

この傾向は中炭素鋼, 18%Cr ステンレス鋼共に同じであつた。中心偏析は鋼塊の注入条件, 凝固組織と大きな関係のあることがわかつた。

文 献

- 1) 一戸, 広瀬, 平居: 鉄と鋼, 52(1966) 9, p. 1539
- 2) B. CHALMERS: Principles of Solidification, (1964) John Wiley & Sons. Inc.

(157) 黒鉛定盤起源介在物に関する研究
(耐火物起源非金属介在物に関する研究—Ⅲ)

八幡製鉄, 技術研究所

工博 大庭 宏・平櫛敬資・○山本弘美

Investigation on Non Metallic Inclusions

Originated from Graphite Mold Stool.

(Study of non metallic inclusions from casting pit refractories—Ⅲ)

Dr. Hiroshi OHBA, Keisuke HIRAGUSHI and Hiromi YAMAMOTO.

1. 緒 言

黒鉛定盤は, 従来の鑄物定盤にくらべて, 鋼塊底部形状, 鋼塊の肌離れ, 定盤原単位などにおいて効果的で, すでにリムド鋼, セミ・キルド鋼には使用されているがキルド鋼の場合, 湯動きが少ないため介在物の浮上分離が少なく, 介在物増加が懸念される。介在物の起源および生成量に関する研究は, RI トレーサーを使用するのが一般的であるが, 耐火レンガの場合, 製造から使用まで約1カ月を要し, かつ適当な RI の入手が難しく, 人体に対する影響も考慮しなければならないため, 当所では, 溶鋼中における解離性が小さく, 通常の耐火物にはほとんど含まれていないジルコニウム酸化物を一定量添加して, 鋼中介在物のジルコニウムを分析する方法によつて, 介在物のしめるレンガ起源の割合を推定してきた^{1), 2)}。黒鉛定盤起源介在物についても, この方法を適用して研究を進めた。

2. 黒鉛定盤および補修材の品質

供試黒鉛定盤および補修材は, とともに黒鉛および炭化珪素を主体として, ジルコン ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) を5%添加したものである。黒鉛定盤は取鍋レンガ, 湯道レンガなどの造塊レンガにくらべて気孔率が大きく, 圧縮強度がやや小さいが, ジルコンを5%添加してもレンガ組織が変化することはなかつた, Table 1 に品質試験結果を示した。

試験レンガの構成鉱物は 0.5~1.5 mm の炭化珪素, 鱗状黒鉛からなり, ジルコンは 50 μ 前後の微粒子である。

3. 試 験 材

介在物調査を行なつたのは, キルド鋼硬線材である。100 t 平炉で溶製し, 70 t 取鍋で受鋼した第一鍋の溶鋼を 5t 鋼塊に鑄造するときの定盤に黒鉛定盤を使用した。黒鉛定盤を使用したのは, 鋼塊 6 本で, そのうち 4 本に

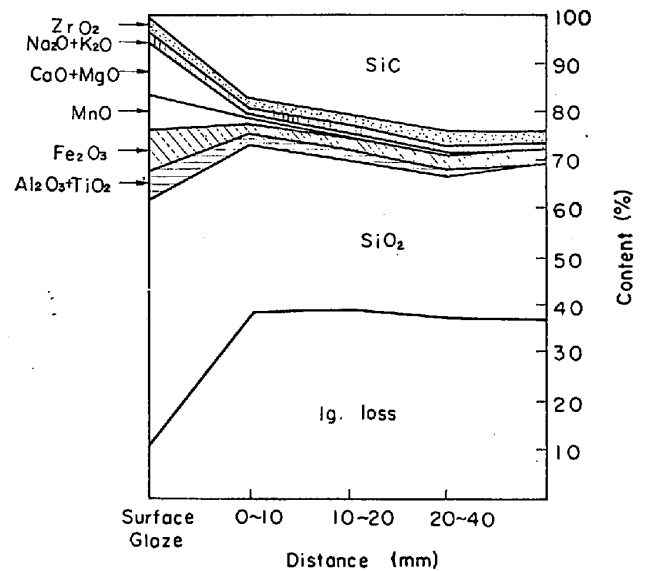


Fig. 1. Chemical composition of graphite stool after use.

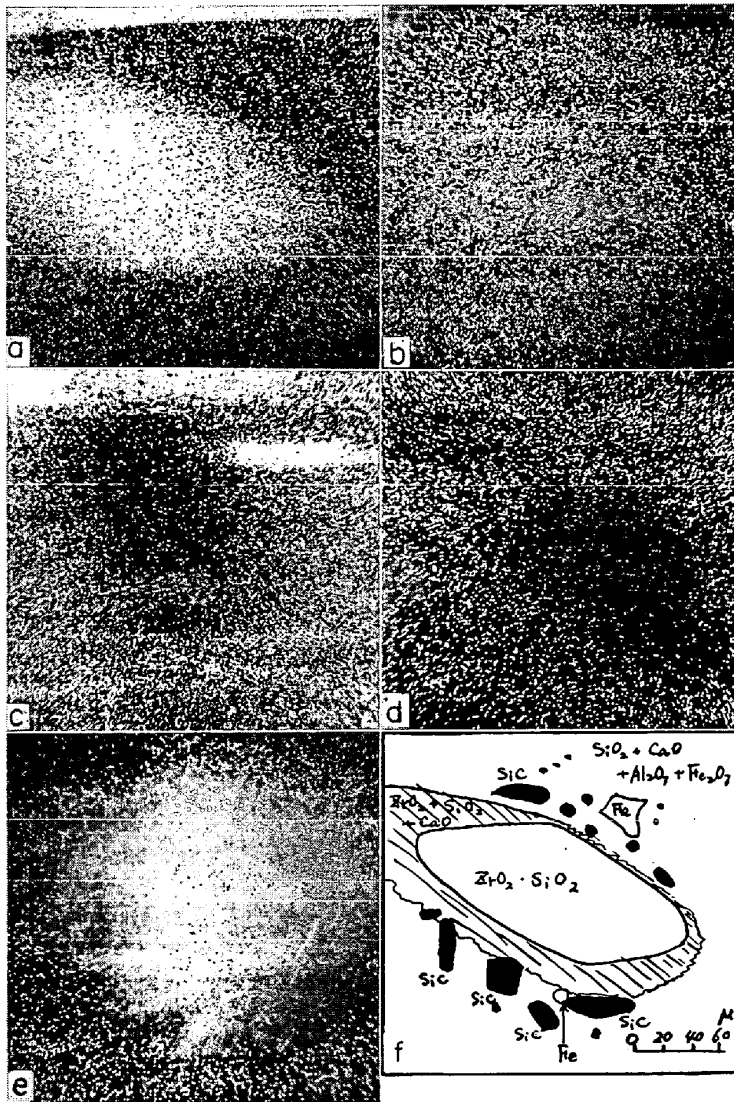


a) Macro inclusions in steel plate (transmitted $\times 40$)
F : Fe
Matr : Carbon+SiC
P : Pore
b) Macro inclusions in steel plate (transmitted $\times 130$)
SiC : Silicon carbide
ZS : Zircon

Photo. 1. Micro structure of a macro inclusion.

Table 1. Properties of graphite stool and repairing materials.

Property	Bulk Sp. gr.	Apparent porosity (%)	Water absorption (%)	Compressive strength (kg/cm ²)	Abrasion n=3 (%)	Chemical composition (%)					
						Ig. loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Alkalies	ZrO ₂	SiC
Refractories											
Graphite stool	1.87	24.1	12.9	138	2.76	37.27	31.68	2.88	1.03	2.95	23.65
Repair materials	—	—	—	—	—	35.78	6.30	2.70	—	9.31	44.85



a) Zr image b) Si image c) Fe image d) Ca image
e) Al image f) Microscopic observation

Photo. 2. Identification of a zircon grain in macro inclusions by E. P. M. A.

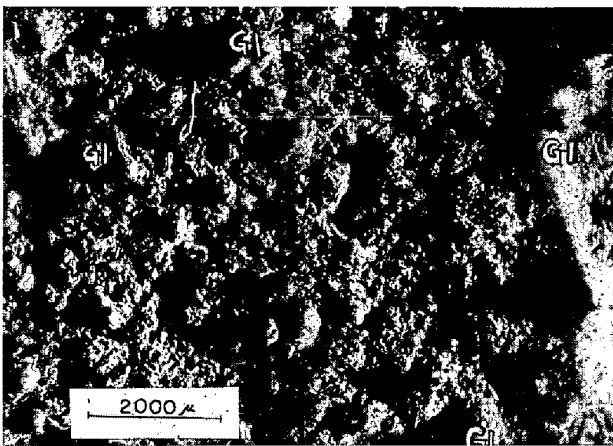


Photo. 3. Globular glaze formed on graphite stool surface (reflected $\times 10$).
GI : Glaze

は補修材を併用した。

4. 試験試料採取位置

試験材は、96 mm φ のピレットに圧延後、頂部、中間部、底部から、それぞれ 1 本ずつ、3 本を採取した。その 3 本の各々から両端を 60 mm ずつ切り取り、介在物分析試料は、断面のコーナー部(鋼塊表層部)および中央部(鋼塊中心部)の切削粉を混合したものをを用いた。

5. 実験結果および考察

5.1 介在物量および ZrO₂ 量

切粉サンプルからヨードアルコール法によつて介在物を抽出し、抽出介在物の ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ 含有量を分析した。その結果、介在物量および ZrO₂ 含有量ともに鋼塊の最底部に多く、その他の部分は、通常の鑄物定盤による場合と大差なかった。介在物中の ZrO₂ について通常の介在物は、0.000% 以下の含有しか示さないが、6 本の鋼塊のうち 4 本の鋼塊について、分析サンプル 24 件のうち ZrO₂ 0.001% が 12 件、0.003~6% が 3 件、0.13% が 1 件認められた。ZrO₂(%) から黒鉛定盤起源の全介在物に対する割合は(1)式で表わされる。

$$\text{レンガ割合} = \left(\frac{\text{ZrO}_2}{x} \right) \times \left(\frac{1}{\text{介在物}} \right) \times 100(\%) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、x はレンガおよび補修材の ZrO₂ 含有量(1/100%)

この式から ZrO₂ 0.001% の介在物量が 0.5% の場合、レンガ割合は 60% に相当する。ZrO₂ が 0.003% 以上の介在物量は、0.5~1.5% と異常に高いがこれらはすべて鋼塊の最底部に相当するので、底部切捨量に注意する必要がある。なお ZrO₂ が検出されなかつたサンプルを含めてレンガ割合を求めると、鋼塊最底部で 1.88% その他は 0.1~0.4% にすぎなかつた。

5.2 介在物の性状

介在物の性状を調べるため、酸溶解法によつて 100~300 g / 件のサンプルからサンドを抽出し、抽出サンプルの顕微鏡観察および X 線回折を行なつた。なお、サンド量と鋼塊位置との間には、前述のヨードアルコール法抽出と同一の傾向が認められた。顕微鏡観察によるとサンドは、10 μ 以下の球状微粒子が主成分で、X 線回折によつて非晶質物質であることが明らかにされたが、その他、若干量の Cristobalite および CaO · 6Al₂O₃ が認められた。Cristobalite は、黒鉛定盤の主成分 SiC の酸化生成物とも考えられるが、その量はわずかである。

5.3 大型介在物

ヨードアルコールおよび酸溶解法によつて、介在物は鋼塊最底部に著しく多いことが確認されたので、分析残材についてさらに調査した結果、補修材使用鋼塊の最底部に圧延方向に扁平な長さ 3~4 mm、厚さ 0.1~0.2 mm の大型介在物が発見された。この介在物を鋼中に介在したまま厚さ 30~50 μ の薄片に研磨して、透過光によつて顕微鏡観察した結果、SiC, ZrO₂ · SiO₂ を含むことが明らかになつた(Photo. 1)。さらにこの介在物に X

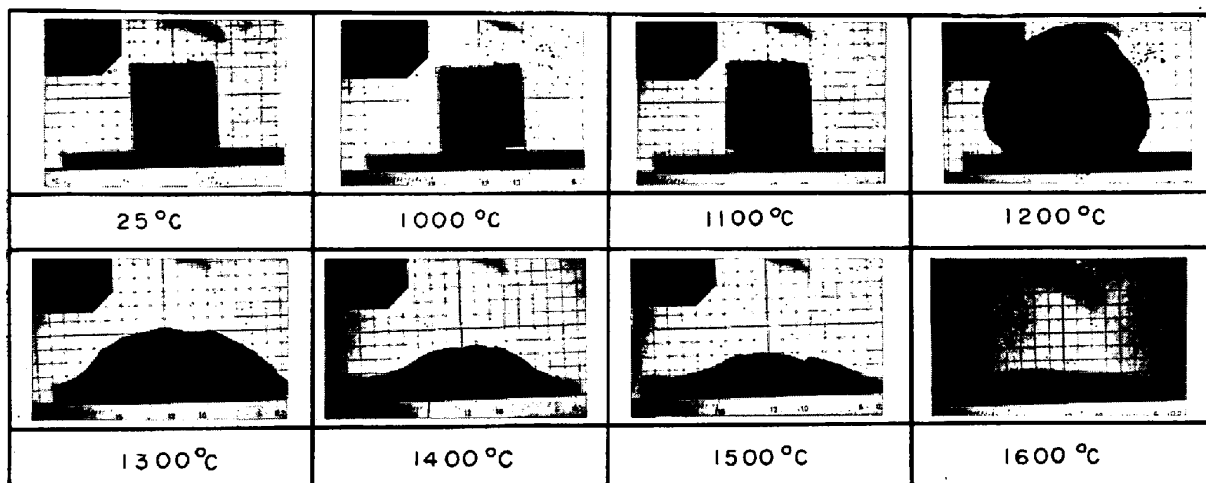


Photo. 4. Melting temperature of glaze.

線ビームをあててX線回折を行ない SiC の存在を、また、地鉄との境界に Fe_3C を確認した。また、E.P.M.A によつてトレーサージルコン ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) を確認することができた (Photo. 2)。

これらの結果から黒鉛定盤および補修材からの介在物には、かなり大きいものが未変質のまま存在することが明らかとなつたので、今後実用の場合には、未変質黒鉛定盤が物理的に剝離されないように、かつ、損耗をうけても浮上分離するよう注入温度を高める配慮が必要と考えられる。

6. 使用後黒鉛定盤

使用後定盤の表面には、淡い黄緑色を呈する不透明乳白色ガラスが点在して、それが鋼塊位置抜きによつて垂直に伸びている (Photo. 3)。この表面ガラスは非常に粘く 1200°C から軟化し、 1500°C で溶流する (Photo. 4)。この表面ガラスおよび背後 10 mm, 20 mm, 30 mm の部分について、化学組成およびX線回折による鉱物組成の調査を行なつた結果、表面ガラスには、 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO が著しく増加して、原レンガの SiC およびカーボンが減少していることがわかつた。また、稼働面~10 mm, およびそれ以降の背部では、成分変化は少ないことがわかつた (Fig. 1)。したがつて黒鉛定盤レンガの損耗機構として、

①スラグおよび鋼中成分との反応は、SiC の酸化生成物の SiO_2 部分でおこる。

②黒鉛は、機械的摩擦で損耗する。

③SiC の酸化、化学反応は、黒鉛の剝離を促進する。

ことが挙げられる。したがつて今後、SiC の化学的反応性を減少させるとともに、定盤レンガの機械的強度を高めることが必要と考えられる。

6. 総 括

キルド鋼の上注化は、歩留向上を主目的としているが、黒鉛定盤を使用することによつて、さらに型離れの改善定盤原単位の軽減が期待できる。しかし、一方では黒鉛定盤の鋼塊中への巻込みが考えられるので試験注入を行なつた。また、その際目地、補修材の使用の影響についても同時に組合せて試験した。今回の試験の結果、次のことがわかつた。

1) 鋼塊位置別で切捨直上の最底部には全介在物量も多く黒鉛定盤起源介在物も多かつた。黒鉛定盤起源介在物は最底部で全介在物の 1.88%、他の部分は 0.12~0.43% であつた。

2) 補修材を使用すると黒鉛定盤起源介在物が増加する傾向がある。

3) 鋼塊全体に存在するマイクロ介在物は、ほとんどが非晶質ガラスであつたが、スラグと脱酸生成物が反応して生成したと思われる $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ なる結晶も認められた。

4) 最底部で見出された大型介在物には、黒鉛定盤または、補修材起源の SiC, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (ジルコン) が認められ、あまり変化していなかつた。

5) 使用後黒鉛定盤の表面には、エンスタタイト、クリストパライト結晶を含む珪酸ガラスが生成しているが非常に少ない。

6) 使用後黒鉛定盤中の SiC の酸化分解は表面より 10 mm 以内で 20% 程度、それ以上ではほとんどなかつた。

文 献

- 1) 大庭, 他: 鉄と鋼, 47 (1961) 10, p. 1400
- 2) 大庭, 他: 鉄と鋼, 48 (1961) 4, p. 460

(158) 鋼塊の初期凝固速度について (製鋼工場における RI の利用—XIII)

八幡製鉄, 技術研究所

理博○森 久・谷沢 清人
山手 実・松尾 翠

Solidification Velocity during Early Stage of Ingot Solidification.

(Tracer application of RI to steel works—XIII)

Dr. Hisahi MORI, Kiyohito TANIZAWA
Minoru YAMATE and Midori MATSUO.

1. 結 言

凝固中期までの鋼塊の凝固速度は、1)式が成立するも