報 文

珪酸苦土質耐火物の試製研究 (第 1 報)

橄欖岩の使用試験 (其 1)

永井 彰 一 郎

Studies on Some Refractories of Magnesium Silicate Type
from Peridotite Rock, (Part I)

By Shoichiro Nagai

(I) 緒 言

近年電気爐、廻轉爐、平爐等に使用せられる中性、弱酸性又は鹽基性で而も高耐火度の耐火物が次第に多く要求せられ、特殊耐火物として注目されて居る。此の種の特殊高耐火度耐火物には、一方には高礬土質のものとして白ボーキサイトを原料とするボーキサイト耐火物を最高礬土含有耐火物とし、之に次いで内地、朝鮮、滿洲、北支産のダイアスポル質高礬土含有原料より製造される耐火物には普通の焼成式のものゝ電鑄式のもの、或は一度電気爐に依るアランダム質素材を経て製造せらるるアランダム耐火物等を主とし、近年印度より輸入した藍晶石(カヤナイト)を原料とし、或は最近朝鮮各地に産出を見出された藍晶石、紅柱石、珪線石質の原料に依るシリマナイト質耐火物等を數へることが出来、是等はアルミナから、アルミナと珪酸とのムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)を主とし、更にアルミナと珪酸とのシリマナイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)を主とするものがあり、進んでカオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を原料とし、之の焼成物シャモットはアルミナ 1 分子、珪酸 2 分子のメタカオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)より成るものに到り、次第にアルミナを減じ(ムライトは 71.8%, シリマナイトの 62.9%, メタカオリンの 46.7%), 逆に珪酸を増し(28.2% から 37.1% を経て 53.3%) で中性から弱酸性となり、耐火度も SK 39 (1880°C) から SK 38 (1850°C) を経て SK 35 (1770°C) へと低下して来るので、先づ此のムライト附近のもの迄が高礬土質中性、高耐火度の特殊耐火物と云ふべきであらう。

之に對しクロム鐵鑛(Chromé iron ore, Chromite)を主原料とする所謂クロム質耐火物は中性耐火物で、耐火度も優良品では SK 37 以上であるから製鋼用平爐及び電気爐、其の他の特殊用途には重要視されて居るものであるが其の原料クロム鐵鑛の品位如何に支配されるもので酸化クロム含有率は最高 50%, 多くは 40~45% 位で、近年次第に貧鑛となり 30~35% のものが多く、30% 以下のものになることも稀ではない。最近ではフェロクロム、クロムスチール等各種の特殊鋼の製造、クロム鍍金に必要なクロム酸鹽、更に染料、中間物、醫藥、製革用、其他に必要なクロム鹽、クロム酸鹽等の製造上に此のクロム鐵鑛の使用急増し、酸化クロム 25~30%, 時には 25% 以下のものも選鑛して、是等の用途に充當しなければならぬ様になつたので、上記の様なクロム質耐火物の製造は著しく制扼され、或は 25% 以下の貧鑛しか使用が許されない様になつた結果、今日ではクロム質耐火物が著しく少くなり、品位も低下して來たため上

記製鋼用平爐及び電気爐等には是等のクロム質耐火物の異變に依つて、マグネシア質耐火物又は其の他の特殊耐火物に據らねばならなくなつて來た。併しマグネシア質耐火物は高耐火度ではあるが、鹽基性で特殊の方面には必ずしもクロム質耐火物と完全に置換代用し得るものではない。

以上の様な種々の理由から中性、高耐火度の耐火物として高アルミナ質、クロム質のものに對抗して他の特殊耐火物の出現を必要とし、茲にマグネシアとアルミナとの間に生成するスピネル($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)質のものゝ、他方にはマグネシアと珪酸との間に生成する珪酸マグネシウム質のものに苦土橄欖石($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, Forsterite)と頑火石($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, Enstatite)とが考へられるが後者は耐火度低く且珪酸分多く弱酸性であるため、寧ろ苦土橄欖石はマグネシアが多く鹽基性を増し、耐火度の高いことが優れ、更に之にマグネシアを加へ、或は少量のクロム鐵鑛を添加しなどして中性乃至弱鹽基性で充分高耐火度のものが得られる。

本邦に於ては此の苦土橄欖石を主體とする耐火物が敍上の様な現狀勢に於て本邦現時の特殊耐火物として最も有力なものとなるべきを痛感して其の研究を初めたものの豫報を報告するもので、先づ天然産の苦土橄欖石を各地に求め、之を主原料として各種の耐火物を試製、試験した結果の一部を報告するもので熔滓侵蝕、スポーリング(又はパネル)の試験等を経なければ確言し得ないであらうが耐火度(約 SK 57~38)、強度等の試験結果は相當優良であることを認め、將來廣く研究試験が各方面に於て行はれ、此の種の珪酸マグネシウム質耐火物の認識が高められんことを望むものである。

(II) 研究用試料

珪酸苦土質耐火物の研究は既に幾多の研究報告文獻が見られ、マグネシアと珪酸とからの調合、滑石とマグネシアとからの調合等に依るフォルステライト($\text{Forsterite } 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, 苦土橄欖石)型の耐火物の研究に於て調合するマグネシアが珪酸又は珪酸マグネシア質の滑石との化合狀況を初め幾多の詳細な研究報告が見られ、又之に酸化チタン、酸化クロム、其の他の配合に關しても多くの研究が行はれて居る。尙又天然のヅン石(Dunite)に依る珪酸苦土質耐火物の研究、滑石、蛇紋岩等の珪酸苦土質岩石の利用に依る珪酸苦土質耐火物の研究も見られる。茲には此のヅン石、蛇紋岩に類する橄欖岩を主體とするもので此の種の橄欖岩には輝石、角閃石等の諸種の鑛物を含有するものが多く一定した成分のものでないが次表に示す

様に産地毎には比較的良く一致した成分のものである。本報に於ては是等橄欖岩質岩石の試料の中で群馬縣と埼玉縣との境の鬼石附近産のものを専ら使用に供して試験、研究を行ふことにした。

第 1 表 橄欖岩試料の化學成分

試料 番 號	産 地	化 學 成 分						
		灼熱 減量 %	珪酸 %	アル ミナ %	酸化 鐵 %	石灰 %	マグネ シア %	合計 %
No. 868-a	鬼石附近	14.10	33.75	0.88	8.65	痕跡	41.32	99.19
"-b	"	14.89	33.61	1.52	8.83	0.33	40.53	99.24
917	"	15.46	33.44	1.58	8.29	0.06	41.10	99.93
932-a	"	15.00	33.00	1.41	6.84	0.52	42.74	99.51
932-b	"	14.71	33.42	1.51	8.60	0.49	41.82	99.55
1140	"	14.78	34.31	2.07	7.81	0.18	41.04	100.19
1144	"	14.29	34.38	2.56	7.47	0.78	41.05	99.54
1148	鳥取縣日野	12.86	35.92	1.92	9.12	0.06	40.08	99.96
877	ヅン石(四國)	5.77	37.07	2.08	7.53	痕跡	47.46	99.91
a	橄欖岩(増田縣)	6.38	40.50	9.16	13.82	6.23	23.06	99.15
b	"(千葉縣安房郡)	14.54	37.94	2.15	7.09	0.64	35.47	97.83
米國橄欖岩平均		9.92	42.82	5.34	3.18	5.79	25.87	(FeO) 11.73

此の第 1 表の結果を見ると何れも結合水を有し、其の中ヅン石の No. 877 と (a) の異剥橄欖岩又は透輝橄欖岩 (Diallage Peridotite 又は Wehrlite) は結合水が 5~6% の様に少く此の種のものは焼成に際して収縮變形が少く、特に No. 877 のヅン石は石灰が少く優良であるが (a) は石灰が多く、酸化鐵が多く餘り良好でない。之に對し鬼石の橄欖岩の 7 種は No. 1148 の鳥取縣日野産、(b) の千葉縣安房郡産のものとよく一致し、而も數回に蒐集した試料 7 種共に比較的好く成分が一致して變動がないのが長所であるが、缺點としては結合水が 14~15% の多量に含まれて居るのでどうしても一度焼いてシャモットにしなければ使用出来ないこと、酸化鐵が稍多く 8~9% に達することが耐火度低下を招くもので、何とかして此の酸化鐵を除くことが出来れば耐火物原料として一層有望であらうと思はれる。此の點に就ては目下二、三の試験を行つて居るので他日報告し得る良結果が得られることを望んで居る。尙表の最後のものは米國の橄欖岩 16 種の平均 (Rosenbusch, Op. Cit., p. 248) で相當にアルミナ、酸化鐵、石灰等が多く、耐火物の原料としては不適當で寧ろ著者が試験研究試料に供し様としてゐる鬼石産のものの方が耐火物原料としては寧ろ好適の様に思はれる。

(III) 橄欖岩使用耐火物の試製研究方針

上掲第 1 表の上半に示した群馬及び埼玉縣境の鬼石在に産する橄欖岩が比較的成分の均等なもので多量に産出するのを確め得たので之に依つて珪酸苦土質耐火物の試製に就て各種の比較試験を行ふことにした。既に述べた様に此の橄欖岩には酸化鐵を約 8~9% 含有し、而も灼熱減量 14~15% が除かれるものと見ると酸化鐵は灼熱物に對し約 10% の多量になるので耐火度を低下することが甚しいので出来れば之を除くことが出来るとよいのであるが、此の橄欖岩中の酸化鐵は單に酸化物として遊離狀に褐鐵礦等として含まれて居るものも幾分はあらうが、多くは黑雲母 (Biotite)、角閃岩等の珪酸、アルミナ等と酸化第一鐵、酸化第二鐵との複雑な化合狀態の酸化鐵分であるから容易に脱鐵することは出来そうもないので之は他日別個の研究問題とし茲には試料を其の儘使用することにした。

其の儘の試料では酸化鐵が可成多いが、夫れでも耐火度は相當に高く SK 36~37 (1790~1825°C) 位あるので、之を其の儘使用しても大體 SK 35~36 位、約 1750~1790°C 位の耐火度のものが得られるであらうから、第一には此の試料を其の儘使用するもの、尤も結

合水を 14~15% も含み生のままでは焼成の變形が大であるから一度充分高温に焼いて所謂シャモット (燒粉) として使用することが必要なことは勿論である。次に第二には耐火度が上述の様に SK 35~36 位であるが尙幾分でも高くして SK 37~38 (1825~1850°C) 位のものに爲し得たら一層高耐火度製品として有望であらうといふ考へから他の高耐火度のもので此の橄欖岩に結合して耐火度を低下させないものを混同すること、之にはアルミナは $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ の 3 成分間に低耐火度のものを作り、石灰も $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ の 3 成分間に低耐火度のものを作り、低耐火度のものを作るため目的を達し得ないので、アルミナ、石灰以外のものでなければならぬ。之にはマグネシア、酸化クロムの外には殆ど有効なものが少い。第三には此のマグネシア、酸化クロム配合の意味が尙別に存する様に見える。即ち橄欖岩の第 1 表の化學成分ではマグネシアと珪酸との分子比は略 1.8 位で $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ の 2.0 には稍小で此の分は酸化第一鐵 (FeO) に依つて満されて居るであらうが尙幾分マグネシア分が少く中性と云ふには不足であらふし、マグネシア質耐火物の代用としてはマグネシア分を多くして鹽基性とする方が自然であるから茲に橄欖岩にマグネシアクリンカーを配合する意味が起きて来る。又橄欖岩には酸化鐵が多くは酸化第一鐵 (FeO) として約 8~9% を含んで居ても耐火度が相當に高く、之にクロム鐵礦 (Chrome iron ore, 又は chromite $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) の様な酸化第一鐵のクロム酸鹽で中性の耐火度の高いものを配合することは兩者の間に殆ど化學變化が起ることもなく又假令化學變化が起つたにしても $\text{SiO}_2\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ (Fe_2O_3) の間には耐火度の低いものの生成が少なく従つて耐火度は依然 SK 36~37 以上で且つ中性の耐火物が得られるわけであるから此の點に於ても亦充分高耐火度の中性耐火物が得られる筈である。

之を圖示すると次の第 1 圖の様に考へてよいと思はれる。即ち此の正四面體で見るやうに珪酸の S 頂點とマグネシアの M 頂點とを結ぶ稜の中央 (F) はフォルステライト (苦土橄欖石) の部分であるから橄欖岩單味のものは此の (F) の附近を占める。之に對しマグネシアを加へると (F)-(M) の稜に沿ふ附近のものであるし、之に對しクロム鐵礦 (C) を加へると (F)-(C) 線に沿ふものであるから、結局 (F) を中心として (C)-(F)-(M) の面に沿ふものである。併しながら實際の橄欖岩、マグネシアクリンカー、クロム鐵礦、何れもアルミナ分を幾分含むから此の (C)-(F)-(M) の面から幾分内部へ入つてアルミナ (A) の方へ深みのある此の四面體内部へ喰ひ入つた部分に位するものと云へやう。

第 1 圖 橄欖岩質耐火物の領域圖

以上の様な各種の理由の下に考へると本報の試験研究の要點とするところは試料に供した鬼石産橄欖を原料とすれば既に酸化鐵分を 8~9% 含むため (F) から既に (C) に幾分向つた地位を占めるもので之を一度充分高温度約 SK 16~18 (約 1460~1500°C) 以上に充分焼き締めたものを粉碎して得た橄欖岩シャモットを用ひ、先づ之を其の儘單味で用ゐるもの (之は (F) に最も近い)、或は之にマグネシアクリンカーを加へると (F) と (M) との間のもとなるし、更にクロム鐵鑛を一度焼成し粉碎したクロム鐵鑛シャモットを用ゐると (F) の點から (F)-(C) に沿ふた成分の配合を行つた調整原料から種々の成分、性状の耐火物の試験片を成形して焼成した試験品を得て各種の比較試験を行ふことにした。尙此の際橄欖岩シャモット、クロム鐵鑛シャモット、マグネシアクリンカーの 3 種は何れも既に高熱處理 (シャモット焼成の高温度) を受けて居るものであるから其の儘水と捏ねただけでは充分な可塑性を持たないものであるからどうしても可塑性附與の目的として種々の添加材を使用しなければ優良なものが得られない。此の可塑性附與材として考へられるものは (1) 有機物で糖蜜、膠、ツノマタ、コンニャク、木材蒸解廢液等では等は耐火物の焼成後は焼却に依つて何等殘存物がないので耐火物に對する影響は少いが餘り多いときには其の還元力に依つて酸化第二鐵 (Fe_2O_3) が酸化第一鐵 (FeO) になることが考へられ、若し遊離の珪酸分があると兩者の間に $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 鐵橄欖石 (Fayalite) の熔融温度の低いものを生成する恐れがある。次には (2) 苦汁 (ニガリ) の様な鹽化マグネシウム含有溶液を用ゐることで之はマグネシア質耐火物の製造にはマグネシアクリンカーの粉末を苦汁で混合加壓成形する方法を茲に適用するのであるが橄欖岩單味の場合でもよく此の苦汁に依つて混捏、加壓成形し得るし、之にマグネシアクリンカーを配合すると成形に一層好都合である。又クロム鐵鑛焼成シャモットを加へる時もやはり苦汁使用は容易である。更に (3) 木節粘土其の他の可塑性の強い耐火粘土の微粉末を少量混合するときには充分可塑性を附與して成形が容易であるが此の場合餘り耐火粘土を多く用ゐるときは此の粘土から來るアルミナ分が多くなり $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の 3 成分間の低熔融物の生成を來して耐火度低下の恐れがあるから餘り多くの混用は考へものである。

以上述べた様な各方面からの考案の下に橄欖岩を使用し、其の單味又は之にマグネシアクリンカー、クロム鐵鑛等を適當に配合し、糖蜜、其他の有機性可塑材、苦汁、木節粘土其他の無機性可塑材を用ゐて混捏し、加壓成形したものを其の儘不焼耐火物とし、或は之を SK 16~18 (1460~1500°C) 以上に充分に焼成して茲に橄欖岩を主原料とし、珪酸苦土鹽 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) を主生成物とする耐火物の試製をなし其の諸性状の比較試験研究を始めたもので茲には其の第 1 報として 2, 3 の豫備的實驗の結果を略報する次第である。

(IV) 珪酸苦土質耐火物の試製 (其一)

前節に述べた様な各種の觀點から見て先づ群馬、埼玉兩縣境の鬼石附近産の橄欖岩が比較的化學成分も均一であり、耐火度も高いものであるから之を第一に試験研究の試料に供し、次に之を其の儘單味で使用するもの、焼成したシャモット單味で用ゐるもの、或は糖蜜、苦汁等を混捏用に供したもの、木節粘土を混用したもの等に就き將來の各種の比較試験研究の豫備的實驗を行つた結果の 2, 3 に就て略述することにする。

(A) 橄欖岩の焼成試験 前節第 1 表の橄欖岩試料の化學分析表に見るやうに灼熱減量約 14~15% を含んで居るため、生原料のまま使用するときには耐火物の焼成に際し著しく焼成收縮、龜裂、破壊等を起すべき恐れがあるので之を充分高温度に焼成したシャモットと

して使用するを要すること一般の耐火粘土と同様であらふから前には先づ橄欖岩試料を粗砕したものを 700°C 以上の諸温度に 1~2 時間焼成したものの眞比重の變化を見たものは次の第 2 表の通りで大

第 2 表 橄欖岩の焼成に依る比重の變化

試料 番 號	生 産 地	焼 成 物 (°C)								
		700	900	1000	1150	1200	1250	1300	1350	1500
No. 932-b	2.66	3.00	—	3.22	—	3.29	3.31	3.34	3.34	3.35
" 1148	2.69	3.01	3.17	—	3.27	3.30	—	3.35	—	3.37

體 1250~1300°C 位で殆ど恒數となり略 3.35 位に達し生のは暗綠色であるのが暗褐色になり、1500°C 焼成物はよく焼き締つて來ることが知れる。従つて大體 1450~1500°C 位に充分焼いて後碎いて橄欖岩シャモットにすることが必要である。

次に此の 1350°C 又は 1500°C 焼成物の化學成分を分析し、之に天然のオリビンを朝鮮及び内地産の 2 種と比較したものは次の第 3 表の通りで之に依つて見るやうに橄欖岩の焼成物はマグネシアの含

第 3 表 橄欖岩焼成物と天然産オリビンとの化學成分

試 料 番 號	種 別	灼熱 減量 %	珪 酸 %	アル ミナ %	酸化 鐵 %	石灰 %	マグ ネ シア %	合 計 %
No. 932-(b)	橄欖岩 1500°C 焼成物	0.08	57.42	1.86	9.95	0.58	49.78	99.67
" (c)	同上 1350°C 焼成物	0.10	41.32	2.22	10.51	0.09	45.57	99.81
(A)	オリビン (朝鮮咸興)	1.02	43.45	2.83	8.29	1.63	42.64	99.86
(B)	〃 (東京府三宅島)	痕跡	39.50	1.75	17.69	7.74	32.64	99.28

有率が寧ろ天然のオリビンよりも多く 45~50% に達し、珪酸は逆に少く 37~41% であつて、アルミナも少く、石灰も少く、酸化鐵は天然のものと大同少量の 10% 前後である。オリビン (A) の朝鮮産のものは優良であるが、(B) 三宅島産のものは石灰が著しく多く、従つてマグネシアが少く、又酸化鐵が多いため寧ろ耐火度は低いものであらふ。之を以つて見ても明らかな様に鬼石産の橄欖岩を一度約 1450~1500°C 位に充分焼成すれば天然オリビンに優るとも劣らぬ化學成分即ち珪酸約 37~40%、マグネシア 46~50% で $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ を主化合物とする耐火度の高い橄欖岩シャモットを得られるので之を原料として所期の珪酸苦土質耐火物の試製が行ひ得るものと考へられるので次項以下に其の豫備實驗の結果を略述しやう。

(B) 橄欖岩とマグネシアクリンカー及苦汁からの試製品 上掲鬼石産橄欖岩を微粉碎して獨逸篩 400 目篩又は米國タイラー篩第 20 番 (或は日本工業規格 JES 408 で略 0.300 又は 0.295 篩) で全通の程度の粉末とした生の儘又は約 1450°C に略 2 時間焼成して前節第 2 表及び第 3 表の比重、化學成分にしたシャモットの同程度の粉末を使用し、之に約 10% のマグネシアクリンカーの同程度の粉末を配合し、之を Bé 25° (比重 1.200) の苦汁液を 8~9% (生橄欖岩粉末には稍少く 6~7% で充分) で之を混捏したものを水壓機で 400kg/cm² の強壓の下に成形したものは既に其の儘充分よく固結して相當の強度を持つこと次の第 4 表の No. 1 の様に不焼耐火物となり、普通は前述の焼成橄欖岩粉末とマグネシアクリンカー又はマグネシアとに苦汁を混捏し強壓成形したものを約 SK 14 (約 1400°C) に 2 時間注意して焼成したものは次の第 4 表中の No. 2 及び No. 3 で示すものである。

此の表の No. 1 は不焼品、而も生橄欖岩粉末にマグネシアクリンカーを加へ、苦汁混捏、強壓成形物であるから灼熱減量が多く (16%)、比重が小さい (2.9)。又化學成分で見てもマグネシアが多く、珪酸が少く、其の分子比が 2.78 の様に大きいのはマグネシアクリンカーの配合が多いことを示すが、此のマグネシアクリンカーの多い

第4表 橄欖岩使用の珪酸苦土質耐火物の試製試験

試料 番 號	製 法	化 學 成 分							苦土 珪酸	分子比	眞比重
		灼熱減量 (%)	珪 酸 (%)	アルミナ (%)	酸化鐵 (%)	石 灰 (%)	マグネシア (%)	合 計 (%)			
No. 1	不 燒 品	16.07	26.22	1.20	6.44	1.40	48.45	99.78	2.78	2.89	
" 2	燒 成 品	0.67	35.46	1.71	11.44	0.32	50.13	99.73	2.12	3.38	
" 3	"	0.44	32.10	1.65	11.09	1.38	53.73	100.30	2.51	3.44	
市販珪酸苦土質耐火物	(a)	0.34	18.41	5.00	6.23	0.31	62.86	99.45	5.12	3.42	
	(b)	0.27	22.43	2.43	8.62	1.60	64.40	99.87	4.30	3.44	
	(c)	0.27	30.91	2.75	7.18	痕跡	58.61	99.72	2.84	3.37	
	(d)	0.31	31.57	6.72	6.88	痕跡	54.30	99.78	2.54	3.35	
	(e)	0.29	37.16	2.52	7.79	0.40	51.71	99.87	2.09	3.32	
黒崎窯業 マグナイト	△	—	24.66~24.76	1.87~2.75	2.52~4.59	痕跡	66.55~68.11	(Cr ₂ O ₃ 1.02~2.43 MnO 0.23~0.28)	4.14~4.03	3.435	
"	(1)*	—	30.18	2.26	7.26	—	56.49	—	2.79	3.2~3.4	
"	(2)*	—	29.77	0.62	7.38	—	56.48	—	2.84	"	
"	(3)*	—	29.50	2.00	8.06	—	57.70	—	2.94	"	
米國製 フォステライト*	—	—	31.7	1.1	6.4	—	57.2	—	2.70	3.2~3.7	

注 意 * 印は黒崎窯業株式会社高良淳氏報告に依る

△印は " 昭和13年型録に依る

ために苦汁に依る固化、従つて不焼品としても充分強度の高いものが出来るし、市販の各種製品の夫に見るやうにマグネシアと珪酸との分子比は特に過大といふ程でもない。No. 2 と No. 3 とは共に焼成橄欖岩粉末を用ゐ、No. 2 にはマグネシアクリンカーを少く配合し、No. 3 には輕燒マグネシアを多く配合し、苦汁で混捏、加壓成形、高温度 (1450~1500°C) 焼成をしたものであるから灼熱減量少く、比重の大きいものであるのは勿論、マグネシアの添加が No. 2 には少いためマグネシアと珪酸との分子比は充分小であるが苦汁に依る固化が不充分な嫌があるのに對し、No. 3 はマグネシアの添加が稍多く、分子比も充分大きいことと、成形、固化が充分であるから、此の點は他の市販品が何れも稍大きい分子比になる様配合してあることもよく察知出来る。之に對し市販珪酸苦土質耐火物の (a), (b), (c), (d), (2), の5種を見ると之は同一會社のもので昭和14年1月から昭和15年10月にかけて得たものであるが最初のものには著しくマグネシア分の含有が多く、マグネシアと珪酸との分子比も5.0以上に過大な様な配合の (a) から稍小さく4.3の (b) になり、更にマグネシアの配合を減じて (c) の2.8から最近のものは (d) の分子比2.5のものから更に (e) の分子比2.1のものに迄なつて來て居ることから見て (a), (b) の様なものはマグネシアクリンカーを大部分にしたためマグネシア質耐火物と珪酸苦土質耐火物との中間でも寧ろマグネシア質耐火物に近い様な行き方をしたものであるが、之では焼成にも、亦製品としても餘り面白くないので次第にマグネシアを低下して來たものであることがよく知れる。更に黒崎窯業のマグナイトに就ても此のことが明らかである。同社昭和13年11月のマグナイト煉瓦 (高級鹽基性爐材) の型録に依ると△印の様に上記 (a) から (b) のものと稍一致する位に珪酸を少く、マグネシアを多くして分子比も4.0以上であるが最近の同社の同じマグナイトの型録及び高良淳氏の講演と其の報告 (「鹽基性耐火物の新製品 マグナイトに就て」、本誌、昭和15年、第48號、第70頁參照) に見られるものは第4表中のマグナイト (1), (2), (3) の様に珪酸は30%に橄欖岩マグネシアは56~57%に減じ其の分子比も2.8~2.9位に小さくなつて來て米國 HW 社 フォステライトと似たものであることと著者等が經驗した橄欖岩とマグネシアとに依る試製品とも一脈相通ずるものがあることが知れる。尤も酸化鐵の量に於て橄欖岩を用ゐたものは含有量が10~11%以上になり、ヅン石を用ゐたものは7~8%となる差があることと此の酸化鐵が橄欖岩やヅン石の原石には酸化第一鐵 (FeO) として含まれるものが大部分であるが之は橄

増し、を一度焼成してシャモットにし、又煉瓦にして焼成を行ふ毎に酸化して酸化第二鐵 (Fe₂O₃) となり、過剰のマグネシアとの間に鐵スピネル型のマグネシア亞鐵酸鹽となつて居るものが多いであらふから上記のマグネシアを全部珪酸と結合させるべき分子比を求め2.0のフォステライト (2MgO·SiO₂) より過剰であることばかりから批判するのは當を得ないであらふ。

(V) 珪酸苦土質耐火物の試製 (其二)

前節迄の豫備實驗で大體の要領が得られたので次には稍大規模に實際の耐火煉瓦を製造規模に於て試作して見た結果を述べやう。此の場合には苦汁と共に尙木節粘土水澱物を使用することにし、生橄欖岩焼成橄欖岩、マグネシアクリンカー共に粉碎篩別して粗粉 (16目篩或は1.500mm篩通過) 1部に對し微粉 (144目篩又は0.490mm篩通過) 9部を混合したものを配合して硬練にして300kg/cm²の強壓で成形し放置して自然硬化させた儘の不焼品2種 (次の第5表の (1) 及 (2)) には苦汁を多く用ゐ、1450~1500°C SK 16~18) に焼成した焼成品3種 (次の第5表の (3), (4) 及び (5)) の並型煉瓦に就て種々の物理性及び化學成分を試験比較したものは次の第5表の通りである。此の表の結果を見るときは加壓成形の壓力が幾分低かつたためか強度が充分でない嫌があるので此の成形には充分高く、少く

第5表 橄欖岩使用の珪酸苦土質耐火煉瓦試製品の試験

(A) 物 理 性

試料 番 號	種 別	寸 法			重量 g	比 重		強 度 (kg/cm ²)		吸水 率 %	氣孔 率 %
		長さ mm	幅 mm	厚さ mm		當 比 重	眞 比 重	曲げ 破壊	耐壓		
(1)	不焼品	229	110	76	4400	2.30	2.87	42.5	208	9.0	20.1
(2)	"	229	110	76	4385	2.29	2.79	42.5	178	9.9	21.7
(3)	焼成品	224	107	75	3870	2.15	3.25	47.9	256	16.1	34.4
(4)	"	228	110	75	4205	2.14	3.30	50.7	303	15.2	33.1
(5)	"	233	111	66	3775	2.13	3.33	54.3	360	13.9	31.5

(B) 化 學 成 分

試料 番 號	種 別	灼熱 減量 %	珪 酸 %	アルミナ %	酸化鐵 %	石灰 %	マグネ シア %	合 計 %
(1)	不焼品	11.39	26.30	15.85	7.73	1.54	37.05	99.86
(2)	"	12.52	27.23	10.86	6.16	1.92	40.73	99.45
(3)	焼成品	0.15	31.96	16.84	7.62	1.00	42.38	99.45
(4)	"	0.15	30.54	9.12	7.12	0.34	52.54	99.81
(5)	"	0.35	37.05	6.84	7.22	1.50	46.98	99.92

とも 500 kg/cm^2 以上の壓力にしたい。尙 (1) (2) の不焼品でも相當の強度を有し吸水率、氣孔率が (3), (4), (5) の焼成品よりは小さいものが得られる。之に對し焼成品は粒度配合の不當、成形壓力の過小、木綿粘土分の過大等に依つて吸水率、氣孔率も尙大きく、焼成溫度も不十分な爲めか強度も未だ充分なものではない。

尙此の第 5 表の 5 種には木節粘土を相當に多くし、マグネシアクリンカーを少くし且つ其の品質不良 (マグネシアモルタルを用ゐ、其のマグネシア分が少く、粘土及灰分より來る珪酸、アルミナ等が多い) のため化學成分表で見るやうにアルミナ分が著しく多くなつて居ることは耐火度の低下、其の他に不利な點であつた。此の木節粘土を用ゐることは其の量を極く少量にすると可塑性が充分與へられない嫌があるから多くし勝ちで其の結果アルミナ分が多くなり耐火度を低下することは $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 3 成分系の低熔融物生成の不利があるから、どうしても苦汁などに依つて可塑性附與を整ふべきで、此の爲めにも相當量のマグネシアクリンカーを使用しなければならぬことになり、従つて前節に述べた様に橄欖岩中のマグネシアと珪酸との分子比が 0.2 以下でも加へるマグネシアクリンカーの添加に依つて分子比が 2.0 以上約 25.~2.8 位には保たぬと耐火度の高い、鹽基性の耐火物にはならないことになる。是等の點を更に検討し、又得られたものの耐火度、加壓水蒸氣に依る安定度、其の他各種の試験は目下各方面から比較試験中であるから後日第 2 報以下を以つて報告しやう。

(VI) 總 括

クロム質耐火物が其の高耐火度、中性等の點が製鋼其の他の高熱窯爐築造用耐火物として重要視されて來て居るが其の原料クロム鐵礦の産額が少く、次第にクロム含有率の低下と更に他面には金屬クロムとして鐵合金、鍍金方面、或はクロム酸鹽等の製造上の必需資源としての重要性のため、之を耐火物原料としての使用は著しく極端に制限を受けるに到つた。従つて其の代用として鹽基性のマグネシア質耐火物の使用は相當に多くなつたが尙弱鹽基性乃至中性耐火物として珪酸二石灰 ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) のフォルステライト質耐火物の必要性が目され、各方面に其の試験、研究と試製とが各方面で始

められて來た。

然るに其の原料に於てマグネシア又はマグネサイトと珪酸又は珪石、珪岩、或はマグネサイトと滑石等に依る試験研究もあるが天然の苦土、橄欖石で優良なものが少く僅かに四國產デュナイト (ヅン石) が最も優良で使用されて居る状態である。之より稍不純で酸化鐵分の稍多い橄欖岩が各地に産出して居るので其の試料を各所から蒐集して化學成分、耐火度などの比較的よく均一な群馬縣と埼玉縣の境の鬼石産の橄欖岩を試料として珪酸苦土質耐火物の試製研究を始めた次第である。

本報は其の第 1 報として鬼石産橄欖岩 7 種、鳥取縣、埼玉縣、千葉縣の橄欖岩各 1 種、四國產ヅン石 1 種の化學成分を比較し橄欖岩とヅン石との差異を比較し、鬼石産橄欖岩を試料に供し、先づ其の加熱焼成と比重の増加を比較し $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 以上の焼成に依つてシャモットとして使用することの適當なことを認めた。此の焼成物は天然產オリビン (朝鮮及び三宅島産) と比較して遜色のない成分となることを確めた。次に橄欖岩の生及び焼成物の粉末とマグネシア又はマグネシアクリンカーとの配合物を苦汁を以て混捏し強壓成形して不焼耐火物及び之を更に $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ に焼成した焼成耐火物の試製品に就き化學成分、比重等を比較して之を既に市販されて居る 1, 2 の同質製品及び米國製品の夫等と比較し、苦土橄欖岩質耐火物としてマグネシアと珪酸との分子比の變遷、適度等を推定した。次に此の豫備實驗を並型煉瓦の試製に適用し、此の際幾分の水銀木節粘土を可塑材として混用したる數種の試製耐火煉瓦の各種物理性を比較試験して苦汁の使用、木節粘土混用量、成形壓力の増加等に就て種々の改良を施せば優良な珪酸苦土質耐火物を製出し得る幾多の示唆を得たので更に進んで各方面から試験研究を續行して居て後日報告し得る機會があらう。

終に此の研究は日本學術振興會よりの援加補助を受けて行つたもので九州耐火煉瓦株式會社、其の他 1, 2 の會社工場より種々試料、其他に就き種々便宜を與へられたものであることを附言して謝意を表したい。(昭和 16 年 4 月 15 日)

(東京帝國大學工學部應用化學科教室及綜合試験所耐火物研究室)

(昭 16. 4. 22 受附)