

Fig. 4. Relation between  $h/d_t$  and  $L/d_t(I/\rho g d_t^3)^{-0.56}$ .

ことがわかる。

噴流の液面に働く力  $I$  と液面の釣合を考慮して次元解析を行なった。すなわち、侵入深さ  $L$  に関係する要因として  $L = f(I, d_t, h, \rho_e, g)$  があげられる。 $\rho_e$  は液の密度  $g$  は重力加速である。 $I$  は次式で表わされる。

$$I = G U_e \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $G$  は気体の質量流量、 $U_e$  はノズル出口の流速である。超音速流では、 $G$  と  $U_e$  が理論的に与えられるから  $I$  が導かれる。

$$G = A_t \gamma^{1/2} (2/\gamma + 1) r^{+1/2(r-1)} P_0 / \sqrt{RT_0}$$

$$U_e = \sqrt{(2\gamma/\gamma - 1) RT_0 [1 - (P_e/P_0)^{r-1/r}]}$$

$$\therefore I = A_t \gamma (\gamma + 1/\gamma - 1)^{1/2} (2/\gamma + 1) r/r^{-1} P_0 \sqrt{1 - (P_e/P_0)^{r-1/r}} \dots\dots\dots (4)$$

ここで  $A_t$  はノズルスロート断面積、 $P_0$  はノズル前圧力 abs.,  $T_0$  はノズル前の温度、 $P_e$  はノズル出口圧の力 abs. である。侵入深さ  $L$  に関する無次元式は

$$(L/d_t) \propto (I/\rho_e g d_t^3)^\alpha (h/d_t)^\beta$$

で与えられるから、各ノズルについての実験結果を整理し次の関係式が得られた。

ランス液面間隔が短く、超音速で液中に強く突入した場合

$$L/d_t = 0.81 (I/\rho_e g d_t^3)^{0.56} (h/d_t)^{-0.18} \dots\dots\dots (5)$$

亜音速、あるいは超音速で弱く突入した場合

$$K/d_t = 2.7 (I/\rho_e g d_t^3)^{0.56} (h/d_t)^{-0.54} \dots\dots\dots (6)$$

これらの関係を図示したのが Fig. 4 である。(6)式のような場合は、液面との衝突による衝撃波はないが、(5)式のような強く突入した場合は、コアが液面にまで達し衝撃波が発生すると考えられる。先に記した平面板との衝突とは条件が異なるが、液中においても先端付近で直立衝撃波が生じ、運動エネルギーを熱として失うため、侵入深さが浅くなると思われる。Fig. 4 で  $h/d_t$  が 20~30 でばらつくのも、この実験におけるコア長さから考えて当然であろう。なお、使用圧力とノズル設計圧力の相異による影響は認められなかつた。(6)式は低圧の亜音速流の場合にも適用できることがわかつた。

#### 4. 結 言

転炉吹錬における超音速噴流の特性と、液面との衝突状況を模型実験により調べた結果、超音速領域の長さや吹錬圧力との関係が求まり、ノズル設計圧力と使用圧力の相異による影響が認められた。また、超音速領域が液

中に突入する場合、衝撃波が発生し、侵入深さに影響することがわかつた。

#### 文 献

- 1) R. HAMMER, Th. KOOTZ and J. SITTARD: Stahl u. Eisen, 77 (1957) 19, p. 1303
- 2) 瀬川, 前原, 島田, 石橋: 鉄と鋼: 44 (1958) 9, p. 1056
- 3) 田尻, 吉田, 島田, 石橋: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 352
- 4) C. HOLDEN and A. HOGG: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 196 (1960) 11, p. 318
- 5) A. ANDERSON and F. JOHNS: Jet Propulsion, 25 (1955) 1, p. 13

### (128) LD 転炉におけるタールドロマイトレンガ中の炭素質の挙動

八幡製鉄, 技術研究所

工博 大庭 宏・杉田 清・野村高照

The Behaviour of Carbonaceous Materials in Tar-Bonded Dolomite Brick for LD Converter.

Dr. Hiroshi OHBA, Kiyoshi SUGITA and Takateru NOMURA.

#### 1. 緒 言

タールドロマイトレンガにタールを使用する目的は、元素焼成ドロマイトクリンカーの消化防止と、ドロマイトの粒子を結合することであつたが、使用を重ねるうちに、タールはレンガの耐スポール性や耐食性の向上にも大きく貢献していることがわかつてきた。

レンガ中の炭素の効果について、最初に着目したのは、GREGORIE と DECKER<sup>1)</sup> ならびに METZ<sup>2)</sup> で、底吹転炉用のタールドロマイトについてその炭素含有量と耐食性の関係を調べ、炭素含有量が大なるほど耐食性が高いこと、それは炭素によつて炉内からの諸成分の侵入が阻止されるためであることなどを指摘している。

LD 転炉タールドロマイトレンガについては、当所における損耗機構の調査研究<sup>3)</sup>の結果、レンガ中の炭素と耐食性との関係が明確にされ、タールドロマイトレンガの損耗速度が脱炭層の生成速度で律速されることが推定された。またタールを含浸させた焼成マグネシアレンガについての最近の研究結果<sup>4)</sup>も、タール起源炭素の耐食性増強効果を認めている。

一方、タールドロマイトレンガ中の炭素の効果が、どのような機構で発揮されるかの詳細については、まだ必ずしも明確でない。それは使用時のレンガ内炭素の形態が必ずしも明確でないからである。

タールドロマイトレンガのみを対象としてのタールの黒鉛化について、その本質に触れた研究は少なく、わずかに WUBBENHORST<sup>5)</sup> が 1200°C 以上の温度で黒鉛化する旨の報告を公表している程度である。しかし、ドロマイトレンガとは無関係にタール、あるいはピッチの黒鉛化について研究した報告はきわめて多く、たとえば、

赤松<sup>6)</sup>の各種ピッチについての研究がある。

いずれにしても、転炉使用時のタールドロマイレンガ中の炭素について、その含有量および形態の変化を調査しておくことは、今後の転炉用ドロマイレンガの研究にとって極めて意義が深い。今回、当所戸畑第2転炉工場転炉内張鋼浴部に使用したタールドロマイレンガについて、使用前後のレンガ内炭素の含有量と形態を調査した。

2. タールドロマイレンガ中の炭素含有量

2.1 試料および実験方法

実験に供した試料は、タールドロマイレンガ (嵩比重 2.83, 圧縮強さ 370 kg/cm<sup>2</sup>, MgO 51%, CaO 33%) である。

使用前レンガについては、内部2箇所より使用後レンガについては、稼働面側から、0~10, 25~35, 55~65, 85~95, 115~125, 145~155 mm の間の各位置で試料を採取した。レンガ中の炭素量は、リン酸-無水クロム酸による湿式酸化法<sup>7)</sup>により測定した。

2.2 試験結果

使用前レンガの炭素含有量の測定結果は 3.71%, およびで 4.78% あつた。使用後レンガの測定結果より、炭素含有量と稼働面からの距離の関係を示すと Fig. 1 のとおりである。

使用後レンガ中の炭素量は稼働面および背面(鉄皮側)ともに、使用前レンガに比較して低くなつており、逆に稼働面より 85~95 mm のものは若干高くなつている。

3. タールドロマイレンガ中の炭素の形態

3.1 使用前レンガ中のトルエン可溶分測定

タールドロマイレンガ (使用前) の中心部より採取した試料についてソックスレー抽出器によるトルエン可溶分の測定をおこない、抽出後の残査について残存炭素量の測定をおこなつた。

実験の結果はトルエン可溶分が 3.07%, 残査中の残存炭素量が 1.22% であつた。したがつてレンガ中の大部分の炭素はトルエンに可溶性な形態、すなわち比較的分子量の低い芳香族炭化水素として存在している。

3.2 レンガ中の炭素の形態分析

試料として炭素含有量を測定したもののうち、使用前レンガ (C量 4.78% のもの) および使用後レンガの稼働面から、0~10, 25~35, 115~125 mm の各位置のもの計4種を実験に供した。

タールドロマイレンガ中に含有される炭素は、およそ 4~6% 程度の少量であるため、まず試料より炭素分(タール起源の有機物と遊離炭素)のみを化学的方法で抽出した。すなわち、試料 200 g 当り 36.5H-HCl 200cc を加え、30 min 間煮沸し、冷却後残査の水洗濾過をおこない、ついで残査に 10% HF 400cc を加え、80°C で 30 min 間加熱し、冷却後濾過し、残査を水洗した後乾燥した。

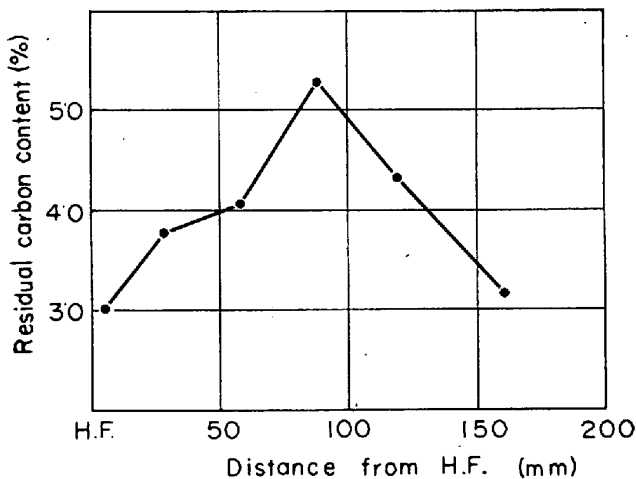


Fig. 1. Residual carbon content in used tar-bonded dolomite brick.

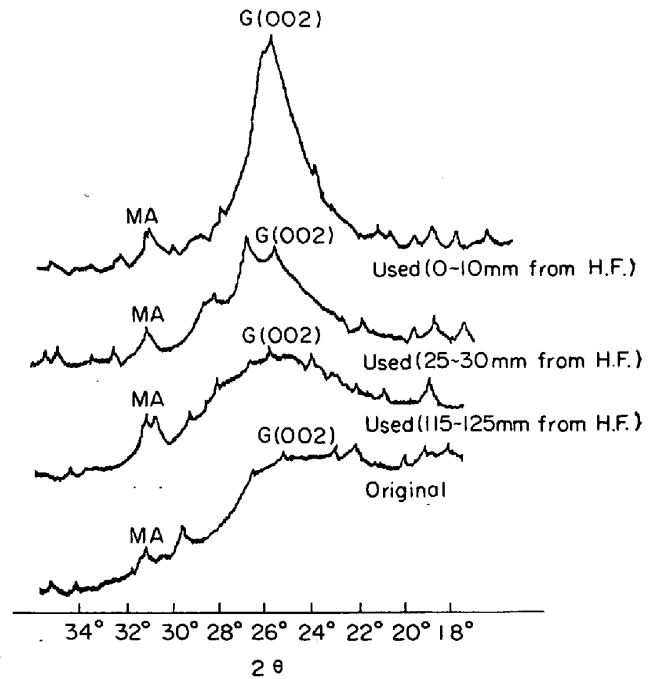


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of carbonaceous materials from tar-bonded dolomite bricks before and after service. (G : Graphite, MA : MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

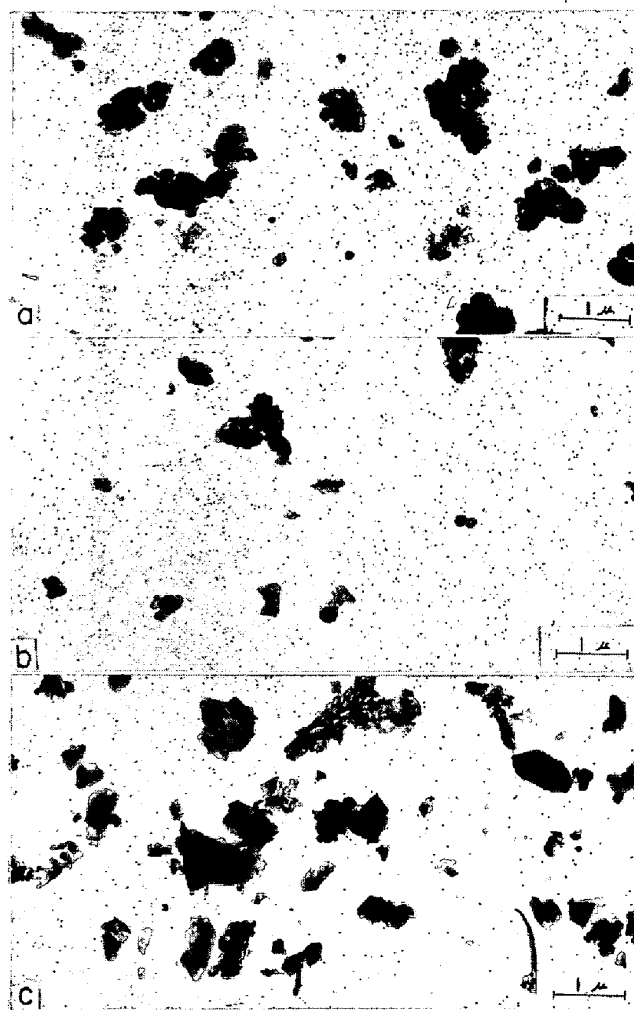
Table 1. Extraction yields of carbonaceous material from tar-bonded dolomite brick.

	Weight of brick sampled(g) A	Weight of extracted material (g) B	(B/A) × 100%
Original	50.00	2.495	4.99
Used 0~10 mm from H.F.	20.00	0.843	4.21
25~35 mm from H.F.	20.00	1.126	5.63
115~125 mm from H.F.	15.00	0.625	4.17

抽出物の外観は、使用前レンガから抽出したものはピッチ状の固体であり、使用後レンガからのものは粉末状であった。試料重量および抽出物重量は Table 1 のごとくである。

抽出物の電子顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。稼働面近くからの抽出物は球状をしており、他の部分からのものは角ばっている。

同じく抽出物について自記X線回折装置(粉末法, Cu K $\alpha$ )を用いて回折試験を試みた。回折線の自記チャートから炭素(002)面付近を Fig. 2 に示す。稼働面に近づくにつれて黒鉛化が進むことが明瞭に示されている。な



(a) 0~10 mm from H. F.  
 (b) 25~35 mm from H. F.  
 (c) 115~125 mm from H. F.

Photo. 1. Electron-microscopic structure of extracted carbonaceous materials from used brick.  $\times 10000$  (4/5)

お、チャートには炭素の他に MgO, MgF<sub>2</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回折線が認められるが, MgO と MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は塩酸処理不十分のため, MgF<sub>2</sub> は塩酸処理後の水洗不十分のため弗酸処理の際に生成したと考えられる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 タールドロマイイトレンガ中の炭素含有量

実験結果では、使用前レンガ中の炭素含有量は3.71~4.78%の範囲である。使用後レンガ中の炭素含有量の分布は、稼働面より 90 mm の位置において最も高い部分が存在し、稼働面側および鉄皮側とも使用前レンガに比較するとかなり低くなっている。この原因としては、使用中の酸化および炭化水素の揮発による脱炭と残留タール分のレンガ内での移動が考えられる。すなわち稼働面側の温度の高い部分で揮発した炭化水素が、鉄皮に近い比較的低温の低い所で凝縮し、部分的に炭素含有量が高くなる。この揮発性の炭化水素の凝縮する位置は、レンガ内の温度分布に密接な関係があると考えられる。なお使用前レンガ中の炭素の大部分がトルエンに可溶な状態であることより、使用前レンガ中のボンド部分を形成している炭素分は、大部分が芳香族炭化水素であると考えられる。このような揮発しやすい炭化水素が局部的に集積する時は、レンガのボンド部分の芳香族炭化水素の粘性を低下させ、レンガの強度を低下させる可能性がある。

##### 4.2 炭素の形態

現用のタールドロマイイトレンガは、製造時にペーキング処理を施したものであるが、完全にコークス化されたものではない。これは今回の実験結果において、使用前レンガ中の炭素分がトルエンに可溶な形で存在していること、ならびに抽出炭素分の粉末法によるX線回折結果も明瞭な炭素(黒鉛型)の特徴線を示さないことより裏付けられる。

タールドロマイイトレンガに使用されている石炭ピッチ起源のものは一般に黒鉛化しやすい易黒鉛化性炭素である。易黒鉛化性炭素では、黒鉛構造が 1000~1800°C では比較的徐々に増し、3000°C 前後で急速に成長をはじめ<sup>9)</sup>。したがってレンガ使用時の最高温度は稼働面においてもおそらく 1700°C 以下であるから、レンガ中の炭素の黒鉛化は十分でないことが予想できる。今回の使用後レンガの調査結果も稼働面付近で黒鉛化が比較的少ないことを示している。しかしながら、使用前レンガにくらべればレンガ内の炭素分は、使用中に次第に黒鉛型構造に接近していることは明瞭である。

##### 4.3 結晶子の大きさと黒鉛化度

粉末法によるX線回折線の巾より結晶粒子径を計算することができる<sup>9)</sup>。

実験結果より抽出炭素分の結晶子径を計算すると

Table 2. Carbon crystallite size and degree of graphitization in tar-bonded dolomite brick.

	Lattice spacing (200) (Å)	Breadth at half value (rad.)	Crystallite size (Å)	Degree of graphitization (%)
Original	3.45	0.045	29.8	—
Used 0~10 mm from H.F.	3.43	0.068	64.2	11.5
25~35 mm from H.F.	3.44	0.087	42.8	0
115~125 mm from H.F.	3.44	0.097	33.4	0

Table 2 のごとくなる。炭素の結晶子径は稼働面に近いものほど大きく、使用前レンガのものが最も小さい。なおスラグよりの酸化物の黒鉛化に対する触媒作用も予想されるので<sup>9)</sup> 当然稼働面近くの炭素の結晶子の成長は若干速くなる。

また炭素の層間距離  $d(200)$  を知るにより黒鉛化度を知ることができる<sup>10)</sup>。  $P$  を黒鉛化度(%),  $d$  を(A) とすると次の式で与えられる<sup>11)</sup>。

$$P=100(3.440-d)/(3.440-3.354) \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式より黒鉛化度を計算すると Table 2 のごとくなる。稼働面近くのものは、炭素の約 10% 程度のものが黒鉛化しているが、稼働面より 25~35, 115~125 mm の距離のものはまったく黒鉛化していないことがわかる。使用前レンガでは完全な炭素化がおこなわれていないといえる。

#### 4.3 炭素による耐食性増強の機構について

タールドロマイトレンガ中の炭素がレンガの耐食性増強に有効であることは、すでに周知の事実であるが、レンガの侵食反応における炭素の挙動については必ずしも確認されていない。現在までに公表されている研究結果ではつぎの 2 つの説明が考えられている。

A: 炭素とスラグの濡れ難さ<sup>3)4)</sup>

B: 炭素によるスラグ成分の還元<sup>1)2)13)</sup>

この点については現在実験中であるが、上記の A, B 両要因が同時に作用していると考えるのが妥当なようでこの場合、炭素の形態は重要な意味を持つものと考えられる。今後タールドロマイトレンガ中の炭素の形態と耐食性との関連についての詳細な研究が必要であると考えられる。

### 5. 結 言

タールドロマイトレンガの LD 転炉使用前後の試料につき炭素含有量とその形態を調べた。

1) 使用前レンガについては炭素の大部分がトルエン可溶の芳香族炭化水素の形で存在している。

2) 使用中に揮発性炭化水素のレンガ内での移動、集積が予想される。

3) タールドロマイトレンガ中のタール分は使用中にコークス化され、次第に黒鉛型炭素に変化する。しかしその黒鉛化率は低く、稼働面近くにおいても炭素含有量の約 10% 程度である。

4) レンガの溶損反応における炭素の挙動についてはさらに詳細に検討する価値がある。

### 文 献

- 1) R. GREGORIE and A. DECKER: Stahl u. Eisen, 74 (1954), p. 24
- 2) P. METZ: Stahl u. Eisen, 74 (1954), p. 10
- 3) 大庭, 杉田: 鉄と鋼, 47 (1961), p.343
- 4) H. BARTHEL: Stahl u. Eisen, 75 (1955), p.1310
- 5) H. WÜBBENHORST: Stahl u. Eisen, 75 (1955), p.1310
- 6) H. AKAMATSU, et al.: Bull. Chem. Soc. Japan, 29 (1956)
- 7) A. W. GROVES: Silicate Analysis, (1951), p.114 [George Allen & Unwin Ltd.]
- 8) P. SHERRER: Göttinger Nachrichten, 2 (1918),

p.98

- 9) 石川, 吉沢: 工業化学雑誌, 66 (1963), p.933
- 10) R. E. FRANKLIN: Acta. Cryst., 4 (1951), p.253
- 11) 石川, 吉沢: 工業化学雑誌, 66 (1963), p. 7
- 12) B. EICHLER and J. OWEN: Refractories J., (1965) August, p. 366
- 13) S. KIENOW and F. HARDERS: Feuerfest kunde, (1961), p. 844

## (131) 呉製鉄所転炉工場の建設と操業について

日新製鋼, 呉製鉄所

藤田敏彦・林 英記・○篠田城吉

On the Construction and Operation of LD Converter Plant at Kure Iron Works.

Toshihiko FUJITA, Hideki HAYASHI and Jōkichi SHINODA.

### 1. 建設とその特徴

呉製鉄所転炉工場は当社の合理化計画の一環として、また将来の普通鋼の溶解センターとして昭和39年4月工事に着工し、昭和40年4月8日火入まで約1年有余を要して完成した。

当所は海岸線に位置した旧海軍工廠跡の約70万m<sup>2</sup>の狭い敷地の上、転炉工場は平炉、熱延工場に挟まれ幅120m、長さ200mの間に制約されたため、建家、および付属設備の建設にあたり、その配置に苦心が払われた。炉容は高炉、熱延の能力、将来の粗鋼生産量を考慮し公称60t(最高75t)として建家、付属設備は2/3基操業を行なえるよう計画した。

工場配置は制約された敷地のためコンパクトな配置を主眼とした。

(1) 副原料貯蔵庫を転炉棟上部に納め、打込ホッパーよりバケットエレベータで捲き上げる方式を採用し

Table 1. Main equipments.

Name of equipments	Capacity and number
Oxygen converters	60 t (max 75 t) × 2
Mixers	1,500 t × 1, 800 t × 1
Oxygen generator	5,000 m <sup>3</sup> /hr × 1
Oxygen holders	400m <sup>3</sup> × 2 (30 kg/cm <sup>2</sup> )
Nitrogen holder	1,700 m <sup>3</sup> × 1 (7 kg/cm <sup>2</sup> )
Gas holder	8,000 m <sup>3</sup> × 1
Cranes	110/30 t L.C × 2 for hot metal 35/20 t S.C × 1 for scrap 110/30 t L.C × 1 for pouring 30/15 t S.C × 1 for ladle treating 40 t S.C × 1 for stripping 20 t for mould treating