

パネル討論会討論経過

Some Arguments in the Panel Discussion Meeting.

(held on Oct. 6th, 1962 at Hiroshima University)

鋼中非金属介在物研究の問題点

Problems of Research on Nonmetallic Inclusions in Steel.

1. 日 時 昭和 37 年 10 月 6 日 (土) 13・50~15・50
2. 場 所 広島大学教育学部講堂 (広島市東千田町)
3. プログラム

座 長

早稲田大学理工学部教授
学振 19 委, 非金属介在物協議会主査 長谷川正義

講 演

- | | | |
|-------------------------------|--|--------|
| 1. 鋼中非金属介在物研究の現状 | 同 上
金属材料技術研究所
学振 19 委, 非金属介在物協議会幹事 | ○長谷川正義 |
| 2. 鋼中非金属介在物対策研究上の諸問題に関する考察 | | 内山 郁 |
| 3. Al 脱酸と非金属介在物に関する 2, 3 の問題点 | 金属材料技術研究所 | 荒木 透 |
| 4. 造塊技術と非金属介在物 | 住友金属工業株式会社中央技術研究所 | 下川 義雄 |
| 5. 造塊用耐火物と非金属介在物 | 富士製鉄株式会社中央研究所 | 小池 与作 |
| | 大阪大学産業科学研究所教授 | 青 武雄 |

討論参加者 (五十音順)

大阪大学工学部	足 立 彰	住友金属工業株式会社鋼管製造所
富士製鉄株式会社技術開発部	上 野 学	田 上 豊 助
住友金属工業株式会社製鋼所	牛 島 清 人	山陽特殊製鋼株式会社製鋼部 多 田 強
富士製鉄株式会社室蘭製鉄所研究所	大 庭 淳	株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所
愛知製鋼株式会社研究部	小 田 昭 午	株式会社神戸製鋼所中央研究所
八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所	加 藤 健	成 田 貴 一
大同製鋼株式会社研究所	加 藤 剛 志	日新製鋼株式会社尼崎工場 前 田 太 郎
八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所	瀬 川 清	討論会幹事
		金属材料技術研究所 内 山 郁
		日本鋼管株式会社技術研究所 水 野 直 彦

荒木講師への質問

足立 彰

製鋼作業において酸化精錬中に生成する酸化物系介在物は、溶鋼中に存在する諸元素の種類と量に左右されると考えられます。一般に特殊鋼溶製の際、返り屑その他の原料から入ってくる Cr と Mn とは、よく似た物理化学的挙動を示すが、Mn は適量を必要とし、Cr は有害でできるだけ少ないことが要求されています。これは生成した酸化物が溶鋼と分離し易いか否かによるためですが、近年純酸素吹精によるベッセマライジングが行われ、精錬温度が以前の鉄鋼石による場合より著しく高くなっているため、溶鋼中の両元素の挙動が変わっています。製品中の酸化物系介在物を対象とし、これら両元素に対して製鋼管理上どのようなようになっていますか。

荒木 透 [答]

溶落ちの成分に影響をあたえる製鋼原料の性質は、やはり大きい問題ではあるが、酸素吹精が大巾に採り入れられている現在では、鉍石法の時代に比して、より高温の沸騰精錬が行われており、溶落ち Mn, Cr のそれぞれの得失評価は移り変わっていると見られます。

鋼浴中の Mn は O の多い酸化期に浮游介在物の融点を降下せしめる効果と、過酸化防止の役割が従来強調されて来ました。

これに対し Cr は酸化生成物 (クロマイト, その他) の物理的性質が異なり、介在物凝集の特性には負とみる意見が多くあったが、0.2~0.3% 程度の微量では沸騰精錬の温度向上とともに、酸素製鋼においては、もちろん鋼浴の清浄度にむしろ好影響の場合もあるようです。

ただしステンレス鋼の精錬のごとき場合には、脱炭の最終炭素量も低く、Cr の含量が増すに従って鋼滓の粘度を急増して操作を困難にし、また Cr 酸化物系の介在物を鋼浴中に多く析出浮游させるようになる場合も認められます。

現在数%の Cr を含有する鋼浴に対しても、酸素ベッセマライジングが往時の鉍石法に比べると、非常に高温での脱炭精錬を可能にして、しかも Cr, Mn などあまり滓化させない点は大きな進歩であるが、全系の不均質によつて若干の Cr 酸化反応を生じ、増した酸化物系介在物は、還元期の技術的操作によつて減少せしめねばならないといえましょう。

Mn とともに Cr の浴中含量の挙動は、製鋼作業の技術管理上炭素量 (脱炭曲線) と並んで、有為な役目を果たしていると考えられます。

多田 強

脱酸剤として Si, Ti, Al, Ca などがあげられますが、この中で揮発し易い元素である Ca の脱酸剤としての効果は如何なものでしょうか。

荒木 透 [答]

Ca は沸点 1440°C, 溶鋼に対する溶解度 0.00% 以下とされ、単に湯の界面での接触による強力な酸素脱取が脱酸の主作用となると考えられ、他の元素のように温度降下後に脱酸平衡が移行して進むことがなく速効的であります。

また不溶性のため Pb の場合の如く浴面を保護する作用は殆んど無いと見られます。

Mn, Si, Al などと合金として共用し、これらの元素の歩留りを良くし、介在物の型を若干変え、脱酸生成物中に少量の CaO を残存することなどが認められているが、介在物の減少量や性状の変化は添加条件によつて変化しやすく、挙動は他の可溶性元素のように把握し難い。

高い C, Ni, Si などを含む場合は、浴中の Ca 溶解量を増加して使用効果を良くすることは考えられます。この場合介在物その他析出物の核生成などに微量元素として若干の役割を果たすと考えられ、塩基性アーク炉の高石灰滓のアーク下での Ca 還元の影響など分光分析的な量ながら無視出来ぬものと思われる。

その他湯の流動性を良くし、希土類元素の作用を助けるなどの効果も認められております。

加藤剛志

先づ第一に Al を脱酸剤として溶鋼に添加した場合のアルミナ系介在物の浮上分離の難易につき御討議いただきたい。私の経験では、この場合非常にクラスターを形成し易く、かつ浮上分離し難いように思われるが、例えば、私の実験した範囲で、

(1) Al 脱酸した溶鋼を 1t 程度の鋼塊とし徐冷したようなとき。

(2) 予め十分に脱酸し、Al をやや過剰に含ませた溶鋼を大気中で鑄込んで空気酸化を受けたとき。

(3) 酸素を多量に含む溶鋼に Al を添加して徐冷 (るつぽ内凝固) したとき。

などのいづれに於いても、多数のクラスター状アルミナ系介在物の存在が認められております。

次にアルミナ系介在物が溶鋼中でクラスターを形成し易く、しかも凝集して大きな介在物に成長しがたい現象はどのように考えたらいいでしょうか。

最後に Al と同様、強力な脱酸剤である Zr の場合には、むしろクラスターを形成し難いことを経験しているが、この違いについて比較検討していただきたい。

荒木 透 [答]

御説の如きクラスターの認められる实例は、大部分が最初の鋼浴含有酸素当量に対して、可成り過剰量の Al を添加した場合と考えられます。

この場合の反応条件は Al と O より主として Al_2O_3 (コランダム粒) を析出する範囲になるが、とくに貴実験の第3にのべたように酸素量の多い湯に対する過剰量の Al を、あまり攪拌を伴わずに添加脱酸し、その後徐冷した場合に典型的に生ずることを私も経験している。

しかし高温で激しい攪拌が行われて、Al 脱酸反応が進行した場合には凝集生成物の分離が界面の低い潤性に助けられて、かなり有利であることは予稿文中にも若干考察をしました。

クラスター状のアルミナは、個々の粒は微細なものが多く、樹枝状晶の間隙の濃縮部に群生点在しており、初析晶中には比較的少いと観察されます。

そこで凝固平衡の始まる低温になつてから、Al と O との結合による Al_2O_3 の析出反応量は可成り多いものと判断され、それ以前のアルミナコンタミネーションもまた核の役割に関与しているものと思われま

す。この場合何故ある限度以下での Al と O が、かような低温度まで析出しないで、アルミナ混在の少い初晶を出すかということについては、次のように考えられます。

Al の過剰量の存在が、相互作用により、O の活量係数をいちじるしく低下せしめる。最近の CHIPMAN 等の研究により、相互作用係数があたえられており、O に対する影響は、Al 0.02% 附近でもいちじるしくみられる。

1550°C 以下の低温の挙動については、実験的な困難さから、正確に知られていないが、さらに低 Al 濃度で (一部サブオキไซด์を仮定する考えもある)、鋼中の O に対する Al のこう束相互作用はかなり甚しく、 Al_2O_3 飽和平衡恒数 (活量単位) K_{Al} の値よりはるかに多量の両溶質が存在しうものと思われま

す。すなわち凝固平衡直上での粘性の溶鋼中に存在した溶質は、樹枝状晶の間隙に濃縮されて、ミクロ的なクラスターを析出分散させると考えられ、この他一部空気酸化スカム捲込や耐火物反応などに由来する exogenous なものは、マクロ的な雲状疵の原因を形成すると考えられます。

一方 Zr 酸化生成物のクラスターについては、機構的には若干似たところもあり、文献にも見られるが、Al より充分微細で軽度なものであることが実験的にも認められます。ZrO₂ に対する K_{Zr} が小さく発生絶対量が少い強力な脱酸剤であること、また O に対する低温での相

相互作用の様子が異なることなどが、アルミナとの差を来たしているものと思われま

す。以上なお不明の点も多く、今後の研究実証がまたれます。

中川義隆 [紙上質問]

講演予稿 p. 1537 左側下 22 行目で「この際 Mn の果す役割 (例えば 0.2% 以上の保持など) が強調されることがあるが、物理化学的な意義よりも、むしろ作業管理技術上の意義が多いと見られ」と述べておられますが、私も全く同じ考え方で、物理化学的には Mn は溶鋼中の酸素の活量を減じ、酸化物系介在物対策上ではあまり効果がないと考えられます。とくに C 量が 0.2%~0.3% 以上においては、鋼浴中の O 量は C 量でほとんど決定されており、Mn の効果が直接 O 量に影響ない結果を得ています。この点についていかに考えられますか。

荒木 透 [紙上回答]

予稿に述べた趣旨は、貴説と大体同意義と思ひます。

工業的な实例ではいちじるしく Mn の低い溶解例はなく、実験室の場合とは鋼湯の不均質性 (温度、成分、接触滓などの条件で) が異なるので、一概に Mn の低い酸化精錬が、Mn の多い場合に比してただちに酸化物系介在物の浮游が多いとはいひ難い。また Mn の不必要な過剰は、酸素の活量係数低下をまねき、脱炭により影響があるとは思われません。高温酸化期には脱炭反応が優先し激しい攪拌によつて、浴中の酸素量は、 $C=0.15\sim0.2\%$ に対応する平衡酸素量 0.02% にほぼ近いことが常に観測されてをり、普通量のマンガン単独の脱酸平衡値よりも低値にあります。

Mn によつて過酸化を防ぐというのは、酸素の吹過ぎあるいは低熱による炉況異常の場合に意味を有することであり、 $Mn+O\rightarrow MnO$ の進行によつて、酸素量を調節し、また前述のごとく浮ゆう酸化物 (ケイ酸またはアルミナ系) と溶液を形成する結果、さらに反応を右に進めて凝集成長して、分離も容易となると考えられる。例えば電気炉の還元期前、平炉の差物投入前の湯の状況判断に Mn% の挙動が一つの指針をあたえることがあります。この間の関係を判断して、Mn% の保持と挙動観察が現場の作業管理技術上有意義と書いたわけでありま

瀬川 清 [紙上質問]

非金属介在物の成因などについての基礎的な研究はかなりあり、特に平衡論的な理論的研究や介在物の組成、特質を究明したものが多いと思ひます。しかし比較的簡単な成分の鋼 (純粋に近いもの) についてしか究明されておらず、実用鋼のような多成分系の鋼については全く

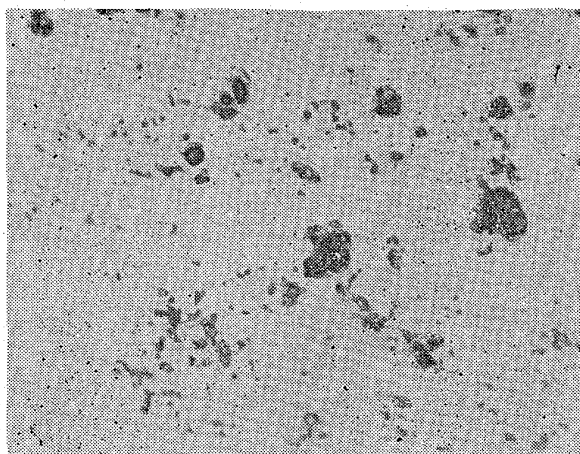


Photo. 1. アルミナクラスター ×500 (4/5)

未解決だと思います。しかし実際に役立つのは多成分系であり、その方面での実験的で系統的な研究が是非必要だと思いますが、この点および研究方法などについて御意見を伺いたい。

つぎに Al 脱酸した鋼塊中に見られるアルミナクラスターの成因として、一般に注入中に空気酸化を受けた酸化物の巻き込みといわれていますが、私共の研究室で 6 kg の高周波炉による大気溶解に於いて Al のみで脱酸し、ルツボ (MgO) 中で凝固せしめた場合にも、アルミナクラスターが認められました。(Photo. 1 参照) 従って単に casting 中に酸化されたものの巻き込みだけでは説明出来ません。その原因として、一応次の如く推定しているのですが、この点について如何お考えでしょうか。すなわち Al は極めて強力な脱酸剤であり、従って溶鋼中に投入すると同時に局部的な脱酸が行われ、この部分には微細な Al_2O_3 が密集して析出する。続いてこの部分に高濃度部分より酸素が拡散し、先に析出した Al_2O_3 と溶鋼の境界面で反応が進み、酸化物が出来、この酸化物があたかもバインダーの如き役目をして写真の如き雲状の酸化物を生成する。もちろん温度の降下もこれを助けるのではないかと考えています。

荒木 透 [紙上回答]

御説の如く比較的単純な系の平衡実験と理論の基礎が先づ確立されてきているとしますと、次に不平衡状態から出発して、物質移動と反応 (均質および不均質系) の速度と、過程に関する実験データの集積、および理論解析の体形づけが必要と思われます。現にこの方面の研究も最近多く見られるようになってきています。

さらに平衡実験を実用鋼の範囲に多元系に拡張した場合の実験は、生成物のセラミックな組成や物性が静的なものとの動的な場合とはかなり異なり、また bulk の実験結

果と、dispersion の脱酸生成粒子の性状とでは異つた条件にあることなど考えると、従来より非常に数多くの条件に対してこの情報データが必要となります。

研究体勢も今後個々のものから分担による総合協力体制にした方が効率が良く望ましいと考えます。

つぎにアルミナクラスターについては、前述のような考え方をしていますが、貴説の不均質な高酸素濃度の部分からの拡散により成長、凝集が起る場合は、写真のようにアルミナ系としては比較的成長したものも点在し、これが高温で攪拌の充分な時には凝集を促進して系外に分離されるべきもののように思われます。温度が低下して静置してお残存するものは、核となり温度降下と凝固濃縮の影響をこうむる結果、写真のようなものが群雲状に生成すると考えられます。

下川講師・荒木講師への質問

大庭 淳

(1) リムド鋼塊中の介在物が Al 添加量を増すと一般的に減少すると述べられておられる。(概要 Fig. 4) しかしわれわれの調査によると、鑄型投入 Al 量を増すと、頭部、中央部の MnO-FeO-FeS 系介在物は減少するが、底部の比較的大型の介在物は幾分増加する結果を得ている。これはリミングアクションの強弱に關すると推定しています。そこで取鍋で投入する場合と鑄型で投入する場合とは、介在物の分布への影響の仕方が異なると考えられますが、この点どうお考えですか。またその機構をどう解釈されますか。

(2) 大型 A 系介在物が取鍋などの耐火物からくるものと考えると、Al 脱酸の場合とその他の元素または合金で脱酸した場合の耐火物との反応のメカニズムの相異はどうでしょうか。また、鋼の凝固の途上に於いてその生成物がいかなるメカニズム (成長またはトラップなど) で鋼中に残存するとお考えになりますか。また大型鋼塊の場合 (徐冷) と小型鋼塊 (急冷) の場合での相異はどうでしょうか。この点について荒木氏のお考えは如何ですか。

小池与作 [紙上質問]

鋼塊内に於いて、シリケート系またはアルミナ系介在物が特定の傾向をもって分布する理由についてどうお考えですか。

小田昭午 [紙上質問]

「Al 処理鋼の集合介在物群は最終凝固相への移動に起因する」と言われているが、この他に巨大介在物の Al による還元によつて生成するものもあると思うが如何でしょうか。

下川義雄 [答]

質問された各氏の要旨を総合すると、耐火物、介在物が溶鋼中の脱酸剤、とくに Al によつてその成分組織などに転化が起るかどうかという問題と凝固との関連において介在物の位置の変動、偏析、凝集などが起るかどうかという問題になると思う。これらは何れも興味ある重要な問題であるが、現在の処はつきりいつて答を出すだけのデータの裏付がない。従つて判らないと申上げるのが正しい結論ではないかと思う。例えば第1の転化の問題にしても、理論的には Al より脱酸力の小さい SiO₂などは当然 Al₂O₃に変化する方向に進む筈であるが、実際には造塊途上の短時間にどの程度まで行なわれるかが問題と思う。例えば Van Vlack の Al を含む溶鋼による耐火物の侵蝕に関する研究 (Modern Casting, 1960, Mar., p. 136) でも、純 SiO₂ 耐火物は Al を含む溶鋼によつては殆んど侵されず、Al₂O₃ を相当量含むムライト系耐火物はいちじるしい侵蝕を受けている。しかし侵されないということ、反応しないということとは別問題で反応生成物が固体か融体か、内部まで置換が行われるかどうかということに関係がある。従つて反応と共に生成酸化物の物理的な性状を、もつとよく研究しなければ正しい結論は得られないと思う。

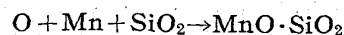
第2の問題に関連して大庭氏より実験結果による御意見があつたが、私の場合は鑄型の上から Al を入れたのではなく、下注のインゴットの注入管からそれぞれ Al 量を変えて添加したもので、溶鋼中の Al は比較的均一だつたと考えている。大庭氏から御指摘のあつた通り、リンミングアクションによる湯の動きが、介在物の位置とか形状に相当大きな影響を持つと考へている。しかしリンミングアクションの強弱、注入後の時期、鑄型の形状によつて湯の動きが変わり、渦や滞みを生ずる位置も変つて来るしさらにこれに生成される介在物の種類を噛み合わせて考える必要があると思う。一般にリムド鋼キルド鋼を問わず凝固に伴なう鑄型内の湯の動きと生成介在物の溶鋼による濡れとか生成介在物同志の表面張力とかの物理的な因子が凝固によつて生ずる酸化物、硫化物の析出と関係して鋼塊内部で凝集を起したり、ingot 内で特殊な位置への偏析を起すものとするが上述の何れの因子をとつても現在の処正確な実験結果の得られているものはないので、今後はこれらの data の蓄積とそれを使つて偏析凝集などをどうして実験的に再現するかが問題であると思う。

荒木 透 [答]

(1) Al 脱酸の場合、過剰 Al は耐火物中の遊離シリカとの反応により、Si を還元する方向に作用します

が生成アルミナによる被覆によつて反応はすぐ終止しやすく、Zr などにもこれに準じて考える。

これに反し Mn, Si 系脱酸による場合は空気酸化による局部酸素の活量の高い部分のアタックによつて、



を代表とするような低融点の生成物を生じ、耐火物より捲き込んでスカム疵や外来地疵の原因となりやすいと考えます。

(2) 凝固樹枝状晶の間隙濃縮部には新たに脱酸反応の進行へのポテンシャルが高まり、核発生と成長が急速にすすむと考えられるが、鑄型内の表皮スカムの捲き込みや耐火物反応生成物などによる exogenous な介在物が低温粘性の湯を浮ゆうしこの樹間にトラップされる場面も想定されます。

この際鋼塊のテーパや凝固相の移行速度と温度分布が結果を左右する要因となります。

小型の急冷鋼塊では偏析濃縮も少く移行速度が早いので介在物の成長凝集が少いかわり、浮上分離の機会も少く、結局ミクロ的には小粒の頻度の多い介在物が見られ、偏発的な介在物地疵によるバラツキはある程度避けられないものとする。大型のものは偏析の程度が多いかわり局部的には清浄度の良い場所もありますが全体として介在物の粒度が大きく頻度は少くなる傾向といえるが、局部的な偏在はやむを得ぬと考えられます。

小池講師への質問

前田太郎

(1) 講演予稿 p. 1543 に「上注中炭素鋼の砂キズは化学分析およびX線回折によれば、主にアルミナ系およびアルミナの高い珪酸塩で、一部は溶鋼と耐火物との反応生成物と思われる Mn シリケートである」と述べておられるが、一般にアルミナの高い珪酸塩も溶鋼による耐火物の浸食の結果得られないでしょうか。

すなわち、粘土質の造塊用耐火物と溶鋼成分あるいは溶鋼中の FeO との反応生成物、またはこのような反応生成物が主体となつての脱酸生成物などとの二次的な相互反応により高アルミナ系砂キズが生成せしめられないでしょうか。キルド炭素鋼について下注の場合をも含めてお尋ねしたい。

(2) 予稿 p. 1544 (2)(ii)-(a), (b) の2つの記述についてその関係をお尋ねします。すなわち (a) では下注キルド鋼の湯道メタル中の高アルミナ系の砂キズは、Al 脱酸残渣の析出物と考えられるのに反し、(b) ではそれは耐火物スラッグにもとづくものと考えられるが如何ですか。

(3) 予稿 p. 1544 (2)(ii)-(b) に関連して、同一

溶鋼で浸食される湯道レンガと浸食されないレンガとの相違についてお尋ねしたい。

(4) 予稿 Table 1 と 3 より貴所に於ける砂キズ発生は鋼塊底部にいちじるしく、鋼塊頭部に概してその発生が見られぬように見受けられるが、私どもの塩基性平炉下注キルド炭素鋼 (取鍋中で Al により仕上脱酸した約 1.5 t の鋼塊) では砂キズは鋼塊頭部表層部に最もいちじるしく分布しております。この貴所と弊所に於ける発生傾向の相異に関する御見解と貴所に於ける鋼塊底部の砂キズと頭部のそれとの間の鋼塊横断面内に於ける分布、性状、組成、構造、成因などに関する差異の有無についてお尋ねします。

小池与作 [答]

第 1 のお尋ねと、次のものとは同じようなことであると思う。というのは、これらは何れも高アルミナ系珪酸塩すなわち $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が鉄・マンガン・アルミノ珪酸塩の中に析出しているものの成因や、発生過程についての問題であり、下注の場合に湯道に認められた高アルミナ系珪酸塩も、[本誌, 42, No. 11] に発表したように、上注の場合に発生したものと全く同様な形態のものであつたからであります。

それでまづ第 2 の質問についてであるが、予稿 p. 1544 (2) (ii)-(a) の場合この実験の範囲では、下注した湯道メタルの中に高アルミナ系珪酸が発生するのは溶鋼に Al を添加したことが条件となつている。すなわち Al 処理しない湯道は、数多く調べても高アルミナ系の介在物を認めなかつたが、Al を加えたときには湯道メタルの全周に沿つて発生することがあつた。従つてまづ Al 処理してあるということが一つの条件と考えられる。もう一つの条件として、耐火物の問題があり、(2) (ii) (b) の場合のように、Al を添加しても全然湯道レンガがおかされてない時には、この種の介在物を認めていない。湯道がおかされて、湯が耐火物中に差し込んでいいる時には、とくに発生が明瞭であつた。結局 Al 添加と言うことだけでなく、湯道レンガ、ノズルなどの耐火物の浸食と言うことも、この種の砂疵の発生原因となつているものと考えられます。

その生成機構について、[本誌, 42, No. 11] では、湯道レンガが溶鋼中の Mn, MnO または Fe などによりおかされて、マンガノ鉄珪酸塩となり、そこに [Al] 含有量の相当に高い湯が流れて、しかも最後にそこに止つて相当時間溶けている場合は、一旦生成したマンガノ鉄珪酸塩が [Al] によつて還元され、 α アルミナの結晶を含んだ珪酸塩の発生が考えられると述べた。これは湯道メタル断面の円周に沿つてリング状に一様に発生してい

る形状から、互に独立に存在していた珪酸塩と α アルミナが機械的に結合されたとは考えられないので、このような推定をしたのであります。理論的には必ずしもこのようなものばかりではなく、他の発生機構も考えられる。すなわちまづ溶鋼と耐火物との反応によつて出来たマンガノ鉄・珪酸塩と Al の脱酸生成物、Al の空気酸化による膜状のもの、さらに MnO などの他の脱酸生成物が一度互に反応して溶け込み、凝固の過程で再び α アルミナが析出してくるという過程であります。

次に [Al] が無いとき、溶鋼と耐火物との反応による高アルミナ系珪酸塩の発生の可能性ということで、これは第 1 の御質問の溶鋼による耐火物浸食の結果、アルミナの高い珪酸塩が発生するか、という問題になると考えられる。この点について筆者が砂疵大のものについて実験した範囲では、 α アルミナや α アルミナの高い珪酸塩は、一般には Al 添加により発生し、増加する傾向があるが、未だ充分な実験結果を得ていない。しかし [本誌 47 No. 14] に述べたように、実際の製鋼反応の場合とは異なるがシャモットが MnO や FeO と反応した場合、特に MnO 含有量の高い場合に α アルミナの析出が認められるので、特殊の条件では、溶鋼と耐火物との反応により α アルミナの生成する可能性が考えられます。

第 3 のお尋ねについては、予稿にも書いた通り、全く同一の溶鋼を入荷時期の違う湯道を使つて実験した時にある納期のものは非常におかされ、先程述べたような α アルミナの高いものが出来た。全然おかされない湯道については、湯道メタルの中に全く認められなかつた。この原因を明らかにするため、レンガを調査したのであるが、シリカ、アルミナ、酸化鉄の分析値はほとんど差がなかつた。その後、更に実験を進める予定であつたが、やむを得ない事情で中止している。今、考えられることは、製造時期の相違で残留水分、porosity、あるいは他の物理的な原因か、あるいは更に分析を徹底的にやつてみれば微量元素の影響などがあるかもしれない。

第 4 の御質問であるが、予稿 p. 1543 の Table 1 と 3 は既に数年前の調査であり、何れも上注法による押湯付 5 t 鋼塊である。同時期における下注法の鋼塊との比較実験も若干行つたが、その結果は上注法の如く、鋼塊底部と頭部との間に砂疵発生の差が明らかに認められなかつた。その原因については試料数が不十分であつたため明確ではないが、次のことが考えられる。下注の場合は、注入初期における鋼塊底部より上方に向う冷却凝固速度が、上注の場合より小さい。下注では底部より注入された溶鋼が鋼塊中央部を通り上部湯面付近に達し

て、周辺に移動するので溶鋼流の形状が上注の場合と異なる。

次に鋼塊の大きさは溶鋼中に既に析出している酸化物系砂疵の浮上除去、従つてまた鋼塊横断面における砂疵の分布に影響があり、鋼塊が小さいと表層部におこりやすいと考えられる。また鋼塊表層部に発生する砂疵が、溶鋼凝固の過程に析出したものでなく溶鋼中に既に析出していたものであることは、鋼塊内部における温度分布冷却速度などより明らかであります。

上注鋼塊の横断面における砂疵の分布と組成については、充分な実験を行つたわけではなく概念的であるが、次のことが認められた。鋼塊底部では主に耐火物と溶鋼との反応生成物と考えられる珪酸塩系砂疵は表面より30~40mm程度までの範囲に、高アルミナ系珪酸塩は表面より100~120mm程度までの所に、また群状の α アルミナを主成分とする砂疵は、表面より80~100mm程度までの範囲には発生率が極めて少く、100mm以内の中心部に発生する傾向があつた。すなわち長時間高温度に保たれる鋼塊の中心部ほど、 α アルミナの割合が多くなるように認められた。鋼塊頭部では、表面より70~90mm程度までの範囲には、Mn珪酸塩および高アルミナ系珪酸塩の発生する傾向がある。 α アルミナ系はほとんど認められなかつた。

これら砂疵の成因としては、ここで取扱つたものが比較的大きな砂疵であり、また溶鋼がAl処理された場合であること、および更に他の実験結果よりほとんどのものが、鑄型内溶鋼中で既に析出していたものと考えられる。従つて鋼塊内部における砂疵の大きさ、分布などは主に介在物の浮上分離におよぼす溶鋼の粘性や介在物の凝集作用など物理的要因により、またその成分組成などは溶鋼の脱酸反応、溶鋼と耐火物との反応、更にこれらの反応生成物相互の反応、あるいは既に生成した介在物と溶鋼成分との反応など化学的要因により支配されるものと考えられます。

青講師への質問

小田昭午

先生の実験結果によると「石英は耐火物の浸食からくるものであり、クリストバライトは石英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から生成されるものとは考えられない」と結論されていますが、私どもの実験によれば、鋼塊および鋼材中にはSiによる脱酸生成物としての石英が存在し得ると考えざるを得ない結果を得ています。その実験の概要を次に述べます。

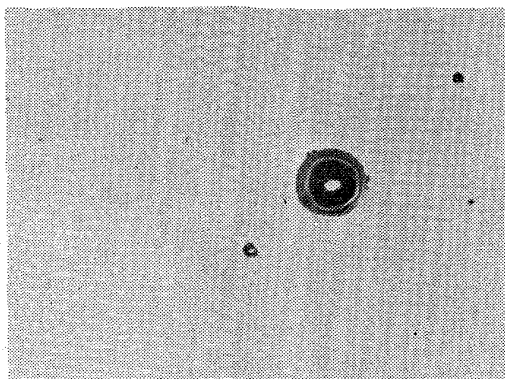


Photo. 2. 非金属介在物(エッチせず)
×500(4/5)



Photo. 3. 非金属介在物の電子廻折像

電解鉄、黒鉛およびFe-Siを原料とし、高アルミナ質のルツボを使用して高周波炉で約3kgの鋼塊を溶製しました。もちろん原料およびルツボ中に石英の存在しないことをX線回折により確認しております。その鋼塊中にはPhoto. 2に示すような光学的にガラス質状の非金属介在物が面積比にして非金属介在物の約70%を占めていた。これを反射法により電子線回折した結果、Photo. 3に示すような回折像が得られました。これを解析した結果、および関連をもつと考えられる物質の格子面間隔はTable 1の通りです。

この結果から、Photo. 3の回折像は α -quartzの回折像と判断されます。さらに、鋼塊を鍛造した後、非金属介在物を抽出してX線回折した結果は省略するが、同様に α -quartzを認めております。このように先生の結論と異なる結果を得ているが、先生の実験結果およびお考えをお伺いします。

さらに鋼塊および鋼材に介在する非金属物質の受ける圧力は、1気圧とは限らないと思われませんが、その場合のSiO₂の転移温度についてはどうお考えになりますか。

またSiO₂の生成する状態が石英の安定域に存在する

Table 1. 非金属介在物の格子常数 (Å)

	α -Quartz*		α -Cristobalite*		α -Tridymite*		α -Al ₂ O ₃ *		Fe ₃ C*		α -Fe*		FeO*	
	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
3.30(s)**	3.343	100			3.21 2.96	1 7								
2.51(s b)	2.458	12	2.489 2.468	18 6	2.49	27	2.55	92	2.54	5			2.486	80
1.97(m)	1.980 1.817	6 17	2.024 1.932	3 4	1.84	3	2.085	100	1.97	55	2.02	100		
1.74(f)			1.756 1.736	1 1			1.740	43	1.76	15				
1.55(m)	1.541	15	1.574	1	1.60 1.53	4 5	1.546 1.510	3 7	1.61 1.58	7 20			1.523	60
1.40(m b)	1.418 1.382 1.375	<1 7 11	1.423 1.401	1 1	1.44 1.40	3 7	1.404 1.374	32 48			1.43	30		
1.26(f b)	1.372 1.288 1.256 1.228	9 3 4 2			1.25	5	1.276 1.239	6 16	1.203	35			1.299	25

* ASTM X-Ray powder data file.

** (s): strong (m): medium (b): broad (f): faint

という可能性は考えられないでしょうか。

青 武雄 [答]

筆者が取扱った介在物中の石英に関する討論要旨、および各種の研究報告で発表した試料のすべては、何れも工業的に製造された中炭素鋼の鋼塊表面、および内部に存在する石英ならびに、ラミネーションを発生した製鋼法のそれぞれ異なる 16 種類の鋼板中から抽出した石英である。これらの介在物中の石英は、何れも X 線同定により確認した以外に特筆すべきことは、その結晶の大きさが、ほぼ 60 μ から 15 μ の大きさの完全結晶であり例えばその試料から、厚さ 0.03mm の薄片を作り、それを基として偏光顕微鏡の直交ニコルの下で測定した所石英としての光学的特性を現し、明瞭顕著な消光現象をよく現すもので、天然現象下または完全平衡下でのみ生成したと考えられる。いわゆる完全結晶の大きな砂片状態である点などから考察して、筆者の観察した石英は耐火物オリジンであると断定したものであります。

これに対し小田氏は、その質問の中に「このような筆者の結論とは異なる結果を得ている」と述べ、筆者の結論に対し全面的には肯定されなかつた。

討論会当日は十分な時間がなかつたが、筆者の介在物中の石英に関する結論の要は上記の通りであり、その詳細については、[本誌, 44(1958) 12, p. 1360~1365] [学振19委第3分科会提出資料 (昭和37年6月)], [阪大

産研報告集(英文), XVI, (1959) 175; XVII (1960) 157; XIX (1962) 73]などに詳細に報告してあるから精読して頂きたい。

ところで小田氏の質問の要旨は、高周波炉で 3kg の鋼塊を溶製した場合に、用いた原料や耐火物中には X 線的に石英が発見できなかつたにもかかわらず、抽出した介在物中には、反射電子線回折により石英を確認したという小規模の実験結果を基礎として、耐火物オリジン以外に「石英は脱酸剤として用いられた Si から合成されたものも存在する」と論断している。

水晶が人工的に合成され得ることは衆知のことであり、水熱式合成法では水晶核を用いて既に工業化されているし、高圧下における状態図は 1953 年に Frank Charles Kracek [“Polymorphism” Encyclopaedia Britanica Copyright 1953;—Phase Diagrams for Ceramists by E. M. LEVIN, H. F. McMURDIE, F. P. HALL. Amer., Ceram., Soc. (1956)] によつて与えられているし、また橋本謙一 [一・二成分系状態図, 昭和34年 p. 13 窯業協会] は Clapeyron-Clausius の式から、石英、クリストバライト間の高圧下における安定領域の変化について記載している。それ故に適当な触媒の存在下、あるいは高圧下では、クリストバライトや、溶融珪酸からも石英の晶出は容易に推定される。但しここで忘れてならないことは、これらはいづれも工業の実

体、すなわち不完全平衡下の現象ではなく、完全平衡状態下にもたらされたと仮定した場合の推定結果である。

一気圧の場合の無水珪酸の変態に関しては、すでに1913年に C. N. FENNER [Amer. J. Sci. 4 (1913) 36, 331] が完全平衡状態図を公表して以来、今日もなお二、三の補正はされたが、略正確なものとして学術的に認められている。しかしながら、実際には石英、トリデマイトおよびクリストバライト間の転移は、いわゆる遅鈍型転移と称され、完全平衡下の状態に達するためには、非常に長時間を必要とし、理論通り円滑に行われるものではないことはよく知られている事実である。例えば石英はトリデマイトの安定温度領域に相当長時間保たれても、直接にはトリデマイトに転移せず、一度クリストバライトに転移した後に初めてトリデマイトに変わることは、すでに1938年に H. LEHMAN u. H. MIELDS [Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. 19, 433 (1938)] によつて報告されているし、また筆者の研究室での平炉用耐火物の化学的侵食に関する研究報告 [窯協, 62 (1954) 697, 457~65; 同誌, 65 (1957) 744, 325~31] にも詳述している。

しかし小田氏の実験結果によつて、このような新しい発見をされたことは、まことに喜ばしいことで、すべての先行研究者のデータを基礎として、その上に種々の新しい科学的研究が追加検討されることは極めて望ましいことであり、心より賛意を表するものである。

本討論会の質問の項において、始めて片鱗を申し上げた通り、筆者の研究室でも各種の Si-Mn, Si-Fe などの脱酸剤の高温変化の研究を行った結果、脱酸剤から少量の非晶質の SiO_2 および少量の微晶質のクリストバライトの生成を確認したが、未だ石英の生成は未解決であると報告した。今後の皆様の研究の成果を望みながらも、現段階において忌憚なく申上げるならば、不完全平衡下の実験室研究により少量の石英がX線的同定されたとしても、工業的鋼塊中に生成されたものと同一物質とは考えられず、従つて工業的に製造された鋼塊中の介在物としての石英は、耐火物オリジンと考えるのは異であると言うことは筆者のとらない所である。

成田貴一

鋼材中に非金属介在物として存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、溶鋼の Al 脱酸に起因することは事実であるが、[$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のすべてが Al 脱酸に由来するものであり、その他の過程による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成径路は考えられない] という御見解には異論があります。すなわち合金元素として Al を含まない鋼材、あるいは Al で脱酸していない鋼材中に、しばしば混在型砂キズと称する巨視的な非

金属介在物がよく現われます。段削り試験によつて検出されるこのような砂キズ部を光学顕微鏡で見ると、ガラス質のマトリックス中に比較的に大きい板状または粒状の結晶が見受けられます。これを光学顕微鏡下で腐食試験を行うと、この種の結晶は 10% HNO_3 -アルコール、10% クロム酸、煮沸ピクリン酸ナトリウム溶液、10% 塩酸アルコール、20% HF のいづれにも殆んど腐食されません。また分光分析ならびに化学分析結果によりまとめれば砂キズ部は主として Si, Al, Mn, Fe よりなり、ときとして Al(%) / Si(%) 比は 0.5 に達する場合もあります。さらにこのような砂キズ部について電子線回折ならびに X線回折を行なうと $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2, 3(\text{Mn} \cdot \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ のほかに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の存在が明瞭に確認出来ました。このような事実から、Al 脱酸のほかにも溶鋼中に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の導入される経路のあることが予想されます。

また、Al で脱酸した鋼材中に認められる脱酸生成物は、もちろん Al 量によつても異なるが、比較的細かく、約 10μ 以下のものが多く、透明～灰白色の典型的な結晶粒として現出しており、しばしば群をなして析出し、雲状アルミナと称せられる場合もあります。電子線回折または X線回折結果によると、このような結晶は $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であります。一方、さきに述べたような $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は比較的に大きく、 $5\sim 100\mu$ の範囲にわたつており、灰白色～暗灰色を呈する板状または粒状の結晶であり、Al を含まない鋼材中に現出する場合には大抵の場合、ガラス質の非金属介在物を随伴するか、あるいはガラス質の非金属介在物中に析出しています。すなわち両者の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ には光学顕微鏡的形態、ならびに現出形態上に明瞭な差異があります。この種の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成機構は溶鋼と造塊用耐火材との反応によつて合理的に説明されておりますが、この点についての御意見を承わりたい。

加藤 健 [紙上質問]

α アルミナの Al が脱酸剤として添加した Al から来ているという先生の御説に対しては、われわれもそれを肯定する多数の実験結果、あるいは作業経験をもっており、Al を多量に加える鋼でとくにアルミナが問題となることを考えれば、すべてとは言えぬとしても、添加した Al が最も重要な役割をしていることは当然考えられます。しかし重要なのはその α アルミナ中の O の起源であつて、これについては何等触れておられない。われわれはこの O の起源の一つとして、やはり耐火物を考え、耐火物から鋼にもたらされた珪酸塩の一部が、添加した Al によつて還元され、 α アルミナを生ずることも考慮

すべきではないかと考えます。また一般に耐火物から来た珪酸塩も脱酸生成物も、凝固に至るまでの間に溶鋼の組成との平衡に幾分でも近づくべく変化するので凝固後の結果のみではその起源を判定し難い場合があると考えますが、これに関する先生の御意見を伺いたい。

足立 彰 [紙上質問]

鋼塊中の介在物として α アルミナは脱酸剤としての Al の酸化生成物であり、耐火物より来たものでないとされていますが、ムライトの熱分解によつて生じないでしょうか。例えば、共存物質により分解温度 (1810°C) が低下し、 α アルミナと硝子質物質とに分解したとの報告も出ています。(下記文献)。

- 1) K. E. SEAL: "Mechanism of corrosion of refractory materials by molten glass".
J. of Soc. Glass Technology, 32 (1948)
p. 46~61
- 2) G. M. GOD und L. R. BARETT: "Die Spaltung von Mullit und andern Aluminium-Silikaten bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Alkalien", Tr. Brit. Ceram. Soc., 49 (1950) p. 490~491

青 武雄 [答]

成田, 加藤, 足立 3 氏の御質問は, α -アルミナに関するものである。筆者は介在物中の α -アルミナの成因についての結論の項に於ては, その殆んどすべては脱酸剤としての金属 Al の酸化生成物であることを証明し結論したが, 微量の α -アルミナの生成については言及していない。3 氏の質問はこの微量の α -アルミナの生成に関するものである。介在物中の α -アルミナは脱酸剤以外からも, 微量ではあるが生成されることは筆者の討論会要旨 p. 1547 左側, 並びに前出の筆者の各種論文, 「Al 脱酸しない鋼塊中の介在物」の項で「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 α -アルミナとからなり……」と明記し, またつづいて「 α -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」と記述しているのをよく読めば理解して頂けるであろう。ただその微量の α -アルミナの成因については, その後の各種の研究より明らかな如く, 鋼材中に含まれた合金元素としての Al による酸化生成物と確信している。しかし耐火物の溶鋼中の反応生成物の転移でないという実験的証明は行っていないから, 明確な答は困難であるが, その方面の研究も続行して居るから近く明らかにすることが可能と考えます。

中川義隆 [紙上質問]

- (1) 予稿 p. 1545 右側上 3 行目, 「スカム疵は造塊

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込まれ, 鑄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」と述べられていますが, この点についてお尋ねします。すなわち予稿中の Table 1 の造塊用耐火物はシャモット煉瓦であり, その中の Al_2O_3 は少なくとも 20% 以上と推定されます。しかるに Table 2 の Al_2O_3 の Al_2O_3 は 6.29% であつて, 造塊用耐火物が主要成分とすればこの値は著しく小さい値と推定される。例えば, スカム疵の 50% 以上が造塊用耐火物より入つたものとするれば, スカム疵の Al_2O_3 は 10% 以下でなければならぬ。従つてスカム疵の原因の主要なものとして, 造塊用耐火物を考えることは量的に無理であると思われるがこの点詳細な御説明をお伺いしたい。

(2) 予稿 p. 1548 左側下 5 行目 「石英は耐火物の浸食から来るものであり, 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 から生成されることは考えられない。」とありますが, この点についてお伺いしたい。

(a) 石英, クリストバライトの両者は脱酸剤中の Si から生成されることは絶対考えられないでしょうか。

(b) われわれの所に於て不透明石英製のるつぽ内で純鉄を溶解し, C 量をそれぞれ変えたものを作り, これに Si を 1% 添加して脱酸し, 1600°C, 3mn 間保持した後, これを分湯し, 一方はるつぽのまま 1200°C の加熱炉に入れてそのまま炉冷, 他方は金型に急冷して試料をつくつた。この両者の鋼中の酸化物を温硝酸法によつて抽出し X, 線で調べた所, Table 2 の結果を得ました。

Table 2

C 量 %	抽出物形態	
	急冷試料	徐冷試料
<0.02	無結晶 SiO_2 α -quartz (少量)	結晶質 SiO_2 α -quartz (多量) α -cristobalite Fe_2SiO_4
0.1	無晶質 SiO_2	同上 但し Fe_2SiO_4 なし
0.3	無晶質 SiO_2	同上 但し Fe_2SiO_4 なし
0.7	無晶質 SiO_2 α -quartz α -cristobalite	無晶質 SiO_2 α -quartz

この結果より, 石英が脱酸剤の Si によつて生ずることが考えられるが, そのとき冷却条件 C の存在はどのような影響をおよぼすと考えられましようか。

青 武雄 [答]

中川氏の質問1にお答えします, スカム疵の原因になつたと考えられる造塊用耐火物としては, シヤモット質耐火物と, 珪石質モルタルとの2種を Table 1* に示した. 初めにシヤモット質耐火物のみについて考えれば, 該耐火物を構成する主成分である pyrophyllite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$) から, 高温で分解生成した mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) は Al_2O_3 72%, SiO_2 28% であるが, 未分解の pyrophyllite は Al_2O_3 28%, SiO_2 67% であり, この Al_2O_3 の多い mullite は安定で浸食にも強いために耐火物中に残り, Al_2O_3 の少ない pyrophyllite と, それが mullite に変つたときに遊離した SiO_2 とが主として浸食された. これが第1成分. 次に前述した珪石質モルタル部の浸食が考えられる. これが第2成分. 最後にノロまたはスカム. これが第3成分. 以上の3成分が混合されたと考察検討しているから Table 2 に示したスカム疵分析値中の Al_2O_3 の値が小さいことが説明されるであろう. * 鉄と鋼 48(1962) 11, p. 1546

質問2の(a)は, 石英の生成に関するもので, 小田氏にお答えした通りであります. (b)について同氏の実験結果を示し私の立場から解説せよとのことあります. 簡単にのべれば, 熱処理条件の影響は, 接触空気中の酸素による表面酸化および拡散を考慮に入れて, 除冷の場合は生成結晶の転移安定化を円滑にするであろうし, 急冷の場合は内部応力の影響が考えられるし, そのいずれが利いて来るかは今直ちにお答えすることはできない. また炭素含有量の影響については, 鋼の固化結晶による内部組織, ならびに結晶界面への不純物の折出が考慮されるべきではないでしょうか.

瀬川 清 [紙上質問]

(1) 鋼中での酸化物などは, 湯の中で反応し変化することが多いと考えられます. とくに, Al キルド鋼のような場合, 耐火物由来の介在物も鋼中の各成分と反応し変化することが当然だと思います. この場合われわれは介在物中の酸素がどこから来たかでその介在物の由来を定義することが多いと思います. 先生は酸素の相手の成分がどこから来たかによつて介在物の由来を定義されているように思いますが, その点いかがでしょうか. また介在物の由来については, そこに介在物が存在する一番始めの原因を考えるべきで, 従つて酸素の出所で考える方が妥当ではないかと思ひますがいかがでしょうか.

(2) 先生は温硫酸法で介在物の抽出をしておられますが温硫酸法では介在物の半分以上が溶けてしまうことも珍らしくなく, FeO , MnO およびこれらをかなり含んだものは殆んど全部溶け, ガラス質のものはかなり溶

けてしまいます. したがつて結晶質の介在物の一部だけが残つていると思います. ゆえに, このような基礎的な研究によつてもう少し正確な測定をする必要があると思ひますが, いかがですか.

青 武雄 [答]

質問(1)は介在物の分類法に関するものですが, 鋼塊中の内外側に明瞭顕著に現れる α -アルミナを構成する酸素がどこから来たかという点については, 生成した α -アルミナは鋼塊内部でも明瞭顕著に現われていることから, その酸素のオリジンは溶鋼内部のものが第1であり, また鋼塊表面にもり上つて顕著に現われるものは空気中の酸素と考えるのが普通である. 強いて耐火物中と考えるならば, 耐火物を構成する気孔中の酸素が考えられる. さらに筆者としては, 肯定的ではないが耐火物を構成する極めて安定な Al_2O_3 や SiO_2 などの酸素も推察される.

質問(2)については全く同感である. ただ操作の比較的簡単であることから, 温硫酸法によつたが, この抽出法による欠点は学振でも検討されたところであり, 筆者の報告書にも述べたとおりで, 他の適当な抽出法による酸化物以外の硫化物や窒化物などの介在物についても詳細正確な多数の研究を他の研究者達によつて行つて頂きたいことは私の常に考え希望しているところであります.

小池与作 [紙上質問]

CaO や Al_2O_3 などが中間温度層に移動集積することを防止する方法について先生にお考えを伺いたい.

青 武雄 [答]

小池氏の御質問は, 私の研究室でも慎重研究を重ねているが, 現在のところ煉瓦の製造に際して, 粒度調整と高圧成形とによつてできるかぎり気孔率を小さくすることが最も实际的であると考えられる. その他一個の耐火物に温度差が生ずると耐火物を構成している CaO , Al_2O_3 , FeO などは, 自動的に中間層に移動集積するから, これらを防止するような製造法と使用法を考えることが望ましいしまた耐侵食性の煉瓦の使用をも検討することが必要である.

大庭 淳 [紙上質問]

抽出介在物の鉍物組成から介在物の起源を推定するのは有効な手段であるが耐火物の溶損物が溶鋼中に存在する脱酸生成物と集合溶融した場合には, 鋼の凝固においてその集合体の化学組成に基づいた新しい鉍物相が晶出することが可能で, 例えば Si 脱酸の場合のガラス質介在物の生成などは, その介在物の化学組成によつて決つてくるものと思われ, ガラス質介在物が直ちに耐火物よ

るものであると考えるのは無理があると思われませんが Mn シリケートがすべて耐火物の Mn による溶損生成物であり、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はすべて Al 脱酸剤の酸化生成物であるという見方には問題があると思いますがこの点について伺います。

青 武雄 [答]

御質問の第 1 では、「ガラス質介在物がただちに耐火物によるものであると考えるのは無理であろう」と言われるが、筆者の要旨中にも明記したように、ガラス質介在物は脱酸剤オリジンのものと耐火物オリジンのものと両方が可能であり、両者の混合物であると考えているもので、「ただちに耐火物によるものである」などとは一度も言っていない。第 2 に Mn シリケートがすべて耐火物の Mn による溶損生成物であり……」と言われますが、Mn シリケートについては本論中では一度も言及していない。しかし筆者は本問題に関しては耐火物中の Mn の含有量は非常に微量であるから、Mn シリケートが介在物中に発見されたのであるならば、それはむしろ脱酸剤オリジンであると考えているものである。第 3 に「 α -アルミナはすべて Al 脱酸剤の酸化生成物であるという見方には問題がある」との御質問に対しては、すでに成田氏へ答えたとおりである。

座 長

非金属介在物の研究について、全般的に何か意見があれば発言されたい。

加藤 健

(1) 鋼中の非金属介在物に関しては酸化物に関する研究が多いが、硫化物についてもさらに多くの研究が行われるべきであると考え。とくに最近、真空精錬によつて酸化物系介在物が減少してくると、硫化物の影響が目立つてくるようであるし、また一般に鋼材の S% の規格は <0.035 とか <0.045 とか決められているものの、S 0.020% 前後で硫化物の析出、凝集状況に差があることを経験している。もちろん硫化物の析出状況は脱酸と密接な関係があるが、脱酸に附随したものであるとしてでなく、硫化物を対象とした研究をさらに進める必要があるのではないかと思う。

(2) 還元精錬、あるいは真空精錬が充分に行われない場合は、製鋼作業の特質として、ある程度の介在物が凝固中に析出することはまぬかれないであらうが、それ以前に析出している介在物の分離除去の方法として、物理的あるいは機械的な手段がさらに研究されるべきではないか。

(3) 介在物に関する研究の歴史は古く、文献も数え切れぬ程あるが、はたして以前に比べて鋼中の介在物は

減少して来ているであろうか。もちろん真空の導入により介在物は減少し、またある種の複合脱酸剤の使用によつて介在物が減少したというような結果は報告されているが、このような特殊の場合を除いたら、10年~20年前の鋼に比べて介在物は如何程減少して来ているであろうか。われわれは介在物に関する種々の研究結果を実際の製鋼作業に応用するための研究が不充分なのではないかと考えている。基礎研究ももちろん重要であろうが、現実的に介在物を減少させるような応用研究にもさらに力が注がれるべきではなからうか。本日のシンポジウムはまことに意義ある催しで、われわれも大いに参考となり、啓発されるが多かつたが、今後また機会があれば上述のような点に重点を置いた討論会を開催して頂きたい。

上野 学 [紙上発言]

(1) 現在まで、非金属介在物の問題として取扱われているのは、酸化物、硫化物、窒化物、炭化物であつて水素と非金属介在物の関係が追求されていない。最近、BISRA 研究会議において、鋼中の水素の問題が取り上げられ [Steel and Coal, March, 30 (1962) p. 607~612], 水素、硫化物、ヘアクラックの関係に関する新しい意見が述べられている。今後非金属介在物を研究するにあつて、酸素、窒素のガスだけでなく、2次的に影響する水素にも充分考慮すべき点があるのではないか。

(2) 各種類の介在物が種々の鋼種におよぼす影響は鋼種によつて異なると思う。例えばある鋼種では硫化物は非常に悪い影響をあたえるが、軸受鋼の転動疲労のように高硬度で脆性破壊に近い場合は硫化物はそれほど悪影響をおよぼさない。このような観点から非金属介在物の材質におよぼす影響は鋼質別に判断すべきであつて、一般的に単純に判断すべきではないと思う。また現在では、介在物の清浄度の限界も実用試験によつて決定されたものではないので、今後は実用上支障のない清浄度の限界を鋼種別に明確化すべく、業界内で長年月かけて努力すべきである。

小池与作 [紙上発言]

普通の炭素鋼材では介在物の疲労強度におよぼす影響は予想以上に小さいと思う。しかしマクロ的な地キズがミクロ的な介在物より疲労強度におよぼす影響が少ないとは考えられない。

田上豊助 [紙上発言]

(1) 脱酸反応によつて生ずる生成酸化物の平衡論的研究が充分でない。

(2) 製鋼過程の鋼溶変化に対する接触酸化物の転化について研究が必要である。

(3) 介在物の分離法についての開発研究が必要である。
 る。

青 武雄 [紙上発言]

牛島清人 [紙上発言]

介在物の分類法および呼び方の統一をはかりたい。

鋼の凝固中の介在物の偏析について研究する必要がある。

付 記

この資料は昨年(昭 37 年 10 月) 広島における本会講演大会の折開催された“鋼中非金属介在物研究の問題点”を主題とするパネル討論会において、交された質疑応答の経過を集録したものである。

本稿は当日発言した討論参加者に、再度要旨を原稿として提出して頂き、これを講演者に回送して応答の記述を依頼し、さらに当日の録音テープを参照して、その正確を記した。なお当日時間不足のため発言されなかつた質疑応答についても、紙上討論として本稿に折込んで編集した。

当日の講演大要は、[本誌, 48 (1962) 11, p. 1533~1548] に掲載されているから、本資料とともに参照されたい。

この資料を編集するに当つて、ここに改めて講演者、討論参加者の協力に感謝するとともに、とくに本資料の編集に尽力された内山郁、水野直彦両幹事の努力に厚く御礼申上げる。
 (長谷川 正義)

正 誤 表 鉄と鋼 48 (1962) 11, 講演大要パネル討論会前刷

ペ ー ジ	誤	正
1537 右上より 7 行目	鍋湯成分の	鋼湯成分の
1538 左上より 11 行目	炭素系に地……	低炭素系に地……
1538 左~3)	は $\sim 0.03\%$	は $\geq 0.03\%$
1539 左-IV-1)	Gibbs は	Gibbs の
〃 同上数式	$= n k T \ln K$	$= n k T \ln K$
〃 〃ただし書	n : ……分子量	} n : ……分子数
〃 〃	〃	
1539 右上数式	$(\geq r/r) \cdot C$	$\geq (r/r) \cdot C'$
1539 右 4) 2 行目	……を律則するより	……を律速するより
1540 文献 3)	194 (1960)	195 (1960)