

造塊技術と非金属介在物

富士製鉄株式会社中央研究所

工博 小池与作

On the Behavior of Nonmetallic Inclusions in Ingot-Making Process.

Dr. Yosaku KOIKE.

I. 緒 言

肉眼的非金属介在物すなわち砂疵の発生傾向は精鍊法によつても左右されるが、造塊作業の適否によつても大きな影響を受け、かつその複雑な要因のため一般には一定の傾向を示さず偶発的と認められる場合も多い。また砂疵の発生原因や防止法は、それが酸化物であるか硫化物であるかにより全く相反する場合が多いので、ここでは酸化物系の砂疵を対象とし、造塊作業の影響につき過去約10年間の調査で、ある程度一定の傾向を認められたものをとりだし、その概要をとりまとめるとともに酸化物系砂疵発生の過程や機構を明らかにするため行なつた2, 3の実験結果を述べる。

II. 実験結果

(1) 造塊作業条件と砂疵

(i) Al 添加量および鍋順の影響

上注のS45C 5t鋼塊を圧延した150mmφビレットより試料をとり、中央の縦断面を圧延方向と直角にシェーパーにて10回切削し、各回ごとに砂疵を調査した。結果をTable 1に示す。すなわちAl添加量の多い場合に、また同一溶鋼を先にうけた前鍋の鋼塊に砂疵発生率が高い。これらの砂疵は化学分析およびX線回折によれ

Table 1. Effect of Al added and ladle number on macroscopic inclusions.

| Ch. No. | Rate of occurrence (max. length mm)* | | Al added (g/t) | Ladle No. |
|------------|---|--------------|----------------------|--------------|
| | Ingot top | Ingot bottom | | |
| 52 | 0/10 | 7/10(20) | | 1 |
| 53 | 0/10 | 2/10(7) | | 2 |
| 68 | 0/10 | 10/10(35) | | 1 |
| 69 | 0/10 | 2/10(5) | | 2 |
| 84 | 0/10 | 3/10(7) | | 1 |
| 85 | 0/10 | 0/10 | | 2 |
| 56 | | 3/10(10) | | 1 |
| 57 | | 1/10(5) | | 2 |
| 66 | 1/10(5) | 10/10(20) | | 1 |
| 07 | 0/10 | 0/10 | | 2 |
| 27 | 0/10 | 2/10(5) | | |
| 27 | 0/10 | 3/10(7) | 430 | |
| 93 | 0/10 | 2/10(5) | | 1 |
| 94 | 0/10 | 0/10 | | 2 |
| 53 | 0/10 | 0/10 | | 1 |
| 54 | 0/10 | 0/10 | | 2 |
| 59 | 0/10 | 0/10 | | 1 |
| 60 | 0/10 | 1/10(10) | 220 | 2 |
| 111 | 0/10 | 0/10 | | 1 |
| 112 | 0/10 | 0/10 | | 2 |

(Number of surface in which macroinclusions found)

* : (Number of surface inspected)

Table 2. Effect of teeming temp. on macroscopic inclusion.

| Ch. No. | Rate of occurrence*** | Max length of M. I. (mm) | Grade of M. I. | Teeming temp. °C (No. 10 (ingot)) |
|------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--|
| 90Bb | 5/10 | 12** | Defective | 1552 |
| 94" | 0/10 | | Good | 1547 |
| 34" | 6/10 | 20** | Defective | 1530 |
| 43" | 2/10 | 4 | Good | 1541 |
| 61" | 5/10 | 10 | Defective | 1519 |
| 62" | 1/10 | 6* | Good | 1540 |
| 67" | 6/10 | 13** | Defective | 1530 |
| 74" | 5/10 | 8 | Defective | 1532 |
| 75" | 4/10 | 6* | Slightly defective | 1536 |
| 76" | 4/10 | 6* | Slightly defective | 1530 |
| 89" | 5/10 | 6* | Good | 1547 |
| 95" | 3/10 | 2* | Good | 1552 |
| 98" | 4/10 | 7 | Slightly defective | 1541 |
| 99" | 4/10 | 7* | Good | 1541 |
| 35" | 6/10 | 11** | Defective | 1514 |
| 44" | 4/10 | 5* | Slightly defective | 1547 |
| 45" | 5/10 | 6* | Good | 1541 |
| 46" | 4/10 | 10* | Good | 1558 |
| 68" | 5/10 | 8* | Good | 1536 |
| 77" | 4/10 | 5* | Good | 1547 |

Note :

*: Thin inclusions

**: Thick or group like inclusions

***: (Number of surface in which M. I. found)

****: (Number of surface inspected)

M. I.: Macroscopic inclusions

ば、主にアルミナ系およびアルミナの高い珪酸塩で一部は溶鋼と耐火物との反応生成物と思われるMn-Silicateである。

つぎに中Mn 5t鋼塊より圧延した60mmφについて普通の三段削試験を行なつた結果をFig. 1(略)に示した。この場合もS45Cの場合と同様に前鍋に比し後鍋の成績が良好であつた。

(ii) 注入温度の影響

S45C 5t鋼塊について(i)と同様の砂疵試験方法で注入温度の影響を調査した。結果をTable 2に示した。

注入温度は光高温度計により鍋下注入流につき測定したもので、その信頼度は低いが、おおむね注入温度の低いものに砂疵発生の傾向が高い。また上注の0.15%CのAl処理キルド鋼材における、アルミナ系(珪酸塩を含む)のラミネイション状介在物の発生率におよぼす出鋼温度の影響を約100チャージについて、調査した結果をFig. 2に示した。

この例でも出鋼温度の低下は砂疵発生率を増加する。

溶鋼温度の低下、溶鋼粘性の増加などが介在物の浮

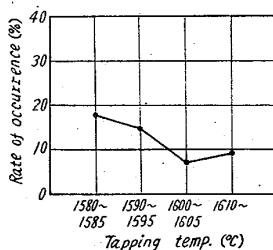


Fig. 2. Effect of tapping temperature.

Table 3. Relation between macroinclusions and teeming velocity.

| Ch. No. | Rate of occurrence of M. I.* | | Temeing speed (kg/mn) |
|------------|---------------------------------|---------------|-----------------------------|
| | Ingot top | Ingot bottom | |
| 114 | 0/18 0/20 | 4/40 11/40 | 2150 1020 |
| 118 | 1/20 0/20 | 5/40 17/40 | 2050 1200 |

(Number of surface in which macroinclusions are found)

* : (Number of surface inspected)

上除去に大きな影響のあることが推測される。

(iii) 注入速度の影響

S45C 5t 鋼塊について (i) と同様の試験方法で、注入速度と砂疵発生率との関係を調査した 1 例を Table 3

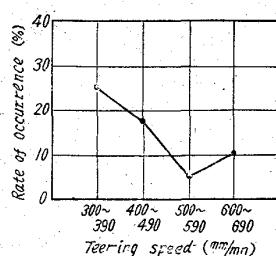


Fig. 3. Effect of teeming speed.

た結果を Fig. 3 に示した。この場合は注入温度にばらつきがあるので精度は必ずしも高くないが、おおむね注入速度の低い場合に砂疵発生率は高い。

(iv) 鋼塊注入順序の影響

5t の中 Mn 鋼塊を圧延した 22mm φ の試料 78 本

につき普通の二段削試験を行なつた。段削に認められた砂疵を検鏡した結果は、ほとんどアルミナ系のものであつた。また同様に 5t の S35C 鋼塊を圧延した 60mm φ の試料 78 本について三段削試験を行なつた。以上 2 鋼種についての鋼塊注入順序と砂疵発生

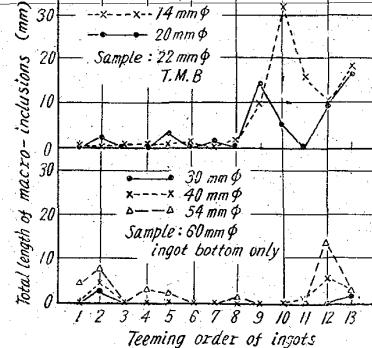


Fig. 4. Relation between macro-inclusions and teeming order.

率との関係は Fig. 4 のとおりである。

中 Mn 鋼 S35C 材いずれの場合も注入末期の鋼塊に砂疵の増加が認められる。注入末期の鋼塊では溶鋼温度注入速度の低下、溶鋼中 [O] の増加など砂疵増加の原因が考えられる。

(v) その他の影響

(a) 上注と下注との比較

前述の諸調査はいずれも上注鋼塊について行なつたものであるが、S45Cについて下注鋼塊と比較した結果は砂疵発生率はほぼ同様であったが下注の場合は上注ほど鋼塊頭部と底部との差がはつきりしていなかつた。

(b) 鋼塊大きさ

S45Cについて調査の結果は 5t 鋼塊と 3.8t 鋼塊とでは明らかな差異が認められなかつた。

(2) 砂疵の発生過程について 2, 3 の実験と考察

(i) 鋼塊底部の保温と砂疵

(a) Al 処理した C 0.45~0.60% の 500kg 鋼塊の鋳造において、鋳型底部を煉瓦にて内張りしその上部に鉄板をおき底部よりの冷却速度を小さくし、底部溶鋼の粘性が急激に増加しないようにした場合は底部の砂疵は減少した。

(b) 砂疵の形態は大部分が高アルミナの珪酸塩で、Al₂O₃ 系のものは少い。高アルミナ系のものはほとんど完全な球形でありアルミナ系のものは結晶の不規則な群状のものであつた。

(ii) 下注における湯道メタル中の砂疵

(a) 0.45% C キルド鋼塊を下注した場合、湯道メタル中に発生するアルミナ系および高アルミナ系砂疵は鋼塊中に発生するものと同一のものであり、Al 添加が主要原因となつている。

(b) 湯道レンガの浸食がいちじるしいときは、その湯道メタルの表面付近に多量の高アルミナ系介在物がくい込んでいる。これと同一溶鋼を注入しても湯道レンガが侵食されないとときは、湯道メタル中には砂疵を認めない。すなわち湯道レンガ、ノズル、注入管などの耐火損傷がこの種介在物の成因の一つとなつている。

(iii) 鋼塊の凝固機構と砂疵との関係

(a) 沈殿晶について

沈殿晶の粒度および鋼と介在物との比重の関係などより、沈殿晶とともに鋼塊底部に沈降する介在物の大きさには圧延比 10~15 で 2~3mm 以下と推定される。また沈殿晶部の砂疵発生は全く偶発的であることより、大形砂疵は沈殿晶によるものとは考えられない。

(b) 柱状晶について

柱状晶部に比較的砂疵の少いことやリングゴースト部に稀に群状のアルミナ系砂疵が発生する場合などは、ある程度結晶構造の影響を受けているものと思われるが、一般にはかなり大きなばらつきがあり一定しない。

(c) 介在物の析出と凝集浮上

溶鋼の凝固過程に析出する介在物の大きさは脱酸剤の種類と凝固速度などにより限定されるし、また溶鋼中に析出している介在物の凝集と浮上との間には一定の関係があるものと考えられる。

III. 結 言

これらの研究結果より酸化物系砂疵だけを対象とすればつぎの軽減策が考えられる。しかし実際作業では他に多くの問題があり、総合的見地より最適の条件を選ばなければならない。

(i) Al 添加量は一定限度を越さないこと。

(ii) 注入過程で溶鋼と空気との接觸を最小とする。

(iii) 取鍋ノズルなどの研究により注入流の乱れを最小とする。

- (iv) 注入温度、注入速度を下げすぎないこと。
- (v) 注入始めのストッパー絞り、その他の原因で鋳型底部の溶鋼の粘性増加がはや過ぎないこと。
- (vi) 耐火物溶損粒の混入を防止する。
- (vii) Al 添加法を改善する。

造塊用耐火物と非金属介在物

大阪大学教授 工博 青 武 雄
Refractories for Ingot Making and Non-metallic Inclusions in Steel.

Dr. Takeo Ao.

I. 緒 言

非金属物質の介在によって鋼塊に生ずる疵は従来からいろいろの名称の下に分類されている。これらの疵はいずれも複雑なる生成機構を有するがためにその定量的、系統的測定が遅れたが、工業の実体を考えるとその最終目的は非金属介在物質の生成防止法の研究達成にある。かかる見地から筆者は1958年発表以来非金属介在物質に關して分析、定量などの静的研究と、溶融一出鋼一固化過程における動的研究とを続行し化学分析、顕微鏡観察、電子顕微鏡試験およびX線解析などを併用することによって、その主たる成因と考えられる、造塊用耐火物および脱酸剤の製鋼、造塊中における行動過程の追及ならびに生成介在物の成分、構造の決定、分布状態の解析などを行ない、その生成機構を検討し、なお介在物生成防止に関する2、3の実験を行なつたので、その結果について報告する。

II. 使用耐火物に関する研究

介在物に関する実験、測定を行なう前に、その生成の一因と考えられる可能性のある各種耐火物について充分な研究、検討を加えた。これらの主な耐火物の使用前ならびに長時間使用後の鉱物組成の顕微鏡およびX線試験の結果をTable 1(1546ページ参照)に総括表示する。

III. スカム疵に関する研究

鋼塊肌にスカムが斑点状に付着して生ずる疵で、化学組成の一例をTable 2に示す。偏光顕微鏡観察およびX線試験の結果はパイロフライライト質蠟石、石英、クリストバライトおよび硝子質からなることを知つたが、Table 1に示したような平炉耐火物の成分鉱物であるべ

Table 2. Chemical composition of the scum patch.

| Component | % |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 69.93 |
| Al ₂ O ₃ | 6.29 |
| Fe ₂ O ₃ | 13.53 |
| CaO | 3.99 |
| MgO | 6.20 |
| MnO | 0.003 |
| Total | 99.94 |

リクレス、クロマイト、オリビンなどは全く認められなかつた。これらのことからスカム疵は平炉耐火物には無関係であり、造塊用耐火物が急熱によつてスポールされ、侵食された破片が溶鋼流に巻き込まれ、鋳型肌に押付けられ付着凝固した結果であると考えられる。しかし耐火物の侵食生成物を包み込んだ粘性体がスカムかノロであつたかは不明であり、また造塊耐火物中に必ず存在するムライトが、スカム疵中に発見されなかつたことなどについてはなお今後の検討を要する。以上からスカム疵の発生を可及的に防ぐためには耐火物に関し、①煉瓦中に温度勾配が生ずると CaO, Al₂O₃, FeO などの酸化物は中間温度層に移動集積する傾向があるからこの移動を防ぐこと、②耐火物の気孔率を減少せしめ同時に耐侵食性を増加すること、③粒度調整により耐スポーリング性を増加することなどによつて使用条件に適合した種類の耐火物を選択することが必要である。

IV. α -アルミナ疵に関する研究

鋼塊表面に米粒または豆粒大の白色塊として散在発生する α -アルミナ疵はその個々の粒径は 0.02~0.001 mm の範囲で、0.005 mm 程度のものが最も多い。その化学組成は Table 3 に示すとおりで、検鏡およびX線試験の結果は α -アルミナがその主成分鉱物であつた。他の研究者によればこの成因は耐火物の侵食によるとの考えもあつたが筆者は Table 1 に示したような耐火物成分鉱物、ヘルシナイトなどは、 α -アルミナ疵中には顕微鏡的にもX線的にも全く発見されなかつたことから、脱酸剤に用いた Al の酸化生成物であると想定して、つぎの実験を行なつた。すなわち純度 99.97% の金属 Al 中に純度 99.9% の金属 Mg を 5%, 0.05% および 0.001 % 含有する 3 種の合金を作り、これを脱酸剤として使用した。生じた α -アルミナ試料の分光分析結果は Table 4 に示すとおりで、脱酸剤すなわち Al 中の Mg の含有量と、 α アルミナ疵中の Mg 含有量とはよく比例するこ

Table 3. Chemical composition of the α -alumina aggregate.

| Component | % |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 5.88 |
| Al ₂ O ₃ | 75.09 |
| Fe ₂ O ₃ | 14.67 |
| CaO | 2.74 |
| MgO | 1.54 |
| MnO | 0.006 |
| Total | 99.93 |

Table 4. Relation between the Mg-content of deoxidizer and that of α -alumina aggregate.

| Mg-content of deoxidizer (Mg) (%) | Mg-line spectrum intensity of α -alumina aggregate |
|-----------------------------------|---|
| 5 | Strong |
| 0.05 | Medium |
| 0.001 | Weak |