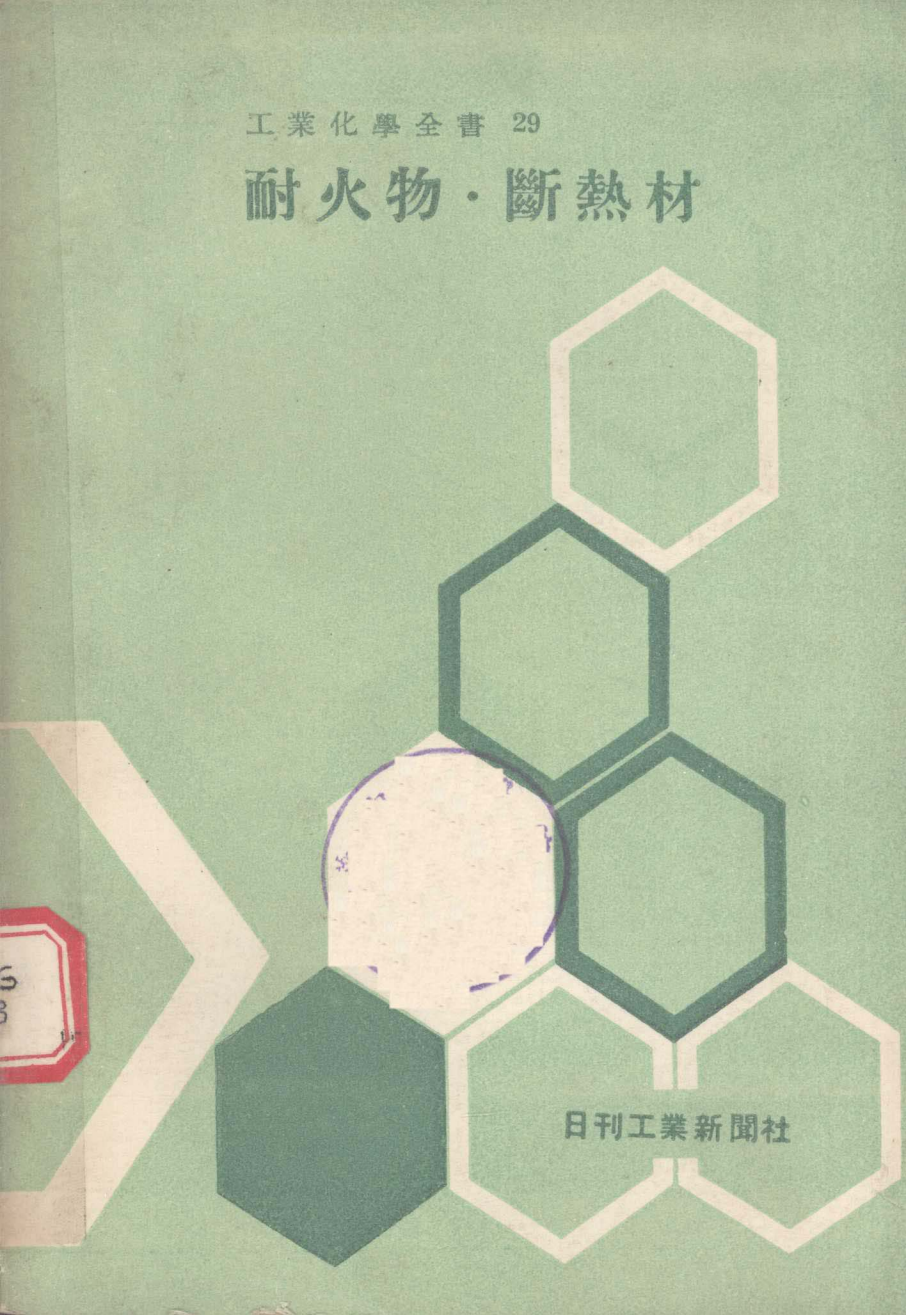


工業化學全書 29

# 耐火物・斷熱材



日刊工業新聞社

# 耐火物・断熱材



日刊工業新聞社

## 序

熱エネルギーが鉄鋼業を初めあらゆる産業上不可欠の資源的要素とされている。従って高熱窯炉作業を初め耐熱、耐火、保温、防火、防湿さては保冷、冷蔵に至るまで熱移動こそはあらゆる活動の原動力とされている。この意味においてこれら熱エネルギーの移動を巧みに制御すべき工業材料すなわち耐火物、断熱材、保温材などに関する検討こそはあらゆる産業活動上、極めて地味な縁の下の力持ちのことではあるがこれら耐火物、断熱材、保温材などを使用する工業にとっては重大な問題であることは自明のことである。

本書ではまず耐火物すなわち一般の各種耐火れんがを主とし、これに必ず随伴する耐火モルタルに至るまでの耐火物全体について論じてある。特に従来酸性耐火れんがとして全耐火れんがの約 30% を占め製鉄工業上重大であったケイ石れんがが戦後急速に発展してきた塩基性の特殊耐火れんがのマグネシアクロム（マグクロ）系およびクロムマグネシア（クロクマグ）系の耐火れんがによって置き換えられ、ケイ石れんがが約 15%、耐火粘土質耐火れんがが約 65~70%、マグクロおよびクロマグ質耐火れんがが約 12~15%、その他高アルミナ質耐火れんがの進出などや、近年急速に進展してきた不定形耐火物としてのキャストブルおよびプラスチック耐火物などの耐火物界の新しい傾向などについても詳述されている。

次に断熱材として一般に広く使用されているケイ藻土質断熱材のほかに上記の耐火物と断熱材との中間的な耐火断熱材または断熱耐火物とも考えられるものすなわち耐火物と断熱材の中間的のものが近年急速に発達し重要視され、高熱窯炉の築造上重要な課題となり、殊に重油燃焼などによる

高熱窯炉用として等閑に付し難い問題である。或いは断熱材よりはやや低温用の保温材としての天然鉱物繊維の石綿に対して人工鉱物繊維としてのスラグ綿、岩石綿、ガラス綿などの重要性、殊に低アルカリまたは無アルカリガラス繊維は天然石綿代用の域を越え、電気絶縁材料、或いは有機合成樹脂質との合体による強化材料など独歩の進展を来しているもの、更にシリカ繊維、アルミナ繊維、シリカとアルミナとの化合物のシリマナイト、ムライト質の繊維であるセラミックファイバーまたはリフラクトリーファイバー（耐火繊維）などの斬新な高耐火度人工鉱物繊維などの出現などについても言及している。

かように耐火物、断熱材を中心として高熱窯炉築造を初め、耐火、断熱、保温など一切の熱エネルギー移動に対する無機質各種材料に対する概念の取得上に本書が何等かの御役に立てば幸とする次第である。

昭和 35 年 6 月

永井彰一郎

# 目 次

## I 耐 火 物

〔青 武雄〕

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 1. 緒 言                     | 1  |
| 2. 製 造 法                   | 2  |
| 2.1 製造概論                   | 2  |
| 2.2 製造各論                   | 4  |
| 2.2.1 シェモット質れんが            | 4  |
| 2.2.2 高アルミナ質れんが            | 5  |
| 2.2.3 珪石質れんが               | 6  |
| 2.2.4 クロマグ系れんが             | 7  |
| 2.2.5 炭化珪素質耐火物             | 8  |
| 2.2.6 炭素質耐火物               | 9  |
| 2.3 主要耐火物原料                | 10 |
| 2.3.1 磁土、カオリン              | 11 |
| 2.3.2 蠟 石                  | 14 |
| 2.3.3 珪 石                  | 16 |
| 2.3.4 クロム鉱                 | 23 |
| 2.3.5 マグネシア                | 28 |
| 3. 固 体 反 応                 | 32 |
| 3.1 固体反応論                  | 32 |
| 3.1.1 耐火物の取扱いにおける反応速度論の重要性 | 32 |

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 3.1.2 反応速度論の適用例             | 33 |
| 4. 工業窯炉と耐火物                 | 48 |
| 4.1 代表的酸性および塩基性耐火れんがと化学侵蝕機構 | 48 |
| 4.1.1 珪石れんがと侵蝕              | 48 |
| 4.1.2 クロマグ系れんがと侵蝕           | 70 |
| 4.1.3 耐火モルタル                | 86 |

## Ⅱ 断 熱 材

〔永井彰一郎〕

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 1. 緒 言             | 92  |
| 2. 断熱材保温材の熱伝導率     | 95  |
| 3. 断熱材, 保温材の原料     | 99  |
| 3.1 珪 藻 土          | 100 |
| 3.2 無機質繊維類         | 101 |
| 3.2.1 石 綿          | 102 |
| 3.2.2 ガラス綿         | 104 |
| 3.2.3 スラグ綿         | 108 |
| 3.2.4 岩石綿または岩綿     | 108 |
| 3.2.5 その他の無機質繊維    | 109 |
| 3.3 炭酸マグネシウムとマグネシア | 110 |
| 3.4 その他の保温材, 断熱材   | 111 |
| 4. 断熱材の種類と製造法      | 113 |
| 4.1 珪藻土質断熱れんが      | 114 |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 4.2 耐火粘土質耐火断熱れんが                    | 117 |
| 4.3 断熱モルタル                          | 121 |
| 5. キャスタブル断熱材                        | 124 |
| 6. 各種断熱材, 保温材の性質                    | 130 |
| 6.1 耐火断熱れんがの比較                      | 130 |
| 6.2 断熱れんがの比較                        | 134 |
| 6.3 無機質繊維保温材の比較                     | 138 |
| 6.4 珪藻土, 炭酸マグネシウム,<br>珪酸カルシウム保温材の比較 | 142 |
| 6.5 多泡セメントモルタル, 軽量コンクリートの比較         | 146 |
| 6.6 耐火物, 断熱材, 保温材の比較                | 147 |
| 7. 断熱材, 保温材関係の日本工業規格                | 153 |

# I 耐火物

## 1. 緒言

限られた紙面で第一線技術に直結したしかも単独書としての価値を表わすには如何なる考えで執筆すれば良いのか頭がまとまらない。それでも締切の期日が切迫するので 1949 年発刊の F.H. Norton 氏の Refractories, 1950 年発刊の J. R. Rait 氏の Basic Refractories 等を初め比較的最近発刊された内外の耐火物に関する書物を参考にしながら、改めて構想をねって見たがそれぞれの書物にはそれぞれの特徴があり方式がありながらも、これを唯一の資料とするには心がどうしても動かないので、従来の耐火物の取扱いに拘泥せずに最近 10 年間の文献ならびに著者の研究室で行った材料を骨子として記述の体系を立てようと試みた。一般に耐火物はその構造的観点から、耐火性の高い粗粒子の部分と、これを結合する耐火性の低いマトリックスの部分に分けて考えることが出来る。耐火物の損傷は、この耐火性の低いマトリックス中のいわゆる化学侵蝕に原因することが極めて大であることを、実験的にもまた工業的にも確認しているので、耐火物に関する固体反応論および化学侵蝕機構等に重点をおきながら、主として製鉄、製鋼、キュボラおよびセメント等の焼成炉用耐火物ならびにそのモルタルについて概念を述べ、最後に金属耐火物としてのサーメット (Cermet) 等についても記載することとした。記述の粗漏や、体系の不備な点が多くあることを恐れるのであるが、読者各位の御指示により近々の改訂を期してやまない。

## 2. 製 造 法

### 2.1 製 造 法 概 論

耐火物の製造はその種類、使用目的等によって適当な方法によらなければならないことは勿論であるが最初に全般的な基本的製法を述べ、次に代表的耐火物の製法について詳述する。

耐火物の製造の第一歩はその原料の採掘に初まる。それから選鉱→粉碎→整粒→混練→成形→乾燥→焼成の順に仕上げられる。シャモット質れんがではこの途中で一部の原料を仮焼する工程が加わるし、近年発達して来た不焼れんが（ライテックス法）では最後の焼成は省略され、またキャスタブル耐火物は粉状のものであるから成形、焼成は不要である。電融製造れんがやその他特殊耐火物においてもこの基本的操業から少しく異なるが以下に順を追って略述する。

a. 原料の採掘と選鉱 近年耐火物原料の一部は人工的に合成されることが多くなったがそれでもなお大部分は天然鉱石に依存している。鉱山から採掘された耐火物原料鉱石は適当に選鉱され工場に運ばれる。原料はその耐火物の使用目的によって適当に選択されねばならないことはもちろんである。高級珪石れんがを製造するためには原料珪石は水洗によって随伴粘土類を除きアルミナ、アルカリ、酸化チタン等の不純物を可及的に少なくしなければならないし、塩基性耐火物用のクロマイト鉱石は酸化鉄の少ない硬い塊状のものが良好とされる。

b. 粉碎と整粒 適当に選鉱された原料鉱石は、次に粉碎し整粒される。粉碎機には種々あるがその粉碎方法によって粒子の形状が異なる故に

注意しなければならない。通常粗砕用にはジョウクラッシャーが用いられ、微粉碎にはフレットミル、ボールミル等が使用される。

最近の耐火物の物理的および化学的品質向上のためにれんがの気孔率を減少させる傾向にある。この目的のためには真空成形や高圧成形も用いられるが同時に粒子が最密充填されるように粒子の大きさの適切な分布配合が重要である。近年粒子の大きさ分布と耐火物の密度との関係について多くの研究<sup>1)</sup>が行われている。

c. 調合および混練 適当な化学的組成を得るためには適当に整粒された原料を調合し、可塑性のない原料には適当な結合剤を添加し、あるいは珪石れんがにおける如く焼成の途中での鉱物組成の変化を期待する場合は適当な鉱化剤を加えねばならないし、成形方法によって適量の水を添加しなければならない。このようにして調合された原料は均一な組成とするために混練される。混練用にはそれぞれの目的に応じて適当な装置を用いなければならない。低気孔率れんがを得るためには最近減圧バグミルが発達してきた。

d. 成形と乾燥 鑄込法では調合原料に多量の水と適当な解膠剤を加えて泥漿状として石膏型に鑄込成形する。非常に緻密で特殊の形状のものが得られるが高価につき特殊耐火物に用いられる。従来は混練にやや多量的水分を加えて軟い坏土として木型に入れ手打法によって作られた。その後水分を少なくしてプレス機によって加圧成形が行われるようになった。最近は乾式プレス法によって水分を5~3%程度に減少し強力なパワープレス、油圧、水圧プレス、フリクションプレス等により強圧成形を行い低気孔率で優秀な製品が得られるようになってきた。成形された生れんがは焼成前に充分よく乾燥しなければならない。水分の多いものや形状の複雑

1) H. E. White, S. F. Walton : Jour. Amer. Ceram. Soc., 20 (1937) 155.

なもの、大型のものは不均一乾燥の歪により亀裂の入ることが多い。このような場合は湿式乾燥が推賞される。乾式法によるものは乾燥を省略しそのまま直ちに焼成することが出来る。

e. 焼成 焼成の目的は第一には生れんがのままで機械的強度が弱く取扱困難なために機械的強度を与えることにある。第二には使用原料に化学的变化を起させて安定な形にすることである。使用原料によっては、れんが成形前に仮焼して脱水その他の化学的变化を充分に起させて後に使用する場合がある。例えば粘土質れんがにおいて、カオリナイト系原料は結晶水を多量に含有するから仮焼しシャモットとして用いる。それ故にわが国ではこのようなものをシャモット質れんがという。マグネサイト ( $\text{MgCO}_3$ )、ブルーサイト ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 等も  $1600\sim 1800^\circ\text{C}$  で死焼されペリクレス ( $\text{MgO}$ ) の形として用いられる。

れんがの焼成は倒焰式窯、トンネル窯等で行われるが温度、時間等の焼成工程は製品によってそれぞれ異なる。

## 2.2 製造各論

### 2.2.1 シャモット質 (粘土質) れんが

多種類のものが容易に得られ安価であるために最も一般的に使用される。しかし S.K. 30 以上の良質のものは原料的に品質にむらが多く注意を要する。木節粘土、カオリナイト系粘土、パイロフィライト系粘土等についてはすでに原料編で述べたがこれらはいずれも鉱床が小さく品質の一定したものが得難い。カオリナイト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 系原料は 10~15%の結晶水を有し焼成において収縮が大きいので通常使用原料の 60~90%を仮焼し結晶水を除きシャモットとして用いる。このような粘土質れんがの基本的製造工程を次に図示する。

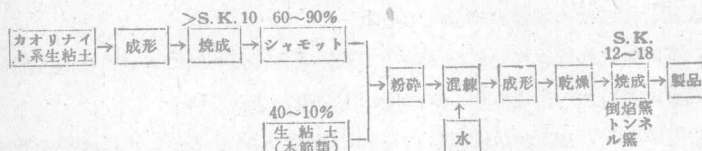


図 2.1 シャモット質れんがの製造工程

原料に蠟石を用いる場合は生のままで用いることが出来る。

次に焼成過程中的の変化を述べると、約  $450^{\circ}$  ないし  $700^{\circ}\text{C}$  でカオリナイトが脱水が起り  $900^{\circ}\text{C}$  程度でアルミナと珪酸とは共に遊離状態となる。 $1000^{\circ}\text{C}$  付近からこの二つは結合してムライトが生成し始めるがその結晶の大きさは  $1400^{\circ}\text{C}$  以上でなければ顕微鏡的に決定することは出来ないであろう。遊離珪酸は約  $1200^{\circ}\text{C}$  以上でクリストバライトになる。原料中に含有される不純物はれんがの主成分であるアルミナおよび珪酸の融点を低下させて液相を生成する。この液相の生成温度は不純物の種類と量とによって異なるが普通  $1000^{\circ}\text{C}$  付近から生成し始める。不純物としてはアルカリ、石灰、マグネシア、酸化鉄等であるがこのような液相は温度の降下と共にガラス化してれんがの冷間強度を与えるものであるが、多量の場合は高温荷重強度を低下する。それ故に粘土質耐火物はムライト、クリストバライト、およびガラスから成るものであり高温焼成されたれんがでは不純物はすべてガラス中に含まれる。

### 2.2.2 高アルミナ質れんが

アルミナ 50% 以上の耐火度の高い (S.K. 35 以上) れんがである。原料としてはダイアスポア、礬土頁岩、ボーキサイト、シリマナイト等が用いられるが殆んど海外に依存する。その製造工程はシャモット質れんがとはほぼ同様であるが一般に焼締りが悪いために S.K. 18~30 程度で高温焼成される。アルミナの含有量が増加するとともに耐火度も高く化学的に

安定となるため需要も増加している。

電鋳耐火物はエルー式電気炉で熔融鑄造されたものでムライトが主成分で安定で特殊の用途に用いられ優秀な結果を与えている。

高アルミナれんがが焼成され完全に平衡状態に達したとすればその構成鉱物は、71.8%以下のアルミナを含むものはムライトとクリストパライトとガラス質とから成り、それよりアルミナの多い耐火物ではムライトとコランダムとガラスとから成るべきである。

### 2.2.3 珪石質れんが

19世紀の初めに英国でいわゆるダイナスれんがが創られて以来、多くの研究が行われ最も発達したれんがである。高温荷重強度の大きいこと、高温で膨張性であること、原料が世界各地で容易に得られること等のため平炉天井用、コークス炉用、ガラス槽窯等に広く重用されてきた。特にわが国では赤白珪石、青白珪石等独特の原料が用いられることは前述したところである。

珪石原料は高温において石英からクリストパライトあるいはトリジマイトに転移するものであり、かつ同一結晶系においても高温型と低温型の変化を行い同時に容積変化を伴う故に焼成によって充分安定な組織としておく必要がある。その製造工程を次に図示する。



図 2.2 珪石れんがの製造工程

最近の傾向としてれんがの耐火度を上昇する目的で原料中の粘土質を水洗によって除去し、アルカリ、アルミナ、酸化チタン等の不純物の含量

を 0.5% 以下としていわゆるスーパーデューターレンが作られる。また低気孔率にするために粒度配合に意を配り、篩を2種以上用いて粗粒(5mm程)と微粒(0.5mm以下)とにして中間粒子を除き強圧成形を行うことが盛んになっている。

珪石原料は可塑性がないかられんの製造においては結合剤として石灰乳( $\text{CaO}$ として約2%)およびパルプ廃液が用いられる。石灰は珪石の転移鉱化剤としても有効である。

焼成中に石英の大部分はクリストパライトおよびトリジマイトに転移し容積の膨張を伴う。添加された石灰は珪石の微粉および不純物と共にマトリックス部を形成する。それ故にマトリックス部における石灰の量は、約8%になる。これは液相の生成と石英の転移とに重大な関係を有する。

石英のクリストパライトへの転移は約1200°Cで徐々に始まり温度の上昇と共に速くなる。同時に液相の存在においてクリストパライトからトリジマイトが生成する。

焼成後の珪石れんがは通常45~60%トリジマイト、30~40%クリストパライト、5%以下の残存石英からなり他の不純物は珪酸質ガラスと鉄燐礫石と考えられる黄色結晶とからなる。このような焼成中における鉱物組成の変化については化学的侵蝕に関する項において詳述する予定である。

#### 2.2.4 クロマグ系れんが

マグネシア耐火物は耐火度は高いが熱膨張係数が大でスポールし易い欠点があり、クロマイト耐火物は荷重軟化性が劣りパースチングし易い欠点があったがこの2種の耐火物を混合すると良好な耐火物を得られることが知られ近年急速な進歩をとげた。クロマイトの多いものをクロマグといい、マグネシアの多いものをマグクロと呼ぶ。粒度調整による最密充填、化学結合剤による不焼れんがの発明、鋼板被覆によるスポールの防止等の耐火

物の改良進歩は、ゼブラ式天井の構築、フューロクリップによる懸垂アーチ等の築炉技術上の研究とあいまって珪石れんがの販路を蚕食するに至った。

このようなクロマグ系耐火れんがの製法の大略は図2・3に示すようである。すなわちマグネサイト ( $\text{MgCO}_3$ )、ブルーサイト ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 等の鉱石、あるいは海水中の塩化マグネシウムを石灰と置換して水酸化物として分離したいわゆる海水マグシアは共に高温 ( $1600\sim 1800^\circ\text{C}$ ) で死焼してマグネシアクリンカー (ペリクレス,  $\text{MgO}$ ) を作り粉砕し、適当に粉砕されたクロム鉄鉱と混合する。数回篩分けを行い粒度調整された調合物は約5～8%の水と少量の結合剤を加え混練し  $2000\sim 15000 \text{ lb/in}^2$  程度で強圧成形され、湿度調整されたトンネル式乾燥炉で乾燥し S. K. 18 前後で焼成される。不焼成れんがにおいてはクロム鉄鉱を煨焼することがある。また混練の際に化学結合剤、例えば約2%の塩化マグネシウムを添加しあるいは少量のコールタールを加えることもある。成形時に銅板被覆 (Metalkase, Steelklad) を行い冷時のれんがの強度を補い、築炉後の焼成膨張による逃げを取り、れんがの間の目地として使用中のスポーリングを防ぐといわれる。なお最近このような塩基性れんがの電融鑄造製品も試作されている。



図 2・3 クロマグ系れんがの製造工程

### 2.2.5 炭化珪素質耐火物

熱伝導の良好なこと、耐摩耗性であること、急熱急冷に耐えること等の特性を有するが空気中では高温で酸化作用を受け易い欠点を有する。それ故にこれらの特性を活した特殊の用途に用いて良好な結果を得ている。例

えばボイラー火室壁，ガス炉用レトルト，マッフル，レキュベレーター，セメント回転炉内張用，製鋼用取鍋ストップアーヘッド等に用いられる。

その製法には2種ある。第1には炭化珪素 (SiC) 粉末に耐火粘土，水ガラス等の結合剤を添加し成形，還元焼成する方法である。炭化珪素の量は90%程度のもから50%以下のものまで種々ある。使用中の炭化珪素の酸化を防ぐためにはガラス質で被覆膜を作らしめる方法によっている。製造工程を図2.4に示す。

第2には炭化珪素の再結晶により焼結せしめる方法で高温荷重に対する抵抗が非常に大きいが前者の方が製造工程が容易である。この方法は炭化珪素の粗粒子に炭素を添加し成形したものを珪素蒸気中で加熱して元の炭化珪素粒子間に2次生成炭化珪素の微晶を充填結合させるものである。炭化珪素は本来研磨材として製造されたものであり，この他に電気抵抗発熱体として広く用いられる。



図 2.4 炭化珪素耐火物の製造工程

### 2.2.6 炭素質耐火物

炭素には無定形炭素と結晶質黒鉛とがあり共に耐火物として用いられる。またその結合剤としてはタール，ピッチ等のごとき炭素質を用いる場合と，粘土類を用いる場合とある。

耐火度は非常に高く中性であり，熱および電気伝導度は甚だ良好で化学的侵蝕によく耐えスポリークに強く理想的耐火材料であるがただ一つ空气中では高温で容易に酸化消耗する欠点を有する。

炭素れんがは灰分の少ないコークス，無煙炭を粉碎し，結合剤としてタ

ール、ピッチを混合し成形後比較的低温で焼成したものである。高炉炉底、キューボラ内張等に使用される。

黒鉛耐火物はれんが、坩堝、ノズルストッパー等に用いられる。無定形炭素とは化学的、物理的に相当性質が異なり黒鉛の方が比重が大きく、熱および電気伝導率が大きく、酸化し難い。なおまた黒鉛は鱗片結晶でその結晶の方向によって性質が異なる。すなわち結晶底面の方向には垂直の方向に比べて熱伝導率が大きく熱膨張率は小さい。それ故にこの性質を利用して結晶を一定方向に整列させることによって熱伝導率を良好にしたり、あるいは熱伝導率を低くして耐蝕性の良好な製品にしたりすることが出来る。また粒度配合および脱気成形によって低気孔率、耐酸化性、耐侵蝕性の良好な性状とすることが出来る。

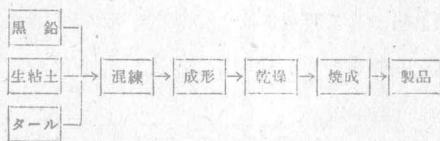


図 2.5 黒鉛耐火物の製造工程

### 2.3. 主要耐火物原料

耐火物原料はその化学性によって酸性、塩基性および中性耐火物原料として区別されるがこれは原料が常温で泥漿とした場合にアルカリまたは酸性を示すという意味でなく、高温度に加熱された場合に耐火物原料が酸または塩基として作用するか否かによって決定されるべきものである。しかしながらこれらを数値的に決定することは種々の点から観察して困難である。地質化学において火成岩を分類する最も簡単なる Hatch 氏の方法は全岩石中に含む珪酸の含有量によって決定する。全岩石中の  $\text{SiO}_2$  66% 以