

Table 4. Classification and composition of sand marks in chromium-molybdenum steel No.21 containing vanadium.

Charge No.	Teeming procedure	Count of sand marks detected	Classification of sand marks			Composition of sand marks		
			Count of crystal-line type	Count of complicated type	Count of amorphous type	Types	Appearance	Identified inclusions
KE1161	Top	6	0	5	1	Complicated	Dark grey undeformed crystals are included in grey~dark grey glassy inclusions elongated plastically along the direction of rolling.	Undeformed crystals: Al_2O_3 , aluminosilicates Elongated inclusions: iron-, manganese-silicates
KE1162		2	0	2	0			
LF1505		0	0	0	0			
LF1504		0	0	0	0			
LF1456		0	0	0	0			
KE1163	Bottom	6	0	5	1	Amorphous	Gray~dark gray glassy inclusions elongated along the direction of rolling.	Iron-, manganese-silicates
KE1185		4	0	4	0			
KE1187		8	0	6	2			
LF1504		0	0	0	0			
LF1456		4	0	4	0			

の分布状況を調べた結果を Table 5 および図(省略)に示す。すなわち、

(1) サンド成分: バナジウムを添加したクロム・モリブデン鋼21種中のサンドは SiO_2 および $(MnO)_{compl.}$ が主成分であり、 Al_2O_3 、 $(FeO)_{compl.}$ は比較的になく、 V_2O_5 はほとんど認められない。

(2) サンド量: サンド量は下注鋼塊の方が上注鋼塊よりもやや多い傾向が認められる。

(3) 鋼塊間におけるサンド量の変動: 各鋼塊間におけるサンド量の変動は上注造塊の場合の方が下注造塊の場合よりもやや大きい。しかしながら、

(4) 鋼塊内におけるサンドの偏析: 鋼塊内におけるサンドの偏析は上注鋼塊の方が下注鋼塊よりも少ない。

(5) 鋼塊内におけるサンドの分布: 鋼塊内におけるサンドの分布は図(省略)に示したように上注鋼塊では鋼塊の top 部に比較的によく、middle 部、bottom 部はやや少なく、下注鋼塊では top 部および bottom 部に多く、middle 部は比較的になく。同様の傾向は(図省略)に示したように真空溶融法によつて定量した酸素の鋼塊内における分布にも認められる。

4. 砂疵発生傾向とサンドとの関係

段割り肉眼試験による砂疵の発生傾向とサンドとの関係を示すと図(省略)のとおりである。すなわち砂疵発生傾向の顕著な供試材中のサンド量は砂疵発生傾向の少ない供試材または砂疵の認められない供試材中のサンド量よりもやや多い傾向がある。

IV. 結 言

本研究第Ⅱ報~第Ⅳ報に述べた実験結果によれば、砂疵の発生傾向、現出形態、構成成分ならびに物理化学的特性は脱酸剤および結晶粒度調整剤として添加される元素、すなわちアルミニウム、バナジウム、コロンビウム

などによつて非常に異なり、また砂疵の発生傾向は造塊法の種類によつてもかなり異なる。しかしながら、まずサンドの少ない鋼の溶製法を確立することが砂疵防止対策上の重要な問題解決の手懸りであり、それには脱酸、結晶粒度調整、造塊雰囲気、耐火材ならびに造塊条件などに関する基礎的な研究が必要である。これらの点に関しては、すでに検討を実施中であり、その詳細は別の機会に報告する。

文 献

- 1) 本研究第Ⅰ報昭和34年11月 日本金属学会講演会において発表
- 2) 成田, 他: 鉄と鋼, 46 (1960), 10, p. 1221
- 3) 成田, 他: 鉄と鋼, 46 (1960), 10, p. 1224

(154) 砂疵の生因に関する二、三の考察

(鋼中非金属介在物とくに砂疵に関する研究—V)

神戸製鋼所中央研究所

工博 高尾善一郎・工博 下瀬 高明

工博○成田貴一・宮本 醇

Consideration on the Origin of Sand Marks.

(Studies on the non metallic inclusions, especially sand marks in steel—V)

Dr. Zenichiro TAKAO, Dr. Takaaki SIMOSE,
Dr. Kiichi NARITA and Atsushi MIYAMOTO.

I. 結 言

前報^{1)~3)}に引続き鋼中非金属介在物とくに砂疵に関する研究の一環として、本報においては本研究第Ⅱ報~第

Table 1. Results of chemical analysis and X-ray diffraction of scums.

Charge No.	Teeming process	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	X-ray diffraction
SD 2994 (SCM 21, Al 220g/t)	Top	27.86	40.15	21.67	7.10	0.47	1.30	1.71	α -Al ₂ O ₃ , FeO·Al ₂ O ₃ , glassy manganosilicate
SD 2994 (SCM 21, Al 220g/t)	Top	39.74	32.16	20.50	4.99	0.40	1.01	1.73	α -Al ₂ O ₃ , FeO(Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃), α -SiO ₂ , glassy manganosilicate.
SD 2994 (SCM 21, Al 220g/t)	Bottom	27.14	45.10	20.13	4.80	0.54	1.05	1.05	α -Al ₂ O ₃ , FeO(Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃), glassy manganosilicate
SD 2933 (SCM 21, Al 230g/t)	Bottom	31.09	39.44	21.10	3.56	0.16	5.70	0.20	α -Al ₂ O ₃ glassy manganosilicate
SD 2984 (SCM 21, Al 220g/t)	Bottom	25.17	44.03	22.20	5.15	1.66	0.43	0.93	α -Al ₂ O ₃ glassy manganosilicate
LF 1505 (SCM 21, CaSi ₂ 800g/t, V 0.1%)	Top	31.27	36.77	21.73	5.05	0.69	2.41	1.40	α -Al ₂ O ₃ glassy manganosilicate
KE 1185 (SCM 21, CaSi ₂ 800g/t, V 0.1%)	Bottom	37.18	41.35	22.62	4.62	0.76	4.90	1.02	α -Al ₂ O ₃ glassy manganosilicate
SE 9907 (SAE 1040, Al 220g/t)	Bottom	26.52	45.63	20.75	5.28	0.56	1.96	1.41	α -Al ₂ O ₃ , FeO·Al ₂ O ₃ , glassy manganosilicate
SD 1651 (SAE 4340, CaSi ₂ 800 g/t, Al 50g/t, V 0.1%)	Bottom	28.76	41.48	21.49	4.85	0.79	2.02	1.08	α -Al ₂ O ₃ glassy manganosilicate

Note. SCM 21: Chromium-molybdenum steel No.21, SAE 1040: Medium-carbon steel, SAE 4340: Nickel-chromium steel.

Ⅳ報において述べた実験結果にもとづいて、砂疵の生因に関する二、三の検討結果を報告する。

II. 本研究第Ⅱ報～第Ⅳ報の実験結果の要約

および考察(省略, 会場で説明)

III. 砂疵の生因に関する二、三の検討

1. 上注および下注造塊において、鋳型内溶鋼表面上に浮遊するスカムを鉄製スプーンで採取し、スカムの化学分析ならびにX線回折を試みた結果の一例をTable 1に示す。

これらの分析結果ならびにX線回折結果より明らかなように上注造塊においても下注造塊においても

(1) スカムの化学成分はいずれもほぼ同じであり、おもにSiO₂, Al₂O₃, MnO成分からなりFeO成分は比較的少なく、スカム中におけるこれらの成分はコランダム(α -Al₂O₃), スピネル(FeAl₂O₄)あるいはマンガンを含むガラス質珪酸の形で存在している。

(2) またいずれの鋼種においても生成されるスカムの化学成分組成ならびに存在形態は比較的によく似ている。

これらの実験事実は本研究第Ⅰ報および第Ⅱ報において詳述した砂疵構成成分の判定結果の事実と軌を一にす

るものである。したがってスカムの来因を探索することは砂疵の生因解明上重要な手懸りになると考えられる。

2. まずスカムの生因の一つとして出鋼時に溶鋼とともに取鍋内に導入されるスラグについて考察をおこなう必要がある。そこで出鋼直前に炉中に鉄製スプーンを挿入して採取したスラグと出鋼直後取鍋内溶鋼の表面に浮上分離してあつまつたスラグを同様の方法で採取し、これらのスラグについて化学分析ならびにX線回折を試みた。その結果を示すとTable 2のとおりである。

この分析結果ならびにX線回折結果によれば、スラグの化学成分組成と成分の存在形態はスカムのそれと非常に異なっており、したがってスラグが溶鋼中に捲込まれて鑄込時にスカムを形成するとは考え難い。

3. つぎにスカム生成の一つの原因として考えられる造塊用耐火材の溶鋼による侵食について考察をおこなう。造塊用耐火材としては取鍋煉瓦と下注造塊用湯道煉瓦をえらび、それぞれ造塊に使用したものと使用しないものについて耐火材の化学成分ならびにX線回折を試みた。その結果を示すとTable 3のとおりである。

この実験結果によれば、溶鋼と接触した耐火材表面のガラス質層は内部または使用前の耐火材に較べてMnOが

Table 2. Results of chemical analysis and X-ray diffraction of slags.

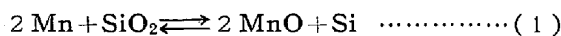
Charge No.	Slag	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	X-ray diffraction
SD2984	Slag on the molten steel in furnace, before tapping.	13.69	4.65	1.06	6.58	58.24	10.19	CaF ₂ γ-2CaO·SiO ₂
	Slag on the molten steel in ladle, just after tapping.	18.90	7.22	0.64	2.58	54.85	9.03	5CaO·3Al ₂ O ₃ γ-2CaO·SiO ₂ CaF ₂
SD2994	Slag on the molten steel in furnace, before tapping.	14.73	3.87	1.18	5.72	59.45	9.55	γ-2CaO·SiO ₂ CaO, CaF ₂
	Slag on the molten steel in ladle, just after tapping	17.48	6.96	0.51	2.61	56.22	8.86	γ-2CaO·SiO ₂ 5CaO·3Al ₂ O ₃ CaF ₂

Table 3. Results of chemical analysis and X-ray diffraction of refractories for ingot-making.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	X-ray diffraction
A runner brick before use	78.73	19.57	0.15	1.48	0.16	0.20	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , SiO ₂ (Quartz)
A runner brick was used to ingot-making and thermal-affected (Fine structure portion)	77.85	19.70	0.31	1.45	0.13	0.56	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , SiO ₂ (Quartz)
A runner brick was used to ingot-making and eroded (Black glassy layer.)	62.82	21.92	11.29	2.71	0.09	1.36	SiO ₂ (Quartz), Gylassy manganosilicate
A ladle brick, before use	74.90	23.00	—	1.19	0.30	0.23	SiO ₂ (Quartz, Cristobalite), Al ₂ O ₃ ·SiO ₂
A ladle brick was used to ingot-making and eroded. (Greenish black glassy layer.)	44.13	35.82	15.46	3.05	—	1.19	Glassy manganosilicate

いちじるしく増加しており、SiO₂ はかなり減少している。この事実は砂疵の生因の考察に大きな示唆をあたえるものである。

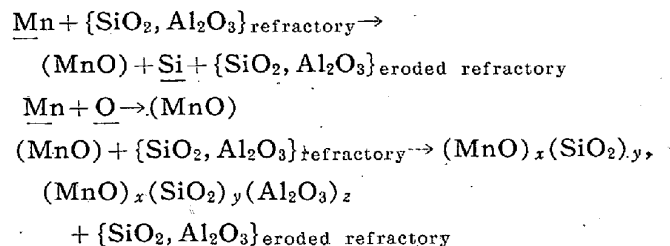
4. 以上の実験結果より、砂疵の生成過程をつぎのように説明することができる。すなわち溶鋼中のマンガンが耐火材（取鍋、ノズル、スリーブ、湯道煉瓦など）中の SiO₂ 成分を還元して MnO を生成する。溶鋼中のマンガンと SiO₂ との反応については W. KRINGS, E. KEHREN⁴⁾, F. KÖRBER⁵⁾らの研究があり、(1)式の反応の平衡恒数Kは(2)式であらわされる。この反応の平



$$\log K = \log \frac{[\text{Mn}]^2 \cdot (\text{SiO}_2)}{(\text{MnO})^2 \cdot [\text{Si}]} \\ = 3.177/T - 4.757 \dots\dots\dots (2)$$

衡恒数Kは溶鋼中の炭素量によつて異なり、炭素量が増加するにしたがつて一定のマンガン量と平衡する珪素量は減少するが、低炭素鋼および中炭素鋼の成分組成の範囲においては炭素量の影響を無視することができる。大

抵の鋼種の溶鋼はその成分組成上平衡濃度以上のマンガンを含んでいる。したがつて反応は溶鋼中のマンガン量を減少せしめる方向、すなわち耐火材を侵食して平衡に達しようとする方向に進行する。このようにして生成された MnO および溶鋼の大気酸化によつて新たに生成された MnO あるいは既成の MnO 系珪酸塩がさらに耐火材とくに SiO₂ 成分と反応して耐火材を侵食し、MnO, SiO₂, Al₂O₃ などを成分とする低融点のマンガノ珪酸塩、マンガノ・アルミノ珪酸塩などの非金属介在物を形成する。これらの反応はつぎのように表わすことができる。



以上の反応が上注造塊では取鍋内で進行し、下注造塊では取鍋内および鑄込時湯道内で進行し、このようにして生成されたマンガノ珪酸塩およびマンガノ・アルミノ珪酸塩は鑄込温度下では溶融状態にあり、溶鋼とともに鑄型内に導入される。

この考えによれば、耐火材として珪酸質の煉瓦を使用するよりも高アルミナ質煉瓦を使用した場合の方が耐火材の侵食は少ない筈である。このことはつぎのようにして実験的にも証明された。すなわち写真(省略)はこの実験のために試作した高アルミナ質の湯道煉瓦と市販の珪酸質の湯道煉瓦を用いた場合について、湯道内で凝固した鋼塊の表面状況を示した写真であり、高アルミナ質煉瓦を使用した場合は鋼塊の表面は比較的平滑であり、侵食の少ないことを示しているが、珪酸質煉瓦を使用した場合は侵食の顕著なことを示している。したがって造塊用耐火材として高アルミナ質の煉瓦を使用することは砂疵防止の見地から非常に適切なる手段であるといえることができる。

さて鑄型内に導入されたマンガノ珪酸塩およびマンガノ・アルミノ珪酸塩は浮上分離してスカムを形成するが一部は他の一般的非金属介在物とともに凝固鋼塊内にとどまり砂疵の母胎となる。砂疵の母胎となるこれらの非金属介在物は、それ自体の浮上性も手伝って鑄型内の上部に偏析し、一部は溶鋼の凝固とともに沈デン品の影響を受けて下部に偏析する。したがって鋼塊の top 部または bottom 部においてサンドが多くなり、砂疵も発生しやすいと考えられる。鋼塊の凝固とともにマンガノ・アルミノ珪酸塩などの非金属介在物は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ あるいは高温性アルミノ・珪酸塩を析出しつつ凝固し、混在型砂疵の母胎となり、他の一部の非金属介在物はそのまま凝固して不定形型砂疵と母胎となる。

つぎに鋼塊を鍛造加工あるいは圧延加工するわけであるが、通常の熱間加工温度すなわち $1230\sim 950^\circ\text{C}$ 下では非金属介在物とくにマンガノ珪酸塩、マンガノ・アルミノ珪酸塩などは可塑性であり、したがって加工方向に塑性変形して線状のいわゆる混在型砂疵または不定形型砂疵となる。

しかしながら本実験におけるように仕上脱酸剤またはオーステナイト結晶粒度調整剤としてアルミニウムのように酸素と親和力の強い元素を取鍋中で添加した場合には、前記Ⅱ項に述べたように既成酸化物を還元し、さらに溶鋼の大気酸化によつて酸化され、 Al_2O_3 または Al_2O_3 系酸化物を生じ結晶型砂疵の母胎となる。アルミニウムを添加した場合、耐火材の侵食傾向が少なくなる

のは溶鋼中のアルミニウムが耐火材成分である SiO_2 を還元し、表面に緻密な難融性の高アルミナ質被膜を生ずること、ならびにアルミニウムの添加により耐火材に対して融剤作用の顕著な MnO の量が減少するためであると考えられるが、アルミニウムの添加をもつて砂疵防止対策となし得ないことは前記Ⅱ項に述べたとおりである。

結晶型砂疵の母胎となるような Al_2O_3 , FeAl_2O_4 , 高温性アルミノ珪酸塩は鍛造または圧延加工の温度下では可塑性を示さず、加工によつてそのままあるいは脆性破壊して加工方向に分散し結晶型砂疵を形成する。代表的な非金属介在物として結晶型および不定形型砂疵の母胎となる非金属介在物をえらび、加工による変形の過程を参考までに写真(省略)に示す。

IV. 結 言

鋼中非金属介在物とくに砂疵に関する研究第Ⅰ報～第Ⅳ報に述べた実験結果より、砂疵の発生を誘発するおもな原因は (a) 溶鋼による造塊用耐火材の侵食、(b) 溶鋼の流動性の低下、(c) 溶鋼の大気による酸化ならびに (d) それに付随しておこる脱酸剤およびオーステナイト結晶粒度調整剤としてのアルミニウムの酸化であると考えられる。したがって砂疵発生傾向を低減させ、砂疵防止を計る対策としては、(a) 溶鋼に対する耐食性の強い耐火材たとえば高アルミナ質耐火材を使用すること、(b) 脱酸剤およびオーステナイト結晶粒度調整剤としてのアルミニウムの使用はなるべく差控え、オーステナイト結晶粒度調整をおこなう場合にはバナジウムまたはコロンビウムなどの元素を使用すること、(c) 不活性雰囲気造塊を適用して溶鋼の大気酸化を可及的に防止すること、などが挙げられる。

文 献

- 1) 本研究第Ⅰ報, 昭和34年11月 日本金属学会講演会において発表
- 2) 成田, 他: 鉄と鋼, 46 (1960), 10 p. 1221.
- 3) 成田, 他: 鉄と鋼, 46 (1960), 10 p. 1224.
- 4) W. KRINGS, E. KEHREN: Z. Anorg. Allg. Chemie., 209 (1932), 385.
- 5) F. KÖRBER: Stahl u. Eisen, 57 (1937), 1349.