熔鋼による下注用煉瓦の熔蝕機構、並びに 高アルミナ質砂の発生原因について

造塊用粘土質耐火物に関する研究 (第5報)

佐々木 茂 式

(日本鋼管, 技術研究所)

On the Mechanism of the Erosion of Fire-Clay Bricks for Bottom Casting Caused by the Flow of Molten Steel, and the Cause of the Occurrence of Aluminous Sand

Studies on the Fire Clay Brick Refractories for Casting Pit, V.

By

Shigeichi SASAKI

(Technical Research Institute, Japan Steel and Tube Corp., Kawasaki)

Abstract

To the author's knowledge there exists no established explanation on the mechanism of the erosion of the bricks used in the equipments of bottom casting for producing conventional carbon steel with basic open-hearth furnace, and also with converter. Moreover, while it is generally assumed that the occurrence of aluminous sand is very likely due to the erosion of the bricks by molten steel, in particular to the reaction of the reducing SiO_2 of fire-clay bricks by Mn of molten steel, whose concentration is closely related to the deoxidizing reaction, the effective method of preventing the sand has not been known.

From the results of the previous investigations¹⁾ the author concluded that the erosion of the bricks is mainly due to the oxides of slaggy matter contained in flowing molten steel, and also the occurrence of aluminous sand is likely due to another causes. This paper contains the results of the mathematical-theoretical as well as the experimental studies carried out to prove more clearly the author's conception.

[Received May 8, 1962]

I. 緒 言

熔鋼による煉瓦の熔蝕機構, 熔蝕と砂疵, あるいは酸化物系非金属介在物の関連性について従来から有益な研究の発表を見受けるところであるが, これらに関する定説というものが無い。殊に高アルミナ質砂の成因については, 熔鋼による煉瓦の熔蝕がその最も有力な因子としてとりあげられてきたにもかかわらずそれに対する説明は不確定な要素を少なからず含んでいると言ってよい。

著者は前報¹⁾において述べた塩基性平炉および転炉の両製鋼造塊において試験調査をなした結果からして, 下注用のノズルより下流の各煉瓦の熔蝕は熔鋼流中の浮遊微滓の挙動とその煉瓦におよぼす作用に特に密接な関係をもっており, また高アルミナ質砂も単に熔鋼による煉瓦の化学的熱的な侵蝕で発生しないであろうと予想されたので, さらに熔鋼による熔蝕の機構, 並びに高アルミナ質砂の成因について次のように考察したものである。

ここにアルミナ質砂と称するのは, ガラス, ムライトおよびコランダム粒晶が集合状態で認められるものと, コランダム粒晶が雲状に鋼中に分布するいわゆる雲状コ

ランダム砂 (Cloudy corundum sand)²⁾ の2種を指すことにしたい。このほかに耐火物を根源とするとみなされているものに一般的な砂, あるいは砂疵 (大きさ 10μ 以上), 砂くいがある。これらは外観, 分布状態, 形状大きさ, 性状などの点から区別されているものであるが, 広義にはアルミナ質砂を一般の砂に包含せうし, またこれらをばすべて酸化物系非金属介在物とみなして差支えないと考える。

II. 熔鋼中浮遊の遊離 (MnO) , (FeO) , $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{SiO}_4$ の煉瓦への作用

一般にグロッグ粘土質耐火物の主構成鉱物相は, 配合粘土の種類, 配合割合, あるいはまた焼成条件などによって相異なるが, 次のように考えることができる。

あるいは

また、蛭石粘土質耐火物の場合は同様に主鉱物相を次のように考えうるだろう。

あるいは

遊離石英は、本研究で対象とした各煉瓦試料の場合に約 6.0~30.0% の含量範囲であった。

このような鉱物相からなる煉瓦に遊離の (MnO), (FeO) が作用することにより生成する熔蝕層は、次の 2 つの場合を考えうる。

- i) (Mn, Fe)O-SiO₂ 系化合物の生成とガラス化
- ii) (Mn, Fe)O-Al₂O₃-SiO₂ 系化合物の生成とガラス化

またマンガン鉄珪酸塩の作用する場合についても同様に考えうるが (Mn, Fe)O の作用の場合と相異している点はその作用の激しいほど熔蝕層の Al₂O₃/SiO₂ 比が低くなってゆくことである。

SiO₂ 75~55%, Al₂O₃ 25~45% の粘土質煉瓦表面に作用することにより生成する鉱物の主なものは、MnO-Al₂O₃-SiO₂ および FeO-Al₂O₃-SiO₂ 両二元状態図から、MnO-FeO-Al₂O₃-SiO₂ 系のガラス、ムライト、Spessartite (3 MnO·Al₂O₃·3 SiO₂), 2 MnO·2 Al₂O₃·5 SiO₂, トリジマイト, Hercynite (FeO·Al₂O₃), ファヤライト (2 FeO·SiO₂) などであることがわかる。またアルミナ分の特に高い煉瓦の場合にコランダム生成も考えられる。

熔蝕層の検鏡結果によれば、リムド鋼の場合においてコランダムを全く認めなかったが、この点から (MnO), (FeO) あるいは鉄マンガン珪酸塩の作用だけではコランダムを発生することのないことが推定される。したがってまた、キルド鋼の場合の熔蝕層に多数のムライト晶、ガラスと同時に認められたコランダム粒晶は (MnO), (FeO) あるいは鉄マンガン珪酸塩の作用で発生したものであるとは考え難い。ムライト分散相中にきわめて微細な γ -Al₂O₃ の含有について考えるであろう高アルミナ質のグロッグ粘土質煉瓦の場合に、遊離の (MnO), (FeO) の作用だけで熔蝕層にコランダム晶を認めることが予想される。しかし仮にこのような作用が起るとしても熔蝕層の化学組成はコランダムが生成し難い MnO-FeO-Al₂O₃-SiO₂ 系の低熔融化合物にほぼ該当するので、リムド鋼の熔蝕層は最終的にはコランダム晶の検出されない完全なガラスか、あるいはムライトを分布するガラスであるにすぎないのであろう。

III. 熔鋼中 [Mn], [C] による煉瓦中 SiO₂ 分の還元 に基因する煉瓦侵蝕、コランダム晶発生

キルド鋼注入の場合、殊に高 Mn であるキルド鋼の場合に熔鋼中 [Mn], [Si] の平衡関係から [Mn] による煉瓦中の SiO₂ 分の還元反応が起ること、この還元反応で侵蝕が起きて煉瓦を根拠とするコランダム晶を発生しコランダム晶を熔蝕層に認めるようになること、同様に浮上スカムにも同根因のコランダム晶を認めるようになること、などが予想される、また [Fe] による還元についても同様であり、さらに投入脱酸剤、殊に Al による還元と侵蝕が考えられている。熔鋼による煉瓦の侵蝕を明らかにするためには、これらの点についても検討する必要がある、煉瓦中の SiO₂ 分を遊離クリストバライトとみなして次の各反応式の遊離エネルギー 4F° を算定して考察した。

([Mn], [Si], [Al], [C] を熔鉄中百分率を表わす) 遊離エネルギーの計算結果から^{註1)}、造塊時の熔鋼温度 1550°~1600°C では(1)反応の進行の可能性は小さく、また(2)反応も進行し難く、したがって熔鋼中の [Mn] による煉瓦中 SiO₂ の還元は起り難いこと、これに対して [C], [Al] による SiO₂ 還元の方が起りうること、がわかる。すなわち、[Mn], [Fe] による煉瓦中の SiO₂ の還元反応は造塊時の熔鋼温度で起り難い。

しかし、次のように 2 反応の同時平衡として考えると [Mn], [Fe] による SiO₂ の還元反応進行の可能性がでてる。

この場合にも [C] による (MnO), (FeO) の還元が進むことにより初めて [Mn], [Fe] による SiO₂ 還元が進行するのであり、最終的には [C] による SiO₂ の還元であって熔鋼による SiO₂ 還元は [C], [Al] による SiO₂ の還元の問題に帰着する。

この熔鋼の溶解 [Mn], [Al], [C] の煉瓦中 SiO₂ に及ぼす作用については、単に 4F° の数値上から断定できない問題でもあるが、低マンガンキルド鋼注入の煉瓦熔蝕層を検鏡したところによると、煉瓦に既存する石英晶が侵蝕されずに比較的によく明瞭に検出されたという事

実からしても煉瓦中 SiO_2 の還元は起きていないこと、また強還元作用をもつ $[\text{C}]$, $[\text{Al}]$ によっても還元は容易に起きていないと推定されるところである。

したがって、検鏡でみとめられた煉瓦熔蝕層中のコランダム晶の大部分は煉瓦-熔鋼間の反応による産物ではなくして投入 Al の脱酸反応生成物が主体であると推論され、このことは後項で述べる介在物、あるいは浮遊微滓の炉内-注入間における成分とその変化について調べた結果を参照することによりいっそう明瞭となる。

IV. 熔鋼による煉瓦表面の熔蝕

SiO_2 75~60%, Al_2O_3 25~40% の粘土質煉瓦に 1550°C 以上の高温の熔鋼が接する際に熱的作用のみで煉瓦表面に熔蝕化が起り、またこのためにコランダム晶が煉瓦熔蝕層に生成するかどうかという点問題になる。

SiO_2 - Al_2O_3 二元系によると SiO_2 94.5%, Al_2O_3 5.5% に 1545°C の共晶点をもつが、これからムライトとクリストバライトの共晶からなる熔融表面層の形成し易いことが考えられる。また煉瓦中のグロック粒間の低熔融性ガラス質マトリックスに熱的熔融の起ることが考えられる。しかし、コランダム晶の生成傾向について二元系図からは全く予想できない。

煉瓦熔蝕層について検鏡した結果によると、熔蝕層に認められたガラスは SiO_2 - Al_2O_3 成分系のガラスに比べて高い屈折率をもつものが多いが、これらの点から煉瓦の熔蝕主因は単なる熔蝕化にはないことを推定できる。

V. 熔鋼中の浮遊微滓の挙動

煉瓦の熔蝕、ことにコランダム晶を分布する場合の熔蝕の主因は、前述した諸点から単なる熔鋼による化学的熱的作用ではなく浮遊微滓の挙動に密接な関係をもつことが考えられたので、砂疵に特に関連の深いアルミナの場合を例にとり、アルミ投入量、投入アルミ量の Al_2O_3 当量、同 Al_2O_3 当量の粒子数、 Al_2O_3 粒子の大きさと浮揚性、などについて調べ熔鋼中の Al_2O_3 微滓の挙動を追究した。

投入アルミの Al_2O_3 当量、同 Al_2O_3 粒子の数と大きさ：熔鋼 50 t に対し 0.03% のアルミ（以下 Al とす）を脱酸剤として投入する場合を考える。この Al の全部が酸化して Al_2O_3 になると仮定すると、熔鋼に対する重量比率ではきわめて微々たるものであるが、粒子数としては次のように莫大な数になる。

投入 Al の酸化で生成する Al_2O_3 の容積、重量
 熔鋼 50 t の容積…………… $V_{\text{Fe}}=6.94 \text{ m}^3$
 Al 0.015 t の容積…………… $V_{\text{Al}}=0.005 \text{ m}^3$
 Al 0.015 t に相当の Al_2O_3 容積……………
 $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.007 \text{ m}^3$
 Al 0.015 t に相当の Al_2O_3 重量……………

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3}=31.8 \text{ kg/50 t}$$

生成 Al_2O_3 の粒子数 (M 個)

$$d(\text{mm}) \quad 0.100 \quad 0.010 \quad 0.003$$

$$M(\text{個}) \quad 14.3 \times 10^9 \quad 14.3 \times 10^{12} \quad 5.2 \times 10^{14}$$

ただし、 Al_2O_3 粒子を球状、平均粒子径を $d \text{ mm}$ とおき $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.0076 \text{ m}^3$ から算出した。

実際には、脱酸剤として投入する Al 全量が Al_2O_3 に酸化することなく $[\text{Al}]$ あるいは $[\text{AlN}]$ としても鋼中に含まれ、したがって Al_2O_3 粒子数は換算数量より少なくなる。 $[\text{Al}]$ として鋼中に残存する量は投入 Al 量の多少のみでなく脱酸法、造塊法、さらにまた熔鋼の炭素量、鋼種などにより一定していないが、例えば本研究で対象とした低マンガンキルド鋼の場合に取鋼投入 Al 量 0.04% に対して鋼中 $[\text{Al}]$ は 0.006% 台であった。 Al 投入量の約 15% が $[\text{Al}]$ として鋼中に残留するにすぎず、その大部分は酸化して Al_2O_3 となり、また一部は AlN となり鋼中に残留すると推察される。

仮に、投入 Al の中の約 1/3 のみが Al_2O_3 になるとしても莫大な Al_2O_3 粒子数には変わりなく、注入時に無数の Al_2O_3 粒が熔鋼中に浮遊していることが考えられるわけである。

熔鋼中浮遊の微滓粒子の浮揚性：定盤煉瓦の熔蝕層およびスカム中に検出されたコランダム粒晶は、球形のほかに短柱状のものもあり一定していないが、多くの場合に球形粒状であった。粒サイズは平均径で 0.002~0.050 mm 範囲であり、約 0.003 mm 前後の粒晶が最も多くみとめられた。スカム中に検出された石英粒晶は板粒状であり、平均径で 0.09~0.18 mm 台のものが最も多く、また 0.18~0.36 mm および 0.04~0.09 mm といったやや大形と小形のものとみとめられた。

Fig. 1. Relation between rising rate, diameter of Al_2O_3 particle and temperature of molten steel by applying Stokes formula.

Fig. 2. Relation between rising time, diameter of a minute slaggy matter particle and temperature of molten steel.

Assuming viscosity of molten steel as follows.

0.031 poise at 1550°C

0.015 " " 1650°C

Stokes の式 $v = d^2(r_s - r_m) / 18 \cdot \eta \times g$ から熔鋼温度 1550°~1650°C 範囲にわたり Al_2O_3 粒子について算定した浮揚速度はきわめて小さく、例えば径 0.003 mm の場合で約 0.02~0.05 cm/s 台である (図-1)。この粒子浮揚速度から取鍋内で 100 cm の距離を浮揚するのに要する時間を求め、浮揚時間 (取鍋待時間)、粒径、熔鋼温度の関係として図示したのが図-2 である。

図-2 から使用する取鍋の容量の大小によっても浮遊微滓には注入の各時期において量的質的な相異、層別の分布差が生ずること、粒径約 0.003 mm 以下の粒晶は大容量の取鍋 (50~60 t) の場合に熔鋼面に浮上し切れないものもでること、などについて推定できる。後述するように大容量の取鍋の場合に注入終期あるいは三定盤注入期に一、二定盤注入期に比べて浮遊微滓が量的に多い傾向をもっていたという事実は恐らく上記の関係を一因としているがためであろう。

Al_2O_3 粒に比べて比重の小さい SiO_2 の場合では、図-2 のように Al_2O_3 に比べて浮揚し易い。しかし、この場合にも微細に熔鋼中に分散し浮遊する粒子の中には熔鋼面にまで浮上し切れないものもでてくるだろう。さらに微細な状態で分散すると考えられる (MnO),

(FeO) の場合では珪酸塩となり凝集と肥大の過程を経て大形粒子とならない限り熔鋼中に浮遊し残留する傾向がきわめて大きいであろう。

定盤煉瓦熔蝕層に粘着する Al_2O_3 数量：定盤煉瓦の熔蝕層の厚さを平均 0.3 mm (検鏡結果に基づく) とおき、粒径 0.003 mm の Al_2O_3 粒子が定盤煉瓦内面にこの厚さだけ全面に粘着し覆うたと仮定して全粘着粒子数を概算し、酸化で生成する Al_2O_3 数量に対する比率を求めてみた。

その結果、粘着する Al_2O_3 粒子の全数は $8.6 \times 10^{11} \sim 3.1 \times 10^{13}$ 個台であり、酸化生成の全 Al_2O_3 の約 6%, Al_2O_3 の容積比で全体の約 3% であるに過ぎないことがわかった (註2)。この程度の量なら熔鋼中の Al_2O_3 粒子の浮揚性からみて取鍋内の熔鋼に浮遊残留してノズル以下の下流にまで運ばれてゆくと考えて不合理でないように思う。

VI. 浮遊微滓の作用による煉瓦熔蝕の状態

湯道煉瓦の熔蝕が浮上し切れずに熔鋼流中に残留する脱酸反応生成物である氧化物系浮遊微滓に特に深い関係にあり、煉瓦表層の熔融—微滓粘着—化学反応の過程を経て起るとすれば、その熔蝕の状態は熔鋼流中に浮遊する微滓の質的量的条件による影響を強くうけることになる。この好例はリムド、キルド両鋼種を注入した各湯道煉瓦の熔蝕部に肉眼的顕微鏡の差異を明らかにみとめることである。

このような影響をおよぼすと考えられる浮遊微滓の成分的量的変化について、平炉、転炉のリムド、キルド鋼の数チャージ分で炉内から注入終了までの間に採取した鋼試料から温硝酸法で抽出した残渣の分析結果に基づき調べてみた。さらに浮遊微滓の成分的量的変化によって起りうるであろう熔蝕の状態について考察した。

(1) 炉内—注入期間における氧化物系浮遊微滓の成分、量的変化

浮遊微滓の成分変化：出鋼直前の炉内における熔鋼中の氧化物系微滓、並びに出鋼—注入終了間における同微滓の主化学成分変化はそれぞれ図-3 A, B, C, D, E に示す通りである。

浮遊微滓の $(\text{MnO})/(\text{SiO}_2)$, $(\text{FeO})/(\text{SiO}_2)$ の両比は、リムド、キルドの両鋼種で同じように炉内、出鋼、注入と進行するとともに低下する傾向を示す。しかし、リムド鋼ではたとえ $(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2)$ 比が大きくなっても $(\text{MnO})/(\text{SiO}_2)$, $(\text{FeO})/(\text{SiO}_2)$ 両比は零あるいはその近くまで低下することがないし、また $(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2)$ 比は 3.0 以上にはならぬ。これに対して脱酸剤あるいは粒度調整剤の目的でアルミニウムを多量に使用するキルド鋼では $(\text{MnO})/(\text{SiO}_2)$, $(\text{FeO})/(\text{SiO}_2)$ 両比の著しい低下傾向とともに 3.0 以上の $(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2)$

Fig. 3-A. Variation of each chemical composition of non-metallic oxide-inclusion with teeming progress in stage between tapping and teeming

比をもみとめるものがある。これらの点から (MnO)/(SiO₂), (FeO)/(SiO₂) 両比の低下は明かに炉内および取鍋脱酸に原因をもつと判断できる。

同一鋼種においてチャージ間に (SiO₂) に対する (MnO), (FeO) の各比の低下に著しい相異と変動をみとめるのは、脱酸効果の強弱のほかに出鋼時の熔鋼の酸素量の変動、出鋼時の熔鋼流の空気酸化の程度、などによって影響をうけるためである。また、出鋼直前の炉内における熔鋼中の微滓の化学成分は転炉の場合に平炉の場合に比べて不安定な傾向を示しているが、これは転炉で吹精する鋼種はすべて低炭素鋼であること、直接酸化精錬であるための吹精条件による微妙な影響をうけるこ

とに原因がある。

浮遊微滓の量的変化: 熔鋼中に浮遊する微滓の量は、実際にどの位かという点については取鍋内の熔鋼中の微滓分布状態が質的量的に一樣でなく、またチャージごとによる相異や、さらに介在物分析用の熔鋼試料を採取する際に微滓の一部の浮上分離をもさけられないなどのために正確に把握すること困難である。しかし、化学分析で求められる酸化物系介在物の量から一応推定できると考えた。

図-3 A, C のように、介在物すなわち浮遊微滓の量は製鋼法、脱酸法による相異を示し、転炉の場合に量的に多く、鋼種間ではリムド鋼の場合にやや高目の傾向を

—In case of rimming converter steel—

—In case of killed converter steel—

Fig. 3-B. Variation of MnO/SiO_2 , FeO/SiO_2 , MnO/FeO , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios of non-metallic oxide-inclusion with pouring progress in stage between tapping and teeming

示す。

微滓成分の中の ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$) 量はリムド鋼と低炭素のキルド鋼の両場合において大きな相異を認めないが、 FeO を加算した ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{FeO}$) 量としてはリムド鋼の場合に高目の傾向を示し、この傾向は転炉の場合においてことに著しい。微滓の熔鋼に対する重量百分率は

($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$) 総計

平炉キルド鋼…0.015~0.029% (9.7~18.8 kg/55 t)

転炉キルド鋼…0.018~0.031% (3.3~5.6 kg/18 t)

平炉リムド鋼…0.006~0.040% (3.3~22.0 kg/55 t)

転炉リムド鋼…0.014~0.034% (2.9~6.1 kg/18 t)

($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{FeO}$) 総計

平炉キルド鋼…0.010~0.032% (5.5~20.8 kg/55 t)

転炉キルド鋼…0.028~0.095% (5.0~17.6 kg/18 t)

平炉リムド鋼…0.019~0.046% (10.4~25.3 kg/55 t)

転炉リムド鋼…0.035~0.083% (4.7~14.9 kg/18 t)

でごく小さく、熔鋼量に対する ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{FeO}$) 量は平炉キルド鋼で 5.5~20.8 kg/55 t、転炉キルド鋼で 5.0~17.6 kg/18 t である。鋼の炭素量の差によ

Fig. 3-C. Variation of each chemical composition and weight of non-metallic oxide-inclusion with pouring progress in stage between tapping and teeming.

—In case of rimming and killed open-hearth furnc. steels—

(C=0.11~0.12, Mn=0.36~0.44, Si=0.22%)

—In case of low carbon killed open-hearth furnc. steel—

(C=0.45~0.46, Mn=0.8~1.0, Si=0.19~0.21%)

—In case of low manganese killed open-hearth furnc. steel—

Fig. 3-D. Variation of MnO/SiO_2 , FeO/SiO_2 , MnO/FeO , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios of non-metallic oxide-inclusion with pouring progress in stage between tapping and teeming.

る相異は明瞭にはみとめられない。

平炉の場合、鋼種や炭素量の高低に無関係に微滓は二定盤注入時に量的に最小で三定盤注入時に増加する傾向をみとめたが、これは転炉の場合にみとめられなかったことである。これは脱酸作業の相異にもよるが、平炉での使用取鋼の容量が転炉の場合に比べて3倍ほど大きく、全注入時間も長く、このため熔鋼中の微滓分布状態に層の差が起るのによるもので、微滓の浮揚性に関連をもっていると考えられる。三定盤注入時に増加する微滓量は、リムド鋼の場合に SiO_2 , MnO , FeO , キルド鋼の場合に SiO_2 , Al_2O_3 の各成分の増加によるものである。

浮遊微滓中の (MnO), (FeO) の 2 成分: FeO - MnO 二元状態図から、 MnO と FeO は全域固溶し、それぞれ 1780°C と 1370°C の熔融温度をもつことがわかる。(MnO) と (FeO) の 2 成分が遊離状態で熔鋼中に浮遊するならば、 1550°C 以下の熔鋼温度の条件では遊離 (MnO) は液相として熔鋼中に存在し難く、 FeO の適当量が固溶することにより初めて液相として浮遊できることを予想できる。 1550°C で液相である固溶比率限界は二元状態図からは $\text{MnO}:\text{FeO}=60:40$, $\text{MnO}/\text{FeO}=1.5$ であり、これから MnO/FeO 比 1.5 以上の遊離 (Mn, Fe)O は液相ではなく固相として熔鋼中に浮遊する傾向をもつと推察される。

このような (MnO), (FeO) の 2 成分の関係は、両成分を比較的に多量に遊離状態で含むリムド鋼の場合に該当するもので、介在物成分の変化からも知られる。

一方脱酸剤を多量に使用するキルド鋼の場合、遊離 (MnO), (FeO) は取鋼強制脱酸反応により減少すると同時に (Mn, Fe)O を塩基とする珪酸塩として浮遊し、

(● × C = 0.11 ~ 0.20, Mn = 0.32 ~ 0.45, Si = 0.11 ~ 0.22)
 (▲ △ C = 0.45 ~ 0.46, Mn = 0.80 ~ 1.00, Si = 0.19 ~ 0.21)

Fig. 3-E. Relation between ratios of MnO/SiO₂, FeO/SiO₂, MnO/FeO and ratio of Al₂O₃/SiO₂ of non-metallic oxide-inclusion in pouring stage.

(MnO) と (FeO) の両成分のすべてが遊離状態で熔鋼中に浮遊するものでない。この点は、出鋼直前の炉内から注入の期間における微滓の MnO, FeO, Al₂O₃, SiO₂ の各成分の変化を追跡した結果からも推察される。

(2) 浮遊微滓の化学組成からみた熔蝕

このように注入中において成分的、量的に変化する傾向をもつ浮遊微滓は、混流として流動する熔鋼流とともに径の細い湯道を通るので湯道煉瓦内面への接触機会は著しく大きいと考えられる。このように運ばれる微滓の一部は煉瓦表面に粘着し反応して熔蝕を起させる。このため熔蝕状態には熔鋼流中の浮遊微滓の化学組成によって相異を来た

すことになる。

浮遊微滓の一部が注入時において煉瓦に接触して侵蝕作用をおよぼすということの論拠は、前述した Al₂O₃ 粒の挙動、低マンガンキルド平炉鋼の場合に鋳型内で浮上したスカムと介在物の化学組成がほぼ同質であること、径の細い湯道を混流として流動する熔鋼流でもって運ばれること、などである。これらの点から熔鋼流外への浮遊微滓の分離が容易に起きて侵蝕作用をおよぼすようになると推定されるわけである。

前報¹⁾ で述べた MnO-(FeO)-Al₂O₃-SiO₂ 系において占めるリムド、キルド両鋼種の介在物分布領域、並びに MnO-(Fe)-Al₂O₃-SiO₂ 状態図から判断されるように、平炉のリムド鋼では (Al₂O₃)/(SiO₂) 比 0.361 ~ 0.525 の煉瓦に浮遊微滓が粘着し作用をおよぼすことにより MnO-FeO 礬土珪酸塩のガラス質熔蝕層を生成し易い。また、脱酸の目的で少量のアルミを用いた転炉リムド鋼では同質のガラス質熔蝕層のほか造塊の条件によってコランダム晶あるいはヘルシナイト晶を含み、かつ煉瓦に比べて高い (Al₂O₃)/(SiO₂) 比をもつガラス質熔蝕層の形成傾向をもつ。一方 (MnO), (FeO) の 2 成分がゼロ台で微量であり、リムド鋼に比べ高い (Al₂O₃)/(SiO₂) 比の介在物を含むキルド鋼ではコランダム晶、ヘルシナイト晶の分布する熔蝕層形成の傾向が強いと考えられる。

キルド鋼の場合、平炉造塊に比べてアルミ使用量の多い転炉造塊において介在物の (Al₂O₃)/(SiO₂) 比は広い

範囲にわたっており、コランダム晶、ヘルシナイト晶を含む高 $(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2)$ 比の熔蝕層を生成する傾向を強くもつものであるが、実際に顕微鏡試験で低炭素低マンガンの転炉キルド鋼を注入したノズル下流の各煉瓦の熔蝕層にコランダム晶を明瞭にみとめることができた。また、低炭素キルド平炉鋼に比較して (MnO) 、 (FeO) の多い低マンガキルド平炉鋼において、リムド鋼の場合に類似する MnO-FeO 礬土珪酸塩のガラス質熔蝕層を形成する傾向をもつと予想できるが、これまた実際の検鏡、肉眼観察結果とよく合致していた。

(3) 浮遊微滓の数量からみた熔蝕

熔鋼による煉瓦の熔蝕は、浮遊微滓の化学組成により左右されるのみでなく、熔鋼中に浮遊する微滓の量、煉瓦と接触して作用をおよぼす微滓の反応量などの量的条件にも関連が深い。化学組成からみてコランダムおよびヘルシナイト晶を含む微滓が作用する場合にも反応量が少なれば $\text{MnO-(FeO)-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 状態図から予想されるコランダム界域組成の熔蝕層とならずにムライト界域組成にとどまることになる。

注入時の熔鋼中に浮遊する微滓の量は介在物量から推測してきわめて僅少であるが、 Al_2O_3 粒の例の場合のように粒径 $0.003\sim 0.100\text{ mm}$ の微細粒子としては数的に莫大な数量になる。 (MnO) 、 (FeO) は、珪酸塩あるいは礬土珪酸塩の化合物、またはガラス状態で浮遊しない限り、 Al_2O_3 よりも、さらに微細である分子状態で存在して数量的にも無数に多量にのぼると考えられる。

これらの浮遊微滓の作用と熔鋼の高温で起る煉瓦熔蝕の程度は、浮遊微滓の組成、数量、湯道を通る熔鋼の流動状態、温度などによる影響を受ける。したがってまたこのような機構で形成する熔蝕層の一部が剥離して熔鋼流とともに鋳型に流入し砂となるとすれば、砂の化学的・鉱物学的組成あるいは形態は多種多様性を示しうるであろう点について予想できる。

さらにまた、投入脱酸剤および熔鋼の空気による直接酸化で生成する酸化物あるいは滓質物は介在物に比べて量的にはるかに多量であって、熔鋼にまきこまれて取鍋内で熔鋼面に浮上し切れずにそのまま浮遊するもの、鋳型にまで流入してゆくものも現われ、これらによる煉瓦の熔蝕をも軽視できないと考えられる。

(4) 熔鋼による不均質な煉瓦の熔蝕過程

造塊用の粘土質煉瓦は、約 $6.0\sim 30.0\%$ の遊離珪酸、気孔、不純分 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 やアルカリなどに基因するガラス質マトリックスを含み、単一の鉱物相から構成されていない不均質な材料である。このような煉瓦に熔鋼中の微滓が作用して起る熔蝕の過程は均質な煉瓦とする場合と相当に異なったものとなるであろう。均質であるとする場合の反応生成物は $\text{MnO(FeO)-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 状態図で $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元系の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

比 0.361 の点と MnO あるいは FeO 頂点を結ぶ線で示しうるが、不均質な場合には $\text{SiO}_2\text{-MnO}$ および $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ 二元系の反応、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比 0.84 の点と MnO および FeO 頂点を結ぶ線で示される $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ と MnO および FeO との反応、ガラス質マトリックスと MnO および FeO の反応などがまず進み、次いでそれらの反応生成物間の反応、未熔蝕部との反応が起きて最終的な熔蝕層の形成に進行してゆく過程を辿ると考える。しかし、最終的な熔蝕層の構成鉱物相は $\text{MnO(FeO)-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 状態図において $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-FeO}$ の領域内にすべて包含されるようになるものと推定される。

VII. 雲状コランダム砂の成因

微細なコランダム粒晶が集団の雲状状態で鋼の内外に現われるいわゆる雲状コランダム砂は、その発生状況から前述した高アルミナのガラス質砂の場合と同様に熔鋼中の $[\text{Mn}]$ による耐火物の SiO_2 分の還元を根因としているのではないかと考えられている砂の一種であるが、緒言において述べたようにその根因については充分に解明されていない。 $[\text{Mn}]$ 還元反応のほか、脱酸反応あるいは投入 Al 脱酸剤の空気酸化による単なる燃焼、熔鋼中に浮遊する珪酸塩介在物の Al による還元、取鍋投入の脱酸剤の合金表面塊に付着する易還元性酸化物の Al による還元などのように溶解酸素以外の酸素源がその一因をなしているのではないかと考えられている^{2),3)}。

この雲状コランダム砂はガラスを伴わぬもので、したがって湯道煉瓦から剥離する熔蝕層の一部が鋳型に流れこんで形成するとみなしうるガラス質コランダム砂とは同視し難い種類である。浮遊微滓が粘着した熔蝕層の剥離を根因とするならばガラスとコランダム、あるいはまたムライトなどからなる大形の砂になる公算が大きいためである。また、熔鋼中の $[\text{Mn}]$ による粘土質耐火物の SiO_2 分の還元反応ではコランダムを生成することのない点について前述した。

著者は、熔鋼に均一に溶解する $[\text{FeO}]$ と Al の純脱酸反応によって生成する Al_2O_3 砂では熔鋼中に比較的均一に分散し浮遊すると考えうるのに対して、雲状コランダム砂ではコランダム粒晶の集団として鋼の内外に現われるという発生特徴や性状から熔鋼流の空気酸化とこれによって生成する FeO 膜に特に関連をもつのではないかと予想を立てた。このような考え方から熔鋼流の空気酸化の可能性、空気酸化で生成する FeO の挙動、 FeO の挙動と雲状コランダム砂発生との関連性について考察した。

(1) 熔鋼流の空気酸化

平炉からの出鋼時の場合についてまず考えてみる。出鋼時に熔鋼流は出鋼口から取鍋の間において鋼滓で被わ

れておらず、しかも大きな表面積をもつ熔鋼面を空気にさらしながら流動するので空気酸化をうけることが考えられる。空気酸化が起るとすればそれによって生成するであろう FeO は熔鋼に溶解して溶解酸素量を高める素因となるか、あるいはまた単に熔鋼に機械的に巻きこまれているにすぎないかの点問題となる。

この場合の空気酸化は炭素量の大小の影響を無視できるので熔鉄の空気酸化の場合としてそれぞれの遊離エネルギー $4F^\circ$ 、および $\log P_{O_2}$ を求めてみたが、註³⁾ 出鋼時の条件において熔鋼流は空気酸化をうけるし、熔鋼中の [Mn], [Si] の空気酸化も同様に起りうると予想できる結果がえられた。

空気酸化で熔鋼面に生成する酸化鉄は FeO であると予想される。FeO の熔融温度 (1,370°C) からみて液状 FeO であり、この液状 FeO は熔鋼流表面に薄膜としてまず形成するが、取鍋への熔鋼の流入と同時に起る激しい攪拌作用でその一部は熔鋼中に巻きこまれると考えられる。この FeO 薄膜の厚さ、並びに巻きこまれる液状 FeO の存在状態、これによる熔鋼の酸素量の増加など問題であるが、これらの点について平炉低マンガニルド鋼の場合について求めた取鍋投入の合金元素の過剰酸化酸素当量註⁴⁾を利用して概算で検討してみた。熔鋼流は出鋼口断面積と同等の断面積をもつ円筒体状の流れをなして取鍋内に流入して、過剰酸化の酸素当量である約 0.25% に相当する量の FeO の薄膜で熔鋼流表面に生成すると仮定した。

空気にさらされる熔鋼流の全表面積 $S(\text{cm}^2)$ は、熔鋼流が層流と乱流のいずれであるかによって相異してくるが層流の場合とみなして出鋼口の半径 $r(\text{cm})$ 、熔鋼の全容積 $V(\text{cm}^3)$ とおくと、 $S=2\pi r^2+2V/r$ であるので、実際の $15\times 15\text{ cm}$ 矩形断面の出鋼口を径 15 cm 円形断面に相当すると仮定して実出鋼量 57 t 平炉で V, S は、

$$V \div 8,142,860 \text{ cm}^3, S \div 2,171,750 \text{ cm}^2$$

仮に熔鋼当り酸素当量の 0.25% に相当する FeO 薄膜を形成するとすると、この酸素当量は重量で 141,000 g であるので熔鋼流表面積当りの酸素増量 $y(\text{g/cm}^2)$ は、

$$y \div 141,000/2,171,753 \div 0.064 \text{ g/cm}^2$$

この y 値を FeO 増量 y' に換算すると、

$$y' \div 0.29 \text{ g/cm}^2$$

また 1,550°C における FeO 密度 5.29 g/cm³ を用い FeO 薄膜としてその厚さ $y''(\text{cm})$ に換算すると、

$$y'' \div 0.054 \text{ cm}$$

つまり、この概算によると、前述の仮定の場合に空気酸化で生成する FeO 薄膜の厚さは 0.5 mm 台となり、その全部が熔鋼中に巻きこまれて溶解すると熔鋼酸素量を 0.25% だけ増すことになる。しかし、仮にこの程度の厚さをもつ FeO 薄膜が生成するとしても取鍋内に流

入する熔鋼流の激しい攪乱だけでその全部が巻きこまれるとは考えられない。その一部のみが巻きこまれて注入時期まで熔鋼中にとどまるであろう。また、このように巻きこまれる FeO の熔鋼中における存在状態はどうかというと、転炉リムド鋼の場合について実測でもって確かめたように化学分析で明確にできるほど出鋼—注入期間において溶解酸素量を増加していない点から註⁴⁾して、仮に巻きこまれるものがあったとしても機械的に熔鋼に混入しているにすぎないのではないかと、推察されるところである。

この出鋼時の場合と条件において相異しているが、注入時においてもノズルから注入管に流出する熔鋼流に同様に空気酸化が起り、FeO 薄膜を形成し、湯道を流動する熔鋼流に巻きこまれる FeO 薄膜は鋳型にまで運ばれてゆくものでもできる可能性について考えうる。この場合ノズルから流出する熔鋼流は乱流として流動するので空気酸化でもって生成する FeO 薄膜の熔鋼への巻きこみは一層容易であると思われる。

熔鋼流の空気酸化量については、勿論熔鋼の空気にさらされる表面積だけで律しえないし、露出時間によっても異なってくる。さらに脱酸剤の取鍋への投入方法や投入した脱酸剤の一部が直接に空気にふれて燃焼するなどのために合金元素の過剰酸化酸素当量値にも問題があるが、おおよそ熔鋼流の空気酸化による影響については概算結果から知りうると考えるものである。

(2) 雲状コランダム砂の成因について

このように熔鋼流に巻きこまれる FeO 薄膜 $(\text{FeO})_I$ は、炭素量との平衡関係を保持しながら含まれる溶解酸素量に相当する $[\text{FeO}]_I$ とは違い水中に浮遊する油滴と同じような状態で存在すると想像される。

T.E. Brower, J.W. Bain, B.M. Larsen⁴⁾ は、出鋼時に取鍋に受鋼中に空気泡 (air bubble) を熔鋼流が巻きこみ、これが Mn, Si, Al, C, Ca などの取鍋内の合金元素の過剰酸化の主因となり、脱酸剤の歩留を低下するのであるとしているが、注入中に空気酸化で生成する FeO 薄膜の一部は空気泡と同様に熔鋼流に巻きこまれて微細な油滴状の $(\text{FeO})_I$ となり、それが過剰酸化の一因になると同時にその浮上性が小さいことから注入湯道を流動する熔鋼流とともに運ばれてゆくものでもでくのでないかと考えられる。

このように熔鋼流に、巻きこまれる微細な油滴状 $(\text{FeO})_I$ は、注入管の上方から投入するショット Al の一部と接し、 $(\text{FeO})_I$ の還元と Al の酸化の両反応を起してコランダム粒を生成し、しかも溶解 $[\text{FeO}]_I$ とは違った機械的に混入している油滴状の $(\text{FeO})_I$ と Al の反応であるために生成するコランダムの状態は雲状になるのではないかと考える。熔鋼中の溶解 $[\text{FeO}]$ とショット Al の反応では、溶解 $[\text{FeO}]$ は分子状で均一に分布

するのでこの反応で生成するコランダムでは雲状になりえないからである。また、熔鋼流の空気酸化で同様に生成すると思われる (MnO) 、 (SiO_2) では、 $(\text{FeO})_l$ に比べてそれらの生成量は圧倒的に少いので熔鋼に巻きこまれるものがでもショット Al との接触機会はきわめて少いと思われる。したがって雲状コランダム砂の主因になりえないだろう。

雲状コランダム砂は、下注造塊による鋼塊の外周部や下部といった位置に特に認められるが、この理由は鋳型内に流入してゆく熔鋼の流動状態並びに凝固過程での温度分布からくる粘度増大によって強く影響をうけているがためである。油滴状 $(\text{FeO})_l$ とショット Al の反応で生成して熔鋼流とともに鋳型内に運ばれるコランダム粒集合体は、注入初期ではある傾きをもって流入してゆく熔鋼とともに鋳型内壁に押しやられ易く、同時に分布範囲の広い雲状になる傾向をもつがためであると考えられる。もちろん、湯道を流動する間や鋳型内に流入中に熔鋼流とともに運ばれるコランダム粒は熔鋼外に浮上して除かれるものも多く、雲状コランダム砂の根源となるのはそのごく一部にすぎないだろうし、雲状コランダム砂発生の頻度が低いのもこのためであるように思われる。

要するに雲状コランダム砂は熔鋼による煉瓦の熔蝕を原因とするものでないと推論できよう。

VIII. 結 言

前報で述べたように塩基性平炉および転炉の両製鋼造塊による普通炭素鋼製造の場合において下注用のノズルより下流の各煉瓦の熔蝕状態、スカム類、酸化物系非金属介在物について調べた結果から、熔鋼による煉瓦熔蝕には熔鋼中に浮遊する酸化物微滓が密接な関係をもつことと、高アルミナ質砂の発生には煉瓦熔蝕が直接の原因をなしていないことについて予想されたが、これらの予想についてさらに考察した。その結果を要約すれば次のようになる。

(1) 熔鋼中の遊離 (MnO) 、 (FeO) 、マンガン珪酸塩の煉瓦への作用、熔鋼中の $[\text{Mn}]$ による煉瓦中の SiO_2 分の還元反応、熔鋼の高温による煉瓦表面の熔融化などによるコランダム晶の生成可能性について、状態図、 $[\text{Mn}]$ 還元反応の遊離エネルギーの計算、並びに煉瓦熔蝕部の検鏡結果に基づいて討究し、これらを原因としてコランダム晶は発生しえないことを推論した。

(2) Al 脱酸反応で生成する Al_2O_3 微滓粒子の熔鋼中における挙動について、Al 投入使用量、投入 Al の Al_2O_3 当量の粒子数、大きさ、 Al_2O_3 粒子の浮揚速度、径と浮揚性などから追究し、脱酸反応生成物である Al_2O_3 の一部は熔鋼流とともに運ばれてノズル、注入管、定盤の各煉瓦の表面に接して粘着しうることを推論した。

(3) 熔鋼による煉瓦の熔蝕については、リムド、キ

ルドの鋼種別に出鋼一注入期における熔鋼中に浮遊する酸化物微滓の化学成分的量的変化を調べることによって浮遊微滓の粘着と侵蝕を主因としており、その成分的量的条件により強く左右されるものであることを明かにした。同時に熔鋼流による熔蝕の機構について推論した。

(4) Al キルドをなした鋼の場合に出現する高アルミナ質砂の一種であるガラス質コランダム砂の発生原因については、ノズルより下流の各煉瓦表面に粘着する浮遊微滓がその主体であり、局部的に剥離した煉瓦熔蝕層片の一部が鋳型に運ばれるのによることを推論した。

(5) 高アルミナ質砂のもう一つの種類である雲状コランダム砂の発生原因については、注入時に熔鋼流の空気酸化で生成する液状 FeO の一部の熔鋼流への機械的な巻きこみと、それと脱酸の目的で投入する Al の反応にあり、煉瓦熔蝕は主因でないことを推論した。

終りに、本研究を実施するに当り御指導と御鞭撻を賜った日本鋼管(株)取締役菊池浩介博士、同水江製鉄所副所長山下伸六氏、並びに本研究の発表の許可を頂いた上司の日本鋼管(株)技術研究所長宮田聡博士、副所長酒井重雄氏、同次長堀川一男博士の各位に対して深甚の謝意を表すると共に有益なる御助言を賜った東京工業大学、学長山内俊吉博士、同学教授河嶋千尋博士、森谷太郎博士、田賀井秀夫博士の各位に衷心より謝意を表す次第である。

【本 文 註】

註 1) 次式および次の各数値を用いて ΔF° を算出した。

(a) $[\% \text{Mn}] + [\% \text{FeO}] = (\text{MnO})_l + [\text{Fe}]$

$$\dots \Delta F^\circ = -56,500 + 29.10 T$$

$[\% \text{Mn}] + [\% \text{FeO}] = (\text{MnO})_s + [\text{Fe}]$

$$\dots \Delta F^\circ = -67,200 + 34.10 T$$

$(\text{MnO})_l = (\text{MnO})_s, \dots \Delta F^\circ = 10,700 - 5.2 T$

上式の ΔF° は佐野による。

(b) $1/2(\text{SiO}_2)_{\text{cris.}} + [\% \text{Mn}] = 1/2[\% \text{SiO}_2] + (\text{MnO})_l$

$$\dots \Delta F^\circ = 16,680 - 2.62 T$$

$1/2(\text{SiO}_2)_{\text{cris.}} + [\% \text{Mn}] = 1/2[\% \text{SiO}_2] + (\text{MnO})_s$

$$\dots \Delta F^\circ = 6,000 + 3.04 T$$

佐野によれば(日本金属学会誌, 4 [1] 14~21 (1940)) 介在物のガラス状珪酸塩としての SiO_2 の活動量は、クリストバライトと大きな相異をもたぬと考えられるから、後者の遊離エネルギーを用いても著しい誤差を生じないとしている。上式の ΔF° を求めるに当ってこの考え方にしたがって主に同氏による次式を利用した。

$(\text{Si})_l + \text{O}_{2,g} = (\text{SiO}_2)_{\text{cris.}}, \dots \Delta F^\circ = -213,000 + 46.15 T$

$(\text{Si})_l = [\% \text{Si}] \dots \Delta F^\circ = -7,000 - 7.78 T$

$[\% \text{Mn}] + 1/2 \text{O}_{2,g} = (\text{MnO})_l, \dots \Delta F^\circ = -70,040 + 17.90 T$

$(\text{Mn})_l + 1/2 \text{O}_{2,g} = (\text{MnO})_s, \dots \Delta F^\circ = -97,000 + 20.9 T$

$(\text{Mn})_l = [\% \text{Mn}] \dots \Delta F^\circ = -9.11 T$

$(\text{MnO})_s = (\text{MnO})_l \dots \Delta F^\circ = 10,700 - 5.2 T$

(c) $1/2(\text{SiO}_2)_{\text{cris.}} + [\text{Fe}] = 1/2[\% \text{Si}] + [\% \text{FeO}]$

$$\dots \Delta F^\circ = 74,104 - 32.40 T$$

(d) $(\text{SiO}_2)_{\text{cris.}} + 2[\% \text{C}] = [\% \text{Si}] + 2 \text{CO}$

$$\dots \Delta F^\circ = 158.440 - 88.3 T$$

熔鋼中 $[\text{FeO}]$ と $[\text{C}]$ の反応の ΔF° のほかは佐野が与えている次式、ならびに (b), (c) の各式の ΔF° から上式 ΔF° を求めた。

$$[\% \text{FeO}] + [\% \text{Mn}] = [\text{Fe}]_l + (\text{MnO})_l$$

$$\cdots \cdots \Delta F^\circ = -56,500 + 29.10 T$$

$$[\% \text{FeO}] + [\% \text{C}] = [\text{Fe}]_l + \text{CO} \cdots \cdots \Delta F^\circ = 6,169 - 12.52 T$$

$$(\text{MnO})_l + [\% \text{C}] = [\% \text{Mn}] + \text{CO} \cdots \cdots \Delta F^\circ = 62,669 - 41.62 T$$

$$1/3(\text{Al}_2\text{O}_3)_l + [\% \text{C}] = 2/3[\% \text{Al}] + \text{CO}$$

$$\cdots \cdots \Delta F^\circ = 100.089 - 45.06 T$$

註 2) 六角煉瓦から定盤尻までの間の熔蝕層の容積 V_e は、定盤湯道一分岐の長さ $l \div 1,400 \text{ cm}$ 、熔蝕層の平均厚さ $\Delta d = 0.3 \text{ mm}$ と仮定すると、

$$V_e = 53,060 \text{ mm}^3 \text{ (湯道径 } 40 \text{ mm)}$$

この定盤の場合、主分岐数が 6 であるから熔蝕層の全容積 V_{e0} は、

$$V_{e0} = 53,060 \times 6 = 318,360 \text{ mm}^3$$

Al_2O_3 粒子が熔蝕層全面に一様に密に分布し、粒子間々隙が約 30% であるとするれば、熔蝕層に粘着する Al_2O_3 粒子の容積 V_{e0}' は、

$$V_{e0}' = V_{e0} \times 0.70$$

したがって V_{e0}' の $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ に対する比率は、

$$V_{e0}' / V_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 100 = 2.94\%$$

$$\text{註 3) } \text{Fe}_{(l)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} = \text{FeO}_{(l)} \cdots \cdots \Delta F^\circ = -39,840 + 3.44 T$$

$$\text{Fe}_{x(l)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} = \text{Fe}_x\text{O (in saturated liquid)}$$

$$\cdots \cdots \Delta F^\circ = -56,830 + 11.94 T$$

$$\text{Mn}(\% \text{ in Fe}) + 1/2 \text{O}_2 = \text{MnO}(l)$$

$$\cdots \cdots \Delta F^\circ = -86,300 + 24.81 T$$

$$\text{Si}(\% \text{ in Fe}) + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 \cdots \cdots \Delta F^\circ = -206,000 + 53.93 T$$

註 4)

a. 熔鋼流の空気酸化が溶解酸素量におよぼす影響

主に塩基性転炉リムド鋼を対象にして数チャージ分について炉内、出鋼、造塊の各時期における $[\text{O}]$ の変化を調べることにより出鋼時に熔鋼流の空気酸化で溶解酸素量が増加するかどうかをみた。リムド鋼の場合に重きをおいたのは脱酸作用の影響が最小であり、空気酸化の影響について確かめ易いからである。各時期における $[\text{O}]$ 、および $[\text{C}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 、 $[\text{Si}]$ の変化は大約

次のようである。

注入開始時の $[\text{O}]$ 量は炉内 Mn 前の $[\text{O}]$ 量の高いチャージほど高い傾向を示すが、各チャージともに約 0.04~0.06% 範囲に落着き、直接酸化精錬の平衡式 $[\text{O}][\text{C}] = 0.00348$ (E.B. Hughes; *Blast Furnc. & Steel Plant*, 35, 677 (1947) による $\text{C} = 0.06 \sim 0.08\%$ に相応する $[\text{O}] = 0.06 \sim 0.045\%$ にほぼ同等の値を示した。これから出鋼時において熔鋼流の空気酸化に特に基因すると思われる溶解酸素量の増加傾向はみとめられないと推定できる。

b. 合金元素の取鍋内過剰酸化酸素当量

塩基性平炉、底吹転炉のリムド、キルド両鋼種の若干のチャージについて主に 出鋼-注入期間の合金元素酸化量の変化および同酸素当量を炉内 Mn 前、出鋼時 (Mn 後)、造塊時 (注入中) の各熔鋼の化学成分変化、並びに加炭剤、脱酸剤の投入使用量に基いて調べ、これを Herty 法による実測酸素量 (溶解酸素量) と比較することによって合金元素の取鍋内過剰酸化量とこれに相当する過剰酸化酸素当量を求めた。

このようにして求めた塩基性平炉の低マンガンキルド鋼の場合の合金元素の取鍋内過剰酸化酸素当量値が 0.25% である。

引用文献

- 1) 佐々木、窯協, 70 [11] 289-302 (1962)
- 2) M. Baeyertz. "Nonmetallic Inclusions in Steel 1947 年版
- 3) W.A. Hare, G. Soler. *Trans. Amer. Soc. for Metals*, 26, 903 (1938); B. Matuschka. *J. Iron & Steel Inst.*, 131 [1], 213 (1935); W.H. Hatfield, W.C. Newell. *J. Iron & Steel Inst.*, 148, 351 (1943); A.M. Portevin, R. Perrin. *J. Iron & Steel Inst.* 127 [1], 153 (1933).
- 4) T.E. Brower, J.W. Bain, B.M. Larsen. *A.I.M.E.*, 188, 851 (1950)

(5/8/62 受付)

金属-磁器封着体の固着温度

岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社 硝子技術部)

Setting Point of a Hard Soldered Ceramics-to-Metal Seal

By

Toru KISHII

(Glass Engineering Division, Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki City)

Abstract

The effects of the flow of hard solder were investigated in relation to the stress in alumina-to-kovar seal used in the envelopes of electron tubes.

Melting point of the solder was 780°C. The ceramics and the metal were sealed together to form a bimetallic strip to measure the bending during heating or cooling.

When the sample was cooled from the temperature higher than the melting point of the soldet bending occurred rather sharply at around that point, and the curvature of the strip was approximately proportional to the contraction difference between the ceramics and the metal. More detailed examination on the relations of temperature vs. bending during repeated cooling showed some kind of hysteresis phenomena near the melting point of the solder.

Assuming that these were caused by the flow of the solder, by which some of the