

論 文

UDC 669.187 : 621.3.029.5 : 666.76.092

真空および大気高周波誘導炉耐火物の溶鋼精錬時の変質過程*

鎌倉 正孝**・高木 政明**

三浦 茂**・石川 英次郎**

Alteration of Refractories of High Frequency Induction Furnace during Steel Refining under Vacuum and/or Atmosphere

Masataka KAMAKURA, Masaaki TAKAGI,

Shigeru MIURA, and Eijiro ISHIKAWA

Synopsis:

In the refining of steels with the high frequency induction furnace, some reactions arise between the furnace refractory and molten steel. Then, the high temperature properties of refractory affect on the furnace life.

In this paper, with the vacuum and atmospheric induction furnace, the alteration of refractories after the melts being charged were studied by the macroscopic and microscopic observations, chemical analysis and X-ray diffraction method. The relation between the alteration of refractories and the refining of the molten steel was also discussed.

The results were as follows:

1. The alteration of the furnace refractories was much affected by the atmospheric conditions, the chemical composition of steel melts and the characteristics of refractories such as compound constituent, particle size distribution and casting method.
2. The deep penetration of the molten steel into the refractory through cracks and the metal deposition on the vacancy in the refractory were observed. These metals gave some alterations in surroundings.
3. The inner surface of furnace refractory was probably kept in fused or partially fused state, because some complex oxides were produced by the reaction between molten steel and refractory materials.
4. The thin film of molten steel was spread on the surface of refractories after tapping and oxidized. The alteration of refractories occurred by the chemical reaction with this oxidized film and the diffusion of it.

1. 緒 言

高周波誘導炉によつて特殊鋼の溶製を行なう場合、製品品質向上のため清浄度の高いことが要求され、とくに真空誘導炉で溶解する Ni 基高合金などでは、より高純度のものが必要とされる。これらの炉に使用される築炉耐火物は、精錬時の脱酸反応などに影響を与え¹⁾、またその酸化生成物などが混入すると、清浄度を害しさらに地疵発生など²⁾³⁾、溶鋼汚染の要因の一つとなることが考えられる。一方溶鋼成分と耐火物との反応および生成化

合物の拡散浸透などは、耐火物の諸特性を変化させ、結果として炉の寿命にも影響をおよぼすことが推察される。従来、マグネシヤ、アルミナなどを含む耐火物の材質については各種の試験法によつて調査されているが^{4)~11)}、上記のような観点から実用炉について検討した例は少ないので当所設置の真空炉(容量 200 kg, 出力 125 kVA, 周波数 3kHz)と大気炉(容量 1000 kg, 出力 1100kVA, 周波数 1kHz)について所定溶解終了後の耐火物の変質状態を調査した。真空炉では、脱酸は C 脱酸が最も有力であるが、大気炉では通常 Al が強制脱酸に

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 1 月 13 日 受付 (Received Jan. 13, 1976)

** 特殊製鋼(株) (Tokushu Seiko Co, Ltd., 3-24-1 Shiohama Kawasaki-ku Kawasaki 〒210)

用いられ、鋼種構成も前者では Ni 基高合金あるいは耐熱鋼が多いのに比して、後者では高速度鋼、合金工具鋼、ステンレス鋼などが主流を占めるため、その耐火物の受ける影響も異なってくる。また、耐火物の化学成分および化合物組成の差などによってもその変質状態に相違があると思われるので、これらの点についても比較検討した。試験は、溶解終了後の炉体から試料を採取し、マクロ観察、ミクロ検鏡、化学分析およびX線回折などを行ない相互に関連づけて検討した。

2. 実験方法

真空炉については同一耐火物を使用して築炉3回分を大気炉では3種の耐火物を用いた場合について、それぞれ変質状態を調査した。

2.1 試料

各炉とも、溶解終了後の炉壁の湯面附近から底部にかけてそれぞれ炉内表面層から外殻コイル近辺まで含むよう耐火物を切り出して試料とした。

2.1.1 採取位置

炉の概略と試料採取明細を記号で示すと Fig. 1, および Table 1 のようになる。大気炉では表面層から変色層にかけて連続的に変化しているので一つの層として、表面変色層で表わした。また真空炉では耐火物表面に金属薄膜が存在するので分離して試料とした。大気、真空

両炉の築炉ごとの溶解履歴を Table 2 に示したが、炉によつて溶解数、鋼種構成が類似しているため耐火物におよぼす影響もおよそ同様であったと思われる。

2.1.2 供試材

耐火物の諸特性を Table 3 に、また大気炉に使用した No. 2~4 耐火物の粒度分布を Table 4 に示した。

2.1.3 試料調整

(1) マクロ・ミクロ組織観察試料、所定溶解終了後炉の耐火物を崩し断面状態を調査した後、各位置から試

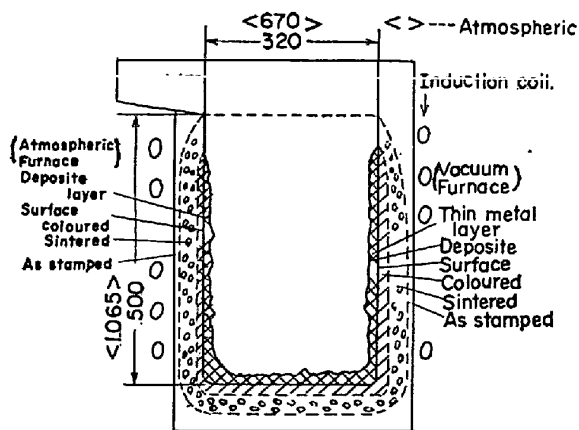


Fig. 1. Schematic diagram of H.F. induction furnace and sampling position.

Capacity { Vacuum.....200 kg
 { Atmospheric.....1 t

Table 1. Details of sampling.

Furnace	Kind of refractory	Order of furnace renewal	Position in furnace	Sampling layer
V (vacuum)	No. 1	No. 1	No. 1 top of molten bath (200 mm under furnace top)	No. 1 thin metal film
			No. 2 middle (350 mm under furnace top)	No. 2 deposit
		No. 2	No. 3 back corner bottom (500 mm under No. 4 center furnace top)	No. 3 surface (initially stamped)
			No. 4 center furnace top	No. 4 coloured (bark brown or black)
		No. 3	No. 5 front center	No. 5 sintered (stiffened)
				No. 6 as stamped
A (atmospheric)	No. 2	No. 1	No. 1 top of molten bath (300 mm under furnace top)	
			No. 2 middle (700 mm under furnace top)	No. 2 deposit
	No. 3	No. 1	No. 3 bottom (1 000 mm under furnace top)	No. 3 surface with coloured layer (dark brown or black)
	No. 4	No. 1		Fig. 5 sintered (stiffened)
				No. 6 as stamped

Ex. a symbol, V-1-2-2-4, means a sample taken from Vacuum induction furnace No. 1 Refractory-Second renewal of furnace-at Middle position (350mm under furnace top)-coloured layer.

Table 2. Tap number and constituent of melts.

Furnace	Kind of refractory	Order of furnace renewal	Number of heats	Kind of steels melt in each furnace.
Vacuum	1	1	44	Ni-base high alloy, austenitic stainless, heat resisting steel.
		2	45	
		3	38	
Atmospheric	2 3 4	1	80	Alloy tool, high speed tool steel, 18-8 series stainless, 13Cr series stainless, Ni-Cr-Mo steel.
		1	82	
		1	80	

Table 3. Characteristics of refractories.

Furnace Refractory	Chemical composition (%)							Bulk density (g/cm ³)	Main component	Sintering Temp. (°C)	Max. Temp. for use (°C)	Stamp method
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Others						
V	1	68.5	28.0	2.5	tr.	—	TiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, Cr ₂ O ₃	2.85	periclase (MgO) + spinel (MgO·Al ₂ O ₃)	1 600	1 800	Air rammer
	2	68	28	2	tr.	1.0		2.90	"	> 1 500	1 800	"
A	3	69~73	24~27	2~3	1.5~2.0	1.0~1.5	K ₂ O, Na ₂ O	2.86	"	1 600	1 800	"
	4	72.4	23.6	1.4	1.5	0.2	TiO ₂	2.72	periclase (MgO) + corundum (α-Al ₂ O ₃)	1 600 ~ 1 650	1 870	Vibration casting

Table 1. Particle size distributions of No. 2~4 refractory. (for atmospheric type furnace)

Ref. No.	Size	<0.49 (mm)	0.50~0.99 (mm)	1.00~1.99 (mm)	2.00~3.99 (mm)	4.00< (mm)
	2		34.5%	12.4%	19.3%	25.8
3		41.7	13.9	20.3	19.9	4.2
4		47.8	16.7	10.9	8.2	16.4

料を切り出し、一部を化学分析、X線回折用とし、残部を樹脂に埋めて検鏡試料とした。

(2) 化学分析、X線回折試料、上記試料を、付着層から外側の未焼結層まで層別して粉碎した。(120メッシュ)

2.2 試験方法

外観と炉壁断面を目視で観察した後、炉内表面から外側未焼結層まで連続的に変質状態を検鏡調査した。化学分析は主として JIS-R2212、耐火レンガの化学分析方法を用いた。

X線回折条件は次のとおりであった。

装置；理学電機製、D6Cガイガーフレックス、X線；Cr-Kα、ターゲット；Cr、電圧；30kV、電流；10mA、

3. 実験結果

記述の順序として、先ず真空炉の調査結果を記し、後

Table 5. Thickness of altered layer in vacuum furnace wall.

Position	Layer (mm)		Total	
	Deposit	Surface		
Top	Fused		8.5	
Middle	"		8.5	
Bottom	Side corner	"		19.8
	Side wall	7.8	17.4	25.2
	Back corner	11.7	4.4	16.1

半で大気炉について述べる。

3.1 真空誘導炉

3.1.1 断面のマクロ観察

No. 1 耐火物を使用した築炉 3 回分について変質状態を検討したが、溶解履歴が類似していることから各回の調査結果に大きな差異は認められなかった。

変質状態をみると最外側にスタンプ時のままでほとんど変化していない未焼結層があり、これに続いて崩れやすい焼結層(白色)、固い変色層(茶色)、組織の均一化した黒色の表面層、および半溶融状の付着層では耐火物と金属薄膜がたがいに入り組んで複雑な表面を形成している。残湯の溜りやすい炉底前隅部では、金属層が多層に積み重なっている。

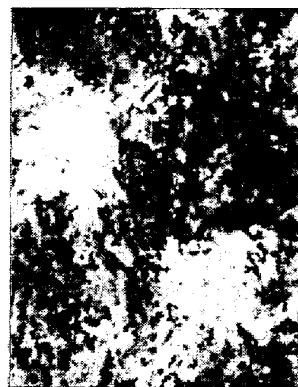
変質のとくにはげしい表面層、付着層の平均厚さを

Table 6. Microstructure of each layer in vacuum-furnace refractory.
(Melt No. V-1-1)

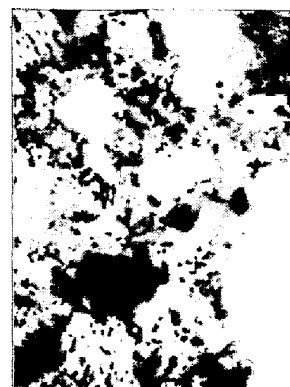
Layer	Thickness (mm)	Alteration of structure
Sintered	5~7	1. Spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) crystals in the fine grain matrix. 2. Loosely connected and easily collapsed. 3. Dispersed fine metal particles of a little quantity.
Coloured	4~6	1. Strati-form layer (rather like eutectic) of spinel and periclase (MgO) containing much other precipitates. 2. Larger metallic particles.
Surface	5~7	1. Eutectic-like structures different from that at the start and same as seen after fused or partially fused. 2. Metallic blocky grains and spherical particles of large quantity.
Deposit	3~5	1. Fine structure of fused refractories and other oxides mixed with metallic phase.
Thin metal	4~6	1. Needle shaped refractories (oxides) much deposited in neighbour of metal layer. 2. Much nitride (Ti), sulfide and oxide type inclusions in metal film and the layer of refractory.



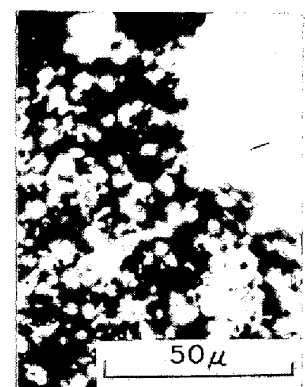
V-1-1-2-5.
sintered periclase and spinel.
(sintered)



V-1-1-2-4.
mixture of eutectoid and matrix.
(coloured)



V-1-1-2-3
complex oxide in matrix and
metal particle. (surface)



V-1-1-5-2.
metal in fused oxide.
(deposit)

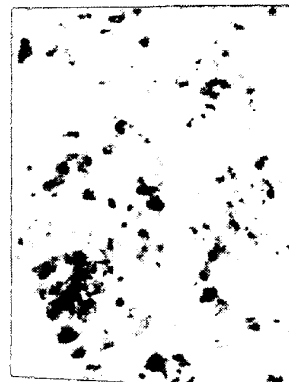
Photo. 1. Microstructure of vacuum furnace refractory.

Table 5, (ex. Melt No V-1) に示した. 底部で付着層の沈積が大きく, また表面層の厚さも増加していることがわかる.

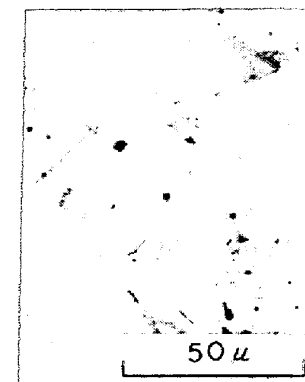
3-1-2 ミクロ組織

各部各層の組織を検鏡したが, 代表例として炉壁中間部試料の焼結層から表面金属薄膜まで Table 6 で説明した. また各部位の特長を表す組織を Photo. 1, 2 に掲げた.

(1) 耐火物の変質は未焼結層に隣接する脆く崩れやすい焼結層でも相当に進行し, 基質のペリクレーズ (MgO) とコランダム (Al_2O_3) の結合によるスピネル ($MgO \cdot Al_2O_3$) 化, 再結晶による組織の緻密化などがみられる. 変色層では, 温度も高く表面層を通して溶鋼成分酸化物の浸透もありペリクレーズ再結晶とスピネル化を促進して, 空隙の少ない一体化した組織になつてい



V-1-1-5-1.
Ti(C,N) and other precipitate.



V-1-1-4-1.
sulfide.

Photo. 2. Nitride and sulfide in metallic film.

る. 表面層ではさらに溶鋼に近い状態, 半溶融軟化状態になり, 溶鋼成分, 脱酸生成物との反応により基質とは異なる共晶組織もみられ, 連続して付着層に移行してい

る。

(2) 炉壁と炉底の耐火物面の内側に 10~30 mm 厚の付着層, 金属層が交互に何層にも堆積している。また一部には, 窒化物, 硫化物 {TiN, (Ti, Nb)S とみなされる} が捕捉されその集落がみられる。

(3) 耐火物中への金属粒子の侵入の程度をみると, 炉内表面から約 20 mm 深さの変色層まで存在する。金属粒の表面は酸化層で覆われているものが多い。

3.1.3 化学成分

各位置における耐火物, 金属膜および耐火物内に分

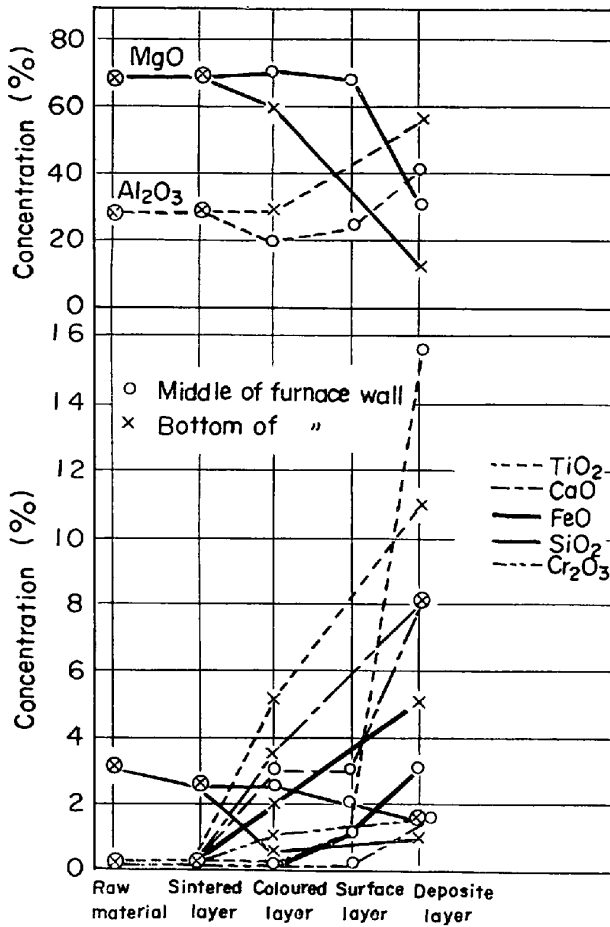


Fig. 2. Variation of chemical composition in vacuum furnace refractories.

散する金属粒子についても分析した。耐火物についての結果を Fig. 2 に示した。焼結層ではほとんど変動はみられず原料組成と同じであった。変色層については炉壁中間で CaO が約 3% に増加し微量の FeO, Cr₂O₃ が認められ炉底部では CaO, FeO, Cr₂O₃ の他に TiO₂ が増加し相対的に基質の MgO, Al₂O₃ が減少している。表面層は変色層と大差なかつた。付着層では溶鋼成分および脱酸剤の酸化物が主体をなし, 40~60% に達した Al₂O₃ をはじめとして TiO₂, CaO, FeO, Cr₂O₃ および少量の MnO などが認められる。MgO は 10~30% 含まれ耐火物成分が付着層まで浸出していることがうかがわれる。金属膜の分析結果は, 溶解チャージの平均主成分を含有しているが特徴としては, いずれの場合も Si, Mn, Al, Ti など脱酸成分が高値を示すことがあげられる。これは付着層で Al₂O₃, TiO₂ が多いこととよく符合している。さきにマイクロ検鏡で窒化物, 硫化物が認め

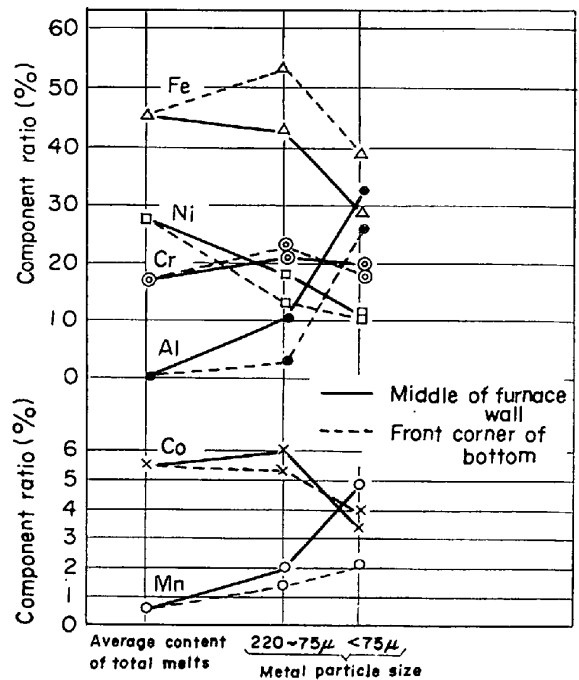


Fig. 3. Variation of chemical composition of metal particles in refractory (Vacuum furnace).

Table 7. Nitrogen and sulfur content in refractory and metallic layer of vacuum furnace.

Nitrogen			Sulfur		
No.	Position	Content (%)	No.	Position	Content (%)
V-1-1-1-2	Deposit layer	0.04	O-1	Raw material	0.010
V-1-1-2-1	Metallic layer	0.79	V-1-1-4-2	Deposit layer	0.028
V-1-1-5-1	"	0.02	V-1-2-2-4	Coloured layer	0.016
V-1-2-3-1	"	0.43	V-1-2-2-2	Deposit layer	0.049
V-1-3-2-5	Sintered layer	0.03	V-1-2-3-2	"	0.063
V-1-2-2-2	Deposit layer	0.35			
V-1-3-3-2	"	0.15			

Notice : Analytical values were estimated by the method for the iron and steels.

られたので付着層, 金属膜の N, S の分析を行ない (Table 7) 明らかに高値を示す部分があり, 相当量含有することがわかった.

耐火物内に分散する金属粒子は, 微細な数 μ のものから数 100μ のものまで範囲が広いが, 分析は 75μ 以下の粒子と $75\sim 220\mu$ の粒子に篩分けして実施し両者の成分構成比で示した. なお重量%は耐火物混入が避けられないため算出できなかつた. Fig. 3 の結果が得られたが大粒径のものは溶解 Ch, の平均含有率に近い値を示し Ni の減少と Mn, Al の増加がみられる. 小粒径では, 溶鋼主成分の Fe, Ni, Co などが減少し, Al, Mn など蒸発しやすい元素の増加が著しい.

3.1.4 X線回折結果

測定結果が各化合物の格子面間隔と一致しない例もありそれぞれ多少の歪などを生じているとみられる. 結果を Table 8 に示したが各層の特徴を記すと次のようになる. 原料はペリクレーズとスピネルが主体をなしこれにコランダムと微量の SiO_2 化合物 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ など) が加わっている. 焼結層ではスピネル化が進行しペリクレーズ, コランダム の減少傾向がみられる. $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ などが認められ, 微量の溶鋼成分と耐火物中の不純分の結晶化が進んだとみられる. 変色層では焼結層と大差ないが, ハーシナイト (FeAlO_4) など Fe を含んだ化合物が多くなっている. 表面層では基質のペリクレーズ, スピネルなどの減少が大きい.

また, 基質の回折線の認められない炉底試料の例もある. 溶鋼および脱酸生成物との反応が進行してハーシナイトが増加し, Al_2O_3 , FeO , CaO , SiO_2 を含む化合物がこれに加わり, TiO_2 もみられる. 付着層ではさらに, Fe, Cr および Ti を含む成分が増加することから, 溶鋼成分の酸化物が主体をなし, これに耐火物のペリクレーズ, スピネルが含まれたものである.

3.2 大気炉

No. 2~4 耐火物の変質状態を所定溶解終了後に調査した.

3.2.1 断面のマクロ観察

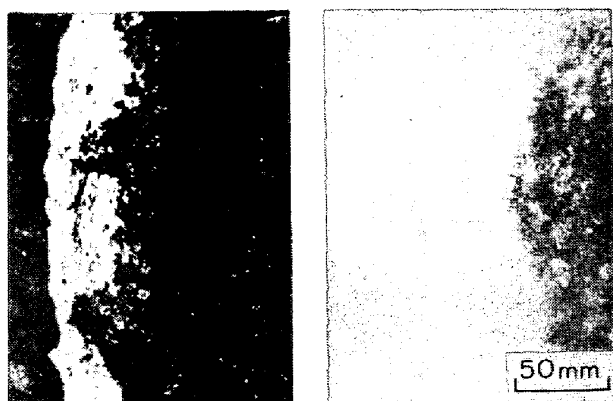
No. 2 および No. 4 耐火物を使用した場合の炉底断面の状態を Photo. 3 に示した. No. 2 耐火物に割れがみられ, 溶鋼が浸入し黒い変質層が深部まで拡がっている.

どの耐火物でも底部では, 付着層が表面層の上に融合しているが, その厚さは中間部から湯面にかけて減少する. 表面変色層は, No. 2, 3 耐火物の底部では厚いが湯面に向つて急激に減少する. No. 4 では底部は比較的薄く, 湯面に向けての減少も少ない. 表面変色層に続く

Table 8. Diffraction analysis of refractories (Vacuum).

Sample No.	Position	MgO	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-SiO}_2$	$3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	CaO-SiO ₂ Series	FeAl_2O_4	2CaO-MgO-2SiO_2	$3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$	Ti compound	Others
		O-1 V-1-2-2-6	Raw material (as stamped)	VS VS	S —	S —	— —	— —	— —	— —	— —	m —
V-1-1-2-5 V-1-1-5-5 V-1-3-2-5	Sintered layer	VS VS m	— — m	VS VS S	— — —	— — —	— — [3C-S]S	— S —	— — —	— — —	— — [TiO ₂]m	[3MgO·CaO·4SiO ₂ Mg ₃ Ca(SiO ₄) ₂]m [4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃]m
V-1-1-2-4 V-1-2-2-4	Coloured layer	VS S	— S	S VS	— —	— —	— [β2C-S]m	S —	— —	— —	— —	[2MgO·SiO ₂]m [4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃]m
V-1-1-1-3 V-1-1-2-3 V-1-1-3-3	Surface layer	VS VS S	— m S	— S VS	m — S	m S S	— [β·2C-S]m [α·2C-S]S	VS S S	m — —	— — —	— — [TiO ₂]S	[CaCrO ₄]S [3CaOMgO ₂ SiO ₂ CoMg(SiO ₂) ₂]m [4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃]S
V-1-3-2-2 V-1-1-4-2 V-1-2-3-2	Deposit layer	W W S	— — S	S S S	m — —	— — —	[3C-S]S — —	— — —	— — m	— — —	[TiO ₂]m [TiC]W [TiC]S	[3CaO·Cr ₂ O ₃ ·3SiO ₂]W [FeO(CrAl) ₂ O ₄]S, [CaCr ₂ O ₄]W [Al ₂ O ₃ ·SiO ₂]W, [MgFeAlO ₄]W

Note, VS: Very strong S: Strong m: Mean W: Weak —: nil * C: CaO S: SiO₂



A-2-1-3
No. 2 Refractory
A-4-1-3
No. 4 Refractory
Photo. 3. Cross section of furnace wall.

焼結層、未焼結層は白色であつた。

3.2.2 ミクロ組織

採取した各耐火物の断面を焼結層から付着層まで検鏡して、その変質状態を調査した。いずれも同じような過程で変化しているので例として No. 2 耐火物について Photo. 4 に示した。焼結層はペリクレーズとコランダムスピネル化が進み、固化しているが、溶湯成分の影響はほとんどみられない。表面層では溶鋼成分酸化物による侵蝕、反応がみられ、金属粒の存在も明らかになる。とくに表面に近い位置では耐火物の再溶融あるいは溶鋼成分の影響による共晶 {たとえば、マンガノサイト (MnO) とハーシナイトから構成される} などが現われ、かなり微細な組織になる。付着層では、大小の金属粒が多く、組織も耐火物の原形はほとんどみられなくなり、緻密な凝固組織を示している。真空炉に比して金属粒の侵入が浅く、また N あるいは S の化合物などはみられなかつた。

3.2.3 化学成分

代表例として、炉壁中間の焼結層から付着層までの変動を Fig. 4 にまとめた。焼結層については No. 3, No. 4 耐火物の変動が少なく、使用前の組成に近いが、No. 2 耐火物では SiO_2 の増加が大きく約 9% に達している。表面層では溶鋼成分、脱酸剤の酸化物が漸増しなかでも、No. 2, No. 3 耐火物の SiO_2 が多くなっている。付着層では、 SiO_2 をはじめ、 MnO , FeO , Cr_2O_3 , などがさらに増加している。また、築炉耐火物成分がかなり含まれており、溶解の繰り返し過程で拡散移行していることがわかる。一般的に SiO_2 の浸入、増加が著しい。各耐火物を比較すると、No. 3 耐火物の変動が全般に少ない。No. 4 耐火物は、表面層までの変動は少ないが、付着層では多量の SiO_2 , FeO , CaO , MnO , Cr_2O_3 などが存在する。No. 2 耐火物の変動がとくに大きく、焼結層でも SiO_2 , MnO , FeO , CaO などが相当量含有されている。

金属粒子の存在が付着層から表面層にかけて検鏡により確かめられているが、例として No. 2 耐火物炉底試料を採取し、分析した結果を Fig. 5 に示した。75~220 μ の粒子では溶鋼成分の平均値に比較的近いが、Cr および Al, Mn などの増加がみられる。75 μ 以下の場合には、Fe, Cr が減少し Mn および W の増加がとくに大きく、低融点の W 酸化物の浸透、還元なども考えられる¹²⁾。このように蒸気圧の高い金属が、微粒子側で濃化する傾向は、真空炉の場合と同様であつた。

3.2.4 X線回折結果

複雑な酸化物あるいはガラス状のものもあるためか、解析できない回折線も認められた。存在の明らかな成分についてまとめると下記のようなになる。

耐火物成分のペリクレーズ、コランダムとともに、焼

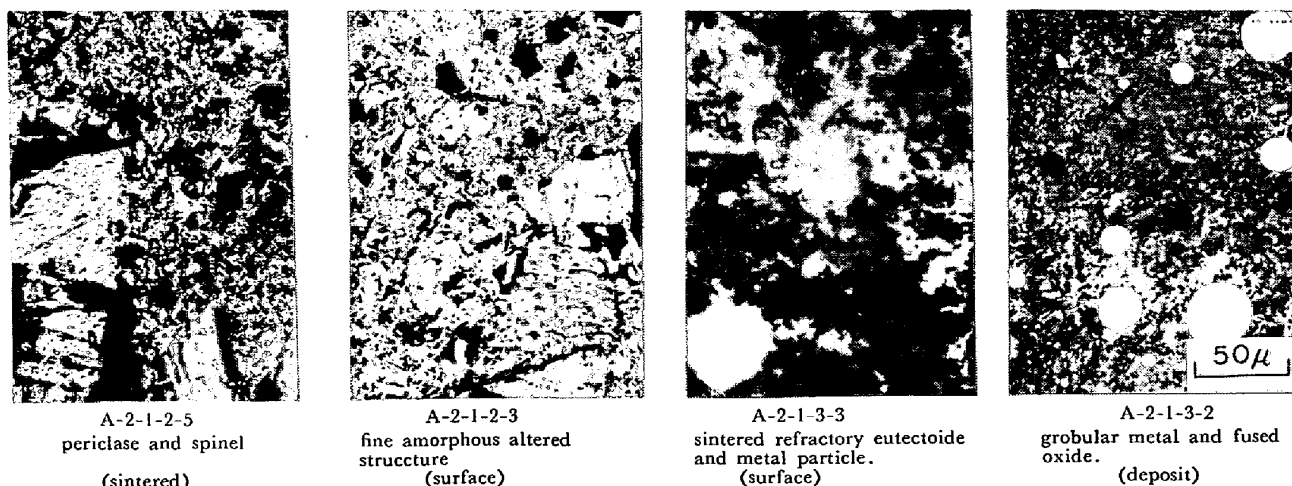


Photo. 4. Microstructure of atmospheric furnace refractory.

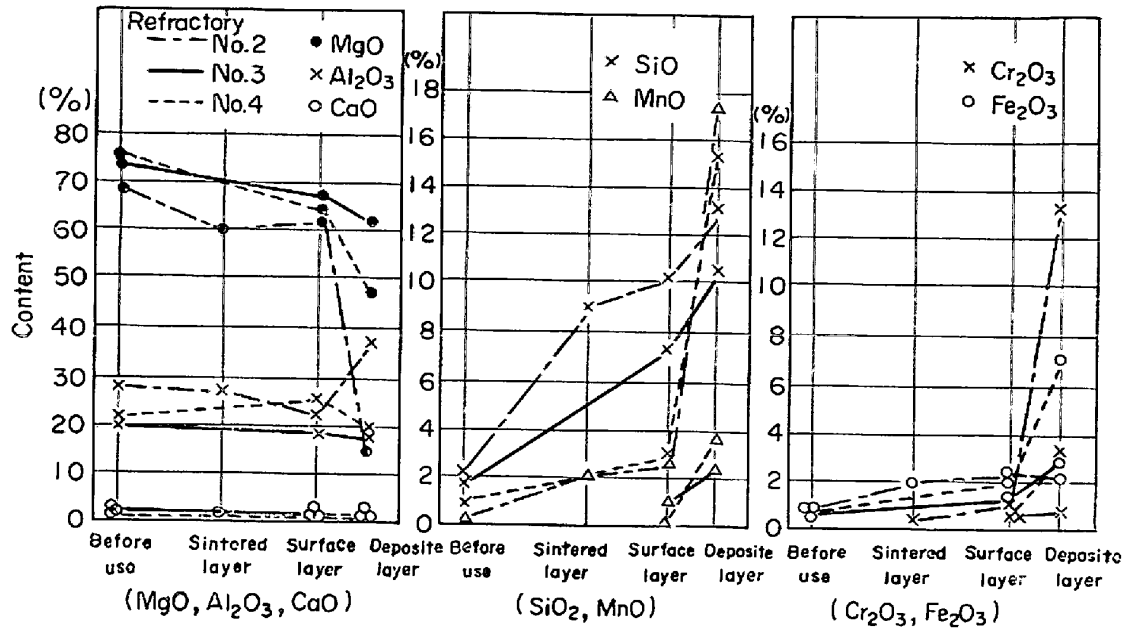


Fig. 4. Variation of chemical compositions with each layer at the middle of furnace wall.

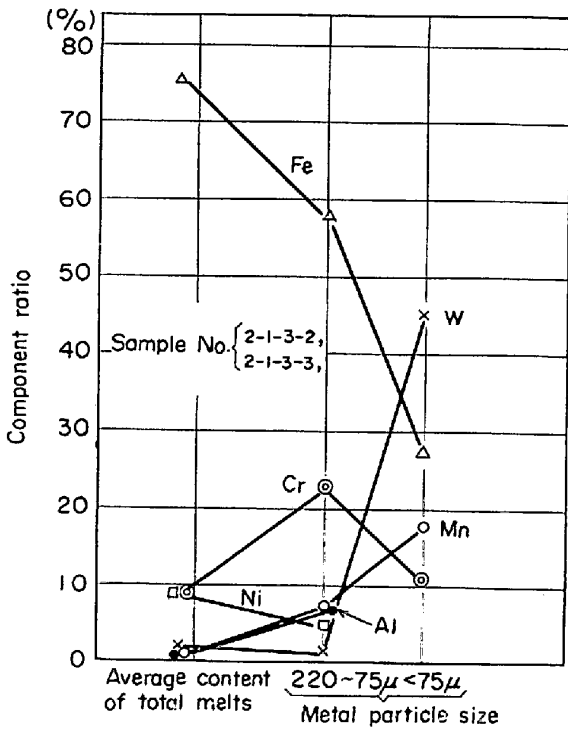


Fig. 5. Chemical composition of metal particles in refractory. (Atmospheric)

結層から付着層にかけて減少の傾向がみられる。耐火物と溶鋼との反応生成物 ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ あるいは $2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ など) は付着層、表面層に多く一部は焼結層内にもみられる。溶鋼成分、脱酸剤の酸化物 (クロム酸カルシウム類, NiCrO_4 あるいは Si , Ca , Mg , Fe , Al の複合酸化物) はほとんどが付着層、表面層に存在する。

耐火物の主な構成成分の変動を定性的に示すと、ペリクレーズ、コランダムは焼結層から付着層にかけて漸減するが、スピネルは焼結層から表面層にかけて使用前より増加し、 MgO と Al_2O_3 の反応、結晶化が進んだことを示している。

各耐火物を比較すると No. 2 耐火物では表面層でスピネルが最大に達するが、付着層ではほとんどみられない。No. 3 では、付着層にもペリクレーズ、スピネルがかなり存在し、No. 4 の場合はさらにスピネルの量が多くなっている。

4. 考 察

真空および大気炉に使用した耐火物の変化を調査して次のような特徴が明らかになった。

4.1 耐火物の変質過程

炉内壁表面の付着層は溶鋼流が耐火物と接触反応して新たに複雑な酸化物を生成したもので、これらの反応、付着が溶解ごとに繰返される。また、出鋼後の炉内壁は、金属の濡れ現象により溶鋼の薄膜で覆われているが、溶鋼注入時あるいは真空タンクの開扉時に空気との接触により酸化被膜を生成する。この酸化物は次溶解時に炉壁表面として溶鋼と接触し、反応に関与すると同時に既存の付着層および耐火物成分とも反応して耐火物層内に拡散浸透していく¹¹⁾。このように耐火物の化学成分変化は付着層から焼結層に向って進行し構成化合物、結晶型も変化していく。溶解ごとに付着層はしだいに累積して相当の厚さに達し、成分も SiO_2 , MnO , CaO など脱酸生成物の他、 Fe_2O_3 , Cr_2O_3 の溶鋼成分 (真空炉では

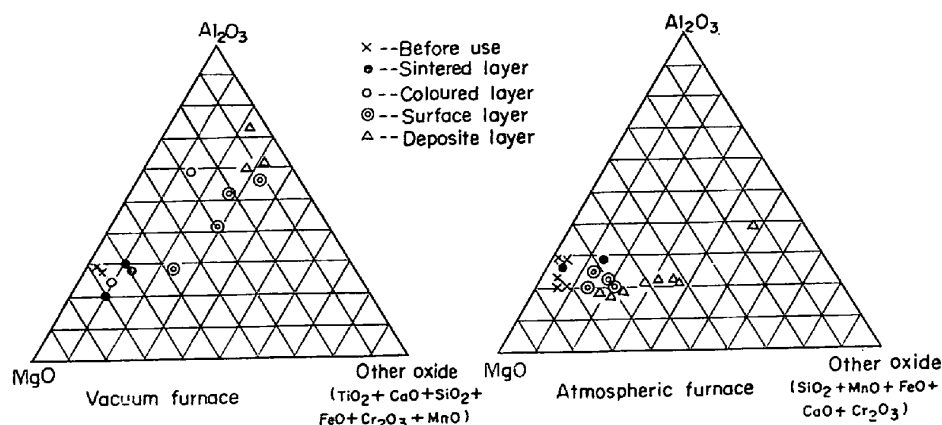


Fig. 6. Comparison of vacuum and atmospheric furnace with alteration of refractories.

Al_2O_3 , TiO_2 も) の酸化物が多く含まれ耐火物成分の MgO , Al_2O_3 と共存している。大気炉ではこれら酸化物の中 SiO_2 がとくに耐火物深層まで浸入している。

表面層および変色層は付着層に連続して黒褐色を呈しかなり変質している。すなわち、十分焼結した耐火物中にも付着層を通して拡散してきた溶鋼成分の酸化物が相当量存在し複合酸化物を生成し、溶融あるいは再結晶による緻密な多相組織になつている。

焼結層では溶鋼成分の浸透もほとんどなく、耐火物成分の再結晶およびスピネル化が促進され固化している。続いて崩れやすい未焼結層に移行し炉壁外殻に達する。

4.2 金属粒子の生成

耐火物組織に金属粒子が大小多数みられる。大きい粒子は溶湯が耐火物空隙に浸入凝固したものと考えられる。小さい粒子は存在限界が深いことから主として蒸気圧の高い金属成分が蒸発拡散して耐火物内の低温部で凝結したものであろう。これらは球状であることから精錬中は溶融状態にあり、耐火物と反応しあるいは空気酸化を受ける。その生成物が層状に周囲を囲んでいるのがみられる。耐火物深層で溶鋼成分酸化物が存在する要因の一つと考えられる。

4.3 各炉の特長

真空炉と大気炉の耐火物変質の相違を、構成成分の MgO , Al_2O_3 および他の酸化物の各含有率で示すと、Fig. 6 のようになる。全般的には真空炉での変動が大きく、表面層、付着層で MgO が急激に減少し Al_2O_3 と TiO_2 , CaO などの増加が著しい。真空炉では、耐火物空隙への溶鋼あるいは溶融酸化物の浸透が起こりやすくまた、 Al , Ti など強還元成分を含む鋼種が多いためと考えられる。大気炉の場合、付着層で MgO が減少し SiO_2 , MnO , FeO などが増加するが、表面層では変動が少なく耐火物の変質が比較的浅いことがわかる。

真空炉では炉内表面に、 Ti , Nb などの窒化物、硫化物を含む金属薄膜と付着層がともに存在しているため耐火物の変質状態に大きな影響を与え、さらに溶鋼の性状にも関与すると考えられる。付着層、表面層における Al_2O_3 , TiO_2 の富化は主として脱酸生成物の堆積と考えられるが、これらの溶鋼脱酸におよぼす影響¹⁾あるいは連続溶解時の剝離脱落による³⁾介在物生成の問題などを明らかにしていく必要がある。

大気炉では SiO_2 の挙動について特徴がみられ、付着層に富化するばかりでなく焼結層まで浸透していることが明らかになった。これは SiO_2 が比較的低融点化合物を作りやすいことと MgO 系の塩基性耐火物ではその反応拡散が速いため¹³⁾¹⁴⁾と考えられる。各耐火物を比較すると、No. 4 耐火物の炉壁の変質が均一で安定しており、化学成分の大きな変動が付着層に止まり、表面層では溶鋼成分の浸透も少ない。また、耐火物成分が付着層にかなり含まれている。これは不純分を含めた構成成分、粒度分布の特性に加えて築炉時にバイブレーション工法によつて均一な充填がなされていることも寄与していると考え⁵⁾¹⁵⁾。

5. 結 言

高周波誘導炉の築炉耐火物の変質過程を調査して次のことが明らかになった。

- (1) 耐火物は溶鋼の熱による構成成分の変質に加えて、溶鋼またはその酸化物と反応して複雑な酸化物層を形成し、さらに内部まで拡散、浸透する。
- (2) 溶鋼成分が耐火物空隙を伝播しあるいは金属蒸気の形で侵入し、耐火物内部で金属粒として周囲に影響をおよぼし変質要因の一つとみなされる。
- (3) 出鋼時、炉内表面を覆う金属の濡れは酸化被膜になり、次溶解時に溶鋼および耐火物と反応して影響を

与える。真空炉では金属膜が残存し Ti, Nb の炭窒化物あるいは硫化物の濃化した部分も認められた。

(4) 溶解鋼種および大気または真空の溶解雰囲気の違いによつて耐火物の変質状態が異なってくる。

(5) 化学成分が類似の耐火物であつても、その構成成分の結晶型、粒度分布、充填方法などによつて大きな影響を受ける。

以上耐火物の変質状態について有効な知見が得られたが同時に多くの要素が影響し合うため不明の点も多く、さらに調査の要があると考えます。

終りに本実験の実施にあたり御指導下さいました金属材料技術研究所、郡司好喜博士に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) K. NAKANISHI, E. YOKOYAMA, and H. OOI: The Second Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, (1969), Special Report No. 10, p. 50 [Iron and Steel Institute of Japan]
- 2) 永山: 耐火物, 25 (1973), p. 211
- 3) E. SNAPE and P. R. BEELEY: Modern Cast., 68 (1968) 12, June, p. 159
- 4) 永山: 鉄と鋼, 58 (1972) 2, p. 267
- 5) 杉田: 耐火物, 23 (1971), p. 137
- 6) 太田: 耐火物, 24 (1972), p. 300
- 7) 谷, 大谷: 耐火物, 24 (1972), p. 465
- 8) 浜野, 田村, 成田: 耐火物, 24 (1972), p. 492
- 9) 大庭, 杉田, 野村, 島田: 耐火物, 23 (1971), p. 64
- 10) 木原, 溝口, 杉之原: 鉄と鋼, 60 (1974) 11, p. 37
- 11) 古柴, 溝口, 杉之原: 鉄と鋼, 60 (1974) 11, p. 38
- 12) G. VERHAEGEN, R. COLIN, G. EXTEEN, and J. DROWART: Trans. Faraday Soc., 61 (1965), p. 1372
- 13) 鈴木, 井関, 大里, 服部: 耐火物, 25 (1973), p. 308
- 14) 宗宮: 鉄と鋼, 60 (1974) 5, p. 557
- 15) 大庭, 杉田, 島田: 耐火物, 22 (1970), p. 372