

又 No. 3, No. 4 は夫々同一溶解のものについて注入速度、鋼塊の大きさを変えたものについて調べたものである。これによると注入速度の大なるものが砂疵発生の傾向は少く、又 4・8号 鑄型の方が 3・7号 鑄型より幾分砂疵発生の傾向は少い。No. 5, No. 6 は疵の比較的多いものについて鋼塊各部の砂疵分布の状況を調査したものである。以上の調査を要約すると酸化物系砂疵の分布は 150mm 角ピレットの圧延方向に直角な断面に於いては表面より 25mm までの所に発生するものと 25mm より以内中心部に発生するものがある。この2つの group の砂疵は後に示す如くその状況が異なる。又鋼塊の縦方向の部位について見れば酸化物系のは特に  $Al_2O_3$  系で鋼塊中心部に発生するものは鋼塊の底部に多く中央部、頭部には比較的少い。

又 Al 添加量 0・22 kg/t の鋼塊について調査した場合は鋼塊中心部の  $Al_2O_3$  系砂疵は一般に減少していた。

#### (ii) 下注法による鋼塊

下注法による鋼塊を圧延したピレットについて調査した結果は中心部の  $Al_2O_3$  系砂疵は底部に多いようであるが上注法の場合程明瞭ではなかつた。

#### (2) 砂疵の顕微鏡的調査並びに化学成分

$Al_2O_3$  系のものと耐火物系のものの2種類が認められた。

### (112) Al 処理鋼の非金属介在物に就いて (Study of Non Metallic Inclusions in Aluminium-Treated Steel)

Hisashi Takata, Lecturer et, alii.

株式会社神戸製鋼所 工 高尾善一郎・野田忠夫  
研究部 工 国井和扶・理成田貴一・工〇高田寿

## I. 緒 言

鋼の結晶粒度の微細化に対する Al 処理の問題は、多くの研究に依つて、その有用性が明らかにされ、又 Al 処理鋼の通有性として、鋼を汚染することが知られている。我々はさきに結晶粒度の微細化を目的とする溶鋼の Al の挙動に就いて報告し、Al の微細化作用は主として鋼中の AlN が主因であること、其の臨界量は 925°C に於いて  $(Al)_{AIN} = 0\cdot008\%$  であることを報告した<sup>1)</sup>。従つて微細化をするに満足な最低量以上の Al 添加は、溶鋼の凝固し終るまでに酸化損失となつて、鋼材を汚染することになる。この理想的な Al 処理をするには、Al の歩留が一定になる様な諸条件を考察して現場的解決が必要となる。我々は汚染に依る所謂サンドを防止する見地から Al 処理鋼の所謂サンドの特殊性に就いて検討したので報告したい。

## II. Al 処理鋼材のサンド組成の通有性

肉眼的サンド部を摘出して Brom-Ester サンド分析法に依つて残渣の微量分析を実施し、サンドを構成する介在物の化学的組成を検討した。その1例を示すと Table 1 の様で、珪酸質、硫化物、窒化物は極めて少く、Al rich の介在物が主であることを知ると共に、Oxide 型 Al と Complex-oxide 型の Fe とのモル比が 2:1 の規則的な関係にあり、又顕微鏡的にも黄褐色を呈する結晶質で、HF 試薬に対しても蝕刻され難い性質から、この介在物は主として  $FeO-Al_2O_3$  なる化合物、即ち Hercynite で構成されていることを知つた。これは Mn, Si にて仕上脱酸された溶鋼中に添加された Al は、既に存在している silicate を還元して、spinel が形成されることもあらうし、或いは凝固脱酸等にも関

Table 1. Composition of sand in the Al-treated steel products

Number	Sampling position	(Fe)FeO wt %	(Al) $Al_2O_3$ wt %	(Al)AlN wt %	(Si)SiO <sub>2</sub> wt %	(S)sulphide wt %	(P)phosphide wt %
101	sand portion body	・0098 ・0033	・0113 ・0034	・004 ・0040	・0013 ・0011	・005 ・005	・0091 ・0042
102	sand portion body	・0072 ・0024	・0074 ・0028	・0040 ・0030	・0017 ・0014	・007 ・006	・0076 ・0039
103	sand portion body	・0092 ・0048	・0110 ・0067	・0021 ・0030	・0017 ・0013	・009 ・005	・0110 ・0031
104	sand portion body	・0068 ・0040	・0076 ・0050	・0030 ・0040	・0023 ・0015	・012 ・011	・0071 ・0038
105	sand portion body	・0086 ・0070	・0096 ・0079	・0050 ・0040	・0022 ・0015	・010 ・008	・0052 ・0042

Table 2. Behaviour of sand in the Al-treated steel

Number	Sampling position	(Fe)FeO wt %	(Al)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt %	(Si)SiO <sub>2</sub> wt %	(S)sulphide wt %	(P)phosphide wt %	(Al)AlN wt %	(Al)met wt %	ΣAl wt %	ΣO <sub>2</sub> wt %	ΣN <sub>2</sub> wt %	Grain size	Sand value
11	Before Al addition	·0010	·0009	·0044	·006	·0039	—	—		·0057	·0101	4·1	
	Under ladle	·0040	·0045	·0011	·005	·0044	·0004	·0027	·0076	·0070	·0101	5·5	
	Steel product	·0050	·0054	·0014	·005	·0045	·0004	·0012	·0070	·0110	·0103	5·5	0
12	Before Al addition	·0011	·0012	·0048	·0120	·0042	—	—		·0054	·0097	4·2	
	Under ladle	·0040	·0043	·0018	·0100	·0042	·0056	·0101	·0200	·0062	·0106	6·0	
	Steel product	·0065	·0075	·0020	·0140	·0045	·0086	·0008	·0169	·0081	·0096	6·6	0
13	Before Al addition	·0010	·0010	·0050	·007	·0032	·0005	—		·0057	·0090	5·0	
	Under ladle	·0038	·0041	·0015	·006	·0035	·0124	·0075	·0240	·0065	·0092	6·5	
	Steel product	·0059	·0064	·0014	·007	·0037	·0162	·0015	·0240	·0105	·0091	7·0	0
14	Before Al addition	·0010	·0015	·0042	·005	·0035	—	—		·0048	·0088	4·4	
	Under ladle	·0049	·0056	·0026	·005	·0035	·0005	·0025	·0086	·0060	·0082	5·5	
	Steel product	·0058	·0061	·0013	·009	·0038	·0005	·0004	·0070	·0080	·0087	5·5	0
101	Before Al addition	·0010	·0013	·0058	·006	·0041	—	—		·0056	·0079	4·4	
	Under ladle	·0041	·0038	·0018	·007	·0039	·0128	·0165	·0331	·0063	·0085	7·5	
	Steel product	·0059	·0058	·0011	·006	·0039	·0125	·0132	·0316	·0095	·0088	7·4	535
102	Before Al addition	·0010	·0016	·0049	·009	·0041	·0005	—		·0061	·0099	4·5	
	Under ladle	·0039	·0042	·0011	·010	·0040	·0113	·0192	·0347	·0066	·0097	7·0	
	Steel product	·0060	·0068	·0013	·011	·0038	·0122	·0154	·0344	·0100	·0093	7·5	698
103	Before Al addition	·0011	·0015	·0048	·008	·0031	·0005	—		·0059	·0089	4·6	
	Under ladle	·0042	·0038	·0014	·007	·0040	·0063	·0143	·0244	·0064	·0089	4·9	
	Steel product	·0079	·0080	·0017	·006	·0038	·0062	·0063	·0205	·0120	·0081	5·2	635

Table 3. Change of sand according to the spoon test

Quantity of Al added	Holding time	(Fe)FeO wt %	(Al)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt %	(Si)SiO <sub>2</sub> wt %	(Al)AlN wt %	(Al)met wt %	ΣAl wt %	ΣO <sub>2</sub> wt %	ΣN <sub>2</sub> wt %
none	0	·0010	·0010	·0110	—	—	·001	·0083	·0091
"	40"	·0040	·0010	·0070	—	—	·001	·0120	·0087
0·05%	0	·0063	·0073	·0045	·0120	·0227	·042	·0088	·0088
"	40"	·0085	·0093	·0038	·0118	·0189	·040	·0142	·0086
0·07%	0	·0070	·0082	·0049	·0120	·0478	·068	·0120	·0092
"	40"	·0095	·0114	·0026	·0120	·0366	·060	·0173	·0088

係するであろうが、前記介在物は主として取鍋より注型終了までに、熔鋼表面の空気酸化に伴う [Al]met の酸化に依つて生ずる安定な Hercynite が所謂サンド状に凝集するためであろうと考えられるのでこの間の関係を更に追求した。

Table 2 は Al 処理鋼の 1 号 鋼塊圧延材とその造塊過程に於けるサンドの様相を調べた結果で、之より明らかな如く熔鋼の silicate が還元され、Al spinel が増

加し、更に鋼材に於いては著しく Hercynite 系サンドが増加していることを知った。又一方鋼材の三段削疵見試験棒に発生した肉眼的サンド数値の特に大きいものは鍋下熔鋼中の [Al]met と密接な関係のあることを知った。即ち本実験範囲に於いては鍋下熔鋼中の [Al]met = 0·01% 以上になるとき、鋼材に於ける肉眼的サンドの発生が顕著であることが判つた。

### III. サンドの生成に関する一実験

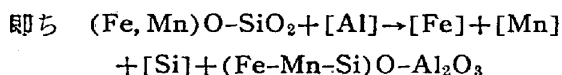
以上述べた様に、Al 処理鋼のサンドは 熔鋼の空気酸化に伴う  $[Al]_{met}$  の酸化に負う所が多いと考えるので、之を確めるために次の実験を行つた。Fe-Si で最終脱酸せる塩基性電気炉鋼 (C 0.18, Mn 0.60, Si 0.30) を spoon で汲み出し、Al 添加直後と、Al 添加後静置して scum を生成せしめた熔鋼を、夫々金型に注入急冷し、この小鋼塊を鍛造後サンド分析並びに顕微鏡検査法でサンドの形態を調べた。其の結果は Table 3 の如くで、静置試料中の  $FeO-Al_2O_3$  系サンドの増加が著しく  $[Al]_{met}$  の酸化に依ることを確めた。

### IV. 実験結果の考察

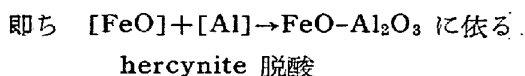
#### i) サンドの生成原因に就いて

サンドの生成を 熔鋼中と造塊過程とに就いて考察すれば先ず 熔鋼中に於いては

(イ) 仕上脱酸後の 熔鋼中の  $[Al]$  に依る silicate 型 酸化物の還元



(ロ) 熔鋼中の  $[Al]$  の  $[FeO]$  に依る酸化



の如き反応に依る  $Al_2O_3$  rich の corundum 及び spinel 結晶の生成であり造塊過程に於いては注型時の 熔鋼の酸化に伴う過剰  $[Al]_{met}$  の酸化、即ち  $Q_{in} Fe + [Al] \rightarrow FeO-Al_2O_3$  に依る spinel 型 oxide が生成され且つ此の反応は 熔鋼中の  $[Al]_{met}$  が多い程活発に進行する。

#### ii) 微細化とサンドに対する適正 Al 量に就いて

既述の如く Al 処理の適正量は 熔鋼の  $\Sigma O_2$ ,  $\Sigma N_2$  に依つて決まる。塩基性電気炉操業に於ける 仕上 熔鋼の  $\Sigma O_2$ ,  $\Sigma N_2$  の実測値は  $\Sigma O_2 = 0.0055 \sim 0.0065\%$ ,  $\Sigma N_2 = 0.009 \sim 0.010\%$  (Hilty-Craft<sup>2)</sup> になる理論値は  $\Sigma O_2 = 0.007\%$  であることを確認している。之を基礎として粒度の微細化に要する  $[Al]_{met}$ ,  $\Sigma Al$  は次の如く求められる。

(イ)  $O_2$  と反応する Al 量

Al の脱酸平衡に就いて Hilty-Craft<sup>3)</sup> の数値を用いると  $3[O] + 2[Al] \rightarrow Al_2O_3 \dots (1)$   $[O]^3 [Al]^2 = K$ ,  $K_{1600^\circ C} = 2.69 \times 10^{-9}$  となり (1) 式の脱酸反応は殆んど右に進行する。従つて  $O_2$  と平衡すべき  $[Al]_{met} = 0$  となり、 $\Sigma O_2 = 0.0065$  と反応する Al の量は  $(Al)_0 = 0.0070\%$  となる。

(ロ)  $N_2$  と反応し微細化に必要な  $(Al)_{AlN} = 0.008\%$  ( $(N)_{AlN} = 0.004\%$ ) 生成される場合これと平衡する  $[Al]_{met}$  は、下瀬、成田<sup>4)</sup> に作れば

$$[Al] = \frac{K}{[N]}, K_{925} = 6.17 \times 10^{-5} \text{ となり } \Sigma N_2 = 0.010\%$$

であるから  $[Al] = \frac{K}{[N]} = \frac{6.17 \times 10^{-5}}{0.010 - 0.004} = 0.0103\%$  となる。

従つて微細化に要する  $(Al)_{AlN} = 0.008\%$  を析出し  $\Sigma O_2 = 0.0065\%$ ,  $\Sigma N_2 = 0.010\%$  と平衡する  $[Al]_{met} = 0.0103\%$  となる。

又斯様な 熔鋼中に Al を加えて粒度を微細化するには必要な Al の理論量は  $(Al)_{Al_2O_3} + (Al)_{AlN} + [Al]_{met} = 0.0070 + 0.008 + 0.0103 = 0.0253\%$  となる。実験結果に依れば  $[Al]_{met} = 0.01\%$  を臨界量として粒度は微細化し、それ以上存在すれば鋼材に所謂サンドが増加する。Fig. 1 に此の関係を示す。一方鍋下 熔鋼中の  $\Sigma Al = 0.02\%$  附近で細粒化が行われ理論量とはほぼ一致を示す。

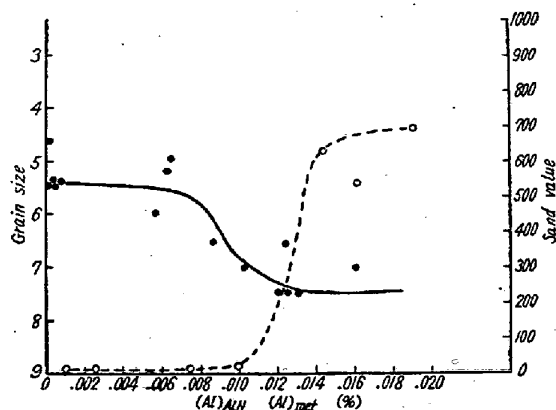


Fig. 1 Relation between  $[Al]_{met}$ ,  $(Al)_{AlN}$  of molten steel under ladle and grain size, sand value of steel product.

### V. 結 言

以上の実験結果を要約すれば、

i) Al 処理鋼材のサンドを構成するものは主として  $FeO-Al_2O_3$  系存在物であることを確認した。

ii) サンドの生成原因に就いて検討した結果  $[Al]$  に依る hercynite 脱酸と、silicate 型酸化物の  $[Al]$  に依る還元もその一部であるが鋼材のサンドに重大な影響を及ぼすのは造塊時の 熔鋼の空気酸化に伴う  $[Al]_{met}$  の酸化に依る Al 酸化物であることを確認した。

iii) 結晶粒の微細化を計り且つサンドに対する健全な鋼材を得るためには鍋下 熔鋼の  $\Sigma Al = 0.02\%$  附近が限度である。

## 参 考 文 献

- 1) 高尾, 野田, 国井, 高田: 鉄と鋼 昭和 29 年, 3 月, p. 216
- 2) Hilty & Craft: T.A.I.M.E. Vol. 188 (1950) 425
- 3) Hilty & Craft: J. Metals Vol. 2 (1950) Feb. 414
- 4) 下瀬, 成田: 鉄と鋼 昭和 29 年, 3 月 p. 242

## (113) Al による脱酸と介在物

(On the Relation between Deoxidation by Aluminum and Inclusions)

Takeshi Kato, et alius.

八幡製鉄K.K.八幡製鉄所 工〇加 藤 健  
工 伊 藤 悌 二

鋼中の介在物は大別すれば indigenous inclusion と exogenous inclusion とに分けられ, 後者は鋼材の欠陥にとつて極めて重要であるが, 前者も鋼材の諸性質に影響する所が大きい。キルド鋼の脱酸に当つては, Si のみで脱酸を完了せしめる事が困難の場合が多く, 通常更に強力な脱酸剤として, 若干の Al や Ti 等が用いられる。Al の使用には粒度調整の面からその適正量に或制限があるが, Al 使用量如何は介在物 (indigenous inclusion) の種類, 形状, 分布に大きな影響をあたえる。以下はこの点について若干の検討を行つたものである。

Fe-Mn と Fe-Si 或いは Si-Mn の投入によつて珪酸塩が生成され, これは概して浮上除去され易い事が知られているが, その一部は鋼中に残る。珪酸塩の生成は Al 投入量によつて大きく影響されるのは当然であるが, 250kg 試験電気炉で酸化精錬終了後, 炉内に Fe-Mn を投入し, 取鍋で Fe-Si を投入してから順次 Al 投入量を変えたものの取鍋試料の  $\text{SiO}_2$  分析値は sol. Al% の増加に伴つて急激に減少し,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分析値は増加するが,  $\text{SiO}_2$  分析値の減少は sol. Al% に対してより, Al 投入量に対して plot した方がバラッキが少く, 又 Al

投入量の増加による Si% の増加から見ても, 投入 Al の一部が析出, 浮上除去されるべき珪酸塩の還元で使用されている事が推察される。(Fig. 1) Al の歩留を, Fe-Si を全然投入しない場合と, した場合とについて比較して見ると, Fe-Si の投入によつて Al の歩留は僅かに良くなつては過ぎないが, これもこの推察を裏付けるものと思われる。この事から Al を出鋼時に取鍋に投入する限り, Fe-Si の前に投入しても, 後に投入してもそれ程大きな差はなく, Fe-Si を先に投入して珪酸塩を浮上せしめ, 残りを Al で脱酸して成る可く介在物を少くするという事は効果がないわけではないが, 出鋼時に取鍋に Al を加える限りに於いてはそれ程大きな期待は持てないと思われる。

粗粒鋼では珪酸塩が, 細粒鋼では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多い事は当然であるが, 実際の塩基性平炉の取鍋試料について見ると Al 投入量が略々一定でも, チャージ毎に可成りの差がある。これは Al を取鍋に出鋼中に投入する限り, Al 投入法の問題よりも, 出鋼時の熔鋼の酸素量や熔鋼の温度が大きな影響をあたえている様である。例えば最終鉍石から出鋼迄の時間の短い程 Al の歩留が悪くなつてはいるし, 高炭素鋼と低炭素鋼を比較すると, Al の少ない場合には高炭素鋼の方が  $\text{SiO}_2$  が少ないが, Al の多い場合には高炭素鋼の方が却つて  $\text{SiO}_2$  が多目になつてはいる。

珪酸塩は一般に他の介在物に比べて大きく, 球状に近いものが多いが, 硫化物を伴つているものも多く, その硫化物の存在状況から見て, 一液相として析出したものが, 温度の降下によつて, 二相に分れたものの様に思われる。1300°C に加熱後急冷した試料では硫化物の珪酸塩内に於ける析出状態が変化している。

Al による脱酸が硫化物の形状に大きな影響をあたえる事はよく知られた所であるが, 前述の如き方法で試験炉で熔製した低炭素及び高炭素鋼について, その取鍋試料を徐冷し, 硫化物の種類と量を顕微鏡によつて検査した。顕微鏡によつて量を求める事には可成り問題があるが, 単位面積当りの硫化物の認められる視野数を以て硫化物指数として, 一応量を表示する事にした。この様な方法の妥当性をチェックするために, 珪酸塩について同様な操作で珪酸塩指数を求め, これと  $\text{SiO}_2$  分析値との関係を見たが, 大体の傾向はこの指数で知る事が出来る様に思われた。

Fe-Si を投入せずに, Al のみで脱酸した場合の硫化物指数は例えば Fig. 2 の如く, 或る Al% で min. を示す様で, 低炭素の場合には I 型が圧倒的に多く, 若干の II 型と, Al% の高い所で僅かの III 型が認められ, 高炭

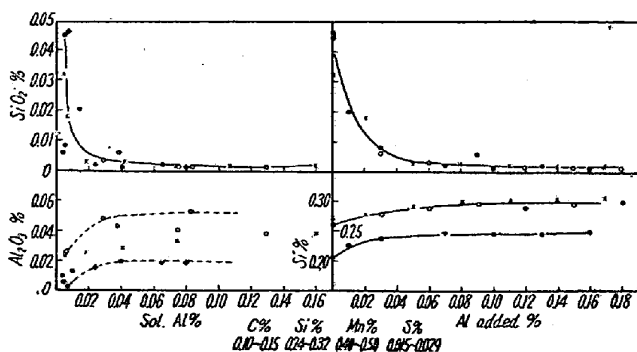


Fig. 1