

部に化合物である CaF_2 , $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ が検出されたことも注目される。

4. 考察

4.1 使用中の変質と挙動

マグネシアスタンプ炉床が使用中に受ける変質の種類を考えると、つぎの諸点が特に重要である。

- ① 加熱による焼結、緻密化
- ② スラッグの侵入による化学組成、鉍物組成の変化
- ③ メタル(溶鋼, 溶銑)の侵入
- ④ 上記の変質による熱間強度の低下

すなわち、マグネシア炉床は使用中の加熱効果により焼結し、同時に炉内よりスラッグが侵入して焼結を助長し化学組成も変化する。Table 1 にみられる高圧縮強さ(冷間)はこのためである。

化学組織の変化は、Table 2 のように Fe-Oxide, SiO_2 , CaO の増加と MgO の減少によつて特徴づけられる。この場合 Fe-Oxide, SiO_2 はスラッグよりの侵入によることが明瞭であるが、 CaO はスラッグ起源のみならず、補修用ドロマイトに起源するものを含むことが考えられる。特に試料は化学組成、鉍物組成から推定して、マグネシアスタンプではなく、補修用ドロマイトによつて形成されたドロマイト炉床であろうと考えられる。B 試料稼働面に比較的多量の Cr_2O_3 が認められたが、これは含 Cr 鋼の溶製に起因するものである。

侵入成分の挙動も成分により特徴があり、Fe-Oxide は比較的稼働面近くに留るが、 SiO_2 は深部まで侵入する。 Al_2O_3 , MnO は一定距離のところまで極大濃度を示している。

荷重軟化点がいずれの個所でも低いのは、以上の化学組成変化に基く耐火性の低下によるもので、実際使用時の電炉炉床は高温では軟化し易い状態にあることが今回の結果から容易に推測される。

Fig. 2 は使用後の変質状況を平炉炉床での調査結果²⁾と比較したもので、平炉、電炉とも深部まで成分変化をうけているといえる。

4.2 電炉スタンプ炉床の損耗機構と対策

今回の使用後変質状況の調査結果からその損耗機構を考察すると、損耗の大部分は稼働面の化学組成変化による耐火性低下に起因するといえる。すなわち、稼働面の

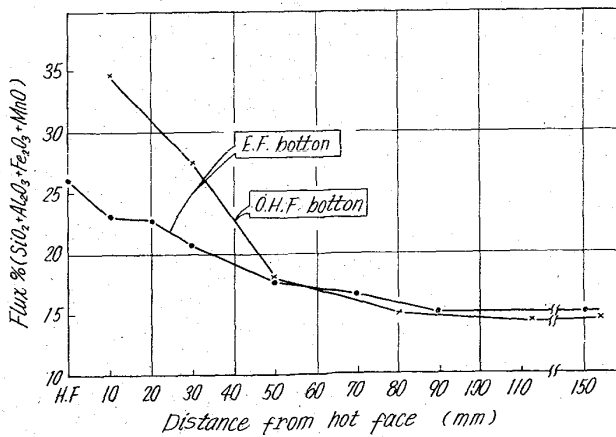


Fig. 2. Distribution of flux-components in used magnesia hearths.

耐火性は Flux 成分量の増加により低下し、使用条件下では溶流あるいは摩耗される。さらに、切断面の観察結果にもみられるようにメタルが組織内に侵入しており、使用中炉床が部分的に剝離浮上を起す可能性もある。

炉床稼働面が損耗を起すのは、今回の調査によると耐火度(ゼーゲル錐溶倒温度)が $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 以下になるときであり、化学組成面では Flux 成分 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$) が 20% 前後に達するとその危険性が增大するといえる。

電炉炉床の損耗対策としては、上記の損耗機構から考察して

① 緻密な炉床をつくる。(気孔率の高い炉床には Flux 成分の侵入が速い)

② Flux 成分の少ない炉床材を使用する。

①の対策に対しては炉床の施工法、焼付条件、スタンプ材の粒度構成などが重要であり、②に対しては、原料の選択が重要である。この他使用条件の面では溶製温度の上昇を極力抑えることが望ましい。

5. 結 言

電炉炉床に使用したマグネシアスタンプの変質状況を使用后試料について調べその損耗機構を考察した。

マグネシアスタンプは使用中に Fe-Oxide SiO_2 などを吸収して変質し、低耐火性、低熱間強度の炉床となり、耐火度が $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 以下になると溶損をおこす。

耐食性の高い炉床を得るには、緻密な炉床を造成し、炉床材の材質も純度の高いものが望ましい。

文 献

- 1) 山口, 西村: 鉄と鋼, 44 (1958) 12, p. 1354
- 2) 大庭, 杉田: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 440

(104) 溶鋼と耐火物との反応に関する研究

住友金属工業, 中央技術研究所

工博 田上 豊助・○池田 隆果

Study on Chemical Reactions between Liquid Steel and Refractories.

Dr. Toyosuke TANOUÉ and Takami IKEDA.

1. 結 言

製鋼造塊過程において溶鋼は各種耐火物と接触する。鋼中の酸化介在物の成因としては周知のごとく溶鋼の脱酸反応、空気酸化、スラッグおよび耐火物の物理的な混入、溶鋼と耐火物との化学的な反応、溶鋼組成によつて決定される凝固中の析出などが考えられるが、このうち溶鋼と耐火物との化学的な反応は反応生成物の物理的な混入の原因ともなり、また溶鋼組成をも変化せしめ、鋼中に最終的に生成する地疵および非金属介在物の種類と組成を左右する重要な因子であろうと推察される。しかし現在のところ溶鋼と耐火物との反応に関する正確な知識は少なく、定量的関係の把握の上に立つて適切な耐火物の選択を行なうことは著しく困難な状態である。

Table 1. Chemical composition and structure of refractories.

Refractory	Chemical composition, %							Structure by X-ray diffraction		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Mullite	Corundum	α-Cristobalite
Silica	—	0.80	0.12	0.70	tr	0.01	0.02	—	—	—
Fire clay	46.28	49.11	1.17	0.84	tr	0.50	1.27	S	W	W
Chamotte	44.90	47.97	2.39	1.55	tr	0.03	0.88	S S	S	W
High alumina	28.23	68.59	0.41	0.56	tr	0.01	1.42	S	M	W

本報では Mn 含有鋼と SiO₂ および SiO₂-Al₂O₃ 系耐火物との反応を予備的に試験し、続いて耐火物の主要成分である SiO₂ と Mn 含有鋼, Cr 含有鋼, Cr(-Ni)-Mn 含有鋼および Mn-Al 含有鋼との反応を試験して各種鋼と SiO₂ との反応の機構, 耐火物と反応を起す溶鋼組成限界および耐火物の溶損量などを検討した。

2. 試験方法

鋼試料は電解鉄を MgO ライニングした高周波炉で大気溶解し、径 15mm 長さ 85mm の形状にしたものを用いた。Mn 含有鋼では Mn を 6% まで, Cr 含有鋼では Cr を 25% までそれぞれ含有させた。13% Cr 鋼, 18% Cr 鋼, 18% Cr-9% Ni 鋼では試験時に Mn を 3% まで添加した。Mn-Al 含有鋼では Mn を 0.4, 0.6, 1.4%, Al を 0.15% まで含有させた。また Mn

を 0.6, 1.0%, Al を 0.05% 含有し, Si をも含有させたものも用いた。

耐火物は内径 20mm, 高さ 100mm, 肉厚 5mm の SiO₂, ロー石, シヤモット, 高アルミナ質の 4 種類の坩堝を用いた。その組成を Table 1 に示した。

鋼試料を坩堝中に装入し, Ar 雰囲気中で高周波溶解し, 所定温度に所定時間保持し坩堝中で凝固させた。坩堝は 3 個を一緒にして MgO 坩堝中に装入し, 周囲の隙間は耐火物粉末を充填し, 3 個の坩堝の中央に熱電対を挿入した。この位置での温度と溶鋼温度との差は 10°C 以内であり, 試験時の温度は補正した。

予備試験は Mn 0.19% および 0.64% 含有した鋼を 1550°C, 1600°C にそれぞれ 15 min, 30 min 保持した。各種鋼と SiO₂ との反応試験は 1600°C に 1 hr 保持した。

3. 試験結果および考察

SiO₂ および SiO₂-Al₂O₃ 系耐火物と Mn 含有鋼との反応の結果を Fig. 1 に示した。温度が高いほど, また反応時間が長いほど Mn 濃度に対する Si 濃度が高くなっていた。1600°C に 30 min 保持した場合にはシヤモット, ロー石, 高アルミナ, SiO₂ の順に Mn 濃度に対する Si 濃度が高かった。これらの反応によつてスラグが少量生成したが, その組成は耐火物が SiO₂ の場合には SiO₂ 飽和組成, シヤモット, ロー石の場合にはムライトおよびコランダム飽和組成と考えられた。高アルミナではスラグは生成しなかったが耐火物壁は全面が反応していた。反応の機構は Mn による SiO₂ の還元反応と考えられ, 耐火物の種類によつて Mn 濃度に対する Si 濃度が異なるのは生成スラグの SiO₂ および MnO の活量の差異によるものと考えられる。

Mn 含有鋼および Cr 含有鋼と SiO₂ との反応試験結果を Fig. 2(a) に示した。生成スラグは SiO₂ 約 50% の SiO₂ 飽和組成であり, Mn および Cr 濃度に対する Si 濃度の関係は

$$\text{Mn 含有鋼の場合 } [\text{Si}\%] = 0.72 [\text{Mn}\%]^2$$

$$\text{Cr 含有鋼の場合 } [\text{Si}\%] = 0.00135 [\text{Cr}\%]^2$$

と Mn および Cr 濃度の 2 乗に比例する式で表わされた。このことから SiO₂ 飽和組成の溶鋼の Si に対する Mn と Cr の強度の関係は

$$0.043 [\text{Cr}\%] = [\text{Mn}\%]$$

と考えられる。

13% Cr-Mn, 18% Cr-Mn, 18% Cr-9% Ni-Mn 含有鋼と SiO₂ との反応の結果, 生成したスラグはいずれも SiO₂ 約 50% の SiO₂ 飽和組成であり, Mn 濃度に対する Si 濃度は 13% Cr, 18% Cr, 18% Cr-9% Ni 含有鋼の順に高くなった。Mn および Cr 濃度

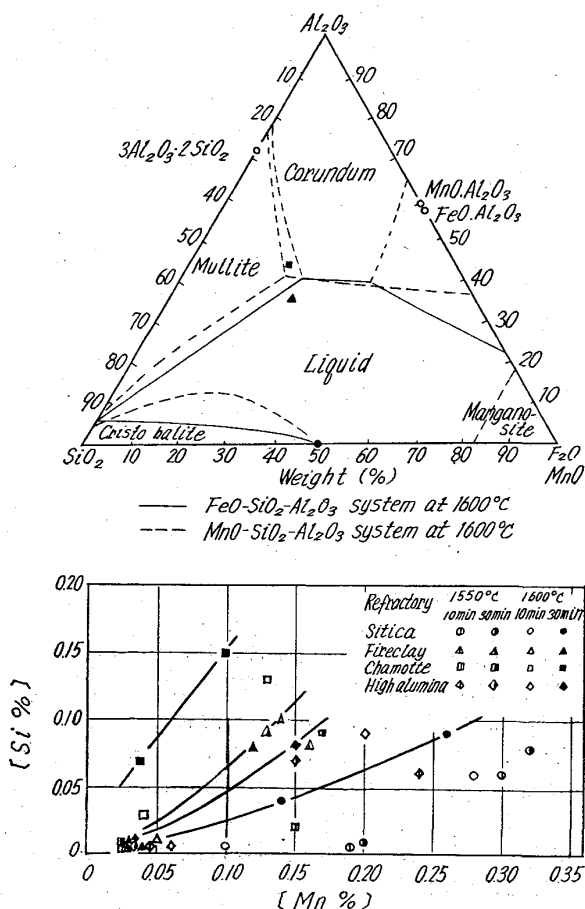


Fig. 1. Chemical compositions of metal and slag after reaction between liquid steel containing Mn and SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ refractories.

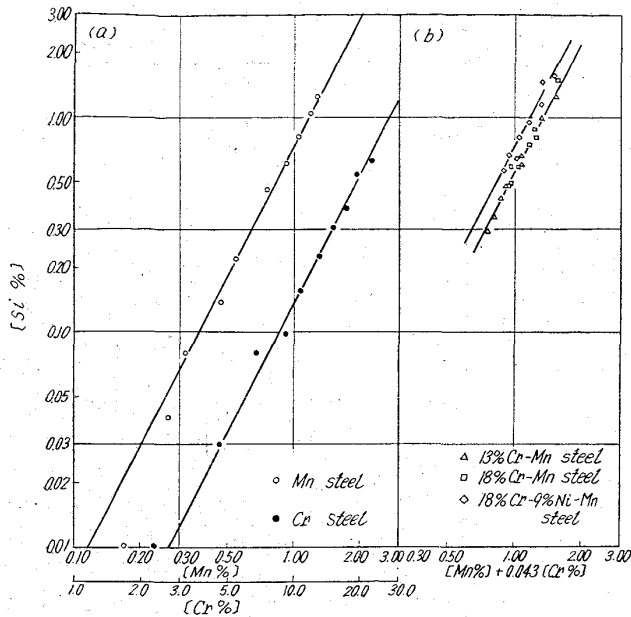


Fig. 2. Chemical composition of steel containing Mn and Cr saturated with SiO₂ at 1600°C.

の合計に対する Si 濃度の関係を Fig. 2 (b) に示したが、実験範囲においてはいずれも次のような 2 次式で表わし得た。

13% Cr-Mn, 18% Cr-Mn 含有鋼の場合:
 $[Si\%] = 0.55 ([Mn\%] + 0.043[Cr\%])^2$

18% Cr-9% Ni-Mn 含有鋼の場合:
 $[Si\%] = 0.72 ([Mn\%] + 0.043[Cr\%])^2$

13%, 18% Cr 含有鋼の場合に係数が小さくなるのは Mn, Cr 各含有鋼の場合よりもスラグ中の MnO および Cr-Oxide の活量が減少したためと考えられる。メタル-スラグ間の Mn および Cr の分配は Fig. 3 に示したごとく

$$(Cr\%)/(Mn\%) = 0.6(0.043[Cr\%]/[Mn\%])$$

で表わされた。

Mn-Al 含有鋼, Mn-Al-Si 含有鋼と SiO₂ との反応の結果, 生成したスラグはいずれも SiO₂ 約 50% の SiO₂ 飽和組成で, Al₂O₃ 濃度は 約 20% までであり,

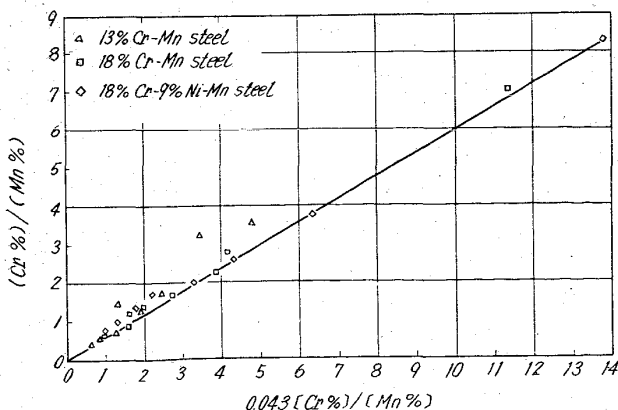


Fig. 3. Distribution of Mn and Cr between liquid steel containing Mn and Cr and slag saturated with SiO₂ at 1600°C.

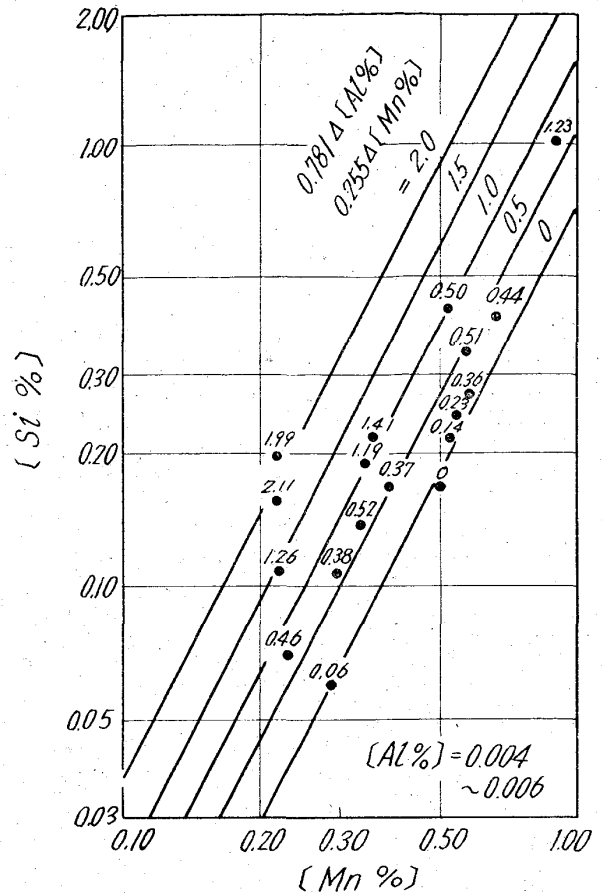
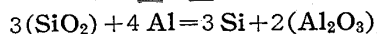
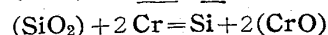
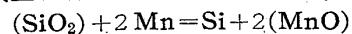


Fig. 4. Chemical composition of metal saturated with SiO₂ after reaction between steel containing Mn and Al and SiO₂ at 1600°C.

Al 濃度はいずれも 0.004 から 0.006% となつた。スラグの Al₂O₃ 濃度の増加につれて Mn 濃度に対する Si 濃度が高くなつている傾向が認められたが定量化は困難であつた。そこで反応による Al および Mn 濃度の減少量の比を還元し得る Si 量の比として表わすと Fig. 4 に示す結果が得られ, かなり定量化できた。

以上の試験結果を用いて各種溶鋼と SiO₂ とが 1600°C において平衡に達するまで反応を起した場合のスラグの生成量および SiO₂ の溶損量を検討した。反応は



の式により化学量論的に進行するとし, liquid Fe による SiO₂ の還元反応および反応による溶鋼の脱酸, 酸化は考慮しなかつた。また Cr-Mn 含有鋼の場合には反応によつて Cr 濃度の減少は起らず, Mn-Al 含有鋼の場合には反応後の Al 濃度は 0.005% となり, 生成するスラグの SiO₂ 濃度はいずれも 50% であると仮定した。これらの仮定に立つて計算した値を総括して Fig. 5 に示した。すなわち Mn 含有鋼の場合よりも Cr-Mn 含有鋼, Mn-Al 含有鋼の場合の方がスラグの生成量および SiO₂ の溶損量は大きく, また Si 濃度の増加によつてスラグの生成量および SiO₂ の溶損量は減少することがわかつた。

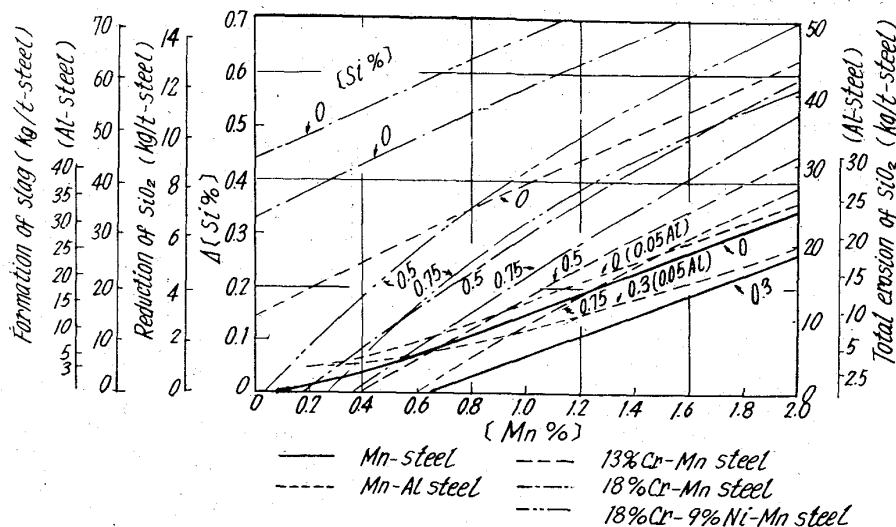


Fig. 5. Quantity of SiO₂ erosion by liquid steel at 1600°C.

4. 結 言

1600°C における SiO₂ と Mn 含有鋼, Cr 含有鋼, Cr(-Ni)-Mn 含有鋼, Mn-Al 含有鋼との反応を試験した。結果は次の通りである。

(1) SiO₂ と反応を起す溶鋼組成の限界は次式で示され、これ以下の Si 濃度の場合には SiO₂ 溶損が起る。

Mn 含有鋼: $[Si\%] = 0.72[Mn\%]^2$

Cr 含有鋼: $[Si\%] = 0.00135[Cr\%]^2$

13%, 18% Cr-Mn 含有鋼:

$[Si\%] = 0.55([Mn\%] + 0.043[Cr\%])^2$

18% Cr-9% Ni-Mn 含有鋼:

$[Si\%] = 0.72([Mn\%] + 0.043[Cr\%])^2$

Mn-Al 含有鋼では Si 濃度に無関係に SiO₂ の溶損が起る。

(2) Mn 含有鋼よりも Cr-Mn 含有鋼, Mn-Al 含有鋼の方が SiO₂ の溶損量は大きく、各場合とも Si 濃度の増加によつて SiO₂ の溶損量は減少する。

(105) ジルコン質レンガの取鍋への使用

八幡製鉄所, 製鋼部 ○伊藤 裕雄
藤島 武熊・二村 政則

Use of Zircon Brick in Ladle.

Yasuo Ito, Takekuma FUJISHIMA
and Masanori FUTAMURA.

1. 結 言

当所洞岡転炉工場では低炭リムド鋼の出鋼比率が高いため、取鍋レンガの侵食が大きい。このため、取鍋持続回数がバラツキ、鍋回転が不良となり、生産遂行上の問題点であつた。この対策として、鍋の持続回数を延長し、修理回数を減らすため、ジルコン質レンガの使用を検討した。ジルコン質レンガのごとき高級レンガを普通鋼用取鍋に使うのは当所では最初であつたため、実用化までに以下のように数次の試験を行なつた。なお取鍋容量は 70 t である。

第 1 次試験 100% ジルコンレンガをスラグラインのみに使用。

第 2 次試験 スラグラインと溶鋼接触部 2 段にジルコンレンガ, 品位別張り合わせ試験。

第 3 次試験 敷と側壁 1 段を除く全面ジルコンレンガの試験。

その結果、ほぼ実用化の確信を得たので、その試験経過を報告する。

2. 第 1 次試験

2.1 試験要領

第 1 次試験はジルコン質レンガ使用の可能性を調べるため、小規模にスラグラインのみの張り合わせ試験を行なつた。試験

レンガとロー石レンガとの比較を Table 1 に、張り合わせ状況を Fig. 1 に示す。

取鍋の壁レンガ築造段数は 11 段である。スラグラインの部分は上部 8, 9, 10 段で、ここにジルコンレンガを使用することとし、ジルコンレンガの不足部分に高アルミナレンガを使用して、両者の比較試験も同時に実施した。

2.2 試験結果

ジルコンレンガの溶損は非常に少なかったが、高アルミナレンガの溶損が大で、10 回使用の時点で、この部分の張りかえを行なつた。さらに取鍋寿命 29 回で敷と高アルミナレンガのスラグライン部を張りかえた。以後 43 回まで使用して、内張りレンガ全部を取りかえた。この際、ジルコンレンガのスラグラインのみはまだ溶損が少なく再使用が可能であつたので、この部分 (8, 9, 10 段) を残し、その他を全部張り替えて使用することにした。しかし、新しく使用を開始して 4 回目に地金除去の失敗から、スラグラインのジルコンレンガが脱落したので、結果的には 47 回でジルコンレンガの使用も中断された。47 回使用後のスラグラインジルコンレンガの溶損状態を Table 2 に示す。

Table 1. Properties of bricks-I.

Brick	Zircon brick	Roseki brick	High alumina brick
(1) Physical properties			
bulk density	3.54	2.14	2.40
apparent specific gravity	4.62	2.48	2.86
porosity (%)	23.4	12.2	15.7
compressive strength(kg/cm ²)	1.188	1.069	1.260
refractoriness (S-K)	36<	26	35
(2) Chemical composition(%)			
SiO ₂	32.95	70.23	38.74
Al ₂ O ₃	0.12	23.82	56.83
Fe ₂ O ₃	0.13	1.73	2.43
ZrO ₂	66.25		