

(1) および (3) に属する巨視的介在物でも浮上の過程で凝固速度の比較的速い鋼塊外周部あるいは内部においては樹枝状晶の先端で捕捉されて鋼塊内にとどまる場合もあり、巨視的欠陥の母胎となる。Table 1 はこのような過程によつて生成したと考えられる砂疵欠陥の化学成分組成をしめしたものであり、時として鍛造材において 1~5mm の欠陥を形成することがある。

すなわち大型鋼塊に現出する巨視的介在物とくに鍛造材の致命的欠陥となるような巨視的介在物は耐火材の化学的侵食に付随しておこる機械的侵食または溶損によるものであり、その組成ならびに型態は溶鋼または取鍋内スラグによる侵食程度、真空鑄造時に導入される Al 量 (鑄造鋼塊の大きさによつて Al 量は異なつてくる) および鋼塊の凝固速度などに左右される。

62/039,85: 620,192,45

(118) トレーサー使用による (造塊用耐火物起源) 非金属介在物の研究

トピー工業, 技術部 No. 64280  
○和野 裕・桑島 英明

Study on Nonmetallic Inclusions in Steel with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tracer. pp1845~1848  
Yutaka WANO and Hideaki KUWAJIMA.

I. 緒 言

従来、放射性または非放射性トレーサー使用による造塊用耐火物起源非金属介在物の研究<sup>1)~7)</sup>は、内外において種々行なわれてきたが、そのほとんどは耐火煉瓦を使用して対象を取鍋内のみとか、あるいは湯道のみとかに限定して行なつたものであり、造塊工程全般にわたつて行なつたものはあまり見当たらないようである。

以上の観点から RI 追跡法を実施する予備段階として、取鍋、注入管および定盤湯道煉瓦の各目地モルタル中に非放射性トレーサーとして、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用して造塊工程における外来介在物の侵入起源を調査するために行なつたものであるが、若干の成果を得ることができたので、以下その概要を報告する。

II. 実験方法

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をトレーサーとして約 10% 含有するモルタルを T 社にて製造し、それを通常操業と同一条件で取鍋、注入管および湯道煉瓦の各目地に使用し、塩基性 15 t 電弧炉により溶製した鋼塊 (420kg) 各部からサンドを抽出し、サンド中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量より、各設定個所起源の介在物比を推定した。供試鋼は 6 ヒートであるが、操業条件は可及的に同一になるように設定した。なお造塊用耐火物としては、取鍋はロウ石質、定盤、注入管、ストッパーおよびノズルはシャモット質煉瓦で、これら耐火煉瓦中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は痕跡程度である。設定方法としては、次の要領で行なつた。

- (i) 取鍋、第 1 定盤の注入管および第 2 定盤湯道半面にトレーサーモルタルを使用 (3 ヒート)
- (ii) 取鍋、第 2 定盤の注入管および第 1 定盤湯道半面にトレーサーモルタルを使用 (3 ヒート)

試料採取鋼塊は定盤中央部のものより選び、サンド抽出および清浄度試料は圧延後の頭部 (T)、中部 (M)、底部 (B) の 3 カ所より採取した。サンド抽出は学振温硫酸法で行ない、清浄度測定は学振第 3 法 (点算法) によつた。

III. 実験結果および考察

1. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶鋼による還元について

追跡子として使用した Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は融点約 2300°C を有するかなり安定な酸化物であるものの、溶鋼含有成分によつて還元され鋼中合金成分となり、トレーサーとして

Table 1. Chemical composition of tracer mortar\* used.

Composition (%)									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig. loss
66.91	15.24	0.44	0.80	tr.	0.32	0.23	0.64	10.91	4.02

\* Sieve analysis results of specimen powders, range of 1,000 to 500μ was 2~4% and 500μ under was 98~96%.

Table 2. Chemical composition of steel and casting condition of ingotmaking practice.

Heat No.	Chemical Composition of steel (%)						Casting Condition				
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Tapping temp. (°C)	Pouring temp. (I) (°C)	Pouring temp. (II) (°C)	Amount of Al used. (kg/t)	Times of ladle used
1	0.33	0.195	0.134	0.023	0.010	0.26	1590	1560	1550	0.303	1
2	0.34	0.222	0.137	0.025	0.011	0.25	1580	1540	1525	0.364	2
3	0.34	0.171	0.126	0.025	0.007	0.25	1580	1545	1525	〃	5
4	0.33	0.202	0.127	0.018	0.011	0.24	1590	1540	1505	〃	6
5	0.33	0.198	0.124	0.023	0.012	0.26	1590	1545	1515	〃	7
6	0.33	0.222	0.135	0.028	0.015	0.22	1580	1520	1510	〃	8

Table 3. Free energy of reaction between  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and various elements in steel.

Reactions	$\Delta F_T$ (cal)	$\Delta F_{1843}$ (cal)	Remarks
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{S}) = 2\text{Cr} + 3\text{O}$	+189,960 - 84.33T	+34,540	
$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{S}) + 4\text{H}_2(\text{g})\text{O} = 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Fe}(\text{l}) + 2\text{Cr}$		$\Delta F_{1868} = +26,840$	的場の式より算出したもの <sup>9)</sup> CHIPMAN " (9)
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{S}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Cr}$	+93,210 - 40.83T	+17,960	
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}(\text{g}) = 2\text{Cr} + 3\text{CO}_2(\text{g})$	-9.72 - 23.88T	-44,021	
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}$	-38,050 + 20.72T	+34,951	
$2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Si} = 4\text{Cr} + 3\text{SiO}_2$	+164,430 - 106.89T	-32,568	
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Mn} = 2\text{Cr} + 3\text{MnO}$	-8,400 - 23.34T	-51,416	
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	+14,760 - 6.39T	+2,983	
	-212,340 - 6.50T	-224,319	

Table 4. Cr content of molten steel (before tapping) and rolled steel.

Heat No.	Cr content of molten steel (%)	Cr content of rolled steel		
		aM	bM	cM
1	0.07	0.08	0.08	0.08
2	0.13	0.13	0.13	
3	0.09	0.11	0.11	0.11
4	0.08	0.10	0.09	0.09
5	0.09	0.09	0.09	0.09
6	0.09	0.10	0.10	0.10

Notice: a...Tracer mortar were used for ladle.

b...Tracer mortar were used for ladle and runners.

c...Tracer mortar were used for ladle and pouring stools.

M...Middle portion of ingot.

の歩留り低下も十分考えられる。

このことについて検討の結果、Table 3 および 4 から明らかなように追跡子としての  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は溶鋼成分である C, Si, Al および CO などによって還元され鋼中合金成分となっているものと推定された。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は Table 5 に示されるように大部分取鋼スラグ、スカムなどに浮揚混入するか、あるいは溶鋼中に還元されてロスになるかして、その歩留りはかなり低下したものと推察される。しかし鋼中に入っても還元されないところの微量の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は明確に検出し得てトレーサーとしての機能を十分果たしたものと考えられる。

## 2. サンド抽出結果

採取したおのおのの試料を温硫酸法により溶解し、サンドを抽出して分析に供した。これらのサンド中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量から、それぞれのトレーサー設定箇所起源の介在物比を推定し一括して表わしたものが Table 6 である。

算出要領は次によつた。

$$\begin{aligned} \text{取鋼} \quad \text{起源介在物} (\text{Cr}_2\text{O}_3) &= a \\ \text{定盤湯道} \quad \quad \quad \quad &= b - a \\ \text{注入管} \quad \quad \quad \quad &= c - a \end{aligned}$$

ただし、この耐火材由来の介在物比は全介在物絶対比ではなく、上記3カ所起源介在物相対比であり、いわば係数比である。しかしながら Table 6 にて明らかなように、各耐火材由来介在物の比率は明りような傾向を示

Table 5. Chemical composition of slags (in ladle) and scums.

Heat No.	Chemical Composition of slags		
	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (%)
1	27.60	6.70	0.445
2	24.40	5.10	0.039
3			
4	27.50	6.80	0.315
5	24.00	4.60	0.091
6	26.80	7.16	0.153
1 a	11.42	0.071	0.530
b	16.79	3.59	0.234
c	10.60	0.084	0.173
2 a	19.76	4.23	0.203
b	26.64	0.941	0.265
c	9.16	0.042	0.243
3 a	17.74	0.075	0.178
b	25.56	0.840	0.768
c	18.46	2.34	0.115
4 a	32.60	13.04	0.127
b	38.20	19.90	0.682
c	44.20	13.70	0.552
5 a	58.00	13.92	0.234
b	41.00	10.60	0.175
c	40.60	13.66	1.102
6 a	86.80	12.30	0.053
b	29.00	12.70	1.889
c	38.00	18.40	0.472

し相対比でもそれぞれについて十分比較検討でき、本実験の試みは達成され得たと考えられる。

本実験に使用したトレーサーモルタルには相当量の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を含有せしめたため、耐パースティング性、可塑性および接着性などの点で耐スポーリング性が通常操作において使用されている珪石質モルタルよりも若干劣り、したがって侵食量はそれだけ増加したものと考えられるが、実際操作を通して別に異常は認められなかった。

しかしいずれの試料にも J. CHIPMAN<sup>10)</sup>、岩本<sup>11)</sup>らの指摘するようにトレーサーモルタルから由来した  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  と推定される介在物が認められた。Table 6 か

Table 6. Ratio of non-metallic inclusions to weight of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  originated from each of situations luting tracer mortar used.

Heat No.	Ratio of inclusions to total content of $\text{Cr}_2\text{O}_3$ originated from ladle.*		Ratio of inclusions to total content of $\text{Cr}_2\text{O}_3$ originated from casting runners.		Ratio of inclusions to total content of $\text{Cr}_2\text{O}_3$ originated from pouring stool.**		Remarks
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (g)	%	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (g)		$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (g)	%	
1	$1.661 \times 10^{-3}$	83.55	$3.27 \times 10^{-4}$	16.45	$(-)$ $3.0 \times 10^{-5}$	0	*Wall, bottom, nozzle, stopper-head and sleeves were luted with tracer mortar. ** Trumpet and sleeves were luted with tracer mortar.
2	$6.165 \times 10^{-3}$	80.63	$1.263 \times 10^{-3}$	16.52	$2.18 \times 10^{-4}$	2.85	
3	$2.939 \times 10^{-3}$	64.95	$1.586 \times 10^{-3}$	35.05	$(-)$ $5.66 \times 10^{-4}$	0	
4	$1.456 \times 10^{-3}$	53.08	$1.274 \times 10^{-3}$	46.44	$1.3 \times 10^{-5}$	0.48	
5	$5.078 \times 10^{-3}$	71.68	$2.006 \times 10^{-3}$	28.32	$(-)$ $2.0 \times 10^{-5}$	0	
6	$2.909 \times 10^{-3}$	67.93	$6.51 \times 10^{-4}$	15.20	$7.22 \times 10^{-4}$	16.87	
Average	$3.368 \times 10^{-3}$	70.30	$1.185 \times 10^{-3}$	26.33	$5.62 \times 10^{-5}$	3.37	

ら明らかなように各ヒートとも取鍋に使用したモルタルから由来する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  すなわち介在物が最も多く大半を占め (53~84%, 平均約 70%) 次いで定盤湯道からのもの (15~46%, 平均約 26%) で注入管由来のものは最も少なかった。(平均約 3.4%) 注入管由来の数値がマイナスで出ているのはとりもなおさずそこからくる介在物が取鍋からくる介在物に比し無視しうる程度であるということを示しているものと推察される。ヒート No. 6 の 1 ヒートのみ約 17% と高い数値を示しているが、これは恐らく注入の際湯が Trumpet に直接当りそこに使用している  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が機械的に剝離欠損し多量に湯の中に混入したためと思われる。A. M. SAMARIN<sup>7)</sup>の研究によれば  $\text{Ca}^{45}$  をトレーサーとして調査した結果、湯道からくる介在物は少なくむしろ取鍋煉瓦からくる介在物が多く鍋煉瓦の品質向上の重要性を強調している。

FEDOCK<sup>12)</sup>は Co トレーサーを使用して調査した結果、ノズル周辺 460~560mm の半径範囲内の耐火物による介在物が鍋煉瓦に起因する介在物中最も多量であると述べている。本実験に使用したのはモルタルであつて煉瓦を使用した研究結果とまったく同様に考えることはできないが、モルタルであれ、また煉瓦であれその使用量から考えるとかなりの類似性があるのではないかと推察される。

つまりモルタルにしろ、あるいは煉瓦にしろその使用量は取鍋が最も多く、したがつて溶鋼との接触面積も最も大きくこの点から考えても取鍋由来の介在物が最も多いということは当然であるといえよう。以上の取鍋内についてのみ考えれば、M. P. FEDOCK の指摘しているように上部の壁、スリーブに使用した耐火材からくる介在物はたとえ侵食されたとしても、その浮揚性の容易なことから介在物として入ってくる程度は少なく、最も浮揚分離しがたい下部、特に底部の耐火材からくる介在物が多いのではないかと考えられる。

定盤別による差異はその差による温度降下が約  $10^\circ \sim 30^\circ\text{C}$  であり、抽出したサンド量についての検討の結果、明確な差は認められなかつた。

### 3. 清浄度測定結果

やはり取鍋と湯道にトレーサーを使用した  $b$  が清浄度も悪く、 $a$ 、 $c$  とこれに続いている。 $c$  が  $a$  に比し清浄度がよいということは前節において考察したごとく、 $c$  つまり注入管よりの介在物がほとんど無視しうるほどのものであることを示唆しているものと推定される。鋼塊内位置別による介在物はサンド抽出および清浄度ともに鋼塊底部が最も悪く、次いで中央部、頭部の順となつている。またヒート No. 別によるサンド抽出量と清浄度との関係を見ると、ほぼ比例関係がある。一般に地疵と清浄度との間には明確な関係は認められなく、微視的介在物と地疵とはその生因が必ずしも一致しないといわれているが<sup>13)</sup>、本研究では地疵試験は行なわなかつたのでこの点については不明であるものの、サンド量 ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) と清浄度との間にはほぼ関係があることが認められた。なお、定盤別による差異は明らかでなかつた。

## IV. 結 言

造塊用耐火物 (モルタル) 起源非金属介在物を調査するために、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  をトレーサーとして約 10% 含有するモルタルを通常操業と同一条件で取鍋、注入管および湯道煉瓦の各目地に使用して製造した鋼塊各部より介在物を抽出し、介在物中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量から各設定個所起源の介在物比を推定した。以上判明した事項を要約すると次の結論を得た。

1. 取鍋使用モルタル起源介在物が最も多く大半を占め (平均約 70%)、次いで定盤湯道起源のもの (平均約 26%) で、注入管由来のものは最も少なかった。(平均約 3.4%) したがつて取鍋および定盤湯道に使用するモルタルには十分留意する必要がある。

2. トレーサーとしての  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は大部分溶鋼中に C, Si, Al および CO などによつて還元されて loss になるか、あるいは取鍋スラグ、スカムなどに浮揚混入しトレーサーとしての歩留りはかなり低下したものと推定されたが、本研究の試みは十分達成され有効であつた。

## 文 献

- 1) 斎藤他: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 1266~1273
- 2) J. CADEK: Iron & Coal, 13 (1961), January,

- p. 73~80
- 3) J. CADEK: *Steel & Coal*, 20 (1963), September, p. 552~560
  - 4) 永見, 他: *鉄と鋼*, 44 (1958), p. 1365~1372
  - 5) 大庭, 他: *鉄と鋼*, 47 (1961), p. 1400~1402
  - 6) 大庭, 他: *鉄と鋼*, 48 (1962), p. 490~462
  - 7) A. M. SAMARIN & V. GRIGORYAN: *Izvest. Acad. Nauk. SSSR. Otdel Nauk*, 91
  - 8) 的場, 他編: *新制金属講座 (鉄鋼製錬 I)* (1957), p. 187
  - 9) J. CHIPMAN: *Basic Open Hearth Steel-making 1951*
  - 10) J. CHIPMAN: *J. Iron & Steel Inst. (U.K.)*, 180 (1955), 97
  - 11) 足立, 岩本: *学振 19 委 7170 (介在 87)*
  - 12) M. P. FEDOCK: *J. Metals*, 6 (1954), February, p. 125~127
  - 13) 小池, 他: *鉄と鋼*, 42 (1955), p. 372~375

669.141.241.4-4/2:620.192.45:621.039.85

## (119) スカムのまきこみによるリムド鋼の介在物について

(製鋼工場における RI の利用—Ⅵ)

八幡製鉄所, 技術研究所

理博○森 久・松尾 翠・縄田義訓

〃 戸畑製造所 pp/848-1851  
柳原保典・増本誠二

## Nonmetallic Inclusions of Rimmed Steel Ingot Originated in Ingot Scum.

(Tracer application of RI to steel works—Ⅵ)

Dr. Hisashi MORI, Midori MATSUO,

Yoshikuni NAWATA, Yasunori YANAGIHARA  
and Seiji MASUMOTO.

### I. 緒 言

リムド鋼を注入したのち溶鋼表面に浮上してくるスカムを除去する作業が一般に行なわれているが, これには 2 つの目的がある. 第 1 はスラムを除去することにより, 溶鋼を大気に接触させて空気酸化によるリミングアクションの促進をねらい, 第 2 には浮上したスカムがリミングアクションによつてふたたび溶鋼にまきこまれ, 鋼塊内に介在物として残留することをおそれるためである.

この第 2 の問題に関して, BAARE<sup>1)</sup> は  $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$  をスカムに投入し, 成品ピレットの放射能分布状況が UST による介在物分布状況と対応していることを見出し, スカムのまきこみによる介在物を重視している.

筆者らは, スカムのまきこみによる介在物の有害の程度を判定するためには, まきこまれる重量を推定する必要があると考え, BAARE らの実験法にならつて試験を進めるとともに, 放射線計測の技術を応用してスカムがまきこまれて成品中に残留する割合を算出し, さらにアイソトープ希釈分析法などにより浮上したスカム重量を定量し, これを相乗してスカムがまきこまれて成品内に残留する重量を推定しようと試みた.

### II. 実験方法

#### 1. スカムの $^{140}\text{La}$ による標識法

第 1 の方法として  $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$  粉を希塩酸に溶解し, 30~100 メッシュのスカム粉を焼結した多孔質の大豆粒以上の粒にしみこませたのち乾燥した. なお  $^{140}\text{La}$  原液から少量の液を分取して 5cm 角の沓紙にしみこませたものを調製し, 各鑄型に投入する  $^{140}\text{La}$  量 (3~7mC) に対して既知の比 (約 1/2,000) の標準線源を調製した. 各鑄型に投入した標識スカム量は, それぞれ約 200g である. 第 2 の方法として, 並ガラスと研砂をほぼ 1:1 の割合に混合したものに  $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$  粉を混合溶解し, 凝固後大豆粒以上の粒度に砕いた.

#### 2. 標識スカムの投入と試料採取

注入終了後所定の時期に, ひしゃくで標識スカムを鑄型に投入し, 木棒でスカムをよくかきまぜて浮上しているスカムに溶解させたのち, 所定の時間々隔で鋼棒の先端にとりつけた鋼片にスカムを凝固付着させて採取した. なお注入終了より約 10min 後とふた置前に鑄型内のスカムをできるだけ完全に採取した.

#### 3. スラブの放射能分布ならびに内部欠陥の測定

底部未切断のままのスラブ表面の縦方向中心線, 1/4 線, 3/4 線上にスキヤニング用台車にとりつけたシンチレーションプローブをおき, 順次計数率を測定した. この場合 RI を含まない鋼片上にプローブをおいてバックグラウンドを計数し, また前述した  $^{140}\text{La}$  標準線源を所定の厚さの鋼板にはさんで計数した. UST による欠陥検査は, クラウトクレマー社製 USIP-9 型 2MC 探傷器で, スラブ巾方向に 5cm 間隔, 長さ方向は 20 cm 間隔で探傷した.

#### 4. スカムがまきこまれた割合の算出法

5cm 角の沓紙に浸みこませた  $^{140}\text{La}$  を, シンチレーションプローブの下にブロック状に積重ねた鋼板にはさんでプローブの真下におき, プローブ先端との距離  $x$  を変化させて計数したときの計数率を,  $x$  における局所計数効率  $EL(x)$  と定義する. 同じ  $^{140}\text{La}$  線源をプローブの真下だけではなく深さ  $x$  の層の無限面積 (実際には直径 30cm の範囲内が有効) に敷きつめた場合の計数率を測定し, これを  $x$  における全面計数効率  $ET(x)$  と定義する.  $ET(x)$  を  $x$  について  $x_1$  から  $x_2$  まで積分したものを積分全面計数効率  $IET(x_1 \sim x_2)$  と定義すれば, これは同じ  $^{140}\text{La}$  線源を  $x_1$  から  $x_2$  の深さ範囲の単位厚さごとに無限面積にしきつめたときの計数効率となる.

さて, 鑄型に投入した  $^{140}\text{La}$  の 1/M 量の  $^{140}\text{La}$  標準線源を, プローブの真下の  $x_s$  なる深さにおいて計数したときの計数率を  $SC(x_s)$  とし, 鑄型に投入した  $^{140}\text{La}$  の 1/N 量をスラブ内の深さ  $x_1$  から  $x_2$  の巾  $A$  cm 長さ  $B$  cm の体積中の  $5 \times 5 \times 1$  cm の N コの体積素片 (この数 N は  $A \times B \times (x_2 - x_1) / 25$  となる) のそれぞれに配置したとすれば, そのときのスラブ表面の計数率は,  $SC(x_s) \times M \times IET(x_1 \sim x_2) / EL(x_s) \times N$  となるはずである. したがって, 成品スラブの表面を実際に計数したときの平均計数率を  $OC$  とすれば, 鑄型に投入した  $^{140}\text{La}$  全量のうち成品スラブ内の深さ  $x_1 \sim x_2$  巾  $A$  cm 長さ  $B$  cm の体積中に均一に分布した  $^{140}\text{La}$  の割合  $X\%$  は,  $OC \times EL(x_s) \times N \times 100 / SC(x_s) \times M \times IET(x_1 \sim x_2)$  とな