

砂疵の成因に関する一考察

塩谷 周三*

STUDY ON THE OCCURRENCE OF SAND MARKS IN STEEL.

Shuzo Shiotani

Synopsis: — By studying the composition, constitution size distribution and time of occurrence, the author has found out sand marks to be the product of reaction between ladle brick and molten steel. The reaction, considered theoretically, gives explanation on occurring procedure and its composition.

I 緒 言

特殊鋼の含有する非金属介在物をその大きさ順に大別すると、砂嘴砂疵顕微鏡的介在物とすることが出来る。砂嘴は稀にみられるものであるが砂疵顕微鏡的介在物は極めて普遍的な存在で、鋼材はこれ等の品位の優秀なことが要求される。殊に砂疵品位は用途によつては鋼材廢却の最も主なる原因の一つである爲、砂疵輕減は製鋼工場の主要命題の一つである。

然るに顕微鏡的介在物の研究の尠大なるに比し、砂疵の研究は全く遅々たるものがあり系統的に論究された報告は未だ見ない様で、組成成因に就いては勿論のこと砂疵品位と製鋼法との關聯性、或は機械的性質への影響等に於ても區々たる見解がとられ、正に砂疵は神出鬼没の感を與へている。砂疵のこの残された多くの空白の章の中、筆者は本論文では生因を中心に砂疵の二三の問題を論じてみたい。

II 組 成

組成判定には一般には化學分析が用ひられて居るが筆者は Wohrman⁽¹⁾の顯微鏡的方法を採用した。化學分析的方法は單獨摘出の不能な砂疵では他の介在物の總和が結果し、又方法論的にも種々の難點があつて必ずしも定量的とは言ひ難い。これに對して顯微鏡的方法は組成の定量結果は勿論望まれないが、對稱が個々であるので砂疵の鋼種別或は鋼塊位置別の組成差や物理的變化と組成の相關性等が一對一對應の下に把握され、更に砂疵の組成即ち構成元素の存在の仕方を知り得るといふ利點がある。

かくして得られた結果を綜合して述べよう。尙紙面の都合上顯微鏡寫眞は省略した。

1) 一般組成: 砂疵の基底は Mn に富んだ Fe-Mn-silicate であるが、この基底内の介在物の有無種類により次の如く分類される。

- i) Fe-Mn-silicate 基底單味のもの
- ii) Al_2O_3 系サンドの介在するもの
- iii) 他の酸化物或は硫化物の介在若しくは附着するもの

特に ii) は一般砂疵の大半を占めるものである。

ロ) 基底組成の鋼種による差異: Mn に富んだ Fe-Mn-silicate 基底は鋼種により多少その組成が異なり、原則的には [Si] が同一ならば [Mn] に富んだ鋼種ほど砂疵の silicate 基底も Mn に富んで居る。

ハ) 基底組成の鋼塊位置による差異: 砂疵基底は鋼種のみならず鋼塊位置によつても異なる。但しこの變化は鋼種により明瞭なものと然らざるものがある。例へば 1137 の如く [Si] 低く [Mn] の高い鋼種では鋼塊周邊部砂疵に比して中心部のものは、より Mn の高い基底を持つている。これに對して [Mn], [Si] ともに普通である 1004 や [Mn] が高くとも [Si] が共に高い 1234 では何等兩者の基底組成に見るべき差異が無い。

III 生 因

1] 發生時期: 砂疵の發生時期を確むるため次の四階段、即ち i) 出鋼直前爐内 ii) 出鋼直後取鍋上部 iii) 注入中期取鍋下部 iv) 注入終期取鍋下部の急冷小型試料を多數溶解より採取、砂疵疵見試験並びに顯微鏡的検査を行つた。

その結果砂疵の生成は、熔鋼が取鍋に傾注された直後より初まり注入終期まで消滅しないこと、換言すれば熔鋼が取鍋に保持される限り砂疵の生成は繼續されるものであることが判明した。いま非金属介在物が取鍋より採取した鋼に存在する原因として次の諸項目が、擧げられる。

- A) 出鋼時に於る鋼滓の混入
- B) 出鋼時熔鋼の激突による取鍋煉瓦の剝脫混入
- C) 高温による煉瓦の物理的熔融
- D) 脫酸生成物の凝集肥大

* 日本鋼管株式會社富山電氣製鐵所

E) 凝固脱酸生成物

F) 熔鋼一取鍋煉瓦間反応生成物

A, B並びにCはその儘では砂疵の生因で無いことは砂疵組成より簡単に知ることが出来る。又砂疵の浮

上速度の考察及び強制脱酸間もなき爐内に何等出現を見ずして終始取鍋内にその存在が限られている事實よりD, Eもその主因とは認め難い。従つて砂疵は、詳細な考察は省略したが熔鋼一取鍋煉瓦間反応生成物であると、一應は推定されるのである。

第 1 表

Table with 2 main sections: 鋼滓組成 (Slag Composition) and 鋼液組成 (Metal Composition). Each section has columns for elements like C, Mn, Si, P, S, and O, with rows for different samples (e.g., 530A, 581A, etc.).

2) 溶解試験: 前節に於て砂疵の生因と考へられるに至つた熔鋼一取鍋煉瓦間反応の存在を量的質的に確むるため次の試験溶解を行つた。

供試鋼種は炭素鋼, 低Mn鋼 (Mn0.8~1.10%), Si-Mn鋼 (Mn0.6~0.8, Si1.5~1.8) を用ひ同一爐で可及的同一條件の下に熔製し, 前述 i) ii) iv) の階段より鋼浴鋼滓分析試料酸素試料砂疵及びサンド分析試料を採取した。第1表はその結果を示す。

いま爐内より取鍋終期へかけての鋼滓の量的質的變化を考へるに當つて, 鋼滓重量の實測の不可能なこの場合絶対量的考察は勿論出来ないで, 取扱ひは 對量的に進めざるを得ない。それにはシヤモット中の Ca が極めて少くこれに反して鋼滓は多量の Ca を含むことからして鋼滓の Ca は終始不變と看され, その%の見掛けの減少は鋼滓増量による稀釋と考へて, 第1表の各成分%をすべて爐内鋼滓重量に對する%に換算した, 第2表はこれを示す。

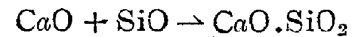
表中mは爐内(A)より取鍋初期(B)へかけての

第 2 表

Table showing the conversion of percentages from the slag composition table to a common basis. It includes columns for elements like CaO, SiO2, FeO, MnO, Al2O3, MgO, Fe, Si, P, S, and O, with rows for samples 1A through 11C.

見掛け ΣCaO %の増加率, 他も同様の増加率, 又(1)を附せるはこれ等を用ひて計算された實際の増加を示す換算値である。尙表中記載の自由成分は Schenck の鋼滓方程式の近似計算により算出されたものである。

さて鋼滓とシヤモット煉瓦間の反應の中最も主なるものは次式によるものである。

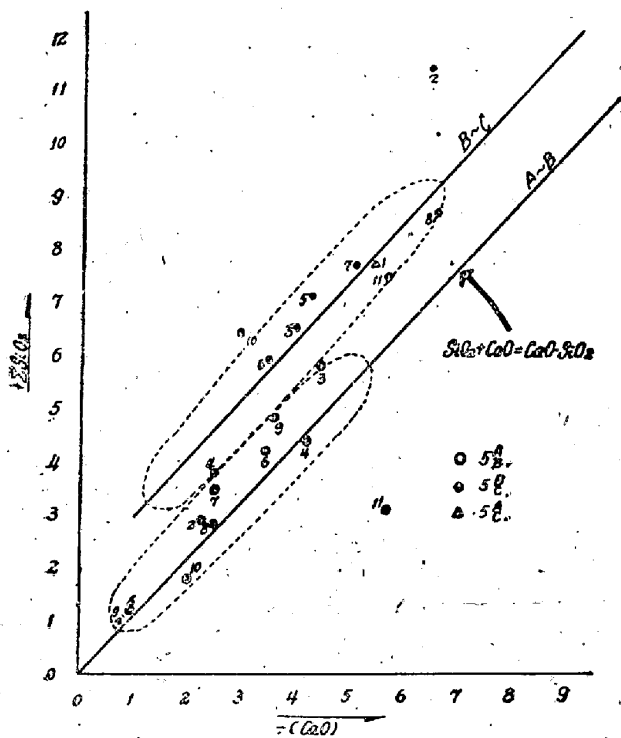


従つて各階段の(CaO)の減少と ΣSiO2の増加とを比較して, 若し ΣSiO2の増加が鋼滓のみによるならば當然 +ΣSiO2と -(CaO)は

x = 1.09 y

の直線を形成すべきである。この關係は只に A) 項のみならず B) C) による煉瓦も鋼滓に浮上すれば容易にこの反應を行ふであらう

から、これ等もこれに準ずるであらう。従つて今 D) 項が極めて微量として省略するとすれば、取鍋内鋼滓増量が A) B) C) 項のみによるものならば當然 ΣSiO_2 の増量は (CaO) の減量に對して上式線上に配置さるべきである。これを見るために $-(\text{CaO})'$; $+\Sigma\text{SiO}_2'$ をプロットしたのが第 1 圖である。



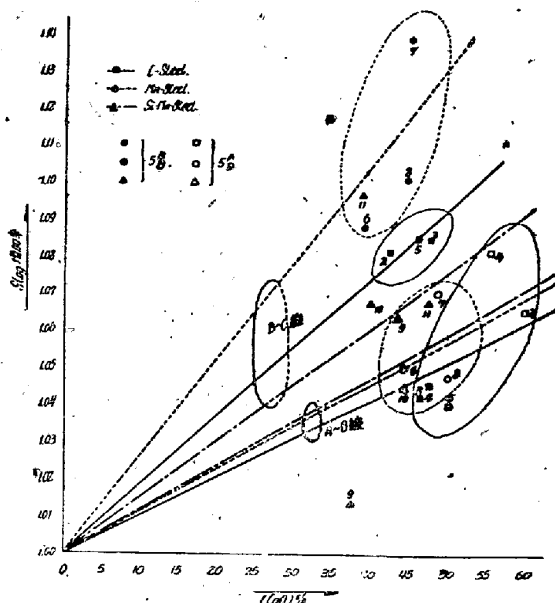
第 1 圖

圖より明らかなことは爐内より取鍋初期への變化を示す A~B 線は正確に $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の反線と一致することで、これは取鍋初期の煉瓦浸蝕の全ては鋼滓によるものなることを示すものである。

然るに取鍋初期より終期へかけての變化を示す B~C 線は A~B 線と合致せずその上部に位置している。これは取鍋初期より終期へかけては鋼滓が取鍋煉瓦を食ふ以外に尚 ΣSiO_2 の増加を來す別の道があること、然もそれは (CaO) の作用に對して安定な形で補給されていることを意味するものである。この取鍋内鋼滓増量の原因は、上述鋼滓増量の原因よりも明らかな如く熔鋼—煉瓦間反應の存在以外には無いのであつて、こゝに熔鋼—取鍋煉瓦間反應の存在を實驗し得るのである。

次にこの熔鋼—取鍋煉瓦間反應の鋼種による差異に就て調べてみよう。第 1 圖は (CaO) の變化を軸にとつた爲時間の變動等の factor が入りこの關係は不明瞭なので、直接鋼滓の同一煉瓦浸蝕作用に對する鋼滓増量を圖示してみた。第 2 圖はこれを示す。

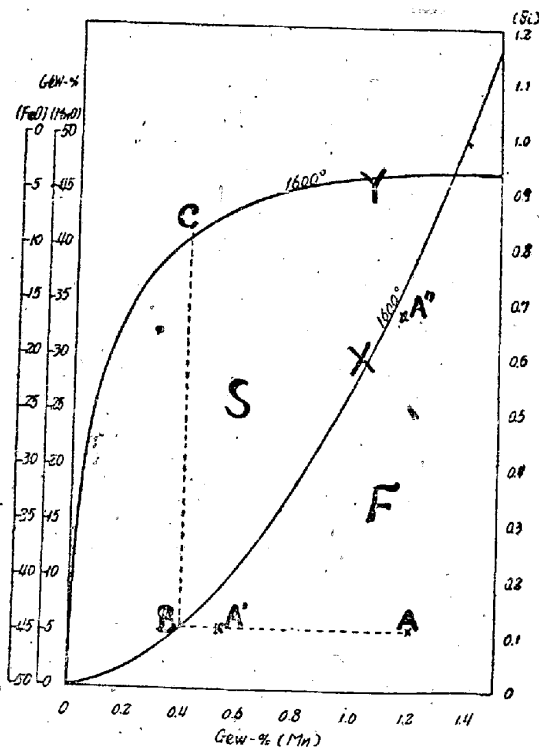
可成りの分散もみられるが大體 A~B 線は各鋼種共



第 2 圖

同一の位置に位することは前圖で得られた如く、この階段間では鋼滓増量は鋼種に無關係に鋼滓のみに起因することを意味するものがある。これに反して B~C 線が甚だしく鋼種差を示していることはこの階段間での鋼滓増量は鋼滓によるものに非ずして熔鋼そのもの作用によるからである。即ち Mn 鋼は熔鋼—取鍋煉瓦間反應最も激しく、炭素鋼これに次ぎ、Si-Mn 鋼は極めて不活潑である。

以上により熔鋼—取鍋煉瓦間反應の實在とその鋼種特性を知ることが出來た。



第 3 圖

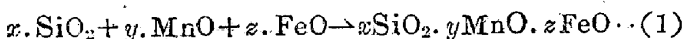
3] 生因：上に述べ来たことより砂疵は Mn に富んだ Fe-Mn silicate の基底組成を持つこと、しかもそれは取鍋内に於て熔鋼と煉瓦間の反応によつて生成されることを知つたが續いてこれの理論的考察を進めてみよう。

F. Kōvber - W. Oelsen⁽²⁾ は熔鐵が [Si], [Mn] で脱酸された際の脱酸生成物に就き第3圖の關係を明らかにした。

即ち圖のS界域に位する [Si], [Mn] では脱酸生成物は固體 SiO₂ のみを、F界域では SiO₂ に未飽和の熔融狀 Fe-Mn silicate を生ずる。

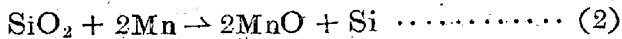
又兩界域の境界線上の [Si], [Mn] では脱酸生成物は SiO₂ に飽和した Fe-Mn silicate で K - H によれば SiO₂ は常に50%で殘餘の FeO, MnO は Y 曲線により決定されるとしている。

今こゝに F 界域の熔鋼に固體 SiO₂ が接觸したとすれば、この熔鋼は元來未飽和の珪酸鹽熔液と平衡すべきであるから當然次式の反應

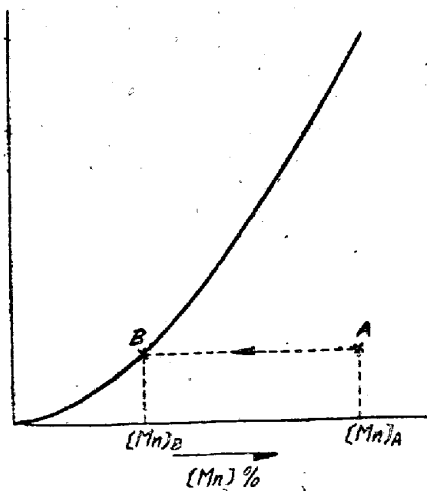


の下に固體 SiO₂ は次第にその%を低下し、遂に X 線上の三元飽和珪酸鹽となつて熔融する。

一方これに對應して熔鋼に於ては P. Bardenheuer - G. Thanheiser⁽³⁾ が酸性平爐の熔解過程の實驗より得たと同様の経過が起ると考へられる。即ち第4圖の如く A 點組成の熔鋼は SiO₂ と



の如く反應し只矢印の方向に [Mn] 消費を續けつゝ遂に飽和曲線上に至るまで成分移動を行ふのである。

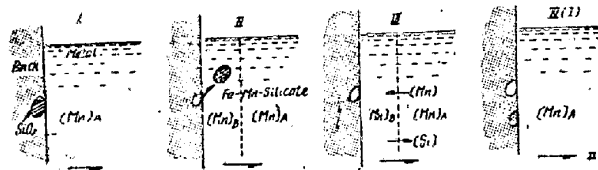


第 4 圖

さて取鍋煉瓦に近接せる熔鋼の薄層を考へれば上述のことは全く同様に行なはれて、シヤモット煉瓦中の固體 SiO₂ は主として (2) 式の反應の下に生じた MnO 及び既存の MnO, FeO と (1) 式の反應を行ひつゝ飽和曲線上の組成に至

るまで%低下を續け遂に熔融、熔鋼中に離脱浮上する。この離脱し熔鋼中に入つた Fe-Mn silicate は後述する如く更に熔鋼と平衡すべき安定な成分の三元熔融珪酸鹽へと移動するのであるが、この珪酸鹽の鋼中に殘

留したものが砂疵そのものであると考へられるのである。然りとすれば砂疵の生成機構は第5圖の如く圖示することが出来る。



第 5 圖

IV 二三の考察

次に上述の生成機構より砂疵の性質舉動の二三に就て考察してみよう。

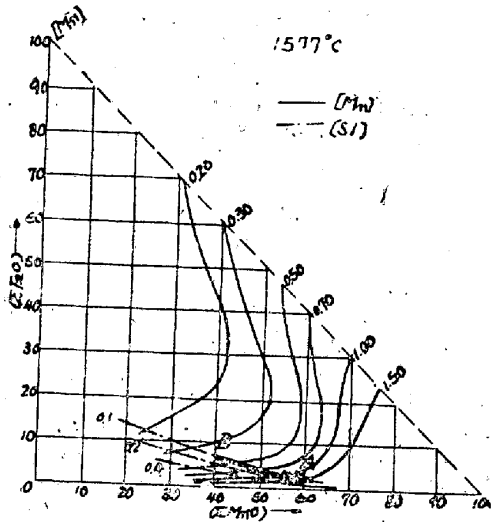
1] 組成に就て：砂疵の組成に就て II で述べた所を要約すれば

- i] 一般基底組成………Mn に富んだ Fe - Mn silicate である、
- ii] 砂疵内介在物………一般には Al₂O₃ 系サンドが介在す。
- iii] 基底組成の鋼種特性………同一 [Si] ならば [Mn] の高い鋼種ほど silicate の Mn も高い。
- iv] 基底組成の鋼塊位置特性………外周部のものより中心部に近いものは Mn に富んでいるが、この傾向は鋼種により顯著なものと然らざるものがある。

これを説明するに當つて今一度砂疵の生成機構を振り返つてみよう。砂疵は [Mn], [Si] が第3圖の未飽和熔融珪酸鹽區域に在る熔鋼 A とシヤモット煉瓦中の SiO₂ が接觸している時、煉瓦に近接せる熔鋼薄層内で A → B 方向に [Mn] 消費が行なはれ主としてその際生成せられる MnO と固體 SiO₂ が反應し、その結果生じた三元珪酸鹽は熔鋼薄層の組成が B に達した時、これに平衡する C 組成となつて熔融し熔鋼中に離脱するのであつた。従つて一般構造用特殊鋼では生成當時の砂疵母體は第3圖より明らかな如く SiO₂ = 50%, MnO = 43~45, FeO = 7~5 で明らかに Mn に富む Fe-Mn silicate である。この砂疵母體は更に熔鋼と反應し後述する如く一般には更に Mn 富化の方向を進るので、砂疵基底組成は Mn に富む Fe-Mn silicate であるといふ實驗的事實は充分理解されるのである。

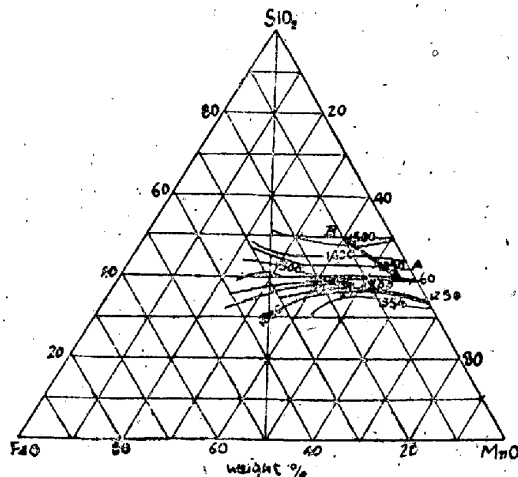
次にこの砂疵母體の熔融離脱のシヤモット煉瓦中の他の成分も包まれて浮上することは容易に想像される所である。耐火煉瓦の組成は大體 ΣSiO₂ = ~70~ ΣAl₂O₃ = ~30~ で Al₂O₃ は SiO₂ に次いで多量に存在するから砂疵内に Al₂O₃ 系サンドの多く見られるのもこれ又當然である。

さてかくの如くして離脱浮上するC組成の原始砂疵は煉瓦近接薄層のB組成熔鋼と平衡にあつたのであるが、今やA組成熔鋼中に浸入したので再びこれと平衡すべく成分移動を行なはねばならぬ。Schenck⁽⁴⁾はFeO-MnO-SiO₂ 鋼滓と平衡にある熔鋼の[Mn], [Si]と(ΣMnO), (ΣFeO)の関係を與へている。第6圖はこれを示す。



第 6 圖

と接觸するにつれ移行すべき最終組成とを示すものである。この砂疵の成分移行は圖の曲線形より知らるごとくFeOの變化は乏しいがMnOは大きく増大する。従つて第3圖に示せる如く同一[Si]の[Mn]の異なる二鋼種A, A'を考へるとき、生誕する原始砂疵は共に同一組成であるが(第3圖のC點組成), 熔鋼と接觸するにつれ次第にA'鋼種即ち[Mn]の低い鋼種よりも[Mn]の高いA鋼種の砂疵がよりMnに富むことになるのである。



第 7 圖

一方FeO-MnO-SiO₂系の等液相線圖第7圖から見られる如く上述の成分移動は丁度融解點低下の方向を

進つていることからして鍛錬による延伸性も次第に向上することが理解される。

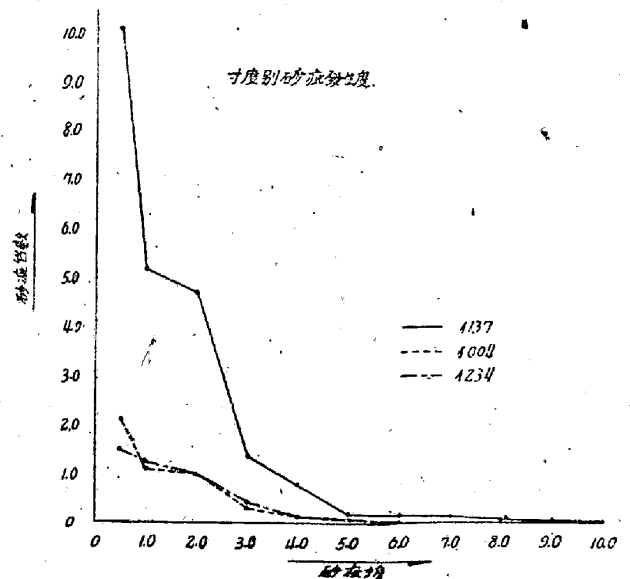
次に砂疵基底組成が鋼塊内位置を異にするとき差異を示すがその差異も鋼種により著しいものと然らざるものがあることに就て考察しよう。いま第8圖のA, A'二鋼種を例に取つて考へてみるに、上述した如く原始砂疵は共にC組成を持つているが離脱熔鋼中に浸入するにつれA熔鋼或はA'熔鋼と平衡すべき新組成に移行する。この移行は時間経過と共に進捗するのであるから、鋼塊外周部の如く熔融状態の短きものより大型鋼塊の中心部の如き長く熔融状態を保つ所ではよくこの移行は進捗すべきは論を俟たない。

A鋼種の如く原始砂疵の生誕環境をなしたB熔鋼と甚だしく組成の異なる鋼種に於てはこの鋼塊周邊部と中心部の砂疵の基底組成の差異の顯著に現るべきは當然で、1137等はこれに屬する。

然るにA'鋼種に於ては熔鋼それ自身の組成がB熔鋼と殆んど等しいため、原始砂疵はA'熔鋼ともほぼ平衡を保ち成分移行は行なはれないから、熔鋼と砂疵の接觸時間の如何は何等砂疵の組成變化をもたらさない。従つて鋼塊位置を異にした砂疵の成分の差異と言ふものは殆んど無いのである。1234等はこれに屬するのである。

一般的に言へば、飽和珪酸鹽曲線より未飽和珪酸鹽區域に深く位置する鋼種ほど砂疵基底組成の鋼塊内位置差を生じ、しかもその差異は大型鋼塊ほどより著しいといへる。

2) 砂疵の發生傾向に就て： 砂疵の發生傾向は鋼種により著しい差異を示す。

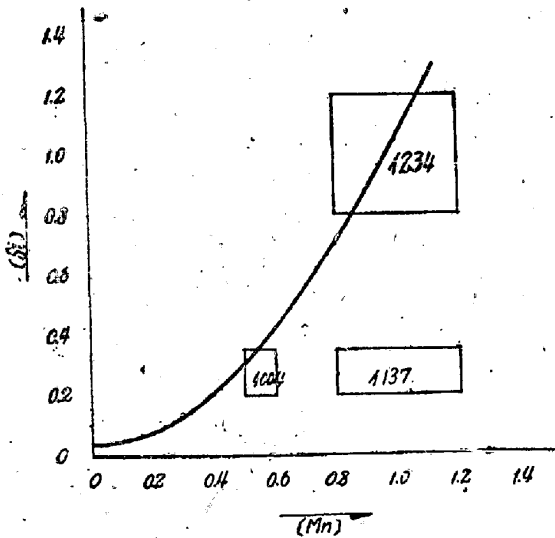


第 8 圖

第8圖は當工場操業以來の鍛造棒鋼の全三段削試験

成績を砂疵寸度別平均値を以て示したものである。試片寸法は(67φ+54φ+36φ)×100^m/mである。

圖は1137, 發生傾向著しく大で1004, 1234大體同程度なることを示している。この著しい鋼種差は前述砂疵生成機構より容易に理解される。第4圖で説明した如く砂疵の發生量は主としてMnOの供給量に左右される。この供給量は[Mn]_A-[Mn]_Bに比例することからして當然未飽和珪酸鹽區域に深く位置する鋼種程砂疵の發生傾向は大でなければならない。第8圖に用いた三鋼種に就てこれを確むるためその成分規格を脱酸生成物圖に記入した。第9圖はこれを示す。



第 9 圖

詳細な論究は省略するがこの圖では飽和曲線としてKöyber-OelsenとHertyの中間線を用いたが明らかに上述のことが見られるのである。III(4)溶解試験に於て取鍋内鋼滓量の増加率が鋼種により異なる結果が得られたが、このことも同一の事實を物語るものであつて、同様の基盤より説明される。

尙本文では省略するが同一鋼番の鋼番別砂疵發生傾向も推計學的な考察の下では全く同様の傾向が見られるのである。

3) 熱間加工による砂疵の伸延度に就て： 周知の如く砂疵は熱間加工により伸延される。この砂疵の伸延度は汽鎚とロールの如く加工形式によつても左右されるが時に鋼種により鋼塊内位置により著しい差異が見られる。筆者は多數鋼塊に就て調査を行つたが本文では1137, 1234, 1004の三鋼種につき汽鎚加工を施した1ton鋼塊を用ひて得た結果を報告する。

平均砂疵寸度(S)は各砂疵寸度群の中央値(m)を用ひ次式より算出した。

$$S = \frac{\sum nm}{\sum n} \quad n: \text{各砂疵寸度群の砂疵總數}$$

i) 鋼種別差： いま伸延度(δ)として、

$$\delta = \frac{(l-l_0)}{l_0} / (f-f_0) \times 100 \quad \begin{matrix} l_1 l_0 & \text{砂疵寸度} \\ f_1 f_0 & \text{鍛延係數} \end{matrix}$$

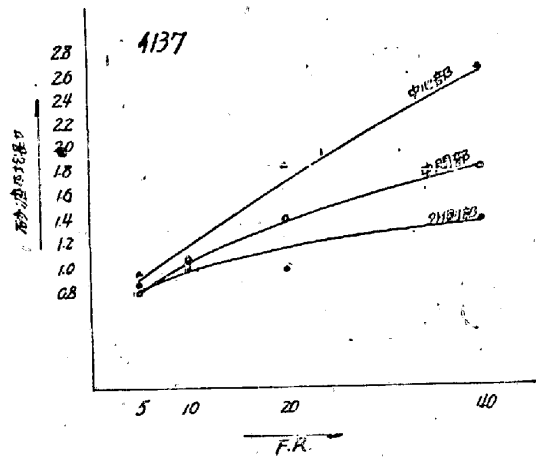
を用ひ比較のため棒鋼中心層を取つて比較すると第3表の如き結果が得られた。

第 3 表

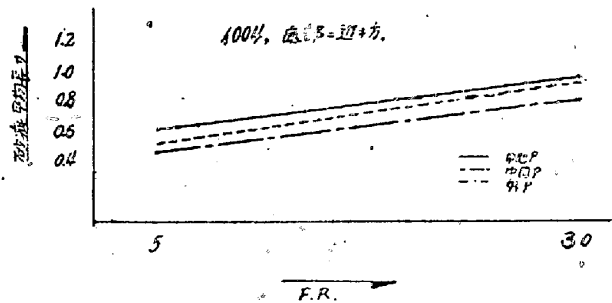
鋼 種	鋼 塊 位 置	δ
1 137	頭 部	4.95
1 004	中 央 部	2.03
1 234	頭 部	0.93
〃	底 部	~

明らかに伸延度に鋼種差が見られる。即ち1137の砂疵は最も伸延度大で1004これに次ぎ1234に至つては極めて少く頭部側は未だ多少の伸びをみせるが底部に至つてはδ=0といふ結果さへ生じている。

ii) 鋼塊内位置差： 次に鋼塊内位置別平均砂疵長さとの鍛鍊係數との關係を示す。

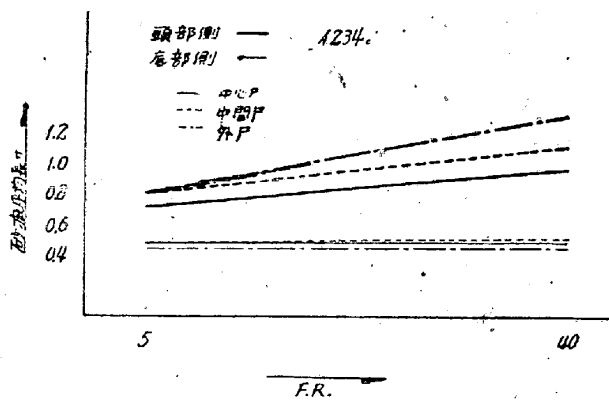


第 10 圖



第 11 圖

圖10, 11, 12はこれであるが先づ1137に於ては外層部中間部中心部の各層砂疵は鍛鍊係數の増加と共に著しい伸びをみせつゝ然かも各層間に確然たる差異を示して中心部に近づく程よりよく伸びている。これに對して1004は各層砂疵は鍛延につれ軽度の伸延が行なはれ1137同様中心部層平均砂疵長さが大きくなつ



第 12 圖

て居るがその差は極めて小さい。然るに 1234 に至つては底部側は勿論頭部側といへども各層の序列は全く亂れ變動そのものの觀を呈している。

以上のよつて生ずる所以は砂疵生成機構よりすれば當然のことで、基本事項については既に IV(1) で述べた所である。さて 1187, 1004, 1234 の三鋼種に於ては最初溶鋼の煉瓦接觸層に誕生する原始砂疵は共に殆んど同じ組成で SiO_2 約 50% の伸延性の乏しいものである。然るに第 9 圖に見られる如く 1187 ではこの原始砂疵は溶鋼と甚だしく不平衡にあるため煉瓦壁より離脱し溶鋼と接觸するにつれ次第に成分移動を行ひ(第 6 圖), その結果 MnO に富んだ溶融點の低い伸延性の大きなものになる(第 7 圖)。

この成分移動は時間経過と共に進展するから凝固組

成の生成順序がそのまま成分移動の程度を示して、鋼塊外層部より中間部、更に中心部と明確な伸延度の増加を來すのである。これに對して 1004 は原始砂疵が 1187 より遙るかに溶鋼と平衡に近づいているため、成分移動が輕微で MnO の富化が少いので伸延度も小さく、又鋼塊内位置別差異も小さいのである。1234 では 1004 より更に原始砂疵は平衡にあるため成分移動は僅少で殊に底部側の如く急冷部分ではこれが全く行なはれず従つて砂疵平均長さは鍛鍊係數に無關係で伸延度 0 を示し各層の砂疵平均長さの序列も變動の蔭に無くされてしもうのである。

終りに本研究に終始御指導を賜はつた日本鋼管技師菅部誠博士並びに御鞭撻御助言をいただいた日本鋼管富山電氣製鐵所瀧澤所長に感謝の意を表する次第である。尙若林正巳、清水武雄、長澤四郎三君の共力による所多大なるを併せて深謝する。(昭 23.5.12 寄稿)

文 献

- (1) C. R. E. Wöhrman: Inclusion in iron (American Society for Steel Treating, Cleveland).
- (2) F. Köyber-W. Oelsen: Stahl und Eisen, 54(1934).
- (3) P. Bardenheuer - G. Thanheiser: Mit. Kais-Wilh-Inst. Eisenforsch. Düsse[d. 16(1934).
- (4) H. Schenck: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse B. 1.
- (5) W. R. Maddocks: Ceram. Aks. 15(5) 169(1936).

熔銑爐熔解に関する二、三の實驗 (I)

(日本鐵鋼協會第 34 回講演大會講演 昭 22.10)

前 川 靜 彌* 山 下 健*

STUDY ON CUPOLA MELTING (I)

Shizuya Maekawa, Takeshi Yamashita

Synopsis: — The authors have examined burning condition in the small cupola. The results of experiment is as follows:

- (1) It produces CO_2 and CO gases at the same time.
- (2) Melting zone shows concave state.
- (3) The wall is exceedingly fused by materials, slag and gases.

(I) 緒 言

最近コークスの品質が低下しその形状も小となつてこれをその儘熔銑爐に使用する場合、通風障碍や飛散によつて良好な熔解作業を行ふ事は仲々困難であり、又コシキ爐に熱風を利用することは實際問題として容

易に實現し難い状態なので、冷風に依つても高温の湯を得る様な操業法を確立するために行つた二、三の實驗経過を取纏めて報告する次第である。

(II) 實驗第 1 爐内の燃焼に関する實驗

1 豫備實驗 (小型爐に依る)

- (1) 實驗準備 第 1 圖に示す小型爐を使用して爐

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部