

品川リフラクトリーズ株式会社

—耐火物：不均質を制御した
高温産業を支える素材—

SHINAGAWA Refractories Co., Ltd.—Refractories: Inhomogeneity-engineered Materials Supporting High Temperature Industries—
Key-words : Refractory, Brick, High temperature, Industry, Microstructure, Inhomogeneous

飯田 正和

Masakazu IIDA (SHINAGAWA Refractories Co., Ltd.)

1. はじめに

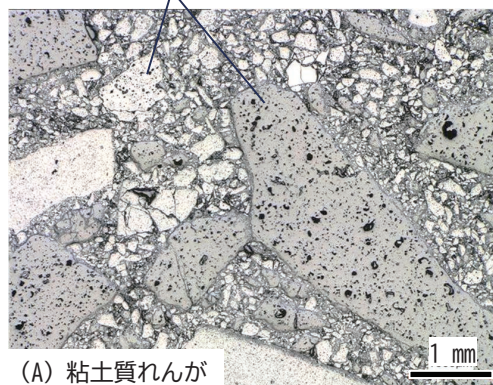
品川リフラクトリーズ株式会社は1875年に操業を開始して以来、鉄鋼、セメント、非鉄金属、ガラス、廃棄物処理、エネルギー等の高温プロセス産業で使用される「炉」や「窯」と名のつく大規模な設備に耐火物を提供し続けている。これらの設備では高品質製品の製造や高効率操業を目的に各種の処理が行われる。それに伴い耐火物は高温下で侵食性の強い溶融塩やガスに曝される他、機械的または熱的な要因による物理的衝撃を受ける。このような厳しい環境で長期間使用される耐火物は不均質で複雑な組織を呈するセラミックス材料で、その組織の制御により各種特性が引き出されている。

2. 耐火物の組織

耐火物組織の一例として、図1に(A)粘土質れんがと(B)マグネシア・カーボン（マグカーボン）れんがを反射顕微鏡で観察した像を示す。

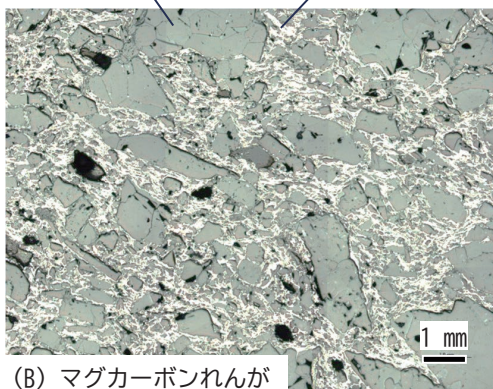
(A)粘土質れんがは、粘土を焼き固めたシャモットと呼ばれる塊状物を再粉碎した粒子をプレス成型し1500℃程度で焼成したものである。組成の異なる複数のシャモットを併用して成分調整される場合が多く、粒子の色調の違いは原料ソースの違いに起因している。また、mmオーダーの粗い粒子から μm オーダーの細かい粒子が使用されている。これら原料の配合比や粒子径分布は意図的に制御している。このれんがはシャモット粒子の内部や細かい粒子の周辺に気孔を有し、体積の10~15%程度を気孔が占めている。これは、粗い粒子が焼成時の焼結収縮を阻害しているからで、れんがの焼結組織はネットワーク構造となっている。

シャモット(粘土を焼き固めて粉碎した粒子)



(A) 粘土質れんが

マグネシア 黒鉛(カーボン)



(B) マグカーボンれんが

図1 耐火物の反射顕微鏡像(一例)。

この組織が脆性破壊の緩和や軽量性と断熱性に寄与し、巨大な高温設備での使用を可能としている。

(B)マグカーボンれんがに使用されている粒子は電融マグネシアと呼ばれ、マグネシアと少量のフラックスを電気炉で溶解後徐冷して得られる。純度は96~99 mass%で純度ごとにグレード分けされ用途に応じて使い分けられている。マグネシア粒子は周囲を天然に産する黒鉛(カーボン)で取り囲まれている。このれんがはマグネシア粒子と10~20 mass%程度の黒鉛を、フェノール樹脂をバインダーとして混練しプレス成型、200~300℃に加熱して樹脂を硬化させたもので焼成工程がない。製品の気孔率は2~3 vol%であるが加熱されると樹脂の揮発分が蒸発し、10 vol%程度の気孔が形成される。すなわち、高温設備で使用される際は加熱により組織が変化する。

3. マグカーボンれんがの組織と機能

粘土質れんがが多く的高温プロセス装置に使用される汎用耐火物であるのに対し、マグカーボンれんがは激しい浸食を伴う製鋼プロセスに用いられる耐火物である。ここではマグカーボンれんがの組織制御により

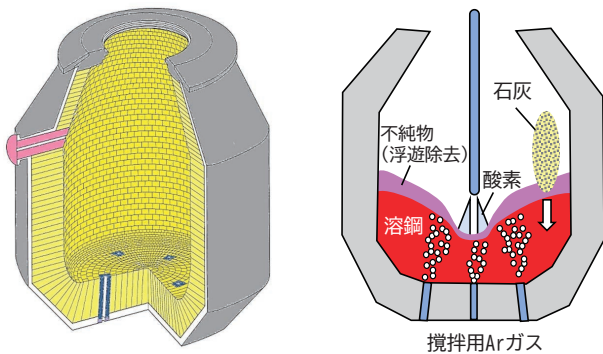


図2 転炉とそのプロセス。

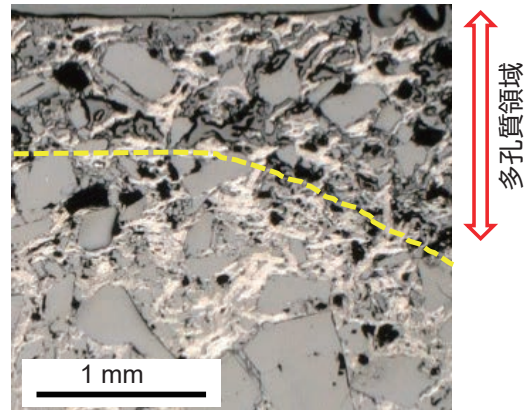


図3 反応実験後のマグカーボンれんがの表面付近。

特性の向上を図った事例を紹介する。

鉄鋼材料は鉄鉱石に含まれる酸化鉄を炭素で還元して得られる。最初の段階の鉄は炭素を5 mass%、リンを0.1 mass%程度含む約1500℃の溶銑と呼ばれる熔融状態にある。炭素が多い鉄は折れやすく、リンの多い鉄は脆いのでこれらを除去してしなやかな鋼を製造する。

この炭素の除去（脱炭）とリンの除去（脱リン）は転炉と呼ばれる設備で行われる。図2に転炉の概要とプロセスを示す。大きいものは内径5mに達し1度に300tの鉄を処理できる。この転炉に溶銑を装入、酸素を吹き込むことで炭素を酸化し一酸化炭素ガスとして除去する。リンは、石灰を投入し密度の低いリン酸カルシウムを生成させ浮遊除去する。転炉内で溶けた鋼の温度は1650℃に達する。これらの反応効率を高めるため、炉の底部からArガスを吹込み激しく攪拌する。

転炉に使用する耐火物として、粘土質耐火物は石灰を主体とするスラグとの反応性が高く損耗が著しいため、反応性の低いマグネシアが適する。一方、マグネシアは熱膨張係数が高いためマグネシア質耐火物は熱応力で容易に割れてしまう。熱応力は材料中の温度差とそれに起因する膨張量の差が原因で生じるので、熱伝導率が高く熱膨張係数の小さい黒鉛と複合したマグカーボンれんがが開発され、すべての転炉に用いられている。激しい操業をする転炉ではマグカーボンれんがでも数か月間で交換する必要がある。

4. マグカーボンれんがの機能向上

4.1 高化学的浸食抵抗性マグカーボンれんが

上述したような転炉の激しい処理はマグカーボンれんがの化学的浸食を助長する。これに対してアルミニウム粉末を数mass%含有させ、稼働中に酸化アルミニウムを生成して組織を緻密にすることで浸食抵抗性

を高める技術が広く採用されている。一方、過度な酸化アルミニウムの存在は石灰に対する浸食抵抗性を弱める。これに対し、当社はマグネシアの粒度設計とマグカーボンれんがの製造プロセスを新規開発しアルミニウム粉末量を最小限にしつつ浸食性抵抗性を向上させることに成功した。

マグカーボンれんがが高温になるとれんが中の炭素がマグネシアを還元してCOガスとMgガスとなって揮発することは知られていたが^{1)~3)}。当社はこの反応がれんが表面から生じ多孔質領域を生成すること（図3）、反応はガスの拡散が律速すること、多孔質領域の大きさが損耗量と関係があること、等を解明し⁴⁾、マグネシアの粒径分布と独自のれんが製造プロセスで、高温加熱後の気孔率と通気率の低減に成功、れんがの損耗を大幅に低下させることができた。

4.2 高破壊靱性マグカーボンれんが

転炉の底部から導入される攪拌用アルゴンガスは、直径数mmのステンレス細管数十本を埋め込んだマグカーボンれんがを通して吹き込まれる。れんがの炉内面は1650℃の溶鋼に接している一方細管内は低温のガスが流れ、れんが内部に大きな温度勾配が発生、熱応力による割れが発生する。このような激しい熱応力状態では亀裂の発生を抑制するのは困難と考え、亀裂の進展を遅らせる手段を検討した。

そのために黒鉛原料の形状を制御し、バインダー樹脂に加えて組織内に炭素結合を生成し組織強化を図る技術を開発した⁵⁾。図4に3点曲げ試験で導入した亀裂の状態を示す。

従来材が荷重点に向かって直線的に亀裂が進展しているのに対し、開発材は亀裂が大きく蛇行している。開発材の亀裂先端には黒鉛の引き抜き効果を示す組織が観察された。これにより開発品の破壊仕事は大きく向上（図5）、破壊靱性の向上が示された。この高破

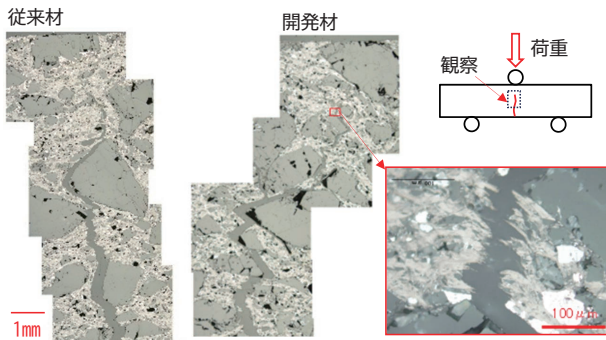


図4 3点曲げ試験をしたマグカーボンレンガの亀裂。

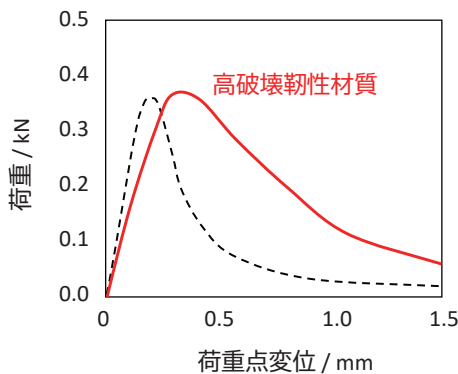


図5 マグカーボンレンガの3点曲げ試験時の荷重-変位曲線。

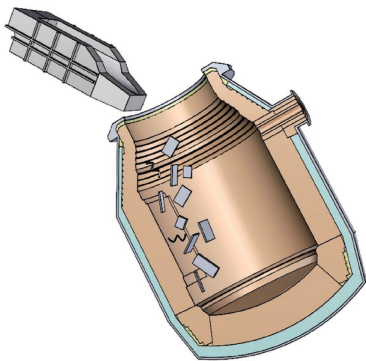


図6 転炉への鉄スクラップ装入。

壊靱性化技術をガス吹き込み用レンガに適用、損耗の大幅な低減が図られた。

さらに、この技術は熱的衝撃に加え機械的な衝撃にも効果があることがわかった⁶⁾。

転炉には溶銑が装入される前に固体の鉄スクラップが投入される(図6)。このときスクラップが直撃する部分のマグカーボンレンガは削り取られるように損耗するため、強度を向上し摩擦抵抗性を高めたスクラップ衝撃部用レンガの開発が進められていた。当社はスクラップ衝撃の再現実験と観察により、削り取られる

ような損耗は微細な亀裂の進展と結合によって生じると結論し、亀裂進展速度を低減するために前述の高破壊靱性化技術をスクラップ衝撃部用レンガに適用した。その結果、損耗の大幅な低下が認められた。

4.3 耐火物の多様性

ここで示したように、転炉というひとつの設備にも部位の特性に応じた複数のマグカーボンレンガが用いられる。産業界には転炉以外にも多くの巨大な高温プロセス装置があり、さまざまな耐火物が使用されその種類は数百に及ぶ。一口に耐火物といってもその種類は多様でいずれも不均質で複雑な組織を示す。耐火物は、この組織を制御し機能を向上させることで高温プロセスの技術革新を支えている。

5. 耐火物産業のカーボンニュートラル (CN)

前述したように、耐火物の特性を向上させ、使用される期間を延長することで使用量が減り、資源の消費を低減し耐火物原料や耐火物の製造に使用されるエネルギーを減らすことができる。耐火物の性能向上に関わる研究開発はCNに繋がっているといえる。

一方、耐火物が使用される高温プロセス産業ではそれぞれのCNに向け革新的プロセスの研究開発が急ピッチで進められている。例えば鉄鋼産業では鉄鉱石の還元水素を用いるプロセスが検討されている。このような高温プロセスの変化に対応しさらに高い価値を付与できる耐火物を迅速に開発・提供することで耐火物産業はグローバルなCNに貢献していく。

また、これら設備の断熱性を高めるための耐火物技術開発も進んでいる。断熱性を高め高温プロセス設備からの放熱を低減することで使用するエネルギーを削減、CNに貢献することができる。一般的に熱伝導性の低減は多孔質化によるため強度や侵食抵抗性の低下を伴う。これに対して好ましい特性と低熱伝導性を両立させる技術開発が続いている。また、断熱材料の開発も進んでおり、耐火物との組み合わせの最適化も重要である⁷⁾。

さらに、耐火物のリサイクルを推進することもCNに対して効果的である。4章では転炉を例に激しい化学反応が生じる部位、熱衝撃・機械的衝撃による破壊を生じる部位を示した。それらクリティカルな部位の損耗量が管理基準を越えると転炉全体の耐火物が更新されるが、そのとき、さほど大きな損傷を受けていない部分も解体され更新される。転炉以外の多くの高温プロセス設備でも同様に局所的な損耗部位が耐火物更新の時期を決めるため、それ以外の部位の耐火物をリサイクルすれば資源の消費と耐火物原料の製造に消費

されるエネルギーが低減され、産業全体としてのCNが進むことになる。

ただし、一度使用された耐火物はガスや溶融塩により汚染されている部分があるため、汚染部を除去する処理が必要となる。この処理費用が高く結果として海外の安価原料より高額になりリサイクルが進まないケースがこれまでは多かった。しかし、近年のCNへの関心の高まりからその重要性が再認識され、リサイクル技術の開発が加速している。

耐火物産業のCNへの取り組みは当協会のエンジニアリングセラミックス部会のロードマップに示している⁸⁾ので参照されたい。

6. 学生会員の皆様へ

材料としての耐火物はトラディショナルなセラミックスです。技術者達の努力で大きな進化を遂げてきましたが、組織が不均質、複雑過ぎて学術的解析の対象になりにくいとされることがありました。しかし、最近の解析技術の進歩でそれが可能になるかもしれません。広大な未解明領域にこれから解析のメスが入っていく興味深い研究対象です。産業としての耐火物はグローバルな視点では成長産業で、世界とのさまざまな交流によって刺激を受けながら、ダイナミックに進化し続けています。

品川リフラクトリーズの技術者に学生時代から耐火物を研究していた人はほとんどおらず、それぞれが多様なバックグラウンドをもっています。その中で早くから力量に応じたプロジェクトを担当しながら成長しています。経験がなくても心配は無用です。私達と一緒に歩んでいきましょう。

7. おわりに

耐火物はトラディショナルなセラミックスであるが、

現在でも進化し続けている。耐火物特性の向上を目指し組織制御技術の研究開発が進められているが、不均質で複雑な組織と特性の関係は未解明な部分が多い。新しい技術でこれらを解明し新たな組織制御技術を開発することでさらなる特性向上が可能となる。

耐火物はエネルギー多消費型の高温プロセス装置で使用される材料で、高温設備の断熱の強化やリサイクルの推進で産業全体のカーボンニュートラルに大きく貢献できる。現在、産業全体がカーボンニュートラルに向けて多くの技術開発を行っている。その結果として新しいプロセスが実用化されると、それに対応する新たな機能を持った耐火物が必要になる。このように耐火物は多くの観点からまだまだ研究開発の余地が大きい材料であり、世界的に成長を続けている産業である。

文 献

- 1) S. C. Carniglia, *Am. Cer. Soc. Bul.*, **52**, 160-165 (1973).
- 2) L. Rongti, P. Wei and M. Sano, *Metall. Mater. Trans. B*, **34B**, 433-437 (2003).
- 3) Y. Hino and S. Zhang, 耐火物, **67**, 500-506 (2015).
- 4) 土井菜保子, 耐火物, **70**, 2-14 (2018).
- 5) 柿原昌佳, 藤吉亮磨, 飯田敦久, 吉岡宏樹, 品川技報, **62**, 36-49 (2019).
- 6) 藤吉亮磨, 飯田敦久, 鳥越淳志, 吉岡宏樹, 品川技報, **60**, 52-60 (2017).
- 7) 飯田正和, 浅川幸治, 白石安生, 川崎 修, 耐火物, **73**, 418-425 (2021).
- 8) https://www.ceramic.or.jp/wp-content/uploads/2022/03/r_encera.pdf, (Accessed 4, December 2023).

筆者紹介



飯田 正和 (いいた まさかず)

1989年 岡山大学 理学部卒業。川崎炉材株式会社(現 品川リフラクトリーズ株式会社)入社。主に高炉鑄床用不定形耐火物の研究開発に従事。2018年 技術研究所長就任、現在に至る。

[連絡先] 〒705-8577 岡山県備前市伊部707 品川リフラクトリーズ株式会社技術研究所

E-mail : m_iida@shinagawa-ref.jp

website : <https://www.shinagawa.co.jp>