

⁴⁵CaO による電気炉還元期スラグの挙動について*

宮川一男**・浅野鋼一***・野村悦夫***西田正利***

On the Behavior of Reducing Slag in Electric Furnace
Process Using Radioactive CaO

Kazuo MIYAGAWA, Kōichi ASANO, Etsuo NOMURA and Masatoshi NISHIDA

Synopsis:

The radioactive lime (⁴⁵CaO) were added in the reducing slag of 60t electric furnace. Radio-activity in the macroscopic inclusions extracted from the killed steel ingot with slime method were measured.

The results are as follows.

- 1) CaO in macroscopic inclusions in killed steel are originated from the reducing slag in electric furnace process by 50~70%. But the ratio of included slag to total compositions of inclusions are 4.5%.
- 2) The amount of inclusion from slag in molten steel are reduced by 40% during holding the ladle in 10 min after tapping.

(Received Feb. 6, 1968)

1. 緒 言

高級キルド鋼の成品 UST 不良部には、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$ 系に CaO を含んだ大型介在物が見い出され、これらの大型介在物の生成機構については多くの報告がある¹⁾²⁾。

特に最近では EPMA の適用、介在物分析技術の向上などと相まって、介在物の知見を著しく深めた。これらの報告中常に問題にされるのは、大型介在物中にかなり多量の CaO が検出されることである。大型介在物中の CaO の起源は大型介在物の生成機構と密接な関係にあり、第 72 回講演大会討論会においても種々論議された³⁾。

現在のところ、大型介在物中の CaO の起源は、(1) 鋼滓(電気炉滓)、(2) 取鍋付着物、(3) 脱酸剤中の Ca、(4) 耐火材などが考えられているが、いずれがどの程度の割合で混入してくるかについてはいまだ不明である。常識的には (1) または (2) が主因と考えられ、(4) は少ないと考えられている。

CaO についてはさらに、これらの起源から直接に介在物に混入してくるものであるのか、あるいは一度溶鋼中に溶解し、凝固時の析出に伴う二次脱酸生成物として混入してくるかについてもいまだ明確ではない。

非金属介在物の混入源についてラジオアイントープを使用した研究は多く⁴⁾⁵⁾、そのいずれもが、非金属介在物の 90% は脱酸生成物で、外生的介在物は高々 10% 程

度とされている。しかしこれらの報告はいずれも介在物全体についての試験であり、CaO のごとき特定の成分についての混入源についての報告はない。

そこでわれわれは、大型介在物中の CaO の起源を明確にすべく、放射性焼石灰 ⁴⁵CaO を電気炉鋼滓に投入し、鋼塊中の大型分在物を抽出し、介在物中の ⁴⁵CaO を定量する実験を行なったので、その結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 投入焼石灰の放射化

通常の焼石灰 1.5 kg を原子炉(東京原子力産業研究所)で 10 日間中性子照射し 50mCi の ⁴⁵CaO を製造した。⁴⁵Ca は β 放射体で、半減期は 164 日である。

2.2 現場実験の方法

当所 60 t 電気炉の還元期 13 min に放射性焼石灰を 0.5 kg ずつ 3 つに分け、炉内のできるだけ離れた位置に投入し、投入後鋼滓をよく攪拌した。溶鋼ならびに鋼滓の試料採取時間は約 5 min 間隔とし、溶鋼試料はいずれも溶鋼試表面下 30cm の深さから、タコツボ式採取法にてくみとつた。鑄造した鋼塊は 1/4 切斷後 2.4 に示す試験を行なった。

2.3 溶鋼中 ⁴⁵Ca の抽出および定量

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和43年2月6日受付

** 富士製鉄(株)広畑製鉄所 工博

*** 富士製鉄(株)広畑製鉄所

溶鋼からくみ出した試料は、中心からラジアルボール盤で試料10gを切り出し、通常の化学操作にしたがつてFeおよびその他の陽イオンを分離し、Carrier(担体)として10mgの CaCl_2 を加えた後、硫酸カルシウムの沈殿をつくった。沈殿は吸引炉過して放射能測定用試料皿に移し、放射能を測定した。

2.4 実験鋼塊からの大型介在物の抽出

実験鋼塊は1/4切削を行ない、切削面の所定の位置から試料を採取して、非金属介在物抽出および分析、 ^{45}CaO の抽出およびその定量を行なった。

また、Fig. 2に示す斜線部の試験片からは、スライム法(電解残渣抽出)によつて大型介在物を抽出し、顕微鏡観察、EPMA分析、化学分析、放射能測定を行なった。放射能測定はすべて低バックグラウンド計数装置を使用し、計測時間10min、測定を通じバックグラウンドは1.85cpmであつた。

3. 実験結果および考察

3.1 溶鋼および鋼滓中の放射能測定結果

電気炉の還元期および造塊過程での溶鋼ならびに鋼滓の化学組成をTable 1に、また放射能測定結果をFig. 1に示す。鋼滓中の比放射能(specific radioactivity)は一定であることから、電気炉内に装入した放射性焼石灰は均一に稀釈したとみなせる。

溶鋼中の比放射能は炉内通電中 $1.1 \sim 1.6 \times 10^{-12}\text{Ci/g}$ であつたが、出鋼前の精錬停止(停電)により $0.43 \times 10^{-12}\text{Ci/g}$ 減り、出鋼直後の取鍋中では $2.33 \times 10^{-12}\text{Ci/g}$ に達し、10min間の取鍋保持により $0.96 \times 10^{-12}\text{Ci/g}$ と出鋼直後の41%まで減少した。

これらの傾向は、炉内においては電弧衝撃により、出鋼時には出鋼落差のエネルギーにより、電気炉滓が鋼中に捲き込み、浮上分離を行なった結果である。このうち取鍋を保持した場合の介在物の浮上分離については

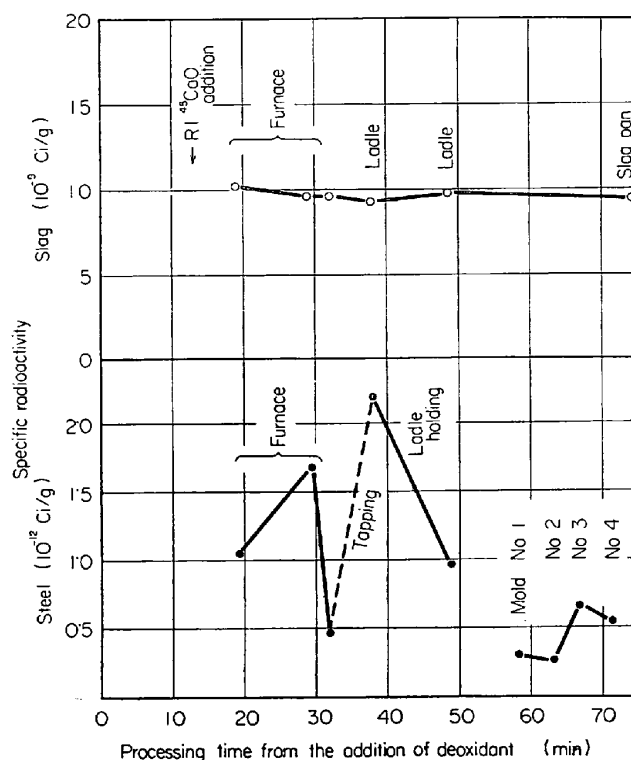


Fig. 1. Amount of included ^{45}Ca in molten steel.

BAECK STRÖM⁶⁾, HULTGELN⁷⁾らにより本実験と同様な報告がある。特に前者によれば、炉内で $0.5 \times 10^{-3}\text{vol}\%$ であつた介在物は、出鋼後に $1.5 \times 10^{-3}\text{vol}\%$ に達するが、取鍋中で10min間の保持により、 $0.7 \sim 0.8 \times 10^{-3}\text{vol}\%$ に減少したと報告されているが、本実験でのCaOの含有量の減少とよい一致を示している。

これらの値に比し、鑄型注入時の試料中のCaOははるかに低く、注入の後期になると幾分増加する傾向にある。このことは、取鍋溶鋼表面に近づくにつれ、浮上中のCaOが多くなることを示しているものと考えられる。

3.2 放射能測定値とヨウ素、アルコール法による介在物定量値との比較

Table 1. Chemical compositions of samples (%).

Sampling No	Sampling position (min)		Molten steel					Slag			
			C	Si	Mn	P	S	T.Fe	CaO	SiO ₂	MnO
1	Furnace	(13')	0·15	0·21	1·26	0·014	0·008	0·3	62·3	22·2	0·2
2	"	(19')	0·15	0·22	1·33	0·015	0·008	0·3	62·4	23·4	0·2
3	"	(29')	0·16	0·23	1·33	0·015	0·008	0·3	62·2	23·4	0·3
4	"	(32')	0·17	0·23	1·35	0·016	0·007	0·4	63·0	25·7	0·3
5	Ladle	(38')	0·17	0·22	1·37	0·016	0·007	0·3	62·1	25·0	0·3
6	"	(49')	0·17	0·22	1·36	0·016	0·006	0·3	62·5	26·7	0·3
7	Mold	(58')	0·16	0·24	1·37	0·016	0·005				
8	"	(63')	0·17	0·23	1·38	0·017	0·005				
9	"	(67')	0·17	0·25	1·35	0·017	0·005				
10	"	(72')	0·17	0·24	1·35	0·016	0·005				
11	Slag pan	(80')						0·4	61·7	26·3	0·3

Table 2. Results of analysis of CaO in steel by Iodine-alcohol method and radioactive method (ppm).

Sampling position and time (min)	Iodine-alcohol method	Radioactive method	Difference
Furnace (19)	31	110	79
Ladle (38)	22	149	127
Mold No 1 (58)	28	17	Δ 11
Mold No 3 (67)	76	42	Δ 34

3.1 に示した比放射能の値を鋼中の CaO(%) に換算することにより、電気炉滓から溶鋼中に入ってきた CaO を求められる。

鋼滓の比放射性は Fig. 1 に示すとおり一定値で、その平均値は 9.73×10^{-9} Ci/g(Slag) である。この値を鋼滓中の CaO のみの重量当りに換算すると 15.7×10^{-9} Ci/g(CaO) となる。溶鋼中の放射能測定単位である 10^{-12} Ci/g(Steel) は溶鋼中に $10^{-12}/15.7 \times 10^{-9}$ g(CaO)/g(Steel), すなわち CaO が 64 ppm 含まれていることに相当する。このようにして放射能値から鋼中の CaO の含有量を換算すると Table 2 のようになる。

Table 2 には、同じ試料を介在物分析法のうち代表的なヨウ素・メタノール法で抽出した後、介在物中の CaO を発光分光分析法により定量した結果と比較して示した。

この結果、電気炉内および取鍋から採取した試料中の CaO の分析値は、放射能法で求めた値が高く、逆に取鍋下ではヨウ素・メタノール法による分析値のほうが高い。ヨウ素・メタノール法では、抽出した介在物中の CaO を分析しているが、放射能法では電気炉滓から鋼中に捲き込んだ介在物としての CaO と、鋼中に溶けこんだ Ca の合計 (Total Ca) を求めているので、このような差が表われたものと考ええる。

なお、炉内および取鍋で放射能法で求めた CaO の値が高いことから、ヨウ素・メタノール法では CaO がヨウ素、メタノール液に解け出し、値が全体的に低くなるのではないかと考えられる。

3.3 鋼塊中の捲込 ^{45}CaO の分布

試験鋼塊の切断面から試料をとり、 ^{45}CaO を抽出後定量した結果を Fig. 2 に示す。かつこ内の数字は同一試料からヨウ素・メタノール法で介在物と抽出し、発光分光分析法により CaO の値を求めた結果である。

放射能測定結果からは、電気炉滓から混入した CaO の分布を知ることができ、一方ヨウ素・メタノール法からは全体の介在物の分布を知ることができる。放射能測定結果によれば鋼中に捲き込んだ ^{45}CaO はかなり不均

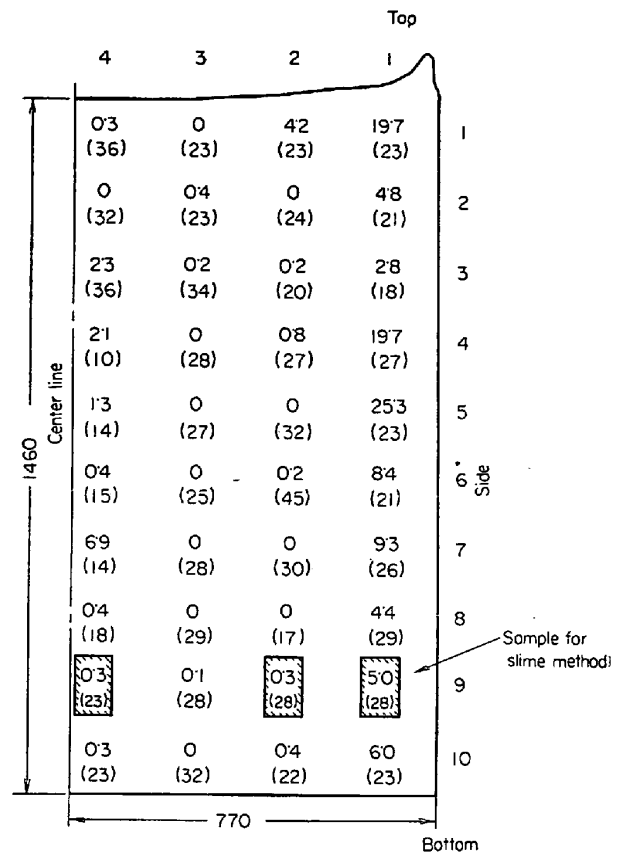


Fig. 2. Distribution of ^{45}Ca in ingot (10^{-12}Ci/g). Figures in blankets denote the results of chemical analysis of CaO by iodine-methanol method (ppm).

一な分布をとり、鋼塊肌に近い部分と、鋼塊の中心部に多いことがわかる。放射能測定値のこのような不均一に比しヨウ素・メタノール法による CaO の分析値はほぼ均一である。

このことから、鋼中介在物中の CaO は、鋼塊全体にほぼ均一に分布するが、鋼滓から捲き込んだ CaO は、浮上分離が遅れたものが、凝固中の thermal convection などにより再び鋼塊の下部まで運ばれるのではないかと推定される。なおヨウ素・メタノール法による CaO 分析値がほぼ一定になる原因は、前述のごとく、介在物中の CaO がヨウ素・メタノールに溶解しきる量があることも考慮する必要がある。

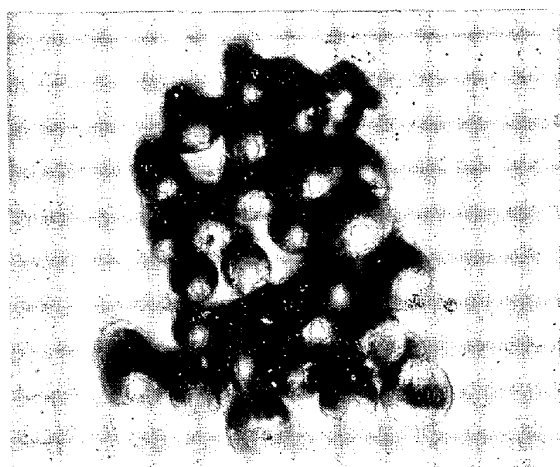
3.4 大型介在物中の CaO の混入源について

Fig. 2 の斜線部からスライム法で抽出した大型介在物を球状のものと非球状のものに分け、球状については粒度分布調査を行なった。球状介在物の外観写真を Photo. 1 に示す。

スライム抽出介在物はそのまま放射能測定用試料皿に均一な厚さに分散させ、試料の放射能を測定した。放射

Table 3. Results of radioactive measurement and chemical analysis of macroscopic inclusions.

Extracted inclusion		Chemical composition (%)					Radioactive measurement		
Extracted position	Form	Al_2O_3	SiO_2	FeO	MnO	CaO	Radioactive intensity (cpm)	Specific radioactivity (10^{-9} Ci/g)	Ratio x (%)
1-9	Spherical	20.1	33.9	9.1	32.0	4.1	18.6	0.46	62
	Non spherical	25.2	33.0	8.7	26.8	4.7	22.6	0.54	73
2-9	Spherical	50.0	23.0	9.5	12.4	4.1	21.2	0.52	70
	Non spherical	50.3	24.0	9.0	10.0	5.2	12.0	0.31	42
4-9	Spherical	52.1	19.1	9.8	9.3	5.6	15.4	0.40	54
	Non spherical	56.9	19.7	8.9	9.2	4.7	15.2	0.41	55

Photo. 1. Spherical inclusions extracted with slime method. $\times 100$ (6/7) Specimen 4-9

能測定後、発光分光分析法により、介在物の組成を求めた。測定結果を Table 3 に示す。

大型介在物中には平均して 4.7% の CaO が含まれているが、この CaO の混入源の 1 つは鋼滓であることは放射能測定値から明らかであるので、この混入率を以下に求める。

鋼滓中ならびに大型介在物中の CaO の組成を C_s , C_i (%) とし、それぞれの比放射能を a_s , a_i (10^{-9} Ci/g) とする。いま大型介在物中の CaO (4.7%) は鋼滓からの混入率を x % とすると、次式がなりたつ。

$$a_i/C_i = a_s \cdot x / C_s \times 100$$

ここで、 a_s は鋼滓中の平均値 9.73×10^{-9} Ci/g を使用し、 C_s は鋼滓中の CaO 組成の平均値 62.0% を使用すれば、大型介在物中の a_i , C_i より x を求めることができる。

このようにして計算した結果を Table 3 に併記した。この結果、キルド鋼大型介在物中の CaO は 50~70% が鋼滓から混入したものであることがわかった。

Table 3 の CaO の混入率については、鋼塊肌に近い 1-9 において若干高い。これは Fig. 2 に示した ^{45}CaO

の分布が鋼塊肌近くで高かったのとある程度対応している。ただし Fig. 2 の ^{45}CaO 分布は、介在物および鋼中 Ca を含めた、total Ca の値を示すが、Table 2 の混入率 x の値は大型介在物についての値である。

Table 3 の CaO の分析値は多数の大型介在物を集めた平均値が 4.7% であることを示すものであるが、他の研究報告によると、EPMA で個々の大型介在物の定量結果が 15~20% に達する介在物が検出されている。このように CaO が富化した大型介在物においては、 CaO の鋼滓からの混入率は当然高くなってくるであろう。

大型介在物中に入ってくる CaO の残りの 30~40% は取鍋付着物、脱酸剤中の Ca 、耐火材などであるが、これらはそれぞれ別途に検討しなければならない。

3.5 鋼滓からの大型介在物への混入率について

前節で求めた大型介在物中の CaO の鋼滓からの混入率から、さらに大型介在物全組成のうち鋼滓から混入した割合を求めることができる。

鋼滓から大型介在物に混入していく際の状態は不明であるが、鋼滓中の CaO 以外の SiO_2 , Al_2O_3 etc も、 CaO が大型介在物に混入していく場合に、その組成を変えないで大型介在物中に取り込まれるものと仮定する。本実験の結果、鋼滓中の CaO 含有率は 62.0% で、大型介在物中の CaO (4.7%) の平均 60% が鋼滓から混入したものであるから、全大型介在物への鋼滓からの混入率は $0.047 \times 0.60 / 0.62$ で求められ、4.5% となる。

この結果、大型介在物への鋼滓からの混入はわずかで、大型介在物の構成はやはり脱酸生成物その他であるといえる。

すなわち、鋼滓それ自体からの混入はわずか 4.5% であるが、鋼滓中の CaO は大型介在物中の CaO の起源としては、ほかに主要な起源がないため、最大のものになっているといえる。

4. 結 言

文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 285
- 2) 一戸: 鉄と鋼, 52 (1966) 10, p. 1681
- 3) 泉田, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 13, p. 1521
- 4) H. M. RICHARDSON: Special report, 77 (Clean Steel), p. 57
- 5) J. CADEK: Iron & Coal, 182 (1961), p. 73
- 6) S. BAECKSTRÖM: M. Jernkontorets Ann., 137 (1953), 4, p. 117
- 7) A. HULTGELN: Metal Technology, 15 (1948), T.P. 2418

キルド鋼の大型介在物中の CaO の混入源を追求するために、放射性焼石灰 ^{45}CaO を 60 t 電気炉鋼滓に投入して実験した結果、以下のことが判明した。

(1) 出鋼後取鍋を保持することは、溶鋼中に捲き込んだ介在物を浮上分離させる効果が大きく、10min間の取鍋保持により最初の介在物総量の40%まで減少する。

(2) キルド鋼中の大型介在物には平均4.7%の CaO が含まれているが、このうち 50~70% は電気炉滓から混入したものである。

リムド鋼の凝固に関する 2, 3 の考察*

成 田 貴 一*

Some Consideration on Solidification of Rimmed Steel

Kiichi NARITA

Synopsis:

The solidification of rimmed steel and the segregation of the elements in the solidified steel are described and discussed.

Experimental results show that the primary blowholes created in the solidifying ingot are very small compared with normal rimmed steel ingot. It will be due to the fact that molten steel of this work are poured more slowly than in ordinary operation. During the solidification with rimming, carbon and sulphur are most remarkably segregated, and phosphorus, not so much as them, white manganese is hardly segregated.

From the autoradiography of ^{198}Au on the cross-section of ingots, it is observed that the solid-liquid interface during the rimming period is very smooth and solidification velocity of liquid steel is reduced from the bottom to the top of ingot. And also the solidification velocity is decreased by the existence of blowholes too. The experimental equations of the solidification velocity are as follows:

$$A_m \cdots \cdots x = 2.15 (\sqrt{t} - 0.37)$$

$$B_m \cdots \cdots x = 2.22 (\sqrt{t} - 0.35)$$

$$C_m \cdots \cdots x = 2.28 (\sqrt{t} - 0.32)$$

$$D_m \cdots \cdots x = 2.00 (\sqrt{t} - 0.25)$$

Symbols A, B, C and D show the portions corresponding to 1/5, 2/5, 3/5 and 4/5 in the height of 10 t flat steel ingot (1800 mm) respectively, and subscripts *u*, *m* and *l* show upper, middle and lower parts in each portion respectively, *x* is the thickness of solidified steel (cm) and *t*, time (min). The thickness of the impure layer ahead of the solid-liquid interface, which, in generally, depends on the solidification velocity of liquid steel, is decreased from the bottom to the top of ingots where the rimming action occurs more violently.

Moreover, by the fundamental consideration based on "BURTON's theory", it is clarified that the CO evolution from the rim-layer during solidification is more intense in low-manganese content ingot than in high-manganese one, and also that the amount of CO evolved is, in either kinds of ingot, much more at the top of ingot than the bottom. This result is very interesting in relating with the powerfulness of rimming action, the degree of deoxidation and the static pressure of liquid steel.

(Received Feb. 15, 1968)

* 昭和42年10月本会講演大会討論会にて発表 昭和43年2月15日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博