
 技 術 報 告

下注鋼塊の酸化物系介在物に対する炭珪質煉瓦使用の影響*

永 山 宏**

Effect of the Use of SiC-Added Fireclay Brick on Oxide Inclusions in the Bottom-Teeming Ingot

Hiroshi NAGAYAMA

Synopsis:

In order to reduce the oxide inclusions originated from casting-pit refractories in case of bottom-teeming ingots, SiC-added fireclay brick was used instead of usual fireclay brick as casting-pit refractories.

The effect of the use of these bricks on oxide inclusions was studied comparatively. Moreover, the effect of runner brick was investigated by the same method.

The results were summarized as follows:

1. It was recognized that the content of CaO and SiO₂ in oxide inclusions, the number of macroscopic inclusions appeared on the ingot surface were decreased by using SiC-added fireclay brick.
2. It was observed that effect of the runner brick on oxide inclusions should not be neglected.

(Received May 8, 1970)

1. 緒 言

鋼材の砂かみ、砂疵および酸化物系介在物の中には、造塊用耐火物に起因すると考えられるものが多く見い出されており、溶鋼およびスラグに対する耐侵食性、耐摩耗性がすぐれ、熱衝撃によるはく落の少ない耐火物を選定し、使用することはきわめて重要な問題である。したがって耐火物と酸化物系介在物との関連については、従来きわめて多くの研究が報告されてきている。しかし、これらの文献においては、酸化物系介在物に対する耐火物の影響を肯定したもの^{1)~10)}もあるが、否定しているものもかなり認められる^{11)~17)}。すなわち酸化物系介在物に対する造塊用耐火物の影響は、鋼種、造塊条件、使用した耐火物の材質などによりかなり異なることが考えられる。したがって造塊用耐火物起因酸化物系介在物を低減するために、代表的な下注炭素鋼塊 (SF 55 相当) について、従来使用されてきたロウ石およびシャモット質煉瓦に比し、一般に耐侵食性、耐スポーリング性がすぐれている炭化珪素配合ロウ石、シャモット質 (以後炭珪質と略称する) 煉瓦を使用することにし、黒鉛質ストッパ煉瓦を除き、とりべ以降の耐火物のすべてを炭珪質煉瓦として、ロウ石およびシャモット質煉瓦を使用した場合と同様に造塊作業を行ない、とりべ内耐火物の溶損状況、鋼塊に付着したスカムの組成などを調査した。さ

らに酸化物系介在物については、鋼塊頂部および底部より採取した試験片中の介在物の化学的抽出、荒削り後の鋼材表面の実体顕微鏡観察、磁粉探傷などの方法により調査を行ない、従来のロウ石およびシャモット質煉瓦の場合と比較した。また従来の報告において、酸化物系介在物に対する影響が大きいとされている注入管部を含む湯道煉瓦の影響を確認するために、これらの部位の煉瓦を定盤別に、それぞれ炭珪質、ロウ石質として同一溶鋼を通過させ、前述と同様の実験を行なった。これらの結果について述べる。

2. とりべ以降の耐火物のすべてを炭珪質煉瓦とした場合の影響

2.1 実験方法

2.1.1 供試煉瓦

供試炭珪質煉瓦は、従来のロウ石およびシャモット質煉瓦の配合に 15~25% の SiC を添加して製造されたものである。Table 1~3 に、これらの一般的物理性質、化学組成およびX線回折結果を、それぞれロウ石、シャモット質煉瓦の場合と比較し示した。

いずれも炭珪質煉瓦のほうが機械的強度が大きいが、

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表
昭和45年5月8日受付

** (株)日立製作所勝田工場

Table 1. Physical properties of brick specimens.

Brick specimen		Item	Water absorption (%)	Apparent specific gravity	Bulk specific gravity	Porosity (%)	Crushing strength (kg/cm ²)	Shrinkage by reheating (%) (1 400°C×2hr)
Ladle brick	Pyrophyllite		8.8	2.55	2.08	18.3	242	+1.40
	SiC-added pyrophyllite		7.8	2.56	2.13	16.6	606	+0.10
Sleeve brick	Pyrophyllite		11.1	2.56	1.97	22.9	235	+1.39
	SiC-added pyrophyllite		12.7	2.60	1.96	24.8	520	-0.40
Nozzle brick	Fire clay		9.6	2.47	2.00	19.2	550	-1.85
	SiC-added fire clay		9.3	2.83	2.24	20.8	650	+0.85 (1 500°C×2hr)
Runner brick	Pyrophyllite		11.8	2.53	1.95	22.9	325	+0.41
	SiC-added pyrophyllite		12.2	2.59	1.97	24.1	520	+0.92

Table 2. Chemical composition of brick specimens(%).

Brick specimen		Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiC	Sum.
Ladle brick	Pyrophyllite		74.44	22.48	2.72	0.70	0.20	—	100.54
	SiC-added pyrophyllite		61.66	16.29	2.76	1.08	2.13	16.55	100.47
Sleeve brick	Pyrophyllite		71.60	25.20	1.95	1.22	tr.	—	99.97
	SiC-added pyrophyllite		65.34	19.28	1.97	tr.	1.55	12.42	100.56
Nozzle brick	Fire clay		68.40	29.33	1.37	1.23	tr.	—	100.33
	SiC-added fire clay		42.60	28.63	2.37	tr.	1.75	25.64	100.99
Runner brick	Pyrophyllite		72.32	24.65	1.95	0.68	tr.	—	99.60
	SiC-added pyrophyllite		61.23	12.64	3.16	tr.	1.16	18.21	96.40

Table 3. Result of X-ray diffraction analysis of brick specimens.

Brick specimen		Mineral phase	α -quartz	α -cristobalite	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	α -Al ₂ O ₃	α -SiC
Ladle brick	Pyrophyllite		+++	++	++	tr.	
	SiC-added pyrophyllite		++	+++	+		++
Sleeve brick	Pyrophyllite		+++	+	+	tr.	
	SiC-added pyrophyllite		+++	++	+		+
Nozzle brick	Fire clay		+	+++	++		
	SiC-added fire clay			+++	++		+++
Runner brick	Pyrophyllite		+++	++	+		
	SiC-added pyrophyllite		+++	+++	+		++

+++ Strong ++ Medium + Weak

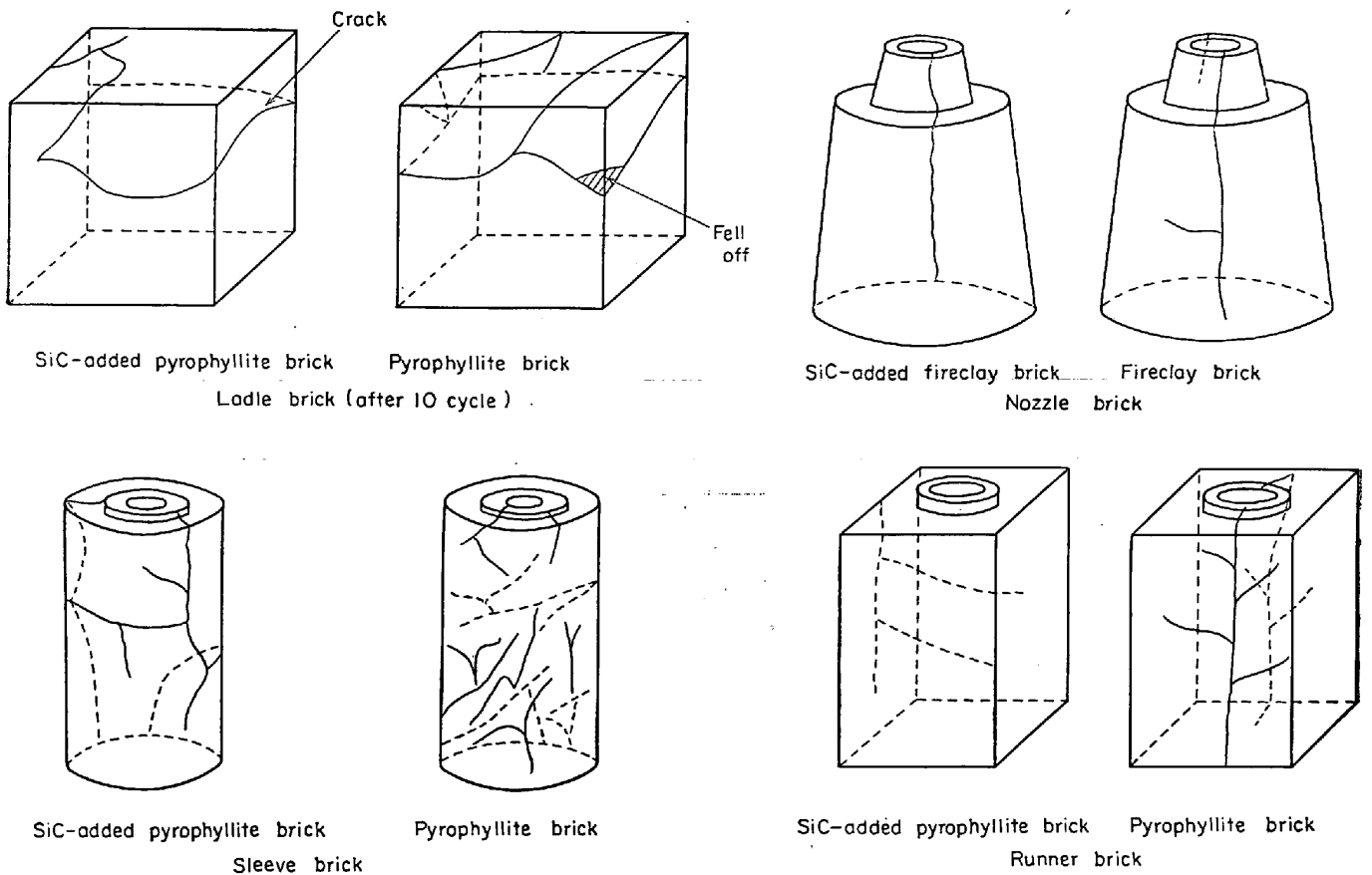
その他の物性値については、SiC以外の骨材および粘結剤の性質により一定の傾向を示さないことが認められる。

炭珪質煉瓦の場合には一般に MgO がやや高くなっているが、これは炭化珪素粒子中の不純物によるものと思われる。SiC以外の成分の含有割合は、ノズル煉瓦がやや aluminous である以外はほぼ近似しているのが認められる。

炭珪質煉瓦の場合も SiC を除けば、ロウ石およびシヤモット質煉瓦の鉱物組成ときわめて一致しており、各

煉瓦間にも大きな差異は認められない。

Fig. 1 にスポーリング試験の結果を示した。これらのスポーリング試験方法は、とりべ煉瓦の場合には供試煉瓦から 60×60×114 mmの試験片を切り出し、1 400°Cの炭化珪素発熱体炉内に 30 min、一面のみを加熱した後、常温まで冷却する操作をくり返し行なった。スリーブ煉瓦の場合には 1 200°Cに加熱した炭化珪素発熱体炉内で 30 min 加熱した後空冷した。また湯道およびノズル煉瓦は、炭化珪素発熱体による内熱式により急熱じ



Maximum crack width after cooling (mm)			
	Nozzle	Sleeve	Runner
SiC-added brick	0.5	0.7	0.5
Fireclay brick	0.5	1.0	1.9

Fig. 1. Results of spalling test of brick specimens.

た。これらの処理後の試験片についてクラックの長さ、幅などの測定を行なった。

2.1.2 試料および試料調製方法

10 t 電弧炉溶製の炭素鋼 (S F 55相当) 15チャージずつを供試溶鋼とし、出鋼前およびとりベスラグ、鋼塊に付着したスカムならびに鋼試験片を採取した。これらの供試溶鋼の受鋼とりべは使用回数 20 回以下のものとし比較のための従来品(炭化珪素添加なし)使用の場合については 10 回以下のものに限定した。スラグおよびスカムの採取ならびに調製方法と鋼塊頂部からの介在物調査用試験片の採取方法は既報¹⁰⁾と同様である。鋼塊底部からの試験片は、鋼塊に隣接する湯道鋼棒の部分から採取した。なおこれらの試験片採取鋼塊は各チャージにつき Fig. 2 に示すように、第 2 定盤の 1 番目 (No 9) の位置

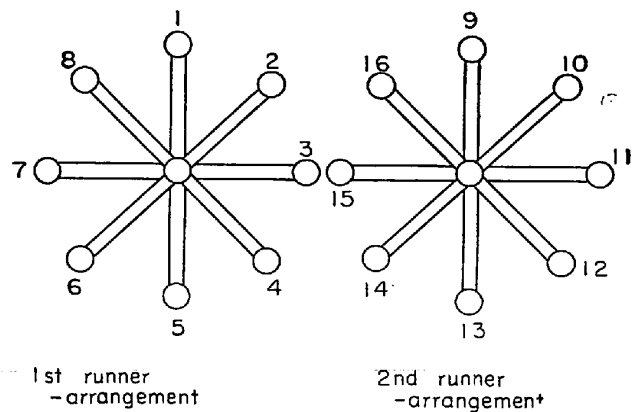


Fig. 2. Arrangement figure of the tested ingots in runner installation.

のものとした。Table 4 および 5 にそれぞれ炭珪質およ

Table 4. Steelmaking condition on steel specimens in case of using SiC-added brick.

Hearth		Tapping temp. (°C)	Ladle			Casting	
Used time	Dolomite clinker for repair (kg/t)		Added Al (kg/t)	Used time	Killing time (min)	Time (min)	Temp. (°C)
35~59	11~15 (4~7)*	1 600~1 640	0.2~0.4	1~5	3'00''~6'00''	1'30''~2'00''	1 580~1 610

* Magnesia clinker for repair in case of steel specimen 1~3

Table 5. Steelmaking condition of steel specimens in case of using pyrophyllite and fireclay brick.

Heart		Tapping temp. (°C)	Ladle			Casting	
Used time	Dolomite clinker for repair (kg/t)		Added Al (kg/t)	Used time	Killing time (min)	Time (min)	Temp. (°C)
7~50	12~23 (0~10)*	1 600~1 640	0.2~0.4	1~10	3'00''~6'00''	1'40''~2'10''	1 580~1 610

* Magnesia clinker for repair in case of steel specimen 1~2

びロウ石, シャモット質煉瓦を使用した場合における試験片採取鋼塊の製鋼条件を示した. なお鋼塊サイズは 750 kg である.

2.1.3 スリーブ煉瓦の溶損量測定方法

とりべ内耐火物の溶損量を比較するためには, とりべ煉瓦について受鋼ごとの溶損量を測定することがのぞましいが, これらの正確な測定が困難のためにスリーブ煉瓦について測定することにし, 各段の煉瓦について使用前後における重量変化率を求めた.

2.1.4 実験方法

スラグ, スカム, 耐火物変質層および鋼試験片中の酸化物系介在物についての化学分析, X線回折および顕微鏡観察方法は既報¹⁸⁾に示したと同様である.

(1) 実体顕微鏡観察および清浄度測定

荒削り後の鋼材の頂部, 中央部および底部の各一定位置について, エメリー研磨後ロールスコープにより, JIS 点算法にしたがって被検面積 450 mm² 内の介在物面積率, 長さ 100 μ 以上の介在物の個数を求めるとともに, 主たる介在物について顕微鏡観察を行なった.

(2) 磁粉探傷

機械加工後の鋼材について, 連続法 (活磁場) により 1 800 A, 200 V 直流にて磁粉探傷を行なった.

2.2 実験結果

2.2.1 とりべ受鋼によるスラグ組成の変化

Fig. 3 にとりべ受鋼によるスラグの塩基度 (CaO/SiO₂) の低下率を比較した結果を示した.

スラグ塩基度の増加につれて低下率の大きくなる傾向は両者の場合で同様であるが, 塩基度が高くなった場合に, 炭珪質煉瓦を使用したほうが塩基度の低下率がやや小さく, 耐侵食性がすぐれていることが認められる.

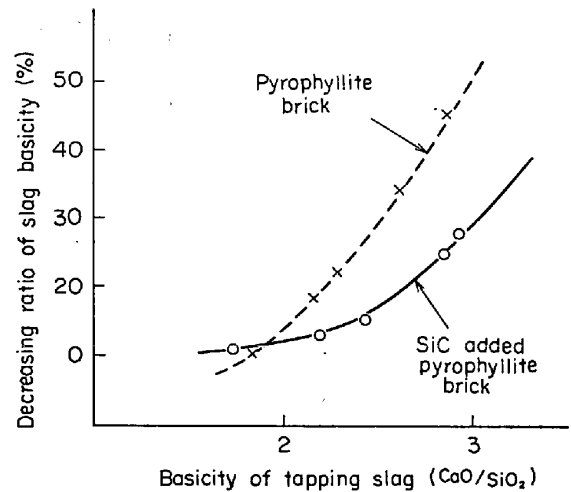


Fig. 3. Comparison of decreasing ratio of slag basicity by teeming into ladle.

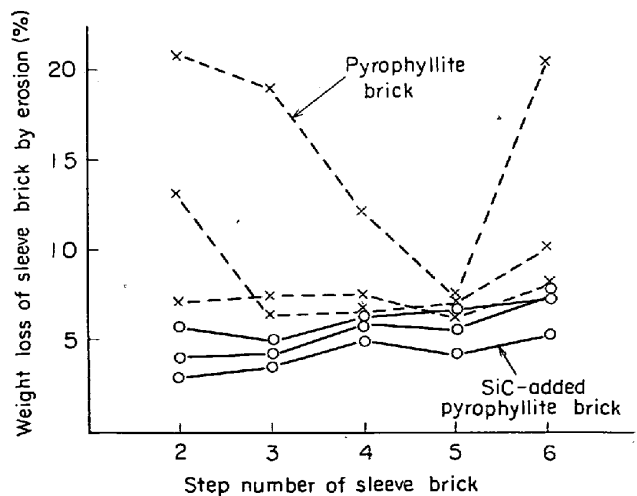


Fig. 4. Comparison of erosion resistance on sleeve brick.

なおとりべ受鋼前後におけるスラグの鉱物組成の変化

Table 6. Comparison of mineral composition of altered refractories.

Brick specimen		Mineral phase		2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	3CaO·2SiO ₂ ·CaF ₂	3CaO·MgO·2SiO ₂	CaO·MgO·2SiO ₂	2MnO·SiO ₂	2FeO·SiO ₂	MnO·SiO ₂	FeO·Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	CaF ₂	MgO	
Ladle	Pyrophyllite			++												
	SiC-added pyrophyllite					++										
Sleeve	Pyrophyllite			+		+		+								
	SiC-added pyrophyllite(1) " (2)					++ ++	+	+	+	+						+++
Nozzle	Fire clay			++	+			+								
	SiC-added fireclay (1) " (2)			+++		++ ++	+	+	+++				+	+		
Stopper	Graphite*			++	+			++	+	+						
	" ** (1) " (2)			+++ +++	+		+									
Runner	Pyrophyllite				++						++	+				
	SiC-added pyrophyllite(1) " (2)												tr. tr.			

* In case of using pyrophyllite and fireclay brick except stopper brick.

** In case of using SiC-added fire clay brick except stopper brick.

は、両者の場合でとくに差異は認められなかつた。

2.2.2 スリーブ煉瓦の溶損量

Fig. 4 にスリーブ煉瓦の溶損量を比較した結果を示した。スラグ厚み、キリング時間などが両者の場合でかならずしも同一ではないが、溶損量については両者の間に差異が認められる。すなわち炭珪質煉瓦の場合には、2~6段の溶損量がほぼ同じであり、スラグライン部がその他の部分に比しとくに溶損が大きい傾向は認められない。これに対してロウ石質煉瓦の場合には、スラグライン部の溶損が著しく大きく、炭珪質煉瓦の場合のほぼ4倍にも達する場合がある。スラグライン部以下の部分の溶損は、ロウ石質煉瓦がかならずしも炭珪質煉瓦よりも大きくない。したがって供試炭珪質スリーブ煉瓦は、スラグに対しては従来のロウ石質煉瓦よりも抵抗性が大きい、溶鋼に対してはいくらか強い程度で大きな差はないことが認められた。

2.2.3 耐火物変質層の組成

Table 6 に使用後における炭珪質煉瓦変質層の鉱物組成を従来のロウ石、シャモット質煉瓦のそれと比較した結果を示した。

炉床損傷により大量の MgO を含んだスラグに接触した炭珪質スリーブ煉瓦(1)には MgO がかなり多く検出されているが、スラグ系鉱物相においては、スリーブとりべ煉瓦などには共通的に 3CaO·2SiO₂·CaF₂ が検出され、2CaO·Al₂O₃·SiO₂, CaO·MgO·2SiO₂ などの生成傾向に差異が見られる。また炭珪質煉瓦の場合には、スリーブ、ノズルなどの部分に 2MnO·SiO₂ が認めら

れた点は注目すべきである。湯道煉瓦の場合には、ロウ石質煉瓦においては CaO·Al₂O₃·2SiO₂, MnO·SiO₂ などがかなり多く存在するのに対し、炭珪質煉瓦においてはほとんどガラス相を呈していることが認められる。またこれらの変質層の顕微鏡観察結果は、ほぼ類似しており、スリーブ煉瓦の場合に炭珪質においては、いくらか丸味をおびた 3CaO·2SiO₂·CaF₂ の間隙に、60~80 μ のたんざく状の 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ が充塞しており、3CaO·2SiO₂·CaF₂ は 100 μ 程度に成長しているのがとくに顕著に認められる。さらにノズル煉瓦の場合には、丸味をおびた 3CaO·2SiO₂·CaF₂ および (Fe, Mn)O·Al₂O₃ とみられる 40~100 μ の角板状結晶が、炭珪質煉瓦において明りように認められるほかは、ほぼ同様である。

2.2.4 鋼塊付着スカムの組成

Table 7 および 8 に、それぞれ鋼塊に付着したスカムの化学組成および X 線回折結果を示した。

既報¹⁸⁾に述べたロウ石質煉瓦使用の場合に比し、MnO, SiO₂ の含有量がいくらか低くなつており、逆に CaO はやや高値を示している。また MgO は一般的にはきわめて低い。鉱物組成的には、ロウ石質煉瓦使用の場合にその主体をなしていた MnO·SiO₂, α-quartz などは比較的少なく、スラグ系の鉱物相についても、ロウ石質煉瓦使用の場合と異なり、CaO·Al₂O₃·2SiO₂ のようにスラグと造塊用耐火物との反応生成物と見られる鉱物相は少なく、3CaO·5Al₂O₃ のようなアルミネート、α-Al₂O₃, (Fe, Mg)O·Al₂O₃ のような脱酸生成物に起因する鉱物

Table 7. Chemical composition of ingot scums(%).

Charge No	Ingot No	Position	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Sum.
1	1	Middle	42.71	10.14	8.01	24.81	14.40	tr.	100.07
	4	Middle	77.23	14.06	2.75	2.44	3.72	tr.	100.20
	7	Middle	47.26	6.80	5.03	38.81	2.09	tr.	99.99
	15	Bottom	41.05	32.95	2.60	14.33	1.76	6.90	99.59
2	1	Bottom	51.55	18.48	4.57	22.10	1.65	0.64	98.99
		Bottom	53.01	21.52	6.75	1.21	18.32	tr.	100.81
	13	Middle	54.51	30.00	3.01	10.31	2.31	tr.	100.14
		Bottom	55.72	23.81	1.63	2.17	8.88	tr.	92.21*
	15	Top	42.13	31.47	4.80	4.26	17.38	tr.	100.04
		Bottom	41.25	18.04	4.60	34.91	1.02	tr.	99.82

* Loss on ignition 7.62% is not included.

Table 8. Result of X-ray diffraction analysis of ingot scums.

Charge No	Ingot No	Position	3CaO·5Al ₂ O ₃	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	3CaO·2SiO ₂ ·CaF ₂	MgO·Al ₂ O ₃	FeO·Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	α-Al ₂ O ₃	MnO·SiO ₂	α-quartz	α-cristobalite	SiC	Graphite
1	1	Middle									+			
	4	Middle						+	tr.		+++	++	+	
	7	Middle							+	++	+			
	15	Bottom	+	+		++	++							
2	1	Bottom							+		+			
		Bottom							tr.		++			
	13	Middle							+	+	+			
		Bottom							tr.		+			++
15	Top		+	++					+					
		Bottom								++				

相が認められる。これらの傾向は、前述のように、炭珪質煉瓦がスラグとの反応性が小さいために、とりべ受鋼の際のスラグの CaO/SiO₂ の低下傾向が小さく、またとりべ内耐火物変質層の CaO/SiO₂ も比較的高いためにとりベキリングの間に懸濁するスラグ微粒子、および溶損または、はく離によつて溶鋼中に混入する耐火物変質層の CaO/SiO₂ は、ロウ石質煉瓦を使用した場合に比し高い値を示すことになる。これらのスラグ系鉱物相が、脱酸生成物である Al₂O₃ と凝集し合つてスカムを生成したためと考えられる。さらに注目すべきことは、これらのスカムの中に、1-4(Middle)、2-13(Bottom)のように、明らかにとりべ内耐火物、あるいはその変質層のはく離物と見られるものが認められることである。すなわち、1-4 (Middle) は α-SiC、2-13 (Bottom) は graphite を含んでおり、前者は少量のスラグ化層を含む炭珪質煉瓦、後者はスラグ化層を含む黒鉛質ストップ煉瓦のはく離物と見ることができる。前述のように、炭珪質煉瓦はロウ石質煉瓦に比し熱衝撃に対して強いにもかかわらず、スカムの中に多量の耐火物粒子が認めら

れたことから、一般のロウ石質煉瓦を使用した場合にはさらに多量の耐火物粒子が混入するものと考察できる。またこれらのスカムの顕微鏡的組織は、既報¹⁸⁾に示したロウ石質煉瓦使用の場合とほぼ同様であり、100~200 μ に成長した MnO·SiO₂ の集合晶と、転移生成物である微細な α-cristobalite を伴つた大型の α-quartz、3CaO·2SiO₂·CaF₂、CaO·MgO·2SiO₂ などの微晶を含むもの、および 70~200 μ に成長した α-Al₂O₃ を伴うものからなつている。

2.2.5 酸化物系介在物の組成

Table 9 および 10 にそれぞれ炭珪質煉瓦使用の場合の酸化物系介在物の化学分析およびX線回折結果を、ロウ石およびシャモット質煉瓦使用の場合と比較し示した。

ロウ石およびシャモット質煉瓦使用の場合に比し、とくに著しい差異は見られないが、炭珪質煉瓦使用の場合には、SiO₂、CaO の含有量が比較的低く、FeO が高い傾向が認められる。これらの結果は、炭珪質煉瓦がロウ石およびシャモット質煉瓦に比しスラグによる侵食に対

Table 9. Chemical analysis of oxide inclusions ($\times 10^{-4}\%$).

Used brick	Charge No	Position	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Sum.
SiC-added fireclay brick	1	T	18	91	5	tr.	5	27	146
		B	27	81	6	tr.	3	12	129
	2	T	26	74	6	tr.	11	16	133
		B	44	115	5	4	2	31	201
	3	T	33	110	10	tr.	8	15	176
		B	52	66	18	3	5	45	189
	4	T	26	65	6	tr.	5	28	130
		B	33	91	26	4	5	19	178
	5	T	26	78	8	tr.	5	40	157
		B	53	84	15	5	4	41	202
Fireclay brick	1	T	51	76	7	2	9	19	164
		B	48	80	4	1	13	22	168
	2	T	36	68	3	tr.	9	24	140
		B	40	72	2	tr.	11	29	154
	3	T	40	92	4	4	13	30	183
		B	55	112	3	4	10	28	212
	4	T	48	138	4	3	17	36	246
		B	46	150	3	2	18	34	253
	5	T	56	88	8	2	11	33	198
		B	56	89	6	tr.	7	30	198

T : Top B : Bottom

Table 10. Result of X-ray diffraction analysis of oxide inclusions.

Used brick	Charge No	Position	CaO·6Al ₂ O ₃	MgO·Al ₂ O ₃	SiO ₂ (α -quartz)	SiO ₂ (α -cristobalite)	α -Al ₂ O ₃
SiC-added fireclay brick	1	T	tr.	tr.			
		B	tr.	+			
	2	T	+		tr.	++	
		B	tr.	tr.			
	3	T	+		tr.		
		B	+	+	++		tr.
	4	T	+				
		B	++	++			
	5	T	+		+		
		B	+	+			
Fireclay brick	1	T	+	+	+	++	
		B	+	+	+	+	
	2	T	+	+	+	+	
		B	+	+	tr.	+	
	3	T	++	+	+	+	
		B	+	+	+	+	+
	4	T	++	++	+	+	+
		B	++	++	+	+	+
	5	T	+	++	+	+	++
		B	+	+	+	+	+

する抵抗性がすぐれていることに起因するものと考えられる。なお炭珪質煉瓦を使用した場合に FeO の含有量が高くなっている理由については明らかでない。さらにこれらの介在物の構成鉱物相はほぼ類似しており、SiO₂ および CaO の含有量の低い炭珪質煉瓦使用の場合には α -quartz, α -cristobalite などのシリカ系鉱物および CaO·6Al₂O₃ がわずかに少なくなっている。

2.2.6 実体顕微鏡観察および清浄度

Table 11 に荒削り後の鋼材表面における介在物面積

率、および長さ 100 μ 以上の介在物個数の測定結果を、ロウ石およびシャモット質煉瓦使用の場合と比較し示した。

100 μ 以上の比較的大型の介在物個数には明らかに差異が認められ炭珪質煉瓦使用により少なくなっている。また介在物面積率においては、硫化物系介在物には差異が認められないが、酸化物系介在物については、炭珪質煉瓦使用の場合にやや低値を示す傾向が認められる。

これらの介在物の顕微鏡的組織は、ロウ石およびシャ

Table 11. Measuring result of cleanness.

Used brick	Charge number	Position	Number of inclusion		Cleanness $d_{60 \times 400}$ (%)		
			100~200 μ	200~300 μ	Sulfide	Oxide	Sum.
SiC-added fireclay brick	1	T	0	0	0.021	0.042	0.063
		M	0	0	0.013	0.037	0.050
		B	0	0	0.013	0.071	0.084
	3	T	0	0	0.029	0.054	0.083
		M	0	0	0.017	0.042	0.059
		B	0	0	0.042	0.063	0.105
	5	T	0	1	0.025	0.058	0.083
		M	0	0	0.017	0.042	0.059
		B	0	0	0.029	0.042	0.071
Fireclay brick	1	T	3	1	0.050	0.082	0.132
		M	2	1	0.037	0.071	0.108
		B	0	0	0.046	0.075	0.121
	3	T	3	0	0.029	0.075	0.104
		M	2	0	0.017	0.071	0.088
		B	2	1	0.029	0.071	0.100
	5	T	0	1	0.042	0.071	0.113
		M	0	0	0.042	0.063	0.105
		B	1	0	0.029	0.071	0.100

Table 12. Result of magnetic particle test.

Used brick Charge number	Item	SiC-added fireclay brick		Fireclay brick	
		Inspected number	Disqualified number	Inspected number	Disqualified number
1		15	1	16	1
2		16	2	16	1
3		16	1	16	0
4		16	0	16	0
5		16	1	16	0
6		14	0	16	0
7		16	0	16	0
8		15	1	16	1
9		15	0	16	1
10		15	0	16	0
11		15	0	16	0
12		12	0	16	1
13		13	0	16	1
14		15	0	16	0
15		15	0	16	1

モット質煉瓦を使用した場合とほぼ同様であり、アルミナスピネルを包括する珪酸塩系のものが主体をなしており、珪酸塩系介在物は球状またはひも状に伸びて存在している。これらの珪酸塩系介在物は、内部に高融点のスピネル鉱物を包括しているほか、Table 9 および既報¹⁸⁾にも示したように、FeO, MnO などの含有量が低く、またマトリックスの粘性も比較的大きいために変形が少なく球状を呈しているものが多く認められる。さらにロウ石およびシャモット質煉瓦使用の場合には点状に連なる粒状アルミナ系介在物が見られ、加工の際に生じたと思われる空隙を伴っているものが多いが、炭珪質煉瓦使用の場合にはこれらは比較的少なかった。なお硫化物

系介在物は、いずれの場合も微細で、アルミナスピネルなどと凝集し合つて存在し、とくに大型のもの、著しく偏析しているものは認められなかった。

2.2.7 磁粉探傷

Table 12 に磁粉探傷結果をロウ石およびシャモット質煉瓦使用の場合と比較し示した。

両者の不良発生度合には有意差が認められない。

3. 湯道煉瓦の影響

3.1 実験方法

湯道部の煉瓦のみの材質の影響をしらべるために、漏斗、注入管を含めた湯道煉瓦を除くとり内耐火物をす

Table 13. Steelmaking condition of steel specimens.

Hearth		Tapping temp. (°C)	Ladle			Casting	
Used time	Dolomite clinker for repair (kg/t)		Added Al (kg/t)	Used time	Killing time (min)	Time (min)	Temp. (°C)
437~492	8~28	1 610~1 640	0.2~0.3	4~41	4'00''~6'00''	1'40''~2'10''	1 590~1 600

Table 14. Chemical analysis of oxide inclusions ($\times 10^{-4}\%$).

Charge No	Position	Used brick	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Sum.
1	T	{SiC-added	21	85	4	tr.	5	14	129
		{Pyrophyllite	30	98	8	tr.	5	25	166
	B	{SiC-added	22	95	8	4	2	16	147
		{pyrophyllite	31	100	11	3	5	24	174
2	T	{SiC-added	14	96	4	tr.	8	9	131
		{Pyrophyllite	57	137	11	4	9	16	234
	B	{SiC-added	16	91	4	3	6	14	134
		{Pyrophyllite	20	103	3	2	8	16	152
3	T	{SiC-added	17	93	3	tr.	7	15	135
		{Pyrophyllite	27	95	5	tr.	7	10	144
	B	{SiC-added	29	69	3	3	7	12	123
		{Pyrophyllite	58	88	6	tr.	4	17	173

Table 15. Measuring result of cleanness.

Charge No	Used brick	Position	Number of inclusion				Cleanness $d_{60 \times 400}$ (%)			
			40 ~ 80 μ	80 ~ 120 μ	120 ~ 200 μ	> 200 μ	Sulfide	Silicate	Spinel	Sum.
4	SiC-added	T	2	1	0	0	0.013	tr.	0.079	0.092
		M	0	0	0	0	0.008	tr.	0.033	0.041
		B	0	0	0	0	0.017	tr.	0.037	0.054
	Pyrophyllite	T	1	1	1	2	0.045	0.034	0.038	0.107
		M	2	1	1	1	0.008	0.029	0.040	0.077
		B	1	1	1	1	0.012	0.036	0.029	0.077
5	SiC-added	T	2	1	0	1	0.017	0.013	0.071	0.101
		M	3	0	0	0	0.013	0.042	0.029	0.084
		B	1	0	0	0	0.008	0.008	0.037	0.053
	Pyrophyllite	T	2	2	0	0	0.008	0.037	0.021	0.066
		M	3	1	1	1	0.025	0.025	0.054	0.104
		B	1	1	1	1	0.008	0.023	0.042	0.073

べて炭珪質煉瓦とし湯道部の煉瓦は炭珪質とロウ石質とを交互に、第1定盤(鋼塊番号1~8)、第2定盤(鋼塊番号9~16)に張り分け、鋼塊番号1および9を供試鋼塊と定めた。Table 13に試験片採取鋼塊の製鋼条件をまとめて示した。

なお介在物についての調査方法は前述のとおりである。

3.2 実験結果

3.2.1 酸化物系介在物の組成

Table 14に鋼塊頂部および底部より抽出した酸化物

系介在物の化学分析結果を示した。

介在物中の SiO₂、Al₂O₃ の量は炭珪質煉瓦使用の場合にやや低値を示しているが、その他の成分についてはほとんど差異が認められない。また介在物総量についてもいくらか差異が見られ、炭珪質煉瓦使用により低減することが認められた。なおこれらの介在物の鉱物組成にはほとんど差異が認められなかった。

3.2.2 実体顕微鏡観察および清浄度

Table 15に荒削り後の鋼材表面における介在物面積率および長さ 40 μ 以上の介在物個数の測定結果を、

ウ石質煉瓦使用の場合と比較し示した。

40 μ 以上の介在物個数は、頂部においてはほとんど差異が認められないが、中部および底部においてはかなり大きな差が見られ、炭珪質煉瓦使用により低減する傾向が認められた。とくに100 μ 以上の大型介在物については、この傾向が顕著に認められた。清浄度においても、炭珪質煉瓦使用の場合に、珪酸塩系の介在物が低減することが認められ、湯道煉瓦のみについても耐火物のスポーリング抵抗性、溶損に対する抵抗性の差の影響が認められる。しかし硫化物系介在物およびスピネル系介在物については有意差が認められないために、面積率合計値については大きな差は認められない結果を示している。また実体顕微鏡観察結果は、前述と同様であり、とくに差異は見られなかつた。

4. 結果の検討

4.1 造塊用耐火物の損傷と耐火物起因介在物への影響

従来多くの文献に報告されている^{19)~23)}ように、一般に炭珪質煉瓦は、ロウ石およびシャモット質煉瓦に比しスラグおよび溶鋼に対する侵食抵抗がすぐれ、スポーリングにも強いことが知られているが、その程度はSiCの純度、結晶化度などのほかに、煉瓦の粘結剤としての原料の性状、粒度構成、焼成条件などの差異によつて生ずる煉瓦の組織、高温物性などの差異、および目地に使用するモルタルの影響を受け、かなり変動することが考えられる。本研究に使用した炭珪質煉瓦は、スラグに対してはすぐれた耐侵食性を示したが、溶鋼に対してはロウ石質煉瓦と大差なく、全体としてはロウ石質煉瓦よりやや溶損が小さい程度のものであつた、しかし耐火物変質層の鉱物組成においては、ロウ石およびシャモット質煉瓦の変質層に見られたCaO·MgO·2SiO₂やCaO·Al₂O₃·2SiO₂が少なく、CaO/SiO₂の高い3CaO·MgO·2SiO₂、3CaO·2SiO₂·CaF₂などが生成しているのが認められ、またロウ石およびシャモット質煉瓦の変質層にはほとんど見られない2MnO·SiO₂の存在が認められ、ロウ石およびシャモット質煉瓦の場合に比し、スラグ化層の融点が高くなつてることが推察できる。したがつてスカムの組成においても、耐火物と溶鋼およびスラグとの反応生成物と見られるCaO-Al₂O₃-SiO₂、MnO-SiO₂系の鉱物相が少なくなつており、またMgOの含有量も低減していることから、明らかに溶融によるスラグ化層の混入は少なくなつて見ることができると見られる。しかしスカムの中には、前述のようにSiCの存在、SiO₂/Al₂O₃が炭珪質湯道煉瓦に近似していること、 α -quartzの型のシリカ系鉱物が大量に認められたことな

どから、明らかに炭珪質湯道煉瓦の混入と考えられるものが見られる。そのほかにも微細な転移生成物である α -cristobaliteを伴つた大型の α -quartzからなるもの、明らかに黒鉛質ストップのはく落片と見られるものなどが認められ、造塊過程の末端に近い部位における耐火物のはく落片が、そのまま、あるいはスラグなどと凝集して溶鋼中に混入することが考察できる。

酸化物系介在物については、前述のように炭珪質煉瓦のスラグ化層の融点が比較的高いために、溶融によつて溶鋼中に混入するスラグ系鉱物相が少ない上に、溶融したスラグ化層のCaO/SiO₂がロウ石質煉瓦の場合より高いために、溶鋼とのぬれを小さくすることが考えられることにより、ロウ石質煉瓦使用の場合に比しCaO、SiO₂などの含有量が低減し、したがつて大型介在物が低減するものと考えられる。さらに炭珪質煉瓦はロウ石、シャモット質煉瓦に比し、一般に熱伝導率が高いことが知られており、したがつて造塊過程における溶鋼の温度降下がやや大きいと考えられる。このことは介在物の浮上性に対しては悪影響をおよぼすと考えられるが、本実験の結果からすると、耐火物変質層の混入にはほとんど関係のないスピネルの含有量について比較してみると、ロウ石、シャモット質煉瓦を使用した場合とほぼ同程度であり、これらの影響は比較的小さいことが考察できる。

4.2 酸化物系介在物に対する湯道煉瓦材質の影響

前述のように、供試炭珪質煉瓦はロウ石質煉瓦に比しスラグに対する抵抗性はすぐれているが、溶鋼に対してはいくらか強い程度で大きな差異は見られなかつた。またスポーリング抵抗性もロウ石質煉瓦に比しすぐれた結果を示したにもかかわらず、スカムの中に煉瓦のはく離片が明らかに認められ、その構成鉱物相から湯道部の煉瓦のはく離が重要な成因をなしていることが考察できた。

一方湯道煉瓦についての張り合わせ試験の結果、酸化物系介在物中のSiO₂、Al₂O₃などの含有量についてはいくらか差異が認められ、炭珪質煉瓦を使用した場合には、ロウ石煉瓦使用の場合よりも低減し、さらに酸化物系介在物総量についてもいくらか低減することが明らかになつた。これは前述のように煉瓦の侵食抵抗性、スポーリング抵抗性などの差異に起因するものと考えられる。酸化物介在物中のCaO、MgOなどの含有量は、湯道煉瓦の材質の差によりほとんど差異が見られないが、これはこれらの成分が、スラグあるいはとりべ内耐火物のスラグ化層の溶融、はく離などに起因するものであり、溶鋼が湯道部に到着する以前に混入したものと見

られるために、本実験の条件においては湯道煉瓦材質には関係ないと見られるからである。

酸化物系介在物の化学分析結果からすると、湯道煉瓦材質の影響は前述のように比較的小さかつたが、 40μ 以上、とくに 100μ 以上の大型介在物の個数については明らかに差が見られ、炭珪質煉瓦使用により低減することが認められた。これは清浄度の測定結果に見られるように、耐火物の溶損、はく離に起因する珪酸塩系介在物が、ロウ石質煉瓦使用の場合に比し低減することに起因するものと考えられ、湯道煉瓦のみについても耐火物の耐侵食性、耐スポーリング性の影響が大きいことが考察できる。なお前述の場合と同様に、スピネル系介在物の量については差異が認められないが、既報¹⁸⁾にも述べたように、一般にスピネル系介在物は、珪酸塩系介在物と凝集し合つて大型介在物になる傾向があることから、上述の耐火物の溶損、はく離傾向の差異によるほかに、炭珪質煉瓦を使用した場合には、これらの珪酸塩系介在物が低減するために、大型介在物についても低減する傾向を示したものと考察できる。

5. 結 言

下注鋼塊における酸化物系介在物のうち、造塊用耐火物に起因する介在物を低減するために、代表的な下注炭素鋼塊について、とりべ以降の耐火物を、従来のロウ石、シャモット質煉瓦の代わりに炭珪質煉瓦として、同様の条件で造塊作業を行ない、介在物に対する影響を調査した。

さらに湯道煉瓦について、ロウ石質煉瓦と炭珪質煉瓦とを定盤別に張り分け、並行使用実験を行ないその影響を調査した。得られた結果をつぎに述べる。

(1) 炭珪質煉瓦は、ロウ石、シャモット質煉瓦に比し、スラグに対する侵食抵抗性がすぐれており、耐火物変質層には、ロウ石質煉瓦の場合に比し高融点と見られる CaO/SiO_2 のやや高いスラグ系鉱物相が認められ、したがってスカムにおいても、スラグおよび溶鋼と耐火物との反応生成物と見られる $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 MnO-SiO_2 系などの鉱物相が低減することが認められた。

(2) 炭珪質煉瓦は、ロウ石、シャモット質煉瓦に比し、スポーリング抵抗性がすぐれているのにもかかわらず、スカムの中には炭珪質湯道煉瓦のはく離片の混入がかなり認められた。

(3) 酸化物系介在物に対しては、炭珪質煉瓦がロウ

石、シャモット質煉瓦に比し、耐侵食、耐スポーリング性が大きいために、炭珪質煉瓦を使用することにより、介在物中の CaO 、 SiO_2 などの含有量が低減し、大型介在物が少なくなる傾向が認められた。

(4) 酸化物系介在物に対する湯道煉瓦材質の影響はかなり大きく、炭珪質湯道煉瓦使用により、珪酸塩系介在物が低減し、さらに大型介在物が減少する傾向が顕著に認められた。

終わりに臨み、本論文の発表を許可された(株)日立製作所勝田工場長竹入信氏、実験に協力された同所溶鋼課雨谷光伸、吉岡一郎の諸氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) O. E. SIMS: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959) 3, p. 367
- 2) M. I. TSEKHANSKII and N. I. SHISHKINA: Stal, 1 (1962), p. 56
- 3) J. CADEK, T. MYSLIVEC, M. MANDL, et al.: Steel & Coal, 187 (1963) p. 4966
- 4) A. M. SKREBTSOV and V. A. KOSTYUK: Stal, 5 (1962), p. 354
- 5) 永見, 神谷, 磯田, 勝部: 住友金属, 13(1961) 1, p. 40
- 6) 田尻, 島田, 森: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 515
- 7) M. P. FEDOCK: Elect. Furn. Steel Proc., (1953) AIME, 11 (1953)
- 8) D. J. CARNEY and E. C. RUDOLPHY: J. Metals, 6 (1954) 12, p. 1391
- 9) K. G. HANS and H. J. SEELISH: Stahl u. Eisen, 76 (1956), p. 1426
- 10) R. A. FLINN and L. H. Van VLACK: Elect. Furn. Proc., (1961) AIME
- 11) 大庭, 平櫛: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1244
- 12) 錦織: 耐火物工業, 12 (1960) 57, p. 227
- 13) 永田, 滝波, 大西: 電気製鋼, 31 (1960) 5, p. 261
- 14) 浅田: 耐火物工業, 12 (1961) 59, p. 290
- 15) J. BRUCH, U. GRIESER, and E. MILLER: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965) 11, p. 799
- 16) 大庭, 平櫛: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 460
- 17) J. M. MIDDLETON, and B. CAUWOOD: Brit. Foundryman, (1967) Aug., p. 320
- 18) 永山: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p. 194
- 19) 谷口, 小谷: 耐火物工業, 47 (1959), p. 17
- 20) 前川, 曾我, 江尻: 耐火物工業, 43(1955), p. 72
- 21) 錦織: 耐火物工業, 34, 35(1956), p. 142
- 22) 美崎: 耐火物工業, 54 (1960), p. 10
- 23) 中司: 耐火物工業, 60 (1961), p. 3