

# 熔鋼及び鋼滓による造塊用煉瓦の侵蝕に関する研究 (I)\*

(熔鋼によるシャモット煉瓦の侵蝕—その 1)

前川 静 弥\*\*・中川 義 隆\*\*\*

## STUDY ON THE CORROSION OF POURING-PIT REFRACTORIES BY THE MOLTEN STEELS AND SLAGS (I)

(Corrosion of chamotte bricks by molten steels.-part. 1)

Shizuya Maekawa Dr. Sci. and Yoshitaka Nakagawa

### Synopsis:

The authors studied on the corrosion of chamotte bricks by various molten steels, with the reformed crucible method.

The results obtained were as follows:

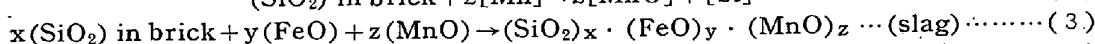
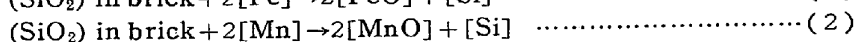
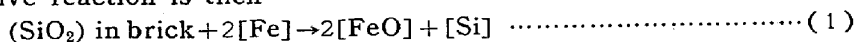
(1) The corrosion of chamotte bricks by the molten steel were influenced by the [Si], [Mn] and [FeO] in the molten Steel

The [Mn] and [FeO] promote the corrosion and the [Si] hold in check.

(2) If the elements which have great affinity for oxygen were presence in the molten steel, the corrosion decreased.

(3) The corrosion by molten iron and [FeO] increased hastily when [Mn] content in the molten steel decreased.

(4) The corrosive reaction is then



According to results of this study, the corrosion by [Mn] in the molten steel is slight in comparison with the corrosion by molten iron or [FeO].

Specially as the [Mn] content is low the controlling reactions for corrosion are (1) and (3) reactions.

## I. 緒 言

熔鋼或いは鋼滓による造塊用耐火物の侵蝕は砂疵, 非金属介在物等のない所謂清浄鋼を製造しかつその作業を円滑に進行する上に極めて密接な関連性を有する事は周知の通りである。

先に筆者等は造塊作業時における砂疵の発生原因並びに非金属介在物の挙動について<sup>2, 3</sup>の現場的研究を行い主として酸性および塩基性両平炉鋼の差異を述べ併せて熔鋼と造塊用耐火煉瓦間の反応生成物が砂疵或いは非金属介在物成因の有力なる一因子であることを報告した。

Daeves<sup>1)</sup>, Rait<sup>2)3)</sup>, 里井<sup>4)5)</sup>, Eisermann<sup>6)</sup> および塩谷氏<sup>7)</sup>等によると砂疵, モールド内浮遊物, 非金属介在物は熔鋼中の MnO と耐火煉瓦との反応生成物なりとして両者間の反応を取り上げているが何れも正確な定量的関係が示されていない様である。また従来の実験室的

研究は主として煉瓦の品質試験の一部として行われている程度で熔鋼を主体とせるこの種の研究は実験上の困難性および基礎的理論の不備等によつて殆んど行われていない状態である。

筆者等は清浄鋼塊製造方法の確立を目的として造塊過程の諸現象について数年来種々研究を行つてきたがその基礎的実験の一端として各種熔鋼および鋼滓による造塊用煉瓦の侵蝕を系統的に調査した。

茲にはその一部として熔鋼によるシャモット煉瓦の侵蝕について行つた実験結果の概要を取纏めて報告する。

## II. 実 験 要 領

熔鋼による耐火物の侵蝕を測定する適確なる方法はあまり発表せられていない。筆者等は最初耐火物の試験片

\* 昭和 28 年 4 月 本会講演大会にて講演

\*\* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部 理博

\*\*\* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部

を熔鋼中に浸漬しその前後における体積の減少を Over flow 式の体積計等を用いて測定する方法<sup>9)10)</sup>を採用したが余り良好なる結果が得られなかつたので鋼滓による侵蝕試験にしばしば用いられる坩堝法<sup>11)</sup>を改良してこれを熔鋼の場合に適用した。

#### (1) 試験用坩堝

実験に使用した坩堝の形状は Photo. 1 の如きシャモット製で、その性状を Table 1 に示す。

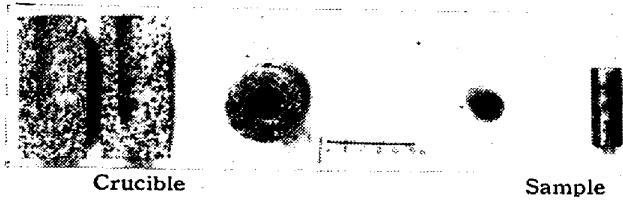


Photo. 1. Crucible for experiment.

Table 1. Properties of crucible for experiment.

Crucible	Chemical composition (%)				Physical property			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Refractoriness in cone seger	Volumetric porosity (%)	Apparent specific gravity	Bulk specific gravity
A	63.22	34.14	2.72	0.10	# 31	27.20	2.56	1.87
B	63.06	34.68	2.40	0.12	# 31	26.70	2.56	1.88

#### (2) 試験用鋼材

供試用鋼塊 (3.5 kg) を鍛造後 Photo. 1 の如く径 18mm, 長さ約 50mm の円柱型に機械仕上げして重量 100g とした。

#### (3) 熔解並びに実験温度

35KVA 高周波炉を用い熔解時 14KVA, 熔解後一定時間 (特別の場合を除き 3mn とした) 11KVA に保持した。坩堝および材料の形状を総べて同一としたもので熔解時間および実験温度 (1630°C ± 5°C) を略々一定に保持する事ができた。

#### (4) 侵蝕量の求め方<sup>(註1)</sup>

最初実験前後の坩堝内容積の変化および実験後坩堝を切断しその断面における侵蝕面積の変化等の測定を試みたが何れも実験によつて生成した鋼滓が坩堝内面に附着し正確なる測定ができなかつたので熔鋼および生成鋼滓の化学組成の分析値より計算によつて求める方法を採用した。即ち後に詳述する熔鋼中の [Mn] は実験を通じて減少し滓化する。而して坩堝中に [Mn] は殆んど

(註1) 以下侵蝕量とはすべて本法によつて算出せるものである。同一実験を2~4回復したが、その結果は何れも実験誤差以内で一致するので爾後の説明は簡略にするため何れも平均値を以て述べる。

存在しないので生成鋼滓中の (MnO) はすべてこの熔鋼中の減少 [Mn] によつて供給せられたものと見做し得る。

従つて生成鋼滓の組成分析結果と熔鋼 [Mn] の減少量とより生成鋼滓の重量を計算し得るわけである。

$$\text{生成鋼滓重量} = 4[\text{Mn}] \times (71/55) \div (X(\text{MnO})/100)$$

但し 4[Mn]: 鋼浴 [Mn] 減少量 (g)

X(MnO): 生成鋼滓中の (MnO) の百分率 (%)

一方熔鋼中の [Si] 量は増加するがこの増加 [Si] および生成鋼滓中の (SiO<sub>2</sub>) 並びに (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) はすべて坩堝より供給される。

坩堝の主成分は (SiO<sub>2</sub>) および (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) であるのでこれ等坩堝よりの [Si], (SiO<sub>2</sub>) および (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の総量を以て侵蝕量と見做す事ができる。即ち

$$\text{侵蝕量 (g)} = 4[\text{Si}] \times 60/28 + M(\text{slag}) \times (X(\text{SiO}_2) + X(\text{Al}_2\text{O}_3))/100$$

但し 4[Si]: 鋼浴 [Si] 増加量 (g)

M(Slag): 生成鋼滓重量 (g)

X(SiO<sub>2</sub>), X(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): 生成鋼滓中の (SiO<sub>2</sub>) および (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の百分率 (%)

### III. 実験結果の概要

#### (1) 主要鋼種の侵蝕

主要鋼種の侵蝕量を Table 2 に示す。

上述の結果より侵蝕は [Mn] および [Si] 量更に脱酸程度に甚しく影響されている事が判る。

#### (2) 特殊元素の侵蝕におよぼす影響

0.23% C, 0.33% Si, 0.47% Mn, 0.031% P, および 0.026% S の組成を有する熔鋼に熔落と同時に, Cr, Mo, Ni, V および Al 等を単独に 0.5% 宛添加した場合および Al 添加量を種々変化した場合の侵蝕量を夫々 Fig. 1 (a) および (b) に示す。

侵蝕の程度は添加元素と酸素との親和力の強弱によつて異り親和力の強いものが存在すると侵蝕を減ずる傾向がある。従つて Al の場合もその添加量の増加と共に侵蝕が減少している。

Table 2. Corrosion and chemical composition of various molten Steels.

Kind of steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	(註2)	Quantity of corrosion (g)
								[FeO]	
High C-Cr Steel	0.82	0.32	0.32		1.72	0.14		0.058	1.77
Ni-Cr-Mo Steel	0.72	0.32	0.67	0.23	0.82	0.10		0.050	1.16
Cast Steel	0.26	0.24	0.63					0.034	2.14
Cr-Mn Steel	0.98	0.62	1.16		1.06			0.040	1.32
Ni Steel	0.30	0.23	0.47	2.95				0.040	2.82
C Steel (Acid O.H.F.)	0.21	0.29	0.46					0.045	5.21
High Mn-low Si Steel	0.12	0.05	1.16					0.036	21.83
Semikilled Steel	0.09	0.14	0.36	/				0.097	12.10
C Steel (Basic O.H.F.)	0.23	0.25	0.64					0.055	5.32
Cr-Mo-V Steel	0.72	0.32	0.46	0.23	1.25	0.28	0.12	0.058	2.24

Table 3. Corrosion of acid and basic open-hearth furnace molten steels.

Kind of furnace	Time of sampling	Quantity of corrosion (g)	Time (mn)	Chemical composition (%)			
				C	Si	Mn	[FeO]
Acid O.H.F.	Before tapping	5.17	3	0.22	0.34	0.64	0.052
		9.17	4.5				
	Ladle	5.12	3	0.23	0.30	0.47	0.045
		6.84	4.5				
Basic O.H.F.	Before tapping	3.15	3	0.22	0.25	0.64	0.055
		50.50	4.5				
	Ladle	5.30	3	0.22	0.25	0.64	0.055
		21.14	4.5				

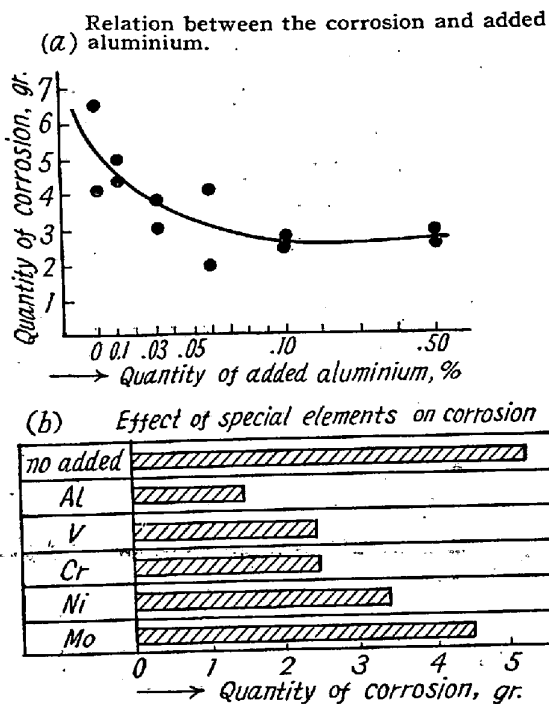


Fig. 1.

(3) 炉種および精錬時期による侵蝕の差異  
酸性および塩基性平炉の出鋼前および取鍋中より熔鋼

(註2) 以下 [FeO] は Herty 法による。

を液み出し、これを急冷して前述の如く試料を調製して試験した結果を Table 3 および Photo. 2 に示す。

塩基性平炉鋼の出鋼前は [FeO], [Mn] 量共に高く [Si] 量が低いので侵蝕は著しいが取鍋試料では減少している。一方酸性平炉鋼は両期共に [FeO] 量少く、かつ [Si] が高いので侵蝕は少ない。

(4) その他

C, P, S 等の諸成分を一定にして [Si] および [Mn] の量を種々変化した場合の結果についてはその一例を、Photo. 3 に示したがその詳細は後述する。

#### IV. 実験結果の検討

前述の諸結果より耐火煉瓦の侵蝕は [Si] および [Mn] 量の影響を強く受けているが、更に酸素との親和力の強い諸元素の添加によつても可成り左右されている点より鋼浴中の酸素も侵蝕に相当強い関連性を有する事が推定される。

(1) 侵蝕機構の一般的説明

従来熔鋼による耐火煉瓦 (特に SiO<sub>2</sub> を主要成分とするもの) の侵蝕機構については [Si] および [Mn] による共同脱酸に関する [Si]-[Mn]-[Fe] およびこれらの酸化物との平衡関係を基礎として説明されている。

即ち Fig. 2 に示す Körber & Oelsen の Si [およ

Photo. 2. Condition of corrosion with acid and basic open hearth furnace steels.

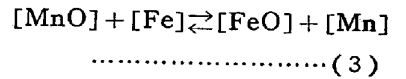
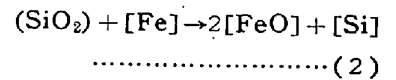
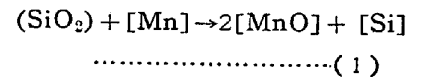
No.	1			2			3			4		
Condition of corrosion												
Composition %	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn
	0.21	0.34	0.64	0.23	0.30	0.47	0.23	0.01	0.70	0.23	0.25	0.64
Kind of furnace	acid before tapping			acid ladle			basic before tapping			basic ladle		

Photo. 3. Condition of corrosion with various molten steels.

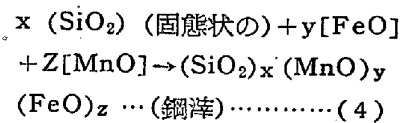
No.	13			14			15			16		
Condition of corrosion												
Composition %	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn
	0.25	0.10	0.25	0.25	0.15	0.25	0.25	0.20	0.25	0.25	0.25	0.25
No.	17			18			19			20		
Condition of corrosion												
Composition %	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn
	0.25	0.10	0.45	0.25	0.25	0.45	0.25	0.35	0.45	0.25	0.45	0.45
No.	21			22			23			24		
Condition of corrosion												
Composition %	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn	C	Si	Mn
	0.25	0.45	0.30	0.25	0.55	0.30	0.25	0.65	0.30	0.25	0.70	0.30

び Mn による脱酸平衡図<sup>12)</sup>において [Mn], [Si] 量 a なる成分の熔鋼が固態 (SiO<sub>2</sub>) に接触すると a 点における脱酸生成物は SiO<sub>2</sub> 未飽和の熔融状態のものと平衡を保つべきであるから固態 (SiO<sub>2</sub>) は融状状態に移行し (SiO<sub>2</sub>) 飽和の脱酸生成物となるまで減少する。

従つて熔鋼中に既存せる [MnO], [FeO] 或いは



の反応による [MnO], [FeO] または熔鋼が空気に触れて生成した [MnO], [FeO] 等は固態 (SiO<sub>2</sub>) が存在すれば



なる反応を行い次第に固態 (SiO<sub>2</sub>) を減少する。

然して固態 (SiO<sub>2</sub>) に相当するものはこの場合煉瓦中の SiO<sub>2</sub> であつて、上述の機構から熔鋼によつて煉瓦が侵蝕されるが特に熔鋼中の不安定なる [MnO] による侵蝕が最も著しいとされていることは既に述べ

た通りである。

(2) 熔鋼中の [Mn] と侵蝕との関係

熔鋼中の [Mn] は侵蝕反応によつて一般に減少する。煉瓦の侵蝕に対して熔鋼中の不安定なる [MnO] が最も強く影響するとせば熔鋼が煉瓦に接触する直前の [Mn] 量 (以下最初 [Mn] 量と称す) と侵蝕量との間には当然比例的関係を示すべきであるが本実験においては明瞭なる傾向が認められなかつた。一方侵蝕反応後の [Mn] 量 (以下残留 [Mn] 量を称す) と侵蝕量とは Fig. 3(a) の如く明らかに相反関係を示し残留 [Mn] 量高き場合は侵蝕量が急激に減少している。

然るに最初 [Mn] 量高き場合、残留 [Mn] 量は Fig.

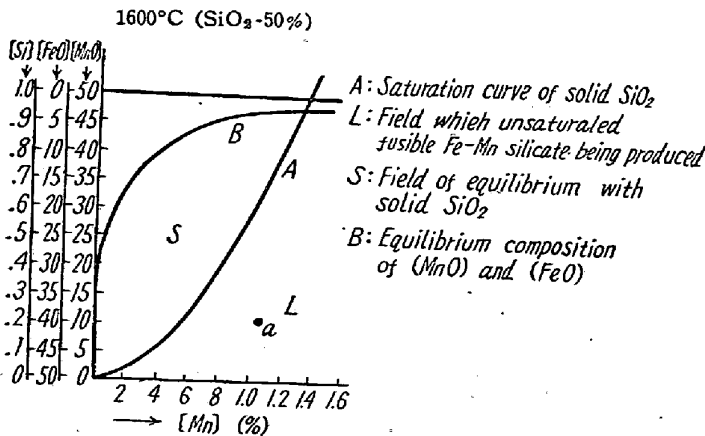


Fig. 2. Relation between deoxidizing product and silicon and manganese in molten steel

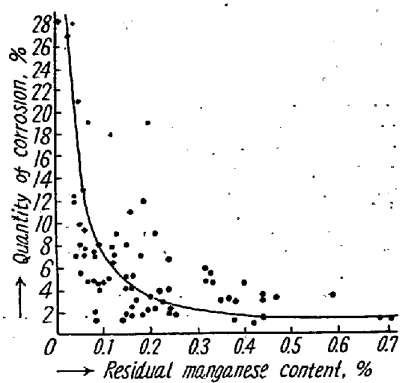


Fig. 3(a) Relation between the corrosion and residual manganese content.

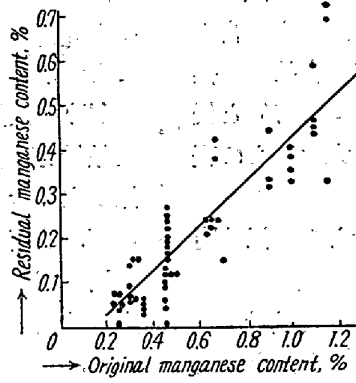


Fig. 3(b) Relation between original and residual manganese content.

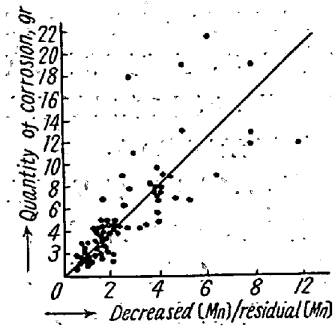


Fig. 3(c) Relation between the corrosion and decreased [Mn]/residual [Mn]

3 (b)の如く略々比例的関係を示し、更に侵蝕によつて減少した [Mn] 量と残留 [Mn] 量との比と侵蝕量とは Fig. 3 (c) の如くで同一の [Mn] 減少量の場合、最初 [Mn] 量の高いものは低いものに比較して侵蝕は少い結果を示している。

これは [Mn] 量の低い熔鋼では所謂侵蝕反応が [Mn] 成分よりも別の因子に強く左右されていて然もそれが成り強力である事が推定される。

(3) 熔鋼中の [Si] と侵蝕との関係

熔鋼によつて侵蝕された煉瓦中の (SiO<sub>2</sub>) は大部分滓化し一部熔鋼中に残留する。最初 [Si] 量と侵蝕との関係は余り明瞭ではないが [Mn] 量同一の場合 Fig. 4 に示す如く [Si] 量大なれば侵蝕は減少する傾向が認められる。

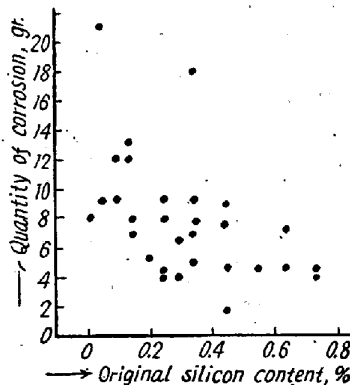


Fig. 4. Relation between the corrosion and original silicon content.

従つて熔鋼中の [Si] は煉瓦に対する侵蝕作用を減ずるものと考えられる。

(4) 生成鋼滓と侵蝕との関係

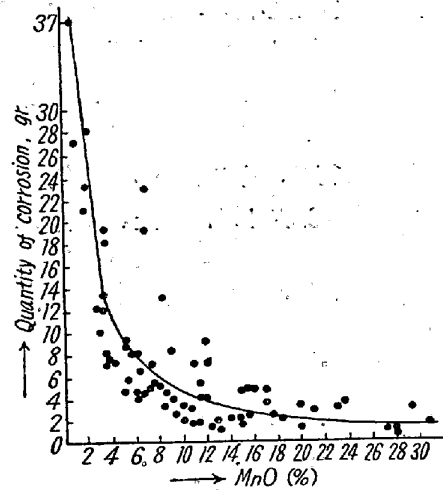


Fig. 5(a) Relation between the corrosion and (MnO) in the produced slag.

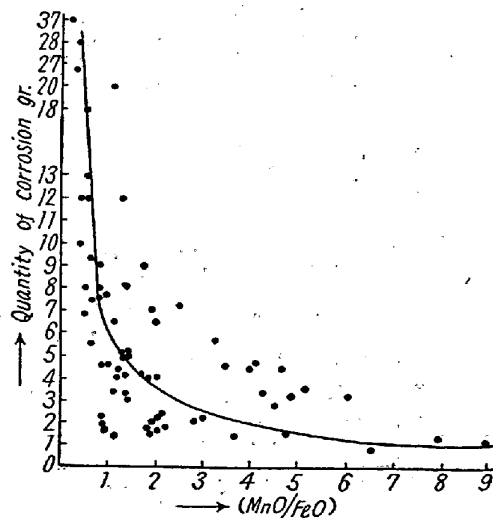


Fig. 5(b) Relation between the corrosion and (MnO)/(FeO) in the produced slag.

実験中に生成せられた鋼滓の大部分は煉瓦の侵蝕によるものと一部空気による熔鋼成分の酸化生成物とを含んでいる。従つて生成鋼滓と侵蝕量との間には密接な関係のある事が考えられる。生成鋼滓中の (MnO) % と侵蝕量との関係は Fig. 5(a)の如く侵蝕量の異なるもの程 (MnO) % が低値を示している。

一方生成鋼滓中の (FeO) % と侵蝕量との関係は明瞭でないが (図省略), (MnO)/(FeO) と侵蝕量とは, Fig. 5 (b) の如く極めて明瞭な傾向を示し, 侵蝕量が多くなるに従つて生成鋼滓中の (FeO) と (MnO) との関係は前者が後者に比較して高くなる事が明らかである。

更に鋼滓中の (FeO) は侵蝕によつて煉瓦成分中の Fe 酸化物がそのまま滓化したもの, 空気によつて熔鋼が酸化したものおよび侵蝕反応によつて生じたもの等によつて生成されるが, この内単に煉瓦成分よりのものは煉瓦の侵蝕量より算出し得る。また空気による熔鋼自体の酸化に原因する (FeO) は大体大差ないものとする。生成鋼滓中の (FeO) (重量) より煉瓦よりの分を差引いた (FeO) 量の多寡によつて [Fe] が関与した侵蝕反応の程度を比較し得る。今これを  $\Delta(\text{FeO})$  としてこれを最初 [Mn] 量および [Si] 量との関係を求めると,

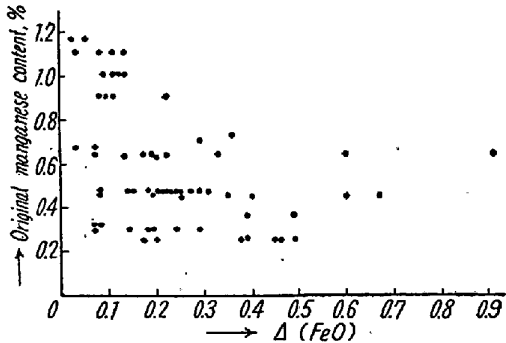


Fig. 6(a) Relation between original manganese content and  $\Delta(\text{FeO})$

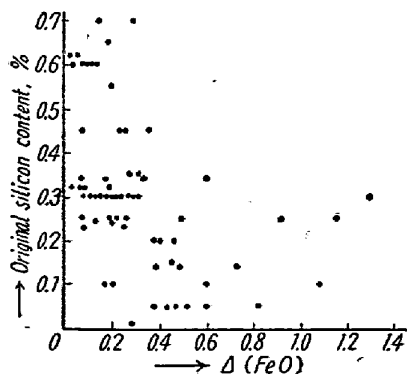


Fig. 6(b) Relation between original silicon content and  $\Delta(\text{FeO})$ .

Fig. 6 aおよびbの如く最初 [Mn] および [Si] 量が小となるに従つて [Fe] の関与する侵蝕反応が大になることが推定される。

#### (5) 侵蝕機構に対する考察

侵蝕量と残留 [Mn] 量或いは (MnO)/(FeO) との関係は夫々 Fig. 3(a)および Fig. 5(b)に示した通りであるが, 残留 [Mn] 量と (MnO)/(FeO) とは Fig. 7 の如く極めて明瞭な比例関係を示し前掲 (3) 式の反応は残留 [Mn] 量の低下と共に右方向へ進行する事が判る。

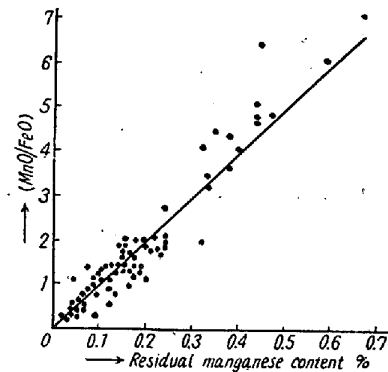


Fig. 7. Relation between (MnO)/(FeO) in the produced slag and residual manganese content.

然しこの場合侵蝕がきわめて急激に進んでいることは [FeO] の増加により (4) 式の反応が急激に進行する事を示すものである。即ち熔鋼中の [Mn] 量が高いものはこれと平衡を保つべき鋼滓中の (MnO) 濃度が大であり, この値が MnO 0.5% 附近では急激に (MnO) 濃度が減少し, これとは逆に (FeO) 濃度が増大した鋼滓と平衡を保つ。(Fig. 5 参照)

従つて鋼浴 [Mn] 量の高い間は [FeO] の生成が少く, 鋼浴中の既存 [MnO] 或いは (1) 式の反応によつて生成せられたる [MnO] によつて侵蝕が強く左右される。然しこれは前述の如く左程強力ではなく鋼浴 [Mn] 量が低くなるに従つて [FeO] による効果が増大し (2) および (3) 式の反応が活発に行われて (4) 式の反応を促進するものと考えられる。

以上の結果より従来強調せられている熔鋼中の Mn 成分による煉瓦の侵蝕は高 Mn 成分の場合に進行するが余り激しいものではなく, むしろ熔鉄自体若しくは, [FeO] による侵蝕が強く, 特に熔鋼 [Mn] 量が低くなるに従つて極めて急激になるものと思される。

## V. 結 言

以上シャモット煉瓦の侵蝕におよぼす炉種、鋼種並びに熔鋼中の Mn および Si 等の影響について実験を行い併せて侵蝕機構に対する考察を述べたがその結果を括約すると次の如くである。

(1) 侵蝕は鋼浴中の [Mn], [Si], 酸素等によつて強く影響され従つて鋼浴の脱酸状況によつて侵蝕程度に著しい差異を生ずる。

(2) 鋼浴中に酸素と親和力の強い元素が添加されると侵蝕量を減じ Al 添加量大なるものの侵蝕は少い。

(3) 侵蝕量と [Mn] とは極めて密接な関係があつて侵蝕量は残留 [Mn] 量に逆比例し、また減少 [Mn] 量に大体比例しているが同一減少量でも残留 [Mn] 量の高いもの程侵蝕は少ない。

(4) 侵蝕量と [Si] との関係は [Mn] の如く明瞭ではないが侵蝕を阻止する作用がある。

(5) 生成鋼滓中の (MnO) および (MnO)/(FeO) と侵蝕とは密接なる関係を有し、(MnO) 量の低いものおよび (MnO)/(FeO) が 2~3 附近より減少するに従つて侵蝕量が急激に大となる。

これらの結果から熔鋼によるシャモット煉瓦の侵蝕は、[Mn], [Si] による共同脱酸の理論を適用して説明し得るが、従来 [Mn] または鋼浴中の不安定な [MnO] によつて侵蝕されるといわれている。

これは [Mn] 量の高い間は適用し得るが、低い場合にはこれと平衡を保つ鋼滓の (FeO) 濃度が急激に高くなる必要があり所謂 [Mn] による侵蝕よりも熔鉄自体による侵蝕反応が促進されるものと考えられる。

終りに本研究の発表を許可せられたる株式会社日本製

鋼所常務取締役小林佐三郎博士、室蘭製作所々々長取締役皆川孝光氏に謝意を表すると共に本実験の実施に当り多大の御援助と御指導を賜つた技師長泉谷弥一氏並びに実験の細部にわたつて種々御助言を載いた北海道大学工学部吉井助教授に厚く御礼申上げる。

なお熱心に協力せられたる研究部曾我政雄氏の労を多とする。(昭和 30 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) K. Daeves: Stahl u. Eisen, 52 (1932), 1161.
- 2) R. J. Rait: Iron & Steel (London), 18 [14] (1945), 625.
- 3) R. J. Rait: Trans. Brit. Ceram. Soc., 42 [4] (1943), 57.
- 4) 里井: 日窯協誌 48 (1940), 12.
- 5) 〃〃: 住友金属 5, No. 1 (1953), 1.
- 6) F. Eisermann: Stahl u. Eisen, 64 (1944).
- 7) 塩谷: 砂疵の研究, (1949).
- 8) F. D. Starostin: Ogneupory 5 [9] (1937), 678.
- 9) E. A. Coad-Pryor: J. Soc. Glass Techn., 2, (1918) 285.
- 10) C. R. Pole & D. G. Moore: J. Am. Ceram. Soc. 19, (1936) 259.
- 11) J. H. Chesters & L. Lee: Trans. Ceram. Soc., (1936) 6.
- 12) F. Körber & W. Oelsen: Mitt. K. W. Inst. Eisen., 14 (1932), 181.

正 誤

号数: 昭 30~11 月号

論題: 珪化石灰鉄滓の組成と SiC の動行について。

頁 : 1163 行: 左上 4 行目

誤

67%

正

97%