© 1984 ISIJ

耐火物の現状と問題点

成瀬 庸 一*

Trends of Steel Making Refractories

Yoichi NARUSE

1. はじめに

今回、名誉ある「日本鉄鋼協会」の「浅田賞」を受賞し、身に余る光栄と感謝しております。これもひとえに鉄鋼各社各氏の日頃の御指導、御鞭達のお陰と厚く御礼申し上げます。「日本鉄鋼協会 第106回講演大会」にあたり、鉄鋼業の周辺技術としての耐火物に関し発表をするようにとの御指示でありますので、長年、鉄鋼用耐火物の製造と開発に携わってきた者として「耐火物の現状と問題点」について述べさせていただきます。日進月歩の鉄鋼技術に対応する耐火物の問題点は広範囲に山積しており、耐火物は鉄鋼業において「永遠の課題」を背負っていると受け止めておる者として、御納得のいく話題が提供できるか危惧しておりますが、耐火物業界の一端を理解していただければ幸いです。

第1次、第2次にわたるオイルショックは我が国産業界に大きな衝撃と低迷をもたらし、これが脱却に各業界とも必死の努力が払われている。その対応は各業界により様々であるが、製造業においては一般に「量よりも質」への転換、「製品コストの低減」に最大の努力が向けられている。高度成長期におけるその努力目標が量確保のため「規模大型化」「生産性の向上」が主であったのと比べ、最近の努力目標は全然異質の内容となつてきており、大げさに言えば現在は我が国産業界の「第2次変換期」の中にあると言えるであろう。

省エネルギー、省資源、省力、歩留り向上、工程簡略化を柱とするコストダウンの努力はますます必要となるであろう。耐火物業界においても同様で、需要先鉄鋼業からのニーズの大きな柱もコストダウンにあると言える。

近年、鉄鋼業における耐火物使用原単位の低下は著しいものがある。これは操業技術の向上、特に各工程におけるきめ細かい管理、制御技術の向上、更には熱間補修技術の向上等の当然の結果としてとらえられ、同時に連続鑄造技術等の発展に伴う工程簡略化への努力の結晶と

高く評価されるものであるが、耐火物の品質向上も一役買っているものと自負している。しかし耐火物品質向上は必ずしも耐火物使用原単価の低減につながっていないことを考えるとき、我々耐火物業界としても省エネ、省資源、省力等々品質向上を保ちつつ製品コストの低減に更に努力を要することを感じる。

次に「量より質」への転換について考えてみると、需要先からの品質に対する要求は常に変化し、かつ多様化の傾向にあり耐火物業界は好むと好まざるとも「多品種少量生産」の方向に向かっていることも事実である。一方、品質の向上は付加価値の増大も意味するわけで高級化、高性能化への新技術、新製品の開発は企業経営の基礎とも言えるもので、一日もゆるがせにすることはできない。

鉄鋼業界での技術開発のスピードは非常に急速であり、耐火物に対するニーズの変化があるわけであるが今回受賞させていただいた「製鋼及び連続鑄造用耐火物、スライドゲートノズルの開発」をテーマとして各单位操作に使用される耐火物の現状と今後の展開について述べたい。

2. 溶銑予備処理と耐火物(混銑車における)

1973年頃から混銑車による脱硫処理が活発化した¹⁾が、最近では脱珪、脱りんを目的とする処理が増加してきた。処理剤は各所によつて異なるが脱珪剤はミルスケール、脱りん脱硫剤は石灰またはソーダ灰が用いられ更に反応助剤も併せて使用される²⁾。図1は溶銑予備処理の変化に対応した内張り耐火物の変遷を示す。

最近では脱りんを効率的に行うため脱珪処理が組み合わせられ操業条件が一段と過酷化しており、 $Al_2O_3-SiC-C$ 質れんがが広範囲に使用されるようになって²⁾。表1に代表的な内張りれんがの品質を示す。このれんがの特性は鱗状黒鉛とSiCの相乗効果により良好な耐食性、耐スポーリング性が得られることである。すなわち「鱗状黒鉛」の期待される効果は耐スポーリング性向上と耐

昭和58年10月4日 本会講演大会における浅田賞受賞記念特別講演

* 黒崎窯業(株)常務取締役 (Kurosaki Refractories Co., Ltd., 1-1 Higashimamachi Yahatanishi-ku Kitakyushu 806)

図 1 混鉄車における溶銑予備処理用耐火物の内張り例

表 1 混鉄車における溶銑予備処理用耐火物の代表品質例

材 質	高級粘土質れんが (焼 成)	高アルミナ質れんが (焼 成)	Al ₂ O ₃ -SiC-C 質れんが (不 焼 成)	MgO-C 質れんが (不 焼 成)	受鉄口用キャストブル (最高使用温度 1600°C)
見 掛 比 重	2.69	3.20	3.13	2.94	2.82
か さ 比 重	2.35	2.64	2.78	2.83	2.20
見 掛 孔 率 (%)	12.5	17.5	11.2	3.7	22.0
圧 縮 強 さ (kg/cm ²)	900	1050	530	370	670
曲 げ 強 さ (kg/cm ²)	220	180	230	180	150
熱間線膨張率 (%)	30	60	52	40	20
熱間線膨張率 (%)	0.55	0.52	0.48	1.00	0.53
主 成 分 (%)	SiO ₂ 53 Al ₂ O ₃ 42 SiC — C —	— 22 — 75 — — — —	— 7 — 59 — 18 — 10	— — — — MgO 78 — 20	— 32 — 60 — —
備 考	内張り一般	スラグライン及び受鉄口用。耐食性、耐スポール性大。	高アルミナ原料に SiC、C を添加。耐食性、耐スポール性大。	マグネシア原料に C を添加。耐食性大。	キャストブル品質は 1500°C×3h の測定値。

写真 1 使用中に変質して周囲がガラス化した SiC 粒

食性向上であり「SiC」の期待される効果としては酸化防止性つまり

によりれんが表面にガラスを生成し、更にスラグと反応しコーティング層を形成して酸化防止作用が起こる。しかし過度に進行するとマトリックスを緻密化してれんがの剥離の原因となるので添加量、粒度の正確な調整が必要である。写真 1 は Al₂O₃-SiC-C 質れんがの稼働面近くにおける SiC 粒度の変質過程を示す。粒周辺より酸化が生じている。

溶銑予備処理剤を吹き込むランスは構造面とライニング材質面（キャストブルが主体）の両面から検討されている。このランスの損耗要因の第一はメタルランスパイプとプロテクト・ライニング耐火材との不整合（パイプの振動、パイプと耐火剤との膨張差など）による亀裂の貫通に起因する折損であり、両面からの検討が重要なことを示している³⁾。ライニング材のキャストブルはボンド部分における低融物の生成量が少ないクレーボンド系の材料を事前施工することにより、かなり寿命が改善されているが⁴⁾、より長寿命の材質の要求がある。次に現時点の溶銑予備処理用耐火物の問題点と今後の方向を検討してみたい。

2.1 Al₂O₃-SiC-C 質れんが

Al₂O₃-SiC-C 質れんがは図 1 に示すように溶銑予備処理用混鉄車のメイン材質となつていくつかの問題点がある。

- (1) 予備処理率の増大に対応するゾーンライニング
 - スラグライン部：(耐食性)、耐スポール性、耐 CO 性
 - 溶銑浸漬部：耐食性、(耐 CO 性)
 - 湯当たり部：(耐衝撃性)、耐食性、耐 CO 性
 - 天井部：(耐酸化性)、耐食性

注 () 内は強く求められる特性

溶銑予備処理率の増大と処理目的(脱硫, 珪, りん)及び方法の多様化に従い Al₂O₃-SiC-C 質れんがも各部位

に最も適した材質グレードを選定し、溶損バランスを図る(ミナモコスト)くふうが一般的になつている。特に最近注目されている点は、れんが内部に生じる SiC の酸化の問題がある。稼働表面での酸化は粘稠なガラス相を形成し酸化防止機能を発現するので非常に有用であるが、内部での酸化はれんが組織の破壊を誘発し耐用の低下をもたらす。Al₂O₃-SiC-C 系において SiO が選択的に酸化され、酸化された SiC 粒跡に SiO₂ と炭素が残存していることから

の反応がれんが内部で生じるためと考えられている。今後 Al₂O₃-SiC-C 質れんがの特性を損なうことなく、この CO ガスによる酸化を防止(軽減)することが必要である。天井部に使用される Al₂O₃-SiC-C 質れんがは稼働面よりむしろ冷端側のカーボンボンドの酸化による組織劣化が問題になる。この冷端側の酸化は被加熱温度が 1000°C 以下であり効果的酸化防止は難しい面がある。湯当たり部は黒鉛量を増やした焼成品の Al₂O₃-SiC-C 質れんがが良好な実績を得ている。

(2) 熱伝導率のアップ

Al₂O₃-SiC-C 質れんがは表 1 に示したように従来のれんが(高級シャモットれんが、高アルミナ質れんが)と比較すると 4 倍以上高い熱伝導率を有している。ちなみに鉄皮(30mm.), シャモットれんが(114mm. $\lambda=0.9$), キャスタブル(20mm. $\lambda=0.67$)及び内張りれんが(346mm.)のライニング構成で従来の高級シャモットれんが($\lambda=1.37$)と Al₂O₃-SiC-C 質れんが($\lambda=7.7$)の場合の鉄皮温度を計算すると 210°C と 293°C となり約 80°C も上昇し、溶銑の温度降下が問題となる(単位面積の放散熱量 2909 kcal/m²・h, 5495 kcal/m²・h)。この対策として断熱の強化が考えられるが、内張りれんが内の温度勾配がゆるやかになり内張りれんがの溶損が大きくなる、地金が目地にさしやすくなる、構造の安定性(断熱れんがは強度が低い)等の材質、構造両面から今後解決してゆかなければならない問題が残っている。

(3) モルタルの改良

Al₂O₃-SiC-C 質れんがは鱗状黒鉛を 10~25% 含む配合をフェノール・レジンバインダーに用いて強圧成形をしたれんがであるため吸水性が極めて小さく、従来のモルタルでは築炉作業が全くできないという新たな問題が生じた。最近レジンバインダーのモルタル中に角礫状の粒を適量分散させた特殊なモルタルが開発され実用化されているが更に作業性の改良が必要である。

2.2 ソーダ灰使用溶銑予備処理混銑車への対応

ソーダ系フラックス(ソーダ灰)は同時に脱りん、脱硫が進行し、しかもその能力が優れておりソーダ回収技術の工業化の成功により数社で実用化されている⁵⁾。Na₂O は強塩基性成分であり、スラグ中の SiO₂ ネット

ワークが切断されるためスラグの粘性が低下し耐火物に対する侵食性は著しく増大することは良く知られている。このためソーダ灰が多量に吹き込まれる混銑車の内張りれんがは CaO, CaC₂の場合に比べて非常に激しい侵食作用を受ける。特に脱珪処理のスラグが多量に残存していると FeO-Na₂O-SiO₂ 系のスラグが形成され侵食性が一段と強くなる。

マグ・クロ質及び MgO-CaO 質れんがは耐食性は優れているが、スラグ成分のれんが中への浸透が多く構造のスポーリングが生じる傾向があり良い実績は得られていない。MgO-C 質れんがは耐食性、耐スポーリング性に優れたれんがであるが、膨張係数が大きくしかも Al₂O₃-SiC-C 系れんがと比べると酸化(脱炭)が進行しやすい傾向がある。Al₂O₃-SiC-C 質れんがは耐食性については Al₂O₃-SiO₂-Na₂O-FeO 系の低融点の液相が形成されるため MgO-C 質れんがよりかなり劣るが、耐酸化性はより良好であり現時点では最も安定した実績を納めている⁶⁾。しかし SiC の酸化によるれんが組織の緩み、更には耐食性の低下の問題も残されており低 SiC 低 SiO₂ の方向で検討されている。

混銑車内張りの激しい損傷部位の補修を定修時に定期的に行い溶損バランスをとりロングライフを達成することは従来から行われているが、最近ではこれを積極的に熱間で行い熱エネルギーと省力化を同時に行うことが試みられている。これに関連して炉内観察装置、専用熱間補修機等の開発が進められ一部実用化されている。

3. 複合吹錬と耐火物

転炉の複合吹錬はスロッピングやスラグ過酸化の防止、それに伴う鉄歩留り向上、鋼成分、温度の均一化、生産性の向上、更には脱りん、脱硫の促進などの効果を期待して 1980 年に入つて実用化が進み、吹錬法は各所により異なっているが定着した感がある。転炉における使用耐火物の変遷を見ると上吹き転炉時代のタールドロマイトレんが、焼成ドロマイトレんがが減少し、不焼成 MgO-C 質れんがの使用が拡大している。表 2 に代表的な転炉用耐火物の品質を示す。

複合吹錬転炉においては、特にその底部羽口及び羽口

表 2 MgO-CaO-C 質れんがと MgO-C 質れんがの品質比較

材 質	MgO-CaO-C 質れんが	MgO-C 質れんが
見掛比重	2.98	2.97
かさ比重	2.86	2.85
見掛気孔率(%)	3.8	4.0
圧縮強さ(kg/cm ²)	344	355
曲げ強さ(kg/cm ²) { 常温	147	157
真空加熱 1500°C×1h { at 1400°C	55	57
重量減少率(%)	12.0	16.4
化学成分(%) { CaO	15.7	1.0
{ MgO	63.6	78.6
{ C	18.8	18.8

周辺の損耗が大きく、この部分にはほとんど MgO-C 質れんがが使用されている。図 2 は複合吹錬転炉の羽口周辺部れんがの損耗機構を模式的に示したものである。羽口れんがは冷却ガスの冷却効果とマッシュルームの形成により稼働面が保護されるが、その周辺のれんがはバック・アタック現象と言われる吹き上げられた溶鋼の落下による機械的な衝撃、吹き込みガス (O_2) の羽口周辺部での溶鋼との反応 ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{Fe} + \text{O} \rightarrow \text{FeO}$) による高温化、更には $[\text{O}]$ の高い溶鋼の高速攪拌による物理的、化学的侵食を受けるため、条件としては非常に過酷となる。また構造的に安定化させるためにれんがは大型化の傾向にある。このため羽口周辺れんがは優れた材質及び形状設計能力と高品質の大型れんがを製造するノウハウが必要である。

一方、従来あまり損耗しなかつた鋼浴上部、絞り部等損耗部位の変化も操業によつては現れてきており、吹錬方法の差により使用するれんがも異なっている。図 3 は MgO-C 質れんがの黒鉛添加量と耐スポーリング性、耐食性の関係を示す。黒鉛量が増加するに従い両特性も向上するが 35 wt% を超えると成形性が悪化し、また溶鋼摩耗に弱くなり、一般的には 20% 前後の黒鉛量のものが最も多く使用されている。一方、 MgO-C 質れんがに

1. 冷却ガスの強冷却効果 2. バックアタック現象 3. $[\text{O}]$ の高い溶鋼流による摩耗（含スラグ） 4. 羽口周辺点火による高温化 5. 機械的応力

図 2 複合吹錬転炉の羽口周辺部の損耗要因

注. スポーリングテスト条件：
1600°C 溶鉄中に 90s 浸漬—水冷 30s—空冷 30min を 5 回繰り返し
耐食性テスト条件：
1700°C, $\text{CaO/SiO}_2=3.3$, トータル $\text{Fe}=13.3\%$ スラグ

図 3 黒鉛量と耐スポーリング性、耐食性

おける原料の鱗状黒鉛, MgO クリンカーあるいは特殊添加物によって、 MgO-C 質れんがの使用時特性が異なってくる。

図 4 は黒鉛量 20% の MgO-C れんがで黒鉛純度と耐食性の関係を示したものである。高純度黒鉛が優れているが、90%, 95%, 及び 99% 黒鉛の原料価格は 1: 1.5: 2 の比率であり使用個所に合わせた選択が必要である。

図 5, 図 6 は MgO-C 質れんがのアルミニウム粉末の添加量と強度及び残存膨張性との関係を示したものである。強度は添加量が増すに従いアップするが、それと同時に残存膨張も大きくなるため構造面からの配慮も必

注. 条件: 1700°C, $\text{CaO/SiO}_2=3.3$, $\text{T.Fe}=13.3\%$ スラグ

図 4 黒鉛純度と耐食性の関係

図 5 熱間曲げ強さに及ぼすアルミニウム添加量

図 6 アルミニウム添加 マグネシア・カーボンれんがの残存膨張性

写真2 MgO-C 質れんがの損耗機構

要となる。

前に述べたように転炉の複合吹錬の進展に伴い内張り耐火物の高機能化が求められており、次のような問題点がある。

(1) MgO-C 質れんがの損耗は (i) 稼働面の脱炭層形成 (ii) 脱炭層へのスラグ侵入 (iii) スラグと MgO の反応 (iv) 変質 MgO の溶出が繰り返され進行していると推定される。写真2に代表的な稼働面の変質状態を示す。これらを改善するためには黒鉛純度、MgO クリンカーの選定あるいは添加物の選定が必要であるが、最も必要なことはれんが自体の緻密性を向上させることであり、品質アップには高性能プレスが大きなウェイトを占め設備の近代化が必要である。

(2) 最近注目されている MgO-CaO-C 質れんがは MgO・カーボン反応が抑制され易反応性のドロマイト粒を介して高耐火性のスラグコーティングが形成されやすく、特に溶鋼温度の高い鋼浴及び炉底部では抜群の耐食性を発揮している。しかしスラグ中のトータル Fe 濃度によつて耐食性が低下することがある⁷⁾⁸⁾。

(3) スラグミナム操作における耐火物はスラグによる溶損は少なくなるがスラグコーティングは少なくなり、MgO-C 質れんがはカーボンボンドの気相酸化、MgO+C 反応、溶鋼摩耗が問題となると考えられ MgO-CaO-C 質れんがの特性が期待される。

(4) ステンレスを溶製する複合吹錬転炉の羽口及び羽口周辺部の内張りれんがの損耗が大きな問題である⁹⁾。ステンレスの溶製はスラグの CaO/SiO_2 比が大きく変化する、また Cr の歩留りを高めるため溶鋼温度が吹錬過程で極度に高くなるため内張りれんがの損耗は 10~20 mm/heats に達することもある。内張りれんがには MgO-C 質、MgO-CaO-C 質、マグ・クロ質等各種の材質が試用されてきたが画期的なものは見出されていない。今後に残された大きな課題である。

複合吹錬法の進展に伴い内張りれんがは MgO-C 質れんがのプロパー採用を皮切りに高性能、高機能化が進められ全体としてはニーズに対応してきたが、ステンレス溶製炉の問題等まだ解決しなければならない点が残つ

ている。

4. 炉外精錬と耐火物

炉外精錬は真空精錬、取鍋精錬など操業方法も種類が多く、操業条件も各種各様で、従つて使用される耐火物もそれらの条件に合わせた各品種の独特の組み合わせで使用されている。しかしいずれの操業においても耐火物に対する条件は下記のように過酷なものである。

- (1) 溶鋼温度が高く滞留時間が長い。
- (2) スラグ組成の変化、溶鋼の流動性の変化が大きい。
- (3) 溶鋼攪拌によるアブレーションが大きい。
- (4) 減圧処理が多い。
- (5) 熱的变化が大きい。

しかし製鋼メーカーは鋼の品質改善、生産性の向上、省資源、省力化などに幅広く対応するため、炉外精錬法の普及は急速である。本稿においては「LF、ASEA-SKF、VAD 法」及び「RH 法」における耐火物について簡単に述べる。

4-1 LF、ASEA-SKF、VAD 法と耐火物

いずれも機能的には加熱、攪拌、スラグ精錬、脱ガス等の処理ができるいわゆる取鍋精錬法と言われる方法である。耐火物のライニングについては、各所での操業条件により異なるがほぼ類似した構成となっている(図7)。また LF 用取鍋内張りれんがの代表品質例を表3に示す。

(1) スラグライン用れんが

マグ・クロ質あるいは MgO-CaO 質れんがを使用していたが、スラグによる侵食と間欠操業による激しい熱変化により剥落することから、現在では MgO-C 質れん

図7 LF 用取鍋内張り材質例

表 3 LF 用取鍋内張りれんがの代表品質例

材 質 符 号	マグネシア・ カーボン質 不焼成 CRD-HMR20C	マグネシア・ カーボン質 不焼成 CRD-AMR20CX
見 掛 比 重	2.94	2.94
か さ 比 重	2.83	2.84
見 掛 気 孔 率 (%)	3.7	3.4
圧 縮 強 さ (kg/cm^2)	363	370
熱間曲げ強さ (kg/cm^2) at 1400°C	127	162
熱 膨 張 率 (%) at 1000°C	1.66	1.71
残存膨張率 (%) at 1000°C × 2 h	0.38	0.53
化 学 成 分 (%)	$\begin{cases} \text{MgO} \\ \text{F.C.} \end{cases}$	$\begin{cases} 76.1 \\ 18.1 \end{cases}$
特 徴	金属添加 MgO-C 質れんがの代表的な材質。耐酸化、耐摩耗性に優れている。	複合金属を使用した MgO-C 質れんが。耐酸化性（特に液相）に優れ、熱間強度が高い。れんが間の接着性に優れることから耐目地溶損性良好。
用 途	湯当たり部	スラグライン

図 8 添加金属の違いによる酸化の比較

図 9 添加金属の違いによる耐食性の比較

がが使用されるようになり好成績をおさめている¹⁰⁾¹¹⁾。転炉用 MgO-C 質れんがとは若干異なる。図 8～図 11 はスラグラインに適用している MgO-C 質れんがの各種添加金属のれんが特性に及ぼす影響を比較したものである。金属粉の添加によりれんがの諸特性は改善されるが添加金属によつて各々異なつた特徴が表れる。同じスラグラインでもバブリング・サイド、排滓サイドの部位別に最も適した材質をきめ細かく使い分けることが実施されている。

図 10 添加金属の違いによる熱間強度の比較

図 11 C 量の違いによる熱伝導率の比較

(2) 一般壁、敷及び湯当たり部耐火物

一般壁は高温の溶鋼と長時間接触し、更にはクリーンスチール面からも安定な高アルミナ質れんがが多く使用され、敷れんがは目地への地金差し防止を考慮して容積安定性の良好なジルコン質れんがが多く使用されている。湯当たり部は最も問題になる部分で、MgO-C 質、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質れんがや不定形プレキャストブロックが適用され、ある程度の成果をあげている¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾。表 4 に代表的な壁、敷、羽口用れんがの品質を示す。

4.2 RH 用耐火物

下部槽、浸漬管等重要部に使用される耐火物は耐スポーリング性、耐摩耗性、高温真空下での容積安定性及び耐食性を具備することが要求される。下部槽、浸漬管部の損傷は急熱急冷による熱的スポーリングが主体であるが、スラグの浸透に伴う組織崩壊や緻密化からピーリング、アブレーションによる損耗も進行していると考えられる。図 12 に RH 法の構造図を示す。

最近の RH 炉は RH 処理の増加及び RH の多機能化（脱炭、脱炭素、成分の調整等）の進展に伴い内張り耐火物特に下部槽及び浸漬管部の内張りれんがの使用条件は過酷化の傾向にある¹⁴⁾。これに対応して内張りれんがはダイレクトボンドマグ・クロ質から電融マグ・クロクリンカーを配合したセミリボンドマグ・クロ質れんがへ移りつつあり¹⁵⁾¹⁶⁾、一部には超高温焼成マグ・クロ質れんがの適用も検討されている。最近、特に RH の優れた溶鋼処理機能が注目されており、内張りれんがは将来耐食性、耐摩耗性に優れた超高温焼成マグ・クロ質れんが

表 4 壁，敷，羽口用れんがの品質例

材 質 符 号	高アルミナ質 不焼成 ALU-DL6	高アルミナ質 不焼成 ALU-5CF	ジルコン質 焼成 STZ-S3	ジルコン質 焼成 STZ-PZS	高アルミナ質 不焼成 KVR-B810R
見掛比重	3.66	3.54	4.34	4.52	3.86
かさ比重	3.15	2.97	3.59	3.78	3.20
見掛気孔率 (%)	14.1	16.1	17.2	16.4	12.2
圧縮強さ (kg/cm ²)	704	738	1342	1110	546
熱膨張率 (%) at 1,000°C	1.86	1.50	0.76	0.68	1.79
残存膨張率 (%) at 1,000°C×2 h	+1.58	+1.66	-0.03	-0.03	+0.68
化学成分 (%)	$\begin{cases} \text{SiO}_2 & 6.7 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 89.9 \\ \text{CaO} & - \\ \text{ZrO}_2 & - \end{cases}$	$\begin{cases} \text{SiO}_2 & 9.3 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 85.4 \\ \text{CaO} & - \\ \text{ZrO}_2 & - \end{cases}$	$\begin{cases} \text{SiO}_2 & 33.9 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 6.4 \\ \text{CaO} & - \\ \text{ZrO}_2 & 58.6 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{SiO}_2 & 34.1 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & - \\ \text{CaO} & - \\ \text{ZrO}_2 & 63.8 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{SiO}_2 & - \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 95.1 \\ \text{CaO} & 1.2 \\ \text{ZrO}_2 & - \end{cases}$
特 徴	天然及び合成アルミナ原料の適正配置により耐構造的スポーリング性，耐目地溶損性に優れている。	高純度の天然アルミナ原料を主に使用した標準的な不焼成高アルミナ質れんが。	容積安定性に富んでいる。スラグ浸潤も少なく耐構造的スポーリング性に優れている。	2次造粒子法の採用により緻密化した。高耐食性，高スポーリング性に優れたジルコン質れんが。	高強度緻密質キャストフルのプレキャスト品。耐食性，耐磨耗性などに優れている。
用 途	一般壁，フリーボード	一般壁，フリーボード	敷	敷	羽口

表 5 RH用耐火れんがの品質例

材 質 符 号	マグ・クロ質セミリポンド		マグ・クロ質ダイレクトポンド		マグネシア質リポンド
	KRD-SME11	KRD-SME12	KRD-DH36	KRD-TH	KRD-PE
見掛比重	3.78	3.68	3.68	3.61	3.55
かさ比重	3.25	3.09	3.08	2.98	3.00
見掛気孔率 (%)	14.0	16.1	16.2	17.5	15.3
圧縮強さ (kg/cm ²)	800	929	—	660	1350
曲げ強さ (kg/cm ²)	$\begin{cases} \text{常温} & 100 \\ \text{1480°C} & 98 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{常温} & 123 \\ \text{1480°C} & 109 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{常温} & 65 \\ \text{1480°C} & 68 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{常温} & 70 \\ \text{1480°C} & 50 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{常温} & 200 \\ \text{1480°C} & 30 \end{cases}$
荷重軟化点 (T ₂ , °C)	>1700	>1700	>1650	>1650	>1650
化学成分 (%)	$\begin{cases} \text{SiO}_2 & 1.7 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 11.0 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 & 10.8 \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 & 24.3 \\ \text{CaO} & 0.7 \\ \text{MgO} & 55.1 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{SiO}_2 & 1.3 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 6.7 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 & 5.0 \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 & 11.3 \\ \text{CaO} & 0.8 \\ \text{MgO} & 74.6 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{SiO}_2 & 1.4 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 7.9 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 & 4.6 \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 & 13.3 \\ \text{CaO} & 0.8 \\ \text{MgO} & 71.5 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{SiO}_2 & 2.4 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 6.2 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 & 2.9 \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 & 7.0 \\ \text{CaO} & 1.0 \\ \text{MgO} & 80.2 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{SiO}_2 & 0.4 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & - \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 & - \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 & - \\ \text{CaO} & - \\ \text{MgO} & 98.4 \end{cases}$
使 用 個 所	下部槽，壁，敷，環流管，浸漬管内張り			上部槽	電極孔，合金投入孔

図12 RH法の構造

がメイン材質になつてゆくものと考えられる。また RH を効率良く稼働させるため熱間補修技術の重要性が今以上に増大するであろう¹⁷⁾。表 5 に RH 内張りれんがの品質例を示す。

5. 連続鋳造法と耐火物

連続鋳造法は鋼材歩留り向上，省エネルギー，省力化更には省資源など鉄鋼業における合理化の最重点ともいふべき装置，技術であり，技術開発の進歩は著しいものがある。鋳造可能鋼種の拡大，多連鋳化への努力は高く評価されている。連続鋳法に関連する耐火物としては，取鍋用耐火物，スライドゲートノズル用耐火物，ロングノズル，浸漬ノズル，タンディッシュ用耐火物に大別できる。

5.1 取鍋用耐火物

取鍋は従来の受鋼容器から大きく変化し，取鍋でのガス攪拌，RH，DH 処理等は連鋳に欠かせぬプロセスとなり内張り耐火物に与える条件は厳しくなっている。従来の取鍋れんがは価格面と優れた特性からろう石れんがが賞用されてきたが厳しい操業下では溶損が大きく適用が困難となり，「ジルコン質」「高アルミナ質」更には「塩基性」への転換が進んでいる。

「ジルコン質れんが」としては耐スポーリング性を損なうことなく緻密化の方向に進んでいる¹⁸⁾。「高アルミナ質れんが」はスラグ成分の浸透があり構造的スポーリングが生じやすく，構造体としての柔軟性に乏しく目地

損耗, 地金差しがあり, 炉外精錬用以外には余り使用されていない。「塩基性れんが」は古くから取鍋用れんがとして使用を試みられてきた材質であるが, 構造的スポーリング, スラグ・地金の付着など安定せず実用化に至っていないが, 最近クリーンスチール指向から保温等の設備面を含めて本格的な使用を目指して検討が行われており, 塩基性不定形材料での施工も試みられている¹⁹⁾。

5.2 スライドゲートノズル用耐火物(SN 用耐火物)

SN 方式は流量コントロールが取鍋の外部で行うことができるため, 溶鋼の攪拌, フラックスインジェクション, 長時間保持の影響を受けず, 現在の取鍋精錬及び連続鋳造を支える不可欠の技術であり, ほとんどすべての取鍋に装着されている。更に最近ではタンディッシュからの注入流量コントロールや鋳込み自動制御に威力を発揮している。

5.2.1 プレートれんが

プレートれんがは高温の溶鋼と繰り返し接触するために生ずるスポーリングや溶鋼流による孔のエッジ損傷, 溶鋼の摺動面への引き込みによる損傷を受けるなど非常に厳しい条件にさらされる。セラミックボンド系プレートれんがはピッチ含浸して使用しているが, この場合有害発煙が問題となる。カーボンボンドアルミナ質プレートれんがは無発煙で, プレート寿命も延びており, プ

レートれんがのカーボンボンド化が急速に進行している²⁰⁾²¹⁾。また最近ではジルコニア(単斜晶と正方晶の結晶転移による低膨張化)を含有する原料を配合したカーボンボンド(ALZ)質は更に好成績を収めている²²⁾。ジルコニアを含む SN プレートは急速に増加する傾向にある。

表 6, 7 はプレートれんがの品質例を示す。プレートれんがの問題点は [O] の高い極低炭素鋼及び S 快削鋼の鋳込みである。これらの溶鋼に対しては Al_2O_3 質では耐用が困難であり塩基性材質の適用が必要となる。SN プレートれんがも鋼種に適した材質を使い分けることが要求されるようになるであろう。

5.2.2 上部ノズルれんが

プレートれんが寿命の整数倍の耐用が要求される上部ノズルは, ノズル受けれんがの中にセットされるためスポーリングの問題は余り関係なくむしろ溶鋼やスラグに対する耐食性が要求される。最近, 表にも示すとおり酸性原料から塩基性原料まで適用できる熱間強度に優れたレジンボンドれんがが賞用されている²³⁾。表 8 に代表的な上部ノズルれんがの品質を示す。

上部ノズルは耐用性の問題の他に重要な問題点として, Al あるいは Ti 添加鋼の場合の閉塞現象がある。この問題解決のため材料面からの主な対策として溶鋼に溶損されやすい材質の選定があるが溶損拡大はライフ低下を来す。従って上部ノズル内孔壁面から不活性ガスを吹き込み溶鋼からの析出閉塞物の付着を防止するという物理的な方法が多連使用の可能という点から多く採用されている(図 13)。

5.2.3 下部ノズルれんが

下部ノズルは, 現在はその下にロングノズルが装着されるために整流化機能は余り要求されず耐食性, 耐スポーリング性に優れた材質が選定され, 上部ノズルと同様に焼成れんがのピッチ含浸品が使用されてきたが, 無煙化のレジンボンド不焼成れんがが使用されるようになった。表 9 に代表的な下部ノズルれんがの品質を示す。

表 6 セラミックボンドプレートれんがの品質例

材 質 符 号	HRD-SNA	HRD-SNU	HRD-SNE	BASN-103
か さ 比 重	3.15	3.05	2.90	3.02
見掛気孔率 (%)	15.0	17.0	16.0	15.6
圧 縮 強 さ (kg/cm ²)	1700	1500	1400	1100
曲 げ 強 さ (kg/cm ²) at 1400°C	90	90	70	45
熱 膨 張 率 (%) at 1000°C	1.10	0.95	0.90	1.29
化 学 成 分 (%)	Al_2O_3	95	92	87
	SiO_2	3	5	11.5
	固定炭素	2.5	2.5	2.5
	揮 発 分	2~3	2~3	2~3
備 考	TD 用プレート	取鍋 CC 及び IC	取鍋 IC	電気炉向け 取鍋用 TD 用

表 7 代表的カーボンボンドプレートれんがの品質例

材 質 符 号	CAN (CAT)		ALZ-N		
	CAN108	CAN112	ALZ204N	ALZ256N	ALZ309N
か さ 比 重	2.80 (2.85)	2.85 (2.90)	2.95	2.90	3.10
見掛気孔率 (%)	9.0 (3.0)	8.0 (3.0)	8.0	8.0	7.0
圧 縮 強 さ (kg/cm ²)	1500 (1700)	1700 (1800)	1500	1600	1500
曲 げ 強 さ (kg/cm ²) at 1400°C	120 (250)	140 (250)	150	160	180
熱 膨 張 率 (%) at 1400°C	0.90	0.95	0.85	0.85	0.85
化 学 成 分 (%)	Al_2O_3	72	69	69	73
	SiO_2	8	3	3	3
	ZrO_2	—	6	6	6
	C	11	11	10	9
備 考	カーボンボンド オリジナル品 一般取鍋	CAN108 の耐食性 アップ 一般取鍋	CAN108 の低膨張 率化 一般取鍋	ALZ204 の耐酸化 性の改良 大型一般取鍋	高密度化 通気率 の低下 大型一般 取鍋 TD

表 8 代表的上部ノズルレンガの品質例

材 質 符 号	焼 成 品		不焼成品 (RESIMIC)	
	HRD-SNA	ZRD-SNZ	RMC-A141	RMC-MS309
かさ比重	3.00	3.60	3.05	2.82
見掛気孔率 (%)	19.5	17.0	7.0	10.0
圧縮強さ (kg/cm ²)	1400	1300	1400	1200
曲げ強さ (kg/cm ²)	{ 常温 230 — 210 220			
	{ at 1400°C 60 — 90 190			
熱膨張率 (%) at 1400°C	1.15	0.70	1.4	2.10
化学成分 (%)	{ Al ₂ O ₃ 94 — 93 15			
	{ SiO ₂ 4 — — MgO 78			
	{ C — — 4 4			
備 考	一般用	高 Al-Killed 用・1ch 限定使用	高耐食性 大型取鍋で 10~15 ch	高耐食性 大型取鍋で 10~15 ch

このレンガには次の特性がある。

(1) 焼成レンガより耐食性に優れている。

(2) 使用条件に合わせて耐食性重視, 耐スポーリング性重視など材質選定が容易である。

(3) 発煙がほとんどない。

(4) 不焼成のため形状が正確に保たれ, プレートレンガとの組み合わせが容易である⁽²³⁾⁽²⁴⁾。

5.2.4 ノズル詰め物

SN 装置を装着した取鍋では受鍋時に溶鋼が上部ノズル内孔に侵入凝固することを防止するため, 一般に詰め物をする。詰め物としては鉄の切削屑, 珪砂粒が普通であるが, 前者は酸素開孔を必要とし後者は溶鋼を汚染す

図13 ガス吹き込み用上部ノズルレンガの構造例

表 9 代表的下部ノズルレンガの品質例

材 質 符 号	焼 成 品		不焼成品 (RESIMIC)		
	ZRD-SNSZ	HRD-SNE	RMC-A115	RMC-A114	RMC-MS303
かさ比重	3.15	2.70	2.45	2.65	2.80
見掛気孔率 (%)	19.0	20.0	7.5	10.0	9.0
圧縮強さ (kg/cm ²)	550	1150	1000	850	1400
曲げ強さ (kg/cm ²)	{ 常温 — 100 240 190 200				
	{ at 1400°C — 60 100 90 100				
熱膨張率 (%)	{ at 1000°C — — 0.34 0.43 —				
	{ at 1500°C 0.65 0.85 — — 1.4				
化学成分 (%)	{ Al ₂ O ₃ 14 87 60 80 —				
	{ SiO ₂ 35 12 35 15 MgO : 77				
	{ ZrO ₂ 47 — — — —				
	{ C — — 4 4 4				
備 考	耐スホール性 ヒッチ含 一般用 CC, IC 兼 用可 無煙	耐食性 ヒッチ含 一般用 CC, IC 兼 用可 無煙	耐食性 ヒッチ含 一般用 CC, IC 兼 用可 無煙	高耐食性 CC, IC 兼用可 無煙	高耐食性 無煙

表10 SN詰物の代表的品質例

材 質 符 号	珪 砂 系				天然ドロ マイト系	石灰・カ ーボン系
	YKS4	YKS23	YKC4	YKC6		
粒 度 (%)	2~1 mm 31.0	90.0	49.0	49.5		
	1~0.5 mm 68.4	8.0	46.2	40.3		
	0.5~ mm 0.6	0.8	4.8	10.2		
化学成分 (%)	SiO ₂ 89.5	95.7	1.1	1.1		
	Al ₂ O ₃ 5.6	2.7	0.2	—		
	R ₂ O 2.7	1.2	—	—		
	CaO 0.2	0	34.6	87.9		
	MgO 0.2	0	18.1	0.8		
	F, C —	—	—	8.1		
溶 鋼 接 触 面	SiO ₂ -R ₂ O 系 ガラス生成			FeO-CaO 系 低融物生成		

る。最近塩基性材質も開発されているが, 粒度構成, 焼結性も重要な要素である (表 10)。

5.3 ロングノズル (またはシュラウド)

取鍋の SN 下部ノズル先端に装着し, 溶鋼流を空気にさらすことなくタンディッシュに移注するためのチューブ状耐火物である。通常長さが 1m 以上と大きく, またノズル内孔部を急激に溶鋼が流れることから, 機械的, 熱的な耐スポーリング性を必要とする。初期には低熱膨張性材料である溶融シリカ質の材料を鋳込み成形で製造して使用していたが, 多連鋳操業への移行から耐スポーリング性, 耐食性に優れたアルミナ・黒鉛, 溶融シリカ

質材料をラバープレスで成形した材質が使用されるようになってきた。更に多連鋳寿命への要求も大きく使用前の予熱を十分に行ったり割れにくい形状を検討したり努力が払われているが、材質面でもマトリックス部を充填しているアルミナ原料の質や粒度に改善を加えてきている²³⁾。また耐用度を左右するタンディッシュに浸漬される部分には更に耐食性に優れたジルコニア・黒鉛質材料で補強され同時成形された二層式が広く使用されている。表 11 に代表的なロングノズルの品質例を示す。

5.4 浸漬ノズル

タンディッシュより連鋳モールドに至る溶鋼流を空気にさらさないように導くチューブ状の耐火物である。ロングノズルと同様に連鋳鋼種の拡大、多連鋳化の要求に応ずるには耐食性、耐スポーリング性はもちろんパウダーに対する耐食性、そして最も重要なノズル閉塞対策を必要とする。現在では、材質としてはアルミナ・鱗状黒鉛・溶融シリカ系材質をラバープレス成形した浸漬ノズルが使用されている。

浸漬ノズルは、そのパウダー部を含めて過酷な条件で使用され、万一トラブルが発生した時は連鋳操業そのものの事故発生や鋼材に与える影響が大きいため製造に当

たつては格別な管理を必要とし、また製造検査において一つたりとも傷などの欠点を見のがすことができないため厳重な非破壊検査がX線透視を含めて実施されている。また、使用される原料についても厳重なチェックが必要である。

表 12 に代表的な浸漬ノズルの品質例を、図 14 にスリット付き浸漬ノズルの材質区分例を示す。3種類の材質が使用されている。

ノズル閉塞防止対策としては、大きく分けて材質面での対策と機構面での対策がある。材質面の対策として考えられることは (i) 溶鋼に濡れにくい材質の使用 (ii) 溶鋼により溶損しやすい材質の使用 (iii) ノズル内孔表面の改良等があげられる。(i) (ii) 項は現実的に問題が多く問題解決とはならず、わずかに (iii) 項においてジルコニア・ムライト材質を添加することによりノズル管壁の平滑度が期待できるようである²⁵⁾。次に機構面での対策は一応の効果が認められるが、ガスフィルム形成など細かい問題は残る。

5.5 タンディッシュ用耐火物 (TD 用耐火物)

最近の TD 用耐火物に関連した変化として

表11 ロングノズルの品質例

使用部位 材質符号	母 材				スラグ ライン
	AGL104	AGL233	AGL324	ZG301	
かさ比重	2.24	2.27	2.12	3.20	
見掛け孔率 (%)	15.9	15.9	16.1	17.0	
圧縮強さ (kg/cm ²)	232	273	198	240	
曲げ強さ (kg/cm ²) 常温	80	95	62	70	
熱膨張率 (%) at 1000°C	0.26	0.27	0.20	0.33	
溶損指数	スラグ-メタル界面	100	75	115	40
	メタル部	100	45	120	—
化学成分 (%)	F, C+SiC	33	32	37	27
	Al ₂ O ₃	44	46	35	—
	SiO ₂	21	17	26	—
	ZrO ₂	—	2	—	68
備 考	オリジナル	耐食性	耐スポー リング性 熱なしで 使用可	耐食性

図14 スリット付き浸漬ノズルの材質区分例

表12 浸 漬 ノ ズ ル の 品 質 例

材 質 符 号	(Body) 黒鉛・Al ₂ O ₃ ・SiO ₂		(Powder zone) 黒鉛・ZrO ₂			(Slit zone)	
	AG109	AG232	ZG51	ZG149	ZG347	AGP319	AGP336
かさ比重	2.25	2.30	3.30	3.64	3.90	2.18	2.28
見掛け孔率 (%)	17.2	17.5	17.0	18.3	15.7	19.5	18.7
圧縮強さ (kg/cm ²)	230	250	280	230	535	200	180
曲げ強さ (kg/cm ²)	73	85	80	60	100	54	50
	70	80	55	45	—	40	30
熱膨張率 (%) at 1000°C	—	—	—	—	—	—	—
弾性率 (×10 ⁴ kg/cm ²)	—	—	10.0	13.0	16.9	7.7	7.6
耐食性指数	メタル部	100	90	—	—	—	—
	パウダー・メタル界面	100	31	27	17	—	—
化学成分 (wt%)	F, C+SiC	25+9	27+8	17+10	12+6	8+6	26+6
	Al ₂ O ₃	40	52	—	—	—	42
	SiO ₂	18	10	—	—	—	24
	ZrO ₂	7	—	67	77	82	—
備 考	一般用	Low Al-killed 鋼用	一般用 耐スポー リング性	高耐食性	高耐食性	一般用	Ar 吹き出し 量大

- (1) TD 容量の大型化：多連鑄化，非金属介在物の浮上分離の促進。
- (2) TD 内張りの塩基性化：耐食性の向上，鋼の品質向上。
- (3) ダムブロックの採用：非金属介在物の分離。
- (4) TD のホット回転：省エネ，TD 基数の減少。

がある。TD 内張り耐火物は現状では特別なれんがは使用されておらず粘土質れんが程度である。今後ホット回転が進めば高アルミナ質れんが等が考えられる。特に問題になる耐火物は直接溶鋼と接するコーティング材である。ボード材も使用されてきたがしだいに塩基性系のコーティング材に移ってきている。TD の大型化，ホット回転の要望や施工機器の改善により，コーティング材の施工方法もこて塗りから吹き付け施工へと移行しているのが現状である。表 13 は TD 用コーティング材のこて塗り用と吹き付け用の品質例を示す。吹き付けは自動施工機²⁶⁾の開発により大幅な省力，省エネが可能となり更に材料面の改良（熱間施工）開発により従来のマグネシア質ボードに比べて大きなメリットが期待される。写真 3 は大型 TD の自動吹き付けによる施工状況を示す。材料リバウンドロスもほとんど無く材料費の軽減も図れる^{26) 27)}。

5.6 連続鑄造用耐火物の問題点

使用耐火物の低価格化や鋼の高級化に対応する耐火物の要望は当然であるが，特に連鑄用耐火物が他の装置に使用される耐火物と異なる点は，浸漬ノズルの項でも述べたように機能重視型耐火物であるということで，極論すれば機械部品の高信頼性を要求されることである。耐火物の製造にあたっては使用原料の事前チェックから始まって各工程管理の徹底と出荷時品質管理の徹底，特に非破壊検査は一品ごとに確実に実施する必要がある。幸い各種の非破壊試験は高度に発達し，ユーザーへの信頼感を与えることができるようになったことは喜ばしいことである。一方では更に高性能を発揮する製品の改良，

写真 3 TUNGUN による吹き付け状況

開発もゆるがせにできない。

6. 耐火物業界としての問題点

各单位操作における鉄鋼技術に対応する「耐火物の現状と問題点」について簡単に述べたが，これら耐火物を製造する上での問題点について大きな点のみをまとめてみたい。

(1) 原料

前述のように天然鱗状黒鉛を使用する耐火物が非常に増加してきているが，量的にはともかく質の面になると入手難が予想され，これが価格にはね返ることが懸念される。またビッチあるいはレジンのような環境問題を含む物質の使用も増え，環境対策が必要となってくる。

(2) 配合の混和，混練

比重差の極端に異なる原料の混和や極微量添加剤の分散方法，更には混練方法の適正化技術や装置の採用などがある。

(3) 成形

ロングノズルや浸漬ノズルのラバープレス採用は当然のこととして，不焼成れんがは成形段階で製品々質が盛り込まれることになり，可能な限り高かさ密度とするため強圧成形が必要となる。またラミネーション防止も重

表13 TD 用コーティング材の品質例

施 工 形 態 符 号	こ て 塗 り		吹 き 付 け	
	KCT-M102	KCT-MD3M2	TDG-MF2	TDG-M6
ボ ン ド 形 態	りん 酸 塩	りん 酸 塩	珪 酸 塩	りん 酸 塩
化 学 成 分 (%)	{ MgO 91 SiO ₂ 5 Al ₂ O ₃ 0.5	{ 80 10 8	{ 90 5 1	{ 90 4 —
粒 度	{ 最大粒径 (mm) 3 + 1 mm (%) 35 - 0. 21 mm (%) 45	{ 1 13 68 + 0. 5 mm	{ 2 25 38	{ 2 25 38
全 線 変 化 率 (%)	{ 1500℃×3 h -1.50 110℃×24 h 2.29 1500℃×3 h 2.36	{ -2.33 1.60 1.65	{ -1.46 2.17 2.21	{ -2.02 2.20 2.18
曲 げ 強 さ (kg/cm ²)	{ 110℃×24 h 30 1500℃×3 h 65	{ 14 19	{ 28 53	{ 17 23
熱 伝 導 率 (kcal/m・h・℃)	at 1200℃ 1.2	0.58	1.2	1.2
施 工 水 分 (外掛%)	15～17	15～17	16～17	17～18
備 考	断熱質		温間吹き付け用 (～150℃)	熱間吹き付け用 (100℃～)

表14 マグネシアカーボン質れんがの成形法による品質の比較

成形機	内 容	見掛 比重	かさ 比重	見掛気孔 率 (%)	圧縮強さ (kg/cm ²)	耐食性 指 数 法 (mm)	酸化耐寸 法 (mm)
300 t VFOP	硬化後	3.09	2.83	8.5	630		
	1400°C 還元焼成後	3.20	2.79	12.8	520	92	3.5
300 t FOP	硬化後	3.10	2.78	10.2	550		
	1400°C 還元焼成後	3.20	2.74	14.4	430	100	3.9

備考：耐食性テスト条件：回転侵食 1450°C×3h, 脱珪スラグ 80%
+高炉スラグ 20%
酸化テスト条件：試料 50 mm 立方, 温度：電気炉 1200°C×3h

表15 焼成温度による品質の比較

焼 成 温 度	普通焼成 (標準) - (100~130°C)	高温焼成 (標準)	超高温焼成 (標準) + (100~130°C)
見 掛 比 重	3.78	3.77	3.77
かさ 比 重	3.30	3.33	3.33
見掛気孔率 (%)	12.6	11.9	11.7
圧 縮 強 さ (kg/cm ²)	1020	1080	1140
曲 げ 強 さ (kg/cm ²) at 1480°C	90	130	185
備考：供試れんが(リボ ンドれんが)の化学成 分 (%)	SiO ₂ 1.2 Al ₂ O ₃ 6.5 Fe ₂ O ₃ 6.5 Cr ₂ O ₃ 20.8 CaO 0.6 MgO 64.4		

要で真空脱気成形がよりベターである。表 14 は真空フリクションプレスと従来のプレスの能力を比較した結果を示すが諸特性の向上が明らかである。複合吹錬用羽口れんが等では一つのれんがの重量が 200 kg 以上のものがあり、大型真空脱気成形機でないと高性能な品質は得られない。

(4) 焼成

炉外精錬用耐火物の高品位高性能を達成するには今後は更に超高温焼成 (1800°C 以上) が必要となるであろう。表 15 はマグ・クロ・リボンド質れんがの焼成温度の影響を示したものであるが温度の上昇により熱間曲げ強さが著しく向上する。

(5) 加工

羽口のセット, SN プレートれんが, ロングノズル, 浸漬ノズル等の加工工程が増加してきており, 自動加工機の導入による省力化を計る必要がある。

(6) 検査

製品の信頼性確保のために非破壊試験機の導入が必要である。

7. 不定形耐火物 (補修用不定形耐火物)

耐火物の原単位低減のためには単位操作設備の長寿命化が必要である。熱間補修が重要な技術として採り上げられ現在も広く適用されているが, この場合の補修材料としては不定形耐火物に頼ることになり, 適応する不定形耐火物の研究開発が強力に進められている。また, 不定形耐火物は施工法が良くないとその性能を十分発揮することができないので省力, 省エネ, 省資源にもつながる施工機器の研究開発も活発に推進されている。

7.1 溶銑予備処理用不定形耐火物

混銑車における溶銑予備処理率が急速に高くなりつつある。処理剤はランスによるインジェクション法が主に用いられ溶銑と混合される。このためにウェアれんがは激しく損耗を受けるので補修による寿命延長の期待が大きい。表 16 に 50 ヒート以上の耐用を示した補修材の品質を示した。補修前の炉内清掃が重要であることは言うまでもない。また, 炉内観察装置も開発されており, これと熱間吹き付け補修機との組み合わせにより混銑車整備の短縮化ならびに長寿命化が計られつつある。

7.2 転炉用不定形耐火物

転炉補修法の主体は熱間吹き付け補修であり, 転炉の長寿命化への貢献度は高く評価される。また, 自走式転炉用吹き付け機の開発は, その後の各種施工器開発の端緒となつた⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。今後の吹き付け補修は材料特性のみでなく施工法, 養生法等各方面から検討されるべきである。例えば表 17 に示す Mg-C 系吹き付け材は焼き付け時間を十分とることにより 4~6 ch 耐用の実績を取めた。最近新たな補修技術としてフレームガンニング等も検討されている。また, 出鋼時の溶鋼流を調整するために出鋼口補修材や機器の開発も進んでいる。

7.3 取鍋補修用不定形耐火物

補修方法としては冷間での流し込み, 吹き付け補修のほか熱間での補修も行われている^{(30)~(33)}。また, 熱間でも冷間でも使用できる自動吹き付け補修機も稼働している。材料としてはジルコン系を含む SiO₂ 系材料がほとんどである。今後はクリーンスチールの観点から高アルミナ質または塩基性材料の開発が進められるであろう。

7.4 炉外精錬用不定形耐火物

DH・RH は浸漬管, 環流管の損耗が激しく, 補修の

表16 混銑車補修材の品質例

材 質 符 号	G-L1	TP-1
化 学 成 分 (%)	SiO ₂	11.5
	Al ₂ O ₃	64.0
	SiC	13.5
	F.C	2.5
線 変 化 率 (%)	1500°C×3h	+0.38
かさ 比 重	110°C×24h	2.28
	1500°C×3h	2.23
曲 げ 強 さ (kg/cm ²)	110°C×24h	46.9
	1500°C×3h	51.8
熱間曲げ強さ (kg/cm ²)	1450°C×1h	12.1
備 考	吹き付け補修用	こて塗り補修用

表17 吹き付け補修材の品質例

材 質 符 号	MHT-NP18C
化 学 成 分 (%)	MgO
	CaO
	F.C
粒 度 (%)	+1 mm
	-0.044 mm
熱間焼込み at 1400°C	曲げ強さ (kg/cm ²)
	圧縮強さ (kg/cm ²)
	見掛気孔率 (%)
	かさ比重

表18 溶鋼処理用ランスキヤスタブルの品質例

材 質 符 号	特殊キヤスタブル LC41-3H	高強度キヤスタブル CT-170H
最高使用温度 (°C)	1 800	1 700
化 学 成 分 (%)	$\begin{cases} \text{Al}_2\text{O}_3 & 98 \\ \text{SiO}_2 & - \\ (\text{CaO}) & 1.1 \sim 1.3 \end{cases}$	$\begin{cases} & 71 \\ & 27 \\ & - \end{cases}$
添加水分 (%)	5.0~5.5	6.5~7.5
線変化率 (%)	1 500°C×3 h —0.10	+0.35
かさ比重	$\begin{cases} 110^\circ\text{C} \times 24 \text{ h} & 3.12 \\ 1500^\circ\text{C} \times 3 \text{ h} & 3.08 \end{cases}$	$\begin{cases} & 2.56 \\ & 2.53 \end{cases}$
曲げ強さ (kg/cm ²)	$\begin{cases} 110^\circ\text{C} \times 24 \text{ h} & 45 \\ 800^\circ\text{C} \times 3 \text{ h} & 35 \\ 1500^\circ\text{C} \times 3 \text{ h} & 180 \end{cases}$	$\begin{cases} & 70 \\ & 90 \\ & 110 \end{cases}$
熱間曲げ強さ (kg/cm ²)	1 400°C×1 h 40	30

繰り返しにより計画寿命が維持されている³⁴⁾。補修法としては吹き付け、圧入、パッチング補修等がある。吹き付け装置としては管の内側、外側を補修する垂直タイプのノズルを備えた装置がある。溶鋼処理用ランスキヤスタブルは溶銑処理に比べ激しい侵食を受けるので耐食性に優れたキヤスタブルが使用される³⁵⁾。表 18 に溶鋼処理用ランスキヤスタブルの品質を示す。

8. 結 び

今回「製鋼および連続鋳造用耐火物、スライドゲートノズルの開発」ということで浅田賞をいただいた機会に、タイトルの範囲で「耐火物の現状と問題点」について述べた。範囲が非常に広く各々について突込んだ内容での説明ができず、ほんの素通りに終わつたことをお詫びする。

冒頭にも述べたとおり、鉄鋼業の第2次転換期を迎え激しく変動する中で、技術開発のスピードは一段と高まることであろうが、我々は耐火物業に従事する者として、よりいっそう鉄鋼業のニーズに合致する耐火物の開発改良に心掛けてゆきたい。今後とも御指導、御鞭達をお願い申し上げます。

文 献

- 1) 成田貴一: セラミックデータブック (1983), p. 189
- 2) 永井 潤, 山本武美: 耐火物, 35 (1983), p. 474
- 3) 江上 煌: セラミックデータブック (1983), p. 205
- 4) 黒崎窯業(株): セラミックデータブック (1983), p. 241
- 5) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 6) 永井春哉, 佐藤高芳, 井出秀夫: 耐火物, 30 (1982), p. 288
- 7) 成瀬庸一, 藤本章一郎, 鎌田義行, 多喜田一郎: 耐火物, 35 (1983), p. 29

- 8) 渡辺 明, 高橋宏邦, 野々部和男, 牧野安博: 耐火物, 35 (1983), p. 31
- 9) 永井 潤, 山本武美, 武 英雄, 大石 泉, 大森 尚, 飯田義治: 川鉄技報, 15 (1983), p. 106
- 大谷尚史, 柴田 勝, 朝穂隆一, 浜田俊二, 矢治源平, 加藤嘉英: 川鉄技報, 15 (1983), p. 113
- 10) 上出希安, 横溝丈二: 耐火材料 (1983) 130, p. 87
- 11) 渡辺 明, 草下幸雄, 鈴木嘉弘: 耐火物, 31 (1979), p. 520
- 12) 寺田 修, 森下紀秋, 浜崎佳久, 山本信男, 海老沢功夫, 戸塚久夫: 耐火物, 34 (1982), p. 410
- 13) 成瀬庸一, 市山廣重, 石松繁樹, 上出希安: 耐火物, 34 (1982), p. 8
- 14) 永井 潤, 山本武美: 耐火物, 35 (1983), p. 604
- 15) 杉田 清: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1462
- 16) 磯平一郎, 鎌田修治, 阪本克彦, 石橋種三, 安達秀男: 耐火物技術協会第 15 回製鋼炉用耐火物専門委員会資料
- 17) 森本忠志, 針田 彬, 鈴木孝夫, 今飯田泰夫, 内村良治, 熊谷正人: 耐火物, 35 (1983), p. 59
- 18) 大石 泉, 小笠原一紀, 石井英治, 笠原 博: 耐火物, 35 (1983), p. 495
- 19) 大石 泉, 小笠原一紀, 石井英治, 川上辰男, 吉村松一, 近藤敏彦: 耐火物, 34 (1982), p. 404
- 20) 田中 功, 鎌田修治, 阪本克彦, 仙波喜雄, 鹿野 弘, 原田 力: 耐火物, 34 (1982), p. 464
- 21) 古海宏一, 仙波喜雄, 鹿野 弘, 岩田俊彦: 耐火物, 30 (1978), p. 562
- 22) 成瀬庸一, 藤本章一郎, 鹿野 宏: The first international conference on refractories T-5-15
- 23) 片瀬伝治, 藤野章一郎, 鹿野 弘: 耐火材料 (1983) 130, p. 11
- 24) 古海宏一, 鹿野 弘, 原田 力: 耐火物, 32 (1980), p. 616
- 25) 片瀬伝治, 松尾照元, 本多偉展, 加治信彦: 耐火物, 34 (1982), p. 24
- 26) 江口忠孝, 木下 修: 耐火物, 35 (1983), p. 692
- 27) 大石 泉, 小笠原一紀, 南部正夫: 耐火物, 35 (1983), p. 156
- 28) 中原康夫, 鈴木康成, 藤江英雄, 久保末記, 築地秀男: 耐火物, 26 (1974), p. 367
- 29) 藤田敏彦: 耐火物, 27 (1975), p. 501
- 30) 原 久典, 滑石直幸, 平福啓一, 村上一角: 耐火物, 30 (1978), p. 215
- 31) 市川 浩: 耐火物, 29 (1977), p. 247
- 32) 田中英雄, 永楽益夫, 古海宏一: 耐火物, 30 (1978), p. 223
- 33) 京田 洋, 南波安利, 葉石秀機, 畠田文比古: 耐火物, 30 (1978), p. 218
- 34) 高橋忠明, 須藤新太郎: 耐火物, 34 (1982), p. 543
- 35) 森本忠志, 針田 彬, 中田謹司, 渋井政夫, 沼田実, 藤崎 満: 耐火物技術協会第 15 回製鋼炉用耐火物専門委員会分科会資料