

70535 下注および上注鋼塊に現われたスカムおよび 酸化物系介在物の鉱物組成および顕微鏡的組織について*

永 山 宏**

On the Mineral Composition and the Microscopic Structure of Ingot Scums and Oxide Inclusions Appeared in the Bottom-and Top-Teeming Ingot

Hiroshi NAGAYAMA

Synopsis:

In order to investigate the source of oxide inclusions in steel by mineralo-chemical method, mineral composition and microscopic structure of ingot scums and oxide inclusions, appeared in some bottom-and top-teeming ingots produced in our plant, were investigated.

The results were summarized as follows.

1. In bottom-teeming ingot scums, many kinds of constituent mineral, mainly composed of FeO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ system with a small quantity of slag mineral, were found. It is characteristic that a large quantity of α -quartz as silica mineral were observed.
2. Oxide inclusions in the bottom-teeming ingot were rich in Al₂O₃ compared with ingot scums, and consist of aluminate minerals (CaO·6Al₂O₃, MgO·Al₂O₃) with a small quantity of silicate matrix.
3. In top-teeming ingot scums, many kinds of constituent mineral, originated from slag, refractories, deoxidation products etc. were found. It is characteristic that a large quantity of α -cristobalite were observed instead of α -quartz as silica mineral.
4. Mineral composition and microscopic structure of oxide inclusions in the top-teeming ingot were similar to that in the bottom-teeming ingot. However, in macroscopic inclusions, three typical forms,— (1) multi-component silicate (spinel, corundum and α -cristobalite with a fine crystal matrix mainly composed of CaO-Al₂O₃-SiO₂ system), (2) silicious silicate, (3) special type (chrome spinel) were observed.
5. Spinel (MgO·Al₂O₃), a main constituent mineral of oxide inclusions, was observed regardless of Al deoxidation in the ladle. Moreover, in the top-teeming ingot, crystal growth of it was observed comparatively remarkable, coagulating with matrix minerals mainly composed of CaO-Al₂O₃-SiO₂ system.
6. On the basis of these investigation, the source of oxide inclusions was discussed.

(Received May 7, 1969)

1. 緒 言

鋼中酸化物系介在物の成因については、すでにきわめて多くの報告がなされているが、溶解、精錬および造塊過程の諸条件によつて複雑な影響を受けるために、いまだに解明されたとはいえない現状にある。さらに成因探究の方法についても、種々の方法が行なわれてきているが、酸化物系介在物およびその外来的成因物質について、製鋼過程における挙動の鉱物化学的解析、これらの外来的成因物質が、溶鋼中において生成する相互反応生成物の晶出形態、その他、酸化物系介在物の成因に関連のある晶出反応などの検討結果から考究する、いわゆる鉱物化学的方法を使用した例としては、J. R. RAITら^{1)~3)}の報告がある程度できわめて少ない。著者らは、これら

の従来の方法に改良を加えた解析法により、酸化物系介在物の成因を鉱物化学的に究明するために、さきに酸化物系介在物の化学的、鉱物学的組成を、正確に同定する方法を確立した²⁾³⁾。しかし、酸化物系介在物のうちでとくに巨大介在物については、従来から、その組成および成因がスカムと類似しているといわれてきており²⁾³⁾、巨大介在物まで含めて酸化物系介在物の成因を究明するためには、鋼材から抽出した介在物とともに、スカムについても、その鉱物組成を、製鋼過程に溶鋼が接触する物質の鉱物組成と関連的に調査する必要があると考えられる。また酸化物系介在物は、鋼塊内に含まれたまま、

* 昭和43年4月、44年10月本会講演大会にて発表
昭和44年5月7日受付

** (株)日立製作所勝田工場

鍛造、熱処理などの工程を経過する過程において、加熱による固相反応などにより、その鉍物組成が変化することが考えられるために、酸化物系介在物の鉍物組成からその成因を推定する場合には、これらの点を考慮に入れる必要がある。これに対して、スカムの場合には、鋳型内における空気中の酸素との反応がいくらか考えられるが、上述のような問題はない。これらの予備的考察にもとづいて、まず自家における下注炭素鋼として一般的な特定鋼種 (SF55相当)、および上注低合金鋼の 2, 3 の鋼種について、スカムおよび酸化物系介在物の化学的、鉍物学的組成および顕微鏡的組織を調査した。これらの結果について述べる。

2. 実験方法

実験に供したスカム試料は、自家における 10 t 電弧炉において溶製した下注炭素鋼の鋼塊 (0.75 t) 側面に付着していたもの、および上注低合金鋼 (10 t) の鋳込時に、鋳型内溶鋼表面に浮上したものを採取した。また酸化物系介在物調査用の試験片は、下注炭素鋼の場合には鋼塊を 230 mm 角に鍛造後、頂部および底部より軸方向に 150 mm の部位を切断し、これらから Fig. 1 に示すようにして 50×50×170 mm l の角材を採取した後、切削加工により 15 mm φ×80 mm l の試験片を調製した。なお上注低合金鋼の場合は、鍛錬成型比 1.5 μ, 3 S に鍛造して鋼塊底部に相当する位置より、同様の試験片を採取した。

これらの試験片について、介在物の顕微鏡観察、E P MA分析およびクリンガー、コッホ法による抽出を行なった。さらに鋼塊表面直下に現われた巨大介在物については、顕微鏡観察を行なった後、歯科用ピンセットにより機械的に抽出した。なお上注低合金鋼中の巨大介在物については、E P MAによる分析を行なった後に同様にして機械的に抽出した。これらの抽出された介在物試料およびスカム試料について、X線回折および化学分析を

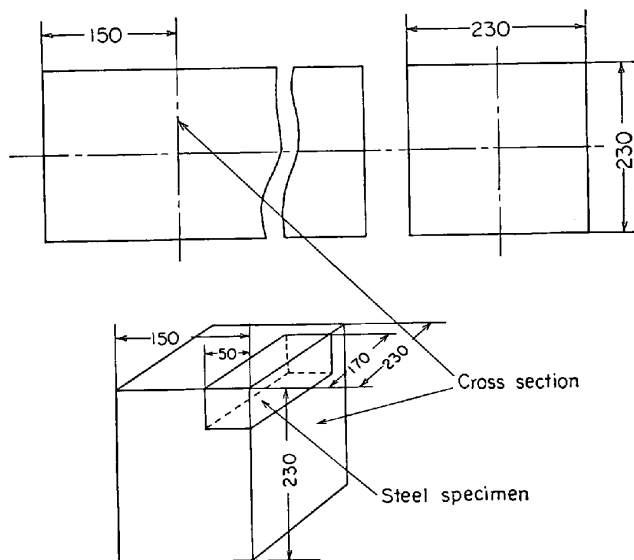


Fig. 1. Sampling place for bottom-teeming ingots.

行なつた。スカム試料については、構成鉍物相の同定のために、0.1% nital, conc HCl, 1% borax soln., conc HF および Na-picrate で腐食して光学顕微鏡観察を行なつた。

Table 1 に供試鋼試験片の化学組成を示す。

これらの供試鋼塊の溶解は、いずれもマグネシア炉床 (熱間補修はドロマイト・クリンカー使用) で行ない、下注炭素鋼の場合は、ロウ石質および高アルミナ質の造塊用耐火煉瓦を組み合わせて使用し、上注低合金鋼の場合は炭珪質、ロウ石質および高アルミナ質の造塊用耐火煉瓦を組み合わせて使用した。なおストッパー煉瓦はすべて黒鉛質のものを使用した。なお下注炭素鋼の場合は、電弧炉内で Fe-Si を添加した後、とりべ内で、さらに 0.2 ~ 0.6 kg/t の Al を添加した。上注低合金鋼の場合には、Fe-Si 脱酸後、Al 添加を行わずに鋳造した。出鋼温度および鋳込温度は、それぞれ 1580~1680°C, 1500~1600°C である。

Table 1. Chemical composition of steel specimens (%).

Teeming procedure	Kind of steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	
Bottom	C-steel	0.32 ~0.37	0.30 ~0.35	0.60 ~0.80	0.007 ~0.010	0.008 ~0.012	0.08 ~0.12	0.07 ~0.12	0.08 ~0.15			
Top	LA-steel	1	0.80 ~0.86	0.40 ~0.50	0.35 ~0.45	0.007 ~0.012	0.007 ~0.010	0.02 ~0.05	0.03 ~0.06	2.00 ~2.15	0.20 ~0.25	
		2	0.38 ~0.43	0.25 ~0.30	0.60 ~0.80	0.007 ~0.012	0.007 ~0.010	0.08 ~0.12	0.07 ~0.12	1.00 ~1.10	0.20 ~0.25	
		3	0.25 ~0.30	0.25 ~0.30	0.60 ~0.80	0.007 ~0.012	0.007 ~0.010	0.05 ~0.10	0.35 ~0.50	1.05 ~1.20	1.20 ~1.40	0.15 ~0.25

3. 実験結果および考察

3.1 下注炭素鋼のスカムの組成および顕微鏡的組織

Table 2 および 3 にスカムの化学分析およびX線回折結果を示し、Photo. 1 に光学顕微鏡写真を示す。

スカムの組成は、Table 2 および 3 に見られるように CaO, MgO, CaF₂ などのシリケートから成る少量の結晶相を含む FeO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系のガラス相、あるいは、これらから析出したと見られる結晶相が主体をなしている。これらのスカムの構成鉱物相は、きわめて多種類におよび、FeO-MnO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の相平衡図から考察される鉱物相はほとんど現われているが、Al₂O₃-SiO₂ 系の sillimanite (Al₂O₃·SiO₂), CaO-MgO-SiO₂ 系の monticellite (CaO·MgO·SiO₂), さらに CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の一般的な析出相として知られている gehlenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) が認められず、代わりに anorthite (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) が検出された。また J. R. RAIT が MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系の析出相として指摘してい

る、Mn-anorthite (MnO·Al₂O₃·2SiO₂) はまったく認められなかった。

また E PMA により調査した結果、これらの鉱物相は純粋の型で存在することは少なく、他の成分を固溶して存在することが認められ、面間隔値 (*d*) もいくらか変化している。すなわち、MnO·SiO₂, MnO·Al₂O₃, FeO·Al₂O₃ などは、相互に FeO あるいは MnO を固溶して存在する。さらに注目すべきことは、スラグ系の鉱物相においては、dicalcium silicate (2CaO·SiO₂) のように、CaO/SiO₂ の高いものは少なく、anorthite, diopside (CaO·MgO·2SiO₂) などのように、CaO/SiO₂ の低いものが比較的多いことである。また SiO₂ 系鉱物としては、 α -cristobalite が少なく α -quartz が大量に存在することが認められた。これらのスカムの顕微鏡的組織は、Photo. 1 に見られるように、300 μ にもおよぶ巨大な rhodonite (MnO·SiO₂) の密集したもの (Photo. 1 a), rhodonite の間隙に樹枝状の melilite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂-2CaO·MgO·2SiO₂ 固溶体) の析出したもの (Photo. 1 b), 80~100 μ の比較的小さい rhodonite

Table 2. Chemical analysis of ingot scums in bottom-teeming ingot (%).

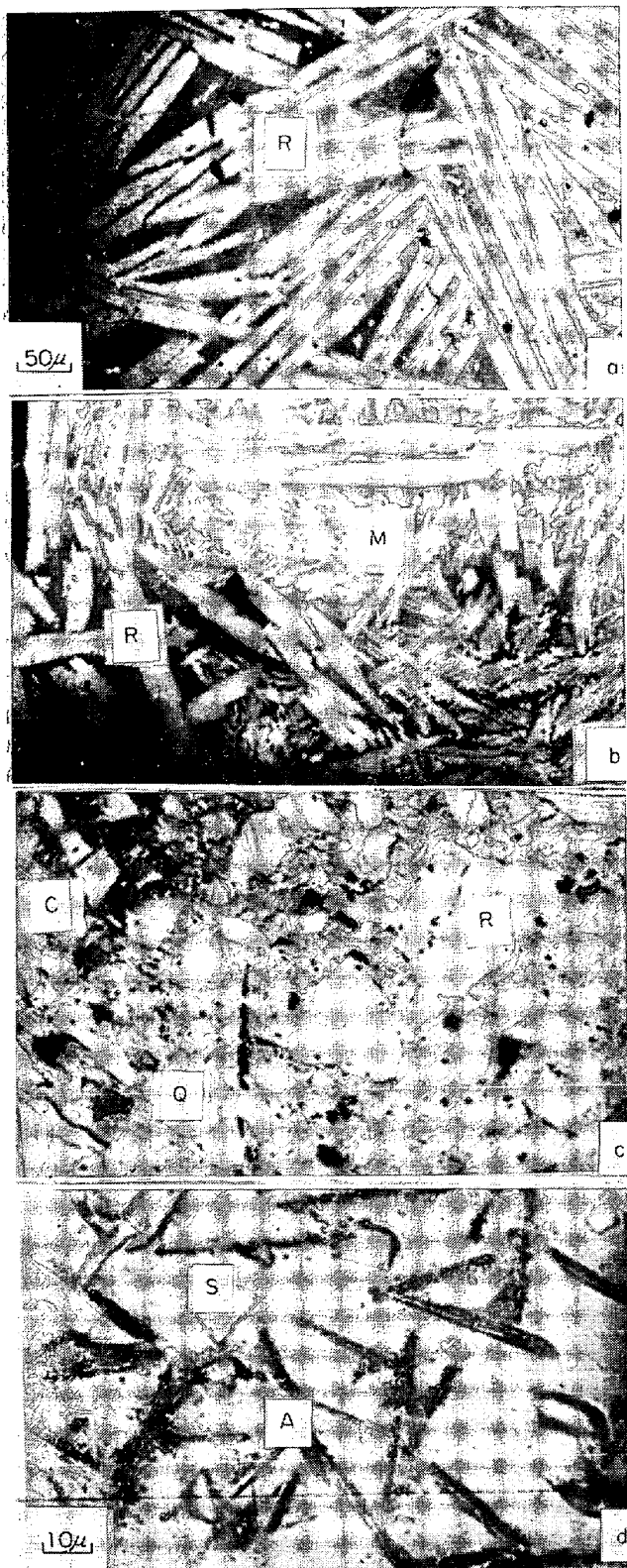
Sample*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	CaF ₂	Sum
1 T	59.49	12.38	3.62	22.52	1.27	0.89	0.51	100.68
1 M	41.71	8.99	8.90	38.08	1.10	0.49	0.62	99.89
1 B	46.18	15.52	8.31	27.90	1.99	0.18	0.36	100.44
2 T	45.58	7.39	5.37	39.40	0.55	1.06	tr.	99.35
2 M	45.60	11.78	4.38	36.52	1.10	0.65	tr.	100.03
2 B	60.44	8.14	4.57	22.90	3.78	0.48	tr.	100.31
3 T	33.10	32.40	4.87	27.30	2.32	tr.	tr.	99.99
4 M	42.18	8.94	4.57	38.50	3.78	1.94	0.24	100.15
4 B	44.40	14.85	3.68	36.35	0.78	0.07	tr.	100.13
5 M	36.18	26.25	5.78	27.00	1.90	2.84	0.08	100.03
6 T	51.62	10.75	5.20	28.80	3.56	0.48	0.30	100.71
7 M	43.90	23.98	3.56	16.92	10.55	1.12	0.10	100.13

* T; Top M; Middle B; Bottom

Table 3. Result of X ray diffraction analysis of ingot scums in bottom-teeming ingot.

Sample	2CaO ·SiO ₂	3CaO ·2SiO ₂ ·CaF ₂	3CaO ·MgO ·2SiO ₂	CaO ·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	CaO ·MgO ·2SiO ₂	2MnO ·SiO ₂	MnO ·SiO ₂	MnO ·Al ₂ O ₃	FeO ·Al ₂ O ₃	3FeO ·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	α -Al ₂ O ₃	SiO ₂ (α -quartz)	SiO ₂ (α -cristobalite)
1 T		++			+		++					+++	
1 M		++					++					+	
1 B		+								+		++	
2 T			+				++					++	
2 M							+					+	
2 B				+++	+	+	+		++		++	++++	
3 T				+++	+		++					+	
4 M		+	+	+++	+		++						
4 B				+++		+	+					+	
5 M				+++	+		++	++			+	+++	+
6 T		+		+++	+		++					+++	
7 M	++			++++									+

Note: ++++ very strong +++ strong ++ medium + weak



R) Rhodonite S) Spinel C) Cristobalite
 Q) Quartz M) Melilite A) Corundum
 (a) Sample 1M (b) Sample 4M
 (c) Sample 6T (d) Sample 3T

Photo. 1. Microscopic structure of scums appeared on the surface of the bottom-teeming ingot. ($\times 400 \times 1.25$)

の集合晶の付近に、 $60\sim 80\mu$ の quartz, 20μ 程度の小さな cristobalite の混在しているもの (Photo. 1 c), $50\sim 70\mu$ の針状の corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), および $30\sim 40\mu$ の角板状を呈するスピネル鉱物を析出しているもの (Photo. 1 d) などから成っている。Photo. 1 a の視野外ではあるが, rhodonite の比較的少ない部分には, かつ色を呈する球形のシリカガラスが散在するのが認められた。また rhodonite は, Photo. 1 b に見られるようにところどころ切れたようになって存在する場合もあり, rhodonite の比較的少ない視野外の部分には conc HCl, Na-picrate により, 顕著な呈色を生ずるやや丸味をおびた角板状の cuspidine ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) およびシリカガラスが散在するのが認められた。Photo. 1 c に見られる視野を conc HF で処理すると, 顕著な corundum の針状結晶, 青色あるいは桃色を呈するスピネル鉱物の存在が認められた。Photo. 1 d に見られるスピネル鉱物は, 暗灰色を呈しており, corundum の周辺に散在する微晶は, スカムの周縁部においては黄色あるいは赤色を呈し, Na-picrate により赤紫色に着色するものであり, X線回折の結果からすると, anorthite ではないかと考えられるが微晶のために EPMA でも正確な同定が困難であり, その構成鉱物は明らかでない。quartz は多くの場合, きれつを生じており, 微細な cristobalite を伴って存在し, 転移しかかっているのが認められた。周辺のガラス質マトリックス中には, rhodonite, diopside, またはこれらに corundum, スピネル鉱物を伴って存在する。cristobalite は, 前述のように quartz に伴われて存在する場合と, 周辺に quartz がまったく認められず, 微晶として $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系マトリックス中に多数集合して析出しており, 明らかに $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系融体から析出したと見られるものがある。また rhodonite は cuspidine, melilite およびこれに anorthite の加わつたもの, あるいはこれにさらに corundum の加わつたものと共存する場合が多く, この場合は $100\sim 300\mu$ 程度に成長している。なお, quartz, cristobalite, diopside などと共存する場合もあるが, この場合は比較的小さく, $50\sim 100\mu$ 程度にすぎない。corundum は針状または細片状を呈し, スピネル鉱物と共存する場合が多く, その他 rhodonite およびシリカ系鉱物相と共存したり, melilite などのスラグ系鉱物相と共存析出している。スピネル鉱物は $(\text{Mn, Fe})\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の型で, corundum の結晶間隙に, シリカ系鉱物相などと共存しながら存在する。melilite は rhodonite およびスラグ系鉱物相と共存しており, とくに rhodonite の細片状結晶の間隙に析出しているのが特徴的であ

る。さらに *cuspidine* は、*rhodonite* およびスラグ系鋳物相と共存している。

3.2 下注炭素鋼の酸化物系介在物の組成および

顕微鏡的組織

酸化物系介在物の化学組成は、Table 4 に見られるように FeO, MnO などをお互に含む CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の組成であり、試料 1 のように SiO₂ の著しく高いものもあるが、一般的には SiO₂ に対して Al₂O₃ の含有量が高く、酸化物系介在物総量に対する CaO の割合はほぼ一定である。

これらの酸化物系介在物について、X線回折を行なったところ、Ca 含有鋳物相として CaO·6Al₂O₃ または CaF₂·5Al₂O₃ と思われる回折線が認められた。両者の回

Table 4. Chemical analysis of oxide inclusions in bottom-teeming ingot (×10⁻⁴%).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Sum
1 T	51	76	7	2	9	19	164
B	48	80	4	1	13	22	168
2 T	19	103	3	tr.	10	21	156
B	21	112	3	tr.	12	24	172
3 T	16	81	2	tr.	7	17	123
B	16	85	3	tr.	9	22	135
4 T	14	143	2	4	14	26	203
B	12	158	1	4	17	30	222
5 T	22	62	2	tr.	6	20	112
B	24	64	3	tr.	8	21	120

Table 5. Determination of fluorine in oxide inclusions.

Sample	CaF ₂ (%)
1 T	0.04
2 T	0.05
3 T	0.04
4 T	0.06
5 T	0.03

Table 6. Result of X ray diffraction analysis of oxide inclusions in bottom-teeming ingot.

Sample	CaO · 6Al ₂ O ₃	MgO · Al ₂ O ₃	SiO ₂ (α-quartz)	SiO ₂ (α-cristobalite)	α-Al ₂ O ₃
1 T	++	++	+	+	
B	++	++	+	+	
2 T	++	++			
B	++	++			
3 T	+	+	+		+
B	+	+	+		+
4 T	+	+			+
B	+	+			+
5 T	++	++			+
B	++	++			+

折線はきわめて類似しており、これだけの結果からは同定不可能であつた。

このために、CaO·6Al₂O₃ と CaF₂·5Al₂O₃ を試薬合成により調製し、顕微鏡観察による同定を試みたが、CaF₂·5Al₂O₃ の固相合成は、高温におけるフッ素損失、揮発、水蒸気による分解などのために困難であり、得られた焼結物を X線回折したところ、多量の CaO·2Al₂O₃ の生成が認められた。したがって定量的に CaF₂·5Al₂O₃ を得ることは不可能であつたので、酸化物系介在物中のフッ素の定量を行なつた。

Table 5 に *pyrolysis*¹⁰⁾ による酸化物系介在物中のフッ素定量結果を示す。

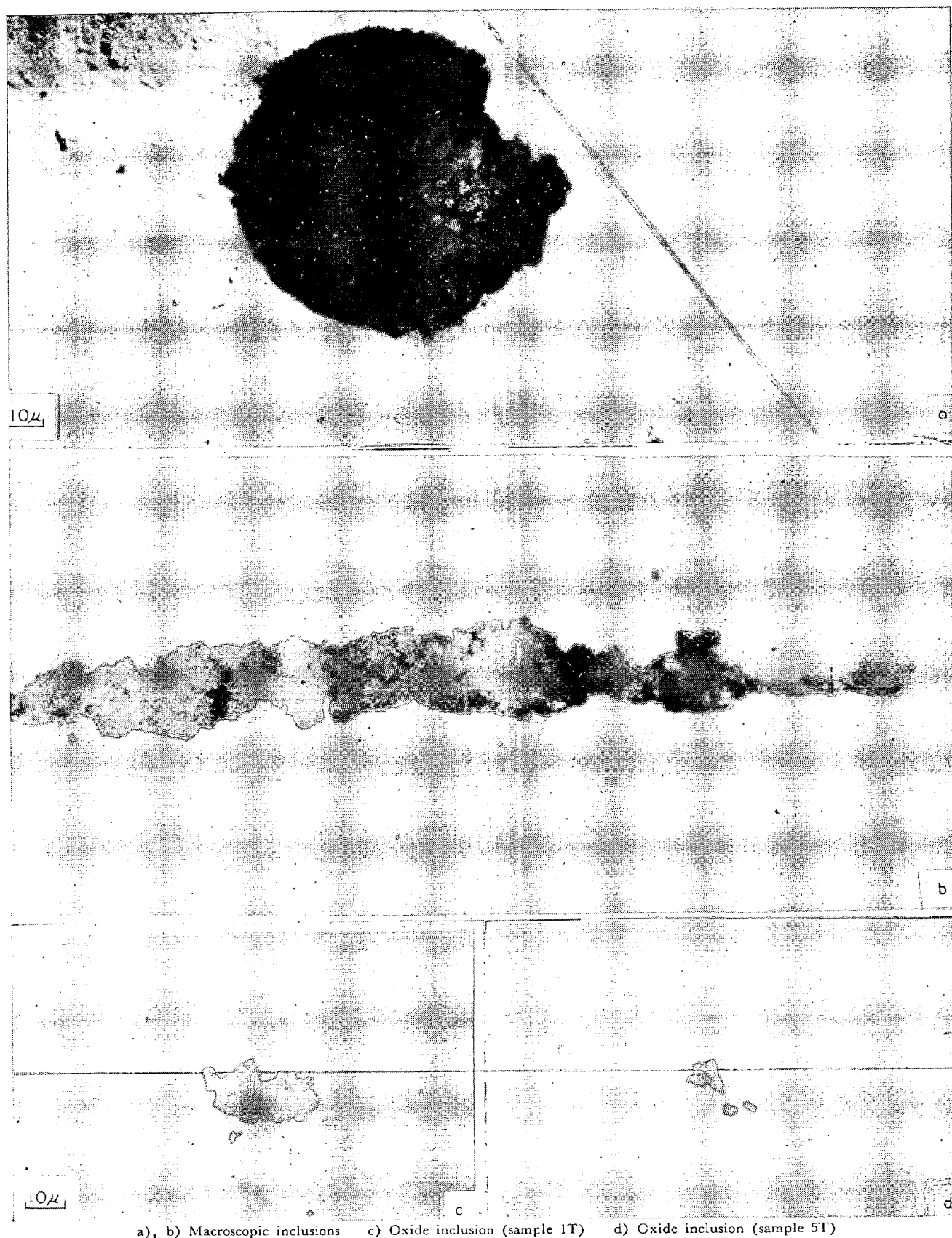
酸化物系介在物中に存在するフッ素量は、きわめて少量であり、X線回折において、Ca 含有鋳物相を、CaF₂·5Al₂O₃ と同定できるほどのフッ素化合物が、存在するとは考えられない。したがって、CaF₂·5Al₂O₃ か、あるいは CaO·6Al₂O₃ と思われた回折線は、CaO·6Al₂O₃ と認定できた。Table 6 に酸化物系介在物の X線回折結果を示す。

酸化物系介在物の鋳物組成は、スカムに比し変化が少なく、ほとんど CaO·6Al₂O₃ および spinel (MgO · Al₂O₃) を主体とし、α-quartz, α-cristobalite などのシリカ系鋳物, corundum などから成っている。Photo. 2 に、鋼塊表面直下に現われた巨大介在物、および介在物抽出試験片中に認められた酸化物系介在物の顕微鏡写真を示す。

巨大介在物は、etching による腐食、呈色状況より spinel および CaO·6Al₂O₃ と見られる 5~10μ の角ばつた結晶を包括する、100μ 程度の球状シリケート (Photo. 2 a) を主体とし、Photo. 2 b に示すような加工方向に伸びたシリケートは比較的少ない。すなわち、これらの巨大介在物は、spinel, CaO·6Al₂O₃ のような高融点の鋳物相を包括しているために、粘性が大きく、熱間における塑性変形を示す傾向が小さいことによると考えられる。また酸化物系介在物は、5~10μ の灰黒色を呈する、不透明角板状の spinel と、透明角板状の CaO·6Al₂O₃ とみられる結晶が接合した形で存在する。なお quartz, cristobalite などのシリカ系の鋳物相は、微細

Table 7. Analytical result of some oxide inclusions in bottom-teeming ingot by EPMA (%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
A	17	40	5.5	0.2	tr.	tr.	33	3
B	15	38	6.0	0.3	tr.	tr.	35	5.5



a), b) Macroscopic inclusions c) Oxide inclusion (sample 1T) d) Oxide inclusion (sample 5T)

Photo. 2. Microscopic structure of oxide inclusions in the bottom-teeming ingot. ($\times 400 \times 1.25$)

な球状介在物として散在する。これらのシリカ系鉱物相は、造塊用耐火物の溶損生成物および出鋼前における Fe-Si による脱酸生成物の混入によるものと考えられ、大部分はガラス質であるが、試料 1 および 3 のように、結晶相として析出する場合もあることが認められた。

巨大介在物に見られる角板状結晶は、いずれも酸化物系介在物中に認められる spinel, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ と同様であり、これらがシリケートを介して凝集して巨大介在物になったものと考えられる。これらの酸化物系介在物の 2, 3 のものについて、EPMA により分析した結果を Table 7 に示す。

Table 4 に示した介在物の平均組成に比し、 MgO , Al_2O_3 などが低く、 CaO が高値を示していることから、酸化物系介在物のうちで、比較的大きいものは CaO を多く含むものであり、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は小さいものに多いことが推定できる。酸化物系介在物が小さいために、個々の結晶相についての分析は不可能であるが、平均的には $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系から成り、前述の X 線回折および顕微鏡観察結果からも明らかなように、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ などの結晶を主体とし、少量の corundum, quartz, cristobalite などの結晶相および比較的粘性の大きいシリカガラスから成っていることが認められる。

3.3 上注低合金鋼のスカムの組成および顕微鏡的組織

Table 8 および 9 に、スカムの化学分析および X 線回折結果を示し、Table 3 に光学顕微鏡写真を示す。

試料 8 を除く残りのすべての試料に、 ZrO_2 が含まれており、X 線回折結果に見られるように、zircon ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) あるいは baddeleyite (ZrO_2) の形で存在することが認められる。これらの ZrO_2 の根源については、供試鋼塊の造塊時に使用した押湯用耐火物、およびノズル煉瓦セット用に使用した珪酸質ラミング材の、剝脱を防止するために施工したジルコン質コーティング材以外には考えられない。すなわち、コーティング材を構成する zircon は、溶鉄と接する高温において、分解して、 ZrO_2 とシリカガラスになることが知られている¹¹⁾ことから、スカムに認められた ZrO_2 は、これらのコーティング材が、鑄込時における熱的、機械的衝撃によつて、溶鋼中に剝落、混入し、分解したものと見る事ができる。計算によつて求めると、試料 1, 6, 7 などのスカムの 30% 程度を、これらのコーティング材が占めていることになる。シリカ系の鉱物としては、下注炭素鋼の場合と異なり、 α -quartz の出現度は低く、むしろ α -cristobalite のほうが出現度が高い。

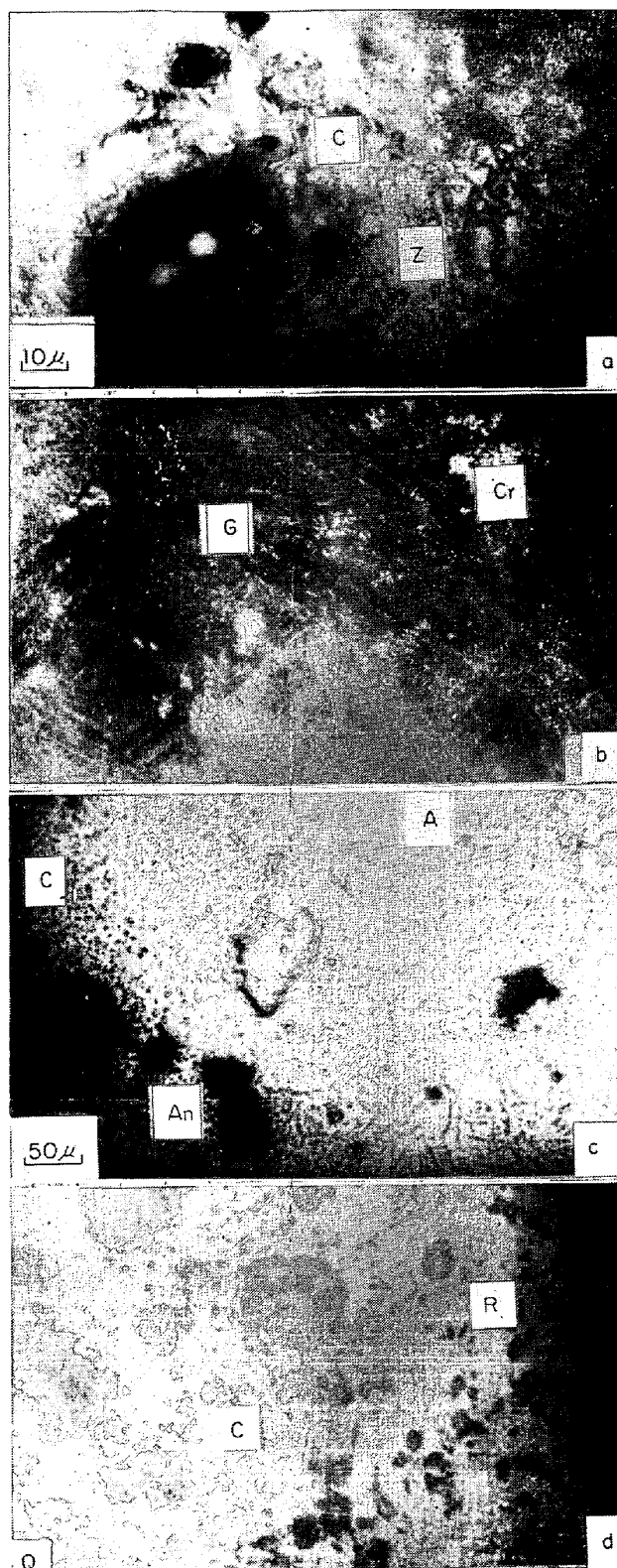
mullite も下注炭素鋼の場合に比し出現度が高く、 α -quartz, α -cristobalite などと共存している。なお試

Table 8. Chemical analysis of ingot scums in top-teeming ingot (%).

Sample	lg. Loss	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Cr_2O_3	ZrO_2	Sum
1		32.00	19.18	8.57	nil.	13.27	5.00		23.55	101.57
2		58.15	24.20	6.30	0.95	6.73	2.24		2.06	100.63
3		36.24	7.20	20.00	6.88	9.23	nil.	17.54	0.56	97.65
4		34.46	20.85	5.76	1.61	20.92	2.66		10.36	96.82
5		28.50	14.05	1.77	nil.	42.95	1.97		5.34	94.58
6		31.58	12.82	3.92	0.72	27.80	2.42		20.82	100.08
7		33.40	23.67	3.71	1.63	13.22	2.92		20.82	99.37
8	34.60	27.98	19.33	3.09	1.08	10.06	1.41		nil.	97.55
9		37.96	14.28	4.09	1.09	14.46	18.00	0.15	6.50	96.53

Table 9. Result of X ray diffraction analysis of ingot scums in top-teeming ingot.

Sample	γ - CaO	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$	$3(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	SiO_2 (α -quartz)	SiO_2 (α -cristobalite)	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	C (graphite)	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	ZrO_2
1									+	+		++++	+++
2								++++	+	++			
3					+++								
4									+				++
5	+	++	+++										
6			++			+						+++	++
7				++								+	++
8				++					+	+	++++		
9	++						+	+				++	+



Z) Baddeleyite C) Cristobalite G) Gehlenite
 A) Corundum An) Anorthite R) Rhodonite
 Q) Quartz Cr) Chrome spinel
 (a) Sample 1 (b) Sample 3
 (c) Sample 8 (d) Sample 9

Photo. 3. Microscopic structure of scums floated on the top surface of molten steel in the ingot case on teeming of the top-teeming ingot. ($\times 400 \times 1.25$)

料 8 のように、顕著な Ig. Loss, C (Graphite) の存在から、明らかに造塊用ストップ煉瓦の剝落片と見られるものもある。さらにスラグ系の鉱物相としては、anorthite は比較的少なく、gehlenite, dicalcium silicate, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ などの CaO/SiO_2 , $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比較的大きな形のものが多く出現している。

また rhodonite などの $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系鉱物相は出現度が低い。これらのスカムの顕微鏡的組織は、Photo. 3 に見られるように、 $20 \sim 30 \mu$ 程度の zircon, およびこれから分解して生成した baddeleyite を主体とし、間隙に cristobalite の微晶を多数析出させているもの (Photo. 3 a, 試料 1), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系のガラス質マトリックス中に、析出したと見られるクロムスピネル $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ の角片状結晶、 100μ 程度に成長して析出した gehlenite の細片状結晶から成るもの (Photo. 3 b 試料 3) などがある。さらに、Photo. 3 c には、cristobalite の微晶を含む $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラス相の中に、 $30 \sim 50 \mu$ 程度の corundum の針状結晶、および $30 \sim 70 \mu$ に成長した anorthite の塊状結晶の析出したもの (試料 8), Photo. 3 d には、 100μ 程度の大型 quartz の存在する間隙に、 $50 \sim 70 \mu$ の rhodonite および cristobalite の微晶が多数析出しているもの (試料 9) を示す。

3.4 上注低合金鋼の酸化物系介在物の組成および顕微鏡的組織

3.4.1 鋼試験片中の酸化物系介在物

Table 10 および Table 11 に、上注低合金鋼 (LA-

Table 10. Chemical analysis of oxide inclusions in top-teeming ingot ($\times 10^{-4}\%$).

Sample	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	Cr_2O_3	CaO	MgO	Sum
1	23	52	4	tr.	tr.	6	19	104
2	16	34	4	tr.	1	1	20	76
3	15	26	5	tr.	1	3	18	68
4	20	18	3	tr.	tr.	3	16	60
5	25	18	4	tr.	tr.	2	9	58

Table 11. Result of X ray diffraction analysis of oxide inclusions in top-teeming ingot.

Sample	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	SiO_2 (α -quartz)	SiO_2 (α -cristobalite)	α - Al_2O_3
1	tr.		++			
2		tr.	++			
3			++			
4			++			
5			++	tr.		tr.

steel 1) 試料中の酸化物系介在物について、化学分析およびX線回折を行なった結果を示し、Photo. 4 にこれら

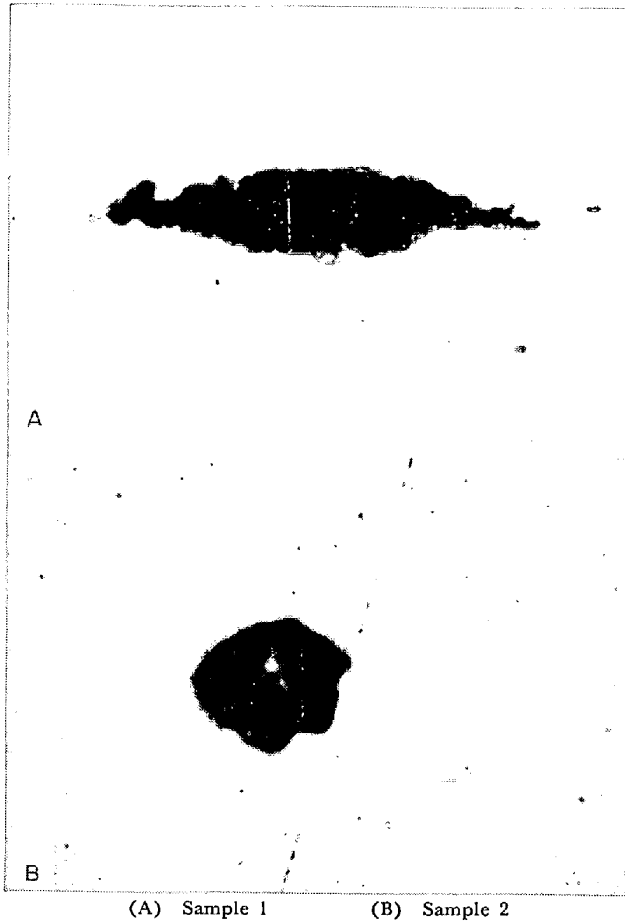


Photo. 4. Microscopic structure of oxide inclusions in the top-teeming ingot. ($\times 400 \times 1.25$)

Table 12. Analytical result of some oxide inclusions in top-teeming ingot by EPMA (%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
A	28	28	6	tr.	tr.	tr.	30	8
B	25	42	5	tr.	tr.	1	12	12

Table 13. Analytical result of some macroscopic inclusions in top-teeming ingot by EPMA (%).

Sample		Ratio of area (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
1 (LA-steel-1)	Rectangular crystal	10	5.4	94	2.6	0.38	0.12	0.10	0.46	tr.
	Lump-like crystal	20	4.5	60	0.53	5.3	0.34	0.24	0.12	1.7
	Wedge-shaped crystal	2	2.2	86	0.34	0.1	0.05	0.60	0.20	tr.
	Matrix	68	67.0	12	3.2	2.6	0.23	0.03	0.11	5.0
3 (LA-steel-1)	Crystal part	60	97	0.80	0.58	0.15	0.13	0.20	0.34	tr.
	Matrix	40	34	25	1.3	7.6	0.73	0.69	24	tr.
5 (LA-steel-2)	Rectangular crystal	10	1	99	1.5	0.18	tr.	0.07	0.13	tr.
	Lump-like crystal	20	1.2	52	1.5	9.2	0.15	0.56	0.04	26
	Granular crystal	30	4.2	80	2.7	0.11	tr.	0.37	0.04	tr.
	Matrix	40	47	31	1.4	3.5	0.10	0.10	18	tr.

の光学顕微鏡写真を示す。

酸化物系介在物は、FeO をわずかに含むCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系から成り、試料1のように、Al₂O₃ がかなり高いものもあるが、一般的には、SiO₂ と Al₂O₃ の量はほぼ同量である。また CaO の含有量は低いが、MgO はかなり高いことが認められる。これらの介在物の鉱物組成は、spinel を主体とし、SiO₂ は大部分がガラス質であり、CaO 含有鉱物相としては、diopside, CaO·6Al₂O₃ などがわずかに存在する程度でほとんど含まれていない。Table 12 に比較的大きな酸化物系介在物について EPMA による分析を行なった結果を示す。前述のように酸化物系介在物の平均組成においては CaO の含有量は低いが、比較的大きな介在物は CaO を多く含むものであることが認められる。

またこれらの介在物は、70~80 μ に達する比較的大きなものもあるが、一般的には 10~30 μ 程度であり、Photo. 4(A) に見られるように、加工方向に伸びた比較的大型のもは、多数の spinel を包括するCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系のものであり、Photo. 4(B) に見られるような 10~30 μ 程度の角ばつた結晶は、ガラス質マトリックスをほとんど含まない spinel 結晶である。spinel を構成している MgO はいずれも FeO を固溶して灰黒色不透明を呈している。

3.4.2 鋼塊表面直下にあらわれた巨大介在物

(1) 多成分系珪酸塩介在物

Photo. 5 に鋼塊表面直下に現われた代表的な多成分系珪酸塩介在物の光学顕微鏡写真を示し、Table 13, 14, および 15 にそれぞれ EPMA, 化学分析およびX線回折結果を示す。

試料1は、Photo. 5a に見られるように、1~3 μ 程度の微細な anorthite を主体とするマトリックスから析出したと思われる corundum, および spinel を主体とするものであり、spinel は塊状または変形した多角形状を

Table 14. Chemical analysis of macroscopic inclusions in top-teeming ingot (%).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
LA-steel-1	1	43.5	26.0	2.3	tr.	tr.	9.7
	2	36.9	43.6	1.8	0.4	0.8	5.6
	3	35.0	16.3	2.5	6.3	tr.	11.3
	4	23.2	37.4	3.3	tr.	1.3	21.4
LA-steel-2	5	18.0	53.2	2.8	3.6	tr.	10.4
LA-steel-3	6	20.6	44.7	4.1	2.9	tr.	4.1

Table 15. Result of X ray diffraction analysis of macroscopic inclusions in top-teeming ingot.

Sample	(Ca, Mn) O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	(Mg, Fe, Mn) O · Al ₂ O ₃	2MnO · 2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂	SiO ₂ (α-quartz)	SiO ₂ (α-cristobalite)	α-Al ₂ O ₃
LA-steel-1	1	tr.	+		tr.	++
	2		++			+
	3	+				
	4	tr.	++			
LA-steel-2	5	++	+++	+		+++
LA-steel-3	6	++	+++			+++

Table 16. Analytical result of some macroscopic inclusions in top-teeming ingot by EPMA (%).

Sample	Ratio of area (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
7	Crystal Matrix	20	81	1.9	0.9	1.4	0.1	tr.	8
		80	70	6.8	0.4	1.7	0.1	tr.	4.2
9	Crystal matrix	2	77	1.6	2.3	13	0.2	tr.	tr.
		98	53	12	2.2	22	0.6	tr.	tr.

Table 17. Chemical analysis of macroscopic inclusions in top-teeming ingot (%).

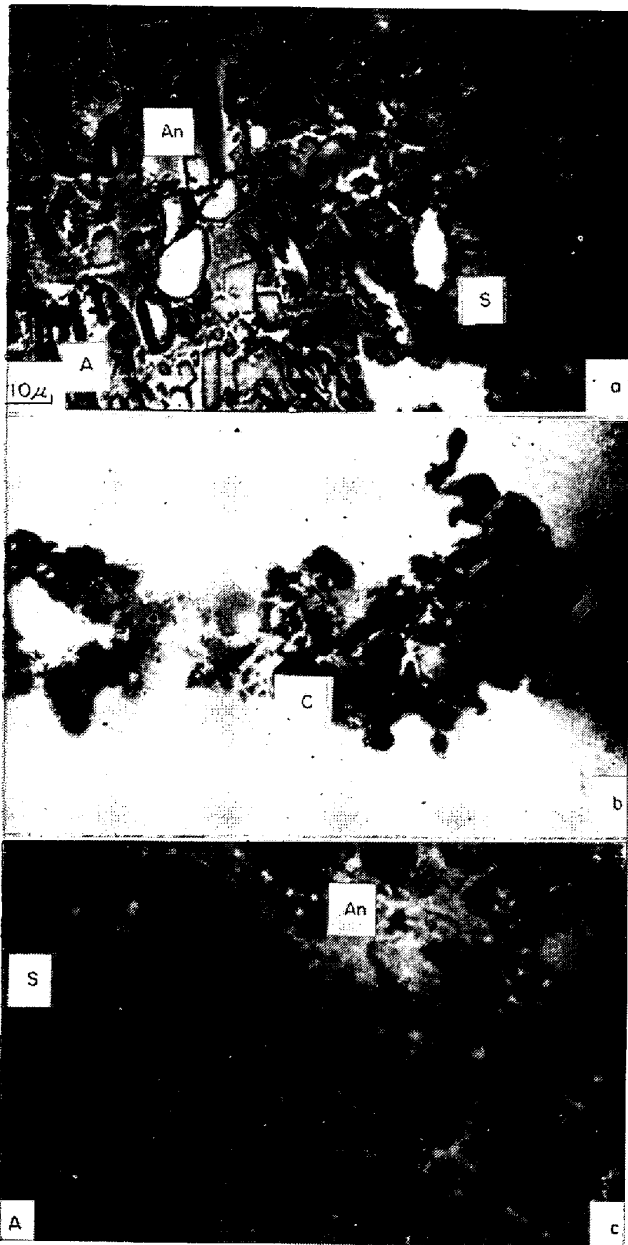
Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
7	73.1	5.0	1.3	2.0	0.3	7.3	4.7
8	79.8	4.5	2.5	6.0	tr.	5.8	1.4
9	66.0	5.1	0.85	25.4	tr.	1.7	tr.

Table 18. Result of X ray diffraction analysis of macroscopic inclusions in top-teeming ingot.

Sample	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	CaO · MgO · 2SiO ₂	CaF ₂	MnO · SiO ₂	SiO ₂ (tridymite)	SiO ₂ (α-cristobalite)	SiO ₂ (α-quartz)
7	tr.	+++	+		+++		
8					++	++	
9				++		+++	+

Table 19. Analytical result of a special macroscopic inclusion in top-teeming ingot (%).

Sample	Ratio of area (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
10	Lump-like crystal	25	1.2	2.3	6.0	18	67	0.2
	Matrix	75	70	10	2.5	1.6	0.4	1.3
								tr.
								4.0



A) Corundum S) Spinel An) Anorthite C) Cristobalite
a: Sample 1 b: Sample 3 c: Sample 5

Photo. 5. Microscopic structure of macroscopic inclusions (multi-component silicate) in the top-teeming ingot. ($\times 400 \times 1.25$)

呈し、 40μ 程度に成長している。また corundum は $60\sim 70\mu$ にも達する長形状のもの、くさび形のものなどが認められる。試料 2 は試料 1 とほぼ同様の顕微鏡的組織を呈しているが、試料 3 は、Photo. 5 b にみられるように、微細な anorthite を主体とするマトリックスから析出したと思われる、 $10\sim 25\mu$ 程度の丸味をおびた cristobalite を主体とするものであり、E PMA の結果によれば、これらの cristobalite 結晶はかなり高純度のものであることが認められる。なお試料 4 は、主として

CaO-Al₂O₃-SiO₂系からなるマトリックス中に、spinel の析出している顕微鏡的組織を呈している。また試料 1～4 に比し、C 含有量の低い鋼塊中の介在物である試料 5 および 6 については、鉱物組成的には大きな差異はないが、化学組成的には MnO が高くなっており、とくに spinel 結晶中に固溶している MnO の量、介在物の平均的組成としての Al₂O₃ 含有量などに、いくらか差異が認められる。すなわち、試料 5 および 6 においては、介在物中の Al₂O₃ 含有量が高く、spinel, corundum などが著しく増加している。また spinel 中に固溶している MnO の量は、試料 1～4 に比し増加しており、とくに試料 5 においては、マトリックス中にも MnO が高くなっており、Mn-cordierite (2MnO·2Al₂O₃·5SiO₂) の析出が認められる。Photo. 5 c に試料 5 の顕微鏡的組織を示す。主として anorthite および Mn-cordierite からなる微晶質マトリックスの中に、 $20\sim 30\mu$ 程度の多角形状の spinel, 微細な粒状の corundum が多数析出しているのが認められる。

これらの結果から、多成分系珪酸塩介在物は、鋼種により Al₂O₃ および MnO の含有量にいくらかの差異はあるが、いずれも FeO, MnO などを含む CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の微晶質マトリックスの中に、主として spinel, corundum などの比較的大型の結晶が析出している顕微鏡的組織を呈し、ときには微晶質マトリックスが、やや高珪酸質のために、cristobalite を析出する場合もあることが明らかになった。なお C 含有量の低い鋼塊の場合には、介在物中の MnO の含有量がやや高いために、マトリックス中に、MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系の微晶を析出する場合があることが認められた。

(2) 高珪酸質介在物

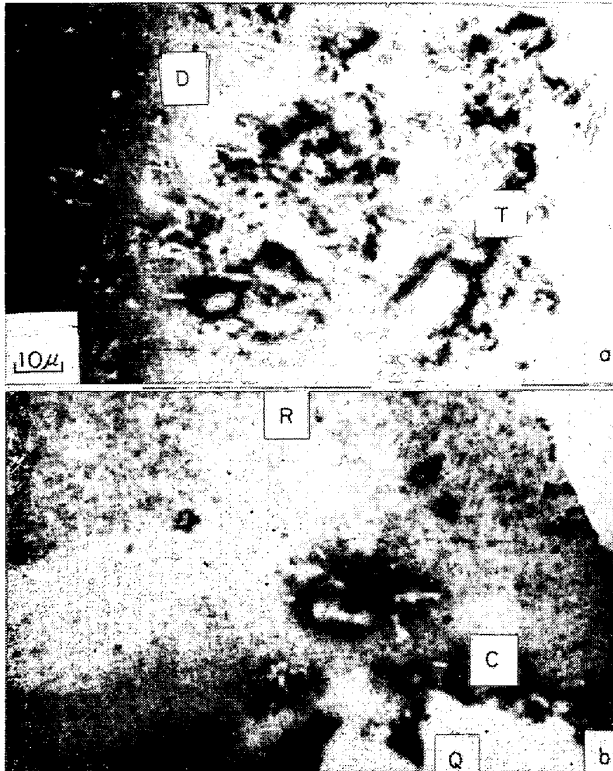
Photo. 6 に、鋼塊表面直下にあらわれた代表的な高珪酸質介在物の光学顕微鏡写真を示し、Table 16, 17, および 18 に、それぞれ E PMA, 化学分析および X 線回折結果を示す。

試料 7 は、Photo. 6 a に見られるように、少量の CaF を含む CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系のマトリックスから diopside および tridymite が析出した顕微鏡的組織から成っており、典型的なくさび型の tridymite が 20μ 大に成長して存在している。

なお、diopside の結晶は $3\sim 5\mu$ 程度できわめて微細である。試料 8 は、少量の CaO, MgO, FeO, MnO, Al₂O₃ などを含む高珪酸質ガラスから、cristobalite および tridymite が析出した顕微鏡的組織から成っている。また試料 7 および 8 に比し、C 含有量の低い鋼塊中の介在物である試料 9 については、Photo. 6 b に見られ

Table 20. Chemical analysis of a special macroscopic inclusion in top-teeming ingot (%).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
10	49.8	9.6	4.2	10.9	18.6	2.1	3.9



D) Diopside T) Tridymite C) Cristobalite
Q) Quartz R) Rhodonite

(a) Sample 7 (b) Sample 9
Photo. 6. Microscopic structure of macroscopic inclusions (silicious silicate) in the top-teeming ingot. ($\times 400 \times 1.25$)

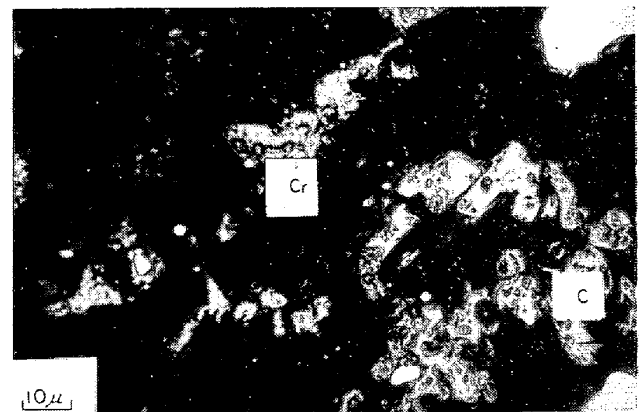
るように、MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系のガラス質マトリックスの中に、スカムなどに広く見られる、rhodonite の集合晶が析出した顕微鏡的組織を呈する部分が大部分である。なお、ほかに 50 μ 程度の quartz, および微細な角片状を呈する cristobalite も多数散在する。これらの結果から、高珪酸質介在物は、前述の多成分系珪酸塩介在物に比し、Al₂O₃, MgO などの含有量が低く、SiO₂ の高い高珪酸質ガラスから、主として、高温型シリカ鉱物である cristobalite, あるいは tridymite を析出した顕微鏡的組織を呈するものであり、C 含有量の低い鋼塊の場合には、ガラス質マトリックス中の CaO および MgO の含有量が低く、MnO が高くなつており、シリカ系鉱物相のほかに rhodonite を析出していることが認められた。

(3) 特殊型介在物

Photo. 7 に、鋼塊表面直下にあらわれた特殊型介在物

Table 21. Result of X ray diffraction analysis of a special macroscopic inclusion.

Sample	(Mn, Fe)O · (Cr, Al) ₂ O ₃	(Mg, Fe, Mn)O · Al ₂ O ₃	SiO ₂ (α-cristobalite)
10	+++	+	++



Cr) Chrome spinel C) Cristobalite

Photo. 7. Microscopic structure of a special type macroscopic inclusion in the top-teeming ingot. (Sample 10) ($\times 400 \times 1.25$)

の光学顕微鏡写真を示し、Table 19, 20 および 21 にそれぞれ E PMA, 化学分析および X 線回折結果を示す。

Photo. 7 に見られるように、介在物は少量の CaO, MgO, Al₂O₃ などを含む高珪酸質ガラス、およびこれらから析出したと見られる、数ミクロン程度の微細な cristobalite および spinel からなるマトリックスの中に、微細な包括物を有するクロムスピネルの析出した顕微鏡的組織を呈している。

クロムスピネルは、10~15 μ で種々の形に変形しており、E PMA の結果から計算すると、(Mn, Fe)O · (Cr, Al)₂O₃ のような組成になるが、Al の固溶量は低く、Fe よりも Mn の固溶量が高いものである。したがってクロムおよびクロム系耐火物原料に使用されている、クロム鉄鉱を構成しているスピネルとは異なっており¹²⁾ またフェロクロムとか、電解クロムによる脱酸生成物である chromite (FeO · Cr₂O₃) と異なる¹³⁾ ことが認められる。これらの結果から、特殊型介在物は、(2) で述べたような高珪酸質ガラスと、クロムスピネルの凝集体であることが明らかになった。

3.5 下注炭素鋼におけるスカムと酸化物系介在物の 鉍物組成および顕微鏡的組織の比較

前述のように、下注塊素鋼におけるスカムの構成鉍物相は、きわめて多種類におよび、 $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 CaO-MgO-SiO_2 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の相平衡図に見出される鉍物相はほとんど認められ、スラグ系の鉍物相は、量的には少ないが、種々の形の結晶相として出現しており、anorthite, diopside, cuspidine, merwinite など、 CaO/SiO_2 、 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ の低い形のものも多く認められるのが特徴的である。さらに、スカムの構成鉍物としては、 $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系鉍物相が多く認められ、スラグ系の鉍物相の場合と同様に、 $(\text{Fe, Mn})\text{O/SiO}_2$ の低い形の鉍物相である rhodonite が、きわめて多く認められる。またシリカ系の鉍物相も多くみられるが、 α -cristobalite は少なく、 α -quartz が著しく多い。このほか、とりべ内 Al 脱酸に起因する脱酸生成物とみられる corundum がかなり多く認められる。化学組成的には、CaO, MgO などの含有量は低く、MnO の含有量が高く、ほぼ $(\text{Fe, Mn})\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の組成を示しており、 SiO_2 の含有量に対する Al_2O_3 の量の割合は比較的小さい。これらの化学組成から推察できる析出相としては、 $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の場合は、Fig. 2 に示すように spessartite ($3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$)、Mn-cordierite, cristobalite, tridymite が主体であり、そのほかに少量の galaxite, tephroite, mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) および corundum がある。FeO- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の場合は、Fig. 3 に示すように、cristobalite, mullite, hercynite および almandite ($3\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$) が挙

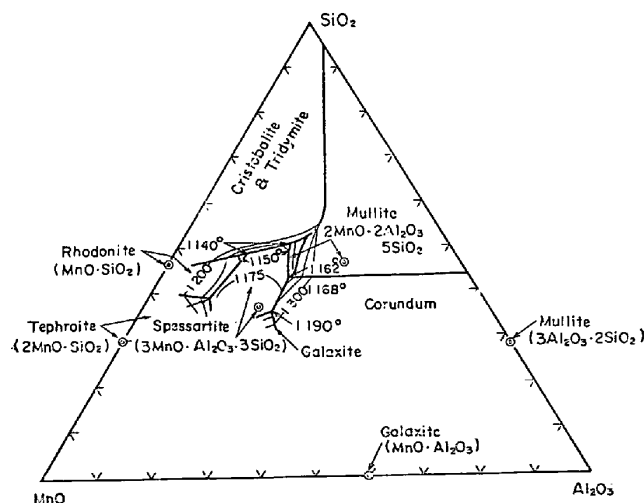


Fig. 2. Equilibrium diagram of $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system.

(R. B. SNOW: J. Am. Ceram. Soc., 26 [1] 15 (1943))

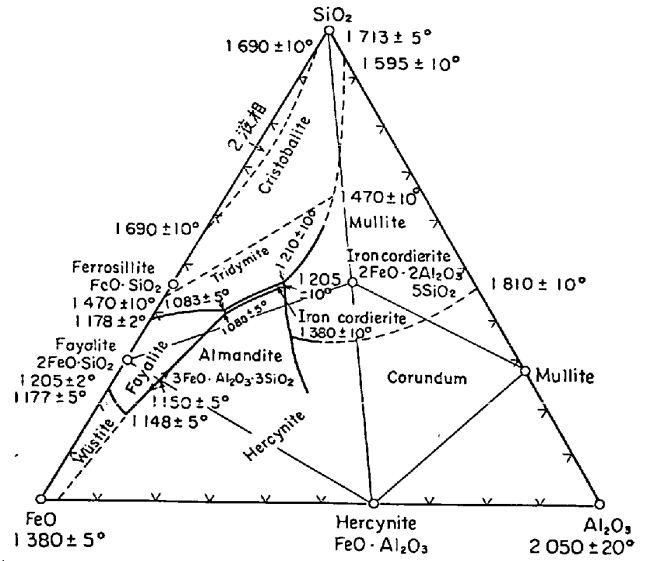


Fig. 3. Equilibrium diagram of $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system.

(J. F. SCHAIRER and K. YAGI: Am. J. Sci., Bowen volume, p. 488 (1952))

げられる。しかし、実際にスカムに現われた鉍物相は α -quartz, rhodonite, corundum, tephroite, galaxite, α -cristobalite などが多く、spessartite, Mn-cordierite, mullite, hercynite, almandite などはきわめて少ない。ここで注目すべきことは、スカムの構成鉍物として、 α -quartz が大量に存在することである。従来の文献によれば、 α -quartz は $(\text{Fe, Mn})\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系融体からは晶出ししないとされており、耐火物の剝離片の混入などにより、固相として入りこんだものと考えられる。したがって、Table 2 に示した SiO_2 の中で、 α -quartz として存在する SiO_2 を除くと、三成分系の相平衡図において、cristobalite としての SiO_2 の量は、その分だけ低くなることから、 $(\text{Fe, Mn})\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系融体およびその析出相の組成は、Table 2 に示した化学組成から考えられるものより低シリカ側にあることになる。これらの点を考慮すれば、スカムの構成鉍物として、galaxite, rhodonite, cristobalite, tephroite などが多量に見られる理由が説明できる。またスカムには、spinel ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) および $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系鉍物相はほとんど認められない。これに対して酸化物系介在物の場合には、少量の FeO, MnO を含む $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の組成を呈し、Fig. 4 に示すように、スカムの場合に比し、 SiO_2 の含有量に対する Al_2O_3 の量の割合が大きい。またスカムに比し、CaO, MgO などの含有割合も大きいことが認められる。したがって鉍物組成についても、 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, spinel などのアルミネートを主体とし、少量のシリカ系鉍物および corundum から成つて

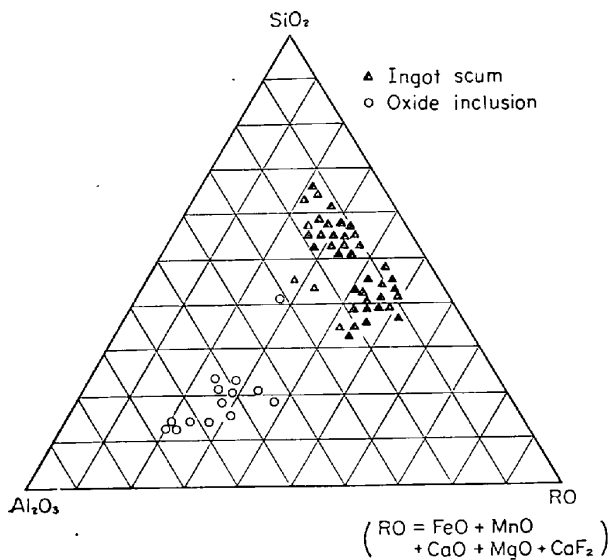


Fig. 4. Mutual relation of chemical composition between ingot scums and oxide inclusions in the bottom-teeming ingot.

おり、スカムの場合に比し構成鉍物の種類は著しく少ない。

さらに顕微鏡的組織についてみると、スカムの場合には、スラグ系の鉍物相は、rhodonite と共存析出していることが多く、介在物にみられるように、spinel などのアルミネートと共存しているものは全然認められない。スカムに認められる galaxite, hercynite などのスピネル鉍物は、シリカ系鉍物、corundum などと共存しておりスラグ系鉍物相と共存析出しているものは見られない。これに対して、酸化物系介在物の場合には、微細 (5~10 μ) で、角ばつた spinel と、CaO·6Al₂O₃ の結晶が接合したような形で存在し、間隙にはシリケートから成るマトリックスがきわめて少ない。巨大介在物の場合にはこれらのアルミネートが、シリケートマトリックス中に包括されて存在しており、アルミネートの大きさは、シリケートマトリックスがほとんどない場合とほぼ同じである。シリカ系鉍物相については、スカムの場合には、前述のように、cristobalite に比し quartz が多く、かなり大型で存在し、多くの場合は、亀裂を生じたり、微細な cristobalite を伴つて存在しており、転移しかかつていることが認められる。

一方 cristobalite は、quartz と共存する場合と、quartz と別個に、FeO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスから析出した形で存在する場合がある。酸化物系介在物においては、シリカ系鉍物は、アルミネート結晶の周辺に存在するシリケートマトリックス、およびアルミネートと別個に存在する球状介在物として認められる。析出形態は、α-quartz および α-cristobalite であるが、シリ

カ系鉍物相については、鋼塊の鍛造、熱処理などの過程において、結晶形態が変化することが考えられるので、スカムの場合と直接比較することはできない。

以上述べたように、下注炭素鋼の場合におけるスカムと酸化物系介在物の組成および顕微鏡的組織には、従来の報告²⁰⁾と異なり著しい差異が認められ、両者の成因の差異を示すものと考えられる。すなわち、スカムは、溶鋼による耐火物の侵食生成物がスラグ系物質と凝集したもの、あるいは耐火物片と脱酸生成物が凝集したものと思われるのに対し、酸化物系介在物は、出鋼前あるいはとりべ内で生成したアルミネート系の脱酸生成物が主体であり、巨大介在物は耐火物の侵食生成物がこれらと凝集したものと考察できる。

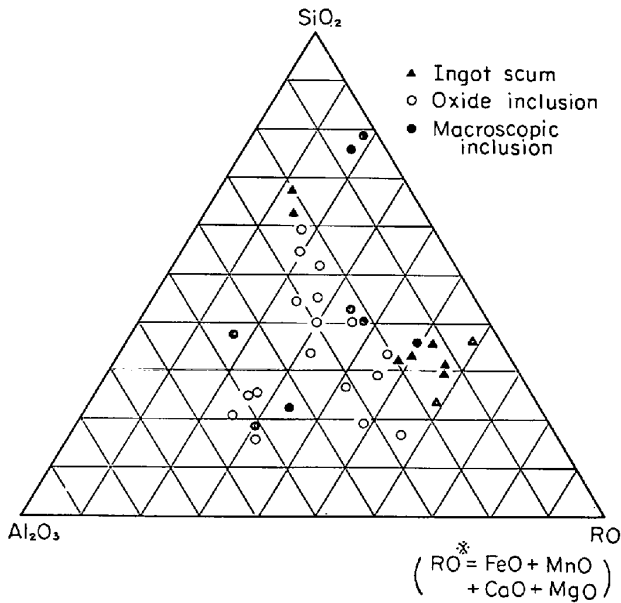
ここではさらにこれらの問題について、介在物構成鉍物の浮揚性の面から考察した結果を述べる。

スカムの構成鉍物は、α-quartz, α-cristobalite, corundum などを除けば、大部分が低融点物質であり、製鋼温度で液相または液相に近い固相をなしているために凝集しやすく浮上しやすいと考えられる。α-quartz, α-cristobalite, corundum などは、融点、比重、溶鋼との間の界面張力などの物性的な面からみても、浮上し難く、介在物として捕捉されやすいが、これらが前述のように、スラグ系の鉍物相などと凝集し合うと、スカムとなつて浮上することが考察できる。これに対して、酸化物系介在物の構成鉍物は、CaO·6Al₂O₃ (M.P. 1 830 °C), MgO·Al₂O₃ (M.P. 2 130 °C) とともに高融点であり、シリケートマトリックスがきわめて少なく、いずれも角片状を呈しており、これらの結晶が、固相に近い状態で凝集したような顕微鏡的組織を呈している。酸化物系介在物を構成するこれらのアルミネートは、スカムにはほとんど認められない鉍物相であり、非常に微細であるところから浮上し難く介在物として捕捉されるものと考えられる。これらのアルミネートは、その組成および顕微鏡的組織から、前述のように出鋼前あるいはとりべ内において生成した脱酸生成物を主体とするものと考えられる。

3.6 上注低合金鋼におけるスカムと酸化物系介在物の鉍物組成および顕微鏡的組織の比較

Fig. 5 に上注低合金鋼 (LA-steel-1) について、スカム、酸化物系介在物および巨大介在物 (砂疵) の化学組成をプロットした結果を示す。

スカムの組成域は、Fig. 4 に示した下注炭素鋼の場合に比し、酸化物系介在物および巨大介在物の組成域に近いが、Al₂O₃ の割合をみると、スカムが20%以下であるのに対し、介在物では 20~50% を占めており、それだ



※ In case of scums, ZrO₂ was included.

Fig. 5. Mutual relation of chemical composition between ingot scums, oxide inclusions and macroscopic inclusions in the top-teeming ingot.

け SiO₂ の割合が変化している。酸化物系介在物については、抽出された介在物の平均的な組成であるために、個々の介在物の組成を示すものではないが、その組成域は図のほぼ中央付近に存在し、巨大介在物の場合には、酸化物系介在物の組成域に近いものもあるが、著しく高珪酸質の場合もある。SiO₂, Al₂O₃ 以外の成分について見ると、スカムの場合には、CaO が高く MgO が比較的低い、酸化物系介在物においては、前述のように、比較的大型のものは CaO が高く、MgO が低い、平均的には CaO が低く MgO が高い。

一方、巨大介在物は、個々の介在物によつて成分の変動が大きく、CaO については、高いものではスカムと同程度のものがあるが、一般的にはスカムよりは低く、酸化物系介在物におけると同程度である。MgO については、多成分系珪酸塩の場合にはかなり高く、高珪酸質の巨大介在物の場合には低い。酸化物系介在物の MgO 同有量はかなり高く、多成分系珪酸塩巨大介在物の場合と類似している。その他の成分の中で、MnO については、スカムと巨大介在物においては、異常に高い場合の 1, 2 を除けば低く、酸化物系介在物にはほとんど含まれていない。Table 22 にこれらの鉱物組成について比較した結果をまとめて示す。

上注低合金鋼の巨大介在物には、3 種の型があり、これらの鉱物組成および顕微鏡的組織については前に述べたが、もつとも一般的なものは多成分系珪酸塩介在物であり、つぎに多いのが高珪酸質のもので、特殊型の場合は Cr を含有する鋼種の場合にまれに出現する程度である。

一方、酸化物系介在物においては、常に共通的に spinel を含み、α-quartz, α-cristobalite などのシリカ系鉱物を伴うもの、corundum, CaO·6Al₂O₃ などのアルミネートを伴うもの、diopside, anorthite などのスラグ系鉱物を伴うものがある。なおこれらのスラグ系鉱物は、微晶質マトリックスとして存在する。またスカムの場合には、構成鉱物の種類が多く、ジルコン系、スラグ系、耐火物系、その他クロムスピネル、FeO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系のものから成っている。前述の下注炭素鋼の場合と同様に、スカムと酸化物系介在物の鉱物組成については、α-quartz, α-cristobalite およびスラグ系鉱物相の 1, 2 のものが類似しているほかは、いず

Table 22. Comparison of the mineral composition of scums, oxide inclusions and macroscopic inclusions.

Kind of mineral phase	Scums	Oxide inclusions	Macroscopic inclusions		
			(I)	(II)	(III)
Slag mineral	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ 2CaO·SiO ₂ 5CaO·3Al ₂ O ₃	CaO·MgO·2SiO ₂ CaO·6Al ₂ O ₃ CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ + multi-component glass	CaO·MgO·2SiO ₂ + multi-component glass	multi-component silicious glass.
Refractory Mineral	α-cristobalite α-quartz 2Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	α-cristobalite α-quartz	α-cristobalite	α-cristobalite tridymite	α-cristobalite
Other mineral	FeO·(Cr, Al) ₂ O ₃ MnO·SiO ₂ , 3(Mn, Fe)O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂				(Fe, Mn) O·(Cr, Al) ₂ O ₃
		(Mg, Fe)O·Al ₂ O ₃ α-Al ₂ O ₃	(Mg, Fe)O·Al ₂ O ₃ α-Al ₂ O ₃		(Fe, Mg, Mn)O·Al ₂ O ₃

れも差異が認められる。

巨大介在物と酸化物系介在物とは、比較的類似した鉱物相を示し、spinel, corundum などのアルミネート、diopside, anorthite などのスラグ系鉱物、 α -quartz, α -cristobalite などのシリカ系鉱物が共通している。したがって、酸化物系介在物が巨大介在物の母胎になっていることが、これらの結果からも考察できる。なお特殊型の巨大介在物に認められるクロムスピネルは、酸化物系介在物には認められないが、スカムには現われている。さらに巨大介在物に多量に認められる anorthite も酸化物系介在物にはごくわずかしか存在しないが、スカムにはやや多量に存在しており、スカムの巻きこみによる巨大介在物も相当あることが考察できる。すなわち、巨大介在物の中には、スカムの巻きこみによるもの、酸化物系介在物の凝集肥大したもの、さらにこれらの両者の凝集し合ったものがあることが考えられる。

顕微鏡的組織の点から見ると、スカムにおいては、造塊用耐火物のコーティング材に起因する、zircon および baddeleyite が、スラグ系の鉱物相と凝集し合つて存在する。これらのスラグ系鉱物はかなり大きく成長しており、耐火物変質層などとして生成していたものの混入によるものと考えられる。また $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラス質マトリックス中に析出したクロムスピネルは、 $20\sim 30\mu$ で比較的小さく corundum および α -cristobalite も小さい。なお一部のスカムには、耐火物に起因すると見られる大型の α -quartz および rhodonite が存在するが、rhodonite の出現度は低く、大きさも小さい。

これに対して、多成分系珪酸塩巨大介在物においては spinel が 40μ 程度に成長しており、塊状または変形した多角形状を呈している。corundum はスカムと同程度の大きさであり、anorthite は微晶質である。 α -cristobalite はスカムにおけるよりは大きい、かなり小さい。高珪酸質巨大介在物においては、diopside は微晶であるが、 α -cristobalite, tridymite などは 20μ 大でやや大きい。これらは CaO , MgO などを少量含む高珪酸質ガラスからの析出物であり、スカムには、認められないような高シリカであるところから、スカム以外に、たとえば高珪酸質耐火物などの混入によることが推察できる。巨大介在物に認められた anorthite, diopside などは、いずれもスカムより微細であり、スカムそのものの巻きこみではなく、その他のものと一度溶融したものからの析出が考えられる。また特殊型の巨大介在物であるクロムスピネル系のは、スカムに現われた一例について見ると、大型のスラグ系鉱物およびガラス相と共存しており、クロムスピネルは Fe の固溶量が大きい、 $(\text{Fe},$

$\text{Mn})\text{O}\cdot(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ の型である。これに対して、巨大介在物の場合は、大きさはほぼ同様であるが、前述のように Fe および Al の固溶量が少なく、 $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の組成に近いものである。これらは大きさ、組成などから見て、おそらく電弧炉内で生成した、フェロクロムによる脱酸生成物である chromite が、分解されずにそのままとりべ以降に運ばれ、 $\text{CaO-FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のガラス相と凝集し合ったものから析出したものと考えられる。

多成分系珪酸塩巨大介在物の主体を成している spinel は、スカムには認められないが、酸化物系介在物においては、 $10\sim 30\mu$ で角ばつた形状を呈しており、巨大介在物におけるよりはいくらか小さい。したがって溶鋼中に懸濁している spinel の微晶は、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のガラス、あるいは微晶から成る低融点物質と凝集することにより、かなり成長することが考えられる。

3.7 下注炭素鋼(とりべ内Al添加)と上注低合金鋼(Al添加なし)におけるスカムおよび酸化物系介在物の比較

前述のように、下注炭素鋼の場合には、とりべ内において、 Al による脱酸生成物として Al_2O_3 が生成し、スカムにおいても corundum が検出されているが、スカムの化学組成において占める Al_2O_3 の割合は、30% 以下であり比較的低い。また Al による脱酸生成物と考えられる galaxite, hercynite などのスピネル鉱物も比較的少ない。

しかし酸化物系介在物においては、共通的に $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, spinel などのアルミネートとして、介在物総量の 60% 程度の Al_2O_3 が含まれており、スカムに比しきわめて高い。

またスカムに認められた galaxite, hercynite などの鉱物相は認められず、アルミネートは CaO , MgO などと結合した型のものである。これに対して、上注低合金鋼の場合には、とりべ内において、 Al 脱酸をしていないにもかかわらず、スカム中の Al_2O_3 含有量は、下注炭素鋼の場合と同程度である。またスカムの構成鉱物として corundum は認められないが、 $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ のようなアルミネートが出現することもある。一方酸化物系介在物においては、下注炭素鋼の場合に比し、一般的には Al_2O_3 含有量が低い傾向を示しているが、spinel, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ などの鉱物相として存在することが認められる。巨大介在物においては、多成分系珪酸塩介在物の場合には、 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ は認められないが、corundum, spinel などが多量に析出している。ここで注目すべきことは、介在物中のアルミネートとして一般的に認められる spinel

が、とりべ内における Al 脱酸のいかんによらず出現していることである。したがって spinel の生成は、Al 脱酸に関係がないと考えられる。

CaO-Al₂O₃ 系の鉱物相については、とりべ内において Al 脱酸を行なう下注炭素鋼の場合は、共通的に現われており、Al 脱酸を行なわない上注低合金鋼の場合には、きわめて少ない。下注炭素鋼の場合と、上注低合金鋼の場合における、介在物中の Al₂O₃ 含有量の差異については、とりべ内における Al 脱酸にもとづく脱酸生成の混入の有無のほか、造塊用耐火物の影響が考えられる。すなわち、下注炭素鋼の場合には、前述のように造塊用耐火物として主としてロウ石質耐火物を使用しているが、上注低合金鋼の場合には、スラグおよび溶鋼に対する耐侵食性のすぐれている炭珪質耐火物を主要部分に使用している。さらに炭珪質耐火物中の Al₂O₃ 含有量は 10~15% であり、ロウ石質耐火物においては 20~30% である。したがって侵食によつて鋼中に混入する Al₂O₃ の量は、主要部分に炭珪質耐火物を使用している上注低合金鋼の場合においては、ロウ石質耐火物を使用している下注炭素鋼の場合に比し少ないことが考察できる。CaO-Al₂O₃ 系の鉱物相が、上注低合金鋼の場合にはきわめて少ないことも、溶鋼中に懸濁している CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系融体の組成において、上述のような理由により、SiO₂ に比し Al₂O₃ の量が低下するために、CaO-Al₂O₃ 系の鉱物相は析出せず、anorthite, gehlenite のような CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系鉱物相を析出することによると考えられる。

顕微鏡的組織の点からみると、下注炭素鋼の場合の酸化物系介在物においては、脱酸生成物に起因すると考えられる CaO·6Al₂O₃, spinel などのアルミネートが、間隙にわずかなガラス質マトリックスを介して接合し合ったような形で存在する。巨大介在物になると、シリケートマトリックスの量は増加しているが、包括されている spinel の大きさはほぼ同程度である。

これに対して上注低合金鋼の酸化物系介在物においては、spinel の周縁に、シリケートマトリックスが少ないのは下注炭素鋼の場合と同様であるが、下注炭素鋼の場合に比し、前述のように、介在物の組成がやや silicious であるために、加工方向に伸びた形状のものも認められ spinel の大きさもやや大きい。巨大介在物については、多成分系珪酸塩介在物の場合には corundum および spinel の成長が顕著に認められ、とくに spinel は酸化物系介在物におけるよりもやや大きくなっている。これに対して、下注炭素鋼の巨大介在物における spinel の大きさは、酸化物系介在物中の spinel と同程度の大き

さである。これらの差異は spinel を包括するマトリックスの性状、鋼塊の大きさの差による凝固速度の差異などによるものと考えられる。

さらにシリカ系の鉱物相については、下注炭素鋼の場合のスカムには、60~80 μ 程度の大型の α-quartz が、α-cristobalite などを伴って多量に存在しているが、酸化物系介在物においては、その大部分を占めるアルミネートのシリケートマトリックス、あるいはアルミネートと別個に散在する球状シリカ系介在物として存在しており、その量は少なく、α-quartz, α-cristobalite などの析出相も少ない。巨大介在物においても、シリケートマトリックスは少なく、析出相もきわめて少ない。これに対して上注低合金鋼の場合には、まれには 100 μ 程度の α-quartz が出現する場合もあるが、一般的には α-quartz が出現することは少なく、α-cristobalite が多く見られる。酸化物系介在物においては、下注炭素鋼の場合と同様に、シリケートマトリックスは少ないが、高珪酸質巨大介在物においては、50 μ 程度の α-quartz が見られ、さらに α-cristobalite, tridymite などが多量に析出している。これらの差異については、造塊用耐火物の材質および使用条件、鑄込時の諸条件の差異、ならびに鋼塊サイズの差による凝固速度の差異などによるものと考えられる。

すなわち、下注炭素鋼の場合には、外来的に混入したと見られる、大型の α-quartz を主体とするシリカ系鉱物は rhodonite などの低融点鉱物とともに浮上してスカムになるために、酸化物系介在物として鋼塊内に残留するシリケートがきわめて少なくなる。これに対して上注低合金鋼の場合には、トラフ内における溶鋼温度の低下、トラフ底部における耐火物の混入、インゴットサイズの増大に伴う鋼塊凝固速度の影響などにより浮上しきれずに酸化物系介在物として捕足され、巨大高珪酸質介在物になるものと考えられる。

また CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の鉱物相については、下注炭素鋼の場合には、CaO/SiO₂ の低い形のもものが、スカムに多く出現するのに対し、酸化物系介在物においてはこれらの三成分系鉱物相は見られず、CaO-Al₂O₃ 系の鉱物相が出現している。上注低合金鋼の場合には、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の鉱物相が、スカムのほかに、酸化物系介在物および巨大介在物にも多量に認められる。これらの差異については、とりべ内における Al 脱酸の有無、とりべ内耐火物の材質、鑄込時の諸条件の差異によるものと考えられる。

4. 結 言

以上、自家における代表的な下注炭素鋼、および上注低合金鋼のスカムおよび酸化物系介在物について、その化学的、鉍物学的組成ならびに顕微鏡的組織について調査し、つぎのような結果を得た。

(1) 下注炭素鋼のスカムは、CaO, MgO, CaF₂などのシリケートから成る少量のスラグ系鉍物相を含む、FeO-MnO-Al₂O₃-SiO₂系ガラス相、あるいはこれらから析出したと見られる結晶相から成り、構成鉍物の種類はきわめ多い。

スラグ系鉍物相およびFeO-MnO-Al₂O₃-SiO₂系鉍物相はCaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃, (Fe, Mn)O/SiO₂の低い形の鉍物が多く、シリカ系鉍物として、大型の α -quartzが多量に存在するのが特徴的である。

(2) 下注炭素鋼の酸化物系介在物は、少量のFeO, MnOを含むCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系の組成から成り、スカムに比し、SiO₂が低くAl₂O₃が高い。またCaO, MgOなどもかなり高い。

構成鉍物はCaO·6Al₂O₃, spinelなどのアルミネートが主体であり、その種類は少ない。これらのアルミネートは、微細で角ばっており、間隙にはシリケートマトリックスがきわめて少ない。

(3) 上注低合金鋼のスカムは、スラグ系、耐火物系クロムスピネル、FeO-MnO-Al₂O₃-SiO₂系などの多くの鉍物相から成り、スラグ系鉍物は、CaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃の高い形の鉍物が多く、シリカ系鉍物として、 α -quartzは少なく、 α -cristobaliteが多量に存在するのが特徴的である。

(4) 上注低合金鋼の酸化物系介在物は、下注炭素鋼の場合にやや類似した組成、および顕微鏡的組織を呈しているが、巨大介在物においては、典型的な3種の型を呈している。もつとも一般的なものは、spinel, corun-

dum, α -cristobaliteなどがCaO-Al₂O₃-SiO₂系マトリックスから析出した型(多成分系珪酸塩)であり、つぎに多いのが高珪酸質のものである。また、まれにはクロムスピネルを含む特殊型のものも存在する。

(5) スカムと酸化物系介在物の組成および顕微鏡的組織の比較結果から、下注炭素鋼および上注低合金鋼中の酸化物系介在物の成因について考察を加えた。

(6) 酸化物系介在物の主体を成しているspinelは、とりべ内におけるAl脱酸には無関係に生成することが明らかになった。さらに、上注低合金鋼の場合には、下注炭素鋼の場合に比し、spinelの結晶成長が顕著に認められ、CaO-Al₂O₃-SiO₂系のマトリックス鉍物などと凝集し合つたような形で、巨大介在物になることが考察できた。

(7) 酸化物系介在物中のシリカ系鉍物相について、スカムおよび酸化物における、これらの存在状態および顕微鏡的組織の解析結果から、その成因について考察を加えた。

文 献

- 1) J. R. RAIT and H. W. PINDER: J. Iron Steel Inst., CLIV (1946) 2, p. 371
- 2) 成田: 鉄と鋼, 49 (1963) 1, p. 29
- 3) 佐々木: 窯協誌, 70 (1962) 11, p. 289
- 4) 佐々木: 窯協誌, 70 (1962) 12, p. 319
- 5) 佐々木: 窯協誌, 65 (1957) 7, p. 219
- 6) 青, 徳田: 鉄と鋼, 44 (1958) 1~2, p. 1360
- 7) 永山, 磯野, ほか: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 574 (講演論文)
- 8) 永山, 渡辺: 鉄と鋼, 53 (1967) 4, p. 551 (講演論文)
- 9) M. P. FEDOCK: J. Metals, 6 (Feb. 1954), p. 125
- 10) 橋谷, 武藤: 分化, 14 (1965) 12, p. 1114
- 11) 滑石, 吉野, ほか: 耐火物, 18 (1966), p. 106
- 12) 吉木: 鉍物工学 (昭34-1) [技報堂]
- 13) 足立, 岩本: 学振19委 7839, 介在-132 (昭40-5)