

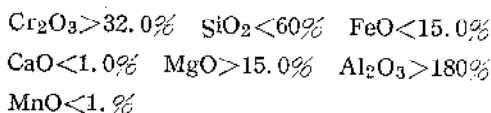
クロムマグネシア耐火物の在り方について

大阪工業 K K * 長谷文造
取締役技師長

永年の間クロム鉱石から造られた耐火物「ストレートクロム煉瓦」が使用されていたがこの耐火物のもつ幾多の欠点が漸次改良されつゝあるその最も大きなあらはれがクロムマグネシア耐火物と云えるであろう。本来ストレートクロム煉瓦を造る場合に使用する原料クロム鉱石は次の諸条件にあてはまるものでなければ良質の煉瓦が得られなかつた。

1) 塊状 堅硬 緻密質であること

2) 化学成分の範囲



此のような条件を満足するものは全世界にも少量であつて到底耐火物としての需要を満足する量を確保することは出来ない。又長い間の使用実績と試験の結果、化学成分的にも上記のものではなほ不満足なことがはつきり分りつつある現状である。

即ち製鋼用平炉壁に使用した場合酸化鉄によるバーステングによる損傷は主として $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ と酸化鉄との作用によるものでこの欠点を解消する目的で作られたのが一般のクロム煉瓦である。これはクロム鉱の粗粒を骨としマグネシアクリンカーの微粉を以て Bond としてクロム粗粒を囲み酸化鉄の作用からクロム粗粒を保護する如く作られたものである。しかしながら酸化鉄の激しい侵蝕作用のためこのような方法では未だバーステングに対して万全ではない。

上記のような不満足な点を完全に解消するためにはクロム煉瓦の本来あるべき理想的な姿、即ち最も適当な成分を持つように人工的に鉱物を造り、これを耐火物として最も適する様に粒度の調整、高压成形、高温焼成等の工程を経て製造されたものでなければならぬ。これを合成クロムマグネシア耐火物と名付けよう。

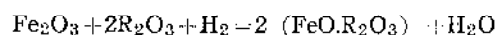
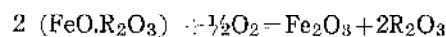
1 合成クロムマグネシア耐火物の質的狙い点

クロム鉱石の本質的な組成は

クロマイト $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、マグネシオフェライト $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

等のスピネロイド $\text{R}''\text{O} \cdot \text{R}''\text{O}_3$ と母岩のフォルステライト、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、オリビン $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、サーペンチン $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、エンスタタイト $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 等のマグネシウム硫酸塩鉱物とがいろいろな割合で同質異相の混合物、又は固溶体の形となつている、したがつてクロム鉱石で耐火物を造ればクロム含有量が高くともサーペンチン、オリビン等の低熔融のものがそしぎゝの状態に含まれているときはその耐火物は荷重軟化温度のきはめて低いものであることは免れ得ない。

又 $\text{FeO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ 鉄スピネルは酸化雰囲気中で 300°C 以上熱せられたものは Fe_2O_3 と R_2O_3 とになるから、これが再び H ガスを含む還元雰囲気中で熱せられると



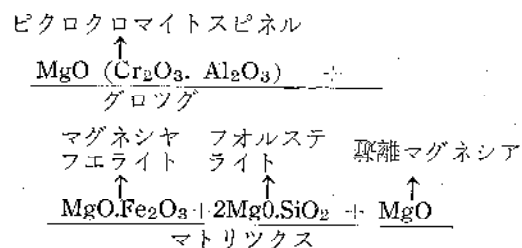
再びもとの $\text{FeO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ と、 H_2O となる。此の際容積として 30% の膨潤を生ずる。又周知のように $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ は高温で酸化鉄を吸収してバーステングを生ずる性質が最も顕著である。又フォルステライトは耐火度も高くバーステングもしないが高度で Fe_2O_3 に触れると優先的に MgO を吸収されて低耐火度のエンスタタイトに変化する。

以上の様な色々な悪い性質を除く方法として考へられるものに就て逐次述べれば

1) 母岩の低熔融の硫酸マグネシウム鉱物をことごとく高熔融のフォルステライトに転化せしめる。又フォルステライト以外に微粉の遊離マグネシアを持たせてフォルステライト中より MgO を吸収することのないようにする。

2) FeO は全部 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に転化させてバーステング膨潤のないものとする。

この二つの方法が完成されれば出来た耐火物は、



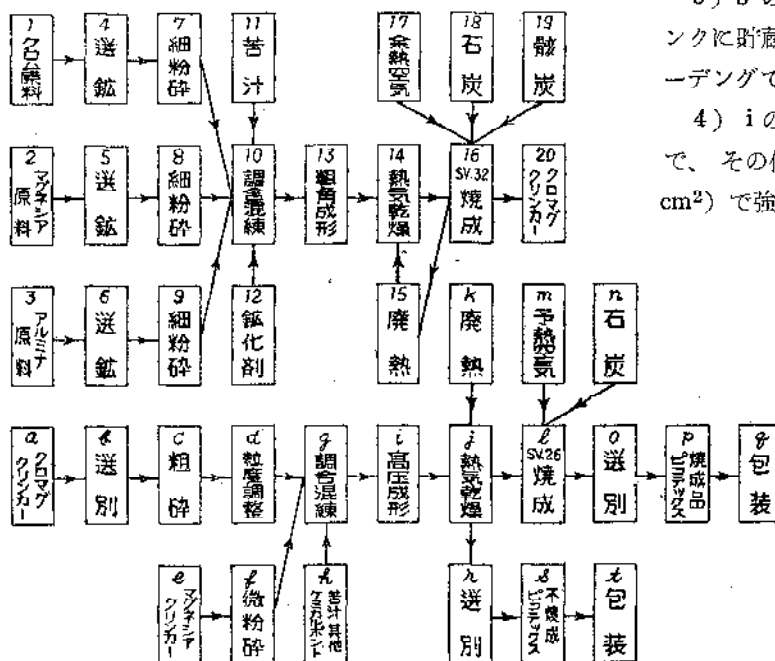
で示す安定なものとなるが要はグロッグとマトリックスの割合グロッグ中のピクロクロマイトとマグネシオフ

* 北区中之島、朝日ビル

エライト、フォルステライト、遊離マグネシアの割合が使用目的によつて如何なる場合が最も有効であるかを決められるべきである。要約すればクロムマグネシア煉瓦とは $MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ がピクロクロマイト又はマグネシアスピネルの形の骨となり $Fe_2O_3-MgO-SiO_2$ がマグネシオフェライト又はフォルステライト及び遊離の MgO となつている耐火物であることが理想的塩基性耐火物である合成クロムマグネシア耐火物の質的狙い点である。

2 製造方法

次に合成クロムマグネシア煉瓦の製造工程を示す。



煉瓦の種類と化学成分 第 1 表

品 種 別	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	IgLoss	Total
No. 1	8.38	22.66	14.66	32.85	1.38	19.61	—	99.54
No. 2	6.91	17.40	13.63	30.76	0.61	30.74	—	99.99
No. 3	6.23	10.84	12.29	27.88	0.60	42.16	—	100.00
No. 4	4.59	6.43	7.43	16.08	0.58	64.90	—	100.01
No. 5	5.52	11.45	7.88	15.47	1.02	56.16	2.56	100.06
No. 6	5.63	10.42	7.25	14.79	1.32	57.18	3.46	100.05

上表中 No. 1 はクロム鉱石単味煉瓦いわゆるストレートクロム煉瓦である。この化学分析結果から前述の鉱物組成が出来る割合と過不足の MgO を求めれば次の表に見る様に No. 1 はマグネシアが足りない。No. 2 は丁

工程図に見る様に20までは強固な熔岩状のクロマグリンカーの製造工程で、これを a. b. c. d の製造工程を経て焼成品と不焼品との2種類に製造される。

製造工程中特に注目すべき点を挙げれば次の通りである、

1) 10とgの割合割合は完全に化学的計算を基礎として行われ所定の鉱物組成が得られるようになされている

2) 16の粗角焼成はシャフトキルン或は熱交換式の倒焰式丸窯を使用して超高温焼成し所期の鉱物組成をもつと同時に粒度調整可能な堅硬緻密質なものとしているから、1,2,3の最初の原料には塊状堅硬緻密質でなければならぬと云う様な制限はなく、却つて化学的に活性である水酸化物粉状のものの方が効果的である。

3) bの粒度調整は四段式振動篩で必要な粒度別にタンクに貯蔵され、それがfの微粉末と共にギャツプグレーディングで調整される。

4) iの高圧成形は並形と並形類似品はボイドプレスで、その他の簡単な異形は水圧プレス(500~1000 kg/cm²)で強圧成形される。

3 各種クロムマグネシア煉瓦の試験結果

前述の方法でクロムマグネシア煉瓦を製造するに当り $Cr_2O_3-MgO-Al_2O_3$ の割合遊離 MgO の割合が色々異つた場合製品の品質が如何に変化するかを試験して使用用途に応じ、最も適当なクロムマグネシア煉瓦を求めようとする。

度必要量だけ No. 3 と No. 4 は過剰の MgO は逐次増大している。No. 5 は不焼クロムマグネシア煉瓦である。No. 6 は一般市販の不焼クロムマグ煉瓦である。

第 2 表

No	Mol	MgO (Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃)	SiO ₂ 2MgO		Fe ₂ O ₃ MgO		遊離 MgO	
No. 1		0.439 (0.223 0.216)	0.190	0.380	0.091	0.091	-	0.423
No. 2		0.374 (0.172 0.202)	0.156	0.312	0.085	0.085	±	0.000
No. 3		0.289 (0.106 0.183)	0.141	0.282	0.077	0.077	+	0.402
No. 4		0.169 (0.063 0.106)	0.104	0.208	0.046	0.046	+	1.187
No. 5		0.214 (0.112 0.102)	0.092	0.184	0.049	0.049	+	0.956

物理的試験数値

第 3 表

品 種	耐火度 (SK)	圧縮強サ (kg/cm ²)	気孔率 (%)	見 掛 量	嵩比重	荷重軟化温度			残存線収縮 (1600°C-2hr)	熱 膨 脹 (1000°C%)
						T ₁	T ₂	T ₃		
No. 1	40	350	25.6	3.92	2.92	1380	1437	1465	0.60	0.73
No. 2	40	370	20.5	3.74	2.97	1520	1610	1680	0.20	0.76
No. 3	40	450	21.0	3.72	2.94	1550	1650	1710	0.20	0.76
No. 4	40	380	22.0	3.68	2.87	1555	1675	1725	0.20	0.78
No. 5	40	700	9.8	3.44	3.08	1590	1660	1710	0.20	0.88
No. 6	40	450	10.9	3.38	3.02	1385	1450	1495	0.55	1.08

No. 6 の荷重軟化点が低いことがはつきりと分る。

クロマグクリンカーは合成クロムマグネシア煉瓦のグロツグとなる重要な成分であるが、その顕微鏡写真を第 1 図に示す。



Forsterite Spinelloid

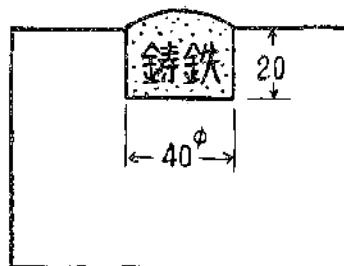
第 1 図 クロマグクリンカー

クロマグクリンカーは MgO, Cr₂O₃, MgO, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃ 等のスピネロイドを主体とし、その他に 2MgO, SiO₂ 及び遊離の MgO が点在している如き構造を有している。安定な鉱物組成を有する。従つてこれをグロツグとしマグネシアクリンカーをマトリックス部分の主体とする合成クロム煉瓦は酸化鉄、スラグ、セメントクリンカー、熔成燐肥其の他各種物質の侵蝕作用に対し

て強大な抵抗力を持ち、又熱的衝撃に対して安定であると云う特色を有する。

熔鉄によるパーステング試験

パーステング試験は試験煉瓦を図に示す様に 80×80×65mm の直六面体に切り取りその一面の中央に 40φ×20mm の孔をあけその中に鑄鉄切り粉を 180mesh/cm² 以下に粉砕したものを 140gr 入れガス炉で 160°C、2hr 保持しそのパーステングの程度を比較する試験である。第 3 図の写真で見ると



第 2 図

No. 1 熔鉄が大部分吸収して膨脹に依る大小の亀裂が多数生じ崩壊現象を起している

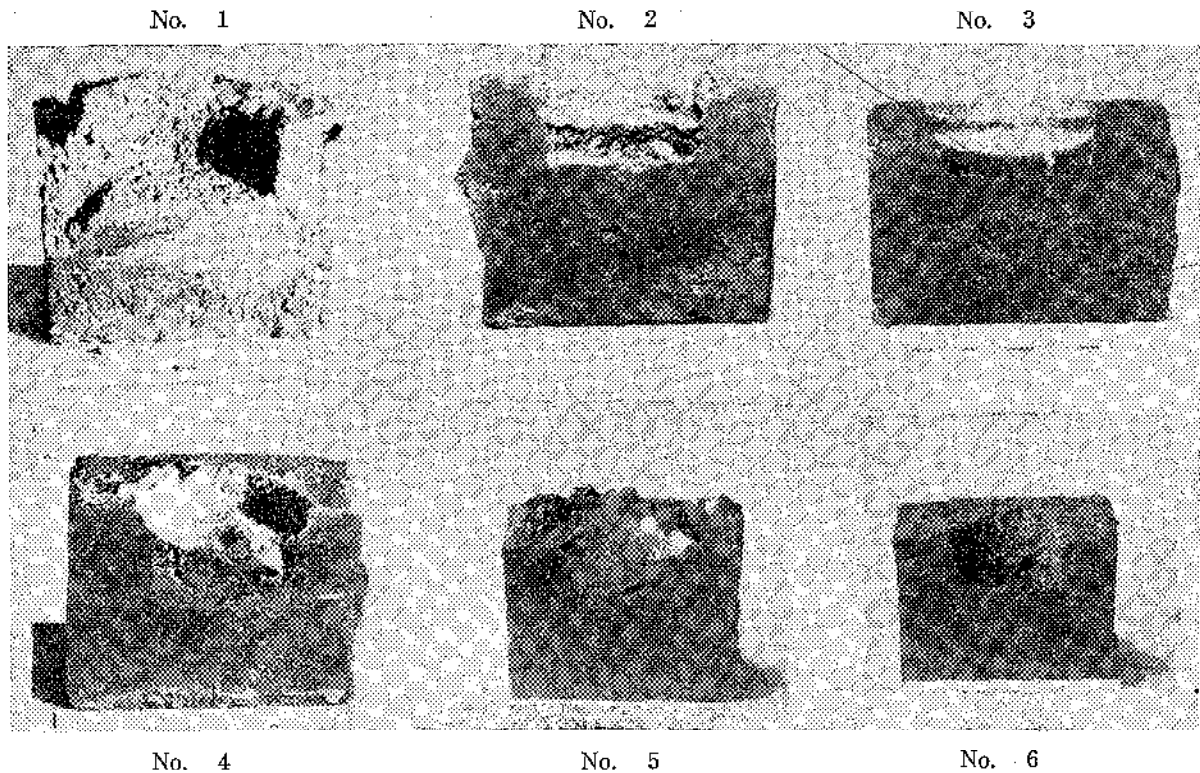
No. 2 熔鉄は大部分煉瓦組織に浸透している

膨脹に依る亀裂が少し見受けられる。

No. 3 熔鉄は一部吸収されているが膨脹亀裂はなく相当安定したものであることが分る。

No. 4 熔鉄は殆ど吸収されていない、非常に安定な組織であることが分る。

No. 5 これは不焼クロマグであるので非常に緻密な組織を有しており従つて鉱物組成の安定さと相



第 3 図

まつて最も酸化鉄の侵蝕に対して安定である。
 No. 6 これは一般市販の不焼クロマグ煉瓦であり
 化学成分は No. 5 とほぼ同等であるが、物理
 的試験及びパーステイング試験に於て No. 5
 が超かに優秀であることが分る。

一般に酸化鉄に対しては MgO の多い煉瓦程安定であ
 る。その外セメントクリンカー及び熔成燐肥に対しては
 No. 4 が最も良く熔融シリカに対しては No. 1 が安定
 である等それぞれ特色を持っているのでそれに応じて実
 地に使用されている。

スポーリング試験

第 4 表 1000°C より空冷自然放置した毎回の剥落率

種別	回数														合計
	3回迄	4回	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
No. 1	0%	0	0	0.11	0	0	0.34	0.06	0.02	0.42	0	0.08	0.64	1.67	
No. 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13	0.10	0.23	0.46	
No. 3	0	0	0	0	0.10	0	0.11	0	0.23	0.25	0.18	0.24	0.13	1.24	
No. 4	0	0.06	0.11	0	0.34	0.21	0	0.57	0.31	0	0.47	0.07	0.31	2.45	
No. 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
No. 6	0	0	0	0	0	0	0.2	0.7	0	0.5	0	0	0	1.40	

A.S.T.M. スポーリング試験窯で並形煉瓦について空
 冷法で試験した結果は次表の通りである。上表に見るよ
 うに空冷法では大きな剥落は起らないが、強いて順序を
 つければ No. 5, No. 2, No. 3, No. 6, No. 1, No. 4, の
 順にスポーリング抵抗が低下している。No. 5 は不焼品
 であるので特に耐スポーリング性がある。

使用実績

各種試験で明らかなる如く合成クロマグ煉瓦は優秀な品

質であることがうかがはれる。しかし耐火物は研究室的
 試験と実際使用した場合の成績とは往々にして非常な相
 違があることは一般的常識となつている。以下クロマグ
 煉瓦の現場の使用状態によりその品質を検討する。

製鋼用平炉は最も大量に塩基性煉瓦を使用する窯であ
 るがその各部分に応じてそれぞれ適合した合成クロマグ
 煉瓦を使用して非常に優秀な成績を収めている。

No. 1 のストレートクロム煉瓦は平炉吹戻用煉瓦とし
 て使用されるものでこゝではあまり問題にならない。

生産と技術

No. 2 は平炉裏壁用として使用されて最も経済的である。

No. 3 は平炉突当り壁、袖壁等に使用され珪石煉瓦の3倍以上の耐久力を現している。

No. 5 は平炉前壁用として最適である某製鋼所に於ける使用実績では出鋼回数 300回以上の耐久力を示し一般市販の不焼クロマグ煉瓦 (No. 6) に相当の1倍半以上の持続回数を持つている。これは完全に安定な鉱物のみから出来ている合成クロマグ煉瓦の特色を顕著に現した一例である。

なお製鋼用電気炉に於ても優秀な成績を収めている。セメントキルン焼成帯内張用煉瓦として近年国内に於てクロマグ煉瓦の使用が普及し従来の高アルミナ質煉瓦に比し相当優秀な実績を収めている。中でも No.4 に相当する合成クロマグ煉瓦は某セメント工場に於て SK38 高アルミナ質煉瓦の平均実績 500 時間の耐久力に対して

3000時間以上の両期的耐久力を示した。その他各工場のキルンに於て使用され好評を博している。此等は一にかかつて煉瓦の鉱物組成の安定に起因すると考えられる。

その他熔成燐肥用ロータリキルン内張煉瓦として No. 4 は優秀な実績を収めており、その他アルミニウム精錬用ガウチが用、ソーダ回収が等その使用範囲は益々拡大しつつある現状である。

以上簡単にクロムマグネシア煉瓦について述べたが、要約すればクロムマグネシア煉瓦とはその使用用途に応じ $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ が適当な割合に共融化合物を造りしかも靱性のある耐火物とすることがその本来のあり方でありそれに至る道筋にはその行き方及び方法に今後とも研究すべき問題が多く残されておりこれらの諸問題を完全に解決すべく各方面から努力がはらわれることが必要である。(30. 1. 31)

(24頁より続く)

参 考 文 献

1) 珪酸の転移に関するもの

C. N. Fenner; Amer. Jour. Sci., 4, 36, 1913.

R. B. [Sosman; "The properties of silica" The Chemical Catalog Comp. 1927.

2) 平炉侵蝕に関するもの

K. Endell; Stahl u. Eisen, 32,392~397, 1912.

W.J. Rees. Jour. Amer. Cer. Soc., 8, 40, 1925.

F. A. Harvey. Jour. Amer. Cer. Soc., 18, 86, 1935.

C. Schouten. Trans. British [Cer. Soc., 50, 5, 185, 1951.

青武雄、尾山竹滋、窯協、62, 697, 457, 1954.

3) コークス炉の侵蝕に関するもの

S. S. Cole Jour. Amer. Cer. Soc., 9,197, 1926.

J.B. Austin & R.H.H. Pierce, Jour. Amer. Cer. Soc., 16,102, 1933.

W.C. Rueckel Jour. Amer. Cer. Soc., 21, 354, 1938.

4) ガラストンク炉の侵蝕に関するもの

E. S. Chrzan, E.C. Petrie, and S.M. Swain, Jour. Amer. Cer. Soc., 35, 173, 1952,

K. Konopicky, Glastech. Ber., 25, 1, 12, 1952. Chem Abs., 46, 9, 4188, 1952.

学 内 ニ ュ ー ス

七里教授名誉教授となる

工学部七里義雄教授(協会理事、審議委員)は去る3月31日付で停年退官し名誉教授となつた。尚教授は関西電力KK原子力発電研究委員会顧問に就任し原子力発電所建設に努力することとなつている。また同委員会顧問に理学部浅田常三郎教授も就任した。

梶原教授医学部長辞任

医学部梶原三郎教授(協会審議委員)は過去2期に亘

り医学部長を兼務されていたが先般部長を辞任された。

緒方助教授に仁科賞

原子物理学とその応用研究振興の助成を行う仁科記念財団(理事長沢沢啓三氏)の仁科記念賞はその第一回受賞者として理学部助教授緒方唯一氏に10万円の賞金が贈られた。受賞内容は「大型質量分析器の完成」で同氏は阪大卒業後浅田研究室に入り10余年間質量分析器による原子質量の精密測定の研究に携わり昨年大型質量分析器を完成したもので同器は水素原子核の重さ百万分の一まで測れる装置で原子核物理学の進展に非常な期待が持れている。