

Table 4. Standard dimension of repairing the 80 t electric-arc furnace.

Item	Kind of stamped material	
	Magnesia	Dolomite
Time for repairing furnace (hr)	167	75
Time for drying hearth material (hr)	67	10
Total time (hr)	234	85
Life of hearth material (heat)	1227	970
Total cost of stamping (yen)	1522 × 10 ³	575 × 10 ³

mmまでのスタンプ法ならびにスタンプ材の粒度構成などが重要である。

5. 経済性比較

ドロマイト炉床とマグネシア炉床とでは、どちらを採用するのが経済的にみて有利であるかを検討した。

なお、比較は Table 4 に示す標準大修理の諸元を用いて行なつた。標準大修理の諸元は修理実績より算定したものである。

5.1 修理費

マグネシアスタンプ: 1200 円/1 heat

ドロマイトスタンプ: 594 円/1 heat

となり、ドロマイトスタンプを施行すれば 646円/1 heat の便益が生ずる。

5.2 修理時間

マグネシア炉床一代の間にドロマイト炉床は
 $1227/970=1.27$ 代

となる。したがって修理に要する時間は

マグネシアスタンプ: 234hr

ドロマイトスタンプ: 103hr

となり、ドロマイトスタンプを施工するほうが修理時間が短縮できる。

6. 結 言

当所 80 t 電気炉においてマグネシアスタンプに代りドロマイトスタンプを実施した。その結果、操業時の炉床状況、修理費および修理時間より考えてドロマイト炉床のほうが有利であることが判明した。したがって、今後はドロマイト炉床を採用していく方針である。

ドロマイト炉床の損耗防止対策としては、Flux 成分の少ない炉床材を使用し、スタンプ（とくに稼働面近くのスタンプ）を十分に行ない緻密な炉床を造成するのが望ましい。

666.76 : 539.434 (74) 耐火物の構造的スポーリングによる損傷速度について

(鉄鋼用耐火物の損傷速度に関する研究— I)

東京窯業 工博 若林 明
 日本鋼管, 技術研究所

○小山保二郎・岡野 三治

The Failure Velocity by Structural Spalling on Refractories.

(Study on the failure velocity of iron and steel plant refractories— I)

Dr. Akira WAKABAYASHI, Yasujiro KOYAMA and Mitsuharu OKANO.

1. 緒 言

鉄鋼業において、耐火物が果す役割りは極めて大きく、その使用量は、国内で年間 100 万 t に達している。これらの耐火物の質に関してはいまだ解決すべき問題が多い。

従来の耐火物の選択基準には、実用上の良否を判定する特性が十分に織り込まれていないため、耐火物に関するトラブルによつて、すくなからぬ損失を招いている。

このような現状に対処するには、単に優れた耐火物の出現を待つだけでなく、使用者の立場における合理的な対策をたてる必要があると考えられる。

本報では、当社における耐火物の重要な損傷形式の一つである構造的スポーリングに関して、主に粘土質、高アルミナ質レンガの耐用寿命推定に役立つ品質特性を究明し、実用上有効と思われる結論を得たので報告する。

2. 研究方法に対する考え方

耐火物の品質項目として、実用上有効な特性値を見出しがたい理由は、耐火物の使用条件と、これに伴う変質の様態が複雑で、損傷が起きるまでに長時間を要することが多く、しかも高温であるので、ミクロ的観測が著しく困難なためと思われる。そこで筆者らは、多様な損傷の条件をその形式によつて、また種々な耐火物の特性を物性論的評価によつて、マクロな観点から研究を進めた。

2.1 耐火物の寿命と関連性が深い品質特性について

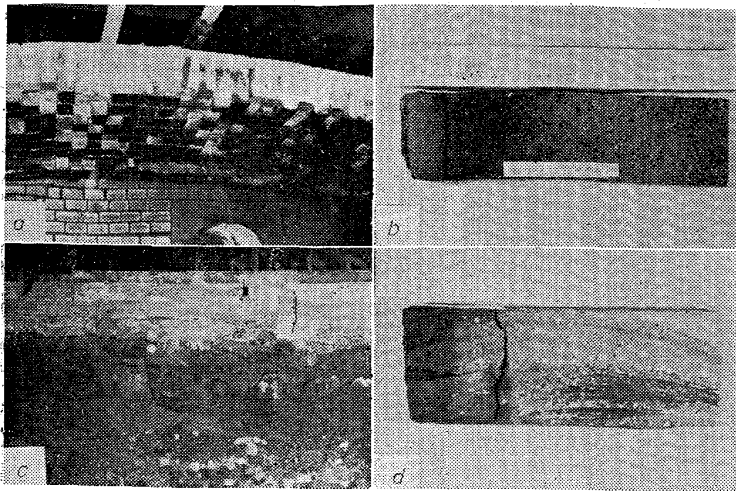
従来、筆者らの経験上、構造的スポーリングに弱いレンガは、一般に常温で脆い印象を与え、またレンガ焼成中のツブレによる変形が目立つ傾向がある。これらの官能的特性は、耐火物の品質判定に捨てがたい効用があるので、それらの特性の数量化を次のように考えた。

常温の脆さに対しては、熱的スポーリングに対する耐久指数などに用いられる最大変形能の利用が考えられる。すなわち、脆さ \sim 常温圧縮強さ/常温曲げ強さ、の形で表わすこととした。

また、ツブレ（あるいは熱間の変形しやすさ）に対しては、レンガの焼成温度が一般にそのレンガの荷重軟化点より数 10°C 低いことなどから、恐らく耐火物の使用温度に近い温度で圧縮荷重による変形状態、すなわちクリープ試験データが適用できるように思われる。

2.2 構造的スポーリングについて

Photo. 1 からわかるように、構造的スポーリングは、一般にレンガの加熱面から 20~50 mm の厚さで剝落を



- (a) Failure at the heating furnace roof.
(high duty fire clay brick, medium temperature service)
- (b) Section of brick at (a).
- (c) Failure at the heating furnace jamb wall.
(high alumina brick, high temperature service).
- (d) Section of brick at (c).

Photo. 1. Example of the failure of fire brick by structural spalling.

くり返すのが特徴である。

構造的スポーリングの発生機構は、これに関する研究がほとんど見当たらないので Photo. 1, 2 に例示した多くの実例を調査した結果、概要は次のように考えられる。

まず、高温の下で加熱面に付着した炉内ダスト、ならびに耐火物中に含まれる不純物が媒融成分として働き、融液を生ずる。レンガ内部には温度勾配があるため、融液の分布にかたよりを生じ毛管力とカチオンの拡散現象とによつて融液は逐次低温部に向つて移動する。こうして加熱面付近に変質層が形成される。変質層内では、融液の表面張力によつて起こる収縮のため、Photo. 2 に見られるように粒子間の気孔が原位置を追われて低温部に集まる。また、融液は元のレンガ成分よりも共融成分に近いから、これが凝固する部分では特定成分が増加する。以上のような経過をたどり、粒子間結合力が低下した変質層と未変質部との境界付近に、収縮に基づくせん断応力が働き、遂に剝離損傷が起こるものと思われる。

2.3 耐火物の常温の脆さ、ならびに熱間の変形しやすさと、損傷速度との関連性について

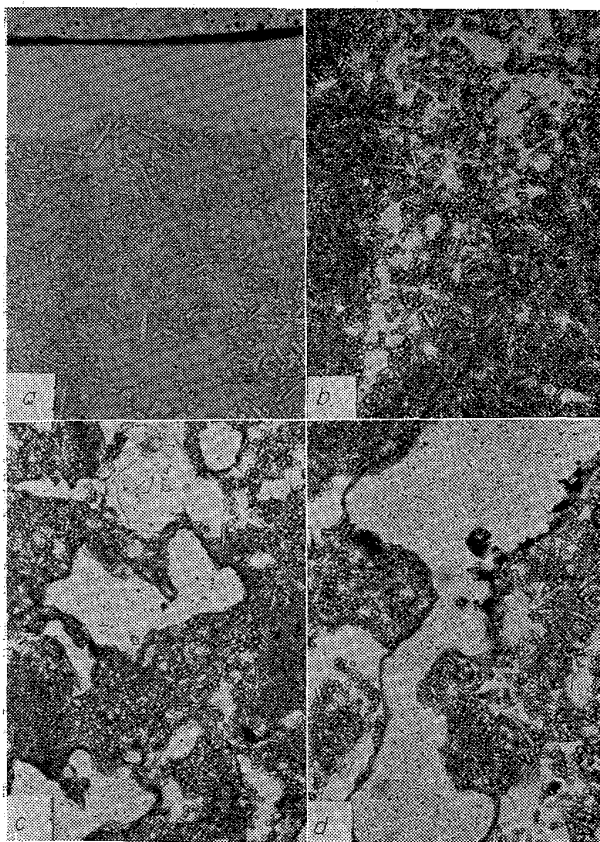
構造的スポーリングで剝落したレンガ片を観察すると、損傷作用は、結合部に集中し、骨材粒子自体の損傷は軽微なことがわかる。これは、ガラス質物と気孔との大部分が結合部に集まり、骨材粒子内部には結晶質の分布量が多いためと考えられる。すなわち、ガラス質物は結晶質に比べて、常温で脆く、熱間では流動性に富み、カチオンの移動速度も著しく大きいであろう。また気孔は粒子間の結合を妨げ、気孔を形成する自由表面は液相についてカチオンの拡散が容易におこなわれるであろう。

以上の考察を進めて、構造的スポーリングの起こりやすさは、耐火物内の気、液、固三相の分布状態とそれらの成分とで定まる耐火物の特性に支配され、この特性は常温の脆さと熱間の変形しやすさによつて、量的取扱いが可能であろうと推論した。

3. 耐火物の脆さと実用上の品位との関連性について

Fig. 1 は、当社で使用した $\text{SiO}_2 \sim \text{Al}_2\text{O}_3$ 系各種耐火物の、圧縮強さを曲げ強さ (いずれも常温測定値) に対してプロットし、同時にプロットの種類 (×, ●) によつて、構造的スポーリングを主とするトラブルの有無を表わしてある。Fig. 1 の A から、(圧縮強さ/曲げ強さ) の値、すなわち脆さは、予想どおり耐火物の優劣判定に用い得ることがわかる。この値を脆さ係数と呼ぶことにすると、脆さ係数が 5.5 を越えるレンガはトラブル発生頻度が著しく高い。

Fig. 1 の A の各点が、ほぼ 2 次曲線に沿っていること、およびセミックボンドが未発達な場合には、曲げ強さが 0 に近いことから、各点が原点を通る直線に沿つて分布する Fig. 1 の B を作った。Fig. 1 の B の横軸に取つた値の $\{ \text{曲げ強さ} (\text{kg}/\text{cm}^2) + 70 \}^2 \times 10^{-2}$ に対する圧縮強さの比を、脆さ指数と呼ぶことにすると、脆さ指数が 1.65 以下ではトラブル皆無、2.15 以上ではすべてトラブルを起こしている。このように、脆さ指数は脆さ係



- (a) Surface layer. (Fusion zone)
- (b) Vitrification zone. (Slag penetration)
- (c) Semi vitrification. (Removement of pores)
- (d) Alteration zone. (Aggregation of pores)

Photo. 2. Microstructure of the failed refractories. (Open nicol., ×100)

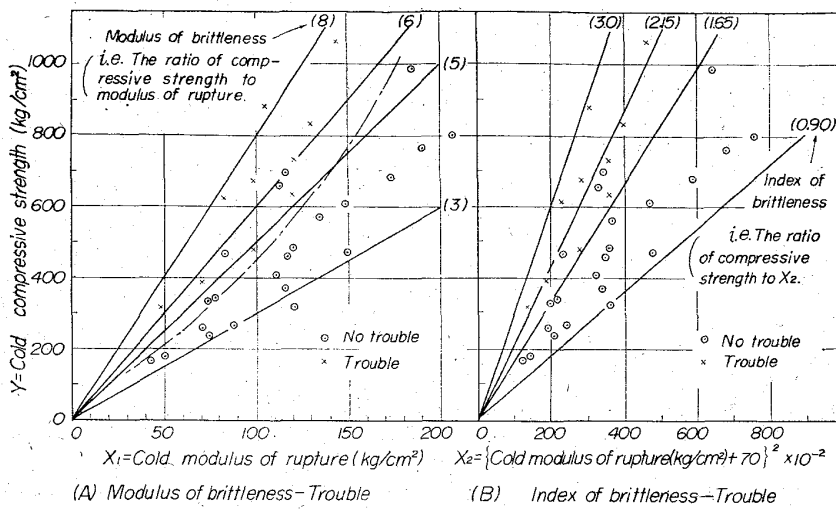


Fig. 1. Relation between brittleness and trouble.

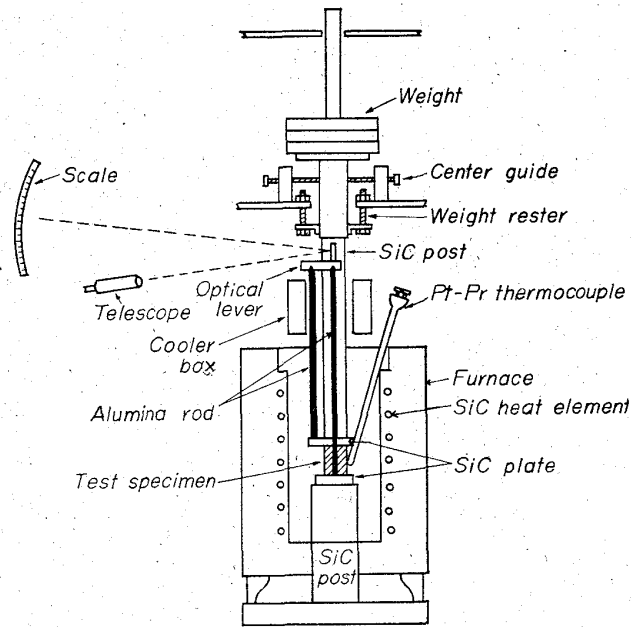


Fig. 2. Experimental apparatus used for compressive creep at high temperature.

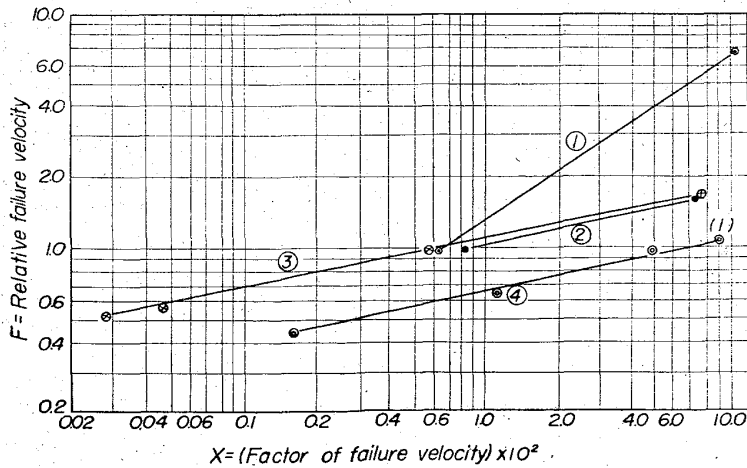


Fig. 3. Relation between relative failure velocity and factor of failure velocity.

数に比べて、一層耐火物の優劣をよく表わすことがわかる。

なお、ケイ石レンガのように脆さ指数が3に近くても、構造的スポーリングをほとんど起こさない場合があるから、脆さ指数単独では、品位判定に不十分である。

4. 耐火物の寿命推定のための圧縮クリープについて

4.1 耐火物の熱間圧縮クリープの測定と解析法

測定には、Fig. 2 に示す自製試験機を用い、試験体は直径 30 mm × 高さ 40 mm の円柱形で、測定条件は 1300°C・2 kg/cm² を標準とした。

クリープ試験の結果をレンガ品位判定に用いるためには、測定結果を数値化しなければならない、そこで ALLISON¹⁾、

CHR²⁾、大庭³⁾らの研究ならびに筆者らの実験結果から、クリープ変形量を時間に対してプロットした曲線は、次式で近似的に表わせることがわかった。

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 = l_0(1 - a^t) + kt^n \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ϵ はクリープ変形量(%), ϵ_1 および ϵ_2 は 1 次および 2 次のクリープ変形量 (%) で、右辺の両項と対応する。また、 l_0, a, k, n は一定測定条件の下ではレンガの材質によつて決まる定数、 t は時間 (hr) である。(1)式を用いて、4hr までの実測値から 24hr 後の変形量を計算すると実測値に対して 3% の誤差で一致した。

4.2 熱間圧縮クリープ特性値について

クリープ変形の本質に関する LETORT⁴⁾、CHR²⁾、毛利⁵⁾らの研究ならびに、流動学的考察を加えた筆者らの実験結果から、次のような結論に達した。すなわち、クリープ変形は、熱間の耐火物を構成する気、液、固 3 相の性質に基づく粘弾性変形に類似した遷移形の 1 次クリープと、加工硬化の加わつた塑性変形類似の定常形 2 次クリープとの合成変形と考えられる。また、 l_0 は ϵ_1 の極限值で、 k は ϵ_2 変形の変形速度に相当する。 a は ϵ_1 変形に対する抵抗を、また n は ϵ_2 における加工硬化類似

現象の起きがたさを、表わすパラメータで、 a, l_0 ともに常に 1 以下の値である。

5. 耐火物の圧縮クリープ特性と損傷速度との関係

各種加熱炉における 4 組の実績値を用いて、相対損傷速度 (F) と、圧縮クリープ特性の誘導値 (X) との間に、Fig. 3 に示す直線の関係が見出された。 F は各組ごとに選んだ標準レンガに対する同組内の他のレンガの比損傷速度である。 X を損傷速度因数と名づけた。

Fig. 3 において、各直線の勾配を B 、 $\log X = 0$ の時の F の値を A とすれば、これらの直線は次式で表わせる。

$$F = X^B \cdot A \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式を用いて B を算出すると、① 組は 0.69、残り 3 組ではほとんど一定の値 0.23 を

得る。この理由は、①組以外の各組の損傷形式が構造的スポーリングであるのに対して、①組は熱的スポーリングが加わっているためと思われる。したがって、*B* は損傷の形式によつて定まる値で、構造的スポーリングの場合 0.23 前後と考えられる。

また、*A* の値は、Fig. 3 の性質からレンガの使用条件の苛酷さと正相関があり、クリープ試験条件の厳しさと負の相関がある。同一損傷形式の ②, ③, ④ 各組の間で *A* が相違しているのはこのためである。すなわち、*B* は、損傷形式とクリープ試験条件が一定であれば、使用条件と、*X* および *F* の単位の取り方によつて決まる値である。

以上明らかにされた関係から、耐火物の損傷速度を、容易に推定することができる。

なお、(2) 式を決定するために用いた実績値の箇数は、十分とはいえないので、新たに得られる実績値でチェックを継続しているが、Fig. 3 の肩番のあるプロットがその例で、(2) 式の関係が実用上大過ないことを示している。

6. 結 言

耐火物の耐用寿命を予測する方法を、みいだす目的で、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系耐火物の構造的スポーリングによる損傷速度について研究した結果、以下に述べる結論を得た。

耐火物の常温の機械的強さから導かれる脆さ指数は、耐火物の使用中のトラブル発生頻度と正の相関がある。脆さ指数が 1.65 以下ではほとんどトラブルがなく、2.15 以上ではほとんどのレンガにトラブルを生ずる危険がある。ただし、ケイ石レンガの例のごとく、品位判定をおこなう時、脆さ指数単独では不十分な場合がある。また、熱間圧縮クリープ特性値から誘導される損傷速度因数は、この値の対数と耐火物の相対的な損傷速度の対数との間に直線関係があり、この関係を用いて耐火物の耐用寿命を近似的に予測することが可能と思われる。以上の結果は、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系耐火物に適用されるものであるが、塩基性耐火物にも適用しうるものと考えられる。

文 献

- 1) E. B. ALLISON, P. BROCK and J. WHITE: Trans. Brit. Ceram. Soc., 9, (1959)
- 2) U. U. CHI and R. SOSMAN: Ceram. Bull., 40 (1961) 7
- 3) 大庭宏, 杉田清: 学振 124 委, 資料 No. 280 (1964)
- 4) Y. LETORT: Trans. Brit. Ceram. Soc., 54 (1955) 1
- 5) 毛利定男, 林武志, 洪野正雄: 学振 124 委, 資料 No. 282 (1964)

666,764,13,620,193,93:669,184,28
(75) マグネシアクリンカーの侵食に
およぼすスラグ組成の影響

黒崎窯業 宮武 和海・〇八木 琢夫

Effect of Slag Components to Corrosion of
Magnesia Clinker.

Kazumi MIYATAKE and Takuo YAGI.

1. 緒 言

オーストリーの Linz で工業的な操業に成功した LD 製鋼法は、ここ 10 数年間に急速な発展をとげ、それによる鋼の生産高は年毎に急上昇している。LD 炉の炉材にはドロマイト-マグネシア質の耐火物が使用されており、当初 life は短かかったが操業方法の改善と耐火物の改良により life はいちじるしく伸びてきている。炉材を向上させるためには損耗機構を知ることが必要であり、LD 炉の場合種々の原因が考えられるがスラグとの反応が主要な損耗原因と考えられる。さらに LD 炉のスラグは $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ 系と考えられるのでこれらスラグ成分と炉材の主要材質であるドロマイトクリンカーおよびマグネシアクリンカーとの反応を実験的に調べてみた。ドロマイトクリンカーとスラグとの反応についての実験結果は先に製鋼炉用耐火物委員会にて報告したので、今回はマグネシアクリンカーとスラグとの反応について実験し検討した結果を報告する。文献によればスラグ中に SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 が多い場合には炉材の損耗が激しく life が低下すると報告されている^{2)~4)}。またスラグ中の MnO は炉材に対する影響が少なく、むしろ life を増加させる傾向があるといわれている。本試験では $\text{CaO/SiO}_2=3$ の Calcium silicate に Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO を加えたスラグを用いてこれらのスラグとマグネシアクリンカーとの反応について八幡製鉄所炉材研究室にて開発されたスラグ吸収軟化試験を行ない⁵⁾、さらに試験後の試料について X 線解析、顕微鏡試験を行なつてスラグ浸透部の鉍物組成、組織を調べ、また耐火度を測定して検討を行なつた。

2. 試料およびスラグの調製

2.1 供試マグネシアクリンカーの品質

マグネシアクリンカーは MgO 96% の比較的純度の高いシリカボンドのクリンカーであり Table 1 に品質を示す。

2.2 スラグ吸収軟化試験用ルツボの作成

マグネシアクリンカーの 1.0~0.2 mm, 0.2~0 mm を 50:50 に混合し、成形して 1500°C に 3hr 焼成し

Table 1. Properties of magnesia clinker.

Chemical components	Ig. loss 0.50	SiO_2 2.24	Al_2O_3 0.26	Fe_2O_3 0.30	MnO tr	CaO 0.33	MgO 96.60
Mineral components	Mainly MgO	Slightly 2MgO·SiO ₂ , CaO·MgO·SiO ₂					
Apparent density	Bulk density		Apparent porosity(%)				
3.22	3.07		4.6				

2MgO·SiO₂: forsterite

CaO·MgO·SiO₂: monticellite