

尙今後他の鋼種に就ても打撃試験を施行し比較検討する豫定である。又オーステンパー法と普通の焼入焼戻法

が耐久度に及ぼす影響に就てに追求する豫定である。

(昭和24年1月寄稿)

## 製鋼過程に於ける非金属介在物の定量法及除去法 (I)

### 非金属介在物定量法の研究

(昭22. 4. 日本鐵鋼協會第33回講演大會講演 於東京)

越谷 粕藏\*

#### METHOD FOR THE DETERMINATION AND ELIMINATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN MOLTEN STEEL (I)

(Determination of non-Metallic inclusion)

*Kasuzo Koshiya*

##### Synopsis;

Various chemical methods for the determination of non-metallic inclusions in metal were re-examined. Among various residual analyses, above all the nitric acid method was recognized as the most suitable one.

In molten steel including silicon, the reaction,  $\text{FeO} + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2$ , occurs during solidification and new inclusion appears in addition to the true inclusion. Therefore the quantity of inclusions depends on the verocity of solidification, that is, on the size of ingot mould. In case of no silicon bath, it is almost equal independent of solidifying velocity.

Therefore a special vacuum samspling apparatus is required for the purpose of measuring true inclusion in molten steel, but it is inconvenient for ordinary use. For that reason a small iron ingot mould—its size was determind, considering to check the segregation of inclusions—was adopted in order to make the condition of-solidification constant.

If the standard sample is forged before analysis, the value of inclusion will be higher. The inclusions that increase by forging are  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{FeO}$  and  $\text{MnO}$  rather usually decrease a little.

### I. 緒言

非金属介在物の多い鋼は種々の缺陷が現はれるので、出来得るだけ介在物の少い鋼を製造しようと早くから並々ならぬ努力が拂はれてゐる。従て製鋼過程に於て非金属介在物を減少せしめる熔解法の研究及定量法の研究は多數發表されてゐる。これらの文献を通覽すると、介在物量及舉動に就ては殆ど究明し盡されてゐる觀があるが、一步を進めて、製鋼過程に於て爐内熔鋼中に實際に存在してゐる介在物量及外部から混入して來る量、或は熔鋼の凝固時に生成する介在物、更に鋼塊の鍛鍊及熱處理等に依て介在物が量的に如何に變化するか等に關して殆ど不明である。これらのことが或程度究明された

とすれば、介在物を減少せしめる熔解法にて適切な手段方法が生れて來る筈で、一段と熔解法を進歩することにならう。併もこれらのことを究明する爲には、第一に介在物の定量法が確立されなければならない。筆者は第1報に於て非金属介在物の定量法を確立し、この分析法を適用して製鋼過程に於ける非金属介在物除去法の核心となる諸條件を研究し、これらを各製鋼法に適用した結果を取纏めて第2報とした。

### II. 定量法の研究

#### 1. 各種定量法の得失

日本製鋼所室蘭製作所

第 1 表 残渣分析法の種類とその得失

方 法	長 所	短 所
酸 溶 解 法	1) 多数の試料を同時に分析出来る。 2) 操作簡単で分析値の再現性が大。 3) $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主體とする所謂サンド分析に適す。サンドの形態の観察可能。 4) 殆ど總ての實用鋼に適用出来る。	1) $\text{FeO}$ , $\text{MnO}$ , $\text{CaO}$ の多い介在物は測定出来ない。 2) 全酸化物の測定は不可能。
鹽 素 法	1) 鹽素化の溫度を調節し残渣の溶解に日特液を使用すれば實用鋼種の大部分に適用出来る。 2) 精鍊中の熔鋼試料にも利用出来る。	1) 試料の處理量が少い。 2) 有毒ガスを使用する爲装置及操作が厄介。 3) $\text{MnO}$ は定量され難い。
ヨ ー ド ア ル コ ー ル 法	1) 全酸化物が定量出来る。 2) 残渣處理を必要としない。 3) 製鋼の精密研究に有益。	1) 分析操作が繁雜。 2) $\text{Cr}$ 0.4% 以上の鋼には適用されない。
ヨ ー ド 水 溶 液 法	1) アルコール法よりも操作簡單。 2) 酸溶解法よりも測定し得る酸化物が多い。 3) 原鐵中の酸化鐵定量に適す。	1) 分析値に偏差が多く再現性が少い。 2) 特殊鋼には不適當。
電 解 法	1) 試料の採取量(溶解量)の加減が容易。 2) 全酸化物及硫化物が分析し得る可能性がある。	1) 水酸化鐵の混入防止炭化物の分解法に良法がない。 2) 一般に實用し得る程研究されてゐない。

製鋼過程の熔鋼に含有されてゐる非金属介在物の種類は多いが、鋼材に於て所謂砂疵(サンド)となつて現はれるものが最も重要である。この介在物の定量法に就ては極めて多数の研究が發表されてゐるが、製鋼作業に於ては介在物を定量的に測定することが必要であるから現在のところ所謂残渣分析法が最も適當である。

残渣分析法としては酸溶解法、鹽素法、ヨードアルコール法、ヨード水溶液法及電解法が主なるものである。これらの各方法に就て實驗的に比較検討した結果を總括すれば第1表の如き結論を得た。

第1表に依れば何れの方法も一長一短があり、理想的な定量法は確立されてゐない。一般に全酸化物の定量法としてはヨードアルコール法が最も優秀であるが、この方法は適用可能の鋼種範囲が狭く特殊鋼には殆ど利用し難い重大缺陷がある。これに反して酸溶解法は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の酸化物以外は測定されない代りに殆ど總ての鋼種に適用される強味を持つてゐる。而も所謂砂疵として鋼質に最も關係を有するのは  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の所謂サンドであるから、これを定量出来る酸溶解法は最も實用的である。

酸溶解法にも硝酸法、硫酸法、及鹽酸法の三法があるが、これらを比較實驗した結果、鹽酸法は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の定量には適するが、極めて限定された方法である。これに反して硝酸法及硫酸法は普遍的な方法で特に硝酸法が最も

實用的である。硝酸法及硫酸法は本邦の主要製鋼所に於て廣く實用されてゐる。特に硝酸法に就ては小林博士<sup>1)</sup>、及三井氏<sup>2)</sup>が詳細に分析法を檢討してゐるが、筆者は更に分析法を吟味し熔鋼試料の分析にも適する様に學振法に多少の訂正を加へて後記の分析法を確立した。

## 2. 熔鋼試料の採取法

鐵鋼中の非金属介在物定量法としては硝酸法が最も再現性ある良好な結果を與へるに拘らず、製鋼作業中の熔鋼試料に適用すると極めて大きな偏差を示すことがある。これに就ては既に小林博士<sup>1)</sup>が報告している通りである。この現象は分析法が悪いのではなく、測定せんとする熔鋼の成分及その試料の採取條件に影響される事が判明した。例へば  $20 \times 100 \text{mm}$  の丸型  $\text{Cu}$  ケースと  $80 \times 100 \text{mm}$  の丸型  $\text{Fe}$  ケースに同一の熔鋼を同時に注入して凝固の速度を變化させた一例を示せば第2表の通りで、凝固速度の遅い  $\text{Fe}$  ケースの場合が介在物量が多く、特に注目すべきは熔鋼の成分が著しく影響することである。即ち  $\text{Si}$  を含有して  $\text{C}$  低く、従つて  $[\text{FeO}]$  の多いもの程介在物量に偏差が多く試料採取條件が重要で

- 1) 小林, 金森, 越谷 鐵と鋼 第25年 1078頁
- 2) 三井, 小東 日本金屬學會誌 第5號(昭18年) 220頁

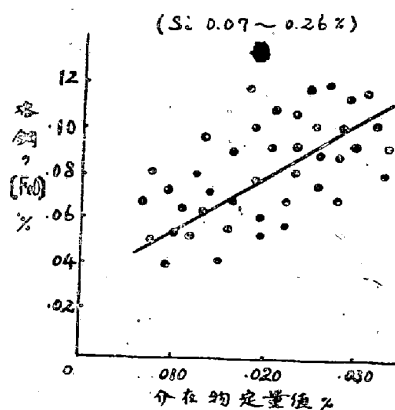
第 2 表 熔鋼成分と凝固條件が介在物量に及ぼす影響

製 鋼 爐	時 期	熔 鋼 成 分 %				ケースの種類 及 太  さ		介 在 物 (%)
		C	Si	Mn	[FeO]			
酸 性 平 爐	差物前	0.18	0.08	0.09	0.095	20 mm / 80 mm	Cu Fe	0.024 0.035
		0.30	0.08	0.09	0.075	20 80	Cu Fe	0.020 0.025
鹽 基 性 電 弧 爐	酸化期	0.12	tr	0.10	0.140	20 80	Cu Fe	0.012 0.014
		0.22	0.01	0.11	0.098	20 80	Cu Fe	0.011 0.012
	還元期	0.24	0.08	0.22	0.070	20 80	Cu Fe	0.013 0.017
		0.30	0.21	0.43	0.055	20 80	Cu Fe	0.009 0.010

あることが判る。従て酸性爐熔解や鹽基性爐の還元期には特に注意を要する問題である。

Si を含有し [FeO] の多い熔鋼程介在物が増加することは、熔鋼の凝固時に、 $[FeO] + Si \rightarrow SiO_2$  なる反應が進行して新に微細な介在物が作られ、その大部分が浮揚せず鋼中に残留し見掛上熔鋼中に含有されてゐた介在物として測定されたものである。従て熔鋼中の眞の介在物を測定する爲には、溫度低下に依る脱酸反應の進行を完全に阻止しなければならない。單なる急冷程度では完全に阻止することは出来なく、現在のところでは眞空(減壓)採取法が唯一の方法である<sup>1)</sup>。眞空採取法に依れば熔鋼の成分に關係なく、熔鋼中に實在してゐた介在物のみを測定することが出来るが、この採取器は一回毎に製作することが必要であり、採取要領も熟練を要するので、特別の場合でなければ採用し難い。従て簡易で日常容易に利用し得る装置に就て非常な苦心を拂つたが遂に成功するに至らなかつた。

普通に採取した小鋼塊試料では、爐内熔鋼に實在してゐた介在物は測定されないにしても、その熔鋼が凝固して鋼塊となつた時の介在物量を暗示するものである。換言すれば熔鋼中に潜在する介在物量をも併せて示すものであつて、第1圖に示す如く熔鋼中の FeO が多いもの程介在物量が高い事實がこれを裏書してゐる。従て適當の方法で凝固後の介在物をも併せて定量の方が脱酸鋼に對して實際的であらう。又 Si を含有しない熔鋼に對しては、介在物の外に [FeO] を測定して介在物量に併記すれば、脱酸後の介在物量も推定されて好都合であ



第 1 圖 介在物定量値と [FeO] との關係

る。勿論この FeO が全部測定される介在物に變化する譯ではないが第 1 圖の如き量的傾向を示すところに意義がある。

以上の如く現在のところ従來行はれてゐる小鋼塊試料採取法で熔鋼の介在物を定量する外ないが、この場

合同一熔鋼に對しては常に同一の定量値を示す試料採取法が必要である。即ち凝固條件が大體一定であると共に介在物が偏析することなく均一に含有されてゐることが必要である。この爲に種々の形の鑄型を造つて比較し、次の大ききものが適當であることが判つた。

熔鋼試料の標準大小

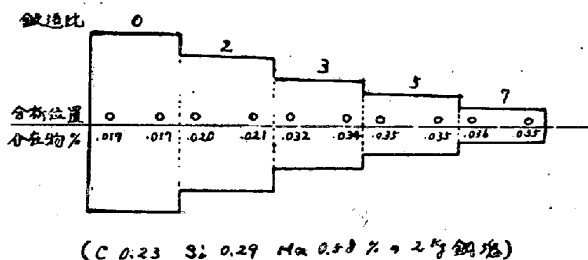
- 底部の直径 35mm
- 頂部の直径 40mm
- 高 　　　　　約 130 mm
- 鐵製丸型鑄型厚さ 約 10mm

上記標準の熔鋼試料でも採取のまま介在物を定量した場合と、これを一旦鍛造した後に定量した場合とでは稍著しい變化があつて、通常鍛鍊後の方が高値を示す傾向がある。例へば第 2 圖の如く、鍛造比の増すに従て高値となり、鍛造比 3 のものは元の約 2 倍になることも稀ではない。一般に鍛造比 5 以上にすれば略一定値が得られる。

1) 小林 鐵と鋼 第 28 年 641 頁

この鍛造に依て増加する酸化物は主として  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であつて  $\text{FeO}$  と  $\text{MnO}$  は一般に減少する。この原因を推定すれば、固溶又はコロイド状に含有されてゐた  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  類が析出凝集して酸に安定な形に變るのが主因であつて、その外に  $\text{FeO}$  が固鋼中で  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$  と反應して新に  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を作るのが副因と觀られる。これらの點に關しては鋼質研究上重要な問題であるから更に研究が必要である。

實用されてゐる程の大きさの鋼塊では、斯る小鋼塊に比較すれば凝固が遙かに緩徐であるから、酸化物に對する化學的、物理的反應の進行する餘裕が充分あるので、鍛造の爲に介在物定量値の増加する傾向は少ない。



第2圖 小鋼塊の鍛造に依る介在物定量値の上昇

これは要するに熔鋼の介在物を定量するには、試料採取法が極めて重要で、これが一定しない場合は定量値を比較する事すら無意味となる。熔鋼中の實在の介在物量を測定する爲には真空採取法が理想的であるが、常時使用するには不便であるから、日常の方法としては規定の鑄型に注入して凝固條件をなるべく一定にする事が緊要である。又この小鋼塊を鍛造すれば更に定量値が増大するので鍛造比を約5以上にすることが必要があるが、一々鍛造することは厄介であるし、筆者の研究せんとする熔鋼中の實在介在物とは益々懸隔を生ずるので特別の場合以外はこの小鋼塊のままの定量値を採用するのが妥當と考へる。又  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$  を含有しない熔鋼の場合は  $[\text{FeO}]$  含量も測定して介在物の定量値に併記すれば熔鋼の調査に好都合である。

3. 鐵鋼中の非金属介在物定量法

前述の如く鋼中の非金属介在物定量法として實用性の多いのは温硝酸法である。この方法に就ては既に研究されてゐるので分析方法を記載するに止めるが、尙一二注意すべき事項を述べると、

(1) 分析試料の形狀に就て、小鋼塊試料を切斷して小片として分析した場合と、削粉として分析した場合とを比較すれば第3表の如く削粉試料の場合は低値を與へ分析値にも稍不同が多いので、小片試料を原則とした。

(2) 残渣の沈降に就て、分析操作中母液から残渣を分離する過程が數回行はれるが、從來の如く單に靜置して

第3表 分析試料の形狀と分析値

	試料成分 %			介在物量 %			
	C	Si	Mn	小片の試料		削粉の試料	
酸性平爐 (差物前)	·19	·08	·07	·025 ·026	·026 ·027	·024 ·021	·020 ·021
〃 (出鋼前)	·29	·27	·51	·012 ·012	·012 ·011	·010 ·010	·012 ·011

傾瀉法で母液を去る方法と、遠心分離器を利用する方法を比較すれば、一般には傾瀉法で差支へないが、微細な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の介在物が多くて肉眼的にも沈降不充分と認められる時は遠心分離を行ふ必要がある。一例を示せば第4表の通りである。

第4表 母液と残渣の分離法に依る相違

試料	介在物量 %		備考
	靜置法	遠心分離法	
電弧爐還元初期 C ·22 Si ·09	·0144 ·0140	·0140 ·0148	肉眼的にも沈降良
同上にAl少量添加 (微細化介在物多し)	·0155 ·0160	·0176 ·0180	肉眼的にも沈降不良

製鋼過程に於ける鋼中の非金属介在物定量法

1. 爐内試料の採取法及分析試料調整法

爐内熔鋼を能く攪拌した後 2~3kg の熔鋼を汲み得る試料匙を用ひて熔鋼を汲み出し、表面の熔滓を除いて直ちに底部の内徑約 35mm, 頂部の内徑約 40mm, 高さ約 130mm の丸型鐵製鑄型(厚さ約 10mm) に注入し試料鋼塊を採取する。

この鋼塊の底部約 1/5 を切り捨て、その上部を適當に切斷して一片の重量 2~10g のもの約 100g を作り、表面のスケール並に不純物を除却し、アルコール其の他で洗滌して分析する。

2. 定量操作

試料約 100g を硝子又は磁製の小型容器に入れ、これを硝酸 (1:3) 約 1500cc を入れた容量約 3l のビーカーに浸漬し、加熱して試料の分解が激しくなつた後 30~40min 間約 90°C 附近に保つて試料の大部分を溶解せしめる。次で試料容器を吊り出し容器並に未溶解試料を洗滌し、更にこの未溶解試料をアルコール洗滌して重量を測定し、初めの試料重量より控除してその差を試料採取量とする。

未溶解試料を取り出した溶解液は出来るだけ流水で冷

却し、アンモニア水 (1:3) 約 500cc を加へて過剰酸の一部を中和し、冷水約 1000cc を加へて約一週間静置する。

上澄液の大部分をサイフォンで注意して傾瀉し去り、残液と残渣を 500cc のビーカーに洗ひ移し、濃硝酸約 15cc を加へ全液量を約 300cc とし約 4h 静置して上澄液を傾瀉し去り 100~150cc とする。

これに濃硝酸約 10cc を加へ約 80°C に加温して飽和過マンガン酸カリ溶液約 30cc を加へ、その温度に 15~25min 保持して炭化物を分解した後、過酸化水素水を滴下して酸化マンガンを分解し、冷水約 150cc を加へて約 4h 静置する。(炭化物の分解不完全なときはこの操作を繰返す。)

次に上澄液を出来るだけ傾瀉し去り、(若しスケール等の混入するときは磁石で分離する。)水を加へ約 150cc とし約 80°C に加温して濃鹽酸約 15cc を加へ約 15min 間加温を続ける。冷水約 150cc を加へて 4h 静置する。

再び上澄液を去り水を加へて 150cc とし苛性ソーダ溶液 (3%) 又は炭酸ソーダ溶液 (5%) を少過剰に加へて弱アルカリ性とし約 80°C に 10min 間保持してシリカゲルを溶解し冷水約 150cc を加へて静置する。

次に上澄液を去り水を加へて約 100cc とし、濃鹽酸約 10cc を加へて暫時静置する。上澄液の一部を傾瀉し残渣を無灰濾紙を用ひて濾過し温水、温鹽酸 (1:4)、温水の順に洗滌して乾燥、灰化秤量して鋼中の非金属介在物量を計算する。

### 3. 備 考

(1) Si を含有しない熔鋼の場合は介在物含量の外に、Al 法で [FeO] を測定してその値を附記する。

(2) 介在物の組成は普通の化学分析或はプルフリッヒ光度計を利用して定量する。

(3) Cr 又は C の多い試料は硫酸 (1:7) に溶解する。又硝酸の入手困難な場合も試料溶解時間を稍延長すれば硫酸で代用することが出来る。

(4) 炭化物の多い試料は豫め試料を焼入して溶解する方が良い。

(5) 介在物の沈降し難い場合はサイフォンに依る傾瀉法を止めて遠心分離器を利用する必要がある。

(6) 非金属介在物を検鏡せんとするときは少量の試料を本法に準じて処理するか、或は残渣を濾過する際に極く少量を硝子板に分取する。

(7) 迅速分析法は次の操作に依る。

炭化物を過マンガン酸カリで分解し、酸化マンガンを溶解した後、冷水約 150cc を加へ遠心分離器で大部分の上澄液を去り、残渣中のスケールを磁石で除去し、これに濃鹽酸約 15cc 及水約 50cc を加へ約 80°C に 10~15 min 間加温して無灰濾紙で濾過する。残渣を温鹽酸 (1:4)、温水、温苛性ソーダ溶液 (3%)、温水、温鹽酸及温水の順に能く洗滌してシリカゲル及水酸化鐵を除去した後灰化、秤量して介在物量を定量する。

## III 結 論

以上の実験に依て得た結果を總括すれば次の通りである。

1. 鐵鋼中の非金属介在物定量法の内残渣分析法の各方法に就て実際に検討して、その利害得失を明にした。現在のところ理想的な方法はないが、日常の熔解調査には温硝酸法が適當である。

2. 従來の温硝酸法に多少改良を加へた。

次に熔鋼の場合は試料の採取法並に試料調整法が最も重要である。即ち

3. 介在物量は熔鋼の凝固速度に著しく左右され、同一熔鋼でも凝固速度の遅いもの程介在物量は増加する。これは温度降下により脱酸が進行して新に介在物が生成される爲である。

4. 従て製鋼過程の熔鋼中に實在する介在物を測定する爲には、凝固途中の脱酸を阻止する真空採取法に依て試料を採取する必要があるが常用化するには困難である。

5. 現在のところ熔解調査には一定の凝固速度で且つ偏析のない普通の小鋼塊採取法による外ない。その小鋼塊の大きさを選定した。

6. 熔鋼から採取した小鋼塊は鍛造に依つて介在物量は増加するが、鍛造比 5 以上となれば分析値は一定となる。この原因を推定した。通常は鍛造しないで分析試料を切取る方が良い。

本研究を行ふに際して種々御教示を頂いた日本製鋼所室蘭製作所長小林佐三郎博士に深甚の謝意を表すると共に実験に助力された研究部安藤重友、福田正司の兩君並に熔鋼工場岩間勇君に感謝致します。

(昭和 23 年 10 月寄稿)