

高炉炉底用カーボンブロック

Carbon Blocks for Blast Furnace Hearth Refractories

新田 法生*
Michio NITTA島山 佳介
Keisuke HATAKEYAMA

抄 録

高炉炉底の耐火物は還元溶融反応で発生した溶銑を受け止める設備材料としての機能を果たすため1951年よりカーボンブロックを使用している。高炉炉底の溶融鉄は還元材であるコークスによって炭素飽和状態の溶銑であるためカーボンブロック(炭素質材料)の主構成材料が溶け出しにくく、伝熱性も他の耐火物よりも高く稼働面の冷却保護機能が働きやすいことから20世紀前半から採用されている。高耐食性と、冷却による保護層形成を容易にする高い伝熱性を向上させる方針でカーボンブロックの改良が進められてきた。使用後のカーボンブロックの調査を元に、損耗の原因となる溶銑浸透を防止し高熱伝導化、高耐食性化開発を行ってきた。

Abstract

The blast furnace hearth refractories, carbon blocks were used in Nippon Steel Corporation this half century. Carbon blocks as refractory of blast furnace hearth were required corrosion resistance and thermal conductivity for control self-protection layer on hot surface of carbon block. Nippon Steel had investigated used blast furnace hearth refractories, and improved carbon blocks applied blast furnace hearth and analyzed.

1. 緒 言

高炉設備は鉄鉱石から銑鉄を生産する還元溶融炉であり、炉底用耐火物には反応時の溶融鉄として炭素飽和溶銑を受け止め長期稼働・設備構造安定化に寄与できる材料が要求されている。カーボンブロックは炭素原料を主とし、炭素飽和溶銑に対して溶出(加炭溶解)しにくく、他の酸化金属系耐火物に比べて比較的熱伝導率が高いため、冷却による稼働面保護が容易なことから20世紀初頭から欧米で使用されてきた。1970年後半から行われてきた高生産を目的とした高炉送風加圧操業によってさらに過酷な条件に追従した開発が必要となり、且つ安定稼働が求められることから高炉炉底専用のカーボンブロック開発を行ってきた。これまでの使用後材料の詳細調査・解析による損耗メカニズムを明らかにし耐用性向上開発を進めてきた。

日本製鉄(株)では高炉炉底用カーボンブロックの損傷・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、耐食性向上を狙って開発を行ってきた¹⁻⁴⁾。溶銑浸入を防ぐ緻密化対策として微細気孔径化(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、カーボンブロック表面、溶銑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化カーボンブロックの開発を行ってきた⁷⁾。稼働終了後の高炉調査によって、微細気孔径化を図ったカーボンブロックでは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た。さらに微細気孔径化の維持とともに高熱伝導化したカーボンブロックでは稼働中の損耗速度の激減を確認、脆化層の消失も確認し炉底耐火物損耗の大幅な改善を実現してきた。

2. 炉底カーボンブロックの開発経緯

高耐食性化、高熱伝導化を狙ったカーボンブロックの開

* 設備・保全技術センター 無機材料技術部 炉材エンジニアリング室 主幹 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

発は緻密化（微細気孔径化）、高熱伝導化、稼働表面保護層形成化、という経緯をたどっている（図1、表1）。図では市場に存在していた電極素材をベースとした最初の初期開発カーボンブロックを第I世代とし、開発順にII～VIとした。以下概略を説明する。

2.1 緻密化開発の経緯、調査結果状況

電気炉等で広く使用されてきたカーボンブロックをベースに焙焼無煙炭の優れた耐溶銑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た“I”（1965年調査状況、図2）を皮切りに、溶銑に対する耐摩耗性を向上させるために、高炉酸性スラグに強いアルミナを添加することにより“II”を開発（1975年）し

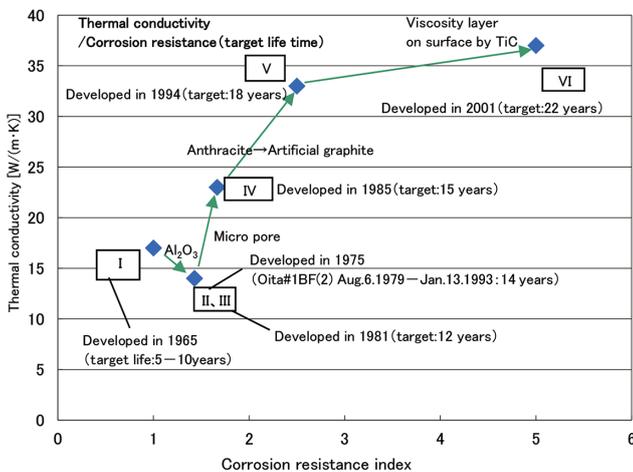


図1 カーボンブロックの開発経緯
Development of carbon block

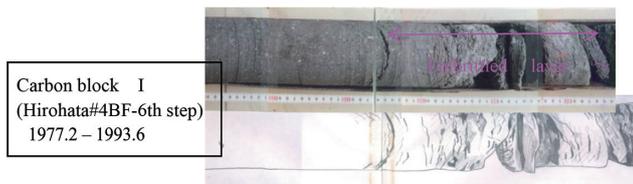


図2 広畑第4高炉カーボンブロックIの使用後コアボーリングサンプル（脆化層が300mm程度みられる）
Core-boring specimen of most conventional carbon block after use (embrittled layer observed about 300mm area in hot-face (right))

た。金属Siを添加し焼成時気孔内にSi-O-N ウィスカーを形成させることによって（後に解析技術の向上、主に電子顕微鏡FE-SEMによる観察によってCナノ繊維、SiCナノ構造も存在することを確認⁸⁾）微細気孔径化した“III”を開発（1981年）した。IIIは室蘭第2高炉改修（第2次）で調査分析を行い（図3、4）、完全な脆化組織消失とまではならなかったものの気孔への外来成分侵入防止効果を確認した（図5：60mmほどFe成分侵入あり）。

次に成形方法を押出し成形からプレス成形に変え、同時にタールバインダーを樹脂に変えてさらなる緻密化を図った“IV”を開発（1985年）した。君津第4高炉改修（第3次）にて調査分析を実施した（図6、7、8）。アルカリ成分（Na, K）が稼働面から5mmほど侵入している程度で外来成分侵入防止効果が機能していることを確認した（図9）。

2.2 高熱伝導化開発と調査状況

カーボンブロック原料成分として含まれる耐溶銑性に優

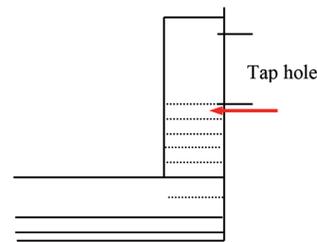


図3 コアボーリング箇所
Core-boring spots

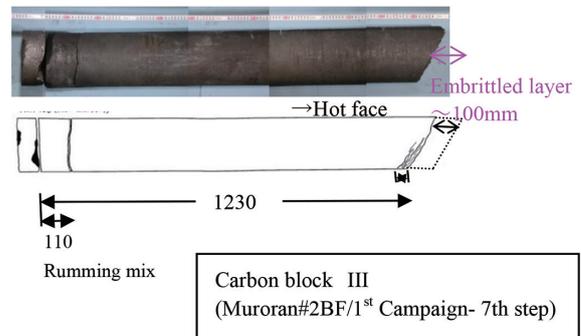


図4 カーボンブロックIIIのコアボーリングサンプル
Schematic view of core-boring specimen (III)

表1 カーボンブロックの代表品質値
Typical properties of developed carbon block

Carbon block	I	II	III	IV	V	VI	
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	23.1	19.7
Compression strength [MPa]	40.5	43	45.1	66.9	63	76.2	
Bending strength [MPa]	11.7	11.9	12.3	15	15.2	21.4	
Thermal conductivity [W/(m·K)]	17.1	13.2	13.8	23.3	33.3	37	
Porosity more than 1μm [%]	16	11	2.7	1	0.2	0.15	
Corrosion resistance [index]	100	140	140	170	250	500	

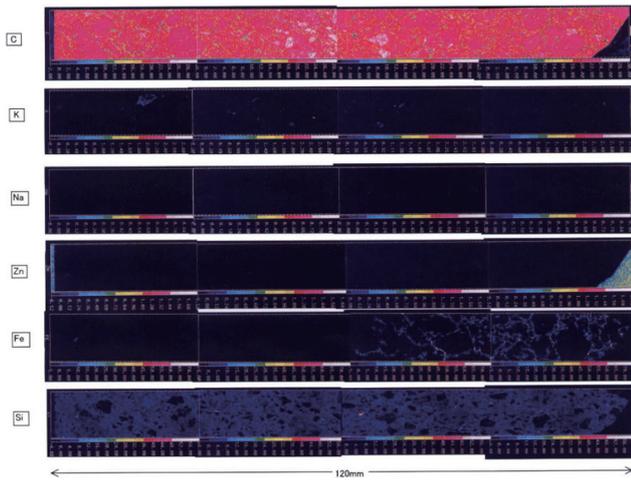


図5 カーボンブロック III の稼働面側 120mm の元素分布 (EPMA マッピング)
EPMA-map on the hot-face side 120mm area (III)

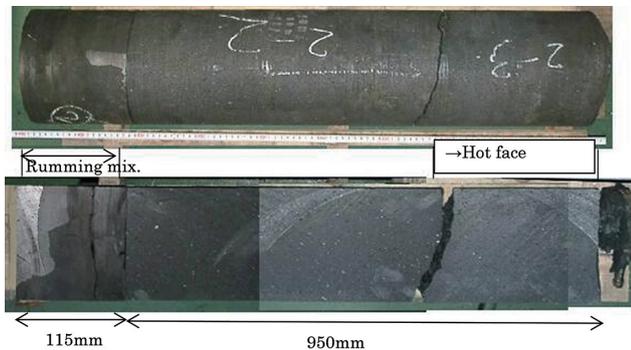


図6 カーボンブロック IV のコアボーリングサンプル
Schematic view of core-boring specimen (IV)

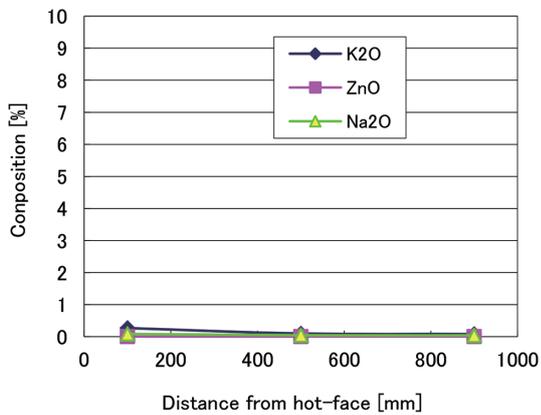


図7 カーボンブロック IV のアルカリ成分侵入分布
Alkaline compositions of used IV

れる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る合成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“V”を開発(1994年)した。君津第3高炉(第3次)の稼働後調査を実施(図10)、分析の結果、外来成分の侵入は認められなかった(図11, 12)。

特にIVの調査でみられた稼働面側へのアルカリ成分(K, Na)の侵入がVでは抑止され、熱伝導率の向上による稼働面側の冷却能によってさらなる耐用向上を得ていることが

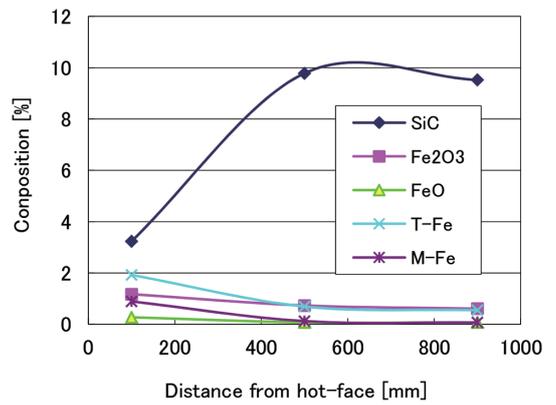


図8 カーボンブロック IV の Fe および SiC 侵入分布
Iron and SiC compositions of used IV

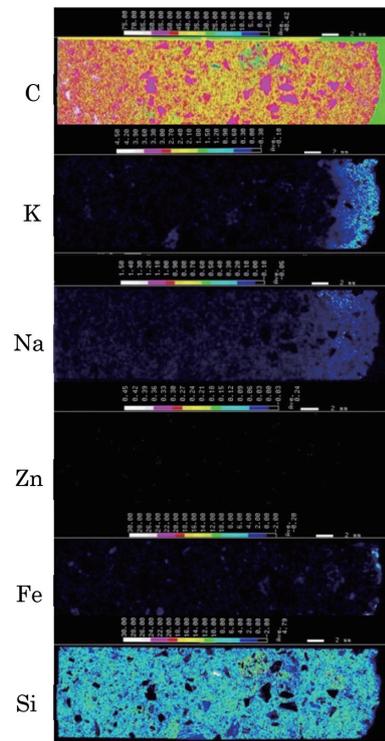


図9 カーボンブロック IV の稼働面側 100mm の元素分布 (EPMA マッピング)
EPMA-map on the hot-face side 100mm area (used IV)

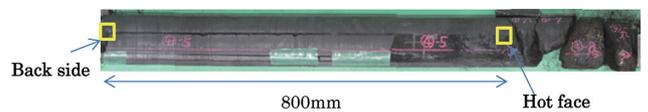


図10 君津第3高炉(第3次) 10段 2TH (tap hole) 近傍のコアボーリングサンプル (V)
Core-boring specimen 10th step around #2TH on Kimitsu #3BF(3) campaign (V)

確認できた。

2.3 表面保護メカニズムを付与した材料開発

高炉炉命末期には羽口より TiO₂ を含む砂鉄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“チタンペア”と呼ばれる TiN 付

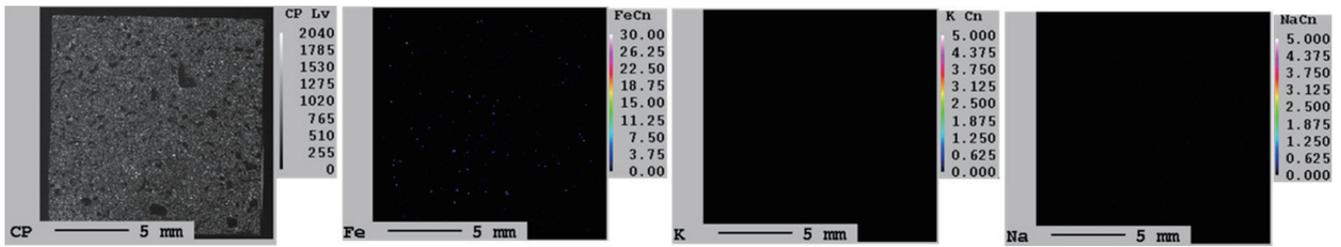


図 11 カーボンブロック V の稼働面側 EPMA 分析結果
EPMA analysis on hot-face side (carbon block V)

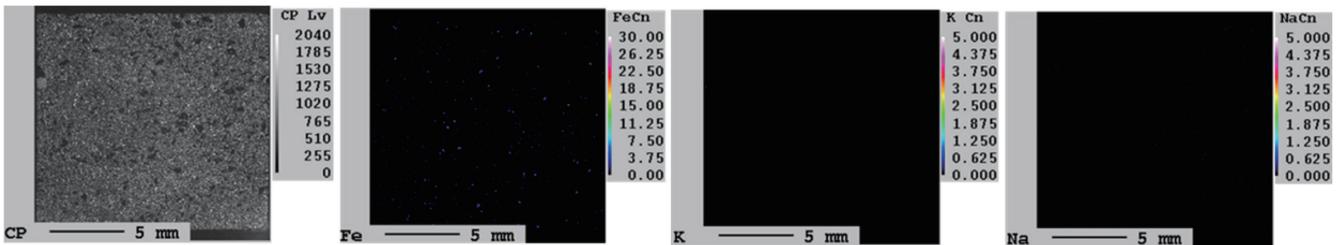


図 12 カーボンブロック V の背面側 EPMA 分析結果
EPMA analysis on back side (carbon block V)

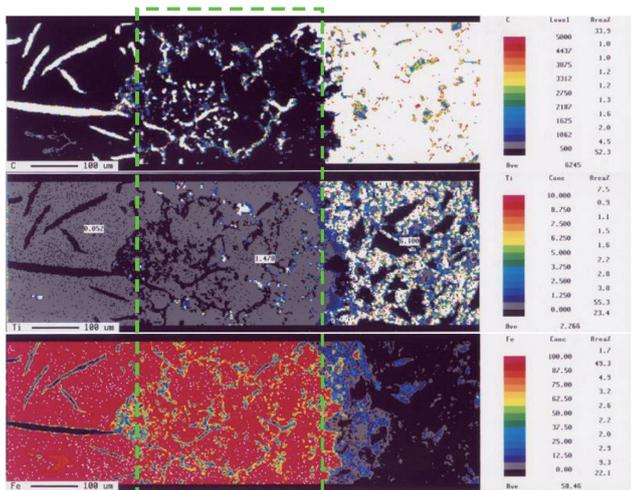


図 13 カーボンブロック VI の稼働面界面保護層(破線内)
(耐食性評価試験サンプル断面分析)
EPMA analysis on carbon block VI surface

着物がみられることから、より高い耐溶銹性を得るためカーボンブロック表層の溶銹流動性を低下させる表面保護層を持つカーボンブロック“VI”を開発(2001年)した¹⁰⁾。

カーボンブロックへのTi添加は稼働時の受熱による反応でTiC化するため原料としてTiCを初めから添加することで安定した材料特性を得ている。溶銹との耐食性評価試験時の界面断面分析結果(図13)では溶銹に溶出したTi成分が表面へ滞留し粘度の高い保護層を形成していることがわかる。現時点で本カーボンブロックを採用した高炉は稼働中であり、使用後のサンプリング調査による調査は困難であるものの非破壊推定(温度による残厚み推定)ではこれまで開発を行ってきたカーボンブロックに比べて炉寿命の延長効果を確認済みである(図14)¹¹⁾。

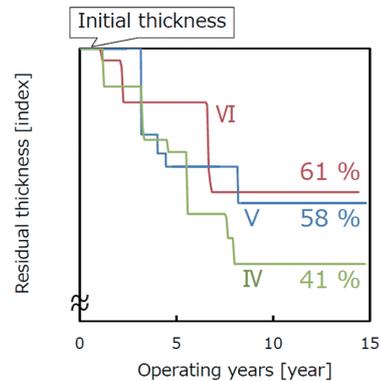


図 14 カーボンブロック IV~VI の炉底残厚推移
Trends of residual thickness of carbon block (IV~VI)

3. 結 言

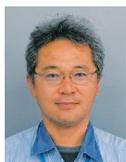
高炉の長寿命化を目的に炉底に使用されるカーボンブロックの開発は、

- 1) 耐溶銹性の高いアルミナ微粉の添加
 - 2) 外来成分や溶銹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) 界面での溶銹の粘性を増し、溶銹流を停滞させて溶損を防止、耐食性を向上するTiCの添加
- という経緯で実行してきた。

高炉炉体は強力な冷却構造を持つことから反応容器としての高耐用化には材料開発という側面だけでなく設備全体のバランスを考慮した稼働面保護機能を支える技術力を高めていくことが重要である。耐火物材料面では高炉改修時の使用後解体調査を継続し、さらなる改善によって鉄源設備生産安定化を進めていく。

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. (41), 1 (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) 井上裕行, 新田法生: 日本鉄鋼協会第 157 回春季講演大会. 2009
- 9) 富田幸雄, 田中勝博, 長谷川守弘: CAMP-ISIJ. 4, 1075 (1991)
- 10) 新田法生: UNITECR2003 (21C-11), Kyoto, 2003
- 11) 宮本翔生: UNITECR2019 (14-E-15), Yokohama, 2019



新田法生 Michio NITTA
設備・保全技術センター 無機材料技術部
炉材エンジニアリング室 主幹
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



畠山佳介 Keisuke HATAKEYAMA
東日本製鉄所(君津地区) 製鋼部 炉材室