

- (iv) 注入温度、注入速度を下げすぎないこと。
- (v) 注入始めのストッパー絞り、その他の原因で鋳型底部の溶鋼の粘性増加がはや過ぎないこと。
- (vi) 耐火物溶損粒の混入を防止する。
- (vii) Al 添加法を改善する。

## 造塊用耐火物と非金属介在物

大阪大学教授 工博 青 武 雄

### Refractories for Ingot Making and Non-metallic Inclusions in Steel.

Dr. Takeo Ao.

#### I. 緒 言

非金属物質の介在によつて鋼塊に生ずる疵は従来からいろいろの名称の下に分類されている。これらの疵はいずれも複雑なる生成機構を有するがためにその定量的、系統的測定が遅れたが、工業の実体を考えるとその最終目的は非金属介在物質の生成防止法の研究達成にある。かかる見地から筆者は1958年発表以来非金属介在物質に関して分析、定量などの静的研究と、溶融—出鋼—固化過程における動的研究とを続行し化学分析、顕微鏡観察、電子顕微鏡試験およびX線解析などを併用することによつて、その主たる成因と考えられる、造塊用耐火物および脱酸剤の製鋼、造塊中における行動過程の追及ならびに生成介在物の成分、構造の決定、分布状態の解析などを行ない、その生成機構を検討し、なお介在物生成防止に関する2、3の実験を行なつたので、その結果について報告する。

#### II. 使用耐火物に関する研究

介在物に関する実験、測定を行なう前に、その生成の一因と考えられる可能性のある各種耐火物について十分な研究、検討を加えた。これらの主な耐火物の使用前ならびに長時間使用後の鉍物組成の顕微鏡およびX線試験の結果を Table 1 (1546ページ参照)に総括表示する。

#### III. スカム疵に関する研究

鋼塊肌にスカムが斑点状に付着して生ずる疵で、化学組成の一例を Table 2 に示す。偏光顕微鏡観察およびX線試験の結果はパイロフィライト質蠟石、石英、クリストバライトおよび硝子質からなることを知つたが、Table 1 に示したような平炉耐火物の成分鉍物である。

Table 2. Chemical composition of the scum patch.

Component	%
SiO <sub>2</sub>	69.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.53
CaO	3.99
MgO	6.20
MnO	0.003
Total	99.94

リクレス、クロマイト、オリピンなどは全く認められなかつた。これらのことからスカム疵は平炉耐火物には無関係であり、造塊用耐火物が急熱によつてスポールされ、侵食された破片が溶鋼流に巻き込まれ、鋳型肌に押付けられ付着凝固した結果であると考えられる。しかし耐火物の侵食生成物を包み込んだ粘性体がスカムかノロであつたかは不明であり、また造塊耐火物中に必ず存在するムライトが、スカム疵中に発見されなかつたことなどについてはなお今後の検討を要する。以上からスカム疵の発生を可及的に防ぐためには耐火物に関し、①煉瓦中に温度勾配が生ずると CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO などの酸化物は中間温度層に移動集積する傾向があるからこの移動を防ぐこと、②耐火物の気孔率を減少せしめ同時に耐侵食性を増加すること、③粒度調整により耐スポーリング性を増加することなどによつて使用条件に適合した種類の耐火物を選択することが必要である。

#### IV. α-アルミナ疵に関する研究

鋼塊表面に米粒または豆粒大の白色塊として散在発生するα-アルミナ疵はその個々の粒径は0.02~0.001mmの範囲で、0.005mm程度のものが最も多い。その化学組成は Table 3 に示すとおりで、検鏡およびX線試験の結果はα-アルミナがその主成分鉍物であつた。他の研究者によればこの成因は耐火物の侵食によるとの考えもあつたが筆者は Table 1 に示したような耐火物成分鉍物、ヘルシナイトなどは、α-アルミナ疵中には顕微鏡的にもX線的にも全く発見されなかつたことから、脱酸剤に用いた Al の酸化生成物であると想定して、つぎの実験を行なつた。すなわち純度 99.97% の金属 Al 中に純度 99.9% の金属 Mg を 5%, 0.05% および0.001%含有する3種の合金を作り、これを脱酸剤として使用した。生じたα-アルミナ試料の分光分析結果は Table 4 に示すとおりで、脱酸剤すなわち Al 中の Mg の含有量と、α-アルミナ疵中の Mg 含有量とはよく比例する。

Table 3. Chemical composition of the α-alumina aggregate.

Component	%
SiO <sub>2</sub>	5.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.67
CaO	2.74
MgO	1.54
MnO	0.006
Total	99.93

Table 4. Relation between the Mg-content of deoxidizer and that of α-alumina aggregate.

Mg-content of deoxidizer (Mg) (%)	Mg-line spectrum intensity of α-alumina aggregate
5	Strong
0.05	Medium
0.001	Weak

Table 1. Mineralogical component of the refractories used for the open-hearth furnace, ladle and runner by the aid of microscope and X-ray.

	Position	Kinds of refractories	Principal mineral components	
			Before service	After service
Open-hearth furnace	Main roof	Silica brick	Quartz Cristobalite Tridymite Silica glass Fayalite	Silica glass 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 Magnesioferrite Olivine Glass
		Dolomite		
	Lining for spout	Chrome-magnesia mortar	Periclase (Colorless ~pale yellow) Chromite Olivine	Periclase (Dark brown) Chromite Olivine
	Mortar	Silica mortar Chrome-magnesia mortar	Quartz Chromite Periclase Olivine	Quartz Chromite Periclase Olivine
Ladle	Ladle wall	Chamotte brick	Quartz Silica glass Mullite Cristobalite(Cubic)	Quartz Silica glass Mullite Cristobalite(Cubic)
	Ladle bottom	Pyrophyllitic chamotte brick	Quartz Silica glass Mullite Cristobalite(Cubic)	Quartz Silica glass Mullite Cristobalite(Cubic)
	Stopper nozzle	"	"	"
	Stopper head	"	"	"
	Stopper sleeve	"	"	"
	Mortar	Silica mortar	Quartz	Quartz
Runner	Trumpet & runner brick	Pyrophyllitic chamotte brick	Quartz Silica glass Mullite Cristobalite(Cubic)	Quartz Silica glass Mullite Cristobalite(Cubic)
	Sand for trumpet	Silica sand	Quartz	Quartz
	Luting mortar for bottom pouring stool	Chamotte mortar	Pyrophyllite Chromite Quartz Cristobalite Mullite	Pyrophyllite Chromite Quartz Cristobalite Mullite

とを確認した。したがって中炭素鋼塊に生成した $\alpha$ -アルミナ疵は耐火物侵食生成物ではなく、脱酸剤としてのAlの酸化によるものであると結論される。

V. Al脱酸した鋼塊中の介在物

$\alpha$ -アルミナ疵の研究に用いたと同一中炭素鋼塊(原形全長1450mm, 上端90mm, 下端110mm)の上端および下端100mmを切り捨て、残りを外部から旋盤で $\phi$ 80mmになるまで削り取った最外側をA, これより内部へ $\phi$ 50mmになるまで削り取ったものをB, 以下 $\phi$ 30mmまでをC, 残りの中心部をDとし、さらにその各部を上端から3等分して1, 2, 3とし、これを組合せてA<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>などの記号で鋼塊中の試料採取位置を示す。そのそれぞれのダライ粉から学振温硫酸法で介在物を抽出した。含有量の定量結果をTable 5に示す。ここで注目すべきことは、上端中心部では他に比べて特に含有量が多いことである。これらのX線回折試験の結果は、一般的には表層部はいずれも $\alpha$ -アルミナと石英を主成分とし、少量のクリストバライト, フェロシリコン, および無水硫酸カルシウムとからなるが、中心部は多少異なり下部は $\alpha$ -アルミナが特に多く発見され、上部では $\alpha$ -アルミナと多量の硝子質とからなることが確認された。これらのうち $\alpha$ -アルミナは脱酸剤のAl原子の酸化によるものであり、石英およびクリストバライトは耐火物の被食物であり、硝子質物質は耐火物に原因するものと脱酸剤に基づくものと両方が考えられる。

VI. Al脱酸しない鋼塊中の介在物

脱酸剤にAlを用いずにCa-Siを用いた点以外は、同一製鋼条件で得られた試料について実験を行なった。これを前同様に処理し、それぞれa<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>などとして介在物を抽出した。含有量の結果をTable 6に示した。これらのX線測定の結果から、脱酸剤にAlを用いない場合は、介在物の主成分は石英であり、ほかに少量のクリストバライトと硝子質物質と微量の $\alpha$ -アルミナとからなり、またその量はAl脱酸した場合の半分以下であることを知った。以上の結果から非金属介在物として存在する $\alpha$ -アルミナはほとんどすべてAl脱酸剤の酸化生成物であると結論することができる。

VII. ラミネーション発生鋼板中の介在物

製鋼法の異なる数種の圧延鋼板のいわゆるラミネーションを発生したものの中の非金属介在物についてつぎに報告する。鋼板の表面から5mmの深さまでセーパーでけづり取ったものを、前同様に学振温硫酸法で処理し

Table 5. Quantity of nonmetallic inclusions in the aluminum killed ingot.

Sampling position	Steel dissolved (g)	Nonmetallic inclusions (residue) (mg)	Ratio residue/steel (%)
A <sub>3</sub>	190	14.5	0.008
B <sub>3</sub>	210	18.6	0.009
C <sub>3</sub>	400	37.4	0.009
D <sub>1</sub>	282	76.1	0.030
D <sub>2</sub>	332	25.4	0.008
D <sub>3</sub>	272	16.2	0.006

Table 6. Quantity of nonmetallic inclusion in the steel ingot without Al-killing.

Sampling position	Steel dissolved (g)	Nonmetallic inclusion (residue) (mg)	Ratio residue/steel (%)
a <sub>3</sub>	400	9.3	0.0023
b <sub>3</sub>	400	13.3	0.0033
c <sub>3</sub>	400	13.1	0.0033
d <sub>1</sub>	400	4.6	0.0012
d <sub>2</sub>	400	4.2	0.0011
d <sub>3</sub>	400	11.3	0.0028

Table 7. Quantity of nonmetallic inclusions in the lamination part of steel plate.

Sample No.	Weight of tested steel	Weight of inclusions (g)	Percentage of inclusions (%)
8	400	1.3561	0.3390
9	800	0.0280	0.00350
14	800	0.0071	0.00089

Table 8. Quantity of mineral component of the inclusions.

Sample No.	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Quartz	Cristobalite	Glass
8	99%	—	Trace	A little
9	95	5%	"	"
14	A little	Abundant	A little	Abundant

て介在物を抽出し、検鏡およびX線回折を行なった。鋼板中に含まれた介在物の定量結果の一部をTable 7にX線分析の結果をTable 8に示す。その成分鉱物は、No. 8, 9は $\alpha$ -アルミナが主成分で、少量の石英, クリソバライトおよび硝子質物質が混在するが、No. 14は硝子質物質が多く、それに多量の石英を混入しているが、 $\alpha$ -アルミナはほとんど含まないことが確認され、No. 8, 9とは造塊脱酸工程がまったく異なるものであることが知られる。

VIII. 軸受鋼用鋼塊中の介在物

軸受鋼用鋼塊2種(試料A, B)から前同様に処理し得られた介在物は、顕微鏡試験からはスピネルか硝子質物質と考えられた。この試料製造の際に用いられた造塊用耐火物9種について調べた結果、押湯煉瓦とストッパーヘッドとノズルとが原因ではないかと推論された。つぎにSUJ-2の250mm $\phi$ の鋼塊2.5kg(試料C)から得られたサンド約0.1gについても同様調査した。光学的に等方性で、分光分析の結果はMg, Al, Siが多量に存在し、X線回折の結果はスピネルが大部分であり、少量の石英および $\alpha$ -アルミナを認めた。

IX. Alの酸化生成物に関する研究

金属アルミニウムは酸化によつて $\alpha$ -アルミナになることはよく知られている。筆者もまた本研究に関連し、多くの検討を行なったが、結論としては各種の変態を経て、 $\alpha$ -アルミナを生成するもので、ほかの窯業原料、金属酸化物、化学試薬類の共存においては、それらと化合

物を作る場合や、アルカリにおけるように $\beta$ 晶を生成する場合もあるが、多くの場合反応を促進するか抑制するかはあつても終局的には $\alpha$ -アルミナとなることを知った。これらの事実は、以上に論述してきた介在物中の $\alpha$ -アルミナは Al 脱酸剤の酸化生成物であるとする筆者の見解を裏付けるものである。

#### X. 総 括

以上に鋼塊中の介在物に関する研究結果について詳述したが、結論としては介在物中の $\alpha$ -アルミナは、脱酸剤として用いられた Al の酸化生成物であり、耐火物中の酸化アルミニウムが成因では決してなく、石英は耐火物の侵食からくるものであり、クリストバライトは石英からの転移生成物であることは明らかである。この両者ともに脱酸剤中の Si から生成されるとは考えられない。硝子質物質は脱酸剤因のものと耐火物因のものとの

両方が可能であり、両者の混合物と考えられる。

#### 文 献

- 1) 青 武雄, 徳田種樹: 鉄と鋼, 44 (1958) 12, p. 1361
- 2) *Takeo Ao and Taneki TOKUDA: The Memoirs of the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University. XVI (1959), p. 175*
- 3) *Takeo Ao and Taneki TOKUDA: ibid. XVII (1960), p. 157*
- 4) *Takeo Ao, Takeji OYAMA: Keisuke Nanbu, ibid. XIX (1962), p. 73*
- 5) 青 武雄: 学振製鋼19委員会第3分科会報告. 昭和37年6月