

スライム法による極軟リムド鋼塊中の 非金属介在物とその分布について*

(極軟リムド鋼の非金属介在物の研究—II)

森永孝三**・大庭 淳**・伊藤幸良**

On Non-metallic Inclusions and Their Distributions in Low Carbon Rimmed Steel Ingots by Slime Method.

(Study of non-metallic inclusions in low carbon rimmed steel—II)

Kōzō MORINAGA, Atsushi ŌBA and Yukiyoishi ITOH

Synopsis:

From the metallurgical point of view, it is important to make clear the relation between the distribution of inclusions in rimmed steel ingots and the rimming action of the liquid steel in the mold. With the object of investigating on inclusions in rimmed steel ingot, the liquid steel in a ladle was teemed into two 15 t ingot molds, with varied addition of aluminum in the mold. Inclusions in these ingots were extracted by the electrolytic procedure—the slime method, and their quantities, distribution, compositions and microstructures were investigated. From the core of the ingots, many small duplex inclusions of MnS(FeS) and MnO(FeO) were extracted. Inclusions extracted from the bottom are of rather larger size and contain higher Al_2O_3 and SiO_2 . Comparing the quantities and distributions of inclusions in the two ingots, the duplex inclusions in the core are distributed more uniformly in the ingot added with more aluminum in the mold, but the larger inclusions in the bottom increase.

(Received 18 Mar. 1963)

I. 緒 言

第1報¹⁾において、極軟リムド鋼板中の非金属介在物の加工性におよぼす影響を調べ、大型硫化物(MnS)およびスカム状介在物が存在すると、冷延鋼板の張出し加工性が劣化し、熱延鋼板ではラミネーション発生の可能性のあることを明らかにした。しかし、鋼板中の介在物を良く理解するには鋼塊にさかのぼって調査する必要がある。一般にリムド鋼塊中の介在物の組成および分布は、鑄型内溶鋼のリミング・アクションおよび偏析によつて大きく影響される。したがつて、溶鋼の脱酸度と介在物の関係を把握することは重要であると考えられる。一方、リムド鋼塊中の介在物について、かなり詳細な研究が数多くなされているが、さらに鋼製品の材質に直接影響の大きい比較的大型の介在物に重点を置いた調査を行なうことは、現場的に材質欠陥の防止対策を立てるためにも非常に有意義である。

著者らは、この材質に影響の大きい比較的大型の介在物の組成および分布を、溶鋼の脱酸度との関係において調べる目的で、スライム法^{2)~4)}と呼ばれる電解抽出法を

採用し、表題の研究を行なつた。スライム法は本来リムド鋼塊中の大型球状介在物の抽出を目的とする方法で、電解残渣からの介在物の選別方法から考えて、リムド鋼塊最大濃厚偏析部のフレーク状硫化物を定量的に抽出することはできない。したがつて、この研究においても鋼塊の最大濃厚偏析部の介在物については調査しなかつた。この部分の介在物に関しては第3報⁵⁾で詳細に述べる。

最初に、10 t 鋼塊についての予備試験を行ない、電解残渣からの介在物の選別法として、水簸法および湿式磁選を適用すれば、20~30 μ 以上の介在物が抽出できることが確かめられた。

引続き、同一取鍋から鑄型投入 Al 量を変えて造塊した 15 t 試験用鋼塊 2 本について、スライム法によつて介在物を抽出し、その分布、組成および組織などを調べた。鋼塊のコア部では介在物が多く、大部分が MnS(FeS)-MnO(FeO) 二相介在物である。鋼塊底部では

* 昭和36年10月、37年4月本会講演大会にて発表
昭和38年3月18日受付

** 富士製鉄株式会社室蘭製鉄所研究所

Al_2O_3 および SiO_2 含有量の高い比較的大型の介在物が抽出された。鋼塊別にみると鑄型投入 Al 量の多い、すなわち脱酸度の高い鋼塊では、コア部の二相介在物の分布が均一となるが、底部の大型介在物は幾分増加している。この鋼塊底部の大型介在物は分塊圧延されて鋼板になるまでに小さく破かいされてしまうと考えられるが、第 1 報でも述べたように高度の加工をうける場合には欠陥発生の原因となる可能性もある。

以上の結果に基づいて、コア部の $MnS(FeS)-MnO(FeO)$ 二相介在物および底部の大型介在物の生成過程について検討し、前者は溶鋼の凝固と共に析出したもので、その分布は偏析に左右され、後者は本来スカムとして浮上すべき成分が、リミング・アクションおよびその後の溶鋼の流れに乗って移動している間に鋼塊底部にトラップされたものであり、その量は溶鋼のリミング・アクションの強弱によつて影響されることを示した。

III. スライム法について

スライム法 (Schlammverfahren) は、H. HOFF²⁾によつてリム鋼塊中の介在物の分離のために採用された一種の電解抽出法である。この方法では、電解条件および電解残渣からの介在物の選別法よりみて、鋼中の全介在物を定量的に抽出することはできず、主として大型介在物が分離される。しかし、一度に数 kg の試料を電解するので、分析部分の平均値が得られる点および鋼の材質に影響の大きい比較的大型の介在物を抽出する点で特異な方法である。

このスライム法を採用するに当り、電解残渣からの介在物の選別に問題があるので、最初に極軟リム鋼 10 t 鋼塊を試料として予備実験を行なった。電解装置は種々検討の結果、Fig. 1 に示すような装置とした。すなわち、試料を水冷式の銅管にハンダ付けし、陰極としては

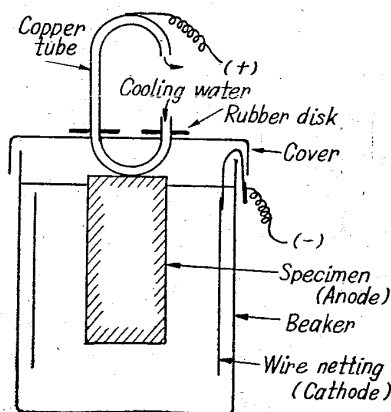


Fig. 1. Apparatus for electrolytic extraction.

金網を用いて 8 l のガラス製水槽中で電解する。電解液は 15% $FeCl_2$ 水溶液、電流は 10~15 A である。電解終了後電解槽底部に沈積する陽極残渣は cementite, 塩基性鉄塩および介在物からなっているが、この残渣から介在物を選別する方法について試験検討を行なった結果、最初に NEBEL の土壤洗滌器での水簸によつて塩基性鉄塩その他のスライム分を除き、次いで湿式磁選によつて、混入する電解鉄小片、cementite などの磁性分を除去、最後に双眼顕微鏡下で介在物を選別する方法を採用すれば 20~30 μ 以上の介在物が抽出できることが確かめられた。

この予備実験に基づいて、以下述べる 15 t 鋼塊についての試験を行なった。

III. 供試鋼塊

試験に供した鋼塊は、200 t 塩基性平炉で精錬された極軟リム鋼を 15 t の扁平鑄型で、鑄型投入 Al 量によつて脱酸度を変えて上注ぎ造塊したもので、取鋼分析値および脱酸条件は Table 1 および 2 に示す。

この 2 本の鋼塊を縦断し、その切断面で Fig. 2 に示すとうり、鋼塊頭部、中央部および底部からそれぞれ 3 コづつの試片を切出した。この合計 18 の試片から、電解用試料、検鏡用試料、地金分析用試料および S-プリント用試料を作製した。

地金分析および S-プリントの結果によると、Fig. 2 において No. 3, 6 および 9 の試片はリム層に入り、No. 1 および 2 の試片は最大濃厚偏析の下方に位置している。また、No. 7 および 8 の試片は大部分が底部リム層に入り、一部がコア部にかかっている。検鏡試料の清浄度を測定した結果は地金分析値および S-プリントと良く対応している。地金中で観察される介在物はほと

Table 1. Chemical composition of steel in ladle.

Composition of steel in %					(FeO) in slag
C	Mn	Si	S	P	
0.068	0.275	0.005	0.031	0.007	26.2

Table 2. Deoxidation practice.

Ingot number		3272-4	3272-5
In ladle	Fe-Mn in kg/t	3.925	
	Al in g/t	105	
In mold	Al in g/t	48	103

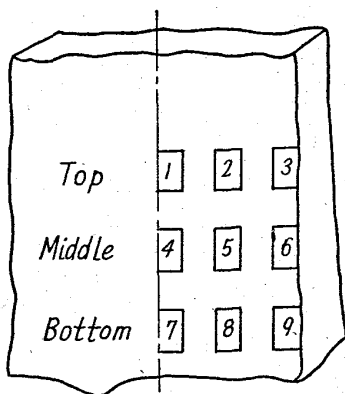


Fig. 2. Position of specimens.

んどが球状で、鋼塊頭部および中央部コアでは MnS(FeS)-MnO (FeO) 二相介在物が主体となっている。底部では珪酸塩および Al₂O₃ 質を含む比較的大型の多相介在物が認められる。

IV. 電解抽出実験

2本の鋼塊から切出

された 18 コの試片を Fig. 1 に示した装置によって、6連で3回に亘って電解した。電圧は6連で 5~10V、

Table 3. Results of electrolytic extraction.

Ingot number	Specimen number	Dissolution weight in kg.	Quantity of inclusions		
			mg	% × 10 ²	
3272-4	Top	1	4.9	870	1.775
		2	4.9	383	0.782
		3	4.0	3	0.007
	Middle	4	4.1	390	0.951
		5	4.0	163	0.407
		6	4.1	2	0.005
	Bottom	7	4.4	110	0.250
		8	4.3	95	0.221
		9	3.7	13	0.035
3272-5	Top	1	4.8	275	0.573
		2	3.5	209	0.597
		3	4.7	16	0.034
	Middle	4	3.4	187	0.550
		5	3.9	242	0.620
		6	2.9	8	0.028
	Bottom	7	5.3	244	0.460
		8	3.7	110	0.297
		9	3.6	35	0.097

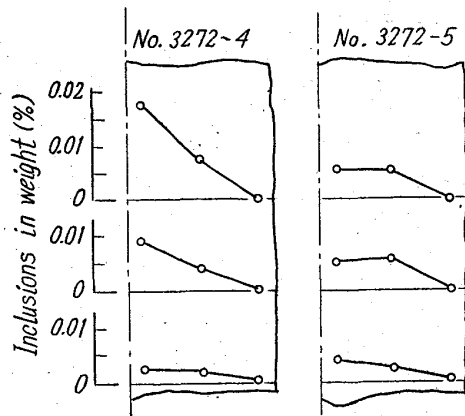


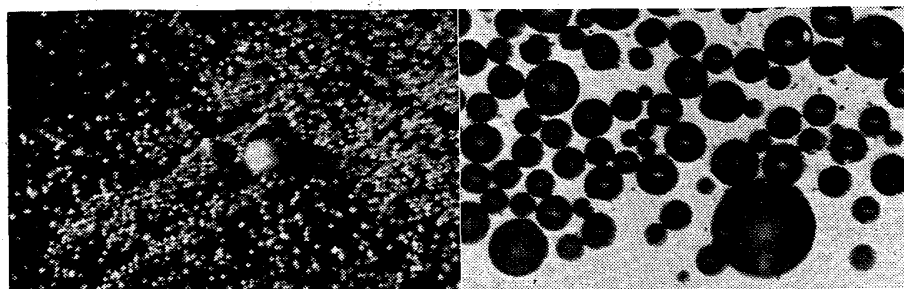
Fig. 3. Distributions of inclusions in ingots.

電流は 10~15A で 25~30 日で電解を終了し、先に述べた予備実験の結果に基いて残渣からの介在物の送別を行なった。電解抽出の結果を総括して Table 3 に示す。

抽出された介在物はほとんどが暗黒色の球で光沢を帯びている。鋼塊頭部および中央部コアで介在物の量が多いが、一般に小型である。底部では比較的大きい介在物が抽出された。抽出介在物の外観を Photo. 1 に示す。

以上のようにして電解抽出された介在物の鋼塊内における分布を示すと Fig. 3 のとうりで、両鋼塊を通じて鋼塊頭部および中央部コアに介在物が多く分布し、リム層にはきわめて少い。一方鋼塊底部からは大型の介在物を含めてかなりの量が抽出されている。鋼塊別にみると鑄型投入 Al 量の多い鋼塊 (No. 3272-5) の方が頭部および中央部コアの介在物が減少し、その分布が均一となり、底部の大型介在物が幾分増加している。

前にも述べたように、スライム法によつて鋼中の全介在物を抽出することはできないのであるが、地金の清浄度に大きく効いている比較的大型の介在物については、そのかなりの部分を抽出できると考えられる。この検討のために、抽出介在物量と清浄度との関係を図示すると Fig. 4 の通りで、高度の相関が認められ、本法の有効性は明らかである。



(a) Small inclusions in top of ingot (b) Large inclusions in bottom of ingot
Photo. 1. Inclusions extracted from ingot by slime method. ×20 (7/10)

V. 抽出介在物の組成、組織

以上抽出された介在物を各鋼塊について、頭部コア、中央部コアおよび底部の三群に分けて X 線回折および化学分析を行なった。

鉄対陰極による X 線回折結果では両鋼塊共に、Table 4 に示すように頭部および中央部コアの介在物は MnS および MnO が主成分で、底

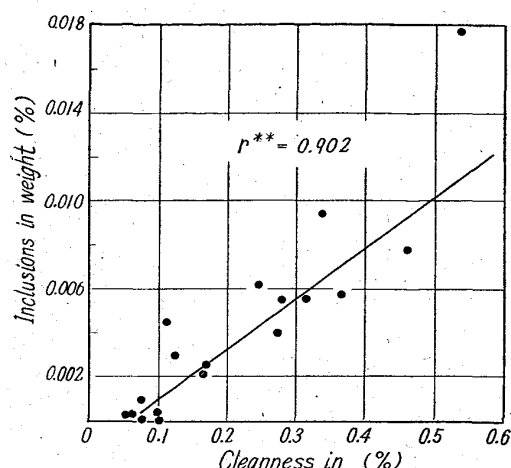


Fig. 4. Relation between cleanliness and extracted inclusions.

Table 4. Results of X-ray analysis.

Inclusions in	Mn-sulfide	Mn-oxide	Hercynite	Tephroite
Top	Strong	Strong	—	Weak
Middle	Strong	Strong	—	Weak
Bottom	Weak	Medium	Strong	Strong

部の介在物は tephroite ($2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$), hercynite ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) および MnO が主体である。回折線の位置から, これら MnS , MnO , tephroite および hercynite はそれぞれ FeS , FeO , fayalite($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) および galaxite ($\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) を固溶しているものと推定される。X線回折によつて求められる格子常数の値から, A. H. JAY⁹⁾の方法で MnO-FeO および hercynite-galaxite 固溶体の組成を求めると, 前者では MnO が 60~70% であり, 後者では hercynite が 15~30% でむしろ galaxite に近い。

引続き X線回折に供した試料について化学分析を行なった結果は Table 5 の通りで, X線回折の結果と対応している。鋼塊頭部および中央部コアの介在物は硫化物が多く Al_2O_3 および SiO_2 含有量は低い。底部の介在物では硫化物が低く Al_2O_3 および SiO_2 が高くなつており, Al_2O_3 含有量は鑄型投入 Al 量の多い鋼塊 (No. 3272-5) で高い。

これら抽出介在物の一部を樹脂に埋み研磨して, 顕微鏡下で観察したが, 鋼塊頭部および中央部コアの介在物は地金中で観察したごとく主と

Table 5. Composition of extracted inclusions.

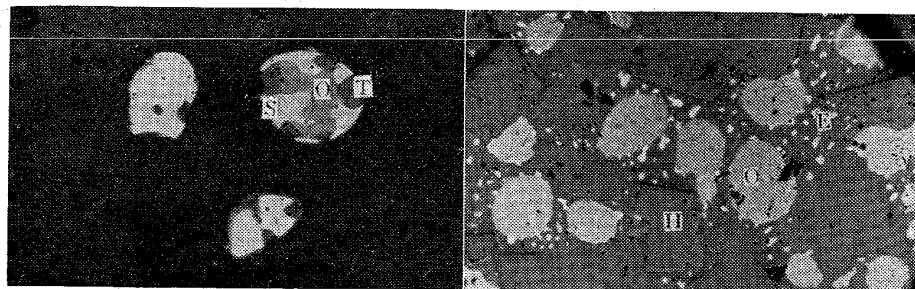
Ingot number	Inclusions in	Composition of inclusions in %			
		(Fe,Mn)S	(Fe,Mn)O	Al_2O_3	SiO_2
3272-4	Top	52.11	39.19	2.54	6.16
	Middle	48.85	45.75	1.86	3.54
	Bottom	9.59	56.62	16.17	17.62
3272-5	Top	55.76	37.38	2.52	4.34
	Middle	54.69	35.78	4.90	4.63
	Bottom	9.42	52.46	20.40	17.72

して MnS(FeS)-MnO(FeO) 二相介在物であり, 少量の珪酸塩を伴っているものもある。鋼塊底部では比較的大型の MnO(FeO) , hercynite(galaxite) および共晶状の珪酸塩からなる多相介在物が多い。これら抽出介在物の顕微鏡組織の一例を Photo. 2 に示す。ただし図中の S, O, T, H および E はそれぞれ MnS(FeS) , MnO(FeO) , tephroite (fayalite), hercynite (galaxite) 固溶体および共晶状の珪酸塩を示す。

なお, 顕微鏡下での各相の判定は, X線回折結果を参考にし, その他微小硬度測定, 5% HCl アルコール溶液 (3mn) および 5% HF 水溶液 (2mn) による腐食試験および硫化物に対する J. H. WHITELEY のテスト¹⁰⁾ などによつて行なつた。

VI. 考 察

上に述べたように, 15 t 極軟リムド鋼塊についてスライム法によつて介在物を調べた結果では, 鋼塊頭部および中央部コアには小さい MnS(FeS)-MnO(FeO) 二相介在物が多く, 鋼塊底部のリム層からコアにかけて比較的大型の Al_2O_3 および SiO_2 含有量の高い介在物が認められた。これら介在物の生成機構および脱酸度による分布の変化を, 主として鋼塊頭部および中央部コアの MnS(FeS)-MnO(FeO) 二相介在物および鋼塊底部の大相介在物について考察する。



(a) Duplex inclusions in top of ingot (b) Three-phased inclusion in bottom of ingot

Photo. 2. Microstructures of inclusions extracted by slime method. $\times 400$ (7/10)

(1) 鋼塊コアの二相介在物

W. CRAFTS⁸⁾ らは 0.25% 以上の Mn を含む鋼の凝固過程における酸化物および硫化物系介在物の生成機構を、Fe(Mn)-O-S 系平衡状態図によつて検討し、この系の immiscibility gap のために、鋼の凝固と共に O および S の高い第二の液相が分離し、不規則に分散する球状介在物となると述べている。また、C. E. SIMS⁹⁾ は硫化物の形状が、溶鋼中の O と S の割合によつて支配されることを示している。

この実験で観察された鋼塊コアの二相介在物も球状で不規則に分散しており、Table 1 および 2 に示した取鍋分析値および脱酸条件を考慮すれば、これら二相介在物が W. CRAFTS らによつて推定された機構によつて析出したものと思われる。このようにして、鋼の凝固とともに分離する O および S の高い液相が最終的に Photo. 2 (a) に示したような MnS(FeS)-MnO(FeO) 二相介在物となる訳であるが、その過程を Fig. 5 によつて検討してみる。Fig. 5 は H. WENTRUP⁹⁾ が示した FeO-MnO-FeS-MnS 系四元平衡状態図を、FeO-MnO の完全固溶性¹⁰⁾を考慮して、三元系に書き変えたものである。スライム法によつて抽出された鋼塊頭部および中央部コアの二相介在物の化学組成 (Al_2O_3 および SiO_2 を除いて) を図中に挿入すると、全てが MnS の晶出領域に入っている。したがつて、この O および S の高い液相の温度が降下するにつれて、最初に MnS を晶出する。もちろんこの MnS は FeS-MnS 二元系平衡状態図にしたがつて相当量の FeS を固溶する。MnS の晶出と共に、液相の組成は曲線 A E に達し、MnO-FeO 固溶体を晶出し始める。残留液相の組成は最終的には E 点に到達

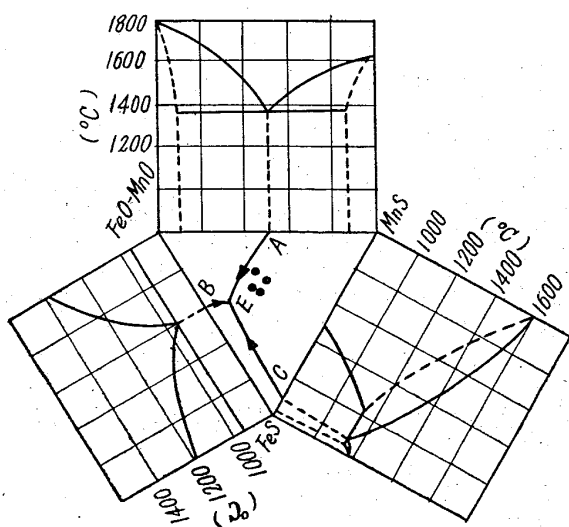


Fig. 5. System FeO(MnO)-FeS-MnS.

して、MnS-MnO(FeO)-FeS 三元共晶を晶出し凝固を終る。しかし、抽出介在物の X 線回折および顕微鏡観察によると、FeS を含む三元共晶の量は少ないものと思われる。

この研究では調査しなかつた鋼塊最大濃厚偏析部では S が高く、上述機構とは違った過程で硫化物が析出し、第三報で述べられるように結晶粒界にフレーク状の硫化物 (FeS) が析出する可能性がある。

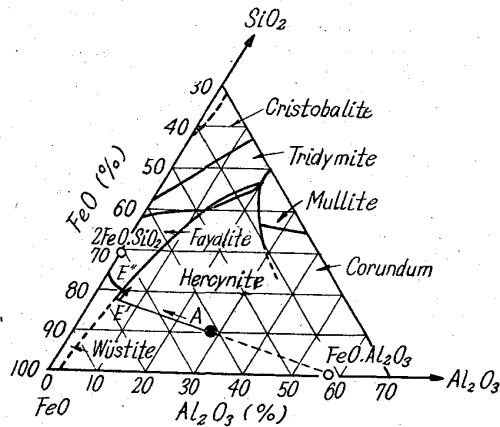
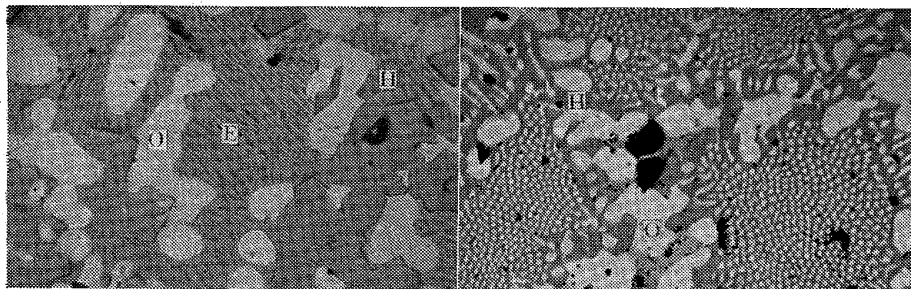
以上のように鋼塊頭部および中央部コアの MnS-MnO 二相介在物は鋼の凝固と共に析出したものと推定され、したがつてこれら二相介在物のコア内での分布は、S および O の偏析によつて大きく影響をうける。一方リムド鋼塊における溶解元素の偏析傾向は、溶鋼のリミング・アクションにより左右され、結局溶鋼の脱酸度が、リミング・アクションおよび偏析を通じて、コア部の二相介在物の分布を規制する。この実験において、前述のように鑄型投入 Al 量を多くした、すなわち脱酸度を強めた鋼塊でコアの介在物の分布が均一化しているのもこのためであると考えられる。

(2) 鋼塊底部の大型介在物

H. HOFF¹¹⁾ はスライム法によつてリムド鋼塊から大型の介在物を抽出し、その SiO_2/Al_2O_3 比が造塊用耐火物の値に類似していることから、これら大型介在物は耐火物に起因すると結論している。

しかし、本実験によると Table 5 のごとく、底部介在物の SiO_2/Al_2O_3 比は 0.8~1.1 でシャモット煉瓦の値 1.5~2.0 に比較して、 Al_2O_3 が高く取鍋または鑄型で投入された Al による脱酸生成物も関係していると推定され、これら大型介在物の全てが耐火物に起因するものとは考えられない。いずれにしろ、この鋼塊底部の大型介在物は、その形状から推定して、鋼の凝固する前にすでに、熔融状態の介在物相として存在したものである。リムド鋼塊スカムについての調査によると、スカムの組成および組織は、鋼塊底部の大型介在物と非常に類似しており、底部の大型介在物も本来はリミング・アクションによつてスカムとして浮上すべき成分が、溶鋼の流れに乗つて移動している間に鋼塊底部の柱状晶またはその上部にトラップされたものと推定される。したがつて、この底部の大型介在物の量は、リミング・アクションの強さによつて規制される。前述の介在物抽出結果でも、鑄型投入 Al 量を増して溶鋼のリミング・アクションを弱めた鋼塊で底部介在物が増えている。

次に、鋼塊底部の大型介在物の組織について検討してみる。先にも送ったようにこれら大型介在物は、鋼の凝固前に液相として存在したものと推定されるが、この液

Fig. 6. System FeO-Al₂O₃-SiO₂.

(a) Three-phased part

(b) Two-phased part

Photo. 3. Microstructures of large inclusion extracted from bottom of 10 t ingot by slime method. ×200 (7/10)

相介在物が MnO, hercynite および tephroite の多相組織となる過程を、主として予備実験で鋼塊底部から抽出した 0.5mm 以上の大型介在物について、FeO (MnO)-Al₂O₃-SiO₂ 系三元平衡状態図¹¹⁾ によつて説明する。この介在物の化学組成は Fig. 6 において A 点で示され、したがつて、温度降下と共に最初は hercynite の初晶が晶出する。更に、温度が低下すると hercynite の晶出を続けながら、液相の組成は E' 点に向つて変化し、E' 点において FeO(MnO) を晶出し初め、最終的には E'' 点で fayalite (tephroite) の多い三元共晶を晶出して凝固を終了するものと推定される。Photo. 3 (a) において H で示される角張つた結晶が A~E' 間で晶出する hercynite の初晶で、O で示される明白色部が E'~E'' 間で二次的に晶出する MnO-FeO 固溶体である。また、E で示した共晶状マトリックスは E'' 点で最後に晶出する珪酸塩の多い共晶であると考えられる。なお、たまたま Photo. 3(b) で示す組織が認められたが、これは E'~E'' 間で晶出する hercynite-MnO (FeO) 二元共晶であろう。

VII. 結 言

リムド鋼塊中の介在物特に、鋼の材質に影響の大きいと考えられる比較的大型の介在物の組成および分布と脱酸

度との関係を調べる目的で、スライム法と呼ばれる一種の電解抽出法によつて、鑄型投入 Al 量の異なる 15 t リムド鋼塊 2 本から介在物を抽出した。

鋼塊頭部および中央部コアには MnS(FeS)-MnO (FeO) 二相介在物が多く、底部では Al₂O₃ および SiO₂ の高い比較的大型の介在物が多い。鋼塊別にみると、鑄型投入 Al 量の多い鋼塊でコア部の二相介在物の分布が均一となり、底部の大型介在物は幾分増加している。

これら鋼塊中介在物の生成機構を検討した結果、コアの二相介在物は鋼の凝固と共に析出し、その分布は溶鋼成分の偏析によつて規制され、底部の大型介在物は本来はスカムとして浮上すべき成分が、溶鋼の流れに乗つて

移動している間に鋼塊底部にトラップされたもので、その量はリミング・アクションの強弱によつて影響されることを示した。結局、リムド鋼塊中の介在物の分布は溶鋼の脱酸度によつて規制され、実験の結果もよく説明された。

なお、この研究では介在物抽出法として採用したスライム法の適用限界から考えて、最大濃厚偏析部の介

在物について調査しなかつたが、この点に関しては第 3 報で詳細に述べる。

終わりにのぞみ、本研究遂行上いろいろ御指導、御協力下された当所研究所の介在物共同研究グループの方々に御礼申し上げる。

文 献

- 1) 森永, 北川, 佐藤, 林, 広谷: 鉄と鋼, 49(1963), p. 1072
- 2) H. HOFF, H. LESSIG, G. MASING: Stahl u. Eisen, 76 (1956), p. 1442
- 3) H. HOFF, G. v. d. DUNK, H. LESSIG: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 1210
- 4) Stahl u. Eisen, 80 (1960), Umschau, p. 172
- 5) A. H. JAY, K. W. ANDREWS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 152 (1945), p. 15
- 6) J. H. WHITELEY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 190 (1948), p. 365
- 7) W. CRAFTS, D. C. HILTY: Proceedings of Electric Furnace Steel Conference, (1950), p. 121
- 8) C. E. SIMS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 367
- 9) H. WENTRUP: Tech. Mitt. Krupp, 5 (1937), p. 131
- 10) W. R. MADDOCKS: Carnegie Scholarship Mem. (Iron Steel Inst.), 24 (1935), p. 51
- 11) J. F. SCHAIRER, K. YAGI: Amer. Journal Sci., Bowen volume, (1952), p. 488