ロウ石鉱床に産出する鉱石の耐火 物原料としての検討

Roseki-Minerals as Refractory Materials

福 井 哲* (Satoshi Fukui)

1. ま え が き

ロウ石鉱床から採掘されている鉱石は、耐火物、陶磁器、クレー等の原料として使用され、耐火物関係丈けでも年間約 30 万屯利用されているので陶磁器、クレー関係を含めると年間 40 万屯以上と推定される。従つて日本の窯業関係の原料としては重要なものである。

一般にロウ石鉱床は珪化帯、ロウ石帯、ダイアスポアー帯等に区分して考えられているが、これらの各鉱帯の鉱物組成は鉱山により特有なもので、主としてロウ石の多い部分、 Al_2O_3 の含有の多いもの（ダイアスポアー帯）が利用され他は捨てられている現状である。

実際にロウ石鉱床を調べてみると、珪化帯が非常に大きく、実際に利用されているロウ石帯は極めて小部分で、ダイアスポアー帯などは工業用原料として利用されるものは殆んどないという鉱山が多い。（五島鉱山には多量のダイアスポアーが産出している）。

この莫大な鉱量のある珪化帯がどこまで、利用出来るかが今後の問題で鉱物の未利用資源の活用という観点からもまた鉱山の経営上からも重要な問題と考えられる。

筆者は従来、ロウ石鉱床に産する鉱石について興味をもち特に珪化帯を耐火物原料に利用して来たので、如何なる観点からこれらの鉱石を検討するかについて述べることにする。

2. ロウ石鉱床に産する鉱物について

日本のロウ石鉱床において見られる鉱物は、各鉱山により各特徴がある

* 関東窯業株式会社

が、耐火物原料として利用する立場から鉱物を分類してみると次の如く考えられる。

2-1. Al_2O_3 の含有量の多いもの。

Diaspore ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), Boehmite ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), Corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), Andalusite ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), Gibbsite ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

このうち産出量が多く工業原料として使用されているのはダイアスポアースで他のものは鉱物として存在はするが利用される程の量がない。

2-2. 揮発性物質を含有するもの

Zunyte ($\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_{18}\text{Cl}$), Dumortierite ($8\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_3\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), Topaz [$\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_2$] SO_4 , Tourmaline.

デンキ石の存在は焼成後黒色斑点を作るので好ましくない。(鉄化合物を含有するので……)。ズニイト、デュモルティエライトは共に Al_2O_3 の含有量が多く且つ焼結性がよいので貴重な鉱物である。何れも原石を焼成することによって耐火度が増すものである。ズニイトは一時金倉鉱山より産出し利用された。デュモルティエライトは五島鉱山より月産 10 屯ぐらい産出するので工業的に利用価値がある。

2-3. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のもの

Pyrophyllite ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), Kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Dickite ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Sericite ($\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Montmorillonite ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$), Feldspar ($\text{R}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), Alunite ($\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{O}$), Chlorite (MgO を含む粘土鉱物)

ロウ石はこの鉱床の主要成分である。これ以外のものは小量或は微量存在しこの小量或は微量存在するものが鉱石の利用活用に大きく影響するものである。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のものでは R_2O (K_2O , Na_2O を示す) を含むものがあり、これは焼結材の役目をするので微量存在することは望ましいが存在のしかたが問題である。大きな粒子の形ではなく微粒子で且つ一様に分布していることが望ましい。

ロウ石鉱床で一番問題になるのはセリサイトである。

2-4. Ti , Fe を含むもの

Pyrite (FeS), Hematite (Fe_2O_3), Limonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$), Illmenite ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$).

これらは何れも焼成品に対して着色するか黒色の斑点となるので好ましくない。特にオウテツ鉱，チタンテツ鉱は存在しないことが望ましい。

鉄の含有量は， Fe_2O_3 として 3% 以下が望ましく焼成することによって黒色の斑点を生じない状態となるものは使用可能である。

2-5 セキエイについて

このセキエイが問題で，粒子の大きさ，分布状況，変質の程度等が他の諸鉱物と如何様に存在するかということが利用する立場から問題となってくる。

2-6 耐火物原料としての鉱物について，

耐火物原料として考える場合，必要な条件は鉱石の鉱量の多いこと，鉱石の品質の均一，鉱石の原料として適否ということである。

今これを鉱物的に観ると，セキエイ，パイロフィライト，ダイアスポア等が主要組合鉱物でこれに前記の種々の鉱物が少量或は微量存在しているものである。これらの鉱石が耐火物原料に適するか否かを決定する方法を検討してみることにする。

3. 耐火物原料の検討方法

一般に鉱石が耐火物原料として利用出来るか否かを検討するのに種々な方法が用いられているが，筆者は次の如き方法によっている。

3-1 耐火性

耐火物というからには耐火性が必要で，先づ耐火度を測定する¹⁾。耐火度は SK (Seger Cone) 何番として表わすが一応 SK18, (1500°C) 以上のものは使用が出来るとして限定しておこう。SK18 以下でも特殊の目的に利用出来るものもある。

3-2 焼成試験

次の如き二種類の試料を作る。

a 試料 試料の製作条件として粉末度 2 mm 篩全通，成形圧力 300 kg/cm²，大きさ 50×50φ mm のもの。

b 試料 原石から塊状のまま 40~50 mm 角大のものを切り出したもの。

この a, b 二種類を適当な温度（例えば 1200, 1300, 1400, 1500°C の如くに）に焼成して，その焼結性，膨脹収縮性，色調，亀裂の有無或は黒色の斑点の有無等により判断してレンガに製作したときの状況を検討する。

焼結性は気孔率，吸水率，比重，圧縮強さ等により，膨脹収縮性は％によって表わしている。

一般には a 試料丈けで試験しているが筆者は a, b 二種のものについて試験している。この理由は次の如くである。

耐火物の原料となるには焼成することによって低気孔性（例えば気孔率20％以下）となることが必要条件である。

a, b 二種類の試料を同一条件で焼成した場合に a 試料で低気孔性となるものは勿論利用される可能性があるが，低気孔性とならなくとも b 試料で低気孔性となるものについては粗粒子として利用される可能性がある。

以上のことは特に珪化帯の高珪酸質の鉍石の利用については実験してみる可きことである。

3-3 X線回折及び偏光顕微鏡による検討。

前にのべた如く，ロウ石鉍床に産出する鉍物は主成分としてはセキエイ，パイロフィライト， Al_2O_3 含有量の多いもの等であるから，その他の少量成分の検討はX線によらなければならない。顕微鏡観察では判定出来ないセリサイトとパイロフィライトの区別が必要で，更にカオリナイト，モンモリロナイト，その他の鉍物の確認もしておくことが望ましい。

X線回折による鉍物の検討も必要であるが，それよりも鉍物の組織の検討が更に重要と考える。これには偏光顕微鏡による以外にはない。即ち主要組成鉍物であるセキエイ，パイロフィライト，ダイアスポア等の結晶粒子の大きさ，分布状況，変質の程度等を調べるのが鉍石の利用活用の要点である。

3-4 化学分析

ロウ石鉍石では，化学分析により主として Al_2O_3 SiO_2 Fe_2O_3 R_2O 等を調べ， R_2O の含有量の多いものは特別の注意を要する。それはロウ石中にセリサイトが多く含まれていることを示すもので R_2O 4％以下のものが望ましい。

4. 利用活用の問題点と実用例について

鉍石を利用活用する場合の問題点と実用例並にそれに附随したことについて述べる。

4-1 セリサイトについて

従来偏光顕微鏡丈けではセリサイトとパイロフィトとの区別が出来がたい

ので僅かに化学分析によってセリサイトが存在することを推定していたにすぎなかった。その時代はパイロフィライトがあるから焼結性が良好と考えられていたがX線回折の利用が盛んとなりまたセリサイトの研究も進み容易にセリサイトが調べられる様になり、焼結性の良いロウ石はセリサイトを含むことが知れた。更にこのセリサイトの少量が耐火レンガの性質に及ぼす影響も検討され少量存在することは耐侵蝕性にも好結果であることが知れた。

現在では取鍋レンガにセキエイ質のものでセリサイトの含まれた鉱石が利用され好結果を得ている現状である。

現在耐火物原料として探している鉱石はロウ石鉱床に伴うセキエイ質のものでこれにパイロフィライト、セリサイト、カオリナイト等適当量あるもので、SK18 以上あれば可成利用される見込がある。故に陶石もセキエイとセリサイトの組織如何により十分利用されることが知れている。

4-2 鉱物組成について

耐火物原料として鉱石を視る場合には次のことが大切なことである。

- (a) 組成鉱物の均一性
- (b) 結晶粒子が細かくその分布が一様なこと。
- (c) 不適当と考えられる鉱物が少量であること。

耐火物では原料が 100% 製品となるので a, b 共に必要な項目で製品の品質管理上重要なことである。

ロウ石では R_2O (K_2O , Na_2O) の含有量の変動、セキエイ粒子大きさ及びその量の増減が常に品質管理上問題となっている。

前節で顕微鏡による鉱物の組織の検討の重要性をのべたが更に詳細について述べる。

例 1. 化学分析値では Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 等が大体同一であっても、これに含有されているセキエイの粒子の大きさ、分布状態がどのようなかによって原料の性質が非常に違ったものとなることはよく見受けるところである。

筆者の経験ではセキエイ粒子の結晶の大きさは 0.5 mm 以下を希望し好ましい状態は 0.0 n. mm. 大で揃っているもの、そしてセキエイとパイロフィライト（セリサイトを含む）とが一様に分布しているものである。

例 2. ダイアスポアとパイロフィライト、

一般のダイアスポア結晶は顕微鏡下では大きいものは 0. n. mm. 大のもの

がありその周辺をパイロフィライトが散在している形のもの、或はダイアスポアのみの集合した形のもの、更にダイアスポアとセキエイ粒子とが共存するもの等があるが、原料的立場からは結晶粒子は 0.0 n. mm. 以下のものが望ましい。

最も良好なものは三石太平鉱山の特級ロウ石の如き、ダイアスポアとパイロフィライトとが 0.00 n. mm. ぐらいの極めて微細な粒子で極めて均一に混合し合った状況にあるものである。従ってダイアスポアの鉱石といえば硬いと考えられるが、この特級ロウ石はロウ石の少し硬いぐらいのもので粉碎されやすいものである。

例 3. ダイアスポアとセキエイ,

山口県の某ロウ石鉱山のダイアスポア鉱石は 0.1 mm 大のダイアスポアの結晶と約 0.1 mm のセキエイ粒子と、それに少量のパイロフィライトのあるもので顕微鏡で見ただけで、化学分析上 Al_2O_3 が多くとも不良の鉱石ということが判断出来るものもある。

第 1 図 焼成温度別による気孔率
 ×……月形 ○……奈古

4-3 実用例について

4-3-1 奈古珪岩について

ロウ石鉱床に伴って産出する珪岩で耐火度を測定すると SK27 である。粉碎したものを成形した試料、及び原石から切り出した塊状の試料の両者を SK14~15 辺で焼成したところ両者共気孔率 10% 以下となった。一応焼結性よりみて耐火物原料となり得ると推定される。なお、焼成温度別による気孔率の低下の状況は第 1 図に示す如く、1300°C から 1500°C ぐらい迄に急激な焼結をなす。

化学分析値は第 1 表の如くである。

第 1 表 奈古けい岩化学分析値

Ig loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
1.76	83.92	11.16	0.79	0.26	0.23	98.12

この鉱石の組成鉱物を X 線回折及び偏光顕微鏡によって調べると大部分がセキエイで少量のセリサイト、パイロフィライト、アンダリュサイト等からなり、X 線のピークより判定するとセリサイトがパイロフィライトよりはるかに多く存在している。そして鉱物の状況はセキエイが 0. n~0. 0 n. mm. 大のものが大体一様に分布しておりセキエイ粒子間をセリサイト（パイロフィライトを含む）が一様に充填している形で、そしてアンダリュサイトの多い部分も存在している。（写真 1 参照）

このものは造塊用レンガ原料としては良好なものである。

5-3-2 月形ロウ石について

福島県産のもので従来耐火物原料としては殆んどかえりみられなかつたものであったが調べてみると耐火度は SK27、化学分析値は第 2 表の如くである。

第 2 表 月形ロウ石化学分析値

Ig loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
4.90	75.66	16.99	0.16	0.16	0.22	98.09

今顕微鏡と X 線回折によってその組成鉱物並にその組織を調べるとセキエイが大部分で、このほかパイロフィライト、セリサイトとより成り、セキエイ

写 真 1

写 真 2

イの粒子は 0.0 n. mm. 大のものが多く、0. n. mm. 大のものも幾分存在する。そしてセキエイの粒子間をパイロフィライト（セリサイトを含む）が充填している状況で、うまく均一になっている。（写真2参照）

X線回折より判定すればセリサイトが少なくパイロフィライトの量が多く、これらの粒子は、0.03 mm 以下ぐらいの細かいものである。

この鉍石の温度別による粉碎試料の焼結性は第1図に示す如きものである。

この鉍石を単味でレンガにして製鋼用取鍋レンガとして利用した結果、従来の良質ロウ石レンガに比較して約2割、耐用寿命の長いものが出来た。

この理由は、セキエイ、パイロフィライト、セリサイトの含有量も適当で、使用時に高粘性の硝子層がうまく出来るものと考えられる。

このような結晶組織をもった鉍石はほかにも観察しており、特に五島鉍山、勝光山などには多量に存在していることを知っている。今後の活用が期待される。

5. 結 言

ロウ石鉍床に産する鉍石はその主なる組成鉍物としてセキエイ、パイロフィライト、セリサイト、ダイアスポア、鉄化合物等で、これがまた一番論議されるものである。

この鉍石を耐火物原料として検討する場合には先づ簡易に測定出来る耐火度の測定をし、SK18 以上あるならば鉍物組成とその組織を調べる。特に注意したいのはX線によって鉍石の鉍物を知ることは大切なことではあるが、それ以上に大切なことは鉍石の組織を十分調べることである。極言すれば耐火度を測定し次に組織を観察すればこの鉍石はどのように利用出来るかの見当がつくということが出来る。

今後の研究問題は珪化帯の部分で、少量存在するセリサイト、パイロフィライト、カオリナイト等の鉍物との共存状態がどのようなものであるかということによって利用活用方面が考えられることになるであろう。