

ある。低融性スラッグの混入が少なければこゝに生ずる熔融物も當然粘度の高いのは勿論である。

以上粗粒子珪石煉瓦は熔融時の粘性が高く平爐用耐火物として好適である事を述べたのであるがこの事實は同時に亦珪石原料対策上にも重大な示唆を與えるものである。

即ち平爐用珪石煉瓦原料は従來耐火度の高い結晶のよく發達した赤白珪石を使用して居たのである。これはこの原料が高温熔融時に粘性が強く且スラッグの浸蝕によく耐へるからである。粗粒子珪石煉瓦は低氣孔率とする事が出來スラッグの浸蝕に對しても其の構造上非常に強い事は既に説明して來た通りでありこゝに又粘性増加の特質があるので珪石煉瓦は粒度調整に依つて原料面の缺點を或程度補う事が出来る。それ故に従來耐火度はあつても粘性及スラッグの浸蝕面から見て平爐用珪石煉瓦原料としては不適であると言はれて居た所謂二級原料を粒度調整に依つて活用出来ることになる。これは優秀原料

少く將來に不安を感ずる珪石煉瓦原料対策上重大な意義を持つものである。

#### IV. 結 言

著者は珪石煉瓦の品質改善を粒度調整法に求めた。

(イ) 粒度調整法の意義を述べこの方法を實驗的理論的に説明した。

(ロ) 粒度調整の結果珪石煉瓦に於て次の重要性質を強調し得る事がわかつた。

i 低氣孔性

ii 耐スポーリング性

iii 耐磨耗性

iv 高温熔融時の粘性の増加

(ハ) 今後これらの特性を備へた珪石煉瓦を作り實際の現場使用実績を検討する考えである。

(昭和 25 年 5 月寄稿)

## ジルコニウム鋼に関する研究(I)

長谷川 正義\*

### THE INFLUENCE OF ZIRCONIUM ON IRON AND STEEL (I)

Masayoshi Hasegawa

Synopsis: In foreign countries, the influence of zirconium on iron and steel was studied quite a considerable time: the results were put to practical use. but, in Japan, there are few published systematic studies about this influence of zirconium, in fact, still many unknown points about the effects of zirconium and no commercial uses of it.

The author has studied about this problem since 1941 and reports on this essay I, the influence of a small amount of zirconium on iron and steel, mostly, the results of elemental studies in laboratory scale.

The results of these experiments are summerized as follows.

- (1) Commercial zirconium mother alloy of differentiated methods of preparation in assortment, chemical composition, action and yield in melting were tested.
- (2) When a small amount of zirconium is added into steel, blowholes in ingot can be reduced and sound ingot gotten, and oxygen and nitrogen contents in ingot can be reduced. The degree of deoxidizing action is stronger than silicon and pretty weaker than aluminium. Zirconium greatly reduces the percentage of acid-soluble nitrogen in an ordinary steel.
- (3) Pretty clean steel can be obtained with moderate treatments and many characteristic inclusions are recognized in zirconium-treated steel. Compositions and forms of these inclusions were studied.
- (4) Desulphurising capacity of zirconium is stronger than manganese and the maximum value of desulphurisation percentage was 65%.

\* 早稲田大學理工學部冶金學教室, 助教授

## I. 緒 論

鐵鋼に及ぼす Zr の影響については、諸外國ではかなり以前から研究されて來ているし、又すでに實用されている面もあるが我が國ではこれについて系統的に研究、公表されたものは殆んどない。従つてその効果に關しては現在なお不明の點が多く、全く工業的に應用されていない状態である。ただ今次大戰中、我が國では朝鮮、台灣及び南方諸地域の Zr 資源が利用出来る筈であつたので、これが利用を計るため、處々で斷片的な研究は行われたが、終戦と共に全くこの方面の研究は中止された。著者も 1941 年以來この問題について稍々系統的な研究を行い、その後更に補足的な實驗を繼續して來た。

この第 I 報では、主として母合金に關する調査と、鋼の組織に及ぼす少量の Zr 添加の影響について、實驗室的規模で行つた基礎研究の結果を總括的に報告する。Fe-Zr 合金の製法、性質については、既に古く 1900 年の頃から斷片的に研究され始めたが、これに續いて鐵鋼の諸性質に及ぼす Zr の影響も廣く報告されるに至つた。しかし、古い時代の發表には不明確の點があり、又信頼性の少いものが多い。これらの文献については、紙數の都合で此處に紹介することが出来ないので、嘗て著者の集録した文献集<sup>1)</sup>を参照されたい。

## II. 市販ジルコニウム母合金に關する調査

Zr を諸金屬に添加するには、他の合金元素と同様に豫め熔製されたフェロ・ジルコニウム等の母合金を投入熔解させるのが一般である。尤も研究室的試料等で他元素の混入をきらう場合は金屬 Zr を添加することもあるが、金屬 Zr はその熔融點高く (1860°C?)、酸化消耗多く、又比重が小で塊状のものが得難い等の理由によつて實際の添加が極めて困難で、著者の經驗に徴するも、大

氣中で粉末狀金屬を熔鋼に添加する場合の歩留は 5~13% に過ぎず、焼結塊の場合も 20% を超えない。従つて工業的には必ず母合金の形で添加すべきである。

この調査の目的は、各種市販母合金の製法、性質、化學組成及び作用等を決定して、適當な母合金の製造に對する參考資料を得ると共に、併せて Zr 鋼研究に關する基礎データを得ようとしたものである。

今、參考のため外國に於て市販されるこの種母合金の數例を第 1 表に掲げた。

### (1) 本邦に於ける製造操業法に關する調査

フェロ・ジルコニウム製練の原鑛としては、本邦では風信子鑛又は人工の酸化ジルコニウムが使用された。製練法は從來知られている次の諸法の何れも採用されている。即ち、(1) 電弧爐法、(2) テルミット法、(3) テルミット式電弧爐法、(4) フェロシリコン又はカルシウムシリサイドによる還元法等である。

本邦に於ける Zr 母合金の製造は歴史も淺く規模も小さいが、戦前及び戦時中には試験的に各所で操業され、品質も遂次向上した。1941 年~1945 年に於て著者の調査し得た各所の操業法の代表例は第 2 表の通りである。

これによれば、各操業法とも製品歩留及び Zr 歩留は同程度で前者は 50~80%、後者は 40~80% である。操業成績が常に一定でないことは未だ作業技術が十分發達していないことを示すものである。製造法の差違による電力及び還元劑消費量の相異は更めて考察を要しない。又各製造法による製品の特徴に就いては後節で詳細に論じてある。

### (2) 市販母合金の性質に關する調査

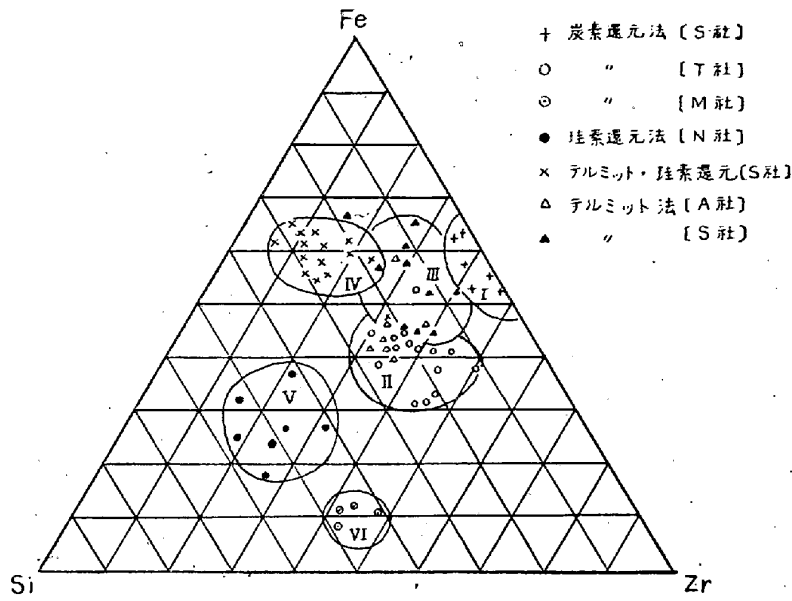
以上の諸法によつて製造された各種母合金は、使用に當つてそれらの組織成分及び性質が當然問題となる。事實、從來 Zr 鋼の各研究の結果に多くの不一致がみられるのも、この母合金の性質の差違、使用法の相異が大きな

第 1 表 外國産市販 Zr 母合金の成分例 (%)

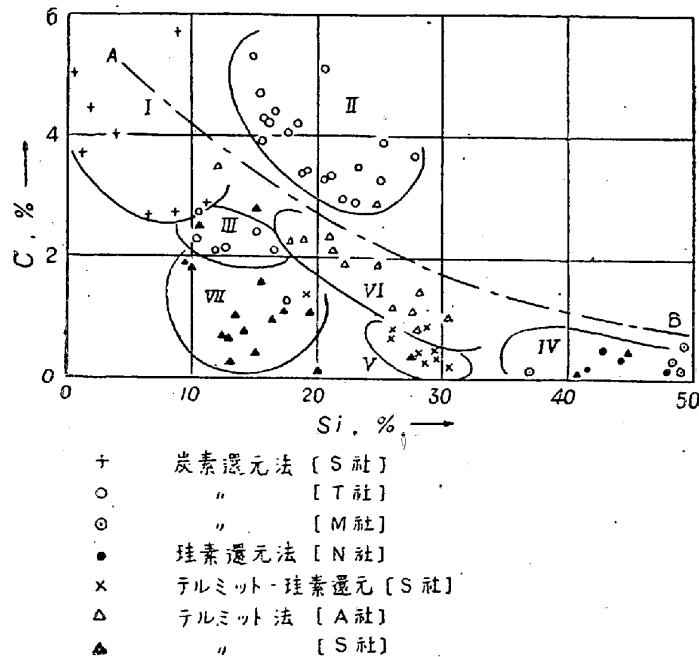
組 成	Zr	Si	C	Fe	Mn	Al	Ni	備 考
Fe-Si-Zr	12~15	39~43	<0.2	40~45				低 C 品
Si-Zr	35~40	47~52	<0.5	8~12				
Fe-Zr	65~75	1~5	3.5~4.5	20~25				高 C 品
Si-Mn-Zr	20~24	58~62			10~12			SMZ 合金
Mn-Zr	<40				<50	<10		
Ni-Zr	25~30	<10		<5		<10	40~50	
Si-Ni-Zr	27	35				<10	22	米國試作品 Sivaz
Si-Al-V-Zr	6~7	45				6~7	V6 ~7	粒度調制用 Silcaz
Si-Al-Ca-Zr	6~7	45				6~7	Ca 6~7	粒度調制用

第2表 本邦に於ける Zr 母合金の製造操業法に関する調査表

製造方式 製造工場		電 弧 爐 法 T		テルミット式電弧爐法 A                      S		珪素還元法 N	
熔 解 爐	型式	圓筒形堅型ジロー式		同左	同左	エルー式	
	形状 (外徑×内徑×深), cm	60×30×40		91.5×51×54	80×45×55	黒鉛スタンプ	
原 礦	ライニング	黒鉛 (タール混 合) スタンプ		黒鉛末	黒鉛塊又は黒 鉛るつぼ	約 200	
	容量, kg	約 150		約 200	約 200	天然黒鉛	
	電 極	6" 天然黒鉛		10" 天然黒鉛	同左	—	
	常用電圧, V	55		54	50	—	
	常用電流, A	—		5,000	4,000~5,000	—	
變壓器容量, KVA	300, 單相		200, 單相	300, 單相	150, 3 相		
種 別 産 地	ZrO <sub>2</sub> , % SiO <sub>2</sub> , %	ジルコニウム砂鐵		同左	同左	同左	
		朝鮮	マライ	台灣, マライ	マライ	朝鮮	
成分例		43.16	39.96	50~60	50.19 54.14	28~40	
		40.90	40.30	25~30	25.48 24.36	30~45	
裝 入 配 合 例	鑛石, kg	40	35	60	50	30	
	炭スラッグ, "	—	15	—	(又は 80~100)	—	
	酸化鐵, "	30	18	8	17	25	
	珪砂, "	—	—	—	5	—	
	コークス, "	30	20	—	—	—	
	アルミニウム粉, "	—	—	22	15	—	
	珪素又はカルシウム・シリサイド, "	—	—	—	Si 2	Ca-Si 42	
石灰, "	35	25	20	3	60		
螢石, "	—	—	5	—	—		
熔 解 に 關 す る 資 料	裝入方法	最初の裝入以後 は10分毎に1回 投入		最初一部を裝入 し熔解しつつ遂 次裝入	同左	同左	
	出 銑 量, kg	24.5	31	48	30	17	30
	精 選 量, kg	12.0	21	35	23	15	16
	熔解時間, Hr	10:00		2:30~3:30	3:00	4:30	4:30
	所要電力, KWH	1.100~1.500		150~160	391	757	600
	スラッグ重量, kg	40~65		44	45	31	50
	ZrO <sub>2</sub> , %	25.33		—	21.65	28.67	43.12
スラッグ SiO <sub>2</sub> , %	12.44		—	18.44	0.63	0.14	
成分例 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	20.61		—	CaO 20.16	0.90	0.63	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	CaO 32.30		—	22.87	48.40	55.20	
製 品	製品歩留, %	50~85		50~80	65~75	45~55	
	Zr 歩留, %	40~80		45~60	30~50	45~65	
製 品 成 分 例	C	3.70 6.82		2.3	1.9	0.05~0.35	
	Zr, %	34.59 46.75		31.5	28.7	17~29	
	Si, %	27.82 23.10		18.0	22.3	41~52	
	Al, %	—		7.0	9.2	—	
原 料 消 費 量	製品トン 當り裝入 材料消費 量, kg	鑛石	2,300~2,800		1,900~2,500	2,000~2,500	—
		酸化鐵	1,100~1,400		600	750~950	—
		珪砂	—		—	200~250	—
		コークス	1,500~2,400		—	—	—
		アルミニウム粉	—		1,000	600~800	—
		珪素	—		—	60~90	—
石灰	1,350~3,550		1,000	100~170	—		
螢石	10~15		500	—	—		
製 品 ト ン 當 り 副 材 料 消 費 量	電 極, kg	700~800		250	190~210	—	
		黒鉛, "	2,000~2,500		600	450~750	—
		タール, "	1,500~4,900		—	—	—
		マグネシヤ, "	500~600		—	—	—
		煉瓦, 枚	70~500		—	—	—
製品トン當り電力消費量, KWH		50,000~56,000		15,000~20,000	15,000~30,000	30,000~40,000	



第1圖 主な本邦産市販 Zr 母合金の成分範囲



炭素還元法によるI種の製品 (II の範囲) を除けば、各種製品の C 及び Si 含有量は曲線 AB の下方の範囲にある。

第2圖 主な本邦産市販 Zr 母合金の C 及び Si 含有量の割合

原因をなしている様である。フェロ・ジルコニウムの工業的應用としては、(1) 脱酸、脱窒、非金属介在物の減少の如き清浄化作用と、(2) 合金元素としての作用の2に大別されるが、母合金の組成もこの用途に應じて、又添加すべき鋼種に應じて選擇する必要がある。

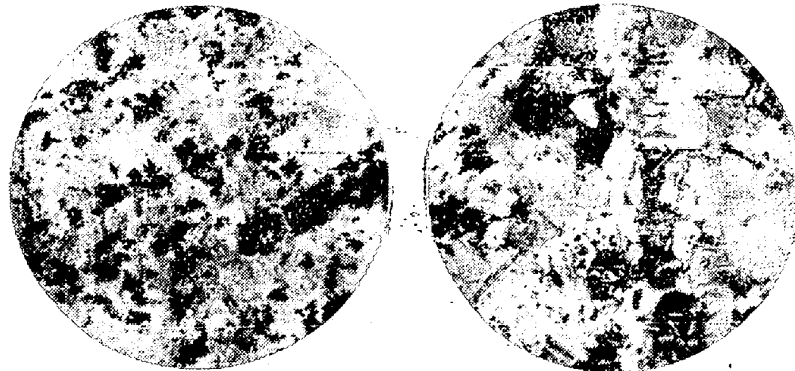
母合金の組成を検討する上に必要な事項は、(1) 熔融點、(2) 比重、(3) 成分の均一性、(4) Zr の含有状態 (5) 共存成分 (C, Si, Al) 及び不純物 (P, S, Sn) 等である。

著者は多数の本邦産 Zr 母合金について、Fe, Zr, 及び Si の3成分を分析したが、その結果は第1~2圖に示す如くで、これによつて製造法による製品の成分の限界が明かとなつた。一般に Si 含有量と C 含有量との間には圖の如き關係があり、Si の増加に伴い C は減少している。

次に代表的な市販品について、それらの化學組成を定量した結果は第3表に示す通りである。又、参考のため顯微鏡組織の一例を寫眞第1に掲げた。各組織成分は寫

第3表 市販及び試作 Zr 母合金の分析成績例 (%)

試料番 號	種 別	製造工場	製 造 方 式	T.Zr	M.Zr	ZrO <sub>2</sub>
7	Fe-Zr	S	電 弧 爐	43.93	3.89	0.95
8	〃	〃	〃	36.64	11.36	3.65
9	Fe-Si-Zr	〃	テルミット電弧爐	37.44	37.04	1.05
10	〃	〃	〃	29.77	28.81	0.91
11	Si-Zr	米國製	—	41.78	39.37	0.23
18	Fe-Si-Zr	S	テルミット電弧爐	36.71	36.40	0.59
22	〃	T	電 弧 爐	46.97	3.24	7.36
34	〃	〃	〃	14.39	0.49	0.59
35	Al-Zr	J	テルミット	32.54	14.95	10.32
38	Fe-Si-Zr	N	珪 素 還 元	20.26	19.66	0.28
40	〃	K	テルミット	28.29	25.42	0.38
44	〃	〃	〃	29.68	25.67	0.43
45	Fe-Zr	S	電 弧 爐	33.38	4.49	3.12
64	Si-Zr	〃	珪 素 還 元	36.40	33.55	0.61
68	〃	N	〃	40.53	40.01	0.45
71	Fe-Zr	米國製	—	75.14	6.89	0.30
75	Fe-Si-Zr	A	テルミット電弧爐	38.50	28.74	0.78
76	〃	A	—	28.71	19.91	0.44



寫眞第 1.— Zr 母合金の顯微鏡組織の一例。(×2/3)

a. 高 C/Fe-Zr 合金 (T.Zr 36.64, M.Zr 11.36, C 3.6, Si 1.23%). 腐蝕せず ×500  
 黒色部は氣孔, 白色の地は組成不明の固溶體及び共晶(?), 灰色部は窒化物又は炭化物。

b. Fe-Si-Zr 合金 (T.Zr 37.44, M.Zr 37.04, Si 19.9, Al 8.42%). HF 腐蝕, ×100  
 黒色部は氣孔, 白色地は Fe-Zr-Si 固溶體(?), 灰色部は窒化物。

眞に附記した通りである。なお、これら母合金の検鏡用腐蝕劑としては 5~10% HF, 10~15% K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 又は王水が有効である。

以上の市販母合金の性質に関する調査の結果は次の各項に要約し得る。即ち、

1) 製造法と化學組成及び性質との關係は概念的にみれば第4表の通りである。

2) Zr の含有状態は、高 C 品では大部分 ZrO として存在し、低 C 品では金屬狀として存在する。但し、高 C 品でも Si 含有量の異なるものは黒鉛として存在する C が多い。なお、テルミット製品の Al 含有量は Zr の含有状態とは無關係である。

3) 電弧爐法による製品及びテルミット法による Al-Zr 合金では還元不十分のため ZrO<sub>2</sub> 含有量のかかなり著しい不良品がある。

4) P 含有量が著しく高く、ほとんど使用不可能と思はれるものがある。これは主としてモナズイトより分離した選鑛不十分の原鑛を用いたためであろう。又、錫鑛と共存する鑛石を處理したものには Sn 含有量の高いものが認められた。

5) 還元不十分の不良品は別として、一般に ZrO<sub>2</sub>, ZrN 等の含有量は僅少であるから實用上問題はない。

### (3) 母合金の添加方法及び歩留試験

上に述べた母合金を各種の熔鋼に添加して、その場合の合金の種類、添加方法及び歩留との關係を求めた。試験方法、試料、試験結果は第5表に一括表示してある。この結果から、1) 高 C 品は Si 含有量の如何に拘らず、又添加方法、添加位置にも無關係に熔入困難で、その歩留は極めて低く 10% 以下である。2) Si-Zr, Al-Zr は何れも發熱して熔解し歩留も良好で 50~70% に達す

N	ZrN	C	ZrC	Si	Al	Sn	Ti	P	S
0.08	0.05	4.9	32.63	0.00	—	—	—	—	—
0.09	0.75	3.7	27.37	1.23	—	—	—	0.096	0.226
0.04	0.35	0.16	1.25	19.90	8.42	—	—	0.838	0.045
0.00	0.00	0.31	1.67	13.11	11.0	—	1.90	—	—
0.04	0.35	0.06	0.50	48.36	1.69	—	0.75	0.088	0.031
0.10	0.74	0.74	7.82	12.60	2.62	1.99	—	1.017	0.031
0.00	0.00	7.0	43.33	19.06	0.53	—	—	—	—
0.23	0.68	1.33	13.57	17.38	1.96	—	1.18	0.072	0.030
0.05	0.40	0.12	10.48	1.73	56.40	—	—	0.010	0.008
0.10	0.74	0.08	0.60	12.81	—	2.31	—	2.558	0.034
0.02	0.15	0.83	2.75	19.43	17.36	—	—	—	—
0.00	0.00	0.50	3.97	11.65	12.39	—	0.73	0.850	0.035
0.14	0.88	3.90	29.20	6.75	2.35	—	—	1.076	0.050
0.10	0.74	—	—	44.32	1.93	—	—	—	—
0.07	0.64	0.09	1.77	41.32	0.75	—	—	0.245	0.039
—	—	3.98	64.06	0.80	tr	—	0.16	0.026	0.024
—	—	2.28	—	18.73	7.10	1.69	2.71	0.079	0.025
—	—	1.93	—	22.36	9.18	0.46	—	0.010	0.035

第4表 Zr 母合金の製造法と性質との関係

製造方式		[i] 電弧爐法 (炭素還元法)	[ii] テルミット電弧爐	[iii] 珪素還元法
種別		高炭素 (Fe-Zr)	中炭素 (Fe-Si-Zr)	低炭素 (Si-Zr)
見掛けの熔融温度		高	中位	低い
添加時の熔込み		極めて困難	中位(成分により差異あり)	容易
見掛けの比重		大	中	小
添加時の歩留		極めて低い	中位(成分により差異あり)	最も大きい
化学組成 (%)	C	3~7	<2	<0.3
	Si	<5	15~30	20~45
	Al	—	—	—
	T.Zr	30~75	15~25	35~40
Zr の含有状態	ほとんど ZrC として存在し、M.Zr の含有量は僅少		ZrC の含有量は中位	ほとんど M.Zr として存在する。

第5表 母合金を鉄鋼に添加した場合 Zr の歩留

試料番号	添加母合金	添加母合金の概略成分 (%)				熔解法	添加方法	添加位置	Zr 添加量 (%)	鋼種	鋼塊重量 (kg)	鋼塊中の T.Zr 分析値 (%)	Zr 歩留 (%)
		Zr	C	Si	Al								
A-11	高C/Fe-Si-Zr	27	5.1	14	—	200kg H.F.	—	爐内	0.25	Ni-Cr鋼	25.8	0.03	5.5
G-21	"	"	"	"	"	35KVA H.F.	投入後攪拌	"	0.50	純鉄	6.2	0.02	4
A-12	"	27	2.0	20	5	200kg H.F.	"	"	0.57	Ni-Cr鋼	25.7	0.06	11
G-22	"	"	"	"	"	35KVA H.F.	"	"	0.50	純鉄	6.4	0.03	6
A-5	"	"	"	"	"	200kg H.F.	鋼管内に挿入して添加	"	0.55	Ni-Cr鋼	25.4	0.08	14.5
B-22	Fe-Zr	37	3.7	1	—	150kg H.F.	投入後攪拌	"	0.12	0.3 C鋼	30.8	tr	0
E-43	"	33	3.9	7	—	"	"	取鍋内	0.24	0.15 C鋼	24.2	0.07	3.5
A-13	低C/Fe-Si-Zr	15	0.6	30	—	200kg H..	—	爐内	0.5	Ni-Cr鋼	24.3	0.14	28
A-14	"	14	0.5	30	—	"	豫め Al 0.05% 添加	"	0.5	"	26.0	0.19	38
N-1	"	45	0.4	21	11	タンマン爐	—	"	0.4	0.25C鋼	0.53	0.17	42.5

E-53	Si-Zr	42	0.1	48	—	200kg H.F.	—	取鍋内	0.20	Ni 鋼	23.7	0.10	56
	"	"	"	"	—	1t エル-	—	"	0.3	鋳 鋼	試験片	0.16	52
G-33	"	40	0.1	41	—	35KVA H.F.	—	爐内	0.3	13Cr 鋼	4.4	0.19	63
M-7	"	36	0.4	44	—	150kg H.F.	—	取鍋内	1.0	1.0C 鋼	32.6	0.64	64
N-2	Al-Zr	30	0.1	2	53	タンマン爐	—	爐内	0.3	0.25C 鋼	0.41	0.13	43.5
N-3	Ni-Zr (Ni 21)	19	—	1	10	"	—	"	0.8	Ni 鋼	0.37	0.44	55
N-4	Ni-Si-Zr (Ni25)	15	—	28	7	"	—	"	0.6	"	0.48	0.43	72

る。この場合 Si, Al の歩留も夫々 35~70% を示した。3) 低 C の Fe-Si-Zr は大體前 2 者の中間の歩留 (30~60%) であった。4) その他、熔解方法、添加位置添加方法の影響は、改めて記すまでもなく上表から明かである。なお、他の試験で Zr 0.2~1.7% の鋼を再熔解したが、何れの場合も Zr は痕跡であった。5) 試作の Ni-Zr, Ni-Si-Zr 合金は何れも容易に熔解し、且つ歩留も良好であった。

さて、以上の調査及び試験の結果を基として、市販 Zr 母合金を実用的見地より判定すれば、

1) 高 C 品は熔湯への添加困難で歩留は著しく不良であるが、共存する Si, Al 含有量が低いから合金元素として多量に添加する必要がある場合、又はこれらの混入をきらう鋼種には應用し得る。しかし、この目的にも Ni-Zr, Mn-Zr 等の方が有利である。

2) Fe-Si-Zr (低C) 及び Si-Zr は容易に熔湯に熔け込み、又歩留も良好である。この種合金は Si, Al 等の共存成分の含有量が高いから使用量は制限されるが、脱酸清浄剤としての目的には十分である。

3) 現在の本邦産製品は大體實用し得るが、脱酸、清浄剤としては、更に Mn, Si, Al, Ti, Ca 等との複合母合金を研究する必要があり、合金用としては、Ni-Zr, Mn-Zr 系の母合金も有用であろう。

### III. ジルコニウムの脱ガス及び清浄作用

鐵鋼に少量の Zr を添加した場合、脱酸、脱窒、脱硫作用が認められることは、諸文献の一致して認めている事實である<sup>2)3)4)</sup>。又、その脱酸生成物は粘性低く、速に凝集浮上するから、鋼中の介在物を減少するとも云われている。しかし、これらの脱ガス、清浄作用については定性的な報告のみ多く、定量的な實驗結果が少いので、著者はこの點についてやゝ詳細に研究した。

#### (1) Zr 鋼々塊の組織

容量 150kg 及び 200kg の鹽基性高周波爐に鋳屑を装入し、これに夫々必要な装入物を添加して熔解した熔湯を、順次 25kg 又は 50kg 宛別の 4 つの取鍋に出鋼

し、その際夫々 Fe-Si, Al 及び Fe-Si-Zr 合金で處理して各々 25kg 又は 50kg の丸型小鋼塊を造つた。これらの鋼塊は、中心線に沿い縦割りしてその断面のサルファ・プリント、マクロ組織を検した。

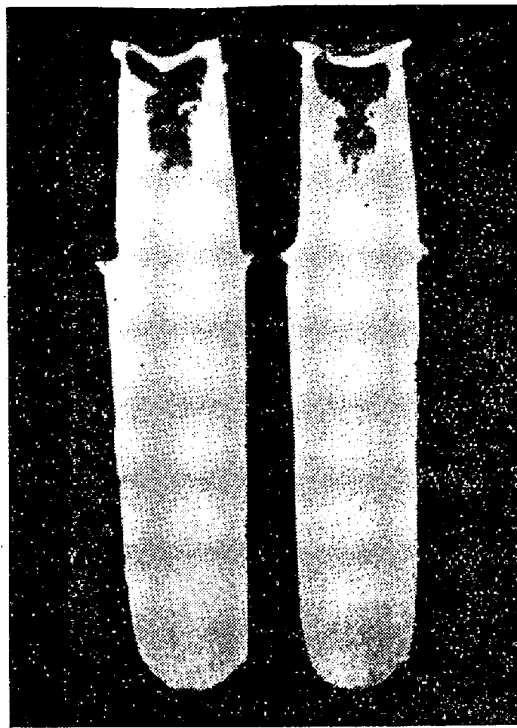
試験の結果は、寫眞による差違は判然としないので省略するが、炭素鋼 3 種計 11 本の試験の結果では、一般に鋼塊の健全性は、Fe-Si (0.15~0.28%) 處理より Fe-Si-Zr (0.17~0.27%) 處理が優れているが、これは Al (0.04~0.09%) 處理と差違がない。サルファプリントによる S 偏析の程度は小鋼塊であるので特に差は認められなかつたが、氣巢及び收縮の狀況は Al 處理より劣り清浄度に於ては稍々優れている。寫眞第 2 及び 3 はこれら鋼塊断面の一例である。

#### (2) Zr の脱酸、脱窒及び脱硫作用

囊の試験と同様、高周波爐の 150~200kg の熔湯を別々の取鍋に出鋼し、その際夫々所定の脱酸剤を添加し



Al 0.08% Fe-Si 0.25% Fe-Si-Zr 0.15%  
寫眞第 2: 0.3%C 鋼 25kg 鋼塊の縦断面 (×1/6)



Fe-Si-Zr 0.15%      Al 0.05%

写真第 3: 0.05% C 鋼 50kg 鋼塊の縦断面 (×/8)

て 30~50kg 鋼塊 5 又は 4 本宛造つた。別に 爐内添加のためには、1 部宛出鋼し途次 爐内の残湯に Zr 処理をして後出鋼する方法も用いた。これらの鋼塊は何れも 25mm 角に鍛延して試料とした。又 lt 鹽基エール 爐で精鍊した熔鋼に Zr 処理をして鑄鋼を熔製し、その試験片から分析試料を採取した。試料の詳細及び分析結果\* は第 6 表に例示した通りである。

これによれば、25kg の小鋼塊では、取鍋内処理を行つても鎮静時間の短いためか、反應生成物の分離不十分で、全 O、全 N の値は平均して Al 添加と大差がないが、この小熔解でも 爐内処理を行つた場合、及び大熔解の取鍋内処理の場合には Zr の脱酸、脱窒効果はかなり顯著に認められる。而して、その程度は脱酸力に於て Al と同程度又は稍々低く、脱窒力に於ては Al に勝っている。なお、N 含有量については、別に酸可溶の N を定量したが、Zr 添加によつて鋼中の可溶 N の値は明瞭な減少を示した。

次に、Zr の脱硫力について試験するため、特に S を FeS として添加した炭素鋼を Al で強く脱酸した後 Zr 合金を添加し、十分放置した後造塊して鋼塊中の Zr 及び S の含有量を分析した結果は第 7 表の通りで、この場合も高 C/Fe-Zr 合金の熔解は不良であつたが、他の母合金添加では Zr 0.25% で脱硫率は約 45%、0.7% では約 65% を示した。しかし取鍋内添加では餘り効果は期待出来ない。

(3) Zr の清淨作用

Zr の處理は鐵鋼中の非金属介在物を減少し、清淨作用を示すことを報告した文献もあるが<sup>4)</sup>、その詳細はほとんど不明であるので、著者はこの點を明かにするため前記の試料及びその他の代表的數種の試料についてその清淨度を學振法により測定した。試料の熔解成分及び測定結果は第 8 表に表示した通りである。

これで見ると、Fe-Zr、Fe-Si-Zr、Si-Zr 何れの母合金を添加しても鋼中の非金属介在物数は統計的にかなり顯

第 6 表 Zr 鋼中のガス含有量に関する試験データ

試料 番 號	鋼 種	熔 製 法		添 加 合 金			試料成分, %					ガ ス 分 析 値, %		
		熔 解 爐	造 塊 法	種 別	添 加 位 置	添 加 量 %	C	Si	Mn	Cr	T.Zr	全 O	全 N	酸可溶 N
B-41	C 0.15	150kg 高周波爐	25kg 宛順 次出鋼し、 取鍋内又は 爐内で夫々 合金を添加 (25mm 角 に鍛延)	Al	L*	Al 0.10	0.12	0.11	0.26	—	0.0043	0.0069	0.0051	
42				Al	L	Al 0.05								
43				Fe-Si	L	Si 0.20								
44				Fe-Si-Zr	L	Zr 0.21								
45				Si-Zr	L	Si 0.60								
					F**	Zr 0.50	0.14	0.50	0.36	0.18	0.0035	0.0049	0.0009	
						Si 0.66	0.13	0.47	0.38	0.28	0.0027	0.0038	0.0015	
						Zr 0.55								
B-11	C 0.25	"	"	Al	L	Al 0.08	0.23	0.24	0.48	—	0.0117	0.0038	0.0030	
12				Fe-Si-Zr	L	Zr 0.15	0.23	0.25	0.48	0.01	0.0128	0.0041	0.0012	
13				Fe-Zr	L	Zr 0.15	0.24	0.22	0.49	tr.	0.0134	0.0045	0.0030	
14				Fe-Si-Zr	F	Zr 0.13	0.23	0.24	0.50	tr.	0.0127	0.0037	0.0029	
15				"	F	Zr 0.25	0.25	0.24	0.47	0.05	0.0129	0.0049	0.0011	

\* ガス分析の一部は、日本特殊鋼株式會社故矢島博士に實施して頂いた。こゝに厚く感謝の意を表する。



B-31				Al	L	Al 0.090	0.480	0.410	0.411	0.04	—	0.0044	0.0054	—	
32	C 0.5			Al-Zr	L	Al 0.05	0.490	0.460	0.411	0.040	0.01	0.0052	0.0060	—	
33	Cr 1.0			Fe-Si-Zr	L	Zr 0.05	0.130	0.500	0.440	0.521	0.03	tr.	0.0067	0.0052	—
34				"	L	Zr 0.190	0.490	0.420	0.551	0.030	0.04	0.0051	0.0059	—	
35				Si-Zr	F	Si 0.15	0.510	0.480	0.511	0.010	0.02	0.0040	0.0049	—	
H-1				—	—	—	0.180	0.250	0.57	—	—	0.0143	0.0128	—	
2	C 0.2	1t エル-	装入量 1.2t. 各試料は別個のチャージ(試料用鑄塊より分析)	Al	L	Al 0.035	0.220	0.180	0.49	—	—	0.0129	0.0097	—	
3	鑄鋼	電氣爐		Fe-Zr	F	Zr 0.4	0.180	0.230	0.55	tr.	0.0089	0.0115	—	—	
4				Fe-Si-Zr	L	Zr 0.3	0.170	0.220	0.43	0.03	0.0104	0.0066	—	—	
5				Al, Si-Zr	F, L	Al 0.03	0.200	0.270	0.53	0.16	0.0071	0.0079	—	—	

L\*: 取鍋内添加, F\*\*: 爐内添加

第7表 炭素鋼に於ける Zr の脱硫效果

試料番号	S 添加量 %	Zr 添加處理			試料成分, %						脱硫率, %	備考	
		添加合金	添加位置	添加量 Zr %	C	Si	Mn	P	S	T.Zr			
J-3	—	—	—	—	0.25	0.22	0.35	0.018	0.0215	—	—	—	
7	—	Si-Zr	F	0.7	0.20	0.50	0.37	0.016	0.0123	0.23	42.8		
8	—	Fe-Si-Zr	F	0.7	0.18	0.35	0.11	0.023	0.0106	0.19	49.2	Mn を装入しない場合.	
J-12	0.2	—	—	—	0.30	0.25	0.32	0.024	0.1279	—	—	—	
4	0.2	Si-Zr	L	0.25	0.23	0.29	0.44	0.027	0.0922	0.10	27.9		
5	0.2	"	F	0.25	0.25	0.43	0.28	0.027	0.0684	0.08	46.5		
11	0.2	Fe-Zr	L	0.5	0.26	0.21	0.35	0.026	0.1032	0.09	16.4		高 C/Fe-Zr の取鍋添加は作用不良
6	0.2	Fe-Si-Zr	F	0.7	0.28	0.40	0.41	0.019	0.0425	0.12	66.8		

\* J-3, J-12 の S 含有量 (%) を  $S_0$  とし, Zr 添加試料のそれを  $S_1$  として, 脱硫率を  $[(S_0 - S_1) / S_0 \times 100 (\%)]$  で表示した. 但し, 低 S と高 S とでは夫々別に算出する.

第8表 Zr 鋼の非金属介在物計測結果

試料番号	鋼種	熔解爐	脱酸劑の添加			清浄度及び平均厚さ			
			種別	位置	添加量%	A		B	
B-61		150kg 高周波爐	Fe-Si	L	0.20	A 3.0,	2 $\mu$ ;	B 3.1,	6 $\mu$
62	0.25% 炭素鋼	1チャージ	Al	L	0.08	A 1.2,	3 $\mu$ ;	B 3.6,	4 $\mu$
63		より 50kg 鋼塊 4 本をつくる.	Fe-Zr	L	0.50	A 0	;	B 2.4,	4 $\mu$
64			Si-Zr	L	Si 0.25 Zr 0.20	A 2.6,	2 $\mu$ ;	B 2.0,	5 $\mu$
B-51		200kg 高周波爐	Al	L	0.05	A 1.5,	3 $\mu$ ;	B 2.6,	4 $\mu$
52	0.5% 炭素鋼	1チャージ	Fe-Si-Zr	L	0.15	A 1.5,	2 $\mu$ ;	B 2.4,	5 $\mu$
53		より 50kg 鋼塊 4 本をつくる.	"	L	0.30	A 1.2,	3 $\mu$ ;	B 1.5,	5 $\mu$
54			"	F	0.15	A 0.5,	2 $\mu$ ;	B 1.5,	3 $\mu$
B-31		150kg 高周波爐	Al	L	0.09	A 0.8,	2 $\mu$ ;	B 2.6,	3 $\mu$
32	0.5% C	1チャージ	Al-Zr	L	Al 0.05 Zr 0.05	A 2.0,	3 $\mu$ ;	B 3.1,	5 $\mu$
33	1% Cr 鋼	より 25kg 鋼塊 5 本をつくる.	Fe-Si-Zr	L	Zr 0.13	A 1.0,	2 $\mu$ ;	B 2.3,	3 $\mu$
34			"	L	Zr 0.19	A 1.5,	3 $\mu$ ;	B 2.1,	4 $\mu$
35			Si-Zr	F	Si 0.15 Zr 0.12	A 1.8,	2 $\mu$ ;	B 2.0,	3 $\mu$

G-11	0.3% 炭素鋼	35KVA 高周波爐 各チャージ 4.5kg宛4 本の鋼塊を つくる.	Fe-Si	F	0.25	A 3.1, 4 $\mu$ ;	B 2.1, 4 $\mu$
12			Al	F	0.05	A 0.5, 2 $\mu$ ;	B 2.8, 7 $\mu$
13			Al, Si-Zr	F	{ Al 0.03 Si 0.13 Zr 0.10	A 1.9, 2 $\mu$ ;	B 1.7, 5 $\mu$
14			Si-Zr	F	{ Si 0.15 Zr 0.12	A 3.0, 2 $\mu$ ;	B 3.1, 4 $\mu$

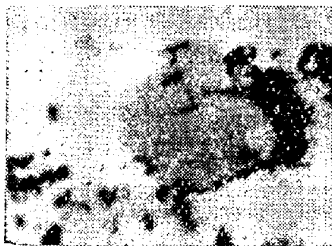
減少している。而して、大型熔解の場合は取鍋添加で十分効果があるが、小型熔解では爐内添加の場合にのみその効果の現れることは、さきのガス分析の結果と一致する。又、Fe-Zr はその作用少く、Fe-Si-Zr (Al を含む) 及び Si-Zr が有効である點も前に母合金の項に記した豫想と一致している。

#### (4) Zr で処理した鐵鋼中の非金属介在物の形態

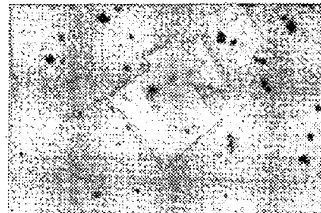
Zr で処理した鐵鋼の組織中には、微細な特有の介在物が認められることは古くから報告されている<sup>2)6)</sup>。この介在物の形態については Zieler<sup>7)</sup>、Castro & Portevin<sup>8)</sup> の詳しい実験があるが、著者もこの介在物の形態について実験した。

試料は小型クリプトル爐内のタンマン管に約 100g の原料を装入し、夫々第9表の如き処理を行つて主として添加物と Zr との結合状態を検鏡した。これらの介在物の組成の判定には前記 Castro & Portevin の結果を對照した。顯微鏡寫眞の數例を寫眞第4 a~j に掲げた。検出し得た介在物の種類、形態を第9表に表記したが、結果として特に新しい事實はないのでその詳細は省略するが、1) 酸化物としては  $ZrO_2$  は認められず主として珪酸鹽 ( $ZrSiO_4$ ) として存在すること、2) レモン黄色乃至橙色の立方體の窒化物が多く視野に検出し得ること 3) これは又炭化物と固溶體を形成すること等、文献と一致する形態を認めることが出来た。なお、硫化物については後章快削鋼の項で再び記す機会がある。

寫眞第4: Zr 鋼中の非金属介在物の形態



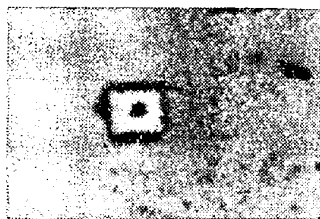
a. 珪酸鹽 ×1400



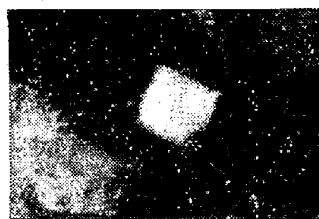
b. 窒化物 ×1700



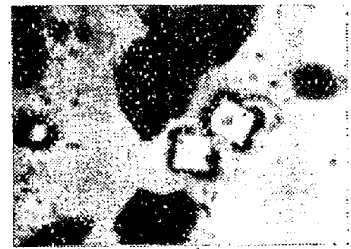
c. 硫化物 ×850



d. 窒化物 ×850



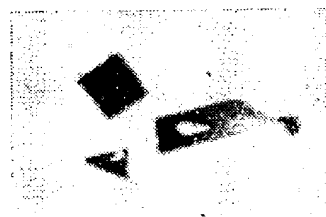
e. 炭化物—窒化物固  
溶體 ×850



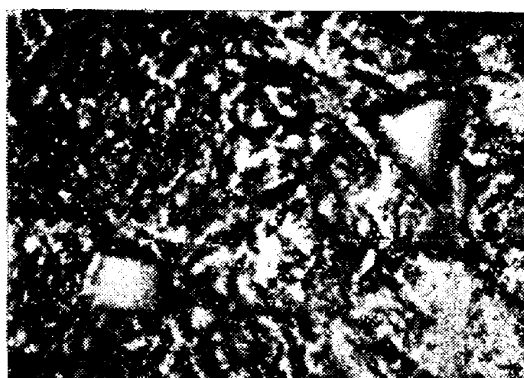
f. 腐蝕組織中の窒化物  
×850



g. 炭化物—窒化物固  
溶體 ×1700

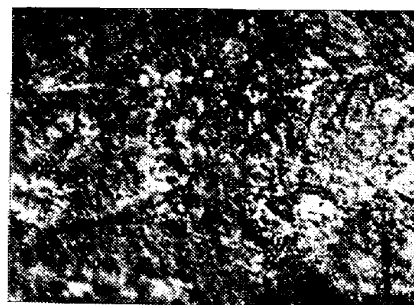


h. 窒化物 ×1700



i. 窒化物

×1000



j. 歴延方向に並ぶ微小な窒化物の集合

×850

第9表 鉄鋼中の Zr 介在物の種類及び形態

試料 番 號	鋼 種	T. Zr 含有量 %	前 處 理	Zr の添加處理		Zr 介在物の種別及び形態 (寫眞番號)
				添加合金	添加量 %	
P-5	電解鐵	0.11	Al 0.3% 添加	Si-Zr (No. 11)	0.4	1. 暗灰色多角形の珪酸鹽 (寫眞 a.) 2. 明黄色の微細な立方形の窒化物が多數認められる。(寫眞 b.) この窒化物は腐蝕によつて着色にやゝ差違が現れる。
P-6	0.23% C 鋼	0.09	FeS 0.5% 添加	Si-Zr (No. 11)	0.4	1. 緑褐色不整形の硫化物 (寫眞 c.) これはピクリン酸ソーダで腐蝕すれば黒變する。 2. その他珪酸鹽, 窒化物。 3. 炭化物-窒化物固溶體。 4. (寫眞 d.) は核を中心として發達した窒化物。
P-7	電解鐵	—	—	Si-Zr (No. 11)	0.45	1. 珪酸鹽及び窒化物。 2. Zr 酸化物は確認出来ないが, 微細な酸化物介在物が廣く分布している。
P-9	0.22% C 鋼	0.15	CaCN <sub>2</sub> 被 覆	Si-Zr (No. 11)	0.45	1. 珪酸鹽及び比較的大きな窒化物。 2. 炭化物-窒化物固溶體 (寫眞 e.)
P-10	0.38% C 鋼	0.05	—	高 C/Fe-Zr (No. 25)	0.7	1. 多數の灰色, 又は黄色窒化物, 腐蝕によつて橙色 (寫眞 f.)。 2. 珪酸鹽, 硫化物の少量。
P-11	0.7% C 鋼	0.12	Si 0.5% 添 加。 K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 被覆	Si-Zr (No. 11)	0.4	1. 珪酸鹽少量, 2. 多數の窒化物及び炭化物-窒化物固溶體, 3. (寫眞 g.) 及び (寫眞 h.) は炭化物-窒化物固溶體。
A-12	Ni-Cr 鋼	0.06	—	Fe-Si-Zr (No. 27)	0.57 (取鍋内)	1. 焼鈍組織中の黄灰色窒化物 (寫眞 i.) 鋼塊の小さいとき又は鎮靜時間の短いときに特に大きな窒化物が多く現れる。
B-15	0.25% C 鋼	0.05	—	Fe-Si-Zr (No. 10)	0.25 (爐内)	1. 歴延方向に並ぶ微小窒化物の集合, (寫眞 j.) 調質組織, ピクリン酸, アルコール腐蝕。

## IV. 小 括

鋼に 1% 以下の少量の Zr を母合金の形で添加し, その影響を廣汎に検討して, 従來の文献の不明確な點を

明かにすると共に, Zr の合金元素としての用途を探究することを目的として, 多數の試料を用い, 統計的に主として母合金の性質及び脱ガス, 清淨作用について研究した結果を總括的に報告した。研究の結果は次の諸項に

要約される。

1) 本邦に於ける市販 Zr 母合金の製法を調査し、且つこれら製品の成分、組成、性質及び歩留を研究した。これによつて本邦の母合金製造の技術水準を窺知することが出来、又製品の優劣、及び將來の研究すべき方向を指向した。

2) 鎮靜鋼塊の健全性は、Zr 処理によつて改良されるが、その程度は Al 添加に比し特に優れているとは認められない。

3) Zr の脱酸能力は Al よりやや劣る程度であるが、脱窒能力はかなり強く、殊に鋼中の可溶窒素の分析値を

著しく減少させ、N を安定化する効果がある。

4) 適當に処理すれば、脱硫作用も明かに認められ、又鋼中の非金属介在物をかなり減少させることが出来る。

5) Zr 処理を行つた鐵鋼中に存在する可能性のある種々の Zr 介在物について、その形態を試験した。

なお、次報には鐵鋼の顯微鏡組織及び變態點に及ぼす少量の Zr の影響と、炭素鋼及び低合金構造用鋼の機械的性質等について報告する豫定である。(昭和 25 年 5 月 寄稿)

(本報引用文献は第 III 報に掲げる)。

## 鐵鋼の材質に及ぼす酸素の影響 (II)

(昭和 25 年 4 月本會講演大會にて講演)

齋 藤 泰 一\*

### INFLUENCE OF OXYGEN ON THE PROPERTIES OF IRON AND STEEL (II)

Taiichi Saito

#### Synopsis:

In the first report, experiments on the influence of oxygen on the grain size and hardenability of pure carbon steel was described in detail, that is, in pure carbon steels, grain size is influenced by the presence of oxygen, moreover, hardenability is distinctly retarded with an increase of oxygen content.

However, in commercial steels, as various alloying elements are contained, it is necessary to clarify the influence of oxygen on these steels containing the third element, and then to apply the most appropriate refining method to make these steels.

In this second report, the author has tried to study these influences on pure nickel steels containing a certain amount of carbon and various amounts of oxygen.

Results obtained are as follows:

1) Pure nickel steels containing a little oxygen and much oxygen have greater tendency to form grain growth at the temperatures between 930°C and 1050°C than that containing medium amount of oxygen.

2) In pure nickel steels containing a little nickel and much oxygen, abnormal structure is apt to appear in the carburized samples; however, even if nickel content increases in the steel containing much oxygen, abnormal structure is not observed,

3) Pure nickel steels containing much oxygen have distinctly lower hardenability; however, even if nickel content increases in such steels, they become to have the same hardenability as that containing less oxygen.

4) From above mentioned facts, it is revealed that nickel neutralizes the injurious effects of oxygen in steel.

On the other hand, it is said that flakes are apt to break out in nickel steels; therefore, it is thought that the practical refining of nickel steels has to be performed chiefly to remove hydrogen, even though it causes an increase of oxygen to some extent.

However, it has not yet been clarified that whether these results depend upon only the effect of oxygen content or not.

\* 新扶桑金屬工業、吹田製作所