

高炉用炉底カーボンブロックの開発

Investigation of Used Carbon Blocks for Blast Furnace Hearth and Development of Carbon Blocks with High Thermal Conductivity and High Corrosion Resistance

新田 法生^{*(1)}
Michio NITTA

抄 録

高炉炉底用耐火物としてカーボンブロックはこの半世紀あまり使用されてきた。カーボンブロックは高耐食性と、冷却による保護層形成を容易にするために高い伝熱性を具備する必要がある。新日本製鐵で使用後のカーボンブロックの調査を基に、溶銹浸透を防止し高耐食、高熱伝導化の開発を行ってきた。近年では、界面の保護層を積極的に形成することで更なる高耐食性化を図っている。

Abstract

As refractories for the blast furnace hearth, carbon blocks were used in this half century. Blast furnace hearth requires corrosion resistance and thermal conductivity for control self-protection layer. Nippon Steel had developed carbon blocks since 1965.

1. はじめに

高炉用炉底のカーボンブロックの損耗要因は、
1) 溶銹がカーボンブロックの気孔に侵入
2) 稼働面側に脆化組織が発生(冷却能力の消失)
3) 直接溶銹にさらされることでカーボンブロックが溶損(加炭溶解)と考え、カーボンブロックの耐食性向上を狙って開発してきた。溶銹浸入を防ぐ緻密化対策としては微細気孔径化(緻密化)を図った。微細化する方法としてカーボンブロック気孔内で成長するSi-O-N ウィスカーによって気孔径を減少させた。また、ブロック表面にさらされるカーボン成分の面積を低減するために高温での強度が高く機械的な損耗に優れているアルミナを添加して、加炭溶解による溶損を防止するカーボンブロックを開発してきた¹⁾。

さらに耐食性を向上しつつ冷却能を高めて炉底保護の強化を狙った高熱伝導率化を図ったカーボンブロックの開発も行った²⁾。最近の微細気孔径化を図ったカーボンブロックの使用後の調査によって、従来のカーボンブロックで存在した脆化組織は激減し、高炉長寿命化に貢献したことを確認しており、我々のカーボンブロック開発指針の確かさを実証することができた。

2. 炉底カーボンブロックの開発経緯

高耐食性化、高熱伝導化を狙って開発を行ってきたカーボンブロックを紹介する(図1)。

2.1 開発品経緯

BC-5は、従来から広く使用されているカーボンブロックで、1965

年に焙焼無煙炭の優れた耐溶銹性と人造黒鉛の高い熱伝導性を組み合わせて、押し出し成形可能なタールをバインダーとして開発した。CBD-1は、1975年に溶銹に対する耐摩耗性を向上させるために、酸性スラグに強いアルミナを添加することにより更に耐食性を向上させて開発した。CBD-2は1981年に開発、金属Siを添加し焼成時に気孔内にSi-O-N ウィスカーを形成させることによって微細気孔径化したカーボンブロックである。これは新日本製鐵室蘭製鐵所第2高炉改修で調査分析を行った。CBD-2RGは1985年に開発、成形方法を押し出し成形からプレス成形にし、同時にタールバインダーを樹脂に変えて緻密化を図った¹⁾。

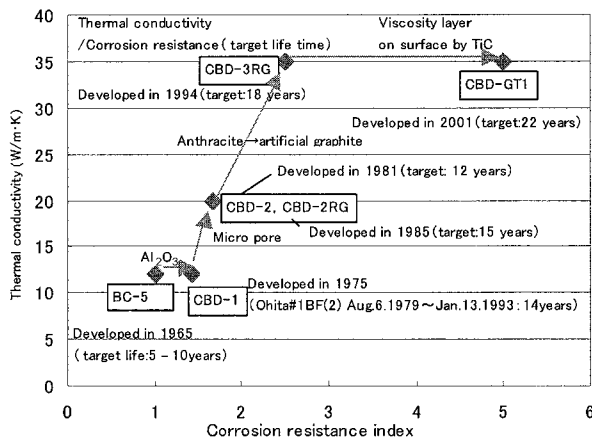


図1 高炉炉底カーボンブロック開発経緯
Development of carbon block

^{*(1)} 環境・プロセス研究開発センター 無機材料研究開発部
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL: (0439)80-3045

表 1 カーボンブロックの品質特性
Typical properties of developed carbon block

Carbon block	BC-5	CBD-1	CBD-2	CBD-2RG	CBD-3RG	CBD-GT1	
Developed in (year)	1965	1975	1981	1985	1994	2001	
Properties	Bulk density	1.56	1.58	1.59	1.71	1.76	1.96
	Porosity (%)	18.7	17.3	18.5	19.0	23.1	19.7
Compression strength (MPa)	40.5	43.0	45.1	66.9	63.0	76.2	
Bending strength (MPa)	11.7	11.9	12.3	15.0	15.2	21.4	
Thermal conductivity (W/m·K)	17.1	13.2	13.8	23.3	33.3	37.0	
Porosity more than 1 μm (%)	16	11	2.7	1	0.2	0.15	
Corrosion resistance (Index)	100	140	140	170	250	500	

CBD-3RGは1994年開発，もともと成分として含まれる耐溶銹性に優れる焙焼無煙炭に着目し，同様な効果を入造黒鉛とアルミナ微粉によって実現することで高い熱伝導率を持ったカーボンブロックを開発した²⁾。4章で報告する。

2.2 新高耐食性カーボンブロックCBD-GT1

溶銹に触れる表面界面に保護層を積極的に形成する新しい考えの
高耐食性カーボンブロックで，粘性の高い保護層を作るため溶銹に
添加して増粘効果のあるTi原料を添加したカーボンブロック(5章
参照)である。

表 1 にカーボンブロックの品質を示す。

3. 使用後調査

前述のように微細気孔径化を狙って開発したCBD-2の調査を行う
ことができた。従来から使用されているBC-5との比較により開発品
の評価(効果確認)を行った。

3.1 BC-5

図 2 に新日本製鐵広畑製鐵所第 4 高炉で採取した湯溜まり部分に
適用したカーボンブロックBC-5のコアボーリングサンプルの外観を
示す。脆化組織が約300mmに渡って見られる。溶銹の侵入が無く，
カーボンブロックが稼働面側の部分で粉化している。これは，カー
ボンブロックの気孔に侵入した膨張率の異なる外来成分によって，
長期に渡ってマトリックスを微細破壊してきたと考えられる。

3.2 CBD-2

室蘭第 2 高炉 第 2 次 改修時にコアボーリングによるサンプリ
ングを実施し，分析調査することができた。サンプリング箇所は図 3
に示す様に湯溜まり部の 5 段と 7 段部であり，合計 3 本のコアボー
リングを行った。特に 7 段のコアボーリングサンプルに絞って述
べる。

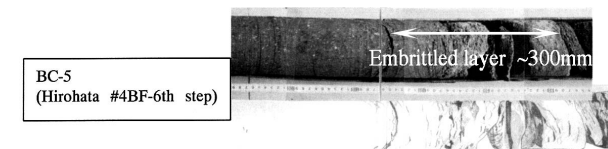


図 2 従来材質の使用後の状況：稼働面側(右側)約300mmに脆化層が認められる
Core boring specimen of most conventional carbon block after use:
Embrittled layer observed about 300mm area in hot-face (right)

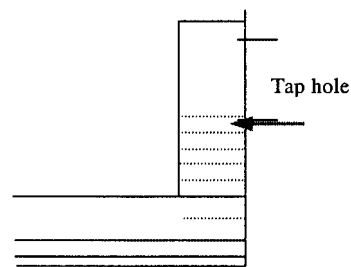


図 3 コアボーリング箇所
Core-boring spots

1) サンプル外観

初期に開発されたカーボンブロックBC-5の過去の外観調査(図 2)と
比較するとCBD-2(図 4)の脆化層の厚みが減少していることが確
認された。BC-5を使用していた広畑 4 高炉では300mm程度の脆化層
厚みがあったが，北海製鐵室蘭製鐵所第 2 高炉の取得サンプルでは
100mm程度の脆化層厚みであった。

2) 分析調査

図 5 にアルカリ成分のサンプル内分布を示す。微細気孔径化した
CBD-2ではBC-5と比較してアルカリ成分の侵入は大きく抑えられて
おり，稼働面側から侵入量は減少していることを確認した。

図 6 にCBD-2の鉄成分とSiC成分のサンプル内分布を示す。稼働
面側では鉄分の侵入が認められ，SiCが少ないが，稼働面から離れた
場所ではSiC成分の増加と共に鉄分の減少が認められ，Si添加に
よる微細気孔径化の効果によって鉄成分の侵入が抑制されている。

図 7 にEPMA分析マップを示す。鉄分は稼働面から60mm程度まで

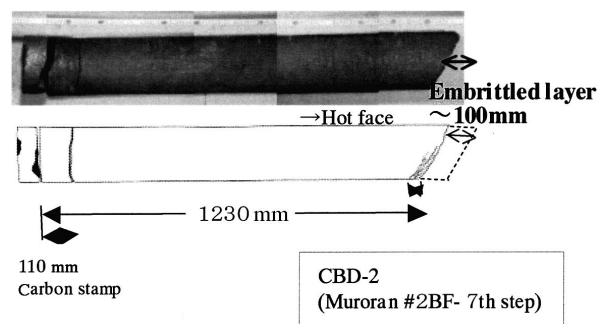


図 4 コアボーリングサンプル外観
Schematic view of core-boring specimen

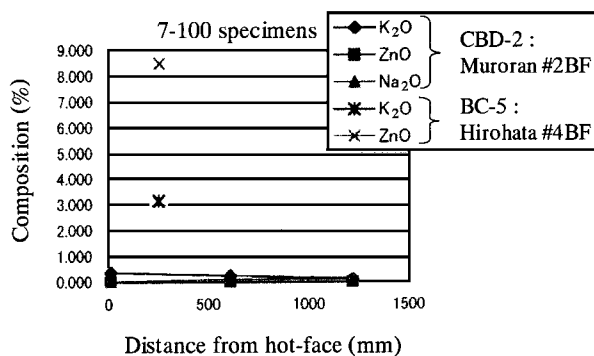


図5 CBD-2およびBC-5のアルカリ成分分布
Alkaline composition of CBD-2 and BC-5

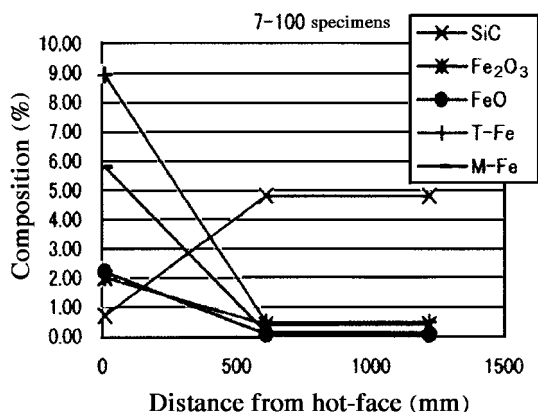


図6 CBD-2の鉄およびSiC成分分布
Iron and SiC composition of used CBD-2

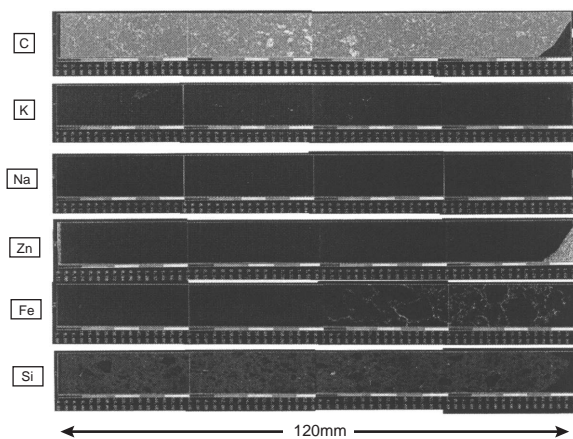


図7 稼働面側120mmのEPMA結果
EPMA-map on the hot-face side 120mm area

侵入していた。

3) 結果

微細気孔径化による緻密化を図ったCBD-2の使用後調査によって開発当初の狙いである外来成分の侵入を抑制することができ、損傷の一つである脆化層を抑制することができた。今までの開発方向の正しさを確認した。

4. 高熱伝導性カーボンブロックCBD-3RGの開発²⁾

従来のカーボンブロックは無煙炭をベースに土状黒鉛と人造黒鉛とを併用しており、これら炭素原料について分析調査を行った結果、無煙炭と土状黒鉛には灰分としてアルミナとシリカが3~10wt.%含まれており、特に無煙炭はアルミナとシリカが均等に分散され、耐溶銑性に優れることを見いだした(図8参照)。この調査結果を基に人造黒鉛にアルミナ微粉と金属珪素を添加し、樹脂バインダーで混練後プレス成形により製造した(図9参照)。

その結果、熱伝導率を大幅に向上させることができ、同時に、従来カーボンブロックCBD-2RGと比較して50%の耐食性向上が図れた。高熱伝導性カーボンブロックCBD-3RGの品質を表2に示す。

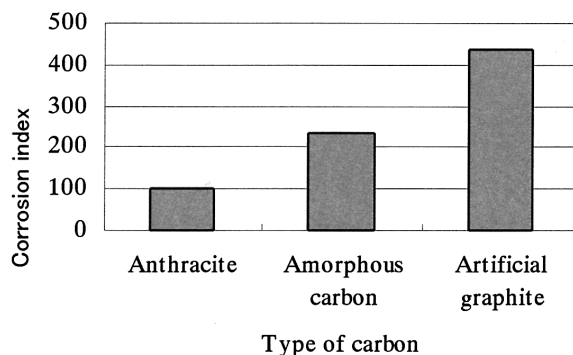


図8 対溶銑損耗量(1550℃, 1h)
Corrosion of carbon to pig-iron at 1550℃ for 1 hour

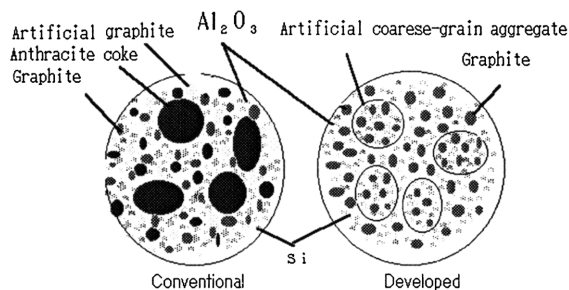


図9 カーボン材料の構成分布模式図
Schematic representation of formation of carbon materials

表2 カーボンブロックの品質特性
Properties of carbon block

Composition (wt.%)	Conventional carbon block CBD-2RG	High thermal conductivity carbon block CBD-3RG
-Al ₂ O ₃	6	9
Si	10	10
Anthracite	44	-
Amorphous carbon	10	-
Artificial graphite	30	81
Thermal conductivity (W/m·K)	23.3	33.3
Corrosion resistance (Index)	100	150

5. 高耐食性カーボンブロックCBD-GT1の開発

更に耐食性を向上させるためには、従来の緻密化による耐損耗性の向上はすでに限界である。表面自己改質を行う添加材料により、耐食性の向上を図った。

1) 添加材料の検討

高炉炉命末期には羽口より砂鉄としてTiO₂を吹き込むことにより溶銑を粘稠させ炉壁耐火物の損耗防止に役立ててきた経緯³⁾や、炉底にTiペアと呼ばれるTiN付着物がみられることから耐溶銑性をさらに向上させるには、溶銑の流動性を低下させるTiの様な溶融Feに添加することにより粘性を上げる効果のある元素をあらかじめカーボンブロックに加えておくことが効果的であると考えた。添加することで効果のある元素を図10に示す。

添加材料は、反応による体積変化(微小亀裂の発生)を起させない事を留意し、炭化物質にして添加することにした。炭化物質を10wt.%添加したカーボンブロックの溶銑に対する耐食性評価を表3に示す。これによりTiCによる効果をもっとも大きく耐食性に優れ

表3 各種炭化物を添加したときの耐溶損指数
(10wt.%添加,母材のCBD-3RGを100とする)
Corrosion resistance of carbon block with various carbide element
(10wt.% added, index of CBD-3RG: 100)

Element	MoC	NbC	TaC	TiC	VC
Corrosion resistance (Index)	91	133	125	167	91

ていることから添加材料をTiCに定めた。

2) 耐食性向上のメカニズムの推定

溶銑とTiCを添加したカーボンブロック表面の耐食性評価試験後の界面断面のEPMA結果を図11に示す。カーボンブロック表面には溶銑との間に100~200μm程度のTiがやや多く含まれる層(図11の点線で囲った領域)が存在する。この層はカーボンブロックから溶け出してきたものと推定されるが、粘性が溶銑に対して高くなり、不動体層となって保護層として機能し耐食性を向上させていると推定される。

6. まとめ

高炉の長寿命化を目的に炉底に使用されるカーボンブロックの開発は、

- 1) 耐溶銑性の高いアルミナ微粉の添加
- 2) 外来成分や溶銑の侵入を防止するための微細気孔化
- 3) 表面温度を下げ、耐食性を向上する高熱伝導化
- 4) 界面での溶銑の粘性を増し、溶銑流を停滞させて溶損を防止し、耐食性を向上するTiCの添加

と行ってきており、微細気孔径化を行った開発品の実炉使用後の評価が出来、今までの我々の開発方向の観点が確かであることを実証した。

参考文献

- 1) Fujiwara, S., Ikeda, M., Tamura, S., Nakai, M.: Nippon Steel Technical Report. No.41, p.1 (1989)
- 2) 中村倫,石井章生,藤原茂,田草川豊,若狭勉:CAMP-ISIJ. 8, 243(1995)
- 3) 富田幸雄,田中勝博,長谷川守弘:CAMP-ISIJ. 4, 1075(1991)

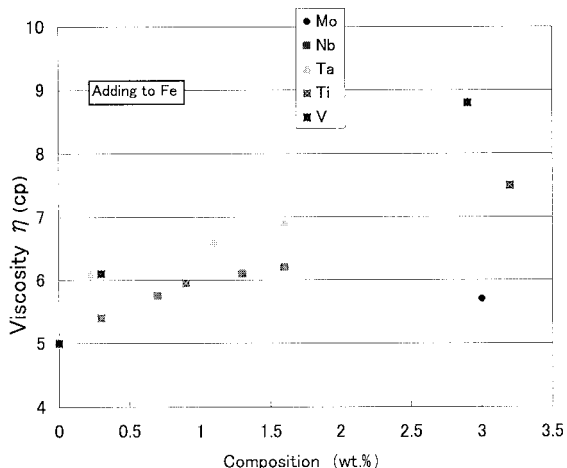


図10 種々材料の溶銑(1550℃)への添加による粘性変化
Fe viscosity at 1550℃ by adding various element

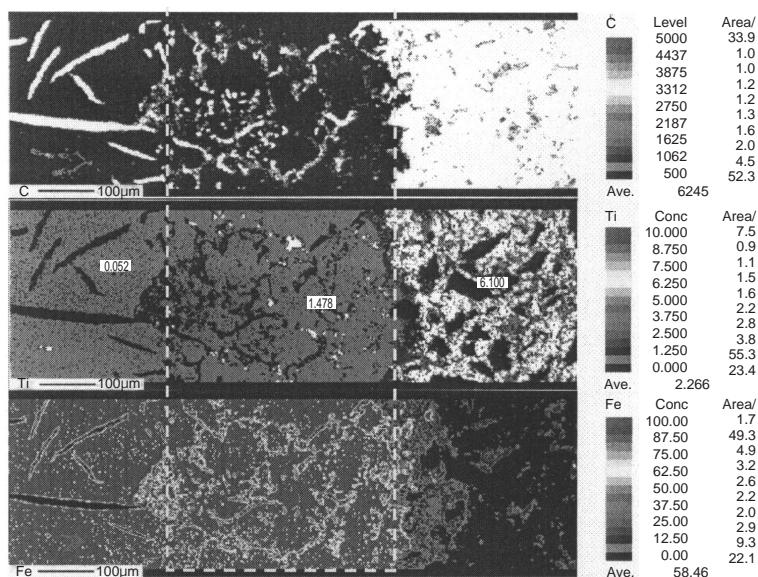


図11 カーボンブロック稼働面界面のEPMA結果
EPMA of surface area iron/carbon block