

(3) E. P. M. A. を用いて介在物の同定を行なった結果, Ce 酸化物をはつきり確認することができた。

(4) 珪素を含む試料中においては, 介在物から Ce と同時に Si も検出された。この介在物には珪酸塩との複合介在物の存在する可能性がある。

文 献

- 1) H. W. GILLET: "Molybdenum, cerium and related alloy Steels" (1925) p. 299, N. Y.
- 2) R. H. HENKE, et al.: J. Metals, 6 (1954) 8, p. 883
- 3) F. C. LANGENBERG, et ali.: J. Metals, 10(1958) 6, p. 290
- 4) D.C.BERRY, et ali.: Amer. Foundrym.,(1951) 12, p. 18
- 5) 加藤, 金井, 阿部: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1268
- 6) J. C. d'ENTREMONT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 1, p. 14
- 7) E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1954) 11, p. 278
- 8) E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1955) 10, p. 123
- 9) 鋼中の非金属介在物写真集 日本学術振興会編

跡できる。ただし本報告では, 注入中に ^{140}La を投入した場合について, 実験法の概要と 2, 3 の結果について紹介する。

2. 実験方法

2.1 金属状 ^{140}La の溶鋼への添加法

入荷した ^{140}La は直径 2~3mm の棒状のもので, これを Al カプセルに封入し, 注入中に鋳型内に投入した。Al カプセルの形状は, 鋼塊重量に応じて球状もしくは円筒状のものを選び, 1 コの重量は 5~15g であつたが, 1 鋼塊に少なくとも数コ of Al カプセルを投入し, できるだけ均一に溶鋼に混合するようにした。 ^{140}La 使用量は鋼塊 t 当り 2~20mC 程度であるが, 注入中に La を投入する場合ですら, t 当り 10mC 以上の ^{140}La を使用することが, 鋼塊断面のオートラジオグラフ写真を得るために望ましい。

2.2 オートラジオグラフ検査法

(101) ^{140}La による鋼塊内の 1 次脱酸生成物の分布の追跡

(製鋼工場における RI の利用—X)

八幡製鉄所, 技術研究所

理博○森 久・松尾 翠
縄田 義訓・谷沢 清人
山手 実

Tracing Distribution of Primary Deoxidation Product in Ingot with ^{140}La .

(Tracer application of RI to steel works—X)

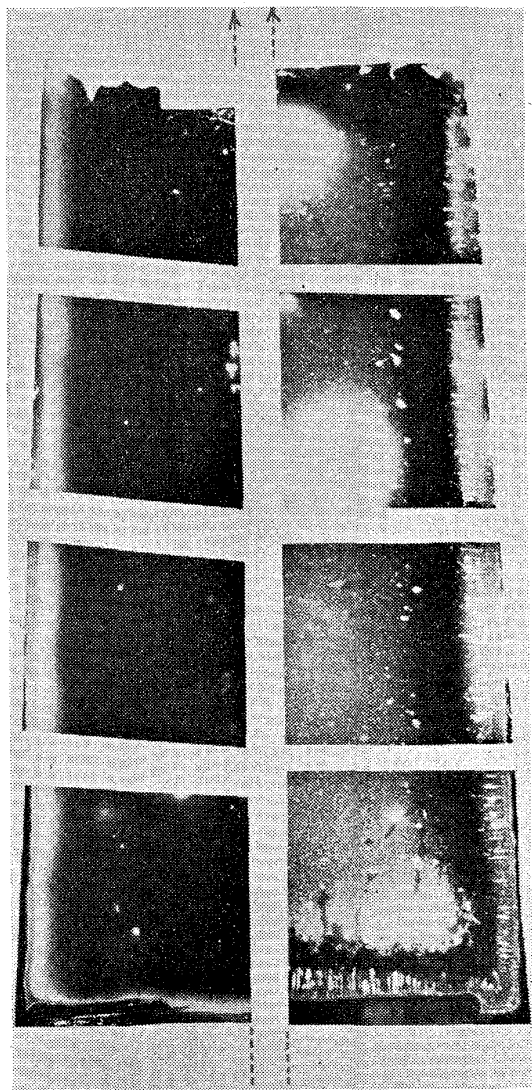
Dr. Hisashi MORI, Midori MATSUO,
Yoshikuni NAWATA, Kiyohito TANIZAWA
and Minoru YAMATE.

1. 緒 言

鋼中の外来介在物の起源を RI トレーサー法で調査した結果は数多く報告されているが, 脱酸生成物の鋼塊内分布調査に RI を利用した報告は見当たらないようである。

筆者らは, 金属状の ^{140}La を使用して, 鋼塊凝固中の脱酸生成物の挙動——すなわち, その浮上分離と鋼塊内の残留分布を追跡しようと試みた。La は Al よりも脱酸力が強く, しかも La_2O_3 は Al_2O_3 と同様に高融点であるから, La はある程度は Al と類似の挙動を示すと推測し, Al 脱酸の状況を類推しようとした。

RI トレーサー法の利点は, 所定の 1 時期に投入した脱酸剤の挙動を追跡できる点にあり, RI 投入時期を炉内, 取鍋内, 注入中, 注入後のうちいずれかに限定すれば, その時期に投入した脱酸剤の挙動のみを分離して追



No. 1 ingot No. 2 ingot

Photo. 1. Autoradiograph of half of longitudinal cross-section of 1 t rimmed steel ingots; ^{140}La was added to mold during pouring. (↑ denotes central axis)

酸素-アセチレンガス溶断により鋼塊もしくはスラブから縦断面もしくは横断面試料を採取し、シェーパーで研削仕上げした後、脱脂後 150°C 程度に加熱して微小気泡内の水分を除去し、50°C 付近まで冷却したときにコロジオンの 1% エーテル・アルコール(1:1)溶液を塗付し、ドライヤーで乾燥冷却した。仕上面に富士工業用 X 線フィルム 200 番を密着させ、約 1 週間露出したのち、富士指定液 FD-111 にて適当な写真濃度が得られるまで現像し、酸性硬膜定着液で定着した。写真濃度は局所的な高低が著しいため、密着焼付の際には、フィル

ムに認められる像をできるだけ再現するように、おおい焼きその他の手法を採用した。したがってオートラジオグラフ写真は、フィルムの黒化度の点では忠実な再現を行なわなかった。

2.3 鋼塊内の比放射能分布の測定法

鋼塊内各位置の比放射能は 2 桁以上変化しているので、オートラジオグラフフィルムの黒化度から、比放射能の分布を定量的に求めることは困難であった。そこで、鋼塊もしくはスラブの高さ方向の各位置から試料を採取し、シェーパーで肌面から順次段削りし、各深さ範囲のチップの放射能をシンチレーションカウンターにより計数して、鋼塊肌面から中心軸方向への比放射能の変化を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 リムド鋼塊内の $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ の分布例

注入初期に ^{140}La を投入した 9 t 鋼塊を圧延したスラブの中心軸を通る縦断面の比放射能分布の 1 例を、模式的に Fig. 1 に示す。注入初期に La を投入するとただちに La_2O_3 に酸化し、注入流によつて La_2O_3 を含む溶鋼は希釈されてゆくの、注入初期に凝固する部分——すなわちボトム部の肌——は比放射能が最も高いことが、Fig. 1 に認められよう。Fig. 1 に示したような $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ の分布状況は、黒鉛定盤補修用モルタルを $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ で標識した場合にも認められ¹⁾、注入初期に溶鋼内に混入した非金属粒子の分布状況に共通して認められる。

さて、肌からの高さ方向の比放射能変化の他の表示法として、縦軸に比放射の対数をと、横軸に、 D (凝固厚さ: mm) = $2.8 \sqrt{t}$ (凝固時間: sec) なる凝固則を仮定して、凝固厚さから換算した凝固時間をとつてプロットした例を Fig. 2 に示す。試料は Fig. 1 に示したスラブの巾中央から採取したものである。いま、リミングアクション中の溶鋼の $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ 濃度 X の減少速度は X に比例すると仮定すれば、注入開始後の時間 t と、見掛けの浮上分離速度係数 k との間に、(1) 式の関係が成立する。

$$X = C_0 \cdot \exp(-kt) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 C_0 は投入した ^{140}La 量などによつてきまる定数である。ここでさらに、残溶鋼の La_2O_3 濃度とその時に凝固する層の La_2O_3 濃度との比が一定——すなわち凝固層に La_2O_3 がトラップされる確率が一定——と仮定すると、凝固時間 t において凝固した層の比放射能 X' も、(1) 式と同様に表わせることになる。すなわち Fig. 2 の曲線の切線の勾配から、各期の見掛けの浮上分離速度係数 k を求めることができる。ただし、注入中については希釈効果も考慮すべきである。

Fig. 2 から k を求めてみると、ボトムより 9.5% の高さでは、注入終了直後の k はやや低い、注入終了より 1~5min では 0.53min^{-1} 程度であり、以後急激に 0 に近付いているが、ボトムより 67% の高さでは、注入終了より 0.5~4min までは 0.76min^{-1} で、その後減少するが 6~15min 後でも 0.15min^{-1} である。このようにボトムからの高さにより k の値を異にするのは、

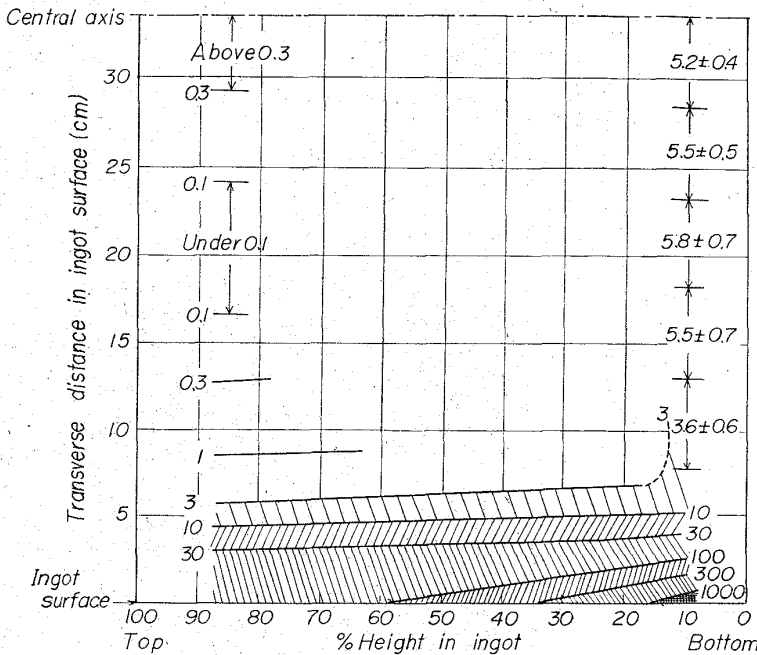


Fig. 1. Contour diagram of radioactivity in rimming steel ingot (9 ton).

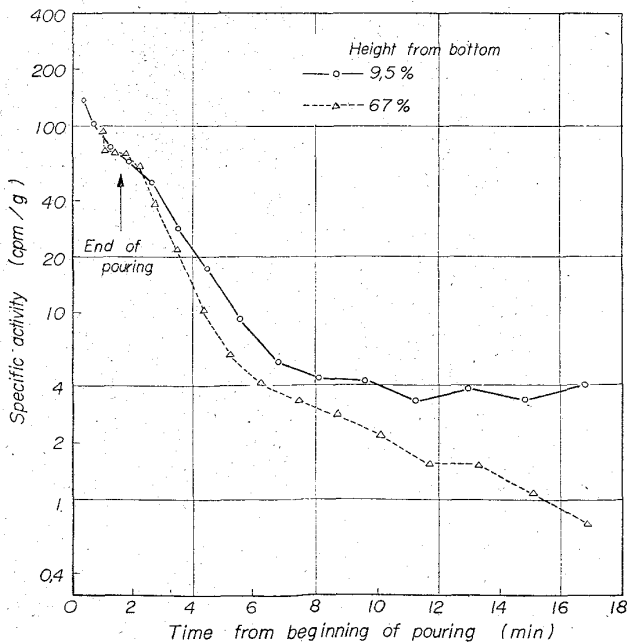


Fig. 2. Specific activity of the shell solidified at given time after beginning of pouring. (same Ingot shown in Fig. 1)

k を気泡浮上に伴う溶鋼中の La_2O_3 の捕集と、凝固層へのトラップ防止効果の一つの尺度と考えれば、ボトムに近いほどリミングアクションが弱く、しかも早期にリミングアクションが弱くなるとする説によつて理解されよう。なお、他の鋼塊のリム部の k を求めたところ、いずれも 1.0mm^{-1} 以下であった。

つぎに、2本の 1t 鋼塊の縦断面（中心軸で2分した片側）のオートラジオグラフを Photo. 1 に示す。No. 1 鋼塊は、リミングアクション状況が良好であり、管状気泡の残留もほとんどみられない。No. 2 鋼塊は、注入終了直後のリミングアクションは不良であつたが、中期以後に回復し、多数の管状気泡が肌近くから発生していることが認められる。オートラジオグラフ写真では、白い部分が $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ の存在を示す部分であるが、かぶりなどのため、 $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ 粒の実際寸法よりも大きく焼き付けられていることに留意されたい。リム層については肌に近いほど $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ の濃度が高いことは両塊に共通して認められるが、No. 1 鋼塊に比べて No. 2 鋼塊のコア部——特にボトム——に $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ が多く残留している点が注目される。この差異を生じた原因は、前述したリミングアクションの差異によるものか否かは、データの蓄積を待つて今後検討する予定である。

また、Photo. 1 によると、管状気泡は特に白く認められる。この原因の1つは凹面効果によるものではあるが、それのみで解釈できる程度ではなく、気泡の内面は $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ が富化していることを示している。さらに、No. 2 鋼塊ボトムコア部に下方向に黒い尾を引いた白点が認められる（他の鋼塊でも認められた）が、この白点は気泡である場合が多い。これは、気泡が La_2O_3 をトラップしながら上昇したため、気泡の軌跡は La_2O_3 濃度が低くなり、気泡が残留した跡は La_2O_3 が富化したことを示していると考えられる。

鋼塊ボトムコア部にリム層に比べて La_2O_3 が多く残留し、しかもこの部位で気泡の軌跡が周囲と明確に判別できる理由は、前報²⁾で述べたように、リミングアクション中にボトムコア部に湯動きのない粘調な相が滞留するためと考えられる。すなわち、リミングアクション中に残溶鋼の $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ 濃度は浮上して順次減少してゆくが、凝固したリム層の $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ 濃度は、気泡の捕集効果と溶鋼流による洗滌効果のために、その瞬間の残溶鋼の La_2O_3 濃度よりもかなり低くなるであろう。さらに、リミングアクション中にボトムコア部に湯動きのない粘調な相が順次滞留してくると、この相内の $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ の浮上は停止してしまい、散発的に発生する気泡浮上によつて洗滌されるに過ぎず、しかも気泡の軌跡は粘調な相であるため周囲と混合しない。ボトム部といえども側面方向の凝固面におけるリミングアクションは最も長く持続するから、リム部については肌からの深さが深いほど La_2O_3 濃度は低くなり、リムとコアの境界付近で極小になり、コア部に入つて高くなる。ミドルおよびトップ部については、リミングアクション終了後も、若干の介在物浮上は持続するであろう。

3.2 キャップド鋼塊内の $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ の分布例

注入初期に ^{140}La を投入した 12t のキャップド鋼スラブ横断面の一部のオートラジオグラフを、Photo. 2

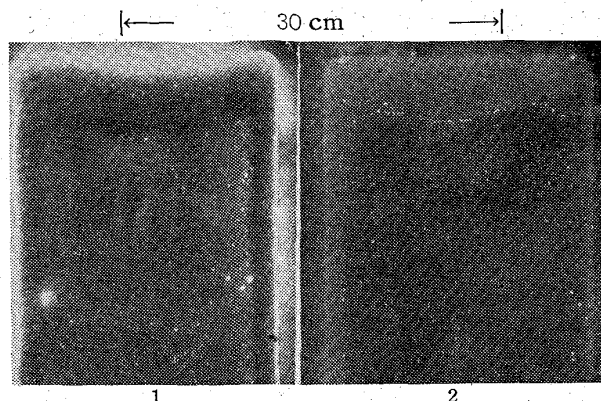


Photo. 2. Autoradiograph of a part of transverse cross-section of 12t capped steel slab; ^{140}La was added to mold at beginning of pouring. (1; 10% height from bottom, 2; 52% height from bottom)



Photo. 3. Autoradiograph of longitudinal cross-section of 250 kg killed steel ingot; ^{140}La was added to ladle.

に示す。上端は鋼塊の短辺肌相当部、左右は長辺肌相当部の1部である。ボトムから 10% 高さ位置横断面でM字型に黒く見える部分は末期のリム層であり、コア部の La_2O_3 濃度が高いことはリムド鋼塊と同様である。鋼塊ではリム層の厚さがほとんど等しいのに、スラブではM

字型となり、鋼塊短辺中央のリム層の厚さが最も厚くなるのは、分塊過程におけるメタルフローによる。

興味ある現象として、ボトムから 52% 高さ横断面のリム層とコア部境界に、M字型に白点が連なつて認められる。この理由は明らかではないが、気泡が La_2O_3 を捕集しながら浮上中に、蓋打ちによつてリミングアクションが停止されると、気泡が浮上できないまま鋼塊内に残留し、気泡内面に富化した La_2O_3 が分塊で圧着した痕跡ではないかと想像される。

3.3 キルド鋼塊内の ^{140}La とその化合物の分布例

取鍋内ですでに Al 脱酸したキルド鋼に、取鍋内で ^{140}La を挿入し造塊した 250kg 鋼塊のオートラジオグラフを Photo. 3 に示す。ボトム部には La_2O_3 (または硫化物) が多く認められるが、トップ部のパイプ周辺には白点はあまり存在せず、マクロ組織と同様な組織が認められる。このことは、すでに Al 脱酸したキルド鋼に ^{140}La を挿入した場合、 ^{140}La の全量がただちに酸化せず、2次脱酸生成物として凝固中に析出するものや、金属 La もしくは硫化物として凝固するものがあることを示している。したがつて、キルド鋼の場合には、 ^{140}La によつて一次脱酸生成物の挙動のみを分離して追跡できないが、逆に一次脱酸生成物を取鍋内で十分に浮上させた溶鋼を造塊することにより、溶鋼の再酸化の問題を追跡できる興味も生ずる。

文 献

- 1) 森, 他: 未発表
- 2) 森, 他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1754
- 3) 森, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1879, 1898, 1930

(102) 造塊用黒鉛珪素質定盤の鋼中への混入について

富士製鉄, 広畑製鉄所

〒博宮川 一男・○野村 悦夫
片上 幹史・有馬 良士

On the Distribution of Inclusion from Graphite-Silicon Molding Board.

Dr. Kazuo MIYAKAWA, Etuo NOMURA,
Mikihumi KATAGAMI and Ryoji ARIMA.

1. 緒 言

近年造塊用黒鉛珪素質定盤の使用が多くなり、これにともなつて、鋼塊への非金属介在物の混入も論議されてきた。鋼の非金属介在物のうち、特に耐火材に基因するものについてはすでに放射性同位元素を tracer として研究した例が多い。当所では、昭和38年以降黒鉛定盤使用により、厚板キルド鋼に lamination が多発したことがあり、造塊用黒鉛定盤の適否が問題になつた。一方黒鉛定盤使用により現場操業も円滑に行なわれることが明らかにされているので、別の角度から黒鉛定盤の使用の適否を検討しなくてはならない。このような観点から、当所では黒鉛定盤および補修用黒鉛モルタルの鋼塊への混入について、R. I. ^{140}Ba を tracer として使用して試験したので、その結果について報告する。

Table 1. Properties of Graphite-Silicon stool.

	Graphite-silicon stool	Repairing castable
C. Graphite	64~66%	16~18%
SiC	23~25	47~49
SiO ₂	7~9	17~19
Al ₂ O ₃	0.3~0.5	10~12
Fe ₂ O ₃	1.0~1.2	1.0~1.2
TiO ₂	—	—
CaO	0.1~0.2	3.6~4.0
MgO	0.1~0.3	0.2~0.4
R ₂ O	0.5~1.0	0.5~1.0
Bulk density gr/cm ³	1.85~1.89	
Porosity %	20~21	
Pressure strength kg/cm ²	220~260	

2. 実験方法

2.1 R. I. の選定

黒鉛定盤の組成および物理的諸性質を Table 1 に示す。溶損された黒鉛定盤の動向を trace する最も適当な元素は炭素または珪素である。しかしいずれの同位元素も、その利用は現段階では著しく困難である。このため、非金属介在物の主成分である Al_2O_3 と free energy が比較的近い Ba を使用することにした。 ^{140}Ba を耐火材として使用した場合、定盤を高温で焼成した後は融点の高い BaO となるため、介在物の tracer として適当と思われる。 ^{140}Ba の γ 線エネルギーは高く、半減期が 12.8 day なので製鋼用 tracer として使用しやすい。

2.2 黒鉛定盤への ^{140}Ba の混練および成形

5 mC の $^{140}\text{BaCl}_2$ 溶液を混練用コールトールに稀釈し、これを 10kg の粗原料に注いで 1 hr 混練した。 ^{140}Ba を含むこの粗原料は予め型枠に装入された ^{140}Ba を含まない粗原料の上に、表面に厚さ 30mm の円板状になるようにプレスした。プレス後の外観形状は、通常黒鉛定盤の成品と全く同じで、焼成は連続トンネル窯を使用した。

2.3 補修用黒鉛モルタルへの ^{140}Ba の混練

3 mC $^{140}\text{BaCl}_2$ の溶液を水ガラス少量を加えた水に稀釈し、これを黒鉛キャストブルに注いで混練した。毎回の補修にはこれから定量 (350gr) づつ取出し、通常作業と同じ条件で使用した。

2.4 試験鋼塊および測定方法

使用した鋼種はすべて厚板用キルド鋼である。試験は ^{140}Ba 入り黒鉛定盤を使用した鋼塊 6 本、通常黒鉛定盤の補修に ^{140}Ba を含んだ黒鉛モルタルを使用した鋼塊 8 本について試験した。いずれの鋼塊の場合も、毎回の ^{140}Ba の損耗量は等しくつた。

測定は、 ^{140}Ba の分布状態の測定と超音波探傷欠陥検査とを併行して行なつた。測定は、10mm ϕ の鉛コリメータ付きシンチレーションプローブを使用した。また、スラブ超音波探傷条件は、周波数 2.25 MC, パルス巾 1~2 である。

3. 実験結果および考察

3.1 スラブの ^{140}Ba の分布

黒鉛定盤に ^{140}Ba を入れた場合のスラブ表面における放射能分布の一例を Fig. 1 に示す。 ^{140}Ba の分布す