

# ラジオ・アイソトープ追跡法による非金属介在物に関する研究\*

(鋼塊中の非金属介在物の成因に関する研究—I)

斎藤恒三\*\*・島貫良一\*\*\*・錦織清治†・浅田千秋†・永田重雄††  
相山太郎†††・水野茂樹°・丹羽庄平°°・小西雄二郎°°°・上垣外修巳°°°°

## STUDY BY THE RADIOISOTOPE TRACER METHOD

(Source of Non-metallic Inclusions in Steel Ingots—I)

Tunezo Saito, et alii

### Synopsis:

A study on the origin of non-metallic inclusions was carried out by the use of radio-isotope tracers. The radio-isotope  $^{45}\text{Ca}$  or  $^{95}\text{Zr}$  was impregnated in the pouring refractories which were the fertile source of inclusions. Mild steel was melted and refined in a 150KVA. Héroult furnace, tapped into the tagged ladle, and an ingot of about 90kg was obtained. Non-metallic inclusions extracted from the ingot, ingot scum, slag and all other radio-active products were collected, weighed and counted.

Thus, the behaviors of the eroded refractory materials carried along by the pouring stream were quantitatively traced with the following results:

When nozzles, stoppers and fireclay mortar were tagged (pouring temperature: 1550°C) 70.071 g of the tagged parts was eroded, 6.04% of which was once transported into the ingot case. 52.3% of the transported refractories was floated as the ingot scum, and the rest (47.7%) was retained in the ingot as non-metallic inclusions. The ratio of the non-metallic inclusions of the tagged refractory origin to the total inclusions in the ingot was 2.86%.

In the case when all the refractories of the ladle were tagged (pouring temperature: 1550°C), inclusions of refractory origin amounted to 8.74% of the total content of inclusions.

The behaviors of the eroded refractory materials were found to depend largely on pouring conditions. For instance, when pouring temperature increased, the erosion became stronger, but a larger amount of the eroded materials was floated as ingot scum than in the case of lower pouring temperature, and a cleaner ingot was obtained.

## I. 緒 言

鋼塊中の非金属介在物を低減するには、その根源、生成過程を把握せねばならないが、従来適当な方法がなかつたためまだ究明されたとはいえない。鋼塊中の非金属介在物は (1) 脱酸脱硫生成物の残留、(2) 造塊中の空気酸化、(3) 造塊用耐火材の熔蝕などに帰因するが、本研究においては放射性同位元素（以下 R.I. と略記する）追跡法の応用によつて、これら (1), (2), (3) がいかく程の割合で介在物に寄与するか、また使用耐火材のどの部分からいかく程介在物が由来するか、さらに使用耐火材の種類、熔製鋼種、造塊方法いかんにより介在物の量およ

び分布がどうなるかなど造塊上の重要問題を解明し、介在物の低減を計ることすなわち清浄鋼塊を熔製することを目的とした。

本研究は研究過程にあつて未だ十分な結論を出し得ないが、本研究方法は熔解ならびに造塊法さらに耐火材の研究にきわめて有効であることを認めたのでとりあえず中間報告する。

## II. 実験方法

### (A) 原理

造塊用耐火材の各部あるいは全体を適当な R.I. により標識し、通常の造塊方法にしたがい鋼塊を熔製する。

\* 昭和 32 年 7 月本会、日本金属学会九州支部合同講演会および昭和 32 年 9 月 International Conference on Radio-Isotopes in Scientific Research (Paris) において発表

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所教授、工博 \*\*\* 同助手、工 † 大同製鋼研究所長、工博 †† 同次長、工博 ††† 同、工 ††† 同、工 ° 東海炉材工場長、工 °° 同次長 °°° 同 °°°° 同、理

鉄込終了後、鋼塊内非金属介在物、鋼塊浮滓および取鍋内の残留鋼滓等についてそれぞれの放射能強度を測定し

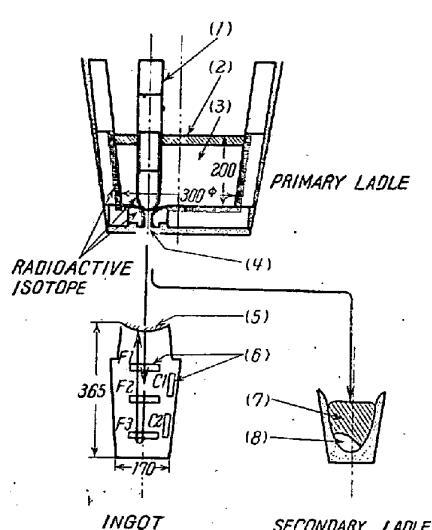


Fig. 1. Schematic diagram of ingot-making practice.

まず取鍋標識の実験をおこなつたが、その原理を Fig. 1 に示す。鋼塊中の非金属介在物については、鋼塊の上中下および内外（自由晶部および柱状晶部）各部から試料を採取し、電解法によつて非金属介在物を抽出してそれぞれの放射能強度を測定し、全介在物のうち標識耐火材に帰因する介在物の割合ならびにそれらの鋼塊中における分布状態を検討する。また、鋼塊の各部切断面について radio-autography により標識部分に由来する介在物を identify する方法をも併用することとした。

本研究の原理はきわめて簡単であるが、かなり多量の R.I. を製鋼現場において取扱うから、操業者、研究者の健康管理が問題であり、その他種々の技術的困難がある。

#### (B) 標識用 R.I. の選択

Table 1 から明らかなように造塊用耐火材は一般に  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系である。これを構成する元素すなわち Si, O および Al の R.I. はみんなその半減期が短かく\* 数秒

ないし数時間で、これらの R.I. を追跡子に使うことは現在のところ不可能に近いから、他の適当な R.I. により耐火材を標識せねばならない。筆者らは数年前から  $^{45}\text{CaO}$  がこの目的に最適と考え予備実験<sup>1)</sup>（下述 Ca-2, 実験）をおこなつて来た。その理由はつぎのとおりである。すなわち、(i)  $\text{CaO}$  は熔鋼中の C などにより還元され難く安定であるから造塊中に標識が除かれる心配がない。(ii) たとえ極微量還元されたとしても、熔鋼への Ca の溶解度は極微量 ( $6 \times 10^{-5}$  %以下<sup>2)</sup>) あるいは皆無とされている。(iii)  $^{45}\text{Ca}$  は  $\beta$ -emitter で取扱不便な  $\gamma$ -線を放射しない。 $^{45}\text{CaO}$  は以上のような利点を持つが、現場的あるいは半現場的実験となると、かなり多量使用するので経費の点を考えて、 $^{45}\text{CaO}$  とほぼ同様な条件を具備する  $^{95}\text{ZrO}_2$  を本実験（下述 Zr-4, Zr-9 実験）に使用した。 $^{95}\text{ZrO}_2$  は上記 (i), (ii), (iv) の諸点において  $^{45}\text{CaO}$  より多少劣るが安価入手でき、しかも下述電解抽出（III(A)）の際には R.I. 回収率が  $^{45}\text{CaO}$  の場合よりも高率であるから  $^{95}\text{ZrO}_2$  の回収処理を簡易化することができた。近年、本研究と同目的の研究に米国において  $\text{CoO}$  を追跡子として用いた報告<sup>3)</sup>および Poland で  $^{59}\text{Fe}_2\text{O}_3$  を用いた報告<sup>4)</sup>があるが、 $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は熔鋼中の C などにより還元されやすく、この目的に対し不適当である。

#### (C) R.I. による標識方法

本実験に使用した耐火材の組成を Table 1 に示す。 $^{95}\text{ZrO}_2$  あるいは  $^{45}\text{CaO}$  を上記耐火材に均一に標識するにはその原料粉と  $^{95}\text{ZrO}_2$  あるいは  $^{45}\text{CaO}$  とを均一に混合して所要の形状に焼成すればよい訳であるが、この方法によると放射性原料粉の取扱、使用機械の汚染など健康管理に色々問題があるので、予備実験<sup>1)</sup>の後次の方法で標識をおこなつた。すなわち  $^{95}\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  の亜硫酸溶液を適宜に稀釀して煉瓦、ストッパーなどの各素焼（約 1,000°C）に所要の深さまで均一に塗布滲透させかかる後、高温（約 1,300°C）で焼いて  $^{95}\text{ZrO}_2$  として標識する。また  $^{45}\text{Ca}$  標識の場合には  $^{45}\text{CaCl}_2$  の塩酸溶液\*\* を  $^{45}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液とし同様な方法で標識する方法を探

Table 1. Composition of refractories used.

Refractory	Composition (%)									
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
Nozzles, stopper-heads and sleeve	58.32	36.52	2.32	Tr.	0.22	0.64	0.05	0.58	Tr.	1.06
Ladle bricks	63.22	31.89	1.76	Tr.	0.22	0.56	0.10	0.10	Tr.	1.15

\*  $^{31}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{O}$  の半減期はそれぞれ 2.62 h, 6.6 mn, および 29 sec である。

\*\* このままだと加熱の際  $^{45}\text{CaCl}_2$  ガスが出て有害

用した。この場合 (A) ノズル、ストッパーなどの使用回数は1回のみで毎回取換えるから約5mm深さまで一様に滲込ませれば十分であり、一方 (B) 取鍋煉瓦は多数回使用して使用回数とともに介在物量、熔蝕量などはどうなるかを調査するため15~20mm深さまで一様に滲込せるよう努めた。Photo. 1には(A)の場合の代表例としてノズルの標識状況を示す。Photo. 2は取鍋煉瓦について<sup>45</sup>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液を用いて(B)の深滲透の予備実験をおこなつた結果である。滲透および焼成条件が適当でないとPhoto. 2 (B)のように<sup>45</sup>CaOが凝集し目

標識層を得ることができなかつたのでなお検討を加えることにした。したがつて本報ではノズル、ストッパー標識の実験(下述 Ca-2、および Zr-9 実験)を主にして記載し、取鍋煉瓦標識の結果(Zr-4 実験)は参考程度にとづめた。

なお、R.I. 標識量としては予備実験にもとづいて0.016mc/(耐火材の単位体積、cm<sup>3</sup>)とし取鍋煉瓦へ約65mC、ノズル、ストッパーなどへ約3mC滲込ませたが計数結果の検討にはほぼ十分な放射能強度であつた(Table 3, 4, 5, 6 参照)。しかし radio-autography によつて介在物の分布状態などを調査するにはこの程度の標識量ではなお不十分であつた。

#### (D) 熔解、造塊実験

公称100kg、150KVAの塩基性電気弧光炉により軟鋼約100kgを熔解し Fig. 1 のような取鍋、ノズル、ストッパーを用いて約90kgの鋼塊を熔製した。熔製鋼塊の頭部へ取鍋鋼滓が垂れ落ちると鋼塊浮滓の放射能強度測定によつて鋼塊凝固中における介在物の挙動を知ることができないから、約90kgの鉄込が済んだときストッパーを閉じ残余の熔鋼は残留熔滓とともに第2取鍋(Fig. 1 参照)に受取ることにした。

熔製した鋼塊の組成および造塊条件は Table 2 のとおりである。鉄込温度は造塊中における介在物の挙動および耐火材の熔蝕量に大きな影響をおよぼすから精測するつもりであつたが、100kg程度の熔鋼、熔滓は冷えやすく精測困難であつた。よつて Table 2 には光高温計による測温結果を示した。

#### (E) 鋼塊中の非金属介在物抽出法

鋼塊内における試料採取位置の大凡は Fig. 1 に示すとおりである。鋼塊中の非金属介在物定量法に関しては多数の報告があるが、本研究においては介在物抽出処理途中で放射性追跡子が処理液に逸出してはならないし、また逸出してもそれを簡易に回収できることが望まし

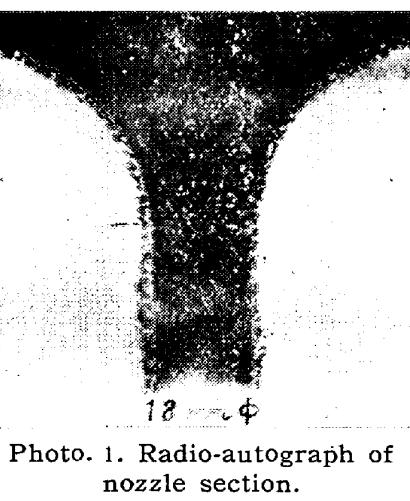
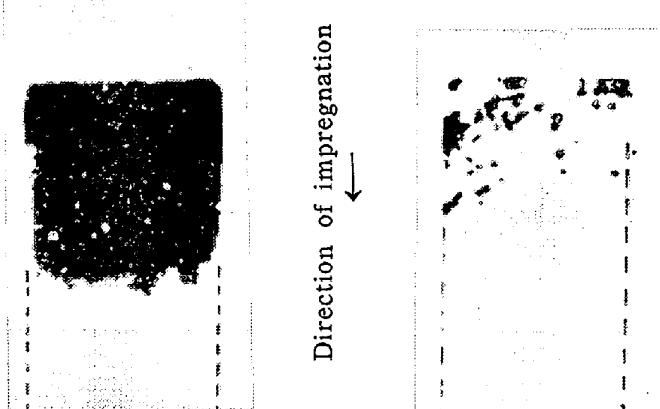


Photo. 1. Radio-autograph of nozzle section.



(A) (x 1)

(B) (x 1)

Photo. 2. Distribution of impregnated R.I.

的にそわない。この点を考慮して取鍋煉瓦についてとくに慎重に滲透処理をおこなつたが、満足するほど均一な

Table 2. Composition of ingots and condition of ingot-making practice.

Ingots	Composition of ingots (%)								Conditions of ingot-making practice				Remarks	
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Al	Tapping temp. (°C)	Pouring temp. (°C)	Ingot weight (kg)	Average velocity of pouring (kg/sec)	
Ca-2	0.26	0.56	0.17	—	—	—	—	—	—	1,690	1,600	94.8	2.7	Nozzles, stopper-heads and sleeves were tagged with <sup>45</sup> CaO (ca. 2.9mc).
Zr-9	0.28	1.00	0.28	0.014	0.005	0.13	0.05	0.01	0.005	1,650	1,550	83.0	2.8	Nozzles, stopper-heads sleeves and mortar were tagged with <sup>95</sup> ZrO <sub>2</sub> (ca. 3mc).
Zr-4	0.17	0.63	0.30	0.014	0.006	0.16	0.04	0.01	0.005	1,640	1,540	94.8	1.7	Ladle lining was tagged with <sup>95</sup> ZrO <sub>2</sub> (ca. 65mc).

い。かかる点を考慮に入れて  $^{45}\text{CaO}$  および  $^{95}\text{ZrO}_2$  標識について二、三の予備実験をおこなつた結果、電解抽出法が他の諸法に比較して良い結果を示したので、本研究室においては日本学術振興会第 19 小委員会の推薦する方法によつた。

#### (F) 放射能強度測定法

電解抽出した介在物、鋼塊浮游その他放射能を有する生成物凡て (Table 6 参照) を丁寧に採集し、秤量後十分混和してその放射能強度を  $^{45}\text{CaO}$  標識の場合には G.M. カウンター (神戸工業 K.K. 製, GSC-3 型, 100 進, GM 132 管使用) により、 $^{95}\text{ZrO}_2$  標識の場合にはシンチレーション・カウンター (神戸工業 K.K. 製, STL-2 型 1000 進, well type) によつて計数した。 $^{45}\text{CaO}$  の場合には試料を infinite thickness とし、geometry をそろえて計測した。また、 $^{95}\text{ZrO}_2$  計数の際には厚さ約 2 mm 強のガラス容器に試料を入れて  $\beta$  線を除き  $\gamma$  線のみを計数した。この  $\gamma$  線計数効率は G.M. 管に比較するとはるかに良く、また scintillator は well type であるから geometry は良好で試料の調整も容易であり極微量の追跡、検出にもきわめて有効であつた。

### III. 実験結果

本研究の主対象はいうまでもなく鋼塊中の非金属介在物であるが、あわせて熔融された標識耐火材のうちのいかほどがどこへ移動分配されたかの全貌を調査した。

Table 3. Recovery of radioisotopes after electrolysis.

A) Addition of refractory powder tagged with  $^{95}\text{ZrO}_2$  to electrolyte (electrolysed for 8h, counted by the scintillation counter)

Number of test	Amount of steel dissolved (g)	Refractory powder added		Filtered residue (refractory powder + inclusions)		
		Weight (mg)	Count (cpm)	Weight (mg)	Count (cpm)	Recovery of R.I. (%)
1	14.3850	7.2	101,000	32.5	87,600	86.7
2	14.3544	44.5	86,000	55.0	73,680	85.6
3	14.6490	53.0	743,000	81.0	623,000	83.8
4	14.3658	70.5	100,000	80.2	87,754	87.8

B) Addition of refractory powder tagged with  $^{45}\text{CaO}$  to electrolyte (electrolysed for 30h, counted by the G.M. counter)

Number of test	Amount of steel dissolved (g)	Refractory powder added		Filtered residue (refractory powder + inclusions)			CaO extracted from electrolyte (including carrier)			Total recovery of R.I. (%)
		Weight (mg)	Count (cpm)	Weight (mg)	Count (cpm)	Recovery of R.I. (%)	Weight (mg)	Count (cpm)	Recovery of R.I. (%)	
1	89.2226	54.0	1,453	57.5	584	40.2	71.4	794	54.6	94.8
2	91.4210	53.6	5,690	68.5	2,886	50.7	89.6	2,491	43.8	94.5

#### (A) 非金属介在物の追跡結果

まず鋼塊中の非金属介在物を電解抽出して、そのうちの何%が熔融された標識耐火材に起因するかを放射能強度の測定により求めた。この場合放射性介在物中の  $^{45}\text{CaO}$  あるいは  $^{95}\text{ZrO}_2$  の一部が電解液へ溶けさると定量的追跡ができない。よつて電解処理中における  $^{95}\text{ZrO}_2$  あるいは  $^{45}\text{CaO}$  の逸出割合をつぎの予備実験により調査した。すなわち実験煉瓦と同一処理で標識した煉瓦粉を前述電解液中に入れ、これを用いて規定の電解操作をおこなつた後、標識煉瓦粉を回収してその放射能強度の減少割合を求めた。Table 3 (A) は  $^{95}\text{ZrO}_2$  標識の、Table 3 (B) は  $^{45}\text{CaO}$  標識の実験結果である。同表から明らかに電解抽出物(炉別残査)の計数により標識 R.I. の回収率を比較すると  $^{95}\text{ZrO}_2$  標識の場合は約 85% に対し  $^{45}\text{CaO}$  標識の場合は 50% あるいは以下である。 $^{95}\text{ZrO}_2$  (Table 3 (A)) と  $^{45}\text{CaO}$  (Table 3 (B)) とでは電解時間がことなるからそのまま比較はできないが  $^{95}\text{ZrO}_2$  標識の方が電解液への損失は少い。電解液へ逸出した  $^{45}\text{Ca}$  を Table 3 (B) のごとく化学処理により  $^{45}\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow ^{45}\text{CaO}$  として回収すると約 95% 位まで回収率は増加するが、その操作は複雑となり多数実験するには不適である。 $^{95}\text{Zr}$  標識の場合も同様な処理を追加して電解液へ逸出した約 15% を回収することはできるが、炉別残査のみの計数でほぼ一定の 85% を回収できることを確認したので  $^{95}\text{Zr}$  標識の場合には電解液からの複雑な  $^{95}\text{ZrO}_2$

回収処理を省略し下述のとおり炉別残査の計数値に 15% の補正を施すこととした。

近年、ソ連においても  $^{45}\text{CaO}$  を追跡子として介在物の追跡実験<sup>5)</sup> を大規模に行っているが、介在物電解抽出の際、 $^{45}\text{Ca}$  が電解液へ多量逸出することを考慮していないから満足なものとはいえない。さて熔製した鋼塊のうち、取鍋

Table 4. Results of tracing of non-metallic inclusions in ingot Zr-9.  
Specific radio-activity of tagged refractories: average 5,700 cpm/mg

Specimens	(I) Amount of specimens dissolved (g)	Inclusions extracted			Inclusions originated from tagged refractories		Remarks
		(II) Weight (mg)	Wt.%/(I)	Specific radioactivity (cpm/mg)	Wt.%/(II)*	Weight* (mg)	
F-1	13.8062	14.3	0.104	89	1.84	0.263	
F-2	15.5278	13.6	0.087	174	3.59	0.488	
F-3	16.9935	12.9	0.076	133	2.74	0.353	
C-1	14.6116	14.1	0.096	107	2.21	0.312	
C-2	16.1633	9.8	0.061	191	3.94	0.386	Nozzle, stopper and mortar were tagged.
		mean 0.085			mean 2.86		

\* Corrected by 15%.

Table 5. Results of tracing of non-metallic inclusions in ingots.  
Comparison between  $^{95}\text{Zr}$  and  $^{45}\text{Ca}$  experiments.

Ingots		Inclusions in ingots		Inclusion originated from tagged refractories	
Number	Weight(kg)	Average wt.%/ingot wt.	Weight(g)	Average wt.%/total inclusion	Weight(mg)
Ca-2	94.8	0.035	33.2	0.50	166
Zr-9	83.0	0.085	70.6	2.86*	2,019*
Zr-4	89.0	0.049	43.6	5.88*	2,564*

\* Corrected by 15%.

煉瓦全体を標識して造塊した Zr-4 鋼塊と、ノズル、ストッパー、目地を標識して造塊した Ca-2 (予備実験) および Zr-9 鋼塊についてその分析結果、造塊条件等を Table 2 に示した。Zr-4 鋼塊については前記の理由でお検討をするから単に参考程度の資料をしめすにとどめ、Ca-2 および Zr-9 鋼塊について調査した。Table 4 は Zr-9 鋼塊についての実験結果である。鋼塊内各部の非金属介在物量を比較検討するにはまだ資料が不足であるから Table 5 には Zr-9 鋼塊内 5箇所の抽出計数結果 (Table 4) の平均値を Ca-2 および Zr-4 鋼塊の結果とともに表示した。

いずれ多数の実験結果を基にして今後さらに検討を進める予定であるが、 $^{95}\text{Zr}$  実験の結果を要約するとつぎのとおりである。

すなわち、鋼塊中の非金属介在物全量のうち約  $5.00/0.85=5.88\%$  は取鍋煉瓦から由来し、ノズル、ストッパーなどからは  $2.43/0.85=2.86\%$  が混入した。

#### (B) 熔融された耐火材の追跡結果

鋳造過程において耐火材が熔融されて、その一部が鋼塊中へ流下混入し介在物として残留した割合は前記のとおりであるが、他の熔融部の行方を追跡した結果はつぎのとおりである。

Table 6 は Zr-9 鋼塊について造塊後に鋼塊浮遊、取鍋内の残留鋼滓などの放射能を有するものすべてを丁

寧に採取し秤量してその放射能強度から標識耐火材の熔融されたものの行方を追跡した結果である。同表からあきらかに熔融されたものの大部分は鋼滓に混入して第2取鍋および第1取鍋 (Fig. 1) に入った。Table 6 の測定結果からノズル、ストッパーなどの熔融されたものの総量は 70.071 g と計算された。これはノズル、ストッパーなどが平均 0.7 mm 熔融されたことに相当し、重量損失からの見積りとかなり一致した。また Table 6 を整理して、全熔融量のうち (i) 第一取鍋内で浸没浮上、熔融に混入したもの、すなわちほぼ静的に熔融されたもの 26.107 g と、(ii) ストッパーを切つてから熔融されノズルを流下したもの、すなわち動的に熔融されたもの 43.964 g などに分類すると Table 7 (A) のとおりである。Ca-2 実験についての同様な結果を同表(B)にしめた。Table 7 によれば標識耐火材の全熔融量 (Zr-9 鋼塊においては 70.071 g, Ca-2 鋼塊では 204.424 g) の行方は明瞭であるが、いま Zr-9 実験について説明を加えるとつぎのとおりである。すなわち、熔融量 70.071 g のうち 26.107 g (37.3%) はストッパーを開くまでの間に熔融されたものであり、残り 43.964 g (62.7%) はノズルを流下の際熔融されたものである。ノズルを流下した量 (43.964 g) のうち 9.6% (すなわち熔融全量の 6.04%) は一旦鋼塊内に混入し他は鋳型外主に第2取鍋へ流出した。また、鋼塊内へ混入したもののうち 52.3%

Table 6. Results of tracing of eroded materials I (Zr-9 ingot)  
Specific radioactivity of original refractories: average 5,700 cpm/mg

Radioactive material	(I) Weight (g)	Specific radioacti- vity (cpm/mg)	Material originated from tagged refractories.		
			Wt.%(I)	Weight(mg)	Wt.%/70,071 mg
Inclusions in steel	82.5	139	2.86	2,360	3.37
Ingot scum	A	61	52.3	561	0.80
	B	13	632.0	1,440	2.06
	C	9	88.7	140	0.20
	D	15	22.2	58.5	0.08
	E	6	11.0	11.4	0.02
	F	12	0.16	0.3	0.0004
	G	21.5	1.4	4.3	0.006
Nozzle drip	A	0.5	125.0	10.9	0.02
	B	2	178.0	62.4	0.09
Ladle slag adhered to a stopper	13.5	294.0	5.16	697.0	0.99
Primary ladle slag	A	250	45.6	2,000	2.85
	B	430	1.4	86.0	0.13
Secondary ladle slag	2,900	123.0	2.15	62,640	89.39

Total amount of erosion of tagged refractories: 70,071 mg  
(equivalent to erosion of average 0.7mm thick)

は浮遊として浮上し、残 47.7% が非金属介在物として鋼塊内に残留した。

### (C) 考察

Zr 実験 (Table 7 (A)) と Ca 実験 (Table 7 (B)) とは標識の R.I. はことなるが、出鋼、鑄込温度以外は大凡同一条件で造塊したものである。Ca-2 鋼塊の鑄込温度は Zr-9 鋼塊よりかなり高い (Table 2 参照) から耐火材の熔融量は Ca-2 の場合 (204.424 g) は Zr-9

(70.071 g) に比べてはなはだしいが、Ca-2 の方が熔融物の鋳型内への混入量は少い。Ca-2 の 1.399 g, 1.14% に対し、Zr-9 は 4.234 g, 9.6% である。また、鋼塊内における介在物の浮上状況をみると、鋳込温度の高い Ca-2 では 87.7% 浮上しているのに対し、鋳込温度の低い Zr-9 では 52.3% で、介在物量のかなり多い鋼塊となつた。以上の関係を図示すると Fig. 2 のとおりで同図中にはストッパーを切るまでの熔融を primary erosion

Table 7. Results of tracing of eroded materials II.  
Comparison between <sup>95</sup>Zr- and <sup>45</sup>Ca-experiments.

#### A) <sup>95</sup>Zr-experiment (Zr-9 ingot)

Materials	Materials originated from tagged refractories		
	Weight(mg)	Wt. %	
Tagged material flowed down from the primary ladle	Flowed into ingot molds	Scum	2,215
		Inclusions	2,019
		Total	4,234
	Others		39,730
	Total		43,964
Tagged material floated up in the primary ladle	26,107	37.3	
Total amount of erosion	70,071*	100.0	

\* Equivalent to erosion of average 0.7 mm thick

B)  $^{45}\text{Ca}$ -experiment (Ca-2 ingot)

Materials		Material originated from tagged refractories			
		Weight(mg)	Wt. %		
Tagged material flowed down from the primary ladle	Flowed into ingot molds	Scum	1,234		87.7
		Inclusions	165		12.3
		Total	1,399	1.14	100.0
	Others	122,016		98.86	
Total		123,415	60.4	100.0	
Tagged material floated up in the primary ladle		81,009	39.6		
Total amount of erosion		204,424**	100.0		

\*\* Equivalennt to erosion of average 1.8 mm thick

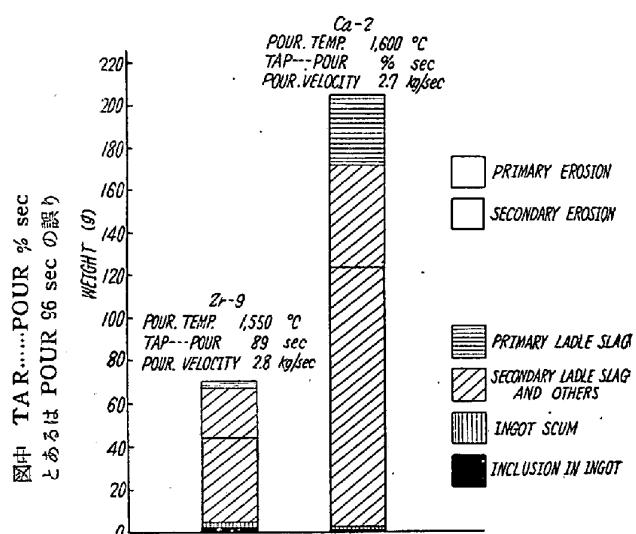


Fig. 2. Destination of eroded refractory materials. Effect of pouring temperature.

ストッパー開以後の熔蝕を secondary erosion と仮称しこれらの計算値をあわせ図示した。

かようなことは予想されるところであるが、本実験法によると数量的に確認できるから多数の実験をおこなえば造塊上有用な資料となるであろう。

#### IV. 結 言

鋼塊中の非金属介在物の根源を R.I. 追跡法により量的に解明することを目的として、 $^{45}\text{Ca}$  あるいは $^{95}\text{Zr}$  標識をしたシャモット質煉瓦、ノズル、ストッパーなどで築造した取鍋をもちい、約 90 kg の軟鋼鋼塊を上注法により熔製して各種の測定調査をおこなつた。

まだ実験回数も少くまた改良すべき点も残しているから充分な結論はだしえないが、実験結果を要約するとつ

ぎのとおりである。すなわち

今回の造塊条件では鋼塊中の非金属介在物全量のうちその約 5.88% は取鍋煉瓦から由来し、ノズル、ストッパー、目地およびこめ土からは約 2.86% が混入した。すなわち、取鍋用耐火材は熔鋼熔滓などにより熔蝕されて一部鋼塊内へ混入し、鋼塊中介在物全量のうち約 8.74% の介在物として残留した。

また鋳込温度のかなりことなる実験結果を比較検討したが、鋳込温度により耐火材の熔蝕量、非金属介在物の挙動および量がいちじるしく左右されることを数量的に知ることができた。すなわち鋳込温度が高いと耐火材の熔蝕ははなはだしいが、鋼塊内における介在物の浮上は良好で清浄鋼塊になることを R.I. 追跡法によって量的に知ることができた。

Radioautography によって介在物の分布を検討するには今回の R.I. 使用量は不十分であつた。

以上のような小実験と実際現場の条件とでは使用耐火材のうける条件の苛酷さもことなるから、今後各種の条件で造塊して鋼塊の汚染に関する問題を解明する予定である。すなわち今までの実験により現場における R.I. の使用法、健康管理法などを会得し、また R.I. 追跡法がかかる研究にきわめて有効なことをたしかめたから、さらに各種耐火材、熔解鋼種、造塊法を変えて多数の実験をおこない、耐火材および鋼塊の品質改良に資することができれば幸である。

本研究費の一部は文部省科学試験研究費によつた。終に記して謝意を表する。(昭和 33 年 5 月寄稿)

#### 文 献

- 斎藤、島貫: 昭和 31 年 10 月, 日本金属学会広島大会において講演

- 2) W. O. Philbrook, K. M. Goldman, M. M. Helzel: J. Metals, 188 (1950), 361  
 3) M. P. Fedock: J. Metals, 6 (1954), 125  
 4) Z. Bojarski, W. Orzeszko, S. Pawlowski, R. Wusatowski and Z. Ziolkowski: Paper presented at the International Conference on R.I. in Scientific Research held at Paris (1957)  
 5) V. A. Grigoryan, A. M. Samarin: Izvest. Acad. Nauk, SSSR Otdel. Tech. Nauk, (1954) No. 3, 91; Annals Acad. Sci. USSR. Dept. of Tech. Sci., (1954), No. 3, 91  
 A. M. Samarin: Proc. Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, 15 (1956), 151

## 地疵の成因について\*

(非金属介在物の研究—V)

河合正雄\*\*・木村 弘\*\*\*

### THE ORIGIN OF SAND MARKS

(The Study of Non-metallic Inclusions—V)

*Masao Kawai, and Hiroshi Kimura*

#### Synopsis:

The origin of sand marks is caused by the ingot defects, and those defects are not changed macroscopically by the heat treatment, but will be deformed by forging or rolling.

Generally, the origin of sand marks is considered as ingot defects, such as non-metallic inclusions, blow holes, pin holes, cavities and segregations. But the sand marks of the steel rod appear more or less (mostly) in all the steel rod and its surface anywhere, therefore, the origin of sand marks must be the defects that appear very frequently in ingots.

#### (A) Blow holes, pin holes and cavities

(a) By experimental results, generally, those defects (blow holes, pin holes) appear rarely in ingots.

(b) Many cavities appear in the center of long and small diameter ingots, but those cavities are welded by rolling. Therefore, it is considered that, when cavities, blow holes and pin holes in ingots have not oxides in the inside, they are welded by rolling or forging and do not appear as flaws (such as the sand marks) of steel rods.

(c) If the small blow holes of H<sub>2</sub> are the origin of sand marks, the sand marks are to appear with more uniformity than they are.

(d) Surface blow holes, and pin holes of ingots, cut by about 4~5mm inside from the periphery, are seldom.

Therefore, the origin of sand marks is not caused by blow holes, pin holes and cavities of ingots.

#### (B) Segregations:

The segregation sand mark is very rare, and it has origin only in high-C steel such as bearing steel.

#### (C) Non-metallic inclusions

(a) Non-metallic inclusions appear very often and every where in ingots.

(b) Non-metallic inclusions are deformed and elongated by rolling or forging.

(c) In parallel to increase of the forging ratio, non-metallic inclusions are elongated,

\* 昭和 32 年 10 月本会講演大会にて発表 \*\* 大阪府立大学工学部, 教授, 工博

\*\*\* 大阪府立大学工学部金属工学科