

寄 書

溶融石英質耐火物のマンガングによる侵食

新谷宏隆*・川上辰男*

1. 緒 言

珪酸質耐火物の溶鋼による侵食に関しては、製鋼、造塊過程における鋼中非金属介在物の生成原因の解明の観点から比較的多くの研究報告がみられる^{1)~9)}。しかしながら、これまでのところ、溶鋼による珪酸質耐火物の侵食の機構に関して定量的に検討した既往の研究は見当たらない。本研究では、溶鋼の連続铸造用ノズルとして広く用いられている溶融石英質耐火物と、種々の Mn 濃度の溶鋼との反応を実験室的に検討し、その侵食の機構を明らかにした。

2. 実 験

るつぼ内で溶解した鋼中で円柱状の試験片を回転させ、反応にともなう鋼中成分の濃度の経時変化を追跡することにより、侵食反応の解析を行った。

耐火物としては、鋼の連続铸造用ノズルとして用いられる溶融石英質耐火物 (SiO₂: 99.7%, 気孔率: 12.2%) を用いた。鋼は Table 1 に示す 5 種の鋼を高周波真空溶解炉にて溶製して用いた。

まず、鋼材約 1kg をアルミナるつぼに入れ、アルミナ質炉芯管を挿入したタンマン炉で溶解した。炉内には酸化防止のため Ar ガスを 3 l/min だけ流した。鋼浴温度を 1550°C に保持し、上方から回転装置に装着した 20φ×70 mm の耐火物試験片を 25 mm だけ浸漬し、300 rpm で回転させた。試験中、一定時間ごとに溶鋼を採取し、化学分析に供した。また、試験後の試験片の重量減少量の測定、切断面の顕微鏡観察、EPMA による反応層の化学組成の定量などを行った。

Table 1. Chemical composition of the steels (wt%).

No.	C	Si	Mn	P	S	Al	O
1	0.011	0.48	0.096	0.003	0.007	0.001	0.0015
2	0.011	0.49	0.50	0.003	0.006	—	0.0019
3	0.013	0.49	1.00	0.003	0.006	—	0.0016
4	0.014	0.50	2.01	0.003	0.007	—	0.0018
5	0.014	0.49	5.02	0.003	0.008	—	0.0025

昭和 61 年 1 月 17 日受付 (Received Jan, 17, 1986)

* 川崎炉材 (株) 技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Refractories Co., Ltd., Nakahiro Higashioki Akou 678-02)

3. 実 験 結 果

3.1 鋼中成分の濃度変化

Fig. 1 に鋼中の Mn 濃度の経時変化を示す。図中、縦軸の係数 V/A は侵食にともなう試験片の反応表面積の減少およびサンプリングによる溶鋼量の減少にもとづく Mn 分析値の誤差を補正するための係数である。ここで A は、溶鋼をサンプリングした時点での耐火物試験前の鋼中浸漬部の表面積であり、試験片を引き上げた後、直径と浸漬深さを測定して求めた。また V はそのときの溶鋼の体積であり、元の溶鋼の体積 (るつぼの直径と鋼材の重量、比重から求めた計算値) から、石英ガラス製サンプラーで採取した鋼材の直径と長さから求めた鋼の体積を差し引いて求めた。図から、鋼中初期 Mn 濃度の増加とともに、Mn 変化量も急激に大きくなることがわかる。

3.2 反応界面

侵食試験後の試験片の切断面の反射顕微鏡観察を行ったところ、いずれの試料についても表面に均一な反応層が存在し、この層と原れんがとの境界は明瞭であり、気孔中への反応生成物の浸透はみられなかつた。EPMA による反応層の線分析の一例を Fig. 2 に示した。この図から、Mn 濃度が 1.0% 以上の溶鋼と反応させた試験片の反応層は主として SiO₂ と MnO から成り、若干の FeO を含むことがわかる。Table 2 には EPMA

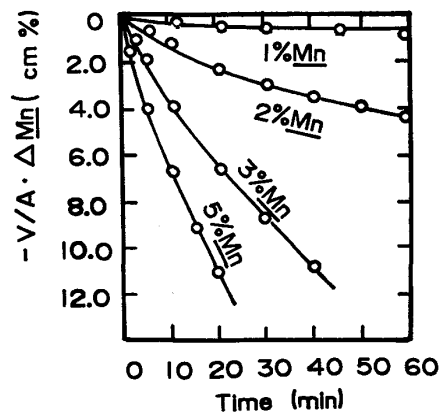
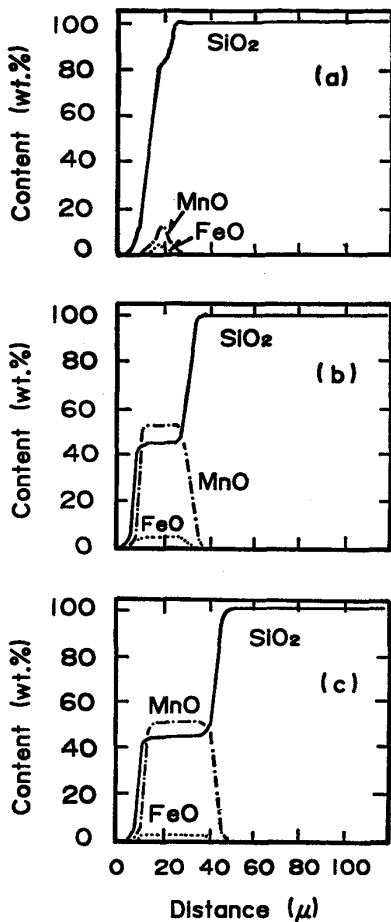


Fig. 1. Mn decrease in molten steel at 1550°C during the corrosion test of fused silica.

Table 2. Chemical composition of the reaction layer.

Mn (wt%)	Time (min)	Composition (wt%)			SiO ₂ /MnO (mol ratio)	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO		
0.1	60	73	16	2	1	43
0.5	60	63	6	7	23	11
1.0	5	44	1	53	4	1.0
1.0	10	34	1	54	4	0.8
1.0	60	43	1	51	3	1.0
2.0	60	41	Tr	54	3	0.9
3.0	40	47	Tr	58	2	1.0
5.0	20	43	Tr	57	1	0.9



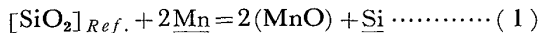
(a) 0.1% Mn, (b) 1% Mn, (c) 3% Mn.

Fig. 2. Distribution of oxides in the surface zone of the specimens with thin reaction layer after the corrosion test in molten steel at 1550°C for 60 min.

による各元素の特性X線の強度から求めた概略の反応層の化学組成の例を示す。この結果から、 $Mn \geq 1\%$ では、 SiO_2/MnO のモル比はほぼ1であることがわかる。

4. 考 察

Mn 鋼による珪酸質耐火物の侵食反応としては、次のような還元反応が考えられる。



ここに、 $[SiO_2]_{Ref.}$ は耐火物中の SiO_2 成分を意味し、 Mn , Si はそれぞれ溶鋼中に溶解した Mn , Si 成分を、 (MnO) は熔融状態の MnO を意味する。この反応式にしたがえば、鋼中の Mn と Si の変化量のモル比は2となる。採取した溶鋼試料の分析値から Mn および Si の濃度変化のモル比を求め初期 Mn 濃度との関係を Fig. 3 にプロットした。図から明らかなように、初期 Mn 濃度によらず $\Delta Mn/\Delta Si$ はほぼ2を示しており、(1) 式の妥当性を示唆している。

他方、Table 2 からわかるように、界面の反応層の組成は Mn 濃度が1%以上の場合、反応時間に関係なく

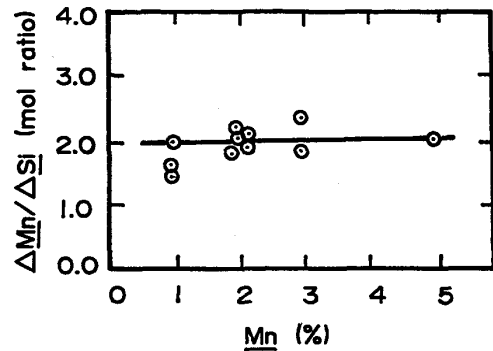


Fig. 3. Mol ratio of Mn decrease and Si increase ($\Delta Mn/\Delta Si$) after the reaction versus initial Mn content in steel.

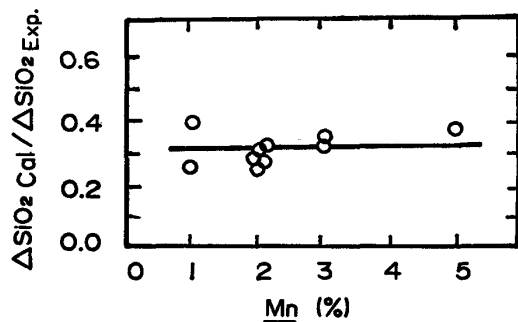
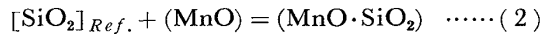
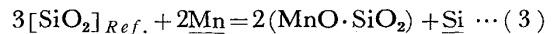


Fig. 4. Ratio of reduced amounts of SiO_2 by Mn calculated by Eq. (1) and actual weight loss of fused silica ($\Delta SiO_2 Cal./\Delta SiO_2 Exp.$), versus initial Mn content in steel.

SiO_2/MnO モル比はほぼ1を示しており、界面で $MnO \cdot SiO_2$ に相当する組成をもつ液相を生成していることを暗示している。すなわち、 $MnO-SiO_2$ 系状態図¹⁰⁾ からわかるように、1550°C では、 SiO_2 の飽和溶解度はほぼ50%であり、(1) 式の反応で生成した (MnO) はさらに耐火物の主成分である SiO_2 と反応し、次式により $(MnO \cdot SiO_2)$ に相当する液相を生成するものと考えられる；



(1), (2) 式から、Mn 鋼と SiO_2 系耐火物との反応は全体として、見掛け上、次式で表される。



ここで、実験前後の Mn 分析値から還元反応 ((1) 式) により消費されたと考えられる SiO_2 の量、 $\Delta SiO_2 Cal.$ を算出し、さらにこの値と、実験前後の耐火物試験片の重量変化 $\Delta SiO_2 Exp.$ との比を求め Fig. 4 に示した。図から、初期 Mn 濃度に関係なく $\Delta SiO_2 Cal./\Delta SiO_2 Exp.$ の比は0.3~0.4を示しており、全侵食量における還元反応の割合は30%~40%であることを示唆している。これは、(3) 式において還元反応で生成する Si 量が全反応生成物のモル数の1/3であることと符合している。

ところで、溶鋼による耐火物の侵食においては、(1) 式と同様に、溶鉄による SiO_2 の還元反応についても考

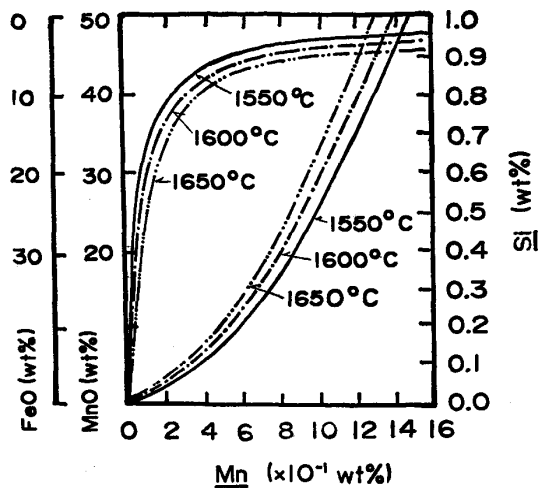
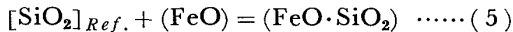
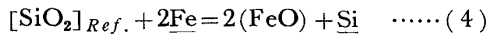


Fig. 5. Equilibrium isotherm¹¹⁾¹²⁾ among Mn and Si in molten steel, and molten FeO-MnO-SiO₂ saturated with SiO₂.

慮しておく必要がある。すなわち、



KÖRBER ら¹¹⁾および OELSEN¹²⁾は、Si および Mn を含む溶鉄と SiO₂ を飽和した鉄・マンガンシリケートとの平衡の検討を行っており、Fig. 5 のような結果を得ている。図から、一例として 1550°C において 1.0%Mn 鋼と平衡する Si, (MnO), および (FeO) の量を求めると、それぞれ約 0.5%, 47%, および 3% となり、(FeO) の量は非常に少ない。Table 2 の結果もこれに比較的良好一致しており、Mn 濃度がほぼ 1% 以上の範囲では (4) 式および (5) 式の侵食に対する寄与は小さいといえる。Mn 濃度が低い濃度範囲に移行すると平衡 Si も低下し、鉄・マンガンシリケートの組成は (MnO) が減少し (FeO) が増加する方向へ移行する。すなわち、この場合は (4) 式、(5) 式の寄与が大きくなるものと考えられる。ただ、本実験では、もとの鋼中に最初から約 0.5% の Si を含有しているためこのような反応は起こらず、(1) 式および (4) 式の反応は逆に右から左方向へ進行する傾向をもつ。以上より、本実験で Mn 濃度が 0.1% および 0.5% の溶鋼ではほとんど耐火物の侵食が起らなかったことが理解される。

5. 結 言

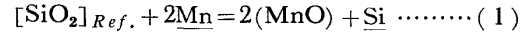
Mn を含む溶鋼による耐火物の侵食機構を明らかにす

るため、Mn 濃度の異なる数種の溶鋼と熔融石英質耐火物との反応を回転円筒法により検討し、以下の結果を得た。

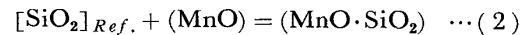
(1) 鋼中の初期 Mn 濃度が高いほど、SiO₂ との反応に伴う Mn 濃度の減少が顕著であり、耐火物の重量減少も大きい。

(2) 耐火物の侵食は次のような二つの過程によつて起こるものと考えられる。

① 鋼中 Mn による耐火物中の SiO₂ の還元：



② (1) 式で生成した (MnO) 液相による耐火物の溶解と SiO₂ を飽和したマンガンシリケートの生成、すなわち、(MnO·SiO₂) に相当するシリケート液相の生成



(3) 鋼中の Mn だけでなく、Fe による (1) 式、(2) 式と同様の反応が考えられるが、Si 濃度が比較的高い本実験条件 (Si=0.5%) の下ではその寄与は小さい。ただし、用いる鋼の初期 Si 濃度が低い場合にはその寄与率は高くなるものと考えられる。

(4) 熔融石英質耐火物の Mn 鋼による侵食における SiO₂ の還元反応の割合は全侵食反応の 30~40% であり、残りが (MnO) 中への耐火物の溶解反応であると推定される。

文 献

- 1) M. WAHLSTER, H. MAAS, H. ABRATIS and A. CHOUDHURY: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), p. 37
- 2) H. ABRATIS: 同上, p. 909
- 3) L. HALM: Trans. Brit. Ceram. Soc., 9 (1955), p. 507
- 4) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 1237, 42 (1956), p. 8
- 5) 佐々木茂弐: 窯協誌, 65 (1957), C 219, 70 (1962), p. 319
- 6) 田上豊助, 池田隆果: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 852
- 7) 成田貴一: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 29
- 8) 杉田 清, 福岡弘美, 中島千代田, 八百井英雄: 耐火物, 25 (1973), p. 442
- 9) A. MAJDIC, I. PATZAK and K. W. BONN: Radex-Rundschau, 3 (1971), p. 470
- 10) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (1964) p. 65
- 11) F. KÖRBER and W. OELSEN: K. Wilh.-Inst. Eisenforsch., 15 (1933), p. 271
- 12) W. OELSEN: Ztschr. Elektrochem., 42 (1936), p. 557