

連続鑄造ビレットの巨大介在物に関する研究*

70630

森 久**・田中 伸昌***・平居 正純****

Large Inclusions in Continuously Cast Carbon Steel Billets

Hisashi MORI, Nobuyoshi TANAKA and Masazumi HIRAI

Synopsis:

Effects of various factors on large inclusions (greater than 0.05 mm in dia.) in plain carbon steel billets were investigated, and following results were obtained.

1) The numbers of large inclusions in Si killed steel billets are decreased with decreasing total oxygen content or Mn/Si ratio, with increasing amount of carbon or soluble Al in the billets or amount of Ti added to low Mn steel; whereas the numbers of entrapped scum are increased with decreasing Mn/Si ratio and addition of Ti to low Mn steel.

2) The numbers of large inclusions are increased with addition of slag powder into mould if a submerged nozzle is not used. It was found by EPMA identification that they were originated from slag powder. The numbers of large inclusions are decreased by use of a air-tight submerged nozzle and slag powder.

3) Large Mn-silicate inclusions are occasionally detected in Al killed steel billets in the case of open nozzle and oil casting.

4) Sodium is detected in mould scum when glass powder is added into the tundish.

5) The numbers of large inclusions and ratio of very large inclusions (greater than 0.5 mm in dia.) are decreased with increasing billet's size from 80 mm square to 160 mm square, but slightly increased with increasing from 160 mm square to 260×370 mm.

6) The effects of these factors are discussed from the view point of a) cleanliness of molten steel in tundish, b) air oxidation of pouring stream to mould, c) entrapment of mould scum, d) possibilities of floatation and coagulation of large inclusions during solidification process.

(Received Apr. 18, 1970)

1. 緒 言

連続鑄造ビレットの凝固は、鋼塊のそれに比べて、鑄片横断面サイズが小さく引抜速度が速いために、溶融帯が細く深く、横方向凝固に近いという特徴がある。

このため、ビレット内の介在物の粒度と分布は、鋼塊とは異なる様相を呈している。とくに、小断面サイズのビレットには、巨大介在物が鋼塊よりも多く残留することが多い。

しかし、ビレットの巨大介在物に関する報告は、ほとんど見当たらないので、本報では、八幡製鉄所の6ストランドビレット連鑄機による炭素鋼ビレットの巨大介在物に関する試験結果をとりまとめた。

2. 試験の範囲

試験対象鋼種は、0.10~0.85% C, 0.20~0.37% Si, 0.40~0.85% Mn, <0.030% S, <0.030% P の普通炭素鋼である。これを C% および Mn% で分類して、0.10~0.25% C 鋼を低炭素鋼, 0.28~0.50% C 鋼を中

炭素鋼, 0.58~0.85% C 鋼を高炭素鋼, <0.60% Mn (Mn/Si ≤ 2.5) 鋼を低 Mn 鋼, >0.60% Mn (Mn/Si > 2.5) 鋼を高 Mn 鋼と称することにする。また、鑄片の sol. Al が 0.010% 以上のものを Al 脱酸, 0.010% 以下(大部分は 0.005% 以下)のものを Si 脱酸と称する。

鋼の溶製は 75 t 純酸素転炉で行なわれ、75 t 取鋼をへて、ordinary bending 型のストランド連鑄によって、Table 1 に示すサイズの鑄片に鑄込まれた。ただし、260×370 mm などの扁平大断面鑄片は、試験用の垂直型ストランドに鑄込まれた。

80~113 mm φ 鑄片のほとんど全部は、オープンノズル・オイルキャストにより鑄込まれたが、160 mm φ および扁平大断面鑄片の大部分は浸漬ノズル・パウダーキャストにより鑄込まれた。浸漬ノズルは内挿

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和45年4月18日受付

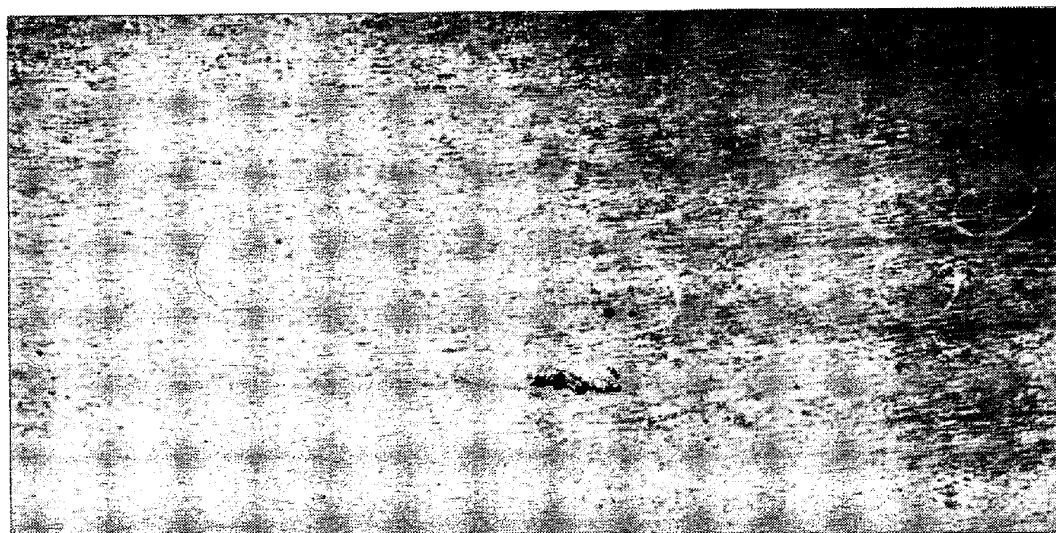
** 新日本製鉄(株)技術研究所 理博

*** 新日本製鉄(株)技術研究所

**** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所

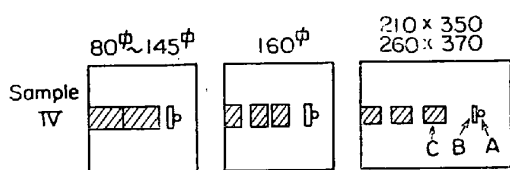
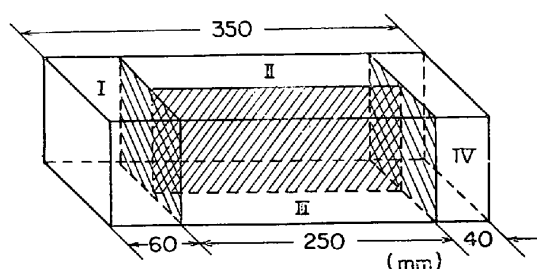
Table 1. Billet size.

Billet size (mm)	80 φ	100 φ	113 φ	145 φ	160 φ	210×350	260×370
Casting speed (m/min)	4.0	3.0	2.3	1.7	1.5	0.75	0.55
CC machine	6 strand ordinary bending					1 strand, vertical	



×1

Photo. 1. A example of very large inclusion on polished cross section of billet.



Sample I, II, IV → Observation of large inclusion on polished section
 Sample III → Step down test of pinhole and entrapped scum
 Sample I, II → Sulphur print → Macrostructure
 Sample IV → A : Analysis for Al, N
 B : Analysis for total O
 C : Analysis for Q, V and point counting of inclusion

Fig. 1. Sampling position.

型で空気が浸入しないタイプである。

鋳片試料は、長さ 350~400 mm のものを採取し、Fig. 1 に示す要領で切断して、それぞれの調査目的に供した。鋳片の全酸素は真空溶融赤外線吸収分析法、sol. Al は磁気水銀陰極電解-アルミニウム吸光度法によって分析した。

3. 巨大介在物

鋳片断面を研磨した面に肉眼で認められる巨大介在物の例を、Photo. 1 に示す。肉眼で検出する巨大介在物は直径約 0.05 mm 以上のものであり、巨大介在物のサイズを、直径 0.2 mm 以下、0.2~0.5 mm、0.5 mm 以上の 3 種類に肉眼で分類して測定した。

3.1 巨大介在物個数に及ぼす諸要因の影響

3.1.1 鋳片 Al 含有量の影響

160 mm φ および扁平大断面鋳片の巨大介在物個数は、Fig. 2 に示すように、鋳片 sol. Al% の増加につれて双曲線的に減少する。sol. Al% の影響は、とくに直径 0.2 mm 以上の巨大介在物において著しい。sol. Al% が等しい場合には、鋳片の total O% が高いほど巨大介在物個数が多い。

3.1.2 鋳片酸素含有量の影響

160 mm および扁平大断面鋳片の巨大介在物個数は、Fig. 3 に示すように total O% の増加につれて増加する。

Total C% が等しい場合には、sol. Al% が高いほど巨大介在物個数が少ない。

3.1.3 鋳片 C 含有量の影響

Si 脱酸 80~113 mm φ オープンノズル鋳片の巨大介在物全個数は、Fig. 4 に示すように、鋳片 C% の増加に

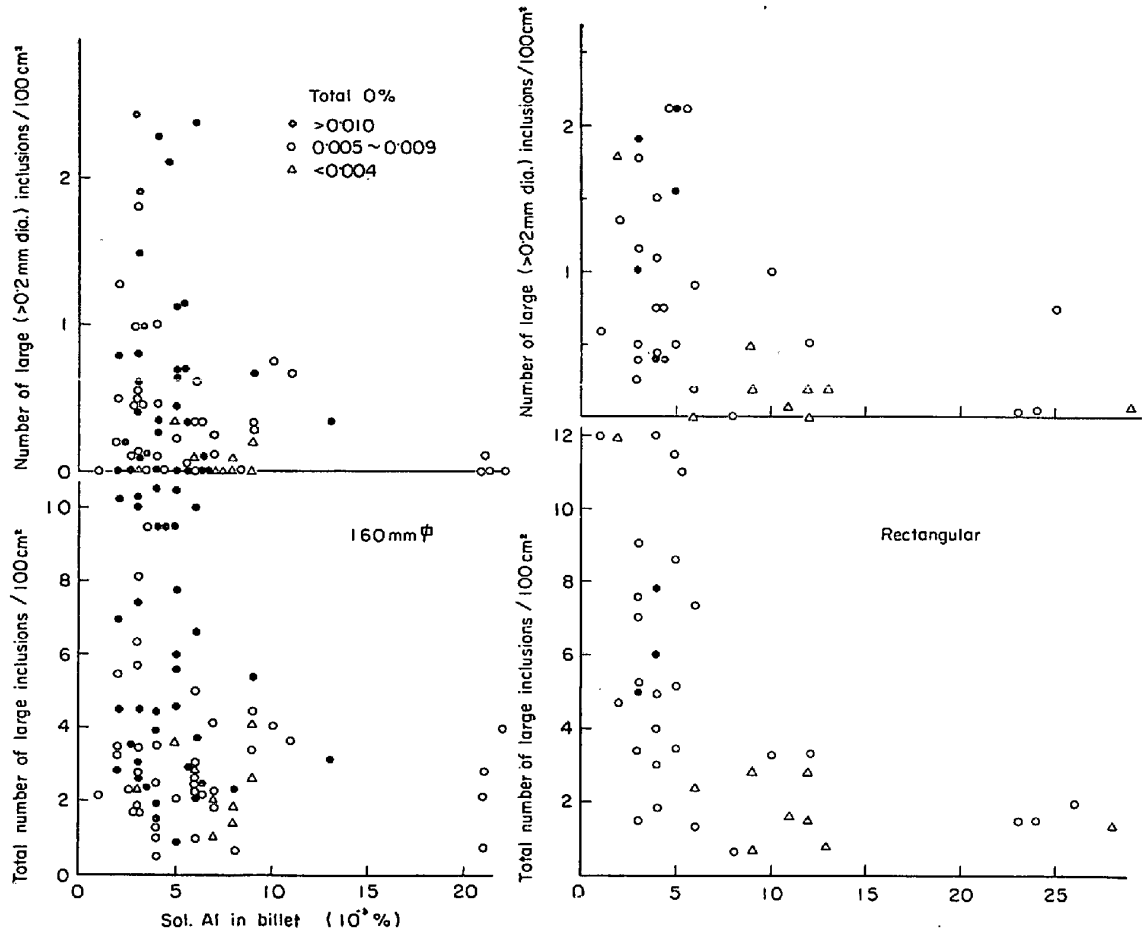


Fig. 2. Effect of sol. Al% on the large inclusions in 160mm ϕ and rectangular bloom with submerged nozzle and powder.

つれて双曲線的に減少する。

Si 脱酸鑄片を、鋼の C%、Mn% および鑄片サイズで分類して、各分類別の巨大介在物個数の平均値を算出し、C%の影響をしらべた結果を、Fig. 5 に示す。低炭素鋼は高炭素鋼よりも巨大介在物個数が多い。ただし 80 mm ϕ 低 Mn 鋼は例外である。

3.1.4 鑄片 Mn/Si の影響

Si 脱酸 80~113 mm ϕ オープンノズル低炭素鋼鑄片巨大介在物の全個数は、Fig. 6 に示すように、Mn/Si の増加につれて増加する。また Fig. 5 を書き直して Mn/Si の影響をしらべた Fig. 7 に認められるように、高 Mn 鋼は低 Mn 鋼よりも巨大介在物個数が多い。このように、巨大介在物個数は Mn/Si の増加につれて増加することは、ノロカミが Mn/Si の増加につれて減少することと対照的である。

3.1.5 スtrand位置の影響

Si 脱酸 80~113 mm ϕ 鑄片の巨大介在物全個数は、Fig. 4 および Fig. 6 から認められるように、取鍋からの注入流に近い No 3 および No 4 スtrandのほう

が取鍋からの注入流に遠い No 1 および No 6 スtrandよりも多い。

3.1.6 鑄片サイズの影響

Si 脱酸鑄片について、Fig. 4 を書き直して鑄片サイズの影響をしらべた Fig. 8 に認められるように、160 mm ϕ は 80~113 mm ϕ 鑄片と比較して、巨大介在物全個数は 30~50% 程度であり、直径 0.5 mm 以上の巨大介在物個数は 10% 程度にすぎない。扁平大断面は 160 mm ϕ 鑄片と比べてかなり巨大介在物個数が多い。

sol. Al が 0.01% 以上の Al 脱酸鑄片の巨大介在物個数におよぼす鑄片サイズの影響を Fig. 9 に示す。浸漬ノズル・パウダークャスティング鑄片のみに着目すると、100 mm ϕ ~扁平大断面サイズの範囲で、鑄片サイズの影響は明らかでなく、Si 脱酸鑄片とは様相を異にしている。

3.1.7 浸漬ノズル・パウダークャスティングの影響

Si 脱酸 100 mm ϕ および 145 mm ϕ ならびに Al 脱酸 100 mm ϕ および 113 mm ϕ 鑄片の巨大介在物全個数は、それぞれ Fig. 10 (同一チャージ内の比較) およ

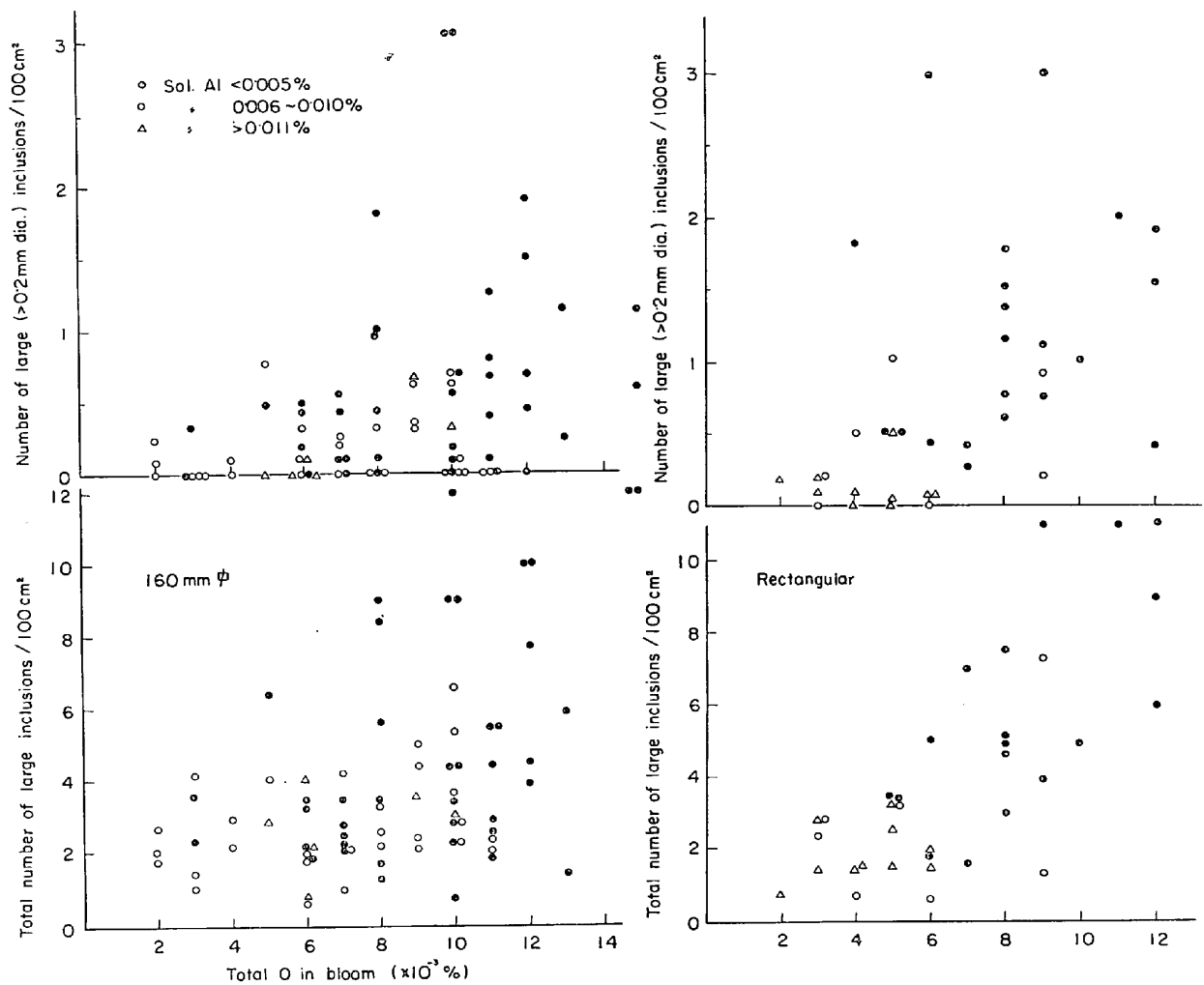


Fig. 3. Effect of total O on the number of large inclusions.

び Fig. 9 に認められるように、浸漬ノズル・パウダーキャストリング鋳片のほうがオープンノズル鋳片よりも少ない。

160 mm φ および扁平大断面鋳片の巨大介在物個数におよぼす浸漬ノズル単独および浸漬ノズル・パウダーキャストリングの影響を、同一チャージ内で比較して Fig. 11 に示す。巨大介在物個数は、オープンノズル、浸漬ノズル・オイルキャストリング、浸漬ノズル・パウダーキャストリングの順に減少する傾向がうかがわれる。鋳片の total O% および sol. Al% に着目すると、浸漬ノズル・パウダーキャストリングは浸漬ノズル・オイルキャストリングに比べて、total O が低いのは 6 例、高いのは 1 例、sol. Al が高いのは 4 例低いのは 1 例であり、浸漬ノズル・パウダーキャストリングはオープンノズルオイルキャストリングに比べて、total O が低いのは 3 例、高いのは 1 例、sol. Al が高いのは 2 例、低いのは 1 例であつて、溶鋼の空気酸化によつて total O が増加し、

sol. Al が減少する傾向がうかがわれる。空気による total O の増加は、10~20 ppm 程度である。

また、上述した図を見比べると、鋳片サイズが小さいほど浸漬ノズル・パウダーキャストリングによる巨大介在物個数の減少が著しいことがわかる。

3.1.8 鋳型内 Al 線添加の影響

オープンノズルの場合に気泡減少を目的として、鋳型への注入流に Al 線を供給して Al 添加を行なうことがある。80~113 mm φ 鋳片の巨大介在物個数は、Fig. 12 に 1 例を示すように、鋳型内 Al 線添加によつてわずかに減少する。

3.1.9 鋳型内パウダー添加の影響

80 mm φ オープンノズル鋳片の巨大介在物個数は、Fig. 13 に示すように、鋳型内に添加するパウダー量の増加につれて増加する。パウダーの添加量が等しい場合には、パウダーの溶解温度や粘度が低いほど巨大介在物個数の増加が著しい。

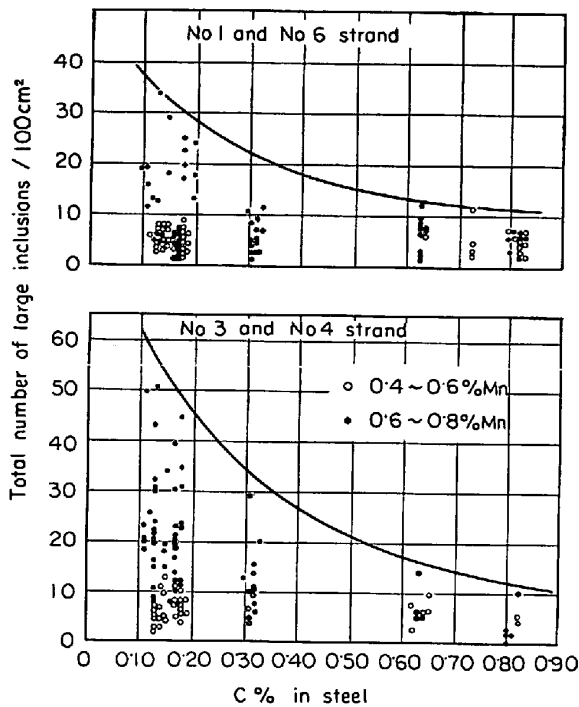


Fig. 4. Effect of C% in steel on total number of large inclusion in Si killed 80~113mm ϕ billet with open nozzle.

3.1.10 取鍋内添加の影響

80 mm ϕ 鑄片の巨大介在物個数は、Fig. 14 に示すように、取鍋内 Ti により高 Mn 鋼では増加するが低 Mn 鋼では減少する。取鍋内 Ti 添加により、低 Mn 鋼のノロカミ個数が増加する現象と対照的である。

3.1.11 その他

鑄込中の巨大介在物個数の経時変化は認められない。ただし鑄込のごく初期の鑄片の巨大介在物個数が多いことがあるが、ごく初期にはタンディッシュ内の汚れが排出されたり、タンディッシュ内溶鋼ヘッドが上昇するまでの期間は鑄型内への注入流の乱れが著しいためである。

Si 脱酸・中高炭素・低 Mn/Si 鑄片のノロカミは、鑄型への注入流の不活性ガスシールによつて減少し、注入流への送風によつて増加する。しかし低 Mn/Si 80 mm ϕ 中高炭素鋼鑄片では、本来スカムが硬く巨大介在物個数が少ないため、巨大介在物個数におよぼすガスシールや注入流への送風の影響が明らかでなく、巨大介在物個数は、いずれの条件においても 3 個/100cm 程度であつた。

巨大介在物個数に及ぼす諸要因の影響の重回帰分析結果によると、上述した諸要因のほかに、Si 脱酸 80~113 mm ϕ オープンノズル鑄片の各サイズの巨大介在物個数は出鋼終から鑄込始までの時間が長いほど減少する傾向

がうかがわれ、160 mm ϕ および扁平大断面浸漬ノズルパウダーキャスト鑄片の直径 0.2 mm 以上の巨大介在物個数は柱状晶長率（柱晶長さ \times 2/鑄片辺長）が高いほど（鑄込温度 ΔT 高いほど）減少する傾向がうかがわれた。

3.2 巨大介在物の粒度分布および肌から深さ方向の分布

3.2.1 粒度分布

Fig. 5 を書き直して、Si 脱酸鑄片の巨大介在物個数と全個数に対する直径 0.2 mm 以上もしくは 0.5 mm 以上の巨大介在物個数の割合との関係を Fig. 15 に示す。これから、

a) 鋼の Mn/Si が高いほうが、大サイズの巨大介在物の割合が高い。

b) 全個数が多いほど、大サイズの割合が増加する。

c) 80~113 mm ϕ 鑄片に比べて 160 mm ϕ および扁平大断面鑄片は、巨大介在物個数が少ないにもかかわらず、直径 0.2 mm 以上の巨大介在物個数はほぼ等しい、ことが認められる。

3.2.2 肌から深さ方向の分布

160 mm ϕ および扁平大断面鑄片の巨大介在物全個数の肌から深さ方向の分布は、Fig. 16 に示すように、total O が 0.01% 以上の Si 脱酸低炭素鋼鑄片では軸心部が最も多い。

直径 0.2 mm 以上の巨大介在物個数は軸心部および肌部に多く中間部に少ない傾向がうかがわれ、とくに total O が 0.01% 以上の Si 鑄片では軸心部が最も多い。

3.3 巨大介在物の種類と組成

3.3.1 Si 脱酸鑄片の巨大介在物

代表的な巨大介在物の検鏡写真を Photo. 2 示す。鋼の C% に関係なく、いずれもほぼ球状の Mn-silicate であり、内部に強い反射リングを有するものと、ほとんどリングの見えない 1 相のものと、花模様状の SiO₂ が析出したものとの 3 種類に大別される。

EPMA による巨大介在物の分析結果を Table 2 に示す。リング状の介在物は、Al₂O₃ および SiO₂ に富んだ Mn-silicate である。溶鋼組成と介在物の種類との関係を、Fig. 17 に示す。SiO₂ が析出した Mn-silicate の存在範囲からみて、長野ら²⁾の結果よりも KÖLBER と OELSEN³⁾の結果のほうが、本実験結果に近いようである。

低 Mn 鋼では、内部に反射リングを有する SiO₂ に富んだ介在物が多く、SiO₂ の析出した介在物も SiO₂ の析出量が多い。鋼の C% の影響は Mn/Si のそれより小さいが、高炭素鋼では低炭素鋼に比べて Fe-Si などに含まれる Al の歩留りがよいために、Mn-silicate に

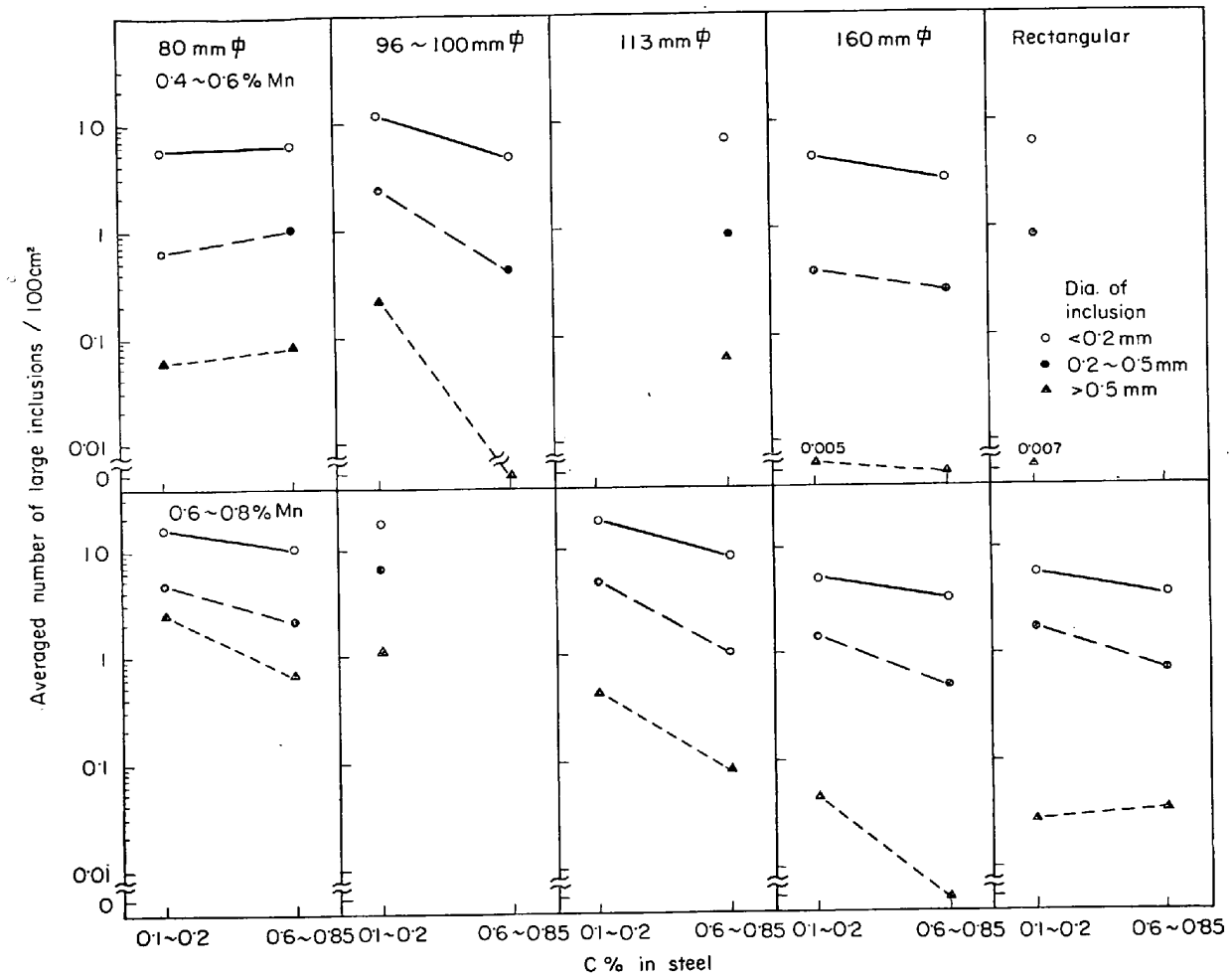


Fig. 5. Effect of C% in steel on the averaged number of large inclusions in Si killed billet.

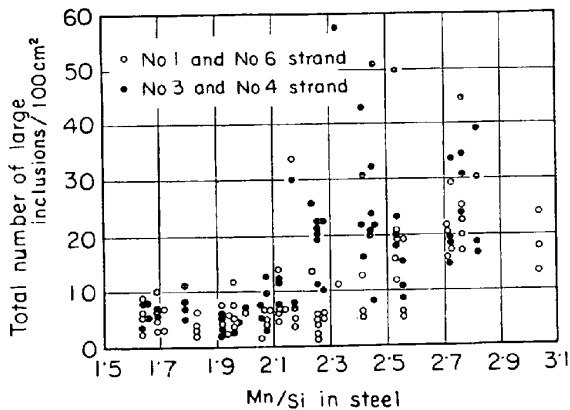


Fig. 6. Effect of Mn/Si in steel on total number of large inclusion in Si killed 0.1~0.2%C 80~113mm ϕ billet with open nozzle.

Al_2O_3 が析出した介在物がみられることがある。

3.3.2 鑄型内 Al 線添加鑄片の巨大介在物

検鏡写真の代表例を Photo. 3 に示す。一般的には、Al 線添加量の増加につれて、Mn-silicate 中の Al_2O_3 含有量が増加し、ついで Mn-silicate 中の corundum

の析出量が増加する。さらに Al_2O_3 を 80% 以上含有する不定形もしくはクラスター状の介在物となる。これらの Al_2O_3 に富む巨大介在物中には、粒鉄部が認められることがある。

しかし、同一鑄片内の巨大介在物の Al_2O_3 含有量にはいちじるしい差異が認められることが多い。また、巨大介在物は Al_2O_3 が析出した Mn-silicate であるのに同一試料内の 50μ 以下の介在物のほとんどが Al_2O_3 のみである場合が多い。さらに、不定形の Al_2O_3 を主とする巨大介在物中には CaO が検出される。

これらのことから、注入溶鋼に含まれていたか、もしくは注入流の空気酸化などによつて生成した Mn-silicate 系の巨大介在物が、鑄型内 Al 線添加による Al によつて次第に還元されてゆく過程で、巨大介在物のサイズの大小や凝固するまでの時間の長短によつて、溶鋼組成と平衡するものと平衡に達しないままのものが、共存して残留すると考えられる。

3.3.3 取鍋内 Ti 添加鑄片の巨大介在物

取鍋内に Ti を 0.13~0.27 kg/t 添加した鑄片の巨

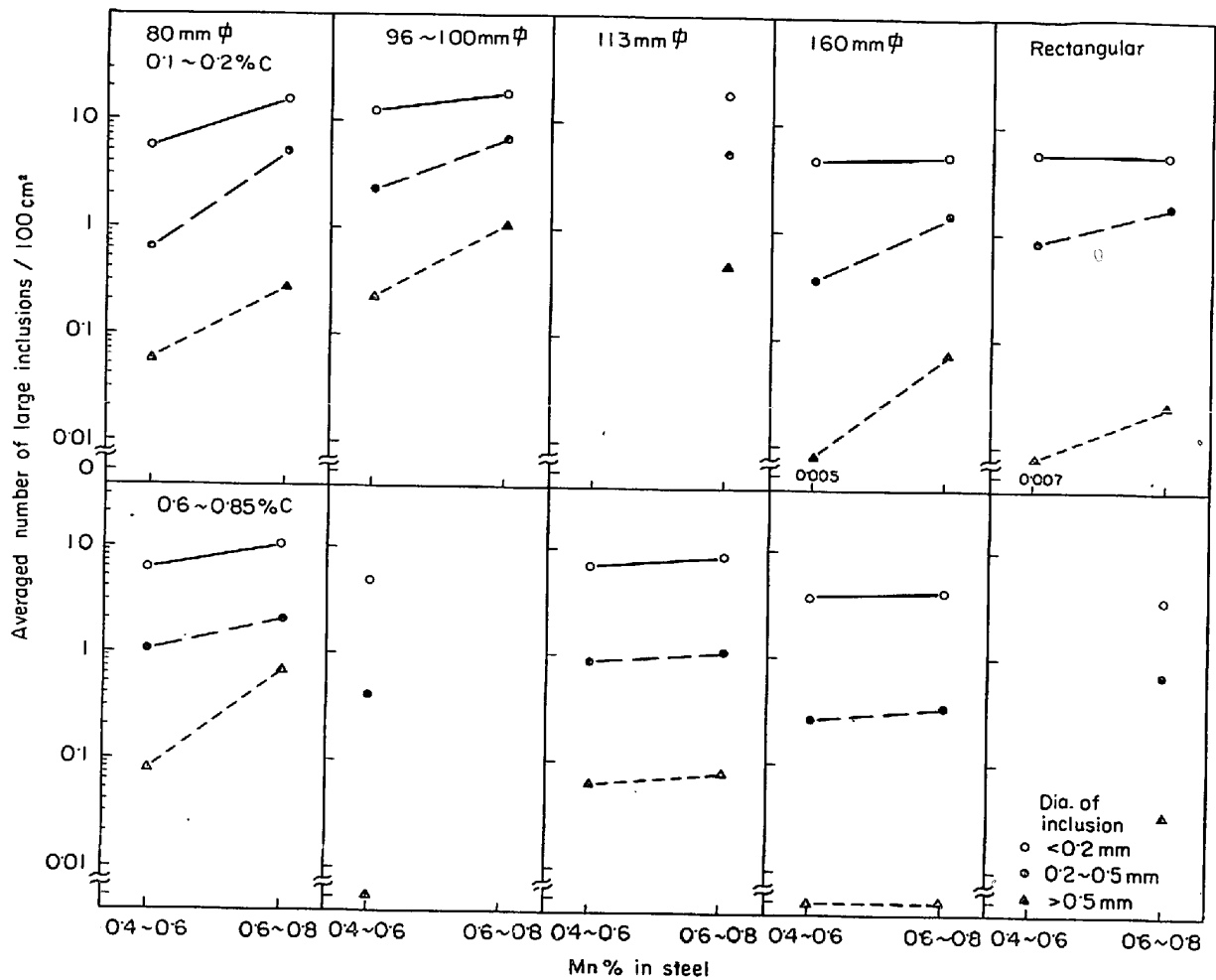


Fig. 7. Effect of Mn% in steel on the averaged number of large inclusions in Si killed billet.

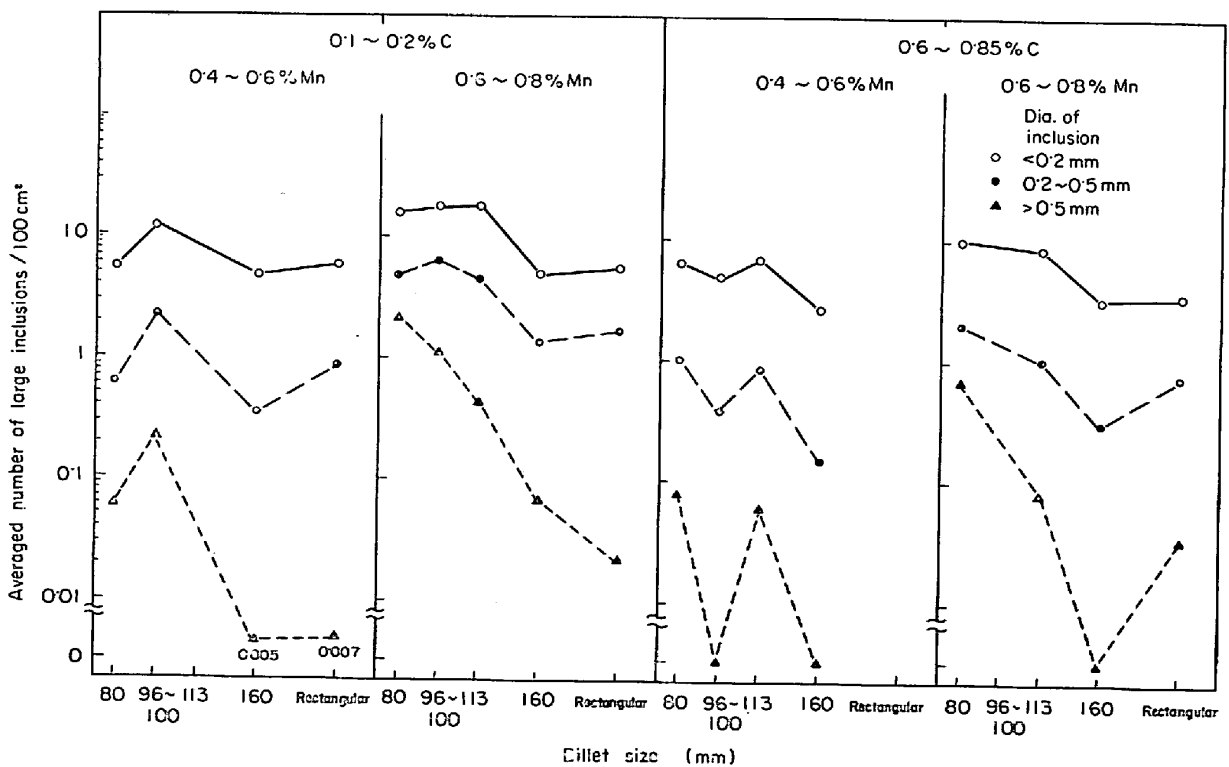


Fig. 8. Effect of billet size on the averaged number of large inclusions in Si killed billet.

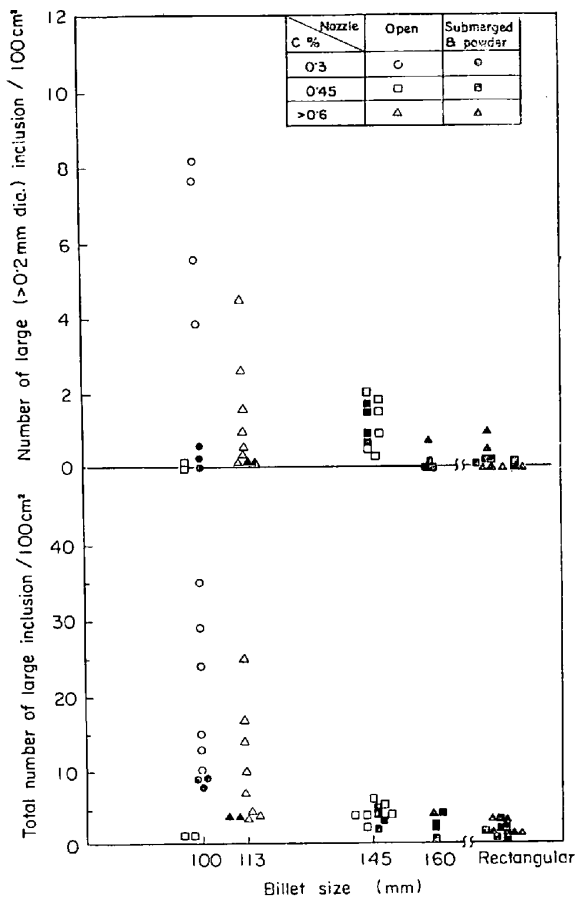


Fig. 9. Effect of billet size on the number of large inclusions in Al killed billet (sol. Al > 0.01%).

巨大介在物は、Photo. 4 に示すように、silicate のマトリックスに羽毛状の TiO₂ が析出しており、TiO₂ の析出量は取鍋 Ti 添加量が多いほど多い。

3.3.4 オープンノズル・鋳型内パウダー添加鋳片の巨大介在物

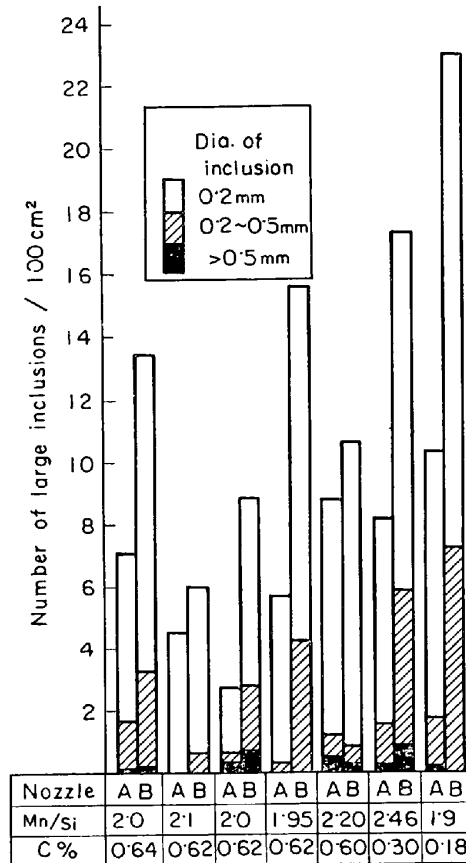
鋳型内 Al 線およびパウダー添加鋳片の巨大介在物は Photo. 5 および Table 2 からわかるように、CaO と Al₂O₃ を多く含有しており、添加したパウダーの組成を考えあわせると、パウダーのたたきこみによるものと考えられる。

3.3.5 Al 脱酸鋳片の巨大介在物

検鏡写真の代表例を、Photo. 6 に示す。Mn-silicate に corundum が析出したものと Al₂O₃ クラスタが認められる場合が多いが、オープンノズル鋳片には、時として Mn-silicate 単味のものがある。また、取鍋内に Ca 系脱酸剤を添加すると、CaO と Al₂O₃ が共存する介在物がクラスター状あるいは巨大介在物として残留する。

3.3.6 巨大介在物の組成

Si 脱酸鋳片の巨大介在物組成は、代表例を Table 2



A : Submerged nozzle and powder casting
B : Open nozzle and oil casting

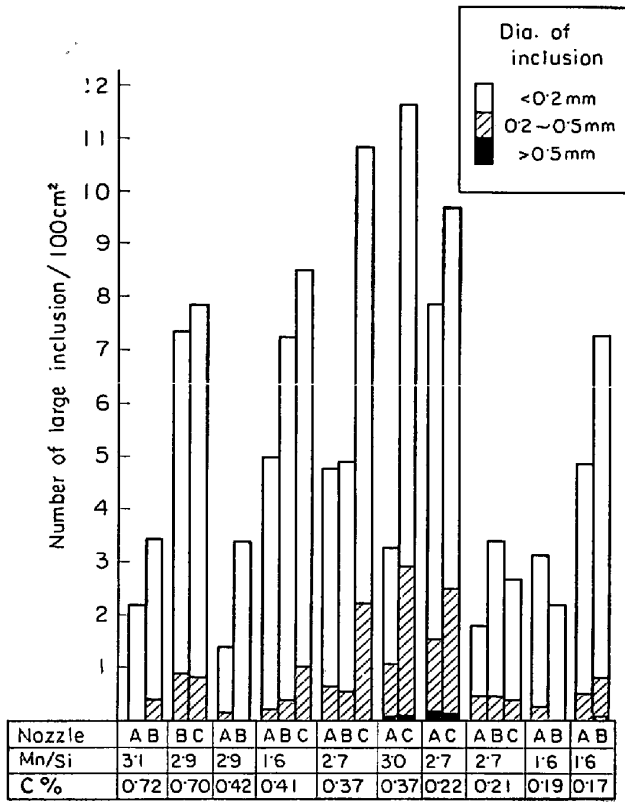
Fig. 10. Effect of submerged nozzle and powder casting on number of large inclusions in Si killed 100 or 145 mm ϕ billet.

に示したように、38~50% SiO₂、20~60% MnO、2~40% Al₂O₃ などよりなる。Al や Ti の添加量が増加するにつれて、Al₂O₃ や TiO₂ の含有量が増加する。

Si 脱酸鋳片の巨大介在物中の MnO/SiO₂ は、Fig. 18 に示すように鋼の Mn/Si の増加につれて増加する傾向が認められ、Mn/Si が等しいレベルでは、オープンノズル 80~113 mm ϕ 鋳片の巨大介在物の MnO/SiO₂ に比べて、浸漬ノズル・160 mm ϕ ~扁平大断面鋳片のそれが、より低い傾向がうかがわれる。また、鋳型内スカムの MnO/SiO₂ に比べて、巨大介在物のそれより低い。

後述するように、注入流の空気酸化1次生成物の組成は、溶鋼組成と平衡する MnO/SiO₂ よりも FeO および MnO に富むため、浸漬ノズル鋳片の巨大介在物、オープンノズル鋳片巨大介在物、スカムの順に MnO/SiO₂ が大きくなつたと推測される。

取鍋内に Ca 系脱酸剤を添加すると、巨大介在物中に 2~40% の CaO が、スカム中に 2~15% の CaO が検出される。Si 脱酸のみの場合の CaO 含有量は、ス



A : Submerged nozzle and powder casting
 B : Submerged nozzle and oil casting
 C : Open nozzle and oil casting

Fig. 11. Effect of submerged nozzle and powder casting on number of large inclusion in 160mm φ and rectangular bloom.

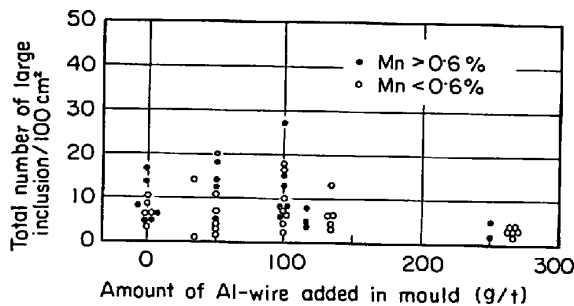


Fig. 12. Effect of Al-wire addition on large inclusions in 80~113 mm φ billet. (0.55~0.85% C steel)

カム中は 1.5% 以下, 巨大介在物は 0.5~10% であるから, 巨大在物の起源として 1 次脱酸生成物が寄与していることが推測される。

スカムには 0.2~1.5% の MgO が含まれていることや, タンディッシュ内に 6% の Na を含むガラスを添加するとスカムには約 0.2% の Na が検出されることから, 転炉内スラグやタンディッシュ内スラグも巨大介在物の起源の一つであると推測される。

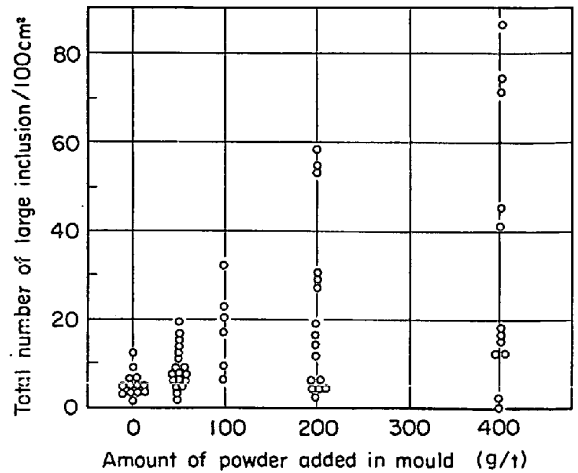


Fig. 13. Effect of powder addition on large inclusions in Si-killed 0.6% C 80~113 mm φ billet with open nozzle.

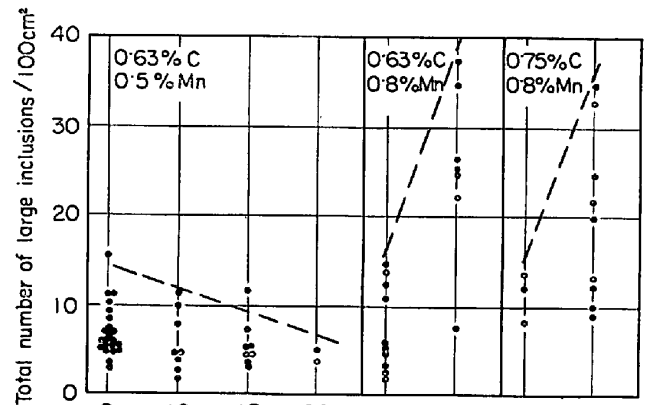


Fig. 14. Effect of Ti addition on total number of large inclusions.

4. 介在物清浄度

4.1 介在物の種類

ポイントカウンティング法による介在物の検鏡において, 介在物の種類を以下のように分類した。

- oxide {
 - / Al₂O₃
 - silica
 - silicate
 - silicate に Al₂O₃ 析出
 - sulphide+silicate
 - sulphide+Al₂O₃
- sulphide {
 - I 型
 - II 型
 - III 型

介在物の代表例を, Photo. 7 に示す. 酸化物介在物の種類は, Si 脱酸では, silica, silicate, silicate に Al₂O₃ 析出, sulphide+silicate がみられ, sol. Al が 0.01% 以

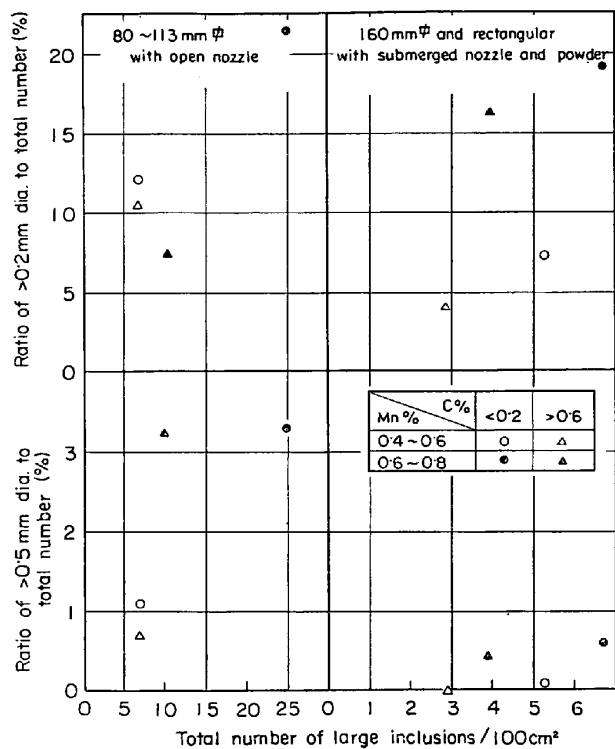


Fig. 15. Relation between total number and ratio of very large inclusion (Si killed billet).

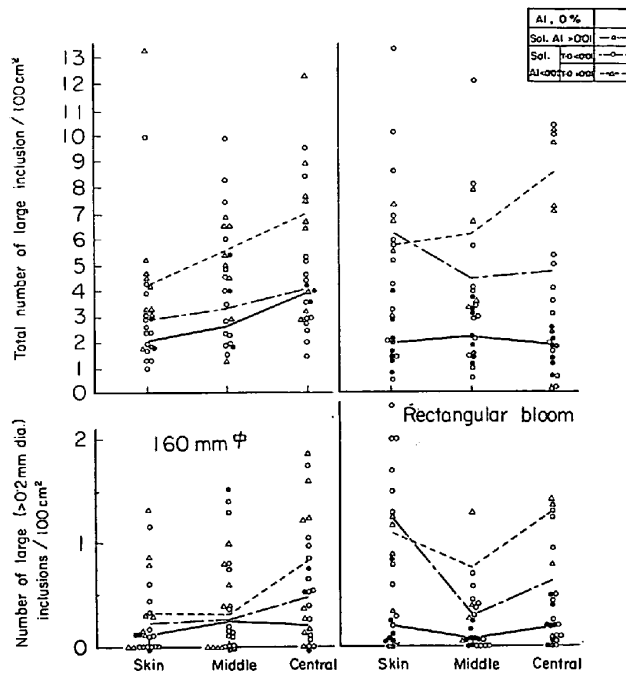
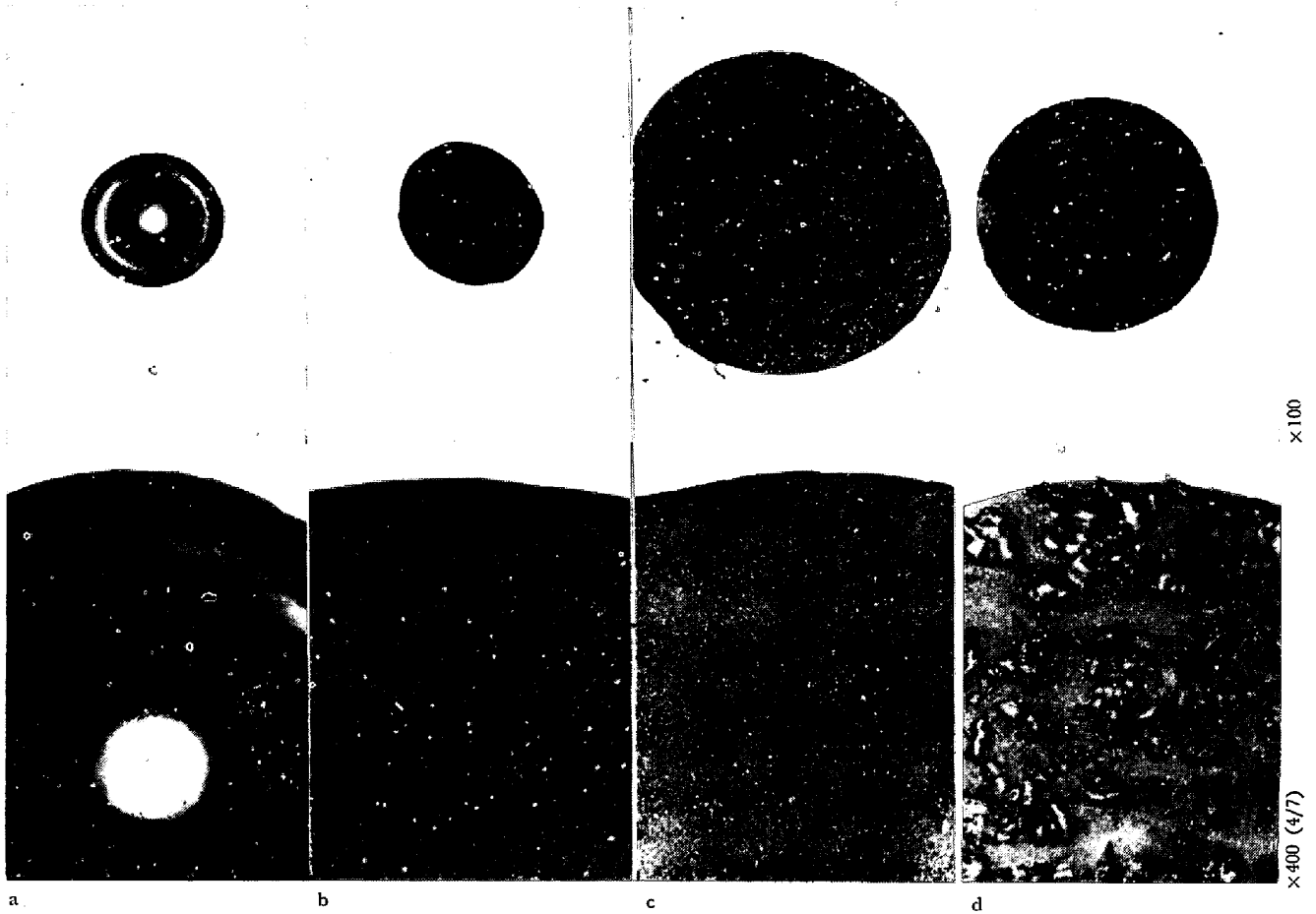


Fig. 16. Transverse distribution of large inclusion in billet with submerged nozzle and powder.

Table 2. Composition of large inclusion by EPMA.

Photo. No		Composition of inclusion						Composition of billet				Billet size (mm)	Condition of deoxidation and CC
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	FeO	CaO	TiO ₂	C	Si	Mn	T.Al		
2-a	Matrix	22	47	25	1.0	3.0	1.0	0.17	0.28	0.50		145 φ	Si-killed, open nozzle
2-b	Matrix	8	45	47	0.1	0.5	—	0.74	0.28	0.79	80"		
2-c	Matrix	1.0	33	65	—	0.2		0.17	0.36	0.75	100"		
2-d	Matrix	36	39	14		10	1.0	0.73	0.24	0.49	80"		
	ppt	99	—	0.2		—	—						
—	Matrix	1.0	39	60	0.2	0.3	—	0.71	0.36	0.75	100"		
3-a	Matrix	34	33	31	0.8			0.17	0.28	0.64	0.007	113 φ	Si-killed, Al wire 50 g/t
	ppt	98		1.1	0.7								
3-b	Matrix	36	39	14	0.5	10	1.0	0.82	0.21	0.82	0.006	80"	
	ppt	99		0.2	0.5	0.1		0.64	0.25	0.53	0.010	96"	
3-c	Matrix	70	15	1.1	2.6							96"	" , Al wire 100 g/t
4	Matrix	15	44	32	<1	<1	16.0	0.83	0.27	0.50	0.010	113"	Si-killed, Ti 135 g/t in ladle
5-a	Matrix	51	22	0.6	1.8	25		0.63	0.24	0.52	0.007	113 φ	Si-killed, powder 80g/t Al wire 100g/t
5-b	Matrix	10	5	0.3	0.8	83		0.62	0.29	0.53	0.011	113"	
	"	38	5	0.2	0.5	7							
—	Matrix	42	7			58		0.62	0.29	0.53	0.010	113"	" , powder 40g/t Al wire 100g/t
6-a	Matrix	28	40	24	1.0	5	0.5	0.46	0.25	0.78	0.025	260×370	Al killed, submerged nozzle and powder
	ppt	99		0.7	0.3								
6-b	Matrix	65	<1	<1	<1	39		0.44	0.24	0.71	0.028	260×370	
	ppt	0				0							
6-c	Matrix	70	13	1.0	1.4	15		0.44	0.24	0.71	0.028	260×370	" , "
6-d	Matrix	14	19	34	1.5	0.7		0.47	0.15	0.90	0.020	210×350	" , open nozzle



a, b : Single phase Mn-silicate c : Crystobalite precipitated Mn-silicate
 d : Corundum precipitated Mn-silicate
 Photo. 2. Large inclusions in Si-killed billet.

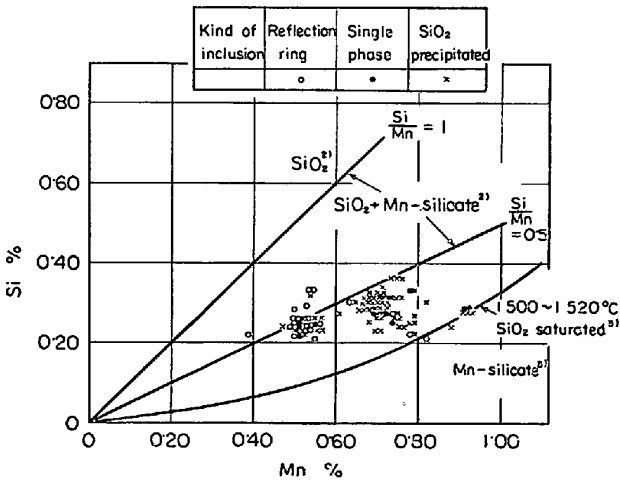


Fig. 17. Relation between kind of inclusion and Mn & Si% in Si-killed steel.

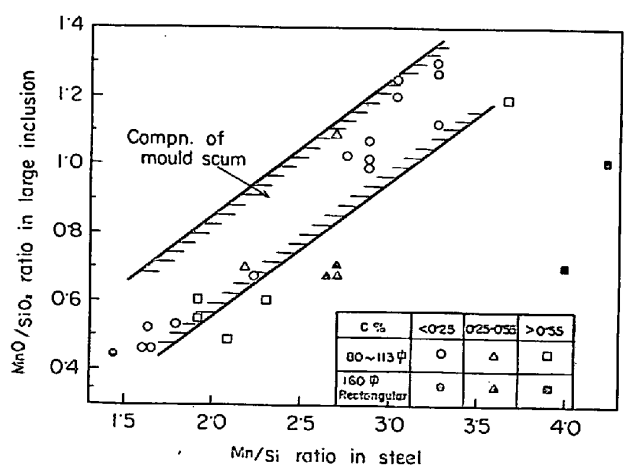


Fig. 18. Relation between Mn/Si ratio in steel and MnO/SiO₂ ratio in large inclusion.

上の Al 脱酸鋼片には、Al₂O₃, silicate に Al₂O₃ 析出、sulphide+Al₂O₃ のみが見られ、鋳型内 Al 線添加鋼片では sol. Al が 0.005% 程度でも Al₂O₃ および silicate に Al₂O₃ が析出したものが主体を占めている。

4.2 酸化物系介在物面積率に及ぼす諸要因の影響

total O% の影響の一例として、160 mm φ 鋼片の酸化物系介在物面積率は、Fig. 19 に示すように、total O% (肌と軸心部との中間から分析試料採取) の増加につれてほぼ直線的に増加する。



a, b, and c : Corundum precipitated Al_2O_3 rich Mn-silicate d : A_2O_3 cluster

Photo. 3. Large inclusions when Al wire was added into mould.

鋼のC%の影響の1例として、Si脱酸 80~113 mm φ 鋳片の酸化物系介在物面積率は、Fig. 20 に示すように、C%の増加につれて双曲線的に減少する。同様に、sol.

Al% の増加につれて面積率は双曲線的に減少する。C%および sol. Al% の影響は、本質的には total O% の影響によるものである。

4.3 硫化物面積率

硫化物の面積率は、Fig. 21 に示すように、鋼のS%の増加につれて直線的に増加する。S%のレベルが等しい場合に、C%が低いほど硫化物面積率が低い理由は、鋼のC%が低いほど酸化物系介在物が多く、Sが sulphide+silicate の形で酸化物系に含まれるためである。

4.4 介在物の粒度分布および肌から深さ方向の分布

Al 脱酸鋳片に比べて、Si₂脱酸鋳片ではFig. 22 に示すように、10~50 μ の大型酸化物系介在物の割合が多い。肌から深さ方向の分布についてもSi脱酸低炭素鋼鋳片では肌部に比べて大型介在物面積率および全介在物面積率が増加しており、前述した巨大介在物の分布と対応している。

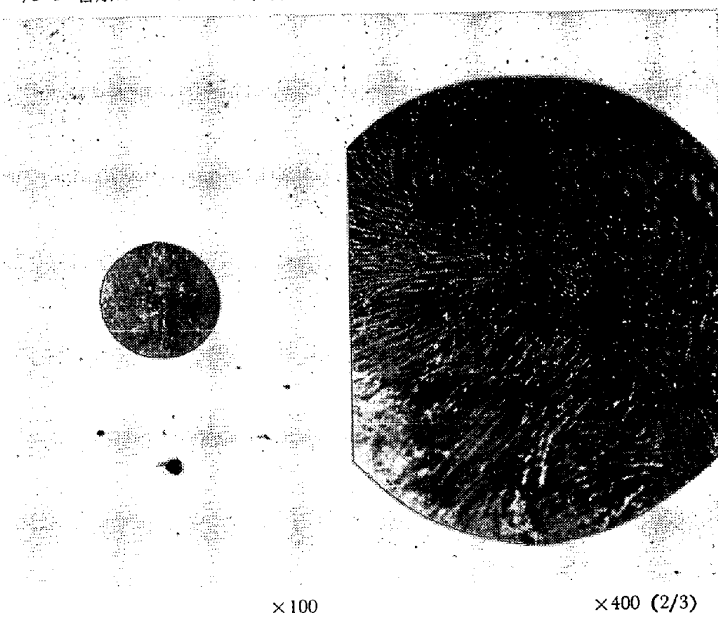


Photo. 4. Large inclusion in Ti deoxidized billet.

5. 考 察

上述した実験結果から、巨大介在物の起源として、転炉スラグ、(取鍋内スラグ)、タンディッシュ内スラグ、取鍋内脱酸生成物、(取鍋・タンディッシュ・ノズル・ストッパーなどの耐火物)、注入流および溶鋼表面の空気酸化生成物、鑄型内スカムの注入流によるたたきこみ、(鑄型内脱酸生成物)があげられよう、括弧をつけたものは、直接の実験的証明が得られていない起源である。

CC鑄片の巨大介在物の個数や分布などにおよぼすこのような種々の起源や要因の影響を考察するに際しては、鋼塊法におけると同様に、タンディッシュから注入される溶鋼の清浄度、注入流の空気酸化などによる汚染、凝固過程の順に検討することが適当であろう。

5.1 注入溶鋼の清浄性

取鍋およびタンディッシュ内タコツボ試料と鑄片の total O% の経時変化と、WALSH⁴⁾のデーターと学振推奨値⁵⁾から算出した Fe-Si-Mn(Al)-O 系における平衡酸素値 \bar{O} とを対比して、Fig. 23 に示す。

Total O% と \bar{O} % との差は溶鋼に懸濁している酸化物量に等しいと考えると、酸化物量は Si 脱酸溶鋼においては鋼の C% が低いほど多い。Si 脱酸溶鋼の取鍋内もしくはタンディッシュ内タコツボ試料中の 50 μ 以上の大型在物個数を検鏡法で測定した結果と鋼の C% との関係を Fig. 24 に示す。取鍋内タンディッシュ内ともに鋼の C% が低いほど 50 μ 以上の介在物個数が増加している。

したがって、Si 脱酸鑄片において C% が低いほど巨大介在物が多い¹⁾ 因は、タンディッシュ内溶鋼に懸濁する酸化物量が多く酸化物の粒度も大きい¹⁾ ためと推測される。

凝固鋼の酸素の溶解度は無視できるほどであるから、タンディッシュ内溶鋼の \bar{O} 値は鑄型以下の凝固中に生成する 2 次脱酸生成物量にほぼ等しいと考えられる。凝固中の 2 次脱酸生成物量に比べて、タンディッシュ内溶鋼中に懸濁する酸化物量は、Si 脱酸低炭素鋼では平均 110%、中炭素鋼では平均 113%、高炭素鋼では平均 100%、Al 脱酸鋼では 100 倍以上であり、巨大介在物の酸素源としてタンディッシュ内溶鋼中の酸化物の寄与はかなり大きいといえよう。したがってタンディッシュ内溶鋼中の酸化物量を減少できれば、巨大介在物を減少できるであろう。

出鋼終から鑄込始までの時間が長いほど、小断面 Si 脱酸鑄片の巨大介在物個数が減少する理由は、取鍋内における silicate 系介在物の浮上につて有利であるためであろう。

炉裏の取鍋内からタンディッシュ内までの酸化物量の経時変化は、Fig. 23 によると、Si 脱酸低炭素鋼鑄片についてはほとんど認められず、この期間の温度降下によつて生成した 2 次脱酸生成物量とスラグや空気などによる酸化生成物量との和は、この期間に浮上した酸化物量とほぼ等しいとみなしうる、Si 脱酸中炭素および高炭素鋼鑄片についてはタンディッシュ内で酸化物量が急増している。

溶鋼に懸濁する酸化物量は Al キルド鋼のほうが Si 脱酸高炭素鋼よりも多いにもかかわらず、巨大介在物個数は Al キルド鋼のほうが少ない理由は、巨大介在物個数が介在物組成によつて著し

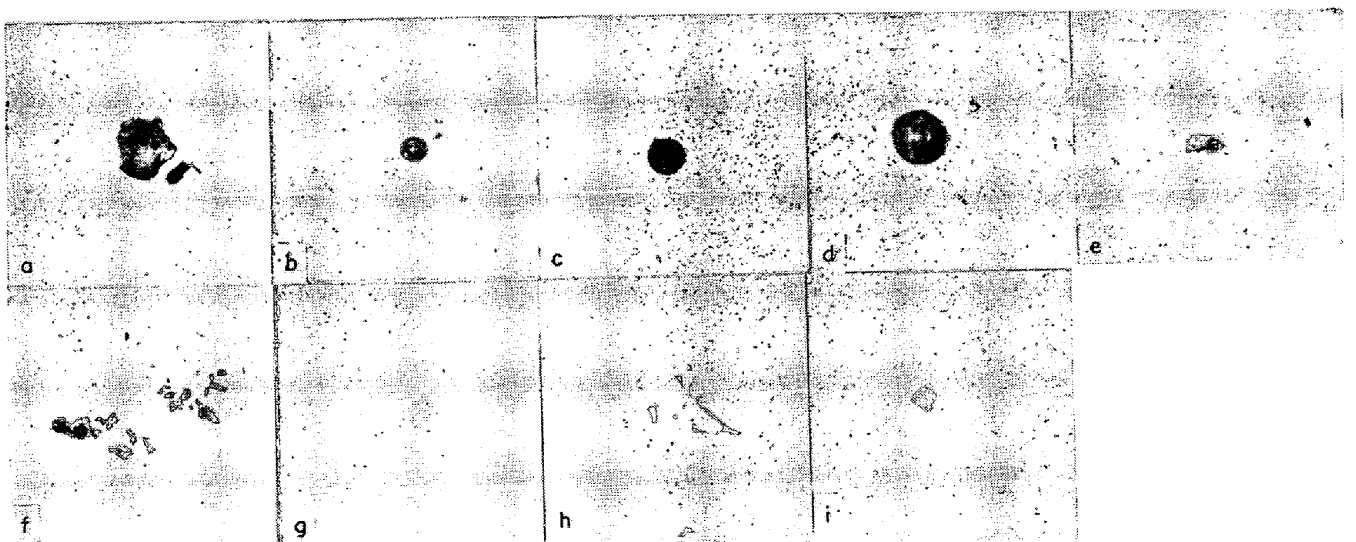


Photo. 5. Large inclusions when powder and Al wire were added into mould.



a : Corundum precipitated Al_2O_3 rich Mn-silicate b : $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$
 c : CaO rich Al_2O_3 cluster d : Mn-silicate

Photo. 6. Large inclusions in Al-killed billet.



a : Al_2O_3 b : SiO_2 c : Mn-silicate d : Al_2O_3 precipitated Mn-silicate e : Sulphide + Mn silicate
 f : Sulphide + Al_2O_3 g : Sulphide type I h : Sulphide type II i : Sulphide type III

Photo. 7. Examples of inclusion.

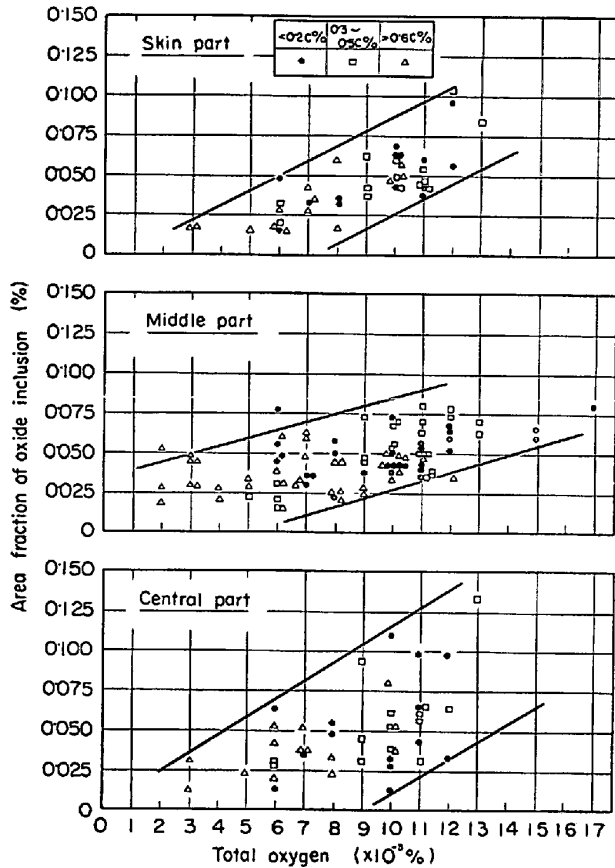


Fig. 19. Relation between area fraction of oxide inclusion and total oxygen (160 mm ϕ billet)

く影響されるためと推測される。同様な意味で、タンディッシュ内の Si 脱酸溶鋼の total O% と C% との関係を示す Fig. 25 に示す。Mn/Si の高低により total O% が左右される傾向は認められず、また Fig. 23 からタンディッシュ内の 50 μ 以上の介在物個数も Mn/Si によつて左右されない。したがつて、Mn/Si によつて Si 脱酸鑄片の巨大介在物個数が左右される原因は、少なくともタンディッシュから溶鋼が排出された以降の過程にあるといえよう。

なお、No 1 および No 6 ストランドに比べて No 3 および No 4 ストランドの巨大介在物個数が多い理由は、No 3 および No 4 ストランドのほうがタンディッシュ内の溶鋼の滞留時間がより短い(短)ためにタンディッシュ内における介在物浮上が不利になるためか、あるいは取鍋からの注入流の影響によつて鑄型への注入流がより乱れるために空気酸化が著しくなるためか、いずれの要因が支配的であるかは明らかでない。

5.2 鑄型への注入流の空気酸化とスカムのまきこみ

注入流の空気酸化生成物に関する渡辺らの研究によると、sol. Al \approx 0.02% の 0.1%C, >0.4%Si, 1.1%Mn

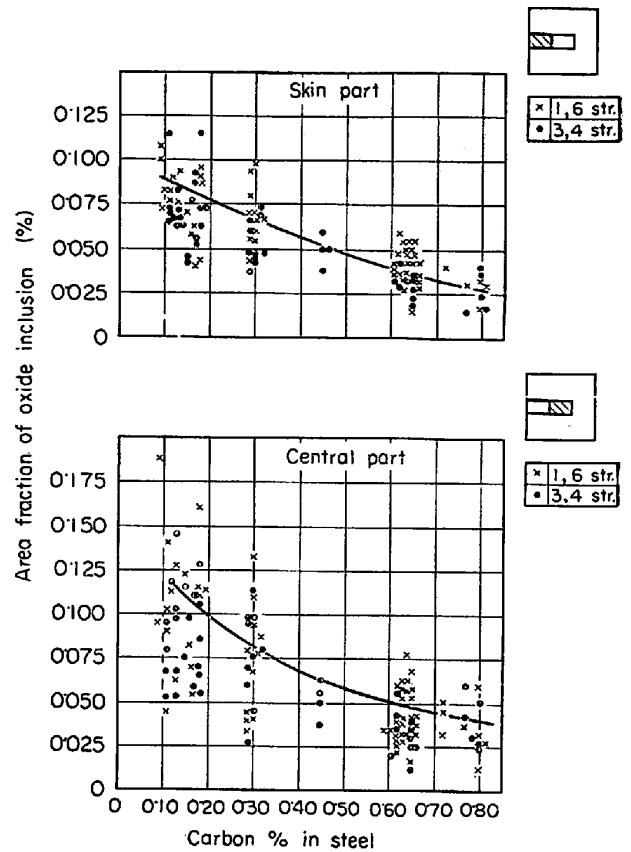


Fig. 20. Relation between area fraction of oxide inclusion and carbon % in steel (Si-killed, open nozzle, 80~113 mm ϕ).

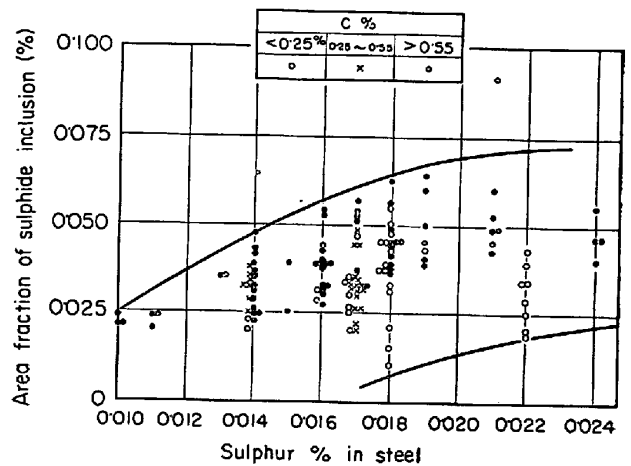


Fig. 21. Relation between area fraction of sulphide inclusion and sulphur % in steel.

鋼の注入流の空気酸化によつて、1 次的に 60% 以上の FeO を含む (Fe·Mn) O-SiO₂ 系の介在物が生成することが認められており、空気酸化生成物の組成は脱酸素の酸素との親和力の大小よりも溶解中の脱酸素の含有量によつて左右されるために、空気酸化による 1 次生成物組成は、溶鋼組成と平衡する介在物組成に比べて著

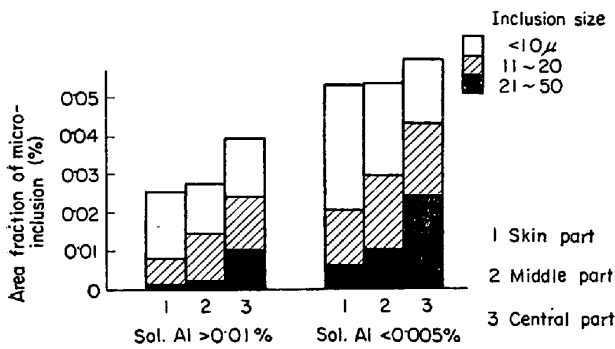


Fig. 22. Transverse and size distribution of micro inclusion (Submerged nozzle and powder casted 160 mm φ and rectangular bloom).

しく FeO と MnO に富んでいると考えられている。また、注入流の空気酸化量は溶鋼の C% の増加につれて減少し、0.6% C 近傍（鋼の組成によつて左右される）でほぼ一定値に達することが認められており⁷⁾、C% が高くなるほど C の燃焼炎が認められることから注入流の自己保護作用が増加するためと推測されている。

タンディッシュ内溶鋼の total O% と鋳片のそれとを、Fig. 23 から比較してみると、少なくとも Si 脱酸低炭素鋼オープンノズル鋳片では、鋳片のほうが total O

% が高く、鋳型内で浮上する酸化物系介在物の量よりも注入流などの空気酸化生成物量が多いことを示している。

角井ら⁸⁾の水モデル実験結果によると、注入流によつてまきこまれた空気の鋳型内溶鋼の浸入深さは、オープンノズル鋳込よりも大気浸入浸漬ノズルを使用した場合により深くなるということが知られている。また、鋳型内に¹⁹⁸Au を添加して鋳型内の湯動きと凝固速度をオープンノズル鋳片についてしらべたところ、80 mm φ 鋳片では溶鋼表面から約 27 cm の深さ、145 mm φ では 50 cm の深さまでは溶鋼が激しく攪拌されていることが知られている⁹⁾。

したがつて本実験のごとく空気が浸入できない非分割型の浸漬ノズルを使用した場合、浸漬ノズル・パウダーキャストの効果は、注入流および溶鋼表面の空気酸化防止、注入流による空気のまきこみの防止、注入流による鋳型内スカムのたたきこみの防止の 3 種の効果に起因するものと考えられる。鋳片サイズが小さいほど浸漬ノズル・パウダーキャストの効果が著しい理由は、鋳片サイズが小さいほど、注入流の比表面積が大きく溶鋼表面のおどりが激しいために空気酸化量が多く、

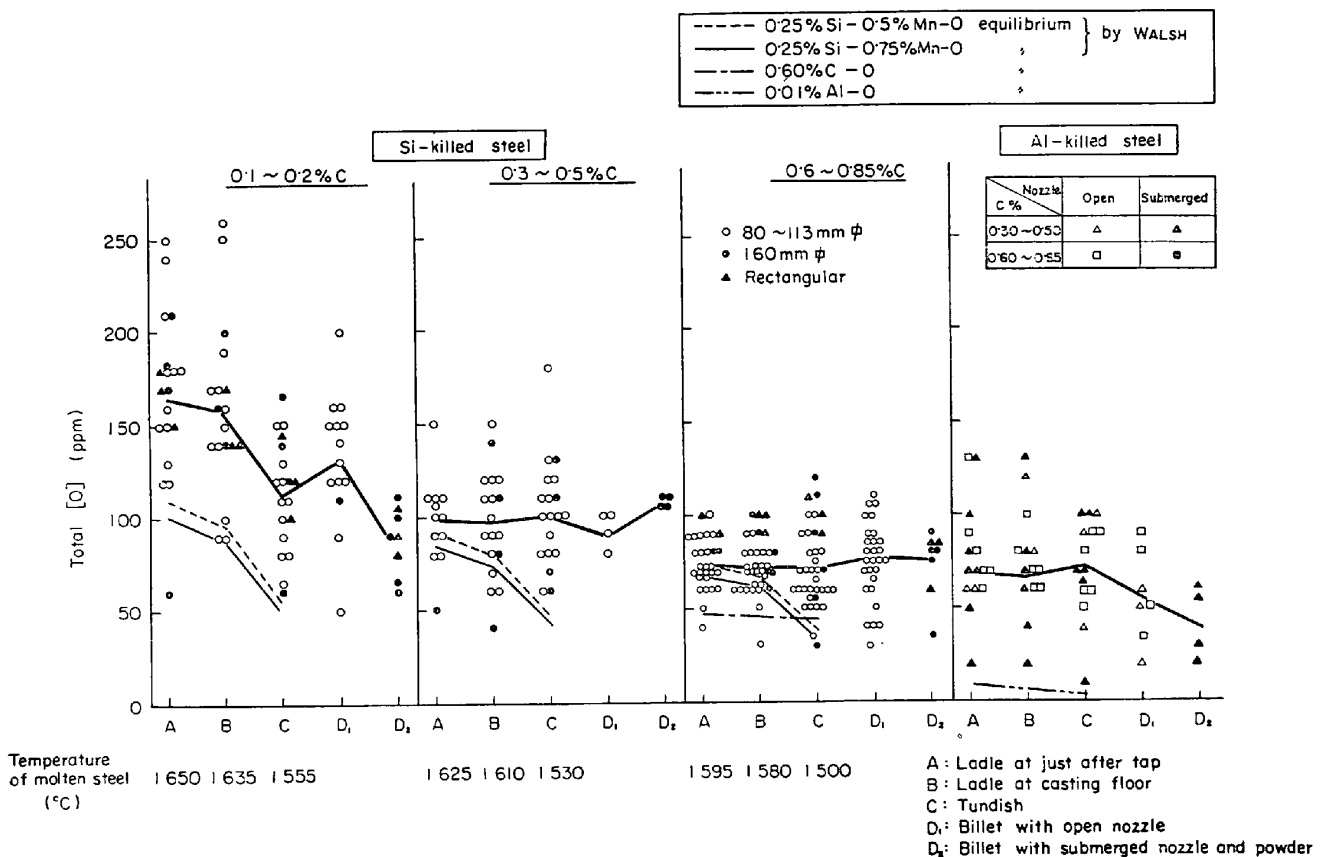


Fig. 23. Change of total oxygen % from ladle to billet.

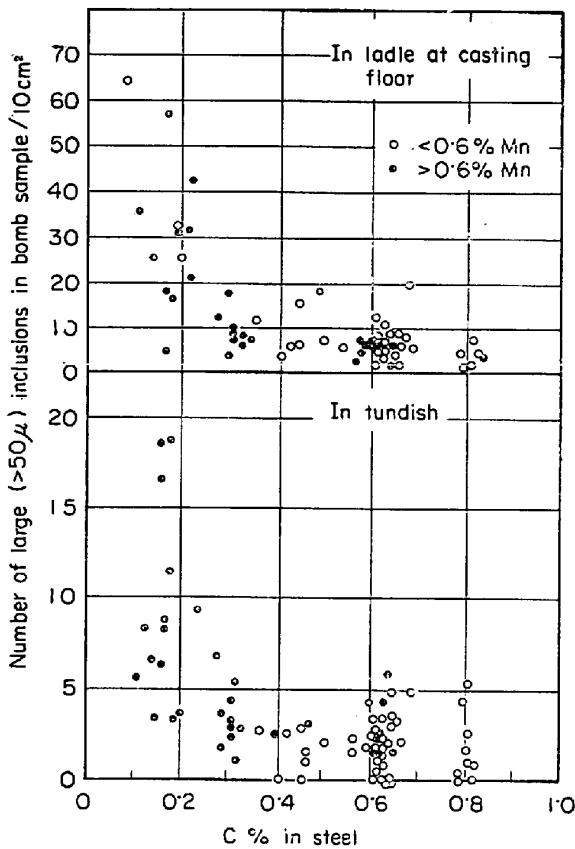


Fig. 24. Relation between C% in Si-killed steel and number of large (>50 μ) inclusion in bomb sample.

またいつたんまきこまれた空気酸化生成物やスカムがより浮上しがたいためであろう。小断面脱酸鋳片において浸漬ノズル、パウダーキャスト鋳片に比べてオープンノズル鋳片の巨大介在物が著しく多い理由は、空気酸化による1次生成物であるFeO-MnO-SiO₂系酸化物がまきこまれて浮上できなかつたためであろう。

オープンノズル鋳片において、鋼のMn/Siの増加や鋳型内パウダー添加などノロカミの減少につながる条件により巨大介在物が多くなることや逆に取鍋内Ti添加によりノロカミが増加する代わりに巨大介在物が減少することは、鋳型内スカムが低融点低粘度であるほど、注入流によつてたたきこまれて溶鋼に分散されやすくなるためと推測される。ただし160mm ϕ および扁平大断面Si脱酸浸漬ノズル鋳片においてもMn/Siの影響がかわれることは、Mn/Siがスカムのまきこみ性を左右する以外に凝固中の介在物の挙動をも左右していると考えざるを得ない。

5.3 凝固過程

まず鋼の組成の影響について考えてみよう。後述するように、小角断面鋳片においては凝固中の巨大介在物の

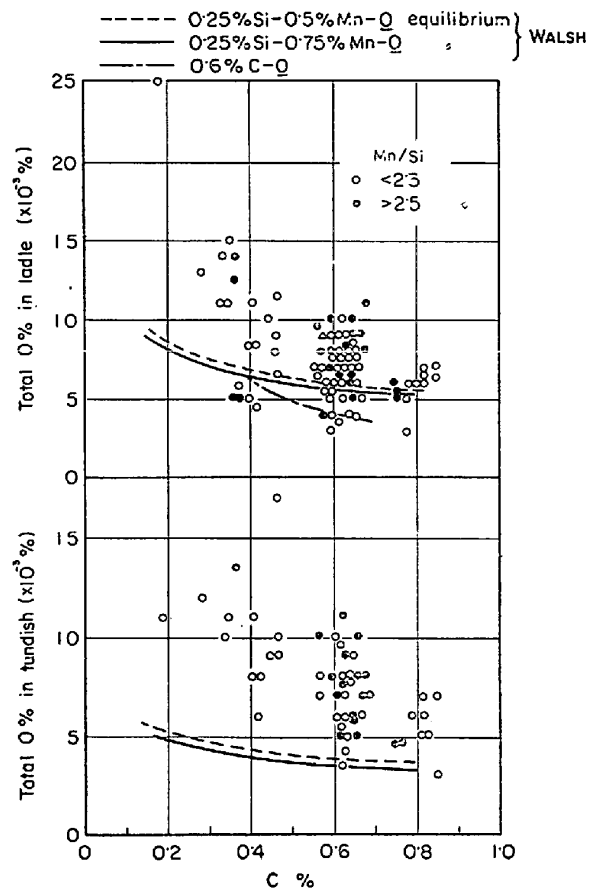


Fig. 25. Effect of C% on the total O% in liquid steel.

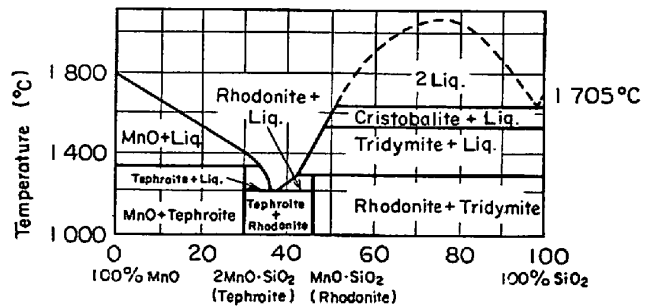


Fig. 26. MnO-SiO₂ phase diagram¹⁰⁾.

浮上はほとんど期待できないので、鋳片に残留する巨大介在物の個数と粒度は酸素源が多いほど介在物の凝集肥大性がよいほど増加すると推測される。

Si脱酸では、脱酸限の温度依存性が大きく、凝固中に多量の2次脱酸生成物が生成するので、これと注入溶鋼にけんだくする酸化物とが凝集肥大して巨大介在物になるのであろう。Si脱酸鋳片のtotal O%が高いほど巨大介在物個数が多い理由は、酸素源が多いためであらう。鋳片のC%が低いほど巨大介在物個数が増加する理由は、C%が低いほどタンディッシュ内の酸化物量と注入流の空気酸化生成物量が増加するためであり、平衡O

値がC%にあまり左右されないことを考慮すると、凝固中の2次脱酸生成物量の影響は小さいと考えられる。

浸漬ノズル・パウダーキャストリング鑄片においても高Mn鋼のほうが巨大介在物個数が多い理由は、高Mn鋼の高MnO/SiO₂介在物のほうが凝集性が良好なためと考えられる。介在物と溶鋼との界面張力は高MnO/SiO₂介在物のほうが小さいので⁹⁾、熱力学的には高MnO/SiO₂介在物のほうが凝集性が悪いことになるが、高Mn鋼のほうが介在物のMnO/SiO₂比が上昇することによる溶融温度や粘性の低下が凝集性を向上しているのであろう。参考までにMnO-SiO₂系の状態図¹⁰⁾をFig. 26に示しておく。

鑄片のsol. Al%の増加につれて巨大介在物個数が急激に減少する理由は、溶鋼および鑄片のtotal O%が低く、凝固中に2次脱酸生成物が生成しなかつたために介在物が肥大しないことにもよるが、sol. Al%の増加につれてAl₂O₃に富む硬いシリケートになり、ついでAl₂O₃クラスターに変化するという介在物の凝集性の変化が支配的な要因であると推測される。

つぎに、CC法と鋼塊法における凝固条件の差異ならびに鑄片サイズの影響について考えてみよう。

CC法では、Si脱酸鑄片サイズが100 mmφから160 mmφになると巨大介在物個数が著しく減少するが、鋼塊法では鋼塊サイズが大きいほど底部の巨大介在物個数が増加することが常識となつている。このようなみかけの矛盾はつぎのように理解されよう。

鋼塊法では断面径が500~1000 mmのオーダーであり、鋼塊の高さは2~3 mのオーダーである。凝固初期の柱状晶凝固時期においては、熱的対流による残溶鋼全域にわたる湯動きのために残溶鋼中の巨大介在物は押湯部に浮上する。あるいは近似としてStokes則を適用してみると、溶鋼表面から3 mの深さから表面まで浮上するに要する時間は、巨大介在物直径が200 μの場合は3.8 min、400 μの場合は0.9 minとなり、柱状晶凝固期間に十分浮上できる。さらに凝固が進行して等軸晶凝固時期になると、底部に順次滞留するいわゆる沈殿晶部においては熱的対流がないため、すでに生成した介在物およびOは沈殿晶部に捕捉され、固液共存域に保持されるため凝集肥大して¹¹⁾、いわゆる沈殿晶部巨大介在物を形成する。この沈殿晶部巨大介在物は、注入溶鋼の組成や清浄度が等しい場合には、等軸晶凝固時間が長いほど一すなわち鋼塊が大きいほど——多くかつ大きくなる。ただし等軸晶凝固時期においても、鋼塊頭部および中央部では熱的対流による湯動きが持続するので、介在物の浮上が持続する¹²⁾。

一方、本試験範囲のCC法の特徴として、イ)凝固厚さが薄く凝固時間が短い、ロ)溶融帯が細く深く横方向凝固に近い、ハ)引抜速度が速いことがあげられる。

あるいは近似としてStokes則を適用してみると、引抜速度4 m/minの80 mmφ鑄片では引抜速度にさからつて浮上可能な介在物の限界サイズは400 μ以上となり、引抜速度1.5 m/minの160 mmφでは250 μ以上、引抜速度0.55~0.75 m/minの扁平大断面では150~200 μ以上と算出され、鑄片サイズが小さいほど巨大介在物の浮上が著しく不利になることが理解される。Si脱酸80~113 mmφ鑄片に比べて160 mmφ鑄片の巨大介在物個数が著しく少ない理由は、鑄片サイズアップによる巨大介在物凝集肥大促進の悪影響よりも、むしろ巨大介在物が浮上しやすくなる効果のほうが優先したためと推測される。同様な考え方で、80~113 mmφオープンノズル鑄片の巨大介在物は、160 mmφ鑄片のそれに比べて凝固中の凝集肥大によつて生成したものの割合がより少なく、溶鋼の空気酸化生成物やスカムのたつきこみによるものの割合がより多いと推測される。

Si脱酸160 mmφ鑄片に比べて扁平大断面鑄片の巨大介在物個数がやや多く、扁平大断面および160 mmφのSi脱酸低炭素鋼鑄片において直径0.2 mm以上の巨大介在物個数が中間部よりも軸心部のほうが多いことは軸心部における凝固が鋼塊法における沈殿晶部の凝固と同様に、固液共存粘調層に介在物やOが捕捉させて浮上できず、凝集肥大する状態にあつたことを示すものと推測される。160 mmφおよび扁平大断面鑄片において柱状晶の長さが短いほど直径0.2 mm以上の巨大介在物個数が増加することも、このような推測と一致している。したがつてCC法においても扁平大断面鑄片よりもさらに鑄片サイズが大きくなると、Si脱酸鑄片の巨大介在物——とくに大サイズの巨大介在物個数がさらに増加すると予想される。

なお、Si脱酸浸漬ノズルパウダーキャストリング鑄片の肌近くにも巨大介在物が存在することについて、凝固時間が短いことから考えて、奇異に感ぜられるむきもある。肌近くは鑄型溶鋼が凝固した部分であるが、鑄型内溶鋼は注入によつて湯面から数十cmの深さまでは激しく攪拌されており、注入されてからt時間経過した溶鋼はexp(-kt)の割合で混合されている⁶⁾ので(ここでkの値は、80~145 mmφピレットでは、1.0~1.2 min⁻¹)、凝集肥大する時間は十分にあり、さらに鑄型よりも下の溶融帯から浮上してきた巨大介在物も鑄型内溶鋼に含まれているはずであり、CC法では鑄片肌近くに巨大介在物が残留することは当然であらう。

6. 結 言

連続铸造ピレットの巨大介在物におよぼす各種の要因の影響とその作用機構を工程順に要約すると以下のごとくである。

(1) タンディッシュ内の溶鋼の清浄度

Si 脱酸の場合、鋼の C% が低いほどタンディッシュ内溶鋼にけんだくする酸化物量が増加するために、鑄片の巨大介在物個数が増加する。巨大介在物の酸素源として、タンディッシュ内の溶鋼に懸濁する酸化物量は、凝固中の 2 次脱酸生成物量と同等もしくはそれ以上である。鑄片の全酸素が低いほど、巨大介在物個数が減少する。

鑄型内スカムに MgO が検出され、タンディッシュ内にガラスを添加するとスカムに Na が検出されることから、転炉内スラグおよびタンディッシュ内スラグのたたきこみも巨大介在物の起源の一つである。

取鍋からの注入流に近い No 3 ストランドのほうが注入流に遠い No 1 ストランドよりも巨大介在物が多い理由は、タンディッシュ内の溶鋼の滞留時間が短く介在物浮上に不利なためか、あるいは注入流の乱れにより空気酸化量が増加するためであろう。

(2) 鑄型への注入流の空気酸化とスカムのたたきこみオープンノズル鑄片に比べて空気浸入防止型浸漬ノズルパウダーキャスト鑄片は、全酸素が低く sol. Al% が高く巨大介在物個数が少ない。浸漬ノズルパウダーキャストの効果は、注入流の空気酸化防止、注入流による鑄型内溶鋼内への空気のまきこみ防止、湯面の空気酸化防止、スカムのたたきこみ防止によるものである。Al 脱酸オープンノズル鑄片には、溶鋼組成と平衡しない Mn-silicate 巨大介在物が認められることは、空気酸化説を裏づけている。

オープンノズルで鑄型内にパウダーを添加すると巨大介在物が多くなり、鑄片内にパウダー起源の組成を有する巨大介在物が検出される。鑄型内スカムの溶融温度と粘度を下げノロカミを減少させるアクション——たとえば鋼の Mn/Si の増加や高 Mn 鋼に Ti 添加——によつて巨大介在物が増加することは、このようなスカム性状の変化によりスカムのたたきこまれる割合が増加することを意味している。

(3) 凝固過程

鑄片の sol. Al% の増加に伴い巨大介在物個数が減少する理由は、巨大介在物組成が Al_2O_3 主体となり凝集しがたくなるためと、凝固中に 2 次脱酸生成物が生成しないため介在物が肥大しないためであろう。

浸漬ノズル・パウダーキャスト鑄片においても高 Mn/Si 鑄片のほうが巨大介在物が多く、かつ大サイズの巨大介在物の割合が高いことは、高 Mn/Si 鋼のほうが巨大介在物の MnO/SiO₂ が増加して溶融温度が低下し、凝集しやすくなるためであろう。

Si 脱酸鑄片において、80~113 mm φ 鑄片よりも 160 mm φ 鑄片の巨大介在物個数が著しく少なく、160 mm φ に比べて 260×370 mm などの扁平大断面鑄片の巨大介在物個数がやや多く、かつ大断面鑄片では軸心部の巨大介在物個数が中間部よりも多い。この理由は、鑄片断面が大きいほど、引抜速度に対抗して巨大介在物が浮上しやすくなる効果と、凝固時間が長くなり固液共存層内における凝集肥大が促進される不利な効果との相乗作用により、巨大介在物が極小になる断面サイズがあると推測される。

これらのことから、巨大介在物が減少するためには、空気やスラグによる溶鋼の酸化防止、スラグやスカムのたたきこみの防止、脱酸前の酸素の低減もしくは介在物の浮上促進が必要であると考えられる。

最後に、現場実験に際してご援助いただいた本社生産管理部の大日方達一副部長ら前 CC 開発室ならびに八幡第 1 製鋼工場の関係者の方々、実験・調査ならびにデータ整理に助力された製鋼研究室の佐藤憲夫、金丸和雄の両君に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 森久, ほか: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 113
- 2) 長野, ほか: 同上, 52 (1966), p. 556
- 3) KÖLBER u. OELSEN: Mitt. K-W Inst. Eisenforsch, 15 (1933), p. 271
- 4) WALSH and RAMANCHANDRAN: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963)
- 5) 学振, 製鋼第 19 委: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968)
- 6) 森久, ほか: 第 9 回日本アイソトープ会議報文集 (1969) A/M-7, 日本原子力産業会議
- 7) 渡辺, ほか: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 135
- 8) 角井(三菱重工広島造船所): 私信
- 9) M. GÖHLER: Freiburger Forschungsheft, B93 (1963)
- 9') 足立, 荻野: 鉄鋼基礎共同研究会, 溶鋼溶滓部会「溶鉄溶滓における拡散および界面現象」(1967) p. 91
- 10) E. M. LEVIN, et al.: Phase Diagrams for Ceramicists, (1956), American Ceramic Society
- 11) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 397
- 12) 森久, ほか製鉄研究 No 255 (1966), p. 6537

討 論

【質問】 川鉄千葉 上田 典弘
タンディッシュ内の溶鋼温度を変えてテキストした実

績はないか。

【回答】 本文で述べたように、160 mm ϕ 中および扁平大断面面漬ノズルパウダーキャストリング鑄片の直径0.2 mm 以上の巨大介在物個数は、鑄込過熱温度が高いほど減少する傾向がうかがわれた。

【質問】

タンディッシュ内の溶鋼深さを変えてテストした実績はないか。

【回答】

溶鋼の深さを浅くしすぎると、取鍋からの注入流に影響されて鑄型への注入流の広がりが著しくなるので、タンディッシュ内の溶鋼深さは一定に保っている。