

製鋼耐火物技術の進展

Technical Development of Refractories on Steelmaking Process

伊藤 智*
Satoru ITOU

犬塚 孝之
Takayuki INUZUKA

抄 録

製鋼工程は、この25年間に、溶銑予備処理の導入などによる精錬機能の分割化、連続鋳造比率の増加など、大きなプロセス変化が進んだ。それとともに、生産性向上、品質、コスト削減なども求められた。これらのニーズに対して、耐火物技術も大きな進展を見た。製鋼工程における耐火物技術の進展について、新日本製鐵君津製鐵所と室蘭製鐵所での実施例を中心に述べた。

Abstract

For last 25 years, steelmaking process has developed fairly, for example, division of refining function to introduce pretreatment of hot metal, increase of continuous casting rate etc. And the improvement of productivity, quality, and cost has been asked. To satisfy these requirements, technique of refractories has developed. In this paper, authors introduce several examples of technical development of refractories on steelmaking process in Kimitsu Works and Muroran Works, Nippon Steel Corp.

1. 緒 言

製鋼工程は、この25年間に、溶銑予備処理の導入などによる精錬機能の分割化、連続鋳造比率の増加など、大きなプロセス変化が進んだ。それとともに、生産性向上、品質、コスト削減などの要求も年々厳しくなっている。これらのニーズに対し、溶銑、溶鋼と直接触れる耐火物技術も大きな変遷を遂げた。ここでは、君津製鐵所(以後君津と略す)、室蘭製鐵所(以後室蘭と略す)での実施例を中心に、代表的な耐火物技術の進展について述べる。

2. 各製鋼窯炉設備における耐火物技術の開発

2.1 TPC¹⁾

図1に大修理(以後大修と略す)時の混銑車(以後TPCと略す)ライニングの概要、図2に整備概要を示す。TPCは、大修時には、図1に示すように、パーマメント部およびウェア部にレンガを築造する。その後、図2に示すように100~160チャージ毎に中間補修を実施する。中間補修では、受銑口の補修、煉瓦の差替え、不定形材による増厚を行なう。中間補修(以後中修と略す)を10~25回繰り返したのち大修を行う。

図3に、君津で導入した2つのORP処理プロセスの概

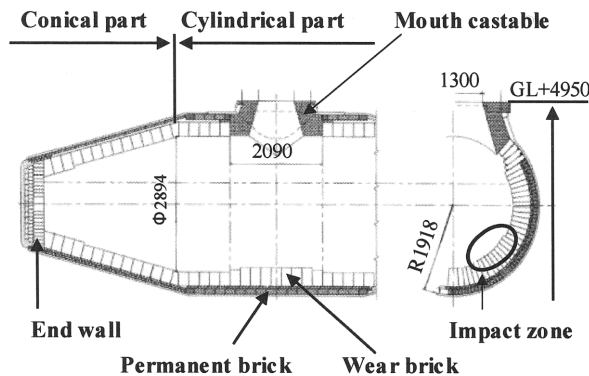


図1 君津製鐵所におけるTPCライニング
Lining of torpedo car

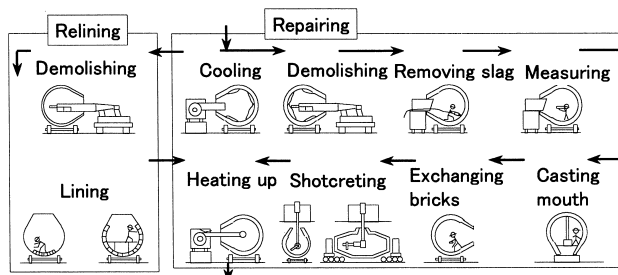


図2 ショットクリート法を適用した補修内容
Item of repairing and relining on using shotcreting

* 室蘭製鐵所 製鋼工場 炉材技術グループ グループリーダー 修士 北海道室蘭市仲町12 〒050-8550 TEL:(0143)47-2281

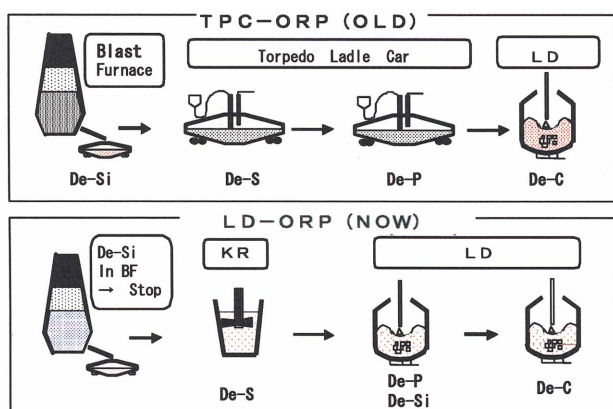


図3 溶銑予備処理方法
Pretreatment of hot metal

要を示す。TPC型ORPIは、1983年に本格稼動を始めた。本プロセスは、高炉溶銑樋樋先でのFeO添加による脱Si処理、TPCにてCaO等のフラックスを気酸吹きすることによる脱P・脱S処理、並びに、転炉での脱C処理よりなるプロセスである。その後、1999年より転炉型ORPプロセスの導入を推進してきた。本プロセスでは、TPCでは処理を行わず、溶銑鍋に出湯後、KR法により脱S処理を行い、転炉にて脱P処理ならびに脱C処理を行うものである。

TPC型ORPを導入する前には、高級シャモット質を使用していた。しかしながら、TPC型ORPでは、スラグ中にFeO、CaOの割合が増えることから、スラグとシャモット中のSiO₂、Al₂O₃が反応して、2FeO・SiO₂ (Fayalite 融点1210)、FeO・Al₂O₃ (Hercynite 融点1450)、CaO・Al₂O₃・2SiO₂ (Anorthite 融点1550)といった低融点物が生成することとなる。その結果、TPC型ORP導入後は、大修寿命は約1/2まで低下した。

そこで、耐食性向上を目的にAl₂O₃の比率を上げるとともに、耐スポール性、耐スラグ浸透性向上のためのカーボンと、カーボンの酸化防止を目的としたSiCを添加したAl₂O₃-SiC-C煉瓦が開発された。その後は、この材質をベースに、目地溶損、剥離損耗を防ぐことを目的に、島田ら²⁾が報告している金属Al、ガラス質を添加したガラス添加

Al₂O₃-SiC-C煉瓦や、さらには、片岡が報告している³⁻⁵⁾ Al₂O₃・MgO膨張に着目したMgO添加Al₂O₃-SiC-Cれんがが開発され、現在に至っている。表1にこれまで使用されたれんが材質の一覧を示す。

また、中修においては、損耗した分を補修しながら使用している。この補修方法も、当初は、Al₂O₃-SiO₂系の材料を用いた吹付け工法により行なっていた。その後、補修方法は、耐用向上を目的に、材料に振動を与えることで脱気を促進する振動コテコーティング方式に変更した。しかしながら、本作業は、大人数による重労働筋肉作業であり、整備時間が増え、施工性にも問題があったことから、2.4節にて後述するショットクリート方式の湿式吹付け工法の導入を図った。その際、省力化と、施工時に使用する急結剤(強アルカリ性)に対する作業者の安全を確保する観点から、図4に示すような自動吹付け装置の導入を図った^{6,7)}。材料としては、構造安定性、耐食性、耐磨耗性等を備えるべくウェアれんがと同じAl₂O₃-SiC-C質を使用している。本システムは1999年より本格稼動している。

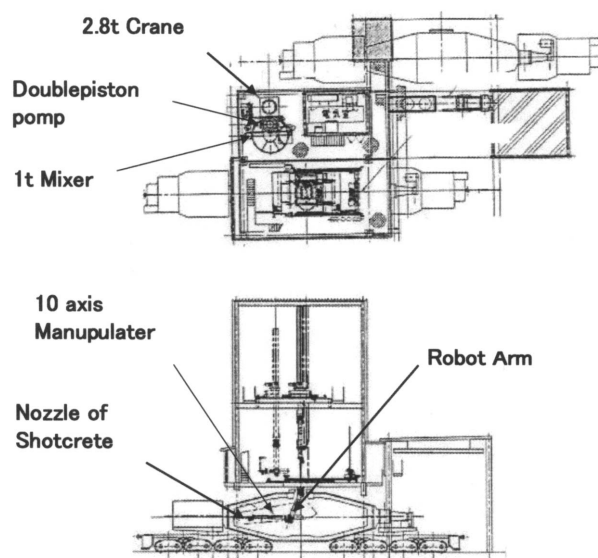


図4 自動吹き付け装置外観
Automatic shotcreting apparatus

表1 れんが材質一覧
Quality of bricks

	Chamoto	Al ₂ O ₃ -SiC-C	Al ₂ O ₃ -SiC-C added glass	Al ₂ O ₃ -SiC-C added MgO
Used period	-1983	1982-89	1986-94	1994-
Al ₂ O ₃ (%)	43	50	70	64
SiO ₂ (%)	51	17	3	3
SiC (%)		19	10	10
F.C (%)		12	15	14
MgO (%)				8
Glass				
Apparent porosity (%)	12.4	10.9	4.8	5.0
Bulk density	2.3	2.9	3.1	3.1
Crushing strength (MPa)	106	38	52	51

さらに、損耗状態の把握は重要であることから、1999年に、二次元温度測定装置を用いた残厚評価システムを導入した¹⁾。図5に本システムの概要を示す。図に示すように、TPCの通過経路上に自動二次元温度測定装置を設置して、測定位置通過毎にTPC炉体全体の温度測定を実施し、採取したデータとTPCの使用状況をもとに、損耗状況を評価するものである。

これらの改善により、寿命が大幅に伸びる兆候が見えた。それと時期を同じくして、転炉型ORPが導入され、TPCでのORP処理が減り、TPCは溶銑の搬送容器と化した。溶損を加速するFeOやCaOといったフラックス類の添加がなくなったため、スラグライン、湯落ち部とも、損耗速度

が大幅に減少した。この結果、TPC型ORP導入前と比較しても、大修・中修寿命は大幅に伸び、稼働率は1.2倍となった。その間1.4倍となった生産量にも十分対応できた。また、炉材原単価、作業原単価とも大幅な削減を実現した。図6に、大修寿命とプロセスおよび導入技術の関係をまとめる¹⁾。

2.2 転炉

2.2.1 傾斜部引張構造⁸⁾

君津、室蘭において、転炉炉寿命の律速部位が、湯溜り部や直胴部の溶損ではなく、傾斜部のれんが脱落である時期があった。ここでは、君津第二製鋼工場での改善状況を述べ

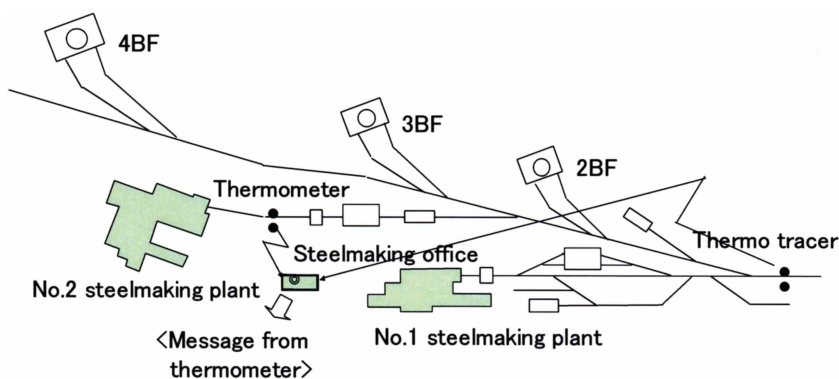
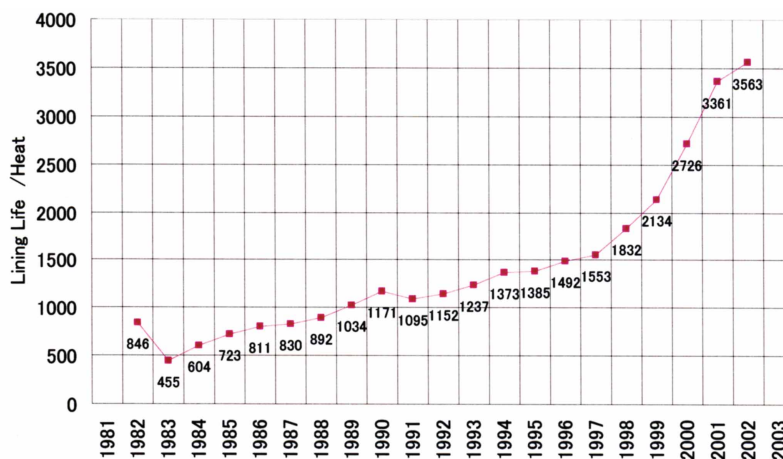


図5 二次元温度測定システム概要

Place of measuring system of shell temperature by 2 dimensional thermometer



ORP	no operation	TPC-ORP	1LD LD-ORP	2LD LD-ORP
Wear lining	Chamotte Brick	Al ₂ O ₃ -SiC-C Brick	Al ₂ O ₃ -SiC-C added glass	Al ₂ O ₃ -SiC-C added MgO
Wear lining Repair	Dry gunning repairing	Vibration iron repairing	Shotcrete repairing	
Measuring System			Measurement of shell temperature by 2D thermometer	

図6 操業、炉材、補修方法の変遷と大修寿命の推移

Change of operation, lining and repair and trend of lining life

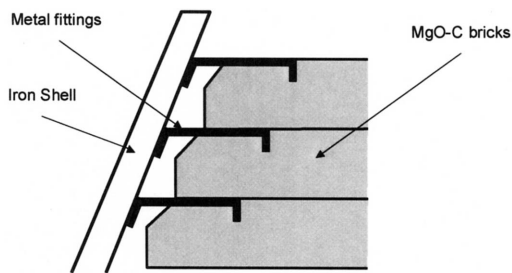


図7 転炉傾斜部のれんがが引張構造
Stretch structure of bricks in the cone of BOF

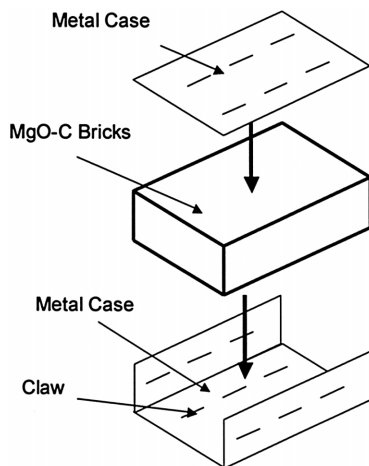


図8 メタルケース付きMgO-Cレンガ
MgO-C bricks with metal case

る。

最初に、脱落防止策として、れんがを金物で固定することを考えた。図7に、傾斜部でのれんがが引張構造を示す。図に示すように、切れ目を入れたれんがと、鉄皮に溶接した金具を、鍵形の金物で固定する構造となっている。また、れんがには、図8に示すように、メタルケースを巻きつけた。熱間でメタル同士が融着して脱落を防止することを狙ったものである。しかしながら、これらの対策だけでは、脱落防止を防ぐことはできなかったために、耐火物表面に滑り止めコーティング材を塗布するとともに、材質として耐熱スポーリング性の改善を目的に、微粉ピッチを少量添加した。さらに、鉄皮が熱負荷等により変形しているため、れんが背面に目地開きが生じないように、れんがの落ちを選択しながら築造することとした。現在これらの対策の組合せにより脱落を防止している。

2.2.2 樹脂系吹き付け材⁹⁾

転炉MgO-Cレンガの寿命延長策としては、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や、耐火物成分のスラグへの溶出を抑えるためにスラグ中のMgO濃度を制御するスラグコントロールなどが行なわれている。また、耐火物による補修方法としては、焼付け材や吹き付け材が用いられている。1980年代においては、吹き付け材は、MgO骨材に燐酸塩をバインダとした材料が

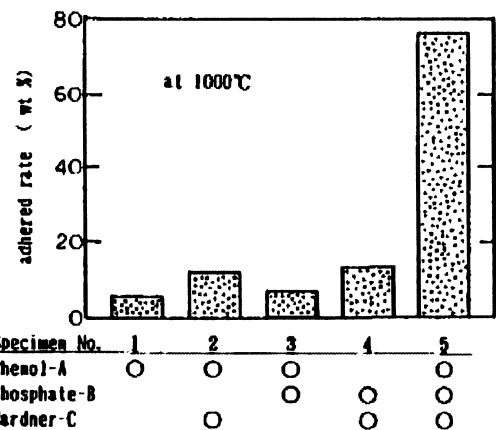


図9 バインダーの組合せと付着率の関係
Relation between combination of binders and adhered rate

主であった。

室蘭においては、更なる高耐用化を狙い、粒度構成を見直した(>1mm:35%, <0.125mm:35%)マグネシアクリンカーに、MgO-Cレンガ用と同種の粉体フェノール樹脂と、燐酸塩、硬化剤を併用した吹き付け材料を開発した。図9にバインダー種と垂直壁への吹き付け試験結果を示す。開発品のようなバインダーの組合せが付着率を大幅に向上させていることがわかる。この結果より、上記材料を実機に適用し、付着性、耐用ともに、従来以上の耐用を確認した。現在においても使用を継続しているとともに、他所、他社においても使用されている。

2.3 二次精錬

君津においては、RH用耐火物のクロムフリー化を目的に不定形化を進めている。

2.3.1 下部槽¹⁰⁾

新日本製鐵では、1996年に大分製鐵所に熱風マイクロ波乾燥装置を導入し、RH下部槽の不定形化を世界で初めて実現した¹¹⁾。その際の乾燥時間は110h必要であった。君津において、下部槽に適用するためには、長寿命化と乾燥時間の短縮の両立が必要であった。

そこで、長寿命化を達成する対策として、乾燥時の爆裂防止を目的に添加している有機繊維を取り除くこととした。サンプルでは、気孔率は約1%低減し、曲げ強度は約10%向上した。

つぎに、設備対策として、不定形耐火物以外のマイクロ波吸収体を露出させないための反射板の設置、不定形耐火物全面に均一にマイクロ波を照射させるようなスターラーへの改造、不定形耐火物の厚み方向での温度差を小さくするための熱風管の位置変更を実施した。

その設備を利用した乾燥パターンとして、爆裂の安全領域の温度までマイクロ波および熱風による投入エネルギー全てが不定形耐火物の温度上昇に使われるように急昇温させ、かつ、不定形耐火物を温度上昇させることなく

投入エネルギーが水の蒸発と外部への移動に使われるようなパターンとした。

図10に温度測定位置を、図11に温度測定結果を示す。上記の検討結果により、乾燥時間は83hまで短縮できることが確認できた。この結果、プロパー適用が図れるとともに、耐用も260チャージから350チャージに長寿命化が図れ、炉材コストを約30%低減することができた。

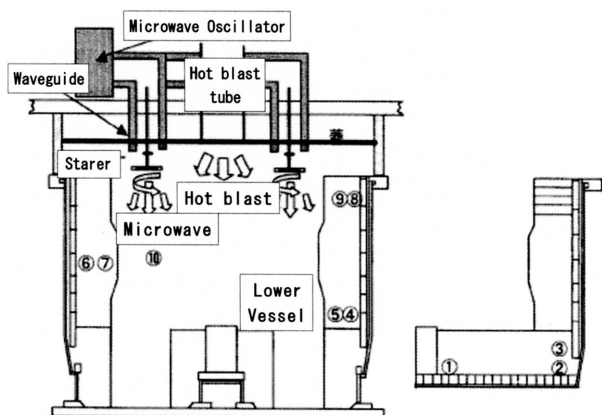


図10 RH下部槽の温度測定位置
Measuring point of temperature in the lower vessel

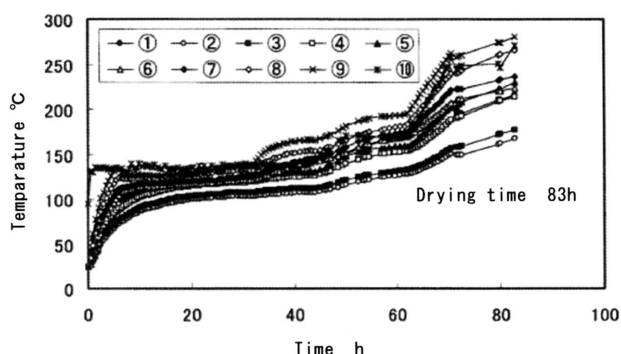


図11 新規乾燥パターンにおけるRH下部槽の温度推移
Temperature change in the lower vessel by new drying pattern

2.3.2 上部槽^{12,13)}

従来RH上部槽耐火物には、MgO-Cr₂O₃質れんがを使用していた。RH上部槽耐火物の主な損耗は、耐火物に付着した地金溶流による溶損(FeOによる溶損)と、下部槽交換に伴う脱着部の亀裂、欠落、加熱冷却による亀裂、剥離である。不定形耐火物を適用するためには、MgO-Cr₂O₃質れんがと同等以上の材料強度、耐FeO溶損性、耐熱スポーリング性が必要となる。

そこで、MgO-Cr₂O₃質れんがとAl₂O₃-Spinelキャストブルの耐FeO溶損性を、回転浸食試験により評価した。試験条件は、浸食材を普通鋼、温度と時間は1600℃、6時間とした。図12にその結果を示す。Al₂O₃-Spinelキャストブルの耐食性はMgO-Cr₂O₃質れんがより良好であった。また、耐熱スポーリング性は、並型形状を試料として1400℃と常温の間で加熱冷却する方法により評価し、MgO-Cr₂O₃質れんが同等と評価した。

その結果より、脱着部および下部はAl₂O₃-Spinel質キャストブルを流し込み施工とし、上部については、ほとんど損耗しないことから、簡易施工法のひとつであるショットクリート法によりAl₂O₃-MgO質不定形耐火物を施工した。表2に使用した耐火物品質を示す。

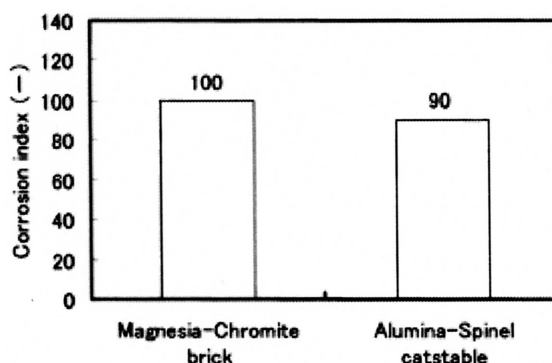


図12 酸化鉄に対する溶損試験結果
Results of corrosion test by iron oxide

表2 上部槽に適用した材質一覧
Monolithic refractories for upper vessel

Section	Conventional	Improvement	
	Wall	Lower wall	Upper wall
Material	Magnesia-chromite brick	Alumina-spinel castable	Alumina-Magnesia shot-creat
Properties			
Bulk density	3.05	3.14	2.9
Apperaent porosity (%)	16.5	16.5	21.0
Modulus of rupture (MPa)	RT	5.9	4.5
	After heating at 1500	3.9	22
Chemical composition (%)			
Al ₂ O ₃	-	91.8	89
MgO	72.5	6.8	7
Cr ₂ O ₃	12.2	-	-

RT: Room temperature

現在，異常損耗もなく順調に稼動している。

2.4 補修¹⁴⁾

耐火ライニングにおいては，流し込み工法を主流とした不定形化が進められてきた。しかしながら，流し込み工法は，型枠を必要とし，さらに，硬化養生や型枠脱着作業等の時間を要するなどの問題点がある。そこで，湿式吹き付け工法の適用を図った。

図13に湿式吹き付け工法の設備概要を示す。ミキサーで混練されたスラリー状のキャストブルをピストン式あるいはスクイズ式ポンプで圧送し，ノズル先端で硬化剤を添加しながら空気圧で吹き付け，耐火物施工体を成形する。図14に施工能力と気孔率の関係を示す。図のように，ショットクリート工法は，乾式吹き付け工法に近い施工能力を持ちながら，流し込み施工に近い気孔率があることがわかる。

この工法を用いるにあたり，汎用性，設備生産性(稼動率)の向上を考慮し，システム全体を車載型湿式吹き付け装置とした。表3に設備仕様を示す。

この装置にて，TPCと溶鋼鍋へ試験を実施した。TPCの中修時に，TPCに使用しているAl₂O₃-SiC-レンガと同材質のAl₂O₃-SiC-C系材料を吹き付けた。450チャージ程度使用後のTPCに施工し，120チャージ以上稼動後でも残存が認められ，母材レンガの溶損はほとんどないことが確認できた。その結果より，TPC補修用には，図4に示した専用の自動吹き付け装置を設置した¹⁾。

表3 車載型湿式吹き付け装置概要
Outline of shotcreting vehicle

Name	Mobile-shot
Vehicle	Truck (8ton)
Material pump	Piston pump
	100 kg/min
Mixer capacity	500 kg/batch
Air compressor	11 m ³ /min

表4 材料物性
Typical properties of material

	Conventional	Improve	Castable	
Chemical composition (%)	Al ₂ O ₃	88	86	89
	MgO	10	12	7.5
Modulus of rupture (MPa)	110 × 24h	11.2	10.3	7.0
	1 500 × 3h	29.7	27.1	31.1
Parmanent linear change (%)		+0.02	+0.83	+0.83
	1 500 × 3h			

溶鋼鍋においては，Al₂O₃-MgO系キャストブルの上に，Al₂O₃-MgO系材料を吹き付けることとした¹⁵⁾。その際，使用する材料については，長期焼成時の収縮から発生する剥離抑制を目的に，4 μm以下が少ない超微粉アルミナの使用とMgO増量を行なった。さらにMgO量を増量することで，流し込み材と同等の膨張特性を確保した。表4に使用した材料の物性を示す。この材料を小修理時に，添加水分7%にて1.5～3 t施工した。施工厚は30～40mm程度であった。作業性は発塵少なく良好で，付着性も良好であった。その結果，通常180チャージ大修であるところ，200チャージ超までの寿命延長が図れた。その後現在に至るまでこの補修方法を適用している。

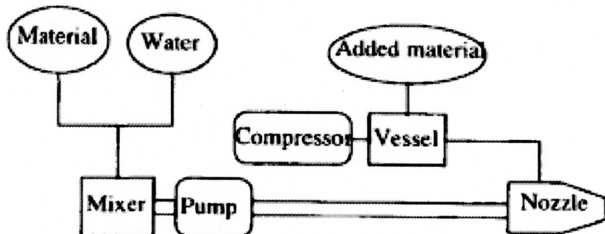


図13 ショットクリート工法概要
Outline of shotcreting system

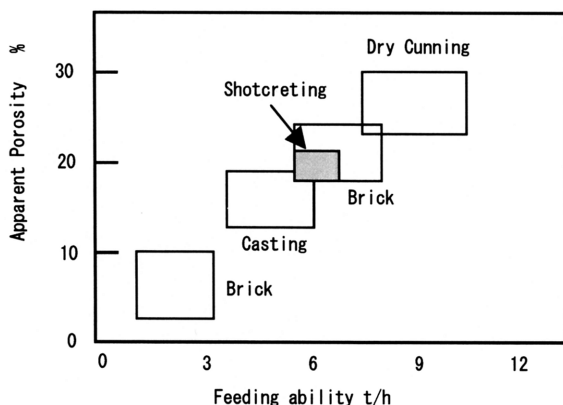


図14 施工方法比較
Comparison of construction method

2.5 連続鋳造¹⁶⁾

連続鋳造においては，溶鋼鍋の溶鋼を，タンディッシュを介して，モールドに注入して鋳片を製造している。タンディッシュを浸漬ノズルの寿命まで使用するために，浸漬ノズルのパウダーライン部が寿命律速となる。この部分には，パウダーに対する耐食性が良好なZrO₂にグラファイトを添加したZG質が使用されている。

パウダーへのZGの溶損は，パウダーへのZrO₂粒子の溶解が律速と考えられているが，溶損は，ZrO₂粒子が壁面からの離脱が律速すると考えた。そこで，ZrO₂粒子が振動する液体と接する壁面近傍からどの程度離脱するかを，運動方程式により評価した。図15に，液体の粘度(=パウダー粘度)とZrO₂粒子の粒径を変化させたときの，ZrO₂粒子が壁面から離れる距離を示す。図からわかるように，パウダー粘度が低いほど，またZrO₂粒子の粒径が粗いほど，壁面からの離脱が早い，すなわち，溶損が早いことが分か

る。

そこで、パウダーとの稼動面に ZrO_2 粒子が高密度で分散してバリアーを形成することで溶損を抑制するという高耐用メカニズムを考えた。図16にイメージ図を示す。

実機に適用するに当たっては、耐熱衝撃性を確保できる範囲で微粒側を増やした配合とした。開発品を実機にて使用したところ、鑄造開始時の熱衝撃でも割れることなく鑄造でき、鑄造後の溶損指数が従来品よりも約30%低減することを確認した。また、鑄造後の開発品の稼動面は従来品に比べて滑らかであった。図17に使用後の組織写真を示す。開発品は、 ZrO_2 粒子が密集してバリアー化している

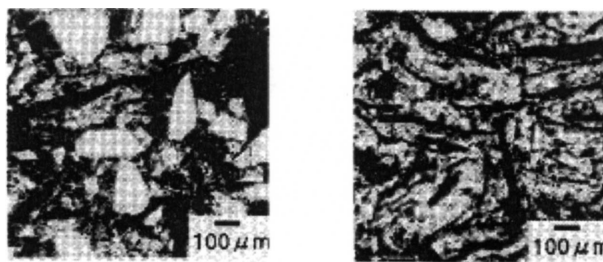


図17 稼動面のSEM写真
SEM micrographs of polished surface of ZG refractories

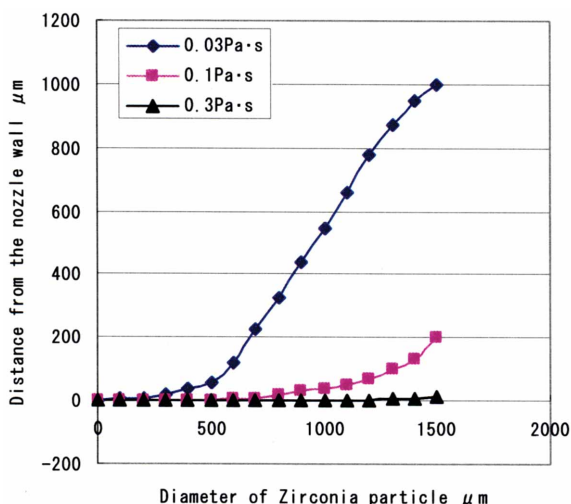


図15 ジルコニア粒子径が壁から離れる距離
Distance of zirconia particles from the nozzle wall as a function of diameter (300cpm)

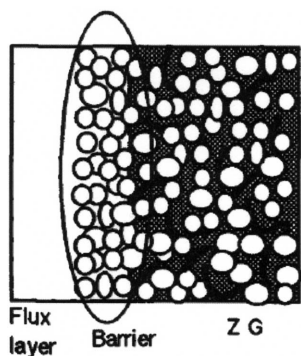


図16 稼動面における自己バリアーイメージ
Schematic diagram for barrier at hot face

状態が確認できた。

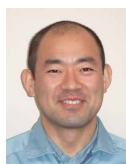
3. 結 言

以上述べたように、この25年間のプロセスの変遷に伴い、君津、室蘭においても、耐火物技術は大きく進展した。今後も鉄鋼業においては、耐火物に対して高生産性、高品質、低コストが求められる。

材料、施工両面において、更なる改善を進めていく所存である。

参考文献

- 1) 伊藤智ら:耐火物 57(10) 527-532(2005)
- 2) 島田康平、河野幸次:製鉄研究 .(331) 20(1988)
- 3) 片岡厚一郎ら:日本鉄鋼協会第123回春季講演大会 ,1992
- 4) 片岡厚一郎:新日本製鐵 株 私信 ,1992-6
- 5) 片岡厚一郎:新日本製鐵 株 私信 ,1995-6
- 6) 小島昭:新日本製鐵 株 私信 ,1999-11
- 7) 片岡厚一郎:第68回耐火物部会 ,68-12 2000
- 8) 内之倉克巳ら:材料とプロセス .20(4) ,760(2006)
- 9) 青柳邁ら:耐火物 .42(11) ,655(1990)
- 10) 平初雄ら:耐火物 .56(2) ,88-89(2004)
- 11) 祐成史郎ら:材料とプロセス .11(1) ,173(1998)
- 12) 平初雄ら:第74回耐火物部会 ,74-08 2004
- 13) 内之倉克巳ら:耐火物 .58(3) ,136(2006)
- 14) 犬塚孝之ら:耐火物 .50(9) ,492(1998)
- 15) 釘宮昌寛ら:耐火物 .51(11) ,599(1999)
- 16) 池本正ら:耐火物 .51(11) ,588(1999)



伊藤 智 Satoru ITOU
室蘭製鐵所 製鋼工場 炉材技術グループ
グループリーダー
北海道室蘭市仲町 12 〒050-8550
TEL:(0143)47-2281



犬塚孝之 Takayuki INUZUKA
君津製鐵所 製鋼部 炉材技術グループ
グループリーダー