



入門講座

鉄鋼プロセス編 -6

耐火物の科学

山口明良 名古屋工業大学材料工学科 教授
Akira Yamaguchi

Science of Refractories

1 まえがき

耐火物は、鉄鋼業など高温反応工業にとって必要不可欠な役割を担っており、鉄鋼業に携わる技術者にとって、種々の窯炉を安全に効率良く操業するために、耐火物について十分に理解しておくことは重要なことである。本稿では、鉄鋼関係の技術者であるが、耐火物についてほとんど学んだ経験の無い方を念頭において、耐火物の本質をより良く理解して戴くことを目的として稿を進める。

2 耐火物を構成する物質はどのようなものか

一般的に、耐火物が1500℃以上の高温で使用されることを考えると、耐火物を構成する物質として、1700℃程度以上の融点あるいは分解点を有することが必要である。さらに、窯炉構造物材として多量に使用されることから、資源的に十分に供給が可能な物質であることも重要である。このような観点から、耐火物成分として利用される主な物質は、表1に示されるように、単一酸化物としては、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、マグネシア(MgO)、カルシア(CaO)、ジルコニア(ZrO_2)、クロミア(Cr_2O_3)の6種程度であり、これらが単独で、あるいはそれら酸化物から

なる化合物のムライト($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)、スピネル(MgAl_2O_4)、クロム鉄鉱($(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4$)、フォーステライト(Mg_2SiO_4)、ジルコン(ZrSiO_4)などである。更に、非酸化物として主たるものは、黒鉛(C)と炭化珪素(SiC)である。

これらは、表1で示されるような呼び方をされるが、鉱物名で呼ばれる場合が多い。これらが単独で、あるいは種々の組み合わせと種々の量比をもって、耐火物は構成されている。従来の耐火物は、酸化物のみ、黒鉛のみといった構成であったが、最近では炭素含有耐火物で代表される、炭素-酸化物-非酸化物(金属あるいは炭化物)系複合耐火物が急速な発展を見せている。

3 定形耐火物と不定形耐火物の基本的な差異は

窯炉を耐火物で構築するにあたり、並形煉瓦(230×114×65mmの大きさの煉瓦をさす)のように任意の形に成形した耐火物を積んで窯炉を構築していく方法と、コンクリートで建物を作っていくように、耐火物粉末に結合剤を混合し、それを打ち付けて窯炉を構築していく方法がある。前者に使用する耐火物を耐火煉瓦、後者のそれを不定形耐火物と呼んでいる。

なお、「耐火物」とは定形と不定形を問わず、窯炉で使用する材料の総称として使用されている。これに対して「耐火煉瓦」は一定の形に成形された耐火物を指すのに使われ、「定形耐火物」と同じである。

以前は、窯炉を構成する耐火物と言えば、ほとんど耐火煉瓦であり、定形煉瓦の継ぎ目用として不定形耐火物を使用する程度であった。しかし最近では、不定形耐火物の使用量が耐火物の半分以上となり、今後益々増加する傾向にある。

単純に考えると、粉粒の集合体から構成される不定形耐火物は、加熱すると粉粒間の反応や焼結により収縮あるいは膨張が生じ、高温まで安定に形を保てないと想像される。しかしそうならず、加熱されても安定に形を保ち、あらかじめ安定に焼結させた耐火煉瓦に置き換わろうとしている。なぜこ

表1 耐火物を構成する成分及び化合物

	一般名	鉱物名	化学組成と融点(℃)
単一酸化物	シリカ	クォーツなど	SiO_2 (1723)
	アルミナ	コランダム	Al_2O_3 (2050)
	マグネシア	ペリクレーズ	MgO (2800)
	カルシア	ライム	CaO (2600)
	ジルコニア	バッドライト	ZrO_2 (2650)
	クロミア	エスコライト	Cr_2O_3 (2265)
酸化物間化合物		ムライト	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (1850)
		スピネル	MgAl_2O_4 (2135)
			CaZrO_3 (2380)
		ジルコン	ZrSiO_4 (1700分解)
		クロム鉄鉱	$(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4$
非酸化物		フォーステライト	Mg_2SiO_4 (1900)
	炭素	黒鉛	C
	炭化珪素		SiC (2800分解)

のようになったか、定形耐火物の発展から考えてみよう。

3.1 定形耐火物

一般的に、酸化物粉末をプレス成形し、その成形体を加熱すると、粒間の反応や焼結が生じ、それに伴って収縮あるいは膨張が生じる。

ところでファインセラミックスは、粒子を数千Å以下に微細にすることによって各粒の表面自由エネルギー（粒表面は結合が切れている部分であり、その分だけ内部よりエネルギーが高くなっている。この高くなったエネルギー分を意味する）を増加させ、そのエネルギーを活かして低温で緻密化焼結を可能にしたものである。

例えばアルミナは、その融点が2050℃と相当高いのにもかかわらず、粒径が0.1μm程度の純粋なアルミナ微粒子を成形し、1000～1400℃程度の焼成で、ほとんど気孔が無くなるまでに緻密に焼結させられるようになっている。この場合、緻密化焼結は、空隙の減少すなわち気孔の排出を意味し、それによって収縮が生じることになる。小さな成形体の場合には、加熱昇温速度などを制御することによって均一に収縮させ、亀裂を生じさせることなく均一に緻密に焼結することに成功している。

しかしながら、耐火物のような大きな成形体では、酸化物が一般的に熱伝導が低い故に、成形体内部と外部付近とに温度差が生じないように加熱することは困難である。焼結過程で温度差が生じると、成形体の内部と表面付近とで焼結度合すなわち収縮度合に差異が生じ、それに伴って亀裂が発生し崩壊する場合もある。この問題を解決してくれたのが、クリンカーの使用である。

歴史的にみればクリンカーの発展は、耐火物の発展にとって最も重要な技術の一つである。まずはじめにクリンカーについて説明しよう。

3.2 シャモットおよびクリンカー

クリンカー発展の原点は、粘土を焼いて作った塊、すなわち【シャモット】の発展にある。粘土 $\{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O\}$ を加熱すると、脱水、分解、化合物の生成などの変化を受け、最終的に高温で安定なムライト $(Al_6Si_2O_{13})$ とクリストバライト (SiO_2) の集合体になる。これらの変化のため、仮に粘土から大きい成形体を作成して焼成すると、多数の亀裂が入り、時には崩壊し形をなさなくなる。しかし、その中からよく均一に焼き固まった塊を取り出そうとすれば、仮に5mm以内に限定するならば、容易に得ることができる。

この塊を原料とし成形体とするならば、構成相が高温まで安定なムライトとクリストバライト結晶となっているので、加熱に際しては、それら結晶固有の熱膨張が生じるの

みであり、大きな成形体も亀裂を発生させることなく焼成できるようになる。このようなことから、粘土を焼き固めたシャモット粒が活用されるようになってきた。そして、種々の粒径のシャモット粒の配合を調整することにより緻密に成形できるようになり、焼成の目的は焼結による粒間結合の強化とされるようになった。

この考え方が、他の耐火物を製造する場合にも採用されるようになった。粘土以外の焼結塊は、シャモットでなく【クリンカー】と呼ばれている。

現在製造されている主なクリンカーは、ムライトクリンカー、マグネシア (MgO) クリンカー、アルミナ (Al_2O_3) クリンカー、スピネル $(MgAl_2O_4)$ クリンカーである。どの焼結塊も、気孔がほとんどなくなるまでに高温で緻密に焼結されており、安定な結晶相となっているので、再加熱に際して鉱物相変化を起こすことなく、構成結晶相固有の熱膨張以外の体積変化はほとんどない。

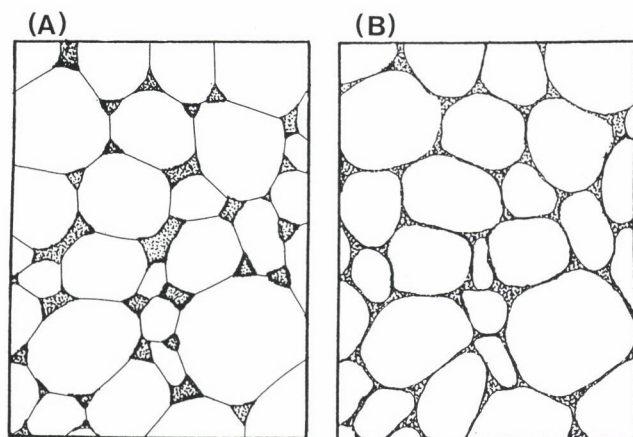
焼結塊に相当するものとして、電気溶融して作られるものもある。電融マグネシア、電融アルミナ、電融ムライト、電融スピネルの各クリンカーがそれである。電融する目的は、焼結する場合とほぼ同じである。

しかし、焼結塊と電融塊とで使用特性に差異が生じる場合もある。例えば、焼結マグネシアクリンカーは、電融マグネシアクリンカーに比較して粒径が小さく粒界が多いため、電融マグネシアから作られた耐火物とくらべ、粒界を通してのスラグの拡散が多くなり、その結果として損傷を受けやすくなるという欠点がある。換言すれば、電融マグネシアクリンカーでは、単結晶粒径が著しく成長し、マグネシア粒結合の弱さによってもたらされるスラグ侵入が抑制されるという特徴がある。

耐火物の製造に際して、種々の粒径に分級されたクリンカーを成形体が十分緻密になるように配合調整し、結合剤が添加されて加圧成形され、気孔率を10%程度にまで低下させることが可能となっている。このようにしてできた緻密成形体は、そのまま使用される場合と、一旦高温焼成された後に使用される場合とがある。前者を「不焼成煉瓦」、後者を「焼成煉瓦」と呼ぶ。しかしながら焼成煉瓦についてみると、使用時に加熱されることを考えれば、予め焼成しておく必要もなさそうに思える。しかしそうでなく、「焼成煉瓦」の焼成には意義がある。どのような意義があるのか、考えてみよう。

3.3 定形耐火物の焼成の意味

耐火物の焼結が、上述のファインセラミックスの焼結と比較して本質的に異なる点は、焼結によって緻密化を促すことでなく、収縮を起こさせずに粒間結合を強化するというところにある。



点線部分は融液あるいは気孔を示す

図1 酸化物耐火物の微構造の概念図

図1で示されるように、微構造的にみると、不純物や焼結助剤に由来する融液の生成あるいは気孔が存在する場合、粒間の結合が強固である場合は、(A)のように、融液や気孔は粒群中に孤立して散在するようになり、耐火物の特性に大きな悪影響を及ぼさない。これに対して結合が弱いと、(B)のように、融液や気孔は粒界に連続して存在する場合が多くなり、熱間強度の低下などの悪影響が生じる。

更に、結合が弱いと、スラグ融液などの外来成分が耐火物内へ侵入し易くなる。粒界や気孔を通して侵入したスラグは、耐火物内部で反応を起こし、耐火物の損傷を加速することになる。鉄鋼炉で多く使用されるマグネシア煉瓦における最大の欠点の一つは、マグネシア粒間の結合が弱くスラグが侵入し易いところにある。耐火物の損傷を押さえるために基本的に重要なことは、外来成分を耐火物内部に侵入させず表面に限定させることである。その方法の一つとして重要なのが、上述したように粒間結合の強化である。耐火物の焼成の意義は、まさにこの粒間強化のために焼結を行わせることである。

一般的には、加熱するにしても使用時に加熱するのであるから、その加熱を利用して焼結させるという考えのもとで、予め焼成しない不焼成煉瓦が発達した。しかし単純に使用時の加熱で達成できない焼結、例えば、図1 (A) のような微構造にするため、トリジマイト (SiO_2 の変態の一種で、 $870\sim 1470^\circ\text{C}$ で安定) の発達を促すため、焼成温度を 1400°C 前後に十分に管理された条件下で長時間の焼成を必要とする[珪石煉瓦]や、 $1800\sim 1900^\circ\text{C}$ 程度的高温焼成を必要とする[ダイレクトボンドマグクロ煉瓦]は、単純に使用時の加熱で達せられないので、あらかじめ焼成しておく[焼成煉瓦]として製造されている。

上述の加熱方法で耐火物の結合が強化され、図1 (A) のような微構造を呈するようになるのは、「溶解―析出反応」によるもので、興味ある機構であるが、詳細は他書に譲る。

3.4 不定形耐火物

上述のごとく、定形耐火物の製造における、焼結あるいは電融した緻密なクリンカーの粒度配合による緻密化の確立、そして加熱時における、化合物変化や収縮を伴う焼結を無くしたことは、常温での施工状態を高温においても維持できることを可能にし、不焼成煉瓦の発展を促した。さらにこのクリンカーの配合による緻密化と加熱時における安定性は、現場で炉形に合わせて施工することを可能にし、不定形耐火物の発達をもたらした。またこの技術があったからこそ、熱間での不定形耐火物による補修も可能になった。

4 耐火物における気孔の長所と短所

スラグ融液など外来成分と接触する箇所で使用される耐火物における大きな問題点の一つは、侵食されることである。この侵食を抑制する有効な方法は、耐火物内への外来成分の侵入を可能な限り阻止することであり、そのための一つの有効な方法は、耐火物を緻密にし粒間結合を強化することである。

この観点から成功している例は、ガラス溶解炉用の(アルミナ―ジルコニア―シリカ系)電鍍煉瓦である。この煉瓦は、電気熔融され鑄造されたもので、数%以下の気孔率に下げられている。 1650°C 程度の溶融ガラスに接する箇所に用いられながら、10年以上の使用に耐えている。

このように長期間使用の耐火物の出現を可能にしたのは、炉を一旦操業温度まで上げると、その後はほとんど温度変動を生じない環境で使用されるという条件が幸いしている。この条件で使用される耐火物に要求される特性は、溶融ガラスに対する耐食性に優れるという一点である。そのため、緻密にし、ガラスとの反応生成物が高粘性になるような組成を選び、耐火物表面に高粘性融液の保護層が形成されるようにして達成されたことである。

しかし残念ながら、このことを鉄鋼炉に適用できない。その理由は、鉄鋼炉が温度変動を伴う箇所に使用されるため、耐食性と同時に熱変動に対しての安定性も要求されるからである。

耐食性に優れるためには、出来る限り緻密にし、スラグ侵入を防ぐことである。しかし、2章で述べた耐火物になり得る高温酸化物およびそれらの化合物は、熱膨張率が高く、熱伝導率が低いため、耐火物を緻密にすればするほど熱変動に対して脆くなるという欠点がある。すなわち、耐火物の緻密化に伴って、耐食性は向上するものの、逆に熱変動に対しては劣化するということが起こる。他方、気孔率を上げると、耐食性は劣化するが、逆に熱変動に対する安定性は向上することになり、いわゆる“二律背反性”に直面することになる。

このように、緻密度は相反する効果をもたらすので、気孔率の在り方は、種々要求される特性をすべて勘案して、全体として最も耐用性に優れる条件が選ばれることになる。この点から、酸化物耐火物においては、10～20%程度の気孔率を有する耐火物が多く使用されている。

5 炭素含有耐火物の発展

5.1 炭素の混合は何をもたらしたか

熱変動を伴う箇所で使用されるため、気孔率をある程度含有させなければならぬ場合、耐食性を高める一つの方法は、[ダイレクトボンドマグクロ煉瓦]でみられるように粒間の結合強化である。この煉瓦はマグネシア煉瓦と比較してかなり改良をもたらした。しかしなおスラグの侵入がみられ十分なものではない。

そこでスラグ侵入阻止のための他の方法として考え出されたのが、酸化物融液に濡れ難い炭素を混合することであった。濡れ難いことは、同じ大きさの気孔径であってもスラグが侵入し難いことを意味する。

炭素を使用する最初の試みは、マグネシア煉瓦へのピッチの含滲であった。ピッチ含滲は、炭素の濡れ難い特性により、煉瓦内部へのスラグ侵入を抑制するのに極めて有効であることが知見された。同時に炭素は、熱伝導率が高く熱膨張係数が小さいため耐熱衝撃抵抗性を高めることも分かってきた。

このような炭素の特性から、煉瓦にピッチを含滲させるのではなく、あらかじめマグネシアと炭素（黒鉛）とを混合し、それを成形する方法がとられるようになってきた。結合剤として3～4%程度のフェノール樹脂あるいはピッチが混合され、真空フリクションプレスによって3%以下の気孔率にまでに緻密に成形できるようになっている。この場合、気孔率は低ければ低いほうが良いが、加熱を通しての結合剤の分解ガスのため、10～15%程度の気孔率が形成されることになる。気孔率を増加させないためには、ガス発生量の少ない、換言すれば、残炭率（遊離炭素として残存する割合）が多い結合剤を使用することである。この点から、50～60%の残炭率を有する結合剤として、日本では主にフェノール樹脂が、ドイツでは、主にピッチが利用されている。両者には一長一短があり、どちらを使用するか、あるいは両者の混合物を使用するか、今後の技術の確立が望まれる。

また分解によって同量のガスが発生するにしても、温度が低いほどガスの体積量は少ないので、できるだけ低温で分解する結合剤を使用することである。こうした結合剤の開発は、この種の耐火物の主要な課題の一つとなっている。

しかしながら、ある程度の気孔の形成は避け得ないが、

後述する金属など非酸化物の添加によって気孔率を減少させることが可能となってきた。

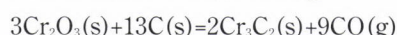
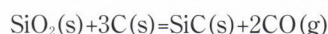
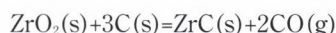
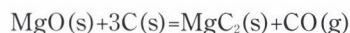
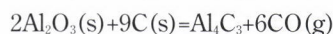
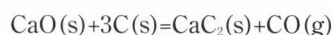
5.2 炭素と酸化物との混合比はどれほどが最適か

酸化物の割合の多いほど、熱変動に対して脆くなりまたスラグが侵入し損傷され易くなる。一方、炭素が多くなると、酸化損傷を受け易くなる。ここにもまた二律背反が生じ、両者の量比を決めにくく、使用条件に応じて、実炉あるいは実験より損傷量の最も少ない条件が模索されている。一般的には、日本では、20%前後、ドイツでは10%前後の炭素が混合される場合が多い。最適比の確立は、今後の重要な課題の一つである。

5.3 炭素と共存して耐火物になり得る酸化物は何か

鉄鋼炉が、一般に1600℃程度以上まで使用され、ほぼ大気圧下で使用されると仮定し、炭素と共存しても、少なくとも1600℃まで安定な酸化物はどのようなものがあるかを考えてみよう。

熱力学的にみて、次の反応が生じるか否かを、反応に伴う生成自由エネルギー変化から求めると（炭素が酸化されて発生するガス種は、主にCO (g) とCO₂ (g) であるが、炭素存在下で約1000℃以上では、ほとんどCO (g) であるので、P_{CO}=0.1MPaと仮定して求めた）；



SiO₂ (s) とCr₂O₃ (s) は、右側へ反応が進む。右側へ進まない酸化物は、表2で示すように、CaO、Al₂O₃、MgO、ZrO₂とそれらの化合物である。この中でCaOは水和し易く、まだ安定に使用できるようになっていない。

表2 1600℃で炭素と安定に共存できる酸化物及び化合物

酸化物	CaO, MgO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
化合物	MgAl ₂ O ₄ , CaZrO ₃

現在最も多く利用されているのはMgOであるが、約1500℃以上で使用される場合は、MgOとCとの反応： $\text{MgO(s)} + \text{C(s)} = \text{Mg(g)} + \text{CO(g)}$ が無視できず、損傷の原因となっている。

5.4 なぜ金属、合金、炭化物が炭素含有耐火物に添加されるのか

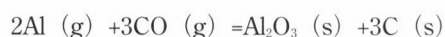
炭素が、酸素の存在しない箇所で使用されるのであれば問題ないが、しかし一般に高温で酸素に晒されることは避けて通れない。炭素の酸化損傷の始まる温度は、炭素の結晶

化の度合いによって相違し、例えば空気雰囲気では、黒鉛は700～800℃から、非晶質炭素では300～400℃からである。

炭素含有耐火物における炭素の酸化を防止するために、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、シリコン (Si) のような金属、Al-SiやAl-Mgのような合金、あるいは炭化珪素 (SiC) や炭化硼素 (B₄C) のような炭化物の (数ミクロンから数百ミクロン) の大きさの粒が2～5重量パーセント添加されている。これらが酸化防止剤として作用する機能をAl金属を例として説明しよう。

炭素が酸化されると、約1000℃以上では主にCO (g) が発生し、耐火物の開口気孔中に存在する気相はほとんどCO (g) となっている。

Al金属粒は、高温で主にAl (g) として蒸発し周囲に拡散し、次の反応によって炭素とアルミナを生成する。



上式の反応から、アルミニウム金属は、炭素が酸化されて生成したCO (g) を再び炭素に戻す働きをして炭素の酸化損傷を抑制しているのが判る。

更に、同時に生成するAl₂O₃ (s) は、体積が増加することから組織の緻密化をもたらす、同時に気孔率も減少させる。また、耐火物表面にあっては、保護層の形成に寄与し、結果として耐火物内への酸素の拡散を抑制することになる。

他の酸化防止剤の挙動も、基本的には同じと考えてよい。

その他種々の非酸化物添加は色々な効果をもたらすことが明らかにされてきているが、主な点をまとめると以下のようである。

- ◎CO (g) を炭素へ還元し、炭素の酸化損耗を軽減する。
- ◎気孔率を減少させ緻密化を促進させる。
- ◎熱間強度の増大を促す。
- ◎表面保護層を形成させ、耐酸化性と耐侵食性を向上させる。

◎結合剤に由来する炭素の結晶化を促進し耐酸化性を向上させる。

6 今後の耐火物発展の方向は

スラグなど高温で接触しても反応しない成分が存在するならば、その成分によって耐火物を製造できれば理想的である。相平衡状態図あるいは熱力学観点から、このような成分は無いようである。スラグなどとの反応が避けられないものとすれば、どのようにすれば損傷を最少限に抑制できるかを考えてみよう。

基本的には、スラグなどを耐火物内へ侵入させず、その接触を表面に限定させスラグをも耐火物の保護層にしてしまうことである。すなわち、耐火物表面でスラグ中に耐火物が少量溶け込むだけで飽和となり、しかもその反応生成物の粘性が高く、その外側にあるスラグ中に拡散し難いならば、侵食速度を相当減じることができるはずである。

また、炭素含有耐火物において、金属や炭化物を添加することによって、それらから蒸発してきた成分を耐火物表面の保護層形成に役立てようとする試みがある。例えば、マグネシア-黒鉛系耐火物において、MgあるいはAl-Mg合金を添加することにより、耐火物表面にマグネシアの緻密層を作らせて侵食速度を減じようとする試みもある。

5.4節でみた炭素含有耐火物に添加された非酸化物の挙動をみると、使用を通して損傷した部分を修復する作用、あるいは耐火物を強化する作用も認められる。今後は、このような自己修復機能をより多岐にわたり備えた耐火物の進展が待たれるところである。

(1996年5月16日受付)