

技 術 資 料

製鉄製鋼用耐火物の最近の進歩*

林 武 志**

Recent Development of Iron and Steel Making Refractories

Takeshi HAYASHI

1. 緒 言

製鉄、製鋼における耐火物の重要性はきわめて大きなものがある。とくにここ 10 年間耐火物の果たした役割は大きい。新しい製鉄製鋼技術からの要求は新耐火物の発展を促した。また耐火物の品質改善と新製品の開発は新製鉄製鋼作業を可能とし両者あいまつて耐火物はかつてない激しい変遷と顕著な進歩をみたといえることができる。製鋼炉用耐火物における変遷を見ると、まことに劇的な経緯を省みることができる。平炉における珪石レンガ天井はその激しい溶損のために操業は抑制された。珪石レンガを使用する限り根本的な解決はできなかつた。粒度調整、ランニング成形の採用、原料の選定、不純物の除去など、幾多の改良がなされた。しかしその解決は米国より導入された不焼成塩基性レンガによつて一挙になされた。更にこれによつて平炉における酸素吹精による生産性の増強を可能にした。これと同時に不焼成クロマグレンガの構造的剝落 (peeling) の究明とその防止のための改良に対面せざるを得なくなつた。クロマグからマグクロへの転換、また原料は天然マグネシアから海水マグネシアへの転換がなされた。この解決のための努力は直接結合 (direct bonded) レンガの誕生を促した。約 10 年におよぶ平炉天井炉材の peeling 対策は一挙に解決のきざしを見いだしたが、すでに製鋼炉の主体は LD 転炉に移り、炉材の主役はドロマイト系耐火物にバトンが渡されていた。ここにおいてクロム-マグネシア系レンガに対して、石灰を含む耐火物の損傷上の特徴が漸次明らかになつてきた。これと同時に損傷防止のため材質上種々の対策がとられるようになってきた。この間、高温での溶鋼ならびにスラグによる侵食、装入物による衝撃など激しい条件に堪える耐火物の改良研究が続けられ、納入品すなわち試験研究品という常に緊迫した経過が重ねられてきた。その結果、著しい寿命の延長と原単位の低下を果たすことができた。これはもちろん炉材品質以外に操炉条件の改善工夫による効果も見がしえないものがある。

新しい製鉄製鋼の技術の多くは耐火物に課する条件が厳しく、また厳格なものを要求する。連铸用耐火物における特殊ノズルあるいは真空脱ガス用耐火物などはその例である。かつて全く存在しなかつた耐火物が出現し、また、かつての特殊耐火物はすでに一般常用品となつてきた。

ここ 10 年の主たる耐火物の変遷を示すものとして図 1 に粗鋼生産量と耐火レンガの生産量の推移¹⁾、図 2 に各種耐火物の品質別生産量比¹⁾を示した。

このような傾向は今後留まることを知らないであろう。製鉄製鋼技術の限りない進展に即応しうるために新製品の開発態勢の重要性が一層痛感される。かつて耐火物の開発はその多くを米国ならびに欧州に根源を頼らざるを得ない経過をたどつてきた。しかし製鉄製鋼技術がすでに世界の先端に位する現状において耐火物の開発もわが国独自の開発が必要となるであろう。むしろ問題は今後にあると考えるわけである。

耐火物における戦後の業績と進歩の経過については、すでに幾多の報告²⁾³⁾があり詳述されているので本文に

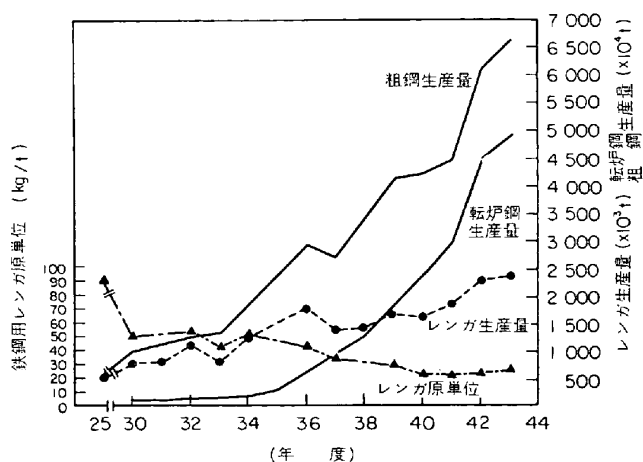


図 1 本邦の粗鋼生産量と耐火レンガの生産量推移¹⁾

* 昭和44年10月8日受付 依頼技術資料

** 品川白煉瓦(株)技術研究所 理博

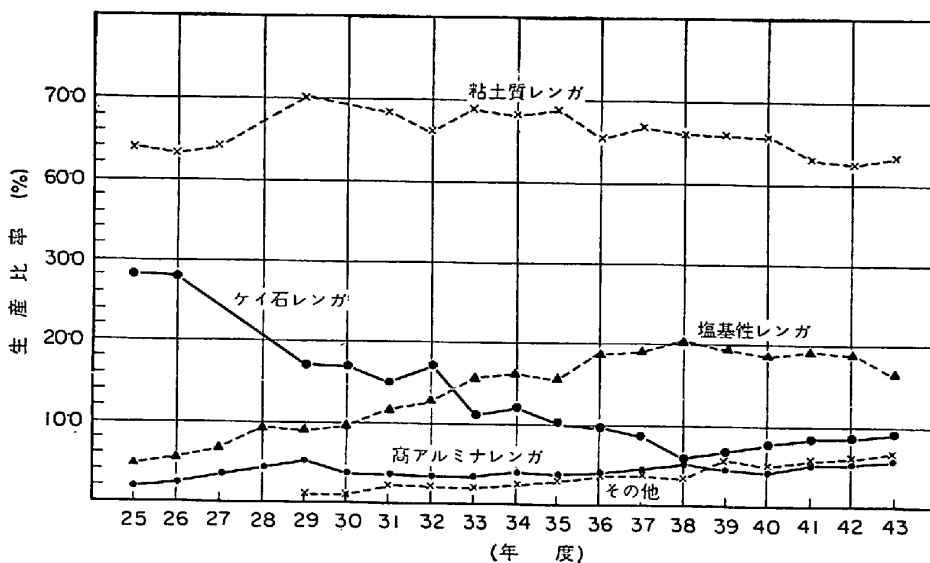


図 2 耐火レンガの品質別生産比率の推移¹⁾

においてはごく主なる事項について概要を紹介したい。

2. 珪石ならびに珪酸質レンガ

2.1 珪石レンガ

製鋼用の珪石レンガはその可能な限界まで使用された。この間嵩比重、熱間強度、ならびに軟化温度などを高めるために粗粒子構成レンガの研究⁴⁾、有害なアルカリ、アルミナ、チタニアなどの含有量を極力少なくした super duty 珪石レンガ⁵⁾の開発などがなされた。しかしこれらの努力にもかかわらず製鋼条件は珪石レンガにとってあまりにも苛酷なものであり塩基性レンガによつて急速にとつて代われ姿を消すに至つた。この経過は耐火物の技術史上特筆に値するものといえよう。現在電気炉々蓋の適応を残すのみとなつている。これは炉蓋の特別な使用条件と珪石の特徴によるものである。しかし電気炉の大型化、集塵口の設置、電力パワーの上昇ならびにバーナー助熱などは炉蓋を構成する珪石レンガの溶損を助長し不均衡な損耗を招くことになつた。高アルミナ質レンガ⁶⁾、ラミング材⁷⁾、塩基性レンガ⁸⁾などの補強による構成が一般化した。珪石レンガはこれらによつて漸次置き代えられる方向にある。しかし珪石レンガもなおその耐食性を高めるための努力がなされており、タール含⁹⁾あるいは酸化クロム含¹⁰⁾などの処理をすることによつて、珪石の本来の特徴を失なうことなく、ともに珪石レンガ中に侵入する低融物の量を極力抑えることに成功している。表 1 はこれら含⁹⁾系レンガの品質と特徴を示している。写真 1 は酸化クロム含¹⁰⁾系レンガの使用後の状態を示すものである。しかしこのような処理も珪石レンガの耐食性を本質的に改良するものではなく、飛躍的な解決にはなり難い。

コークス炉用珪石レンガは、長年にわたつて使用される炉材であるため、その変遷は比較的緩慢であつたが常

表 1 電気炉々蓋用珪石レンガタール含⁹⁾珪石レンガおよび酸化クロム・含¹⁰⁾珪石レンガの品質

	珪 石	タール含 ⁹⁾	酸化クロム含 ¹⁰⁾
耐火度 (S K)	33	33	33
見掛気孔率 (%)	20.5	18.6	17.0
嵩 比 重	1.85	1.92	2.02
耐圧強度 (kg/cm ²)	340	320	530
荷重軟化点 2 kg/cm ² T ₂ (°C)	1 619	1 633	1 670 up
熱膨張率 at 1 000°C (%)	1.32	1.35	1.34
SiO ₂ (%)	95.5	89.8	92.1
Al ₂ O ₃ (%)	0.4	0.4	0.7
Cr ₂ O ₃ (%)	—	—	4.2
Ig-loss(%)	—	6.0	—

に使用中に二次変化のない材質が目標となつてきた。このために珪酸はトリジマイト(比重 2.27)を主とし、石英(比重 2.65)、クリストバライト(比重 2.33)の含有を極力少ないものとするよう考慮されている。したがつて比重の小さいものが望ましいとされてきた。また見掛気孔率の小さい緻密な材質が品質改良の一つの目標となつている。図 3 は珪石レンガの見掛気孔率の変遷を示すものである¹¹⁾。比較的变化の少なかつた珪石レンガにおいても近時新しい試みがなされている。緻密質レンガ(dense brick)の開発である¹²⁾。わが国においては過去炉敷レンガに対して耐摩耗性を高めるために見掛気孔率 20%以下の要求が 2, 3 見られた。米国において 1964 年に酸化銅、酸化チタンを添加し緻密化する方法が公表され¹³⁾¹⁴⁾一部実用試験にはいつている。その目的とするところは炉壁の伝熱効果を高めるためである。すなわちコークス炉においては炉壁の伝熱効果を高めることによつ

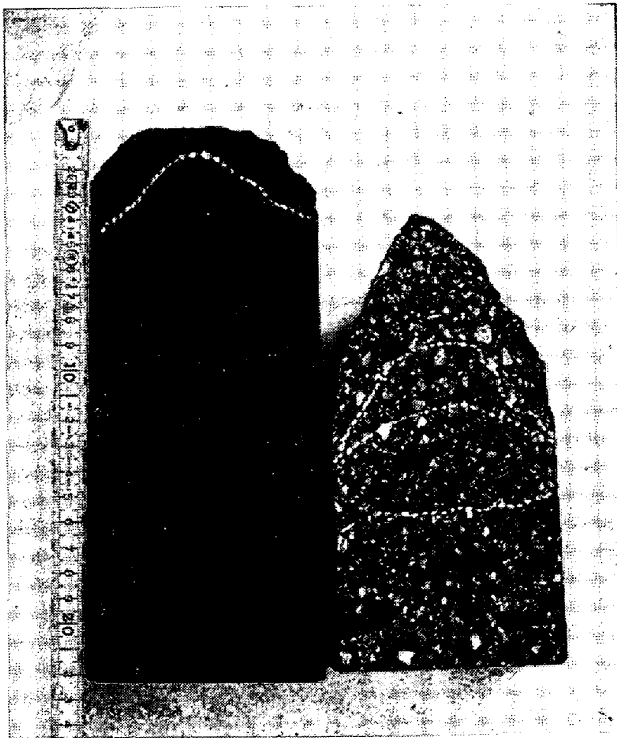


写真1 酸化クロム含滲系耐火物の使用後の状態
左：酸化クロム含滲珪石レンガ
右：未処理レンガ

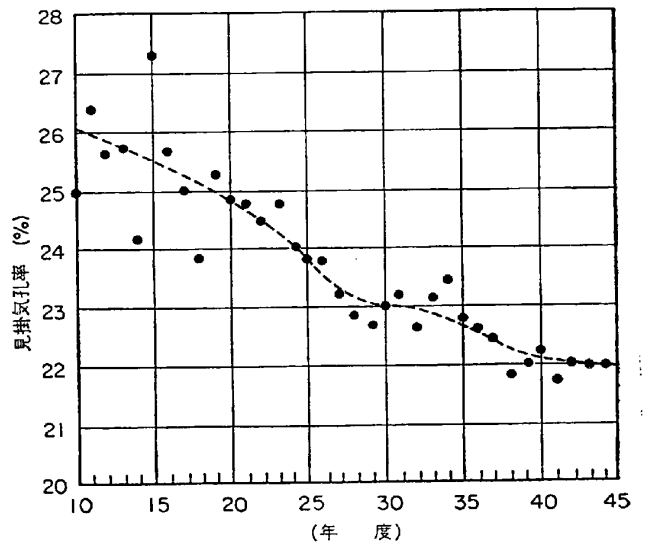


図3 コークス炉用珪石レンガの見掛気孔率の推移¹¹⁾

て(炉の大型化と炉高の増大とあいまつて)生産性の増大をはかることが考えられる。このためには燃焼室と炭化室の隔壁を薄くし、熱伝導率の高い炉材が要求される。PRICE¹⁵⁾ は嵩比重 1.95 (見掛気孔率 17.6%) の dense brick の熱伝導率は一般品 (嵩比重 1.72~1.80 見掛気孔率 22.4~25.8%) に比較して約 25.8% の向上が見られることを報告している。一般に米国ではなんらかの添加剤を加えることにより緻密化をはかっているのが特色で

ある。さいわい本邦では緻密化しやすい原料にめぐまれ粒度調整、原料の選定、成形などの努力で低気孔率が得られる。表2はわが国ならびに米国の dense brick の品質例を示す。酸化銅の添加は熱伝導率の上からは有利であるが珪石レンガにこの種の成分を添加することは軟化点ならびに使用中の成分の移動集積の面から好ましいものではない。可能な限り珪酸自体の構成によつて低気孔率をうることが望ましいと考えられる。図4は気孔率と熱伝導率の関係を示しているが、珪石レンガとしての性質を失わず熱伝導率をいかにして高めるかは今後の課題である。珪石レンガを緻密化することによつて通気率、摩耗抵抗、熱間強度なども同時に改善されることを考え合わせれば、珪石レンガの緻密化がいかに重要な問題であるか理解される。

表2 Dense brick の品質

区 分	Dense brick			一 般 品	
	本 邦		米 国 ¹⁴⁾	本 邦	米 国
	A	B			
品 質					
SiO ₂ (%)	94.87	95.38	93.3	94.73	95.2
Al ₂ O ₃ (%)	0.89	0.70	1.0	0.72	1.0
Fe ₂ O ₃ (%)	1.13	1.13	0.9	1.51	0.9
CaO (%)	2.22	2.16	2.8	2.82	2.8
Cu ₂ O (%)	—	—	1.8	—	—
耐 火 度 (S K)	32	33	—	32	—
吸 水 率 (%)	11.0	9.2	9.0	12.4	12.6
見掛気孔率 (%)	20.4	17.5	17.6	22.3	22.8
嵩 比 重	1.85	1.91	1.95	1.80	1.80
見 掛 比 重	2.32	2.32	2.35	2.31	2.32
圧 縮 強 度 (kg/cm ²)	600	800	560	470	420
荷 重 軟 化 点 (T ₃ °C)	1 650	1 655	1 665	1 625	1 668
熱 膨 張 率 at 1 000°C (%)	1.17	1.18	—	1.20	—
熱 伝 導 率 (kcal/mh°C)	at 1 000°C 1.60	at 1 000°C 1.83	at 2 000°F (1 093°C) 1.90	at 1 000°C 1.45	at 2 000°F (1 093°C) 1.49

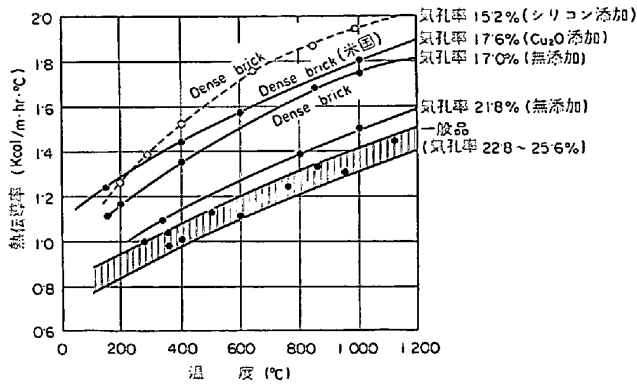


図 4 コークス炉用珪石レンガの気孔率と熱伝導率

2.2 高珪酸質レンガ

珪酸質レンガを定義づける特定の成分範囲はない。高アルミナ質レンガより珪酸の含有量が高いこと (SiO₂ 70%~90%) を特色とする耐火物である。高珪酸質レンガは熱間での特性、鋼滓に対する抵抗性に特色を有し一般に取鍋レンガがその対象となっている。

取鍋、ノズル、ストッパー、スリーブレンガに低温焼成されたソフト質あるいはブローチング性の高珪酸質レンガは安定性のある材質として一般に使用されている。これは戦後大型取鍋用として輸入された米国スワンクス社品¹⁶⁾を端緒として開発されたものである^{17)~19)}。溶鋼との接触によつて迅速に可塑性を発現し、発泡による膨化現象 (bloating) はレンガの収縮を完全に防止する。そして溶損はごく薄い層で留まりこの層の内部には均質な焼結層が形成される。このような帯状の組織が形成されることによつて、レンガ内部に生じた亀裂は融着し剝離が防がれ不規則な損傷が防止される。この特性は従来の耐火物には見られなかつたもので非常に注目を浴びた。そしてこの特性は耐火度は低いが生産する珪酸質の液相の粘性がきわめて高いことに起因することが明らかになった。耐火物においてその使用条件下で生成する液相を有効に使用する途を見出した点で重要であつた。更に重要なことはこのような性質はわが国固有のロー石レンガの本質と一致することを再認識できた点である^{20)~22)}。英パイロフィライト-セリサイト系ロー石、石英-セリサイト系の陶石、石英-カオリナイト-セリサイト (長石) 系の低アルミナ質粘土などもこの種の性質を具備することが見いだされた。その結果、耐火物用として省みられなかつた原料が活用されるようになった。

取鍋内張用耐火物にはロー石レンガを主とする珪酸質レンガが使用されている。その特徴については多くの報告^{23)~25)}が見られる。スラグに対する耐食性の大きること、高温度における膨張性のために、収縮に起因する亀裂は防止され、目地溶損はなく、一体化しうる、などにある。ちなみに、過去の報告から取鍋内張りレンガの化学成分を集録し、珪酸含有量をプロットすると図5のように珪酸の含有量は漸次高くなつてきていることに気づ

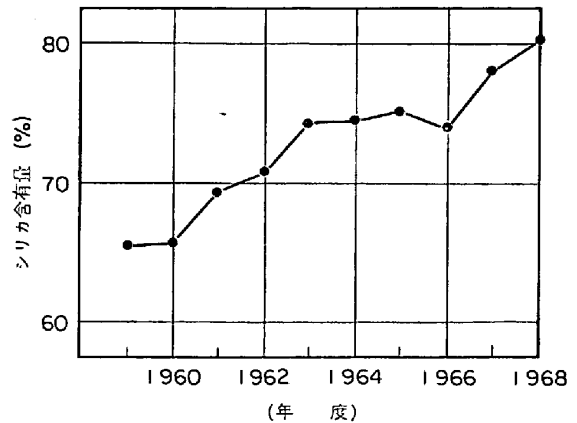


図 5 珪酸質取鍋レンガの SiO₂ 含有量の傾向

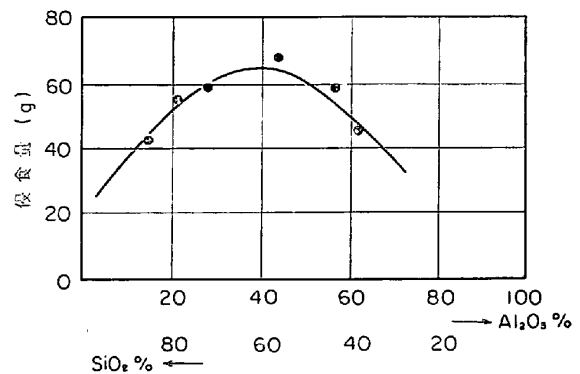


図 6 珪酸質耐火物の SiO₂ 含有量とスラグによる侵食量

く。

図6は珪酸含有量に応ずるスラグによる侵食試験の結果である。明らかに珪酸の増加とともにスラグによる溶解量は低減する。これはルツボ内におけるスラグ成分の変化と同時に、レンガとスラグとの境界に生成する粘性の高い珪酸質液相の存在によるものである。このような珪酸に富んだ被膜の生成が耐火物の損傷を防止している (写真 2)。取鍋内張の改良には今後更に珪酸を有効に使用すべき余地を残していると考えられる。

取鍋の操業の条件は近時さらに耐火物にとつて苛酷の度を増している。大型化、高温出鋼、長時間保持などに備えて損傷の不均衡とこれに対する特殊耐火物による構成使用が一般的傾向である。塩基性レンガ、高アルミナ質レンガ、ジルコンレンガなどが試用されている。しかし珪酸質レンガの重要性は失われるものではないであろう。さらに、高珪酸質レンガの開発が必要となつたように思われる。基本的には石英の巧みな使用方法が検討されねばならないだろうし、またマトリックス部分の補強として酸化クロム²⁶⁾、あるいはジルコン²⁷⁾の使用が研究されている。珪酸質ラミング材はヨーロッパにおいて使用され²⁸⁾、わが国にもその使用の報告がある。また、かつて不焼成取鍋レンガがかなり広く使用された実績報告がある²⁹⁾³⁰⁾。このような背景の上にさらに珪酸質の特徴を強調した材質が必要となつてきた。最近はその製造

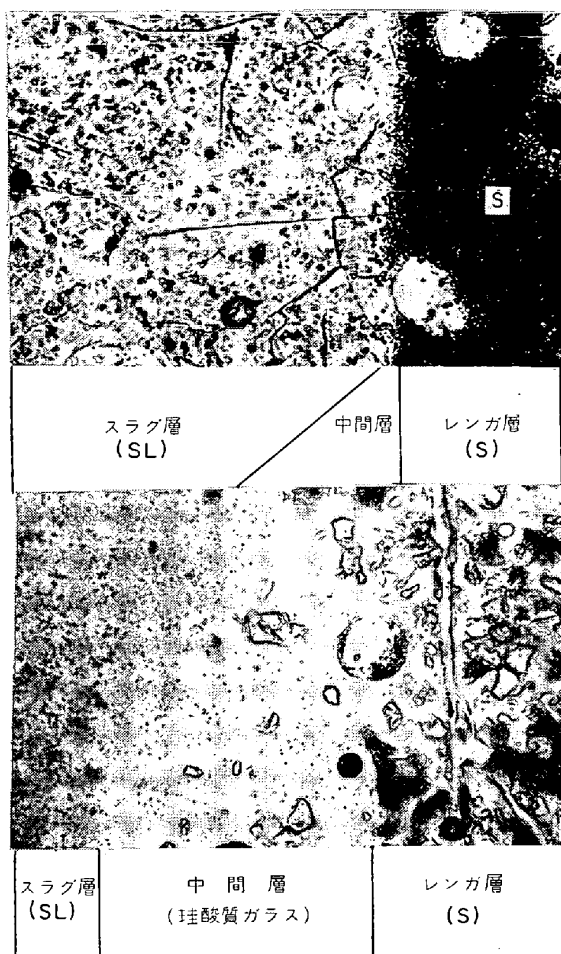


写真2 取鍋内張りに使用された粘土質ならびに珪酸質レンガの加熱面の組織

技術が確立され外国に技術輸出を見るにいたつたことはユーザー、メーカーの協同成果として注目されている。

2.3 熔融シリカ系耐火物

熔融シリカが製鉄製鋼用耐火物に使用されるようになったのは比較的新しいことであり、従来その極度に小さい熱膨張係数に着目し、理化学機器あるいは耐熱性保護管などに使用されていたにすぎなかつた。現在では連続鑄造用浸漬ノズルを初めとして耐火物の重要な原料になっている。この原料の欠点としてはほぼ1100°C以上の高温領域において膨張の大きい同質のクリストバライトに結晶化し、低膨張性の特徴が失われることである。このため長時間高温にさらされる耐火物には不適當な耐火原料と言われてきた。しかし近年このクリストバライトの結晶化は珪酸の純度、密度、使用する粒径ならびに含有される気孔などの関係によつてある程度抑制できることが見いだされた。さらに熔融シリカから高温型クリストバライトへの転移は熱間ではほとんど容積の変化を伴わない。したがつて熱間強度の低下も認められない。このために激しい熱衝撃あるいは極端な温度差を生ずる場合などには十分、熔融シリカの特徴を發揮できることが実証された。特に短時間の使用でその責を果たす造塊用

表3 熔融シリカを用いた各種耐火物の品質

	熔融シリカ質	黒鉛-熔融シリカ質	ジルコン-熔融シリカ質
最高使用温度 (°C)	1 640	1 680	1 600
組成	SiO ₂ 97%以上	SiO ₂ 60%以上	SiO ₂ 60%以上
熱膨張率 (1 000°C)	0.05	0.25	0.18
嵩比重	1.8	1.6	2.5
圧縮強さ (kg/cm ²)	900	310	600

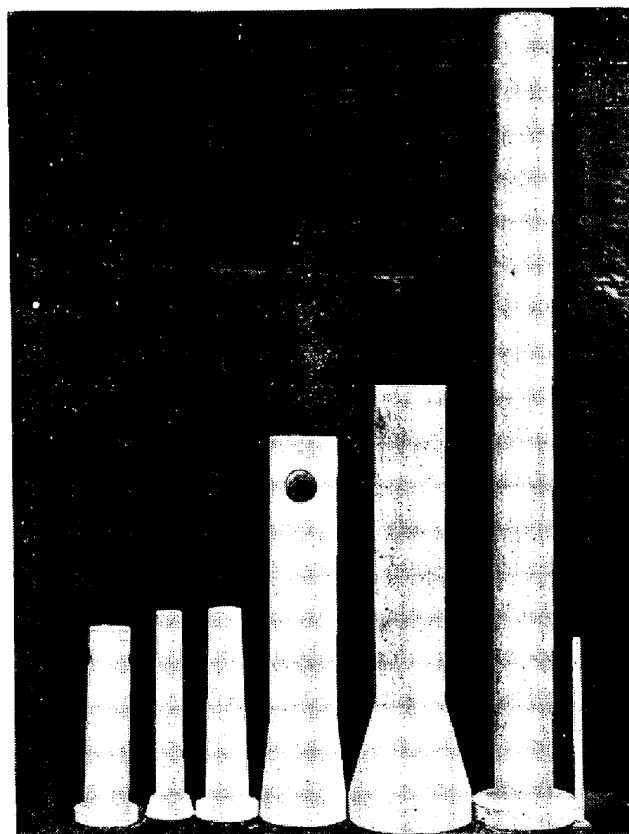


写真3 鑄造用浸漬ノズル

耐火物にとつては、きわめて重要な原料となつている。

熔融シリカ系耐火物は従来熔融シリカ-黒鉛系のストッパーヘッドなどがその代表的用途であつた。しかし最近では熔融シリカを主体とする連続鑄造用浸漬ノズルが製造されている。表3、写真3にはそれぞれ熔融シリカ系耐火物の品質例および浸漬ノズルのおもな形状を示した。この浸漬ノズルは一般にはタンディッシュに装着されるか、またはタンディッシュとモールドの中間に設置される。主として溶鋼流の空気酸化の防止、鑄型内浮上物の巻き込み防止、溶鋼流の整流などを目的として使用されている。

浸漬ノズルの損傷は切損脱落、摩耗による口径の拡大などがあげられる。切損脱落は熔融シリカ本来の性質に基づくものではなく、耐火物に内在する亀裂やラミネーションが原因となつている場合が多い。この対策として

表 4 溶融シリカを用いたコークス炉ドアー用ブロックの品質

		コークス炉ドアー用 ブロック
化学成分	SiO ₂ (%)	98
熱膨張率 (1000°C)	(%)	+0.05
見掛気孔率	(%)	12~18
嵩比重		1.8~2.0
曲げ強さ	(kg/cm ²)	240~352
圧縮強さ	(kg/cm ²)	1400

X線透過試験によつて内部の欠陥をあらかじめ発見することも行なわれている。

このほか溶融シリカは取鍋より直接鋳型に鋳込むロングノズル、コークス炉ドアー用耐火物、あるいは高炉出鉄口などのブロックに使用され有効であるとの報告もある。表4には一例としてコークス炉ドアー用の溶融シリカブロックの品質を示す。このように溶融シリカはその特殊性に着目され、今後用途は拡大され、一般化されるであろう。そのためにはさらに高純度化し、同時にコストを低減するという方向を考えねばならない。

3. 粘土質レンガならびに高アルミナ質レンガ

粘土質レンガは耐火レンガ総生産量の約63%を占め他のレンガが戦後幾多の変遷と消長をたどつてきたのに比較するとその変化は少なかった。しかし使用する原料に対する多くの研究とその成果には目を見はるものがあり、同時に徐々にではあるがレンガの品質も着実に向上してきた。その代表的な例は高炉レンガに見ることができる。一方高アルミナ質レンガは生産量は多くはなかったが最近になりその需要がのびている。これは使用条件の苛酷化と炉の大型化による損耗の不均衡を補うために行なわれる zoned lining の主要構成メンバーとなつているためである。この傾向は今後ますます高まるであろう。そして高純度化、緻密化が要求されるであろう。これらの要求の解決は原料に頼らねばならない。そのため

高アルミナ質原料の人工化、合成化は今後さらに助長されよう。また高温焼成レンガも一般化してゆくであろう。

3.1 高炉用粘土質レンガ

戦後わが国の高炉レンガはほとんど輸入品に依存していた。当時輸入品は粒度調整、高圧成型、酸化鉄の少ない緻密な原料の使用、高温焼成を特徴とし(表5)国産シャモットレンガに比べてすぐれたものであつた。その後高圧成型機の導入、外国原料の輸入によつてこれらと同質のレンガの生産が可能となり一応国産化することになつた。さらに米産シャモット、アイオンクレーの採用、南ア産シャモットの使用、国産原料の一部活用などわが国独自の技術が確立され今日に至つている。表6は輸入原料使用の国産高炉レンガの品質を示したものである。しかしこれらの各段階を通じて原料は、その産出量、均質性、品位などの理由から輸入品に頼らざるを得なかつたことはわが国の粘土資源事情から見て、やむをえないものであつた。図7ならびに図8は過去10年間における高炉用レンガの気孔率ならびに酸化鉄含有量の変化をそれぞれ示している。物理的にも化学的にもその改善努力のあとをたどることができる。その結果、現在では外国品をしのぐまでに達した。

現在高炉用粘土質レンガは次の改良を必要とする新しい段階に達した。高炉の著しい大型化への傾向と生産性の顕著な向上のための諸条件は内張耐火物に苛酷な条件を加えた。炉底、湯溜りにはカーボンレンガが使用され耐食性、熱伝導性の優位性からかなりのトラブルは解消された。高炉レンガの損耗上の問題は、シャフト下部あるいは炉腹部に集中されてきている。さらにステープクーリング様式の採用は熱伝導率の高い高アルミナ質レンガ、あるいは電鋳耐火物の適応を指向している。

高炉内張りレンガの変質とその損耗の機構^{38)~41)}ならびに付着物の組成などについては多くの報告がある⁴²⁾⁴³⁾。使用後レンガは著しい炭素、亜鉛の沈積、アルカリの侵入により、加熱面背部に脆弱層が形成されてい

表 5 輸入高炉用レンガの品質³¹⁾

品 名		米 国		米 国				西 独
		H F	B F	Vernon	HW-18PA	Top benezet	Inwall benezet	B H
化学成分 (%)	Al ₂ O ₃	39.90	38.92	41.82	39.38	38.28	39.81	41.16
	SiO ₂	53.47	54.42	52.18	52.16	53.34	52.04	54.20
	Fe ₂ O ₃	1.93	2.62	1.82	3.23	3.01	3.11	2.06
見掛気孔率 (%)		12.17	17.15	8.90	13.30	17.50	15.18	14.90
嵩比重		2.20	2.20	2.34	2.12	2.10	2.15	2.16
見掛比重		2.53	2.67	2.58	2.47	2.57	2.56	2.54
圧縮強さ (kg/cm ²)		390	326	430	571	343	393	4.45
荷重軟化点 T ₂ (°C)		1445	1305	1565	1520	1425	1500	1482
再熱収縮率 1500°C (%)		0.15	0.24	0.20	0.49	1.54	0.34	—
耐火度 (S K)		33.3	32.2	33.4	32.5	32.4	32.8	32.0

表 6 輸入原料による国産高炉レンガの品質例³²⁾

年次	使用原料	化学組成 (%)			見掛 気孔率 (%)	嵩比重	見掛 比重	圧縮強さ (kg/cm ²)	荷軟化点 T ₂ (°C)	耐火度 (S K)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃						
昭和31~ 39年	米国フリントクレ ソフトクレ	55.84	39.57	1.64	13.5	2.25	2.60	562	1430	32
昭和32年 以降	アイオンAシャモット B-6 粘土	54.16	42.24	1.18	14.8	2.28	2.68	400	1480	34
昭和 40年 以降	米国フリントクレ シャモット	52.00	42.93	1.47	12.6	2.35	2.69	874	1500	33.5
	南阿オタビクレ 米国フリントクレ	53.51	42.30	1.20	10.3	2.42	2.69	838	1540	34.5

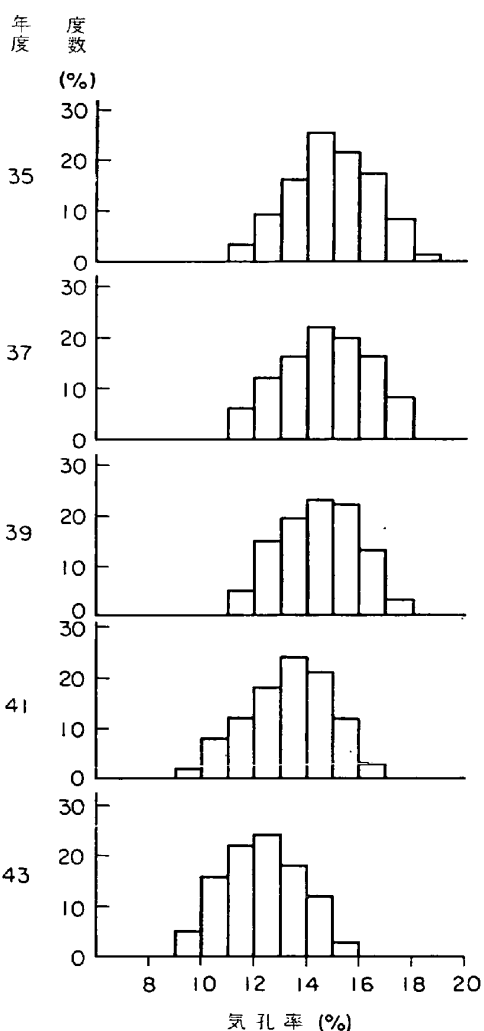


図 7 高炉用粘土質レンガの気孔率の変遷

る。この層においては粘土質レンガの主構成鉱物相であるムライトが消滅してアルカリ珪酸塩であるカルシライト [(Na, K)₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂] が生成し、それに伴って結合組織は崩壊している。通気率の増大により、炭素、亜鉛の沈積が助長され、脆弱化が進んでいるものと解釈される。

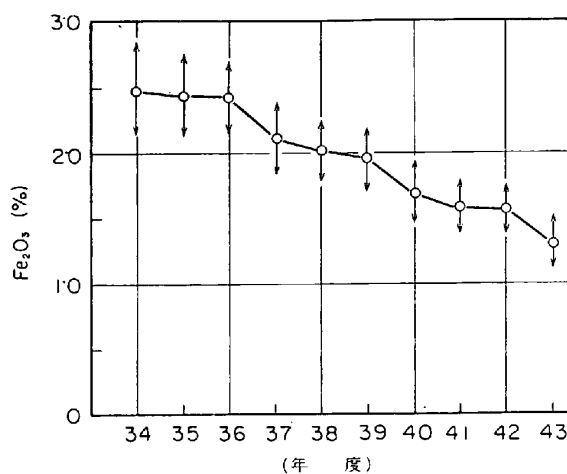


図 8 高炉用粘土質レンガの Fe₂O₃ の変遷

ムライト (3Al₂O₃ · 2SiO₂) に対する K₂O の作用は激しいものがあり、図 9 に示すように 750°C ないし 1000°C においてカリオフィライト (K₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂) を生成し著しい膨張を伴い粉化現象を呈する。特に微量の Na₂O の存在はさらに 100°C 低い温度でカルシライト化を進行せしめ、同様の粉化現象を呈する。これによつて一酸化炭素に対して不活性化していた酸化鉄は遊離して、炭素の沈積を誘発する。また亜鉛の沈積を助けることになる。これらの反応の進行する温度範囲は次のごとくである。

ムライト → カルシライト 650°C ないし 1000°C
 炭素の沈積 450°C ないし 750°C
 亜鉛の沈積 400°C ないし 1000°C

このような作用の重複する条件下ではレンガの脆弱化は極度に進むものと考えられる。図 10 は高炉各部の変質レンガの炭素、アルカリ、亜鉛侵入量ならびに沈積量分布を示している。このような観察と研究室的な実験から、粘土質レンガの損傷は主として、アルカリによる侵食が優先することが定説となつている。したがつて耐侵食性を強化するためには、まず耐アルカリ性を高めることによつて、炭素沈積、亜鉛の侵入も防止しうる可能性

表 7 外国製高炉レンガの品質^{33)~37)}

			化学組成 (%)			見掛 気孔率 (%)	嵩比重	見掛 比重	圧縮強さ (kg/cm ²)	荷重 軟化点 T ₂ (°C)	耐火度 (S K)
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃						
米	高耐性	a	—	—	—	12.0	2.34	—	(曲げ) 105.5	(1450°C) <1.2	33~34
		b	—	—	—	11.8	2.34	—	(曲げ) 210.9	(1450°C) <0.2	33~34
国	中熟用	a	—	—	—	14.5	2.20	—	(曲げ) 119.5	(1450°C) <3.7	32
		b	—	—	—	12.0	2.24	—	(曲げ) 123.0	(1450°C) <2.7	33
ソ 連	A 級	—	Al ₂ O ₃ +TiO ₂ Min 39	Max 1.6	18	—	—	400	1400°C	Min 1730°C	
	B 級	—	Min 35	Max 1.6	19	—	—	550	1360°C	Min 1700°C	
英 国	粘土質	55	39.5~40.5	1.8	真 10 ~12.5	—	—	—	—	—	
	中共粘土質 44~45%Al ₂ O ₃	53.8 —	43.1 44~45	0.7 ≥1.0	真 11 8~10	— 2.4~2.5	—	— 850	—	—	
フ ラ ン ス	シヤモット試験品	15~16	49~50	(ZrO ₂) 32~33	0	—	3.30~ 3.40	—	(0.5%) 1700°C	—	
	シャフト用合成ム ライト	35~38	60~62	—	17~20	—	2.40	400 ~500	1520~ 1540°C	—	
ド イ ツ	シャ フ ト	上	—	30~32	1.8	17~19	2.10~ 2.20	—	500 ~600	(0.5%) 1370	30
		中	—	39~42	1.8	17~19	2.15~ 2.25	—	>450	1450	33
		下	—	44~45	1.1	14~16	2.25~ 2.45	—	500 ~600	1550	34

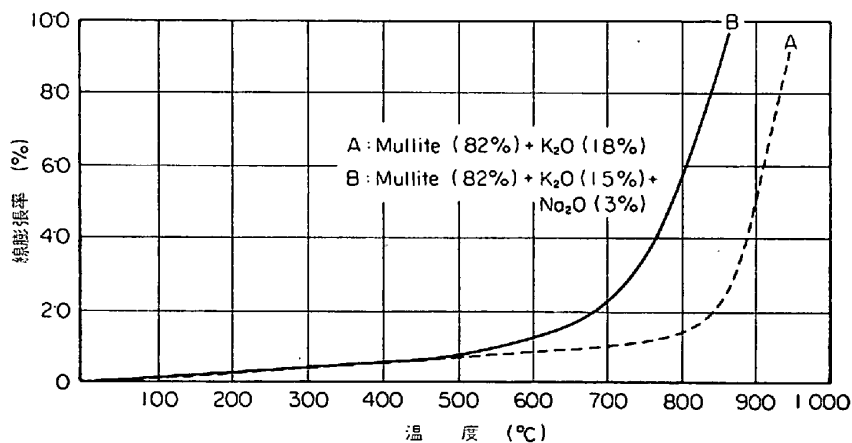


図 9 アルカリ添加によるムライトの熱膨張率曲線

がある。

粘土質レンガにおいて耐アルカリ性をいかにして高めるかが今後の課題といえる。図 11 は粘土質レンガの SiO₂/Al₂O₃ に対する、アルカリによる粉化試験結果である。Al₂O₃ 含有量の増大に応じてアルカリ性は減少する。これはムライトの増大によるものである。また珪酸の増加はアルカリに対する抵抗性を高めている。これは K₂O が、これとより親和性の強い珪酸の存在によつて

ガラスあるいはリューサイトを生成しムライトを保護するからである。このような観点からさらに、粘土質レンガの耐アルカリ性を強化しうる余地はあると考えられる。

なお、高炉レンガの損傷速度についてはアイソトープの使用によつてその経過が明らかにされるようになった⁴⁴⁾⁴⁵⁾。これによると操業初期において、その大部分が損耗することが一様に認められている。これは上記のよ

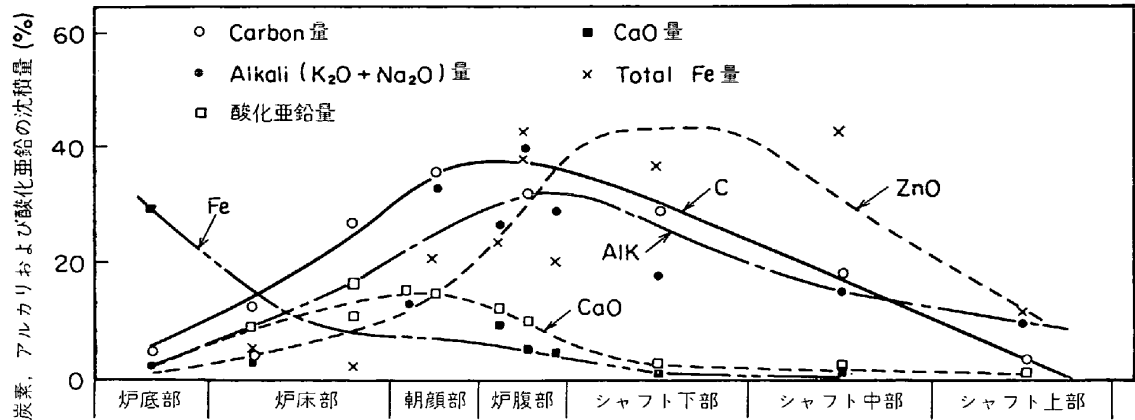


図 10 高炉各部における変質レンガの侵入成分量とその分布

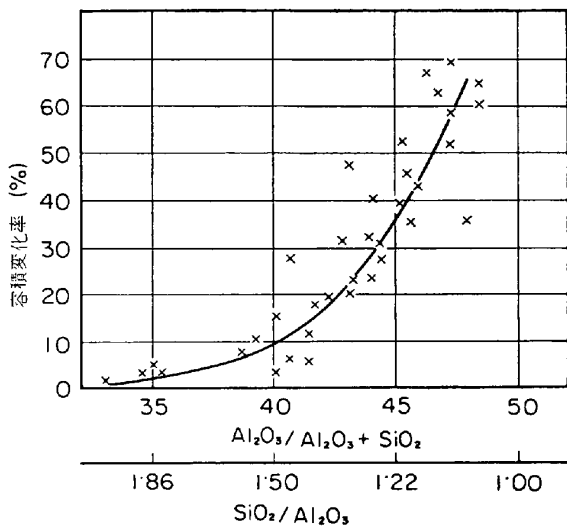


図 11 高炉レンガの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比とアルカリ試験結果

うな損傷機構のみでは説明しにくい。むしろ内張り構造上の歪み、熱衝撃によるスポーリング、あるいは機械的衝撃などによる剝落が原因ではないかと考えられている。この機構を明確にすることも、炉壁レンガの選定および適正な壁厚さの検討のために重要である。

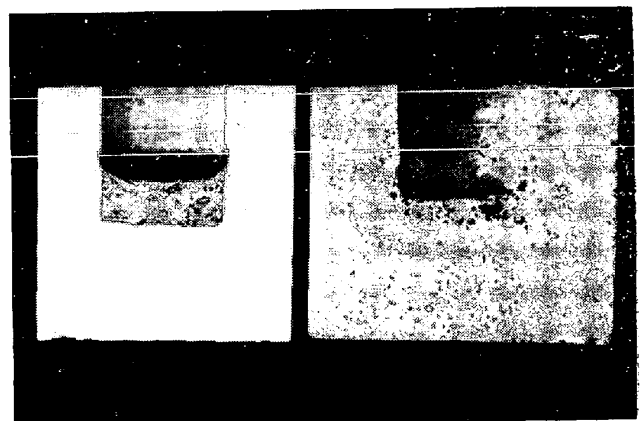
3.2 電鑄レンガ

従来電鑄耐火物の用途は主としてガラス窯用を対象にして開発が進められてきた。近時製鉄製鋼炉用材料として、にわかに注目を浴びてきた。電炉側壁のホットスポットに電鑄マグクロレンガが使用され、脱ガス用容器の側壁下部ならびに底部にも、やはり電鑄マグクロあるいは電鑄アルミナレンガが適応され良好な結果を示している。特に電鑄アルミナ耐火物は高炉の最も損傷の激しいシャフト下部、炉腹部に対して、米国、フランスなどで試用され、また本邦でも2、3試験され、その効果が期待されている。表8は電鑄アルミナレンガの品質を示している。この特色は

- (1) 純度が高くガラス質物質をほとんど含まない。
- (2) 高密度で、気孔率小さくほとんどガスの通気

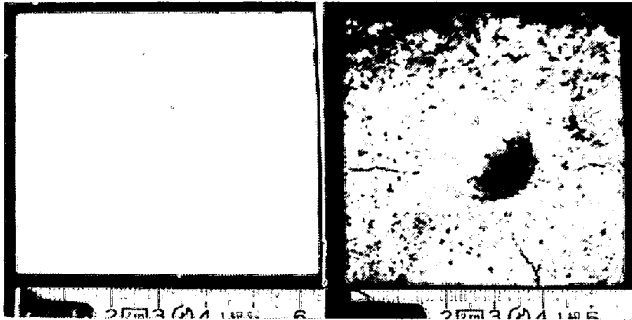
表 8 電鑄アルミナレンガの品質⁴⁷⁾⁴⁹⁾⁴⁹⁾

		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha + \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
化学組成 (%)	Al_2O_3	99.34	94.81	49.69
	ZrO_2	—	—	33.24
	SiO_2	0.08	1.09	15.29
	Fe_2O_3	0.06	0.06	0.19
	Na_2O	0.39	3.59	1.26
鉱物組成	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	92	44	76
	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	8	55	—
	ZrO_2	—	—	6
ガラス相		—	—	18
見掛比重		3.76	3.41	3.85
かさ比重		3.52	3.17	3.44
見掛気孔率 (%)		1.1	1.9	0.5
曲げ強さ (kg/cm^2)		412	249	689
熱伝導率 at 1000°C ($\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$)		6.12	3.96	2.52
線膨張率 1000°C (%)		0.88	0.85	0.83
特 徴		高热伝導性	耐アルカリ性	耐食性



電鑄 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ レンガ 焼結 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ レンガ
写真4 電鑄および焼結アルミナレンガの高炉スラグによる侵食試験結果(ルツボ法による断面図)

- 性、透過性がない。
- (3) 熱伝導率が高い。α型で粘土質レンガの約4倍



電鑄 α - Al_2O_3 レンガ 焼結 α - Al_2O_3 レンガ
 写真 5 電鑄および焼結アルミナレンガのアルカリ侵食試験結果 (ルツボ法による上面図)

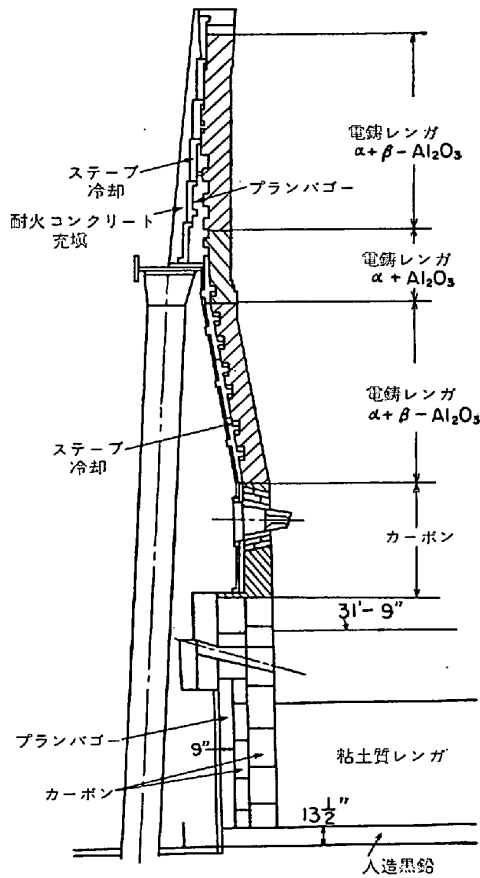


図 12 高炉炉壁における電鑄アルミナレンガの試用範囲⁴⁰⁾

(4) スラッグの侵入は浅く、アルカリ侵食に強い。である。写真 4 はスラッグによる侵食試験の結果である。これによると一般の焼結レンガに比較して浸透層が極度に薄いのが特徴である。また写真 5 はアルカリ侵食試験の結果である。焼結高アルミナ質レンガに比較して圧倒的に強い。このような特徴から高炉内張りに使用される。

図 12 に示した範囲がその対象である、 α ならびに $\alpha \cdot \beta$ タイプのほかにもアルミナ-ジルコニアタイプがそれぞれ試用されている。 α -アルミナタイプは熱伝導率が高い(図13)。また $\alpha \cdot \beta$ -アルミナタイプはアルカリ侵食

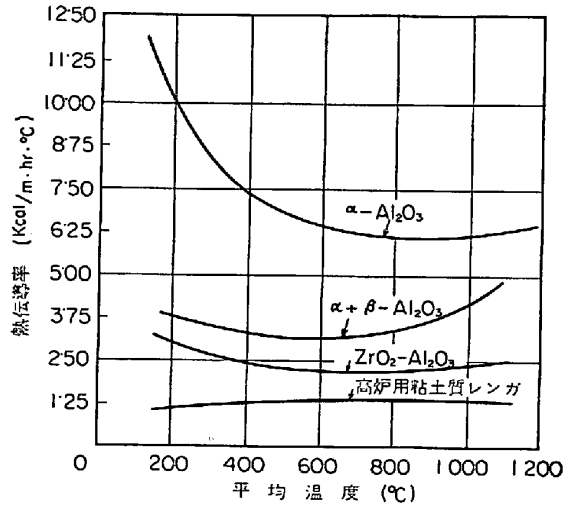


図 13 電鑄アルミナレンガの熱伝導率曲線⁴⁷⁾

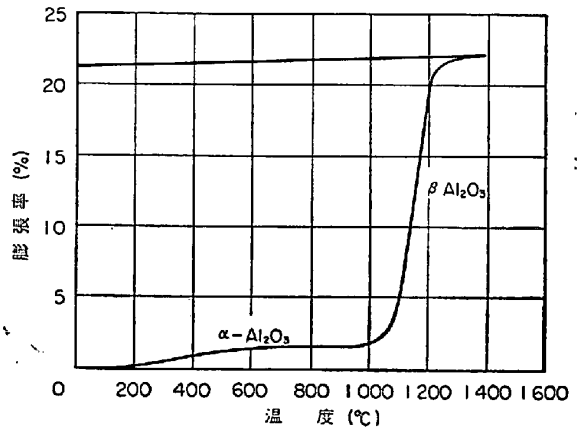


図 14 K_2O 20% 添加 α - Al_2O_3 の加熱線変化曲線

に強い。アルミナ-ジルコニア質は耐スラッグ性においてすぐれている。写真 6 に顕微鏡組織写真を示す。おそらく α -アルミナタイプが高炉用としては優れているであろうが、いずれにしても、各国で試用されている高炉内張り電鑄耐火物の試用結果は大きな関心事である。

α -アルミナも K_2O とは低温度で比較的容易に反応し β -アルミナに変わる。その場合図 14 に示すように急激な膨張を伴って脆弱化する。このような反応は電鑄耐火物では稼働面表層に限定されるものと考えられる。したがって致命的なものではない。しかし長期間の使用中に反応が進行するという懸念もないとはいえない。

APPLEBY-FRODINGHAM の実験⁵¹⁾では、損傷はほかのレンガに比較してはるかに小さいが、2年間使用した変質レンガは、気孔率の増大、 α 型から β 型への転移、アルカリの侵入などが見られ、損耗速度は予期したよりは大きいと述べている。電鑄レンガについては今後の実績が注目されると同時に実用条件に即した耐アルカリ試験法の設定の必要性が痛感される。

3.3 高アルミナ質原料の合成

各種工業炉における高温操業の実施と生産性の増強は



α - Al_2O_3

α - β - Al_2O_3 タイプ

Al_2O_3 - ZrO_2 タイプ

写真6 電鋳アルミナレンガの顕微鏡組織

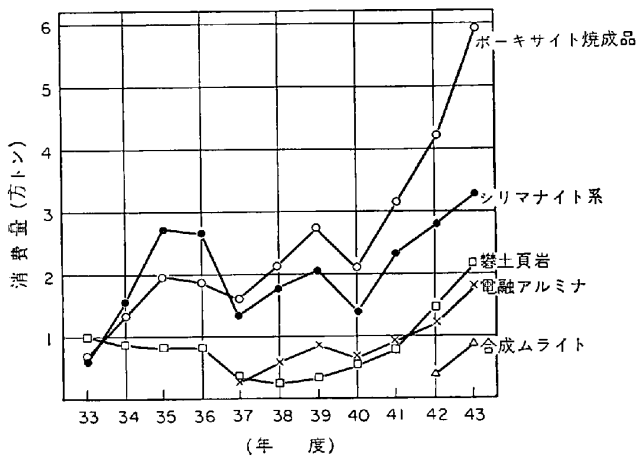
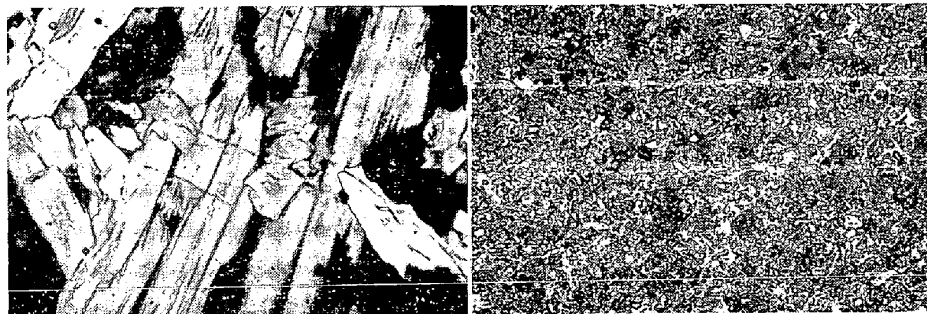


図15 本邦における高礬土質原料の消費量の推移

高アルミナ質レンガの需要を増大させつつある。これは高アルミナ質レンガが高耐火度であり、耐食性、高温における安定性にすぐれ、またアルミナ含有量、使用原料の選択によつて、さらに特色を付与できるなどの利点を有していることによる。高アルミナ質レンガの需要は今後もますます伸びてゆくものと予想されるが、同時に操業条件も苛酷化してゆくため、高アルミナ質レンガに対する要求はきわめて厳しいものとなつていく。この厳しい要求を解決すべき方向としては原料に求めねばならない。なぜならば、従来使用されていたシリマナイト、カイアナイト、ボーキサイト、粘土頁岩などの天然原料には、資源の涸渇に伴う不安、品質の低下とバラツキ、品

位の限界などの欠点があるからである。高アルミナ質レンガに与えられた“高品位、高純度”という課題を考えると、天然品よりも高品位でしかもその品位は調節が自由にできるという人工原料への移行は必然的なものであり、当然進んでゆかねばならない方向でもあつた。図15は高アルミナ質原料の需要の推移である。

人工高アルミナ質原料としては合成ムライト、合成アルミナが開発され実用化されている。合成ムライトには焼結ムライトと溶融ムライトの2種がある。前者は低鉄、低アルカリのカオリン系粘土や水箴粘土にパイヤー法によるアルミナを加え高温で焼結させて得る^{52)~54)}。その量は粘土や水箴粘土を加熱したときに遊離してくる SiO_2 量に対応させて加えるのが一般に行なわれている方法である。一方溶融ムライトはボーキサイトに SiO_2 を加えムライト組成に調製したものを電融して合成する。表9に本邦および外国製合成ムライトおよび比較のための天然原料の品質を示した。また表10は合成原料を使用したレンガと天然原料を使用したレンガの品質を示した。英国Cawood社品を目標に開始されたわが国のムライトクリンカーの合成も、最近ではほとんど同社品に遜色ない製品を生産させるにいたつた。しかし天然原料に比較して耐スラグ侵食性に劣る点がしばしば指摘される⁴³⁾。この理由としてはムライト結晶の成長程度、ガラス質部分の量とその成分などが問題となつている。写真7に合成ムライトの顕微鏡組織を示した。ムライトクリンカーは小さな針状ムライト結晶とその間を充てん



電融ムライト(クロス)×110

焼結ムライト(オープン)×110(2/3)

写真7 合成ムライトの顕微鏡組織

表 9 本邦および外国製合成ムライトと天然原料の比較

化学成分 (%)	合 成 ム ラ イ ト							天 然 原 料		
	電 融 品			焼 結 品				シリマナイト (南阿)	カイアナイト (印度)	バン土頁岩 (復州)
	本邦製	本邦製	本邦製	本邦製	本邦製	本邦製	英国 Cawood Type 1			
Ig-loss	0.1	0.1	0.1	—	0.04	0.08	0.19	5.62	0.59	14.42
SiO ₂	22.2	24.8	16.8	25.06	23.64	27.28	25.23	35.76	33.11	9.25
Al ₂ O ₃	76.6	71.0	77.7	73.81	74.02	69.83	72.34	55.78	63.09	73.19
Fe ₂ O ₃	0.1	1.2	0.6	0.79	0.86	1.38	0.62	0.79	0.93	2.63
TiO ₂	0.2	2.5	3.3	—	0.45	0.30	0.12	1.44	1.31	—
CaO	0.0	0.5	0.3	0.34	0.18	0.31	0.19	0.18	0.14	0.41
MgO	0.1	0.2	0.5	0.15	0.26	0.18	0.25	0.12	0.26	0.07
Na ₂ O	0.3	0.1	0.1	0.27	0.29	0.27	0.42	0.39	0.26	—
K ₂ O	0.4	0.2	0.1	0.16	0.42	0.78	0.42	0.48	0.18	—
計	100.0	100.6	99.5	100.68	100.16	100.41	99.78	100.06	99.87	99.97
主成分鉱物	Mullite	Mullite	Mullite	Mullite	Mullite	Mullite	Mullite	Sillimanite	Kyanite	Diaspore
*1 ガラス量 (%)	—	—	14.8	—	15.2	16.0	15.2	—	—	—
*2 粒物性	気孔率 (%)	3.9	9.0	9.0	9.4	3.5	6.1	7.8	—	—
	嵩比重	3.00	—	—	2.74	2.80	2.70	2.71	—	—
*3 焼成試験	収縮率 (%)	0.38	2.33	1.75	—	1.39	2.15	1.1	2.49	+9.84
	気孔率 (%)	33.8	28.9	30.0	—	31.9	32.8	34.4	24.8	40.6
	嵩比重	2.10	2.22	2.34	—	2.10	2.06	2.06	2.29	1.82
荷重軟化点	T ₁ (°C)	1600	1470	1590	—	1515	1495	1430	—	—
*4 荷重試験	T ₂ (°C)	1645以上	1476	1660以上	—	1580	1565	1530	—	—
	T ₃ (°C)	—	—	—	—	1645以上	1650 (11.7%軟化)	1600 (7.8%軟化)	—	—

*1 弗酸法による。 *2 6~10M。 *3 48M φ50mm×h50mm 1500°C×2hr *4 1500°C 焼成後供試した。

表 10 合成ムライトを使用したレンガと天然原料使用レンガの品質

	シリマナイト使用レンガ	ムライトクリンカー使用レンガ
見掛気孔率 (%)	16.0 ~ 23.0	17.1 ~ 22.1
嵩比重	2.35 ~ 2.50	2.31 ~ 2.40
見掛比重	3.05 ~ 3.06	2.91 ~ 2.97
耐圧強度 (kg/cm ²)	420 ~ 1000	560 ~ 890
荷重軟化点 (2kg/cm ²)	T ₁ (°C) 1502 T ₂ (°C) 1565 T ₃ (°C) 1650 <	1526 1596 1645
クリープ変形量 2kg	1hr 0.121/1350°C 5hr 0.510/1350°C	5hr 2.16/1450°C

するガラスからなり、電融ムライトでは大きな柱状ムライトとガラスから構成されている。これらの要素が品質に影響を与えるであろうことは想像にかたくない。この問題に起因する欠点がムライトクリンカー使用レンガについてもいえる。すなわち天然原料使用レンガに比してクリープ変形量が大きく、耐スラグ侵食性、耐スポーリング性に問題を残している点であり今後の課題である。

合成アルミナについては表 11 に電融アルミナと焼結アルミナの品質を示した。電融アルミナはボーキサイト

表 11 電融アルミナと焼結アルミナの品質

化学成分 (%)	電融アルミナ	焼結アルミナ
Ig. loss	0.10	0.08
SiO ₂	0.08	0.26 (0.06)
Al ₂ O ₃	99.3	99.12 (99.51)
Fe ₂ O ₃	0.10	0.23 (0.06)
TiO ₂	0.01	none
CaO	0.01	0.31
MgO	0.02	0.02
Na ₂ O	0.02	0.19 (0.05)
K ₂ O	0.27	none
耐火度 (SK)	37 up	37 up
粒物性 (6~10M)	気孔率 (%) 8.2 嵩比重 3.56	2.2 3.56
*1 焼成試験	収縮率 (%) 1.68 気孔率 (%) 39.0 嵩比重 2.41	2.46 34.2 2.58
*2 熱間耐圧 (kg/cm ²)	116	328

*1 -48M φ50mm×R50mm 1700°C/2hr プロパン炉焼成。

*2 *1 の条件で焼成後 1250°C で実施した。

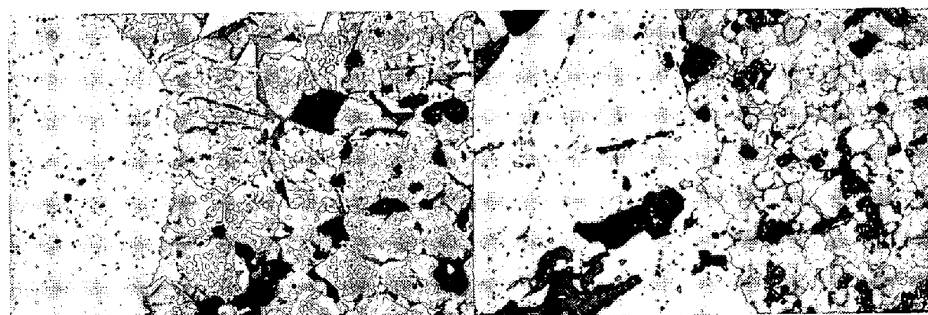
表 12 合成アルミナ使用レンガの品質

	焼結アルミナ 使用レンガ	電融アルミナ 使用レンガ
見掛気孔率(%)	11.7	15.0
嵩比	2.94	2.90
見掛比重	3.33	3.41
耐圧強度 (kg/cm ²)	924	900
荷重軟化点 2 kg/cm ²	T ₁ (°C) 1 650°C 軟化せず	1 650°C 軟化せず
クリープ変形量 2 kg 1 350°C	1hr 0.037 5hr 0.094	1hr 0.122 5hr 0.244

やバイヤー法によるアルミナの還元溶融によつて得ている。また焼結アルミナはバイヤー法によるアルミナの焼結によつて得る。両者とも組成鉱物からみれば α -アルミナと少量の β -アルミナからなるが、粒の物理的性質、焼結性、熱間強度などは、焼結アルミナがすぐれている。表 12 にこれらを使用したレンガの品質を示した。また焼結アルミナはスポーリングにも強いといわれており、本邦においても低価格でこの程度の品質を有する焼結アルミナの開発が待たれている。

4. 塩基性レンガ

4.1 直接結合レンガ (direct bonded brick)



a) ダイレクトボンド (反射×110)

b) 普通焼成品 (反射×110) (2/3)

写真 8 ダイレクトマグクロレンガの結合組織

表 13 マグネシア-クロム (MgO 60%) レンガの特性

	化学結合 (不焼成)	シリケート結合 (焼成 1 400°C)	直接結合 (焼成 1 690°C 以上)
曲げ強さ (kg/cm ²)	常 温	114	57
	954°C	32	48
	1 260°C	25	22
	1 400°C	11	6
荷重軟化温度 (°C) (荷重 1.75 kg/cm ²)	1 681	1 692	1 798
気孔率 (%)	19.0*	19.0	15.5
体積安定度 (°C) (1 740°C 再熱線変化率)	-1.5	-1.0	0.0
熱的スポーリング (1 400°C) (ASTMC-122-55) 重量損失 (%)	0.4	1.0	0.3
クリープ変形 (%) (荷重 1.75 kg/cm ² 1 500°C 72 時間)	破壊	破壊	1.5
酸化鉄によるバーステング傾向線膨張 (%)	3.5	3.0	1.9

* 1 093°C 焼成後

製鋼平炉天井に使用された不焼成マグネシアレンガ (化学結合)、あるいは一般焼成マグクロレンガ (シリケート結合) の損耗は加熱面に平行して発達する亀裂が原因となつて剝落するといういわゆる“peeling”現象が支配的であつた。この解決のためには、低融物の侵入を少なくし、かつその侵入程度を表層に薄く抑えること、結合組織が侵入成分によつて破壊されないように強固な組織とすることなどが必要であるということに気づいた。そして特に英国において変質レンガの解析、結合組織の基礎的研究がなされ^{55)~57)}、米国において実証された。このような段階を経て開発されたレンガが高温焼成あるいは直接結合レンガであり、その後非常な発展を見た。そして不焼成レンガにかわつて市場を拡大した。わが国においても 1965 年より採用され、その特性、事実上の効果について多くの報告がなされた^{58)~61)}。

マグネシア原料とクロム鉱との配合物を 1 650°C ないし 1 700°C 以上に焼成すると、熱間強度の高い結合が得られる。この組織を見ると、微構造的 (microstructure) には写真 8 に示すような特徴的な組織が発達している。そしてペリクレスはクロム鉱粒を介して結合され、融点の低い珪酸塩はこのような結合組織の中では分離されとじ込められてしまうのが特徴である。この点がシリケート結合レンガと本質的に異なるところである。表 13 は Van DRESER⁶²⁾による各種結合組織を持つマグクロレンガ (MgO 60%) の品質である。高い強度と高温におけ

表 14 塩基性直接結合レンガの品質

品質	結合方式	原料	マグ・クロレンガ			マグネシアレンガ		
			シリケート結合	直接結合		シリケート結合	直接結合	
			マグネシア クリンカー クロム鉱	マグネシア クリンカー クロム鉱	電融マグ クロ	一般マグ ネシアク リンカー	高品位マグ ネシアク リンカー	電融マグ ネシア
化学成分 (%)	Ig-loss SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ CaO MgO Cr ₂ O ₃	0.2 6.6 10.7 5.2 0.4 66.9 9.7	0.2 2.0 6.9 4.7 0.6 74.6 10.5	0.1 3.0 1.0 0.3 1.0 94.6	0.1 3.0 1.0 0.3 1.0 94.6	0.1 0.5 0.2 0.2 1.1 98.0	6.0 0.4 0.2 0.2 0.6 92.6	
見掛気孔率 (%)		17.1	16.5	17.2	17.2	15.6	18	
嵩比重		3.00	3.00	2.87	2.87	3.00	3.20	
圧縮強さ (kg/cm ²)		530	480	580	580	400	700	
荷重軟化点 T ₂ (°C) Load(2 kg/cm ²)		1558	1650以上	1585	1585	1650以上	1650以上	
熱間圧縮強さ (kg/cm ²)	1 250°C 1 400°C	153 40	500以上 190	30 5	30 5	240 80	120 40	

表 15 転炉鋼，転炉用ドロマイト生産量
および原単位の推移⁶⁷⁾

年度	項目	転炉鋼生産量 (%)	転炉用ドロマイトレンガ生産量 (%)	レンガ原単位 (kg/t)
昭和 32		532 000 t (4.3)	3 516 t (0.3)	6.60
33		874 000 t (6.8)	4 930 t (0.6)	5.64
34		1 445 000 t (7.9)	8 525 t (0.7)	5.89
35		3 182 000 t (13.7)	16 939 t (1.1)	5.32
36		6 005 000 t (20.4)	34 328 t (1.9)	5.71
37		9 366 000 t (34.3)	55 466 t (4.1)	5.92
38		12 045 000 t (39.4)	69 417 t (4.6)	5.76
39		18 574 000 t (45.8)	90 189 t (5.2)	4.85
40		24 152 000 t (55.0)	109 630 t (6.7)	4.53
41		32 824 000 t (63.4)	130 121 t (6.9)	3.96
42		43 934 000 t (68.9)	174 753 t (7.6)	3.97
43		51 506 000 t (74.8)	176 104 t (7.4)	3.42

る容積安定性が特徴で平炉天井，電気炉炉壁などに使用し，その優秀性が実証された^{63)~65)}。表 14 に代表的直接結合レンガの品質を示した。BAKER⁶⁶⁾は直接結合の形態について詳細に観察した結果，電融スピネルを使用した再結合レンガ (rebonded-brick) の優位性を報告しており結合に対してスピネルの介在の必要性を指摘している。またペリクレースとペリクレースの結合に関しては MgO 99% 以上の高純度においてこそ真の直接結合が成長し特色を発揮することができると述べている。直接結合レンガの歴史はいまだ新しい。高純度マグネシア，電融スピネルの工業化，さらにクロム鉱の研究とあいまつて，マグネシア-スピネル系耐火物は今後期待しうる耐火物である。

4.2 ドロマイトレンガ

わが国の粗鋼生産の著しい発展の一因として転炉製鋼法の発達があげられる。この間炉材についても各種の材

表 16 転炉用レンガの品質の変遷の一例

名称	経過 (年度)	化学成分 (%)			気孔率 (%)	嵩比重	圧縮強さ (kg/cm ²)	備考
		MgO	CaO	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃				
安定ドロマイトレンガ	32	53.2	31.4	15.4	16.8	2.76	760	焼成レンガ
安定ドロマイトレンガ	35	64.6	23.4	12.1	16.2	2.81	770	焼成レンガ
タールドロマイトレンガ	32	49.8	37.9	6.3	8.1	2.84	270	タール結合レンガ
タールドロマイトレンガ	35	72.6	17.7	3.5	8.6	2.87	380	タール結合レンガ
準安定ドロマイトレンガ	39	60.8	30.4	6.4	5.6	3.11	570	焼成レンガ
準安定(合成)ドロマイトレンガ	42	79.2	17.4	2.8	1.6	3.12	1050	タール含浸レンガ
準安定(合成)ドロマイトレンガ	44	84.2	14.3	1.5	14.8	2.95	800	高純度タール含浸レンガ (タール含浸前)
電融マグネシアレンガ	41	92.6	0.6	0.8	1.8	3.20	700	タール含浸レンガ
焼成マグネシアレンガ	40	91.8	0.4	0.8	1.5	3.05	850	高純度タール含浸レンガ

質が適用された。そしてまた原料であるマグネシアクリンカー、ドロマイトクリンカーに関する研究、損傷機構の究明など広範囲の研究が展開された。その結果耐火物は非常な進歩を遂げた。表 15 はここ 10 年における転炉鋼ならびに耐火物の生産とその原単位を示した。このような変遷についてはすでに多くの詳述があるのでここではその概要にとどめたい。材質の変化は表 16 に示したごとく、初期は安定化ドロマイトレンガおよび準安定化クリンカーを主体とするタールボンドレンガなどが主に使用された。中期には上記クリンカーを使用した焼成レンガ(タール含滲)、あるいは黒鉛を添加したタールボンドレンガが装入側あるいはスラグラインなどに使用され効果を収めた。これに続いて炉の損傷バランスをとるために耐侵食性の高い材質、高品位合成マグドロクリンカー、高純度マグネシアクリンカー、あるいは電融マグネシアなどを使用した焼成レンガが使用されるようになった。以上のような変遷はタールボンドから焼成品(タール含滲)へという変化とともに、MgO 含有量の増加、原料の高純度化、合成マグドロクリンカーの使用という経過をたどっている。

LD 転炉の炉容は今後さらに増大する傾向にあり、また、吹精時間の短縮、特殊合金の吹精、高温出鋼などすべて炉材に対する条件は苛酷となる。その結果内張りの不均衡な損耗が目立つてきた。この対策として特徴の異なる数種の耐火物をもつて内張り構成するいわゆる張り分け内張り様式が一般的となつている。損傷のパターンによつて、耐食性、耐スポーリング性あるいは耐衝撃性などの強化された材質が組み合わせ使用されることになる。

過去において転炉レンガの改良と新製品の開発は比較的短期間で成果を挙げている。これは耐火物のメーカーユーザー、さらに原料クリンカーメーカーを含めた3者の協同でなされたという特色をもっている。特に使用後レンガの解析に基づく損耗機構の究明から有効な情報が

提供された。これに関する多くの研究がある^{65)~71)}。特に最近の成果としてはレンガの高温焼成、原料クリンカーの高純度化、合成クリンカーの製造などである。

高温焼成は高温における容積安定性を高め、熱間強度耐スラグ侵食性を改善した。またドロマイトクリンカー中の酸化鉄は耐消化性を高めるために4~6%含有するものが普通であつたが最近クリンカー焼成技術の進歩によつて2~3%まで低減し、これによつて耐食性は向上した。酸化鉄は石灰と反応して溶流作用を助長するので今後さらに低減することが望まれる。

合成マグドロの出現は品質の改善に大きく寄与している。また今後期待されるところが大きい。天然品では果たしえなかつた不純物を大きく低下することができ、また MgO/CaO および CaO の含有量と分布などを人為的に調節することが可能となつた。

石灰の存在は酸化鉄の多いスラグには侵食されやすい。一方珪酸塩の侵入を抑止する点で有効である。しかし温度の上昇とともにスラグへの溶解は急激に増大される。これに対して MgO の増大はスラグの侵透しやすくなる欠点を持つが、酸化鉄ならびにスラグに対する溶解

表 17 合成マグドロ高純度マグネシアクリンカーの品質

		合成マグドロクリンカー		高純度マグネシアクリンカー
		1	2	
化学成分 (%)	Ig-loss	0.6	0.6	0.2
	SiO ₂	0.9	0.7	0.5
	Al ₂ O ₃	0.4	0.4	0.1
	Fe ₂ O ₃	1.9	0.8	0.4
	CaO	42.7	24.0	1.1
	MgO	53.7	73.6	97.5
見掛比重		3.35	3.39	3.39
嵩比重		3.30	3.32	3.25
気孔率 (%)		1.5	2.2	4.3
消化増量率 (%)		0.50	0.30	—



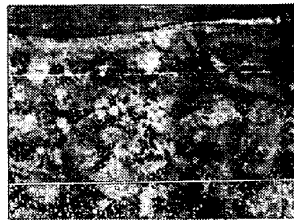
項目 \ マグネシア品質	普通品 (MgO 95%)	高純度品 (MgO 98%)	電融品 (MgO 98%)
被食深さ (mm)	9.0	4.5	2.5
加熱表面付近の変質状況 (x3)			

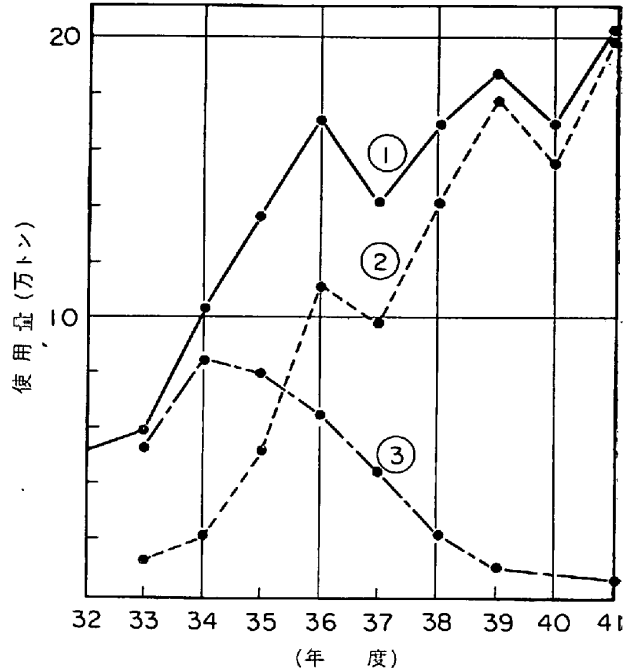
写真9 マグネシア品質の異なるタール含滲マグネシアレンガの耐スラグ性と変質状況

度は小さい。特に高温になるほど MgO の役割は急速に増大し特性が発揮されることになる。この点でも CaO の役割は軽視できないものがあり、均等な分布が望まれる。このような観点から合成マグドロクリンカーの品質は今後きわめて重要な意義を有することになる。表 17 はその代表的な品質を示している。ドロマイトレンガにおけるマグネシアクリンカーの品位の影響も重要な因子となつている。写真 9 に見るごとく高純度品、あるいは電融品を使用すれば、被食量は低下し、加熱表面の亀裂、発泡などの状態は改善される。特にマグネシア含有量が増すにつれて微量の不純物の影響がより一層重要となつてくる⁷²⁾。最近ドロマイトクリンカーと高純度マグネシアクリンカーを使用した焼成レンガ(MgO 84%含有)が転炉に使用され、1000 回以上の耐用命数を記録し注目されている⁷³⁾。また全マグネシアレンガとして電融マグネシア原料を主とする転炉出鋼口レンガが従来の 2~5 倍の寿命を得ている⁷⁴⁾。今後転炉用レンガに対するマグネシアの役割は高められ高純度でかつ適正な CaO を含むクリンカーが使用されるようになり、レンガの品質はさらに改善しうることが期待される。

4.3 海水マグネシアクリンカー

塩基性レンガの品質は使用するマグネシアクリンカーによつて決定されるといつても過言ではない。天然のマグネシアクリンカーに依存していた段階においては、使用する原料によつて特有の耐火物が製造されていた。天然原料に恵まれないわが国においては当然輸入原料に依

存せざるを得なかつた。海水マグネシアクリンカーが得られるようになってその事情は一変した。品位の向上は、マグネシア-クロム系およびマグネシア-ドロマイト系耐火物の目ざましい発展を可能にした。人工マグネシアク



①総使用量 ②国産クリンカー ③輸入クリンカー
図 16 マグネシアクリンカー使用量の推移 (国産品、輸入品の比較)²⁾

表 18 年代別の各種マグネシアクリンカーの化学組成⁷⁵⁾

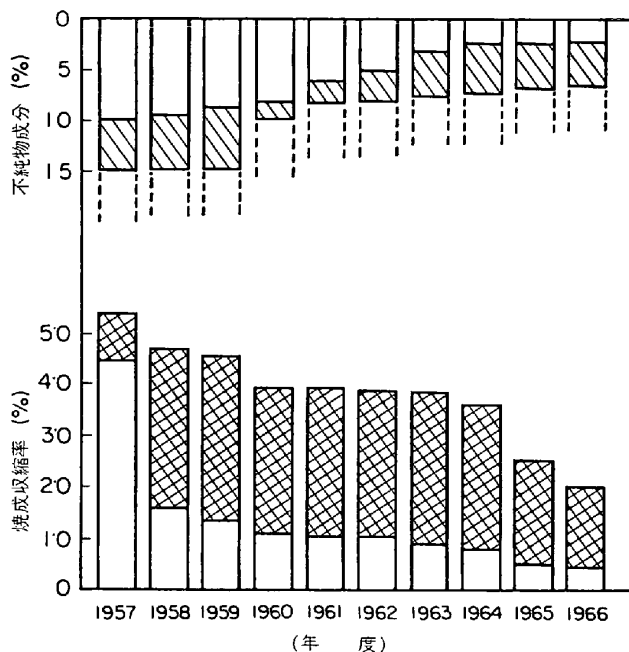
		20 年前 (1948~1957)					10 年前 (1958~1968)							
		MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂			
U S A	①Nevada	85.29	3.29	1.15	5.12	4.95	}	レンガ用						
	②Standard Slag													
	Veitscher	87.91	2.47	0.92	6.58	0.85	}	レンガ用						
	Radenthein	90.17	1.98	0.68	4.67	2.04								
	Czechoslovakia	89.16	0.37	7.84	1.80	0.32								
	大石橋	91.84	0.86	1.53	1.53	4.01		同上 (製鋼炉用)						
	北朝鮮	88.41	1.90	2.47	1.60	4.51		" (")						
	インド													
	U. S. S. R.	88.41	2.66	1.79	2.99	3.37								
海 水 マ グ	カイザー社 (鉄入)						(レンガ用)	84.64	2.16	2.31	6.76	3.75		
	" (イエロー)						"	92.75	1.21	0.68	0.79	4.52		
	ウェスベコ							91.07	1.51	0.52	0.24	5.88		
	ポーター							95.69	1.25	0.14	0.81	1.79		
	日本 1						製鉄用	91.23	0.95	0.98	3.03	3.30		
	2						"	91.58	2.51	0.52	3.15	2.16		
	3						レンガ用	94.29	0.82	0.98	0.22	3.42		
	4							94.12	1.22	0.45	0.16	3.90		
	5							95.87	0.96	0.46	0.21	2.32	B ₂ O ₃	
	6							97.5	0.9	0.2	0.3	0.8	0.3	
7							98.0	1.2	0.2	0.2	0.4			
	現在 アメリカ						Harbison, Kaiser 社	98.0	0.7	0.1	0.1	0.3	B ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
	(例)							{	{	{	{	{	{	{
								98.5	1.8	0.2	0.4	0.7	0.20	2.0

リンカーの長年におたる工業化のための研究と進歩は耐火物史上特筆されるべきものといわれる。そして天然原料に代わつて人工原料が完全に置き代わることができた技術的意義は大きいものがある。

図 16 は過去 10 年間におけるマグネシアクリンカーの使用量の推移を示している。昭和 33 年以降急激に需要が増加しそれにつれて国産海水マグネシアクリンカーの供給も増大した。これに対して輸入原料（天然および海水マグネシアクリンカーを含む）は急速に減少している。また表 18 は各年代別の代表的なマグネシアクリンカーの品質である。昭和 21 年平炉の天井に不焼成塩基性レンガが使用されて以来、マグネシアクリンカーに対する研究が開始され、各種マグネシアクリンカーの特徴また天然クリンカーと海水クリンカーとの比較、海水クリンカーの具備すべき特徴にわたり、クリンカーメーカーとユーザーとの密接な研究がなされてきた。とくにクロマグレンガへの移行期にはシリケートボンドの大石橋クリンカーあるいは米国 Kaiser 社のペリクレス（海水マグネシアクリンカー）がすぐれたクリンカーとして使用され、わが国海水マグネシアクリンカーの品質上の目標となつていた。しかし昭和 40 年以降、高温焼成直接結合レンガの開発が必要となるにいたつて、より高純度クリンカーの必要性が高まつた。MgO 95% の工業化によりその目的は一応果たされた。これに続く MgO 97.5% ないし 98.5% の生産は塩基性レンガの品質を高めた。図 17 は過去 10 年間の海水マグネシアクリンカー

の MgO 含有量と加熱収縮率の変遷である⁷⁶⁾。

上記のような高純度化に対する道程において当然随伴成分としての CaO, SiO₂, Fe₂O₃ ならびに B₂O₃ などの影響、また適正な含有量などを決めるための成分上の



註：1 不純成分とはマグネシア以外の全成分を指す
 2 斜線の部分は範囲を示す
 3 焼成収縮率は 48mesh 粉碎粒をブリケットにして 1450°C × 2 hr 焼成した場合の値である

図 17 耐火物用海水マグネシアクリンカー品質推移

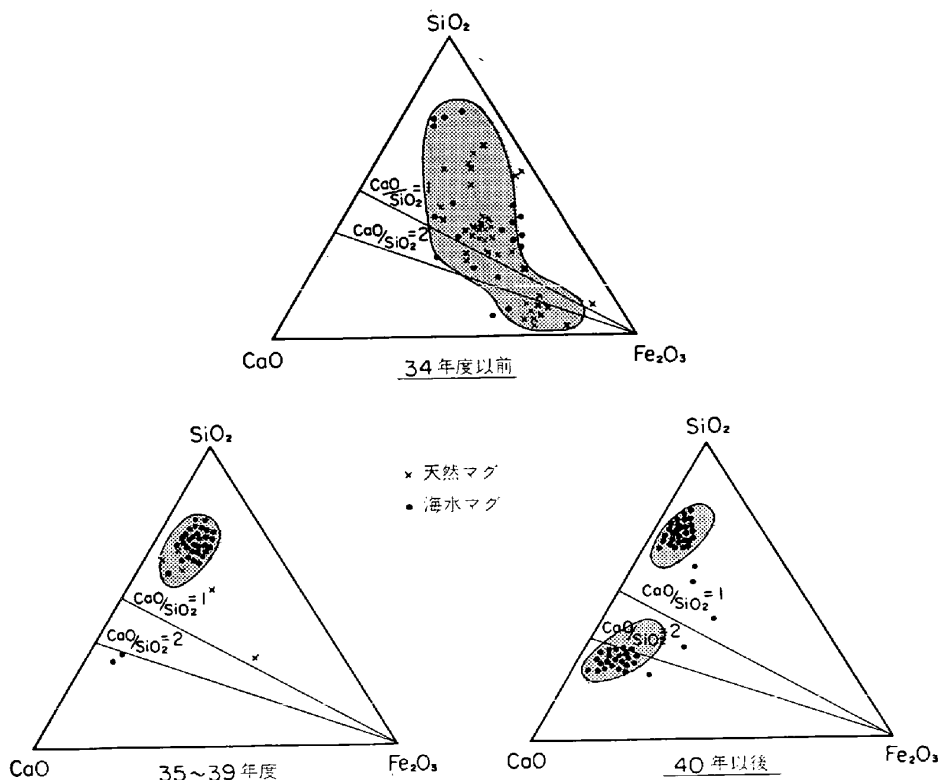
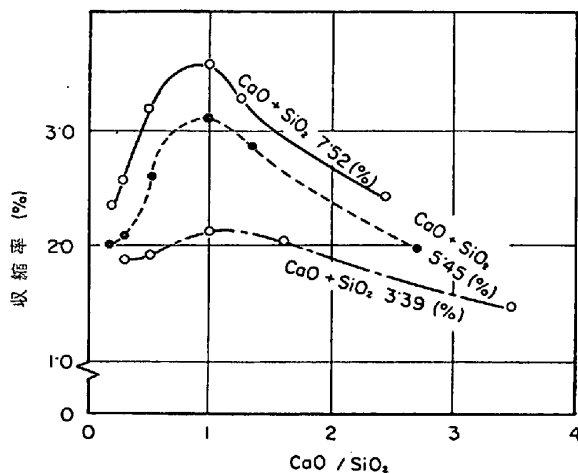


図 18 マグネシアクリンカーの不純物の化学成分の変化（著者）

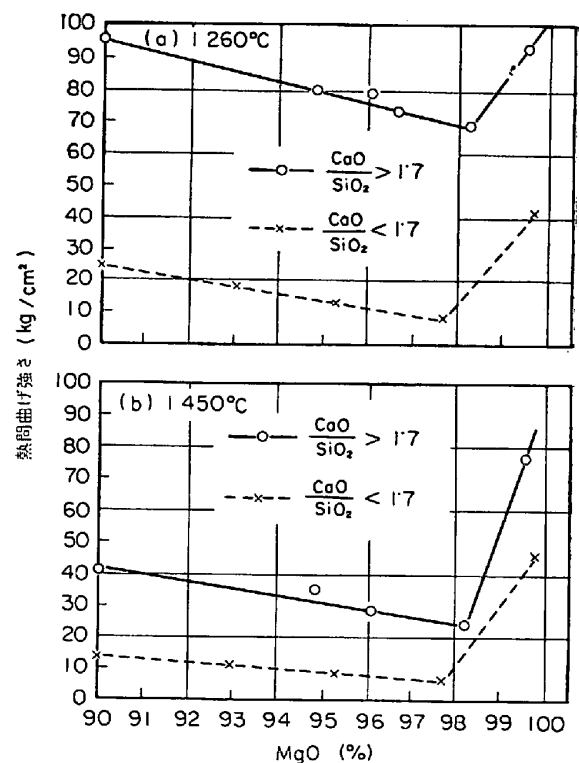
表 19 各種クリンカーの粒間鉱物による区分

区分	粒間鉱物	例
酸化鉄結合	Magnesio ferrite Calcium ferrite	Veitscher Magnesite clinker (オーストリー) Nebada Magnesite clinker (米国)
シリケート結合	Forsterite Monticellite	大石橋 Magnesite clinker ギリシャ Magnesite clinker Kaiser seawater Magnesia clinker
高純度	Di-calcium silicate Tri-calcium silicate	高純度海水マグネシアクリンカー

図 19 マグネシアクリンカーの CaO/SiO_2 と収縮率の関係⁷⁷⁾

研究がなされた。同時に密度を高めるための工業的な研究も平行的に進められてきた。図 18 は過去市販の各種マグネシアクリンカーの不純物の分布である。これから表 19 に示すように粒間鉱物により 3 種の型式に区分することができる。図 19 は CaO/SiO_2 比と $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ の含有量の影響を 1500°C の加熱収縮率に求めた結果である⁷⁷⁾。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ の組成は最も収縮が大きく軟化しやすい。初期の海水マグネシアクリンカーにはこの組成のものがあつた。これは低温で焼け締りやすい反面熱間強度が劣るので現在では全く消滅した。その後主として CaO/SiO_2 が 0.3 ないし 0.5 のシリケートボンド系クリンカーが使用され、平炉天井用不焼成塩基性レンガの主原料となつていた。その後、 CaO/SiO_2 の高い、収縮率の小さい組成に変わった。高純度になるに従い CaO/SiO_2 と $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ の含有量の重要性はいつそう強調されるようになった。図 20 は DRESER によつて求められた米国市販のクリンカーを用いたマグネシア耐火物についての MgO 含有量と CaO/SiO_2 比、熱間強さとの関係を示している⁷⁹⁾。

$\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.7$ 以上が熱間強さにすぐれ、しかも熱間クリープ変形も小さく良好であると述べている。また

図 20 マグネシアレンガの熱間曲げ強さと MgO 含有量および CaO , SiO_2 の関係⁷⁸⁾

MgO 99% 以上において熱間強さは著しく高くなることを示した。

高純度マグネシアクリンカーにとつて B_2O_3 ならびにアルカリ、その他の微量成分の存在は低融物を形成して熱間強さを低下するので厳格に考えねばならない問題である。マグネシアの熱間強さを高めるためには、含有されている B_2O_3 の量は $(\text{CaO}+\text{SiO}_2)^2/100$ 以下であることが望ましいとされている⁷⁹⁾。 1600°C 以上に高温焼成することによつて B_2O_3 は蒸発し熱間強さを改善することができるとの報告もある⁸⁰⁾。現在の高純度マグネシアクリンカーに含まれる B_2O_3 の含有量は約 0.1% 以下でかなり低減されているが、今後さらにアルカリその他の微量の不純物の低減が望まれている。このために分析法自体の技術的な検討が必要とされている。

表 20 スライディングノズルの品質⁸⁵⁾⁸⁶⁾⁸⁷⁾

	M1 ¹⁾	酸化クロム 含浸 ²⁾	M2 ³⁾	M4 ⁴⁾	CORAN- DEX ⁵⁾	HY- MUL ⁶⁾	FIN- NEX ⁷⁾	SANIT- 85Z ⁸⁾
主 鉱 物 相	コランダム	コランダム	ジルコン	ジルコン	コランダム	ムライト	窒化珪素	—
化学組成(%)	Al ₂ O ₃ — ZrO ₂ — Cr ₂ O ₃ — Si ₃ N ₄ —	92.6 — 86.8 — 6.2 — —	4.4 56.7 — — — — —	3.1 46.6 — — — — —	95以上 — — — — — —	— 81以上 — — — — —	— — — 80以上 — — —	80以上 — — — — — —
見掛気孔率(%)	19.6	15.5	21.3	18.7	16.4	20.8	26.4	22以下
嵩比	3.02	3.24	3.26	2.95	2.92	2.52	2.37	2.70以上
圧縮強さ(kg/cm ²)	1192	1215	860	545	1208	700	1300	900以上
曲げ強さ(kg/cm ²)	349	380	180	86	650	200	213	—
荷重軟化温度 T ₂ (°C)	1650以上	1650以上	1540	1525	—	—	—	—
熱膨張率(%)at 1000°C	0.68	0.70	0.45	0.20	0.75	0.54	0.46	—
特 長	耐食性が強い	耐食性が強い	膨張が小さい	ノズル閉塞を起し難い	—	—	—	—
使用区分	インサートノズル スライドプレート シュートノズル	スライド プレート	ボトム プレ ート	インサートノ ズル, シュー トノズル	—	—	—	—

注 1)~7) 国産品 8) 輸入品

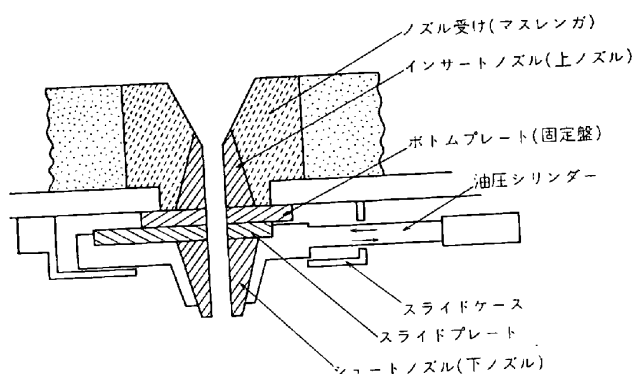


図 21 スライドゲートバルブの構造

5. 特殊用途の耐火物

5.1 スライディングバルブ

現在のロッパー様式によらない取鍋注入法に対する工夫は過去全くなかったわけではない。LEWIS⁸¹⁾によつて 1884 年スライディングノズル方式が発明されて以来最近のロータリーバルブ方式の特許⁸²⁾⁸³⁾にいたるまで数多くのアイデアが出されている。しかしこれを実用化したのは 1961 年から開始された西独 Benteler 社における実績をもつて最初とする⁸⁴⁾。これを端緒として連続鑄造法あるいは脱ガス法の発達とあいまって注目される場所となつた。わが国にも 1963 年導入され、現在数社で実用化されつつある。その概要は図 21⁸⁵⁾に示す。2組のノズルプレートが油圧シリンダーによつて滑動し開閉操作を行なうもので、溶鋼流を遠隔操作によつて制御する。レンガの取り付けは上部ノズルを取鍋底部のノズル受レンガ内に外側から挿入し、ボトムプレートを接着したあと、スライドケース内にあらかじめセットして乾燥したスライドプレートおよび下部ノズルをケース

ごとシグを用いて取りつける。このとき、上下2枚の各プレート接触面の平滑度はきわめて重要である。また各プレートの面座が一定になるよう厳密に調整する。スライディングノズルの材質としては現在のところ表 20 に示すごときものが使用され⁸⁵⁾⁸⁶⁾、要求される特性としては熱間、冷間の機械的強度が高く熱衝撃抵抗性にすぐれまた耐食性の大きいことなどでかなり高度の材質が必要である。

現在では、リムド鋼、セミキルド鋼の普通鑄込みに対しては実用に供しうることが報告されている⁸⁷⁾。しかしアルミニウムやチタンを添加したキルド鋼に対しては一般ノズルの場合と同様に閉塞の問題が起り、とくにスライディングノズルは孔の長さが長くなるので、これの解決が今後の最も大きな研究課題の一つとなるであろう。

5.2 連続鑄造用ノズル

連続鑄造用耐火物としてはノズルの品質が重視される。それは常に一定の速度で注入する必要があるからでそのためには溶鋼流による摩耗の極力小さいこと、同時に溶鋼との濡れ、耐スポーリング性なども満足することが必要である。当初ジルコニア質が検討されたが、実験の結果は多くの場合ジルコニア質で十分その目的を果たしうることがわかつてきた。

特殊な材質として、高アルミナ質、窒化珪素質、溶融シリカ質、マグネシア質などがある。これらの代表的な品質は表 21 のごとくである⁸⁸⁾。

連鑄用ノズルとして当面している問題はノズルの閉塞現象であつてこの原因は必ずしも耐火物のみには帰しがたくその対策は困難な問題になつている。溶鋼からの析出酸化物の付着による閉塞が最も一般的であつて、代表的なものにアルミキルド鋼がある。脱酸生成物として

表 21 連続製造用ノズルの品質例

材 質	耐火度 (SK)	見掛気 孔率 (%)	嵩比重	圧縮強さ (kg/cm ²)	荷重軟化点 2 kg/cm ² T ₂ (°C)	化 学 成 分 (%)				主なる使用鋼種
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
ジルコン	40以上	21.0	3.64	815	1 600以上	33.4	1.0	0.1	ZrO ₂ 65.1	ステンレス, キルド炭素鋼 リムド鋼, キルド炭素鋼 アルミ, キルド鋼 アルミ, キルド鋼
ジルコニア	40以上	22.5	4.26	735	1 600以上	0.8	—	—	ZrO ₂ 94.0	
溶融シリカ	34	11.5	1.91	1 000以上	1 600以上	99.5	—	—	—	
窒化ケイ素		25.5	2.13	525	1 600以上	—	—	—	Si ₃ N ₄ 90.8	
ムライト	39以上	17.5	2.62	650	1 600以上	17.1	80.4	0.1	—	
アルミナ	40以上	14.5	2.95	560	1 600以上	2.0	95.3	0.1	—	
マグネシア	40以上	21.5	2.75	755	1 600以上	0.5	0.8	0.5	MgO 97.0	珪素鋼 リムド鋼

α -Al₂O₃ の析出が認められた⁸⁹⁾。Al 添加量と铸込み温度の関係をタンディッシュノズルの閉塞状況と合わせて検討すると⁹⁰⁾、Al 添加量が増加すると溶鋼温度が低下したのと同様の影響が見られ、酸素洗いを必要としたり、铸込み不能となつたりする。ジルコンノズルを対象に試験用タンディッシュを用いて行なわれた実験⁹¹⁾では、ノズル閉塞を防止できる限界 Al sol 量はノズル径 1/2 in の場合 0.008% であつた。すなわち、Al 添加量を少なくすることはアルミキルド鋼の閉塞防止にきわめて有効である。しかしこの析出付着の機構についてはいまだ明らかではない。消極的方法として、ある程度溶損せしめるような材質の選定も 1 つの方法であるが完全ではない。根本的な材質上の解決が望まれる。酸化物の析出ならびに付着機構の究明、付着物の表面における界面現象および耐火物の気孔の検討は材質上の解決の糸口となるであろう。タンディッシュにおいて整流を得ることはきわめて重要なことである。このために形状に関する幾多の試みがなされている。すなわちノズルの口径と長さの比率を種々変えたもの⁹²⁾⁹³⁾タンディッシュの溶鋼流の乱れの影響をなくすために、ノズルの入口あるいは内面に溶鋼の渦流を防ぐための突起物を設けた non-swirl nozzle⁸¹⁾⁹⁴⁾、さらに花型ノズル⁹⁵⁾の研究などがなされている。

5.3 脱ガス用耐火物

真空脱ガス法の発展とともに耐火物の進歩が促された。とくに D-H 法、R-H 法における真空容器の内張り耐火物は高純度の電鍍マグネシア、電鍍マグ・クロ、電鍍アルミナなどの電鍍レンガおよび直接結合マグ・クロ、再結合マグクロレンガなどがその損耗特性に応じて張り分け使用されており、吸上管には主に高アルミナ質レンガあるいはキャストブルが使用されている。これらの耐火物の特に重要な性質は高温真空下における耐食性、耐摩耗性、容積安定性、低揮発性などである。したがって、上記のような高級材質が使用されるのである。このような観点から最近では、耐火物の高温真空下での挙動や反応性についての基本的研究が盛んに行なわれるようになった^{96)~100)}。しかしまだ耐火物の実際の問題について多くの課題が残されている。高温真空下において

安定なものとして Al₂O₃、ZrO₂、CaO などがあげられており MgO、Cr₂O₃ は耐食性にすぐれているが、ある程度の揮発を伴う。また減圧下における SiO₂ は鋼中の炭素によつて還元されやすいので SiO₂ を含む耐火物は不安定であるために、むしろ純粋なアルミナ、マグネシア、ジルコニア、カルシアを含む耐火物が主役となる可能性が大きい。

また、耐スポーリング性で懸念された電鍍レンガが、高温の容積安定性と耐食性の高い特徴に着目して使用されていることは注目に値する。

6. 炭素ならびに炭化珪素耐火物

6.1 炭素レンガ

炭素ならびに黒鉛 (carbon and graphite) を主体とした炭素レンガはすぐれた基本的諸性質によつて、耐熱性、耐摩耗性、高温強度、高熱伝導性などにきわだつた特性を具備している。高炉用カーボンブロックを始めとしてその用途は拡大されつつある。一方最近大型電気炉用電極の製造技術の進歩、原子力工業用のカーボンの高純度化、さらに、カーボン繊維の開発など、工業材料として著しい進歩が遂げられた。

炭素レンガは高温度で空気、酸素、炭酸ガス、水蒸気などによつて酸化されやすい欠点があるので、その使用範囲は限定される。このために耐酸化消耗性を高めるための方策、研究が進められている。その一例として高温に保持した黒鉛の周辺にハロゲン化物を流し被膜層 (coating zone) を作る方法、またフェロシリコン、鉄粉、ガラス粉などを配合して使用中にクレーズ層を作ることを行つたものなどがある。これらの酸化防止が工業的に成功すれば炭素レンガの用途はさらに拡大されるであろう。

炭素レンガの高炉炉底への使用は古く、ドイツでは 1939 年頃から本格的な使用が開始されている。現在ドイツではほとんどの大型高炉炉底部、湯溜り部、さらに朝顔までカーボンブロックが使用されている。米国では戦後ドイツの実績に刺激され急速に普及した。わが国では 1951 年八幡製鉄所洞岡 No 3 高炉炉底周辺に採用されたのが始めである。炭素レンガの本格的な使用に伴つて操業の安

表 22 炭素レンガ品質の変遷³²⁾

使用年	材 質	物 理 的 性 質					工業分析 (%)			アルカリ 反 応 性
		嵩比重	真比重	真気孔 率 (%)	圧縮強さ (kg/cm ²)	曲げ強さ (kg/cm ²)	灰 分	揮 分	固定炭素	
昭和 26 30 34 40 41 42	冶金 コークス	1.68	1.97	14.8	457	194	12.28	4.93	81.17	—
	〃	1.64	2.01	16.9	456	196	5.61	2.16	92.16	—
	〃	1.60	1.93	17.2	377	83	6.25	2.16	91.03	—
	〃	1.62	1.95	16.9	545	128	5.24	1.05	93.59	大キレット
	無 煙 炭	1.57	1.93	18.8	560	168	1.82	0.85	97.07	微キレット
	〃	1.55	1.90	18.1	431	109	3.38	0.92	95.61	〃
JIS 規 格		1.5<	1.9<	20>	350<	80<	8>	1.0>	90<	—

表 23 各国高炉炭素レンガの使用歴史¹⁰¹⁾

	アメリカ	ドイツ	イギリス	ソ連	日本
代表メーカー	G. L. C.	U. C. C.	Didier	Morgan C. C.	不明 東海電極 日本カー ボン 日本電極
研究開始	1930年		1890年		1944年
使用開始	1940年	1945年	1920年	1945年	1944年 1950年
増量期	1955年		1939年	1949年	1958年 16.5% 使用 1960年
品質改良	1957年				
備 考			貧鉄使用, 耐火物事情不良		

定化, 炉底事故が減少したことが報告されている。したがって最近では炉底および湯溜り部に炭素レンガを使用するのが常識となつてきている。しかしながらその用法に再検討が加えられてきている。従来炭素レンガは炉底上部に使用し, 下部には粘土質レンガを使用する構成が一般的であつた。この場合, 冷却効果が十分でない場合, 炭素レンガの損耗はかなり速く, 粘土質レンガの位置で侵食が止まつている状況が観察された。この結果から冷却効果を高めるために, 上部に粘土質レンガを使用しその下部に炭素レンガを使用するのが合理的であるとの考え方に変わつてきている。現在大型高炉に一部採用されているところもあり, 今後これらの結果に関心が寄せられている。湯溜り部にもカーボンレンガが使用されているが, 粘土質レンガと侵食の傾向を比較した結果によれば粘土質レンガの侵食が初期に速く, 損耗の進行とともに外壁に近づくにしたがって急速にその速度は遅くなる。それに対してカーボンレンガは初期より中期に侵食速度は速い。また外壁に近づくにしたがい冷却効果が現われ遅くなる。両者の比較は単純にはできないが, 同一位置での侵食速度はカーボンレンガのほうが相当遅いと述べている。カーボンレンガの侵食については種々の要因が考えられる。その主なものとしては気相酸化, 炭化鉄

(Fe₃C) の生成と溶鋼への溶解が考えられる。また溶銑, スラグによる摩耗, 黒鉛化の進行に伴う収縮に起因するレンガの浮上事故があげられる。湯溜り部のカーボンレンガは付着物の生成が期待できない。したがって常に新しいスラグ, 溶銑に接し, スラグの侵食や溶銑の摩耗による損耗が速いとする見解もある。いずれにせよカーボンレンガは十分冷却効果を考慮に入れなければその特性が発揮できないわけであり, 今後これらを含めて有効な使用方法が検討されねばならない。また材質もさらに熱伝導率の高いものが望まれる。このため, 原料コークスの選定, 粒度構成ならびに成型方法を考慮し, より緻密にするということと, いつたん作られたレンガにタールあるいは樹脂系統のものを含浸する方法などが考えられる。表 22 は高炉用カーボンレンガの品質の変遷を示しており, また表 23 は各国の高炉炭素レンガの使用歴史を示している。

6.2 炭化珪素レンガ

炭化珪素 (SiC) は分子量 40, 真比重 3.22 の人工鉱物で天然には産出しない。1891 年アメリカの ACHESON により工業的製法が発明されて以来, 最近ではコランダム (α -Al₂O₃) とならぶ重要な工業材料となつてきている。また耐食性や熱伝導率が大きく熱膨張率が小さいことなどから温度の急変にもよく耐え, 耐火材としては近年注目されその需用は急増している。わが国においては年間約 3 万 t 強の生産があるがそのうちの約 70% が耐火材用に向けられている。しかし耐火レンガ総生産量からみれば炭化珪素を含む耐火レンガの生産量は 2% に満たない現状であり今後の進展が期待される。

炭化珪素は 2000°C で軟化し, 2300°C ではシリコンと炭素に分解する。1000°C 以上では酸素ならびに水蒸気によつて容易に酸化され, 膨化する欠点がある。しかし炭素に比較すれば酸化速度はおそい。この点黒鉛の耐酸化性を改善した材料とみなすことができる。酸化によつて生成した珪酸被膜は高温になると SiC の酸化を防ぐ役割を果たす。しかしながら塩基性酸化物に対しては弱い。これは生成した SiO₂ が塩基性酸化物と低融性のシリケートを生成することによつて侵食が促進するため

である。また Na_2CO_3 , NaF などの熔融アルカリに赤熱温度で、 CaO および MgO に対しては 1000°C で、 FeO , NiO , MnO , CdO に対しては $1300\sim 1370^\circ\text{C}$ で完全に侵食される。

炭化珪素レンガの主たる用途は摩耗損傷の大きいスキッドレール、耐熱衝撃性を要する出鉄樋材、造塊用各種レンガに広範囲に利用されている。表 24 は炭化珪素含有量を異にする各種レンガの品質を示している。図 22 は熱伝導率を示す。

7. 不定形耐火物

近年不定形耐火物の伸びは著しいものがある。昭和43年度の生産実績は表 25 に示すように耐火モルタルを除

表 24 炭化珪素質レンガの性質

	SiC 成分 (%)				
	50	70	80	90	再結晶質 95~97
嵩 比 重	2.3	2.3 ~2.4	2.35 ~2.45	2.4 ~2.55	2.2 ~2.85
気 孔 率	20	20~23	17~20	18~24	10~31
荷重軟化点	1500°C	1600°C	1650°C	$>1700^\circ\text{C}$	$>1700^\circ\text{C}$
冷間圧縮強 度	500 ~800	800 ~900		800~ >1000	
熱伝導率 (1000°C) kcal/m/ hr/ $^\circ\text{C}$	3.5	5.3	7.3	9.1	11~13

いてほぼ 30 万 t に近い。とくにキャストブル耐火物とプラスチック耐火物は昭和36年頃より急激に伸び(図23)昨年度は昭和 30 年度の約 58 倍という驚異的な伸び方を示している。しかし一方では耐火レンガの生産量の 7% に達したのみでアメリカやフランスのように10~20% に比べればまだまだ増加しうる余地をもっている。このような急激な発展をみた理由として、(1) 納期の短縮、(2) 施工期間の短縮、(3) 施工方法の簡易化、(4) 不良在庫の減少などがあげられる。とくに施工方法の改善による施工期間の短縮は材質上の発展とともに見落とすわけにはいかない。本来不定形耐火物は築炉現場で施工し目地なしの一体構造をなす点が大きな特徴となっている。このために施工方法の改善は不定形耐火物にとって大きな問題といえる。このように不定形耐火物の進歩に対して比較的新しい問題を 2, 3 論じたい。

7.1 高炉用キャストブル耐火物

第一次大戦後フランスにおいて開発されたアルミナセメントは、その後不況時の経済的理由から大幅に採用され、主としてボイラーなどの加熱炉を中心に普及した。

表 25 昭和 43 年度不定形耐火物生産実績

	昭和 43 年度生産高 (t)
キャストブル耐火物	108 844
プラスチック耐火物	70 414
ラミング材	32 305
熱間吹付材(ガンミックス)	12 512
その他	72 770
合 計	296 845

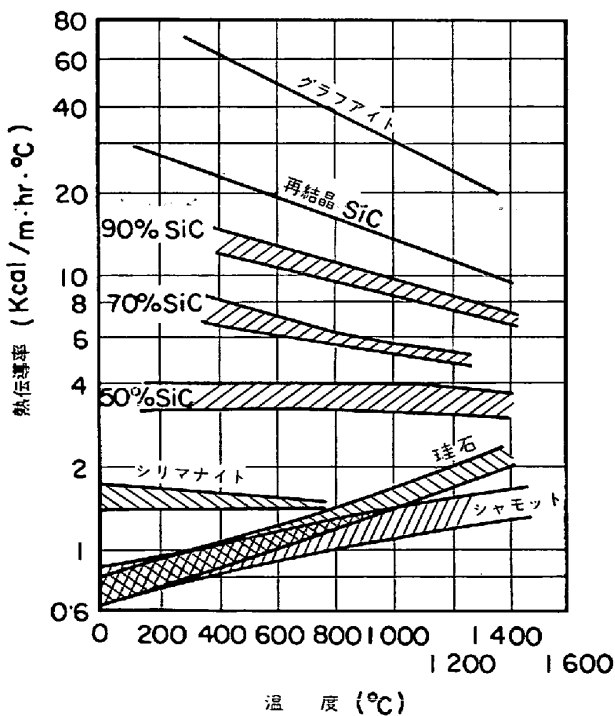


図 22 各種耐火物の熱伝導率¹⁰²⁾

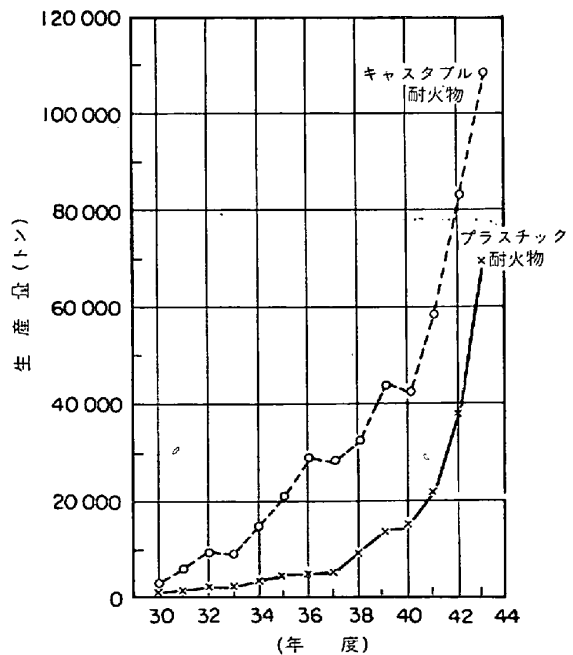


図 23 昭和30年度以降昭和43年度までのキャストブル耐火物ならびにプラスチック耐火物の生産実績の推移

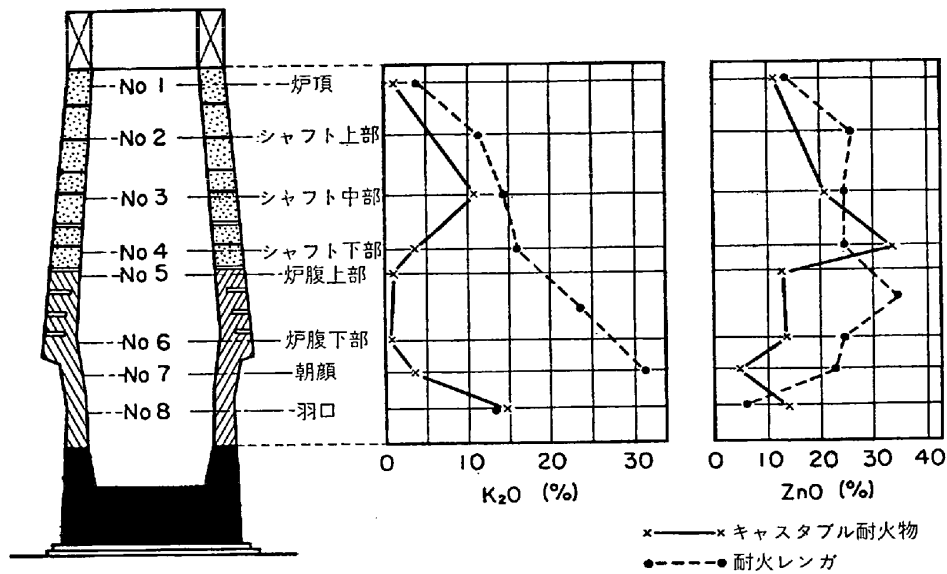


図 24 高炉使用後キャストブル耐火物と耐火レンガにおける K_2O , ZnO の分布状態(最大含有量)

しかし本邦においてキャストブル耐火物として本格的に使用されたのは第二次大戦後のことである。とくに高炉用キャストブル耐火物は全く新しく、昭和 37 年三栄鉄工社の高炉に使用されたのが最初であろう¹⁰⁸⁾。高炉用キャストブル耐火物はほかの用途のキャストブル耐火物と異なり、(1) 強度、(2) 耐摩耗性、(3) 耐 CO ガス性、(4) 耐スポーリング性、(5) 耐アルカリならびにスラグ性などの諸性質が要求される。しかしキャストブル耐火物は使用後比較的残存状態はよく、わずかに CO ガスによる炭素の沈積が認められる程度である。これはキャストブル耐火物の通気率が小さく、高炉用シャモットレンガの $1/10 \sim 1/100$ 程度であるためと推定され、アルカリや亜鉛などの蒸気はほとんど加熱面付近に限定されている。図 24 には耐火レンガの場合と比較して K_2O , ZnO の分布を示す。

わずかに一基の使用実績にすぎないので、ほかの炉に共通な結果とは考えられないが操業期間は約 2 年 8 カ月、ほとんど事故もなく所定の出鉄量を達成できたことは興味ある結果といえよう。またキャストブル耐火物を使用することによつて炉修 15 日間、内容積の拡大などかなりの利点が見られた。とくにキャストブル耐火物の使用に際しては短期間で修理が可能であり、アメリカではすでにシャフト部分の補修など部分的な補修材として実用化されている。表 26 には高炉用キャストブル耐火物の品質例を示す。

7.2 ラミング材

ラミング材の新しい用途としては、誘導炉内張りラミング材や電気炉床用ラミング材などがあげられる。これらのラミング材はキャストブル耐火物やプラスチック耐火物と異なり、高温における容積の安定と同時に溶解物やスラグの侵食にも耐えるものでなければならない。

表 26 高炉用キャストブル耐火物の性質

項	目	高炉用キャストブル耐火物
化学成分 (%)	SiO_2	47
	Al_2O_3	39
熱間曲げ強さ (kg/cm ²)	500°C	39.3
	700°C	39.6
	1 200°C	39.3
荷重軟化温度 (荷重 2 kg/cm ²) T_2 (°C)		1 319
加熱後線変化率 (%)	500°C, 3hr, 加熱後	0.00
	1 000°C, 3hr, 加熱後	-0.25
	1 200°C, 3hr, 加熱後	+0.14

表 27 熔融シリカ質誘導炉ラミング材の品質

項	目	熔融シリカ質誘導炉用ラミング材
粒 度 (%)	1 mm 以上	40~50
	1~0.3 mm	10
	0.3 mm 以下	40~50
化 学 組 成	SiO_2 (%)	96~98

このような意味からラミング材は耐侵食性にすぐれた、かつ複雑異形に使用できる新しい炉材といえよう。誘導炉は 1960 年頃から急速に普及した新しい分野である。この誘導炉のラミング材は現在シリカ系(石英, 熔融シリカ)高アルミナ系, マグネシア系およびスピネル系の炉材が市販されている。とくに熔融シリカやスピネルなどは今後の誘導炉用炉材として期待される。この炉材の施工方法は従来 3~5%の水分を添加しラミングする湿式法で施工されてきたが、近年一部では全く水分を添加しない乾式法が試みられている。この乾式法によつて添加水

分に基づく収縮き裂を防止することもある程度可能となつてきた。表 27 に誘導炉用ラミング材の品質を示す。

塩基性のラミング材は電気炉、ならびに平炉炉床用のマグネシアラミング材を中心に発達した。従来この種のラミング材は使用者自身がマグネシア原料を使用し直接ラミングする習慣があつた。しかし近年は使用条件が厳しくなり、高温における容積安定性、耐侵食性、施工嵩比重などの諸性質が一層厳しく要求されてきた。耐火物メーカーよりの供給が増加するとともに、使用される原料も純度ならびに粒度の選定が重要になつてきている。

現在、高温度域での収縮を抑制し、耐侵食性を向上させる目的で無機結合剤を全く含まない新しいタイプのラミング材やドライスタンプなど漸次新しい試みが行なわれているけれども、完全に解決しえていたとは言いがたい。今後、ラミング材の供給メーカーならびに使用者側相互の協力が必要であろう。

7.3 吹付材

熱間吹付材は 1961~1962 年頃から急速に平炉、電気炉を中心に開発されてきた。その結果、平炉においてはクロム鉬を主体とする吹付材によつてかなりの成果を見ることができた。すなわち、クロム鉬は吹付け後レンガ面においてクロムスピネルを形成し、スラグなどの耐侵食性に十分効果を発揮することができた。しかし近年平炉の減少、転炉製鋼の増加によつて熱間吹付け方法も転炉関係に移行してきている。現在本邦においては転炉に使用して成功した例はほとんどない。この原因は転炉の操業条件に基づく点が非常に多く、かつ転炉用内張り耐火物の損傷状態が熱間吹付け補修に適した状態かどうか疑問が多い。本来吹付けは熱間において密接に接着し操業中の溶解物のかくはんによつて、はく離しにくいものでなければならない。この点転炉内においては平炉と異なり熱間吹付けにはかなり厳しい条件となつている。

表 28 出鉄用ラミング材およびブロックの品質例¹⁰⁴⁾

項 目	ラミング材	ブロック
化学成分 (%)		
SiC	35~36	23~24
Si ₃ N ₄		28~29
C	20~21	20~21
SiO ₂	29~30	16~17
Al ₂ O ₃	10~11	7~8
嵩比重 400°C 4hr 加熱後	1.95*	1.89
曲げ強さ (kg/cm ²) 400°C 4hr 加熱後	58*	34
線変化率 (%) 1450°C 2hr 加熱後	+0.07	+0.02
荷重軟化温度 (荷重 2 kg/cm ²) T ₂ (°C)	1700以上	1700以上

* 110°C×24hr

いずれにせよ熱間における吹付け補修方法は従来の耐火物にない新しいものであるけれども、吹付け炉材の接着性、操作、吹付け機械の性能など困難な問題を含んでいるといえる。

7.4 出鉄用ラミング材

近年高炉の大型化、高温高压操業による出鉄量の増加によつて出鉄用のラミング材や出鉄口封入用のパッチング材(ボタ材)が注目されるようになってきた。高炉出鉄口にはマツガンによつて封入するために粘結性のあるロー石-黒鉛-タール系のパッチング材が使用される。一方出鉄用のラミング材は溶鉄流による機械的摩擦、急熱急冷のスポーリングに耐えうるものと同時に、200~300°C の高温で短時間で施工できるものでなければならない。このような観点から表 28 に一例を示すようなラミング材が使用されている¹⁰⁴⁾。最近では作業性を配慮した出鉄用炉材として交換ブロック方式も一部では採用されつつある。しかしいまだ一般化されておらず、むしろラミング材の作業性を向上させて耐溶損性に強い炭化珪素や窒化珪素を大量に使用する傾向を示している。

7.5 施工方法

不定形耐火物にとつて施工方法は放置できない大きな問題といえる。従来は不定形耐火物の用途としてボイラーなどの加熱炉に限定されていたけれども、近年用途が拡大されてくると、用途に応じた施工方法を開発しなければならない。たとえばプラスチック耐火物における大型均熱炉のプレハブ施工、キャスト耐火物のポンプ注入法などはその代表的な新しい施工方法といえるだろう。プラスチック耐火物のプレハブ法 (prefabricating method) は施工期間をよりいつそう短縮し安定した施工による管理された品質構造体をうることを特徴としている¹⁰⁵⁾。この方法は均熱炉などの大型炉を数個のブロックに分割して施工し、施工後組み立てることによつて築炉するものである。この方法の利点としては打ち込みによる充填密度 (packing density) の不均一性を解消し、均一な構造体を短期間で仕上げる点であろう。表 29 にレンガ積みによる施工工程と比較して示すが本方法の採用ではほぼ 1/2 の期間で終了できる。またキャスト耐火物におけるポンプ注入方法は近時施工範囲が拡大し、均一な流し込みの必要が生じたために考案された施工法

表 29 線材保熱炉改造 (12m×7m×1.3m) における工程の比較¹⁰⁵⁾

工程 (日)	冷却	解体	骨組	耐火物 施工	炉床	合計
レンガ積	1	2		20	3	26
天井側壁プレハブ工法	1	2	2	6	3	14
備 考	ブロック数 34		耐火物 180 t			

表 30 ポンプ注入法と一般手打法の
施工能率の比較¹⁰⁶⁾

	ポンプ法	手打法
施工時間 (hr)	6	3
施工能率 (T/hr)	6.7	1.25
延 施工人員	8	25
1 t 当たり施工労務費 (MH)	1.2	20
備 考	加熱炉ロータリー型炉床台車厚み 400 mm 粘土質キャストブル使用	

で、すでに実用化されている。この方法の特徴は混練後ただちにポンプによつて所定の場所に送り、流し込み施工を行なうもので、(1) 従来と同量の水分で流し込みが可能であり品質的な低下はない、(2) 施工速度は 2~20 倍に上昇する、(3) 施工費用は 10~20% 低減されとくに施工人員の低減は著しく、(4) 高所作業も安全で、かつ迅速に行なえることなど多くの利点が示される¹⁰⁶⁾。

表 30 に従来の流し込み施工と比較して工事期間を示す。大幅な工事期間の短縮が可能となり、同時にキャストブル耐火物のように早期硬化性を持つ炉材にとつては打ち継ぎ箇所を生じない一体構造物を築炉するうえに有効な方法といえる。このような新しい施工法の採用は不定形耐火物の特徴をさらに発揮することであり、今後の課題として重要である。

過去 10 年間に不定形耐火物は著しく伸び、各種窯炉の操業面においても目ざましい変化をとげている。この発展に対処するためにはさらに新しい材質の開発が必要であろう。昭和 43 年度のキャストブル耐火物とプラスチック耐火物の販売分野を耐火レンガと比較して表 31 に示す。プラスチック耐火物はほぼ耐火レンガに類似し 80% 以上が鉄鋼関係で使用されている。しかしキャストブル耐火物は約 40% にすぎず、かなり低い値となっている。これはキャストブル耐火物に含有されるアルミナセメントの脱水などに基つき、このため侵食作用の著しい窯炉における使用はかなり少ない。一方、ラミング材は侵食作用の激しい電気炉などに使用されて問題は生じていない。このように不定形耐火物はそれぞれの基礎的性質に適合して使用されなければならない。近時、電融アルミナ、合成ムライトまたは窒化珪素などの特殊原料の開発は見るべきものがある。これらの人工原料を使用し新しい不定形耐火物の開発も必要であろう。すでにキャストブル耐火物は Al_2O_3 80% 程度の高純度アルミナ

表 31 キャスタブル耐火物、プラスチック耐火物並びに耐火レンガの販売分野の比較(昭和 43 年度)¹⁰⁷⁾

材質	部 門											
	鉄 鋼	非鉄	機 械	セメント	ガラス	その他 の窯業	肥料化 学工業	ガス	電力	輸出	その他	
キャストブル耐火物	41.7	3.0	17.3	1.0	0.6	7.6	12.8	0.2	1.5	2.2	12.1	
プラスチック耐火物	81.3	1.4	4.9	0.4	—	3.0	2.0	—	0.2	0.6	6.2	
耐火レンガ	74.0	2.2	3.3	3.1	2.3	4.5	2.6	0.4	—	1.3	6.3	

セメントの開発によつて $1700\sim 1800^\circ C$ の高温に耐えようになり、また磷酸系キャストブル耐火物など漸次新しい耐火物が開発されている。いずれにせよ不定形耐火物は耐火レンガに見られない顕著な特徴をもち、今後もさらに発展を期待しうる耐火物である。

8. 含滲系耐火物

一般の耐火物は 10~25% の開口気孔をもち、その分布は不均一である。微粉結合部分にその 30~35% が占め、この部分が熱間での安定性を欠いて、低融物の侵入の通路となり、集積場所となる。このため選択的に侵食される。また構造的スポーリングの原因ともなっている。この傾向は高耐火性のマグネシアクロム系、高アルミナ質、ジルコン質レンガにおいて見られる。含滲系耐火物はこの弱い微粉部分(マトリックス)に含滲処理によつて耐火性物質を二次的に充填せしめて、これを補強し耐食性を高めることを目的とし開発されたものであつて、タール含滲と酸化物含滲に区分される。

タール含滲法は古くから行なわれてきた。転炉用焼成レンガにタール、ピッチ、クレオソート油などの含滲の効果が認められて以来、積極的に使用されるようになった。とくにスラグの侵透しやすい焼成マグネシアレンガならびにマグネシアドロマイトレンガに有効である。LD、Kaldo 転炉の内張りに使用されている¹⁰⁸⁾。また電気炉炉蓋珪石レンガについては前述のごとくであり¹⁰⁾、耐食性、耐スポーリング性の改良に効果が認められた。珪酸質ノズルについては軟化温度を調節しうる利点がある¹⁰⁹⁾。

酸化物含滲法は MgO 、 Cr_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 などの耐火性酸化物を同様に気孔中に含滲せしめる方法であり各種の炉についてその効果が実証されている^{110)~113)}。表 32 は高アルミナ質レンガに対する Cr_2O_3 含滲の効果を示す品質例であり、図 25 から電気炉炉蓋における低融成分の侵入抑制の効果を見ることができる。

9. 研究の動向

戦後の耐火物の進歩は製鉄製鋼業からの要求を発端として、先進技術の導入によつて果たされてきたものが多い。しかしここ数年の傾向は、むしろわが国独自の研究開発が目立つてきている。これは製鉄製鋼技術の進歩と対応して当然のことといえよう。今後は自力開発の必要性が当然強まるであろうし、研究課題は多い。その中で

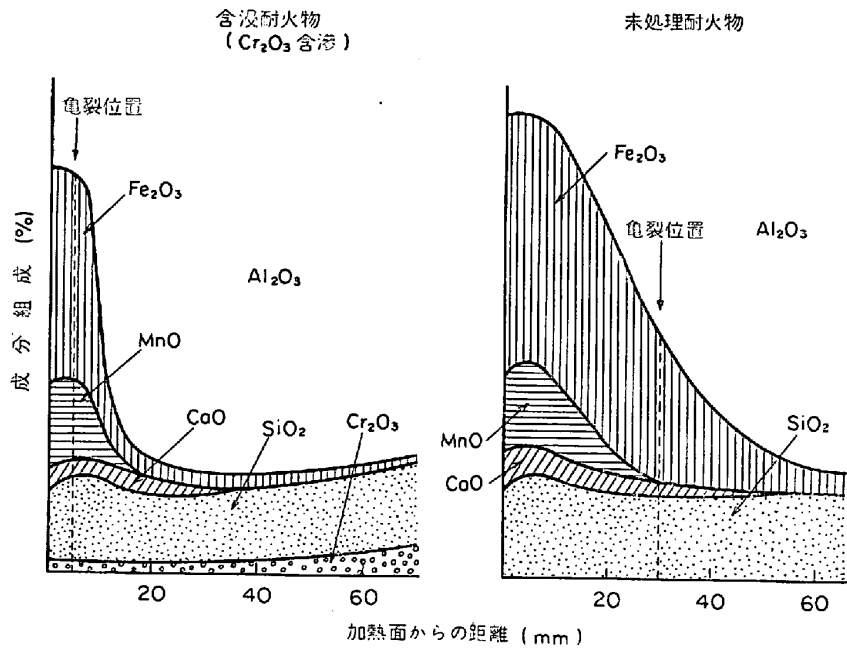


図 25 電気炉天井に使用した高礬土質耐火物の変質

表 32 酸化クロム含浸高アルミナ質耐火物の品質

化学成分 (%)	ムライト質		コランダム質	
	素材耐火物	含浸耐火物	素材耐火物	含浸耐火物
Al ₂ O ₃	63.7	60.3	90.2	86.4
SiO ₂	32.3	30.6	8.2	7.8
Cr ₂ O ₃	—	5.3	—	4.3
見掛気孔率 (%)	25.0	21.5	21.4	20.2
嵩比重	2.36	2.50	2.86	2.97
圧縮強さ (kg/cm ²)	615	625	650	640
荷重軟化点 (°C) (2 kg/cm ²) T ₂	1 650°C 1.5% 軟化	1 650°C 軟化せず	1 650°C 軟化せず	1 650°C 軟化せず
熱間圧縮強さ (at 1 250°C) (kg/cm ²)	137	224	175	385
クリープ特性変形量 (at 1 350°C) (%)	0.605	0.415	0.496	0.316

特筆されるものとして耐火物の適正な評価と損耗機構の究明、原料の人工化あるいは合成研究、製造技術の進歩をあげねばならない。

9.1 耐火物の評価

耐火物の評価はまことにむずかしいものとされている。とくに製鉄製鋼用耐火物は使用してみないことにはその良否の判定さえつきにくいというのが一般的概念となっている。したがって、その実炉における試用はきわめて重視されるわけである。これによつて耐火物の進歩の方向が見定められてきたが、長期使用に耐えねばならない耐火物は、ややもするとその進歩がおくれ、保守的になりがちになる。

ここで考えさせられることは、使用前にその評価がで

きないかということである。これは耐火物のメーカー、ユーザーの共通の念願でもあり、研究の一つの目標点というべきであろう。このために侵食試験法の検討、使用実績と品質との相関性、さらに小型実炉試験法など多くの努力がなされてきている。しかしこれから普遍的な関係をみいだすことはなかなか容易なことではないと考えられる。耐火物の使用条件はあまりに複雑であり、実験室的にこれを再現することは至難というべきであろう。

この観点から、使用レンガの変質組織の観察と損耗機構の究明は耐火物評価の最も有力で手近な方法であるといえることができる。これによつて材質の改良に対する貴重な情報が提供される。過去の改良研究の多くは、これが指針となつてきた。

同一の取鍋の内張りレンガにおいて、高アルミナ質、ジルコン質、珪酸質レンガで全く異なつたそれぞれ特有の変質組織が観察される。またその厚さも巨視的なものからごく微小なものがある。このような使用中にできる変質組織が実際の条件に耐えているのであつて、損耗にとつて重要な役割を果たしているものであり、その使用条件下で平衡状態に達し、生成したこの組織が真の耐火物と見なすべきと思う。したがって、この組織を観察し分析することによつて耐火物の正当な評価が可能となるわけである。かりに、耐火物それ自体の性質を第一次特性、変質によつて形成された組織を第二次特性とすれば、この使用条件において、第二次特性にいかなる性質を付与すべきかが材質設定のキーポイントになる。また耐火物の評価は第二次特性の解析からえられることになる。

今後使用後レンガの解析の重要性は変わるものではなく、むしろさらに微小部分の解析、微量成分の分析など分析技術の向上と進歩に期待するところが大きい。これ

に伴って得られた情報に基づき、基礎的研究と確認のための再現試験はさらに重要なものとなってくるであろう。この結果から、方向を誤ることなく、適正な材質の選定および設定が可能になり、またさらに適合する原料の合成に対する知見が得られることになるであろう。

このような観点から耐火物の進歩が常にユーザーとメーカーの密接な協同によつてなし遂げられてきたのは至極当然というべきであろう。ちなみに米国において、最近比較的短期間に開発された直接結合レンガに例をとると、これに対する報文の調査結果は新製品の評価の動向を見るものとして興味がある1960年以降の19件の報文の内訳として

ユーザー側の調査研究報文	13件
メーカー側の調査研究報文	4件
その他(大学, 研究所)	2件
このうち使用実績ならびに変質機構	18件

ほとんど大部分がユーザー側によつてなされており、また使用後レンガの解析に基づいたものが主となっている。

9.2 原料の人工化

耐火物の品質は使用する原料によつて決定づけられてきた。良質の原料資源を獲得することは耐火物企業のきわめて重要な政策であり、また原料の選択と選鉱作業は耐火物製造技術の重要な役割となっていた。

使用される原料は本質的には変わることなく、そのままの性質をもつて最終製品にいたるからである。国によつて、またメーカーによつて特有の原料が使用され、それぞれ耐火物の特徴づけがなされてきた。人工原料の登場は耐火物の著しい進歩を可能にしたと同時に原料に対する考え方の上に大きな変革をもたらそうとしている。さらに海水マグネシアクリンカーの工業化は如実にそれを物語っている。これに続いて、ムライトクリンカー、焼結アルミナ、ドロマイトクリンカーなど原料の人工化は軌道にのり、天然原料の代替からさらに天然原料では果たしえなかつた高純度化あるいは新しい特性付与などがみられている。結局、主要な耐火物の原料は、合理的な人工品が主となるであろう。その特色となるところは高純度化と組成、ならびに組織を人工的に望ましいものとして調節可能なることである。今後さらに耐火物は苛酷な条件に耐え、かつ単能性を強調した材質となるであろう。今後の進歩改善には原料の合成と人工化によるところが大きい。耐火物研究の相当の比重がこれにかけられることになるであろう。

9.3 製造技術の進歩

耐火物の製造技術の進歩は目ざましいものがある。特に高温焼成ならびに成形法の研究は大きな成果をあげている。また今後の課題ともいえる。

耐火物の焼成温度は近時著しく高くなつた。これは、直接結合レンガを端緒として、高温焼成技術の進歩が促

された。2000°Cの焼成も工業的に可能となつた。このような高温焼成は、人工による高純度原料の出現によつて可能となり、またこれが同時に原料の高耐火性と高温の容積安定性を要求することになる。耐火物の進歩にきわめて重要な意味をもつものである。耐火物の進歩の方向として、高純度、高温焼成が一つの標榜となつている。成形法の進歩も見逃すことができない。3000 t プレスによる高圧成形の実用化は原料の高純度化と対応して、さらに耐火物の進歩を促す原動力になるであろう。

また、ホットプレスあるいはラバープレス、振動成形など、新しい成形法の採用は耐火物の品質の改善に寄与することが大きい。均質な組織とより高い嵩比重、低気孔率の材質の工業化が可能となるものとして期待される。

10. 結 び

以上製鉄製鋼用耐火物の戦後の主たる変遷と最近の進歩のあとを概観し、そして今後の問題点について若干ふれることができた。耐火物の進歩と発展は製鉄製鋼技術と全く不即不離の関係をもつて進められてきた。最近にいたつてわが国独自の技術が確立されてきたことは喜ばしいことである。これはすべて相互の密接な協同開発の成果といえることができる。今後さらに耐火物に課せられる要求は重く、かつ困難なものとなるであろう。しかしこれらについても過去の実績を基に十分対応しうる素地ができつつあることがわかつていただけたと思う。しかし本質的に耐火物は使用炉中において形成されるという認識上に立つとき、両者の密接にして有効な共同によつてのみ解決が与えられることが真に理解されねばならない。またその必要性を痛感する。

以上具体的な記述に欠けたことは残念であり、また耐火物の諸問題は常にそれ自体の品質、と同時に築炉なり構造、操炉条件など、総合的な観点に立つて眺めなければならぬ。この点、本文の筆のいたらない点はお許しいただきたい。不足のところは本文に引用した諸誌に求めていただきたい。

最後に本文の執筆にあたり有益なご教示をいただいた耐火物技術協会、若林会長にここに紙面をもつて厚く謝意を表します。

文 献

- 1) 耐火レンガ協会：会報，206号（1967）
- 2) 耐火物技術協会：新しい窯炉と耐火物，（1968）
- 3) 大庭：耐火物，18（1966）1，p. 4~10
- 4) 稲村：特公，昭 26-3740
- 5) L. L. WELLS: National Open Hearth Committee Proceedings, (1949), [A.I.M.E.]
- 6) 楢山，大西，高橋，鈴木：電気製鋼，36（1965）4，p. 169~173
- 7) 滝波，楢山，高橋，鈴木：電気製鋼，37（1966）4，p. 149~155

- 8) R. F. NALE et al.: J. Metals, 21 (1969) 3, p. 41~44
- 9) 磯田: 耐火物, 20 (1968) 3, p. 124~126
- 10) 林, 桜井, 土井原: 耐火物, 19 (1967) 9, p. 441~445
- 11) 高良: 日本のコークス炉変遷史(燃料協会編) (1962), p. 48~64
- 12) D. C. MCCREIGHT et al.: Blast Furn. Steel Pl., 51 (1963) 1, p. 34~38
- 13) U. S. Patent: No 3 216 838, Nov. 9 (1965)
- 14) U. S. Patent: Re, 25, 572, Reissued May 12 (1964)
- 15) J. G. PRICE et al.: Indust. Heat., 33 (1966) 6, p. 1130~1140
- 16) 中原: 耐火物, 6 (1954), p. 129~135
- 17) 伊藤, 林: 耐火物, 7 (1955), p. 257~259
- 18) 河内, 柳原: 耐火物, 12 (1960), p. 196~199
- 19) 大庭: 耐火物, 14 (1962), p. 212~216
- 20) 毛利, 林: 耐火物, 11 (1959), p. 114~120
- 21) 大庭: 耐火物, 14 (1962), p. 2~4
- 22) 滑石, 井上: 耐火物, 15 (1963), p. 382~385
- 23) 宮武, 開田, 大庭: 耐火物, 12 (1960), p. 139~143
- 24) 丹羽, 加藤, 松村, 林: 耐火物, 12 (1960), p. 178~182
- 25) 毛利, 林: 耐火物, 14 (1962), p. 210~212
- 26) 滑石: 耐火物, 17 (1965) 9, p. 278~282
- 27) 藤浦, 有賀: 耐火物, 21 (1969) 2, p. 65~68
- 28) Richard HERGENHAHN: Stahl u. Eisen, 88 (1968) 5, p. 974~978
- 29) 大庭, 平櫛, 小川: 耐火物, 15 (1963), p. 358~360
- 30) 渡辺, 大森, 落合, 松原: 耐火物, 19 (1965) 3, p. 101~103
- 31) 河内: 窯協, 67 (1959) 6, p. 192
- 32) 辻畑, 大庭: 新しい窯炉と耐火物(耐火物技術協会編) 6, (1968)
- 33) J. H. STAPLETON: British Iron Steel Research Ass. London, (1957), p. 26~49
- 34) 滑石: 鉄鋼界, (1968) 6, p. 47
- 35) F. H. ALDRED et al.: J. Iron Steel Inst., 199 (1961), p. 241~247
- 36) 上浦: 耐火物, 16 (1964), p. 60~69
- 37) ALFREDDSE und Karl ENGEL: Stahl u. Eisen 86 (1966), p. 449~457
- 38) 林: 熔鋸炉内張耐火レンガの変質に関する鉱物学的研究, (1960)
- 39) 大庭, 平櫛, 松尾: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p. 241~244
- 40) 滑石: 耐火物, 18 (1966) 9, p. 431~439
- 41) K. KANOPICKY et al.: Stahl u. Eisen, 85 (1965) 25, p. 189~197
- 42) 佐々木, 中沢: 鉄と鋼, 54 (1968) 12, p. 1259~1267
- 43) 小管, 児玉, 肥田: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1392~1395
- 44) 庄野, 大友: 釜石技報, 14 (1965) 1, p. 11~16
- 45) G. SOMMERKORN: Stahl u. Eisen., 84 (1964) 19, p. 1197~1202
- 46) G. WORKMAN: Ref. J., 4 (1967), p. 132
- 47) R. W. BROWN: Blast Furn. Steel Pl, 53 (1965) 4, p. 311~314
- 48) R. W. BROWN: The Glass Industry, (1964) 10, p. 537
- 49) 東芝セラミックス(株): カタログ
- 50) K. H. SANDMEYER: Amer. Ceram. Soc. Bull., 44 (1965) 7, p. 542
- 51) S. H. BROOKS: Iron Making Proceeding, 27 (1968), p. 18~25
- 52) 平田: 耐火物, 19 (1967) 1, p. 2~4
- 53) W. H. HAMKES: Trans. Brit. Ceram. Soc., 61 (1962) 11, p. 689~703
- 54) 滑石: 耐火物, 21 (1969) 5, p. 223~229
- 55) J. LAMING: Ref. J., 35 (1959) 3, p. 116~120
- 56) J. WHITE: Ref. J., 36 (1960) 3, p. 60~73
- 57) H. M. RICHARDSON et al.: Trans. Brit. Ceram. Soc., 59 (1960) 11, p. 483~498
- 58) 大庭, 杉田, 島田: 耐火物, 18 (1966) 1, p. 10~22
- 59) 滑石: 耐火物, 18 (1966) 8, p. 379~383
- 60) 宮武, 古海, 鹿野: 耐火物, 19 (1967) 2, p. 44~47
- 61) 林, 田畑, 藤原: 耐火物, 21 (1968) 2, p. 66~70
- 62) M. L. V. DRESSER: Blast Furn. and Steel Pl., 52 (1964) 4, p. 334~349
- 63) D. H. HUBBLE et al.: Open Hearth Proceedings, (1964), p. 108~130
- 64) W. S. DEBENHAM: J. Metals, 18 (1966) 8, p. 969~971
- 65) R. F. NALE and K. W. HAUSEN: J. Metals, 21 (1969) 3, p. 41~45
- 66) B. H. BAKER et al.: Amer. Ceram. Soc. Bull., 47 (1968) 7, p. 623~626
- 67) 耐火レンガ協会: 会報, 230号 (1969)
- 68) 大庭, 杉田: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 153~155
- 69) 佐伯, 光島, 吉野, 田畑: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 460~462
- 70) H. BARTHEL: Ber. deut. Keram. Ges., 40 (1963), 6, p. 373~389
- 71) 滑石, 井上: 播磨耐火技報, 11 (1968), p. 1201~1213
- 72) 谷, 林, 田畑, 奥田: 耐火物, 21 (1969) 1, p. 17~22
- 73) 加藤, 村松: 耐火物, 21 (1969) 7, p. 318~320
- 74) 平尾: 耐火物, 20 (1968) 7, p. 9~20
- 75) 太田: 新しい窯炉と耐火物(耐火物技術協会編) 209 (1968)
- 76) 林: 化学工業, 26 (1967) 11, p. 1106
- 77) 毛利: 学振 124 委員会資料, “特殊塩基性耐火物

- の研究” (1957), p. 96
- 78) *M. L. V. DRESEER*: Amer. Ceram. Soc. Bull., 46 (1967) 2, p. 199
- 79) U. S. Patent: No 3 275 461, (1966)
- 80) *H. M. RICHARDSON et al.*: Trans. Brit. Ceram. Soc., 68 (1969) 1, p. 29~31
- 81) U. S. Patent: No 311 902,
- 82) 日本特許: No 428 120,
- 83) U. S. Patent: No 3 430 644,
- 84) *E. F. WONDUS and K. E. CAINE*: J. Metals, 20 (1968) 6, p. 69~73
- 85) 谷, 林, 武藤, 長尾: 第34回造塊用耐火物専門委員会資料, (1969)
- 86) 丹羽, 横井, 松村, 沖, 酒見: 第34回造塊用耐火物専門委員会資料, (1969)
- 87) 植村: 第34回造塊用耐火物専門委員会資料, (1969)
- 88) 丹羽, 酒見, 平尾: 耐火物, 20 (1968) 10, p. 473~476
- 89) *M. G. CHIGRINOV et al.*: Stal (in Eng.), (1963) 3, p. 188
- 90) *F. TOMUS and V. DOLEZEL*: Steel Times., 189 (1964) 9, p. 344
- 91) *G. C. DUDERSTADT et al.*: J. Metals, 20 (1968) 4, p. 89~94
- 92) *Y. E. BORISOVSKII et al.*: Refractories (in Eng.) (1966) 1~2, p. 32~36
- 93) 吉田, 島田, 石橋, 寺尾, 森瀬: 製鉄研究, 249 (1964), p. 30~49
- 94) *I. M. D. HALLIDAY*: J. Iron Steel Inst., 191 (1959) 9, p. 121
- 95) 加藤, 武田, 村松, 高山: 第34回造塊用耐火物専門委員会資料, (1969)
- 96) *C. E. OSTERHOLTZ*: Amer. Ceram. Soc. Bull., 45 (1966) 12, p. 1067~1070
- 97) 成田: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 748~751
- 98) 前川: 耐火物, 21 (1969) 3, p. 109~113
- 99) *E. S. LUKIN*: Ogneupory, (1964) 9, p. 418~424
- 100) 安武, 佐藤, 小方, 森田: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 282~284
- 101) 吉田: 新しい窯炉と耐火物(耐火物技術協会編) 25 (1968)
- 102) *K. KONOPICKY*: Feuerfeste Baustoffe, 55 (1957)
- 103) 林, 洪野, 戸田, 安武: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 40
- 104) 宮武, 高田: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p. 244~247
- 105) 磯, 戸田: 耐火物, 19 (1967) 12, p. 583~585
- 106) 戸田: 耐火物技術講習会テキスト (1969), p.100 [耐火物技術協会, 窯業協会, 中国四国支部]
- 107) 耐火レンガ協会会報, 229号 (1969)
- 108) *H. BARTHEL and I. PASCAL*: Ber. deut. Keram. Ges., 40 (1963) 6, p. 373~384
- 109) 林, 京田: 耐火物, 14 (1962), p. 62~66
- 110) 林, 檀上, 土井原: 耐火物, 18 (1966) 7, p. 331~333
- 111) 林, 桜井, 土井原: 耐火物, 19 (1967) 9, p. 441~445
- 112) 林, 土井原: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 860~863
- 113) 宗宮, 谷, 林: 耐火物, 21 (1969) 1, p. 5~16