

3) W. KOCH, J. BRUCH & H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960) p. 279

669.046.5582666.762620.192.45

(78) 耐火物および脱酸材より発生する鋼中非金属介在物について

(鋼中非金属介在物の成因に関する研究—I)

日本製鋼所室蘭製作所研究所 63078

理博 前川静弥・理博 中川義隆・○松見 悟

Nonmetallic Inclusions in Steel Derived from Refractories and Deoxidizers.

(Study on the origin of nonmetallic inclusions in steel—I)

Dr. Sizuya MAEKAWA, Yoshitaka NAKAGAWA and Satoru MATSUMI. 435~438

I. 緒 言

鋼材中の酸化物系介在物の成因は周知の如く、脱酸生成物、耐火物の混入あるいはそれと溶鋼との反応生成物

および溶鋼の空気による酸化生成物が主要なものと考えられる。しかし、われわれが注目する鋼材中の酸化物系介在物に対する上記3原因の定量的影響度は、現在のところ、あまり正確に知ることができない。これは、溶鋼に生成あるいは混入した酸化物の形態や組成が、溶鋼成分、温度などに対応して変化し、凝固後の酸化物を如何に正確に調査しても、その最初の起源を明らかにするには、多くの問題点を有しているためである。

本報告においては、溶鋼による耐火物の侵食生成物と鋼中酸化物系介在物との関係を明らかにするための予備的試験として、各種原因によつて溶鋼に入つた酸化物系介在物が最終的にどのような形態となるかを調べた2, 3の結果を報告する。

II. 試験結果

(1) Si または Al 添加溶鋼中の酸化物

i) 試験要領

純鉄 (<0.01% C, 0.01% Si, Mn trace, 0.009% P, 0.009% S, 0.006% Al および 0.093% O) を純粋な各種耐火物の坩堝中で 150g 溶解し、それに Si または Al を添加脱酸し、1600°C で 3mn 間保持後冷却し、

Table 1. Experimental results.

Cooling method	Kinds of crucible	Amounts of addition (%)		Colors of inclusions	Mineral components of nonmetallic inclusions	
		Si	Al			
Quenched samples	SiO <sub>2</sub>	0	0	White	Non-crystalline SiO <sub>2</sub>	
		1.0		White	Non-crystalline SiO <sub>2</sub>	
			0.5	Pale green	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		0.5%Si and 0.5%Al added at the same time(C 0.24%)		Light green	Non-crystalline SiO <sub>2</sub>	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	Dark green	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (small amount)	
		1.0		White	Non-crystalline SiO <sub>2</sub> , α-quartz, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
			0.5		Not diffracted, as extracted inclusions were very little (under experiment)	
	MgO	0	0		Not diffracted, as extracted inclusions were very little	
		1.0		White	Non-crystalline SiO <sub>2</sub> , α-quartz	
			0.5	Dark green	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (small amount)	
	Slow-cooled samples (SiO <sub>2</sub> crucible)	Addition Si (%)	Holdind time at 1150°C (mn)		Colors of inclusions	Mineral components of nonmetallic inclusions.
		0	55			Small amount (α-quartz α-cristobalite)
1.0		45		White	α-quartz, α-cristobalite Non-crystalline, SiO <sub>2</sub>	
0		37			Small amount (α-quartz α-cristobalite)	
1.0		30		Red brown	Non-crystalline SiO <sub>2</sub> , α-cristobalite, α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0		22			Small amount (α-quartz α-cristobalite)	
	1.0	15		White	α-cristobalite, α-quartz Non-crystalline SiO <sub>2</sub>	

その凝固後の鋼材中の酸化物を抽出して調査した。

ii) 試験条件

(i) 耐火材の種類および組成

SiO<sub>2</sub> 坩堝純度99.63% (非晶質 SiO<sub>2</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩堝純度 97.88%, (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), MgO 坩堝純度 97.57% (MgO)

(ii) 試料の冷却条件

急冷試料は学振法水素分析試料採取用全型に鋳込み、徐冷試料は坩堝のまま、予め 1150°C に保持してある加熱炉に入れて炉冷した。

(iii) 酸化物の抽出

鋼材表面を研磨したのち、ドリルで削り全量抽出試料とした。抽出は温硫酸法 (またはヨウ素アルコール法) によつた。

(iv) X線回折

装置は島津 GX-2B 型 (自記式) を用い、対陰極は Cu, 検出管は G.M. 計数管をそれぞれ使用した。

iii) 試験結果

調査結果を Table 1 に示した。

すなわち、急冷せる場合は各坩堝とも Si を添加せる場合は生成する酸化物の大部分は、非晶質 SiO<sub>2</sub> で場合により極く少量の α-quartz が認められる。また、Al 添加の時は FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の形のものゝ圧倒的に多く、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は僅かである。これは多量の酸素を含む溶鉄中に Al を添加したため、このような結果を示すものと考えられる。一方徐冷せるものは、Si を添加しない場合は、抽出酸化物が少く調査できなかつたが添加した徐冷試料中には、非晶質 SiO<sub>2</sub> 以外に多量の α-quartz および α-cristobalite が認められた。特に 1150°C で長く保持したものは α-quartz および α-cristobalite は非晶

質 SiO<sub>2</sub> のものゝり多量である。1150°C で 45mn 間保持して徐冷したものは、15mn 間保持のものに比較し、酸化物中の両者の合計は多く、その中の α-quartz, α-cristobalite との生成比率は前者 2:1 に対して後 1:1 であつて、前者の α-quartz 生成割合は大きい。以上の結果より、α-quartz および α-cristobalite は、Si の添加による脱酸生成物によつても鋼材中に生成されることが明らかになつたが、急冷試料中には認められず、徐冷試料に認められることは、この形態の SiO<sub>2</sub> の生成が溶鋼の凝固過程とそれ以後の条件によつて決定されることが考えられる。一般に Si 脱酸による酸化物は非晶質 SiO<sub>2</sub> のみと考えられているが本試験結果により再検討を必要とすることが判つた。また、非晶質 SiO<sub>2</sub> の坩堝材より混入する SiO<sub>2</sub> よりも両形態の SiO<sub>2</sub> が生成する可能性も考えられるので、この点についても検討する必要がある。

(2) Fe-C 系溶鋼中の酸化物におよぼす耐火材の影響

i) 試験要領

C 量が種々異なる溶鋼を SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系坩堝中にて溶解し、坩堝材より溶鋼中に混入する酸化物を調査した。

ii) 試験条件

溶鋼の母材に用いた純鉄、SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝の組成、形状は前述の試験のものと同じである。また、Fe-C 系溶鋼の C 量は 0, 0.1%, 0.3% および 0.7% を目標とし溶解量 120g, 1600°C で 3mn 間保持した。試料の冷却条件は急冷試料は前試験と同じで、徐冷試料は坩堝のまま予め 1200°C に保持した加熱炉に入れて炉

Table 2. Mingling of refractories into the molten steel (Fe-C series).

Kind of crucible	Additions C (%)		Mineral components of extracted inclusions		Extraction method
	Desired	Product	Quenched sample	Slow-cooled sample	
SiO <sub>2</sub>	0	(1070)	Non-crystalline SiO <sub>2</sub> , α-quartz (small amount)	Non-crystalline SiO <sub>2</sub> , α-quartz, α-cristobalite, Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (small amount)	Hot HNO <sub>3</sub> method
	0.1	0.09 0.08 (636)	Non-crystalline SiO <sub>2</sub>	Non-crystalline SiO <sub>2</sub> , α-quartz, α-cristobalite	Hot HNO <sub>3</sub> method
	0.3	0.25 0.27 (151)	Non-crystalline SiO <sub>2</sub>	Non-crystalline SiO <sub>2</sub> , α-quartz, α-cristobalite	Hot H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> method
	0.7	0.63 0.67 (33)	Non-crystalline SiO <sub>2</sub> , α-quartz, α-cristobalite	Non-crystalline SiO <sub>2</sub> , α-quartz	Hot H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> method
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	(1137)	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hot HNO <sub>3</sub> method
	0.1	0.09 0.10 (512)	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hot HNO <sub>3</sub> method
	0.3	0.28 0.27 (75)	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hot H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> method
	0.7	0.59 0.65 (45)	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hot H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> method

( ) .....Oxygen contents in steel bath just before pouring (ppm)

冷した。その他、酸化物の抽出法、X線回折法は前試験と同じ。

iii) 試験結果

試験の結果を Table 2 に示す。

すなわち、 $Al_2O_3$  坩堝材より混入するものは急冷試料にあつては  $\alpha-Al_2O_3$ 、徐冷試料については  $\alpha-Al_2O_3$  と  $FeAl_2O_4$  (harcynite) の形態を示している。徐冷試料の harcynite の生成は冷却過程に坩堝壁において生じた反応生成物でないかと予想されるが正確な成因は不明である。 $SiO_2$  坩堝で溶解したものは急冷試料においては非晶質  $SiO_2$  が大部分で、極く僅か  $\alpha$ -quartz が認められた。これは坩堝材がそのまま混入したものと考えられる。一方徐冷試料は前の試験と同じく酸化物の絶対量は少なくなるが酸化物中に高い割合で  $\alpha$ -quartz が認められ、また、 $\alpha$ -cristobalite も一部存在する。C量とこれら酸化物の形態との関係は明らかでないが、 $SiO_2$  の源が非晶質  $SiO_2$  であり、これから主として冷却の条件によつては  $\alpha$ -quartz や  $\alpha$ -cristobalite が生じていることは明らかである。

(3) 2, 3 の実用耐火材より純溶鉄へ混入する酸化物

i) 試験要領

2, 3 の実用造塊用煉瓦で坩堝を (内径 20mm 高さ

70mm) を作り、その中で純鉄を 125g 溶解して 1600°C 3mn 間保持し、凝固後、その鉄材全量を溶解して酸化物を抽出し X線により調査した。

ii) 試験条件

前試験と大体同じ

iii) 実験結果

実験結果を Table 3 に示す。

溶鋼中の酸化物量は、保持時間が長く、侵食の大なる場合に、また、浮揚の機会の少い急冷試料の方が多い。酸化物の形態としては A種耐火物の場合、殆どが非晶質の  $SiO_2$  で徐冷試料に僅か  $\alpha$ -quartz が認められる程度で耐火物中に見られた  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite, および mullite は認められない。これは耐火物の原形を保つ程度の大きさで溶鋼中に混入するものは浮上し去り、鋼中に残存せるものは主として、化学反応による侵食によつたものでないかと推定される。一方、Bおよび C種耐火物の場合は、非晶質の  $SiO_2$  のほかに  $\alpha$ -quartz と  $\alpha-Al_2O_3$  が相当量認められ、また C種の急冷試料中には僅かながら  $\alpha$ -cristobalite が認められた。この場合  $\alpha-Al_2O_3$  が相当量認められたことは、耐火材中に  $\alpha-Al_2O_3$  は存在せず、溶鋼中には Al を添加していないため、その発生源は mullite 中の  $Al_2O_3$  と考えざるを得ないが、この点について更に検討する必要がある。

Table 3. Mingling of oxide into the molten steel from practical refractories.

Kinds of refractory	Holding time of steel bath (at 1600°C) (mn)	Cooling method	Colors of inclusions	Mineral components of refractory	Mineral components of inclusions	
Runner bricks	A	3	Slow-cooled	White	$SiO_2$ { $\alpha$ -quartz $\alpha$ -cristobalite}	Non-crystalline $SiO_2$ $\alpha$ -quartz (Small amount)
		Quenching	White	Non-crystalline $SiO_2$		
	$SiO_2$ 74.28% $Al_2O_3$ 20.52%	4.5	Slow-cooled	White	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (mullite)	Non-crystalline $SiO_2$ $\alpha$ -quartz (Small amount)
			Quenching	White		Non-crystalline $SiO_2$
	B	3	Slow-cooled	Yellow brown	$SiO_2$ { $\alpha$ -quartz $\alpha$ -cristobalite}	Non-crystalline $SiO_2$ $\alpha$ -quartz, $\alpha$ - $Al_2O_3$
			Quenching	Yellow brown		Non-crystalline $SiO_2$ $\alpha$ -quartz, $\alpha$ - $Al_2O_3$
$SiO_2^*$ 77.08% $Al_2O_3$ 19.63%		4.5	Quenching	Yellow brown	SiC	Non-crystalline $SiO_2$ $\alpha$ -quartz, $\alpha$ - $Al_2O_3$
C	3	Slow-cooled	Yellow brown	$SiO_2$ { $\alpha$ -quartz $\alpha$ -cristobalite}	Non-crystalline $SiO_2$ $\alpha$ -quartz, $\alpha$ - $Al_2O_3$	
		Quenching	Yellow brown		Non-crystalline $SiO_2$ $\alpha$ -quartz, $\alpha$ -cristobalite $\alpha$ - $Al_2O_3$	
	$SiO_2$ 79.24% (2.15) $Al_2O_3$ 19.24%	4.5	Quenching	Yellow brown	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  SiC	Non-crystalline $SiO_2$ $\alpha$ -quartz, $\alpha$ -cristobalite $\alpha$ - $Al_2O_3$

\* Si of Sit was calculated as  $SiO_2$ .  
( ).....Si Contents in SiC.

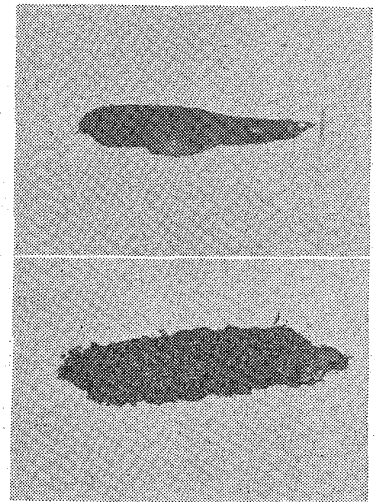
III. 結 言

以上鋼中酸化物の成因を調べるための2, 3の予備的試験について述べたが, 例えば, 従来鋼中の酸化物中に $\alpha$ -quartz が存在する時は, その根源は耐火材中の石英のみであると考え, そのように判断をしているような場合が多いが, 本試験結果より推定し, 鋼材中の酸化物の形態を調査し, それより直ちにその根源を推定するためには更に多くの予備的試験による基礎資料が必要と考えられる。

一連の実験に使用した鋼種は C 0.74~0.84%, Cr 1.75~1.95% の高炭素クロム鋼である。ただし実験項目によつて母材は異つてゐる。溶鋼の最高加熱温度範囲は1540~1580°C である。溶解後 Fig. 1 に示したように溶鋼は一度坩堝からトラフにあけてトラフの底部の石英ノズルを通して落下させ, かつ落下距離をある程度大きくして金型に鑄込んだ。トラフはエレマ炉で予め 1450°C に加熱しておくことによつて鑄込操作中における温度低下を極力防止した。

得られた鋼塊は 52mm  $\phi$   $\times$  250mm に鍛伸し, 45mm に切削し, ペーパー仕上げを行つて存在する地疵の数と長さを全面にわたつて肉眼によつて測定した。同一条件の試験片は原則として3個ずつ作られ測定された。

なお, Photo. 1 にこのようにして得られた地疵を研磨して検鏡した例を示した。何れも実際の製品に認められている地疵と同様の介在物である。またこのように研磨された顕微鏡試料で単なるフラックが存在していたことは全くなく, 従つてこの実験は間接には影響があるにしても単純にブローホール、ピンホールなどの孔を測定しているものではないと思われる。



$\times 500(1/2)$

Photo. 1. Examples of macroscopic inclusions caused by air oxidation.

621,746,019:620,192,95:669,094.3

(79) 空気酸化による地疵の生成について

関東特殊製鋼 理博○泉 田 和 輝

Macroscopic Inclusions Caused by Air Oxidation.

438~439  
Dr. Kazuteru SENDA.

I. 結 言

地疵の生成原因の中で, 溶鋼の空気酸化が占める役割に着目し, 溶鋼を細いノズルを通して空気酸化を助長させて試験鋼塊を鑄込み, 人為的に故意に地疵を作ること成功した。かくして地疵の生成におよぼす空気酸化の影響の重要性を明らかにすることができたのでこれらの実験的検討結果について報告する。

II. 実 験 方 法

溶解は炭素螺旋抵抗炉によつて行ない, 黒鉛坩堝にライニングしたアルミナ坩堝を使用した。一回の溶解重量は 5kg である。塩基性電気炉で得られた 350kg の鋼塊を鍛伸したものを原料とし, これを再溶解した。以下の

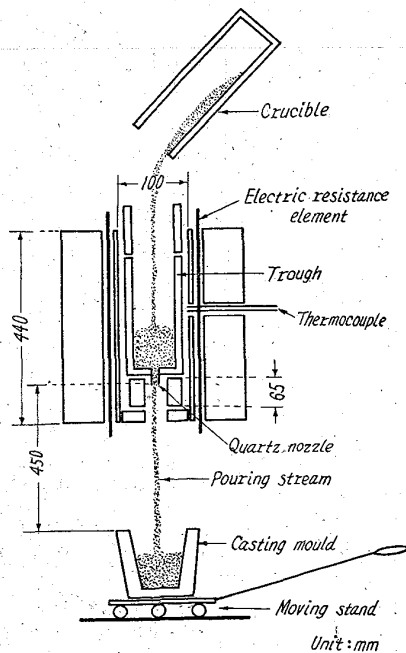


Fig. 1. Schematic explanation for teeming process.

III. 実 験 結 果

先ず上述の方法に従つて作られた鋼塊に存在する地疵は溶鋼流が空気と接触酸化するという事実にともなつて極めて顕著に増加するものであることを明らかにするために次の4通りの鑄込みを行なつて疵発生傾向を比較した。

- A. 前項に述べた標準の方法による。
- B. 坩堝からトラフを通さないでじかに金型に鑄込む。ただし落下距離を大凡67cm とする。
- C. Bと同様にじかに金型に鑄込むが落下距離(一応零とする)を最小にする。
- D. 坩堝のまま凝固させ, 金型を使用しない。

(註 (1) この試料は鋼塊の大きさが違うので特に 30mm  $\phi$  に鍛伸して地疵の長さに重要な影響をおよぼすと思われる鍛造比を大凡4として他の試片と一定条件として大凡の比較を可能にした。)

この結果, 空気酸化の機会が多い A. B. の方法は極めて疵発生傾向が高いのに反して空気酸化の機会が少ない C. D. は疵発生傾向が小さい結果が得られた。溶鋼が空気により酸化されることは, 著しく地疵の発生を促すということがこの結果からいえる。またトラフを使用し