

論 說

ムライト耐火物とその天然資源に就いて

(日本鐵鋼協會第27回講演大會講演 昭17.4.東京)

藤田新三郎*

ON THE MULLITE REFRACTORIES AND THEIR NATURAL RESOURCES

Sinzaburo Huzita

SYNOPSIS:—The result of the experiment of manufacturing mullite refractories from SiO_2 , Al_2O_3 type minerals was reported as follows:—

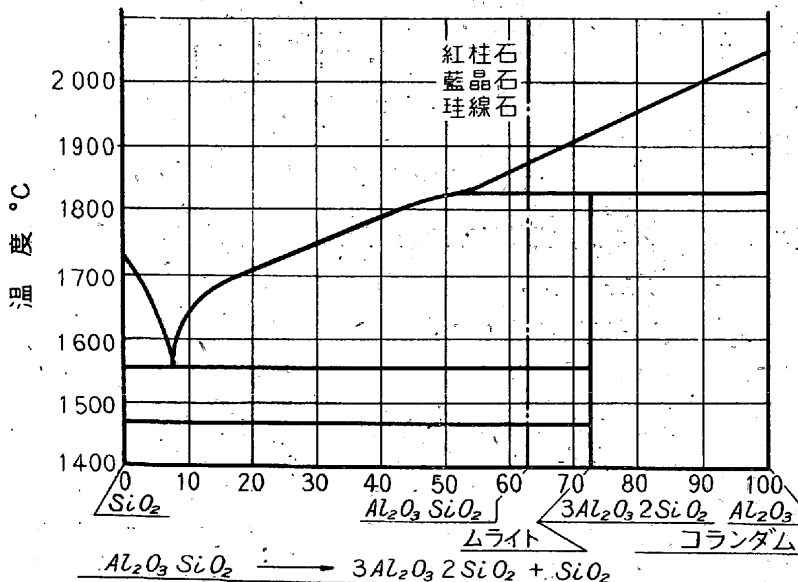
(1) The ore deposit of andalusite and cyanite in Korea.

(2) Physical and chemical properties of mullite refractories made from Korean andalusite in comparison with German sillimanite bricks.

(3) The present new mullite bricks ("Siasist A-1" bricks) has the characteristics of both silica and chamotte bricks; so that it is convinced that the former would develop more excellent results than the hitherto used silica or chamotte bricks, when used in the bottom, hearth, bosh and shaft of the blast furnace or used in the roof and gas parts of the open hearth and electric furnace.

SiO_2 - Al_2O_3 系耐火物中に於てムライトを主成分とする耐火物は、近年コルハート煉瓦の如き電鑄耐火材の發達に依つて優秀品が市場に出るやうになつた。ムライトを主成

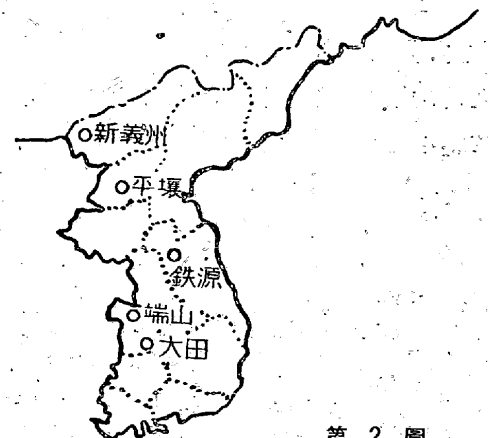
造するムライト主體のものである。礦物としては、珪線石 (Sillimanite)、紅柱石 (Andalusite) 及び藍晶石 (Cyanite) 等であつて、之等に就ては約 10 年以前より種々調査中であつたが、内地では四國に珪線石の一部優良なるものを産出するけれども、量的には煉瓦原料たり得ない。印度には珪線石、藍晶石が多量産し



第1圖 SiO_2 - Al_2O_3 状態圖

分とするものは第1圖 SiO_2 - Al_2O_3 状態圖中 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ を中心とする Al_2O_3 60~70% の範圍にある。

今申述べんとする耐火材は電鑄煉瓦の如き冶金的方法に依らず、天然礦物を原料として従來の窯業的方法に依り製



第2圖

今次大戰迄は相當歐洲に輸出されてゐた。茲二、三年前朝鮮に礦床が發見され、數回に互り調査せる結果、大體の分布は第2圖の如くである。

(1) 新義州東方白馬山を中心として東西に走る雲母片岩中に賦存してゐたものと想像されるが、現在では雲母片岩が殆ど風化し土壤化してゐるため、紅柱石のみ塊狀轉石

* 品川白煉瓦會社

状態で産出して、脈は発見されてゐない。産出礦石は主として紅柱石で、珪線石が混入してゐる。

(2) 平壤附近のものは、平壤西方弘西部に産出し、殆ど藍晶石である。産出状態は新義州地方同様轉石で産するものと雲母片岩中 3mm 以下の小結晶状態で存在するものと2種ある。

(3) 鐵原(連川系)鐵原から開城附近まで可成廣範圍に亘り、主として紅柱石であるがコランダムを含有してゐるものもある。又藍晶石を少量賦存する。産出状態は新義州と同様、轉石、塊状であるが處々に雲母片岩中の脈状として存在する。

(4) 大田 大田東方南北に走る雲母片岩中に轉石として塊状に産するものと脈状のものがある。紅柱石及び藍晶石を産出する。

(5) 瑞山 瑞山附近を南北に走る雲母片岩中に脈状で

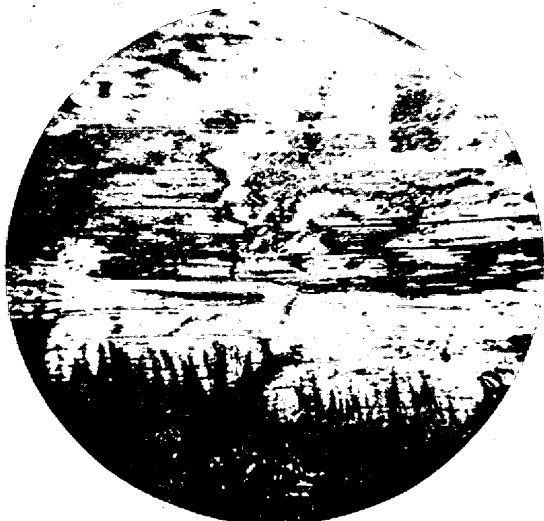
第1表 紅柱石分析表 新義州地方 産出する。主として紅柱石である。

	A	B	C
比重	3.19	3.08	2.96
灼熱減量	1.20	1.60	0.93
SiO ₂	33.82	39.39	41.90
Fe ₂ O ₃	0.80	1.08	2.96
Al ₂ O ₃	62.88	56.34	51.51
CaO	1.08	1.69	1.98
MgO	0.07	0.09	0.96
耐火度SK	37以上	37以上	35+

第1表は、新義州産のもの一分析例である。之等は附隨岩石として雲母片岩を伴ふ故、山で撰礦を要するが、Aは耐火材として直ちに使用可能、B、Cは片岩

多き故不適當のものである。

大體の成分は状態圖のムライトより少し左方に偏る Al₂O₃SiO₂ に相當し、之が加熱を受けてムライトと珪酸に分



第3圖A 新義州産紅柱石、中央粒状は雲母、顯微鏡寫眞、×60



第3圖B 香川縣丸龜猫山産珪線石、顯微鏡寫眞、×60



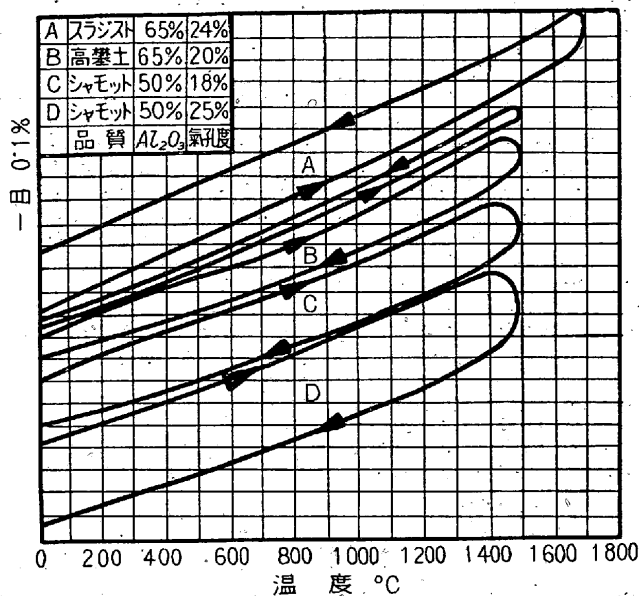
第3圖C 印度産藍晶石、顯微鏡寫眞、×60

れるが、此時遊離珪酸の量は比較的尠なく、ムライトが主成分となる。

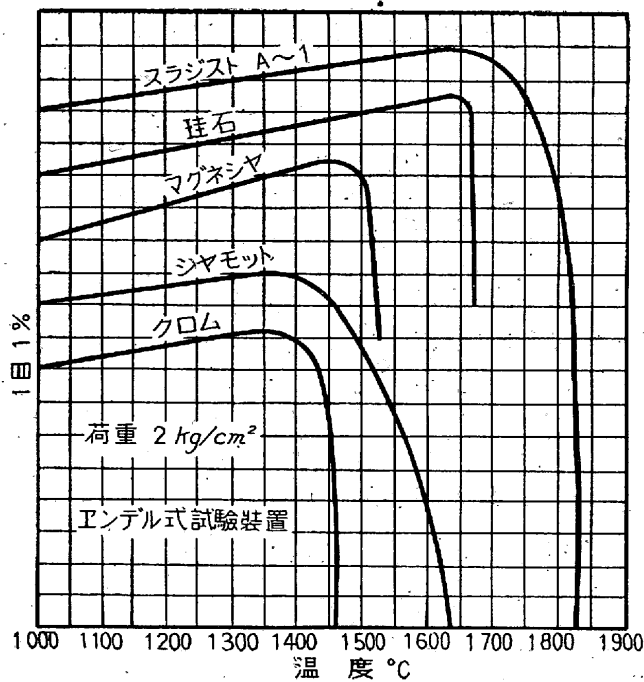
一昨年獨逸のフィッシャー法石油合成設備が日本に輸入された時、その1部のメタン熱分解装置の加熱バーナー煉瓦として獨逸ジリマニット煉瓦を指定せる部分があり、之

第2表

	逸獨製 Sil mant	スラジスト A~1
耐火度	SK 37 以上	SK 37 以上
SiO ₂ %	29.28	32~35
Fe ₂ O ₃ %	1.56	1.5~2.5
Al ₂ O ₃ %	67.94	62~65
氣孔度%	19.8	20~25
當比重	2.48	2.38~2.45
見掛比重	3.08	3.05~3.12
耐壓強度 kg/cm ²	530	500~800
軟化點 2% 2kg/cm ²	1705	1690~1710
再熱收縮 1,600°C × 1h	+0.17~0.36	+0.49~0.97
〃 1,700°C × 1h	- 0.7	+0.52~0.85



第4圖 熱膨脹比較圖



第5圖 荷重軟化曲線比較圖

荷重 2 kg/cm^2 エンデル式試験装置

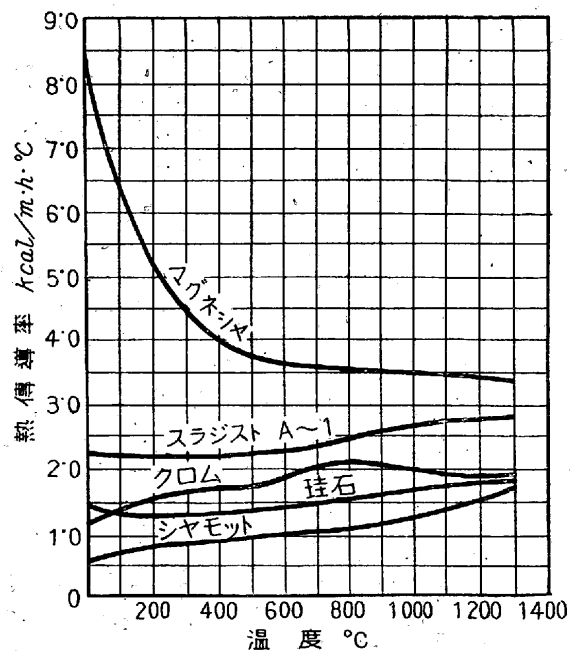
に代るべき内地製品の研究を約1年間行つた結果、大體この朝鮮産のものを主原料として同等以上の煉瓦を完成したので、茲に報告する次第である。

本煉瓦は商品名をスラジスト A-1 と稱し、最早既に今日迄〇〇〇枚製造納入した。之を獨逸製ジリマニット煉瓦と對照すれば、第2表の如くである。

本煉瓦の特性を挙げれば

- (a) 高温に於て絶対に收縮せざること。
- (b) 膨脹曲線は第4圖の如く 1700°C 附近に於てやゝ膨脹し、常溫復歸後 $0.53\sim 0.85\%$ 程度の膨脹を有する。 $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ に於ては永久收縮が起らない。この點他の高礬土質及びシャモット煉瓦は B, C, D の如く、必ず多少の永久收縮を伴ふものである。
- (c) 次に軟化點が高い。第5圖は 2 kg/cm^2 の荷重下に於てエンデル式測定装置に依る結果をそのまま表したものであるが、本煉瓦は 1650°C 附近より軟化を開始し、珪石煉瓦に匹敵する強さを示してゐる。
- (d) 質堅硬なる爲磨滅に強く且 Al_2O_3 が多いから、酸性並に鹽基性兩者の侵蝕に對しても強い。
- (e) スポーリングに對する抵抗性大である。從來磨滅に強ければスポーリングに弱いのが通例であるが本煉瓦はスポーリングに對しても、シャモット煉瓦高級品と同等以上である。
- (f) 熱傳導率はマグネシア煉瓦より低いが、クロム、

珪石及びシャモット煉瓦より遙かに高い。



第6圖 熱傳導率比較圖

以上の性質を一言にして云へば、高温に於ける安定性が従來の耐火煉瓦に比して遙かに高いことが分る。珪石煉瓦は高い軟化點を有するが鹽基性鑛滓には最も弱く、スポーリング性も大である。粘土質煉瓦は中性であつて大體安定な性質を有つてゐるが、軟化點が低いから用途も自ら限定される。又 Al_2O_3 60% 以上の高礬土質煉瓦も、永久收縮、軟化點から見て、珪石煉瓦の安定溫度には未だ到達し得な

第3表 各種煉瓦性質對照表

對 鑛 滓	ス ポー リ ン グ 性	熔 融 點 °C	軟 化 點 kg/cm^2 最盛點	永 久 收 縮 (%)	熱 膨 張 率 (1000°C)	磨 減 率
珪石煉瓦	酸性大	1730	1650	約 (1700) +0.5~-+1.5	1.7	小
シヤモット煉瓦	中性小	1730	1450	(1500) -0.5~-1.5	1.4	大
蠟石煉瓦	弱酸性小	1670	1350	(1400) +0.5~-2.0		大
クロム煉瓦	中性稍大	1790	以上 1450	(1400) -0.5~-1.5	2.0	大
マグネシヤ煉瓦	鹽基性大	1825	以上 1470	(1500) -0.5	3.5	稍大
高礬土質煉瓦	中性小	1825	以上 1550	(1600) -0.5~-1.0	1.9	稍大
スラジスト A-1	中性極小	1825	以上 1700	(1700) +0.5~-+0.8	2.6	小

い。其他、クロム、マグネシヤ、電鑄、電熔等の製品に於ても他の煉瓦を以て代換し得ない特徴を有する反面、又缺陷を有つためその用途もある範囲を出ない状態である。最近平爐、電氣爐等の天井爐材に對し、原料赤白珪石不足の聲があり、又特殊鋼等に對して爐材より來る SiO_2 分が製品品位に悪影響を及ぼす點、更に熔鑄爐も大容量のものが

建設されたが之に就て一部では從來の粘土質煉瓦では安全でなく、何等か新しいものに轉換する必要ありといふ聲もある。換言すれば之等の事柄は現在の耐火物に何事か革新的要求の暗示を投げかけてゐるやうである。筆者は常に珪石煉瓦の特徴と粘土質煉瓦の特徴を兼ね備へた耐火物を製造し得たら窯爐工業者はその設計に、窯爐使用者は作業能率の向上に新機軸を出し得るのではないかとかねて念願してゐた者である。スラジスト A-1 はこの目的に適合した製品である事は前掲各圖表が之を立證してゐるものと思ふ。この意味から本煉瓦を推奨し得る用途は、相當廣範圍に亙るもので、例示すれば

平爐天井、電氣爐々蓋、熔鑄爐々底、同朝顔、湯溜部及びシャフト部

等で之等には確信を以て推奨し得るものである。之の用途からしても、珪石煉瓦と粘土質煉瓦の兩使用部門に夫々革新的立場を發揮してゐるのである。尙一々の用途に就ては其方面の方々の判断に俟ち、併せて御教示を仰ぎ度いと思ふ次第である。

固定鹽基性平爐に依る特殊熔解法に就て

(日本鐵鋼協會第26回講演大會講演 昭16.10.東京)

近 藤 光 治*

ON THE SPECIAL METHOD OF MELTING WITH A STATIONARY BASIC OPEN HEARTH FURNACE

Mituharu Kondô

SYNOPSIS—In the stationary basic open hearth furnace used heretofore, which has a difficulty in substituting slags, the slag usually contains more than 10% of SiO_2 , so that there is a limit around 0.01% P and 0.02% S in the usual refining. However, the author made success in practising a Hoesch-system refining two times using a Merz-type open hearth furnace and managed to obtain a steel melt with 0.003~0.010% P and 0.006~0.012% S. The following are the conclusions from viewpoint of the actual operation:

(1) It is recommended to keep the CaO/SiO_2 in the slag to the second order in the first melting, to tap as soon as possible before the failure of the furnace bed, and, in the second melting, to make the highly basic slag with the CaO/SiO_2 of the fourth order as soon as possible.

(2) Therefore, a considerable quantity of fluorite should be used to retain a suitable quantity of CaF_2 in the slag.

(3) The Mn in the steel melt should be retained at least up to 0.2% in the case of the second melting, to make the desulphurization effective.

I. 緒 言

鹽基性平爐精鍊に依り製鋼原料中の磷及び硫黄を除去し得ることは周知の通りであるが、普通の固定式平爐では脱

磷率 90%、脱硫率 40% 程度が限度であつて之以上は困難である。特に硫黄の顯著なる低減は至難と言はねばならぬ。

一方酸性平爐に於ては磷、硫黄の除去は全く不可能であるから、優良な屑鋼並に銑鐵が入手難な昨今では高級鋼の

* 日本製鋼所室蘭製作所