

# 押湯保温剤の研究

(昭和 28 年 10 月本会講演大会にて講演)

山本大作\*・村上與四郎\*・野口義雄\*

## STUDY OF EXOTHERMIC MATERIALS

*Daisaku Yamamoto, Yoshiro Murakami and Yoshio Noguchi*

### Synopsis:

The authors dealt with the aim of use of exothermic materials, kinds of exothermic materials, the method of experiment, new exothermic base materials and flux, the function of new materials on the ingot segregation and the yield.

### I. 序 論

#### (1) 目的

本研究の目的は押湯付鋼塊の押湯量を節約して歩留の向上を計る事である。此の様な目的の為に、従来から二つの方法が用いられて来た。即ち

“電気弧光法”と押湯保温剤法”

とである。しかるに電気弧光法は、設備の点で必ずしも採用出来ない場合が多いので、我々は押湯保温剤の使用

を採用する事とし、基本的研究を行つたのである。

#### (2) 従来の押湯保温剤

本邦において従来から使用されてきた押湯保温剤を第1表に示す。

次に保温剤を特性面から分類すると、第2表の様になる。即ち押湯保温剤はこれを普通保温剤、炭素系保温剤、発熱保温剤の3通りに分けることが出来る。普通保温剤は昔からどこでも使つていたものであつて、粗殻や薬灰等を云い、発熱保温剤は、保温剤自体の発熱反応によつて押

第1表 本邦現用保温剤一覽表

保温剤	Ca-Si	MnO <sub>2</sub>	スケール	KNO <sub>3</sub>	炭粉	Al50Si40合金	AST	Mn-Ore	螢石	Fe-Si	NaCl	Al	NaNO <sub>3</sub>	長石	薬灰
1	41	20	30	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	41	20	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	—	—
3	55	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
4	30~40	—	60~70	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	35	20	27	6	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	25	—	24	7	—	25	—	20	—	—	—	—	—	—	—
7	28	—	10	—	—	—	20	20	5	—	—	—	—	—	—
8	20	—	30	—	15	—	—	20	10	5	—	—	—	—	—
9	33	—	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	33	—	34	—	33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	28	—	62	—	—	—	—	—	—	—	5	5	—	—	—
12	30	—	55	—	—	—	—	10	—	—	5	5	—	—	—
13	25	—	50	—	10	—	—	—	5	5	—	—	—	—	—
14	30	—	50	—	5	—	—	10	5	—	—	—	—	—	—
15	35	—	55	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
16	45	—	45	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
17	47.5	—	47.5	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
18	35	—	45	15	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
19	50	—	40	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	40	—	50	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	55	—	40	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	5	—	60	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	60	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
24	—	—	—	10	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
25	—	—	—	15	85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ca-Si は JIS 規格のものを使用 (JIS Ca 25~30%, Si 55~60%, C<1.0%)

AST は Al 製錬の副産物で Ca-Si の代用品として大戦中に使用した。

\* 尼崎製鋼株式会社

第2表 押湯保温剤分類表

押湯保温剤			
1. 普通保温剤	靱殻, 藁灰 (日, 米) 木炭, 無煙炭 (米). 珪酸質 (砂, 石英粉末 --スエーデン) 等を単一又は混合せしめて使用する.		
2. 炭素系保温剤	第1表 No.24, 25 保温剤		
3. 發熱保温剤	A. Ca-Si 系保温剤	a. 硝石系	No. 4, 6, 18, 19, 20, 21, 22 保温剤
		b. 二酸化マンガン系	No. 2 保温剤
		c. 其他 (酸化剤を含まぬ物)	No. 3, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 保温剤
		註. a.b 兩者の混合体もある.	No. 1, 5 保温剤
	B. テルミット反応系保温剤	アメリカ	Risotherm, Ladletherm Ingotherm (商品名)
イギリス		Ferrux. Feedex (商品名)	

湯部を加熱すると共に、反応生成物として出来たスラッグで頭部の保温をするもので、押湯部は長時間に亘つて熔融状態を維持するために、シュリンケージの防止が出来るのである。此の發熱保温剤は反応の仕方によつて、1) Ca-Si 系と 2) テルミット系に分かれるが、本邦の保温剤は殆どこの Ca-Si 系に属する様である。更にこのものは混合成分の酸化剤の有無により 3) 硝石系、4) 酸化マンガン系及び 5) 酸化剤を含まぬものの3通りに細分されている。最後のテルミット反応系に属するものには、現在盛にカタログ等で宣伝されている、イギリス Poseco の Feedex, Ferrux やアメリカの Risotherm Ingotherm, Ladletherm 等があるが、必ずしも良い結果は出ていない。そこで我々は在来の Ca-Si 系の發熱保温剤を改良して更に良い保温剤の作製を試みたのである。

(3) 実験方法

我々は実験の便宜上

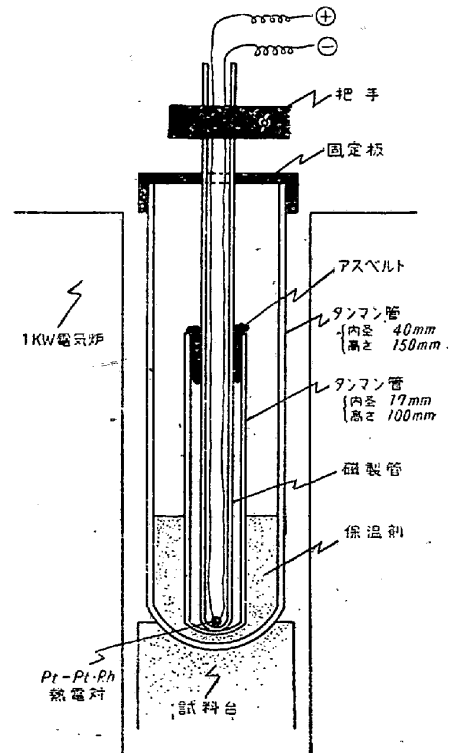
- 1) 基本剤の作製
- 2) 増滓剤の作製

の2段階に分けて行つた。即ち第2章においては簡単な実験により、“發熱温度 (但し測定値) 一時間曲線”を作り、それによつて各種配合の優劣を比較し、取捨選択して高性能の基本剤を作製した。第3章において基本剤を造塊作業に使用し、従来の Ca-Si 系保温剤と比較実験し、その使用法を考究し、併せて増滓剤の研究を行つた。以下順を追つて論述する。

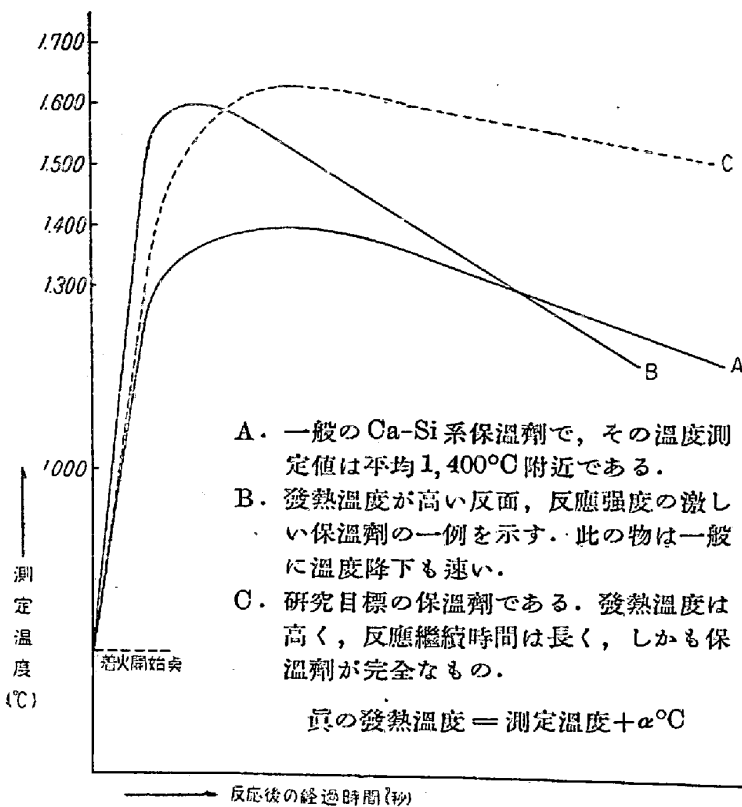
II. 基本剤の研究

(1) 実験方法

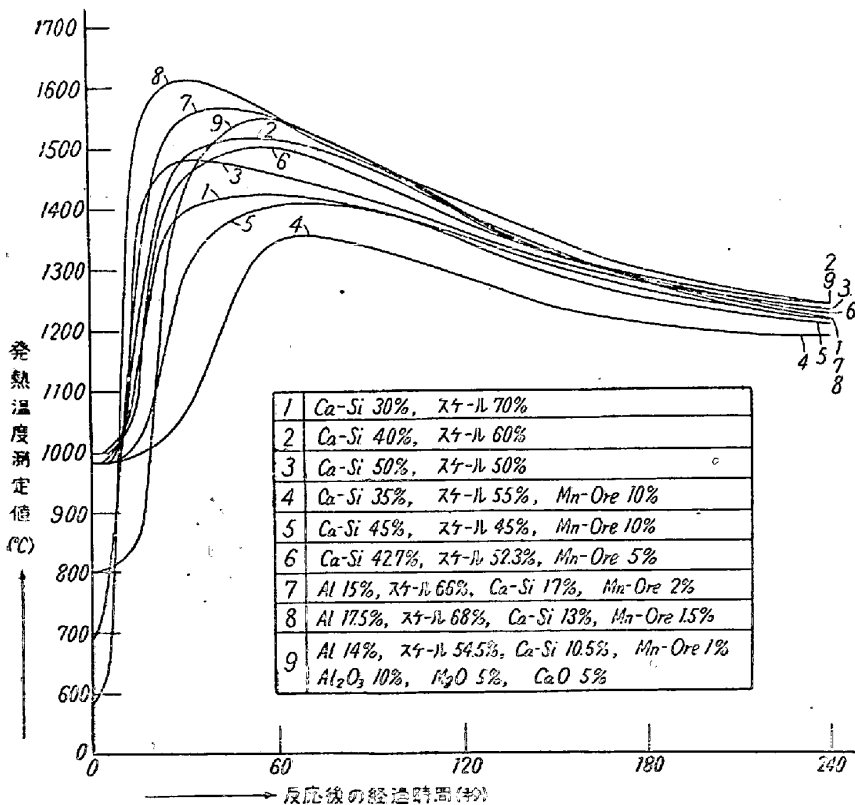
先ず我々は在来の發熱保温剤につき簡単な実験を行い、“發熱温度 (但し測定値) 一時間曲線”及び諸特性 (反応強度, ガス発生量, 還元鉄の分散度) を検討し本研究の基本たる高性能の基本剤の作製を試みた。実験要領は



第1圖 實驗要領圖



第 2 圖 目標としての保温剤



第 3 圖 各種保温剤の発熱温度—時間曲線

第 1 図に示す。

即ち 1KW 電気ルツボ炉中に各種保温剤 50g を装入

⑨基礎保温剤を得たのである。⑨基礎保温剤の成分は Al 14%, スケール 54.6%, Ca-Si 10.4%, Mn-Ore

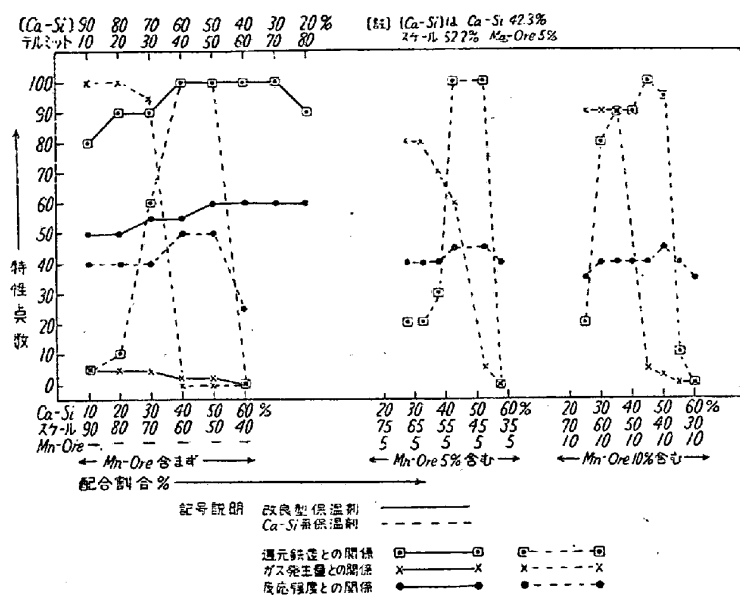
したタンマン管を立て、炉温を一定 (Ca-Si 系のもは 1000°C 一定、テルミット粉末を混合せしめたものは 700°C 一定) 温度に加熱した後マッチを投入して反応を開始せしめ、反応開始と同時に電源は切断し、その発熱温度と、反応後の経過時間との関係を測定した。熱電対は当初より非常な高温が予想されたので、真温度の測定は不可能ではあるが、その損耗を防止するために図の様にタンマン管と磁管とで二重に保護した。温度測定箇所は図の通り底部より 3mm の位置にタンマン管底部が位置するよう固定板と把手でしつかり固定した。従つてホットジアンクションは中心線上底部より約 5mm の位置に位するわけである。

(2) 実験

上記方法により先づ従来の発熱保温剤の大体の傾向を測定した。此の結果 Ca-Si 系においては硝石、二酸化マンガン等の強酸化剤の存在いかんにかゝらず測定温度のピークは平均して 1400°C 附近であり、一方 Ferrux, Feedex のピークは 1300°C 附近にすぎない事が判明した。以上の結果から我々は、Ca-Si 系保温剤を更に改善して、第 2 図の C 曲線を形成するような基礎保温剤の作製を目標としたのである。

その結果を第 3 図に示す。実験方法は前回と同様である。

即ち①~③曲線は Ca-Si 系とスケールとを適当に配合せしめた保温剤である。④⑤は之等を改良して現在一般に使用しているものである。我々は Ca-Si とスケールとの配合及びそれに Mn-Ore を加味せしめた保温剤を種々検討した結果 Ca-Si 43%, スケール 52%, Mn-Ore 5% の⑥保温剤を得たのである。そこでその発熱温度の高い点を探り、それにテルミット粉末 (Al25% スケール75%) を配合して基礎保温剤⑦⑧を作つた。それを更に検討して⑧を基本とした



第4図(その1) 各種保温剤の特性曲線

採点標準					
還元鉄分散度	100	80	60	40	0
ガス発生量	0	20	40	60	100

第4図(その2) 特性点数採点標準

1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%, MgO 5%, CaO 5% である。

第4図は第3図で説明した各種保温剤の特性曲線である。即ち発熱温度を測定した試料をグラインダーで研削して反応後の状態、特にガスの発生状況と還元鉄集約状況に注意して各の特性に点数をあたえたのである。図中爆発強度はテルミット反応の反応強度を100点と定め、観測に基づき点数をあたえたのである。ガス発生量は内部の気泡や空洞の量から夫々測定したものであつてCa-Si系10%、スケール90%のものを100点と定めて決定した。ガス発生量が多いと実際に使用した時屢々生成スラッグを破り外氣と湯が直接接触するため保温性を害する。還元鉄は第3図⑧基礎保温剤を100点と定めたものであつて、これはタンマン管内における還元鉄の凝集状況により点数を定めたものである。

(3) 実験結果

以上の実験結果基礎保温剤として⑨基礎保温剤を得たが我々は便宜上⑧基礎保温剤を改良一種保温剤、⑨基礎保温剤を改良二種保温剤と命名する事とした。以後此の

名称で述べる。即ち改良二種保温剤は、その主反応をテルミット反応におきCa-Siとスケールとの反応を補助的なものとし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaOを之等粉末粒子の間に介在せしめ、反応を抑制しつつそれ自体は、反応熱によつて徐々にとけAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とした比熱の高いスラッグを作り、保温効果を与えたのである。

III. 増滓剤の研究

(1) 実験方法

前章の実験の結果、基本剤として改良二種保温剤を得たので、本基本剤のみを実際に現場に使用して

1. 適当な投入量
2. 適当な投入時期

を決定し、且つその状況を観察した結果押湯頭部を十分に保温せしめるためには純粋の保温剤生成スラッグでは少く、而も純粋保温剤のみによつて之を補えば、非常に高価につくので(もつとも、多くの場合、保温剤を投入すると同時に炭灰で保温するのであるが)保温性スラッグの量を増すために増滓剤の作製を試みた。尙使用した鑄型は、形状、寸法を測定して出来るだけ差のないものを4個選

び、之を2個づゝ使用した。又押湯型は新しいものを用いた。鑄型の予熱温度は70°C~80°Cである。第5図は試験用鋼塊を示す。

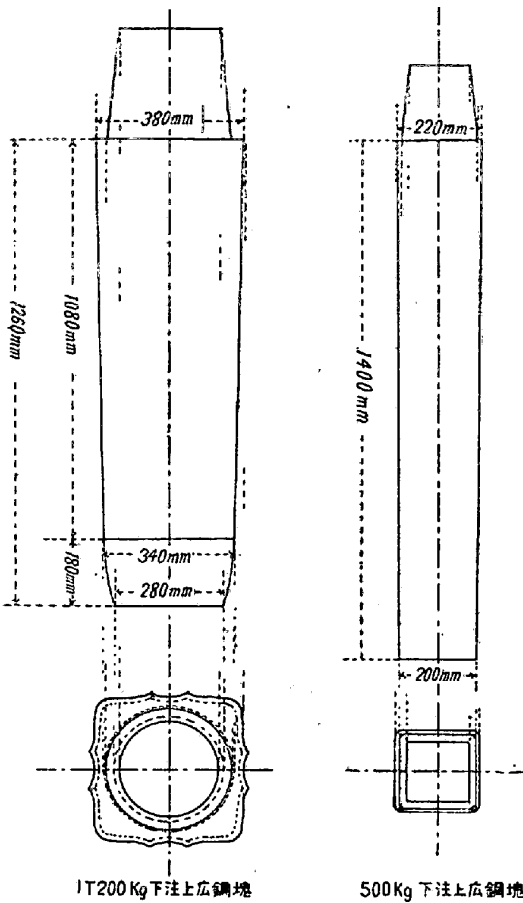
(2) 投入量の実験

第6図その1は改良二種保温剤と第3図No.5のCa-Si系保温剤を5kg/t、7.5kg/t、10kg/tの3段階に分け、注湯直後投入してその効果を押湯の鑄引量から比較したものである。試験鋼塊は1t 200kg 下注上広鋼塊である。

今回の現場実験の結果、改良二種保温剤はCa-Si系保温剤の半量で充分その効果を示す事が判明した。

(3) 投入時期の実験

改良二種保温剤Ca-Si系保温剤とを夫々7.5kg/t使用して注湯後適当な時間を計つて投入してその効果を測つた。第6図その1Bはその結果である。図は注湯直後に投入するのが一番適当である事を示している。その時の湯面温度は光高温計のメーター読みで1420°C附近であつた。



第 5 圖 試驗用鋼塊

(4) 増滓剤の研究

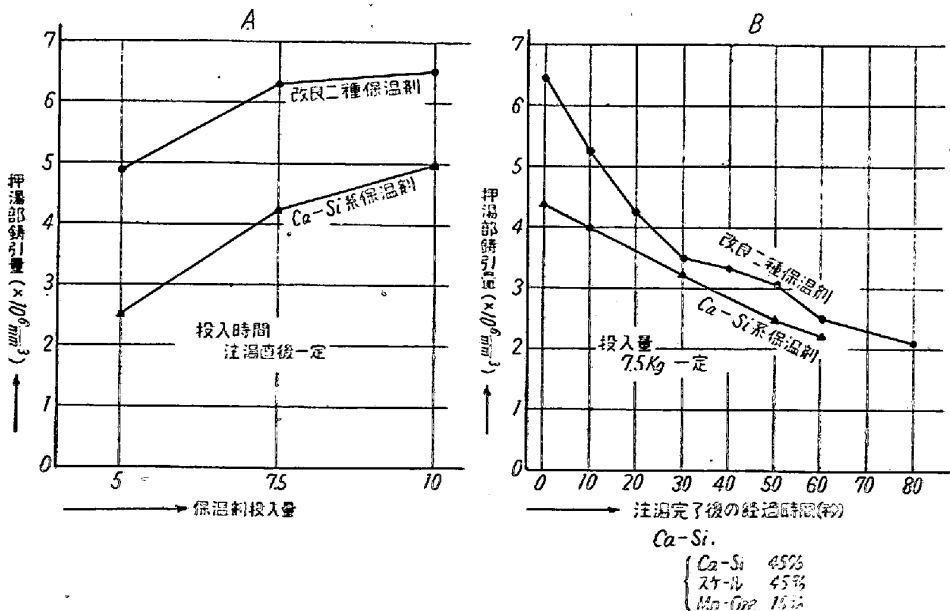
増滓剤としては融点が低く且低廉なものが望ましいので容易に入手出来る材料について検討を加えた結果、平炉スラッグを採用した。しかるに本平炉スラッグは、ガ

改良二種保温剤		
	投入量 7.5 Kg 投入時期 注湯後直後	投入量 7.5 Kg 投入時期 注湯後10秒
カルシウム・シリサイド系保温剤		
	投入量 7.5 Kg 投入時期 注湯後直後	投入量 7.5 Kg 投入時期 注湯後10秒

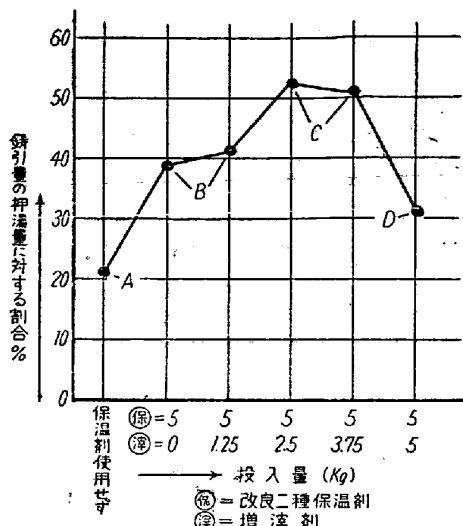
(試験用鋼塊 It 200kg 下注上広鋼塊) 第 6 圖(その 2) 保温剤の投入量と投入時期の決定(實例)

スの発生量が多く、盛んに沸騰して保温層の形成を害するので、洗滌剤として融点の高い川砂を用い、種々配合を変えて研究した結果、適当なものとして、平炉スラッグ 3、川砂 2 の増滓剤を得た。

この増滓剤を改良二種保温剤 5kg に 1.25kg, 2.5kg, 3.75kg, 5kg 加えたものを注湯直後に投入して押湯の鑄引量と押湯容積の割合から夫々の効果を比較した。そ



第 6 圖(その 1) 保温剤の投入量と投入時期の決定



第7圖 増滓劑實驗

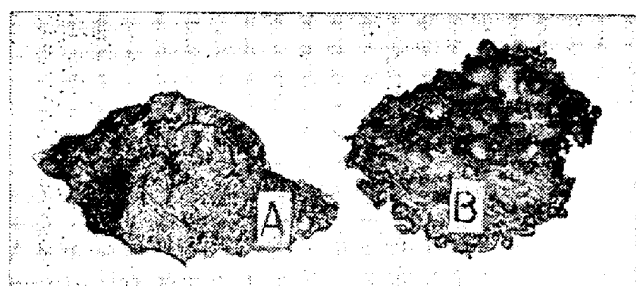
の結果改良二種保温劑に増滓劑を2:1の割合に加えたものが、予期以上の成績をあげた。増滓劑を入れると発熱温度は低下するがその反面保温性は向上し、反応の継続時間は延長する。

第8図Aは、平炉スラッグ3、川砂2を上述の条件で使用した時の生成スラッグである。Bは増滓劑の代りに

平炉スラッグのみを同一量使用した時の生成スラッグである。即ち川砂は、一種の核作用をなし、平炉スラッグの沸騰を静め、非常にポーラスな保温層を形成せしめるのである。

#### IV. 保温劑の鋼塊偏析に及ぼす影響

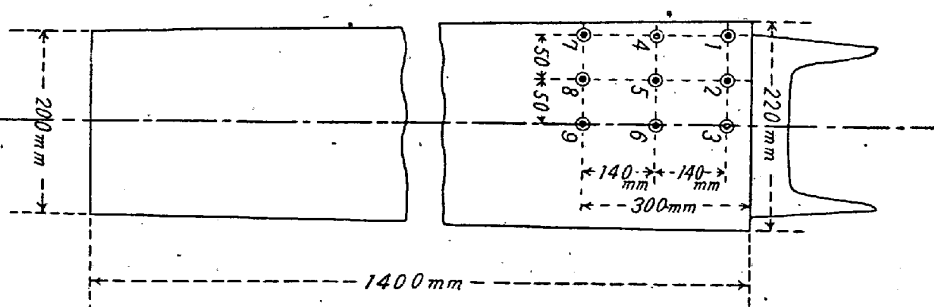
本調査に用いた試料は、改良二種保温劑に、増滓劑を2:1の割合で加えたものを採用した。



第8圖 増滓劑

第3表 鋼塊偏析調査 (押湯保温劑の鋼塊偏析に及ぼす影響)

分析試料	C	Si	Mn	Cu	S	P	分析試料	C	Si	Mn	Cu	S	P		
A	レードル	0.34	0.29	0.75	0.12	0.026	0.039	C	レードル	0.33	0.28	0.64	0.16	0.025	0.031
	1	0.35	0.27	0.75	0.11	0.026	0.049		1	0.35	0.19	0.63	0.14	0.029	0.040
	2	0.37	0.26	0.76	0.11	0.025	0.053		2	0.35	0.20	0.65	0.14	0.030	0.036
	3	0.33	0.27	0.74	0.11	0.025	0.049		3	0.31	0.19	0.64	0.14	0.026	0.033
	4	0.36	0.25	0.76	0.11	0.024	0.049		4	0.33	0.18	0.66	0.14	0.029	0.040
	5	0.37	0.26	0.76	0.11	0.024	0.048		5	0.35	0.20	0.66	0.14	0.026	0.037
	6	0.35	0.26	0.72	0.11	0.026	0.048		6	0.35	0.20	0.66	0.14	0.028	0.040
	7	0.36	0.27	0.76	0.11	0.025	0.048		7	0.35	0.19	0.63	0.14	0.029	0.039
	8	0.35	0.27	0.76	0.11	0.022	0.049		8	0.35	0.20	0.65	0.14	0.028	0.042
9	0.35	0.27	0.73	0.11	0.022	0.050	9	0.31	0.19	0.65	0.14	0.025	0.039		
B	レードル	0.34	0.29	0.75	0.12	0.026	0.039	D	レードル	0.33	0.28	0.64	0.16	0.025	0.031
	1	0.36	0.25	0.75	0.12	0.025	0.048		1	0.33	0.20	0.66	0.14	0.025	0.044
	2	0.33	0.25	0.75	0.12	0.023	0.046		2	0.35	0.20	0.67	0.14	0.025	0.042
	3	0.33	0.26	0.73	0.12	0.023	0.044		3	0.30	0.20	0.64	0.14	0.020	0.039
	4	0.36	0.25	0.75	0.12	0.025	0.046		4	0.33	0.20	0.66	0.14	0.025	0.046
	5	0.36	0.25	0.74	0.12	0.023	0.048		5	0.35	0.20	0.68	0.14	0.023	0.045
	6	0.36	0.27	0.73	0.12	0.029	0.051		6	0.35	0.20	0.66	0.14	0.023	0.045
	7	0.33	0.24	0.75	0.12	0.024	0.049		7	0.33	0.20	0.66	0.14	0.025	0.045
	8	0.36	0.25	0.74	0.12	0.023	0.050		8	0.35	0.20	0.67	0.14	0.026	0.045
9	0.33	0.24	0.73	0.12	0.020	0.042	9	0.31	0.20	0.65	0.14	0.024	0.039		



試験鋼塊は第5図に示す 500kg 下注上広鋼塊である。分析試料は第3表に示す箇所から採取して、O, Si, Mn, Cu, S, P に就いて分析した。その結果押湯直下のV偏折は認められず、甚だ良い結果を示した。

## V. 總 括

鋼塊歩留りの向上を目的として保温剤の改良を試み、

従来各種保温剤に検討を加えると共に、其の各特色を生かして中間系の保温用基剤の探求を行い、更にコストの低下並に保温性スラッグの増加を目的として増滓剤の作成を試みた。その結果、従来保温剤の約半量で十分な効果をあげる事が出来た。現在之が成形に関し検討中であるが、これは次回の報告に待ちたいと思う。

(昭和 28 年 12 月寄稿)

# キルド鋼厚板に現われる或る種の表面疵の成因について

(昭和 28 年 10 月本会講演大会にて講演)

下田 秀夫\*・宮野樺太男\*・岩崎 誠\*

## STUDIES ON THE CAUSE OF CERTAIN SURFACE DEFECTS, APPEARED ON THE HEAVY KILLED-STEEL PLATE

*Hideo Shimoda, Dr. Eng. Katao Miyano and Makoto Iwasaki*

### Synopsis:

The surface quality of very heavy plates which ranged from about 16 to 150 mm in thickness and were rolled from 4 to 80 ton carbon steel ingots after along soaking time, was frequently spoiled due to the appearance of certain check patterns, the cause of which hitherto had been remained rather unknown. The authors investigated this kind of surface defects statistically and some experimental supplementary data were obtained as follows:

1) Under ordinary operations of soaking pit, the surface defects became more remarkable with the soaking time.

2) Variation of defects between charges was less than those within them.

3) No definite relation between the defects and ingot-moulding practice was found.

4) Surface-layer concentration of impurities such as nickel, copper and arsenic by selected oxidation was caused in most cases in ingots or billets after the ordinary soaking time.

5) Micro-examination along the surface-layer of soaked ingots or billets revealed sometimes decarbonization, intergranular penetration of scaling and oxidized inclusions, whilst Charpy specimens which had been taken from those surface and bended at 700~1300°C showed a surface cracking especially at 900~1100°C.

6) Specimens added with about 1% Cu and As respectively did not show such surface cracking as that in the above bending test.

From these results, the cause of this surface defects was presumed to be an embrittled surface-layer by oxygen increase during a long time heating.

## I. 緒 言

船用又は總用鋼板として使用せられる超厚超広巾の鋼板を製造する場合、従来中厚鋼板ではあまり経験しな

つた微細な表面疵を生じた。此等の疵は製品の外観を損う為に格落ちの対象となり又表面をグラインダーで疵取

\* 日本製鋼所室蘭製作所研究部