

第 4 会場 (造鋼, 脱塊, 塊ガス)

669.183.48:669.046.584

(77) 取鍋スラグの注入中における成分変化について

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 大庭 宏・平櫛敬資・○小川朝康

On Changes of Ladle Slag Compositions in the Course of Pouring.

Dr. Hiroshi OHBA, Keisuke HIRAGUSHI, and Tomoyasu OGAWA.

I. 緒 言

製鋼用取鍋のライニングは, ロー石質レンガが一般に用いられ, その寿命は普通 20~30 回程度である. ライニングの損耗は, スラグの塩基性成分との化学反応による侵蝕と, 高温による粘性低下が原因と考えられるが, 炉材に対しスラグのいかなる成分の侵蝕作用が大きいか, また, 炉材の侵蝕にともない注入中いかにスラグが変化するかは, 現在まで充分調査されていない. 本報告は, 普通鋼につき脱酸型式別に平炉在炉時と注入各時期におけるスラグを採取し, その成分を化学組成, 物理性状の点より調査したものである.

II. 試 料

当所, 第三製鋼課の 60 t および 130 t 平炉で溶製された普通鋼を 70 t 取鍋で受鋼, 注入する時のスラグを採取した. 鋼種は特に指定せず, 脱酸型式別にそれぞれ 2 チャージを任意に採取した. 試料採取の製鋼条件は Table 1~2 に示すとおりである. 130 t 平炉の場合は, 二鍋目スラグを採取した.

スラグはいずれも鉄柄杓で汲みとり, 自然放冷した. 注入前および注入中スラグは, 溶鋼界面から採取した. スラグ採取位置は次のとおりである.

炉内スラグ: 炉内脱酸後, 出鋼直前炉内から採取  
 注入前スラグ: 注入開始前, 取鍋中央部から採取  
 注入中スラグ: 注入中期 (全鋼塊の 1/2 注入後), 取鍋中央部から採取  
 注入後スラグ: 注入後, ノズル下から採取

III. ス ラ グ 組 成

スラグの組成および性状を知るために, 化学分析, X線回折, 顕微鏡観察, 耐火度 および 比重測定を行なった.

1. 化学分析, 耐火度および比重測定

スラグの化学分析結果のうち, ライニング損耗と関係のある成分および耐火度, 比重測定結果を Table 3 に示す. スラグの塩基性成分のうち, CaO は鋼種とは無関係に, 26~46% の範囲にあるが, 塩基度はリムド, スラグに多く, 注入とともに減少する. FeO, および T. Fe はキルド<セミキルド<リムドスラグの順に大きい. MgO は 7~16% の範囲にあり, 鋼種および注入による変化は少ない. MnO はキルドに多く, 注入とともに増加する. 三角錐の溶倒温度でスラグの軟化点を測定した結果, キルド・スラグのほうがリムド・スラグより 20~30°C 高かった. 軟化点の注入による変化は大きくない.

2. X 線 回 折

粉末法 X線回折によつて結晶成分の同定を行なった. 使用 X線は Co-K $\alpha$  を使用した. 平炉スラグは一般に結晶質とされているが, 今回調査したスラグの X線回折線強度からは, 結晶度は余りよくなかつた. これは, スラグ試料採取時の冷却法によるものと思われる. 各鋼種の X線回折データを Fig. 1~3 に示した. 一般に平炉スラグは 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>,

Table 1. Steelmaking conditions and chemical compositions of steel.

Ch. No.	Deoxidizing type	Capacity of O. H. F (t)	Tapping temp. (°C)	Chemical Composition (%)				
				C	Si	Mn	P	S
1	Killed	130	1602	0.37	0.20	1.23	0.035	0.021
2	Killed	60	1589	0.65	0.29	0.74	0.016	0.017
3	Semikilled	130	1590	0.20	0.10	0.47	0.017	0.022
4	Rimmed	60	1600	0.09	0.01	0.36	0.008	0.012
5	Rimmed	130	1600	0.10	0.01	0.44	0.011	0.017

Table 2. The amounts of steel produced and deoxidizers added.

Ch. No.	Deoxidizing type	Steel produced (t)	In O. H. F (kg)					In ladle (kg)	
			H. C. Fe-Mn	Si-Mn	Al	Fe-Si	Coke	H. C. Fe-Mn	Spiegel
1	Killed	70.4	60	1100	25	0	30	500	500
2	Killed	70.4	200	400	24	220	0	0	0
3	Semikilled	78.0	270	300	9	80	80	0	0
4	Rimmed	67.9	600	0	22	0	0	0	0
5	Rimmed	64.3	500	0	17	0	0	0	0

Table 3. Chemical compositions of O. H. F and ladle slags.\*

Chemical composition (%)	Ch. No.1 killed			Ch. No.2 killed			Ch. No.3 semi killed			Ch. No.4 rimmed			Ch. No.5 rimmed		
	O.H.F.	A	B	C	A	B	C	O.H.F.	A	B	C	O.H.F.	A	B	C
	Ig. loss	+2.05	+2.20	+1.42	+1.28	+0.91	+2.12	+0.95	+2.00	+2.04	+2.39	+0.80	+3.22	+3.20	+3.46
T. Fe	9.4	9.1	7.1	5.4	13.3	13.2	8.0	14.9	16.8	17.0	8.8	32.9	32.8	30.7	26.3
FeO	8.3	7.9	6.8	3.5	2.5	10.4	5.5	12.3	14.1	15.9	9.1	32.0	32.0	31.2	26.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1	4.3	2.8	3.8	16.2	7.2	5.4	7.7	8.3	6.6	2.4	11.5	11.3	9.1	5.0
SiO <sub>2</sub>	15.76	15.18	20.14	21.44	15.08	16.50	23.12	10.82	12.42	10.02	23.60	4.00	4.52	9.54	11.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.72	7.94	10.53	9.17	6.48	5.48	8.37	8.97	7.28	6.10	11.12	3.38	4.39	5.86	7.87
MnO	9.79	9.96	11.50	13.59	7.95	7.49	9.07	1.72	2.70	2.93	8.84	0.56	1.35	1.77	4.79
CaO	42.44	43.08	37.52	39.20	41.58	41.51	38.31	46.10	36.85	37.28	30.48	33.36	33.01	26.61	33.99
MgO	7.50	8.22	6.36	6.76	6.98	8.64	7.13	7.16	11.77	15.21	8.97	10.42	9.94	11.81	7.63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.53	3.62	2.45	1.83	0.85	1.87	2.60	7.97	2.86	3.02	2.20	1.51	2.39	0.93	3.47
CaO/SiO <sub>2</sub>	2.69	2.83	1.86	1.82	2.76	2.52	1.66	4.26	2.96	3.72	1.28	8.34	7.30	2.78	3.00
Refractoriness (°C)	1355	1350	1345	1335	1330	1325	1310	1305	1295	1350	1275	1320	1310	1300	1330
Specific gravity	3.68	3.67	3.53	3.49	3.73	3.74	3.49	3.66	3.75	3.77	3.42	4.16	4.08	4.06	4.08

\* A: Ladle slag before pouring, B: Ladle slag during pouring, C: Ladle slag after pouring.

3CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·MgO·SiO<sub>2</sub>などのCaO化合物から成るが、そのほかにMgO, CaO, FeO, MnOの過剰塩基がFree状態で存在する。これらのFree Basic OxideはCaOを除いて、固溶体を形成する。鋼種に

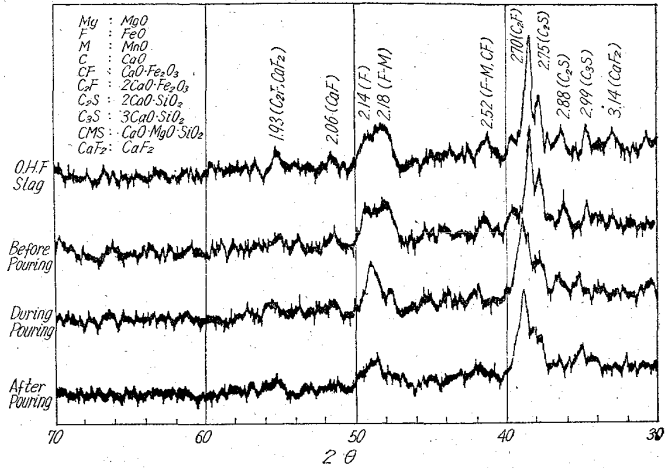


Fig. 1. X-Ray diffraction data of killed steel slags. (Ch. No. 1)

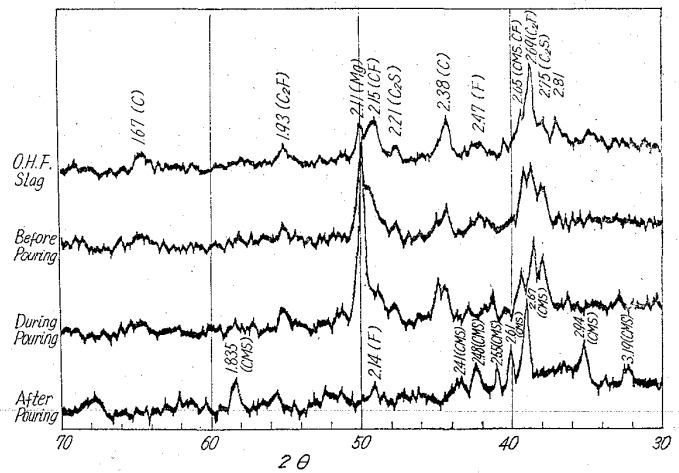


Fig. 2. X-Ray diffraction data of semi-killed steel slags. (Ch. No. 3)

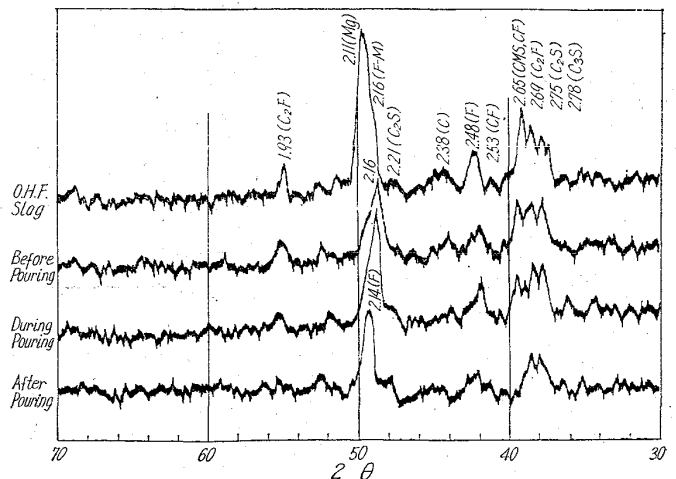
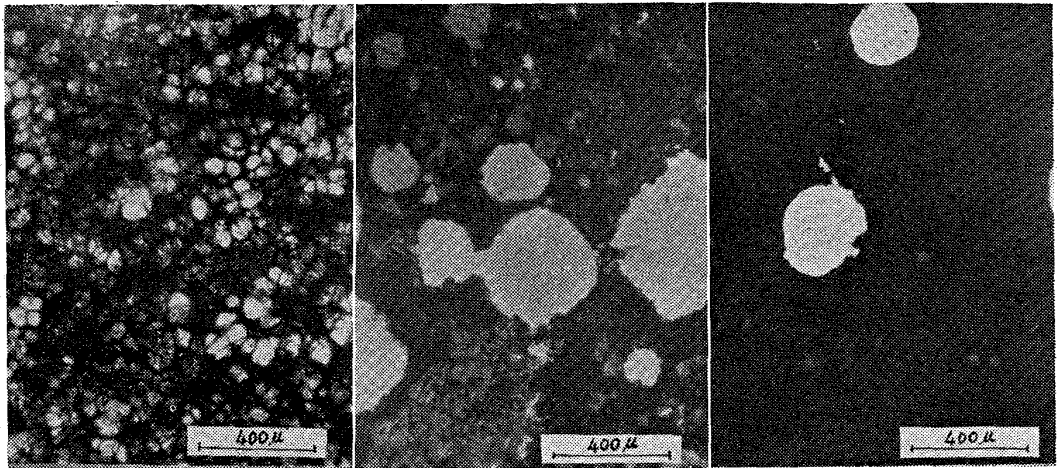


Fig. 3. X-Ray diffraction data of rimmed steel slags. (Ch. No. 5)

よつて Free Oxide の種類に特徴がある。リムドスラグには MgO と FeO が、セミ・キルドには CaO が、キルドには MnO が多い。特にリムドには FeO が多い。注入の進行とともに、結晶成分は減少、消滅する傾向がある。

3. 顕微鏡観察

薄片を作成して、顕微鏡観察を行なった。一般に平炉スラグは、50 $\mu$  程度のカルシウム・フェライトおよび珪酸塩の比較的均質な結晶質混合物で、空隙は少ない。取鍋内では、注入の進行に伴い、結晶粒度、空隙にかなり変化が起る。変化の程度は鋼種によつて、また、採取位置によつて異なるが、一般にリムド・スラグおよびセミ・キルドは気泡状空隙多く、薄片の不透明度が注入とともに増大する (Photo. 1)。平炉スラグには、Free CaO および Free MgO が認められるが、注入とともに減少する。取鍋ライニングの耐火物は微量石英以外は認められなかつた。



O. H. F. slag (Killed steel)

Ladle slag during pouring (Semi killed steel)

Ladle slag after pouring (Rimmed steel)

Photo. 1. Microstructures by thin-section microscope.

IV. 考 察

1. 平炉スラグ成分

鋼種間に顕著な相異が認められるのは、FeO および SiO<sub>2</sub> 含有量である。これらはともに塩基度と関係がある。塩基度および FeO はキルド<セミキルド<リムド・スラグの順に大きくなる。鉍物成分は、いずれのスラグも 2CaO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·MgO·SiO<sub>2</sub>, FeO, MgO, CaO から成るが、リムド鋼には MgO および FeO が、キルド鋼には MnO が比較的が多い。

2. 取鍋スラグ成分の時間経過による変化

注入の時間経過とともに、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO の増加と CaO, FeO, MgO の減少が起るが、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の増加によつて、スラグの塩基性酸化物の取鍋ライニング侵蝕効果は減ずる。酸性酸化物の束縛をうけない塩基性の定義として、塩基度 CaO/SiO<sub>2</sub> が一般に用いられているが、取鍋ライニングの侵蝕には、CaO のほかに FeO, MnO, MgO も相当寄与するので、これらの成分をすべて含んだ過剰塩基なるパラメーター<sup>1)</sup>がより適当と思われる。塩基度および過剰塩基の時間経過を Fig. 4 に示したが、時間とともに減少する傾向がある。

3. 取鍋ライニングの損耗

取鍋スラグの時間経過による成分変化から、取鍋レンガの損耗量を推定することを試みた。取鍋レンガの損耗によつて、スラグの SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分が増加する。SiO<sub>2</sub> 成分の増加によつて、損耗量を計算した。取鍋スラグ量を 2000kg として、取鍋レンガの SiO<sub>2</sub> 含有量を 68% と仮定すると、SiO<sub>2</sub> の増加 5.5% に対して取鍋レンガ 162kg, 6.5% 増加に対しては 191kg となる。実際の SiO<sub>2</sub> 成分変化は 5~10% であるが、脱酸剤と

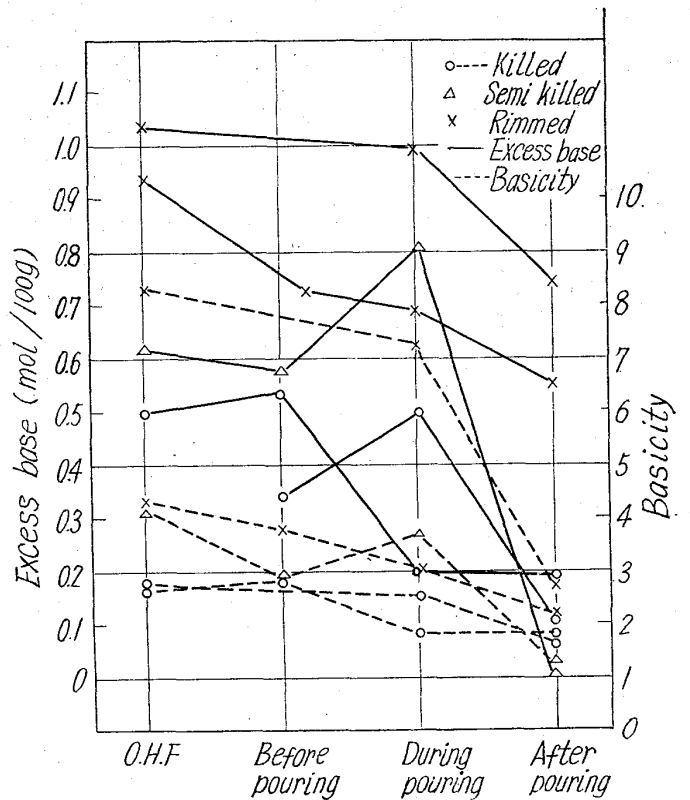


Fig. 4. Variations of basicity and excess base.

してシリコンを使用する場合は正確を期し難い。また、取鍋レンガ損耗量から推定した結果、180 kg/ch. であつた。

V. 結 論

注入中における取鍋スラグ成分変化を調査して次の結論をえた。

1. 注入の時間経過とともに、スラグ成分のうち、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO が増加し、CaO, FeO, MgO が減少する。
2. 塩基度および過剰塩基は注入の時間経過とともに減少する。

3. 取鍋スラグの結晶成分は時間とともに減少する。
4. 平炉スラグの結晶成分は Ca-ferrite, Ca-silicate が主成分であるが、そのほか Free CaO, FeO, MnO, MgO が含まれていた。
5. スラグ成分のうち SiO<sub>2</sub> 含有量から取鍋レンガ損耗量を推定した結果、160~190 kg/ch で、ライニング損耗寸法からの計算とほぼ合致していた。

文 献

1) N. J. GRANT and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 167 (1946), 137.

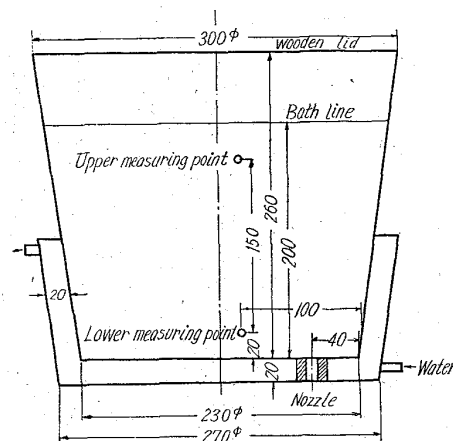


Fig. 1. Size and shape of model ladle (mm).

ノズル下に設置する。計器にはフルスケール 0.7 sec の高感度記録計を用いる。

実験手順は、まず他の容器で 100°C に加熱した熱湯を取鍋内に注入する。内外筒の間に水を通して上下に所定の温度差を生ぜしめた後にストッパーをあけて casting を行なう。この際上記 3 点の温度を測定するのである。なお下部測温点は実際の連続測温点相当とみなす。

III. モデル取鍋内の温度分布の測定

実際の取鍋とこのモデル取鍋との条件を比較するために湯浴の温度分布の測定を行なった。測定位置は Fig. 2 に示すように底部から 10, 70, 140 および 200 mm 離れた面内で中心および中心と側壁の 4 等分点とした。

受湯 10min 後の測定結果を Fig. 2 に示す。水平方向には温度差が生ぜず上下方向のみに温度差がある。これは実際の取鍋と同様の現象である<sup>3)</sup>。200mm の点と 140mm の点が同じ温度であり、これ以下にのみ温度差があるが、この点は実際の取鍋と若干異なっている。しかし本実験ではこの程度の再現性で十分であると考えられる。

IV. 実験結果

モデル取鍋のノズル下の測温値が正確かどうか調べるために、取鍋内湯浴に温度差をつけないで (水冷しない

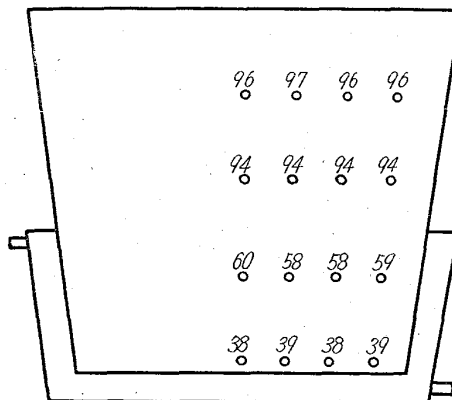


Fig. 2. Temperature distribution of water bath in model ladle at 10 mm after tapping.

621.746.512:621.746.513

(78) 取鍋内鋼浴温度と鑄込流温度の差におよぼす鑄込速度の影響について

(鋼の鑄込温度に関する研究—II) No. 64240

日本製鋼所, 室蘭製作所 pp1750~1751  
○平岡 昇・古沢 正義

On the Influence of Casting Rate on the Temperature Difference between Steel Bath in Ladle and Casting Stream.

(Studies on the pouring temperature of steel — I)

Noboru HIRAOKA, and Masayoshi FURUSAWA.

I. 緒 言

連続浸漬測温法<sup>1)</sup>により測定した取鍋内鋼浴温度と浸漬熱電対による鑄込流温度を比較すると、大径のノズルで高速鑄込みを行なう鑄鋼では両者の値が一致するのに対し、小径のノズルで低速鑄込みを行なう鍛造用鋼では鑄込流の温度が低く観察されることはすでに報告した<sup>2)</sup>。後者の場合鑄込流の測温値が真の溶鋼温度を示すものであるか、あるいは測定誤差を含むものであるのかという問題がおこる。この問題は現場における比較試験をいかに行なつても解決できない。そこで実験室内においてモデル試験を行なつてこの問題を解明することにした。

II. 実験方法

溶鋼の代用の流体としては種々のものが考えられているが、本報では水を用いることにした。取鍋内の溶鋼は底部および側壁の内張煉瓦に熱をうばわれ、上部は鋼滓が断熱層として作用するために、頂高底の温度分布を示すようになる<sup>3)</sup>。そこでモデル取鍋は Fig. 1 に示すように亜鉛鉄板で作りその下半部を水冷する。また上部には木製の蓋を設ける。ノズルはゴム栓に孔を開けて製作し、これを取鍋下部の孔にさしこむ。ストッパーはファイバ管の先にビニールテープを巻いたものとする。ノズルの径は 3.5, 5.0, 7.0, 10mm とする。

熱電対は線径 0.2mm の C-C 線を用い、Fig. 1 に示すように取鍋底部から 20 および 150mm の点および