

Table 2. Basicity of CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags.

Composition of added slag (mol %)			CaO/SiO ₂	Basicity (B)
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
25	75	—	1/3	-2.91
21.875	65.625	12.5	1/3	-2.04
18.75	56.25	25	1/3	-1.15
50	50	—	1	-0.38
43.75	43.75	12.5	1	-0.38
37.5	37.5	25	1	-0.30
75	25	—	3/1	3.05
65.625	21.875	12.5	3/1	2.34
56.25	18.75	25	3/1	1.77

実験では最初 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の全組成範囲について測定することを計画したが、添加スラッグ中の Al₂O₃ の濃度が高くなると溶融点は急に上昇し、本実験の条件下では均一の液体が得られず、このようなものはすべて Fe⁺⁺⁺/(Fe⁺⁺+Fe⁺⁺⁺) が異常に高く出る。そのため Al₂O₃ の高濃度については塩基度をもとめることができなかつた。

Table 1 の二元系をみると CaO に Al₂O₃ を加えた場合は塩基度が減少し、また SiO₂ に Al₂O₃ を加えた場合は逆に大きくなるのがわかる。これは一般に考えられているように Al₂O₃ が強酸性の SiO₂ と強塩基性の CaO の丁度中間の酸塩基の強さを持っている事実を裏書きするものである。

Table 2 の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系では CaO/SiO₂=1/3 では Al₂O₃ を加えると最初の CaO-SiO₂ 系より B は大きくなり、CaO/SiO₂=1 ではほとんど変化せずまた CaO/SiO₂=3/1 では CaO-SiO₂ 系よりも B は小さくなる。すなわち酸性スラッグに加えた Al₂O₃ は塩基として働き、また塩基性スラッグに加えた Al₂O₃ は酸として働くことが明確に示された。従来から Al₂O₃ は確かな証明がないまま、両性的挙動を持っているといわれて来たが、本研究はこれに確証を与えたわけである。

水溶液である pH のところでは両性電解質を加えても pH が変化しないが、この pH は両性電解質の等電点と定義されている。この考え方はスラッグにもそのままあてはめることができ、CaO/SiO₂=1 附近が両性酸化物としての Al₂O₃ の等電点に相当するわけである。

著者はさきに CaO-SiO₂-TiO₂ 系の TiO₂ の等電点が CaO/SiO₂=0.5 (B=-2.1) であり、またこの等電点は B=0 の中性点に一致せず、それよりもかなり酸

性の範囲にあることを見いだしたが、今の Al₂O₃ の場合は等電点は中性点に近いところにある。この等電点と中性点の相対位置は両性酸化物そのものの酸塩基の強さに由来しているものと考えられる。

従来電導度、粘性、活量、脱硫反応などにおいて Al₂O₃ の両性的性質を示すいくつかの実験的事実が見いだされているが、今後本研究で定義した塩基度に従ってこれらの結果を整理してみたい。なお実際の溶鋳炉スラッグには MgO も含まれているので、これを加えた 4 元系について現在実験を進めている。

V. 結 言

(1) 一定の酸素分圧下において、塩基度が高くなるほど Fe⁺⁺⁺ 濃度は高くなる事実を利用して塩基度を新しく定義する方法をのべた。

(2) 1480°C において P_{CO₂}/P_{CO}=13.3 の混合ガスを CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラッグを 10~20% 添加した酸化鉄スラッグに反応、平衡させ、分析で Fe⁺⁺⁺/(Fe⁺⁺+Fe⁺⁺⁺) をもとめ、これによつて CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラッグの塩基度を決定した。

(3) CaO-Al₂O₃ 系では Al₂O₃ を加えると塩基度は減少し、SiO₂-Al₂O₃ 系では逆に大きくなる。

(4) CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系では Al₂O₃ の両性的挙動が確認され、その等電点は CaO/SiO₂=1 附近にあり、またこの等電点は中性点に近いことを見いだされた。

(51) 押湯保温法の検討

Study on Exothermic Hot Topping of Ingot

A. Inoue, et alii.

住友金属工業、鋼管製造所

工 谷口千之・小谷良男 工〇井上 愧

I. 緒 言

キルド鋼の押湯保温に対しては、押湯形状、保温剤の種類および使用法、押湯加熱法、特殊押湯煉瓦の使用などについて種々研究が行なわれている。特に最近においては電弧加熱、ケログ加熱、ガス加熱などの加熱方式が発達し、また特殊押湯煉瓦についても漸次実用化せられつつある。

押湯量は鋼塊内質部の健全性が保証せられれば少いことが望ましいが、当所における鋼塊はすべて管材として用いられるため特に内質部の健全性が要望されている。しかし種々の理由から押湯保温に対しては特殊な加熱方式を採用することなくもつばら保温剤の有効使用につい

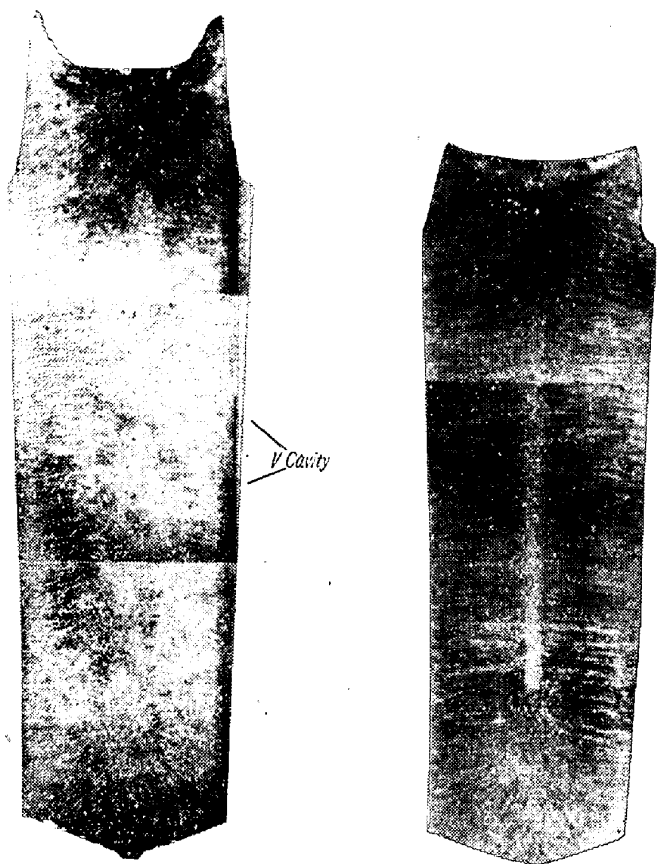
て検討を重ねてきたが、押湯保温法の改良により内質部の健全性を向上せしめて押湯量を減少することができた。

本報においてはこの経過を説明するとともに、特殊押湯煉瓦についても二、三の現場的試験を実施したのでその結果についても報告する。

II. 押湯保温法の改良

当所においては押湯保温について数次の改良を試みてきたが、最近では押湯偏析部が鋼塊本体内に侵入するのをさける意味で押湯容量を 17% (重量=14.5%) とし注入直後押湯保温剤 (Ca-Si 35%, Scale 55%, Mn-Ore 10%配合) 3.5 kg/t 投入し、押湯はズンベすることなく静置する方法を採用してきた。すなわち当所の代表的鋼塊である 2 t 鋼塊では押湯の注入長さは 330 mm であり、保温剤は鋼塊 1 本当り 7 kg を投入していた。しかし 5% Cr 鋼のごとき比較的製管性の悪い鋼種では内面疵不良がかなり発生し、製鋼面でも種々の検討が行われた。その一環として数本の鋼塊を縦断してマクロ組織を調査したところ Photo. 1 a に示すように、いずれの鋼塊においても 1) 押湯、本体容量より考えて押湯上部の収縮が少いこと。2) 押湯下部より本体上部にかけては緻密な組織を示す bridge の生成がみられこの部分の凝固が比較的速いこと。3) 本体の中心軸では押湯と本体の境界のやや下から本体高さの約 2/3 にわたって比較的 borous な組織を示し微細な cavity も認められること。などが観察された。この結果よりして押湯の効果に対して疑問が認められたので、その対策としては 1) 押湯上部の熱放散を極力防止して押湯の凝固速度をおそくすること。2) 押湯、本体の境界部の bridge の生成を防止して本体への溶鋼の補充を容易にすること。などが考えられた。すなわち保温剤の発熱効果が押湯、本体の境界部におよぶように押湯注入長さを 330 mm から 230 mm (容量 12%, 重量=9.5%) へと短かくするとともに保温剤の投入を注入直後鋼塊 1 本当り 7 kg 燃焼後さらに 7 kg へと 2 倍に増量し、さらに藁灰を投入して熱容量および保温効果を増加するように改めた。

押湯保温法改良後の縦断鋼塊のマクロ組織を Photo 1



a) Hot top length=330mm b) Hot top length=230mm

Photo. 1. Macrostructure of 2ton ingots.

b に示しているが押湯重量を 5% 減少せしめているにもかかわらず、組織は良好であり製管成績においても内面疵の減少が認められた。

III. 特殊押湯煉瓦実用試験

前述のように押湯保温法の改良により押湯量を大巾に節減することができたが、さらに節減する目的で特殊押湯煉瓦の実用試験を行つた。試験に供した煉瓦は耐火断熱煉瓦(国内製)、Vallak Cake (瑞典製)および Argen (国内製)である。

今回の試験は押湯部を切断して収縮状況、マクロ組織および偏析を普通保温法と比較検討した。なお Vallak Cake および Argen については押湯部の凝固特性を把握するため凝固時の温度測定をも実施した。

a) 耐火断熱煉瓦使用試験

Table 1. Compositions and physical properties of insulating fire bricks and fire clay bricks.

Bricks	Composition (%)			Physical property			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Porosity (%)	Compressive strength (kg/cm ²)	Refractoriness (SK)	Thermal conductivity at 350°C (kcal/m.h.°C)
Insulating fire	64.54	32.71	2.31	47.8	117	32	0.405
Fire clay	65.85	81.68	1.90	29.0	150	31	0.750

Table 2. Compositions and exothermic quantities of vallak Cake and Argen.

Material	Composition (%)						Exothermic quantity (cal/g)
	Total C	Ca(Mg)CO ₃	Organic materials	Al	Si	Fe ₂ O ₃	
Vallak Cake (for low carbon steel)	≒20	≒65	≒25	—	—	—	780
Argen	10.31	—	—	30.95	16.20	21.15	2790
Exothermic material	(Ca-Si 35%, Scale 55%, Mn Ore 10%)						1780

Table 3. Experimental results of hot top made by Vallak Cake and Argen.

Bricks	Hot top length (mm)		Volume ratio (%)	Weight ratio (%)
	After cast	After solidify (central axis)	After cast	After solidify
Vallak Cake No. 1 No. 2	150	71	9	6.2
	180	70	10	7.2
Argen	160	104	11.5	8.8
Fire clay	250	160	15	12.2

耐火断熱煉瓦の化学成分および物理的性質を普通押湯煉瓦と比較して Table 1 に示している。成分的にはほとんど変りはないが、気孔率の高いことおよび熱伝導度が約半分であることが特徴である。

試験は 1% Cr 鋼の 2 t 鋼塊で行った。マクロ組織を普通押湯と比較して Photo. 2 a, b に示しているが押湯形状あるいは偏析状況よりみて耐火断熱煉瓦の方が若干保温効果は良好のように考えられる。しかし普通保温法の押湯も良好で大差のないことからさらに押湯量の節減は期待できないと判断された。なお本試験で行った普通押湯保温の詳細なる偏析試験の結果では、押湯偏析部の本体への影響は全くないことが確認できた。

a) Vallak Cake および Argen 使用試験

上記煉瓦はいずれも特殊保温煉瓦として製作されたものであり、成分および発熱量を Table 2 に示している。

Vallak Cake の発熱量はきわめて低く、成分および外観より判断して Ca(Mg)CO₃ より発生する CO₂ および灰化する Cake 自体が断熱層を形成して押湯保温を良好にすると考えられる。一方 Argen は Al および Si の酸化熱を利用していることは明瞭である。

Vallak Cake は 2 回、Argen は 1 回 18-8 不銹鋼の 1.5 t 鋼塊で行った。注入中および注入後の Vallak Cake の反応はきわめて緩慢で完全に灰化するのに約 30 分要したのに比べ、Argen の方は注入された溶鋼は 5 分程度烈しい Boil を起すが以後は良好に鎮静し収縮していく。

それぞれの注入試験の結果を Table 3 に、マクロ組織を Photo. 2 c, d, e, f に示している押湯煉瓦の装着要領が異なる為に明確なる比較はできないが、いずれも押湯の収縮状況は良好であり押湯重量を 7% 程度までに節減することは可能であると考えられる。しかし Vallak Cake の第 1 回試験 (押湯重量 6.2%) ではマクロ組織にも明らかなく V 偏析の発達がいちじるしく、中心軸においては押湯下 25 mm の本体の部分でも 0.13% carbon (ladle carbon 0.07%) と増炭の傾向が認められた。この原因については種々考えられるが、この種の現象より考えて押湯重量を 7% 以下に節減することは危険であると判断される。なお Argen を使用した押湯では Al の分析を行ったが、普通材に比べて Al の増加は認められなかった。

温度測定の結果では初めての試みでもあり十分な結果を得ることはできなかったが、Vallak Cake 内の溶鋼は液相線に 30 分程度停止していること、押湯の中心部側壁部ともに一様に温度が降下していく特性を示し、Argen に注入した溶鋼は注入直後 50°C 程度の温度上昇を示しその後 10 分程度 super heat の存在が認められ、両者の押湯保温の特徴が明瞭に観察された。

IV. 結 言

以上押湯保温法の改良結果および特殊押湯煉瓦の実用試験結果について述べた。調査結果を要約するとつぎの通りである。

1) 押湯保温剤の投入量の増加および投入法の改良によつて鋼塊内質部の健全性を改良してしかも押湯重量を



a) With insulating fire bricks (1% Cr steel)



b) With fire-clay bricks (1% Cr steel)



c) With Vallak Cake, No. 1 (18-8 stainless steel)



d) With Vallak Cake, No. 2 (18-8 stainless steel)



e) With Argen (18-8 stainless steel)



f) With fire-clay bricks (18-8 stainless steel)

Photo. 2. Macrostructure of hot tops with different insulating bricks.

14.5% から 9.5% すなわち 5% 程度節減することができた。

2) 熱伝導度が低く気孔率の高い耐火断熱煉瓦は、実用性は期待できるが画期的な押湯量の節減は期待できない。

3) 特殊保温煉瓦の Vallk Cake および Argen の

押湯保温特性および実用性について検討し、押湯重量を 7% 程度に節減が可能であることを確めた。

(52) 押湯保温剤 (Fosco Feedex) の研究 (I)

Study of Exothermic Hot Top (Foseco Feedex)

S. Nishigori, et alii.

大同製鋼研究所

工博○錦織清治・酒井糸三郎・高橋徹夫

I. 緒言

沈静鋼々塊には普通 14~16%、時には 20% の押湯を付けて鋼塊本体の健全性を維持している現況である。この押湯を可及的に少くしかつ健全な鋼塊を生産することは製鋼作業特に特殊鋼の製造には絶体不可欠の重大事である。そのため種々の方法が考案され当社においても電弧による頭部加熱を一部実施しているが多額の設備費を要する欠点がある。最近 Foundry Services Co. (略称 Foseco) の製造発売する Feedex と称する造型性発熱保温剤の実用試験を行い相当の好成績を得たので以下その状況を報告する。

II. Feedex の基礎試験

Foseco Feedex は造型性発熱保温剤で目的とする金属により適当な種類を選定すべきで当社においては鋼塊用と称せられる Feedex 3 および 60 を試験した。なお注入終了後頭部保温用として振りかけるものに Ferrux があり Ferrux 60 を試験した。これらについて基礎試験として成分分析、粒度分布、真比重および発熱量の測定を行った。これらの結果よりして Feedex ならびに Ferrux は金属 Al を主体とした一種のテルミットであると考えられる。

III. 試験方法

従来押湯保温剤として藁灰を使用している 200 kg 丸型鋼塊について試験した。Feedex の使用量は最初 20 kg/t としそれより逐時減少してその限界を探究した。1 チャージの中 Feedex を使用したものとししないものを造塊しそれぞれ押湯部を縦断しマクロ腐蝕試験および偏析調査を行い比較した。また縦断しないものは圧延してその歩留および頭部側の材質試験を行った。

IV. 試験の経過ならびに結果

IV-1. 200 kg 丸型鋼塊

本試験に使用した 200 kg 丸型鋼塊は本体上部径 230 mm, 下部径 180 mm, 高さ 700 mm でこれに上部径