

(95) 連続铸造におけるタンディッシュ
ノズル用耐火物の溶食試験

(鋼の連続铸造に関する研究—V)

神戸製鋼所, 中央研究所 鈴木 章
 // 高砂工場 高田 寿
 // 中央研究所 鈴木 武
 品川白煉瓦, 技術研究所 石沢 健喜

Corrosive Resistance Test of Refractories for
Tundish Nozzle Used in the Continuous
Casting of Steel.

(Study on the continuous casting of steel—V)

Akira SUZUKI, Hisashi TAKADA,
Takeshi SUZUKI and Kenki ISHIZAWA.

1. 緒 言

連続铸造の铸造条件の中で注入速度をコントロールすることは、操業を安定し、一定の品質の铸塊をうるために必要なことはいままでもない。多量の溶鋼を終始、一定の条件で注入するためにはストッパーによる調節が行なわれるのが普通であるが、この場合でも当然ノズルが溶鋼に侵食されず、その直径が铸造中に変動しないことが望ましい。著者らは各種のタンディッシュノズル用耐火物について実験的な溶鋼による侵食試験を実施し、

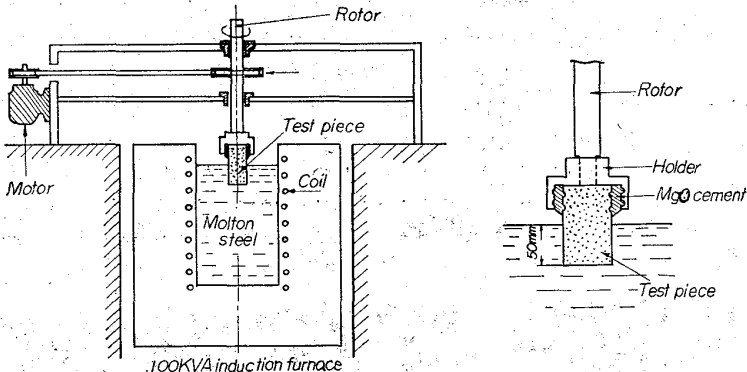


Fig. 1. Normal dipping and rotating test apparatus.

Table 1. Main chemical composition and physical properties of the specimens.

Type of material	Main chemical composition(%)					Physical properties			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	CaO	Normal refractriness SK	Apparent porosity %	Bulk density g/cm ³	Compressive strength kg/cm ²
Siliceous	72.7	16.5	—	—	—	26	22.1	1.97	409
Fireclay	60.9	32.4	—	—	—	33	16.1	2.04	695
Mullite	23.0	76.3	—	—	—	36	27.8	2.85	245
High alumina	9.1	87.9	—	—	—	>37	24.1	2.68	743
Corundum	—	>98	—	—	—	>37	25.0	2.28	154
Electro fused magnesia	—	—	97	—	—	>37	19.9	2.77	418
Zircon (a)	* 37.4	2.8	—	59.0	—	37	18.4	3.35	945
Zircon (b)	* 34.0	—	—	65.0	—	>37	27.0	3.38	787
Semi-stabilized zirconia(a)*	—	—	—	96	3	>37	23.2	4.37	840
Semi-stabilized zirconia (b)*	—	—	—	94	5	>37	39.4	3.45	505
Semi-stabilized zirconia (c)	—	—	—	91	8	>37	24.7	3.98	315

* Rotating test in molten steel was also carried out in these specimens.

ノズル材としての適性を比較検討した。

2. 実験方法

供試材の化学成分および特性値を Table 1 に、試験装置の概略を Fig.1 に示す。実験はまず各種供試材を溶鋼中に静止状態で侵漬保持する静的侵食試験を行ない、各種耐火物の連続ノズル材としての適性を定性的に調査検討した。しかるのち、適性を有すると認められた数種の耐火物について、さらに溶鋼中で試料を高速回転させる動的侵食試験を行ない、溶食量を定量的に調査検討した。すなわち、タンディッシュノズルの溶鋼による侵食現象が化学的侵食と機械的摩食の結合されたものであり、ノズルを通過する溶鋼の速度は非常に大きく、当然、機械的摩食の因子が大きいと思われるので、できるだけ実際条件に近ずける意味で試料を回転させた。回転速度は連続の場合のノズルを通過する溶鋼流速と試料の周速がほぼ一致するように設定した。また、溶鋼の組成、温度、あるいは保持時間など、苛酷な条件としたのは溶食量の差を明確にするためである。溶食量の測定は試験前後の寸法変化より求める方法と体積変化を直接測定する水銀埋没法を用いた。

各試験条件を以下に示す。

2.1 静的侵食試験条件

試験片形状: 30 mm φ × 150 mm (溶鋼中浸食部分の長さ 50 mm)

試験片予熱温度: 900~1000°C

溶鋼組成: 2%Mn 鋼 (C 0.30~0.35%, Mn 1.90~2.10%, Si 0.40~0.50%)

溶鋼温度: 1530~1550°C

溶鋼中保持時間: 15 min

2.2 動的侵食試験条件

試験片形状: 60 mm φ × 100 mm (溶鋼中侵漬部分の長さ 50 mm)

試験片予熱温度: 900~1000°C

溶鋼組成: 5%Mn 鋼 (C 0.55~0.65%, Mn 4.80~5.10%, Si 0.60~0.65%)

溶鋼温度: 1580~1630°C

溶鋼中保持時間: 30 min

溶鋼中回転速度: 500 rpm (試験片周速は 94.2 m/min)

3. 実 験 結 果

3.1 静的侵食試験結果

各種耐火物の静的侵食試験後の調査結果を要約すると、

珪酸質耐火物……溶鋼侵漬部は完全に軟化溶融状態を示した。

粘土質耐火物……全面が厚いスラグ状被膜に覆われており、溶食も著しい。内部は局部的にスラグの侵入があり、試験片は磁器状を示す

ムライト質耐火物……耐溶鋼侵食性は粘土質に続いて悪く、耐溶滓侵食性もきわめて悪い。内部は表面より6mm深さにポイキリチック構造といわれる現象¹⁾が認められ、ミクロ的にも再結晶粗大化組織が認められる。

高アルミナ質耐火物……耐溶鋼侵食性、耐溶滓侵食性ともにすぐれているが内部は全透過し変色する。マトリックスは焼結を起こしており、気孔は拡大されてブローホール状になる。

コランダム質耐火物……耐溶鋼侵食性、耐溶滓侵食性ともすぐれているが表層部には骨材の露出がはなはだしい。内部は全透過し、スラグラインでは一部淡紅色を呈する。この変色部はマトリックスがガラス状であり、その中に再結晶物質が生成している。

マグネシア質耐火物……耐溶鋼侵食性はすぐれているが耐溶滓侵食性は相当劣る。内部は全透過し、淡緑色と暗茶褐色の2色に局部変色し、前者はガラス状を呈する。表層部付近の骨材、マトリックス材ともにそれらの粒子は変態割れをおこし微細に破砕している。

ジルコン質耐火物……耐溶鋼侵食性はすぐれているが後述するジルコニアよりはわずかに劣る。耐溶滓侵食性はジルコニアよりすぐれている。内部は表層部にマクロ的に2mm深さの透過層が認められ、ミクロ的にはごく表面にガラス質生成物が認められる。しかし、この部分を除けば試験前と比べて変化はない。

ジルコニア質耐火物……耐溶鋼侵食性、耐溶滓侵食性ともにすぐれており、湯離れ性ももつともすぐれている。内部は変態割れと思われるクラックが多数発生している。マクロ的には試験前と変わらず、ミクロ的な観察で、ごく表層部分に焼固による気孔の拡大が認められる程度である。

以上の調査結果により、各種耐火物の溶食は材質により、大別してFig.2に示すような形態に分けられる。これらの形態から、各耐火物を連铸タンディッシュノズル材として想定した場合、ムライト型は高温溶鋼にさらされる表面に溶融部分が生成されやすく、長時間使用中にはこれがスラグ化して溶食が大きくなる。高アルミナ型は静止溶鋼中での溶食は少ないが、ノズルとして高速で流れる溶鋼に洗われることを考えれば表面に露出した骨材の剝離の危険性が高い。また透過焼結部分の存在は長時間溶鋼中にさらされるうちに変質低融化する。これらに対してジルコニア型は耐溶食性にすぐれていることはもちろん、透過部がほとんど存在せず、湯離れ性もきわめてよいことから、もつともノズル材に適した材質と考えられる。

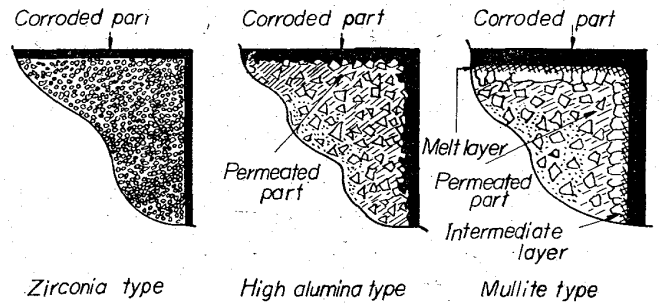


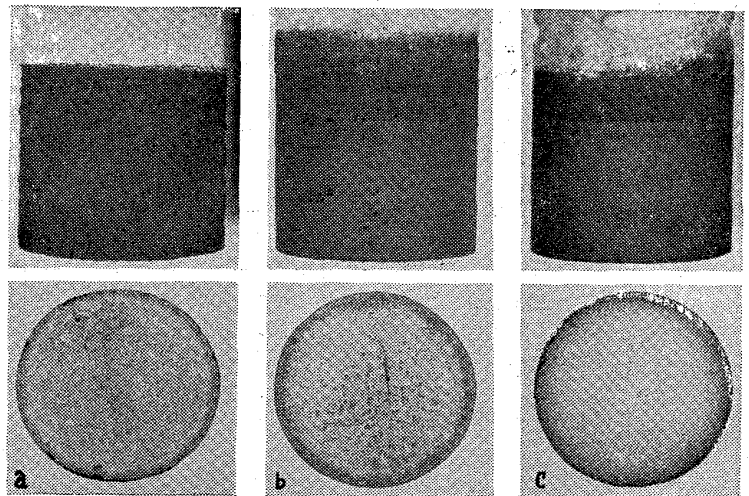
Fig. 2. Typical corrosion mechanism of refractories.

3.2 動的侵食試験結果

前述の静止侵食試験結果からジルコンおよびジルコニア耐火物を数種選び試験を行なった。試験後の溶食量測定結果をTable 2に、断面状況の一例をPhoto. 1に示す。

本試験条件の下ではジルコニアは溶鋼侵漬部表面が酸化鉄色に変色しているが、溶食は認められず、内部の変質もなく、きわめてすぐれた耐溶食性を示した。しかしながら、わずかの残存膨張が見られる。これはジルコニアの変態に基づくものであり、供試材が部分安定化ジルコニア²⁾であるためであろう。

ジルコン(a)においては試験後表面はあばた状の“ふくれ現象”が生じ見掛上体積が膨張する。このふくれ部分はミクロ的には非晶質の溶融層であり、その中にムライトと解離ジルコニア¹³⁾をかなり晶出している。またこの非晶質部分に隣接する試験片の内部にはマトリックスに一部ガラス相の生成する層があり、溶食厚さも本試験に供試したものの中で最も大きい。ジルコン(b)はマクロ的には“ふくれ現象”は認められないが、ミクロ的にはやはり薄い非晶質の溶融層が認められる。しかしこの層中にはムライトの生成は認められず、解離ジルコニアのみが晶出しているだけで、溶融層内側の変質もまったく認められない。溶食厚さはジルコン(a)の



a) Zircon (a) b) Zircon (b) c) Semi-stabilized zirconia

Photo. 1. Appearance of surface and cross section of zircon and zirconia refractories after rotating test. (×1/2)

Table 2. Result of rotating test in molten steel.

Specimens			Thickness of corrosion (mm)	
Material	Firing temp. °C	dia. mm ϕ	Measured from dimension change	Measured from volume change
Zircon (a)	1400	60	+0.08	-0.46
Zircon (a)	1500	60	+0.14	-0.36
Zircon (b)	1400	60	-0.30	-0.25
Zircon (b)	1500	60	-0.22	-0.24
Semi-stabilized zircon(a)	—	60	+0.11	+0.16
Semi-stabilized zircon(b)	—	60	+0.10	+0.07

約 1/3 である。

またジルコン耐火物において供試材製造時の焼成温度の高い場合に耐溶食性をいくらか高めることが明らかとなった。

4. 結 言

各種耐火物の溶食試験を行ない、連铸タンデッシュノズル材としての適性を調査検討した結果、次の結論を得た。

1) ジルコンおよびジルコニア耐火物は耐溶鋼侵食性においてすぐれており、連铸タンデッシュノズル材としてもつとも好ましい。

2) ジルコンおよびジルコニア耐火物において ZrO_2 組成の高いものほどすぐれた耐溶鋼侵食性を有するが、ジルコニア耐火物は耐溶滓侵食性でジルコン耐火物に劣る。また同一原料では製造時の高温焼成は耐溶食性を改善する。

文 献

- 1) 吉木: 耐火物工学, (1962), p. 84, p. 431
- 2) 斎藤, 宗宮: レアメタル, No. 23, p. 44
- 3) N. A. TOROPOV and F. ya GALAKHOV: Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., (1960), p. 160

(96) 純酸素転炉, 連続製造により製造した硬鋼線材の材質について (連続製造により製造した鋼の材質について— I)

北日本特殊鋼, 八戸工場

工博 小池 伸吉・○木村 皓

On the Quality of Hard Steel Wire Rods from Billet by LD Converter and Continuous Casting Process.

(On the quality of steel from continuously cast billet— II)

Dr. Shinkichi KOIKE and Akira KIMURA.

1. 結 言

純酸素転炉—鋼塊法により製造した高炭素鋼の材質はすでに報告¹⁾²⁾されているように、平炉, 電気炉材と比較して、同等の品質を得ている。

当工場においては連続製造機の完成とともに、純酸素転炉法により溶製した SWRH4A 硬鋼線材用鋼の連続製造ビレットの製造を始め、現在では純酸素転炉—連続製造法により製造される鋼の大部分をしめるに至つてい

る。

本報は純酸素転炉鋼の連続製造ビレットから硬鋼線材の圧延を行ない、圧延過程以後の材質について調査し、鋼塊法による生産材との比較を行なったものである。

2. 試 料

調査した試料の化学成分を Table 1 に示した。試料 AB はいづれも 10 t 純酸素転炉に 100% 溶銑装入を行ない、2 スラグ—キャッチ C 法により溶製し、115 mm ϕ ビレットに連続製造したものである。試料 A は 115 mm ϕ ビレットの化学成分の偏析を調査し、試料 B は 115 mm ϕ ビレットから 5.5 mm ϕ 線材に熱間圧延し、さらに伸線を行ない極限引まで行なつて、その伸線性能を調査したものである。

2. 調査結果

3.1 連続製造ビレットの偏析

ビレット内の成分偏析を調査するため、試料 A について、製造を開始してからの製造時間の経過にともなう長さ方向と、その各断面对の角線上の 3 点、つまり表面から 15 mm 内部 (a, c) および中心部 (b) についての分析結果を Fig. 1 に示した。この場合、全製造時間約 31 min のうち、製造をはじめて 3, 10, 20, 27 min 経過した時に試験片を採取した。Fig. 1 の結果からビレットの長さ方向および断面方向に対してのチャージ内成分偏析はほとんどないことが認められた。

3.2 マクロ組織 (ビレットおよび 5.5 mm ϕ)

試料 B の製造ビレットおよび 5.5 mm ϕ 線材のマクロ組織を Photo. 1 (a)~(d) に示した。Photo. 1 (a) に示す 115 mm ϕ ビレットのマクロ組織には表面にそつて約 5 mm 巾の均一なチル晶があり、その内側にデンドライトが発達し、中心部に 5~10 mm の多孔質部が存在している。このビレットを圧延して 5.5 mm ϕ 線材にしたときの横断面マクロ組織を Photo. 1 (b) に、縦断面マクロ組織を Photo. 1 (c) に示した。5.5 mm ϕ では緻密な均一組織を形成しているが、縦断面マクロ組織の一部に線状の細い中心部偏析が見られる。これはビレットにおける中心部の軽い偏析が 5.5 mm ϕ に圧延しても残存したものと考えられる。この試料を 970°C に 20 min 保持したのち、空冷した場合のマクロ組織を Photo. 1

Table 1. Chemical analysis (Ladle). (%)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
A	0.60	0.25	0.49	0.016	0.018	0.01	tr	0.01
B	0.60	0.26	0.50	0.025	0.012	0.01	0.01	0.03