

技術報告

日本製鉄(株)鹿島第1高炉熱風炉への海外原料製珪石れんがの導入

Introduction of Imported Silica Brick to Hot-blast Stove Refractory in Kashima No.1 Blast Furnace

葛西篤也*
Atsuya KASAI

抄 録

日本製鉄(株)では2004年に稼働した鹿島第1高炉で3基の熱風炉を新設し、この熱風炉に使用する海外原料製珪石れんがの品質調査を行った。メーカーが異なる4つの珪石れんがを調べ、 SiO_2 鉱物相含有量と圧縮クリープ試験の結果から、1材質を選定した。一方、複数のれんがサプライヤーを確保するとの方針から、採用を決めたメーカーのれんが材と別メーカーのれんが材の改良を検討し、CaO添加量を調整した材料を開発して熱風炉へ採用した。

Abstract

We constructed 3 hot-blast furnaces at Kashima No.1 blast furnace, which blow in 2004, and conducted a quality investigation of silica bricks, which were used in this hot-blast furnace, made overseas. 4 silica bricks, whose manufacturers were different, were estimated. 1 silica brick was selected by the results of some characteristics of 4 silica bricks and containing ratios of silica polymorph, compressive creep test. On the other hand, based on our policy of securing plural brick suppliers, we considered improving another silica brick which we decided to use. We developed a material with adjusted CaO addition and adopted it for Kashima hot-blast furnace.

1. 緒 言

熱風炉の内張り材や蓄熱媒体(以下、チェッカーれんがと呼称)のうち、特に高温になる部分には珪石れんがを多量に使用している。熱風炉の内張り耐火物は溶鉄や溶融スラグと接触することがなく、その損傷は精錬炉に比べると遙かに軽微であり、このため、例えば高炉2炉代で熱風炉を1炉代使用することが常態化している。一方、熱風炉改修間隔の長期化は珪石れんがの需要低下を招き、れんが製造に適した国内の珪石原料の枯渇と相まって、現在の熱風炉改修では海外原料を使った珪石れんがを使用せざるを得ない状況にある。日本製鉄(株)では2004年に稼働した鹿島第1高炉は3基の熱風炉を新設したが、海外原料による珪石れんがを使用し、現在まで問題なく操業を行っている。本報では、この海外原料製珪石れんがの導入における品質調査と材料改良の経緯について述べる。

2. 熱風炉用珪石れんがについて

熱風炉は基部に燃料ガスと空気を混合、燃焼させて高温

の燃焼ガスを発生させるためのバーナーを備えた燃焼室と、その熱を蓄えるためのチェッカーれんがを数多く積み上げた蓄熱室から構成されている。熱風炉は高炉1基に対して通常3基以上が必要であり、その高さは大型高炉用の熱風炉の場合40m以上に達するため、チェッカーれんがは常にれんが積みによる圧縮応力を受け続ける。

熱風炉の操業では、燃焼室で高温の燃焼ガスを発生させて、これを蓄熱室に送り込み、一定時間チェッカーれんがを加熱する。その後、高炉への送風タイミングに合わせて燃焼ガスの流れと逆の方向に、送風機を使って冷空気を送り込み、チェッカーれんがの熱で1200℃程度まで加熱して、高炉炉内へ羽口から送り込むことが行われている。

図1に形式の異なる外燃式熱風炉蓄熱室の配材例を示す。いずれの形式でも高温の熱風が当たるため高温となる燃焼室や、燃焼室と蓄熱室をつなぐ連結管の内張りや蓄熱室上部のチェッカーれんがは珪石れんがが用いられている。珪石れんがはコークス炉でも多用されている材料であるが、熱風炉の使用部位の温度は1400℃を越えるため、コークス炉用れんが以上に耐クリープ性に優れた材質が必

* 設備・保全技術センター 無機材料技術部 無機材料技術室 上席主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

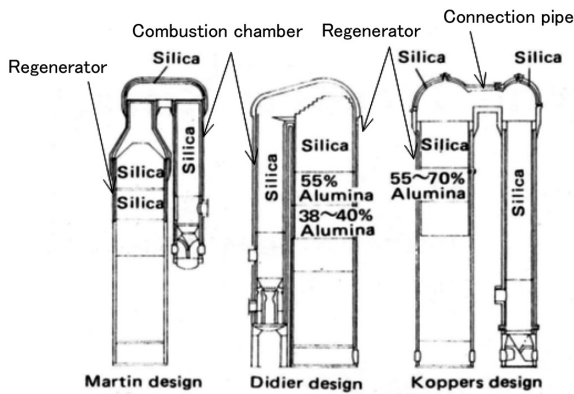


図1 形式の異なる外燃式熱風炉の耐火物配材例¹⁾

Refractories of various hot stoves with external combustion chamber¹⁾

要である。このためコークス炉用珪石れんがよりも SiO₂ 含有量が多く、高温下でクリープの原因になる液相が少ないれんがが使用される。

一方で、液相を介した溶解・析出反応^{2,3)}による SiO₂ の相転移は生じにくくなるが、海外の珪石原料は日本産に比べて石英の結晶が大きく相転移しにくい⁴⁾ため、れんがに石英が残留する場合がある。住友金属工業(株)(当時)では、それまでに熱風炉に海外原料製珪石れんがを使用した実績がなく、導入にあたり品質調査を行う必要があった。このため、調査は耐クリープ性とれんが中の SiO₂ 鉱物相の含有量を重点に行った。

3. 海外原料製珪石れんがの品質調査と改良⁵⁾

3.1 海外原料製珪石れんがの品質調査

表1に調査を行った珪石れんがの嵩比重、見掛気孔率と化学組成を示す⁵⁾。A, C, Dは海外珪石原料を使用して海外で製造されたれんがでメーカーが異なっている。BとCは同じメーカーのれんがであるが、Bは海外珪石原料を使用して国内で製造したれんがであり、CはBの相当品である。各れんがとも焼成は連続窯で行ったものである。表2に各珪石れんがの SiO₂ 鉱物相の定量結果を示す⁵⁾。比較のため、過去に東日本製鉄所鹿島地区の熱風炉に使用した日本原料製珪石れんが材の分析結果も示した。A, D材では石英の残留が認められた。B, C材のトリジマイト量は比較材よりも多く、また石英の回折ピークも殆ど認められな

表1 調査した海外原料製珪石れんがの物性値⁵⁾
Properties of investigated silica brick samples⁵⁾

Sample No.	A	B	C	D
Bulk density / -	1.82	1.89	1.83	1.83
Apparent porosity / %	21.1	18.3	20.3	21.0
Chemical composition				
SiO ₂ / mass%	96.5	95.6	96.1	96.2
CaO	1.9	2.8	1.9	2.2
Fe ₂ O ₃	0.7	0.6	0.9	1.3
Al ₂ O ₃	0.5	0.7	0.6	Trace
Production country	China	China	China	Europe

かった。

これに対してA, D材のトリジマイト量は比較材よりも少なく、特にD材ではトリジマイトよりもクリストバライトの含有量が多かった。クリープ試験は、試験片に応力を加えながら大気雰囲気中で各試験温度まで5℃/分の速度で昇温して50時間保持し、その後、直ちに試験片から圧縮治具を離して応力を取り除いた。次に炉内放冷で室温まで冷却して試料高さを計測し、試験前の試料高さとの差から歪を求めた。表3にクリープ試験後に求めた各れんがの歪を示す⁵⁾。1500℃ではA, B, C材は収縮したが、D材は膨張した。1550℃ではC材は収縮したが、A, B, D材は膨張した。圧縮クリープでは試験後の試験片高さが変化しないか、収縮を示すのが一般的であり、膨張はクリープ試験中に材質に何らかの組織変化が生じたと考えた。このため、前述の SiO₂ 鉱物相含有量の結果と合わせて、熱風炉2基へのC材の採用を決めた。

3.2 SiO₂ 鉱物相の含有量変化

圧縮クリープ試験後に珪石れんがが膨張した原因を調査した。図2, 3, 4, 5に各れんがのクリープ試験前後の SiO₂ 鉱物相の含有量の測定結果を示す。れんがによってクリープ試験後の SiO₂ 鉱物相の含有量に差があり、結晶相の転移挙動に差が生じていた。C, D材は試験前と1500℃のクリープ試験後のトリジマイトとクリストバライトの含有量はほぼ同じであるが、A, B材は1500℃のクリープ試験後にトリジマイトからクリストバライトへの転移が進み、クリストバライト量が増加していた。1550℃のクリープ試験後では全てのれんがのクリストバライト量が増加していたが、C材の増加が10mass%程度であったのに対し、A, B材ではクリストバライト量が24~26mass%増加しており、さらにD材は著しくクリストバライトへの転移が進み、SiO₂ の約94mass%がクリストバライトへ転移していた。

図6に1550℃のクリープ試験後の歪と見掛気孔率の変化量との関係を示す。見掛気孔率の変化量は試験前後の見掛気孔率の差を%で示したものであり、歪と見掛気孔率の

表2 各珪石れんがの SiO₂ 鉱物相の含有量⁵⁾
Contents of SiO₂ polymorph in each silica brick samples⁵⁾

Sample No.	A	B	C	D	Conventional
SiO ₂ content / mass%	96.5	95.6	96.1	96.2	95.6
Tridymite / mass%	61.7	73.1	75.2	42.8	69.5
Cristobalite	34.1	22.4	20.8	52.3	27.1
Quartz	0.7	Trace	Trace	1.1	Trace

表3 各珪石れんがのクリープ試験後の歪量⁵⁾
Strains of each silica brick samples after creep test⁵⁾

Sample No.	A	B	C	D	
ε / %	1500℃×50h	-0.01	-0.07	-0.01	+0.03
	1550℃×50h	+0.14	+0.15	-0.05	+0.41

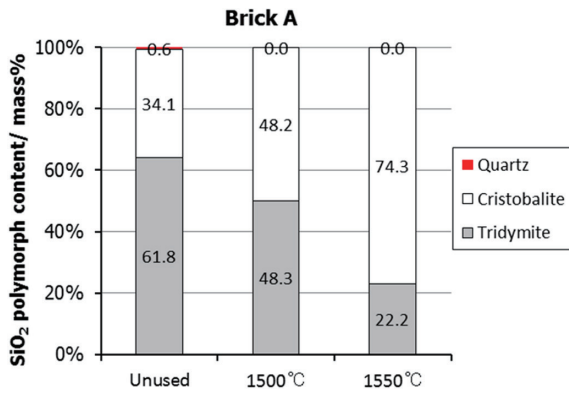


図2 クリープ試験によるA材のSiO₂ 鉱物相の変化
Alteration of silica polymorph contents of brick A by creep test

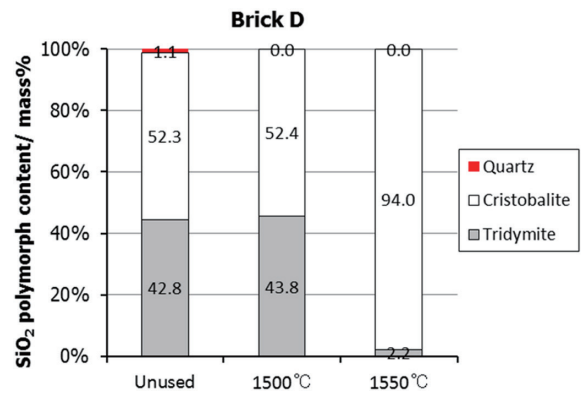


図5 クリープ試験によるD材のSiO₂ 鉱物相の変化
Alteration of silica polymorph contents of brick D by creep test

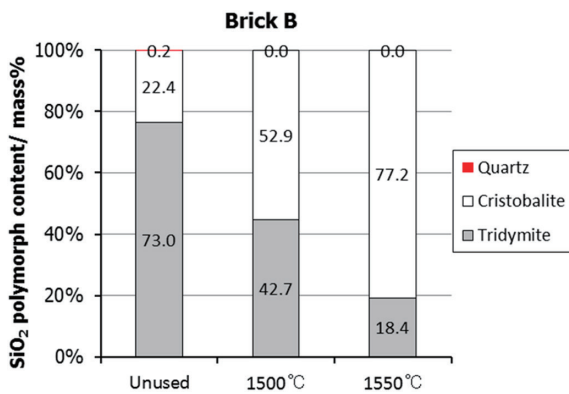


図3 クリープ試験によるB材のSiO₂ 鉱物相の変化
Alteration of silica polymorph contents of brick B by creep test

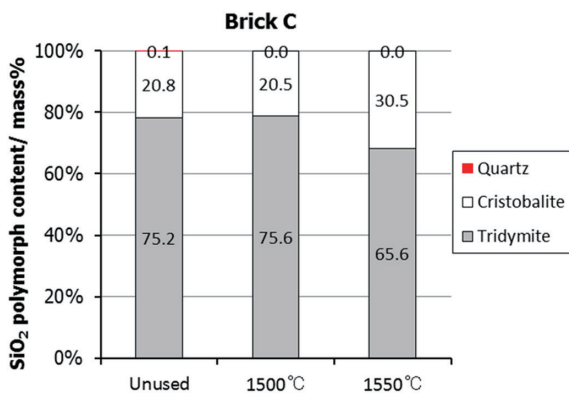


図4 クリープ試験によるC材のSiO₂ 鉱物相の変化
Alteration of silica polymorph contents of brick C by creep test

変化量はほぼ正の相関を示し、膨張したサンプルは見掛気孔率が増加していた。その一方で、膨張しなかったサンプルCはあまり見掛気孔率の変化は生じていなかった。クリープ試験前後でのSiO₂ 鉱物相の測定結果と合わせ、クリープ試験においてサンプルが膨張したのは、クリープ試験中にトリジマイトからクリストバライトへの転移が進み、これに伴って空隙が生じたためと考えられた。

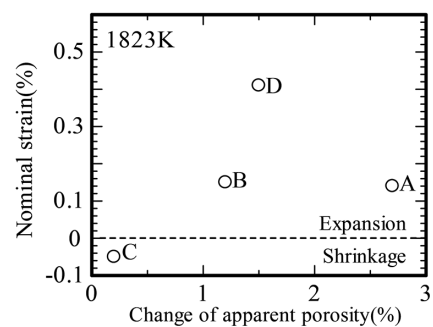


図6 試作珪石れんがのクリープ試験後の歪と見掛気孔率の関係
Relationship between nominal strain and change of apparent porosity of trial bricks

3.3 珪石れんがの改良

C材の採用を決めたが、れんが供給の安定確保から複数メーカーからのれんが購入を行うとの方針から、A材の改良に取り組んだ。前節の調査で、クリープ試験での膨張は、トリジマイトがクリストバライトへ転移したことが原因と考えられたため、A材のトリジマイト含有量を増加させることを検討した。珪石れんがの製造では、れんがの原料である珪石のSiO₂ 鉱物相は石英であり、石英をトリジマイトやクリストバライトへ相転移させるため、①高温中で長時間焼成する、②転移促進材であるCaOを添加する、ことが行われている。このうち①は、メーカーで検討を行った結果、A材の製造で連続窯を移動するれんが積載台車の送り速度が最小であり、連続窯では焼成時間の延長ができないこと、またバッチ窯は休止しており再稼働できないとの判断を受け、実現できないことが分かった。このため、②の手段のCaO添加量増量を検討した。

表4に試作した2種のれんがの嵩比重、見掛気孔率、化学組成を示す。ベースとしたA材に対してNo.2材はCaO量を0.9mass%、No.3材は1.7mass%増加したが、各試作れんがの嵩比重と見掛気孔率に大きな変化は見られなかった。図7にA材と試作れんがのCaO添加量とトリジマイト含有量の関係を示す。CaO添加量の増加に伴ってト

表4 試作珪石れんがの物性値
Properties of trial silica bricks

Sample No.	A (base)	2	3
Bulk density / -	1.82	1.83	1.83
Apparent porosity / %	21.1	20.7	20.3
Chemical composition			
SiO ₂ / mass%	96.5	95.7	94.9
CaO	1.9	2.8	3.6
Fe ₂ O ₃	0.7	0.7	0.7

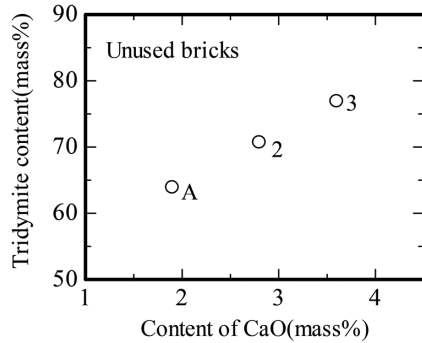


図7 試作珪石れんがのCaO添加量とトリジマイト含有量の関係

Relationship between CaO addition and tridymite content of trial bricks

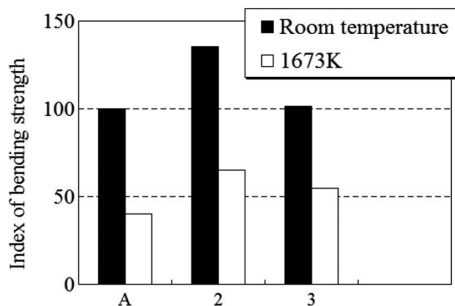


図8 試作珪石れんがとA材の曲げ強度の比較
Comparison of trial bricks bending strength

リジマイト含有量も増加し、CaOを2.8%添加した試作れんがNo.2は表2に示した比較材のトリジマイト含有量を超えた。このCaO添加量の増加でトリジマイトの生成量が増加したのは、CaOとその他の不純物からなる液相の生成量が増え、溶解・析出反応^{2,3)}が進行し易くなるためと考えられる。しかしながら生成した融液が過剰に残留していると熱間強度は低下すると考えられることから、試作れんがの熱間強度を測定した。

図8にA材と試作れんがNo.2、No.3の1400℃の熱間曲げ強度の測定結果を示す。図ではA材の室温強度を100としてその他の強度をこれに対する比率で示している。全てのれんがで熱間曲げ強度は室温強度の50%程度まで低下していたが、CaO添加量の増加による熱間曲げ強度の低下は認められなかった。熱間曲げ強度はCaO添加量が2.8mass%のNo.2材が最も高かったが、CaOを3.6mass%添加したNo.3材はNo.2材に比べると熱間曲げ強度は低下し

表5 試作珪石れんがのクリープ試験後の歪量
Strains of trial bricks after creep test

Sample No.	A	2	3	
ε / %	1500℃×50h	-0.01	-0.01	+0.09
	1550℃×50h	+0.14	+0.01	+0.09

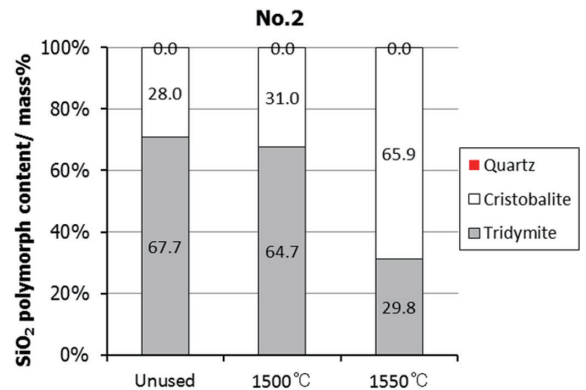


図9 クリープ試験によるNo.2材のSiO₂鉱物相の変化
Alteration of silica polymorph contents of trial brick No.2 by creep test

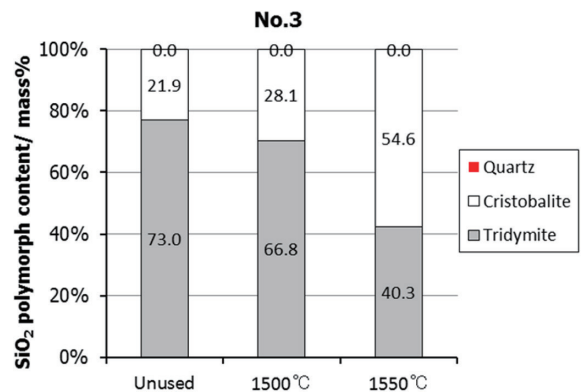


図10 クリープ試験によるNo.3材のSiO₂鉱物相の変化
Alteration of silica polymorph contents of trial brick No.3 by creep test

た。次に試作れんがのクリープ試験を行い、1500℃、1550℃での歪とクリープ試験前後でのSiO₂結晶相の含有量を調べた。表5にクリープ試験後の各試作れんがの歪を示す。表5には比較のため、表3で示したA材の歪を示した。No.3材は1500℃、1550℃で膨張を示し、No.2材は1500℃、1550℃共に歪の増減は殆ど見られなかった。

図9にNo.2れんが、図10にNo.3れんがのクリープ試験前後のSiO₂結晶相含有量の測定結果を示す。A材は1550℃でもトリジマイトからクリストバライトへの転移が進行しており、1550℃ではトリジマイトの含有量は20%程度まで減少した。しかし試作れんがでは1500℃、1550℃共にクリストバライトへの転移は抑制され、1550℃におけるトリジマイトの含有量はNo.2材で約30%、No.3材では約40%まで増加した。以上の試作結果から、A材をベースとしたトリジマイト含有量の増加では、CaOを3.6mass%添加したNo.3材が増加量は多かったが、熱間曲げ強度が

高く、クリープ試験での歪変化が少なかったNo.2材をA材の改善材として、残りの熱風炉1基への採用を決めた。本改善材を採用した熱風炉は稼働から15年経過したが、特に問題は生じていない。また、その後、稼働した和歌山第1高炉および第2高炉の熱風炉でも使用している。

4. 結 言

本報では2004年に稼働した鹿島第1高炉熱風炉に導入した海外原料製珪石れんがの導入における品質調査と材料改良の経緯を述べた。近年では、熱風炉やコークス炉などの長期稼働炉へ使用する珪石れんが以外の高アルミナ質れんがや粘土質れんがでも海外原料製れんがを使用することが一般的になっており、本報で述べたような品質以外の製品寸法のばらつきが多い場合や、遠方からの運搬時に破損

が起きることがあるなど、様々な問題が発生する懸念がある。これらの問題を意識しつつ、海外原料製れんがをいこなすエンジニアリングが必要であり、引き続き検討していきたい。

参考文献

- 1) Nishina, T., Takehara, S., Terao, M.: Taikabutsu Overseas. 2 (1), 98 (1982)
- 2) 山口明良, 加藤要: 耐火物. 36 (2), 8-20 (1984)
- 3) 日本鉄鋼協会: 第145回西山記念技術講座. 鉄鋼業における耐火物技術の展望. 1992, p.31
- 4) 清水公一, 波多江英一郎, 三島昌昭, 浅野敬輔, 大和次夫: 耐火物. 59 (1), 10-15 (2001)
- 5) 葛西篤也, 大津信宏: 耐火物. 58 (6), 302-308 (2006)



葛西篤也 Atsuya KASAI
設備・保全技術センター 無機材料技術部
無機材料技術室 上席主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511