

(討 2)

新日本製鉄

○ 平 橋 敬 資
 樋 渡 幸 夫
 青 山 和 輝

1. 緒 言

カーボンブロックが高炉炉底に採用されて以来、炉底破損事故の減少、出鉄量の増大、高炉寿命の延長等が実現した結果、現在ではカーボンを用いない高炉炉底は皆無となったが、最近における操業条件の苛酷化、とくに、高温出鉄、炉内圧上昇および出鉄比の増加は、炉底カーボンライニングの侵食を増大させる傾向にあり、高炉炉底安定化は高炉技術者の最重要課題となっている。

高炉炉底問題は、設計、施工、操業、保全の各分野に亙るものであるが、我々は炉底ライニングの主要部分を占めるカーボンブロックについて、解体時サンプリングした使用後カーボンブロックの性状調査から、侵食機構を考察し、品質改良方向を検討した。

2. 調査試料

調査した解体高炉は新日鉄において昭和35年から現在まで吹止めた13基で、サンプルは吹止め直後に炉外からボーリングしたコアサンプルおよび注水冷却後炉内にて採取したブロックサンプルから成る。サンプルの炉底位置は湯溜および炉底周辺がほとんどで、炉底中央は、炉底構造上、カーボンを下部に使用した高炉が少ないため限定されたサンプルしかえられなかった。

炉底の侵食プロフィールについて、一般に湯溜部はほとんど侵食されない。鋳物鉄専用炉の場合は、アルカリ量が多いためか、湯溜ブロックが約半量侵食されていた。炉底侵食について炉床径9m以下の中小型高炉では炉底周辺の残存ブロック長さは1m以上であったが、大型炉では残存ブロック長さが小さく、破損寸前の状態のものもあった。大型炉において炉底周辺侵食が大きいのは、大型炉の建設と出鉄温度、炉内圧等操業条件の苛酷化の時期が重なったためかも知れない。

サンプルの外観について、残存カーボンブロックは炉内側が溶鉄侵入、アルカリ侵入によって変質しているが、鉄皮側と外見は識別できない程度で、原レンガ組織および外郭形状を保持している。ブロック内には温度勾配に直角方向にブロックを切断する亀裂が認められるが、これは炉内側の大きな膨張が拘束されるための剪断応力によるものと推察される。残存ブロックの前面にはチタンペア、キッシュグラファイト、鉄鉄が存在するが、原レンガを含む反応生成物の存在は確認されなかった。残存ブロック寸法が小さい場合は小ブロック間の目地部にかなり大きい溶鉄差し込みが認められたが、これは小ブロックが回転して間隙を形成したものと推察される。

Table 1 は調査高炉とサンプル寸法外観観察である。

Table 1, Investigated blast furnaces and specimens

Blast Furnace	Blow In	Blown Out	Sampling	Hearth Sample	Bottom Sample
Kukioka No.4	Dec. 1, 1952	Jun. 30, 1961	By Hand	1 m length	800 mm length
Kukioka No.1	Jun. 11, 1955	Jun. 30, 1962	By Hand	400 mm length	-
Higashida No.6	Dec. 14, 1951	Jul. 25, 1962	By Hand	-	200 mm length
Kukioka No.2	Oct. 5, 1956	Jan. 20, 1965	By Hand	400 mm length	-
Kukioka No.3	Dec. 5, 1955	Aug. 31, 1965	By Hand	800 mm length	-
Hirohata No.1	Jun. 20, 1957	Feb. 1, 1966	By Hand	800 ^{mm} length, Crack 200, 600 ^{mm}	600 mm length, Fe Penetration in Joint
Sakai No.1	Jun. 24, 1965	Oct. 15, 1967	By Hand	-	200 ^{mm} length, Fe Penetrated 200 ^{mm}
Tobata No.2	Oct. 12, 1960	Feb. 13, 1968	By Boring	1 m length	300 ^{mm} length, Fe Penetrated 200 ^{mm}
Higashida No.5	Jun. 27, 1956	Oct. 31, 1968	By Boring	200 mm length	200 mm length, Fe Penetrated
Hirohata No.1	Apr. 27, 1966	Jul. 23, 1970	By Boring	800 ^{mm} length Crack 200, 400 ^{mm}	600 ^{mm} length, Fe Penetrated 300 ^{mm}
Kukioka No.4	Sept. 30, 1961	May. 25, 1971	By Boring	-	400 ^{mm} length, Fe Penetrated 200 ^{mm}
Sakai No.2	Jul. 31, 1967	Aug. 19, 1972	By Hand	-	600 ^{mm} length, Fe Penetrated 200 ^{mm}
Tobata No.1	Oct. 22, 1966	Aug. 1, 1972	By Boring	-	800 ^{mm} length, Fe Penetrated 300 ^{mm}

3. 調査結果

ボーリングコアおよび炉内抽出ブロックサンプルは、炉内から50mmまたは100mm間隔にて細断し、物理試験、化学分析、鉍物試験を行なった。試験結果は湯溜部と炉底部に層別、データを整理して、ブロック品質変化を検討した。

3.1. 物理的性質； 比重気孔率および機械的強度を測定した。炉内側は外来成分の気孔内侵入のため見掛比重が増大している。気孔率および強度の変化は、レンガ組織が破壊されない場合は、著しい気孔減少と強度増加がおこるが、これは見掛上の緻密化であり、熱間において、外来成分、すなわち、銑鉄が溶融状態にあれば強度変化はないと推察される。外来成分の侵入量が増加してくると、レンガ組織が破壊され、亀裂、気孔増加によって、脆弱化がおこる。したがって、ブロックが外来成分によって変質する炉内側の物理的性質は、変質程度および外来成分侵入量によって左右されるため、解体高炉およびサンプル位置によってかなり大巾に変動する。外来成分の侵入が全くない鉄皮側は、比重、気孔率の変化は全くないが、長期間の使用期間中における温度変動および気相酸化作用のため強度が減少する。

炉内側ブロックの変質について、外来成分侵入による見掛比重増加、気孔率増加、強度変化を、湯溜部と炉底周辺について比較すると、炉底の方が低強度、高气孔となっている。これは、炉底の方が外来成分侵入による変質を大きくうけるためと推定される。外来成分の侵入による見掛比重が増加するのは炉内側600mmまでで、湯溜よりも炉底の方が侵入量が多いため、または、侵入物質の相異のため変化が大きい。

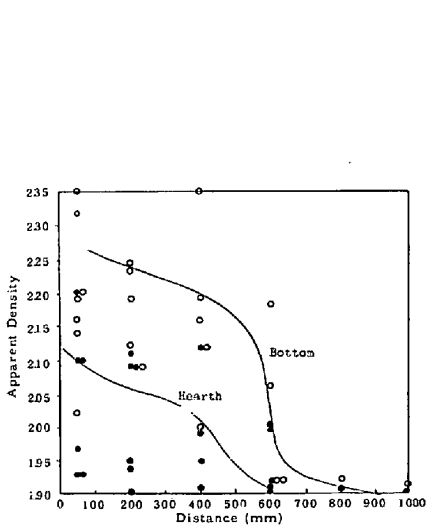


Fig. 1. Change of Apparent Density with Distance from Hot Face (●Hearth ○Bottom)

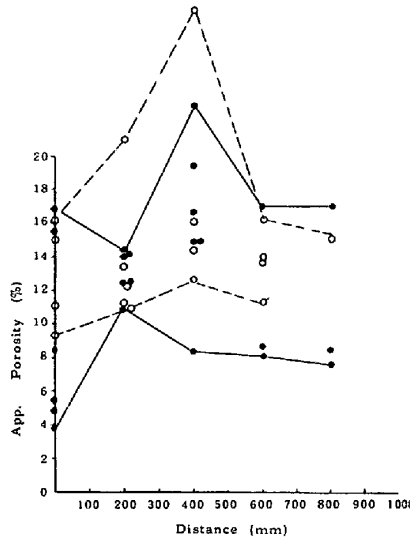


Fig. 2. Change of Porosity with Distance from Hot Face (●Hearth ○Bottom)

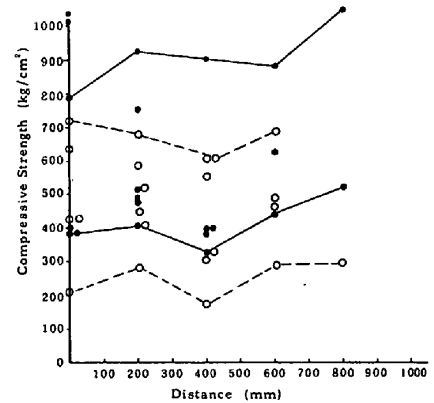


Fig. 3. Change of Compressive Strength with Distance from Hot Face (●Hearth ○Bottom)

3.2. 化学的性質； 工業分析および灰分の全分析によってカーボンブロックの化学組成変化を調査した。

外来成分の侵入量は灰分によって表わされる。前述の見掛比重と灰分間の相関性があまり高くない理由は比重サンプルに比べて灰分サンプルが少量のためと推定される。炉内側ブロックの灰分含有量は大部分が使用前の数%から10~40%に増加している。湯溜部に比べると炉底部の灰分増加が大きく、炉底部平均は20~30%である。

灰分の構成成分を知るために全分析を行った結果、使用前ブロックの灰成分、70 (Al₂O₃ + SiO₂), 10 (CaO + MgO), 10 Fe₂O₃, 1 (Na₂O + K₂O), その他9 (重量パーセント)のうち、Fe₂O₃とアルカリ含有量が著しく増加していることが判った。一般にFe₂O₃は炉底部に、アルカリは湯溜部に侵入する傾向があるが湯溜部についても、見掛比重が高く、かつ、溶銑侵入が認められる場合、例えば炉底周辺のカーボンブロック内に巨大溶銑侵入が認められた洞岡4高炉においては、Fe₂O₃の侵入が広範囲に認められた。アルカリは湯溜部の炉内側500~600mmに多量に侵入しているが、炉底部では炉内側で3~5%程度しか認められない。炉底部の場合、炉内側より、むしろ鉄皮側にアルカリは濃縮する傾向にある。

外来成分の侵入深さおよび高炉部位による侵入成分種類は、高炉構造のディメンジョン、例えば出銑口深さおよび操業条件に

よって変化するので、小数の事例による経験域を出ないが、アルカリおよびFe₂O₃ともに、炉内面から500~600mmの深さまで侵入し深入部分と未侵入部分の間には、断層があることから、外来成分の侵入は液状であり、外来成分による変質は凝固点までの炉内側に限定されることになる。

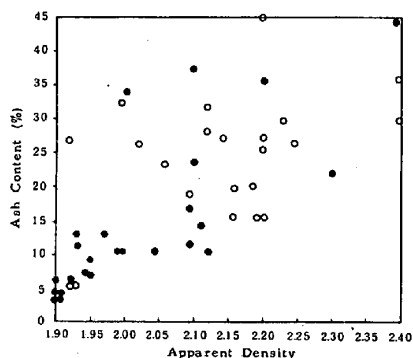


Fig. 4. Relation between App. Density and Ash Content (●Hearth ○Bottom)

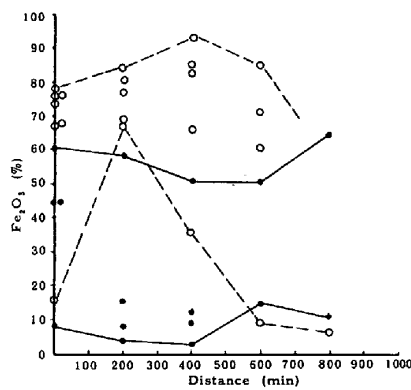


Fig. 5. Change of Fe₂O₃ Content in Ash with Distance from Hot Face (●Hearth ○Bottom)

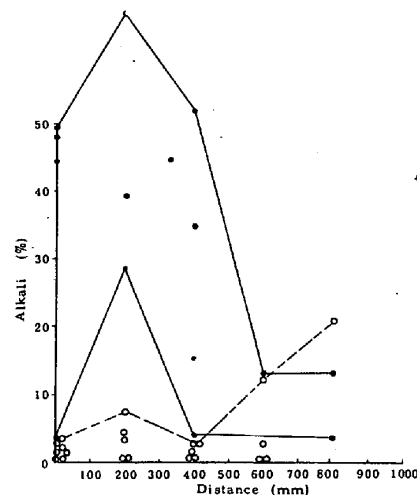


Fig. 6. Change of Alkali Content in Ash with Distance from Hot Face (●Hearth ○Bottom)

3.3. 鉱物学的性質； 粉末法X線回折および反射顕微鏡によって外来成分の鉱物種類を半定量的に知るとともに、ブロック内における外来成分存在形態をブロックのマイクロ組織変化との関係において調査した。なお、マイクロ気孔の測定については水銀ポロシメーターによる気孔分布測定も併用した。

X線回折によって、湯溜部に侵入したアルカリは、主としてカルシライト (K₂O·Al₂O₃·2SiO₂)として同定されるが、一部リュウサイト (K₂O·Al₂O₃·4SiO₂)も炉内側に生成していた。これらアルカリ珪酸塩のアルミナおよびシリカ源は、ブロックの灰分と推定される。炉底部に侵入した鉄分は、主としてα-Feとして同定されるが、マグネタイト (Fe₃O₄)、セメントイト (Fe₃C)としても少量存在していた。カーボンブロックの原レンガ成分であるカーボンは長期間、高圧下におかれたため炉内側の黒鉛化が進んでいる。黒鉛化の程度は、黒鉛結晶の(002)面からの回折ピークの半価巾を(1)式に与えてえられる結晶子の大きさによって判定したが、湯溜、炉底部とともに、炉内側ほど結晶子は大きかった。

$$D = \kappa \lambda / \sqrt{B_M^2 - B_S^2} \cdot \cos \theta \quad \text{----- (1) したがし、D；結晶子 (Å)}$$

κ：形状因子，λ；X線波長 (Å)，B_M；拡散した回折線の半価巾，B_S；完全結晶の半価巾，θ；回折角。
 (1)式から求められる結晶子の大きさについて、鱗状黒鉛434Å，電極黒鉛223Å，冶金コークス34Å，無煙炭20Å，無煙炭質カーボンブロック20~50Åがえられていることから、使用後カーボンブロックの炉内側は、かなり高度の黒鉛化が行なわれているものと推定される。

つぎに、反射顕微鏡によってマイクロ組織を観察した。炉内側の溶鉄が侵入した部分のブロックについて、溶鉄は5~10μの小さいマイクロ気孔にまで侵入しているが、溶鉄侵入量の多い部分では、小さく分散した鉄鉄が凝集して100~300μの大きい溶鉄プールを形成していた。ブロック組織内に100μ以上の鉄鉄集中部分が形成されるためには、原レンガ組織が破壊されて、マイクロ鉄鉄の凝集がおこる必要があり、かなり高度な変質がおこった結果と推定される。

溶鉄のマイクロ気孔への侵入について、溶鉄とカーボンブロックの接触角は90°以上で濡れ難いため、加圧されないと溶鉄はマイクロ気孔には侵入されない。溶鉄侵入可能径と加圧程度の間には(2)式の関係があり、近年、高炉炉内圧の増加とともに、微細な気孔径にまで、溶鉄の侵入が認められるようになった。

$$P \cdot r = 2 \sigma \cdot \cos \theta, \quad \text{したがし} \quad P: \text{圧力 (炉内圧+静圧)}, \quad r: \text{気孔径}$$

σ；溶鉄の表面張力 (1700 dyne/cm)，θ；接触角 (160°)

水銀ポロシメーターによる気孔径測定も(2)式の原理を用いたものであるが、使用前ブロックの気孔分布に対して、使用后ブロックでは、1~5μの微細気孔が増加している。炉内面の銑鉄侵入部分では、10μ以上の気孔は銑鉄によって閉塞されるため、使用前よりも大気孔が減少していた。

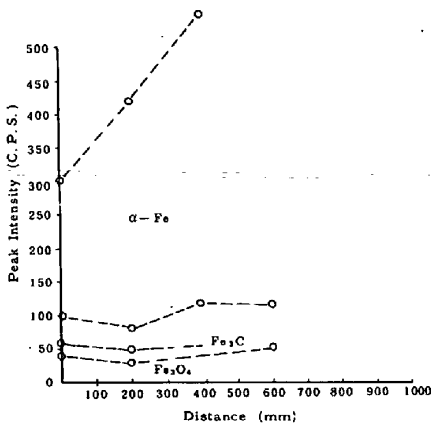


Fig. 7. Iron Compound Identified by X-Ray Diffraction

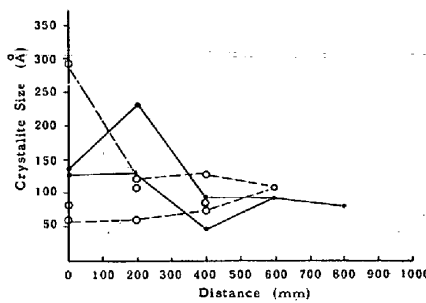
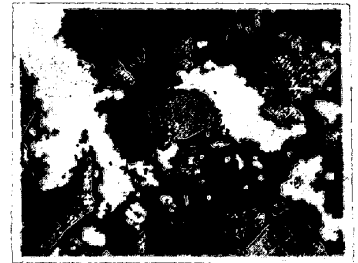
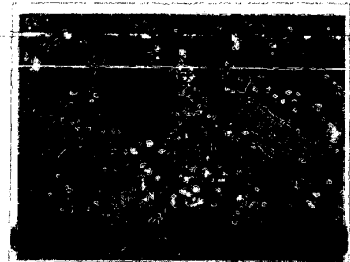


Fig. 8. Graphite Crystalite Size of Used Carbon Blocks (-Hearth, o-Bottom)



(a) Hot Face



(b) 100mm from Hot Face

Photo. 1 Iron Penetrated into Micropore of Carbon Block

4. 考 察

吹出し高炉の残存カーボンブロックの性状調査によって、カーボンブロックは外観は健全でも比較的深部まで、湯溜部はアルカリ、炉底部は銑鉄が侵入していることが判明した。これら外来成分のブロック内侵入が、ブロックの損耗の一因であることは、外来成分とくに銑鉄の侵入量の多い部分ほどブロックの変質が大きく、ブロックが機械的に破壊し易い状態となっているものと推察された。カーボンブロックの侵食原因の一つとして、ブロックの溶銑への加炭溶解があげられるが、加炭よりもブロックの吸銑がブロックのミクロ組織を変化させ、強度低下にいたるため侵食が促進されるのではないかと懸念される。したがって、カーボンブロックの具備特性として、溶銑の吸収の少ないブロック組織、すなわち、気孔径小さく、溶銑との濡れの小さいこと、さらには、銑鉄吸収部が容易に変化し難いことが望ましいものとする。また、冷却面からは、溶銑侵入面を極力小さく抑えることができるような冷却構造および伝熱性をもったライニング構造が望ましい。