アルミニウム溶解炉用耐火物の基礎

野田 和也*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 66, No. 6 (2016), 324-328

© 2016 The Japan Institute of Light Metals

Basics of refractories for aluminum melting furnaces

Kazuya NODA*

Keywords: refractory, monolithic refractory, castable, low cement castable, energy saving

1. ま え が き

耐火物とは、「1500℃以上の定形耐火物及び最高使用温度が800℃以上の不定形耐火物、耐火モルタル並びに耐火断熱れんが」とJIS R2001で定義されているとおり、「高い温度に耐えるもの」である。このためアルミニウム産業のほかにも、鉄鋼、非鉄金属、ガラス、セメント、石油化学の製造プロセスや、ごみ焼却炉、ボイラー、煙突など、高温となる設備の多くに使用されている。しかし、その重要性のわりに、社会における認知度は低いようである。

耐火物は、炉内の高温雰囲気、侵食雰囲気から、設備本体を保護するために建築される消耗品であり、その消耗具合に応じて交換される。製鉄プロセスにおける耐火物の使用環境は極めて過酷であり、その消耗は早い。さまざまな高温設備で使用されている耐火物であるが、その消費量は製鉄プロセスが最も多く、耐火物消費量全体の約70%を占める。

今回、耐火物の基礎的な知識、アルミニウム産業で使用される主な耐火物の特徴とこれを使用するうえでの留意点、そして最近の取り組みを紹介する。

2. 耐火物の基礎的な知識

2.1 製造方法による分類

耐火物は、製造方法によって「電鋳耐火物」「結合耐火物」「不定形耐火物」の大きく3つに分類される。製造方法によって各耐火物の微細組織は異なり、表1のような特徴を示す。電鋳耐火物は、耐火物原料を高温で溶融し、鋳造することに

よって得られる形状をもった耐火物製品である。結合耐火物は、耐火物原料を加圧成型し、高温で焼成することによって得られる形状をもった耐火物製品である。一方、不定形耐火物は、耐火物原料を混合しただけの形状をもたない耐火物製品である。電鋳耐火物や結合耐火物は、プラントに合わせて設計された形状で製品が出荷され、現地にて製品が積み上げられることにより炉壁となる。不定形耐火物は、プラントに合わせて現地で形つくられて炉壁となる。このため不定形耐火物炉壁の微細組織は、現地で形つくる際の条件（施工条件）の影響を受けることになる。不定形耐火物炉壁の性能を、設計どおりに発揮させるためには、現地施工作業の管理が重要となる。電鋳耐火物や結合耐火物の炉壁を建築するときには、製品を積み上げたときにできる製品間の隙間（目地）を埋めるために目地モルタルを使用する。製品部分に比べて目地部分の性能が低くなることが避けられないため、目地部分の損耗が早くなるケースや高温処理物が目地に浸透、侵入するケースもある。一方、不定形耐火物は目地のない均質な炉壁を建築することができる。

2.2 化学組成による分類

耐火物を化学組成によって、塩基性、中性、酸性に分類する方法は、かなり古くから用いられてきた。これは、塩基性耐火物の熱膨張係数が大きいことや耐熱性が高いこと、塩基性スラグに対して侵食されにくいこと、塩基性と酸性の耐火物が隣接した場合に接触部分の溶損が進むなどという現象に基づいている。これは耐火物自体が化学的にアルカリ性であるという意味ではない。このように耐火物の化学組成によって材料特性が異なるのは、耐火物を構成する元素の並び方（結晶構造）が異なり、これが材料特性に強く関わっているためである。化学組成による塩基性、中性、酸性の分類は表2¹⁾に示すとおりであり、金属元素をRとした場合に、塩基性はRO成分を主体とした耐火物である。ROは、金属(R)イオンと酸素(O)イオンが規則正しく緻密に充填した結晶構造(図1²⁾(a))をしている。一方、酸性はRO₂成分を主体とした耐火物であり、RO₂は、中心に金属(R)、頂点に酸素(O)が位置した四面体が、頂点で繋がった隙間の多い結

表1 耐火物の製造方法による分類

	製品製法	組織	特徴
電鋳耐火物	溶融・凝固	極めて緻密	高耐食 低耐熱スポーリング
結合耐火物	成形・焼結	緻密	耐食性と 耐熱スポーリング性の バランス良好
不定形耐火物	混合		

*AGCセラミックス株式会社 新規事業開発グループ (〒108-0014 東京都港区芝4-1-23 三田NNビル6F) New Business Development Group, AGC Ceramics Co., Ltd. (4-1-23 Shiba, Minato-ku, Tokyo 108-0014) E-mail: kazuya-noda@agc.com
 受付日：平成28年2月18日 受理日：平成28年3月3日

晶構造 (図1²⁾(b)) をしている。 SiO_2 にいくつかの種類の結晶構造が存在するのは、三次元的な四面体の並び方がいろいろ可能なためである。これらの結晶構造と、熱膨張特性や耐熱性、耐食性などの材料特性が強く関わっている。

熱膨張特性は、熱を受けたときにイオンの熱振動によって結晶が大きくなり、材料が膨張する現象である。ROはイオンが規則正しく緻密に充填した構造をしているため、イオンの熱振動が材料の膨張に及ぼす影響が大きく、熱膨張率も大きい値を示す。一方、 RO_2 は隙間の多い構造をしており、原子の熱振動の影響は結晶内で吸収されるため、熱膨張率も小さい値を示す。熱を受けたときに結晶構造が崩れる状態が溶けるという現象である。規則正しい構造をしたROは、熱を受けたときにも構造が崩れにくく耐熱性が高い性質を示すが、隙間の多い構造をした RO_2 は構造が崩れやすく、耐熱性が低い。中性耐火物は R_2O_3 成分を主体とした耐火物であり、酸性耐火物と塩基性耐火物の中間的な性質を示す。

最近の耐火物製品は複雑になってきており、化学組成による単純な分類が難しくなっているが、上記は材料特性を理解するうえで参考となる。

2.3 状態図 (相図)

常温で固体 (固相状態) である耐火物は、高温になると溶解して液体 (液相状態) となる。単一組成の物質が溶解する温度 (融点) はそれぞれ表3に示したとおりであるが、第2成分や第3成分が加わると、その物質の融点は変化する。化学成分ごとに平衡状態における固相と液相の状態を示したものに平衡状態図というものがある。状態図と呼ばれることや相図といわれることがある。図2³⁾に Al_2O_3 - SiO_2 の2成分系の状態図を示す。融点の低いアルミニウムの場合には、溶解炉の温度も低いために、製鉄プロセスのように耐火物が溶損

表2 耐火物の化学組成による分類¹⁾

分類	化学組成	熱膨張特性	耐熱性
酸性耐火物 (RO_2)	SiO_2 系 SiO_2 - Al_2O_3 系 ZrO_2 系	小	低
中性耐火物 (R_2O_3)	Al_2O_3 系 スピネル系 Cr_2O_3 系	中	中
塩基性耐火物 (RO)	MgO 系 MgO - Cr_2O_3 系 MgO - CaO 系	大	高

(a) 塩基性耐火物 (RO)

することはない。

2.4 Ellingham (エリンガム) 図

耐火物の多くは金属酸化物で構成され、高温かつ還元雰囲気 (酸素分圧が低い) で使用される。この金属酸化物が酸素と解離して金属の状態が安定であるのか、金属酸化物の状態が安定であるのかを示したエリンガム図 (図3⁴⁾) というものがある。この図を見れば、 SiO_2 とAlが共存する場合に、 SiO_2 が還元されてSiとなり、Alが酸化して Al_2O_3 となる状態が安定であることが、すぐに読み取ることができる。

エリンガム図が示しているように、アルミニウム溶解炉で使用される耐火物に含まれる SiO_2 は、アルミニウム溶湯と反応してSiに還元し、Alは酸化して Al_2O_3 になる。これが後述する耐火物の「黒色化」や「オバケ」に強く関連した化学反応である。

表3 単一組成物質の融点

化学組成	融点 (°C)
SiO_2 シリカ	1713
TiO_2 チタニア	1840
Al_2O_3 アルミナ	2050
Cr_2O_3 クロミア	2265
CaO カルシア	2570
MgO マグネシア	2800

図2 Al_2O_3 - SiO_2 の2成分系状態図³⁾

(b) 酸性耐火物 (RO_2)

図1 各種耐火物の結晶構造²⁾

2.5 耐火物の微細組織

耐火物製品の材料特性は、材料を構成する化学組成や結晶構造だけで説明することができない。耐火物はマクロ的にみても不均質な組織を有しており、この組織の状態が材料特性に関係している。「結合耐火物」や「不定形耐火物」に見られる代表的な微細組織の概念図を図4に示す。これらは、大きさが数mmから数百 μm の耐火骨材からなる「骨材相」と、不定形耐火物であれば、大きさが数百 μm 以下の耐火骨材や超微粒子、アルミナセメント、分散剤、そして微細な気孔（マイクロ気孔）からなる「マトリックス相」、そして「マクロ気孔」で構成される。不定形耐火物炉壁の微細組織が、施工条件によって影響を受けるものに、「マクロ気孔」や「マイクロ気孔」がある。現地施工作业が所定条件で実施されず、「マクロ気孔」の多い炉壁になった場合に、設計どおりの性能が発揮さ

れないことがある。また施工時の混練水量が多くなった場合に「マイクロ気孔」の多い炉壁となり、設計どおりの性能が発揮されないことがある。

3. アルミニウム産業で使用される主な耐火物の特徴

3.1 アルミニウム産業で使用される耐火物

耐火物の製造方法や化学成分による分類からもわかるとおり、耐火物の製品には非常に多くの種類があり、その性能には一長一短がある。各耐火物製品の特性や高温設備の炉内条件、使用された耐火物の損耗形態などをよく理解したうえで、耐火物製品の選定を行う必要がある。

アルミニウム産業における高温設備は、アルミニウム製品の製造プロセスによって、その種類や大きさなどはさまざまである。また各設備で使用される耐火物も、炉内条件や使用された耐火物の損耗形態などから適正材質の選定がなされる。一般的なアルミニウム溶解・保持炉の耐火物ライニング構成を図5⁵⁾に、適用されるキャストブル耐火物の品質例を表4に示す。これらの設備では、以前には「結合耐火物」が使用されることが多かったが、最近では不定形耐火物の一種である「キャストブル耐火物」が採用されているようである。「キャストブル耐火物」を使用するメリットとしては、目地のない均質な炉壁が建築できるため、アルミニウム溶湯の浸透を軽減できることが挙げられる。また「キャストブル耐火物」の一種である「低セメント系キャストブル」は非常に緻密な微細組織を有しているため、アルミニウム溶湯の浸透に対する抵抗性にも優れている。こういった特長を示す一方で、使用上の留意点がいくつかあるため後述する。

3.2 アルミニウム産業で使用される耐火物の損傷

融点の高い金属の溶解炉では、高温下で溶けた金属やスラグが耐火物と反応して、生成した低融点物質が溶出したり、耐火物の変質することにより、耐火物の損傷が進む。低融点物の生成や耐火物の変質については、前述の状態図から推定することができる。一方、融点の低いアルミニウムの場合には、溶解炉の温度も700～850℃と低いために、低融点物質の生成による耐火物の損傷は起こらない。しかしアルミニウムの溶湯は、表面張力が約0.6 N/mと低く、耐火物に浸透しやすい。また還元力が強いために、耐火物中の酸化物を還元して、自らは酸化してアルミナ (Al_2O_3) になる。アルミニウム溶湯の浸透と還元反応による変質層の生成、そして操業中の温度変化やアルミニウム溶湯の湯面上下などに

図3 エリンガム図⁴⁾

	○骨材相 耐火骨材(数mm～数百 μm)
	○マトリックス相 ・耐火骨材(数百 μm 以下) ・セメント、超微粒子、分散剤、etc ・マイクロ気孔
	○マクロ気孔

図4 結合耐火物や不定形耐火物に見られる代表的な微細組織（概念図）

図5 一般的なアルミニウム溶解・保持炉の耐火物ライニング構成⁵⁾

よって、耐火物の変質・損傷が進む。変質層の色調が黒色であることから、変質層の生成を「黒色化」と表現することがある。酸化・還元反応の起こりやすさについては、前述の Ellingham（エリンガム）図から推定することができる。アルミニウム溶湯中にマグネシウムなどの蒸気圧の高い金属を含む場合には、耐火物の損傷はより進みやすくなる。炉内温度が高い場合などには、湯面から上部の耐火物壁面に、黒色の強固で緻密な酸化物が生成することがある。これが大きく成長した場合には操業を阻害することがあり、「オバケ」とも呼ばれている。

以上のとおり、浸透したアルミニウム溶湯による還元反応が、耐火物損傷の主な要因となっており、アルミニウム溶湯に接触する部位に使用される耐火物製品は、①組織を緻密にしてアルミニウム溶湯の浸透抵抗性を高める、②アルミニウム溶湯の浸透防止剤を使用する、③アルミニウム溶湯に還元されにくい組成にする、などの工夫がなされている。

3.3 低セメント系キャストブル

製造方法により分類された「不定形耐火物」であるが、耐火物原料を混合しただけの形状をもたない耐火物製品であり、プラントに合わせて現地で形つくられて炉壁となる。このため現地施工に便利ように、不定形耐火物にはさまざまな種類がある。その主な種類と施工方法を表5に示す。

「キャストブル耐火物」の一種である「低セメント系キャストブル」は、非常に緻密な微細組織を有しており、材料強度が高く、耐食性にも優れており、さまざまな高温設備において広く使われている。その緻密な微細組織からアルミニウム溶湯の浸透に対する抵抗性にもたいへん優れており、アルミニウム産業においても広く使用されている。

施工硬化後の「キャストブル耐火物」炉壁には、混練水が自由水や結晶水（セメント水和物）という形態で残っている。これらの炉壁中の水分は、アルミニウム溶解処理前の乾燥・熱上げの過程で消失し、その消失跡は耐火物中では「ミクロ気孔」として残る。このため混練水を施工可能な範囲で

表4 アルミニウム溶解・保持炉に使用されるキャストブル耐火物の品質例

	化学成分 (%)		かさ比重	圧縮強さ (MPa)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	110°C-24h	
高アルミナ質 キャストブル	84	10	2.95	80
中アルミナ質 キャストブル	63	31	2.45	45
一般キャストブル	85	5	2.6	45
断熱キャストブル	33	39	0.85	2.5

表5 不定形耐火物の主な種類と施工方法

	施工方法
キャストブル耐火物 流し込み施工耐火物 振動施工キャストブル セルフフローキャストブル	粉末状製品で、水などで混練し、流し込む
コテ塗り施工耐火物	粉末状製品で、水などで混練し、コテを使って塗り込む
吹付施工耐火物	粉末状製品で、専用機械を使って、吹き付ける
打ち込み施工耐火物	練り土状製品で、エアランマーなどで打ち込む

極力減らすことが、健全な耐火炉壁を建築するうえでたいへん重要となる。「低セメント系キャストブル」は、混練水量を大幅に低減した「キャストブル耐火物」であり、炉壁は緻密な微細組織を有する。「低セメント系キャストブル」には、原料として平均粒子径1 μ m以下の超微粒子が配合されている。この超微粒子を特殊な分散剤などで均一に分散させることによって、混練水量を極限まで減じることを可能としている。「キャストブル耐火物」の適正な混練水量は、製品LOTによって多少変わるため、その都度施工現場で調整する必要がある。この適正水量が変動する要因はさまざまであるが、主なものとして使用される原料の化学成分や嵩比重などの品質変動が挙げられる。

4. 低セメント系キャストブルを使用するうえでの留意点

アルミニウム溶湯の浸透抵抗性に優れた炉壁を実現した「低セメント系キャストブル」であるが、以下の点に気をつけて炉壁を建築することによって、その性能を最大限に発揮させることができる。

4.1 混練水量

「キャストブル耐火物」の物性は、混練水量の影響を大きく受ける。これは「低セメント系キャストブル」の場合にその傾向が大きい。このため混練水を施工可能な範囲で極力減らすことが、健全な耐火炉壁を建築するうえで重要となる。「低セメント系キャストブル」の物性に及ぼす混練水量の影響の測定例を図6⁶⁾に示す。

図6 キャスタブル耐火物の乾燥後強度に及ぼす混練水量の影響⁶⁾

4.2 混練時間

混練時間をしっかりと確保することが、混練水量を減らすうえで有効となる。「低セメント系キャストブル」の場合には、その傾向が特に顕著であり、3分間以上の混練時間を確保することが望ましい。混練水量を増やすことで混練時間を短縮することが可能となるが、混練時間をしっかりと確保することが、混練水量の低減、そして健全な炉壁の建築につながる。

4.3 硬化調整

混練開始後の「キャストブル耐火物」は、時間の経過とともに流動性が低下し、固まる（硬化する）。混練開始後、施工可能な流動性が維持されている時間を『可使時間』といい、流動性がなくなってから時間の経過とともに硬化体の強度が発現し、強度が飽和するまでの時間を『硬化時間』という。施工時に分散していた超微粒子は、時間の経過とともに凝集しはじめ、流動性が低下し、やがて『可使時間』が訪れる。この超微粒子の凝集という現象が気温の影響を大きく受ける。夏期には凝集が早くなり『可使時間』が短くなる傾向にあるが、「硬化遅延剤」を用いることによって施工時間を確保することができる。冬期には『硬化時間』が長くなる傾向にあるが、「硬化促進剤」を用いることによって、効率的な炉壁建築を行うことができる。「硬化遅延剤」や「硬化促進剤」を使用しなかった場合の、一般的な「低セメント系キャストブル」の『可使時間』『硬化時間』の測定例を図7⁶⁾に示す。

4.4 施工体の乾燥

施工硬化後の「キャストブル耐火物」炉壁には、混練水が自由水や結晶水（セメント水和物）という形態で残っている。この炉壁の使用前には、水分を除去するために炉壁を加熱乾燥する。この乾燥時のトラブルとして、炉壁内部で発生する

図7 一般的な「低セメント系キャストブル」の『可使時間』『硬化時間』の測定例⁶⁾（「硬化遅延剤」や「硬化促進剤」を使用しなかった場合）

水蒸気の圧力で炉壁が壊れる『爆裂』という現象がある。非常に緻密な微細組織を有する「低セメント系キャストブル」は炉壁から水分が抜けにくいために、水蒸気の圧力が高くなる傾向にある。この爆裂に対する抵抗性を評価する方法として、材料サンプルの片面加熱乾燥や、高温の窯へ材料サンプルを投げ込む試験がある。これらの実験結果と実炉での経験から、耐火物メーカー各社が、炉壁乾燥時の加熱プログラムを設定している。近年、耐爆裂性の評価のために、乾燥中の炉壁内部蒸気圧の測定が試みられており⁷⁾、急速乾燥可能なキャストブル製品の開発に活用されている。

5. 最近の取り組み

高温プラントを有する鉄鋼、非鉄金属、ガラス、セメント製造などのエネルギー大量消費型産業では、企業の環境意識の高まりから、製造工程の省エネ化が進められている。工業炉からの熱漏れを防ぐことによって、エネルギー効率を高めることは、省エネに有効な手段であることから、より高い断熱性をもつ炉材が求められている。最近では従来の断熱層用キャストブル耐火物に比べて、より低熱伝導化された製品の開発や、炉内層用キャストブル耐火物の低熱伝導化が試みられており、アルミニウム製造プラントでもその省エネルギー効果だけでなく、耐用の実績も確認されている^{8), 9)}。

参考文献

- 耐火物とその応用，耐火物技術協会，（1979），12.
- ジョン・ウルフ編：物質の構造（材料科学入門I），岩波書店，（1967），50.
- 吉本文平：耐火物工学，技報堂，（1962），289.
- 丸山俊夫，上田光敏：耐火物，**58**（2006），218-222.
- 軽金属学会：研究部会報告書No. 48，（2006），4.
- AGCセラミックス㈱カタログ，不定形耐火物.
- 小田健嗣，伊藤 肇，大橋浩二，松本隆成，小野泰史：耐火物，**42**（1990），389-397.
- 小野泰史，野田和也，加藤田一平，阿部良司，津田浩人，佐藤芳則：工業加熱，**53**（2016），11-16.
- 省エネルギー，**68-2**（2016），74-75.