

# 製鋼用耐火物の進歩

## Recent Advances in Refractories for Steelmaking

笠井 清人<sup>\*(1)</sup>  
Kiyoto KASAI

### 抄 録

溶鋼を保持する耐火物は、製鋼設備の中でも重要な位置を占めており、鋼材の製造コストや品質に与える影響は極めて大きい。近年の需要家要求の多様化と厳格化は、操業条件をますます過酷にし、耐火物の使用環境を極めて厳しいものになっている。本報では、新日本製鐵における過去10年間の主な製鋼プロセスの変遷と、耐火物技術者の役割と課題を述べた後、炉材コストの削減と鋼材の高品質化を目的に、各製鋼設備で行われてきた高耐用的耐火物材質の開発や築炉の機械化、自動化開発等の内容を説明し、最後に今後解決して行かねばならない耐火物技術開発上の課題について記した。

### Abstract

Refractories for holding the molten steel are very important for steelmaking facilities. And then, steel manufacturing cost and steel quality are directly influenced by refractory technology. While meeting increasingly severe and varied requirements of users in recent years, operating condition of steelmaking processes becomes very hard for refractories. This report describes the changes of steelmaking processes, the roles and subjects of refractory engineers, technical improvements of highly durable refractories and the automation and mechanization of brickworks achieved in the past ten years. Moreover, the problems for refractory technology awaiting solution in the future are described.

## 1. 結 言

溶鋼を保持する耐火物は、製鋼設備の中でも極めて重要な位置を占めており、鋼材の製造コストや品質に与える影響は極めて大きい。特に近年の需要家要求の多様化と高度化に伴う操業条件の過酷化は、耐火物の使用環境を益々厳しいものになっている。これに対して耐火物技術者は、高耐用で鋼を汚染しないような新しい耐火物材質の開発や、築炉作業費を低減させるための築炉の機械化、自動化開発などにより、耐火物コストの削減と鋼材品質の高度化を推進している。本報告では、新日本製鐵における過去10年間の製鋼用耐火物技術を述べると共に、耐火物技術者が今後解決して行かねばならない課題について述べることにする。

## 2. 過去の製鋼工程の変遷

製鋼工程における最も大きな課題は低コストで高品質な鋼材を安定して生産することであり、これに対処するために、製鋼工程の機能分割化と圧延への直行化が絶えず検討されてきた。例えば、図1は、過去の精錬機能の分割化を模式図的に示したものである<sup>1)</sup>。当初精錬機能は全て上吹き転炉に集中されていたが、溶銹予備処理工程と、二次精錬工程の機能分化により、現在、転炉の役割は、脱炭の

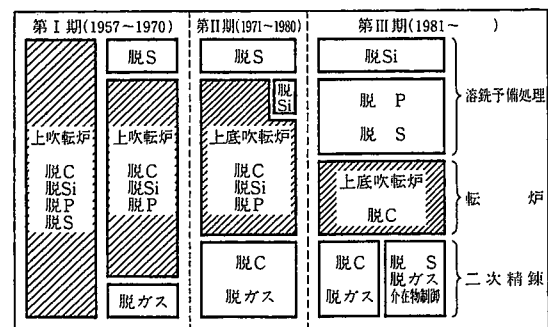


図1 精錬機能の分割化

みに限定されている。しかし、このように工程の分割化が進むと設備が多様化する上、各設備間の時間的適合性を図るため、溶鋼の高温化、長時間滞留といった操業条件の過酷化が進み、耐火物の寿命低下、又、これに起因する溶銹汚染が新たな問題となってきた。

又、近年、更なる工程の直結化、簡素化による抜本的鋼材コストの低減を目的に、ストリップ連続鋳造法や溶融還元等の革新的なプロセスが開発されつつあり、高精度な形状の新しい機能を持った耐火物も要求されている。

<sup>\*(1)</sup> 技術開発本部 プロセス技術研究所 無機材料開発部

主任研究員



発、溶射補修技術の開発も精力的に実施してきた。

### 3.2 鋼の高品質化に関する主な耐火物技術上の取組み

鋼の高品質化は、以前より大きな課題として存在しており、このためには溶鋼を汚染しない、熱力学的に安定な材料の使用が不可欠となる。例えば、取鍋用耐火物は、かつては、ろう石主体の酸性ライニングであったが、現在は、中性のアルミナ・スピネル質を使用している。図4にろう石れんが及びアルミナ・スピネル質流込み材を使用したときの、鋼材の内部欠陥発生率を示す<sup>9)</sup>が、鋼に対してより安定な中性材料の方が非金属介在物の発生しにくいことが明らかである。更に最近では、中性材料より更に安定な MgO, CaO 等の塩基性流込み材に対する要求も高くなってきている。

又、耐火物自身は問題ないが、間接的に品質欠陥を生成する場合もある。例えば、連続鑄造で用いる浸漬ノズルは、鋼の品質を決定する最終工程の耐火物である。このため耐食性はもちろん、吐出孔付近に発生するアルミナ附着を防止する機能をも併せ持つ複合機能ノズルを開発し、問題の解決を図った。

## 4. 各製鋼設備における耐火物技術の進展

### 4.1 予備処理

溶銑予備処理工程の導入によりトービードカー (TPC) や溶銑鍋は、輸送容器の機能に反応容器の機能が加えられ、その内張り耐火物も使用条件に合わせて大きく変化してきた。図5に溶銑予備処理プロセスとその耐火物の変遷について示す<sup>9)</sup>。当初 TPC や溶銑鍋には、シャモットれんがや高アルミナれんがが用いられており、1982年頃より、TPC での予備処理を始めると、耐火物の損耗は増大し、原単位も 1.5kg/t に上昇したが、ASC れんがの開発、ガラス添加 ASC れんがの開発により、原単位は、次第に低減した。

ASC れんがは、アルミナの耐食性と黒鉛の耐スポール性、耐スラ

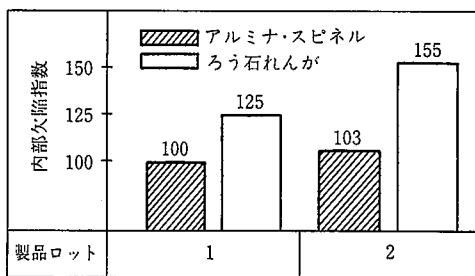


図4 取鍋敷部にろう石れんがとアルミナ・スピネル流込み材を使用した時の鋼材の内部欠陥指数

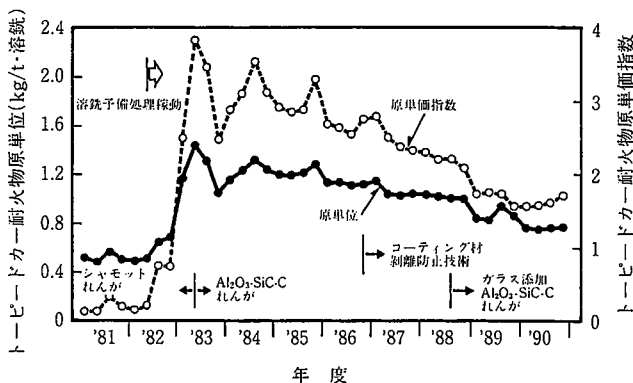


図5 トービードカー耐火物原単位及び原単価指数の推移

グ浸透性を併せ持たせ、更に黒鉛の酸化防止のために炭化珪素 (SiC) を添加した材料であり、特に使用中の黒鉛, SiC の酸化が耐用性に大きく影響する。このため Al, Si のような金属や、珪酸ガラスや、燐酸ガラスを添加することで、黒鉛の酸化防止を図った高耐用な ASC れんがを開発してきた<sup>6,7)</sup>。

一方、ASC れんがは、熱伝導率が高く、輸送中の溶銑温度の低下や鉄皮の変形が問題となってきたため、黒鉛, SiC の添加量を低減<sup>8)</sup>することや、断熱ボードを施工すること<sup>9)</sup>で、解決を図ってきた。

### 4.2 転 炉

1960年代の転炉導入初期の耐火物は、タードロマイトレんがと安定化焼成ドロマイトレんがであったが、その後準安定化焼成ドロマイトレんが、合成マグドロクリンカーを使用したターロポンド及び焼成れんがと変換し、一部、高純度焼成マグネシアれんがも使用されてきた。しかし、1970年代後半から、MgO の高塩基度スラグに対する耐食性と黒鉛の高熱伝導性及びスラグとの難濡れ性を利用し、耐食性と耐スポール性を兼ね備えた MgO-C れんがが開発され急速に普及した。現在転炉れんがの95%以上が MgO-C 化している。

MgO-C れんがを高耐用化するためのポイントは、黒鉛の酸化防止とマグネシア・クリンカーの耐食性向上である。前者に関しては、Al, Mg-Al 等の易酸化性金属や炭化物 (SiC<sup>10)</sup>, B<sub>4</sub>C<sup>11)</sup> 等)、硼化物 (CaB<sub>6</sub><sup>12)</sup> 等) の添加、高純度黒鉛の適用 (図6参照)<sup>11)</sup> 等が効果的であり、後者に関しては、マグネシア・クリンカーの高純度化<sup>13)</sup>、電融クリンカー使用比率 (図7参照) や粒径分布の最適化<sup>14)</sup> を行ってきた。

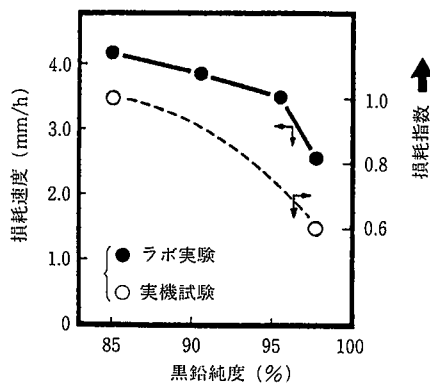


図6 マグ・カーボンれんがの黒鉛純度と損耗速度との関係

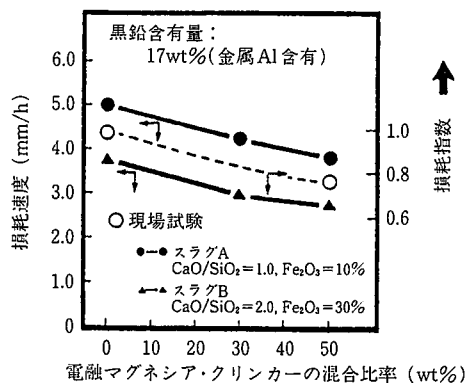


図7 マグ・カーボンれんがの電融マグネシア使用比率と損耗速度との関係

又、使用時の熱応力低減のために、ジルコン (ZrSiO<sub>4</sub>) を添加した MgO-C れんがも開発した<sup>19)</sup>。構造面に関して、転炉ライニングは、部位により損耗要因が異なるため、図8に示すように、炉内部の部位によって異なる材質の MgO-C れんがを張り、損耗バランスをとるゾンドライニングも炉寿命向上、低価格化にとって極めて重要である。

操業面や設備面での検討も数多く行っている。耐火物表面に強制的にスラグを付着させるスラグコーティング、スラグ中に軽焼ドロマイト等の MgO 源を添加し、耐火物成分のスラグ中への溶解を抑制するスラグコントロール、又、図9に示すような炉体冷却によるスラグ付着量の増加と耐火物の損耗抑制<sup>15)</sup>等、転炉炉寿命は操業と一体となった試みを実施することにより、次第に延び、名古屋製鉄所では、6301回、原単位0.46kg/t を達成した<sup>16)</sup>。

4.3 二次精錬

新日本製鐵には、二次精錬設備として、RH、DH、LF、VOD、V-KIP 等多くの種類の設備が稼働しているが、特に RH に関する耐火物の課題が大きい。RH 導入初期には、高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 質れんがを用いたが、最近の長時間処理、フラックス添加等の使用条件の過酷化に対応するため耐食性に優れたマグ・クロ質塩基性れんがを現在使用している。

マグ・クロれんがでは、一般的に耐スポール性と耐食性は両立せず、二つの性質は、れんがに配合されるクロム鉄鉱の量と密接な関係がある<sup>17)</sup>。又、クロム鉄鉱には、不可避免的に SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等が不純物として混入している。このうち特に SiO<sub>2</sub> は、図10に示す

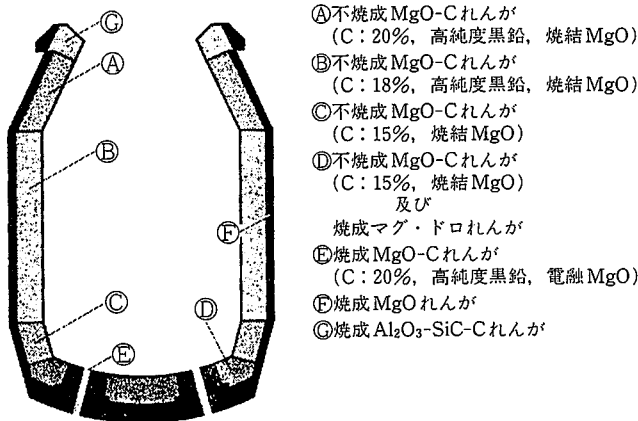


図8 上底吹き転炉のゾンドライニング例

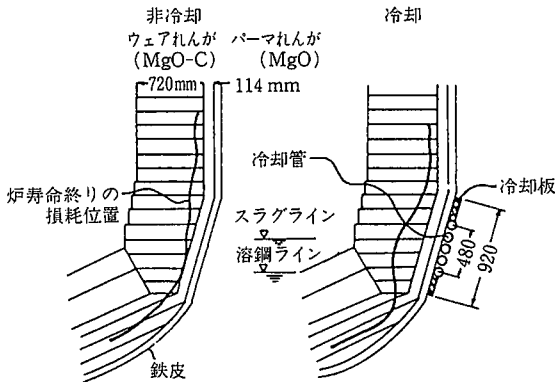


図9 鉄皮冷却有無での耐火物損耗状況比較

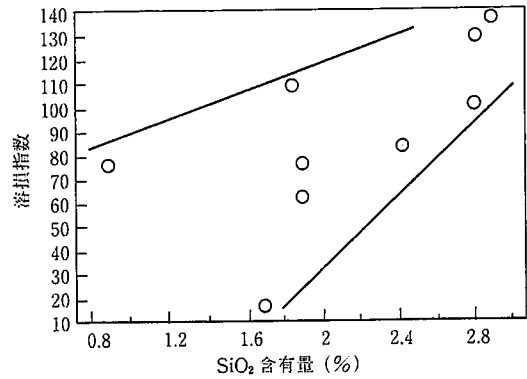


図10 マグ・クロれんが中の SiO<sub>2</sub> 量と溶損指数との関係

ように耐食性を低下させる大きな原因となる<sup>18)</sup>ため、高耐用化のために SiO<sub>2</sub> を低減した高純度クリンカーの使用も行われている<sup>19)</sup>。

又、一層の耐食性向上対策として、Fe-Cr 金属粉末を添加したマグ・クロれんがを開発した<sup>20)</sup>。これは、れんが焼成中における Fe-Cr の酸化とスピネル生成によって生じる体積膨張を利用して気孔を充填させ、緻密化することで高耐用化するものである。図11に Fe-Cr 添加量と耐食性、耐スラグ浸潤性の関係を示すが、3%以上の添加で効果が発現し既に実機化している<sup>21)</sup>。

4.4 取鍋

従来取鍋内壁材には、ろう石れんがを広く使用してきた。ろう石れんがは、稼働面に高粘性の液相皮膜を生成させるので、スラグ、地金の浸透及び付着が少ないという長所を持っている。しかし、二次精錬比率の上昇に伴い溶鋼温度の上昇、滞留時間の延長等のため、損耗速度の増大と鋼品質の低下が問題となっていた。又、築炉の省力化の観点から、取鍋の不定形化に対する需要が高くなり、一般壁については、珪石、ろう石ジルコン系流込み材を経て、現在アルミナ・スピネル質流込み材<sup>22)</sup>を使用している。又、敷を不定形化する上での問題点は、熱応力による敷浮上と乾燥時の爆裂防止である。敷浮上防止にはステンレス鋼ワイヤーの添加、そして爆裂防止には有機繊維の添加による通気孔の確保により、問題の解決が図られた<sup>4)</sup>。

更にスラグラインにも流込み材の適用を進めている。黒崎窯業、ハリマセラミック及び新日本製鐵は、三社共同でマグネシアが持つ高塩基度スラグに対する耐食性と、ジルコンの耐スラグ浸透性を併せ持った全く新しい“マグネシア・ジルコニア質クリンカー”を用いた流込み材を開発し、図12に示すような取鍋の全部位不定形ライニング化を実現した<sup>23)</sup>。

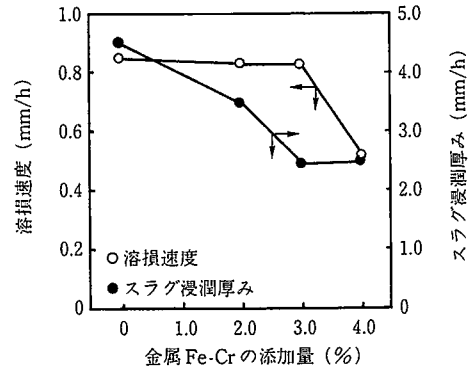


図11 溶損速度とスラグ浸潤厚みに及ぼす Fe-Cr 添加量の影響

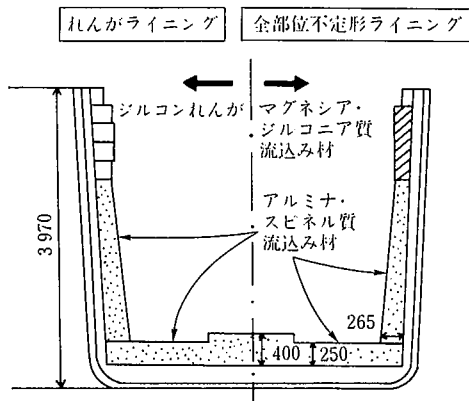


図 12 全部位不定形鍋ライニング模式図

#### 4.5 連続 鋳造

連続鋳造工程は、鋼の品質を最終的に決定するため、数多くの特殊な機能を持つ耐火物を使用している。

タンディッシュ (TD) 用耐火物としては、従来ろう石やシャモット質レンガを用いていたが、現在では、省力化、コスト削減のため、高アルミナ質の流込み材を適用している。又、鋳片品質の向上、鋳造後の地金除去作業の簡素化、TD 母材保護の目的から、通常内壁面上には MgO 質コーティング材を鍍塗り又は吹付け施工している。

TD からモールド内に注湯する際に使用する浸漬ノズルは、耐熱衝撃性と耐食性を併せ持つことが要求され、当初、熔融石英質が用いられていたが、高マンガン鋼での鋳造をきっかけに、アルミナ・グラファイト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C) 質の使用が始まった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C は、熱的安定性が高く、鋼に対する耐食性の高い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と、耐熱衝撃性を持たせる鱗状黒鉛を混合することで両機能を併せ持たせた材料であり、耐酸化性向上のため金属、炭化物等を微量添加している。しかし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 質ノズルも鋳造時間が延びてくるとパウダーラインの溶損が顕著になるため、現在、パウダーラインにジルコニア・グラファイト (ZrO<sub>2</sub>-C) を使用し一体施工したものが用いられている。一方、低炭アルミキルド鋼等においては、長時間使用すると、図13に示すように吐

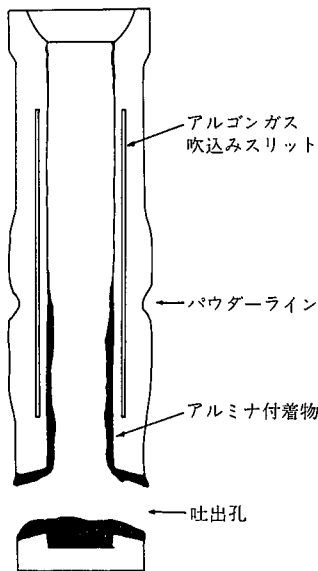


図 13 浸漬ノズルにおけるアルミナ付着状況模式図

出孔近傍にアルミナが付着し、吐出流方向が変じ、鋼品質上大きな問題になったり、注入量が確保できなくなり、鋳造中止になることもある。このアルミナ付着の原因については、多くの報告があるが<sup>24)</sup>、鋼中のアルミナクラスターの付着が最も大きな要因である。この問題に対して、図14に示すような、内孔へのアルゴンガス吹込み技術や、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と低融点化合物を生成する CaZrO<sub>3</sub>-C を内孔に配したノズル<sup>25)</sup>、内孔表面の粗度を改善したノズル<sup>26)</sup>を開発し、効果を上げている。

#### 5. 施工、診断、補修

不定形耐火物を使用する際の最も大きな問題は、乾燥の長時間化と爆裂である。これに対しては、マイクロ波と熱風を組み合わせた乾燥装置を開発し、短時間で爆裂の無い乾燥技術を実機化している<sup>27)</sup>。一方、レンガ主体の窯炉では、転炉でのレンガリフターを用いたブロック工法<sup>28)</sup>や築炉ロボット<sup>29)</sup>を開発し、築炉工数や期間の短縮を可能とした。

稼働中の窯炉の管理については、正確なライニング厚の測定、炉況の把握が必要であり、図15に示すような渦電流の原理を利用した取鍋ライニング診断装置によるライニング厚み測定と侵入地金検出<sup>30)</sup>、衝撃弾性波によるレンガ内の亀裂検出<sup>31)</sup>、ITV による炉内監視装置<sup>32)</sup>等を開発し、実機稼働している。

更に、異常溶損部位の適切な補修は、炉寿命延長に極めて重要である。従来はパッチング材による手補修等、炉冷後人間が直接窯炉に入って補修する方法であったが、最近では、機械化により、熱間で短時間の補修を可能にしている。図16に転炉を対象とした火炎溶射補修装置を示す<sup>33)</sup>が、これはバーナーからプロパン、酸素と共に微粒の耐火材料を噴射し、補修面に熔融状態で付着させ、極めて耐用の高い皮膜を形成するものである。効果が大きいため、転炉の他にも、RH、取鍋等で稼働している。又、従来、作業者が炉内の目視観察に頼っていた吹付け補修作業についても、まず壁面の温度と補修材中の適正水分量の関係を事前に定量化し、このデータに基づいて自動吹付けすることで高耐用な補修を効率的に行うことを可能とした。又、RH 下部槽及び浸漬管の熱間補修においては、迅速な原形復

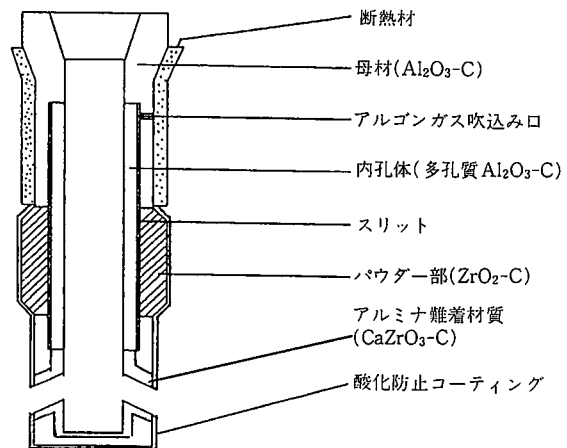


図 14 アルミナ付着抑制浸漬ノズル模式図

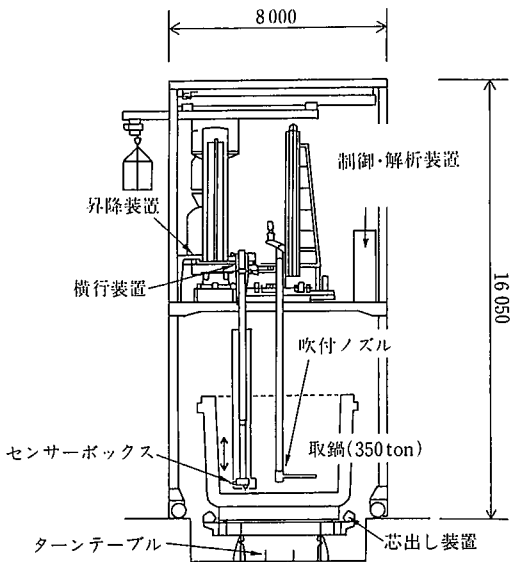


図 15 取鍋ライニング診断システム模式図

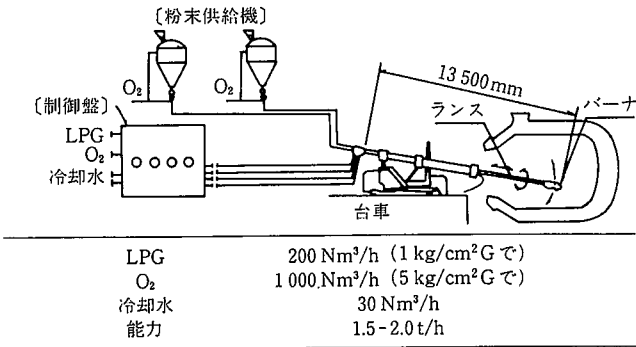


図 16 溶射補修装置の概要

焔と母材への熱衝撃の軽減を狙い非水系材料を用いた圧入補修を用いている<sup>35)</sup>。

## 6. 今後の耐火物技術開発上の課題

抜本的なコスト削減を目的として、製鉄工程の簡素化や直結化を更に進展させる。全く新しいプロセスの研究も現在盛んに行われているが、その成功の鍵は、耐火物が握っている。例えばストリップ連続鑄造についても注入ノズル、サイド堰用耐火物の耐用性はプロセスの成否はもちろん、鋼板のコストや生産性、品質にも影響を与えるため、その材質、構造開発が極めて重要である。

又、スクラップ多量溶解技術も現在開発中であり、二次燃焼増大時の炉内温度上昇に対応可能な超高温用耐火物の開発も急務である。そのためには新しいシーズ技術を開発することが必要であり、ファイセラミックス等で培った超微粉処理技術や耐火物冷却技術を導入することも重要である。

又、耐火物の築炉整備作業についても課題は多い。3 K職場の敬遠からくる若手労働者の不足と熟練工の高齢化という状況下、精錬設備をも含めた一層の不定形化の推進、施工の自動化はもちろん、熟練工のノウハウを代行できるような補修機器のインテリジェント化も必要である。このように耐火物に対する課題は、今もなお数多く存在し、更なる研究開発が必要である。

## 7. 結 言

製鋼工程における耐火物技術は、欠くことのできない重要な要素技術である。耐火物技術が今迄に果たしてきた役割は大きい。今もなお重要課題は数多く存在している。従って、炉材技術者は、今後とも製鋼技術者を始めとする操業部門や、炉材メーカーとの結びつきを深め、需要家の要求に合った、より高品質な鋼を、より安く製造できるよう、耐火物技術の発展に力を注ぐことが必要である。

## 参 照 文 献

- 1) 島孝次：鉄と鋼. 76,1765(1990)
- 2) 篠原泰明：耐火材料. 138,1(1990)
- 3) 田中英雄 ほか：耐火物. 30(4),223(1978)
- 4) 松井泰次郎 ほか：耐火物. 43(4),175(1991)
- 5) 王寺睦満：鉄と鋼. 78,1625(1992)
- 6) 河野幸次 ほか：耐火物. 40(3),145(1988)
- 7) 麻生誠二 ほか：耐火物. 42(11),643(1990)
- 8) 麻生誠二 ほか：材料とプロセス. 2,1073(1989)
- 9) 兼松勤治 ほか：耐火物. 37(12),707(1985)
- 10) 木船勲 ほか：鉄と鋼. S. 171(1982)
- 11) 原田茂美 ほか：耐火物. 38(4),257(1986)
- 12) 花桐誠司 ほか：耐火物. 44(9),490(1992)
- 13) 井上裕文 ほか：耐火物. 40(9),550(1988)
- 14) 花桐誠司 ほか：耐火物. 43(6),284(1991)
- 15) 池崎英二 ほか：鉄と鋼. S. 172(1982)
- 16) 倉吉和美 ほか：材料とプロセス. 6,202(1993)
- 17) 林邦秀 ほか：耐火物. 39(2),68(1987)
- 18) 浅野敬輔 ほか：材料とプロセス. 2,125(1989)
- 19) 浅野敬輔 ほか：材料とプロセス. 2,126(1989)
- 20) 後藤潔 ほか：耐火物. 45(2),83(1993)
- 21) 後藤潔 ほか：耐火物. 42(11),705(1990)
- 22) 松尾三郎 ほか：耐火物. 40(10),621(1988)
- 23) 中川仁 ほか：材料とプロセス. 5,248(1992)
- 24) 山田泰宏 ほか：耐火物. 44(6),337(1992)
- 25) 荻林成章 ほか：材料とプロセス. 4,220(1991)
- 26) 松井泰次郎 ほか：耐火物. 42(1),47(1990)
- 27) 西谷輝行 ほか：耐火物. 33(7),365(1981)
- 28) 赤松雪雄 ほか：耐火物. 35(12),701(1983)
- 29) 伊藤泰則 ほか：材料とプロセス. 2,1099(1989)
- 30) 笠井清人 ほか：材料とプロセス. 5,253(1992)
- 31) 神山久朗 ほか：材料とプロセス. 1,1100(1988)
- 32) 松尾三郎 ほか：耐火物. 39(9),525(1987)
- 33) 前田一夫 ほか：耐火物. 36(11),654(1984)
- 34) 麻生誠二 ほか：材料とプロセス. 5,243(1992)
- 35) 麻生誠二 ほか：耐火物. 40(9),543(1988)