

(1) 造塊用耐火物の熔蝕に就ての一考察

(Some Consideration on Errosion of Refractories for Ingot Making Practice by Bottom Pouring.)

日本鋼管K・K, 川崎製鐵所, 技術研究所

工 佐々木 茂 氏

緒 言

取鍋にうけられた熔鋼中に遊離の (MnO) 及び (FeO) が浮遊し、粘土質耐火煉瓦が接触することによつてそれ等により侵蝕されること、耐火物侵蝕が砂成因となること、その他関連した諸問題に関して既に多く報告されているところである。¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾ 本研究は、たまたま低滴俺キルド鋼の管材下注造塊及び圧延に當つて発生した砂疵の原因を確かめたい目的で聊か探求したものである。

I. 試験煉瓦の種類、品質、造塊法、

試験鋼種、試料採取方法

本研究の対象とした煉瓦の種類は、主にノズル、注入管及び定盤の各煉瓦である。Al₂O₃/SiO₂ 比 0.361~0.525, 耐火度 SK 29⁻~33⁺, 気孔率 25.1~31.7%, 耐圧強度 75~460kg/cm² 範囲のシャモット粘土質及び蠟石粘土質である。

造塊法は、当面の重要な対象であつた低滴俺キルド鋼管材の 2T 鋼塊, 12本立, 3 定盤下注が主であり、その他に鋼塊単重及び定盤配置に於て異なる下注造塊の場合をも対象とした。

試験鋼種は、低滴俺平炉鋼 (C=0.34~0.45, Si=0.21~0.33, Mn=0.74~1.00) 及び低炭素平炉鋼 (C=0.11~0.14, Si=0.21~0.26, Mn=0.40~0.43) の両キルド鋼, リムド鋼の低炭素平炉鋼 (C=0.08, Si=tr, Mn=0.33), 並びに転炉鋼のリムド鋼 (C=0.07, Si=tr, Mn=0.35~0.42) 及び同キルド鋼 (C=0.08~0.09, Si=0.11~0.15, Mn=0.39~0.50) 等である。注入温度は 1560~1606°C 範囲, 試験製鋼炉は、50~60 t 塩基性平炉及び 18 t 塩基性転炉の両種, 容量 50, 60 及び 18 t のそれぞれの取鍋が使用された。

煉瓦試料の採取は特別に定盤別或は位置別に行わなかつたが、定盤煉瓦の場合に必要なに応じて適宜に位置別に採取した。煉瓦試料の他に鑄型内浮上スカム, 定盤湯道鋼棒附着物, 或は煉瓦熔蝕部附着物を随時に採取しスカム類の試料とした。

II. 煉瓦の熔蝕状態及びスカム類の肉眼的顯微鏡的觀察結果

(A) リムド鋼注入後の煉瓦熔蝕状態

ノズル, 注入管及び定盤の各煉瓦の場合ともに暗青緑色の硝子層で一様に覆われている。平炉の場合に転炉の場合に比べて注入管及び定盤煉瓦の硝子層は幾分厚目である。検鏡によれば、全く硝子の場合と、それに少量の針状ムライト晶を認める場合とがある。比較的低い屈折率の硝子である。又煉瓦中に既存する石英粒が熔蝕されずに残存するものと推定できる大形の石英粒品を硝子層中に認めるものがある。

(B) キルド鋼注入後の煉瓦熔蝕状態

ノズル煉瓦の場合を除き、キルド鋼注入後の注入管及び定盤煉瓦の熔蝕部の表面は凹凸の著しい光沢のない鼠色を呈する傾向が強い。

低炭素キルド鋼の場合に、ノズルの熔蝕層は全くの硝子層か、それに少量の微細粒状コランダム晶を埋めた硝子層である。注入管煉瓦の場合に大体同じであるが、定盤煉瓦では無数の微細粒状コランダム (径 0.002~0.050 mm) 及び針状ムライト晶を認める硝子層のものが多い。殊に定盤煉瓦の場合で定盤湯道の上方に当る上部熔蝕部に下部に比べてコランダム分布が多い傾向をみる。又注入管寄りの曲りの湯道附近の位置にコランダム粒品が大量に分布する傾向がある。熔鋼の流動状態によつて影響をうけている様子がうかがわれる。

低滴俺キルド鋼の場合、上記のキルド鋼の場合と大差がないが、定盤煉瓦の熔蝕部は一層明瞭な熔蝕層を認め、チャージ別或は位置別によりコランダムを認めるものと針状ムライトのみ硝子層中に認める場合とがある。更に、珪酸滴俺系の粒品を認めるものがあつた。熔蝕層に於けるこれ等の結晶の分布は、湯道側にコランダムが、外方側にムライト晶がそれぞれ多く認められる。リムド鋼の場合と同様にこの場合にも大形の石英粒品が熔蝕層中にそのまま残存するのを認めるものがある。

熔蝕層の厚さは、平炉及び転炉の両場合で相異し、又チャージ別による若干の差異或は又位置により異なり一定したものではないが、例えば平炉の低滴俺キルド鋼の場合に定盤煉瓦で約 0.5mm 前後であつた。注入管煉瓦では比較的薄い。定盤煉瓦の場合、熔蝕層の一部が局部的に剝離したものとみられる状態を示すものが多い。

(C) スカム類

主に低滴俺及び低炭素の両キルド鋼の場合の鑄型浮上

スカム、並びに定盤湯道鋼棒附着物について肉眼的顕微鏡的観察を行った。又特に鑄型浮上スカムの場合に、一鋼塊頭部から採取した浮上物を外観から数種に分類し、且つそれぞれの重量比率と検鏡による鉍物決定を行った。

検鏡により検出できた鉍物の主なものは、屈折率 1.633~1.742 の広範囲にわたる各種の硝子類、Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、Corundum (Al_2O_3)、Tephroite ($2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$)、Rhodonite ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$)、Fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)、Fayalite と Rhodonite の固溶相、Quartz (SiO_2)、Cristobalite (SiO_2)、Anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 等である。脱酸剤として Fe-Mn、Si-Mn、Fe-Si の他に少量の Al が使用され、又チャージにより Ca-Si が併用されたが、Anorthite は Ca-Si 併用チャージの場合に認められたものである。各結晶は硝子中に埋まっているのが多かつた。12本立定盤の 2 T 鋼塊 1 本の頭部から採取した鑄型浮上スカムの重量は約 125gr あり、Anorthite を主として硝子を含むものが全体の約 69% を占め、次いで多量の Fayalite とコランダム、硝子及び少量の石英、ムライトを含むものが約 13%、その他 Tephroite、Rhodonite、Quartz 等を含むものが約 13%、明かに煉瓦及びモルタルと判別できる浮上物は約 3~5% の僅少であつた。

浮上スカムに見出される鉍物の種類には、同一鋼種の場合であつてもチャージにより幾らかの相異が認められ、例えば遊離珪酸は石英か或は又クリストバライトのどちらかが検出されたものがあつた。この中、石英の方は比較的に大形サイズの粒晶 (径 0.036~0.18~0.36 mm) であつて明かにモルタルから由来したものと推定できた。定盤湯道鋼棒附着物の場合、Rhodonite、Mullite、Corundum、硝子等が主な検出鉍物であり、定盤煉瓦熔蝕部附着物に多量の Mullite 及び Corundum を認めるものがあつた。

以上は、塩基性干炉、低滴俺キルド鋼の場合のスカム類に就いて主に述べたが、製煉法のみならず脱酸方法を異にする塩基性転炉製鋼の造塊の場合に幾らかの相異があり、又鋼種間の差異もあり一定した鉍物種が常に検出されるとは限らない。この点に就いて更に説明を加えない。

III. 熔蝕に就ての考察

ノズル、注入管及び定盤各煉瓦の熔蝕に就て下記の如く考察した。

(1) 熔鋼及び熔鋼中 [Mn] による粘土質煉瓦中 SiO_2

分の還元反応に基因する侵蝕が起り得るか否かに関して、 SiO_2 分をクリストバライトと見做し遊離エネルギーの数値上から検討し、熔鋼中に酸素が含まれている限り [Mn] 及び [Fe] による煉瓦中 SiO_2 の還元は起り難く従つて煉瓦に [Mn]、[Fe] が作用してコランダムを生成することは無いものと判断される。

(2) 熔鋼中の遊離 (MnO) 及び (FeO) 或は珪酸滴俺が SiO_2 75~55%、 Al_2O_3 25~45% の粘土質煉瓦表面に作用する際に生成され得ると考えられる鉍物は、 $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁷⁾ 及び $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁸⁾ 両三元状態図から、 $\text{MnO-FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の硝子、Mullite、Spessartite ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$)、 $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 、Tridymite、並びに Hercynite ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、Fayalite 等が主なものとして挙げられる。又アルミナ分の高い煉瓦の場合にコランダムをも生成することも考えられる。検鏡結果によれば、遊離 (MnO) 及び (FeO) を比較的多量に浮遊せしめるとみてよいリムド鋼の場合にコランダムは殆んど検出されず、この点から単に (MnO)、(FeO) が作用しただけではコランダムは生成されないものと考えられる。Al を投入したキルド鋼の場合の熔蝕部にムライト、硝子の他に認められたコランダムは、(MnO) 或は珪酸滴俺の煉瓦への作用のために生成したものと考えられない。又同熔蝕部に認められた珪酸滴俺は脱酸生成物に由来するものと考えられる。MnO、 SiO_2 、 Al_2O_3 並びにそれ等の化合物が脱酸生成物として浮遊存在すると考えてよいキルド鋼の場合のスカム類は、検出された鉍物の種類からみて、脱酸生成物或は脱酸剤の過剰酸化生成物が主体をなし煉瓦及び熔鋼間反応生成物並びに煉瓦、モルタル破片が混入しているものとみられる。リムド鋼の場合に熔鋼中 (MnO)、(FeO) と煉瓦間の化学反応をとりあげることで足りるが、キルド鋼の場合では熔鋼中 (MnO) のみならず $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の、或は又それに CaO の加つた浮遊脱酸生成物と煉瓦間の化学反応、並びに浮遊生成物の煉瓦表面への粘着等のために起る熔蝕を考える必要がある。

(3) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元状態図からみて、低熔融化合物の生成なくとも熔鋼の高温のみのために煉瓦表面は熔融状態となり熔蝕の一因となり得るものと考えられる。

(4) 浮遊脱酸生成物或は微滓の浮上に関しては福島⁹⁾及び小池¹⁰⁾両氏による詳細なる報告が発表されているが、浮遊生成物が熔鋼流と共に運ばれて煉瓦表面に粘着し得るものか否かを確かめるために脱酸剤の中で特に砂疵に關連の深い Al の場合をとりあげて検討した。即ち、

Al 投入量, 投入 Al の Al_2O_3 当量の粒子数, 大きさ及び同粒子の浮上速度, 同粒子の径と取鍋待時間及び浮上距離との関係等の諸点から Al_2O_3 の挙動を追求した. その結果, その一部は熔濁流と共にノズル, 注入管及び定盤各湯道に運ばれ粘着し得ることを推察できた. アルミナ質の砂或はスカムは, コランダム及びその他の浮遊脱酸生成物を粘着した熔蝕層が条件如何により局部的に剝離し鑄型に流入したものが一因をなしているものと判断される.

参 考 文 献

- 1) 里井: 住友金屬, Vol. 5, No. 1, 1953, p. 1.
- 2) J. R. Rait: Trans. British Ceramic Soc. Vol. 42, 1943, p. 57.
- 3) J. R. Rait: Journ. Iron & Steel Institute, Vol. CLIV. No. 2, 1946, p. 371.
- 4) 里井: 窯協誌, Vol. 48, No. 564, p. 12.
- 5) 前川, 中川: 耐火物工業誌, 16 集, 1953, Mar, p. 174.
- 6) 鹽谷: 鐵と鋼, Vol. 34, No. 11, 1948, p. 1.
- 7) R. B. Snow: Journ. Amer. Ceram. Soc. Vol. 26, 1942, p. 11.
- 8) Hay & J. White: Journ. Soc. Glass Tech. Vol. 21, 1937, p. 277.
- 9) 福島: 金屬の研究, Vol. XII, No. 1, 1935, p. 89.
- 10) 小池: 鐵と鋼, Vol. 33, No. 1~3, p. 12.

(2) 押湯保温劑の研究

(Study on Exothermic Materials for Hot Topping.)

日亞製鋼株式會社

○工 山本大作・工 村上與四郎・野口義雄

I. 緒 言

良塊歩留り向上を目的とする押湯保温方法は, 各方面より研究され, 特に電弧法の發展は, 近時著しいものがある. 然るに電弧法の採用は, 設備の点で, 必ずしも実施する事は出来ない場合が多い.

著者は此處に従来のカルシウム・シリサイド系保温劑に再検討を加えると共に, 何等かの改良点を発見しようとして試みた.

従来外国製鋼会社, 特にドイツに於いては, シュバルツ製鋼会社で 7 種類の保温劑を販売して, ドイツの製鋼

第 1 表

保温劑	A (%)			B (重量比)	
	1	2	3		
Al	33.48	—	2.84	60	
Al_2O_3	34.53	—	—		
$SiO_2(Si)$	22.68 (10.60)	12.87 (6.02)	— (28.06)		
$Fe_2O_3(Fe)$	1.30 (0.90)	4.62 (3.22)	5.43 (1.27)		
Fe_3O_4	—	—	30.96		
$MnO_2(Mn)$	0.50 (0.32)	—	15.66 (—)		
CaO(Ca)	—	(—)4.70	—(7.43)		
MgO(Mg)	1.33 (0.83)	5.57 (3.36)	—(0.23)		
Cu	—	1.63	—		
C	1.62	13.61	0.77		
P	—	—	0.15		
S	0.37	1.33	0.54		
CaSi ₂	(但し Ca 20% Si 60%)				100
Fe-Si	(但し Si 90%)				20
Fe-Al-Si alloy	(但し Si 43% Al 25% Fe-Bal)				40
Mn Ore	(MnO ₂ +SiO ₂ +Fe ₂ O ₃)			80	
硝 石				20	

第 2 表

保温劑	1	2	3	4	5
Al_2O_3	41.65%	62.20%	7.56%	13.43%	13.09%
SiO_2	4.59	18.20	22.50	22.10	18.60
Fe_2O_3	2.50	2.60	3.40	6.10	1.71
CaO	2.09	3.50	—	0.80	—
MnO	0.17	—	0.44	—	0.09
Na_2O	4.24	—	0.72	—	0.636
K_2O	—	—		—	
CO ₂	6.02	—	—	—	—
Mg	—	—	—	—	0.52
MgO	5.52	2.89	0.21	0.65	0.23
CuO	—	1.20	—	—	—
NaCl	—	2.18	—	—	—
KCl	—	6.36	—	—	—
炭素性物質	21.33	6.80	59.56	48.17	60.45
揮發物	—	—	—	8.50	—
灼熱減量	—	—	—	56.82	63.50

界に寄与していた. ドイツでの一例は第 1 表 A に示す. 又米英に於いても各種保温劑が, 研究され (一例を第 2 表に示す), 近年, いろいろの商品名 (Ingotherm, Ladletherm, Risotherm 或いは Ferrux, Feedex 等)