

減少 (Ti 等) の効果大であるために Mg による黒鉛球状化が幾分容易になるとみられる。

終りに本研究の遂行にあたり種々御指導と御鞭撻とをいただいた釜石製鉄所富永研究所長並びに青木研究員に對し厚く感謝の意を表するものであります。

(昭 30~6~13 寄稿)

文 献

- 1) A. L. Norbury and E. Morgan: J. Iron & Steel Inst., 134 (1936) 11, 237
- 2) 音谷登平: 鋳物の巣の原因と其の対策 (共立出版社)
- 3) 加山延太郎, 石野亨: 鋳物 26 (1954) 10, 520
- 4) 大塚南夫: 鋳物 26 (1954) 5, 253
- 5) 飯高一郎, 中村幸吉: 早大鋳物研究所報告(1954)
- 6) 青木猪三雄, 鳥取友治郎: 鉄と鋼 41 (1954) 4, 407
- 7) 森田志郎, 川島礼, 安田達: 鉄と鋼 39 (1953) 3
- 8) C. A. Zapffe and R. L. Phebus: T.A.S.M. 41 (1949) 259~292
- 9) 沢村宏, 津田昌利: 鉄と鋼 40 (1954) 3, 373
- 10) L. W. L. Smith, B. B. Bach and J. V. Dawson: Foundry Trade J. 96 (1954) 1957~8, 233
- 11) A. Hultgren and G. Östberg: J. Iron & Steel Inst., 167 (1954) 4, 351
- 12) 依田連平: 金属学会誌 18 (1954) 4, 250

熔鋼及び鋼滓による造塊用煉瓦の侵蝕に関する研究 (II)*

(熔鋼によるシャモット煉瓦の侵蝕—その 2)

前川 静 弥**・中川 義 隆***

STUDY ON THE CORROSION OF POURING-PIT REFRactories
BY THE MOLTEN STEELS AND SLAGS (II)

(Corrosion of chamotte brick by molten steels. Part-2)

Shizuya Maekawa, Dr. Sci. and Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The authors studied on the effects of atmosphere and contacting time on the corrosion of chamotte brick by molten steels in sequence of report 1, and discussed the actual corrosion of runner brick by the molten steel from acid and basic open-hearth furnace.

The results obtained were as follows:

(1) The corrosion of chamotte bricks by the molten steel were influenced by the atmosphere very much, and the oxygen in the air promoted the corrosion.

(2) The oxygen oxidized the molten iron and manganese, and after these oxides diffused into the molten steel they promoted the corrosion. But corrosive ability of iron oxide was larger than that of manganese oxide, especially in case of low manganese content in the molten steel.

(3) The longer the contacting time, the corrosion of chamotte bricks by molten steel were the more promoted.

(4) In the actual corrosion of runner brick, by the molten steel from acid and basic open-hearth furnaces the authors demonstrated that the former corrosion was less than the latter, in consideration of the analysis of non-metallic inclusion in the molten steel just before pouring as well as seeing from the analysis of floating slag in the mold.

* 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

I. 緒 言

出鋼された熔鋼は造塊作業において直接空気に触れる影響を受ける事は周知の通りであつて筆者等は先に造塊過程における熔鋼の酸化について報告し¹⁾また前報²⁾においては各種熔鋼のシャモット煉瓦に対する侵蝕性について行つた2, 3の実験結果と侵蝕機構に関する簡単な考察とを述べた。

茲には引き続き同様方式によつて熔鋼によるシャモット煉瓦の侵蝕におよぼす雰囲気および時間並びに熔鋼の雰囲気による酸化等の影響について行つた実験結果を報告する。更に煉瓦を侵蝕することによる熔鋼中非金属介在物の変化および実際現場における侵蝕について2, 3言及する。

II. 実 験 要 領

実験要領は第1報と同様で使用坩堝の化学組成および物理的性質並びに形状を Table 1 および Fig. 1 に示す。

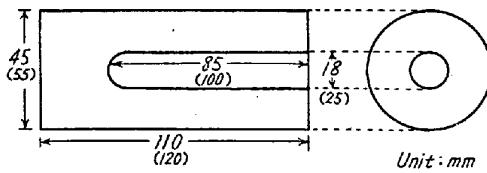


Fig. 1. Crucible for experiment.

なお供試鋼材は 140g または 230g 使用した。熔鋼と煉瓦との接触中の雰囲気は実験用坩堝にアルミナ製上蓋を耐火粘土で密着し、上蓋の小孔に石英の細管（径 5 mm）を装着してこれより洗滌装置を経た所要ガスを 1 分間に 200cc の割合で導入することによって変化した。

侵蝕量は第1報と同様侵蝕された坩堝中の (SiO_2) および (Al_2O_3) の和を以て示した。

III. 実験結果の概要

(1) 侵蝕におよぼす雰囲気の影響

0.14% C, 0.18% Si および 0.34% Mn の供試材および坩堝 A を使用して種々雰囲気を変化した場合の結

Table 1. Properties of crucible for experiment.

Crucible	Chemical composition (%)				Physical properties			
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	Refractoriness in cone seger	Volumetric porosity (%)	Apparent specific gravity	Bulk specific gravity
A	74.82	1.34	22.52	0.22	# 29	28.57	2.52	1.80
B	73.00	1.41	25.08	0.20	# 30	29.38	2.54	1.80

果は Fig. 2(a), (b) および Photo 1 の如く開放→上蓋使用→水素気流中→窒素気流中の順に侵蝕量が減少し、その差異は著しいが [Mn] 減少量は何れも大差がない。

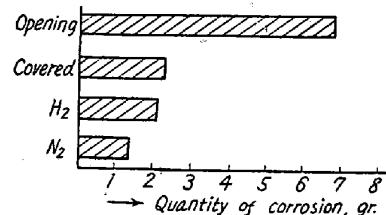


Fig. 2(a). Relation between corrosion and atmosphere.

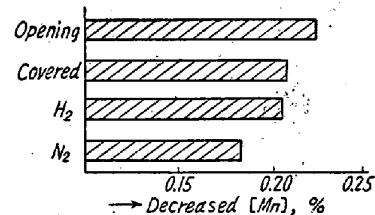
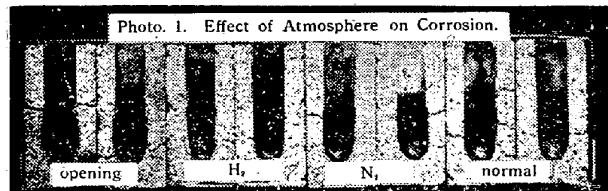


Fig. 2(b). Relation between atmosphere and decreased manganese.



(2) 侵蝕におよぼす接触時間の影響

0.39% C, 0.28% Si, 0.53% Mn の鋼材および坩堝 B を用い各種雰囲気中で接触時間を変化した場合の結果は Fig. 3 a および Photo 2 に示す如く時間の経過と共に侵蝕量を増加し、前述の場合と同様酸化性雰囲気の強い程その程度が著しい。

しかし開放の場合熔鋼が空気に接觸して生成する酸化物が多いため生成鋼滓の量が急速に増加し、これが表面を覆うに至れば爾後の侵蝕は緩慢になる。また Fig. 3 (b) の如く [Mn] 減少量は顕著な差異がない点よりこれら侵蝕量の差異は空気中の酸素が熔鋼を酸化して生成せる酸化物の影響を受けることによるためと考えられる。

正 誤 Fig. 3 (a) 中 \cdot : Covered \times : Opening \therefore 正
 \times : Opening \therefore 誤

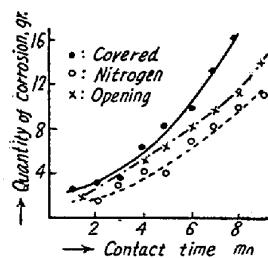


Fig. 3-(a) Relation between contact time and corrosion.

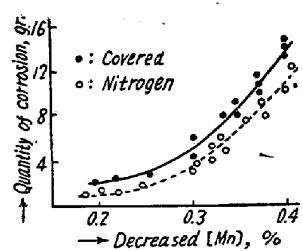
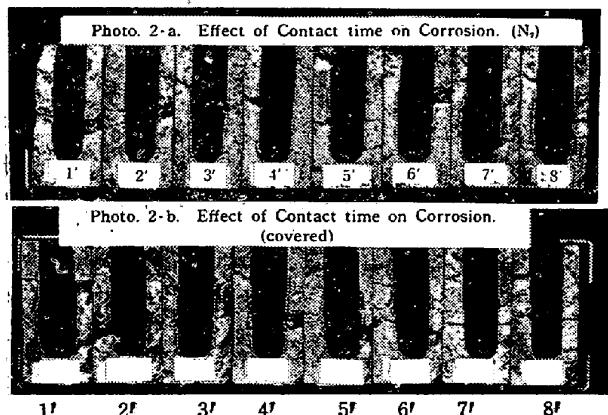


Fig. 3-(b) Relation between corrosion and decreased manganese.



一方煉瓦成分中の Al_2O_3 と SiO_2 の内、侵蝕されたもの、両者の関係は Fig. 4 の如き変化を示し、最初は Al_2O_3 の侵蝕が甚しく爾後次第に SiO_2 が侵蝕されて行く事が判る。しかし Al_2O_3 の化学的耐侵蝕性は大なのでこれは主としてシャモット煉瓦の製造上珪石質と粘土質の粒度等の物理的差異によつて熔銅による機械的侵蝕に差異を生じたためと考えられるが、これらの点に関しては今後の実験に俟たなければ確言し得ない。

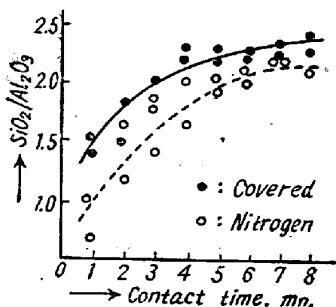
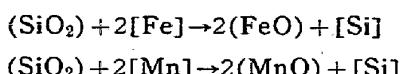


Fig. 4. Relation between contact time and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the produced slag.

IV. 生成鋼滓の変化並びに実験結果の考察

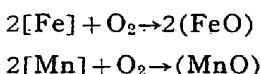
実験によって生じた鋼滓中の (FeO) 並びに (MnO) は表々

(1) 燐瓦の熔錫による侵蝕反応



(2) 煉瓦組成中に存在する鉄およびマンガンの酸化物(但し煉瓦組成中に Mn 酸化物は存在しないと見做し得たので、この場合酸化鉄のみ)

(3) 霧閉気による熔銅の酸化



(但し窒素気流中の場合この原因による生成はない)

(4) $(MnO) + [Fe] \rightleftharpoons (FeO) + [Mn]$
 等の反応によつて生成して侵蝕には極めて強い関連性を有していることは既報²⁾の通りである。

そして鋼滓中の (MnO) 量は Fig. 5 a の如く時間の経過と共に増加するが窒素気流中のものと空気中のものとでは大差がなくその増加率は漸次減少している。これに反して鋼滓中の (FeO) 量は Fig. 5 b の如く時間の経過と共に急激に増加し、その増加率も漸次増大するが窒素気流中のものは空気中のものに比してその程度は低い。

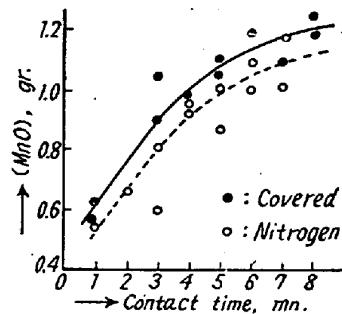


Fig. 5-(a) Relation between (MnO) and contact time.

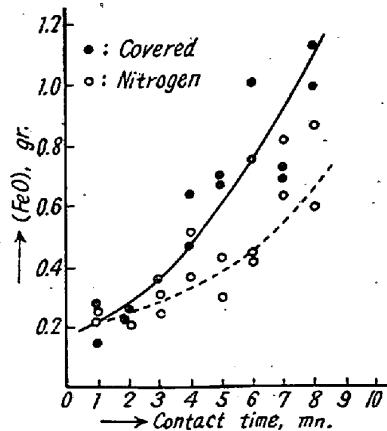
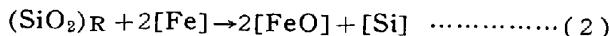


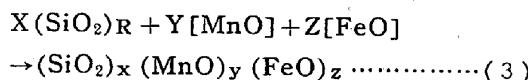
Fig. 5-(b) Relation between (FeO)
and contact time.

また煉瓦の侵蝕反応が第1報に述べた如く





および既存の $[MnO]$, $[FeO]$ が (1) および (2) 式の反応によつて生成された $[MnO]$, $[FeO]$ と共に更に煉瓦と (3) 式の反応をなすものと考えられる。



(但し $(SiO_2)_R$ は煉瓦中の SiO_2 を, また $[]$, $()$ は夫々熔鋼および生成鋼滓中の成分を表わす)

従つて生成鋼滓中の (SiO_2) と (MnO) および (FeO) との 3 者間には定量的相関性がある筈である。

然し (MnO) と (FeO) の分子量は略々近似しているので両者の和をとると煉瓦成分内の (SiO_2) で侵蝕された総量との間には Fig. 6 a の如く明らかな関係が認められる。

即ち両者は略々比例的関係を示し, かつ窒素気流中のものも空気中のものも同一線上になる。一方生成鋼滓中の (FeO) には坩堝の組成中に既存せる鉄酸化物に起因する量も含まれているので, これらを差引いた量は(以下 $\Delta(FeO)$ と呼称する) 空気中の場合, 熔鋼の空気による酸化と坩堝の侵蝕反応によるものの和でありまた窒素気流中の場合は後者の原因にのみよつた量である。

今 $\Delta(FeO)$ と時間との関係を求めるとき Fig. 6 b の如くで窒素気中と空気中とを比較すると熔鋼は可成り強く酸化されている事が判る。

従つて Fig. 6 a, b より単に (1) および (2) 式の反応のみによつて生成した (FeO) または (MnO) が (3) 式の反応に与るのではなく, 雰囲気の酸化によつて生じた (FeO) , (MnO) も夫々侵蝕にあずかる事が推定される。しかし写真にも示す如く, 鋼滓部の侵蝕は殆んど認められないので, 酸化によつて熔鋼に入った酸素が $[FeO]$ 或いは $[MnO]$ の形で (3) 式の反応を促進するものと考えられる。

また (FeO) と (MnO) との相互関係は Fig. 6 c に示す如く, ある点 (この場合は $(MnO)=0.9g$ $(FeO)=0.4g$ 付近) 以上において (FeO) は (MnO) に比較して急激に増加し, 前報の如く熔鋼中の $[Mn]$ 量の減少に従つて (2) および (3) 式による所謂熔鐵自体の侵蝕が激しくなることが認められる。

V. 熔鋼による耐火煉瓦の侵蝕と鋼中非金属介在物との関係

熔鋼によつて耐火煉瓦が侵蝕されるとその結果として鋼中非金属介在物が如何に変化するかは重要な問題でありまた本研究の目的もこの点に在る。

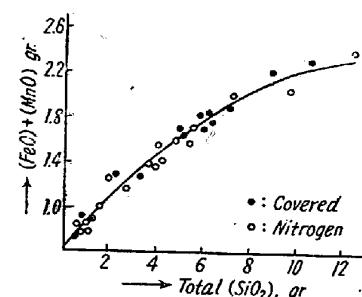


Fig. 6-(a) Relation between total SiO_2 and $(FeO + MnO)$.

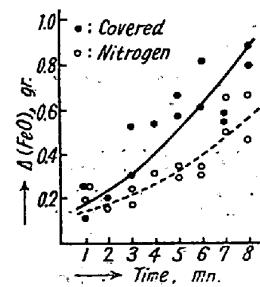


Fig. 6-(b) Relation between $\Delta(FeO)$ and contact time.

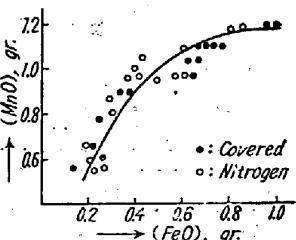


Fig. 6-(c) Relation between (FeO) and (MnO) .

然し茲では主として基礎的な点について行つたもので本実験の結果より直ちにその関係を求めるることは無理であるが, 以下第1報および本報の結果よりこの関係について2, 3述べる。

(1) 顕微鏡的非金属介在物

酸性および塩基性両平炉にて熔製せる 0.3% C の炭素鋼について行つた実験前後における顕微鏡的非金属介在物の変化を Table 2 に示す。

実験条件の僅少な差異によつて影響される点が多いので結果は一様でないが大体清浄度は悪くなり, 平均厚は低下している。これは微小介在物の増加を示すもので, 熔鋼が耐火煉瓦を侵蝕することによつて生ずる介在物は微細であると推測される。

(2) 侵蝕と鋼中サンドとの関係

前項各種雰囲気中において種々接触時間を変えて行つた実験直後の熔鋼を急冷したものについて温硝酸法によるサンドの分析を行つた。

前掲 Fig. 3 の如く侵蝕量と接触時間とは略々比例的関係を示していたが侵蝕量と全サンド量とは Fig. 7 a の如く窒素気流中において両者は略々比例的に変化するが, 空気に接触する場合はある程度侵蝕が進む迄は比例的に, 更に侵蝕が進むとサンド量は殆んど変化を示さない。

これは普通に空気を流通した場合の鋼滓生成量が, 窒

Table 2. Variation of microscopic non-metallic inclusion.

Kind of furnace	Time of sampling	Contact time of refractory and molten steel (min)	Before contact				After contact	
			A-type		B-type		A + B	
			Cleanliness	Thickness	Cleanliness	Thickness	Cleanliness	Thickness
Acid O.H.F. steel	Before tapping	4.5 3.0	2.3	2.8	18.5	6.2	20.0 16.5	1.8 3.2
	Ladle	4.5 3.0	2.8	2.0	17.2	4.7	21.4 20.2	2.5 3.2
Basic O.H.F. steel	Before tapping	4.5 3.0	0.34	3.0	21.3	6.6	22.4 23.5	4.3 4.5
	Ladle	4.5 3.0	0.36	2.4	8.8	8.0	20.5 21.5	4.3 3.1

素気流中における場合に比較して多くかつ急速に生成されるため、誘導攪拌を受けている鋼浴中の非金属介在物が鋼渣中に入り易くなるためと考えられる。

一方サンド中の SiO_2 および Al_2O_3 と侵蝕との関係は Fig. 7 b の如く侵蝕が進むに従つて SiO_2 が増加し Al_2O_3 が減少している。

これは前掲 Fig. 4 に明らかな如く煉瓦組成中の SiO_2 が侵蝕の進むにつれて Al_2O_3 に比して多く侵蝕を受ける点より考えて煉瓦組成中の SiO_2 が多く鋼浴中に入りこれが残留してサンドとなる事が判る。

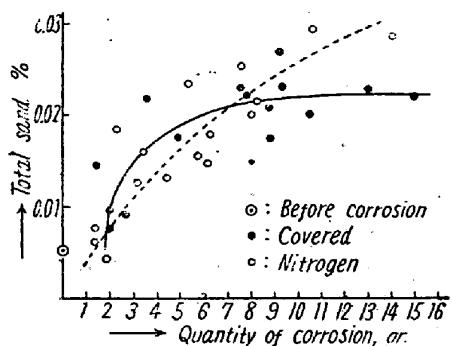


Fig. 7-(a) Relation between total sand and quantity of corrosion.

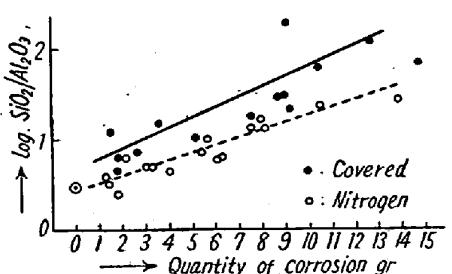


Fig. 7-(b) Relation between quantity of corrosion and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the produced slag.

更に Fig. 8 a, b にサンド組成およびそのときの生成鋼渣の組成を示す。

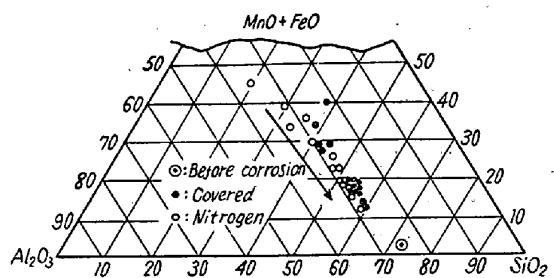


Fig. 8-(a) Variation of produced slag composition.

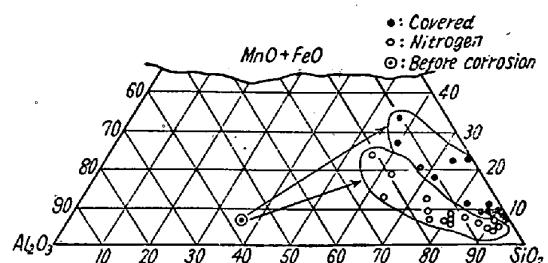


Fig. 8-(b) Variation of sand composition.

何れも侵蝕が進むにつれて矢印の方向に組成変化を起し生成鋼渣は使用煉瓦の組成に近付き鋼中サンドは前述の如く SiO_2 が増加し Al_2O_3 が減少している。(但しこの場合窒素気中の場合は一般に侵蝕が少ないので Al_2O_3 の割合はその他の場合に比して高目となつてゐる。)

以上の結果より煉瓦の侵蝕によつて鋼中に入った Al_2O_3 は比較的浮揚化し易い事が推定される。この理由として SiO_2 は前述の如く主として化学的侵蝕を受け従つてその生成物が微細なものに反して煉瓦成分中の Al_2O_3 は化学的侵蝕を受け難く主として機械的理由によつて損傷されるのでその大きさが比較的大きいためでは

ないかと考えられるが、本実験結果のみからは確言し得ない。

VI. 現場作業に於ける侵蝕について

筆者等は先に造塊過程に関する研究報告¹³⁾中に湯道煉瓦の熔鋼による侵蝕について酸性および塩基性両平炉鋼の差異を述べたが、一般に下注鉄込の場合鉄込直前における熔鋼中の非金属介在物は主として湯道を通過する際その侵蝕によつて生じた各種酸化物との内の一一部は鋳型内で浮揚して所謂浮滓(scum)となる。

今酸性および塩基性両平炉熔鋼(CO 3% 前後の炭素鋼)の鉄込過程において湯道に注入直前の熔鋼中のサンドおよび鋳型内に生成した浮滓の組成を夫々 Fig. 9 a, b に示す。

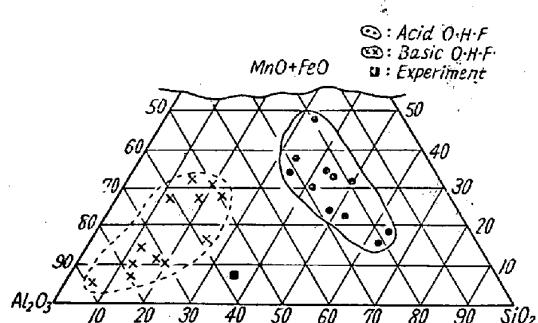


Fig. 9-(a) Composition of sand in the molten steel before casting.

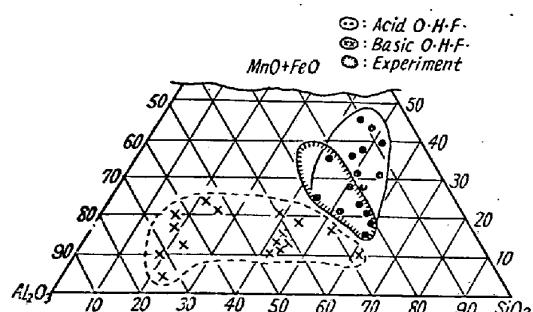


Fig. 9-(b) Composition of scum in the mold.

即ち酸性平炉鋼の場合鉄込直前における熔鋼中のサンド組成に比して鋳型内に生じた浮滓の組成は Al_2O_3 がやや増加しているが塩基性においては Al_2O_3 が減少して SiO_2 が増加している。

塩基性平炉鋼の場合 Al , $Fe-Si$ 等は取鍋で投入され特に Al は 0.03% 以上である。従つて造塊過程における温度降下に従つて SiO_2 の生成は少いものと考えられる。また浮滓組成が注入直前のサンド組成に比して SiO_2 が増加していることは必然的に煉瓦の侵蝕によるものでなければならない。

一方前掲各図に示した通り侵蝕の甚しいものは煉瓦組成中の SiO_2 を多く侵蝕されまた生成鋼滓も SiO_2 が増大する傾向より熔鋼が注入管を通過して鋳型内に入る場合、湯道煉瓦の侵蝕が甚だしければ浮滓中の SiO_2 含量が注入直前の熔鋼のサンド組成中の SiO_2 に比して増大する事が推定される。

実際現場作業においては以上の結果より塩基性平炉の熔鋼が湯道を通過する事によつて浮滓組成が注入直前のサンド組成に比して SiO_2 が増加し Al_2O_3 が減少していることは明らかに熔鋼による湯道煉瓦の侵蝕が甚しい事を示しているに反して酸性平炉の場合、 SiO_2 は大差なく Al_2O_3 がやや増加していることから侵蝕が余り激しくない事を示している。

これは塩基性平炉熔鋼がその脱酸方式、熔鋼の空気による酸化の影響を強く受ける点等について酸性平炉と可成り相違している事によるものと考えられるが、これらの点については既に発表済み¹⁴⁾であるので茲では省略する。

VII. 結 言

第1報に引き続き侵蝕におよぼす雰囲気並びに時間の影響、併せて鋼中非金属介在物の変化等について実験を行つたがこれを括約すると

(1) 熔鋼によるシャモット煉瓦の侵蝕はその時の雰囲気に強い影響を受け、特に酸素によつて侵蝕が助長される。これは主として酸素が熔鋼を酸化して生成せる酸化鉄が侵蝕を促進するものと考えられる。

(2) 侵蝕は経過時間が増大するに従つて急激に進行し、煉瓦組成については初期に Al_2O_3 が、また後次第に SiO_2 が強く侵蝕される。

(3) 侵蝕が進むにつれて生成鋼滓中の (FeO) は (MnO) に比較して増大している。これは熔鋼中の [Mn] が低くなるに従つて熔鐵あるいは [FeO] が侵蝕に強く影響することによるものと思われる。

(4) 生成鋼滓組成は侵蝕が進むにつれて SiO_2 を増加するが Al_2O_3 は大なる変化を示さず煉瓦組成と略々同程度である。

(5) 侵蝕が激しくなるに従い熔鋼のサンド量およびその組成中の SiO_2 が増加する。

(6) 実際現場作業において注入直前の熔鋼中のサンドおよび鋳型内の浮滓等の組成より塩基性熔鋼は酸性熔鋼よりも湯道煉瓦の侵蝕が極めてはげしい事が判る。

本研究は熔鋼による耐火煉瓦の侵蝕と鋼中非金属介在物との関連性を求めるのがその目的で、実験室的な諸実

験の結果から一応侵蝕機構に対する筆者等の見解を述べ併せて現場の造塊作業における侵蝕に言及したが、実験の不備や独断的な推論を下した点も多々あると考えられるので大方の御批判、御教示を賜り度い。

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た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頂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) 中川、曾我、鉄と鋼 39 (1953) 2, 111
- 2) 前川、中川: 鉄と鋼 41 (1955) 12, 1237
- 3) 前川、中川、曾我: 鉄と鋼 39 (1953) 5, 493

大型炭素鋼鋼塊の Λ 偏析帯に就て (II)

偏析線の生成機構 (其の1)

河 合 正 吉*

ON THE Λ SEGREGATED ZONE OF LARGE CARBON STEEL INGOT (II)

Mechanism of Formation of the Λ Segregated Line. Part-1

Masayoshi Kawai

Synopsis:

The author tried to describe the mechanism of formation of the segregates in the Λ segregated zone on the basis of results of the observation about the Λ segregated zone of 20t steel ingots. Impurity-rich drops of molten steel being in contact with the solidified shell tended to float upwards, interrupting growth of dendritic crystals, and some of them obstructed to float became segregated facets.

This obstacle of floating resulted in the Λ -inclination of segregated facet.

Supposing that the segregated line was nothing but the abnormally grown segregated facet, the author described the transformation of segregated facets to lines and the growth of the latter. Finally, mentioning of the solidifying speed, the casting condition, the content of hydrogen in molten steel and the alloying elements as the main factors controlling the formation of segregates, he considered about the effects of each factor.

緒 言

第1報において記述した Λ 偏析帯の構造に関する諸観察結果に基き、偏析小素面および偏析線の生成機構について考察を加える事とする。特に偏析線の生成機構については、古くより諸大家によつて議論され、数多くの研究も行われてきたが、現在においてもなお定説が得られておらず、諸説紛々たる状態にある。よつて著者はこれ等の諸説に拘泥せず、上述の観察結果のみを唯一の指標として議論を進めてみる事とする。

I. 従来の主要なる諸説の概観

上述の様に従来の諸説は議論の進行上余り必要はない

* 三菱製鋼株式会社長崎製鋼所

が、一応参考迄にこれ等を概観する事とする。その主なるものを挙げれば次の通りである。

(1) C. Benedicks より英國鐵鋼協会の鋼塊の不均一性の研究小委員会の説:— 鋼塊凝固の際、凝固殻の内側が不純物で富化され(富触熔鋼の形成)，これが低比重のために浮揚して細長い偏析線を形成する。従つて偏析線は略々凝固の際の等温面上にある。

(2) 蒔田氏の説:— 等温面に直角な方向に生長する結晶群の共有線に不純物が排泄されて、これが偏析線となる。従つて偏析線は等温面に直角に走る。

(3) A. Hultgren の説:— 樹枝状晶層発達の途中凝固面附近には凝固した樹枝状晶幹枝部と、その間に残留した富触熔鋼とより成る *pasty zone* が形成され、残