



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



高炉ライニングの溶食・変形原因に関する研究(第2報):

解体高炉のシャフト上部ライニングの損傷についての若干の考察

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 章彦 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3140

高炉ライニングの溶食・変形原因に関する研究 (第2報)

解体高炉のシャフト上部ライニングの損傷についての若干の考察

田 中 章 彦

On the Cause of the Errosion and Deformation of the Blast Furnace Lining (II)

Some Observations on the Lining of the Shaft Part near
the Furnace Top in the Blown-out Blast Furnace

Akihiko Tanaka

Abstract

In the first paper of this report, the author stated his examination of the lining of the shaft and velley parts in the blown-out blast furnace by means of the microscopic and X-ray diffraction methods which resulted in getting some valuable data. The author surveyed for the second time by the same methods on the same blast furnace blown-out after the succeeding operation and gained some new data. These results were divided into three parts for convenience, and he reported only on those concerned with the upper part of the furnace shaft in this paper.

The shaft part's lining near the furnace top was consumed, of course, by the friction and impact action of the furnace charge. The author, however, found that as a supplementary action the errosion of the brick material by the alkali vapour, carbon monoxide gas, zinc oxide fumes and other furnace dust were significant. He also found that the abnormal expansion of the lining which was resulted from the deposition of carbon, zinc, zinc oxide and others were significant. Accordingly, the author examined precisely this part of the lining and clarified the mechanism of these actions.

I. 緒 説

(i) 緒 言

近年製鉄用高炉の大型化ならびに高圧操業・酸素富化送風操業等の採用の傾向にともないその炉壁材料に対する要求がいよいよ酷しくなり、耐火材料の品質に関する研究、使用条件下の炉壁損傷の原因およびその対策に関する研究が要望されている。後者については過去において各製鉄会社その他の研究機関において、それぞれ独自の立場から真剣な研究がおこなわれ、きわめて多数の報告が提出されている。特に英国耐火物研究委員会・高炉委員会による報告ならびにその後の高炉耐火物委員会による共同研究はその規模がきわめ大きく注目すべきものである^{1),2)}。しかしながら高炉炉壁損傷の原因はおのこの炉においてそれぞれ複雑な条件に支

配され、その実態の把握はなかなか困難であり、これを解析しその対策を講ずるにはさらに数多くの調査研究を必要とすると思われる。

著者はさきに富士製鉄株式会社室蘭製鉄所第二高炉の第一次解体にあたり、そのライニングの損傷状態を調査し損傷原因を考察しその結果を発表したが^{3),4)}、今回ふたたび同じ炉の第二次解体にあたり、同社の委嘱をうけ同様の調査をおこなった。この結果はさきの解体の場合とは幾分の条件の差もあり、あらたにいくつかの興味ある事実も発見し得たので、ここに報告する次第である。なお、本報告は相当長文になる予定であるので、論述の便宜上、(1)シャフト上部、(2)シャフト下部ならびに炉腹部、(3)炉床部、の三部にわかち今回はシャフト上部についてのみその試験結果の報告ならびに若干の考察をおこなうこととする。

(ii) 室蘭製鉄所第二高炉(第二次)の操業実績とその解体時の状況

本報告に於いて調査をおこなった上記高炉の操業経過、成績、解体時の状況についてはその詳細が既に報告されてあるので⁵⁾、ここでは本研究に関連ある事項についてのみその概要を記すにとどめる。

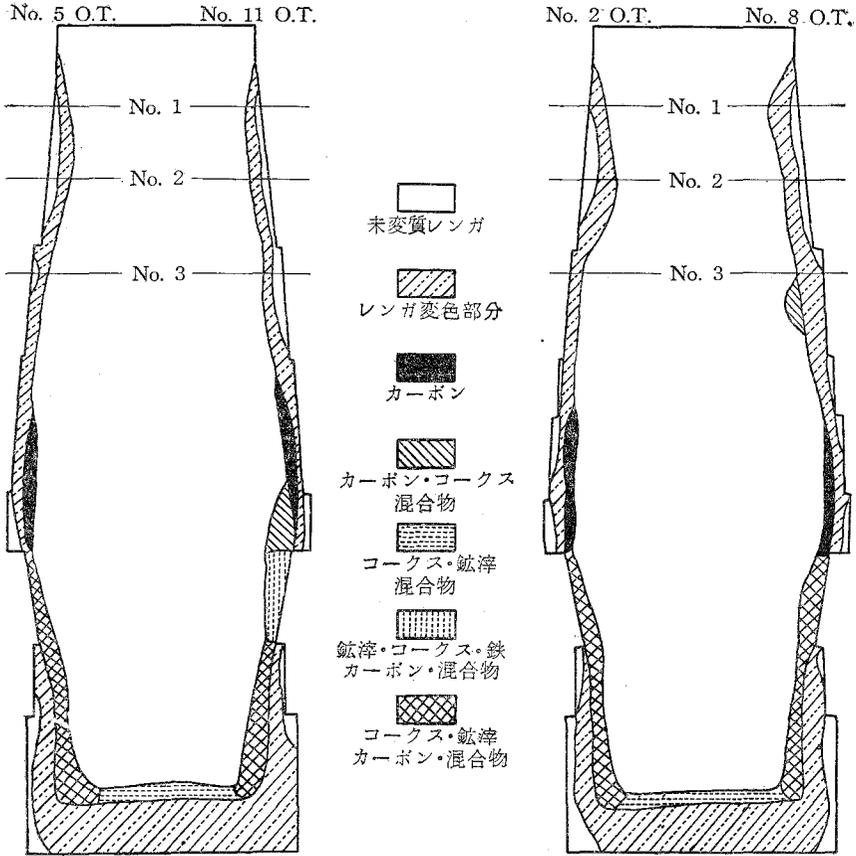
本高炉は昭和26年10月1日吹入、昭和32年6月30日吹止された。この間5年9カ月にわたる操業の実績は原料事情の好転と技術の向上によつて比較的順調な経過をたどり、吹止までに総出銑量1376.763トンに達するにいたつた。

炉の吹止の直接原因はシャフト部レンガ積の異常膨張とこれにともなう炉内レンガの崩落によるものである。解体時の炉壁レンガ積の損傷状態は第1図の東西・南北二方向の垂直断面に示される。又第2図は今回の報告において論述するシャフト上部の試料採取位置の三水準における水平断面を示す。概してシャフト最上部・シャフト下部、炉腹・朝顔部のレンガの消耗甚しい一般的傾向を示しているが、特に朝顔部はハービソン社製の上質の耐火レンガを使用したにもかかわらず、全く消耗されつくしていた。水平断面では西南方向の炉壁がはげしいレンガの消耗を示している。炉床および炉底部にははげしい床掘れは見られなかつたが、最下段のレンガも変質されていることがわかつた。

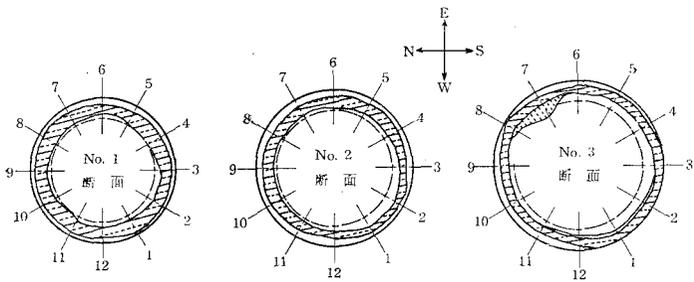
II. 研究方法・結果およびその考察

1. 研究目的および方法

シャフトの上部すなわち炉頂直下のレンガ積は第1, 2図で見られるごとく、一般にはげしい消耗を示している。この原因については従来炉の装入物の炉壁に対する衝撃および磨耗作用に多く帰せられているようである。もちろん、この原因は当然考えられることであり異論の余地はないが、炉頂部の温度のはげしい上昇・下降にともなう炉壁全体としてのスポーリング



第1図 高炉溶蝕状態および試料採取水準



第2図 各試料採取水準の水平断面

作用、炉ガスによるレンガの化学的侵食、これにともなう炉壁の膨張等も決して無視することはできなく、むしろこれらの補助作用により炉壁の装入物による磨耗・衝撃破壊が激化するものと考えられる。したがって本研究においては特にこの点に留意し侵食をうけたレンガ試料を採取し、その肉眼的観察、化学分析、偏光顕微鏡による検鏡さらに補助手段としてX線回折、耐圧強度試験により詳細なる調査をおこなった。X線回折の結果についてはきわめて興味あるいくつかの事実を知ることができたがなお解明すべき多くの点を残しているため、本報告ではその成果のみを考察の補助に使用するととどめ、詳細は後日発表する予定である。

2. 試料およびその採取

シャフト上部に使用されたレンガは室蘭製鉄所窯業課製でその原料配合は岩手粗角 70, 岩手粘土 30 であり、製品レンガの性質は記録によると第 1 表の如くであった。

第 1 表 使用レンガの諸性質

見掛比重	嵩比重	吸水率	圧縮強さ	気孔率	耐火度
2.59	2.13	8.4%	305 kg/cm ²	17.8%	SK 32+

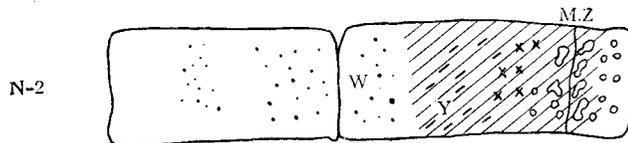
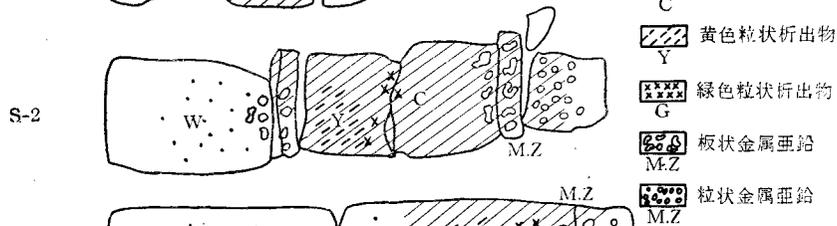
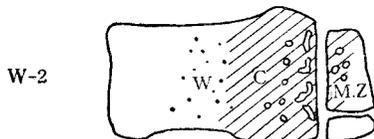
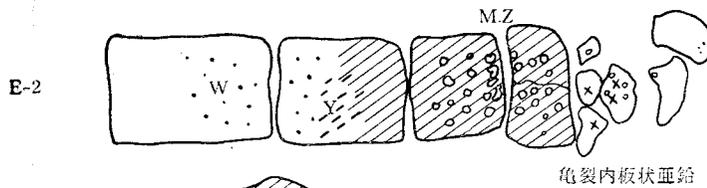
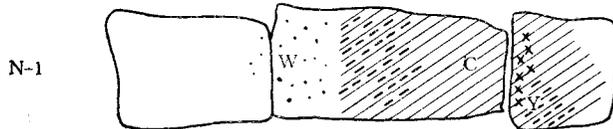
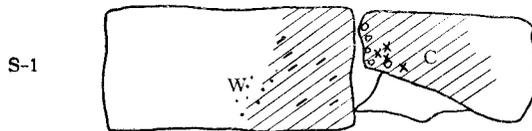
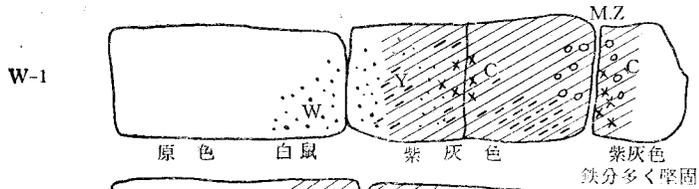
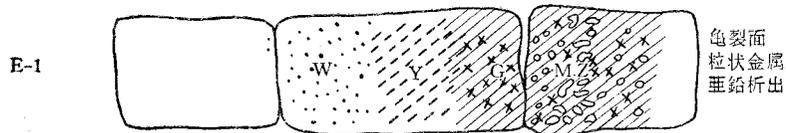
試験試料は吹卸後の高炉シャフト上部より 3 水準 4 方向のレンガ壁を炉の内面から外面に 1 列ずつ、計 12 系列を採取した。便宜上、それぞれの採取位置により、東西南北の各方向は E, W, S, N の文字を冠し、上下水準は上方から下方にむかつて算用数字をもつてあらわし、各系列の試料番号とした。たとえば N-3 の試料は北側壁の第 3 の水準より採取したものであることを示す。第 1, 2 図にこれらの位置を明示してある。

さらに、分析、検鏡および X 線回折等の試料については各系列のその外壁より内面へむかつての寸法すなわち深さ (cm) を上述の系列番号に付して試料番号とした。たとえば、N-3-25 は N-3 の試料の外壁より 25 cm の位置から採取した試料であることを示している。

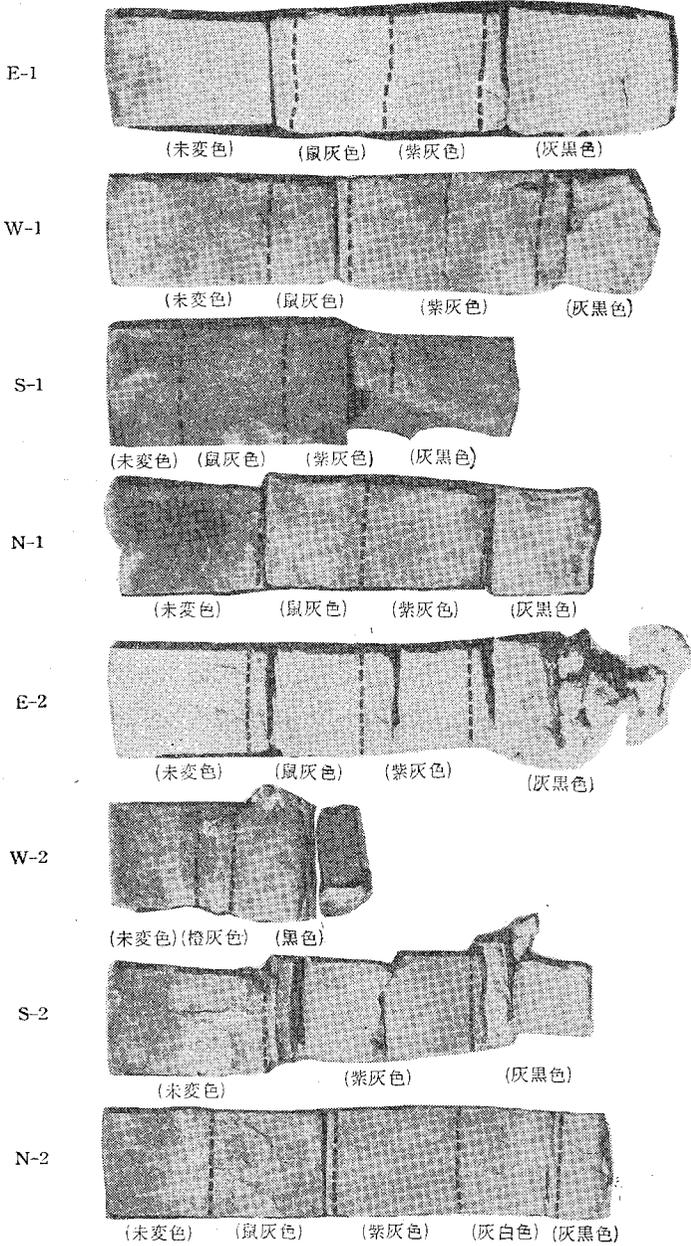
また、このほかにシャフト上部より附着物、析出物、メチ等の特殊な試料を多数採集した。これらについては特に番号を付することなく、そのつど明示することにする。

3. 試料の肉眼的観察

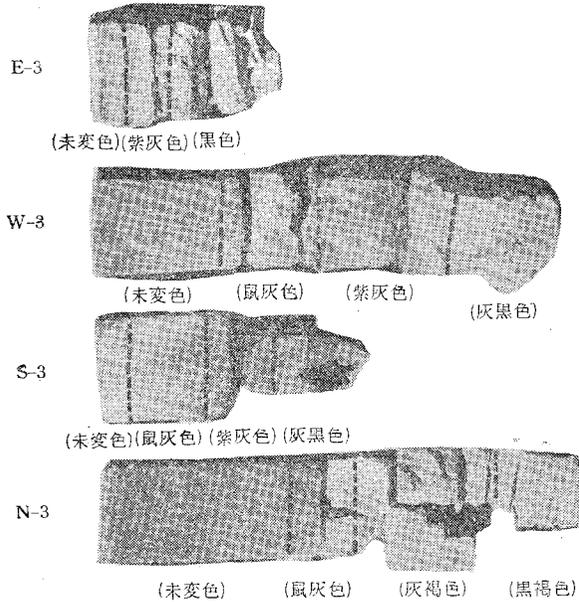
採取した各系列のレンガ試料につき著者はあらかじめこれらの変質崩壊状況、メチの疎密、析出物の状況、亀裂の有無方向等について精密な肉眼的観察を行なった。第 3 図は炉からとりはずした各試料の状況を示す写真であり、これに付した透視紙に簡単な観察事項を記した。



-  白色粉状析出物
-  W
-  C 炭素
-  Y 黄色粒状析出物
-  G 綠色粒状析出物
-  M.Z 板状金属亜鉛
-  M.Z 粒状金属亜鉛



第3図 採取試料の肉眼的観察
(括弧内は破断面の色彩、写真中の点線はその大略の境界)

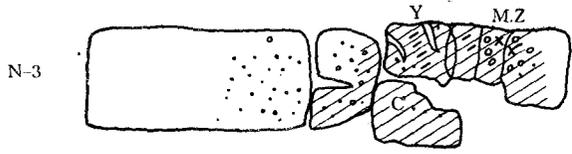
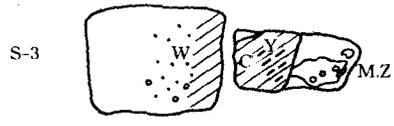
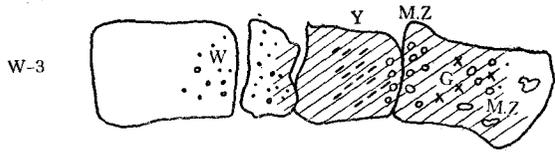
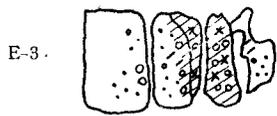


第3図-続 採取試料の肉眼的観察
(括弧内は破断面の色彩, 写真中の点線はその大略の境界)

先ず各試料を縦に破断しその面の変色状態および組織の変化を観察し, これらの表面的な変質状況を判断するに, レンガの原色をとどめているものは各系列ともわづか1枚(約25 cm)程度で炉内側に至るにしたがい灰白・黄灰・紫灰・紫黒色と変質している。これはレンガ各位置における温度および雰囲気との相異にもとずき, 炭素・アルカリ化合物・酸化亜鉛等の析出, レンガの還元作用, ガラス化作用による変質とみなされる。また, レンガの組織は炉内側数cm程度は局部的なガラス化によりきわめて堅硬であるが, それにつづく部分は各種成分の沈積とこれらの組織の分布の不均一にもとづくスポーリング作用により伝熱方向に直角に多数の亀裂を生じ, 脆弱な組織を呈しているのが一般である。このように, 一列の侵食を受けたレンガ試料を伝熱方向に縦断してその状態から次の四層にわけて考察することが便利であると考え, 次のごとき便宜上の名称をそれらの各層にあてることとした。

i) 未変質層, ii) 中性雰囲気層, iii) 還元性雰囲気層, iv) ガラス質層,
次に各部の肉眼的組織および析出物の状況等についてその概要を記すこととする。

i) 未変質層 前述のごとく炉の外方よりレンガ一枚程度は外見上, 使用前のレンガといちじるしい変化は認められないが, 外部のバンドとの接触部は酸化鉄のためやや赤錆色を呈したメヂとの接触部も析出炭素によりやや黒化していることが認められる。局部的には幾分風化し褪色している。メヂは幾分赤錆色を呈し, ほとんど焼結の微なく脆弱であり, 多孔質で



空隙内に酸化亜鉛・炭素・酸化鉄が沈積している。

ii) 中性雰囲気層 使用前のレンガと比較して著しく褪色し灰白色を呈しているが漸次の還元性雰囲気層に近づくにしたがい淡紫灰色、紫灰色に変ずる。これは微量の炭素、アルカリ化合物の析出およびわずかな硝子化作用に基づくものである。質はやや硬く、脆弱である。この部分のメチはいくらか焼きしまりレンガとの間に炭素、酸化亜鉛が層をなして累積し、後に詳しく述べるごとくこれがレンガ壁全体の永久膨張の主因となるものと思われる。メチ内の空洞には同じく酸化亜鉛・炭素が多量に沈積している。

iii) 還元性雰囲気層 色は暗紫灰色を呈し炭素の沈積が著しい。前述のごとくその組織はきわめて脆弱で伝熱方向に垂直な無数の亀裂が生じ、この亀裂内には炭素、酸化亜鉛、時には粒状、板状の亜鉛が見られる。この傾向は前報告³⁾においてはこの位置であまり見られなかったところであるが、これは本炉の第二次操業が第一次に比して著しく高熱帯が上昇していることを示すとともに、レンガの熱的・化学的溶食がレンガ損傷の大きな原因となつていことがわかる。メチは脆弱で多くの沈積炭素を含み灰黒色を呈し、白色、黄色、緑色等の酸化亜鉛および粒状、樹枝状、板状の金属亜鉛を含む。メチの膨大および層状析出の傾向は中性雰囲気層よりも更に甚だしい。

iv) ガラス質層 紫灰色ないし黒色を呈し、質はきわめて堅硬である。一度生成した亀裂が再び融着したあとも見られ、この部分は金属亜鉛を多量に含む層あるいは脈をなして肉眼でも認められる。炉内の高熱にさらされている面は約1 cm厚の層をなし、黒褐色を呈し比較的脆弱でレンガと剝離しやすい。はじめは装入物およびガス成分の融着物と考えたがX線その他の検査の結果、むしろ耐火物のこれらのものによる変質物と見なすべきと思う。メチは緻密硬質で紫黒色を呈しレンガに密着し若干の金属亜鉛が含まれる。

以上四層はレンガ壁が原寸を保つ試料系にあつては比較的簡単に明瞭に区別できるが、脆弱な還元性雰囲気層よりレンガ壁は崩落しやすく、一度崩落すると残存する各層はこれまでの変化を基とし新たな温度雰囲気のもとでの変化が生ずる。この結果、二次的に生成した各層はかなり複雑な組織を呈し、肉眼的な判定も困難となる。

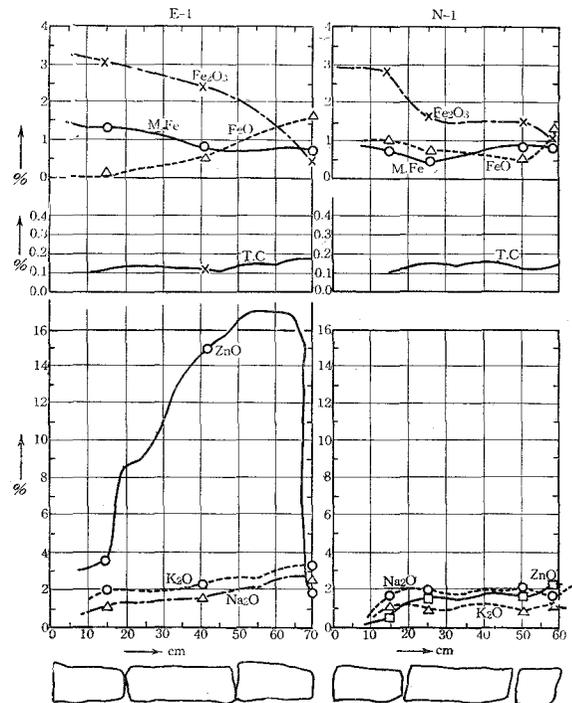
次に炉壁の膨張および炉内ガスのレンガ壁内への滲透に特に深い関係のあるメチについて詳細な観察をおこない二三の考察を試みることにする。メチは築造の際の3~4 mmの標準よりきわめて膨大し、時により2 cm以上にも開いている。特に還元性雰囲気層、中性雰囲気層において甚だしい。これは装入物の衝撃・摩擦によるレンガ壁の弛みにも一因があるが、レンガ壁の炉況の変化にともなう時間的な温度変化、炉の内外の温度差にもとづく位置的な温度変化さらにガス成分の滲透による諸物理性の不均一化等の内的な原因もあわせて考察しなければならぬ。一般にシャフト上部においてはメチそのものはレンガ壁の炉外側を見るにモルタルが乾

燥をうけた程度にとどまり、脆く多孔質でありシャフト下部以下に比べて結合力も弱い。還元性雰囲気層を中心として中性雰囲気層、ガラス質層はガス成分の混入によりガラス化され幾分の焼きしまりを見せている程度である。さらに膨大したメチを観察するにメチはその中心からモルタル成分の焼結層、炭素層、酸化亜鉛を主とした層と明瞭に区別することができる。モルタル成分の焼結層はもちろん炭素および酸化亜鉛、アルカリ化合物を含むがその外層の沈積物層ではモルタルおよびレンガの成分はそれらの破片の混入以外は認められない。これは明らかに何らかの原因によりレンガとメチとの間に空隙が生成しこの空隙をガス成分からの析出物が充填した結果であることを示す。この空隙生成の原因は一次的には装入物の衝撃摩擦によるレンガの位置の移動、炉内側炉外側の各レンガの温度差および成分差にもとづく膨張の差、および一時的な温度降下によるレンガ、メチの収縮等が考えられる。ここに生じたメチの拡大は沈積物によつて充填されるため状況の変化によつて旧に復することはなく、さらに新たな原因により空隙の生成、ガス成分の充填がくりかえされ、メチの厚みはいよいよ増大する。これは炉壁の一部の永久膨張をもたらし、レンガ壁の他の部分に歪をあたえその部分のメチを弛め、これに上述のごとき炉壁の膨張を生ぜしめる。すなわち、炉壁の一部の永久膨張は隣接するレンガ壁に伝播し、炉壁全体として大きな膨張を起さしめる結果となる。このことについては前報

告においてもふれたがこの炉においても著しくあらわれ、炉頂部の金物を押上げ破損せしめるとともに炉体をわずかながら傾斜せしめる結果となっている。

4. 化学分析

上述の各系列の試料についてそれぞれ炉内側にむかつて連続的に試料を採取し、金属鉄、FeO、Fe₂O₃、Na₂O、K₂O、ZnO および全炭素量について化学分析おこない、上記各組成の分布状態を調べた。SiO₂、Al₂O₃等のレンガの構成成分についてはそれ自体の動きはなく上記各成分の増加に比例して減少するものと考えられるのでこれらの分析は省略した。以上分析の結果を図



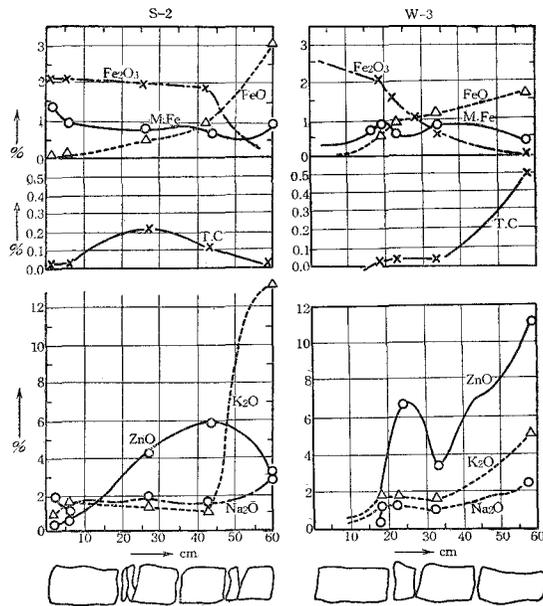
第4図 介入元素の分布状態

示したもののうち第4図にE-1, N-1, S-2, W-3, の四例を示す。またその他の分析結果にて特に必要と認めるものは第2表に表記することとした。

これらの分析結果は試料の採取位置, 採取方法, 試料の気孔度亀裂の有無等により著しく変動があり, 図の値にある程度の誤差範囲を考慮しなければならぬが, 一応炉壁内の元素の分布の傾向を示すものとして興味がある。次に元素別にそれらの挙動について注目すべき点を述べる。

i) 鉄の挙動

M. Fe, FeO, Fe₂O₃ 各々についての分析結果は第4図の各図の最上部に示す。炉外側から炉内側にゆくにしたが, FeO は上昇し Fe₂O₃ は下降する。これは炉内の還元性雰囲気と炉外の大気との間にあつてレンガ内にこの間の雰囲気と自然の推移があり, これにともなつて鉄がそれぞれ雰囲気に応



第4図-続 介入元素の分布状態

第2表 溶食レンガ分析結果

試料採取位置	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₂	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	T. C
W-1-37	1.29	1.11	1.63	1.10	1.93	0.91	0.097
W-1-60	0.716	0.737	3.27	0.88	2.01	1.41	0.097
E-2-3	1.00	Tr	2.04	0.33	1.40	1.34	0.02
E-2-52	0.859	1.29	0.614	3.14	2.07	5.19	0.36
W-2-18	0.716	0.737	0.815	4.11	2.41	3.49	0.12
W-2-S	0.286	1.84	1.23	1.30	3.73	13.90	1.91
E-3-14	0.573	1.47	1.44	5.34	2.05	2.18	0.24
E-3-14*	0.429	1.29	1.23	10.73	2.45	2.43	0.97
E-3-S	0.716	1.84	0.815	19.85	1.71	2.23	1.50
S-3-S†	Tr	1.29	0.414	50.60	0.63	1.29	2.83

註 試料採取位置の末尾の数字の代りにSを付したものは炉内の高熱にさらされている表面より採取した試料である。

* 側面メダとの接触部

† 高熱面付近のメダ

じた酸化状態を示すことは当然である。すなわち使用前にレンガ内に存在していた Fe_2O_3 は炉内の CO ガスおよび沈積炭素によつて還元され FeO に変化すると考えられる。曲線を見るとこの変化は未変質層には殆んど見られず中性雰囲気層にはじまり還元雰囲気層において著しくガラス質層においては高熱にさらされた表面をのぞいては変化がないようである。これらの曲線はのちの顕微鏡検査の判定の上にまた析出物の生成機構を推定する上に非常に役立つものとなつた。M. Fe については期待していたよりもはるかに高い値を示し、またその傾向は雰囲気と逆にあらわれている。すなわちその多くが炉外側において高い値を示し、特に最外部が高い値を示すことが注目される。これはこの部分が鉄帯と接触しているためとも思われるが M. Fe として存在することにはやや疑問があり、また他の部分の傾向とともに今後更に検討を要する。

ii) 炭素の析出

第4図にあらわれた4例においては炭素の分布に関する傾向は明瞭に認めることができない。これは析出炭素の量が試料の採取位置すなわちメゾとの境界からの距離、付近の亀裂の存否、分布状態等により著しく変動があり、また厳密な試料採取が困難なことによる。しかしながら、第2表その他の分析結果を合せて考えると、ある程度の傾向を知ることができる。炭素の析出はすでに炉の内面ガラス質層においても活潑に起り還元性雰囲気層において最も盛んに行なわれ、中性雰囲気層においてはやや衰え、未変質層においても若干の析出が認められる。これを前述の Fe_2O_3 の分布曲線と比較してみると Nesbitt, Bell⁹⁾ 両氏の $400\sim 470^\circ\text{C}$ における Fe_2O_3 を触媒としての CO の分解説 Lindgren 氏の実験⁷⁾ とは必ずしも一致していないように表面上見られる。また Furnus 氏の鉄の酸化度をもととした析出の理論⁸⁾ も一応うなづけるところであるが後述の著者の検鏡結果から幾分の疑点がある。さらに、McLain 氏の 0.94, 0.28% の炭素存在量を認めながら炭素の分解をレンガ崩壊の主因としなかつた主張⁹⁾ には著者の高倍率下の検鏡結果と一致していぬように思われる。著者は Fe_2O_3 の触媒説を一応現象としては認めることができるが、むしろ雰囲気および温度の適当なる条件下における単純な還元沈積作用であろうと思う。

iii) 亜鉛の挙動

第4図および第2表の分析値に示す ZnO は試料中に金属亜鉛として粒状板状樹枝状をなして亀裂内に大きく密集して析出しているものは試料の処理にあつて多くとりのぞいたため全量より当然低い値を示し、また幾分不確実なものである。これを考慮に入れて考察するに、炉内ガスにともなう亜鉛蒸気はレンガ内に侵入しガラス質層、還元性雰囲気層においては主として金属亜鉛として中性雰囲気層においては主として酸化亜鉛として大量に析出する。ただし通常ガラス質層においては亀裂も少なくガラス化して緻密なため内部への滲透が行なわれ難い

ため比較的低い分析値を示す。X線回折の結果は McLain 氏⁹⁾ のいうごとく ZnS の存在は確認できなかつた。メチにおいては酸化亜鉛は炭素とともに大量に析出しており、ときによると第2表 S-3-S に見られるごとく 50% 以上に達することも少なくない。

iv) アルカリ元素の挙動

アルカリ元素は後述のごとくレンガの溶食に最も大きな関係をもつが、炉頂近くの比較的低温の位置においても本炉の場合にはげしく滲透し作用していたことがわかつた。すなわち、第4図および第2表においてもその分析値が処により 10% 以上にも達していることがわかる。

通常カリウムがナトリウムよりもはるかに高い値を示す。曲線を見ると大体高熱にさらされている厚さ 1 cm 程の脆弱な層が最も高く第2表 W-2-S のごときは両者合せて 16% 近くにも達している。つづくガラス質層も相当な高値を示しアルカリ元素の量とガラス化との関係を暗示している。還元性雰囲気層になると急激に降下するが未変質層においても若干は滲透しており組織に大きな影響をおよぼすこと後述のごとくである。

5. 偏光顕微鏡による観察

試料として採取した 12 系列のレンガ中より、その外面の状況により任意に約 40 個の試料を採取し薄片を製作し偏光顕微鏡にて観察を行なつた。主要な組織の各採取位置による変化を簡略に表にあらわしたものが第3表である。表において A, B, C, D なる文字を用い各試料を構成する相の量的関係を表示したが、これは一つの相における相対的な量関係を示すものであつて、異なつた相の多少を比較することはできない。各記号をさだめた一応の基準は次のごとくである。

- A 主要構成組織をなすもの
- B 試料中広範囲に分布し、また相当多量に存在するもの
- C 微量であるか、または局部的にわずかに認め得るもの
- D 微細な結晶で光学的に確認するに至らぬが、晶状および周囲の状況によりその存在を認めることのできるもの

またこれらの試料のうちその代表的な組織および特に興味あるものについての顕微鏡写真を第6図に示し、これに簡略な説明を加えた。これをもつて各採取位置における詳細な観察結果の敘述を省略し、以下この結果より得られた試料内の各組織の熱的・化学的諸変化について結論的に報告することにする。

i) 使用前のレンガの組織およびこれの単純な熱による変化

この炉に使用したレンガは未使用のものが保存されてなく、その組織を直接に検鏡することはできなかつたが、炉の最上部最外側の比較的热的・化学的影響を受けなかつたと推定される

第3表 顕微鏡観察によるレンガ組織の変化

(A) レンガ内部の変化

	粘土粒内の組織および析出物										石英粒の状態		粒間または亀裂内の析出物							その他の析出物 (間)粒間 (内)粒内									
	一 次 ガ ラ ス	炭 素	シ ン サ イ ト	リ エ ー サ イ ト	ナ リ オ フ イ ラ イ ト	二 次 ガ ラ ス	二 次 ム ラ イ ト	プ ラ シ オ 属	ゼ オ ラ イ ト 属	酸 化 鉄	コ ラ ン ダ ム	石 英	ク リ ス ト パ ラ イ ト	消 失 ガ ラ ス 化	ト リ デ マ イ ト	リ エ ー サ イ ト	ナ リ オ フ イ ラ イ ト	炭 素	シ ン サ イ ト		二 次 ム ラ イ ト	ガ ラ ス	プ ラ シ オ 属	ゼ オ ラ イ ト 属	セ リ サ イ ト	酸 化 鉄	フ エ ヤ ラ イ ト		
E-1-24	A	A	D	-	D	-	D	D	-	-	-	-	C	C	C	B	B	C	-	C	D	C	C	-	-	-	D	-	
48	B	B	C	D	C	D	C	C	D	-	-	D	C	C	C	B	C	C	C	B	B	D	-	-	-	-	-	エディングサイト(間)	
S	C	C	C	-	C	C	B	B	C	D	C	-	D	C	B	A	B	B	C	D	B	A	C	D	D	C	D		
W-1-37	C	B	C	-	C	D	B	B	-	-	-	D	C	C	B	B	B	C	C	D	B	B	D	-	-	D	-	エディングサイト(間)	
N-1-5	B	B	C	-	C	D	C	C	-	-	D	D	B	C	B	B	C	C	C	D	C	C	D	D	-	C	-	エディングサイト(間)	
17	C	C	C	-	B	C	A	B	D	-	B	D	C	C	B	A	B	C	C	C	B	B	D	D	-	B	-		
25	C	B	C	-	B	D	B	A	D	-	-	-	C	B	A	B	B	C	C	-	B	B	-	-	-	-	-		
36	C	C	C	D	A	C	B	A	D	-	D	-	C	B	C	B	A	C	C	C	B	B	D	D	D	D	-	D	
47	C	C	D	D	A	B	A	B	C	D	D	D	C	B	A	A	A	B	D	D	B	A	D	D	D	D	D	D	
51	D	D	B	D	A	A	A	B	C	-	D	D	C	A	B	A	A	A	B	C	B	A	C	D	D	D	D	D	エディングサイト(間)
53	D	C	C	D	A	A	A	B	D	-	D	D	C	A	C	A	A	A	C	D	C	A	D	D	D	D	C	D	エディングサイト(間)
S	-	-	B	-	A	A	A	A	C	-	B	C	D	B	B	A	A	B	B	D	B	A	C	D	D	D	D	D	オリフィン(内)
E-2-3	A	A	D	-	C	-	C	C	-	-	-	-	B	B	-	-	C	-	C	-	-	D	-	-	-	-	-	-	
S	-	-	B	-	B	A	B	B	A	C	C	C	C	B	-	A	A	A	C	D	D	A	A	C	D	B	C	C	
W-2-18	A	A	D	-	C	C	C	C	C	-	-	-	B	B	D	D	C	C	D	-	D	D	-	-	-	-	-	-	シルバイト(間)
S	-	-	C	D	B	B	A	B	C	D	D	D	C	B	C	A	A	B	B	D	B	A	C	C	C	-	D	-	
S-2-1	A	A	D	-	C	D	C	C	D	-	C	-	D	B	B	C	C	D	D	-	C	C	D	-	-	D	-	-	エディングサイト (間,内)
8	A	A	D	-	C	D	C	B	D	-	C	-	C	B	B	C	C	D	D	-	C	B	D	-	-	C	-	-	
S-2-20	B	B	C	C	B	D	B	B	D	-	C	-	C	B	C	B	C	C	C	D	C	B	D	-	-	C	-	-	
25	B	B	B	-	B	C	B	A	D	-	D	D	B	B	B	B	B	C	B	D	B	B	D	D	-	D	-	-	
36	C	C	A	D	A	B	A	B	C	-	C	-	B	B	C	B	B	B	C	C	B	A	C	C	D	C	D	-	
40	C	C	B	C	A	B	A	B	C	-	D	-	B	B	C	A	B	B	B	B	B	A	C	D	-	D	D	-	
42	D	C	C	D	B	B	A	B	B	D	D	-	C	B	C	A	B	B	C	D	C	A	C	D	-	D	-	-	
S	-	-	C	D	A	A	A	A	B	D	-	D	C	D	A	A	A	D	-	B	A	A	B	C	D	-	-	-	
E-3-5	B	B	C	-	B	D	B	C	D	C	C	-	C	B	D	B	B	C	B	D	B	B	C	B	D	C	-	-	
14	C	C	B	D	A	A	A	B	B	C	D	D	C	B	B	A	A	A	A	C	C	A	B	B	D	C	-	-	
S	-	-	B	-	B	C	A	C	C	D	D	-	C	B	C	A	A	C	A	C	C	A	B	-	-	D	-	-	
W-3-18	A	A	C	-	C	D	D	D	D	D	D	-	B	C	D	C	B	D	C	-	D	C	D	-	-	D	-	-	
23	A	B	C	-	C	C	C	C	D	D	-	-	B	C	C	C	B	C	C	D	D	B	D	D	D	D	D	D	
33	B	B	D	-	B	C	B	B	-	-	-	-	C	C	D	C	B	C	C	D	C	B	D	D	-	D	-	-	
42	D	C	B	B	B	C	B	C	C	C	D	-	B	B	C	B	B	B	A	A	B	A	C	B	D	D	-	-	
52	C	C	C	D	B	B	A	C	C	D	D	D	B	B	D	B	A	B	C	C	C	A	D	D	D	D	-	-	
S	D	D	B	B	B	A	B	C	B	D	-	D	C	B	C	A	B	A	B	C	B	A	A	C	D	D	D	D	
N-3-19	B	B	D	-	C	D	D	D	-	-	C	D	B	B	D	C	B	D	D	D	C	C	D	-	-	D	-	-	エディングサイト(間)

(B) メデおよび付着物の変化

試料番号	種別	一次ガラス	一次ムライト	炭素	シリコン	リニウム	ネフエリン	カリオファイライト	二次ガラス	二次ムライト	ブラジオリイト	ゼオリイト	セリサイト	フエヤライト	エディングサイト	酸化鉄	コランダム	石英	クリストバライト	トリヂマイト	石英の消失硝子化	金属亜鉛	カルサイト
E-1-48	メデ	B	C	B	C	A	B	B	C	C	B	D	D	D	D	C	C	C	C	C	B	—	—
N-1-17	メデ	B	B	A	C	A	B	B	B	B	B	D	D	D	A	D	C	B	C	B	—	—	
36	メデ	B	B	B	C	A	B	B	B	C	B	D	D	—	C	D	C	B	B	B	—	—	
S	付着物	—	—	A	D	B	A	B	D	C	C	—	—	—	D	C	—	—	D	D	—	C	
W-2-18	メデ	C	D	C	D	B	B	A	C	B	C	D	D	—	D	D	C	C	C	C	—	—	
S-2-15	メデ	B	C	B	A	B	B	A	A	C	D	—	—	—	D	D	C	C	D	C	A	—	

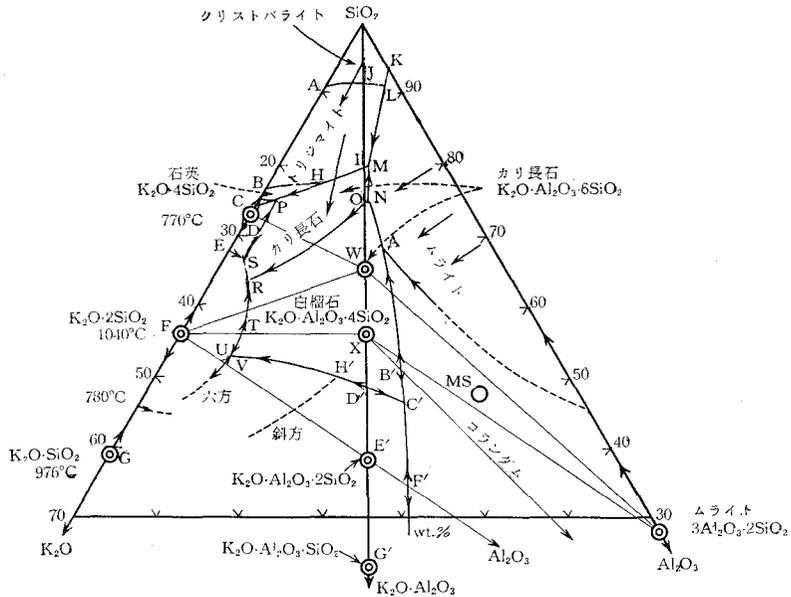
註記 1) いづれも粒界判然とせず。
 2) 金属亜鉛は他の試料でも亀裂・メデ内に多く含まれるが薄片中には見られなかつた。

部分の試片を検鏡した結果からその大凡を推測することができる。使用されたレンガは比較的十分に焼成され質も割合に緻密である。粘土粒子は多量のガラスときわめて微細な針状ムライトより構成され、石英粒は熱歪により内部に亀裂を生じたいわゆる高温型石英が多く、更に亀裂部および周辺から幾分クリストバライト化の傾向が見え、時にはその一部にトリヂマイトが生成している。第3表においてはこの粘土粒中にはじめに存在するガラスを一次ガラス、またこの微細な針状のムライトを一次ムライトと命名し記載した。これらの組織を含むレンガが炉の操業間長期にわたる熱変化をうけると粘土粒子内ではガラス化が進行し一次ムライトはガラスに溶解し消失するものと思われる。また石英粒は形態的には亀裂を生じ細分されるとともに石英→クリストバライト→トリヂマイトの熱変化が進行する。粒子間のマトリックスは早期にガラス化をうけ粘土粒子石英粒子ともに周縁から溶解され、粒子の形態は失われ境界が判然としなくなる。これらの変化はその他の介入元素特にアルカリの存在により大きく影響されることは次に述べる。

ii) アルカリ元素の作用

炉内ガスにともなう微量のアルカリ化合物は炉の最外側のレンガにまで到達しそれぞれの位置において多様な影響をレンガにあたえていることが認められる。外側部ではアルカリ化合物は組織に何らの顕著な変化をあたえていないがこれは滲透したアルカリ化合物がレンガのガラス内に一部溶解し、大部分は微粉としてそのまま残っているためと思われる。アルカリ化合物のガラスへの溶解はガラスに若干の屈折率の変化と幾分の着色をもたらす。しかしながら溶解したアルカリ化合物はレンガのガラス化を促進する傾向が認められさらに組織および他の介入物を溶解せしむる。さらに内部にいたるとこの部分は高温においては大量のアルカリ化合物

を含むガラスが存在するものと推定され、これが冷却された薄片においてこのガラスより分離再結晶した比較的粗大に発達したムライトの存在が認められる。特に粒子の周縁部においてこの傾向が著しい。この再結晶したムライトは晶態および周辺の状態から明らかにはじめに存在していた微細な針状ムライトから区別できるので著者は便宜上二次ムライトと命名した。二次ムライトの析出は当然その周辺のガラスにアルカリを富化せしむる結果となり、ガラスはアルカリ元素に富む化合物のリューサイトに変化する。この変化の過程は第5図に示した SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O 系の三元状態図からも説明できるが、薄片において粘土の溶解残片を含むガラスと



第5図 SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O 系三元平衡状態図

リューサイトに囲まれた二次ムライトが共存する事実からも首肯できる。また状態図に示されるごとくアルカリ元素の量の増加にともなうムライトからリューサイト、カリオフィライト、さらにアルバイトへの単純な変化も薄片において認めることができる。この二つの変化がわずかな条件の差異によりそれぞれ行なわれることがわかる。もちろんこの推論には相当な高温が必要とされるわけであるがシヤフト上部においても一時的にはある程度の高温に達した形跡が認められるし、また、介在物も多く、雰囲気、ガス圧を考慮に入れるとこのような反応も実際に進行し得るのではあるまいか。

第3表においてカリオフィライト、ネフェリンが同一欄にまとめて取扱つたがこの両者は特にこのような人工的な凝安定ないし不安定の平衡のもとでしかも微粒になると識別が全く困難なためである。プラシオクレス属はその殆んどがアルカリ元素に富むアルバイトまたはこ

れに近い側のものでありその多くがかすかながらアルバイト双晶が見られる。なお、この試料は採取後相当長期間倉庫内に保存されていたため、水分を吸収しリューサイトがゼオライト属およびセリサイトに変化していた。

アルカリ化合物は直接にまたは周辺のガラスを媒体として石英粒子にも強く作用し、熱歪をうけた亀裂部および周縁にそつてこれのクリストパライト化トリジマイト化を促し、さらにカリオファイライト、リューサイトへの変化を起さしめる。また条件によつてはこれをガラス化せしめレンガ組織中の石英粒子は選択的に消失する傾向がある。

要するに、アルカリ化合物はレンガのガラス化に大きな影響をあたえ、その軟化点を低めるとともに雰囲気温度により帯状に分布し組織の不均一にもとづくスポーリングを誘発する。またアルカリを含むガラスは温度が降下した際多種類の結晶を析出せしめ亀裂部およびメチ間の空隙を充填し炉壁の異常膨張の一因ともなる。

iii) 沈積炭素の作用

前述のごとく炉内ガス中に含まれる一酸化炭素はレンガ壁の還元性雰囲気層を中心として亜鉛とともに大量に析出し、レンガの質を脆弱にする。初期においては沈積した炭素は空隙中に堆積するにとどまる。この状態はレンガ壁の未変質層および中性雰囲気層において見られる。しかしながら炭素にともなうアルカリその他の影響により周辺がガラス化されると炭素はその中を移動しガラス区域の拡大とともにその周辺部にあつまり顕微鏡下では斑状または輪状をなす。これはさらに温度の下降上昇がくりかえされ、ガラス中より各種の化合物が析出され消失されることにより細断され、その結果碎片状時には針状を呈する。これが次第に蓄積されレンガ組織は黒く汚染される。またある場合にはこれが凝集し塊状をなしてガラス中に存在することもある。炭素はレンガの結合力を弱め特に熱によるスポーリングをさそい組織を脆化する。またメチ内の炭素の蓄積は炉壁膨張の一因となる。

iv) 亜鉛の作用

亜鉛はガラス質層還元性雰囲気層では主として金属亜鉛として、中性雰囲気層では主としてジンサイトとして多量にメチおよび亀裂気孔等の空隙内に沈積する。金属亜鉛は初期には小粒としてつづいて樹枝状板状として非常に大きな蓄積物を見ることがある。ジンサイトは温度雰囲気、微量の介在物、粒度等により白色微粉、黄色緑色粒、褐色結晶等の形で肉眼にて認められるがX線回折および顕微鏡観察では何らの差異も認められなかつた。亜鉛酸化亜鉛はガラス、粘土物質等とは全然化学変化を生じた形跡はなく、わずかにメチの中において酸化鉄と作用しジンコフェライトを作ることがX線的に見出された。しかしながらメチとレンガの空隙を相当に厚い層をなしてジンサイトが多量に析出していることは炉壁膨張の最も大きな原因をなすと思われる。

第6図 溶食を受けたレンガの顕微鏡写真 (×150)

平行ニコル

直交ニコル

写真1 N-1-5

原レンガの組織に近くよく発達した一次ムライトおよび一次ガラスよりなる。組織内に若干の炭素および酸化鉄がみとめられる。

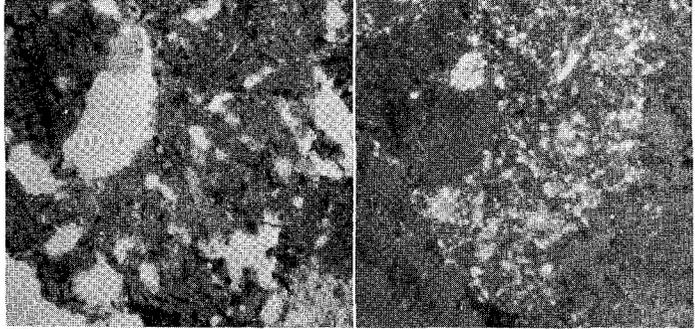


写真2 N-1-17 メヂ部

組織内に気孔が多くマトリックスは炭素酸化鉄で汚染され茶褐色を呈している。しかしガラス、マトリックスと粒子の間に反応の形跡はない。粘土粒内一次ムライト。

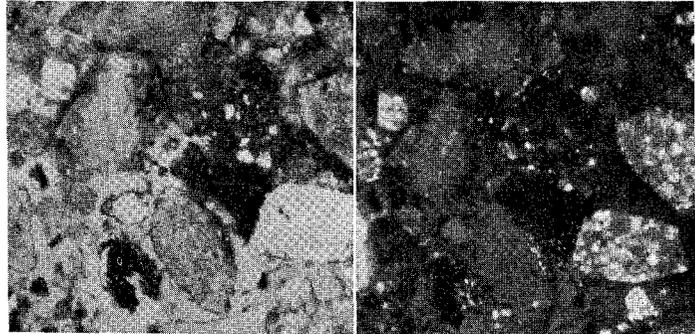


写真3 N-1-25

比較的介在物の汚染は少ない。一次ムライト細かく平均に発達、下方の石英粒子はクリストパライト化進行、トリヂマイトも見られる。

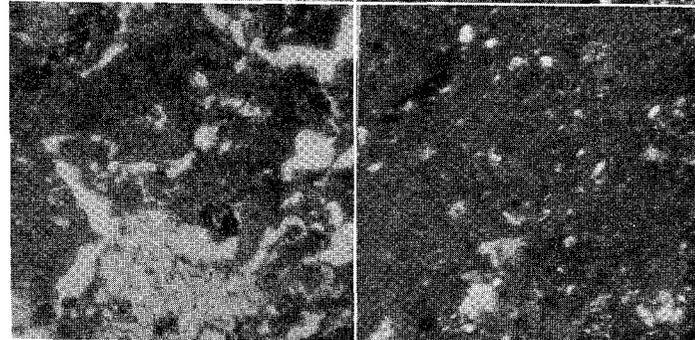
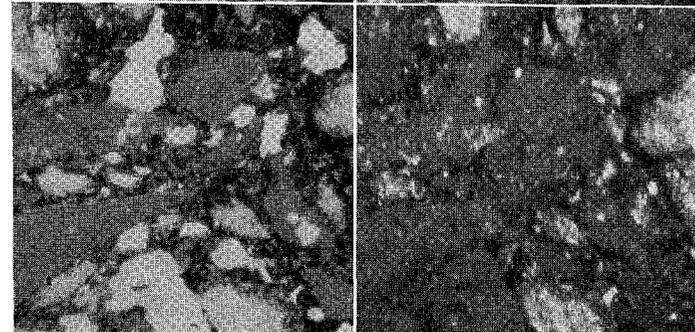


写真4 N-1-30 メジ部

写真2に比してマトリックス部のガラス化が進行しているがまだ粒子との反応は少ない。粒間にジンサイトの小粒が析出しはじめている。



第6図一統 溶食をうけたレンガの顕微鏡写真 (×150)

平行ニコル

直交ニコル

写真5 N-1-36 沈積物

亀裂内の沈積物で両側にある屈折率高い結晶群はジンサイト、中央の黒色の亀裂ある塊は炭素で、炭酸内に微細なアルカリ化合物が析出している。

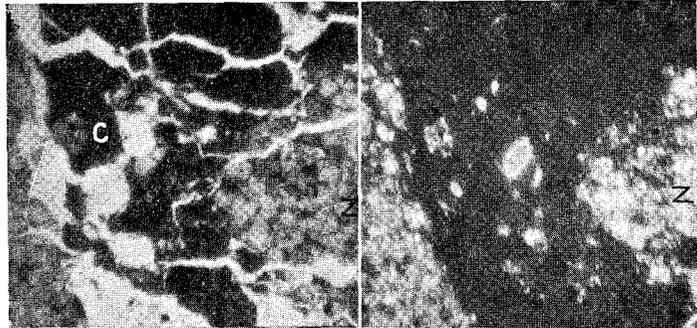


写真6 N-1-36 メゾ部

粘土粒子はほとんどおおかされ大量のリュウサイト、アルバイト、カリオフィライト生成、フェヤライトも認められる。またジンサイトも大量に入りこんでいる。

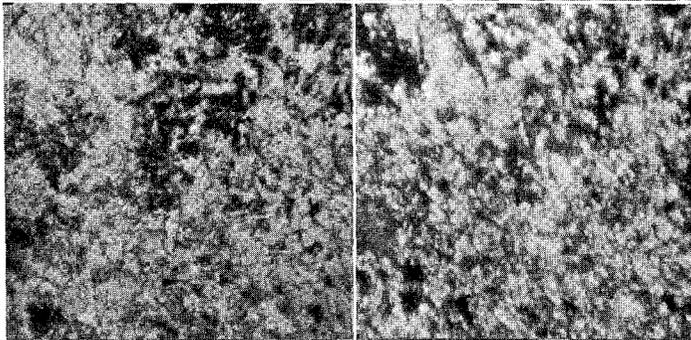


写真7 N-1-53

粒子の形がほとんど失なわれ、炭素を相当にはらむガラスが主成分となつている。間隙部には二次ムライト生成、石英は分裂し幾分トリヂマイト化している。

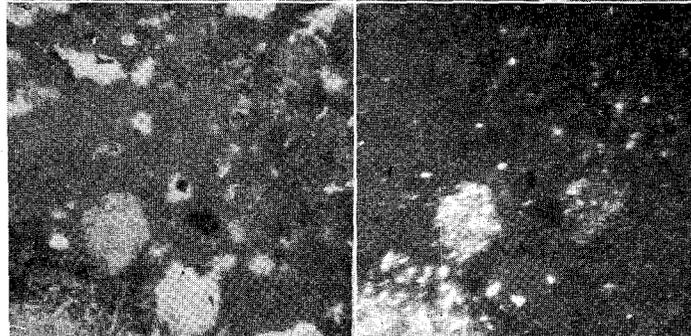
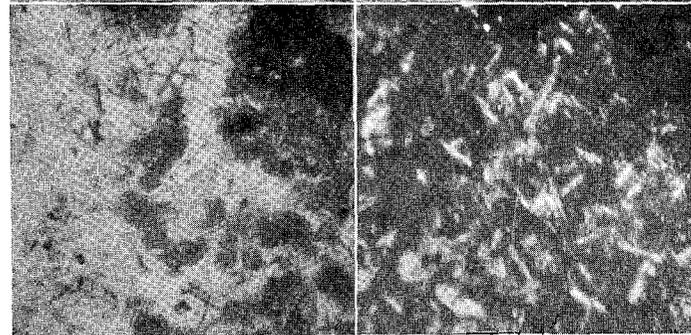


写真8 N-1-S

粒子の内部はガラス化し、二次ムライトを生成、一部はリュウサイトとなつている。粒子の周辺はおかされ炭素が凝集している。



第6図—続 溶食を受けたレンガの顕微鏡写真 (×150)

平行ニコル

直交ニコル

写真9 N-1-S

残存する粘土の大粒、硝子化しこの部分に大量の炭素をはらんでいる。周辺より結晶化シムライトの生成が見られる。

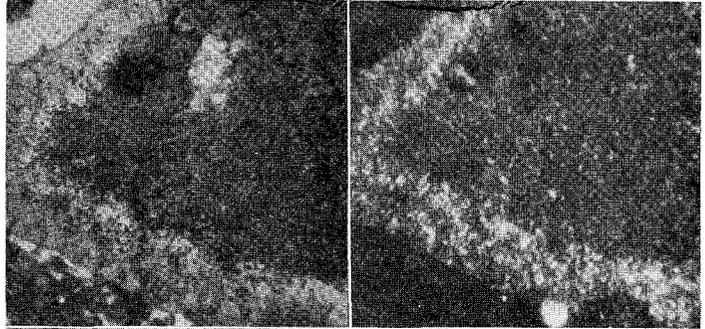


写真10 N-1-S

表面の付着物、炭素、酸化鉄が少量、カルサイトの微晶が認められる。またレンガとの反応生成物、リュウサイト、アノーサイト等も少なくない。

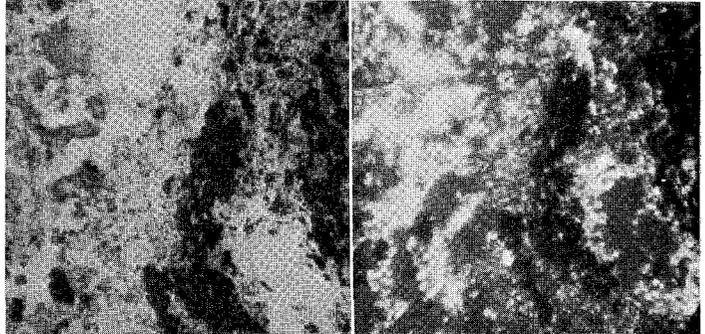


写真11 E-1-48

レンガとメヂの境界部、右側メヂ組織、左側レンガ組織、この部分にジンサイトが多量に析出し、これがレンガ内に脈状に滲透している。

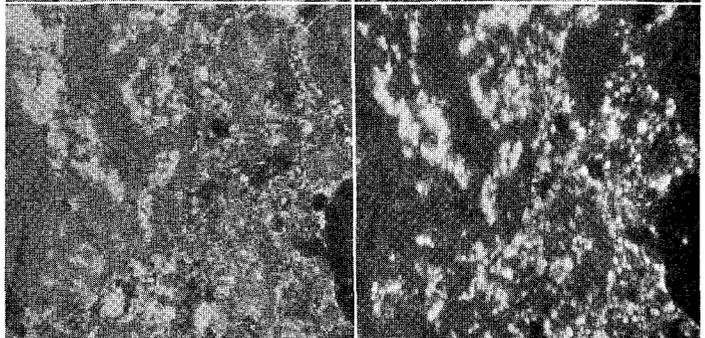
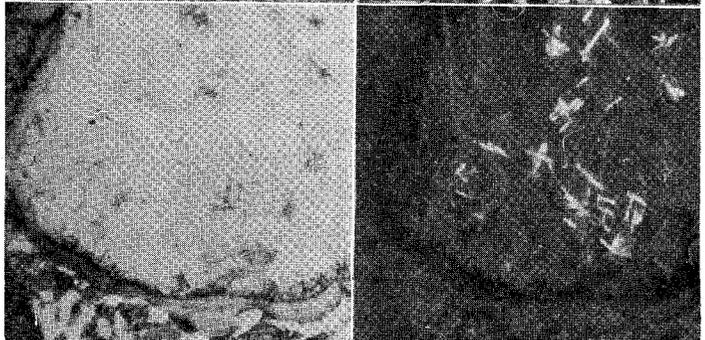


写真12 E-1-S

粒内に残溶物を含むガラスとリュウサイトにかこまれた二次ムライトがあり、本文に述べるごとく、二次ムライト生成の過程を示す。



第6図一統 溶食をうけたレンガの顕微鏡写真 (×150)

平行ニコル

直交ニコル

写真 13 S-2-5

殆んど介入物の影響はなく、一次ムライトが十分に発達している。石英は熱歪により亀裂を生じつつあり、局部的にクリストバライト化している。

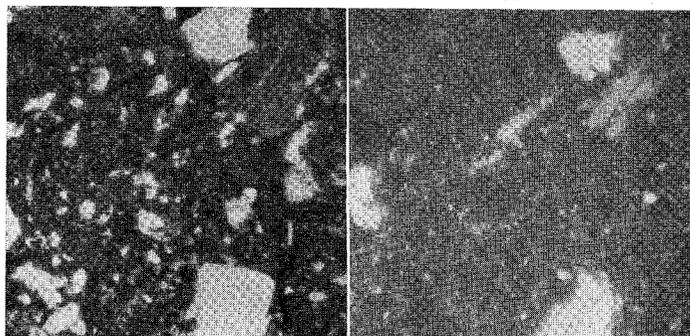


写真 14 S-2-14 メヂ部

相当多量の炭素ジンサイトが析出しており、マトリックスは硝子化している。リュウサイト、カリオフィライト、アルバイトが生成している。

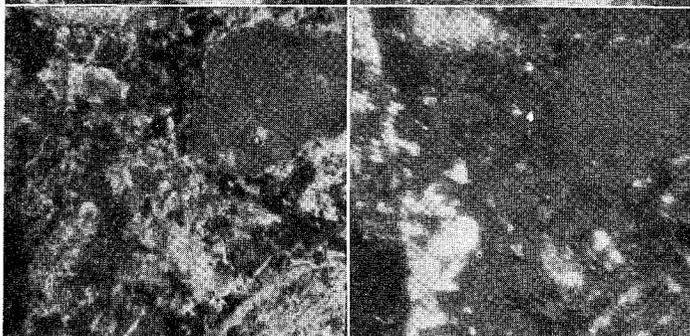


写真 15 S-2-25

一次ムライトおよびガラスの地質に、更に二次ムライトが析出している。炭素はこの中に片状にとけこんでいる。

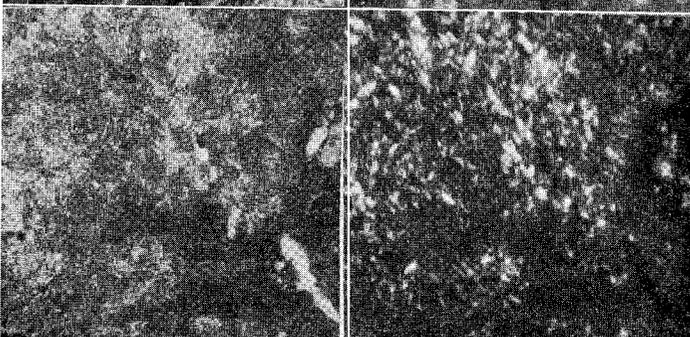
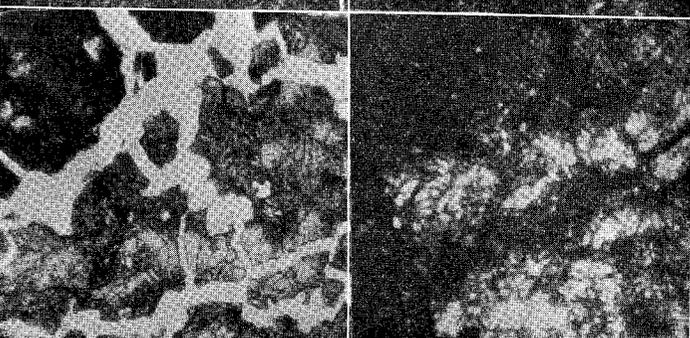


写真 16 S-2-36

レンガとメヂ空隙を充填したジンサイト層との境界面。左上煉瓦部 右下ジンサイト層。結合が弱くレンガ壁の弱点となる。



第6図一続 溶食を受けたレンガの顕微鏡写真 (×150)

平行ニコル

直交ニコル

写真 17 S-2-46 メデ部

粘土粒子ほとんど溶解し、アルカリ、鉄等と複雑なガラスをつくる。この中に微細な二次ムライトコランダムの析出を見る。ジンサイト少なく、局部的にアルカリ化合物析出。

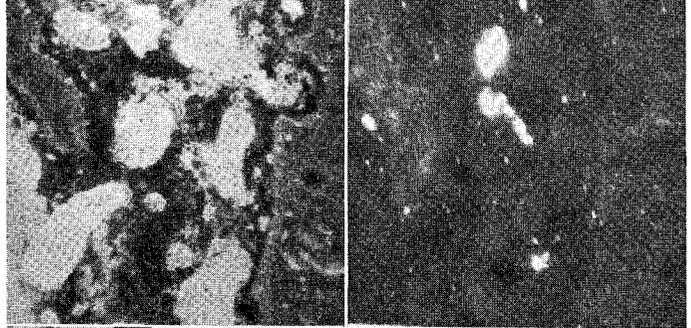


写真 18 S-2-S

殆んどがガラス化、その中にカリオファイライト、リューサイト、アルバイト等が生長している。第二次ムライトも見られる。

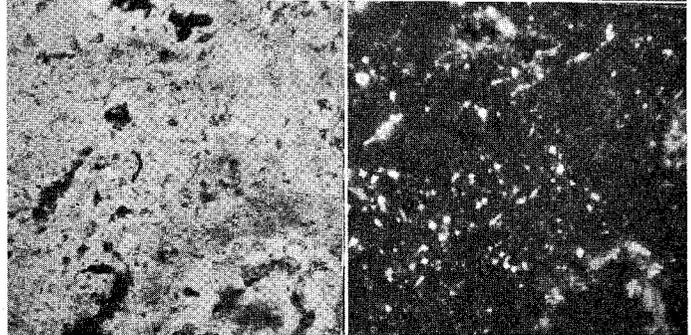


写真 19 W-2-S

写真18と組織的には同じであるが、幾分残溶物があり、この間のガラスに多量の炭素をはらみ不均質である。

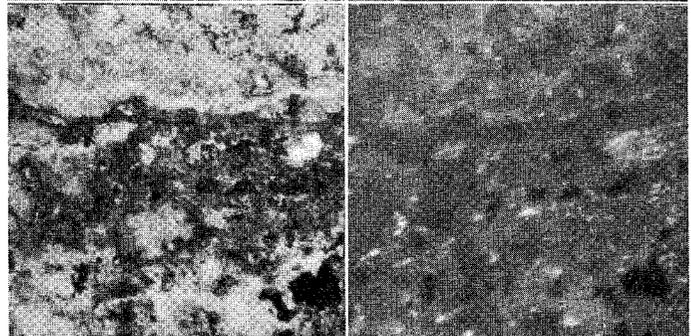
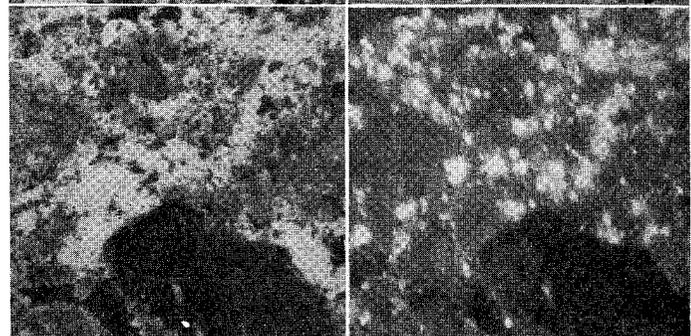


写真 20 W-3-S

残溶物多量に含み特に炭素が多いジンサイトも相当残存している。アルカリ化合物特にアルバイトの晶出を見る。



v) その他の介入元素の作用

鉄は原レンガ中に Fe_2O_3 として単独もしくはガラス中に溶解して多少存在するが、使用中鉄塵としてガスにともなわれその大部分が入りこんでくる。一部は高熱面から又一部は外側の金具から滲透するがその量は少ない。鉄の滲透は多くメチの空隙内にとどまり、そのガラス中に溶解しメチの組織に影響をあたえる。一部メチ中にフェヤライト等の含鉄化合物を形成する。チタンはこの位置では析出物も見出せず大きな影響はないようである。マンガンも鉄塵として当然入ることが予想されるがこの反応の形跡は全くない。石灰は表面付着物中に相当量存在し、表面層の検鏡の結果カルサイト、アノーサイト、ゲーレンナイトの少量を認め、この軟化に影響をおよぼすことは確実であるが、レンガ壁全体の消耗には大きく作用しているとは認め難い。

6. 耐圧試験

参考までに侵食をうけた試料の冷間耐圧試験を行なった。亀裂のない完全な試験片を得るためには最も侵食のはげしい問題の還元性雰囲気層は測定できなかつた。またガラス質層もこの位置では方向性が甚だしく試験を中止した。試験片の大きさは標準の 60 mm 角で 2 個ずつ作製した。この平均値は第 4 表のごとくである。危惧していた程の 2 個の試験結果に誤差はなくその多くは 30 kg/cm^2 以内

第 4 表 溶食レンガの冷間耐圧試験結果

におさまり一応考察の対象となり得るものと思う。

試験番号	採取位置 (外側よりの 寸法 cm)	平均測定値 (kg/cm^2)	備 考
N-1	0~10	229	未変質層
N-2	2~12	194	
N-3	1~11	220	
N-2	20~30	615	中性雰囲気層
N-3	20~30	253	
N-2	30~40	197	
N-2	50~60	242	

前述のごとく、このレンガの使用前の値は 305 kg/cm^2 であつた。これに比して外側未変質層のレンガは外見上大きな変質を認め得ぬにかかわらず、約 $2/3$ 程度の値に降下

している。紫灰色ないし紫黒色を呈している中性雰囲気層とほとんど同程度の降下を示しているが N-2 の 20~30 cm より採取した試料が特に 2 倍近くの値を示している。検査の結果特にガラス化が進行していたことが認められた。

III. 結 言

上述のごとく侵食をうけた高炉シャフト上部のレンガの積の各位置より採取した試料について各種の試験をおこない、多方面からこれを検討した結果、きわめて興味あるいくつかの事

実を知ることができた。これらについてはすでに随所にて考察をしてきたので、ここではなるべくその重複をさけ、結論として総合的に私見を列記することとする。

1. シャフト上部のレンガ積の崩壊の原因は第一に装入物の落下のさいの摩擦、衝撃にあることは勿論であるが、これを補助する化学的熱的な侵食および炉体の膨張も無視することはできない。

2. 試験した炉は相当高温帯が上昇した形跡があり、相当量の炭素の沈積、アルカリによる溶食、亜鉛の析出等がシャフト上部においてすでに著しくみとめられる。

3. 炭素はレンガに広区域にわたり相当深く滲透しているが、シャフト下部以下にくらべてレンガ壁の温度勾配がゆるやかであり、また温度の上昇下降が大きな差をもつてくりかえされているため、局部的に集中することなく実際の被害は少ないがレンガを脆化せしめている。

4. アルカリ化合物の影響はすでに著しく、組織のガラス化および再結晶を助長し、またこれによつて生ずるレンガの組織および成分の不均一はレンガのスポーリング破壊の原因となる。ひいては亀裂内に沈積する諸析出物の作用がレンガ破壊の大きな原因となる。

5. 亜鉛は主としてレンガのメチ間の空隙およびレンガ内の亀裂部に沈積し、メチおよび亀裂をおしひろげ、炉体の膨張をうながす。またこれによつて生じた歪が他の部分のメチをひらかせしめこのくりかえしによりレンガ壁は破壊する。

以上の点がシャフト上部のレンガ積の損傷に大きく影響を与える点と認められ、今後これにそつてレンガの性質改善、レンガ積の設計、原料の選択、炉の操業法に研究が行なわれべきものと思う。

本研究は富士製鉄株式会社室蘭製鉄所の委託研究費によるものであり、本研究のため、あらゆる面において御後援をいただいた同社研究所、製鉄部の諸氏に謝意を表する次第である。

(昭和35年5月20日受理)

文 献

- 1) The Joint Refractories Research Committee of the Iron and Steel Industrial Research Council and the British Refractories Research Association: Iron and Steel Inst. special report No. 26, 217 (1939)
- 2) H. M. Richardson and C. R. Rigby: Iron and Steel Inst. special report No. 51, 1, (1954)
- 3) 田中章彦, 及川 弘: 室工大研報 **1**, 515 (1953)
- 4) 田中章彦: 鉄と鋼 **39**, 169 (1958)
- 5) 中島長久, 田山 昭: 富士鉄技報 **7**, 168 (1953)
- 6) C. E. Nesbitt and M. L. Bell: Iron Trade Rev., **72**, 1603 (1923)
- 7) R. A. Lindgren: Brick Clay Rec., **91** (1), 38 (1937)
- 8) C. C. Furnus: Jour. Amer. Ceram. Soc., **19**, 177 (1936)
- 9) W. R. McLain: Bull. Amer. Ceram. Soc., **19**, 62 (1940)