

669.13.096.517
: 666.76

的に次のように求められる。

$$m = (D/t_e k) \{ \exp(k^2 t_e / D) \operatorname{erf} c \times (k \sqrt{t_e / D}) - 1 + 2k \sqrt{t_e / \pi D} \} \dots \dots \dots (18)$$

誘導炉での実験の際の t_e がわかっておれば、第3元素添加により変化する m の値を与えて(18)式から k の値が求められる。このようにして得た k の値は、第3元素添加による影響が含まれていることになる。Fig. 2 の右半の図は、 m 対 k の関係曲線を t_e をパラメータにして書いた図であり、左半の図は、(4)式、(15)式の計算例を k の変化に基づいて図示したものである。実験データから、出鋼時溶鋼中の第3元素の影響を加味した m の値を知り、右半の図で t_e を与えて矢印のようにして k が求められ、左半の図で落下時濃度が横軸(下)から、出鋼終了時濃度が横軸(上)から求められる。

大きな m の値は大きな吸収速度を意味しているが、Table 1 の中で最大の m の場合を $k = \infty$ であつたとみなすと、(18)式より $t_e \leq 4D\pi m^2 = 0.021(\text{sec})$ となる。

なお、 δ が窒素濃度へおよぼす影響について検討した結果、 $\delta = 0.1 \sim 5 \text{ cm}$ の範囲では無視できることがわかつた。

高周波誘導炉実験解析結果を Table 1 に示す。

4. 結 言

溶鋼中に溶け込んだ諸元素が窒素ガス吸収におよぼす影響については、従来、吸着や表面張力の変化などに基づいて論じられているが、ここではその影響を物質移動係数 k に基づいて考慮した。高周波誘導炉で k を推察する際、非定常ガス吸収理論に基づいて解析したが、高周波誘導炉での接触時間 t_e を適確に知る点、および k と第3元素との関係を得ることに問題が残されている。

本報の解析は、取鍋から鑄型への注入プロセスにも適用できる。

文 献

- 1)~4) 井上, 長: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 416; p. 1448; 51 (1965), p. 884; p. 1832
- 5) V. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 593
- 6) H. S. CARSLAW: Conduction of Heat in Solids, p. 201
- 7) D. D. PERLMUTTER: Chem. Eng. Sci., 16(1962) p. 287

記 号

- c_B : 取鍋(誘導炉)内の窒素濃度 [% (wt)/cm³]
- A: 取鍋(誘導炉)の内表面積 [cm²]
- V: 取鍋(誘導炉)内の溶鋼の容積 [cm³]
- T: 出鋼所要時間 [sec]
- t: 溶鋼とガスの接触時間 [sec]
- θ : 落下および操作時間 [sec]
- R: 落下中の溶鋼の半径 [cm]
- c^* : 平衡窒素濃度 [% (wt)/cm]
- c_i : 出鋼時炉内窒素濃度 [% (wt)/cm]
- k: 物質移動係数 [cm/sec]

(77) 溶鋼の真空脱ガス用耐火材に関する研究

(造塊用耐火材に関する研究—II)

神戸製鋼所中央研究所

理博工博 成田貴一・○富田昭津・村上康雄

On the Reaction between Liquid Steel and Refractory under Vacuum

(Fundamental study on refractory bricks for ingot-making—II)

Dr. Kiichi NARITA, Akitsu TOMITA and Yasuo MURAKAMI

1. 結 言

近年、減圧下における溶鋼の脱ガス処理が急速に発展し、とくに転炉、電弧炉および平炉溶製鋼を対象とした大規模な生産ベースによる溶鋼の脱ガスが各種の方法でおこなわれている。これらの脱ガスは主として、出鋼時あるいは受鋼後の取鍋内でおこなわれており、造塊用耐火材を真空処理容器として、たえず耐火材との接触状態下でおこなわれている。溶鋼の脱ガスは理論的には減圧度の大きいほど、また、脱酸力の強い元素を含まない未脱酸の状態であるほど効果的であることが一般に知られている。したがってこのような条件下の溶鋼と耐火材の反応は大気圧下にくらべて激しく、その反応機構も異なることが予想される。

そこで中炭素鋼を対象にして、反応前の溶鋼のSiおよびMn量によつて脱酸度を変え、シャモット質、ジルコン質および高アルミナ質について、その反応機構を究明することを目的として本実験をおこなつた。

2. 実験条件と実験方法

実験は Fig. 1 に示した高周波真空誘導溶解装置を使用し、ルツボ法によつて 10 mmHg 圧下で溶鋼と耐火材との反応をおこなわせた。実験に使用した炭素鋼および耐火材の化学成分組成は Table 1 および Table 2 に示したとおりである。

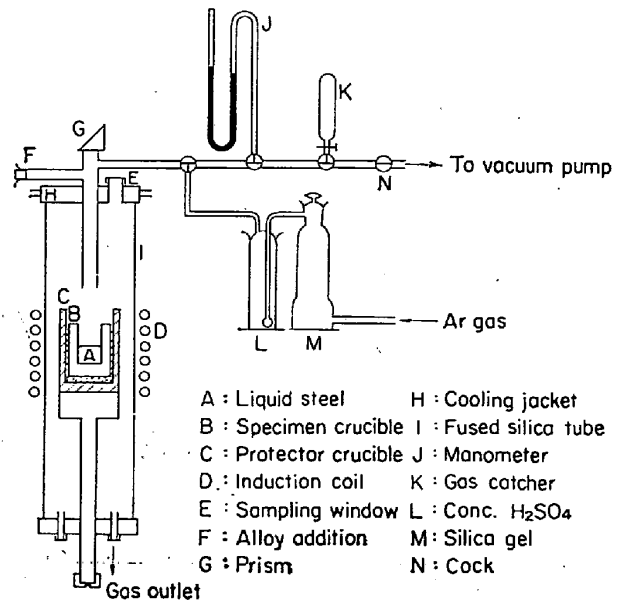


Fig. 1. Experimental apparatus.

実験用ルツボにあらかじめ基材炭素鋼 (C : 0.30%, Si : 0, Mn : 0.30%) 200 g を入れておき, Ar 雰囲気中で溶解したのち, Table 1 の区分にしたがつて, Fe-Si

Table 1. Chemical composition of experimental steels.

| Group | (%) | C | Si | Mn |
|-------|-----|------|------|------|
| I | | 0.30 | 0 | 0.30 |
| | | // | // | 0.60 |
| | | // | // | 0.90 |
| II | | 0.30 | 0.10 | 0.30 |
| | | // | // | 0.60 |
| | | // | // | 0.90 |
| III | | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| | | // | // | 0.60 |
| | | // | // | 0.90 |
| IV | | 0.30 | 0.50 | 0.60 |

あるいは Fe-Mn を Fig. 1 の F からルツボ内の溶鋼に添加して目標成分とし, 約 5 min 間放置したのち, E から石英管によつて吸上試料を採取し, 反応前の溶鋼試料とした. 試料採取後, Ar の送入を止め, ただちに排気する. 10 mmHg 圧まで反応管内を減圧したのち, 排気開始からの時間を含めて 15 min 保持し, この時点でコック N を閉じ, その後さらに 20 min 同温度に保つてこの間における反応管内の昇圧速度を測定した. 実験温度は 1550°C で 2 色光高温計を使つて連続的に测温し, 反応終了後反応管内でルツボのまま溶鋼を凝固させたのちそれぞれの目的にしたがつて鋼および耐火材, さらにスカムなどの調査をおこなつた. なお 1 気圧下の溶鋼-耐火材反応と比較する目的で, Table 1 の区分にしたがつて 1 気圧 Ar 雰囲気中でも実験をおこなつた.

3. 実験結果

3.1 耐火材の溶損状態

実験後の耐火材の中心断面での溶損状態は Photo. 1 に示したとおりであり, シェモット質がもつとも溶損が大きく, ジルコン質と高アルミナ質は溶鋼と耐火材の界面

Table 2. Chemical composition and physical property of experimental refractories.

| Refractory bricks | Chemical composition (%) | | | | | Refractoriness | Porosity (%) | Bulk sp. g | Apparent sp. g |
|-------------------|--------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------------------|----------------|--------------|------------|----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MnO | Fe ₂ O ₃ | ZrO ₂ | | | | |
| Chamotte | 67.24 | 26.05 | 0.03 | 3.97 | — | SK 29 | 11.0~13.0 | 2.10~2.20 | 2.30~2.40 |
| Zircon | 36.77 | 2.53 | 0.02 | 2.59 | 57.89 | SK > 37 | 17.0~18.0 | 3.30~3.50 | 4.10~4.20 |
| High alumina | 10.24 | 82.70 | 0.02 | 3.46 | — | SK > 37 | 25.0~28.0 | 2.50~2.70 | 3.50~3.60 |

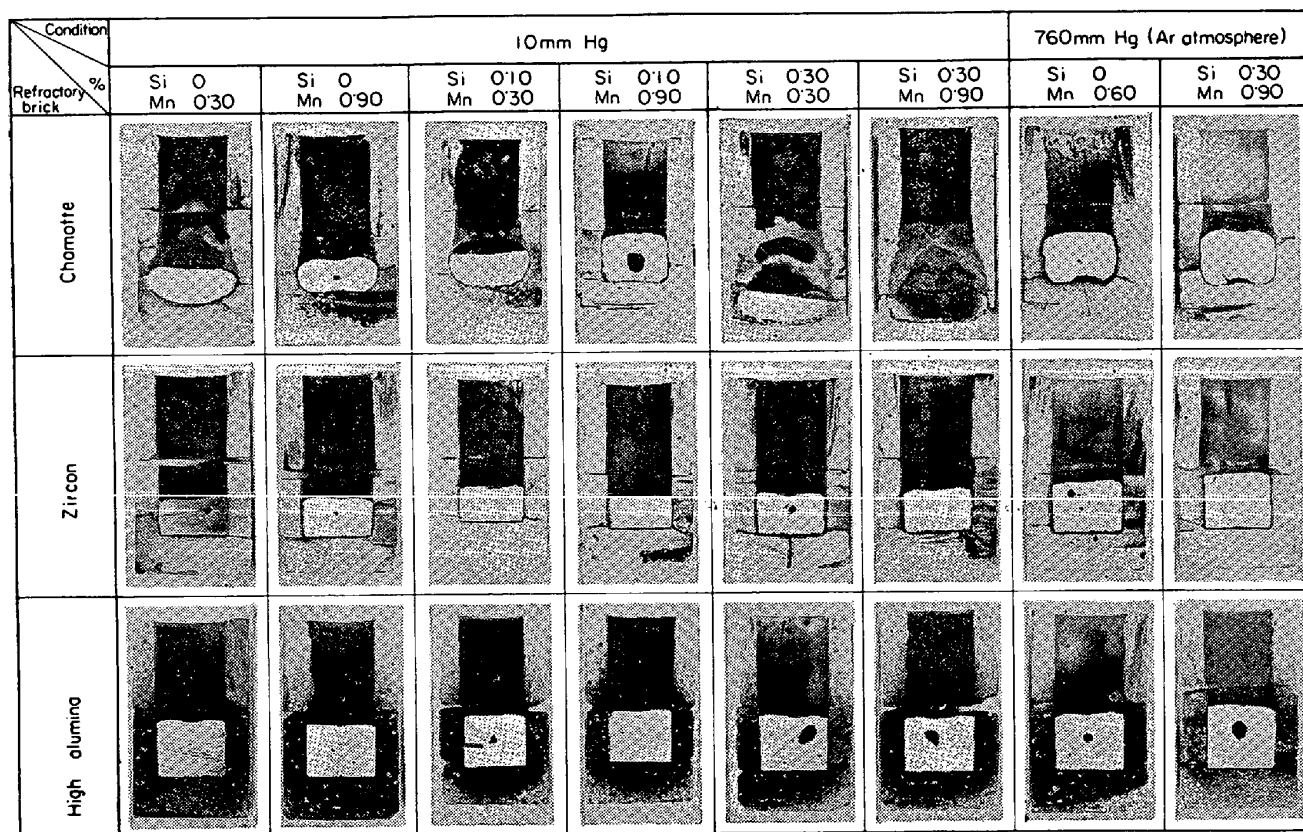


Photo. 1. Cross-section of the refractory crucibles after reaction.

×1/2(1/2)

が比較的安定している。減圧下の溶損状態は1気圧下のそれにくらべて大きく、とくにシャモット質において著しいことがわかる。

3.2 反応前後における溶鋼成分の変化

耐火材の溶損を示す1つの傾向として、反応前後における溶鋼成分の挙動について調べ、さらに溶鋼-耐火材

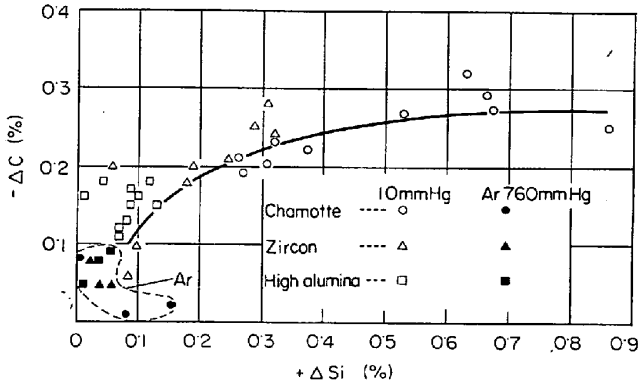


Fig. 2. Relation between ΔC and ΔSi in liquid steel and refractory reaction.

反応にもとづく各元素の相互の関係を調べた結果はつぎのとおりである。

3.2.1 溶鋼中のCとSiの挙動

減圧下でCの脱酸力が強くなることはすでにあきらかであり、溶鋼中のOまたは耐火材を構成する酸化物とCとの反応が予想される。本実験ではいずれの場合も反応後にCが減少し、一方、溶鋼成分中Siのみが増加している。そこでこれらの元素の反応前後の変化量について ΔC と ΔSi の関係をまとめると Fig. 2 に示す結果が得られる。

Fig. 2 からわかるように ΔC と ΔSi との間にはあきらかに相関が認められ、さらに1気圧下の反応にくらべて減圧下の反応の方が、両元素の変化量の大きいことがわかる。これらの相関に対して反応前の溶鋼中のSiおよびMn量、さらに耐火材の種類の影響について調べた結果は、Fig. 3, Fig. 4 および Fig. 5 に示したとおりである。

これらの両元素の関係から、反応後の ΔC と ΔSi に影響をおよぼすのは、反応前のSiおよびMnよりもむしろ耐火材の種類による影響の大きいことがわかる。すな

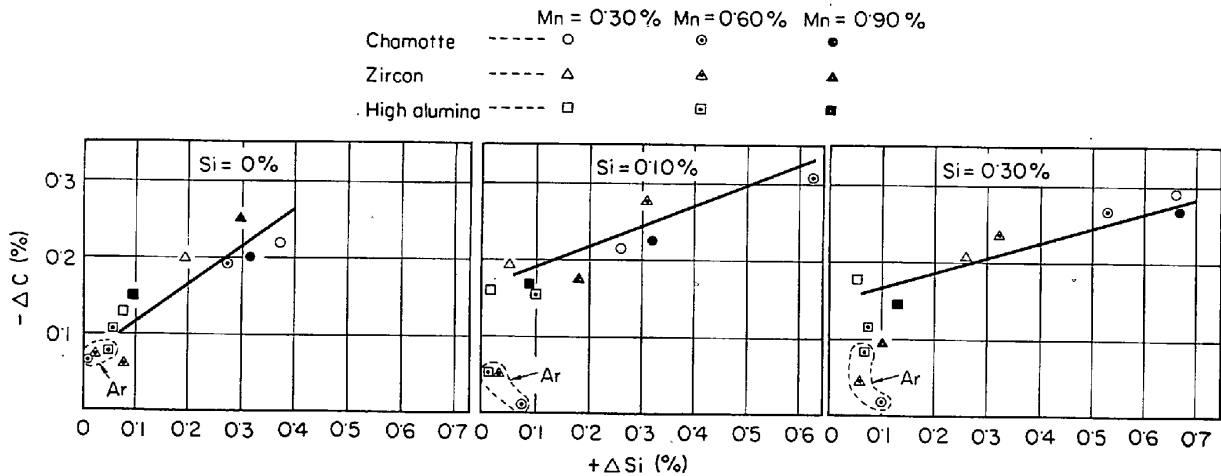


Fig. 3. Influence of initial Mn concentration on relation between ΔC and ΔSi .

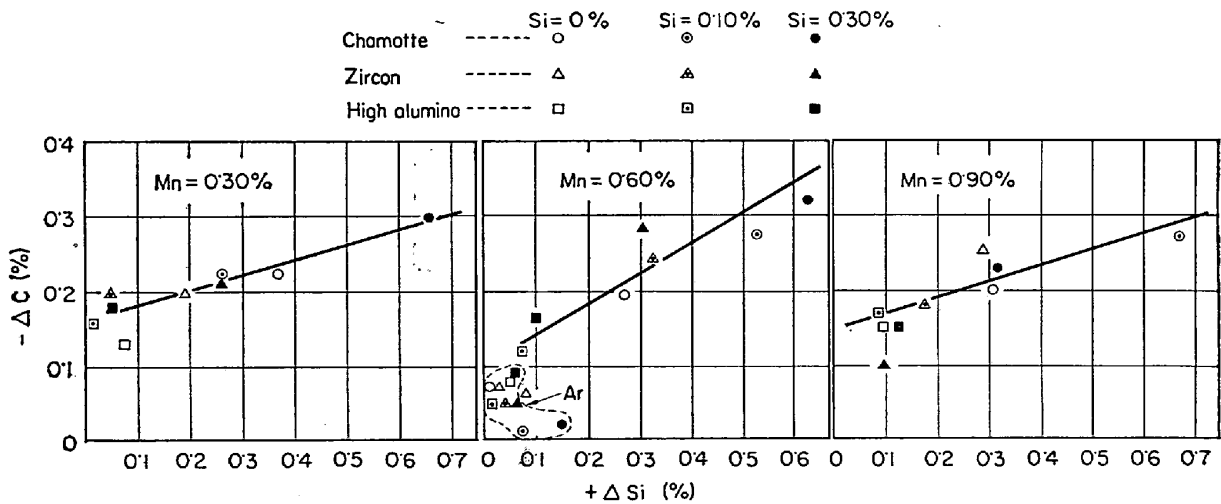


Fig. 4. Influence of initial Si concentration on relation between ΔC and ΔSi .

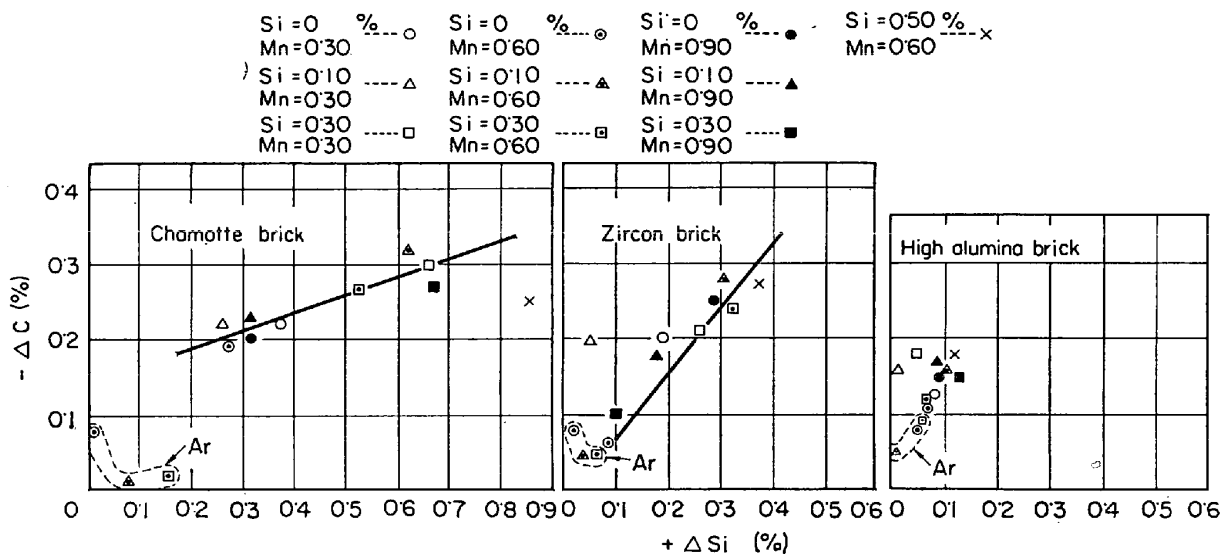


Fig. 5. Influence of refractory brick on relation between ΔC and ΔSi .

わちシャモット質で溶解した場合は溶鋼成分の変化がもつとも大きく、ついでジルコン質であり、高アルミナ質の場合はその変化量のもつとも小さいことが認められた。

3.2.2 溶鋼中の Mn と Si の挙動

一般に 1 気圧下での溶鋼—耐火材反応では、溶鋼中の Mn/Si 比によつて影響されることはすでに明らかにされているが²⁾、本実験における減圧下での反応では、Si 変化量 (ΔSi) と Mn 変化量 (ΔMn) の間に ΔC と ΔSi の間にみられたほど強い関係は認められなかつた。ただし Mn の変化について認められるのは、反応前の溶鋼中の Mn 量の多いものほど反応後の減少が大きく、このような傾向は比較的化学的に安定な高アルミナ質で溶解したときに顕著にあらわれた。したがつてこれらの Mn 損失は大部分減圧下における蒸発現象によるものと考えられる。このことは 1 気圧下における同一 Mn 量の溶鋼の Mn 損失が前者の減圧下の場合にくらべてきわめて少ないことによつてもあきらかである。ただシャモット質の場合、MnO を含むスカムの生成から考えて、1 部の Mn は 1 気圧下の場合と同様、耐火材中の SiO₂ と反応する。

3.2.3 反応後の溶鋼中の C と O の関係

反応後の溶鋼中の C と O の関係は、いずれの耐火材を使用した場合も同様に、本実験の 10 mmHg 圧下における [C]-[O] 平衡値 ($a_C \cdot a_O = 3 \times 10^{-5}\%$, at 1550°C)³⁾ よりも高く、0.00035~0.00043% を示した。とくにシャモット質で溶解したときは耐火材中の SiO₂ の解離による O の増加が、他の耐火材にくらべて大きいことが認められ、これに対し高アルミナ質で溶解したときは C の減少にともなつて O も減少することを認めた。

3.2.4 耐火材の反応層における成分変化

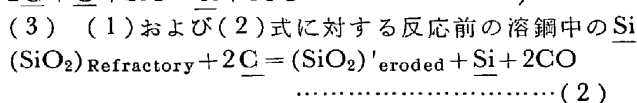
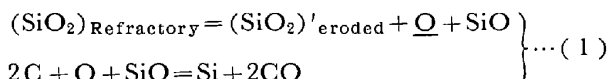
反応後の各耐火材の基材と反応層について、化学分析と X 線回折をおこなつた結果、一般的な傾向として、反応層の SiO₂ は減少し、MnO はやや増加している。このような傾向に対する反応前の溶鋼中 Si および Mn 量の影響はあきらかでない。また組織的にも大きな変化は認められなかつた。

4. 結 言

減圧下の溶鋼—耐火材反応を調べる目的で、シャモット質、ジルコン質および高アルミナ質を対象とし、反応前の溶鋼中の Si および Mn 量を変えて 10 mmHg 圧下で実験をおこなつた結果、

(1) 反応前後の溶質成分変化量の相互の関係から、溶鋼中の C と Si 変化量の間にはあきらかに相関が認められ反応後の溶鋼中の C は反応前にくらべて減少し、Si は増加する傾向にある。この傾向は SiO₂ 含有量の多いシャモット質がもつとも著しく、ついでジルコン質であり、高アルミナ質がもつとも安定していることを認めた。

(2) 溶鋼中の C の減少に対応して耐火材反応層の SiO₂ 含有量の減少、反応末期の抽出ガス中の CO の検出などの結果から、減圧下の溶鋼—耐火材反応は主として (1) または (2) 式に示す反応が優先することを認めた。



と Mn の影響は本実験の範囲内ではほとんど認められなかつた。

(4) C 脱酸による溶鋼中の O の低下は、高アルミナ質で溶解したときにもつとも大きく、シャモット質では耐火材からの解離 O の供給で、O は低下しないことを認めた。

以上の結果、溶鋼の真空処理用耐火材としては高アルミナ質がもつとも適しており、少なくともジルコン質程度の耐食性が必要であることを認めた。

文 献

1) A. M. SAMARIN and R. A. KARASEV: Izvest. A. N. Otdel. Tekhn., 8 (1953), p. 1130
 2) F. KÖRBER: Stahl und Eisen, 57 (1937) p. 1349
 3) AIME: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951) p. 655