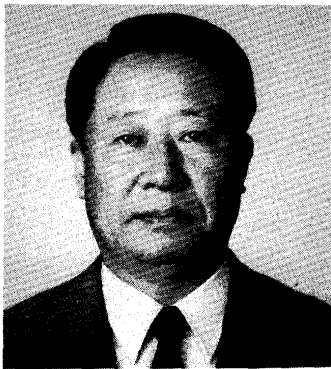


耐火物の半世紀

永井 敏*

Bin NAGAI

The Half Century of the Refractory Industry



ハリマセラミック(株)専務取締役
永井 敏

1933年3月27日生

1956年 九州大学工学部応用化学科卒業

1966年 播磨耐火煉瓦(株)入社

1983年 同社取締役大分製造所長

1988年 ハリマセラミック(株)に社名変更

1989年 同社常務取締役

1991年 同社専務取締役。現在に至る。

方で不定形耐火物は漸増その後横ばいの状態を示し93年には両者の生産量は逆転した。このように、この増減曲線がそのまま成長から成熟への軌跡を示すとともに、耐火物に関しては伝統技術から革新技術への変化の道筋にあたっていた。

鉄鋼プロセスの進歩と耐火物技術の向上によって、粗鋼生産に対する耐火物原単位も年をおって減少し、過去20年間で約1/3になった(図2)。ここでも定形耐火物の減少が著しい。一方、この間耐火物製品の多様化と高級化が進み耐火物の生産金額は生産量の曲線と交差する形で増加し平均単価も上昇した。

世界の主要鉄鋼生産国の粗鋼生産量と耐火物原単位を図3に示す。世界の粗鋼生産は70年以降の20年間で約34%、年率約1.7%の割合で増加している²⁾。90年以降、旧ソ連圏の崩壊によって一時的に低迷しているが、今後も鉄鋼生産の漸増基調に変わりはなくその主役をなすのは中国など発展途上国の中の比較的大きな国になると思われる。耐火物原単位で比較すると日本、西欧など先進工業国では10数kgの水準に達しているが、中国では未だに50ないし60kgを消費している。しかし、日・欧の技術移転で設計された近代製鉄所ではすでに10数kgに減少しており、中国では鉄鋼、

1 半世紀の変遷

この半世紀、耐火物は大きな技術的変革をなしとげてきた。鉄鋼などの耐火物消費工業が^{あゆん}できた高度成長から成熟への展開の中で、耐火物も成長に対応した多量生産、天然原料、現場技能に依存するといった古いタイプの製品群から、成熟に対応する多種少量、人工原料、開発・設計などを属性とする精密、高級な製品ライン・アップへと変貌してきた。したがって、この半世紀の推移をみれば、長い伝統につちかわれてきた古典的耐火物から、これとは様相を一変した多様で新しい耐火物まで、技術の全体像を理解することができる。

図1に示すように、日本の耐火物生産量は戦後半世紀の間に、裾野の長い山型をえがくように変化してきている¹⁾。中間点の1970年に山の頂に達し、約360万tの最高生産量を記録した。その後は減少の一途をたどり93年にはピーク時の約40%にまで減少した。日本全体が高度成長期にあった70年までは高炉、コークス炉など主要設備の建設が相つぎ多量の粘土および珪石れんがが^か生産された。その後70年以降の減少過程の中で、定形耐火物(れんが^か)が激減する一

平成6年10月8日本会議演大会における浅田賞受賞記念特別講演

平成6年12月20日受付 平成7年2月10日受理 (Received on Dec. 20, 1994; Accepted on Feb. 10, 1995)

* Senior Managing Director, Harima Ceramic Co., Ltd., 1-3-1 Shinhamma, Arai-cho Takasago 676

Key words: refractories; refractory industry; half century; refractories production; artificial raw materials; unshaped refractories; carbon contained refractories; chrome free bricks.

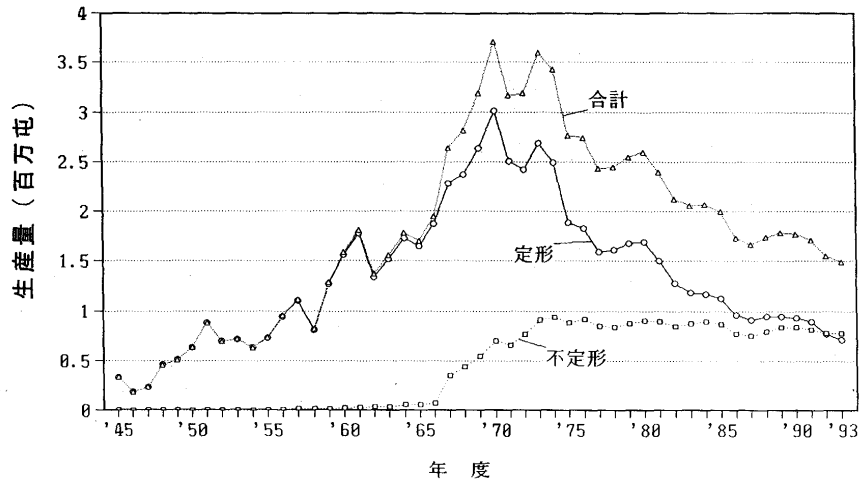


図1 日本における耐火物生産量の変遷

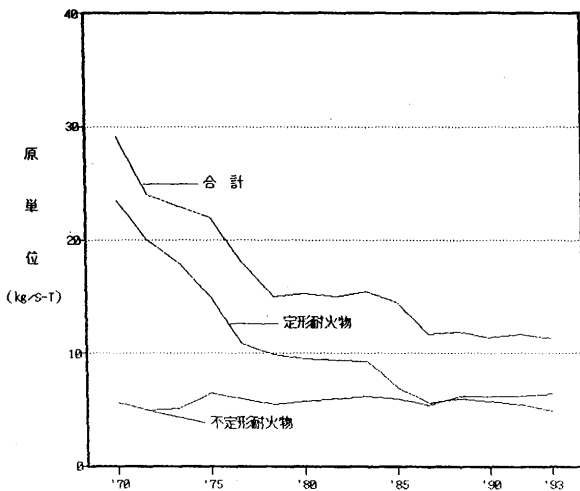


図2 鉄鋼における耐火物原単位

耐火物ともに古い生産体系と新しいプロセスが並存しながら成長を続けている様子うかがえる。なお、日本の最先端の製鉄所では6ないし7kgの高水準になっている。

「耐火物工業は、鉄鋼など高温工業に随伴して消長する」

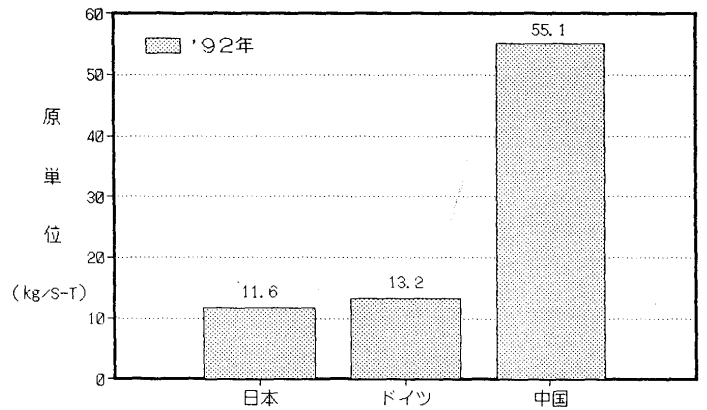


図3 国別耐火物原単位

という事実は時間と場所をこえて普遍的であるが³⁾、図4に示すように日・米を比較して、日本が約70%を鉄鋼業に出荷しているのに対して米国は約44%にすぎない。これは高温工業に占める鉄鋼業の比重が日本において相対的に高いことを意味している。

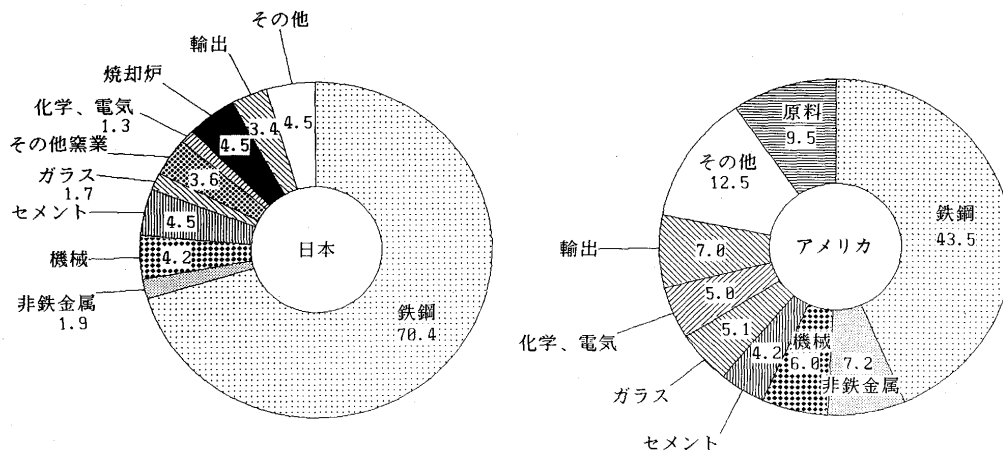


図4 工業部門別耐火物販売の分布 ('93)

2 技術革新の要点

前述のように、耐火物技術が大きな変革をとげたのはむしろ鉄鋼業など耐火物消費工業が成熟期に入った最近の30年間のことである。この間の変化を用途別、品種別に論述するのではなく、主要な技術要素を横断的に抜き出し表1に示す5項目に要約した。

2.1 高純度化

使用上での耐用性と精密性への要求が厳しくなるにつれて、耐火物製品は高純度化の道をたどってきた。元来、酸化物、炭化物などの高融点材料から構成される耐火材料がその性能を更に向上させるために、工業材料としての極限まで純度を高めようとするのは必然のなりゆきであった。廉価で入手しやすい珪石、粘土、ろう石などの国産天然原料が減少し鱗状黒鉛、ジルコン、高純度クロム鉱石などの輸入天然原料が増加しやがて焼結、溶融マグネシア、炭化珪素などの人工原料に移ってきた。人工原料の多量使用を可能にしたのは化学工場における生産技術の進歩によりこれらの精製された材料が耐火物製品の経済性の枠内に入ってきたためである。

図5に示すように⁴⁾、数量的には国産天然原料、輸入天然

表1 この半世紀における技術革新の要点

1. 高純度化=天然原料→高純度天然原料, 人工原料
2. 精密化=配合設計の高度化 →連続鑄造用耐火物形状の高精度, 複雑形状
3. 緻密化, 長尺・大型化=強圧成形・高温焼成
4. 不定形化=配合技術・バインダー技術
施工・乾燥技術
5. 炭素含有耐火物=炭素・フェノール樹脂の利用, 耐酸化性

原料それと人工原料にほぼ3等分されているが、金額上で比較すると、人工原料が全消費金額の70%近くを占めている。人工原料はさらに高純度へとすすみ99.5%水準の製品が普及し、また結晶粒径が大きい電融品の利用が著しい。海外での技術水準の向上と円高状況が続く中で人工原料の輸入割合も増加している。また、図中に示した原料に加えて、アルミナセメントを除いてフェノール樹脂をはじめ各種のバインダーが金額上20%前後使用されており、これらバインダー類を加えると人工原料の比率は更に上昇する。

2.2 精密化

連鑄比率が粗鋼生産の90数%を占め、鋼種の高級化が進む中で、各種の連鑄用耐火物を中心に精密で機能性をもつ製品が増加してきた。介在物除去など鋼品質への対処と耐食性と応力緩和の両立などを折り込んだ高度な配合設計、複雑・高精度な形状を作りだすための加工技術それに製品全数に安定した品質水準と無欠陥を保証する検査技術などいわゆる機能性耐火物のための諸技術が確立されてきた。

2.3 緻密化

精密・微細化の一方で、レンガの大型・長尺化そして緻密で高強度の製品への要求も強く、製造技術の上では強圧成形・高温焼成の設備と技術が充実した。真空装置を備えた数千tの圧力をもつ油圧またフリクションプレス、1800~1850°Cの最高焼成温度をもつ高温トンネルキルンが装備された。しかし、緻密化の技術は、他の4項の技術要素とは異って、伝統的な技術の延長上に展開されたものである。

2.4 不定形化

図6に示すように、この30年間における不定形耐火物の増加、すなわち不定形化率の上昇は劇的であった⁴⁾。93年には52%を占め定形耐火物との生産割合を逆転した。これは

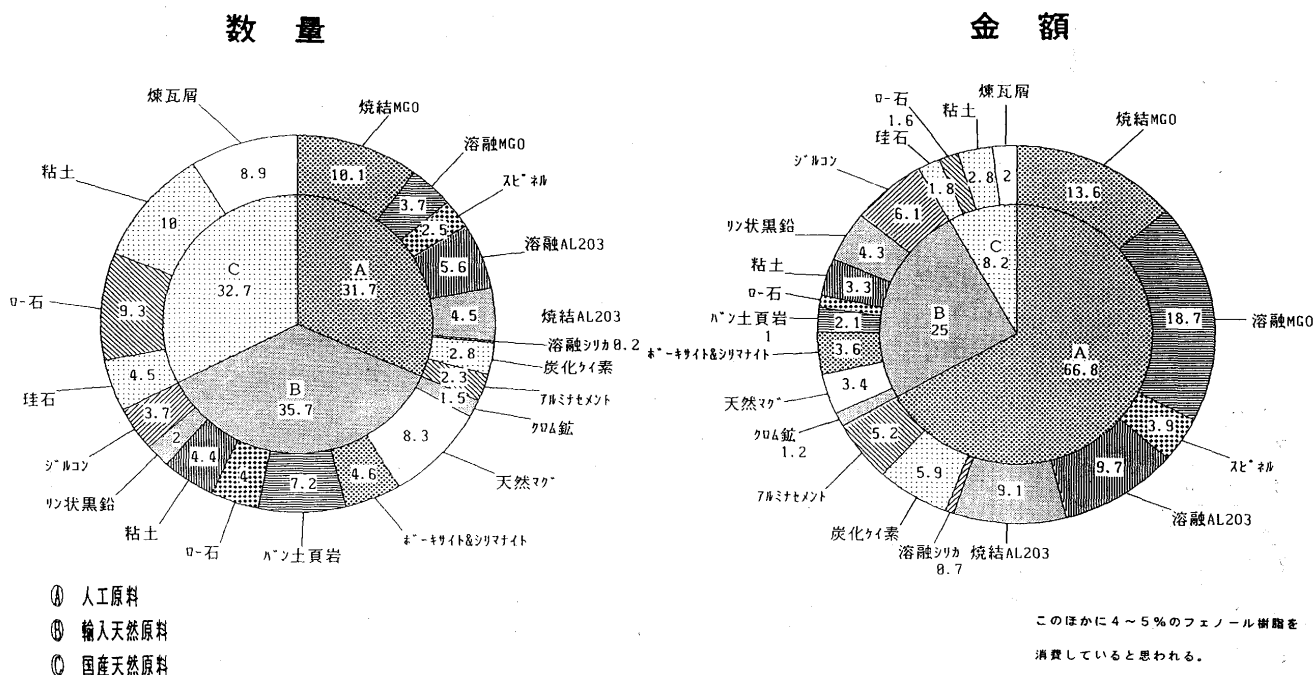


図5 日本における耐火物原料の品種別使用分布(%,'92)

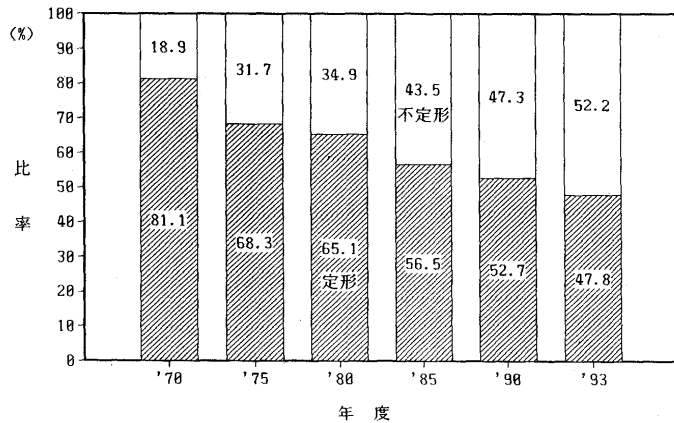


図6 不定形耐火物の比率の増加

客先におけるFA化に対応しやすくその後の補修による延命が容易で、使用量の低減につながるなどが加速された要因である。この間、多種の原料の特徴を組み合わせ多様な特性を生み出す配合技術に大きな進歩をみた。また、水和反応、凝集反応、化学反応など多様な結合反応と80種をこす無機材料、有機材料、酸化物超微粉それに金属粉などのバインダーに関する膨大な知見の蓄積をもたらした。さらに、不定形耐火物が本来の性能を発現する上で必要となる施工と乾燥に関する数多くの技術も精力的に開発された。不定形化率が50%をこえた主因は取鍋の不定形化の完成と普及にある。また、吹付、パッチングそれに溶射など補修技術の進歩は不定形耐火物の展開に大きな役割を果たしている。

2・5 炭素含有耐火物

MgO-C, Al₂O₃-C, ZrO₂-Cのように、鱗片状黒鉛など炭素原料を含有する耐火物が定形耐火物の主流を占めるよう

になった。鉄鋼プロセスの中には、酸素分圧が比較的低い操業が多いという用途面の事情もあるが、炭素含有耐火物が高温での高い強度、膨脹あるいは急激な熱変化により発生する応力の吸収、溶融金属あるいはスラグの浸潤の防止など耐火物に求められる基本特性をみたしていることが普及の理由である。この耐火物を結合させるためのバインダーとしてのフェノール樹脂、各種ピッチ、金属粉末それに高温結合反応の研究に大きな力が注がれてきた。またこの種の耐火物にとって、酸化防止材料の開発は必要条件である。また、アイソスタティック・プレスと真空プレスの装備が、炭素のれんがへの利用を容易にした。表2に示すように、用途も高炉から連鑄まで広範囲にわたっている。

3 主要鉄鋼プロセスにおける展開

3・1 転炉

この40年間、製鋼プロセスの主流であった転炉における耐火物の変遷を図7に示した。上吹き法から上下吹き吹錬法への転換、100tから350tへの炉容の拡大、鋼材製品の高級化と多様化にともなう出鋼温度の上昇など転炉における操業条件の変化にともなって、耐火物も天然原料から人工原料へ、ドロマイトからMgO-Cへと変化してきた。この変化の過程で主に使用されたいわゆる合成ドロマイトは、海水・焼結マグネシアの製造工程で高純度石灰を混和して製造する日本独特の原料で10数年間転炉内張り耐火物の原料として重要な役割を果たしてきた。上下吹き法へ変換してゆく過程でさらに耐食性の高いれんがが必要となり、高純度MgO-Cれんがに移行してきた。この間、スラグコート、吹付法、焼付法それに溶射法など熱間補修法の併用が出鋼回

表2 炭素含有耐火物の実例

耐火物名	用途	主要原料	炭素原料	バインダー
1. MgO-C	・転炉れんが ³ ・溶鋼鍋れんが ³ ・SN	・海水・天然焼結マグネシア ・電融マグネシア	・鱗状黒鉛 ・カーボンブラック ・土状黒鉛 ・人造黒鉛 ・コークス ・高残炭ピッチ	・フェノール樹脂 ・Al, Si, MgAlなど金属粉 ・ピッチ ・タール
2. Al ₂ O ₃ -C	・SN ・IN	・焼結アルミナ ・電融アルミナ ・炭化珪素		
3. Al ₂ O ₃ -SiC-C	・高炉れんが ³ ・混鉄車れんが ³ ・溶鉄鍋れんが ³ ・高炉マッド			
4. Al ₂ O ₃ -MgO-C	・溶鋼鍋れんが ³	・焼結マグネシア		
5. ZrO ₂ -C	・IN	・電融ジルコニア		
6. ZrO ₂ ・CaO-C	・IN	・電融ジルコニア・ライム		
7. Al ₂ O ₃ ・ZrO ₂ -C	・SN	・電融アルミナ・ジルコニア		
8. MgO-CaO-C	・溶鋼鍋	・焼結ドロマイト		
9. SiC-C	・高炉れんが ³	・炭化珪素		
10. C	・高炉れんが ³	・無煙炭 ・ピッチコークス		

注：SNはスライディング・ノズル，INは浸漬ノズルを意味している。

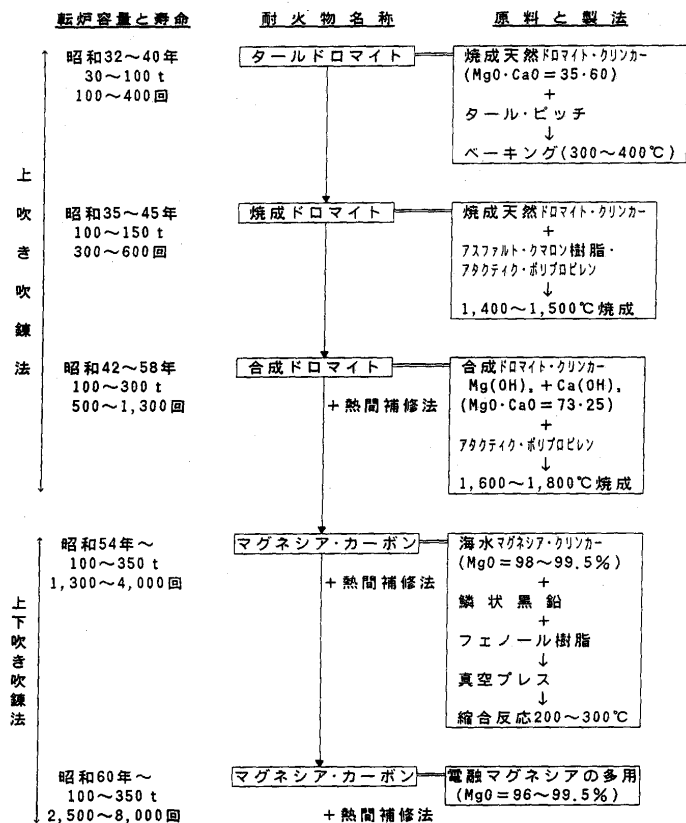


図7 転炉 (Basic Oxygen Furnace) 用耐火物の変遷

数で数千回の炉命を保証する有効な手段となっている。この数年間、99.5%のMgO含有量の高純度焼結マグネシアの使用とともに、結晶粒径が大きい電融マグネシアの使用割合が増加している。MgOの純度と結晶粒径が転炉におけるMgO-Cれんがの耐食性に与える効果を、耐食性実験と実炉での成績を照合して作成した相関図が図8である。この図をみると転炉の条件では同一水準のMgOの純度でも結晶径の大きな材料ほど際立って耐食性が良好なこと、つま

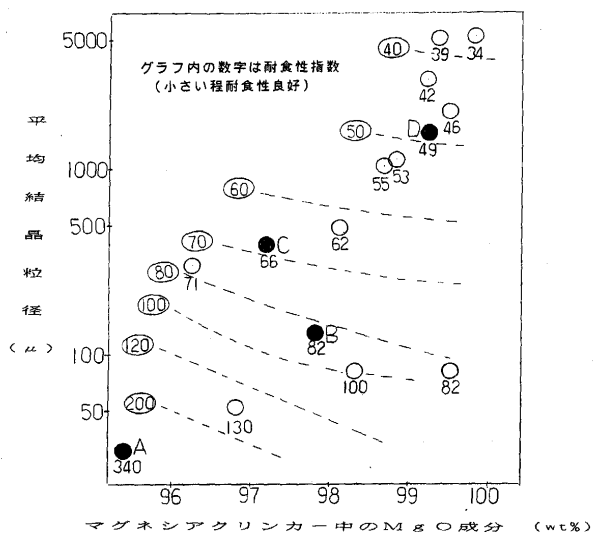


図8 MgO-C煉瓦の耐食性に及ぼすマグネシアクリンカーの結晶粒径とMgO純度

り結晶径の方が純度より耐食性に対して強い相関をもつことを示している。しかし、長期的観点に立つと電力消費量の大きい電融マグネシアの多用には疑問も残る。

3・2 RH脱ガス装置

日本の粗鋼生産量のうちRHあるいはこれに準ずる処理装置を通過している割合は約60%に達していると推定される。鋼成分の高純度化と微妙な成分コントロールのための工程の相当部分をRH装置が分担するようになって、RH用耐火物の使用条件は苛酷化の一途をたどっている。図9は一日当りの操業回数と下部槽の寿命の関連を示したもので、操業間隔があくことによる炉内の急熱急冷が内張り耐火物の損傷に強く影響することがうかがえる。酸素吹込量、極低炭素鋼の処理比率など操業温度、時間、還流速度を変化さ

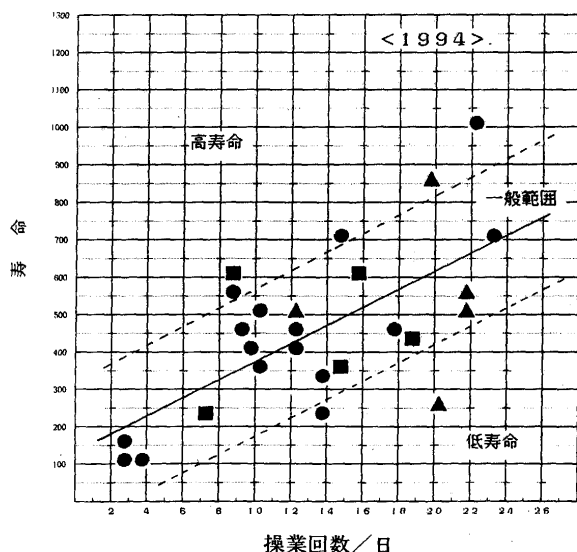


図9 RH脱ガス (26基) の下部槽におけるHeat/Dayと寿命の関係
●RH-OB ■RH-TB ▲RH

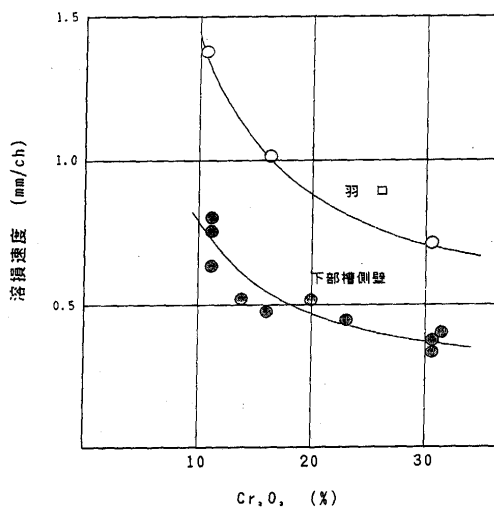


図10 RH脱ガスの下部槽における溶損速度とDB煉瓦のCr₂O₃量の関係

表3 低クロムおよび高クロム, クロムフリーDB煉瓦間の特性比較

		低クロム	高クロム	クロムフリー
化学成分 (%)	MgO	72.3	53.9	89.4
	Al ₂ O ₃	7.2	5.2	5.5
	Cr ₂ O ₃	12.2	30.4	
	TiO ₂			3.0
	SiO ₂	1.9	1.6	1.1
高比重		3.06	3.22	3.02
見掛気孔率 (%)		16.0	16.2	14.2
熱間曲げ強さ (kg/cm ²)	常温	65	80	52
	at1500°C	40	65	40
溶損指数		190	100	110
熱スポール	亀裂	1	1	4~6
	剥離	25+	12	25+

せる要因は耐火物の寿命を左右する。

内張り耐火物には, MgO-Cr₂O₃質の高温焼成ダイレクトボンドレンガが使用されているが, Cr₂O₃含有量の高いレンガがほど溶損速度が小さい(図10)。また還流による摩耗条件が厳しい羽口部の溶損が早く圧入による補修が常用されている。一方, 環境問題から, Cr₂O₃を含有しないクロムフリーのレンガに対する要求も強く, いく種類かの試験レンガが実用されたが良い成績は得られなかった。表3に記載するMgO-Al₂O₃-TiO₂系のレンガはその中でも耐食性, 耐スポール性ともに比較的良好な結果が得られた。しかし, 実用化までには品質, 経済性両面でさらに改良が必要である。

3.3 取鍋用不定形

取鍋の不定形化が最初にスリンガー方式で試みられてから25年以上の歳月が流れた。図11は内張り材料および施工法の変遷を要約した年表である。取鍋不定形化の必要条件は, 省力化あるいはFA化を可能にする施工および乾燥法, つぎ足し施工を含む寿命延長と使用耐火物の最少量化, それに全体としての経済性である。施工法については, スリ

ンガー法, 大型ランマーを使う自動スタンプ法, 中子にバイブレーターをつける振動成形法それに流し込み法が出現したが, 施工体の密度, 均質性, つぎ足し施工の可否, 作業性などの諸点に照らして'80年代半ばには流し込み法に落ち着いた。材質上では長年使われてきたろう石またはジルコンレンガからの移行でろう石またはジルコン質の不定形が相当期間使用された。しかし, オーストラリア産ジルコンの払底と高騰もあってアルミナ・スピネル質が開発されジルコン質に比較して2倍以上の安定した寿命を示すとともに経済的にも有利であることが立証されて急速に普及した。その後使用されはじめたアルミナ・マグネシア質とともに, これら人工原料を主原料とする流し込み材料が取鍋内張り材料の主流となっている。表4に代表例を示すこれらの材

表4 最近の鍋キャストブルの耐用性比較

1. 材質	アルミナスピネル系	アルミナスピネル系	アルミナマグネシア系
2. 設計			
アルミナ	○		○
スピネル	○	○	
マグネシア		○	○
3. 化学成分			
Al ₂ O ₃	93	91	87
MgO	5	7	10
SiO ₂			1
4. ラボテスト結果			
4.1. 見掛気孔率 (%)			
110°C×24h	16.4	16.7	16.4
4.2. 曲げ強度 (MPa)			
110°C×24h	5	6	6
4.3. 回転侵食試験			
at 1650°C			
溶損指数	100	86	54
浸透指数	100	88	68
5. 実機での耐用ch			
A製鉄所	200	220	
B製鉄所	140		160

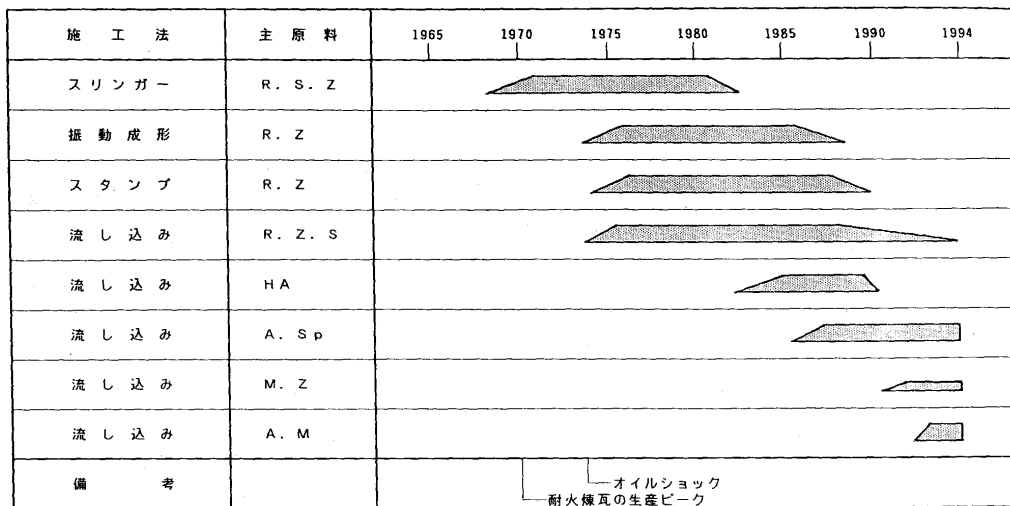


図11 日本における鋼鍋の不定形化の変遷

R=ロー石 S=珪石 Z=ジルコン HA=高アルミナ M=マグネシア A=アルミナ Sp=スピネル

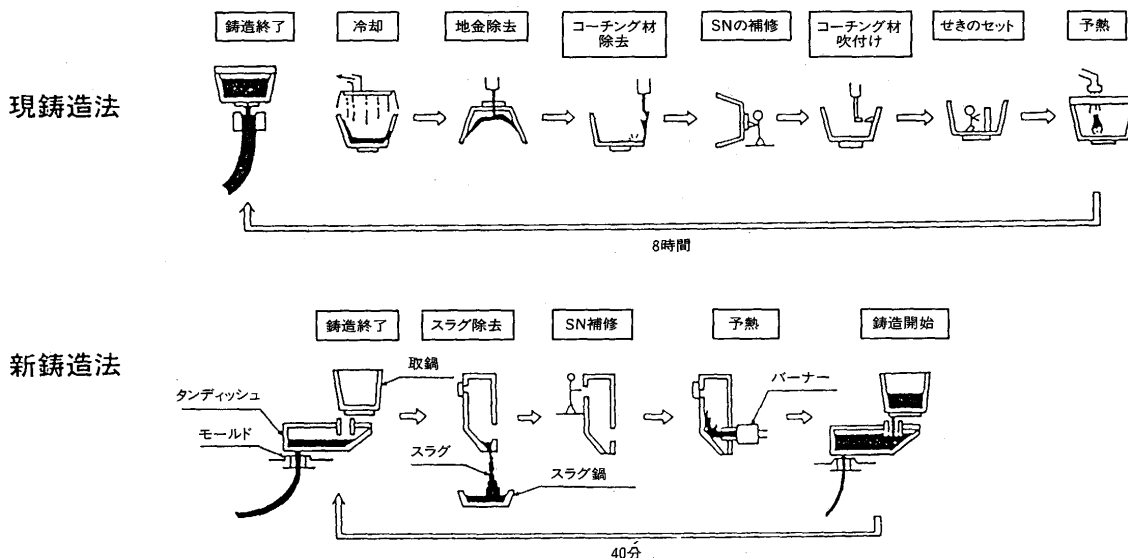


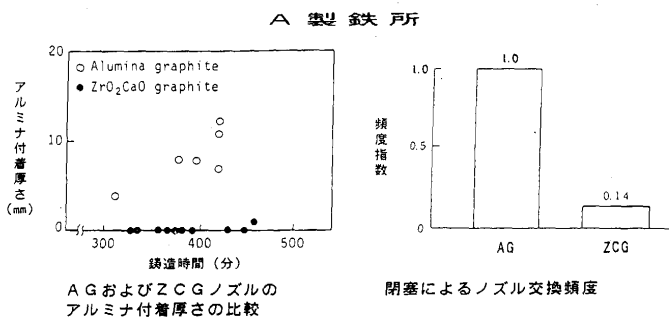
図12 熱間タンディッシュによる連続鑄造

料は Al_2O_3 と MgO 以外の不純物を含有しないため清浄鋼対策にもなっている。スラグ・ラインにマグネシア・ジルコンの流し込み材料を使って100%不定形施工を実現している製鉄所もある。

3・4 連鑄用耐火物

日本の粗鋼の95%は連続鑄造工程を通過している。連鑄用耐火物は数多くの技術的課題を解決しながら発展してきたが、ここでは熱間回転タンディッシュと浸漬ノズルのアルミナ閉塞について論述する。図12には新設の80tの熱間回転タンディッシュを図示している⁹⁾。プラズマトーチによる保熱、ポーラスプラグによる介在物浮上、TDを直立することによるスラグ排出など数多くの設計上の工夫がなされた。

従来法と比較して8工程で8時間の作業が熱間回転では5工程で40分に短縮された。耐火物、エネルギーそれに労務コストの低減とともに著しい鋼品質の向上がもたらされた。



A GおよびZCGノズルのアルミナ付着厚さの比較

閉塞によるノズル交換頻度

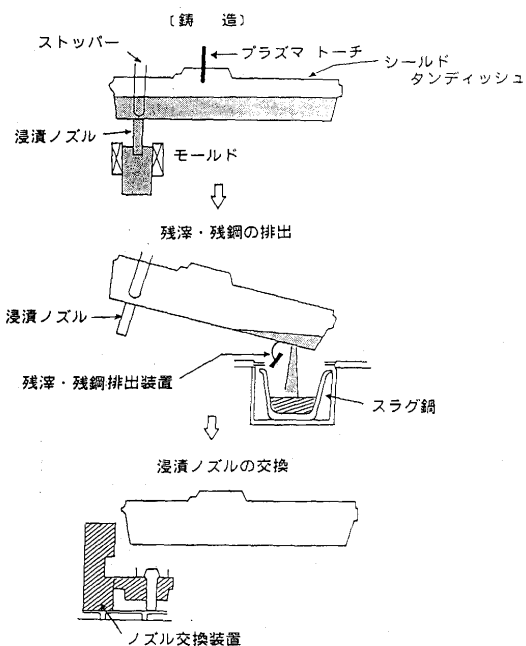
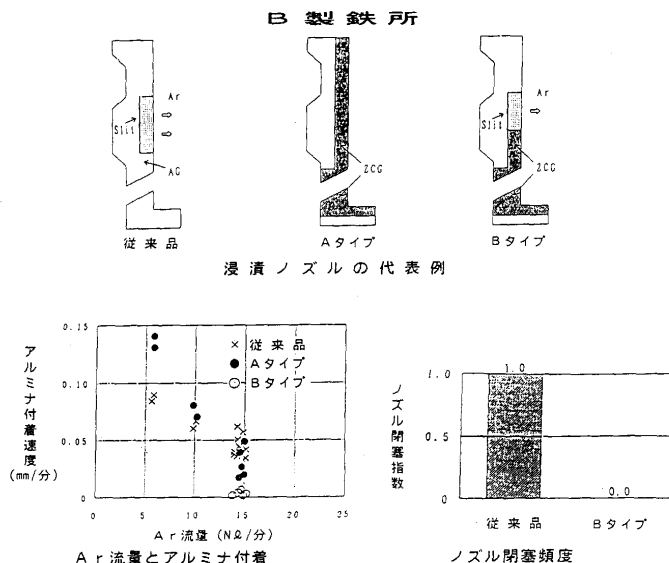


図13 改造熱間回転タンディッシュの工程の流れ



Ar流量とアルミナ付着

ノズル閉塞頻度

1. 極低炭鋼工程
2. Arは3タイプとも上ノズルから流した。

図14 $CaO \cdot ZrO_2 \cdot C$ ノズルとAr吹きによる閉塞防止効果の比較

内張り用耐火物には高アルミナれんがが使用されている。

図13には現存の設備を改造して熱間回転を実現したプロセスのフローを示している⁹⁾。現存設備の改造には数多くの制約があるが、この設備では(1)浸漬ノズルを熱間で外挿するため成形モルタルを開発し、(2)傾動角度の制約の下で残湯の排出を容易にするためTD用フラックスを調製し、また浸漬ノズル装着用台車、残湯排出用フラッパーを装備するなど種々の工夫がなされている。その結果、耐火物コストは1/3に低減し、溶鋼温度降下もきわめて少なく casting 前予熱は不必要となった。

溶鋼中のアルミナによる浸漬ノズルの閉塞防止は、連铸操業の連続性を拡大する上で重要である。図14にスリット部からのArガス吹きとCaO・ZrO₂質ノズルの閉塞防止効果について二つの製鉄所の実例を図示している。A製鉄所では、内層をCaO・ZrO₂で形成するノズルが有効であることが立証され常用されている⁷⁾。このノズルの使用によって閉塞によるノズル交換頻度が1/7に減少している。一方B製鉄所では、スリットからのAr吹きおよび内層をCaO・ZrO₂で内張りしたノズルと比較して、これらを併用した方法がアルミナ付着速度とノズル閉塞頻度の両方について効果が大きい⁸⁾。

casting 中、界面に生成するAl₂O₃-CaO-ZrO₂系の低融点組成を長時間保持することが付着抑制効果の上で重要であり、界面へのAl₂O₃供給速度が高いと高融点組成に変化し、付着抑制効果が低下する⁹⁾。CaF₂、β-Al₂O₃などを含有する新しい材質も研究されている。

4 将来

耐火物工業の将来を展望する場合、まず鉄鋼業の将来について語らねばならない。また、鉄鋼、耐火物いずれについても、技術そのものの変化とともに新しい技術の創出に根本的な影響を与える産業構造の変化にも注目しなければならない。

図15は鉄鋼業にたずさわる技術者からのアンケートの集計結果をもとに描かれた2020年の鉄鋼プロセス像である¹⁰⁾。この図から、(1)原料と製鉄工程ではスクラップの使用増それに高炉法から一部溶融還元法への切りかえ、(2)製鋼工程では電炉以外のスクラップ溶解炉の台頭、(3)凝固圧延工程では95%を占める現存の連铸が30%に減少し薄スラブ連铸とストリップCCへ転換されるなど数多く示唆が与え

原料	製鉄工程	製鋼工程	凝固圧延工程
鉄鉱石 5.0%	高炉 3.5%	転炉 5.0%	従来型連铸 3.0%
	溶融還元 1.5%		薄スラブ 連铸 6.0%
スクラップ 5.0%		新溶解炉 2.5%	ストリップCC 1.0%
		電炉 2.5%	

図15 2020年の鉄鋼生産工程と方法別生産量の予測

られている。この全体像を前提に考えれば、溶融還元と新溶解炉のように2次燃焼によって短時間に多量の熱量を投入する炉においては新たな高温用耐火物の開発が、水冷あるいはN₂ガスの吹き上げによるスラグコードのような他の手段とともに必要であり、また薄スラブ連铸に求められるさらに精密な耐火物の開発も課題となる。

高純度化、精密化そして高度な配合とバインダーの技術など高級化の道も、経済性を考慮すれば技術的に極限に近くなり、21世紀に向けて耐火物の新技術・新製品の開発は容易ではない。中国など発展途上国では鉄鋼増産基調の中で珪石・粘土などの古い伝統的耐火物の消費が続くが、日本の耐火物技術はもはやその時期ではなく、2020年への4半世紀、セラミックス科学に基盤をおきながら無機・有機材料との境界で、狭き門を通過して、さらに新しい可能性を探っていくに違いない。

文 献

- 1) 耐火物協会会報から作成
- 2) 鉄鋼界報など
- 3) 永井 敏：セラミックス誌, No.8 (1994)
- 4) 耐火物協会会報などから作成
- 5) 江波戸, 松尾, 大手：品川技報, 35 (1992)
- 6) 白井登喜也, 磯野 潔, 平岡照祥, 笠原 始, 大黒隆彦, 藤井浩二, 大野唯義, 大貫一雄：鉄と鋼, 80 (1994), T140
- 7) 谷沢, 萩林, 丸木他：学振19委, 鋼中介在物小委員会, 1992-6-5
- 8) 中村州児, 飯星弘昭, 檜尾茂樹, 小森俊也, 三吉野育人：材料とプロセス, 6, No.1 (1993), p. 294
- 9) 萩林：耐火物, 46 (1994), 4
- 10) 中島一郎：第135回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編), (1990), p.13