

技 術 資 料

最近の耐火物技術に関する諸問題

高 良 義 郎*

Problems of Recent Refractories Engineering.

Yoshio Kora

I. 序

最近の高熱工業の急激な発展にともない、高温における操業方法、炉の設計構造、使用熱源などいろいろの点で画期的な変化が起り、炉に使用する耐火物についても多くの改革が行なわれている。特に耐火物の最大の需要面で70%近くを使用する鉄鋼工業においては技術の向上と生産性の向上との両面から作業管理、品質管理、熱管理など、管理操業ということが強調され、設備の合理化にともない、炉の大形化、熱効率向上、さらに酸素の使用による高温作業などいずれも例外なく耐火物の問題と関連することで耐火物の品質向上、あるいは使用方法の改善を促し耐火物の発達をもたらした。さらに今後直面する問題としては酸素製鋼による全塩基性平炉の採用、純酸素転炉の急激な増加、特殊鋼における電気炉の大容量化、真空溶解ならびに真空造塊、あるいは連続製造などの新しい製鉄製鋼技術の発達により「より良き耐火物」への要求は一層激烈となつて来た。

私は最近の耐火煉瓦技術に関する諸問題という題目を与えられたが現在は耐火物も非常に種類が広範囲となつ

て来た上に新しい炉に使用する耐火物については研究の途中にあるものが多く、これらの問題を述べることは到底私の知識範囲では不可能であるので最近の主要耐火物の傾向と製鉄鋼業用耐火物について私の知るきわめて狭い範囲について耐火物技術者の立場から現在直面する問題について述べることにする。与えられた題目には耐火煉瓦ということになつているが現在は粒状耐火物やプラスチック、キャストブルなどの使用も多くなつたので耐火煉瓦の代り耐火物とした。

II. 統計から見た耐火物の変遷

耐火物の使用量についてわが国における過去8カ年間について用途別出荷量を示すと第1表の通りである。

表に示された通り出荷量の最も大きかつたのは昭和32年度年100万tであるが実際のがわが国の最近の使用量は概略年間80万tないし85万tである。その約70%が鉄鋼業、つぎに9%前後がセメント、ガラス、陶磁器、耐火煉瓦などの窯業向に、4%がそれぞれ化学工業、石炭乾溜工業、機械工業（キューポーラと電気炉が主）でこれらの5つの主要高温工業に対する用途別使用比率は

第1表. 耐火煉瓦の用途別出荷高 (単位 1000 t)

	昭和26	27	28	29	30	31	32	33
鉄鋼工業	586	464	468	426	506	633	670	570
非鉄金属工業	13	13	15	15	16	25	25	18
窯業	87	68	61	66	67	90	96	75
化学・肥料工業	28	20	26	23	32	49	48	25
石炭乾溜工業	18	12	21	15	18	25	34	32
機械工業	21	19	23	18	19	25	30	35
電力	9	8	7	8	4	4	6	5
交通	13	5	4	4	4	6	6	4
その他	75	81	101	46	71	87	87	66
合計	850	689	726	622	737	944	1000	829

(註) 耐火煉瓦協会資料

* 黒崎窯業株式会社, 常務取締役, 理博

ほとんど昔から大きな変化はないが、電力ならびに交通については漸減し昔の半分になった。これは水力発電が増加した上に、ボイラーの効率が高くなり耐火煉瓦の使用量が激減したことと交通においては電化、ディゼル化がしだいに進展し蒸気機関車が漸減している事実を示しているものと考えられる。

用途別に見ると大して変化はないが品種別に見るとかなり大きな変化が見られる。わが国の耐火煉瓦の品種別生産高を示すと第2, 3表の通りである。

この表を見ると粘土質、高アルミナ質のいわゆる、シリカ・アルミナ系のもは全体の67~74%で大した変化はないが珪石について見ると数値では余りはつきりしないかも知れないが全耐火煉瓦に対する比率を見ると昭和25~27年の3カ年は29~27%であるが昭和28年には21%、さらに昭和29~32年には16%前後となり昨33年度は11%と激減しているが、これに対して、クロム、クロ・マグ、マグ・クロ、マグネシア、フォルステライトの塩基性耐火煉瓦と呼ばれる一群が増加して来た。すなわ

ち昭和25, 26年の5%弱から27年には6.6%さらに昭和28年, 29年, 30年には8%, 8.4%, 10%弱と増加し昨33年には15%に達するにいたつた。さらに少し詳細にこの5種の塩基性煉瓦の内容について見るとマグネシアならびにフォルステライトは大した変化なく昭和28年頃からクロムが減少しクロ・マグが急激に増加し、さらに昭和32年度からマグ・クロが増加した。昭和25年頃からメタルケースの不焼成クロ・マグ煉瓦の研究製造が開始され、最初平炉の壁に使用され酸素製鋼法の採用とともにしだいに一般に使用されるようになり昭和28年, 29年には平炉においては壁は従来の珪石に代り普及し、この頃には平炉天井にも珪石煉瓦とメタルケースの不焼成クロ・マグ煉瓦とをいわゆるゼブラとして、交互にならべて使用し、あるいは一部熔融の激しい部分にパネルとしてこの2種類の耐火煉瓦を混合使用することに成功し、さらに蓄熱室ならびに格子積の一部にもクロ・マグあるいはマグ・クロを使用する工場も出て来た。昭和32年, 33年度に入り全塩基性天井が広く採

第2表. 耐火煉瓦の品種別生産高

(単位 1000 t)

種 別	年 次	昭和 25	26	27	28	29	30	31	32	33
粘 土 質		365	548	469	460	446	480	604	763	561
高 珪 石		12	19	21	23	25	22	27	38	27
ク ロ ム		164	255	198	149	107	116	134	195	90
ク ロ ・ マグ		24	35	33	21	8	8	10	10	4
マ グ ・ クロ		0.1	3	10	27	39	51	73	87	52
マ グ ネ シ ア				0.3	2	4	6	13	37	58
フォ ル ス テ ラ イ ト		2	4	5	4	2	2	2	5	4
炭 素 耐 火		0.6	0.6	1	1	0.5	0.2	0.4	3	1
炭 素 耐 火				0.04	0.2	0.2	2.1	3.3	6.4	5.4
炭 素 耐 火					0.3	0.2	2	4	9	5
炭 素 耐 火						0.3	0.9	0.6	2	5
炭 素 耐 火						0.3	0.4	1.2	1.2	2
合 計		568	865	737	687	633	690	873	1157	812

(註) 耐火煉瓦協会資料

第3表. 耐火煉瓦の品種別生産比率

(%)

種 別	年 次	昭和 25	26	27	28	29	30	31	32	33
粘 土 質		64.3	63.5	63.6	66.9	70.4	69.5	69.5	66.0	69.1
高 珪 石		2.2	2.2	2.8	3.4	4.0	3.2	3.2	3.3	3.2
ク ロ ム		28.9	29.5	27.0	21.7	16.9	16.8	15.4	16.9	11.1
ク ロ ・ マグ		4.2	4.0	4.5	3.1	1.3	1.2	1.1	0.9	0.5
マ グ ・ クロ		—	0.3	1.3	3.9	3.2	7.4	8.4	7.6	6.4
マ グ ネ シ ア		—	—	—	0.3	0.6	0.9	1.5	3.2	7.1
フォ ル ス テ ラ イ ト		0.4	0.5	0.7	0.6	0.3	0.3	0.2	0.4	0.5
炭 素 耐 火		—	—	0.1	0.1	—	—	—	0.3	0.1
炭 素 耐 火		—	—	—	—	0.2	0.3	0.3	0.5	0.6
炭 素 耐 火		—	—	—	—	—	0.3	0.5	0.8	0.6
炭 素 耐 火		—	—	—	—	—	0.1	—	0.2	0.6
炭 素 耐 火		—	—	—	—	—	—	—	0.2	0.6
合 計		100	100	100	100	100	100	100	100	100

(註) 耐火煉瓦協会資料

用され、クロ・マグからマグ・クロに移行するものも多くなつて来た。平炉の他に電気炉炉壁、あるいはセメント回転炉の大形化ならびに連続長時間運転のために焼点付近にマグ・クロが使用されるようになり、また硝子槽窯の蓄熱室の格子積にマグ・クロあるいはフォルステライトを使用する所もできて最近の塩基性煉瓦の発展は欧米に比較して遙かに急速である。米国の状況を比較して見ると第4表の通りである。

第4表. 米国における品種別年産の変化

年次	1947 (昭22)		1956 (昭31)	
	年産 (1000 t)	(%)	年産 (1000 t)	(%)
粘土質 高アルミ 珪石	3,354	65.0	2,923	64.0
クロムおよび クロ・マグ	174	3.4	296	6.5
マグネシアおよび マグ・クロ	101	2.0	223	4.9
炭素および 炭化珪素	12		29	0.6
計	5,161	100.0	4,599	100.0
プラスチック キャストブル	129	2.5	310	6.7
	44	0.9	92	2.0

その反対に珪石の減少はいちじるしく、珪石は70%が製鋼炉用30%がコークス炉用とされていた従来の根本通念は最近2, 3年間に完全に改められ今日ではコークス炉用がおもな使用場所となつた。

その他統計的に見ていちじるしく増えたものはドロマイトで、これは上吹純酸素転炉製鋼の発展により2, 3年前からクローズアップしたもので各社の転炉の増設計

画の進展とともにさらに大きく上昇し、2, 3年後には年間3万tにはなると思われる。

つぎに最近発展したのは、黒鉛、炭素、ならびに炭化珪素系の耐火物でカーボン煉瓦は高炉用として、黒鉛はストッパー・ヘッド用として年年需要が増加して来た。炭化珪素煉瓦は亜鉛精錬あるいは陶磁器焼成などの窯道具やマッフル炉用として数年前までほとんど主要なものは輸入されていたがわが国での製造体制が整い年とともに生産が増加して来た。

いずれの工業においても設備の合理化により炉の生産性が向上した上に耐火物自体も急速に発達したので耐火物使用の原単位は激減して来た。その例を最も使用量の大きい製鉄鋼業ならびに2位にあるセメント工業について調べて見ると第5表の通り非常に低下している。

つぎにわが国の耐火物工業の技術水準を示すものとして耐火物の製品としての輸出と輸入の状況を示すと第6, 7表の通りである。

輸入の中で昭和26~29年は高炉用煉瓦の輸入が数量的に大きかつたが、昭和30年頃から米国からプリント・クレーを輸入して国内で製造するようになり今日では数値から見ると国産品の方が良くなり、日本産粘土の混合使用にも成功している。均熱炉の特殊なレキュペレータ用管状煉瓦なども最初は全て輸入されたが今では国産で充分となつた。現在製鋼関係で輸入されているのは連続鑄造用のジルコニア・ノズルのような特殊なものかあるいは最近開始された上吹純酸素転炉用、真空溶解真空鑄造用など技術導入直後で、それに使用する耐火物の研究が未完成なものが主であるが、ただ一つ私どもも耐火物製造技術者として誠に残念なことは大型平炉用とい

第5表. 耐火煉瓦使用原単位

	鉄		鋼		セメント	
	鋼塊生産量 (A) (1000 t)	鉄鋼部門向 (B) 耐火煉瓦 (1000 t)	原単位 B/A (kg/t)	セメント生産量 (C) (1000 t)	セメント工 (D) 業向耐火煉瓦 (1000 t)	原単位 D/C (kg/t)
昭和21年	648	47	73	1,051	7	6.7
22	1,102	114	104	1,288	9	7.0
23	2,093	207	99	2,141	13	6.1
24	3,479	385	111	3,474	19	5.5
25	5,298	461	87	4,992	25	5.0
26	6,782	586	86	6,808	23	3.3
27	6,912	464	67	7,103	23	3.2
28	8,033	467	58	9,377	22	2.3
29	7,754	388	50	8,383	17	2.0
30	7,875	506	64	11,020	21	1.9
31	11,678	633	54	12,500	23	1.8
32	12,306	700	57	15,230	24	1.6
33	11,768	570	48			

(註) 耐火煉瓦協会資料

第6表. 輸入および輸出 (t)

	輸 入	輸 出
昭和25年	3,187	(暦年) 1,289
26	12,491	(%) 1,537
27	4,453	(%) 1,603
28	5,981	3,460
29	4,985	2,723
30	933	4,097
31	3,470	4,550
32	1,994	6,237
33	2,300	5,668

(註) 耐火煉瓦協会資料

第7表. 昭和33年度輸出入実績

輸出相手国	数 量 (t)	金 額 (F.O.B)
フィリッピン	2,167	73,515千円
インド	1,442	30,143
台湾	549	24,659
インドネシア	455	24,274
香港	320	9,677
沖縄	213	4,101
マレー	130	4,178
タイ	77	2,614
韓国	35	1,096
アルゼンチン	33	3,835
シンガポール	33	490
イラン	10	462
その他	20	2,666
合 計	5,668	191,857

輸入相手国	数 量 (t)	金 額 (C.I.F)
米 国	1,155	242,076千円
西 ド イ ツ	644	28,432
オーストリア	270	19,293
ユーゴスラビア	205	8,435
イギリス	18	766
ウルグアイ	10	1,083
ア レ ー	—	127
合 計	2,302	300,212

(註) 耐火煉瓦協会資料

つても米ソに比較すれば遙かに小さい 70~100 t 程度の取鍋に使用するストッパー・ヘッド、ノズルあるいはスリーブなどを 10 年近く継続輸入せねばならぬことである。この点については耐火物技術陣の総力をあげて努力しているが、試験的には優劣ないものもあるが大量生産となると未だ米国のヴェスピアス社やスワンクス社のもののように安心して使用できるほど信頼できない。平炉の大容量化が急速に実現されている現状に鑑み、一日も早くこの完成が要望されている。鉄鋼部門以外では硝子工業用のアルミナ系あるいはジルコン系の電鍍耐火物、非鉄金属工業用の高周波炉などの耐火物、亜鉛精錬あるいは陶磁器焼成用の炭化珪素系耐火物、ボイラー用石油化学用などのキャストブル、プラスチックあるいはコー

チング耐火物ならびに断熱耐火物など新しい機械装置とともに輸入されたものが多く、米国、西独からの輸入が多い。

これに対して輸出はアジア向の小規模な製鉄鋼工業用セメント回転炉用ならびにボイラー用が主である。輸入は特殊な高級品で金額も高いものが多いが輸出は相手国が工業的に後進国とはいえ、低級な安価な物が多く、トン数では輸入の2倍でありながら金額では逆に輸入の2/3 というのは誠に情けないしである。

III. 原 料

全ての製造工業において原料の問題を離れて技術、品質の問題を考えることはできないが、特に耐火物においては原料問題は重要である。最近従来行なわれていた天然産のものをそのまま使用する方法から、原料の予備処理、あるいはさらに進んで人工的に合成した原料を使用する傾向が強くなつて来たので、原料についての最近の状況を少し述べることにする。

珪石原料: 長い間わが国では珪石煉瓦の原料として赤白珪石といふものが貴重な存在として認められていた。すなわち赤白珪石は珪材珪石として日本独特の含鉄珪石で酸化鉄を 2% 前後含有し、これが石英のトリジマイト化に有効でかつ熔融した場合粘りを与えるので平炉天井に使用した際熔け始めの微候が見えてから流下するまでの期間が長いので良いといわれて常用されて来たが、計器操作が強化され天井の熔融状況を観察しながら温度を調節したいわゆる“カン”の経験作業がなくなり、赤白珪石の特長発揮の場も失われ重油への転換、酸素の使用とともに少しでも耐火度の高いことが要求され、高温で液相の可及的少ないことが重要視されるようになり、アルミナやアルカリの含有量が液相の生成に関係あることから、従来平炉天井用珪石煉瓦ではシリカ94%、酸化鉄 2%、石灰 2%、その他 2%とが常識であつたが、今では平炉天井用にはアルミナとアルカリの含量を 0.7% 以下に押しシリカ 96%、酸化鉄 1.5%、以下、石灰 1.8%程度のスーパー・デューティー級のものが賞用されるようになり、酸化鉄の量よりもアルミナ、アルカリの量で原料の適否が判定され、水洗手撰によつて付着する不純物(主として泥土)あるいは雲母や緑泥石の部分除去する。珪石煉瓦の今一つの大きな使用面であるコークス炉用珪石煉瓦の原料としても赤白珪石の酸化鉄は石英の転移を促進し、かつ石灰と作用して珪石煉瓦の結合材いわゆるマトリックスの形成に重要な関係をもつと考えられ酸化鉄のむしろ多いものが使用されていたが、それに必要かつ充

分な程度に止め、従来のように過剰な鉄分は有害無益という考えが多くなり、結晶が微細でかつ僅少なアルカリを含む珪石がトリヂマイト化に良いとされるようになり長い間定説ようになっていた赤白珪石万能の考え方から製鋼炉用とコークス炉用と珪石煉瓦の二大用途によってそれぞれの適材を選ぶという考え方に変つて来た。

粘土質原料：粘土質原料について特筆すべきことは最近 10 年間に粘土礦物の研究が世界的に非常に進歩したことである。元来粘土は窯業の基本的原料で大昔から使用しながら化学成分、礦物組成、成因産状など非常に広範囲かつ複雑なために科学的研究が遅れていたが礦物学者、土壌学者、窯業技術者などが協力して研究を行なうようになった。一方 X 線や電子顕微鏡などの発達で微細部分の解明が容易となり、従来単に産状や外観などで分類されていたものが科学的に分類されるようになって来た。

今日わが国では年間高アルミナ質耐火物を含めて 65 万 t 位の粘土原料（シリカ・アルミナ系原料という方が正しいかも知れない）が使用され、その内で 5 万 t が海外からの輸入で高耐火度（SK 34 以上）のものが多く、中共の北支産の礬土頁岩 2 万 5 千 t、南米または南方のボーキサイト 1 万 t、南阿または印度のカイヤナイトならびにシリマナイト系原料 4 千 t、米国のフリント・クレール類 6 千 t、韓国から蠟石原料 5 千 t、国産原料としては岩手粘土、木節粘土など耐火粘土が 30 万 t、ボタ類 15 万 t、蠟石 15 万 t 位の割合で使用されていると思われる。ここで問題となるのは SK 35 以上の耐火度の高いものはほとんど輸入であり、国産粘土原料の 50% が SK 30 以下、SK 31、32 のものが 30%、SK 33 のものが 15%、SK 34 以上のものは僅か 5% 程度である。昨年 5 月中共との経済断交以来昭和 5、6 年以来使用して来た礬土頁岩の入荷が中止したことは高耐火度の耐火物製作におよぼす影響は大きく、昨秋来南阿、米国、チェッコなどの粘土を代りに輸入しているが、恒久的なものでないので最近各種の炉の作業温度が高まり SK 34～35 級の粘土煉瓦の需要が増加の傾向にあるので早急に北支粘土に代る原料を確保する必要がある。

粘土質原料の約 1/4 を占める蠟石は元来、わが国独特ともいべき耐火原料で明治初年に三石地方の石筆の屑を硝子坩堝に使用して優秀な成績をあげたことから耐火煉瓦の原料として使用されるようになったが、三石地方のものは蠟感の強い純白な石で主としてパイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) からなり、カオリナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を主成分とする一般の粘土よりも焼成乾燥収縮が少なく珪酸質であるので使用中の容積変化も少

なく軟化点も割合に高い上に滑りが良いので成形も容易で、しかも焼粉にせず全部生のままで使用できるので、造塊用耐火物として昔から重宝がられ蠟石煉瓦としてわが国では発達して来た。しかし需要が増加しだいに良質の純パイロフィライトの原料は少なくなり、カオリナイトと石英との混合した珪酸質のものや充分蠟石化せず母岩の組成が一部残っているものなどがしだいに多くなり、蠟石煉瓦といえれば低級な粘土質煉瓦と考えられるようになった。しかし戦後米国の鍋煉瓦などを研究した結果耐火度は SK 26～28 程度でも気孔率の低い焼締りが良好で高珪酸質のブローチング性のものが良いということから、蠟石質原料も再検討が行なわれセリサイト、ズニナイトなど特殊成分を含むものを使用したり、あるいは昔から行なわれていたことではあるがカオリナイト質のものは他の粘土の場合と同様一度焼成してシャモットにして鉄分の含有を少なくするために使用するなど新しい見地から再認識されるようになった。

つぎにわが国の粘土質耐火物の原料の 1/4 を占める“ボタ・シャモット”についても誠に憂慮すべき状況になっている。それはボタ・シャモットは含炭頁岩で石炭採掘にともなつて発生するもののうち耐火度の高いものを野焼または堅窯で焼成したもので、筑豊炭田南部の炭坑に多く SK 32～34 程度の耐火原料としては一番経済的なものとして九州中国はもちろん関東地区までも使用されているが、最近の石炭業界の不振で中小企業の炭坑が一番打撃を受け閉山するものが多く原料ボタが減少していることである。元来大企業の炭鉱で中央選炭場などのあるところでは採炭する炭層も一つの層でなく数層のものが混合しているのでバラツキが多く、原料ボタとして不向で、小炭坑で一つの層を採掘しているものが適当であるが、このような原料ボタの優良な炭坑は規模も小さく低品位炭で能率の悪いものが多いので今や整備の対象となりつぎつぎと廃山するものが出てボタ源は減少の一途にあり、将来は石炭採掘の副産物でなく炭層頁岩（ボタ）を目的として採掘することさえも考えざるを得ない時代となつて来た。前述の蠟石原料といいボタといい経済的な耐火原料が減少したことは耐火物業界にとつては重大問題である。

粘土質原料の大部分は国内産で賄われているが SK 34 以上の原料は種類も少なく鉱体がきわめて小さい上に品質も不均一で多くを依存できないので 10% 近くは輸入せざるを得ない。最近 3 カ年の輸入状況は第 8 表の通りである。

熔鋸炉用煉瓦原料としては米国のフリント・クレール

第 8 表. 粘土質耐火原料輸入量 (単位 t)

	昭和31年	昭和32年	昭和33年
中共礬土頁岩	14,501	23,033	4,250
〃 復州粘土	11,300	8,800	3,000
〃 博山粘土	14,520	17,265	2,240
米国ケンタッキー産粘土	6,374	8,250	1,388
〃 ミズリー産粘土	790	—	777
〃 カルフォルニア産粘土	—	—	4,566
南阿産粘土	623	—	3,521
西独産シヤモット	—	—	50
南米ギヤナ・ホワイト・ ボーキサイト	—	3,500	5,300
印度カイヤナイト	977	—	1,105
〃 シリマナイト	1,035	1,170	890
南阿カイヤナイト	200	400	650
〃 シリマナイト	5,711	10,521	6,887
〃 アンダルサイト	—	—	100

(註) 耐火煉瓦協会資料

輸入して製造されているが最近カルフォルニア産のアイオン粘土を熔鉱炉用煉瓦に使用する工場も出て来た。一般に耐火度の高いものの原料としては昭和7,8年頃からほとんど北支満洲の粘土を使用して来たが、昨年5月中共との通商が停止されたので米国,南阿,あるいは遠く欧州からも輸入しているがいずれもスポット的なもので産状,性状も不明なもので永続性も判明せず製造上技術的にも安定性を欠いている。最近いろいろの炉の作業温度が高くなるとともにSK34,35級の粘土煉瓦使用が増加の傾向にあるのでシリマナイト系の原料あるいはフリント・クレーのごとき特殊のものは別として早急に原料問題を解決することが肝要である。

これを解決するには使用者側の理解特に耐火度万能の考え方の是正と,製造者側の未利用原料の積極的使用の研究以外に方法はない。資源豊富と考えられる米国においてもカルフォルニアにおいてはSK34級の原料はミズリー,ケンタッキーからもつて来ていたが今日では硝子工業とタイ・アップして珪砂混りの粘土を水籤して珪砂,雲母,酸化鉄などの不純物を除去し,これを回転炉で焼成してシヤモットにして品質一定のものとして耐火物の主要原料としているし,わが国でも最近大村白土を精製窯で焼成してSK34-35の品位一定のシヤモットの工業的生産が開始されたが,このような方法で原土中の不純物を除き品質を均一にし,焼成してシヤモットにして使用すればわが国には火山あるいは温泉作用などでできた品質不定,収縮が大きくて使用不能とされている原料は少なくないので原料の予備処理を研究することが現下の重要研究課題の一つである。

塩基性耐火物の原料について考えるとドロマイトは現在程度の消費では国内資源で充分であるが,クロム鉄鉍

については炉材用としては鳥取,岡山県境に産出し年間2~3万tの産出があり,残りはフィリピンのマシンロックのものが輸入されている。昭和31年度55,477t,昭和32年度は46,444t,昭和33年度26,520t輸入されている。国内資源は一時非常に悲感的であつたが最近積極的に採鉱が行なわれ次第に深部開発が進みつつある。

マグネシア・クリンカーについては昔から中共大石橋産のものに主として依存して来たが,一方品質の点から海水マグの使用がしだいに増加して来た。

第 9 表 マグネシア・クリンカーの輸入

(単位 t)

産 地	原 料	昭31年	昭32年	昭33年
中共大石橋産	マグネサイト	16,607	17,693	—
北米ネバタ州産	〃	2,938	8,838	13,752
オーストリー産	〃	2,200	9,600	9,150
チェッコ産	〃	—	—	400
北米カイザー 〃 ウェストバコ	海 水	1,550	13,200	15,850
	〃	—	—	1,500
合 計		23,296	49,331	40,652

(註) 耐火煉瓦協会資料

海水マグの発達は最近の耐火物技術発展上の一大革命ともいえる。海水マグは最初は天然産のマグネサイト礦床がオーストリー,チェッコ,ユーゴスラビアなど優良な耐火物原料となるものは欧州中部にのみ産出したために塩基性平炉の炉床用マグネシア・クリンカーを第一次大戦当時ドイツ側に押えられたために非常に困った英国で研究されさらに第二次大戦においては航空機材料,焼夷弾用などの金属マグネシアの需要が激増し耐火物用とともに英米で工業化され,最初は天然産マグネサイトを焙焼したクリンカーの代りとして考えられていたが,最近ではMgOの含有量を高め不純物を人工的に調整して天然産より遙かに性能のよいクリンカーを生産し,塩基性耐火物の品質向上の基礎をなすにいたつた。英国では1937年研究を開始1939年に年産4,000tの工場が完成したが1946年に大量生産を開始,さらに1958年5月には年産15万tの大工場が完成しオーストリーなどの国外輸入を完全にとどめたのみでなく,価格も輸入品の70%程度で今日では逆に欧州大陸や米国に輸出している。米国でも1938年にパイロット・プラントが完成し1950年頃は耐火物用として月産2500~3000tの工場が四カ所で年産11~14万tの生産をし耐火物用クリンカーの30%を賄っていたが,しだいに設備を拡大し塩基性煉瓦の

急速な需要増にともない海水マグ（正しくは海水のみでなく石油礦床にともなう塩水も含む）の生産工場がこの1, 2年の内に急激に増え、使用割合も60%になり今年中には年産60~70万tの能力となる。わが国でも宇部化学においては早くから生産を開始し昨年頃から耐火物用の優良なものができるようになり増産体制に入り、新日本化学も新らしく工場を建設し将来大いに期待できるようになった。

先きに述べたように海水マグは最初天然産のもの代用品としてMgO 85%程度から出発し、しだいにCaOを少なくし酸化鉄を添加してペリクレス化を強めていたがMgOを90%, 92%と高めた優秀なクリンカーが製造されるようになり、従来の天然産のものよりも遙かに対蝕性、対スポール性、ならびに荷重軟化点などにおいて優秀なものとなり、今日ではMgO 84~85%程度のものは補修用、MgO 88~89%は製鋼用、MgO 92~93%のものがペリクレス級と呼ばれ耐火物の原料用と考えられるようになって来た。さらに米国では95~97% MgOのものが工業的に使用される段階となって来た。天然産の最優秀品とされマгнеシア・クリンカーの本場といわれて来たオーストリーでさえ人工品に対抗するため、マグネサイトを微粉碎して重液選礦によってCaOならびにSiO₂を低くすることが研究され、すでに今年春からチロルに月産1万tの新工場が建設され生産を開始した。

海水マグは回転炉で焼成されるために球状でしかも径も10mm程度のものが多いので粉碎や粒度調整が困難でかつ焼結が困難であるなど煉瓦製造技術の上からは未完成の点が多い。その上に酸化鉄でペリクレス化をはかるものと珪酸によるものと2つの系統があり今後の研究がさらに望まれる。

かぎられた紙数であるから主要原料に止めるが、耐火物の原料は一昔前のように主要成分の多少を論じて満足するのではなく、今日ではいかにして僅少な不害不純物を少なくするかということに最大の努力が払れるようになり特に特殊耐火物においてこの傾向は強く、天然産原料をそのまま使用するという考え方から、予備処理あるいは人工的合成によつて一定品位のものにして使用するようになり、今後は原料処理の技術向上が重要課題となっている。

IV. 製造設備

最近わが国の耐火物工業界における製造設備の大きな変化は混練機、高圧成形機ならびにトンネル窯の普及である。緻密で形状寸法の正確な煉瓦を作るために粒度調整を完全に行ない、従来せいぜい300kg/cm²程度の圧力で成形されていたのが今日では800~1000tの油圧プレスで800~1000kg/cm²の圧力で成形されるようになり、粉碎混練成形設備など一新された感がある。乾式高圧成形の発達とともにライナーの材質、成形速度の調整、脱気によるラミネーション防止など新しい問題が多いがこの4, 5年の間にこの方面の技術は非常に進歩した。耐火煉瓦の焼成は石炭からしだいに重油に移り、最近では単独窯から熱効率の良いトンネル窯へ移る工場が多く、焼成効果が均一となり耐火物の品質向上に役立つている。

V. 高炉用耐火物

昭和10年頃は高炉の炉底煉瓦が耐火煉瓦製造技術者の最も苦心するものの一つであったがカーボン煉瓦の採用によつて高炉においてはシャフト上部の炉壁煉瓦のCOガスによる崩壊防止が耐火煉瓦製造上一番問題にな

第10表. マグネシア・クリンカーの化学成分

		MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
マグネサイト	中共大石橋	90.37	1.44	1.42	4.89	1.88
	米 Standard Mg 社 普通品	84.75	5.06	4.37	4.81	1.01
	〃 MgO 90	90.27	3.94	1.04	3.83	0.92
	塊 Austro American 社 普通品	86.87	2.97	4.22	4.26	1.68
	〃 重液選鉱品	90.08	1.81	4.13	2.82	1.16
海水マグ	日 宇部化学 普通品	86.41	4.75	5.09	2.84	0.91
	〃 ペリクレス	92.40	2.36	0.36	4.22	0.66
	日 旭化成(新日本化学) ペリクレス	92.84	1.81	0.34	3.04	1.93
	米 Porter 社 ペリクレス	92.63	3.10	0.45	2.78	1.04
	米 Westvaco 社 ペリクレス	91.95	1.65	0.28	5.78	0.34
	米 British Periclase 社 Britmag	92.30	2.85	2.02	1.78	1.05
	米 Kaiser 社 普通品	86.01	1.72	4.92	4.73	2.62
	〃 ペリクレス	92.35	1.70	0.50	5.00	0.45
	〃 グリン・ペリクレス	96.98	0.30	0.23	1.33	0.90

つてきた。酸化鉄の量とその結合状態が問題にされ焼成温度を SK20 以上にして珪酸塩とすれば良いという説と、余り高い温度で焼成するとスポールし易くなりそのための障害の方が大きいとする説もあつて、この点は未解決である。酸化鉄の少ないことは望ましいが Fe_2O_3 として 2% 以下にすることは容易でないし、特に米国式に生のフリント・クレイを使用する場合は現在の技術では除鉄することは困難である。酸化鉄が粘土煉瓦で 3% を超えるといろいろな点で急に性能が低下するとドイツなどではいわれているが、一方 SK34~33 以上の粘土で焼締りなどの点を考えると 1.5% 以下を補償することは現在の技術、原料状態ではほとんど不可能に近い。粘土原料における除鉄が今後技術的問題の一つとなつていく。

高炉の容量が大きくなり出鉄能率が高められるとともに熱風炉の効率を高め送風温度も 700°C から次第に高まり 1000°C を考慮される時代となつた。最近の特長の一つは熱風炉の格子積煉瓦が昔の板状のものから、複雑な異型煉瓦となり温度が高まるにつれて炉体のドーム部分、燃焼室部分、蓄熱煉瓦上部いずれも耐火度の高いものが要求され特に最近熱風炉内の空気の流動が研究され蓄熱煉瓦各部分を均等に空気を流通させる点からドームの形状について注意が払われるようになり、一昔前の熱風炉煉瓦は高炉煉瓦に較べれば大した心配はないとされた時代と違つて今ではむしろ高炉煉瓦よりもむつかしくなつて来た。つぎに高炉に関する耐火物で現在案外等閑視されているが問題になり始めたのは出鉄口の充填材である。炉の容量が大きくなり、生産性をあげるために出鉄回数を増す傾向にあるので充填容易で硬化が早く、しかも侵蝕に強くかつ開口が容易であるといふ種々矛盾した条件が要求されるので今後研究すべき点が多い。

VI. 平炉用耐火物

前に最近の塩基性耐火物の発展について述べたが特に平炉の天井においては最近 2, 3 年の間に様相一変した。平炉の天井を全部塩基性煉瓦で構築することは 1930 年代にドイツで始められ、オーストリーの Radentein にある Austro American Magnesite Co. でクロム鉍とマグネシアとの混合系耐火物の優良品が製作されるようになり、クロ・マグ焼成品 Radex E が天井用として優良な成績を納めて以来欧州では天井にはクロ・マグの焼成品が今日でも主として使用されている。歴史は古いがそれほど塩基性天井は一般的でなく 20~30% 程度で同一工場で珪石天井と珪石天井の炉が使用され鋼種や生産量

によつて使用が決定される。寿命は長く 900~1000 回のもが多いが経済的には金物などを考慮に入れると珪石の方が有利というのがドイツや英国の考え方のように思われる。欧州でもソ連は全く事情が異なり全塩基性炉が非常に発達しているようで材質的にもマグ・クロである点も変つている。ソ連では生産性が特に重要視されて全塩基性天井の採用が一般化したと思われるが寿命も長く容量 250 t 程度の平炉で 650~700 回、450 t 平炉で 420~450 回と発表されている。欧州で Radex の完成が焼成塩基性耐火物の平炉天井への使用への発展をもたらしたのに対して、米国ではほとんど同時代に現れた Heuer 博士の Ritex が不焼成塩基性耐火物の使用に革命的進歩をもたらした。すなわち化学的結合剤を使用し高度の粒度調整を行ない成形圧を高くして成形後焼成工程を経ずして使用し、さらに進んで同時成形によるメタル・ケース煉瓦の使用によつて、塩基性煉瓦を使用する際鉄板を一つ一つ目地に挿入して築炉する不便を解消し、ケースの改善工夫によつて吊構造を簡単にして塩基性煉瓦の使用範囲を拡大するなど、つぎつぎと重要な発明改良を行ない製造者側にも使用者側にも大きな刺戟を与えた。米国では今日欧州と違い平炉にはクロ・マグの不焼成メタル・ケースが圧倒的が多い。欧州では大天井を塩基性、小天井は珪石、あるいは天井の一部のみを塩基性にするというような発展過程を経て全塩基性天井に進んできたが、米国では珪石の列とクロ・マグの列とを交互に使用するゼブラ(縞馬)天井(ドイツでは黒白天井と呼ぶ人もいる)あるいは裏壁側、前壁側などの侵蝕の激しい部分の数平方メートルを塩基性にするパネル天井という過程の後に全塩基性天井になつて来たが面白いことにドイツなどではゼブラは余り成功していないようである。米国でも最近急に全塩基性天井が多くなり昭和 32 年上半年には 671 基の平炉の中 20 基が全塩基性天井であつたが下期には 70 基に増加しさらに増加の傾向にあるという。

わが国では昭和 24 年鉄鋼技術の視察団の帰国報告以来不焼成塩基性煉瓦が注目され、品川白煉瓦社の Ritex の技術導入は耐火物工業界を刺戟し塩基性耐火物の研究が盛んになり、使用者側においても酸素製鋼が盛んになり平炉への塩基性煉瓦の使用が急激に増加した。昭和 30 年頃には前壁後壁はもちろん突き当り壁から上昇道の下部まで塩基性煉瓦を使用することが普通となり珪石の使用はむしろ珍しくなつた。天井については米国と同じくゼブラ、パネルと進んで来たが酸素の使用が盛んになるにつれて全塩基性天井が試験され急速に増加し、その使用割合は欧米を遙かに越して昭和 33 年 4 月に全国で 26

基全塩基性炉が稼働していたが昭和34年4月には70基近く、珪石天井の炉の方が少なくなり容量の大きい平炉は全塩基性が多いので生産量から見ると平炉鋼の7, 8割が全塩基性平炉で生産されている現状である。材質的にも最初はクロ・マグが多かったが酸素の使用が多い場合はマグ・クロの方が壁でも天井でも成績が良いのでしだいにマグ・クロが増加している。全塩基性天井の成功については材質とともに築炉方法が非常に重要で現在金物を使用して吊ることによつて煉瓦間にできるだけ不均一な荷重がかからぬようにし膨脹代を大きくとり、金物で押えることによつて天井の形の崩れることを防ぐことが必要であるとして一応技術的にある段階に到達しているが、酸素の使用が多いとか製鋼法が違うとかいろいろ意見もあるが、寿命は400~500回が良い所で炉の容量などから考えるとソ連などにまだ劣っている。今後の問題として材質の問題はもちろんであるが単にクロム鉍とマグネシア・クリンカーの質、量の問題のみでなく焼成品か不焼成品かの問題を使用場所、使用条件から再検討の必要があり、煉瓦の大きさ、メタル・ケースの鉄板と目地鉄板と量や厚さ、さらに吊、押えの方法金物との関係、現在の平炉天井が曲率、煉瓦割などほとんど珪石天井の場合のままである点など構築関係からも研究する必要がある。吊構造を完全にして煉瓦に横圧を加えないような天井の構造で相当寿命を延している例もある。

蓄熱室については格子積煉瓦の材質について昔の珪石煉瓦が全盛であつた時代から一時粘土煉瓦、塩基性煉瓦あるいはこれらの3種の煉瓦の組合せなど広範囲の研究時代があつたが今日では粘土煉瓦が最も多く、上部珪石下部粘土、上部塩基性下部珪石、の順となり中には上部が粘土下部珪石というものもある。煉瓦の形状も単純な短形以外のものが一時いろいろ試験もされたがほとんど実用化されていない。

蓄熱室の耐火物としてはファンテールが塩基性になる傾向が強く、蓄熱天井は粘土質のフラットな吊天井に変わるなど今後の研究問題として平炉の下部構造が論議されるようになり耐火物へもいろいろの要求が起つている。

VII. 造塊用耐火物

戦後米国の取鍋煉瓦ストッパー・ノズル・スリーブなどが研究され高珪酸質で耐火度は低いが、低気孔率で使用の際表面に近い所は膨れるブロンチング性でその層は磁化して保護層を造ることが明らかにされて以来、鍋、ノズル、スリーブにおいても従来の蠟石質やシャモット質のものにこの傾向をもたせたものや高珪酸質のものが相当

発達して来た。一方では容量の増大にともない高アルミナ質の要望もしだいに高まつて来た。今のところいずれが経済的に有利であるか確定的なことはいえない。しかし高珪酸質か高アルミナ質かいずれかへ向う傾向は強くなつて来た。

特殊鋼用として侵蝕の点からスピネル質、ジルコニア質、SiC質、黒鉛質、マグネシアあるいはドロマイトなども実用研究の段階となつて来た。

ストッパーにおいてはしだいに黒鉛質のものが一般化している。しかし造塊用耐火物についてはやや欧米に技術的に劣る点もあることはわれわれ製造技術者も認めざるを得ない。一日も早く大型平炉用のストッパー、ノズル、スリーブの輸入をせよと安心して使用できる耐火物を完成したいと努力している。特にストッパー、ノズル、ボトム・スリーブ3者の関係が重要で相対的研究発展が重要である。

VIII. 上吹転炉用耐火物

純酸素使用による上吹転炉製鋼は2年位のうちにわが国でも成功しさらに急速増加の傾向であるが、この炉材についてはわが国独自のものが発達しつつあることは製造側技術者としていささか喜ばしいことである。欧米では焼成マグネシア煉瓦とタール・ドロマイトが使用されているが、わが国では安定化したドロマイト・クリンカーを原料とし、これを粉碎混練して成形焼成した焼成ドロマイト煉瓦一般にダブルバーンのドロマイト煉瓦といわれているものが使用され好成績をあげている。この種のドロマイト煉瓦は電気炉などの炉壁などには欧州で使用されているが転炉用としては使用されていない。またタール・ドロマイト煉瓦も普通タールの吸収の良いクリンカーを使用するため比較的軟い粒のものが多く使用され安定化ドロマイトは使用されないが、わが国の高湿気候に対処しかつ高圧成形によつて緻密な煉瓦を作るために特に粒の硬い半安定の合成ドロマイト・クリンカーを使用するタール・ドロマイト煉瓦も好成績をおさめている。転炉耐火物は底吹は相当長い歴史をもっているが上吹純酸素転炉は歴史も浅く未だ発展の途上にあり、さらに今後新しい方法として登場しているカルド法、ローター法もこれに似た炉材の使用条件にあるので今後さらに多くの研究が必要である。転炉用耐火物としてわが国独特のものが成功していることは誠に喜ばしいことであるが世界的に上吹転炉の流行時代で各国の炉材の成績も年々向上し研究も盛んであるので一層の努力を要する。特にドロマイト原石の研究、ドロマイト・クリンカーの基礎

的研究, タール・ドロマイトのタールの問題などドロマイト煉瓦についてはやつと研究が開始された程度で今後の研究発展が期待される。

転炉用耐火物ではないが転炉製鋼法の発達にもなつて問題となつて来たのは混鉄炉用耐火物と取鍋煉瓦の問題である。転炉作業には混鉄炉が不可欠な付帯設備であり、高炉の容量が大きくなるとともに混鉄炉の容量も大きくなり使用条件も平炉作業の場合とは比較にならぬほど激しくかつ長期間の連続使用が重要なので耐火物の選択も慎重となつて来た。傾向としては上部天井部は高アルミナ質煉瓦に下部特にスラグ・ライン付近は高温で焼成したマグネシア煉瓦が使用されるようになったが、損傷原因はまだ十分に究明されていないので今後の研究にまっほかはない。転炉製鋼では出鋼時間が短いので1日に30回以上の出鋼となるので鍋煉瓦が20~30回程度の寿命では1日に1鍋以上築造せねばならなくなり、鍋の内張耐火物についてはいろいろの研究が行なはれ高アルミナ、スピネル、マグネシア、ドロマイト、カーボンなど試験されているが、いずれも欠点もあるので特に変わったものは未だ一般化していない。ベルギーの南部に産出する天然産の珪酸質赫土で耐火度SK28~30程度のものが“Laterit”という商品名でスタンプして使用され好成績をあげている例もあるが一般には高アルミナ質に向う傾向である。この鍋用耐火物の問題も転炉製鋼が盛んになるにつれて今までより品質向上の要請は高まるものと考えらる。

IX. 断熱耐火物

熱管理の重要性が認識され高熱産業における熱経済の評価が高まり工業窯炉における保温断熱、廃熱回収の問題が強調され最近特に米国の影響を強く受けてこの方面の技術は急速に発展した。耐火物部門においても蓄熱室用耐火物、換熱室用耐火物など熱回収関係ももちろん発達したが、最近特にいちじるしく発達したものは断熱耐火物である。特に米国では断熱効果の高いものが発達し、耐火物の後側に使用するバック・アップタイプのもものが発達し、ドイツでは強度の強いそのまま耐火煉瓦の代に使用できるむしろ軽量耐火物ともいべきものが発達して来た。わが国では従来珪藻土を利用した断熱煉瓦が主であつたが最近断熱耐火物が相当生産されるようになって来た。特に加熱炉、均熱炉、ボイラー、最近の石油精製、石油化学関係の炉などでは広範囲に使用され平炉、混鉄炉などにおいても使用されるようになり最初は相当輸入もされたが最近ほとんど国産で充分となつた。従

来の粘土などに可燃性物質あるいは揮発性物質を混合して気孔を増す方法の断熱耐火物では、強度の点から嵩比重0.4程度のものでが実用的でそれ以下のものは困難であるが、最近わが国でも発泡剤を使用して成形時に多孔性にする新らしい方法による耐火断熱煉瓦の生産が工業化され嵩比重0.4程度の断熱性、機械的強度ともに優秀な製品が出現した。多孔性骨材を使用しコンクリートのように流し込んで使用する断熱キャストブル耐火物も、わが国で充分賄えるようになったのでこの方面の技術の遅れはようやく取り戻した感がある。

X. プラスチック耐火物、キャストブル耐火物、その他

これらの耐火物はラミング・ミックス (ramming mix) あるいはモルタルのような粉末耐火物あるいは粒状耐火物などとともに出荷前に成形の工程を経ず、使用場所で直接築炉に使用されるので一定の形状をもたない耐火物、すなわち不定形耐火物とも呼ばれているものである。プラスチック耐火物は水または結合剤を加えて混練した適度の可塑性をもつ硬泥状の耐火物で、これを使用箇所に槌あるいはランマーなどで打込んで所定の形の壁などに構築するものであり、キャストブル耐火物は耐火性の粉末に耐火性の水硬性セメントを混合した粉状耐火物で使用の際に水を加え、セメントやコンクリートと同様に枠に流し込むとかコテで塗るとかして使用する耐火物とともに近年非常に発展した耐火物の新分野である。元来米国で特に急速の発達をしたものである。特殊な異形煉瓦をわざわざ作成することの不経済性、米国の築炉工の工賃高が特に発達を助長したが、耐火煉瓦はコで使用されることなくいろいろの異つた形状のものを数多く組合せて構築使用するので、常に目地の接着ならびに目地部分が炉構築上の弱点の一つともなるので Monolithic な目地無しの築構は一つの理想とも考えられ研究が進むとともに使用が年ごとに増加している。ボイラーでは炉壁の構造形状が複雑で異型煉瓦の組合せも仲々複雑であつたが、現在ではプラスチックやキャストブルが広範囲に使用されしだいに均熱炉、加熱炉、その他多くの炉に使用されるようになって来た。目地用のモルタルも従来の耐火モルタルとして耐火煉瓦と同材質の原料を粉砕し、適当に粘土を混合して使用した時代は過ぎて、煉瓦を充分接着して全体が単一層となるような材質という考え方が強くなり、取鍋煉瓦の構築に特殊な珪酸質のモルタルを使用して使用時に目地が膨脹するとともに珪酸溶液が溶剤の目地への侵入を防ぐようにする考

え方や、高炉の築造に特に高アルミナ質の膨脹性モルタルを使用して築炉を緻密強固にしたり、水硬性モルタルで接着を良好にするなど従来単に耐火モルタルと呼ばれ余り重要視されていなかったが最近では気硬性、水硬性など接着温度の異なるものや用途によつて粒度もいろいろ変つたものが使用されるようになった。特殊なものとしてはボイラーなどの場合に耐火煉瓦の表面に塗るか噴霧としてかけるなどして、ある温度になると表面を硝子化させてスポーリングや侵蝕に耐えるようにするものも研究され相当使用されている。

わが国の耐火物のうちで欧米に遅れているものの一つは炉床材や高周波炉の内張用などの粒状耐火物である。欧米でもこの種のものでは最初使用者側でマグネシア・クリンカーやドロマイト・クリンカーなどを適当に粉末にして使用していたが、次第に耐火物製造者が焼結効果や充填効果などを研究してラミング・ミックスなどを製造市販するようになった。わが国でも最近製造が開始されたが今後の研究が大いに必要である。

この不定形耐火物については製造することは大して遅れていないが使用技術の研究が非常に遅れているので、今後は製造技術者と使用技術者特に施工技術者との協同研究によつて発展させることが一番肝要なことと思われる。

XI. 結 び

燃料が石炭から重油に移り、さらに酸素の使用が多くなつたのでいずれの炉においても加熱速度が早まり、操業温度を高めることは比較的容易となり平炉技術者の間では1800~1850°Cでの作業が話題となり、一方炉の大容量化、長期間の連続操業が強く要請され耐火物への品質向上は一層強烈になつて来た。さらに特殊鋼や軽量で強度があり耐蝕性も強く高温で耐酸化性を有するなど、高度の性能をもつ新しい金属や合金類の生産も耐火物をネックにしている場合が多く、一般の工業的耐火物においては技術的にある程度世界水準に近い品質、生産状態にあるが、特殊な高級耐火物の分野においては欧米に非常に遅れていて、これが耐火物の研究そのものも遅らせている。

耐火物の研究、発展は耐火物製造者側のみの力では到底果し得ないもので、使用者側の協力と特に弱体なわが国の耐火物工業界の現状からは製鉄鋼業界の強力な支持と育成がない限り技術的問題においても急速な発達は困難である。

最後に耐火物製造技術者の一人として本鉄鋼協会の皆様の耐火物製造者への御協力と御支援とをお願致します。(昭和34年7月寄稿)