

## 論 文

上注高炭素クロム鋼の製鋼過程における酸化物系  
介在物の挙動について\*

永 山 宏\*\*

On the Behavior of Oxide Inclusions during the Steelmaking  
Process of Top-Teeming High Carbon Chromium Steel

Hiroshi NAGAYAMA

## Synopsis:

In order to investigate the source of oxide inclusions, variation in the composition and the microscopic structure of oxide inclusions in steelmaking process of top-teeming high carbon chromium steel were investigated.

In addition, oxide inclusions in ferrosilicon and effect of the use of low aluminium ferrosilicon on oxide inclusions in steel were also investigated.

The results were summarized as follows.

(1) It was found that spinel ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ), a main constituent mineral of oxide inclusions, was produced by mutual reaction of deoxidation product formed by Al or aluminate inclusions in ferrosilicon with slag particles containing MgO, when ferrosilicon was added and mixed at the end of refining period.

(2) Increasing rate of  $Al_2O_3$  content in molten steel was lowered by the use of low aluminium ferrosilicon, as compared with the use of commercial grade ferrosilicon. It resulted in decrease of  $Al_2O_3$  content in the molten steel before tapping and in the ingot bottom. However, microscopic structure and mineral composition of oxide inclusions in steel were same as in the case of the use of commercial grade ferrosilicon.

(3) It was noted that macroscopic inclusions were greatly affected by Al content in ferrosilicon.

(Received July 31, 1970)

## 1. 緒 言

鋼中酸化物系介在物の中には多量の  $Al_2O_3$  を含むものがあり、とくにとりべ内において Al 脱酸をしていない上注鋼塊における巨大介在物においても、アルミネート系のものが多数認められており、この  $Al_2O_3$  の源泉を究明することは介在物低減上重要な問題と考えられる。

この  $Al_2O_3$  の源泉としては、造塊用耐火物、電弧炉炉床変質層、フェロアロイ中の不純物、還元スラグなどがあげられ、さらにとりべ内で Al 脱酸を行なう場合には、脱酸剤としての Al も有力な源泉と考えられるが、介在物中における  $Al_2O_3$  の存在形態、 $Al_2O_3$  以外の各成分の含有割合などからすると、造塊用耐火物あるいはフェロアロイ中の不純物が大きな源泉をなしていることが考えられる。フェロアロイの影響については、こ

れまで KIESSLING<sup>1)</sup>、三井<sup>2)</sup>、谷口ら<sup>3)</sup>の研究がある程度で、報告されたものは比較的少ない。KIESSLING<sup>1)</sup> は還元期に添加する ferro-Si, CaSi などの脱酸剤に含まれる Al の混入により、溶鋼中に  $Al_2O_3$  が増加し、corundum, galaxite, 高アルミノシリケートなどとして介在物中に 80% 程度含まれるようになると述べている。

また三井<sup>2)</sup> は、とくに ferro-Mo および CaSi 中の Al が溶鋼中における  $Al_2O_3$  の根源であるとし、さらにとりべに ferro-Si を投入することにより、溶鋼中に  $Al_2O_3$  が増加することを認めている。谷口ら<sup>3)</sup> は 1%Cr 鋼の溶解において、ferro-Si を投入することにより溶鋼中に  $Al_2O_3$  が増加することを報告している。これらの従来の研究においては、溶解、精錬過程における介在物

\* 昭和44年10月13日本会講演大会にて発表

昭和45年7月31日受付

\*\* (株)日立製作所 勝田工場

の挙動をしらべるにあたり、溶鋼試料から介在物を温硫酸法により抽出しているために、介在物の成分の中で主として  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  について調査しているだけであり、介在物の組成、顕微鏡的組織、とくに鉱物組成についてはほとんど明らかにされていない。したがって既報<sup>3)</sup>に述べたような巨大介在物を構成するスピネル、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系鉱物相などの生成経路を解明するためには、従来の知見だけでは不十分であり、さきに報告した<sup>4)</sup> 外来的成因鉱物相の調査と並行して、上注低合金鋼として一般的な高炭素クロム鋼について、その精錬、造塊過程における酸化物系介在物の組成および顕微鏡的組織の変化を調査することにした。さらに従来ほとんど明らかにされていない ferro-Si 中の介在物について調査するとともに、市販の ferro-Si に比しとくに Al 含有量を低くした ferro-Si (低 Al ferro-Si と呼称する) を使用し、介在物におよぼす影響について検討した。これらの結果について述べる。

## 2. 精錬、造塊過程における酸化物系介在物の挙動

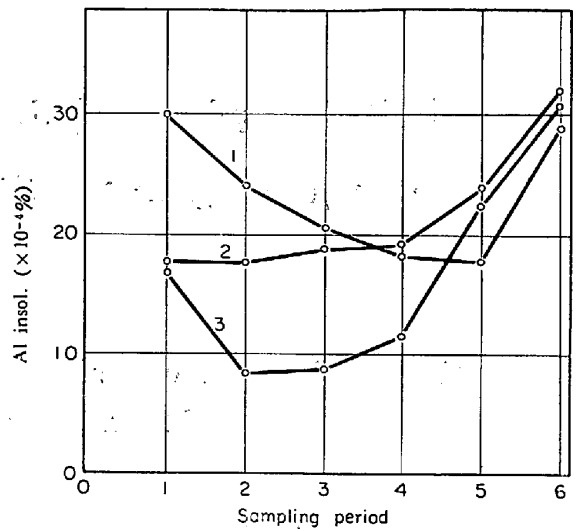
### 2.1 実験方法

10 t 電弧炉溶製の上注高炭素クロム鋼5チャージの溶解、精錬過程において、酸化末期除滓直前、石灰石投入後、ferro-Cr 投入前、後、ferro-Si 投入前および出鋼直前の6時期に溶鋼をスプーンでくみ出し、Al 鎮静を行わずに金型に鋳込み  $30\text{ mm}\phi \times 30\text{ mm}$  の試験片を採取し、Al insol の定量を行なった。さらに出鋼前後における介在物の変化を調査するために、同一鋼種の溶鋼10チャージについて、ferro-Si 投入前、後およびとりべからの鋳込中期に、それぞれ溶鋼試料をロードベルグ法により採取し、これらの試料についてクリンガー、コッホ法による介在物の抽出を行ない、介在物についてX線回折および化学分析を行なった。また介在物の抽出に使用した鋼試験片の中央部横断面に現われた介在物について、光学顕微鏡観察および清浄度測定を行ない、代表的な介在物について EPMA による分析を行なった。なおこれらの供試溶鋼については、鍛錬成型比 1.5u, 3 S に鍛造後の鋼塊底部に相当する位置より、既報<sup>3)</sup> のような試験片を採取して同様の調査を行なった。

Table 1 に供試溶鋼の化学組成を示した。

Table 1. Chemical composition of test heats (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.80~0.88	0.40~0.50	0.35~0.45	0.007~0.012	0.007~0.010	0.02~0.05	0.03~0.09	2.00~2.20	0.20~0.25



1. Before slag off at the end of oxidation period.
2. After lime addition.
3. Before ferro-Cr addition
4. After ferro-Cr addition
5. Before ferro-Si addition
6. After ferro-Si addition (Before tapping)

Fig. 1. Variation in the content of Al insol. in molten steel during the refining period.

これらの供試溶鋼の溶解は、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使用)で行ない、造塊用煉瓦は炭素質、ロウ石質および高アルミナ質の煉瓦を組み合わせ使用した。なおストップ煉瓦は黒鉛質のものを使用した。これらの溶鋼は電弧炉内で ferro-Si による脱酸を行なったのち、とりべ内で Al 添加を行わずに 10 t 鋼塊に鋳造した。出鋼温度および鋳込温度は、それぞれ 1630~1680, 1550~1600°C である。実験に使用した ferro-Si および ferro-Cr は Al 含有量がそれぞれ 1.19~1.68% および 0.09~0.23% のものである。

### 2.2 実験結果

Fig. 1 に、精錬過程における Al insol 量の変化を示した。

前述のように ferro-Cr 中の Al 含有量は、ferro-Si に比し著しく低いために、ferro-Cr 添加前後における溶鋼中の Al insol 量には顕著な影響が見られないが、ferro-Si 添加前後においては顕著な変化が見られ、ferro-Si 添加により  $5\sim 15 \times 10^{-4}\%$  程度増加することが認められる。

Table 2. Chemical analysis of oxide inclusions extracted from the molten steel specimens during the steelmaking process ( $\times 10^{-4}\%$ ).

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Sum.
1	Before ferro-Si	24	7	32	54	3	7	78
	Before tapping	19	32	9	4	1	3	83
	Casting period	11	28	4	tr.	tr.	2	60
	Ingot bottom	15	26	4	tr.	1	3	67
2	Before ferro-Si	23	13	27	tr.	1	10	74
	Before tapping	32	38	2	tr.	3	3	104
	Casting period	17	25	3	tr.	1	3	72
	Ingot bottom	22	29	4	tr.	1	3	80

Table 3. X-ray diffraction analysis of oxide inclusions extracted from the molten steel specimens during the steelmaking process.

Sample	$\alpha$ -quartz	$\alpha$ -cristobalite	(Mg, Fe)O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub>	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Before ferro-Si	tr.	tr.			+
	Before tapping	tr.		++		
	Casting period		tr.	++	tr.	
	Ingot bottom			++		tr.
2	Before ferro-Si	tr.	tr.			+
	Before tapping	tr.	tr.	++		
	Casting period		tr.	++	tr.	
	Ingot bottom			++	tr.	

Table 2 および 3 に、それぞれ出鋼、造塊過程における溶鋼中の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、鋼塊中のそれと比較し示した。

ferro-Si 投入前後において介在物の組成は大きく変化し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO などのスピネル構成成分は、ferro-Si 投入により増加することが認められる。とくに MgO は ferro-Si 投入前の試料にはほとんど含まれていないのに対し、ferro-Si 投入により casting 時試料および鋼塊中の介在物におけるとほとんど同量にまで増加することが認められる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についても、ferro-Si 投入後における溶鋼中の含有量は、casting 時試料および鋼塊中における量とほぼ同量である。その他の成分については、FeO が ferro-Si 投入により著しく低減し CaO もいくらか低くなる傾向が見られるほかには顕著な変化は見られない。また casting 時試料および鋼塊中の介在物における CaO 含有量が、出鋼前試料におけるよりも低くなっていることは、供試溶鋼の場合にとりべ内耐火物変質層の混入がほとんどなかったことを示すものと考えられる。なお介在物総量としては、ferro-Si 投入によりいくらか増加するが、とりべキリングにより低減し、鋼塊中の介在物量は casting 時試料の場合とほぼ同量であることが認められる。鉱物組成的には、ferro-Si 添加前のものは、脱酸不十分のために溶鋼中に存在していた FeO が、抽出過程に酸化したと見られる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のほかには、わずかに  $\alpha$ -quartz,

$\alpha$ -cristobalite などが認められる程度で、FeO を多く含む多成分系ガラスからなっている。これに対して ferro-Si 投入後においては、巨大介在物および酸化物系介在物の主構成鉱物であるスピネル (Mg, Fe)O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が多量に生成し、とりべキリングの間においても低減せずに溶鋼中に懸濁しており、そのまま鋼塊中に介在物として捕捉されることが認められる。また CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の鉱物相は、casting 時試料においてわずかながら認められ、鋼塊内にまで運ばれるものが多い。

Photo. 1 および Table 4 に、それぞれ出鋼、造塊過程における溶鋼中介在物の顕微鏡的組織および EPMA による分析結果を、鋼塊中におけるそれと比較し示した。

ferro-Si 投入前の試料においては、介在物は 2~5  $\mu$  の微細な球状シリケートであるが、投入後においては 10~30  $\mu$  に成長しており、さらに casting 時試料においては 25~50  $\mu$  に達している。鋼塊試料においてはなお成長が認められ、なかには 100  $\mu$  近くに達しているものもあり、変形してやや伸びた形状を呈するものもある。これらの介在物は鋼塊試料の場合を除き、急冷されたための影響もあり、いずれも球形のシリカガラス状を呈しており、内部に角ばったスピネルと見られる結晶を包括している。これらの包括結晶は、ferro-Si 投入後試料において

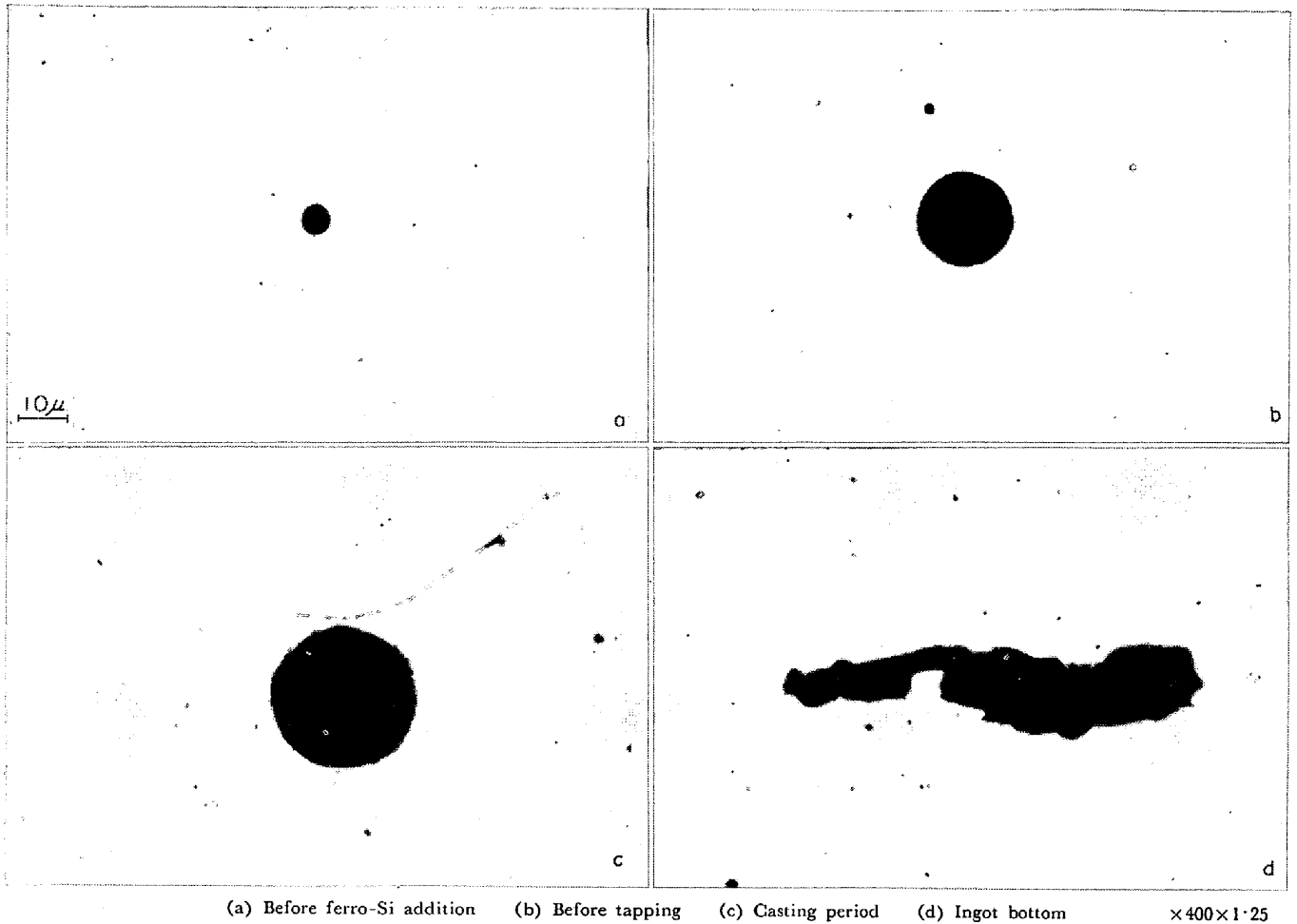


Photo. 1. Variation of the microscopic structure of oxide inclusions during the steelmaking process.

Table 4. Analytical result of an oxide inclusion in the molten steel specimen during the steelmaking process by EPMA (%).

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
Before tapping	13	36	6.0	0.57	tr.	tr.	35	7.5
Casting period	25	22	6.0	tr.	tr.	tr.	38	9.0
Ingot bottom	22	38	4.4	0.54	tr.	tr.	31	12

は 2~5 μ で、灰黒色不透明であるが、鑄込時試料においては半透明のものが多くなり、やや大きく粒状または角片状を呈している。これらの介在物粒子の化学組成は、ferro-Si 投入後試料に比し鑄込時試料において、やや SiO<sub>2</sub> の含有量が高く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が低くなっている程度で大きな差異はなく、いずれも FeO を少量含む CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系のものである。

Table 5 に出鋼、造塊過程における溶鋼試料の清浄度測定結果を示した。

球状シリケートは、ferro-Si 投入前がもつとも少なく、製鋼過程の進行につれて増加しており、清浄度も同様の傾向を示している。

Table 5. Measuring result of cleanness of some molten steel specimens (%).

Sample	Sulfide	Spherical silicate	Sum.	
1	Before ferro-Si	0.013	0.021	0.034
	Before tapping	0.013	0.033	0.046
	Casting period	0.008	0.057	0.065
2	Before ferro-Si	0.013	0.025	0.038
	Before tapping	0.009	0.038	0.044
	Casting period	0.008	0.067	0.075

Table 6 にこれらの介在物の主構成鉱物である α-quartz, α-cristobalite およびスピネルについて、X線半

Table 6. Measuring result of X-ray half value width on the main constituent minerals of oxide inclusions.

Sample	$\alpha$ -quartz (101)	$\alpha$ -cristobalite (101)	(Mg, Fe) O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Before ferro-Si	15.75		
Before tapping	15.75	18.0	22.5
Casting period	11.25	33.0	18.0

Table 7. Variation in the chemical composition of refining slag by addition of ferro-Si(%).

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Sum.
1	Before ferro-Si	19.00	1.48	1.49	nil	55.22	92.08
	After ferro-Si*	18.66	1.70	1.49	nil	56.62	92.84
2	Before ferro-Si	18.52	1.43	1.12	nil	64.10	91.38
	After ferro-Si	19.14	2.03	1.64	nil	61.43	92.20

Table 8. Variation in the mineral composition of refining slag by addition of ferro-Si.

Sample	$\beta$ -2CaO·SiO <sub>2</sub>	$\gamma$ -2CaO·SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgO	3CaO·2SiO <sub>2</sub> ·CaF <sub>2</sub>
Before ferro-Si	++	++	++	++	
After ferro-Si	++	+	+	+	
Before ferro-Si	+++	++	++	+	+
After ferro-Si	++	++	++	+	+

\* After ferro-Si=Before tapping

価幅を測定した結果を示した。

電弧炉内溶鋼中の介在物においては、 $\alpha$ -quartz の半価幅は大きく、 $\alpha$ -cristobalite のそれは小さい。本実験の試料のように急冷試料中の  $\alpha$ -quartz については、KIESSLING<sup>7)</sup> も述べているように多量的に混入したものと考えられる。外来的に混入した  $\alpha$ -quartz は、溶鋼中において cristobalite への転移のための細片化などにより、結晶粒径が小さくなることから半価幅は増大するはずである。したがって鑄込時溶鋼中の介在物において、 $\alpha$ -quartz の半価幅が小さくなっているのは、出鋼前溶鋼中に含まれていた  $\alpha$ -quartz 以外に、新たにとりべ内において混入したものがあつたことを示すものと見るべきであらう。 $\alpha$ -cristobalite については、出鋼前溶鋼中の介在物に比し、鑄込時試料においては結晶粒径が小さくなつており、ferro-Si による脱酸生成物である cristobalite のガラス化がかなり進んでいることを示している。なお、スピネルの半価幅の変化については、Photo. 1 にも見られるように、溶鋼中における結晶成長によるものであり、明らかに熱履歴の差によるものと考えられる。

前述のように、ferro-Si 投入後において介在物中に MgO が急増する傾向が見られたが、これらの原因を説明するために、ferro-Si 投入前後における還元スラグの

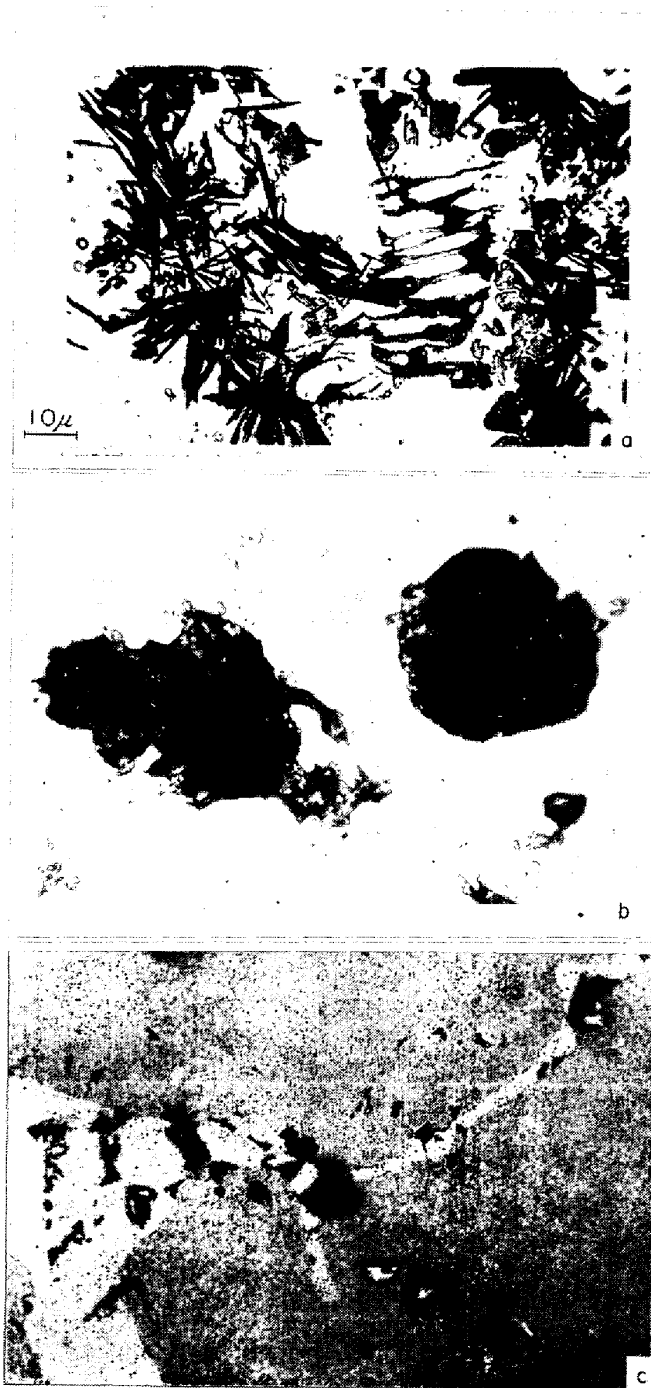
化学成分および鉱物組成の変化を調査した。これらの結果を Table 7 および 8 に示した。ferro-Si 投入前後におけるスラグの化学成分および鉱物組成の変化は小さく、ferro-Si 投入により炉床損傷が起こつたとは考えられない。ferro-Si 投入により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はいくらか増加しているが、これは ferro-Si 中の不純物によるものと考えられる。

### 3. ferro-Si 中の酸化物系介在物

#### 3.1 試料および実験方法

供試 ferro-Si は、A 社製および B 社製の市販材質のものならびに C 社製の低 Al ferro-Si である。

ferro-Si 中の酸化物の分離、定量には高温における塩素化および真空昇華処理が必要であり、したがって CaO、MgO などを含む構成鉱物相が分解することが考えられ、現状では適当な方法が見当たらない。このために ferro-Si 中の Al、Ca および Mg の定量、研磨面に現われた介在物の顕微鏡観察および EPMA による分析、ならびに HF 処理後残渣の X 線回折、化学分析などの方法により調査した。ferro-Si 中の Al、Ca および Mg の定量法については従来確立されたものがないために、Al は試料を HNO<sub>3</sub> と HF で分解し MIBK 分離後、Cu-pan を指示薬として EDTA 滴定により定量した。



(a), (b), Commercial grade (c) Low Al grade  
(×400×1.25)

Photo. 2. Microscopic structure of ferro-Si samples.

Ca および Mg については、MIBK 分離後 pH を 12.5 に調整し、NN を指示薬として EDTA 滴定により Ca

を定量し、さらに別の溶液について pH10 に調整し、BT を指示薬として EDTA 滴定により Ca+Mg を求め、両者の差より Mg を求めた。また HF 処理後残渣は、試料を HNO<sub>3</sub> と HF で分解したのちろ過、洗浄し、ろ紙を灰化したのち、さらにこの操作をくり返し行ない、生成した SiO<sub>2</sub> を完全に除去して調製した。

3.2 実験結果

Photo. 2 に供試 ferro-Si 中の介在物の顕微鏡的組織を示した。

A社製のもの (Photo.2(a))には、50μ程度の顕著な針状の α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20μ程度の角片状のスピネルが認められる。B社製のもの (Photo.2(b))には数ミクロンから 100μ、局部的にはこれらが集合して 200μにも達する丸味をおびた不規則な形状の介在物が多数認められる。数ミクロン程度の微細なものは角片状を呈し、明らかにスピネル系のもつと見られ、大型のものはこれらのスピネルを包括するシリケート系のもつと見られる。また Photo.2(c) に示した低 Al ferro-Si 中の介在物は、数ミクロンの灰色を呈する角片状結晶、および α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と見られる透明な細片状結晶から成っているが、その量は少なく、市販の一般の材質のものに見られたような大きな介在物はまったく検出されなかつた。

Table 9 に供試 ferro-Si 中の Al, Ca および Mg の定量結果を示した。

低 Al ferro-Si は Al 含有量においては市販の一般の材質のもの 1/5 程度であるが、Ca, Mg の含有量はほとんど同量であることが認められる。これらの介在物の中で、比較的大型の B社製 ferro-Si 中の介在物について EPMA による分析を行なつた結果を Table 10 に示した。

Table 11 および 12 に HF 処理後残渣の X線回折および化学分析結果を示した。

Table 9. Chemical analysis of Al, Ca, and Mg in ferro-Si samples (%).

Sample		Al	Ca	Mg
Commercial grade	A	1.32	0.14	0.05
	B	1.68	0.35	0.04
Low Al grade	C	0.28	0.13	0.03

Table 10. Analytical result of some oxide inclusions in ferro-Si by EMPA (%).

Sample		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
B	(1)	19.4	60.0	0.14	tr.	tr.	tr.	19.5	0.46
	(2)	16.0	62.5	0.14	tr.	tr.	tr.	15.0	0.46

Table 11. Results of X-ray diffraction analysis of residues extracted by HF.

Sample	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Mg, Fe)O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	MgO·SiO <sub>2</sub>	$\alpha$ -quartz	$\alpha$ -cristobalite
A	+	+			tr.	+
B	+	+			tr.	+
C	+		++	+		

Table 12. Chemical analysis of residues extracted by HF (%).

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
A	45.2	39.0	2.0	tr.	tr.	7.9	6.3
B	37.5	46.5	3.5	tr.	tr.	7.0	5.4
C	55.0	23.4	tr.	tr.	tr.	tr.	11.7

市販の一般的材質のものの介在物は CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系のものであり、その析出相は酸化物系介在物に見られるものと類似しているのに対し、低 Al ferro-Si 中の介在物は、CaO をほとんど含まない MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系のものであり、その析出相も一般的材質のものの場合とかなり異なっている。市販の一般的材質の ferro-Si 中 介在物には、前述のようになんかの量の CaO が含まれているが、HF 処理後残渣の X 線回折においては CaO 含有鉱物相は認められない。

これについては、比較的大型の介在物である B 社製 ferro-Si 中の介在物について、EPMA による分析結果にもとづき、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の各鉱物相を合成して HF 処理による変化を調査した結果より、CaO が CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系のガラスとして存在することによるものと考察できた。

#### 4. 酸化物系介在物に対する低 Al ferro-Si 使用の影響

##### 4.1 実験方法

自家における 10 t 電弧炉溶製の 上注高炭素クロム鋼の溶解、精錬において、還元末期に投入する ferro-Si を、市販の一般的材質のもの、および低 Al ferro-Si として各 10 チャージずつ溶解を行ない、介在物に対する影響を調査した。試料の採取方法および実験方法は 2.1 に述べたとおりである。

##### 4.2 実験結果

Table 13 および 14 にそれぞれ出鋼、造塊過程における介在物の化学分析および X 線回折結果を示した。

ferro-Si 投入による介在物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の増加率は、市販の一般的材質の場合に比し低 Al ferro-Si の場合はほ

Table 13. Chemical analysis of oxide inclusions extracted from the molten steel specimens during the steelmaking process ( $\times 10^{-4}\%$ ).

Kind of ferro-Si	Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Sum.	
Commercial grade	1	Before ferro-Si	30	10	36	3	3	7	1	90
		Before tapping	29	35	2	tr.	tr.	1	19	86
		Casting period	31	37	4	tr.	tr.	3	20	95
		Ingot bottom	48	36	12	tr.	tr.	1	39	136
	2	Before ferro-Si	36	13	48	4	4	3	3	111
		Before tapping	32	30	7	tr.	1	1	14	85
		Casting period	34	32	8	tr.	tr.	3	15	92
		Ingot bottom	74	27	7	tr.	tr.	6	15	129
Low Al grade	1	Before ferro-Si	33	6	42	4	2	3	1	91
		Before tapping	29	12	5	tr.	tr.	1	12	59
		Casting period	30	20	2	tr.	tr.	1	18	71
		Ingot bottom	27	19	4	tr.	tr.	1	18	69
	2	Before ferro-Si	46	8	38	2	4	3	2	103
		Before tapping	43	12	6	tr.	tr.	1	14	76
		Casting period	65	23	9	tr.	tr.	1	25	123
		Ingot bottom	28	16	3	tr.	tr.	1	21	69

Table 14. X-ray diffraction analysis of oxide inclusions extracted from the molten steel specimens during the steelmaking process.

Kind of ferro-Si	Sample	$\alpha$ -quartz	$\alpha$ -cristobalite	(Mg, Fe) $O \cdot Al_2O_3$	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	$Fe_2O_3$
Commercial grade	1 Before ferro-Si Before tapping Casting period Ingot bottom	tr.		tr.		tr.	+
		tr.		++			
		+	tr.	++		tr.	
		+	+	++	tr.	tr.	
Low Al grade	1 Before ferro-Si Before tapping Casting period Ingot bottom	tr.	tr.				+
		+		+			
		+		+			
		tr.		+			

Table 15. Analytical result of oxide inclusions in the molten steel specimens during the steelmaking process by EPMA (%).

Kind of ferro-Si	Sample	$SiO_2$	$Al_2O_3$	FeO	MnO	CaO	MgO	
Commercial grade	Before tapping Casting period	31	12	5.1	tr.	30	21	
		45	14	3.3	tr.	21	16	
	Ingot	Crystal part	28	38	4.0	tr.	4.0	23
		Amorphous part	33	18	3.0	tr.	24	11
Low Al grade	Before tapping Casting period	50	7.5	4.5	tr.	26	11	
		43	10	1.6	tr.	29	15	
	Ingot	Crystal part	38	24	4.5	tr.	5.5	27
		Amorphous part	45	14	2.5	tr.	26	12

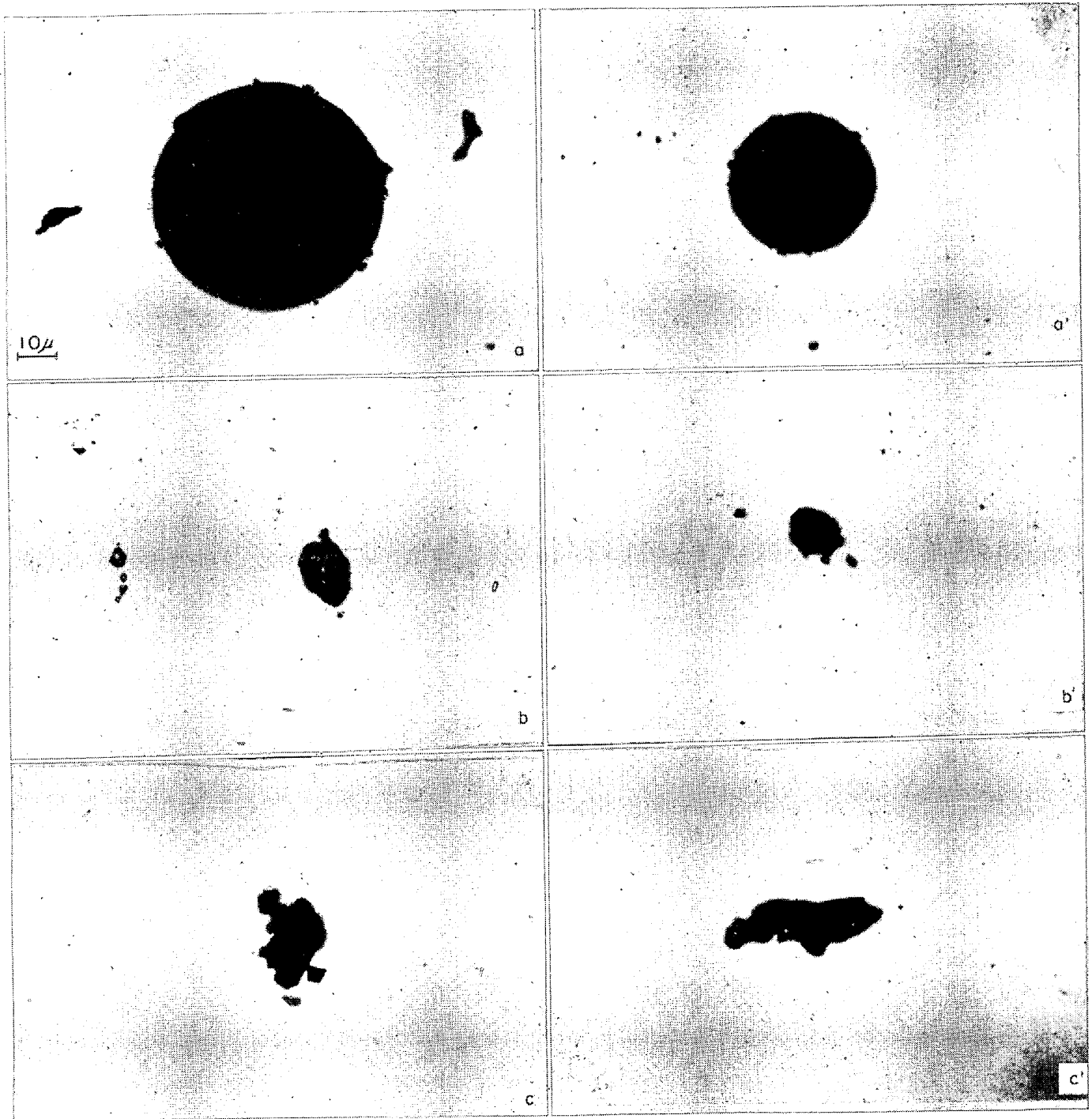
ほ 1/4 程度であり、したがって出鋼前溶鋼中に含まれる介在物中の  $Al_2O_3$  の量も低くなっている。出鋼後においては介在物中の各成分の変動は小さく、FeO および  $SiO_2$  にいくらか変動が認められる程度である。鋼塊中の介在物においても、これらの理由により各成分とも出鋼前溶鋼中の介在物の場合とほぼ同程度の含有量を示しており、低Al ferro-Si を使用した場合には介在物中の  $Al_2O_3$  含有量は低値を示す傾向が認められる。これらの傾向は介在物の X 線回折結果にも顕著に認められ、 $Al_2O_3$  含有鉱物相であるスピネルの回折線強度が低 Al ferro-Si を使用した場合には低下している。またいずれの ferro-Si の場合にも、とりべ内あるいはとりべと鑄型の間において  $SiO_2$  含有量が著しく増加することがあるが、これらの過程において造塊用耐火物などの外来的物質として混入したシリカ粒子が、浮上できずに介在物として捕捉されたものと考えられる。

Photo. 3 および Table 15 に、それぞれ出鋼、造塊過程における溶鋼中介在物の顕微鏡的組織および EPMA による分析結果を、鋼塊中のそれと比較し示した。

いずれも少量の FeO を含んだ  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  系のものであり、Table 13 に示した酸化物系介在

物の化学分析結果に比し、CaO の含有割合が大きく  $Al_2O_3$  がやや小さくなっている。また造塊過程の進行につれて  $Al_2O_3$  の含有割合が増加し、CaO がいくらか低減する傾向が見られる。鋼塊中の介在物における結晶質部分は、CaO が低く MgO,  $Al_2O_3$  が高くなっており、明らかにスピネルを主体とするものであり、マトリックス部分は CaO が高く  $Al_2O_3$  がやや低い  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  系のものから成っている。ferro-Si 材質の差異による介在物組成への影響は小さく、わずかに低 Al ferro-Si を使用した場合には、 $Al_2O_3$  の含有割合が低くなる傾向が認められる。これらの介在物の顕微鏡的組織は、いずれの ferro-Si を使用した場合においても、出鋼前溶鋼試料中の介在物は、数ミクロン程度の微細な角ばつたスピネルを多数析出させている球状シリケートで、30~60  $\mu$  に成長している。とくに市販の一般的材質の ferro-Si を使用した場合には、明らかにスピネルと見られる明灰色を呈する 7~8  $\mu$  の角片状結晶が多数析出しているのが認められる。Photo. 1 と異なり鑄込時試料においても介在物は不規則な形状に変形しており、鋼塊内介在物においてはスピネルの成長が著しく 10  $\mu$  以上に達しているものもある。低 Al ferro-Si を使用した





In the case of Low Al grade

(a), (a') Before tapping

(b), (b') Casting period

In the case of commercial grade

(c), (c') Ingot bottom

×400×1.25

Photo. 3. Variation in the microscopic structure of oxide inclusions during the steelmaking process.

場合と市販の一般的材質の ferro-Si を使用した場合とで、介在物の顕微鏡的組織には差異が認められない。

Table 16 に出鋼、造塊過程における溶鋼試料および鋼塊試料について清浄度の測定結果を示し、Table 17 に地疵および超音波探傷による不良率を比較した結果を示した。

低 Al ferro-Si の使用により、介在物の大きさが小さくなり、清浄度も向上することが認められる。したがって製品の不良率も低減する結果が得られた。

## 5. 考 察

### 5.1 製鋼過程における酸化物系介在物の挙動 —— とく

Table 16. Measuring result of cleanness.

Kind of ferro-Si	Sample	Number of inclusion			Cleanness (%)		
		40~80 $\mu$	80~120 $\mu$	>120 $\mu$	Sulfide	Silicate	Sum.
Commercial grade	Before ferro-Si	0	0	0	0.013	0.028	0.041
	Before tapping	1	1	0	0.013	0.038	0.051
	Casting period	1	2	0	0.008	0.065	0.073
	Ingot bottom	1	3	2	0.011	0.073	0.084
Low Al grade	Before ferro-Si	0	0	0	0.013	0.026	0.039
	Before tapping	1	0	0	0.014	0.030	0.044
	Casting period	1	0	0	0.007	0.035	0.042
	Ingot bottom	1	2	0	0.011	0.042	0.053

Table 17. Comparison of failure rate by inclusion detection and ultrasonic test.

Kind of ferro-Si	Failure rate (%) by inclusion detection	Failure rate (%) by ultrasonic test
Commercial grade	0.84	9.6
Low Al grade	0.24	5.4

#### にアルミネート系介在物の生成経路に関する考察

前述のように、巨大介在物および酸化物系介在物の主体をなすアルミネート系介在物は、電弧炉内における溶解、精錬過程において、ferro-Si を投入することにより、溶鋼中に急激に増加することが明らかになった。一般に、ferro-Si 中の Al は通常 1% 内外含まれているが、その一部は CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラス相に包括されたスピネルおよび  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から成る介在物として存在する。これらの介在物中のスピネルは、Table 9 に示した A, B 二社製 ferro-Si についての化学分析結果における Mg をすべてスピネルを構成しているものとして計算すると、ferro-Si 中にほぼ 0.3% 程度含有することになり、スピネルとして結合している Al は 0.11% 程度と算出される。ferro-Si 中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はスピネルのほかに、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系のガラス相として存在することから、前述のスピネルとしての Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を除く Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について、Table 9 における Ca を CaO として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO の値を、介在物におけるそれと比較してみると、介在物においては 3~4 であるのに対し、Table 9 より換算して求めた値は 7~9 であり、したがって ferro-Si 中に含まれる Al の内の 40~70% が固溶型の Al として存在することになる。一方溶鋼中の介在物には、スピネルとしての Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対して当量以上の MgO が含まれており、ferro-Si 中の介在物の分析結果から明らかなように、これらの MgO は ferro-Si 中の介在物に起因するものとは考え難い。これらの MgO の源泉としては、電弧炉炉床材以外には考えられないが、ferro-Si 投入前の溶鋼中介在物には MgO がほ

とんど含まれておらず、ferro-Si 投入による炉床損傷も起こらないとみられることから、すでに還元スラグ中に含まれていた MgO に起因するものと考えられる。すなわち電弧炉炉床、とくにスラグライン部においては、化学的、機械的に炉床材が溶損されてスラグ中に MgO が混入する。これらのスラグ層を破つて ferro-Si が投入され、かくはんされるときに、ferro-Si とともに巻き込まれたスラグ粒子は、ferro-Si 中の介在物および脱酸生成物である SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などと相互反応を起こし、スラグ中の CaO との化学的親和性が大きい SiO<sub>2</sub> は選択的にカルシウムシリケートとなり浮上し去り、高融点、高比重で凝集、浮上し難いスピネルが懸濁状態で溶鋼中に存在するようになるものと考えられる。これらのスピネル粒子は比較的微細であり、とりベキリングにおいても浮上せず、そのまま鋼塊中に混入し介在物として捕捉されることが考察できる。またこれらのスピネル系介在物は量的にはかなり多く存在しており、CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系のガラス質物質などと凝集することにより成長し、さらに製鋼過程の進行につれて熱的影響により成長を続け、固液共存域付近に長時間保持される凝固過程においては、既報<sup>5)</sup>に述べたように 20~40  $\mu$  にも達する場合があることが考えられる。製鋼過程における酸化物系介在物の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO 以外の成分の変化については、特定の傾向はみられず、SiO<sub>2</sub> は鑄込時あるいは鋼塊試料において増加しているものもあるが、一般的には大きな変動はなく、ferro-Si 投入による脱酸生成物としての SiO<sub>2</sub> は、スラグとの相互反応により大部分はとりべ内において浮上し去るために、介

在物となる傾向は小さいと考えられる。さらにスラグに起因する CaO については、鑄造過程にやや増加する場合もあるが、大部分はとりべ内において浮上することが推定できる。したがって既報<sup>9)</sup>のような巨大介在物に含まれるスラグ系鉱物相は、とりべ、トラフなどの耐火物変質層として外来的に混入したものと考えられる。すなわち、これらの比較的大型の外来的物質と、製鋼温度でほとんど固相として存在するスピネル粒子との相互反応により、外来的物質を構成する  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系などの融体の粘性が大きくなり、浮上しきれずに捕捉され巨大介在物を生成するものと考察できる。なお酸化物系介在物中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の源泉としては、前述のように ferro-Si 中の不純物以外に造塊用耐火物中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が考えられ、とくに巨大介在物におけるアルミネート系介在物については有力な源泉と考えられているが、Table 16 および 17 に示したように、低 Al ferro-Si の使用により介在物が小さくなり、巨大介在物にもとづく不良率が低減することから、KIESSLING<sup>10)</sup>も述べているように、ferro-Si 中の不純物もこれらの有力な源泉をなしていることが考察できた。

## 5.2 酸化物系介在物に対する ferro-Si 材質の影響

前述のように低 Al ferro-Si は、市販の一般的材質のものに比し Al 含有量が著しく低く、含有する介在物もスピネルを含まず、 $\text{MgO-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  などのシリケートから成るものである。したがって ferro-Si 投入による溶鋼中介在物に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の増加率には明らかに有意差が認められ、低 Al ferro-Si を使用した場合には市販の一般的材質を使用した場合の 1/4 程度であり、必然的に出鋼前溶鋼中の介在物に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量も、低 Al ferro-Si を使用することにより低減することが明らかになった。さらに供試溶鋼の場合には、造塊過程における耐火物変質層の混入などによる介在物成分の変動が少なく、鋼塊中の介在物に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量は、出鋼前溶鋼中の介在物におけるそれと近似しているために、低 Al ferro-Si を使用することにより鋼塊中の介在物に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量をも低減する結果が得られた。また介在物中における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の存在形態は、ferro-Si 中の介在物におけるそれには関係なく、いずれの ferro-Si を使用した場合もスピネルの型である。これについては、KIESSLING<sup>10)</sup>も述べているように、ferro-Si 中のアルミネート系介在物は、溶鋼温度が低く ferro-Si が十分に溶解していない場合には溶鋼中介在物となるが、介在物の大部分は ferro-Si 中の Al の大半を占める固溶型 Al にもとづくものと考えられ、これらの Al による脱酸生成物と MgO との相互

反応生成物がアルミネート系介在物の主体をなしているためと考察できる。しかし ferro-Si 中にスピネル系介在物を含まない低 Al ferro-Si を使用した場合における出鋼前溶鋼中の介在物においては、スピネルは 2~3  $\mu$  の微晶であるが、ferro-Si 中に 5~6  $\mu$  程度のスピネル系介在物を含んでいる一般的材質の ferro-Si を使用した場合には、溶鋼中介在物におけるスピネルは 7~8  $\mu$  によく成長している。したがってアルミネート系介在物の根源として、ferro-Si 中の固溶型 Al のほかに、介在物として存在する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  も重要な位置を占めることが考察できる。また前述のように低 Al ferro-Si を使用することにより、溶鋼中介在物における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が低減するために、スピネルの量も低減する。さらに ferro-Si 中の介在物の顕微鏡的組織については、材質の差異により著しい相異が見られたが、溶鋼中介在物の顕微鏡的組織には顕著な差異は認められず、出鋼前溶鋼について前述のようにスピネルの大きさに差異が見られる程度である。鑄込時および鋼塊中の介在物においては、造塊過程におけるスラグおよびスラグ化した耐火物変質層などとの凝集状態、凝固までの過程における熱的影響などとの差異により結晶成長程度に差異を生ずるために、かならずしも出鋼前溶鋼中の介在物におけると同様の傾向を示さないものと考えられる。Photo. 3 に示した低 Al ferro-Si 使用の場合の鋼塊試料においては、出鋼前溶鋼試料の場合と逆に、一般的材質のものを使用した場合に比しスピネルが大きくなっている。そのほか介在物の鉱物組成について、一般的材質のものを使用した場合に  $\text{CaO-MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  などの CaO を含む鉱物相がわずかに多い傾向が見られるが、少量のために明りような差異は認められない。また出鋼一造塊過程における介在物の組成変化の傾向についても ferro-Si 材質の差異による影響は認められない。

ferro-Si 材質が巨大介在物におよぼす影響については、前述のように低 Al ferro-Si の使用により、介在物は小さくなり、巨大介在物が減少することが認められた。これについては既報<sup>9)</sup>のように、巨大介在物の成因の主たるものとして、外来的に混入したスラグ系のものと、脱酸生成物にもとづくスピネルなどが凝集することが考えられるが、低 Al ferro-Si の使用によりスピネルの量が低減するために、スラグ系の粒子の粘性が小さくなり浮上しやすくなるためと考えられる。さらに ferro-Si 中の介在物において、低 Al ferro-Si の場合は微細で、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系のガラス質マトリックスをほとんど含まないために、これらの粒子が相互に凝集する傾向が小さいこともその一因をなして

いるものと考察できる。巨大介在物の成因は上述の経路以外に、スカムのような外来的物質の混入のみによる場合も考えられるので、低 Al ferro-Si の使用が、直接的に巨大介在物を低減させることには結びつかないが、低 ferro-Si の使用はこれらの低減に重大な影響をおよぼすことが考察できた。

## 6. 結 言

以上、上注高炭素クロム鋼について、その精錬、造塊過程における酸化物系介在物の組成および顕微鏡的組織の変化を調査し、さらに ferro-Si 中の介在物についても調査するとともに、低 Al ferro-Si を使用した場合の介在物におよぼす影響について検討した。これらの結果をつぎに述べる。

(1) 酸化物系介在物の主構成鉱物であるスピネルは、ferro-Si投入前の溶鋼中にはほとんど存在しないが、還元精錬期における ferro-Si 投入のさいのかくはんなどにより、ferro-Si 中の Al による脱酸生成物あるいは ferro-Si 中に含まれるアルミナ系介在物と、MgO を含んだスラグとの相互反応によつて生成することを認められた。

(2) 市販の ferro-Si 中の介在物は、スピネル、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  などのアルミネートを含む  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系のガラス質物質から成っており、溶鋼中の酸化物系介在物における析出相と類似している。これに対して低 Al ferro-Si においては、市販品に比し介在物の量が少なく、また微細であり、CaO をほとんど含まない  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系のものであり、その析出相も市販品の場合と異なり、シリケートを主体とするものであることを認めた。

(3) 低 Al ferro-Si の使用により、ferro-Si 投入に

よる溶鋼中介在物における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の増加率が著しく低下し、出鋼前溶鋼および鋼塊中の介在物に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量も低減する傾向が認められた。しかし溶鋼中介在物の顕微鏡的組織および介在物における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の存在形態は、市販の ferro-Si を使用した場合と同様であり、ferro-Si 中の介在物におけるそれらとは関係がないことが認められた。

(4) 巨大アルミネート系介在物の成因として、ferro-Si 中の Al (介在物としての  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む) の影響は大きく、外来的に混入したスラグ系鉱物相などとの相互反応が、介在物として捕捉される傾向に重大な影響を有することが考察できた。

終わりに臨み、本論文の発表を許可された(株)日立製作所勝田工場長竹入侘氏、実験に協力された同社日立研究所第5部および勝田工場溶鋼課の関係各位に対して謝を表する。

## 文 献

- 1) Roland KIESSLING: Non-metallic inclusions in steel. (Part III) (1968), p. 31~40 (Iron & Steel Inst, London SWI)
- 2) 三井, 小東: 日金誌, 7 (1943), p. 220~239
- 3) 谷口, 田上: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 1068
- 4) A. G. GABISANI, V. A. MCHEDLISHVILI, and G. Sh. MIKELADZE: Stal, 4 (1964), p. 272~274
- 5) 永山: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p. 194~211
- 6) 永山: 鉄と鋼, 56 (1970) 13, p. 125~141
- 7) Roland KIESSLING, and Nils LANGE: Non-metallic inclusions in Steel (Part II) (1964), p. 23~26 (Iron & Steel Inst., London SWI)
- 8) 日本製鋼: JIS フェロアロイ分析手法専門委提出資料, (1962)
- 9) Roland KIESSLING, and Nils LANGE: Non-metallic inclusions in Steel (Part I) (1964), p. 1~16 (Iron & Steel Inst., London SWI)