

Fig. 1. Relations among the chemical components. magnesium silicate と di-calcium silicate が一様に生成すること、後者の周囲に calcite の微結晶が存在すること、試料採取レベルの温度は 800~1000°C と推定されるがこうした温度域で上記 2 種の珪酸塩が alkali aluminosilicate および merwinite へ変化すること、periclase が存在すること等々。それゆえ、これらの鉱物を構成する化学成分の付着については別の過程を探し出さなければならないと思われる。

そこでシャフト部における付着物が一般に生成温度の低いものほど CaO 含有量に対して SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO alkali が少なくなっていることに着目し、これらの対 CaO モル比の相関をとつたのが Fig. 1 である。この図から各成分間に一定の関係のあることが明らかである。文献で報告されている ZnO および C の少ない珪酸塩質のシャフト部付着物<sup>2)</sup>について調べてみても、これとまったく一致する関係が得られた。このような化学成分の間の共通の関係、本試料で明らかにされたきわめて特徴的な付着物の鉱物組成と組織、これらを考え合えると、アルカリ成分のみならず CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> のような成分についても、雰囲気ガス中に何らかの形の蒸気として存在していたものが冷却されて凝結、付着したとせざるを得ない。そして、蒸気の形は Ca 分については di-calcium silicate と calcite の共存関係から金属 Ca が、Mg 分は periclase の存在から同様に金属 Mg が予想される。しかし、Al 分については鉱物組成の面からは推定し得ない。なお、Si 分が炉内ガス中に SiO

として存在することはよく知られているところである。

以上のごとく、シャフト部における珪酸塩質付着物は装入物から酸化鉄粒子とコークス粒子を、雰囲気ガスからはアルカリ、Ca, Mg, Al, Si 分をとり込んで生成し、酸化鉄の金属化とアルカリに富むスラグ融液を介しての液相焼結の進行（同時にそれは珪酸塩鉱物の変質と再結晶を伴う）とともに強固のものに成長して行くことが明らかになった。

#### 4. 結 言

東田 No. 4 BF シャフト部中段の珪酸塩質付着物の鉱物組成と組織を明らかにし、付着した酸化鉄粒子から金属鉄小粒子が形成され分散する機構および matrix silicate に液相焼結が起つて珪酸塩鉱物に変化して行く機構を解明した。そして構成鉱物の特徴と化学成分間に一定の関係が存在することから、付着物中の多くの化学成分は雰囲気ガスから供給されるものと推定した。

#### 文 献

- 1) 小菅, 児玉, 肥田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1392
- 2) 川崎製鉄: 学振54委, 684 (昭37. 7)

### 高炉使用後耐火物中の沈積炭素の研究\*

品川白煉瓦技術研究所

理博 林 武志・渋谷正雄・藤原禎一

On the Carbon Deposited in Altered Refractories of Blast Furnace

Dr. Takeshi HAYASHI, Masao SHIBUNO and Teichi FUJIWARA

#### 1. 緒 言

高炉煉瓦の損傷因子の一つに炭素沈積による崩壊現象がある。この炭素沈積機構を解明するために、従来実験的手段によつて CO ガス中で金属鉄や酸化鉄上に炭素を析出せしめ、その形態や CO 分解の直接触媒に関する研究がおこなわれてきた<sup>1)~3)</sup>。これらの結果をみると、沈積炭素は糸状であり、かつ炭化鉄と共存することが報告されている。また炭化鉄が炭素沈積の直接触媒であると考えられている。

しかし実際に高炉の内張りに使用された耐火物中の沈積炭素については、その形態や炭化鉄との共存がほとんど明らかにされていない。いつばう、近時実際の沈積炭素の性質に対する関心が高まってきた。

今回、試験する上に良好な試料をうることができたので、実際の沈積炭素についてその形態や性質を明らかにするために試験した。

#### 2. 試 料

試料は高炉内張りの使用後キャストブル中から採取した。Photo. 1 に示すごとく明りような団塊状のものである。炉材稼働面から 150~200 mm 背部の炉材中間層の亀裂中に放射状に大きく生長している。厚みは最大 2 mm 以下で薄い。同様のものがかなり多く認められた。シャフト下部のものがシャフト上部や炉腹部のものより大きく、おもにこれについて試験した。これらの試料は

\* 第73回講演大会にて発表 講演番号32 昭和42年5月10日受付



Photo. 1. Appearance of deposited carbon from castable lining walls of blast furnace.

外観からまるみのある中心部分、そのすぐ外側の放射状部分ならびに最外縁部の粉状部分の3層に大別できる。中心部分と放射状部分は比較的硬い。さらにこの試料は中心部から外側方向に向つて3~4mmの間隔で細分し、中心部はそのまま、放射状部分は4層、最外縁部は2層にわけて、炭素の結晶子の大きさの測定に供した。

### 3. 試験方法

試験はおもに上記のごとく3層に大別した平均試料について、化学分析、粉末X線回折ならびに電子顕微鏡による観察と電子回折を試みた。

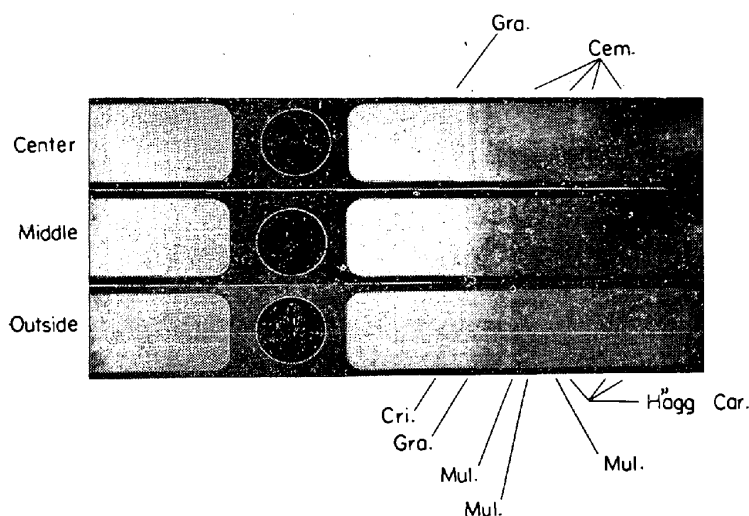
化学分析はおもに一般耐火煉瓦の分析方法(JIS R 2212)に準じておこない、共存成分の有無や量的関係を検討した。またX線回折は、自動記録装置および粉末カメラ法(半径57.3mm)を併用し、35kV-8mAのCo-K $\alpha$ 線を用いて実施し共存鉱物の組成を判定した。また試料の回折X線プロファイルの炭素(002)半価巾を測定して炭素結晶子の大きさを相対的に求めた。しかし測定および計算上から厳密な値を求めることは難しい。計算は次式によつた。

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad (\text{SCHERRER の式})^{5)}$$

ただし、 $D$  : 結晶子の大きさ (Å)

$K$  : 形状因子と呼ばれる定数

$\lambda$  : 使用した単色光X線の波長 (Å)



Note : Gra.; graphite, Cem.; cementite, Hägg Car.; hägg carbide, Cri.; cristobalite, Mul.; mullite

Photo. 2. X-ray powder patterns of deposited carbon.

Table 1. Chemical compositions of deposited carbon.

C*	Ig.loss	T.Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO
Center	83.83	8.16	tr	tr	tr
Middle	84.32	7.43	2.51	2.67	0.02
Outside	94.54	1.23	1.89	1.95	0.09

C\*: Chemical compositions (%)

S\*: Specimen

$\beta$  : 結晶子の大きさに基づく回折線の拡がり (rad)

$\theta$  : 回折角

半価巾の測定はブラジル産石英によつて補正して求めた。また $K$ は無秩序格子に対するFRANKLINの式 $K = 0.9 + 0.94\sqrt{d - 3.354/0.086}$ を適用した。ただし $d$ は格子面間隔である。さらに電顕では、粉末試料をフォルムパール支持膜上に乗せて加速電圧80kVの条件で観察し、また回折の標準には金の蒸着膜を用いた。

### 4. 試験結果と考察

#### 4.1 化学組成

沈積炭素試料の中心部分、放射状の中間帯および最外縁部の化学組成をTable 1に示す。

灼熱減量が多いのは試料の大部分が可燃性の炭素であるからである。ここで炭素自体の灼熱減量は、実際には後述のごとく炭化鉄を共存するので、この酸化増量を考えあわすと上表結果よりさらに多いことになる。各試料ともFe分を含み中心部がもつとも多く、次いで中間帯に多くそれぞれ数%におよぶ。外縁部では1%程度に急減している。しかし外縁部のFe含有量は、SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分の割合からみると原炉材の場合より明らかに多い。試料採取炉材の未変質部分を詳細に調査したけれども、上記試料のように大きな鉄斑点は全く認められなかった。このことから中心部より中間帯ならびに外縁部へのFe分の移動が推測される。SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分は試料採取のとき少量混入した炉材成分に起因するごときと考える。試料の厚さが中心部より薄くなる中間帯ならびに外縁部分に炉材ベースが微量混入したためと考えられる。ZnOの含有については炭素沈積部以外のまわりの炉材亀裂中にX線的にzincite結晶と認められる黄緑色の微晶が多く析出しているため、これらの微量が混入したものと考えられ炭素沈積の直接接触媒と関係ないことをあらわす。

#### 4.2 X線回折結果

化学分析した各平均試料の残りについて、それぞれX線回折をおこないそのパターンをPhoto. 2に示す。炭化鉄のX線回折はHOFER<sup>7)</sup>, JACK<sup>8)</sup>のデータを用いた。その他のものについてはASTMカードを使用した。

測定の結果、中心部試料からは、明らかにグラファイトの強い特徴線とセメントタイトの弱い回折線が認められる。中間帯と外縁部試料はともに明りようなグラファイトの特徴線のほかに弱い過炭化鉄の回折線、ならびに混入炉材に起

Table 2. Crystallite size of deposited carbon.

Specimen	$d$ (Å)*1	$\beta^{\circ}$ *2	$K$ *3	$D_{002}$ (Å)*4		
Shaft(Upper) (A.V.)	3·394	0·8	1·33	82		
Shaft(Lower) (A.V.)	3·432	2·0	1·76	80		
Berry (A.V.)	3·383	1·0	1·22	111		
Shaft (Lower)	Center	3·395	1·59	1·55	89	
	Middle	1	3·410	1·70	1·66	81
		2	3·409	1·67	1·65	90
		3	3·404	1·66	1·61	88
		4	3·414	1·41	1·69	109
	Outside	1	3·384	1·46	1·46	92
		2	3·414	2·28	1·59	62

\*1 spacing \*2 half value breadth \*3 shape factor  
\*4 crystallite size

因すると考えられる mullite および cristobalite の特徴回折線が出現している。X線回折から、上記沈積炭素はセメントイトまたは過炭化鉄と明らかに共存し、既報<sup>3)</sup>の実験的に酸化鉄上に沈積せしめた炭素の場合と同様

な結果をえた。しかし、炉材中のもとの鉄斑点と考えられる部分に相当する中心部には、炭素とセメントイトが共存し、沈積炭素が放射状に成長したと考えられる中間帯やその先端の外縁部には炭素と過炭化鉄が生成している。沈積炭素の成長には過炭化鉄を無視できないごとく考えられる。

さらに上記シャフト下部の沈積炭素試料について、中心部から外側方向に細分して調整した各試料ならびにシャフト上部、下部および炉腹部の使用後の内張炉材中から採取した沈積炭素の各平均試料について、それぞれ炭素の結晶子の大きさを求めた。(Table 2)

シャフト下部の沈積炭素の結晶子の大きさは、中心部と中間帯では平均 90 Å 程度であり周縁部分のみ若干小さい傾向がある。また炉の上下位置による沈積炭素の結晶子の平均大きさは、炉腹部のものがシャフト部のものよりやや大きい傾向を示す。いずれにしても、これら炭素の結晶子の大きさは、実験的に求めた沈積炭素の既報<sup>3)</sup>の結果とくらべるとはるかに小さいものである。ただしシャフト下部の炭素沈積部位の炉材使用温度は、示差熱分析の結果 500~800°C 範囲と推定される。結晶子の小さい理由としては、炉内ガス成分や炉材組織の影響などで実験的な沈積炭素の場合よりも反応が抑制されるごとく考えられる。

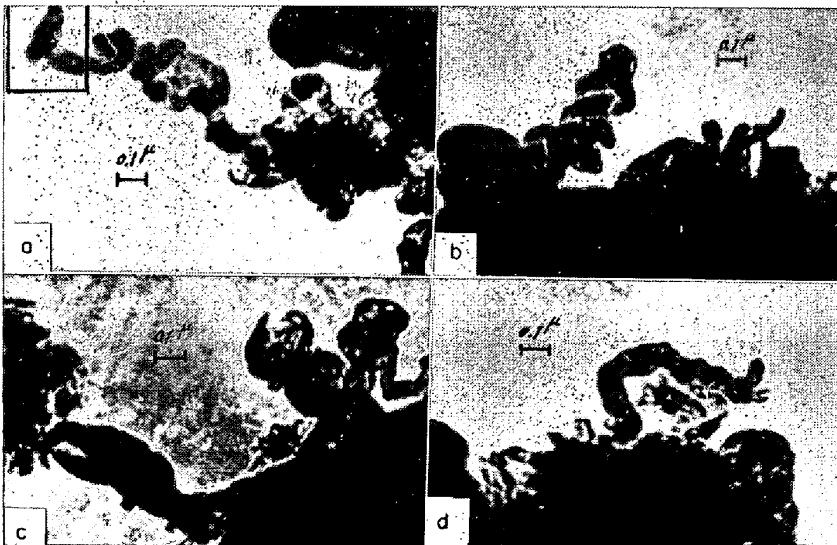


Photo. 3. Electron micrographs of deposited carbon.(Outside)

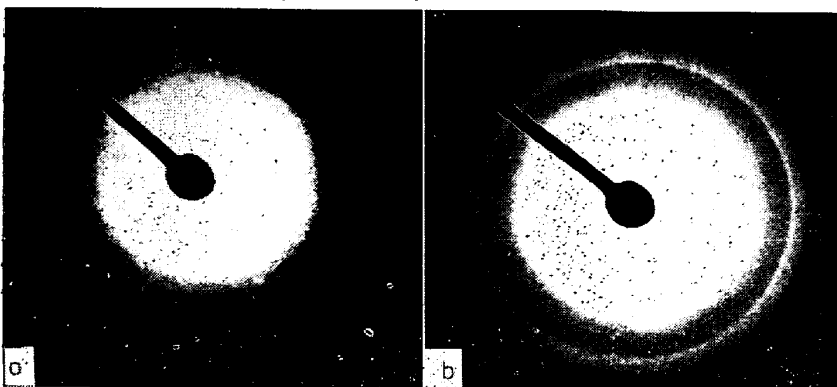


Photo. 4. Electron diffraction patterns of deposited carbon.

#### 4.3 電顕による観察と電子回折結果

X線回折に対応する試料について電子顕微鏡像を観察した。中心部および放射状の中間帯試料は硬いために粉碎すると原形がくずれ、今回のフリカケ法では明りような糸状炭素がみられなかつた。しかし外縁部試料については Photo. 3. に示すごとくほそい糸状炭素が明らかに認められた。糸の先端部には炭素沈積の核と考えられる粒状(Photo. 3 (a))もしくは角稜状(b) (d)の密部がある。また糸状炭素の中には先端部の核が離脱したと思われるような形態のもの(c)もみられた。また糸状炭素の外径は 0.08 μ 位のものが多い。これらのことから糸状の形としては実験的に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もしくは鉄粉上に析出せしめた 500~600°C の CO 分解炭素によく似ており、糸状部分の径としては 400°C の実験で沈積した炭素に近い。伸長様式はほとんどのものが不規則なリボン状を呈し、実験的に 400~500°C の比較的低温域で沈積せしめた炭素に多くみられる直線状のものはみられなかつた。

電子回折は、沈積炭素の中心部および中間帯については糸状炭素が明りようにみられず、いずれも折損状の細長い棒状結晶部分についておこなつた。外縁部分については、糸の先端密部(Photo. 3 (a))の回折像を求めて回折した。Photo. 4の(a)は中心部、(b)は外縁部分の回折像を示す。ここでセメントイトおよび過炭化鉄の電子回折は補谷<sup>3)</sup>のデータを用いた。

回折の結果、各試料ともグラファイト

(002) の最強回折環のほか(100), (044), (110) が認められる。さらに中心部にはセメントイト (103), (210), (330) の比較的強い特徴回折環が認められた。中間帯部の回折像は外縁部のものと同様であり、ともに過炭化鉄と考えられる  $d = 2.705, 1.82, 1.36, 1.125 \text{ \AA}$  の特徴回折環が認められる。しかし外縁部のものの強度は弱い。

これらのことから上記沈積炭素はセメントイトまたは過炭化鉄と共存し、X線回折結果と一致する結果を示す。

### 5. 結 言

高炉内張耐火物中の実際の沈積炭素について、その形態や性質を調べた結果、次のことがわかった。

- 1) 実際の沈積炭素についても糸状のものがみられ、かつ炭化鉄と共存していた。
- 2) その糸状炭素の先端には、鉄炭化物と考えられる密部が認められた。これが糸状の伸長に触媒的役割を演じているごとく考えられる。
- 3) 実際の沈積炭素の結晶子の大きさを求めた結果は実験的に析出せしめた炭素の結晶子よりも小さかった。

### 文 献

- 1) T. F. BERRY, et al.: J. Am. Ceram. Soc., 39 (1956) 9, p. 308
- 2) W. R. DAVIS, et al.: Trans. Brit. Ceram. Soc., 56 (1957) 2, p. 67
- 3) 林: 窯協, 71 (1963) 1, p. C7
- 4) 例えば Gerd KAHLHÖFER, et al.: Stahl u. Eisen, 85 (1965) 4, p. 189
- 5) P. SCHERRER: Göttinger Nachrichten, 2(1918), p. 98
- 6) R. E. FRANKLIN: Acta Cryst., 3 (1950), p. 107
- 7) L. J. E. HOFER, et al.: J. Am. Ceram. Soc., 71 (1949), p. 189
- 8) K. H. JACK: Proc. Roy. Soc., A 195 (1948), p. 56
- 9) 桶谷: 鉄と鋼, 42 (1956) 8, p. 675

## 石灰石の熱分解速度の解析法\*

八幡製鉄, 東京研究所 原 行 明  
The Analysis for the Rate of the Thermal  
Decomposition of Limestone

Yukiaki HARA

### 1. 緒 言

塊状の石灰石を常圧下の分解温度である  $900^\circ\text{C}$  以上で焼成する場合の分解速度は分解熱を供給するための伝熱律速として扱えるようである<sup>1)2)</sup>。一部分解反応の抵抗が入ることもあるが、その程度は小さく、石灰石の結晶粒度が小さいと完全な伝熱律速になるといえる<sup>3)</sup>。分解反応の進行は外表面から球殻状に進むことが明らかにされているから、伝熱律速と考えた場合の分解速度式は容易に求まる。しかしこのとき、石灰石表面の伝熱係数と粒内焼成層の熱伝導度に適切な値を得ることはむずか

しい問題である。そこで、重量減少や発生  $\text{CO}_2$  ガス量の測定による分解実験から逆に伝熱係数  $h$ , 熱伝導度  $k$  を求める方法について考察した。

### 2. 伝熱律速の式と実験値の解析法

石灰石を球状とし、半径を  $r_0$ , 反応面半径を  $r_i$ , 焼成雰囲気温度を  $t_F$ , 石灰石表面温度を  $t_0$ , 反応面の温度を  $t_i$  として、焼成による大きさの収縮は無視できるとすると伝熱速度  $q$  は次のように表わされる。

表面伝熱過程について

$$q = 4\pi r_0^2 h (t_F - t_0) \dots\dots\dots (1)$$

粒内焼成層 (CaO層) の熱伝導過程について、疑似定常状態を仮定して

$$q = 4\pi r_0 r_i k \frac{t_0 - t_i}{r_0 - r_i} \dots\dots\dots (2)$$

となる。上の定常状態の仮定は反応熱  $\Delta H$  と CaO の比熱  $C_p$  の比が十分に大きければ採用できるものである<sup>4)5)</sup>。

(1), (2)式から  $t_0$  を消去すると次式が得られる。

$$q = \frac{4\pi r_0^2 (t_F - t_i)}{\{1/h + (r_0/r_i)(r_0 - r_i)/k\}} \dots\dots\dots (3)$$

一方伝熱量  $q$  は反応面半径の減少速度に次式で換算できる。

$$q = -4\pi r_i^2 \cdot \Delta H \rho (dr_i/d\theta) \dots\dots\dots (4)$$

$\Delta H$ : 重量当りの反応熱,  $\rho$ : 石灰石の密度,  $\theta$ : 時間, 界面温度  $t_i$  は伝熱律速とすると, 分解温度  $t_d$  に等しく, 一定であるから, (3), (4)式を等置して積分することができて次式になる。

$$\theta = \frac{r_0 \Delta H \rho}{t_F - t_d} \left[ \frac{r_0}{2k} \left\{ 1 - (1 - X)^{2/3} \right\} - \frac{r_0}{3k} X + \frac{1}{3h} X \right] \dots\dots\dots (5)$$

ただし  $X$  は容積分解率で,  $X = 1 - (r_i/r_0)^3$  である。分解終了  $\text{hr } \theta_d$  は(5)式で  $X = 1.0$  として次式になる。

$$\theta_d = \frac{r_0 \Delta H \rho}{t_F - t_d} \left\{ \frac{r_0}{6k} + \frac{1}{3h} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

ここで(5)式を(6)式で除して、無次元化した分解時間,  $\tau \equiv \theta/\theta_d$  と  $X$  の関係を求めると,  $\gamma \equiv 2k/h \cdot r_0$  なる係数を使つて次式になる。

$$\tau \equiv \frac{\theta}{\theta_d} = \frac{3\{1 - (1 - X)^{2/3}\} - 2X + \gamma X}{1 + \gamma} \dots\dots\dots (7)$$

$\gamma$  は表面伝熱抵抗と粒内伝導抵抗との比に関係するが  $\gamma = 0$  は粒内伝導律速の場合,  $\gamma = \infty$  は表面伝熱律速の場合で, それぞれを  $\tau_k, \tau_h$  とすれば次の式で示される。

$$\tau_k = 3\{1 - (1 - X)^{2/3}\} - 2X \dots\dots\dots (8)$$

$$\tau_h = X \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 1 に  $\tau$  と  $X$  の関係を図示したが, (7)式の  $\tau$  線は  $\tau_k$  と  $\tau_h$  線の間にくる。  $\tau$  の相対値  $Z$  を考えると次式のように  $X$  に関係なく,  $\gamma$  のみによつて決まる。

$$Z \equiv \frac{\tau_h - \tau}{\tau_h - \tau_k} = \frac{1}{1 + \gamma} \dots\dots\dots (10)$$

つぎに粒内伝導律速と考えた場合の分解終了  $\text{hr}$  を  $\theta_{d,k}$ , 表面伝熱律速と考えたそれを  $\theta_{d,h}$  とすると, 両抵抗を考えた分解時間  $\theta_d$  とは次式の関係になる。

$$\theta_d = \theta_{d,k} + \theta_{d,h} \dots\dots\dots (11)$$

\* 第73回講演大会にて発表 講演番号39 昭和42年5月6日受付