

耐火物とは どのようなものか？

What are the Refractories?

Key-words : Refractories, Microstructure, Properties, Wear, Grain size

前田 榮造

Eizo MAEDA

(Shinagawa Refractories, Co., Ltd.)

1. はじめに

耐火物の国内での年間生産量は約 100 万 t であり、耐火物は我が国産業界においてセラミックスの一分野をなす。耐火物は、数百℃以上の高温を取り扱う産業、例えば、石油製品、非鉄金属、鉄鋼、セラミックス、セメント、ガラス等の素材産業においては必須の基盤材料である。しかし、耐火物について、一般にはあまり知られていない。そこで、「耐火物とはどのようなものか」について、簡単に説明しようと思う。なお、最新の耐火物技術については、他稿にゆずる。

2. 耐火物という名称

「耐火物って何ですか？」と聞かれると、筆者は次のように説明してきた。「耐火物というわかり難いけど、『耐火煉瓦』なら聞いたことがあると思います。自動車や船、建築等に使用される鋼材は、溶けた鉄を固めて作ります。溶けた鉄は、鉄製の容器に入れて保持するのですが、そのまま入れたのでは容器が溶けてしまいます。そこで、鉄の容器の内側に保護層を設けることで、容器を保護します。この保護層が耐火物です。」

もう少し一般化して説明すると、産業装置において高温の内容物を保持したり、高温で処理したりする装置を、窯炉、あるいは炉と呼んでいる。窯炉の構造物として通常は鋼材を用いているが、高温では鋼材は酸化劣化したり、強度が低下したり、変形、熔融したりする。これを防ぐために、この内側に保護層を設けることが一般的であり、この保護層として用いられるものが耐火物である。

「耐火物」とは、文字通り、「火に耐える物」である。「火」とは高温を意味し、一般的には鉄の強度が弱くなったり、酸化損耗したりする限界の 500~800℃以上の温度を指し、耐火物が多量使用される鉄鋼業では、

1600~1800℃の高温にもなる。「耐える」とは、許容できる一定時間の使用が可能であることを意味する。耐火物は高温で化学的、機械的に不安定であり、損耗が起こることを避け得ず、ある程度損耗することを容認して使用される消耗品である。しかし、修理・交換等を行うことによって産業上は継続的に使用できる。「物」としては、大気中、高温で鋼材よりも安定な材料が必要なため、無機材料が主に使用される。ただし、有機物や金属を併用する複合材料もある。このため、セラミックスの一分野をなす。一方、「煉瓦」とは、直方体等の形状に成形したものを言う。それに対し、最近では、コンクリートのように成形を現場で行って、最初の形を持たない材料が増えてきたため、「煉瓦」よりも広い意味を持つ、「物」という言葉を使うようになった。

3. 耐火物の歴史

耐火物は、近代鉄鋼業とともに大きく発展した。それ以前の耐火物の用途は、鑪（たたら）等の小規模製鉄用炉材、ガラス溶解用炉材、陶磁器焼成用炉材・匣鉢（こうばち）や煙道、瓦焼成用炉材、金銀銅のような低熔点金属溶融用坩堝（るつぼ）等であり、あまり高い温度を必要としないものであった。それに対し、近代製鉄法が発明され、18 世紀後半からイギリスを中心に工業的に多量の鉄鋼が生産されるようになると、1500℃以上の高温に長期間耐える材料が要求された。しかし、従来の材料では対応できなかったため、耐火物の研究が盛んに行われ、さまざまな耐火物が開発された。我が国における耐火物の歴史は、1826 年発行のオランダ語の文献¹⁾を 1836 年に輸入、翻訳して、1850 年に佐賀藩が建設した、銑鉄製大砲鑄造のための反射炉用煉瓦^{2),3)}に始まる（伊豆・韮山には、1854 年に建設、使用された反射炉が現存し、炉内の煉瓦表面に熔融物の付着を観察できる）。佐賀と韮山の煉瓦は、何れも粘土を焼成して製造したもの⁴⁾であった。明治に入ってから、欧米技術の導入が進み、1892 年の大日本窯業協会誌の創刊号には、海老名⁵⁾による「耐火煉瓦二就テ」という報告が掲載されている。その後、昭和に入ると日本の耐火物技術が徐々に進歩して、現在では、世界をリードするようになっている。この間、以下のような技術的發展があった^{6),7)}。

- ①天然原料を用いて直方体状に成形して、高温で焼成、焼結し、それ以下の温度において使用する耐火煉瓦。
- ②耐火物メーカーでは焼成を行わず、使用時の温度によって焼結を行う不焼成煉瓦。

- ③特定の形を持たず、使用現場でさまざまな方法によって成形され、使用時の温度によって焼結を行う不定形耐火物（なお、現在の国内生産量の約70%は不定形耐火物）。
- ④合成原料の利用。
- ⑤組成の異なる粒子を組み合わせ、熱膨張差によるマイクロクラックの発生や、高温での粒子間の反応を積極的に利用。
- ⑥無機材料だけでなく、有機材料、金属材料の積極的な併用による複合材料化。
- ⑦溶融金属の流量制御、流動方向制御や溶融金属へのガス吹き込み等の機能を持つ機能性耐火物。

4. 耐火物の用途と大きさ

耐火物の用途は、現在では多岐にわたる。使用温度が500～800℃の用途としては、石油精製の蒸留装置や熱分解装置、加熱炉の炉壁・煙道・煙突等の内張り材等がある。また、800～1800℃の用途としては、非鉄金属精錬炉、セラミックス焼成炉、セメントキルン、焼却炉、ガラス溶融窯、製鉄用各種溶炉等がある。これらの窯炉のサイズは比較的大きい。大形のものには、セメントロータリーキルンでは直径5～6m×長さ60～100m、ガラス溶融窯では幅10～15m×長さ100m、高炉では直径16m×高さ35m等がある。

図1に、各種の耐火物を示す。図1の右から下側は「煉瓦」であり、主として各種窯炉の内張材として使用される。内張りの際には、ハンドリングできる大きさの煉瓦（通常、重量5～数10kg、右上の大きいものは約1.3×1.4m、重量約500kg）を、耐火モルタルと呼ばれる接着剤を使用して、積み上げる。煉瓦の形状は、直方体が一般的な形状であるが、アーチを設けたり、円筒状に積み上げたりする際には、扇状の場合もある。また、既成サイズの煉瓦（6.5×11.4×23cm）



図1 各種の耐火物製品。右から下側に煉瓦、左側に不定形耐火物、中央奥に機能性耐火物。

もあるものの、窯炉の大きさと形状は異なることから、ほとんどの煉瓦はオーダーメイドである。図1の左側は「不定形耐火物」であり、フレコンバッグ（900φ×1000mmH）や紙袋に入れて出荷され、容器の内側へ設けた型枠内に水を加えて混練した耐火物を流し込んだりすることにより、使用現場において施工される。さらに、図1の中央奥にある円筒状のもの等は後述する「機能性耐火物」である。

5. 耐火物の損耗

耐火物は、前述のようにある程度損耗することを容認して使用される消耗品である。損耗の原因として、化学的損耗と機械的損耗がある。

耐火物は高温で気体、液体、固体と接触し、各種の化学的反応を起こして損耗する。気体による損耗には、酸化や蒸発がある。液体金属や溶融酸化物とも反応し、特に、溶融酸化物との反応では、多くの場合、熱力学的には不安定であり、溶解反応が起こる。溶融酸化物としては、溶融スラグ、反応生成物等がある。固体との反応は、希に起こることがある。

機械的損耗として大きいものには、熱応力によるき裂や剥離がある。耐火物の使用される窯炉の多くは、バッチ操業である。連続操業の場合もあるが、休止を含む間欠操業となる。バッチ操業あるいは間欠操業の際、耐火物内の温度変化は著しいため、耐火物内部に大きな熱応力が働いて、き裂が発生し、それが進展することで剥離に至ることがある。また、摩擦摩耗による損耗や固体金属の衝突等によって損耗することもある。

このように耐火物は損耗することを前提として使用されるので、その消費量は多く、比較的安価であることが求められる。このため、耐火物の原料として、高温で安定であり、多量に産出して安価な原料が主原料として利用される。その化合物の種類は、図2に示すようにあまり多くない。酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、

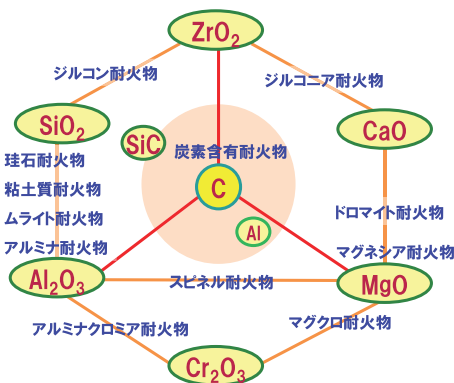


図2 耐火物の主原料と各種の耐火物。

Cr_2O_3 , MgO , CaO , ZrO_2 とその化合物が主として利用され、非酸化物として C , SiC が主に使用される。原料の純度はあまり高くなく、天然原料の場合には数 mass% の不純物を含む場合もある。さらに、これらの原料を単独で使用することは少なく、前述の技術⑤で述べたように、いくつかの組成の異なる原料を組み合わせることによって、さまざまな種類の耐火物が製造される。

6. 損耗を抑制するための耐火物の特性

耐火物の大きな特徴の一つが、微細組織である。その典型的な2つの例として、図3に、マグネシアとクロム鉄鉱を主原料として 1800°C 以上の高温で焼成した上述の①、④、⑤の技術を含む煉瓦の組織を示す。高温の焼成により、粒界には MgCr_2O_4 スピネルが生成している。また、図4に、水を加えて混練後、型枠内に流し込んで成形する耐火物の組織を示す。最大粒

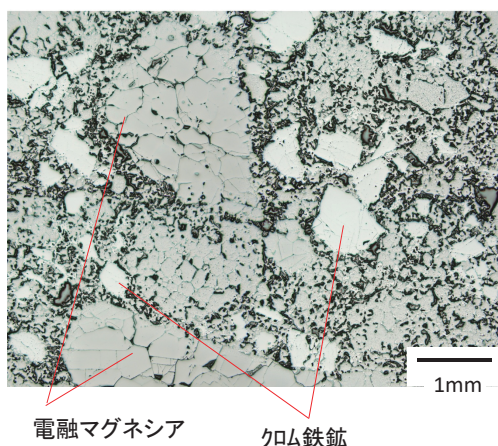


図3 1800°C 以上の高温で焼成したマグネシア・クロム煉瓦の微構造組織。

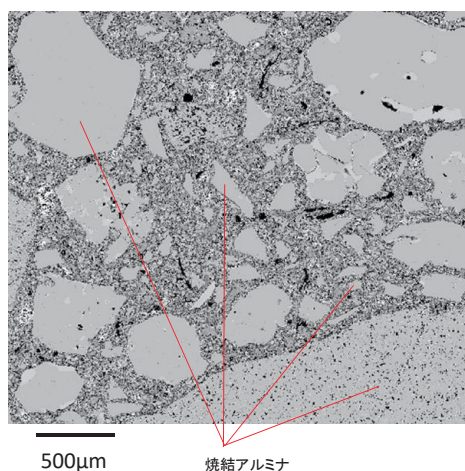


図4 アルミナ・マグネシア質不定形耐火物の微構造組織。

径5mmのアルミナを主原料とし、平均粒径 $20\mu\text{m}$ のマグネシアと平均粒径 $5\mu\text{m}$ アルミナセメントをそれぞれ数 mass% 含有する（マグネシアとアルミナセメントは粒径が小さ過ぎて、図では識別ができない）不焼成の不定形耐火物であって、②～⑤の技術を含む。

耐火物の組織を一般化して説明すると以下のようになる。すなわち、耐火物は粒径と組成の異なる粒子の混合体であり、概ね $10\sim 20\text{vol}\%$ の気孔を含む複雑な組織を持つ。その粒径は、最大数ミリメートルであり、最小はナノメートルサイズである（30年以上前からナノメートルサイズの粒子を使用）。また、微視的に観れば不均質なセラミック材料であるが、その不均質さが均質に分布している組織を有する。

このような耐火物組織は、耐火物の技術開発の過程で形成されたものであり、その結果、他のセラミックスにはない耐火物固有の特徴を有するようになった。第一の特徴は、焼成による線収縮がほとんどないことである。一般のセラミックスでは、焼成により $15\sim 20\%$ の線収縮があるが、線収縮が大きいと煉瓦の脱落やき裂発生の原因となるため、焼成による収縮をほとんど起こさせない。これと併せて、溶融金属や溶融酸化物との反応を抑制するためには、できるだけ緻密であることが求められる。焼成収縮がほとんどないのであるから、耐火物の成形時に可能な限り密度を上げる必要がある。その方法として、大きな粒子の隙間に、中ぐらいの粒子を入れ、さらに中ぐらいの粒子の隙間にさらに細かい粒子を入れるということを繰り返し、粒径が最大数ミリメートルから最小数ナノメートルの各種粒径の粒子（粒径が $5\sim 7$ 桁異なる粒子）を組み合わせる。こうすることで、成形時の気孔率が $10\sim 20\text{vol}\%$ の比較的緻密な成形体を作ることができる。さらに、小さな粒子が焼結して強度は上昇するが、大きい粒子の存在によって焼成収縮はほとんど起こらない。

第二の大きな特徴は、き裂が入っても剥離し難いということである。耐火物の使用中に大きな温度変化を受けて、大きな熱応力が発生するため、耐火物内部でのき裂の発生を抑制することは困難である。一般のセラミックスではいったんき裂が入ると、き裂が大きく進展して、割れや剥離が起こりやすい。それに対して耐火物は、き裂が入りやすいものの、逆に進展し難いという特殊な性質を持つ。また、き裂が分岐しやすく、その結果、さらにき裂を進展し難くするとともに、粒子の架橋効果によって、剥離を起こし難いという特徴を持つ。

7. 比較的新しい耐火物

前述の①～⑦の技術的進歩において、比較的新しい⑥と⑦について概説する。

まず、⑥の複合材料化の例としてマグネシア・カーボン煉瓦（図1右下の黒色の煉瓦）の組織写真を図5に示す。マグネシアを主原料とし、約20mass%の鱗状黒鉛と数mass%の金属Alの混合物に、数mass%のフェノールレジンを加えて加圧成形し、フェノールレジンを加熱硬化させた不焼成煉瓦であり、無機、金属、有機の複合材料である。複合化することにより、用途範囲が広がるとともに、大幅な寿命改善がなされている。

⑦の機能性材料の例は図1の中央奥側に示した。板に穴が開いた形状のものは、2枚を組み合わせ使用し、2つの穴の重なりを変えることで、熔融金属の流量を制御する。棒状のものは、金属の連続鋳造と呼ばれる装置において、金属を凝固させる水冷鋳型の中に流し込む熔融金属の流出方向を制御するために使用する耐火物である。これらも、酸化物と鱗状黒鉛とフェノールレジン原料として用いている。機能性材料の開発により、ユーザー側での大幅なコスト削減とともに、

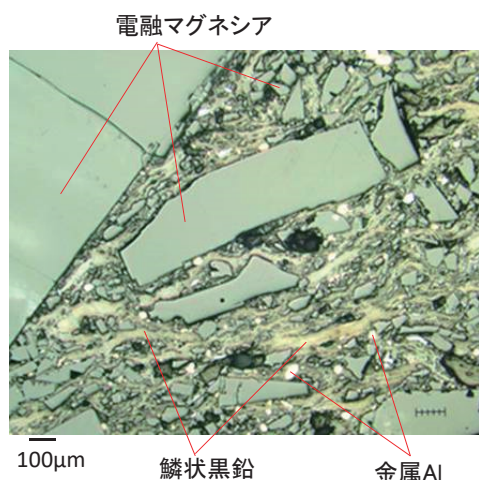


図5 フェノールレジンで結合されたマグネシア・カーボン煉瓦の微構造組織。

耐火物の用途拡大も図られた。

8. 今後の課題

耐火物は、以上のような特性を有してはいるものの、依然として消耗品であるため、更なる研究開発が求められている。しかし、耐火物は上述のように複雑な組織を持つことから、過去の経験や勘に頼った改良・開発が多く、基礎的、科学的な研究例は残念ながらあまり多くない。経験や勘に頼るのでは、耐火物はオールド・セラミックスであると言われても仕方ないものの、むしろ複雑であるために解析が難しい「ハイテク・セラミックス」であると考えられる。今後、この複雑な材料に対する、更なる基礎的、科学的で定量的な解析が求められる。

9. おわりに

「耐火物とはどのようなものか」を簡単にまとめた。耐火物は、粒径と組成の異なる粒子の混合体であり、概ね10～20vol%の気孔を含む複雑で緻密な組織を持つ。現在でも、耐火物の研究開発が鋭意継続されている。

文 献

- 1) U. Hügeunin, "Het Gietwezen in's Rijks Ijzer-Geschutgieterij te Luik", A. Kloots en Comp. (1826). (ユルリヒ・ヒュゲエニン, "ロイク王立鉄製大砲鋳造所における鋳造法")
- 2) 大橋周治, "幕末明治製鉄史", アグネ (1975) p.14.
- 3) 芹澤正雄, 鉄と鋼, 73, 1281-1287 (1987).
- 4) 高良義郎, 耐火物, 3, 20-24 (1951).
- 5) 海老名龍四, 大日本窯業協會雑誌, 1, 11-14 (1892).
- 6) 竹内清和, "耐火煉瓦の歴史—セラミックス史の一断面—", 内田老鶴圃 (1999).
- 7) 杉田 清, "製鉄・製鋼用耐火物 高温への挑戦の記録", 地人書館 (1995) pp.27-30.

筆 者 紹 介

前田 榮造 (まえだ えいぞう)

1977年東京工業大学材料科学専攻修士課程修了。同年川崎製鉄入社。1995年関連の耐火物会社に出向。現在、品川リフラクトリーズ在籍。この間、耐火物の使用技術開発、損傷原因解析、材料開発等の研究開発に従事。専門分野は耐火物。

[連絡先] 〒100-0004 東京都千代田区大手町2-2-1 品川リフラクトリーズ(株)

E-mail: e_maeda@shinagawa-ref.com