

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

品川技報60年間における耐火物技術の変遷

Change in Refractory Technology Seen in
“Shinagawa Technical Report” Over 60 Years

小 形 昌 徳
Masanori OGATA

品川技報

品川技報60年間における耐火物技術の変遷

Change in Refractory Technology Seen in “Shinagawa Technical Report” Over 60 Years

小 形 昌 徳*
Masanori OGATA

要 旨

品川技報の発刊は今から60年前、1954年である。日本の戦後の高度経済成長もこの頃に始まった。品川技報の最初の10年間は欧米からの技術導入に関する紹介が多い。その後、鉄鋼をはじめとするユーザーのプロセスの発展に対応して耐火物技術が急速に発展し、経済成長の始まりから約30年後には第1回耐火物国際会議を日本で開催した。現在の耐火物製品の多くは、この時点でその原型が開発されている。しかし、その後の30年間にも、高耐用化、高機能化、あるいは環境対応化を進めた新しい耐火物製品が次々と開発された。連続鑄造のようにユーザーのプロセス自体が発展している分野だけでなく、技術的に成熟したと思われていた分野でも新たな進展があった。品川技報の60年間を振り返ると、最初の30年間はユーザーのプロセス変化に対応するための新材料・新施工法の開発に追われた時代であり、その材料・施工法に新しい価値を創出してきたのがこの30年間であった。

Abstract

Shinagawa Technical Report was first published in 1954, 60 years ago. Japan's postwar high economic growth also started at about this point. During the first decade, many articles concerning the import of technology from Europe and the U. S. were published in the Report. After that, Japan's refractory technology drastically evolved, in parallel with the evolution of customer's operating process including steelmaking. As a result, the first International Refractory Conference was held in Japan in 1983, roughly three decades after the start of economic growth. Most of the current refractory products originated during those three decades. During the subsequent three decades, however, various new refractory technologies with high performance, advanced function or eco-friendly use have been continuously developed. The development can be seen not only in evolving fields such as continuous casting but the fields that were considered to be technically matured at that time. Reviewing the full 60 years of the reports suggests that the first three decades was an era of new material or installation development to cope with the customer's operating process change, and that the next three decades was the era of value creation for the material or installation.

1. はじめに

当社の技術情報をお客様に発信するために1954年に品川技報が発刊されてから60年を迎え

* 技術研究所長兼技術部長 理学博士 Dr. Sci., General Manager, Research Center

ました。その折り返し地点ともいふべき30年目(1984年)の品川技報において、木村専務(当時)が「これまでとこれから」と題した巻頭言を寄せられています。そこには、「英語にGenerationという言葉がありますが、これは30年間の一つの年代を指すものだと思います。その意味で本誌も一時代を終えて第二世代に入ることになったものと言えます。」とあります。

日本の戦後の高度経済成長が始まったのは1955年頃です。そして、鉄鋼を始めとする耐火物ユーザーの発展とともに、日本の耐火物技術が世界のトップクラスに急成長し、第1回耐火物国際会議を日本で開催したのが1983年です。この国際会議は「明治開国以来目指してきた世界の頂点に、わが国の耐火物技術が登り詰めたものと理解された。」と評されています¹⁾。その後、1985年に為替レートのプラザ合意が交わされると、翌年からバブル景気が始まりました。したがって、品川技報の第一世代の30年間は、経済的にも耐火物技術史的にも、一つの時代区分に相当します。また、当社の耐火物技術の変遷は日本の耐火物技術の変遷と密接に関係しています。

そこで、発刊以来60年間の品川技報の内容を分野別に振り返ってみることで、戦後の第二世代というべきこの30年間の技術動向を第一世代と比較してみます。

なお、品川技報からの文献の引用は多数に及ぶため発行年で表示し、その他の資料だけを参考文献に記載します。また、品川技報への掲載年が開発時期からかなり遅れている場合や、ブランド名と製品品質が技報に記載されていない場合もあるため、創業百年史やカタログを基に内容を補いました。

2. 塩基性煉瓦の変遷

2.1 RITEX

品川技報における塩基性煉瓦の報文の掲載状況をFig. 1に示します。黒丸が掲載年を表し、報文の数が多いほど黒丸が大きく表示されています。日本の戦後の耐火物技術史の一番のトピックスは1951年に品川白煉瓦が米国General Refractories社から導入したRITEX煉瓦の製造

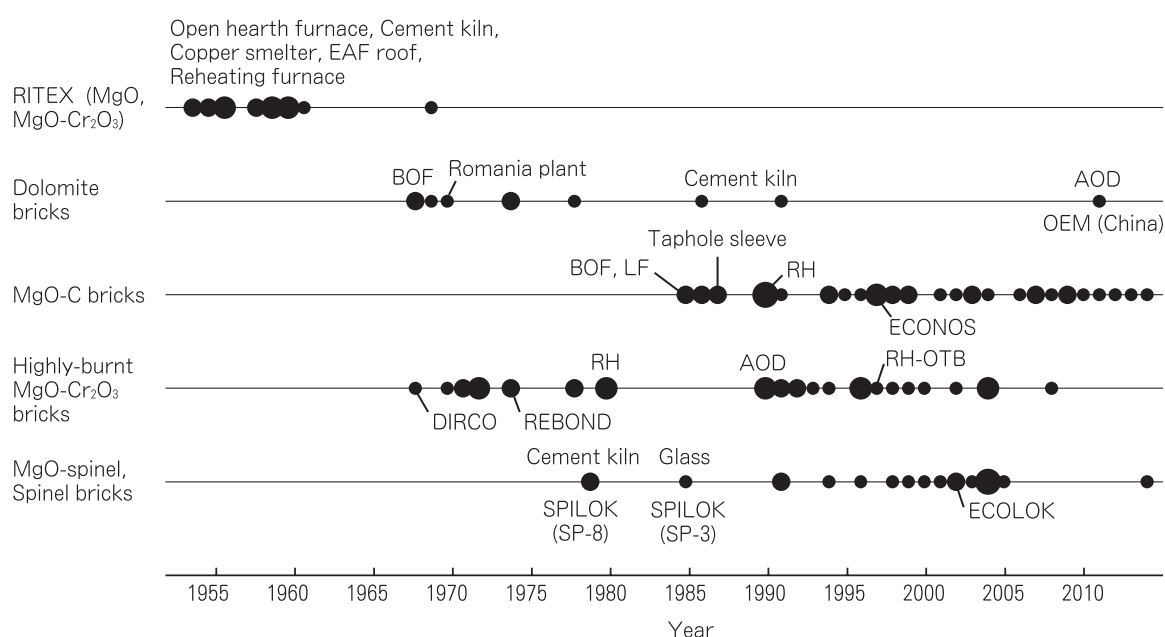


Fig. 1 Trend of articles appeared in Shinagawa Technical Report regarding basic refractory bricks.

であると言われています²⁾。品川技報の創刊から最初の10年間、報文の約4割がRITEX煉瓦に関するものです。内容的には平炉の天井を珪石煉瓦とRITEX煉瓦でゼブラ貼りするための築炉設計や実績紹介が目立ちます。

RITEX製品にはマグネシア質や焼成品も含まれますが、代表的な製品は不焼成クロム・マグネシア質煉瓦であり、吊構造が可能なメタルケース付きの製品でした。それまでの耐火煉瓦は原料を粉碎しながら混練し、適

度な練り土性状になった時に成形する「潰し混み」という方法が行われていました³⁾。これに対して、あらかじめ粒度調整された原料を最適な粒度構成になるように配合し、適正な組織(Right texture)が得られるように材料設計されたのがRITEXでした(Fig. 2)。なお、RITEXはSINTEXと名前を変えて、現在でも非鉄製錬炉などの一部で使用されています。

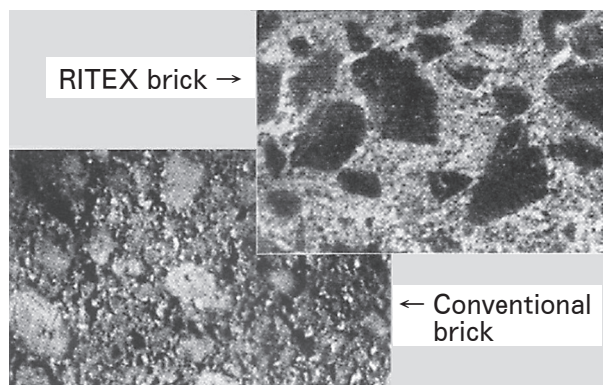


Fig. 2 Texture of chrome-magnesia bricks.

2.2 ドロマイト質煉瓦

1960年代後半になると、RITEX煉瓦に代わってドロマイト質煉瓦と高温焼成マグネシア質、マグネシア・クロム(マグクロ)質DIRCOの報文が掲載されます。前者の生産は1962年、後者は1964年に始まりましたが、使用実績をふまえて品川技報で紹介されるのは1968年です。

ドロマイト質煉瓦の登場は1960年代前半に国内各製鉄所で転炉が新設され、製鋼法が平炉から転炉に変わったためです。転炉用ドロマイト質煉瓦にはタールボンド品とタール含浸焼成品が使用されていました。

転炉用タールボンド煉瓦の製造技術はルーマニアに輸出され、1966年に契約、1969年に工場が完成しました。1966年の巻頭言には、欧州企業を交えた国際入札において受注に成功したことに触れて、「日本とルーマニアという不利な立地条件、高価格などの悪条件にもかかわらずこの契約が成立したことは当社技術が世界に勝ることを示すものとして誇りを感じるものである。」とあります。1970年の技報には、この工場で生産されたドロマイト質煉瓦が西欧州輸入品と同等以上の耐用を示したことが報告されています。

戦後の日本の耐火物業界において1951年～1965年頃は海外技術導入の時代でした。品川技報にもこの期間は海外技術の紹介記事が多く、1960年の巻頭言にも「当社は(中略)計画的に海外へ技術者を派遣し欧米の窯業界の大勢を洞察し優秀な技術の導入を計り、之を吸収消化し製品の分野に、築炉の面に工夫改善を進めてきた。」とあります。そうした海外技術導入時代から短期間で技術輸出する側に成長したことには驚くばかりです。

1970年代後半から転炉用でMgO-C質煉瓦が使用されるようになると、ドロマイト質煉瓦の用途はAOD炉やセメントキルン等に限られるようになり、生産量が著しく減少しました。当社では2009年に国内生産を中止しました。

2.3 高温焼成マグクロ質煉瓦

高温焼成塩基性煉瓦DIRCOは1959年～1961年に英国で研究・開発された「超高温焼成による直接結合(ダイレクトボンド)」の技術思想を取り入れた製品です。1968年の品川技報では、平炉の天井、電気炉のホットスポット、転炉の出鋼口、セメントキルン、非鉄製錬炉で、不焼成マ

グクロ質煉瓦や普通焼成マグクロ質煉瓦に比べて損傷速度が2割～5割減少した事例が多数紹介されています。その後、大径セメントキルンの焼成帯用やRH脱ガス槽用に超高温焼成マグクロ質煉瓦New-DIRCO, Super-DIRCOが開発されて、現在に至っています。

高温焼成マグクロ質煉瓦の報文は1980年代には減少しましたが、1990年代以降、再び増加しています。これはAOD炉の内張り材がドロマイト質からマグクロ質へと変化したこと（1990年技報）、RH脱ガス槽に酸素上吹き操業が導入されて使用条件が過酷化したこと（1997年技報）が背景にあります。その結果、1990年代以降、現在に至る二次精練用マグクロ質煉瓦では、ダイレクトボンド品に加えてセミリボンド品（REBOND）の適用が広がっており、组成的にも高 Cr_2O_3 （低 MgO ）組成でフラックス成分（ Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO ）が少ないタイプとなりました（Fig. 3）。

2.4 スピネル系煉瓦

マグクロ質に代わるクロムフリー材質として、セメントキルン用のマグネシア・スピネル質煉瓦SPILOK-80SH（現SP-8）は1979年の品川技報に登場しました。ガラス窯蓄熱室のチェッカー煉瓦用には、1985年に純スピネル質煉瓦SPILOK-10P（SP-3）が報告されています。ガラス窯蓄熱室煉瓦は5～10年使用されるため、使用実績が報告されたのは1985年ですが、開発はセメント用とほぼ同時期です。

品川技報に掲載されたセメントキルン用塩基性煉瓦の変遷をFig. 4に示します。1950年代に使用されたのはRITEXで、それまで高アルミナ質煉瓦では数ヶ月の耐用でしかなかったのが、RITEXの導入によって1年以上の耐用が可能になりました。1960年代後半からはマグクロ質煉瓦DIRCOの適用によって大径キルンでの安定耐用が実現されました。1980年代には遷移帯でマグネシア・スピネル質煉瓦が普及しましたが、最も高温となる焼成帯では耐熱性に優れたマグクロ質煉瓦が使用され続けていました。しかし、2000年頃からユーザー側の決断でクロムフリー化が推進され、焼成帯用のマグネ

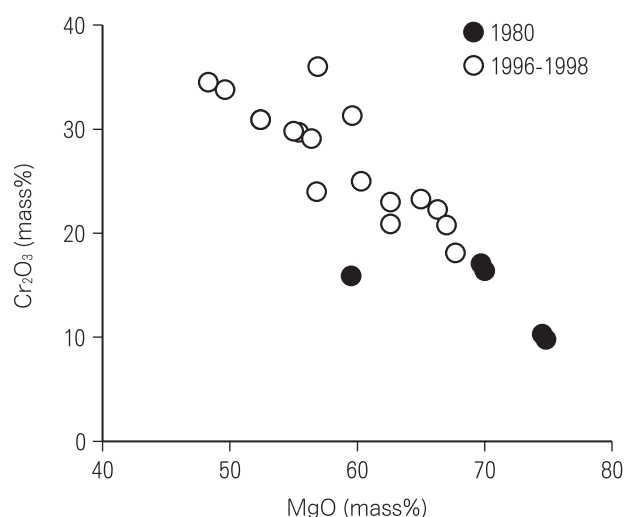


Fig. 3 Change in chemical composition of magnesia-chrome bricks appeared in Shinagawa Technical Report.

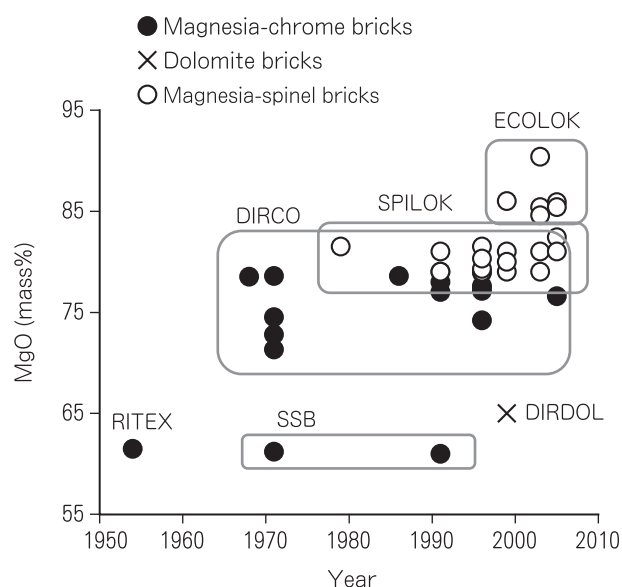


Fig. 4 Change in MgO content of basic bricks for rotary cement kilns.

シア・スピネル質煉瓦の開発が進められました。その結果、それまでの遷移帯用よりも高MgO組成で、かつコーティング付着性を高めるために特殊成分が微量添加されたマグネシア・スピネル質煉瓦が使用されるようになりました。この焼成帯用クロムフリー煉瓦ECOLOKが品川技報に登場するのは2002年です。現在ではほとんどのセメントキルンでクロムフリー化が完了しています。

2.5 MgO-C質煉瓦

1970年代後半から日本で転炉用MgO-C質煉瓦の開発が進み、画期的な成功をおさめた経緯はよく知られていますので説明を省きます。当社は1980年に耐火物技術協会の講演会で転炉用MgO-C質煉瓦の使用結果を報告していますが⁴⁾、品川技報に登場するのは1985年からです。

MgO-C質煉瓦は開発から10年ほどの間に原料から製造設備までさまざまな改良が進み、1980年代には技術的に確立されたかのように思われていました。しかし、品川技報でのMgO-C質煉瓦の報告が現在まで継続していることから分かるように、1990年代後半から

新しい視点での改良が進みました。例えば、転炉用MgO-C質煉瓦の品質表を1985年と1997年の品川技報で比較すると、後者は熱間強度が低い傾向があります。これは酸化防止剤として金属添加物が多量に添加されていた1980年代製品に比べて材料設計の視点が変わった結果です。

最近も新しいMgO-C質煉瓦が開発されました。2013年の巻頭言では「大多数の耐火物技術者が改良をあきらめていた、投げ出していたMgO-C煉瓦で当社がこの数年間で大きな成果を出したのは驚きであり、多くの研究者を勇気づけたと思います。(中略) MgO-Cは改良の余地がないと世界の誰もが言っていたはずなのにです。」と述べられています。

品川技報に紹介されたMgO-C質煉瓦のカーボン量の変遷をFig. 5に示します。1990年にはRH脱ガス槽への適用を報告しています。転炉出鋼口スリーブ、取鍋、RH脱ガス槽などの用途ではMgO-C質煉瓦の低カーボン化が進んでいます。また、同じカーボン量でも熱伝導率を30%低下させた製品ECONOSが開発されました(1997年技報)。ECONOSは低臭気、低熱伝導率、且つ高耐用のMgO-C質煉瓦として、現在、海外の取鍋でも良好に使用されています。

3. 酸性煉瓦の変遷

3.1 珪石煉瓦、高炉用粘土質煉瓦

品川技報の報文における主な酸性耐火煉瓦の変遷をFig. 6に示します。品川技報の創刊から10年の間、RITEK製品とともに誌面に度々登場しているのが珪石煉瓦と高炉用粘土質煉瓦です。

珪石煉瓦については、創刊号に「当社製品過去4年間の改良の跡」として化学組成と見掛け孔率のヒストグラムの変遷が紹介されています。組成的には1949年にはSiO₂が94%級、不純物

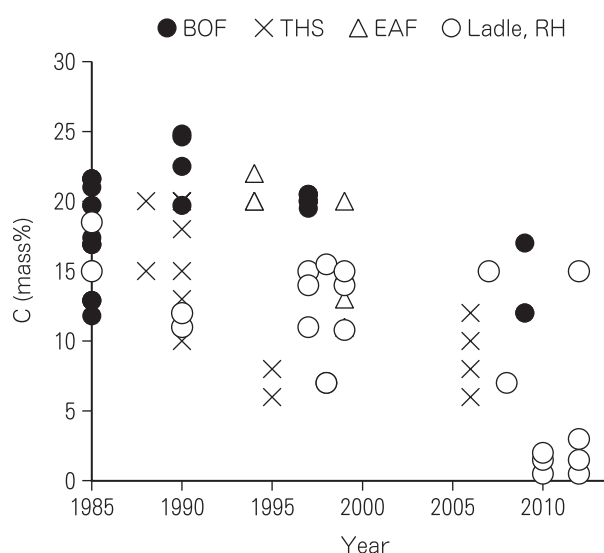


Fig. 5 Change in carbon content of MgO-C bricks appeared in Shinagawa Technical Report.

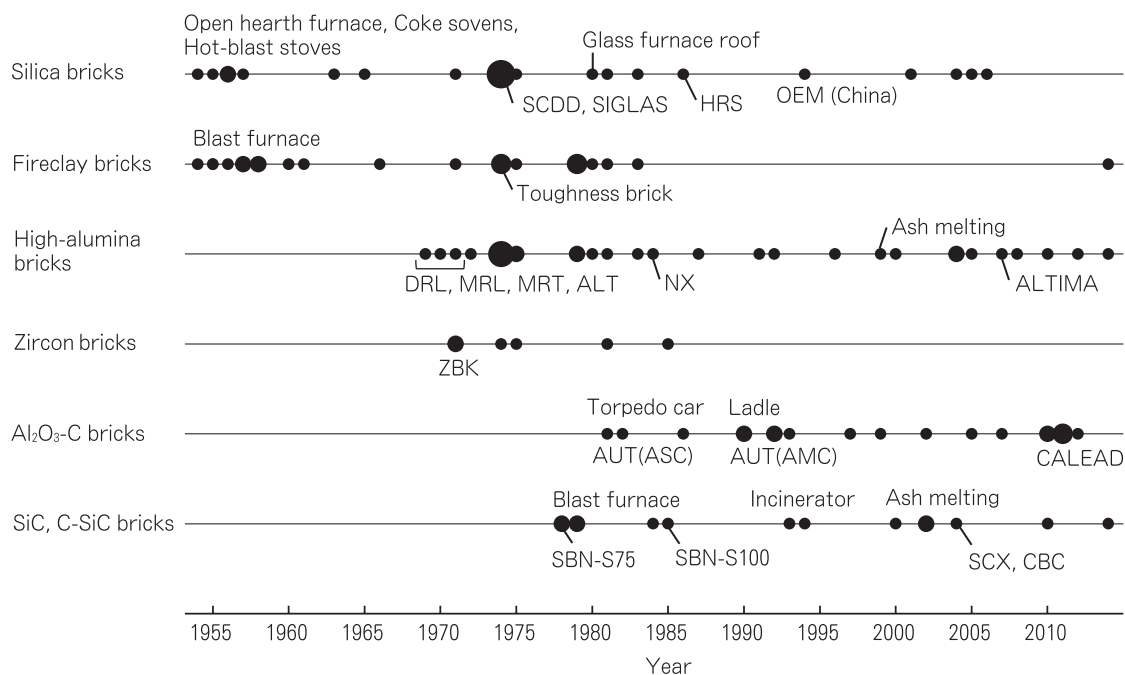


Fig. 6 Trend of articles appeared in Shinagawa Technical Report regarding acidic refractory bricks.

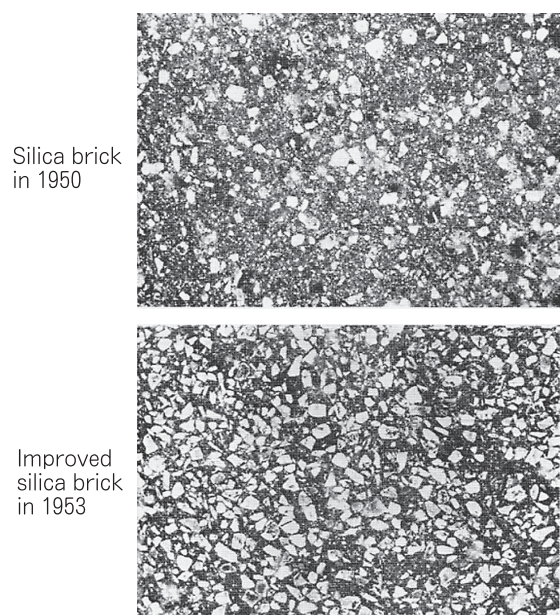


Fig. 7 Texture of silica bricks.

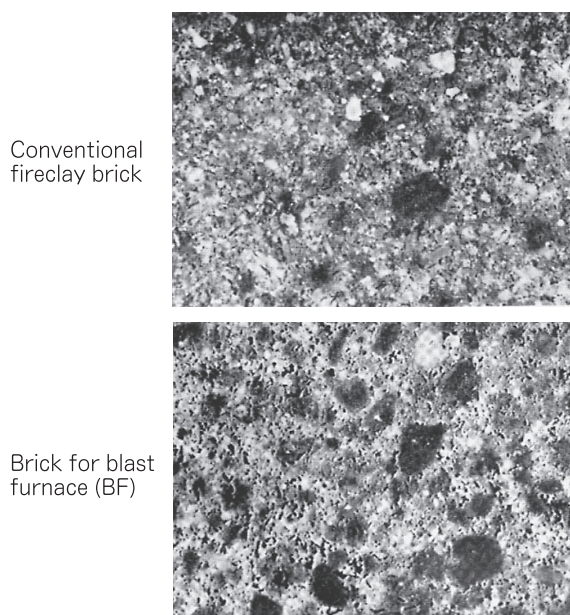


Fig. 8 Texture of fireclay bricks.

Al₂O₃が1.5%程度であったのに対し、1953年にはSiO₂が96%、Al₂O₃が0.5%にまで高純度化されています。また、1947年には見掛気孔率の中央値が24%であったのに対し、1953年には17%にまで低減されています。注目されるのは、成形方法の改良や焼成温度の向上に加えて、粒度構成の最適化を行ったことが組織写真で紹介されている点です (Fig. 7)。

高炉向け粘土質煉瓦についても、1953年の製品カタログにおいて、成形・焼成方法の改良だけでなく粒度構成の最適化を行ったことが組織写真で説明されています (Fig. 8)。したがっ

て、適正な組織(Right texture)が得られるような粒度構成にするというRITEKXの材料設計思想が、珪石煉瓦や粘土質煉瓦にも影響を与えたことが分かります。耐火物の品質表は気孔率や強度といった定量的な特性で表示されていますが、本当に大切なのは組織であり、物性値はそれを定量化する指標に過ぎません。切断面や顕微鏡下で耐火物の組織を観察することの重要性は現在でも変わらないと思います。

残念ながら当社は1991年に建設用の珪石煉瓦の国内生産を中止し、中国の中鋼集団洛陽耐火材料有限公司に技術供与しました。しかし、1986年に品川技報で報告したコークス炉熱間補修用特殊珪石煉瓦HRSは国内で生産しています。近年、コークス炉の老朽化に伴ってHRSの生産量が増加しており、最近の品川技報で度々取り上げられています。

3. 2 高アルミナ質煉瓦

高アルミナ質煉瓦の技術開発には、(1) 建設用煉瓦を意識した原料別製品群の確立(1970年頃)、(2) 機械的特性に注目した作業用煉瓦の改良(1980年頃)、(3) 高耐食性新規材料の開発(2000~2010年)、という3つの時期があります。

高アルミナ質煉瓦としては現在でも最も高級な耐火物であるDIRALは1969年に新製品として紹介されています。「DIRALとは、direct bonded high alumina brickに由来するものであり直接結合レンガを意味している。」と説明があり、高温焼成ダイレクトボンド・マグクロ質煉瓦の設計思想が反映された製品です。合成コランダム原料系のDIRALに対し、合成ムライト原料系はMURALと名づけられました(1970年技報)。天然原料を用いた高アルミナ質煉瓦としてはシリマナイト系煉瓦が使用されていましたが、鉍石の品位の低下と枯渇化のため、合成ムライトを活用したMURAGIST、ボーキサイトを主原料としたALGISTが開発されました(1971年技報)。その後、天然高アルミナ質原料としてアンダルサイトやバン土頁岩が使用されるようになりますが、現在に通じる高アルミナ質煉瓦の基本は1970年前後に確立されています。

高炉用には「堅い」高アルミナ質~粘土質煉瓦が適するのに対し、熱衝撃や機械的変形を受ける作業用煉瓦では応力緩和性や耐亀裂伸展性に優れたタイプが適します。このような視点で改良された高アルミナ質~粘土質煉瓦は「タフネス煉瓦」として1979年に報告されました。このうち粘土質煉瓦はMIDLAMとして製品化され、現在も各種工業炉で幅広く使用されています。また、熱膨張率と弾性率を低減した高アルミナ質~粘土質煉瓦Hシリーズも開発され(1984年技報)、NONEXの名称で現在もロータリーキルン等で使用されています。

1997年に焼却炉からのダイオキシン発生が社会問題になると、廃棄物熔融炉の建設が広がりました。廃棄物熔融炉はその方式によってさまざまな耐火物が使用されますが、一般に低塩基度スラグが発生するため、酸化雰囲気炉では Cr_2O_3 量の多い高耐食性アルミナ・クロム質煉瓦が使用されるようになりました(1999年技報)。これは材料的にはDIRALの延長にある高温焼成品です。これに対し、2007年に紹介されたアルミナ・マグネシア質煉瓦ALTIMAは Cr_2O_3 もカーボンも含まない不焼成品です。これはアルミナ・マグネシア質キャストブルを煉瓦化するという発想で開発された製品であり、 Al_2O_3 - MgO -C質煉瓦と同様に、使用中にスピネル生成反応で膨張することで目地開きが防止されます。また拘束下での膨張反応によって材料自体が緻密化するため、耐食性にも優れます。日本では取鍋鋼浴部の不定形化が進んでいるためあまり注目されていませんが、欧州で開催されたUNITECR 2007では盛んに質問を受けました。従来の高アルミナ質煉瓦に比べて発展的な余地が大きい新材質であり、現在も研究を続けています。

3. 3 Al_2O_3 -C系煉瓦, SiC系煉瓦

1980年代から Al_2O_3 -C系煉瓦ALUTITEの開発が進みました。混銑車用 Al_2O_3 -SiC-C質煉瓦は

1981年に、取鍋鋼浴部用の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ 質煉瓦は1990年に技報で紹介されています。前者は溶銑予備処理のフラックス剤に含まれる Na_2O や CaF_2 への対策として開発されました。後者は、LF設備導入によって取鍋鋼浴部の高アルミナ質煉瓦の耐用が低下した対策として開発されました。どちらの材料も従来の高アルミナ質～粘土質煉瓦に比べて耐用を大きく高めました。そのため、カーボン含有するため熱伝導率が大きく、溶銑・溶鋼からの熱損失が増大しました。そのため、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 質、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ 質にそれぞれ低熱伝導性ECONOSを開発し、混銑車、取鍋で適用しています。

SiC系煉瓦は、1957年の品川技報でボイラー用やマッフル用での製品例が紹介されていますが、高炉用煉瓦として登場するのは1978年（SILBON-S75）、1985年（SILBON-S100）です。SiC系煉瓦には結合様式から酸化物結合、窒化物結合（ Si_3N_4 、 Si_2ON_2 ）、自己結合（SiC）の3タイプがあり、SILBONは自己結合組織の発達を特徴とした製品です。当時開発に携わった技術者は、2014年の巻頭言で、『2000℃に耐える耐火物』というテーマのもとで開発した」と回想しています。

高炉用に開発されたSiC系煉瓦は、耐摩耗性と耐食性に優れるため焼却炉など各種工業炉でも使用されています（1993年技報）。特に、炉内が還元雰囲気となる電気抵抗式の廃棄物溶融炉では $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 質煉瓦SICLEXやC-SiC質煉瓦CBCが良好な耐用を示し、新しいSiC系材料として定着しました（2004年技報）。

4. 不定形耐火物の変遷

4.1 プラスチック材、一般キャストブル

品川技報の報文における主な不定形耐火物の変遷をFig. 9に示します。日本における最初

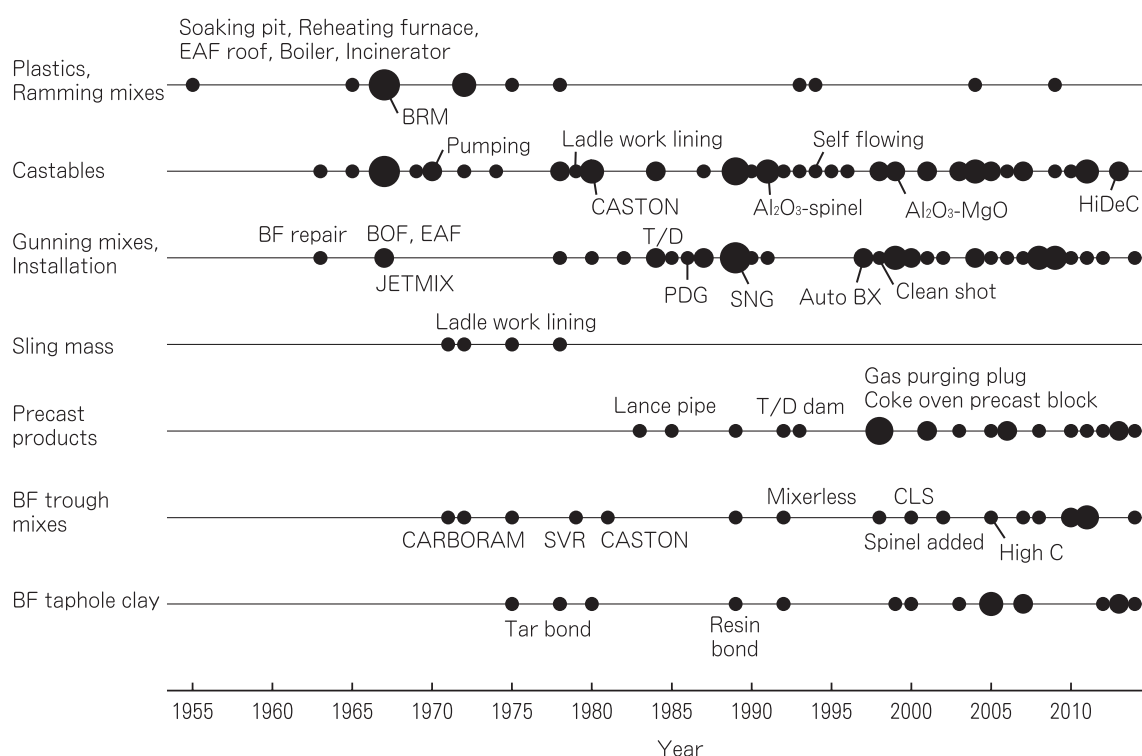


Fig. 9 Trend of articles appeared in Shinagawa Technical Report regarding unshaped refractories.

ものと言われています。そのため1955年にボイラ用としてプラスチック材とキャストブルが国産化されており、この年の品川技報で紹介されています。

当社では1963年に米国General Refractories社からキャストブルをはじめとする不定形耐火物の技術導入を行いました。ただし、当時のキャストブルは、現在の低セメント質材料と異なり、アルミナセメントを多量に配合し、大量の水で施工する粘土質の汎用キャストブルでした。例えば加熱後の見掛気孔率は、1970年に掲載されたキャストブルにおいても30%前後です。そのため用途は雰囲気炉主体であり、溶湯やスラグ接触部に使用できる材料ではありませんでした。

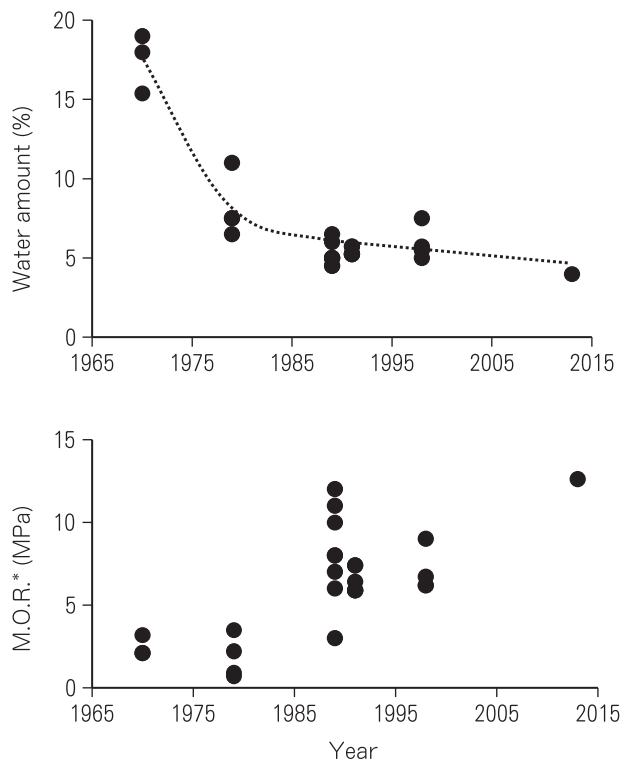
取鍋ワーク材用の不定形耐火物として最初に実用化されたのはスリンガー材であり、1970年～1973年の品川技報で紹介されていますが、現在は使用されていません。1979年の品川技報から取鍋ワーク材の低セメント質キャストブルの紹介が始まり、1982年には日本鋼管株式会社(当時)との共同開発により、福山製鉄所において過去10年間実施されていたスリンガー施工法に代わる流し込み施工法を確立しました⁵⁾。

4. 2 低セメント質キャストブル

低セメント質キャストブルCASTONが品川技報に登場するのは1980年です。それまでの一般キャストブルからCASTONにかけての施工水分量の変化をFig. 10に示します。低水分化によって材料の気孔率が低下しましたが、それ以上に注目されるのは強度の増加です。組織の緻密化によって中間温度域での強度が向上し、稼働面側と背面側の強度ギャップが低減することで、剥離損傷が減って安定な耐用が得られます。2013年に取鍋用高性能アルミナ・マグネシア質キャストブルとして紹介された製品(現HiDeC)はこの技術思想を推し進めた製品です。CASTONの登場によって高炉樋、ランスパイプ、RH浸漬管、取鍋、TD等、溶湯やスラグに接触する窯炉の不定形化が大きく進むことになりました。

日本の不定形耐火物の動向については1989年と2005年の品川技報で解説されています。低セメント質キャストブルが定着した1989年の解説では、日本の不定形耐火物は黎明期(～1965年)、発展期(1966年～1973年)を経て、成熟期(1974年～)に入ったと説明されています。しかし、キャストブルは材料組成と施工方法の面でも1990年代に大きく変化しました。

材料組成に関しては溶鋼鍋のワーク材の変化が特徴的です。当初はジルコン質が広く使用され(1979年技報)、MgO主体の塩基性材料も検討されま



*MOR means modulus of rupture after 1000°C firing for 3 hours

Fig. 10 Change in water amount for installation and MOR of castables appeared in Shinagawa Technical Report.

した（1989年技報）。しかし、ジルコンの価格高騰によってアルミナ・スピネル質（1991年技報）が主流となり、さらにアルミナ・マグネシア質（1999年技報）、スピネル・マグネシア質（2003年技報）など Al_2O_3 - MgO 系で各々特徴的な材料が開発されました。現在広く使用されているのはアルミナ・マグネシア質であり、使用中のスピネル生成反応によって異常膨張するものの、マグネシア微粉とシリカ系超微粉の調整によってフレキシブルな膨張特性に改善されて実用化されました。その特徴と実炉での耐用向上は1991年に報告されています。

施工面では1994年にセルフフロー・キャストブルが、1998年に湿式吹付け施工のクリーンショットCLSが紹介されました。セルフフロー・キャストブルやCLSは製鋼分野だけでなく、非鉄分野や焼却炉関係で現在も使用されています。

4. 3 吹付け材

上述のCLSは施工方法としては吹付けですが、材料的にはキャストブルです。緻密な施工体を得るためにキャストブル材料を吹付け施工するという考え方は古くからあり、1963年の技報ではキャストブル材料の吹付けによる高炉の補修が日本で初めて行われた経緯が報告されています。高炉の吹付け補修は現在、自動吹付け機Auto BXで行っています（1997年技報）。

一方、乾式吹付け材の施工体を緻密化する改良も進められました。材料をあらかじめ湿らせて吹付けするPDG工法（1986年技報）や、微粉部のみを混練してスラリー化して吹付けるSNG工法（1989年技報）が開発され、その後のCLS工法に繋がっていきます。このほか塩基性材料の吹付けとして、転炉や電気炉の補修、タンディッシュの表面コート材の自動吹付け等、さまざまな用途の製品が開発されています。

4. 4 樋材、マッド材

高炉樋材は時代によって施工方法が変化してきました。品川技報では、まずラミング材CARBORAMが登場し（1971年技報）、乾式振動成形材SVP（1979年技報）、流し込み材CASTON（1981年技報）が紹介されています。当初はラミング材が主体であり、1975年頃にピークとなる国内のラミング材生産量は、その60%以上が樋材であったと推定されています。その後、キャストブル材料が主流となりますが、使用現場の条件に応じて、ミキサーレス流し込み材（1992年技報）、CLS材（2000年技報）が開発されました。

こうした樋材の主成分を比較したのがFig. 11です。横軸（ $\text{SiC} + \text{C}$ ）と縦軸（ Al_2O_3 ）の含量100%の点線から離れるほど、第4成分が含まれることを意味します。1970年代～80年代の樋材ではろう石やシャモット原料も使用されていたため、 SiO_2 成分をかなり含む材料もありました。1990年代以降、主樋のワーク材はほぼ Al_2O_3 - SiC - C 組成となり、スラグライン材では耐食性の向上のため高 SiC （>70%）材質が定着しました。最近は従来2.0～3.5%であったC量を7%に高めた高C材料も開発され

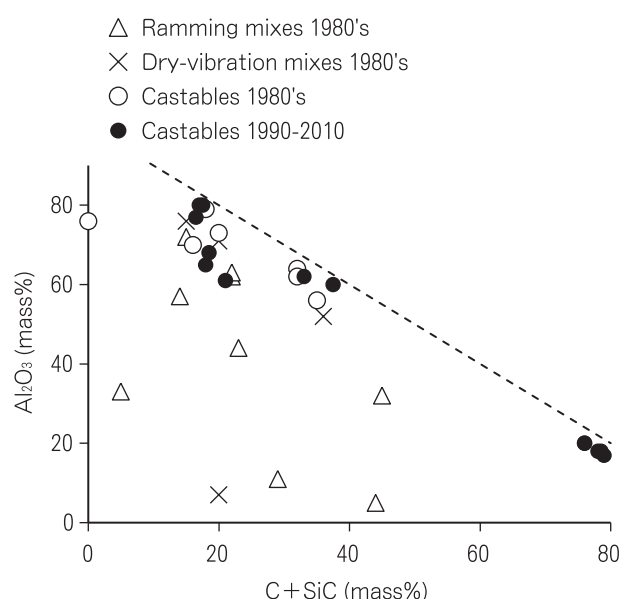


Fig. 11 Chemical compositions of BF trough mixes.

ました(2005年技報)。メタルライン材はSiC = 15 % 程度の Al_2O_3 -SiC-C材が一般的で、電融スピネルを添加した高耐食性材料が開発されました(1998年技報)。スピネルはSiCを固相酸化させるため平衡論的には意外な組み合わせですが、適切な添加条件によって耐用向上が得られている点で、興味深い材質です。

高炉用のマッド材は1960年代から当社における製造が始まりましたが、品川技報に登場するのは1975年からです。当時はコークス、シャモット原料、SiC、粘土をタールボンドした製品でした。その後、環境対策の点からレジ

ンボンド品も使用されるようになりました(1992年技報)。タール中の有害物質を極力排除した環境対応型のタールボンド製品も登場しています(2005年技報)。原料的にも、カーボンブラック、ピッチ、高アルミナ原料、SiC、特殊添加物(非酸化物)が主体になり、非酸化物の量が増大し、50%以上に及ぶようになりました(Fig. 12)。

一方で、マッド材は高炉のなかに充填されて使用されるため、他の一般的な耐火物とは違って使用中や使用後の状態を観察することができず、損傷機構を推定したり材料特性の妥当性を検証するのが難しいという問題があります。解決策として、高炉を模した炉にマッド材を実際に充填して組織を観察する(1989年技報)、開孔機を用いて開孔性を評価する(2002年技報)など、各種のシミュレーションテスト法が開発されています。

5. 連続鑄造用機能材の変遷

5. 1 スライドバルブ装置、プレート材料

品川技報の報文における連続鑄造用耐火物の変遷をFig. 13に示します。

ノズル・ストッパー方式に代わる取鍋の流量制御方式として、スライドバルブ(SV)方式は1967年にスイスのメタコン社から導入されました。品川技報に紹介されるのは1970年です。当時は鍋底に装置を直接固定し、これに耐火物を組み込んでいく方式であったため、バルブの更新に30~40分を要していました。そこでSV装置の着脱を容易にし、耐火物をオフラインで装置に組み込む方式に改造したカセット方式が開発され、バルブ更新が10~15分となりました(1971年技報)。

その後、装置は鍋底に固定したままで耐火物のみを簡単に交換可能な方式SQTに改良されました。当時の状況については2014年の巻頭言に「当時の流量制御装置はオフラインで組立て、使用後は装置ごと取り換えていました。これを、オフラインで耐火物だけ取り換える方式にできれば楽になるのになあ、と夢をいっていました。すると、同じ夢を抱いていた方々がおり、顧客の多大な協力もいただいて、新しいスライドバルブ装置SQTが誕生しました。」と述べられています。

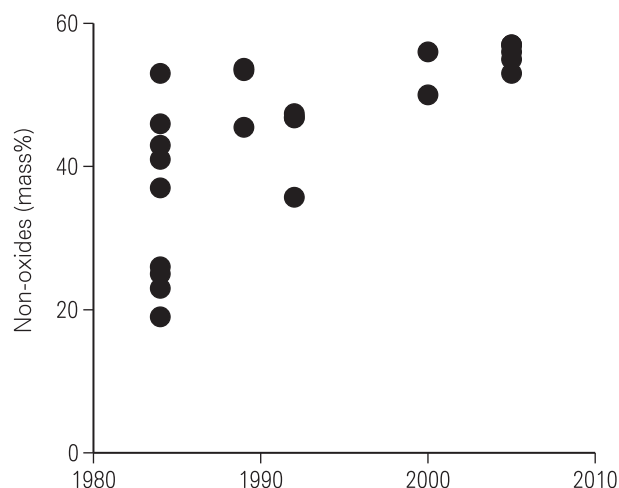


Fig. 12 Change in non-oxide contents of BF taphole clay appeared in Shinagawa Technical Report.

SQT装置では装着したスライドプレートにコイルばねから面圧を負荷／解除するのにトッグル方式、つまりテコの原理を用いた人力作業が行われていました。この作業負担を軽減するため、自動面圧負荷機構を備えた新型装置SSTが開発され（2006年技報）、現在各所で好評を博しています。

タンディッシュ用SV装置は1972年より開発が始まり、T35～T70型装置が開発されました。この装置は1982年の掲載時にすでに177基の実績を持ち、現在でも使用されています。また、浸漬ノズルの迅速交換装置QTCも実用化されました（1995年技報）。

SV装置は連続 casting 用として発展しましたが、転炉や電気炉の出鋼口ゲートに採用される場合もあります。当社では電気炉用のSV装置を開発し、良好な結果を得ています（2012年技報）。

品川技報に紹介されたスライドプレートの品質表のうち、各時期の代表的な配合を比較してTable 1に示します。当初はタールを含浸した高アルミナ質材料が使用され、取鍋プレートの寿命は3ch程度（max. 5ch）でした。1980年代には Al_2O_3 -C材料（ピッチ含浸品）が普及し、 ZrO_2 含有原料（アルミナ・ジルコニア、ジルコニア・ムライト）が導入されました。1988年頃の当社の標準材質V1は取鍋で安定的に5ch程度の耐用が得られました。その後、アルミナ超微粉の活用による組織の緻密化と高強度化が進み、V55では6～7chに耐用が向上しました。さ

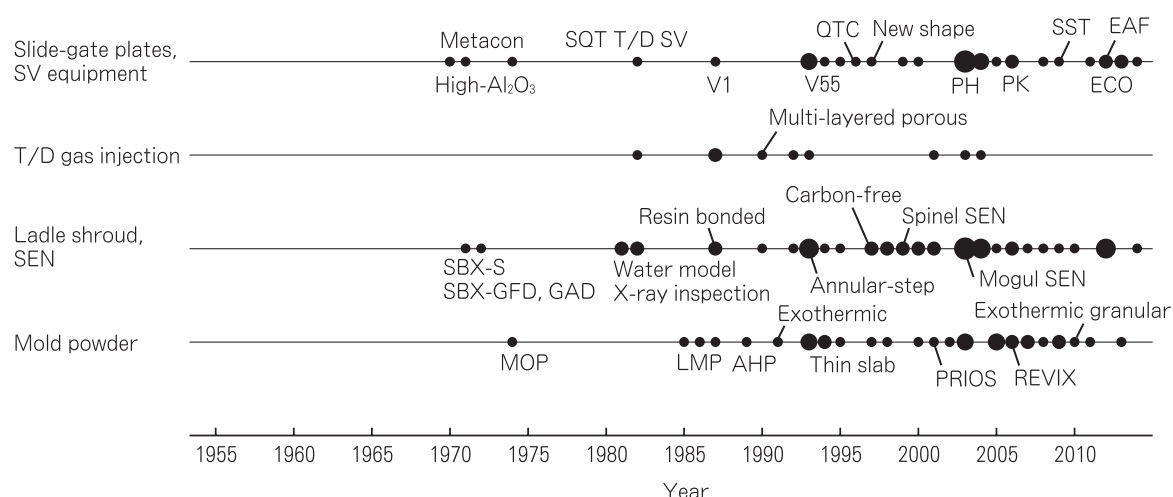


Fig. 13 Trend of articles appeared in Shinagawa Technical Report regarding continuous casting refractories.

Table 1 Change in slide-gate plate materials

Shinagawa Technical Report	1974	1982	1988	1993	2003	2006
Brand	SVR-90A1TB	SVR-A80G1	SVR-V1	SVR-V55	(SVR-PH)	(SVR-PK)
Materials	Tar-impregnated high- Al_2O_3	Al_2O_3 -C	Al_2O_3 - ZrO_2 -C	Al_2O_3 - ZrO_2 -C	Al_2O_3 - ZrO_2 -C	Al_2O_3 - ZrO_2 -C
Chemical composition (mass%)*						
Al_2O_3	84.7	77.4	75	75	75	79
SiO_2	9.4	7.1	4	1	1	1
ZrO_2	—	—	6	8	11	11
C	5.4	10	9	9	7	5
C.C.S. (MPa)	154	110	160	221	230	240
Typical performance in ladle (heats)	3		5	6-7	8	8-10

* Chemical compositions of Al_2O_3 -C and Al_2O_3 - ZrO_2 -C materials mean those before pitch impregnation

らに、PHシリーズ、PKシリーズと低カーボン化による組織強化が進められた結果、現在の取鍋プレートの寿命は10ch程度です。

スライドプレートは形状面でも改良が進みました。プレートの形状と拘束方法の研究が実験と応力解析の両面から行われ、孔周りの縦亀裂発生を抑える独自形状が開発されました（1997年技報）。またコア部のみを交換して2回再生が可能なエコプレートも開発されました（2012年技報）。

5.2 ロングノズル、浸漬ノズル

連続 casting 用のロングノズル、ストッパー、浸漬ノズルなどは、材質に関わらず当社ではSBX (SUBMAX) というブランド名を持ちます。SBX製品が品川技報に登場するのは1971年です。当時は、ロングノズル、浸漬ノズルともに、溶融シリカ質 (SBX-S)、シャモット・黒鉛質 (SBX-GFD)、アルミナ・黒鉛質 (SBX-GAD) の3材質が使用されていました。

溶融シリカ質SBX-Sは泥しょう casting 法で製造される製品で、熱膨張率が極めて低く (0.03% at 1000℃)、無予熱で使用可能な材料でした。しかし、溶鋼中の [Mn] に対して溶損されやすいため、鋼の連続 casting 用としての使用量は次第に減少しました。当社は主に非鉄用の casting ノズルとしてSBX-Sの生産を続けてきましたが、2013年に生産を中止しました。

カーボン含有系のSBX-GFD、SBX-GADはラバープレスで高圧成形されるピッチボンド品でした。耐食性の点から間もなくアルミナ・黒鉛質 (SBX-GAD) が主流となり、これがレジジンボンド品SBX-Gに変わりました。同じ成分系でピッチボンド品に比べてレジジンボンド品の方が緻密で高強度であり、耐食性が大幅に改良されました。1988年の連続 casting 特集号には、パウダーラインのZrO₂-C材も含め現在の材料の基本形となるSBX-G材料が掲載されています。

しかし、材料的に確立したかに見えた浸漬ノズルにおいても、アルミナ閉塞対策や溶損鋼種対策という視点から、現在でも新しい材料の開発が続けられています。特に重要なのは内管ノンカーボン材の開発 (1997年技報) とスピネル質浸漬ノズルの開発 (1999年技報) です。浸漬ノズルの内管側だけをノンカーボン化する製造方法はいくつかありますが、当社は同時成形法によってさまざまな材料を生産性良く製造する方法を開発しました。その結果、材料設計の自由度が広がり、アルミナ閉塞を抑制する溶鋼反応型ノンカーボン材を確立しました (2012年技報)。スピネル質浸漬ノズルは、従来はノンシリカのAl₂O₃-C材でも溶損が避けられなかった高酸素鋼の casting において溶損を防止することに成功し、鋼品質の大幅な改善を達成しました。

浸漬ノズルでは材料だけでなく構造の最適化が重要です。水モデル実験の結果が品川技報に初めて報告されたのは1981年で、浸漬ノズルの閉塞防止のためのArガス吹きの方法が検討されています。ガス吹き上ノズルに加えて浸漬ノズルからのガス吹きが研究されており、その効果を高めるため内管下部に1ヶ所、段差を設けた構造が実験されています (Fig. 14)。この構造は複段差構造へ

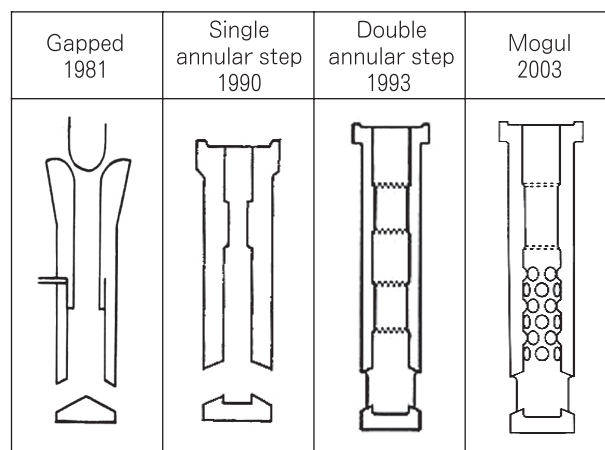


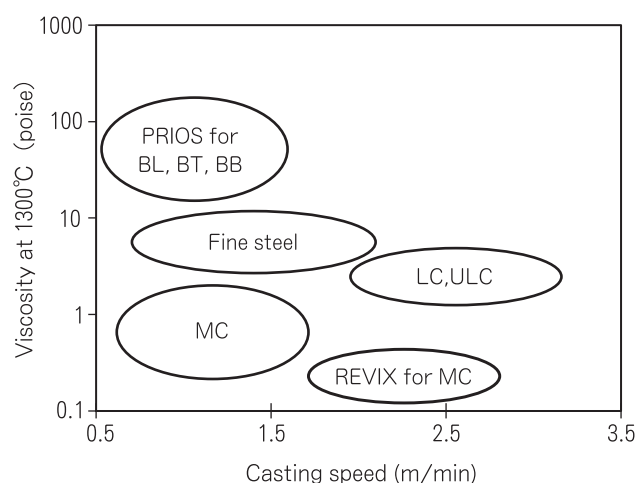
Fig. 14 Inner bore geometry of annular-step SENs.

と発展し、モールド内偏流の防止とノズル閉塞防止に効果があることが水モデル実験と実機テストの両方で確認されました(1993年技報)。さらに複段差構造の発展形として内管に多数の半球状突起を設けたモーグル型ノズルが開発されました(2003年技報)。段差型・モーグル型浸漬ノズルの適用による鋼品質の向上は、海外を含めた多くの連铸機で実証されています(2008年技報)。その結果、複段差型ノズルの確立から20年を経た今でも適用が広がっており、これまでの生産本数の累計は約80万本に達しました。

5.3 モールドパウダー

当社のモールドパウダー MOPが新製品として品川技報に紹介されたのは1974年です。当時、代表品質として取り上げられたパウダーは塩基度CaO/SiO₂比が1.1、1300℃での粘度が2～4 poiseの製品でした。それから40年の間にモールドパウダーの品質は大きく発展しました。現在のモールドパウダー製品の概略を铸造速度と粘度の関係で整理した結果をFig. 15に示します。長年モールドパウダーの開発に携わった技術者は、2013年の巻頭言において「(モールドパウダーに対して) 私も15年間精一杯頑張ったつもりです。その後20年が経過し、現在の当社のパウダー技術は我々の世代から見れば別世界です。例えば『塩基度は1.0付近が妥当』でしたが、現在は『塩基度0.3～3.0の範囲が常識』となっています。」と感想を述べています。そこで当社のパウダー技術40年間の変化を20年区切りで第1期、第2期と分けてみます。

第1期では国内のスラブ連铸機の高速铸造化への対応が大きなテーマでした。当社は、それまでは高温融体としての挙動のみから研究されていたモールドパウダーに、冷却固化後のスラグフィルムの組織(Fig. 16)に注目するという、耐火物メーカーならではの研究手法を導入しました。そして、モールド接触面側で結晶を晶出させて抜熱を抑制することで、スラブの高速铸造(铸造速度2.0m/min以上)を可能とするモールドパウダー LMPシリーズの開発に成功しました(1985年技報)。1988年の連続铸造特集号では、低炭素鋼で最高3.0m/minが可能なMOP-LMP-8、割れ感受性が高い中炭素



MC: Medium carbon steel, LC: Low carbon steel, ULC: Ultra-low carbon steel, BL: Bloom, BT: Billet, BB: Beamblank

Fig. 15 Relationship between casting speed and mold powder viscosity.

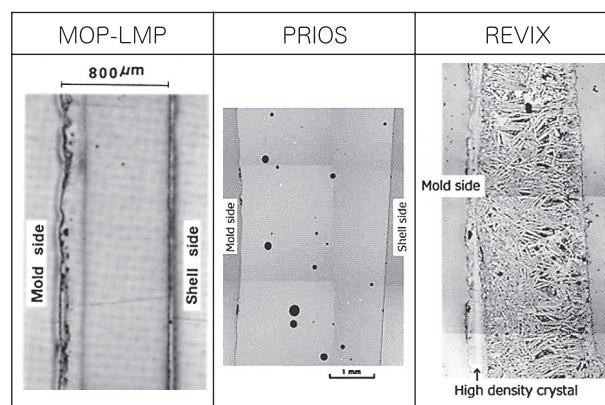


Fig. 16 Microtexture of mold-powder slag film.

鋼用に緩冷却思想を導入したMOP-AHK-6など、製品のラインナップが紹介されています。一方、米国では1989年から薄スラブ連铸機の建設が相次ぎ、6.0m/minに達する高速铸造への取り組みが始まりました。この薄スラブ用モールドパウダーには当社の技術提携先FMP社（現 Shinagawa Advanced Materials社）の製品が広く使用されました（1994年技報）。ここにも当社の高速铸造用パウダーの設計思想が反映されています。

第1期におけるもう1つのキーワードは铸型内メニスカスの熱補償です。この目的で開発された発熱型パウダー MOP-FHは鋼品質の向上に大きく貢献しました（1991年技報）。

こうして最初の20年間に新しいモールドパウダー製品群が開発されましたが、塩基度的には1.0前後、粘度は1.0poise前後が主体でした。これに対し、第2期とよぶべき最近の20年間では、10～100poiseという超高粘度パウダー PRIOSシリーズや、CaO/SiO₂比が1.5～3.0という超高塩基度パウダー REVIXシリーズという、従来の化学組成や粘度の範疇を越えた新製品群が開発されました。

PRIOSはフッ素レスパウダーとして開発されたのが契機です（2001年技報）。10poiseを越える超高粘度にするためCaO/SiO₂比は0.8以下の低塩基度組成としており、結晶化が起こりにくく、モールドと凝固シェル間のスラグフィルムはガラス質となります（Fig. 16）。超高粘度のガラス質のスラグフィルムは破断されにくいため、パウダー消費量が少なくても焼き付きが発生しません。PRIOSは安定操業の実現と鋼製品の品質向上に大きな効果が認められ、ブルーム、ビレット、ビームブランクといった小断面モールドにおいて広く使用されています。

REVIX（2006年技報）は、PRIOSとは逆に、モールドと凝固シェル間に流れ込んだスラグフィルムが瞬時に結晶化するように材料設計されたモールドパウダーです（Fig. 16）。結晶化を促進するためREVIXは従来製品にはないくらい高塩基度組成です。REVIXを使用すると結晶質フィルムの生成によってモールド内が緩冷却となり、割れ感受性の高い中炭素鋼においても铸片割れが防止されます。そのため中炭素鋼においても3.0m/minに達する高速铸造が可能となりました。

このほか極低炭素鋼、低炭素鋼の鋼品質向上のために、メニスカスの熱補償による介在物性・気泡性欠陥の防止と、高粘度化によるスラグ巻き込み欠陥の防止を図った「発熱・高粘度タイプ」のモールドパウダーが実用化されました。このタイプのモールドパウダーは、国内だけでなく海外でも清浄鋼用に良好な結果が得られています（2009年、2013年技報）。

6. まとめ

品川技報に掲載された主な報文を分野別に振り返ってみました。ただし、セラミックファイバー、製造設備、エンジニアリングなど、紙面の都合で取り上げることができなかった製品・技術があります。また、大きな成果を挙げながらも品川技報で取り上げなかったアイテムも少なくありません。それでも、品川技報が発刊されてから60年間の当社技術の大まかな変遷は紹介できたと思います。

冒頭で引用したように30年を1つの時代区分として捉えた場合、戦後の第一世代の30年間は海外技術の導入から始まり、新しい材料や施工法が次々と開発された大躍進の時代でした。現在も改良が続けられている耐火物製品は、その多くが第一世代のうちに原型が開発されています。

しかし、その後の30年間にも、高耐用化、高機能化、あるいは環境対応化を進めた新しい耐火物製品が次々と生まれてきました。連続铸造のようにユーザーのプロセス自体が発展してい

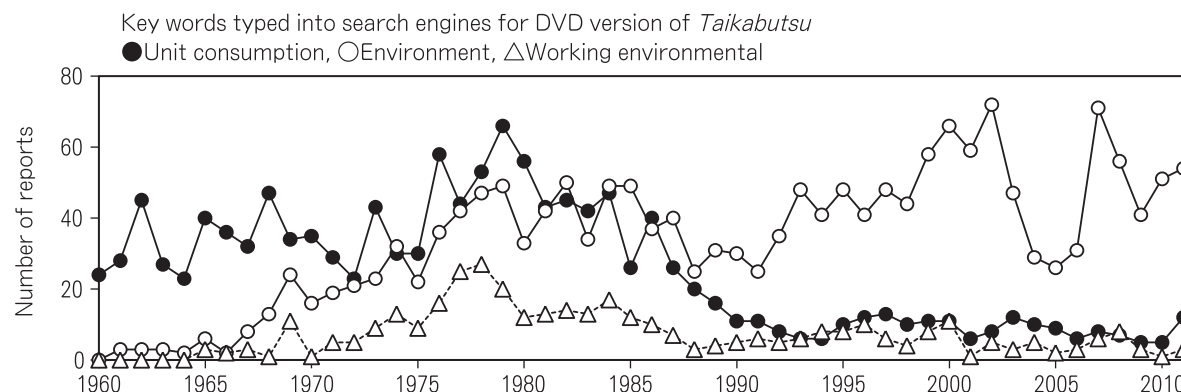


Fig. 17 Change in number of reports and articles in *Taikabutsu* (results of DVD searching).

る分野では耐火物技術の発展も当然ですが、30年前には技術的に成熟したと思われていた分野でも新たな進展が生まれたケースが少なくありません。

あらためて60年間という視点から振り返ってみると、第一世代ではユーザーのプロセス変化に対応するための新材料・新施工法の開発に追われ、その材料・施工法に新しい価値を創出してきたのが第二世代であったように見えます。品川技報だけでなく耐火物誌においても、第一世代では「原単位」に関する報文・記事が多いのに対し、第二世代では「環境」－特に作業環境ではなく地球環境－に言及した報文・記事が多いという違いが見られます (Fig. 17)⁶⁾。熱ロス低減や再利用などの地球環境への配慮だけでなく、鋼品質の向上、信頼性の向上、あるいは施工・解体での一層の効率化など、さまざまな視点から耐火物技術者自らが付加価値を創出していくことが、これからの第三世代において重要性を増すように思われます。

References

- 1) K. Sugita : Nippon Steel Technical Report, **388**, 8 (2008)
- 2) E. Yorita : *Taikabutsu*, **57** [7], 390 (2005)
- 3) Subcommittee on crushing and sieving equipment : *Taikabutsu*, **34** [10], 562 (1982)
- 4) K. Ebato et al. : *Taikabutsu*, **32** [3], 144 (1980)
- 5) Fukuyama Works and Technical Research Center : Nippon Kokan Technical Report, **95**, 111 (1982)
- 6) M. Ogata : Preprints of 1st Technical Committee on Refractories for Steel Making, **7**, (2013)