

論 文

セミキルド鋼塊の巨大介在物におよぼす 脱酸度および耐火物の影響*

(セミキルド鋼についての研究—IV)

加藤 健**・今井純一***・梶岡博幸***

Effect of Degree of Deoxidation and Ladle Refractories upon Large Inclusions in Semi-Killed Steel Ingots.

(Studies on semi-killed steel ingots—IV)

Takeshi KATO, Junichi IMAI and Hiroyuki KAJIOKA

Synopsis:

Following the investigation described in the former report (Tetsu-to-Hagané, 48 (1962) 2, p. 117), further experiments were conducted with small test ingots and also 10 t slab ingots concerning the effect of degree of deoxidation and ladle refractories upon black spots appearing on the sulphur prints along the skin layers of semi-killed steel ingots. The mechanism of occurrence of the black spots tentatively referred to in the former report was confirmed.

The main results obtained are as follows:—

(1) The number of these black spots can be reduced by intensifying the degree of deoxidation, the effect of which will be more noticeable when aluminium is used as deoxidizer than when silicon is used. Intensification of the degree of deoxidation, however, is not favorable because of the resultant large pipe cavities which are produced in semi-killed steel ingots.

(2) At the same ratio of added silicon against added aluminum and at the same degree of deoxidation, the number of black spots becomes smaller when high-alumina bricks are used for ladle refractories than when silicious bricks—Rōseki bricks—are used.

(3) To prevent the appearance of the black spots when high-alumina ladle refractories are used, a little aluminum must be added together with silicon.

(4) High-alumina bricks are, however, very expensive and liable to increase the ladle skull owing to their high thermal capacity. Moreover, it is difficult to remove this skull for lack of glassy layer between bricks and skull. Therefore, there are still many problems unsolved to put this brick into practical use.

(5) Consequently, on the present stage of development, the use of aluminium as the main deoxidizer for the special semi-killed steel products that must be subject to severe cold processing, as mentioned in the former report, is the most desirable method for preventing appearance of these black spots, and hence, for preventing occurrence of surface defects.

I. 緒 言

前報¹⁾においてセミキルド鋼塊の肌付近の巨大な介在物(主として珪酸塩)はS%を低下せしめれば減少するほか、脱酸剤として取鍋に添加するSiを減じ代わりにAlを増せば減少することを明らかにし、それは単に脱酸生成物²⁾が変化するためだけでなく、鋼塊における気

泡状況が一定になるようにSiで脱酸する場合と、Alでも脱酸する場合とでは、取鍋内の溶鋼では、前者の方がfree Oが多く、耐火物をより多く侵食するためではないかと推察した。

* 昭和35年、36年4月本会講演大会にて発表

** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所、工博

*** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所

すなわち温度の高い取鍋内溶鋼における状態と、さらに温度が下つた凝固時の状態との差が Si 脱酸と Al 脱酸の場合とで異なり、前者では残存 Si% も可成りあり、温度低下による Si の脱酸力の増加のため、この差は大きく、後者では残存 Al% は極めてわずかで、温度降下によるこのわずかの Al による脱酸の進行は極めてわずかであるので、その差は小さいであろうことと関連して考えたものである。

この推察をもととすれば、取鍋における脱酸度を変へても、または取鍋の耐火物の材質を変えても、この黒点の原因となる巨大珪酸塩の状況が変化するはずである。本報はこの点に関して検討を加えたものである。

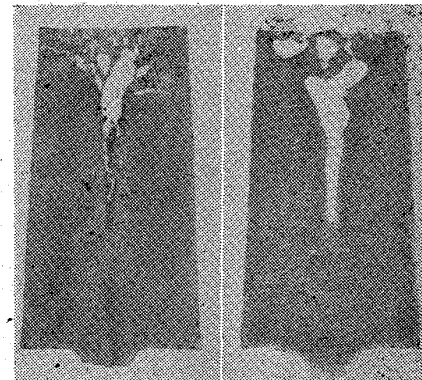
II. 実験の経過

前報りのごとき脱酸剤の変更の試験は現場における実験も比較的容易であるが、セミキルド鋼塊の性状を支配する脱酸度を大巾に変える実験や取鍋耐火物を全面的に変更する実験を直ちに現場的規模で行なうのは容易ではないので、まず小型試験鋼塊を用いて実験することとした。

250 kg の試験電気炉で溶製したセミキルド鋼を 100 kg 鋼塊とし、これの中央断面のサルファープリントを観察したところ矢張り Si 脱酸と Al 脱酸とで黒点の出現状況が大いに異なることが認められた。しかし Photo. 1 に

示したごとく、実用大鋼塊とは若干相異して、黒点は肌付近にのみ密集せず、鋼塊内部にも不規則に分布している。この鋼塊内部の黒点となつている介在物を調査した結果は前報りで明らかにした黒点の介在物と全く同様であることが明らかになつたので、鋼塊の縦断面のサルファープリントに現われた黒点の数を縦断面面積で割つた値をこの場合の黒点指数とし、この黒点指数を基準として大鋼塊の場合についても類推することが出来ると考えた。

そこでまず 250 kg の取鍋から 100 kg 取鍋に移す際に脱酸剤添加量を種々変え、さらに 100 kg 取鍋の煉瓦、



Deoxidized with Si Deoxidized with Al
×1/7 (2/3)

Photo. 1. Sulphur-prints of 100 kg semi-killed steel ingots.

Table 1. Results of experiment on the effect of degree of deoxidation upon the black spots observed on the sulphur print of semi-killed steel ingots.

| No. of sample | | B 1 | B 2 | B 3 | B 4 | B 5 | B 6 | B 7 | B 8 | B 9 | B 10 | B 11 | B 12 | B 13 | B 14 | B 15 | B 16 | |
|--------------------------|---------------|----------------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| Tapping temp. (°C) | | 1650 | | 1630 | | 1650 | | 1660 | | 1660 | | 1670 | | 1665 | | 1670 | | |
| Wt. of steel tapped (kg) | | 250.0 | | 265.0 | | 260.0 | | 272.4 | | 282.5 | | 270.5 | | 274.7 | | 268.6 | | |
| Alloy added | in f'ce | Fe-Mn (kg) | | 1.0 | | 1.0 | | 1.0 | | 1.0 | | 1.0 | | 1.0 | | 1.0 | | |
| | in ladle | Mn (%) | 0.450 | — | 0.730 | 0.730 | 0.697 | 0.697 | 0.680 | 0.680 | 0.830 | 0.830 | 0.590 | 0.590 | 0.640 | 0.640 | 0.602 | 0.602 |
| | | Si " | 0.095 | — | 0 | 0.081 | 0.070 | 0.041 | 0.104 | 0 | 0.184 | 0.144 | 0.025 | 0.043 | 0.015 | 0.026 | 0.075 | 0.122 |
| | | Al " | 0 | — | 0.081 | 0.040 | 0.0038 | 0.0196 | 0.0056 | 0.0564 | 0 | 0.0072 | 0.0124 | 0.0017 | 0.0054 | 0.0023 | 0.010 | 0.016 |
| | Si/Al | ∞ | — | 0 | 2.0 | 18.4 | 2.1 | 18.3 | 0 | ∞ | 20.0 | 2.0 | 25.3 | 2.8 | 11.3 | 7.5 | 7.6 | |
| Wt. of ingot (kg) | | 99.4 | — | 99.2 | 103.4 | 102.0 | 101.0 | 106.0 | 99.0 | 101.0 | 100.0 | 101.0 | 98.3 | 105.4 | 101.4 | — | 124.0 | |
| Rate of teeming (mm/s) | | 14.4 | — | 9.7 | 14.6 | 15.0 | 14.1 | 15.0 | 10.5 | 9.9 | 11.0 | 15.5 | 12.8 | 15.4 | 10.5 | — | 11.7 | |
| Teeming temp. (°C) | | 1510 | — | — | — | 1550 | 1530 | 1540 | 1530 | 1560 | 1560 | 1550 | 1550 | 1600 | 1610 | — | 1515 | |
| Ladle analysis | C (%) | 0.15 | — | 0.12 | 0.15 | 0.14 | 0.16 | 0.12 | 0.13 | 0.21 | 0.24 | 0.16 | 0.13 | 0.13 | 0.16 | — | 0.16 | |
| | Mn " | 0.60 | — | 0.71 | 0.67 | 0.74 | 0.70 | 0.68 | 0.69 | 0.83 | 0.87 | 0.61 | 0.63 | 0.61 | 0.61 | — | 0.68 | |
| | Si " | 0.076 | — | 0.024 | 0.076 | 0.069 | 0.044 | 0.092 | 0.016 | 0.135 | 0.126 | 0.027 | 0.038 | 0.027 | 0.035 | — | 0.088 | |
| | P " | 0.017 | — | 0.009 | 0.011 | 0.008 | 0.008 | 0.010 | 0.011 | 0.008 | 0.008 | 0.011 | 0.013 | 0.011 | 0.010 | — | 0.005 | |
| | S " | 0.030 | — | 0.021 | 0.021 | 0.024 | 0.025 | 0.027 | 0.028 | 0.024 | 0.026 | 0.024 | 0.025 | 0.022 | 0.021 | — | 0.021 | |
| Analysis of inclusions | Electro-lytic | FeO (%) | 0.0014 | — | 0.0011 | 0.0017 | 0.0009 | 0.0013 | 0.0021 | 0.0013 | — | 0.0008 | 0.0019 | 0.0007 | 0.0010 | 0.0007 | — | 0.0041 |
| | | MnO " | 0.0134 | — | 0.0000 | 0.0008 | 0.0011 | 0.0031 | 0.0030 | 0.0011 | — | 0.0000 | 0.0049 | 0.0007 | 0.0017 | 0.0010 | — | 0.0021 |
| | | Cr ₂ O ₃ " | 0.0003 | — | 0.0010 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0003 | — | 0.0002 | 0.0003 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0000 | — | 0.0007 |
| | | SiO ₂ " | 0.0122 | — | 0.0052 | 0.0031 | 0.0046 | 0.0071 | 0.0040 | 0.0048 | — | 0.0041 | 0.0064 | 0.0126 | 0.0047 | 0.0043 | — | 0.0046 |
| | | Al ₂ O ₃ " | 0.0033 | — | 0.0270 | 0.0016 | 0.0039 | 0.0015 | 0.0060 | 0.0284 | — | 0.0040 | 0.0087 | 0.0033 | 0.0065 | 0.0025 | — | 0.0156 |
| | | Vacuum fusion O (%) | 0.019 | — | 0.008 | 0.006 | 0.019 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | — | 0.023 | 0.020 | 0.023 | 0.026 | 0.025 | — | — |
| Index of black spots | | 0.188 | — | 0.003 | 0.002 | 0.109 | 0.005 | 0.095 | 0.005 | 0.184 | 0.086 | 0.120 | 0.135 | 0.126 | 0.123 | — | 0.033 | |

Table 2. Results of experiment on the effect of ladle refractories upon the black spots

| No. of sample | | 352 | 411 | 351 | 412 | 521 | 522 | 611 | 612 |
|---------------------------|--------|--------|-------|----------|-------|--------------|-------|----------|-------|
| Kind of refractories* | | Röseki | | Chamotte | | High-alumina | | Magnesia | |
| Deoxidizer added in ladle | Mn (%) | 0.702 | 0.790 | 0.690 | 0.729 | 0.785 | 0.802 | 0.730 | 0.795 |
| | Si (%) | 0.105 | 0.087 | 0.108 | 0.080 | 0.078 | 0.080 | 0.088 | 0.096 |
| Ladle analysis | C (%) | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.09 | | 0.11 |
| | Mn (%) | 0.72 | 0.65 | 0.72 | 0.66 | 0.60 | 0.65 | | 0.84 |
| | Si (%) | 0.082 | 0.062 | 0.086 | 0.057 | 0.045 | 0.043 | | 0.065 |
| | P (%) | 0.009 | 0.012 | 0.009 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | | 0.007 |
| | S (%) | 0.022 | 0.024 | 0.021 | 0.020 | 0.016 | 0.015 | | 0.019 |
| Index of black spots | | 0.202 | 0.307 | 0.156 | 0.158 | 0.034 | 0.054 | 0.655 | 0.138 |

* Ladle bricks, stopper-sleeves, stopper-heads and nozzles were made of the same kind of refractories, but in the case of magnesia bricks a clay-graphite stopper-head was used.

Table 3. Characteristics of refractories

| | | Röseki | Cha-motte | High-alumina | Mag-nesia |
|--------------------------------|--------------------------------|--------|-----------|--------------|-----------|
| Density | Bulk | 2.15 | 1.97 | 2.68 | 2.65 |
| | Apparent | 2.40 | 2.55 | 3.40 | 3.45 |
| | True | 2.58 | 2.67 | 3.43 | 3.53 |
| Porosity | Apparent | 10.2 | 22.6 | 21.3 | 23.1 |
| | Sealed pore | 6.4 | 3.5 | 0.5 | 1.9 |
| | True | 16.6 | 26.1 | 21.8 | 25.0 |
| Absorption (%) | | 4.7 | 11.4 | 8.0 | 8.7 |
| Refractoriness (°C) | | 1640 | 1680 | >1790 | >1790 |
| Refractoriness under load (°C) | T ₁ | 1230 | 1320 | 1690 | 1560 |
| | T ₂ | 1380 | 1430 | >1700 | 1675 |
| | T ₃ | 1490 | 1550 | — | 1690 |
| Chemical analysis (%) | Ig. loss | 0.12 | 0.53 | 0.26 | 0.58 |
| | SiO ₂ | 63.50 | 59.00 | 22.06 | 5.04 |
| | Al ₂ O ₃ | 31.05 | 36.74 | 75.01 | 1.98 |
| | Fe ₂ O ₃ | 2.34 | 2.73 | 2.19 | 3.12 |
| | CaO | 0.21 | 0.21 | 0.18 | 1.39 |
| | MgO | 0.16 | 0.14 | Tr | 87.26 |
| | TiO ₂ | 0.71 | 0.53 | 0.22 | — |
| | Alkali | 1.15 | 0.57 | 0.37 | — |
| | Total | 99.24 | 100.45 | 100.29 | 99.37 |

ストッパースリーブ、ヘッド、ノズルの材質を変え、これから注入された 100 kg 鋼塊を実験対象とした。

脱酸度を変えた実験鋼塊の状況を Table 1 に、また耐火物材質を変えた実験鋼塊の状況は Table 2 に示した。

100 kg 鋼塊を使用したのは、同一溶解数で実験鋼塊を多くしたいと考え、かつ黒点についての実験である以上はノズル、ストッパー付の取鍋を使用する必要がある、100 kg 以下の取鍋の使用が困難であったためである。

なお耐火物を変更した場合は、取鍋煉瓦、ストッパースリーブ、ヘッド、ノズルをすべて同一の材質として実

験したが、マグネシア煉瓦を用いた場合には、ヘッドとしてマグネシアを用いるのが、困難であったので、この場合のみはヘッドだけは一般の黒鉛ヘッドを使用した。実験に使用した耐火物は Table 3 に示したごときものである。

さらに上記実験で取鍋耐火物として高アルミナ質のものを用いると黒点が減少することが認められたので、これを実際の規模で確認すべく、60 t 取鍋の耐火物をすべて高アルミナ質として、これに 60 t 塩基性平炉で溶製されたセミキルド鋼を受鋼し、注入された 10 t 偏平鋼塊の一隅からコーナーサンプルを採取して、サルファープリントをとり黒点状況を調査し、あるいは検鏡、分析によつて介在物状況を調査した。

この際の脱酸は Si を主体として用いて黒点の多い場合で比較出来るようにしたがその概要は Table 4 のごとくである。

なお高アルミナ質耐火物としては、粗粒 (1mm 以上) としてシリマナイトを 40%、微粒 (0.05mm 以下) としてコランダムを 50%、およびソフトクレー 10% を配合して焼成し、焼成後の組成はコランダム 50%、ムライト 35%、glassy matrix 15% 程度のものとなっており、粒度は平均して約 0.05mm 程度であった。

III. 実験の結果

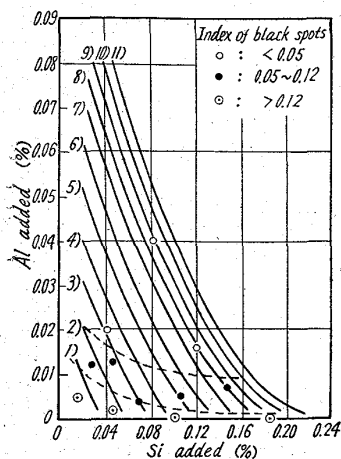
(1) 脱酸度と巨大介在物

Fig. 1 の曲線群は先の報告²⁾において脱酸剤として添加した Si あるいは Al の鋼塊気泡状況におよぼす効果から求めた等脱酸度曲線であつて、60 t 塩基性平炉で溶製された C : 0.16~0.25%、Mn : 0.34~0.54% のセミキルド鋼に関するものである。

本実験では脱酸剤として Si および Al を種々の割合

Table 4. Results of experiment on the effect of high-alumina ladle refractories upon the black spots.

| No. of sample | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------|-------|-------|-------|----------|----------|-------|-------|
| Deoxidizer added in ladle | Si % | 0.140 | 0.133 | 0.095 | 0.094 | 0.061 | 0.061 |
| | Al % | 0.003 | 0.004 | 0 | 0 | 0.030 | 0.030 |
| | Si/Al | 47 | 33 | ∞ | ∞ | 2.0 | 2.0 |
| Ladle analysis | C % | 0.18 | 0.15 | 0.17 | 0.14 | 0.20 | 0.17 |
| | Mn % | 0.70 | 0.52 | 1.06 | 1.06 | 0.66 | 0.62 |
| | Si % | 0.087 | 0.056 | 0.055 | 0.060 | 0.06 | 0.05 |
| | P % | 0.011 | 0.013 | 0.014 | 0.013 | 0.016 | 0.014 |
| | S % | 0.024 | 0.024 | 0.022 | 0.023 | 0.027 | 0.025 |
| sol. Al % | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | — | — | |
| Rate of teeming (mm/s) | | 10.2 | 10.6 | 10.5 | 11.8 | 13.2 | 15.1 |
| Mean index of black spots | | 0.081 | 0.063 | 0.057 | 0.053 | 0.050 | 0.011 |



Group of curves show equi-deoxidation degree, which are obtained by former experiments on semi-killed steel of 0.2%C and 0.5% Mn produced with a 60 t basic open hearth furnace.

Fig. 1. Relation between degree of deoxidation and index of black spots.

Fig. 1 の等脱酸度曲線につけた番号を脱酸度係数として、これと黒点指数との関係を見ると Fig. 2 のごとくである。Fig. 2 では脱酸剤として添加した Si % と Al % の比 Si/Al を 3 段階に分けて示したが、脱酸度の影響が Al の場合に顕著であり、Si の場合には極めて小さいことが一層明瞭に示されている。

(2) 取鍋耐火物と巨大介在物

Table 1 に示した脱酸剤として添加した Si/Al の種々異なる場合の注入終了後のノズル煉瓦の内面状況を Photo. 2 に示した。Si 主脱酸の場合ほどノズル内面のガラス化がはなはだしく、暗緑色の厚いガラス層が

および量で用いているが、それを黒点指数の大きさ別に Fig. 1 に同時に示せば、図に見られるように脱酸度の弱いほど黒点が多くなることおよび Si と Al とではその効果が異なり Si 脱酸では Si 添加量をかなり多くしても、黒点の減少はそれほど著しくないが、Al 脱酸では Al のわずかの増加にたつて黒点が非常に減少する傾向がうかがえる。

Fig. 1 の等脱酸度曲線につけた番号を脱酸

生成しているが、Al 主脱酸になるとスケール状の薄い層に変化しており、脱酸剤の種類によつて、ノズルの侵食状況が異なることが明らかに認められる。脱酸剤の種類によるノズル煉瓦表面のスラグ層の組成の変化を明らかにするために Al 主脱

酸 (Si/Al=1~2)、Si+Al 脱酸 (Si/Al=11~15) および Si 主脱酸 (Si/Al>20) を行なつた溶鋼に使用した後のノズル表面層の分析結果を使用前のノズル表面層の分析値とともに Table 5 に示した。耐火物の溶鋼による溶損機構については種々な説明が試みられているが Table 5 から観察出来る範囲では溶鋼中の MnO や FeO のフラックス反応が重要な意味を有しているようである。使用後のノズル煉瓦表面層の組成は Al 脱酸から Si 脱酸になるほど FeO, MnO が高く Si 脱酸になるほどノズルを溶損しやすいことを示している。

Table 2 に示した取鍋耐火物の種類を変更した実験結

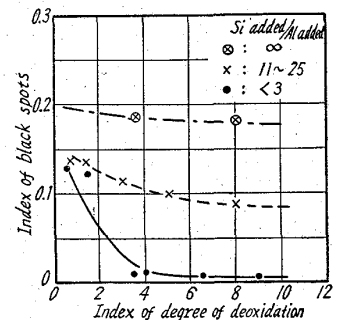


Fig. 2. Effect of degree of deoxidation upon the number of black spots.

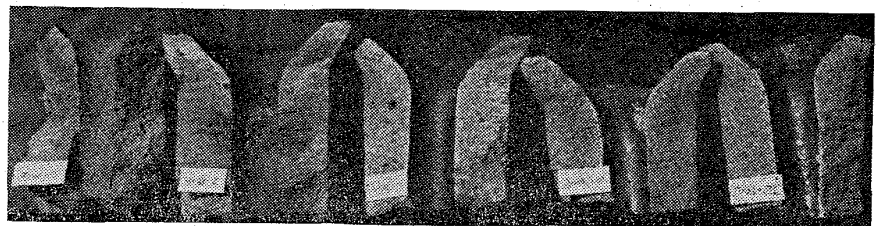


Photo. 2. Inner surfaces of ladle nozzles after use in relation to the ratio (Si added)/(Al added).

Table 5. Analysis of surface layer of the nozzle

| No. of sample | Analysis | Analysis | | | |
|---------------|---------------------------------------|----------|------------------|------|--------------------------------|
| | | FeO | SiO ₂ | MnO | Al ₂ O ₃ |
| 1 | Before use | 0.91 | 55.54 | 0.35 | 24.07 |
| 2 | Deoxidized mainly with Al (Si/Al=1~2) | 1.83 | 49.50 | 2.46 | 23.99 |
| 3 | Deoxidized with Si & Al (Si/Al=11~15) | 1.83 | 50.90 | 3.05 | 26.01 |
| 4 | Deoxidized mainly with Si (Si/Al>20) | 2.29 | 44.80 | 7.15 | 21.72 |

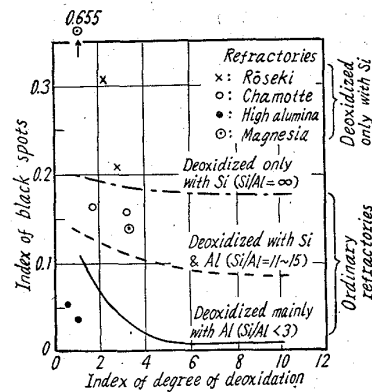


Fig. 3. Effect of ladle refractories on the index of black spots.

大きかつたためである。

Fig. 3の脱酸度係数は Fig. 2 のものと同様であり、同図には Fig. 2 の結果をも併示したが、高アルミナ質耐火物を使用すれば、Si 脱酸としても黒点は普通の耐火物を使用した Al 主脱酸の場合よりも少ない程度にまで減少させ得ることが推察される。

なおこれらの耐火物の融点あるいは使用後の反応層の融点と黒点指数との関係は Fig. 4 のごとくであり、黒点が取鍋耐火物に基因するところの大きいことが推察される。

(3) 60 t 取鍋へ高アルミナ質耐火物の試用

上述の小型試験取鍋では耐火物と溶鋼の接触面が大きく、耐火物に基因する介在物がより強調された結果が得られているのではないかと考えられるし、また大きな実用鋼塊では介在物の浮上の機会も多いので、若干結果が異なるのではないかと危惧される。そこで上記実験で黒点発生防止に効果があると認められた高アルミナ質耐火物を 60 t 取鍋のすべての耐火物に適用してセミキルド鍋を受鋼した。

注入された10 t 偏平鋼塊の一隅から採取したコーナースンプルのサルファープリントで調査した黒点はFig. 5 に示したごとくであり、前報り Fig. 1 と対比すれば黒点

果ではFig. 3 に示したように蠟石あるいはシャモットを使用した場合に比し、高アルミナ質の耐火物を使用すると黒点が激減することが明らかにされた。マグネシア煉瓦を使用した場合が予想外に悪い結果を示しているのはスポーリングなどによる機械的侵食が

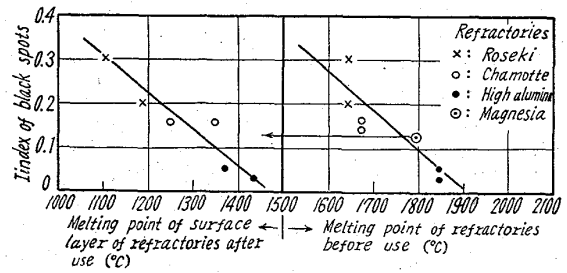


Fig. 4. Number of black spots related to the melting point of refractories.

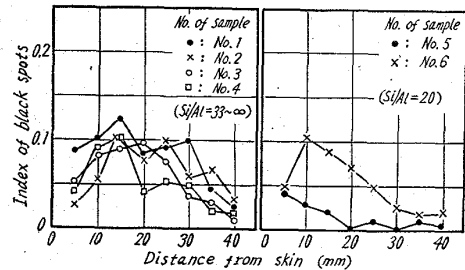


Fig. 5. Distribution of black spots.

の著しい減少が明らかに認められる。

Fig. 5に見られるように矢張りS%の高いものほど黒点が多いが、S<0.025%のもののみについて比較すれば Fig. 6 のごとく、同じ脱酸剤投入比でも取鍋に高アルミナ質耐火物を使用した場合の方が普通の蠟石煉瓦を使用した場合よりも黒点が著しく少いことが明瞭である。本図の蠟石煉瓦の場合の例は前報りの結果である。脱酸剤投入比として、Si/(Si+2Al) を用いたのは Si/Al では表示し難かつたこと、および Fig. 2 に見られるように脱酸力として、この程度の C% の場合 Al 添加量は Si 添加量のほぼ2倍の効果をあたえるからである。

高アルミナ質の取鍋を用いれば Si のみの脱酸ではなお黒点が発生するが、わずかの Al を併用すれば、黒点の発生をほとんど完全に防止出来ることが Fig. 6 から認められる。

黒点として現れる介在物の実体を顕微鏡で調査した結果は Table 6 に示したごとく、高アルミナ煉瓦を使用した場合は黒点の原因となる介在物は硫化物が6割以上を占め、蠟石煉瓦を使用して Al 脱酸を行なつた場合と同様に黒点の原因としては硫化物が増加していることがわかる。また黒点の原

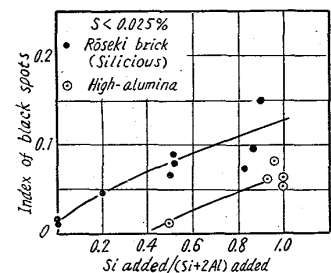


Fig. 6. Effect of ladle refractories upon the number of black spots.

Table 6. Kind of inclusions observed as black spots on sulphur print.

| Kind of ladle refractories | | Rōseki (silicious) | | | | High-alumina | | | |
|-----------------------------|-------------------|--------------------|-----|-----|-----|--------------|-----|-----|------|
| (Si added)/(Al added) | | 0 | 0.5 | 2.3 | 22 | 47 | 33 | 2.0 | 2.0 |
| No. of black spots observed | | 7 | 11 | 11 | 22 | 23 | 41 | 20 | 5 |
| Substance of black spots | Silicate | 0% | 36% | 40% | 23% | 9% | 37% | 40% | 0% |
| | Silicate+sulphide | 0% | 28% | 30% | 46% | 26% | 6% | 0% | 0% |
| | Sulphide | 100% | 36% | 30% | 31% | 65% | 61% | 60% | 100% |

Table 7. Analysis of nonmetallic inclusions.

| Ladle refractories | | Rōseki brick (silicious) | | | | | | | | | | High-alumina brick | | | |
|-----------------------|----------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------|--------|--------|--------|
| No. of sample | | * 7 | 10 | 11 | 6 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| (Si added)/(Al added) | | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 2.1 | 2.3 | 2.5 | 2.3 | 47 | 33 | ∞ | ∞ |
| Electrolytic analysis | SiO ₂ % | 0.0052 | 0.0051 | 0.0051 | 0.0065 | 0.0051 | 0.0107 | 0.0094 | 0.0116 | 0.0117 | 0.0093 | 0.0073 | 0.0086 | 0.0053 | 0.0044 |
| | Al ₂ O ₃ % | 0.0086 | 0.0062 | 0.0110 | 0.0079 | 0.0123 | 0.0099 | 0.0068 | 0.0043 | 0.0051 | 0.0043 | 0.0036 | 0.0035 | 0.0017 | 0.0024 |
| | FeO % | 0.0062 | 0.0079 | 0.0022 | 0.0078 | 0.0020 | 0.0076 | 0.0023 | 0.0021 | 0.0031 | 0.0036 | 0.0013 | 0.0020 | 0.0078 | 0.0019 |
| | MnO % | 0.0000 | 0.0035 | 0.0006 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0014 | 0.0028 | 0.0013 | 0.0026 | 0.0062 | 0.0040 | 0.0028 | 0.0015 |
| | Cr ₂ O ₃ % | 0.0006 | 0.0007 | 0.0008 | 0.0008 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0028 | 0.0003 | 0.0002 | 0.0003 |

* cf. the former report.

因となる珪酸塩の大きさは高アルミナ質煉瓦を使用した場合 200 μ 以上のものは極めて少なく、蠟石煉瓦を使用した場合に比べて小さくなっている。

取鍋下試料の電解法による介在物分析結果は Table 7 に示したごとく、脱酸剤として添加した Si/Al が小さくなると SiO₂ が減少して Al₂O₃ が増加するほか、高アルミナ煉瓦を使用した場合は蠟石煉瓦の場合に比べて介在物全量が少なく、Si/Al の割には SiO₂ が減少している傾向が認められる。

なおこの高アルミナ煉瓦取鍋を使用したチャージから圧延された厚さ 6~12mm の板より L あるいは C 方向の曲げ試片を採取し、冷間で曲げた場合、Si を主体とした脱酸が行なわれているにもかかわらず、0.5 t の曲げ半径では割れが全然認められず、0.25 t の半径で若干割れを生じたものもあるが、その程度は軽微であつた。これに反し前報の試験チャージすなわち蠟石煉瓦取鍋を使用したものでは、本報のごとき Si を主体とした脱酸を行なつた場合 0.5 t の半径で曲げ割れが発生し、0.25 t の半径となると割れの程度がかなり大きかつた。

この際の割れの原因となつた介在物を調査した結果では、蠟石煉瓦の場合 360 μ 以上に延びた珪酸塩が多く認められ、高アルミナ煉瓦の場合は、珪酸塩が認められることもあるが、それほど大きくなく、かつおもな介在物としては硫化物が多く認められた。

IV. 考 察

本実験によつてセミキルド鋼塊のサルファープリントに黒点として現れる巨大介在物(主として珪酸塩)は脱酸度の弱い場合ほど多く、それは Al を主として脱酸に用いた場合に顕著であり、Si を主として用いた場合にはそれほど顕著でないことおよび取鍋耐火物の侵食に基因するところが極めて大きいこと、特に高アルミナ質耐火物を使用すれば黒点が著しく減少する事などが明らかにされた。

Table 1 の実験において溶鋼中の free O として真空溶融法による酸素分析値から、電解法による SiO₂ および Al₂O₃ 分析値中の酸素を差引いたものを尺度にとり、脱酸剤添加量との関係を見ると Fig. 7 のごとくである。前掲の Fig. 1 を参照すれば、本図の横軸の Si あるいは Al 添加量は鋼塊においておおよそ等しい気泡状況が得られる様なスケールになつてゐることがわかる。すなわち鋼塊凝固の際の脱酸度が等しくなるように Al で脱酸した場合と Si で脱酸した場合とでは、取鍋においては前者の方が free O が少い傾向がうかがわれ、それだけ取鍋耐火物の侵食も少ないと推察される。

前報でも述べたごとく、Al 主脱酸の場合は残存 Al は極めてわずかであり、凝固までの温度低下による脱酸の進行は余り大きくないが、Si 脱酸の場合には残存 Si がかなりあり、凝固までの脱酸の進行も大きい故である。

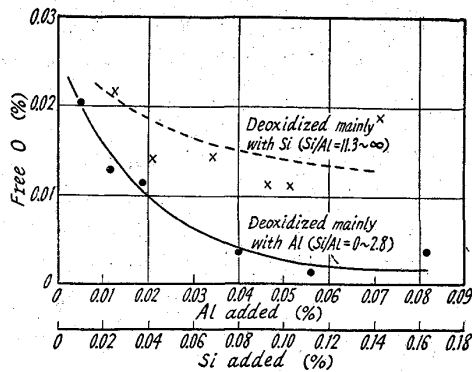


Fig. 7. Free oxygen content in molten steel in relation to the amount of deoxidizer added.

と考えられるが、Si 脱酸の場合にはこの凝固までの脱酸の進行が大きいだけに取鍋中の free O %の脱酸度による変化も、同程度の脱酸度に Al で脱酸する場合に比べて小さいことは Fig. 7 にも示されており、それだけ黒点におよぼす脱酸度の影響も小さいものと考えられる。

高アルミナ煉瓦を取鍋に使用すると、Si 主脱酸としても黒点はかなり減少することが明らかにされたが、これも上述の黒点生成機構の説明の有力な根拠となり得る。

しかしながら黒点の原因となる介在物(巨大珪酸塩)がすべて耐火物に基因しているとはいえない。もちろん脱酸生成物にも考慮を払はねばならない。鋼塊頭部に浮上したスカムの組成は Si で脱酸した場合、取鍋耐火物の種類によらず大体 MnO : 45~55%, FeO : 10~20%, SiO₂ : 20~30%, Al₂O₃ : 2~5% 程度で、X線回折によつて tephroite の生成を認めている。介在物組成は Fig. 8 に示したごとく、高アルミナ質耐火物を用いた場合でも Si 脱酸の時は介在物組成は SiO₂ 側に片寄り、脱酸生成物の影響が強く出ているようであり、蠟石煉瓦を使

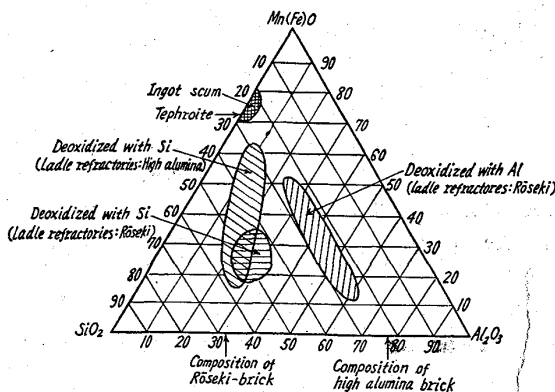


Fig. 8. Composition of inclusions and ingot scum.

用した場合でも Al 脱酸の場合には介在物組成が Al₂O₃ 側に片寄つていて脱酸剤の影響をかなり受けているように思はれる。これらの介在物組成はいずれも次第に溶鋼組成との平衡に近付き、スカムとして鋼塊頭部に浮上したものの組成はいずれも tephroite を中必としたものになつている。

脱酸剤に基因する介在物の量は C% がほぼ同程度なのでそれほど変化することは考えられず、耐火物の溶損に基因する介在物が、黒点の原因の大きな部分を占めているので、前報²⁾あるいは本実験のごとき結果が得られたものと考えられる。

さてこの黒点の原因となる介在物は成品が苛酷な加工を受ける場合、表面疵の原因となり得ることが示されているので、セミキルド鋼の用途いかんによつてはこの黒点の防止軽減法を考えねばならない。これまでの実験結果からまず S% を低下せしめることが必要である。これによつて硫化物のみならず、珪酸塩介在物もある程度減少せしめ得る。

巨大珪酸塩の発生防止のためには脱酸度を強めればよいことも示された。しかしながらセミキルド鋼では成品までの圧延および手入れの工程および成品の種類、size などにより、かつ鋼塊の大きさ、注入条件、および鋼の成分によつて適当な脱酸度が定められる。従つて介在物対策から脱酸度を変更することは必ずしも適当とはいえない。しかも Si をおもに脱酸剤に使用する場合にはこの脱酸度変更の効果も余り大きくないことが示されているので、適確な対策とはいえない。

脱酸剤を変更して Si 主脱酸から Al 主脱酸とすれば黒点の発生防止に大きな効果がある。しかしながら先の報告²⁾からもうかがえるように Al 主脱酸とすれば脱酸度が不安定になることが問題となる。すなわち普通のセミキルド鋼の成分範囲では鋼塊が好ましい状況になる鋼中 O% は 0.010~0.012% 付近であつて、Mn の存在を考えれば Si-O の平衡関係から見て Si% の多少の変動によつても O% の変動は余り大きくない範囲であり従つて作業的に脱酸度が安定しやすい。これに反し Al-O の平衡関係から見ると、わずかの Al% の変化によつて O% が大巾に変化する範囲にあるので、Al 脱酸では作業的に脱酸が安定し難い欠点がある。そのうえ普通のセミキルド鋼の成分範囲では Si の脱酸力と C のそれとがかなり近接しており、この点で Si の添加量を加減することによつて凝固初期の気泡発生を防ぎ、凝固末期の収縮による鋼塊内圧の低下に伴なつて CO ガスを発生せしめ、気泡を形成させてパイプ量を軽減することが出

来るといふ点に注目せねばならない。すなわち Si はセミキルド鋼の脱酸剤として Al よりも適しているのに、Al 脱酸セミキルド鋼は元来本筋ではない。

高アルミナ耐火物を取鍋に使用すれば黒点が減少することも示されたが、この場合でも Si のみの脱酸では充分でなく、若干の Al を併用する必要があり Si/Al=2 位にすれば黒点の発生はほとんど認められなくなるようであり、しかもこの程度の脱酸ならば Al 脱酸に比べて作業的に脱酸度ははるかに安定する。しかしながら高アルミナ煉瓦は極めて高価であること、および溶鋼による侵食は少いが、熱容量が大きいので、鍋付きが多くなりしかも表面にガラス層が出来難いので、この鍋付きが剝離し難く、結局取鍋の寿命があまり長くない欠点がある。従つて取鍋の内面層のみに高アルミナ煉瓦を使用すること、あるいは介在物に最も関係の深い場所を見出して、そこにだけ高アルミナ煉瓦を使用することなど今後なお検討すべき点が多い。

従つて現在の段階では問題となる鋼種のみに関り S% を極力低下せしめるほか Al を主脱酸剤として用い、黒点の発生に問題ない程度に少量の Si を併用して、いくらでも脱酸度の不安定性を防ぐべきこととなる。Ca を併用して介在物性状を変えて浮上しやすくすることも試みたが、結果は必ずしも満足すべきものでなかつた。また Ti を使用する実験も試みたが、Ti の脱酸力は Al

と Si の中間にあり、得られた結果も中間的なものであつた。しかし今後さらに Al と Ti の併用などについても検討が加えられるべきであろう。

V. 結 言

(1) セミキルド鋼塊のサルファープリントに黒点として現れる巨大な珪酸塩は脱酸度を強くすることによつても減少する。この場合 Si 脱酸の時は Al 脱酸の場合に比べてその傾向は弱い。

(2) 取鍋耐火物を高アルミナ質とすれば、上述の介在物は顕著に減少する。この場合 Si を主脱酸に使用してよいが、黒点発生を完全に防止するには添加すべき Si/Al が約 2 位になる程度に若干の Al を併用する必要がある。

(3) これらの実験結果によつて前報で推察した黒点発生機構、すなわちその原因となる珪酸塩介在物は脱酸生成物のみならず、耐火物に基因するところが大きいということが立証された。

本実験の一部は製鋼部、冶金管理課および炉材研究室の絶大な御協力によつて実施されたものである。

(昭和 36 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) 加藤 健, 他: 鉄と鋼, 48 (1962) 2, 117
- 2) 加藤 健: 鉄と鋼, 43 (1957) 10, 1104

一次冷却におよぼす諸因子の影響について*

(鋼の連続鑄造に関する研究—V)

牛 島 清 人**

Effect of Some Factors on Primary Cooling.

(Study on continuous casting of steel—V)

Kiyoto USHIJIMA

Synopsis:

In the previous report (Tetsu-to-Hagané, 45 (1959) 12, p. 1341), experiments were carried out on effects of the primary cooling, in other words cooling of billets in molds, and on the surface of billets. The importance of setting the primary cooling under the optimum conditions were confirmed.

In this report, at first the mechanism of the primary cooling is considered, and then effects of some factors on the primary cooling are investigated experimentally. Experimental results are summarized as follows.

Majority of the primary cooling is conducted by heat transfer from the surface of the billet

* 昭和 36 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 住友金属工業株式会社製鋼所