

げしく、その反応変質層は約 85mm の深さにまで達している。すなわちこの層にはかなりの量の FeO, Cr₂O₃, CaO などが浸透して、Cr₂O₃ および FeO は periclase (MgO) と反応し picotite-chromite 固溶体 (MgO·Cr₂O₃-FeO·Cr₂O₃) が析出され、また一方 CaO はマトリックス部の forsterite (2MgO·SiO₂) と反応して monticellite (CaO·MgO·SiO₂) になると考えられる。したがってこの場合にもやはり熔解作業温度においてはライニング表面層にある融点の低い monticellite マトリックスが液体状となり、これより融点の高い picotite-chromite 固溶体粒を伴って流失することにより損耗されるものと考えられる。

V. 総 括

(1) 塩基性エール-電弧炉々床マグネシヤライニングに関し、熔鋼あるいは鋼滓の浸透およびそれらによる侵蝕状況を偏光顕微鏡試験、化学分析、X線分析などにより基礎的に調査した。

(2) 一般特殊鋼を熔解していた電弧炉の炉床ライニングにおいては、反応変質層は 10~15mm で比較的浅く、この層には FeO および CaO がかなり浸透している。したがって periclase 結晶粒は FeO を吸収し magnesioferrite 固溶体となっており、またマトリックス部には monticellite, meruwinit, dicalcium

silicate など CaO を含む反応生成物が生じている。

(3) 高 Cr 特殊鋼を熔解していた電弧炉のライニングでは、反応変質層が約 85mm の深さにまで達している。すなわちこの層にはかなりの量の Cr₂O₃, FeO および CaO が浸透して、Cr₂O₃ および FeO は periclase と反応し picotite-chromite 固溶体結晶となつて多量に析出し、また CaO はマトリックス部に行き monticellite を形成している。

(4) この外、ライニング上に堆積していた鋼滓状物質、炉壁マグネシヤおよびクロム煉瓦について調査した結果、鋼滓状物質は鋼滓、マグネシヤおよびクロム煉瓦の融合したもので、magnetite, forsterite, monticellite, diopside, periclase, spinel などで形成されており、マグネシヤ煉瓦はスポーリングのため変質部なく periclase, forsterite, monticellite からなり、クロム煉瓦は先端部がかなり変質し、その変質部は spinel, magnetite, forsterite, glass などからなる。

(5) 最後にマグネシヤライニングの、熔鋼あるいは鋼滓による侵蝕機構について考察してみた。

終りに臨み、本研究の発表を許可された大河原社長石原常務、玉置、佐々木両重役に謝意を表するとともに、試料採取、分析その他で御援助を載いた安藤、森脇飛世、木内の各位ならびに製鋼課の関係の方に御礼申し上げます。(昭. 33—7 寄稿)

鋼塊中の非金属介在物の生成経路に関する研究*

青 武 雄**・徳 田 種 樹***

STUDIES ON COMPOSITION AND PROCESS OF FORMATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL INGOTS

Takeo Ao, Dr. Eng., and Taneki Tokuda, Dr. Sc.

The present report is an outcome of the results obtained during the study of the composition and process of formation of the so-called sand marks produced in steel ingots by the presence of non-metallic substances. The results are summarized as follows:

1. Scum patches are produced by the corrosion and spalling of the runner bricks.
2. α -Alumina aggregates are produced by oxidization of the aluminum deoxidizer during formation of steel ingots by pouring. Such aggregates are never produced if aluminum is not used.
3. Non-metallic inclusions produced in bearing steel, when extracted by dissolving the steel with hot sulfuric acid, are found to consist mainly of Spinel and a little amount of α -Alumina and Quartz.

* 昭和 33 年春本会第 55 回講演大会にて発表 ** 大阪大学教授、工博 *** 同助教授、理博

I. 結 言

非金属物質によつて鋼塊に生ずる疵には、従来、煉瓦疵、砂疵、砂嚙み、表面砂嚙み、モルタル疵、ゴマ砂、スラグ疵、スカム疵、ノロ嚙み、ノロ喰い、トロ疵、非金属介在物など各種の呼名があり十分統一されておらず、またその生成経路の誤つた解釈などがあることを知つたので、これら本体の組成ならびにその生成経路を、窯業学的立場から、各種の方法を用いて研究した結果、造塊用耐火物に無関係の成因 (origin) を持つものが、耐火物に原因すると解釈されたり、あるいはまた耐火物の侵蝕によつて生成した物質の本体の確認性の不充分なる場合が多いことを知つたのでその研究の一部を発表する。

Table 1. Mineralogical component of the refractories used for the open-hearth furnace and for the runner.

Position	Kinds of refractories	Principal mineral components	
		Before service	After service
Main roof	Silica bricks	Quartz Cristobalite Tridymite Silica glass Fayalite	Silica brick Magnetite Cristobalite
	Unburned chrome-magnesia brick	Chromite Periclase Olivine Chlorite	Magnetite Chromite Pyroxene Olivine
Front wall	Chrome-magnesia brick	Chromite Periclase Olivine	Magnetite Chromite Pyroxene Olivine Glass
Hearth	Magnesia clinker	Periclase Olivine Hematite	Periclase Magnesio-ferrite Olivine Hematite
	Dolomite		
Lining for spout	Chrome-magnesia mortar	Periclase (colorless ~pale yellow) Chromite Olivine	Periclase (Dark brown) Chromite Olivine
Mortar	Silica mortar	Quartz	Quartz
	Chrome-magnesia mortar	Chromite Periclase Olivine	Chromite Periclase Olivine

II. 試 験 要 領

(a) 平炉および造塊用耐火物

実験において平炉に用いられていた耐火物はクロマゲ系耐火煉瓦、マグネシアクリンカー、珪石煉瓦、ドロマイト、の4種であり、造塊用耐火物としては蠟石質、シャモット質耐火物および川砂、目地用モルタルの4種が用いられていた。これらの一部分が、侵蝕されスポールして鋼塊内に入り込んだ場合、その生成経路を知るがためにこれらの耐火物の使用前および使用後の鉱物組成の変化を Table 1 に示す。

(b) 鋼塊の表面疵

実験に用いた造塊条件は塩基性平炉公称 40 t, 装入 51 t に対し、取鍋レンガは蠟石質で、ノズル、ストッパーは蠟石質シャモット煉瓦を用い下注水押法で、注入管、定盤煉瓦は蠟石質耐火煉瓦、鑄型はすべて復型で、100

Refractories for ladles	Ladle wall	Chamotte bricks	Quartz Silica glass Burned kaoline Burned pyro- phyllite	Quartz Silica glass Burned kaoline Burned pyro- phyllite
Refractories for ladles	Ladle bottom	Pyrophyllitic chamotte bricks	Quartz Silica glass Burned kaoline Burned pyro- phyllite	Quartz Silica glass Burned kaoline Burned pyro- phyllite
	Stopper nozzle	"	"	"
	Stopper head	"	"	"
	Stopper sleeve	"	"	"
Runner bricks	Mortar	Silica mortar	Quartz	Quartz
	Trumpet & runner brick	"	"	"
	Sand for trumpet	Silica sand	Quartz	Quartz
	Luting mortar for bottom-pouring stool	Chamotte mortar	Pyrophyllite Chromite Quartz	

kg の小型鋼塊，炭素含量 0.36~0.48% の中炭素鋼である。このような炭素鋼表面に付着しているいわゆる表面疵の調査を行ったところ，川砂疵，スカム疵（ノロ疵）， α -アルミナ疵の3種が認められた。以下この3種についてその本質および生成経路について実験を行った。

III. 実験結果とその考察

a) 川砂疵 (sand mark)

鋼塊表面に明らかに川砂の粒が認められ図 (Fig. 1, 2) の示すごとく顕微鏡でも，X線でも明瞭に川砂の石英組

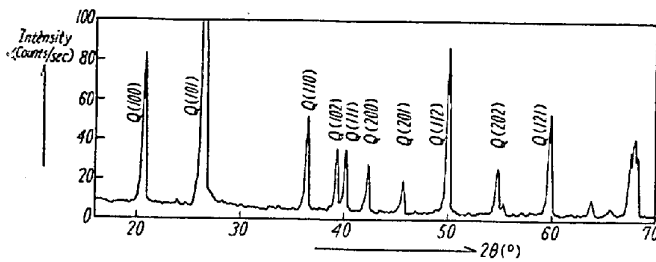


Fig. 1. X-ray diffraction powder pattern of sand marks appeared on the surface of a steel ingot. Q: quartz.



Fig. 2. Quartz sand for trumpet under the microscope (opened nicols, $\times 40$ (2/3))

織が認められることがある。湯道煉瓦を張る際，川砂が湯道管内部に落下したものであると思われる。トロ，押枠補修材などの破片が認められることもある。これは煉瓦積作業の際落下した川砂が鋼塊表面に付着して生ずるもので，入念に作業を行えば全く取り除くことが出来る。

b) スカム疵 (scam patches)

鋼塊肌にスカムが斑点状に付着して生ずる疵であつて，このスカムを削してみると内部に大抵砂粒状の物が入っている。この物質の分析結果偏光顕微鏡結果は Table 2, Fig. 3 のごとくであつて酸化鉄の多いパイロフィライト質の蠟石耐火物ならびに硝子質からなる組成を示す。さらにこの物質を取り出して計数管式X線記録計 (Norelco) で調べると Fig. 4 のごとく主として石英とクリストパライトからなることを確認した。これに反して平炉に用いられた耐火物の構成鉱物クロム鉄鉍，ペリクレーヌ，オリビン，輝石，マグネタイト，鉄カンラン石なども認められない。この鉍物組成からみて，平炉耐火物に無関係であり，造塊用耐火物の破片で

Table 2. Chemical analysis of scam patches appeared on the surface of a steel ingot (%).

Component	%
SiO ₂	69.93
Al ₂ O ₃	6.29
Fe ₂ O ₃	13.53
CaO	3.99
MgO	6.20
MnO	0.003
Total	99.943

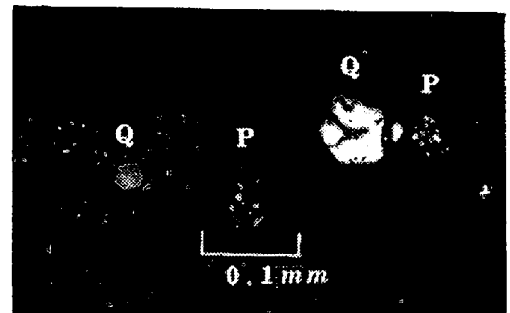


Fig. 3. The scam patches under the microscope (crossed nicols). Q: quartz, P: pyrophyllite.

あることは明らかである。したがつてスカム疵は，ノロまたはスカムが造塊用耐火物に付着し，急熱によつてスポールおよび侵蝕された耐火物の破片を包んだまゝ熔鋼流に巻込まれて流され，鋼塊表面に付着凝固したものであるとして十分説明出来る。このスカム疵は鑄型肌に熔鋼で押付けられ薄い板状となり凝固するので，疵は割合浅く表面付着程度のもので多く，またまとまつて発生するため取り除きが容易であり，また，非常に薄い場合は，加熱炉でスケールとともに除かれるので比較的に実害が少いと思われる。耐火物の破片を包み込んだ粘性体がスカムであつたかノロであつたかは未決定である。

c) α -アルミナ疵

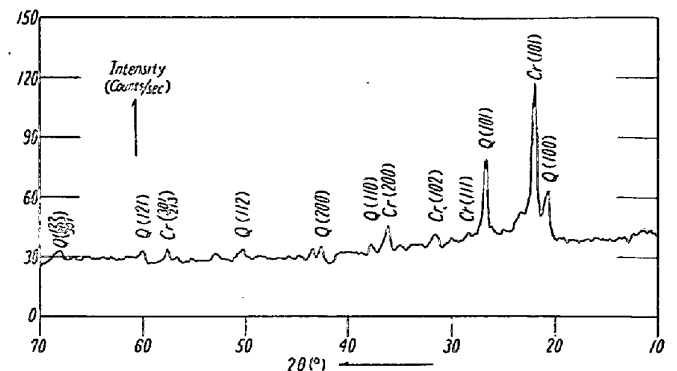


Fig. 4. X-ray diffraction powder pattern of a scam patches appeared on the surface of a steel ingot.

鋼塊表面に米粒～豆粒位の大きさの白色の塊が多く付着することがある。この疵はスカム疵と異り、散在して数多く発生し、また粒状であるため疵が深く、疵取作業が困難で非常に有害な疵である。この白色粒は、指先でもんでも、すぐボロボロになるもろい塊で、おのおの粒は粒径 0.02~0.001mm 位の範囲で 0.005mm 位のものが多いよく揃った微粉である。その化学分析値を Table 3 に示す。この疵は耐火煉瓦の侵蝕によって生じたものと従来考えられ、鉄鋼技術共同研究会製鋼部会編の“鋼塊表面疵の分類” (昭 32) にも“煉瓦疵”

Table 3. Chemical analysis of α -alumina aggregates appeared on the surface of a steel ingot (%).

Component	%
SiO ₂	5.88
Al ₂ O ₃	75.09
Fe ₂ O ₃	14.67
CaO	2.74
MgO	1.54
MnO	0.006
Total	99.936

(brick inclusion) として記載されている。アルミナ含量の高い点については耐火物が選択溶解されたと解釈されていることが多いようであるが、筆者の研究の結果によれば、これは耐火物起源の物質でないことを、つぎのようにして確認した。すなわち Norelco X線廻折計で調べた結果は Fig. 5 に示すごとく、明らかに α -アルミナが主成分であつて、他に少量の鉄化合物が混つている。偏光顕微鏡でみると Fig. 6 のごとくで非常に微細な粒の集合体である。弱い復屈折と高い屈折率を示す無色透明のよく揃った結晶である。この製鋼および造塊作業に用いられた前記 8 種の耐火物の薄片 40 枚について

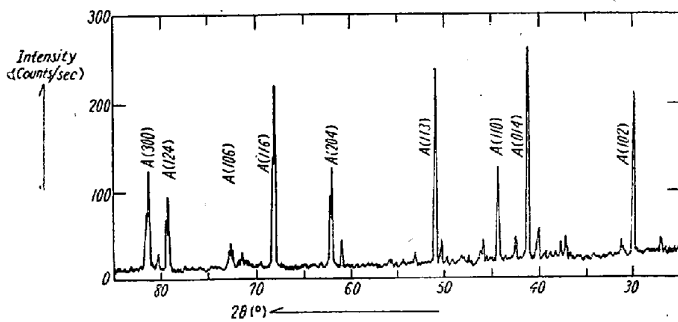


Fig. 5. X-ray diffraction powder pattern of α -alumina aggregates appeared on the surface of a steel ingot which was deoxidized by metallic aluminum, and carbon content was 0.36~0.48%.

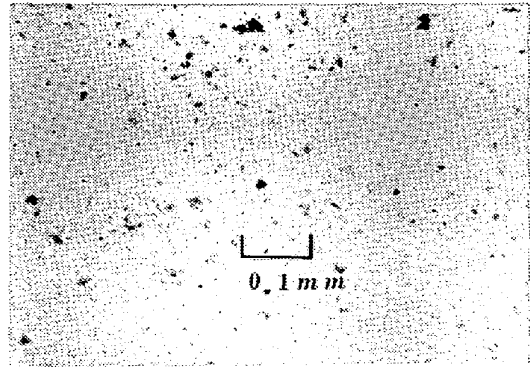


Fig. 6. α -Alumina under the microscope (opened nicols).

偏光顕微鏡で調べた結果、Table 1 に示すようにこの粒に相当するものは、全く見い出されなかつた。また反対に Fig. 5 の Norelco X線廻折ならびに Fig. 6 鏡検の結果によれば耐火物の構成鉱物であるところのパイロフィライト、ペリクレス、クロマイト、石英などが、この疵の中に全く見い出されなかつた。

そこでこの疵が、耐火物に由来するという従来の考え方をすて、脱酸剤に用いた金属アルミニウムの酸化によって生じた場合を想定しその合成機構を探究せんとした。すなわち、純度の高い金属アルミニウム (99.97%) に種々の割合 (5, 0.05, 0.001%) で金属マグネシウム (純度 99.9%) を合金としたものを脱酸剤に用いてみたのである。造塊条件は前記と同様で、中炭素鋼の 100 kg 小型鋼塊を下注法で造塊した。脱酸剤の投入順序は炉前が Si-Mn 100 kg, 取鍋に Si-Mn 150 kg, Fe-Si 150 kg, Al-Mg 20 kg で行つた。注入温度は 1570 ないし 1545°C。この際生じた白色塊を採取し、電磁石を用いて鉄粉を十分除去したものを分光分析した結果は Table 4 に示すように、脱酸剤すなわちアルミニウム中の Mg 含量と疵の Mg 含量とが比例することを確認した。この際アルミニウム中には微量の不純物 Cu, Zn などが存在していたので、疵中の Cu, Zn についても分析を行つたが、これは相互に差が見い出せなかつた。したがつて上記の考えは確認されたことになる。

この α -アルミナ疵は軟鋼には少なく硬鋼鋼塊に多く生

Table 4. Relations between the magnesium content of the α -alumina aggregate and the magnesium content of the deoxidizer (Metallic aluminum).

Mg-content of deoxidizer (Al-Mg alloy) (%)	Mg-content of the α -alumina aggregate
5	Plenty
0.05	Middle
0.001	Small

ずる。また脱酸剤にアルミニウムを多く使うと多量に生ずる。その関係を図に示すと Fig. 7 のようである。これらの事実も脱酸剤の酸化によつて生じたという考えを支持する。

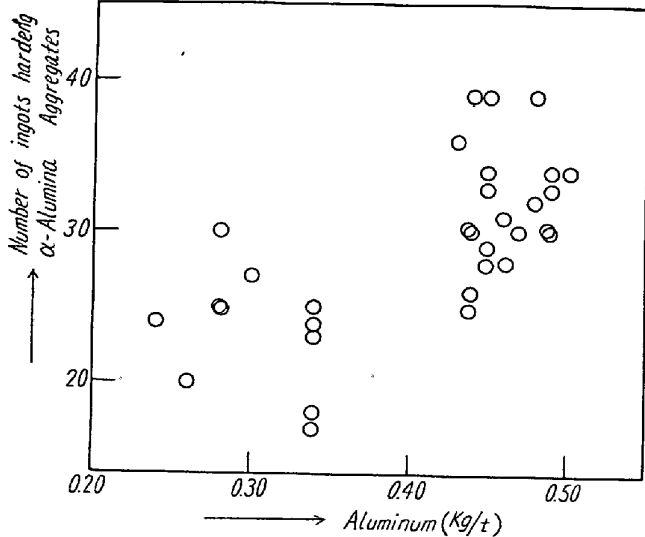


Fig. 7. Relation between quantity of deoxidizer and the number of ingots having α -alumina aggregates.

上記の考えをさらに推し進めて、もし脱酸剤の酸化によつて α -アルミナ疵を生ずるのならば、アルミニウム以外の物質のみで脱酸を行えばこの α -アルミナ疵を全くなくすることが出来るはずである。そこでつぎの実験を行った。すなわち、炉前に Si-Mn 150 kg, 取鍋に Si-Mn 160 kg, Fe-Si 20 kg, Ca-Si 85 kg を用いて脱酸し、造塊したところ、全く α -アルミナ疵のない鋼塊ばかりが得られた。したがつて α -アルミナ疵は、脱酸剤の酸化によつて生じたことは証明出来、またそれを除去する工業的可能性も実証出来たことを確認した。ただ今回の実験ではスカム疵を多量に生じたので、実用化するためには、さらに脱酸条件を検討する必要がある。

d) 鋼塊内部の非金属介在物

つぎに鋼塊内部に生ずる非金属介在物の調査を行った。

軸受鋼用鋼塊2種 (A, B) から温硫酸法により、非金属介在物を採取し、その光学性、結晶型などを調べた。偏光顕微鏡試験の結果は、A, Bともほとんど同じで

1. 色 無色透明
2. 粒状 直径 10μ 以下
3. 復屈折 ほとんどないか、はなはだ弱い。
4. 屈折率 $1,720 \sim 1,728$ ($1,720$ のものが多い)

以上の結果からは、スピネルか、または熔融して生じたガラス様物質であろうと考えられる。

この鋼塊製造の際用いられた造塊用耐火物9種、すなわち押湯棒煉瓦 (未使用のもの)、押湯棒補修材、取鍋煉瓦目地、ノズル埋込充填材、還元期ノロ、生ドロマイト、押湯棒煉瓦 (使用済)、ストッパーヘッド、ノズルなどの成分鉱物を光学的に観察したところ、前の6種には、Aに相当する鉱物は全く見当らなかつた。後の3種中には、無色透明鉱物が認められ、その大きさは 200μ 以下で、ストッパーヘッド中にはやや多く、押湯棒煉瓦 (使用済) およびノズル中には少なかつた。この鉱物は、屈折率はかなり高く (測定不能) 干渉色は灰色で低かつた。これは、試料A, Bに最も近い鉱物であつた。

つぎに SUJ 250 mm ϕ の鋼塊 2.5 kg から温硫酸法により、サンド約 0.1 g を得、同様に調査した (C)。CもA, Bとよく似ていて、直径 $20 \sim 40\mu$ の塊状のものもあるが、大部分は 10μ 以下の無色透明のよい結晶である。 100μ 位の薄い板状のものも1箇観察された。粒はほとんどすべて光学的に等方性であつて、プロモフォルムより屈折率が高いが、一粒だけ低いものがあつた。この試料Cの分光定性分析を行った。分光器は島津製 QF-60, 炭素電極に試料を充填し、交流弧光電圧 210 V, 5 amp. 電極間隔は 1.5 mm, スリット巾は 4/200 mm, 中間絞り 2×9 mm の窓を用い露出時間 20 秒予備放電なしで行つた。分析結果は Mg (SS), Al (SS), Si (SS), Ca (S), Cr (S), B (S), Fe (M), Mn (M), Zn (W), Na (W), Ti (WW) であつた。また試料CをノレルコX線回折計を用いて調べたところ Fig. 8, Fig. 9のごとくであつて、結晶は Frevel (1942~53) の分類によれば H_1 型に属し、スピネルであることが分る。 $a = 8.03 \text{ \AA}$ 。また石英、および α -アルミナの少量が認められた。これらの中、少量ではあるが石英の検出

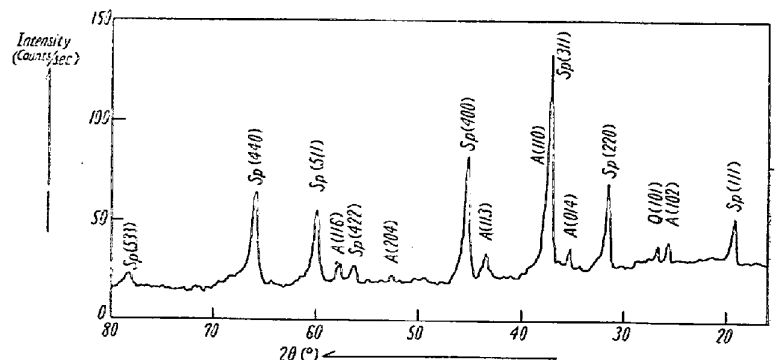


Fig. 8. X-ray diffraction powder pattern frontreflections) of non-metallic inclusions in an ingot of ball-bearing steel) (sample C). Sp: spinel, A: α -alumina, Q: quartz.

されたことは、この非金属介在物の生成経路を知る上に重要な手掛りを与える。すなわち造塊条件の下で脱酸剤および鋼中の珪素が酸化した場合は普通珪酸塩を生ずる。また特殊の場合クリストバライトが生成する可能性もあるが石英が生ずることはあり得ないと考えられる。したがって、非金属介在物の中少くとも一部分は、造塊用耐火物の細片が熔鋼流に巻込まれたものと判断される。すなわちこの種の非金属介在物はスピネル鉱物、石英および少量の α -アルミナから成立していることを確認した。

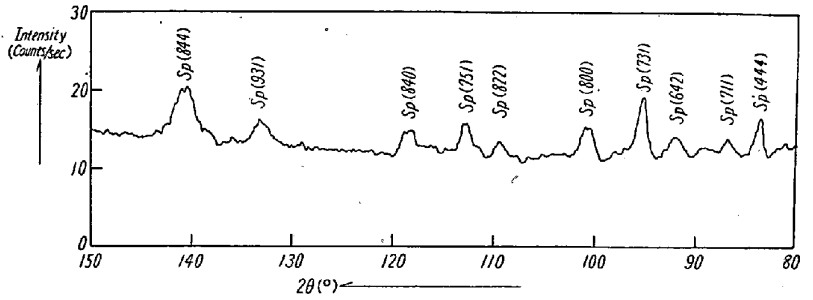


Fig. 9. X-ray diffraction powder pattern (back reflections) of non-metallic inclusions in an ingot of ball-bearing steel (sample C). (Sp: spinel).

IV. 結 言

1) 非金属物質によつて鋼塊に生ずる疵はつぎのように分類出来ることが判つた。

非金属物質によつて鋼塊に生ずる疵の分類表

疵	{	内部疵—非金属介在物	{	スピネル	
				カーバイド	
				α アルミナ	
		珪酸塩		其 他	
	表面疵	川砂疵	川砂附着		
		スカム疵 (ノロ疵)	スカム+煉瓦破片		
		α アルミナ疵	α -Al ₂ O ₃		

2) 川砂疵は作業を入念に行えば無くすることが出来る。

3) α -アルミナ疵は軟鋼特に硬鋼製造の際脱酸剤としてアルミニウムを用いる際その酸化によつて生ずるもので、アルミニウムを用いないと全く生じない。

4) スカム疵は、造塊耐火物のスポーリングおよび化学侵蝕によつて生ずるものである。

5) 内部に生ずる非金属介在物は、温硫酸法で取り出すとスピネルが主成分で、少量の α アルミナを伴う。また微量の石英を伴うこともある。

本研究に要した費用の一部は文部省科学試験研究費を以てし、また現場試験には大阪製鋼 K.K. 社長高石義雄氏の御助力を受けたことを付記して感謝の意を表す。

(昭. 33-7 寄稿)

トレーサー使用による砂疵試験について*

永見勝茂**・神谷 稔**・勝部 進**

ON THE BRICK INCLUSION TESTS BY USING A CoO TRACER

Katusige Nagami, Minoru Koya, Susumu Katube

Synopsis:

The brick inclusions that presented in the 450kg ingots (killed, bottom pouring) are occurred by the erosion and fusion of the casting refractories. In this test, the authors investigated the degree of the brick inclusions occurred by the nozzle, the trumpet and the main runner bricks by use of a CoO tracer (not radio active). These three parts were considered the most important bricks concerning the brick inclusions from the previous several investigations.

The results were as follows:

(1) Assuming that scums occurred by erosion and fusion are mixed uniformly and float throughly in the mold, the floatability of these scums caused by nozzle, trumpet and main runner bricks during casting is indicated by the proportion 17:1:2 respectively. Calculated in terms of the unit length of these refractories, the floatability of scums correspond to the

* 昭和 32 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 住友金属, 小倉製鉄所