

Table 2. Schedule of two tapping holes.

Time		7°	15°	23°	7°
Casting times	T. H. No.	A	B	C	
6 times	No. 1	■■■		■■■	
	No. 2		■■■	■■■	■■■
7 times 8 & 9 times like 7	No. 1	■■■■■		■■■■■	
	No. 2	■■	■■■■■		
Casting: ■ Repairing: □ Not to repair a main runner, leaving hot metal after casting: □					
Time		7°	15°	23°	7°
Period	S. H. No.	A	B	C	
Sept. '64 (blow in)	No. 1	■■■■■		■■■■■	
Apr. '65	No. 2		■■■■■		
May '65 At present	No. 1	■■■■■		■■■■■	
	No. 2	At 9 casting times	■■■■■		
Flashing: ■ Repairing: □ Not to repair a runner after flashing: □					

6. 結 言

炉前作業の合理化について、ここで述べたことは、まだ序の口ともいいくべきものである。われわれは、これからも、さらには作業方法、作業内容、および使用器具、機材などの改善と合理化を押し進め、将来益々大型化、高能率化をするであろう高炉の作業を円滑に進めて行く努力を続けるべきであろうと考えるものである。

(59) 高炉用煉瓦の炭素沈積と物性変化の関係およびその測定法について

(高炉用煉瓦の炭素沈積に関する研究—I)

住友金属工業、中央技術研究所

理博 鈴木和郎・○堤 秀寿・鈴木隆夫
Relation between Carbon Deposition and the Changes of Properties of Brick for Blast Furnace and their Test Method.

(Studies of carbon deposition to bricks for blast furnace—I)

Dr. Kazurō SUZUKI, Hidetoshi TSUTSUMI
and Takao SUZUKI.

1. 緒 言

高炉用煉瓦の損耗の1つの因子としてCO霧囲気下において粘土質煉瓦中に含有されている鉄化合物の触媒作用による炭素沈積にもとづく崩壊現象があり、特にアルカリ、亜鉛の共存下において崩壊作用は著しく、高炉の寿命を決定する大きい因子とされている¹⁾。高炉内における炭素沈積の特徴は比較的影響を受ける領域が広

く、その作用についてはまだ解析されていない面があると思われる。触媒としての鉄化合物とCOガスの反応による炭素沈積の反応機構²⁾および解体高炉煉瓦の調査による崩壊後の状況については多くの報告がみられる。

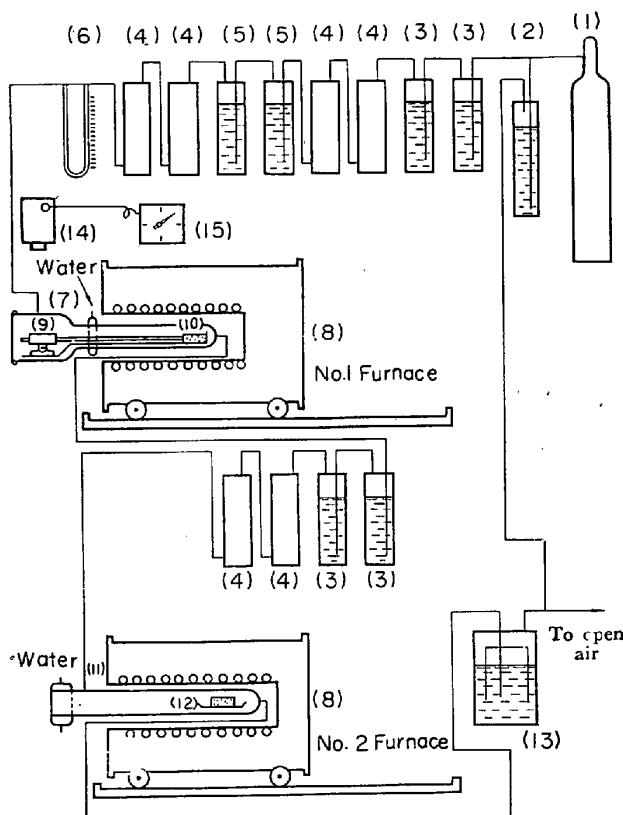
本報においては炭素沈積による煉瓦の挙動を膨張率を中心とした手段により崩壊までの経時変化を他の物性変化との対応においてとらえ、沈積炭素が煉瓦の崩壊に影響する過程を実験室的な測定を行なつて、その実験方法の概要および2, 3の供試煉瓦についての実験例を報告することにする。

2. 実験方法

2.1 実験装置の概要

実験装置はFig. 1に示すとく、CO源として純度99.6%のCOガスボンベを使用し、洗滌後第1反応管にガスを送る。第1反応管は煉瓦のCO霧囲気中での膨張率をダイアルゲージにて測定し、経時変化を8mmシネカメラにて1回/minで1枚撮りを行なうことにより記録した。

第1反応管の排ガスはCO₂ガス除去、乾燥後第2反応管へ送り、ここでは第1反応管と同様の供試煉瓦の各



- (1) Co gas bomb
- (2) Pressure control column
- (3) KOH solution
- (4) Silica gel
- (5) Alkali-pyrogallol solution
- (6) Flow meter
- (7) Reaction silica tube for measurement of expansion
- (8) Heating furnace by Cantal
- (9) Dial gage
- (10)(12) Test brick
- (11) Reaction silica tube for measurement of properties
- (13) Trap
- (14) 8 mm cine-camera
- (15) Timer and release push

Fig. 1. Experimental apparatus for measurement of carbon deposition of the brick for blast furnace.

時間における強度、特性、重量変化などの諸データの測定を行なう。CO ガス流量は 15 l/hr で、反応に必要な量に比してきわめて過剰であるため、精製後第 2 反応管に流れるガス量は第 1 反応管における流量と同等であるとみてさしつかえないと考えられる。

なお反応管は内径 40 mm の透明石英管で、加熱炉は 3.5 kW カンタル炉である。温度調節は、C. A 熱電対

Table 1. Chemical composition and properties of test brick.

		Test brick A	Test brick B
Chemical composition (%)	SiO ₂	55.26	61.48
	Al ₂ O ₃	39.01	30.51
	Fe ₂ O ₃	1.11	1.91
	CaO	0.02	0.56
	MgO	0.33	0.45
	K ₂ O	0.93	1.21
	Na ₂ O	0.03	0.37
	ZnO	0.04	0.69
Physical properties	Refractoriness (SK)	33	31
	Apparent porosity (%)	11.0	17.5
	Apparent specific gravity	2.54	2.47
	Bulk specific gravity	2.26	2.04
	Compressive strength (kg/cm ²)	1002	498
	L	0.475	0.380
	S	1460	1322

L : Linear expansion ratio at 1000°C (%)

S : Softening point under load, T₂ (°C)

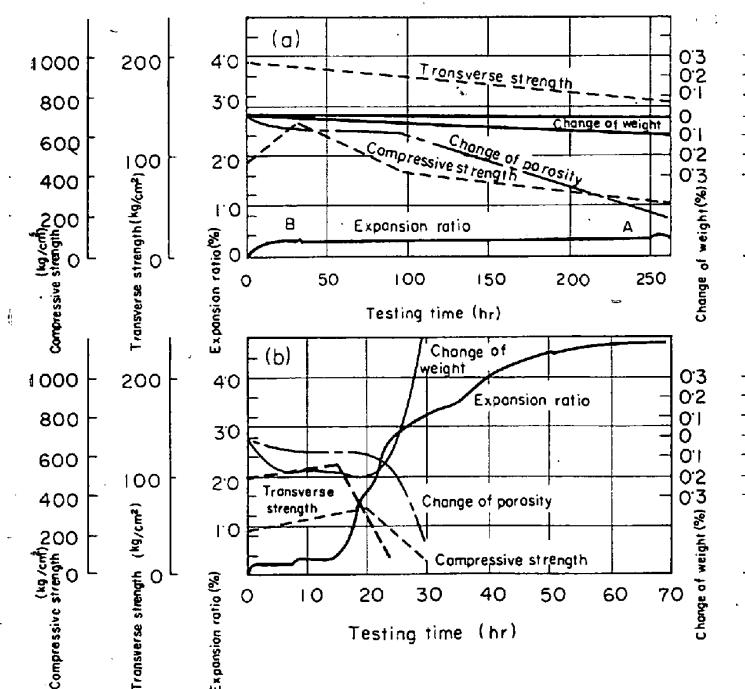


Fig. 2. The change of expansion ratio and physical properties of two test bricks.

(a) Test brick A (b) Test brick B

を試料直下の透明石英管中に挿入し、温度の誤差をきわめて少なくするよう考慮した。

2.2 供試煉瓦および実験条件

供試材は高炉シャフト上部を対象とした A および B の 2 試料を選定した。化学組成および物理的性質は Table 1 に示すとく、B 試料は A 試料に比して、Fe₂O₃, K₂O, Na₂O などが高く使用後解体煉瓦のシャフト上部の鉄皮側の未変質層より採取したものである。

実験条件は、純度 99.6% の CO ガスを 1.5 l / hr 流し、試験温度は反応の進行しやすい温度範囲内で 500°C を採用した。試験片は 10×15×50 mm のものを用い、その形状の試験片について物性を測定した。なお耐圧強度は 10×10×15 mm のものにより測定した。試験時間は試料の状況により変え、試料 A では 260 hr 試験したが、試料 B では完全な崩壊を示したため 75 hr で中止した。

物理的性質は、膨張率に変化を生じた各時間について、重量変化、気孔率変化、抗折強度および耐圧強度を測定し、膨張特性との関連について検討を行なうとともに試験後の煉瓦について顕微鏡観察、電顕による沈積炭素の形態の観察および X 線回折による結晶化程度の判定を行なつた。

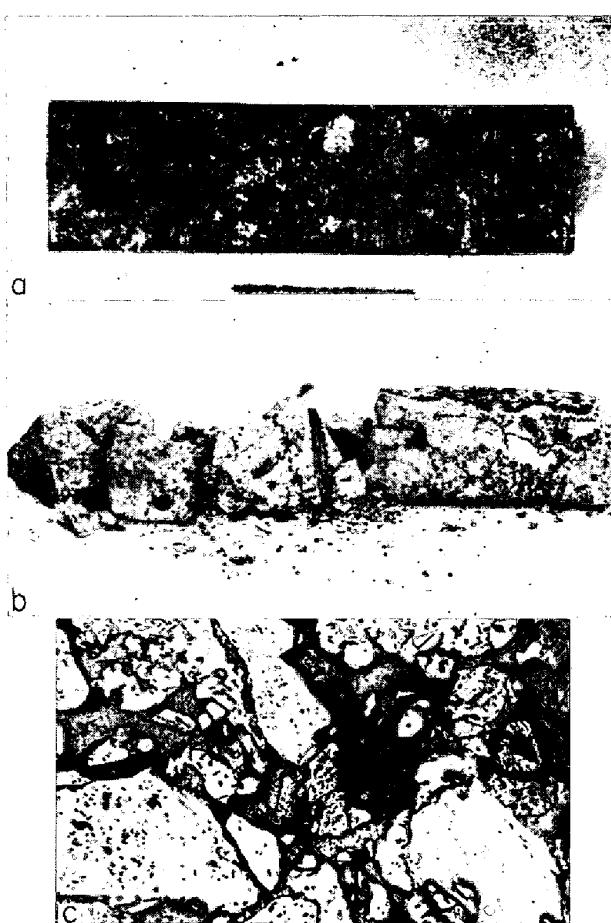
3. 実験結果および考察

3.1 膨張率、強度および物性変化について

試料 A および B についての膨張率および諸物性の経時変化を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、試料 A では 30 hr で微少亀裂の発生を示唆する膨張率の変位がみられ、さらに 256 hr に炭素沈積の増加により亀裂の生長が促進されたと思われる異常膨張が認められた。気孔率は炭素の沈積により順次低下を示すが、重量変化は減少の傾向を示している。これは触媒として作用する酸化鉄が還元されることにより炭素沈積による增量がおおいにされているものと思われる。通算 260 hr の試験では Photo. 1(a) に示すとく黒変しているが崩壊には至っていないが、強度低下の傾向は膨張変化で示唆される脆化の進行を裏付けている。試料 B については試料 A に比して著しい炭素沈積による膨張を示し、急激な変位を示した後 30 hr 程度で完全な崩壊を示している。崩壊の状況は Photo. 1(b) に示すような様相を示し、(c) に示す顕微鏡写真からもわかるように沈積炭素は matrix 中に集合して存在し、集合点より亀裂が発生しているのが認められた。

重量変化は炭素沈積量が多いため增量を示しており、強度低下も著しく、膨張の急激な増加した時間より、炭素による粒間の目つまりおよび強度低下が急激な変化を示し、試料 A の場合と対照的な結果が得られた。

これらの現象の差異については、Table 1 に示すとおり試料 B では触媒としての鉄量が多く、かつ反応を促進すると考えられるアルカリおよび亜鉛量が幾分多いことが一因の原因と考えられるが、試料 B は変質の少ない部分から採取したとはいえ、使用後煉瓦であるため、解析



(a) General view of test brick A (after 260hr)
 (b) General view of test brick B (after 75hr)
 (c) Microstructure of test brick B ($\times 100$) (3/5)

Photo. 1. A view of test brick after CO gas test.

され得ない変質の影響が含まれていることも考えられる。

ここでは代表的な膨張特性に大きい差異のある2つの例を対比して紹介するにとどめる。

3.2 沈積炭素の形態およびX線回折結果

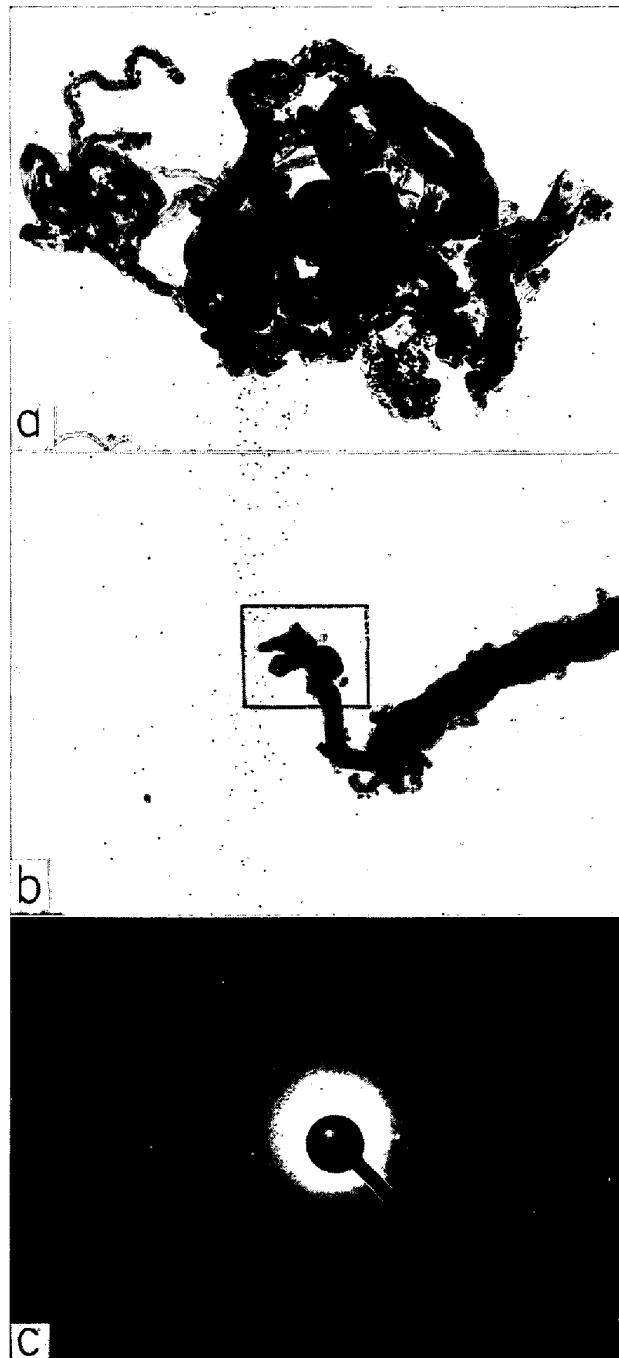
沈積炭素の形状については多くの研究者の報告⁴⁾しているとおり、糸状炭素の集合体より構成されていることが認められ(Photo. 2(a)), 500°Cの温度条件で生成すると考えられる太さのものであると認められる。

沈積炭素のX線回折結果は石墨構造を示し、(002)の回折線の外に(100),(101),(004),(103),(110),(112),(006),(105)が認められ、すでに発表されている結果⁵⁾に比して結晶度の比較的高い解析結果が得られた。電子線回折結果は Photo. 2(b)(c) に示すように石墨構造が示されている。

以上に述べたごとく、2試料についての試験結果からでは炭素沈積による崩壊の過程を追究し、また物性変化を経時的に追跡するには比較的良好な方法であることが確認できて、今後高炉用煉瓦の耐COガス性の解明を行なうに好都合なものと考える。

4. 結 言

CO霧囲気下における煉瓦の膨張特性を求め、物性の経時変化を追跡した実験から次のような結果を得た。



(a) Microstructure of deposited carbon ($\times 20,000$)
 (b) " " ($\times 20,000$)
 (c) Electron beam diffraction pattern of deposited carbon (b)

Photo. 2. Electron microphotographs and electron beam diffraction pattern of deposited carbon.

(1) 本実験方法は従来より行なわれている一定時間反応後試験片の観察による実験方法に比して、炭素沈積の煉瓦崩壊に与える様相が膨張特性の測定により、より適確に把握され、かつ経時変化が物性との対応において判定されうると考える。

(2) 膨張率の変化は沈積炭素による煉瓦の気孔率低下および強度低下とほぼ対応できることが認められた。

(3) 高炉煉瓦の炭素沈積については鉄、アルカリ、

亜鉛の含有の高い煉瓦では崩壊の傾向が強いようであるが、本報の B 試料は問題になるような変質のないことを確認はしているが、未使用煉瓦と使用後煉瓦との対比があるので明確な結論はさしひかえたい。

(4) 糸状沈積炭素は 500°C において部分的には比較的、高い結晶度の石墨構造を示すことが認められた。

文 献

- 1) 例えば L. H. VAN VLACK: Journal of American Ceramic Society, 31 (1948), p. 220
- 2) T. F. BERRY, R. N. AMES, and R. B. SNOW: Journal of American Ceramic Society, 39(1956), p. 308
- 3) 林: 品川技報, No. 9 (1961), p. 3
- 4) 林: 品川技報, No. 6 (1958), p. 1
- 5) 例えば、赤松、佐藤: Bull. Chem. Soc. Japan, 22 (1949), p. 127

(60) 第5次東田第6高炉炉底部レンガの性状調査

(高炉用レンガの損耗に関する研究—VI)

八幡製鉄、技術研究所

工博 大庭 宏・○平櫛敬資・松尾正孝
Investigation on Properties of Higashida No. 6 Blast Furnace Bottom Linings, 5th Campaign.

(Study on wear mechanism of blast furnace linings—VI)

Dr. Hiroshi OHBA, Keisuke HIRAGUSHI
and Masataka MATSUO.

1. 緒 言

高炉レンガの損耗機構を知るために解体高炉レンガの性状調査を行なつてゐるが、重油吹込み、高圧操業、焼結鉱使用など操業技術の進歩とともにライニング損耗状況が変化し、かつ高炉用レンガ品質もかなり改良されてゐるため、その効果および影響を知るには今後とも調査が行なわれる必要がある。第5次東田第6高炉は、わが国で最初にカーボンブロックを使用し、かつ国産粘土レンガによつて、10年7カ月の長期間操業を行ない、小型高炉ながら 213 万 t の出銑を記録した。カーボン炉底は本高炉以降、当所のみならずわが国のほとんどの高炉で採用され、良好な成績を示してゐるが、周知のように、炉底中心部の損耗が大きく、現在までの材質が良好のものとは考えられない。炉底カーボンの損耗に対する報告は少なく、わずかに当所洞岡4高炉¹⁾の例があるのみである。本報告は、使用後カーボンレンガおよび炉底用粘土レンガの性状を調査したもので今後のレンガ品質および操業技術の向上の参考とするものである。

2. 解体レンガ試料

炉底部レンガの侵食プロファイルを Fig. 1 に示す。図からわかるように、炉底の出銑口側の侵食は溶銑の流動のためか大きくなつてゐる。解体レンガ調査試料は、炉底中央部および周辺部からカーボン、粘土レンガそれぞ

れ1カ所づつを採取した。採取試料の大きさは、厚さ 80 ~ 410 mm で、小分割して性状を調査した。使用前レンガの品質は、後述の使用後性状調査結果と併記したが、カーボンブロックは、無煙炭をかなり含む冶金コーカスベースブロック(東海電極製)、粘土レンガは、当所旧炉材課製で、国産粘土を主原料としたことが特徴となつてゐる。

3. 解体レンガの性状

小分割した解体レンガ試料について、物理試験、化学分析、鉱物試験を行なつた。

3.1 カーボンブロック

カーボンブロックの性状調査結果を Table 1 に示す。炉底中央部試料はメタル質で気孔はほとんど含まれないため、比重気孔測定は行なわなかつた。X線回折および顕微鏡観察(Photo. 1)から明らかのように、炉底中央部カーボンには多量の銑鉄が侵入し、レンガ組織は完全に破壊されて、銑鉄-炭素-残留スラグの混合物となつてゐた。炉底周辺部は、銑鉄の侵入はほとんどないが、酸化鉄が少量侵入していた。長期間の稼動にもかかわらず、レンガ組織の緻密化は認められず、ブロック内部はむしろ多孔質となつてゐた。酸化は固定炭素の增加分にほぼ等しく、10~15%で、マグネタイトとして固定された。酸化鉄のほかに、スラグが気孔の中に侵入していたが、炭素粗粒子は使用前の形状を保持していた。この粗粒子は、粒子の緻密性および光沢から、無煙炭と推定された。

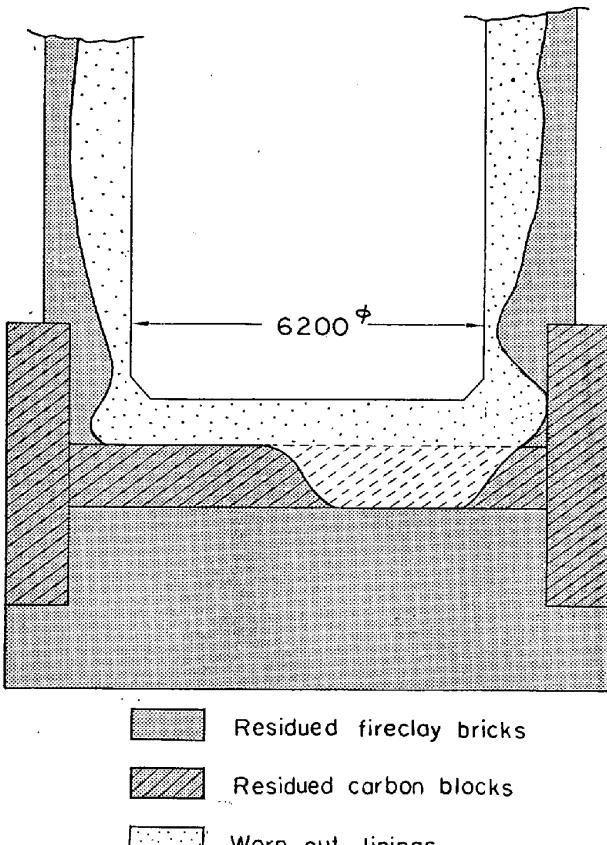


Fig. 1. Wear profile of Higashida No. 6 blast furnace bottom.