669.162.263.45:669.295:546.821



## (25) 高炉炉床におけるチタンベアーの性状について

No. 64187

富士製鉄，室蘭製鉄所
工博　久田清明・工博　城本義光・○恵藤文二

## On the Properties of Ti-bears Sampled from the Blast Furnace Hearth.

*Dr. Kiyoaki* HISADA, *Dr. Yoshimitsu* JYOMOTO and *Bunji* ETOU.

### I. 緒　　言

pp1616-1619

高炉装入原料に含チタン鉱石を多量に使用すると炉底に桃色ないし赤銅色のいわゆるチタンベアーが生成することは周知の事実である．しかし，このチタンベアーの組成については必ずしも諸研究者の意見が一致していない．

最近筆者らは含チタン銑鉄中におけるチタンの存在形態について研究し[1)2)]，銑鉄中ではチタンはおもに TiC と TiN の固溶体として存在することを確かめた．

本研究においては実験室的に作成したチタンベアー類似の固結物，高炉解体時に数次にわたり炉底から採取したチタンベアーなどについておもにX線回折により調べてみたのでその結果について報告する．

### II. チタンベアーの分布状況

Fig. 1 は S37 年5月に行なつた室蘭製鉄所第3高炉解体時に炉床におけるチタンベアーの付着状況を調べた結果および試料の採取位置を示す．ここでどういう物質をチタンベアーというかいろいろ問題もあるが既述の桃色～赤銅色の部分を含む物質全体をチタンベアーと考えた．図に示すようにチタンベアーは羽口から少し下付近から存在し始めるがその存在量は僅かであり，出銑口直下から炉底にわたり 50cm～1 m の厚さで鉱滓，コークス，黒鉛，銑鉄粒などとまじつて多量に付着している．赤銅色部には銑鉄粒，鉱滓，チタン化合物が混然一体となつておりしかも全体として層状に分布している．このようなチタンベアーの分布状況は S32 年10月に解体した室蘭第2高炉および S34 年9月に解体した室蘭第1高

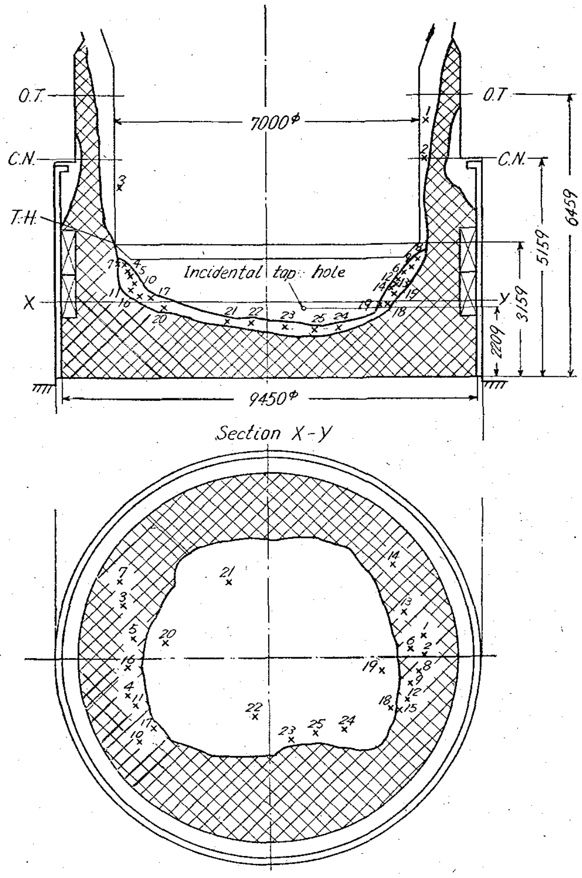



Fig. 1. Distribution and Sampling position of Ti bear in Muroran No. 3. B. F. hearth.

Table 1. Chemical compositions of the Ti-bear sampled from the blast fernace hearth.

| Sample name. | Si*3 | Ti*4 | $Al_2O_3$ | MgO | MnO | CaO | T. Fe. | T. C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| No. 2 B. F. | 1·43 | 32·42 | 4·52 | 1·31 | 0·64 | 12·15 | 2·55 | — |
| No. 1 B. F. Red (U*1) | 6·87 | 15·93 | 3·79 | 1·44 | 1·03 | 11·66 | 29·52 | 7·88 |
| No. 1 B. F. Blue. | 12·39 | 3·15 | 12·84 | 4·27 | 0·92 | 28·32 | 14·65 | 1·58 |
| No. 1 B. F. Red (D*2) | 9·07 | 26·80 | 4·98 | 1·48 | 1·01 | 9·55 | 16·32 | 8·34 |
| No. 3 B. F. No. 7 (A*5) | 5·21 | 20·81 | 6·17 | 0·20 | — | 11·84 | 17·38 | 11·07 |
| 〃 〃 (B*6) | 0·55 | 665 | — | — | — | | 85·69 | 2·80 |
| 〃 No. 9 (A) | 5·88 | 20·81 | 5·33 | 0·20 | — | 11·27 | 11·88 | 17·60 |
| 〃 〃 (B) | 4·44 | 25·40 | 5·04 | 0·20 | — | 10·15 | 23·75 | 6·44 |
| 〃 No. 12 (A) | 6·89 | 32·59 | 4·99 | 0·20 | — | 12·68 | 12·74 | 8·78 |
| 〃 〃 (B) | 1·98 | 24·20 | — | — | — | — | 55·40 | 5·28 |
| 〃 No. 14 (A) | 5·61 | 27·62 | 8·36 | 0·22 | — | 16·06 | 10·86 | 4·97 |
| 〃 〃 (B) | 0·40 | 8·50 | 0·87 | 0·14 | — | 1·09 | 69·36 | 3·51 |
| 〃 No. 21 | 0·91 | 13·80 | — | — | — | — | 82·55 | 4·27 |
| 〃 No. 22 | 0·85 | 0·50 | — | — | — | — | 61·95 | 20·57 |
| 〃 No. 23 (A) | 1·16 | tr. | — | — | — | — | 90·19 | 2·92 |
| 〃 〃 (B) | 1·54 | 0·60 | 54·03 | — | — | 2·54 | 32·72 | 2·84 |

*1,*2 : This sample is divided following 3 zones, upper red layer, red (U), middle blue layer and down red layer, red (D).

*3,*4 : Because of the uncertainty of the configuration of Ti or Si compounds, contents are expressed with Ti and Si %.

*5,*6 : (A) is easy part to crush and (B) part is difficult to crush.

炉について調べた際にもほとんど同様であつた．ただ第3高炉の場合は前回の第 1，2 高炉のときと異なり炉底の未侵食煉瓦の目地に沿つて赤銅色物質と銑鉄との混合物が侵入していた．

## III. チタンベアーの性状

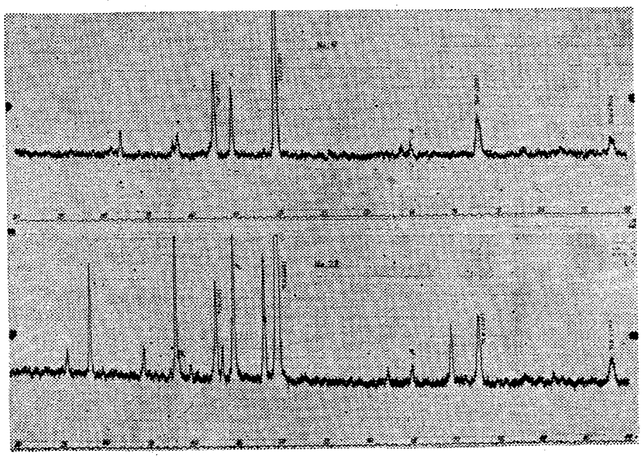
### （1） 化学成分

Table 1 は既述の室蘭第 2，1 高炉から採取したチタンベアーおよび室蘭第3高炉の Fig. 1 に示す位置から採取したチタンベアーの代表的なものから桃色～赤銅色に着色した部分のみを採取して分析した結果を示す．（破砕して手で選別したもの）．

表でわかるように煉瓦目地に侵入したもの（No. 21以降）を除いて赤銅色部の Ti% は高く，この部分の主要組成が Ti 化合物であることを示している．また，ほとんどいずれの試料についてもいえることは普通の鉱滓組成に比べて $Al_2O_3$ および CaO 含有量がかなり高いことである．なぜこのような現象が起こるのかは明らかでないがチタンベアーの生因と関係があると考えられるので今後研究する必要がある．炉底煉瓦目地侵入部のものは No. 21 では Ti%はきわめて高いが No. 22，23 では比較的少ない．これらのことからこの部分は Ti および C の偏析が相当あるが銑鉄中に Ti 化合物と炭素質物質が混入したものと考えられる．なお，No. 23（B）の $Al_2O_3$ が異常に高いのは目地組成が混入したことによるものである．

### （2） 組　　成

筆者らがさきに実験室的に溶製したチタンベアー[3]のうち赤銅色部を採取できた数種の試料およびS32年6月に解体した広畑第1高炉炉底から採取した試料，既述の室蘭第 2，1，3 高炉から採取した試料などについてX線回折を行なつてみた．供試料は赤銅色部を破砕し 40～60°C の HCl 中で溶解し，残査を時計皿にとつて水で洗条するとともに浮遊した黒鉛分を除去して乾燥した．X線回折装置および回折条件は銑鉄中のチタン化合物を研究した場合[1)2)]とまつたく同様にした．Photo. 1 はX線回折図を例示したものである．いずれの試料においても回折図に銑鉄中に現われた TiN と TiC の固溶体（筆者らは TiN(C) と表現した）と同様のピークが現われており，チタンベアー中ではチタンの多くが TiN(C) として存在していることが推察される．しかし，各試料中に現われた TiN(C) の格子常数は必ずしも同一でなく多少 TiN に対する TiC の固溶度が異なるようである．



No. 7: Sampled from the hearth wall.
No. 22: Sampled from the bottom brick mortar penetrated with bear.

Photo. 1. X-ray diffraction pattern of TiN (C).

Table 2. Lattice constant of TiN(C) in Ti-bears.

| Sample name | Lattice const. (Å) |
|---|---|
| 4 A—1* | 4•278 |
| 5 A—1* | 4•254 |
| 6 B—1* | 4•264 |
| Hirohata No. 1 B. F. | 4•260 |
| Muroran No. 2 B. F. | 4•266 |
| 〃 No. 1 B. F. (U) | 4•250 |
| 〃 〃 (D) | 4•250 |
| 〃 No. 3 B. F. No. 4 | 4•262 |
| 〃 〃 No. 5 | 4•259 |
| 〃 〃 No. 6 | 4•264 |
| 〃 〃 No. 7 | 4•264 |
| 〃 〃 No. 8 | 4•259 |
| 〃 〃 No. 9 | 4•266 |
| Muroran No. 3. B. F. No. 10 | 4•264 |
| 〃 〃 No. 11 | 4•269 |
| 〃 〃 No. 12 | 4•260 |
| 〃 〃 No. 13 | 4•266 |
| 〃 〃 No. 14 | 4•259 |
| 〃 〃 No. 15 | 4•264 |
| 〃 〃 No. 16 | 4•258 |
| 〃 〃 No. 17 | 4•268 |
| 〃 〃 No. 19 | 4•264 |
| 〃 〃 No. 20 | 4•259 |
| 〃 〃 No. 21 | 4•278 |
| 〃 〃 No. 22 | 4•272 |
| 〃 〃 No. 23 | 4•271 |
| 〃 〃 No. 24 | 4•274 |
| 〃 〃 No. 25 | 4•274 |

* Synthetic Ti-bears.

Table 2 は各試料中に現われた TiN(C) の格子常数を表示したものである．

表からチタンベアー赤銅色部中の TiN(C) の格子常数は 4•250Å から 4•278Å まで相当大巾に変化している．すなわちチタンベアーの主要組成である TiN(C) 中の TiC の固溶度は相当変化するようである．しかし，同一高炉から採取した室蘭 No. 3 高炉の試料についてみるに，炉床壁付着部分から採取した試料（No. 4～No. 20）では 4•258Å～4•269Å，平均約 4•263Å であまり大きな差はない．一方炉底煉瓦目地侵入部から採取した試料では 4•271Å～4•278Å，平均約 4•274Å で TiC 固溶度が相当大きくなつている．煉瓦目地侵入部から採取した試料では顕微鏡組織からも明らかなように銑鉄中にTiN(C)が介在している．TiC 固溶度の高いのは銑鉄中の TiC の影響を受けたためではないかと考える．

### （3） 顕微鏡組織

チタンベアー赤銅色部を反射顕微鏡で検鏡すると例外なく桃色～赤銅色に着色した美麗な TiN(C) が認められる．Photo. 2 に示すように鉱滓中に存在する TiN(C) は不定形塊状のものが多いのに比べ，銑鉄中に存在

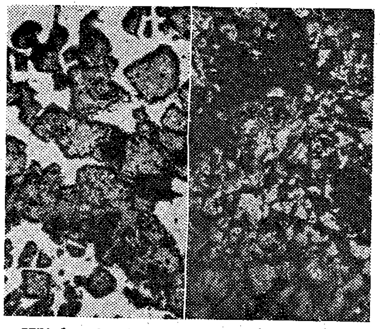



Photo. 2. Microstructure of TiN (C) appeared with pig iron and slag.

する TiN(C) は幾分 TiN または TiC 本来の結晶形である方形に近いものが多い傾向にある．したがつて分析の結果 Fe 分が圧倒的に多かつた室蘭第3高炉 No. 21〜No. 25 の試料中では TiN(C) はほとんど方形に近い形状で存在している．しかし，その色調はその他のものと大差ない．

## IV. 炉床から採取した TiN(C) による Ti ベアーの再現

上記の実験から高炉炉床に生成するチタンベアーの主要組成は TiN(C) と考えるが，この推察に間違いなければ Ti を含まない銑鉄，鉱滓の混合物に TiN(C) を添加して非酸化性雰囲気中で溶解すればチタンベアーが生成するはずである．

Table 3 はタンマン炉を用い黒鉛ルツボ中で合成した鉱滓および銑鉄の組成を示す．鉱滓は 80 メッシュ以下，銑鉄は 40 メッシュ以下 20%，80 メッシュ以下 80%に粉砕し両者を 10g，20g の割合に混合し，さらにこれに所定量の TiN(C) を添加してよく混合した．これをアルミナボートに入れ，エレマ炉を用い純 $N_2$ 気流中で2時間 15 分で 1400°C に昇温し，1400°C に1時間保つたのち $N_2$ 気流中で炉冷して銑鉄と鉱滓の分離状況を調べた．なお TiN(C) としては既述の室蘭第3高炉炉床の No. 9 の位置から採取したベアーの赤銅色部のみを 80 メッシュ以下に粉砕し 1：1 HCl に溶解して Fe 分を除いたのち水洗いして丁寧に不純物を除去したもの (65•7% Ti) を使用した．

Table 4 に TiN(C) の添加量，Photo. 3 に実験結果を示す．

写真でわかるように TiN(C) の添加量が 0•30g（鉱滓に対する Ti としての添加量 2•0%）以上になると鉱滓と銑鉄はほとんど分離しなくなり，いわゆるチタンベアーが生成している．

以上の実験から高炉に砂鉄を多量に装入すると炉床に難融性固結物が生成するとともに出滓の際流銑現象を起こして高炉操業を困難にする原因は炉床に生成している TiN(C) に間違いないといえる．

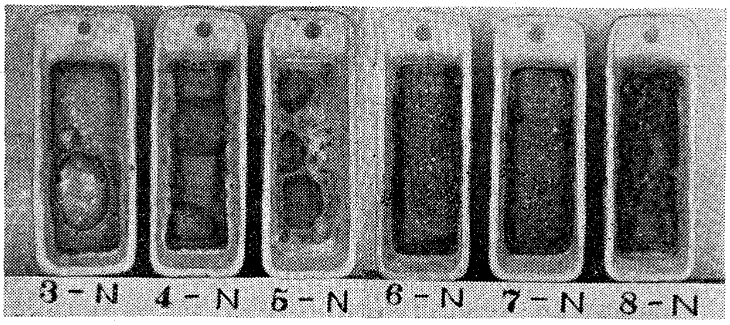



Photo. 3. Remanufacture of the Ti-fear by synthetic pig iron, slag and TiN (C).

## V. 結言

以上の実験結果を要約すると，

（1） 高炉炉床に生成しているチタンベアーの主要組成は TiN に TiC が固溶した固溶体（筆者らは TiN(C) と記述している）であり，高炉に砂鉄を多量に使用した場合炉底隆起，流銑現象をひき起こすのはこの TiN(C) である．

（2） TiN(C) 中の TiC 固溶度は高炉の操業条件，吹下し条件などにより多少異なるようであり，その格子常数も実験に供した試料では 4•250〜4•278Å まで変化していた．ただし同一高炉から採取したチタンベアー中の TiN(C) の格子常数にはあまり大きな差はなかつた．

（3） TiN(C) は鉱滓と共存するときは不定形塊状，銑鉄と共存するときは方形をしていることが多い．

（4） チタンベアーは高炉の羽口から少し下付近から存在し始めるがその量はわずかである．出銑口直下から炉底にわたり 50〜100cm の厚さで多量に付着している．また，場合によつては炉底の未侵食煉瓦の目地の中に銑鉄と共存して多量に侵入していることもある．

（5） チタンベアー中には一般に $Al_2O_3$%が高いが何故 $Al_2O_3$ が高くなるか，また，その影響はどうであるかは今後研究する必要がある．

## 文献

Table 3. Chemical composition of the synthetic slag and pig iron. (%)

| | $SiO_2$ | CaO | $Al_2O_3$ | MgO | C | Si | Mn | P | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Synthetic slag | 32•85 | 40•94 | 18•99 | 6•05 | | | | | |
| Synthetic pig iron. | | | | | 3•67 | 2•84 | 0•34 | 0•004 | 0•023 |

Table 4. Mixing rate of TiN. (C).

| | 3-N | 4-N | 5-N | 6-N | 7-N | 8-N |
|---|---|---|---|---|---|---|
| TiN (C) wts. added (g) | 0•03 | 0•075 | 0•15 | 0•30 | 0•45 | 0•75 |
| Ti addition for the slag (%) | 0•2 | 0•5 | 1•0 | 2•0 | 3•0 | 5•0 |

1) 森永, 杉森, 恵藤: 金属学会誌, 26 (1962) 4, p. 278
2) 森永, 恵藤: 金属学会誌, 26 (1962) 7, p. 461
3) 久田, 池野, 恵藤: 鉄と鋼, 43 (1957) 3, p. 211

669.162.24:669.162.266.42

## (26) 装入物炉内分布と流銑との関係について

No. 64188

大阪製鋼
堺 千代次・○堤 寿孝

## On the Relation between Distribution of Charge in Blast Furnace and Pig Iron from Cinder Notch at Slagging.

*Chiyoji* SAKAI and *Toshitaka* TSUTSUMI.

### I. 緒 言

pp1619~1621

滓口からの流銑による障害は高炉作業および操業において重要な問題であるが，その発生原因はまだ解明されるにいたつていない．たまたま当社西島第1高炉において No. 11 羽口上朝顔の鉄皮が赤熱したことがある．このとき休風して炉頂ガスに点火せしところ No. 11 羽口上炉壁部の上昇ガスの焔がはなはだしかつた．もしこの炉壁部の上昇ガス流が滓口側に起つた場合は滓口よりの流銑量が多くなるのではないかと考えられたので，炉内装入物の分布状態と流銑との関係を昭和 38 年中約半年間にわたり調査し，流銑の発生原因を考察したのでその結果を報告する．

### II. 装入物塡充装置の概要

当社の原料装入装置はベルトコンベヤー方式を採用しており，炉頂装入装置までの輸送は出銑口側と滓口側に設置された2連の装入ベルトコンベヤーで行なつており，このうちの1本は予備としている．その塡充装置の概要をFig. 1 に示しているが旋回シュートは25r.p.m./min の速度で連続回転し装入物の炉内均一分布をはかつている．

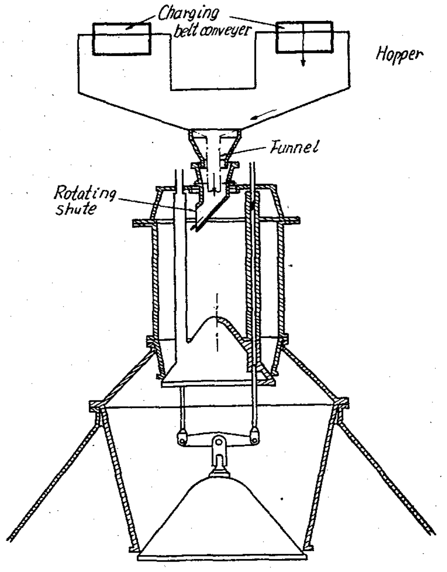



Fig. 1. Charging apparatus.

### III. 試 験 結 果

試験結果を Table 1 に示す．

(1) 装入ベルトコンベヤーと炉内装入物分布状態との関係

出銑口側（北側）装入コンベヤーを使用した時と滓口側（南側）装入コンベヤーを使用した時は装入物の流れおよび旋回シュートの構造の関係で炉内装入物の分布状態が多少異なる．その状態と上昇ガスの焔の状態を休風時に調査した結果を Fig. 2 に示す．図は4月度（A), と3月度（C）と7月度（B）の分を示したもので，使用装入コンベヤーにより必らずこのとおりになるとは限らないが他の月の場合でも大体これと似たような傾向を示していた．すなわち，炉内装入物の分布状態は，

(A) の場合，出銑口側コンベヤー使用時は炉内装入物のストックラインは滓口側が高くなり，出銑口側が低くなる傾向がある．

(C) の場合，滓口側コンベヤー使用時は (A) の場合と逆でストックラインは滓口側が低くなり，出銑口側が高くなる傾向がある．

(B) の場合，Fig. 1 旋回ホッパー内中心に鎖線で示すように漏斗を造り，装入物が旋回シュートの中心に落ちるようにした．この場合装入物は炉内にほとんど均一に分布されストックラインの高低の差はきわめてわずかであつた．

以上3つの方法をそれぞれ予定休風日から翌月の予定休風日まで連続して行なつた．休風時のストックラインの差指の深さを Table 1 ①項に示す．

(2) 炉壁部上昇ガス流とシャフト温度（Fig. 2 参照）

Table 1 ② 項に示すように，炉壁部上昇ガス流が多くなるとその部の朝顔温度が高くなつている．すなわち上昇ガス流の多い部分は他の部分よりも温度が上昇する．

(3) 炉頂装入物分布と炉壁部上昇ガス流と流銑との関係

休風時炉頂ガスに点火して装入物分布状態による炉内上昇ガス流の状態を観察したが，上昇ガス流は炉壁部と炉中心部に多く，装入物分布不均一の場合ほどその範囲も広く，ガス量も多く，低い部分ほど上昇ガス流は多くなつていることが認められた．

Fig. 3 に3月と4月の毎日の装入砂鉄中 $TiO_2$ 量と流銑量との関係を示す．出銑口側コンベヤー使用時は砂鉄中 $TiO_2$ 量は平均 8.99 kg/t-pig で 14～15 kg/t-pig と多い時でもだいたい流銑量 400 kg/d 以内におさまつているが，滓口側コンベヤー使用時は装入砂鉄中 $TiO_2$ 量は平均 8.16 kg/t-pig と減少しているにもかかわらず流銑量は 600 kg/day と範囲は増加し，装入砂鉄中 $TiO_2$ 量 9 kg/t-pig 以上になると流銑量は著しく増加している．

すなわち，(A)，(B)，(C) の三者を比較すると，

(A) の場合，ストックラインは滓口側が最も高く，この部の炉壁上昇ガス流は少なく，流銑量は三者中最も少ない．

(C) の場合，ストックラインは滓口側が最も低く，