

る。徐熱膨張特性と耐熱衝撃性の間には系統立つた関連性は見られない。

また実体からの試験片の測定から急熱膨張収縮曲線安定域に近いものは現場使用結果が良好であることが知られた。

本試験法はストッパーヘッドの品質管理、現用品の品質向上に適用して迅速な効果を上げ得ることが知られた。なお焼成条件からくる気孔率の変化と耐熱衝撃性については引続き検討中である。

文 献

- 1) 上田政夫: 耐火物, 73 (1963), p. 87
- 2) 吉田英雄: 耐火物, 83 (1964), p. 270
- 3) 吉木文平: 耐火物工学, p. 596
- 4) 鈴木和郎: 耐火物, 83 (1964), p. 244

(100) AISI 321ステンレス溶鋼による造塊用耐火材の溶損

(造塊用耐火材に関する研究—I)

神戸製鋼所, 中央研究所

工博成田貴一・○富田昭津・村上康雄

On the Chemical Reaction between Molten AISI 321 Steel and Refractories.

(Fundamental study on refractory for ingot making—I)

Dr. Kiichi NARITA, Akitsu TOMITA
Yasuo MURAKAMI.

1. 緒 言

鋼塊の砂キズ欠陥の成因の一つに造塊過程における耐火材の溶鋼による溶損があげられる。とくに溶鋼中に活性元素を含む場合、たとえば AISI321 ステンレス鋼のように Ti を含む場合はその傾向が顕著である。そこで本実験では 321 ステンレス溶鋼を対象にして、通常の造塊に使われる SiO₂-Al₂O₃ 系のシャモット質を中心に、高アルミナ質、ジルコン質、炭ケイ質の各耐火材の 321 ステンレス溶鋼による溶損機構を比較検討した。

2. 実験方法および実験条件

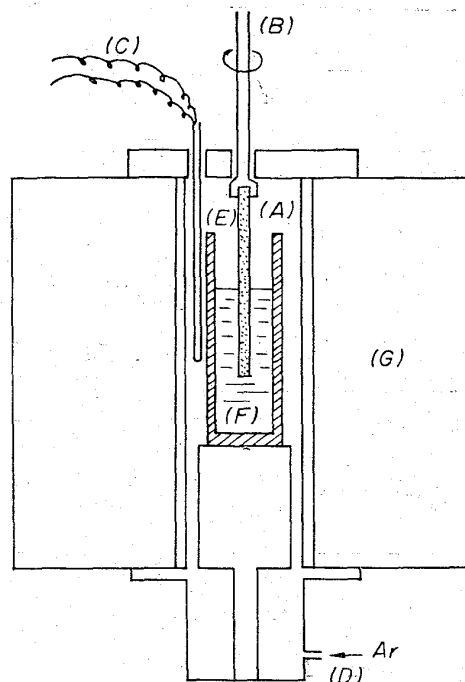
実験の対象とした耐火材の化学成分は Table 1 に、また 321 ステンレス鋼の溶鋼成分は Table 2 に示したとおりである。

Table 1. Chemical composition of refractories (%).

Refractory	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	SiC
Chamotte	67.86	26.47	2.11	0.07	0.63	0.56	—	—
High alumina	11.02	84.56	2.20	0.11	—	—	—	—
Zircon	37.38	3.84	0.77	0.05	0.42	0.30	57.41	—
SiC (unburnt)	68.17	12.77	0.48	0.05	—	—	—	12.14

Table 2. Chemical composition of molten AISI 321 steel (%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Al
<0.08	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030	17.0~19.0	9.0~12.0	0.6~0.7	0~0.5



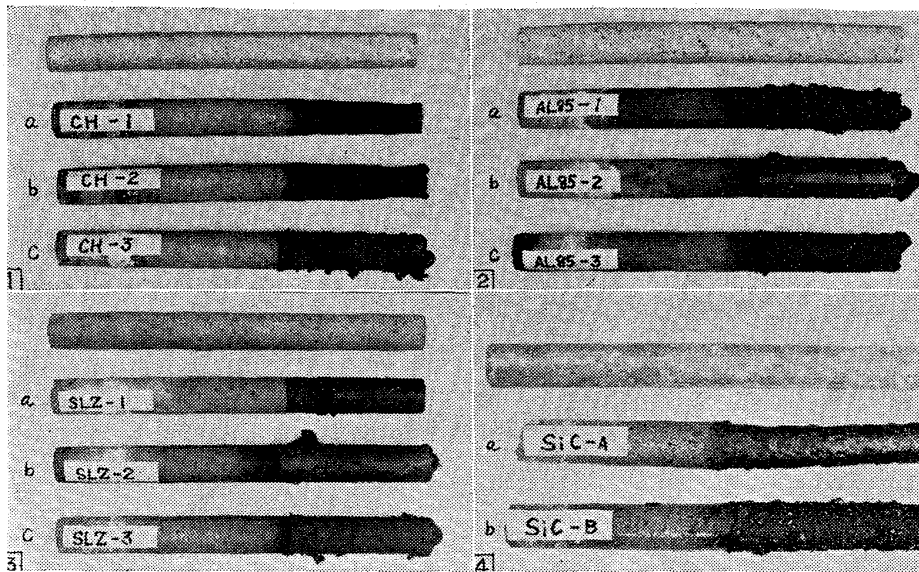
- A. Alumina crucible
- B. Rotating attachment
- C. Pt-Pt-Rh thermocouple
- D. Gas inlet
- E. Refractory sample
- F. Molten steel
- G. Tammann furnace

Fig. 1. Experimental apparatus.

実験装置の概略を示すと Fig. 1 のとおりであり、大型回転タンマン炉内に設置したアルミナルツボ (A) で 321 ステンレス鋼を約 1 kg 融解したのち、あらかじめルツボの直上で十分に予熱した耐火材試験片を一定の深さに浸漬し、耐火材を回転させながら静止している溶鋼と反応させた。

耐火材試験片の大きさは、20 mm φ × 200 mm L であり、(B) の取付け金具にマグネシアでスタンプしてから焼付け、十分に固定したのち回転装置に取付けた。溶鋼温度の調節にはあらかじめ炉内測定位置と溶鋼との温度差を補正した Pt-Pt-Rh 熱電対 (C) を使用した。また炉内はタンマン炉の下部にあるガスの取入口 (D) から精製アルゴンを送入し、絶えず不活性雰囲気保つて実験を行なった。

実験条件は予備実験の結果からつぎのように設定した。



1. Chamotte 2. High alumina 3. Zircon 4. SiC (SiC 12%)
a: Ti 0.7%, Al 0% in steel. b: Ti 0.7%, Al 0.1% in steel. c: Ti 0.7%, Al 0.5% in steel
Photo. 1. Refractories after immersion.

- i. 実験温度: 1520~1580°C
- ii. 浸漬時間: 10, 15, 30 min
- iii. 耐火材回転速度: 55 rpm

3. 実験結果

3.1 耐火材の溶損状態

耐火材の 321 ステンレス溶鋼による溶損状態は Photo. 1 に示すとおりであり、シャモット質、炭ケイ質、高アルミナ質、ジルコン質の順に溶損が小さく、また同じ耐火材でも溶鋼中の共存 Al 量が多くなるほど浸食度が小さくなる傾向が認められる。

3.2 耐火材表面反応層の化学成分の変化

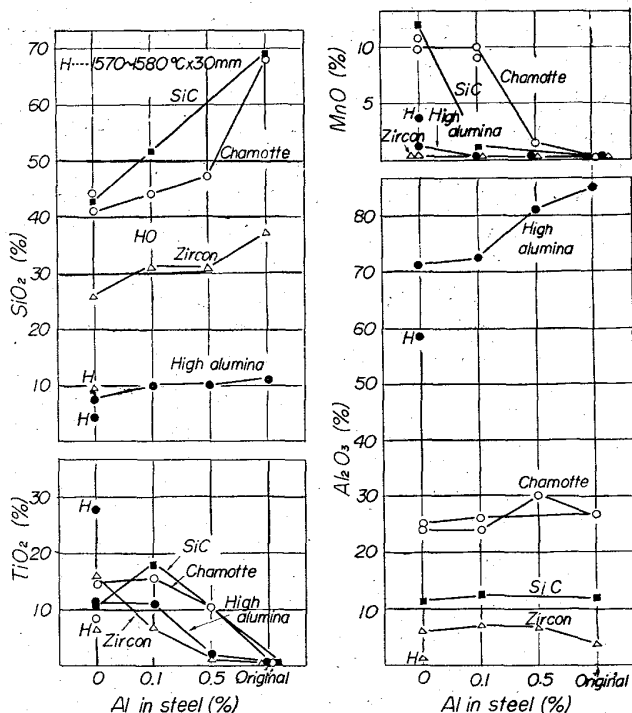


Fig. 2. Chemical analysis of refractory surface after immersion.

溶鋼と反応後の耐火材の表面層から試料を採取し、化学分析を行なった結果の 1 例を示すと Fig. 2 のとおりである。

これらの実験結果によれば溶鋼と反応したあとの耐火材表面は健全部にくらべて組成が大きく変化しており、これらの変化を成分別にみると、SiO₂ は各耐火材とも基材の含有量よりいずれも減少しており、溶鋼中の Al 量が少ないほどその減少量が大きい。これに反して MnO はいずれも基材より増加しており、溶鋼中の Al 量が少ないほどその増加量が大きい。また TiO₂ も MnO と同様な傾向を示し、基材よりも増加しているが、溶鋼中の Al 量が少ないほど増加量も大きい。このような傾向は溶鋼中の Al 量の変化に対し

ていずれの耐火材も同じであるが、とくにシャモット質と炭ケイ質においてはその成分変化が著しい。

3.3 耐火材浸漬前後における溶鋼成分の変化

溶鋼と耐火材の反応が行なわれる場合、溶鋼側に成分的变化が生ずるのは当然であり、とくに溶鋼中に活性元素が含まれるときはその傾向の大きいことが予想され

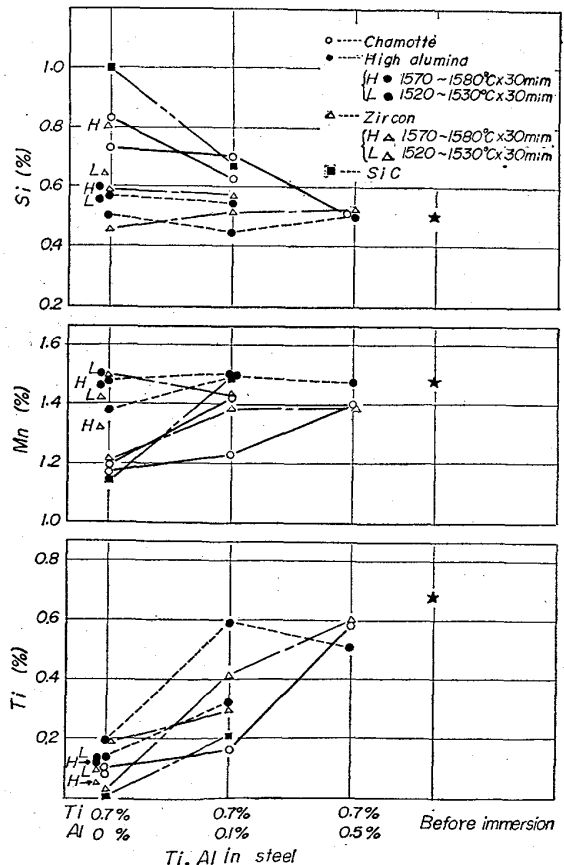


Fig. 3. Variation of metal composition before and after immersion.

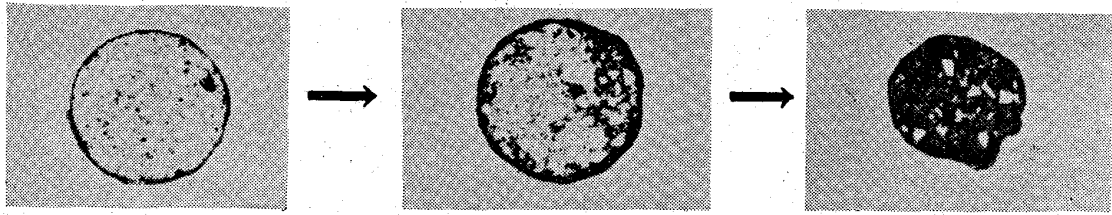


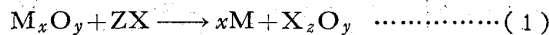
Photo. 2. Penetration of molten metal. (Chamotte)

る。そこで各耐火材の浸漬前後における溶鋼成分のうち、Al, Ti, Si および Mn について調査した結果の 1 例は Fig. 3 に示すとおりである。なお試料は耐火材の浸漬前に石英管で吸上げたものと、試験後に急冷してルツボのまま凝固させたものから採取した。

Fig. 3 によれば耐火材との反応にあずかる Si, Mn, Ti の各元素の挙動は比較的明瞭な傾向を示し、Si は浸漬前の溶鋼の含有量より増える傾向にあり、Mn や Ti は逆に減少する傾向にある。これらの傾向は耐火材の種類とさらに溶鋼中に共存する Al 含有量によつてことなる。すなわち耐火材の種類としてはシャモット質や炭ケイ質が他の高アルミナ質やジルコン質にくらべて成分の変動が大きく、一方共存する Al 量からみれば、その含有量が高いほど、Si, Ti, Mn の変動が少なく、反対に Al がまったく含まれない場合はその成分変動がもつとも大きいことがわかる。

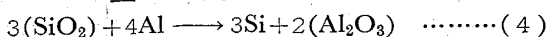
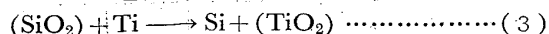
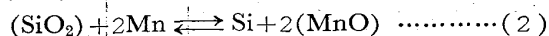
3.4 溶鋼と耐火材との反応機構

前項の実験結果から造塊用耐火材が溶鋼によつて化学的な侵食を受ける場合、耐火材中の比較的不安定な成分 M_xO_y が溶鋼中の活性元素 X によつて還元され、(1) 式の反応によつて溶損が進むことは明らかである。



すなわち溶鋼と接触する耐火材表面に、化学的に不安定な酸化物 M_xO_y が存在する場合、溶鋼中の活性元素 X とその酸化物とが反応し、界面付近の溶鋼中では M 元素の量が増加し、X 元素の量は減少する。一方耐火材表面には新しい X_zO_z なる化合物が生成される。したがつて耐火材の炉損の程度は (1) 式の反応の強弱と耐火材表面における二次的な反応生成物の安定度に影響される。

この傾向は本実験結果によればシャモット質および炭ケイ質耐火材の場合に顕著であるが、高アルミナ質とジルコン質耐火材では非常に少なくこれらの耐火材は比較的安定である。これらの耐火材を組成的にみた場合、もつとも大きな差は SiO_2 の含有量であり、 SiO_2 が一応遊離状態で存在すると考えた場合の溶鋼との反応はつぎの (2), (3) および (4) 式によつて示される。



しかしながら耐火材の種類によつては SiO_2 の 1 部もしくは大部分が他の酸化物と結合してケイ酸塩の形で存在しており、したがつてこのような場合には (2), (3)

Table 3. Chemical analysis of altered and sound parts in chamotte after immersion(%).

Sample position	Al_2O_3	SiO_2	MnO	Fe_2O_3	TiO_2	Cr_2O_3
Sound	28.02	67.90	0.24	1.44	0.33	1.10
Altered	27.06	56.67	4.26	1.44	4.67	4.11
Surface	24.49	44.63	11.23	4.32	8.50	5.03

および (4) 式に相当する反応による溶損機構はそれぞれの耐火材中に存在するケイ酸塩の高温における化学的安定度に左右されるわけであるが、一般に SiO_2 が遊離の状態が存在するときのほうがはるかに侵食されやすい。1500~1600°C の製鋼温度域ではシャモット質および炭ケイ質耐火材中にはいずれも遊離の SiO_2 が存在するが、ジルコン質のものは 1540°C 以上の温度にならないと SiO_2 は遊離されず、また高アルミナ質のものは遊離の SiO_2 はほとんど存在しない状態にある²⁾。すなわちこれらの耐火材中における遊離の SiO_2 の存在状態と、前記各耐火材の溶損傾向とはよく一致する。したがつて遊離の SiO_2 を含む耐火材は一応 (2), (3) および (4) 式の平衡関係あるいは活性元素の還元作用によつて反応が進む。このときの溶損の進行状態は耐火材への溶鋼の侵透性によつても影響される。溶鋼の侵透状況を示す 1 例としてシャモット質耐火材の断面について調査した結果を示すと Photo. 2 のとおりである。

このように耐火材の表面から溶鋼が内部に向つて次第に侵透し、基材との反応が進行する。このような溶損機構は Table 3 に示した耐火材の各部分の化学分析結果からもあきらかである。

すなわち溶鋼の侵透部から、反応部へと溶鋼による反応程度が進むにしたがつて MnO, Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 などの反応生成物が増加し、逆に基材の Al_2O_3 と SiO_2 のうちとくに SiO_2 が減少し、 Al_2O_3 の変化量は少ない。

以上の結果は共存 Al が全く含まれない場合であるが、溶鋼中に Al が約 0.1% 程度含まれるときは (2) 式と (3) 式の反応が緩慢になる。そこで Al を含んだ溶鋼と反応後の耐火材を調べるといずれも表面が薄い亜金属様の皮膜でおおわれており、これらの皮膜についてとくに酸化物型 Al を定量し、同時に残存溶鋼中の同 Al 量と比較した結果、耐火材表面には Al とくに $(Al)_0$ が富化しており、このために耐火材表面に接触している溶鋼の粘性が高くなり、耐火材への侵透性を小さくする結果、

溶鋼との反応を緩慢にするものとする。ちなみにこの場合耐火材側の表面反応層には基材の遊離 SiO_2 と Al との反応による Al_2O_3 の増加現象は化学分析の結果認められなかった。

4. 結 言

AISI321 ステンレス鋼に発生する巨視的砂キズの成因の一つとして造塊用耐火材の溶損をとりあげ、各種耐火材の溶損機構を調べた結果はつぎのとおりである。

(1) 溶鋼に対する溶損傾向はシャモット質、炭ケイ質、高アルミナ質、ジルコン質の順に小さく、一般的に溶鋼中の Ti 量が一定の場合は共存する Al 量によつて侵食速度が変化し、Al 量が多いほど侵食率は小さくなる。

(2) 耐火材と接触した溶鋼は、まず耐火材のマトリックスに存在する遊離の SiO_2 と優先的に反応する。シャモット質の場合、表面からの溶鋼の侵透によつて、マトリックスの SiO_2 が Mn や Ti と反応して MnO や TiO_2 を増加させながら融点を下げていく。このときマトリックスの Al_2O_3 は量的にほとんど変化しない。ジルコン質や高アルミナ質では溶鋼の侵入によるマトリックスの融化解現象は認められない。

(3) 溶鋼中に Al が共存する場合、侵食速度が小さくなる原因は、耐火材と溶鋼の接触界面における溶鋼側の Al_2O_3 の生成による。この Al_2O_3 の生成によつて溶鋼界面の粘性が増加し、耐火材への侵透性と反応性が低下する。

文 献

- 1) S. ARAMAKI, R. ROY: J. Am. Cer. Soc., 42 (1959), p. 644; 45 (1962), p. 229
- 2) C. E. CURTIS, H. G. SOWMAN: J. Am. Cer. Soc., 36 (1953), p. 190

621.746.373; 669.131.7.

(101) 球状黒鉛鑄鉄製鑄型の使用

住友金属工業、鋼管製造所

工博 寺井 庄治・江藤 重任
梅田 洋一・山田 恭暉

Application of Spheroidal Graphite Cast Iron.

Dr. Shōji TERAI, Shigetō ETŌ,
Yōichi UMEDA and Yasuteru YAMADA.

1. 結 言

球状黒鉛鑄鉄製鑄型 (以下 DCI 鑄型と略す) は、本質的に変形が大きく、耐溶損性が低いという欠点をもっているため、種々の優れた特性があるにもかかわらずその使用範囲は限られたものとなっている。

しかし当所では、基本的に下注法を採用していること鑄型が角型であること、生産品種が主として小型ビレッ

ト用鋼塊で、単重の変動が厚板用等の鋼塊の場合に比較して問題にならないなどの理由から、1955年以来、DCI 鑄型の採用を開始し、現在では扁平鋼塊用鑄型を除きすべて DCI 鑄型に転換した。

この間、種々の試験・検討をくりかえし、改善を重ねて、ほぼ安定した成績を収め、現在は鑄型肉厚を検討する段階に入っている。

以下に、これまでの検討結果の一部を紹介し、参考に供する。

2. 鑄型使用条件

場所的な制約から、当所では土間鑄込方式をとつているため、鑄込場 1 にたいし、鑄型処理用ピットを 1 つ持ち、ここで鑄型の冷却・清掃・塗料塗布をすべて行なっている。

鑄込場は 3 カ所あり、50 t 電気炉 1 ヒートを 1 つの鑄込場で処理している。

このため鑄型の使用サイクルは、電気炉の出鋼サイクルにあわせねばならず、鑄型水冷を行ない、サイクルを短縮している。この結果、3 t 上広押湯付鋼塊用鑄型の場合、Fig. 1 に示すような使用サイクルとなる。他の鑄型の場合も、型抜時間による差はあるが、基本的には Fig. 1 に示したものと同様である。

水冷により、鑄型寿命が低下することが懸念されたが水冷開始前後各 5 カ月の実績をみると、差はほとんどみられない (Fig. 2)。

3. 基地の組織

DCI 鑄型の基地の組織をフェライトにするかパーライトにするかという点は、論議の多いところであるが、当所では、次のような考え方からフェライトを主にした組織を原則としている。しかし、瘤の組織で、フェライトが 60% 以上の場合には、当所の結果ではフェライト量と鑄型寿命との間に相関はみられなかった。

(1) 当所では、鑄型の変形および溶損はさほど問題とならないため、軟い材質で寿命を長くすることができる。

(2) 過去に、初期割れなどの異常が発生した鑄型を調査した結果、パーライトの多いことにその一因のあることが明らかになっている。

(3) 鑄型は、加熱時にはオーステナイト中にグラファイトが固溶し、冷却時にはオーステナイトから析出したセメントライトがフェライトとグラファイトに分解するという変態をくりかえすが、前者の拡散速度は後者のそれに比して遅いため鑄型の使用中に、組織はフェライト化し、成長することになる。これがクレージングの一つの要因であると考えられるため、使用前からフェライトの多い組織のほうが良いと考えている。

鑄型使用前後の組織写真の一例を Photo. 1 に示したが、内表面にパーライトが多量に析出しておるのにたいし、肉厚中央部および外表面は、完全にフェライトになっている。これは鑄型内表面は高温にさらされる時間が長いので、オーステナイト中にグラファイトが拡散しやすい一方、冷却が内部より早く、フェライト化が十分に行なわれえないためと考えられる。

4. 鑄型変形

前述したように、当所の場合には、鑄型変形による作