

セラミックファイバーと断熱技術の開発 Ceramic Fiber and the Development of Insulating Technology

1. 概 要

新日化サーマルセラミックス(株)のセラミックファイバー事業は、数年間の準備期間を経て1984年3月に新日化サーマルセラミックス堺工場(当時：新日鐵化学(株)堺製造所)でセラミックファイバーの生産を開始した時から始まる。1986年7月に操業を開始した君津製鐵所厚板工場において採用されたオールセラミックファイバーライニング高熱効率・低熱慣性連続加熱炉は、新日化サーマルセラミックス誕生のきっかけであり、その後の鉄鋼プロセスでの用途展開は、新日化サーマルセラミックス成長のマイルストーンそのものである。

また新日化サーマルセラミックスは、この2007年11月から新たに環境に配慮した製品である“生体溶解性繊維(商品名：Superwool(スーパーウール))”の本格生産に着手し、市場開拓を進めている。

本稿では、セラミックファイバーを利用した鉄鋼用断熱技術開発の概況について述べるとともに、“スーパーウール”の鉄鋼分野での用途展開の可能性について紹介する。

2. セラミックファイバーの種類と特性

2.1 セラミックファイバーの特徴

セラミックファイバー(CF)は、アルミナとシリカを主成分とした人造鉱物繊維である。熱伝導率が非常に低いため炉外への放散熱量が小さく省エネルギー効果が大いこと(図1(a))、低密度で低熱慣性であるため、加熱炉温変更時の温度コントロールが容易であること(図1(b))から、そのモジュール(Z-BLOK)は製鉄プラントなどの各種加熱炉の内部ライニング用としての使用が拡大されてきた。

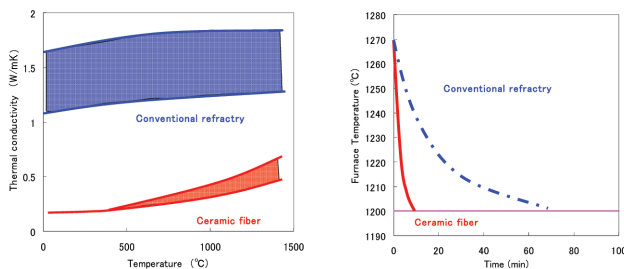


図1 従来耐火物とセラミックファイバーの比較
Comparison of ceramic fiber and conventional refractory

2.2 セラミックファイバーの種類と製造方法

セラミックファイバーとしては、主として常用温度1250以下で使用されるアルミナ-シリカ系の非晶質セラミックファイバー(非晶質CF)と、1250以上の高温で使用されるアルミナ質の結晶質セラミックファイバー(結晶質CF)が使用される。

(1)非晶質CFの製造方法(図2参照)

非晶質CFは熔融繊維化法により製造される。アルミナ、シリカを主成分とする原料を約2000の高温で熔融し、新日化サーマルセラミックスではその細流を高速回転するローターにあてて遠心力により繊維化(スピニング法)し、バルク(原綿)を得ている。繊維化の方法には、高速空気または水蒸気で吹き飛ばして繊維化する方法もある(ブローイング法)。積層させたバルクに減摩材を添加しニードリング処理を行い、減摩材を加熱除去してブランケットが製造される。

原料組成により最高使用温度が異なり、高純度のアルミナとシリカ組成や、カオリン粘土を原料とする1260グレード、高純度アルミナとシリカ組成にジルコニアを加えた1400グレード等がある。

(2)結晶質CFの製造方法

高アルミナ組成の融液は粘度が低く、非晶質CFで採用されている熔融繊維化法では製造できないため、前駆体繊維化法により製造される。アルミニウムを含む繊維前駆体溶液を室温で紡糸して前駆体繊維を作り、1000以上で焼成して結晶化させてバルクを製造する。ブランケットは、焼成前に前駆体繊維にニードリング処理を追加することにより製造される。

(3)セラミックファイバー製品(図3参照)

上述のバルクおよびブランケットを出発原料とすることで各種繊維加工品に二次加工されている。鉄鋼プロセスにおいてライニング材として広く採用されている

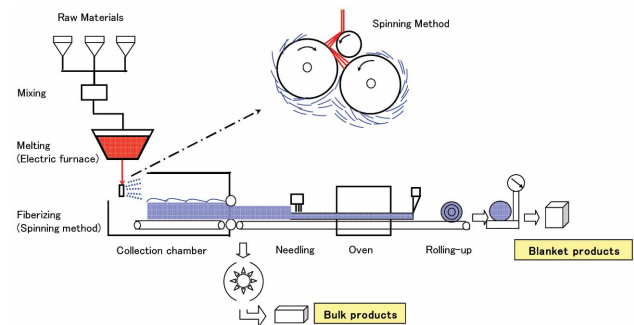


図2 非晶質CFの製造方法
Manufacturing process for vitreous ceramic fiber products



図3 代表的なセラミックファイバー製品
Main ceramic fiber products

る“Z-BLOK”は、ブランケットをアコーディオン状に折り畳み、支持金具と一体化したモジュールである。その他にペーパー状、ボード状、金型成形した異型状品等の湿式プロセスを利用した製品、テープ、ロープ、クロス等の紡織技術を展開した製品が使われている。

3. 鉄鋼用断熱技術の開発

3.1 主たる用途

表1に、鉄鋼分野で使用される主なCFライニング用途を示す。軽量の繊維構造体なので、強度が低く、外来成分との反応性が高いため、溶湯、鋼材と直接接する用途には不向きであり、保温カバー、加熱炉、熱処理炉が主な用途である。その他としては、タンディッシュ周りのシール材用ブランケット・ペーパー、各種耐火物のバックアップ材用真空成形品(VFS)、コークス炉のパッキング用紡織品などにも使用されている。

1986年7月に操業を開始した君津製鐵所厚板工場において、オールセラミックファイバー(CF)ライニングを適用した高熱効率・低熱慣性連続加熱炉が採用されて以来^{1,2)}、本加熱炉での実績が他所への展開を含め鉄鋼分野での他用途適用への下地となっている。

表1 鉄鋼分野で使用される主なCFライニング用途
Main applications of CF linings in steel processes

Process	Application	Aim	Material	Product
Steelmaking	Ladle cover	Hot insulation of molten metal	Crystalline CF	Z-BLOK
	Carrier car	Hot insulation of slab	Amorphous CF	Z-BLOK
	Ceiling, wall	Furnace casing insulation	Crystalline CF	Z-BLOK
Reheating furnace	Skid support	Reduction of heat loss caused by water cooling	Crystalline CF	Z-BLOK Blanket VFS
	Partition wall	Reduction of heat loss caused by water cooling	Crystalline CF	Z-BLOK
Surface treating, heat-treating furnace	Ceiling, wall	Furnace casing insulation	Crystalline and amorphous CF	Z-BLOK
	Burner tile	Low thermal inertia	Crystalline CF	Z-BLOK VFS

当時適用された天井、側壁へのCFモジュール採用による断熱強化、低熱慣性化に加え、スキッドサポートへのCFモジュール採用による水冷損失低減化、CFモジュールによる非水冷仕切壁の採用等は、現在振り返って見ても、最大限のオールセラミックファイバー(CF)ライニング炉であった。

この展開の背景には、結晶質CFの出現、工業化が大きな寄与を果たしている。従来の非晶質CFは1000を超える温度域では結晶化の進行に伴って大きな加熱収縮を生じると共に、スケールに代表される炉内成分と反応して低融点物を生じ易いとの欠点があった。一方、結晶質CFは、1500程度までは高温収縮が小さく、結晶変態による脆化がないため復元性が高温域まで維持される特徴がある。

3.2 CF断熱技術の主要動向

CFライニングの鉄鋼分野での利用技術の歴史は、鋼材品質の高度化、生産性の向上、省エネルギーの推進等を目的とした生産プロセスの実現に向けて、主として従来は耐火物を使用していた構造、部位をCFライニングに代替する技術開発の歴史とすることができる。また、結晶質CFの工業化によって鉄鋼分野での展開が開けたと同様、それ以降のCFライニングの技術開発動向は、結晶化CFの品質向上と、その結晶化CFを用いたライニング構造の開発が基本的な要素となっている。

表2に、CFライニングの主な技術開発動向を示す。なお、全ての用途技術開発は、新日本製鐵(株)の各製鐵所の炉材技術グループ、新日鉄エンジニアリング(株)旧新日本製鐵プラント事業部および無機材料研究開発部との共同開発である。

3.2.1 結晶質CF技術開発動向

結晶質CFの品質向上は、大きく2段階に区分される(表3)。第一段階は、繊維化の際に副次的に生成す

表2 CFライニングの主な技術開発動向
Major technology developments trend of CF linings

	Process	Application	Requirement	Technology development of Crystalline CF		
				Conventional product	Thermal insulation improvement, reduction in the amount of falling shot and strength improvement of blanket due to shot content reduction	Strength improvement of single fiber due to crystallization control Strength improvement of blanket
Application technology (lining structure development)	Reheating furnace	Ceiling, wall	Dealing with configuration	A typical Z-BLOK		
			Durability enhancement -Scale resistance -Dealing with regenerative burner	Scale resistant surface coating materials		
			Repairing technology	Repairing materials for joint		
	Skid support	Durability enhancement Installability enhancement	VFS skid support			
	Partition wall	Durability enhancement Installability enhancement		Z-BLOK partition wall		
Heat-treating furnace	Ceiling, wall	Prevention of scar formation on steel plate		Unwrapped Z-BLOK	Unwrapped Z-BLOK	
		Low thermal inertia	Z-BLOK type burner tile			
		Burner tile	Durability enhancement -Wind velocity resistance	VFS burner tile	Z-BLOK type burner panel	

表3 結晶質CFの品質向上の変遷
Transition in quality improvement of crystalline CF

Major quality item		Crystalline CF Blanket		
		M	MLS	MLS-2
		Conventional product	Shot content reduction	Strength improvement of blanket
Chemical composition (%)	Al ₂ O ₃	72		
	SiO ₂	28		
Mineral composition (%)		Mullite		Mullite, Alumina
Shot content 45 μm (%)		23	5	5
Single fiber tensile strength (MPa)		1 000		1 500
Linear shrinkage (%) 1 600 × 24h		1		

る非繊維粒状物“ショット”と呼んでいる)を大幅に削減するとともに、厚みによってその効果の違いはあるもののブランケットの引張強度が大幅に改善された点である(表3, 図4: 低ショット品(MLS))。表面処理工程においては、鋼板疵の原因となるCF中に含まれるショットの脱落防止用に、CFライニング表面にSUS板や長繊維のクロスを現地で施工する工法に代わって、事前にZ-BLOK表面に低ショット結晶質CFブランケットを積層したモジュールを採用することで工程を省略する工法も採用可能になった。また、この高温域における引張強度の改善により、加熱炉仕切壁用Z-BLOKの長尺化と寿命信頼性向上の必須要素として効果を上げている。

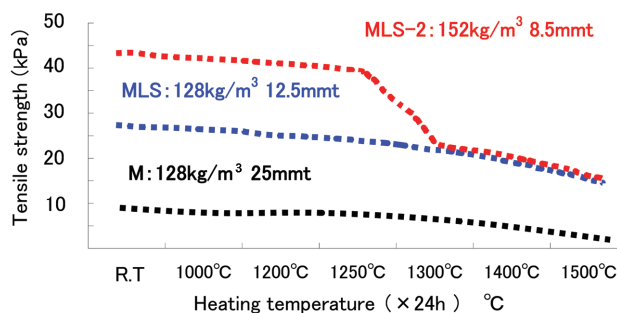


図4 代表的な結晶質CFブランケットの引張強度
Tensile strength of typical crystalline CF blanket

第二段階は、結晶質CFの結晶構造を制御することで単繊維強度が大幅に改善され、ブランケットの引張強度も著しく向上したことを特徴とする(表3, 図4: 高強度微結晶品(MLS-2))。この結晶構造を保持するブランケットは1250℃までは強度低下がなく可撓性を有しており、ガス流速の影響が無視できない熱処理炉のバーナー周辺のライニング材としても適用範囲を広げている。

3.2.2 CFライニング用途技術開発動向

(1) 加熱炉のCFライニング

(i) 結晶質CF Z-BLOK

結晶質CFは、上述のとおり高温収縮が小さく、圧縮復元性が高温まで維持されるため加熱炉のライニングに適しているが、非晶質CFに比べ高価であることから、高温部位のみを結晶質CFとしたコンビネーションタイプのZ-BLOKが併用されることが多い(図5のBHタイプ, Bタイプ)。

また、加熱炉形状によっては、直方体状の標準型のみでは対応できないため、コーナー型、リントル型、2連型等の多様な異型モジュールが適材適所に採用されている。

(ii) 非水冷仕切壁

1995年5月に稼働を開始したT社加熱炉に、長さ1.4mのZ-BLOKタイプの非水冷仕切壁が初めて採用され、現在まで特段の補修なく使用されている。しかし、2001年1月に操業を開始した堺製鐵所大形加熱炉に採用された長さ2.0mの同仕様仕切壁は、1年もたずに途中から破断し脱落する現象が生じた。この背景には、仕切壁の単なる長尺化の問題以外に、省エネルギー、環境対策で積極的な採用が進んだ蓄熱式燃焼システム(リジェネレーター)導入による操業条件および炉内環境変化の影響がある。

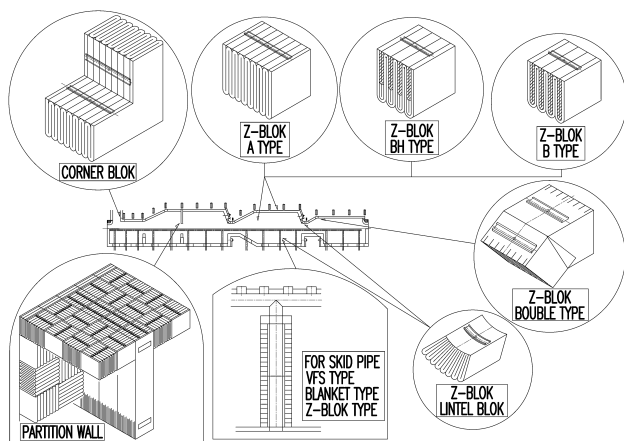


図5 加熱炉の代表的なライニング例
Typical CF linings in reheating furnace

従来に比べ、高温、高速で火炎パターンが長くなったフレームが直接壁に接すると共に、高速の火炎で煽られた苛酷なスケールアタックによる繊維のダメージが顕著であった。それ以降、基材ブランケットの仕様を高温でも高い引張強度を維持するMLSに変更し、直接火炎が触れる繊維表面には高温においても耐スケール性、耐熱収縮性を有するコーティング材を塗布することで(図6)、同大形加熱炉、その他八幡製鐵所熱間圧延加熱炉、室蘭製鐵所NCR加熱炉、君津製鐵所大形加熱炉等において長さ2.0mを超えるZ-BLOKタイプの非水冷仕切壁が採用されているが、不慮の脱落に至るリスクは軽減されている。

(iii) スキッドサポート(図7参照)

スキッドサポート用断熱材には、冷却水による熱損失低減の観点から従来から低熱伝導性である繊維質断熱材の適用が試みられてきたが、低熱伝導性と耐久性の両方を満足する材質がないため、各製鐵所の各加熱炉でそれぞれ異なる仕様の構造が採用され、試行錯誤が繰り返行われている。中でも、ブランケットをドーナツ状とし、その一端に切れ込みを入れたものをスキッドサポートに嵌め込む工法は熱伝導性、施工性の点において優れているが、耐久性に難点があった。

この利点を維持しつつ耐久性を改善する方法として、硬質に仕上りブランケットと同等以上の熱伝導率を実現できる真空成形品(VFS)を基材として採用した³⁾。また、嵌合構造を工夫することにより、半円状の2分割品をドーナツ状にスキッドサポートを包む工法とし従来同等の施工性を維持した。基材を硬質な繊維構造としたことで、上述の耐スケール性・耐熱収縮性コーティング材の硬化固着性も高まり、スケールアタックに対しての相乗効果を挙げている。名古屋製鐵所熱間圧延加熱炉では、従来のブランケット型に比べ約2.5倍の寿命延長の効果が明らかになった。

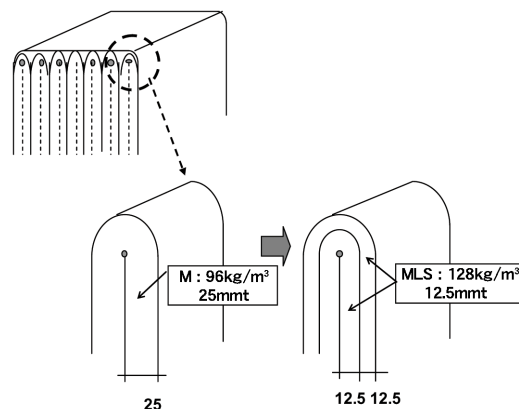


図6 非水冷仕切壁のブランケット標準仕様
Standard Z-BLOK type partition wall

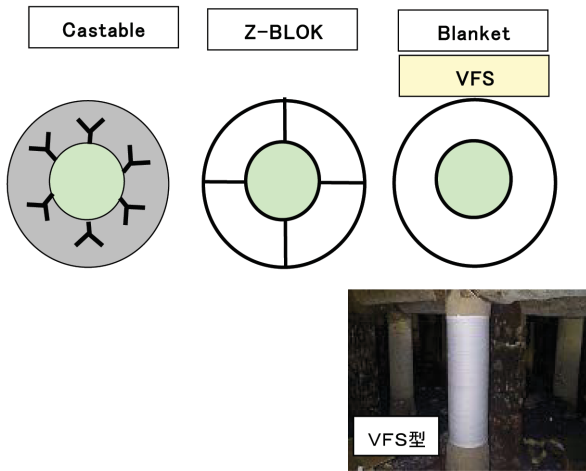


図7 代表的なスキッドサポート断熱材の断面模式図、及びVFS型断熱材の施工写真

Cross-section profile of typical skid support insulation and photograph of VFS type insulation

(2) 熱処理炉のCFライニング

(i) 結晶質CF Z-BLOK

鋼板の熱処理炉では、各炉の熱処理目的・温度に対応した種々の断熱ライニング構造が採用されている。1000℃以下の温度域では安価な非晶質CFを使用したライニング構造が基本的に採用されているが、鋼板疵の原因となるCF中に含まれるショットの脱落防止用にCFライニング表面にSUS板や長繊維のクロスを現地で貼り付ける工法が一般的に取られている。低ショット結晶質CFブランケットが開発されたことで、Z-BLOKの表面層のみに低ショット結晶質CFブランケットを積層したモジュールを採用することで工程を省略する工法も採用可能になった(図8)。

(ii) バーナーパネル

2005年12月に改造した君津製鐵所第4連続亜鉛

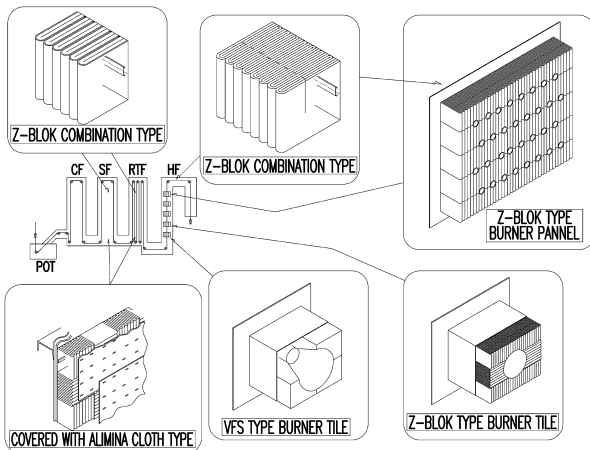


図8 熱処理炉の代表的なライニング例
Typical CF linings in heat-treating furnace

めっきラインの直火加熱帯(HF)では、直火還元バーナーから高速の燃焼ガスを吹き付けて鋼板を加熱するため、炉殻構造およびバーナーパネルは全て不定形耐火物から構成されていたものを、オールファイバーライニング(バーナー燃焼管にはセラミックス製スリーブを採用)に変更した。このライニングに採用されたのは、MLS-2ブランケットを表層に積層したZ-BLOKである。

MLS-2ブランケットは、耐風速性に優れるだけでなく、一定の耐スケール性の効果が認められている

(iii) バーナータイル

名古屋製鐵所第3連続亜鉛めっきライン及び第4連続亜鉛めっきラインの無酸化炉(NOF)では、既に天井、壁部はZ-BLOKライニング化が実施されていたが、不定形質バーナータイルの熱衝撃による破損の危険性から炉の昇降温に時間をかける必要があり、それでも不定形質バーナータイルが破損するという課題があった。

バーナー能力に応じて、第3連続亜鉛めっきラインではZ-BLOK製の、第4連続亜鉛めっきラインではVFS製のバーナータイルが採用されている。両者とも耐風速性の観点から特殊な繊維配向で形成されている。

4. 生体溶解性繊維Superwool(スーパーウール)¹⁾

4.1 人造非晶質繊維の発がん性に関する分類

昨今アスベストがもたらした健康被害に関する報道は記憶に新しいところである。これまでセラミックファイバーが原因で人に対する腫瘍発症等の健康障害は報告されていないが、1997年European Union(EU)はEU指令67/548/EECに基づく“発がん性に関するカテゴリー分類”にMMVF(=man-made vitreous fibers = 人造非晶質繊維)を追加した。

以来非晶質CFはEU指令97/69/EC等によりCategory 2(人に対して発ガンの疑いがある)に分類され、包装表示が決められている。その分類をWHO(世界保健機関)の外部組織であるIARC(International Agency for Research on Cancer)の分類と共に表4に示す。EU各国では非晶質CFの使用に関する規制を強めており、作業場の暴露繊維濃度基準の強化をはじめに、ドイツでは建材分野での使用を禁止している。

生体溶解性繊維Superwool(スーパーウール)は、EU指令に基づく動物実験でEU指令が適用されない事が証明され、Category 0に分類される人造非晶質繊維である。

表4 発がん性に関するカテゴリー分類例
Examples of carcinogen classification

European Union (EU)	IARC (WHO)
Category 1 Known to be a human carcinogen Asbestos	Group 1 Carcinogenic to man Asbestos
Category 2 Carcinogenic to animals. To be used as if it is carcinogen to man. Refractory ceramic fiber Micro glass wool	Group 2A Probable human carcinogen Ultraviolet radiation
Category 3 There is some doubt but information is not sufficient to classify in category 2 Glass wool Rock wool	Group 2B Possible human carcinogen Refractory ceramic fibers Special-purpose fiber
Category 0 Substances or preparation which have been received but not classified Continuous glass filament Superwool	Group 3 or 4 Not classifiable Glass wool Rock wool

4.2 Superwoolの種類と特性

Superwoolの化学成分を表5に示す。非晶質CFは $Al_2O_3-SiO_2$ 系であるが、Superwoolは $SiO_2-CaO-MgO$ 系となっている。生体溶解性の機構は完全には解明されていないが、莫大な組成の中から、生体溶解性、耐熱性、生産性を満足する組成が選定された。

耐熱性能の指標のひとつである加熱線収縮特性を図9に、使用温度範囲の分類を図10に示す。汎用グレードのSW607は、1100 付近までは1260 グレードの非晶質CFより収縮率は小さいが、1150 以上での変化が急激であるため分類温度を1100 としている。近年開発された高温グレードSW607HTは、1300 加熱においても2%程度の収縮に収まっており、1260 グレード非晶質CFの代替と位置づけられる。

加熱線収縮特性については、非晶質CFに比類する特性が実現されているが、生体溶解性機能に関連する特性として、他材料と反応して低融点物を形成し異常収縮し易いこと、再加熱時の結晶化温度が低く結晶化

表5 Superwoolの種類と化学成分
Superwool types and chemical composition

Chemical composition (%)	SC 1260	Superwool	
		607	607HT
SiO ₂	52-56	62-68	70-80
Al ₂ O ₃	44-48		
CaO+MgO		25-40	18-25
Others	< 3	< 1	< 3

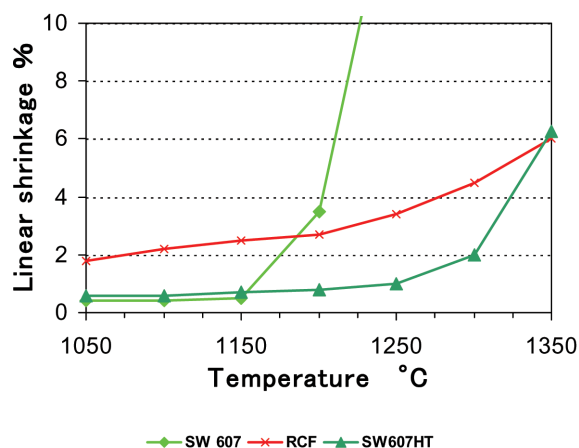


図9 Superwoolの加熱線収縮率 (温度×24h)
Linear shrinkage after heat treatment at each temperature for 24 hours

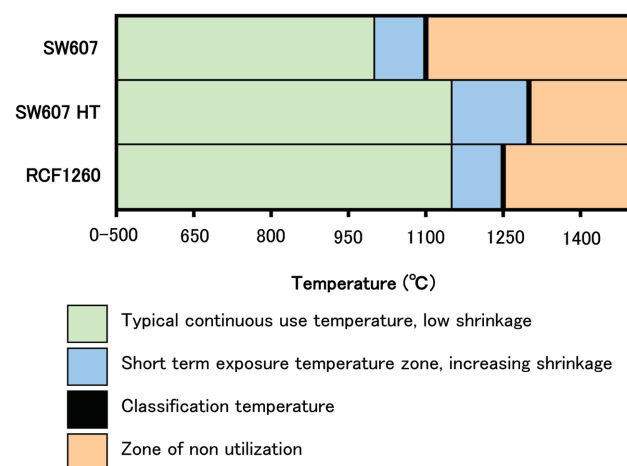


図10 Superwoolの種類と分類温度
Superwool type and classification temperature

した繊維の脆化に関する使用上の制限が観察されている等、各用途において要求されるその他実用上の耐熱特性については、非晶質CFと同等ではない点は留意を要する。

4.3 Superwoolの用途開発

新日化サーマルセラミックス堺工場では、SW607の本格生産を2007年11月から開始している。本格生産開始に当たっては、Thermal Ceramicsで新たに開発した“低ショット技術”に対応する設備改造と操業管理を導入し、従来品に比し断熱性能、強度特性が改善されたSW607が供給可能となった(製品名: Superwool 607 plus)。国内でのSuperwool新規用途開発、及び非晶質CFからの代替を進めているところである。

主たる用途

安全先進地域であるEUにおいては、Superwoolの販売量は2003年以前からすでに非晶質CF販売量の2倍を超えている。“家庭用、業務用の厨房機器断熱材”、“船舶用、建築用の耐火被覆材”が主たる民生用途であるが、“ガスタービンコンバインドサイクル発電プラントにおける排ガスボイラー(HRSG)用断熱材”から“プレーキパット用補強材”等の工業用途でも非晶質CFからの代替が進んでいる。日本国内でも同様な分野からのSuperwool採用が中心となっている。

鉄鋼プロセス用途

国内においては、各製鐵所の炉材グループを中心に、汎用グレードであるSW607の鉄鋼プロセスでの使用可能性についてその試用、評価を実施しているところである。

2005年以降の君津製鐵所バッチ式ベル型焼鈍炉では、従来の非晶質CF製Z-BLOKからSW607製Z-BLOKライニングに逐次切り替えを行っている。

EUでは、近年開発された高温グレードSW607HTの採用事例が増えている。1000～1100℃領域の加熱炉ではSW607HT製Z-BLOKがライニング材として使用されており、“レードルゲートスライド用断熱材”、“ダンディシュの保温カバー”の消耗部材としての使用

実績も報告されている。今後の国内での試用、評価を期待したい。

5. まとめ

地球温暖化防止に寄与する省エネルギー技術の一環として、鉄鋼分野における新日化サーマルセラミック断熱技術開発の役割は重要であると認識している。実施成果に至らずに残した課題もあり、一方で鉄鋼プロセスの効率化は断熱材にとって過酷な条件変化を伴い品質改善が完了することはない。また、環境に優しい製品の提案も人的環境問題に欠かせなくなっている。

Thermal Ceramicsではさらなる高温グレードの生体溶解性繊維の開発にも着手している。継続して炉材技術関係者との連携に努め、より一層省エネルギー、環境に配慮した断熱材開発に繋げていく必要がある。

参考文献

- 1) 木船勲 ほか：製鉄研究．(331)，34(1988)
- 2) 臼井美文 ほか：鉄と鋼．75(2)，78(1989)
- 3) 寺島英俊 ほか：耐火物，57(2)，92(2005)
- 4) 大霜紀之：セラミックス，42(5)，364(2007)

お問い合わせ先
新日化サーマルセラミックス(株) 本社
TEL(03)5207-7641