

© 1983 ISIJ

## 溶銑処理用耐火物の進歩・発展



林 武志\*・市川 健治\*\*

## Developments of Refractories for Pre-refining Vessel of Molten Pig Iron

Takeshi HAYASHI and Kenji ICHIKAWA

## 1. 緒 言

耐火物の技術は近年著しい進歩と変革を遂げつつある。その主たるものは、鉄鋼技術の発展に促されたものでありその切実な要求からの所産である。同時に、耐火物にとつて新たな技術開発のスタートとなつていている場合が多い。

樋材を例にとれば、スタンプ方式から流し込みへの転換は施工性の改善、原単位の飛躍的な低減のみでなく、高耐食性キャスタブルの適応の第一歩であつた。また電炉々壁内張りを端緒として出現した MgO-C 系耐火物は、製銑、製鋼全域にわたつて大きな展開を果たしつつある。ここからさらに革新的技術が生まれる胎動を感じるのである。

耐火物を組成上から見れば、酸化物系から非酸化物系への移行であり、黒鉛系の登場と見ることができる。また耐火物製造面から見れば焼成から不焼成への工程の変革であり、高強度キャスタブルによる不定形化の伸展である。いずれも、その意義は大きい。

溶銑予備処理技術の展開は、その重要性と共に耐火物技術に与えるインパクトが、極めて大きいものがあると信ずる。わが国において主導的に推進されている新技術であることと共に、耐火物にとつて今までかつてない苛酷な要求が含まれているからである。

現在取り組みのさなかにある溶銑予備処理用耐火物の問題は、技術的に未解決の段階にあるものが多い。したがつて、記述も限定せざるを得ないのが実状である。しかし、あえて耐火物製造の立場から見た一つの断面として現状を紹介したい。

## 2. 樋 材

樋材は当初各製鉄所における自家配合物に始まる。コクス粉とシャモット粒をタールで混練し、これをランマーを用いてスタンプしていた。その後、高炉の大型化、出銑量の増加に伴い耐火物メーカーの供給するスタ

ンプ材に変わり、さらに樋施工の省力化と施工環境の改善から、流し込み施工<sup>5)</sup>や SVP<sup>6)</sup>、VFP<sup>7)</sup>などの乾式施工方法の開発がなされた。この流し込み施工の開発には、高強度セメントレスキャスタブルの開発成果が寄与している。従来のキャスタブルは、アルミナセメントを 15ないし 25% 配合したものであつた。この欠点は組織が比較的ポーラスであることとセメント中の石灰(CaO)が高温で骨材と反応し、液相を生ずるためにスラグなどに対する耐食性が劣ることであり、また熱間強度も不十分であるために樋材の対象とはなり得なかつた。一方高強度キャスタブルはアルミナセメントを 2ないし 6% 配合したセメントレスキャスタブルであり、さらにアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) やシリカ(SiO<sub>2</sub>) の超微粉末を分散剤と共に使用して均一に分散させるとともに施工水分量が非常に少なく、組織は緻密化した。さらにセメントから由来する CaO が少ないために、高温で液相の生成が少なく、熱間強度が高くなることによりキャスタブルの耐食性を飛躍的に改善し得た(表 1)。

一方、樋材に炭化珪素(SiC) が有効であることは、従来から判明していた。しかし更に効果的に使用する技術は、高強度キャスタブルの開発によつて初めて可能になつたと言うことができる。図 1 は SiC の添加量と耐食性の関係を示したものである。SiC は加熱面での FeO の生成を阻止し、内部へのスラグの浸透を防止する。したがつて、SiC は強固なマトリックスから成る組織において極めて効果的に作用している。

樋のキャスタブル施工は、適切な肉盛り補修の実施とあいまつて、樋材の原単位を大幅に低下し得ている。

近年、ミルスケールを主体とする脱珪処理は、樋材に若干の変化をもたらした。組織の基本となる SiC が FeO によつて激しく酸化され、組織が破壊されるからである。これに代わる組成が必要となつた。図 1 のごとく、SiC を極力抑えて、FeO に強い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(スピネル) を富化した材質の適応によつて成功を納めている<sup>9)10)</sup>。

昭和 58 年 3 月 24 日受付 (Received Mar. 24, 1983) (依頼解説)

\* 品川白煉瓦(株) 理博 (Shinagawa Refractories Co., Ltd., 2-2-1 Otemachi Chiyoda-ku 100)

\*\* 品川白煉瓦(株) (Shinagawa Refractories Co., Ltd.)

表1 一般キャスタブルの高強度キャスタブルの特性値の比較表

	高強度キャスタブル耐火物	一般キャスタブル耐火物
組織模式図 (超微粉、アルミナ) (セメントの分散度)	<p>高強度キャスタブル耐火物の組織模式図。図には「微粒 (50~300 μm)」、「粗粒 (1000~5000 μm)」、「超微粉及びアルミナセメント (0.01~50 μm)」が示されている。</p>	<p>一般キャスタブル耐火物の組織模式図。図には「(50~300 μm)」、「粗粒 (1000~5000 μm)」、「微粉及びアルミナセメント (10~100 μm)」が示されている。</p>
アルミナセメント配合量 (%)	2 ~ 6	15 ~ 25
施工水分量 (%)	3 ~ 6	10 ~ 20
耐食性	良 好	不 良
熱間曲げ強さ (kg/cm²)	1000°C: 120 1350°C: 80 1500°C: 15	40 20 —
通気率 (cm³·cm/cm²·cm H₂O s) × 10⁻²	0.01 >	0.03

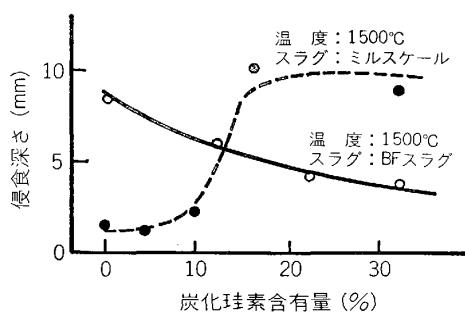


図1 高炉スラグおよびミルスケールによる高アルミナ質キャスタブルの侵食におよぼす炭化珪素の効果

### 3. 溶銑鍋内張り

わが国では、溶銑鍋内張り材として古くからろう石れんがが広く使用してきた。この特徴は加熱面付近でブローチングし、高粘性の高珪酸質液相が生じ、スラグや溶銑の侵入を防止すると共に目地部が融着し、一体構造を形成することにある。しかるに、溶銑温度の上昇、鍋内滞留時間の延長、カーバイドによる脱硫処理の実施などによつて、この種の高珪酸質耐火物の特質が失われる結果となつた。杉田<sup>11)</sup>、新谷ら<sup>12)</sup>が指摘しているように、内張り材中の  $\text{SiO}_2$  は加熱面付近でカーバイドによつて還元される。また、カルシウムカーバイド( $\text{CaC}_2$ )は酸化して  $\text{CaO}$  に変化し、内張り材と反応して  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系の低粘性液相が生じ、スラグと共に流出し溶損が促進される。このためにろう石-SiC 質耐火物

によつて対処してきた。ここにおける SiC の役割はカーバイドによる内張り材の還元の防止と SiC の酸化によつて生ずる  $\text{SiO}_2$  が加熱面付近で高粘性の液相を生じ耐食性を高めることにある。これによつて取鍋の苛酷化する操業条件に対応できた。しかし、その後ソーダ灰による脱りん、脱硫処理においては、もはやこのろう石を主体とする耐火物では対応できなくなつた。

従来、耐火物に対するアルカリ損傷は、高炉用シャフト下部などで認められていた<sup>14)</sup>。しかし、この場合は気相反応に基づくもので、ソーダ灰による液相侵食とは根本的に異なるものである。内張り材の損傷としては、まったく新たな問題として対処しなければならなかつた。すなわち、この場合の特徴は低融点で低粘性の液相を生成し、容易に内張り材の組織内部へ浸透し、マトリックスを激しく分解する極めて苛酷なものである。また、溶銑鍋や混銑車では加熱、冷却の繰り返しで使用されるため、内張り材は熱的、構造的スポーリングにも耐え得るものでなければならない。このような苛酷な条件においては、既存の酸化物系耐火物ではもはや対応できなくなつたと考えざるを得ないのである(写真1)。これに対して黒鉛を含む系においては、スラグの浸透の防止と耐スパル性を同時に満足している。

写真2はソーダ灰処理を実施した溶銑鍋のスラグラインに使用した  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$  耐火物の稼動面組織を示したものである。黒鉛は加熱面付近では酸化されている。しかし、その層は非常に薄く、ソーダ ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) の侵入もこの層のみに留まり、組織内への浸透は見られない。ここで

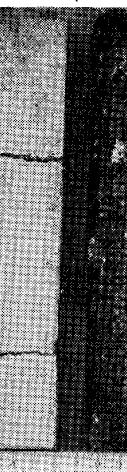
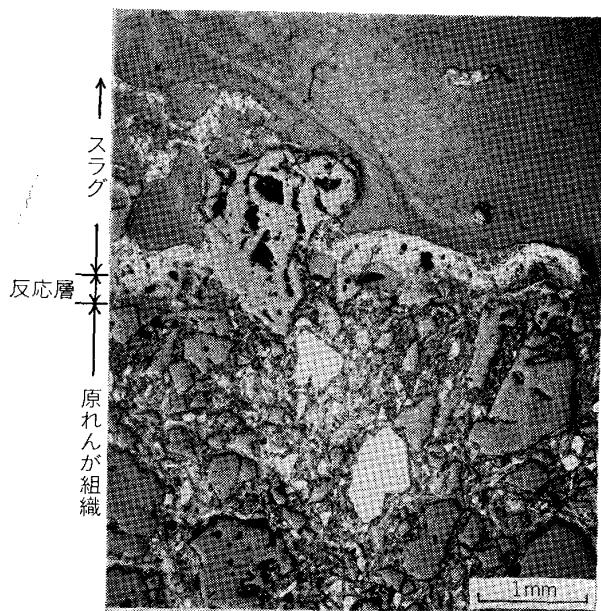
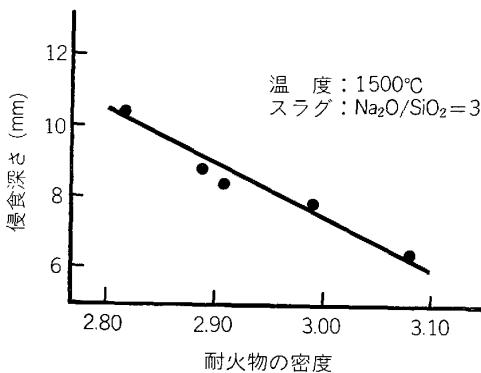
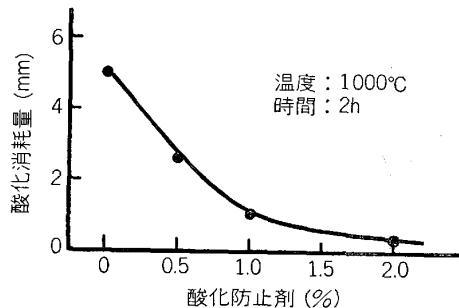
耐火物	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	$\text{MgO-C}$	高珪酸質 (ろう石)	高アルミナ質 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 85%)	ジルコン質	マグ・クロ質 (高温焼成)	マグ・ドロ質 (高温焼成)
侵食試験後の 切断面 (温度: 1400~1500°C スラグ: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3$ )							
耐食性	特に良好	不良	極端に不良	良好	不良	良好	良好
浸潤性	なし	なし	なし	小	小	大	小
耐スホール性	良好	良好	稍良好	稍良好	不良	不良	不良

写真 1 各種耐火物のソーダ灰系スラグによる耐食性の比較<sup>15)</sup> ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3$ )写真 2 溶銑鍋使用後  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  系れんが  
(C=15%クラス) の稼動面付近の組織

は損傷形態は熱的、構造的スパッタリングではなく、溶損が主たる要因である。したがつて、この対策には黒鉛の酸化防止が重要な要素となり、組織の緻密化が基本的に重視される(図2)。ここにおいて、適切な粒度構成とバインダーの選択が製造上の基本となる。一方、使用後れんがの解析から組織を構成する黒鉛の量は、10ないし15%が最適であることもわかつた。また図3のごとく酸化防止剤の使用も有効である。表2は溶銑鍋内張り材の代表品質例を示す。

図 2  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  系耐火物の密度と耐食性図 3  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  系耐火物における酸化防止剤の効果

#### 4. 混銑車内張り

混銑車は1961年頃にわが国に導入されて以来、内張り構成は幾多の変遷をたどつている。現在では、混銑車は溶銑の輸送のみでなく、さらに精錬の容器としての役

表2 溶銑鍋内張材の品質例

材質 特性	高珪酸質		$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ 系	
	ろう石	ろう石-SiC	A	B
化学組成 (%)	$\text{SiO}_2$ 16 $\text{SiC}+\text{C}$ —	78 6 16	73 28	— 79 15
見掛気孔率 (%)	15.5	11.0	6.5	5.5
かさ比重	2.20	2.44	3.05	3.26
圧縮強さ 常温( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	380	450	600	600
熱間線膨脹率 1000°C (%)	0.50	2.0	0.45	0.50
耐食性(指数) ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3$ )	1.0	1.5	3.7	8.1

割が付加されるようになつてきた。導入当時は、内張り材も緻密な粘土質や一部、高アルミナ質が使用されていた。1970年頃よりカーバイドによる溶銑の脱硫処理が開始されるに及んで局所的損傷が目立つようになった。また鏡壁においては構造に由来する応力集中が目地を開き、耐火物を脱落させた。コーン部での溶銑の乱流による目地侵食、さらには湯当たり部での熱的、機械的ショックによる耐火物の割れなどはその代表的な損傷である。これに対して、内張り材は粘土質や高アルミナ質のほかにアルミナ-黒鉛系耐火物( $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ )を採用するようになった。図4に混銑車内張り材の変遷を示す。

$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ 耐火物の特徴は、前述したごとく耐食性と耐スパル性を具備した点にあり、複雑な内張り構造の混銑車においては、その特徴が立証されるによんで、不

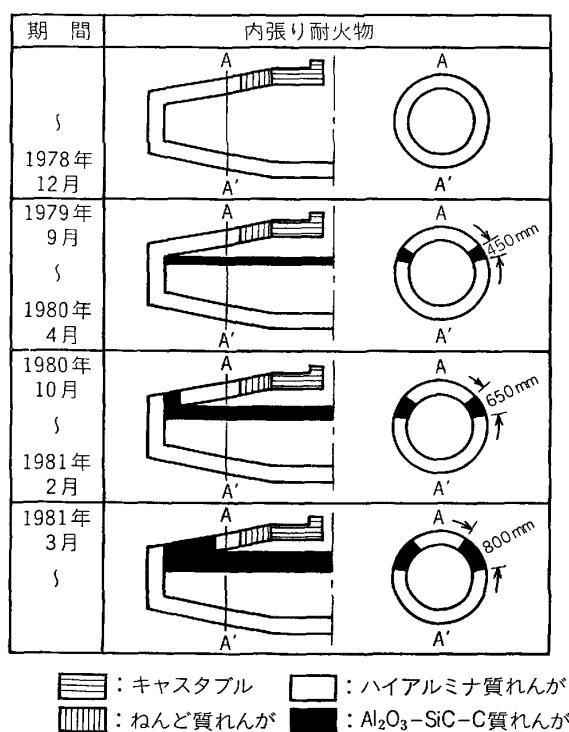
表3 混銑車内張材の品質例

材質 特性	粘土質	高アルミナ質		$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ 系	
		A	B	A	B
化学組成 (%)	$\text{SiO}_2$ 43 $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiC+C}$ —	54 60 —	18 85 —	10 72 12	— 66 28
見掛け気孔率 (%)	14.0	17.5	22.5	8.5	6.5
かさ比強度	2.30	2.55	2.75	2.80	3.05
圧縮強さ 常温( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	750	900	700	600	600
熱間線膨脹率 1000°C (%)	0.58	0.53	0.54	0.50	0.45
耐食性(指数) ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3$ )	1.0	1.4	1.7	3.0	6.6

可欠なものとなつてゐる。さらにソーダ灰による脱りん、脱硫処理の開始は、この耐火物の使用範囲を拡大し、スラグラインを中心に広く採用されている。これらの代表的な品質例を表3に示す。

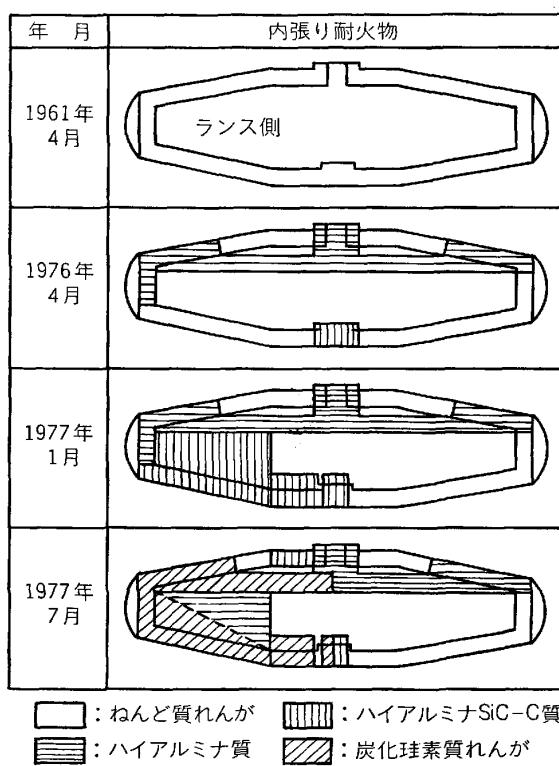
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ 系耐火物の混銑車における使用結果は、溶銑鍋での結果とまつたく同様であり、加熱面付近の黒鉛が酸化し、この酸化した層にソーダの侵入が見られる。

一方、石灰系処理剤による脱りん、脱硫も混銑車で実施され、現在、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ 系耐火物が多く採用されている<sup>20)</sup>。この処理剤はソーダ灰と同様、低融性、低粘性融液で、内張り材を侵食する。したがつて、ソーダ灰と同様、黒鉛を含む耐火物が有効である。相平衡(図5)から推察されるごとく、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 系の方が、 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 系よりも1400°C以下で生成する液



A) 250 t 混銑車<sup>17)</sup>

図4 混銑車内張耐火材の変遷



B) 150 t 混銑車<sup>18)</sup>

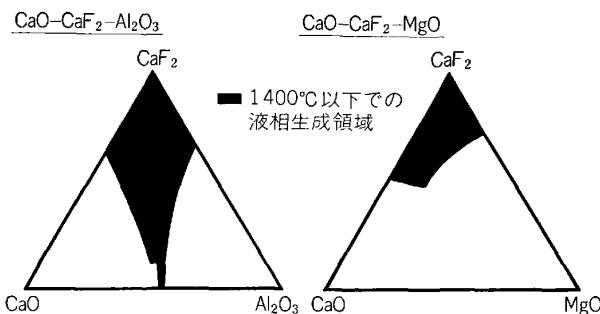


図 5 CaO-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-CaF<sub>2</sub>-MgO 系における液相生成領域<sup>21)22)</sup>

相領域が広い。したがつて、この種の脱りん、脱硫剤に対して MgO の方が安定であると考えられる。しかし、現在の MgO-C 系耐火物は耐酸化性の上で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 系耐火物よりも劣るので、混銑車のように長期にわたり使用される領域では問題があると考える。材質に関しては今後の課題を多く残している。

## 5. ランスパイプ

溶銑処理技術の展開に伴つて新たな機能材としてランスパイプが登場してきたのは比較的最近のことである。混銑車における ATH 方式と新日鐵方式のランスパイプは、共に耐火物としてまだかつてない苛酷な要求が課せられた。

ATH 方式は鋼とセラミックスの複合体ともみることができ、両者の利点を活用している。脱硫剤を吹き込む時の激しい振動、ねじり、浮力による曲げ応力などに対処して柔軟構造としている。被覆材としての 10~20 mm の SiC, C を含んだ耐火層は 1 インチパイプの内を通してガスと粉体によって冷却され相応の耐久性が得られた。

一方、新日鐵方式は黒鉛質ランス、および耐火物ランスでスタートした<sup>23)</sup>。

その後の溶銑予備処理技術の進展によつて、さらに苛酷な条件が加わり、ランスパイプの長尺化、多数回使用のための大型化、ソーダ灰に対する高耐食性付与などが要求されてきた。これに対して、前述の高強度キャスタブルの開発成果が、この要求に合致するようになつた。しかし、直径 200 mm~300 mm、長さ 4~7 m、単重 500~1 000 kg の大型形状となり、き裂の発生、これに誘発

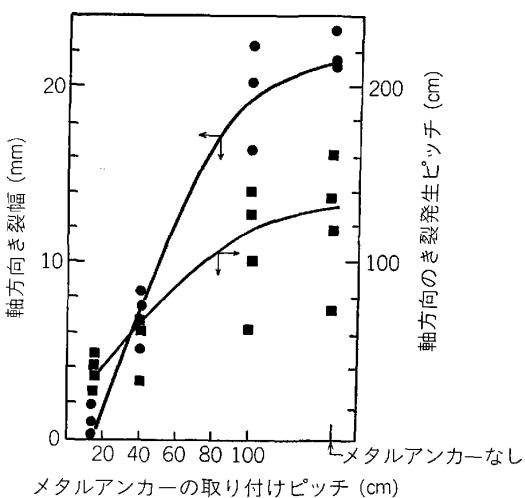
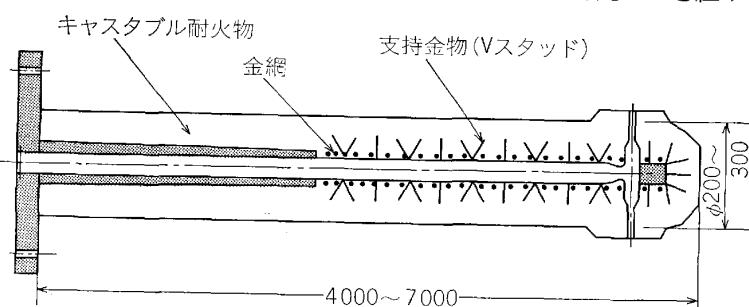
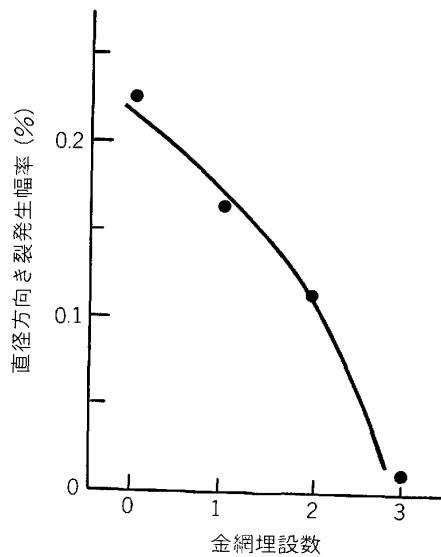


図 6 メタルアンカーの取り付けピッチと横き裂発生の関係



供試体形状 250φ(60φ)×200  
加熱条件 1450°C-30min 急熱後室内冷却  
発生幅率 =  $\frac{\text{き裂幅}}{\text{円周}} \times 100$

図 7 金網埋設数とき裂発生の関係

された侵食溝の拡大、機械的な振動衝撃による破損などにより、機能材としての信頼性を高めることが問題となつた。この対策として二つの方法がとられている。

(1) 金物構造の検討；複合体における芯金と耐火物を組み合わせるに当たり、両者間に適切な膨張代を設置

図 8 ランスパイプの構造概略図

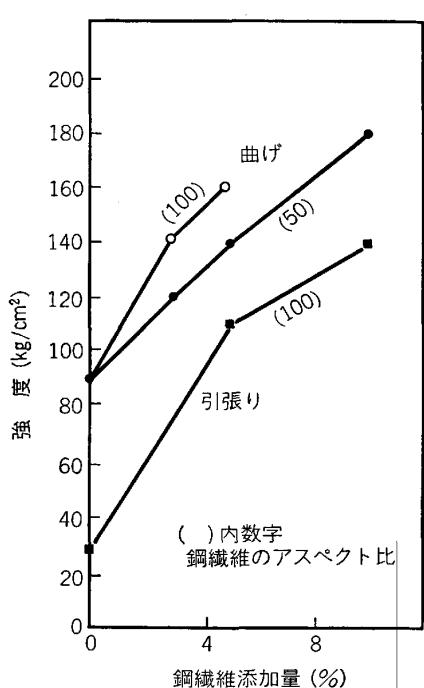


図9 高アルミナ質キャスタブル耐火物の鋼纖維添加量と強度の関係 (110°C-24h 乾燥後試料)

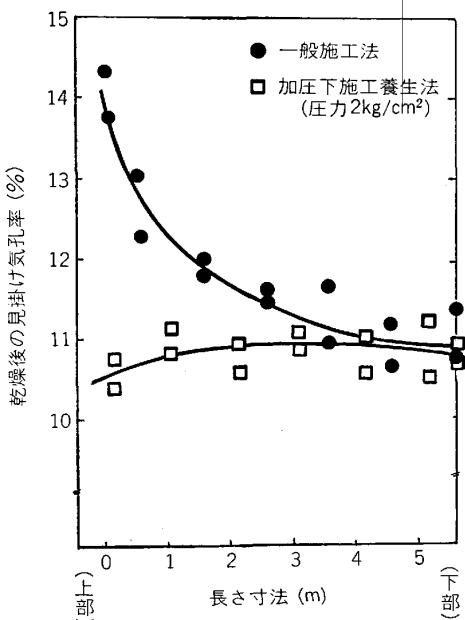


図10 ランスパイプの加圧下施工養生後の各部位の見掛け気孔率 (ランスパイプの形状  
250 mm φ × 6 000 mm)

し、両者をつなぐメタル、アンカーの配置が重要である。多くの試行錯誤の結果、軸方向のき裂に対しては埋設するメタル・アンカーを必要最低限に小さく、かつ多くとることが効果的である(図6)。また、急激な温度変化で生ずる直径方向のき裂拡大対策には、適切な金網の埋設が有効である(図7)。図8には代表的な構造断面を示した。

(2) 材料の検討；耐食性と耐スパール性、高温域の安定性を満足させるためには、既存のキャスタブルではその適応範囲が限定された。したがって高アルミナ質の高強度キャスタブルを基礎として、鋼纖維を添加して強度を補強している(図9)。さらに材料自体は高温域の粘性を付与することによって、材料のき裂を熱間で融着させる効果を期待している。

成形方法も前記のごとく大型化に伴つて、重要な要因となってきた。図10は縦型鋳込み方法における加圧養生の効果を示している。図のごとく一般施工では上下方向の気孔率に差を生じ組織の不均質化を招きやすい。これに対して、加圧下施工養生法はほとんど上下方向の気孔率の差ではなく、不均一体に起因する使用上の欠陥を取り除くことができる。このほか横型鋳込み法もあり、それぞれの特質が挙げられている。さらに、実際面では補修法が重要視されている。損傷状態に見合つた適切な補修が、耐用の決定要因になるという見方もあり、表面塗布法、き裂充填法、吹き付け法、溶射法などの技術が実施されている。

一方、複雑、かつ苛酷な条件をうけるこの種の耐火物に対しては抜本的な検討が今後の課題と考えられる。材料的には黒鉛系耐火物の適応、さらにこれに見合つた冷却効果を高める手法などが挙げられている。

## 6. 将来への展開

### 6.1 材質の動向

製銑製鋼用耐火物は、大きな変化の過程にあることを冒頭において述べた。今や溶銑予備処理技術の展開が、耐火物の技術開発を促す舞台となつてることが理解される。図11は耐火物の変遷を示す一つの概念図である。製銑製鋼用の耐火物はその特性から三種の範囲に区分され変化してきている。

酸性耐火物：ろう石あるいは珪石等の高珪酸質の耐火

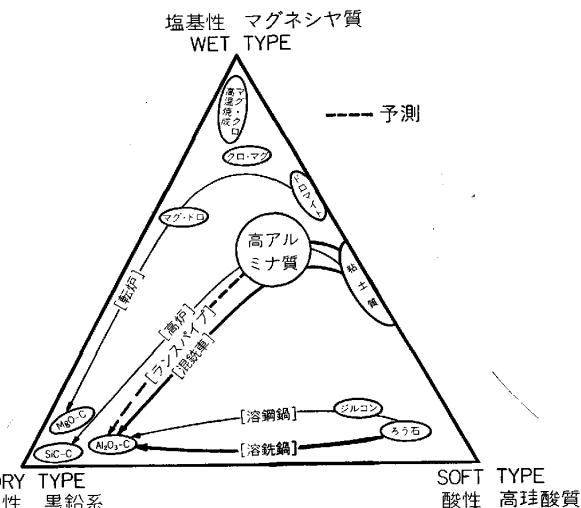


図11 製銑製鋼用耐火物の変遷

表 4 产地別黒鉛原料の特性

特 性	産 地	マダガスカル	ブ ラ ジ ル	スリランカ	中 国		(土 状 黒 鉛)		
					A	B			
工 業 分 析 (%)	水 撥 固 灰	揮 定 発 炭	分 分 素 分	0.29 2.29 85.88 11.83	0.01 1.79 94.05 4.16	0.01 1.28 92.12 6.60	0.58 2.45 81.33 16.22	0.19 0.96 88.04 11.00	1.19 4.11 80.94 14.95
耐 酸 化 性 (%) (800°C 1h 加熱後 の 酸化率)	結 晶 度	度	度	19	32	39	20	28	80
(X 線による半価幅)				0.14 <sub>6</sub>	0.15 <sub>7</sub>	0.20 <sub>1</sub>	0.13 <sub>6</sub>	0.15 <sub>5</sub>	0.36 <sub>5</sub>

表 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 系耐火物のバインダーによる特性値比較

バインダーの種類	バインダーの種類			
	A	B	C	D
見掛け気孔率 (%)	13.2	11.3	7.9	7.0
かさ重さ比 (%)	2.79	2.88	2.96	3.08
耐常温 (kg/cm <sup>2</sup> )	360	450	470	550
耐食性 (指数) (Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> =3)	0.6	0.6	0.8	1.0

物がこれに属する。高温の特性は高珪酸質の液相の生成によつて特徴づけられる soft type の炉材である。操業条件の苛酷化によつて、その役割を閉じようとしている。溶銑鍋においてその例を見ることができる。

塩基性耐火物：マグネシア系の耐火物、マグ-クロ、マグドロ質の耐火物に見られるようにスラグの侵潤によつて稼動面に本来の耐火物とは異なる変質組織を形成し、炉の加熱冷却の繰り返しとあいまつて複雑な損傷を招來した。熱間では wet type の炉材であり高アルミニナ質もこの範ちゆうに入る。耐食性は焼結組織の緻密化と耐スパル性との兼ね合いで限界に達つたと見るべきである。苛酷な条件下では漸次黒鉛系にバトンを渡すことになつた。混銑車内張りにおいてその例を見ることができる。

中性耐火物：黒鉛系の耐火物であり MgO-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C または ZrO<sub>2</sub>-C 等が登場した。従来の酸化物系耐火物の根本的な欠点を解決している。高温域において液相の関与しない dry type の耐火物である。写真 2 は酸化物粒の間隙を充填する黒鉛組織を示している。これによつて炉内からのスラグの侵入を防ぎ同時に全組織の flexibility を高め、耐スパル性を改善した。組織の緻密化を極限まで高め得ること、また MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の耐火性骨材粒の特徴を發揮するに十分な組織が得られやすいことになる。

近時製銑製鋼用耐火物は各領域において黒鉛系耐火物に向かつて収斂しているのが注目される(図 11)。使用条件の厳しさに応じて、この傾向は強まり、使用範囲は拡大している。過去の経緯が示すようにそれぞれの耐火物の範ちゆうにおいて個別の技術が形成されていた。現在進展中の黒鉛系においても、既に製造上また使用上に

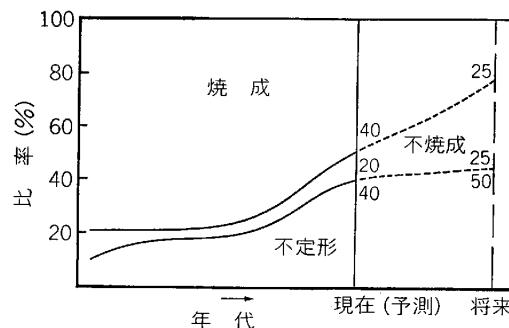


図 12 耐火物の種類と将来動向

おいて新たな変革が生じつつある。またその多くはこれからの課題ではないかと思われる。

#### 6.2 製造技術における問題点

製造工程による耐火物の区分の一例として定形と不定形、さらに定形れんがは焼成、不焼成に区分される。ここで述べる黒鉛系耐火物の多くは不焼成である。予想される動向として今後の耐火物の工程別区分は不焼成品の増加、さらには不定形材の漸増とあいまつて焼成耐火物は大幅に減少することが予想される(図 12)。

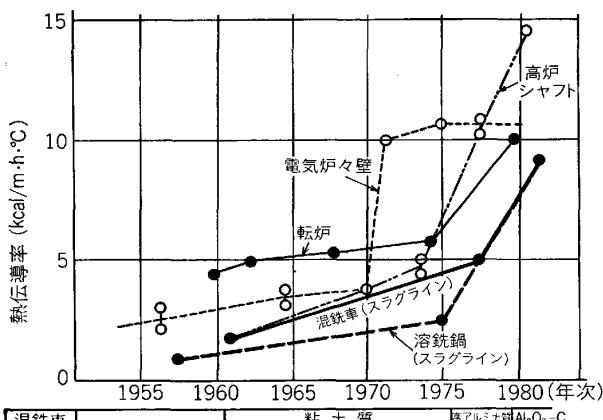
黒鉛系耐火物は、黒鉛の特異な結晶構造を特徴としており、貴重な天然資源に依存しなければならない。現在、各種のりん状黒鉛が使用されている。その結晶度、耐酸化性、組成などそれぞれ異なる。表 4 に代表的な黒鉛原料を示す。省資源の点からも、すべての耐火原料がたどつたごとく、当然、黒鉛もまた人工原料の代替が将来的課題であろう。

黒鉛が水とじまない特性を有しているため、使用的バインダーが重要になっている。表 5 に示すようにバインダーの種類により、組織の緻密化にも差がある。現在はレジン系バインダーが最も効果的に使用されているけれども、今後はより均一に混合できる混練機の開発と、それに合致したバインダーの研究も必要であろう。

一方、従来の酸化物系耐火物の製造は、高純度原料の高圧成形と高温焼成によつて、緻密な結合組織を形成していた。しかし、黒鉛を含む耐火物では、適切な粒度構成、混練、成形などの工程が緻密化にとって重要となってきた。表 6 は粒度構成の重要性を示す一例である。同じ黒鉛の量であつても結合組織、熱間強度および耐食性

表 6 MgO-C れんがにおける粒度構成の影響 (C=20%クラス)

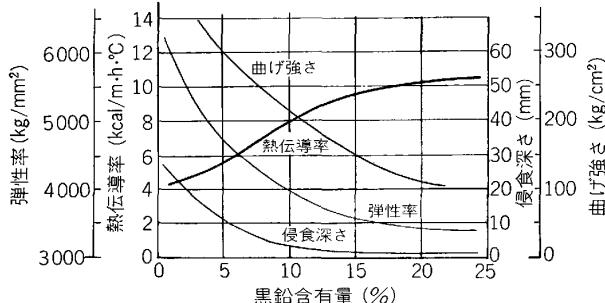
	れんが A	れんが B
組織		
見掛け気孔率 (%)	5.2	3.1
かさ比重	2.82	2.89
熱間曲げ強さ 1400°C (kg/cm²)	34	45
侵食率 (%) (温度: 1700°C) (スラグ: 転炉スラグ)	6	3
耐酸化性 (%) (温度: 1500°C) (時間: 2h)	19.2	16.4



混練車	粘土質			高アルミニナ質 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$
	ろう石質	ろう石-SiC	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$	
溶銑鍋	ろう石質	ろう石-SiC	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$	
高炉	粘土質	高アルミニナ質	$\text{SiC}$	$\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$
電気炉	不焼成クロ・マグ	マグクロ	高温焼成マグ・クロ	$\text{MgO-C}$
転炉	安定化ドロマイド	不焼成ドロ	焼成・ドロ	焼成マグ・ドロ
				$\text{MgO-C}$

図13 各炉における内張材の変遷とその熱伝導率

の点では大きな差がある。さらに黒鉛の配向性を活かした成形法、あるいは緻密化を極度に高め得ることから、真空プレス成形が一般化してきた。高度の真空を駆使することから真空フリクションプレスは、ラミネーションなどの内部欠陥のない成形体が得られる特徴があり、今後更に真空プレスに見合った粒度構成や混練技術の開発が期待されている。

図14  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  系耐火物の諸特性に及ぼす黒鉛の影響

### 6.3 使用技術における問題点

耐火物の熱伝導率の面から見た場合、各炉においては内張り材は高熱伝導性の方向を指向してきている。特に、黒鉛系耐火物によつてさらにこの傾向は高まつてゐる。図13はその傾向を示している。この特性をいかに扱うかが炉材としての今後の重要な課題となつてきた感がある。すなわち、冷却を度外視してこの種の耐火物を使用することは、困難となつてゐるからである。

図14は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  系における諸特性を示したものである。この系においては、黒鉛の增量によつて耐食性と耐スホール性はさらに一段と向上することが期待でき

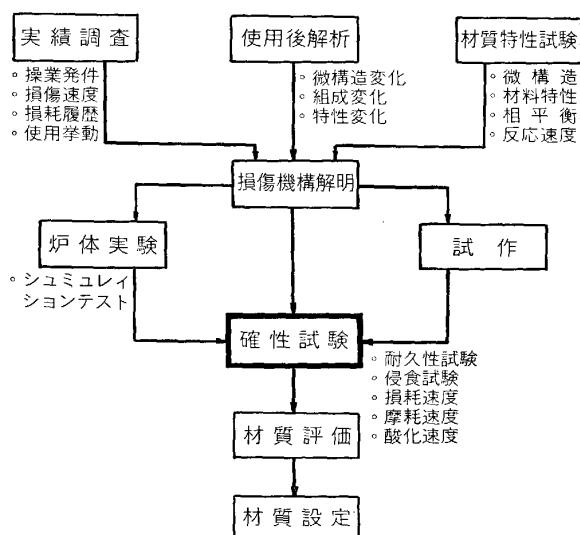


図15 耐火物の評価と試験

る。さらに熱伝導率も大幅に向かう。強度付与という点で若干改良の余地は残しているけれども、黒鉛系耐火物は熱伝導率の点から言えば、冷却効果と共により一層その特性が發揮される耐火物であり、今後の発展と展開が期待される。

黒鉛系耐火物において損傷機構を単純化し得た効果は非常に大きなものがあり、「耐火物は使用して見ないとわからない」という概念からの脱却にとって、一步前進したことになる。図15は、耐火物の評価の流れを模式的に示したものである。この系の中で使用条件に見合つた耐火物組成と構成の選定がより速やかにかつ合理的にできるようになった。

## 7. 結び

耐火物技術は、鉄鋼技術の進展に伴つて進歩してきた。既存の耐火物ではもはや対処し得なくなつた極限において、新たな材質とシステムが生まれ得たケースが多い。

溶銑予備処理技術の展開から受けるインパクトは極めて大きく、これから新たな開発が促されることが期待される。展開はむしろ今後にあるやに思われる。したがつて、本書において記述し得た内容は徹底を欠き、また多くの誤りをおかしていることをおそれる。叱正を乞う次第である。

擧筆に当たり、金属材料技術研究所 吉松史朗氏、日

本鋼管株式会社 宮下芳雄氏、住友金属工業株式会社 丸川雄淨氏、方々の日頃の御指導に対して厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 丸川雄淨、城田良康、姉崎正治、平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 2) 山田健三、宮下芳雄、栗山伸二、中島龍一、半明正、田口喜代美: 鉄と鋼, 66 (1980), A141
- 3) 丸川雄淨、城田良康、姉崎正治、平原弘章: 鉄と鋼, 66 (1980), A145
- 4) M. NISHI and A. MIYAMOTO: TAIKABUTSU Overseas, 1 (1981) 1, p. 26
- 5) 田中英雄、井上明彦、大庭 宏、上林完夫、横田純夫: 耐火物, 30 (1978), p. 343
- 6) 檀上弘行、寄田栄一: 耐火物, 29 (1977), p. 621
- 7) 落合常己、清水 博、今井弘之、及川清通: 耐火物, 28 (1976), p. 108
- 8) 吉野成雄、京田 洋、市川健治、片山棟義、浜崎佳久: 品川技報, 25 (1981), p. 15
- 9) 西 正明、中谷源治、大規 満、中村博己、伊藤春男: 鉄と鋼, 69 (1983), S138
- 10) 上仲俊行、太田芳男、下村興治: 鉄と鋼, 69 (1983), S133
- 11) 杉田 清、島田康平、松尾正孝: 耐火物, 25 (1973), p. 9
- 12) 新谷宏隆、稻田利明: 窯業協会誌, 90 (1982), p. 218, p. 289
- 13) 林 武志、京田 洋、南波安利: 耐火物, 28 (1976), p. 247
- 14) 林 武志: 品川技報, 9 (1961) 3, p. 80
- 15) 半明正之、小倉英彦、木谷福一、吉野成雄: 耐火物技術協会第 66 回製鋼炉用耐火物専門委員会資料 (1981)
- 16) 丸川雄淨、広木伸好: 金属, 51 (1981) 7, p. 7
- 17) 大石 泉、宮川三郎、本町 勉: 耐火物, 33 (1981), p. 617
- 18) 斎藤忠志、中村敏男: 耐火物, 33 (1981), p. 623
- 19) N. NAMEISHI, T. ISHIBASHI, and T. KITAI: TAIKABUTSU Overseas, 2 (1982) 1, p. 90
- 20) 平瀬敬資、福岡弘美、井出秀夫、永井春成: 耐火物技術協会第 69 回製鋼炉用耐火物専門委員会資料 (1982)
- 21) D. J. SALT: 1st Intern. Symp. on ESR Pittsburgh, (1967)
- 22) E. SCHLEGEL: Z. Chem., 5 (1965) 8, p. 316
- 23) 日本鉄鋼協会創立 60 周年記念特集号, 鉄と鋼, 61 (1975), p. 559
- 24) 大石 泉、小笠原一紀、山口智弘、坂本義弘: 耐火物, 34 (1982), p. 91
- 25) 吉野成雄、戸田増美、松田 祐、浜崎佳久、半明正之、小倉英彦: 耐火物, 35 (1983), p. 22
- 26) 林 武志: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 841