

特別講演

UDC 669.16/.18 : 666.76

最近における製鉄製鋼用耐火物の進歩*

谷 哲 郎**

Recent Development of Iron and Steel Making Refractories

Tetsuo TANI

1. 緒 言

過去 10 数年間における耐火物の進歩はこれまでにない急速なものであつた。これは主として製鉄、製鋼技術の進歩と大型化、および特殊造塊法などにみられる新技術によつて促されたものである。

製鉄各炉の大型化、高温化に対処するために熱間強度の高い耐火物、スラグなどの侵食に強い耐火物を、また新しい製鉄技術に対しては従来まつたくなかつた新しい品質、新しい装置、施工技術の開発などによつて対処してきたと考えられる。

従来の耐火物は高級品でも約 1400°C 程度で焼結する原料を組み合わせることにより、1400°C くらいで溶液を作り、その低融性物質で焼結させた耐火煉瓦であつた。したがつて、最近のように操業温度が高温化すると、これらの耐火物の使用温度は焼成温度以上になり、液相を生成し、熱間強度の低下、耐侵食性の劣化によつて損傷を引き起こす例がしばしば生じてきた。

これらの問題を解決するためにわれわれは使用温度域における低融性物質の生成を除去し、または最小限に留め、高温で安定した耐火物の開発を進めてきた。原料の高純度化、すなわち天然原料に代わる合成原料の開発、高圧成形、または特殊成形技術の開発、原料の純度に応じて結晶結合を行なうための超高温焼成技術の開発などは、すべてこの考え方に従うものである。さらに製鉄、製鋼用各炉によつてそれぞれ耐火物の損傷形態が異なつていたので、それぞれの窯炉に適した耐火物を開発することの必要性はいうまでもない。

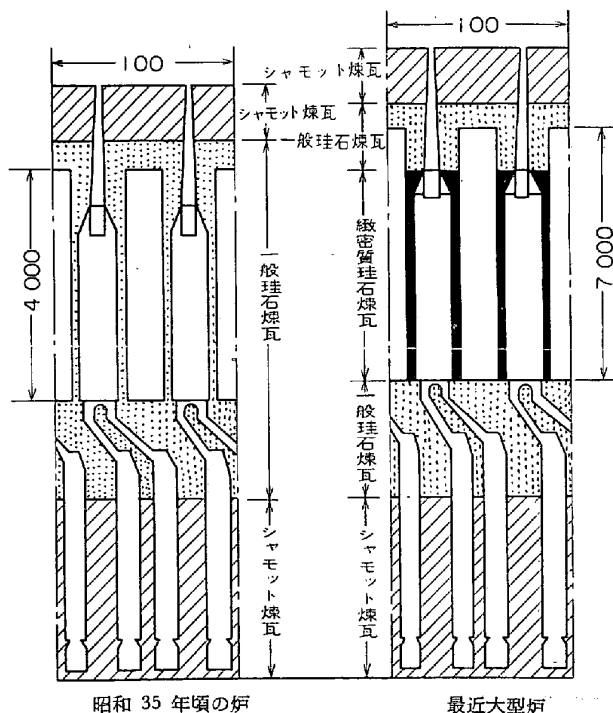
いずれにせよ、過去 10 数年間における製鉄、製鋼技術の進歩に対し、われわれは従来の窯業の観念から脱皮し、化学工学、鉱物学などの分野の広範囲な技術の導入によつて耐火物の改善、新しい製品の開発を行なつてきた。

以下、耐火物の最近の進歩について、製鋼技術の発展との関連において、耐火物の開発経過を敷衍して述べたい。

2. コークス炉

一般にコークス炉の寿命は 20~30 年と言われ、かなり長期間使用されている。したがつてコークス炉操業上の技術開発は比較的少ないようにみられる。しかし、炭化室の炉高は年々高くなつてきている。

昭和 35 年頃までは約 4m であつたコークス炉も、最近では 7m にまで増大し、また高能率化のためにコーキング温度は 1100°C から 1200~1250°C にまで高くなつてきている。したがつて使用される耐火物は従来のものより大きな荷重に耐えるものでなければならぬ。とくに熱間における強度が要求される。このような観点からコ



昭和 35 年頃の炉 最近大型炉
図 1 コークス炉炉構成比較

* 昭和 47 年 浅田賞受賞記念講演
昭和 47 年 4 月 22 日 受付
** 品川白煉瓦(株) 工博

ークス炉に使用されるケイ石煉瓦は不純物の低下と荷重軟化点の上昇が要求される。不純物の低下に対しては使用原料の厳選によつて Fe_2O_3 , CaO は年々減少し、荷重軟化温度は上昇している。また一方ではコーキング温度の上昇と時間の短縮が行なわれ、熱伝導率の高い製品が要求されるようになってきた。これに対して現在では従来のケイ石煉瓦よりも見かけ気孔率が小さく、熱伝導率が高い製品を開発した。欧米においては酸化銅や酸化チタンを添加した製品も開発されている。

このようにコークス炉用ケイ石煉瓦は不純物の低下と荷重軟化温度の上昇、見かけ気孔率の減少によつて、現在では炉高の増大、コーキング温度の上昇に対処できる製品となつている。なお、現在の内張耐火物の使用区分を図1のごとく、従来の4mコークス炉の場合と比較して示す。

3. 高 炉

高炉においては炉容の拡大、高圧高温操業、ステープクーラーの採用など最近かなりの技術的な進展がみられる。従来の高炉は内容積が $1000 \sim 1500 \text{m}^3$ 程度で比較的安定した操業を続けてきた。しかるに昭和40年頃から次第に大きくなり、現在では 4000m^3 を越える超大型高炉も稼動し、さらに拡大される傾向にある。

また、ペレットの装入、高温熱風、酸素、重油の吹込みおよび炉頂圧力の増大などによる高能率化が著しく進んでいる。炉頂圧力は年々高くなり、現在では $2.5 \text{kg}/\text{cm}^2$ にも達している。このような炉容の拡大や操業条件の変化は羽口前温度の上昇、切立、朝顔部分の温度上昇

を促し、その結果、内張耐火物は苛酷な条件にさらされることになつた。このために内張耐火物は高温下における強度の上昇、不純物の減少および高アルミナ化によつて対処してきている。見かけ気孔率は昭和35年以前には $14 \sim 15\%$ 、 Fe_2O_3 、アルカリ (K_2O , Na_2O) 含有量はそれぞれ 2.5 、および 0.8% 程度で比較的低融性物質の生じやすい粘土質煉瓦が使用されてきた。しかしその後、操業条件の苛酷化に対処するために見かけ気孔率は年々低下し、 Fe_2O_3 、アルカリも減少した。これはアルカリやカーボンによる高炉内張耐火物の損傷機構の解明もその一役をになつている。

最近水冷箱方式の冷却には限界があり、炉体全体を冷却するステープクーラー方式が採用されはじめ、炉壁煉瓦も高アルミナ化する傾向がみられる。高アルミナ質煉瓦は粘土質煉瓦に比較して熱伝導率が高く、ステープクーラー方式の高炉用耐火物として適しているといわれている。もちろん、このような高アルミナ質煉瓦が、高温における安定性、アルカリなどの侵食に強いことはいうまでもない。現在、高炉用高アルミナ質煉瓦として電鑄煉瓦を含め、 $2 \sim 3$ 市販されている。いずれの煉瓦も見かけ気孔率が $10 \sim 12\%$ の高級品である。(表1)

一方、炉底用のカーボン煉瓦は昭和24年、当時の八幡製鉄(株)洞岡3号高炉で試用されたのが本邦における最初であろう。その後次第に普及し、現在では炉底煉瓦の約 50% がカーボン煉瓦となつている。

カーボン煉瓦は熱伝導率が高く、炉底のように酸化雰囲気さらされない部分ではその効果は十分期待される。当初、冶金用コークスとその主原料であつたが次第

表 1 高炉用高アルミナ質煉瓦品質例

項 目	品 種 メーカ	電鑄煉瓦				焼結アルミナ使用煉瓦			電融アルミナ使用煉瓦	
		T 社		S 社		S 社		H 社	T 社	
		日 本		日 本		日 本		U S A	日 本	
化 学 分 (%)	Al_2O_3 SiO_2 Fe_2O_3	99.3 0.3 —	99.6 0.1 0.1	95.6 3.6 0.1	87.3 11.6 1.0	99.0 0.5 —	89.8 9.8 —			
鉱 物 組 成	主 成 分 副 成 分	Corundum $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corundum $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corundum Mullite	Corundum Mullite Cristobalite Quartz	Corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corundum Mullite Cristobalite			
見 掛 気 孔 率 嵩 比 重 見 掛 比 重 圧 縮 強 さ 通 気 率	(%) (kg/cm^2) $\text{cc}/\text{cm} \cdot \text{sec} \times 10^{-2}$	1.9 3.77 3.84 3 050 0	11.5 3.37 3.81 1 500 0.70	12.2 3.29 3.74 2 000 0.65	16.2 2.96 3.56 1 000 0.20	22.1 3.07 3.94 369 1.83	15.1 2.97 3.49 744 1.26			
熱 間 曲 げ 強 さ (kg/cm^2)	at 1250°C at 1400°C	409 352	251 165	253 176	87 67	126 72	228 101			
熱 伝 導 率 $\text{kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}$	500°C 1000°C	6.6 5.4	6.2 5.0	5.7 4.8	— —	— —	— —			

に無煙炭を使用し、灰分の減少、熱伝導率の向上がはかられてきている。今後も高炉炉底用耐火物として、カーボン煉瓦の使用は増加していくことが予想される。

4. 熱風炉

最近の熱風炉は高炉とともに著しく変化してきている。高炉への送風温度は 900~1000°C から 1200~1300°C に上昇し、それにしたがってドーム温度も 1550°C 程度にまで上昇した。また熱風炉における平均伝熱面積も大きくなり、熱風炉自体の操業条件もかなり変化してきている。

このために従来はカウパー型内燃式熱風炉による操業が多く、外燃式の熱風炉はほとんど存在しなかつた。しかし、操業温度の上昇によつて内燃式の熱風炉では限界に近く、最近ではコッパース型やマルチン型式の外燃式熱風炉が増加している。したがつて使用される耐火物も従来の粘土質煉瓦にかわつて、高温高荷重に十分耐える高アルミナ質煉瓦やケイ石煉瓦の使用が増加している。

熱風炉用耐火物は高温において長時間使用されるために高温、高荷重下で容積安定性が要求される。このためにはマトリックス部分の低融性物質の生成は極力避ける必要がある。現在、高純度合成ムライトなどの原料を使用した耐クリープ性の高アルミナ質煉瓦も開発され、有効に使用されている。

5. 転炉

本邦における転炉による粗鋼生産高は、昭和 45 年度に 7000 万トンにも達し、全体の約 80% を占めている。もちろん酸素上吹き転炉製鋼の発展自体が製鋼法における技術的な革新である。

昭和 36 年当初は転炉の平均炉容も 50~100 トン程度で比較的小さかつた。現在では 300 トン以上の炉容の転炉まで稼動している。その間、特殊鋼など転炉による生産鋼種も拡大され、操業温度の上昇に伴い、内張耐火物にとってはかなり苛酷化した操業条件となつている。

当初は不焼成のドロマイト煉瓦がそのおもな内張耐火物であつたが年々焼成ドロマイト煉瓦が増加し、昭和 44 年度にはほぼ 50% に達した。今後はさらに増加することが予想される。また炉容の拡大、操業技術の進歩と同時に転炉用煉瓦の品質の向上によつて耐用年数は延長し、転炉煉瓦の消費原単位は年々減少した。現在では 3 kg/t-steel にまで低減している。

このように転炉用耐火物の品質向上は、同時に使用原料の高純度化をみのがすわけにはゆくまい。図 2、図 3 に示すようにドロマイトクリンカー、マグネシアクリンカーはともにその含有不純物が年々減少し、天然クリンカーから人工合成クリンカーへと移行してきている。準安定ドロマイトクリンカーとして当初は天然産ドロマイトが主体に使用されていたが、不純物の低減には限界が

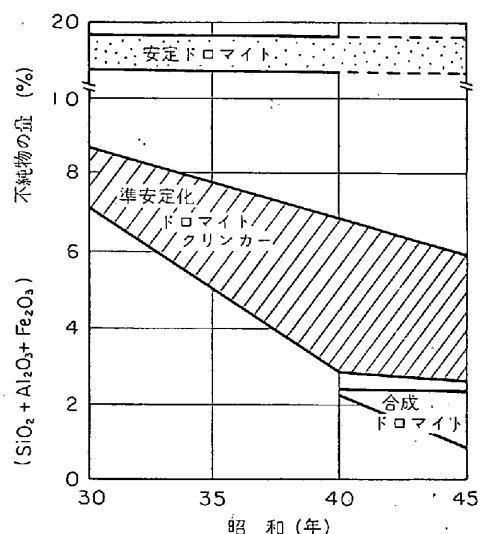


図 2 ドロマイトクリンカー不純物の推移

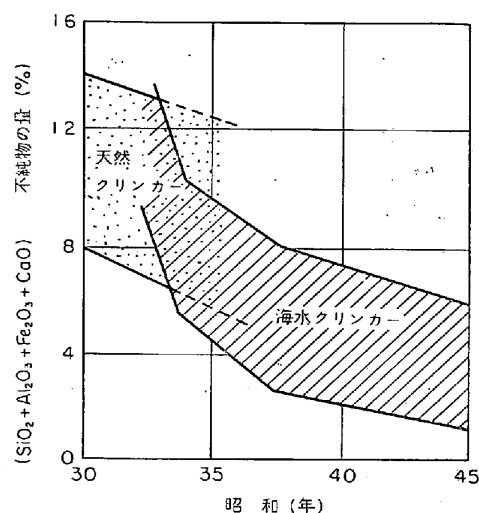


図 3 マグネシアクリンカー不純物の推移

あり、昭和 40 年から合成ドロマイトクリンカーが生産された。これによつて、 Fe_2O_3 は 1.1% 以下、 SiO_2 は 0.9% 以下、 Al_2O_3 は 0.2% 以下、すなわち全 flux 成分は約 2% 以下にまで減少した。

一方、マグネシアクリンカーも当初 Fe_2O_3 含有量のかかなり多い天然産マグネサイトによる鉄ボンドのマグネシア煉瓦であつた。その後海水より得られる合成マグネシアクリンカーが普及し、高温焼成技術の進展とともにダイレクトボンドの塩基性煉瓦が開発された。現在では、さらに進んだ電融マグネシアクリンカーも開発され、一部では耐火物に使用されている。

このように使用原料の高純度化は耐火物にとって品質の向上と同時に、高温焼成による新しいダイレクトボンドの煉瓦 (Direct bonded brick) を開発することができた。とくにダイレクトボンドの煉瓦は粒間に低融性の物質を生成せず、熱間における高い強度と耐侵食性にすぐれた製品となつている。このように開発した転炉用ドロ

表 2 転炉用ドロマイト, マグネシア煉瓦品質例

種 類 項 目		タールボンド ドロマイト煉瓦		焼成ドロマイト煉瓦			焼成マグネシア煉瓦	
		一般品	低フラ ックス	準安定化 ドロマイト	合成ドロ マイト	合成ドロマ イト高焼品	高純度 高焼品	電融マグ 高焼品
化 学 成 分 (%)	Ig loss	6.0	9.0	5.5	5.0	5.0	6.0	6.0
	SiO ₂	1.7	1.0	2.0	1.3	0.5	0.3	0.3
	Al ₂ O ₃	0.5	0.7	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2
	Fe ₂ O ₃	2.0	0.2	1.0	1.1	0.4	0.1	0.1
	CaO	33.2	19.8	31.5	18.0	13.6	1.2	1.0
	MgO	56.6	69.3	59.6	74.3	80.3	92.2	92.4
物 性 理 質 的	見掛気孔率 (%)	5.5	5.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	嵩比 重	2.90	2.90	3.10	3.15	3.15	3.05	3.15
	圧縮強さ (kg/cm ²)	450	350	750	750	600	450	550
特 殊 テ ス ト	固定炭素量	3.8	6.7	2.2	2.1	2.1	2.4	2.4
	熱間強度 (kg/cm ²)							
	1400°C 圧縮	25	30	80	60	100	160	80
	1400°C 曲げ	10	10	40	30	50	70	25

マイト煉瓦, およびマグネシア煉瓦の品質例を表2に一括して示した。

とくに出鋼口には電融マグネシアを使用した高純度品を使用し実績をあげている。

さらに最近開発された転炉用炉材は熱間における吹き付け補修材である。一昨年前までは転炉操業にもゆとりがなく鋼の生産を急いでいたが, 昨年来よりやや操業にゆとりが生じ, このために熱間における吹き付け補修による耐用命数の延長が行なわれている。

現在, 吹き付け用炉材としてマグネシア質 (MgO 85~90%) が開発されている。熱間における吹き付け補修は吹き付け材と同時に吹き付け装置の開発も必要であり, 双方より改善, 開発を行なっている。

いずれにせよ, 転炉における熱間吹き付け補修は平均100~150回程度転炉の寿命を延長した。従来, 転炉の寿命は500~800回が通例であつたけれども, 吹き付け補修によつて1200回以上にまで延命された例も報告されている。このように転炉用耐火物は使用する主原料の高純度化, 煉瓦品質の向上, 熱間吹き付け補修による延命によつて著しい進展をとげている。

6. 電 気 炉

電気炉による製鋼も最近では H. P. U. H. P の出現によつてかなり様相を異にしてきた。炉容は転炉同様に大型化し, さらに酸素バーナーの使用による溶解時間の短縮によつて耐火物は苛酷な条件下にさらされることになった。このために炉蓋用のケイ石煉瓦はしだいに高アルミナ質スタンプ材に変わり, さらに塩基性化が進められている。一方, Hot spot 部分は従来の不焼成塩基性煉瓦や電鑄煉瓦から, 最近ではダイレクトボンドの塩基性煉瓦やリボンド煉瓦 (Rebonded brick) が開発されている。

リボンド煉瓦はマグネシアやクロム鉱を一度溶融処理し安定した原料を使用した煉瓦で, 耐侵食性や熱間の強度にすぐれ, また耐熱的スポーリングは電鑄煉瓦よりもすぐれているために電気炉用耐火物としては適したものである。

7. 特 殊 造 塊 法

7.1 スリンガー施工

従来, 製鉄所における造塊用煉瓦の築炉は綿密な施工と多くの人手を要している。しかし高炉, 転炉などの製鉄, 製鋼技術が進歩し高能率化されると, この部門の省力化, 自動化はかなり重要な課題となつてきた。取鍋用内張耐火物は, 不焼成煉瓦やスタンプ材の使用によつて炉材コストはかなり低減されてきた。しかし, これらは省力化という点では十分な成果が得られていなかった。

最近, 西独において開発されたスリンガー施工は短時間で施工すると同時に, 従来の高度の築炉技能を必要とせず省力化においてはかなり進んだものと言えよう。

スリンガー施工は取鍋側壁の永久張りの中枠との間に高速回転するインペラーの遠心力を利用してスタンプ材に多大の運動量を与え, 均一かつ迅速に充填成形する方法である。これによつて取鍋の築炉作業の機械化, 省力化が可能となり, 築炉工期の短縮, 築炉工の削減, 炉材経費の節減を達成することができるようになった。

現在, スリンガー用炉材として高珪酸質, またはセミジルコン質の2種類が開発されており, 耐火煉瓦同等の寿命と築炉工の半減, 築造時間の半減が達成されている。

7.2 スライディングノズル方式

製鋼設備の大型化, 溶鋼の取鍋内精錬, 脱ガス処理, 連続鑄造法の採用など一連の高能率化によつて出鋼温度は高くなり, 溶鋼の取鍋内滞留時間は延長される傾向にある。このため, 従来のノズルストッパー方式では限界

が見え、新しくスライディングノズル方式が採用されてきている。この方式は1968年本邦に導入されたもので、現在ではかなり普及し、とくに大型取鍋には有効である。使用される耐火物はプレート部の損傷が最も激しいために、アルミナ含有量が75~95%の高アルミナ質が多く、タール処理やクロム含浸耐火物も使用されている。

この方式において現在世界的に流出口の閉塞が問題になつている。アルミニウムやチタンを添加したキルド鋼において耐火物の表面に酸化アルミニウムが析出し、孔の閉鎖を生じる問題である。これに対して炉材材質の検討、形状、断熱方法など多方面からの改良が続けられている。

7.3 連続鋳造法

連続鋳造法はそれ自体、造塊、分塊工程の省略であり、経済上の利点は大きい。したがって、連続鋳造法の採用は製鋼技術の進歩にとって欠くことのできない問題であろう。

連続鋳造法において、最も問題となる耐火物は浸漬ノズルである。現在、浸漬ノズルは溶融石英質、または黒鉛質が使用されている。

溶融石英は熱膨張係数が極端に小さく、耐熱的スパーリングに強いために浸漬ノズル用原料としては最も適した原料であろう。

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であり、耐火物に内在する亀裂やラミネーションは絶対避けなければならない。このために現在では透過X線による検出法も採用され、小さな欠陥も十分見分けることができる管理体制が可能となつている。

いずれにせよ、連続鋳造法は今後大幅に普及、増加することが予想され、耐火物の品質向上は必要なことであろう。

7.4 真空脱ガス法

転炉製鋼法における鋼種の拡大、連続鋳造法の採用によつて省力化、自動化が進展するとともに良質の鋼塊を得るために真空脱ガス法が採用されてきている。

DH法(Dortmund Hörder Hüttenunion社で開発)は西独で開発され、アメリカで普及している。この方法は脱水素、脱酸、脱炭、および介在物の減少と同時に合金添加による成分調整が可能である利点がある。

DH法に使用される耐火物は当初高アルミナ質やスピネル質煉瓦が試用されたが、いずれも短命に終わり、現在ではマグクロ質、またはマグネシア質煉瓦が使用されている。とくに炉床、側壁下部では電鋳煉瓦またはダイレクトボンドのマグクロ質煉瓦が主として使用されている。

鋼の真空脱ガス法にはDH法のほかにRH法(Heraeus社で考案、Ruhr Stahl製鉄所で実用化)があり、現在はまだその優劣がつけられない。しかし、均質な高級鋼種の生産、経済性の面から真空脱ガス法は増加の傾向に

ある。

7.5 AOD 炉

AOD(Argon Oxygen Decarburization)炉は最近急速に普及している。現在建設中の炉を含め世界で22社が保有している。その炉容は15~70トンのものが多い。

この炉の特徴はアルゴンと酸素を送り込み脱炭をおこなうながら高級ステンレスを生産するものである。したがって羽口側、および羽口上部が比較的損傷する。このためにこの部分ではリボンド煉瓦が使用され、他の部分はMgOが60~70%マグクロ質のダイレクトボンド煉瓦が使用されている。

アメリカではややMgOの含有量が低いMgO:60%クラスのマグクロ質煉瓦で40~60回使用された報告がある。

これに対し本邦でも上記の耐火物を使用し、50回の使用に耐えることができるようになってきた。

8. 不定形耐火物

最近急速に発展した耐火物に不定形耐火物がある。不定形耐火物の特徴はいうまでもなく、迅速な納入と簡単な施工によつて得られる省力化であろう。

昭和40年頃より急激にその生産量が増加している。新しい炉材の開発は今後問題であり、現在では用途の拡大によつて生産量が伸びている段階といえよう。

9. 耐火物製造技術の進歩

製鉄、製鋼技術の進歩はある意味では耐火物にとつて従来の窯業観念を脱皮する端緒を切り開いたともいえよう。すなわち、天然産原料に依存していた耐火物原料も製鉄各炉の操業条件の苛酷化によつてその限界が見えはじめ、人工原料に変わった。

たとえば、高アルミナ質原料もボーキサイトやシリマナイトなどの天然産原料は世界的な資源の枯渇と相伴つて表3に示すような高純度の合成ムライト(焼結および電融ムライト)、合成アルミナ(焼結および電融アルミナ)など人工原料がその主要な原料となつてきている。さらに耐火物の成形では機械工学技術の導入によつて最大能力3600トンのプレスも出現し、3000kg/cm²の成形圧力は十分可能となつた。

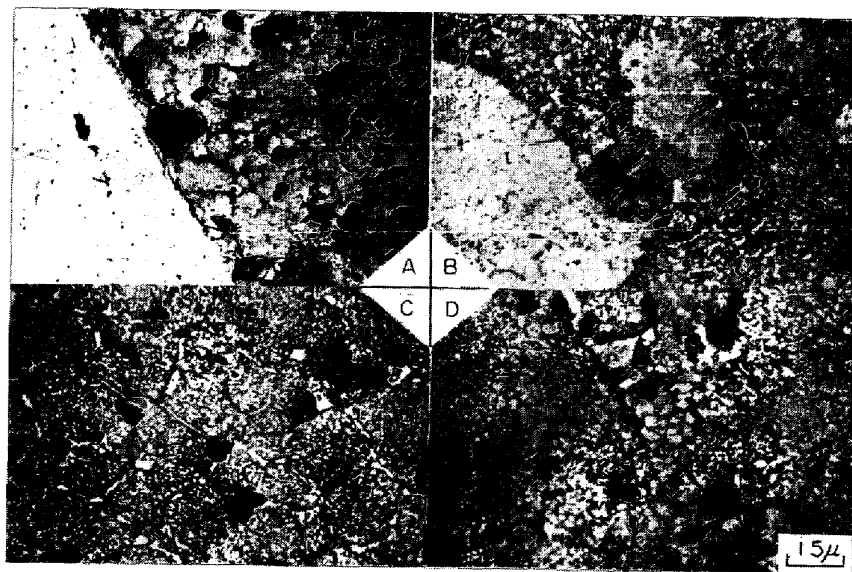
焼成過程では自動化がさらに一段と進み、また、常用1900°C、最高2100°Cの高温焼成キルンが出現した。

これらの一連の技術的発展は高純度原料の使用、高压成形、高温焼成によつて、高温操業の製鉄各炉で安定した耐火物の供給とともに製品管理にも十分その効力を発揮している。

写真1に示すように、従来の耐火物が粒間を低融性物質で結合していたことは真の耐火物の姿とは言いがたく、現在のように粒間は結晶によつて結合したダイレクトボンドが真の姿といえよう。またリボンド煉瓦や焼結

表 3 最近の合成原料の品質

項 目		焼結アルミナ		電融アルミナ	合成ムライト		電融ムライト
		U S A A 社	日 本 S 社	日 本 S 社	日 本 N 社	日 本 N 社	日 本 S 社
化 学 成 分 (%)	SiO ₂	0.23	0.29	0.08	27.68	24.25	22.18
	Al ₂ O ₃	99.18	99.41	99.39	70.51	73.78	76.57
	Fe ₂ O ₃	0.14	0.13	0.10	1.01	0.54	0.06
	TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.21	0.30	0.17
	CaO	0.07	0.01	0.01	0.11	0.22	0.04
	MgO	0.06	0.03	0.02	0.13	0.13	0.10
	K ₂ O	tr.	tr.	0.02	0.02	0.21	0.15
	Na ₂ O	0.17	0.11	0.27	0.21	0.08	0.38
粒 性 物	見掛気孔率(%)	2.2	1.0	8.2	4.3	4.3	3.9
	嵩 比 重	3.65	3.79	3.56	2.68	2.70	3.00



A: 一般組成煉瓦 C: 焼結粒使用煉瓦
 B: ダイレクトボンド煉瓦 D: リボンド煉瓦
 写真 1 各種塩基性煉瓦の顕微鏡写真

粒使用煉瓦はそれぞれ特徴ある結合状態を示している。しかしいずれも低融性物質はほとんど存在していない。

一方、生産工程上最近ではロボットによる自動化が試みられており、鉄帯によるパレット化、シュリンクフィルムによる防湿包装など順次改良されている。このことは自動化、省力化と同時に、より管理された製品の供給を目的とするもので、耐火物工業も新しい段階に入ったといえよう。

10. 結 言

製鉄、製鋼技術の進歩と相伴つて、耐火物の量および製造技術は飛躍的に進歩した。今回、耐火物の技術的な進歩について、講演内容を中心に敷衍して論述した。

耐火物の質的な進歩については、かなり広範囲にわたつており、別の機会に譲りたい。しかし、われわれとしては今後さらに鉄鋼産業の進歩とともに耐火物の新しい開拓をはかりながら、期待にこたえていきたいものと考えている。