

# 珪石煉瓦とその化学的侵蝕機構

大阪大学産業科学研究所

青尾 武 雄  
山 竹 滋

## 緒 言

珪石質煉瓦は1822年英国において Dinas sand を用いて作られたのが最初である。それ故に最初の中は Dinas 煉瓦と呼ばれた。米国に於ては1858年に作られたのが最初である。Ganister を用いる様になったのは最近である。我国に於ては当初は輸入によつていたが、研究の結果我国特有の赤白珪石が優秀な性能を有することが発見された。最近の珪石煉瓦は適当に粒度調整された珪石原料に約 2% の石灰を加えて成形焼成された所謂 lime bonded brick である。酸性耐火物の代表的なもので、その用途は製鋼用平炉、電気炉、コークス炉、ガス炉及び硝子タンク炉等であるが最も多量に消耗されるのは製鋼関係である。その特長は、高温荷重耐火度の高いこと、高温に於いて体積変化が殆んど無いこと、熱伝導率の良好なこと、耐化学侵蝕性及び耐磨耗性の良好なこと、軽量で価格の低廉なこと等である。この他にその用途によつて特に平炉天井用としては煉瓦が熔融しても尚粘性大きく流下し難い事、鉍滓の侵蝕に抵抗することが必要であり、コークス炉及びガス炉用としては形状の正しいこ

とや膨脹収縮の少ないこと、熱伝導の良好なことが要求され、硝子工業用としては不純物特に鉄分の少ないことが大切である。最近のスーパーデューテ珪石煉瓦では酸化アルミニウム、石灰、鉄等の不純物を少なくし超高压成形と粒度調整とによつて気孔率を可及的に少なくし耐火度を一層高くし耐蝕性を良好ならしめている。以下この様な珪石煉瓦につきその性質の概要と各種の窯炉に実際に使用された場合の主として化学侵蝕機構について略述する。

## I 原料珪石について

珪石原料は各国によつて異なり、又同一国でも地質的成因により各産地によつて異なるものであるが大別すれば珪岩とチャートと脈石英とになる。珪岩とチャートとは水成因で、脈石英は火成因のものである。我国の所謂赤白珪石は適量の酸化鉄を含んだ微晶質のチャートと脈石英との結合体であり石英の転移を容易ならしめ使用時に熔融しても粘性大きく容易に流下しない特性を有する。英国の Dinas, 米国の Ganister は珪岩の一種である。代表的原料珪石の化学成分の一例を第1表に示す。

第1表 珪石煉瓦の原料珪石の化学分析

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O
米国メヂナ珪岩	97.8	0.9	0.9		0.1	0.2	0.4
英国ダイナス珪岩	97.6	0.5	1.5		0.2		0.12
独乙フェルス珪岩	97.5	1.5	0.5		0.3		
京都天田郡赤白特級	97.22	0.63	1.43	0.48	0.18	0.14	
同上 赤白一級	95.63	0.67	2.24	0.28	0.54	0.10	
同上 赤白二級	94.66	1.08	2.58	0.34	0.17	0.11	

## I 珪石の轉移について

珪酸の轉移關係に就いては1913年C.N. Fennerによつて初めて明らかにされた。珪酸には Quartz, Tridymite, 及び Cristobalite の三つの変態形がある。これらは適当な熱処理によつて相互に変化することが出来る。870°C 以下では Quartz が安定形であり、870°Cから 1470°C 迄は tridymite が安定でそれ以上では Cristobalite が安定である。1713°C で石英硝子になる。これらの轉移

は長時間を必要とする故に遅鈍型轉移と云はれる。tridymite の安定域に於ても適当な触媒が存在しなければ Quartz は Tridymite に変化せず約 1250°C に於いて徐々に Cristobalite に轉移する。適当な液相の存在に於いて Cristobalite は 1260~1470°C の間において Tridymite に変化する。

珪酸の以上三種の結晶は又それぞれ低温型 ( $\alpha$ )、高温型 ( $\beta$ ) の変態形を有する。これら相互の轉移關係を第2表に示す。

第 2 表 珪酸の  $\alpha \rightarrow \beta$  型転移温度と容積変化

	転 移 温 度 °C	容 積 増 加 %
$\alpha$ -Quartz $\rightleftharpoons$ $\beta$ -Quartz	573	0.86
$\alpha$ -Tridymite $\rightleftharpoons$ $\beta_1$ -Tridymite	117	0.14
$\beta_1$ -Tridymite $\rightleftharpoons$ $\beta_2$ -Tridymite	163	0.2
$\alpha$ -Cristobalite $\rightleftharpoons$ $\beta$ -Cristobalite	200 to 275	2.8

R. B. Sosman に依る

この表から明らかなように Tridymite はその  $\alpha \rightarrow \beta$  転移に伴う容積変化は最も少ない故に煉瓦中の珪石は用ゐるだけ Tridymite にして置いた方が熱膨張の点から最も安定である。

珪石煉瓦は原料珪石に約 2% の石灰を加え成形焼成して作られる事は前述した通りであり焼成により珪石の大部分は膨脹を伴つて Cristobalite 及び Tridymite に変る。この場合石灰は珪石の転移の触媒的作用を行うと同時に珪石の微粉及び他の不純物と共に液相を作り煉瓦に結合強度を与える。顕微鏡観察によれば、matrix 中の微細な珪酸は全部 Tridymite に転移し、珪石の大粒は中央に微量の残存石英を有し大部分は Cristobalite となりその周辺部又は割目に沿つた部分から Tridymite に転移し初めているのが見られる。その構成鉱物の割合を測定した一例を示せば Cristobalite: 39% Tridymite 36%、残存石英 3%、で残余は褐色珪酸塩及び硝子質であつた。この様な珪石煉瓦が平炉、コークス炉、硝子タンク等に使用せられた時の鉱滓その他の熔媒による化学的侵蝕機構について項を改めて述べる。

### Ⅲ. 平炉に使用された珪石煉瓦の侵蝕

珪石煉瓦が窯炉に使用された場合は、鉱滓又は溶剤が高温に於て煉瓦中に侵入し化学成分、鉱物組成に重要な変化を与え、従つてその物理的性状も異なつて来る。筆者等の研究室で製鋼用塩基性平炉の天井に使用された珪石煉瓦について行つた研究結果を例にとつて化学侵蝕機構について述べる。

平炉に使用された珪石煉瓦の断面は高温端から低温部の方へ肉眼的に色層の変化が見られる。写真にも明らかな様に次の 4 層に大別出来る。

- A 層、最高温端で灰白色、脆弱、所謂 Cristobalite 層
- B 層、黒色、緻密にして堅硬、所謂 Tridymite 層
- C 層、黒褐色にして白濁あり所謂漸移層
- D 層、最低温端、褐色乃至黄褐色で所謂不変層

これらの各層の生成順序は煉瓦の侵蝕程度や使用位置等に関係なく常に殆んど同じである。これらの顕微鏡観

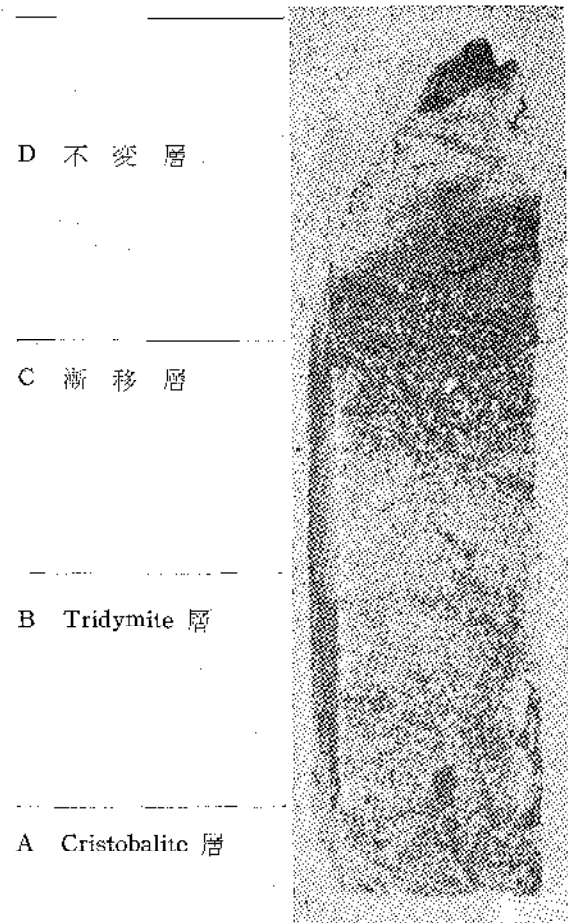


写真 1 平炉の天井に使用せられた珪石煉瓦

察の結果を述べる。

A 層、鱗片状 Cristobalite が主成分鉱物で結晶の間を黒色不透明の鉱滓が充填している。Cristobalite は明瞭な複屈折を示し小粒状に破れている。Tridymite は存在しない。

B 層、A 層との境界は顕微鏡的にも殆んど明瞭である。即ち遊離珪酸は全て Tridymite に転移している。結晶の間隙は黒色不透明な鉱滓によつて充されている。

C 層、所謂漸移層で元の煉瓦中の珪石粒はその中央部は Cristobalite で周囲から Tridymite 化している。Tridymite 化の程度は高温部程多く、D 層に近づくに従つて少ない。又珪石の成因によつて転移に難易のあると

第3表 平炉に使用された珪石煉瓦の各層の化学分析

試料番号	層	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Ig. loss	Total
1	A	94.01	0.78	2.38	0.77	1.42	0.05	0.03	99.44
	B	91.80	0.73	3.76	1.15	1.84	0.04	0.02	99.34
	C	88.24	3.71	1.57	0.21	5.28	0.04	0.13	99.18
	D	93.88	1.70	0.98	0.05	2.46	0.02	0.44	99.53
20	A	95.24	0.12	2.66	0.62	1.50	0.04	0.03	100.21
	B	91.20	0.91	3.61	0.79	3.12	0.08	-0.02	99.69
	C	89.80	3.54	1.72	0.10	4.02	0.21	0.12	99.51
	D	94.55	2.08	0.81	0.12	2.46	0.04	0.10	100.16

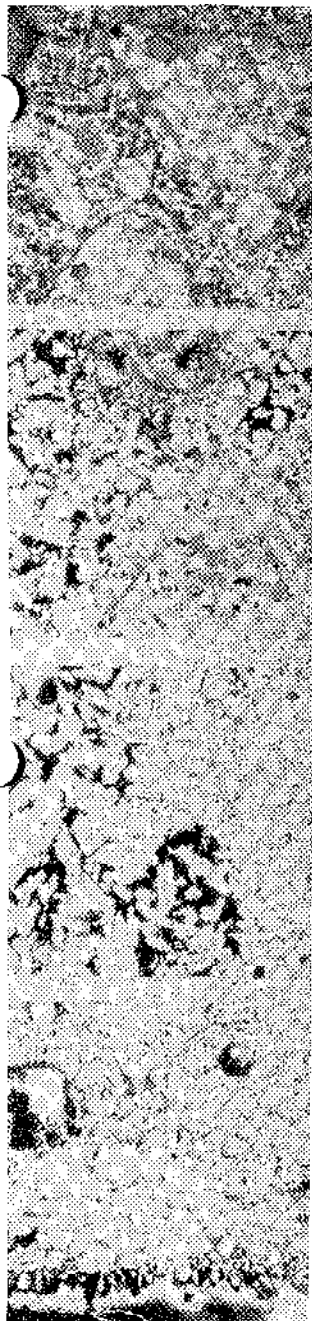


写真2 平炉の天井に使用せられた珪石煉瓦の顕微鏡写真、倍率×33上よりA、B、C、D層

とも観察される。珪石粒の間隙は Tridymite 結晶、褐色珪酸塩、少量の赤鉄鉱、磁鉄鉱、硝子質等からなる matrix によつて充されている。褐色珪酸塩は輝石の一種と考えられる。

D層、不変部で元の煉瓦と殆んど同じと考えられる。即ち珪石粒は大抵中心部に微量の残存石英を有し、大部分は Cristobalite で周囲から少しく Tridymite 化し初めている。Cristobalite は濁つていて等方性である。珪石粒の間隙は微細な Tridymite 結晶と褐色珪酸塩の微晶と少量の赤鉄鉱、磁鉄鉱、硝子質等によつて充されている事はD層と大体同じであるが結晶の発育程度はずつと悪い。

次にこれら各層の化学分析、比重、気孔率等の測定結果、積分求積器による構成鉱物の定量結果を第3,4,5表に示す。

第4表 平炉に使用された珪石煉瓦の物理性

試料番号	層	真比重	見掛比重	嵩比重	気孔率	吸水率
1	A	2.40	2.26	2.05	9.1	4.4
	B	2.37	2.20	2.04	7.3	3.6
	C	2.41	2.30	2.09	8.8	4.2
	D	2.35	2.33	1.83	21.2	11.5
20	A	2.39	2.40	2.04	15.6	7.6
	B	2.37	2.30	2.12	8.1	3.8
	C	2.39	2.35	2.09	11.1	5.3
	D	2.35	2.34	1.88	19.7	10.6

第5表 平炉に使用された珪石煉瓦の各層の鉱物組成

試料番号	層	Cristobalite	Tridymite	Quartz	Silicate	Opaque Sub.
1	A	88%	0	0	1	11
	B	0	81	0	1	18
	C	23	57	tr	12	8
	D	39	38	tr	14	9
21	A	78	0	0	2	20
	B	7	65	tr	17	11
	C	38	41	2	13	6
	D	35	34	6	22	3

以上の研究結果から珪石煉瓦の内部に非常な変化が起つている事が知られる。これを総括的に述べると次の様である。

1) 化学分析の結果を見るにA、B層には多量の鉄が侵入している。これは炉の雰囲気中より鉄滓として煉瓦の表面から侵入して来たものである。次に石灰及びアル

## 生産と技術

ミナがC層に特に増加している。この中石灰はその一部は鉱滓として高温部より侵入したものが他の不純物と共に低溶性珪酸塩を作り粘性の低い液相となり毛細管的作用により煉瓦の低温部に侵入して温度の低下と共に析出したものである。この時に初めから煉瓦中に存在した石灰やアルミナ等の不純物も共に移動して低溶性珪酸塩の多い中間層を形成した。従つてこの部分は元の煉瓦に比して気孔率も低く耐火度も低下している。

2) A層よりもB層が真比重が小さいのは Tridymite が出来ているためである。又 Cristobalite を多量に含むD層よりもB層の方が比重の値が大きいのにはB層が多量の鉄を含有するためである。

3) 不変層中の多量の Cristobalite は高温部に行くに従つて漸次 Tridymite 化し遂にB層では全部Tridymite に転移している。A層では再び全部 Cristobalite に変つている。これはA B境界部が丁度 1470°C の転移点に該当しA層はそれ以上の温度であつた事を示すものである。この境界部は突然の構成鉱物の変化のために煉瓦の弱面を作つている。従つて使用に於いて損傷が起り易いと推定される。

### IV コークス炉用珪石煉瓦の侵蝕

コークス炉壁用煉瓦としては、熱伝導率の良好なこ

と、荷重軟化温度の高いこと、耐磨耗性、永久膨張の小さいこと等の利点のため専ら珪石煉瓦が用いられる。そ

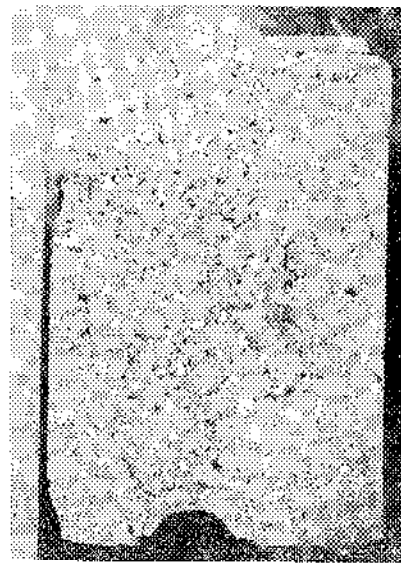


写真3 コークス炉壁に使用せられた珪石煉瓦、左、炭化室側、右、燃焼室側

の損傷は煉瓦積の熱膨脹、装入石炭の膨脹、コークス押出における煉瓦積えの機械的歪等による物理的な損傷と石炭中の揮発成分及び石炭灰の化学的侵蝕とに分ける事が出来る。コークス炉壁に使用された珪石煉瓦の断面を写真3にえす。

10年間連続使用された珪石煉

瓦の各部の化学分析の結果を第6表に示す。

第6表 コークス炉壁に使用された珪石煉瓦の化学分析

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
炭化室側表面	93.6	1.6	3.5	1.3	0.2	0.2
同上より15吋内側	92.5	1.6	3.3	2.5	0.2	0.1
“ 2吋内側	93.1	1.6	2.1	3.2	0.1	0.1
燃焼室側	96.6	0.7	0.6	2.0	0.1	0.1

壁の厚さ5吋 W. C. Rueckel に依る。

この様な化学成分の変化は石炭灰によるもので洗炭によつて軽減出来る。構成鉱物は燃焼室側表面は殆んど Tridymite からなり炭化室側へ Cristobalite を増加する。要するにコークス炉用珪石煉瓦は耐火度、耐蝕性等は平か天井に於ける程重要ではなく寧ろ永久膨脹が少なくスポーリングに耐える等の物理的の性能の方が大切である。

### V 硝子タンク炉用珪石煉瓦の侵蝕

硝子タンク炉用珪石煉瓦としては耐火度は S. K. 31~32程度でよいが特に酸化鉄の如き硝子中の熔出して着色する様な不純物があつてはならない。硝子タンク炉の天井に用いられた珪石煉瓦に関する E. S. Chrzan, E. C.

Petrie and S.M. Swain の報告によれば

- 1) 硝子調合中より多量の曹達が煉瓦中に侵入する。
- 2) 煉瓦の中間層にアルミナ、石灰が多くなるのは毛管作用により硝子を高温部から吸引した為である。
- 3) 侵蝕機構としては塩化曹達、硫酸曹達が蒸気として煉瓦中に侵入し低温部で珪酸と化合して硝子となり高温部へ流下するが高温端で熱のためアルカリを失い耐火度が高くなり矽乳物となると説明している。この様な侵蝕を防ぐためには Superduty Silica Mortar の使用を奨めている。
- 4) 熔融帯に於ける煉瓦はその高温端は Cristobalite に転移しているが其の他の部分は全部 Tridymite の大結晶からなつている。

(以下20頁に続く)