

熔鋼中の非金属介在物に及ぼすクロムの作用に就て

(昭和 23 年 10 月本會講演大會にて講演)

石 塚 寛*

EFFECT OF CHROMIUM ON THE NON-METALLIC INCLUSION IN MOLTEN STEEL (I)

Hiroshi Ishizuka*

Synopsis:— It was found that, with the addition of ferro-chromium in the last period of refining at the basic arc furnace melting the non-metallic inclusion in molten steel being decreased conspicuously, the chromium turned out to be one of the strong cleansers. The non-metallic inclusion was determined by the microscopic examination, which is the method established at the 19th Sectional Committee of the Japan Society for the Promotion of Scientific Research. The results obtained were as follows.

(1) In case of ferro-chromium addition to chromium-steel melting, about 30~80 per cent of oxide-inclusion was removed.

(2) The steel, in which chromium was added, has more clarity than the steel in which it was not.

(3) As the addition of chromium even the 0.1~0.2 per cent being effective in case of plain carbon steel, there is rather recommendable to apply the method to the melting steels capable to include about 0.15 per cent chromium.

(4) On behalf of the reduction of inclusion, the ferro-chromium addition is preferred to be done after that of ferro-manganese.

(5) It was found that the inclusion decreasing ratio to be closely related with the basicity of slag. Namely, when the basicity (CaO/SiO_2) is proximately about 2.6~3.0, it shows the maximum of decreasing ratio of the inclusion, however, it is lowered as the basicity rises, and arrives to the lowest at the instance as it shows about 4.2~4.5 of basicity. It must be noticed that when the basicity is below about 2.6, the decreasing ratio goes down either.

(6) Not only the decreasing ratio, but the inclusion containing ratio also keep close relation with the basicity of slag. Namely, when the basicity (CaO/SiO_2) is proximately about 3.2~3.5 before ferro-chromium addition, the inclusion containing ratio was the least. Accordingly we have to keep the basicity in about 2.6~3.0 in order to rise the decreasing ratio with ferro-chromium addition; but on the other hand, as such lower basicity runs the risk of increasing the inclusion containing ratio, it seems rather profitable to keep about 3.2~3.5 of basicity before the ferro-chromium addition for the reduction of inclusion.

I 緒 言

鋼質の不良性を表示する爲の一つとして非金属性物質の介在があり、一般にこれ等介在物の含有が鋼質に悪影響を與へる事は周知の通りである。従つて介在物の最も少ない事、即ち最も高い清淨度が要求されるわけであつて、それが爲に精鍊過程に於ける非金属介在物の生成及

び減少法に關する實際的方面或はこれに關聯して製鋼法の物理化學的研究等に關しては多數の研究が發表されてゐるが一般に非金属介在物は其の湯の状態に依つて非常に變化に富むものであると共に其れ等の結論の總てを満足せしめ得る様な操業法を實施する事は更に難しい。殊

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

に製鋼作業中に於ては仕上期に種々の差物をするがそれが反つて介在物を多くする場合もある。又昨今介在物を吸着除去する爲の所謂清浄剤に関する試験も試みられた様であるが未だ有效なるものは無い様である。

筆者は當製作所の 6t 鹽基性電弧爐に於て熔製せる高炭素 Cr 鋼に就てその精鍊過程に於ける非金属介在物の變化を測定した所、差物期に Fe-Cr を投入すると介在物が急激に減少すると云ふ興味ある事實の存在する事を明らかにする事が出来、Cr は一種の強力なる清浄剤である事を認め得た。以下これ等試験結果の概要を取纏め報告する。

II 非金属介在物測定方法

非金属介在物の測定方法には肉眼的の方法、化學的方法顯微鏡的方法等多數の方法があるが、筆者は先年日本學術振興會第 19 小委員會に於て制定せられた顯微鏡に依り鋼品位の判定をなす検査方法¹⁾を適用した。

尙非金属介在物の測定に當つてこれを (A) 加工に依り粘性變形をなすもの (硫化物、珪酸鹽等) と (B) 加工に依り粘性變形をなさざるもの (酸化物) の二者に分類するが、鹽基性電弧爐鋼に於ては前者は後者に比べて非常に少いので本報告に於ける非金属介在物とは主として後者の酸化介在物を取扱つたものである。

III 測定結果

各種製鋼法の精鍊中に於ける介在物の増減傾向は同一製鋼法では略類似の變化をなすものであつて、鹽基性電弧爐に於ても特殊の作業法を実施せぬ限りその舉動は大體一定して居り著しい變化は無い。即ち酸化期に於ては

酸化沸騰精鍊を受けて減少するが還元期では末期に向ふに従ひ一般に増加の一途を辿るものである。所が此處で特異な現象として差物期に於て Fe-Cr を投入すると酸化介在物が急激に減少する事が分つた。筆者は此の現象を多數の熔解に就て調べた所差物期の初期に Fe-Cr を加へた場合、Fe-Mn 後に Fe-Cr を加へた場合、投入すべき Fe-Cr を 2 分しこれを Cr→Mn→Cr の順に加へた場合等何れの場合も分布比及び平均厚共に急激に減少する事を確めた。尙 Mn 後に Cr を加へたものは平均厚の方は一度大きくなり然る後小さくなる。更に Cr を Mn と同時に加へて見たがこの場合も全く同様であつた。尙同時に加へた場合時間的な變化を稍詳細に調べた所投入直後に於ては分布比及び平均厚共に一旦増加し然る後減少する事が分つた。

以上は主として高炭素 Cr 鋼に就ての測定結果であるが此の外中炭素及び低炭素の各種 Cr 含有特殊鋼に就て見ても [C] 量に關係なく又差物順序の如何を問はず減少する事が分つた。しかしこれ等鋼種は何れも Cr 添加量の大きなる場合であつて此處で介在物の減少に必要な最小限の添加量が問題となつて來るわけである。今これが解決に當り C 0.5% の普通鋼熔解に就て [Cr] とし各々 0.13% 及び 0.19% の Fe-Cr を加へて見た。此の結果は豫想に反して極めて急激に減少する事が確められたが、更にこれに關聯して Cr 鋼に就て其の最も清浄なるものを得る目的を以て出鋼約 10 分前に極く少量の Cr を添加して見た所前者と全く同様なる結果を得る事が出来た。

第 1 表には以上述べた測定結果を一括して示した。

第 1 表

摘 要	熔 解 番 號	Fe-Cr 投入前		Fe-Cr 投入後		Cr 後 時間(分)	投 入 量 [Cr] %
		分 布 比	平 均 厚 (μ)	分 布 比	平 均 厚 (μ)		
差物期の初期に Cr を加へた場合	22 E 563	2.3	3.7	0.6	3.3	10	0.93
	22 E 582	2.0	3.6	1.3	3.0	15	1.06
	22 E 675	1.4	3.2	1.3	3.0	15	0.72
	22 E 852	3.1	4.8	2.4	3.6	20	1.42
	22 E 856	1.5	3.5	0.8	3.5	12	1.54
				0.6	3.4	22	
	22 E 862	4.4	4.3	1.7	3.1	10	1.37
				0.5	1.7	25	
	23 E 237	5.3	4.6	1.6	4.2	10	0.65
	23 E 245	9.0	5.3	1.9	2.8	10	0.66
				2.8	4.1	10	
23 E 281	8.2	5.6	2.6	3.6	15	1.21	
	22 E 554	3.0	3.5	1.5	4.0	10	1.26
				0.8	3.4	40	
	22 E 665	2.2	3.2	1.6	3.9	15	0.81

Mn 後に Cr を加へた場合	22 E 900	4.2	6.0	1.5 2.2 2.0	3.3 4.4 3.3	20 15 25	0.64	
	23 E 237	4.7	5.8	4.1 2.4	5.8 5.7	25 35		0.98
	23 E 245	3.9	4.7	1.7 0.9	7.2 2.9	20 45		
	23 E 265	7.0	6.1	3.3	4.7	20		0.80
Mn と Cr を同時に投入	22 E 678	2.7	5.7	3.6 1.3 1.0	6.2 3.1 3.1	5 15 20	0.64	
	23 E 716	5.0	5.8	2.9	4.4	10		0.08
普通鋼に少量の Cr 添加	23 E 202	11.3	9.9	7.6 6.9	8.0 7.1	8 13	0.13	
	23 E 206	10.0	9.7	4.4 7.2	6.5 7.6	20 7		0.19
出鋼前に少量の Cr 添加	22 E 862	3.0	4.1	1.8	2.0	5	0.17	
	22 E 900	3.4	7.5	3.6	5.1	8	0.18	
	23 E 265	8.0	6.4	6.8	5.2	8	0.22	

斯様に鹽基性電弧爐熔解に於て熔鋼中の非金属介在物に及ぼす Cr の作用は非常に顯著なものであり、又僅か 0.1~0.2% の極く少量の [Cr] の添加に依つてもその影響が大であつて Cr は一種の強力なる清淨劑である事が判明した。

化學分析値との比較：非金属介在物の化學的定量として残渣分析法の中一般に全酸化物の定量に適當であるヨードアルコール法は適用可能の鋼種範圍が狭く、Cr 鋼の如き特殊鋼には殆んど利用し難い缺點を有してゐる。それ故殆んど總ての鋼種に適用可能であり且つ廣く利用されてゐる溫硝酸法²⁾に依り分析した。代表的な 3 熔解に就て分析した結果を第 2 表に示す。この方法ではサン

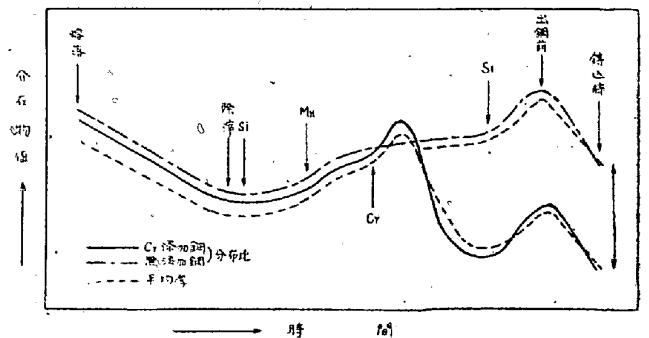
第 2 表 顯微鏡に依る測定値と化學分析値との比較

差物順序	試料採取時	顯微鏡測定値		溫硝酸法に依る全サンド量 (%)
		分布比	平均厚 (μ)	
差物期の初期に Cr 投入 (22 E 862)	Cr 投入直前	4.4	4.3	0.020
	〃 後 10 分	1.7	3.1	0.019
	〃 後 25 分	0.5	1.7	0.016
Mn 後に Cr 投入 (22 E 554)	Cr 投入直前	3.0	3.5	0.008
	〃 後 10 分	1.5	4.0	0.007
	〃 後 40 分	0.8	3.4	0.004
Mn と Cr 同時に投入 (22 E 678)	Cr 投入直前	2.7	5.7	0.009
	〃 後 5 分	3.6	6.2	0.015
	〃 後 15 分	1.3	3.1	0.010

所謂高珪酸鹽として存在する SiO₂, Al₂O₃ 系の酸化物より定量出來ず最も多く普遍的に含まれ且顯微鏡で觀察される介在物の大部分を占める Fe, Mn 等の酸化物及び本試験の核心となるべき Cr の酸化物に就ては信頼

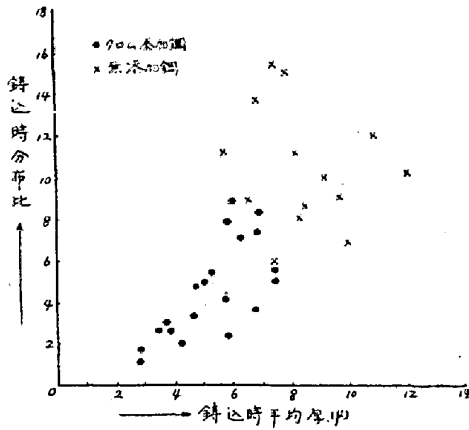
性に乏しい。しかしながらこれ等の分析結果は差物順序の如何を問はず顯微鏡に依る測定値と全く同様なる傾向を示して居り、筆者は Cr 投入に依る介在物減少の確實性を深め得たと共にサンドとして存在する高珪酸鹽介在物にも多少なりとも作用すると云ふ事が分つた。

Cr 添加鋼と無添加鋼との比較及び差物順序に依る差異：以上述べた如く鹽基性電弧爐熔解の差物期に Cr を添加すると介在物は急激に減少するのであるが、今 Cr を添加した場合と添加しない場合との精鍊過程に於ける介在物の一般的變化を兩者比較して示すと第 1 圖の如く差物期以後に於ては介在物含有程度に大なる差異を生ずる。第 2 圖は Cr を添加した鋼と添加しない鋼との鑄込

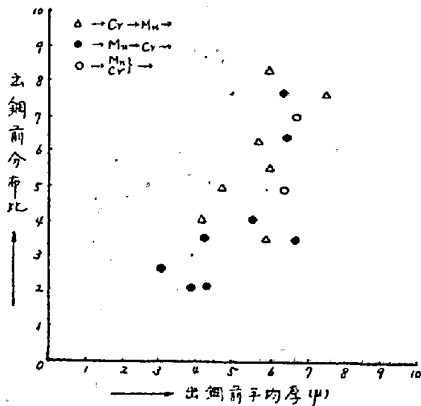


第 1 圖 熔解過程に於ける非金属介在物の一般的變化

時の清淨度を比較したもので兩者は格段の相違を有してゐる。次に如何なる時期に Cr を加へたものがその中でも最も清淨であるかを今 Cr 鋼に就てその出鋼前試料の清淨度を比較して見ると第 3 圖に示す様に傾向として Mn 後に Cr を加へた方が良い様である。



第2圖 Cr. 添加鋼と無添加鋼との比較



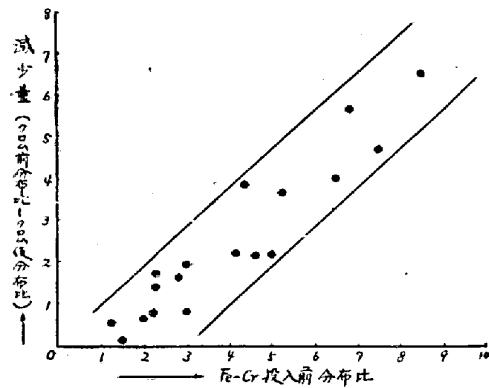
第3圖 差物順序に依る介在物値の差異

従つて實際操業に際しては介在物を軽減する見地から Cr は Mn 後に加へる事が望ましく、亦既に述べた様に約 0.1~0.2% の極く少量の [Cr] を加へる事に依つても充分効果があるから約 0.15% 前後の [Cr] を含有するも差支へなき鋼種に應用する事が出来る。即ち優良炭素鋼の製造に應用出来るわけである。

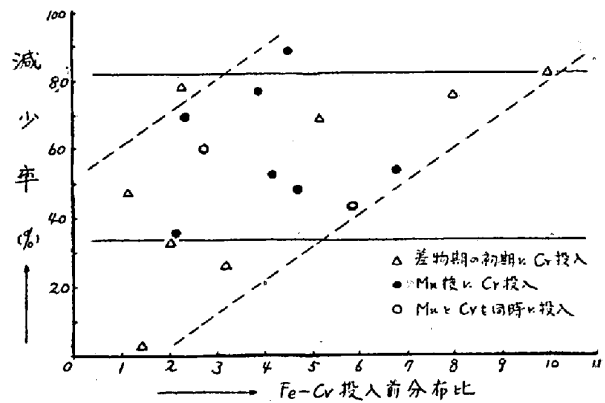
IV クロム投入に依る介在物減少の様相

次に前項に於て述べた測定結果を総合し介在物減少の様相に就て検討して見る。先づ最初に Cr 投入前後の兩分布比を比較して見ると大體に於て Cr 投入前に多くの介在物を含有する程減少の仕方が大きいのであつて、第4圖には Cr 投入前分布比と減少量との關係を示した。しかしながら今これを減少率として表すと第5圖に示す如く Cr 投入前分布比の大なるに従つて(相當廣い幅を持つが)幾分減少率は増加する様にも見受けられるが、全般を通覽すると平均約 30~80% の減少率を示して居り且差物順序に依つて全く差異の無き事を知り得た。

扱て然らばこれ等減少率を左右する因子は何れにあるだらうか。低炭素鋼或は高炭素鋼何れも [C] 量に關係なく減少する事は既に述べたが、又投入 [Cr] 量, Cr



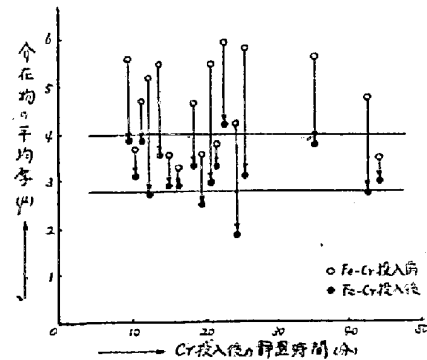
第4圖 Fe-Cr 投入前分布比と減少量との關係



第5圖 Fe-Cr 投入前分布比と減少率との關係

投入後の静置時間更に介在物と密接なる關係を有する鋼浴中の [FeO] 及び [Si], [Mn] 等總て減少率との間には何等の關係をも見出す事が出来なかつた。

これに就て種々検討の結果鋼滓成分が密接なる關係を有する事が判明した。減少率と鋼滓成分との關係に就ては後程項を改めて述べる事とするが、要するに鋼滓が後述する有効組成を有する時、少量の Cr 添加に依つても亦短時間内に介在物は分離されるわけである。



第6圖 Fe-Cr 投入に依る平均厚の變化

次に平均厚の變化を見ると第6圖の如くこれ亦静置時間に關係無く殆んど約 3~4 μ 程度の粒子となり其の最小は約 2.5~3.0 μ であつた。非金属介在物の分離上昇

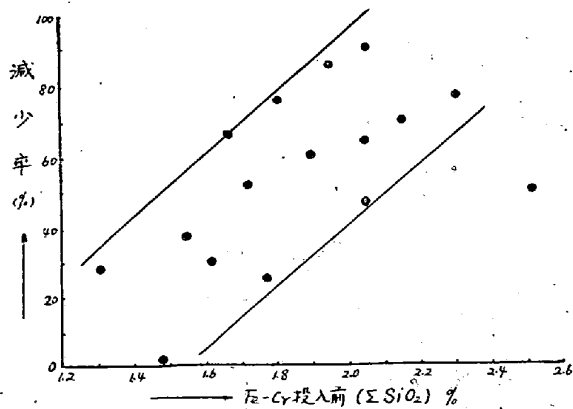
に關して福島政治氏³⁾は各種の介在物粒は何れも其の徑 0.001cm (10 μ) 以下では上昇速度は極めて小なる事を述べ、又小池與作氏⁴⁾の研究に依れば 5~10 μ 程度のものである 230mm を浮上するに 70~20 分を要すると報じてゐる*。しかるに Cr の投入に依つて短時間内に約 3~4 μ 程度迄容易に到達し得るのであつて、更に Cr の影響大なる事が感知され得る、

V. 介在物の減少率と鋼滓成分との關係

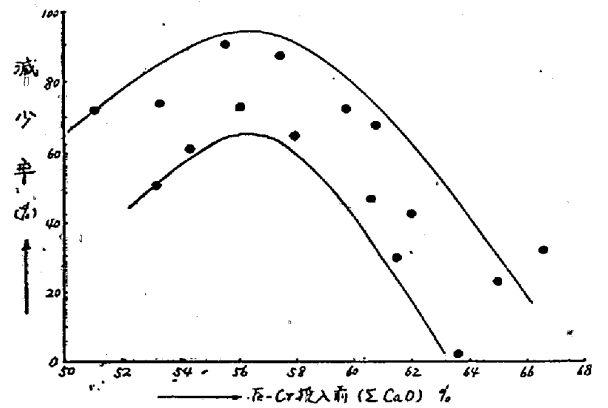
介在物の含有量と鋼滓成分との關係に就ての文献は從來あまり見受けないが、E. Maurer 及び G. Voigt⁵⁾ は鹽基性平爐鋼に就て鋼滓中に重金屬酸化物 (FeO+MnO) の少ない時及び (CaO) の大なる時介在物が少なかつたが (SiO₂) 及び鹽基度とは關係が無かつたと報じてゐる。しかしながら筆者は鹽基性電弧爐鋼に就て鋼滓各成分量及び鹽基度等關係の有する事を確めたが、更に Cr 投入に依る介在物の減少率は特に密接なる關係を有する事を明らかにし得た。

第7圖には介在物の減少率と Cr 投入前 (SiO₂), (CaO) 及び (FeO) 量との關係を示した。即ち (SiO₂) に就てはこの量の大なるに従ひ減少率は高くなるに反し (CaO) 量では約 55~58% の時最も高値を示しこれより大なる時及び小なる時共に低値に向ふ。又 (FeO) 量に就ては大なるに従つて減少率は高値を示すが尙約 5% 以上になると再び低値に向ふものゝ様である。次に鹽基度との關係に就ては第8圖の如く (CaO) の場合と同様な傾向を示し、(CaO)/(SiO₂) 約 2.6~3.0 の時最大減少率を示すがそれより大なるに従ひ減少率は低値に向ひ約 4.2~4.5 の時最小値を示す。尙約 2.6 以下の時も同様に低値に向ふ。

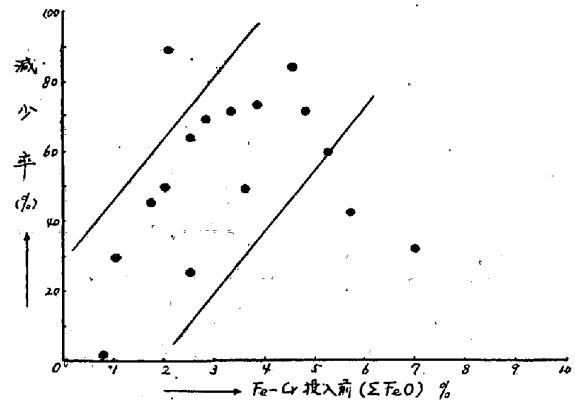
斯様に鹽基度を適當にする事に依つて Cr 投入に依る介在物の減少を大ならしめ得る事が分つたのであるが、



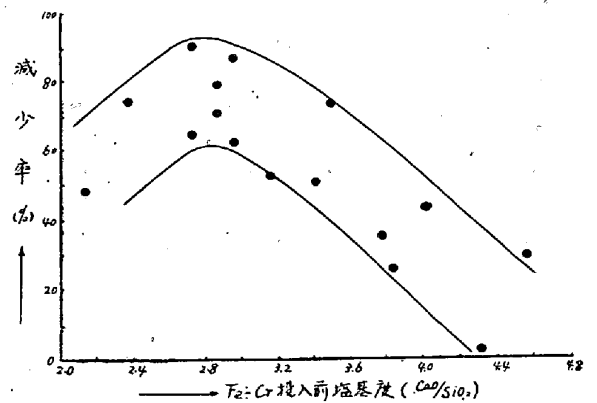
第7圖-A 減少率と Fe-Cr 投入前 (ΣSiO₂) 量との關係



第7圖-B 減少率と Fe-Cr 投入前 (ΣCaO) 量との關係



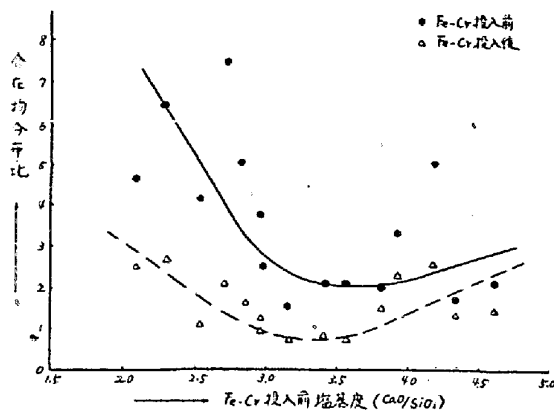
第7圖-C 減少率と Fe-Cr 投入前 (ΣFeO) 量との關係



第8圖 減少率と Fe-Cr 投入前鹽基度 (CaO/SiO₂) との關係

然らば實際操業の上にこれを適用して良いだらうか。今これを吟味せんが爲第9圖に Cr 投入前及び投入後の兩分布比と Cr 投入前鹽基度 (CaO/SiO₂) との關係を圖示し

* これ等は何れも Stokes の法則が成立するものと假定した場合の事であつて、實際操業に於ては鋼滓の流動性、湯熱或は介在物の種類等に依つて變化する事は勿論である。



第9圖 介在物量と鹽基度 (CaO/SiO₂)との関係

た。即ち同圖に依れば介在物の含有程度は鹽基度と密接なる関係を有するものであつて、(CaO)/(SiO₂) 約 3.2~3.5 の時介在物は最も少ないが、これより低い場合は勿論、更に高くなると再び介在物は増加の傾向を示す。随つて鹽基度 (CaO/SiO₂) を前記約 2.6~3.0 に保つと Cr 投入に依る介在物の減少率は高値を示すが、それが爲に反つて介在物の含有を大ならしめる危険があるから實際操業に際しては鹽基度を (CaO)/(SiO₂) = 約 58~60%/約 16~19% = 約 3.2~3.5 の範囲内に保つのが介在物軽減上適當と思はれる。

VI 結 言

鹽基性電弧爐熔解の精鍊末期に Fe-Cr を投入すると熔鋼中の酸化介在物が急激に減少する事を顯微鏡試験に依つて明らかにした。これ等の結果を總括すると次の如くなる。

- (1) Cr 鋼の熔解に於て Fe-Cr を投入すると酸化介在物は約 30~80% 急激に減少し Cr の影響非常に顯著であると共に、Cr は一種の強力なる清淨劑である事が分つた。
- (2) Cr を添加した鋼は、添加しない鋼に比べて清淨である。
- (3) 介在物軽減上 Cr は Mn 後に添加するを可とする。

(4) 普通鋼に約 0.1~0.2% の少量の [Cr] を添加しても介在物は減少し効果があるから、約 0.15% 前後の [Cr] を含有するも差支へなき鋼種にこれを適用して優良鋼の製造に應用出来る。

(5) Cr 投入に依る介在物の減少率は Cr 投入前鹽基度と密接なる関係を有する事が分つた。即ち鹽基度 (CaO/SiO₂) 約 2.6~3.0 の時最大減少率を示し、それより大になると減少率は低値に向ひ約 4.2~4.5 の時その最小値を示す。尙約 2.6 以下の時も同様に低値に向ふ。

(6) 介在物の減少率のみならず又その含有量も鋼滓の鹽基度と密接なる関係を有する事が分つた。即ち Cr 投入前の鹽基度 (CaO/SiO₂) 約 3.2~3.5 の時介在物は最も少ない。随つて鹽基度 (CaO/SiO₂) を前記 2.6~3.0 に保つと Cr 投入に依る減少率を大ならしめ得るがそれが爲に反つて介在物の含有を多くする危険があるので實際操業に際しては約 3.2~3.5 の範囲内に保つのが介在物軽減上有利と思ふ。

以上本報告は鹽基性電弧爐熔解に於ける試験結果のみを取纏めたものであるが更に鹽基性平爐及び酸性平爐熔解に就ては追つて報告する事とする。

終りに臨み本研究の發表を許可せられたる株式会社日本製鋼所に敬意を表すると共に、種々御懇篤なる御指導を賜はつた室蘭製作所々長小林佐三郎博士並びに越谷粕藏氏に對し感謝の意を表するものである。亦本實驗遂行に當り御理解と御助言を賜はつた製鋼部長近藤八三氏並びに工藤重藏、岩間勇の兩氏に御禮申上ると共に、本研究の育成に努められたる當研究部第二課長下田秀夫博士に對し滿腔の謝意を表する次第である。

(昭 24. 9 月寄稿)

文 献

- 1) 倭國一：鐵と鋼，26，(1940) No. 5, 367.
- 2) 小林，金森，越谷：鐵と鋼，25 (1939) No. 12, 1074
- 3) 福島政治：金屬の研究，12 (1934), 89,
- 4) 小池與作：鐵と鋼，33 (1947), 12,
- 5) E. Maurer u. G. Voigt : Stahl u. Eisen, 21, (1940), März 3241.