

技術論文

高炉炉底用カーボンブロックの発展

Development of Carbon Blocks for Blast Furnace Hearth

新田 法生* 中村 倫 石井 章生
Michio NITTA Hitoshi NAKAMURA Akio ISHII

抄 録

高炉炉底用耐火物として1951年よりカーボンブロックを使用している。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。新日本製鐵では使用後のカーボンブロックの調査を基に、溶銑浸透を防止し高耐食、高熱伝導化開発を行ってきた。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

The blast furnace hearth refractories, 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 investigated used blast furnace hearth refractories, and improved carbon blocks. Supreme high corrosion resistance carbon has achieved by formation of adhesion layer on carbon block hot surface boundary.

1. 緒 言

高炉炉底用のカーボンブロックの損耗要因は、

- 1) 溶銑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) 直接溶銑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¹⁻⁴⁾。溶銑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⁵⁾。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⁶⁾。

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⁷⁾。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 開発経緯概要

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銑性と人造黒鉛の

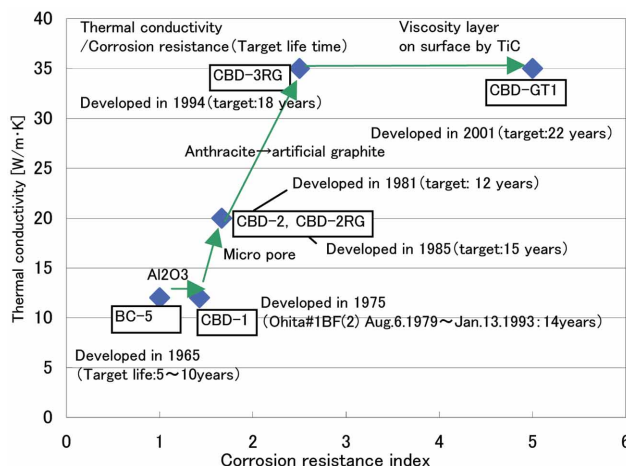


図1 カーボンブロックの開発経緯
Development of carbon block

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

表1 カーボンブロック品質
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
Property	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 μ m (%)		16	11	2.7	1	0.2	0.15
Corrosion resistance (index)		100	140	140	170	250	500

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年に開発した。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り、室蘭製鐵所第2高炉改修で調査分析を行った。

CBD-2RGは1985年に開発した。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⁾。君津製鐵所第4高炉改修にて調査分析を実施した。CBD-3RGは1994年に開発した。もともと成分として含まれる耐溶銹性に優れた焙焼無煙炭に着目し、同様な効果を人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⁾。詳細を4章で報告する。

2.2 高耐食性カーボンブロック CBD-GT1

溶銹に触れる界面に保護層を積極的に形成する高耐食性カーボンブロックである。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である(5章参照)。表1にカーボンブロックの品質を示す。

3. 使用後調査

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 使用後調査

図2に広畑製鐵所第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、長期にわたってマトリックスを微細破壊してきたと考えられる。

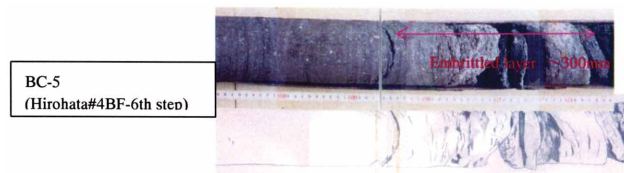


図2 従来カーボンブロック(広畑製鐵所第4高炉BC-5)の使用後コアボーリングサンプル脆化層が300mm程度みられる

Core boring specimen of most conventional carbon block after use
Embrittled layer observed about 300mm area in hot-face (right).

3.2 CBD-2 使用後調査

室蘭製鐵所第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で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。

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製鐵所第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、稼働面側からの侵入量は減少し

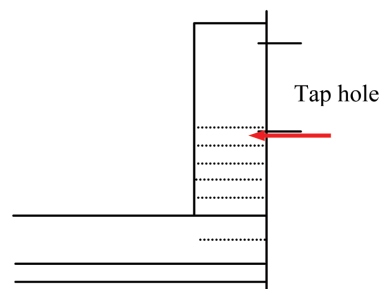


図3 コアボーリング箇所
Core-boring spots

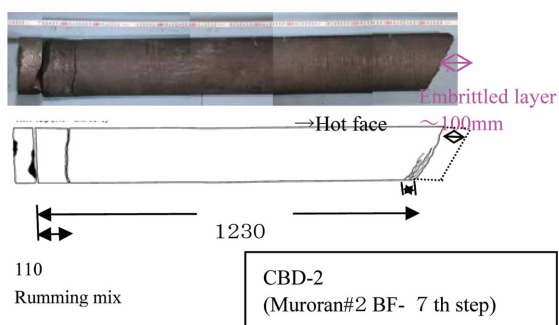


図4 コアボーリングサンプル
Schematic view of core-boring specimen

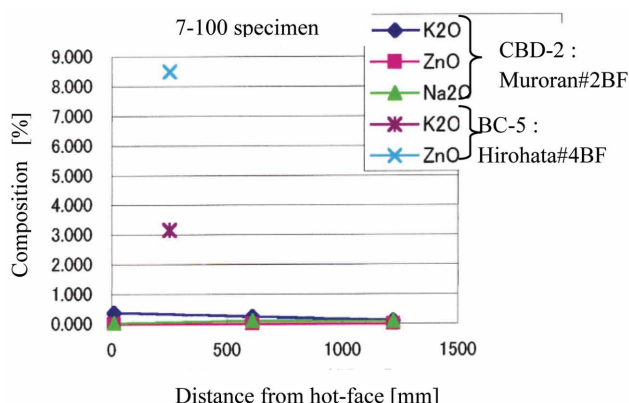


図5 CBD-2/BC-5のアルカリ成分侵入分布
Alkaline compositions of used CBD-2/BC-5

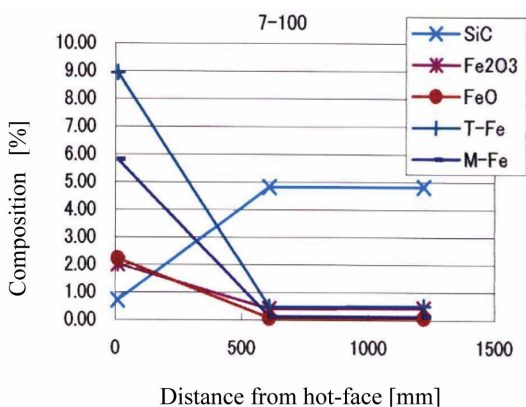


図6 CBD-2のFeおよびSiC侵入分布
Iron and SiC compositions of used CBD-2

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。稼働面側では鉄成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成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程度まで侵入していた。

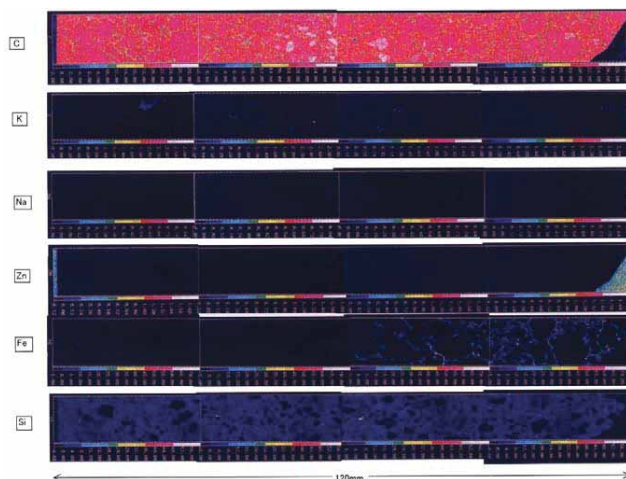


図7 CBD-2の稼働面側120mmのEPMA結果
EPMA-map on the hot-face side 120mm area (used CBD-2)

3.3 CBD-2RG 使用後調査

君津製鐵所第4高炉(第3次)改修時にコアボーリングによるサンプリングを行い、CBD-2RGの分析調査を行った。サンプリング箇所は、リングカーボン9段および10段で行い、それぞれ2本のサンプリングを行った。ここでは特に9段のコアボーリングサンプル(図8)について述べる。

1) 外観

北海製鐵室蘭第2高炉の取得サンプルでみられた様な100mm程度の脆化組織はまったく見られず、サンプリング中に発生したと思われる亀裂は見られたが、稼働面側までほぼ健全なカーボンブロック組織であった。

2) 分析調査

図9にCBD-2RGサンプルの稼働面側から背面にかけてのアルカリ成分の分布を示す。CBD-2に比べて、更に侵入量が低減されていることを確認した。また図10に鉄成分およびSiC成分の分布状況を示す。鉄成分の侵入はアルカリ成分と同様に更に押さえられていることが分かった。

図11に稼働面側100mmのEPMA元素マッピング結果を示す。化学成分分析の結果と同様に外来成分の侵入が抑制されていることを確認した。

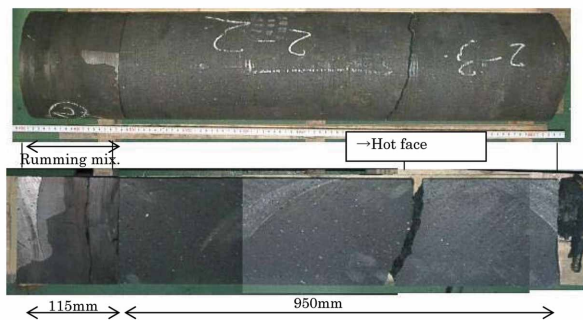


図8 CBD-2RGのコアボーリングサンプル
View of core-boring specimen (CBD-2RG)

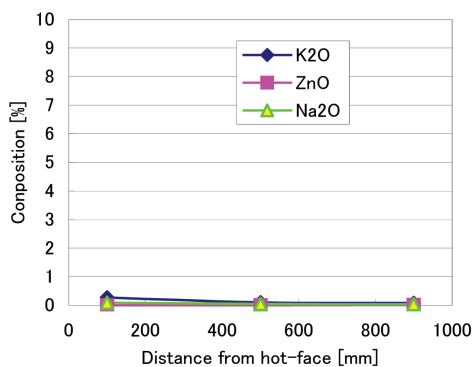


図9 CBD-2RGのアルカリ成分侵入分布
Alkaline compositions of used CBD-2RG

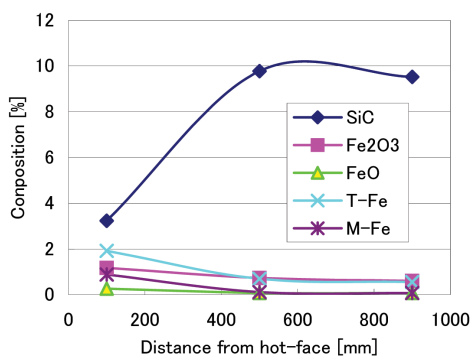


図10 FeおよびSiCのCBD-2RG侵入分布
Iron and SiC compositions of used CBD-2RG

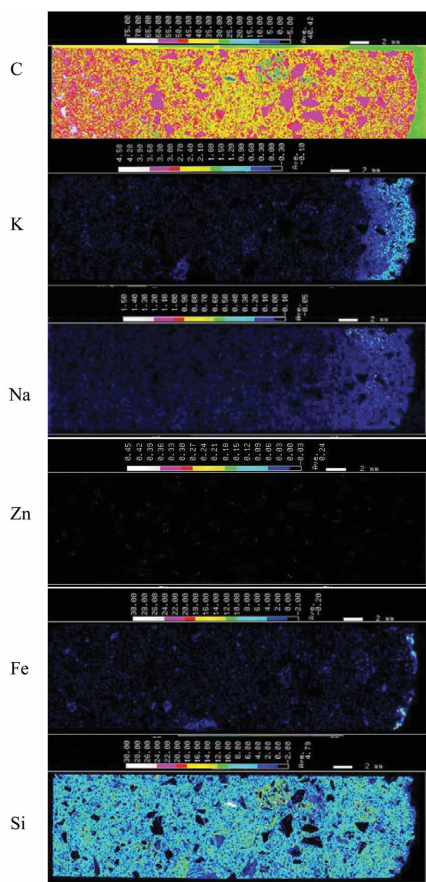


図11 CBD-2RGの稼働面側100mmのEPMA結果
EPMA-map on the hot-face side 100mm area (used CBD-2RG)

3.4 考察と結果

微細気孔径化による緻密化を図ったCBD-2およびCBD-2RG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。現在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⁷⁾

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12参照)。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13参照)。

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。

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向上は限界である。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。

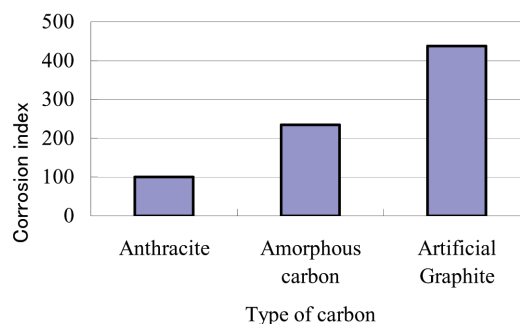


図12 耐溶銑性評価(1550℃, 1時間)
Corrosion of carbon to pig-iron at 1550℃ for 1 hour

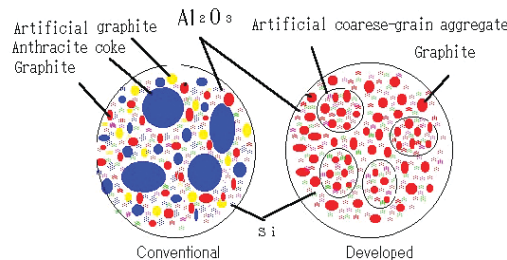


図13 カーボン組織の構成
Schematic representation of formation of carbon materials

表2 カーボンブロックの材料構成と品質
Properties of carbon block

Composition (wt%)	Conventional carbon block		High thermal conductivity carbon block	
	CBD-2RG		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	

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⁹⁾や、炉底にTiベアと呼ばれる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14に示す。

添加材料は、反応による体積変化(微少亀裂の発生)を起こ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による効果がもっとも大きく耐食性に優れていることから添加

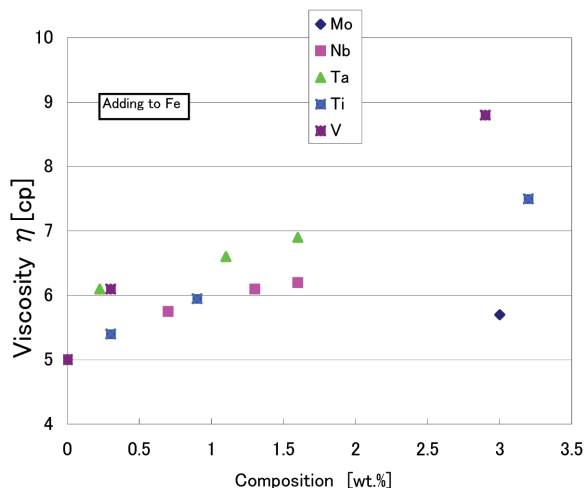


図14 1550における溶鉄粘度と各種添加元素添加量との関係

Fe viscosity at 1550 by adding various element

表3 各種炭化材料10wt%を添加したカーボンブロックの耐食性指数(CBD-3RGを100とした)

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

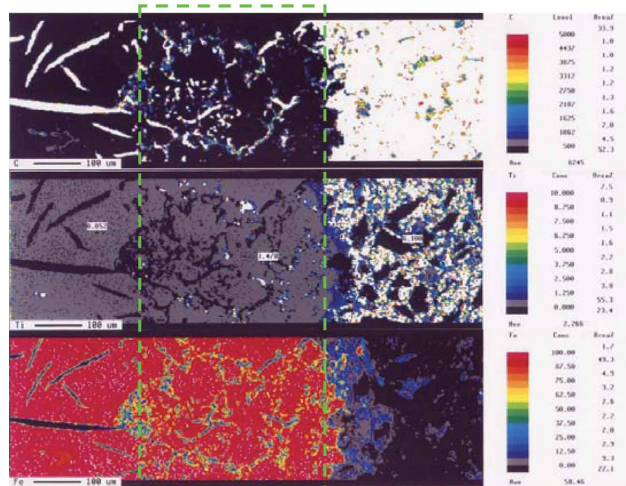


図15 溶銑とカーボンブロックの界面のEPMA分析結果(上:C,中:Ti,下:Fe)

EPMA of surface area iron/carbon block (upper: C, center: Ti, lower: Fe)

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15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15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、不働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. 結 言

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、耐食性を向上するTiCの添加
- を実行してきているが、高炉改修時の使用後解体調査に

よって微細気孔径化を行った開発品が評価されており、現在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) 平櫛敬資, 樋渡幸夫, 青山和輝: 鉄と鋼 .62(4) ,S30(1976)
- 2) 落合常巳, 池田順一, 藤原茂, 田村信一, 今若寛: 鉄と鋼 .65(11) ,S541(1979)
- 3) 池田順一, 藤原茂, 永原正義, 青山和輝, 筒井直樹, 野田多美夫: 鉄と鋼 .68(11) ,S674(1982)
- 4) 池田順一, 藤原茂, 大川清, 仲井正人, 斎藤正夫, 荒生勇司: 鉄と鋼 .68(11) ,S675(1982)
- 5) 藤原茂, 田村伸一, 池田順一, 仲井正人: 製鉄研究 ,(331) ,1(1988)
- 6) Fujiwara, S., Ikeda, M., Tamura, S., Nakai, M.: Nippon Steel Technical Report. (1989)
- 7) 中村倫, 石井章生, 藤原茂, 田草川豊, 若狭勉: CAMP-ISIJ .8, 243(1995)
- 8) 富田幸雄, 田中勝博, 長谷川守弘: CAMP-ISIJ .4, 1075(1991)



新田法生 Michio NITTA
環境・プロセス研究開発センター 無機材料
研究開発部 マネジャー
千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511
TEL:(0439)80-3045



石井章生 Akio ISHII
黒崎播磨(株) 製鉄建設用・コークス炉耐火
物技術センター 部長



中村 倫 Hitoshi NAKAMURA
環境・プロセス研究開発センター 無機材料研
究開発部 マネジャー