

論 文

UDC 546-31 : 620.192.45 : 669.187.2.046.53 : 666.76

カルシア質電弧炉炉床の実用化と酸化物系介在物への影響*

永 山 宏**

Application of Calcia Electric Arc Furnace Hearth and Its Effect on Oxide Inclusions in Steel

Hiroshi NAGAYAMA

Synopsis:

In order to decrease the macroscopic inclusions containing spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$), the main mineral phase of oxide inclusions in steel, calcia refractories were newly developed for electric arc furnace hearth materials. Some properties of calcia hearth materials and the effects of using calcia hearth materials on oxide inclusions were studied.

Main results are summarized as follows.

By using calcia hearth materials, not only the quantity of MgO in the form of oxide inclusions, but also the quantities of Al_2O_3 and SiO_2 were lower than those in the case of using magnesia or dolomite hearth materials. The quantity of CaO in the form of oxide inclusions did not increase. Accordingly, the total quantity of oxide inclusions decreased to less than the half for the case of using magnesia or dolomite hearth materials.

Moreover, it was recognized that the sulfide inclusions decreased remarkably. By these results, it was confirmed that number of macroscopic inclusions in steel were decreased and cleanness of steel was improved remarkably by using calcia hearth materials.

1. 結 言

大型介在物の中には多量の MgO を含むものが多く、スピネル ($MgO \cdot Al_2O_3$) として酸化物系介在物の主構成鉱物をなしているために、大型介在物を低減するためにはスピネルの生成を防止することが重要な一条件と考えられる。

酸化物系介在物中の MgO の源泉としては、電弧炉炉床の溶損、電弧炉内溶鋼中に添加するフェロアロイ、造滓材などに不純物として含まれる MgO が考えられるが、フェロアロイ、造滓材などに起因する MgO は電弧炉炉床材中の MgO に比し著しく低く無視しうる程度である²⁾。したがって酸化物系介在物中の MgO 含有量を低減するためには、電弧炉炉床の溶損を防止することとともに、炉床の溶損はある程度避けられないことから炉床材として MgO を含まないものを使用することがのぞましい。従来電弧炉炉床材としては、高温における溶鋼およびスラグによる侵食にすぐれた抵抗を示すマグネシアクリンカ、ドロマイトクリンカなどの塩基性耐火材料が使用されてきているが、これらの塩基性耐火材料の中で上述の条件をみたすものはカルシア質耐火物である。

カルシア質耐火物はその原料のカルシア (CaO) が国内においても豊富に産出する有望な耐火物原料であるにもかかわらず、カルシアの著しい消化性(空気中の水分と反応して崩壊する性質)のために、これまで幾多の試みがなされてきた^{3)~15)}にもかかわらずいまだに工業的に製造されていない現状にある。著者は酸化物系介在物の大幅な低減をはかるために、耐消化性にすぐれた電弧炉炉床材としてすぐれた性質を有するカルシア質耐火物を新たに開発した。

本報告においては、これらのカルシア質耐火物を実際に電弧炉炉床材として使用し、酸化物系介在物におよぼす影響についてドロマイトおよびマグネシア質耐火物を使用した場合と比較し、検討した結果について述べる。

2. 電弧炉炉床材としてのカルシア質
スタンプ材の性質

2.1 カルシア質耐火物の耐消化性の改善

カルシアクリンカの焼結促進には Fe_2O_3 , TiO_2 などが有効であることはよく知られているが、工業的に可能な焼成条件で十分な耐消化性を示すクリンカを得るために、カルシアクリンカ中の不純物の影響について詳細に

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 11 月 24 日受付 (Received Nov. 24, 1976)

** (株)日立製作所勝田工場 工博 (Katsuta Works, Hitachi Ltd., 832-2 Horiguchi Katsuta Ibaragi 312)

Table 1. Chemical composition of hearth materials. (%).

| Hearth material | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | CaO | MgO |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------|
| Calcina | 0.62 | 0.96 | 4.32 | 0.19 | 85.89 | 7.69 |
| Dolomite | 1.11 | 0.63 | 4.45 | 0.27 | 43.97 | 48.48 |
| Magnesia | 2.46 | 1.49 | 4.27 | 0.43 | 2.91 | 88.20 |

検討した。その結果、SiO₂はカルシアクリンカ中にほぼ1%以上含まれるとCaOの結晶粒の成長を阻害する2CaO·SiO₂を発達させる。またMgOはほぼ5%以上含有する場合はカルシアクリンカの焼結を悪くするために好ましくないが、2~4%含有することによりCaOの結晶粒を著しく発達させ、CaO結晶粒が稠密充填された顕微鏡組織を形成することを認めた。したがってSiO₂の含有量を1%以内とし、MgOを2~4%含有するように成分調整し、Fe₂O₃などの焼結促進剤を3~5%添加して1500~1600°Cに焼成することにより、マグネシアクリンカに匹敵する耐消化性を有するカルシアクリンカを得ることが可能になった。さらにカルシア質スタンプ材を炉床材として使用する場合には後述するようにスラグ吸収後の安定性、熱間強度、熱衝撃抵抗などを改善する必要があるため微粉状のマグネシアクリンカを少量添加した。カルシア質スタンプ材の化学成分を、ドロマイト質およびマグネシア質スタンプ材と比較しTable 1に示す。

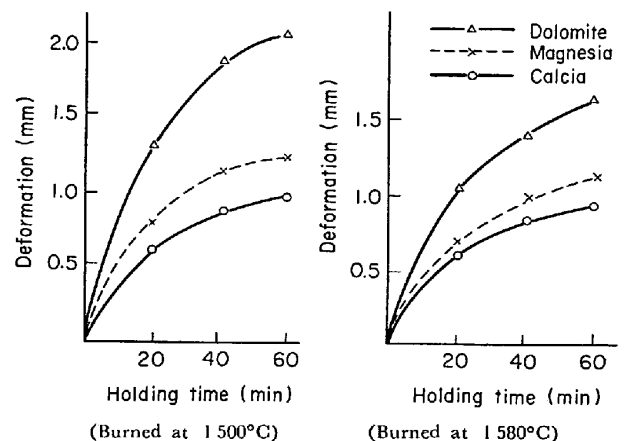
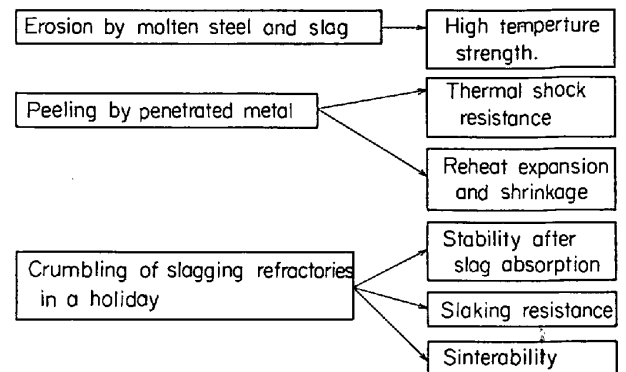
なおこれらのスタンプ材の粒度分布はドロマイト質あるいはマグネシア質とほぼ同様で、>1.168 mm 40%、<0.147 mm 30%程度のものである。

2.2 電弧炉炉床の損傷原因と対応する耐火物の性質

電弧炉炉床の損傷原因としては(1)高温の溶鋼およびスラグによる機械的溶損(Erosion)、(2)炉床表面からの侵入地金による剝離、(3)休炉時における崩壊(粉状化)などが挙げられる。(1)は使用中に炉床表面からスラグを吸収して変質することによりさらに溶損しやすくなる傾向がある。(2)は使用中に炉床表面からある深さの層に低融珪酸塩が集積し、炉床内部に横方向のクラック(一種の構造的スポーリングによる)が生じ、これが出鋼後における炉の冷却時に炉床表面に生じたクラックと連なることにより、炉床内部のクラックに地金が侵入し使用中に剝離するようになる現象である。(3)はスラグを吸収して変質した炉床が休炉時の温度変化、大気中の水分などの影響により粉状化し、崩壊するもので、夏季のように高温、多湿の時期にこの傾向が大きい。これらの損傷原因に対応する耐火物としての各性質をTable 2に示す。

これらの各性質について著者の開発したカルシア質耐

Table 2. Properties of refractories corresponding to the cause of wear of electric arc furnace hearth.

Fig. 1. Comparison of deformation under load (0.7 kg/cm²) at 1400°C on test hearth materials.

火物を従来の炉床材と比較、検討した結果を以下に概略述べる。

(1) 高温強度

1500°Cおよび1580°Cに各2h焼成した30φ×30hの試料について1400°C、0.7 kg/cm²の荷重下における変形量の測定を行なった結果、Fig. 1に示すようにドロマイト質あるいはマグネシア質スタンプ材に比しカルシア質スタンプ材は変形量が小さく、高温強度がすぐれているといえる。

(2) 残存膨脹収縮率

炉床に使用された場合に、出鋼後の冷却の際にクラックを生ずることは実際操業上大きな支障となるが、この

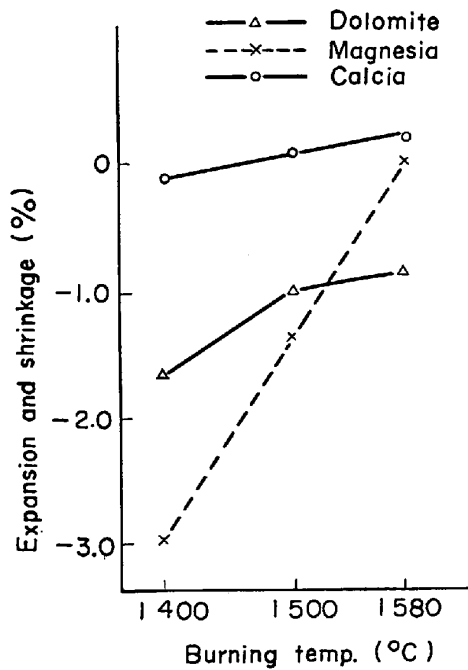


Fig. 2. Comparison of shrinkage on test hearth materials.

クラックの生成は残存膨脹収縮率（再加熱後の長さの変化）に深い関連がある。したがって炉床材の焼成温度を変化させた各試料について、実際の使用条件に近い1580°Cに2h再加熱した後の残存膨脹収縮率を比較しFig. 2に示す。

ドロマイト質あるいはマグネシア質に比しカルシア質スタンプ材は再加熱による収縮が小さく、ほとんど容積変化がみられない。したがって高温における容積安定性がすぐれていると考えられ、出鋼後の冷却の際にクラックを生成する傾向はドロマイト質、マグネシア質などに比し小さいとみることができる。

(3) 熱衝撃抵抗

1400, 1500 および 1580°C に各 2h 焼成した 30φ × 30h の試料について、1200°C に 15 min 急熱後 15 min 空冷する操作をくり返し行ないクラック発生状況を比較した結果、Fig. 3 に示す急熱膨脹率の測定結果にみられるように、ドロマイト質、マグネシア質などに比しカルシア質スタンプ材は熱衝撃による容積変化が小さいために、熱衝撃抵抗がすぐれていることを認めた。さらにマグネシア質およびドロマイト質の場合には焼成温度が高くなるにつれてポンド部にガラス質物質が増加するために熱衝撃に弱くなるが、カルシア質の場合には逆に焼成温度が高くなるにつれてやや強くなる傾向がみられた。これは焼成温度が高くなるにつれてポンド部におけるカルシアクリンカとマグネシアクリンカとの反応がすすみ、均一なマトリックスが生成するようになるためと考

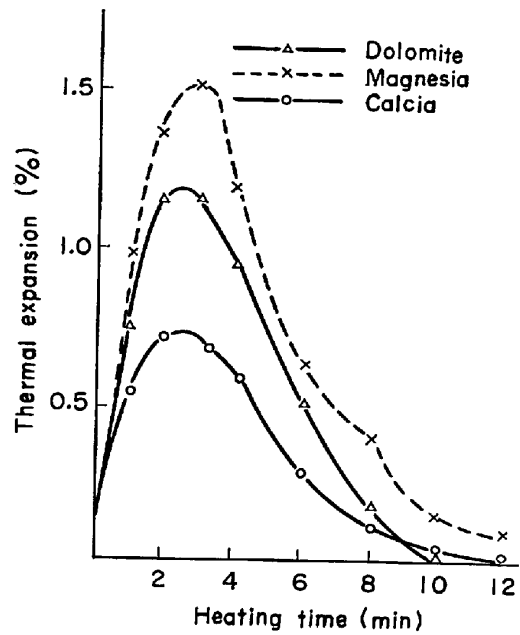


Fig. 3. Comparison of thermal expansion by rapid heating on test hearth materials.

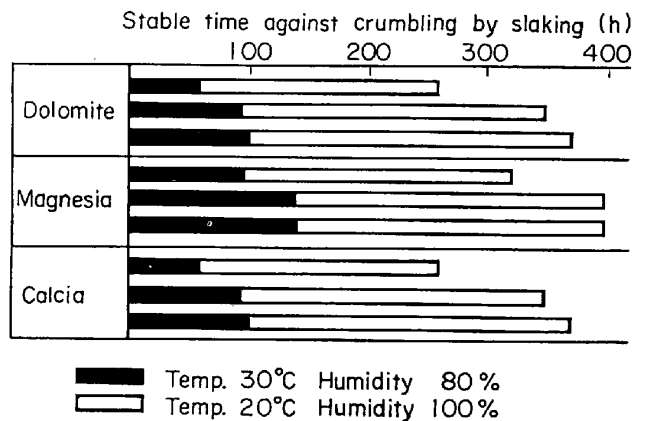


Fig. 4. Comparison of stability after slag absorption on test hearth materials.

える。

(4) スラグ吸収後の安定性

供試耐火物で作成したるつぼを使用し、1580°C に 2h 加熱して塩基性スラグによる侵食試験を行ない、耐火物組織内にスラグを吸収させたのち、30°C、湿度 80% に 9h、20°C、湿度 100% に 15h 恒温恒湿室内に保持する操作をくり返し、崩壊するまでの時間を比較した。Fig. 4 に示すようにカルシア質スタンプ材はドロマイト質とほぼ同程度の安定性を有することを認めた。

(5) 耐消化性

1400, 1500 および 1580°C に各 2h 焼成した 30φ × 30h の試料を上述のように恒温恒湿室内に保持する操作をくり返し、消化崩壊するまでの時間を比較した結果、マグネシア質にはやや劣るがドロマイト質とほぼ同程度

の耐消化性を示すことが認められた。

(6) 焼結性

(5)と同様に焼成した各試料について気孔率、圧縮強さ、および焼成収縮率を比較した結果、ドロマイト質に比しやや劣るがマグネシア質よりは良好であり、とくに焼成収縮率が小さいことから、実際に炉床に使用した場合に、初期に炉床表面にクラックを生成する傾向が小さいことが推定できる。

以上述べたように、実験室的にはカルシア質スタンプ材は溶鋼およびスラグによる機械的溶損、侵入地金による剝離などの損傷に対し、従来の炉床材に比しすぐれた抵抗を示し、休炉時の崩壊(粉状化)に対してもドロマイト質スタンプ材と同程度であることを認めた。

3. 酸化物系介在物に対するカルシア炉床使用の影響

カルシア質スタンプ材を実際に 10 t 電弧炉の炉床材として使用し、炉床の損傷状態および酸化物系介在物におよぼす影響を従来使用してきたドロマイト質およびマグネシア質の場合と比較した。

3.1 実験方法および実験結果

3.1.1 カルシア炉床の実用試験

10 t 電弧炉の旧炉床材の変質部を除去したのち、空気ランマー (5 kg/cm²) により 100~150 mm の炉床厚さに乾式成型した。成型終了後脱型し、ただちに溶解作業を行なった。使用開始後は各溶解終了時に炉床の外観観察を行なうとともに補修材(カルシア質)使用量を測定した。また休炉後の粉状化状況を調査した。さらに炉床の損傷程度をドロマイト炉床の場合と比較するために、

出鋼前スラグの化学組成によって調査した。

実用試験の結果、炉床は 80 回の定期修理まで外観的にはほとんど損傷が認められず、休炉後の粉状化程度もドロマイト炉床と同程度であつた。したがつて出鋼後におけるスラグラインなどの損傷個所に対する補修材の使用量はドロマイト炉床の 5~20 kg/t に対して 4~5 kg/t であり、ドロマイト質炉床材に比しいくらか耐食性がすぐれていることを認めた。出鋼前スラグ中の MgO 含有量は、Table 3 に示すようにドロマイト炉床の場合に比し、炉床材中の MgO 含有量にほぼ比例して低くなっている。

3.1.2 電弧炉炉床の変質層の調査

使用後の炉床について温度勾配方向に切断面をつくり外観的に色調の異なる層ごとに化学分析、X線回折、顕微鏡観察を行ない変質程度を調査した。

これらの変質層はよく焼結してきわめて緻密であり、Table 4 に示すようにスラグ成分の吸収が著しく少なく、Table 5 に示すドロマイト炉床の場合に比し各層間の化学組成の差が小さいことから、ドロマイト炉床に比し変質し難く、剝離などにより損傷する傾向が小さいと考えられる。またX線回折の結果、カルシア炉床の変質層には CaO, MgO のほかには $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ がわずかに認められただけで、炉床表面からの距離の差による鉱物組成、CaO 結晶粒のX線半価幅、面間隔などにはほとんど変動が認められなかつた。これに対してドロマイト炉床の場合には $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $7\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ などのスラグ、あるいはスラグと炉床材の反応生成物とみられる鉱物相が炉床の深部にまで認められ、マグネシア炉床の場合には既報¹⁶⁾のように、ドロマイト炉

Table 3. Comparison on chemical composition of tapping slag.

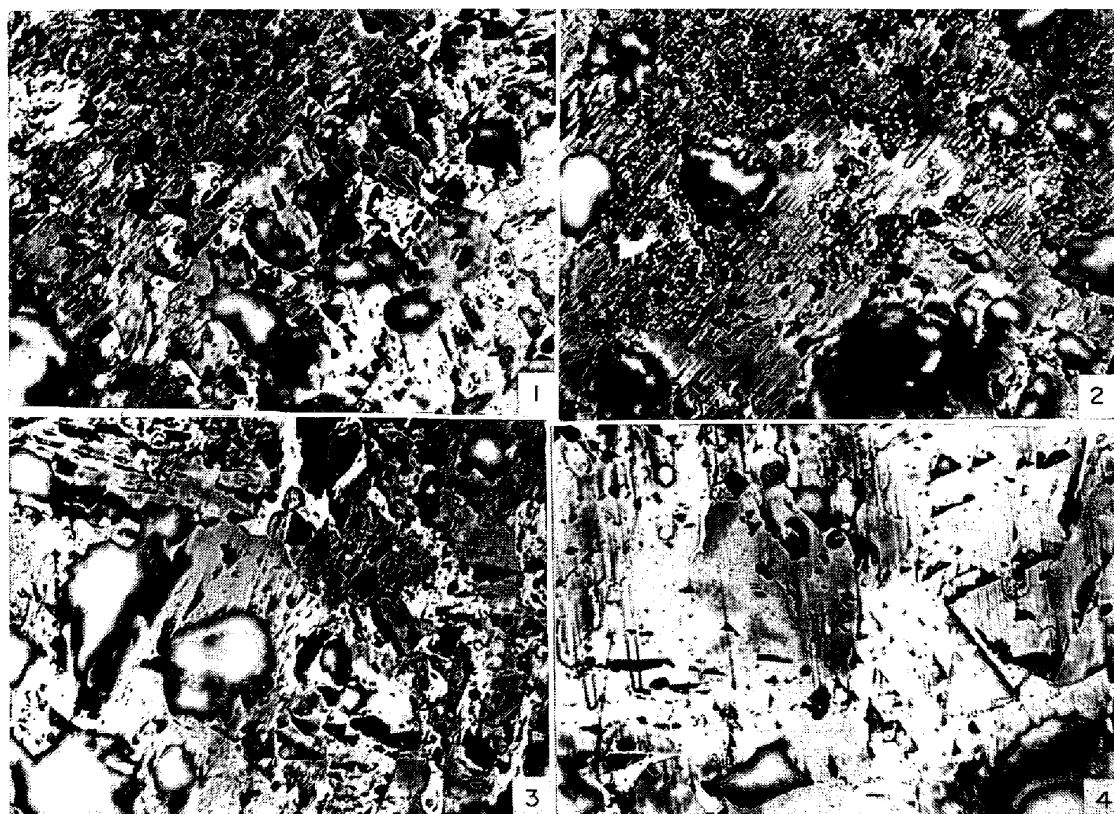
| Hearth material | Sample | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | Cr ₂ O ₃ | CaO | MgO | CaF ₂ |
|-----------------|--------|------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------|------|------------------|
| Calcia | 1 | 21.2 | 2.77 | 0.11 | 0.10 | tr. | 63.2 | 0.89 | 9.75 |
| | 2 | 19.9 | 3.88 | 0.16 | 0.07 | 0.07 | 67.7 | 1.02 | 5.55 |
| Dolomite | 1 | 20.1 | 3.33 | 0.66 | 0.10 | 0.04 | 50.8 | 8.87 | 12.7 |
| | 2 | 23.2 | 2.55 | 0.61 | 0.13 | 0.06 | 56.0 | 6.93 | 10.0 |

Table 4. Chemical composition of calcia hearth used for 10 t electric arc furnace (%).

| Distance from the surface (mm) | Color | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | CaO | MgO | CaF ₂ |
|--------------------------------|--------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|------|------------------|
| ~10 | Orange | 2.02 | 0.95 | 4.52 | 0.10 | 82.74 | 7.06 | 0.46 |
| 10~30 | Brown | 2.00 | 0.72 | 3.89 | 0.08 | 83.36 | 7.40 | 0.46 |
| 30~40 | Brown | 1.52 | 0.89 | 3.48 | 0.08 | 84.37 | 7.46 | 0.20 |
| 40~70 | Black | 1.90 | 1.22 | 3.62 | 0.07 | 83.98 | 7.46 | 0.70 |
| Before use | Black | 0.65 | 0.97 | 4.33 | 0.19 | 86.30 | 7.73 | — |

Table 5. Chemical composition of dolomite hearth used for 10 t electric arc furnace (%).

| Distance from the surface (mm) | Color | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | CaO | MgO | CaF ₂ |
|--------------------------------|----------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------|------------------|
| ~10 | Yellow | 5.02 | 1.02 | 5.59 | 0.26 | 43.97 | 42.62 | 1.24 |
| 10~20 | Yellowish grey | 3.38 | 0.66 | 5.43 | 0.11 | 44.30 | 44.55 | 1.78 |
| 20~30 | Grey | 3.38 | 0.66 | 4.95 | 0.10 | 44.20 | 42.74 | 1.71 |
| Before use | Grey | 1.11 | 0.62 | 4.85 | 0.13 | 43.87 | 48.90 | — |



1) 6mm from the surface
 2) 12~18mm from the surface
 3) 30~36mm from the surface
 4) 42~48mm from the surface

Photo. 1. Microscopic structure of calcia hearth used for 10 t electric arc furnace.

床の場合よりもスラグ成分の吸収がはげしく変質程度も大きい。変質層の顕微鏡組織は Photo. 1 に示すように表面から 36 mm 程度までほぼ類似しており、200 μ の CaO 結晶が稠密充填されている。24~30 mm の層には 2CaO·SiO₂ が細片状を呈してやや多く存在するが、36 mm 以上の層になると著しく減少し、スタンプ材の焼結層とまったく類似した緻密な結合組織を呈している。

3.1.3 酸化物系介在物

カルシア炉床の効果を確かめるために、Table 6 に示す組成の上注低合金鋼 (10 t) 30溶解について出鋼前およびとりべ下で溶鋼試料を採取し、鋼塊頂部および底部の一定位置より既報¹⁾²⁾に示す方法で試験片を採取した。

これらの試料および試験片の横断面に現われた介在物について顕微鏡観察、清浄度測定および E P M A による

Table 6. Chemical composition of test heats (%).

| C | Si | Mn | Ni | Cr | Mo |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 0.80 ~0.88 | 0.40 ~0.50 | 0.35 ~0.45 | 0.03 ~0.09 | 2.00 ~2.20 | 0.20 ~0.25 |

分析を行なうとともに、臭素メタノール法により酸化物系介在物を抽出して化学分析、X線回折を行なった。さらに 10 t 鋼塊について地きず検査を行ないドロマイト炉床あるいはマグネシア炉床使用の場合と比較した。

酸化物系介在物の化学分析結果は Table 7 に示すように、カルシア炉床使用により酸化物系介在物として含まれる MgO が、出鋼前溶鋼の場合でマグネシア炉床の場合の 10%、ドロマイト炉床の場合の 20% 程度に低減し、SiO₂、Al₂O₃ などの含有量も 50~60% 程度に低減

することが認められる。さらにカルシア炉床を使用しても酸化物系介在物中の CaO は増加する傾向が認められない。またとりべ下溶鋼と出鋼前溶鋼中の酸化物系介在物の組成および総量には大きな差異がみられないことから、カルシア炉床を使用することにより造塊用耐火物起源介在物が増加する傾向は認められない。したがって鋼塊試料においても出鋼前溶鋼の場合とほぼ同様に、酸化物系介在物中の MgO が著しく低減し、ドロマイト質あるいはマグネシア質炉床使用の場合に比し、SiO₂ は 20~30%、Al₂O₃ は 70~80% に低減し、介在物総量としても 40~50% に低減することが認められる。これらの酸化物系介在物の鉍物組成は Table 8 および 9 に示すように、カルシア炉床を使用した場合は少量の spinel (MgO·Al₂O₃)、5CaO·3Al₂O₃、CaO·Al₂O₃ などの鉍

物相から成っており、マグネシア炉床あるいはドロマイト炉床使用の場合に比し spinel が著しく低減し、シリカ系鉍物の析出傾向も小さい。またドロマイト炉床使用の場合に認められる CaO-FeO 系の鉍物はカルシア炉床使用の場合には認められない。これらの酸化物系介在物の顕微鏡組織は Photo. 2 に示すように、カルシア炉床使用の場合は Photo. 2-3 a に示すような 10~20 μ の比較的微細な角片状のものが大部分で、Photo. 2-3 b のようなやや大型のものはきわめて少ない。E PMA による分析結果は Table 10 に示すように、ドロマイト炉床を使用した場合に比し CaO の含有率が低く、MgO の含有率が増加しているが、spinel の析出は少なく、5CaO·3Al₂O₃、CaO·Al₂O₃ などの比較的低融点のCaO-Al₂O₃ 系鉍物が認められる。マグネシア炉床あるいはド

Table 7. Chemical analysis of oxide inclusions (×10⁻⁴%).

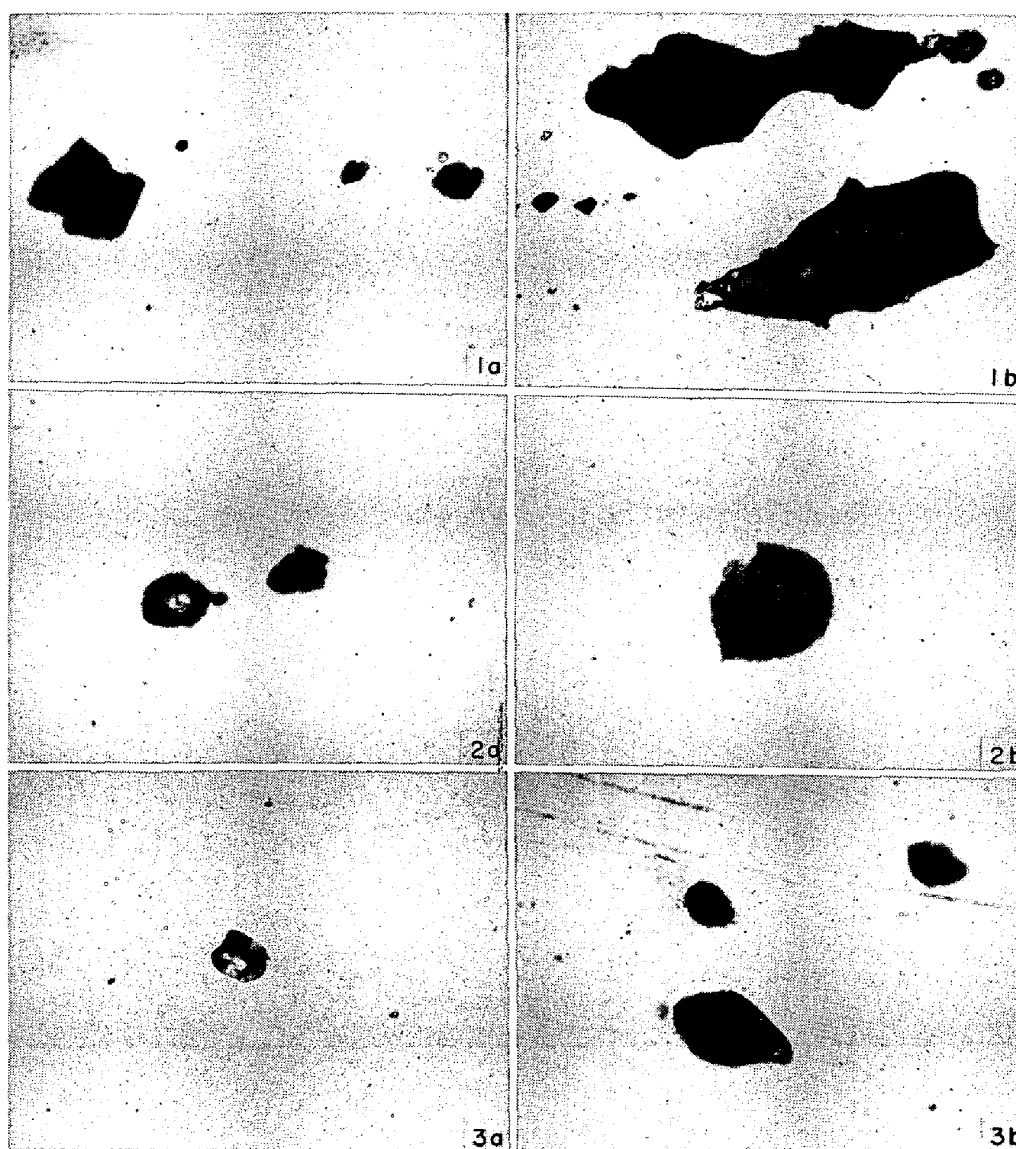
| Hearth material | Sample | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | Cr ₂ O ₃ | CaO | MgO | Sum |
|-----------------|----------------|------------------|--------------------------------|-----|-----|--------------------------------|-----|-----|-----|
| Calcia | Before tapping | 11 | 10 | 2 | tr. | tr. | 4 | 2 | 29 |
| | Casting period | 11 | 21 | 3 | tr. | tr. | 2 | 3 | 40 |
| | Ingot bottom | 11 | 24 | 2 | tr. | tr. | 3 | 2 | 42 |
| Dolomite | Before tapping | 19 | 34 | 8 | tr. | tr. | 4 | 14 | 79 |
| | Casting period | 33 | 34 | 4 | tr. | tr. | 3 | 13 | 87 |
| | Ingot bottom | 30 | 34 | 4 | tr. | tr. | 3 | 10 | 81 |
| Magnesia | Before tapping | 43 | 31 | 5 | tr. | 1 | 1 | 21 | 102 |
| | Casting period | 34 | 38 | 4 | tr. | 1 | 3 | 26 | 106 |
| | Ingot bottom | 36 | 36 | 4 | tr. | 1 | 3 | 28 | 108 |

Table 8. Result of X-ray diffraction analysis of oxide inclusions in steel before tapping (×10⁻⁴%).

| Hearth materials | Charge No. | MgO·Al ₂ O ₃ | 5CaO·3Al ₂ O ₃ | CaO·Al ₂ O ₃ | CaO·2FeO | SiO ₂ (α-quartz) | SiO ₂ (α-cristobalite) |
|------------------|------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|----------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Calcia | 1 | + | + | | | | |
| | 2 | | | + | | | |
| Dolomite | 1 | +++ | | | + | tr. | + |
| | 2 | +++ | | | + | tr. | ++ |
| Magnesia | 1 | +++ | | | | + | |
| | 2 | +++ | | | | + | |

Table 9. Result of X-ray diffraction analysis of oxide inclusions in ingot bottom.

| Hearth materials | Charge No. | MgO·Al ₂ O ₃ | 5CaO·3Al ₂ O ₃ | CaO·Al ₂ O ₃ | SiO ₂ (α-quartz) | SiO ₂ (α-cristobalite) |
|------------------|------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Calcia | 1 | + | | | + | |
| | 2 | + | tr. | | | |
| Dolomite | 1 | +++ | | + | ++ | |
| | 2 | +++ | | | + | + |
| Magnesia | 1 | +++ | | | | + |
| | 2 | +++ | | | | |



1a, b : In case of using Magnesite hearth.
 2a, b : In case of using Dolomite hearth.
 3a, b : In case of using Calcia hearth.

Photo. 2. Microscopic structure of oxide inclusions. ($\times 400$)

Table 10. Analytical result of oxide inclusions in ingot sample by EPMA (%).

| Hearth material | Sample | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | CaO | MgO | Cr ₂ O ₃ |
|-----------------|--------|----------|------------------|--------------------------------|-----|-----|------|------|--------------------------------|
| | No. | Position | | | | | | | |
| Calcia | 1 | Top | 24.0 | 31.5 | tr. | tr. | 19.0 | 8.5 | tr. |
| | 2 | Bottom | 26.0 | 29.0 | tr. | tr. | 27.5 | 12.8 | tr. |
| Dolomite | 1 | Top | 25.0 | 26.5 | 1.5 | 0.7 | 43.5 | 5.0 | tr. |
| | 2 | Bottom | 20.0 | 30.5 | 2.0 | 0.9 | 44.0 | 4.0 | tr. |
| Magnesia | 1 | Top | 30.4 | 30.5 | 4.0 | tr. | 20.0 | 16.0 | tr. |
| | 2 | Bottom | 21.5 | 28.2 | 3.5 | 0.5 | 20.5 | 25.5 | tr. |

ロマイト炉床を使用した場合の酸化物系介在物が spinel を主体とするものであるのに対し、この点が顕微鏡組織

の上での著しい特徴といえる。なお Photo. 2-3b のようにやや大型のものも化学組成は Photo. 2-3a とほぼ

Table 11. Comparison on cleanness of molten steel before tapping.

| Hearth material | Charge No. | Number of inclusion | | | Cleanness $d_{60 \times 400}$ (%) | | |
|-----------------|------------|---------------------|--------------|------------|-----------------------------------|----------|-------|
| | | 40~80 μ | 80~120 μ | >120 μ | Sulfide | Silicate | Sum |
| Calcia | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.006 | 0.025 | 0.031 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.008 | 0.020 | 0.028 |
| Dolomite | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.013 | 0.062 | 0.075 |
| | 2 | 1 | 0 | 0 | 0.013 | 0.083 | 0.096 |
| Magnesia | 1 | 1 | 1 | 0 | 0.013 | 0.058 | 0.071 |
| | 2 | 1 | 1 | 0 | 0.011 | 0.068 | 0.079 |

Table 12. Comparison on cleanness of ingot bottom sample.

| Hearth material | Charge No. | Number of inclusion | | | Cleanness $d_{60 \times 400}$ (%) | | |
|-----------------|------------|---------------------|--------------|------------|-----------------------------------|----------|-------|
| | | 40~80 μ | 80~120 μ | >120 μ | Sulfide | Silicate | Sum |
| Calcia | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.003 | 0.008 | 0.011 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.004 | 0.006 | 0.010 |
| Dolomite | 1 | 3 | 0 | 0 | 0.025 | 0.083 | 0.108 |
| | 2 | 3 | 0 | 0 | 0.017 | 0.078 | 0.095 |
| Magnesia | 1 | 4 | 1 | 0 | 0.014 | 0.093 | 0.107 |
| | 2 | 4 | 0 | 0 | 0.028 | 0.080 | 0.108 |

Table 13. Comparison of failure rate by inclusion detection.

| Hearth material | Number of inclusion (100×100 mm ²) | | Ratio of failure rate by inclusion detection (%) |
|-----------------|--|-------------|--|
| | 0.3~0.49 mm | 0.5~0.69 mm | |
| Calcial | 0.0437 | 0.0032 | 1 |
| Dolomite | 0.0412 | 0.0068 | 2.1 |
| Magnesia | 0.0992 | 0.0080 | 4.3 |

同様である。さらにカルシア炉床を使用した場合に、介在物粒子中の FeO 含有率が著しく低いことが Table 10 にみられるが、これは酸化物系介在物として存在する spinel がほとんど鉄分を固溶していないことを示すものであり、特異な傾向である。酸化物系介在物の形状はマグネシア炉床あるいはドロマイト炉床使用の場合とほぼ類似しているが、Table 11 および 12 に示すように比較的大型の介在物はドロマイト炉床あるいはマグネシア炉床使用の場合に比し著しく低減しており、清浄度についても向上が認められる。すなわち出鋼前溶鋼の場合についてはマグネシア炉床あるいはドロマイト炉床使用の場合に比し、珪酸塩系介在物が 60~70% 低減し、硫化物系介在物も同程度低減するために介在物総量として

60~70% 低減している。さらにカルシア炉床を使用した場合に、とりべを通過する過程において溶鋼の清浄度が悪くなる傾向はみられず、鋼塊底部の試料についても酸化物介在物において 80% 程度、硫化物系介在物において 80~90% 低減するために清浄度が著しく低減することを確かめた。したがって供試 10 t 鋼塊についての地きず検査成績も Table 13 に示すように、カルシア炉床使用により著しく向上することを認めた。

3.2 考 察

供試カルシア質スタンプ材は実験室的確性試験の結果だけでなく 10 t 電弧炉における実用試験においても耐火物としての性能がドロマイト質スタンプ材よりもすぐれていることを確かめることができた。これは使用後の炉床についての調査結果にみられるように、スラグを吸収した層の CaO/SiO₂ が高い上に、低融物を生成するようなスラグ成分の吸収が少ないために、炉床の熱間強度が大きく溶損あるいは摩耗によつて損傷する傾向が小さく、さらに塩基性耐火物の損傷機構の特徴として知られているような低融珪酸塩の侵透にもとづく構造的スポーリングによる剝離傾向もほとんどないことによると考えられる。本実験においては炉床使用回数 80 回で定期修理のために炉床を交換したが、使用後の炉床は変質がきわめてわずかであることから、ドロマイト質あるいは

マグネシア質スタンプ材に比しさらに長時間使用可能と考えられる。

カルシア質スタンプ材を使用した場合に酸化物系介在物が著しく低減し地きず不良率が低減する理由としては、まず炉床材中の MgO 含有量がドロマイト質スタンプ材に比し著しく低い上に、耐食性にまさっているために出鋼前スラグ中の MgO 含有量が低減し、既報²⁾のようにフェロシリコン添加などによつて生成する spinel の量が大幅に低減することによると考えられる。さらに、MgO とともに酸化物系介在物の主成分である SiO₂、Al₂O₃ などもカルシア炉床を使用することによつて低減するがこの理由としては川和ら¹⁷⁾、横山ら¹⁸⁾がカルシアるつぼを使用して Si および Al による脱酸についての実験的研究において認めたように、出鋼前溶鋼中に添加するフェロシリコンによる脱酸生成物の浮上が著しく促進され、脱酸限が低下することが考えられる。すなわちフェロシリコン中には通常 1~2% の Al が含まれており、その大半が固溶型の Al とみられる²⁾ことから、フェロシリコン添加により Si 脱酸以外に一部 Al による脱酸も行なわれると考えられる。したがつてこれらの脱酸生成物である SiO₂、Al₂O₃ などが他の炉床材を使用した場合に比し早期に浮上、分離するためと考えられる。また音谷ら¹⁹⁾はカルシアるつぼ中の溶鋼に Al を添加するるとつぼ壁に 3CaO·Al₂O₃ を主体とする高塩基性の反応層が生成し、これによつて強力な脱酸、脱硫が同時にすすむことを報告している。本研究の場合は使用後のカルシア炉床の X 線回折において CaO-Al₂O₃ 系鉱物は検出されず、Table 4 に示したように炉床表面に Al₂O₃ が高くなる傾向も認められなかつたが、酸化物系介在物中には 5CaO·3Al₂O₃、CaO·Al₂O₃ などが認められたことから、炉床表面に生成したこれらの CaO-Al₂O₃ 系鉱物が溶鋼中に混入し、捕捉されたものであろう。さらに出鋼前溶鋼にフェロシリコン添加によつて生成する spinel は、フェロシリコン中の不純物としての Al とスラグ微粒子との相互反応によると考えられる²⁾が、前述のように脱酸生成物としての Al₂O₃、SiO₂ などがカルシア炉床を使用することにより、浮上、分離速度が大きくなるため、一般に Al₂O₃、SiO₂ よりも溶鋼とのぬれ性などの点で浮上しやすと考えられる CaO を主体とするスラグ微粒子との相互反応が十分行なわれるようになる。したがつて Al₂O₃ との相互反応についてみれば、反応生成物の CaO/Al₂O₃ はかなり高いものとなり、低融性の 5CaO·3Al₂O₃、CaO·Al₂O₃ などを生成する。これらは製鋼温度で液相であり、凝集浮上しやすと考えられる。このようにしてフェロシリコン添加などによ

つて生成する Al₂O₃ までも低融性の相互反応生成物として凝集、分離するために、酸化物系介在物としての Al₂O₃ の低減がえられるものと考えられる。SiO₂ についても同様であり、カルシア炉床を使用した場合は、SiO₂ に比し浮上、分離しやすと考えられる CaO-SiO₂ 系鉱物を生成するためと考えられる。なおカルシア質スタンプ材の主成分である CaO はカルシア炉床を使用しても酸化物系介在物中に増加が認められなかつた。これは CaO が比較的溶鋼にぬれ難い性質を有することによるほか、前述のように CaO が凝集、分離しやすい相互反応生成物を形成するためと考えられる。

カルシア炉床使用により出鋼前スラグ中の MgO 含有率を 1% 内外にまで低減することができたが、酸化物系介在物中にはこれらの MgO に起因するとみられる spinel がわずかながら認められた。前述のように酸化物系介在物中の MgO 含有量は炉床材の MgO 含有率とほぼ比例することから、MgO をほとんど含まないカルシア炉床を使用すれば spinel の生成をほぼ完全に防止できると考えられる。

さらにカルシア炉床使用により硫化物系介在物が低減する理由については、音谷ら¹⁹⁾がカルシアるつぼを使用した脱硫実験において認めたように、CaO-Al₂O₃ 系反応層の働きにより同時脱酸、脱硫反応がすすむためと考えられる。音谷ら¹⁹⁾は溶鋼中の酸素含有量が 10⁻²% 以下になると脱硫がはげしくすすむことを報告しているが、本研究の場合の溶鋼中の酸素含有量は 40ppm 以下であり著しい脱硫反応が行なわれたものと考えられる。なおカルシア炉床を使用した場合は Table 3 に示したようにスラグの塩基度 (CaO/SiO₂) がいくらか高くなるために溶鋼の脱硫に有効に働くことが考えられるが、脱硫については今後スラグと溶鋼中への S の分配の問題などさらに検討する必要がある。

4. 結 言

酸化物系介在物の主体をなすスピネル系介在物を大幅に低減するために、電弧炉炉床材として従来使用されてきたマグネシア質あるいはドロマイト質スタンプ材に比し MgO 含有量が著しく低いカルシア質スタンプ材を使用し、酸化物系介在物におよぼす影響について調査した。得られた結果を要約してつぎに述べる。

(1) カルシア炉床はドロマイト炉床に比し使用中における溶損、剝離が少なく、変質し難い安定な炉床を形成することを認めた。

(1) カルシア炉床を使用することにより、酸化物系介在物中の MgO 含有量はマグネシア炉床を使用した場

合の 10%, ドロマイト炉床を使用した場合の 20~30% に低減し, Al_2O_3 , SiO_2 など著しく低減するために介在物総量としてマグネシア炉床あるいはドロマイト炉床を使用した場合の 40~50% に低減することを確かめた.

(3) カルシア炉床を使用することによる酸化物系介在物中の CaO 含有量の増加はほとんど認められなかつた.

(4) カルシア炉床を使用することにより, ドロマイト炉床使用の場合に比し硫化物介在物が低減し, 酸化物系介在物の低減とあいまつて清浄度の著しい向上, 地きず不良率の低減が得られ, 大型介在物の低減に対してきわめて有効であることを確かめた.

文 献

- 1) 永山 宏: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p. 194
- 2) 永山 宏: 鉄と鋼, 57 (1971) 6, p. 903
- 3) G. R. POLE, A. W. BEINLICH, and N. G. GILBERT: *ibid* 29 (1946) 8, p. 208
- 4) H. G. FISK: *J. Amer. Ceram. Soc.* 34 (1951) Jan. p. 9
- 5) B. A. LOSHKAREV: *Ogneuporui*, 7 (1950), p. 310
- 6) 素木洋一, 宇田川重和: 窯協誌, 61 (1953) 690, p. 611
- 7) F. D. STAROSTEIN: *Ogneuporui*, 8 (1940) 8~9 p. 426
- 8) H. P. CAHOON and P. D. JOHNSON: *J. Amer. Ceram. Soc.* 34 (1951) 8, p. 20
- 9) 素木洋一, 宇田川重和: 窯協誌, 62 (1954) 691, p. 15
- 10) H. J. GOLDSCHMIDT and J. R. RAIT: *Nature*, 152 (1943) 3856, p. 356
- 11) J. A. HEDVALL and K. ANDERSON: *Sci Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, 38(1941), p. 210
- 12) H. V. WARTENBERG, H. J. REUSCH and E. SARAN: *Z. anorg. u. allegem. Chem.*, 230 (1937), p. 257
- 13) A. E. WILLIAMS: *ibid*, 50 (1951) 5, p. 215
- 14) C. R. AMBERG: *J. Amer. Ceram. Soc.* 29 (1946) 4, p. 87
- 15) 花田光雄, 木村義行, 高橋秀夫, 村上恵一: 窯協誌, 65 (1957) 738, p. 153
- 16) 永山 宏: 鉄と鋼, 56 (1970) 13, p. 1699
- 17) 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569
- 18) 横山栄一, 大井 浩: 鉄と鋼, 55 (1969), p.454
- 19) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2167