T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	製鉄用不定形耐火物の信頼性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	前田榮造
Author(English)	Eizo Maeda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4165号, 授与年月日:2020年4月29日, 学位の種別:論文博士, 審査員:鶴見 敬章,中島 章,矢野 哲司,宮内 雅浩,生駒 俊之,武田 博明
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4165号, Conferred date:2020/4/29, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

製鉄用不定形耐火物の
信頼性に関する研究

前田　榮造

目　次

第1章　序論 ･････････1
1.1 緒言 ･････････1
1.2 出銑孔閉塞用マッド材の炉内充填状況の既往の研究 ･････････9
1.3 高炉主樋スラグライン材の溶損メカニズムの既存の研究 ････････12
1.4 溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルへの溶鋼静圧による
スラグ浸透の既往の研究 ････････14
1.5 低セメントキャスタブルの硬化メカニズムに関する既往の研究 ････････17
1.6 本論文の目的と意義 ････････22
1.7 本論文の構成 ････････23
参考文献 ････････25
図表 ････････33

第2章　マッド材の粘性流動特性の解析に基づく炉内充填状況
････････47
2.1 緒言 ････････47
2.2 実験方法 ････････48
2.2.1 試料 ････････48
2.2.2 マッド材の粘性流動特性の評価方法 ････････49
2.2.3 実機での充填圧力変化 ････････54
2.3 結果と考察 ････････54
2.3.1 マッド材の粘性特性の評価 ････････54
2.3.2 温度依存性 ････････56
2.3.3 炉内押し出されたマッド材の形状 ････････56
2.3.4 マッド材の炉内充填状況の推定 ････････58
2.3.5 推定炉内充填状況と高炉停止時の堆積状況調査結果との整合性
････････59
2.3.6 出銑不良の原因と抑制方法 ････････59
2.4 結言 ････････61

参考文献 ･････････61
図表 ･････････63

第 3 章　高炉主樋スラグライン用低セメントキャスタブルの
スラグ流動による浸食メカニズム ･････････75
3.1 緒言 ･････････75
3.2 実験方法 ･････････76
3.2.1 試料 ･････････76
3.2.2 実験装置および方法 ･････････76
3.3 結果と考察 ･････････78
3.3.1 溶損量の酸素分圧依存性 ･････････78
3.3.2 溶融スラグ攪拌の影響 ･････････80
3.3.3 スラグライン材の局所溶損機構 ･････････81
3.3.4 信頼性向上への手段 ･････････82
3.4 結言 ･････････83
参考文献 ･････････84
図表 ･････････85

第4章　溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルへの
溶鋼静圧によるスラグ浸透 ･････････93
4.1 緒言 ･････････93
4.2 気孔への溶融スラグ浸透の従来モデルとその浸透抑制方法の問題点
･････････93
4.2.1 気孔への溶融スラグ浸透抑制方法の従来モデル ･････････93
4.2.2 耐火物壁が濡れ難い場合の溶鋼静圧の影響 ･････････95
4.3 実験方法 ･････････95
4.3.1 試料 ･････････95
4.3.2 実験方法 ･････････96
4.4 結果と考察 ･････････97
4.4.1 スラグに濡れ難い材料のスラグ浸透実験 ･････････97

4.4.2 溶鋼静圧によるスラグ浸透 ・・・・・・・・・98
4.4.3 実験に用いた耐火物のスラグ浸透における臨界半径 ・・・・・・・・・99
4.4.4 信頼性向上の方法 ・・・・・・・100
4.5 結言 ・・・・・・・101
参考文献 ・・・・・・・101
図表 ・・・・・・・103

第5章 低セメントキャスタブルの硬化メカニズム ・・・・・・・109
5.1 緒 言 ・・・・・・・109
5.2 実験方法 ・・・・・・・110
5.2.1 試料 ・・・・・・・110
5.2.2 実験方法 ・・・・・・・112
5.3 結果と考察 ・・・・・・・114
5.3.1 低セメントキャスタブルの硬化とアルミナセメントの硬化の分離 ・・・・・・・114
5.3.2 低セメントキャスタブル硬化に伴う強度特性の変化 ・・・・・・・115
5.3.3 間隙水中の成分変化 ・・・・・・・116
5.3.4 多価カチオンの凝析への影響 ・・・・・・・120
5.3.5 無機分散剤を使用した低セメントキャスタブル ・・・・・・・121
5.3.6 信頼性向上の方法 ・・・・・・・124
5.4 結言 ・・・・・・・126
参考文献 ・・・・・・・126
図表 ・・・・・・・128

第6章 製鉄用不定形耐火物の信頼性向上のための提言
・・・・・・・144

第7章 結言 ・・・・・・・148

学術論文・国際会議発表・出願特許 ・・・・・・・151
謝辞 ・・・・・・・154

第1章 緒　論

1.1 緒　言

耐火物は，近代鉄鋼業の興隆とともに大きく飛躍した．近代鉄鋼業以前には，小規模製鉄用の炉材，ガラス溶解用炉材，陶磁器焼成用の炉材や煙道，瓦焼成用の炉材，金銀銅のような低融点金属溶融用の坩堝などの，あまり高い温度を必要としない部分に使用されてきた．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，従来の耐火物では，その寿命の短さが問題となり，1500℃以上の高温にも長期間耐える材料が求められた．その結果，耐火物の研究・開発が大いに進んだ．我が国における耐火物の歴史は，1826年発行のHugeunin著のオランダ語の文献[1)]を翻訳[2,3)]して，銑鉄製大砲を鋳造するための反射炉に使う耐火煉瓦の製造に始まる．その煉瓦は1850年頃に佐賀藩や伊豆・韮山で製造したものであり，粘土を原料とするものであった[4-6)]．韮山の煉瓦は，伊豆・梨本産の粘土であり，明治に入ってからも耐火物の原料として利用された[7)]．明治に入ってからも数十年遅れではあるが，欧米の技術の翻訳とその導入が進み，1892年の大日本窯業協会誌の創刊号においても，海老名[8)]による耐火物に関する論文が報告されており，創刊年には海福[9)]，創刊2年号には高山[10)]などの耐火物業界をリードした人達の論文が掲載されている．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．

製鉄用耐火物において，耐久性の点で一貫して問題になっている点は，溶融スラグに対する耐食性と，使用中に発生する熱応力による剥離である．

後述するように，製鉄工程においては，不純物を溶融スラグに吸収させ，高純度化させる．そのため，形成される溶融スラグは反応性に富んだものであり，ほとんどの場合，溶融スラグに対する耐火物の溶解は，熱力学的に安定であり，溶解を避け得ない．このため，溶融スラグに対し耐火物の耐久性を上げる手段は，化学工学的に反応速度を遅くする方向である．耐火物の溶解反応の律速は，Fig. 1-1に示すような，境膜における拡散であると考えられている．耐火物表面では，溶質濃度は飽和している．耐火物から離れるに従って一定の濃度勾配によって濃度は低下すると仮定でき，その勾配によって濃度が低下してスラグバルクの濃度に達するまでの範囲を仮想的に境膜といい，その厚さを境

膜厚さと定義する[11]．溶解速度が境膜における拡散が律速とすれば，物質移動速J は，拡散定数D，境膜の厚さをδ ，耐火物表面での溶質濃度C_{sat}を，バルクでの濃度C_{∞}として，(1-1)式のように示される[11]．

$$J = \frac{D}{\delta}(C_{sat} - C_{\infty}) \qquad (1\text{-}1)$$

従って，これらの変数のうちどれかを変えることによって，溶解速度を低減でき，耐食性を向上させることが可能となる．

また，経験的に，耐火物の気孔率を下げ，緻密化することによって耐食性が向上する．緻密化の手段は，単一粒径の粒子を使用せず，粒径の異なる粒子を複合させることである．おおまかに言えば，大きな粒子の隙間に中くらいの粒子を入れ，さらにその隙間を小さい粒径の粒子を入れ，またその隙間をさらに粒径の小さい粒子を入れることで，気孔率を小さくし，緻密化することが可能となる．このための方法には，幾つかの手段が考えられた．Fullerら[12]，およびAndreasenら[13]は，連続的に一定の比率で粒径を小さくしていくことがよいとして，粒度分布式を示した．Furnas[14]は，連続粒度分布ではなく，粒径の異なる単一粒径の粒子を数種類組み合わせることがよいとして，式を示した．また，Heuer[15]は，これを実用的にアレンジして，耐火骨材を粉砕して粒度分けした粉末を用い，粒径を0.25mm以下，0.25-0.6mm，0.6-1.5mmの3種類に分け，これを組み合わせることにより緻密な煉瓦の製造ができるとした．また，DingerとFunkは，それらの折衷案による粒度分布式[16-18]を示した．これらの粒度配合は実際の耐火物へ応用されている[19,20]．

さらに，耐火物は使用中に大きな温度変化を受けて，大きな熱衝撃を受ける．例えば，著者が試算した例であるが，溶鋼取鍋（とりべ）では，Fig. 1-2に示すように，バッチ処理時間210minの間に，耐火物の表面温度は800℃から1600℃へ変化し，耐火物内部では大きな温度勾配が生じ，大きな熱応力が発生する．熱衝撃に対する耐久性を耐熱衝撃性と言うが，耐熱衝撃性は少なくとも二つに分けなければならないこと[21,22]が知られている．一つは，微少亀裂の進展に対する抵抗性に関する熱衝撃破壊抵抗であり，もうひとつは，熱衝撃による亀裂の進展し難さに関する熱衝撃損傷抵抗である．熱衝撃破壊抵抗と熱衝撃損傷抵抗の関係は，Hasselman[23]の統一理論によって説明される．耐火物では，亀裂の進展を避け得ないほどの大きな熱応力が掛かるため，亀裂が進展しても剥離に至らないものの耐久性がよいことを経験的に，知識として得てきた．換言すれば，耐火物は大きな熱衝撃損傷抵抗を持つ材料であると言える．

以上のような緻密で耐食性に優れ，耐熱衝撃損傷抵抗の大きい材料が試行錯誤的に，一部，論理的に開発されてきた．このため，耐火物はセラミックスの代表的な製品ではあるが，陶磁器や碍子などの一般的なセラミックス製品とは異なる微細組織をもつ．耐火物の微細組織の例を，Fig. 1-3に示す．Fig. 1-3(a)は，マグネシア粒とクロム鉄鉱の混合物を1800℃以上の高温で焼成したマグネシア・クロム煉瓦の組織であり，後述の技術(1)，(4)，(5)に対応する例である．Fig. 1-3(b)は，アルミナ・マグネシア質低セメントキャスタブル（流し込み成形可能な不定形耐火物で，詳細は後述する）であり，後述の(3)～(5)に対応する例である．いずれも粒子の大きさは，成形時に密充填となるように最大数mmから最小nmサイズに至る粒径の異なる粒子を組み合わせており，耐火物の組成を微視的に見ると均一ではない．さらに，数vol%～数十vol%の気孔を含む．このため，耐火物自体は多成分複雑系であると言える．このように極めて複雑な微細組織を持つため，加熱されても粒径の小さい粒子は焼結するものの，耐火物全体としては焼成収縮を示さないという特性や，熱応力等によって耐火物内に亀裂が入っても，直ちに脱落には至らないなどの耐火物としての有利な特性を有する．

これらの技術と併行して以下の(1)～(7)のような技術的発展があった[24,25]．その発展の全てを説明することはできないので，特に重要な発端のみを説明する．

(1)　天然原料を用いた焼成煉瓦

天然の原料を用いて直方体状に成形し，できるだけ高温で焼成，焼結して安定な組織を作り，それ以下の温度において使用する耐火煉瓦である．

最初の形態は，反射炉用の煉瓦と同様の粘土を利用したものである．また，前述のHugeuninの文献には，粘土質の他，アルミナ質，珪石質のものでもよいとの記述がある[4]．珪石煉瓦は，Youngが1820年，珪石に石灰を添加して焼成して開発された[26,27]．新しく発明されたという意味で，最初の耐火煉瓦といわれている[28]．さらに，Thomasによって，1878年，塩基性酸素製鋼法（溶融スラグを塩基性とすることで溶銑中の脱Pが可能となる転炉法）が開発される[29,30]と，Thomasによってドロマイト煉瓦が開発された[31]．また，1881年，マグネシア煉瓦が開発された[32]．さらに同時期に，クロム鉄鉱を原料とした焼成煉瓦が開発された[33]．我が国では，1872年，蝋石（ろうせき．主成分はパイロフィライト）に耐火性があることが発見され[34]，我が国特有の蝋石煉瓦として利用されるになった．

(2)　不焼成煉瓦

耐火物メーカーで直方体状に成形するものの，焼成を行わず，耐火物使用時の温度に

よって焼結を行う煉瓦であり，不焼成煉瓦と呼ばれる．

最初の形態は，Thomasによる1878年のタールボンド・ドロマイト煉瓦[29,35]であり，ドロマイトにタールをバインダーとして加え成形した煉瓦である．バインダーには，様々なもの[36]が使用できる．例えば，燐酸塩の使用[37]は1942年に始まっている．耐火骨材にはいろいろなものが使用可能であり，例えば，我が国での例を探すと，ジルコン不焼成煉瓦[38]，マグネシア不焼成煉瓦[39]，アルミナ不焼成煉瓦[40]などがある．

(3) 不定形耐火物

工場から出荷する際には決まった形を持たず，使用現場で施工，使用されることから，形状を持った煉瓦に対して，こう呼ばれる．不定形耐火物は，煉瓦の接合材（耐火モルタル）など補助的に使用されてきた．また，前述のThomasの実験転炉は鉄容量8lb(3.6kg)のものであったが，生石灰を水ガラスで練った不定形耐火物を使用した[29,30]．不定形耐火物は様々な方法により施工が可能であるため，一般的には施工方法によって分類され，キャスタブル，圧入材，スタンプ材，スリング材，吹き付け材，プラスチック（可塑性）材，溶射材などがある．不定形耐火物の発展は著しく，現在，日本で使用される耐火物の70％以上が不定形耐火物である．

不定形耐火物の代表例は，後述のキャスタブルである．キャスタブルに使用されるアルミナセメントは，1908年，フランスのBiedによって発明された[41,42]．キャスタブルの原型は，1932年，Staffordによる耐火骨材にポルトランドセメントを添加したもの[43]であった．さらに，1934年，Cossによって，現在のような耐火骨材に耐熱性に優れるアルミナセメントを加えたものへ改良された[44]．

(4) 合成原料の使用

天然原料に加えて，合成原料が使用されるようになった．

SiCの工業的な製造方法は，1890年，Achesonによって開発された[45]．SiCの耐火物への利用については，1913年にアメリカ特許として出願されている[46]．Al_2O_3は，1888年，Bayerが合成プロセスを開発している[47]ので，耐火物へも製造されたアルミナが利用されたと思われる．また，1910年頃から，ボーキサイトや礬土頁岩（ばんどけつがん）を電融してつくった電融アルミナが使用され始めている[48]．海水を原料とした海水マグネシアも合成原料である．耐火物用の海水マグネシアの生産はイギリスで，1937年に開始された[48]．我が国では，第二次世界停戦後，中国からのマグネシアの輸入が途絶えたことへの対策として，1951年頃から耐火物への利用が盛んに研究された[49-51]．

(5) 組成の異なる粒子の組合せ

組成の異なる粒子を組合せて，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する技術である．

1930年頃，クロム鉄鉱とマグネシアを混合させたクロム・マグネシア煉瓦が開発された．この特性の異なる両者を混合することで，耐剥離性（スポーリング性）や溶融スラグに対する耐食性が改善された．最初の論文[52)]は，1931年であるとされる．我が国では，八幡製鉄所の炉材工場で，1925年には製造されていたようである[53)]．1960年前後から，2000℃を超えるような超高温で焼成し，ダイレクトボンドと称されるピクロクロマイト（$MgCr_2O_4$スピネル）を形成させて，より強固で安定な結合組織を作るような改良[54-59)]も行われた．これは，(1)の高温で焼成して，低い温度で使用する技術でもある．

また，アルミナ・シリカ質煉瓦では，シリマナイト(Al_2O_3・SiO_2)鉱物が高温においてムライトとシリカに分解して体積膨張が起こることを利用して，残存膨張性（焼成にる膨張性）を付与させることができる．このシリマナイトの熱分解は，Brownら[60)]によって，1924年に解明されている．

さらに，アルミナ質の低セメントキャスタブル（詳細は後述）においては，1990年頃から我が国で，アルミナにスピネル（$MgAl_2O_4$）を添加[61-63)]したり，マグネシアを添加[64-66)]したりことにより，耐スラグ浸透性を低減させ，耐久性を著しく改善した例などがある．

(6) 機能性耐火物

内張り材以外の，溶鋼撹拌，溶鋼流量制御，溶鋼中の介在物浮上などの機能をもつ，機能性耐火物と呼ばれる耐火物が，連続鋳造などの製鉄技術の向上と共に開発された．

最初の機能性耐火物は，下注ぎ鋳造法におけるストッパーであると考えられる[67)]．注入ノズルを使用した連続鋳造機は，1951年に実用化された[68)]．溶鋼取鍋内の溶鋼の撹拌，均一化のために，底から不活性ガスを吹くポーラスプラグは，1901年にアイデア[69)]があったが，実用化された[70)]のは1955年であった．さらに，連続鋳造において水冷鋳型内に溶鋼を直接注入するための浸漬ノズルは，1966年に開発された[71)]．2枚のプレート状の耐火物を使用した流量制御装置であるスライディング・ノズルは，1968年，ドイツで使用が開始された[72)]．機能性耐火物の材質面では，浸漬ノズルやスライディング・ノズルにアルミナ・グラファイト質の耐火物を使用した例[73,74)]などがある．

(7) 無機材料，有機材料，金属材料による複合材料化

複合化の典型的な例は，マグネシア・カーボン煉瓦などの炭素含有煉瓦である．

マグネシア・カーボン煉瓦は，1969年，マグネシアを主原料とし，約10～40mass%炭素原料と数mass%の樹脂（プラスチック）を用い，煉瓦形状に成形後，樹脂を硬化させた不焼成煉瓦として，我が国で開発された．すなわち，無機材料と有機材料の複合材料である．マグネシアには焼結マグネシア，カーボンには電極屑やコークス粉，樹脂には炭化水素を熱分解して生成した樹脂を用いた[75-78]．その後，この樹脂は，1976年，現在も使用されているフェノールレジンに改良された[79,80]．また，材質改良の過程で，マグネシアには電融マグネシアが使用されるようになり，カーボン原料には鱗状（りんじょう）黒鉛が使用されるようになった[81]．さらに，1977年，マグネシア・カーボン煉瓦にカーボンの酸化防止剤として金属Alを添加するという特許が出願され[82]，無機・有機・金属の複合材料となる．金属Alの添加効果は，酸化防止効果だけでなく，マグネシア・カーボン煉瓦の使用中に，加熱面付近にMgOの緻密相を生成して，耐久性が著しく向上する[83]ことがわかり，現在でも幅広く使用されている．これらのマグネシア・カーボン煉瓦は，電気炉ホットスポット用の耐スポーリング性の優れた材料として高い評価を受けていた[81]．

転炉で使用されるようになったのは，1977年が最初である[84-87]．マグネシア・カーボン煉瓦のカーボンの体積分率としては50vol%以上にもなり，転炉中の溶鋼は炭素が不飽和であることから，煉瓦中の炭素は容易に溶鋼に溶解するため，当時，転炉などの製鋼工程で使用できるとは考えられていなかった．1977年，我が国に導入された底吹き転炉の羽口近傍煉瓦の寿命が短いことから，耐食性を犠牲にしても，耐熱衝撃性の優れた材料として試験的に使用したところ，耐食性にも優れることが判明した．その後，マグネシア・カーボン煉瓦は短期間に，転炉で使用されるようになった[87]．マグネシア・カーボン煉瓦が転炉で使用でき，高い耐久性を示すことが判明したので，耐火骨材，鱗状黒鉛にフェノールレジンを加えてつくるカーボン含有煉瓦は，様々な耐火骨材に応用できることが解り，例えば，1981年には，耐火骨材にアルミナと炭化珪素を加えた煉瓦を開発したという報告[88]がある．

以上(1)～(7)で示した耐火物の技術的発展の中で，初期の形態は煉瓦である．煉瓦は，直方体状に成形され，高温で焼成することで安定な組織を形成し，焼成温度以下の温度で使用される．築炉は，煉瓦工が一枚一枚モルタルを付けて手で施工する．しかし，煉瓦工の減少や自動化・省力化ができないという問題があった．

それに対し，不定形耐火物は，決まった形を持たずに現地で成形する．焼成していないため結合が弱く，加熱によって物性が変化し易いという特徴があり，主として補修材とし

て使われてきた．しかし，製造コストが低い，築炉工がいらないという利点と，最近の特性向上と相まって，利用範囲が次第に拡大している．Fig. 1-4[89]に，溶鋼取鍋の耐火物を従来の煉瓦積みからコンクリートのように施工可能な低セメントキャスタブルに変更した例を示す．不定形耐火物は前述の通り施工方法によって分類され，キャスタブル，圧入材，スタンプ材，スリング材，吹き付け材，可塑性のあるプラスチック材，溶射材などがある．主成分は，煉瓦と同様で，SiO_2，Al_2O_3，Cr_2O_3，MgO，CaO，ZrO_2，SiC，Cである．

その中で主要な不定形耐火物といわれるものがあり，その一つは高炉法が開発されて以降一貫して不定形である出銑孔閉塞材（マッド材）と高炉樋用耐火物（樋材）である．もうひとつは低セメントキャスタブルと呼ばれる煉瓦に代替可能な高性能な材料である．

キャスタブルとは，流し込み施工可能な不定形耐火物をさし，当初のキャスタブルは粒径10μm以上の耐火骨材にアルミナセメントを添加したものであったが，耐食性が劣る，溶融スラグが浸透し易いという問題点があった．それを改良した[90]ものが低セメントキャスタブルであり，(1)アルミナセメントが10%以下，(2)粒径10μm以下の微粉末を10%以上含有，(3)分散剤を使用，という3つの特徴を持つ．耐食性と耐スラグ浸透性に優れることから，煉瓦からの置換が進んでいる不定形耐火物である．耐火骨材には，各種の組成のものが使用でき，例えばFig. 1-3(b)は，アルミナ・マグネシア質低セメントキャスタブルであり，粒径がnmサイズからmmサイズまでに及び，また組成の異なる粒子からなる多成分で複雑な系である．

このような不定形耐火物は，鉄鋼を生産するための製銑・製鋼プロセス[91]において幅広く使用されている．製銑工程（Fig. 1-5）は，溶銑を作る工程であり，高炉の上から原料の鉄鉱石，塊コークス，石灰を投入し，下側の羽口から1200～1300℃の熱風を吹き込んで，酸化鉄を還元して溶銑を作り，不純物を溶融スラグとする．耐火物は主として煉瓦であるが，出銑孔にはマッド材という不定形耐火物が使われる．生成された溶銑と溶融スラグは，出銑孔を通じて高炉主樋に取り出され，密度差によって溶銑と溶融スラグを分離し，溶銑を下工程に送る．溶銑の温度は1500℃，不純物として，C，Si，P，Sが含まれる．主樋には樋材と呼ばれる不定形耐火物が施工されており，低セメントキャスタブルが使われている．溶銑は混銑車に入れられて，製鋼工場まで運ばれる．

製鋼工程（Fig. 1-6，1-7）は，溶銑中のC，Si，P，Sを取り除いて，成分調整し，凝固させるまでの工程であり，操作は何れもバッチ操作である．予備処理では処理剤を添加し，低セメントキャスタブル製のインペラで撹拌することで処理効率を上げる．転炉では，

CaOリッチな溶融スラグを形成させ，底からガスを吹いて溶銑を撹拌し，上から酸素ガスを吹いて脱炭すると共に，Siをシリカとし，Pを燐酸カルシウムとし，SをCaSとして溶融スラグに取り込むことにより不純物を取り除いて溶鋼とする．この際，CやSiの酸化のため温度は1600～1800℃に上昇する．転炉は，このように厳しい条件で使用されるため，耐久性に優れる煉瓦でライニングされている．処理された溶鋼は，低セメントキャスタブルでライニングされた溶鋼取鍋に移される．この容器は輸送容器であり，反応容器でもあるため，ここでも溶融スラグを形成させる（Fig. 1-7）．その後，二次精錬で撹拌しながら，懸濁したスラグや生成した介在物をスラグに吸収させ，成分調整をして，連続鋳造に運ぶ．連続鋳造では，溶鋼取鍋の底から溶鋼を少量ずつ中間容器に取り出し，この中間容器にも低セメントキャスタブルが使用されている．このとき，温度は1500から1570℃まで低下する．その後，連続鋳造機で凝固させる．

このように，耐火物は製鉄容器や装置を高温溶融物から安全に守るという，重要な役割を担っている．さらに，耐火物が損耗した場合，再施工したり，補修したりして維持することにより，鉄鋼生産に対してオンデマンドで対応している．そのため，耐火物には，(1)生産阻害を起こさない（生産阻害），(2)十分な耐久性がある（耐久性），(3)施工・補修が計画通り行われる（施工異常）といった信頼性が必要となる．

その中で，製鉄用不定形耐火物では，流動を考慮する必要がある．すなわち，前述のように製銑，製鋼工程において，溶銑，溶鋼，溶融スラグは，反応促進や均一化のために流動させる．不定形耐火物は流動させることにより，変形させて，成形し，また，流動性の変化によって特性が変化する．流動によって成形することは，どこの場所においてでも成形できるという利点ではあるものの，そのために焼成による組織の安定性を確保できないという欠点でもある．さらに，これらの溶融物の流動，特に溶融スラグの流動と不定形耐火物の流動およびその流動に伴う組織の不安定さが組み合わされることにより，不定形耐火物の損傷の状態が大きく変化したり，拡大したりして，不定形耐火物に対する信頼性に大きく影響する．このため，製鉄用不定形耐火物でのこの2つの流動によって信頼性に大きく影響する現象・反応等を検討することが重要である．

製鉄用不定形耐火物が，これらの溶融スラグの流動と不定形耐火物の流動に影響されて損なわれる信頼性には，以下の4項目がある．すなわち，

1. 出銑孔閉塞材（マッド材）を高炉内へ圧入するとき，その粘性流動・変形による堆積状況に関連した生産阻害（Fig. 1-8[92]）．

2. 樋材（低セメントキャスタブル）の溶融スラグ・大気界面では局所溶損が生じるが，それに対し溶融スラグ流動が加わったときの耐久性(Fig. 1-9).
3. 溶鋼取鍋用低セメントキャスタブルへの溶融スラグ流動・浸透によって発生する亀裂や剥離などを原因とした耐久性(Fig. 1-10).
4. 低セメントキャスタブルを型枠内に流し込んで（流動），固める（硬化，すなわち流動性の低下）際の施工異常.（Fig. 1-4).

そこで，本論文は，「製鉄用不定形耐火物の信頼性に関する研究」と題し，製鉄用不定形耐火物での信頼性向上を目的として，溶融スラグと不定形耐火物の2つの流動によって信頼性に大きく影響するする以下の4つの現象・反応を明らかにすることとし，また，それに基づいた対策実施することとした.

1. マッド材の粘性流動特性の解析に基づく炉内充填状況
2. 高炉主樋スラグライン用低セメントキャスタブルのスラグ流動による溶損メカニズム
3. 溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルへの溶鋼静圧によるスラグ浸透
4. 低セメントキャスタブルの硬化メカニズム

以下，まず，上記の4点についての既往の研究を整理する.

1.2 出銑孔閉塞用マッド材の炉内充填状況の既往の研究

一つめの課題は，高炉炉内へ圧入された不定形耐火物であるマッド材の流動，変形による堆積状況が影響しているものと考えられる生産阻害に関するものである.

Fig. 1-11[93)]に，高炉の模式図を示す．高炉は溶銑を作る反応容器であり，炉の上方から鉄鉱石，スラグ形成剤(CaO)，塊コークスを層状に装入し，下部の羽口から1200～1300℃の熱風を吹き込み，コークスの燃焼熱によって，鉄鉱石に含まれる酸化鉄を還元して溶銑を作り，鉄鉱石と塊コークスに含まれる不純物を溶融スラグとして分離する．高炉での生産量は熱風の送風量の増加によって向上するため，高炉は炉内圧を大気圧に比べて0.3～0.5MPaの加圧下で操業する．通常操業では，単位時間当たりの原料投入量は一定であり，高炉反応によって溶銑と溶融スラグを製造する量（造銑滓（ぞうせんさい）量）も一定である．高炉炉底の中心部には塊コークスの充填層からなる炉芯があり，生成した溶銑と溶融スラグはその空隙に溜まる.

溶銑を高炉内から取り出す際には，溶銑と共に溶融スラグも排出され，この操作を便宜的に「出銑」と称している．出銑は，羽口の下部の炉底に近い側壁に開けた直径40～70mmの出銑孔を通じて行われる．出銑の際，塊コークス充填層に溜まった溶銑と溶融スラグは出銑孔に向かって流れようとするが，溶融スラグの粘性係数が高いために，塊コークス充填層の空隙を溶融スラグが十分には通過できず，出銑孔に到達する溶融スラグの量が出銑に伴って徐々に減少する．その結果，出銑孔付近の溶融スラグの表面が次第に低下して一定時間（150～240min）後には高炉の炉内ガスが出銑孔を通じて吹き出すようになる．このようになると，危険であるため，出銑を停止しなければならず，耐火性の材料によって出銑孔を閉塞することになる．この出銑孔閉塞材を「マッド材」と呼んでいる．出銑孔閉塞材は，高炉法の開発当初から使用されてきたものであり，当初は，粘土やシャモット（粘土の焼成品）などに水を加えて練った泥状のものであったため，マッド（mud）と呼ばれた[94]．マッド材は，高炉の大型化に伴い要求される性能も高度化されたため，耐食性などの点で改良が加えられ，1960年頃には水に変わりコール・タールで練られたもの[95,96]となり，コークスの添加や，金属Si，Fe-Si合金などの金属，SiC，Fe-Si_3N_4などの非酸化物が加えられるようになった[97-100]．現在では，Al_2O_3，SiO_2，SiC，Si_3N_4，Cを主成分とし，コールタールピッチを添加して練り土状にしたものとなっている．

高炉には2～4箇所の出銑孔を設けているが，通常2つの出銑孔が交互に使用される．片側の出銑孔Aから出銑中は，他の出銑孔Bはマッド材で閉塞されており，出銑孔Aの閉塞とほぼ同時に，出銑孔Bを開孔し，出銑孔B付近の炉内に溜まっていた溶銑と溶融スラグを出銑する．出銑孔Bでの出銑が継続できなくなるとマッド材を用いて閉塞し，出銑孔Aで開孔する．この操作を繰り返すことによって出銑が継続され，出銑滓量（高炉から排出される溶銑と溶融スラグの量）は前述の造銑滓量とバランスする．

出銑孔の閉塞は，Fig. 1-12(a)[92]のようにマッドガンと称される圧入機によって行われる．マッドガンは，出銑孔径の約2倍程度の径の先端ノズルを有し，閉塞の際，先端ノズルを出銑中の出銑孔に押し当て，マッドガン中で60～100℃程度に暖められて練り土状になったマッド材を圧入し，出銑孔内に充填させる．圧入圧力は10～30MPaである．一回の圧入量は，200～400kgであり，出銑孔体積の5～10倍になるため，多量のマッド材が炉内へ圧入されることになる．このように，不定形耐火物であるマッド材は，流動，変形によって炉内へ堆積する．

一方，出銑孔の開孔は，Fig. 1-12(b)に示すように開孔機に取り付けられたドリルにより

マッド材（と凝固スラグ）を掘削することよって行われる．ドリル先端がマッド材の充填層を掘り抜けて炉内へ達すると，掘った出銑孔を通じて炉内に溜まった溶銑と溶融スラグが炉内から流出し始め，出銑が開始する．

通常，このように出銑が継続されるが，開孔時に，以下に示す「開孔不良」と呼ばれる操業トラブルがしばしば発生する．すなわち，開孔途中でドリルが前進しなくなり，予定した掘削長さに達せず，出銑もしない状態になる．また，予定した出銑孔の長さに達する前に出銑が始まるが，単位時間当たりの出銑量が少ない場合も開孔不良と呼ばれる．開孔不良によって出銑滓量が確保されないと，造銑滓量とのバランスが取れなくなり，造銑滓速度を抑制しなければならず，生産阻害を引き起こす．これらの開孔不良の原因については，炉内へ圧入されたマッド材の流動，変形による堆積状況が影響していると考えられる．

マッド材の炉内での流動による堆積状況は，操業中には直接観察することはできないので，高炉が停止した後に解体調査が行われ，幾つかの知見が得られている[101-104]．解体調査結果の一例を，Fig. 1-13[104]に示すが，炉内の出銑孔の周辺にマッド材と凝固スラグとの混合物の堆積が確認されている．このような解体調査の結果から，高炉内へ充填されたマッド材は，Fig. 1-14に示すように，出銑孔の炉内出口付近に「お椀を伏せたような形」で堆積するものと推定されてきた[105]（なお，Fig. 1-12(a)もこの考え方に従って描かれた模式図である）．しかし，上述の開孔不良の原因を，マッド材が「お椀を伏せたような形」に堆積するだけでは説明できないため，従来の説明は妥当性を欠くのではないかと考えられる．そこで，本論文では，マッド材を粘性流体と見なし，その圧入圧力の実測データから，マッド材の高炉内での流動による堆積状況を推定することができ，さらにそれを基に生産阻害となる開孔不良を防止することができるのではないかと考えた．

マッド材の粘性流動特性についての解析を試みた既往の研究例はある[106-110]ものの，炉内での流動による堆積状況を推定するのに十分な特性は評価されてこなかった．すなわち，Arteltら[106]は，陶磁器用粘土練り土の可塑性測定法がマッド材にも利用できるとして，定性的な評価方法をいくつか紹介している．影山ら[107]は，円筒容器の底面1ヶ所と側面2ヶ所に貫通孔を設け，その容器からマッド材をピストンによって押し出した際に，底面と側面へそれぞれ排出したマッド材の量を比較した．その結果，開孔途中で出銑し始める操業トラブルを避けるためには，側面方向への排出量が大きいマッド材が良いと結論したが，その根拠を示していない．北沢ら[108]は，先端にφ20mmのキャピラリー孔を設けたφ70mmのシリンダーにマッド材を入れ，押し出し長さを20mmと700mmと変化させ，また，

押し出しスピードを50，200mm・min^{-1}と変化させて押し出し圧の変化を調べた．しかし，押し出し長さに伴う押出し圧の変化について充分考察されていない．大坪ら[109)]は，土壌の破壊に用いるモール・クーロンの破壊基準をマッド材の流動特性評価に用いたが，その応用については今後の課題であるとしている．北沢ら[110)]は，マッド材の圧密時の粘弾性挙動を調べることにより，充填時のマッド材の挙動を評価しようと試みたが，必ずしも成功していない．

そこで，本論文第2章では，出銑孔を閉塞するために高炉内に圧入されるマッド材の粘性流動特性を測定し，得られた粘性挙動と実機での充填圧力の時間変化のデータに基づいて，高炉炉内へ圧入されたマッド材の流動変形による堆積状況と，それによる開孔不良の原因を考察することにした．また，得られた堆積状況から，開孔不良トラブルによる生産阻害の防止法を提案した．

1.3 高炉主樋スラグライン材の溶損メカニズムの既存の研究

二つめの課題は，高炉主樋スラグライン材として使用される結合組織の弱い低セメントキャスタブルの溶損に対し，溶融スラグの流動と気相中の酸素分圧が影響して，その耐久性が著しく劣るという問題に関する．

高炉主樋は，高炉から取り出された溶銑と溶融スラグを密度差によって分離する機能を持ち，分離した溶銑を後工程の転炉に送るための搬送路でもある．高炉主樋の模式図をFig. 1-15に示す．この図の主樋は長さ約20m，深さ約1m，幅約1mの樋の形状をした傾斜のある流路である．高炉から取り出された溶銑と溶融スラグを主樋に受けて溜め，密度差によって溶銑（密度：7000kg・m^{-3}）を下側に，溶融スラグ（密度：2500kg・m^{-3}）を上側に分離させる．主樋の下流側において，上に浮いた溶融スラグを分離して系外に排出し，下側の溶銑を後工程の転炉に送るように流路が工夫されている（Fig. 1-15(a)の右側を参照）．溶銑と溶融スラグの分離によって，Fig. 1-15(b)に示すように溶銑・溶融スラグ界面と溶融スラグ・気相界面が形成され，これらの界面付近の耐火物には，局所溶損が生じる．下側の溶銑・溶融スラグ界面付近はメタルライン部と呼ばれ，上側の溶融スラグ・気相界面付近はスラグライン部と呼ばれる．

高炉主樋に使用される耐火物は「樋材」と称する不定形耐火物である．1930年代前半までは，粘土，シャモット，コークス粉に水を加えた材料をスタンプ施工（水を数%含む材

料をランマーにより突き固める方法)していた[111,112]. 高炉の大型化に伴い樋材においても高耐食性の材料への要求が高まり, SiCやSi_3N_4などの非酸化物を添加しコール・タールを加えた材料に改良された[113-115]. また, 施工方法が, 材料に強い振動を加えることによって成型する振動施工へと改良され[116], さらに, 後述のクレーボンドキャスタブルが適用され[117], 低セメントキャスタブルの開発に伴い, 現在では低セメントキャスタブル[118]が使用されている.

メタルライン部での局所溶損メカニズムについては, 幾つかの報告[119-124]がある. スラグライン部の局所溶損は, さらに溶銑の落ち口付近での損耗が大きいという特徴がある. スラグライン部用の不定形耐火物をスラグライン材と呼び, 現在では, 耐食性の優れるSiC質低セメントキャスタブルが使用されている.

スラグライン部の局所溶損については, 向井ら[125]の報告があるのみである. それは, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$系溶融スラグに接触したSiC-粘土系試料の局所溶損をAr, Ar-21vol%O_2の雰囲気でそれぞれ検討したものである. その結果, Fig. 1-16の模式図に示すように, SiCの酸化に伴うSiO_2濃度の増加によって溶融スラグフィルムの表面張力が変化し, マランゴニ効果によって溶融スラグフィルム内の流動が誘起され, スラグフィルム内の物質移動が促進されるためであるとした. しかし, 幾つか疑問点があり, 溶銑落ち口での溶損はスラグ流動に関係すると考えられるが未検討であること, また, 酸化雰囲気で溶損が増大するものの無酸素でも溶損するとしているので, 溶損に対して酸素分圧がどのように関与するのか説明されていない.

このように高炉主樋用低セメントキャスタブルの溶融スラグ・気相界面における局所溶損には, 結合組織の弱い不定形耐火物が溶融スラグの流動と気相の酸素分圧とが密接に関係して耐久性が低下しているものと考えられる. しかし, この低セメントキャスタブルの局所溶損において, 溶融スラグの流動と酸素分圧の影響を共に考慮した既往の研究はない.

そこで, 本論文の第3章では, 樋材スラグライン用低セメントキャスタブルの溶損に対し溶融スラグ流動と酸素分圧が関与する反応のメカニズムを解明し, 最終的にはスラグライン部での低セメントキャスタブルの局所溶損を抑制するとした.

1.4 溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルへの溶鋼静圧によるスラグ浸透の既往の研究

三つめの課題は，結合組織の弱い低セメントキャスタブルへの溶融スラグの流動による浸透によって，亀裂，剥離を引き起こし，耐久性が低下するという問題に関する．

溶鋼取鍋とは，Fig. 1-6，1-7に示したように転炉から連続鋳造への溶鋼の搬送容器であり，二次精錬と称する溶鋼精製プロセスのための処理容器でもある．溶鋼取鍋は底の深い桶（おけ）のような形状を持ち，その大きさは直径約4m，深さ約4mである．溶鋼約300トンが3～3.5mの深さまでに溜められる．溶鋼取鍋の側壁と底の部分に厚さ150～250mmの耐火物が施工されるが，施工の省力化が可能な低セメントキャスタブルが使用されている．溶鋼取鍋での操作はバッチ操作であり，溶鋼を転炉から受鋼後，二次精錬を経て，連続鋳造に溶鋼を搬送し，連続鋳造において溶鋼を排出して鋳込みを終了する．その後，空の状態で待機して，その後，再び受鋼するという操作を繰り返す．受鋼から連続鋳造での鋳込み終了までが約1.5h，受鋼から次の受鋼までは3.5～4hである．受鋼前の内張り耐火物の表面温度は約800℃であるが，約1600℃の溶鋼を受けると，内張耐火物の表面温度はすぐに1500℃を超す温度まで達し，受鋼後1.5hの鋳込み終了時には内張耐火物内部の温度勾配は，ほぼ定常状態に達する．取鍋が空になると表面温度は急速に低下し，次の受鋼の際には約800℃まで低下する．内張耐火物背面側の永久張り煉瓦の温度変化はほとんどない．その結果，内張耐火物内部では，急激な温度変化によって熱衝撃が発生する．

一方，MgOやCaOを主成分とする塩基性低セメントキャスタブルは，鉄鋼プロセスで発生する溶融スラグに対する耐食性が優れるという特性を有するものの，気孔へのスラグ浸透によって構造スポーリングが起こり易いという欠点を持つ．ここで，構造スポーリングとは，耐火物に内在する数～数十vol%の気孔中へ溶融スラグが表面側から浸透し，反応・固化して，スラグ浸透部分での微構造や組成が変化し，その結果，耐火物の表面と内部で熱膨張率や弾性率が変化して，剥離が起こる（スポーリング）現象である．Fig. 1-17[126]は，マグネシア質低セメントキャスタブルにおいて，図の左から右に温度勾配を付けてスラグ浸透させた後の常温での弾性率変化である．スラグ浸透によって弾性率は約3倍に上昇する．このような状態で温度変化を受けると，前述の熱衝撃によってFig. 1-18のように，亀裂，剥離が起こり，耐久性が著しく低下する．試料の上側が稼働表面であり，稼働表面からのスラグ浸透によって一部変色し，また，稼働表面と平行な方向に亀裂が入り，

剥離している．このAl_2O_3-MgO質低セメントキャスタブルは，塩基性低セメントキャスタブルに比較すると，構造スポーリングが起こり難いとされているので，塩基性低セメントキャスタブルでは，さらに構造スポーリングの発生が著しい．

不定形耐火物である低セメントキャスタブルにおいてスラグの流動，浸透によって亀裂，剥離が起こり易い原因は，不定形耐火物が焼結による強固な組織を持たないためである．焼成煉瓦でも溶融スラグの浸透により構造スポーリングが発生するが低セメントキャスタブルほど顕著ではない．このため，塩基性低セメントキャスタブルへのスラグ浸透が抑制できれば構造スポーリングが抑制でき，塩基性低セメントキャスタブルの耐久性が格段に上がることが期待される．

そこで，溶融スラグ浸透抑制方法が研究された．その既往の研究は，いずれも気孔を単純化した半径R のキャピラリーへの溶融スラグの流動と考え，また，その流動については毛細管力ΔP_cによるハーゲン・ポアズイユ流である[127)]と仮定したものであり，Fig. 1-19にそのモデルを示す．気孔壁が溶融スラグに濡れ易く，気孔半径R が十分に小さい場合，濡れ角をθ，溶融スラグの表面張力をσ，粘性係数をμとして，時間t における浸透深さx は，(1-2)式で与えられる[127)]．

$$x = \sqrt{\frac{\sigma \cos\theta \cdot R}{2\mu}} \cdot \sqrt{t} \qquad (1\text{-}2)$$

この式に基づいて，スラグ浸透を防ぐ取り組み[128-136)]は次の3点に大別される．

(i) 溶融スラグに対し，濡れ難くする（耐火物に対する溶融スラグの接触角θが90°未満なら濡れ易い，90°より大きければ濡れ難いと言う）

(ii) 気孔径R を小さくする

(iii) 添加物を加えて溶融スラグの粘性係数μを上昇させる

塩基性耐火物への溶融スラグ浸透を防ぐ方法の一つは，溶融スラグに対して濡れ難いカーボンを併用する方法があり，コールタールピッチと塩基性原料を混合するピッチ・ドロマイト煉瓦（焼成ドロマイトとピッチの混合物を成形し，約400℃で仮焼）は，前述の通り18世紀末には既に使用されていた[29,35)]．また，焼成煉瓦にピッチを含侵する方法もよく知られている．しかし，煉瓦使用中に脱炭が起こると，スラグ浸透がやはり起こっていた．そこで従来から，カーボンを含有しない塩基性耐火物においてスラグ浸透を抑制する方法が数多く研究されてきた（なお，既往の研究では煉瓦と低セメントキャスタブルを区別して記載しているが，それらは耐火物の成形法の違いを表す言葉なので，ここでのスラグ浸透

現象においては，両者に基本的に差は無いとする）．滑石ら[128]は，煉瓦中への溶融スラグの浸透メカニズムについて，常温におけるインク浸透の実験結果を解析し，低通気率の材料ほど浸透量が少ないとした．林ら[129]は，マグネシア･ドロマイト系耐火物に対する1500℃におけるスラグ浸透を検討し，気孔率が少ないほど，スラグ浸透量が少ないとした．大庭ら[130]は，マグネシア煉瓦の1400℃および1650℃におけるスラグ吸収量と気孔率の関係を検討するため，試料の上にスラグをボタン状に成形して載せるボタン法を用い，気孔率が小さいほど，スラグ吸収量が少なくなったと報告した．一方，Voinovichら[131]は，スラグ浸透に関しては貫通気孔径分布が重要であるとし，それを受けて，久保田ら[132]は，マグネシア煉瓦の気孔率，通気率，気孔径分布，貫通気孔径分布と1500℃におけるスラグ浸透との相関を検討した．その結果，スラグ浸透距離は最大貫通気孔径と相関が強く，浸透量については平均貫通気孔径と貫通気孔径の分布状態が影響したと報告した．また，渡辺ら[133]は，各種の煉瓦中へ浸透した溶融スラグのダスティング現象（生成するCa_2SiO_4の相転移によって体積膨張が起こり，耐火物に細かく亀裂が入り，粉末状となって崩壊する現象）について検討し，マグネシア･ドロマイト質の材料はすべての溶融スラグに対してCa_2SiO_4が生成しており，ダスティング発生の可能性が高いとした．

さらに，実機使用後の損傷状況として，以下の報告がなされている．大石ら[134]は，スラグ浸透が少ないと判断されたMgO 61mass%，Al_2O_3 34mass%，SiO_2 3mass%の塩基性低セメントキャスタブルを275t溶鋼取鍋で実機使用した結果について報告した．損傷により45ヒートと低寿命に終わった原因は，スラグ浸透による構造スポーリングであり，その厚さ30～50mmであったと報告している．西ら[135]は，シリカを加えて溶融スラグの粘性係数を増加させてスラグ浸透を防ぐという考えで，MgO 85mass%，SiO_2 14mass%のマグネシア-シリカ質低セメントキャスタブルで内張りした320t溶鋼取鍋での実機使用した結果を報告した．119ヒート使用したが，使用後観察からは，低セメントキャスタブル中へ約50mmのスラグ浸透が起こり，シリカの添加効果はほとんど認められなかった．さらに，西ら[136]は，MgO 50mass%，Cr_2O_3 12mass%(他にクロム鉱に含まれるAl_2O_3, Fe_2O_3も含まれる)のマグネシア･クロム質低セメントキャスタブルで内張りした250t溶鋼取鍋での実機使用したところ，厚みの薄い表面剥離が観察されたとした．

しかし，机上実験では良好と評価されたものを溶鋼取鍋において実機使用したところ，期待した結果は得られなかった場合も多い．特に(i)の課題の溶融スラグに対し濡れ難くするに対し，脱炭が起こらなくても溶融スラグ浸透が起こり，耐久性が低下した．この原因

としては，溶鋼静圧が掛かることによって溶融スラグ浸透が起こるものと考えることができるが，溶融スラグ浸透に対する溶鋼静圧の寄与ににについて検討した既往の研究は無い．

そこで，本論文の第4章では，実機での使用条件を考慮した溶鋼静圧の影響に着目して，溶融スラグの粘性流動の観点から，溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルへの流動によるスラグ浸透メカニズムについて考察し，スラグ浸透抑制方法を提案することから耐火物の耐久性を向上させ，信頼性向上を図ることにした．

1.5 低セメントキャスタブルの硬化メカニズムに関する既往の研究

低セメントキャスタブルではその流動性が変化することで硬化を引き起こすが，最後の課題は，この流動性の時間変化によって起こる硬化異常による施工異常に関する．

キャスタブル（castable）は，水を加えて混練することにより流動性が発現し，コンクリートのように鋳型内に流動，流し込み（鋳込み）成形ができる(cast-able)材料としてとして，前述の通り 1930 年代に開発 [43,44]された不定形耐火物である．アルミナやシリカのような耐火骨材に水を加えることにより流動させることは可能だが，乾燥しても固まらず，ある程度の強度を得るためには結合剤が必要となる．結合剤として，コンクリートでは，通常，ポルトランドセメントが用いられるが，ポルトランドセメントは耐熱性に劣るため，キャスタブルでは，$CaO \cdot Al_2O_3$ を主成分として耐熱性の高いアルミナセメントを結合材として用いている．型枠内に流し込み施工されたキャスタブルは，硬化後，型枠を取り外し(脱型)，乾燥・加熱を経て耐火物としての実用に供される．開発当初のキャスタブルは，耐火骨材（10μm～数 mm の粒子）にアルミナセメント（初期の組成は Al_2O_3 37，CaO 39mass%の他に，不純物として SiO_2 6，Fe_2O_3 18mass%も含有したが，現在では，Al_2O_3 純度が高いものが用いられている）を 10～25mass%加えたものであった．当初は，CaO 成分が多い上に SiO_2，Fe_2O_3 などの不純物も多いため，高温での液相生成量が多くて耐食性に劣り，また，使用した原料の粒径が耐火煉瓦と同様の概ね数 10μm 以上の粒子を用いていたため，気孔率も比較的高く，スラグ浸透が起こり易いという問題点があった．

これを克服するために，アルミナセメントが CaO 成分や不純物の少ないものに改良された．また，より緻密な材料への開発が進められた．その一つが，1975 年頃に我が国で開発されたクレーボンドキャスタブルと称されるキャスタブル [137-140]であり，従来型のキャスタブルに粘土と分散剤を加えて緻密化したもので，主樋 [117]や溶鋼取鍋 [141,142]に適用して

高い耐久性を示した.

さらに，セラミックスでは汎用であるものの耐火物用としては高価なため使用されてこなかった粒径 10μm 以下のアルミナ，シリカなどの粉末と分散剤を添加した材料が，1980 年代初めに開発された[90,143-145]. 分散剤を加えることにより添加した 10μm 以下の粉末を分散させ，その粉末が大きな粒子の間の空隙を埋めることにより，気孔率の低い材料を得ることが可能となり，耐食性と耐スラグ浸透性が向上した. また，粒径 10μm 以下の微粉末の添加により，アルミナセメント添加量を 10mass%以下に低減することが可能となった. このため，耐火骨材を主成分として，10mass%以下のアルミナセメントと粒径 10μm 以下の微粉末を概ね 10mass%以上を含み，分散剤を加えたキャスタブルを，従来のキャスタブルと区別して「低セメントキャスタブル」と呼ぶようになった. 低セメントキャスタブルの名称としては，通常，耐火骨材名で呼ばれ，例えば，ジルコン・シリカ質，アルミナ・スピネル質，アルミナ・マグネシア質，マグネシア質，炭化珪素・アルミナ・カーボン質，などの低セメントキャスタブルがある. なお，Fig. 1-3(b)に既に示した耐火物の組織は，アルミナ・マグネシア質低セメントキャスタブルの組織である.

低セメントキャスタブルは耐食性，耐スラグ浸透性などの高い特性を有することから，溶鋼取鍋など要求が厳しい鉄鋼用耐火物として幅広く使用されるようになり，現在，鉄鋼用キャスタブルの主流をなす. 前述の Fig. 1-4 に，溶鋼取鍋における施工例[89]を示したが，フローチャートとして施工例を示すと Fig. 1-20 のように示される. ミキサーによって水を加えて混練されたキャスタブルは，中子と永久張り耐火物により形成された型枠内に流動させ，流し込まれる. 溶鋼取鍋での低セメントキャスタブルの総施工量は 15～20 トンであるが，キャスタブルの混練は 1～1.5 トンのバッチ操作であり，混練・流し込みの操作を何度か繰り返す. 型枠内に施工された低セメントキャスタブルは，ある程度時間が経つと流動性を失い，更に一定時間後には脱型ができる程度の強度に達する. この脱型ができる程度の強度となった状態を，耐火物業界では，経験的に，「低セメントキャスタブルの硬化」と呼んでいる[146]. 硬化したと判定された直後に，ジャッキなどを用いて中子を少し浮かせ，中子と低セメントキャスタブルの固着を防ぐ. その後，材料の強度がさらに増大した段階で中子を取り外し，次工程へ送る.

この硬化の判定は，ゴム硬度計などを使用して硬度を測定することにより行う（判定方法の詳細は第 5 章に記載. なお，アルミナセメントでは，JIS R 2521 にビカー針装置を用いる硬化判定方法が規定されているが，本論文では，それとは異なる方法を用いている）.

各混練バッチについて混練終了後から脱型に必要な硬化までの時間を，便宜上，「硬化時間」と呼んでいる．このように，「硬化時間」は中子を分離させる時間を示す工程上の管理指標として用いられている．

一方，製鉄所の保有する溶鋼取鍋の基数は限られるため，耐火物の補修や施工を規定した時間以内に行わなければならないという制約があり，硬化時間は概ね 2～8 時間に設定される．最短の 2 時間は装置トラブル等への対処可能な時間として，最長の 8 時間は，それを超えるとその後の築炉作業スケジュールに影響を及ぼす [147]ために規定された．他方，Fig. 1-21 に様々な低セメントキャスタブルにおける硬化時間と気温との関係を示すが，いずれの硬化時間も気温の上昇によって単調に減少し，温度が 10℃上昇すると，硬化時間は約 1/2 となる．我が国には四季があり，気温は 5～35℃の範囲で変動するため，単一の材料だけでは気温の変動に対して硬化時間を規定時間以内にすることができない．そこで，アルミナセメントの銘柄の変更，硬化遅延剤の添加等によって，硬化時間をある範囲で制御することが試みられてきた．

このような状況の中で，原因不明の硬化(すなわち，流動性の低下)時間の異常が多発するようになった．この硬化異常によって，先に上げた補修・再施工が計画されたスケジュール通りに行われなくなるため，耐火物の信頼性を損なう大きな問題であった．硬化時間を制御して施工異常の発生を抑制するためには，その原因を解明する必要があるが，粒径や組成の異なる微粉末を多く含む多成分複雑系である低セメントキャスタブルの硬化メカニズムに関する既往の研究 [144,148-152]では，十分な知見が得られているとは言い難いのが現状である．その中で，有力な二つの説がある．

一つは，Bunt ら [148]の説であり，アルミナセメントの硬化と同様，アルミナセメントから Ca^{2+}イオンと $Al(OH)_4^-$イオンが溶出し，それが一定濃度以上に達すると飽和して，セメント水和物が沈殿し，硬化するとしている．しかし，アルミナセメント自体の硬化時間は，生成するセメント水和鉱物の相違により 25～30℃の温度範囲において遅延する [153]傾向にあり，温度に対する硬化時間の変化が単調減少ではない点が実際の低セメントキャスタブルの硬化挙動と異なっている．これに加えて，アルミナセメントでは Li 塩が有効な硬化促進剤であり [154,155]，それは，アルミン酸リチウム水和物がセメント水和物の生成核となって [156]，硬化時間を 1/10 以下にすることができるというものである．しかし，低セメントキャスタブルに Li 塩を適用しても有効な効果は得られないということもあって，Bunt らの説にも疑問がもたれている．

もう一つは，江口ら[144]の説であり，硬化メカニズムをコロイド理論による説明を試みた．それは，分散剤の添加と混練によって粒径 10μm 以下の微粉末の分散性を向上させ，低水分量でも高い流動性が得られて流し込み施工が可能となり，また，施工後暫くしてから，アルミナセメントから溶出する多価カチオンによって分散した粒径 10μm 以下の微粉末が凝析し，硬化が起こるというものである．しかし，それを根拠付ける実験データは示されていない．少なくとも，実験データによる検証ができれば，これは一つの有力な説となり得ると考えられる．

また，その他の解析例として，Fryda ら[149]は，トリポリ燐酸ナトリウムを分散剤として用い，ヒュームドシリカを添加した低セメントキャスタブルの混練後の温度変化を調べた．2 つの発熱ピークが観測され，初めの発熱ピークは原因不明とし，二番目の発熱ピークは低セメントキャスタブルの硬化であるとした．Alt ら[150]は，同様にトリポリ燐酸ナトリウムを分散剤として用い，ヒュームドシリカを添加した低セメントキャスタブルの混練後の温度変化を調べた．この場合も，2 つの発熱ピークを観測し，最初のピークは，燐酸塩とヒュームドシリカの反応だとし，2 番目のピークが低セメントキャスタブルの硬化であるとした．Parr ら[151]は，材質と分散剤が異なる数種のセメントキャスタブルについて，超音波伝播速度の変化を測定し，硬化メカニズムの解析に有用であるとしているが，その硬化メカニズムの具体的な説明はない．成瀬ら[152]は，低セメントキャスタブルの分散剤として 3 種の縮合燐酸塩を用いた際の，ゼータ電位の変化と，イオンメータを用いた Ca^{2+}イオン濃度の変化を測定し，硬化との関係を考察したが，定性的な評価に留まっている．以上のことから，硬化メカニズムに関する既往の研究の中では，江口ら[144]の粒径 10μm 以下の微粉末の凝析説が実験的に検証できれば，現時点，最も妥当なメカニズムだと考えられる．

微粉末の分散と凝集についての体系的な理論としては，界面電気二重層による静電反発力と van der Waals 力とに着目した DLVO 理論[157]が知られており，Fig. 1-22 にその模式図を示す．電気二重層が充分大きければ微粒子は分散し，電気二重層が圧縮されて小さくなれば凝集するとされる．電気二重層の圧縮に対しては，二つの機構が知られている．一つは，Schulze・Hardy の法則[158]として知られる多価カチオンの寄与による機構である．もう一つは，セラミックスでの解膠・凝析の技術[159]として知られる，pH によってゼータ電位がゼロに近づくと電気二重層が圧縮される機構である．しかし，ゼータ電位がゼロとなる pH は，アルミナが 7～8.5，シリカが 4.5～7である[160,161]のに対し，アルミナセメントを含む場合，pH は 11～12 に保たれる[162,163]．そのため，分散と凝析の起こる低セ

メントキャスタブルでは，pH はほとんど影響しないと考えられる．

これらの理論を低セメントキャスタブルの分散・凝集に適用すると，まず，少ない添加水量において高流動性を得たいので，粒径 10μm 以下の微粉末が分散した状態を作り出すことが必要である．低セメントキャスタブルにける微粉末の分散に対しては，前述のように，pH は分散・凝集に対する寄与は少ないことから，DLVO 理論を想定した分散剤の添加によって粒径 10μm 以下の微粉末を疎水性コロイド化させている[144,158]と考えられる．また，アルミナセメントからは Ca^{2+}イオンと $Al(OH)_4^-$イオンが溶出する[148]と考えられ，このような多価イオンに対しては，縮合燐酸塩などの無機分散剤が有効とされている．この縮合燐酸塩による分散効果は，多価カチオンと可溶性の錯体を作ることによって，多価カチオンによる電気二重層圧縮を抑制するという遮蔽効果[164]によって説明されている．次に，一定時間後の微粉末の凝析に関しては，Schulze・Hardy の法則から，Ca^{2+}イオンは寄与するが，$Al(OH)_4^-$イオンはほとんど寄与しないことが予測される．しかし，縮合燐酸塩を使用した際の Ca^{2+}イオン濃度の時間変化を実測し，それに基づいて凝析メカニズムを定量的に説明したものは，現時点，見当たらない．

また，近年では無機分散剤に替わる高性能な分散効果を持つ長鎖高分子の有機分散剤が利用されるようになってきた．有機分散剤の効果は，Fig. 1-23 で示すように微粒子の表面に吸着し，そこから外側に延びた長鎖高分子が，他の微粒子から伸びた長鎖高分子との相互作用による立体障害斥力を発現し，これは DLVO 理論が適用されない作用[157]とされ，そのメカニズムとしてはエントロピー斥力，浸透圧斥力などの説[165]もある．ただし，その分散・凝集理論については，必ずしも理論体系化できているわけではない[157]．非 DLVO 理論としてみれば，溶媒中の電解質の影響を受けないことになるが，溶媒中に電解質が存在する場合，影響があるという諸説も存在する[166,167]．具体的には，微粒子間の斥力としては，静電相互作用ポテンシャルV_R^{el}と立体障害斥力ポテンシャルをV_R^{steric}の和であるという説があり[166]，この場合も，引力と斥力の関係により，斥力が大きければ微粒子は分散し，電気二重層が圧縮されて斥力が小さくなれば微粒子は会合，凝集するというものである．また，後述のように，粉末表面に吸着した有機分散剤が帯電するという DLVO 理論が適用される説もある[167]．さらには，電解質の存在により電気二重層が圧縮されると，有機分散剤同士が会合する橋かけ凝集という，分散に寄与していた有機分散剤が逆に凝析に寄与するという説[167]もある．このように有機分散剤による分散・凝析のメカニズムについても，現時点，必ずしも明確ではない．

そこで，本論文の第 5 章では，低セメントキャスタブルの硬化(すなわち，流動性の低下)異常による施工異常抑制による耐火物の信頼性向上を目的として，それぞれ，有機分散剤あるいは無機分散剤を含む多成分複雑系である低セメントキャスタブルにおいて，水を加えて混練後から低セメントキャスタブルの硬化後までの間の，間隙水中の成分変化について検討した．また，それと併せて，その間の機械的特性の変化を検討し，その両面から総合的に，低セメントキャスタブルの硬化メカニズムを考察することとした．これにより，低セメントキャスタブルの硬化時間異常を防止して，溶鋼取鍋などの鉄鋼用耐火物として幅広く使用される低セメントキャスタブルの信頼性向上に資する知見が得られるものと考えられる．

1.6 本論文の目的と意義

本論文は「製鉄用不定形耐火物の信頼性に関する研究」と題し，鉄鋼生産における必要なときに必要な耐火物が製鉄容器内にあって使用できる状態にあるといった鉄鋼生産に対する，広い意味での不定形耐火物の信頼性向上を目的とし，従来からほとんど検討されてこなかった分野である溶融スラグの流動と不定形耐火物の流動に関連した，生産阻害，耐久性，施工異常に注目し，耐火物の信頼性向上のための科学的な知見を得て，また，それに基づいた対策を提案することとした．

このような検討をすることにより，今後，高炉炉内のマッド材の堆積状況が関係すると考えられる出銑不良の原因を解明し，それに基づく対策法を開発できれば，高炉の安定操業に寄与できる．さらに，樋スラグライン材の耐久性を向上し，塩基性耐火物へのスラグ浸透の抑制方法を実施できれば，鉄鋼生産のコストを大幅に改善することにもつながる．また，低セメントキャスタブルにおける硬化異常を未然に防ぐ対策を立てることができ，さらには，原因不明の硬化異常が発生したとしても，その原因の究明が容易となり，対策を早急に立てることができるようになる．さらには，効果的な硬化促進剤や硬化遅延剤の探索も可能となることが考えられ，現在，鉄鋼生産で多く使われている低セメントキャスタブルの材料設計，信頼性向上に寄与するところが大きいと思われる．

これら実用上のメリットに加えて，本論文の課題解決への取り組みは単なる現場への改善提案を与えるだけでなく，その考え方や方法論自体が，今後の多成分複雑系である耐火物の開発における科学的方法の適用例として考えることもできると思われる．すなわち，

耐火物の組織は複雑で，使用条件も様々に異なるため，耐火物に何かを添加したり，配合の一部を変えたりするだけでも，耐火物の寿命が想定した範囲を逸脱して変化し，また，同一の耐火物を使用しても，操業条件を変化させただけでも耐火物の寿命が種々変化することがある．耐火物技術について科学的に解明されたとは言い難く，現場の勘や経験に頼る部分が多いが，これは，トライアンドエラーの事例を蓄積するだけでも，耐火物寿命を改善するには多少の寄与があり，そういう意味では耐火物産業の多くの先人のたゆまぬ努力が現在の耐火物技術を支えてきたものといえる．しかし，それでもやはり，こういった勘や経験によってなされたものは，先人の経験の上に，自分の経験を上塗りしていくため，数世代をまたぐと，何故，そのようにしているのかの理由すらわからなくなるという非効率的な方法でもある．さらに，改善理由に科学的な解釈がないため，応用が利かず，未知の課題に対しては有効な対応を取ることが直ちにできない．それに対し，科学的な方法は，使用条件を定量的に把握した上で，課題に対して原理・原則に従って，合理的に検討することができ，本論文に取り上げたテーマは，いずれもその例であると考えている．まだまだ，我々の預かり知らない未解決の問題が，耐火物という現世人類とともに始まった最古の技術にも多く残っていると思われるが，今後，それらに立ち向かうに当たって，従来から培った勘や経験を生かしつつも，むしろ，本論文のように多成分複雑系の材料に対して原理・原則に基づいて科学的な検討を行うことにより，あらゆる課題に対して，将来，十分な対応と改善が可能になるものと考えられる．

1.7 本論文の構成

本論文は「製鉄用耐火物の信頼性に関する研究」と題し，7 章から構成され，各章・各節の相互関係を Fig.1-24 に示した．以下に各章の概要を述べる．

第 1 章『**緒論**』では，製鉄用耐火物の信頼性を阻害する種々の事例において，特に，溶融スラグの流動と不定形耐火物の流動に伴う組織の不安定さの関係について注目し，それら 2 つの流動が関与することより不定形耐火物の信頼性を損なう課題に対し，既往の研究を整理して，その問題点を明らかにする．また，この問題点を受けて，本論文の目的と意義について述べる．

第 2 章『**出銑孔閉塞用マッド材の粘性流動特性**』では，高炉における生産阻害である出銑トラブルの原因と考えられる高炉内へ圧入され，流動，堆積するマッド材の堆積状況について，マッド材の粘性流動特性からマッド材の流動を解析する．さらに，得られた粘性挙動と実機での圧入圧力の時間変化のデータをもとに，高炉内への圧入後のマッド材の流動，堆積状況について考察する．さらに，出銑トラブルの抑制方法を提案する．

第 3 章『**高炉主樋スラグライン用低セメントキャスタブルのスラグ流動による浸食メカニズム**』では，高炉主樋用スラグライン材において耐久性低下の原因となる溶融スラグ流動と酸素分圧が関与する溶損メカニズムについて解析する．さらに，耐久性を上げるための方法を提案する．

第 4 章『**溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルのへの溶鋼静圧によるスラグ浸透**』では，溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルでの耐久性低下の原因となる溶融スラグの流動による浸透について，粘性流動特性の観点から検討する．まず，特に，気孔壁が溶融スラグに濡れ難い場合での，溶鋼性筒の影響について解析する．さらに得られた結果から耐久性を向上させるための方法を提案，実施する．

第 5 章『**低セメントキャスタブルの硬化メカニズム**』では，低セメントキャスタブルの硬化（流動性低下）異常による施工異常の防止・抑制のために，低セメントキャスタブルの硬化メカニズムを，間隙水中の成分変化に注目し，それと併せて，その間の機械的特性の変化を検討し，その両面から総合的に検討した．されに，それを基に子施工トラブルの抑制，防止方法を提案，実施する．

第 6 章『信頼性の向上』では，第 2 から第 5 章までによって得られた結果を，鉄鋼用不定形耐火物の信頼性向上の観点からまとめ，考察する．

第 7 章『**結論**』では，第 1 章から第 6 章までを総括し，本論文をまとめる．

参考文献

1) Ulrich Hugeunin:"Het Gietwezen in's Rijks Ijzer-Geschutgieterij te Luik", A. Koots en Comp., (1826). （タイトル和訳:「ロイク王立鉄製大砲鋳造所における鋳造法」）

2) 芹澤正雄:鉄と鋼, **73** [10] 1281-1287 (1987).

3) 寄田栄一:耐火物, **52**[8] 442-451 (2000).

4) 寄田栄一:耐火物, **52**[9] 496-503 (2000).

5) 高良義郎:耐火物, **3**, 20-24 (1951).

6) 稲村　泰:耐火物, **3**, 26-29 (1951).

7) 竹内清和:"耐火煉瓦の歴史", 内田老鶴圃（1990) pp.3-12.

8) 海老名龍四:大日本窯業協会雑誌, **1**[1] 11-14 (1892).

9) 海福　悠:大日本窯業協会雑誌, **1**[5] 99-101 (1892).

10) 高山甚太郎, 香村小録:大日本窯業協会雑誌, **2**[15] 55-56 (1983).

11) 川合保治, 小野陽一:日本金属学会会報, **7**[11] 645-652 (1968).

12) W.B. Fuller, S.E. Thompson: Trans. Am. Soc. Civil Eng., **59**, 67-143 (1907).

13) Von A.H.M. Andreasen, M.Von J. Andersen: Kollid Zeit, **50**, 217-228 (1930).

14) C.C. Furnas: Ind. Eng. Chem, **23**[9] 1052-58(1931).

15) R. P. Heuer: US Patent 1851181A (1930).

16) J.E. Funk, D.R. Dinger: Ceram. Bull., **67**[5] 890-894 (1988).

17) D.R. Dinger, J.E. Funk: Interceram, **41**[2] 95-97 (1992).

18) E. Funk, D.R. Dinger: Am. Ceram. Soc. Bull., **73**[10] 66-69 (1994).

19) 伊藤和夫, 速水邦男, 柴田昭司:耐火物, **54**[9] 452-457 (2002).

20) 石川　誠:耐火物, 56[6] 296-303 (2004).

21) W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann: "Introduction to Ceramics, 2nd ed.", John Wiley & Sons (1960) pp.822-830.

22) 西田俊彦, 安田榮一:"セラミックスの力学的特性評価", 日刊工業新聞社（1986）pp.221-240.

23) D.P.H. Hasselman: J. Am. Ceram. Soc., **52**[11] 600-604 (1969).

24) 吉木文平:"耐火物工学", 技報堂（1962）.

25) 杉田　清:"製銑・製鋼用耐火物　高温への挑戦の記録", 地人書館（1995）.

26) 吉木文平:”耐火物工学”, 技報堂(1962) pp.237-238.
27) H.G.M. Edwards: "Porcelain to Silica Brick, The Extreme Ceramics of William Weston Young (1776-1847)", Springer (2019) pp.83-100.
28) 杉田 清:”製銑・製鋼用耐火物 高温への挑戦の記録”, 地人書館(1995) p.45.
29) 中沢護人訳, ルードウィッヒ・ペック:”技術的, 文化史的にみた 鉄の歴史, 第5巻第3分冊”, たたら書房(1972) pp.78-103.
30) F.J. Fleming, H.R. Schenck: "History of Technology: The Role of Metals", Univ. Pennsylvania Museum(1989) pp.83-84.
31) C.A. Schacht ed.: "Refractories Handbook", CRC Press (2004) pp.183-184.
32) 杉田 清:”製銑・製鋼用耐火物 高温への挑戦の記録”, 地人書館(1995) pp.47-48.
33) 吉木文平:”耐火物工学”, 技報堂(1962)pp.410-412.
34) 竹内清和:”耐火煉瓦の歴史”, 内田老鶴圃(1990) pp.42-45.
35) T.A. Clancy, D.J. Bebson: Proc. Raw Mater. Refra. Conf., USA (1982) pp.119-139.
36) 耐火物技術協会編:”耐火物手帳”, 耐火物技術協会(2015) pp.325-331.
37) A.F. Greaves-Waller:Ceram. Abst. **21**, (1942).
38) 大坪勝彦:耐火物, **13**, 20-22 (1962).
39) 相原満寿美:耐火物, **13**, 330-332 (1962).
40) 高橋 修:耐火物, **25[1]** 37-39 (1973).
41) Dr. S.N. Ghosh ed.: "Progress in Cement and Concrete, Vol.1, Part.1", Abi Books Pvt. Ltd., (1991) pp.253-254.
42) 例えば, 森 仁明:コンクリート工学, **16**[5] 78-85 (1978).
43) W.L. Stafford: US Patent 2042870A (1932).
44) H.T. Coss: US Patent 2085793A (1934).
45) 例えば, S. Somiya, Y. Inomata: "Silicon carbide Veramics-1, Fundamental and Solid Reaction", Elsevier Applied Science, (1991) pp.119-148.
46) F.J. Tone: US Patent 1204211A (1913).
47) 例えば, F. Habishi: Bull. Hist. Chem., **17/18**, 15-19 (1995).
48) 杉田 清:”製銑・製鋼用耐火物 高温への挑戦の記録”, 地人書館(1995)pp.63.

49) 永井章一郎, 太田善造, 種村文數:窯業協会誌, **59**, Supplement号, 14-15 (1951).

50) 多田高治, 河村淳一, 大泉　洋:耐火物, **4**, 124-144 (1952).

51) 山内俊吉:窯業協会誌, **23**[6] 429-435 (1952).

52) J.H. Chesters, W.J. Rees: Claycraft, **4**, 285 (1931).

53) 杉田　清:"製銑・製鋼用耐火物　高温への挑戦の記録", 地人書館(1995)pp.68.

54) 吉木文平:"耐火物工学", 技報堂(1962)pp. 415-418.

55) J. Laming: Ref. Jour., **35**[3] 116-120 (1959).

56) J. White: Ref. Jour., **36**[3] 60～73 (1960).

57) H. M. Richardson, K. Fitchett, M. Lester: Trans. Brit. Ceram. Soc., **59**[11] 483-504 (1960).

58) M.L. Van Dreser, W.H. Boyer: J. Am. Ceram. Soc., **46**[6] 257-264 (1963).

59) 大庭　宏, 杉田　清, 島田康平:耐火物, **18** [1] 10-22 (1966).

60) N.L. Brown, J.W. Greig, E.G. Zies; J. Wash: Acad, Sci., **14**, 183-91 (1924).

61) 森淳一郎, 坂口雅幸, 小口征男, 川上辰男, 吉村松一:耐火物, **41**[7] 348-352 (1989).

62) 山村　隆, 豊田剛治, 浜崎佳久, 金重利彦, 西　正明, 加藤久樹:耐火物, **42**[8] 427-434 (1990).

63) 永井　敏, 礒部利弘, 松本修美, 西海嘉宣:耐火物, **42**[8] 418-426 (1990).

64) 永井　敏, 松本修美, 礒部利弘:耐火物, **40**[5] 284-289 (1988).

65) 瓜田祐輔, 山口一成, 喜田一郎, 古田和浩, 松尾幸久:耐火物, **45**[11] 664 (1993).

66) 今飯田泰夫, 金谷利雄, 西川　廣:川鉄技報, **25**[4] 293-97 (1993).

67) 杉田　清:"製銑・製鋼用耐火物　高温への挑戦の記録", 地人書館(1995)pp.98.

68) D.I. Brown: Iron Age, **168**, 113-118 (1951).

69) Lustig, Korh, Lehmann: German Patent 138897 (1901).

70) E. Spire: Rev. Univ. Mines., **3**, 111-120 (1955).

71) P. Desfossez, W. Gerling, K-O, Zimmer: Stahl u Eizen, **86**[6] 321-332 (1966).

72) E.F. Wondris, K.E. Caine: J. Metals, **20** [6] 69 (1968).

73) 丹羽庄平, 松村　勲, 高橋紹一, 多治見強:耐火物, **22**[5] 224-226 (1970).

74) 沖　和男, 高橋紹一, 川村俊夫, 相庭吉郎:耐火物, **32**[5] 282-288 (1980).

75) 九州耐火煉瓦:"創業七十年史", 九州耐火煉瓦(1987) pp.156-160.

76) 梅屋　薫, 渡辺　明, 五味真平:特公昭49-17848.
77) 渡辺　明, 田中俊次:"セラミックデータブック　'75", 工業製品技術協会(1975) pp.188-195.
78) 高長茂幸:セラミックス, **35** [8] 613-616 (2000).
79) 黒崎窯業:"黒崎窯業75年史", 黒崎窯業(1994)pp.123-126.
80) 四方田潤二, 倉科文明, 上出希安:耐火物, **29** [2] 87-90 (1977).
81) 高長茂幸, 吉富丈記:耐火物, **71**[7] 283-286 (2019).
82) 池田克郎, 木田音次郎:特公昭60-16393.
83) 例えば, 高長茂幸:耐火物,**44**[4] 211-218 (1992).
84) 川名昌志, 岡崎有登, 永井　潤, 香月淳一, 田中貞治, 駒村宏一, 山田純夫:鉄と鋼, S165 (1978).
85) 数土文夫:鉄と鋼, **76**[11] 1770-1774 (1990).
86) 森本忠志:ふぇらむ, **2** [6] 419-429 (1997).
87) 前田榮造:耐火物, **71**[8] 319-322 (2019).
88) 渡辺　明, 岡村武雄, 野々宮和男, 内宮房雄:耐火物, **33**[10] 571-580 (1981).
89) 山村　隆,金重利彦,難波　誠:"セラミックデータブック　'92",工業製品技術協会(1992) pp.168-175.
90) 藤本章一郎, 木脇祐和:"セラミックデータブック　'80", 工業製品技術協会(1980) pp.203-210.
91) 例えば, 日本鉄鋼協会編:"鉄鋼便覧　第III巻　製銑・製鋼", 丸善(1981).
92) 難波　誠:"耐火物手帳", 耐火物技術協会(2016) p.227.
93) 杉山香里:ふぇらむ, **15**[9] 540-544 (2010).
94) 例えば, 勝原正久, 岩崎英夫:耐火物, **26**[12] 584-587 (1974).
95) 和田亀吉:耐火物, **20**[10] 456-457 (1968).
96) 宮武和海, 高田一郎:鉄と鋼, **51**[10] 1800-1802 (1965).
97) 星出雄二, 落合常己, 樋渡幸夫, 糸井英信, 安藤貞一, 高橋幸敏:製鉄研究, **283**, 35-43 (1975).
98) 福田隆博, 高橋紀道:特公昭44-13026 (1969).
99) 例えば, 鳥谷恭信, 山根利夫, 山崎貞行, 小口征男, 川上辰男, 木口　満, 妹尾義和:特許第2787950号(1989).

100) 千葉建治, 大崎保, 浅井仁勝:特開昭54-11116 (1977).

101) 池田順一, 永原正義, 安藤貞一, 野村光男, 野瀬正照:耐火物, **37**[10] 599-606 (1985).

102) 安藤貞一, 池田順一, 永原正義, 野村光男, 筒井直樹, 末滝哲郎:製鉄研究, **331**, 7-11 (1988).

103) 山中広明, 藤原茂, 安藤貞一, 内藤文雄, 次田安宏, 石橋種三, 和田信之:耐火物, **35** [11] 623-27 (1983).

104) 青山和輝, 大槻雄三, 浅野敬輔:耐火物, **43**[10] 559-564 (1991).

105) 例えば, 松永隆志, 片岡　稔, 多喜田一郎:耐火物, **55**[8] 375-380 (2003).

106) P. Artelt, H.F. Köhlau: Sprechsaal, **117**, 341-46 (1984).

107) 影山達也, 丸山和志,北村匡譜, 田中大輔:耐火物, **56**[3] 108 (2004).

108) 北沢浩, 大坪祐二, 鈴木俊幸, 浅野敬輔:耐火物, **56**[3] 109 (2004).

109) 大坪祐二, 北沢浩, 菅原光男, 浅野敬輔:耐火物, **57**[3] 129 (2005).

110) 北沢浩, 大坪祐二, 菅原光男, 浅野敬輔:耐火物, **57**[3] 130 (2005).

111) 彼島秀雄:"高炉技術の系統化", 国立科学博物館　技術の系統化調査報告　第15集 (2010) pp.79-159.

112) 平櫛敬資:"鉄鋼用を中心とした耐火物技術の系統化調査", 産業技術史資料情報センター, 共同研究編第3集(2009).

113) 藤崎芳男, 亀井四郎, 高橋一彦:耐火物, **21**[12] 573-574 (1969).

114) 大槻鉄二郎, 小樋義久:耐火物, **18**[8] 383-385 (1966).

115) 勝原正久, 山崎貞行:耐火物, **25**[10] 461-463 (1973).

116) 大庭　宏:耐火物, **27**[11] 474-486 (1975).

117) 田中英雄, 井上明彦, 大庭　宏, 上林宗夫, 横田純也:耐火物, **30**[6] 343-346 (1978).

118) 例えば, 吉野成雄, 浜崎佳久:耐火物, **33**[8] 450-453 (1981).

119) 向井楠宏, 吉富丈記, 原田力, 古海宏一, 藤本章一郎:鉄と鋼, **70**[6] 541-48 (1984).

120) 吉富丈記, 原田　力, 平櫛敬資, 向井楠宏:鉄と鋼, **72**[3], 411-18 (1986).

121) 吉富丈記, 平櫛敬資, 向井楠宏:鉄と鋼, **73**[11], 1535-42 (1987).

122) 向井楠宏:表面, **30**[5], 349-59 (1992).

123) M. Iida, N. Muroi and S. Tanaka: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR '01), Cancun, (2001) pp.180-92.

124) 金谷　智, 飯田正和, 前田榮造, 岡本剛:"第95回精錬用耐火物専門委員会報告集", 耐火物技術協会(2005)pp.22-31.

125) 向井楠宏, 増田竜彦, 吉富丈記, 原田　力, 藤本章一郎:鉄と鋼, **70**[8] 823-30 (1984).

126) 前田榮造:未発表データ.

127) 例えば　耐火物技術協会編:"耐火物とその応用", 耐火物技術協会(1979) pp.147－70.

128) 滑石直幸, 井上　晃, 古川邦男:耐火物, **22**[2] 74-77 (1970).

129) 林　武志, 田端勝弘, 奥田　茂, 大森平男:耐火物, **22**[8] 348-355 (1970).

130) 大庭　宏, 杉田　清, 野村高照, 島田康平:耐火物, **23**[2] 64-69 (1971).

131) T. Voinovich, T.D. McGee and C.M. Dodo:Am. Ceram. Soc. Bull., **43**[7] 514-517 (1964).

132) 久保田武宏, 内村良治, 渡辺誠治, 川上辰男:耐火物, **28**[5] 190-195 (1976).

133) 渡辺　明, 岡村武雄, 高長茂幸, 難波克成, 内田峯夫, 松本祐一:耐火物, **37**[1] 34-40 (1985).

134) 大石　泉, 小笠原一紀, 石井英治, 川上辰男, 吉村松一, 近藤敏彦:耐火物, **34**[7] 404－410(1982).

135) 西　正明, 加藤久樹, 安斎孝儀, 永山氏正, 京田洋, 市川健治, 浜崎佳久, 中村良介:耐火物, **37**[1] 29-34 (1985).

136) 西　正明, 加藤久樹, 内田繁孝, 永山氏正, 中島廣久, 京田　洋, 市川健治, 浜崎佳久, 金重利彦:耐火物, **37**[9] 528-533 (1985).

137) 藤江英雄, 市山広重, 城市　巌:耐火物, **27**[6] 249-254 (1975).

138) 藤本章一郎, 木脇祐和, 鎌田義行:耐火物, **28**[4] 153-160 (1976).

139) 藤本章一郎, 内田良彦, 多喜田一郎:耐火物, **30**[5] 299-303(1978).

140) 藤本章一郎, 上林宗夫, 大和次夫:耐火物, **31**[7] 374-379 (1979).

141) 田中英雄, 永楽益夫, 古海宏一:耐火物, **30**[4] 223-226 (1978).

142) 山口　力, 永楽益夫, 八百井英雄:耐火物, **31**[10] 540-543 (1979).

143) 吉富丈記, 片岡　稔:特開昭57-3772 (1980).

144) 江口忠孝, 多喜田一郎, 吉富丈記, 桐谷外幸, 佐藤正孝:耐火物, **40**[4] 200-217 (1988).

145) 吉富丈記:セラミックス, **35**[8] 622-625 (2000).

146) 耐火物技術協会・第98回精錬用耐火物専門委員会, 第84回耐火物部会での討議（2008）.

147) 例えば, C. Wöhrmeyer, B. Valdelievre, F. Simonin and C. Parr: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR '03), Osaka (2003) pp. 647-50.

148) N. Bunt, C. Revais and M. Vialle: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR '97), New Orleans (1997) pp. 1347-54.

149) H. Fryda, K. Scrivener, T. Bier and B. Espinosa: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR '97), New Orleans (1997) pp.1315-23.

150) C. Alt, L. Wong and C. Parr: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR '01), Cancun (2001) pp.1517-24.

151) C. D. Parr, H. Fryda and R. Roesky: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR '01), Cancun (2001) pp.1633-49.

152) 成瀬庸一, 藤本章一郎, 木脇祐和, 三島昌昭:耐火物, 34[9] 499-503 (1982).

153) 大門正機, 浅賀喜与志:耐火物, **34**[11] 634-40(1982).

154) Y. Sasagawa, M. Sato and K. Nozawa: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR '95), Kyoto (1995) pp.301-8.

155) T.A. Bier, A. Mathieu, B. Espinosa and C. Marcelon: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR '95), Kyoto (1995) pp.357-64.

156) S.A. Rodger, D.D. Double: Cement Concrete Res., 14[1] 73-82 (1984).

157) 例えば, 神谷秀博:セラミックス, **36**[5] 345-348 (2001).

158) 例えば, B.ヤーゲンソンス, M.E.ストラウマニス:玉虫文一監訳:"コロイド科学", 倍風館 (1967) pp.273-294.

159) 素木洋一:"セラミック製造プロセス Ⅰ", 技報堂出版 (1978) pp.224-226.

160) 古海宏一, 木脇祐和, 吉富丈記, 三島昌昭:耐火物, **31**[12] 616-622 (1979).

161) 古海宏一, 木脇祐和, 吉富丈記, 三島昌昭:耐火物, **32**[5] 253-259 (1980).

162) 露木尚光, 菅野雅史, 伊藤辰男, 笠井順一:窯協, **86**[6] 277-284 (1978).

163) 露木尚光, 笠井順一:窯協, **90**[10] 562-569 (1982).

164) 金沢孝文：“リン－謎の元素は機能の宝庫－”，研成社(1997) pp.101-103.
165) 佐藤達雄:色材, **48**[6] 341-351 (1975).
166) 佐藤達雄:色材, **64**[7] 444-454 (1991).
167) H. Hommer and K. Wuts: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR ’05), Orlando (2005) pp.186-190.

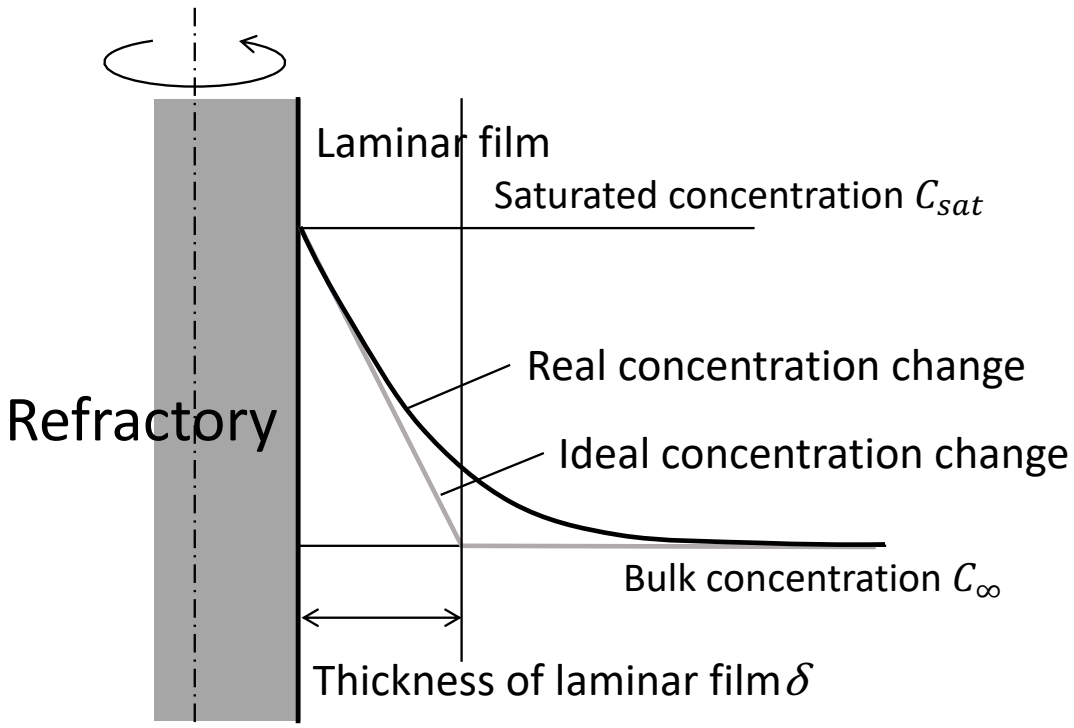


Fig. 1-1. Laminar film and the rate determined process of refractory corrosion.

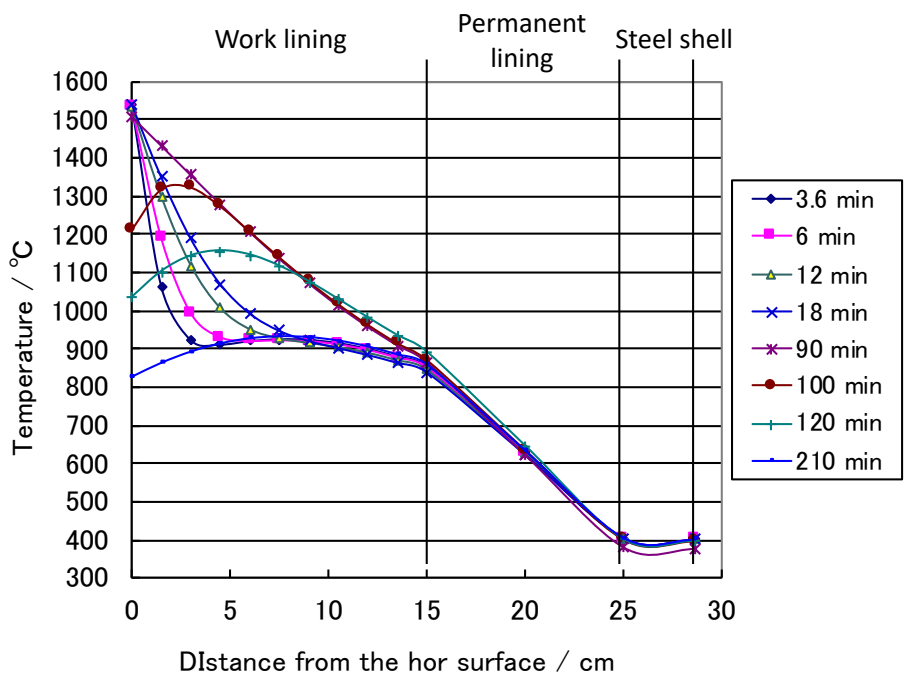
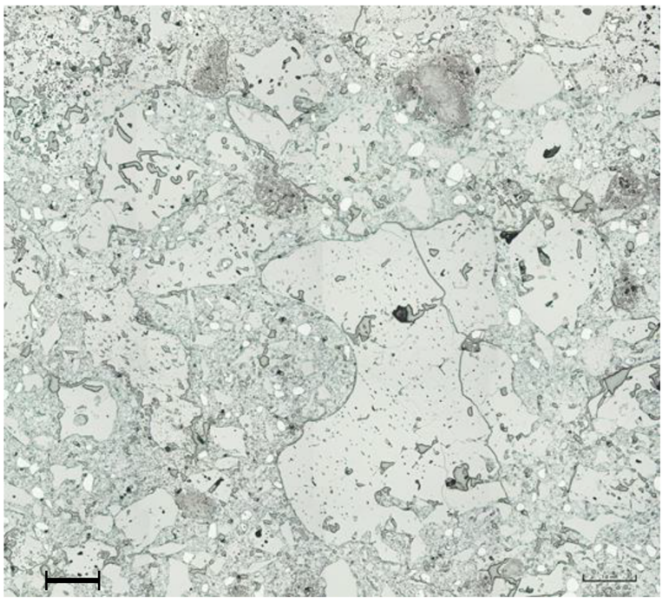
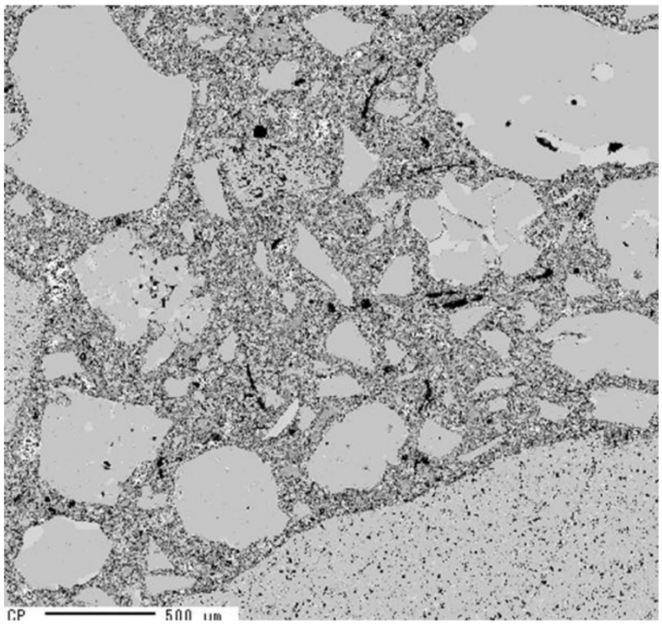


Fig. 1-2. Calculated temperature change in a steel ladle wall lining.



1mm

(a) Magnesia-chrome burned brick.



500µm

(b) Alumina-magnesia low cement castable.

Fig. 1-3. Microstructures of refractories.

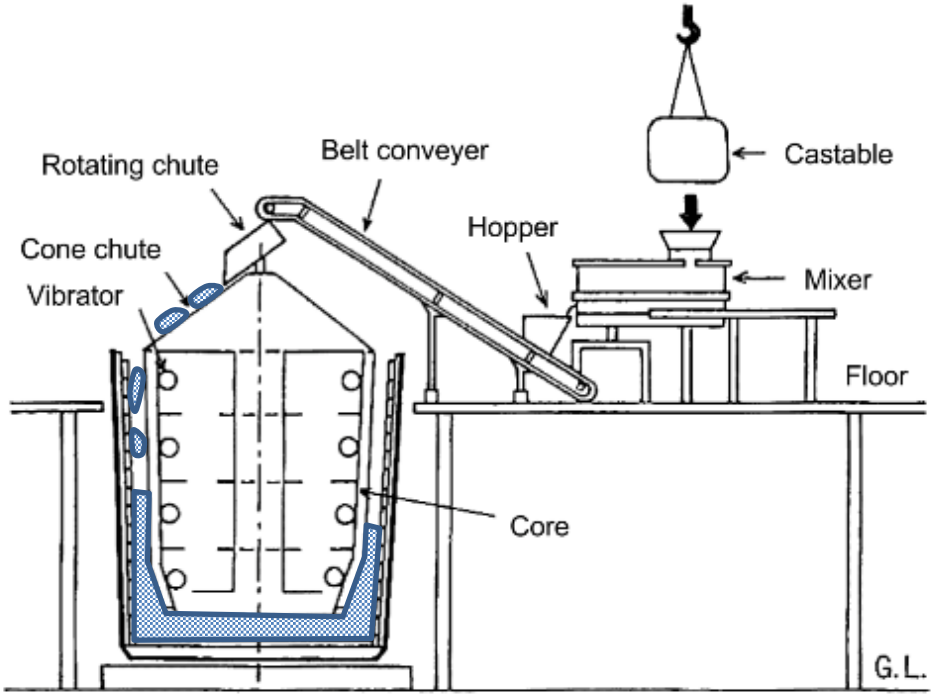


Fig. 1-4. An Example of installation system of low-cement castables for a steel ladle[89].

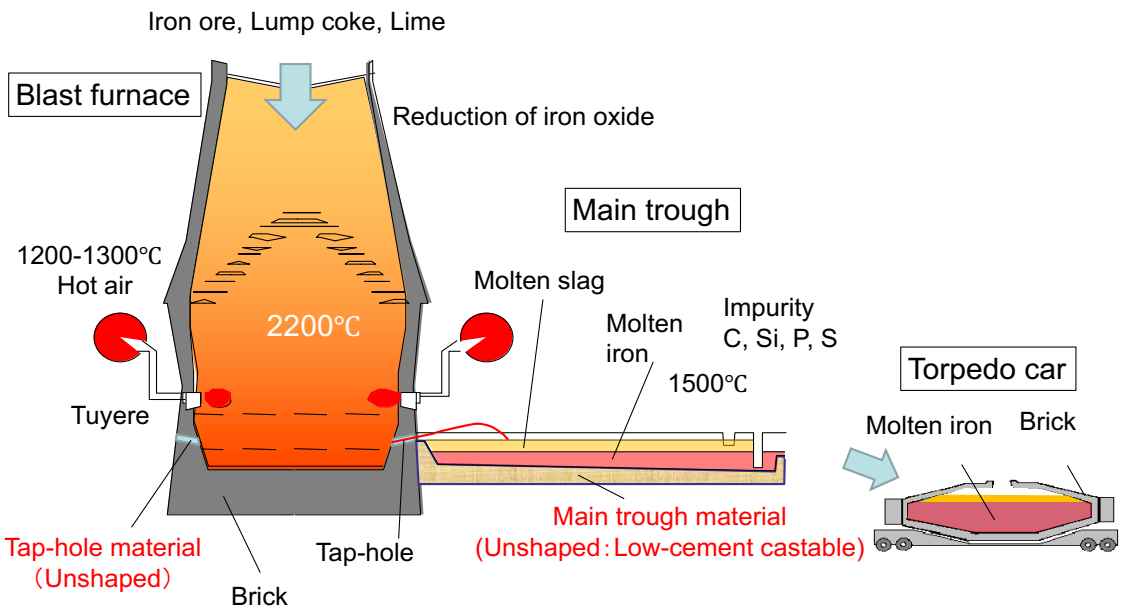


Fig. 1-5. Outline of the ironmaking process.

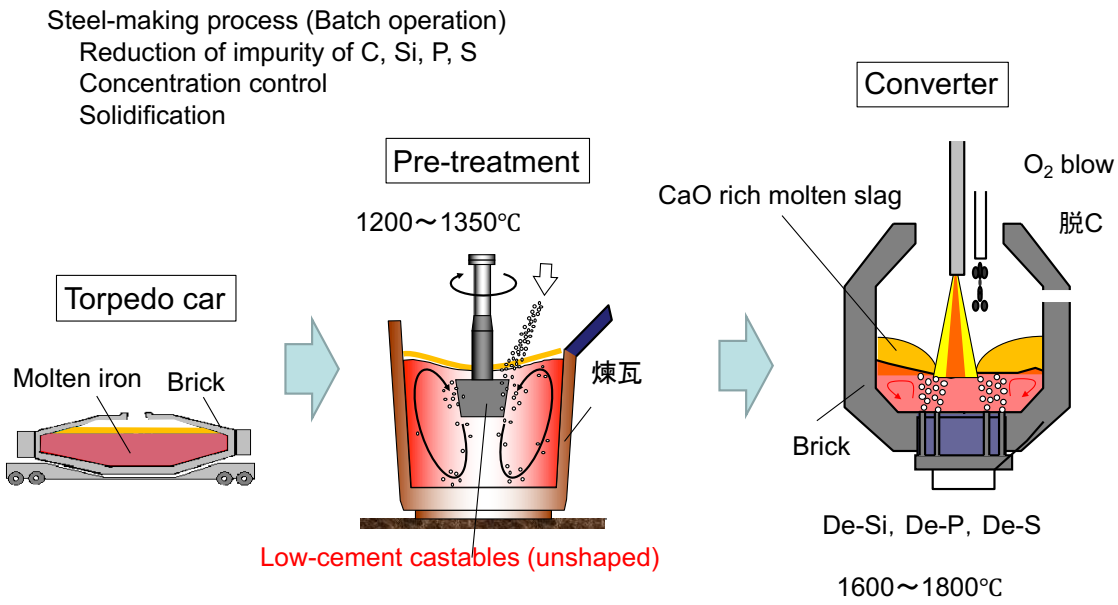


Fig. 1-6. Outline of the steelmaking process(1/2).

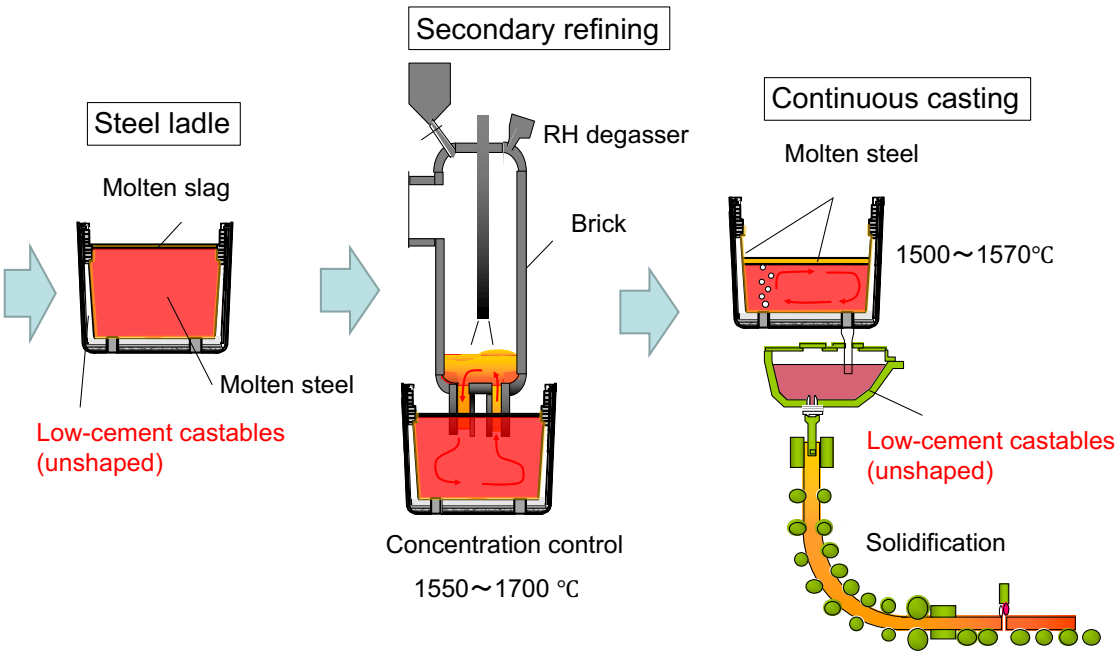


Fig. 1-7. Outline of the steelmaking process(1/2).

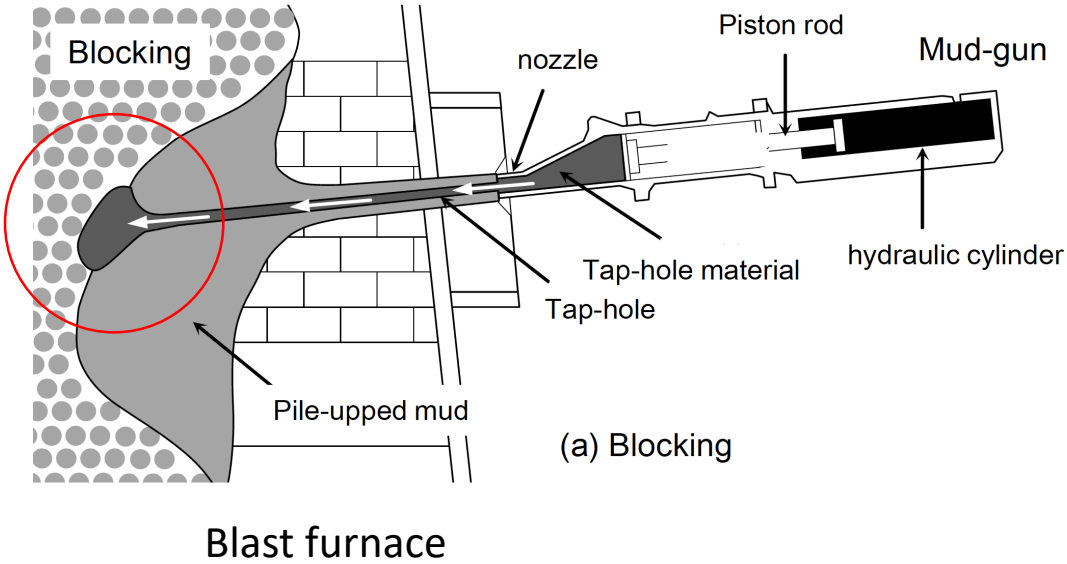


Fig. 1-8. Estimation of deposition of tap-hole material injected in to the blast furnace[92].

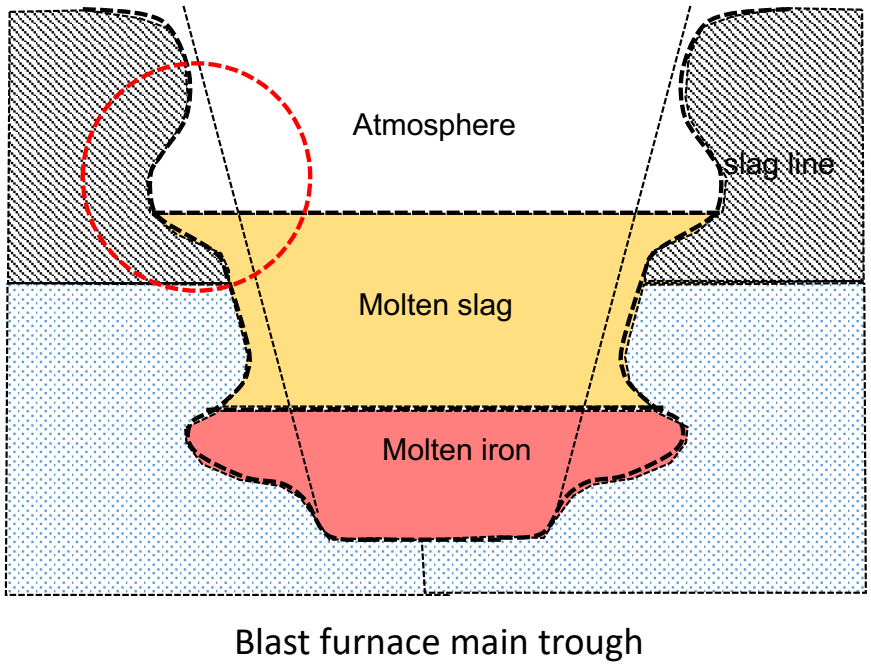


Fig. 1-9. Local corrosion at the molten slag-atmosphere interface of the blast furnace main trough.

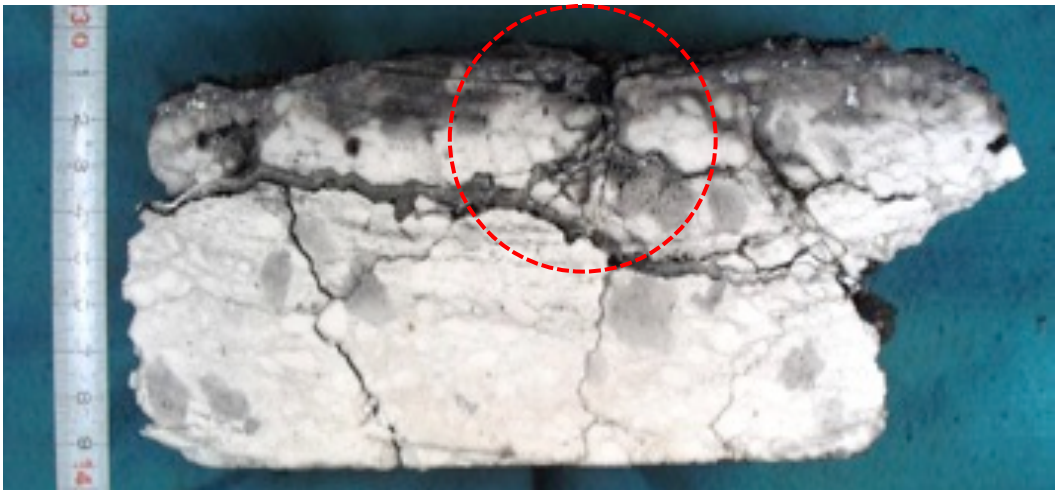


Fig. 1-10. Cracks and spalling due to molten slag infiltration.

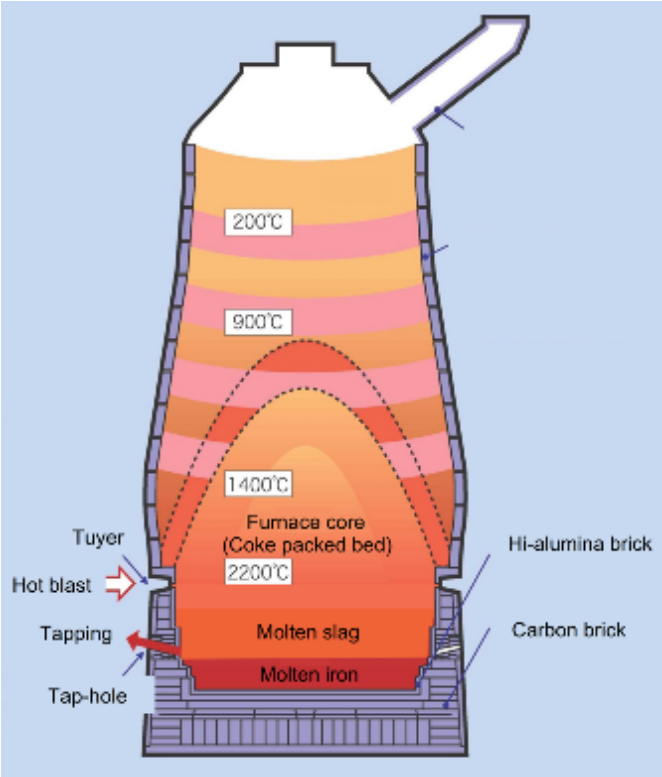


Fig. 1-11. Schematic image of the blast furnace[93].

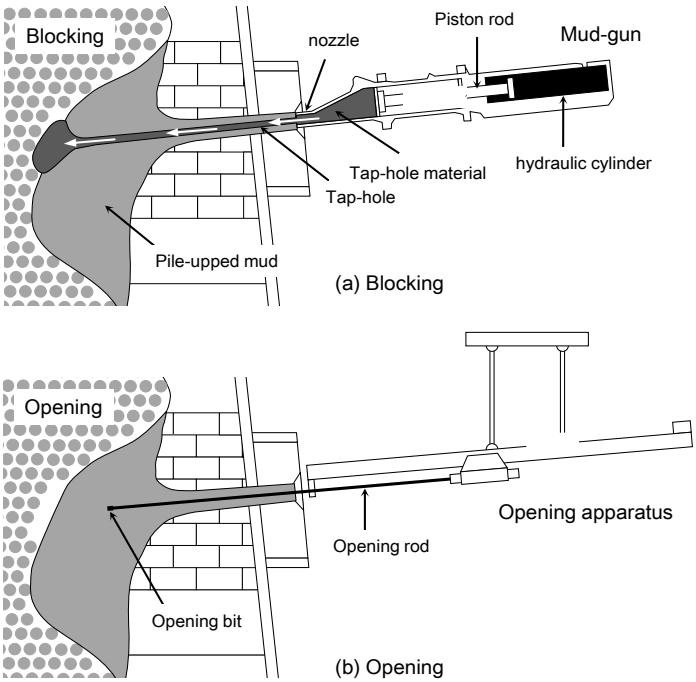


Fig. 1-12. Schematic illustration of the tap-hole blocking and tap-hole opening[92].

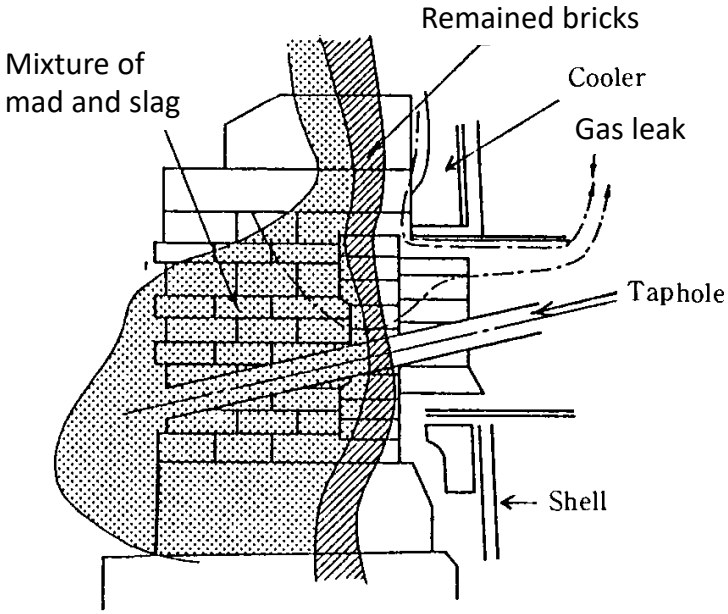


Fig. 1-13. Profile of damage around the tap-hole by dismantling investigation[104)].

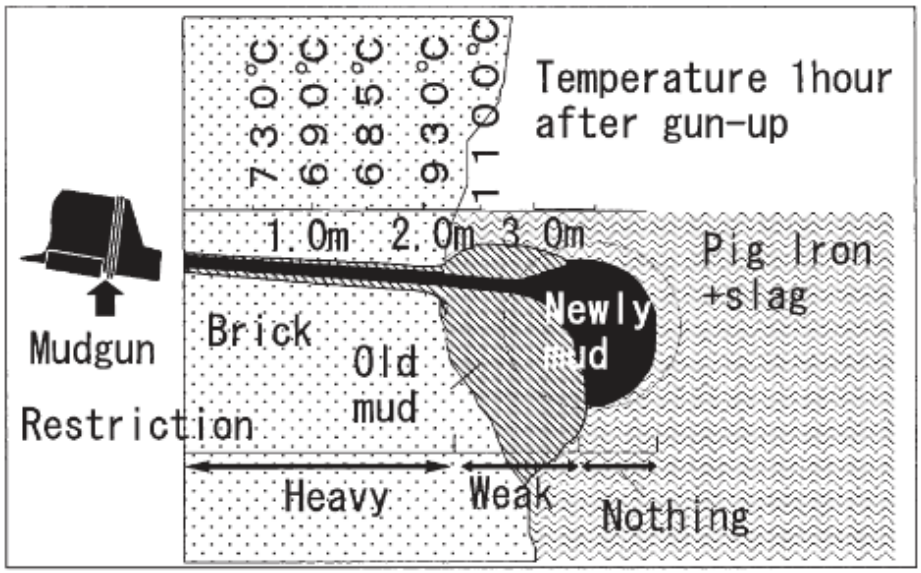
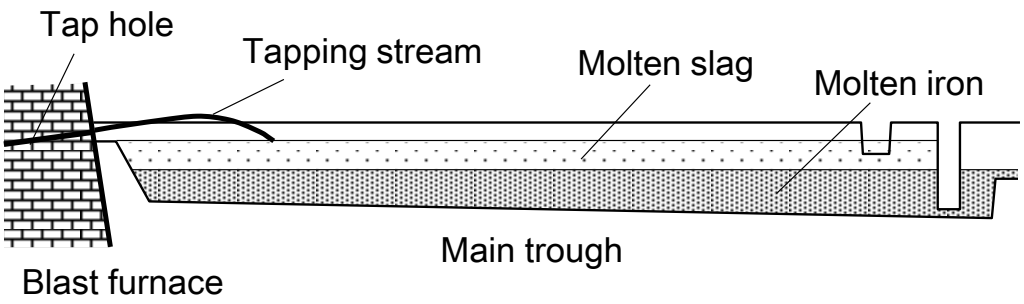
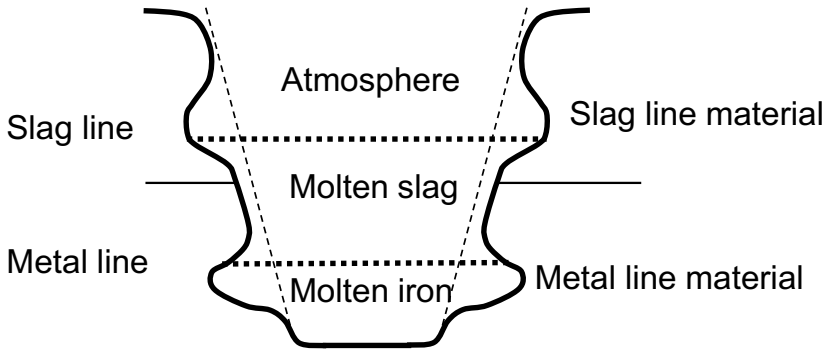


Fig. 1-14. Estimated diagram inside the blast furnace[105)].



(a) Cross-sectional view in the longitudinal direction.



(b) Local corrosion and lining materials in the cross section.

Fig. 1-15. Schematic diagrams of a main trough of a blast furnace.

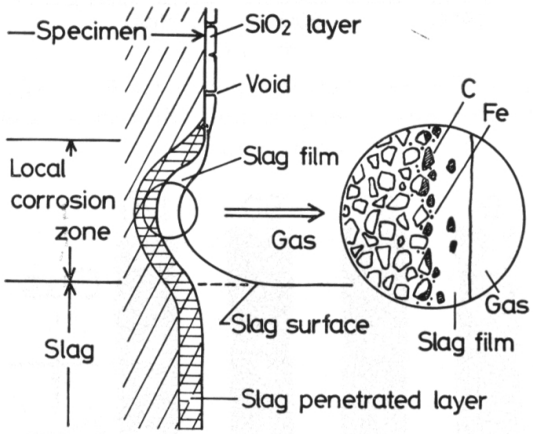


Fig. 1-16. Schematic diagram of the local dissolution at the slag-atmosphere interface by the Marangoni effect[22].

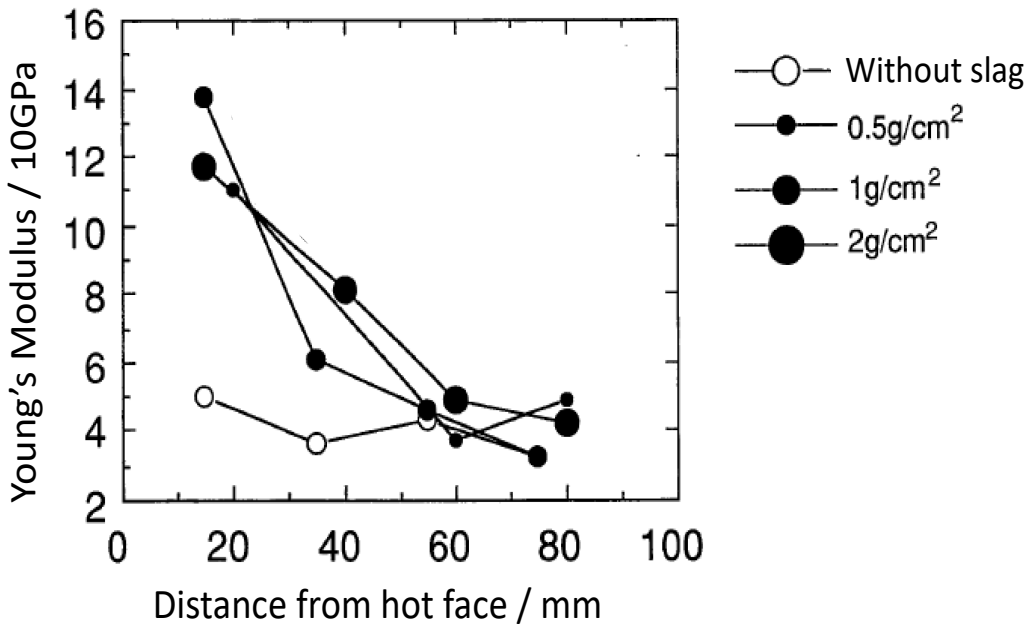


Fig. 1-17. Young's modulus changes of a magnesia low-cement castable by the slag infiltration[125].

Fig. 1-18. An example of structural spalling by slag infiltration. The material is an Al_2O_3-MgO low cement castable used in a steel ladle.

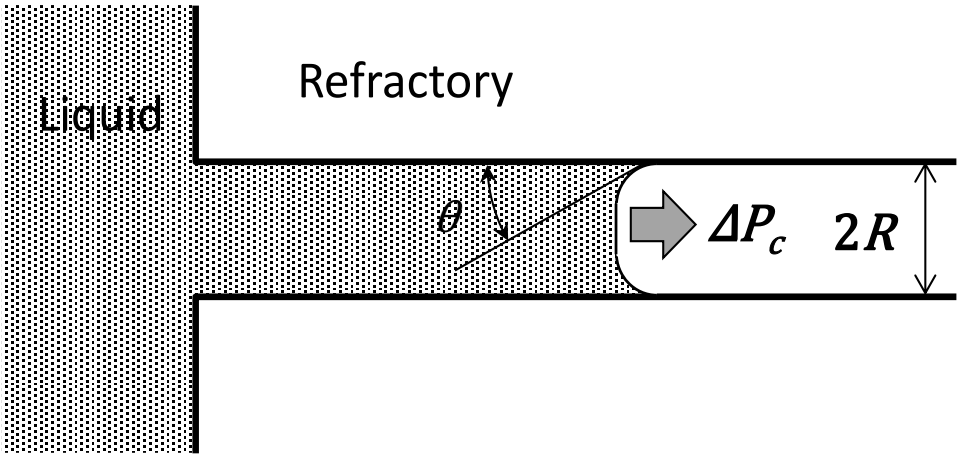


Fig. 1-19. Model of slag infiltration into cylindrical pore when the refractory is easily to get wet with molten slag.

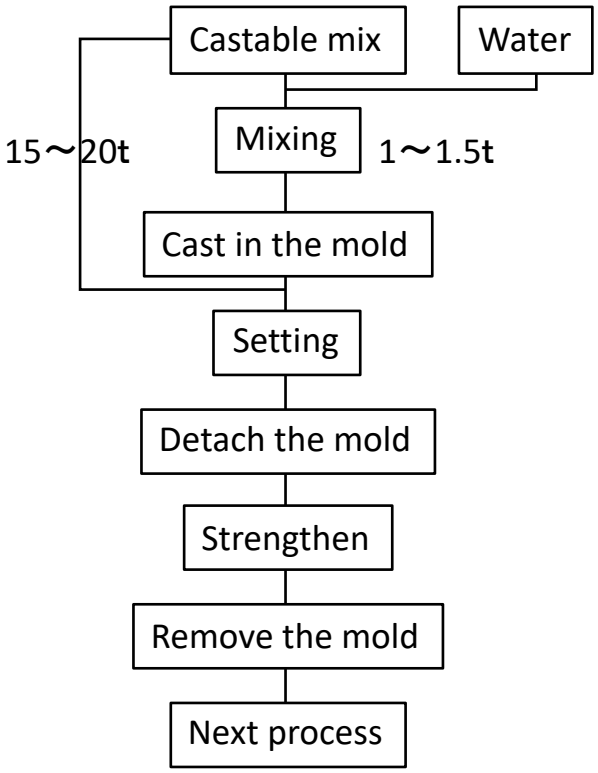


Fig. 1-20. Flow diagram of a steel ladle lining by the low cement castable.

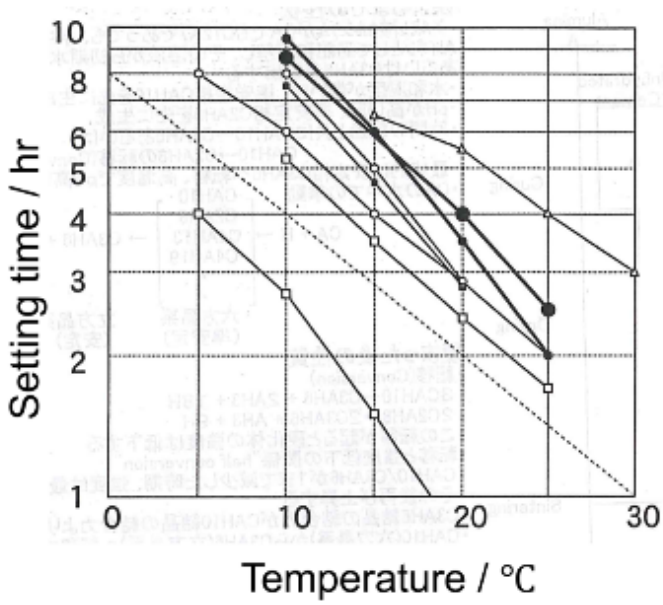


Fig. 1-21. Setting time changes of various types (law materials, alumina cement brands and deflocculant) of the low-cement castable with time.

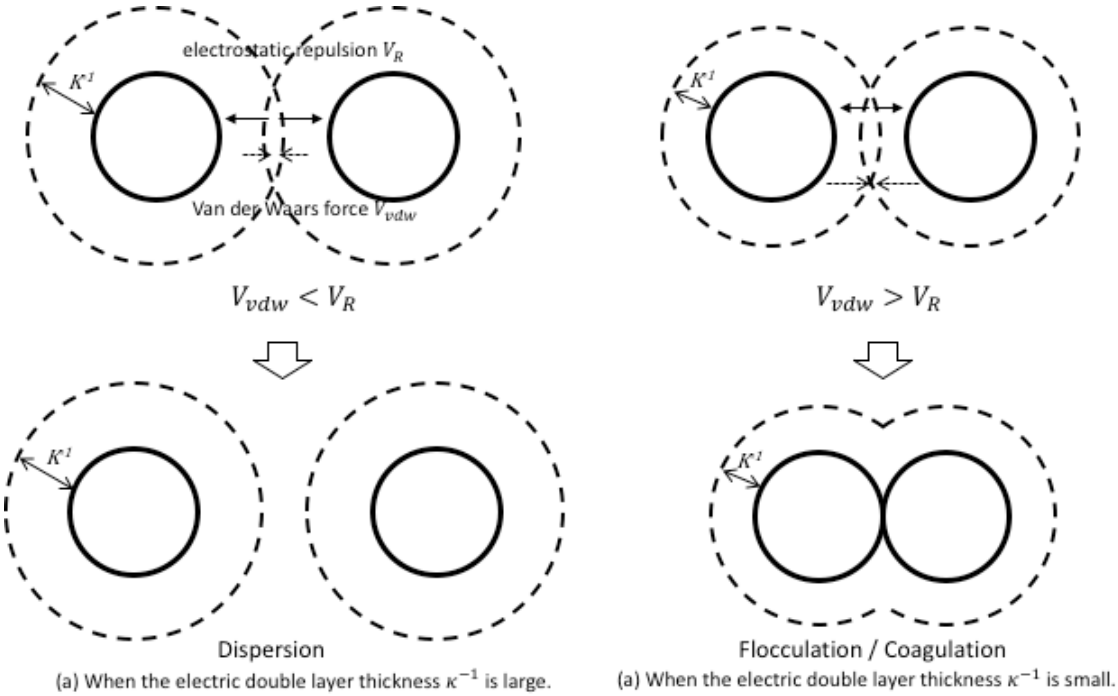


Fig. 1-22. Schematic diagrams of the dispersion and flocculation/coagulation of suspension particles by the DLVO theory.

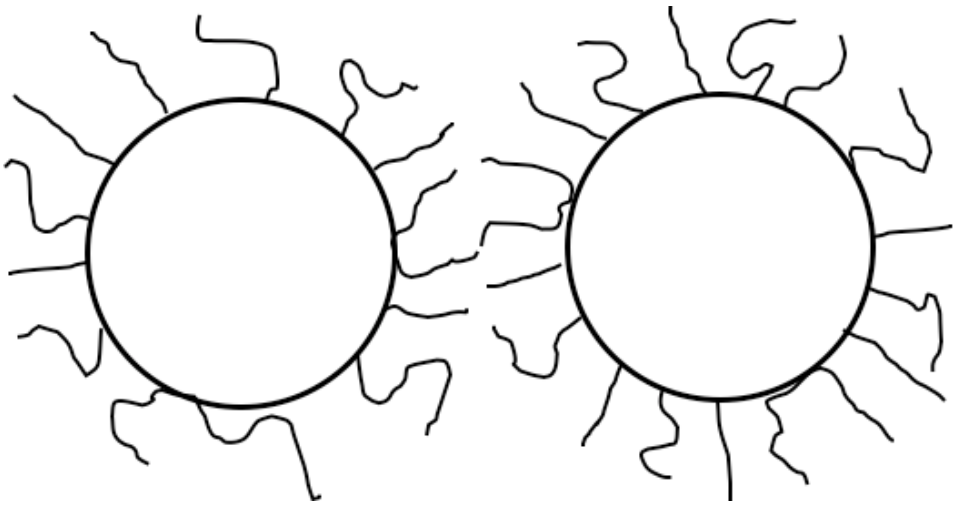


Fig. 1-23. Dispersion mechanism of the steric repulsion by an organic deflocculant.

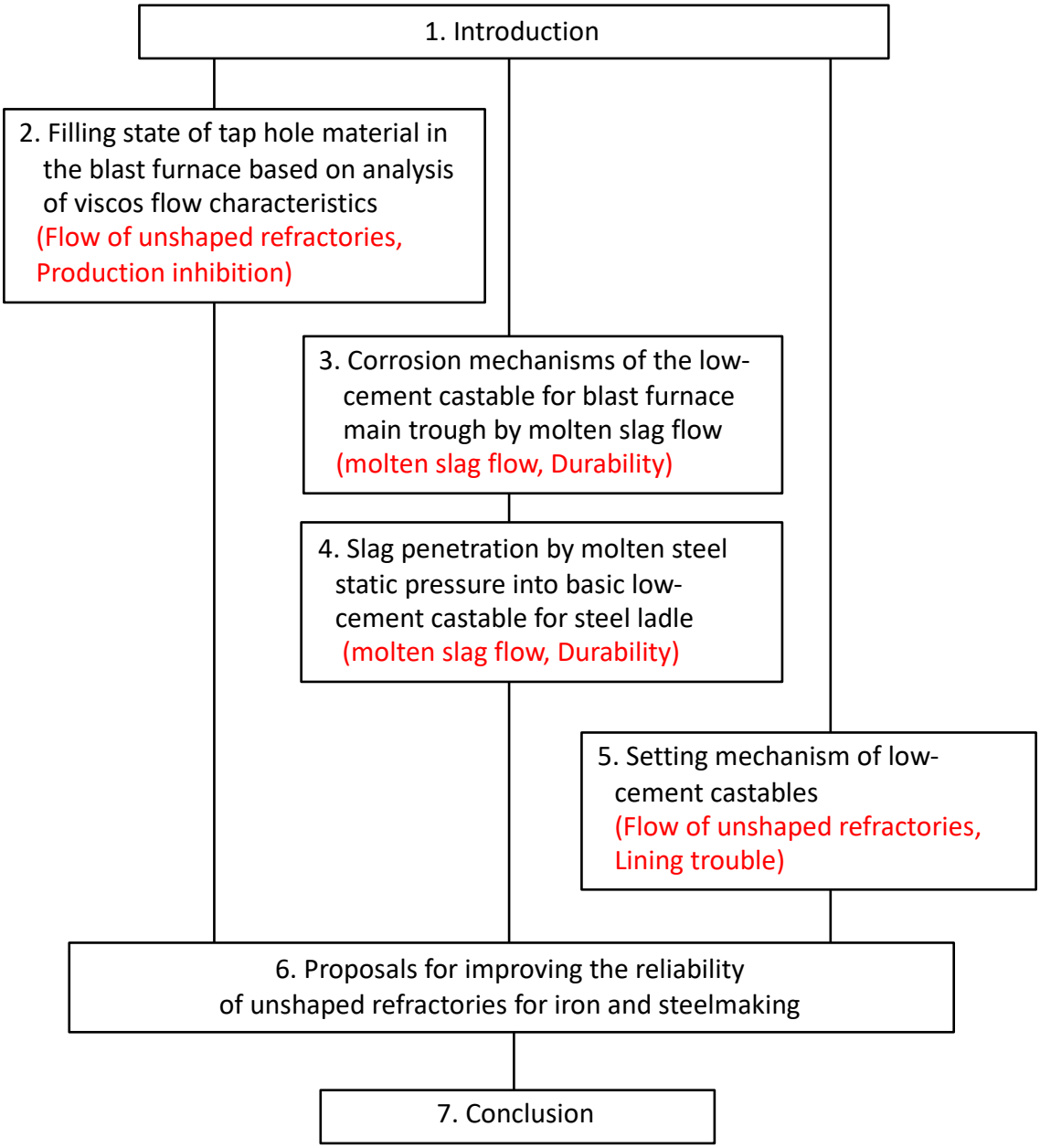


Fig. 1-24. The flow chart in this study.

第2章　マッド材の粘性流動特性の解析に基づく炉内充填状況

2.1　緒　　言

本章では，高炉炉内へ圧入された不定形耐火物であるマッド材の流動，変形による堆積状況が生産阻害に影響していると考えられる課題について検討した．

第1章の1.2節において述べたように，高炉はFig. 2-1[1)]に示すような反応容器である．炉の上方から原料を装入し，下部の羽口から熱風を吹き込み，溶銑を生成し，あわせて溶融スラグも副成する．高炉炉底の中心部には塊コークス充填層からなる炉芯があり，生成した溶銑と溶融スラグはその空隙に溜まる．出銑は，羽口の下部の炉底に近い側壁に開けた直径40～70mmの出銑孔を通じて行われ，一定時間（150～240min）後に出銑が継続できなくなると，マッド材によって出銑孔を閉塞する．その閉塞は，Fig. 2-2(a)[2)]のようにマッドガンと称される圧入機で行われる．60～100℃程度に暖められて練り土状になったマッド材に圧力をかけて先端ノズルから押し出し，出銑孔内に充填させる．押し出し圧力は10～30MPa程度であり，高圧の炉内圧0.3～0.5MPaに比べて遙かに大きい．一回の押し出し量は通常200～400kgであって，出銑孔の径と長さから計算される出銑孔体積の5倍～10数倍であるため，多量のマッド材が炉内に押し出されることになる．また，充填時間は数10sである．一方，出銑孔の開孔は，Fig. 2-2(b)に示すように開孔機に取り付けられたドリルによりマッド材（と凝固スラグ）を掘削することよって行われる．

開孔時に，「開孔不良」と呼ばれる操業トラブルがしばしば発生することは，1.2節で既に述べた．開孔不良の原因については，炉内へ圧入されたマッド材の流動，変形による堆積状況が影響しているものと考えられる．その堆積状況は直接観察できないものの，Fig.2-3[4)]に示すような高炉解体調査結果[3,4)]から，Fig.2-4に示すように，出銑孔の炉内出口付近に「お椀を伏せたような形」になって堆積するものと従来から推定されてきた[5)]．しかし，その推定では，現場での開孔不良の原因を説明できないため，従来の説明は正確性を欠くのではないかと考えた．それに対し，高炉の炉内状況は後述するモデルによって解析可能であり，マッド材を圧入する力も既知なので，マッド材の粘性流動特性が解れば，それから高炉内部へのマッド材の堆積状況を近似的に推定することが可能であると考えた．既往の研究において，マッド材の粘性特性について解析を試みた研究例はあ

る[6-10]ものの，炉内の堆積状況を推定するのに十分な特性は評価されていなかったことも既に述べた．開孔不良の原因と考えられるマッド材の堆積状況は，鉄鋼の安定生産阻害に対し耐火物が直接関連した現象であり，出銑不良を防いで信頼性を向上させるためには，肉眼で直接見ることができない現象の正確な把握が，耐火物メーカーとユーザーにとって必要であると考えられる．

そこで，マッド材の粘性流動特性について解析し，その解析結果と実操業データを基に高炉内部でのマッド材の堆積状況について考察した．さらに，出銑不良の原因とその対策について考察した．

2.2 実験方法

2.2.1 試料

マッド材は，1.2節で述べたように初期には粘土を水で煉った泥状の材料であったが，近年，高炉が大型化し，マッド材に対する要求が厳しくなる中で性能向上が図られ，現在では，Al_2O_3，SiO_2，SiC，Si_3N_4，Cなどの耐火性粒子にコールタールを添加し，約60℃で混練したものが主流となっている．常温では見掛け上固体であるものの，60～100℃に加熱することでコールタールが軟化して練り土状となる．Table 2-1に，本実験で使用したマッド材の化学組成と低粘性係数コールタールの添加量，ならびに配合固体粒子の粒度を示す．試料A～Eは，いずれも実機において工程的に使用された一般的なマッド材である．マッド材の密度は，約2200kg・m^{-3}であった．

また，別途，Table 2-1に挙げた試料CとDを基本組成とし，それに対し，低粘性コールタール量を13.5～15.5mass%の範囲で変化させ，マッド材の粘性流動特性におよぼすコールタールの添加量の影響についても検討した．試料Cは試料Dに比べて0.075mm以下の粒子の添加量を多くした，いわゆる微粉配合のマッド材であり，試料Dは0.075mm以下の粒子の添加量を少なくした，粗粒配合のマッド材である．さらに，表には載せていないが，試料CとDを用いて，低粘性係数コールタールを高粘性係数コールタールに置換することにより，コールタールの粘性係数の変化の影響についても検討した．60℃における粘性係数は，低粘性係数コールタールが0.29Pa・s，高粘性係数コールタールが1.07Pa・sであった．なお，高粘性係数コールタールに置換する際，混練後のマッド材は変形し難くなるので，変形し易さの調整のため，添加量を若干増して15～16mass%とした．

2.2.2 マッド材の粘性流動特性の評価方法

耐火物などの粘性流動特性を評価する場合，剪断応力・剪断ひずみ速度線図によって評価する方法が一般的である[11]．そこで，マッド材の粘性流動特性の評価方法を検討した．粘性流動特性の測定方法[12]としては，共軸二重円筒方式，コーンプレート方式，キャピラリー方式の3つの方法が知られている．共軸二重円筒法は，大きい粒子を含んでも測定可能であるものの，高粘性係数流体の測定には向かないという欠点がある．コーンプレート方式は，大きい粒子を含まない低粘性係数流体の測定に向く簡便法である．キャピラリー方式は大きい粒子を含んだ高粘性係数流体の測定が可能な方法である．マッド材は最大数mmの粒子を含み，粘性係数が極めて高いことから，キャピラリー方式（キャピラリー・レオメータ）を採用することが最適であると考え，これを用いることとした．キャピラリー・レオメータは，圧力シリンダ内の流体に圧力を加え，先端の円管状のキャピラリーを通じて押し出される際の体積速度と押し出し力から，円管内流れに伴う剪断応力τ_Wと剪断ひずみ速度$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{dt}$を求める方法である．

(1) 円管内流れにおける剪断応力と剪断ひずみ速度[13]

まず，円管内流れの運動方程式から，剪断応力τ_Wと剪断ひずみ速度$d\gamma/dt$を導出する．一般に，流体の運動方程式は，ナビエ・ストークス方程式で与えられ，ベクトル表示すると（3-1）式で示される．

$$\rho\frac{D\boldsymbol{u}}{Dt} = -\nabla p + \left(\chi + \frac{1}{3}\mu\right)\nabla(\nabla\cdot\boldsymbol{u}) + \mu\,\Delta\,\boldsymbol{u} + \rho\boldsymbol{K} \qquad (2\text{-}1)$$

ここで，D/Dt はラグランジュ微分の定義式$[D/Dt = \partial/\partial t + (\boldsymbol{u}\cdot\nabla)]$，$\Delta$は$\Delta = \nabla^2$と定義されるラプラス演算子であり，$\rho$ は液体の密度，$\boldsymbol{u}$ は速度ベクトル，p は圧力，χ は体積粘性率，μ は粘性係数，$\boldsymbol{K}$ は外力ベクトルである．また，マッド材は非圧縮性流体であるため，$\nabla\cdot\boldsymbol{u} = 0$である．そのため，（2-1）式の右辺第2項は消去できて，(2-2)式と書き換えられる．

$$\rho\frac{D\boldsymbol{u}}{Dt} = -\nabla p + \mu\,\Delta\,\boldsymbol{u} + \rho\boldsymbol{K} \qquad (2\text{-}2)$$

ここで，Fig. 2-5のように，半径R の円形断面を持つ管路を流体が管軸方向の圧力勾配によって流れる定常流を考える．流れは，軸対象であり，軸方向に一様な非圧縮性流体であり，圧力勾配以外の外力は考えない($\boldsymbol{K}$ =0)ものとする．円柱座標（$r,\ \theta,\ z$）での流速u=($u_r,\ u_\theta,\ u_z$)と圧力p についてのz 方向のナビエ・ストークス方程式は，(2-2)式を微

分表示に変形して，以下のように表される．

$$\frac{\partial u_z}{\partial t}+u_r\frac{\partial u_z}{\partial t}+\frac{u_\theta}{r}\frac{\partial u_z}{\partial t}+u_z\frac{\partial u_z}{\partial t}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z}+\frac{\mu}{\rho}\Delta u_z \qquad (2\text{-}3)$$

ここで，Δは円柱座標系のラプラス演算子であり，

$$\Delta=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

である．流れは定常流なので，z方向の流速の半径方向r への分布$u_z(r)$は一定で時間に依存しないので，$\partial u_z/\partial t=0$であり，(2-19)式の左辺の各項がゼロになるので，

$$\frac{\partial u_z}{\partial t}+u_r\frac{\partial u_z}{\partial t}+\frac{u_\theta}{r}\frac{\partial u_z}{\partial t}+u_z\frac{\partial u_z}{\partial t}=0$$

となる．また，右辺の第2項は，流れの一様性より $\partial^2 u_z/\partial z^2=0$，および$\partial^2 u_z/\partial\theta^2=0$となるため，右辺第2項は

$$\frac{\mu}{\rho}\Delta u_z=\frac{\mu}{\rho}\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial u_z}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u_z}{\partial\theta^2}+\frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2}\right\}=\frac{\mu}{\rho}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial u_z}{\partial r}\right)$$

となる．したがって，(2-3)式は，(2-4)式のように書き換えられる．

$$0=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z}+\frac{\mu}{\rho}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial u_z}{\partial r}\right) \qquad (2\text{-}4)$$

この式を変形して，(2-5)式を得る．

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial u_z}{\partial r}\right)=\frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial z} \qquad (2\text{-}5)$$

$\partial p/\partial z$は負の値で一定と見なせるので，$\partial p/\partial z=-a$と置いて(2-5)式を書き換えると，

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}u_z}{\mathrm{d}r}\right)=-\frac{a}{\mu} \qquad (2\text{-}6)$$

となる．(2-6)式の両辺をr について2回積分して，

$$u_z=-\frac{1}{4\mu}ar^2+c_1\log r+c_2 \qquad (2\text{-}7)$$

が得られる．ここで，c_1とc_2は積分定数である．もし，$c_1\neq 0$であればr =0で流速u_zは無限大となってしまうので，c_1 =0でなければならない．さらに，円管壁面$r=R$ では速度u_z はu_z =0である．したがって，

$$c_2 = \frac{1}{4\mu} aR^2$$

が得られる．得られたc_1とc_2を（2-7）式に代入して整理すると，円管の中心からの距離rの位置におけるz方向の流速分布$u_z(\mathrm{r})$は，

$$u_z(\mathrm{r}) = \frac{aR^2}{4\mu}\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^2\right] = U_0\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \qquad (2\text{-}8)$$

となる．ここで，U_0は，$U_0 = aR^2/4\mu$であり，この流れの最大流速を示す．この式から，r方向の流速分布は，軸中心で最大流速U_0をもつ回転放物面となる．円管のある断面を単位時間に通過する体積速度Q は，(2-8)式の速度分布に$2\pi r$をかけて，rについて0からR まで積分することにより得られる．

$$Q = \int_0^R U_0 2\pi r\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^2\right]\mathrm{dr} = \frac{\pi}{2}U_0 r_0^2 = \frac{a\pi R^4}{8\mu} \qquad (2\text{-}9)$$

この(2-9)式は，ハーゲン・ポアズイユ流として知られる関係式である．

ここで，長さL の円管（半径はR ）を考える．両端の圧力をそれぞれp_0，p_Lと置き，その圧力差を$\Delta p(= p_0 - p_L)$とすると，定常流であることから以下のように書き換えられる．

$$a = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} = \frac{\Delta p}{L} \qquad (2\text{-}10)$$

したがって，(2-9）式は以下のように書き換えられる．

$$Q = \frac{\Delta P\pi R^4}{8\mu L} \qquad (2\text{-}11)$$

平均流速$\bar{u}$は，体積流量Q を断面積πR^2で割って得られ，(2-12)式となる．

$$\bar{u} = \frac{Q}{\pi R^2} = \frac{\Delta p R^2}{8\mu L} = \frac{1}{2}U_0 \qquad (2\text{-}12)$$

また，剪断応力τは，(2-13)式で与えられる(xyz座標と円柱座標の関係より，$\mathrm{d}y = -\mathrm{d}r$)．

$$\tau = \mu\frac{\mathrm{d}u_z}{\mathrm{d}y} = -\mu\frac{\mathrm{d}u_z}{\mathrm{d}r} \qquad (2\text{-}13)$$

(2-13)式に(2-8)式を代入してr で表示すると，

$$\tau = -\mu\frac{\mathrm{d}u_z}{\mathrm{d}r} = \frac{4\mu\overline{u_z}r}{R^2} \qquad (2\text{-}14)$$

壁面$r = R$で剪断応力が最大となり，これをτ_Wとすると，壁面での剪断応力τ_Wは，以下の

ように与えられる.

$$\tau_W = \frac{4\mu\overline{u_z}}{R} = \frac{4\mu}{R}\frac{\Delta pR^2}{8\mu L} = \frac{\Delta pR}{2L} \tag{2-15}$$

さらに，壁面における剪断ひずみ速度$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$は，(2-16)式で与えられる.

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}u_z}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{\mu}\tau_W = \frac{\Delta pR}{2\mu L} \tag{2-16}$$

(2-16)式において，未知の粘性係数μを消すために，Q をかけ，Q $(= \Delta P\pi R^4/8\mu L)$で割って整理すると. 壁面での剪断ひずみ速度$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$は，(2-17)式となる.

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} = \frac{\Delta pR}{2\mu L} = \frac{\Delta pR}{2\mu L}Q\frac{8\mu L}{\Delta P\pi R^4} = \frac{4Q}{\pi R^2} \tag{2-17}$$

(2) キャピラリー・レオメータによる粘性流動特性評価

Fig. 2-6 に，本実験で用いたキャピラリー・レオメータの断面図を示す. この装置は，マッド材の流動特性評価用に自作したものである. 前述のように，圧力シリンダ内のマッド材に圧力を加え，先端の円管状のキャピラリーを通じて押し出される際の体積速度と押し出し力から，剪断応力τ_Wと剪断ひずみ速度$d\gamma/dt$を求める [12]. そこで，キャピラリー半径 R ＝10mm，管長さ L＝20mm とし，圧力シリンダ半径 R_p＝35mm とした. なお，マッド材がシリンダー部からキャピラリー部へ滑らかに流動できるように，圧力シリンダ部からキャピラリー部にかけて 25/73 の傾きで内径を絞った.

圧力シリンダーに力をかけた際の押し出し力を F とすると，圧力シリンダ内の圧力Δp と押し出し力 F の間には，

$$\Delta p = \frac{F}{\pi R_p^2} \tag{2-18}$$

の関係が成立する. また，圧力シリンダーから押し出されるマッド材の体積流量 Q と，圧力シリンダ半径 R_p，ピストンの移動速度 v との間には，

$$Q = \pi R_p^2 v \tag{2-19}$$

の関係が成立する. この圧力シリンダーから押し出されるマッド材が，それに接続する円管キャピラリーに流れるため，円管キャピラリーを流れるマッド材の体積速度は(2-19)式で示される. したがって，円管キャピラリーにおける壁面での剪断応力τ_Wは，(2-15)式に(2-18)式を代入して得られ，(2-20)式となる.

$$\tau_w = \frac{FR}{2\pi L R_p^2} \tag{2-20}$$

壁面での剪断ひずみ速度$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$は，(2-17)式に(2-19)式を代入して，

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} = \frac{4R_p^2 v}{R^3} \tag{2-21}$$

となる．このようにして，壁面での剪断応力τ_Wと剪断ひずみ速度$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$を求めることができる．ただし，円管キャピラリーにマッド材が流入し，(2-9)式で表されるような発達したハーゲン・ポアズイユ流となるためには，ある程度の長さ L が必要であり，JIS K 7199:1999（プラスチックーキャピラリー・レオメータ及びスリットダイレオメータによるプラスチックの流れ特性試験方法）では，$L/R \geq 20$とすることが求められている．しかし，マッド材の流動特性評価においては，$L/R \geq 20$とすることには困難が伴う．その理由は，マッド材中の粗い粒子の最大粒径は数 mm であって，R を小さくすると粗い粒子がキャピラリー内でブリッジングを起こして閉塞することがあるため，これを抑制するために，管の半径 R が最大粒子径の数倍の少なくとも 10mm とせざるを得えないこと．また，$L/R \geq 20$とするためには，$R = 10$mmとしても，$L \geq 200$mm とせざるを得ないこと．さらに，後述のように実験においては金型と試料を 70～160℃の加熱が必要であるため，できる限り小型の装置とし，試験のために試料の量をできるだけ少なく抑える必要であることなどである．本実験では L/R=2 としたため，得られた値は，見掛けの値であるが，マッド材の流動特性の半定量的な評価は可能であると考えた．

(3) 実験装置および方法

Fig. 2-7 に，測定装置の模式図を示す．万能試験機のクロスヘッドを所定の速度で移動させ，マッド材を押し出し金型のキャピラリー部から垂直下方に押し出した際に発生する押し出し力をロードセルで検出し，押し出し力の時間変化を測定した．万能試験機には，Lloyd 社製 LR30K 試験機を用いた．クロスヘッドの移動速度 v はピストンの移動速度 v に一致するので，実機での出銑孔径，出銑孔長さと充填速度から推定される剪断ひずみ速度 35～100$\mathrm{s^{-1}}$ を考慮して，20～500mm・$\mathrm{min^{-1}}$ の範囲で変化させた．クロスヘッドの移動速度の最大値 500mm・$\mathrm{min^{-1}}$ の際の剪断ひずみ速度は 40.8$\mathrm{s^{-1}}$ であり，実機マッド材での剪断ひずみ速度にほぼ匹敵する．一方，マッド材はコールタールを含有するため，マッド材の流動性には温度が影響する．実機においても常温で見掛け上固体のマッド材はマッドガンに投入されて 60～100℃程度に加熱されて使用する．そこで，本実験に

おいては，材料温度と金型温度を 70℃とした条件で測定を行った．また，粘性流動特性の温度依存性を確認するために，金型温度を 70℃と一定としたままで，材料の温度を 80～160℃の範囲で変化させた実験も併せて実施した．

測定は以下の手順で行った．マッド材が下方に押し出されるように金型を台の上に載せ，金型出口からその台を保持する基板までの距離を 80mm とした．金型に卵形のマッド材 0.8kg を入れ，試験機のクロスヘッドを所定の速度で降下させ，マッド材を金型から押し出すことにより，ピストンの移動速度 v を与え，その際の押し出し力の変化を連続的に測定した．後述するように金型先端からマッド材が押し出されると押し出し力は一定値を示したため，それを定常押し出し圧 F とした．この押し出し圧 F を(2-20)式に代入して剪断応力 τ_w を求め，ピストンの移動速度 v を(2-21)式に代入して剪断ひずみ速度 $\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$ を得た．クロスヘッド速度 v を変化させ，それぞれの際の押し出し力 F を求めることにより，剪断ひずみ速度を変化させた際の剪断応力を求めることができ，剪断応力・剪断ひずみ速度線図を得た．

2.2.3 実機での充填圧力変化

実験室での押し出し実験以外に，A 製鉄所 A 高炉において，マッド材 E を出銑孔内に充填する際の充填量と充填圧の関係を実地調査した．マッドガンからのマッド充填の体積速度 Q を $4.3\times10^{-3}\mathrm{m^3\cdot s^{-1}}$ と一定にした際に発生する圧力 P の時間変化を測定した．

2.3 結果と考察

2.3.1 マッド材の粘性特性の評価

Fig. 2-8に，材料Aを用い，70℃でクロスヘッド速度を100mm・min^{-1}と350mm・min^{-1}とした際の，クロスヘッド位置の変化量に対する押し出し力の変化を示し，併せてマッド材が金型中を変形，流動して先端のキャピラリーから押し出される状態の模式図を示す．金型入れた卵形のマッド材がピストンに押されて変形し，キャピラリーに近づくに従って押し出し力は大きくなった．さらに，キャピラリー内を押し出されるに従って，ほぼ直線的に押し出し力は上昇した．一方，キャピラリーからマッド材の先端が出ると押し出し力は一定となり，押し出しが継続する間，押し出し力は一定値を示したので，この一定値をこの条件での押し出し力 F とした．キャピラリーから押し出されたマッド材の形状は，直径がキャピラリーと同一な円柱状を呈した．

材料Aを用いて70℃でクロスヘッド速度v を20～500mm・min^{-1}の範囲で変化させて，剪断ひずみ速度$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$を1.63～40.8s^{-1}で変化させ，その際の押し出し力F を測定して剪断応力τ_w を求めた．このようにして求めた材料Aについての剪断応力・剪断ひずみ速度の関係をFig. 2-9に示す．剪断応力τ_w は剪断ひずみ速度の上昇に従ってほぼ直線的に増加した．最小二乗法によって直線の傾き，切片，決定係数R^2を求めると以下を得た．

$$\tau_W = 0.209 + 0.0108\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} \tag{2-22}$$

$$R^2 = 0.9445 \tag{2-23}$$

R^2 が1.0に近い値にあることから，材料Aについては，(2-24)式に示す粘性流動におけるビンガム流[32)]とほぼみなせる．

$$\tau_W = \tau_0 + \mu_B\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} \tag{2-24}$$

ここで，μ_B は粘性係数に相当する変形に関する係数である．また，τ_0 は降伏応力であり，この式から，マッド材Aに外力を加えた場合，剪断応力が0.21MPaに達しなければ変形しないことがわかる．

他の材料系の例として，試料CとDを基本組成として，粘性係数の異なるコールタールの添加量を変えた剪断応力・剪断ひずみ速度線図をFig. 2-10～Fig. 2-13に示す．Fig. 2-10は，微粉量の多い試料Cを基本組成に，低粘性係数タール量を外掛けで14～15.5mass%添加したものであり，Fig. 2-11は，配合Cに，高粘性係数タールを外掛けで15～16mass%添加した場合である．いずれの場合もビンガム流と見なすことができ，タール量の増加に従ってτ_0 は低下し，μ_B も低下する傾向を示した．また，同一添加量で比較すると，高粘性係数タールの方がτ_0 は高く，μ_B も高かった．Fig. 2-12は，微粉量の少ない試料Dを基本組成に，低粘性係数タールを外掛けで13.5～15mass%外掛け添加したものであり，Fig. 2-13は，試料Dに高粘性係数タールを15～16mass%外掛け添加したものである．同様にビンガム流の挙動を示し，タール添加量の増加に従ってτ_0 は低下し，μ_B も低下した．同一タール添加量では，試料Dの方が試料Cに比べτ_0 が大きくなった．

Table 2-1で既に示したマッド材B～E，ならびに工程的に実機で使用されている数種類のマッド材について同様な測定を行ったところ，本論文ではその詳細は省略するが，いずれも理想的なビンガム流と見なせた．したがって，マッド材はビンガム流としての粘性流動挙動を示すことが結論され，降伏値は概ね0.1～0.3MPa程度であった．（なお，不

定形耐火物すべてがビンガム流体ということではない．例えば，低セメントキャスタブルはニュートン流体とみなせる．マッド材のビンガム流体としての特性は，意図して作られたものでなく，改良に伴って結果的に付与されたと推定する．）

2.3.2 温度依存性

以上のように本検討において測定したマッド材はビンガム流の挙動を示した．(2-24)式が成立すれば，2つの異なる剪断ひずみ速度$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$ に対する剪断応力τ_Wを求めることにより，降伏応力τ_0と係数μ_Bを求めることができる．そこでマッド材の温度依存性の測定に際しても，この解析法を適用した．マッド材Eを用い，剪断ひずみ速度4.08s^{-1}ならびに40.8s^{-1}として，温度T を80～160℃の範囲で変えた際の剪断応力τ_Wを調べた．マッド材の温度T に対する依存性を，Fig. 2-14に示す．温度T の上昇に従って剪断応力τ_w はほぼ指数関数的に減少した．剪断ひずみ速度4.08s^{-1}ならびに40.8s^{-1}とした際の剪断応力τ_Wと温度T の関係は，それぞれ，

$$\tau_{W,4.05} = 0.930 \cdot \exp(-0.0150T) \qquad (2\text{-}25)$$

$$\tau_{W,40.5} = 1.366 \cdot \exp(-0.0157T) \qquad (2\text{-}26)$$

であった．剪断ひずみ速度が 4.08s^{-1} と 40.8s^{-1} の双方の場合の温度指数は近い値であった．(2-24)式を適用して，80℃と 140℃における降伏応力 τ_0と係数 μ_Bが求めると，それぞれ以下のようになる．

$$\tau_{0,80℃} = 0.268\mathrm{MPa}, \quad \mu_{B,80℃} = 2.97\mathrm{kPa \cdot s} \qquad (2\text{-}27)$$

$$\tau_{0,140℃} = 0.110\mathrm{MPa}, \quad \mu_{B,140℃} = 1.03\mathrm{kPa \cdot s} \qquad (2\text{-}28)$$

温度の上昇に従い，降伏応力τ_0 が低下すると共に，係数μ_Bも低下した．

2.3.3 炉内押し出されたマッド材の形状

従来の議論では，稼働中の高炉炉内の出銑孔周りの状況について，以下のような状況にあるとされている[14]．すなわち，Fig. 2-1で説明したように，高炉の炉底中心付近には塊コークスの充填層があるが，塊コークスの密度は約1000kg・m^{-3}で，溶銑（7000kg・m^{-3}）や溶融スラグ（約2500kg・m^{-3}）の密度に比べて小さく，塊コークスは浮力を受けて浮かぶので，炉底コーナー部の出銑孔の周辺においては，Fig. 2-15に示すように，フリースペースと呼ばれる溶融スラグのみが存在する部分がある（溶銑が出銑孔から取り出されるメカニズムは後述する）．この塊コークス充填層とフリースペースの境界は”逆の安息角“をなし，フリースペースは下が広く，上が狭いとされている．他方，高炉内の出銑孔付近では溶銑と溶融スラグの静圧（スラグヘッドを1mと仮定すると0.026MPa）を含めて，前述の

通り約0.3～0.5MPaの炉内圧が掛かっている．

A高炉におけるマッド材Eを実機に充填中の充填圧の時間変化について，無作為に選んだa～gの7例をFig. 2-16に示す．いずれの圧力も同様に変化していると考えられるため，このうち，典型的な一つの例（ケースe）を抜き出したものがFig. 2-17である．充填圧は，充填開始後3.6sまではほぼ直線的に増加して6.85MPaに達し，その後，ほぼ一定値を保った．充填初期の3.6sまでの充填圧力の上昇は，マッド材が出銑孔内を充填するまでの時間と考えられる．マッド材充填の際の体積速度は$4.3\times10^{-3}\mathrm{m^3\cdot s^{-1}}$であるから，3.6s間に押し出されるマッド材の体積Vは，$1.55\times10^{-2}\mathrm{m^3}$である．出銑孔の体積は，出銑孔の長さとして3.5mを採用し，出銑孔の直径は75mmと推定し，出銑孔が均一な径を持つと仮定すると，$1.55\times10^{-2}\mathrm{m^3}$となり，3.6sで押し出されるマッド材の押し出し体積と一致した．

また，Fig. 2-17において，3.6sから6.2sまでの期間はほぼ一定値を保った．この状況は，Fig. 2-8に示したキャピラリーの出口からマッド材が押し出されると押し出し圧力が一定値を示した状況と同様に考えられることから，炉内のフリースペースにマッド材が押し出される状況を示すものと考えられる．

ここで，高炉内のフリースペースに押し出されたマッド材にかかる力と，それによるマッド材の変形について考察する．Fig. 2-18に示すように，水平軸をxとし，マッド材が炉内へ押し出される方向を正とする．また，垂直軸をyとし，上方を正とする．マッド材が溶融スラグに満ちた炉内のフリースペースに押し出される途中において，長さL_fだけ押し出された場合を想定する．マッド材熱伝導率の検討[16)]から，短時間では極表面だけが加熱され，中心部の温度変化はほとんどないので，マッド材の粘性流動特性はほとんど変化しないと仮定する．簡略化のために，出銑孔は均一な径Rを持ち，炉内に向かって水平に押し出されるものとし，断面積をAとする．このマッド材に対しx方向へかかる力をF_x，y方向へかかる力をF_yとする．水平方向へは，マッド材を炉内へ押し出す圧力Eによる力AEと，炉内圧H_xによって押し戻そうとする力AH_xがかかる．マッド材が押し出されている状態を考えているのだから，$E > H_x$は明らかである．したがって，F_xは，

$$F_x = AE - AH_x > 0 \qquad (2\text{-}29)$$

となり，水平方向へは正の方向の力がかかる．一方，垂直方向へは，浮力B(上下方向の静圧差)が上向きに掛かり，重力Wが下向きに掛かる．したがって，y方向の力F_yは(2-30)式で与えられる．

$$F_y = B + W \qquad (2\text{-}30)$$

重力加速度をg とし，マッド材の密度をρ_{mud}，溶融スラグの密度をρ_{slag}とすると，浮力Bは(2-31)式で与えられ，重力W は(2-32)式で与えられる．

$$B = \pi R^2 L_f g \rho_{slag} \tag{2-31}$$

$$W = -\pi R^2 L_f g \rho_{mud} \tag{2-32}$$

(2-31)式と(2-32)式を(2-30)式に代入して，(2-33)式を得る．

$$F_y = \pi R^2 L_f g \left(\rho_{slag} - \rho_{mud}\right) \tag{2-33}$$

ρ_{mud} は2200kg・m^{3}であるのに対し，ρ_{slag}は約2500kg・m^{3}であるから，F_y の符号は正となり，上向きに力が掛かることになる．また，この力は，大気中でかかる自重よりも小さくなる．故に，押し出されたマッド材へは，図の右方向への力と，図の上方への力が働くことになる．したがって，ビンガム流体であって降伏応力τ_0 が0.1～0.3MPaのマッド材が炉内に押し込まれた際，Fig. 2-18の破線で示したようなお椀を伏せたような形にマッド材を変形させるような応力は存在しないと考えられる．そのため，断面形状などの基本的な形状は変化せず，円柱状を保ったまま押し出しが継続されるものと考えられる．（ただし，押し出しがL_f で停止すれば，圧力E は0となり，静圧H_x は降伏応力τ_0 より大きいので，マッド材は変形して，お椀を伏せたような形になることも可能である．）

マッド材の押し出しが継続すれば，円柱状の形状が長くなるため，Fig. 2-17からその長さL を求めると，押し出しの体積速度4.3×10^{-3}m^3・s^{-1}で，炉内への押し出し時間は約32s間であり，押し出されたマッド材の体積V はV =0.138[m^3]，出銑孔の直径を75mmとすれば断面積A はA =4.4×10^{-3}[m^2]であるから，長さL は，

$$L = V/A = 31.4 \qquad [\mathrm{m}] \tag{2-34}$$

となる．

2.3.4 マッド材の炉内充填状況の推定

Fig. 2-17において，3.6sから6.2sまでほぼ一定値を保った後，押し出し圧力は再び上昇に転じ，不規則に階段状に上昇した．この上昇の原因について，モデル実験により検証した．すなわち，Fig. 2-7の試験において試料Bを用い，マッド材が金型台を保持する80mm下の基板に突き当たるまで，押し出し量を継続した際のクロスヘッドの位置変化量と押し出し力の関係を，Fig. 2-19に示す．クロスヘッド速度100mm・min^{-1}は比較例で先端を突き当てなかった場合であり，300 mm・min^{-1}と，500mm・min^{-1}はマッド材の先端を基板に突き当てた場合である．マッド材を基板に突き当てるとマッド材は「くの字」に変形し，押し出し力が増加した．B以外の他の材質においても，これと同様の結果を得た．したが

って，Fig. 2-17における6.2s以降の押し出し圧力の上昇は，マッド材の炉内への充填状況を示し，炉内へ押し出された直径が約75mmで長さ30mの形状のマッド材の先端が，フリースペースを突き抜けて，その先にある塊コークス充填層に突き当たったり，折れ曲がったりすることを示しているものと推定される．

得られた結果を基にした炉内へのマッド材の堆積状況の推定図を，Fig. 2-20に示す．前述の通り，炉底コーナー部の出銑孔の周辺においては，フリースペースが存在し，塊コークス充填層とフリースペースの境界は”逆の”安息角をなし，フリースペースは下が広く，上が狭い．さらに，マッド材の密度は溶融スラグに比べて小さいため浮力を受ける．フリースペースへのマッド材の押し出し量が多くなると，フリースペースを突き抜けて塊コークス充填層に突き当り，変形する．その結果，マッド材がフリースペースの上方に「とぐろ」を巻いたように，あるいは，折り重なるように堆積するものと考えられる．さらに，マッド材の温度が次第に上昇することによって軟化変形し易くなることも，この堆積には影響するものと考えられる．他方，押し出されたマッド材の温度は低く，さらには，マッド材にはコールタールが含まれておりその分解は吸熱反応であるため，マッド材周辺のスラグは凝固するものと考えられる．

2.3.5 推定炉内充填状況と高炉停止時の堆積状況調査結果との整合性

本検討によるマッド材の高炉内へ堆積状況の推定は，Fig. 2-3で示した高炉停止時の堆積状況調査[3,4]の結果と矛盾するものではない．すなわち，飯田ら[17]は，モデル実験によりマッド材への溶融スラグの浸透について検討し，1500℃で3h，マッド材と溶融スラグを接触させたままで保持したところ，酸化物を主体とするマッド材へは溶融スラグの浸透が起こったとし，高炉内でのマッド材の組織や状態を考える場合，浸透との関係を考慮する必要があるとしている．飯田らの報告を参考にすれば，円柱状，ないし「とぐろ」を巻いた状態で炉内に堆積したとしても，数年から10年以上に及ぶ期間には，溶融スラグがマッド材に浸透して反応が進み，結果として，マッド材とスラグの混合物となり，解体調査時にはその混合物を回収，分析したと考えることができる．換言すれば，マッド材の充填時間に相当するような数10sの短時間で見れば円柱状ないし「とぐろ」を巻いたような堆積物であるのに対し，長期間で見ればFig. 2-3で示したような堆積物なると考えることができる．

2.3.6 出銑不良の原因と抑制方法

Fig. 2-21に，既往の研究[15]を参考にした出銑孔の閉塞，出銑，閉塞のサイクルにおける高炉炉内における溶融スラグと溶銑レベルの変化の模式図を示す．閉塞時は，下部に

溶銑，上部に溶融スラグが溜まっており，フリースペースは溶融スラグで満たされている．(Fig. 2-21(a))．出銑を開始すると，塊コークス充填層に溜まった溶銑と溶融スラグは出銑孔に向かって流れようとするが，溶融スラグの粘性係数400Pa・sと高い（溶銑は5Pa・s）ために，コークス充填層の空隙を溶融スラグが十分には通過できず，溶融スラグ・気相界面は出銑孔に向かって低下する．静圧の関係で，溶銑・溶融スラグ界面は上昇して出銑孔に達するため，溶銑と溶融スラグが出銑孔から同時に排出される（Fig. 2-21(b)）．出銑が継続すると出銑孔付近の溶融スラグ・気相界面は次第に低下して一定時間（150～240min）後には高炉の炉内ガスが出銑孔を通じて吹き出すようになる．このようになると，危険であるため，出銑を停止しなければならず，マッド材によって出銑孔を閉塞することになる（Fig. 2-21(c)）．出銑孔を閉塞すると，溶融スラグ・気相界面は上昇し，溶銑・溶融スラグ界面は低下し（Fig. 2-21(d)），次第に閉塞状態に戻る．

前述のようにマッド材の流動，変形による堆積が，円柱状のものが変形した，「とぐろ」を巻いたようなものであれば，マッド材の間に空隙ができる．Fig. 2-21(c)の状態で出銑を止めると同時に，多量のマッド材を高炉炉内へ圧入すれば，溶銑が出銑孔付近に存在することから，マッド材の隙間に溶銑が入り込む場合があるものと考えられる（Fig. 2-22(a)）．この溶銑が凝固して銑鉄になれば，ドリルでは掘り抜けずに開孔できず，開孔不良となる．また，銑鉄の融点は約1150℃に対し，溶融スラグの融点は約1250℃であるため，スラグが凝固しても溶銑は凝固していない場合も起こり得る．空隙に融点の低い溶銑が存在すれば，予定した出銑孔の長さに達する前に出銑を始めるだけでなく，十分な出銑量も確保されないという開孔不良となる．このように，本推定によって，開孔不良トラブルの原因を説明できるようになった．

これを基に，出銑不良の抑制方法を提案できる．出銑孔を閉塞すると，出銑孔付近では溶融スラグの流動によって，Fig. 2-21(d)のように溶融スラグ・気相界面は上昇し，溶銑・溶融スラグ界面は低下する．その低下した段階で，Fig. 2-22(b)のようにマッド材を炉内へ圧入すれば，そこには溶銑が存在しないので，マッド材の隙間に溶融スラグが入り込んで凝固したとしても，ドリルで掘り抜けるため，開孔不良トラブルは発生しないことになる．換言すれば，出銑孔の充填に必要なマッド材を圧入後，ある程度の時間（数秒～数十秒）待ってから，残りのマッド材を炉内へ圧入することにより，出銑不良トラブルを防止できるものと考えられる．

2.4 結　言

高炉出銑作業中に発生して生産阻害となる出銑不良について，マッド材の高炉炉内への圧入による流動，変形による堆積状況に関係すると推定し，マッド材の粘性流動特性を検討し，出銑不良の原因と抑制方法を考察した．マッド材の剪断ひずみ速度$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$ に対する剪断応力τ_w を測定したところ，マッド材は$\tau_w = \tau_0 + \mu_B \cdot \mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$ で示される典型的なビンガム流動を示すことがわかった．ここで，τ_0 は降伏応力であり，μ_Bは粘性係数に相当する係数であり，降伏応力τ_0 が0.1～0.3MPa程度の大きさを持つ．さらに，この粘性流動特性と実機での充填圧力の時間変化のデータから，高炉内への充填後のマッド材の堆積状況について考察したところ，マッド材は，直径約75mm，長さ30m強の長い円柱状として押し出され，炉内のフリースペースに「とぐろを巻いた状態」で堆積しているものと推定した．開孔不良の原因は，その隙間に溶銑が入り込むことによって起こるものと考えられる．これを基に対策方法を提案した．

参考文献

1) 杉山香里：ふぇらむ，**15** [9] 540-544 (2010).

2) 難波　誠：耐火物技術協会編，耐火物手帳(2016)，p.227（耐火物技術協会）.

3) 例えば，池田順一，永原正義，安藤貞一，野村光男，野瀬正照：耐火物，**37** [10] 599-606 (1985). 安藤貞一，池田順一，永原正義，野村光男，筒井直樹，末滝哲郎：製鉄研究，**331**，7-11 (1988). 山中広明，藤原茂，安藤貞一，内藤文雄，次田安宏，石橋種三，和田信之：耐火物，**35** [11], 623-27 (1983). など.

4) 青山和輝，大槻雄三，浅野敬輔：耐火物，43[10] 559-564 (1991).

5) 例えば，松永隆志，片岡　稔，多喜田一郎：耐火物，55[8] 375-380 (2003).

6) P. Artelt, H.F. Köhlau, Sprechsaal, **117**, 341-46 (1984).

7) 影山達也，丸山和志,北村匡譜，田中大輔：耐火物，**56**[3], 108 (2004).

8) 北沢浩，大坪祐二，鈴木俊幸，浅野敬輔，耐火物，**56**[3], 109 (2004).

9) 大坪祐二，北沢浩，菅原光男，浅野敬輔，耐火物，**57**[3], 129 (2005).

10) 北沢浩，大坪祐二，菅原光男，浅野敬輔，耐火物，**57**[3], 130 (2005).

11) 例えば，渡部公士，石川誠，若松盈：耐火物，**40**[4], 231-44(1988).

12) 例えば，中江利昭監修：レオロジー工学とその応用技術，フジ・テクノシステム

(2000) pp.211-14.
13) 例えば, 水島二郎, 柳瀬眞一郎, 百武　徹:流体力学, 森北出版(2017) pp.82-117.
14) K. Shibata, Y. Kimura, M. Shimizu, S. Inaba, Iron Steel Inst. Japan Int., 30[3], 208-15(1990).
15) T. Nouchi, M. Yasui, K. Takeda: Iron Steel Inst. Japan Int., 43[2], 175-80(2003).
16) 飯田正和, 前田榮造, 小倉一寛, 岡本剛:耐火物, 59[4], 168-75(2007).
17) 飯田正和, 鳥谷恭信, 岡本剛:耐火物, 57[9], 462-67(2005).

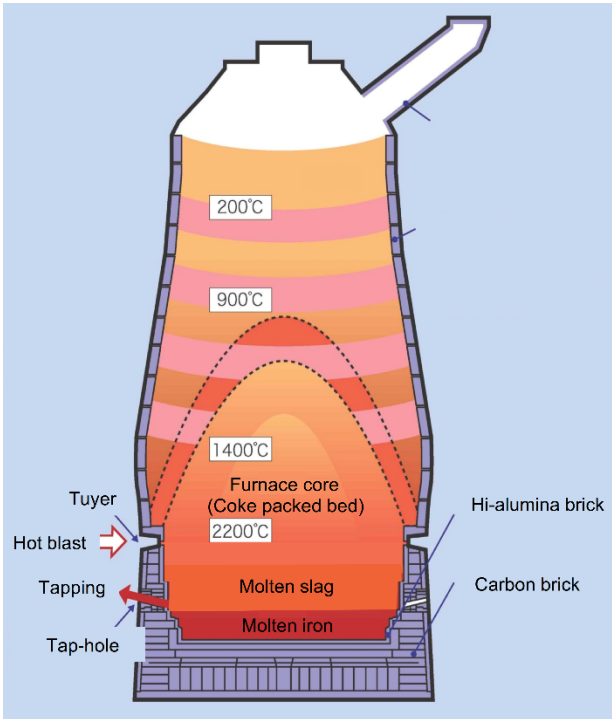


Fig. 2-1. Schematic image of the blast furnace[1)].

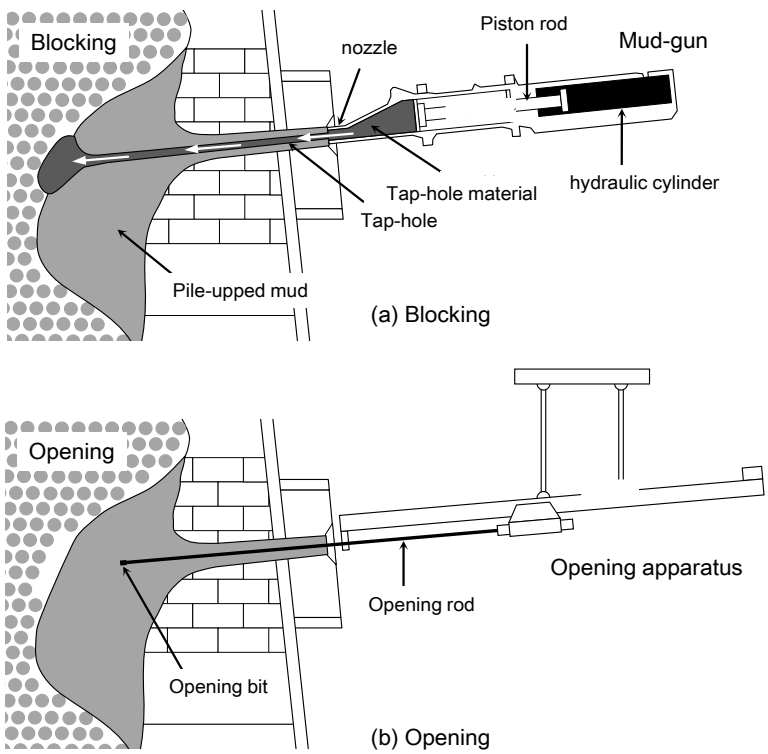


Fig. 2-2. Schematic illustration of the tap-hole blocking and tap-hole opening[2)].

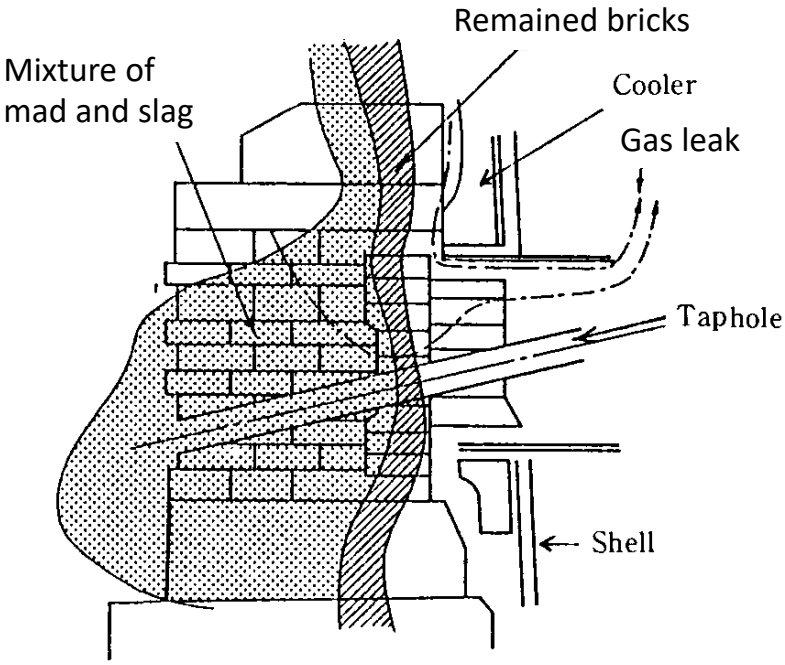


Fig. 2-3. Profile of damage around the tap-hole by dismantling investigation[4].

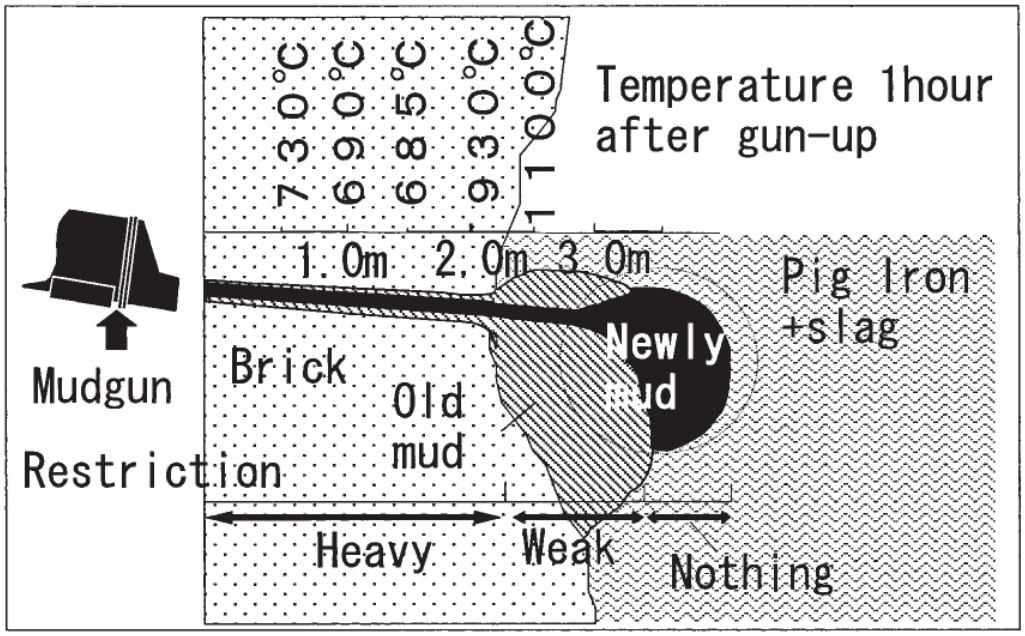


Fig. 2-4. Estimated diagram inside the blast furnace[5].

Table 2-1. Chemical composition, relative content of coal tar and particle sizes of tap-hole materials

Sample	A	B	C	D	E
Chemical composition* / mass%					
Al_2O_3	13	17	23	24	23
SiO_2	19	11	12	13	9
SiC + Si_3N_4	38	43	39	36	38
C	19	14	14	15	19
Coal tar** / mass%					
Low viscosity type	16	15	15	15	16
Content of grains / mass%					
≧1.0mm	21	27	31	29	19
≦0.075mm	52	54	53	41	62

* After coking at 500ºC.
** The content was relative value when the content of refractory particles was 100.

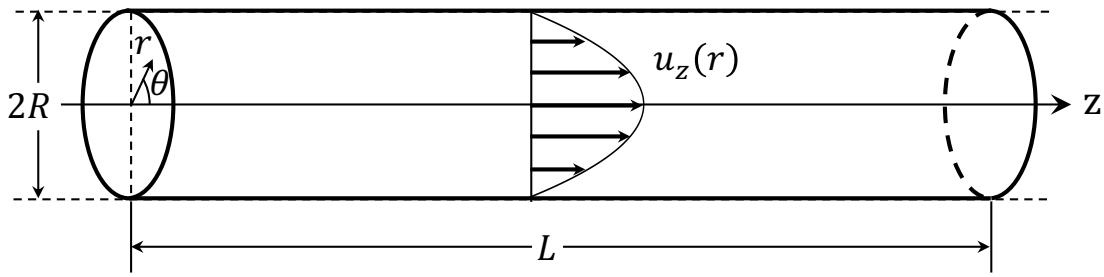


Fig. 2-5. Model of the flow in a circular pipe.

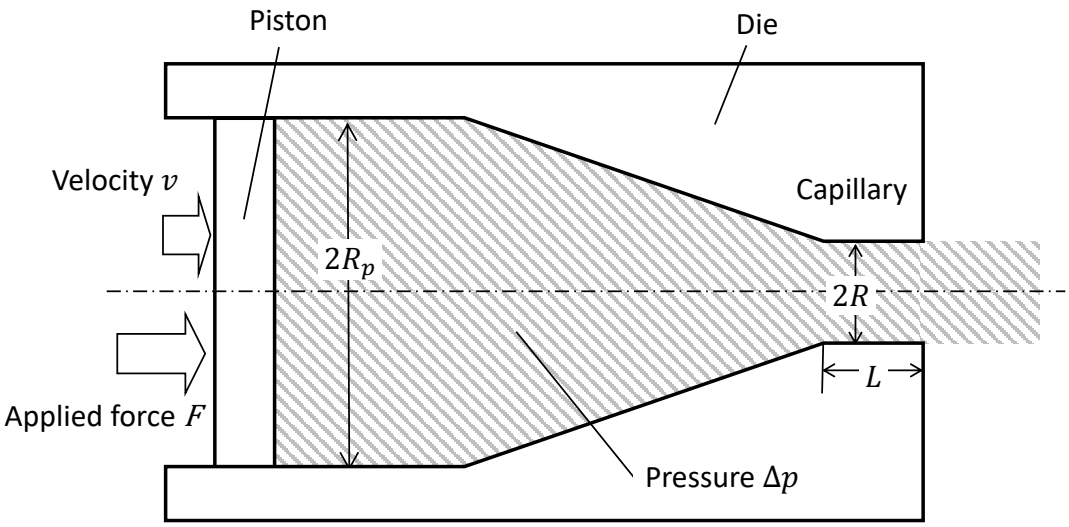


Fig. 2-6. Schematic diagram of a capillary rheometer method and coordinates of the capillary.

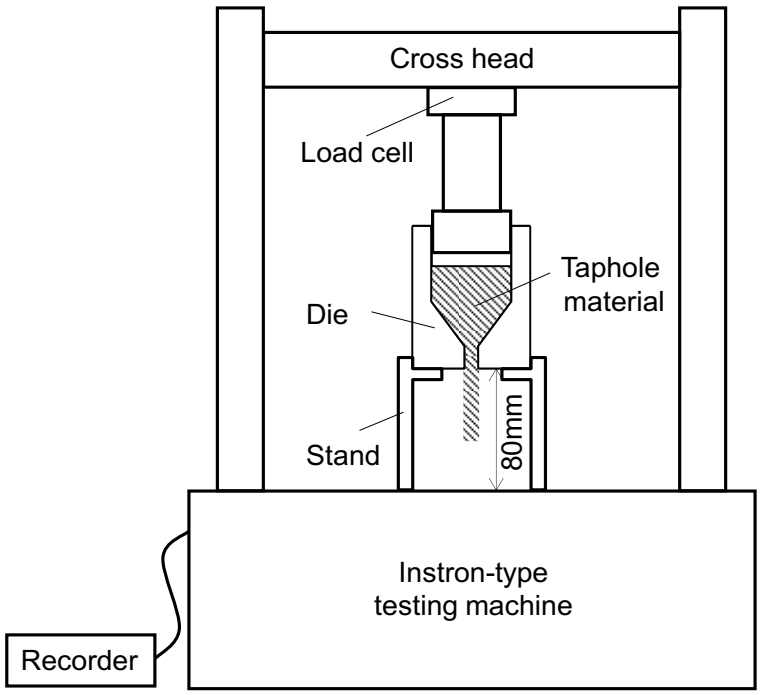


Fig. 2-7. Illustration of experimental apparatus.

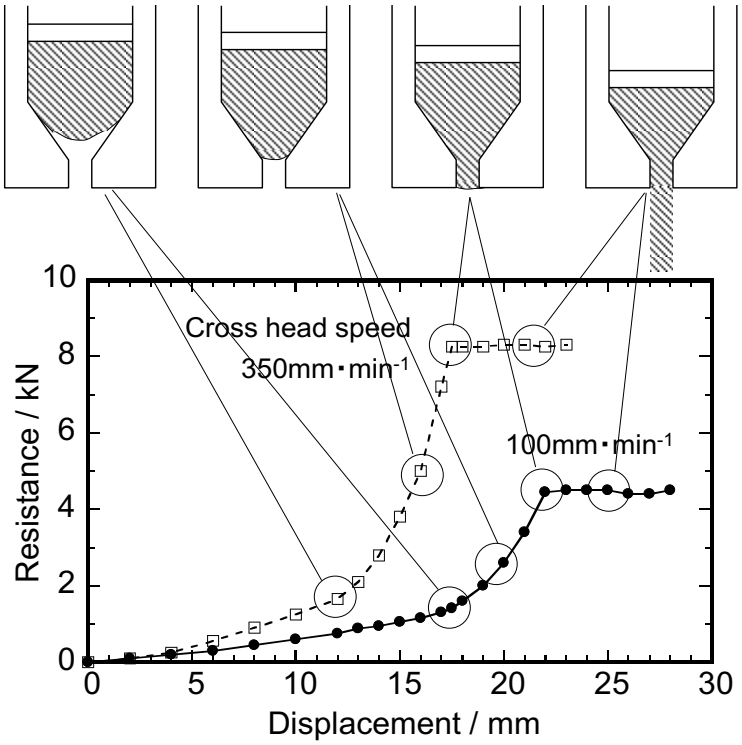


Fig. 2-8. Variations of resistance during extrusion and illustrations of shape changes of the material in the die.

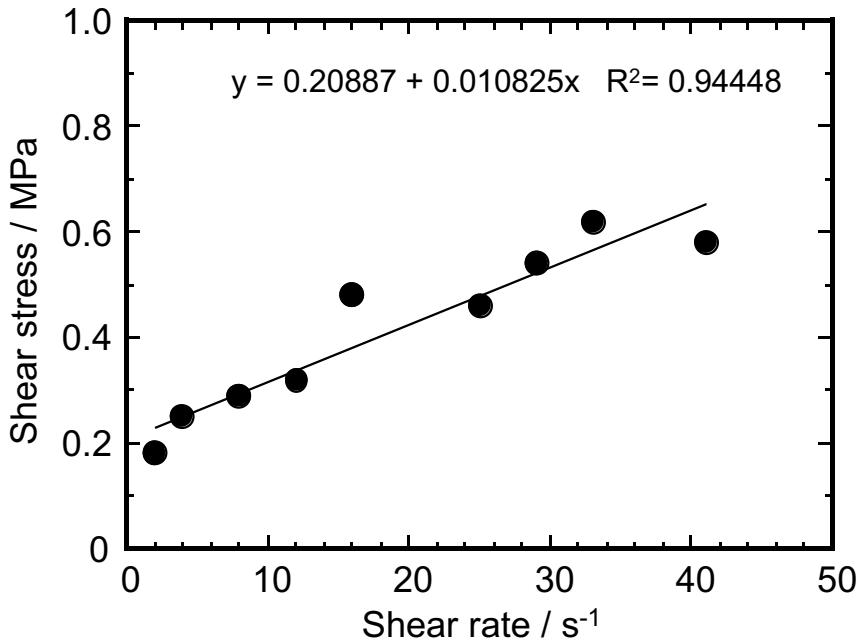


Fig. 2-9. The shear stress vs. shear rate plot of material A.

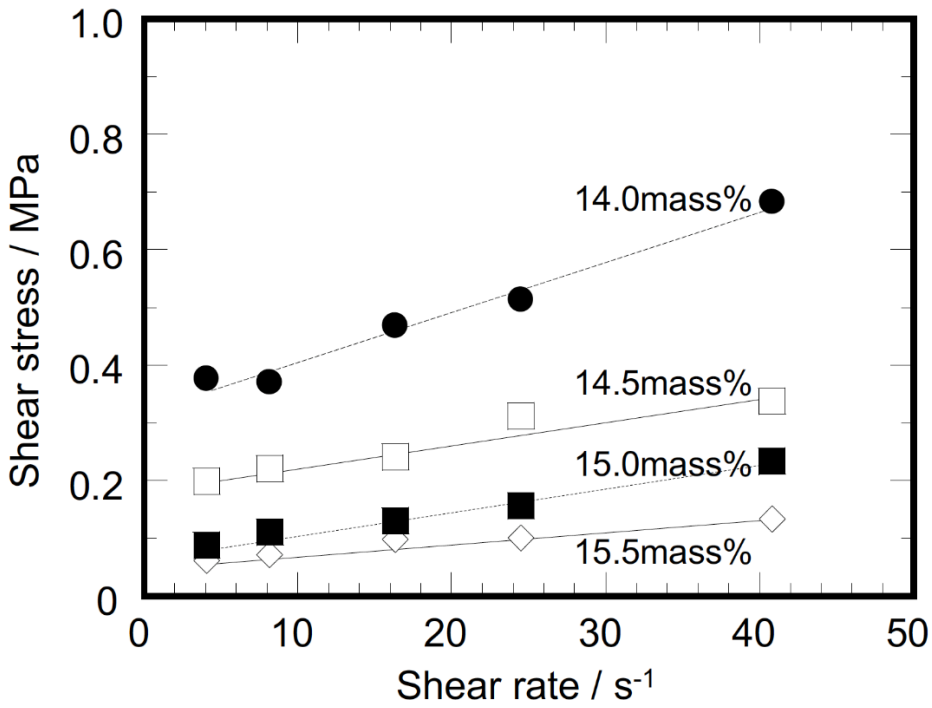


Fig. 2-10. The plots of shear stress and shear rate of material C using low viscosity coal tar.

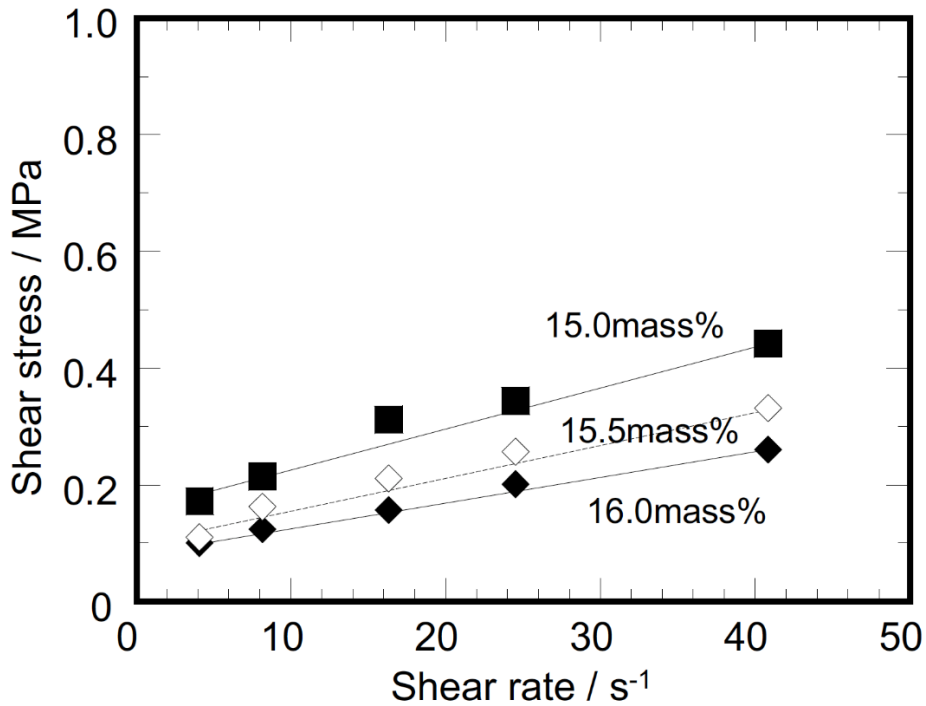


Fig. 2-11. The plots of shear stress and shear rate of material C using high viscosity coal tar.

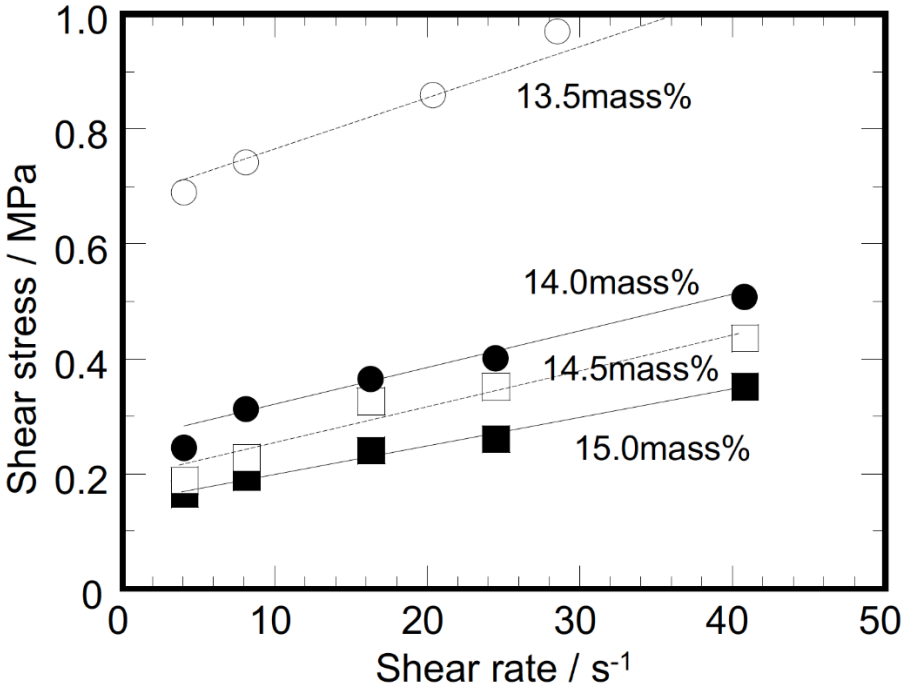


Fig. 2-12. The plots of shear stress and shear rate of material D using low viscosity coal tar.

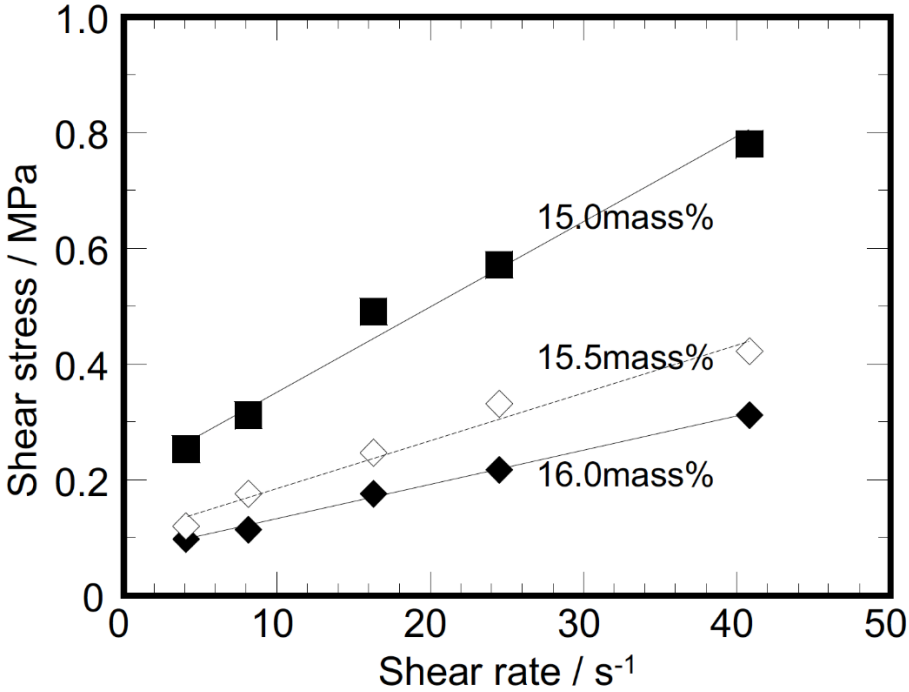


Fig. 2-13. The plots of shear stress and shear rate of material D using high viscosity coal tar.

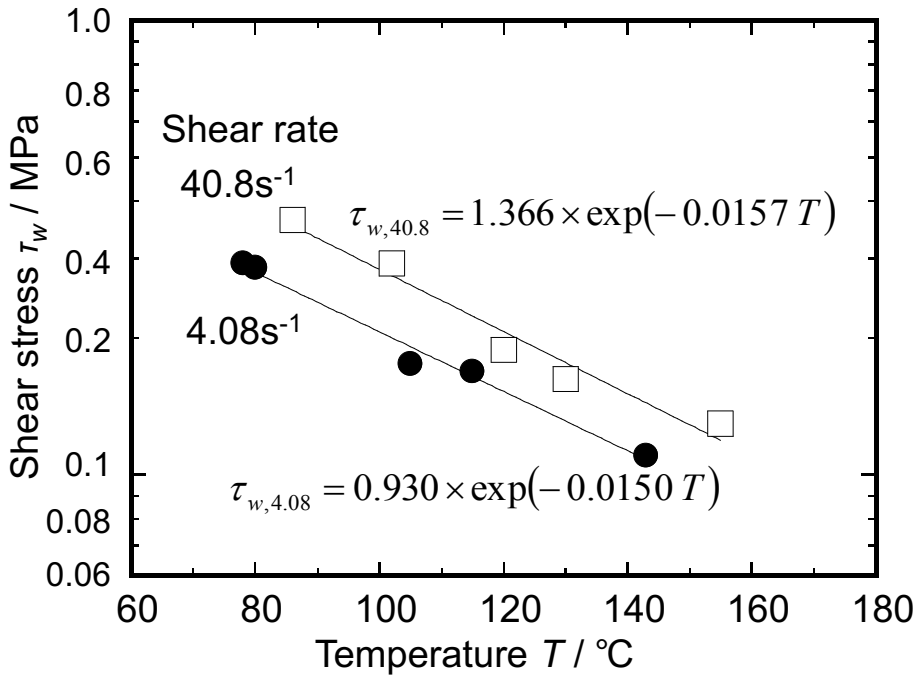


Fig. 2-14. Changes in the shear stress with temperature at the shear rates of 4.08 and 40.8s^{-1}.

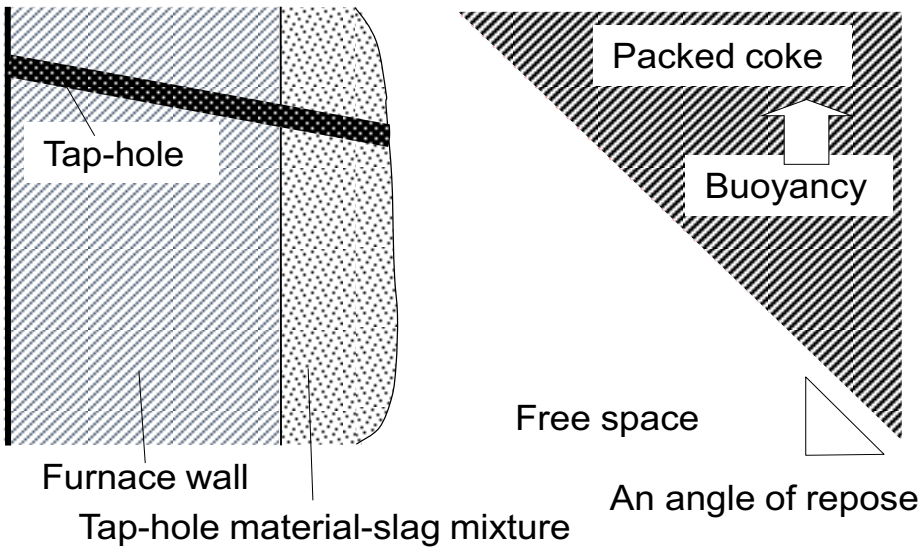


Fig. 2-15. Schematic image of the free space in a blast furnace.

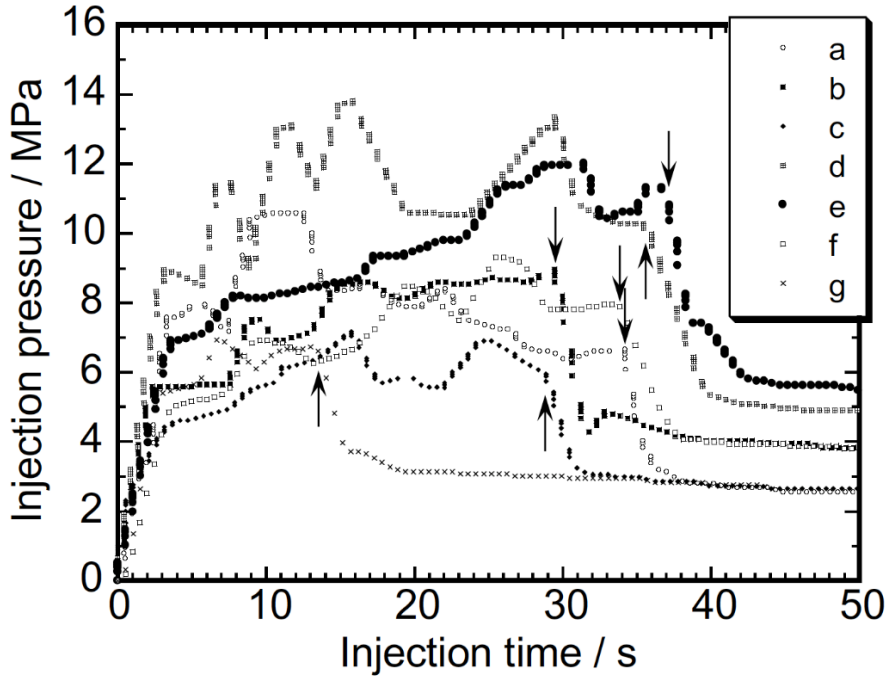


Fig. 2-16. The injection pressure changes of a tap-hole material with time in a real blast furnace. Arrows indicate the injection ends.

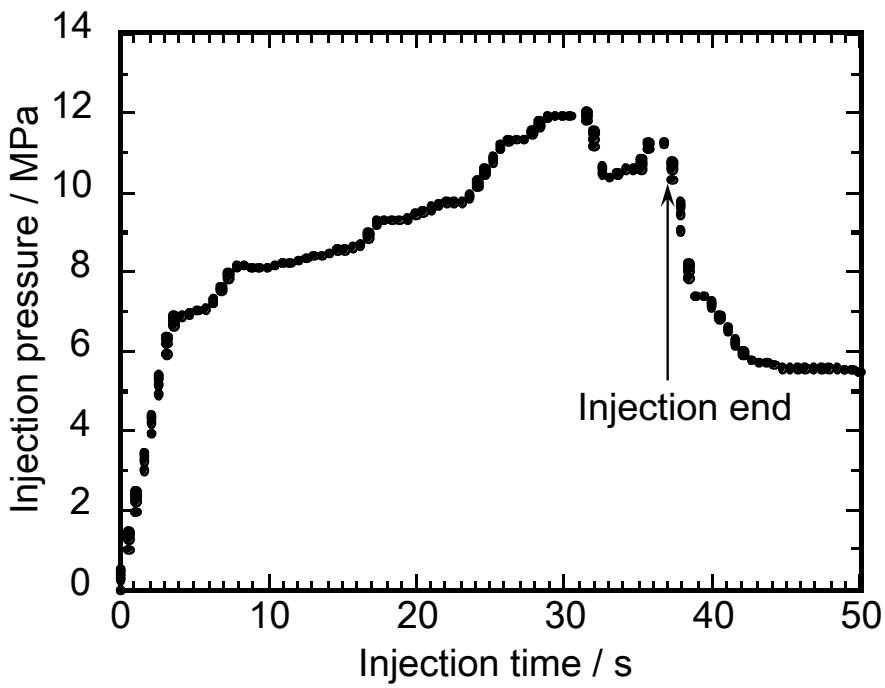


Fig. 2-17. A typical case of the injection pressure change.

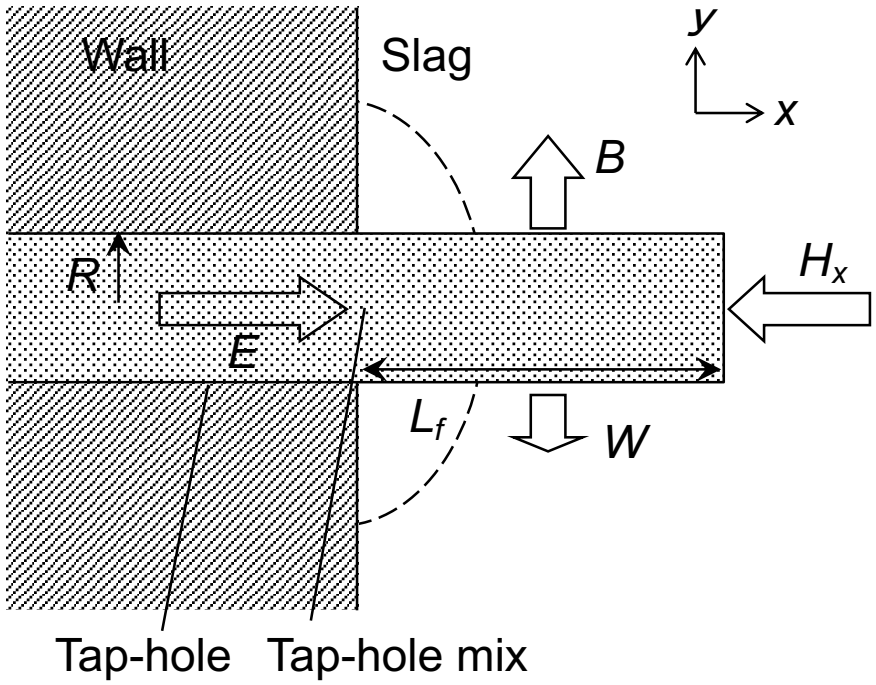


Fig. 2-18. Force affected to the injected tap-hole material into a blast furnace at the vertical section through the tap-hole.

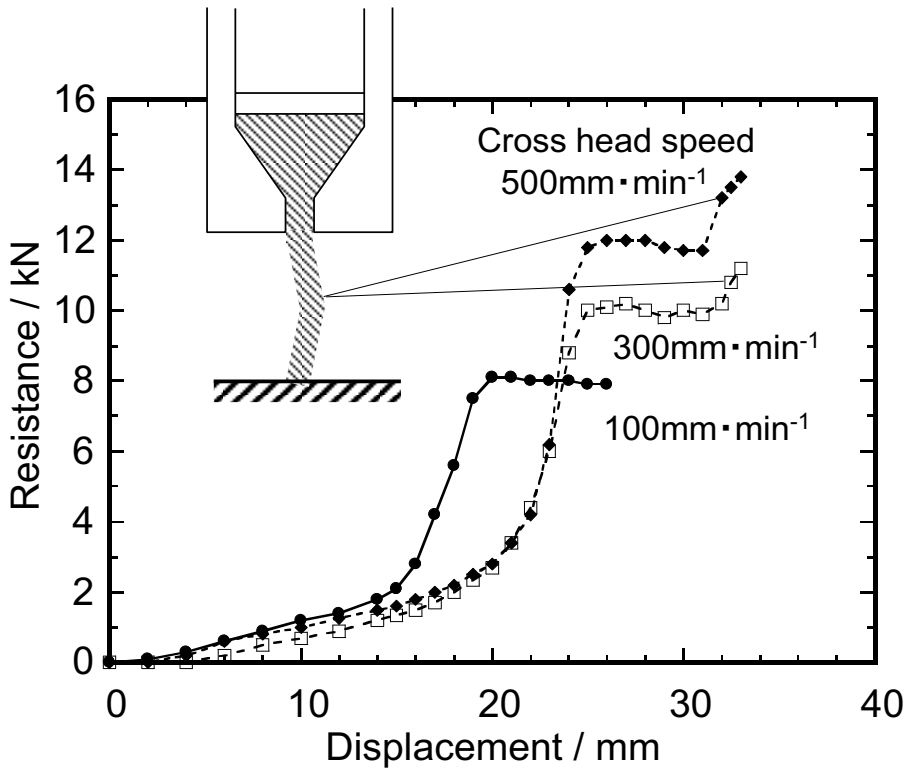


Fig. 2-19. Variations of resistance when the tip of mud material hit the base.

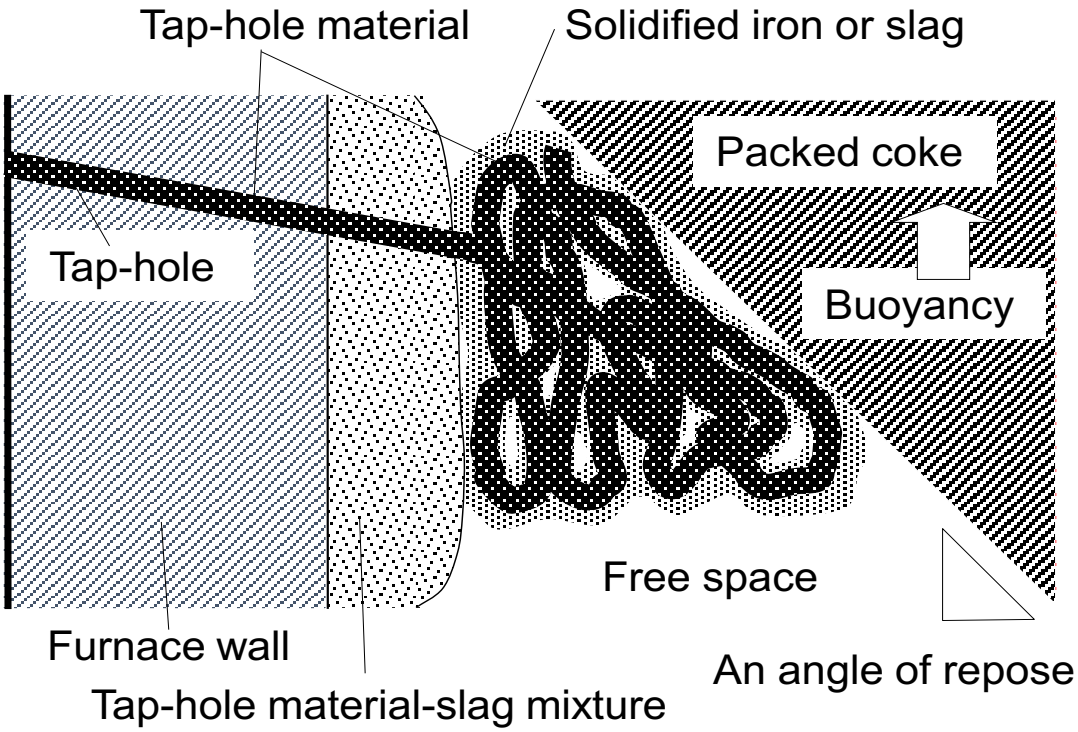


Fig. 2-20. Estimated illustration of the injection of the tap-hole material into blast furnace and heaping up at the free space.

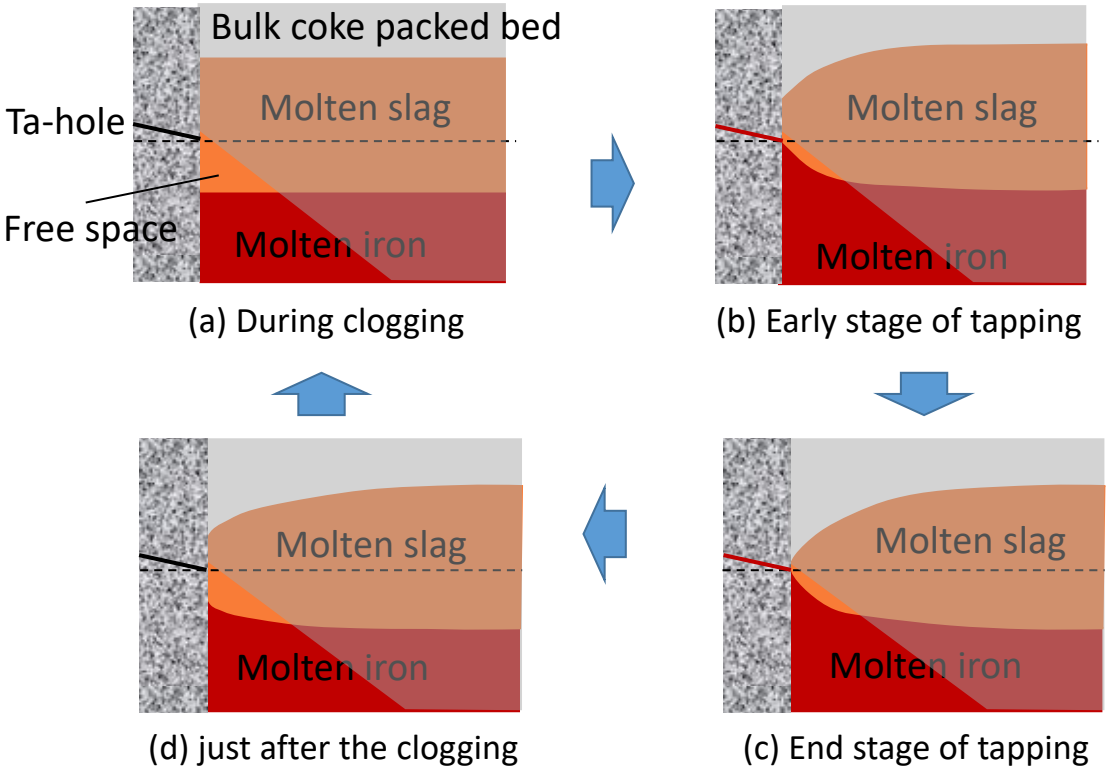


Fig. 2-21. Changes of the molten slag-molten iron interface and molten slag-vaper phase interface during the tapping cycle of the blast furnace.

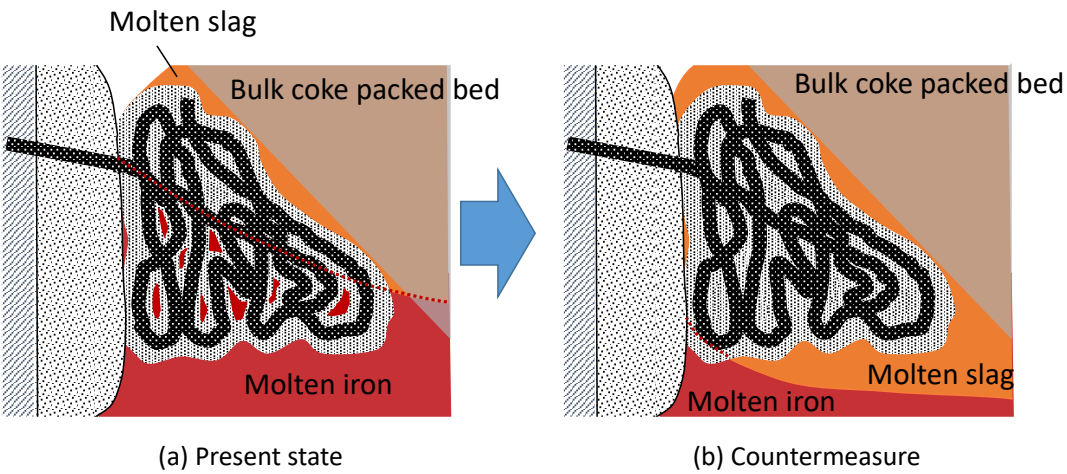


Fig. 2-22. The countermeasure of the tapping trouble due to the deposition of the tap-hole material in the blast furnace.

第 3 章　高炉主樋スラグライン用低セメントキャスタブルのスラグ流動による浸食メカニズム

3.1 緒　言

本章は，高炉主樋スラグライン材として使用される結合組織の弱い低セメントキャスタブルの溶損に対し，溶融スラグの流動と気相中の酸素分圧が，その耐久性に影響するという課題に関する検討である．

第1章の1.3節で述べたように，高炉主樋は高炉から出銑される溶銑と溶融スラグを密度差によって分離する機能をもち，分離した溶銑を後工程に送るための搬送路でもある．高炉主樋の模式図をFig. 3-1に示すが，高炉主樋は長さ約20m，深さ約1m，幅約1mの樋形状の，傾斜のついた流路である．Fig. 3-1(b)に示すように，溶銑と溶融スラグの分離によって溶銑・溶融スラグ界面と溶融スラグ・気相界面の2カ所で界面が形成され，この界面付近で局所溶損が生じる．溶銑・溶融スラグ界面付近をメタルライン，溶融スラグ・気相界面付近をスラグラインと呼ぶ．メタルライン部の局所溶損については幾つかの研究があり[1-6]，耐火物成分が溶融スラグに溶出して起こるマランゴニ効果が原因であると考えられている．しかし，スラグライン部の局所溶損については，向井ら[7]の報告があるだけである．その局所溶損の機構についても，SiCの酸化に伴うSiO_2濃度の増加によって溶融スラグフィルムの表面張力が変化し，マランゴニ効果によって溶融スラグフィルム内の流動が誘起され，溶融スラグフィルム内の物質移動が促進されるためであるとした．しかし，溶銑落ち口での溶損はスラグ流動に関係すると考えられるが未検討であること，また，無酸素でも溶損するとしているので，溶損に対して気相の酸素分圧がどのように関与するのか説明されていないことは，既に，1.3節で述べた．

また，高炉主樋用低セメントキャスタブルの溶融スラグ・気相界面における局所溶損には，結合組織の弱い不定形耐火物が溶融スラグの流動と気相の酸素分圧とが密接に関係して耐久性が低下しているものと考えられる．しかし，この低セメントキャスタブルの局所溶損において，溶融スラグの流動と酸素分圧の影響を共に考慮した既往の研究はないことも述べた．

そこで，本章では，樋材スラグライン用低セメントキャスタブルの溶損に対し溶融スラグ流動と酸素分圧が関与する反応のメカニズムを解明し，最終的にはスラグライン部での

低セメントキャスタブルの局所溶損を抑制するとした．気相中の酸素分圧を変化させた際の溶融スラグ・気相界面での浸食量の変化を，後述する回転円筒法により，軸回転数の変化による浸食量の変化を実測して，スラグライン材の溶損の律速過程について検討した．それらの結果に基づいてスラグライン材の溶損メカニズムについて考察した．また．以上の考察を基に，スラグライン部での局所溶損抑制対策を実施した．

3.2 実験方法

3.2.1 試料

実験に用いた3種の耐火物試料の主な配合を，Table 3-1 に示す．1つは，高炉主樋スラグライン材（SL 材）で SiC を 80mass%含有する低セメントキャスタブル，2 つ目は高炉主樋メタルライン材(ML 材）で MgO 成分を 8.5mass%含有する低セメントキャスタブル，3 つ目は溶銑を高炉から転炉へ輸送する容器である混銑車に使用されるカーボン量 15mass%の Al_2O_3-SiC-C 煉瓦（ASC-15)であり，フェノールレジンを結合材に用いた鱗状黒鉛を含有するプレス成型品である．配合の和が 100 に満たないが，SL 材と ML 材では低セメントキャスタブルの結合剤としてのアルミナセメントを含み，ASC-15 では酸化防止剤として金属 Al と Si を含むためである．また，各配合には耐火物グレードの原料を用いたため，SiO_2，Al_2O_3，MgO，CaO，TiO_2，酸化鉄などからなる不純物が 1～2mass%含まれる．含有する酸化物骨材(骨材：耐火物を構成する粒径 nm～数 mm の粒子のうち，概ね 1mm 以上の粒子)の最大粒径は，ML 材で 6mm，その他はいずれも 5mm であった．試験片サイズはφ15mm×80mmL の円柱状とした．実験に当たっては，SL 材は強度が弱く，加工が多少困難であったため，SL 材と同様な溶損挙動をすることが確認されている ASC-15 を，一部，その代用として用いた．溶損試験には一般的な高炉スラグを用い，その組成は，CaO 43.5，SiO_2 34.8，Al_2O_3 14.2，MgO 7.2，FeO 0.3 mass%であった．

3.2.2 実験装置および方法

実験装置の模式図を Fig. 3-2 に示す．溶融スラグが流動した条件下での溶損を考慮して，回転円筒法により溶損量を測定した．電気炉の炉芯管内に設置したφ50mm×60mmH の白金坩堝中に上述の高炉スラグ 200g を溶融し，上方から黒鉛ホルダーに取り付けた円柱状試験片を浸漬，回転させる方法である．円柱状試験片の回転数 r を変化させることにより，試験片の周速を変化させて，試験片と溶融スラグ間の相対速度を変化

させることができる．この回転数 r を 200，250，500，700rpm(rotations per minute)と変化させた．周速は，試験片の直径をφ15mm として 0.15～0.54m・s^{-1} となる．高炉主樋における出銑中の溶融スラグの平均流速は，1 日あたりの出銑量 10,000 トンとすると約 0.5 m・s^{-1} であるので，本実験の回転側の大きい条件では，この平均流速に相当する．それに対し，前述の向井らの実験 [7]での周速は，0.075m・s^{-1} と小さい値であった．

炉芯管の下方からは，酸素分圧 p_{O_2} を 0～0.2atm の範囲で変化させた O_2/N_2 の混合ガスを流し，その流量を 500ml・min^{-1} とした．なお．酸素分圧を連続的に変化させて浸食試験を行った既往の研究は無い．

また，高炉熱風炉の排ガスを利用するなどして酸素を遮断することを想定して CO_2/N_2 混合ガスによる実験も行い，CO_2 分圧 p_{CO_2} を 0～0.2atm の範囲で変化させた．試験温度は，1450℃(1723K)，1500℃(1773K)，1550℃(1823K)とした．溶損時間は最大 120min まで実施した．

実験は以下の手順で行った．白金坩堝に所定量の高炉スラグを入れ，炉芯管内にセットした後，黒鉛ホルダーに取り付けた試験片を浸漬位置の直上まで降下させた．N_2 ガスを流しながら 5℃・min^{-1} で所定温度まで昇温し，30min 間保持して高炉スラグを完全に溶解させた．その後，O_2/N_2 混合ガスに切り替えて 5 分経過後，溶融スラグ中に試験片を浸漬させて，所定の回転数で回転させた．所定の時間後，試験片を取り出し，試験片の形状変化から溶損量を求めた．

溶損量は以下のように求めた．すなわち，溶損試験後の試験片の模式図を Fig. 3-3 に示す．前述のように溶融スラグ・気相界面付近で局所溶損が発生する．溶融スラグ浸漬部での直径 d_s と，溶融スラグ・気相界面において最も溶損量が大きい部分の直径 d_i ，および，未浸漬部の直径 d_0 を測定した．直径の測定は直行する 2 方向で行い，その平均値を直径とした．溶融スラグ浸漬部の表面には，無色で透明なスラグがごく薄く付着していたが，その厚さは無視した．溶融スラグ浸漬部では試験片表面に位置した酸化物骨材が溶損，消失していた．消失部分での直径差は 0.5mm 程度であり，この程度の測定誤差が含まれている．溶融スラグ・気相界面での溶損量 Δd_i，浸漬部での溶損量 Δd_s をそれぞれ(3-1)式，および(3-2)式によって求めた．

$$\Delta d_i = d_0 - d_i \qquad (3\text{-}1)$$

$$\Delta d_s = d_0 - d_s \qquad (3\text{-}2)$$

3.3 結果と考察

3.3.1 溶損量の酸素分圧依存性

試料 ASC-15 を用い，温度 1773K，回転数 700rpm で酸素分圧をp_{O_2}=0.1atm とした際の，溶融スラグ・気相界面での溶損量 Δd_iと溶損時間とのの関係を，Fig. 3-4 に示す．溶損量は，ほぼ時間に比例して増加した．そこで，以下の実験では溶損時間を 120min とした．時間に対して径の減少速度が比例していることから，損傷量を溶損時間で除して，溶損速度を求めた．

試料 ASC-15，1773K，700rpm，120min の条件で酸素分圧p_{O_2}を変えた際の，溶融スラグ・気相界面での溶損量 Δd_iと溶融スラグ浸漬部での溶損量 Δd_sに及ぼす酸素分圧の影響を，Fig. 3-5 に示す．溶融スラグ・気相界面での溶損量 Δd_i は，酸素分圧p_{O_2}の低下に比例して低減し，p_{O_2}が 0 に近くなると溶損量もほとんど 0 となった．一方，浸漬部での溶損量 Δd_s はほとんど無く，酸素分圧を変化させてもほとんど変化しなかった．溶損試験後の試験片を観察すると，溶融スラグ浸漬部において試験前には表面にあった白色のアルミナ骨材が消失して観察されず，骨材があったと考えられる場所は凹んでいた．その凹み以外の場所は凸凹がなく，滑らかであった．また，浸漬部では試験前後の直径がほとんど変化しなかったことから，表面に露出していたアルミナ骨材のみが溶融スラグに溶損されて，非酸化物（SiC，C）を多く含む骨材以外の部分は，溶損されずにそのまま残ったものと考えられる．

また，回転数を 200rpm から 700rpm に変化させた際の Δd_iに及ぼす酸素分圧p_{O_2}の影響を Fig. 3-6 に示す．回転数を低下させると溶損量は小さくなったが，溶損量が酸素分圧p_{O_2}に比例するという関係は変化しなかった．

Table 3-2 に，高炉スラグ中の酸化物成分（CaO，SiO_2，Al_2O_3，MgO）の組成 C_0 と，熱力学計算ソフト ChemSage®を用いて計算した 1773K におけるそれら酸化物の溶融高炉スラグに対する飽和濃度 C_{sat}，ならびに，それらから計算される 1773K におけるそれら酸化物の溶解度（C_{sat} - C_0）を示す．高炉スラグに対してはそれらの酸化物（CaO，SiO_2，Al_2O_3，MgO）の溶解度は正の値を持ち，溶融スラグに溶解することが解る．このため，アルミナ骨材が溶融スラグによって溶損されたものと考えられる．

1773K，200rpm，120min における耐火物材質の相違による酸素分圧p_{O_2}と界面での溶損量 Δd_iの関係を，Fig. 3-7 に示す．SL 材と ASC-15 は，ほぼ同様な傾向を示し，酸素分圧p_{O_2}=0 に近づけた場合，Δd_i はほとんど 0 となり，また，浸漬部での溶損量 Δd_s も

p_{O_2} によらずほとんど 0 となった．SL 材でも ASC-15 と同様，浸漬部において表面にあったアルミナ骨材の溶損と考えられる白色のアルミナ骨材の消失と凹みが観察された．ただし，その凹みの数は ASC-15 に比べて少なかったが，これは配合されたアルミナ骨材量の差によるものと考えられる．これらより，SL 材と ASC-15 とは，同様の損傷機構によって溶損するものと考えられる．一方，ML 材は，SL 材，ASC-15 と異なる挙動を示し，損傷量 Δd_i は他に比べて大きく，p_{O_2} =0 に近い場合でも，0.6mm の溶損量が観察された．これは SiC と C の含有量 13 mass%とが少なく，かつ低セメントキャスタブルなので組織が脆弱であったため，酸化物が溶融スラグに溶解するとともに，未溶解の非酸化物粒子の脱落などにより損傷したものと考えられる．

さらに，温度の影響を Fig. 3-8 に示すが，温度が上昇すると溶損量は増加した．

このように，SL 材および ASC-15 の溶融スラグ・気相界面での溶損量 Δd_i は酸素分圧 p_{O_2} に比例して変化し，酸素分圧p_{O_2}をゼロに近づけたとき，ほぼゼロであった．一方，溶融スラグ浸漬部では，酸素分圧に依存せずほとんど溶損されなかったので，酸素が無い条件であれば酸化物骨材以外の SiC と C の溶損は起こらないと考えられる．それに対し，溶融スラグ・気相界面では，気相から溶融スラグを通し酸素(O_2)が耐火物へ供給されることにより SiC と C は酸化され，(3-3)式，および(3-4)式の反応によって SiO_2 と CO が生成する．

$$SiC + 3O_2 = 2SiO_2 + 2CO \quad (3\text{-}3)$$

$$2C + O_2 = 2CO \quad (3\text{-}4)$$

生成した SiO_2 は Table 3-2 で示したように溶融スラグに溶解することにより溶損し，CO は系外に離脱するものと考えられる．その結果，SiC と C が耐火物から消失し，残留する Al_2O_3 などの酸化物も溶融スラグに溶解するため，溶損が起こるものと考えられる．

雰囲気中の酸素を遮断する方法として，高炉の熱風炉の排ガスの使用を考え，雰囲気ガスを CO_2/N_2 混合ガスとして使用した際の浸試験結果を，Fig. 3-9 に，雰囲気ガスを O_2/N_2 混合ガスとした際と CO_2/N_2 混合ガスとした際の対比を示す．ASC-15 においても，ML 材においても界面での溶損量 Δd_i に対し O_2 と CO_2 の差はほとんど観測されず，p_{CO_2} に比例して変化し，その低下によって溶損量も低下した．ガス種が CO_2 の場合，(3-5)式，および(3-6)式に従って SiC と C の酸化反応が起こる．

$$SiC + 2CO_2 = SiO_2 + 2CO \quad (3\text{-}5)$$

$$C + CO_2 = 2CO \quad (3\text{-}6)$$

したがって，単純に酸素ガスを無くしただけでは不十分であり，酸素ガスを含まない CO_2 ガスであっても SiC や C を酸化させるガスでは溶損を防ぐことができないと考えられる．

3.3.2 溶融スラグ攪拌の影響

一般的に，耐火物の溶損は境膜における拡散律速と考えられていている．Fig. 3-10 に，回転円筒法浸食試験における浸食界面付近での濃度変化と境膜との関係の模式図を示す．耐火物表面では，溶質濃度は飽和しているが，耐火物から離れるにしたがって一定の濃度勾配で濃度は変化すると仮定でき，その勾配によって濃度が変化してスラグバルクの濃度に達するまでの範囲を境膜と呼び，その距離を境膜厚さと定義している．

律速過程が，酸素の拡散であるとすれば，スラグ中の酸素ポテンシャル（濃度）は，耐火物界面で低く，スラグバルクで高いと考えられ，単位面積当たりの物質移動速度 J は(3-7)式で与えられる[8]．

$$J = \frac{D}{\delta}(C_\infty - C_{sat}) \qquad (3\text{-}7)$$

ここで，D は溶融スラグ中の溶質の拡散係数，δ は境膜の厚さ，C_{sat} は耐火物表面での溶融スラグに対する溶質の濃度（耐火物表面では溶質が飽和していると考えられるので，溶質の飽和濃度），C_∞ は溶融スラグの溶質濃度である．濃度差(C_{sat} - C_∞)は溶融スラグに対する溶質の溶解度と見なせる．一方，D/δ はレイノルズ数 Re の関数となり，Re は溶融スラグと耐火物の相対速度 U に比例し，U は回転数 r に比例する．故に，Re は回転数 r に比例して，(3-8)式を得る．ここで n は係数であり，k_1，k_2 と k_3 は定数である．

$$\frac{D}{\delta} = k_1 Re^n = k_2 U^n = k_3 r^n \qquad (3\text{-}8)$$

(3-7)式と(3-8)式より，(C_{sat} - C_∞)が一定であると仮定すると，回転数 r と溶損速度 J には，以下の関係が成立する．

$$J = kr^n \qquad (3\text{-}9)$$

ここで k は係数である．この式は，回転円筒法において回転数 r を上昇させると相対 速度 U が増加して境膜厚さ δ が減少し，D/δ が上昇して，物質移動速度（すなわち，溶損速度）が増加することを意味する．前述のように溶損速度は Δd_i に比例するため，Δd_i は J に比例する．酸素分圧 p_{O_2} =0.1atm と一定にした際の，回転数 r と溶損量 Δd_i の対数・対数プロットを，Fig. 3-11 に示す．最小 2 乗法により相関を求めると，傾き n=0.84，決定係数 R^2=0.8742 が得られた．R^2 は必ずしも大きい値とはいえないものの，ある程度強い相関があると考えられる．n の値については，溶融 Al 中への鋼の溶解の場合，n =0.78 が[8]，また，高炉スラグに近い組成を持った $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 合成溶融スラグに

対する Al_2O_3-SiO_2 系耐火物の溶損の場合，n =0.67 [9]が得られている．いずれも得られた値 n =0.84 と近い値を示していることから，本実験でも境膜説に従った物質移動が律速であると考えられる．

3.3.3 スラグライン材の局所溶損機構

溶融スラグ・気相界面での Fig. 3-1 および Fig. 3-3 に示したような局所溶損の原因は，前述の通り，マランゴニ効果によると考えられている．この機構では，Fig. 3-12 に示すように，溶融スラグがスラグ・気相界面付近において耐火物に沿って上方に濡れる溶融スラグフィルムが形成され，溶融スラグフィルムに耐火物成分が溶解して界面張力が変化し，溶融スラグフィルムが流動することによって物質移動速度が増加して溶損量が増加するとされる．向井らの研究 [7]を参考にすると，溶融スラグに対するスラグライン材溶損反応の素過程は，①酸素の溶解，②酸素の溶融スラグ中の拡散（透過），③境膜での酸素の拡散，④酸化反応，⑤生成した SiO_2 の境膜での拡散，⑥SiO_2 の溶融スラグへの拡散，⑦CO の系外への離脱である．向井ら [7]は，律速過程を，初期には酸素の供給とし，後期には溶融スラグフィルム壁の上方にたまって富化した SiO_2 の溶融スラグへの移行過程に移るとしたが，酸素の供給には，①～③が関連し，SiO_2 の溶融スラグへの移行については⑤，⑥が関与する．しかし，向井らはこれを分離できていない．

雀部ら [10]は，①の酸素の溶融スラグへの溶解と②の溶融スラグ中の酸素の透過について，40 mass% CaO-40mass% SiO_2 -20mass% Al_2O_3 スラグを使用して静止した溶融スラグ中の酸素の透過度を測定し，Fe_2O_3 をわずか 0.2mass%添加しただけでも，酸素が O^{2-} イオンとして化学溶解し，同時に生成するプロトンと共に透過することによって，酸素の透過度は 10^{10} 倍大きくなるとしている．また，透過度は Fe_2O_3 濃度に比例し，p_{O_2} の 1/4 乗に比例したとしている．本実験に用いた高炉スラグでは，FeO を 0.3mass%含有するため，溶融スラグを通した酸素の供給も酸素が化学的溶解し，O^{2-}イオンとして供給されるものと考えられる．それに対し，本実験では溶融スラグ浸漬部ではほとんど溶損しなかったことから，溶融スラグ表面において溶解した酸素が溶融スラグ浸漬部まで達すること（素過程②）はほとんど無いと考えられる．また，本実験においては酸素分圧の依存性はp_{O_2} の 1/4 乗に比例せず，1 乗に比例して変化したことからも，①と②の寄与はほとんど無いと考えられる．

一方，前述の通り，溶損量と回転数の関係から，境膜による拡散が律速と考えられる．この境膜は，前述の通りスラグフィルムが既に形成されているので，スラグフィルム中の境

膜と考えられる．境膜による律速反応には，③の酸素の移動と⑤の生成した SiO_2 の移動の可能性がある．

この関係は，律速が③の境膜での酸素の移動であると考え，(3-7)式の C_{sat} を耐火物表面での酸素の濃度，C_∞ を溶融スラグの酸素濃度と考えると，説明可能である（Fig. 3-13）．試験片には C，SiC が存在して酸素と反応するため，C_{sat} はたいへん小さい値となり，C_{sat} = 0 と考えて良い．一方，C_∞ が p_{O_2} に比例すると考えると，（C_{sat} - C_∞）は p_{O_2} に比例することになる．したがって，③のスラグフィルム中の境膜における酸素の拡散が溶損反応の律速であると考えられる．他方，⑤の SiO_2 の移動律速で説明しようとすると，C_{sat} は耐火物表面での SiO_2 の濃度，C_∞ はスラグ中の SiO_2 濃度となる．仮に，耐火物表面での SiO_2 濃度 C_{sat} が p_{O_2} に比例するならば，Fig. 3-6 の関係が成立することになるが，その可能性は考え難い．したがって，③のスラグフィルム中の境膜における酸素の拡散が溶損反応の律速であると考えられる．

ここで，スラグライン材の溶損メカニズムについてさらに詳しく考察する（Fig. 3-14）．大気と接することで気相からOが供給され，スラグ流動によって決まるスラグフィルム中の境膜を拡散し，これが全体の反応の律速となる．低セメントキャスタブルを微視的に見ると，SiCを主成分として，微粉のアルミナを含み，粒子間の結合材としてはアルミナセメントなどから構成され，結合組織が弱いという特徴がある．境膜を拡散した酸素は，結合組織にある粒径の小さいSiCを酸化する．結合部には液相を形成し易いCaOなどが存在するので，生成したSiO_2とともに結合部から先に溶損する．その結果，SiCの大きい粒子は，スラグ中に浮遊・離脱することで溶損が増大するものと考えられる．

従って，非酸化物を含んで結合組織の弱い不定形耐火物が酸素分圧の高い気相と接し，スラグが流動することにより溶損が増大して耐久性が低下するものと考えられる．

3.3.4 信頼性向上への手段

得られた溶損メカニズムから高炉主樋スラグライン材の寿命を上げ，信頼性を向上させる手段について考察する．その手段には，耐火物材質面と操業面の 2 つの側面がある．

耐火物面からいえば，(i)境膜での拡散を抑えること，(ii)酸化された後の組織劣化を抑えることに要約される．(3-7)式を基に境膜での拡散を抑える手段を考えると，(C_{sat} - C_∞) は境膜での濃度差であり，一定と考えよいので，拡散係数 D を小さくするか，δ を大きくするかである．拡散係数 D を抑えるための手段としては使用原料の高純度化が考えられる．酸素分圧が高い際の SiC の酸化においては，酸化被膜中の酸素の拡散が律速とな

り，ガラスでいう修飾元素の存在によって加速される [11]．拡散係数が大きくなる不純物としては，アルカリ金属酸化物，アルカリ土類金属酸化物や遷移金属酸化物がある．このため，これらの不純物の少ない高純度の原料を使用することによって酸化が抑制されるが，今回の結果にも多少それらの影響があった可能性もある．一方，境膜の厚さ δ は溶融スラグの粘性係数の関数となり，粘性係数を上げることによって δ は大きくできる．このための手段としては，ZrO_2 の添加 [12]などが考えられる．

不定形耐火物では結合組織が弱いために耐久性が劣るのだから，結合組織の強化が耐久性の向上につながる．SL 材，ASC-15 と ML 材の比較から，SL 材に比較して SiC，C 量の少ない ASC-15 が SL 材と同程度の耐食性を示したのは，耐火物の組織の影響があったと考えられる．組織のしっかりした緻密な耐火物では，酸化による組織劣化が抑えられるので有利といえる．逆に，ML 材のように組織がルーズであると溶損は進むものと考えられる．これらの材質改善により，耐久性を約 20%改善した．

他方，操業面からいえば，(iii) 主樋への酸素供給の抑制と，(iv)安定した静かな出銑が考えられる．現状の高炉主樋の雰囲気は大気雰囲気である．それに対し，高炉主樋の中を窒素パージするなどして高炉主樋の中への空気の流入を遮断し，酸素分圧を小さくできれば，溶損速度は著しく低減される．この窒素パージを検討したが，作業者の安全性の観点から実施は見送った．また，出銑によって高炉主樋に溜められた溶銑と溶融スラグが著しく撹拌されるような，いわゆる荒れた出銑は，溶融スラグ撹拌によって溶損を促進させるだけでなく，大気中の酸素を溶融スラグ中に巻き込み，スラグライン材の酸化を促進させると考えられる．これを基にスラグライン部での溶融スラグの流動を抑制するような樋材の断面形状の変更により．スラグライン部での材の溶損を約 10%低減した．つまり，耐火物の使用者側からの操業条件の改良によって高寿命化が可能であるといえる．

これらの対策を実施することで，高炉主樋スラグライン用低セメントキャスタブルの耐久性を向上させ，信頼性を向上させることができた．

3.4 結　言

高炉主樋スラグライン材として使用される結合組織の弱い低セメントキャスタブルの溶損に対し，溶融スラグの流動と気相中の酸素分圧が影響して，その耐久性が低下するメカニズムを解明した．流動する溶融スラグフィルム中の境膜における酸素の拡散が，溶損

の律速である．溶融スラグの流動によって境膜の厚さが薄くなり，気相中の酸素の拡散を増加させることにより，溶損が増大し，低セメントキャスタブルの耐久性は低下する．非酸化物を含み結合組織の弱い不定形耐火物が，酸化性の気相と接し，スラグが流動することで溶損が拡大し，耐久性が低下すると考えられる．これを利用して，耐火物と操業の双方を改善することにより，主樋スラグライン用低セメントキャスタブルの溶損を抑制し，耐久性を約30%向上させることで，信頼性を向上させた．

参考文献

1) 向井楠宏，吉富丈記，原田力，古海宏一，藤本章一郎：鉄と鋼，70[6], 541-48 (1984).

2) 向井楠宏：表面，30[5], 349-59 (1992).

3) 吉富丈記，原田力，平櫛敬資，向井楠宏：鉄と鋼，72[3], 411-18 (1986).

4) 吉富丈記，平櫛敬資，向井楠宏：鉄と鋼，73[11], 1535-42 (1987).

5) M. Iida, N. Muroi and S. Tanaka, Effect of Spinel on Oxidation of Silicon Carbide and Corrosion Resistance to Metal Line Castable for Blast Furnace Trough, Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR ’01), pp.180-92, Cancun (2001).

6) 金谷　智，飯田正和，前田榮造，岡本剛：第95回精錬用耐火物専門委員会報告集，pp.22-31，耐技協（2005）.

7) 向井楠宏，増田竜彦，吉富丈記，原田　力，藤本章一郎：鉄と鋼，70[8], 823-30 (1984).

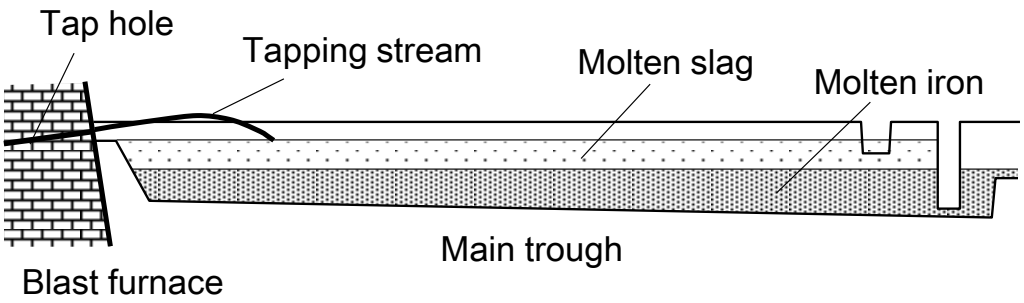
8) 小坂岑雄，箕輪晋：鉄と鋼，52[12], 1748-62 (1966).

9) 新谷宏隆，川上辰男：窯協誌，94[11], 1183-1185 （1986）.

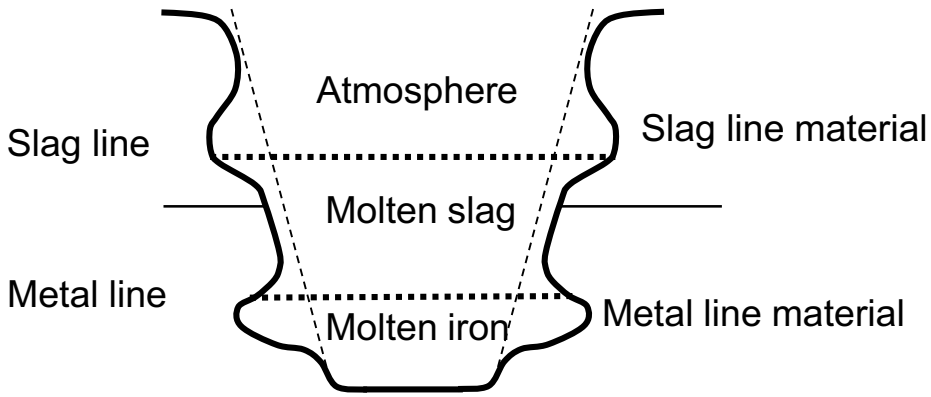
10) 雀部　実，木下　豊：鉄と鋼，65[12], 1727-36 (1979).

11) 鈴木弘茂：窯協誌，67[6], 189-95 (1959).

12) 向井楠宏，岩田　章，原田　力，吉富丈記，藤本章一郎：日本金属学会誌，47[5], 397－405 (1983).



(a) Cross-sectional view in the longitudinal direction.



(b) Local corrosion and lining materials in the cross section.

Fig. 3-1. Schematic diagrams of a main trough of a blast furnace.

Table 3-1. Material mix of low-cement castables for the main trough and Al_2O_3-SiC-C brick.

	Al_2O_3	SiO_2	MgO	SiC	C
SL material	15	1		80	2
ML material	75	1	8.5	10	3
ASC-15	75	1		5	15

(mass%)

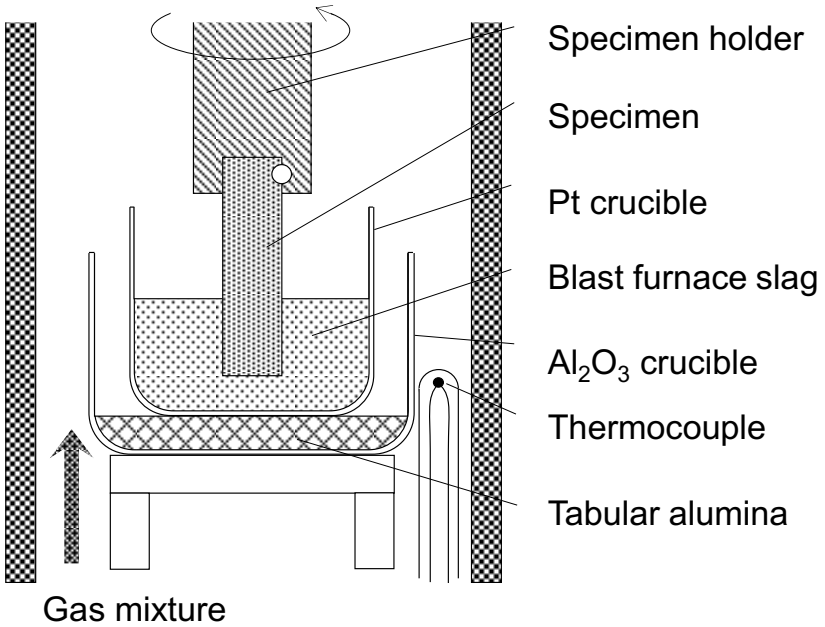


Fig. 3-2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

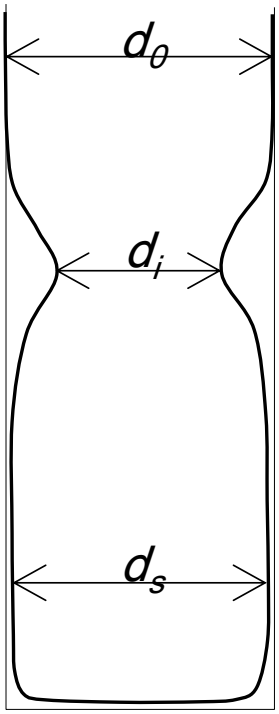


Fig. 3-3. Illustration of a corroded specimen.

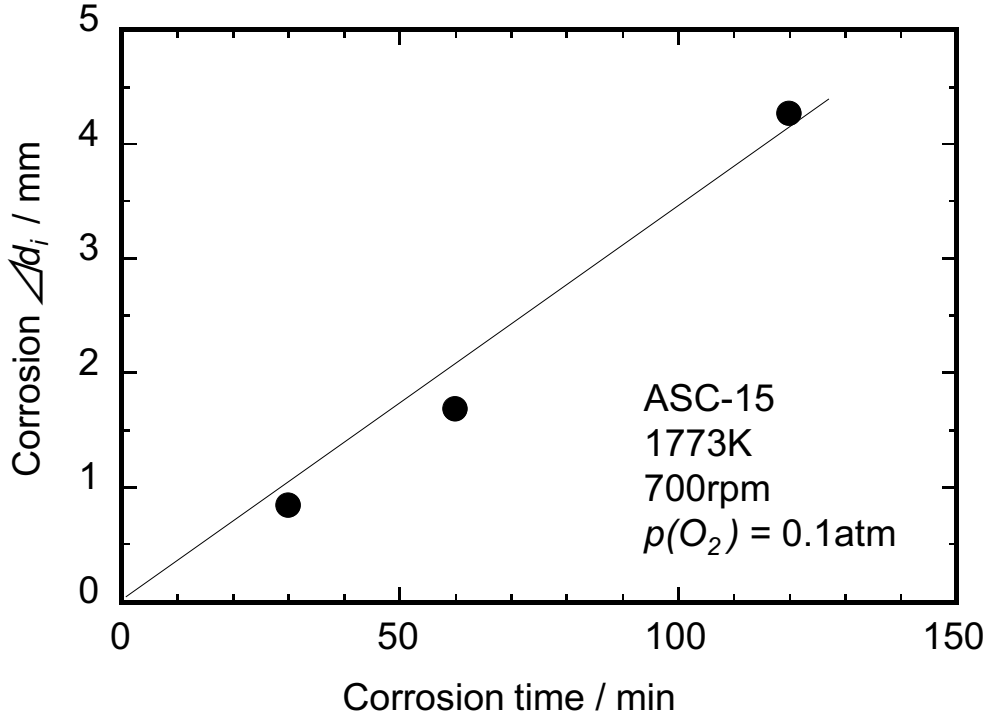


Fig. 3-4. Corrosion rate at the slag-atmosphere interface, Δd_i.

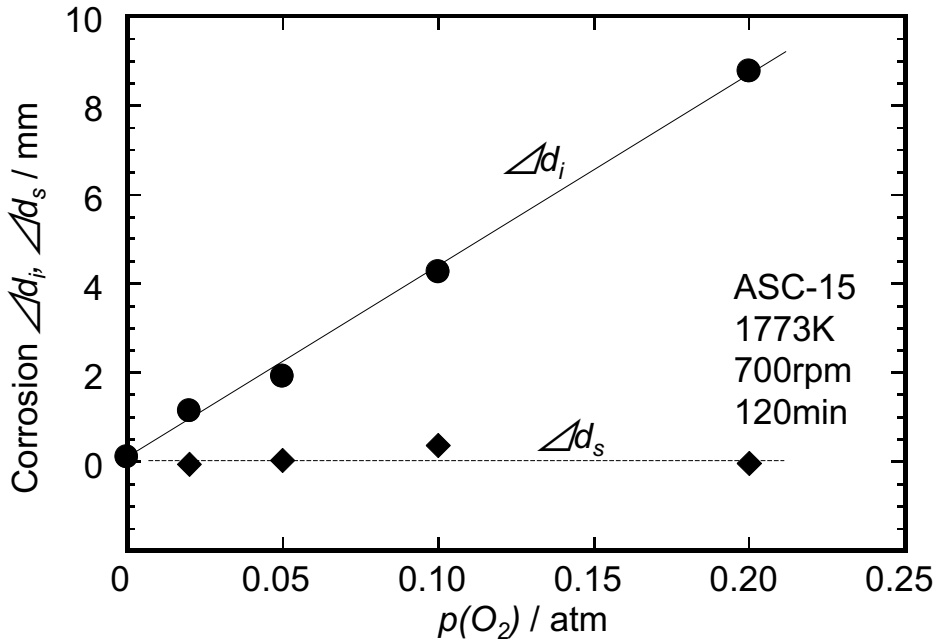


Fig. 3-5. The oxygen partial pressure dependence on the corrosion at the interface, Δd_i, and in the slag, Δd_s.

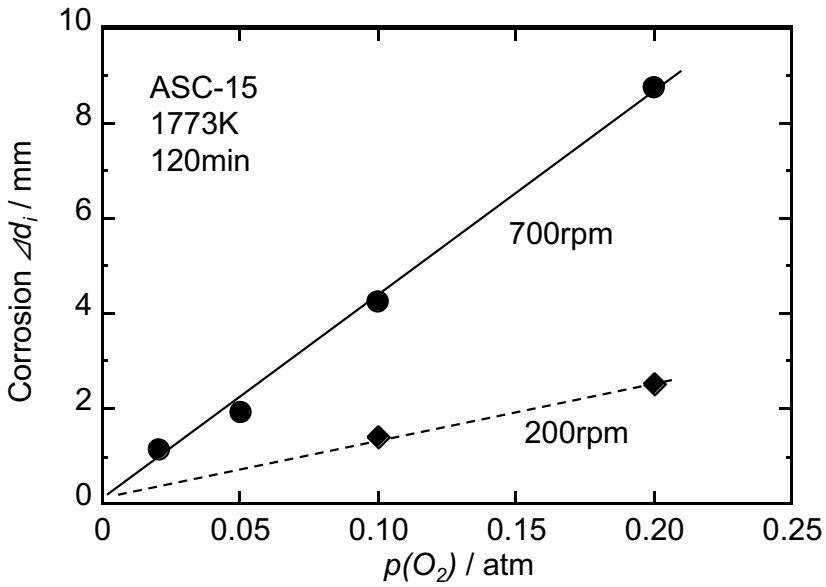


Fig. 3-6. Influence of p_{O_2} on the corrosion Δd_i for the rotation number changed.

Table 3-2. Solubility of oxides to the blast furnace slag at 1773K.

Oxide components	BF slag concentration C_0	Saturated concentration C_{sat}	Solubility C_{sat}-C_0
CaO	43.5	47.6	4.1
SiO_2	34.8	74.4	39.6
Al_2O_3	14.2	47.8	33.6
MgO	7.2	21.8	14.6

(mass%)

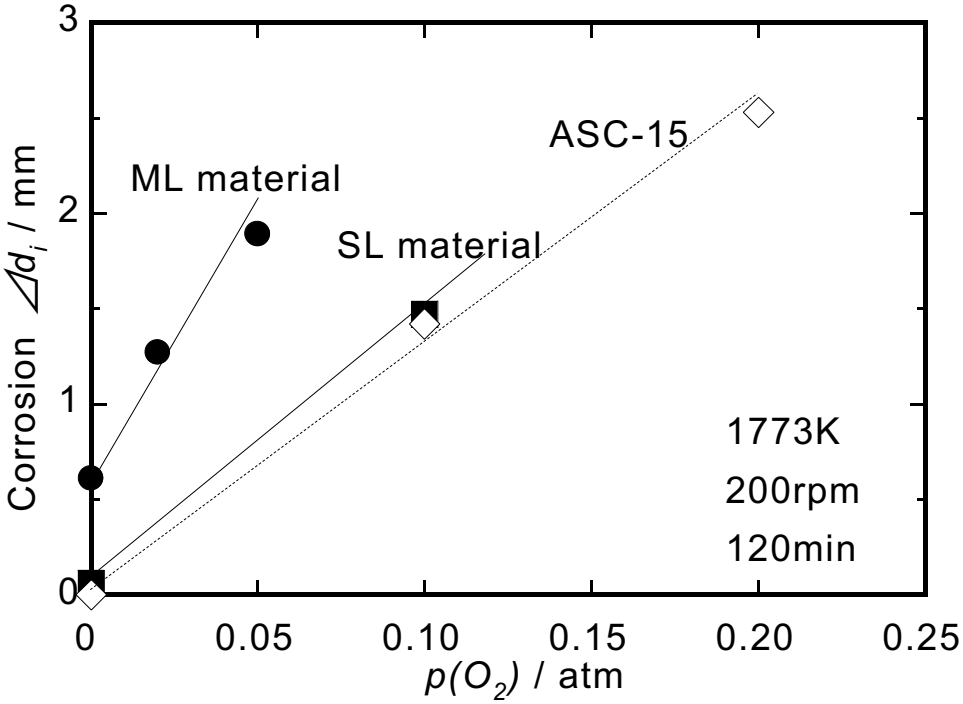


Fig. 3-7. Variation of the corrosion Δd_i with the difference of materials.

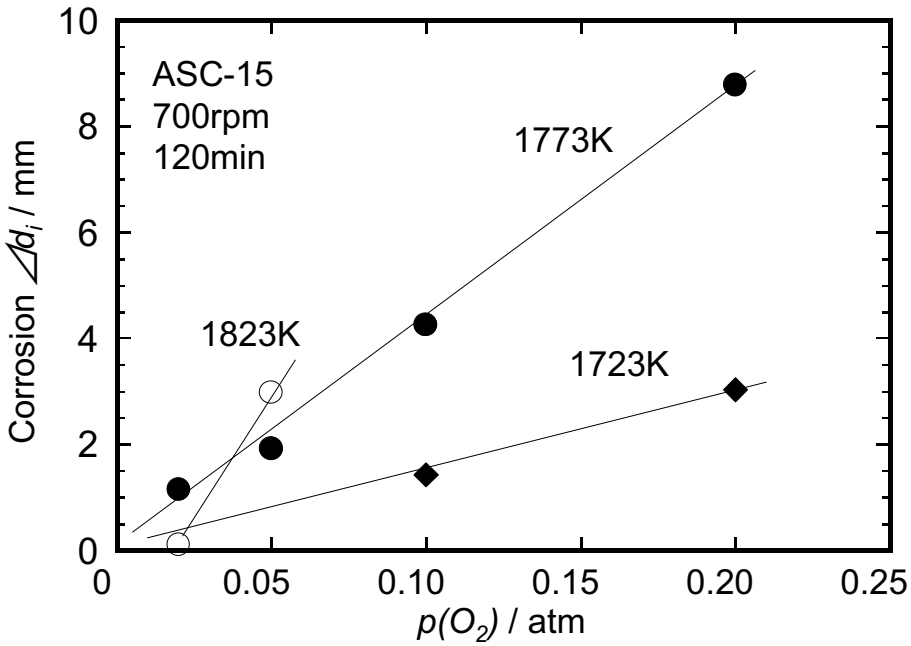


Fig. 3-8. Influence of temperature on the corrosion Δd_i.

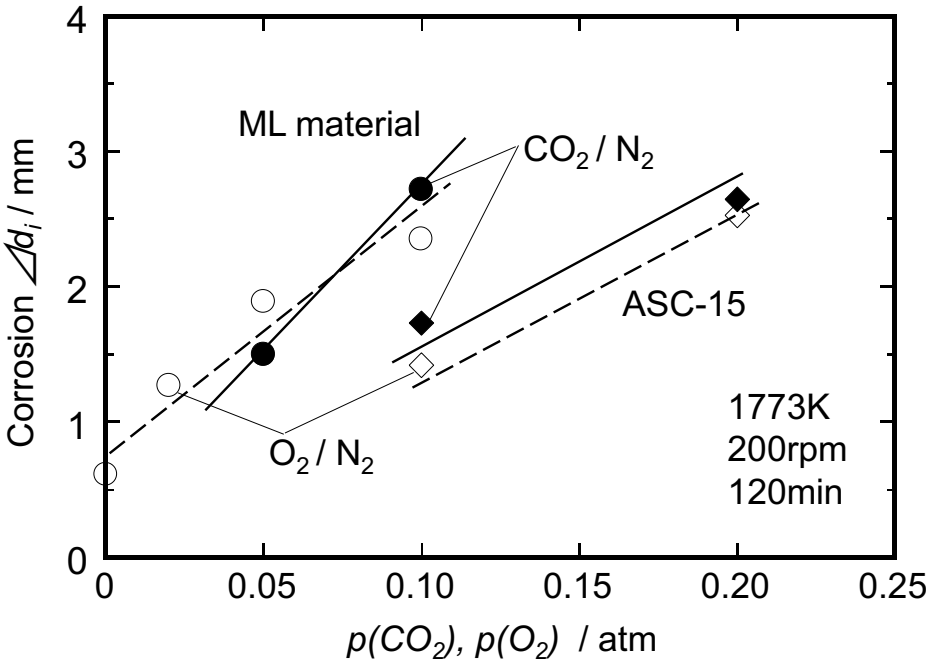


Fig. 3-9. The corrosion Δd_i in CO_2/N_2 atmosphere.

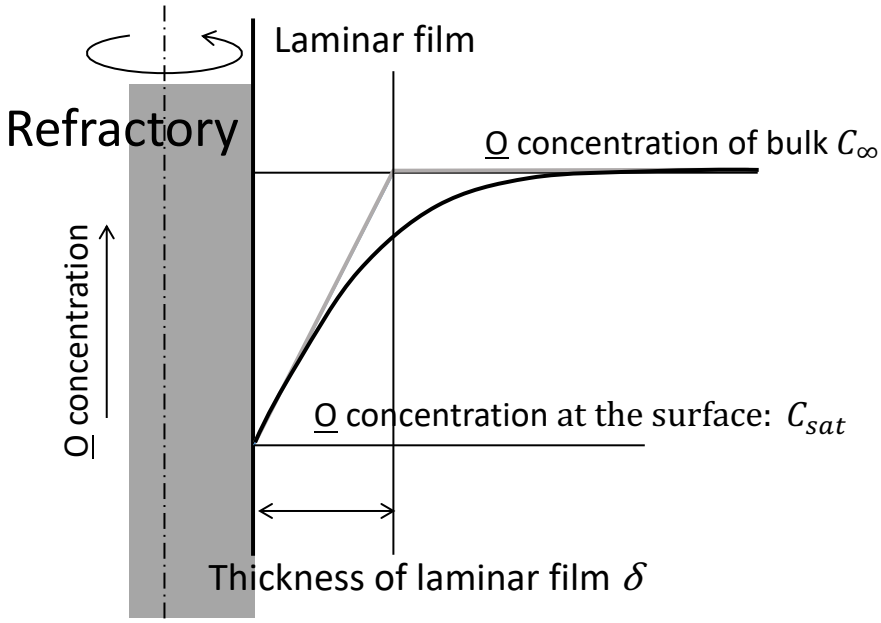


Fig. 3-10. Laminar film and concentration change during the corrosion of a refractory.

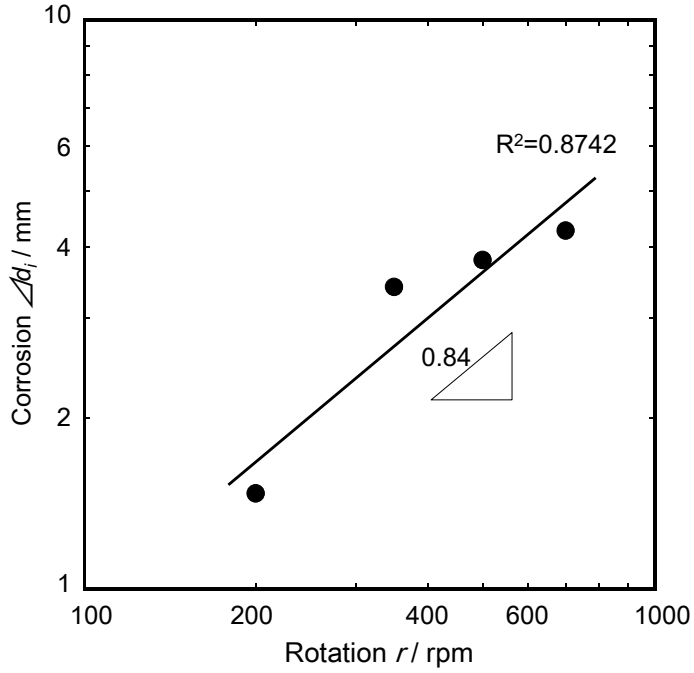


Fig. 3-11. The log-log plot of the corrosion Δd_i and rotation r.

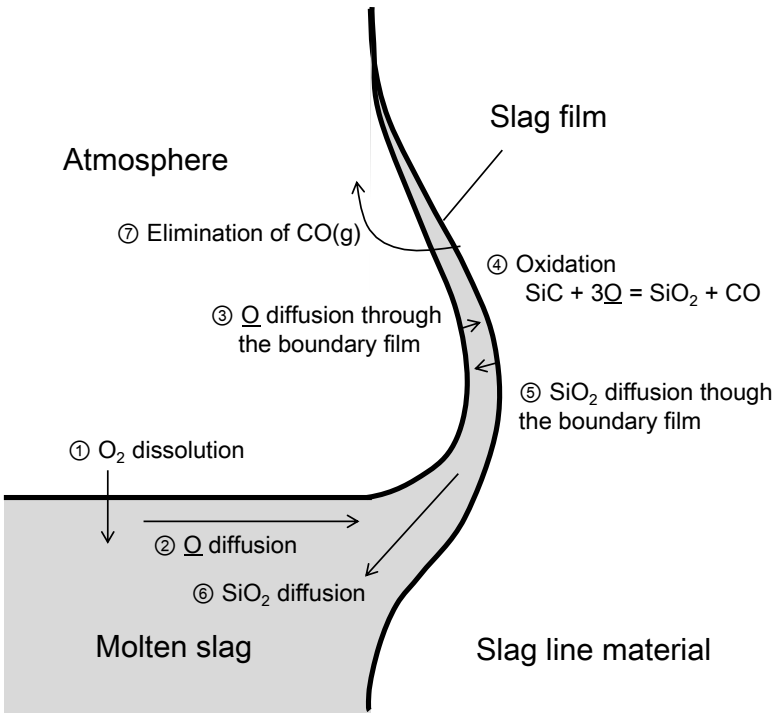


Fig. 3-12. Elementary reactions of local dissolution of a slag-line material at the slag-atmosphere interface.

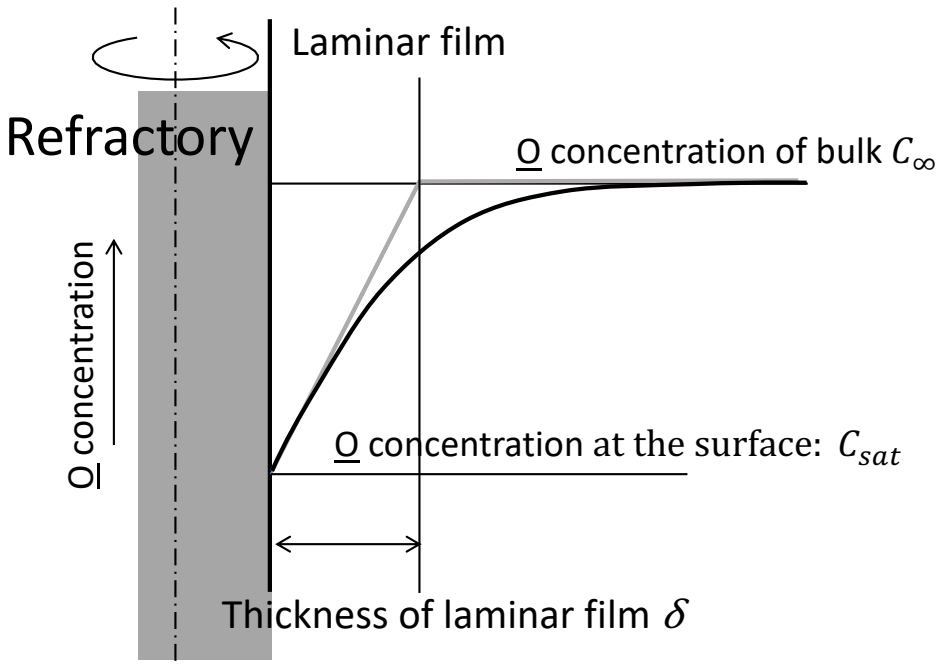


Fig. 3-13. Oxygen concentration (O) in the laminar film.

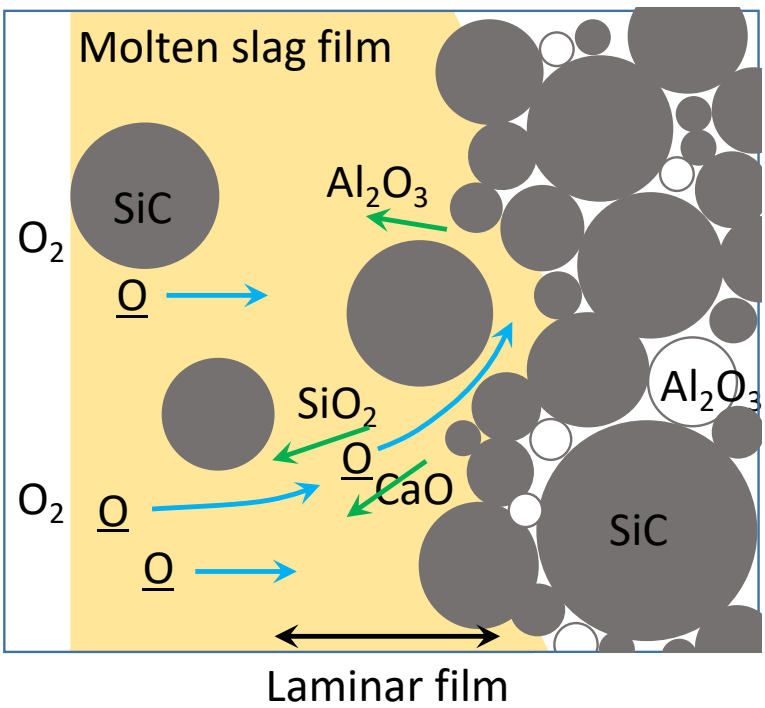


Fig. 3-14. Corrosion mechanism of the low-cement castable for main trough slag-line material.

第4章 溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルへの溶鋼静圧によるスラグ浸透

4.1 緒 言

第4章では，結合組織の弱い低セメントキャスタブルへの溶融スラグの流動による浸透，特に溶鋼静圧がかかるような条件での溶融スラグの流動による浸透により，耐久性が低下するという課題について検討した．

第1章の1.4節で述べたように，塩基性低セメントキャスタブルは製鋼プロセスで発生する溶融スラグに対する耐食性が優れるものの，不定形耐火物の結合組織の弱さに起因して，溶融スラグの流動，浸透によって亀裂，剥離が起こり易いという特徴がある．そのため，溶融スラグ浸透が抑制できれば亀裂，剥離が抑制でき，耐久性は格段に上がることが期待される．そこで従来から，多成分で複雑な組織を持つ塩基性低セメントキャスタブルにおいて溶融スラグ浸透を抑制する方法が多く研究されてきた[1-9]．溶融スラグ浸透抑制の既往の方法は，いずれも溶融スラグの浸透を気孔中への溶融スラグの粘性流動と見なすことに基づくものであり，机上実験では良好と評価されたものを，Fig. 4-1に示すような溶鋼取鍋において実機使用したところ，期待した結果は得られなかった場合も多い．特に，低セメントキャスタブルを溶融スラグに濡れ難くしても溶融スラグ浸透が起こり，耐久性が低下した．この原因としては，溶鋼静圧が掛かることによって溶融スラグ浸透が起こるものと考えることができるが，溶融スラグ浸透に対する溶鋼静圧の寄与ににについて検討した既往の研究は無い．

そこで，溶鋼取鍋において使用される塩基性耐火物の気孔への溶融スラグの浸透についての従来モデルとそれに基づく浸透抑制方法の問題点をさらに詳細に検討した後，耐火物壁が溶融スラグに濡れ難い場合に対する溶鋼静圧の影響について考察した．さらに，その結果をもとに溶融スラグ浸透抑制方法について提案した．

4.2 気孔への溶融スラグ浸透の従来モデルとその浸透抑制方法の問題点

4.2.1 気孔への溶融スラグ浸透抑制方法の従来モデル

気孔への溶融スラグの浸透は，気孔を単純化して半径R のキャピラリーと考え，そのキ

ャピラリーへのスラグの流動と考え，その速度は，1次元の近似モデルとして，毛細管力ΔP_cによるハーゲン・ポアズイユ流として取り扱われてきた[10]．Fig. 4-2のような半径R のキャピラリーにおいて，耐火物表面をx =0とし，キャピラリー内へ向かう方向を正として，溶融スラグの浸透した深さをx とする．耐火物表面とキャピラリー内のスラグ浸透部の最先端の間の圧力差，すなわち，キャピラリー内に溶融スラグを押し込む，あるいは引き込む圧力を$\Delta P(>0)$とする．溶融スラグの粘性係数をμ とすると，粘性流体がΔP の圧力差を受けて流動する際の体積速度Q は，ハーゲン・ポアズイユの式より，(4-1)式を得る（導出は，式2-11を参照）．

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\mu x} \tag{4-1}$$

平均速度を$\bar{u}$ とすると，$Q = \pi R^2 \bar{u}$である．したがって，

$$\pi R^2 \bar{u} = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\mu x} \tag{4-2}$$

溶融スラグの平均速度は$\bar{u}$＝$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ と見なせるので，

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{R^2 \Delta P}{8\mu x} \tag{4-3}$$

ΔP，μ を一定と仮定し，時間t ＝0 のとき，x ＝0 としてこれを解くと，

$$x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{R^2 \Delta P}{\mu}} \cdot \sqrt{t} \tag{4-4}$$

を得る．この(4-4)式により，浸透時間t と浸透深さx の関係を計算できる．気孔壁が溶融スラグに濡れ易く，気孔半径R が十分に小さい場合，溶融スラグは毛細管現象によってキャピラリー内へ引き込まれ，その際の圧力ΔP はキャピラリー力ΔP_cとして与えられる．キャピラリー力ΔP_cは，濡れ角をθ，溶融スラグの表面張力をσ として，(4-5)式で与えられる．

$$\Delta P_c = \frac{2\sigma \cos\theta}{R} \tag{4-5}$$

(4-5)式を(4-4)式に代入して，(4-6)式を得る．

$$x = \sqrt{\frac{\sigma \cos\theta \cdot R}{2\mu}} \cdot \sqrt{t} \tag{4-6}$$

従来の溶融スラグ浸透抑制の考え方はこの(4-6)式に基づくものであった．すなわち，

この式の変数σ, θ, R, μ を変化させて，浸透時間t における浸透深さx を小さくしようというものであり，以下のように考えられてきた．すなわち，表面張力σ については，製鋼プロセスで発生する$CaO-MgO-Al_2O_3$系，$Al_2O_3-CaO-SiO_2$系溶融スラグでの値が$0.4 < \sigma < 0.6\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$ [11]程度の値であり，大幅に変化させることができない．濡れ角θ については，気孔壁が溶融スラグに濡れ難い場合，(4-5)式のθ は90° より大きいため，$\cos\theta$ は負となり，$\Delta P_c < 0$，すなわち，キャピラリーから押し戻されるような力が働くため，スラグ浸透は起こらない．一方，気孔壁が溶融スラグに濡れ易い場合，気孔径R はできるだけ小さい方が好ましい．粘性係数μ は大きいことが好ましく，SiO_2などの添加物を加えるにより，溶融スラグの粘性係数を上昇させてスラグ浸透を抑制できるというものであった．

このように，従来の溶融スラグ浸透抑制の考え方はこの(4-6)式に基づくものであり，その取り組みは上述のように次の3点に大別される．

(i) 溶融スラグに対し，濡れ難くする．

(ii) 気孔径R を小さくする．

(iii) 添加物を加えて溶融スラグの粘性係数μ を上昇させる．

本章では，(i)の課題をテーマとして取り上げ，(ii)，(iii)の課題については他稿に譲る．

4.2.2 耐火物壁が濡れ難い場合の溶鋼静圧の影響

溶鋼の静圧の影響について，Fig. 4-1で示したような溶鋼深さ約3.5mの溶鋼取鍋での使用を考えると，耐火物表面には溶融スラグが付着していて，耐火物表面を覆っており，底に近い部分では2.4atm(2.4×10^5Pa)程度の溶鋼静圧が掛かかる．その際，溶鋼静圧は，耐火物表面にある溶融スラグを気孔中へ押し込む力として働くと考えられる．仮に，(4-5)式に示したキャピラリー力ΔP_cに対し，溶鋼静圧が極めて高ければ，溶融スラグ浸透への溶鋼静圧の影響は無視できないので，溶鋼静圧の影響を考慮した解析が必要となる．この点についても，後に議論する．

4.3 実験方法

4.3.1 試料

Table 4-1に，本章で用いた耐火物の原料配合と気孔率を示す．配合原料の純度はあまり高くなく，特にマグネシアは純度92%であり，SiO_2成分を4mass%含有した．試料Aは粉末ピッチを4mass%添加して溶融スラグに濡れ難くした低セメントキャスタブルである．粉末

ピッチは常温では固体であって低セメントキャスタブルに均一に添加でき，乾燥，昇温に伴う温度上昇と共にピッチの粘性係数が低下し，約200℃の温度において流動化して低セメントキャスタブルの気孔に濡れ拡がり，さらに高温で分解して炭素となる．その結果，少ない添加量でも効率的に気孔壁を溶融スラグに対して濡れ難くすることができるものである．なお，炭素の酸化消失を抑制するため，SiCを7mass%含有する．試料Bはその改良品であり，後述の実験の結果を受けて気孔径1μm以上の気孔量を極力抑えたものである．

4.3.2 実験方法

溶融スラグ浸透に対する溶鋼静圧の影響を評価するための真空スラグ浸透試験装置をFig. 4-3に示す．試験片を沈めた溶融スラグに大気圧相当の静圧をかけた場合とかけない場合を比較し，静圧の影響を評価した．黒鉛坩堝中に30×30×30mmの試料A，Bの試験片を置き，その上にモリブデン製の錘を載せ，試料と錘の周囲を後述のスラグ組成のガラス粒によって埋めた．炉内を真空に保持しながら，1400℃でスラグを溶融させた．溶融スラグの密度は約2500kg・m^3であり，試料A，Bの密度より若干大きいが，試験片は錘があるので浮上せず，溶融スラグ中に完全に沈んだ．試験片に対する溶融スラグの平均深さは25mmとした．溶融スラグに沈めた状態において，①真空で1時間保持した後に冷却，②大気圧下で，1時間保持後冷却，の2種類の実験を行った．冷却後，気孔率，密度の変化をしらべ，試料A，B を1300℃，2時間焼成した試験片に対する変化からスラグの浸透量を求めた．溶融スラグによる静圧は6.1×10^2Paであり，1atm(1.013×10^5Pa)の約0.6%であるため，①は静圧がほぼ掛からない場合（$\Delta P_s \fallingdotseq 0$），②は約1atmの静圧を加えた場合（$\Delta P_s \fallingdotseq 1$atm）と考えることができる．スラグには，気孔中に浸透した溶融スラグの共融点組成と想定されるMgO 5，Al_2O_3 25，SiO_2 35，CaO 35mass%の組成の合成スラグを用いた．

さらに，試料A，Bを実機で使用した場合の溶鋼取鍋への施工図を，Fig. 4-4に示す．溶鋼深さは，溶鋼取鍋使用初期では3400mmであり，末期には耐火物損傷のため3150mmに減少し，また，ヒート毎に溶鋼処理量が±5%程度変化するので，多少の変動があるが，ここでは，基準の溶鋼深さを3400mmとする．溶鋼静圧は，溶鋼の密度を7000kg・m^{-3}として溶鋼表面からの距離から計算した．使用中にスポーリング損傷や溶損などが起こって耐火物の施工厚が薄くなるので，それ以上の使用は危険だと判断された段階で使用を中止した．使用条件は，溶鋼の保持時間は1.5hであり，1サイクルの時間

は3.5～4hであった．停止後，耐火物を回収し，厚さ方向に5～10mmピッチで切断して化学分析を行った．また，組織変化，亀裂の観察，気孔率，気孔径変化を測定した．

4.4 結果と考察

4.4.1 スラグに濡れ難い材料のスラグ浸透実験

真空スラグ浸透試験の結果をFig. 4-5に示す．塩基性低セメントキャスタブルAでは真空保持した場合（ΔP_s ≒0）では，溶融スラグ浸透がほとんど認められなかったのに対し，大気圧で実験した場合（ΔP_s ≒1atm=1.013×10^5Pa）では，著しい溶融スラグ浸透が起っていた．この結果から，静圧がほぼ無い場合には，気孔壁を溶融スラグに濡れ難くすることでスラグ浸透は抑制できるものの，1.0atmの静圧を加えた場合，溶融スラグ浸透が起こり，気孔壁を溶融スラグに濡れ難くするだけでは不十分であることがわかった．換言すれば，溶鋼静圧の影響は無視できないほど大きいと考えられる．一方，試料Bは気孔径1μm以上の気孔量を極力抑えたものであるが，大気圧で実験した場合（ΔP_s =1atm）でも，浸透量はAの約1/4に減少した．

塩基性低セメントキャスタブルAの全張り使用実験を行った結果，使用途中，約500mm四方で厚さ20～30mmの表面剥離が発生したため，35ヒート使用後停止した．Fig. 4-6に，溶鋼深さ2760㎜の位置（ΔP_s =1.89atm= 1.89×10^5Pa）から回収した使用後回収した低セメントキャスタブルの稼働表面側からの組成変化を示す．表面付近ではSiCが減少していることから，一部酸化が起こったと考えられるものの，Cを3～4mass%含有することから，溶融スラグに濡れ難い状態を保っていたものと考えられる．それに対し，溶融スラグの浸透が認められ，MnO，CaO成分の浸透は表面に留まり，SiO_2成分は表面から約30mmの位置まで浸透していた（スラグ浸透の起こっていない低セメントキャスタブルA中のSiO_2成分は，配合したシリカからのSiO_2，マグネシアに含まれる不純物成分としてのSiO_2，および，SiCの一部が使用中に酸化して生成したSiO_2を併せた，約12mass%である．それに対し，深さ35mm以上の部分ではSiO_2の量は約12mass%と一定していて．未浸透部と考えられる）．換言すれば，耐火物を溶融スラグに濡れ難くしても，溶融スラグの流動による浸透が発生したと言える．

稼働表面からのSiO_2の浸透深さと試験片採取位置の関係をFig. 4-7に示す．図の縦軸は溶鋼表面を0とし，溶鋼取鍋の底を−3.4mとした，溶鋼取鍋の深さ方向での試料採取位

置を示し，横軸はSiO_2の浸透深さである．溶鋼表面付近ではSiO_2の浸透深さは小さかったものの，炉底に近い部分で大きく，浸透深さが最大で30～40mmであった．浸透深さが最大で30～40mmとなったのは，耐火物内の温度勾配によって溶融スラグが凝固する温度約1300℃に低下したため，それより深く浸透できなくなったからである．

4.4.2 溶鋼静圧によるスラグ浸透

Fig. 4-5に示した真空スラグ浸透試験の結果において，真空に保った場合はスラグ浸透が起こらず，大気圧に戻した場合にスラグ浸透が起こった原因については以下のように考えられる．

すなわち，Fig. 4-8(a)のように，気孔壁がスラグに濡れ難い場合の溶融スラグ浸透を考えると，濡れ角θ>90°であるため，前述(4-5)式の$\cos\theta$ は負となり，キャピラリー力ΔP_cは負となる．そのため，溶融スラグには気孔から押し戻されるような力がかかることになる．Fig. 4-5に示した結果において，真空に保った場合にスラグ浸透が起こらなかったのは，このためである．一方，Fig. 4-8(b)に示すように，溶鋼静圧$\Delta P_s\ (>0)$ がかかっている場合を考えると，溶鋼静圧は溶融スラグを気孔中に押し込む力として働く．したがって，(4-1)式，(4-4)式の圧力差ΔPは，キャピラリー力ΔP_cと溶融スラグ側からの溶鋼静圧ΔP_sの和となる．

$$\Delta P = \Delta P_c + \Delta P_s \tag{4-7}$$

$\Delta P > 0$の場合は正の方向に力が働き，以下の条件で溶融スラグ浸透が起こる．

$$\Delta P_s > -\Delta P_c \tag{4-8}$$

前述のFig. 4-5に示した結果から，1atm=1.013×10^5Pa程度の溶鋼静圧によっても，スラグ浸透が起こったことから，溶融スラグ浸透に対する溶鋼静圧の影響は無視できないほど大きいと考えられる．

また，ある溶鋼静圧ΔP_sがかかった際において，圧力差ΔPが$\Delta P = \Delta P_c + \Delta P_s = 0$となる場合の気孔半径を臨界半径$R_c$ と定義すると，気孔半径がR_cより小さければ，キャピラリー力ΔP_cが大きくなって溶融スラグ浸透が起こらず，逆に，R_cより大きければスラグ浸透が起こることになる．この場合，(4-5)式から以下が成立する．

$$\Delta P_s = -\Delta P_c = \frac{-2\sigma\cos\theta}{R_c} \tag{4-9}$$

ここで，$-2\sigma\cos\theta = k$と置いて変形すると，臨界半径R_cは以下のように表せる．

$$R_c = \frac{k}{\Delta P_s} \qquad (4\text{-}10)$$

したがって，耐火物が溶融スラグに濡れ難い場合，溶融スラグ浸透は次のようになるものと考えられる．

①溶鋼静圧がなければ，溶融スラグ浸透は起らない．

②溶鋼静圧が大きくなると，径の大きい気孔には溶融スラグ浸透が起る可能性がある．換言すれば，溶鋼静圧が一定なら，気孔径の大きい気孔を少なくすることにより，スラグ浸透を少なくすることができる，

4.4.3 実験に用いた耐火物のスラグ浸透における臨界半径

上述の(4-10)式における臨界半径R_cを計算するために，実機使用耐火物の気孔径の変化を調べた．溶鋼深さ2600mmの位置(ΔP_s =1.78atm= 1.78×10^5Pa)から採取した低セメントキャスタブルにおける稼働表面からの距離の違いによる気孔径分布の変化を，Fig. 4-9に示す．稼働表面から20mmより深い位置にあった気孔径0.02μm付近と2μm付近にピークを持つ気孔が，表面側（表面から5-10mmや10-15mmの位置での気孔径分布）では消失していた．また，中間の気孔径0.08～0.8μmの気孔は，ほとんど変化はなかったものの，20mmより深い値の気孔量に比べて，表面側で若干増加する傾向が見受けられるが，これは測定誤差の範囲と考えられる．稼働表面側の温度が高く，溶融スラグ浸透は稼働表面から起こり，低セメントキャスタブルは熱処理を受けていない耐火物であることを考えると，0.02μmにピークを持つ気孔の消失は微粉の焼結によって起こり，2μm付近にピークを持つ気孔の消失が溶融スラグ浸透によるものであると考えられる．したがって，前述の通り気孔径0.08～0.8μmの気孔量は変化がなく，溶融スラグは気孔径の大きいものから，順次，浸透するため，溶融スラグは0.8μmまで浸透していたと考えられる．換言すれば，臨界半径R_cはR_c =0.8μmと考えることができる．この結果から，塩基性低セメントキャスタブルA における(4-10)式のk を求めることができ（静圧ΔP_s =1.78×10^5Pa），

$$k = R_c \cdot \Delta P_s = 0.142 \quad [\mathrm{Pa \cdot s}] \qquad (4\text{-}11)$$

が得られる．したがって，$\Delta P > 0$ となって溶融スラグ浸透が起る時には，(4-12)式の関係が成立する．

$$\Delta P_s > \frac{0.142}{R_c} \qquad (4\text{-}12)$$

Fig. 4-10に，(4-12)式を図示する．塩基性キャスタブルCの最大気孔半径は10μm程

度であるから，この場合，溶鋼静圧0.142atm(1.42×10^4Pa;溶鋼深さ0.20m)までは溶融スラグ浸透が全く起らないのに対し，それ以上静圧が大きくなると大きい気孔から順次スラグが浸透すると考えられる．特に，溶鋼取鍋では保持する溶鋼の深さが大きくなるため，底付近に近づくにつれて溶鋼静圧が大きくなる．そのため，溶鋼取鍋では溶鋼静圧の影響を受け易いと言える．また，溶鋼取鍋において炉底付近における浸透を抑制するためには，気孔径が概ね1μm以上の気孔を極力少なくすることにより，溶融スラグ浸透を抑え，構造スポーリングを抑制することが可能となると考えられる．

Fig. 4-7に示した試料の採取位置と，浸透深さは上述の考察を反映した結果であると考えられる．すなわち，溶鋼深さの浅い場所では，溶鋼静圧が小さく，臨界半径との関係から，溶融スラグ浸透は起こらなかった．しかし，溶鋼深さが深くなると，溶鋼静圧によってスラグ浸透が起こるようになったものと考えられる．

試料Bは，この結果を受けて気孔径1μm以上の気孔を極力抑えるように改良した材料である．Fig. 4-5に示した実験結果において，試料Aに比べて試料Bのスラグ浸透量が低下した原因は，上述の作用によるものと考えられる．また，全張り使用実験の結果，試料Bでは67ヒート使用後に停止したものの，塩基性キャスタブルAの35ヒートと比較して，耐用性が約2倍に向上した．使用中の観察でも大きな表面剥離も発生せず，滑らかな損耗形態を示しており，溶融スラグ浸透による構造スポーリングが抑制されたものと考えられた．このように，溶融スラグに濡れ難くするだけではなく，大きい気孔を少なくすることにより溶融スラグ浸透を抑制できる塩基性キャスタブルを開発することができた．

4.4.4 信頼性向上の方法

このように，塩基性低セメントキャスタブルにおいて耐火物壁を溶融スラグに濡れ難くし，かつ，気孔径を小さく抑えることにより，溶鋼静圧の大きい溶鋼取鍋においても，溶融スラグの浸透を抑制できる．前述のように，気孔径を小さくする対策により，耐久性を約2倍に高めることができた．

また，この溶鋼静圧による溶融スラグの浸透については，マグネシア・カーボン煉瓦のような溶融スラグに濡れ難い煉瓦に対しても同様に応用が可能である．

さらに，溶融スラグだけでなく，耐火物への溶銑，溶鋼(溶鉄)の浸透についても応用が可能である．すなわち，耐火物は溶鉄とは濡れ難いため，一般的には溶鉄の浸透は起こらない．しかし，溶鋼取鍋のように大きな溶鋼静圧が掛かる部分で使用した場合には，溶鉄の気孔への浸透が起こる．具体的には，溶鋼取鍋の底に施工した煉瓦中へはしばし

ば溶鋼が浸透する．これに対する対策としては，低セメントキャスタブルの場合と同様に，気孔径を小さくすることが有効な手段となる．また，溶鋼取鍋の底から溶鋼中に不活性ガスを吹き込むポーラスな耐火物でも，溶鋼が浸透する．この場合は，気孔径を小さくするとガスを吹き込むことができなくなるので，耐火物の冷却面側から，溶鋼静圧に打ち勝つような圧力を不活性ガスにかけるようにすれば，気孔への溶鋼の浸透は抑制される．

このように，本章で検討した内容は，各種の耐火物に応用でき，信頼性の向上に大いに寄与することができた．

4.5 結　言

結合組織の弱い低セメントキャスタブルにおいて亀裂，剥離発生の原因となる溶融スラグの流動による浸透の原因と対策を検討した．溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルにおいて耐火物を溶融スラグに濡れ難くしても発生し，耐久性の低下の原因となる溶融スラグ流動による浸透について，原因を解明した．溶鋼静圧の大きい溶鋼取鍋では，溶鋼静圧によって径の小さい気孔へも溶融スラグが押し込まれて，溶融スラグの流動，浸透が起こり，耐久性が低下する．対策として，気孔径 1μm 以上の気孔量の抑制が効果的であり，耐久性を約 2 倍に高めることができた．さらに，解析結果を他の耐火物へも応用し，信頼性の向上を図ることができた．

参考文献

1) T. Voinovich, Am. Ceram. Soc. Bull., **43**[7] 514-517 (1964).

2) 滑石直幸，井上　晃，古川邦男：耐火物，**22**[2] 74-77 (1970).

3) 林　武志，田端勝弘，奥田　茂，大森平男：耐火物，**22**[8] 348-355 (1970).

4) 大庭　宏，杉田　清，野村高照，島田康平：耐火物，**23**[2] 64-69 (1971).

5) 久保田武宏，内村良治，渡辺誠治，川上辰男；耐火物，**28**[5] 190-195 (1976).

6) 大石　泉，小笠原一紀，石井英治，川上辰男，吉村松一，近藤敏彦：耐火物，**34**[7] 404－410（1982）

7) 渡辺　明，岡村武雄，高長茂幸，難波克成，内田峯夫，松本祐一：耐火物，**37**[1] 34-40 （1985）

8) 西　正明, 加藤久樹, 安斎孝儀, 永山氏正, 京田洋, 市川健治, 浜崎佳久, 中村良介:耐火物, 37[1] 29-34（1985）.
9) 西　正明, 加藤久樹, 内田繁孝, 永山氏正, 中島廣久, 京田　洋, 市川健治, 浜崎佳久, 金重利彦:耐火物, 37[9] 528-533（1985）.
10) 例えば林武志: 耐火物工学の展開（1977） p.279 (耐火物技協会).

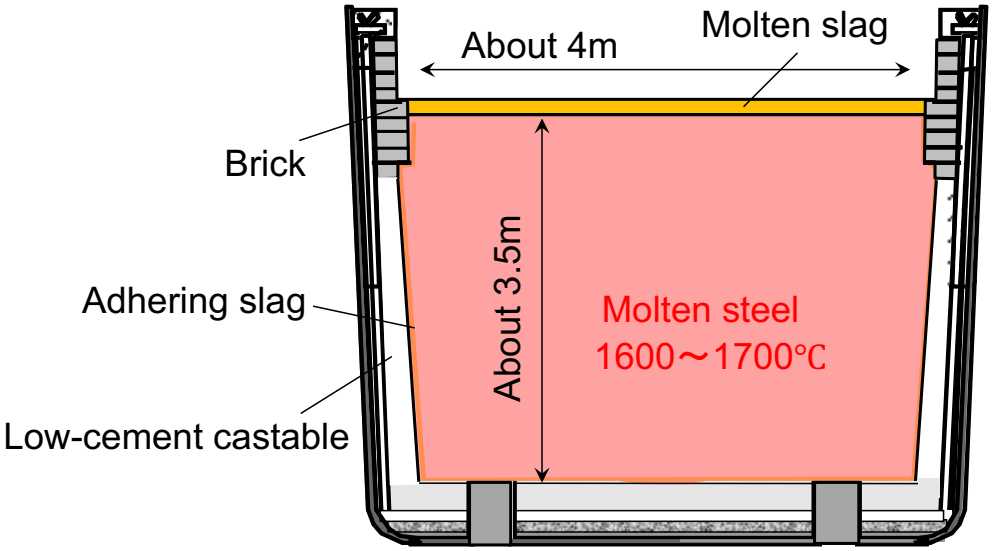


Fig.4-1. Schematic diagram of a steel ladle.

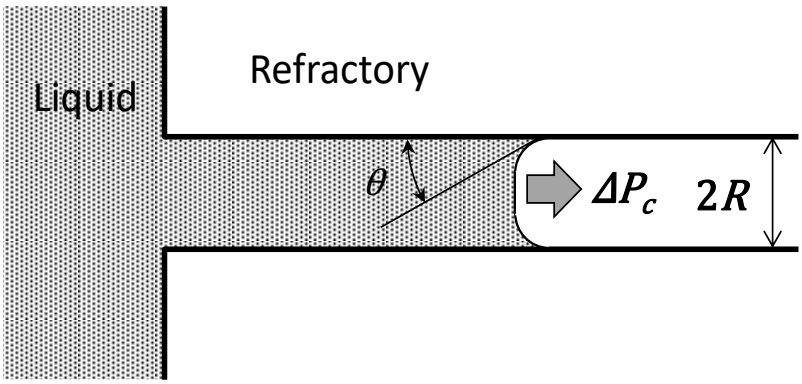


Fig. 4-2. Model of slag penetration into cylindrical pore when the refractory is easily to get wet with molten slag.

Table 4-1. Mixture of raw materials of basic low-cement castables.

	A	B
Mixture of raw materials		
Magnesia	56	83
Alumina	27	
Silica	6	6
Zircon		
Silicon carbide	7	7
Powder pitch	4	4
Apparent Porosity / % (Fired at 15001°C)	16	12

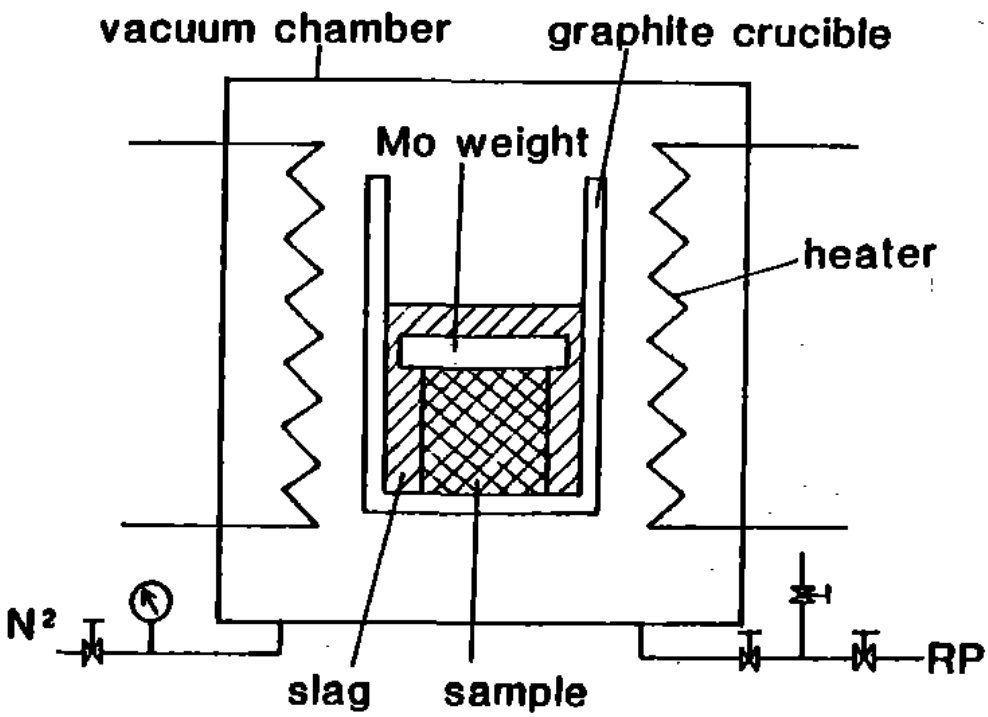


Fig. 4-3. Schematic diagram of slag penetration test for the refractory which is difficult to get wet with molten slag.

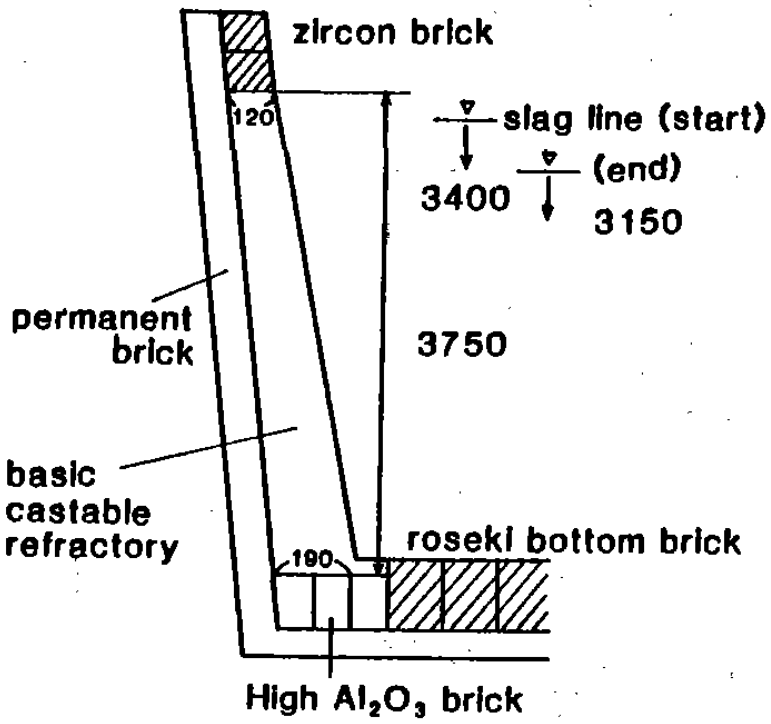


Fig. 4-4. The lining profile of the steel ladle.

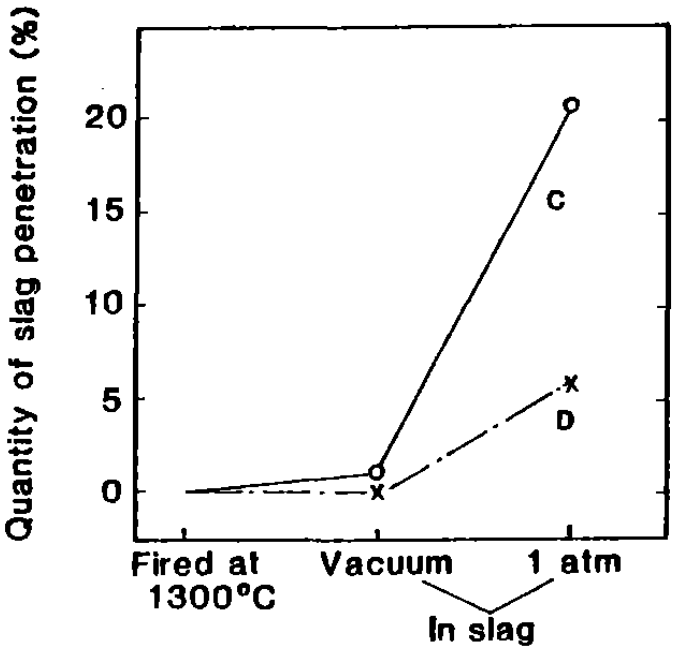


Fig. 4-5. Slag penetration test for the refractory which is difficult to get wet with molten slag.

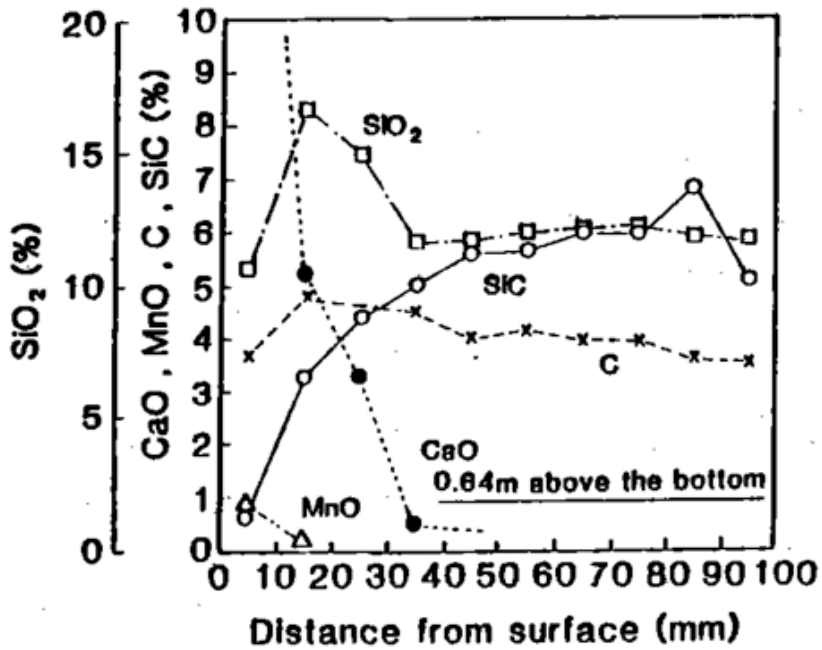


Fig. 4-6. Concentration changes in the refractory A after use of 35 heats at 2760 mm of molten steel depth ($\Delta P_s = 1.89\text{atm} = 1.89 \times 10^5\text{Pa}$).

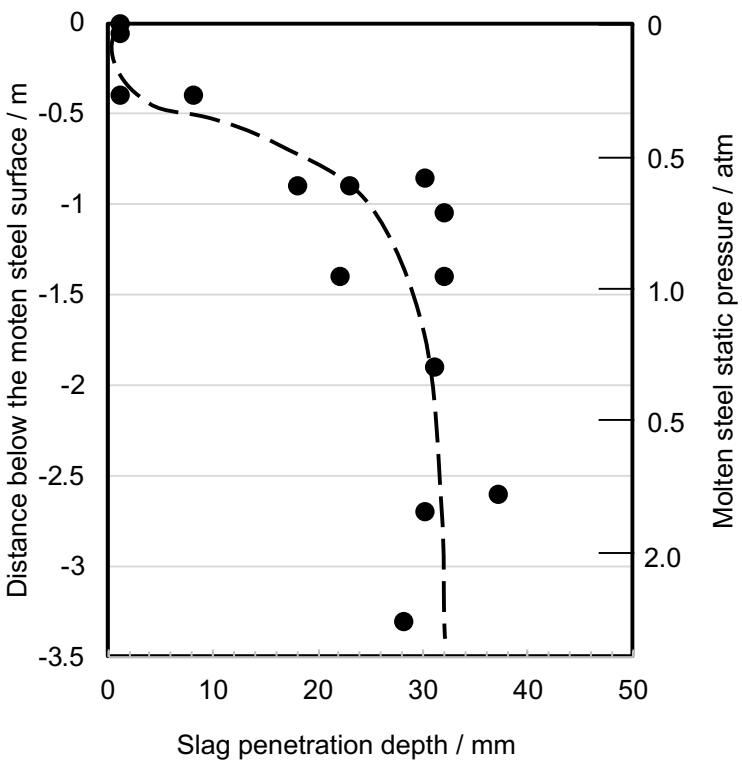


Fig. 4-7. Slag penetration depth in refractory A vs. the height from the bottom.

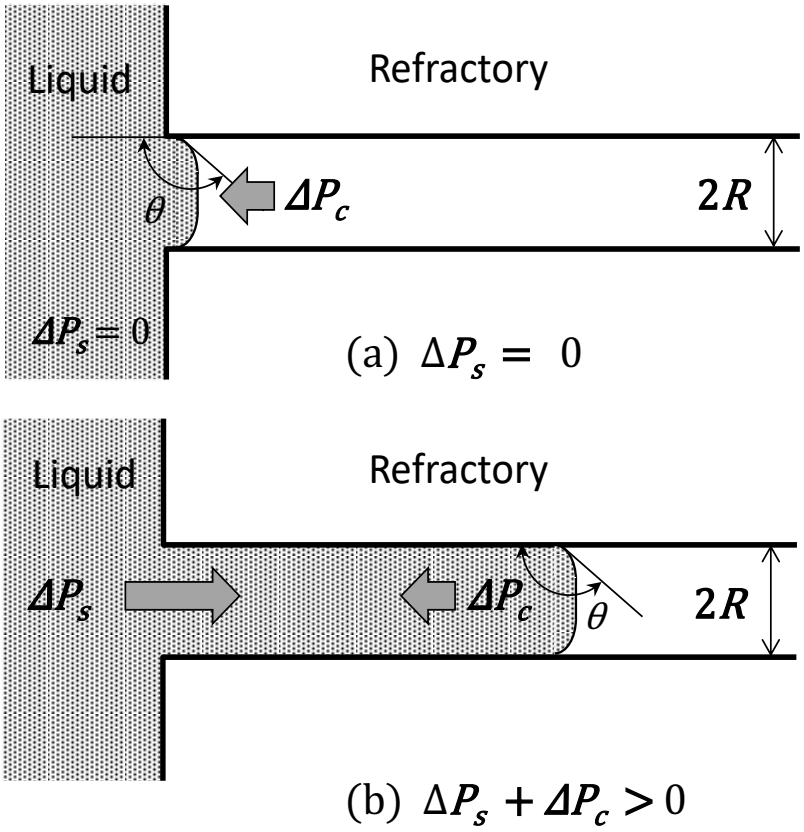


Fig. 4-8. Model of slag penetration into a cylindrical pore when refractory is difficult to get wet with molten slag

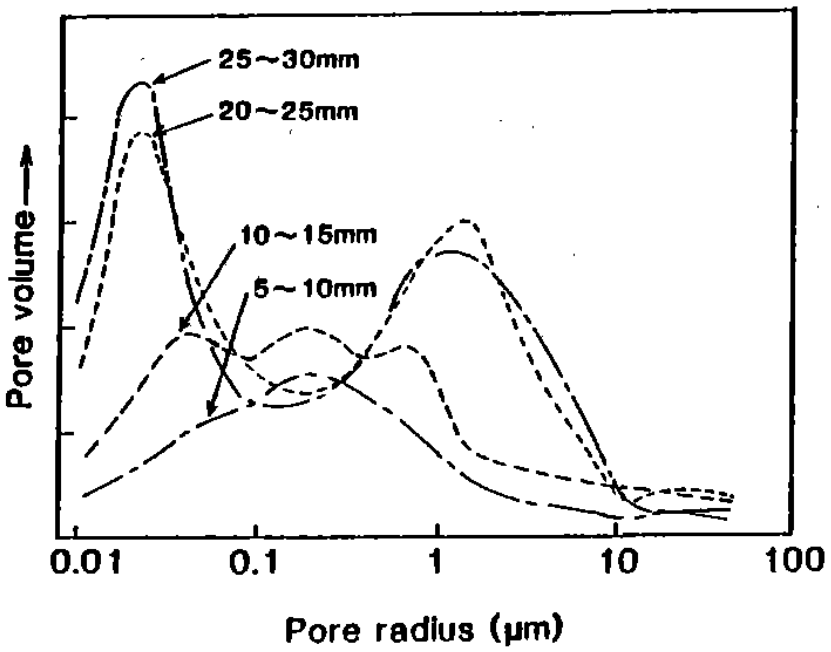


Fig. 4-9. Changes of pore size distribution with depth from the hot surface after use of the refractory A. The specimen was corrected from the molten steel static pressure of 1.78 atm.

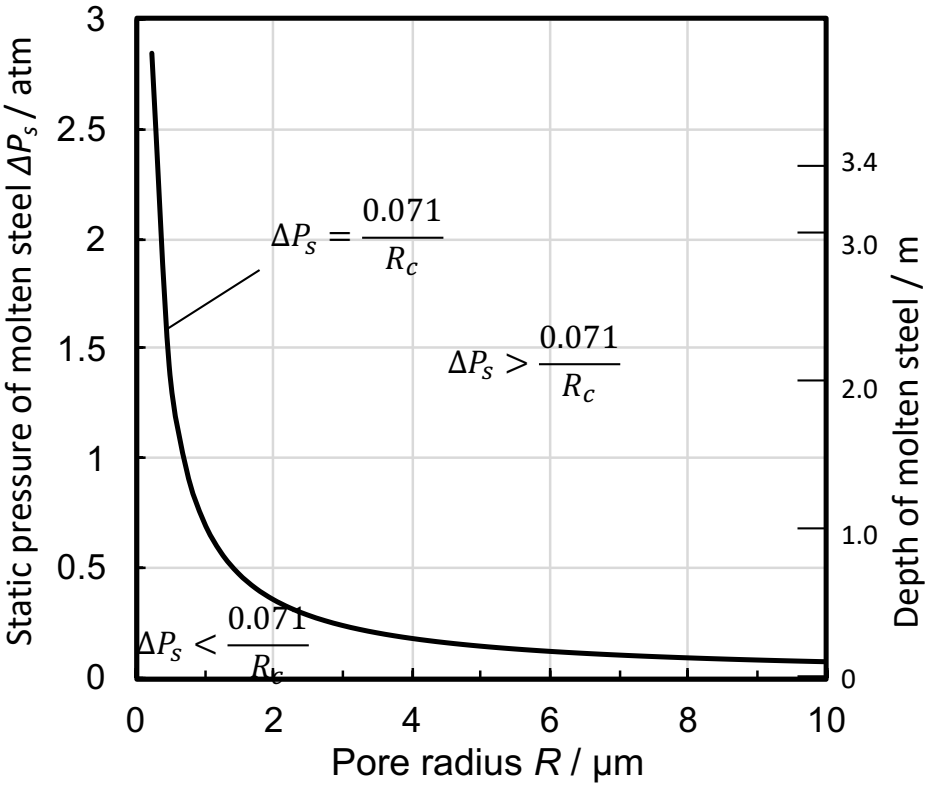


Fig. 4-10. Relation of static pressure and the critical radius R_c.

第5章　低セメントキャスタブルの硬化メカニズム

5.1 緒　言

第 5 章では，不定形耐火物の信頼性を著しく阻害する施工異常である硬化異常に関連する低セメントキャスタブルの硬化（流動性の変化）メカニズムについて検討する．

第 1 章の 1.5 節で述べたとおり，低セメントキャスタブルは，耐火骨材を主成分として，アルミナセメントを 10mass%以下含み，粒径 10μm 以下の粉末を概ね 10mass%以上とさらに分散剤を加えたキャスタブルである．低セメントキャスタブルは，水を加えて混練後，型枠内に流し込んで施工するが，一定時間後に流動性を失い脱型ができる程度の強度に達し，この状態を，耐火物業界では経験的に，「低セメントキャスタブルの硬化」[1)]と呼び，硬化するまでの時間を硬化時間と呼ぶ．低セメントキャスタブルでは原因不明の硬化時間の異常がしばしば起こり，施工異常が発生した．

硬化異常の再発防止や硬化時間の積極的な制御による信頼性向上のためには，低セメントキャスタブルの硬化メカニズムに対する正確な理解が必要である．従来からこの硬化メカニズムに関する研究[2-7)]が行われてきた．その主なものの一つは Bunt ら[2)]によるアルミナセメントからのセメント水和物沈澱が生成して硬化するという考え方であるが，この説では説明できない現象があることが知られている．もう一つは，江口らの[3)]による分散剤，あるいは，溶出イオンの影響を受けて，粒径 10μm 以下の微粉末が分散状態から凝集状態に変化することにより，低セメントキャスタブルの硬化に至るとの考え方である．ただし，それを裏付ける実験データを示していないので，実験的な検証が必要なことは，既に，1.5 節で述べた．

一方，添加する分散剤は，無機分散剤と有機分散剤に大別される．無機分散剤として用いられる縮合燐酸塩の分散効果は，Fig. 5-1 に示すような界面電気二重層による静電反発力と van der Waals 力とに着目した DLVO 理論[8)]によって説明され，アルミナセメントから溶出する Ca^{2+}イオンとキレートを作る遮蔽効果[9)]によるとされる．また，有機分散剤の分散効果は，Fig. 5-2 に示すように，微粒子の外側に延びた長鎖高分子による立体障害斥力によるものであり，DLVO 理論が適用されない[8)]作用と考えられている．しかし，分散していた微粉末が凝析に至るメカニズムに対する既往の研究がないことも 1.5 節で述べた．

そこで，本章では，江口ら[3)]の考え方に基づいた低セメントキャスタブルの硬化メカニズムの解析に対し，混練後から硬化に至る間の間隙水の成分変化に注目し，①アルミナセメントの硬化とキャスタブルの硬化の分離，②硬化に伴う機械的特性の変化，③間隙水の成分変化の 3 つの観点から総合的に検討し，低セメントキャスタブルの硬化と添加した微粉末の凝析との関係，低セメントキャスタブルの硬化とアルミナセメントの硬化との関係について考察した．さらに，硬化メカニズムの解析結果を基に，硬化時間の制御，ならびに硬化異常発生時の原因解明と再発防止について対策を実施した．

5.2 実験方法

5.2.1 試料

(1) 低セメントキャスタブル

Table 5-1に，実験に用いた低セメントキャスタブルの配合を示す．

アルミナ・スピネル質低セメントキャスタブルAは，アルミナを主成分とし，粒度1mm以下のスピネルを20mass%含有し，アルミナセメント10mass%，10μm以下の微粉末を19mass%，有機分散剤を含有する．この材料の耐火骨材からのイオンの溶出はほとんどない．有機分散剤としてポリカルボン酸系添加剤（PCA）を0.08mass%を用いた．標準混練水量は外掛け7.3mass%であった．この標準試料に対して，硬化時間遅延剤，温度，分散剤，アルミナセメント銘柄を変化させ，硬化挙動の変化について検討した．

アルミナ・マグネシア質低セメントキャスタブル B を用いて，耐火骨材から多価イオン溶出する場合の検討を行った．アルミナを 89mass%，マグネシアを 5mass%，シリカを 1mass%，アルミナセメント 5mass%，粒径 10μm 以下の微粉末 14mass%を含有し，分散剤として有機分散剤 PCA を 0.08mass%含有した．標準水量は外掛け 5.8mass%である．これを用い，マグネシアの粒度をメディアン径 75μm から 18μm へと変化させ，硬化時間と間隙水中の成分の変化測定した．マグネシア粉の純度は 95.0mass%であり，不純物として SiO_2 を 2.5 mass%，CaO を 1.4 mass%，Al_2O_3 を 0.3mass%含む．メディアン径 18μm の粉末からの水へのイオン溶出量は，粉末 10g に 100ml の水を加え室温で 1h 振とうしたとき，Mg が 0.015mmol・l^{-1}，Ca が 0.093mmol・l^{-1}，Al が 0.007mmol・l^{-1} であった．Mg，Ca，Al はそれぞれ Mg^{2+}イオン，Ca^{2+}イオン，$Al(OH)_4^-$イオンと考えられる．

さらに，メディアン径18μmの試料を用いて，アルミナセメントをアルミナ粒と置換したア

ルミナセメントを含有しないキャスタブルを作製し，実験に用いた．

ジルコン・シリカ質低セメントキャスタブルCは無機分散剤を使用したものである．ジルコンを71.5mass%，シリカを26.5mass%，アルミナセメントを2mass%，10μm以下の微粉末を13mass%含有する．無機分散剤としてトリポリ燐酸ナトリウム$Na_5P_3O_{10}$の添加量を0.03～0.08mass%の範囲で変化させ，温度と間隙水中の成分変化を調べた．なお，この低セメントキャスタブルCは，乾燥，昇温過程の中間温度域での強度改善のためアミン（CH_3N_2）で安定化させたコロイダルシリカを補助的な結合剤に用いた材料であり，コロイダルシリカと水を体積比で1:5に混合した混練水を外掛け5.0mass%添加して混練した．

(2) アルミナセメント

Table 5-2 に示す 4 種類のアルミナセメントを用いた．デンカ製 Hi，同 ES，Almatis 製 CA-25R，Kerneos 製 Secar 71 を用いた．含有するセメント鉱物相としては，主成分の $CaO・Al_2O_3$（以下，CA）のほか，$CaO・2Al_2O_3$（以下，CA_2）と $12CaO・7Al_2O_3$（以下，$C_{12}A_7$）がある．ES は CA_2 が多く，$C_{12}A_7$ が少量含まれる．CA-25R は $C_{12}A_7$ を含有し，CA_2 が少ない．Hi は $C_{12}A_7$ を含まず，CA_2 の量は ES と CA-25R の中間に位置する．

(3) 分散剤

有機分散剤には，ポリカルボン酸塩（PCA）とポリカルボン酸エーテル（PCE）を用いた．PCA は長鎖高分子である．PCE は Fig. 5-3 に示すように，長鎖に側鎖が付いた櫛型構造をしており， PCE よりも分散効果が高い[10]とされる．正に帯電した微粒子に PCE を使用した場合，PCE の長鎖は負に帯電して微粒子表面に吸着し，長鎖から伸びた側鎖の先端は正に帯電するため，立体障害効果に加えて，その帯電による静電反発を生む[11]とされている．有機分散剤の立体障害斥力によって分散されている微粉末の凝集，凝析についてのメカニズムは明確でなく， DLVO 理論も適用される可能性があると思われる．

無機分散剤としての各種の縮合燐酸塩が使用されるが，そのなかでも，トリポリ燐酸ナトリウム $Na_5P_3O_{10}$（以下，STPP)は，分散効果が高いものとして知られているため，本実験では STPP を無機分散剤として用いた．

(4) 硬化遅延剤

硬化遅延剤には，一般的に使用される試薬級の $NaHCO_3$ を用いた．硬化遅延剤を添加した際の硬化時間と間隙水中の成分変化の関係を検討した．

5.2.2 実験方法

(1) 硬度変化と硬化時間

硬化体の硬度を，高分子計器製アスカーゴム硬度計 C2 を用いて測定した．その模式図を Fig. 5-4 に示す．内部にばねを備えた半径 2.54mm の半球状測定子を被測定物に押し当てることによって硬度を測定する．指示値は 0 から 100 まで等間隔に刻まれ，半球を押し込む力に比例して指示が変化し，半球が後退しない状態で 0 を示し，2.54mm 後退した時に 100 を示す．ばねの強度によって後退量と力の関係は変化し，本計器の場合，0.539N 以下の力では指示値 0 を示し，4.46N の力がかかると 100 を示す．

キャスタブルの表面に硬度計の測定子を垂直に押し当てて硬度を測定し，3 点の平均値が 80 以上を示したときに硬化したと判定した．また，後述の結果では，硬化時間を矢印によって示した．測定温度は，特に示さない場合以外は，20℃とした．

(2) 温度変化

アルミナセメントが硬化すると発熱がある [12]ことから，低セメントキャスタブルの硬化だけでなくアルミナセメントの水和が起こる時間まで連続して温度測定することにより，低セメントキャスタブルの硬化による発熱とアルミナセメントの水和発熱を明確に分離することができ，さらに，後述の超音波伝播速度の変化とあわせることにより，それがより明確になるものと考えた．温度測定には K 熱電対を用い，温度記録計に自動記録した．20℃の恒温室内に設置した 200mm 角の発泡スチロール製の断熱箱中のプラスチック製袋に，混練した低セメントキャスタブルおよそ 3kg を入れ，その試料の中心の温度を測定した．

(3) 超音波伝播速度の変化

既往の研究 [13-15]を参考にし，Fig. 5-5 に示すような超音波伝播速度測定装置を作成した．伝播速度の測定機には CNS FARNELL 製 PUNDIT7 を用いた．発信子と受信子は 50mmφ，長さ 50mm の円柱形のものであり，超音波の振動数は 54kHz とした．内径 150mm，厚さ 5mm，高さ 150mm の容器を用い，振動子間距離を 134mm として，10 から 800min の適当な間隔で超音波伝播時間を測定した．伝播速度は伝播時間と振動子間距離から算出した．

(4) 見掛けの硬度の変化

超音波伝播速度の測定を実際に行ってみると，混練直後から硬化直前の間での測定ができないことがわかったので，それに代わる方法を検討した．そこで適当な強度で変形できる容器の側面から間接的に低セメントキャスタブル硬度の相対的な変化を「見掛けの

硬度」として測定した．低セメントキャスタブルの硬化時の「見掛け硬度」は 90 であった．なお，この方法は相対的ではあるものの，混練から硬化に至る硬度変化を測定した例は，過去にはないので，見掛けの硬度は有用な情報であると考えられる．

(5) 間隙水中の成分変化

低セメントキャスタブルの間隙水中の溶出成分の変化が硬化メカニズムに密接に結びついていると推定し，実際に近い状態において低セメントキャスタブルを混練し，その間隙水を遠心分離法により採取し，溶出成分の濃度変化を測定した．既往の研究では，実際に近い状態において間隙水中の成分変化を測定した例はなく，さらに，分散状態にある微粉末が凝析する過程における間隙水中の成分変化を測定した例もない．

Fig. 5-6 に，実験方法の概要を示す．標準混練水量の水を加えて 3min 混練し，さらに標準水量の 0.5 倍の水を加えて 30s 混練した．その後，適当な間隔でキャスタブル試料を採取し，遠心分離機にかけることによって，混練材料中の間隙水を採取した．水量を標準量の 1.5 倍としたのは，標準添加水量では間隙水の採取ができなかったからである．これらの硬化時間を標準添加水量の場合と比較すると，数～10%程度遅くなったものの，試料間の硬化の順番には差がなかったことから，実際の混練を相対的には表しているものと考えた．混練水には水道水を用いた．水道水中の Ca，Al 濃度は，それぞれ 0.38mmol・l^{-1}，0.0095mmol・l^{-1} であり，間隙水中の濃度変化に与える影響は少ないものと考えた．遠心分離には，久保田製作所製マルチパーパス高速冷却遠心機（Model 6800）を用いた．混練したキャスタブル約 50gを 2 本の遠心管に取り分け，まず 5 分間，250Hz（15000rpm，遠心加速度：最大 2.39×10^{5}m・s^{-1}）の条件で遠心分離して，混練材料中の間隙水を別の遠心管に数 ml を取り分け，取り分けた間隙水数mlをさらに同じ回転数で 2 分間遠心分離にかけ，測定用の間隙水 1ml をメスピペットによって採取した．間隙水を採取するのに要した時間は 8～10min であった．

この間隙水にはアルミナセメントから Ca^{2+}イオンと $Al(OH)_4^-$イオンが溶出している[2)]と考えられ，主成分である CA の溶出は，(5-1)式のようになると推定される．

$$CaO\cdot Al_2O_3 + 4H_2O = Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- \qquad (5\text{-}1)$$

そこで，間隙水中の Ca，Al 量を，ICP 分析（Perkin-Elmer 製：Optima 3000XL）により定量測定した．後述の実験結果において，図中の実線は測定値を結んだものであり，破線はこれらの実測値から得られた結果を基にした推定を示す．

(6) 無機分散剤 $Na_5P_3O_{10}$ と Ca^{2+} の反応実験

$Na_5P_3O_{10}$（STPP）とアルミナセメントから溶出するCa^{2+}イオンの反応について，モデル実験を行った．STPPは水に溶解して，Na^+イオンと$P_3O_{10}^{5-}$イオンに解離する．

$$Na_5P_3O_{10} = 5Na^+ + P_3O_{10}^{5-} \qquad (5\text{-}2)$$

反応のモデル実験では，実験上の都合によりCa濃度を一定の20mmol・l^{-1}とした$CaCl_2$水溶液にSTPPを添加した際の，化合物の濃度変化を測定した．この系では，Ca^{2+}イオンと$P_3O_{10}^{5-}$イオンのほか，トリポリ燐酸カルシウムキレート$Ca(P_3O_{10})^{3-}$とトリポリ燐酸カルシウム$Ca_5(P_3O_{10})_2$沈殿を生じる可能性がある．そこで，ICP分析によって水溶液中にCa^{2+}イオンとトリポリ燐酸カルシウムキレート$Ca(P_3O_{10})^{3-}$の和を求めた．併せて，トリポリ燐酸カルシウムキレート$Ca(P_3O_{10})^{3-}$量をイオンクロマトグラフにより測定し，Ca^{2+}イオン量をCaイオンメーターにより測定した．また，初期Ca濃度とICP分析による溶解Ca全量（水に溶解したキレートとCa^{2+}イオン濃度の和）との差をトリポリ燐酸カルシウム沈殿の量とした．

5.3 結果と考察

5.3.1 低セメントキャスタブルの硬化とアルミナセメントの硬化の分離

温度および超音波伝播速度の変化を，有機分散剤および無機分散剤を使用したいくつかの低セメントキャスタブルを用いて測定したが，同様な結果を示したので，アルミナ・スピネル質低セメントキャスタブル A を代表例として示す．

Fig. 5-7 に，アルミナ・スピネル質低セメントキャスタブル A においてアルミナセメント銘柄を Hi, ES, Secar 71 に変化させた際の混練終了後 5000min までの低セメントキャスタブルの温度変化を示す．2 つの発熱が観測された．最初の発熱は，混練後 100min 程度の時間に起こる 2～4℃の温度上昇である．この発熱は，低セメントキャスタブルの硬化と共に始まり，温度がピークとなった時間は硬化時間の少し後になった．このことから，この発熱は低セメントキャスタブルの硬化に伴うものと考えられる．さらに，低セメントキャスタブルの硬化に伴う発熱が終了した後，Secar 71 では，2400～2800min にかけて 2 度目の発熱が認められ，約 5℃の温度上昇があった．Hi と ES では，必ずしも明確ではないものの，Hi では，2500～3000min にかけて若干の温度上昇が認められ，ES では 1400～1700min にかけて若干の温度上昇が認められた．この 2 番目の発熱はアルミナセメントの硬化に伴う水和発熱と考えられる．Fryda ら [12] と Alt ら [13] は，同様に 2 つの発熱を観

測し，2 番目の発熱を低セメントキャスタブルの硬化としていたが，本実験はそれらとは異なった．

Fig. 5-8 に，アルミナセメント銘柄を変えた際の混練終了後 5000min までの超音波伝播速度の変化を示す．超音波伝播速度は，低セメントキャスタブルの硬化を過ぎても上昇を続け，混練終了から約 300min 後には一定値に達し，Hi では約 1.8km・s^{-1} に，ES では，約 2.5km・s^{-1} に，Secar 71 では，約 2.5km・s^{-1} となった．この一定値になった時点で，添加した 10μm 以下の微粉末の凝析が完了したものと考えられる．硬化後も，さらに超音波伝播速度がわずかに上昇しているが，これは「脱枠ができる程度の強度となった状態を，耐火物業界では『低セメントキャスタブルが硬化した』と呼んでいる」ことによる．以上のことから，通常の意味での凝析による硬化と，管理指標としての「低セメントキャスタブルの硬化」とは異なり，低セメントキャスタブルの硬化は，「脱型に必要な硬化」と言い替えることができる．

さらに，超音波伝播速度は凝析の完了と考えられる一定値に達してから暫くした後，ES では 1400～1700min にかけて再び上昇し，Secar 71 では 3000min 以降で上昇を開始した．Hi では明確ではないものの，3000min 付近で若干の上昇が認められた．従って，Fig. 5-7 と 5-8 に示した低セメントキャスタブルの温度変化と超音波伝播速度の変化から，10μm 以下の微粉末の凝析の完了後に発生した 2 回目の発熱と超音波伝播速度の上昇は，アルミナセメントの硬化であると考えられる．換言すれば，低セメントキャスタブルの硬化とアルミナセメントの硬化は，別の現象であると考えられる．

5.3.2 低セメントキャスタブル硬化に伴う強度特性の変化

低セメントキャスタブルの硬化に伴う強度に関連した物性として超音波伝播速度と見掛けの硬度を測定した．何れの低セメントキャスタブルでも同様な結果を示したので，この場合もアルミナ・スピネル質低セメントキャスタブル A を代表例として示す．

(1) 超音波伝播速度の変化

Fig. 5-9 に，アルミナ・スピネル質低セメントキャスタブル A おいてアルミナセメント銘柄を変えた際の混練終了後から硬化後の 200min までの超音波伝播速度の変化を示す．混練直後から 40～130min の間，伝播速度が約 1.0km・s^{-1} 付近で停滞したあと，硬化時間直前から急に上昇して硬化に至った．硬化時間とその際の超音波伝播速度は，Hi は 145min で 1.18km・s^{-1}，ES は 115min で 1.01km・s^{-1}，Secar 71 は 73min で 1.20km・s^{-1} であった．硬化を過ぎてから次第に上昇速度は低下し，飽和に達した．

混練直後から，伝播速度が約 1.0km・s^{-1} 付近で停滞した原因は，水の音速を観測したためと考えられる．すなわち，混練直後の低セメントキャスタブルは粒子間に水が入り込んだ状態にある．音波が水から粒子に入り，粒子から水に伝わることを繰り返すことにより伝わるとし，水の体積分率を 20vol%，水中の音速を 1.5km・s^{-1}，粒子中の音速を水晶と同一の 5.4km・s^{-1} とする [15]と，伝播速度は 4.6km・s^{-1} と計算される．音波が粒子に入らず，粒子を迂回し水中のみを伝わるとするとし，粒子の形状を球と仮定すると，伝播経路は概ねπ/2 だけ長くなるため，観測される速度は約 1.0km・s^{-1} となる．得られた結果は後者とほぼ一致した．粉末の会合による凝集が進むと，粒子クラスター内を伝播する音波が多くなって，伝播速度が増加したものと考えられる．このように考えると，超音波伝播速度の測定では，脱型に必要な硬化直前までの粉末の分散や会合などの状況は検知できなかったと考えられる．

(2) 見掛けの硬度変化

Fig. 5-10 に，低セメントキャスタブルの混練後から硬化後の 200min までの見掛け硬度の変化を示す．硬化時間は，Hi が 90min，ES が 74min，Secar 71 が 63min であった．いずれの場合も，混練直後の見掛け硬度は 50 から 65 程度であり，混練直後から徐々に上昇し，途中で上昇速度は大きくなり，次いで上昇速度がやや減少して硬化に至り，その後も上昇を続けた．従って，低セメントキャスタブルは分散剤によって微粉末を分散させてはいるものの，混練直後から会合が開始したと考えられる．

(3) 硬化に伴う微粉末の分散，凝集状態の変化

Fig. 5-11 に，超音波伝播速度と見掛けの硬度の変化から推定される 10μm 以下の微粉末の分散，会合，凝集，凝析の模式図を示す．見掛けの硬度は混練直後から徐々に上昇した．途中でその上昇速度は大きくなり，次いで，上昇速度が減少して硬化に至った．この上昇は，先の考察の通り，分散した粉末の会合によって起こる凝集と考えられる．この会合の進展によって凝集が進展して，低セメントキャスタブルの硬化（脱型に必要な硬化）に至ったと考えられる．さらに，凝集は徐々に進行 [17]し，脱型に必要な硬化後も進行する．このため，見掛けの硬度と超音波伝播速度は上昇を続け，その後，凝析が完了したものと考えられる．

5.3.3 間隙水中の成分変化

アルミナセメントが水に溶解することにより間隙水の成分変化が起こるものと考えられ，その溶解は(5-1)式で示されると既に述べた．しかし，間隙水中の成分変化を測定した既

往の研究は無いことから，どのような変化が起こるかは不明である．そこで，硬化時間が変化することが既知の条件下での間隙水の成分変化を調べた．

(1) 硬化遅延剤添加による変化

Fig. 5-12 に，有機分散剤と（アルミナセメント Hi を使用）アルミナ・スピネル質低セメントキャスタブル A（アルミナセメント Hi を使用）を用いて硬化遅延剤 $NaHCO_3$ の添加量を変化させた際の，室温で測定した Ca^{2+}イオンと $Al(OH)_4^-$イオン濃度の時間変化を示す．Ca^{2+}イオンと $Al(OH)_4^-$イオンの濃度は，混練直後には既にある程度高い値を示し，その後徐々に上昇し，最高点に達してから減少して，硬化が発生した．

初期の濃度は，Ca^{2+}イオンが約 40mmol・l^{-1} であるのに対し，$Al(OH)_4^-$イオンは約 300 mmol・l^{-1}となった．前述の(5-1)式に比較して，Ca^{2+}イオン量が減少していた．この原因は，後述するように，微粉末粒子の周囲に Ca^{2+}イオンが引きつけられたためであると考えられる．時間の経過と共に，Ca^{2+}イオンと $Al(OH)_4^-$イオンの濃度は共に上昇し，それらの上昇量は，概ね Ca^{2+}:$Al(OH)_4^-$=1:2 であった．

$NaHCO_3$ 量の増加に従って，硬化時間は長くなり，0.05mass%添加で 137min，0.10mass%で 218min，0.15mass%で 361min であった．また，初期濃度は低下する傾向にあった．Ca^{2+}イオンと $Al(OH)_4^-$イオンの濃度の上昇速度は，$NaHCO_3$ の増加に従って低下した．硬化遅延の原因として，$NaHCO_3$ 量の増加によって，Ca^{2+}濃度の上昇速度が低下したことがから，アルミナセメントにおける硬化遅延効果 [2)]と同様，アルミナセメント粒子の表面被膜が形成され，Ca^{2+}イオンの溶出が抑制されたものと考えられる．

硬化の直前に起こる最高点は，ほぼ同様の値となった．

(2) 温度による変化

Fig. 5-13 に，温度を変えた場合の硬化時間と溶出 Ca^{2+}イオンと $Al(OH)_4^-$イオンの濃度の変化を示す．硬化時間は，10℃の 238min から，20℃の 90min，30℃の 34min と温度の上昇に従って減少した．初期濃度，Ca^{2+}イオンと $Al(OH)_4^-$イオンの比，濃度の上昇，最高点に達してから低下した後の硬化など，概ね Fig. 5-12 と同様に変化した．温度の上昇に従って，初期濃度は上昇し，中間域での濃度の上昇速度は増加し，最高点は低下した．また，温度の上昇によって，アルミナセメントからのイオンの溶出速度が増加し，硬化時間が早くなったものと考えられる．

Fig. 5-12 と Fig. 5-13 の関係から，イオン濃度の変化，特に変化率の大きい Ca^{2+}イオン濃度の変化を硬化時間の指標として利用可能であると考えられる．硬化に伴う Ca^{2+}イ

オン濃度の変化は，初期にある程度高い値を示した後，徐々になだらかに上昇して，ある最大値（便宜的に，以下，”しきい値”とする）に達すると硬化に至るものと考える．そこで，以後の説明の簡略化のために，(1)初期濃度，(2)中間領域での濃度上昇，(3)硬化に至るしきい値と呼ぶことにする．

(3) 分散剤による変化

Fig. 5-14 に，温度 10℃における分散剤の種類による間隙水中の濃度の時間変化を示す．濃度の変化について，概ね Fig. 5-12 と Fig. 5-13 と同様に変化した．PCA を 0.08mass%使用した場合の硬化時間は 238min であったのに対し，PCE0.06mass%に置換した場合，130min と変化した．初期濃度は，PCA に対し，PCE の使用で初若干高くなった．中間域での濃度上昇の速度は，PCE で速く，PCA で遅くなった．しきい値は PCE で若干大きくなった．粒子に対する分散効果は，PCA に比較して PCE の方が高いとされているので，その効果が現れたものと考えられる．

(4) アルミナセメント銘柄による変化

Fig. 5-15 に， アルミナセメント銘柄を変化させた際の間隙水の成分変化を示す．変化の概要は，先に述べた変化と概ね同様であった．硬化時間はセメント銘柄によって変化したが，この原因は銘柄によって構成するセメント鉱物の種類と量が頃なり，水へのイオンの溶出速度が異なることに起因するものと考えられる．この場合も，硬化に至るしきい値は銘柄によって変化した．また，CA25 では，硬化後の成分変化を測定したが，Ca^{2+}イオンと $Al(OH)_4^-$イオンともにゼロにはならなかった．

(5) 間隙水中の成分変化のまとめ

上述のように硬化時間が変化することが既知の条件下での低セメントキャスタブルにおける間隙水の変化を調べた結果，間隙水の成分変化と硬化との関係について，Ca^{2+}イオン濃度変化を硬化の指標として使用できるものと考えられる．

Fig. 5-16 に，横軸を硬化時間に対して規格化した時間とした際の，間隙水中の Ca^{2+}イオン濃度変化の模式図を示す．Ca^{2+}イオン濃度変化は，(1)初期濃度，(2)中間域での濃度上昇，(3)硬化に至るしきい値によって説明が可能であり，その組み合わせによって，硬化時間が変化すると考えられる．換言すれば，硬化に至るしきい値に早く達すれば硬化時間が短くなり，遅くなれば硬化時間は遅延するものと考えられる．

Ca^{2+}イオンの初期濃度は，混練中にアルミナセメントからの急速な溶解によるためと考えられる．中間領域での Ca^{2+}イオン濃度上昇は 20～50mmol・l^{-1} 程度であり，濃度上昇

の速度の差の原因は，アルミナセメント粒子表面での被膜形成などが原因と推定される．また，Ca^{2+}イオン濃度の上昇は，直線的でなく，停滞が認められ，アルミナセメントからのCa^{2+}イオンの溶出状態が途中で変化するためと考えられる．硬化に至る Ca^{2+}イオン濃度のしきい値は，40～90 mmol･l^{-1} と変化した．このしきい値の変化は，粉末分散の安定性によって変化するものと考えられる．

(6) 間隙水中の成分変化と機械的特性変化のまとめ

Fig. 5-17 に，横軸を硬化時間に対する相対的な時間として，Fig. 5-11 と Fig. 5-16 をまとめた図を示す．混練直後から，Ca^{2+}イオン濃度は比較的高い値にあって，粒子の会合が始まる．時間と共にCa^{2+}イオン濃度は上昇し，次第に粒子の凝集が進む．「低セメントキャスタブルの硬化」は，微粉末の凝析の途中を定義しているが，硬化の直前に Ca^{2+}イオン濃度は最高点に達してから急激に減少したことから，しきい値に達するまでの時間を硬化時間の指標として用いることが可能となる．また，Ca^{2+}イオン濃度が硬化に関与することから，有機分散剤を使用した場合においても，凝集分散に関わる DLVO 理論が適用されるものと考えられる．

一方，しきい値を凝析価との関係を以下のように説明できる．凝析価とは，観察しうる程度に凝析の現象を起こしうる電解質の最小濃度をいう [17]．臼井ら [18, 19]は，pH=11 の石英懸濁液に対する Ca^{2+}イオンの凝析価を 0.6mmol･l^{-1} であると報告している．このため，単純な懸濁液では，Ca^{2+}イオンの凝析価も同様の値と推定される．有機分散剤を使用した系では，立体障害斥力によって分散が安定化されるため，凝析価が 40～90 mmol･l^{-1} と上昇したものと考えられる．

(7) 間隙水中成分変化と硬化メカニズムの仮説

Ca^{2+}イオン濃度が次第に上昇してしきい値に達し，しきい値を超えた後，Ca^{2+}イオン濃度が低下した原因について，Fig. 5-18 のようなメカニズムを考えることができる．すなわち，微粉末を形成する粒子の表面はマイナスに帯電しており，粒子の周りには表面電荷で引き付けられたカチオンが存在し，電気二重層が形成される [20]．分散剤が無い場合には，多価カチオンによって電気二重層が圧縮され，凝集が起こる．それに対し，有機分散剤では，多量の多価カチオンを粒子表面に引き付けたとしても，有機分散剤の立体障害斥力によって，分散状態を維持できる．その結果，Fig. 5-18(a)のように Ca^{2+}イオンは粒子表面に引き付けられるため，溶液中の Ca^{2+}イオン濃度は $Al(OH)_4^-$イオン濃度に比べて低い値となる．一方，アルミナセメントからの Ca^{2+}イオンの溶出が進むと，有機分散

剤においても分散を維持できなくなって，凝集が起こる．さらに，電気的中性を保つために粒子の表面電荷によって引き付けられていた多価カチオンによって，溶液中にあった$Al(OH)_4^-$イオンがCa^{2+}イオンと結びつくため，Ca^{2+}イオンと$Al(OH)_4^-$イオンが共に減少する（Fig. 5-18(b)）．また，超音波伝播速度と見掛けの硬度の変化を見ると，硬化が発生した付近での変化率が高く，凝集が起こると連鎖反応的に凝集が進み，さらには凝析に至るものと考えられる．以上は，仮説であるが詳細は今後の検討が必要である．

5.3.4 多価カチオンの凝析への影響

微粉末の凝析に対し，アルミナセメントから溶出する Ca^{2+}イオンの他に，原料から溶出する多価カチオンが影響すると考えられる.その検証のために，アルミナ・マグネシア質低セメントキャスタブル B（アルミナセメント Secar 71 使用）を用いて，実験を行った．

Fig. 5-19 に，5mass%含有するマグネシアの粒度を，メディアン径 75μm から，18 μm に変化させた場合の間隙水の変化を示す．マグネシアの粒径を小さくすることで，硬化時間は 173min から，115min へと短縮し，間隙水中の Mg^{2+}イオン量は増加した．このことから，Ca^{2+}イオンだけでなく，Mg^{2+}イオンも凝析に寄与することが解った．換言すれば，低セメントキャスタブルにおいて微粉末の凝析には，多価カチオンが影響するということになる．

また，Mg^{2+}イオンが凝析に寄与するのであれば，アルミナセメントを含まなくても硬化が発生するのではないかと考え，アルミナセメントをアルミナ粉に置換したキャスタブルを試験的に作製して実験を行った．このキャスタブルにおいても、硬化が発生した．硬化時間は約 700min であり，アルミナ・マグネシア質低セメントキャスタブルと比較して長くなった．このキャスタブルの超音波伝播速度の変化を Fig. 5-20 に，見掛けの硬度変化を Fig. 5-21 に示す．超音波伝播速度は硬化した後に上昇を続け，約 1900min でその上昇は飽和して，約 $3km \cdot s^{-1}$ となった．これは 10μm 以下の粉末の凝析の完了と考えられる．見掛けの硬度は，混練直後から徐々に増加した．これらの変化は，アルミナセメントを含有する場合と，時間変化以外はほぼ同様の変化であった．

以上のことから，低セメントキャスタブルの硬化に対して，アルミナセメントの役割を整理すると以下のようになる．すなわち，アルミナセメントは硬化に対して必須ではないものの，Ca^{2+}イオンの供給源の一つである．また，Ca^{2+}イオンの供給速度を制御し，適当な時間内に硬化を発生させる．

5.3.5 無機分散剤を使用した低セメントキャスタブル

(1) トリポリ燐酸ナトリウム $Na_5P_3O_{10}$(STPP)と Ca^{2+}イオンの反応のモデル実験

Fig. 5-22に，Ca濃度を20mmol・l^{-1}とした$CaCl_2$水溶液にSTPPを添加した際の水溶液中でのCaを含む化合物の濃度変化を示す．図の横軸は，STPPとして添加したトリポリ燐酸イオン$P_3O_{10}^{5-}$の添加量である．$P_3O_{10}^{5-}$添加量の増加により，濃度変化は三つの領域に分けられた．領域1は，$P_3O_{10}^{5-}$添加量が約8mmol・l^{-1}までの領域であり，$P_3O_{10}^{5-}$添加量の増加に従って全Ca濃度(Ca^{2+}とキレートの和)は減少し，この濃度はCa^{2+}イオン量とほぼ一致した．領域2は$P_3O_{10}^{5-}$添加量が8mmol・l^{-1}以上の領域であり，トリポリ燐酸カルシウムキレート$Ca(P_3O_{10})^3$の増加によって溶液中のキレートに含まれるCa濃度は上昇したのに対し，Ca^{2+}イオンはこの領域ではほとんど検出できなかった．領域3は，20mmol・l^{-1}以上の領域である．

この変化は，以下のように説明できる．すなわち，$P_3O_{10}^{5-}$の少ない領域 1 では，(5-3)式に従って，トリポリ燐酸カルシウム沈殿 $Ca_5(P_3O_{10})_2$ が生じる．

$$5Ca^{2+} + 2P_3O_{10}^{5-} = Ca_5(P_3O_{10})_2 \qquad (5\text{-}3)$$

さらに，$P_3O_{10}^{5-}$が 8～20mmol・l^{-1} の領域 2 では，(5-4)式に従ってトリポリ燐酸カルシウムキレート $Ca(P_3O_{10})^3$ が生成する．

$$Ca_5(P_3O_{10})_2 + 3P_3O_{10}^{5-} = 5Ca(P_3O_{10})^{3-} \qquad (5\text{-}4)$$

$P_3O_{10}^{5-}$イオン添加量が 20mmol・l^{-1} 以上の領域 3 では反応するトリポリ燐酸カルシウム沈殿(それに含まれる Ca^{2+}イオン)がなくなるため，$P_3O_{10}^{5-}$イオンは増加してもトリポリ燐酸カルシウムキレート濃度はそれ以上増加しないと考えられる．

低セメントキャスタブルでは STPP が先に溶解しており，Ca^{2+}イオンはアルミナセメントから溶出して増加するので，モデル実験の結果を基に，STPP が先に溶解している状態に対して Ca^{2+}イオン濃度が増加する場合は次のように考えられる．仮に STPP を 0.03mass%含有し，添加水量外掛け 5.0mass%の低セメントキャスタブルを想定すると，$P_3O_{10}^{5-}$イオン濃度は 16mmol・l^{-1} となる．その条件において Ca^{2+}イオンがアルミナセメントからの溶出する場合の Ca 量に対する，①水溶液中の全 Ca 濃度（Ca^{2+}イオンとキレートの和），②Ca^{2+}イオン濃度，③トリポリ燐酸イオン濃度，④液中の全トリポリ燐酸量（$P_3O_{10}^{5-}$イオンとキレートの和）の関係を，Fig. 5-23 に示す．Ca^{2+}イオン溶出量が $P_3O_{10}^{5-}$イオン濃度と同量の 16mmol・l^{-1} までの間は，(5-5)式の反応によりトリポリ燐酸カルシウムキレートが生成し，

$$P_3O_{10}^{5-} + Ca^{2+} = CaP_3O_{10}^{3-} \qquad (5\text{-}5)$$

間隙水中の全 Ca 濃度は上昇する．トリポリ燐酸イオン濃度が減少するものの，キレートに取り込まれて溶解しているので，全 $P_3O_{10}^{5-}$量は変化しない．Ca^{2+}イオン量が 16～40mmol・l^{-1}の間は，(5-6)式の反応によって沈殿が生成するために液中の Ca，P 共に減少する．

$$2CaP_3O_{10}^{3-} + 3Ca^{2+} = Ca_5(P_3O_{10})_2 \qquad (5\text{-}6)$$

Ca^{2+}イオン量が 40mmol・l^{-1} に達すると，間隙水中に溶解していた $P_3O_{10}^{5-}$は，すべて沈澱となる．そのため，液中にトリポリ燐酸カルシウムキレートが存在しなくなり，Ca^{2+}イオン濃度が増加する．前述のようにCa^{2+}イオンの凝析価が0.6mmol・l^{-1}である[18, 19]とすれば，DLVO 理論に従って，微粉末の会合，凝集が直ちに始まると考えられる．

したがって，モデル実験の結果から，以下が考えられる．すなわち，無機分散剤としてSTPPを含有する低セメントキャスタブルでは，混練後，アルミナセメントからCa^{2+}イオンが溶出し，初期にはトリポリ燐酸カルシウムキレートが生成する．これが前述の縮合燐酸塩による遮蔽効果[9]である．さらに Ca^{2+}イオンの溶出量が増加すると，燐酸カルシウムキレートとCa^{2+}イオンの反応により燐酸カルシウム沈殿が生成して，溶液中に含まれるＰの量は低下する．その後，P 成分が沈殿として消費されると，Ca^{2+}イオン濃度が増加して，微粉末の会合，凝集，凝析が起こる．

(2) STPP を用いた際の間隙水中の成分変化

Fig. 5-24に，ジルコン・シリカ質キャスタブルＣ（アルミナセメントHi使用）において，STPP添加量を0.03，0.05，0.08mass%と変えた際の間隙水中のＰ成分，Ca成分，$Al(OH)_4^-$の成分変化を示す．STPP添加量が0.03，0.05，0.08mass%の時の脱型に必要な硬化時間はそれぞれ315，334，191minと変化した．Ca成分の初期濃度は，STPP添加量に従い7～13 mmol・l^{-1}に増えた．その後，いずれの場合も，Ca成分濃度は途中ゆっくりと増加してから，やや急速な上昇に転じ，STPP添加量が0.03mass%の時には，9mmol・l^{-1}に増加し，0.05mass%の時には15mmol・l^{-1}に増加し，0.08mass%の時には，30mmol・l^{-1}に増加した．その後，いずれの場合も，低下してゼロとなった後，脱型に必要な硬化に至った．P成分の初期値は，STPP添加量に従い8.4，14.4．22.8 mmol・l^{-1}へと増加した．混練水量外掛け5.0mass%に対しSTPPが全量溶解すると考えた場合の$P_3O_{10}^{5-}$イオン濃度は，それぞれ16，27，43mmol・l^{-1}であるから，初期濃度におけるP成分濃度は約半分にまで低下していたことになり，Fig. 5-23から，沈澱生成域に達していたと考えられる．初期値において，Ca成分はP成分に対し約2倍であった．P成分は，一定値を保った後，

低下した．低下の開始時期は，Ca成分のやや急速な上昇の開始とほぼ一致した．その後，P成分は，低下を続けてほぼゼロとなり，脱型に必要な硬化に至った．$Al(OH)_4^-$濃度の初期濃度は，約0.3mmol・l^{-1}と低い値を保った後，急速に増加して，脱型に必要な硬化に至った．この$Al(OH)_4^-$濃度増加の開始時期は，Ca成分のやや急速な増加とP成分の低下の開始とほぼ一致した．

Fig. 5-25に，STPPによる分散効果と粒子の凝集についての模式図を示す．アルミナセメントから溶出したCa^{2+}は，トリポリリン酸イオンと反応して，まずトリポリ燐酸カルシウムキレートを生成する．その後，さらにCa^{2+}が溶出すると今度はトリポリ燐酸カルシウム沈澱を形成する．この間は遮蔽効果が働き，微粉末の分散は維持される．しかし，これらの反応により，トリポリ燐酸成分が消費されると，Ca^{2+}イオンが増加して微粉末の凝集がおこる．前述の通り，アルミナセメントの硬化と低セメントキャスタブルの硬化の分離，硬化に伴う機械的特性の変化は，無機分散剤を含む場合も，有機分散剤を含む場合とほぼ同様であった．したがって，無機分散剤の場合も，Fig. 5-11に示した有機分散剤使用の場合と同様に，会合，凝集，低セメントキャスタブルの硬化，凝析が起こると考えられる．

一方，モデル実験とは一致しない点がいくつかあった．そのひとつは，間隙水中のCa成分の初期濃度とP成分の初期濃度とは同じにならず，Ca成分が過剰に存在したことである．2つめは，硬化時間に関して，モデル実験の考察からは，STPPの添加量の多いものほど硬化が遅延するように想定される．しかし，実際の硬化時間ではSTPP添加量が0.03mass%から0.08mass%へと増加した際の脱型に必要な硬化時間は315，334，191minへと変化し，単調増加ではなかった．3つめは， STPP添加量の増加によって，$Al(OH)_4^-$イオンの溶出が促進されるように観察されることである．

上述のモデル実験と一致しなかった点についての原因は，現状の検討では不明である．低セメントキャスタブルでは多成分複雑系であるため，反応のモデル実験のような単純な反応だけではなく，$Al(OH)_4^-$イオン，コロイダルシリカの安定化剤であるアミン，その他のイオンが複雑に関連していると考えられ，今後，検討する必要がある．

以上のことから，低セメントキャスタブルにおける無機分散剤と有機分散剤の相違は，粉末の分散に対する静電反発機構と立体障害機構の相違，ならびに，無機分散剤ではアルミナセメントから溶出する Ca^{2+}イオンとトリポリ燐酸ナトリウム $Na_5P_3O_{10}$ の解離によって生じた$P_3O_{10}^{5-}$イオンの反応が起こるという点にあることがわかった．このように多成分複雑系として考えられる，低セメントキャスタブルの硬化メカニズムも比較的単純なモデルで

理解することができる.

5.3.6 信頼性向上の方法

以上の考察から，硬化異常対策を実施した．すなわち，硬化メカニズムから，Ca^{2+}イオンなどの多価カチオンの溶出量と溶出速度によって硬化時間が決まり，その量ないし速度が計画値に対して多ければ急速硬化異常となり，少なければ硬化遅延異常となると考えられる．これを利用して，硬化促進剤と硬化遅延剤を探索した．また，硬化異常が発生したときの，原因究明が容易になるだけでなく，再発の防止を図ることが可能となった．それらにより，施工異常の発生を抑え信頼性の向上を図ることができた．

(1) 硬化促進剤の検討

低セメントキャスタブルの硬化時間調整のための硬化遅延剤は幾つか知られており，利用されてきたが，効果的な硬化促進剤はなく，その開発が望まれていた．

硬化促進のためには，適当な量の多価カチオンを添加すればよいと考えられる．前章の Fig. 5-12～15 で示した有機分散剤を使用したアルミナ・スピネル質低セメントキャスタブルでの間隙水の成分変化から，硬化時間を半減するためには間隙水中の Ca^{2+}イオン濃度を 10～25mmol・l^{-1} 程度上昇させればよいと推定される．

Fig. 5-26 に，Ca^{2+}イオン源として $Ca(OH)_2$，CaO，$Ca(NO_3)_2$・$4H_2O$，$Ca(NO_2)_2$・H_20 を添加した際の規格化された硬化時間の変化を示す．縦軸は，無添加の場合に対する硬化時間の相対値を示している．CaO，$Ca(OH)_2$ の添加が効果的で 0.04mass%の添加で脱型に必要な硬化時間を半減できることが解った．また，Fig. 5-27 に，各種の低セメントキャスタブル系に，$Ca(OH)_2$ を添加した際の規格化された硬化時間変化を示す．いずれの場合も 0.05mass%の $Ca(OH)_2$ の添加によって脱型に必要な硬化時間はほぼ半減しており，$Ca(OH)_2$ が硬化促進剤として有効であることが解った．このように硬化促進剤を開発した．

(2) 硬化遅延剤の検討

$NaHCO_3$による硬化遅延効果は，アルミナセメント粒子表面での被膜形成によりCa^{2+}イオンの抑制によるものであると先に考察した．また，ジルコン・シリカ質低セメントキャスタブルにおいて，コロイダルシリカ濃度と硬化時間の関係を，Fig. 5-28に示す．図の横軸はコロイダルシリカの濃度，縦軸は硬化時間の1/2乗であり，両者に良い直線関係が得られた．この現象は，コロイダルシリカによってアルミナセメント表面に被膜が形成され，その表面被膜の厚さがコロイダルシリカ濃度に比例し，Ca^{2+}イオンの溶出速度がこの表面

被膜内のCaの拡散によって律速されていると考えると説明可能である.

これを検証するため，アルミナセメント粒子表面に形成される表面被膜の同定を試みた. Fig. 5-29に，ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いて表面被膜を分析した結果を示す. 縦軸はCaの検出強度に対するSi，Al，C，Oの相対検出強度比を示し，横軸は，表面処理条件の相違である. 未処理のものと，水だけで処理したものではほとんど変化はなかったため，未処理品でも既に水酸化被膜が形成されている[21)]ものと考えられる. コロイダルシリカで処理したものでは，O，C，Siの著しい増加が認められた. SiとOの起源は，シリカと考えられ，また，Cはコロイダルシリカの安定化剤のアミンに起因すると考えられる. 被膜厚さは約10nmであった. これらより，アルミナセメント粒子表面にSi，O，Cからなる表面被膜が形成されたことが確認された.

このことから，アルミナセメント粒子表面に被膜を形成するものであれば，硬化遅延効果が得られるものと考え，硬化遅延剤を探索した. その結果，カルボキシル基（-COOH）を有するナトリウム塩（酒石酸ナトリウム，リンゴ酸ナトリウム，酪酸ナトリウム，安息香酸ナトリウムなど）が硬化遅延剤として利用できることを見いだした.

(3) 硬化時間異常発生時の対策

原因不明の硬化時間異常が発生した際に，原因の探索範囲を絞り込むことが可能となり，その発見と対策が容易になった.

急速硬化異常であれば，何らかの多価カチオンの混入があったと推測できる. 実際の例として，前日混練の低セメントキャスタブルの塊が，ミキサー羽根の上に残り，翌日の混練時にそれが混入することで急速硬化異常が発生した. この低セメントキャスタブルの塊中でCa^{2+}イオン量が増え，硬化が促進されたとことが解った. この対策として，混練作業後の清掃を徹底的に行うことで，再発を防ぐことができた.

また，硬化遅延異常であれば，逆にCa^{2+}イオンの溶出が抑制されたためと考えられ，上述のように，アルミナセメント粒子に表面被膜を形成するような現象が発生したと推定できる. 具体例として，原料の不純物成分を調査し，原料に Ca^{2+}イオンの溶出を抑制するような不純物成分が含まれたことを解明したなどの例がある. この場合にも，この種の原料の使用を中止することで，再発の防止を図ることができた.

これらの対策により，低セメントキャスタブルの硬化異常の発生をほぼ完全に抑制することができた.

4.4 結 言

流動性の変化に伴う施工異常であり，不定形耐火物の信頼性を著しく阻害する硬化異常に関連する低セメントキャスタブルの硬化メカニズムについて，低セメントキャスタブルの硬化に伴う間隙水のイオン濃度の変化と，硬化体の機械的性質の関係を実験的に検討し，考察した．その結果，低セメントキャスタブルでは，含有する粒径 10μm 以下の微粉末が分散剤によって分散し，疎水性コロイド化しているものの，間隙水中にアルミナセメントから Ca^{2+}イオンが溶出し，このような多価カチオンの濃度が上昇すると，分散している粒径 10μm 以下の微粉末が会合して凝集し，凝析に至るが，低セメントキャスタブルの硬化は，凝析の手前の途中の段階を定義している．さらに，硬化時間の指標として Ca^{2+}イオン濃度の変化を利用できることが解った．Ca^{2+}イオン濃度が上昇して最高値（しきい値）に達すると DLVO 理論に従って硬化した．有機分散剤では，立体障害斥力によって高い Ca^{2+}イオン濃度まで分散を維持でき，無機分散剤では遮蔽効果によって Ca^{2+}イオン濃度の上昇を抑制する．そのため，しきい値に達する時間が早くなれば硬化時間は短くなり，遅くなれば長くなる．また， 低セメントキャスタブルの硬化におけるアルミナセメントの役割は，多価カチオンの供給源と供給速度の制御である．さらに，本章で得られた硬化メカニズムの検討結果をもとに，低セメントキャスタブルの硬化時間の積極的な制御や，硬化異常の発生時の原因解明と再発防止対策を実施して，硬化異常の発生をほぼ完全に抑制し，不定形耐火物の信頼性向上をはかることができた．

参考文献

1) 耐火物技術協会・第98回精錬用耐火物専門委員会での討議（2008）.
2) N. Bunt, C. Revais and M. Vialle: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR ’97), New Orleans (1997) pp. 1347-54.
3) 江口忠孝，多喜田一郎，吉富丈記，桐谷外幸，佐藤正孝：耐火物，40[4] 200-217 (1988).
4) H. Fryda, K. Scrivener, T. Bier and B. Espinosa: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR ’97), New Orleans (1997) pp.1315-23.
5) C. D. Parr, H. Fryda and R. Roesky: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR ’01), Cancun (2001) pp.1633-49.

6) C. Alt, L. Wong and C. Parr: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR ’01), Cancun (2001) pp.1517-24.

7) 成瀬庸一, 藤本章一郎, 木脇祐和, 三島昌昭:耐火物, 34[9],499-503(1982).

8) 例えば, 神谷秀博:セラミックス, 36[5] 345-348 (2001).

9) 金沢孝文：リンー謎の元素は機能の宝庫ー, 研成社(1997) pp.101-3.

10) H. Hommer and K. Wuts: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR ’05), Orlando (2005) pp.186-90.

11) 佐藤達雄:色材, 64[7] 444-454 (1991).

12) B. R. Currell, R. Grzeskowiak, H.G. Midgley and J.R. Parsonage: Cement Conc. Res., **7**, 420-32 (1987).

13) 平櫛敬資, 木脇祐和, 三島昌昭:耐火物, **37**[3] 135-39 (1985).

14) 高橋伸幸, 石川誠, 岩崎逸俊:耐火物, **48**[11] 628 (1996).

15) F. Simonin, C. Wöhrmeyer, C. Parr: Procd. UNITECR'05, (2005), pp. 849-53.

16) 例えば, 国立天文台編:理科年表, 第72冊, 丸善 (1999) pp. 495-497.

17) 例えば, B.ヤーゲンソンス, M.E.ストラウマニス:玉虫文一監訳:コロイド科学, 倍風館 (1967) pp. 273-294.

18) 臼井進之助:日鉱誌, **71**, 1025-1028 (1958).

19) 臼井進之助, 下飯坂潤三:浮選, 1959[11], 5-11 (1959).

20) 例えば, 伊藤宏行, 松村淳司, 杉本忠夫:東北大学素材工学研究所彙報, **50**[1/2] 70-78 (1994). あるいは, 小林幹佳:塗装工学, **45**[11] 419-432 (2010).

21) A. Mathieu, J.P. Bayoux, J.P. Falaschi and M. Vialle: Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories (UNITECR ’95), Kyoto (1995) pp.165-72.

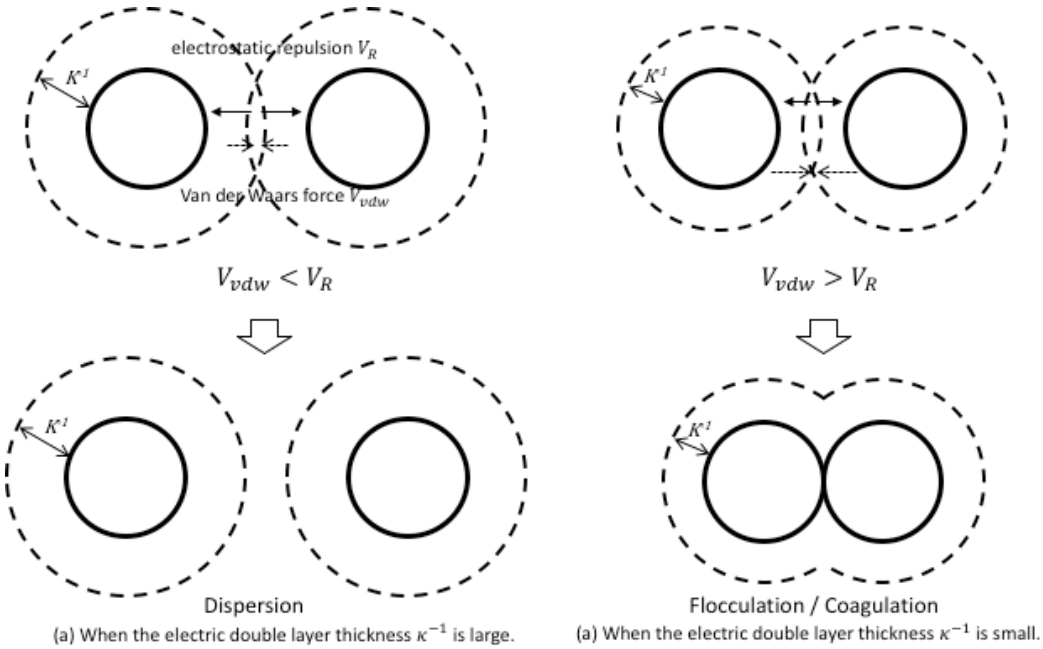


Fig. 5-1. Schematic diagrams of the dispersion and flocculation/coagulation of suspension particles by the DLVO theory.

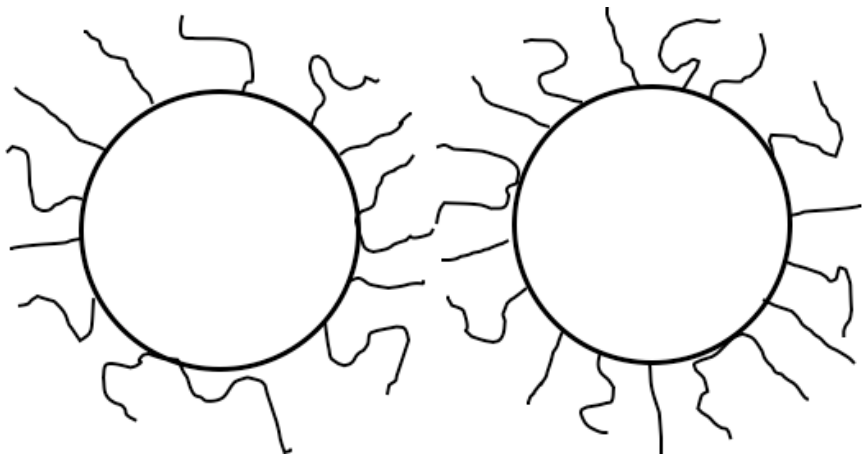


Fig. 5-2. Dispersion mechanism of the steric repulsion by an organic deflocculant.

Table 5-1. Mixes of the low-cement castables.

mass%

	A	B	C
Alumina	80	89	
Spinel	10		
Magnesia		5	
Zircon			71.5
Silica		1	26.5
Alumina cement	10	5	2
Fine powder	19	14	13
Deflocculant PCA	0.08	0.08	
$Na_5P_3O_{10}$			0.05

Table 5-2. Chemical composition, XRD intensities and grain sizes of alumina cement.

			Hi	ES	CA-25	Secar 71
Chemical composition / mass%						
	igloss		0.61	0.65	1.15	0.37
	SiO_2		0.3	0.00	0.02	0.18
	Al_2O_3		74.03	80.21	80.47	71.22
	Fe_2O_3		0.17	0.01	0.03	0.08
	TiO_2		0.09	0.05	0.07	0.07
	MnO		0.01	0.01	0.01	0.01
	CaO		24.59	18.69	17.79	27.73
	MgO		0.16	0.08	0.15	0.3
	K_2O		0.03	0.03	0.03	0.03
	Na_2O		0.01	0.27	0.27	0.00
XRD intensity / a.u.		d / nm				
	Corundum	0.2551	385	606	689	132
	CA	0.2971	1300	822	1012	1160
	CA_2	0.2605	108	258	55	293
	$C_{12}A_7$	0.268		204	204	
Grain size D_{50} / μm			6.4	3.5	6.6	13.1

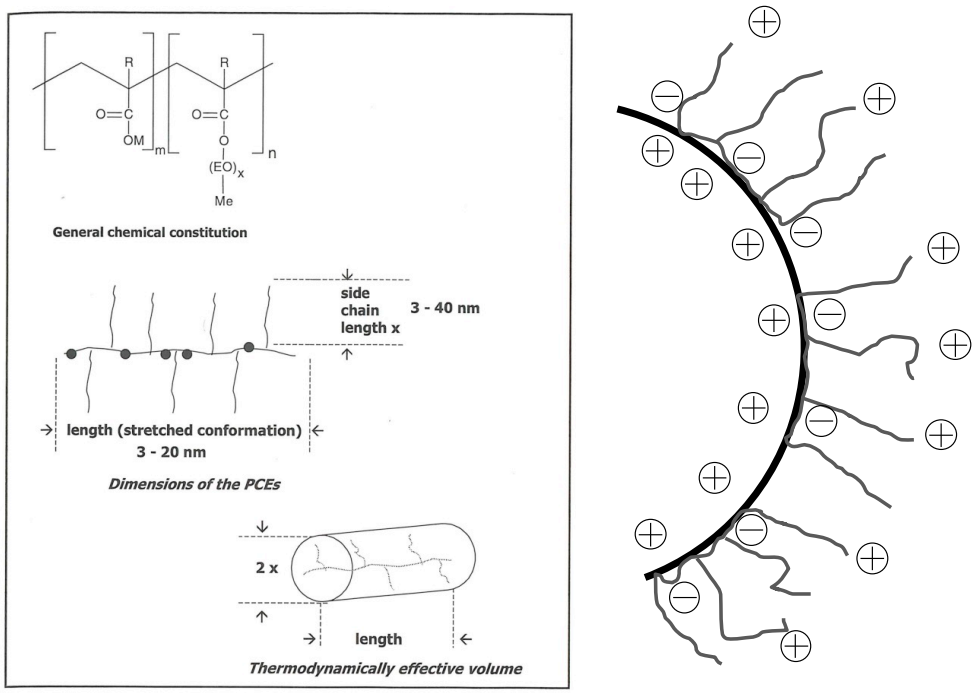


Fig. 5-3. Structure of PCE and adsorption on the charged particle[10)].

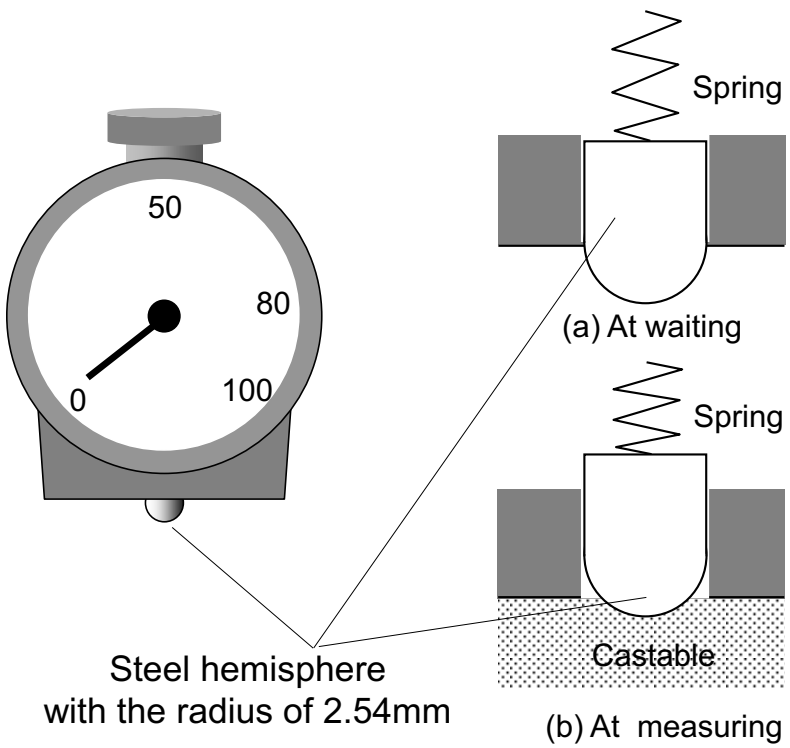


Fig. 5-4. Schematic diagrams of a hardness meter.

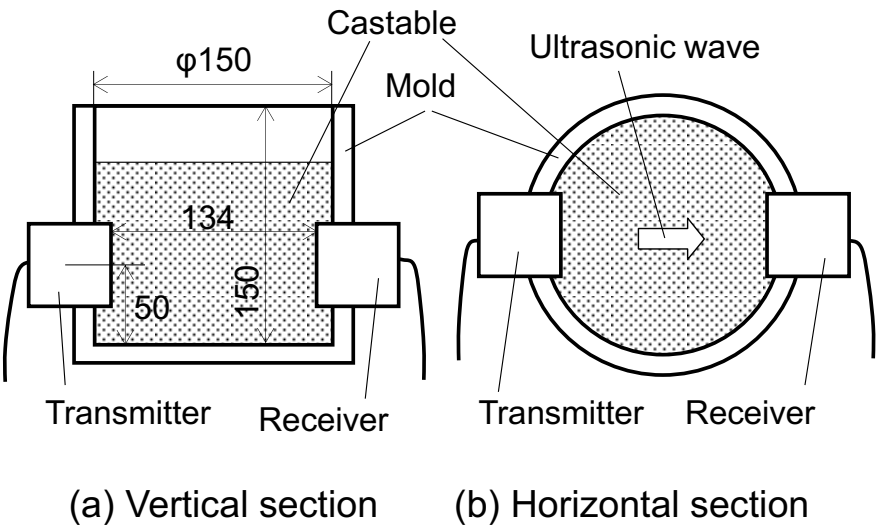


Fig. 5-5. Schematic apparatus of ultrasound velocity measurement.

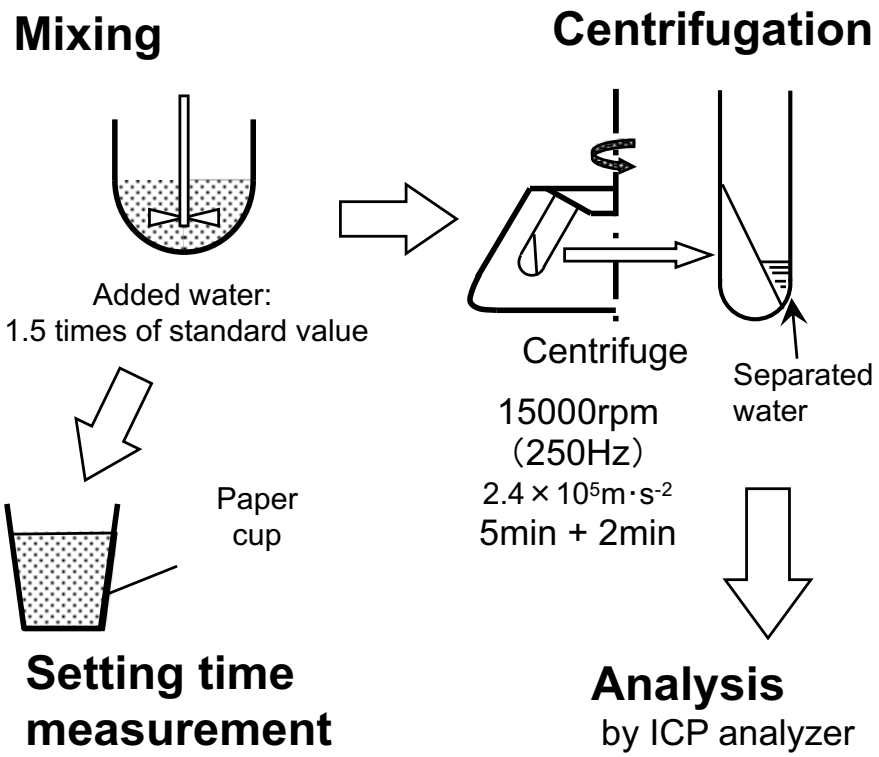


Fig. 5-6. Schematic diagrams of experimental procedure for concentration analysis of the capillary water.

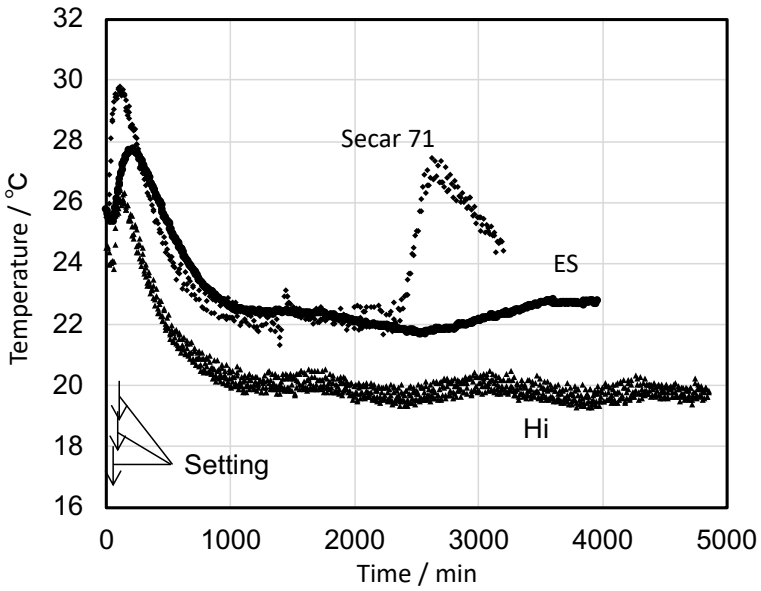


Fig. 5-7. Temperature changes of the alumina-spinel low-cement castables during the mixing end to 5000 min. Arrows indicate the setting time.

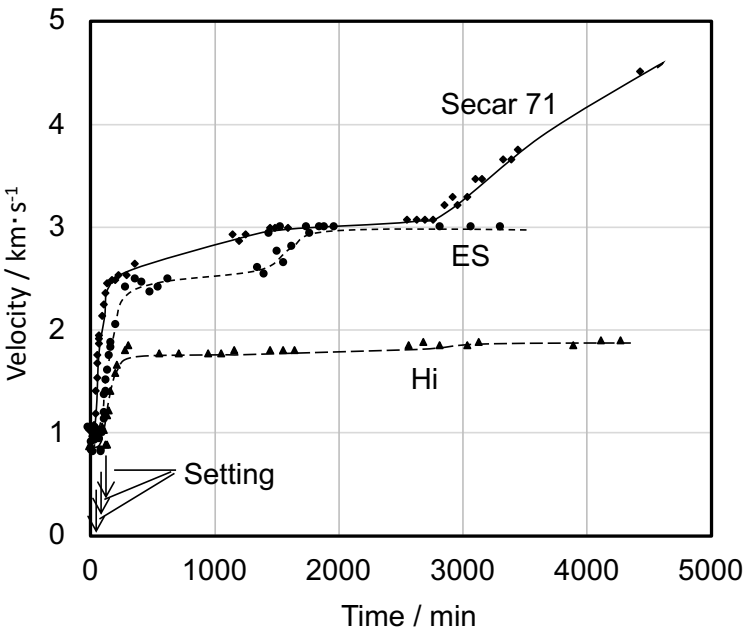


Fig. 5-8. Ultrasound velocity changes of the alumina-spinel low-cement castables during the mixing end to 5000 min. Arrows indicate the setting time.

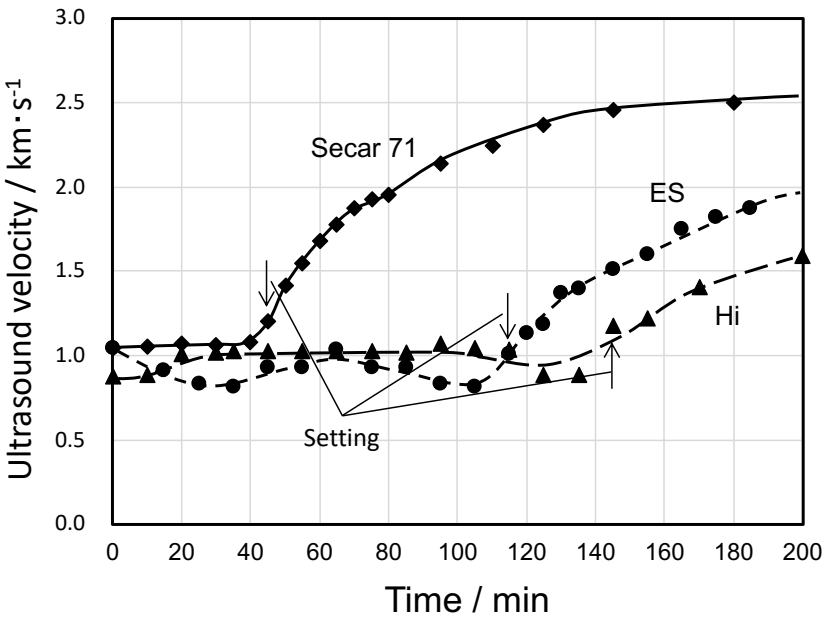


Fig. 5-9. Ultrasound velocity changes of the alumina-spinel low-cement castables during the mixing end to 200 min. Arrows indicate the setting time.

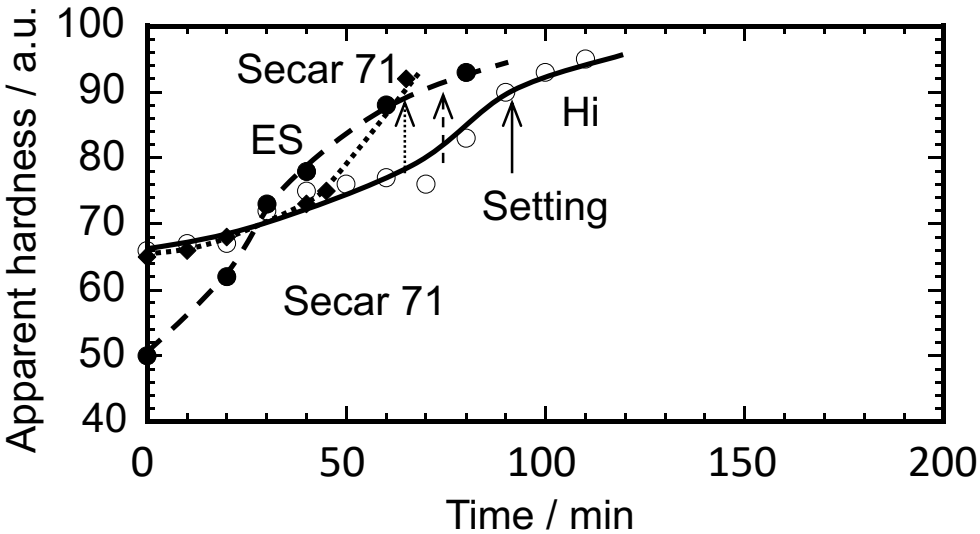


Fig. 5-10. Changes in the apparent hardness of the alumina-spinel low-cement castables. Arrows indicate the setting time.

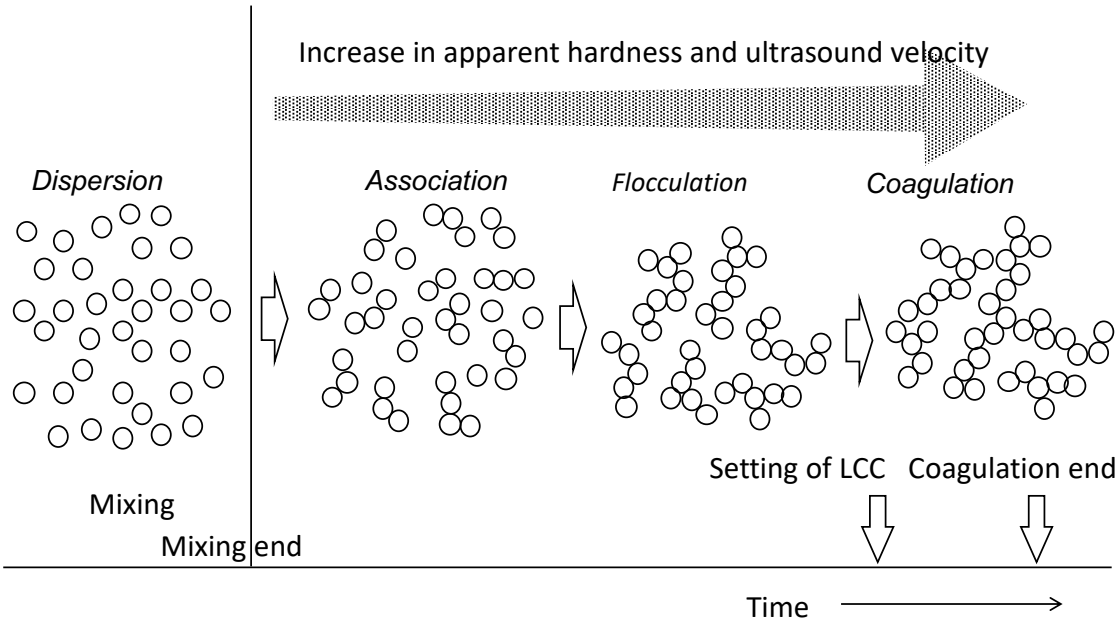


Fig. 5-11. Schematic illustration of dispersion, association, flocculation and coagulation of the fine powder.

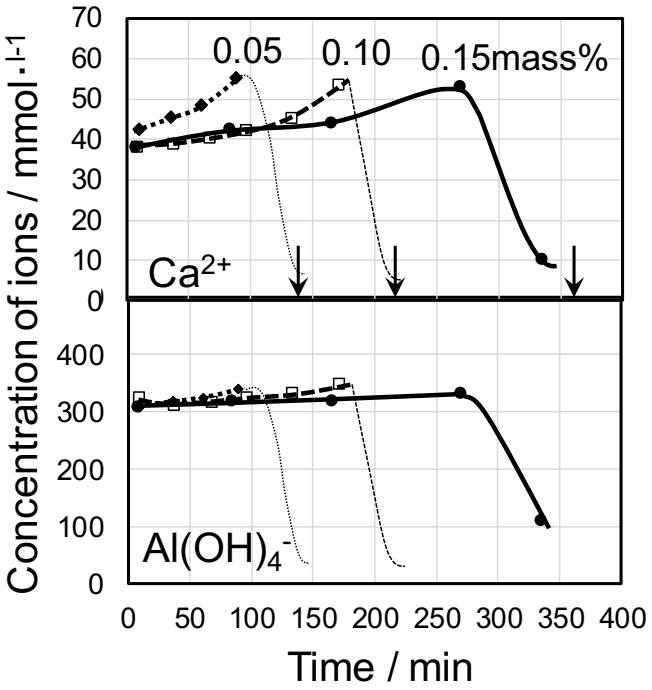


Fig. 5-12. Ca^{2+} and $Al(OH)_4^-$ ion concentration changes in capillary water of the alumina-spinel low-cement castable with $NaHCO_3$ addition.

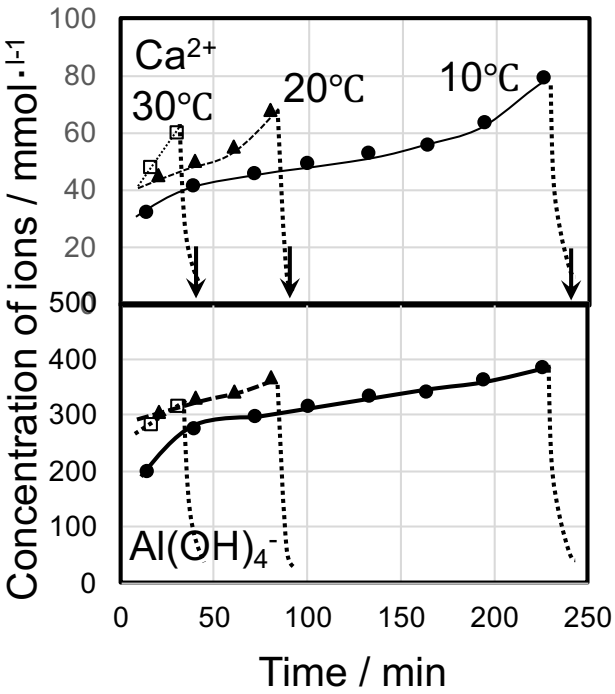


Fig. 5-13. Ca^{2+} and $Al(OH)_4^-$ ion concentration changes of the alumina-spinel low-cement castable by temperature change.

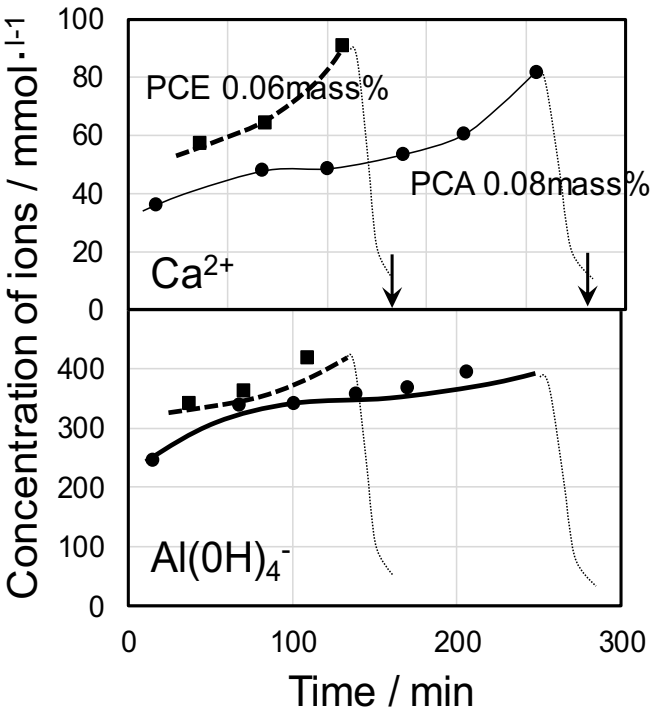


Fig. 5-14. Ca^{2+} and $Al(OH)_4^-$ ion concentration changes of the alumina-spinel low-cement castable with change.

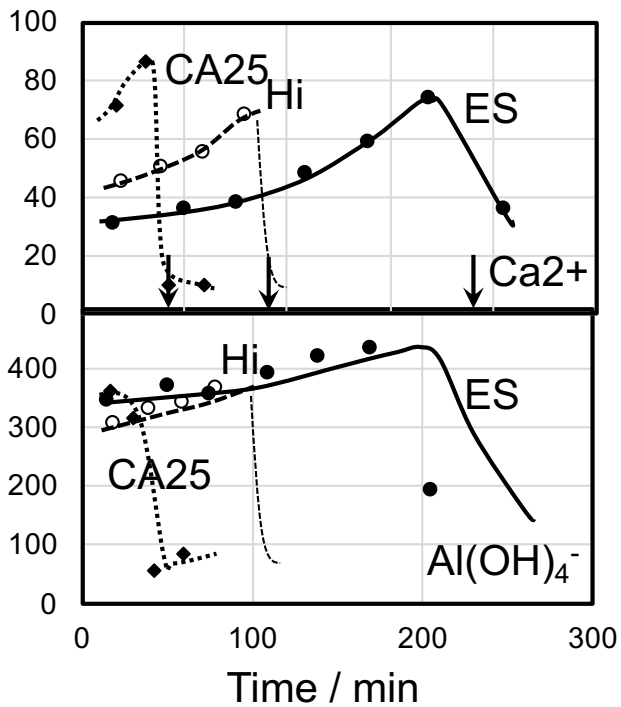


Fig. 5-14. Ca^{2+} and $Al(OH)_4^-$ ion concentration changes of the alumina-spinel low-cement castable with different alumina cement types.

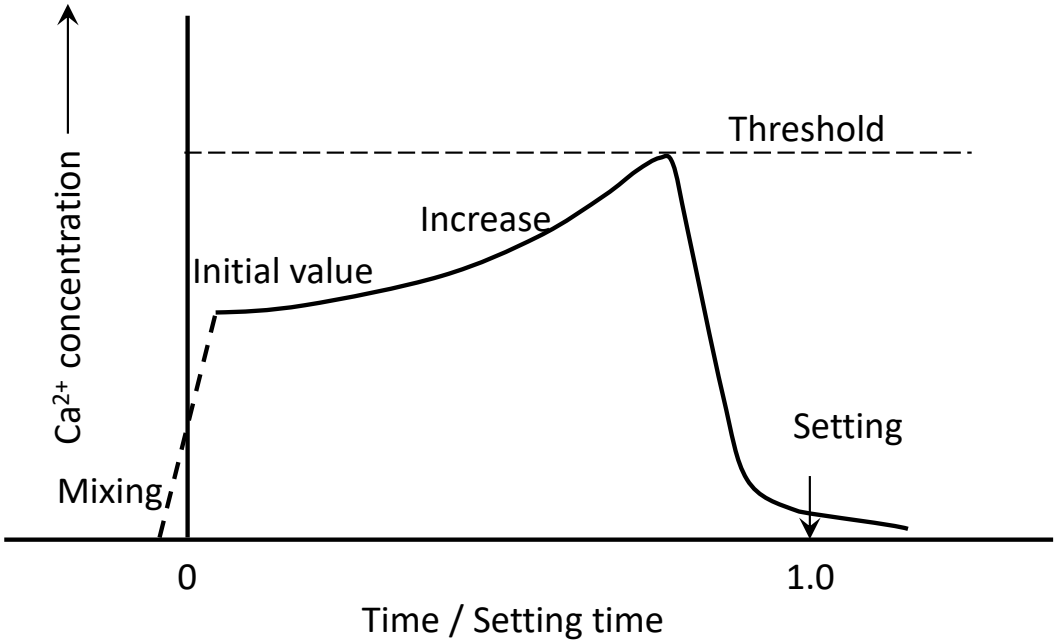


Fig. 5-16. Schematic illustration of the Ca^{2+} ion concentration change in the capillary water of the alumina-spinel low-cement castable during the mixing end to the setting of the low-cement castable.

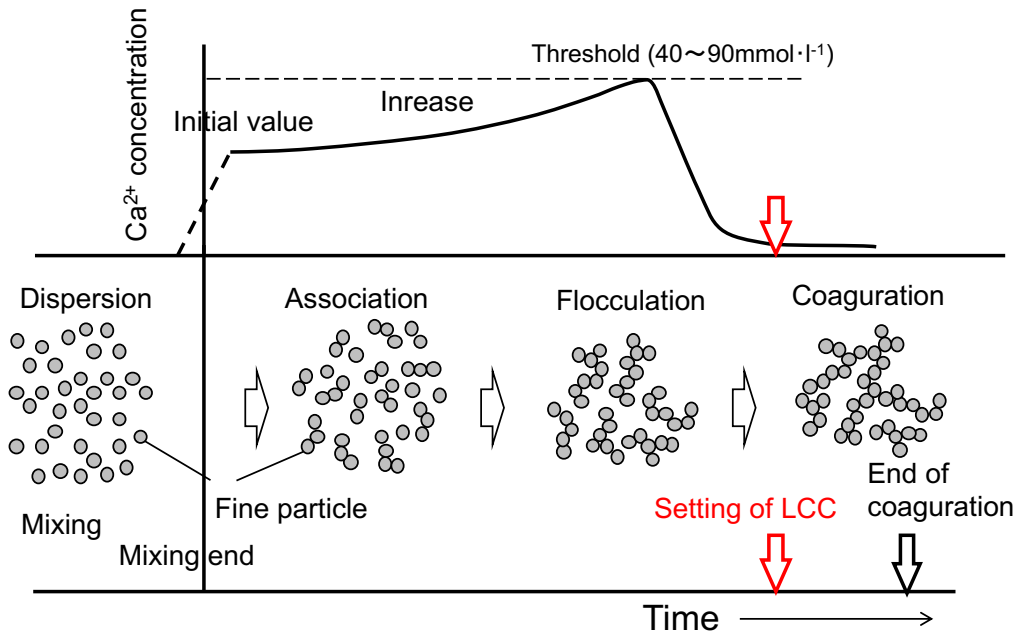


Fig. 5-17. Relationship between change of dispersion condition of the fine powder and the concentration change in capillary water.

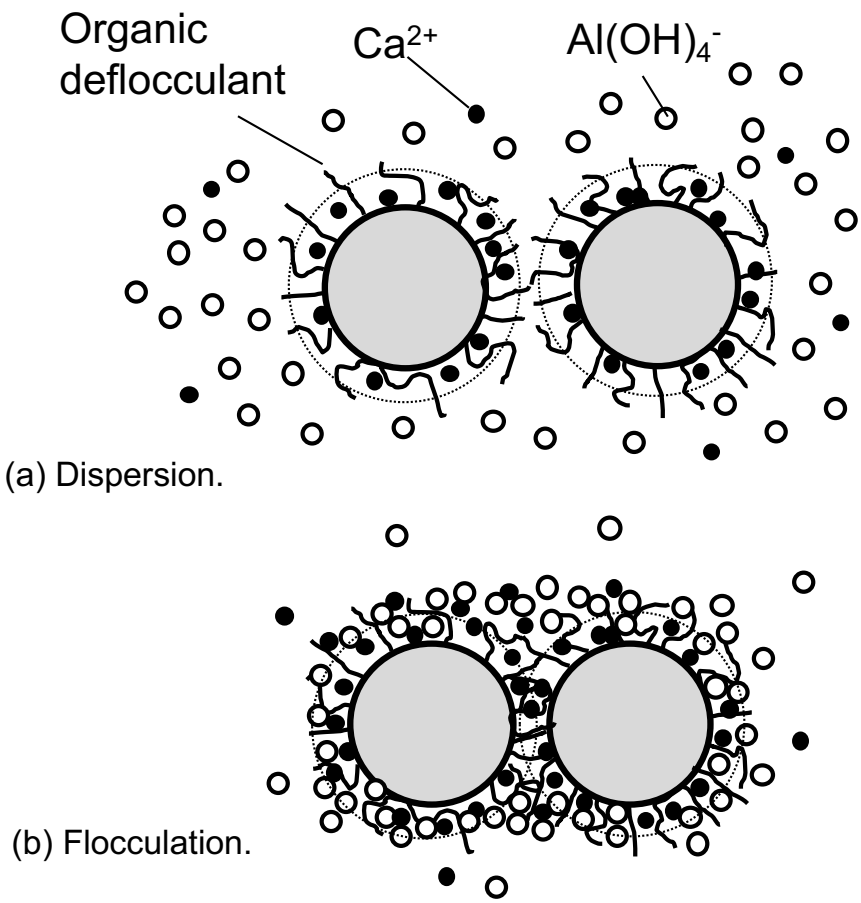


Fig. 5-18. Schematic illustration of a hypothesis in the dispersion of fine powder by an organic deflocculant.

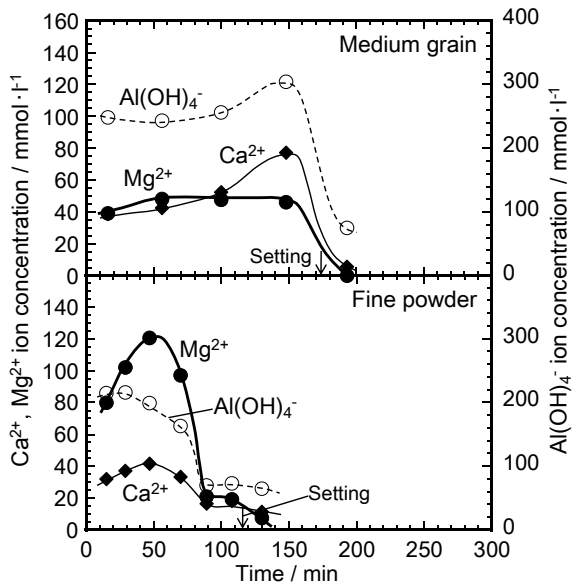


Fig. 5-19. Concentration changes in the capillary water of the alumina-magnesia low-cement castable with change of magnesia grain size at 30 °C.

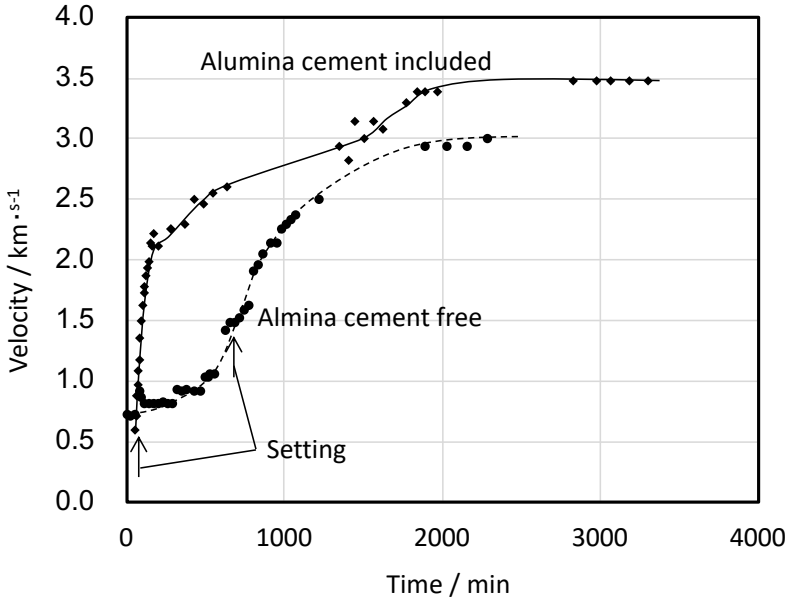


Fig. 5-20. Changes in ultrasonic wave velocity of the alumina cement free alumina-magnesia castables at 30 °C.

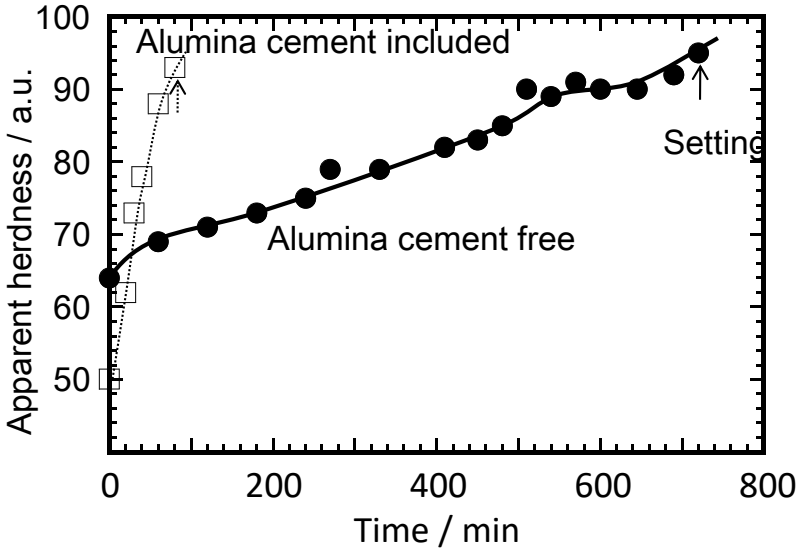


Fig. 5-21. Changes in apparent hardness of the alumina cement included and the alumina cement free alumina-magnesia castables at 30 °C.

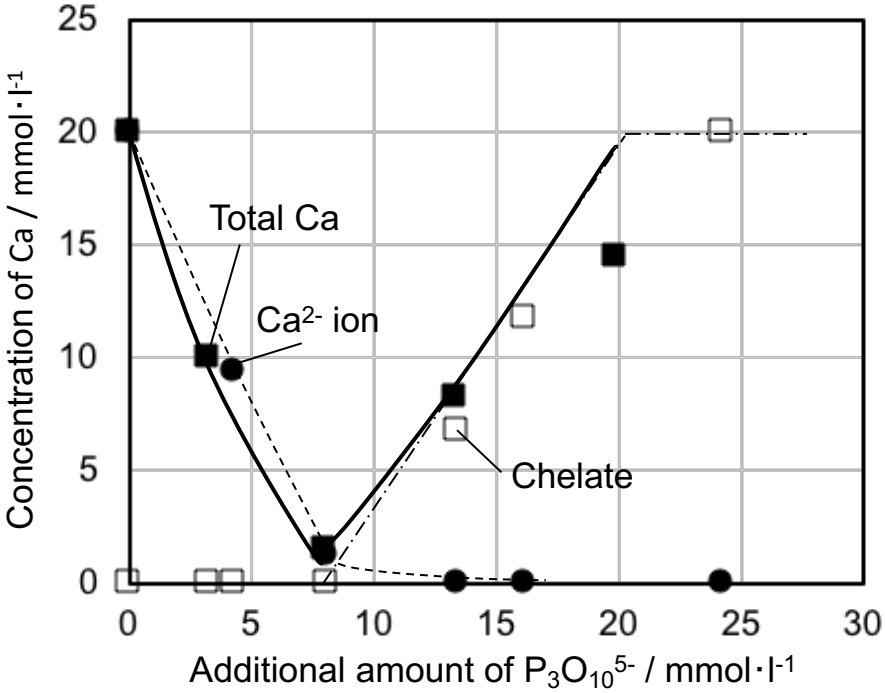


Fig. 5-22. Ca concentration changes in the $CaCl_2$ solution with STPP addition at the model experiment.

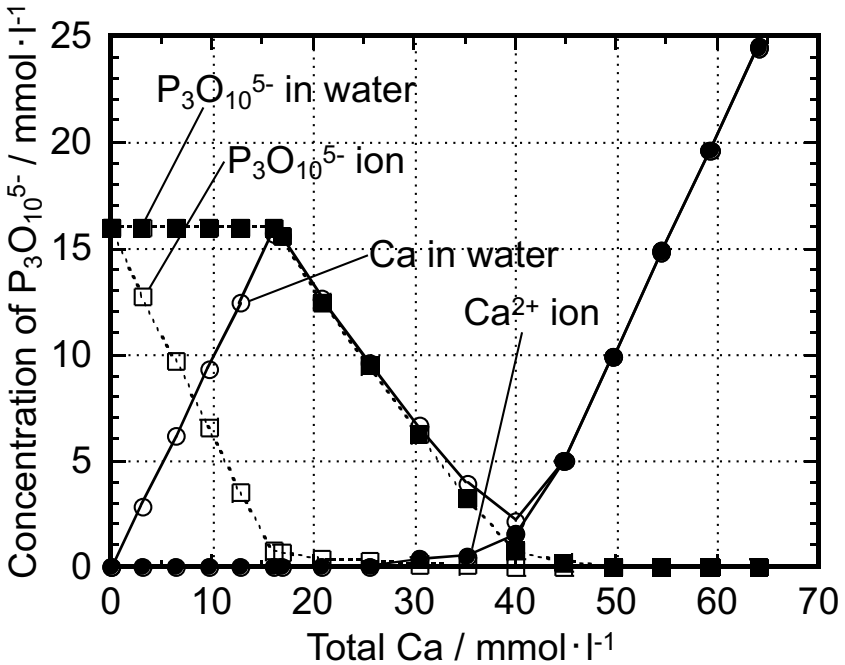


Fig. 5-23. Estimated concentration changes of Total Ca, Ca^{2+} ion, Total $P_3O_{10}^{5-}$. $P_3O_{10}^{5-}$ ion in the mixing water of the low-cement castable.

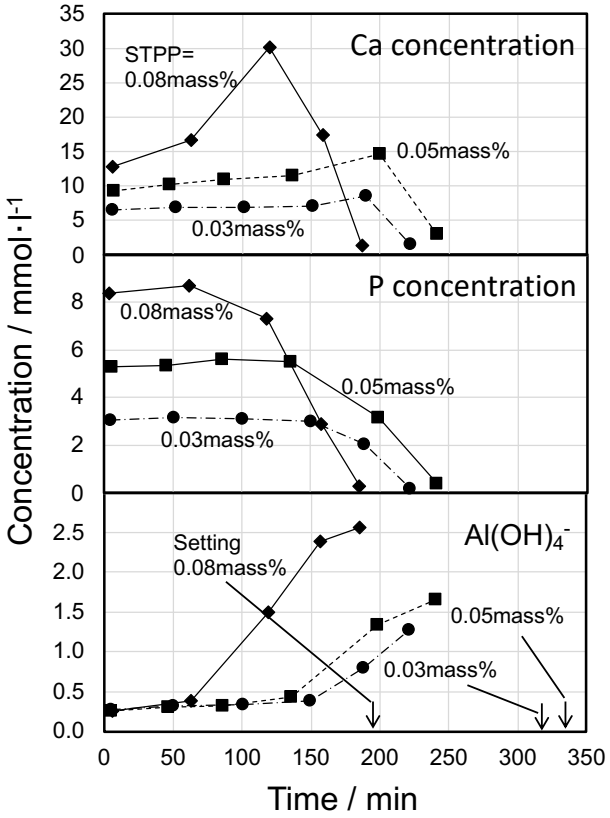


Fig. 5-24. Concentration changes in the capillary water of the zircon-silica low-cement castable with STPP addition of 0.03 to 0.08mass%.

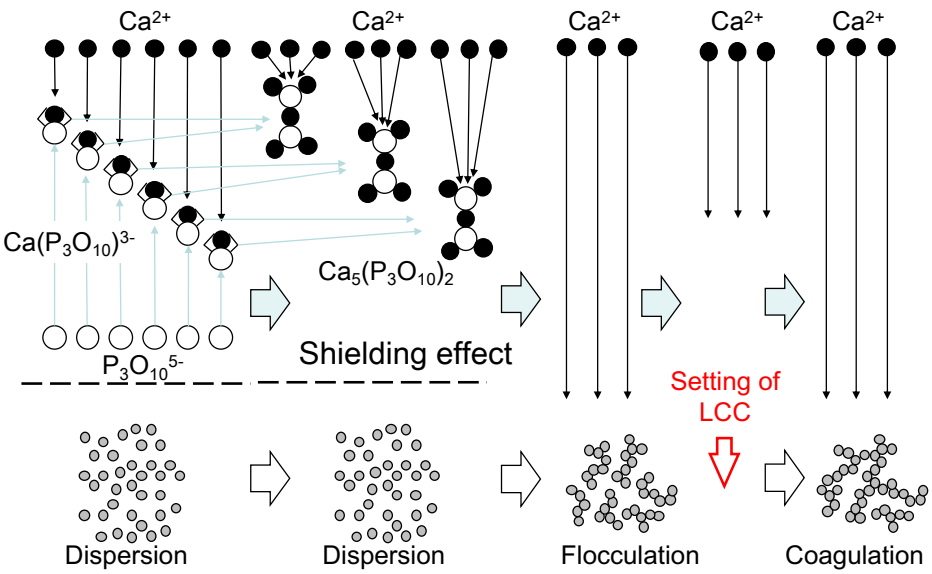


Fig. 5-25. Schematic illustration of a hypothesis in the dispersion of fine powder by $Na_5P_3O_{10}$ as an inorganic deflocculant.

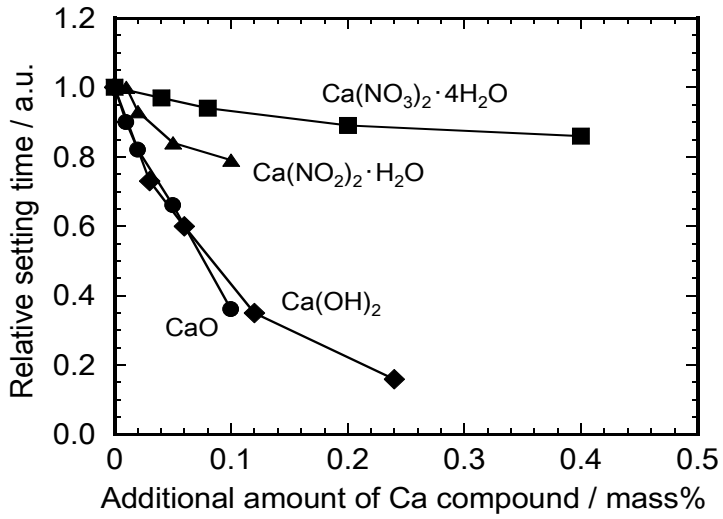


Fig. 5-26. Setting time acceleration by addition of Ca containing compounds.

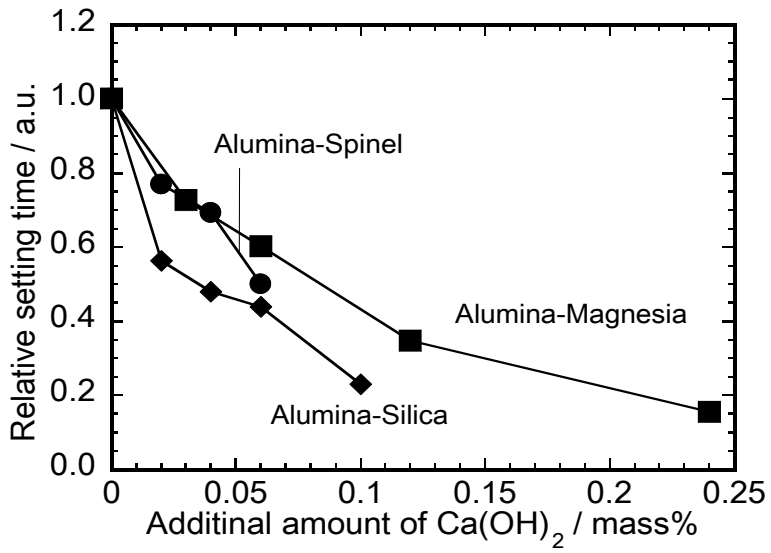


Fig. 5-27. Setting time acceleration by $Ca(OH)_2$ addition in the several types of the low-cement castables.

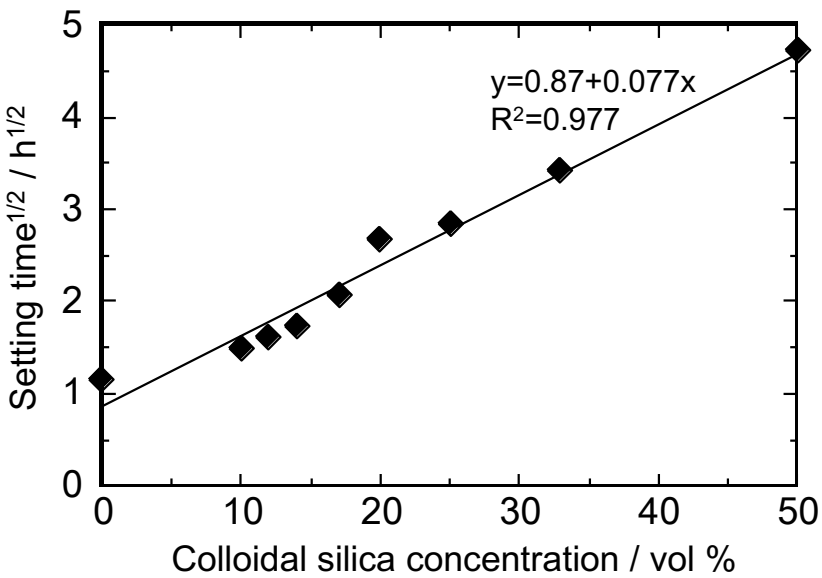


Fig. 5-28. The delay of the setting time by the colloidal silica concentration of the zircon-silica low-cement castable

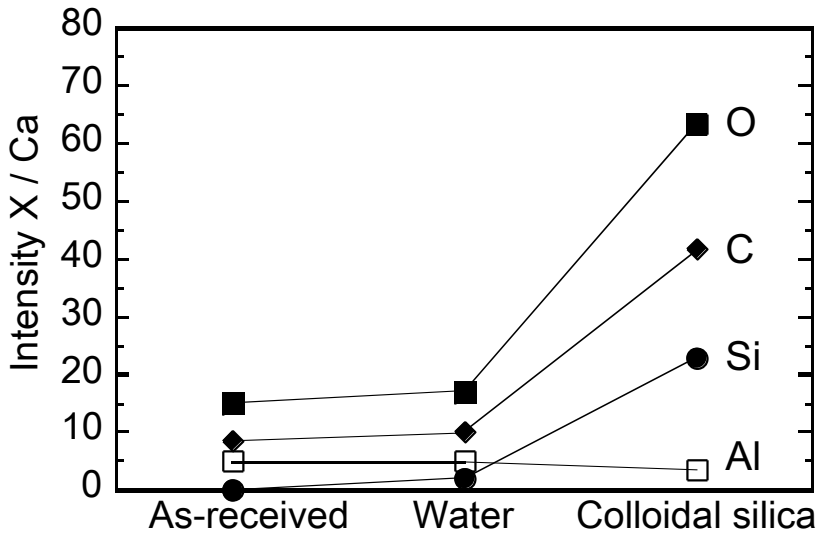


Fig. 5-29. The surface film analysis on the alumina cement clinker by ESCA. Concentration of Si, Al, C and O with ratio of their ESCA intensity to the Ca by three different surface treatments.

第6章　製鉄用不定形耐火物の信頼性向上のための提言

第1章で述べたように，鉄鋼生産において不定形耐火物は製鉄容器や装置を高温溶融物から安全に守るという重要な役割を担っている．耐火物が損耗した場合，再施工したり，補修したりして維持することにより，鉄鋼生産に対してオンデマンドで対応している．そのため，不定形耐火物には，(1)生産阻害を起こさない，(2)十分な耐久性がある，(3)施工・補修が計画通り行われるといった信頼性が必要となる．

その中で，製鉄用不定形耐火物では，流動を考慮する必要がある．すなわち，製銑，製鋼工程において，溶融スラグは，反応促進や均一化のために流動させる．不定形耐火物は流動させることにより，変形させて，成形し，また，流動性の変化によって特性が変化する．不定形耐火物の流動は，どの場所でも成形できるという利点ではあるものの，焼成による組織の安定性を確保できないという欠点でもある．これらの溶融スラグの流動と不定形耐火物の流動およびその流動に伴う組織の不安定さが組み合わされることにより，不定形耐火物の損傷状態が大きく変化したり，拡大したりすることがある．そこで，製鉄用不定形耐火物に対する信頼性に大きく影響するこの2つの流動によって変化する現象・反応等を検討して，対策を実施した．

本章では，本論文のテーマとした溶融スラグの流動と不定形耐火物の流動に関連して，耐火物の信頼性を損なう現象・反応に対して，第2章から第5章において得られた対策を成果としてまとめる．

第2章の『**マッド材の粘性流動特性解析に基づく炉内充填状況**』は，マッド材の流動性が出銑不良という生産阻害に関連する課題である．マッド材の粘性流動特性を解析して典型的なビンガム流体であることを明らかにし，実機での充填圧力の時間変化から，マッド材の開孔不良の原因と考えられる高炉内への充填語のマッド材の堆積状況について，考察した．その結果，マッド材の円柱状物が炉内で「とぐろ」を巻いて堆積することが，生産阻害である出銑不良の発生原因であることを明らかた．これを基に，出銑不良を起こさないマッド材の充填方法を提案することにより，信頼性の向上に寄与した．

第3章の『**高炉主樋スラグライン用低セメントキャスタブルのスラグ流動による浸食メカニズム**』

は，溶融スラグの流動が不定形耐火物の耐久性に関連した課題である．主樋スラグライン用低セメントキャスタブルの溶損に対して，溶融スラグの流動と気相中の酸素分圧が共に関与した場合の溶損メカニズムを解析した．主樋スラグライン材の溶損律速は，スラグフィルム中の酸素の拡散であり，溶融スラグの流動によって境膜の厚さが薄くなり，気相中の酸素の拡散を増加させる．非酸化物を含み結合組織の弱い不定形耐火物が，酸素を含む大気と接し，溶融スラグの流動が起こることによって，結合組織から先に溶解することで溶損が拡大し，耐久性が低下するものと考えられる．これを利用して，耐火物と操業の双方を改善することにより，主樋スラグライン用低セメントキャスタブルの溶損を抑制し，耐久性の向上を図ることで，信頼性を向上させた．

第4章の『**溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルへの溶鋼静圧によるスラグ浸透**』も，溶融スラグの流動が不定形耐火物の耐久性に関連した課題である．従来から，耐火物壁を溶融スラグと濡れ難くすればスラグ浸透は防止できると考えられてきたが，溶鋼静圧によって溶融スラグが不定形耐火物の気孔中へ押し込まれることでスラグ浸透が起こることを見いだした．溶鋼静圧の大きい溶鋼取鍋では，溶鋼静圧によって径の小さい気孔へもスラグ浸透が起こって，耐久性が低下する．対策としては，低セメントキャスタブルの気孔径1μmより大きい気孔量の減少が有効ある．これを利用し，溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルの耐久性を向上させた．また，各種耐火物へのスラグ浸透や，耐火物への溶鋼の浸透に応用し，不定形耐火物の信頼性向上に寄与した．

第5章の『**低セメントキャスタブルの硬化メカニズム**』は，不定形耐火物の流動性の変化が施工異常の原因となる課題である．低セメントキャスタブルの硬化について，硬化に伴う間隙水中の成分変化と機械的特性の変化から，そのメカニズムを解析した．低セメントキャスタブルの硬化は，10 μm以下の微粉末の凝析の途中を定義しており，硬化時間は間隙水中の多価イオンがしきい値に達する時間を指標とすることができることを見いだした．その成果を受けて，有効な硬化促進剤を開発し，有効な硬化遅延剤の探索した．また，硬化異常発生時の原因の発生時には，その原因を特定し，再発の防止再策を実施した．その結果，低セメントキャスタブルの硬化異常のよる施工異常の発生を大幅に低減させることができ，耐火物の信頼性に対し大いに寄与した．

さらに，本研究を通じて考えた今後の不定形耐火物の信頼席を向上させるための耐火物研究への提言を試みたい．その提言は3つある．

一つめは，第1章でも触れた科学的な研究方法の採用である．耐火物の組織は複雑であり，使用条件も様々に異なるため，耐火物に何かを添加するだけでも，耐火物の寿命が変化し，また，同一の耐火物を使用しても，操業条件を変化させただけでも耐火物の寿命が変化することがある．このような複雑さのため，耐火物技術，特に不定形耐火物について科学的に解明されたとは言い難く，現場の「勘や経験」に頼る部分が多かった．それに対し，科学的な方法は，使用条件を定量的に把握した上で，課題に対して原理・原則に従って，合理的に検討することができ，本論文に取り上げたテーマは，いずれもその例であると考えている．本論文のように多成分複雑系の材料に対して原理・原則に基づいて科学的な検討を行うことにより，あらゆる課題に対して，将来，十分な対応と改善が可能になるものと考えられる．

二つめは，不定形耐火物の組織をより強固にして焼成煉瓦に近づけることである．不定形耐火物は，焼成過程を必要とせず，エネルギー面や，コスト的にも焼成煉瓦に比べて有利である．一方，本研究で述べたように不定形耐火物の組織は，本質的に焼成煉瓦に比べて弱く，不安定であることは避け得ない．しかしながら，組織をより強固にすることができれば，信頼性はさらに大きくなり，その利用範囲はさらに拡がルものと考えられる．その強固にする一つの方法は，さらなる緻密化である．第1章で述べたキャスタブルから低セメントキャスタブルへの技術的進歩について，端的に言えば，粒度配合を粒径の小さい粒子にまで拡大することによる技術である．それ以前の粒度配合は，およそ50μm～数mmの範囲であった．それを，低セメントキャスタブルでは，粒度配合を制御している最小範囲について約10μm程度まで拡大し，現状では，およそ1μmまで拡大されている．その結果，気孔率は約10%程度である．それをさらに，nmサイズにまで積極的に拡大すれば，気孔率を5%以下とすることも可能であろう．耐火物業界では今まで使用してこなかった比較的高価なセラミックグレードの微粉末を上手に使うことで，さらなる緻密化と，それに伴う組織強化を図ることが可能であると考えられる．

三つめは，耐火物メーカーと耐火物ユーザーの協働をさらに進めることである．前述のように耐火物の組織は複雑であり，操業そのものも複雑に変化する．それぞれ個々の対応では限界がある．互いに情報を共有し，協働することにより，さらに大きな成果を得ることができる．本研究で言えば，出銑トラブルの防止，高炉主樋での溶損対策，低セメント

キャスタブルの硬化異常対策は，協働による信頼性向上の例である．さらに，このような協働を進めることが，不定形耐火物に対する信頼性を更に向上させることができると考える．

第7章　結　言

本論文では,『**製鉄用不定形耐火物の信頼性に関する研究**』と題し，鉄鋼生産において不定形耐火物は製鉄容器や装置を高温溶融物から安全に守るという重要な役割を担っているため，不定形耐火物には，(1)生産阻害を起こさない，(2)十分な耐久性がある，(3)施工・補修が計画通り行われるといった信頼性が必要となるため，その向上を目的とした．その中で，不定形耐火物では流動を考慮することが必要だと考えた．すなわち，溶融スラグの流動や不定形耐火物の流動およびその流動に伴う組織の不安定さが組み合わされることで，不定形耐火物の損傷の状態が大きく変化したり，拡大したりすることがある．そこで，製鉄用不定形耐火物に対する信頼性に大きく影響するこれらの2つの流動によって変化する現象・反応等を検討して，対策を実施した．

以下に，各章の内容を総括し，本論文の結論とした．

第1章『**緒論**』では，製鉄用不定形耐火物の信頼性が，流動によって影響される現象・反応に関して，既往の研究を整理して，その問題点を明らかにした．また，この問題点を受けて，本論文の目的と意義について述べた．

第2章『**マッド材の粘性流動特性解析に基づく炉内充填状況**』は，マッド材の流動性が出銑不良という生産阻害に関連する課題である．高炉出銑作業中に発生して生産阻害となる出銑不良について，マッド材の高炉炉内への圧入による流動，変形による堆積状況に関係すると推定し，マッド材の粘性流動特性を検討し，出銑不良の原因と抑制方法を考察した．マッド材の剪断ひずみ速度$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$ に対する剪断応力τ_wを測定したところ，マッド材は$\tau_w = \tau_0 + \mu_B \cdot \mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$ で示される典型的なビンガム流動を示すことがわかった．ここで，τ_0 は降伏応力であり，μ_Bは粘性係数に相当する係数であり，降伏応力τ_0 が0.1～0.3MPa程度の大きさを持つ．さらに，この粘性流動特性と実機での充填圧力の時間変化のデータから，高炉内への充填後のマッド材の堆積状況について考察したところ，マッド材は，直径約75mm，長さ30m強の長い円柱状として押し出され，炉内のフリースペースに「とぐろを巻いた状態」で堆積しているものと推定した．開孔不良の原因は，その隙間に溶銑が入り込むことによって起こるものと考えられる．これを基に対策方法を提案した．

第3章『**高炉主樋スラグライン用低セメントキャスタブルのスラグ流動による浸食メカニズム**』は，溶融スラグの流動が不定形耐火物の耐久性に関連した課題である．高炉主樋スラグライン材として使用される結合組織の弱い低セメントキャスタブルの溶損に対し，溶融スラグの流動と気相中の酸素分圧が影響して，その耐久性が低下するメカニズムを解明した．流動する溶融スラグフィルム中の境膜における酸素の拡散が，溶損の律速である．溶融スラグの流動によって境膜の厚さが薄くなり，気相中の酸素の拡散を増加させることにより，溶損が増大し，低セメントキャスタブルの耐久性は低下する．非酸化物を含み結合組織の弱い不定形耐火物が，酸化性の気相と接し，スラグが流動することで溶損が拡大し，耐久性が低下すると考えられる．これを利用して，耐火物と操業の双方を改善することにより，主樋スラグライン用低セメントキャスタブルの溶損を抑制し，耐久性を約30%向上させることで，信頼性を向上させた．

第4章『**溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルへの溶鋼静圧によるスラグ浸透**』も，溶融スラグの流動が不定形耐火物の耐久性に関連した課題である．結合組織の弱い低セメントキャスタブルにおいて亀裂，剥離発生の原因となる溶融スラグの流動による浸透の原因と対策を検討した．溶鋼取鍋用塩基性低セメントキャスタブルにおいて耐火物を溶融スラグに濡れ難くしても発生し，耐久性の低下の原因となる溶融スラグ流動による浸透について，原因を解明した．溶鋼静圧の大きい溶鋼取鍋では，溶鋼静圧によって径の小さい気孔へも溶融スラグが押し込まれて，溶融スラグの流動，浸透が起こり，耐久性が低下する．対策として，気孔径1μm以上の気孔量の抑制が効果的であり，耐久性を約2倍に高めることができた．さらに，解析結果を他の耐火物へも応用し，信頼性の向上を図ることができた．

第 5 章『**低セメントキャスタブルの硬化メカニズム**』は，不定形耐火物の流動性の変化が施工異常の原因となる課題である．流動性の変化に伴う施工異常であり，不定形耐火物の信頼性を著しく阻害する硬化異常に関連する低セメントキャスタブルの硬化メカニズムについて，低セメントキャスタブルの硬化に伴う間隙水のイオン濃度の変化と，硬化体の機械的性質の関係を実験的に検討し，考察した．その結果，低セメントキャスタブルでは，含有する粒径 10μm 以下の微粉末が分散剤によって分散し，疎水性コロイド化している

ものの，間隙水中にアルミナセメントから Ca^{2+}イオンが溶出し，このような多価カチオンの濃度が上昇すると，分散している粒径 10μm 以下の微粉末が会合して凝集し，凝析に至るが，低セメントキャスタブルの硬化は，凝析の手前の途中の段階を定義している．さらに，硬化時間の指標として Ca^{2+}イオン濃度の変化を利用できることが解った．Ca^{2+}イオン濃度が上昇して最高値（しきい値）に達すると DLVO 理論に従って硬化した．有機分散剤では，立体障害斥力によって高い Ca^{2+}イオン濃度まで分散を維持でき，無機分散剤では遮蔽効果によって Ca^{2+}イオン濃度の上昇を抑制する．そのため，しきい値に達する時間が早くなれば硬化時間は短くなり，遅くなれば長くなる．また， 低セメントキャスタブルの硬化におけるアルミナセメントの役割は，多価カチオンの供給源と供給速度の制御である．さらに，本章で得られた硬化メカニズムの検討結果をもとに，低セメントキャスタブルの硬化時間の積極的な制御や，硬化異常の発生時の原因解明と再発防止対策を実施して，硬化異常の発生をほぼ完全に抑制し，不定形耐火物の信頼性向上をはかることができた．

第6章『**製鉄用不定形耐火物の信頼性向上のための提言**』では，本論文のテーマとした溶融スラグの流動と不定形耐火物の流動に関連して，耐火物の信頼性を損なう現象・反応に対して，第2章から第5章において得られた対策を成果として，まとめた．

第7章『**結言**』では，第1章から第5章までを総括し，本論文をまとめた．

学術論文・国際会議発表・出願特許

1. 本論文に関係する審査付き学術論文

1. 前田榮造, 寺山知, 飯田正和, 中井一吉: “マッド材のレオロジー特性評価と炉内充填状況の推定”, *耐火物*, 60 [10] 527-539 (2008). [第2章]

   Eizo Maeda, Satoshi Terayama, Masakazu Iida, Kazuyoshi Nakai: “Evaluation of Rheological Properties of Tap-Hole Materials and Estimation of Injected Condition in the Blast Furnace”, *J. Tech. Assoc. Refractories Japan*, 30 [3] 168-177 (2010). (耐技協の依頼により，著者による英文翻訳版を英文誌に再掲載)

2. 前田榮造: “高炉主樋スラグライン材溶損機構の解明”, *耐火物*, 60 [8] 401-411 (2008). [第3章]

   Eizo Maeda: “Corrosion Mechanism of Slag-Line Materials in Blast Furnace Main Trough”, *J. Tech. Assoc. Refractories Japan*, 30 [2] 90-99 (2010). (耐技協の依頼により，著者による英文翻訳版を英文誌に再掲載)

3. 前田榮造, 内村良治, 桑山道弘, 松生昭: “塩基性耐火物へのスラグ浸透”, *耐火物*, 41 [1] 17-26 (1989). [第4章]

4. 前田榮造, 城野勝文, 金谷智, 原岡たかし: “低セメントキャスタブル硬化機構の解析”, *耐火物*, 59 [5] 244-234 (2007). [第5章]

   Eizo Maeda, Katsufumi Jono, Satoi Kanatani, Takashi Haraoka: “Analysis of Setting Mechanism of Low-Cement Castables”, *J. Tech. Assoc. Refractories Japan*, 29 [1] 26-34 (2009). (耐技協の依頼により，著者による英文翻訳版を英文誌に再掲載)

5. 前田榮造: “低セメントキャスタブル硬化機構の解析(II):硬化過程におけるキャピラリー水中のCa^{2+}イオン濃度の変化”, *耐火物*, 62 [2] 66-74 (2010). [第5章]

   Eizo Maeda: “Analysis of the Setting Mechanism of Low-Cement Castables (II) : Changes of Ca^{2+} Ion Concentration in the Capillary Water during Setting”, *J. Tech. Assoc. Refractories Japan*, 31 [4] 221-228 (2011). (耐技協の依頼により，著者による英文翻訳版を英文誌に再掲載)

6. 前田榮造: “低セメントキャスタブル硬化機構の解析(III):Ca^{2+}イオン添加による硬化促進”, *耐火物*, 62 [6] 280-290 (2010). [第5章]

   Eizo Maeda: “Analysis of the Setting Mechanism of Low-Cement Castables (III) : The

Acceleration of the Setting Time by Addition of Ca^{2+} Ions", *J. Tech. Assoc. Refractories Japan*, 32 [2] 80-88 (2012). (耐技協の依頼により，著者による英文翻訳版を英文誌に再掲載)

7. 前田榮造, 角間貞男: "低セメントキャスタブル硬化機構の解析(IV):硬化に伴うキャスタブル諸特性の変化", *耐火物*, 63 [6] 270-278 (2011). ［第5章］

Eizo Maeda, Sadao Kakuma: "Analysis of the Setting Mechanism of Low-Cement Castables (IV) : Changes in Characteristics of the Castables with Setting", *J. Tech. Assoc. Refractories Japan*, 33 [1] 33-41 (2013). (耐技協の依頼により，著者による英文翻訳版を英文誌に再掲載)

8. 前田榮造, 角間貞男: "低セメントキャスタブル硬化機構の解析(V):アルミナ・マグネシア質キャスタブルの硬化に及ぼすマグネシア粉末の影響", *耐火物*, 63 [7] 325-332 (2011). ［第5章］

Eizo Maeda, Sadao Kakuma: "Analysis of the Setting Mechanism of Low-Cement Castables (V) : Influence of Magnesia Powder on the Setting of Alumina-Magnesia Low-Cement Castables", *J. Tech. Assoc. Refractories Japan*, 33 [2] 95-102 (2013). (耐技協の依頼により，著者による英文翻訳版を英文誌に再掲載)

2. 本論文に関係する国際会議発表（審査なし）

9. Eizo Maeda, Katsufumi Jono and Satoi Kanatani, "Setting Mechanisms of Low-Cement Castables and its Application for Setting Time Control", *UNITECR 2005*, (*Unified International Technical Conference on Refractories*), USA.
［第5章］

10. Eizo Maeda, Satoi Kanatani, Katsuhimi Jono and Kazuyoshi Nakai, "Concentration Changes in Mixing Water of Low Cement Castables during the Setting", *UNITECR 2007*, (*Unified International Technical Conference on Refractories*), 620. Germany. ［第5章］

3. 本論文に関連する出願特許

11. 前田榮造, 野崎努:高炉出銑樋耐火物の冷却方法, 特開平06-271911. [第3章]

12. 前田榮造, 田口整司:高炉出銑樋の横断面形状, 特許第2880635号. [第3章]

13. 前田榮造, 田口整司:高炉出銑樋の横断面形状, 特許第2928451号. [第3章]

14. 前田榮造, 田口整司:高炉出銑樋, 特開平09-031509. [第3章]

15. 前田榮造, 福田利明, 内村良治:炭素含有流し込み耐火物, 特開昭60-210576. [第4章]

16. 前田榮造, 福田利明, 内村良治:炭素含有流し込み材, 特開昭61-031363. [第4章]

17. 前田榮造, 内村良治, 小口征男:マグネシア質流し込み耐火物, 特開昭61-127672. [第4章]

18. 前田榮造, 桑山道弘, 内村良治, 小口征男, 松生昭:粗大粒含有塩基性流し込み材, 特開昭62-012677. [第4章]

19. 前田榮造, 森淳一郎, 飯田敦久:アルミナ・マグネシア質流し込み耐火材, 特開2003-261391. [第4章]

20. 西田茂史, 飯田敦久, 前田榮造:不定形耐火物, 特開 2003-26392. [第 4 章]

21. 飯田敦久, 前田榮造, 田中征二郎:アルミナ-スピネル質不定形耐火物, 特開2002-220289. [第 4 章]

22. 飯田敦久, 前田榮造, 田中征二郎:アルミナ-スピネル質不定形耐火物, 特開2002-187782. [第 4 章]

23. 原岡たかし, 高木正人, 磯村敬一郎, 熊谷正人, 城野勝文, 前田榮造:不定形耐火物用硬化調整剤および不定形耐火物, 特開 2000-191378. [第 5 章]

謝　辞

本研究をまとめるにあたり．主査をお引き受け頂き，懇切丁寧なご指導とご教示を賜りました東京工業大学　物質工学院　鶴見敬章教授に心から感謝します．また，本研究をまとめるに当たり，有益なるご教授とご討論をいただきました東京工業大学　物質工学院　安田公一准教授に心から感謝いたします．鶴見敬章先生と安田公一先生には，研究の本質についてご教授いただくと共に，熱心にご教授を賜りました．

本論文を審査していただくにあたりまして，東京工業大学　物質工学院　矢野哲司教授，中島　章教授，宮内雅浩教授，生駒俊之教授，武田博明准教授には，ご審査いただく中で多くの有益なご討論とご教授を賜りましたことを深く感謝いたします．

本研究をまとめるに当たりご理解とご支援を賜りました，品川リフラクトリーズ(株)　金重利彦役員，斎藤敬治役員に深く感謝します．

本研究をJFEスチール(株)ならびに品川リフラクトリーズ(株)において実施するにあたり，深いご理解とご高配を賜わるだけでなく，企業研究といえども研究成果を学術論文誌に発表して成果とすべく激励して頂きました川上辰男氏，森本忠志氏，江見利彦氏，小口征男氏，野崎努氏，田口整司氏，船橋敏彦氏，新谷宏隆氏，内村良治氏，熊谷正人氏，中井一吉氏に篤く御礼申し上げます．

さらに，共同研究者であるJFEスチール　松尾昭氏，桑山道弘氏，原岡たかし氏，品川リフラクトリーズ　飯田正和氏，寺田知氏，城野勝文氏，金谷智氏，角間貞夫氏に対しても心よりお礼を申し上げます．

また，本研究で上げた成果の製品化と実用化に対し，深い理解と多大なるご協力をいただきましたJFEスチール　福田利明氏，宇田川悦郎氏，ならびに品川リフラクトリーズ　田中征二郎氏，岡本剛氏，吉田義一氏，斉藤義博氏，小倉一寛氏，森淳一郎氏，大嶋浩明氏，飯田敦久氏，浅川幸治氏，西田茂史氏に感謝します．また，開発した製品の実機使用試験にご理解とご協力をいただきましたJFEスチール　製銑部ならびに製鋼部の皆様にも重ねて御礼を申し上げます．

加えて，実験や分析などにご協力をいただき，また，様々な問題や課題に対して討論をしていただきましたJFEスチールの皆様，また，品川リフラクトリーズ　研究所の小形昌徳役員以下の皆様に感謝します．

最後に，長年にわたる研究生活を支援し，学位取得を理解して激励し，協力してくれた両親ならびに妻　千佳子に感謝します.