

# ナノ耐火物の技術思想と展望

## Technological Philosophy and Perspective of Nano-Tech. Refractories

田 村 信 一\*  
Shinichi TAMURA

落 合 常 巳  
Tsunemi OCHIAI

松 井 泰 次 郎  
Taijiro MATSUI

後 藤 潔  
Kiyoshi GOTO

### 抄 録

近年、耐火物産業ではコスト至上主義が主流を占め、技術の閉塞感すら感じられる。将来、一層の高純度鋼や厳格な成分制御鋼等に対し、精錬、鑄造における耐火物の極低炭素化への要請は必須であり、ナノ構造マトリックスに立脚したナノ耐火物の実現は、有力な対策として期待される。耐火物技術の更なる飛躍を狙うならば、開発に際して、既存の枠を超えた新技術の導入が不可欠と思われる。耐火物に、ナノテクノロジーを導入し、多様な形態を有するナノ粒子の分散による充填構造や粗粒子表面の改質による気孔構造の制御、及びバインダーの加熱処理過程における結合組織の制御を目指したナノ構造マトリックスを開発し、ナノ耐火物の実用化へ向けた方向を示す。

### Abstract

In recent years, in refractories industry, a cost supreme principle occupies the mainstream and even a technical feeling of a blockade is sensed. Much more high purity steel and strict component control steel will be required in the future, and the request to the ultra low carbon containing refractories in refining and casting of steel is indispensable. Realization of Nano-Tech. Refractories based on the Nano Structural Matrix is expected as a leading measure. If the further leap of refractories technology is aimed at, introduction of the new technology which exceeded the existing frame on the occasion of development is indispensable. In this report, with the following two control technologies, Nano Structural Matrix is developed and the direction towards utilization of Nano-Tech. Refractories is shown. Two control technologies are, a) Control of the packing structure by dispersion of the nano particles of various shapes, or the pore structure by modification on the surface of a coarse grains, and b) Control of the combined structure in the heat-treatment process of binding materials.

## 1. 緒 言

耐火物産業は成熟産業と称されて、かなり久しい。近年、海外からの安価耐火物の輸入に触発されたコスト至上主義のなか、技術の閉塞感すら感じられる。

最近、世界経済の回復とともに、鉄鋼市場は繁忙を極めているが、このなかでも我国への期待は、高度な技術を必要とする、自動車用に代表される高級鋼に向けられている。しかしながら、我国の鉄鋼が量から質への転換をはかるなか、常に表裏一体として発展してきた耐火物技術については必ずしも満足できる状況とは言えない。

確かに、対症療法的な開発は頻繁に行われ、日常の対鉄鋼ニーズに対処できているとしても、鉄鋼の将来のニーズに対して、耐えうる耐火物技術が必ずしも育っているとは

思えない。

海外の安価耐火物を活用することも、国際経済のなかで必然ではあるが、日本の鉄鋼業の独自性、優位性を強固にするためには、一層の高級鋼製造に合致する耐火物、将来の人的資質や労働環境を予測した耐火物の施工・整備技術、省資源・環境配慮型の耐火物等の開発が必須と考える。また、耐火物原料は大半が輸入であり、しかも輸入先が偏っている現状を踏まえた開発も必要である。

耐火物の長い歴史のなかで、既存技術の考え方や手法を基盤とする耐火物自体、ほぼ研究されつくされたかのような感もあり、更なる飛躍を期待するならば、既存の枠を超えた新技術の導入が不可欠と思われる。

その新技術の有力な分野はナノテクノロジーである。耐火物は数ミリメートル以下の粉体で構成されており、細か

\* (株)日鉄技術情報センター 参与 主席研究員 東京都千代田区大手町2-6-3 〒100-0004 TEL:(03)3275-9831

な粒子としては現在、主としてミクロン級までの微粒子が使われている。本報では、更に100nm級以下のナノ粒子の活用を展開した。ナノメートル段階では分子領域に近くなり、その物質の性質を表す最小単位でかつ特異な活性化も期待され、充填、気孔生成、結合等に興味深い現象が発現する。また、バインダーとして用いる有機系結合剤の反応過程を制御することにより特徴的な微構造を形成する開発も行っている。これら、ナノ粒子やプロセスで形成する微構造を含めて、ナノ構造マトリックスの構築に注目して開発を進めた。

## 2. ナノ耐火物の開発経過

### 2.1 ナノ耐火物への道筋

一部の溶融鋳造型耐火物を除けば、殆どの耐火物は粉体の集合体であり、数ミリメートルの粗粒からミクロン級の微粒に及び極めて幅広い粒度分布を有する成型体からなる。そのような耐火物は、ほぼ均一なサイズの粉体を用いた成型体を30もしくは50体積%を上まわるといった大きな焼成収縮により緻密化するファインセラミックス(大きな体積変化ゆえに大量の大型製品製造が難しい)とは異なり、幅広い粒度分布を有効に利用して、最密充填もしくは気孔形態制御を期待する成型体作製により高温焼成・履歴を受けても大きな焼成収縮を起こさない。また、成分制御以上に組織構造がその特性に大きな影響を与えており<sup>1,2)</sup>、多様な組織構造によって耐熱衝撃性や耐食性を発揮する耐火物は、ファインセラミックスに対して古い材料ではなく、過酷な環境に対応する機能材料と言える。

耐火物は、固体と気体の複合材料であり、気孔の大きさ、量、形状、分布および固体である粉体の充填構造、接触ポイントにおける結合形態によって特性が決まる。幅広い粒度分布のなかで、粗粒や中粒等を繋いでいる微粒の集合体、例えば44  $\mu\text{m}$  (325メッシュ篩下)以下の微粒からなる、通称マトリックスと呼ばれる部分が耐火物の主要特性を支配する。このマトリックスにおける気孔と空隙構造が耐熱衝撃性や溶融物による浸透、侵食に大きく影響するにもかかわらず、マトリックスに対する新技術の適用開発が遅れていると思われる。

通常、既存の耐火物の分野では、意識的に配合制御がなされているのは、ミクロンメートル級の微粒子である。本報では、通常マトリックス内に新しくナノ領域を設定することで、既存の技術と異なる独自の技術領域「ナノ構造マトリックス」を開発することとし、ナノテクノロジーからの技術移転を積極的に推進した<sup>3)</sup>。

ナノ構造マトリックス自体、耐火物分野では未踏の領域であり、現段階のナノ粒子としては、数100～10数ナノメートル程度までの粒子を対象とした。通常マトリックスの微粒よりも細かなナノ粒子を系統的に追加することにより、粉体充填において気孔の細分化、および気孔量の制御

が可能となること、特徴を持たせたナノ粒子を用いて粒子との接点の結合強度等を制御することによって弾性特性を変化させることを試行した。その結果、気孔構造、結合特性の制御により、従来は相反するとされていた耐熱衝撃性(耐スポール性)と溶融物に対する耐食性を同時に向上させる方向へ誘導する可能性が見えてきた。

## 2.2 ナノ耐火物の開発

### 2.2.1 ナノ粒子の選択

工業的にナノ粒子の活用に成功している代表例は、自動車のタイヤ産業である。タイヤのゴム材料にナノ粒子であるカーボンブラックをフィラーとして混練しており、当初、単球タイプで約100nm粒径のカーボンブラックを使用していたが、その後、50nm、さらに10数nmのアグリゲートタイプの使用に発展し、タイヤの耐摩耗性の向上により自動車の走行距離が1桁伸びた実績がある<sup>4)</sup>。

カーボンブラックを複合化したタイヤを、ナノ粒子コンポジットと理解すれば、複合成形体として同様な技術的側面をもつ耐火物にナノ粒子活用の鍵があると考えた。タイヤの組織中に分散しているナノ粒子を観察した結果(図1)、分散させる困難は多々あるが、単球タイプ及びアグリゲートタイプのカーボンブラックの機能を活かした耐火物のナノ構造マトリックスの構築の可能性を確信した。ただし、耐火物の場合、自動車のタイヤと異なり、高温雰囲気(高温雰囲気)に曝されることから、耐熱性、耐酸化性を付加できれば一層の機能向上が図れる。高機能化の観点から探索した結果、カーボンブラックの原型を変えずに、金属を添加して化合物を合成する誘導場燃焼合成プロセス(龍谷大学、大柳満之教授)に出会うことができた(図2、図3)<sup>5-8)</sup>。

誘導場燃焼合成プロセスで複合化されたナノ粒子(複合グラファイトブラック:HGBと称す)は、合成後も原型を留めており、また、 $\text{B}_4\text{C}$ や $\text{SiC}$ 等の多様な濃度のHGBの製造が可能である<sup>9,10)</sup>。例えば、極く少量の $\text{B}_4\text{C}$ 量を含むHGBは、市販の $\text{B}_4\text{C}$ 粉体+カーボンブラック混合物に比べ、飛躍的に大きな耐酸化性を示した(図4)。合成時の添加金属も多様であり、合成により、 $\text{SiC}$ や $\text{TiC}$ 等種々の化合物生成が可能であり、2000以上の高融点化合物を

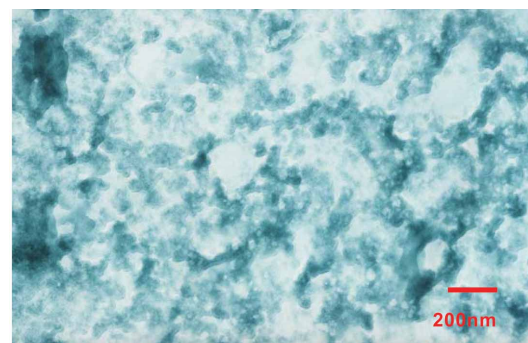


図1 タイヤに分散したナノ粒子  
Nano particles in tire

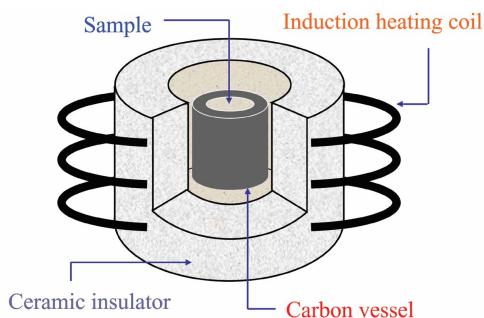


図2 誘導場燃焼合成法

Induction field activated self-propagating high-temperature synthesis

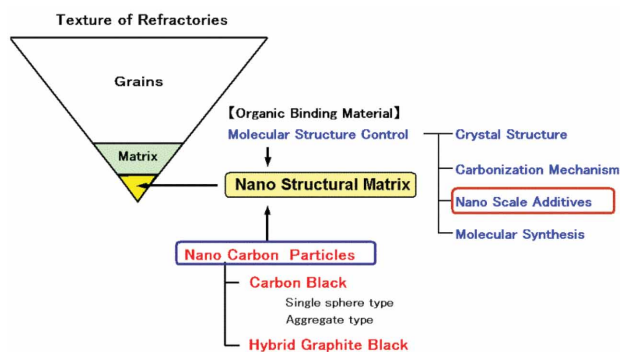


図5 ナノ構造マトリックスの概説  
Outline of nano structural matrix

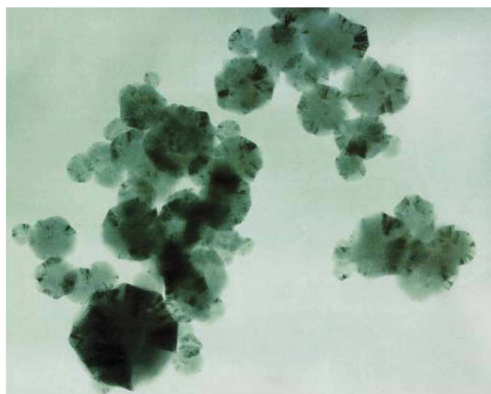
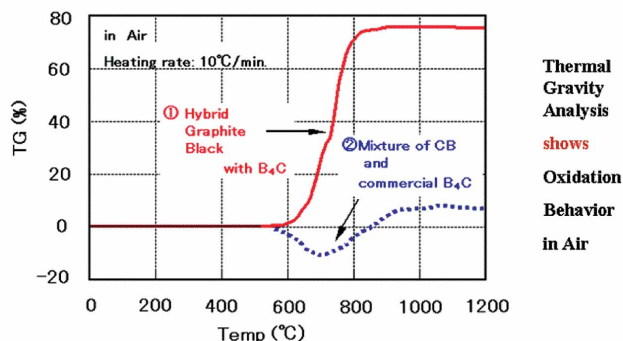


図3 B<sub>4</sub>Cを生成したHGBのTEM像  
TEM image of HGB with B<sub>4</sub>C



Hybrid Graphite Black with B<sub>4</sub>C shows remarkable oxidation resistance

Homogeneously dispersed B<sub>4</sub>C in Nano Meter order

図4 B<sub>4</sub>Cを生成したHGBと市販B<sub>4</sub>Cとカーボンブラック(CB)の混合物のTGA

TGA of hybrid graphite black with B<sub>4</sub>C and mixture of CB and commercial B<sub>4</sub>C

含むナノ粒子であるHGBは、耐食性や機械的強度増大にも貢献する。

### 2.2.2 ナノ構造マトリックスについて

ナノ構造マトリックスの構成を図5に示す。ナノ構造マトリックス<sup>11)</sup>は、通常マトリックスに追加され、その組織を更に高機能化するもので、約2重量%と少量であるが、

粒子境界に存在し、粒子集合体の性能に大きな効果を与える。添加量は、全体粒度分布等により、適正範囲には変動があり、2重量%以上のこともある。ナノ構造マトリックスは添加するナノ粒子と有機バインダーの加熱に伴う反応・炭化過程から形成される固化部分とから成る。

添加するナノ粒子としては、単球タイプ及びアグリゲートタイプのカーボンブラックがある。また、カーボンブラックを原料として誘導場燃焼合成した前述のHGBがある。HGBの応用品として、金属成分が極めて僅かで黒鉛構造に近いグラファイトブラックもある。有機バインダーの固化部分は、加熱に伴う反応によって分子構造を変化させながら炭化が進行する。

有機バインダーには、カーボンナノ粒子を添加して分散させたサスペンションタイプのバインダーも作製した。また、カーボンブラックを添加したハイブリッドバインダー(HB)及び、HGBを分散させたハイパフォーマンス・ハイブリッド・バインダー(HHB)も開発し、目的によって使い分けている。耐酸化性のHGBを分散させたHHBは、高温における耐酸化性強化に有効である。有機バインダーの反応過程で、多様な微構造形成の可能性が見出され、ナノ構造マトリックスの重要な一翼を担っている。

ナノ構造マトリックスの模式図を図6に示す。幅広い粒度分布を有する粉体集合体を拡大していくと、粒子間の隙

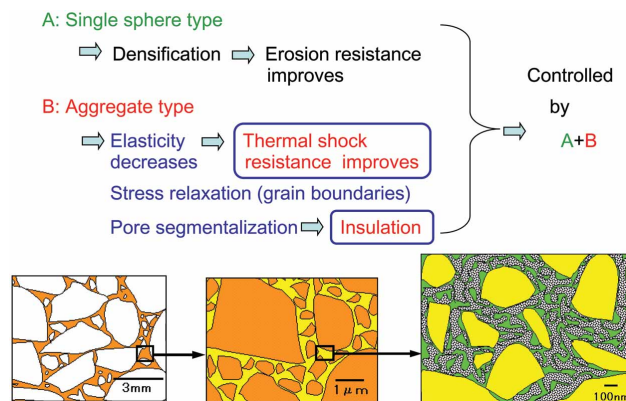


図6 ナノ構造マトリックスの効果  
Effect of nano structural matrix



間に細かな粒子が充填する構造が想定される。カーボンブラックの添加例を模式化しているが、一般に単球タイプは充填構造の緻密化に寄与する機会が多い。また、アグリゲートタイプでは、弾性率の低下、気孔の細分化、気孔数の増加等による耐熱衝撃性の向上、断熱性の増加が起こり、異方性形状の効果がみられる。

カーボンブラックの種類について図7に示す。Aは単球タイプ、Cはアグリゲートタイプの発達したもので、DはAとCの間品的なものである。表1にカーボンブラックの特性を示す。

### 2.2.3 ナノ耐火物の試作，検証

ナノ構造マトリックスを備えたナノ耐火物の試作をMgO-C系組成を対象として進めた。炭素については、枯渇・高価格化の動向にある高純度鱗状黒鉛の使用量削減、省エネルギー及び鉄皮保護に有効な断熱性の付与、低炭素鋼の取り扱いに有利な方向である、低炭素量を目指し、炭素量5%以下、好ましくは3%以下を目標においた。

(1) 総炭素量3%を目指したMgO-C系ナノ耐火物の試作

MgO-C耐火物は、高温・高耐用性耐火物として転炉製錬に多用されている。高熱伝導性の黒鉛を含み、耐熱衝撃性に優れ、熔融スラグとの濡れ性が悪いので耐食性の向上に寄与する。また、MgOは溶鋼や塩基性スラグに対する高耐食性と酸化物ゆえに断熱性を有する。黒鉛は長所も

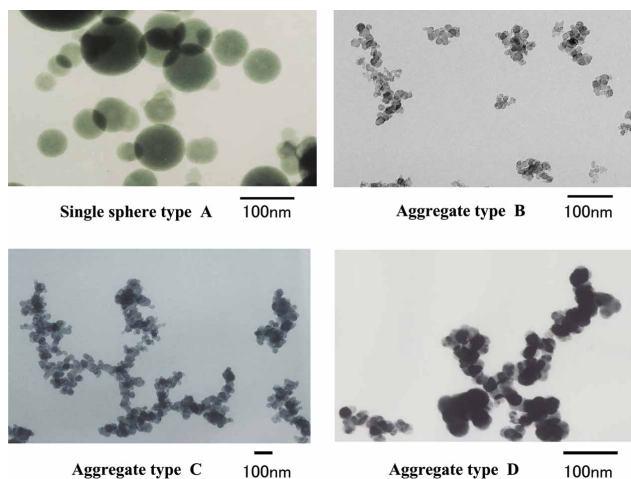


図7 カーボンブラックのTEM像  
TEM image of carbon blacks

多々ある反面、酸素の存在下、高温では酸化が進行してCO<sub>2</sub>化してしまうこと、高熱伝導性であるため、断熱性に劣りエネルギー放散傾向になること、炉体鉄皮温度が上昇しすぎると変形、強度低下を起こすこと等の原因となる。

また、耐火物表面のスラグコーティングが充分ならば耐酸化性は向上するが、転炉では大量の酸素吹錬を行うので、炭素含有量の多い耐火物を使用することには問題もある。近年、耐熱衝撃性を一層向上させるため、黒鉛含有量を25%程度まで増大させる傾向もあるが、黒鉛過剰の問題も見られる。更に、高純度鱗状黒鉛の生産地が世界的にも限られていること、高純度化過程の工業的処理工程における環境問題発生などにより、価格の高騰もある。将来の省エネルギー問題、資源問題、環境問題を考えた場合、黒鉛添加量の低減、低カーボン耐火物の開発は必須の方向と考える。

ここでは、有機バインダーの炭化量も含むトータルカーボンを約3%にする極低カーボンMgO-Cナノ耐火物を目指した。まず、ナノ粒子であるカーボンブラック種の効果をみるため、表2に示すように、単球タイプAとアグリゲートタイプCの混合比を変え、適量のレジジンバインダーを加えて成形体を作製し、800, 1000, 1100, 1400 × 5時間で熱処理した後、物性を測定した。

図8に結果を示す。単球タイプAのみの添加では、強度、弾性率ともに大きな傾向を示す。アグリゲートタイプCが0.5%以上添加された場合、強度は若干減少するが、弾性率が半分程度と大きく減少することから、耐熱衝撃性(耐スポール性)の向上が期待できる。また、800 と1000 加熱との間で大きな差があり、構造的には1000度以上の加熱で安定化しており、加熱処理後の使用が望ましい。

これらの結果を踏まえ、次の試作を行った(表3)。緻密化に効果のある単球タイプ・カーボンブラックと耐熱衝撃性に効果のあるアグリゲートタイプ・カーボンブラック

表2 試験れんがの条件  
Experimental condition of experimental brick (%)

Specimen	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5
MgO	95	95	95	95	95
Single sphere type A	2.0	1.5	1.0	0.5	0.0
Aggregate type C	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0

表1 カーボンブラックの特性  
Characteristics of carbon black

	Single sphere type	Aggregate (small diameter type)	Aggregate (comparatively uniform diameter)	Aggregate (coexistence type of large diameter and small diameter)
Carbon black species	A	B	C	D
Specific surface area (iodine adsorption: mg/g)	19	200	60	20
DBP absorption (ml/100g)	30	130	130	140
Component particle diameter (nm)	90nm class	10nm class	40nm class	-
Feature	Surface area: small Oil adsorption: small	Surface area: large Oil adsorption: large	Surface area: medium Oil adsorption: large	Surface area: small Oil adsorption: large

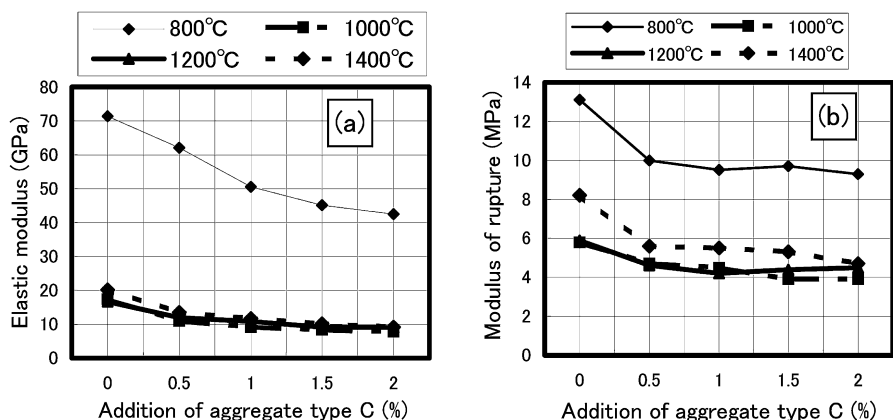
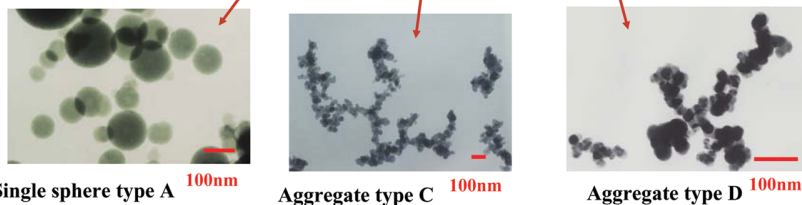


図8 アグリゲートCタイプの添加効果  
Additional effect of aggregate C type

表3 アグリゲートタイプの添加効果  
Effect of addition of aggregate types (%)

Specimen (MgO-C(3%))	X	Y	Z(conventional)
MgO	96	96	78
Single sphere type A	1.0	0	0
Aggregate type C	0.5		0
Aggregate type D	0	1.5	0
Flake graphite	0	0	18
Resin binder	2.5	3.2	2.8
Spalling test (*1) cycle	12	15	15

(\*1) cycles until peeling occurs by repetition of dipping specimen in molten iron at 1400°C



を添加してれんがを作製した(試料X)。試料Yに用いたカーボンブラックDはAとCのハイブリッドタイプである。また、通常品の試料Zも比較試料とした。X, Yはトータルカーボン量が3%(鱗状黒鉛は0, カーボンブラック添加1.5%)であるのに対して、通常品Zでは20%(鱗状黒鉛18%)と6倍以上のカーボン含有する。

スポールテストの結果、カーボン含有量で約1/6でありながら、試作品X, Yは、通常品Zとほぼ同等の耐スポール性を示しており、カーボンブラックの適切な使用によって、優れた耐スポール性を付与することができる。

また、カーボン量、とりわけ黒鉛量がゼロであり、熱伝導率は図9に示すように、通常品に比べ、約1/7と小さく、優れた断熱性を発揮する<sup>12)</sup>。

次に、耐食性に関して取鍋のスラグラインで実機テストを行った例を図10に示す。3%カーボンの試作品の侵食速度は、通常品に比べ小さい傾向を現わしている。

図5におけるナノカーボン粒子の内容は、カーボンブ

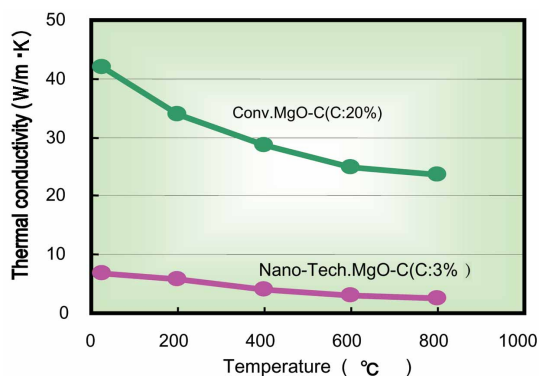


図9 MgO-C系れんがの熱伝導率  
Thermal conductivity of MgO-C bricks

ラックと複合グラファイト・ブラック(HGB)がある。HGBの効果は、均一分散により、極く微量の添加でも結合強度の制御が可能になること、また、 $B_4C$ やSiC等生成した炭化物は反応性に優れることから強力な耐酸化性を示す<sup>13)</sup>。表4の試料Bでは、粉体状態での1.5%のHGB添加とHHB

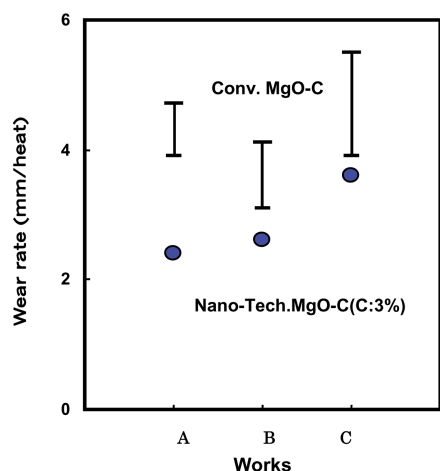


図10 実機へ応用したMgO-Cナノ耐火物の成績  
Performance of nano-tech. MgO-C brick applied to practical use

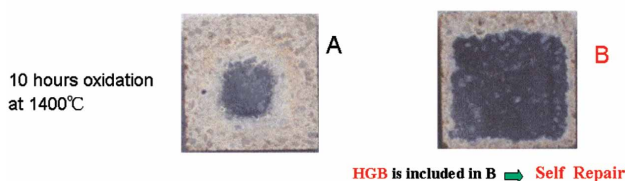
表4 耐酸化性に与えるHGBの効果  
Effect of HGB on oxidation resistance

“Oxidation Resistance”

Specimen (MgO-C(3%))	A	B
MgO	96	96
Aggregate type	1.5	1.5
Resin binder (HB)	3.2	
Resin binder (HHB)		3.2

Small quantity

Hybrid  
Graphite  
Black



に少量含まれるHGBとが高温酸化雰囲気において、優れた耐酸化性を示す。一度表面に薄い酸化層ができると、適度な焼結による気孔の閉気孔化が進むと推定され、再加熱、酸化によっても、それ以上の酸化が進行しないことから、自己修復機能を具備すると考えている。

ナノ構造マトリックスの組織観察をFE-SEMを用いて行った。図11は表3の試料Xの組織である。(b)は(a)の拡大であり、数10nmの粒子の分散が見られる。

図12、図13はナノ構造マトリックスの中で、有機バインダーが加熱により炭化した部分の一部である<sup>14)</sup>。このような紐状やファイバー状(もしくはウィスカー状)のものは、1000以上の加熱により発生が顕著になる。図8において、800と1000加熱では大差があり、1000以上の加熱で弾性率の低下が見られた。

このような紐状やファイバー状のもの形成も1000以上で顕著であることから、ナノ構造マトリックスにおけるこのような組織形成がナノ耐火物の優れた耐熱衝撃性の一因とも推定している。アグリゲート・カーボンブラックもクラスター状の異方性があり、これらのファイバー状生

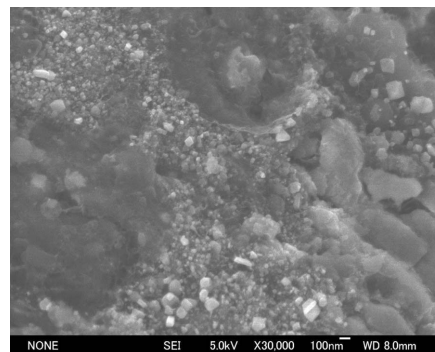


図11(a) 表3 試料Xのナノ構造マトリックスのFE-SEM像  
FE-SEM image of Nano structural matrix of specimen X in Table3

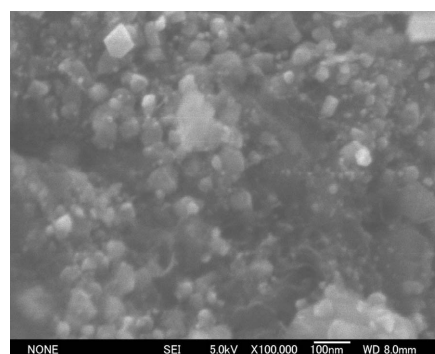


図11(b) 図11(a)の拡大  
Enlargement of Fig. 11(a)

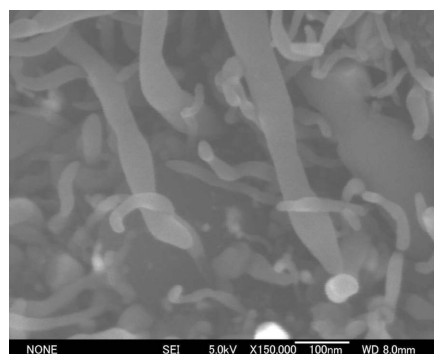


図12 炭化部分に見られる紐状構造  
Lace like structure in carbonized matrix

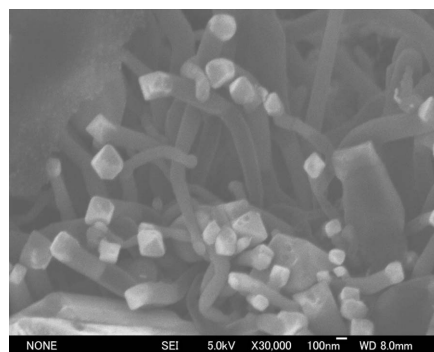


図13 炭化部分に見られるファイバー状構造  
Fiber like structure in carbonized matrix

成物も異方性があり、これらの異方性物質の絡み合い的な組織形成は耐熱衝撃性に有効と考えている。ナノ粒子の分散と炭化など反応生成物が形成するナノ構造マトリックス



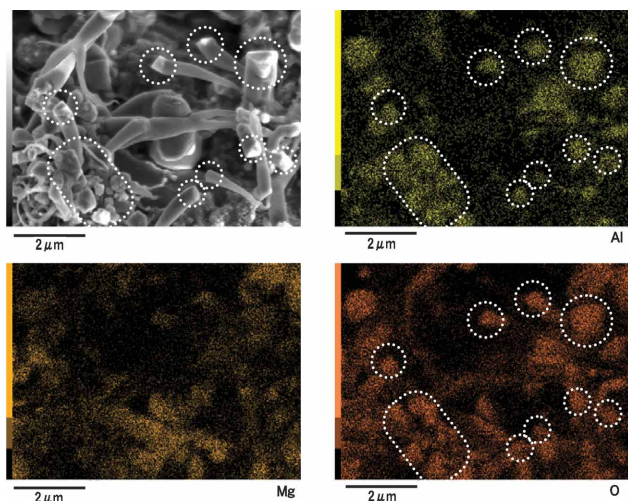


図14 ファイバー状生成物の成分分析  
Composition analysis of fiber like structure

制御が次世代耐火物のキーテクノロジーと確信している。

図13に現れたと同様のファイバー状生成物の成分分析を図14に示す。ファイバー状の頭部は輝度に差があり、EDAX分析すると、Al, O, Mg等が検知される。分析精度の課題もあり、断言することは難しい点もあるが、Al-O系, Al-Mg-O系生成物と推定している。れんが製造過程において、金属Alを少量添加しているため、Alの溶解、気化、凝固等が起こり、一部触媒的な機能も働き、有機バインダー炭化過程でファイバー状生成物の形成を助長していることも推定している。ナノ構造マトリックスの組織中への、これらファイバー状生成物の形成制御を研究中である。

(2) MgO-C系ナノ耐火物のバリエーション

前項でトータルカーボン3%の低カーボンMgO-Cナノ耐火物の開発経緯を示した。後半で、熱処理プロセスの重

要性を述べたが、ナノ耐火物の適用分野や適用目的によっていくつかのバージョンを設定している。

表5に模式図を示す。Version 1からがナノ耐火物の領域になり、アグリゲート・カーボンブラックの活用により低カーボン耐熱衝撃性を向上させる。Version 2では、HGBの適用により、焼結強度の制御、高温における耐酸化性の向上を狙う。Version 1<sup>15)</sup>, Version 2ともベーキング処理後に使用する不焼成タイプと還元雰囲気下での焼成タイプがある。前述のように有機バインダーの熱処理プロセスの研究にも重点を置き、ナノ構造マトリックスの組織制御を研究している。焼成タイプは、安定した物性を示し<sup>16)</sup>、耐熱衝撃性にも優れる。Version 3は別称“ホワイト・マグ・カーボン”と称する焼成タイプの表面が白色のMgO-Cナノ耐火物であり、次項で内容を述べる。

(3) ホワイト・マグネシア・カーボン(WMC) ナノ耐火物の開発

WMCは、特に雰囲気、加熱速度を制御した熱処理プロセスを経ることにより、図15に示すような表面に薄い白色系のリム層を形成したMgO-C系ナノ耐火物である<sup>17-19)</sup>。

化学組成としては、加熱処理後のトータルカーボンが約1.5%であり、微量のカーボンを含むMgO耐火物と言える。1400の溶銑への浸漬回数による耐熱衝撃性評価では、通常のトータルカーボンが約20%(黒鉛18%添加)のMgO-C耐火物の15回以上に比べ8回であったが、取鍋スラグラインでの実機テストにおける耐食性では侵食速度は1/2程度と優れた結果を示した(図16)。

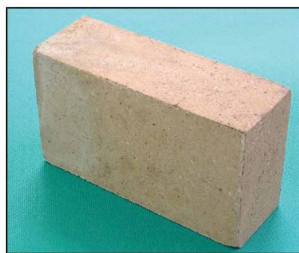
また、高純度MgOモルタルを薄く施工したWMCの使用後の目地は、WMCのMgO表面リム層と焼結して高純度MgOを形成し、強固な耐食性を示している。

表5 MgO-Cナノ耐火物の展開  
Evolution of MgO-C nano tech. refractories

		Version 0	Version 1	Version 2	Version 3 "White MgO-C"
Process			Not Burned Burned in Reduction Atmosphere		Burned
Characteristics			Thermal Shock Resistance	Oxidation Resistance	Self Repair Strengthen (Thermal Shock & Oxidation) Resistance
Nano Particles	Carbon Black	Single sphere	-----		
		Aggregate	-----		
		Hybrid Binder (HB)	-----		
	Hybrid Graphite Black	Single sphere	-----		
		Aggregate	-----		
		High performance HB(HHB)	-----		
Total Carbon (%) Example		18 ← Conventional Improvement →	3 ← Low Carbon (Insulation, High quality steel) →	3	1.5 →

composition	amount(%)
MgO	96
HGB	
Aggregate type	0.4
Binder HHB	2.5
Others	1.1

HGB:Hybrid Graphite Black  
 HHB:High performance  
 Hibrid Binder



Appearance



Cross Section

図15 ホワイトMgO-Cナノ耐火物  
 White MgO-C nano tech. refractories (WMC)

	WMC	Joint of WMC	Conventional
Total Carbon(%)	1.5		20
	Horizontal cross section	Vertical cross section	Horizontal cross section
Wearing rate (mm/heat)	2.3		4.1

図16 取鍋のスラグラインにおける試験結果  
 Test result at the slag line of the ladle

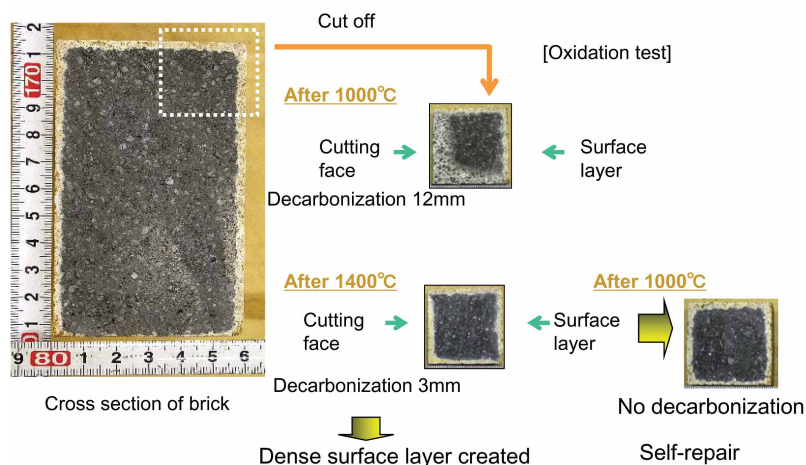


図17 ホワイトMgO-Cナノ耐火物の耐酸化性  
 Oxidation resistance of white MgO-C nano tech. refractories

WMCの重要な特徴は、高温における耐酸化特性である。図17に高温における酸化挙動例を示す。WMCの角の一部を切り出して大気雰囲気中、高温で酸化試験を行った。1000 で酸化試験を行うと、リム層で無い部分の酸化層厚さは12mmとなり厚い。他方、1400 で酸化試験を行うと、リム層で無い部分の酸化層厚さは3mm程度と極めて薄くなり、その試料を再度1000 で酸化試験を行っても、今度は酸化層は3mmのままで進行しない。WMCの内部面が稼働面に出た場合、1000 前後で酸化されると酸化層は進行する可能性があるが、むしろ1400 以上の高温に曝されると表面に薄く緻密なMgOリム層を形成し

て、以後多様な温度変化に対しても強い耐酸化性を示す。少量含有するHGBの耐酸化性、MgOの焼結性制御により気体透過性の小さいリム層を形成し、自己修復機能とも称すべき優れた耐酸化特性を發揮すると考察している。  
 (4) 対象を拡大した展開

本報では、ナノ耐火物の開発に関して、MgO-C系耐火物を例に述べた<sup>20,21)</sup>。ナノ耐火物のキーテクノロジーはナノ構造マトリックスであり、図18に示すように、MgO-C系材料を第一ステップとして、多方面の展開を図っている<sup>22)</sup>。

当面は、精錬用耐火物であるMgO-C系耐火物から始め



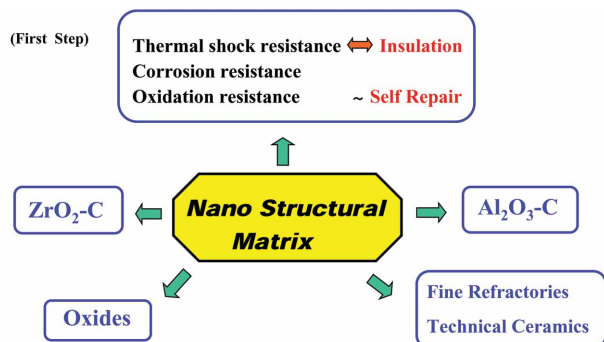


図18 ナノ構造マトリックスのセラミック材料への応用  
Application of nano structural matrix to ceramic materials

て、次いで連続鑄造用耐火物である、 $Al_2O_3$ -C系や $ZrO_2$ -C系のナノ耐火物に展開を図る方向で進めている<sup>23,24)</sup>。更には、酸化物系などのナノ構造マトリックスの開発へと範囲を広げつつある。

### 3. 鉄鋼業におけるナノ耐火物の展望

鉄鋼製品においては、自動車用鋼板に代表される薄板製品については、安全性や環境・省エネルギー対策として軽量化を目指す高張力鋼化が一層進められている。厚板製品では、耐候性鋼による無塗装の橋梁や超巨大コンテナ船の耐腐食鋼板、タンカーでは耐孔食鋼板が要求されている。クリーンエネルギー源として注目されている天然ガスの搬送用パイプラインでは高強度と低温韌性や現地での溶接性及び耐サワー性(耐水素誘起割れ性、耐硫化物応力腐食割れ性)が要求され高強度高韌性鋼板の要求が高い。

また、形鋼棒線では、スチールコードで代表されるように伸線時の非金属介在物起因の破断絶滅の為、超高清浄度が要求される。このような鋼品質への要求ニーズが厳格化される中で鋼の溶製プロセスは大きく変化し、精錬、鑄造工程における耐火物に対しても厳密な溶鋼成分制御のために、極低カーボンもしくはカーボンレス等への期待もあり、鉄鋼の最先端特性を得られる耐火物技術の開発が不可欠である。

一方、京都議定書にもとづいた省エネルギー目標の達成は全エネルギー消費の10%を占める鉄鋼業としては、避けて通れない大きな課題といえる。日本において黒鉛を使

用した鉄鋼用耐火物は増加している。それは、耐熱衝撃性を向上させクラック発生を減ずる手段として高熱伝導性の黒鉛添加に頼ることも主因である。その結果、断熱性は低下して鉄皮温度の上昇、放散熱の増大が起こり、省エネルギー対策に逆行する現象も見られる。図9に示したように低カーボンの $MgO$ -Cナノ耐火物はカーボン微量添加の $MgO$ 耐火物とみることも可能であり、従来の $MgO$ -Cれんがに比べ、1/7程度の熱伝導率であり、断熱効果にも寄与する。

更に、耐火物原料の約37%は輸入品であり、最近の高騰する耐火原料事情に視点を向けると現在の主要原料である電融マグネシア、黒鉛原料は殆どが中国に依存しており、中国国内での環境汚染の防止や有資源の長期確保の立場から昨年の増値税の還付率の撤廃や輸入関税の施行はある意味やむを得ない政策かのように思える。このような情勢を鑑みた場合、局在した原料に依存せずに差別化技術を創出するためには、前述したナノオーダーで制御されたマトリックス構造を有するナノ耐火物の技術開発により、かつて多量使用されていた海水マグネシアの適用や粗粒域などの原料選択範囲を拡大することが必須と言える。

本節では、このような鋼品質ニーズ、環境対策、省エネルギー及び有資源の有効活用の観点からナノマトリックス構造を有するマグネシアれんがを脱ガス装置で適用した一例について以下報告する。

通常のフェノール樹脂とHGBを分散させた樹脂(HHB)をバインダーとして $MgO$ -Cナノ耐火物を試作した。試料の基本配合を表6に示す。

図19に試作れんがの粉末X線回折パターンを示す。黒鉛を配合していないにもかかわらず、 $MgO$ -Cナノ耐火物(No.1)では黒鉛の比較的強い回折ピークが見られた。こ

表6 試作れんがの基本配合  
Basic compositions of nano tech. refractory brick

Specimen	No.1
Carbon black ( see also Fig. 7 )	D
Resin binder	HHB
Additives	Al
Flake graphite	None

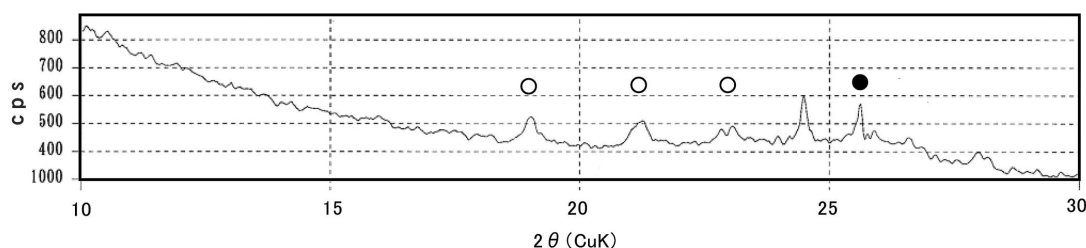


図19  $MgO$ -Cナノ耐火物(No.1)の1000 還元焼成後の粉末X線回折パターン  
:  $B_4C$ のピーク, : 黒鉛のピーク。横軸はCuターゲット使用時の $2\theta$  縦軸は強度。  
XRD patterns of a No.1 nano-tech. magnesia carbon brick after firing at 1000

Open circles show peaks of  $B_4C$ , and closed circles shows peaks of graphite. Horizontal axis shows  $2\theta$  using copper target, and vertical axis shows intensity respectively.

の黒鉛はフェノール樹脂バインダー起因の炭素に由来しているものと思われる。

図20は1 000 で6時間、コークス粒中に埋め込んで還元焼成した後の試作れんが破面のSEM像である。MgO-C ナノ耐火物 (No.1) には鱗片状の組織が観察される。MgO-C ナノ耐火物の小さな鱗片状組織は基質中の樹脂起因炭素の結晶化と関連しているものと思われる。

次いで、試料 No.1をもとに、更に微量のHGBを添加した試料No.2を作成し、RH脱ガス設備の下部層側壁で試用した。試料No.2の品質を表7に示す。機械的性質については、図21に示すようにMgO-C ナノ耐火物( No.2)は600 ~1 400 間での熱間弾性率の変化は小さく、特に1 000 ~1 200 でフラットになる。これはバインダー中のHGBと更に粉末で微量添加したHGBが通常1 200 付近で起こる熱間弾性率の急激な変化を抑制したためと思われる。黒鉛含有量はゼロであり、更に炭素含有量が少ないにもかかわらず、HGB添加がフェノール樹脂バインダー起源の炭素の結晶化を促すこと、また焼結強度を制御することにより耐熱衝撃性が向上したと推定している。

図22に試用後のNo.2 MgO-C ナノ耐火物の外観を示す。スポールは殆ど見られず、従来れんがに比較して高耐食性を示した。

上述したようにナノマトリックス構造を有するマグネシアれんがは実炉でも十分に適用可能であり今後更なる機能向上が望めることが検証された<sup>25, 26)</sup>。本技術の展開としては、高炉の炉底カーボンブロック、出鉄口用マッド材、樋材の不定形へ適用、混鉄車用アルミナ-炭化珪素-カーボ

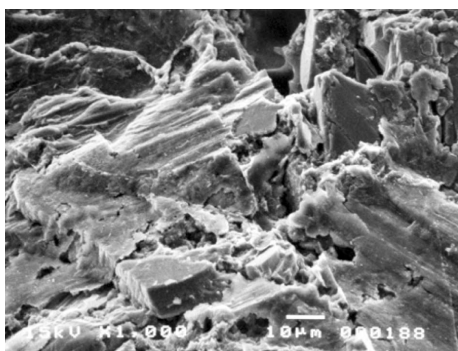


図20 MgO-C ナノ耐火物 (No.1) の破面のSEM像(1 000 還元焼成後)

SEM image of fracture surfaces of No.1 nano-tech. magnesia carbon bricks after firing at 1000

表7 RH脱ガス設備に適用したNo.2 MgO-C ナノ耐火物の品質(1 400 加熱後)

Properties of the No.2 nano-tech. magnesia carbon bricks after firing at 1 400

C (mass%)	3.5
Bulk density	3.13
Apparent porosity (%)	7.3
Modulus of rupture at 1 400 (MPa)	24.9

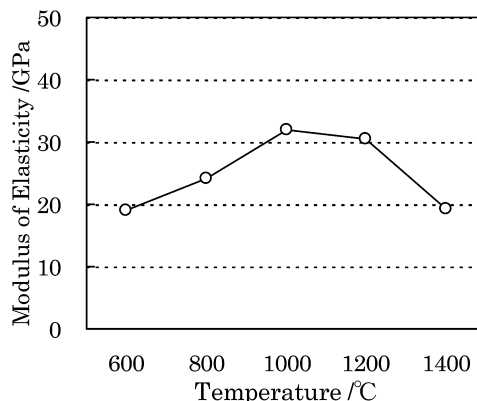


図21 MgO-C ナノ耐火物( No.2) の熱間弾性率圧縮静荷重下で測定 弾性率は応力5 ~ 7 MPaの区間でのひずみから計算  
Modulus of static elasticity of No.2 nano-tech. magnesia carbon bricks



図22 RH脱ガス設備下部槽で試用したNo.2 MgO-C ナノ耐火物の外観(破線の間)

No.2 nano-tech. magnesia carbon bricks in a RH degasser sidewall after use (between broken lines)

ン質、転炉用マグネシア-カーボン質、取鍋用アルミナ-マグネシア-カーボン質等の不焼成れんがや焼成れんがは勿論のこと、連続鋳造用のノズル(スライディングノズル、ロングノズル、浸漬ノズル)に適用されている焼成アルミナ-カーボン質へと幅広い応用が期待される。

#### 4. 結 言

耐火物技術開発のブレークスルーの有力な手段である、ナノテクノロジーの応用に関して述べた。本報におけるナノ耐火物の要は、 ナノカーボン粒子や誘導場燃焼合成法で作製する複合グラファイトブラック(HGB)等のナノ粒子群と 有機バインダーの加熱に伴う炭化過程制御による結合組織、からなるナノ構造マトリックスである。

アグリゲート系ナノカーボン粒子の活用による耐熱衝撃性の大幅な向上、また単球タイプナノカーボン粒子との併用による緻密性の制御、有機バインダー及び炭化物等を生成し活性なHGBとが形成する結合組織の制御により、耐熱衝撃性、耐食性、耐酸化性で高機能を発揮する極低カーボン(3%以下)量のMgO-C ナノ耐火物を開発し、鉄鋼プロセスへの応用を図りつつある。今後は、対象を拡大

し、鉄鋼プロセスのニーズは勿論のこと、資源、エネルギー、環境など持続する社会に向けた課題に応えたい。

ナノ構造マトリックスの形成は、耐火物のマクロ組織制御段階から微構造制御段階への架け橋と考え、気孔構造(気孔量、気孔径、気孔形状)のバリエーションの多様性と粒子間結合の制御により、耐熱衝撃性(低強度、粗な組織)と耐食性(高強度、緻密な組織)の相反すると言われていた方向(ベクトル)を、同時に備えるような方向へ少しでも近づけるべく努力したい。

## 謝 辞

HGB 開発でご指導、ご支援いただいた龍谷大学物質化学科大柳満之教授およびナノ構造マトリックスの評価で欠かせない組織解析において、高度なFE-SEM観察技術を駆使してご指導、ご支援いただいた(財)ひょうご科学技術協会漆原良昌博士に深謝申し上げます。また、ナノ耐火物研究会において、多々ご協力いただいた高長茂幸氏、金井孝陽氏、中村 洋氏及び開発実験でご支援いただいた九州耐火煉瓦(株)技術開発グループの皆様感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) Fujihara, S., Tamura, T., Ikeda, M., Nakai, M.: Nippon Steel Technical Report. (41), 1-6(1989)
- 2) Sugita, K., Ikeda, M., Tamura, S.: Am. Ceram. Soc. Bull. 63(7), 886-889(1984)
- 3) Ochiai, T.: Taikabutsu Overseas. 19(2), 31(1999)
- 4) Misono, S.: Journal of the Society of Rubber Industry, Japan. 70, 565(1997)
- 5) Ohyanagi, M., Hiwatashi, T., Koizumi, M., Munir, Z.A.: Proceedings of 1st Russian-Japanese Workshop on SHS. Karlovy Vary, Czech Republic, Oct.30-Nov.3, 1998, p.65-69
- 6) Ohyanagi, M.: Taikabutsu. 51(11), 584(1999)
- 7) Ohyanagi, M.: Bulletin of the Ceramic Society of Japan. 35(3), 199-201(2000)
- 8) D.Kata, D., Ohyanagi, M., Munir, Z.A.: Journal of Materials Research. (15), 2514-2525 (2000)
- 9) 金井孝陽, 落合常巳, 田村信一, 高長茂幸, 中村洋: 第31回炭素材料学会年会 2004, 12/3, 3B03
- 10) 新日化カーボン(株): 化学工業日報 2005-9-14
- 11) Tamura, S., Ochiai, T., Takanaga, S., Kanai, T., Nakamura, H.: Proceedings of UNITECR2003. 2003, p.517-520
- 12) Takanaga, S., Ochiai, T., Tamura, S., Kanai, T., Nakamura, H.: Proceedings of UNITECR2003. 2003, p.521-524
- 13) Takanaga, S., Fujiwara, Y., Hatta, M., Ochiai, T., Tamura, S.: Proceedings of UNITECR2005. 2005, SR-12
- 14) Tamura, S., Urushibara, Y., Matsuura, O., Hatta, M., Shin, T.: Proceedings of UNITECR2007. 2007, p.627
- 15) Inoue, M., Yamamoto, T., Hirota, K., Ochiai, T., Tamura, S.: Taikabutsu Overseas. 26(3), 238(2006)
- 16) Takanaga, S., Matsuura, O., Hatta, M., Ochiai, T., Tamura, S.: Proceedings of UNITECR2007. 2007, p.614
- 17) 藤原洋司, 難波克成, 高長茂幸: 耐火物 56(3), 120(2004)
- 18) 道家麻由子, 難波克成, 高長茂幸: 耐火物 56(3), 121(2004)
- 19) 八田 学, 難波克成, 高長茂幸: 耐火物 56(3), 122(2004)
- 20) 九州耐火煉瓦(株): 鉄鋼新聞, 2003-12-18
- 21) 落合常巳: セラミックス 39(10) 857-859(2004)
- 22) Ochiai, T.: Taikabutsu Overseas. 25(1), 4-11(2005)
- 23) Shiratani, Y., Yotabun, T., Mizuno, H., Ochiai, T., Tamura, S.: Proceedings of UNITECR2005. 2005, SR-53
- 24) Tanabe, H., Aramaki, K., Hattanda, H., Yotabun, T., Tsuda, T., Ochiai, T., Tamura, S.: UNITECR 2007. 2007, p.204-207
- 25) 後藤 潔, 松井泰次郎, 河野幸次, 近藤正章, 中村壽志, 山田泰宏: 耐火物 56(3), 123(2004)
- 26) Matsui, T., Goto, K., Yamada, Y., Taki, N.: Proceeding of UNITECR2005. 2005, p.176-179



田村信一 Shinichi TAMURA  
(株)日鉄技術情報センター 参与 主席研究員  
元新日本製鐵(株) 設備技術本部 ファインセラミックス応用開発室長  
1999年非営利研究組織「ナノ耐火物研究会」に参加, 研究主宰  
東京都千代田区大手町 2-6-3 〒100-0004  
TEL:(03)3275-9831



松井泰次郎 Taijiro MATSUI  
環境・プロセス研究開発センター 無機材料研究開発部長



落合常巳 Tsunemi OCHIAI  
元新日本製鐵(株) 設備技術本部 広畑炉材開発室長  
1999年非営利研究組織「ナノ耐火物研究会」を設立, 代表



後藤 潔 Kiyoshi GOTO  
環境・プロセス研究開発センター 無機材料研究開発部 主幹研究員 Ph.D