

鉄鋼用を中心とした耐火物技術の系統化調査

Development of Refractories Technology for Iron and Steel Industry in Japan

平櫛 敬資 Keisuke Hiragushi

■ 要旨

耐火物とは 1500℃以上の高温に耐える工業用材料である。したがって、この温度レベル以上の高温で操業する鉄鋼業にとっては不可欠の材料で高炉、転炉、加熱炉などの炉壁のみならずノズル、バブルなどの溶鋼流量調整にも使用される。この温度近くで操業されるセメント、ガラスなどの高温化学工業、さらには、焼却炉にとっても不可欠な材料であるが鉄鋼用に比べると数分の一の使用量である。これに対して鉄鋼業は耐火物生産量の約 70%を消費する。このように鉄鋼業にとって不可欠な耐火材料技術が幕末から明治初期の我国の産業革命ともいえる時代にどのようにして形成されたか、欧米列強にどのように対応して耐火物産業技術が形成されたのかについて調査した。その結果、反射炉や小型高炉では鉄鋼需要の要求を満たすことができず、鋼材需要の 50%以上は輸入に頼らざるをえなかったことが理解できた。とくに、製鋼および鋼材の国産化については質はともかく量的に需要を満たすことが出来なかった。これを打破したのは明治 34 年（1901）の八幡製鐵所の開設であった。これを契機として鉄鋼産業のみならず耐火物産業も増産に移行した。しかしながら、輸入依存から脱却したのは昭和初期であった。耐火物産業の増産については、八幡炉材工場の活動がわが国耐火物産業の起点となった。八幡炉材工場は製鐵所の必要とする耐火れんがの約 70%を自製、残りを市場から調達した。このことはその後の我国の鉄鋼業並びに耐火物産業にとって貴重なインセンティブとなりその後の両者の相互発展の原動力となった。

我国には粘土・珪石およびドロマイトしか耐火原料は産出しない。鉄鋼プロセスにおいて製鋼・精錬工程は温度が高く、不純物除去のため高塩基度原料が必要である。すなわち、我国には産出しないアルミナ、マグネシア、クロム等の耐火れんがが必要となる。これらの原料の海外調達は我国の場合、中国大陆に依存した。良質の中性および塩基性原料を中国から輸入することによって我国の鉄鋼用耐火れんが産業は大正から昭和前期の発展を遂げることが出来た。戦後は鉄鋼プロセス、特に、製鋼工程における技術革新によって中性および高塩基性原料が必要となり、戦後復興期は米国からの輸入に依存したが、高度発展期には全世界から調達することが出来た。とくにマグネシア原料については戦時中に英国で開発された海水マグネシアの国産化、および炭素系原料の利用拡大が耐火物の開発および国産調達を可能にした。しかしながら、これら高級原料は鉄鋼業における革新鉄鋼プロセス、高温化、高圧化、高速化、に対して、電融化が必要となり、エネルギー資源の乏しい我国にとっては海外 OEM に依存せざるをえず、とくに中国生産に依存、耐火物企業数および従業員数は昭和 45 年（1970）のピーク時の約三分の一に減少した。しかしながら、耐火物の輸出統計に示されているように輸入品に対して輸出品の単価は約 3 倍で我国耐火物産業の高度化が示されている。

鉄鋼プロセスの革新によって鋼中介在元素もシングル ppm オーダーまで低減、高級鋼材の利用によって我国の自動車産業の飛躍が可能となったが、耐火物の変革も国産天然原料からスタートして、現在は中性から塩基性、さらには、炭素系にまで発展してきた。その結果、耐火物使用技術の革新と耐火物製造技術の相乗効果として粗鋼生産に対する耐火物使用量の指標、耐火物原単位は激減、ピーク時の三分の一にまで減少した。このことは前述のように耐火物産業の集約、海外調達などの貢献でもあるが製造および使用の相乗効果によるものであることを主要な鉄鋼プロセスにおける耐火物使用事例によって検証した。

■ Summary

Refractories is a material which can be used at the temperature above 1500°C . On that account, iron and steel industries which operate their furnaces and kilns at more than this temperature regards refractories is an indispensable material and they can use this material for high temperature purposes of furnace linings, for example, blast furnace, converter, reheating furnace, etc., together with those purposes as flow valves and controllers for molten iron and steel. Refractories is also consumed in such high temperature chemical industries as cement and glass, but their amounts of refractories consumption are about several tenths of the amount which iron and steel industry consumes. On the other hand, iron and steel industry consumes some 70 per cent of the total production of refractories in our country. In this report, study has been made on how the refractories industry of our country was formed at the beginning period of Meiji Era to cope with the Western powers. In spite of their efforts, they could not satisfy the demand from iron and steel sectors only with those reverberatory furnaces and smaller blast furnaces, therefore, more than 50 % of the demand for steel products from the expanding industries had to be imported from abroad. This difficulty was overcome by the inauguration of Yawata Iron and Steel Works in 1901. The iron and steel works of Yawata could obtain the refractories products necessary for their iron and steel works from their own refractories manufacturing plant by the amount of 75 % and the rest was purchased from the market. This purchasing policy of the steel plant of Yawata encouraged the refractories industry of Japan and paved the way to the mutual progress of steel and refractories industry in Japan.,

As for the raw materials of refractories in Japan, the natural resources of clay, quartz, and dolomite are only produced from the view point of refractories. As far as the steel production concerned, these resources of Japan cannot satisfy the severe condition of refining conditions of steelmaking plants from the viewpoint of durability. In the steelmaking plant, they need a higher quality of raw materials such as alumina, magnesia, chromia, etc., which cannot be produced in Japan. On that account Japan had to depend on the natural resources abroad, and she obtained these raw materials from the mainland of China. As the result of importing these refractory raw materials of higher quality raw materials of neutral and basic quality from the mainland China, , our steel industry could make a progress from the era of Taisho and Showa.

In the post war period, due to the technical innovation, especially, in the sector of steelmaking, the natural resources of neutral and basic quality had become necessary, and were imported from USA in the period of reconstructing stage after the war, but in the developing period of '70s, could import from all the world. As far as magnesia resources concerned, the sea - water magnesia could be produced as a result of developing the study of extracting magnesia from sea water. The process had to be developed in order to compensate the shortage of the natural resources of magnesia with the artificially manufactured raw material. However, a further innovated process of magnesia and other high quality raw resources became necessary, and a process of preparation of electro-melting process had been developed. The energy for this process of melting these materials of high quality is high, on that account, Japan whose energy cost is high, had to depend on OEM purchasing policy from abroad, especially from China. As the result of the dependency on abroad, the number of personnel decreased to about one third compared with the personnel in 1970, the highest in the number of personnel and corporations. However, as far as the statistics is concerned, the unit price of the exporting refractories is higher by three times compared with the import. This is a typical indication of the quality of our products in comparison of the overseas.

As the result of technical innovation in the process of iron and steel, the impurity in the steel products, for high quality steel of automobile, has been decreased down to the single ppm, less than 10 ppm, in the amount of impurity. This is an epoch making landmark in iron and steel technology. As far as refractories technology is concerned, this is considered a result of technological tendency from acid refractories to basic one, via the neutral refractories of high alumina and carbon. From the view point of oxygen stability, the basic and carbon refractories are considered superior and the refractories industry of Japan has contributed to the steelmaking industry in the field of minimizing technology of impurity contamination in steel.

■ Profile

平櫛 敬資 *Keisuke Hiragushi*

国立科学博物館産業技術史資料情報センター特任調査員

昭和30年	九州工業大学工業化学科卒業
昭和30年4月	八幡製鐵株式会社(現・新日本製鐵株式会社)入社 化工部炉材課および技術研究所にて鉄鋼用耐火物の研究を担当
昭和59年7月	黒崎窯業株式会社にて技術研究部門を担当
平成元年7月	黒崎炉材株式会社入社 耐火物製造経営を担当
平成4年4月	岡山セラミックス技術振興財団にて研究開発を担当
平成12年3月	岡山セラミックス技術振興財団退職(現在に至る)

■ Contents

1. はじめに	3
2. 我国における耐火物産業の歩み	5
3. 耐火物製造の歩み	19
4. 鉄鋼製造プロセスの変化と耐火物改良の歩み ..	43
5. まとめ	72
謝辞	73
登録候補一覧	73
年表	74
鉄鋼用を中心とした耐火物技術の系統化	77

1 はじめに

我国の鉄鋼業は幕末から明治維新に掛けて反射炉・角炉からはじまり、日産 100 トン以上の銑鉄を生産する洋式高炉が導入されたのは明治 34 年 (1901) であった。これは欧米の産業革命を基盤とする近代製鉄に約 50 年遅れであった。

耐火物の製造も同様に数十年の遅れで近代化の歩みを始め、明治維新直後から各地に耐火物製造所が設置され欧米技術の習得によって自製れんがが開発された。しかしながら、高炉をはじめ平炉・転炉などの主要設備に使用される耐火れんがは輸入品によって調達された。さらに、特筆されるのは、銑鉄は約 50% を国産したが、鋼材は約 90% を輸入に頼らざるを得なかったことである。

明治 34 年 (1901) に操業を開始した八幡製鐵所は我国最初の銑鋼一貫製鐵所で、その最初の高炉は日産 160 トンの規模を持ち、平炉、坩堝炉、圧延設備等を付属した近代設備であった。特筆されるのは、使用する耐火れんがの自製工場を付設したことである。また、自製れんが以外に民間からも相当量の耐火材を調達して耐火物産業の発展に貢献した。

大正期から戦前にかけては八幡製鐵所洞岡地区の日産 1000 トン高炉に代表されるように欧米の新鋭設備に匹敵する規模の大型設備が建設された。これに必要な耐火物の輸入は戦時体制のため困難となったが、朝鮮・中国大陸東北地方に産するアルミナおよびマグネシアの高耐火性原料の調達によって代替可能となった。

戦後から昭和 30 年頃までの復興期は中国大陸からの原料輸入は途絶したが、その代わりに、米国からの製品れんが並びに耐火原料が調達された。また、特筆されるのは高炉寿命がそれまでの 2～3 年、総出銑鉄量約 100 万トンから寿命 4～5 年、総出銑鉄量 500 万トン以上に増大したことである。その要因の一つに炉底にカーボンブロックが使用されたことが挙げられる。

ところで鉄鋼用耐火物は窯炉容器の壁ライニングに使用される建設用耐火物と熔融状態および高温ガス流体を制御する作業用耐火物に大別される。これらの耐火物の評価は耐火物寿命および炉材原単位 (kg/t, steel) によって示されている。

その炉材原単位は昭和 30 年から 45 年にかけて著しく低減したが、これは製鋼工程の革新的精錬プロセスの純酸素転炉、さらには、上底吹き転炉の開発導入、

並びに、インゴット鑄造方式の造塊から連続鑄造化への転換によるものである。これらのプロセスを可能にしたのは、アルミナ、マグネシアなどの人工原料の高度化、ならびに、静水圧成型法により形成された耐火れんがに依存するところが大きであった。

我国の鋼材は自動車用鋼板に代表されるように他国の追従を許さないレベルにあるが、それを支える耐火物は高耐食性技術によって非金属介在物の減少に貢献している。すなわち、かつては 100 ppm 以上のレベルであったのが現在は 10 ppm 以下に低減している。さらに、かつては 10 日以上の高熱処理・焼鈍期間を必要とした薄板鋼板の連続熱処理ライン (C.A.P.L.) は急速昇降温に耐えるセラミックファイバー (1600℃の高温に耐える) から成る断熱材によって可能となった。

鉄鋼業における高度化製造技術と同様に耐火物産業においても自動化、省エネルギー化、および省力化によって高性能耐火物が開発されている。鉄鋼用耐火物は全生産量の約 70% を消費する産業で、炉寿命の延長および炉材原単位の低減は鉄鋼業において極めて重要な永遠の課題である。そのためには炉寿命延長のメンテナンス並びに補修による再生が炉材コスト、すなわち炉材原単位改善の重要課題で、低水分不定形施工および火炎溶射補修は極めて大きな貢献を果たしている。

以上のことを踏まえて、耐火物が鉄鋼製造プロセスに重要な位置を占めていることから、それをテーマとして取り上げ、ここではこれらの製鉄プロセスの各工程における炉寿命並びに耐火物原単位低減について耐火物が如何に寄与したかを考え、それを通して耐火物技術の系統化について述べる。

具体的には第 2 章においてはわが国における耐火物産業の歩みについて、幕末から明治維新における反射炉からスタートし、我国における洋式高炉による近代製鉄のはじまりである官営八幡製鐵所開設に至るまでの間、耐火物がどのように調達されたか、その後、戦前には、国産原料及び中国大陸産原料を使用して耐火物製造はどのようにして発展したか、さらには、戦後、海外原料によって発展した我国の耐火物産業の歩みを辿る。

第 3 章においては耐火物製造の歩みについて、原料、成型、焼成というステップによって造られる耐火物の製造プロセス技術の歩みを辿る。特に原料は、耐火物製品の耐用性向上に直接寄与するもので、具体的には

天然原料から人工原料へと推移した。これは鉍物化学的観点からは酸性鉍物から中性（炭素を含む）および塩基性への推移でもあり、その歩みを統計資料を使用して検証する。

第4章においては鉄鋼プロセスの変化と耐火物改良の歩みについて、鉄鋼プロセスにおける大型設備、高温高压高速化、および連続化、に耐火物技術がどのようにして鉄鋼業における耐火物使用技術と一体となって耐火物改良を推進し、鉄鋼窯炉寿命の向上および耐火物原単位低減に寄与したかを述べ、その要因となった耐火物技術の足跡を辿る。

2 我国における耐火物産業の歩み

我国の産業革命は欧米に比べると約半世紀遅れたが、明治維新による開国と同時に鉄鋼をはじめ諸産業が政府並びに民間の積極的な投資によって興り、海外、とくに英独からの技術および製品輸入によって急速な発展がみられた。そのなかで耐火物産業は、高温重化学工業を支えるために不可欠な窯炉材料を供給する産業である。

耐火物は、鉄鋼、セメント、硝子などの高温化学産業で使用される生産材である。日本での耐火物産業統計（表 2.1）によると、鉄鋼における使用量は耐火物生産量の 75% で圧倒的に高い。耐火物の各品種は鉄鋼プロセスの高度化とともに開発され、また、耐火物の生産は鉄鋼生産の増減にリンクして変動してきた。すなわち、相互補完関係にあり車の両輪に喩えられる。

以下に、鉄鋼と耐火物産業について、(1) 官営八幡製鐵所開設（1901）まで、(2) 官営八幡製鐵所開設から終戦まで、(3) 終戦から現在まで、の各期間における発展の歩みを辿る。

2.1 官営八幡製鐵所開設（1901）まで

2.1.1 反射炉

我国において耐火物が使用されたのは青銅および鉄製器材が鑄造された大和時代、奈良時代以降と推察されるが、その記録は詳らかではない。5～6 世紀頃から本格化された我国独自の製鉄法「たたら炉」は木炭と粘土の水練り混合物を溶鉄保護壁に使用したもので事前に成型・焼成したれんがではなかった。“たたら”

とは足踏みふいご（鞴）のことで大正 10 年代に実質上消滅したが、日本刀用の玉鋼製造炉として、また、文化庁補助事業として現在は保存されている²⁾。

我国の耐火れんがは幕末の嘉永 3 年（1850）に建設された佐賀藩反射炉に使用されたれんがが現存する最古の耐火れんがとみなされている。佐賀の反射炉と同じサイズの反射炉は、明治維新までの 18 年間に鹿児島、葦山、水戸（那珂湊）など全国各地に建設された。現存する反射炉で最も良く当時の姿を留めていて容易に見学ができるのは葦山の反射炉である³⁾。

反射炉の建設で一番問題となったのはそれまでの銅合金の溶解が鉄に代わったため作業温度が高くなったことに対する対策であった。その対応策として葦山反射炉を建設した江川太郎左衛門の粘土探索が有名で、「近世日本窯業史」には「反射炉の儀は焼石と唱へ土を堅めて素焼き仕り、右を以て築立つ候に付、一通りの土性にては雑用立、右は豆州天城山中に相応の土有之」とあり、土地の人々は現在でも粘土採掘場所を「煉瓦の洞」と呼んでいる⁴⁾。

表 2.2 に幕末反射炉に使用された粘土れんがの品質を示す⁵⁾。この品質表は、高良義郎が昭和 51 年（1976）、全国各地に残されていた反射炉れんがを最新の分析機器を使用して試験したものである。その結果、幕末における反射炉用粘土れんが品質は酸化鉄含有量が高く（ Fe_2O_3 3.58%）、耐火度が現在の粘土れんがに比べると 100℃ 以上低く、気孔率も高く、低強度であることが判明した。

表 2.1 耐火物の産業別出荷量（平成 17 年（2005）、単位 1000 トン / 年）¹⁾

	鉄鋼	非鉄金属	機械	セメント	ガラス	その他窯業	化学	ガス電力	焼却炉	輸出	その他	合計
定形（千トン）	297	5	18	24	16	14	1	< 1	8	24	16	425
（比率%）	70	1	4	6	4	3	< 1	< 1	2	6	4	
不定形（千トン）	600	12	32	11	2	19	1	1	19	28	42	770
（比率%）	78	2	4	2	< 1	2	< 1	< 1	3	4	6	
合計（千トン）	897	17	50	35	18	33	2	3	27	52	58	1195
（比率%）	75.0	1.4	4.2	2.9	1.5	2.8	0.2	0.2	2.2	4.4	4.9	

表 2.2 幕末の反射炉に使用された耐火れんがの品質⁵⁾

反射炉	佐賀	水戸	鹿児島	葦山
研究時期	昭和 16	昭和 16	昭和 16	昭和 16
耐火度（SK）	26	27	26	27
SiO_2 （%）	68.78	75.54	65.30	71.36
Al_2O_3 （%）	23.91	19.43	27.96	20.21
Fe_2O_3 （%）	3.43	0.91	2.39	3.58
見掛け比重	2.65	2.49	2.39	2.53
かさ比重	1.41	2.14	1.79	1.64
気孔率（%）	45.1	15.5	26.8	35.1
荷重軟化点 T_2 （℃）	1170	—	1290	1380

2.1.2 赤煉瓦と耐火れんが

ここで酸化鉄含有量が高いことについて考察したい。現在、溶鋳炉で使用されている粘土れんがの酸化鉄含有量は2%以下に制限されている。その理由は酸化鉄による融点降下、すなわち、耐火度低下もあるが、最大の理由は一酸化炭素による炭素沈積である。例えば、赤れんがには酸化鉄が数パーセント含まれているため一酸化炭素ガスによって1時間以内で瓦解粉末化する。このように耐火れんがでは酸化鉄含有量が高いことは好ましいことではない。

しかしながら、一般建築用としては酸化鉄によって焼き締められ高強度となるため優れた材料であり、東京駅、京都琵琶湖疎水などの建築材としてよく知られている。反射炉に使用された耐火れんがは赤れんがと同等の品質の材料であり、そのような事情から明治初期の耐火物メーカーは赤れんが、磚子、陶磁器などの窯業製品も製造していた³⁾。

砂鉄、その他を鉄源とする反射炉による製鉄作業の熱源は、バーナーでの直接加熱と高温に加熱された天井、側壁の反射熱である。現在でも同じ加熱原理に基づく反射炉 (Reverberatory Furnace) は700～800℃の低温用から1700～1800℃の高温用まであり、主として一般金属溶解用として使用されているがバッチ操業であるため生産性が低い。

2.1.3 小型高炉

一方、現在、製鉄所で稼動している高炉と同じ原理のシャフト炉も反射炉と同じく幕末に建設されたが、現在の高炉が日産1万トンであるのに対して当時の高炉は1～2トン/日と低いものであった。図2.1および図2.2に反射炉と高炉の見取図を示す。

図2.2からわかるように、高炉において耐火れんがは円筒状に積み上げられ、外郭は花崗岩で補強されている。この釜石で生産された銑鉄は水戸の反射炉に送られ大砲製造に使用された。このような小型高炉は明治元年(1868)までに釜石に3基、橋野に3基、その他4基で合計10基建設され、総生産量は3750トンに達した。

明治時代となり釜石の官営製鉄所に日産25トンの高炉2基が明治13年(1880)に建設された。この高炉の耐火れんがは全量英国から輸入された。しかし、木炭不足、炉温低下等の理由によって明治16年(1883)に休止された。その後この溶鋳炉は、薩摩出身の商人、田中長兵衛が譲り受け再稼動に成功、さらに、官営釜石製鉄所を経て明治27年(1894)に招聘された野呂景義らによって夕張炭によるコークス銑に成功、高炉

総生産量は1万3千トンに達した。

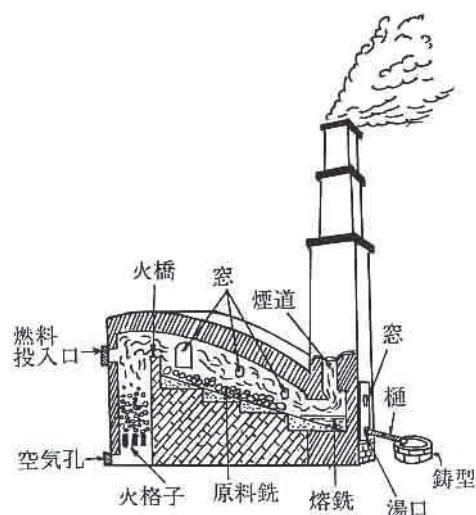


図2.1 反射炉の見取図⁶⁾

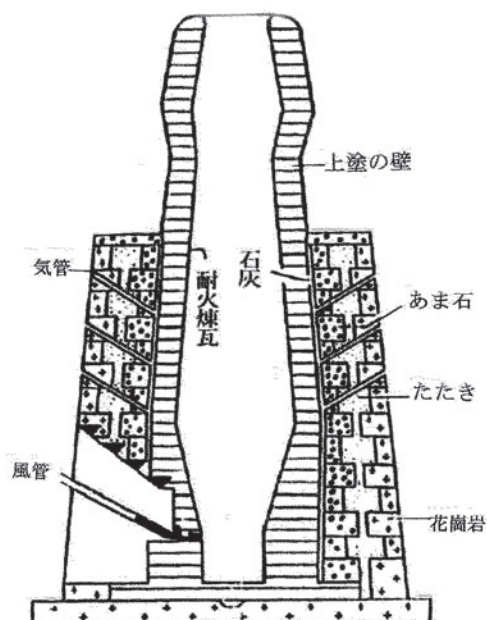


図2.2 釜石(橋野)2高炉の見取図⁷⁾

さらに、輪西(室蘭)においても角炉から始まった小型高炉が建設・稼動したが、釜石と同様に操業は安定せず本格的な銑鋼一貫製鉄所は明治34年(1901)の八幡製鉄所の開業を待たねばならなかった。その後、明治40年(1907)に輪西高炉(日産50トン)⁷⁾が建設され、室蘭製鉄所の基礎を築いた(図2.3)。ここで大橋周治著「幕末明治製鉄論」(アグネ1991年)による“たたら、角炉および八幡高炉”の操業データ比較を表2.3に示す。

我国における耐火れんがの発祥は反射炉に使用された粘土れんがであったことは前述のとおりであるが、ほぼ同時期に建設された角炉および溶鋳炉にも同様な粘土れんがが使用されたものと推定される。

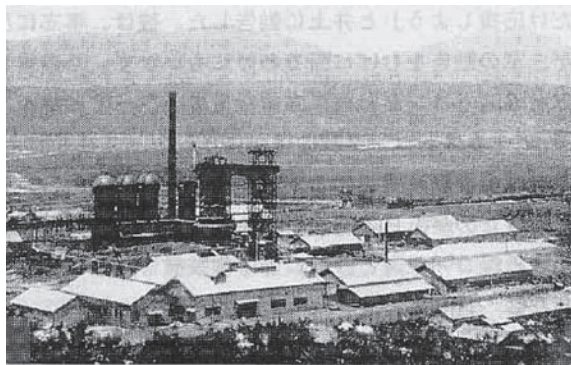


図 2.3 輪西高炉の外観⁸⁾

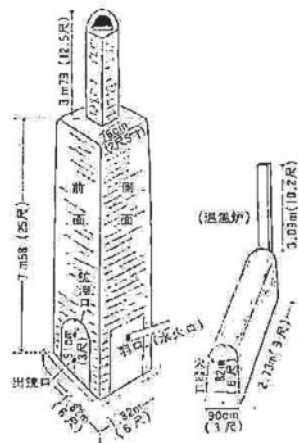


図 2.4 角炉の見取設計図⁸⁾

2.1.4 鋼材輸入

明治前期から、昭和初期まで鉄鉄は約 50% が輸入され、その中で溶鋳炉用としても使用されたものと推定される。鋼材については明治 34 年（1901）まで必要量の殆どが輸入された。耐火れんがについては鋼材と同様、かなり多量の輸入品が使用された。それは特に溶鋳炉れんがには耐熱性の他に耐熱衝撃性が必要であり、わが国の粘土れんがには耐熱衝撃性が不足していたことによるものと考えられる。

明治 26 年（1893）に発行された大日本窯業協会誌、Vol.2, No.15, pp55-66, 75-85「耐火煉化石試験報文」によると、国産煉瓦 34 試料、輸入煉瓦 5 種類の調査結果が記載されている⁹⁾。この「耐火煉化石試験報文」が明治 26 年（1893）に発行されていることから釜石の溶鋳炉に使用された煉瓦はこの報告書に記載されている 5 種類の輸入れんがではないかと推定される。また、この報告書にはスラグ侵食試験が記載されていることから輸入れんがの溶鋳炉での使用が推定される。当時としては最高の品質であったと考えられるが、現在の溶鋳炉用粘土れんがに比べると酸化鉄およびアルカリ含有量が高く耐火性が低い。なお、この報告書は（社）日本セラミック協会から平成 12 年（2000）に 100 年間における全発表論文（6000 編）の中から“20 世紀のセラミックスを先導した 12 の論文”の筆頭に選ばれた歴史的に注目される論文である。

表 2.3 たたら、角炉、八幡高炉の操業データ比較⁸⁾

方式	原料	砂鉄使用比率 (%)	炉の形式 高さ	還元剤	送風	炉材	炉内温度 (°C)	操業形態	生産量 t/D	操業時間
たたら	砂鉄（粒） (13t)	100	低床角形 高さ 約 1.2 m	木炭 (13 t)	冷風 (常温)	粘土	3 日 3 晩 連続操業 回毎築炉	1t/D 未満 (2.5-3t 回)	1t/D 未満 (2.5-3t 1 回)	江戸時代～ 明治中期
角炉	たたら 滓塊	たたら 滓塊 100	角型高炉 高さ 約 11.4m	木炭	温風	耐火煉瓦	不明	約 40 日連続 稼動	1.3-1.4 t/D	明治中期 (1891 - 1895)
八幡高炉	赤鉄鉱	0	高炉 高さ 23 m	コークス	熱風	耐火煉瓦	1400 ～ 1600	連続稼動	130t/D	明治 40 年 (1907)

表 2.4 明治前期に輸入された溶鋳炉用れんが⁹⁾

製造者	Stour-bridge	Snowball	Atlas	Caledonia	Heath-field
比重	1.915	1.861	1.836	1.938	1.998
吸水率 (%)	9.91	9.13	10.74	6.77	5.78
耐火度 (SK)	30	33	33	31	29
耐スラグ性*	甲	乙	乙	甲	丙
lg.loss (%)	0.35	0.3	0.47	0.60	0.23
SiO ₂ (%)	63.73	55.62	58.08	59.07	58.74
Al ₂ O ₃ (%)	29.13	37.13	36.38	33.74	31.58
Fe ₂ O ₃ (%)	3.71	2.39	2.45	3.04	6.39
CaO (%)	0.38	0.51	0.41	1.00	0.10
MgO (%)	0.59	0.91	0.66	0.52	0.77
K ₂ O (%)	1.10	2.32	0.93	1.29	0.64
Na ₂ O (%)	0.93	0.88	0.81	1.06	0.81
合計 (%)	99.92	100.08	100.24	100.32	99.26

*：ルツボ法：1000°C、甲＝侵食小、乙＝侵食中、丙＝侵食大
スラグ成分、SiO₂ 51.99 %、Al₂O₃ 6.66 %、Fe₂O₃ 29.60 %、FeO 11.62 %

明治前期における銑鉄および鋼材の生産量と輸入量の関係を表 2.5 に示す。明治 33 年（1900）年における国産銑鉄は 2 万 1300 トンであるのに対して、輸入銑鉄も 2 万 2500 トンとほぼ同量であった。これは銑鉄が反射炉および溶鉱炉の鉄源として使用され、再溶解により銑鉄を生産するシステムであったが、生産性の低い反射炉による銑鉄供給では需要が満たされず、輸入銑鉄にほぼ等量を依存することが必要であったことを示している。その理由として挙げられることは、釜石、輪西の溶鉱炉が設計仕様 50 トン／日に対して 1～2 トン／日と低い操業であったことである。さらに、溶鉱炉は連続炉であるにも拘らず休風が多かったことも輸入を必要とした理由と考えられる。なお、銑鉄輸入は主として英国およびドイツからで、当時の英独は年間 2～300 万トンの銑鉄を生産していた。

次に、鋼材であるが（当時は粗鋼と言わずに鋼材と呼んだ）、銑鉄よりも国産量が著しく低く、明治 7 年（1874）～明治 33 年（1900）の 26 年間における鋼材の国産量の平均は僅か 2.8 千トンであった。したがって、年間平均で 6 万 2 千トンの鋼材輸入が必要であった。耐火物の主要な顧客である鋼材生産が振るわなかったことは耐火物産業も低迷せざるをえなかったものと推察される。図 2.5 に明治 7 年（1874）から明治 33 年（1900）の 26 年間の鋼材国産と輸入量の推移を示す。

2.1.5 耐火れんが工場

耐火れんが工場は、原料粘土および蠟石が入手しやすい採鉱地、岡山県備前三石、福岡県筑前に設立された。さらに、東京、名古屋、大阪の消費地にも設立された。これは鉄鋼用としての出荷は勿論であるが、そのほかに、ガラス、非鉄金属等、鉄鋼以外的高温化学工場がそれらの都市及びその近郊に設立されたためと推定される。表 2.6 に明治前期に設立された耐火物企業を示す。これらのうち品川白煉瓦（株）、九州耐火

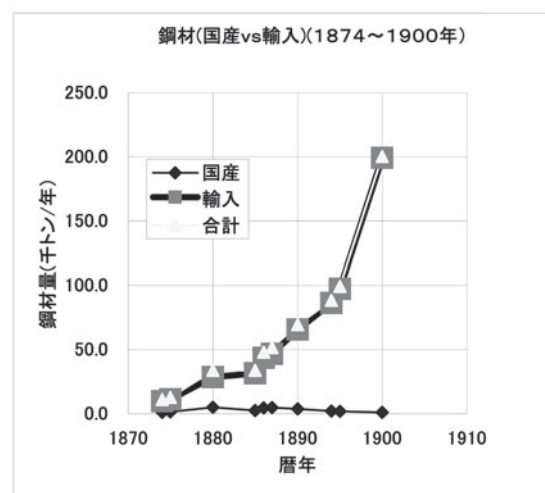


図 2.5 明治 7 年（1874）～明治 33 年（1900）の鋼材の国産と輸入量¹⁰⁾

煉瓦（株）、三石耐火煉瓦（株）は現在でも我国を代表する耐火物製造企業である。溶鉱炉と同様、坩堝炉、パドル炉、平炉、ベッセマー転炉、トーマス転炉などの製鋼炉が我国に導入されたのは明治前期から中期にかけてであった。幕末から明治 33 年（1900）までの間に導入された精錬炉について大橋周治は「幕末明治製鉄論」で次のように報告している⁷⁾。

「1882 年（明治 18 年）、東京築地の海軍兵器製造所にルツボ炉がドイツから、さらに、2～3 トン／チャージの小型平炉が 1890 年に横須賀造船所並びに大阪造兵工廠に輸入された。鉄源は釜石銑に代表される国産銑鉄が輸入銑鉄と併せて年間 2 万トン使用された」。

これらの精錬炉に使用される耐火物は欧州では 19 世紀後半に開発されていた。すなわち、ベッセマー転炉用珪石れんがは 1820 年、ジーメンス平炉天井用珪石れんがは 1868 年、炉床用マグネシアれんがは 1880 年、タールドロマイトレんがは 1879 年、トーマス転炉用タール・ドロマイトレんがは 1879 年、また、19 世紀末の 1899 年に発明されたエルー式電気炉用マグ

表 2.5 明治 7 年（1874）～明治 33 年（1900）の銑鉄および鋼材の国産と輸入量¹⁰⁾

年	銑鉄			鋼材		
	国産 (千トン)	輸入 (千トン)	国産比率 (%)	国産 (千トン)	輸入 (千トン)	国産比率 (%)
1874	2.9	1.3	69.0	1.1	9.9	10.0
1875	1.5	3.7	30.0	1.5	11.3	10.0
1880	6.0	5.3	53.0	5.1	28.6	15.0
1885	5.6	5.6	26.0	2.4	31.4	7.0
1886	4.9	7.0	41.0	4.5	43.5	9.0
1887	13.0	6.5	67.0	4.8	46.7	8.0
1890	18.5	10.4	64.0	3.8	65.7	6.0
1894	24.2	36.6	40.0	2.1	86.3	2.0
1895	23.0	35.3	40.0	1.8	97.4	2.0
1900	21.3	22.5	49.0	1.1	199.1	1.0
平均	12.1	13.4	48.0	2.8	62.0	7.0

表 2.6 明治前期に設立された耐火物企業¹¹⁾ 註：引用文献 11) より筆者が作成

明治 8 年 (1875)	東京 (芝浜崎町)	西村勝三	品川白煉瓦	ガス窯用
明治 5 年 (1872)	東京 (浅草橋場)	鳥井庄右衛門		耐火れんが
明治 18 年 (1888)	東京 (本所横川町)	斎藤勘次郎		耐火れんが
明治 18 年 (1888)	東京 (本所石原町)	平松次郎吉		
明治 21 年 (1888)	名古屋 (下堀川)	中村利恭	愛知煉石社	耐火れんが
明治 10 年 (1877)	名古屋 (桑名町)	駿進舎		耐火れんが
明治 9 年 (1876)	大阪 (西成郡)	田中盛秀	盛秀館	耐火れんが
明治 16 年 (1883)	大阪 (西成郡)	田崎・高原他 4 名	五盛舎	耐火れんが
明治 17 年 (1884)	大阪 (北安治川)	津枝三雄	製々舎	ガラス用れんが
明治 18 年 (1888)	大阪 (北区梅ヶ枝)	渡邊・西村	貞徳舎	ガラス用れんが
明治 21 年 (1891)	大阪 (西区湊屋)	廣瀬倉平	廣瀬坩堝	ガラス用つぼ
明治 22 年 (1892)	大阪 (南区難波)	中臣吉郎兵衛	九三耐火煉瓦	耐火れんが
明治 25 年 (1895)	大阪 (南区難波)	横山善三	横山耐火煉瓦	耐火れんが
明治 19 年 (1889)	岡山	稲垣兵衛		耐火れんが
	備前三石	田中鶴太郎		耐火れんが
明治 18 年 (1888)	備前三石	加藤忍九郎	三石耐火煉瓦	耐火れんが
明治 24 年 (1894)	福岡 (早良郡原村)	大原惣作	九州耐火煉瓦	耐火れんが

ネシアれんがは 1881 年、クロムれんがは 1885 年にそれぞれ発明された。これらの精錬炉の見取図を図 2.6 に示す^{11,12)}。

製鋼用炉の耐火れんがには粘土れんが以外に珪石れんが、マグネシアれんが、クロムれんが、およびタール・ドロマイトれんがが必要である。我国においては幕末から明治前期において、粘土れんが以外のれんがとして珪石れんがは製造されていた。すなわち、前述の高山・香村の明治 26 年の調査報告書⁹⁾によると、珪酸 (SiO_2) 含有量が 88～95%、耐火度が SK 31～33 番の珪石れんがが名古屋および大阪近郊のれんが工場で生産されている。さらに、寄田栄一の調査によると、明治 20 年代には珪酸含有量 96%、嵩比重 1.90 で輸入品と同等品質の珪石れんがが国産化された¹¹⁾。

前述のように、明治前期から中期にかけて銑鉄は需要量の 40～50% が国産されたが、鋼材は明治 7 年 (1874) から明治 33 年 (1900) に至る 26 年間、需要の 95% 以上を輸入に依存した。明治 7 年 (1874) から明治 33 年 (1900) の 26 年間における銑鉄と粗鋼の生産高を図 2.7 に、その統計データは表 2.5 に示す¹⁰⁾。

明治前期における耐火物の生産について調査したが、耐火物生産統計が残されているのは大正 8 年 (1919) からであり、明治前期における耐火物生産量に関しては不明である。

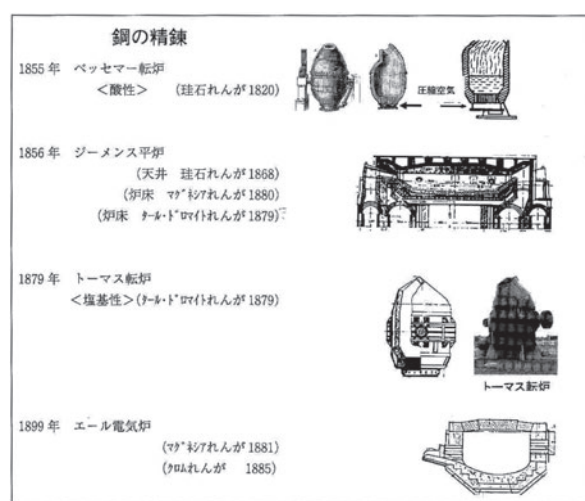


図 2.6 19 世紀後半に発明された精錬炉¹²⁾

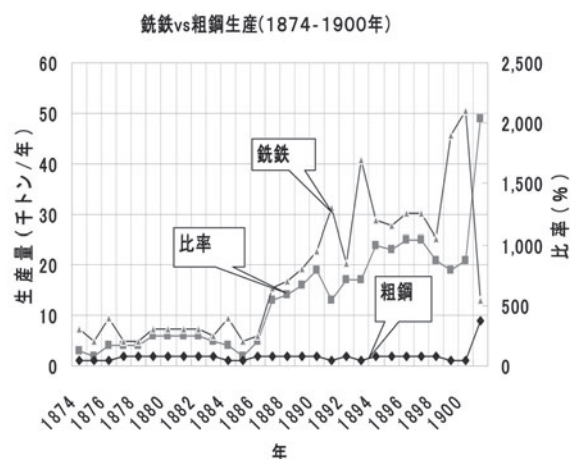


図 2.7 明治期における銑鉄および粗鋼生産
(明治 7 年 (1874)～明治 40 年 (1900)¹⁰⁾ :
文献 10) および 7) の資料より筆者が作成

2.2 官営八幡製鐵所開設から終戦まで

2.2.1 鉄鋼業の発展

我国の鉄鋼用耐火物産業は八幡製鐵所の開設が起点となった。八幡製鐵所は明治 34 年 (1901) 開設されたが、建設計画は明治 24 年 (1891) から始められ 10 年間の調査研究及び綿密な計画に基づいて実行に移された。

八幡製鐵所の開設によって鉄鋼生産は飛躍的に増大した。特筆されるのは粗鋼生産がそれまで 26 年間の長期間に亘って低迷した粗鋼生産が 1～2 千トン/年から大正 8 年 (1919) までに 813 千トン/年へと急増

したことである（表 2.7）。

耐火れんがの全国統計は大正 8 年（1919）からであるため、大正 7 年（1918）までは八幡製鐵所炉材課の記録によった。八幡製鐵所炉材課は高炉火入れと同時に操業を開始、生産記録は明治 38 年（1905）からしか残されていないが、明治 44 年（1911）までの 7 年間に 3 倍に増大、その後、設備拡大によって増産、大正 8 年（1919）には 17 万 5 千トンの耐火物生産を記録した。

表 2.7 明治 33 年（1900）～大正 8 年（1919）の鉄鋼・耐火物生産量¹³⁾ (単位：千トン/年)

暦年	銑鉄	粗鋼	耐火れんが
1900	21	1	
1901	49	9	-
1902	46	46	-
1903	29	60	-
1904	51	90	-
1905	125	107	8
1906	141	104	10
1907	140	136	10
1908	146	149	12
1909	164	154	14
1910	188	252	17
1911	203	288	20
1912	237	330	22
1913	240	382	26
1914	300	423	26
1915	318	514	39
1916	389	571	47
1917	451	773	51
1918	583	813	50
1919	596	813	173

20 世紀初頭の 20 年間の鉄鋼業と耐火物産業の発展の歩みを図 2.8 に示す。明治前期において鉄鋼業の発展は明治 33 年（1900）まで停滞したことは前項で述べたが、20 世紀の初頭、明治 34 年（1901）に八幡製鐵所が開設され、画期的な変化が現れた。我国においては明治 33 年（1900）まで粗鋼生産量が銑鉄生産を下回ったが、銑鋼一貫製鉄プロセス開始により、粗鋼生産は銑鉄とともにその他の鉄源も利用するため粗鋼生産量は銑鉄を上回った。八幡製鐵所の開業と期を一にして粗鋼生産が増加に転じたことは画期的なことであり、図 2.8 に示すように明治 43 年（1910）に粗鋼生産が銑鉄生産を凌駕した。爾来、100 年後の今日まで銑鉄生産が粗鋼生産を上回ることは起こっていない。

耐火物は製鉄、製鋼、圧延の 3 工程で建設用炉材または作業用炉材として使用されるが、そのうち製鋼工程の作業用として使用される比率が極めて大きい。したがって、製鋼工程における粗鋼生産が高まれば耐火物需要も比例して増加する。

2.2.2 耐火れんがの発展

つぎに、耐火れんがの 20 世紀初頭における生産について言及する。鉄鋼統計は明治維新後、明治 7 年（1874）から記録が残され、鉄鋼統計委員会が編集した統計資料として、「統計からみた日本鉄鋼業 100 年の歩み」（昭和 45 年 3 月発行）および「鉄鋼年鑑」に資料があるが、耐火物統計は大正 7 年（1918）以降でないと生産統計データとして残されていないことは前述した。しかしながら、各企業の記録としては残されている。例えば、明治 8 年（1875）、我国最初の耐火れんが工場として開設された品川白煉瓦株式会社によって昭和 50 年（1975）に発刊された「創業 100 年史」によると、耐火れんがの生産量が記録されたのは明治 38 年（1905）からであるが、重量による記録ではなく製造れんがが個数によってであった¹³⁾。唯一、重量による生産記録が残されたのは八幡製鐵所の社史の資料であった¹⁴⁾。図 2.8 の耐火物生産量はこのデータ、すなわち、八幡製鐵所炉材課の生産記録によったものである。なお、図 2.8 のデータには表 2.8 の数値を採用した。

なお、表 2.8 並びに図 2.8 の耐火物生産量において、1905 年から 1919 年までのデータは八幡炉材課だけの集計である。1919 年に耐火物生産量が急増しているのはこの年から全国記録を記載したためである。

我国初の近代製鉄高炉（160t/日）は明治 34 年 2 月 5 日に北九州八幡の東田で火入れされた。ついで製鋼・圧延の各工場も操業を開始した。

創業時の製鉄所設備は次のとおりである；① 溶銑炉（160 t x 1）58,000 t、② 平炉（25 t x 4）、60,000 t ③ 転炉（10 t x 2）150,000 t、④ コークス炉（400 窯）98,360 t、⑤ 分塊工場 100,000 t、⑥ 圧延工場（軌条 32,000 t、中形 36,000 t、小形 21,000 t、中板 11,000 t。

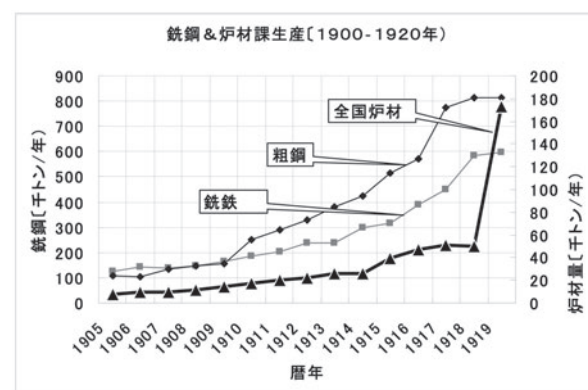


図 2.8 明治後期（1900-1920）における銑鋼及び耐火れんがの発展^{10),11)}

注：1916 年までの炉材量は炉材課のデータによる。

開設当時の操業について、溶鋳炉はコークスのトラブルで翌年には休止せざるを得なかったが、平炉および圧延はまずまずのスタートであった。明治元年（1868）から明治33年（1900）までの輸入鋼材依存から国産化への脱皮は八幡製鐵所の設立によって実現したと言っても過言ではない。図2.9に八幡第一高炉の概観を示す⁶⁾。

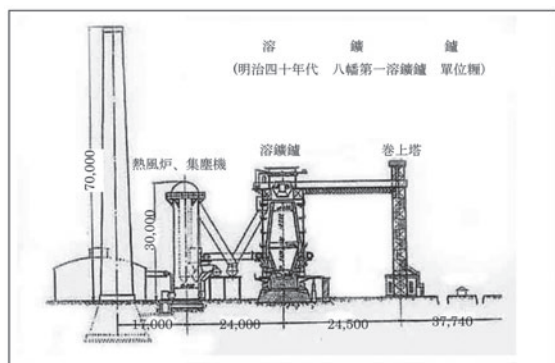


図 2.9 八幡（東田）第一高炉⁶⁾

2.2.3 八幡炉材工場

明治前期には耐火物製造企業も14社設立されたが、いずれも粘土・珪石れんがの生産が中心であり、鋼材製造に必要な粘土・珪石れんが以外の耐火れんがは輸入に依存した。図2.10にわが国における各種耐火れんがの開発年代を示すが粘土れんが、珪石れんが以外の各種れんがが開発されるのは20世紀に入ってからであった。

八幡製鐵所の創業はこれら新種れんがの開発と殆ど同じ時期であった。したがって、創業の当初から計画通りの操業が可能となった。自製れんがによる操業は、明治29年（1896）製鐵所設立準備のため欧米に派遣された調査団の一員、高山甚太郎の進言によるもので東田第一高炉に隣接して炉材工場（炉材課）が建設された。

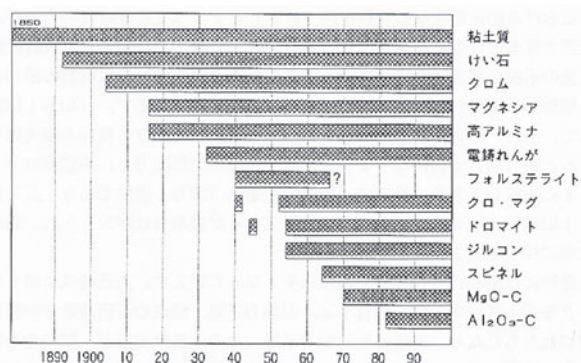


図 2.10 日本における耐火れんが生産開始年表¹¹⁾

自製れんが工場は欧米では一般的ではない。その理由は製鐵所が必要とする耐火れんがは市場で調達でき

るからである。欧米においては、転炉、平炉、電気炉などの新精錬プロセスに必要な不可欠な耐火れんが製造企業が図2.11に示すように19世紀後半には設立されていた。我国においても八幡製鐵所の開設年の明治34（1901）年には国内数社の耐火れんがメーカーが誕生した。しかしながら、八幡が必要とする耐火れんがを供給することは出来ないと判断され、製鐵所建設計画段階において自製れんが工場を製鐵所内に建設することが決定された。この八幡炉材工場は昭和31年（1956）黒崎窯業に移管されるまで半世紀以上の間、八幡製鐵所に必要な炉材の約75%を供給した。

1830	1834 Didier	
1840	1849 Pfizer	
1850	1856 Morgan	
	1857 Rath	
1860	1865 H - W	
1870	1872 Otto	1875 品川白煉瓦
1880	1881 VMAG	1882 * ヨータイ
	1885 Steetley	1883 日本増堀
	1889 Baker	1885 貞徳舎、三石耐火
1890	1891 Carborundum	1897 三石ハイセラム
1900	1908 Radex	1904 黒崎窯業
1910	1911 GR	1916 日本特殊炉材、帝国窯業、九州耐火
	1919 Ferro	1918 美濃窯業、東芝セラミックス
1920	1922 上海耐火	

* 企業合併あり、古い企業の創業を使用

図 2.11 主要耐火物メーカーの創業時期¹¹⁾

八幡製鐵所炉材工場は明治37年（1904）の珪石れんが工場建設から始まり、マグネシアれんが、粘土シャモットれんが、ドロマイトレんが、クロムれんが等、鉄鋼一貫製鐵工程に必要な全ての耐火れんが並びにモルタル粉末を生産した。創業時の設備は、原料粉砕用として電動モーター駆動（35および50 HP）の粗粉砕用クラッシャー、ロールクラッシャーおよびエッジランナー各1台、焼成設備として、並型れんが2万個および2500個が焼成できる半ガス窯が各1基設置された。工場面積は102坪で約100坪の倉庫が付設された。大正初期の炉材工場および焼成窯の外観を図2.12示す。

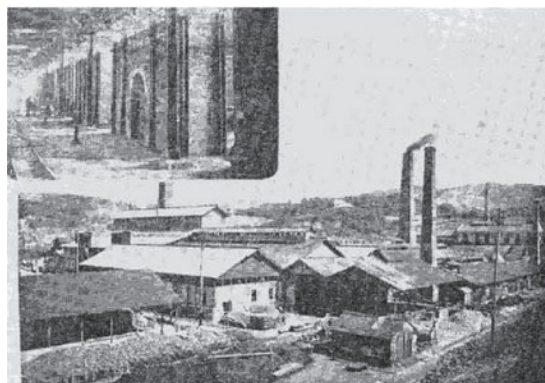


図 2.12 八幡製鐵所炉材工場¹⁴⁾
(昭和31年（1956）黒崎窯業（株）に移設)

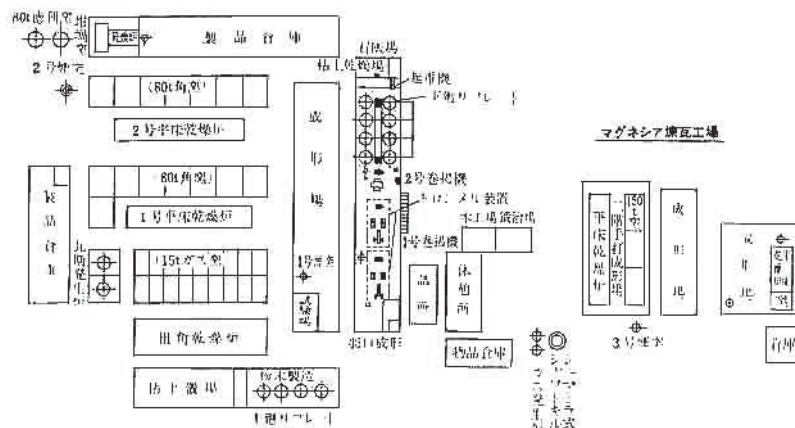


図 2.13 八幡炉材工場の設備レイアウト¹⁴⁾

また、明治末期の炉材工場の設備配置図を図 2.13 に示す。この図においてもマグネシアれんがラインが珪石れんが工場内に含まれていたことが示されている。各種耐火れんがのなかでも珪石れんがは、明治 38 年（1905）に輸入が中止され国産原料に切り替えられた。我国の特産、赤珪石および青白珪石にはシリカ転移に必要な鉄触媒が含まれていて、コークス炉および平炉天井用として好適である。一般に珪石れんがの焼成には 1500℃ の高温と 1 ヶ月の製造期間が必要であるが、八幡製鐵所の炉材工場では昭和 8 年（1933）2 月に我国最初のトンネルキルン（ドイツ・ドレスラー式）を 2 基設置、珪石れんが製造に使用した（図 2.14）。さらに、プロクター式温度調整乾燥炉を設置し昭和 14 年（1939）には最高の生産高、17 万 5684 トン（粉末を含む）を記録した。その後この記録を上回ることはなかったが日華事変および第二次大戦に伴う鉄鋼増産に対処するため昭和 15 年（1940）には生産能力を 15 万 4000 トンから 24 万トンに拡大する工事に着手した。しかしながら、要員および資材不足のため未完のまま終戦となった。

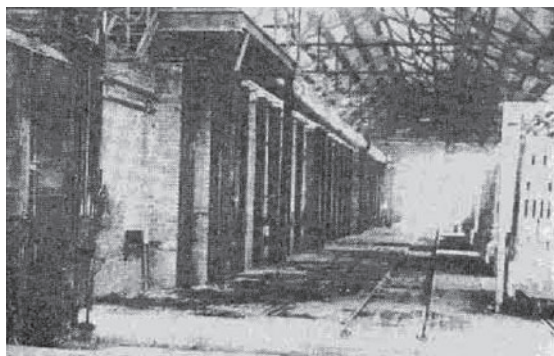


図 2.14 八幡製鐵所炉材工場のトンネル窯¹⁴⁾

八幡において製造されたのは、粘土れんが並びに珪石れんがが中心であったが、平炉および電気炉用クロムれんがおよびマグネシアれんがも製造された。八幡製鐵所炉材課の生産量は昭和 3 年（1928）において 6 万 2058 トン、これは全国の生産量 23 万 4880 トンの 26% であった。鋼塊トン当たりの炉材使用量（炉材原単位）が 40 ～ 55 kg/t で比較的に良好なのは酸素吹込みが行われなかったためと考えられる。

製鐵所における自製れんが工場は八幡のほか、日本製鋼室蘭、釜石、神戸製鋼所、さらに、民間では日本鋼管においても設置された。

八幡製鐵所には大正 5 年（1916）から技術研究所が設けられ耐火物の研究が行われた。耐火物の製造研究については、わが国が産する珪石原料について石英結晶転移の機構解明、中国大陸産原料（マグネシア、アルミナ等）の焼成基準作成など自製れんが工場の製造標準作成の基礎データを作成した。高炉下部には約 35% の一酸化炭素ガスが含まれるため耐火れんがには耐 CO ガス性が求められる。研究所内で CO ガス実験を行ない耐火れんがの耐 CO ガス性が調査され品質評価に利用された。

耐火物の改良には使用後耐火物の物理化学および鉱物学による調査、いわゆる医学に喩えれば死体解剖が必要で、的確な品質改善指針はこれによって与えられる。八幡技術研究所では大正時代から高炉、熱風炉、コークス炉、平炉などの調査を行ない鉄鋼用耐火物の品質改良に貢献した。

さらに、八幡製鐵所では購入する耐火れんがについては、例えば、平炉用クロマグれんが（Radex-E）の品質評価が行れた。また、耐火れんがと同一の試験法が適用される建築用赤レンガ、鉾津レンガ、断熱材などの試験も行った。輸入れんがに依存した明治前期か

ら国産技術による我国耐火物産業の発展に対して、耐火れんが製造研究のみならず試験法、品質規格等の国家規格制定においても主導的役割を果し、その成果は社内報「製鉄研究」に多数発表された。八幡炉材課は耐火物産業における我国の技術レベルを欧米並みに発展させる先導役を果たしたが、民間の鉄鋼企業も日清、日露戦争の軍需、大正景気、さらには昭和初期から終戦までの国策によって設備増強および中国大陸産原料の積極的利用によって耐火れんがを粗鋼とともに飛躍的に増産した。明治34年(1901)から昭和20年(1945)の終戦までの粗鋼と耐火物生産量の推移を図2.15および表2.9に示す。耐火れんがは粗鋼の生産増加に比例して増大する。粗鋼生産が年間100万トンの大台を越えたのは大正13年(1924)で、以後右肩上がりの増産が続き、昭和18年(1943)には戦前の最高765万トンが記録された。また、耐火れんがについても10万トンを越えたのは大正13年(1924)で戦前の最高生産量は昭和16年(1941)の139万トンであった。

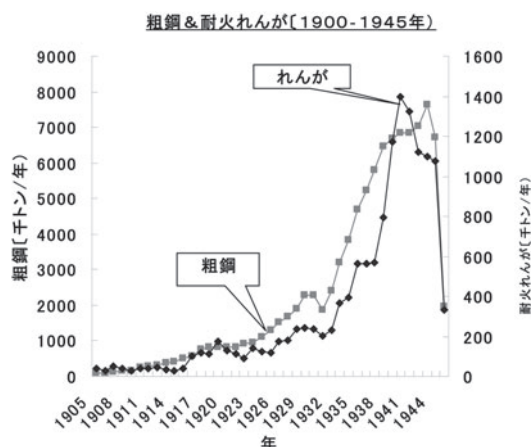


図 2.15 粗鋼と耐火物生産量 (1901-1945 年)¹³⁾
引用文献 13) により筆者が作成

2.2.4 耐火れんが企業の発展

この当時の耐火れんがは、珪石れんが、粘土れんが、クロムれんが、マグネシアれんがの4種類によって構成されていた。

昭和初期のこれらの耐火れんが生産量は、

- ①昭和元年(1926) 17万4千トン、②昭和3年(1928) 23万4千トン
- ③昭和6年(1931) 20万3千トン、昭和9年(1934) 39万4千トン

と逐年増加して、昭和14年には139万5千トンの戦前記録を達成した。平炉に使用されるクロムれんがは八幡炉材課において明治39年(1906)から生産が

始まったが、品川白煉瓦においても明治42年(1909)から製造された。おなじく平炉用のマグネシアれんがは八幡において大正7年(1918)から製造が始まった。これらの原料についてクロム鉱は鳥取県廣瀬、北海道などで産出するがマグネシアについては中国遼寧省大石橋からの輸入に依存した。表2.8に「粗鋼と耐火れんがの生産量¹⁴⁾」を示した。これから耐火物の生産は粗鋼と連動して増減していること、同時に1926年の昭和元年から粗鋼、耐火物とも大きく増産されたことがわかる。

戦前並びに戦後、耐火れんがの最高生産を記録した昭和48年(1973)まで粘土れんがは耐火れんがを代表するれんがであった。表2.9に示すように、全ての製造者が粘土れんがを生産し、総生産高に対する粘土れんがの比率は67.5%であった。

珪石れんがも7万2830トン、総耐火れんが生産高の28.7%を占めた。珪石れんがは建設用れんがとしてはコークス炉に使用されるが、作業用としては平炉天井および蓄熱チェッカーれんがとして使用される。

鉄鋼業にとって炉材原単位の削減は最大の課題である。詳しくは後述するが、戦前における鉄鋼向け耐火物出荷量は全耐火物生産量の40～60%に達した。その主たる理由は、製鉄工程では高炉、コークス炉の低寿命、製鋼工程では平炉用れんがの炉材原単位が高いためであった(図2.16)。

表 2.8 粗鋼と耐火れんがの生産量¹⁴⁾

暦年	粗鋼 (1000 t / 年)	耐火物 (1000t / 年)
1900	1	
1901	9	
1902	47	
1907	136	45
1912	330	
1917	773	125
1922	990	
1926	1,506	174
1927	1,685	179
1928	1,906	235
1929	2,294	240
1930	2,289	237
1931	1,883	203
1932	2,398	231
1933	3,198	365
1934	3,844	281
1935	4,500	453
1936	5,223	447
1937	5,801	672
1938	6,472	1,170
1939	6,696	1,396
1940	6,856	1,324
1941	6,844	1,120
1942	7,044	1,098
1943	7,650	1,074
1944	6,856	1,324
1945	1,963	1,120

表 2.9 耐火れんが企業と生産量(昭和3年(1928))¹⁵⁾
(昭和3年 耐火れんが生産統計(耐火材料、黒崎窯業(株)
社内報、333号 昭和41年) 単位:トン/年

会社	珪石 れんが	粘土 れんが	クロム れんが	マグネシア れんが
日本耐火煉瓦		3,825		
日本鋼管		650		
日本製鋼、室蘭	610	2,300	70	
本溪湖煉鉄	100	22		
戸畑耐火煉瓦	800	8,000		90
東洋耐火刈谷	400	8,500		
釜石鋳業所		5,000		
辻村商店		820	5,000	
宇野耐火煉瓦	3,000	4,800	50	
廣瀬	900	8,700	1,400	
黒崎窯業	12,800	1,200		
神戸製鋼所		4,000		
HS 耐火煉瓦		10,000		
帝国窯業	220	7,000	110	
鞍山製鐵所	1,200	6,800		
三保舎		580		
九州耐火煉瓦	100	9,000		
三井鉱山、三池	2,500	3,000		
三石耐火煉瓦		22,000		
美濃窯業		5,200		
三菱兼二浦	1,500	1,500		
品川白煉瓦	13,700	42,000	2450	
八幡製鐵所	35,000	29,000	4,000	2,500
合計	72,830	183,897	13,080	2,590

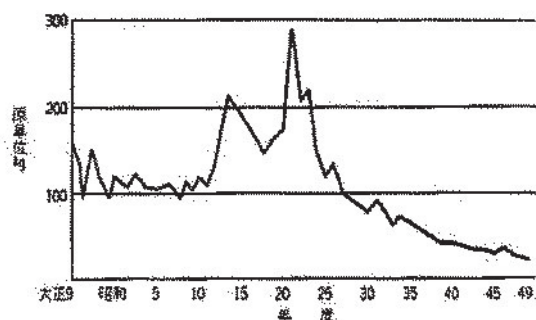


図 2.16 戦前戦後の鉄鋼用炉材原単位 (kg/t)¹³⁾

この時代の鉄鋼プロセスは、八幡炉材工場の加藤孝治によると図 2.17 に示すように、溶鉄炉(銑鉄)→混鉄炉→転炉または平炉→取鍋→鋼材の工程を経ている¹¹⁾。



図 2.17 製鉄所の工程図¹¹⁾

また、鉄鋼用炉材に関する寄田栄一の調査によると¹¹⁾、高炉には英独からの輸入粘土れんがを高炉上下部及び湯溜部の使用温度に準じて3種類使用した(表 2.10)¹¹⁾。

高炉用カーボンれんがについては明治34年(1901)火入れの高炉設計を担当したG・H・H社およびClausthal 大学(ドイツ)のテキストには明記されていて、欧米で採用されていることは知られていたが、戦後、昭和25年までは我国では使用されなかった。

表 2.10 八幡高炉用輸入煉瓦(独マルチン社製)¹¹⁾

	Al ₂ O ₃	吸水率	耐火度	使用場所
1号	34-36	8.6	31	シャフト上部
2号	38-40	12.6	33<	シャフト下部、湯溜
3号	41-44	14.5	33<	シャフト下部、湯溜

転炉および平炉にはそれぞれ酸性法と塩基性法があり、それぞれに適合した性質の耐火れんがが使用された¹¹⁾。酸性転炉(ベッセマー法)の側壁には珪石れんが、炉底には珪石焼付けスタンプが使用され、炉寿命は側壁が1年、炉底は4~5ヶ月、羽口は1日以内であった。塩基性転炉は八幡では採用されず、昭和11年(1936)6月に日本鋼管で採用され、側壁はマグネシアれんが、炉底はドロマイトまたはマグネシアの焼付けスタンプ材、羽口には粘土れんがが使用された。八幡の酸性転炉は昭和2年(1927)まで24年間使用された。その後は塩基性平炉に移行した。平炉の側壁にはマグネシアれんがおよび焼成ドロマイトスタンプ材、およびクロムれんがが使用された。炉底は一般にマグネシアれんがが使用されるが、我国にはマグネシアの原料が産出しないためクロムれんがで代用された。この加藤孝治論文は、この当時、すなわち、大正時代にドロマイトが不定形炉材として既に使用されていたことを示す貴重な論文である¹³⁾。マグネシア原料は大正2年(1913)中国遼寧省で大鉱床が発見され満鉄の指導のもと大正7年(1918)から我国にも入荷し、終戦時には国内17社が水圧プレスによって平炉および電気炉用マグネシアれんがを製造した⁸⁾。

2.3 戦後から現在まで

2.3.1 鉄鋼業の発展

戦後の復興は鉄鋼業および炭鉱を中心にした、いわゆる、傾斜生産によって復興した。耐火れんがの生産は昭和20年の33万4千トンから翌年の昭和21年(1946)には18万5千トンまで減少したが、徐々に増加した。しかしながら、戦前の最高生産に達したのは昭和35年(1960)であった。

鉄鋼業における戦後の復興は製鋼工程における平炉、電気炉の復元および生産能力向上から始まったが、製鉄工程、とくに、高炉、コークス炉の改修から始められた。その理由は、鉄源の乏しい我国においては製鋼工程における銑鉄使用量を高めることが最重要課題であったものと推察される。

図 2.18 に戦後から昭和50年(1975)までの銑鉄と粗鋼の生産量および銑鉄比率を示す。

戦後の復興において鉄源の乏しい我国にとっては臨海製鉄の建設によって銑鉄を確保することは喫緊の至

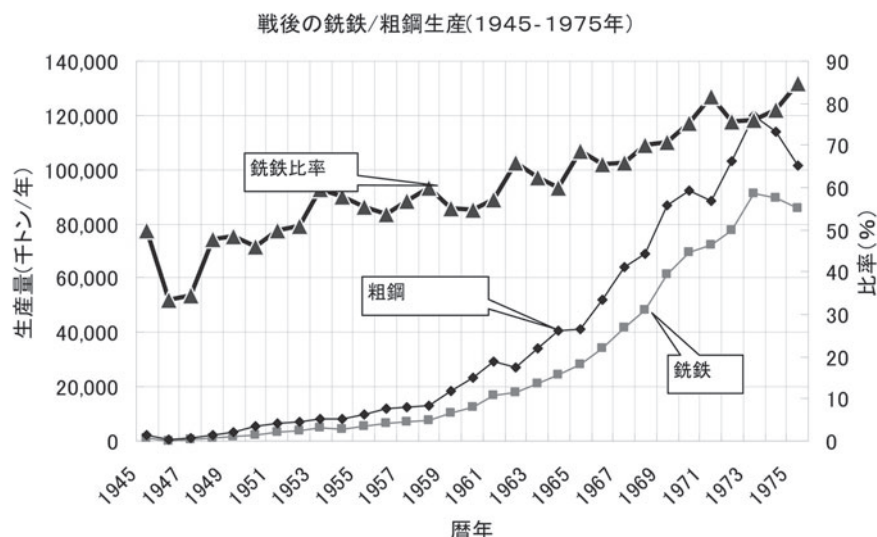


図 2.18 戦後の鉄鉄 / 粗鋼生産 (1945-1975) 引用文献¹³⁾の統計資料より筆者が作成

上の課題であった。その結果、戦後の回復期において鉄鉄不足をきたすことなく粗鋼生産は続けられたことが図 2.18 に示されている。なお、この期間における鉄鉄比は平均 60%であった。

戦争による民間被害に比べると耐火れんが工場被害は小さかった。北九州八幡の黒崎窯業(株)の場合、昭和 20 年(1945) 3 月 19、28、29 日、および 8 月 8 日の空襲によって、工場建物の損害率 4.7%に対して社宅の被害率は 38.9%であった¹⁶⁾。しかし耐火れんが工場被害は小さかったため耐火れんがの生産の回復は表 2.8 に示すように比較的早く回復した¹⁶⁾。

2.3.2 耐火物企業の復興

戦後の耐火物産業の復興について、昭和 20 年(1945)から昭和 23 年(1948)、および昭和 25 年(1950)の大手 8 社の生産量を表 2.11 に示す¹⁵⁾。この間における生産量増加は前述の鉄鋼設備の再稼働に対する特需によるものであった。我国の耐火物産業は 100 社を超える企業から構成されているが、小規模企業が多く、表 2.11 の大手 8 社の全国シェアは 40 ~ 46%であった。

表 2.11 戦後の耐火煉瓦生産状況¹⁵⁾ 単位: 千トン / 年

会社	昭和 20 年	昭和 23 年	昭和 25 年
黒崎窯業	23,154	40,943	57,964
品川白煉瓦	39,272	45,491	47,702
播磨耐火	—	—	42,517
大阪窯業	15,855	18,391	27,525
大阪窯耐	—	13,134	22,925
九州耐火	9,883	—	15,157
東芝耐火	5,468	5,062	6,681
日本製鐵	58,593	63,679	70,545
合計	152,225	186,628	291,016
全国合計	333,828	462,533	636,029
8 社比率 (%)	46	40	46

戦後の粗鋼と耐火物の生産量の推移を図 2.19 に示す。戦後、高度成長期までは粗鋼の生産量に比例して耐火物生産量も増大、昭和 45 年(1970)には 371 万 1 千トンを記録した。それ以後は粗鋼生産が 1 億 1 千万トン ~ 2 千万トン / 年の高水準であるのに対して耐火物は逐年減少に転じ、2000 年以降は 100 万トン / 年の低水準に低迷している。この理由について、耐火物製造技術の高度化とともに耐火物使用技術の発展が挙げられる。前者は第 3 章、後者は第 4 章で詳述する。

戦後から現在まで、鉄鉄比増加に対して採られた耐火物製造および鉄鋼業における耐火物使用技術の改善および適用効果は極めて大きいものであった。その典型例をあげると、まず第一に挙げられるのは、高炉炉底へのカーボンプロック適用であった。カーボンプロックの炭素は緻密成型されているため、溶鉄への溶解反応は装入コークスが優先し、カーボンプロックからは殆ど溶解しない。したがってカーボンプロックの損傷は少なく、長寿命化が期待できた。ついで、高炉炉壁の粘土れんがであるが、耐スラグ性を高めるため、気孔率低減および高アルミナ化が採用された。その結果、高炉寿命は昭和 30 年代には 5 年以上、総出鉄量も 300 万トン以上に増加した。しかし、炉寿命の延長よりも高炉の大型化による鉄鉄増産の方が効果的であることから、昭和 30 年代から 40 年代においては内容積が 2000 m³ から 5000 m³ へと増大した。それに伴いコークス炉も炉高増大および乾溜時間の短縮による生産性増大が求められ、緻密質珪れんがが採用によってそれに対応した。

第二に挙げられるのは製鋼工程における精錬プロセスの高速化に対応した耐火物使用技術の改善である。

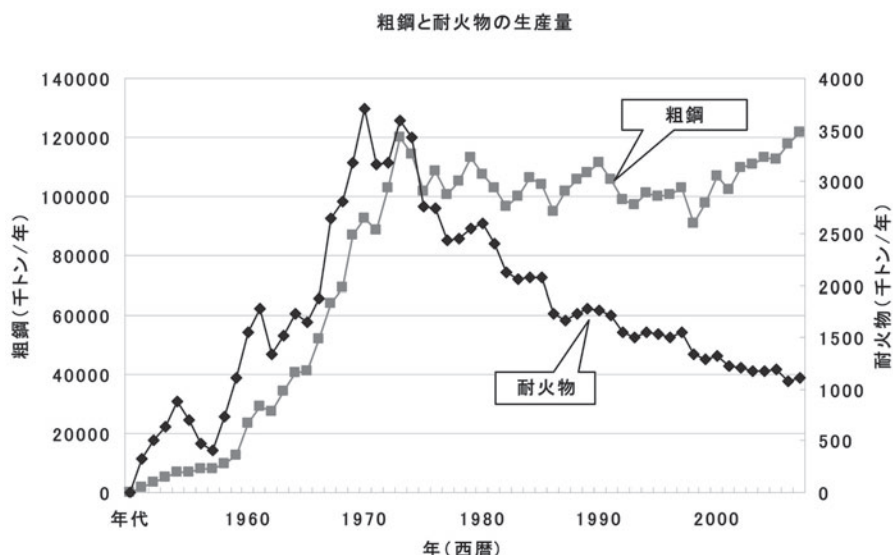


図 2.19 戦後の粗鋼と耐火物の生産推移¹³⁾。(引用文献 13) より筆者が作成)

また、鉄鋼用耐火物において最大の顧客は製鋼工程における建設用および補修用耐火物である。耐火物は使用条件によって適正材質が決定される。製鋼工程におけるプロセスおよび使用条件は、かなり頻繁に変化する。したがって、鉄鋼ユーザーと耐火物メーカーは両者の境界領域における課題について協議、改善の方向を模索する。この問題解決の的確性及び即時対応性が高いことが両者に要求される。問題解決のPDCA (Plan-Do-Check-Action) が有効に機能する典型例である。

製鋼工程においては、作業温度の上昇、雰囲気の高圧、機械的攪拌の増強、連続化による高速化が製鋼工程の各パートで行われた結果、耐火物が使用されるプロセス装置および設備が大幅に変化した。その結果、かつては3K 職場と言われていた築炉作業も自動化、ロボット化するに至った。これを可能にしたのは小型れんが製造も可能な不定形耐火物への移行である。さらに、昭和 20 年代の後半から始まった平炉での酸素吹き込みであり、さらに、昭和 30 年代、酸素吹き込み量の増加は平炉から上吹き純酸素転炉へと大変革が行われた。電気炉は大型化と炉壁の水冷強化および炉底電極方式の直流電気炉、さらには、炉底出鋼によって生産性が向上した。高炉から精錬炉までの移動式混鉄炉と言われる混鉄車による溶鉄の成分調整および転炉・電気炉から出鋼後の溶鋼成分の脱ガスおよび二次精錬によって分割処理されるようになった。通常、集合処理から分割処理によって耐火物使用量は増加するが、実際には、図 2.19 に示されているように耐火物使用量は劇的に減少した。以上の耐火物使用技術については理由を第 4 章で詳述する。

不定形炉材は、八幡製鐵所において明治 38 年(1905)から使用されているにも拘らず統計記録には記載されなかったことは前述した。耐火物協会の記録に記載されるのは昭和 42 年(1967)からである。

ここで不定形炉材とは、耐火れんがと同時に生産される接着材すなわちモルタルと、炉床施工のためのスタンプ材であり、その量は前者が耐火れんが生産量の重量比で 7%、後者が同様に 33%に相当する。

明治 33 年(1900)から平成 19 年(2007)までの耐火れんがおよび不定形耐火物の生産量推移を図 2.20 に示す。

不定形耐火物が生産統計に記載されるようになったのは昭和 42 年(1967)であった。当時、耐火れんがの生産量の 228 万 6 千トン/年に対して不定形耐火物は僅か 3 万 5 千トン/年であった。不定形耐火物は鉄鋼プロセスの変革への迅速対応、その他が評価され、耐火れんがを逐年代替した結果、平成 4 年(1992)には 78 万トン/年にまで増加し耐火れんがの 77 万 2 千トンを凌駕した。以後、両者の生産量の差は大きく開き、平成 7 年(1995)は不定形炉材の 74 万トン/年に対して耐火れんがは 36 万 7 千トン/年に半減した。耐火れんがは、不定形炉材では対応できない製品、例えば、薄肉長尺製品の連続鑄造用浸漬ノズルに限定されるようになった。不定形炉材は高温焼成工程が省略されることと、大量粉体処理技術が使用できるため、低価格である。図 2.21 に両者の価格の推移を示す。

我国の耐火物は戦後、急速に発展を遂げ、昭和 20 年代には戦後復興、30 年代には高度成長、40 年代には飛躍の発展を経て、いまや世界をリードするポテンシャルを有するに至った。

耐火れんがと不定形耐火物生産量

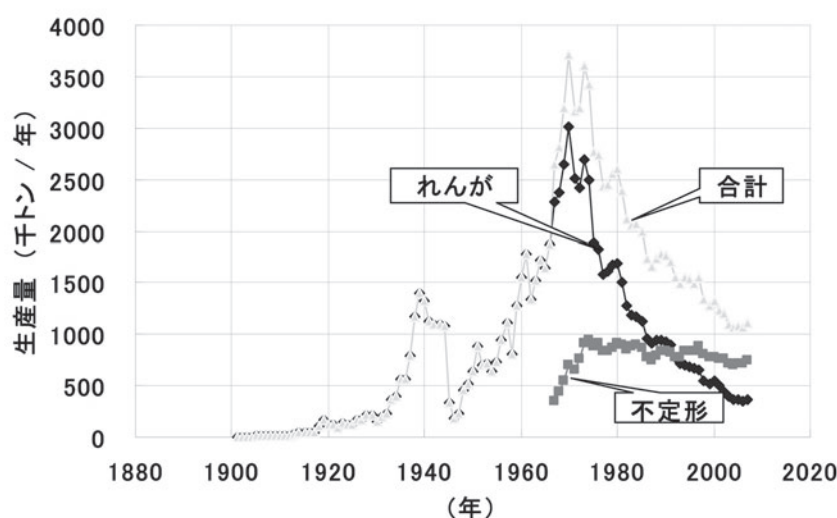


図 2.20 耐火れんがと不定形耐火物の生産量推移 (1901-2007)¹³⁾

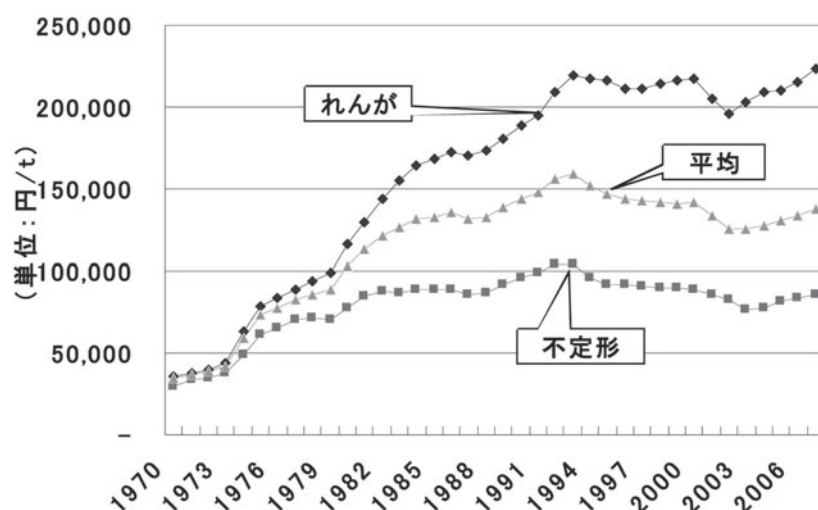


図 2.21 耐火れんがと不定形耐火物の価格推移 (1901-2007)¹⁾

そのような経緯の中で、わが国の耐火物技術の高さを示すパラメーターとして、炉材原単位が10kg/tを下回るまでになった。その技術評価の尺度として我国の鉄鋼用耐火物コストは耐火物損耗量を基準とする炉材原単位制を耐火物使用成績の基準に採用してきた。これに対して欧米では原単位の代わりに原単価を使用してきたため、低価格、低級品を多量に使用してトータル・コストを抑える管理手法を採用してきた。

ところで耐火物は容積基準で評価すると地殻と同様に70%以上が酸素によって占められている。低級耐火物、例えば、シリカ (SiO_2) からは酸素が還元されて溶鋼へ移行し易く、鋼材品質の低下につながる。従ってわが国ではシリカに代わって、高融点で酸素親和力の大きいアルミナおよびマグネシア系耐火物を使用し

たことが自動車用鋼板の優秀さの一因となっているものとする。

本章を終えるに当たって懸念されることは、我国における大学・高専学校から耐火物講座が排除され、また、耐火物を中心にユーザー・メーカーが技術課題を討議する唯一の交流の場である「耐火物技術協会」の会員が激減していることである。

耐火物は、かつて、天然原料・鉍石の加工品とみなされていたが、現在の耐火物は、第3章で紹介するように人工原料から製造される知識集約型製品である。したがって、表2.12に示すように輸入耐火物の価格に対し輸出耐火物は約3倍である。輸出品の価格が3倍であることに我国の耐火物技術の高度化が示されている。

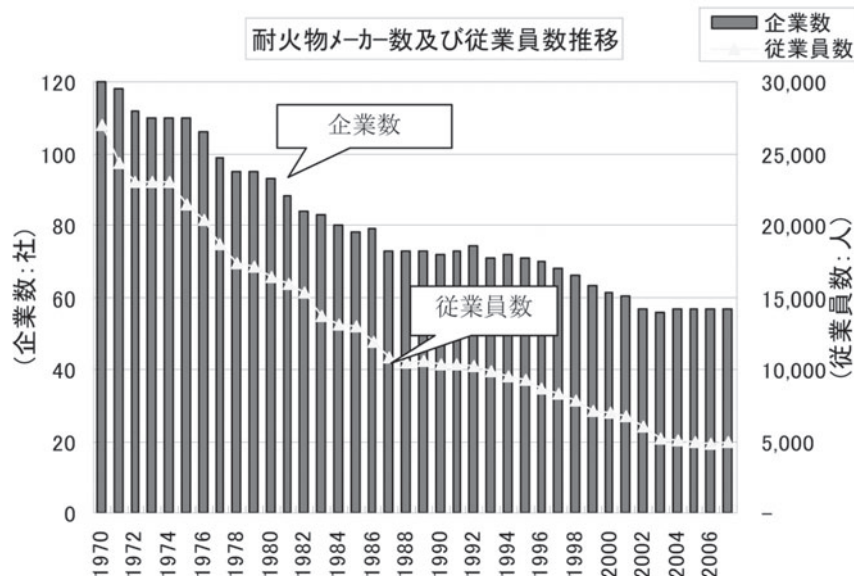


図 2.22 耐火物企業数と従業員の推移¹⁾

表 2.12 耐火物の輸出入¹⁷⁾ (単位: 千 t)

年度	輸 出		輸 入	
	数量	金額(百万円)	数量	金額(百万円)
2005	85	31,064	344	28,164
2006	86	33,790	358	30,763
2007	99	38,740	369	34,059

引用文献

- 1) 耐火物協会:耐火物の生産・出荷実績(統計)(2006)
- 2) 杉田 清:「製鉄・製鋼用耐火物」、p.35, p.71 (地人書館)(1995)
- 3) 竹内清和:「耐火煉瓦の歴史」、p.7 (内田老鶴圃 1990)
- 4) 黒崎窯業株式会社:「黒崎窯業 50 年史」、(1972)
- 5) 高良義郎:耐火物工業、[3] p.22-33 (1951)
- 6) 西岡邦彦:「太陽の化石:石炭」、p.18、p.118 (アグネ技術センター 1990)
- 7) 大橋周治:“幕末明治製鉄論”(アグネ)(1991)
- 8) 佐藤 進:ふえらむ、5 [12] p.21-28 (2000)
- 9) 高山甚太郎、香村小録:大日本窯業協会誌、Vol.2, No.15, p.82-85 (1893)
- 10) Kawasaki,T.:「Japan's Steel Industry」, p.8, 鉄鋼新聞社 (1985)
- 11) 寄田栄一:耐火物, 49 [3] p.157 (1997)、55 [9] p.437, 55 [6] p.293-294 (2003)、
- 12) 平櫛敬資編:「TAIKABUTSU」入門、p.17 (2007)
- 13) 品川白煉瓦株式会社:「創業 100 年史」、p.390, 付表 (2000)
- 11) 新日本製鉄株式会社:「八幡製鉄所八十年史(部門史 上巻)」 p.421 (1980)
- 12) 黒崎窯業株式会社:耐火材料、[100] p.62 July (1967)
- 13) 加藤孝治:大日本窯業協会雑誌, 22,23,24,31,33 集、(1914 ~ 1925)
- 14) 新日本製鉄株式会社:「八幡製鉄所八十年史」総合史 (1980)
- 15) 黒崎窯業株式会社:耐火材料、[100] p.62 July (1967)
- 16) 黒崎窯業株式会社:「黒崎窯業 50 年史」、p.102 (1957)

3 | 耐火物製造の歩み

本章に於いては、耐火物の製造について、その発展の歩みを述べる。第2章で述べたように、耐火性粘土を水練りして築造した“たたら”製鉄に始まった窯炉および耐火れんがは、反射炉、角炉、小型高炉での実績をへて現在の一貫製鉄プロセスで使用されるバリエティに富んだ耐火物に発展した。

ここで耐火物の定義を示すと、それは不純物の少ない粘土を成形して焼いた製品で、陶磁器と異なるのは、不純物が少ないため、融点が1500℃以上と高い材料のことである。

耐火物には建材用の赤煉瓦と同じ直方体の形状をした耐火れんがの他に、粉末状の不定形耐火物、電気溶融して砂型に鑄込んだ電鑄れんが、さらには多孔質の断熱れんががある。

耐火物の製造工程は原料選定から始まり、粉碎、成型、乾燥、焼成、検査を経て出荷される。図3.1に最近の耐火物の製造フローを示す。

耐火物の種類は、①焼成定形れんが、②不焼成れんが、③不定形耐火物（不定形耐火材とも呼ばれる）に分類される。このうち不焼成れんがは乾燥・焼成されることなく出荷するので製造エネルギー低減に寄与する。不定形炉材は中間温度域（500～1000℃）における強度を高める必要があるため、フェノール、エポキシ樹脂などの有機バインダーが使用される。

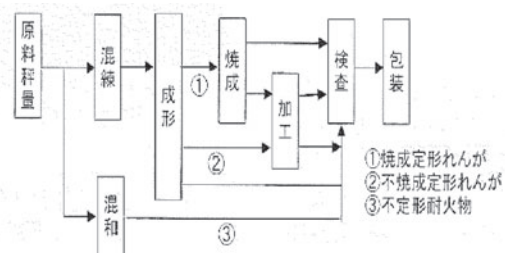


図 3.1 炉材製造フロー¹⁾

図3.1に示した不焼成れんがは焼成工程が省かれる代わりに成型後に加工が加わる。この加工工程の例として図3.2に連続鑄造用ノズル加工ラインを示す²⁾。

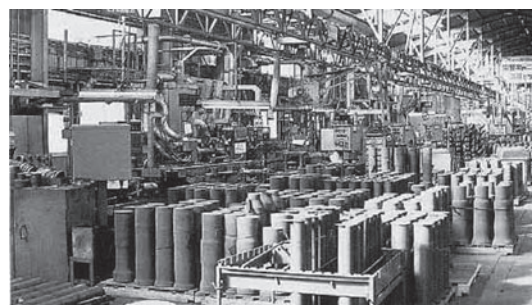


図 3.2 連続鑄造用ノズル加工ライン²⁾

一般に、耐火物製造工程は図3.3に示すように、原料、成型、乾燥、焼成、管理の工程から構成される³⁾。これらの各工程についてその発展の歩みを辿る。各工程で使われている設備については後述するが、一般に使われている装置を表3.1に示す。

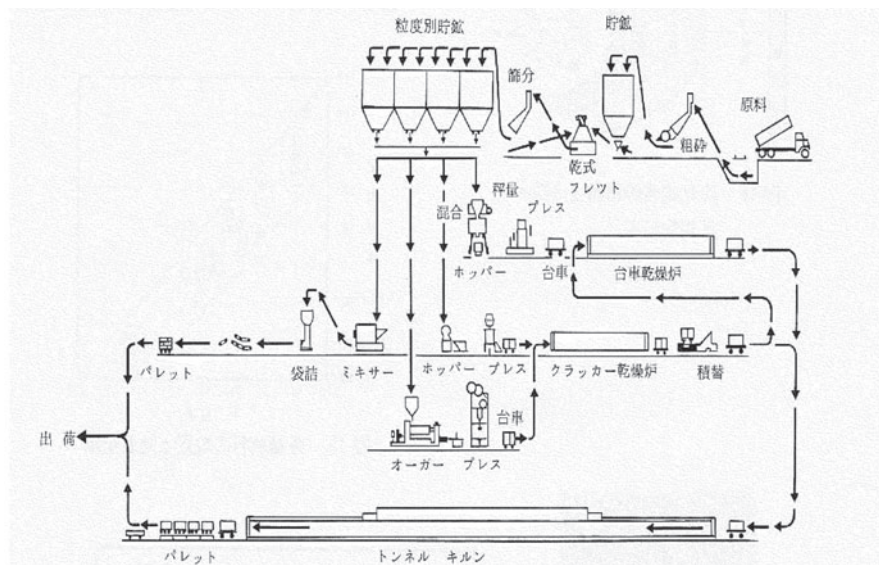


図 3.3 耐火れんがおよび不定形耐火物の製造フロー³⁾

表 3.1 耐火物製造設備一覧⁴⁾

製品	製造工程	主要設備
定形れんが	原料	
	粗碎	ジョークラッシャー
	粉碎	インペラブレイカー、フレットミル、チューブミル、振動ミル
	篩分け	振動篩い、エアセパレーター
	秤量	ホッパースケール、ベルトスケール
不定形耐火物はこの段階で製品	混合・混練	ミックスマラー、V型ミキサー、高速アイリッヒミキサー、ウェットパン
	秤量	
	成形	フリクションプレス、油圧プレス、ラバープレス
	乾燥	トンネルドライヤー、バッチ乾燥炉
不焼成れんがはこの段階で製品	焼成	トンネルキルン、単独窯、シャトルキルン
SN, AG は精密加工	加工	平面研磨機、ボーリングマシン、旋盤
	検査	X線探傷機、超音波弾性率測定器
	梱包	シュリンク梱包機

註：SN プレート、焼成ドロマイトレんがなどは焼成後タール含浸工程がある。

3.1 原料

耐火物は鉄鋼・金属のように精錬によって不純物および介在成分が除去されることは出来ないため原料の選定は極めて重要である。表 3.2 に現在、耐火物産業で使用されている主要な耐火原料を示す。

耐火原料は鉱物化学的性質によって酸性、中性、塩基性に分類される。炭素質は中性に分類される。表 3.2 の耐火原料のうち主要なものについて産出方法、特性を紹介する。

3.1.1 我国の特産、珪石・蛭石からの展開

戦後の鉄鋼業の復興および昭和 45 年 (1970) のピークまでの耐火物産業の生産を支えてきた原料の一つであり、現在でも、コークス炉の改修および窯炉のパーマネントライニングとして省エネに欠かせないのが蛭石原料である。以下に、珪石および蛭石原料の現状を紹介する。

天然の岩石のなかで耐火性鉱物（融点が約 1500℃以上、例えば珪石、耐火度 SK32=1720℃）、および粘土（耐火度 SK34=1750℃）が古くから耐火物の原料として使用されてきた。

耐火物製造において、原料費の占める割合は極めて高く、製造原価の約 50% を占める。したがって、良質、

表 3.2 耐火原料の種類と年間使用量（単位 1,000 トン / 年、1997 年）⁵⁾

分類	原料名	主成分	英文	化学式	融点 (°C)	使用量
酸性 SiO ₂ >50%	珪石	石英	Quartz	SiO ₂	1720	19.7
	熔融石英	ガラス	Fused Silica	SiO ₂	1720	3.1
	ジルコン	ジルコン	Zircon	ZrO ₂ ・SiO ₂	2550	33.6
	蛭石	葉蛭石	Pyrophyllite	Al ₂ O ₃ ・4SiO ₂ ・H ₂ O	1710	168.7
	粘土	カオリナイト	Kaolinite	Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ ・2H ₂ O	1750	160.4
	れんが屑	ムライト	Mullite	Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂	1750	108.1
中性 SiO ₂ 10-50%	ボーキサイト	コランダム	Corundum	Al ₂ O ₃	2050	146.6
	シリマナイト	シリマナイト	Sillimanite	Al ₂ O ₃ ・SiO ₂	1810	11.7
	合成ムライト	ムライト	Mullite	3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂	1810	13.7
	焼結アルミナ	コランダム	Corundum	Al ₂ O ₃	2050	75.3
	電融アルミナ	コランダム	Corundum	Al ₂ O ₃	2050	126.6
	スピネル	スピネル	Spinel	MgO・Al ₂ O ₃	2135	14.2
	クロム鉱	クロマイト	Chromite	FeO・Cr ₂ O ₃	>1800	24.8
	炭化珪素	炭化珪素	Silicon Carbide	SiC	2200	46.9
	窒化珪素	窒化珪素	Silicon Nitride	Si ₃ N ₄	1900	
	鱗状黒鉛	鱗状黒鉛	Graphite	C	3000	27.8
塩基性 SiO ₂ <10%	マグクリンカー	ペリクレーズ	Periclase	MgO	2800	327.1
	電融マグネシア	ペリクレーズ	Periclase	MgO	2800	81.1
	ドロクリンカー	ドロマイト	Dolomite	CaO・MgO	2570	8.8
	アルミナセメント	Al-カルシウム	Ca-aluminate	CaO—Al ₂ O ₃	1600	37.5
その他	断熱材	珪藻土、他	Diatomite	SiO ₂	<1700	6.1
合計						1,441.80

安価な原料の調達、並びに、耐火物製造における原料の使用技術が耐火物産業のバックボーンとなっていると言っても過言ではない。

地殻における元素の存在比（クラーク数）が示すように、地殻の大部分は珪酸塩である。

珪酸塩の主体は花崗岩である。花崗岩は、長石、石英、雲母から構成され、このうち、長石が風化・分解して粘土鉱物が生成する段階で、Na, Ca, K 等が分離・析出して石灰岩、ドロマイト等が形成される。

日本の地質年代は、始生代（45 億年前）、古生代（2.47-5.75 億年前）、中生代（0.65-2.47 億年前）、および、新生代（0.65 億年前 - 現在）に分けられる。珪石は古生代後期に、中部日本（福井、京都、兵庫）および西日本（四国、九州）に生成した。1970 年代、高度成長期に珪石れんが原料は全て国産で調達されたが、コークス炉および熱風炉の長寿命化によって日本の珪石鉱山は閉山、以後は、中国からの輸入に依存している。

蛭石および陶石原料は中生代の白亜紀に兵庫から長崎までの西日本で生成した。粘土鉱物は新生代の第三紀に北海道から九州南部まで日本全国で生成した。図 3.4 に日本の第三紀層粘土鉱床分布を示す。耐火れんがに使用される蛙目（がいろめ）粘土、木節粘土、珪砂は愛知、岐阜、三重、滋賀の中部日本に、シャモット用耐火粘土は岩手、福島、東北日本、および、島原、福岡の北部九州に、また、珪藻土は石川、岡山に産出する。



図 3.4 日本の第 3 紀粘土層の分布図（小田中編）⁴⁾

我国における蛭石生産量の 23% は耐火物として使用される。残りの 77% は、蛭石の特徴、①高珪酸質、②蛭感触、③潤滑性を生かした利用が、陶磁器、タイル、セメント、ガラス繊維、農薬、製紙等の産業において行われている。図 3.5 に、蛭石原鉱と石筆の外観を示す。

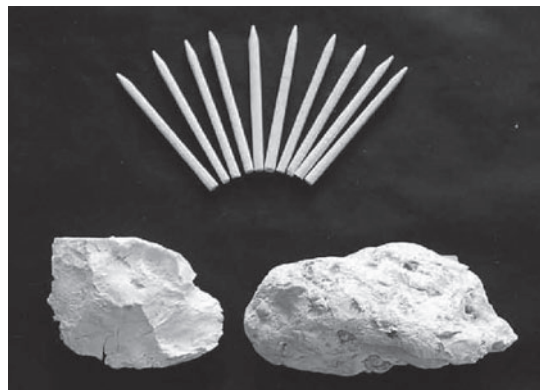


図 3.5 蛭石原鉱と石筆
（岡山セラミックス技術振興財団所蔵標本より筆者が撮影）

3.1.2 輸入原料の主体は高アルミナ系原料

粘土の主要鉱物、カオリナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の結晶水が約 600℃ で脱水した後のアルミナ含有量は 46% となる。高アルミナ系耐火物はこのアルミナ含有量 45% 以上 (JIS H4 規格) の耐火物である。天然の高アルミナ原料として、アルミノ珪酸塩系のシリマナイト族鉱物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) と含水アルミナ鉱物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) が利用されている。

3.1.3 高アルミナ質原料としてのシリマナイト族鉱物

アルミナ (Al_2O_3) とシリカ (SiO_2)、それぞれ1モルから成るアルミナ含有量、63mass%の高アルミナ鉱物で、成因によって比重の異なる3種類の同質異像(シリマナイト、カイヤナイト、アンダリュウサイト)があるが、1300-1545℃においてムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) へ転移する。表3.2にシリマナイト族およびムライトの性質を示したが、比重の小さいカイヤナイトがムライトへ転移するときの膨張を利用して耐火物の組織を緻密にすることが可能である。

シリマナイトおよびカイヤナイトは資源の枯渇により使用量は減少、鑄造用取鍋およびタンディシュ用としてアンダリュウサイト、並びに、合成ムライトが使用されている。

3.1.4 金属アルミニウム用に精製された含水アルミナ鉱物

アルミニウム金属の原料、ボーキサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に含まれる3種類の含水アルミナ鉱物、ダイアスポア、ベーマイト、およびギブサイトがあり、このうち、ダイアスポアは、礬土頁岩(ばんどけつがん)として高アルミナ耐火物に使用される。

ダイアスポアは古生代石炭紀(約3億年前)に中国河南、山東省等に、ベーマイトは中生代白亜紀(約1億年前)にフランス、ギリシャ等の欧州に、ギブサイトは新世代中新世(数百万年前)に中南米および米国で形成された。これらの含水アルミナ鉱物の結晶水は約600℃で脱水、さらにクリンカーにするため高温(1000℃以上)で仮焼される。

3.1.5 国産塩基性原料としてのドロマイト系原料

マグネシア・カルシア系原料は炭酸塩として産出する。マグネサイト (MgCO_3) は、酸化鉄 (Fe_2O_3) を3~10%含むオーストリア産、1%以下の中国遼寧省および朝鮮民主主義人民共和国が有名である。そのほかアメリカ、ロシア等にも小規模鉱床がある。日本では茨城、大分、熊本、山口県において産出するがいずれも標本的規模である。塩基性炭酸塩鉱物の生成は極めて古く22~25億年前の原生代前期-古生代である。マグネシア(菱苦土石)、ドロマイト(苦灰石、白雲石)、キヤルサイト(方解石)系炭酸塩は1000℃以下で仮焼、脱炭酸後、1500℃以上で焼成利用される。

3.1.6 炭素系原料として急成長の黒鉛

結晶の大きさで、鱗状黒鉛と土状黒鉛に分けられる。黒鉛は古生代先カンブリア紀(5.7~30億年前)の片麻岩、或いは、古生層の層理に沿って鉱片として存在、または、後で貫入した花崗岩によって結晶化したもの

である。

20世紀前半、わが国は天然黒鉛の生産国であったが、現在は、中国、北朝鮮、スリランカ、マダガスカル、ロシアから輸入している。黒鉛の性質は次の通りである。

① 六方晶系、② 比重 2.09 ~ 2.23、③ 硬度(モース) 1 ~ 2、④ 融点 3300℃(揮発)、⑤ 熱伝導率 100kcal/mh℃(常温)、50kcal/mh℃(at 1000℃)、⑥ 化学的に安定。

JIS規格による高純度鱗状黒鉛の品質は次の通りである。

① 固定炭素 95%以上、② 揮発分 1.00%以下、③ 灰分 1.00%以下、④ 鱗状指数 95.00%以上。

3.1.7 輸入天然原料の産地

わが国は耐火物用天然原料の約80%を海外に依存している。国内産は、岡山地区の蠟石、愛知地区の生粘土等、一部に限られている。輸入天然原料の60%以上は中国である。図3.5に日本に輸入されている耐火物用天然原料の産地を示す。中国以外の産地は、豪州、米国、ブラジル等である(図3.6)。

3.1.8 天然原料の生産工程

山元の鉱山から採掘された天然鉱石は、粉碎、篩分け、水洗、乾燥の各処理工程を経て出荷される。珪石・蠟石、クロム鉱、生粘土、およびシャモットの各原料の出荷はこのパターンによっている。また、鱗状黒鉛の原石含有量は2~3%と少ないため複雑な水洗処理および分離工程を経て出荷される。ジルコンはイルメナイト ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) 生産の副産物として生産される。

3.1.9 人工原料の製造

天然原料を脱水後、1500℃以上の高温で焼結、クリンカーを生産する工程が粘土、高アルミナ原料生産において、さらに、温度を高めて原料を完全溶融させるプロセスが、アルミナ、マグネシア等で使用される(図3.7~3.9)。

海水マグネシアは、第二次大戦中、英国において開発された。即ち英国は当時、マグネサイト原料をアフリカおよび中東から輸入していたが、ドイツとの開戦により輸入が困難となったため、海水に約3%含まれる苦汁からマグネシアを抽出することに成功した。マグネサイト資源の乏しい日本においても戦後、大規模設備が稼働、現在でも全消費量の約25%(10万トン

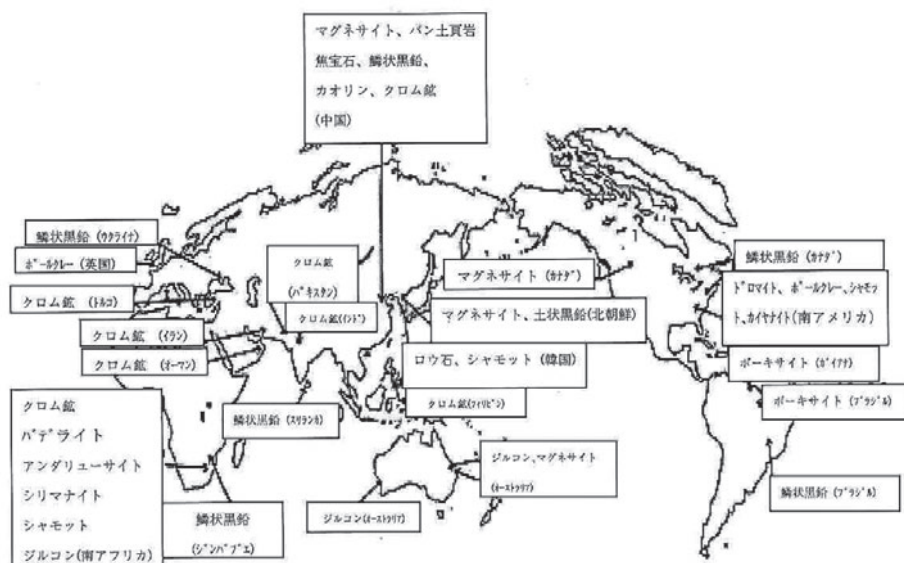


図 3.6 輸入原料の産地⁴⁾

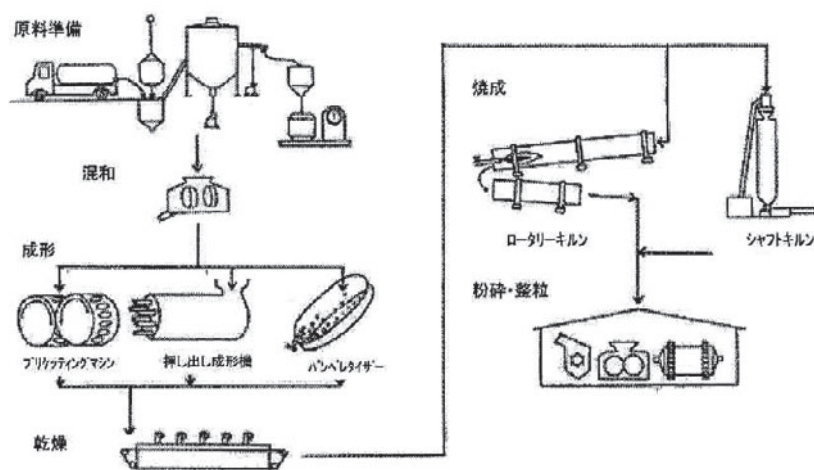


図 3.7 焼結原料（合成ムライト、焼結アルミナ）の製造フロー⁴⁾

／年）が海水マグネシアによって調製されている（図 3.8）。

高純度アルミナは、金属アルミニウム生産に使用されるバイヤー法水酸化アルミニウムを高温焼成（約 1800℃）、さらに、約 2500℃で電融して製造される。

図 3.9 に電融原料の製造フローを示す。このフローではアルミナおよびマグネシアが主として製造される。図 3.10 に電融マグネシア原料の外観を示す。MgO の融点は 2826℃であるため電融マグネシアの製造は 3000℃以上の高温熔融によって行われる。その結晶は立方、等軸結晶系に属し、大型で透明な結晶は高温用耐熱ガラスとして使用される。

金属製品は原料に含まれる不純物が精錬の過程で除去されるが、耐火物製品は使用原料の殆ど全てが製品

に含まれる。したがって、使用原料の全使用量、例えば、平成 14 年度（2002 年）の 110 万トンは製品出荷量 120 万トンにすべて含まれる。表 3.3 に平成 8 年度（1997 年）から平成 17 年度（2005）までの耐火原料使用量を示す。最も使用量の多い原料はマグネシア原料で 28 万トン、全体の約 25%、ついで、アルミナ系が約 20 万トン、全体の約 20%近くを占める。黒鉛の使用量は約 2 万トンであるが、鉛筆の芯の使用量を大きく上回る。省資源化キャンペーンとともにれんが屑の再生使用比率も高まり、7～10 万トンの煉瓦屑が再生使用されている。近年、れんが屑の発生量が減少傾向にあるのは、残留れんが量を極限まで減少させるためである。表 3.4 に人工原料と天然原料の使用量の推移を示す。

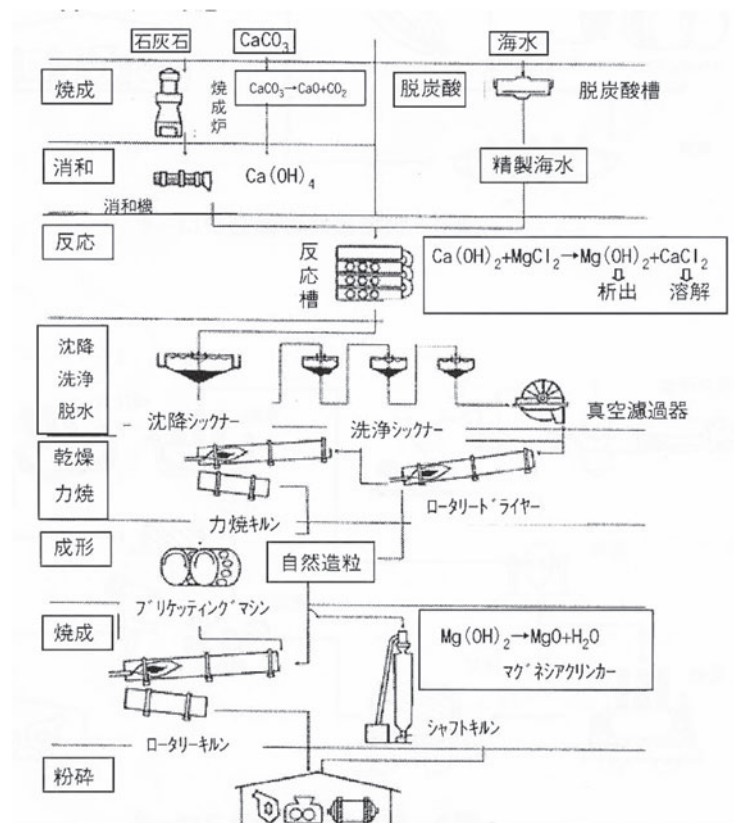


図 3.8 海水マグネシアの製造フロー⁴⁾

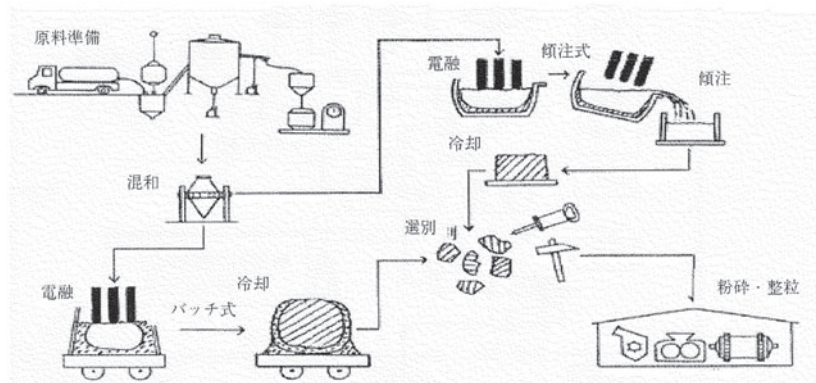


図 3.9 電融原料の製造フロー⁴⁾

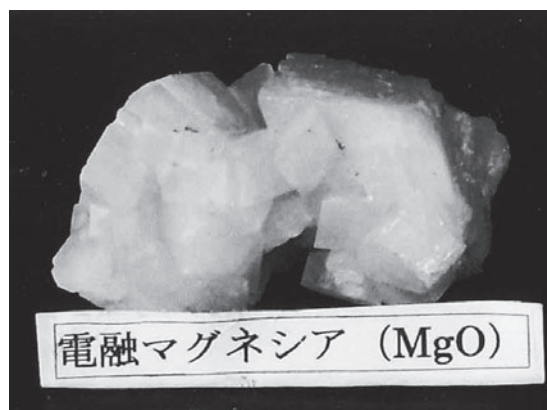


図 3.10 電融マグネシアの外観 (岡山セラミックス技術振興財団所蔵標本より筆者が撮影)

表 3.3 耐火原料使用量の推移⁵⁾

年度 品種 (千 t)	H8 (1996)	H9	H10	H11	H12 (2000)	H13	H14	H15	H16	H17 (2005)
ボーキサイト	46.8	41.5	40.6	32.2	34.1	29.6	27.8	24.2	24.9	25.6
クロム鉱	国産	2.9	3.1	3.0	3.9	7.0	4.3	2.3	1.5	2.1
	輸入	22.5	21.7	16.7	15.9	17.8	14.7	10.8	7.0	5.4
マグネシ アクリンカー	国産	135.0	155.3	141.7	126.1	131.6	119.5	111.0	108.3	100.7
	輸入	152.1	171.8	141.7	131.0	137.6	129.7	122.9	109.3	116.4
電融マグネシア	72.9	81.0	62.5	58.0	58.7	47.8	48.3	43.9	37.7	38.9
スピネル	14.9	14.2	12.5	14.2	14.4	12.7	11.7	12.4	13.3	13.1
合成マグドロクリンカー	3.5	3.6	3.6	3.4	2.5	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3
ドロマイトクリンカー	6.2	5.2	4.1	4.2	4.8	3.7	3.7	2.7	3.0	2.3
炭化珪素	43.8	46.9	42.0	43.1	45.1	44.1	41.5	39.3	40.6	43.7
珪石	22.1	19.7	14.0	12.9	12.4	9.8	9.1	7.5	8.1	9.3
溶融シリカ	2.8	3.1	2.5	2.7	3.1	2.7	2.7	2.2	2.6	4.4
シリマナイト類	10.8	11.7	9.7	9.6	10.9	9.2	10.6	10.0	9.1	8.1
溶融アルミナ	111.3	126.6	116.7	125.6	136.3	121.4	119.9	117.8	119.1	119.9
焼結アルミナ	57.7	58.2	48.8	49.3	50.5	44.8	44.1	38.5	48.5	54.1
焼成アルミナ	15.2	17.1	17.1	20.0	28.7	25.4	25.6	27.4	29.5	29.6
合成ムライト	12.8	13.7	11.0	10.4	11.1	9.5	9.3	9.2	9.3	11.4
リン状黒鉛	25.6	27.8	23.3	22.4	23.4	19.8	19.3	16.9	15.1	15.2
土状黒鉛	2.7	2.5	2.1	2.1	2.1	1.8	2.0	2.0	1.7	2.0
ジルコン・ジルコニア	37.6	33.6	22.7	23.1	27.0	21.8	21.3	20.0	20.9	20.8
アルミナセメント	34.9	37.5	37.4	34.4	41.9	40.7	34.2	29.6	26.0	25.8
バン土頁岩	104.7	105.1	88.7	77.0	90.9	83.9	77.2	58.2	60.3	60.6
博山口ウ石・復州粘土	58.5	60.9	51.8	48.5	51.2	53.1	49.7	40.7	35.3	40.4
ロウ石	国産	104.6	98.1	82.3	76.4	77.3	65.8	64.1	56.2	56.2
	輸入	10.8	9.7	9.3	8.5	9.3	11.8	8.9	8.4	7.7
陶石	国産	0.5	0.6	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	1.4	0.3
	輸入	101.0	111.2	108.0	91.0	67.0	57.7	59.1	40.6	37.9
その他	国産	57.5	56.5	43.4	44.3	49.3	45.7	68.6	37.6	42.3
	輸入	57.5	56.5	43.4	44.3	49.3	45.7	68.6	37.6	42.3
ボタシャモット	6.7	6.9	5.6	5.2	6.5	5.7	4.4	6.1	4.9	4.4
れんか屑	111.2	108.0	91.0	80.5	82.4	77.2	73.3	72.0	64.3	63.4
断熱原料	6.1	25.6	24.2	24.7	23.7	18.9	18.0	15.6	21.0	52.7
合 計	1395.7	1478.4	1278.7	1201.2	1259.1	1134.0	1102.3	967.0	965.0	1015.9

表 3.4 人工原料と天然原料使用量の推移⁵⁾

年度	H8 (1996)	H9	H10	H11	H12 (2000)	H13	H14	H15	H16	H17 (2005)
人工 原料	千 t	504.6	557.2	495.8	487.1	524.2	469.3	448.8	401.8	401.2
	%	36.2	37.7	38.8	40.6	41.6	41.4	40.7	41.6	40.7
天然 原料	千 t	779.9	813.2	691.9	633.6	652.5	587.5	580.2	493.2	499.5
	%	55.9	55.0	54.1	52.7	51.8	51.8	52.6	51.0	51.8
その他	千 t	111.2	108.0	91.0	80.5	82.4	77.2	73.3	72.0	64.3
	%	8.0	7.3	7.1	6.7	6.5	6.8	6.6	7.4	6.2
合 計	千 t	1395.7	1478.4	1278.7	1201.2	1259.1	1134	1102.3	967	965

3.1.10 調達先別原料調査

次に耐火原料の海外からの調達の推移に付いて、各年度の原料消費量調査を行った。資料は耐火物協会発行の年間統計を使用した。すなわち、耐火原料消費量統計を、①国産天然原料、②輸入天然原料、③人工原料に3分類し、昭和45年(1970)から平成17年(2005)までの推移を調査した。その結果、天然国産原料から、天然輸入原料および人工原料への移行が明らかになった(図3.11)。

表3.4に図3.11で使した原料の調達先別消費量(耐火物協会資料)を示す。

表3.5は1960年～2007年にわたる耐火原料消費量の総合計を、従来からの炭素性、塩基性、中性、酸性により分類したものである。

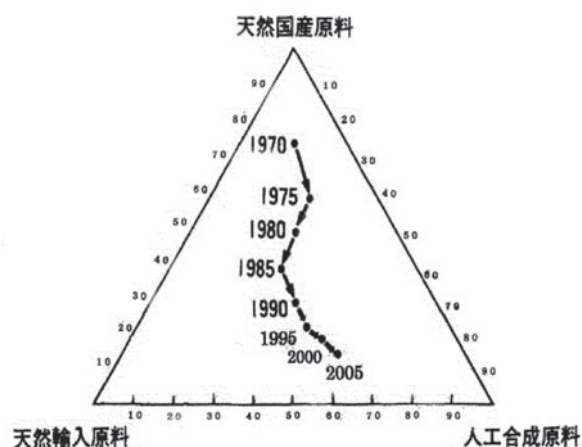


図 3.11 耐火原料調達先の推移⁵⁾
引用文献 5) より筆者が作成

表 3.5 耐火原料消費量統計⁵⁾ 単位：トン／年
耐火物の性質別生産統計（2004 年）

年度		1950	1960	1970	1980	1990	1996	2004
炭素系	マグ・カーボンれんが				52,044	123,032	99,224	66,046
	アルミナ・カーボンれんが					42,242	49,040	29,543
	炭素黒鉛れんが 21078		1,956	18,656	21,078	14,760	18,230	15,601
	炭化珪素れんが		13,399	56,788	53,347	26,613	18,419	11,812
	小計		15,355	75,444	126,469	206,647	184,913	123,002
塩基性	マグ・カーボンれんが				52,044	123,032	99,224	66,046
	マグネシアれんが	2,750	14,509	52,961	60,219	25,458	18,409	
	マグクロれんが	25,895	214,953	230,745	165,405	100,672	79,510	39,143
	スピネルれんが	599	1,224	243	21,164	19,420	20,253	18,511
	ドロマイトレんが		16,939	251,405	104,414	13,378	7,356	3,923
	小計	29,244	247,625	535,354	403,246	281,960	224,752	127,623
中性	アルミナれんが	13,282	60,810	190,892	172,810	155,212	120,038	70,693
	アルミナ・カーボンれんが					42,242	49,040	29,543
	電融アルミナれんが							2,912
	小計	13,282	60,810	190,892	172,810	197,454	169,078	103,148
酸性	粘土れんが	408,919	1,061,945	1,799,621	829,157	324,857	185,549	81,292
	ジルコンれんが		1,388	60,795	90,603	51,881	26,561	5,985
	断熱れんが		19,019	87,601	55,151	26,942	14,323	5,121
	珪石れんが	184,584	152,137	259,951	65,551	6,458	5,627	329
	小計	593,503	1,234,489	2,207,968	1,040,462	410,138	232,060	92,727
総合計	耐火れんが生産量	636,029	1,558,333	3,010,232	1,692,725	931,577	663,954	358,211
	(%)			81	65	53	44	34
	不定形耐火物生産量			701,000	907,000	835,000	833,000	694,012
	(%)			19	35	47	56	66

3.1.11 性質別原料調査

近年、酸化物の金属イオンと酸素イオン間の電子移動に関する研究が進んだ結果、全ての酸化物についての塩基度表示が可能となった。この表示法は評価因子として陽イオンの電気陰性度と電荷によって（1）式で求めるものである⁶⁾。

$$\text{塩基度} = [1 + 2x (\text{陽イオン電荷})] \times (\text{電気陰性度}) \quad (1)$$

最も塩基性の強いアルカリ酸化物 (K_2O および Na_2O) の塩基度は 5.5、酸性酸化物シリカ (SiO_2) は 16.2、燐酸 (P_2O_5) は 23.1 であった。この塩基度表示法による各原料の塩基度を表 3.6 に示す。

この表示法によって耐火原料の昭和 41 年（1966）から平成 19 年（2007）までの塩基度を計算し、三角座標にプロットした結果、平成 16 年（2004）までは直線的に酸性度が低減して塩基性化し、それ以降は停滞していることが判った（図 3.12）。

以上、耐火原料の消費量統計によって、耐火物の塩基性指向が明らかにされた。

表 3.7 および表 3.8 に図 3.10 の塩基度推移図作成に使用した塩基度データを示す。

表 3.6 耐火性酸化物の塩基度⁶⁾

分類	鉱物名	元素	塩基度
塩基性	合成 mag.dol.	Mg,Ca	5.5
	Mag.Clinker	Mg	6.0
	F.MgO Clinker	Mg	6.0
	アルミナセメント	Ca,Al	7.8
	Spinel	Mg, Al	8.3
中性	バンド頁岩	Al,Si	9.4
	Bauxite	Al	10.5
	溶融アルミナ	Al	10.5
	焼結アルミナ	Al	10.5
	焼成アルミナ	Al	10.5
	Chromite	Fe,Cr	11.7
	シリマナイト類 SiO_2	Al,Si	12.8
	合成ムライト	Al,Si	12.8
	ジルコン・ジルコニア	Zr,Si	14.4
酸性	博山粘土・復州粘土	Al,Si	14.6
	耐火粘土	Al,Si	14.6
	断熱原料	Al,Si	14.6
	煉瓦屑	Al,Si	14.6
	蠟石	Al,Si	15.1
	陶石	Al,Si	15.1
	珪石	Si	16.0
	溶融シリカ	Si	16.0
	炭化珪素	Si,C	
炭素性	鱗状黒鉛	C	
	土状黒鉛	C	

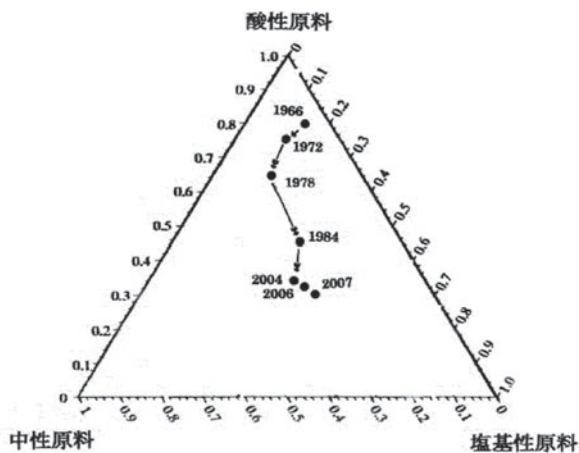
表 3.7 塩基度別耐火原料使用量の推移 (1966-2007) ⁶⁾ (1000 T/年)

年度	1966	1972	1978	1984	2004	2005	2006	2007
塩基性	277.2	482.6	455.4	470.7	297.5	294.9	293.4	291.5
中性	99.9	237.9	312.7	369.6	308.1	316.6	302.5	313.2
酸性	1,483.8	2,153	1,372.3	674.6	290.1	299.4	290.6	299.6
合計	1,860.9	2,874	2,140.4	1,514.9	895.7	910.9	886.5	904.3

表 3.8 原料消費比率

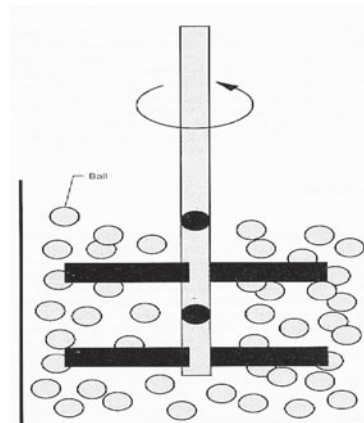
塩基性	0.15	0.17	0.21	0.31	0.33	0.32	0.33	0.32
中性	0.05	0.08	0.15	0.24	0.34	0.35	0.34	0.35
酸性	0.80	0.75	0.64	0.45	0.32	0.33	0.33	0.33
合計	1	1	1	1	1	1	1	1

引用文献 6) より筆者が作成

図 3.12 耐火原料の塩基度の推移 ⁶⁾表 3.9 国内耐火物メーカーの粉砕機設置状況 ⁴⁾

分類	粉砕機	基数	合計
粗砕	ジョークラッシャー	91	104
	ロールクラッシャー	5	
	その他	8	
中砕	フレットミル	135	307
	インペラーブレイカー	104	
	その他	68	
微粉砕	チューブミル	40	165
	コニカルミル	34	
	振動ミル	19	
	ローラーミル	15	
	ボールミル	12	
	その他	45	
	合計	576	

最近では、耐火れんが製造者は粉砕工程を省き、混合・混練からスタートする例が多くなった。その理由は、耐火物の配合において、人工原料使用の比率が高まり、1ミクロン以下の超微粒子の比率が増加したことがあげられる。超微粒子は化学工業企業から直接購入されるため粉砕の必要が無くなったことが一因である。例えば、ファインセラミックスで使用される超微粒子用の粉砕機、アトライター (Attritor) を耐火れんがの微粒子 (140 μm) に使用し超微粒子 (0.17 μm) とした結果、耐火れんがの焼成温度を大幅に低下させることが出来た (図 3.13) ⁷⁾。

図 3.13 アトライターの原理図 ⁷⁾

3.2 成型

成型工程は、①原料の粉砕、②配合原料の混合及び混練、③成型の各单位操作から構成される。耐火物製造において、成型工程は原料、焼成に次いで重要な工程である。

3.2.1 粉砕設備

昭和 52 年 (1977) の調査結果であるが、表 3.9 に粉砕機の設置状況を示す。耐火れんがと不定形耐火物では粒度構成が異なるため粉砕機も異なってくる。

粉砕機の仕様は次の通りである。

- ①原石の大きさ：50 mm - 数百 mm
- ②粗粉砕：20 - 100 mm
- ③中粉砕：10mm - 数百 μm
- ④微粉砕：1-10 μm
- ⑤超微粉砕：< 1 μm

3.2.2 混合・混練設備

混合、混練は成形の前工程として、製品の良否を左右する重要な工程である。混合、混練機は、容器を駆動する型と容器を固定する型の二種類に大別され、かき混ぜ羽根を備えたものと、加圧ローラーを備えたものがある。金属粉を添加する製品および比重差の大きい原料の混練については予備混合が必要となる。

(1) 上回りミキサー

(ミックスマラー・ホイール型混練機)

この型の混練機は中粉碎および微粉碎用として古くから窯業分野で使用されてきたエッジランナーおよびフレットミルとして発展してきた。大型パン (Pan) 容器の中心軸の周りに1-4個のホイールが公転するもの、さらにはパン容器が自転するものがある。ホイールは中空にしているものとしていないものがある。設備仕様は、原料処理量 140-1520L/回、容器径 1.27-2.54m、ホイール径 508-1016mm、厚さ 127-267mm である。

この装置の特徴は、①粉体粒度、バインダー量、粘性など広範囲に対応、②ホイール荷重変更、③ホイールとパンの間隙調整、④中空ホイール、⑤バッチ装入力変更、⑥加熱、冷却、加圧、減圧⑦バッチ変更の掃除困難、が挙げられる。図 3.14 に代表的混練機である 1 ホイール・ストツツミルの概略図を示す⁴⁾。

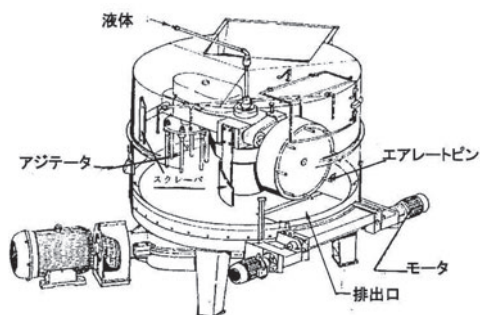


図 3.14 エッジランナー型混練機⁴⁾
(1 ホイールストツツミル)

(2) ストツツミル (ホイール型混練機)

この名称の混練機には2種類あり、一つが前述のミックスマラーとほぼ同様な構造のもの、他はホイールのほかにアジテーター・ピン付きのものがある。図 3.14 に、1 ホイール・ストツツミルの概略図を示す。

(3) ウエットパン、コナーミル

(下回りミキサー、ホイール型混練機)

ミックスマラーおよびストツツミル容器パンを固定しているが、このミルは容器が回転しホイールは公転せず混練物との摩擦によって自転する構造となっている。

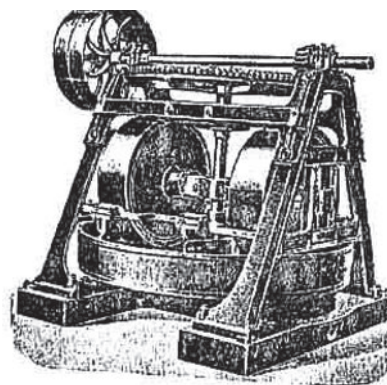


図 3.15 ウエットパン⁴⁾

(4) アイリッヒ・ブレード型混練機

容器パンとホイールの両方が逆方向に回転し、混合を良くすることが特徴となっている。容器は傾斜型と水平型がある。アイリッヒミキサーの特徴は、実容量 500-1000L/回、パン径 1800mm、深さ 400mm、アジテーター回転数 300-1200rpm である。

(5) ボルテックス (Vortex) ミキサー・ブレード型混練機

垂直の主軸についたアームボックスの両端にローターブレードがあり、それがアームボックスの回転により公転しながら自転する。粘性の低いバインダー配合、キャストブルの混合に利用される。ミキサーは計 100-1650mm、高さ 450-750mm、ローターブレード回転数 140-150rpm の仕様である。

(6) ヘンシェルミキサー・ブレード型混練機

高度のせん断力をもつ渦巻き状の混合と粉体を流体として混合するエアレーションの原理に基づいている。ブレードの先端は約 40 m/s で回転する。加熱と冷却が可能な型がある。処理量は 50 - 330L である。

(7) その他の混練機

上記のミキサーと原理は類似した各種ミキサーとして、①ハイスピードミキサー、②リボンミキサー、③ニーダー、④V型ミキサー、⑤ダブルコーンミキサー、⑥オムニミキサーがある。



図 3.16 オムニミキサー¹⁾

表 3.10 国内耐火物メーカーの混合・混練設備⁴⁾

分類	方式	設備	定形れんが (基)	不定形耐火物 (基)	合計 (基)
混合	容器固定	リボン、スクリュー他	51	60	111
	容器回転	V 型、W コーン、他	34	17	51
混練	その他	振動、気流	1	1	2
	容器固定	マラー、その他	175	50	225
	容器回転	アイリッヒ、マラー、ウエットパン、 コンクリートミキサー、その他	273	62	335
	ニーダー、他		36	2	38
	連続式	バグミル、その他	43	4	47
合計			613	196	809

国内耐火物メーカーの混合・混練機の設置状況を表 3.10 に示す (昭和 57 年統計、耐火物技術協会)。

3.2.3 成型設備

(1) 手打ちおよびランマー成型

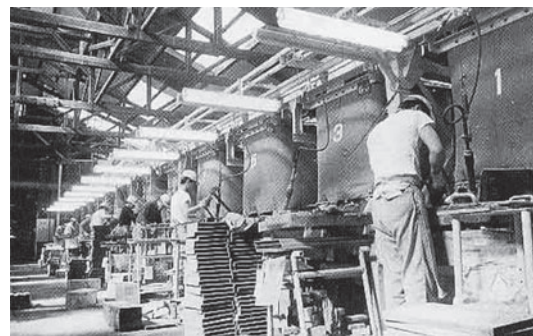
耐火物の製造において、成型工程は原料、焼成に次いで重要な工程である。明治前期に耐火れんが工場を立ち上げるに際して採られた成型手法は手打ち成型であった。手打ち成型は現在でもランマー成型法として使用されている。また、機械成型において標準以外の複雑異型れんがの成型において、金型製作に時間とコストがかかる場合には本型が製作されランマー成型が適用される。しかしながら、自動制御とロボット成型が一般化した現在では手打ち成型は稀なケースである。図 3.17 は、大正 7 年、珪石れんが工場として開業した黒崎窯業株式会社 (当時) の手打ち成型作業場の作業状況を示す写真である⁸⁾。当時の手打ち作業について、同社の 50 年史には次の記録が残されている。

「創立当初の生産は、機械と言っても、クラッシャー (粉碎) フレット (混練) だけで、生産段階の接続は人力によった。成型はもちろん人力であり、熟練者は 1 日 3 トン以上するものもあったが、大体において男平均 2 トン前後、女 1.4 トン前後 (並形) である。

なお、昭和 31 年 (1956) に企業提携する八幡製鐵所炉材課の大正 8 年 (1919) における珪石れんがの生産は 2 万 852 トン / 年、粘土れんが、塩基性れんがなどを含めると 5 万 2372 トン / 年であった。

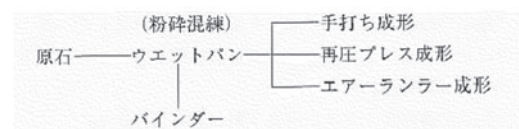
図 3.17 手打ち作業業況⁸⁾

年次	珪石煉瓦 (屯)	磚子 (個)	備考
大・8 (1919)	3,230	—	角窯150屯×2
9 (1920)	5,908	—	角窯150屯×1
10 (1921)	5,924	—	角窯150屯×1
11 (1922)	7,032	—	磚子生産開始
12 (1923)	6,032	—	丸窯6mφ×1 (No.5)
13 (1924)	10,111	—	
14 (1925)	14,303	—	
昭・1 (1926)	11,942	124,793	丸窯8mφ×1 (No.6)
2 (1927)	14,911	148,040	No.5を10mφへ改造
3 (1928)	16,280	35,184	丸窯10mφ×2 (No.7, 8)
4 (1929)	27,932	40,347	小丸窯3.5mφ×1
5 (1930)	28,028	29,595	No.1, 2を10mφへ改造
昭和5年現在作業員 150名 男 100名 女 50名 (推定) 責任者 煉瓦工場主任 小森 義重 磚子工場 “ 駒榮盛太郎			

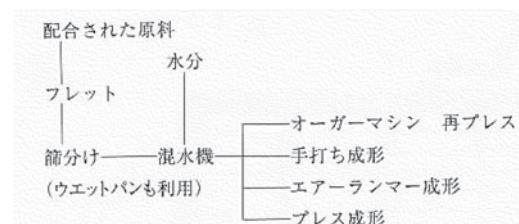
図 3.17-1 創業期の生産高推移⁸⁾図 3.18 珪石れんがのランマー成型²⁾

寄田栄一によると、明治、大正、昭和初期の耐火れんが工場においては、珪石れんがおよび粘土れんがの製造において手打ち成型は一般に行われた成型法であった⁹⁾。

①珪石れんがの場合：



②粘土れんがの場合：



珪石れんがにおいて手打ち成型が使用されるのは、コークス炉用れんがにおいてはれんがの形状が多く、機械成型では少量、多形状の場合、金型成型ではコスト高となるためランマー打成型が行われる（図 3.18）。

(2) 機械成型設備

つぎに、機械成型が適用される成型機について最近の動向を紹介する。定形耐火れんが用に使用される成形機は下記の 4 設備である。

- ①フリクションプレス
- ②油圧プレス
- ③振動プレス
- ④アイソスタティックプレス

このうち大半を占めているのが、①フリクションプレス、および②油圧プレスである。とくにこの 20 年間、マグネシア・カーボンれんが用として真空脱気装置を備えたフリクションプレスおよび油圧プレス、さらに、連続鑄造用ノズル用としてアイソスタティック・プレスが設置されてきた。

1982 年に耐火物技術協会設備専門委員会が、国内各社の耐火れんが成形機の設置状況を調査した結果を表 3.11 に示す¹⁰⁾。

①フリクションプレス

フリクションプレスはディスクプレートをフライホイールに接触させ、スクリーシャフト及び下部に固定されたプレッシングブロックを急速に落下させることにより、金枠内の杯土を上部より加圧する成形機である（図 3.19、図 3.20）。

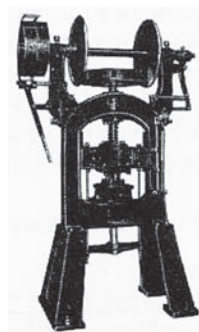


図 3.19 昔のフリクションプレス⁹⁾

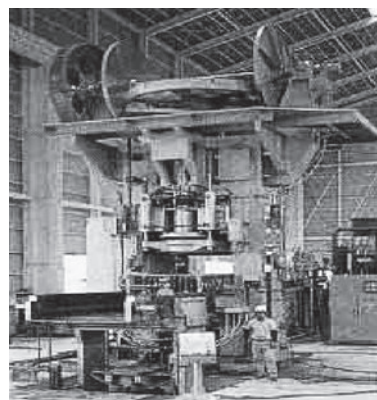


図 3.20 最新のフリクションプレス¹⁾

また、複合大型フリクションプレスには油圧シリンダー駆動装置も付属している。油圧プレスに比べ安価でメンテナンスも簡単なため最も多く使用されている。通常能力は 500-2000 トン、最大圧は 800-3600 トン、成形れんが寸法は、200x200x700 mm か

表 3.11 各種成型機の設置状況（1982 年）¹⁰⁾

機種	基数	プレス能力（トン）				
		< 200	200-500	500-1000	1000-2000	> 2000
フリクションプレス	701	346	327	27	1	0
複合フリクションプレス	31	4	13	13	1	0
油圧プレス	184	19	17	78	43	7
トグルプレス	14	0	8	6	0	0
振動プレス	95					
ラバープレス	9					
その他	71					
合計	1105	369	395	124	45	7

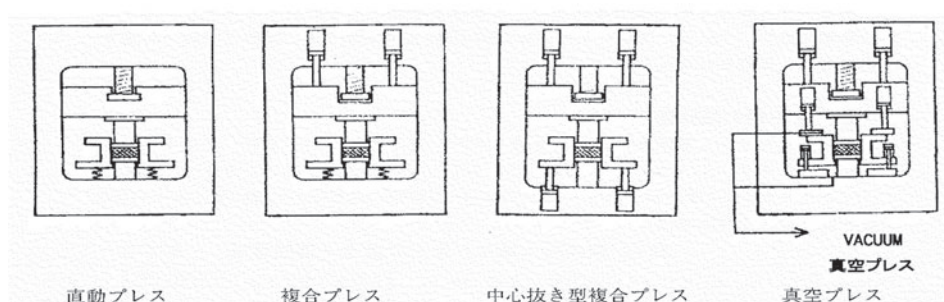


図 3.21 フリクションプレスの構造変遷⁴⁾

ら 200x300x1500mm までが可能である。図 3.21 にフリクションプレス構造の変遷を示す。

②油圧プレス

油圧プレスは、油圧シリンダーによって金型内の粉末を加圧成形するプレスで、油圧シリンダーが上部、下部、および両方に設置されたタイプがある。加圧力の制御が簡単で自動化し易いがメンテナンスが複雑である。油圧プレスの金型には、枠固定式、枠往復移動式、及び枠回転式がフリクションプレスと同様にある。我が国における油圧プレスは、1950 年代から 500 トン級が多く設置され、1960 年代に大型化が進み、1000 トン、1500 トン、2000 トン、3600 トンへと発展した。最大の 5000 トンプレスの設備仕様を表 3.12 及び図 3.22 に示す。

表 3.12 5000 トン VOP 油圧プレスの仕様⁴⁾

容量	49.0 MN (5000Tf)
抜き出し力	4.9 MN (500Tf)
浮揚力	1.96 MN (200Tf)
成形ストローク	500 mm
抜き出しストローク	850 mm
れんがサイズ	250x400x2000 mm

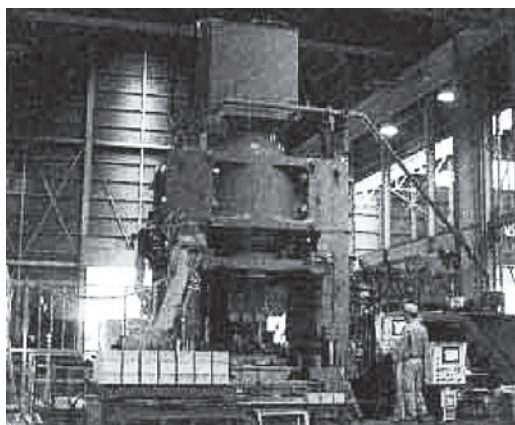


図 3.22 大型油圧プレスの外観¹⁾

③アイソスタティックプレス (Cold Isostatic Press CIP)

CIP は、静水圧を利用して成形体全体に均一に圧力を負荷する成形装置である。静水圧の伝達媒体にゴム型を使用することからラバープレス (Rubber Press) とも呼ばれる。CIP にはゴム型を直接加圧液の中に入れて加圧する湿式法 (Wet Bag Method) とゴム製側壁を介して加圧する乾式法 (Dry Bag Method) がある。耐火物では湿式法が主体であり、成形圧は 100–500MPa が一般的である。図 3.23 に CIP の原理並びに図 3.24 に大型 CIP 設備の外観を示す。

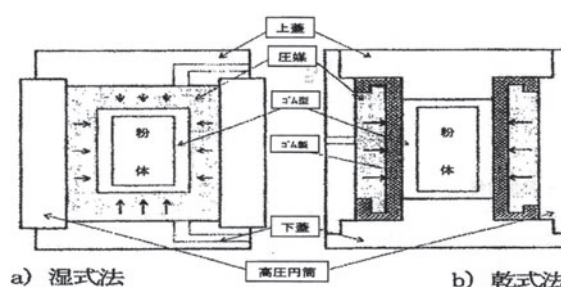


図 3.23 CIP の概要⁴⁾

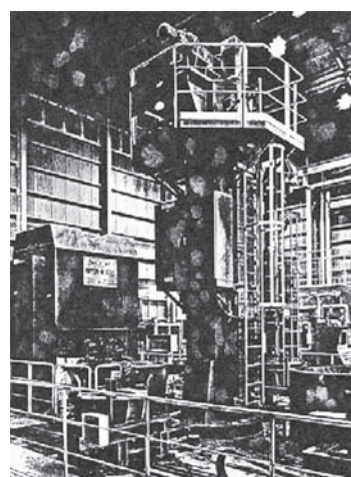


図 3.24 大型静水圧成型設備 (CIP)²⁾

(3) 成型用バインダー

成型工程の最初の操作の混練においては成型に必要水分とバインダーが添加される。耐火れんがは、通常、高い緻密性が求められることから添加水分量は低いことが望ましい。水分減少対策としてバインダーが使用されるが、耐火れんがの性質、例えば耐火度を低下させるようなバインダーは使用できない。不定形耐火物で通常使用される水ガラス、燐酸等は使用されない。したがって、耐火れんがの成型には焼成過程で燃焼して製品には無害な化合物、すなわち、有機質バインダーが一般に使用される。無機系でもコロイダル・シリカ、アルミナゾルなどは製品品質に影響なければ使用可能である。

3.1 の原料消費統計においても詳述したが、近年、炭素系耐火れんが、例えば、転炉用マグネシア・カーボンれんが、連続鋳造用アルミナ・カーボンれんが、の生産増加に伴い有機質バインダーの使用が増加している。各種有機質バインダーについての成型性は後述するが、成型助剤としての有機化合物は次の特性傾向がある (表 3.13)。

有機バインダーの機能は成型性付与のほかに、炭素

イブがあり、各成形法に対応した製品がある。

④ワックス系バインダー

バインダーとして主にパラフィン系ワックスが利用されている。ワックスは一定の融点を持っており、良好な粘結性を示すことから低压射出成形用バインダーとして使用される。射出成形にはバインダーを15～20%と多く使用する。

⑤熱可塑性樹脂系バインダー

熱可塑性樹脂としては多種のものがある。その中で、アタクチックポリプロピレン (APP)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ポリスチレン (PS)、エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) などが射出成形に利用されている。熱可塑性樹脂系バインダーの構造を図 3.29 に示す。

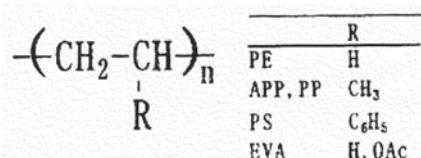


図 3.29 熱可塑性樹脂系バインダーの構造⁴⁾

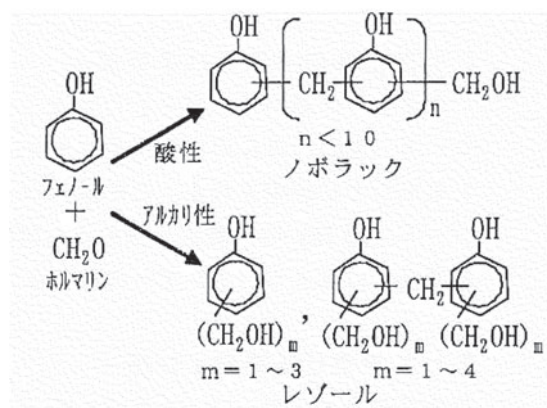


図 3.30 フェノール樹脂の合成反応⁴⁾

⑥熱硬化性樹脂系バインダー

この系には、フェノール樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂などが含まれる。フェノール樹脂はカーボン含有耐火物のバインダーとして使用される。

フェノール樹脂は図 3.30 に示すように、フェノールとホルマリンの付加縮合反応によって製造されるが、酸性触媒下では付加反応よりも縮合反応が起こりやすく、生成物はメチロール基 (-CH₂OH) の少ない低分子量の線状体を得られる (ノボラック)。アルカリ触媒下では、付加反応が優先的に起こるため、メチロール基がフェノールの OH 基のオルト、パラ位に 1-3 個付加したもの、フェノール 2 個が縮合したものにメチロール基が 1-4 個付加したものの混合物が生成する

(レゾール)。ノボラックでは、これにヘキサメチレンテトラミンなどの硬化剤を加えて加熱することにより、三次元網目構造を形成させ、強固な硬化体を得ることができる。レゾールの場合、そのまま加熱することにより、あるいは酸などの触媒下で常温硬化させることもできる。これ等をさらに加熱すると、熱分解、炭化するが、このときの残炭率は 40-60% である。

(4) 不定形耐火物用バインダー

不定形耐火物は、粒状、練り土状で定まった形状を持たず袋、箱、缶等に入れて出荷される耐火物である。バインダーは予め製品に添加され出荷される場合と、施工時に添加する場合がある。不定形耐火物用バインダーは耐火れんがの場合と異なり無機化合物、例えば、アルミナセメント、水ガラス (アルカリ珪酸塩) などの無機化合物が多く用いられる。

不定形耐火物は使用目的によって構造用と補修用に大別、構造用は、①キャストブル耐火物②プラスチック耐火物③ラミング耐火物④築造用耐火モルタル、補修用は、⑤吹付耐火物⑥パッチング耐火物⑦コーティング耐火物⑧圧入耐火物、⑨補修用耐火モルタルに分類される。

耐火れんがのように焼結 (Sintering) による緻密化が高温の使用温度まで利用できないため、不定形耐火物は結合剤によって緻密化を図らねばならない。各種不定形耐火物で使用される結合剤を下記に示す。

有機質結合剤として、パルプ廃液、デキストリン、CMC、フェノール樹脂、タールピッチ、無機質結合剤として、粘土、コロイダル・シリカ、珪酸ソーダ (水ガラス)、燐酸アルミ、燐酸ナトリウム、水硬性アルミナ、アルミナ・セメントが使用される。また、その主成分、特性、および適用例を表 3.15 に示す。

不定形耐火物に使用される結合剤は結合作用以外に、粒子の分散、凝集、消泡、等の複合効果を期待して単独でなく組み合わせて使用される。一般家庭において使用される歯磨きペーストと同様に、不定形耐火物においては各種結合材が表 3.16 に示すように粒子の均一分散、消泡、潤滑等の目的にも応用される。不定形耐火物は、各種結合剤および添加剤を使用して化学的に緻密化させることを主目的としている。

①アルミナセメント

アルミナセメントの主要鉱物であるアルミン酸カルシウムは 1848 年に Ebleman および 1859 年に Saint-Claire Deville によって造られた。後者はこの物質に水硬性があることを見出し、耐火物の結合剤として使用できることを予言している。その後多くの人達により研究が続けられ、1898 年に J. Bied がアルミン酸カ

表 3.15 不定形耐火物に使用される添加剤 (A) および結合剤 (B) ⁴⁾

種類	主成分	特性	適用
パルプ廃液	リグニン・スルホン酸	粘着 (B) 解膠 (A) 硬化遅延 (A)	粘土れんが 流し込み材 (キャストブル)
デキストリン	澱粉	接着 (B) 乾燥 (B)	モルタル
CMC	Carboxy Methyl Cellulose	保水・湿潤 (A)	モルタル
フェノール樹脂	Phenol Formaldehyde Resin	縮合・炭素結合 (B)	カーボン系結合材
タール・ピッチ	石油・石炭系	縮合・炭素結合 (B)	カーボン系結合材
水ガラス	Na-Silicate	気硬性結合 (B)	モルタル
磷酸	H ₃ PO ₄	結合 (B)	アルミナ質不定形耐火物
第一磷酸アルミ	Al (H ₂ PO ₄) ₃	結合 (B)	プラスチック耐火物
水硬性アルミナ	ρ -アルミナ	結合 (B)	流し込み材 (キャストブル)
アルミナ・セメント	Ca-Aluminate	結合 (B)	流し込み材 (キャストブル)
アルミン酸ソーダ	Na-Aluminate	凝集 (A)	吹付材
アルミナ・ゾル	コロイダル・アルミナ	結合 (B)	不定形耐火物 (練り物)

表 3.16 不定形耐火物と歯磨きペーストの配合例 ⁴⁾

	耐火物	歯磨きペースト
① 骨材	アルミナ、シリカ、マグネシア	磷酸水素カルシウム、アルミナ
② 分散剤、潤滑剤	縮合磷酸ナトリウム、 アルキルベンゼンスルホン酸	ソルビット プロピレングリコール
③ 消泡剤、発泡剤	アルキル硫酸エステル	ラウリル硫酸ナトリウム
④ 粘結剤	CMC, PVA, フェノール樹脂 Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -ゾル	CMC-ナトリウム
⑤ 保存料	しゅう酸、くえん酸	安息香酸ナトリウム
⑥ その他	金属ファイバー	薬用成分、香料

表 3.17 アルミナセメントの性質 ⁴⁾

セメント名	化学成分 (%)				凝結 (min)		主鉱物
		CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	始発	終結	
Lafarge 80	80.5	18.0	0.2	0.15	1.20	2.30	CA, CA ₂ , A
Lafarge 71	71	27.0	0.35	0.25	2.40	3.00	CA, CA ₂ ,
Lafarge 51	50.4	36.6	6.7	1.9	2.00	2.30	CA, C ₂ AS

表 3.18 アルミナセメント構成鉱物の性質 ⁴⁾

鉱物	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	融点 (°C)	備考
C ₃ A	62.3	37.7	1535	重要でない
C ₁₂ A ₇	48.5	51.5	1415	急硬性
CA	35.5	64.5	1600	アルミナセメントの主鉱物
CA ₂	21.6	78.4	1765	遅硬性
CA ₆	8.4	91.6	1850	重要でない
C ₄ AF ₁				水硬性あり
β -C ₂ S, C ₂ AS				緩結性

ルシウムによるセメントを提案した。この研究を基礎として1908年、Lafargeにより石灰石とボーキサイトを原料として商業的規模のアルミナセメント製造が始められ1918-1920年には市販が開始された。

国内では昭和4年より研究され、昭和14年、大阪窯業セメント社が製造を始めたが戦争拡大により原料の礬土頁岩の入手が困難となり製造は中止された。戦後、旭ガラス社が昭和22年より生産を開始し、その後昭和31年には電気化学社、日本鋼管によっても生産された。アルミナ量の多いSecar 250 (Lafarge社、仏)は昭和30年頃、また、Lumnite (Universal Atlas社、米)、CA-25 (Alcoa社、米)は昭和36年から輸入された。

アルミナセメントは、アルミナ含有量によって高ア

ルミナセメント (Al₂O₃ 80%)、中アルミナセメント (Al₂O₃ 70%)、低アルミナセメント (Al₂O₃ 50%) に分類される。表3.17に代表的アルミナセメントの性質を、また、表3.18に構成鉱物の特性を示した。

アルミナセメントの水和は複雑である。主鉱物の水合鉱物を表3.18に示す。20℃以下での水合はCAH₁₀、20℃以上ではC₂AH₈が生成する。高温ではC₃AH₆が生成すると同時に、CAH₁₀、C₂AH₈の結晶転移も同時に進行する。結合力はCAH₁₀が最も大きい、20℃以上になると転移を起こして多孔化して強度が低下する。この現象は水和物の密度変化と結晶水の放出によるためである。アルミナセメントの水和熱はポルトランドセメントと同程度であるが、急速水和のため寒中工事・緊急工事に限定使用される。

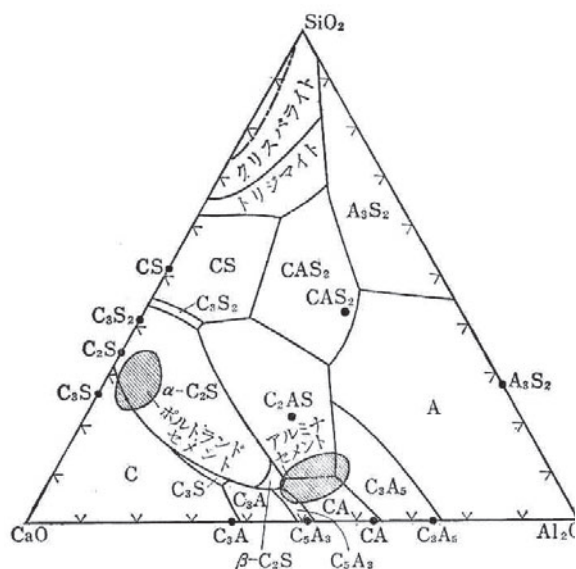


図 3.31 アルミナ・セメントの状態図¹²⁾

アルミナセメント水和鉱物は 300℃ 付近において顕著な吸熱減量を示すが、これは C_3AH_6 が $C_{12}A_7$ と $Ca(OH)_2 + AH_3$ に変化するためである。アルミナセメントにも $Ca(OH)_2$ 、 CaO 生成が起こるがポルトランドセメントに比べると少ない。生成した $Ca(OH)_2$ および CaO は、冷却後空気中の炭酸ガスと反応して炭酸化現象 ($CaCO_3$) を起こす。

ポルトランドセメントの鉱物成分は、 C_3S 、 C_3A 、 C_2A 、 C_6A_2F で水和時に多量の $Ca(OH)_2$ を生成し、580℃ で脱水して CaO となる。冷却された時、 CaO は水分が存在すると急速に反応して $Ca(OH)_2$ に変化する。この時の体積変化は CaO の密度、3.37 g/cm³、 $Ca(OH)_2$ の密度 2.24 g/cm³ から計算すると、その体積変化は 44% に達する。この体積変化により、大き

な亀裂が発生して崩壊する。実験的には 427℃ で CaO は生成しており、室温～427℃ の 10 回サイクルで耐火物は崩壊した。このことから、ポルトランドセメントの使用は困難である (図 3.31)。

②ノンセメント結合剤

結合剤としてアルミナセメントを使用しないキャストابلの結合剤として下記のものがある。ノンセメント結合剤のうち、リン酸塩結合剤が無機質結合剤として最も多く使用される (表 3.19)。

磷酸塩を耐火物に利用することは、古くから知られていたが W. D. Kingery によって研究された結果、りん酸塩は強力な水素結合を生成することによって高強度が得られることから期待されたが、耐火物としての欠点から現在は特殊用途以外には使用されていない¹³⁾。すなわち、還元雰囲気下、1000℃ 以上において磷酸の揮発が著しい。

表 3.20 に磷酸アルミニウムの組成を示す。

表 3.20 磷酸アルミニウムの組成⁴⁾

	25L (液体)	100L (液体)	100P (粉末)
P_2O_5 (%)	31 ± 1.0	33 ± 1.0	65 ± 2.0
Al_2O_3 (%)	6.5 ± 1.0	8.5 ± 0.5	17 ± 1.0
F (%)	< 0.5	< 0.05	< 0.1
Fe_2O_3 (%)	< 1.0	< 0.01	< 0.02
CaO (%)	< 0.2	n.d.	n.d.
SO_3 (%)	< 1.5	n.d.	n.d.
比重	1.44	1.47	-
pH	1.4	1.4	-

* $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 6H_2O \cdot aq$

③珪酸ソーダ結合剤

多量のアルカリを含むため耐熱性は高くない。また、乾燥時に水分とともに結合剤が移動する (Bond Migration) ため構造物としては殆ど用いられない。

表 3.19 ノンアルミナセメント結合剤⁴⁾

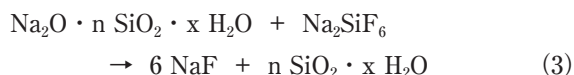
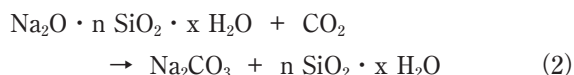
種類	結合剤	特徴、欠点等
磷酸塩	磷酸アルミ 縮合磷酸ソーダ	低温高強度、接着性大、高温強度小、ボンドの移行 吹付け材用に多い
珪酸塩	珪酸ソーダ コロイダルシリカ	低温強度大、耐酸性、ボンドの移行 Na 含まず高温使用可
アルミニウム塩	P アルミナ 塩基性乳酸アルミ 塩化アルミニウム	高純度、超高温用 塩基性骨材に適する アルミナセラミックス用、塩素の揮発あり
樹脂	フェノールレジン フランレジン エポキシレジン	残炭性良、還元性雰囲気 残炭性良、還元性雰囲気、耐酸性優秀 残炭性不良、接着性良好、還元性雰囲気

表 3.20-1 珪酸ソーダの組成と性質⁴⁾

種類	1 号	2 号	3 号	メタ珪酸ソーダ	
				1 種	2 種
外観	水飴状の無色ないしは僅かに着色した液体			白色粉末、 または粒状	白色粉末
比重（15℃、Bé）	-	> 54	> 40	-	-
二酸化珪素（SiO ₂ ）%	35 ~ 38	34 ~ 36	28 ~ 30	27.5 ~ 29	19 ~ 22
酸化ナトリウム（Na ₂ O）%	17 ~ 19	14 ~ 15	9 ~ 10	28.5 ~ 30	20 ~ 22
鉄（Fe）%	< 0.03	< 0.03	< 0.02	-	-
水不溶分 %	< 0.2	< 0.2	< 0.2		

しかし、耐酸性は良好である。表 3.20-1 に珪酸ソーダの組成と性質を示す。

珪酸ソーダは炭酸ガス、珪弗化ソーダ等を数パーセント添加することによって 2-3 時間で硬化してゲル体となる (2, 3 式)。



④コロイダルシリカ結合剤

コロイダルシリカは従来から鑄物の砂型として使用されてきた。珪酸ソーダに比べアルカリの量が少なく、キャストブルの結合剤として注目されてきた。コロイダルシリカは pH の変化、電解質の添加によって常温でゲル化する。塩化アンモン、珪弗化ソーダ、硫酸ソーダ、アンモニウム明礬、石膏、硫酸マグネシウム等を硬化剤として添加し数時間でゲル化する。表 3.21 にコロイダルシリカの組成を示す。

低セメントキャストブル用超微粉としてマイクロシリカ (Micro Silica) の結合作用が利用されている。マイクロシリカはフェロシリコン (Fe-Si) 合金製造時に電気炉から発生するシリカフェームを回収して得られる。マイクロシリカは、 SiO_2 84-98 %、 Fe_2O_3 0.1-3.2 %、比重 2.2-2.3 の超微粉で、10 % 水溶液の pH は 5.6-9.3 である。低セメントキャストブルの分散剤との併用で顕著な減水効果を示す。この現象は物理的にはマイクロシリカの形状に起因するボールベアリング効果と言われている。また、化学的には潜在的水硬性もありアルミナセメントの CaO 成分と反応して、水和も生じて養生強度増進にも役立っている。シラノール基 ($-\text{Si}-\text{OH}$) の水素結合による効果でもある (図 3.32)。

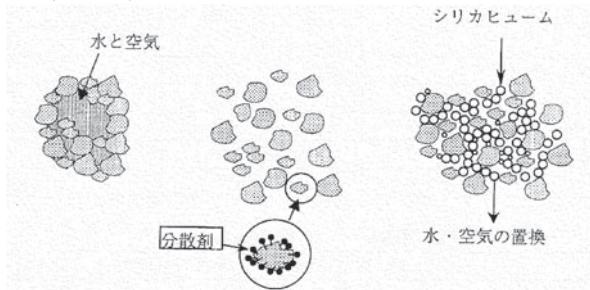
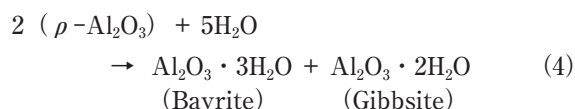


図 3.32 マイクロシリカによる分散効果¹⁴⁾

⑤アルミニウム塩結合剤

ρ -アルミナは中間アルミナの一種で、ジブサイトを真空中、低温にて加熱脱水するか、600-900℃の熱風に短時間接触、脱水して得られる。このアルミナは、水分と接触すると容易に再水和してゲル化する (4 式)。



市販 ρ -アルミナの化学組成は、 Al_2O_3 93.4 %、Ig. Loss 6.2 %、2-3 日の養生で 10-30kgf/cm² の曲げ強度が得られる。

3.3 焼成

3.3.1 乾燥設備

古くは自然乾燥、または窯の近くで余熱利用乾燥が行われていたが、生産量の増加とともにチャンバー式乾燥炉およびトンネルドライヤーが設置されるようになった。さらに、近年、水以外にタール、樹脂等の接着剤が使用されるようになり設備としての重要度が増してきた。表 3.22 に 1982 年に耐火物技術協会が調査された乾燥設備の基数、表 3.23 に不焼成れんが用熱処理炉の仕様を示す。

表 3.22 国内耐火物メーカーの乾燥設備⁴⁾

乾燥炉の種類	設置基数
トンネルドライヤー	151
チャンバー式乾燥炉	472
平床乾燥	51
その他	48

表 3.23 熱処理炉の仕様例⁴⁾

本体大きさ	4450Wx7600Lx3400H mm
内容積	60 m ³
室数	2 室
バーナー	10 万 kcal/h, 2 基 温度 : max. 300℃

3.3.2 焼成設備

不定形耐火物の増加によって耐火れんがの生産は減少しているが、使用条件の厳しい用途においては不定形耐火物による代替が困難な場合が多い。耐火れんがの品質を決定するのは最終工程の焼成である。耐火物技術協会設備専門委員会が 1982 年に纏めた資料

表 3.21 コロイダルシリカの組成⁴⁾

製品名	メーカー	SiO_2 (%)	粒子径 (μm)	安定剤	pH	安定度
スノーテックス	日産化学	20	10 - 20	Na_2O	9.5	半永久
スノーテックス 40	日産化学	40	10 - 20	Na_2O	9.5	半永久
ルドックス SM	デュボン	15	5 - 15	Na_2O	8.5	半永久
サイトナー 30	モンサント	15	50 - 100	Na_2O	9.5	半永久

による焼成設備基数は、トンネルキルン 151 基、角窯 63 基、丸窯 60 基、シャトルキルン 36 基、その他 3 基、合計 323 基を数えたが、近年、不焼成れんが比率の増加によって焼成窯数は減少傾向にある。以下に、耐火れんが焼成窯の特性を紹介する。

(1) 単独窯

トンネルキルンは大量、連続生産に適するが、複雑、大型形状のれんがを少量生産する場合は単独窯が使用される。単独窯には角窯と丸窯があり、両者の特徴を表 3.24 に示す。

図 3.33 に丸窯の外観を示す。丸窯および角窯の単独窯は長時間の焼成が必要な珪石れんがの焼成に適している。

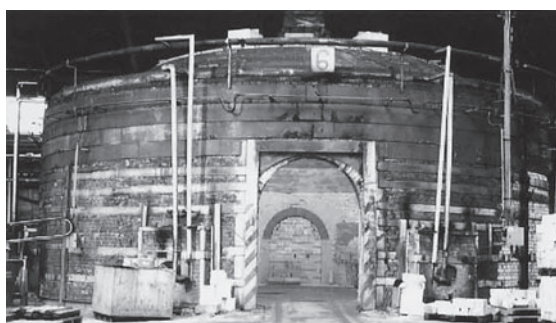


図 3.33 丸窯の外観²⁾

表 3.24 角窯と丸窯の比較⁴⁾

	角窯	丸窯
敷地面積	狭くて良い	広く必要
窯詰、窯出し作業性	丸窯より容易	
温度分布	不均一	比較的均一
熱効率	悪い	角窯より良好
窯の強度	弱い	強い
築炉	異型れんがが少ない	複雑

丸窯の設計仕様例を表 3.25 に示す。

表 3.25 丸窯の仕様例⁹⁾

能力	珪石れんが 300 トン
窯寸法	外径 12,670 mm
	内径 10,790 mm
	高さ 5,900 mm
燃料	C 重油
燃焼室数	10 室 バーナー 10 本
燃料供給	75 - 583L/h
熱効率	17%
道具れんが比率	25% (60 トン)
製品重量	240 トン

(2) トンネルキルン

トンネルキルンは、図 3.34 に示すように予熱帯、焼成帯、冷却帯から構成され、台車に積載された素地れんがは予熱帯入り口から装入され、燃焼帯から流れてくる熱ガスによって逐次昇温される。図 3.35 にトンネルキルンの外観を示す。

トンネルキルンの生産性は非常に高く、熱効率も良い。単独窯では 2 ～ 300 トン / 月の生産が限度であるがトンネルキルンでは 1000 トン / 月の生産、すなわち、生産性が高い。さらに単独窯では製品の出し入れ、窯詰め、窯出しにリフト運搬が利用できない作業が多く労働生産性が低い。したがって、近年は炉の出し入れがキルンカーが利用できるシャトルキルンが少量・多品種生産では利用されるようになった (図 3.36)。

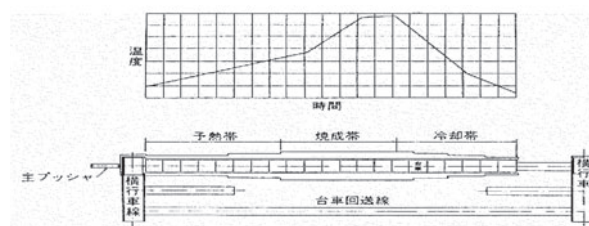


図 3.34 トンネルキルンの温度と基本構成例³⁾



図 3.35 トンネルキルンの外観¹⁾

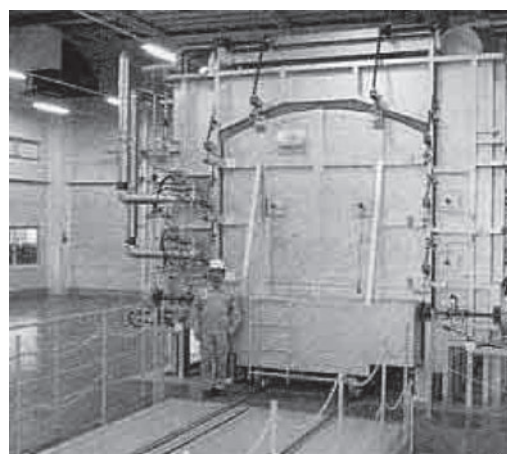


図 3.36 シャトルキルンの外観¹⁾

1985 年以降、各所で設置され現在では耐火れんが焼成の主流となっている。トンネルキルンは操業温度によって、普通焼成 (1500℃ 以下)、高温焼成 (1500-1800℃)、超高温焼成 (1800℃ 以上) に分類される。表 3.26 にトンネルキルンの設備能力と操業実績を示す。

表 3.26 超高温焼成トンネルキルンの操業実績⁴⁾

操業年	1970 年	1984 年
焼成れんが品種	塩基性れんが	塩基性れんが
キルン長さ	74m	117m
台車数	40 台	55 台
焼成温度	1850℃	1870℃
焼成量	903 トン / 月	993 トン / 月
燃料	重油+酸素	重油
燃料原単位	242L/T	161L/T
酸素原単位	25.4L/T	
二次空気温度	350℃	1000℃

3.4 管理

耐火物産業は天然および人工鉱物原料の加工産業である。製造原価のなかで原料費の割合は大きい。最近の傾向として人工原料、なかでも 2500℃ 以上で溶融して再粉碎する電融原料の比率が高まっている。本項では、①耐火物の製造エネルギー、②環境対策、③品質管理の現状と課題について概述する。

3.4.1 耐火物の製造エネルギー

耐火物の製造に必要なエネルギー（600 万 kcal/T）は鉄鋼製品と大略同等レベルである。不焼成れんがおよび不定形耐火物の増加によって所要エネルギーは大幅に削減されたが、高温で溶融及び焼結して製造する人工原料の使用比率は高まっており、更なる省エネルギー開発が期待されている。

(1) 工業材料の所要エネルギー

工業材料の殆どは高温の熱化学反応によって製造されるため、その反応温度が高く、吸熱反応エネルギーの大きいもの程所要エネルギーは大きくなる。表 3.27 に各種工業材料の製造に必要なエネルギーを示す。

耐火れんがの場合、合成原料の所要エネルギーが大きい。耐火れんがが品種によって所要エネルギーは大きく変動する。

表 3.27 工業材料の所要エネルギー（100 万 kcal/T）

アルミニウム	14.30 - 64.50
マグネシウム	5.97 - 7.17
銅	5.97
ガラス	7.17 - 12.00
セメント	2.15
耐火れんが	0.78 - 14.80
耐火原料（合成）	6.50 - 22.05
耐火原料（天然）	0.04
断熱れんが	3.05 - 3.56
化成品	2.86

ちなみに、重油 1 リットルの発熱量は約 1 万 kcal、したがって、耐火れんがおよび銅、各 1Ton の生産に必要な熱エネルギー 600 万 kcal には重油 600 リットルが必用となる。電力は 1 kWh は 860 kcal であるため、約 7 千 kWh の電力が必要となる。

(2) 耐火物製造の所要エネルギー

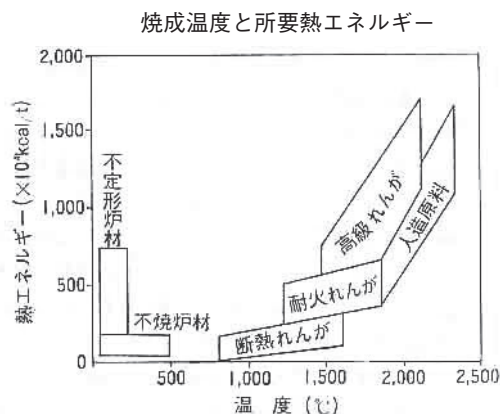
耐火れんがのなかで最も一般的な粘土れんがについて製造に必用なエネルギーを工程別に求めた（表 3.28）。

表 3.28 粘土れんがの焼成工程エネルギー³⁾

① 粘土の加熱（0 - 600℃）	18 万 kcal/T
② 粘土結晶水の脱水（600℃）	35 万 kcal/T
③ メタカオリンの加熱（600 - 1000℃）	12 万 kcal/T
④ ムライト化反応（発熱）	50 万 kcal/T
⑤ 高温焼成（1000 - 1500℃）	15 万 kcal/T
所要エネルギー=①+②+③+⑤-④	30 万 kcal/T

粘土れんが焼成に必要なエネルギー 30 万 kcal/T は、耐火れんが焼成に必要なエネルギー〈平均値 600 万 kcal/T〉の 5% と低い値である。これは、焼成工程における熱放散などが含まれない正味エネルギーである。省エネルギーのためには放散熱の利用、窯炉の断熱などの付随エネルギーが必要となる。

図 3.37 に各種耐火物の焼成温度と所用エネルギーの関係を示す。不定形耐火物の所用エネルギーが不焼成であるのに拘らず大きく変動しているのは天然原料から電融原料まで幅広く利用されるためである。

図 3.37 各種耐火物の製造エネルギー¹⁵⁾

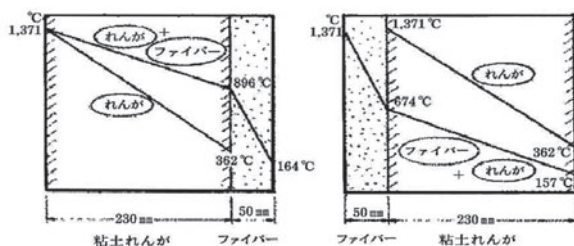
(3) 加熱炉の断熱ヴェニアリングによる省エネルギー

我が国のエネルギー年間消費量は石油換算で 4.13 億トン（1992 年）、このうち仕事として使用されるのは約 40%、残りは損失である。1979 年 6 月 6 日、省エネ法が成立するとともにこの損失分の低減が義務づけられ、国際エネルギー機構（IEA）の決定によって 5% 節約 = 1500 万キロリットルが実行されつつある。窯炉の省エネは、エネルギー使用効率向上 1000 万キロリットルに関するものである。表 3.29 に各産業における窯炉炉体放散熱を示すが、全エネルギーの 8.5-37.8% に達する。

表 3.29 各産業における窯炉炉体放散熱¹⁵⁾

産業	窯炉設備	熱量原単位 (万 kcal/T)	炉体放散熱	
			(万 kcal/T)	(%)
セメント	ロータリーキルン	130	16.9	13.0
ガラス	ガラスタンク	227	35.6	15.7
耐火レンガ	トンネルキルン	160	60.5	37.8
陶磁器	トンネルキルン	290	109.6	37.8
アルミニウム	電解炉	3990		
銅	転炉	347		
亜鉛	溶解炉	930		
鉄鋼	溶銑炉	588	50.0	8.5
電力	ボイラー	(2500kcal/kWh)		

加熱炉、トンネルキルンなどの放散熱を低減させるため断熱材を炉内壁、または、炉外壁に貼り付けるヴェニアリング (Veneering) が施工され省エネに寄与している。断熱材を炉内に設置する場合も炉外に設置する場合も省エネ効果に大差はない (図 3.38)。炉内設置の場合、炉壁ライニングの蓄熱量が大幅に減少する副次的効果があり、炉の立ち上げ時間短縮および炉内からの汚染防止に寄与している。

図 3.38 加熱炉ヴェニアリング施工による省エネルギー効果⁴⁾

3.4.2 環境対策

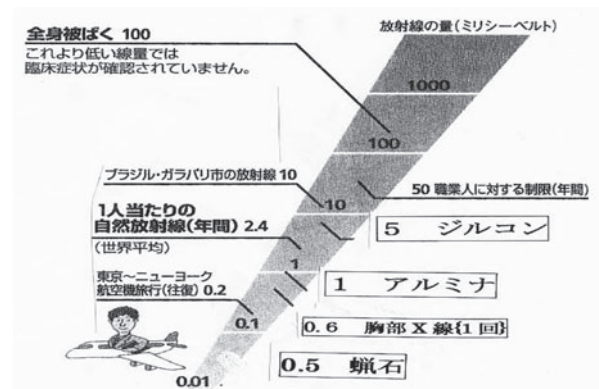
耐火物製造における環境対策として①耐火原料および X 線検査の放射線②排ガス中の弗素③粉塵④使用後原料の六価クロム⑤乾燥排ガス中のフェノールについて現在行われている対策は以下の通りである。

(1) 耐火物原料および X 線透視検査の放射線量¹⁶⁾

放射線には放射性物質からの粒子放射線 (α 線、 β 線、 γ 線) と X 線検査などで使用される電磁放射線があり、ともに一定時間内に物質 1g 当たり電離作用によって生じるイオンの総数を基にして表し、対象が人体の場合にはシーベルト / 時 (Sv/h) を使用する。ラジウム 226 の 1g から 1 キュウリ (Ci) の放射線、即ち、370 億個の放射線がでる。これから 1m 離れた点の放射線の強さは 0.01mSv / 時である。

私たちの身体は、宇宙線 (0.38 m Sv/Y)、大地 (0.48 m Sv/Y)、食物 (0.29 m Sv/Y) から合計 1.15 mSv/Y の自然放射線を受けている。自然放射線量は地域によって異なり、我が国の場合、最高が岐阜県の 1.19 m Sv/Y、最低が神奈川県 0.81 mSv/Y である。原

爆被災地の広島自然放射線は 0.90 mSv/Y、長崎は 0.72 mSv/Y である。世界最高はインドのケララ地方の 28.1 mSv/Y ついでブラジルのガラバリ地方の 12.0 m Sv/Y、中国広東省の 3.0mSv/Y で、日本の平均値に比べると 10-30 倍多いが、住民の健康への影響は全く認められていない¹³⁾。図 3.39 に示しているように、代表的耐火原料の蛭石～アルミナの放射線量は 0.5 ～ 5mSv/Y であり一人当たりの自然放射線量 (年間) 2.4mSv 以下である。ただし、ジルコン 5mSv、については環境基準に合致した管理が必要である。

図 3.39 耐火原料の放射線の量 (ミリシーベルト)
引用文献 17) より筆者が作成

耐火物の原料鉱物は酸性火成岩の花崗岩に由来するものが多く、表 3.30 に示すように上述の大地の平均放射線量 0.48 mSv/Y より若干多い。

表 3.30 耐火原料鉱物の放射線量⁴⁾

イルメナイト ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)	0.3 - 13.5 mSv/Y
ジルコン ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)	5.6 - 13.1 mSv/Y
バン士頁岩	3.4 mSv/Y
ボーキサイト	1.0 mSv/Y
黒鉛	0.5 mSv/Y
蛭石	0.5 mSv/Y
石膏	0.5 mSv/Y

参考として、日常生活におけるテレビ鑑賞、喫煙、航空機搭乗、ならびに、医療等による放射線量を表 3.31 に示す。喫煙については、煙草に含まれるポロニウ

表 3.31 身近な放射線の強さと線量⁴⁾

テレビ表面	0.001	m Sv/ 時	白血球異常	250	m Sv/ 回
原子力船むつ	0.002	m Sv/ 時	脱毛	3,000	m Sv/ 回
胸部 X 線写真	0.05	m Sv/ 回	致死線量	7,000	m Sv/ 回
喫煙 (20 本 / 日)	0.18	m Sv/ 年	広島爆心地	100,000	m Sv/ 回
飛行機 (USA 往復)	0.19	m Sv/ 回	癌治療	2,000	m Sv/ 時
胃部 X 線写真	0.6	m Sv/ 回	原発周辺 (目標)	0.05	m Sv/ 年
線量限度	1.0	m Sv/ 年	原発周辺 (実績)	0.001	m Sv/ 年
CT スキャン	6.9	m Sv/ 回			

ム 210 からの放射線を喫煙時に吸引することを示している。医療被曝を除き、一般公衆の線量限度は、法律で年間、1.0 mSv/Y と定められている。また、廃棄物処理場の受け入れ規制は、 $0.16 \mu \text{ Sv/ 時}$ 、年換算では 1.40 mSv/ 年となる。耐火物鉍物の場合、この規制値に外れるものについては、配合割合の削減、原料産地の変更等によって対処される。

(2) 耐火原料中の弗素

弗素は大気汚染防止法による有害物質に指定され、排出規準 $10\text{--}20 \text{ mg/m}^3$ 、によって規制される。弗素は、アルミニウム電解精錬において氷晶石 (Na_3AlF_6) および螢石 (CaF_2) として使用されるが、アルミニウム電解精錬が電力コストによって我国では殆ど行われなくなったため、これらの媒融剤による汚染は無くなった。しかしながら、表 3.32 に示すように、粘土・ろう石原料に数百 ppm 含まれる弗素含有鉍物による耐火れんが焼成排ガスによる大気汚染が 1970 年代に発生した。今日では、弗素含有量の低い原料を選択使用した結果、この課題は解決した。

粘土・ろう石原料に弗素が多く含まれるのは、これらの鉍物の酸水素基 ($-\text{OH}$) が弗素 ($-\text{F}$) イオンによって置換されるためである。また、シリマナイト、ダイアスポアなどの高アルミナ原料にも弗素が多いのは、これらの原料にはトパーズ ($\text{黄玉 } \text{Al}_2\text{SiO}_4 (\text{F}, \text{OH})$) が含まれるためである。

表 3.32 各種耐火原料の弗素含有量⁴⁾

粘土	200 ppm	ドロマイト	75 ppm
ろう石	200- 500 ppm	マグネシア	10 ppm
珪石	5- 85 ppm	炭化珪素	10 ppm
高アルミナ	10-150 ppm	バン土頁岩	80-400 ppm
シリマナイト	1000 ppm	ダイアスポア	370 ppm

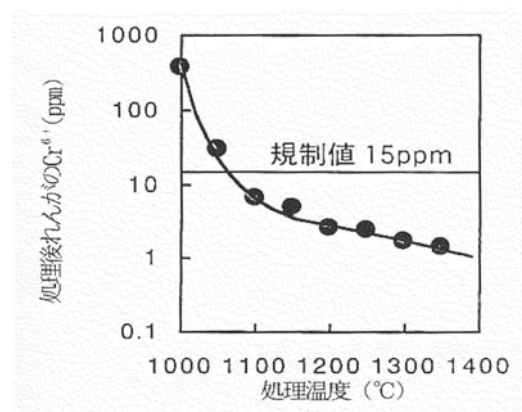
(3) 粉塵対策

耐火物製造においては、原料粉碎、篩分け、秤量、混合、混練、成形、乾燥、焼成、加工、検査、梱包の全ての工程において粉塵対策としてマスク着用が義務付けられている。粉塵の管理濃度は $0.3\text{--}0.7 \text{ mg/m}^3$ 、である。これに対して、ppm オーダーの配合管理が要求される操業管理室、運転室、試験室およびファイ

ンセラミックス製造工場においては、事務所のみならず作業場を含めた建物全体の集塵が実施されているためマスク着用は不要である。

(4) 六価クロム

耐火原料としてのクロム鉍は全て 3 価クロムで問題はないが、熔融状態の製鋼スラグと接触すると六価に酸化される。六価クロムは水に容易に溶解するため使用後れんがはそのままでは廃棄できない。しかしながら、 1150°C 以上の高温で炭素還元すれば三価へ容易に還元する。クロムはステンレス鋼に使用され、その使用量は 20 世紀において、アルミニウム、銅、亜鉛、ニッケルの非鉄金属とともに飛躍的に増産され文明発達のシンボルといわれてきた。したがって、ステンレス精錬においた発生するスラグは使用後のクロム含有耐火物以上に高いクロム含有量があるが、高炉と同じ還元方式で炭素還元され、フェロクロム金属としてリサイクルされている⁴⁾。使用後耐火物も同じ方式で還元できるが、使用後れんがの集積、搬送などに課題があり未だ実現していない。図 3.40 に六価クロム無害化処理実験結果を示す¹⁸⁾。クロム鉍は耐火物用として 2007 年度には 9300 トン輸入されており、スピネルによるノン・クロム化の研究も進められているが未だ完全なクロムフリーには至っていない。今後、ステンレススラグ処理への委託、スピネルれんがの更なる改良などによって脱六価クロムは解決可能と考えられる。

図 3.40 セメントキルン使用後れんがの六価クロム無害化¹⁸⁾

(5) フェノール樹脂の無臭化

フェノール樹脂は高温における炭化率がタール・ピッチと同様に高いバインダーである。したがって、炭素含有耐火物の転炉用マグネシア・カーボン並びに連続鑄造用アルミナ・カーボンレンガとして不可欠なバインダーで我国における工業用樹脂の主流をなしている。しかしながら、その使用において熱処理中に発生するガスの臭気が環境問題となり無臭化について研究の結果、図3.41に示すように大幅な改良がなされた。

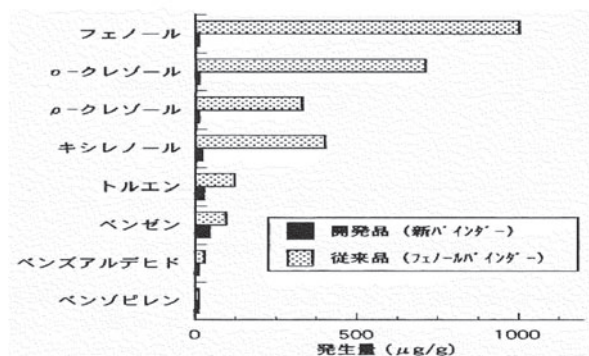


図 3.41 フェノール樹脂の無臭化¹⁸⁾

3.4.3 品質管理

耐火物は、一般に、異なった鉱物および粒度の混合物であり、さらに、気孔を含む異相構造体であるため、ガラス、金属等のように溶融物を凝固させた均質製品に比べて、物理構造的性質のバラツキが大きい製品である。したがって、顧客 (Customer) に対して製品の品質を保証するための品質管理は極めて重要である。

通常、品質管理は平均値 (μ)、標準偏差 (σ)、サンプル数 (n) を使用した 3 シグマ管理図が使用される (図 3.42)。

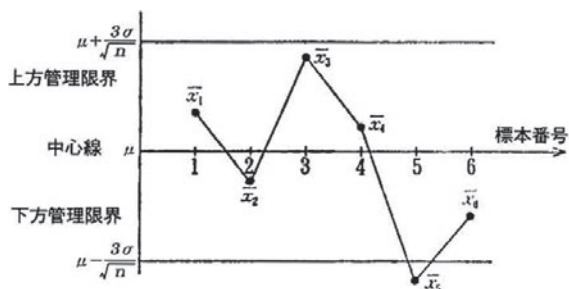


図 3.42 3 シグマ管理図⁴⁾

耐火物の生産管理に使用される品質として、かさ比重、見掛気孔率、および圧縮強度が使用される。これらの性質の平均値は、一般に、JIS による品質規格値が使用される。標準偏差の例として、鉄鋼業における高炉、熱風炉、コークス炉等の建設用耐火レンガで使用する各種耐火レンガのシグマを表 3.33 に示す。

耐火物に限らず全ての製造業において、製造コストの管理は品質管理と同様に極めて重要で、車の両輪に譬えられる。製品品質に対する顧客の要望は製造コストとの兼ね合いによってバランスされる。耐火物製造コストにおいて原料費の占める割合は極めて高く、製造原価の約 50% を占める。また、労務費・人件費も約 20% と高く、空洞化および海外 OEM (相手先ブランドによる生産 Original Equipment Manufacturing) を余儀なくされている。さらに、損益分岐点 (固定費をゼロにする単価、生産量) も高く 90% 以上である。表 3.34 に耐火レンガ製造の原価構成の例として、1 トン当たりの製造原価 10 万円の例を示す (表 3.34)。

表 3.34 耐火物レンガ製造の原価構成例 (単位 万円 / トン)

	変動費	固定費	合計
① 原料費	4.58	0.03	4.61
② 労務費	1.08	1.25	2.33
③ 製造費	0.66	1.28	1.94
④ 管理費	0.68	0.44	1.12
合計	7.00	3.00	10.00

表 3.33 各種耐火レンガの物理的性質の標準偏差

種類	かさ比重	見掛気孔率 (%)	圧縮強度 (MPa)			
	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
珪石レンガ ^g	1.85	0.02	19.2	0.9	60.6	7.0
粘土レンガ ^g	2.31	0.03	13.5	1.2	93.0	12.0
高アルミナレンガ ^g	2.72	0.03	15.4	1.3	89.1	13.0

引用文献

- 1) 加山恒夫、他：新日鉄技報、第 388 号、p.29、p.31、p.32 (2008)
- 2) 「黒崎窯業 75 年史」 p.100, p.101, p.114 (平成 6 年)
- 3) 「鉄鋼業における耐火物の進歩と展望」：第 3・4 回白石記念講座、日本鉄鋼協会 (昭和 58 年)
- 4) 平櫛敬資編：「TAIKABUTSU 入門」 p.4, p. 8, p.9, p.11, p.12, p.21, p.88, p.89, p.91, p.97, p.99, p.100, p.104, p.181 岡山セラミックス技術振興財団 (2007)
- 5) 耐火物協会：「耐火物協会 50 周年記念誌」、p.75-116 (平成 10 年)
- 6) 津田秀行、他：耐火物、59 [4] p.181-187 (2007)
- 7) 菅原光男、他：UNITECR' 89, p.1663-1678 (1989)
- 8) 「黒崎窯業 50 年史」 p.42 (1967)
- 9) 寄田栄一：耐火物、57 [10] p.539 (2005)
- 10) 耐火物技術協会：設備専門委員会調査報告：(1982)
- 11) Salmang & Scholze 「KERAMIK」, p.530 (2007)
- 12) 山口悟郎：「鉍物と窯業の化学」 p.230 (昭和 40 年)
- 13) Kingery, Bowen, Uhlmann, 「INTRODUCTION TO CERAMICS」, John Wiley & Sons (1960)
- 14) 石川 誠：「セラミック工学ハンドブック (応用)」 p.842 日本セラミックス協会 (2002)
- 15) 平櫛敬資：第 13 回化学工学講習会 岡山 (1980)
- 16) 大塚徳勝：「Q&A 放射線物理」、p.10 (2003)
- 17) 木本教子、他：「私たちはなぜ放射線の話をするのか」、p.43、ワック (株) (2008)
- 18) 平櫛敬資、他：「50 年の歩み」、p.104、p.113 岡山セラミックス技術振興財団 (2000)

4 鉄鋼製造プロセスの変化と耐火物改良の歩み

4.1 耐火物使用技術

4.1.1 鋼材と耐火物の化学成分

耐火物は約 70% が鉄鋼業において使用される。これは、我国のみならず先進国で共通している。高温化学産業のセメント、硝子、非鉄、焼却炉等の耐火物使用量はいずれも数パーセント以下である。鉄鋼業が飛びぬけて高く耐火物を使用するのは作業温度が高いためである。すなわち、製鉄工程において 1600℃、製鋼工程において 1800℃、圧延工程においても 1400℃ と高温である。これに対してセメント回転炉では 1500℃、硝子溶解炉でも 1500℃ と製鉄、製鋼工程に比較してかなり低い。

鉄鋼一貫製鉄所の工程は、製鉄、製鋼、圧延の各作業プロセスがシリーズに連結して構成される。図 4.1 に各工程における主要炉と鉄鋼成分であるカーボン、珪素、燐、硫黄含有量を示す。鉄鋼材料は炭素含有量によって区分されるが、不純物元素として燐、硫黄、水素、の含有量が規定されている。耐火物は地殻と同様に容積率では約 70% が酸素から構成されている。したがって、耐火物が損耗されると鉄鋼製品の酸素含有量の増加に繋がるので高級鋼の製造には脱酸素が一つの目標となっている。

溶鋼中の酸素濃度は、1960 年以降の鉄鋼プロセスの変化によって段階を追って低減してきた。現在鋼中介在物の酸素含有量は 10 ppm 以下のシングル ppm まで低減されている。図 4.2 に鋼中非金属介在物としての酸素含有量減少の歩みを示す。この減少は近年適用された新精錬および新鑄造法によるものであるが、それを可能にした耐火物の改良があつてはじめて達成された。すなわち、前章（第 3 章）で述べた耐火物の

の高度化、アルミナ、マグネシア、炭素などによる改質である。耐火物が我が国に産する国産天然原料、粘土、珪石を使用していた時代に比べると最近ではアルミナ、マグネシアなどの高融点酸化物が使用されるようになった。アルミナやマグネシアがシリカに比べて安定なことは図 4.3 に示す酸化物生成の標準自由エネルギーによって示される。

1960 年代は RH および DH 法による脱ガス、1970 年代は塩基性取鋼および溶鉄予備処理による脱硫、1980 年代は取鋼のスラグコントロールによって酸素含有量が逐次低減、最近では 10 ppm 以下を達成した。

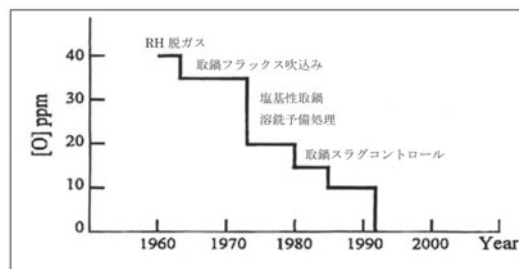


図 4.2 鋼中酸素濃度の推移²⁾

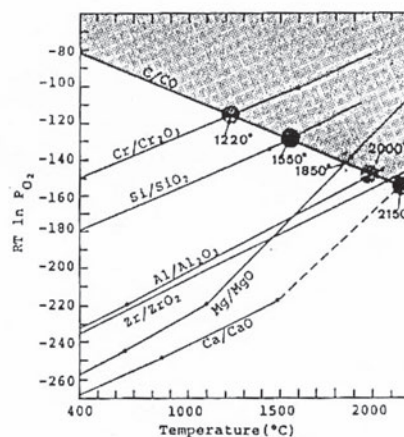


図 4.3 酸化物の標準生成自由エネルギー⁴⁾

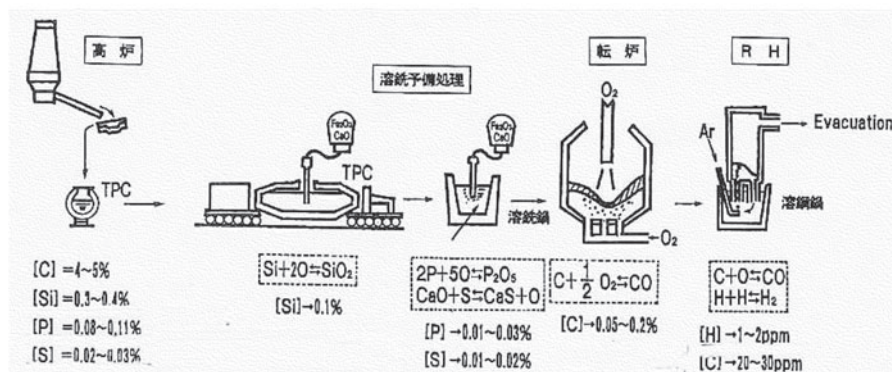


図 4.1 鉄鋼一貫プロセスにおける鋼中成分¹⁾

4.1.2 炉材原単位

戦後我国の鉄鋼業は昭和 28 年（1953）に戦前の記録を上回る 803 万トンに達して以来粗鋼生産は増産を続け昭和 47 年に 1 億 2971 万トンを生産しその後は 1 億トンを上回る高生産を続けてきた。一方、耐火れんがも最高生産を記録した昭和 45 年までは同じ高生産を継続したがそれ以降は図 4.4 に示すように減少を続け、2000 年以降はピーク時の約三分の一に低減している。鉄鋼用耐火物の改良結果は高炉、コークス炉、などの炉寿命の延長、および、転炉、電気炉、連続铸造用炉材などの消費量低減、すなわち、炉材原単位、(kg/t) によって表わされる。

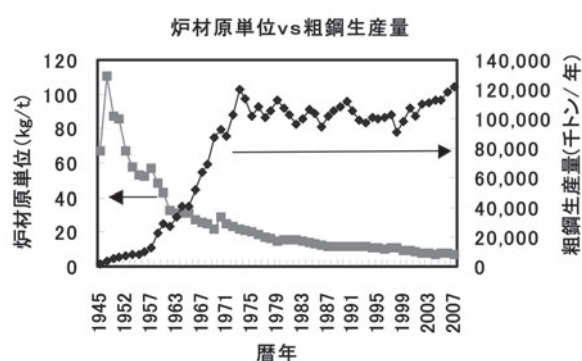


図 4.4 粗鋼生産と炉材原単位の推移³⁾

鉄鋼プロセスは昭和 45 年（1970）から高度安定期に入ったが、炉材原単位については統計資料（耐火物技術協会発行）によると、図 4.4 に示すように昭和 45 年（1970）から平成 19 年（2007）まで耐火物原単位は 29.1 kg/t から 7.4 kg/t まで 74.5% も低減している³⁾。

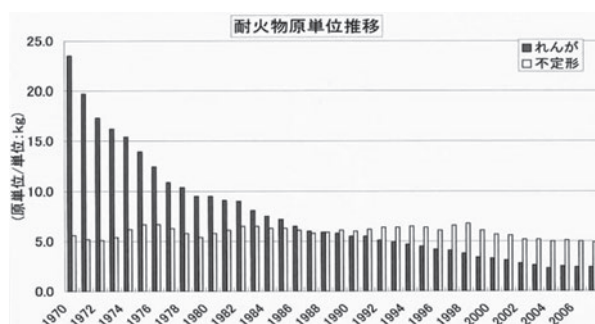


図 4.5 炉材原単位の推移³⁾

表 4.1 に平成 17 年（2005）の工程別炉材原単位を示す³⁾。鉄鋼用耐火物技術は、

- ①耐火物製造技術
- ②耐火物使用技術

によって構成され車の両輪の関係にある。本章では後者について鉄鋼一貫プロセスの各工程の耐火物について、改良の歩みを辿る。

表 4.1 鉄鋼産業における工程別炉材原単位（2004 年）³⁾

分類	工程	原単位 (kg/T)	分類	工程	原単位 (kg/T)
建設用	高炉	0.3	作業用	製鉄	2.2
	コークス炉	0.7		製鋼	5.1
	圧延炉	0.4		その他	2.1
	合計	1.4		合計	9.4
総合計	10.8				

まず、最初に耐火物原単位 (kg/t) の推移を調査した。欧米では耐火物原単位より原単価 (円 /t) を重視する傾向があるがこれは耐火物を単なる資材の一つと考えるもので耐火物が与える鋼材への影響を無視したものである。耐火物は Si, Al, Mg, Zr, などの高融点金属と主として酸素との化合物であるため高温では酸素と解離する。物質収支の観点から解離を極力抑える技術が使用技術である。したがって、商取引、経済市況によって変動する原単価制は参考にしかならない。昭和 45 年（1970）以降現在までの耐火物原単位の推移を耐火れんがと不定形耐火物に層別して示した。耐火れんがの原単位は連続して低減している。これは耐火れんがの材質および品質が向上した現れである。不定形耐火物は横ばいであるが、これは耐火物の使用量低減を補った結果である。両者の合計量が耐火物原単位であるがこれはかなり大きく減少していて鋼材の品質向上に寄与している。

図 4.5 の耐火物原単位は毎年の耐火物生産量のうち鉄鋼業が消費した数量を粗鋼生産量で割った値である。鉄鋼業の使用目的別および作業工程別の炉材原単位を粗鋼生産量の推移とともに調査した。その結果、粗鋼生産は 1 億 1 ～ 2 千万トン / 年で高いレベルの生産を持続しているが耐火物は 1970 ～ 72 年のピーク以降、かなり急速に減少した。

図 4.6 に鉄鋼用炉の寿命および炉壁厚さの一例を示した。耐火物技術者にとってこのグラフを極力右側に延長することが役割であるが、この中で耐火物の壁厚さは伝熱、強度、コストおよび操業性から経験的に決定されてきた。⁵⁾

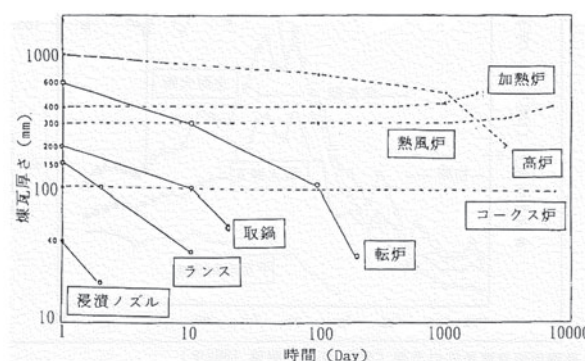


図 4.6 炉壁厚さと耐用時間²⁾

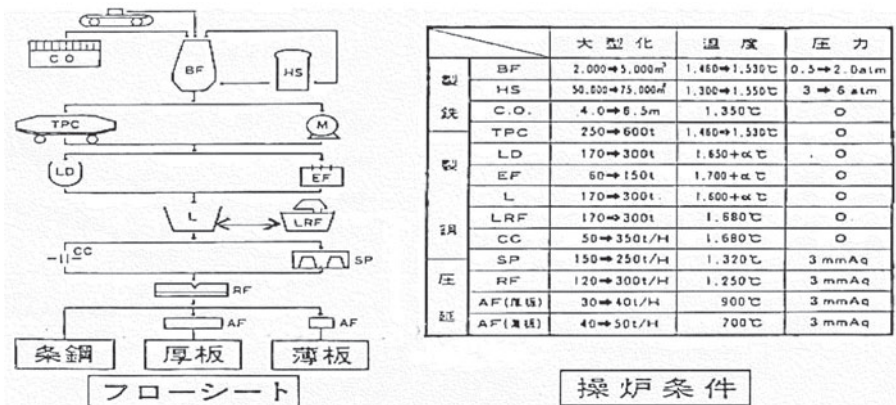


図 4.7 鉄鋼用炉操業条件⁴⁾

図 4.6 の直線は最初と最終寿命時の壁厚さと経過時間の関係を示している。その中で、加熱炉、熱風炉の壁厚さが最終寿命時に増加しているのは、ダスト付着による見かけの厚さ増加のためである。

耐火物の損耗を引き起こす物理的および化学的要因は、①温度、②温度変動、③圧力、④スラグである。物理的要因については図 4.7 の操業条件に、化学的要因については表 4.2 のスラグ組成にそれぞれの因子の大きさを示す。

表 4.2 鉄鋼プロセス用炉のスラグ組成⁴⁾

工程	温度 (℃)	スラグ成分 (%)			CaO / SiO ₂
		CaO	SiO ₂	FeO	
① コークス	1000	—	—	—	—
② 高炉	1550	33.4	41.0	0.4	1.23
③ 熱風炉	1500	ca. 4	ca. 30	ca. 40	ca. 0.1
④ トービードカー*1	1400	15-68	9-42	1-6	0.3-7.6
⑤ 転炉	1700	42.9	10.9	20.7	3.9
⑥ 電気炉*2	1700	30-47	17-21	1-20	1.72-2.21
⑦ 溶鋼炉*3	1600	—	—	—	—
⑧ 真空脱ガス炉*3	1600	—	—	—	—
⑨ 連続鍛造*4	1600	—	—	—	—
⑩ 加熱炉	1300	—	—	ca. 90	—

*1: 脱珪 — 脱磷 — 脱硫工程により変化
 *2: 酸化 — 還元スラグによる変化
 *3: スラグ成分には酸化鉄が多い。
 *4: スラグ成分には弗素を含むフラックスが多い。

3 分類することが出来た。耐火れんがの化学的性質による分類に対して、不定形耐火物は施工法によって、キャストブル、吹付材、その他に分類される。

近年、中性に分類される炭素質れんがの使用比率が高まってきた。図 4.8 に Barthel によって提唱された炭素を頂点とする六角錐分類を示す⁵⁾。

図 4.8 は炭素を含む酸化物組成を示す六角錐である。それによれば①頂点が炭素 100%を示す。②六角錐の底面が炭素 0%を示す。③途中は高さに応じて炭素含有量を示す。

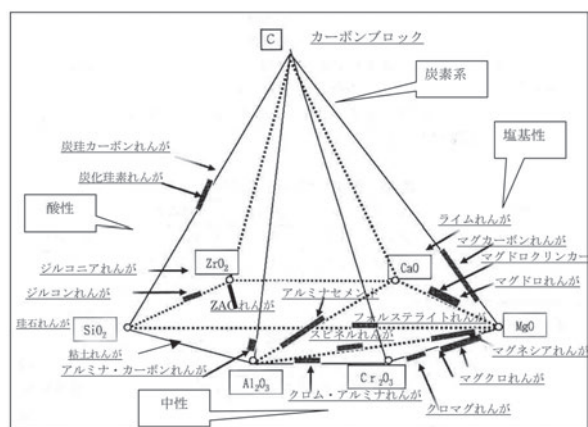


図 4.8 炭素を中心とする鉄鋼用耐火物 (Barthel)⁵⁾
 引用文献 5) より筆者が作成

4.1.3 耐火物性質 (塩基度) の変化

耐火物の変化を塩基度によって分類し、層別して収録した結果、第 2 章の原料で述べたように酸性から中性および塩基性ならびに炭素質れんがへ推移したことが判明した。

耐火物は物理的な形態によって定形耐火物、いわゆる、耐火れんがと不定形耐火物に分類される。平成 16 年 (2004) の生産統計によると、総生産量 105 万トン / 年の 34% の 35 万 8 千トンが定形耐火物で残りの 66% は不定形耐火物であった。第 2 章の原料の項で述べたように従来は定性的にしか分類できなかった耐火物の塩基度を定量化して、酸性、中性、塩基性に

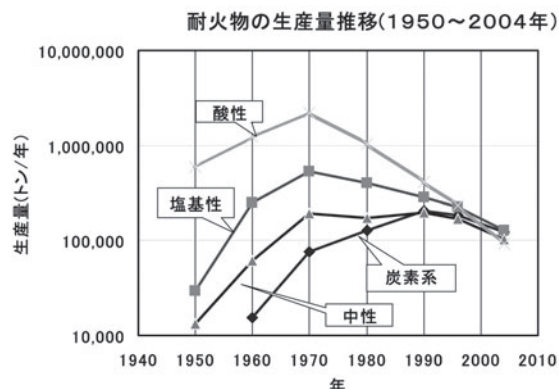


図 4.9 塩基度分類による耐火れんがの生産統計図
 引用文献 6) より筆者が作成

表 4.3 塩基度による耐火れんがの生産統計（単位：トン／年）

年度	1950	1960	1970	1980	1990	1996	2004
炭素系れんが	0	15,355	75,444	126,469	206,647	184,913	123,002
塩基性れんが	29,244	247,625	535,354	403,246	281,960	224,752	127,623
中性れんが	13,282	60,810	190,892	172,810	197,454	169,078	103,148
酸性れんが	593,503	1,234,489	2,207,968	1,040,462	410,138	232,060	92,727
	636,029	1,558,279	3,009,658	1,742,987	1,096,199	810,803	446,500

引用文献 6) より筆者が作成

表 4.3.1 各種耐火れんがの塩基度

れんが分類	塩基度	特徴
酸性耐火れんが	14.4~16.0	融点 1700~1800℃ 酸素親和力が小さい。
中性耐火れんが	9.4~12.4	融点 1800~2100℃ 酸素親和力が大きい。
塩基性耐火れんが	5.5~8.3	融点 2100~2600℃ 酸素親和力が最も大きい。
炭素系耐火れんが	塩基度による分類は不可	融点 3000℃以上 非酸化物のため塩基度不明

図 4.9 に示されているように、耐火れんがを化学的反応性から分類すると 20 世紀の後半、1950 年から 2000 年の 50 年間に炭素系、中性（アルミナ）系、塩基性系が鉄鋼及び耐火物産業にける発展期に急成長し 21 世紀の幕開けとともに等分の生産量に収斂してきた。高度成長の絶頂期の 1970 年代に年間 150 万トンを生産した粘土質れんが、珪石煉瓦、蛭石れんがの酸性耐火れんがは最盛期の 10 分の 1 以下に減少した。しかし、後述するように鉄鋼用炉においても操業温度が 1000℃ 以下の使用領域、例えば、コークス炉蓄熱室、CDQ 設備など、においては酸性耐火れんがは不可欠である。各塩基度ごとに分類した酸性、中性、塩基性、および炭素系のそれぞれについての 20 世紀後半の 50 年間の変遷を図 4.10 ~ 4.13 に示した。

なお、耐火れんがの塩基度については第 2 章の表 3.6 「耐火性酸化物の塩基度」において述べたが、再度各れんがの塩基度の範囲を表 4.3.1 に示す。

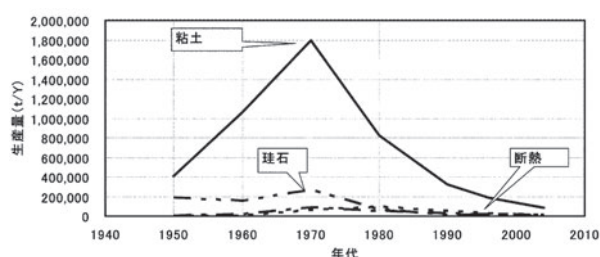


図 4.10 酸性耐火煉瓦の生産量（1900-2004）

引用文献 6) より筆者が作成

ジルコンれんがは取鍋れんがとして蛭石から高アルミナおよびスピネルれんがへ移行する過渡期に多用されたが産出地が豪州および南アの海岸に偏在するため国際価格が高騰しスピネル人工原料開発を促進した。これは大部分の耐火物が戦略商品に位置付けられていることを物語っている。珪石れんがが 1970 年にピークを示しているのは大型コークス炉および大型熱風炉用としての建設ブームがあったためである。これらの

大型炉の設備寿命は 30 年以上であるためその後の需要は大きく減退した。

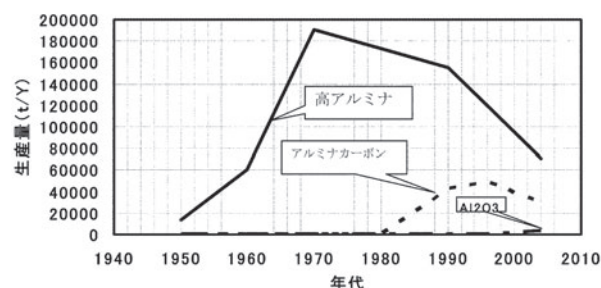


図 4.11 中性耐火れんがの生産量（1950-2004）

引用文献 6) より筆者が作成

アルミナれんがが 1960 ~ 1970 の設備拡大期に生産増加したのは圧延加熱炉の天井、壁、炉床用の高アルミナれんがの需要が大きかったこと、並びに、製鋼取鍋用としてジルコンと併せ使用されたためである。1980 年以降のアルミナ・カーボンれんがの増加は連続鑄造ノズル用としての需要増による。

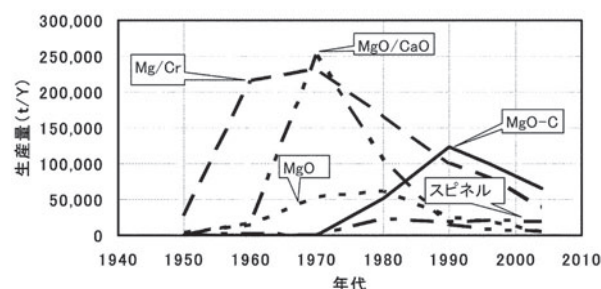


図 4.12 塩基性耐火れんがの生産量（1950-2004）

引用文献 6) より筆者が作成

1950 年から 1960 年代のマグネシア・クロムれんがの増大は大型平炉の酸素精錬用として珪石れんがに代わって使用されたためであり、平炉の終焉とともに減少した。また、1960 年代のドロマイトれんがは純酸素上吹転炉用としての需要による。最も注目されるのはマグネシア・カーボンれんがが 1970 年以降急増し

たことである。当初は溶鋼への加炭溶解が懸念されたが、耐火レンガの緻密性と、マグネシアとカーボンの反応のため、炭素の溶解が抑えられ、結果として杞憂におわった。スピネルレンガはマグネシアとアルミナを等モル結合させて合成した人工原料で、熱膨張性が小さいことも鉄鋼用として好適な原料である。

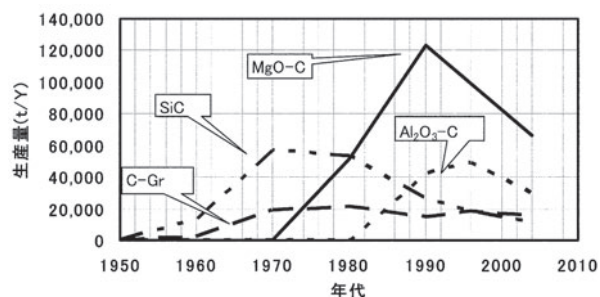


図 4.13 炭素系耐火物生産量推移
引用文献 6) より筆者が作成

炭素質レンガは 1950 年までは造塊用ストッパーレンガに若干添加され、Plumbago（黒鉛粘土質）と呼ばれたのが唯一の使用事例であった。しかしながら、欧米に約 50 年遅れて高炉炉底に使用されたが、当初は鉄鉄への加炭溶解が心配された。

次に注目されるのは不定形耐火物の生産量増大である。耐火物協会による生産記録が昭和 37 年（1967）に開始されて以来、増産を続けている（図 4.14）。また、前述のように不定形耐火物の統計は施工方式に基づいた分類である。図 4.15 に各施工材料の昭和 30 年（1955）から平成 17 年（2005）までの生産量を示す。この図からキャストブル、吹付材、およびコーティング材の増加が続いていることが判明した。



図 4.14 不定形耐火物の生産比率³⁾

以上、主として耐火物協会発行の統計資料を使用して戦後並びに 20 世紀後半における鉄鋼プロセスの変遷に対して耐火物が改良された経緯を概括した。耐火物は“実際に使用してみないと良否は判らない”とっては言われたが、使わなくても実験室データがあればある程度の評価ができるようになりたいと関係者は努

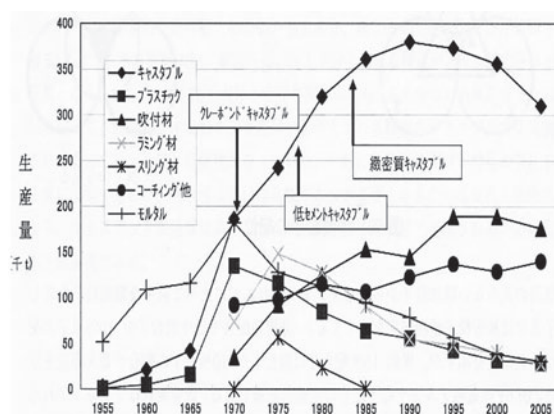


図 4.15 不定形耐火物の材質別生産推移³⁾

力している。そのためのシミュレーション実験も行われるようになった。我国の鉄鋼産業の技術は世界に冠たるものだといわれているが、それを支える耐火物量は粗鋼量に比較して減少傾向にある。これは耐火物技術および使用技術の向上によるものであり、耐火物技術も鉄鋼同様に世界的レベルにあるものと言える。（図 4.16）。



図 4.16 粗鋼と耐火物の生産統計³⁾

4.2 製鉄プロセスと耐火物

4.2.1 高炉用耐火物

製鉄所のシンボル、高炉の機能をまずはじめに紹介する。鉄鉱石は 60%の鉄と 35%の酸素および数パーセントの不純物からできている。高炉では 1200℃の熱風とコークスで鉄鉱石中の酸素を分離・除去して熔融状態の銑鉄を製造する。反射炉では 1 日の生産量 2～3 トンであったが、我国の大型高炉では 1 万トン以上の銑鉄が毎日生産される。我国においても戦前は 1000 トン高炉が最大で、戦後の既設炉の修復を経て今日の大型高炉へと発展した。鉄鉱石が殆ど産出しない我国においては、戦後、臨海製鉄所を建設して銑鉄生産から復興が始まった。図 4.17 に銑鋼一貫製鉄所における生産フローを示す。

表 4.4 鉄鋼製造における工程別温度とスラグ組成²⁾

工程	温度 (°C)	スラグ成分 (%)			CaO/SiO ₂
		CaO	SiO ₂	FeO	
① コークス	1000	—	—	—	—
② 高炉	1550	33.4	41.0	0.4	1.23
③ 熱風炉	1500	ca. 4	ca. 30	ca. 40	ca. 0.1
④ トーピードカー* 1	1400	15 - 68	9 - 42	1 - 6	0.3 - 7.6

* 1 : 脱珪 — 脱磷 — 脱硫工程により変化

によって幾多のトラブルの後に前述のアルミナおよび炭化珪素れんがによって解決をみた。以下に、その改良について概説する。

高炉の操業温度は装入口・頂部の 300℃ から熱風吹き込み羽口部の 2500℃ と高さ方向に大きく変化する。炉内は CO ガスを 30-40% 含む高圧 (3-5 気圧) の還元性雰囲気中で耐火物に対して高い侵食性を有するアルカリ、亜鉛蒸気が循環している。また、各部の炉壁温度は付着物の生成・脱落によって緩急様々な昇降温 (850℃ /15 min-450℃ /12 hr) を繰り返す過酷な温度変動に曝される。

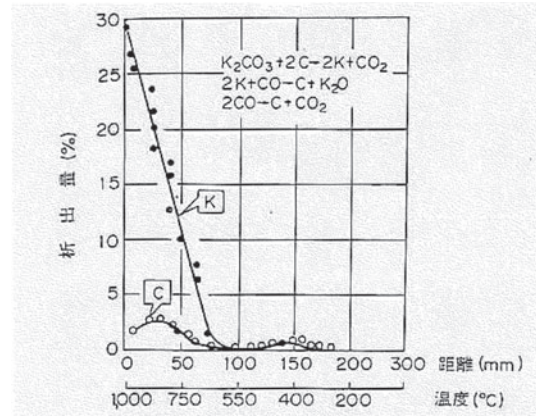
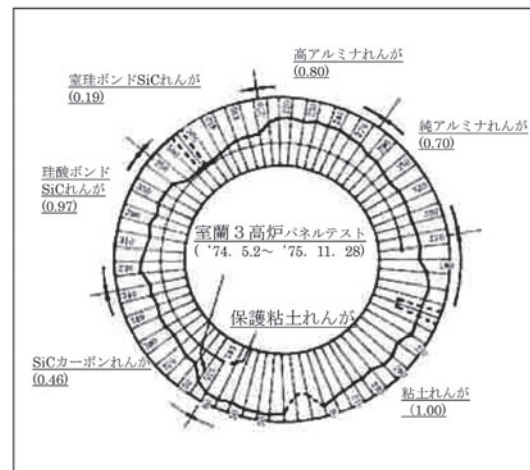
高炉炉壁においてアルカリ侵食と一酸化炭素による炭素沈積破壊作用は高炉寿命にとって最大の難問であったが、IRSID によって両侵食作用の同時並行発生が実験で証明されて以来、従来の粘土れんがに代えて、アルミナれんが、炭化珪素れんがが開発された。図 4.19 にアルカリ反応実験結果を示す⁷⁾。

高炉れんがの損耗原因として、① CO ガスによる炭素沈積、② アルカリ蒸気による炭素沈積、③ 炉内温度変動によるスポーリングが挙げられる。①と②の炭素沈積は (1) および (2) 式によって表される。



炭素の沈積はれんがの気孔内で発生するため、れんがの亀裂発生から崩壊へと発展する。対策は、触媒となる鉄分を珪酸、アルミナ等と反応させ触媒能を不活性化させることにある。粘土れんがの場合、鉄分は 2% 以下に規制されるが、同時に焼成温度を 1420℃ 以上に設定して CO ガス分解が発生しないようにする。図 4.19 に、IRSID において 1976 年に行われたシミュレーション試験結果を示す。この試験において 400℃ の炭素沈積が CO ガスの鉄触媒分解、高温側はアルカリ蒸気によるものである⁴⁾。

アルカリによる耐火物の種類による相違を確かめるため室蘭 3 高炉でアルミナ、炭化珪素、粘土質の各れんがの実炉張り合わせ実験の結果、図 4.20 に示すように炭化珪素質がベストであることが判明した。

図 4.19 IRSID における炭素沈積試験⁵⁾図 4.20 室蘭 3 高炉パネル試験⁴⁾

高炉内の上昇ガス流れは均等でなく、また、炉壁には付着物が着脱するため高炉れんがは過酷な温度変動に曝される。高アルミナれんが、炭化珪素れんが、およびカーボンブロックは耐スポーリング性が各種耐火物のうちで最も優れた品種である。高炉は高さ方向によって操業温度が大きく変化する。炉頂は 300 ~ 500℃、炉腹・朝顔が 1000℃、炉底が 1500 ~ 1600℃ で操業される。耐火れんがの損傷が大きいのはシャフト下部〜炉腹部で、原因はアルカリ侵食、カーボン沈積および温度変動である (表 4.5)。

表 4.5 に示した各種高炉れんがの品質特性は次のとおりである。

① 粘土れんが：アルカリ、酸化鉄などの不純物含有量の小さい粘土原料を高温焼成 (1420℃ 以上) して製造した緻密で耐火度の高い最高級の粘土れんがである。化学成分のうち、酸化鉄は 2% 以下に制限

表 4.5 高炉れんがの品質

種 類	粘土れんが	高アルミナれんが	炭化珪素れんが	カーボンブロック
用途	シャフト中部	シャフト下部・炉腹	シャフト下部・炉腹	炉床・炉底
Al ₂ O ₃	42.30	93.59	—	—
SiC (mass%)	—	—	75	—
C	—	—	—	7.7
かさ比重	2.40	3.15	2.55	1.58
見掛け孔率(%)	10.3	14.8	15.0	18.8
圧縮強度 (MPa)	84.0	153.0	120.0	62.0
特性	① 高温焼成	① 低気孔率	① 窒化結合	① ミクロポア
	② 低気孔率	② 高純度	② 低気孔率	② 低気孔率
	③ 高純度			③ 酸窒化結合

されている。

- ②高アルミナれんが：純度の高い人工アルミナを使用して緻密化焼成した中性煉瓦。スラグ侵食、アルカリ侵食に強く、耐熱衝撃性にも優れる。炭化珪素とともに高炉れんがの主流となっている。
- ③炭化珪素れんが：耐アルカリ性が最も優れたれんがで実験室におけるアルカリ実験用れんがとして使用されるほどである。耐熱衝撃性も大きく高炉シャフト下部で最も優れた実績のあるれんがである。
- ④カーボンブロック：金属シリコン、アルミナなどを数パーセント添加し、高性能な緻密化されたカーボンブロックが開発された結果、溶銑浸透が抑制され、現在、湯溜りおよび炉底の主流れんがとなっている²⁹⁾。

高炉の炉底には高温(1550-1600℃)、高圧(3-5気圧)の熔融銑鉄が貯溜している。カーボンブロックの壁厚さは2m以上あるが、炉外からの散水によってブロック温度は冷却管理されている。カーボンブロック前面には溶銑の侵入があり、その背後には温度変動によって生じた脆化層がある。近年、カーボンブロックの最重要性質として気孔径が上げられ、緻密化製品が使用されるのはそのためである。図4.21に使用後カーボンブロックの外観を示す。



図 4.21 使用後カーボンブロックに生成した「鉄鯨 (Iron Whale)」⁷⁾

我国では高炉炉底へのカーボンブロック使用は戦後始められた。昭和20年代の高炉では、炉底カーボンブロック内に巨大なリング状の銑鉄が形成されるのが

観察されたが(図4.21)、カーボンブロックの気孔径を小さくさせた結果、溶銑浸入は抑えられた⁶⁾。なお、改良されたカーボンブロックは「ミクロポア」(緻密化した高性能なカーボンブロック)と命名され世界的に認知された。「ミクロポア」ブロックの品質は表4.5に示した。

高炉は「水でもっている」と言われるほど水冷されている。かつては銅製冷却盤が使用されていたが、近年は施工および冷却効果がよいステーブ冷却が使用される。ステーブの炉内面には鑄造時から耐火れんががはめ込まれ、冷却効果が高められている(図4.22)。

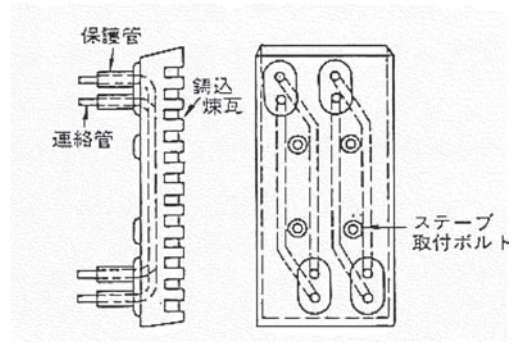


図 4.22 ステーブ冷却⁸⁾

ステーブ (Stave) とは、樽板の英語である。「ステーブ」高炉とは、「樽板」を高炉の外壁に立てかけたようなピア樽構造から命名された。ステーブ内面には鑄造時に耐火れんがをはめ込み、ステーブを高熱から遮蔽するとともに炉壁れんがを面冷却する。(図4.22)。

ステーブ冷却技術は昭和40年代に当時のソ連から導入された。現在のステーブは第4世代の構造に改造されたものである。

溶銑は2～3つの出銑口 (Tap Hole) から1-2時間の間隔で出銑される。溶銑は魚雷形の混銑車 (トーピード・カー Torpedo Car) によって転炉工場へ搬送される。高炉出銑口から混銑車までは大樋、溶銑樋、滓樋、傾注樋を経由する。出銑口充填材はマッド (Mud 泥) と呼ばれるが、これは古代から水練り粘土が使用されていたためである。(図4.23)。

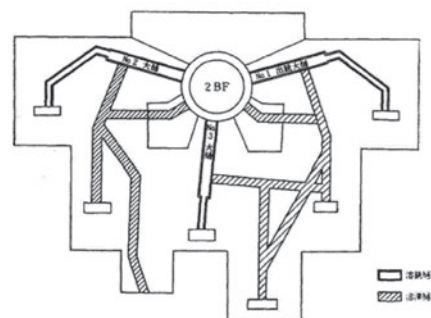


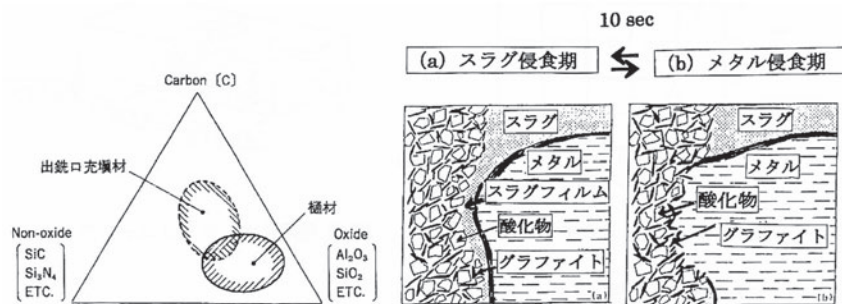
図 4.23 高炉樋の配置 (平面図)

表 4.6 高炉出銑孔充填材の化学組成と性質

材質	化学組成 (%)				物理的性質 (1400℃焼成後)			
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiC	C	かさ比重	見掛け孔率 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)	線変化率 (%)
アルミナ / SiC	66	0.4	18	6	2.20	19.8	9.5	+0.3
ボーキサイト / SiC	36	0.9	18	11	2.08	19.0	11	+0.2

表 4.7 不定形耐火物の施工方法からの分類⁴⁾

不定形耐火物製品	特徴
① 流し込み材 (キャストブル) - 1 振動流し込み材 - 2 セルフフロー材 - 3 ポンプ施工材 - 4 こて塗り材	粉末状製品で、水を添加して混練し、鑄型に流し込み施工 加振しながら流し込み施工 無振動下で流し込み施工 ポンプ圧送して流し込み施工 キャストブルの一種でこて塗り施工
② スタンプ材 (ラミング材) - 1 プラスチック耐火物 - 2 ラミング材 - 3 ドライラミング材 - 4 パッチング材	エアランマー等で打ち込み施工 可塑性を持つ練り土状製品 結合剤少なくやや硬めの打ち込み施工製品 粉末状製品のまま打ち込み施工 プラスチック耐火材よりやや軟らかく木槌で施工 (補修用)

図 4.24 槲材の損耗機構⁴⁾

出銑孔充填材マッドは SiC と炭素を含みタールおよびフェノール・レジンを経結合剤として圧入され、1-3 時間後には出銑のため穿孔される。表 4.6 に高炉出銑孔充填材の化学組成と性質を示す。

出銑された溶銑は槲を経由して混銑車 (Torpedo Car) へ注入される。槲は総延長 100m 以上。断面 1 × 2 m、の溝型槲に厚さ 20 ~ 30cm の槲材を施工する。槲材はキャストブル、または、ラミング材である。

現在の出銑孔充填材は耐スラグ性および耐溶銑性を高めるために、アルミナ-炭化珪素-カーボン系不定形耐火物を使用する。また、バインダーもタールピッチとともにフェノール樹脂などの有機結合剤を使用する。出銑口および槲材の損耗に関して、スラグに対してはカーボンが耐食性を発揮し、溶銑に対してはアルミナ、シリカなどの酸化物が侵食のバリアー (Barrier) となり、表面張力によって侵食のメカニズムが約 10 秒間隔で交互に変化する。その結果、メタル・スラグ界面は局部的に侵食される。

4.2.2 熱風炉用耐火物

熱風炉は、鍛冶屋の輔 (ふいご) の役割を果たす巨大な空気加熱装置 (10 m Φ × 55 m H、加熱面積

76,000 m²/基、一例) である。「たたら製鉄」など古来からの製鉄窯では空気予熱は行われなかったが、近代製鉄における熱風炉では加温空気が用いられる。熱風炉温度は 1960 年代までは 500-600℃ であったが、高炉の大型化、高圧化とともに熱風炉温度も高温化され、現在では送風温度 1200℃、送風圧力 5 気圧が一般化されている。設備機能は 1300℃ までの送風が可能であるが、熱風炉ドーム温度が 1500℃ を越えると燃焼中に NO_x が発生し、鉄皮の応力腐食割れを起こすため送風温度は 1200℃ に抑えられている。

熱風炉には内燃式と外燃式があり、最近の大型高炉付属熱風炉の場合、外燃式であるが、臨海製鉄所および市街に接近している製鉄所では敷地面積に制約される場合は内燃式となっている。内燃式の場合、燃焼室と蓄熱室が熱風炉下部で隣接するため断熱れんがが仕切壁に挿入される。蓄熱に使用されるチェッカーれんが [Checker Brick (英)、Gitterstein (独)] は、六角れんがの中に 7 孔を含み構造的に安定である。

熱風炉の耐火物は高温部が珪石れんが、中間温度部が高アルミナれんが、低温部は粘土れんがである。熱風炉は 30 年以上の長期間使用されるが化学的損耗は殆ど見られない。燃料および燃焼用空気に含まれるダ

表 4.8 熱風炉用れんがの品質⁴⁾

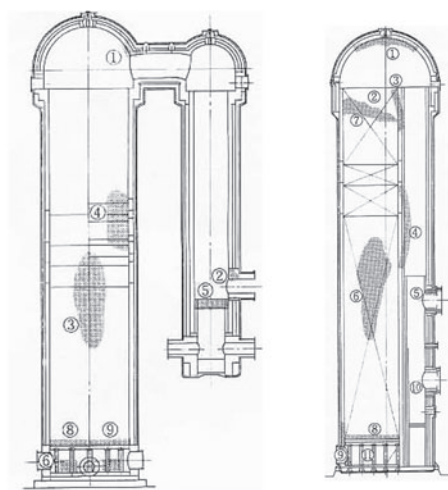
材質	珪石れんが	高アルミナれんが		粘土れんが	
かさ比重	1.85	2.6	2.45	2.25	2.05
見掛気孔率 (%)	21	18	19	21	21
圧縮強度 (MPa)	40	75	70	50	43
クリープ温度 (°C)	1550	1550	1450	1250	1150
Al ₂ O ₃ (%)	0.3	77	70	45	42
SiO ₂ (%)	96	21	28	52	54
主鉱物	クリストバライト	コランダム	ムライト	ムライト	ムライト
副鉱物	トリジマイト	ムライト	コランダム	クリストバライト	クリストバライト

表 4.9 コークス炉用珪石れんがの品質¹⁶⁾

用途	一般用	コークス炉用		ガス溶解炉用	
耐火度 (S K)	33	32	32	33	33
見掛気孔率 (%)	21.0	20.0	21.0	19.0	20.0
見掛比重	2.33	2.32	2.32	2.32	2.32
圧縮強さ (MPa)	40	40	35	40	40
荷重軟化点 T ₂ (°C)	1620	1620	1610	1640	1650
熱間線膨張率 at1000°C (%)	1.22	1.20	1.18	1.26	1.28
化学成分 (mass %)					
SiO ₂	95.0	94.5	94.5	96.0	96.0
Al ₂ O ₃	0.7	1.1	1.1	0.5	0.3
Fe ₂ O ₃	1.1	1.1	1.2	1.1	0.7

ストによる僅かな汚染があるが軽微である。堅型高温高構築炉であるため、物理的なクリープ変形によって構築物としての破壊が起こる危険性がある。したがって、使用温度での耐クリープ性が求められる。熱風炉れんがに要求される耐クリープ性はれんがの緻密性と密接な関係がある。表 4.8 に熱風炉用れんがの品質を示す。

熱風炉は昭和 40 年代の高度成長期時図 4.25 に示すような耐火構造体の変形・ダメージを経験した。その後、構造体実験によって改善が図られた。

図 4.25 熱風炉の構造体破損⁴⁾

寿命は長いことが望ましい。一般に、コークス炉の寿命は 20 年とされていたが、火焰溶射補修、その他の延命技術の発展によって平均寿命は 32 年へ延命され、現在は 40 年を超えるコークス炉も存在する。コークス炉は石炭乾留を毎日 1 回以上行う燃焼・炭化室（上部構造体）と排熱回収・蓄熱室（下部構造）からなり、上部構造には珪石れんが、下部構造には粘土れんがが用いられる。炭化室は石炭装入による冷却と 10 時間以上の加熱による乾留を繰り返すが、炭化室壁温度は 450°C 以下には低下しないため中間温度域で膨張収縮が殆ど起こらない珪石れんがが使用される。

コークス炉に使用される珪石れんがの品質を表 4.9 に示す。珪石れんががコークス炉の炭化室および燃焼室用れんがとして最適な性質を有するのは 500-1000°C の中間温度において膨張収縮がなく、熱間強度が低下しないためである。

4.2.4 コークス炉用耐火物の補修

コークス炉の操業温度は 1400°C 以下であり、又、溶融スラグ侵食も起こらないため、また、鉄鋼製品との直接的な係わり合いがないため現在でも粘土・珪石れんがが使用される炉である。現在、コークス炉の寿命は 30 年以上で長く、そのため、我国の優秀な珪石鉱山は需要がなかったため水没、原料の国内調達が不可能となった。また、現在、我国のコークス炉は炉齡 30 年以上のものが多く、近い将来予想されるコークス炉の更新用れんがは海外からの原料調達だけでなく、OEM 生産が必要となっている。

4.2.3 コークス炉用耐火物

コークス炉の新設、および改修には膨大な量の耐火れんが（1 室あたり 312 トン）が必要となるため、炉

表 4.10 粘土れんがの品質規格 (JIS R2304 (2001))

種類	1 種	2 種 1 級	2 種 2 級	3 種	6 種	7 種	9 種
特徴	耐食性			耐スポーリング性、断熱性			
耐火度 (SK)	34 以上	33 以上	32 以上	31 以上	34 以上	33 以上	28 以上
見掛気孔率 (%)	24 以下	24 以下	26 以下	26 以下	28 以下	28 以下	28 以下
かさ比重	2.00 以上	1.95 以上	1.90 以上	1.90 以上	—	—	—
圧縮強さ (MPa)	19.6 以上	19.6 以上	19.6 以上	19.6 以上	14.7 以上	14.7 以上	14.7 以上
荷重軟化点 T_2 (°C)	1350 以上	1350 以上	1350 以上	—	—	—	—
残存線変化 (%)	0.1 ~ 0.5	0.1 ~ 0.5	0.5 ~ 0.5	0.5 ~ 0.5	—	—	—
温度 (°C)	1400°C	1400°C	1350°C	1350°C	—	—	—

表 4.11 断熱れんがの品質規格

符号	B1	B2	B4
再加熱温度 (°C)	900	1000	1200
かさ比重	0.70 以下	0.70 以下	0.80 以下
圧縮強さ (MPa)	2.4 以上	2.4 以上	2.4 以上
熱伝導率 (W/mK)	0.20 以下	0.21 以下	0.26 以下

表 4.10 および表 4.11 にコークス炉用に必要な粘土れんがおよび断熱れんがの品質規格を示す。

コークス炉寿命の延長に伴い最大の課題は補修となった。従来は気硬性モルタルでの湿式補修が行われていたが、炉温を低下させずに補修できる溶射補修法が昭和 50 年代に開発され炉寿命の延長に貢献した。

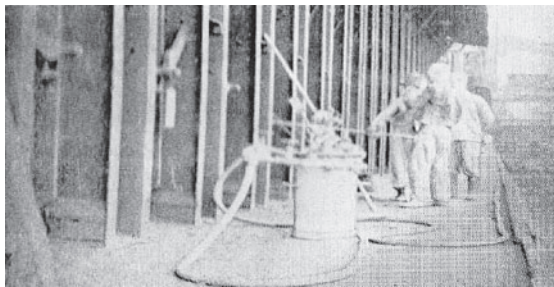


図 4.26 従来型補修
黒崎窯業(株)技術部資料 (1975 年) より転載

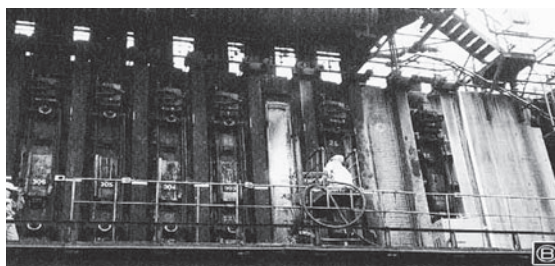


図 4.27 溶射補修
Flame Gunning Technology (Nippon Steel Corp.)
および Krosaki Corp. 資料 (1982 年 8 月) より転載

コークス炉の主要れんがであるけい石れんがに對して、補修作業で使用する水は最も大きい影響を及ぼすため、「水よりも火を」の Catch Phrase を掲げて、火炎溶射補修技術を開発した。コークス炉における溶射補修は、1967 年君津コークス炉における炭化室下部炉壁の乾燥時亀裂補修 (水ガラス・ボンド、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.1 \sim 3.5 \text{ SiO}_2$, m.p. ca. 800°C) が契機となり、金属表面

処理に使用されていた溶射ガン (粉末 1kg/h、メテコ・ガン) の応用から始まった。1970 年東独で酸素-アセチレン炎による最初の補修が成功、ついで、1976 年八幡 (洞岡) において酸素-プロパン炎による補修により実用化された²⁵⁾。金属 Si, Al のテルミット炎を利用する補修については、1971 年にベルギーのグラバベル・ガラス窯補修、ついで、コークス炉補修で実用化。さらに、熱源としてプラズマレーザ炎を使用する方式のコークス炉への応用も観測装置と組み合わせて開発、実用化された (表 4.12)。

表 4.12 コークス炉溶射補修の発展¹²⁾

年	技術	備考
1967	炭化室乾燥亀裂補修	君津
1970	アセチレン・酸素バーナー 東独コークス炉補修試験	東独
1973	プロパン・酸素バーナー	八幡研究所
1976	Kukioka Coke Oven Test	八幡
1977	Hirohata Coke Oven Test	広畑
1981	Hoogovens Coke Oven Test	Hoogovens
1985	Portable Type Burner	八幡
1986	Convergent Type Burner All Area Repair Apparatus	黒崎
1989	プラズマ溶射補修	和歌山
1990	Foseco Si- 酸素バーナー	欧州
1999	150kg/h 装置開発 中央部補修装置開発 (1996) 100kg/h 装置開発 (4 社共同)	水島 京浜 千葉)

プロパン・酸素炎による炭化室炉壁補修を従来の湿式補修と比較した結果、施工能率および耐用性の両面において溶射補修の優位性を確認した (表 4.13)。

表 4.13 溶射補修と湿式の比較⁴⁾

	溶射	湿式
施工能率 (min/m ²)	2.5	3
作業人員	3	4
耐用性 10 日後	剥離なし	剥離開始
1 ヶ月後	剥離なし	殆ど剥離
4 ヶ月後	剥離なし	殆ど剥離
12 ヶ月後	若干剥離	全て剥離

住友金属は和歌山において炭化室中央部が溶射補修できるプラズマ溶射装置を 1989 年に導入、貫通孔の補修に成功した。

溶射材料はバーナー機能と密接な関連がある。酸素

プロパンガス燃焼方式ではシリカ質溶射材料の熔融状態によるガラス化をもたらす材料(LFC 200 シリーズ)とクリストバライト化をもたらす材料(LFC 500 シリーズ)があり、補修箇所の条件によって選択される。また、テルミット方式の材料については金属 Si, Al の酸化溶融が融着をもたらすが、同様に補修箇所の条件に左右される。

4.2.5 混鉄車用耐火物の使用技術

ドイツでは製鉄所間の溶鉄の搬送用として古くから使用されていたが、我が国では1960年から使用され、現在では溶鉄の高炉－転炉間の搬送・貯鉄だけでなく脱硫・脱燐・脱珪の溶鉄予備処理も混鉄車内で行われる。溶鉄予備処理に使用される各種フラックスは、①脱硫用： CaC_2 , Na_2CO_3 , CaO , Mg , ②脱燐用： Na_2CO_3 , CaO , CaCl_2 , CaF_2 , ③脱珪用 Na_2CO_3 , Fe_2O_3 などがあ

るが、代表的なのはソーダ灰(Na_2CO_3)である。混鉄車の概略図を図4.28に、溶鉄予備処理の嚙矢となったランス吹込み攪拌式脱硫装置の概念図を図4.29に示す。

4.3 製鋼プロセスと耐火物

製鋼工程における精錬課題は脱炭素、すなわち脱酸素が最大の目的で、その他に脱水素がある。転炉では、炭素は0.05～0.2%にまで低減させられる。また、二次精錬によって炭素は20～30ppmにまで低減される。水素も1～2ppmまで低減される。転炉の精錬機能は溶鉄予備処理および二次精錬によって脱炭に特化し、その他は前後工程に委託される(図4.30)。

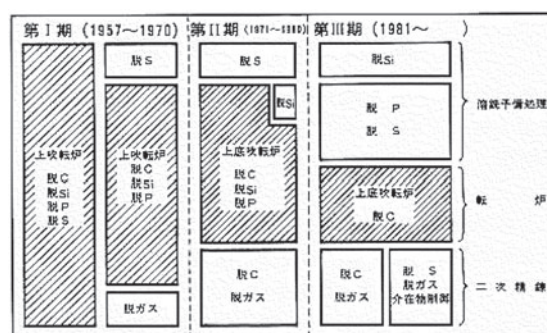


図 4.30 精錬機能の分割化¹²⁾

表 4.14 溶射材料の比較¹⁰⁾

技術名		LAVAFLAME	LAVAFLAME		FOSBEL
商品名	LFC-503	LFC-202	CMT-K952	LCC-309	
SiO ₂	%	93.5	85.7	96	84.7
Al ₂ O ₃	%	2.3	5.2	1	0.8
Fe ₂ O ₃	%	0.4	0.4	1	0.7
CaO	%	2.4	6.3		1.9
Na ₂ O	%	0.4	0.2		0.1
K ₂ O	%	0.3	1.2		
耐火度	SK	28	19		
成形体					
嵩比重	g/cc	1.78	2.13	1.6	1.69
気孔率	%	4.2	12.3	25	20.8
圧縮強さ	MPa	10.2	120	30	1.5
溶射条件					
供給量	kg/hr	30			40
溶射距離	mm	300			70
材料供給メーカー	黒崎播磨	黒崎播磨	品川白煉瓦	日本特殊炉材	

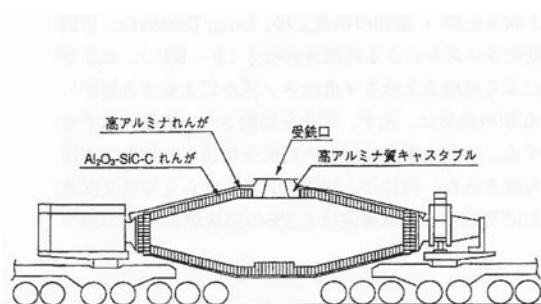


図 4.28 混鉄車の概略図⁴⁾

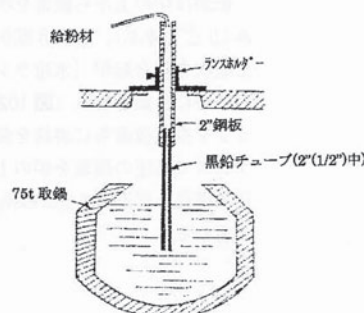


図 4.29 ランス攪拌式脱硫⁴⁾

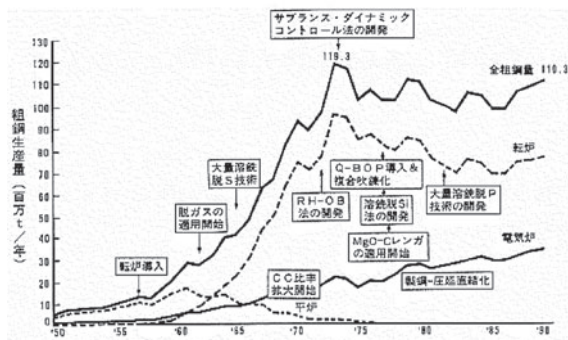


図 4.31 粗鋼生産の推移¹⁵⁾

図 4.31 において、鉄鋼プロセスの変化において各 10 年毎に革新的技術が記載されているが、耐火物技術に関しては 1970 年代に開発されたマグネシアカーボンレンガだけが記載されている。精錬工程は炉材原単位の約 50% を占める。製鉄工程に比べると作業温度が高く、かつ、塩基度が高いことが原単位を高めている。表 4.15 に製鋼工程のスラグ成分と塩基度を示す。

4.3.1 混鉄炉用耐火物

混鉄炉を現在使用しているのは八幡製鐵所等である。それも誘導加熱装置付きの鉄貯蔵炉で最大 2000 トンの溶鉄が貯蔵できる。この装置が稼動開始したのは平成 10 年（1998）で高炉 1 基体制を円滑に操業する重要な役割を果たしている。平炉全盛期時代の混鉄炉はソーダ灰脱硫や脱燐をマグネシアレンガで行ったためアルカリ反応でマグネシアレンガのトラブルがあった。

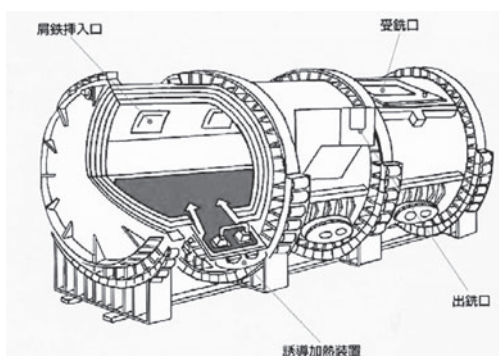


図 4.32 誘導加熱式混鉄鉄炉¹⁴⁾

4.3.2 平炉用耐火物

平炉鋼の生産は 1961 年の 1697 万 1 千トンをピークに減少、1963 年には急成長した LD 転炉と 1200 万トンで並ばれ以後減産に転じた（図 4.33）。

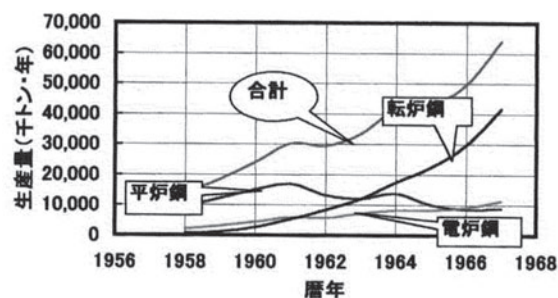


図 4.33 平炉鋼・電炉鋼・転炉鋼の年産量推移¹⁵⁾
(鉄鋼協会資料より筆者が作成)

平炉はコンクリートの基礎の上に建てられた矩形のレンガ構造物で側壁と突き当たりはバックステイで外部を支えられる。（図 4.34）

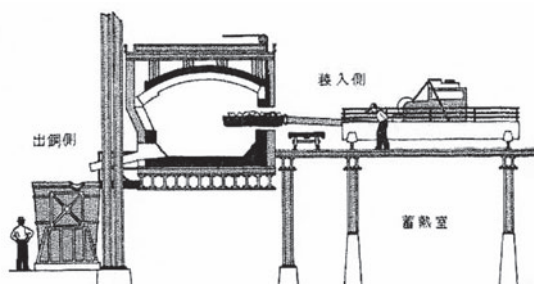


図 4.34 平炉の横断面¹¹⁾

平炉の耐火物損耗はスラグとの反応により低融点化合物が生成し、容積膨張・収縮を齎すが、最大の原因はスクラップ装入から出鋼に至るまでの温度変動にある。耐火レンガに内部亀裂が形成する原因を究明するためにマグネシア・クロム系天井レンガに熱伝対を装入して測温した結果、炉内の温度変動がレンガが内部へ伝播する速さは、1.1mm/min であった。これは高炉炉底のカーボンブロックの測定結果とほぼ一致した。

昭和 20 年代、平炉精錬において酸素吹き込みが行われた結果、クロマグレンガからより高温に耐えるマグクロレンガに改良されたにも拘らず平炉のレンガが寿命は伸びなかった。酸素吹き込みの結果、7 色の虹と称された煙が水洗スクラバー設置にもかかわらず排出

表 4.15 鉄鋼製造における工程別温度とスラグ組成⁴⁾

工程	温度 (°C)	スラグ成分 (%)			CaO/SiO ₂
		CaO	SiO ₂	FeO	
⑤ 転炉	1700	42.9	10.9	20.7	3.9
⑥ 電気炉 * 2	1700	30-47	17-21	1-20	1.72-2.21
⑦ 溶鋼鍋 * 3	1600	—	—	—	—
⑧ 真空脱ガス炉 * 3	1600	—	—	—	—
⑨ 連続 casting * 4	1600	—	—	—	—

* 2：酸化-還元スラグによる変化 * 3：スラグ成分には酸化鉄が多い。 * 4：スラグ成分には弗素を含むフラックスが多い。

された。昭和 30 年代後半の八幡製鐵所の平炉煙突からの排煙状況と煙突の消えた現在の風景写真を図 4.35 および図 4.36 に示す。



図 4.35 昭和 30 年代の北九州市八幡東区
(北九州市風景写真集より)



図 4.36 平成 21 年の北九州市八幡東区
(八幡製鐵所 100 年史より)

4.3.3 転炉用耐火物

転炉は高炉で造られた溶銑にスクラップ、生石灰などの副原料を加え、純酸素を吹き込むことによって C, Si, Mn, P, S などの不純物をガスやスラグとして除き、残存した酸素に FeSi, FeMn, Al などを加えて酸化物として除去ならびに成分調整する堅型反射炉で、前後に回転できる転炉 (Converter) という名前が付けられた。表 4.16 に銑鉄および各種鋼の代表的成分と製品例を示す。

転炉は炉の上から酸素を吹く上吹き転炉 (最初の操業工場、Linz, Donawitz、に因み LD 法と呼ぶ)、底吹き転炉 (底吹きノズルによる純酸素底吹き: Q-BOP)、および上底吹き複合転炉 (水冷ランスによる純酸素上吹き+底吹きノズルによるガス攪拌) の 3 つに分類される (図 4.37)。転炉の操業は、まず、炉体を傾動させ、少量のスクラップを投入後直ちに溶銑を装入する。炉体を垂直に戻し、生石灰を炉頂から投入後水冷ランスで高圧の酸素を炉の上から吹き込む。同時に、炉底のノズルからもガスを吹き込み攪拌を促進する。この操作は 10 分程度で炭素濃度は 4.3% の溶銑が 0.04% の鋼へと変わる。近年、転炉の機能は脱炭に特化、溶鋼の成分調整は次工程の二次精錬に委ねられるようになった。

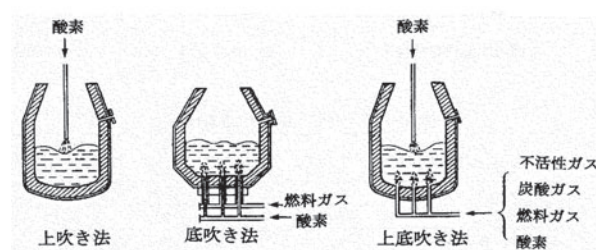


図 4.37 転炉吹錬概念図¹⁷⁾

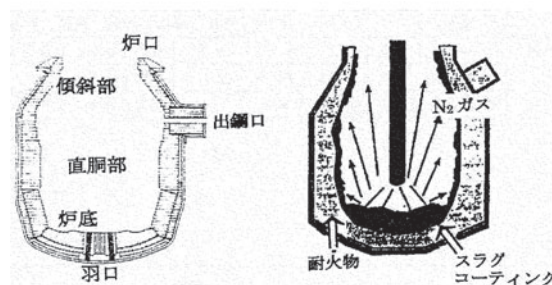


図 4.38 転炉の構造⁴⁾

図 4.38-1 スプラッシュ・コーティング法⁴⁾

表 4.16 銑鉄および各種鋼の種類¹⁷⁾

分類	種類	成分特徴	製品の例
(1) 銑鉄	① 製鋼用銑	C > 3.50 %, Si 1.20 %, Mn > 0.80 %, P 0.5 %, S 0.05 %	
(2) 炭素鋼	① 極軟鋼	C 0.12 %	自動車、冷蔵庫、洗濯機、ブリキなどの薄板
	② 軟鋼	C 0.12 - 0.30 %	船舶、建物、釘、針金
	③ 硬鋼	C 0.30 - 0.50 %	車輪、歯車、ばね
	④ 最硬鋼	C 0.50 - 0.90 %	レール、車軸、ワイヤロープ、ばね
	⑤ 炭素工具鋼	C 0.60 - 1.5 %	剃刀刃、ヤスリ、ペン先
(3) 低合金鋼	① 珪素鋼	Si 0.5 - 5 %	モーター、トランス
	② 構造用合金鋼	Ni 0.4 - 3.5 %, Cr 0.4 - 3.7 %, Mo 0.15 - 0.7 %	ボルト、ナット
	③ 合金工具鋼	Cr 1.5 %, W 5.0 %, Ni 2.0 %	ヤスリ
	④ 軸受鋼	Cr 0.9 - 1.6 %	軸受、ベアリング
(4) 高合金鋼	⑤ 高張力鋼	Cu, Ni, Cr, 各 1 %	建築、橋梁、船舶、鉄道、鉱山
	① ステンレス鋼	Ni 8 - 16 %, Cr 11 - 20 %	食器、家具、化学工業機械部品
	② 耐熱鋼	Ni 13 - 22 %, Cr 8 - 26 %	特殊エンジン
	③ 高速度鋼	W 6 - 22 %, V, Co	強力バイト、ドリル

LD 転炉の内張りライニングレンがは、導入の当初の 1955 年から 1970 年まではタールドロマイトレんがおよび安定ドロマイトレんがが耐熱衝撃性の観点から使用された。しかしながら、ドロマイトの主成分の石灰 (CaO 理論値 58%) はマグネシアに比べスラグ化しやすく、また、我国の天然ドロマイトのマグネシア含有量は理論値よりも低いためマグネシアを添加した合成ドロマイト (Doloma、MgO 50 ~ 60%) が開発された。さらに、黒鉛を添加したドロマイト黒鉛系レンがも試作されたが、定常使用には至らず、石灰成分を含まないマグネシア系焼成レンがから 1980 年以降はマグネシア・カーボン系レンがへ移行した。しかしながら、ドロマイトレんがはマグネシア系レンがより耐熱衝撃性に優れているため転炉上部内張りには現在でも使用されている。

マグカーボンレンがは電融マグネシアクリンカー、焼結マグネシアクリンカーと天然鱗状黒鉛をフェノール樹脂をバインダーとして混練成形した不焼成レンがである。マグカーボンレンがは中間温度における強度および耐酸化性が高いことが必要である。そのために、各種金属および非金属粉として、Al, Al-Si, Al-Mg, SiC, B₄C, ZrB₂, CaB₆ 等が添加される。

転炉の各部に使用されるマグカーボンレンがの品質を表 4.17 に示す

近年、転炉の機能は脱炭に特化、溶鋼の成分調整は次工程の二次精錬に委ねられるようになった。そのため、内張り耐火レンがの寿命を高めるために大容量溶射補修、並びに、出鋼後、スラグを残して炉壁にスブラッシュ塗布する熱間コーティング法が実施されている (図 4.38-1)。

図 4.41 に転炉の代表的なレンが内張り状況を示す。

表 4.17 マグカーボンレンがの品質例⁴⁾

		一般壁	羽口	出鋼口
かさ比重		2.89	2.85	2.98
見掛気孔率	(%)	3.2	3.0	1.1
圧縮強度	(MPa)	35.4	47	61.2
熱間曲げ強度 (1400℃)	(MPa)	11.0	15.0	16.9
MgO	(%)	78	76.6	79.7
Fixed Carbon	(%)	18	20.8	17.2

4.3.4 電気炉用耐火物

電気炉は高炉・転炉法に比べて設備投資額が低い上に、生産の柔軟性が高いために我が国では粗鋼生産の約 30% を電炉鋼が占める。アーク式電気炉 = 弧光式電気炉 (Electric Arc Furnace、EAF) は、1878 年にドイツ人ジーマンスが発明し、1899 年にはアメリカ人エルーがエルー式を完成させた。アーク式電気炉

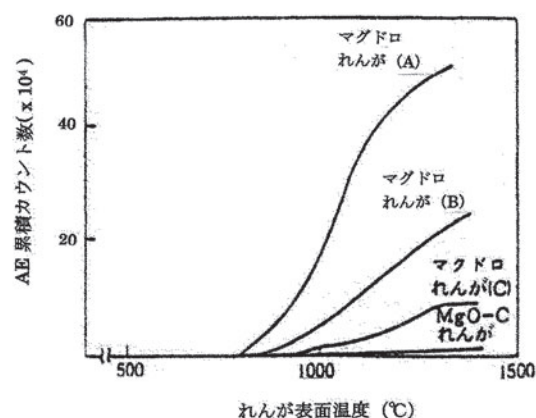


図 4.39 AE 測定 (底吹レンが)¹⁸⁾

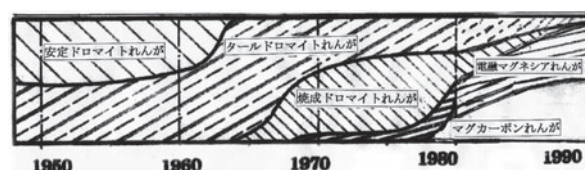


図 4.40 転炉用レンが材質の変遷
(引用文献 19) より筆者が作成

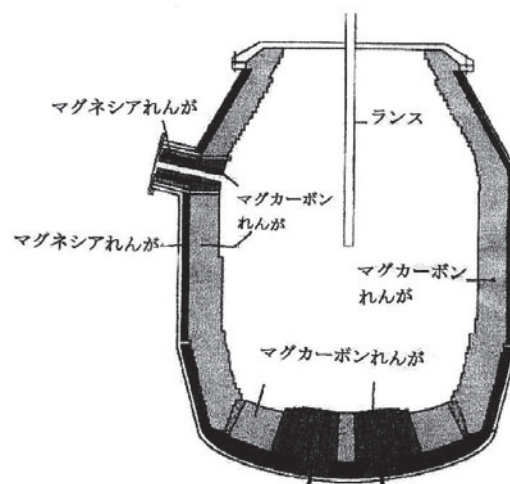


図 4.41 代表的な転炉レンが²⁰⁾

では、主原料である鉄屑をアーク熱により溶解して酸化精錬し、ついで還元性のスラグで還元精錬を行い、脱酸、脱硫して鋼とするが、還元精錬はこの方式の最大の特徴である。

電気炉には従来の交流式と直流式がある。直流式は電極代が安く、最近普及がめざましい。図 4.42 に交流式と図 4.43 に直流式電気炉の構造を示す。アーク式電気炉の大きさは 10-80 トン程度のものが多かったが、最近では 50-120 トンのものが主流を占め、超大型のものでは 250 トンの炉もある。交流炉が 3 本の上部黒鉛電極に 3 相交流電流を流すのに対して、直流炉はサイリスターで整流された直流を 1-2 本の上部黒鉛

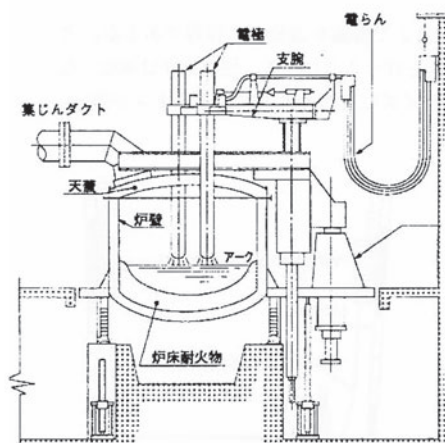


図 4.42 交流式電気炉³⁾

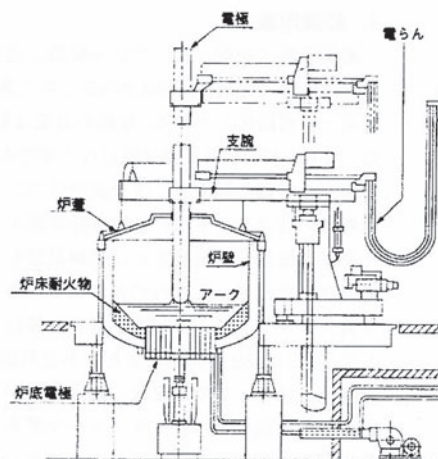


図 4.43 直流式電気炉³⁾

表 4.18 電気炉用耐火物の品質例⁴⁾

部位	耐火物	化学成分 (%)				見掛け孔率 (%)	かさ比重	圧縮強度 (MPa)
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	C			
炉蓋	高アルミナプレキャスト	86.2	9.6	-	-	18.3	2.86	53
炉壁	MgO-C れんが	0.1	0.8	74.8	19.5	3.4	2.84	33
炉床	焼成 MgO れんが	1.1	2.1	94.3	-	3.5	2.92	73
	MgO スタンプ	0.1	1.2	96.3	-	-	-	-
出鋼樋	Al ₂ O ₃ -SiC-C れんが	78.0	3.0	(SiC 15)	3.0	12.5	3.05	50
補修材	MgO 質	1.5	6.8	87.4	-	-	2.43	15
底吹き	アルミナ質れんが	91.0	1.5	-	-	13.7	3.20	55
	MgO-C れんが (Sleeve)	0.2	0.5	74.9	17.9	3.1	2.88	48
EBT *	MgO-C れんが (Sleeve)	-	-	77.3	-	3.1	2.86	38

*：偏流式出鋼口 (Eccentric Bottom Tapping)

電極と炉底に設けた炉底電極間で流している。電気炉の天井はスクラップ装入時に電極とともに巡回移動できる構造になっており、炉全体は出鋼側および排滓側に傾動できる。天井の外周部は水冷化され、小天井はプレキャスト耐火物が使用される。出鋼法は交流式が従来からのオープンタップ式であるのに対し、直流炉は残湯操業およびスラグフリー出鋼が容易な炉底出鋼およびサイフォン出鋼が主流となった。

現在の電気炉は生産性向上および電力・電極コスト低減のため、UHP (Ultra High Power) のため高力率 (高 V/I) 操業となっており、耐火物への負荷が非常に大きくなっている。そのため炉壁あるいは炉蓋の 70-80% が耐火物の代わりに水冷パネルとなっている。表 4.18 に電気炉用耐火物の代表例を示す。

図 4.44 に電気炉用耐火れんがの代表的な使用例を示す。図 4.45 は 20 世紀後半の電気炉用耐火物の変遷を示す。転炉の主力耐火材のマグネシアカーボンれんがの開発は電気炉でなされた。

4.3.5 二次精錬用耐火物

取鋼に反応容器 (DH, RH) を挿入して取鋼の溶鋼を精錬する方法と取鋼自体を反応容器として利用する

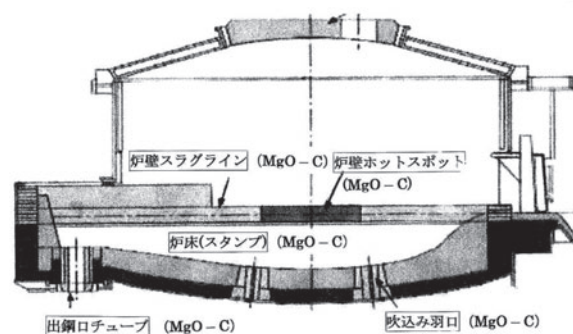


図 4.44 電気炉のライニング例²⁰⁾

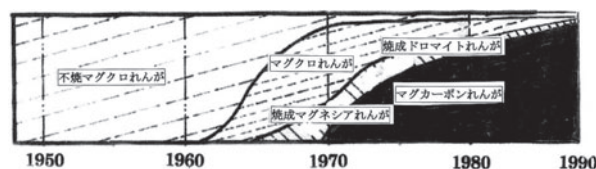


図 4.45 電気炉用耐火れんがの変遷
引用文献 19) により筆者が作成

方法 (VOD, CAS, LF, ASEA-SKF) がある。表 4.19 に二次精錬の各種装置と精錬機能の関係を示す。

(1) RH および DH

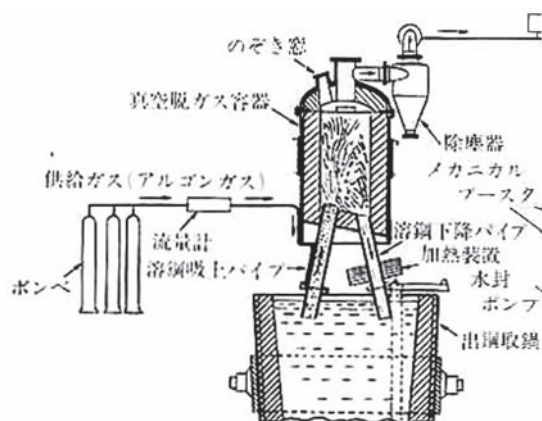
取鋼内の溶鋼を槽内に吸い上げて脱ガスを行う二次精錬設備としては RH (Ruhrstahl-Heraus) と DH

表 4.19 各種二次精錬装置の機能⁴⁾

	粉末吹込み	RH, DH, VOD	KTB, RH-OB	RH-Injection, RH-PB	V-KIP	ASEA-SKF VAD	LF, NK-AP
① 成分調整	○	○	○	○	○	○	○
② 脱酸	○	○	○	○	○	○	○
③ 脱硫	○	×	×	○	○	○	○
④ 脱磷	×	×	×	×	×	○	○
⑤ 脱炭	×	○	○	○	×	○	×
⑥ 脱 H, N	×	○	○	○	○	○	×
⑦ 加熱	×	×	○	×	×	○	○

(Dortmund-Hoerde) があげられる。2本の浸漬管を取鍋内の溶鋼に浸漬して溶鋼を吸い上げる。一方の浸漬管内周に設けられた孔からアルゴンを吹き込み、溶鋼の見掛け比重を減じて浮上させる。槽内に吸い上げられた溶鋼は真空中で脱ガスされ、もう一方の浸漬管から取鍋に戻る。脱炭促進のため酸素が吹き込まれる場合が多い (RH-OB)。DH は吸上げ管を溶鋼に浸漬して槽内を真空にし溶鋼を吸い上げる。次に槽を上昇させ、槽内の溶鋼を取鍋に戻す。この操作を繰り返すことで槽内の溶鋼を入れ替えつつ溶鋼の脱ガスを行う。RH の内張り耐火物にはダイレクトボンドのマグクロレンがが広く使用されるが、黒鉛含有量の低い MgO-C れんがも使用される。浸漬管外周には高アルミナ・キャストブルが使用される。

図 4.46 は DH とともに昭和 30 年代から採用された脱ガス装置である。アルゴン還流によって酸素、窒素などの脱ガスを行う装置である。

図 4.46 RH 脱ガス装置²¹⁾

(2) VOD

真空容器中の取鍋溶鋼に精錬操作を加える設備として代表的なものが VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) である。VOD では主にステンレスなど大気雰囲気中での精錬が困難な特殊鋼の脱炭をはじめ、合金添加による溶鋼の成分調整、温度調整、スラグ精錬などが行われる。取鍋底のポーラスプラグからアルゴンを送り溶鋼を攪拌しつつ、取鍋上方の吹酸用ランスから酸素を湯面に吹きつけて脱炭する。

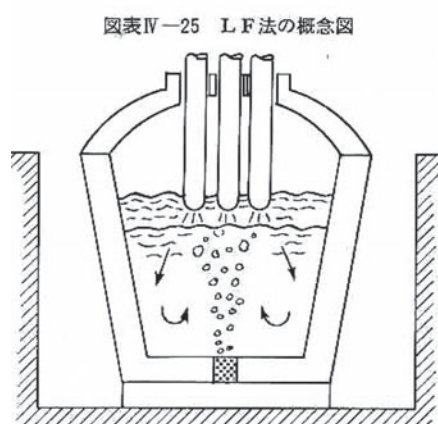
VOD 取鍋の内張り耐火物としては、ダイレクトボンドあるいはセミリボンドのマグクロレンがが使用される。また、一部ドロマイトレンがも使用される。

(3) ASEA-SKF

ASEA-SKF は、取鍋内の溶鋼を電極でアーク加熱しながら誘導攪拌、スラグ精錬し、その後、真空蓋を取り付けて脱ガス処理する設備である。取鍋の内張り耐火物には、一般にダイレクトボンドのマグクロレンがが使用される。

(4) LF

LF (Ladle Furnace) は、真空処理が不要な二次精錬の一つである。LF は、主に特殊鋼の精錬に用いられ、溶鋼の表面を覆ったスラグに電極を浸漬し、スラグと溶鋼を加熱し、さらに取鍋の敷きに埋設したポーラスプラグからアルゴンを吹き込み、攪拌しながらスラグ精錬を行う。LF 用取鍋の内張り耐火物は、スラグライン部にマグカーボンレンが、一般壁に高アルミナ・キャストブル、鍋底に高アルミナレンがが使用される。鍋蓋に取り付けた黒鉛電極によって加熱しながら脱硫、脱炭を行う装置である。

図 4.47 LF 装置²¹⁾

(5) CAS

CAS (Composition Adjustment by Sealed Argon Bubbling) は、簡易的な溶鋼の成分調整設備である。取鍋の底に設けられたポーラスプラグからアルゴンを吹き込み、溶鋼表面を盛り上がらせてスラグを除去

し、CAS 槽を浸漬して、アルゴン・ガスでシールされ、スラグが存在しない湯面を確保し、合金などを投入する方法である。酸素吹き込み羽口を有する CAS-OB では温度調整も行うことができる。CAS 槽の耐火物には高アルミナ・キャストブルが使用される。

(6) AOD

AOD (Argon Oxygen Decarburization) は、主にステンレス精錬に使用される。電気炉で溶製した溶鋼を装入し、側壁下端に設けられた羽口から酸素とアルゴンを吹き込み、溶鋼中のクロムの酸化を抑制しつつ脱炭反応を促進させる。内張り耐火物には、リボンド、セミリボンドのマグクロレンが、もしくはドロマイトレンがが使用される。

(7) VAC

VAC とは真空中で酸素を吹き込み脱炭する装置で、ステンレス鋼の精錬に用いる。低コストのフェロクロムを用いる利点がある (図 4.48)。

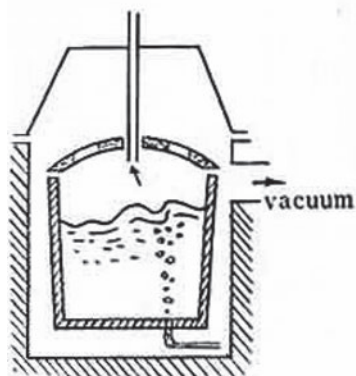


図 4.48 VAC 精錬装置²¹⁾

(8) LD-OB

転炉の炉底からアルゴンを吹き込む LD-AB に続いて導入された装置である。転炉の鋼浴に酸素を吹き込み脱炭を促進する。鋼中の酸素および窒素の低減を行う装置である (図 4.49)。

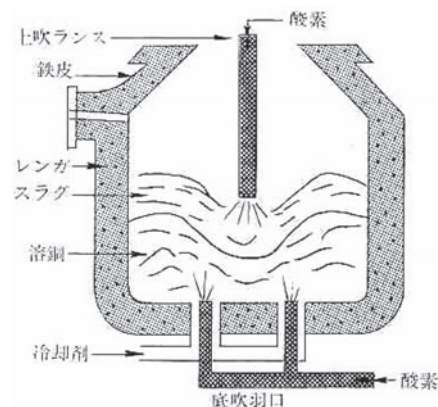


図 4.49 LD-OB 精錬装置²¹⁾

2 次精錬用耐火物にはマグクロ・ダイレクトボンドレンがならびにマグ・カーボンレンがが使用される。その典型的な品質を表 4.20 に示す。

4.3.6 鑄造用耐火物

1970 年代頃までは、圧延鋼材を製造するには、鋼塊 (Ingot) を造り、均熱炉を経て分塊圧延されていたが、1980 年代以降、殆ど全ての溶鋼は連続鑄造法によって処理されるようになった。連続鑄造は、溶鋼を所定の形状に凝固させつつ連続的に降下させ、完全に凝固したところでガストーチで切断、スラブ (Slab 厚さ約 100mm の扁平状厚板) やビレット (Billet 断面が正方形の角棒状鑄片) にする仕組みである。精密に温度調整された溶鋼はまずタンディッシュに注入される。ここでモールド (Mold 底のない純銅の鑄型) に流入する溶鋼流にパウダーを加え、モールド内での溶鋼の流れ、鑄込みスピードを調整する。モールドは常に水で冷却されている。注入された鋼はモールドの底部に予め挿入されているダミーバー (止め棒) の先端で凝固し、このダミーバーをピンチロールで引き抜くと同時にモールドを上下させ、鑄片を連続的に下降

表 4.20 二次精錬用耐火物の品質⁴⁾

設備	RH			VOD		LF	
部位	内張り			内張り		スラグライン・一般壁	
材質 * 1	Mg-CrDB			Mg-CrDB	Mg-CrSR	MgO-C	AS Cast
かさ比重	3.1	3.2	3.2	3.1	3.3	2.9	3
見掛気孔率 (%)	16	16	16	16	13	3	13
圧縮強度 (MPa)	53	88	49	58	109	46	42
熱間曲げ強度 (MPa) *2	4	16	6	10*3	12	16*4	-
SiO ₂ (%)	2	2	2	2	1	-	-
Al ₂ O ₃ (%)	9	11	5	11	6	-	91
Cr ₂ O ₃ (%)	10	20	31	19	21	-	-
Fe ₂ O ₃ (%)	4	8	7	6	7	-	-
MgO (%)	74	58	54	60	64	80	6
C (%)	-	-	-	-	-	17	-
CaO (%)	1	1	1	1	1	-	-

* 1 : MgO-C (マグカーボンレンが)、AS Cast (アルミナスピネル質キャストブル) Mg-Cr DB (マグクロ・ダイレクトボンドレンが)、Mg-Cr SR (マグクロ・セミリボンドレンが)、MgO-C (マグカーボンレンが)、AS Cast (アルミナスピネル質キャストブル)

* 2 : at 1500°C * 3 : at 1450°C * 4 : at 1400°C

させる。

連続 casting で使用される耐火物は、取鍋からモールドまで多岐にわたる。取鍋の溶鋼はスライディングノズル、バルブ (Sliding Nozzle, Valve)、ロングノズル (Long Nozzle) を経てタンディッシュ (Tundish 堰) へ貯留され、さらにタンディッシュ用スライディング・ノズル、または、ストッパー・ノズルを経てモールドに注入される。

(1) 取鍋

溶鋼取鍋は転炉、電気炉から casting、造塊設備まで溶鋼を運搬する容器であるが、近年では脱ガス処理、溶鋼加熱などの二次精錬を行うようになり、使用条件は高温、長時間へと苛酷化している。

取鍋の容量は転炉サイズに合わせて一般に 150 トン以上が多い。耐火物は 1970 年頃までは蛭石れんがであったが、溶鋼の脱ガス、成分調整等の二次精錬の普及とともに、溶鋼保持時間が 1 時間前後にまで延長され、受鋼温度も高温化した結果、耐食性の大きいジルコン質、アルミナ質、スピネル質等へ移行してきた。

1980 年代に入ると、不定形耐火物施工法の一つである流し込み工法が適用され、現在では、アルミナ・マグネシア質およびアルミナ・スピネル質流し込み材が広く使用されている。図 4.50 に 1950 年以降の取鍋ライニングの変遷を示した。1980 年代まで使用されてきた蛭石れんが (Al₂O₃ 30%, SiO₂ 70%) の珪酸を 80% にまで高めた高珪酸質れんがは使用温度の 1400 ~ 1600℃ において石英のガラス化により膨張するのでれんが間の目地および微亀裂を閉塞する効果があり重用された。

溶損の大きいスラグライン部についてはマグカーボンれんがが、また敷き部についてはプレキャストブロックも施工されている。さらに、乾燥方法については、通常の高スバーナー以外にマイクロ波乾燥も実用化されている。

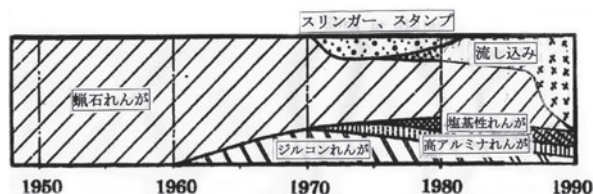


図 4.50 取鍋れんがの変遷 (三石・勝光山地区鋳業研究会 (1994 年 9 月 29 日) 資料より筆者が作成)

表 4.21 に取鍋ライニングに使用される耐火材の品質を示す。

取鍋底部の溶鋼流出口には耐磨耗性が必要である。1970 年代には熱間強度の大きいジルコンれんががブロック状で使用されていたが、最近では高アルミナ質プレキャストブロックが試用されている。

溶損の大きいスラグライン部についてはマグカーボンれんがが、また敷き部についてはプレキャストブロックも施工されている。さらに、乾燥方法については、通常の高スバーナー以外にマイクロ波乾燥も実用化されている。

(2) 造塊

造塊とは昭和 30 年代まで、連続 casting 以前の casting 作業である。図 4.51 に取鍋、ストッパーヘッド、スリーブおよび下注用注入れんがを示す。造塊用耐火物は戦後の復興期に鋼塊生産に大量に使用された耐火れんが

表 4.21 取鍋用耐火材の品質例 ¹⁵⁾

部位	スラグライニング	壁	敷き
材質	マグカーボンれんが	Al-Mg キャスタブル	Al-Mg キャスタブル
Al ₂ O ₃ (%)	-	88.9	83.9
MgO (%)	72	8.1	12.6
C (%)	18	-	-
かさ比重	2.9	-	-
見掛気孔率 (%)	3.8	-	-
圧縮強度 (MPa)	42.1	24.5	23.5
ステンレスファイバー	-	-	○

表 4.22 造塊用れんが生産量 [単位: 1000 トン / t - Steel]

年代	粗鋼年産	耐火物生産	ノズル・ストッパー	取鍋れんが	定盤れんが	スリーブれんが	合計	[比率%]
1965	41,296	1,647	11	176	232	73	492	30
1970	92,406	3,711	23	348	428	130	928	25
1975	101,613	2,767	9	269	232	13	524	19
1980	107,386	2,600	6	280	134	11	351	14
1985	103,758	2,070	5	170	45	6	227	11
1993	97,082	1,496	3	73	20	4	100	7
1998	90,979	1,345	2	41	11	2	57	4
2001	102,064	1,231	2	32	12	1	47	4

である。最盛期には全耐火れんが生産の約 1/3 を占めた。

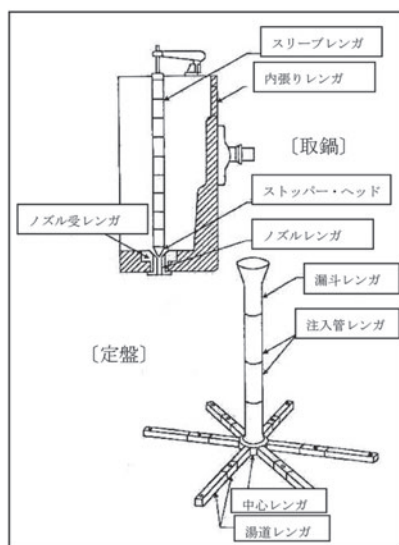


図 4.51 造塊用耐火れんがの組み立て²²⁾

(3) タンディッシュ

ボードおよびコーティングが主流で、材質はマグネシアである。

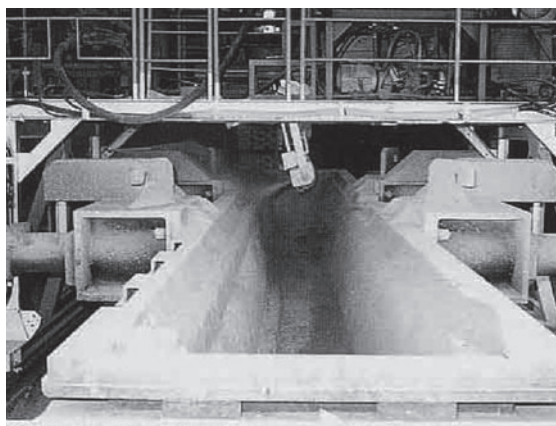


図 4.52 タンディッシュのコーティング施工²⁰⁾

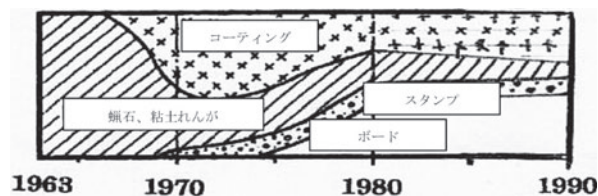


図 4.53 タンディッシュ内張りライニングの変遷
(三石・勝光山地区鉱業研究会 (1994 年 9 月 29 日)
資料より筆者が作成)

(4) 流量制御用耐火物

ストッパー式とスライド・バルブ方式がある。ストッパー方式はタンディッシュからモールドへの注入流制御に使用され、アルミナ-黒鉛一体型と先端部のみを黒鉛質としたものがある。スライドバルブはアルミナ・カーボン質れんがである。

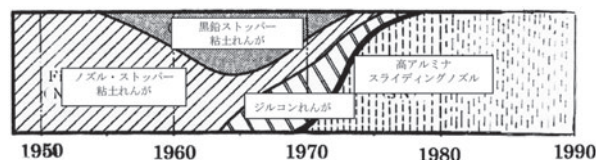


図 4.54 流量制御用耐火物の変遷
引用文献 19) より筆者が作成

(5) 注入用耐火物

注入用耐火物には、取鍋からタンディッシュへ溶鋼を注入する大型のロングノズルとタンディッシュからモールドへ注入する浸漬ノズル (Submerged Entry Nozzle SEN) がある。いずれもアイソスタティックプレスで成形されるアルミナ・黒鉛製品である。とくに、浸漬ノズルには、溶鋼中のアルミナ介在物による閉塞防止を目的としたアルゴン・ガス吹き込み用スリット (Slit 細い間隙)、並びに、モールド内の連铸パウダーによる局部溶損対策としてパウダー部にジルコニア・黒鉛質を併用したものが使用される。

表 4.23 連続鋳造用耐火物の品質例⁴⁾

部位	タンディッシュ		流量制御用			注入用		
	パーマ	ウエア	ストッパー		SN ノズル	ロングノズル	浸漬ノズル	
			ヘッド	スリーブ			本体	Slag Line
かさ比重	2.1	2.7	2.52	2.15	2.77	2.2	2.37	3.18
圧縮強度 (MPa)	25	55	38	30	120	29	31	34
曲げ強度 (MPa)	-	-	17	-	21	11	13	11
Al ₂ O ₃ (%)	15	70	60	17	74	38	60	-
SiO ₂ (%)	83	26	-	80	10	24	5	11
ZrO ₂ (%)	-	-	-	-	-	-	-	63
F.C (%)	-	-	28	-	12	36	31	22

4.4 圧延プロセスと耐火物

加熱炉は連続鋳造された鋼片を熱間圧延するために、目的温度まで再加熱する設備である。加熱炉にはバッチ式と連続式があるが、主流は連続式である。厚板および薄板圧延に使用されるウォーキングビーム方式加熱炉のスラブ加熱温度は1200-1350℃、ビレットでは1100℃である。加熱時間は2-3時間である。図4.55に薄板圧延に使用されるウォーキングビーム方式加熱炉の鋼材移動方向（炉長方向）の断面図を示す。スラブは250（厚さ）×240（巾）×9,500（長さ）mm、加熱能力は215トン/hである。

スラブの炉内移動に使用されるウォーキング・ビーム（Walking Beam）は鋼材温度の低下防止と省エネ

ルギーのために断熱ファイバーで保温される。

加熱炉で使用される各種耐火材の熱的性質を表4.24、およびセラミックファイバーの品質を表4.25に示す。

冷延鋼板はさらに圧延時のひずみを取り去るために焼鈍せねばならない。従来、薄板の焼鈍工程はバーナー加熱によって10日を要したが、熱応答性の良いセラミックファイバーによって約10分に短縮できた。図4.56に連続焼鈍炉の概要を示す。

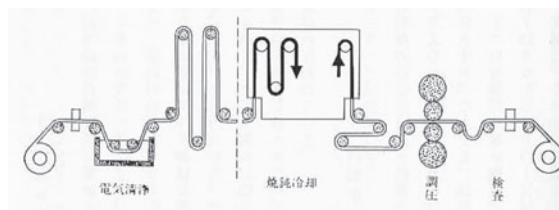


図4.57 C.A.P.L.の工程図²¹⁾

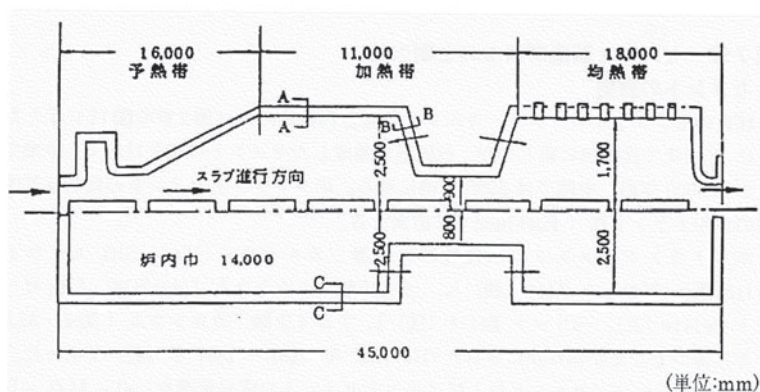


図4.55 加熱炉の断面⁴⁾

表4.24 圧延炉用耐火材料の熱物性⁴⁾

材料	プラスチック	セラミックファイバー	断熱れんが	断熱キャストブル	断熱ボード
かさ比重	2.30	0.13	0.65	1.25	0.11
比熱 (kJ/kg・K)	1.13	1.09	1.00	0.92	0.80
熱伝導率 (W/mK)	1.14	0.19	0.17	0.27	0.046
	At 1273 K	At 1273 K	At 1623 K	At 773 K	At 345 K

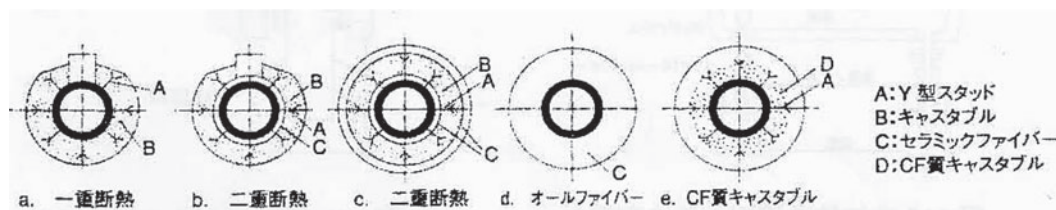


図4.56 加熱炉スキッドの構造⁴⁾

表4.25 セラミックファイバーの品質⁴⁾

材料	アルミナシリカ・ファイバー		アルミナ・ファイバー
最高使用温度 (℃)	1400	1500	1600
Al ₂ O ₃ (%)	55	41	72
SiO ₂ (%)	44	57	57
Fe ₂ O ₃ (%)	0.02	0.03	0.03
Cr ₂ O ₃ (%)	—	2.1	—
かさ比重	0.16	0.16	0.13
熱伝導率	at 800℃	0.14	0.13
	at 1100℃	0.21	0.22
鉱物成分	ガラス質	ガラス質	ムライト質

4.5 施工技術の変化

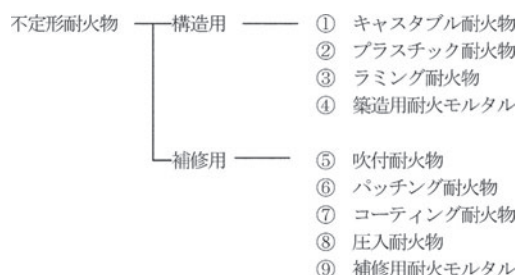
不定形耐火物は、我国における鉄鋼業が明治34年(1901)に八幡製鐵所開設時に耐火れんがとともに築造用モルタルとして、また、平炉、転炉の炉床スタンプとして利用されてきた。しかし、生産統計に記録されるようになったのは昭和42年(1967)からで、当時の生産量は耐火れんがが228万トンに対して不定形耐火物は33万トン、全耐火物の15%に過ぎなかった。しかしながら、不定形耐火物は、高層建築におけるセメントのように粉体輸送が可能なこと、また、バインダー技術によって高強度が得られることから平成4年(1992)には耐火れんがの生産量77万トンと肩を並べ、以後、不定形耐火物の生産利用は著しく増大、現在では全耐火材生産量の66%を占めるに至った。使用する原料の高度化と緻密施工技術の開発によってさらなる発展が期待されている。

さらに、鉄鋼における耐火物使用の観点からは、耐火物製造に必要な乾燥、焼成工程の省略による省エネ化、さらに、廃材のリサイクルも可能なため、不定形耐火物使用は今後とも増加するものと考えられる。

以上の観点から、不定形耐火物の利用について詳論することとする。

4.5.1 不定形炉材

不定形耐火物は、粒状、練り土状で定まった形状を持たず袋、箱、缶等に入れて出荷される耐火物である。通常、使用目的によって構造用と補修用に大別、下記のように分類される⁴⁾。



また、上記の不定形耐火物は、使用目的によって断熱用と緻密質耐火物に分類される。わが国における不定形耐火物の歴史は築造用耐火モルタルを除けば比較的に新しく、下記のように特記される。

①キャストブルは戦前1939～40年頃試験的に使用されたが本格的に生産・使用されたのは戦後である。1950年頃米国から輸入され、船舶ボイラー補修用に使われた。珪酸ソーダをバインダーとして使用する気硬性モルタルも戦前に試作・使用された

が本格的にコークス炉、ボイラー等で使用されたのは1955年頃からである。

②1950年代、プラスチック耐火物の鉄鋼用加熱炉天井および炉壁および平炉における熱間吹き付け補修の定常化により生産量が急増した。5年毎の用途・製品別生産量を表4.26に示す。不定形耐火物の品種別生産統計は1967年から集計されるようになった。当時の主要製品は耐火モルタルであり、その年次生産量は16万3千トンであり、これは耐火れんが生産量の7.1%であった。

③不定形耐火物の生産量が耐火れんがの生産量と同等になったのは1992年である。それ以降、不定形耐火物生産量は略前年と同じだが、耐火れんが生産は激減した。すなわち、殆んど全ての分野で耐火れんがを代替して今日に到っている。2005年現在、不定形耐火物の生産量は71万2千トン/年、これに対して耐火れんがは36万4千トン/年と両者の割合は不定形2：れんが1となった。

不定形耐火物の製品別生産量を表4.26に示す。この図から解るように1970年代の高度成長以後伸びているのはキャストブルと吹付け材、並びに、コーティング材であり、これら3製品の2005年度における生産量は全不定形耐火物全体の88%を占める。

不定形耐火物は耐火れんが以上に緻密性が所望される。不定形耐火物は使用温度でセラミックボン드가発達するまで一定の強度を保持しなければならないが、焼結ボン드가形成される使用温度においても施工時の緻密性が高いものが望まれる。定形れんがと同様に最密充填は正四面体モデルが基本となる。すなわち、大型の粒子によって形成される空隙(空隙率32%)には大型粒子の粒子半径(rx)より小さい中間粒(0.22rM)が収納され空隙率は26%に減少する。さらに微細粒を使用することによって空隙率は15%まで減少する。

各種不定形耐火物の緻密性について、岡山セラミックス技術振興財団において調査した各種不定形耐火物データベースから、現在市販されている代表的不定形耐火物製品の施工水分、施工体の気孔率および圧縮強さを表4.27に示す。不定形耐火物の緻密性は、施工水分と密接な関係があり、高水分ほど多孔質となる。また、強度も施工水分と密接な関係があり、高水分ほど高気孔率となる。したがって、断熱性、すなわち、多孔質が必要とされる軽量キャストブルでは高施工水分によって高気孔率と低強度となっている。一般に、キャストブル製品の気孔率は任意に決定できるが、吹き付け材には高施工水分が必要となるため高気孔・低

表 4.26 不定形耐火物の生産統計（1955 年～ 2005 年）³⁾

単位：トン

年度	れんが	不定形	キャストブル	プラスチック	吹付材	ラミング材	スリング材	コーティング他	モルタル
1955	732,870	54,755	2,779	676					51,300
1960	1,558,333	134,824	21,049	4,715					109,060
1965	1,647,129	172,964	42,210	15,455					115,299
1970	3,010,232	701,374	185,839	134,229	34,124	74,048		91,362	181,772
1975	1,888,397	878,115	241,988	115,183	91,260	147,929	56,441	97,762	127,552
1980	1,692,725	906,852	319,698	84,595	124,656	128,073	23,520	114,652	111,658
1985	1,129,114	868,239	360,321	63,380	152,862	90,230	27	107,044	94,375
1990	931,577	835,894	379,773	55,686	144,488	54,469		122,973	78,505
1995	691,965	844,801	372,591	42,258	188,205	48,734		136,568	56,445
2000	544,852	782,166	354,969	31,234	188,964	39,613		129,027	38,359
2005	363,568	712,086	309,296	28,537	175,927	27,492		139,990	30,844

表 4.27 各種不定形耐火物の緻密性²³⁾

製品	材質	用途	水分 (%)	気孔率 (%)	圧縮強さ (MPa)
超低セメント キャストブル	焼結アルミナ	電炉蓋	5.0	15.5	19.0
	高アルミナ	焼却炉	6.5	14.5	21.5
	ジルコン	取鍋	5.0	19.4	12.1
低セメント キャストブル	電融アルミナ	回転炉	5.5	13.2	75.1
	MgO, Cr ₂ O ₃	溶解炉	5.4	13.0	37.6
	電融アルミナ	取鍋	5.8	18.5	20.5
	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	焼却炉	5.0	13.1	52.4
	ジルコン	取鍋	5.5	13.9	50.8
	Al ₂ O ₃ , SiC	出鉄樋	6.4	15.3	43.9
一般キャストブル	粘土シャモット	高温窯炉	11.4	16.2	45.5
	焼結アルミナ	高温窯炉	9.2	16.1	54.0
軽量キャストブル	粘土骨材	排気ダクト	29.5	36.7	16.1
	アルミナ骨材	取鍋保温蓋	50.0	57.8	5.9
乾式吹付け材	電融アルミナ	出鉄樋	13.0	21.5	7.2
湿式吹付け材	電融アルミナ	出鉄樋	7.2	21.8	4.1
	粘土シャモット	焼却炉	9.0	17.1	35.0
熱間吹付け材	マグネシア	転炉	28.0		
ラミング材	高アルミナ	スラグ樋		19.5	9.2
	MgO, CaO	電気炉底			
プラスチック	電融アルミナ	窯炉		17.7	38.6
モルタル	粘土	加熱炉	27.5	33.2	3.8
	珪石	コークス炉	32.5	30.8	4.8
	焼結アルミナ	高炉	18.5	24.8	7.4
	MgO, Cr ₂ O ₃	溶解炉	19.2	26.0	10.2
	ジルコン	取鍋	17.7	19.9	10.5

強度となる。プラスチックの強度は高い。モルタルは全粒子が微粒で構成されるため高気孔率・低強度である。

4.5.2 結合剤一般

耐火れんがのように焼結（Sintering）による緻密化が高温の使用温度まで利用できないため、不定形耐火物は結合剤によって緻密化を図らねばならない。各種不定形耐火物で使用される結合剤は第3章の表3.13において不定形耐火物製造時にされるものと同一である。近年、製鉄所構内において廃棄れんがの再利用する機会が増加しているが、その際仕様するバインダーは耐火物製造者が使用するものと同一である。

不定形耐火物に使用される結合剤は結合作用以外に、粒子の分散、凝集、消泡、等の複合効果を期待して単独でなく組み合わせて使用される。

4.5.3 キャスタブル耐火物

通常のアルミナセメント系キャストブル耐火物にはアルミナセメントが10-30%配合されている。したがって、同材質の骨材を使用するプラスチック耐火物の方が耐熱性高く、より高温に使用できる。その結果、アルミナセメントの減量が試みられ、低セメントキャストブルが誕生した。

セメント5%以下となると硬化時間が遅延、2%以下になると1日では硬化しない。この解決のために初期粘土類が添加され粘土ボンドキャストブルが開発された。緻密質キャストブルとは、超微粉および分散剤を併用して強度を高めたキャストブルである。

緻密質の低セメントキャストブル耐火物の前に揺変性を利用して振動をかけると流動し、振動を止めると自形を保つ振動成型材料も高炉樋材として用いられたが、現在は低セメントキャストブル耐火物による完全な流し込み形式に変化した。

表 4.28 低セメントキャストブル（液状）の分類⁴⁾

製品	符号	状態	CaO 含有量 (%)	
			min.	max.
一般キャストブル	RC	粉末		
中セメント・キャストブル	MCC	液状	>2.5	—
低セメント・キャストブル	LCC	液状	>1.0	≤2.5
超低セメント・キャストブル	ULCC	液状	>0.2	≤1.0
非セメント・キャストブル	NCC	液状	0	≤0.2

表 4.29 各種キャストブル耐火物の比較⁴⁾

	施工性	爆裂性	耐熱性	耐食製	気孔率	強度
普通耐火キャストブル	○	○	×	×	×	△—×
高級耐火キャストブル	○	○—△	△	△	△—×	△—×
低セメントキャストブル	△—×	○—×	○	○	×	×
超低セメントキャストブル	△—×	○—×	○	○	○	○

表 4.30 プラスチック耐火物の構成⁴⁾

種別	骨材例	バインダー例	特徴
気硬性	電融・焼結アルミナ、ボーキサイト 合成ムライト、高アルミナシャモット、ロー石 クロム鉄鉱、黒鉛・炭素	磷酸アルミ	高強度、脱 P ₂ O ₅ に注意
		珪酸ソー	高強度、低温用
		フェノールレジン	低温強度大、カーボンボンド
熱硬性		低融点無機物	中温より強度
		粘土	焼結後に強度
		有機物	乾燥による強度

超微粉は 50 μm 以下の粘土、微粉碎シリカ、分散剤はアルカリ金属塩が使用された。

欧米では低セメントキャストブル (Low Cement Castable, LCC) は超低セメントキャストブル (Ultra Low Cement Castable, ULCC)、並びに、ノンセメントキャストブル (Non-Cement Castable, NCC) とともに CaO 含有量が表 4.28 に示すように規定されている。我が国においてもこの規定に準じている。

低セメントおよび超低セメントキャストブルの特徴はセメント量低減による耐熱性および耐食性の向上である。表 4.29 に各種キャストブル耐火物の特性概要を示す。

水溶液中の微粒子は表面の電気化学的性質によって正電荷または負電荷を帯び電気 2 重層を形成している。一般にシリカ、粘土等の酸性鉱物は正電荷に囲まれているため等電点は pH 5 以下の酸性側に、中性のアルミナは pH 7-8、塩基性のマグネシアは pH 12 以下のアルカリ性側にある。粘土の解膠 (Deflocculation、かいこう) が酸性水溶液でおこなわれるのはこのためである。

4.5.4 プラスチック耐火物

プラスチック耐火物は硬化性によって気硬性と熱硬性の 2 種類に分類される (表 4.30)。気硬性とは施工後空气中に放置すると硬化して強度が発現するもの、

熱硬性とは常温での強度は自形を保つ程度であるが、高温になると焼結によって強度が発現するものである。

この二つの違いは使用するバインダーによるものである。一般に気硬性は耐熱性低く、低温から中間温度での使用、並びに、補修用に使用される。熱硬性は耐熱性高く、高温の炉体構築用に使用される。

施工後の養生・乾燥時に 0.6-1.5% の収縮が起こる。そのために施工後にスコアラインを入れる。また、乾燥時に 0.5% 程度の収縮が起こる。さらに、保管中にバインダーと骨材の塩基置換反応が起こる恐れがある。

4.5.5 モルタル

窯炉の築造に使用されるモルタルは、構造強度を与えるとともに衝撃に耐えさせるとともに歪みを調整して荷重を均等に支持させる。また、昇温時の耐火れんがの熱膨脹を吸収する膨張代の働き、並びに、操業中のガス、スラグ、溶融金属の侵入を阻止する。一般に、耐火れんがと同材質の骨材を使用、耐火れんが総重量の約 7% を使用する。

モルタルは、熱硬性モルタル (Heat Setting Mortar)、気硬性モルタル (Air Setting Mortar)、水硬性モルタル (Hydraulic Mortar) に分類される。

- ①熱硬性モルタル（Heat Setting Mortar）
結合剤が添加されておらず、乾燥だけでは強度が弱く高温で焼成されて強度がでる。
- ②気硬性モルタル（Air Setting Mortar）
結合剤の効果により乾燥から強度が発生する。
- ③水硬性モルタル（Hydraulic Mortar）
水硬性セメントを結合剤として、その水和によって強度が発生する。

気硬性モルタルは、骨材、可塑剤、液体および粉末結合剤から構成される。

可塑剤には、モルタルの鋳伸び等の作業性を良くするために、木節粘土やベントナイトが使用される。

熱硬性モルタルよりも可塑剤の添加量は少ない。

気硬性モルタルの結合剤には有機系と無機系があり、低温強度の発現に使用される。表 4.31 に気硬性モルタルに使用するバインダーを示す。

施工性の良否は非常に重要。鋳乗りは、鋳から流れ

ないのを良とする。鋳離れは、垂直に傾けても落ちないのを良とする。鋳伸びは、延ばすのに力があるのは不良。接着時間は、れんが積みするとき、あまり早く固化すると所定の目地厚さに締めることが出来ない。モルタル目地の固化するまでの時間を接着時間とし、JIS R2505で目地厚さは3mmで測定する。接着強さは、接着目地の曲げ強さおよびせん断強さを測定する。

4.5.6 不定形耐火物の施工

定形れんがに比べると設備、技能、工期等の優位性が高いため 1992 年以來の使用量が増大した。しかしながら、定形れんがに比べると施工・乾燥条件によって品質バラつきが大きい製造者および製造者の努力によって改善されつつある。表 4.32 に使用者および生産者から見た特徴を示す。

不定形耐火物の施工方法の観点からの分類は表 4.33 に示す。

表 4.31 気硬性モルタルの結合剤⁴⁾

種類	結合剤	備考
有機系	アラビアゴム、デキストリン、澱粉等	主として乾燥後強度
	CMC, PVA, PVC 等	主として接着時間調整
	レジン（フェノール、エポキシ、フラン等）	
無機系	珪酸塩－珪酸ソーダ（液状、粉状、珪酸カリ	
	ゾル－コロイダルシリカ、エチルシリケート	
	磷酸塩－磷酸、磷酸アルミ、磷酸ソーダ	
	低融点物－ガラス粉末（フリット）、長石類	
	その他－苦汁	

表 4.32 不定形耐火物の特徴⁴⁾

使用者側		製造者側	
1	炉設計の自由度大（大きさ、形状）	1	生産性向上（自動化、連続化）
2	目地なし、一体構造（Monolithic）	2	省エネルギー
3	補修が容易（継ぎ足し、部分補修）	3	生産コスト低減
4	機械化、自動化（省力化、工期短縮）	4	在庫負荷軽減（製造リードタイム短縮）
		5	環境改善

表 4.33 不定形耐火物の施工方法からの分類⁴⁾

不定形耐火物製品	特徴
① 流し込み材（キャストブル） － 1 振動流し込み材 － 2 セルフフロー材 － 3 ポンプ施工材 － 4 こて塗り材	粉末状製品で、水を添加して混練し、鑄型に流し込み施工 加振しながら流し込み施工 無振動下で流し込み施工 ポンプ圧送して流し込み施工 キャストブルの一種でこて塗り施工
② スタンプ材（ラミング材） － 1 プラスチック耐火物 － 2 ラミング材 － 3 ドライラミング材 － 4 パッチング材	エアランマー等で打ち込み施工 可塑性を持つ練り土状製品 結合剤少なくやや硬めの打ち込み施工製品 粉末状製品のまま打ち込み施工 プラスチック耐火材よりやや軟らかく木槌で施工（補修用）
③ 吹付材 － 1 乾式吹付材 － 2 湿式吹付材	吹き付け装置で吹き付け施工 粉末状製品を空気圧送し先端ノズルで水を添加して吹付施工 水混練製品をスクイーズポンプで圧送、先端ノズルで吹付施工
④ 圧入材	泥しょう状杯土を圧入施工（補修用）
⑤ その他 － 1 モルタル	耐火れんがの目地用製品
－ 2 コーティング材	炉壁表面を薄く被覆する製品
－ 3 溶射材	炉壁表面を火焰で被覆する製品

4.5.7 キャスタブルの施工水分と物理的性質

キャストブル耐火物を例として、施工時の水分と強度、弾性率等の物理的性質との関係を示す。

コンクリートは水セメント比（W/C）として表現され、この比が小さくなれば強度は大きくなる。水セメント比が小さくなれば過剰の自由水が減少し、それだけ緻密な組織になると考えて良い。この考えに基づいて超微粉と分散剤を使用して添加水を極限まで減少させたのが低セメントキャストブルである。

添加水分を減少させていくと流し込み施工が困難となりスタンプ施工が必要となる。また過剰な施工水は強度劣化、材料分離となるため標準施工水分は遵守すべきである。

キャストブル耐火物の強度には焼成後室温で測定する冷間強度と、高温下で測定する熱間強度がある。冷間強度はセメント水和物・自由水の脱水により 200℃で大きく低下し 1000℃までは殆ど変わらない。

1000℃以上に加熱されると微粉部の反応が始まりガラス質マトリックスが生成して強度が増大する。

熱間強度は 800℃近辺でピークとなる。この現象は、水和物から CA 鉱物が再結晶し、骨材・微粉の熱膨脹により脱水時の多孔組織が充填され緻密化するためと

考えられる。1000℃以上になると、融液が増加し強度は低下する。

耐火物に熱衝撃が与えられると熱応力が発生して剥離する熱的スポーリングが起こる。熱的スポーリングに対する抵抗性として熱衝撃抵抗係数が提案されている。このうち、R, R' は亀裂の発生に対する抵抗性、R'', R''' は亀裂の伸長・拡大伝播に対する抵抗性を示す。キャストブル耐火物はれんがに比べると熱膨脹率、弾性率が低いため耐スポーリング性は数倍良好である。

キャストブルは耐火物を急に加熱すると爆裂 (Explosive Spalling) する事が 1961 年 Gitzen 等によって報告された。この現象は施工水分が急激に水蒸気となり、外部にスムーズに排出されない場合、内部の蒸気圧が施工体の強度を上回ると起こる現象である。施工体が緻密化され低通気率化されることが原因であり、比表面積の大きいセメントを使用して、低添加水量、低温養生した際に生じる現象である。

爆裂がおこるのは 950℃以上の高温であること、見掛気孔率が 25% 以下の緻密質施工体である。配合水分に関しては 9-14% の全ての施工体で発生する可能性が潜んでいる。

表 4.34 各種の熱衝撃抵抗係数⁴⁾

熱衝撃抵抗係数	熱衝撃条件	比較熱条件
$R=S(1-\gamma)/E\alpha$	激しい急冷 定常的温度分布	温度差
$R'=R\cdot\kappa$	緩い加熱・冷却	熱流束
$R''=R^2/\rho c$	定速加熱冷却	速度
$R'''=E/S^2(1-\gamma)$	亀裂伝播の弾性歪エネルギー	
$R''''=Er/S^2(1-\gamma)$	破壊開始時の亀裂伝播最小範囲	
$R_{rad}=(R'/\varepsilon)^{1/4}$	輻射加熱	輻射温度
$R_{creep}=S(1-\gamma)/a\eta$	クリープを示す材料	温度差増加速度

S: 破壊強度 γ : ポアソン比 E: ヤング率 α : 線膨張係数 κ : 熱伝導率
 ρ : 密度 c: 比熱 ε : 黒度 η : 見掛の粘性率 r: 表面破壊エネルギー

表 4.35 アルミナキャストブルの爆裂性⁴⁾

品名	CA-25	セメント B	セメント C
混練水量 (%)	9.72	12.8	12.2
常温作業時間 (分)	80	160	192
曲げ強度 (kg/cm ²)			
24 時間	42.2	38.7	28.1
4.4℃養生、104℃ 24hr 乾燥	56.3	42.2	24.6
816℃ 5hr 焼成	49.2	45.7	21.1
32℃養生、104℃ 24hr 乾燥	88.0	73.9	28.1
816℃ 5hr 焼成	98.5	45.7	17.6
爆裂温度 (℃) 4.4℃養生	749	1254	1377
32℃養生	> 1593	> 1593	> 1593
通気率 (x105 CUE) 24hr	0	0.93	5.77
104℃ 24hr 乾燥	4.73	40.7	76.6
816℃ 5hr 焼成	16.8	79.5	14.4
セメントとの比表面積 (m ² /g)	7.0	1.0	1.1

表 4.36 高炉樋の施工方法の変遷⁴⁾

年代	従来法	新施工法
1970 年以前	スタンプ材 (シャモット+コークス+タール)	自動スタンプ化
1970 年代後半	振動成型 SVP 工法	流し込み施工法 (N-CAST)
現在		流し込み施工法

4.5.8 高炉樋の流し込み化

高炉の樋材は、もともとスタンプ施工されていたが、振動施工から流し込み工法に移行、さらに、低セメントキャスト耐火物となった。表 4.36 に高炉樋材の施工法の変遷を示す。

VF 施工法は、5%程度の低水分の耐火物で振動を与えると流動化し、振動を止めると固化化する揺変性を利用した技術である。施工には材料を投入した後、バイブレーターと荷重を載せた中子を入れ、振動を与えながら沈降させる。²⁶⁾

SPV 工法は、発塵防止用に 0.5%以下のオイルを添加した材料で、液体バインダーを含まない材料を使用する。施工後に脱水工程が不要で急速加熱を行っても爆裂の発生は無く、修理時間の短縮が図れる。流し込み工法として最初に開発されたのは N-CAST 工法であった。²⁷⁾ システムを機械化することで大量・短時間施工が可能となり著しい効果があげられた。使用材料は低セメントキャスト耐火物であり、電融アルミナ、SiC が主材で、黒鉛・カーボンが添加されている。高炉主樋の損耗はスラグラインとその下のメタルラインで大きく起こる。損耗の機構は、溶銑による機械的磨耗、スラグ、溶銑との反応溶損であるが、SiC の FeO_n による酸化も関係している。

4.5.9 取鍋の不定形化

製鋼取鍋の流し込み工法による不定形化 1978 年頃から始まり、当初はジルコン系の材料であったが安定供給に問題があり現在はアルミナスピネル系が主流となっている。損耗はスラグの浸透による溶損と剥離で、微粒部へのスピネル添加が効果的である。

4.5.10 高炉出銑孔充填材

通常、マッド (Mud) と呼ばれている圧入材料で SiC と炭素を含みタールおよびフェノール・レジンに結合剤として圧入され、1-3 時間後には出銑のため穿孔される。表 4.37 に高炉出銑孔充填材の化学組成と性質を示す。

4.5.11 炭素含有塩基性不定形耐火物

転炉・電気炉等の製鋼用炉では築造および補修に炭素含有マグネシア、およびドロマイト系不定形耐火物を使用される。施工はスタンプ、流し込み、吹付けによって緻密な施工体を得られるように配慮される。表 4.38 に炭素含有塩基性不定形耐火物の品質を示す。

4.5.12 溶射材料

施工媒体として水の変わりに火を使用する火焰溶射施工がコークス炉、転炉等で使用されている。

骨材は窯炉本体と同一の材料を粒子径 0.2mm 以下

表 4.37 高炉出銑孔充填材の化学組成と性質 ⁴⁾

材質	化学組成 (%)				物理的性質 (1400℃焼成後)			
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiC	C	かさ比重	見掛気孔率 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)	線変化率 (%)
アルミナ / SiC	66	0.4	18	6	2.20	19.8	9.5	+ 0.3
ボーキサイト /SiC	36	0.9	18	11	2.08	19.0	11	+0.2

表 4.38 炭素含有塩基性不定形耐火物の品質 ⁴⁾

製品符号		A	B	C	D	E
電融マグネシア		X				
焼結マグネシア		X	X	X		X
合成マグドロ					X	
黒鉛		X	X			X
施工法		スタンプ	スタンプ	スタンプ	スタンプ	流し込み
MgO	%	97.3	96.3	96.8	41.8	96.8
Fe_2O_3	%	0.5	0.3	0.2	0.9	0.2
CaO	%	1.2	2.1	2.0	57.0	2.0
SiO_2	%	0.5	1.2	0.6	0.8	0.6
かさ比重 (生)		2.75	2.75	2.84	2.54	
(1000℃焼)		2.65	2.63	2.74	2.44	2.45
見掛気孔率 (生)	%	9.0	9.0	10.5	18.0	
(1000℃焼)	%	19.0	19.0	21.0	27.5	26.5
圧縮強度 (生)	(N/mm ²)	0.5	0.7	0.5	0.5	
(1000℃焼)	(N/mm ²)	13.0	11.0	20.0	3.0	12.0
残留炭素 * 1	%	11.0	10.0	1.5	1.0	6.0

* 1: 1000℃にてコーキング

表 4.39 各種溶射材料の品質⁴⁾

用途			コークス炉	脱ガス炉	転炉	取鍋
粉体	SiO ₂	%	94.40	-	5.50	-
	Al ₂ O ₃	%	1.20	87.50	0.70	85.00
	CaO	%	1.90	-	25.20	-
	MgO	%	-	9.40	58.70	11.00
	粒度	μ m	< 210	< 210	< 210	< 210
	付着率	%	90.0	85.0	85.0	90.0
	コーン溶倒温度	℃	1680	> 1800	> 1800	> 1800
溶射体	かさ比重		1.85	3.23	3.30	2.66
	見掛気孔率	%	16.20	16.90	15.30	20.1
	熱間曲げ強さ*	MPa	10.70	11.80	0.80	6.20

* at 1000℃

表 4.41 ドイツ鉄鋼協会の緻密質キャストブルの指標例⁴⁾

指標例		1810332025
解説		
1 桁目	名称	0 = 緻密質キャストブル
2 桁目	供給	0 = 乾燥粉体、水添加使用
3 桁目	結合形態	1 = 水硬性
4 桁目	施工	8 = 振動
5, 6 桁目	原料	10 = シャモット、35-45% Al ₂ O ₃
7, 8 桁目	化学分析	33 = 33-37% Al ₂ O ₃
9, 10 桁目	所要量	20 = 2.0 t/m ³
11, 12 桁目	使用温度	25 = 1250℃

- ☆ 不定形耐火物の生産量は、全耐火物の約 70%。れんが生産と等量になったのは 1992 年。
 ☆ 不定形耐火物のなかでアルミナ・セメント使用の流し込み材（キャストブル、45%）、吹材材（25%）、コーティング材（18%）の比率が全体の 88%を占める。

の微粉としてプロパン酸素の火焰（2600℃）で熔融補修するものである。施工量は I -3000kg/hr で乾湿式補修と同等の容量である。表 4.39 に各種溶射材料の品質を示す。

表 4.42 キャスタブルの CaO (%) による分類⁴⁾

	CaO (%)	
	Max.	Min.
普通品 (MCC 型)	> 2.5	
低セメント品 (LCC 型)	> 1.0	≤ 2.5
超セメント品 (ULCC 型)	< 0.2	≤ 1.0
セメントレス品 (NCC 型)	0	≤ 0.2

4.5.13 不定形耐火物の施工分類

不定形耐火物の生産は 1992 年に耐火れんがの生産量と肩を並べ、その後、ほとんど全ての耐火れんがを代替、いまや耐火物全体の 70%を占めるに至った。耐火物の主要ユーザーである鉄鋼業においては、不定形耐火物の使用比率は 70%以上である。ドイツ鉄鋼連盟では不定形耐火物の種類、性質等を指標で分類し、使用成績、技術課題等のデータ分析に利用している。表 4.40 および 4.41 にその概要を紹介する。

表 4.40 ドイツ鉄鋼協会の不定形耐火物指標⁴⁾

コード番号	桁数	特性
1	1	名称 (例、キャストブル、プラスチック)
2	1	製品状態
3	1	結合形態
4	1	施工方法
5, 6	2	原料成分
7, 8	2	化学成分
9, 10	2	配合組成
11, 12	2	使用温度

4.5.14 使用後耐火材のリサイクル

鉄鋼プロセスにおける耐火物は炉寿命が長い建設用れんがにおいては改修時に殆ど全てがリターン材として再利用されるが、製鋼用炉において熔融状態のスラグによって汚染された使用後れんがは埋め立て用の廃材として処分される。

我国における大型臨海製鉄所として 1947 年に操業開始した大分製鉄所の炉材物質収支を表 4.44 に示す。これによるとスラグ化して原形を留めないのは 76%である。残りの 24%が再利用の対象となる²⁴⁾²⁸⁾。

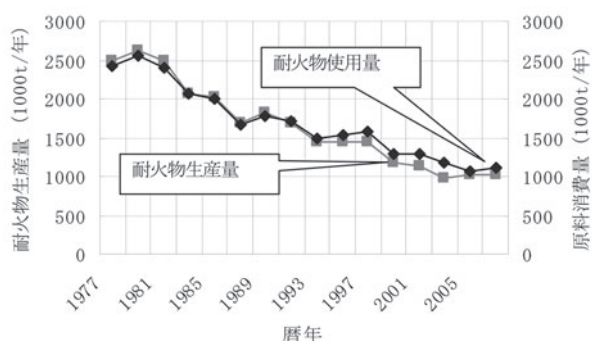
図 4.58 からわかるように、1990 年から耐火物生産量よりも耐火物使用量の方が多くなっている。この傾向は年々増大する傾向にあり、大分製鉄所の場合を例にとると、約 6%の使用炉材が耐火物として再利用されている。

表 4.43 不定形耐火物の施工水分と性質

製品	材質	用途	水分 (%)	気孔率 (%)	圧縮強さ (MPa)
超低セメントキャストブル	高アルミナ	焼却炉	6.5	14.5	21.5
低セメントキャストブル	電融アルミナ	取鍋	5.8	18.5	20.5
一般キャストブル	粘土	高温窯炉	11.4	16.2	45.5
軽量キャストブル	粘土	排気ダクト	29.5	36.7	16.1
乾式吹付け材	電融アルミナ	出銑樋	13.0	21.5	7.2
湿式吹付け材	電融アルミナ	出銑樋	7.2	21.8	4.1
熱間吹付け材	マグネシア	転炉	28.0		
ラミング材	高アルミナ	スラグ樋		19.5	9.2
プラスチック	電融アルミナ	窯炉		17.7	38.6
モルタル	粘土	加熱炉	27.5	33.2	3.8

表 4.44 使用後レンガの利用 (大分製鐵所 2001 年)

耐火物使用量 (トン/月) 比率 (%)	スラグ化量 (トン/月)、比率%	再利用 (トン/月、比率 %)
4100 (100)	3100 (76)	1003 (24)
		路盤材 652
		炉材 260
		埋立 90

図 4.58 使用後炉材の再生利用
引用文献：耐火物協会資料

本鉄鋼協会 CAMP-ISIJ, Vol. 1, (1988)

- 11) 田辺 力他：シュレーガー「金属学入門」丸善 昭和 33 年 p.70
- 12) 甲谷知勝：IISI 21 Annual Meeting & Conference, Report of Proceedings, p.128 (1987)
- 13) T. Shima: The 6th International Iron and Steel Congress, Vol.3, Steelmaking 1, p.3 (1990)
- 14) 新日本製鐵株式会社：「世紀をこえて－八幡製鐵所の百年」、p.98 (2001)
- 15) 王寺睦満：鉄と鋼、78 [11] 1625-1634 (1992)
- 16) 平櫛敬資：Ceramic Data Book, Vol.29, p.179-184 (2001)
- 17) 日本鉄鋼連盟：「鉄のできるまで」 p.16 (1984)
- 18) 野崎 努：「底吹き転炉法」、p.105-114, 日本鉄鋼協会 (2000)
- 19) 林 武志：鉄と鋼、67 [7] p.841-851 (1981)
- 20) 黒崎窯業株式会社：「黒崎窯業 75 年史」、(1994)
- 21) 新日本製鐵株式会社：「八幡製鐵所八十年史」、総合央、p.518-521, p.525 (1980)
- 22) 寄田栄一：耐火物、57 [8] p.440 (2005)
- 23) 岡山セラミックス技術振興財団：「耐火物データベース」(2008)
- 24) 平 初雄：岡山セラミックス技術振興財団 耐火物初級講座、p.89 (2008)
- 25) 平櫛敬資、他：製鐵研究、第 305 号、p.44 (1981)
- 26) 山広実留、萩原 武、今井弘之：耐火物、33 (6) p.319 (1981)
- 27) 田中英雄、島田康平：ibid., 30 (4) 323 (1978)
- 28) 花桐誠司、他：新日鉄技報、第 388 号、p.93 (2008)
- 29) 藤原 茂、他：製鐵研究、第 331 号、p.4 (1988)

引用文献

- 1) 中川淳一：「材料化学工学新材料プロセッシング」、材料工学会、p.84 (2004)
- 2) 平櫛敬資：第 9 回 POSCO 耐火物部会、1977 年 8 月 20 日 (1997)
- 3) 耐火物協会：「耐火物原料消費量に関する統計資料」(2008)
- 4) 平櫛敬資編：「TAIKABUTSU 入門」、p.1-133 (2007)
- 5) Barthel, h.:「FEUERFESTE WERKSTOFFE」、p. 2 VULKAN VERLAG (1997)
- 6) 津田秀行、他：耐火物、59 [4] 181-187 (2007)
- 7) Halm, L. and M. Jon : Proc. SIPRE Working Gr., Div. IV, Düsseldorf (1976)
- 8) 大庭 宏、他：鉄と鋼、48 [11] p.1207-1209 (1962)
- 9) 田中利治：黒崎窯業社技術報告、耐火材料 [124] p. 1207-1209 (1977)
- 10) 平櫛敬資、他、「コークス炉溶射技術の開発」、日

5 | まとめ

鉄鋼用耐火物の技術の系統化調査について、①我国における耐火物産業の歩み②耐火物製造の歩み③鉄鋼プロセスの変化と耐火物改良の歩みの課題を提起・設定してその発展を検証した。

①我国における耐火物産業の歩み

我国における耐火物産業の歩みについては、幕末反射炉から明治初期において「たたら」製鉄から小型高炉を経て明治34年（1901）の八幡製鐵所の開設に至るまでは炉況が不安定で設計どおりの操業ができなかった。耐火れんが工場は明治8年に我国最初の工場が品川白煉瓦（株）によって稼動したが鉄鋼側需要が小さかったため耐火物生産は停滞した。しかし、八幡製鐵所の開設とともに粗鋼生産が急増した大正・昭和を通じてわが国の耐火物産業は大きく発展した。戦後の昭和20年代は主として米国産粘土れんがによる高炉改修から始まり、平炉による酸素製鋼から純酸素転炉の導入によって、粗鋼の増加とともに耐火物産業も拡大した。しかしながら、昭和45年（1970）の高度成長から安定成長への移行とともに耐火物生産量は減少、平成5年の需要はピーク時の三分の一になった。この耐火物使用量の縮小は耐火物品質の向上および鉄鋼プロセスにおける使用技術の改良によるものであった。

②耐火物製造の歩み

耐火物の製造プロセスにおいて原料の選定はもっとも重要な技術である。耐火物は純度によって改良されるがそれには限界がある。したがって天然原料のみでは海外調達にも限度があり天然原料から人工原料への転換によって増大する耐火物需要に応えた。具体的にはアルミナおよびマグネシアの利用である。これらの高融点酸化物はエネルギー多消費型材料であるため、その有効利用が課題となった。すなわち、少ない原料でより高い生産性を上げる手段として、成型工程においては静水圧成型、油圧成型においては大型化によって高性能化された。また、耐火物の焼成においても設備のコンパクトなシャトルキルンの採用によって品質変動が減少した。これらの高融点耐火物の使用比率が増加したことを量的に把握するために酸化物の金属イオンの電荷と電気陰性度を使用した塩基度を求めた結果、耐火物原料の中性化から塩基性化さらには炭素化の時系列的推移を定量的に示すことができた。

③鉄鋼製造プロセスの変化と耐火物改良の歩み

鉄鋼プロセスは鉄鉱石、すなわち、鉄酸化物の還元プロセスが基本である。そのなかで耐火物は容易に還元される酸化物、シリカ（ SiO_2 ）を含むため平衡酸素が高くなる。シリカは典型的な酸性酸化物であり、最近の耐火物ではその使用量は減少を続け代わりに平衡酸素圧の低い酸化物であるアルミナ、マグネシアなどが主成分となった。その結果、塩基性精錬反応における耐火物消費量、すなわち、炉材原単位の減少が可能となった。鉄鋼精錬プロセスの革新によって精錬反応工程は高度成長期以前の高炉・混鉄炉・転炉・造塊プロセスが機能分化して予備精錬・二次精錬などのより高温で長時間を要するプロセスに変化した。通常、機能分化すると炉材原単位は増加するが、最近の実績では炉材原単位減少が実現した。これは耐火物の使用技術、例えば、不定形耐火物のマイクロウエイブ乾燥によって残水分が低減し耐火物使用成績が向上した。さらに最近の傾向として購入耐火物量よりも多い耐火物が使用されるようになったが、これは製鉄所におけるリターン材の再利用によるもので省資源化活動の成果である。

謝辞

従来、耐火物に関する技術書は、耐火物製造技術および使用技術、それぞれの分野における専門技術に関するもので両者の相互依存性を系統的に調査した事例は少なかったものとする。両者の関連を産業史編纂の観点から調査・集約することができたことは幸いであった。

このような意義ある研究が遂行できたのも、鉄鋼用耐火物の技術史に関する統計資料並びに閲覧を許可して頂いた下記の方々に負うところが大きい。改めて深甚の謝意を表するものである。

耐火物協会 専務理事 木ノ村保之氏

耐火物技術協会 専務理事 吉井洋子氏

元耐火物技術協会会長 寄田栄一氏

黒崎播磨株式会社 技術研究所長 加山恒夫氏

黒崎播磨株式会社 不定形事業部マネージャー 津田秀行氏

岡山セラミックス技術振興財団 企画総務課長 溝田恭夫氏

岡山セラミックス技術振興財団 庶務係長 林 靖昌氏

また、最近の鉄鋼業における耐火物使用技術についてご教示頂いた下記の方々に感謝申し上げます。

元新日本製鉄株式会社常務取締役待遇フェロー 杉田 清氏

元耐火物技術協会会長 篠原泰明氏

元黒崎窯業株式会社研究部長 堀尾竹弘氏

元黒崎播磨株式会社常務取締役技術研究所長 浅野敬輔氏

黒崎播磨株式会社九州支店グループリーダー 濱井和男氏

新日本製鉄(株)技術開発本部

環境プロセス研究開発センター無機材料研究開発部長 松井泰次郎氏

なお、調査した技術資料は、耐火物企業の社史、鉄鋼企業の社史、耐火物およびセラミック材料のハンドブックと耐火物技術協会、日本セラミックス協会および鉄鋼協会各技術資料などに依った。

登録候補一覧

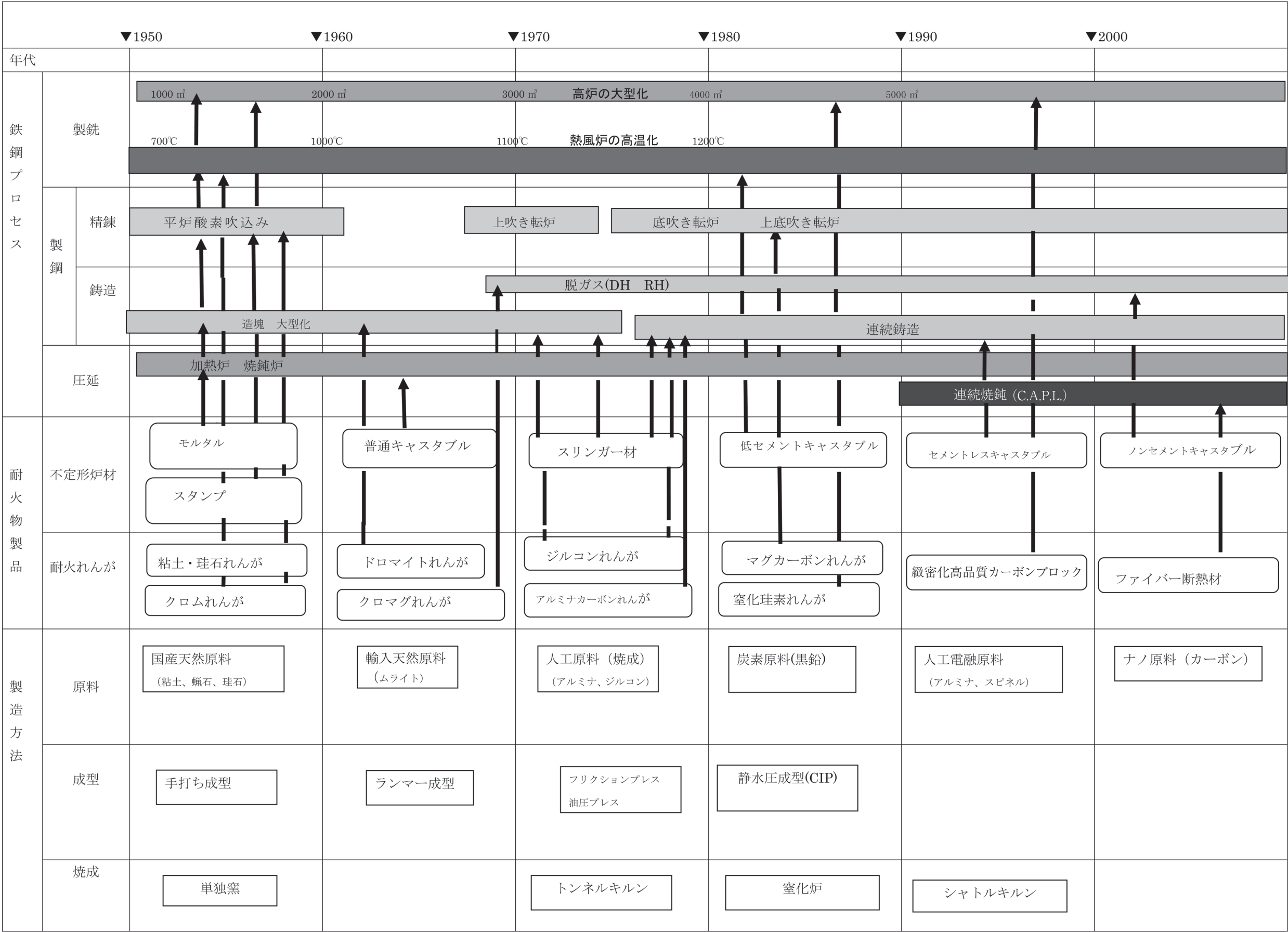
No.	名称	資料形態	所在地	製作者	製作年	コメント
1	転炉マグカーボン（黒崎播磨）	実物	黒崎播磨技術部 北九州市八幡西区 東浜町	黒崎播磨	1997	本開発品は純酸素上吹転炉用として1970年代後半に開発実用化された塩基性炭素質れんがである。また、1977年に開発された底吹転炉の吹込み羽口れんがには高度の耐熱衝撃性（耐スパーリング性）が必要であり、本れんがの適用によって新精錬プロセスが実用化された。このれんがは現在、吹込み羽口のみならず転炉側壁、炉底、側壁、出鋼孔でも応用されている。
2	モーグル型浸漬ノズル（品川白煉瓦）	実物	品川白煉瓦 備前市西片上	品川白煉瓦	2005	本開発品は連続铸造タンディシュの浸漬ノズルである。通常ノズルが溶鋼と接する内面はアルゴン吹き込みによって析出物の付着を防止しているが、本ノズルはガス吹き込みなしでノズル形状によって付着を防止する技術である。スキー競技のモーグル凹凸と同様な形状をノズル内面に形成したれんがである。ガスパージ式に比較してれんが形状がシンプルである。
3	ロータリーノズル（TYK）	実物	(株)TYK製造所	(株)TYK	1970	本開発品は連続铸造において溶鋼流れを制御するバルブ機能を有するれんがである。通常、直線移動によって溶鋼流を制御しているが本開発品は回転方式によって溶鋼流をコントロールするノズルである。さらに本機は1個のれんがに2個のノズル孔があり回転によって容易にノズル孔が交換できる特徴がある。我国で開発されたユニークな方式である。
4	高炉用カーボンれんが	実物	日本電極蒲原工場	日本電極	1952	本開発品は高炉炉底および湯溜り側壁に使用される大型ブロックである。サイズは600X700X3000mm、重さ2トン以上のものもあり通常20年以上も連続使用される。材質は我国で開発された気孔径を微細とした緻密化した高性能なカーボンブロック内の気孔への溶鋼浸透が小さいれんがである。この緻密化された高性能なカーボンブロックは高炉用炭素れんがの代名詞となった。
5	セラミックファイバー製モジュール	実物	新日化サーマルセラミックス	セラミックファイバー製モジュール	1984	本開発品は従来耐火れんがまたは断熱れんがで構築していた加熱炉、焼鈍炉などのライニングの断熱性をさらに強化するために製造されたセラミックファイバーに取り付け具をつけたモジュールである。1600℃の高温にまで耐えるアルミナファイバーを使用した高温用断熱ブロックでもあり各種高温窯炉の省エネルギー製品として使用される。

年表：粗鋼・耐火物生産量およびトピックス（～2007年）

	粗鋼年産	れんが 年産	不定形 年産	耐火物 合計	プロセス	トピックス
年代	(1,000t/Y)	(1,000t/Y)	(1,000t/Y)	(1,000t/Y)	鉄鋼	耐火物
14-15ct					木炭高炉	
1709					コークス高炉	
1735					ルツボ製鋼	
1784					パドル炉	
1806						マグネシア・ルツボ
1810					ビーハイブコークス炉	
1820						珪石れんが
1834						黒鉛ルツボ
1850					Saga パドル炉	
1853					水冷高炉	
1856					ベッセマー転炉	
1857					カウパー熱風炉、釜石高炉	
1858					ジーマンス平炉	
1863						カーボンブロック
1864					マルチン平炉	
1868						平炉用珪石れんが
1879					トーマス転炉	タールドロマイトれんが
1880						平炉マグネシア炉床
1881						マグネシアれんが
1885						クロムれんが
1899					エルー式アーキ電気炉	
1901	9	7	—	7	八幡製鐵所	
1910	252	11	—	11		炭化珪素れんが（米国）
1913	382	25	—	25		アルミナセメント（仏）
						不焼マグネシアれんが（米国）
1914	423	39	—	39		プラスチック耐火物（米国）
1917	773	50	—	50	誘導加熱炉	
1920	811	52	—	52	珪石コークス炉	
1924	1,100	123	—	123		フォルステライトれんが（独）
1925	1,300	121	—	121		クロム・マグネシアれんが（日）
1926	1,506	161	—	161		電鍍ムライトれんが（米国）
1930	2,289	159	—	159	塩基性天井平炉	
1931	1,883	204	—	204		“Sinter Korund” れんが（独）
1932	2,398	231	—	231		キャストブル耐火物（米国）
1933	3,198	365	—	365	Renn 製錬炉	ジルコンれんが（米国）
1934	3,844	394	—	394	Basset 製錬炉	クロマグれんが（英、米、墺）
1935	4,704	566	—	566		安定ドロマイトれんが（英）
1936	5,223	566	—	566		電鍍アルミナれんが（米国）
1938	6,472	1,170	—	1,170		不焼クロマグれんが（日）
1939	6,696	1,396	—	1,396	連続鑄造パイロットプラント	
1940	6,856	1,324	—	1,324		不焼クロマグれんが（米国）
1945	1,963	334	—	334	高炉3基操業	カルシア・ルツボ（米国）
1949	3,479	510	—	510	酸素平炉	海水マグ（宇部）
1950	5,298	636	—	636		ライテックス導入（品川）
1951	6,782	880	—	880	酸素電気炉（八幡）	高炉炉底カーボンブロック
1952	6,912	697	—	697	試験転炉（NKK）	ゼブラ天井平炉
1953	8,032	467	—	467		米国製粘土れんが高炉
1954	7,875	413	—	413		タールボンド出銃口充填材
1955	9,791	733	—	733	連続鑄造（住友金属）	安定ドロマイトれんが（九耐）
1957	12,309	1,103	—	1,103	LD 転炉（八幡）	タールドロマイトれんが（黒崎）
1960	23,161	1,558	—	1,558	DH 脱ガス（八幡）	塩基性取鍋，全塩基性平炉
1961	29,399	1,776	—	1,776	混銃車（和歌山）	平炉熱間吹付補修
1962	27,250	1,337	—	1,337	高圧高炉	ジルコン取鍋
1963	34,079	1,517	—	1,517	RH 脱ガス（広畑）	AMCO 型換チューブ
1964	40,532	1,725	—	1,725	大型コークス炉	
1965	41,296	1,647	—	1,647	外燃熱風炉（NKK）	直接結合クロマグれんが

1966	51,898	1,875	—	1,875		スライドゲートバルブ
1967	63,777	2,643	357	3,000	ステーブ冷却高炉（和歌山）	ポーラスプラグ（溶銑脱硫）
1968	68,987	2,812	439	3,251	ソ連式ステーブ冷却高炉（名古屋）	浸漬ノズル（溶融シリカ）
1969	87,026	3,189	549	3,738	UHP 電気炉（神鋼）	フッ素問題（枯葉）
1970	92,406	3,010	701	3,711	4000m3 級高炉（福山）	MgO-カーボンれんが（電炉）
1971	88,441	2,508	659	3,167	混銑車脱硫（堺）	スリンガー工法（取鍋）
1972	102,972	2,423	766	3,190	全連鑄製鐵所（大分）	スラグコントロール（転炉）
1973	120,017	2,688	909	3,597	LF 法（大同）	浸漬ノズル（CIP）
1974	114,035	2,490	936	3,426		炭化珪素使用高炉（室蘭）
1975	101,613	1,888	878	2,767		六価クロム問題（廃棄れんが）
1976	108,326	1,828	915	2,743	CDQ 稼動（広畑、京浜）	転炉寿命 11,100 回
1977	100,646	1,587	843	2,431	Q-BOP 操業（千葉）	マグカーボンれんが（転炉）
1978	105,059	1,609	838	2,447	最後の平炉（東鉄）	溶射補修（k-üks 炉・新日鐵）
1979	113,010	1,675	873	2,548	アーク炉水冷本格化	コールドタール使用規制強化
1980	107,386	1,693	907	2,600	複合吹錬転炉	セメントレス・キャストブル
1981	103,029	1,501	894	2,395	高炉補修技術進展	Al ₂ O ₃ -SiC-C れんが（混銑車）
1982	96,299	1,275	846	2,121		流し込み工法（取鍋）
1983	100,200	1,183	876	2,059	水平連鑄稼動（京浜）	アルミナ・スピネルキャストブル（取鍋）
1984	106,470	1,173	898	2,070		
1985	103,758	1,129	898	2,070	アーク炉 EBT（トピー）	全セラミック加熱炉（君津）
1986	96,379	962	771	1,733		第 4 世代ステーブ
1987	101,877	912	751	1,664		中国耐火物輸入
1988	105,657	944	791	1,736	直流アーク炉（トピー）	
1989	108,139	949	835	1,783	溶融還元法開発開始	転炉築炉ロボット
1990	111,710	932	836	1,768		取鍋内張センサー
1991	105,853	895	815	1,711		
1992	98,937	772	780	1,552		セルフフロー型キャストブル
1993	97,092	715	781	1,496	DIOS パイロットプラント	大容量転炉溶射補修（6t/h）
1994	101,363	707	844	1,551	新コークス製造法国家プロ	
1995	100,023	692	845	1,537	連鑄ロングノズル長寿命化	
1996	100,793	664	833	1,497	溶射補修材熱衝撃試験法	溶銑鍋不定形炉材
1997	102,800	661	888	1,549	LD-ORP 用 MgO-SiC-C 炉材	高熱伝導炭素ブロック
1998	90,979	541	804	1,345	RH 継足し施工法	RH 用アルミナ・スピネルキャストブル
1999	97,999	513	770	1,283	取鍋全不定形施工法	連鑄用ジルコニア・カーボン炉材
2000	106,901	545	782	1,327	ジルコニア・カーボン	マグカーボンれんが段階加熱法
2001	102,064	478	753	1,231	スラグ浸透 X 線判定	低熱伝導性マグカーボンれんが
2002	109,786	449	758	1,207	RH 炉底れんが構造	粗粒子配合不定形炉材
2003	110,999	439	735	1,174	炉材のリサイクル技術	
2004	112,895	436	744	1,180	マイクロウェイブ乾燥法	ナノテク技術の応用
2005	112,706	443	753	1,196	TiC 添加炭素ブロック	
					RH マイクロウェイブ乾燥	
2006	117,746	356	716	1,072	加熱炉ファイバー施工法	
					炉壁構造解析	
2007	121,509	367	740	1,107	RH 上部炉壁構造	自動改修技術
					ロータリーショット補修法	アルカリ試験法
2008					二次精錬用ノンクロム炉材	転炉絞り部炉材
					コークス炉診断	リサイクル技術
註：耐火物技術年表（杉田 清「製銑・製鋼用耐火物」（日本鉄鋼協会 80 年記念 1995 年 地人書館）より筆者が加筆作成						

鉄鋼用を中心とした耐火物技術の系統化



国立科学博物館 北九州産業技術保存継承センター

技術の系統化調査報告 共同研究編 第3集

平成21年(2009)年3月31日

■編集 独立行政法人 国立科学博物館
産業技術史資料情報センター
(担当：コーディネイト・エディット 永田宇征)

■発行 独立行政法人 国立科学博物館
〒110-8718 東京都台東区上野公園 7-20
TEL：03-3822-0111
北九州産業技術保存継承センター
〒805-0071 福岡県北九州市八幡東区東田 2-2-11
TEL：093-663-5411

■デザイン・印刷 株式会社ジェイ・スパーク