

## ジルコントレーサによるスラグ起源介在物の

70619

## 成因に関する研究\*

永 山 宏

## Study on the Source of Slag Inclusions in Steel by Zircon Tracer

Hiroshi NAGAYAMA

## Synopsis:

In order to investigate the source of slag inclusions, zircon sand ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ) was added in the reducing slag of 10 t electric furnace and calcium zirconate ( $CaO \cdot ZrO_2$ ) was produced.

The behavior of slag inclusions studied by determining  $ZrO_2$  content in oxide inclusions extracted from steel specimens.

The results are as follows.

1) Slag inclusions were mainly originated from the tapping slag in electric furnace process, and a small part of them was originated from the altered layers of ladle bricks.

2) On the basis of some experiments, it was considered that fine slag grains mixed into molten steel as calcium zirconate reacted with  $\alpha-Al_2O_3$  that was produced by Al deoxidation in the ladle, and  $ZrO_2$  was dissociated from the calcium zirconate. Consequently, baddeleyite ( $ZrO_2$ ) was found in slag inclusions.

3) Some considerations on zircon tracer method for investigating the source of slag inclusions were discussed comparatively with RI tracer method.

(Received Mar. 12, 1970)

## 1. 緒 言

鋼中酸化物系介在物には  $CaO$  をかなり多く含むものが見い出されており、これらの主たる成因としては、出鋼前スラグの混入およびスラグ化した造塊用耐火物の混入が考えられるが、これらがいずれの成因によるものか、また、これらの両者の割合はどの程度であるかなどの問題については、J. M. MIDDLETON<sup>1)</sup>、宮川ら<sup>2)</sup>の報告がある程度で、十分に解明されたとはいえない。さらにこれらの報告においては、いずれも放射性トレーサを使用したものであり、非放射性トレーサを使用した報告はほとんど見当たらない。著者らは、非放射性トレーサとして、スラグおよび常用の造塊用耐火物中にはほとんど含まれていない  $ZrO_2$  を使用することにし、出鋼前スラグにジルコンサンドを添加して  $CaO \cdot ZrO_2$  を生成させて出鋼し、鋼塊中の酸化物系介在物に含まれる  $ZrO_2$  を定量することにより、スラグ起源介在物の成因について解析した。これらの結果について述べる。

## 2. 実験方法

Table 1 に示すような組成の普通鑄鋼の 10 t 炉における溶解において、出鋼前に ferro-Si を添加した後、

ジルコンサンド 3 kg/t をスラグ表面に散布し、デレッキで 2~3 min かくはんして反応させてから、スラグをデレッキに付着させて採取し、さらに介在物調査用にル

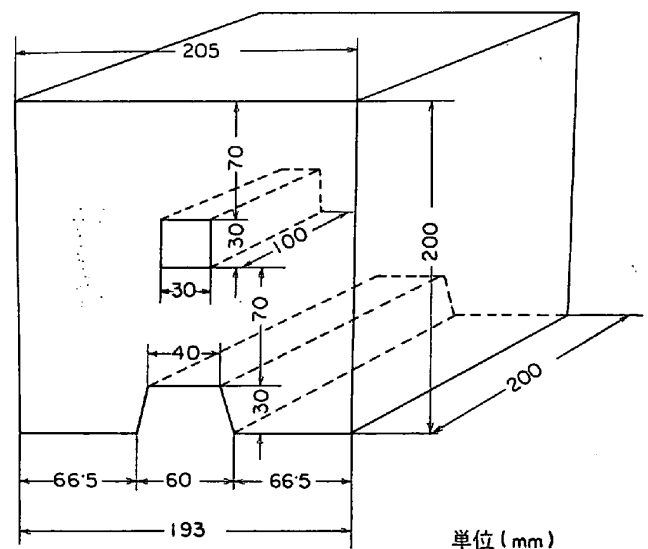


Fig. 1. Sampling place of steel specimens in casting stage for extraction of oxide inclusions.

\* 昭和 44 年 10 月本会講演会にて発表

昭和 45 年 3 月 12 日受付

\*\* (株) 日立製作所勝田工場

Table 1. Chemical composition of test heats (%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.22~0.25	0.35~0.42	0.65~0.75	0.012~0.016	0.007~0.012	0.08~0.13	0.10~0.20

Table 2. Melting and casting conditions of test heats.

Condition of electric arc furnace hearth	Furnace life	14~333
	Weight of used materials for repair	Magnesia clinker 30 kg/t for charge no 2 Dolomite clinker 10~15 kg/t for another charge
Tapping temp. (OP)* Ladle life Weight of added Al in the ladle Casting temp. (OP)*		1 480°C ~ 1 520°C 2~16 0.8~1.2 kg/t 1 440°C ~ 1 480°C

\* OP : measured by optical pyrometer

ードベルグ溶鋼試料を採取した。

ついで、これらの溶鋼をとりべに受けた後、鑄造過程の初期および末期に Fig. 1 示すような馬形試験片を砂型に採取し、これらから介在物調査用試験片を調製した。

つぎに、ジルコンサンドを添加したスラグの付着したとりべに、スラグにジルコンサンドを添加していない溶鋼をつづいて受鋼し、同様にして試験片を採取した。なおスラグ試料については、出鋼前スラグのほかに、なべ返し時にとりべスラグをも採取した。また各供試溶鋼を受鋼した後のとりべについて、煉瓦変質層試料を採取した。これらの供試溶解はそれぞれ5チャージずつ行なつた。つぎにこれらの実験結果を再確認するとともに、これらのスラグ微粒子の捕捉される傾向を検討するために、出鋼前スラグにジルコンサンドを1,3および4 kg/t ずつ添加し、前述のようにして鑄込初期、中期、および末期に馬形試験片を採取した。

Table 2 に供試溶鋼試料の溶解、鑄造条件を示し、Table 3 および4 に、それぞれ実験に使用したジルコンサンドの化学分析および粒度分析結果を示した。

Table 3. Chemical analysis of zircon sand used for the experiment (%).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ZrO <sub>2</sub>
34.00	0.18	0.33	nil.	nil.	62.82

Table 4. Sieve analysis of zircon sand used for the experiment.

Particle size (mm)	0.417~0.295	0.925~0.208	0.208~0.147	0.147~0.104	0.104~0.074	0.074~0.053	<0.053
(wt %)	0.3	2.4	33.6	51.5	12.0	0.1	0.1

なおこれらのジルコンサンドを X 線回折した結果、ZrO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> 以外の回折線は認められなかつた。

出鋼前スラグ、とりべスラグおよびとりべ煉瓦変質層試料については、常法により化学分析および X 線回折を行なつた。また鋼試験片については、表面に現われた2,3の介在物について、光学顕微鏡観察および EPMA 分析を行ない、さらに全試験片についてクリンガー、コッホ法により酸化物系介在物を抽出し、X線回折および化学分析を行なつた。X線回折はガラス製試料装填板の裏面に設けた約 5 mmφ の凹部に試料を圧着し、走査速度を 0.25°/min, 対陰極 Cu(Ni), 30 KV, 20 mA として行なつた。この方法によれば 1 mg 程度の介在物を精度よく同定できる。

### 3. 実験結果とその検討

#### 3.1 出鋼前スラグおよびとりべ煉瓦変質層の混入程度

Table 5 および6 に採取スラグの化学組成および X 線回折結果を示した。

ジルコンサンドを添加したスラグは、3~8% の ZrO<sub>2</sub> を含有し、鉍物組成においては CaO·ZrO<sub>2</sub> が明りょうに認められるのに対し、ジルコンサンドを添加しないスラグの場合にはスラグ中の ZrO<sub>2</sub> 含有量は低く、X 線回折においても ZrO<sub>2</sub> 含有鉍物相は認められない。また試料1と2,3と4を比較してみると、スラグにジルコンサンドを添加した溶鋼を出鋼したのち、つぎの溶解

Table 5. Chemical composition of slag samples (%).

Charge no	Addition of zircon	Kind of slag	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	ZrO <sub>2</sub>	Sum
1	Added	Tapping slag	24.50	2.42	1.29	0.09	54.78	11.34	2.74	97.16
		Ladle slag	30.74	6.37	1.18	tr.	45.20	9.94	3.16	96.59
2	Not added	Tapping slag	21.96	2.53	0.19	0.05	65.80	3.51	tr.	94.04
		Ladle slag	31.62	6.18	1.14	tr.	54.37	3.38	tr.	96.69
3	Added	Tapping slag	25.82	3.07	0.61	tr.	53.77	3.43	8.18	94.88
		Ladle slag	30.10	5.81	2.27	0.24	49.49	5.76	3.74	97.41
4	Not added	Tapping slag	26.10	2.72	0.72	0.05	63.61	3.69	0.16	97.05
		Ladle slag	32.38	5.32	0.80	0.02	55.37	3.87	0.16	97.92

Table 6. Result of X-ray diffraction analysis of slag samples.

Charge no	Addition of zircon	Kind of slag	$\beta$ -2CaO·SiO <sub>2</sub>	$\gamma$ -2CaO·SiO <sub>2</sub>	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	3CaO·2SiO <sub>2</sub> ·CaF <sub>2</sub>	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	3CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO·ZrO <sub>2</sub>
1	Added	Tapping slag Ladle slag	++	+++	+++	++	+++	++	+	++ +	+
2	Not added	Tapping slag Ladle slag	+++	++	+	+++	+++	++			
3	Added	Tapping slag Ladle slag		+++ +	++	++	++			+	++ +
4	Not added	Tapping slag Ladle slag	+++	+++ ++	++	++	+++				

+++ strong ++ medium + weak

Table 7. Chemical composition of altered ladle bricks (%).

Sample	Addition of zircon	Ladle life	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	ZrO <sub>2</sub>	sum.
1	Added	11	37.60	8.23	2.61	0.69	35.22	8.90	2.02	95.27
2	Not added	12	71.58	13.45	1.52	3.10	7.60	0.80	tr.	98.05
3	Added	15	39.98	10.82	16.40	3.44	22.90	0.34	2.34	96.22
4	Not added	16	59.68	14.10	5.14	1.38	11.46	2.76	tr.	94.52

におけるジルコンサンド添加なしのスラグにおいては ZrO<sub>2</sub> はほとんど含まれておらず、したがって、出鋼後におけるジルコンサンド添加スラグの炉内残留はきわめて少ないことが認められた。さらにジルコンサンドを添加しないスラグの場合に、ZrO<sub>2</sub> 含有量が出鋼前に比しとりべにおいて増加する傾向は認められないことから、とりべ煉瓦変質層の混入は比較的少ないことが推定できる。CaO·ZrO<sub>2</sub> の回折線強度は、とりべスラグにおいては出鋼前スラグに比し低下する傾向が認められる。これは後述するように、とりべ内における耐火物の溶損、脱酸生成物である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混入などにより、スラグの組成が変化するためと考えられる。

Table 7 および 8 にとりべ煉瓦変質層の化学組成およ

び X 線回折結果を示した。

出鋼前スラグにジルコンサンドを添加した溶鋼を受けたとりべにおける煉瓦変質層には、ZrO<sub>2</sub> が 2% 程度含まれているが、少量のためにその存在形態については明らかでない。さらにスラグにジルコンサンドを添加した溶鋼を受けたとりべに対し、ジルコンサンドを添加しない溶鋼をつづいて受鋼させた後においては、変質層に ZrO<sub>2</sub> がほとんど認められないことから、受鋼前に生成していた ZrO<sub>2</sub> 含有変質層は、受鋼の際に溶離したものと考えられる。

Table 9 および 10 に、それぞれ酸化物系介在物の化学分析および X 線回折結果を示した。

スラグにジルコンサンドを添加した場合においては、

Table 8. Result of X-ray diffraction analysis of altered ladle bricks.

Sample	Addition of zircon	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	α-quartz	α-cristobalite
1	Added	++		+			
2	Not added				+	+++	++++
3	Added		+	++			+
4	Not added					+	++

Table 9. Chemical analysis of oxide inclusions (×10<sup>-4</sup> %).

Charge no	Addition of zircon	Sampling period of steel specimens	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ZrO <sub>2</sub>
1	Added	Before tapping	46	29	3	12	1
		Early stage of casting	43	85	7	13	15
		Last stage of casting	32	100	8	13	21
2	Not added	Before tapping	29	31	5	16	tr.
		Early stage of casting	22	96	5	18	1
		Last stage of casting	19	77	2	17	1
3	Added	Before tapping	30	22	1	15	1
		Early stage of casting	29	94	3	22	12
		Last stage of casting	23	101	2	18	11
4	Not added	Before tapping	24	24	1	9	tr.
		Early stage of casting	31	83	9	13	1
		Last stage of casting	36	97	8	13	1

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

Charge no	Addition of zircon	Sampling period of steel specimens	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Mg, Fe)·O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	α-quartz	α-cristobalite
1	Added	Before tapping			++	tr.		+	
		Early stage of casting	tr.	+	++	tr.	++	tr.	tr.
		Last stage of casting	tr.	+	++	+	++	tr.	+
2	Not added	Before tapping			++	tr.		tr.	tr.
		Early stage of casting		+	++	+		tr.	tr.
		Last stage of casting		+	++	tr.		tr.	tr.
3	Added	Before tapping			+			tr.	
		Early stage of casting	tr.	+	++	tr.	+	tr.	tr.
		Last stage of casting	tr.	+	++	tr.	+	tr.	+
4	Not added	Before tapping			+	tr.		tr.	tr.
		Early stage of casting		+	++	tr.		tr.	tr.
		Last stage of casting		+	++	tr.		+	tr.

出鋼前溶鋼中にはほとんど ZrO<sub>2</sub> が含まれていないが、  
 鑄造時の溶鋼中には 0.001~0.002% の ZrO<sub>2</sub> が含まれる  
 ことが認められる。一方、出鋼前スラグにジルコンサ  
 ンドを添加せず、ジルコン添加スラグの付着したとりべ  
 を通過させた供試溶鋼においては、出鋼前溶鋼中だけで  
 なく、鑄造時の溶鋼中にもほとんど ZrO<sub>2</sub> が含まれてい  
 ない。また ZrO<sub>2</sub> 以外の成分については、CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 などが出鋼前に比し、鑄造時の溶鋼中において増加して

いるのが認められる。SiO<sub>2</sub> 含有量については大きな変  
 化は見られない。ここで注目すべきは ZrO<sub>2</sub> の存在形態  
 の差異である。出鋼前溶鋼およびジルコン添加なしの場  
 合の鑄造時溶鋼中に存在する ZrO<sub>2</sub> の形態は、少量のた  
 めに明らかにすることはできないが、ジルコン添加の場  
 合の鑄造時溶鋼中に存在する ZrO<sub>2</sub> の形態は、X線回折  
 によれば baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>) であり CaO·ZrO<sub>2</sub> では  
 ない。前述のように、出鋼前スラグに添加されたシルコ

ンサンドは、ほとんど完全に  $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$  の形態を呈していることから、とりべ内に注入されたときには  $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$  として存在していたはずであり、とりべ内における脱酸生成物などの相互反応により、 $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$  が分解し  $\text{ZrO}_2$  を遊離したものと考えられる。

### 3.2 出鋼前スラグ微粒子の混入経路

Table 11 および 12 にそれぞれジルコンサンド添加量を変えた出鋼前スラグの化学組成および X 線回折結果を示した。

スラグ中の  $\text{ZrO}_2$  含有量は、スラグのかくはんが不十分だったためか、かならずしもジルコンサンドの添加量には比例していないが、回折線強度は添加量につれてしだいに大きくなっていることが認められる。

Table 13 に酸化物系介在物の化学分析結果を示した。酸化物系介在物中の  $\text{ZrO}_2$  含有量は、かならずしもジルコンサンドの添加量に比例してはいないが、ほぼ添加量につれて増加していることが認められる。 $\text{ZrO}_2$  以外の成分については大きな変動は見られない。

Photo. 1 に鋼試験片に現われた介在物の光学顕微鏡写真を示し、Table 13 にこれらの介在物について EPMA による分析を行なった結果を示した。

これらの介在物は、Photo. 1 a (Sample 1) に見られるように、やや大粒の部分は、既報<sup>9)</sup> に示した下注炭素鋼中の介在物と同様の顕微鏡的組織を呈しており、角ばった数ミクロンの結晶で、Table 13 に明らかなように  $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-FeO}\text{-Al}_2\text{O}_3$  系のものであり、前掲の X 線

Table 11. Chemical composition of tapping slag samples (%).

Charge no	Sampling period of slag samples	Weight of added zircon sand (kg/t)	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{ZrO}_2$
1	Before zircon addition	1	26.08	58.30	nil.
	After zircon addition		26.94	55.40	0.84
2	Before zircon addition	3	23.30	48.89	nil.
	After zircon addition		24.06	52.62	1.92
3	Before zircon addition	4	23.84	45.61	nil.
	After zircon addition		25.84	53.73	4.51

Table 12. Result of X-ray diffraction analysis of tapping slag samples.

Charge no	Sampling period of slag samples	$\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{CaF}_2$	MgO	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$	$\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$
1	Before zircon addition	+++	+++	+	+		tr.	
	After zircon addition	+++	+++	+	+	+		tr.
2	Before zircon addition	+++	+++	++	++			
	After zircon addition	+++	+++	++	++	+		+
3	Before zircon addition	+++	+++	++	+			
	After zircon addition	++	+++	++	+			++

Table 13. Chemical analysis of oxide inclusions ( $\times 10^{-4}\%$ ).

Charge no	Weight of added zircon sand (kg/t)	Sampling period	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{ZrO}_2$
1	1	Early stage of casting	13	62	3	15	1
		Middle stage of casting	16	62	6	15	1
2	3	Early stage of casting	13	54	4	15	3
		Middle stage of casting	11	64	6	12	4
		Last stage of casting	14	74	5	11	3
3	4	Early stage of casting	14	56	5	13	4
		Middle stage of casting	16	55	3	12	9
		Last stage of casting	15	71	5	14	4

Table 13. Analytical result of some oxide inclusions by EPMA (%).

Sample	Ratio of area (%)	Fluorescence	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ZrO <sub>2</sub>
1	Large grain (70)	Green + Violet blue	0.9	48	29	0.69	tr.	tr.	7.1	12	0.03
	Small grain (30)		2.5	18	40	3.2	tr.	0.43	tr.	6.5	15
2	90	Pink Bluish violet	1.4	82	6.0	0.53	0.11	0.37	0.28	tr.	tr.
	10		2.1	64	25	1.0	tr.	0.45	0.90	3.6	tr.

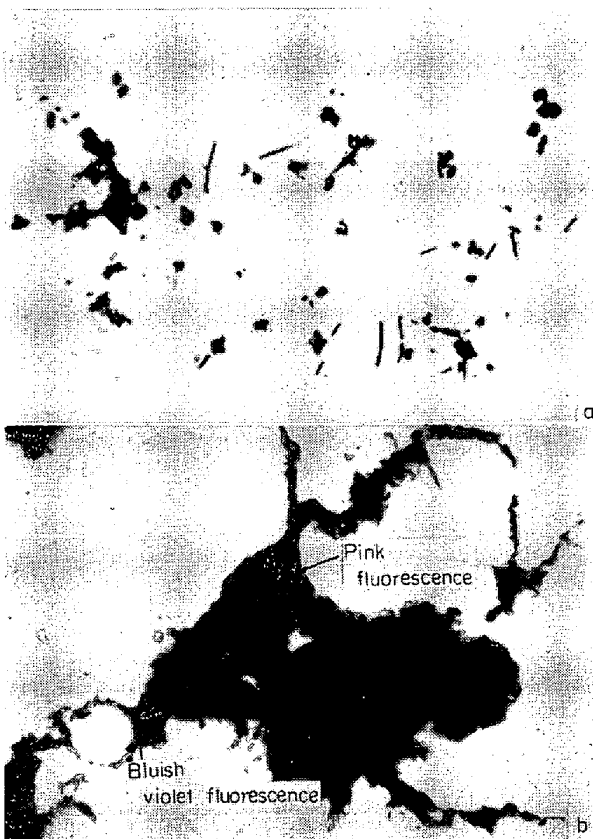


Photo. 1. Microscopic structure of some oxide inclusions appeared in steel specimens.  $\times 1000$  (1/2)

回折結果から、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を主体とするものである。さらにこれらの結晶の周辺に散在する微細な粒状部分は、 $\text{CaO}$  を含まず  $\text{ZrO}_2$  を含有する  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系のものが主体を成しており、X線回折結果から明らかなように、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と baddeleyite ( $\text{ZrO}_2$ ) から成るものである。また Photo. 1 b (Sample 2) の場合は、大部分を占める桃色の発光色を呈する部分は  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系のものであり、青紫色を呈する部分はこれらに  $\text{MgO}$  をやや多く含むスピネル系のものであることが認められる。さらに Photo. 1 a において、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と baddeleyite が近接して存在することは、スラグ微粒子が介在物として混入する経路を明らかにする上で重要な問題と考えられる。前

述のように  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  型のスラグ微粒子は、とりべ内あるいは鑄造過程において、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  などのアルミネートおよび baddeleyite に変化するが、これらの経路を解明することも同様に重要な問題である。これらの製鋼過程における  $\text{ZrO}_2$  の存在形態の変化については、文献もほとんどなく明らかではないが、とりべを経由して鑄造される過程において変化が認められることから、とりべ内および鑄造過程におけるスラグ微粒子の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  の低下、および脱酸生成物である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との相互反応によることが考えられる。 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  の生成に関しては、P. DUWEZ ら<sup>4)</sup>、M. R. NADLE ら<sup>5)</sup>、C. E. CURTIS ら<sup>6)</sup>の報告があり、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  と  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などとの反応性については、吉木<sup>7)</sup>、M. R. NADLE ら<sup>5)</sup>の報告がある。

これらの文献によると、少量の  $\text{CaO}$  は  $\text{ZrO}_2$  と固溶体をつくり、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  の生成は  $\text{CaO}$  と  $\text{ZrO}_2$  の等モル混合物から得られるとされ、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との反応については、吉木は反応しないと述べており、M. R. NADLE らは反応性は小さいが、還元雰囲気において  $1750^\circ\text{C}$  以上になると炭化物を生成して分解すると述べている。したがってこれらの問題については解明されているとはいえ、前述のような  $\text{ZrO}_2$  の存在形態の変化について明確な説明は不可能である。このために、まず酸化物系介在物中の  $\text{ZrO}_2$  の X線半価幅、面間隔値の測定、および  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との相互反応について実験を行なった。

酸化物系介在物中の  $\text{ZrO}_2$  の X線と半価幅および面間隔値の測定は走査速度  $0.25^\circ/\text{min}$ 、35 Kvp、15 mA の回折条件で行なった。また比較試料としての、 $\text{CaO}$  を固溶させた  $\text{ZrO}_2$  の調製は、試薬の  $\text{CaCO}_3$  とジルコニオンを重量比で  $\text{CaO}/\text{ZrO}_2$  が  $1/4$  になるように混合したものを、内径 10 mm の黒鉛ルツボの内壁に約 1.5 mm 厚みにコーティングし、内部に純鉄を装入し Ar 気流中、 $1750^\circ\text{C}$  に 30 min 高周波誘導加熱を行ない、純鉄を溶解させることにより焼結させて得た。さらに同様の出発原料から、 $\text{CaO}$  と  $\text{ZrO}_2$  が等モルになるように配合したものを同様に加熱して、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  を生成

Table 14. Measuring result of X-ray half value width (HVW) and distance of each crystal surface( $d$ ).

Charge no	Sampling period in casting	HVW	$d(\text{\AA})$	Charge no	Sampling period in casting	HVW	$d(\text{\AA})$
1	Early stage	15.0'	3.1783	3	Early stage	24.0'	3.1839
	Last stage	18.0'	3.1727		Last stage	24.0'	3.1727
2	Early stage	16.8'	3.1750	4	Early stage	24.0'	3.1727
	Last stage	18.0'	3.1780		Last stage	30.0'	3.1839
ZrO <sub>2</sub> produced from CaO-ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> sintered body				ZrO <sub>2</sub> produced from CaO-ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintered body			
		18.0'	3.1730			24.0'	3.1730

Table 15. Result of X-ray diffraction analysis of sintered body.

Sintering temp. (°C)	Mineral phase	CaO·ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 550		++	tr.	+++	++	+
1 600		++	+	++	+	++
1 650		++	+	++	+	++
1 750		++	+	+	+	++

させ、これと試薬の  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とをモル比で 1/6 になるように混合し、さらに同様に加熱して CaO·ZrO<sub>2</sub> を分解せしめて ZrO<sub>2</sub> を得た。Table 14 に酸化物系介在物中の ZrO<sub>2</sub> の X 線半価幅および面間隔値の測定結果を示した。

酸化物系介在物における baddeleyite の半価幅は、CaO-ZrO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> 系焼結物および CaO·ZrO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との混合焼結物から生成した baddeleyite のそれに比し、大きいものもあるが、やや小さいものもあり一定の傾向を示さない。介在物試料と比較試料の熱履歴が完全に同一ではない点が問題ではあるが、これらの比較から介在物中の baddeleyite の生成経路を考察することは不可能である。

CaO·ZrO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との相互反応実験はつぎのようにして行なつた。前述のようにして合成した CaO·ZrO<sub>2</sub> と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との混合物を高周波誘導加熱により、1 550、1 600、1 650 および 1 750°C にそれぞれ 30 min 処理した。1 550°C 処理の試料は軽い焼結を示す程度であつたが、1 600°C 以上に処理した試料は十分焼結していた。これらの試料について X 線回折を行なつた結果を Table 15 に示した。

CaO·ZrO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との相互反応は 1 550°C 以上において起こり、CaO·ZrO<sub>2</sub> は分解して baddeleyite を生成し、さらに CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系鉱物相を生成することが認められる。実際の溶鋼中においては、微細な介在物粒子に対する溶鋼圧の影響もあり、固相反応におけるよりもかなり低温でこれら

の反応が起こることが考えられる。したがつてスラグ中の CaO·ZrO<sub>2</sub> が、とりべ内における Al 脱酸生成物である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と相互反応を起こすことにより、baddeleyite を遊離することが考察できる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 スラグ起源介在物の生成経路に関する考察

前述のように、スラグ起源介在物の追跡子として、出鋼前スラグに添加したジルコンサンドは、製鋼温度においてほとんど完全に CaO·ZrO<sub>2</sub> に変化し、スラグの一部として存在するが、かくはんの際に一部は溶鋼中に混入し、未反応のまま混入した粒子とともに、出鋼前溶鋼中に懸濁して存在することが考えられる。出鋼前溶鋼中にわずかな量ではあるが ZrO<sub>2</sub> の存在が認められたのはこれらの混入粒子と見ることができる。すなわちジルコンサンドの粒度分析結果によると、0.074 mm 以下の微粒子は 0.2% であるが、これらの粒子について、ストークスの法則により浮上に要する時間を算出してみると 2.4~3 min 程度になる\*。

したがつてスラグ表面にジルコンサンドを散布しかくはんした後、2~3 min 以内に溶鋼試料を採取した場合には、これらのジルコンサンド微粒子のいくらかは溶鋼中に懸濁したままの状態にあるはずであり、本実験における溶鋼試料の採取時期がかくはん後 2~3 min であつ

\* Calculated from the following supposition, density of molten steel 6.9g/cm<sup>3</sup>, density of ZrO<sub>2</sub> particle 5.7g/cm<sup>3</sup>, coefficient of viscosity of molten steel 0.010g/cm·s, depth of steel bath 70cm, average particle size of ZrO<sub>2</sub> 0.004cm.

たことから、浮上しきれないこれらの微粒子が捕捉されたものとも考えることもできる。

実際にはジルコンサンドの大部分はスラグと反応して  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  を生成すると見られることから、これらの粒子も介在物として捕捉されることが考えられるので、ジルコンサンドの粒度分析結果のみから、前述のような説明をすることには問題がある。さらに出鋼前スラグにジルコンサンドを添加した場合に、介在物中の  $\text{ZrO}_2$  は鑄造後において著しくその量を増加しているが、これは前述のように、とりべ内における脱酸生成物である  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と密接な関係があり、とりべ内および鑄造過程において、スラグ微粒子と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  との相互反応が行なわれるときに、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  も  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と反応し  $\text{ZrO}_2$  を遊離しながら介在物として捕捉されるためと考えられる。またジルコンサンドを添加したスラグによつて侵食されたとりべ煉瓦変質層には、2% 程度の  $\text{ZrO}_2$  が含まれており、これらのとりべに、スラグにジルコンサンドを添加しない溶鋼を受鋼した場合には、変質層中の  $\text{ZrO}_2$  は完全に溶離し去つているのにもかかわらず、鑄造時溶鋼中に含まれる介在物中の  $\text{ZrO}_2$  含有量は、出鋼前溶鋼中の値とほとんど同様である。したがつて、とりべ煉瓦変質層から混入するスラグ系鋳物は比較的早期に浮上し、介在物として捕捉され難いことが考察できる。

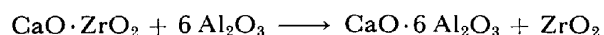
前述のように酸化物系介在物中の  $\text{ZrO}_2$  含有量は、ジルコンサンドの添加量につれて増加するが、 $\text{ZrO}_2$  以外の成分については、ジルコンサンドの添加量に関係がないことが認められた。このことは  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  として溶鋼中に懸濁している微粒子と脱酸生成物などとの相互反応により生成する  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  系鋳物相が介在物として捕捉される傾向は、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  の量に関係ないことを示すものと考えられる。さらに介在物中の  $\text{CaO}$  の含有量は、スラグ中の  $\text{ZrO}_2 (\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2)$  の量に関係なく、 $\text{CaO}/\text{ZrO}_2$  についてみると、スラグ中の  $\text{ZrO}_2$  の量が低いときには大きく、高くなると小さくなることが認められる。このことは  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  と脱酸生成物との相互反応によつて生成する  $\text{ZrO}_2$  と、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  系鋳物相で、介在物として捕捉される傾向に差があり、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  系鋳物相のほうが浮上しやすいことを示すものと考えられる。

さらに出鋼前および鑄造時溶鋼試料中の介在物の化学組成を比較した場合に、鑄造時試料においては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が著しく増加しているが、 $\text{SiO}_2$  の含有量にはほとんど差異が認められず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は非常に微細なアルミネートとして存在することから、鑄造時試料に認められた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の増加は、脱酸生成物に起因するものと仮定して

出鋼前スラグの混入割合を計算してみた。すなわちジルコンサンドを 3 kg/t 添加した場合について、スラグ中に含まれる  $\text{ZrO}_2$  を 5% とするとスラグの総量は 40 kg/t となる。鑄造時および出鋼前試料中の介在物に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の差を求めるとほぼ  $70 \times 10^{-4}\%$  となる。これを脱酸生成物に起因するものとして除き、明らかにスラグの混入によると思われる  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  および少量の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を出鋼前スラグ起源の介在物成分として計算すると、スラグ起源介在物の総量はほぼ  $30 \times 10^{-4}\%$  となり、出鋼前スラグ総量の約 0.08% が介在物として捕捉されることになる。また介在物総量を 100 ~  $150 \times 10^{-4}\%$  とすると、介在物全体の 20~30% 程度をスラグ起源のものが占めることになる。

#### 4.2 酸化物系介在物中における $\text{ZrO}_2$ の存在形態の変化

前述のように、出鋼前スラグにジルコンサンドを添加して  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  を生成させ、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  の型の  $\text{ZrO}_2$  を追跡子として実験を行なつたが、鑄造時溶鋼試料中の介在物においては、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  の型ではなく baddeleyite として存在することが明らかになつた。これについては、とりべスラグにおける  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  の回折線強度が、出鋼前スラグにおけるそれよりも弱くなつていくこと、鑄造時試料中の介在物においては、出鋼前溶鋼中の介在物に比し  $\text{ZrO}_2$  とともに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が激増していることなどから、前述のようにつぎのような反応によつて  $\text{ZrO}_2$  を遊離したものと考えられる。



$\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との反応は、固相反応の実験においては、1550°C 以上において起こることを認めたが、とりべ内あるいは鑄造過程における溶鋼の温度は 1450 ~ 1500°C 程度であるにもかかわらず、介在物中に  $\text{ZrO}_2$  が遊離した型で存在することについては、介在物粒子が微細のために表面積が大きく、固相反応におけるよりも溶鋼圧の影響などで熱効果が大いことによるものと考察できる。

さらに注目すべきは、Photo. 1 に示したように、介在物中の  $\text{ZrO}_2$  は、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  などとともに微細な粒状をなして存在し、 $\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  などの近傍に群がつて存在することである。これらの存在状態については明解な説明は不可能であるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  がスラグと凝集し、スラグ中の  $\text{CaO}$  と反応して  $\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$  を生成するときに、遊離した微細な  $\text{ZrO}_2$  は比較的融点が高く、 $\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$  も高融点であるために、分離したまま凝集せずに存在するものと考えられる。 $\text{ZrO}_2$  は一般に溶鋼との界面張力が大きく、ぬれ難



いとされ、比重および融点は高いが比較的浮上しやすいといわれているが、写真に見られたように、これらの相互反応によって生成したと思われる baddeleyite は 2~3  $\mu$  の微粒子であり、浮上できずに捕捉されるものと考察できる。

#### 4.3 トレーサとしてのジルコンの評価

酸化物系介在物の生成経路の追跡に関する従来の研究においては、RI トレーサを使用したものが多く、本研究のように非放射性トレーサを使用した報告は、耐火物起源介在物についてはかなり見られるが、スラグ起源介在物についてはほとんど見当たらない。

本研究においては、出鋼前スラグ中に  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  を生成させ、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  の型の  $\text{ZrO}_2$  を追跡することを試みたが、前述のように、とりべ内あるいはとりべからの鑄造過程において、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  が分解することが認められた。しかし、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  とその他のスラグ系鉱物相が、脱酸生成物などとの相互反応を経て、介在物として捕捉される傾向に差異が認められないことから、介在物中の  $\text{ZrO}_2$  含有量を比較することにより、スラグ起源介在物の生成経路を解析することは可能と考えられる。RI をトレーサとして使用した J. M. MIDDLETON<sup>1)</sup>、宮川ら<sup>2)</sup>の報告では、比較的大型の介在物においては、耐火物変質層などの混入もかなりあることが指摘されているが、耐火物変質層の混入については、使用した耐火物の材質に関連があり、本研究で使用したようなロウ石質煉瓦の場合には変質層の厚みはきわめて薄く、スラグ付着物もきわめて少量であるために、これらが混入したとしても出鋼前スラグに比較すればきわめて少ないことが考えられる。本研究において、介在物中にスラグ化したとりべ内耐火物変質層の混入がきわめて少ないことが認められたのはこれらの理由によるものと考えられる。また鑄造時試料に認められた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の増加を、脱酸生成物に起因すると仮定して出鋼前スラグの混入割合を推定した結果、スラグ起源のものが介在物全体の 20~30% 程度を占めることが考察できた。これらの結果は、ユアシユリテ<sup>3)</sup>の報告に見られる  $^{45}\text{Ca}$  を使用した場合の 2.6%、宮川ら<sup>2)</sup>の述べているスラグからの  $\text{CaO}$  の混入率 4.5% に比し著しく大きな値を示している。これは本研究で調査した介在物が比較的小さいものであり、出鋼-鑄造過程における  $\text{SiO}_2$  の増加傾向も認められないところから、これらの過程において耐火物片などのシリカ系巨大介在物の混入がほとんどなかつたと見られること、 $\text{CaO}$  のほかに出鋼前スラグ中に含まれている  $\text{MgO}$  に起因する介在物中の  $\text{MgO}$  を、スラグ起源の介在物成分として計算したことなどによるものと考察できる。さらに

$^{140}\text{La}_2\text{O}_3$  を使用して転炉スラグの混入について調査した森ら<sup>4)</sup>の報告においても、 $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$  とスラグ微粒子の溶鋼中における挙動の一致性については問題があるように考えられ、宮川ら<sup>2)</sup>の報告においては  $\text{CaO}$  についてはその挙動が定量的に把握できるが、介在物中に混入するスラグの混入率については、スラグ中の  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などが  $\text{CaO}$  と同様な挙動をするか否かに問題が残されているように思われる。本研究においても、 $\text{ZrO}_2$  とスラグ微粒子との挙動の一致性には問題があるが、前述のように、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  とその他のスラグ系鉱物相が介在物として捕捉される傾向には差異が認められないことから、スラグ起源介在物が出鋼前スラグの混入によるものか、あるいは造塊用耐火物の変質層に起因するものかについての解析には、本研究の方法は RI を使用する手法と同様に有力な方法と考えられる。しかし  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  と脱酸生成物などとの相互反応によって生成する  $\text{ZrO}_2$  と、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  系鉱物相が介在物として捕捉される傾向に差があることが認められたことは、介在物中に含まれる  $\text{ZrO}_2$  の含有量のみから、介在物中へのスラグの混入率を推定することは不可能であり、このような目的に使用することには問題があることが考察できた。

## 5. 結 言

スラグ起源介在物の生成経路を解明するために、出鋼前スラグにジルコンサンドを添加して  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  を生成させ、鋼塊中に酸化物系介在物として含まれている  $\text{ZrO}_2$  を定量することにより、スラグ起源介在物の挙動を調査した。得られた結果を要約してつぎに述べる。

(1) スラグ起源介在物の源泉は出鋼前スラグの混入が主体であり、とりべ煉瓦変質層の混入はきわめて少ないことを認めた。

(2) 出鋼前スラグにジルコンサンドを添加することにより  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  を生成するが、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  として溶鋼中に混入したスラグ微粒子は、とりべ内において脱酸生成物である  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と相互反応を起し、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  は分解して baddeleyite ( $\text{ZrO}_2$ ) として介在物中に入ることが考察できた。

(3) スラグ起源介在物の生成経路を追跡する手段としてのジルコントレーサについて、従来の RI トレーサ法と比較、考察を加えた。

終わりに臨み、この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に敬意を表するとともに、実験に協力された日立研究所第5部添野浩、勝田工場溶鋼課川辺克巳、藤井武治郎、検査部(分析)渡辺明の諸氏に感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) J. M. MIDDLETON and B. CAUWOOD: Brit. Foundryman, (1967), Aug. p. 320
- 2) 宮川, 浅野, 野村, 西田: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 872
- 3) 永山: 鉄と鋼, 56, (1970), p. 194
- 4) Pol DUWEZ, F. ODELL, and F. H. BROWN: J. Amer. Ceram. Soc, 35 (1952) p. 107
- 5) M. R. NADLE and E. S. FITZSIMMONS: J. Amer. Ceram. Soc, 38 (1955), p. 214
- 6) C. E. CURTIS, L. M. DONEYAND, and J. R. JHONSON: ibid., 37 (1954), p.468
- 7) 吉木: 鋳物工学 (技報堂) (1959)
- 8) ユアシュリテ: 電炉鋼内の非金属介在物 (日ソ通信社訳) (1966)
- 9) 森, 松尾ほか: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1930