

(117) 大型鋼塊における巨視的非金属  
介在物の生因について

神戸製鋼所, 中央研究所  
工博 成田貴一・○富田昭津・村上康雄

On Origin of Macroscopic Nonmetallic  
Inclusions in Heavy Steel Ingot.

Dr. Kiichi NARITA, Akitsu TOMITA  
and Yasuo MURAKAMI.

I. 緒 言 PP1843~1845

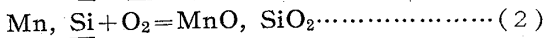
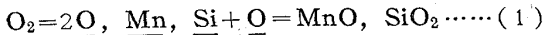
大型鋼塊の造塊に関する研究の一環として, 本研究においては鍛造用大型鋼塊においてしばしば問題となる砂疵欠陥をとりあげ, その防止対策上の見地より砂疵を構成する巨視的非金属介在物(以下単に介在物と記載する)の生成経路について, 2, 3 コの検討のおこなった。以下その実験結果をかんとんに報告する。

II. 実験方法

大型鋼塊における砂疵, すなわち巨視的介在物の生因を把握するため, 塩基性電弧炉溶製の炭素鋼を対象とし, 出鋼前後, 取鍋内鎮静中, 真空造塊後の鑄型内の各時期について溶鋼, スラグまたはスカム, 耐火材などの試料を採取し光学顕微鏡の観察, 電子顕微鏡の観察, 化学分析, X線回折, 電子線回折などによつて造塊過程中における巨視的介在物の生成経路とその挙動を調べた。

III. 実験結果および考察

出鋼から造塊過程を通じて内生的および外来的介在物の生成経路を考えると, (1) まづ出鋼に際しては, はげしい溶鋼の運動にともなつてスラグが溶鋼中に分散され混入するとともに, (2) 取鍋耐火材が機械的に侵食され, とくに溶鋼流の激突する部分では耐火材の侵食と溶損が顕著におこる。また (3) 出鋼時, 大気と接触する溶鋼の表面積が著しく拡大されるので溶鋼の大気酸化も顕著に進行し, (1) および (2) 式の反応にしたがつて直接または間接的に溶鋼中の Mn および Si などの脱酸素素が酸化され, MnO, SiO<sub>2</sub> などの酸化物を生成するとともに溶鋼中の Mn および Si は酸化消費される。



すなわち Fig. 1 にしめしたように出鋼時溶鋼中の Mn および Si が急激に減少するとともに溶鋼中の ΣO は増加する。

また溶鋼中に混入して分散した耐火材の機械的侵食物や炉中スラグ, ならびに溶鋼中で生成された脱酸素生成物などは相互に反応して複雑な化学組成をもつた化合物に変化するが, 前者のようにして混入分散した粒子は比較的に大きく, Stokes の法則にしたがつて浮上分離する。この際, 溶鋼中の脱酸素生成物の一部はこの粒子に吸着されて浮上し, 取鍋内のスラグ層に移行する。したがつて受鋼後取鍋内で鎮静中に溶鋼中の ΣO ならびに ΣOxide は Fig. 1 にしめしたように急激に減少すると考えられる。そして溶鋼の運動が着着くとともに溶鋼の大気酸化も無視し得る程度になり, これらにもとづく介在物の生成は漸次少なくなる。いま取鍋内における溶鋼の対流の影響が無視し得る程度になつたとすれば, Stokes の法則にしたがつて大きな粒子から順次浮上し, 比較的微細

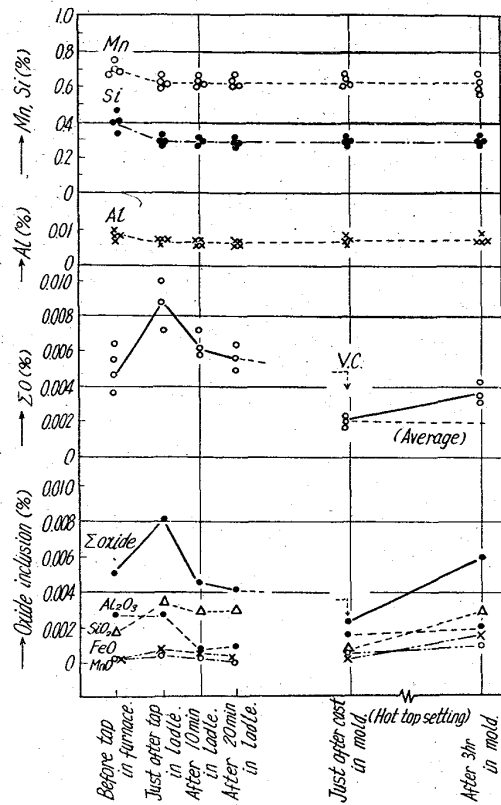
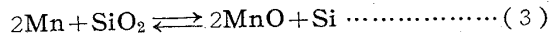


Fig. 1. The behavior of chemical composition of molten metal in ladle and mold during from tap to cast.

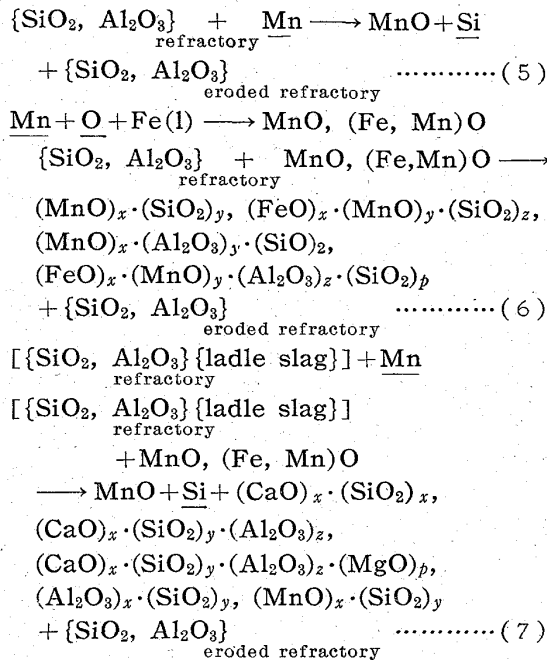
な酸化物だけが溶鋼中に残る。たとえば 60 t 取鍋内の溶鋼深さを約 170cm, 酸化物の平均密度を 3 と仮定すれば, 鑄込作業が開始される時点においては少なくとも約 60μ 以上の粒子は浮上し終つており, 溶鋼中に残るものは約 60μ 以下の微細粒子であると考えられる。

一方この間に取鍋耐火材または耐火材表面の変質層と溶鋼中の活性元素または酸化物との反応が徐々に進行する。すなわち大低の鋼種の溶鋼はその成分組成上, 一般に平衡濃度以上の Mn を含んでいる。溶鋼中の Mn と SiO<sub>2</sub> との反応については W. KRINGS, E. KEHREN, F. KÖRBER らの研究があり, (3) 式の反応の平衡恒数は (4) 式で表わされる。



$$\log K = \log [\%Mn]^2 \cdot (SiO_2) / [\%Si] \cdot (MnO)^2 = 31177T - 2.757 \dots (4)$$

反応は溶鋼中の Mn 量を減少せしめようとする方向, すなわち耐火材またはその変質層と反応して平衡に達しようとする方向に進行する。このようにして生成された MnO および大気による溶鋼の直接酸化または間接酸化によつて新たに生成された MnO, (Fe, Mn)O あるいは既成の MnO および FeO 系ケイ酸塩などがさらに耐火材やその変質層の SiO<sub>2</sub> 成分と反応してこれを侵食し, MnO, FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO および CaO などを成分とする低融点の鉄・マンガノ・ケイ酸塩, マンガノ・アルミノ・ケイ酸塩や CaO, MgO などを成分とする複雑なケイ酸塩を形成する。これらの反応は便宜的につぎのように表わすことができる。



取鍋耐火材の変質層は前溶解における取鍋スラグによつて侵食された層であり、Fig. 2のSiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三成分系平衡状態図にしめしたような組成範囲の低融点ケイ酸塩を形成する。

またこの種の変質層の化学分析結果によればMgOを2~5%含有しており、したがつてこれを考慮すればその融点はかなり低くなり、約1200°~1400°C程度であると推定される。一方真空造塊においては普通の大気造塊の場合に比較して当然出鋼温度が高く、鑄込温度も1580°~1590°Cの範囲であり、したがつて(7)式の反応によつて生じた耐火材表面の変質層は融化し、溶鋼圧の

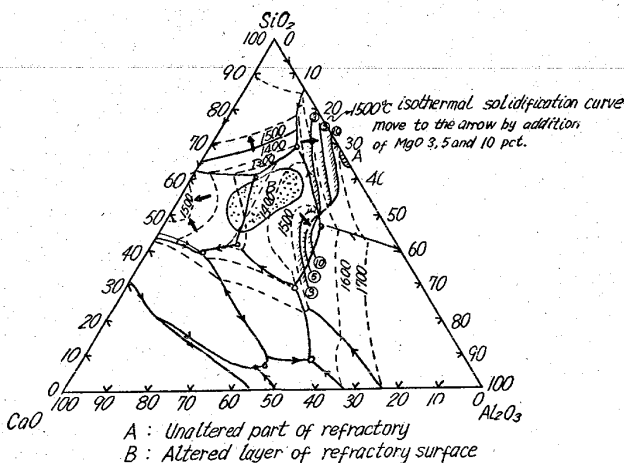


Fig. 2. Chemical composition of ladle refractories in SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

Table 1. Results of Chemical analysis of sand marks in heavy ingot.

Specimen	position in ingot	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)
A	Out side	50.50	5.91	7.52	1.31	9.13	24.12
B	"	12.33	51.96	12.63	3.84	13.31	4.01
C	"	11.36	53.54	9.57	2.20	13.59	5.46

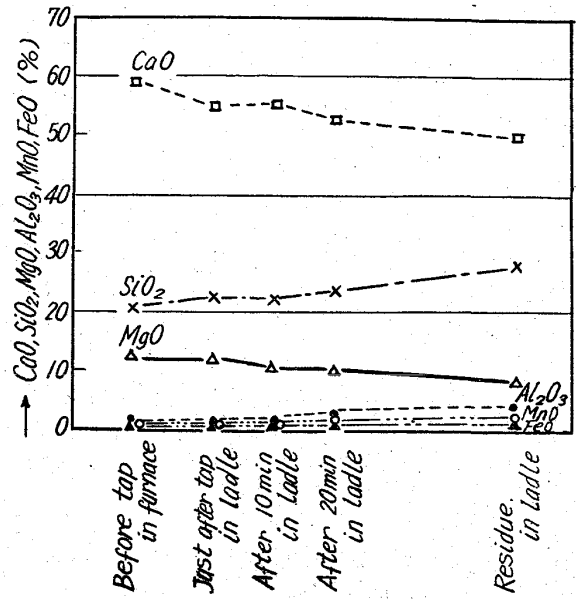


Fig. 3. The behavior of slag composition in ladle.

影響の比較的小さい取鍋上部では漸次剝離し、スラグ層に浮上分離する。また同時に取鍋耐火材のスラグ線に相当する部分でも溶融スラグによる侵食がかなり顕著におこるので Fig. 3にしめしたように出鋼後時間の経過とともにスラグ組成が変化し、SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分が増加し、CaOおよびMgOが減少する傾向が見られる。

鎮静後、鑄型内に溶鋼を鑄込む場合、取鍋の下部および底部、とくにノズル周辺では、はげしい溶鋼の流れにともなつて耐火材の変質層あるいは融化層が溶鋼とともに鑄型内に導入される。真空造塊法では鑄込みの際、真空タンクのAl封板を溶解してタンク内に設置した鑄型内に溶鋼が鑄込まれるわけであり、しかもこの間、大気による溶鋼の酸化は真空造塊の機構上ほとんどおこらないので鑄型内に導入される介在物は、(1)取鍋耐火材の変質層の溶損に由来するマンガノ・ケイ酸塩、鉄・マンガノ・ケイ酸塩およびマンガノ・アルミノ・ケイ酸塩あるいはこれらにCaOやMgOなどのスラグ成分を含んだ複雑な化合物、(2)比較的微細な脱酸生成物、および(3)真空造塊に際して溶鋼中に導入されたAlと(1)あるいは(2)の既成の酸化物との相互反応によつて新しく生成された化合物、すなわちAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、アルミノ・ケイ酸塩、アルミナスピネルあるいはこれにCaOやMgOなどを含んだ複雑な化合物、などである。

これらの介在物とくに(1)および(3)に属する化合物のうち、巨視的なものは鑄型内溶鋼中においても短時間内に浮上してスカムを形成するが、比較的微細な介在物は溶鋼中にとどまり溶鋼の凝固とともに捕捉される。

(1) および (3) に属する巨視的介在物でも浮上の過程で凝固速度の比較的速い鋼塊外周部あるいは内部においては樹枝状晶の先端で捕捉されて鋼塊内にとどまる場合もあり、巨視的欠陥の母胎となる。Table 1 はこのような過程によつて生成したと考えられる砂疵欠陥の化学成分組成をしめしたものであり、時として鍛造材において 1~5mm の欠陥を形成することがある。

すなわち大型鋼塊に現出する巨視的介在物とくに鍛造材の致命的欠陥となるような巨視的介在物は耐火材の化学的侵食に付随しておこる機械的侵食または溶損によるものであり、その組成ならびに型態は溶鋼または取鍋内スラグによる侵食程度、真空鑄造時に導入される Al 量 (鑄造鋼塊の大きさによつて Al 量は異なつてくる) および鋼塊の凝固速度などに左右される。

62/039,85: 620,192,45

(118) トレーサー使用による (造塊用耐火物起源) 非金属介在物の研究

トピー工業, 技術部 No. 64280  
○和野 裕・桑島 英明

Study on Nonmetallic Inclusions in Steel with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tracer. pp1845~1848  
Yutaka WANO and Hideaki KUWAJIMA.

I. 緒 言

従来、放射性または非放射性トレーサー使用による造塊用耐火物起源非金属介在物の研究<sup>1)~7)</sup>は、内外において種々行なわれてきたが、そのほとんどは耐火煉瓦を使用して対象を取鍋内のみとか、あるいは湯道のみとかに限定して行なつたものであり、造塊工程全般にわたつて行なつたものはあまり見当たらないようである。

以上の観点から RI 追跡法を実施する予備段階として、取鍋、注入管および定盤湯道煉瓦の各目地モルタル中に非放射性トレーサーとして、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用して造塊工程における外来介在物の侵入起源を調査するために行なつたものであるが、若干の成果を得ることができたので、以下その概要を報告する。

II. 実験方法

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をトレーサーとして約 10% 含有するモルタルを T 社にて製造し、それを通常操業と同一条件で取鍋、注入管および湯道煉瓦の各目地に使用し、塩基性 15 t 電弧炉により溶製した鋼塊 (420kg) 各部からサンドを抽出し、サンド中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量より、各設定箇所起源の介在物比を推定した。供試鋼は 6 ヒートであるが、操業条件は可及的に同一になるように設定した。なお造塊用耐火物としては、取鍋はロウ石質、定盤、注入管、ストッパーおよびノズルはシャモット質煉瓦で、これら耐火煉瓦中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は痕跡程度である。設定方法としては、次の要領で行なつた。

- (i) 取鍋、第 1 定盤の注入管および第 2 定盤湯道半面にトレーサーモルタルを使用 (3 ヒート)
- (ii) 取鍋、第 2 定盤の注入管および第 1 定盤湯道半面にトレーサーモルタルを使用 (3 ヒート)

試料採取鋼塊は定盤中央部のものより選び、サンド抽出および清浄度試料は圧延後の頭部 (T)、中部 (M)、底部 (B) の 3 カ所より採取した。サンド抽出は学振温硫酸法で行ない、清浄度測定は学振第 3 法 (点算法) によつた。

III. 実験結果および考察

1. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶鋼による還元について

追跡子として使用した Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は融点約 2300°C を有するかなり安定な酸化物であるものの、溶鋼含有成分によつて還元され鋼中合金成分となり、トレーサーとして

Table 1. Chemical composition of tracer mortar\* used.

Composition (%)									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig. loss
66.91	15.24	0.44	0.80	tr.	0.32	0.23	0.64	10.91	4.02

\* Sieve analysis results of specimen powders, range of 1,000 to 500μ was 2~4% and 500μ under was 98~96%.

Table 2. Chemical composition of steel and casting condition of ingotmaking practice.

Heat No.	Chemical Composition of steel (%)						Casting Condition				
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Tapping temp. (°C)	Pouring temp. (I)(°C)	Pouring temp. (II)(°C)	Amount of Al used. (kg/t)	Times of ladle used
1	0.33	0.195	0.134	0.023	0.010	0.26	1590	1560	1550	0.303	1
2	0.34	0.222	0.137	0.025	0.011	0.25	1580	1540	1525	0.364	2
3	0.34	0.171	0.126	0.025	0.007	0.25	1580	1545	1525	〃	5
4	0.33	0.202	0.127	0.018	0.011	0.24	1590	1540	1505	〃	6
5	0.33	0.198	0.124	0.023	0.012	0.26	1590	1545	1515	〃	7
6	0.33	0.222	0.135	0.028	0.015	0.22	1580	1520	1510	〃	8