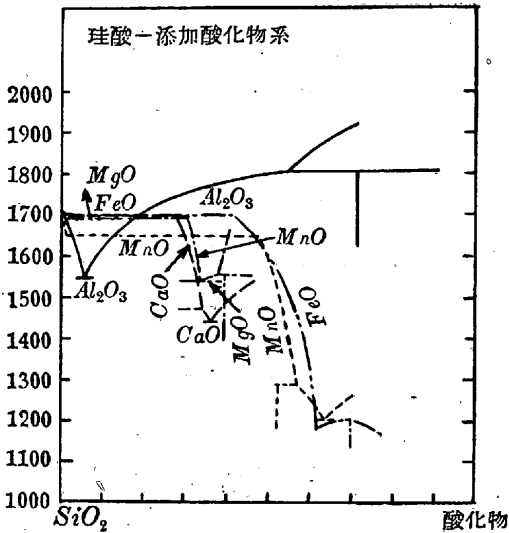
表並に圖で明かなやうに赤白珪石は他のものに比較して見ると珪酸が稍少なく、他の原料は酸化鐵が1%以下のものが多いのに赤白珪石では1~2%のものが多い。アルミ

第 1 表

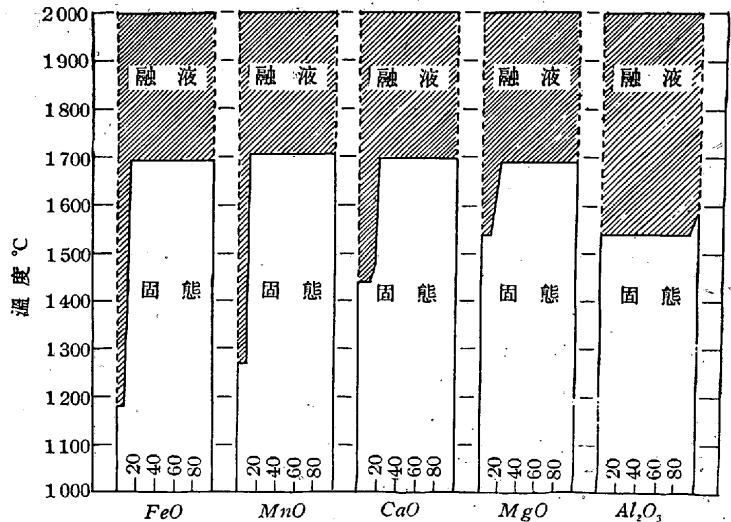
| 産地           | 種類         | SiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | CaO % | MgO % |
|--------------|------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|-------|
| 日本 兵庫縣 氷上郡   | 赤白珪石(赤白)   | 95.92              | 0.11                             | 2.08                             | 0.55  | 0.12  |
| " 篠山町        | " ( " )    | 96.98              | 0.96                             | 1.08                             | 0.29  | 0.18  |
| 京都府 天田郡      | " ( " )    | 95.68              | 0.67                             | 2.24                             | 0.54  | 0.10  |
| " 舟井郡        | " (青白)     | 95.42              | 0.95                             | 1.43                             | 0.11  | 0.19  |
| 福井縣 三方郡      | " ( " )    | 98.40              | 0.12                             | 0.98                             | 痕跡    | 痕跡    |
| 長崎縣 西彼杵郡     | 白珪石(脈石英)   | 99.76              | —                                | —                                | —     | —     |
| 熊本縣 葦北郡      | " (微晶質)    | 99.10              | 0.32                             | 0.34                             | 痕跡    | 痕跡    |
| 關東州 旅順       | 珪岩         | 97.78              | 0.89                             | 0.66                             | 0.30  | 0.06  |
| 福岡縣 企救郡      | 軟珪石        | 96.60              | 1.61                             | 0.87                             | 0.56  | 0.12  |
| 島根縣          | チャート(赤珪石)  | 96.14              | 0.33                             | 1.72                             | 痕跡    | 0.30  |
| 米國 ペンシルヴァニア州 | メジナ珪岩      | 97.80              | 0.90                             | 0.80                             | 0.10  | 0.15  |
| ウイソコンシン州     | バラブー珪岩     | 97.15              | 1.00                             | 1.05                             | 0.10  | 0.25  |
| アラバマ州        | アラバマ珪岩     | 97.70              | 0.96                             | 0.80                             | 0.05  | 0.30  |
| 獨逸 ジーベンゲビルゲ  | フインドリングス珪岩 | 97.73              | 1.48                             | 0.40                             | 0.02  | —     |
| ウエスターウエルド    | "          | 98.07              | 1.27                             | 0.48                             | 0.02  | —     |
| 英國 シェフィールド   | ガニスター      | 89.56              | 4.03                             | 3.31                             | 3.02  | —     |
| グラモーンデンシア    | ダイナス       | 98.21              | 1.01                             | 0.61                             | —     | —     |



第 1 圖 含有量



第 2 圖



第 3 圖

(× 315)

ナに於ては反對に赤白珪石では 1% 以下のものが多く、歐米の珪石では 1~2% のものが最も多い。酸化鐵とアルミナとの割合を求めて見ると赤白珪石では酸化鐵がアルミナの二倍近くであるが、他の珪石の場合には逆にアルミナの方が酸化鐵の二倍近くである。

赤白珪石は珪酸の含有量が他の珪石に較べて稍少ないので耐火度に就て不安視される場合もあるが、珪石中の不純物の耐火度に及ぼす影響を調べて見ると、酸化鐵はアルミナ程耐火度に悪い影響を與へない。この事は理論的にも珪酸と主として不純物として入つて來る氧化物との二成分系状態圖並に状態圖から計算した各温度に於ける固體と融體との割合を示す第 2 圖並に第 3 圖によりて明らかである。

それ故酸化鐵を含む場合はアルミナの場合よりも珪酸含有量が少なくても耐火度には大した影響がない。

酸化鐵は製品に悪影響を與へないのみでなく寧ろ適量の存在が望ましく、赤白珪石の賞用される主因は實に酸化鐵の存在にあるとさへ考へられる。

酸化鐵の存在が焼成の際珪石の轉化に良好な影響を與へクリストバライト化或はトリヂマイト化を促進する事は周知の事實で今更いふまでもなく、之に關しては數多くの實驗があるが一例として私共の所て珪酸 99% の脈石英を 1mm 以下に粉碎したものに  $Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, CaO, MgO$  等普通珪石中に不純物として混在してゐる氧化物を各 2% 添加して珪石煉瓦焼成用の窯で珪石煉瓦と一緒に SK 18 (1,500°C) に焼成したものについて、轉化の良否の目標となる眞比重の低下を調べて見ると焼成前眞比重 2.658 のものが添加物の影響によつて次の如くなる。

添加物を加へざる時

2.546

|           |       |      |
|-----------|-------|------|
| $Fe_2O_3$ | 2% 添加 | 2384 |
| $Al_2O_3$ | 2% 添加 | 2482 |
| $MnO$     | 2% 添加 | 2386 |
| $CaO$     | 2% 添加 | 2471 |
| $MgO$     | 2% 添加 | 2533 |

珪酸の熔融の際酸化鐵の存在がアルミナ等の存在よりも「粘稠性」に富む事を示す實驗の一つとして、純白な珪石 ( $SiO_2$  99%) に同一條件の下に酸化鐵やアルミナ等を加へ焼成したものについて、荷重下の軟化進行状態を研究して見ると、第5表及び第5圖の如くなる。實驗は各酸化物の

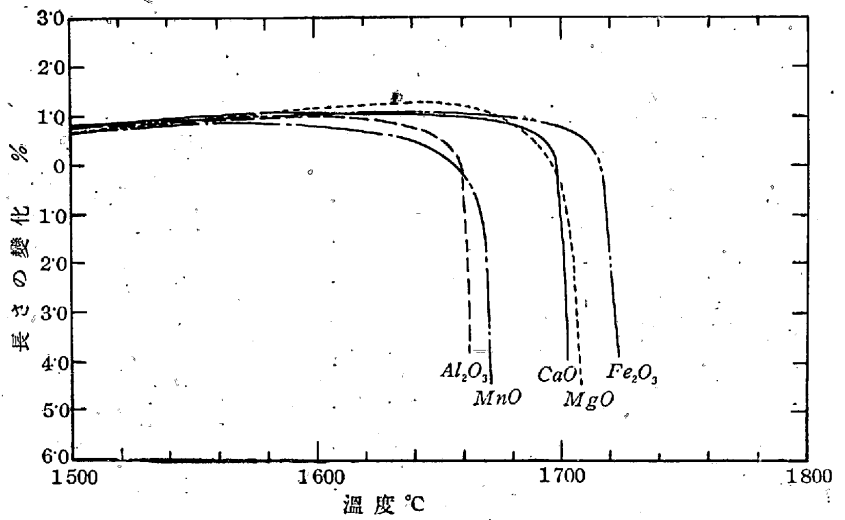
之等の實驗結果を見ても酸化鐵が轉化を促進する事が明らかであらう。

更に重要な事は酸化鐵の存在が熔融の際所謂「粘り」を與へる事である。赤白珪石を原料とした煉瓦 (A) と鐵分の少い珪岩を原料とした煉瓦 (B) とを小形試驗平爐の天井に張り、高温に上昇せしめ、その熔融現象を觀察比較して見ると第4圖の如くなる。耐火度は寧ろ鐵分の少い (B) の方が (A) よりも高いが他の性質は殆ど同様である。しかし熔融現象は全く異なる。即ち1,700°C (SK 31 半) の時加熱を中止し冷却せしめ取り出して見ると何れも龜裂が入つてゐるが (第4圖 A1, B1), 1,730°C (SK 33) となると赤白 (A) の方は表面に油薬をかけたやうになり熔着する傾きがあるが、(B) の方は龜裂が益々大きくなり (第4圖 A2, B2) 1,750°C (SK 34) となれば一掴みづゝ剥けるやうに落下するが、赤白珪石の方は熔融物が粘稠で容易に滴下しない。 (第4圖 A3, B3)

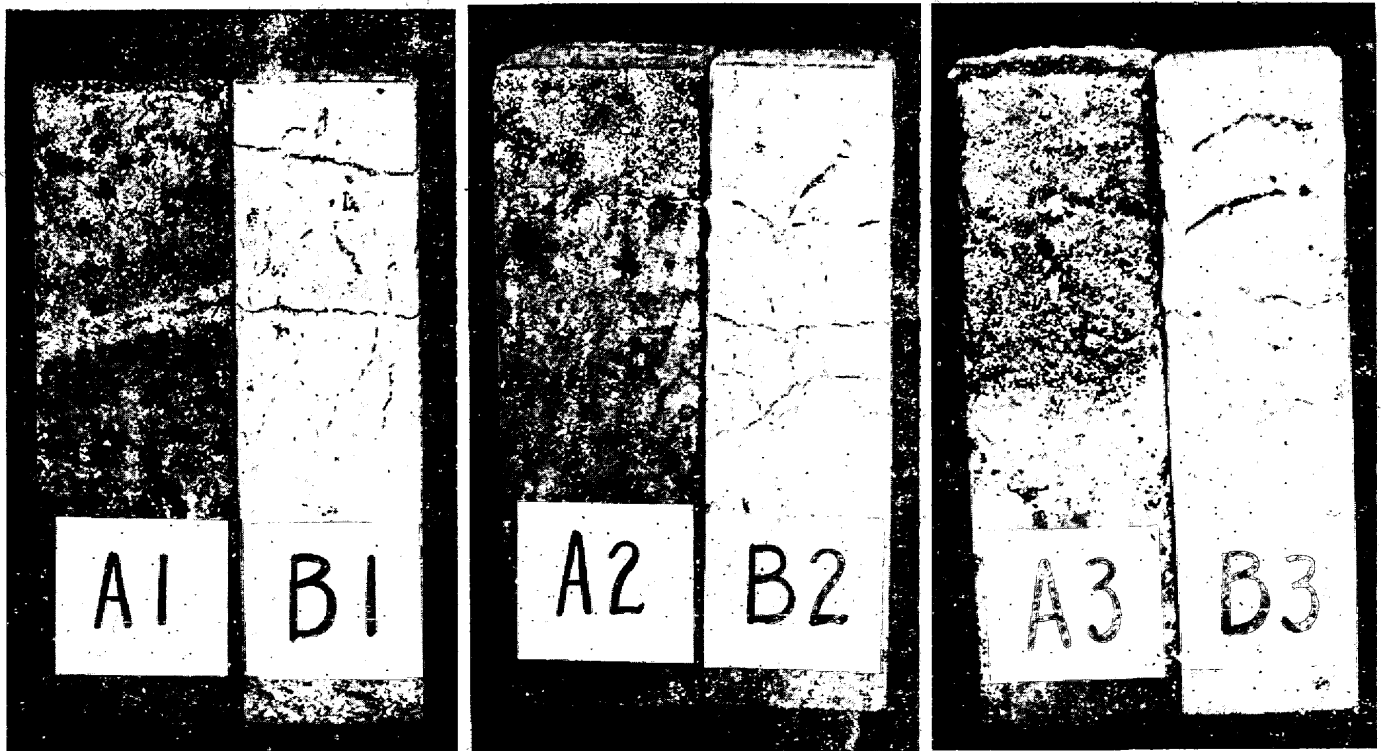
第5表 添加量5%, 荷重5kg/cm<sup>2</sup>

| 酸化物       | 始發      | 0.5% 變形 | 1% 變形   | 2% 變形   | 5% 變形   | 始發から5%變形までの溫度間隔 |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------|
| $CaO$     | 1,630°C | 1,695°C | 1,698°C | 1,700°C | 1,701°C | 71°C            |
| $MgO$     | 1,661   | 1,685   | 1,695   | 1,702   | 1,705   | 44              |
| $Al_2O_3$ | 1,630   | 1,655   | 1,659   | 1,660   | 1,662   | 32              |
| $Fe_2O_3$ | 1,645   | 1,705   | 1,715   | 1,718   | 1,721   | 76              |
| $MnO$     | 1,565   | 1,640   | 1,660   | 1,697   | 1,671   | 105             |

添加量を 2, 5, 8% と變へ、又測定の荷重を 2.5, 10kg/cm<sup>2</sup>



第5圖



第4圖 1,700°C

1,730°C

1,750°C

と變へ種々の場合について多數の實驗を行つたのであるが殆ど傾向は同一であるから、こゝには酸化物の添加量 5%, 測定荷重  $5\text{kg}/\text{cm}^2$  の場合を一例として擧げた。

酸化鐵を加へたものはアルミナを加へたものよりも始發温度も高く變形速度も緩慢である。即ち熔融物が出來始めてから流動性の増加率が低い。MnO, CaO も同様な傾向をもつて居るが CaO は普通珪石煉瓦では何れも 2~3% 存在するから論外として、MnO が良好な事はマンガン鑛床に伴ふ珪石に良好なものが多いことを屢々經驗することと關聯してその理由が首肯出来る。

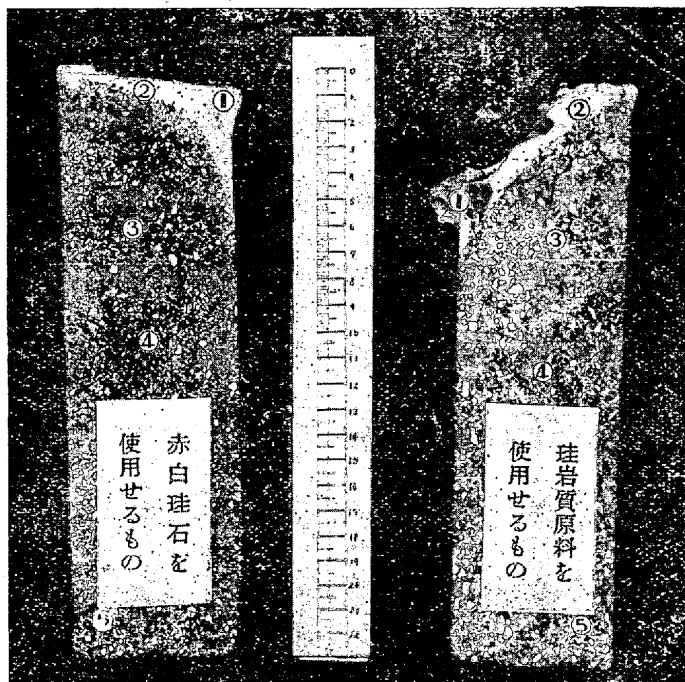
次に私共の所の小形試驗平爐天井に於て試驗した結果から熔融剝落現象を注意して見ると、特に使用後の煉瓦を切斷してその断面を見ると明かである。即ち鐵分の少ない珪石を原料とした煉瓦の場合には熔融部分と熔融しない部分との境界が判然とし、その附近から 2~3cm の所に龜裂が加熱面に平行に多數生じその部分から剝落して居る。赤白珪石を原料としたものでは熔融部分と熔融しない部分との境が餘りつきりせず且前述の如き龜裂は見られない。第 6 圖は兩者の断面を示したものである。本社の小形平爐試



第 7 圖 ○印は赤白珪石を原料とせるもの □印は珪岩質原料を使用せるもの

驗に於ては熔解室の幅は約 40cm で供試煉瓦を二枚向合せて天井に張り重油で加熱し煉瓦を熔融せしめるものでその結果は第 7 圖の如く、第 6 圖は第 7 圖の煉瓦を縦に切斷したものである。

實際に平爐の天井等に使用した場合には試験平爐に於ける程條件が激しくないでこれ程判然とはしてゐないが、第 8 圖は何れも 200 回近く何等損傷なく使用されたものであるが赤白珪石を使つた煉瓦は熔融部分が粘稠性を有し乳房の如く下つてゐるが、他の珪石の場合は表面が剥いだやうになり、その面から 1~2cm の所に龜裂がある。



第 6 圖



第 8 圖 左は赤白珪石を使用せるもの  
右は赤白以下のものを使用せるもの

平爐の天井等に使用後の煉瓦を観察すると、使用條件に

よつて物理的化學的變化を受けて受熱面側から層狀をなし  
て變化し、外觀、色彩、礦物組成、化學成分等に大きな變  
化がある。

一例として鹽基性平爐天井に280回近く使用した煉瓦に  
ついて礦物組成を主として大きく分けて見ると、第6表の  
如く化學成分、物理性に於て變動があり、微構造は第9圖  
の如く大きな變化が認められる。

第 6 表

| 主成分礦物 | クリストバラ<br>イト帯                  | トリヂマイト<br>帯 | 不 變 帯                               |       |
|-------|--------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------|
|       | クリストバラ<br>イト                   | トリヂマイト      | クリストバライ<br>ト + トリヂマイト<br>(使用前と變化なし) |       |
| 耐火度   | SK 32                          | SK 31半      | SK 32半                              |       |
| 眞比重   | 2.329                          | 2.269       | 2.356                               |       |
| 嵩比重   | 2.092                          | 2.049       | 1.798                               |       |
| 氣孔率   | 10.7%                          | 9.7%        | 23.7%                               |       |
| 化學成分  | SiO <sub>2</sub>               | 92.2%       | 89.0%                               | 93.5% |
|       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.5         | 2.1                                 | 0.8   |
|       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.4         | 3.3                                 | 2.1   |
|       | MnO                            | 0.9         | 0.7                                 | 0.5   |
|       | CaO                            | 1.3         | 3.2                                 | 1.9   |
|       | MgO                            | 0.6         | 0.9                                 | 0.7   |

平爐天井等に長時間使用した際微構造が變り化學成分も  
亦變動ある事は周知の事であるが、前述の試験平爐の場合  
の如く唯一回の加熱に於てさへ相當顯著な變化が認められ  
る。第7表は前述の第6圖に示せる試料について檢鏡並に

第 7 表 (a) 赤白珪石を原料とせる煉瓦の平爐

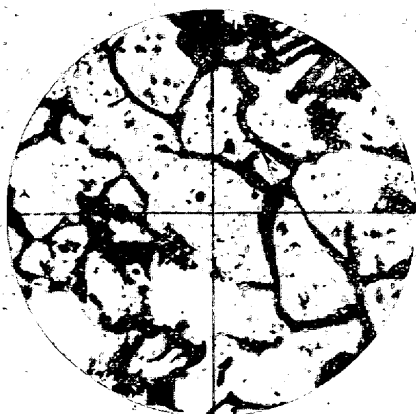
試験後の化學分析結果

| 熔融部分及び<br>その附近のク<br>リストバライ<br>トの發達せる<br>部分 | 加熱面より約<br>3cm, トリヂマ<br>イトの發達せ<br>る部分 | 加熱面より約<br>5cm, 褐色帯の<br>鐵の集中せる<br>トリヂマイト<br>部分 | 一番外側の變<br>化のない部分 |        |
|--|--------------------------------------|---|------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                           | 95.49%                               | 94.67%  | 94.68%           | 95.06% |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 0.80                                 | 0.72  | 0.81             | 0.80   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 1.00                                 | 1.43  | 1.84             | 1.60   |
| MnO  | 0.30                                 | 0.33  | 0.21             | 0.15   |
| CaO  | 2.28                                 | 2.64  | 2.31             | 2.39   |
| MgO  | 0.13                                 | 0.21  | 0.15             | 0.10   |

クリストバライト帯

トリヂマイト帯

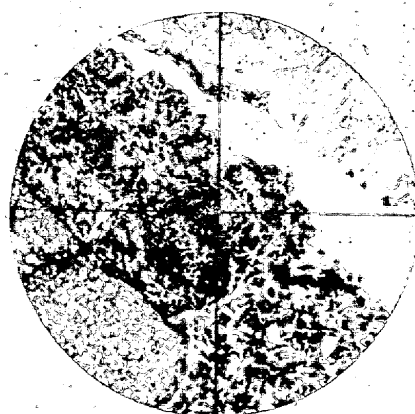
不 變 帯



第 9 圖 (平行=コル)



(直交=コル)



(平行=コル)

(b) 鐵分少き珪石を原料とせる煉瓦の平爐

試験後の化學分析結果

| 熔融部分及び<br>その附近のク<br>リストバライ<br>トの發達せる<br>部分 | 加熱面より約<br>3cm, トリヂマ<br>イトの發達せ<br>る部分 | 加熱面より約<br>5cm の附近 | 一番外側の變<br>化のない部分 |        |
|--|--------------------------------------|-------------------|------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                           | 94.92%                               | 94.84%            | 95.31%           | 95.12% |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 1.90                                 | 1.89              | 1.44             | 1.63   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 0.84                                 | 0.93              | 0.94             | 0.94   |
| MnO  | 0.32                                 | 0.28              | 0.17             | 0.19   |
| CaO  | 1.73                                 | 1.82              | 1.0              | 1.81   |
| MgO  | 0.29                                 | 0.24              | 0.24             | 0.31   |

化學分析の結果を示したものである。

何れの煉瓦に於ても加熱面に近い側から主成分礦物で各  
部分を分けて見ると、最初にクリストバライトの發達せる  
部分があり、次にトリヂマイトの發達した部分があり、其  
の次が變化の殆どない部分の3つに大別出来る。こゝに興  
味ある事は前述の鐵分少なき珪石を原料とせる煉瓦の龜裂  
はこのクリストバライト帯とトリヂマイト帯の移行部分に  
多く、又赤白珪石の場合には鐵及び石灰が移動しトリヂマ  
イト帯の中央より不變帯に稍近い部分に肉眼的にも判然た  
る暗褐色の幅1cm 前後の層があり鐵分が集中してゐる。

此等の點から考へると赤白珪石の場合には酸化鐵-石灰  
-珪酸系の低熔融物が低温部へ移動し全體が多少柔軟性を  
帯びてゐるので構造的な變化に起因する歪を緩和する事が  
出来、龜裂の生ずるのを防ぎその上熔融物は粘性が強い  
ので熔融剝落現象が防止されるものと考へられる。

今一つの赤白珪石の大きな特徴はその結晶組織にある。  
第11圖(後出)に明かなやうに他の原料珪石とは全く趣  
を異にしてゐる。赤白珪石の赤色部即ち角礫狀をなす部分  
は微晶質の珪酸中に酸化鐵が赤鐵鏽或は磁鐵鏽の形で微粒  
となつて均質に散在し、白色部は大きな石英の結晶が發達  
し、而も結晶の大きさは同一でなく大小種々ある。結晶



A 珪石(直交=コル) 結晶の發達極めて良好



B 珪石(直交=コル)



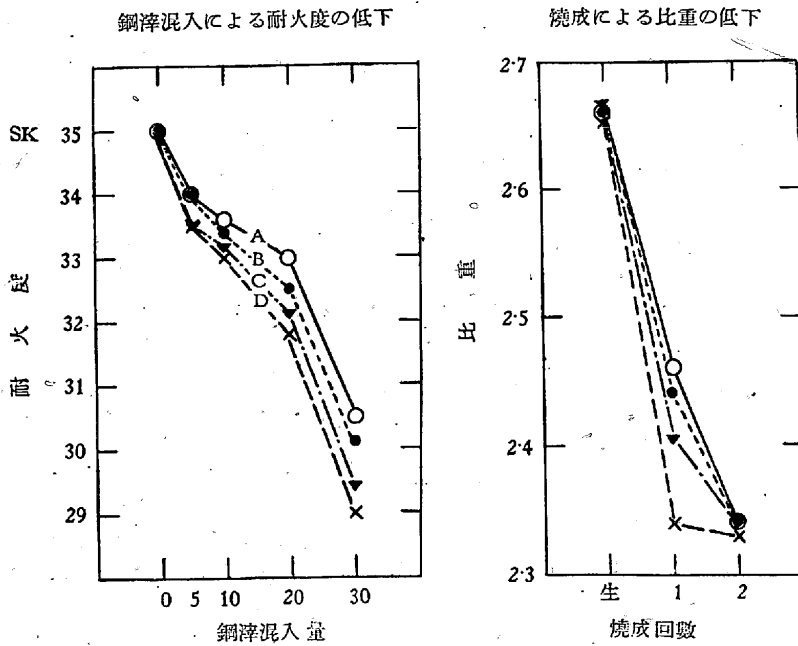
C 珪石(直交=コル)



D 珪石(直交=コル)

の大きさと云ふ事は極めて重大な事で、色々研究して見ると化學成分が同一ならば結晶の粗い良く發達したものの程轉化し難いが、鋼滓を加へた時の耐火度の低下率が少い。

第10圖はその一例を示したもので、A, B, C, Dの各珪石は何れも珪酸99%以上のものであるが圖で明かなやうに結晶の大きさが非常に違つて居る。之によつて比重の低下(轉移)並に鋼滓を混入せる際の耐火度の低下率の著しく異なる事が明かであらう。



第10圖 (その2)

珪石煉瓦に於て轉化といふ事が重要である事は今更言を俟たないが、鋼滓を加へた時の耐火度の低下率といふ事も亦製鋼爐の天井等に使用される場合には重要な意義を持つ。長時間平爐の天井の如く鋼滓の直接飛散して接觸する所に使用された珪石煉瓦は相當多量鋼滓(20~10%)を吸収し、表面は耐火度が低下してゐる。一例を挙げれば第8表の如く相當に多量の鋼滓を吸収し耐火度は低下してゐる。第8表は鹽基性平爐の天井に使用した珪石煉瓦の熔融面附近を細別して化學分析を行つたものである。

第8表

| 化學成分                           | 熔流せる部分 | 第1層              | 第2層   | 第3層   | 第4層   |
|--------------------------------|--------|------------------|-------|-------|-------|
|                                |        | SiO <sub>2</sub> | 54.7% | 86.3% | 81.9% |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 26.2   | 6.5              | 7.5   | 3.5   | 0.6   |
| FeO                            | 13.9   | 5.1              | 6.4   | 2.0   | 1.3   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.0    | 0.8              | 1.7   | 2.0   | 1.0   |
| CaO                            | 1.8    | 0.8              | 2.0   | 5.1   | 1.7   |
| MgO                            | 0.4    | 0.6              | 0.4   | 0.3   | 0.3   |
| MnO                            | 0.4    | 0.4              | 0.2   | 0.1   | 0.4   |
| 耐火度                            | SK10以下 | SK30             | SK28  | SK29  | SK33  |

[B. M. Larsen, F. W. Schroeder, E. N. Bauer and J. W. Campbell; Carnegie Inst. Tech., Min. Met. Inst. Bull., 23, 1~126 (1925)]

それ故鋼滓を20~1%吸収した時の耐火度が相當問題となる。鋼滓を混入した時の耐火度の低下率は原石の性質(結晶度、含有成分等)により非常に差があり、單味では同一でも鋼滓5%も加へると耐火度が著しく低下するものがある。それ故鋼滓を加へた時の耐火度の低下率は原石の品位決定上相當重大な意義を持つ。而して赤白珪石の白珪石部分には結晶の大なるものがあつて、鋼滓に対する抵抗性を強くしてゐる。

結晶が良く發達してゐるものは鋼滓に対する抵抗性はあるが轉化が困難なので製品の物理性に悪影響がある。逆に微晶質のみでは轉化は容易であるが鋼滓を吸収した際の耐火度の低下が大である。この點赤白珪石は巧みに両者が結合して両者の缺點を相補ひ長所のみを充分に發揮せしめ得るやうな機構に出来てゐる。

次に結晶の大きさが均一でなく大小様々ある事も赤白珪石の長所の一つで種々の變化が時間的にも温度的にも廣い範圍に徐々に行はれるので支障を來す事が少い。

以上赤白珪石の特長を概述して來たが之を

第9表 赤白珪石に於ける赤色部と白色部との鋼滓混入による耐火度低下の一例

|                        | 全體     | 白色部のみ  | 赤色部のみ  |
|------------------------|--------|--------|--------|
| 單味の耐火度                 | SK 34+ | SK 34+ | SK 34  |
| 石灰2%、鹽基性鋼滓10%添加した時の耐火度 | SK 33  | SK 33+ | SK 32半 |

第10表 赤白珪石に於ける赤色部と白色部との比重低下の一例

|       | 全體    | 白色部のみ | 赤色部のみ |
|-------|-------|-------|-------|
| 原石    | 2.654 | 2.653 | 2.658 |
| SK 18 | 2.334 | 2.382 | 2.315 |

要約して見ると次の如くなる。

- (1) 赤白珪石は酸化鐵を2%前後含有し、他の原料珪石に比較し珪酸は稍少く、酸化鐵とアルミナとの比率が逆となりアルミナの含有量が少い。
- (2) 赤白珪石の赤色部は微晶質で酸化鐵の微粒が均質に散在してゐるので轉化を促進せしむる一方、酸化鐵は熔融溫度附近に於ける龜裂熔流現象を良好ならしめ



所謂「粘り」を生ぜしむる原因となる。

(3) 赤白珪石の白色部は結晶の發達良好にして鋼滓侵入の際の耐火度の低下を小ならしむる。

(4) 結晶の大きさが均一ならず大小種々あるので變化が温度的にも時間的にも廣範圍に互り徐々に行はれる。

第 11 表

| 火成<br>因 | 珪石<br>類 | 赤白珪<br>石 | 轉化(トイ<br>リデマク<br>ストバラ<br>イスト化)<br>の難易 | 熔融龜裂<br>現象(粘<br>り)の良<br>否 | 鋼滓を<br>混合せ<br>る際の<br>耐火度<br>の低下<br>率 | 成型す<br>る際の<br>難易 | 一礦床<br>の大小 | 礦床分<br>布の多<br>少 |
|---------|---------|----------|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|------------------|------------|-----------------|
|         |         |          | 火成                                    | 珪石                        | 赤白珪石                                 | 不良               | 不良         | 小               |
| 水成      | 珪石      | 赤白珪石     | 良                                     | 良                         | 小                                    | 良                | 小          | 少               |
|         |         | 石英片岩     | 不良                                    | 不良                        | 大                                    | 不良               | 大          | 多               |
|         |         | 珪岩       | 不良                                    | 不良                        | 大                                    | 良                | 大          | 多               |
|         |         | 砂岩       | 不良                                    | 不良                        | 大                                    | 良                | 大          | 多               |
|         |         | 珪砂       | 不良                                    | 不良                        | 小                                    | 不良               | 大          | 中               |

### III. 赤白珪石以外の原料珪石

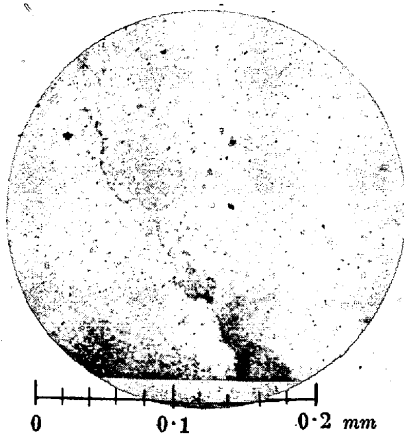
赤白珪石以外の原料珪石には如何なるものがあるかといふ事については、私共の所の上木正二理學士が最近岩石學的並に使用上から原料珪石を分類され、その各特長に就て大日本窯業協會主催の故近藤博士記念學術講演會で詳細な研究を發表され近く大日本窯業協會誌上に掲載される筈であるから、こゝでは同氏の分類に従ひ各珪石について使用上の立場から簡単に特性を表示すると第 11 表の如くなる。第 11 圖は結晶組織を示せるものである。

### IV. 赤白珪石の産出

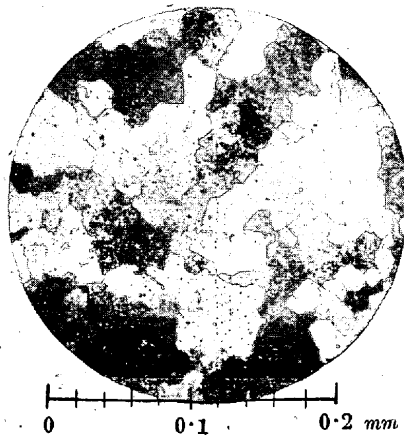
以上述べ來つたところ及び第 11 表から如何に赤白珪石が

製鋼爐用として天與の優秀原料であるかが明かであらう。然しながら残念な事は赤白珪石は一礦床の礦量少く且分布も限られて居る事である。これは赤白珪石の成因から明かな事で、赤白珪石は

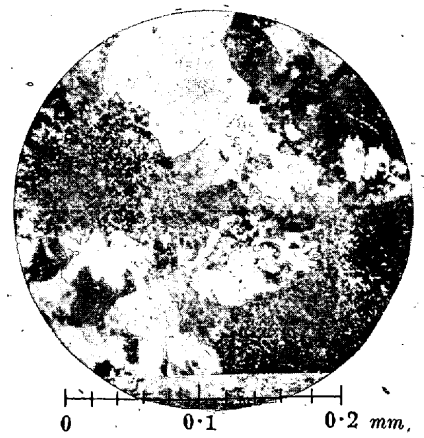
- (1) 含鐵質チャート層の存在する所に
- (2) 地學的變動によつて角礫化を起し



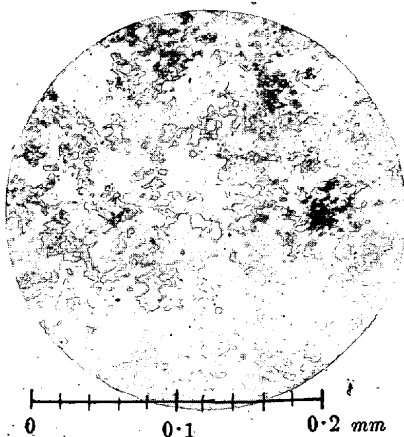
珪石の一例



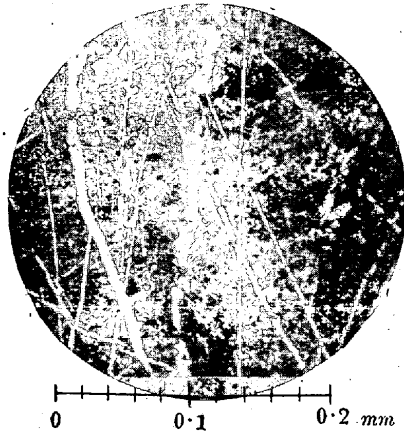
石英片岩の一例



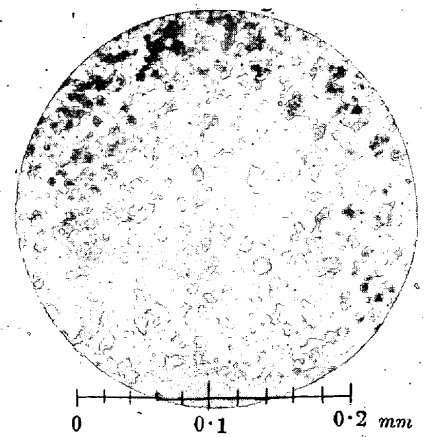
赤白珪石の一例



赤白珪石の一例



チャートの一例



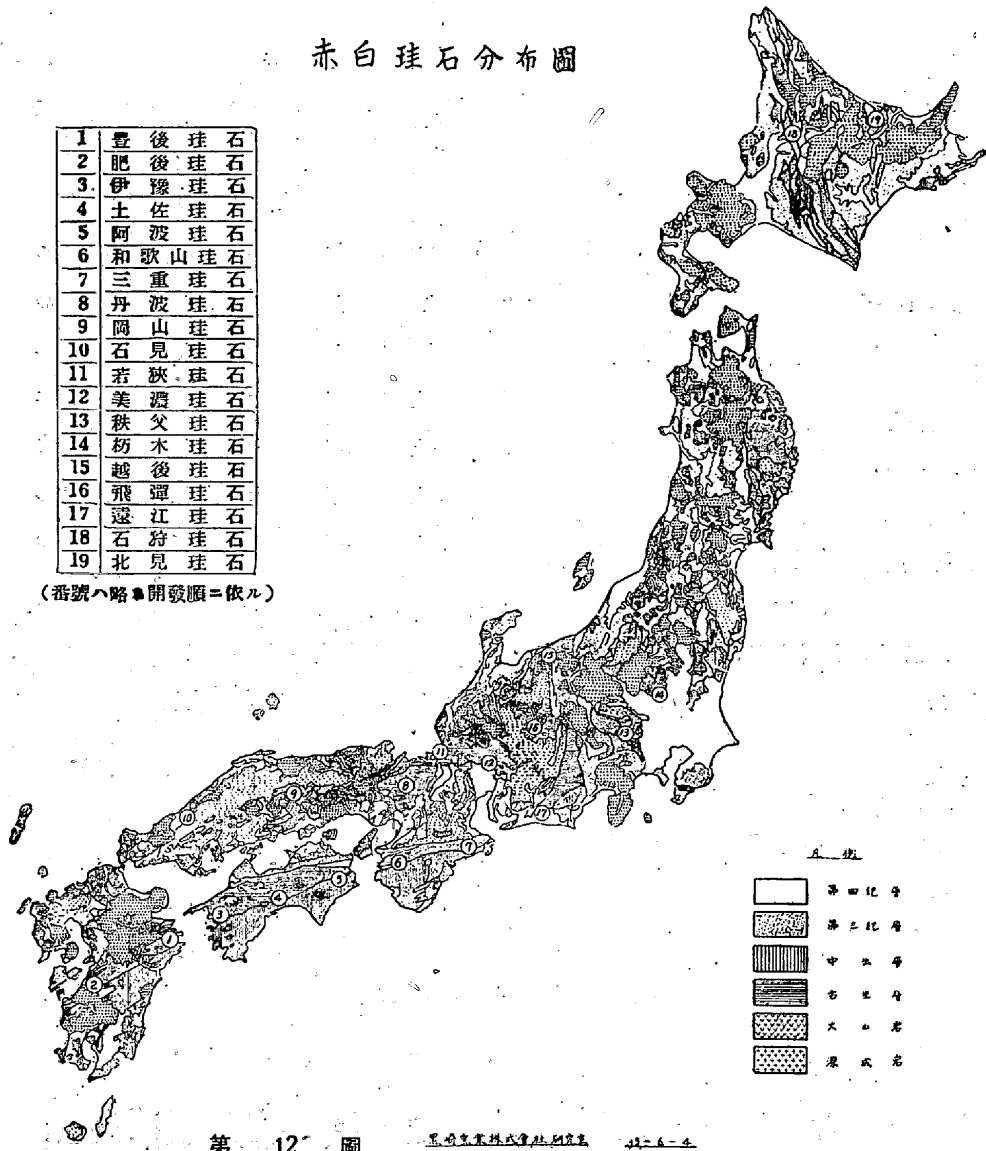
砂岩の一例

第 11 圖

赤白珪石分布圖

|    |       |
|----|-------|
| 1  | 豊後珪石  |
| 2  | 肥後珪石  |
| 3  | 伊豫珪石  |
| 4  | 土佐珪石  |
| 5  | 阿波珪石  |
| 6  | 和歌山珪石 |
| 7  | 三重珪石  |
| 8  | 丹波珪石  |
| 9  | 岡山珪石  |
| 10 | 石見珪石  |
| 11 | 若狹珪石  |
| 12 | 美濃珪石  |
| 13 | 秩父珪石  |
| 14 | 栃木珪石  |
| 15 | 越後珪石  |
| 16 | 飛騨珪石  |
| 17 | 遠江珪石  |
| 18 | 石狩珪石  |
| 19 | 北見珪石  |

(番號ハ略ニ開發順ニ依ル)



第 12 圖 赤白珪石の分布

てゐる事が明かとなつて丹波が珪石の中心地となり、大正 12 年頃から昭和 6 年頃にかけて丹波珪石の黄金時代を現出した。その後需要の増加と共に全国的に珪石資源の探求が行はれ、若狹、美濃、山陰、土佐、紀伊地方にも産出するやうになつて來た。しかし今日でも赤白珪石の凡そ 6~7 割は丹波地方に産出し、品質に於ても優良なものが多いので赤白珪石と云へば尙丹波が代表的な産地とされてゐる。

V. 赤白珪石の將來

最近赤白珪石の危機が叫ばれ中には二三年で皆無となるやうな説さへあるが、今後現在程度品質のものが最近の需要量から推定し將來何年位は大丈夫かといふ事を考へて見ると、一體赤白珪石の危機が最も喧しく論ぜられたのは一昨年(昭和 14 年)暮から昨年(昭和 15 年)春にかけてであり、恰度製鋼業が急激に發展し、珪石

煉瓦の需要激増し、極端に品不足となり、原料對策の未だ充分ならざるに各社とも増産に次ぐ増産を行ひ外觀少しでも赤と白とあれば赤白珪石で通り、赤白珪石の平均品質は著しく低下し従つて製品も不良品が多く、しかも製品の品質不良の責を全て原料珪石の問題に荷した感があり、實際以上に危機が叫ばれたのである。

其の後原料業者の熱心な努力によつて昭和 14 年下期を界として量的には多少減少したが質では相當向上してゐる。少くとも私共の工場では最近特に良くなつたやうである。

數年前に比し優良品も實際の使用趣數に於ては増加して居るが、需要量が激増したので比率に於ては低下してゐる。又此の二三年來新しく開發された所もあり、且現在資材及び勞力の不足、經濟的或は輸送關係等で採掘困難な所も少くない實狀から見ると、一部の人の稱へる程悲觀すべきものではないと考へる。

各地の現状並に専門家の意見を綜合して見ると、先づ少

(3) 其所に脈石英が入り込んで來る。  
この 3 條件が満足された場合に始めて生ずるものであるから、分布地域に限られ産量も亦小である。  
今日我國に於ける赤白珪石の主要産地を地質圖上に示して見ると第 12 圖の如くなる。  
本圖に示したものは私共の研究室で調査したもので現在礦業的に採掘が行はれてゐる地方で番號は大體開發順を示してゐる。尙見本的には此の他の地方からも産出を見る。  
元來赤白珪石は明治 36 年當時八幡製鐵所技師であつた高壯吉博士によつて大分縣津久見峠で發見され、八幡製鐵所の爐材工場で故三好久太郎博士、黒田泰造氏(當時爐材掛長)等によつて研究の結果使用せられるやうになり、最初は太分縣佐伯附近のものが使用されたが、漸次品質の低下と産出量の減少で大正 5、6 年頃には一時赤白珪石の危機が叫ばれたが、丹波に赤白珪石發見せられて以來漸次開發されるにつれ質、量ともに豊後産のものより遙かに優れ

くとも今後 10~15 年は不安なく今まで通り赤白珪石に依存出来るものと考えて差支ないやうである。

### VI. 赤白珪石以外の珪石の利用

然しながら何れは赤白珪石の優良品はなくなるものである。その場合果して赤白珪石以外のもので優良な珪石煉瓦が出来るかと云ふ事が問題となる。現在でも外國では赤白珪石以外の原料で製造した珪石煉瓦をもつて製鋼作業を行つて居る。元來米國並に英國の原料珪石は珪岩質で我國の旅順珪石と同じやうなものであり、獨逸で良好なりとされ製鋼爐用に使用されてゐる原料はチャートに類するものである。

幸ひ我國には赤白珪石の如き優秀なものがある故に未だ他の歐米に於けるが如き原料を使用してゐないが、歐米品程度のものであれば國內に相當多量の原料珪石がある。事實赤白珪石の優良品を原料とした製品が歐米品に比し遙かに優秀なる事は、獨逸で有名なステラー製品及び米國第一の稱あるハルピソン・ワークー製品と赤白珪石を原料とせる本邦製品との實際の平爐に於ける試験の結果から見て明かなところである。

優秀な赤白珪石がなくなつた場合、果して現在の製品に遜色のないものを製造し得る對策があるかといふ事について、以下二三私共の所で行つた研究の結果を述べて見よう。

赤白珪石に類似したものを人工的に配合出来ないかといふ事が今日最も研究されてゐる所である。前述の赤白珪石の特性並に他の原料の特性から考察して、赤白珪石の白色部に相當する即ち鋼滓を混入した際耐火度の低下率の少い原料を使用し、又赤色部の特性たる2~3%の鐵分を含有することのために製品を優良ならしめて居る點から何等かの方法で鐵分を2~3%添加してやる事が最も合理的な方法の様に思はれる。

鐵分を添加すれば轉化を良好ならしむる事は今更云ふまでもないが、熔融現象をも良好ならしむる事は第 13 圖により明かなところである。

第 13 圖は各種の原料珪石に補鐵材料を加へたものと然らざるものとを試験平爐で試験した結果である。

鐵分を人工的に添加する事は多くの人々によつて研究されてゐるが、鐵を如何なる形で加へるかといふ事が非常に問題である。

工業的原料としては容易に入手出来、品質が常に一定でしかも安價である事を必要條件とする。此等の點から補鐵材料として可能性あるものは紅柄、スケール、鐵鑛、含鐵質チャート、鋼滓等である。

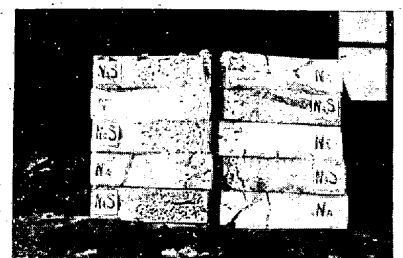
紅柄、スケール、鐵鑛は一般に鐵分の含有量が高いので少量添加する場合には餘程混合方法を巧みに行はないと部分的に集中し、かへつて弱點となる事がある。

含鐵質チャート(赤珪石)の場合には鐵分が天然に均質に存在し、恰度赤白珪石の赤色部に相當するものであるから補鐵材料として良好であるが、このチャートには鐵以外にアルミナ、アルカリ等の有害不純物を含有するものが多いから、優良赤白珪石の赤色部分に匹敵するやうな耐火度の高い且鋼滓混入の際耐火度の低下率の小さな含鐵質チャートを選ぶ事が肝要である。

私共の工場では所謂二級品といはれる耐火度の低い赤珪石(含鐵質チャート)を補鐵材料として脈石英に配合し、結晶の大きさを適當ならしむる目的で珪酸純度高く比較的鋼滓混入時の耐火度の低下少き微晶質原料を配合した煉瓦を二三の工場で鹽基性平爐の天井に試用して貰つた結果、



(i) RO は鐵分少なきチャートを原料とせる煉瓦  
OS は RO に鹽基性平爐滓 5% を添加せるもの、龜裂熔流が少ない



(ii) NA は「脈石英」を原料とせるもの、NAS は NA に平爐滓 10% を添加せるもの、龜裂が著しく少くなる。



(iii) 25 は鐵分少なきチャートを原料とせるもの、24 は含鐵質チャート 30% を混入せるもの。



(iv) W1 は脈石英 70%、鐵分少なきチャート 30%  
W2 は脈石英 60%、鐵分少なきチャート 20%、含鐵質チャート 20% 平爐滓 3%

赤白珪石の最優良品を撰別して製造したものには劣るが今日一般市場にある天井煉瓦とは優劣なしといふところまで成功して居る。

鹽基性平爐鋼滓を添加する事は多くの人々によつて研究されて居るが、特にソ聯のブド=コフ等一派は早くから天井に使用後の珪石煉瓦が10~20%の鋼滓を吸収してゐる事に着目し、白珪石に10~20%の鋼滓を加へて良好な結果を得てゐる。所謂 Black dinas と呼ばれるものである。私共の所でも昭和5年頃から大野田剛技師が種々研究の結果、補鐵材料として鹽基性平爐滓が最も耐火度を低下せしめず且浸透性が強く均質に混合する點に興味をもち多くの研究を續行中、たまたま、昭和9年私共の所鞍山昭和製鋼所の窯業工場の委任管理を引き受ける事になり同氏が主任技術者として派遣せらるゝに及び、當時原料珪石は全て内地の赤白に依存せる狀況に鑑み、是非とも滿洲國産原料にて優良な珪石煉瓦を製造し度いといふので非常な苦心の結果、滿洲國産の白珪石に鹽基性平爐滓を添加し種々製造技術上の研究によつて赤白珪石の煉瓦に匹敵する優良品の製造に成功し、昭和15年末以來平爐天井用として多量に製造し昭和製鋼所の製鋼工場で使用し、その實績は頗る良好で現在では内地から赤白珪石の移入を全然必要としないまでに至つて居る。

かく云へば甚だ簡單容易のやうで最早赤白珪石等には依存する必要のないかのやうに聞えるかも知れぬが、之等の原料を使用するには製造技術上にも幾多の困難があり、更に現在では赤白珪石が最もよく開發されてゐて結局安價に入手出来るのに對し他のものには尙經濟的な問題が非常に多く、赤白珪石以外のもので珪石煉瓦を製造する事はさう

簡單ではない。

現在の所赤白珪石はまだまだ多量の産出があるので今直ちに赤白珪石以外の原料を使用する必要もないが、品質的には現在程度の天井用珪石煉瓦ならば赤白珪石が皆無となつても些かも心配はない。

珪石煉瓦の原料には用途によつては赤白珪石でなくても差支ない場合が多いにも拘らず用途等を全然考慮せず使用されてゐる場合も少くないから此等の點に注意し消極的には赤白珪石の使用を最小限度に止める事に努力するならば、赤白珪石の壽命は相當延長し得る。又各會社、研究機關、學校關係等ではこの原料問題について熱心に對策を研究しつゝあるし、學術振興會でも第34小委員會を組織し黒田泰造氏を委員長として一流の學究、技術者を網羅耐火物及び硝子關係の研究を指導し、特に珪石原料については早大秋山博士を主査として第7特殊小委員會を設けて研究中であり、又業界に於ても日本耐火物協會等が主となつて原料開發用資材等の斡旋に努力してゐるので今後相當の増産が可能と信ずる。

之を要するに耐火物使用者側の理解が充分であり、製造家は亦良心的技術をもつて適材適所主義で努力するならば赤白珪石の將來はこゝ10年や15年位は大丈夫些かの不安なきものと信ずる。又若し萬一赤白珪石の優良品がなくなつても少くとも現在程度の品質のものなればこれを低下せしむる事なく充分他の原料にて製鋼爐用珪石煉瓦を製造し得られるものと確信してゐる次第である。

終りに本報文の發表に當り原稿の御校閲を賜りし上木正二氏並に池上研究員の多大の御援助を深謝する。尙本實驗に熱心に助力せられし森泉氏に厚く感謝する。

#### 灰重石の石鹼浮選に於ける各種浮選劑の作用 (抄録)

(山田・伊藤 水産會 10 (昭 16) 605~30) (1) オレイン酸或はオレイン酸ソーダを添加して大谷鑛山産灰重石の浮選を行ひ、-200メツシの試料は -60~+200メツシの試料より浮選し易く、-250メツシのものが最高の浮選率を示した。(2) オレイン酸を單獨に使つた場合が最も浮選率高く、-60~+200メツシに於ては 900g/t、-200メツシの試料に於ては 540g/t が最良である。(3) 起泡補助劑

として樟腦白油の 100g/t 添加は有效である。(4) オレイン酸 540g/t の添加試験によれば鑛尾の pH が 6.4~6.9 の所謂緩衝作用を呈する範圍内に於て浮選率が良く、此の範圍外では浮選は抑制された。殊に文献にある如く浮選前の pH が 8.5 の場合に浮選率は最高を示し、浮選時間 30mn に 99.79% を浮遊した。(5) 浮選後の鑛液溫度が 25°C 附近に於て最高の浮選率を示し、浮選率は浮選前の鑛液溫度が上昇すると共に上昇する。(6) 鑛液濃度 25~35% で浮選性最良である等の結果を得た。(製鐵技總 2 (昭 17) No.4 350)