

論 文

ジルコントレーサによる造塊用耐火物起源介在物の 成因に関する研究*

永 山 宏**

Study on the Source of Oxide Inclusions Originated from Casting-Pit Refractories by Zircon Tracer

Hiroshi NAGAYAMA

Synopsis:

In order to investigate the source of oxide inclusions originated from refractories of casting-pit in top-teeming ingots, Al_2O_3 - SiO_2 refractory zircon (Containing 10% and 40% as ZrO_2) were used as the bottom lining of trough and ladle, trough nozzle, and the lining of mould top.

The behaviors of oxide inclusions originated from refractories of casting-pit were studied by determining ZrO_2 content in oxide inclusions extracted from steel specimens.

The following results are obtained.

(1) The entrapped quantity of the trough bottom brick into oxide inclusions was about 10% and the entrapped quantity into oxide inclusions was in the order of; trough bottom brick > ladle bottom brick > trough mortar > trough nozzle brick > trough ramming materials > castable refractories for mould top.

(2) Some comparisons were made between zircon tracer method and R. I. method in the investigation of the formation of oxide inclusions originated from refractories of casting-pit.

(Received Jan. 6, 1971)

1. 緒 言

鋼中酸化物系介在物の中には造塊用耐火物に起因すると思われるものが多く認められており、とくにトラフを使用する上注鋼塊の場合のように、造塊用耐火物に接触する時間の長いものにおいては耐火物の影響はきわめて大きく、トラフ底部耐火物あるいはその変質層の混入によると考えられる巨大介在物が多く認められている¹⁾²⁾。これらの造塊用耐火物起源介在物の生成経路を追跡する方法としては、トレーサを使用することが一般に行なわれており、非放射性トレーサを使用した例も D. C. McCARTER ら³⁾、D. J. CARNEY ら⁴⁾、和野ら⁵⁾をはじめ多くの報告があるが、トラフを使用する上注鋼塊の場合についてはほとんど報告が見当たらない。このため従来上注造塊用耐火物として常用してきた Al_2O_3 - SiO_2 系耐火物に、一定量のジルコンスンドを添加して製造した耐火物を、まずトラフ敷煉瓦に使用し、つづいてトラフノズル、とりべ敷煉瓦、トラフ底部のラミング材および押湯部の不定形耐火物として順次使用し、これらの各場合につい

て鋼塊中に酸化物系介在物として含まれている ZrO_2 を定量することにより、耐火物起源介在物の挙動を調査した。これらの結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 試料および試料採取方法

供試鋼塊としては 10 t 電弧炉溶製の高炭素クロム鋼をえらび、その造塊用耐火物について、まずトラフ敷煉瓦にセミジルコン質煉瓦 (ZrO_2 40% 配合の Al_2O_3 - SiO_2 系耐火物) を使用し、他の部位の耐火物は従来のままの材質 (Al_2O_3 - SiO_2 系) のものを使用して造塊作業を行ない、鋼塊頂部および底部の一定箇所より既報¹⁾のように鋼試験片を採取した。つぎにとりべ敷煉瓦、トラフノズル煉瓦およびトラフ敷煉瓦の目地用モルタルをセミジルコン質耐火物として順次、同様にして造塊作業を行ない、それぞれ鋼試験片を採取した。さらにトラフ

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表

昭和46年1月6日受付

** (株)日立製作所 勝田工場

敷煉瓦, トラフ底部のラミング材および押湯下端の不定形耐火物について, 従来の材質のものに ZrO_2 含有量が 10% になるようにジルコンサンドを添加した耐火物を使用し, 同様にして鋼試験片を採取した. これらの供試溶解は通常の高炭素クロム鋼の溶解のなかから各場合について 5 チャージずつをえらんだ. なお供試鋼塊の採取は, トラフ敷煉瓦およびトラフラミング材については 5 回まで, とりべ敷煉瓦および押湯下端の不定形耐火物の場合には, それぞれ使用回数 10 回および 2 回までの時期に限定した. Table 1 に供試溶鋼の化学組成を示し, Table 2 および 3 にそれぞれ供試煉瓦の物理的性質および化学組成を示した.

2.2 実験方法

溶鋼中に供試 ZrO_2 含有耐火物が混入する度合を, 従

来常用してきた $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物と比較検討するために, $1400^\circ C$ に 10 min 加熱後空冷をくり返す熱衝撃試験, るつぽ法および浸漬法によるスラグおよび溶鋼浸食試験を行なった. さらに不定形耐火物については, サンドランマーによる成型試験片を 1000, 1200, 1400 および $1500^\circ C$ に各 2 hr 焼成したのち, 圧縮強さおよび膨張収縮率を測定し, それぞれ常用品と比較した. なお使用後の供試耐火物については, 表層部のスラグ化部分を顕微鏡観察, X線回折および化学分析により調査した. 鋼試験片中の酸化物系介在物については既報¹⁾のように EPMA 分析, 顕微鏡観察, 清浄度測定, X線回折および化学分析を行なった.

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

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.80~0.86	0.40~0.50	0.35~0.45	0.007 ~0.012	0.007 ~0.010	0.02~0.05	0.03~0.06	2.00~2.20	0.20~0.25

Table 2. Physical properties of test bricks.

	Refractoriness (SK)	Bulk Density	Porosity (%)	Crushing strength (kg/cm ²)	Shrinkage on reheat $1500^\circ C \times 2$ hr (%)	Thermal conductivity Kcal/mhr $^\circ C$
Semi-Zircon brick for the bottom lining of ladle and trough	28	2.90	15.1	900	+0.4	1.78
Semi-Zircon brick for trough nozzle	35	3.20	19.0	700	+0.2	1.92
10% ZrO_2 added fire-clay brick for the bottom lining of trough	26	2.05	18.5	350	+0.2	1.27

Table 3. Chemical composition of test refractories (%).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	ZrO_2	SiC	C
Semi-Zircon brick for ladle and trough	49.62	8.69	0.55	tr.	0.15	0.25	40.54		
Semi-Zircon brick for trough nozzle	29.85	24.02	0.92	tr.	0.10	0.03	45.03		
10% ZrO_2 added brick for trough	66.39	23.57	2.11	tr.	tr.	tr.	9.45		
10% ZrO_2 added trough ramming materials	75.49	7.27	0.85	tr.	tr.	1.01	9.40	3.66	0.70
10% ZrO_2 added castable refractories for mould top	43.09	41.72	2.10	0.05	3.78	0.25	9.40		

Note: Chemical composition of semi-zircon mortar is same as it of semi-zircon trough brick.

3. 実験結果

3.1 供試耐火物の確性実験

(1) 熱衝撃試験

供試耐火物について、急熱急冷のくり返し 10 回までのクラックの発生状況を比較した結果、セミジルコン質煉瓦は常用の $Al_2O_3-SiO_2$ 系煉瓦よりもやや良好であるが、10% ZrO_2 添加耐火物はほとんど同程度であることが認められた。

(2) 浸食試験

Table 4 にスラグおよび純鉄によるつぼ浸食試験および高周波誘導溶解炉による溶鋼浸漬試験の結果を示した。

セミジルコン質煉瓦は、常用の $Al_2O_3-SiO_2$ 系煉瓦に比しスラグおよび溶鋼に対する耐浸食性が大きい、10% ZrO_2 添加煉瓦は、常用品とほぼ同程度の耐浸食性を示している。

(3) 不定形耐火物の焼結性状

Table 5 および 6 に、不定形耐火物の各温度焼成物について、圧縮強さおよび焼成膨張収縮率を常用品と比較した結果を示した。

トラフリング材については大きな差異は見られないが、押湯用不定形耐火物（キャストブル耐火物）の場合には、ジルコンサンドの添加により焼結性がよくなる傾向が認められる。しかしこの程度の差異は、溶鋼中に耐火物の混入する傾向に対してほとんど影響がないと考えられる。

3.2 使用後耐火物の性状調査

溶鋼およびスラグとの接触時間および温度の差異により、耐火物のスラグ化層および変質層の生成傾向、ならびにその性状に差異が認められ、これらの熱的影響の比較的小さいトラフノズル煉瓦の場合には、0.2~0.3 mm のさわめて薄い、灰かつ色を呈する多孔質の変質層が存在するのみでとくに顕著な層状組織は認められない。熱

Table 4. Result of corrosion test by molten slag and steel.

Corrosion material	Test brick	Corrosion ratio on crucible test (%)				Corrosion depth on immersion test (mm)
		1 450°C × 1 hr	1 500°C × 1 hr	1 550°C × 1 hr	1 600°C × 5 mm	
Refining slag (CaO/SiO ₂ =2.3)	Semi Zircon	27.4	29.5	35.5		
	10% ZrO ₂ added	31.3	50.5	55.0		
	Alumino-silicate	35.7	55.5	50.5		
Ladle slag. (CaO/SiO ₂ =1.8)	Semi Zircon	19.7	22.4	49.1		
	10% ZrO ₂ added	39.0	47.8	64.0		
	Alumino-silicate	42.2	50.6	68.1		
Molten steel (Pure Iron)	Semi Zircon				5.3	0.5~1.0
	10% ZrO ₂ added				16.5	0.8~1.0
	Alumino-silicate				17.7	0.8~1.2

Table 5. Comparison on compression strength of fired specimens (kg/cm²).

Firing temp. (°C)	Trough ramming materials		Castable refractories for mould top	
	Zircon added	Not added	Zircon added	Not added
1 000	12	85	259	154
1 200	135	184	190	166
1 400	281	244	498	242
1 500	302	272	753	480

Table 6. Comparison on firing shrinkage of fired specimens (%).

Firing temp. (°C)	Trough ramming materials		Castable refractories for mould top	
	Zircon added	Not added	Zircon added	Not added
1 000	1.26	1.33	0	-0.06
1 200	0.92	0.64	-0.93	-0.12
1 400	5.32	6.18	-0.39	0.34
1 500	5.22	4.42	-1.11	0.15

的影響の大きいとりべ敷煉瓦には、1~3 mm の灰黒色を呈するガラス質のスラグ化層の内側に、約 1 mm のやや多孔質の灰色変質層が認められる。トラフ敷煉瓦の場合もとりべ敷煉瓦の場合と類似しているが、スラグ化層はガラス化程度が低く、黒色を呈しており、変質層は灰白色を呈しやや多孔質である。また 10% ZrO_2 を添加したトラフ敷煉瓦の場合には、黒かつ色または茶かつ色を呈する 1~2 mm のスラグ化層におおわれており、変質層はほとんど認められず、ただちに原煉瓦層に移行している。これは ZrO_2 の含有量が低く、大部分を占める $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物の組織の影響によるものと考えられる。不焼成耐火物であるトラフラミング材の場合は、0.5 mm 程度の黒かつ色を呈するスラグ層の内側に、黒色のマトリックス中に白色の粗粒子が散在する 10 mm ほどのスラグ化層が存在し、押湯用不定形耐火物の場合にはスラグ層は見られず、スラグの浸透した凹凸の著しい 2 mm 程度のスラグ化層が存在する。スラグ化層は黒色を呈しているが、その内側の層は、黄色、灰白色および淡紅色としいだいに原耐火物層に移行している。トラフラミング材の場合には、トラフ敷煉瓦と同様な熱的影響を受けるのにもかかわらず、スラグ化層の厚さに前述のような差異を生じたのは耐火物組織の差異によるものと考えられる。また押湯用不定形耐火物の場合には、スラグとの接触がほとんどないためにスラグ層がなく、溶鋼成分による黒色のスラグ化層を生じたものと考えられる。溶鋼に接触するこれらの耐火物の表層部は、押湯用不定形耐火物を除けばほぼ平滑であり、安定な外観を呈している。これらの外観観察の結果、煉瓦の場合と不定形耐

火物の場合とで、溶鋼中に混入する耐火物の形態が異なり前者はマトリックス部の溶損、後者は主としてはく離により、粗粒子とともにかなり大きな粒子として混入することが推定できる。

Table 7 および 8 に、使用後耐火物のスラグ化層の化学組成および X 線回折結果を示した。

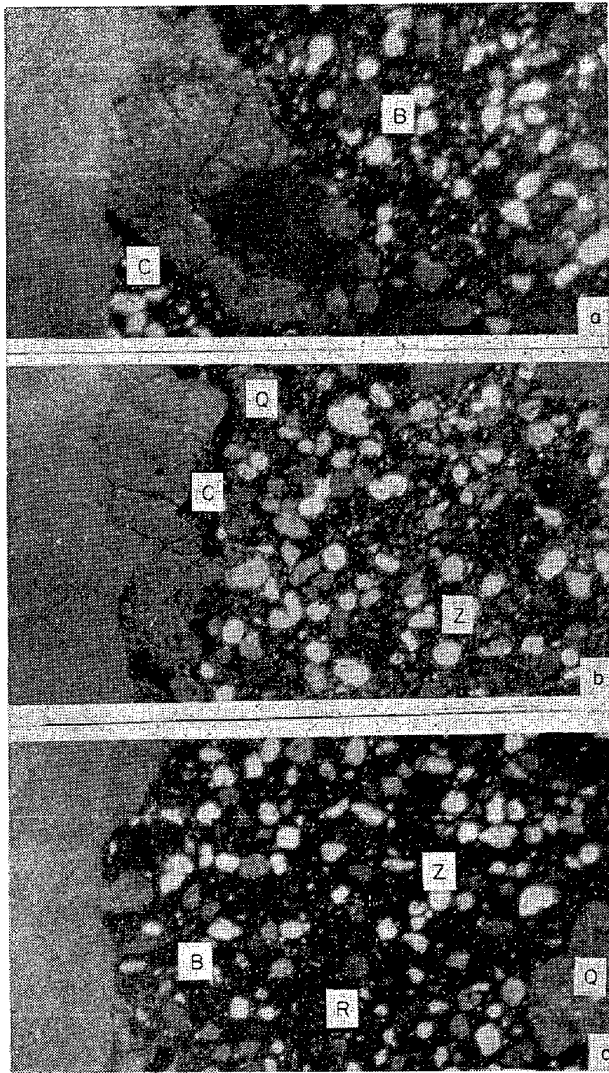
これらの顕微鏡的組織は Photo. 1 および 2 に示すように、セミジルコン質煉瓦の場合には、スラグ中の CaO との反応生成物である $CaO \cdot ZrO_2$ と見られる微細な結晶が表層部にわずかに存在する。これらはとりべ敷煉瓦にもつとも多く、ノズル煉瓦には少ない。また表層部には 20μ 程度に成長した baddeleyite (ZrO_2) がマトリックスを充塞して存在し、 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ の大結晶はへき開を生じているものは少なくほとんど変化していない。さらに quartz はへき開を生じており、 $10\sim 20\mu$ の微細な cristobalite がその内部に多数析出している。10% ZrO_2 を添加した $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物において、トラフ敷煉瓦の場合には、表面から 500μ 程度までのスラグ化層は少量の baddeleyite および煉瓦の粗粒子を含むメリライト相から成り、被熱面から遠ざかるにつれて baddeleyite は減少し $ZrO_2 \cdot SiO_2$ の大粒子が増加している。トラフラミング材の場合には表面から $20\sim 30\mu$ までのスラグ化層はメリライトの微晶の充塞した組織であり、その内側に $50\sim 100\mu$ の丸味をおびた $ZrO_2 \cdot SiO_2$ および微細な角片状の cristobalite が認められる。スラグ層内には baddeleyite はほとんど見られず、わずかに $ZrO_2 \cdot SiO_2$ が散在している。ラミング材の粗粒子のあるものはスラグ層中に脱落しかかっているものも認められた。また表

Table 7. Chemical composition of the slagging layers of used refractories (%).

Test brick		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	ZrO_2
Semi Zircon	Trough brick	57.86	3.67	3.28	4.56	16.86	3.62	4.60
	Ladle brick	43.84	9.54	0.87	2.09	22.00	3.25	19.69
	Nozzle brick	35.70	15.66	1.29	3.16	13.69	1.57	30.05
10% ZrO_2 added	Trough brick	42.34	12.87	1.28	3.39	23.55	16.13	tr.
	Ramming materials	59.96	13.88	2.24	9.85	10.09	2.82	tr.

Table 8. X-ray diffraction analysis of the slagging layers of used refractories.

Test brick		$ZrO_2 \cdot SiO_2$	ZrO_2	$CaO \cdot ZrO_2$	$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	α -quartz	α -cristobalite	α -tridymite
Semi Zircon	Trough brick	+	tr.	tr.						
	Ladle brick	+++	+	tr.				+	tr.	
	Nozzle brick	+++	++	tr.					tr.	
10% ZrO_2 added	Trough brick			-	++	++				+
	Ramming materials	+++	+++		++	++	++		+	



C : CaO·ZrO₂ Z : Zircon Q : Quartz
B : Baddeleyite R : Cristobalite

a) Trough brick b) Ladle brick c) Nozzle brick

Photo. 1. Microscopic structure of used semi-zircon brick.

面から 40~200 μ の範囲に散在する quartz の粗粒子は著しくクラックを生じており、周辺に cristobalite の微晶を多数析出して転移の進んだ形跡を示している。押湯用不定形耐火物においては、スラグ層はほとんど見られず、耐火物の組織は著しくスラグ化しており、表面から 10~50 μ の部分には変形してのびた外観を呈する ZrO₂·SiO₂ および解離生成物である baddeleyite が無数に存在する。さらに表層部から 200 μ 以上の部分には丸味をおびた ZrO₂·SiO₂ が存在し、その周辺には細片状のムライトが 100 μ 程度に成長して存在する。これらの調査の結果、セミジルコン質煉瓦の場合には、スラグ化した表層部に ZrO₂ 含有鉱物相の残留が認められるが、10% ZrO₂ を添加した煉瓦の場合には、表層部において ZrO₂·SiO₂ は、シリケートマトリックスの溶損とともに溶出

するためにきわめて低くなつており、比較的内部のスラグ化層にはかなり多量に含まれていることが明らかになった。またトラフリング材の場合は、耐火物の表層部に接するスラグ化層に ZrO₂·SiO₂ の混入が認められ、押湯用不定形耐火物のスラグ化層には ZrO₂·SiO₂ および baddeleyite が存在することが明らかになった。

3.3 酸化物系介在物の組成および顕微鏡的組織

3.3.1 セミジルコン質耐火物を使用した場合

(1) トラフ敷煉瓦に使用した場合の介在物

Table 9 にトラフ敷煉瓦にセミジルコン質煉瓦を使用した場合の介在物の化学分析結果を示した。

酸化物系介在物中の ZrO₂ 含有量は介在物総量の 1~2% 程度であり、X線回折結果はスピネル、 α -Al₂O₃、CaO-MgO-SiO₂、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の鉱物相のみであり、ZrO₂ 含有鉱物相は認められない。これらの介在物は Photo. 3 に示したような 200 μ にも達する大型のものは少なく、一般には 50 μ 以下の比較的小さいものであり、Table 10 に示したような ZrO₂ の含有量は低く、いずれも CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系のものであり、明らかに CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系マトリックス中にスピネルが析出した顕微鏡的組織を呈している。

(2) トラフ敷目地に使用した場合の介在物

Table 11 にトラフ敷煉瓦の目地にセミジルコン質モルタルを使用した場合における介在物の化学分析結果を示した。

トラフ敷煉瓦の場合に比し介在物中の ZrO₂ 含有量は低く、X線回折結果も前述と同様であることが認められた。またこれらの介在物は Photo. 4 (a) に示したように微細なものであり、Table 12 に示すように、前述の場合と同様に CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系のマトリックスからスピネルが析出した顕微鏡的組織を呈している。

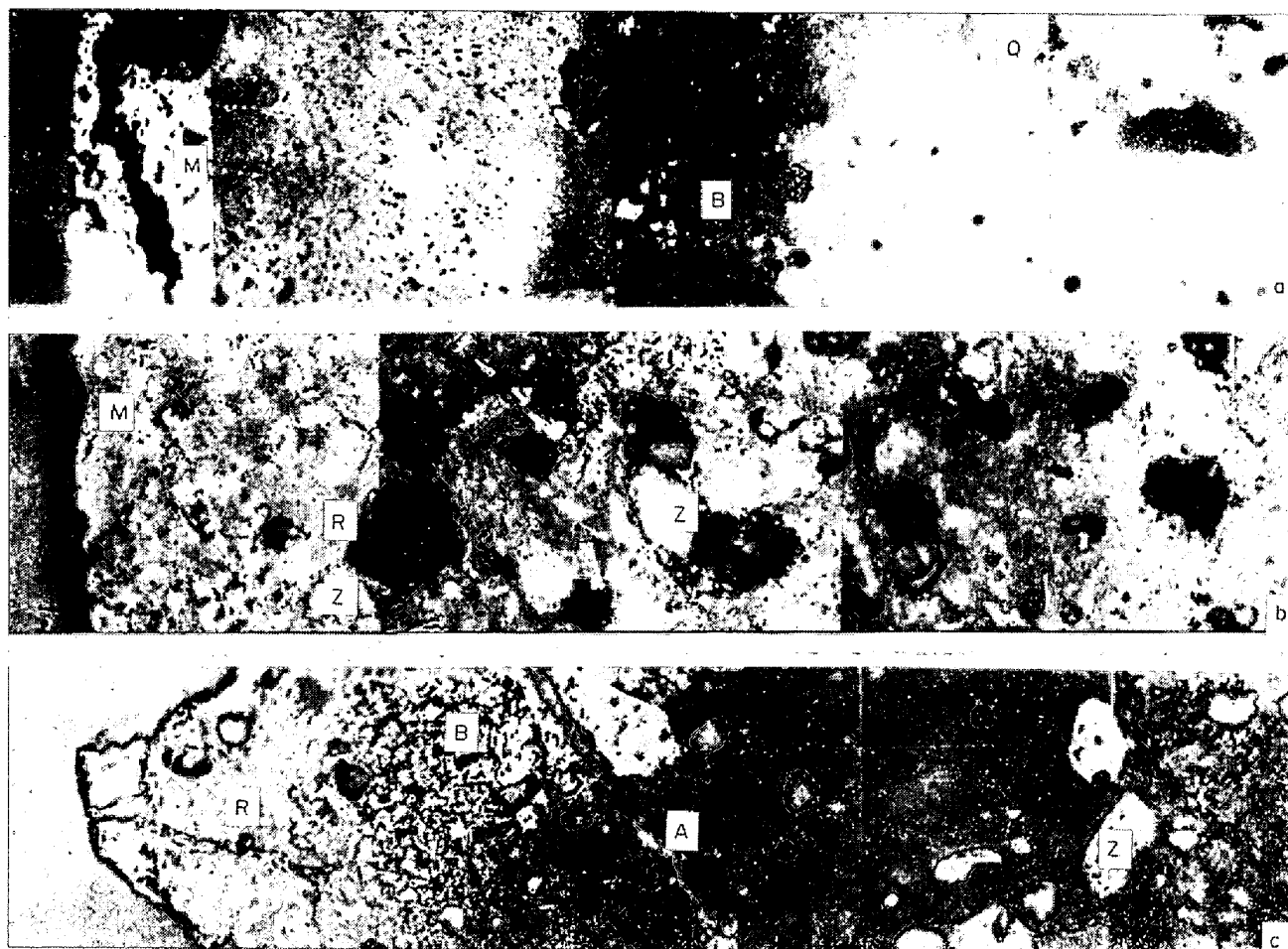
(3) とりべ敷煉瓦に使用した場合の介在物

Table 13 にとりべ敷煉瓦にセミジルコン質煉瓦を使用した場合における介在物の化学分析結果を示した。

前述の場合と同様に、介在物中の ZrO₂ 含有量は低く、いずれも 100 μ 以下のものであるが、Table 14 に示すように、主体をなしているスピネルを析出させている CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系マトリックス中に、4~5%の ZrO₂ を含有するもの (Photo. 4 (b)) も存在する。ZrO₂ の含有量が低いために、X線回折においてもその存在形態は明らかにすることはできなかつたが、顕微鏡観察、EPMA などの結果からシリケートマトリックス中にガラス質として存在するものと考えられる。

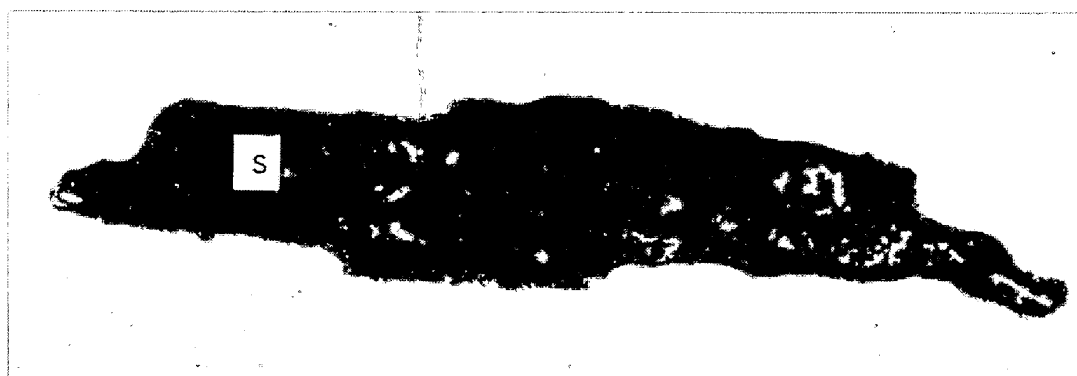
(4) トラフノズル煉瓦に使用した場合の介在物

Table 15 にトラフノズル煉瓦にセミジルコン質煉瓦



A : $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ B : Baddeleyite M : Melilite Q : Quartz R : Cristobalite Z : $ZrO_2 \cdot SiO_2$
 a) Trough brick b) Trough ramming materials c) Castable refractories

Photo. 2. Microscopic structure of used 10% ZrO_2 added refractories.



S : Spinel

x400 (1/1)

Photo. 3. Microscopic structure of an oxide inclusion in case of using semi-zircon brick for the bottom lining of trough.

を使用した場合における介在物の化学分析結果を示した。

介在物中の ZrO_2 含有量は前述の各場合に比しもつとも低い。X線回折結果によると、大部分の介在物は前述の場合と同様に、スピネル、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 α -quartz、 α -

cristobalite などからなっているが、Photo. 4 (c) に示したものは一般的鉍物組成の介在物 (Table 16(4)) に比し、(3)に示すように CaO の含有量が高く、X線回折結果によれば $CaO \cdot FeO$ 、 $CaO \cdot 2FeO$ などが認められており、 $CaO-FeO$ 系の微晶質マトリックス中に多数

Table 9. Chemical analysis of oxide inclusions in case of using semi-zircon brick for the bottom lining of trough ($\times 10^{-4}\%$).

Sample	Position	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	Total
1	Top	29	37	3	12	1.1	84
	Bottom	23	45	4	16	1.1	91
2	Top	47	43	16	18	1.6	126
	Bottom	42	38	11	15	1.2	109
3	Top	45	40	9	13	1.0	110
	Bottom	26	41	8	17	1.1	95
4	Top	34	46	6	12	1.0	101
	Bottom	33	46	7	15	1.1	105
5	Top	21	32	6	18	1.1	79
	Bottom	20	40	7	20	1.1	89

Table 10. Analytical result of oxide inclusions by EPMA in case of using semi-zircon brick for the bottom lining of trough. (%).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	ZrO ₂	TiO ₂
2-Bottom	24	41	2.0	0.6	12	19	0.3	1.0
5-Bottom	6.2	56	1.5	0.6	3.2	31	0.2	0.3

Table 11. Chemical analysis of oxide inclusions in case of using semi-zircon mortar for the joints of bottom lining of trough ($\times 10^{-4}\%$).

Sample	Position	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	Total
1	Top	11	69	4	18	1.0	105
2	"	14	50	3	21	0.3	91
3	"	13	48	3	19	0.6	85
4	"	18	62	2	20	0.6	103
5	"	16	53	3	21	0.5	95

Table 12. Analytical result of oxide inclusions by EPMA in case of using semi-zircon mortar for the joints of bottom lining of trough (%).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	ZrO ₂	TiO ₂
2	24	52	1.1	0.3	6.4	20	tr.	0.1
4	20	54	1.5	0.3	3.0	20	0.1	0.1

Table 13. Chemical analysis of oxide inclusions in case of using semi-zircon brick for the bottom lining of ladle ($\times 10^{-4}\%$).

Sample	Position	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	Total
1	Top	31	28	12	22	0.8	95
2	"	28	28	10	21	0.7	90
3	"	36	34	5	20	1.0	97
4	"	21	54	4	28	1.0	109
5	"	28	52	2	26	1.1	111

Table 14. Analytical result of oxide inclusions by EPMA in case of using semi-zircon brick for the bottom lining of ladle (%).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	ZrO ₂	TiO ₂
1	15	41	1.0	0.6	23	20	tr.	0.1
3	22	33	2.0	0.5	14	19	4.3	0.2

Table 15. Chemical analysis of oxide inclusions in case of using semi-zircon brick for the trough nozzle ($\times 10^{-4}\%$).

Sample	Position	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	Total
1	Top	28	42	2	19	1.0	94
2	//	31	40	2	19	0.3	93
3	//	15	26	1	16	0.2	60
4	//	14	27	tr.	17	0.1	58
5	//	31	27	2	16	0.1	78

Table 16. Analytical result of oxide inclusions by EPMA in case of using semi-zircon brick for the trough nozzle (%).

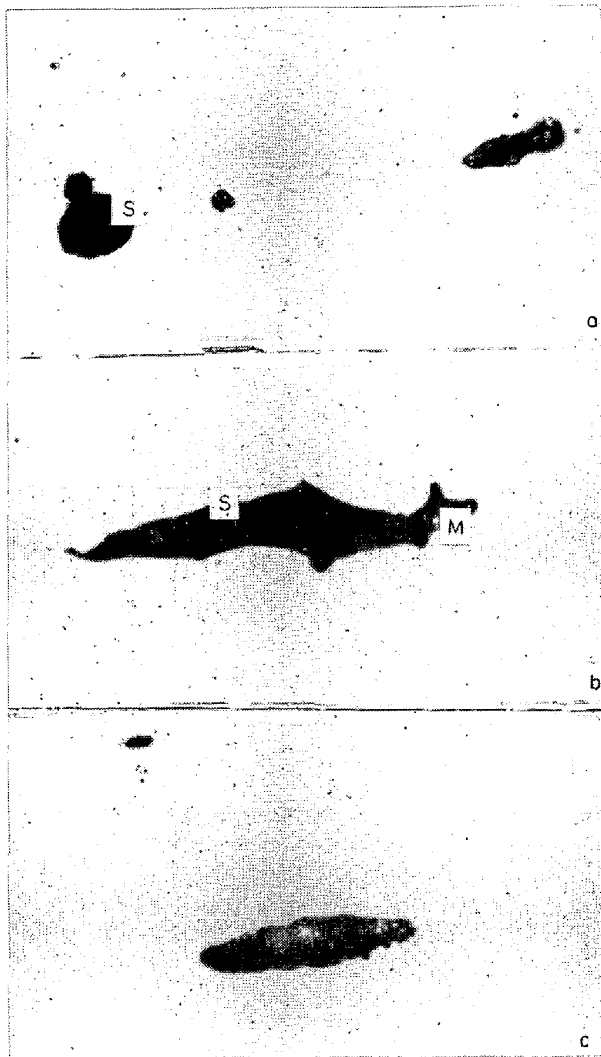
Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	ZrO ₂	TiO ₂
3	28	37	2.2	0.3	21	11	0.3	0.2
4	13	58	1.2	0.4	5.2	22	tr.	0.1

Table 17. Chemical analysis of oxide inclusions in case of using 10% ZrO₂ added refractories ($\times 10^{-4}\%$).

Sample	Position	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	Total	Reference
1	Bottom	52	34	1	16	1.4	107	Effect of the bottom lining of trough
2	//	54	36	2	18	1.2	113	
3	//	56	37	1	18	1.0	116	
4	//	106	30	2	14	0.1	154	Effect of the trough ramming materials
5	//	38	29	4	11	0.1	84	
6	Top	25	16	8	9	<0.1	59	
7	Bottom	27	20	1	6	<0.1	55	Effect of the castable refractories
8	//	27	24	2	13	<0.1	68	
9	Top	27	19	8	10	<0.1	66	

Table 18. Analytical result of oxide inclusions by EPMA in case of using 10% ZrO₂ added refractories (%).

Sample	Analyzed part	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂
1	Crystal Matrix	8.0	7.5	0.5	0.9	76	5.5	tr.	tr.	tr.
		34	33	tr.	tr.	30	2.0	tr.	tr.	tr.
2	Crystal Matrix	3.0	2.0	0.5	tr.	92	1.5	tr.	tr.	tr.
		33	32	tr.	tr.	29	5.3	tr.	tr.	tr.
4	Crystal Matrix	1.0	60	0.2	tr.	4.0	35	tr.	tr.	tr.
		45	17	0.1	tr.	22	16	tr.	tr.	tr.
6	Average	35	21	0.1	tr.	35	9	tr.	tr.	tr.
8	Crystal Matrix	1.0	66	0.1	tr.	1.0	32	tr.	tr.	tr.
		37	40	0.1	tr.	21	2.0	tr.	tr.	tr.



×400 (1/2)
S : Spinel, M : MnS (Mn43, Ca16, Fe6, S35)

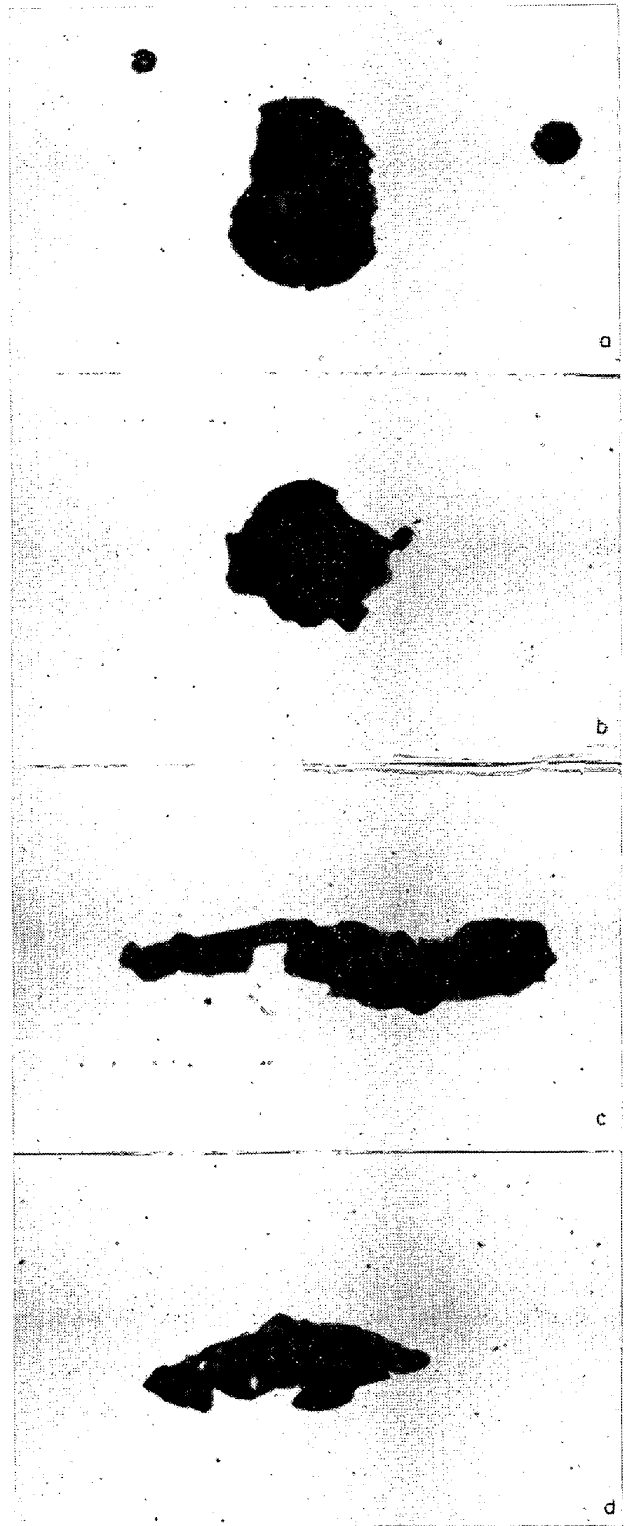
Photo. 4. Microscopic structure of oxide inclusions in case of using semi-zircon refractories.

のスピネルを析出したものと思われる。

3.3.2 10% ZrO₂ を添加した Al₂O₃-SiO₂ 系耐火物を使用した場合

Table 17 に、10% ZrO₂ を添加した Al₂O₃-SiO₂ 系耐火物をトラフ敷煉瓦、トラフリング材および押湯部の不定形耐火物として使用した各場合における酸化物系介在物の化学分析結果を示した。

トラフ敷煉瓦に使用した場合には、ZrO₂ 含有量は介在物総量の 1~2% に相当するが、トラフリング材および押湯部の不定形耐火物に使用した場合には、ZrO₂ の含有量はきわめて低い。これらの介在物の顕微鏡的組織は、Photo. 5 に示したように、微晶質マトリックスの中に異相の角片状あるいは細片状を呈する 10μ 程度の灰色を呈する微結晶を析出させているものであり、50~200μ 程度のものが多い。これらは Table 18 に示した



×400 (1/2)
a) Sample 2 b) Sample 4 c) Sample 6 d) Sample 8
Photo. 5. Microscopic structure of oxide inclusions in case of using 10% ZrO₂ added refractories.

EPMA による分析結果およびX線回折結果から、Photo. 5 (a) (Sample 2 の場合) を除き、前述の場合と同様に CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系のマトリックスからスピネルの析出

Table 19. Measuring results of cleanness.

Used refractories	Sample	Refractories used position	Number of inclusion		Cleanness $d_{60 \times 400}$ (%)		
			40~100 μ	>100 μ	Sulfide	Oxide	Sum.
Semi zircon refractories	1	Bottom lining of trough	1	0	0.005	0.063	0.068
	2	Bottom lining of trough (mortar)	0	0	0.009	0.061	0.070
	3	Bottom lining of ladle	1	1	0.008	0.073	0.081
	4	Trough nozzle	1	0	0.008	0.063	0.071
10% ZrO ₂ added Al ₂ O ₃ -SiO ₂ refractories	1	Bottom lining of trough	1	1	0.008	0.070	0.078
	2	Trough ramming materials	0	0	0.007	0.059	0.066
	3	Castable refractories for mould top	1	0	0.008	0.054	0.062
Ordinary refractories	1		1	2	0.008	0.080	0.088
	2		2	1	0.007	0.072	0.079

したものであり、Photo. 5 (a) の場合は CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系マトリックスの中に、細片状のゲーレンナイト (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) および角片状のライム結晶の析出したものであることが明らかになった。

3.4 酸化物系介在物の大きさと清浄度

Table 19 に鋼試験片表面に現われた介在物について 40 μ 以上のものの個数および清浄度を測定した結果を、一般的材質の耐火物を使用した場合のそれらと比較し示した。

これらの介在物はいずれも 100 μ 以上のものはきわめて少なく微細なものから成っており、一般的材質の耐火物を使用した場合に比し、40 μ 以上の比較的大きな介在物の個数も少なくなっており清浄度もいくらか向上した結果を示すことが認められた。

4. 考 察

4.1 造塊用耐火物起源酸化物系介在物の生成経路に関する考察

前述のように、トレーサとしてセミジルコン質耐火物を使用した場合においては、熱衝撃抵抗性、スラグおよび溶鋼による浸食に対する抵抗性などが、常用の Al₂O₃-SiO₂ 系耐火物に比しすぐれているために、介在物中への混入量のもつとも大きいトラフ敷煉瓦の場合においても、ZrO₂ 含有量は介在物総量の 1~2% を占めるにすぎないことが明らかになった。これらの ZrO₂ は、使用

後の耐火物変質層および介在物の顕微鏡的組織の調査結果、介在物の EPMA 分析の結果などから、これらの耐火物が熱的、機械的衝撃による剝落などにより、ジルコニア粒子として混入したものではなく、スラグと ZrO₂ との反応生成物である CaO·ZrO₂ などとしてスラグ化耐火物層に存在していたものが、比較的溶損に弱い耐火物のシリケートマトリックスの溶滅とともに、洗われて溶鋼中に混入したものと考えられる。したがって溶鋼中において、ガラス化した CaO-MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ 系のスラグ化耐火物微粒子の形で介在物として捕捉されることから、介在物中の ZrO₂ の含有量と耐火物の化学組成とから耐火物としての混入量を算出してみると Table 20 のようになる。

造塊過程の末端に近く、溶鋼温度も出鋼時に比しかなり低下している位置にあるトラフ敷煉瓦の混入量もつとも大きく、次いで溶鋼との接触面積、時間が大きく、スラグとの接触の影響のあるとりべ敷煉瓦の混入量が

Table 20. Entrapped refractories in oxide inclusions (%).

Refractories	Entrapped refractories into oxide inclusions (%)
Trough bottom	2.5~5.0
Trough mortar	0.8~2.5
Ladle bottom	2.0~2.5
Trough nozzle	0.4~2.5

さい。トラフ敷目地用モルタルは、溶鋼との接触時間、温度などの条件はトラフ敷煉瓦の場合と同様であるが、接触面積が著しく小さいために介在物中への混入量は小さい。しかし溶鋼との接触面積についてのトラフ敷煉瓦との比からすると、トラフ敷煉瓦よりも介在物として捕捉される傾向は大きいと見ることができる。これらの傾向は、アルミキルド鋼厚板成品および鋼塊について同様の実験を行なった大庭ら⁹⁾の結果と一致しており、受鋼時における熱的、機械的衝撃による剝落をも加わり、モルタルの損傷が比較的大きいことに起因するものと考えられる。またトラフノズル煉瓦は、造塊過程の末端部にあたり、溶鋼との接触面積は小さいが、鑄込時における機械的溶損により溶鋼中に混入することが報告されている¹⁰⁾が、セミジルコン質煉瓦は耐熱性が大きく、使用後の孔径拡大もほとんど見られなかつたことから、溶鋼中への混入傾向が小さく、したがって介在物として捕捉される量もきわめて小さい結果を示している。

さらに 10% ZrO_2 添加 $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物を使用した場合には、これらの耐火物の熱衝撃抵抗、浸食抵抗、焼結性状などの物性値が、常用の $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物とほとんど差がないために、耐火物中の ZrO_2 含有量は前述のセミジルコン質耐火物の 1/4 であるにもかかわらず、トラフ敷煉瓦の場合には介在物総量の 1% 程度の ZrO_2 が認められた。これらの ZrO_2 は、セミジルコン質耐火物の場合と同様に、多成分系シリケートとして存在することから、介在物中の ZrO_2 含有量から耐火物としての混入量を算出してみるとほぼ 10% となる。これに対してトラフフラミング材および押湯用不定形耐火物に使用した場合には、介在物中の ZrO_2 含有量は著しく低く、耐火物としての混入量は 1% 以下である。これらの差異については、耐火物の損傷機構の相違によるものと考えられる。すなわち、トラフ敷煉瓦のような焼成耐火物の場合には、前述のように主として溶損によつて損傷し、比較的微細な粒子として溶鋼中に混入するのに対し、トラフフラミング材の場合には、スラグ層に baddleyite はほとんど存在せず、 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ がわずかに認められる程度であり、スラグ化層にも未転移の $ZrO_2 \cdot SiO_2$ が存在することから、熱的影響の小さいうちに剝落していることが推定できる。また押湯用不定形耐火物の場合には、スラグ層はなく、ただちに溶鋼と耐火物の反応生成物からなる変質層となつており、トラフフラミング材よりは熱的影響を受けているが、熱的、機械的衝撃により同様に剝落することが考察できる。したがってこれらは比較的粗大な粒子として溶鋼中に混入するために、早期に浮上分離するものと考えられる。さらに 10% ZrO_2 添

加の $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物を使用したときに、介在物総量の 1% 程度の ZrO_2 を含有することは、耐火物としての混入量はほぼ 10% となるが、セミジルコン質耐火物の場合には、耐浸食性が大きく、溶損量としては 1/3~1/4 程度と見ることができることから、耐火物としての混入量は 2~4% となる。一方セミジルコン質耐火物を使用した場合に、介在物中に 1~2% の ZrO_2 を含むことは前述のように耐火物としての混入量 2~5% に相当することになり、前述の結果とほぼ一致する。このことは、これらの耐火物が介在物として捕捉される傾向がほぼ同等であることを示すものである。したがってこの種の耐火物については、浸食抵抗、熱衝撃抵抗などのすぐれた耐火物を使用することにより、造塊用耐火物起源介在物を低減できることが考察できる。また前述のように、トラフフラミング材、押湯用不定形耐火物などの不焼成耐火物を使用した場合に、介在物中への耐火物粒子の混入量がきわめて少ないことが認められたが、これらの傾向は使用前における耐火物の性状と関連があり、耐火物の組織が不安定の場合には、耐火物粒子が微粉末状で溶鋼中に混入し巨大介在物の源泉になることも考えられる。さらにセミジルコン質耐火物を使用した場合の介在物は、いずれも SiO_2 含有量に比し Al_2O_3 の含有量が高く、耐火物の組成と著しく異なっている。供試鋼塊の精錬、造塊過程においては Al 添加を行なつておらず、したがつてこの Al_2O_3 の源泉については、既報¹¹⁾に述べたように、出鋼前において電弧炉内に投入する ferro-Si 中の Al、またはアルミナ系介在物が主体を成していると考えられる。 Al_2O_3 の源泉としては、このほかに造塊用耐火物がスラグおよび溶鋼によつて分解することが考えられるが、本研究の結果、造塊用耐火物の分解によつて混入する量は比較的小さいことが推定できる。すなわち既報¹¹⁾に述べたように、一般のロウ石質、高珪酸質煉瓦などから成る造塊用耐火物を使用した場合には、溶鋼およびスラグによる溶損により SiO_2 、 Al_2O_3 などが溶鋼中に混入し、前述の 10% ZrO_2 添加 $Al_2O_3-SiO_2$ 系煉瓦使用の場合に見られたとほぼ同様に、介在物中に耐火物に起因する SiO_2 をやや多く含有するに至る。これに対して本研究の場合のように、局部的ではあるが、問題となる個所に、耐損傷性のすぐれたセミジルコン質耐火物を使用することにより介在物中に含まれる SiO_2 が低減することが認められた。 Al_2O_3 については、本研究の場合のように、煉瓦の構成成分として前述の一般的材質の耐火物に比し Al_2O_3 含有量の低い耐火物を使用しても、介在物中の Al_2O_3 含有量に対する影響は認められない。これについては前述のように、 Al_2O_3 の主要な源泉が電

弧炉内に投入される ferro-Si 中の Al およびアルミニウム系介在物にあるためであり、したがってセミジルコン質耐火物を使用しても介在物としての Al_2O_3 の低減にはほとんど効果がないことが考察できる。

またこれらの ZrO_2 含有耐火物を使用した場合における介在物の量および大きさに対する影響は比較的小さいが、一般的材質の耐火物を使用した場合に比し、 40μ 以上の比較的大型の介在物がやや低減し、清浄度もわずかながら向上することが認められた。これについては局部的ではあるが、耐損傷性のすぐれたこれらの耐火物を使用することにより、耐火物起因介在物が低減することを示すものであり、これらの耐火物の有効使用により酸化物系介在物がさらに低減できるものと考えられる。なおトレーサとしての ZrO_2 は微細な介在物の中にスピネルなどのマトリックスとして存在し、耐火物の剝落片などから成る比較的大型の介在物としては存在しないことが認められた。

4.2 トレーサとしてのジルコンの評価

造塊用耐火物起源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、放射性トレーサを使用した報告が数多く見られるが、本研究の場合と同様なトラフを使用する上注造塊の場合について、定量的に検討した報告はほとんど見られない。詳細な造塊法は不明であるが、アルミキルド鋼について、放射性ジルコンを使用して調査した大庭ら⁹⁾の報告によると、造塊用煉瓦起源の介在物が 0.2% であるのに対し、モルタルに起因するものが 0.53% あり、モルタルの影響が大きいことを指摘している。また 184 kg 上注鋼塊の場合について、 $^{90}Zr-Nb$ トレーサを使用してノズル煉瓦起源介在物を追跡した田尻ら¹⁰⁾の報告によると、ノズル煉瓦の混入量は 0.5~1% であると述べている。とりべ煉瓦の影響については、斎藤ら¹²⁾が 90 kg 鋼塊について $^{95}ZrO_2$ を使用して調査した報告があり、介在物総量の 5.88% を占めていたと述べており、ノズル、ストップ、モルタルなどに起因するものは 2.86% であつたと報告している。これらの放射性トレーサ法は、介在物の生成経路を追跡する手段としてきわめて有利な方法であるが、トレーサの取り扱いの問題は別として、トレーサを耐火物素地に浸透させ焼成する際の操作をあやまると、トレーサを均一に耐火物組織内に分布させることが不可能になるなどの問題がある。非放射性トレーサを上注鋼塊に使用した研究としては、5% ジルコンを添加したノズル煉瓦をアルミキルド鋼の造塊に使用した大庭らの報告⁹⁾があり、介在物の 0.3~1.3% がノズル煉瓦に起因していたことを述べている。また D. C. McCARTER ら³⁾は、Ba, Zr 化合物を添加し

たとりべ煉瓦を使用して実験を行ない、とりべ煉瓦起源のものが 14% であつたと報告している。非放射性トレーサとしては、これらのほかに CARNEY⁴⁾らの使用した TiO_2 , FEDOCK⁶⁾の使用したコバルトの酸化物などが報告されているが、前者は常用の $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物中に 1~2% 含まれる場合があり、後者は溶鋼中で還元される可能性があるためにいずれも適当とは考えられない。FEDOCK の報告においては、ノズル近傍のトラフ敷煉瓦の剝離摩耗が介在物となることを指摘している。これらの文献の結果を総合的に見ると、本研究で得られた結果とほぼ一致しており、とくに介在物の有力な源泉と考えられるとりべおよびトラフ煉瓦の影響については、トレーサ物質以外の耐火物原料配合の相違があるのにもかかわらず、ほぼ一致した混入量を示すことが認められた。したがって非放射性ジルコンを使用する方法は、トレーサの添加法も容易で、取り扱い上も問題なく、放射性トレーサを使用する方法とともに有効に使用できるものと考えられる。

6. 結 言

造塊用耐火物起源介在物の生成経路を解明するために従来上注造塊用耐火物として常用してきた $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物に、一定量のジルコンサンドを添加して製造した耐火物を、高炭素クロム鋼の造塊において、トラフおよびとりべの敷、トラフノズル、押湯部などに使用し、鋼塊中に酸化物系介在物として含まれている ZrO_2 を定量することにより、造塊用耐火物起源介在物の挙動について調査した。得られた結果をつぎに述べる。

(1) 上注造塊に使用する主たる耐火物のうちで、介在物中への混入量のもつとも大きいのはトラフ敷煉瓦で介在物総量のほぼ 10% であり、次いでとりべ敷煉瓦の影響が大きいことを認めた。なおトラフモルタル、トラフノズルの混入量は比較的小さいが、トラフモルタルは溶鋼との接触面積の割合からすると介在物となる傾向が大きいことを明らかにした。

(2) トラフラミング材および押湯部の不定形耐火物の混入量はきわめて小さいことを認めた。

(3) 溶鋼およびスラグによる損傷に対する抵抗性の大きいセミジルコン質耐火物を使用した場合には、常用の $Al_2O_3-SiO_2$ 系耐火物を使用した場合に比し、介在物中への耐火物の混入量が小さくなることが考察できた。

(4) 造塊用耐火物起源介在物の生成経路を追跡する手段として、非放射性ジルコントレーサ法は従来の R I トレーサ法とともに有効な方法であることを認めた。

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部秋山氏、同勝田分室棚辺久雄、勝田工場溶鋼課雨谷光伸、検査部(分析)渡辺明の諸氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 永山: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p. 194
- 2) 久保, 孝橋, ほか: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1801 (講演論文)
- 3) D. C. McCARTER, S. RAMCHANDRAN, and J. C. FULTON: *Elect. Furn. Proc.*, 18 (1966), p. 24
- 4) D. J. CARNEY and E. C. RUDOLPHY: *J. Metals*, 6 (1954)
- 5) 和野, 桑島: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1845 (講演論文)
- 6) M. P. FEDOCK: *J. Metals*, 6 (1954), p. 125
- 7) 松岡, 島田, ほか: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, p. 61 (講演論文)
- 8) 大庭, 平櫛: 鉄と鋼: 47 (1961) 10, p. 1400
- 9) 大庭, 平櫛: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 460
- 10) 田尻, 島田, 森: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 515
- 11) 永山: 鉄と鋼, 57 (1971) 6, p. 903
- 12) 斉藤, 島貫, 錦織, ほか: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 1266