

耐火物技術の変遷と今後の展望

Refractories Technology Trends and Future Prospects

吉富丈記*

Jyoki YOSHITOMI

1 はじめに

当社は、製鉄用耐火物専門メーカーとして1919年に操業を開始し、2019年に創業100周年を迎えた。本誌の歴史は、日本の製鉄用耐火物技術の歴史とも言い換えることが出来よう。そこで、当社の出来事を中心にしつつ、日本の耐火物技術について振り返ってみることにする。鉄鋼の生産が欧米の技術を導入して発展してきたように、耐火物も海外技術の模倣から始まった。その後、日本の鉄鋼生産技術が、転炉や連続鋳造などの技術革新や規模拡大によって世界をリードするまでに発展したのと歩調を合わせ、耐火物でも新しい材質と技術が開発され、世界の先端を走るレベルに達している。

とりわけ以下の3つは、いずれも国産のオリジナル技術として世界で初めて実用化されており、北九州を起点に開発・普及した技術として世界に誇れるものである。

1) 不焼成マグネシア-カーボン煉瓦

新規バインダー（レジン）の独自開発により、黒鉛を任意の割合に配合可能な不焼成煉瓦を開発。とりわけ、黒鉛多量含有の不焼成煉瓦を世界初で転炉に適用し、世界標準の転炉内張り材質として、普及させた。

2) 連続鋳造用流量制御装置及びその耐火物

この技術なくして鋼の連続鋳造の実現は考えられない程革新的で普及した技術であり、鉄鋼生産性の飛躍的向上に貢献した。

3) 緻密質キャストブル（流し込み施工用耐火物）

耐火性や緻密性の点で煉瓦に劣るため補助的役割に過ぎなかった不定形耐火物が、新規キャストブルの開発により、各種の窯炉に広範囲に使用されるに至った。現在では、耐火物総生産量の約70%を占めるまで成長した。

1 Introduction

Our company was established in 1919 as a manufacturer specializing in refractories for iron and steel making, celebrated its 100th anniversary in 2019. The history of this journal can be rephrased as the history of refractories technology for iron and steel making in Japan. In this article, we look back on Japanese refractories technology, focusing on events in our company. Just as steel production in Japan developed by introducing western technologies, refractories production began by imitating foreign technologies. Since then, Japanese steel production technology has developed to lead the world through technological innovation and scale expansion by introduction converter steelmaking and continuous casting. In accordance with the progress, by developing new materials and technologies, refractories production technology in Japan is at the forefront of the world.

In particular, the following three technologies have been put into practical use for the first time in the world as domestically produced original technologies, and can boast to the world is proud of them as technologies developed and spread from Kitakyushu.

1) Unfired magnesia-carbon brick

Unfired brick was developed with a new binder (resin) that can contain graphite in any proportion. In particular, unfired brick, which contains a large amount of graphite, was applied to converter for the first time in the world and became widely used as the world standard lining material for converter.

2) Flow control system and refractories for continuous casting

Without this technology, continuous casting is not realized, the technology is essential and widespread in the world, contributing to a dramatic increase in steel productivity.

3) Dense castable refractories (for casting execution)

Monolithic refractories, which was inferior to bricks in terms of refractoriness and compactness, played only an auxiliary role in bricks, but with the development of a new castable, it came to be widely used in various industrial furnaces. It has grown to about 70% of total production of refractories.

* 技術研究所 担当部長 General Manager, Technical Research Lab.

本稿では、製鉄プロセスの変革に逐次対応し、進化してきたこれら耐火物技術について回想する。

2 不焼成 MgO-C 煉瓦の開発

粗鋼生産がピークを過ぎた 1970 年代、国内の鉄鋼メーカーは量的拡大から質的向上に転換した。「スラグコントロール技術」など操炉法や煉瓦の質的向上、吹付材の大量使用などは転炉耐火物の寿命を飛躍的に向上させたが、一方で焼成ドロマイト煉瓦使用量の激減を招いた。

1971 年のドルショック、1973 年のオイルショックに襲われた日本経済は不況が深刻化し、なかでも鉄鋼業界は大きな打撃を受けた。鉄鋼各社を得意先とする当社清水工場の受注量は減少する一方で、製鋼用電気炉の操業条件はますます苛酷化していた。受注減に歯止めをかける新技術が求められるなか、1971 年に開発した「不焼成 MgO-C 煉瓦」を実炉に供したところ、従来のマグネシアクロム質やマグネシア質煉瓦に比べてはるかに優れた成績を示した。さっそく量産化を試みたが混練工程、成形工程で配合から発散するバインダー（フェノールレジン）の臭気による作業環境の悪化があり、製造を中断せざるを得なかった。そのためメーカーと提携して、250 種以上にも及ぶ新たなバインダーを用いた煉瓦試作を繰り返した。

こうした長い産みの苦しみを経て、1976 年にノボラックレジンの液状タイプが開発され、マグネシア骨材と鱗状黒鉛をレジンで結合した MgO-C 煉瓦「CARDIC-MR」シリーズを製品化した。この煉瓦は電気炉の炉壁に使用され、従来のマグネシア-クロム煉瓦に比べて高耐用を示し、その高熱伝導性と電気炉の炉壁水冷化で炉体ライニングをも一変させた。

2・1 取鍋精錬用炉材への適用

電気炉業界のうち特殊鋼メーカーでは古くから炉外精錬法が採用されていたが、1972 年に大同特殊鋼㈱で開発された LF（Ladle Furnace）法は鋼の品質向上、生産性向上、コスト低減に顕著な効果が得られたことから急速に普及した。

CARDIC-MR は、1978 年にトピー工業豊橋製造所の 120 t LF 用取鍋のスラグラインに初めて使用された。取鍋用 CARDIC-MR は数年後には電気炉本体用煉瓦の生産量を上回り、清水工場の MgO-C 煉瓦の主力製品に成長する。CARDIC-MR はアメリカ各

In this article, we review refractories technologies that have evolved in response to the changes in iron and steel making processes.

2 Development of unfired MgO-C bricks

In the 1970s, when production of crude steel peaked out, domestic steelmakers shifted from quantitative expansion to qualitative improvement. The service life of refractories for converter improved significantly through the furnace operating method such as "slag control technology", the qualitative improvement of bricks and the large amount use of spraying materials. On the other hand, the use of fired dolomite bricks decreased drastically.

The Japanese economy was hit hard by the dollar shock in 1971 and the oil shock in 1973, and the steel industry was particularly damaged severely. Orders received in our Shimizu Plant, which specializes in customer from steelmakers, continued to decrease while the operating conditions of electric furnace for steel making were becoming increasingly severe. When new technologies are sought to halt the decline in orders, unfired "MgO-C brick" developed in 1971 was put to practical use in actual operation, it showed much better performance than conventional magnesia-chrome or magnesia based bricks. Although mass production was immediately attempted, the production had to be stopped due to the deterioration of the working environment caused by the odor of the binder (phenol resin) emanating from the compounds in the mixing and molding process. Therefore, in cooperation with a binder manufacturer, we repeated trial manufacture using more than 250 kinds of new binders.

After these long trials and tribulations, the liquid type of novolac resin was developed in 1976, and the MgO-C brick "CARDIC-MR" series of magnesia aggregate and flaky graphite bonded with resin was commercialized. This brick had been used in electric furnace wall, had a longer life than traditional magnesia-chrome bricks, and due to its high thermal conductivity and water-cooling in furnace wall changed completely the lining of electric furnace.

2・1 Application to ladle refining

Special steel manufacturers in the electric furnace industry have long employed the refining outside furnace process, but the LF (ladle furnace) process developed by Daido Special Steel Co., Ltd. in 1972 has rapidly spread because it exhibited remarkable effects on both quality and productivity improvements of the steel with reduced cost.

CARDIC-MR was first used in 1978 at the Toyohashi plant of Topy Industries in slag line of 120 ton ladle furnace. The CARDIC-MR for ladle had exceeded the production volume of bricks for the main body of electric furnace in a few years, and grown to be the main product of MgO-C bricks of the Shimizu Plant. CARDIC-

社の電気炉でも試用され良好な結果が得られたが、アメリカ側の政策上の理由で輸出はできなかった。

2・2 世界的快挙となった転炉への適用

焼成ドロマイト煉瓦を内張したLD転炉が全盛だった1977年、川崎製鉄（現：JFE スチール）千葉製鉄所にLD転炉より、攪拌力、精錬力に勝るとされた純酸素底吹転炉（Q-BOP）が日本で初めて導入された。Q-BOPでも当初、焼成ドロマイト煉瓦が主に使用されたが、純酸素が吹き込まれる炉底羽口の損耗が特に激しく、炉底寿命も200～300回と低迷し、工業化が危ぶまれた。

川崎製鉄から耐火物寿命向上の協力依頼を受けた当社内部では、四方田清水工場長より、電気炉での好結果をもとに鱗状黒鉛を多量（20％）に含有するMgO-C煉瓦の強い推挙があった。

しかし、脱炭精錬炉である転炉に当時、炉底煉瓦として黒鉛5～7％のMgO-C煉瓦は試験されていたが、黒鉛20％という高カーボンのMgO-C煉瓦を炉底羽口やその周辺に使用することは、関係者の誰もが危険だと判断した。それでも四方田工場長の熱意を受けて川崎製鉄に提案したところ、現地での周到な予備試験の後、実炉への挑戦が決断された。

1977年4月に羽口、8月には炉底で本格的に実炉試験が開始された。

その結果、従来使用されていた焼成ドロマイト煉瓦の3倍以上の寿命を記録した。四方田工場長の強い信念が当時の常識を覆し、世界的な快挙につながったのである。

その後、煉瓦に発生する応力を緩和させるための羽口煉瓦の小型化やと築炉方法の開発などで炉底寿命はさらに向上し、稼働後約3年で炉底寿命は2,000回を超えるまでになった。Q-BOP技術導入元であるアメリカUSスチール社さえも成しえなかった快挙である。

この飛躍的な技術開発の物語は、月刊誌『文芸春秋』にノンフィクション作家の柳田邦男によって執筆、連載され、1981年、講談社から『日本の逆転した日』として発行された。文字通り、欧米の製鋼技術を追う立場の日本の製鋼技術が世界をリードすることになった象徴的な出来事であった。

Q-BOPにおける成果が公表されると、短期間のうちに国内の転炉のすべてがMgO-C煉瓦化した。そ

MR was also tested in electric furnaces in the companies of U.S. with good results, but it could not be exported due to political regulation by U.S. government.

2・2 Application to converter, worldwide outstanding achievement

In 1977, when LD converter was at its peak as fired dolomite bricks were lined up inside the walls, Chiba Works of Kawasaki Steel Corp. (present JFE Steel Corp.) introduced pure-oxygen bottom blown converter (Q-BOP) for the first time in Japan, which was considered superior to LD converter in terms of stirring power and refining ability. In the Q-BOP too, fired dolomite bricks were mainly used at first, but the wear in furnace bottom tuyere, where pure oxygen is injected. The life span in furnace bottom was also lowered to 200 - 300 charges, and industrialization was feared.

At the request of Kawasaki Steel Corp. to extend the life of refractories, Yomoda factory manager of the Shimizu Plant strongly recommended MgO-C bricks, which contain a large amount of flaky graphite (20%), based on the good results in electric furnace.

However, while 5 - 7% graphite including MgO-C bricks were being tested as bottom bricks in converter, anyone involved in the use of graphite 20% high-carbon MgO-C bricks in and around the furnace bottom tuyere considered it dangerous. Nevertheless, his enthusiasm prompted Kawasaki Steel to approve the proposal. After careful preliminary tests, Kawasaki Steel decided to take on the challenge of building a real furnace trials began in tuyere in April and in furnace bottom in August 1977.

As a result, the life of furnace was 3 times longer than that of dolomite brick installed which had been used in the past. His strong belief overturned common sense at that time and led to a remarkable achievement worldwide.

After that, the furnace bottom life was further extended by the development of furnace installation method and the scale-down of tuyere bricks to reduce the stress generated in the bricks, and the furnace bottom life exceeded 2,000 charges in about 3 years after the start of operation. This is a feat that even US Steel Corp., which introduced Q-BOP technology, could not achieve.

This dramatic technological development story was written and serialized in the monthly magazine 'Shunju Bungei' by a nonfiction writer, Kunio Yanagida, and published as 'Japan's Reversed Day' by Kodansha in 1981. Literally, it was a symbolic event in which Japanese steelmaking technology, in pursuit of Western steelmaking technology, took the lead in the world.

Soon after the announcement of great achievement the Q-BOP, the MgO-C bricks were adopted in all parts of converter within a short period of time. This became an opportunity to spread throughout the world as the refractories for the top-bottom (combined blowing) blow refining produced by steel companies, which began 1-2

の1～2年後から始まる鉄鋼各社の上底吹（複合）吹錬用の耐火物として世界中に普及していく契機となった。「不焼成 MgO-C 煉瓦」は、日本発信の典型的な耐火物として技術開発が進み、今日、転炉の内張材質としてグローバルスタンダードとなった。

2・3 MgO-C 煉瓦の現状

MgO-C 煉瓦が転炉の内張材質として普及していく中で改善も進んだ。

旧宇部化学工業（株）、旧新日本化学工業（株）など海水マグネシアメーカーの手で高純度・大結晶マグ（焼結マグ）が開発され、国産の MgO-C 煉瓦は海外品より優位を維持してきた。転炉のネック部位には国産電マグ入りの MgO-C 煉瓦を適用することで、その寿命を延ばすことができた。この時使用された電マグは高純度な海水マグを電融したため高価とならざるをえず、ネック部位に限定的に使用したが、それでも効果は高く、転炉の寿命を延ばすことに成功した。

しかし、安価な中国電マグが登場すると状況は一変した。中国電マグは天然マグを電融したもので、高純度な電マグの歩留まりが低いものの、比較的低い純度（96 %MgO レベル）でも高純度な焼結マグと同等以上の耐用性を示した。その結果、転炉用の高純度な焼結マグは徐々に駆逐され、国内の海水マグネシアメーカー、電マグメーカーは廃業・縮小を余儀なくされた。

中国電マグの登場で MgO-C 煉瓦の市況は大きく下落し、当社では転炉用 MgO-C 煉瓦のうち3分の2強が WKS をはじめとする中国工場生産へとシフトした。しかし近年では、表 1 で示すように焼成後の見掛け気孔率が 7～8 % と緻密な MgO-C 煉瓦 CARDIX を新たに開発し、国産 MgO-C 煉瓦の復権を図ろうとしている。

3 連続铸造用流量制御装置及びその耐火物

粗鋼生産 1 億 2,000 万 t を記録した 1973 年度を境に日本の粗鋼生産は安定期を迎えたが、この前後の鉄鋼業は連続铸造法への移行など、技術革新がさまざま、生産量とも世界の先端に躍り出るようになった（図 1）。

鉄鋼先進国であった米国は、造塊法（設備）が成熟し、連铸機へのリプレースが遅れたためかもしれないが、日本は米国よりもいち早く造塊法よりも連続铸

years later. The technological development of "unfired MgO-C brick" was advanced as a typical refractories produced in Japan, today, it has become the global standard as the lining material of the converter.

2・3 Current state of MgO-C bricks

As MgO-C bricks became widely used as lining materials for the converter with certain improvements on quality and execution.

High purity, large crystalline magnesia (sintered magnesia) from seawater was developed by manufacturers such as the former Ube Chemical Industry Co., Ltd. and the former Shin Nihon Chemical Industry Co., Ltd., and domestically produced MgO-C brick has maintained superiority over overseas products. The life of MgO-C brick which is applied to the neck part of the converter was extended by containing an electric fused magnesia promoted in Japan. The electric fused magnesia used at this time had to be expensive because high-purity seawater magnesia was used as raw material, so it was used only for the neck part, but it was still effective, and it succeeded in extending the life of the converter linings.

But with the advent of cheaper Chinese fused magnesia, situation changed completely. Although the yield of high-purity electric fused magnesia is low, the durability of the Chinese electric fused magnesia, which are obtained by electromelting natural magnesia even with relatively low purity (96 % MgO level), was as good as or better than that of high-purity seawater magnesia. As a result, high-purity sintering magnesia for the converter were gradually driven out, and domestic seawater magnesia manufacturers and electric fused magnesia manufacturers were forced to close down or downsize.

The market for MgO-C bricks fell sharply with the debut of the Chinese electric fused magnesia. In our company, more than 2/3 of MgO-C bricks for the converter were shifted to production in the factory located in China, such as WKS (Wuxi Krosaki Sujia). Recently, however, a new dense MgO-C brick CARDIX with an apparent porosity of 7 ~ 8 % after firing has been developed as shown in Table 1, aiming at the revival of the domestic MgO-C bricks.

3 Flow control device for continuous casting and refractories used for it

After recording 120 million tons annual production at 1973, the production of crude steel ceased to increase and became almost constant yearly moving into a stable production period. Around that time, the steel industry in Japan accelerated tremendous technological innovation such as spread of a continuous casting, and jumped to the top of the world even in the amount of production (Fig.1).

Japan expanded the continuous casting compared much quickly to the U.S., an advanced in the steel industry where the matured ingot casting operation delayed the

Table 1 Trends of bricks for converter

		Unfiring tar-dolomite brick DOLMAX		Firing dolomite brick DOLBAN (pitch impregnation)	MgO-C brick CARDIC	Dence MgO-C brick CARDIX
		conventional	slag line, steel bath			
Chemical composition / %	MgO	53~55	68~70	80~90	80~90	84~91
	CaO	35~37	16~18	18~8	---	---
	F.C.	5~6	5~6	2~3	19~21	15~18
Product						
Bulk specific gravity / -		2.80~2.90	2.75~2.85	2.98~3.05	2.86	3.07
Apparent porosity / %		8.0~10.0	7.0~9.0	12.5~14.0	3.8	3.3
After 1000 °C reduced firing						
Bulk specific gravity / -		---	---	---	2.8	3.02
Apparent porosity / %		---	---	---	12.4	6.8

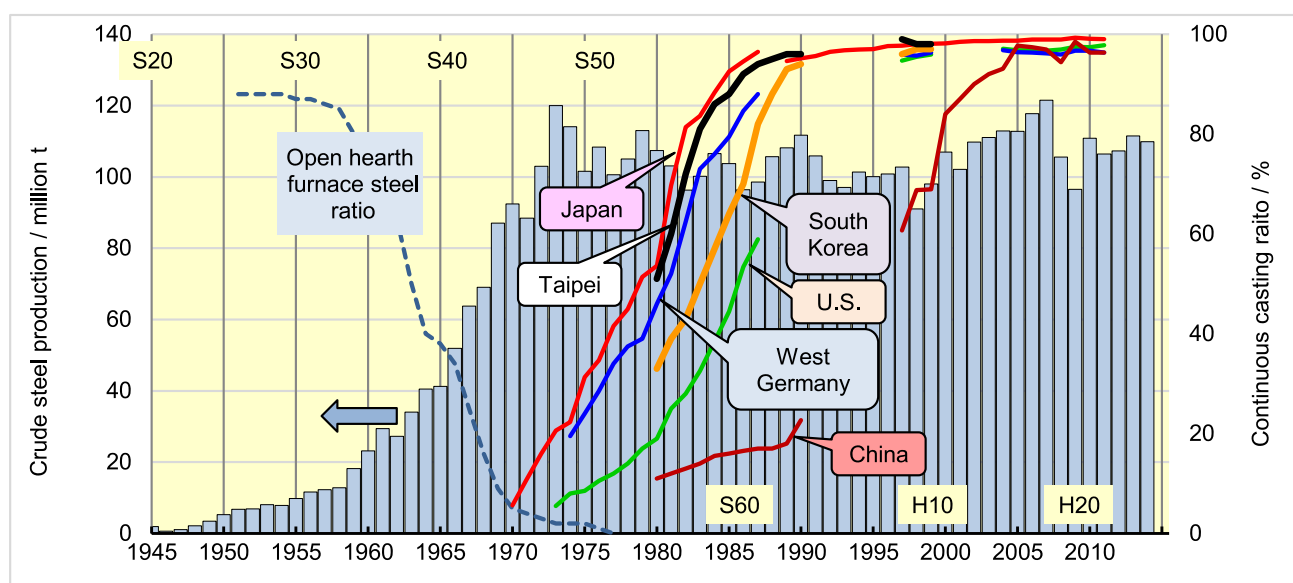


Fig. 1 Trends in crude steel production in Japan and increase in continuous casting ratio for several countries including Japan.

造法を拡大していった。

一方、耐火物の様相は一変した。1960年代までの造塊法では「定盤煉瓦」と呼ばれる粘土質の耐火物が大量に使用されていたが、耐火物の生産量は1970年を境に減少の一途をたどった。当社でもピーク時には年間47万tの耐火物を生産していたが、1993年度には16万t弱まで減少した。

連続鑄造法が世界中に普及するとともに、従来の耐火物の製造技術や形状、材質とはまったく異なるスライディングノズル、ロングノズル、浸漬ノズルといった耐火物が必要とされるようになった。

replacement to the continuous caster.

On the other hand, the situation in refractories has been completely changed. Although the ingot casting method until the 1960's used clay refractories called "surface brick" in large amount, the production of them has been decreasing since 1970. Our company once produced 470 thousand tons of the refractories a year at the peak, but the production decreased to just under 160 thousand tons in 1993.

With the spread of the continuous casting technology around the world, new refractories, such as sliding nozzles, ladle shroud, and submerged entry nozzle became to use. They are completely different from the conventional refractories in manufacturing techniques, shapes, and materials.

3・1 SN 装置の開発

連続 casting 法において溶鋼の流量を制御するスライディングノズル (SN) 装置は 1886 年、米国の David D Lewis 氏により世界で初めて特許化された発明¹⁾として知られているがその実用化までには長い年月を必要とした。

1964 年、世界で初めてドイツで実用化され、その優れた機能・安全性により、1969 年頃より世界中で急速に導入されるようになった。

国内では八幡製鉄所がいち早く SN の研究開発に着手し、1968 年には八幡 5 製鋼工場の 30 t 取鍋で実用化された。当社は八幡製鉄所と共同で SN の研究を進め、1969 年 2 月に技術援助・外販契約を結んで SN 装置および耐火物の製作・販売権を得た。以後、国内唯一の耐火物・装置の総合 SN メーカーとして本格的に市場参入を果たした。

1970 年 3 月には、当社の SN 装置の 1 号機(図 2 (a))が日本特殊鋼(現:大同特殊鋼)へ取鍋用として耐火物と一括納入された。その後、新日本製鉄(株)(現:日本製鉄(株)) 広畑製鉄所を皮切りに鉄鋼メーカーへ急速に普及していった。取鍋に始まった SN 化は、連続 casting 法の進展とともに 1972 年 8 月にはタンディッシュにも適用された。

その後も相次ぐ装置・耐火物の改良・開発の相乗効果で海外を含めた当社の SN 装置の累計販売基数は 1993 年までに 4,000 基を数え、順調に販売数を伸ばしている。

近年、実用化に成功した新型 SN 装置「R シリーズ(図 2 (b))」は、新しいプレートセット機構「N-QFP」を採用して安全性・作業性を飛躍的に向上させ、さらなる自動化も期待できる機種として国内外で高い評価を受けている。

3・2 SN プレートの変遷

SN 装置に使われる耐火物 (SN プレート) は当初、ジルコン質の「ZIRDER - SN - P」やハイルミナ質プレート「HIRUNDAL - SN - P」等のカーボン非含有耐火物が用いられた。1975 年頃、アルミナ - カーボン系の「CAN」シリーズへと改良された。

CAN はアルミナとカーボンを主原料とし、副原料に金属シリコンを添加、タールピッチを結合剤とした焼成含浸品で、大幅な耐用性向上をもたらした。SN

3・1 Development of sliding nozzle apparatus

The sliding nozzle (SN) equipment which controls the flow rate of molten steel on the continuous casting is known as the invention patented by David D. Lewis of the United States in 1886¹⁾ for the first time in the world, but it took a long time for the practical application.

It was first put into practical use in Germany in 1964. Due to its excellent functions and safety, it has been rapidly adopted all over the world since around 1969.

Yawata Steel Works was the first in Japan to undertake R&D on the SN, and in 1968, the SN was practiced at 30 ton ladle of the Yawata No.5 Steel making factory. Our company conducted a joint research on SN with Yawata Steel Works and obtained manufacturing and sales rights for the SN equipment and refractories through a technical assistance and external sales contract in February 1969. Since then, it made a full-scale entry into the market as the only comprehensive manufacturer of refractories and equipment for the SN in Japan.

In March 1970, our company's SN unit 1 (Fig.2 (a)) was delivered to Japan Special Steel Co., Ltd. (present Daido Steel Co., Ltd.) together with the refractories for use in the ladle. After that, it rapidly spread to steel manufacturers, starting with Hirohata Works of Nippon Steel Corp. The SN system, which started with the ladle, was also applied to the tundish in August 1972, along with the spreading of the continuous casting system.

As a result of a series of improvements and developments in the SN system and refractories, the cumulative number of sliding nozzle units sold by our company, including overseas units, reached 4,000 by 1993, and sales are steadily increasing.

The new SN device "R-Series (Fig.2 (b))", which has been successfully put into practical use in recent years, has adopted a new plate setting mechanism "N-QFP" to dramatically improve safety and workability, and has been highly evaluated both in Japan and overseas as a model that can be expected to be further automated.

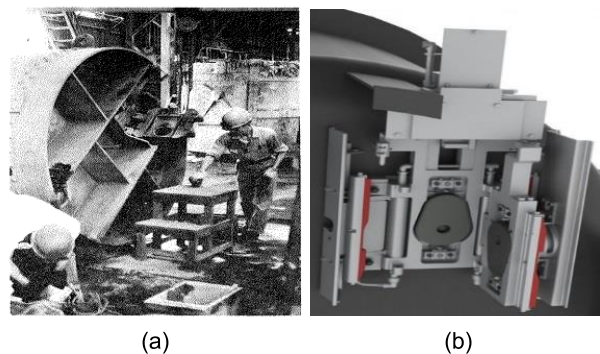


Fig. 2 The sliding device for SN (Sliding nozzle) of (a) our first one and (b) "R-series".

プレートの耐用性向上にはピッチ含浸が重要なため、高性能のピッチ含浸装置を設置した。その後、MgO - C 煉瓦などの黒鉛含有耐火物用バインダーとして登場したフェノール樹脂（レジン）を用いた MRX, SRX など、レジンボンドの焼成含浸プレートが主流となった。その後、製造期間・コストの低減を図った高温で焼成しない軽焼タイプの BRX が誕生した。

高温の還元焼成工程には鞘を用いコークス詰め作業が伴うため、長年「3K」職場とされてきた。しかし、無酸化焼成炉の開発によってその作業から解放され、WRX が完成した。

最近ではピッチ含浸を必要としない Hyper プレートを開発、第一世代、第二世代、第三世代と進化し、ついに焼成含浸プレートとほぼ同等のパフォーマンスを示す第四世代 Hyper プレートを商品化した。Hyper プレートは含浸工程がないため製造期間が短縮でき、3K 職場からの解放と納期短縮を達成した。

3・3 アルミナ - グラファイト質浸漬ノズルの開発

連続 casting 法において溶鋼の酸化防止などのために、浸漬ノズルが使用されるようになった。

当初は溶融石英質や粘土 - グラファイト質のものが使用された。当社でも 1968 年頃に鑄込み方式で溶融石英質での開発・製造を試みたが、溶損による孔径拡大や連々鑄に対しての材質的限界といった問題を解決できなかった。

1970 年に海外メーカーからアルミナ - グラファイト (AG) 質浸漬ノズルが導入されると、当社は 1971 年、技術研究所に小型の CIP (Cold Isostatic Press) を設置して AG ノズルの開発に着手した。その後さらに中型 CIP 装置を導入し、1978 年には本格的な開発・生産に入った。

材質面では、バインダーをピッチからレジン（合成樹脂）へ転換したことで品質向上と安定化が進み、販売量も急速に増加していった。

1980 年に独自の配合・混練・乾燥システムを完成させ、焼成炉および新たな CIP を設置、さらに工場隣接地に加工工場を新設した。これを契機に 1987 年には月産 380 t 体制に増強した。

3・4 多連鑄化への対応

1980 年頃には、新日本製鐵（株）名古屋製鐵所を始め一部の顧客先では他社製のアルゴンガス吹込み

3・2 Changes in the sliding nozzle plate

The refractories used in the SN equipment (SN plate) were initially carbon-free materials such as zircon "ZIRDER-SN-P" and high-alumina "HIRUNDAL-SN-P" plates. They were changed to the "CAN" series of alumina carbon system at around 1975.

The CAN is a fired and impregnated product consisting of alumina and carbon as main raw materials, metal silicon as auxiliary raw material, and tar pitch as binder, and it has greatly improved durability. Since pitch impregnation is important for improving the durability of the SN plate, a high-performance pitch impregnating device was installed. After that, fired and impregnated plates such as MRX and SRX using phenolic resin which appeared as a binder for graphite containing refractories such as MgO-C bricks, etc. became mainstream. The light firing type BRX, without firing at high temperatures, was developed to reduce the manufacturing period and cost.

The high-temperature reduction firing process involves the packing of coke with a scabbard, so it has long been regarded as a "3K" workplace. However, thanks to the development of anti-oxidation furnace, WRX was completed.

Recently, the HYPER plate which does not require pitch impregnation was developed, and it evolved to the first, second and third generations, and finally, the fourth generation HYPER plate exhibiting almost equivalent performance to that fired and impregnated plate was commercialized. Release from 3K workplace and shortening of the delivery period can be achieved simultaneously by appearing the HYPER plate on the stage, since the impregnation process was eliminated in the manufacturing.

3・3 Development of alumina - graphite system submerged entry nozzle (SEN)

Submerged entry nozzle came to be used for the prevention of oxidation of molten steel in the continuous casting.

At first, fused quartz or clay-graphite based materials were used. Our company had tried to develop and manufacture with the fused quartz by the casting method around 1968, but the problems such as hole diameter expansion by erosion and limits of material performance limit for the continuous continuous casting were not solved.

After alumina - graphite (AG) system submerged entry nozzle was introduced from an overseas manufacturer in 1970, we installed a small CIP (Cold isostatic press) in Technical laboratory in 1971 and started the development of the AG nozzle. After that, medium-sized CIP equipment was introduced and full-scale development and production started in 1978.

In terms of materials, quality of the product was improved and stabilized as a result of the change of binder

のスリット型浸漬ノズルを使用し、閉塞防止に成果を挙げていた。連続鋳造において、さらなる生産性向上のために多連鋳（長寿命）指向が強まった。その成否は浸漬ノズルの閉塞や溶損によって大きく左右される。この対策として、各種ノズルが開発された。

1982年、耐食性に優れたレジンボンドタイプの通気性材質を開発した。このスリット型浸漬ノズルは業界トップのシェアを獲得し、AGノズルの主力製品となった。1978年には、新しい低熱膨張性の骨材ZRM（ジルコニアライト）を添加し、耐摩耗性・耐食性に優れた新製品を開発した。1986年にはCaO含有材質として ZrO_2 -CaO-C系材質を開発、孔閉塞の原因となるアルミナを主成分とする鋼中介在物と低融点化合物を形成させ、閉塞防止を図った。翌年には熱負荷に弱い溶融シリカを使用しないノンシリカAG材質、1993年には高耐スパーリング性ノンシリカ材質を開発し、AGノズルの信頼性をさらに高めた。これらの技術革新によって連々数は飛躍的に向上した。

材料の改善は現在も継続しており、耐熱衝撃性と耐溶損性のさらなる向上、数値流体解析シミュレーションを用いた溶鋼流れの改善、ノズル閉塞防止と

from pitch to resin (synthetic resin), and sales volume increased rapidly.

In 1980 we have completed our original formulation, mixing, and drying system, installed firing furnace and a new CIP, and constructed a new machining place on site adjacent to the plant. With this as a turning point, in 1987s the monthly production was increased to 380 tons.

3.4 Measures for multiple casting

Around 1980, some customers including Nagoya Works of Nippon Steel Corp. had succeeded to prevent from cogging by blowing argon gas from the slit type submerged entry nozzle (SEN) produced by other company. In continuous casting, multiple casting (long life) was favored to further improve the productivity. Its success depends greatly on the clogging and erosion of the SEN. As a countermeasure, various nozzles have been developed.

In 1982, a resin bond type air permeated material superior in corrosion resistance was developed. This slit type SEN acquired the top market share in the industry and became the main product of the AG nozzle. In 1978, a new low thermal expansion aggregate, ZRM (zirconia - mullite) was added to develop a new product superior in abrasion resistance and corrosion resistance. In 1986, a based ZrO_2 -CaO-C based system was developed as a CaO-containing material to prevent from clogging by forming a low melting point compound with the alumina rich inclusion in steel, which causes clogging in the SEN. In the following year, a non-silica AG material without using fused silica, which is weak against heat load, was developed, and in 1993, a highly spalling resistant non-silica material was developed, further increasing the reliability of the AG nozzle. These technological innovations have led to a dramatic increase in the number of multiple casting.

The improvement of the material is still continued, we have studied on the subjects of further improvement of thermal shock resistance and corrosion resistance, analytical simulation of molten steel flow using CFD (computation fluid dynamics), and prevention of nozzle clogging. As shown in **Fig.3**, various companies including our company are continuously developing various types of the SEN from both material and design points of view.

On the other hand, we marketed dolomite - graphite system nozzle (DG), the only one in the world focusing on the resistance to nozzle clogging. After that, the DG-A and DG-D (**Fig.4, Table 2**) with improved hydration characteristics were born in order to pursue ease of use for customers. The DG-A have thermal shock resistance with low thermal expansion coefficient comparable to that of the ordinary AG materials. They have been commercialized as more easy-to-use nozzle which can be replaced without preheating. **Figure 5** shows

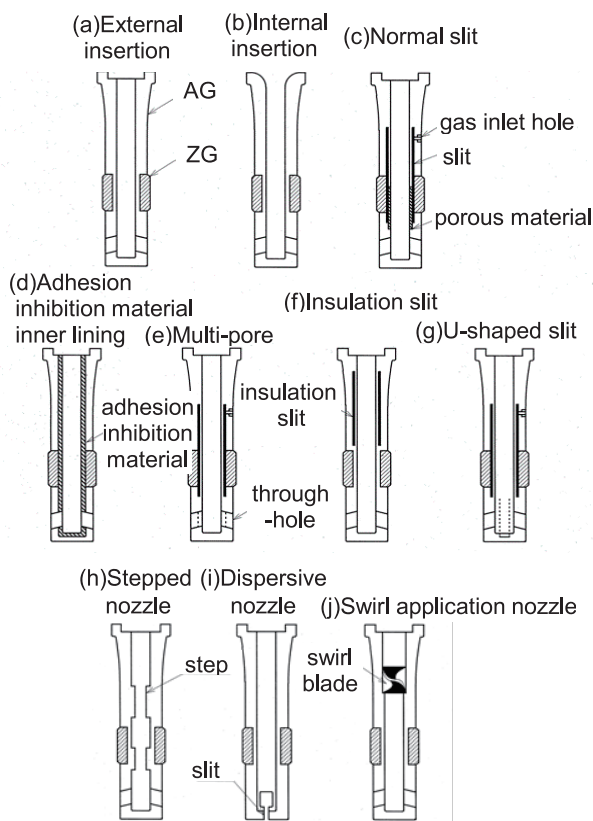


Fig. 3 Structure of various submerged entry nozzles²⁾.

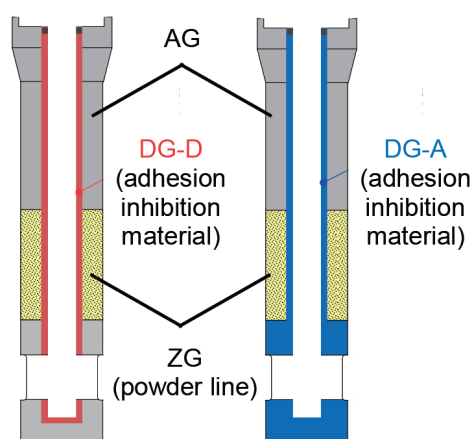


Fig. 4 Structure of submerged entry nozzle applied DG system.

いった課題に取り組んでいる。黒崎窯業も含めて、各社でも図3に示したように、形状面と材質面の両面から多彩な開発が継続的に行われている。

他方、当社独自に材質面に特化して、世界で唯一、ノズル閉塞に強いドロマイト-グラファイト質ノズル(DG)を商品化した。その後、顧客先での使いやすさを追求するため消化性を改善した DG-A,DG-D (図4, 表2) が誕生した。DG-A は一般の AG 材質並みの低い熱膨張率をもつため耐熱スポール性が良く、無予熱交換も可能で、さらに使いやすいノズルとして商品化した。図5に実炉使用後の従来 AG (3ch. 後) と DG-A (9ch. 後) の吐出孔の閉塞状況を示す。

4 不定形耐火物の革新的進歩

4・1 煉瓦から不定形耐火物へ

1970 年頃までの不定形耐火物は煉瓦の目地材や補修材としての使用が中心で、加熱炉など一部の軽負荷の窯炉に構造体として使われる程度であった。こうした「粉末類」は、1970 年以降の新施工法や材料技術の進展で「不定形耐火物」と称されるようになった。

特に、流し込み工法とクレイボンドキャストブル「CASTAC」の出現が取鍋の煉瓦を不定形化する契機となり、高炉樋、タンディッシュなどへと発展した。表3, 4に各種キャストブルの品質例を示す。

また、転炉を中心とした吹付材と吹付補修機器の進展は、転炉操業技術の進歩とあいまって転炉の大幅な寿命延長をもたらし、各種窯炉へと波及した。1970 年当時 10 % 弱であった日本の不定形耐火物の比率は今日 70 % に達するなど、不定形抜きには語れ

Table 2 Chemical composition and thermal expansion of each DGs

material		DG-D	DG-A	DG
Chemical composition / %	CaO+MgO	84	70	84
	Free C.	14	20	14
	Others	2	10	2
Thermal expansion at 1000℃ / %		0.32	0.35	0.71

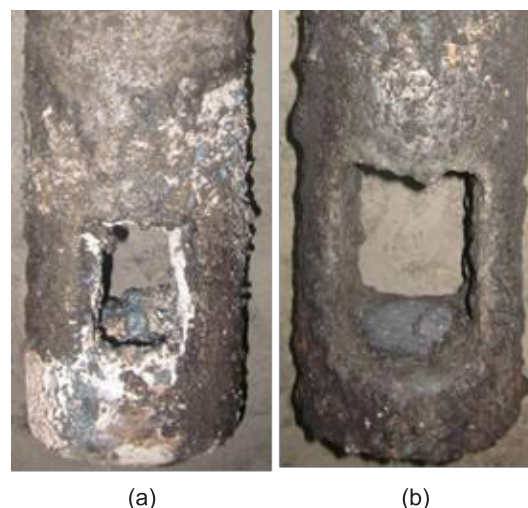


Fig. 5 Appearance of the port of SEN (submerged entry nozzle) made of (a) conventional AG and (b) DG-A after 3 ch. and 9 ch., respectively.

the nozzle port clogging after actual use of conventional AG (after 3ch. use) and DG-A (after 9ch. use).

4 Innovative progress in monolithic refractories

4・1 Brick to monolithic refractories

Until around 1970, monolithic refractories was mainly used as jointing and repairing materials for the bricks, and partly used as structural components in the industrial furnace with light load such as reheating furnace. The "Powders" used for such applications have been called "monolithic refractories" with the developments of new execution methods and material technologies since 1970.

Especially, the appearance of casting method and craybond castable "CASTAC" provided an opportunity to replace ladle bricks with the castables, and developed the application to blast furnace trough, tundish, etc. **Tables 3 and 4** show properties of the various castables.

In addition, the progress of gunning refractories and gunning repair equipment mainly in converter, together with the progress in their operation technology, brought about a significant extension of the service life of the converter, spreading to various industrial furnaces. The ratio of monolithic refractories in Japan, which was slightly less than 10 % in 1970, reached 70 % today, indicating

Table 3 Properties of various castables

	Cray bond	Low cement (KVR)	Low cement (CST)	Conventional
Alumina cement content / %	0~1	7~10	3~5	15~25
External additive amount of water / %	7~8	7~8	4~6	15~20
After 110 °C x 24 h drying				
Modulus of rupture / MPa	2	13	14	7
Bulk specific gravity / -	2.39	2.36	2.45	2.07
Apparent porosity / %	17	12	9	23
After 1000 °C x 3 h firing				
Bulk specific gravity / -	2.36	2.31	2.39	1.81
Apparent porosity / %	18	17	15	30

Table 4 Trends of various castables for ladle

	Zircon (CTL-Z6L)	Alumina-spinel	Alumina-magnesia	Dence alumina-magnesia
Alumina cement content / %	0~1	10~15	5~10	5~10
External additive amount of water / %	6~8	6~8	5~7	4~5
After 110 °C x 24 h drying				
Modulus of rupture / MPa	2~4	5~10	5~10	10~15
Bulk specific gravity / -	2.95~3.05	2.90~3.00	2.95~3.05	3.10~3.20
Apparent porosity / %	17~19	17~19	15~18	13~15
After 1000 °C x 3h firing				
Bulk specific gravity / -	2.90~3.00	2.85~2.95	2.90~3.00	3.05~3.15
Apparent porosity / %	20~22	20~22	19~21	17~18

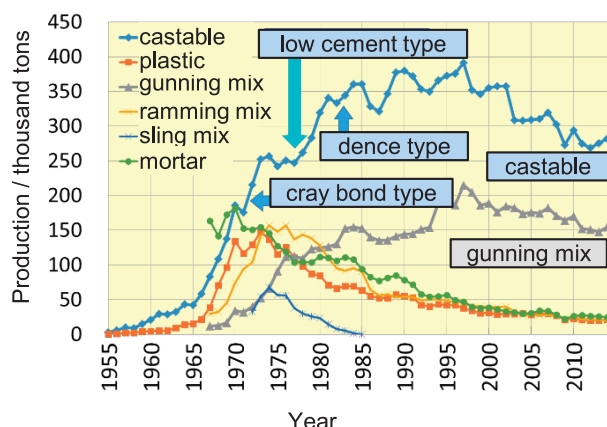


Fig. 6 Trends in monolithic refractories production in Japan.

ない時代となっている (図 6)。

4・2 クレイボンドキャストブル「CASTAC」の開発

不定形耐火物が雰囲気炉を中心とした窯炉から、直接溶銑、溶鋼など高温の溶融金属およびスラグと接する溶湯容器に使用されるようになったのは、粘土の解膠・凝集、粉体・水系の流動・変形に関する研究が進んでからである。その結果、耐火性・耐食性を劣化させる結合材（水ガラス・アルミナセメントなど）を多量に使用しなくても高品質が確保できるという技術革新が起きた。こうしてクレイボンドキャストブルが

that we cannot talk about this period without monolithic refractories (Fig.6).

4・2 Development of claybond castable "CASTAC"

Monolithic refractories started from to use for atmosphere furnaces, then they became to use for molten metal containers directly contact with molten metal such as pig iron and steel, and slag after proceeding the R&D work on the peptization / flocculation and the flow / deformation of proceeding the powder-water system in the clay. As a result, technological innovation has arisen that can ensure high quality without using a large amount of binder (water glass, alumina cement, etc.) that degrades refractoriness and corrosion resistance. Thus, the claybond castables were developed and commercialized as the "CASTAC".

The application of castable in ladle started at first with the ladle sling method of the projection execution (the moisture adjusted refractories are projected to the target area by utilizing centrifugal force of impeller tip rotating at high speed as shown Fig.7 (a)). Although this method made some labor saving in furnace installation operation, it did not spread due to problems such as dust, noise, and durability. Later, the stamping method (Fig.7 (b)) using an automatic stamping machine was adopted in some steel works, but it did not last long.

Accompanied with the development of the "CASTAC", our company and Yawata Works of Nippon

開発され、「CASTAC」として商品化した。

取鍋の不定形化は当初、投射施工のレードルスリング方式（図 7 (a)）に示すように高速回転するインペラチップの遠心力を利用して水分調整した耐火材を施工目的箇所に投射施工するもの）に始まった。この工法で築炉の省力化は進んだものの、粉塵、騒音、耐用性などの問題から普及には至らなかった。その後、自動スタンプ機によるスタンプ工法（図 7 (b)）が一部の製鉄所で採用されたが、これも長続きしなかった。

「CASTAC」の開発に伴い当社と新日本製鐵（株）八幡製鐵所は流し込み工法（1974 年に「N - CAST 工法」（図 8）と命名）を共同開発し、1975 年 9 月に世界で初めて溶鋼鍋での受鋼に成功し、全国的に定着していった。タンディッシュも煉瓦からこの工法に移行していった。

取鍋の流し込み施工法が急速に普及する中、1988 年のジルコン原料の高騰もあった。取鍋の流し込み材は、1975 年頃はセミジルコン質（珪石 - ジルコン）が主流であったが、取鍋用流し込み材は客先のニーズに対応して、珪石 - ジルコン系からジルコン系、アルミナ - スピネル系へと変遷し、今日では高耐用性のアルミナ - マグネシア系が定着している。

4・3 「CASTAC-L」「CASTAC-R」の誕生

クレイボンドキャストブル「CASTAC」は、鉄鋼用の均熱炉・加熱炉などの壁・天井で、一般に普及していたラミング材の代わりに使用され実用化した。その後、応用改良が加えられ取鍋用流し込み材

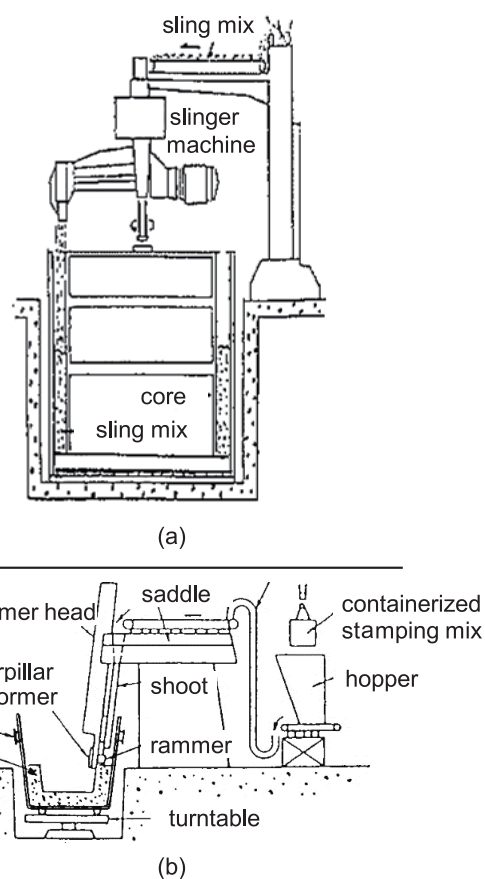


Fig. 7 Schematic illustration of (a) the sling and (b) the stamping execution methods.

Steel Corp. jointly developed the casting method (named "N-CAST method (Fig.8)" in 1974) and succeeded in receiving molten steel in the ladle for the first time in the world in September 1975, and the method has taken root nationwide. This method replaced the bricks from tundish too.

While the casting method in ladle has spread rapidly, the price of zircon raw materials soared in 1988. In the castable for the ladle, the semi-zircon system (silica stone - zircon) was the mainstream in around 1975, but it changed from the silica stone - zircon to the zircon system to the alumina - spinel system in response to the customer's needs, and the highly durable alumina - magnesia system is mainly used on today.

4・3 Birth of "CASTAC-L" "CASTAC-R"

Craybond castable "CASTAC" was applied and put to practical use in walls and ceiling of soaking pit and reheating furnace for steels instead of the conventionally used ramming material. Application improvements were subsequently made to the castable for ladle "CASTAC-L", which would be applied to the severer conditions contacting directly with molten iron and slag.

From around the end of 1977, practical use of

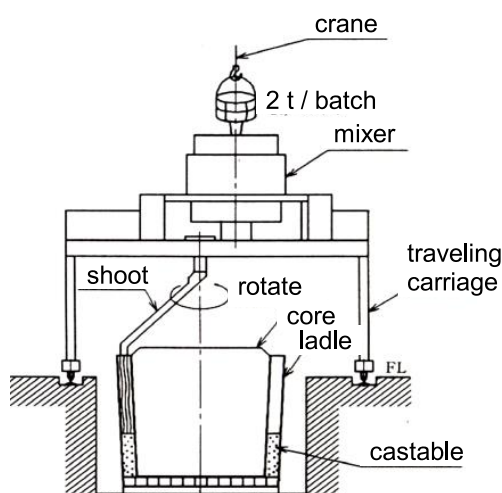


Fig. 8 Schematic illustration of castable execution for steel ladle (N-CAST)³⁾.

「CASTAC-L」に発展、雰囲気炉以外で、より苛酷な使用条件、即ち、溶鉄や溶融スラグと直に接する部位で適用されることになる。

1977年末頃から、取鍋の不定形化が全国的に普及し始め、製鋼取鍋はスリンガー材や煉瓦からクレイボンドキャストブルへ置き換わっていった。鉄鋼・製鉄部門の作業用耐火物として重要な高炉用樋材は1975年頃までスタンプ方式(ラミング材)が主流であったが、1973年頃に流し込み樋材「CASTAC-R」が開発されると、スタンプ材は徐々に姿を消し、材料・施工法ともに一新された。

流し込み材の特長は、継ぎ足し施工が可能なことや、施工の機械化などによる施工工数の削減・施工能率の向上といった省力化にあり、樋寿命も大幅に延長した。

4・4 低セメントキャストブルの開発

「CASTAC」は、粘土をバインダーとしたプラスチック、スタンプ材(ラミング材)を流し込み化した技術として画期的だったが、曲げ強度が1MPa程度と低く、強度をあまり必要としない用途に限られていた。そこで1978年、CASTACを改良し高強度の低セメントキャストブル「KROVIREF」を独自開発した。PROST社(フランス)の特許に抵触したため、同社より通常実施権を得て販売し、各種窯炉向け材として高評価を得た。その後さらに、微粉の分散・凝集技術を発展させ、低セメント化した極低セメントキャストブル「CASSET」を開発した。

定型耐火物は1970年をピークに減少したが、不定形耐火物はその後も増加し続けた。不定形耐火物のなかでスリンガー材やラミング材は減少の一途であるが、キャストブルは増加傾向にある。1992年には、不定形耐火物の生産量が定型耐火物を上回るまでになった。

4・5 補修装置の開発とその応用

不定形耐火物(キャストブル耐火物)の進歩と共に、それを使いこなす補修機器の開発もあった。

1970年代に不定形耐火物が大きく伸びた要素のひとつとして、各種吹付補修装置の進化が挙げられる。

窯炉の中でも転炉の補修作業は高温下での重労働であった。その対策として1973年に転炉吹付補修機「SHOOTER」を開発し、4～5名で行っていた作業

monolithic refractories in ladle began to spread nationwide, and replaced slinger materials and bricks with craybond castables. Around 1975, the stamping system (ramming mix) was the mainstream of trough mix for use in blast furnace, which was important as the refractories for working in the iron making sector, but with the development of trough mix "CASTAC-R" in around 1973, stamping mixes gradually disappeared and renewed both its materials and construction method.

The advantages of the castables are labor savings in which the construction efficiency is improved through reducing man-hour by mechanization of the execution in addition to making possible to the additional construction and that the life of trough was also greatly extended.

4・4 Development of low cement castable

"CASTAC" was epoch-making as a technology in which stamping mixes (ramming mixes) plastic, a binder of clay, was poured in, but its bending strength was as low as about 1 MPa and it was limited to applications without requiring high strength. In 1978, we improved the CASTAC and developed an original high-strength and low-cement castables "KROVIREF". Because of the patent infringement by the PROST (France), it was sold under a non-exclusive license by PROST, and earned an excellent reputation as materials for a variety of industrial furnaces. After that, further, ultra low cement castable "CASSET" was developed by decreasing cement content with application of dispersion and cohesion technology of fine powder.

The shaped refractories declined after peaking in 1970, while the monolithic refractories continued to increase. In the monolithic refractories, usages of slinger and ramming mixes are decreasing, while castables are on the increase. By 1992, production amount of the monolithic refractories exceeded that of the shaped refractories.

4・5 Development and application of repair equipment

Along with the development of monolithic refractories (castables), repair equipment that makes full use of it has also been developed.

One of the factors contributing to the rapid growth of the monolithic refractories in the 1970s was the evolution of various spray repairing systems.

Repair work in converter was heavily load under high temperature. As a countermeasure, the gunning repair machine for the converter "SHOOTER" was developed in 1973, and the work which had been done by 4 ~ 5 persons became possible with 1 person (Fig.9). Steelmakers adopted the system because it ensured safety, reduced gunning losses and shortened working time. 3 equipments including the RH gunning repair machine "VERTICAL-GUN" developed in 1977 and the tundish fully automatic coating material gunning machine "TUNGUN (Fig.10)" developed in 1981 are all long



(a)



(b)

Fig. 9 (a) Hot repair in converter by (b) gunning repair machine for converter "SHOOTER".



Fig.10 Automatic gunning machine for lining of TD (tundish) "TUNGUN".



Fig. 11 Large thermal spraying machine for converter.

が1名で可能になった(図9)。安全の確保, 吹付ロスの低減や作業時間の短縮もできたため, 鉄鋼メーカーで採用が進んだ。1977年に開発したRH用吹付補修機「VERTICAL-GUN」, 1981年に開発したタンディッシュ用全自動コーティング材吹付機「TUNGUN(図10)」を含めた3装置は全て黒崎窯業のロングセラーで, 2015年までに海外を含めて「SHOOTER」118台, 「VERTICAL-GUN」34台, 「TUNGUN」29台を納入している。

新日本製鐵で開発された火炎溶射による窯炉の補修技術に対しては, 黒崎窯業もその開発段階から材料や機器開発と実炉テスト施工で協力してきた。1980年にコークス炉溶射補修について販売のライセンスを受け, 溶射業務が組織的に行われるようになった。特に転炉への適用(図11)では, 炉のライフアップ・耐火物原単位低減など耐火物の需要量に対するインパクトは多大であった。現在は, シリカ質微粉を高温の火炎中で瞬時に熔融・融着させるテルミット溶射法が主に採用されており, コークス炉壁の損傷部位の

sellers of our company. 118 sets of "SHOOTER", 34 sets of "VERTICAL-GUN", and 29 sets of "TUNGUN" have been delivered including overseas by 2015.

For the repair technology of furnace by flame gunning developed by Nippon Steel, our company has cooperated from the initial stage in the material and equipment developments and actual furnace test construction. In 1980, we obtained a license to sell coke oven thermal gunning repair, and started to conduct thermal gunning business systematically. In particular, the application of this technology to converter (Fig.11) had a significant impact on demand in refractories, as seen in the increase in furnace life expectancy and reduction in refractory basic unit. At present, it is used to repair damaged parts of the coke oven wall in thermit thermal flame gunning, which instantly melts and fuses silica fine powder in a high-temperature flame.

Other labor-saving equipment developed around industrial furnaces include (1) maintenance machines for the furnaces (SN desorption machine, TD tilt machine, submerged entry nozzle automatic ex-changer, etc.), (2) furnace dismantling machine (electric furnace, ladle, RH, etc.), (3) furnace diagnostic machine (furnace observation equipment, furnace thickness measuring equipment, etc.),

補修にも使用されている。

このほか、各種窯炉周辺の省力化装置として、①窯炉整備機械 (SN 脱着機・TD 傾転機・浸漬ノズル自動交換装置など)、②窯炉解体機 (電気炉・取鍋・RH など)、③窯炉診断機 (炉内観察機・炉厚測定機など)、④溶鋼流量制御装置 (取鍋 SN&TD 重量自動制御システム・TD/SN & モールドレベル自動制御システムなど) にも手を広げており、時代とともにより高度な装置へと進展している。

5 今後の展望

日本における鉄鋼の生産は、その昔 (戦前)、欧米の技術を導入しつつ増産・発展してきたが、その後、製鉄プロセスを独自に変革し、今日では世界のトップ水準にある。製鉄用耐火物も、当時、輸入耐火物やその模倣から始まったが、製鉄プロセス変革を支えながら国産オリジナル技術 (製品) を開発し、製鉄と共に発展してきた。今後も塩基性製鋼が続くものと思われるため、耐火物にも大きな変革は考え難いが、耐用改善、耐火物原単位低減を目指した開発が続くに違いない。

また、オイルショックが契機となった省エネ化の動きのなかで焼成煉瓦から不焼成煉瓦や不定形耐火物へと進化したように、今後も環境の変化に応じて、耐火物使用者にも製造者にも、さらには、自然環境 (CO₂ 削減、省エネ、断熱・熱ロス低減、リサイクル) にも優しい耐火物の開発がテーマとして考えられる。

文献

- 1) U.S.Pat. 311,902 (1886).
- 2) 日本鉄鋼協会編:第5版 鉄鋼便覧 I, 丸善 (2014) P.511-512.
- 3) 山村隆, 金重利彦, 難波誠:
セラミックデータブック '92, 工業製品技術協会 (1992) P.174.

and (4) molten steel flow controller (ladle SN & TD automatic weight control system, TD/SN & mold level automatic control system, etc.). These machines have become more sophisticated with increasing time of use.

5 Future prospects

Steel industry in Japan increased production and developed with introducing technologies from Europe and U.S. in the past (prewar). Later, Japan steel making processes reformed independently, and today, became a country at the top level of steel production in the world. Refractories for steelmaking also began with those of imported and imitated at the time, but with supporting the reform of steelmaking process, an original Japanese technology (products) was developed along with steelmaking. Basic steelmaking is expected to continue in the future, in this respect, refractories is unlikely to make any major changes. However, development with the aim to improve the durability, and to reduce the refractory basic unit must be continued.

Just as evolved from fired bricks to unfired bricks and monolithic refractories to save energy and labor in the wake of the oil crisis, refractories will be friendly to both refractories users and manufacturers in response to environmental changes. Furthermore, development of refractories to be friendly also to the natural environment (CO₂ reduction, energy saving, heat insulation, heat loss reduction, recycling) are considered as a future theme.

Reference

- 1) U.S.Pat. 311,902 (1886).
- 2) ISIJ : Hand book of iron and steel I 5th Edition, Maruzen (2014) P.511-512.
- 3) Takashi Yamamura, Toshihiko Kaneshige, Makoto Nannba : Ceramic date book '92, Technical Association of Industrial Products (1992) P.174.