

- p. 302~304  
47 (1961), p. 1379~1381, 48 (1962), p. 531~533
- 2) BAUR, E. PETERSON and G. FÜLLEMANN: Zeit für Elektrochem., 22 (1916), p. 409
- 3) TREADWELL, W. D.: *ibid.*, 22 (1916), p. 414
- 4) 大中都四郎: 鉄と鋼, 30 (1944) No. 12, p. 62  
34 (1948) No. 12, p. 9, 36 (1950) No. p. 134
- 5) 大中都四郎: 学振19小委員会, 昭和24年9月25日発表
- 6) 田尻惟一, 吉田秋登, 森下 繁: 特許出願公告, 昭和35—9000
- 7) 大谷正康, 三本木貢治: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 1031
- 8) 三本木貢治, 大谷正康: 選研彙, 11 (1955), p. 220
- 9) 的場幸雄, 万谷志郎: Tech. Repts. Tohoku Univ. XX No.1 (1955), p. 131
- 10) VACHER, H. C. und E. H. HAMILTON: Stahl u. Eisen, 51 (1931), p. 1033
- 11) ELLIOTT, J. F.: The Physical Chemistry of Steelmaking, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1956), 37
- 12) CHIPMAN, J.: Chemistry in the Metallurgy of Iron & Steel, (1957)

## 砂疵の生因に関する 2, 3 の考察\*

(鋼中非金属介在物, とくに砂疵に関する研究—V)

成 田 貴 一\*\*

### Some Consideration on the Origin of Sand Marks.

(Studies on nonmetallic inclusions, especially sand marks in steel—V)

Kiichi NARITA

#### Synopsis:

In a series of the study on the nonmetallic inclusions, especially sand marks in steel, some consideration herein is made towards the origin of sand marks referring to the results of experiment which have been reported in the second to the fourth report on this subject. (Tetsu-to-Hagané 47 (1961) 11, p. 1588; 48 (1962) 7, p. 850; 47 (1961) 7, p. 907)

The main causes which presumably induce occurrence of sand marks are made clear as follows;

- (1) Erosion of refractory materials for steel ingot-making in contact with molten steel;
- (2) Change of molecular species constituting nonmetallic inclusions, and decrease of fluidity of molten steel under different conditions of deoxidation or austenite-grain refining;
- (3) Oxidation of molten steel by open air; and (4) oxidation of aluminium, for instance, as deoxidizer and as austenite-grain refiner, that might occur together with oxidation of molten steel by air.

#### I. 緒 言

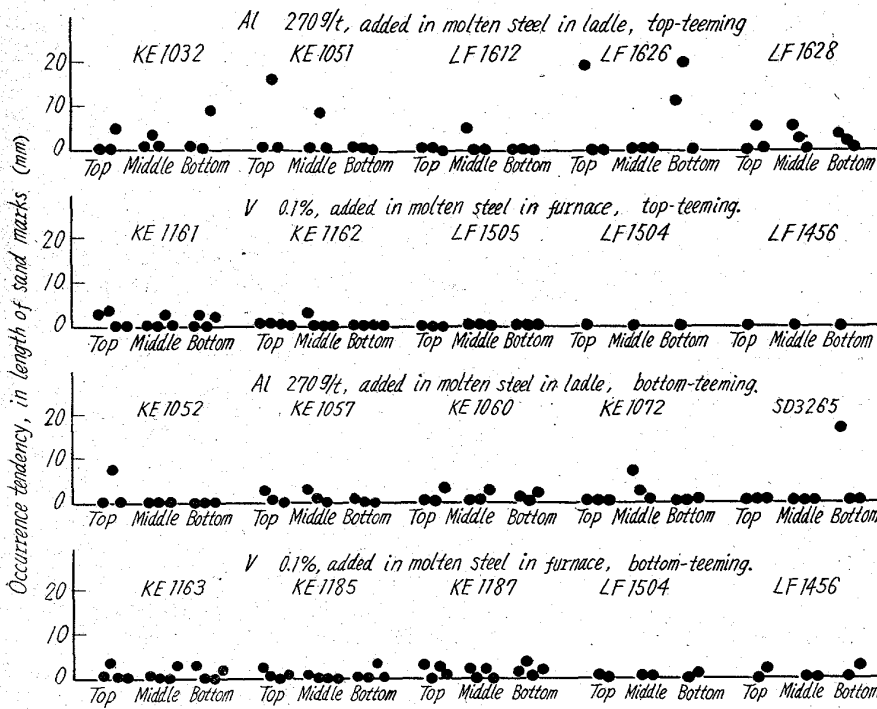
鋼中非金属介在物, とくに砂疵に関する研究の一環として塩基性電弧炉溶製の Cr-Mo 鋼 21 種を対象とし, 砂疵発生傾向におよぼす (1) 造塊法すなわち上注と下注造塊法, (2) 脱酸剤および結晶粒度調整剤, (3) 大気による溶鋼の酸化などの影響について検討をおこない, それらの実験結果に関しては本研究第 II 報~第 IV 報に報告した<sup>1)~3)</sup>. 本報においてはそれらの実験結果を総括して検討し, さらにその検討結果にもとづいて砂疵の生因に関する 2, 3 の考察をおこなった.

#### II. 本研究第 II 報~第 IV 報の実験結果の総括および考察

Cr-Mo 鋼 21 種鍛造材および圧延材について砂疵発生傾向におよぼす Al ならびに V の影響を調べた結果を示すと Fig. 1 のとおりである. また Fig. 2 は昭和34年2月より12月にいたる11カ月間にわたり, 10 t 塩基性電弧炉で溶製した約 400 溶解の同鋼種圧延材 622 本につい

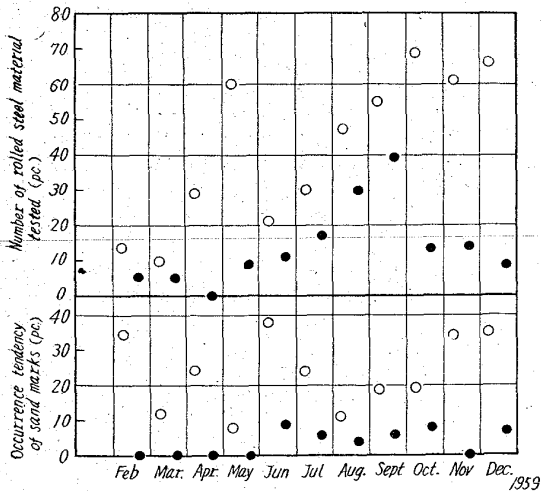
\* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

\*\* 株式会社神戸製鋼所中央研究所 工博



Note. Dots denote the occurrence tendency of sand marks detected in each parts of the 1st, the 2nd, the 3rd and the 4th steel ingots, from left to right in order.

Fig. 1. Effects of Al and V on the occurrence tendency of sand marks in the forged or the rolled materials of Cr-Mo steel No. 21.



○ Al 220~270g/t, added in molten steel in ladle.  
● V 0.1%, added in molten steel in furnace.

Note. Sand marks had been detected in accordance with the old method of the Japan Society for the Promotion of Science, and the occurrence tendency of sand marks are an indication of number of rolled steel material that is larger than D20 in sand mark index.

Fig. 2. Effects of Al and V on the occurrence tendency of sand marks in the rolled materials of Cr-Mo steel No. 21.

て砂疵発生傾向を調査した結果であり、縦軸は旧学振法による砂疵判定指数で D20 を一応この試験の判定基準とし、D20 以上の圧延材を便宜上砂疵発生 の顕著な不健全材と定め、砂疵発生傾向を不健全材の本数で示した

結果である。Fig. 1 および Fig. 2 に示した実験結果ならびに操業実績より明らかのように砂疵発生傾向は Al を添加した場合の方が V を添加した場合よりもはるかに大きいことがわかる。

また Fig. 1 に示した実験結果によれば、Al を添加した場合には砂疵発生傾向は上注鋼塊の方が下注鋼塊よりもやや顕著であるが、V を添加した場合は逆に下注鋼塊の方が上注鋼塊よりもやや顕著である。

つぎに Table 1 に示したように Al を添加した Cr-Mo 鋼 21 種鍛造材または圧延材に現出する砂疵は混在型、結晶型および不定形型砂疵であり、それらの砂疵の発生頻度は混在型砂疵がもつとも多く、つぎに結晶型砂疵が多いが、不定形砂疵はきわめてまれである。ところが一方 V を添加した Cr-Mo 鋼 21 種鍛造材または圧延材に現出する砂疵は混在型および不定形砂疵であり、結晶型砂疵は認められず、砂疵の発生頻度は混在型砂疵の方が圧倒的に多く、不定形型砂疵は比較的少ない。すなわち Al を添加した鋼材と V を添加した鋼材とに現出する砂疵の現出状態ならびに形態上には明瞭な差異がある。

また不活性雰囲気造塊りすなわち出鋼樋上にアルゴンまたは窒素噴射管をとりつけ、不活性ガス・カーテンをつくり、大気による溶鋼の過度酸化を防止しながら溶鋼を取鍋内に導入し、さらにアルゴンまたは窒素雰囲気中で溶鋼を鑄型内に注入した場合と通常の大気中造塊の場合とについて、砂疵発生傾向、酸化物系介在物、オーステナイト結晶粒度調整の目的で添加した Al の歩留りなどを比較した結果を示すと Fig. 3 のとおりである。この実験結果によれば、砂疵発生傾向ならびに酸化物系介在物量は大気中造塊材の方が不活性雰囲気造塊材よりも多く、Al の歩留りは前者よりも後者の方が高く、大気による溶鋼の酸化の影響がかなり顕著であることがわかる。換言すれば、このような好ましくない大気による溶鋼の過度酸化は不活性雰囲気造塊を適用することによってある程度防止することが可能である。

以上の実験結果について考察をおこなうに先立ち、まず砂疵発生傾向を左右すると考えられるおもな因子、す

Table 1. Types, characteristics and occurrence tendency of sand marks.

Deoxidation and austenite-grain refining	Types of sand marks	Characteristics	Occurrence tendency	Identification of inclusions in sand marks
Al 220~270 g/t added in molten steel in ladle	Complicated	10~50 $\mu$ greyish white~grey undeformed crystals are included in dark grey~blackish grey inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~5mm, rarely 10mm.	Many	Undeformed crystals: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn:Fe, Mn), Refractory aluminosilicates. Elongated inclusions: Silica (SiO <sub>2</sub> ), Iron-, manganese-silicates.
	Crystalline	10~50 $\mu$ greyish white~grey crystals form strings stretched along the direction of forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~5mm, rarely 10mm.	Relatively few	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M:Fe, Mn), Refractory aluminosilicates.
	Amorphous	Light grey~blackish grey glassy inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~0.5mm.	Rarely	Silica (SiO <sub>2</sub> ), Iron-, manganese-silicates.
CaSi <sub>2</sub> 800 g/t. V 0.1% added in molten steel in furnace	Complicated	5~50 $\mu$ grey~dark grey, platelike or columnar crystals crystallized out of pale grey~grey inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~2mm.	Many	Undeformed crystals: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3MO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3SiO <sub>2</sub> (M:Fe, Mn), Refractory aluminosilicates. Elongated inclusions: Silica (SiO <sub>2</sub> ), Iron-, manganese-silicates.
	Amorphous	Pale grey~grey inclusions elongated plastically along the longitudinal direction during forging or rolling. The length of sand marks is 0.1~1mm.	Relatively few	Silica (SiO <sub>2</sub> ), Iron-, manganese-silicates.

なわち i) 大気による溶鋼の酸化, ii) 脱酸剤およびオーステナイト結晶粒度調整剤などとして添加した元素, iii) 溶鋼の流動性, iv) 非金属介在物とくに酸化物系介在物の浮上性, v) 溶鋼による耐火材の侵食などについて一般的な見解を述べる。

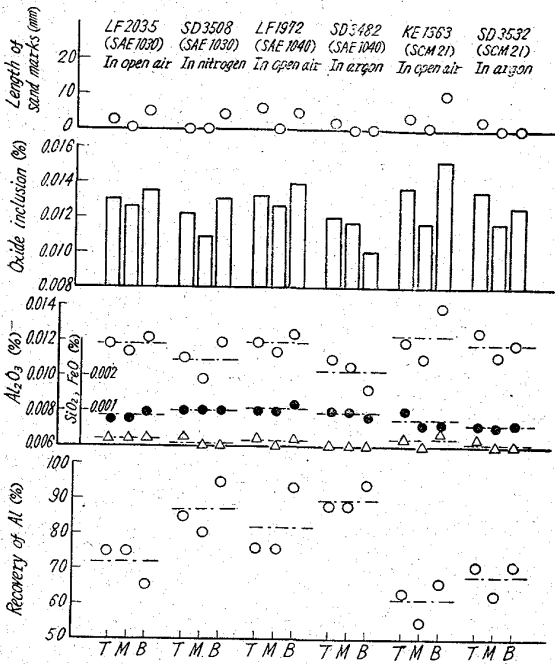
#### 1) 大気による溶鋼の酸化

造塊時における大気による溶鋼の酸化は酸化物系介在物の生成, ひいては砂疵の発生に直接的にも間接的にも大きな影響をおよぼす主要な因子である。造塊時とくに鑄込時における溶鋼の酸化は, 機構上上注の方が下注よりも顕著であることはいうまでもない。さらに鑄込速度を調節するため, 上注造塊においては下注造塊の場合よりも径の細いノズル (本実験では主として上注の場合 28

mm $\phi$ , 下注の場合 50 または 60mm $\phi$  のノズルを使用した) を使用する場合が多く, また径の太いノズルを使用した場合でもストッパー・ヘッドによつて絞り, 溶鋼の鑄込速度を調節するので結局径の細いノズルを使用した場合と同じようになる。ノズルの径が細いほど大気に接触する溶鋼の表面積は大きくなり, それだけ鑄込時における溶鋼の酸化は顕著になる<sup>2)</sup>。すなわち以上の考えより大気による溶鋼の酸化は上注造塊の方が下注造塊よりも顕著であるといえることができる。

#### 2) 溶鋼中の Al と V の酸化

Fig. 4<sup>5)</sup>~10) に示したように Al は V に比較して酸素に対する親和力が非常に強く, 大気による溶鋼の酸化, 溶鋼中の酸素あるいは酸化物などによつて溶鋼中の Al



Note. T, M and B denote the top, the middle and the bottom parts of steel ingots, respectively. Amounts of Al that had been added in SAE 1030, SAE 1040 and SCM 21 molten steel in ladle, are 200, 170 and 270g/t, respectively.

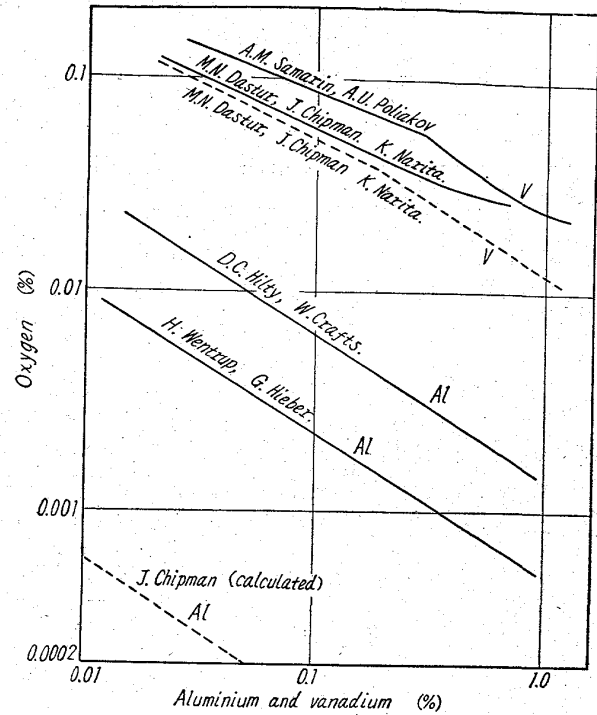
Fig. 3. Effects of steel ingot-making atmosphere on the occurrence tendency of sand marks, the amounts of oxide inclusions, and the recovery of the Al which had been added as the deoxidizer and the austenite-grain refiner, in the forged material.

は容易に酸化され、 $Al_2O_3$  系化合物を生成する。一方Vの酸素に対する親和力は比較的弱く、0.1%程度の溶鋼中のVの酸化は通常の製鋼ならびに造塊条件下では無視し得る程度である。

3) 溶鋼の流動性

ここにいう溶鋼の流動性とは出鋼あるいは鑄込に際して、溶鋼が自由に流動して取鍋内または鑄型内を満たす能力を表わすものであり、物理学上粘性の逆数をもって表わされる流動性よりもその内容ははるかに複雑である\*。現在のところ溶鋼の流動性を正確に測定する合理的な方法はないが、実際操業上の経験によれば Al を添加すると溶鋼の流動性は非常に悪くなり、いわゆる湯足が遅くなるという現象がおこるが、同鋼種の溶鋼にVを添加しても流動性は左程低下しない。これは溶鋼中におけ

\* 溶鋼の比重、粘性、表面張力、熱膨張率、比熱、熱容量、熱伝導度、溶鋼の温度と凝固点との差、溶鋼中のガス成分および合金元素、非金属介在物、酸化被膜などが溶鋼の流動性に大きな影響をおよぼす。



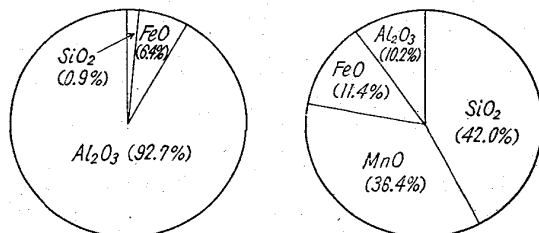
Note. Solid lines, observed oxygen concentrations; broken lines, oxygen activities.

Fig. 4. Comparison of the deoxidizing powers of Al and V in liquid iron at 1600°C(5)~(10).

る溶質原子としての Al の存在、Al の添加によつて生ずる非金属介在物の変化あるいは表面酸化被膜などが溶鋼の流動性に大きな影響をおよぼす結果であると考えられる。

4) 非金属介在物の浮上性

Fig. 5 に示したように溶鋼中にAlを添加すると  $Al_2O_3$  または  $Al_2O_3$  系化合物からなる非金属介在物を生ずるが、Vを添加した場合にはVは酸化物系介在物にはほとんど影響をおよぼさず、非金属介在物は主として MnO および FeO 系ケイ酸塩である。衆知のように  $Al_2O_3$  および  $Al_2O_3$  系化合物の融点は比較的が高いが、MnO



Al 220~270 g/t, added in molten steel in ladle. CaSi<sub>2</sub> 800 g/t, V 0.1% added in molten steel in furnace.

Note. Oxide components, SiO<sub>2</sub>, MnO, FeO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were determined from residue extracted by nitric acid procedure.

Fig. 5. Effects of Al and V on the components constituting oxide inclusions in Cr-Mo steel No. 21.

および FeO 系ケイ酸塩は一般に融点が低く、大抵の場合製鋼温度下では融体として存在している。このような事柄と前項に述べた溶鋼の流動性に関する事柄とを合わせ考えると、V を添加した場合の方が Al を添加した場合に比較して酸化物系介在物は溶鋼中より浮上分離しやすいと考えられる。同様な考えは一般的な酸化物系介在物以外の砂疵の母胎となるような巨視的な酸化物についてもあてはまる。

#### 5) 溶鋼による耐火材の侵食

溶鋼による耐火材の侵食が酸化物系介在物ならびに砂疵の生成に大きな役割を果すことはすでに J. R. RAIT, H. W. PINDER<sup>1)</sup>らの指摘するところであり、耐火材の侵食は主として溶鋼中の Mn, MnO, FeO およびこれらのケイ酸塩による化学反応の結果であると考えられている。この考えによれば、Al を添加した場合には溶鋼中の酸素、既成の酸化物は Al と反応して  $Al_2O_3$  または  $Al_2O_3$  系化合物となり、耐火材の侵食を促進する MnO, FeO あるいはこれらのケイ酸塩は非常に少なくなり、したがって Al を添加しない場合に較べて耐火材の侵食による酸化物系介在物の増加は少ないと考えられる。一方 V を添加した溶鋼中では酸素の大部分は主として MnO および FeO 系ケイ酸塩として存在しており、前者の場合に比較して耐火材を侵食しやすい状態にある。したがって耐火材の侵食に関するかぎり、V を添加した場合の方が Al を添加した場合に比較して顕著であると考えられる。

以上の諸点より先に述べた実験結果を考察するとつぎのように説明することができる。

(i) Al を添加した場合の方が V を添加した場合よりも砂疵発生傾向が大きいという事実は前記 2 項に述べた Al と V の脱酸力の相違にもとづくものであり、Al の添加により取鍋内溶鋼中の酸素、酸化物系介在物ならびに耐火材の侵食生成物などが Al と反応して比較的融点が高く、凝集ならびに浮上分離し難い  $Al_2O_3$  または  $Al_2O_3$  系化合物を生成すること、大気による溶鋼の酸化によつて溶鋼中の Al が酸化され、新たに  $Al_2O_3$  または  $Al_2O_3$  系化合物を生成すること、さらに前記 3 項に述べたように溶鋼の流動性がいちじるしく低下することなどにより、上述のようにして生成された酸化物系介在物の浮上分離効果が低下するためであると考えられる。

(ii) Al を添加した場合、破疵発生傾向は上注鋼塊の方が下注鋼塊よりもやや顕著であるという事実は前記 1 および 2 項に述べた大気による溶鋼酸化にともなう酸化物系介在物の増加が前記 5 項に述べた下注造塊用耐火材の侵食による影響よりも顕著であることを示すもので

ある。一方 V を添加した場合、砂疵発生傾向は下注鋼塊の方が上注鋼塊よりもやや顕著であるという事実は溶鋼中の Mn, MnO, FeO あるいはこれらのケイ酸塩の存在ならびに大気による溶鋼の酸化に付随しておこる耐火材の侵食、とくに下注造塊時における耐火材の侵食が酸化物系介在物ならびに砂疵の発生に顕著な影響をおよぼす結果であると考えられる。

(iii) Al を添加した Cr-Mo 鋼 21 種鍛造材あるいは圧延材に現出する砂疵と V を添加した同種鋼材に現出する砂疵の現出状態ならびに形態上には明瞭な差異があるという事実はつぎのように説明することができる。

前述のように Al を添加した場合には溶鋼中の酸素または大気による溶鋼の酸化によつて溶鋼中の Al が酸化され、また一方においては溶鋼中の既成酸化物と Al との反応によつて  $Al_2O_3$  または  $Al_2O_3$  系化合物を生ずる。このことは Fig. 5 に示したように Al を含む Cr-Mo 鋼 21 種鋼材中の酸化物系介在物が主として  $Al_2O_3$  成分からなり、Table 1 に示したように同鋼材に現出する砂疵が主として  $FeO \cdot Al_2O_3$ ,  $(Fe, Mn)O \cdot Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  または比較的融点の高いアルミノ・ケイ酸塩からなる結晶型砂疵とガラス質のケイ酸塩中に  $Al_2O_3$  または高温性アルミノ・ケイ酸塩の結晶を包含している混在型砂疵であり、不定形砂疵はきわめて少ないという実験結果に一致している。

一方 V の脱酸力は比較的弱く、本実験の条件下では溶鋼中の V の酸化はほとんどおこらず、酸化物系介在物は主として既成の MnO および FeO 系ケイ酸塩と大気による溶鋼の酸化によつて新たに生成された酸化物ならびに耐火材の侵食生成物である。このことは Fig. 5 に示したように V を含む Cr-Mo 鋼 21 種鋼材中の酸化物系介在物が主として  $SiO_2$ , MnO, FeO 成分からなること、また Table 1 に示したように同鋼材に現出する砂疵が主としてガラス質のケイ酸塩からなる混在型砂疵と不定形砂疵であり、混在型砂疵中には耐火材の侵食に由来すると考えられる  $Al_2O_3$  および高温性アルミノ・ケイ酸塩が存在しているという事実と矛盾しない。

(iv) 不活性雰囲気造塊を適用することにより、砂疵発生傾向が低減するという事実は砂疵の発生に顕著な影響をおよぼす造塊時における大気による溶鋼の酸化が防止されるためである。したがって砂疵防止対策上の見地から不活性雰囲気造塊の適用は有意義であると考えられる。

### III. 砂疵の生因に関する 2, 3 の考察

1) 上注および下注造塊において、鑄型内溶鋼表面上

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

Heat No.	Teeming process	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	X-ray diffraction
SD 2994 (SCM21, Al 220 g/t)	Top	27.86	40.15	21.67	7.10	0.47	1.30	1.71	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Glassy manganosilicates
SD 2994 (SCM21, Al 220 g/t)	Top	29.74	42.16	20.50	4.99	0.40	1.01	1.73	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> Glassy manganosilicates
SD 2994 (SCM21, Al 220 g/t)	Bottom	27.14	45.10	20.13	4.80	0.54	1.05	1.05	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), Glassy manganosilicates
SD 2933 (SCM21, Al 230 g/t)	Bottom	31.09	39.44	21.10	3.56	0.16	5.70	0.20	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Glassy manganosilicates
SD 2984 (SCM21, Al 220 g/t)	Bottom	25.17	44.03	22.20	5.15	1.66	0.43	0.93	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Glassy manganosilicates
LF 1505 (SCM 21, CaSi <sub>2</sub> 800 g/t, V 0.1%)	Top	31.27	36.77	21.73	5.05	0.69	2.41	1.40	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Glassy manganosilicates
KE 1185 (SCM21, CaSi <sub>2</sub> 800 g/t, V 0.1%)	Bottom	37.18	31.35	22.62	4.62	0.76	4.90	1.02	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Glassy manganosilicates
SE 9907 (SAE 1040, Al 220 g/t)	Bottom	26.52	45.63	20.75	5.28	0.56	1.96	1.41	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Glassy manganosilicates
SD 1651 (SAE 4340, CaSi <sub>2</sub> 800 g/t, Al 50 g/t, V 0.1%)	Bottom	28.76	41.48	21.49	4.85	0.79	2.02	1.08	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Glassy manganosilicates

Note. SCM21 : Cr-Mo steel No. 21, SAE 1040 : Medium-C steel,  
SAE 4340 : Ni-Cr-Mo steel.

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 2に示す。これらの化学分析ならびにX線回折結果より明らかのように上注造塊においても下注造塊においても

(i) スカムの化学成分はいずれもほぼ同じであり、おもにSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), アルミナ・スピネル(FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)あるいはMnを含むガラス質ケイ酸塩の形で存在している。

(ii) またいずれの鋼種においても生成するスカムの化学成分組成ならびに成分の存在形態は比較的良好に似ている。

これらの実験事実は本研究第I報<sup>4)</sup>ならびに前掲Table 1に示した砂疵構成成分の判定結果と軌を一にすることがある。したがってスカムの生因を探索することは砂疵の生因を解明する上に重要な手懸りになると考えられる。

2) まずスカムの生因を知る一つの手段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検討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 3のとおりであり、化学分析ならびに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到達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分析ならびにX線回折を試みた。その結果を示すとTable 4のとおりであり、この実験結果によれば、溶鋼と接触した耐火材表面の侵食層すなわちガラス質層は内部または使用前の耐火材に比べてMnOがいちじるしく増加しており、SiO<sub>2</sub>はかなり減少している。この事実は砂疵の生因の考察に際し、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Mnが耐火材中(取鍋, ノズル, スリーブ, 湯道煉瓦など)のSiO<sub>2</sub>成分を還元してMnOを生成する。溶鋼中のMnとSiO<sub>2</sub>との反応についてはW. KRINGS, E. KEHREN<sup>12)</sup>,

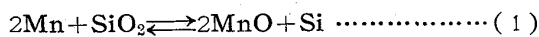
Table 3. Results of chemical analysis and X-ray diffraction of slags.

Heat No.	Slag	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	X-ray diffraction
SD 2984	Slag on the molten steel in furnace, before tapping.	13.69	4.65	1.06	6.58	58.24	10.19	CaF <sub>2</sub> , γ-2CaO·SiO <sub>2</sub>
	Slag on the molten steel in ladle, just after tapping.	18.90	7.22	0.64	2.58	54.85	9.03	5CaO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-2CaO·SiO <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub>
SD 2994	Slag on the molten steel in furnace, before tapping.	14.73	3.87	1.18	5.72	59.45	9.55	γ-2CaO·SiO <sub>2</sub> , CaO, CaF <sub>2</sub>
	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 <sub>2</sub> , 5CaO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub>

Table 4. Results of chemical analysis and X-ray diffraction of refractory materials for steel ingot-making.

Refractory materials	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	X-ray diffraction
A runner brick before use.	78.73	19.57	0.15	1.48	0.16	0.20	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> (quartz)
A runner brick was used to steel ingot-making and thermal-affected. (Fine structure portion).	77.85	19.70	0.31	1.45	0.13	0.56	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> (quartz)
A runner brick was used to steel ingot-making and eroded. (Black glassy layer).	62.82	21.92	11.29	2.71	0.09	1.36	SiO <sub>2</sub> (quartz), Glassy mangano-silicates
A ladle brick, before use	74.90	23.00	0.43	1.19	0.30	0.23	SiO <sub>2</sub> (quartz, cristobalite), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>
A ladle brick was used for steel ingot-making and eroded. (Greenish black glassy layer).	44.13	35.82	15.46	3.05	0.37	1.19	Glassy mangano-silicates

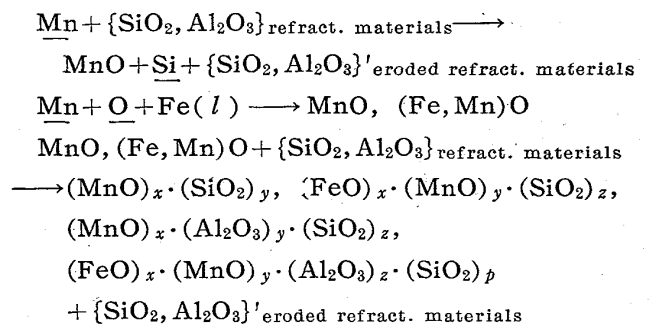
F. KÖRBER<sup>13)</sup> らの研究があり、(1) 式の反応の平衡恒数  $K$  は (2) 式であらわされる。この反応平衡恒数  $K$  は

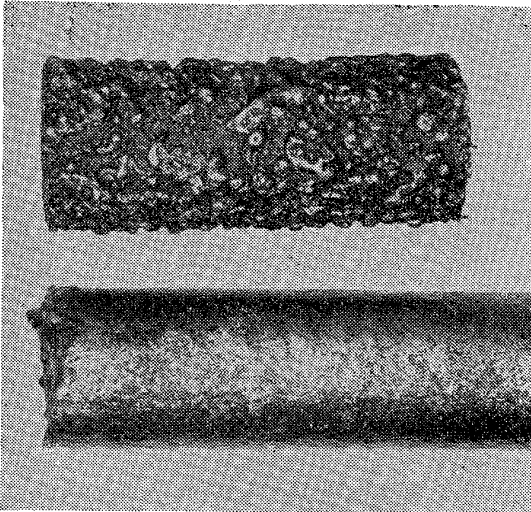


$$\log K = \log \left[ \frac{[\% \text{Mn}]^2 \cdot (\text{SiO}_2)}{[\% \text{Si}] \cdot (\text{MnO})^2} \right] = 3177/T - 2.757 \dots\dots\dots (2)$$

溶鋼中の C 量によつて異なり、C 量が増加するにしたがつて一定量の Mn と平衡する Si 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 C 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 Mn を含んでいる。したがつて反応は溶鋼中の Mn 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 および大気による溶鋼の酸化によつて新たに生成された MnO, (Fe, Mn)O

あるいは既成の MnO および FeO 系ケイ酸塩などがさらに耐火材とくにその SiO<sub>2</sub> 成分と反応して耐火材を侵食し、MnO, FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを成分とする低融点の鉄・マンガン・ケイ酸塩、マンガン・アルミノ・ケイ酸塩などの非金属介在物を形成する。これらの反応は便宜的につぎのようにあらわすことができる。





Upper: In siliceous runner brick. (i.d., 45mm)  
Lower: In high alumina runner brick. (i.d., 45mm)

Note. Chemical composition of runner bricks.

- (1) Siliceous runner brick,  $\text{SiO}_2$ :79.15%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :17.45%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :2.53%,  $\text{MgO}$ :0.00%,  $\text{MnO}$ :0.06%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :0.53%
- (2) High alumina runner brick,  $\text{SiO}_2$ :47.65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :47.62%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :2.85%,  $\text{MgO}$ :0.15%,  $\text{MnO}$ :0.07%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :0.12%

Photo. 1. Appearance of steel blocks solidified in the runner bricks.

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に湯道内で進行し、このようにして生成されたマンガノ・ケイ酸塩、鉄・マンガノ・ケイ酸塩およびマンガノ・アルミノ・ケイ酸塩など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。

このような考えによれば、耐火材としてはケイ酸質の煉瓦を使用するよりも高アルミナ質の煉瓦を使用した場合の方が耐火材の侵食は少ないはずである。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 Photo. 1 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ケイ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に平滑であり、侵食の少ないことを示しているが、ケイ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手段であるといえる。

さて鑄型内に導入されたマンガノ・ケイ酸塩、鉄・マンガノ・ケイ酸塩、マンガノ・アルミノ・ケイ酸塩は溶鋼中より浮上分離してスカムを形成するが、一部は他の一般的な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溶鋼の上部に

偏析し、一部は溶鋼の凝固とともに沈デン晶の影響を受けて下部に偏析する。したがって本研究第Ⅲ報<sup>2)</sup>および第Ⅳ報<sup>3)</sup>の実験結果に示したように鋼塊の top 部または bottom 部において酸化物系介在物が多くなり、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・ケイ酸塩、鉄・マンガノ・アルミノ・ケイ酸塩、マンガノ・ケイ酸塩などは  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、または比較的融点の高いムライト  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、スペサータイト  $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  などの高温性アルミノ・ケイ酸塩、アルミナ・スピネル  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  あるいはテフロイト  $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、ロードナイト  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  などの結晶を析出しつつ凝固し、複合介在物の母胎となり、巨視的なものは混在型砂疵の母胎となる。マンガノ・ケイ酸塩、鉄・マンガノ・ケイ酸塩などの一部はそのままで凝固してガラス状の無定形介在物の母胎となり、巨視的なものは不定形型砂疵の母胎となる。

つぎに鋼塊を鍛造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  $1230^\circ \sim 950^\circ\text{C}$  のもとでは非金属介在物とくにマンガノ・ケイ酸塩、鉄・マンガノ・ケイ酸塩、マンガノ・アルミノ・ケイ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 A 型介在物になり、巨視的なものは混在型砂疵または不定形型砂疵になる。

しかしながら本研究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 Al のように酸素と親和力の強い元素を取鍋内溶鋼中に添加した場合には、マンガノ・ケイ酸塩、鉄・マンガノ・ケイ酸塩、マンガノ・アルミノ・ケイ酸塩などの既成酸化物が Al によって還元されたり、あるいは大気による溶鋼の酸化により Al が酸化されて  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  または高温性アルミノ・ケイ酸塩を生じ、結晶状介在物または複合介在物の母胎となり、巨視的なものは結晶型砂疵あるいは混在型砂疵の母胎となる。Al 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 Al が耐火材の成分である  $\text{SiO}_2$  を還元し、表面に緻密な難融性の高アルミナ質被膜を形成すること、ならびに Al の添加により耐火材に対して顕著な融剤作用を有する MnO などの酸化物が減少するためであると考えられるが、Al の添加をもつて砂疵防止対策となし得ないことは前記第Ⅱ項に述べたとおりである。

Al を添加した鋼塊中に認められる  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、高温性アルミノ・ケイ酸塩などの結晶状介在物は鍛造または圧延加工の温度下ではほとんど可塑性を示さず、加工にたよつてそのままの状態あるいは単に脆性破壊して加工方向に分散し B 型または C 型



介在物に、また巨視的なものは結晶型砂疵を形成する。

#### IV. 結 言

鋼中非金属介在物とくに砂疵に関する本研究の結果によれば、砂疵の発生を誘発するおもな因子は (1) 溶鋼による造塊用耐火材の侵食、(2) 脱酸または結晶粒度調整などの条件による非金属介在物の質的ならびに量的変化および溶鋼の流動性の低下、(3) 大気による溶鋼の酸化ならびに (4) それに付随しておこる脱酸剤、結晶粒度調整剤、合金元素の酸化、などであると考えられる。したがって砂疵の発生を抑制し、砂疵を防止する対策としてはたとえば (a) 溶鋼に対して耐食性のすぐれた耐火材を使用すること、(b) 脱酸あるいは結晶粒度調整などの目的で Al を使用する場合には、その最適操業条件を十分に把握すること、またできればなるべく Al の使用を差控え、結晶粒度調整などの目的にはむしろ V や Cb 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大気による溶鋼の酸化を可及的に防止すること、などがあげられる。

#### 文 献

- 1) 高尾善一郎、成田貴一、神田一男、宮本 醇：  
鉄と鋼，47 (1961) 9, p.1156

- 2) 高尾善一郎、下瀬高明、成田貴一、宮本 醇：  
鉄と鋼，48 (1961) 11, p. 1588
- 3) 成田貴一、宮本 醇：鉄と鋼，48 (1962) 7,  
p. 850
- 4) 高尾善一郎、下瀬高明、成田貴一、宮本 醇：  
鉄と鋼，47 (1962) 7, p.907
- 5) A. M. SAMARIN: Izvestiya Akad. Nauk.  
(1956) p. 45
- 6) M. N. DASTUR, J. CHIPMAN: Trans. Met.  
Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.,  
191 (1951), p. 111
- 7) 成田貴一：日本化学雑誌，79 (1958), p. 866
- 8) H. WENTRUP, G.HIEBER: Arch.  
Eisenhüttenw., 13 (1939/1940) p. 15
- 9) D. C. HILTY, W. CRAFTS: Trans. Met. Soc.,  
Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188  
(1950), p. 414
- 10) "Basic Open Hearth Steelmaking" Phy.  
Chem. of Steelmaking Committee, Iron and  
Steel Div., Met. Soc. Amer., Inst. Min.,  
Met. & Pet. Eng., (1951)
- 11) J. R. RAIT, H. W. PINDER: J. Iron and Steel  
Inst. (U.K.), 154 (1946), p. 371
- 12) W. KRINGS, E. KEHREN: Z. anorg. allg.  
Chemie, 209 (1932), 385
- 13) F. KÖRBER: Stahl u. Eisen, 57 (1937),  
p. 1349

## 0.6% C · Ni-Cr-Mo 鋼の連続冷却変態挙動におよぼす 成分範囲内における化学成分変動の影響\*

邦 武 立 郎\*\*

Effects of Chemical Composition in the Specified Range on Continuous

Cooling Transformation Behaviors of 0.6% C · Ni-Cr-Mo Steel.

Tatsuro KUNITAKE

#### Synopsis:

Continuous cooling transformation diagrams were determined for five steels selected from the same grade, 0.6% C · Ni-Cr-Mo steel. It was revealed that small variations in chemical composition within the specified range of the steel resulted in an appreciable difference in transformation behaviors. Transformation behaviors of the steels were expressed or compared quantitatively in terms of important characteristic values capable of representing CCT diagrams. Various empirical relations were presented which enabled us to predict continuous

\* 昭和36年4月本会講演大会にて発表 \*\* 住友金属工業株式会社中央技術研究所 理博