

高炉融着帯の形成と溶落ち*

(高炉解体調査-3)

佐々木 稔**・斧 勝也***・鈴木 明****

奥野 嘉雄*****・吉沢 謙一*****・中村 隆***

Formation and Melt-Down of Softening-Melting Zone in Blast Furnace (Report on the Dissection of Blast Furnaces-3)

Minoru SASAKI, Katsuya ONO, Akira SUZUKI,

Yoshio OKUNO, Ken-ichi YOSHIZAWA, and Takashi NAKAMURA

Synopsis:

The processes of formation and melt-down of the softening-melting zone are discussed based on the results of dissection of water-quenched blast furnaces.

1) Iron ore granules of the ore layer change to half-molten state through softening. The transformation of the granules is mainly effected by the hot reducing gas passing through the ore layer.

2) Two processes of melt-down of metal are considered as followed: One is the formation of "Icicle" from the mixture of metal particle and molten slag. The other is the rapid carbonization in metal which contacts with hot coke at about 1500°C. Reduction of silicon in metal does not occur in these processes.

3) The original slags generating in granules of pellet and lumpy ore are rich in FeO. After separating from the granules they are blended with the slag from sinter. FeO in total slag is further decreased by gas-reduction. Consequently, FeO content of the slag just before melt-down is only a few percent.

4) The drop metal and slag have changed their composition after the blowing down of the furnace. Therefore, the change in composition during the dropping process is much difficult to be estimated.

1. 緒 言

高炉の溶解帯の形成については長年にわたって論じられてきたが、実用高炉の解体調査が行なわれるまではほとんど未解明のまま残されていた。試験高炉では規模が小さいために溶解帯の形成状況は明確でなく、また実用高炉でのボーリングも、サンプラーの制約から主として塊状帯での調査にとどまっていた。

実用高炉での溶解帯について最初の情報をもたらした

のは、わが国における東田5高炉の調査¹⁾、ならびにソ連の Enakief 1 高炉の調査²⁾である。ともに小型高炉ではあるが、前者は岩盤状の鉱石類固結物が注水冷却後解体した高炉の中に見出されたことを述べ、後者では還元の進んだ鉱石類の焼結物が、高炉の縦断面で表わすとV字状に分布することを示している。広畑1高炉の調査ではこの還元鉱石の岩盤あるいは焼結物が注意深く調査されて、鉱石層の軟化・融着・溶け落ち過程が追求され、引き続き洞岡4高炉の調査によつてそれがほぼ完全に解明さ

* 昭和48年10月、50年10月本会講演大会にて発表 昭和50年10月30日受付 (Received Oct. 30, 1975)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

***** 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 (Muroran Works, Nippon Steel Corp.)

***** 新日本製鉄(株)工作事業部 (Nippon Steel Corp.)

れた。以下に溶解帯に関する調査結果を述べる。

2. 実験方法

融着層ならびに滴下物試料の調査に際してとくに注意を払ったのは、分析試料の採取である。吹き止め後注水、冷却されるまでに、コークスと接する金属鉄部分では浸炭が進むし、また注水によつて金属鉄の再酸化も起こる。したがって浸炭層あるいは再酸化被膜を除去して分析に供することが必要となる。個々の試料について述べると、まず融着層にあつて軽い融着状態に止まっているものは、粒子を一つ一つ引き離したあと再酸化が軽度の粒子を選び出し、さらに再酸化層を削り落して分析試料とした。つぎに融着層の半溶融部は、空隙に析出炭素のない部分からブロック試片を切り出して研磨し、腐食組織がほぼ一様な場合に試料とした。融着層下方からコークス層にたれ下がったつらら状の半溶融物（以下つららという）の場合は、金属鉄部分は再酸化膜を削り落とし、またつららに残留するスラグ粒は摘出したあと粉碎、磁選分離して試料に供した。滴下物は表面に鉄の酸化膜がある場合はそれを除き、以後粉碎、磁選して磁着物はメタル部分、非磁着物はスラグ部分として扱うことにした。

メタル部分の組成で問題になるのは合金化けい素である。従来の解体調査では酸可溶けい素を分析し、同時に

求めたカルシウムの分析値から排滓組成のスラグの混入を仮定して合金化けい素を算定している。しかし、けい素が SiO あるいは SiO_2 として存在する場合には不当に高値になる可能性がある。本調査研究においては非水溶媒を用いた電解抽出法を開発し、合金化けい素の分析を行なつた。この方法は Appendix-1 に述べるように、 SiC が生成しない炭素量領域にあつて、 $10 \times 10 \times 30$ mm 程度の大きさのブロック状試片を切り出せることが必要である。そのために、実際に適用できたのは融着層の半溶融部分と一部の滴下物にとどまつた。滴下物の多くは従来通り酸溶解法によつた。

なお、滴下物の炭素分析は、粉碎、磁選した試料では低値を与える。これについても Appendix-2 で述べるが、析出したグラファイトの大結晶が単体に分離されて磁着分から失なわれるためである。薄い板状試片を作ればこれは避けられるが、調製に手間取るので板状試片の分析結果は Appendix-2 にのせるにとどめた。

3. 調査結果ならびに考察

3-1 融着層の構造

融着層は還元の進んだ鉍石粒子同士の軽い焼結に始まり、溶け落ちで終る鉍石層を指している。鉍石層の厚い広畑高炉では、解体時に固結あるいは半固結状態にある鉍石層がドーナツ状に存在することを前報³⁾で述べたが、

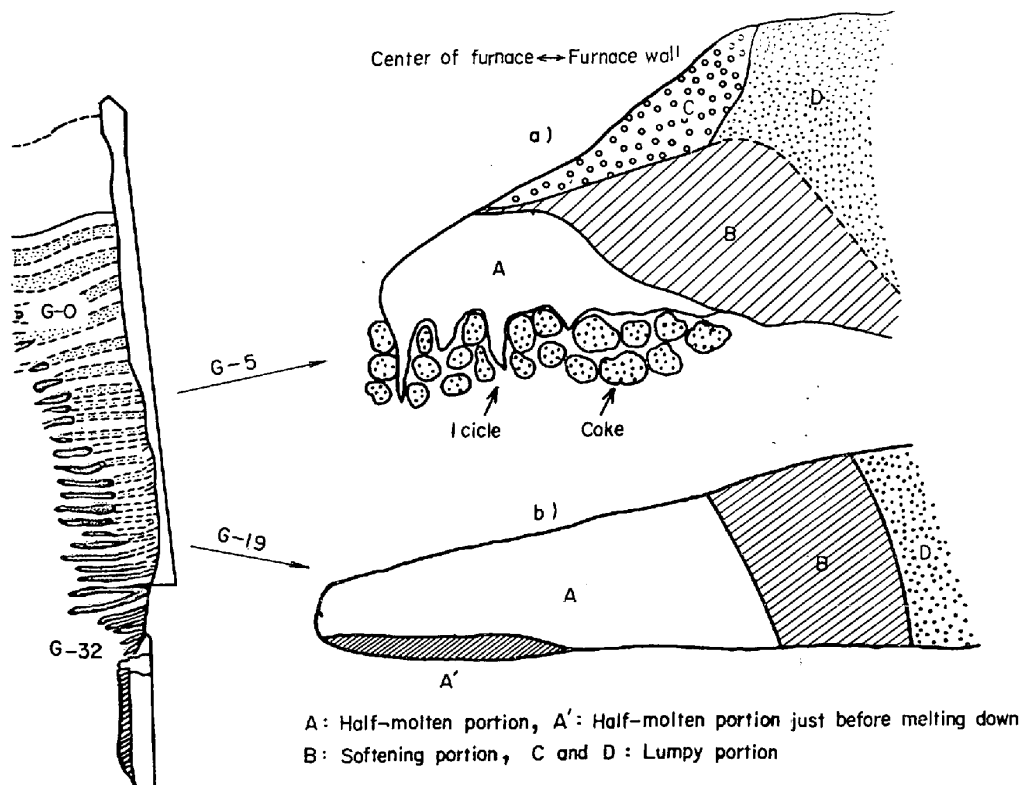


Fig. 1. Structure of softening-melting layers (Hirohata No. 1 BF).

そのドーナツ状環の外側で塊状鉍石層につながる部分は融着部、内側は半溶融部と区別した。しかしながらそれぞれの境目は明瞭なものではなく、解体作業の際に感ずる機械的抵抗力で判断したものにはすぎない。すなわち融着部の始まりは、塊状部をシャベルで掘り進んで行くときに大きな力を加えずにはもはや崩すことができなくなる場所で、また半溶融部はエアハンマーで容易に壊せなくなる部分で判定された。

Fig. 1 a) は鉍石層が厚い上方レベルの G-5* 融着層の構造模式図で、A は半溶融部、B は融着部、C と D はともに塊状部である。下方レベルの代表にあげたのが Fig. 1 b) で、融着部に比して半溶融部が長くなり、また C に相当する塊状部のないことが特徴である。

融着部では鉍石の種類に関係なく各粒子は互いに接する点で焼結しているが、半溶融部に近く粒子が変形し始めているところでは、ペレット同士は面接触となつて結合が強固であり、ペレットと焼結鉍の場合は後者の角張った部分が前者にくい込むような形で焼結していた。焼結鉍同士ではほとんど変形することなく、接触点で結合するにとどまっていた。この融着の形態は机上実験でも確認され、耐融着性の面では焼結鉍がペレットよりすぐれていると考えられる。

融着部の巨視的組織が Photo. 1 a) で、粒子の種類は完全に識別できる状態にある。焼結鉍が関与する融着はすべてスラグ結合で、ペレットの場合はスラグあるいは金属結合である。ペレットの金属化の過程は単純ではなく、Photo. 2 に断面の微視的組織を示したように、a) 金属鉄が粒内に一様に析出する、b) wustite 核を残しながら金属鉄殻が形成する、c) 粒子内の wustite がスラグとともに金属鉄の側に移動して中心部に空隙が残る、の3つの場合が認められる。これらのペレットが融着部の特定位置に偏在するという傾向も認められないので、個々のペレットの性状の違い、あるいは融着層内のガス流れの不均在が影響していると思われる。

塊状部 C は金属化のよく進んだ粒子から構成されるが、融着部の上方にあつてコークス層と接しながらやや低い温度で還元が進んだためと考えられる。

半溶融部は Photo. 1 b) に見られるようになりに密化しており、ほとんど金属鉄から成つていてスラグは少ない。石灰石とかんらん岩は未滓化の状態にある。しかし断面組織を注意深く調べると、もとの鉍石粒子の輪郭は残されており、粒子の組織の特徴から鉍石種類を推定することも可能であつた。

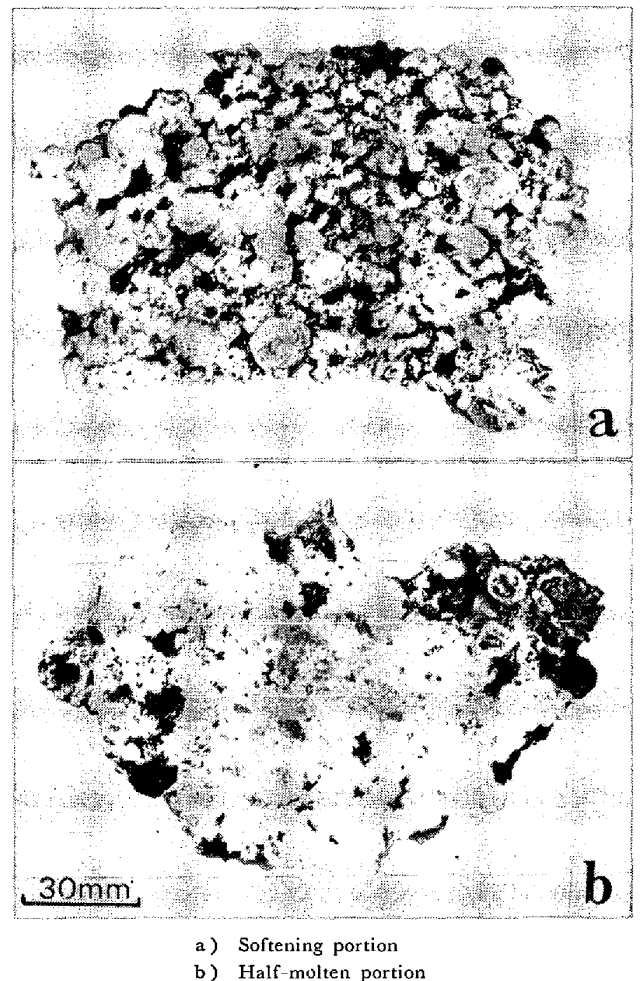
この半溶融部の下方ではコークス層の間隙に金属鉄が

中空のつららのようにのびているが、つららの内外表面には小さな滴状のスラグが残留する。Photo. 3 にはつららの根の部分と中空の部分を示した。根は蜂巢状の構造をとり、コークス層の途中で何本かのつららに分かれている。つららは (b) の管状型が一般的で、(c) は稀である。つららは上方レベルの融着層にあるものほど長く、G-1 では数 10 cm にもおよんだ。シャフト下段では精々 1~2 cm で、つららというよりは滴下直前の液滴が多数集まつたような状態であつた。Fig. 1 b) ではこれを A' で表わしている。

洞岡 4 高炉の場合も融着層の構造は基本的には同じであつた。ただし鉍石層が薄いため構造が明瞭でないのと、つららが短かい点に違いが見られた。

3.2 融着層における還元の進行

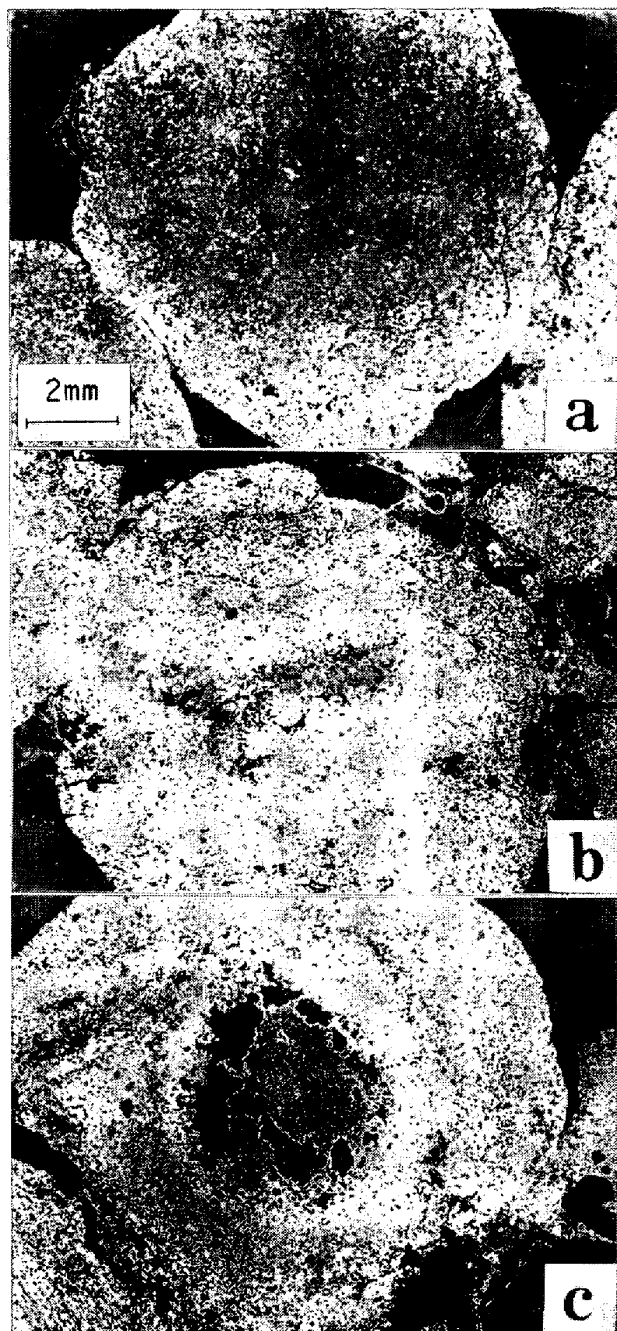
融着層の各部分で銘柄ごとの還元率を求めたのが Table 1 である。まず塊状部 D の還元率を見ると、G-5 では 10% を若干越えているにすぎないが、G-19 では 35~41% であり、下方レベルほど高い還元率で融着状態に



a) Softening portion
b) Half-molten portion

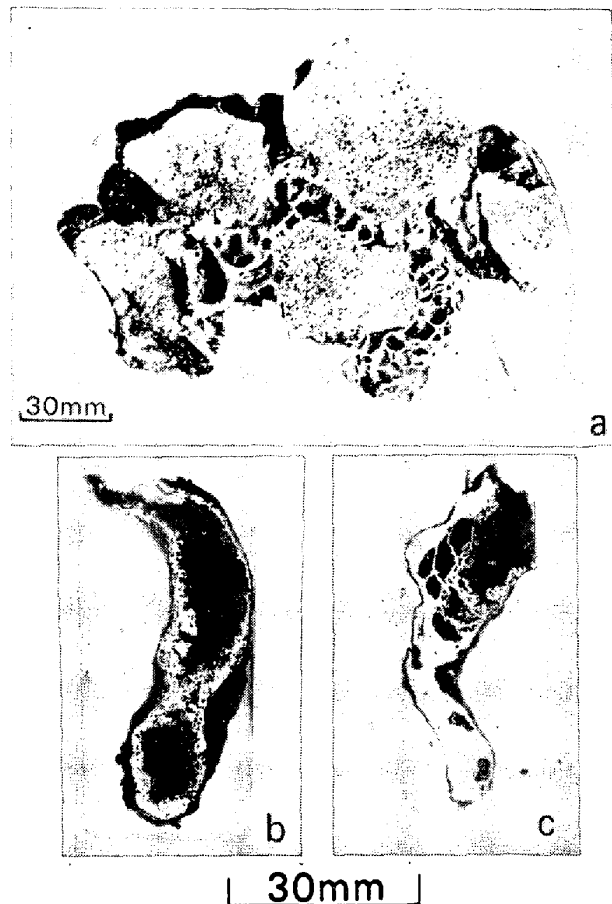
Photo. 1. Macrostructure of the softening-melting layer sample (G-5, Hirohata No. 1 BF).

* 融着層の記号および番号は第 1 報³⁾にしたがう。以下同じ。



a) Coreless pellet
b, c) Wustite-core pellet

Photo. 2. Microstructures of the reduced pellets of the softening portion (G-5, Hirohata No. 1 BF)



a) Cross section
b, c) Vertical section

Photo. 3. Macrostructure of "Icicle" (Hirohata No. 1 BF).

Table 1. Reduction degrees of the iron ores of the softening-melting layers (Hirohata No. 1 BF)

Softening-melting layer	Portion*	Reduction degree (%)		
		Sinter	Lumpy ore	Pellet
G-5	B	65.6	65.0	79.3
	C	72.8	68.2	81.2
	D	11.5	12.3	14.6
G-19	D	35.4	36.6	41.3

* B : Softening portion, C and D : Lumpy portion

移ると考えられる*。

ここで塊状部の還元率が融着部から遠ざかるほど低いのではないかとこの疑問が出るかも知れない、この疑問を直接解くために行なつた調査ではないが、炉壁からいろいろな距離で採取した塊状部の還元率を調べたものが

* G-19 で融着部の還元率を調べたが、40% と非常に低い値となつた。この融着部では粒子同志が強く固着し、前述のような試料採取は不可能であつた。融着部の中心部分を切り出して分析したが、再酸化の影響が残つたものと思われる。

Table 2 である。融着部に近接したものを除けば、同一鉱石層では 12~15% の還元率に落ちついている。塊状から融着状態への変化を伴う還元率の急上昇は、炉の半径方向のかなり短い距離で起こつている。

つぎに融着部 B では、焼結鉱、塊鉄石の 65% に対し、ペレットは約 80% と高い還元率を示している。JIS 還元試験ではそれぞれ 65.6%、58.2%、66.5% の還元率を得たものである。融着が始まるような高温では焼結鉄

Table 2. Reduction degree of the pellets in lumpy portions.

Softening-melting layer	Sampling position (distance from the boundary*, m)	Mean value of the reduction of the sample pellets (%)
G-3	2.0 0.2~0.3	12.7 23.1
G-10	1.0 0.2~0.3	14.1 (55)**
G-12	1.3 0.9 0.5	13.9 14.3 14.3

* Between the lumpy and softening portions

** The value of the reduced pellet being not reoxidized

の被還元性はもつとよいだろうと推測されていたが、この結果ではペレットの被還元性はきわめてよい。しかしペレットの単味使用では、このように還元が進むとは考えられない。同時に配合された焼結鉱によつて融着層内の通気性が保たれ、ペレットの被還元性の良さがひき出されるのではないと思われる。

半熔融部はコークス層に近い下側のごく一部を除けば、もとの鉱石粒子の組織を残しているので、融着から半熔融状態への移行過程での還元はCOガスによつて行なわれたことが明らかである。半熔融部ではwustiteはもはや大きな結晶では存在せず、金属化した粒子から分離もしくは分離の途中にあるスラグの中に、小さな結晶として残るだけである。酸化鉄成分の還元状況を洞岡4高炉の場合について見ると (Table 3), 焼結鉱の還元粒子ではスラグを構成する dicalcium silicate と silicate glass は通常の 成品焼結鉱中での組成⁹⁾と大きな違いはなく、FeO 分の還元は進んでいないことがわかる。塊鉱石の場合も同様で、粒子内に生成したスラグは fayalite と silicate glass から成り、融液中の FeO は高かったと考えられる。これに対し半熔融部の下側にあつて

粒子間隙を埋めるように存在するスラグは、地の silicate glass の FeO がきわめて低い値になつている。粒子内に発生したスラグ融液は最初 FeO が高くても、粒子から分離して半熔融部下側まで流れ落ちる間に FeO の還元がかなり進む可能性があるということ、この微視的調査結果は示唆している。しかしここで行なわれたX線マイクロアナリシスは、Mg とアルカリの分析値がなく、また定量値の総和が100%を著しく越えるものがあるなど定量の信頼度が低いので、組成比のみからこれらのスラグの由来を議論するのは適当ではない。

なお、Photo. 1b) の半熔融部の一部に中空になつたペレットが認められるが、これは内部の wustite が流れ出したものと思われる。中空ペレットの生成は雀部⁵⁾が机上実験から予測していたものであり、また1000°C以下での予備還元率が低いときに高温域で高 FeO のスラグとして溶け落ちることが近藤⁶⁾によつても報告されている。ペレットの配合比が高い場合は、高 FeO スラグとしてコークス層中に流れ出すことも考えられるので、ペレットの製造および使用にあつてはこの点に留意する必要がある。

3.3 溶鉄溶滓の分離

融着層の炉中心側から金属鉄が溶け落ちて行く過程を把握するためには、半熔融部とつららの組成変化を知る必要がある。広畑1高炉の場合の調査結果は Table 4 に示すとおりである。半熔融部の上側の炭素量は0.2%前後、下側で0.数%である。そして上方レベルでは低く、下方レベルで高い。半熔融部の炭素はコークス層と接する部分を除けば、ガス層を介しての滲炭によるものと考えられる。この炭素量から金属鉄が単独で溶融滴下する温度を推定すると、1500°C前後になる。これは下方融着層の半熔融部近くのコークス黒鉛化度から推定される温度にはほぼ近い。つららになると炭素量の若干の上昇が見られるが、これはコークスと接触しての浸炭が進

Table 3. Composition of the slag minerals in the reduced iron ore granules of the half-molten portion (Kukioka No. 4 BF).

Sampling level	Iron ore granule	Analysed phase	As oxide (%) [*]				
			CaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sum
11	Sinter	Dicalcium silicate Glass	60.0	4.1	nd	36.0	100
			37.0	12.4	15.0	27.0	91.4
13	Lumpy ore	Fayalite Glass	0.9	66.3	nd	32.9	100
			16.4	33.4	12.0	31.0	92.4
13	Slag materials in the lower side of the portion	Glass //	44.0	nd	25.0	36.0	105
			36.0	0.4	18.0	40.0	94.4

* Determined by X-ray microanalyser

Table 4. Metal composition of the softening-melting layers (Hirohata No. 1 BF).

Sample	Position	Chemical component (%)	
		Combined C	Alloying Si*
Half-molten portion	G-8	Upper side	0.16
		Lower side	0.35
	G-25	Upper side	0.22
		Lower side	0.57
"Icicle"	G-2	0.34	
	G-12	0.87	
	G-25	0.67	

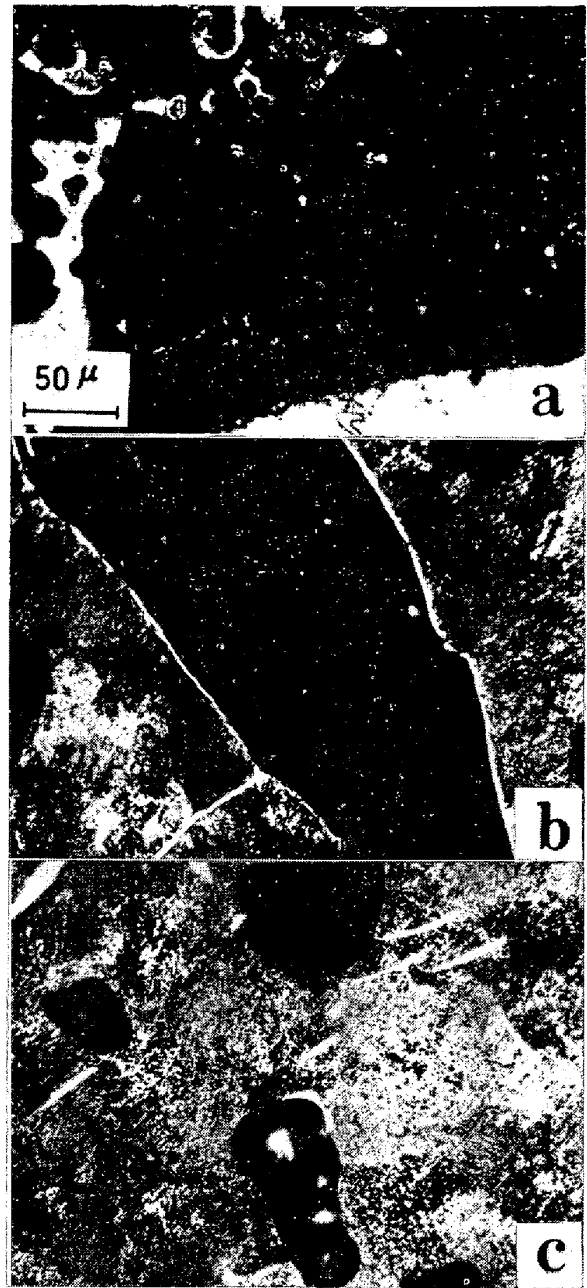
* Obtained by the non-water soluble solution electrolytic extraction method

んだためであろう。洞岡4高炉の場合は Table 6 a) に示した。半熔融部の下側の平均炭素含有量は、たとえば No. 13 レベルでは0.13%であるが、この部分の腐食組織は Photo. 4 のごとくである。コークス層から若干離れた内側の部分 a) はフェライト組織であるが、それと近接した部分では b, c) のようにパーライト系の組織(ソルバイトまたはトルースタイト)に所々セメントイトが見られる。b, c) 部分の炭素含有量は1%前後と推定された。

つぎに洞岡4高炉で使用した原料につき、著者の一人斧の報告⁷⁾にある装置を用いて溶け落ち実験を行なった結果では、900°C で1hr 予備還元した試料で滴下開始温度が1440°C、溶け落ちた金属鉄中の炭素は2.06%であった。金属鉄の融点はこの炭素量からは1380°Cとなる。この試験は10cmの厚さの鉍石層を上下コークスではさんで還元する方法なので、実際の融着層にあつては半熔融部下側のコークス層と接する部分の溶け落ちに対応すると思われる。コークス層と接しない部分の溶け落ちは、気相を介して浸炭した炭素量の低い金属鉄が、その融点まで加熱されたときに起こると考えられる。

しかし、上方の融着層にあつては、半熔融部の炉中心側推定温度は1350~1400°Cで、金属鉄の融点とは100°C 近い差がある。このレベルでの溶け落ちは、融着層の鉄鉍石が低い予備還元率で高温域に入るため、生成した金属鉄粒はスラグに包まれて落ちる⁸⁾のであろう。上方レベルでの数10cmにおよぶ長いつららの形成は、その一つの証拠と思われる。

この点に関し次のような方法でつららの再現実験を試みた。鋼製の反応管に鉍石とコークスを3cmの厚さに交互に装入し、N₂ 雰囲気ですらら1330°Cまで昇温したあと、荷重0.8 kg/cm² をかけ、CO ガスを導入して還元したところ、2~3cmの長さのつららの形成が見られた。



The figures of b) and c) (the lowest part of the portion show that the metal was carbonized in contact with coke.) Dark gray phase is inclusion slag.

Photo. 4. Etching figures of the lower side of the half molten portion ("Sampling level No. 13", Kukioka No. 4 BF).

一方ゆるやかに昇温しながら還元したときには、鉍石はもとの組織を残したままで融着し、空隙の少ない金属鉄層になった。

以上を総括すると溶鉄の分離は、比較的低温域で金属鉄粒と溶滓の混合物がつららを形成しながら溶け落ちる過程と、コークスに接した部分での滲炭、熔融を伴いながら1500°C近くに達して一挙に溶け落ちる過程の2つがあると推察される。

さて、半熔融状態でけい素の還元が起こるかどうかという事は、これまで炉内反応の重要な問題の一つとされてきた。Appendix-1 で述べるように、従来の全けい素を補正するやり方では、半熔融部に 0. 数%の合金化けい素が含まれることになる。ところがX線マイクロアナライザーによる微視的な調査ではけい素を検出することができない。本研究を進める中で開発した非水溶媒電解抽出法では、Table 4 の右欄に示したように半熔融部では定量下限を越えていて、実質上ゼロとみてよい。以

上の結果から半熔融状態でのけい素の還元は起こらないと考えられる。

一方、溶滓の分離過程での変化については、前節で述べた半熔融部下側の微視的調査に合わせ、つらら中に残存するスラグ粒、および2つの融着層にはさまれたコークス層の中で採取した滴下物の分析によつてほぼ明らかになった。Table 5 のつらら中スラグの分析試料は、つららの内表面に付着するスラグの小粒、ならびにつらら先端にしみ出している小粒を丹念に摘出し、集めて化学

Table 5. Change of slag composition in the dropping process.
(Hirohata No. 1 BF)

Sample	Position	Chemical component (%)							CaO/SiO ₂
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	K ₂ O	Na ₂ O	
Icicle	G-8 Center Edge	40.0	34.85	12.6	2.3	3.53	1.45	1.10	1.15
		35.3	30.80	10.2	2.2	2.37	0.68	0.77	1.15
	G-25 Center Edge	41.2	34.75	14.7	4.8	1.20	0.46	0.67	1.19
		40.0	36.60	11.7	6.4	0.57	0.83	0.95	1.09
Drop materials	G-10~11	39.5	35.15	12.9	3.9	1.70	0.33	0.44	1.12
	G-25~26	39.3	36.45	11.6	7.0	0.65	0.17	0.47	1.08

Table 6. Change in composition of metal and slag portions in dropping process.
(Kukioka No. 4 BF)

a) Metal portion

Sampling		Chemical component			
Level, No.	Position*	Combined C	Alloying Si	S	Mn
13	①	0.13	<0.04	0.026	0.36
	②	0.74	—	0.062	0.43
	③	1.90	0.23	0.115	0.63
14	①	0.33	<0.04	0.036	0.11
	②	1.27	—	0.085	0.66
	③	1.50	Trace	0.070	0.32
15	②	1.53	—	0.057	0.57
	③	2.65	0.24	0.044	0.61
16	①	0.64	<0.04	0.057	0.46
	③	3.68	3.69	0.041	1.77

b) Slag portion

Sampling		Chemical component (%)							CaO/SiO ₂	
Level, No.	Position*	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	K ₂ O	Na ₂ O		S
13	②	28.5	25.6	9.8	3.6	8.3	2.29	1.24	0.57	1.11
	③	31.4	27.6	9.5	3.1	8.3	1.39	0.77	0.69	1.14
15	②	44.6	30.9	11.4	4.2	1.3	0.47	0.34	0.49	1.44
	③	35.0	30.1	12.0	3.6	3.9	0.08	0.04	1.32	1.16
	③	36.0	32.3	11.9	3.5	4.6	1.06	0.64	0.91	1.11

* ① : The lower side of half-molten, ② : Icicle, ③ : Drop material in the coke layer

分析に供したものである。ここでは再酸化物の混入はほとんどなかったと思われる。分析値を見ると、FeO は低値を示しており、上方レベルで数%、下方レベルでは1%程度にすぎない。つらら内部のスラグは吹き止め後に組成は変化しないと考えられるので、分離前に溶滓中の FeO 分の還元は十分に進むものとみなければならない。一方、試料スラグの CaO/SiO₂ は、使用した焼結

鉾ペレット、鉄鉾石をあわせた CaO と SiO₂ の量比にはほぼ一致しており、融着層内での滓化過程に石灰石は参加していないと考えられる。かんらん岩も同様で、下方レベルの滴下物の中においても未滓化の状態にあるのが見られた。以上の傾向は洞岡 4 高炉でも同様である (Table 6 参照)。ただしここでは試料の採取に際して再酸化物が混入したようであり (数%の Fe₂O₃ が分析

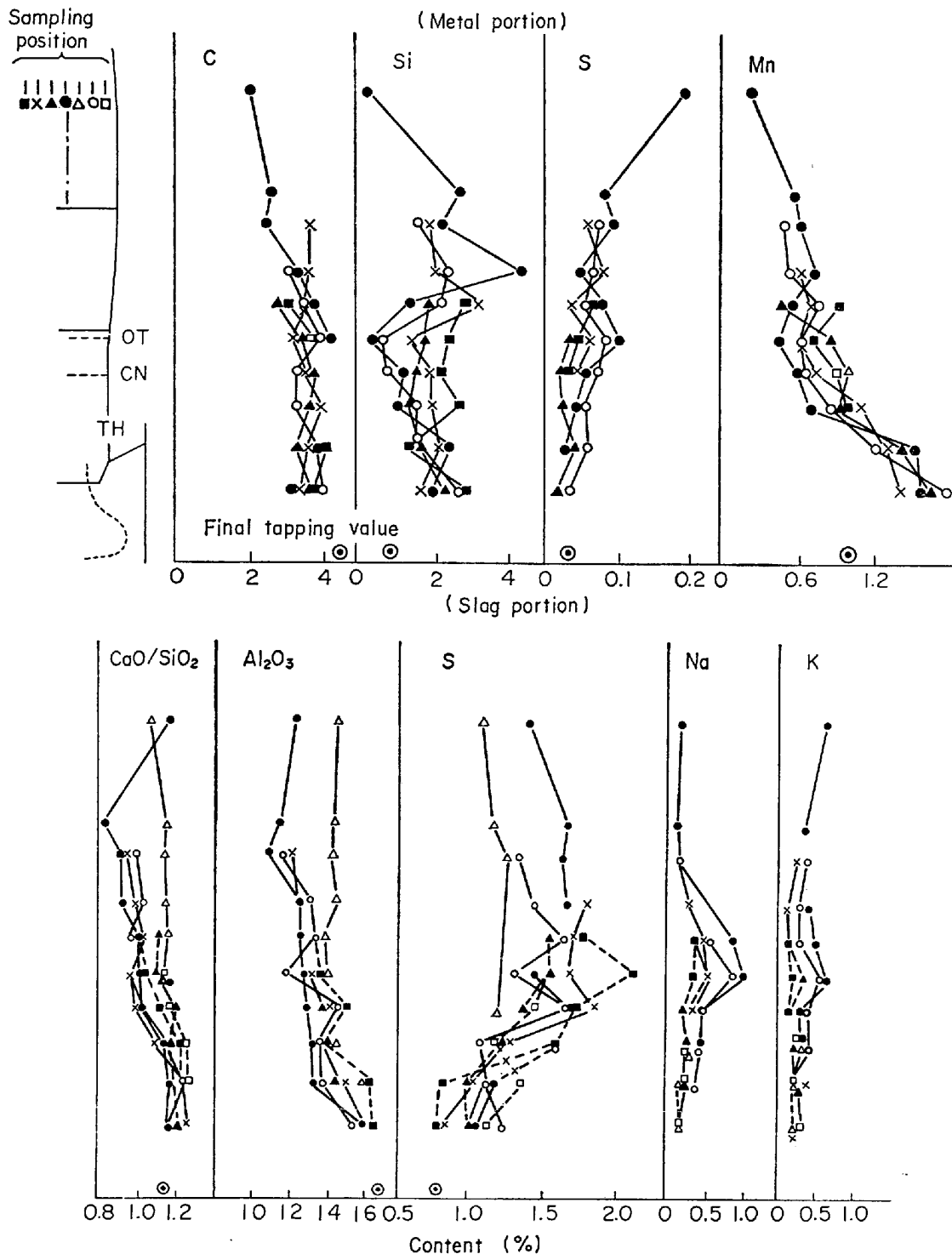


Fig. 2. Change in composition of drop materials (Hirohata No. 1 BF).

された), FeO が若干高い。

アルカリ分の吸収は, つらら内スラグで見ると上方レベルでは数%, 下方レベルでは 2~3% である。つらら先端では減少し始め, 分離する直前からアルカリの還元は進むと考えられる。

硫黄は半溶融部で 0. 数% であり, つららの形成過程で若干増加する。マンガンは分離過程で増える傾向にあるが, 分析値は全マンガンなので, 還元について定量的な検討を行なうのは適当ではない。

3.4 滴下物の組成変化

解体時に採取される滴下物は, 吹き止めたあと冷却されるまでに組成を変えている可能性がある。またどの融着層から分離してきたかがわかるのは, 2つの融着層にはさまれたコークス層の中にある滴下物だけである。滴下物試料の分析値から炉の高さ方向での滴下物の組成変化を議論する場合には, これらの点を考慮に入れておかなければならない。さらに, 採取した滴下物は滴状メタルあるいは滴状スラグになっているわけではなく, メタルとスラグの混合しているものが多い。むしろ混合物として扱い, 各成分の移動を考えた方がよい。

各位置で採取した滴下物試料は, 粉碎, 磁選してメタル部分とスラグ部分にわけて分析した。融着層と対応のつく試料の分析値はすでに Table 5 と 6 に示したが, 停滞コークス層中で採取した滴下物については Fig. 2

と 3 に一括して図示した。まずメタル中の炭素の変化を検討すると, つらら中で 0. 数% (広畑 1 高炉) あるいは 1% 強 (洞岡 4 高炉) であつたものが滴下してただちに 2% 前後になり, 朝顔部では 4% 近くになっている。滴下後の急速な浸炭は, 操業中の試験高炉からの採取試料によつても確認されている⁸⁾。羽口レベルでなお出鉄値に達しないのは一見奇異に感ずるかも知れないが, Appendix 2 に述べるように分析試料の調整が適正であれば本来一致するはずのものである。

一方, けい素は融着層半溶融部でほとんどゼロであつたものが, 広畑 1 高炉の場合滴下直後のシャフト下部試料で 0.2% になり, 炉腹部から朝顔部にかけては 2% 前後と急激に増えて, 最終出鉄値の 0.85% をはるかに越えている。洞岡 4 高炉では炉中心の分析値はほぼ妥当な値を示しているが, 他の位置ではやはり出鉄値より高目の値が多い。吹き止め後の還元の可能性が考えられたので, Appendix 3 の机上実験を行なつた。この結果からみると, 冷却のための注水が始まるまでに高温域のコークス層中にある溶鉄粒は, 共存するスラグあるいは加熱コークスから発生する SiO ガスとの接触によつてけい素の含有量を増したと考えられる。しかし, 吹き止め後の還元があつたとしても, 出鉄値よりけい素含有量の高い金属鉄粒が操業中に生成するのを否定することはできない。実際に洞岡 4 高炉では, 別報で述べるように,

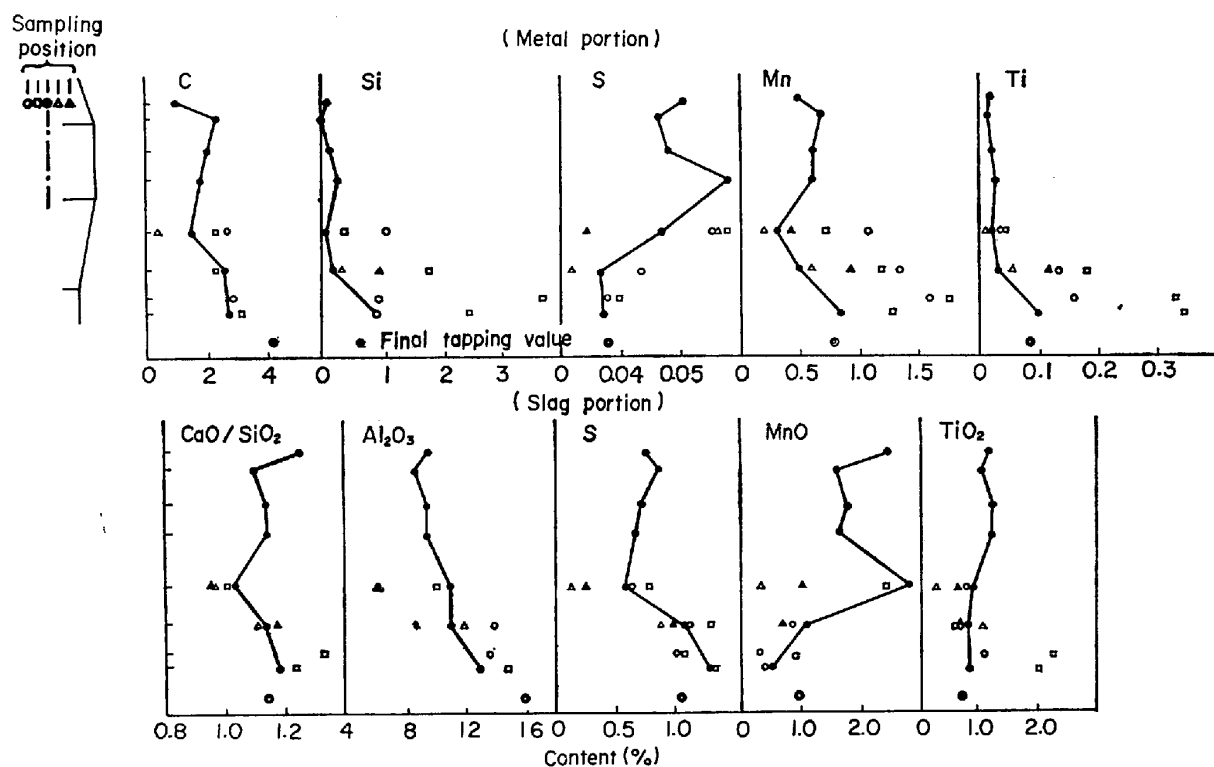


Fig. 3. Change in composition of drop materials (Kukioka No. 4 BF).

羽口先で推定温度 1600°C 以上の場所に 5% を越す試料がある。広畑 1 高炉では 10% 近い金属鉄粒が見出された。さらに最近の試験高炉での調査は、操業中に羽口近傍で採取した金属鉄粒に 2% を越すものがあつたことを報じている⁹⁾。やはり高温帯を通過する溶鉄粒はけい素含有量が高く、そうでないものは低くて、最終的には炉床で均一化されるというのが実際の過程ではないかと考えられる。

硫黄については、広畑 1 高炉では融着層から分離直後の滴下物でメタル部分の硫黄含有量は一挙に 0.2% に上昇し、その後しだいに減少して羽口レベルでは出銑値に近づいている。洞岡 4 高炉でも分離後の増加が見られるが、前者に比べて含有量は半分以下である。羽口レベルで出銑値まで低下するのは同じ傾向である。一方スラグ部分は、前者の硫黄含有量はわずかに増えながら羽口レベルに達し、その後急減して出滓値とほぼ同じになる。後者では分離後の大幅な増加はなく、低値側から出滓値に近づいており、前者とは異なる傾向を示す。滴下物中でメタル部分からスラグ部分への硫黄の移行が進むという点では、後者の傾向が一般性があるように思われる。前者については、吹き止め後冷却されるまでに赤熱コークスから発生する含硫黄化合物蒸気を吸収する、あるいは雰囲気ガスによつてスラグ部分の脱硫が起こるなどの可能性が考えられるかも知れない。さらに、羽口部でスラグ部分の脱硫が実際に起こっているとしても、メタル粒について確立された気相を介しての脱硫機構¹⁰⁾をそのまま適用できるものではない。本調査研究においては、両高炉の硫黄の挙動を統一的に説明する機構を見つけることはできなかった。

CaO/SiO_2 については、採取位置によつて朝顔レベルで若干低くなるような傾向も見られる。分離直後の滴下物の CaO/SiO_2 は造滓剤を除く鉍石類のスラグ成分比に一致することを前述したが、装入物の偏析があれば滴下物組成に差が生まれる可能性もあり、朝顔部で滴下物が上昇ガス気流で運ばれる SiO を吸収したと結論するためには、机上で確認の実験が必要であろう。羽口レベルでは CaO/SiO_2 は出滓値より若干高目になつているが、コークス灰化物の溶解がありながらも、スラグ中 SiO_2 の還元が起こつているのかも知れない (広畑 1 高炉の場合は石灰の溶解もある)。 Al_2O_3 含有量の上昇から羽口部でのコークス灰化物の溶解は明瞭である。他の成分の挙動は、融着帯の形を考えれば両高炉に共通性がある。しかしいずれにしても、滴下過程での各成分の挙動について定量的な検討を行なうためには、やはり生きた高炉からの試料採取技術の開発にまたざるを得ないと

思われる。

4. 結 言

広畑 1 高炉ならびに洞岡 4 高炉の解体調査によつて、いわゆる溶解帯は鉍石層の融着、半熔融過程を経て形成されることが明らかになつた。

(1) 塊状鉍石層は還元の進行と温度の上昇によつて融着状態から半熔融状態に移行する。この変化は一つ一つの鉍石層について炉の半径方向を中心に向つて進む。

(2) 融着、半熔融過程での鉍石の還元は、鉍石層内を通過するガスによつて行なわれる。半熔融状態でのけい素の還元は起こらない。

(3) 溶鉄の分離には、比較的低温域で金属鉄粒と溶滓の混合物がつららを形成しながら落ちる過程と、コークスと接した部分での浸炭、溶解を伴いながら 1500°C 近くに達して一挙に溶け落ちる過程の 2 つがあると考えられる。

(4) 個々の鉍石粒子から流れ出すスラグに組成の違いがあつても、融着層から分離するまでにはそれは均一化する。 FeO も還元されて数%以下になる。造滓剤はこの段階では滓化しない。

(5) 滴下物は吹き止め後冷却されるまでに組成が変わる可能性があり、滴下物の解析にあつてはその点を考慮する必要がある。

Appendix-1 合金化けい素分析法

半熔融部や滴下物には合金化けい素のほかに、 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグとしての SiO_2 と、気相からの析出物としての SiO , SiO_2 があると考えられる。合金化けい素を定量するためには、それを選択的に抽出しなければならぬ。開発した方法はつぎのようなもので、合金化けい素が SiC の形で析出しない組成範囲で適用可能である。

試料形状：角柱状 (たとえば $10 \times 10 \times 30 \text{ mm}$)

電解液組成：5% トリエタノールアミン-1.5% テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール溶液

電解条件： $+100 \text{ mV vs SCE}$, N_2 ガス通気

半熔融部の同一試料につき、従来の調査で行なわれている方法と比較、検討した結果を Table A-1 に示した。

Appendix-2 金属鉄中結合炭素分析法

採取試料中には結合炭素のほかにコークスの形での炭素と気相から析出した炭素がある。後二者を磁選によつて前者から分離することはできないので、全炭素と遊離炭素を別々に分析し、その差から結合炭素を求めなければならない。

Table A-1. Analytical results of alloying silicon in the half-molten portion by each method.

Sample	Method		
	Electrolytic extraction	HCl-extraction	Si non slag-form (Si total-Si _{CaO} -combined)
G-2	<0.01 %	0.57 %	0.30(1.99-1.69) %
G-8	<0.01	0.34	0.14(0.33-0.19)
G-25	<0.01	0.86	0.39(1.30-0.91)

Table A-2 Analytical results of carbon in the metal samples prepared from the drop materials.

Drop material	Sample preparation	
	Magnetic separation	Slicing method*
A	1.32 %	4.50 %
B	2.92, 4.09 %	4.48, 4.54 %

* 5×5×0.1~0.2mm of a slice sample

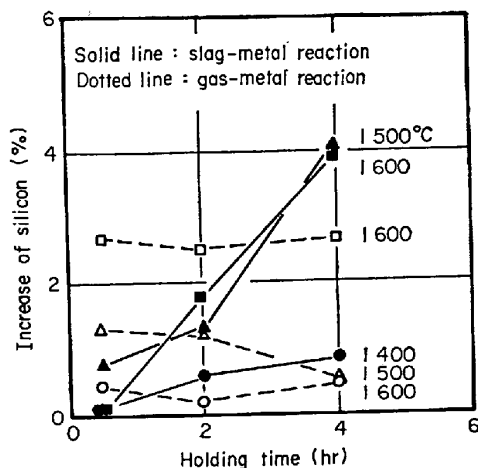


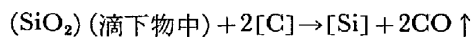
Fig. A-1. Experimental results of alloying silicon increase in drop metal after blow-down.

融着層半溶融部とつらら試料は、腐食組織を調べたあと均一部分を数g切り出し、それを切り粉にして分析試料とした。数10gというような多量の切り粉から0.2~2gを採取して分析したときには大きな誤差が生じた。

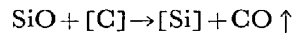
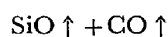
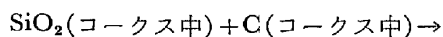
滴下物のメタル部分は粉碎、磁選するとかなりの部分が非磁着分に失なわれ、炭素量は著しく低値になることがあった。滴下物の断面研磨試料で、捲き込みスラグのない部分から5×5×0.1~0.2mmの大きさの板状試片(約0.2g)を切り出し、そのまま分析したときには妥当な値が得られた。羽口レベルでの同一の滴下物試料につき、2つの方法で分析した結果をTable A-2に示した。

Appendix 3 吹き止め後のけい素の還元に関する実験
吹き止め後に赤熱コークスの上にある滴下物中では、つぎの二つの過程でけい素の還元が進む可能性がある。

1) スラグ-メタル反応



2) ガス-メタル反応



これを確認するために、黒鉛ルツボを用いてイ) 製鋼鉄とコークス、ロ) 製鋼鉄、スラグとコークスの混合物の加熱実験を行なった。製鋼鉄中のけい素は1%、スラグは通常組成の高炉スラグで、粒度はともに5~10mmである。コークスは15~20mmと-3mmで、後者は充てん間隙を埋めるために使用した。COガスは1l/minで流した。保定温度と時間を変えて行なった実験結果がFig. A-1である。ここでメタル中けい素移行量は供試料中の1.0%を差し引き、またスラグ-メタル反応による移行量は同一保定条件での実験イ)とロ)の差として求めたものである。図から明らかなように、スラグ-メタル反応、ガス-メタル反応ともに相当程度進むことがわかる。ガス-メタル反応では保定時間が30min以上になると移行は停滞しているが、これは溶融したメタルが流れ落ちルツボの底に集まってしまう、SiOとの反応が阻害されたためと考えられる。溶融メタルが絶えずSiOと接触するようにして行なった他の実験では、保定時間が長いほどけい素移行量が増加するのが認められた。なお、製鋼鉄に代えて電解鉄を使用した実験でもFig. A-1に示したものとほぼ同じ結果が得られ、けい素の移行にはメタル中の炭素が予め飽和している必要のないことがわかった。

文 献

- 1) K. KODAMA and S. HASHIMOTO: Proc. ICSTIS (Tokyo, Sept. 1970), Part 1, p. 12
- 2) V. M. MURAV'EV, N. I. EFANOVA, I. D. BALON, I. Z. BULKAN, and N. M. MISHENKO: Stal. in Eng. (1970), p. 591
- 3) 神原, 萩原, 重見, 近藤, 金山, 若林, 平本: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 535
- 4) 佐々木, 榎戸, 近藤, 中沢: 同上誌, 59 (1969), p. 1209
- 5) 雀部, 江本, 吉越, 福永: 同上誌, 51 (1965), p. 755
- 6) S. KONDO, M. SUGATA, T. SUGIYAMA: Proc. ICSTIS (Tokyo, Sept. 1970), Part 1, p. 36
- 7) 斧, 肥田, 重見, 児玉: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 777
- 8) 李, 館: 同上誌, 60 (1974), S. 3, S.4
- 9) 李, 館: 同上誌, 61 (1975), S. 24
- 10) 樋谷, 大谷, 岡部: 同上誌, 59 (1973), p. 33