

論 文

UDC 669. 141. 241. 4 : 536. 421. 4 : 669. 775 : 620. 192. 43

リムド鋼の凝固におよぼす硫黄の影響*

久芳正義**・田阪 興**・伊藤幸良**・前出弘文**

Effect of Sulfur on Solidification of Rimming Steel

Masayoshi KUBA, Ko TASAKA, Yukiyoishi ITOH, and Hirobumi MAEDE

Synopsis:

With intent to make clear the effect of sulfur on the solidification of rimming steel, the properties of low sulfur rimming steel ingots were examined and were compared with that of standard rimming steel ingots. The characteristics of low sulfur rimming steel ingots were summarized as follows:

- (1) The number of the elongated blowholes diminishes and the thick solid-skins develop, but some skin holes are formed.
- (2) Plenty of MnO(FeO) inclusions are precipitated on the inner surface of blowholes.
- (3) Carbon contents of ingots are low in comparison with that of liquid steel in ladle. Sulfur contents of ingots are very low as was expected, but the segregation ratios are rather high.
- (4) Sulfide inclusions decrease and oxide inclusions slightly increase, while gross inclusions exceedingly decrease.

These characteristics of low sulfur rimming steel ingots are attributed to the C-O reaction, the fluid motion and the surface tension of liquid steel in mold.

(Received March 18, 1971)

1. 結 言

鋼中のSは鋼の凝固過程において硫化物として析出し鋼の材質劣化の原因となるため、Sは鋼の有害成分の一つと考えられている。とりわけ、リムド鋼においては鋼塊凝固の進行とともに残留液相へSが濃縮し、最終的に著しいSの偏析がおこるためその材質へおよぼす影響も大きい。したがって、リムド鋼塊のS偏析に関して従来から多数の研究がなされ、溶鋼のS含有量がリムド鋼塊のS偏析におよぼす影響についても多くの研究が報告されている^{1) 4)}。

さらに、Sは表面活性成分でありリムド鋼においてはCO生成反応に対する影響の大きいことが推定されるが、最近リムド鋼の気泡分布におよぼすSの影響についての研究も報告されている^{5) 6)}。リムド鋼の介在物分布におよぼすSの影響についての研究もなされている^{7) 8)}。

しかし、従来の研究の多くは0.010%以上のS含有量についてなされており、S含有量が0.010%以下に低下した場合のSの鋼塊性状におよぼす影響については不明の点が多い。

今回、溶銑を予備処理によつて脱硫後転炉で溶製した低Sリムド鋼を対象として、Sが鋼塊性状におよぼす影

響を調査し、鋼塊内におけるSの偏析、気泡分布および非金属介在物分布に関して特異な現象を認めた。

2. 供試材および実験方法

実験に供した低硫リムド鋼は溶銑の予備処理後120t転炉で溶製した5鋼塊で、その製鋼造塊条件はTable 1に示すとおりで、S含有量は0.004~0.007%である。鋼塊A~Dは扁平鑄型、鋼塊Eは角型鑄型に上注ぎした。鋼塊A、Bについては軸心を含み長辺に平行な面(a面)および短辺に平行な面(b面)で縦断し、気泡分布、成分偏析および非金属介在物分布を調査し、鋼塊C、Dについてはスラブに分塊圧延後試験片を採取し成分偏析を調査した。鋼塊Eについてはコーナー・サンプルを採取し気泡分布の調査をおこなった。

3. 実験結果および考察

3.1 気泡分布について

低硫リムド鋼塊の気泡分布の特徴を明らかにするため

* 昭和44年10月、昭和46年4月本会講演大会にて発表

昭和46年3月18日受付

** 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 研究所

Table 1. Data of low S rimming steel ingots.

Ingot	Al inl adle (g/t)	Ladle analysis (%)				Mold addition (g/t)		Weight of ingot (t)	Condition of sample
		C	Mn	P	S	Al	NaF		
A	167	0.06	0.31	0.007	0.005	40	13	15.1	Ingot
B	0	0.10	0.38	0.012	0.004	42	69	14.4	Ingot
C	200	0.07	0.30	0.010	0.005	33	40	15.1	Slab
D	150	0.08	0.27	0.005	0.007	47	0	15.1	Slab
E	50	0.09	0.38	0.019	0.005	50	63	8.0	Corner sample

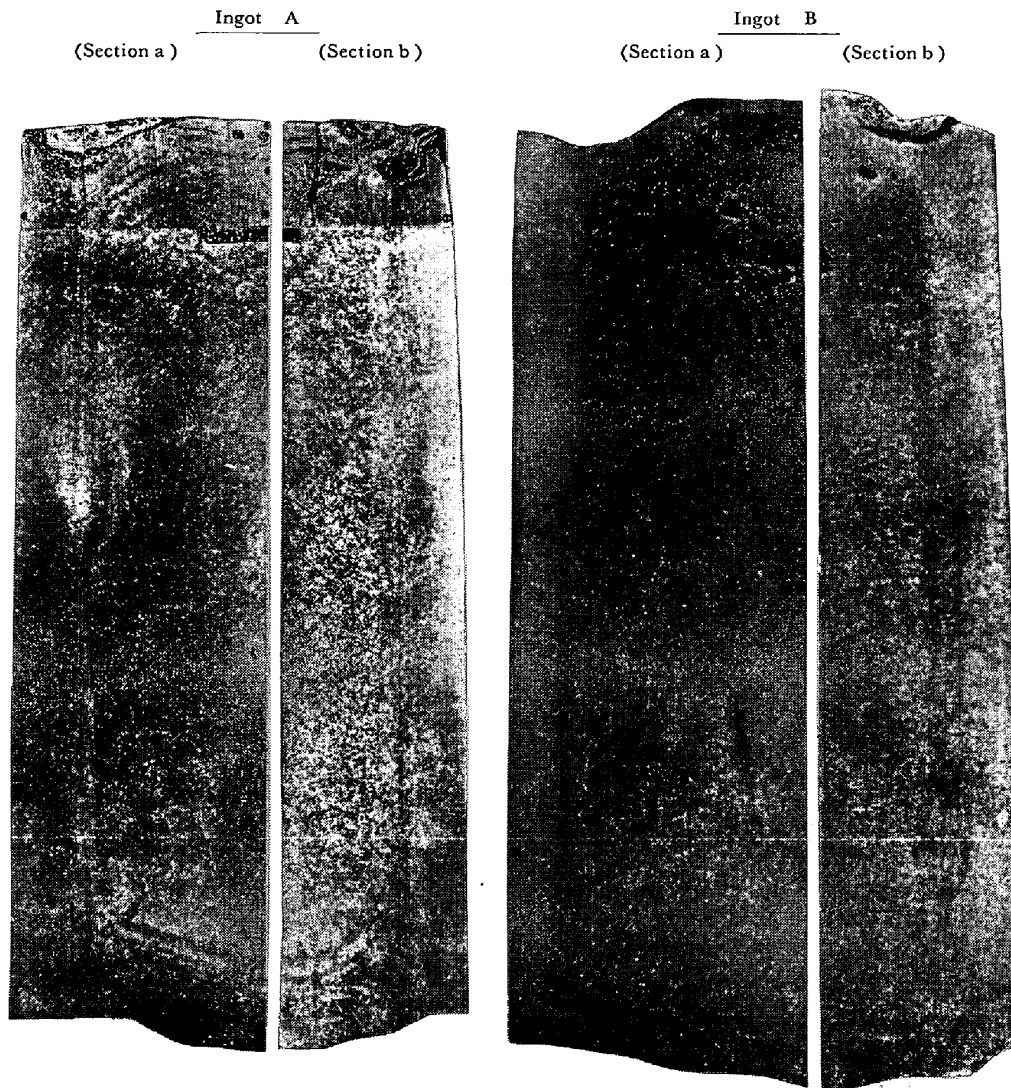
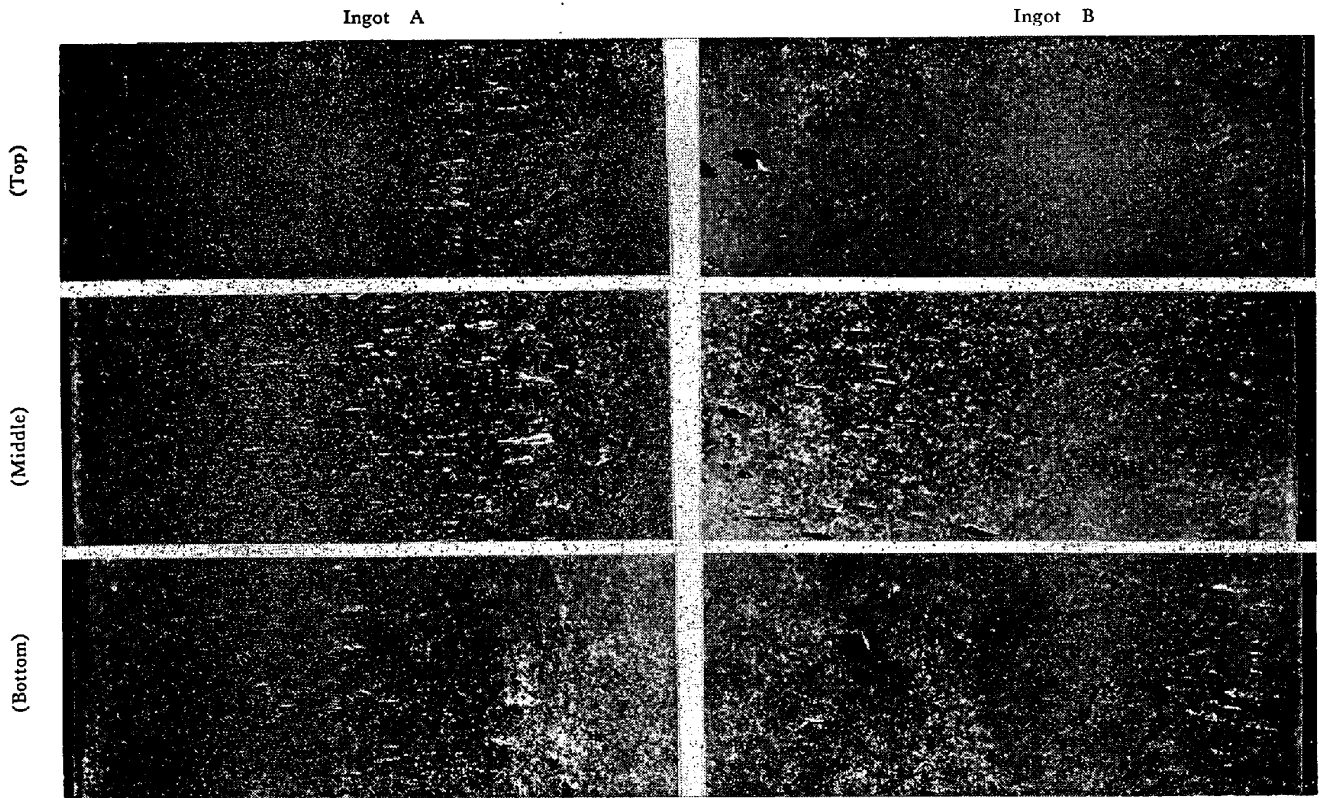


Photo. 1. Macrostructures of ingot A and B.

鋼塊A, Bの縦断面および鋼塊Eのコーナー・サンプル横断面のマクロ組織を調べた。Photo. 1は鋼塊A, Bのaおよびb面のマクロ組織であるが、いずれも、管状気泡が少なくソリッド・スキンがきわめて厚くなっている。鋼塊の頭部、中央部および底部におけるリム層のマクロ組織を拡大してPhoto. 2に示した。通常の極軟リムド鋼塊の場合には、管状気泡の直径は4~6mmであり、しかもソリッド・スキンと管状気泡発生帯の境界が

明りようであるのに対し、低硫リムド鋼塊の管状気泡は直径2mm以下で、その数も少なくかつ、発生帯の境界が判然としていない。このように低硫リムド鋼塊では管状気泡はきわめて小さく、数も少ないことが明らかとなったが、その反面Photo. 2を詳細に観察すると、鋼塊表面近くに小さな針状気泡または粒状気泡が認められる。

鋼塊Eのコーナー・サンプルについて高さ方向各位置



×1/2 (2/3)

Photo. 2. Macrostructures of rim-zone of ingot A and B.

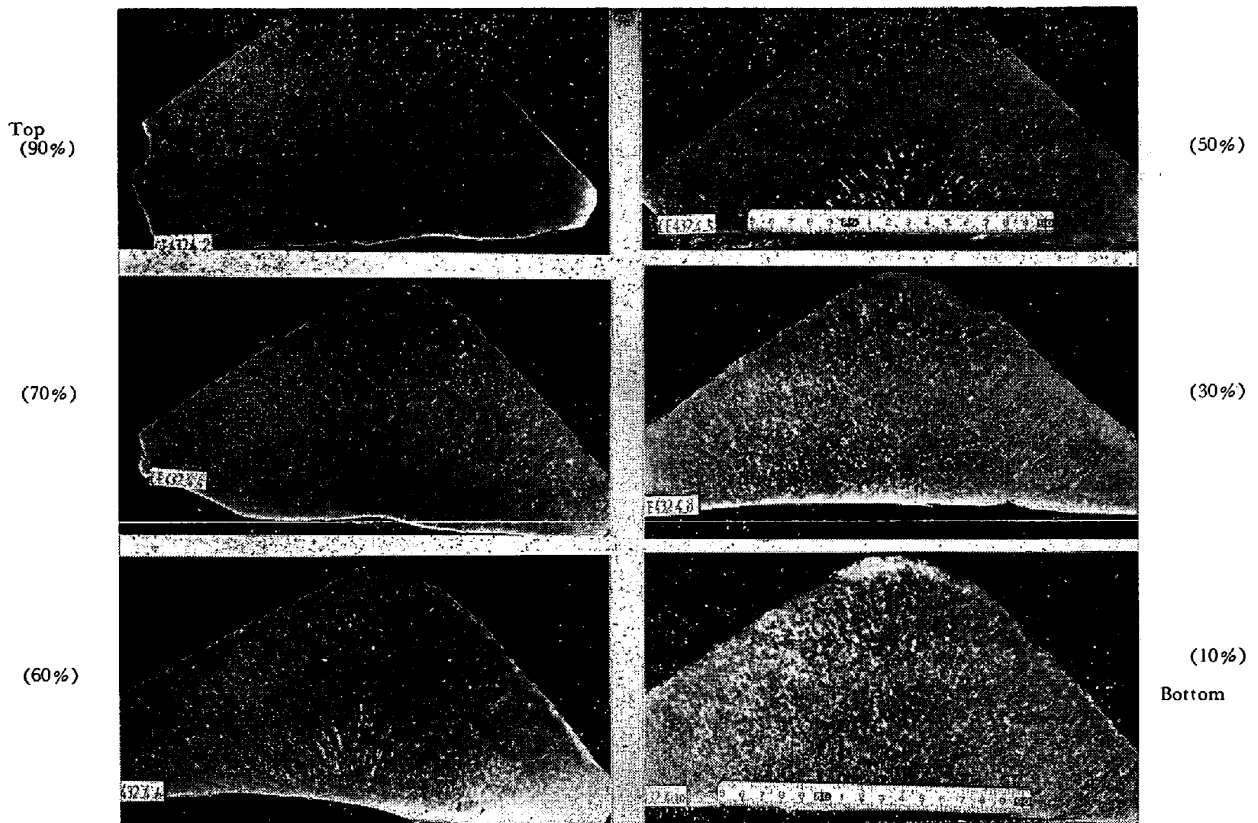


Photo. 3. Macrostructures of corner samples of ingot E.

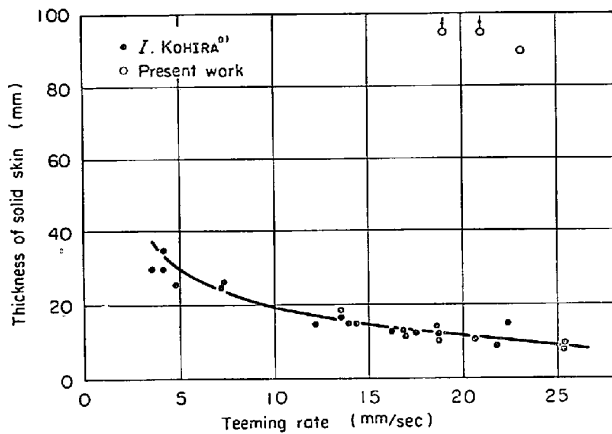


Fig. 1. Correlation between teeming rate and thickness of solid skin.

における横断面のマクロ組織を調査した結果はPhoto. 3のとおりで、鋼塊A、Bと同様に管状気泡は少なくソリッド・スキンはきわめて厚く、しかも表面近くに小さなスキン・ホールが残留している。

一般にリムド鋼塊のソリッド・スキン厚は注入速度の影響を強くうけることが知られている^{9) 17)}。小平の研究⁹⁾から注入速度とソリッド・スキン厚との関係を Fig. 1 に示し、同図中に本研究の鋼塊A、BおよびEの値を図示した。低硫リムド鋼塊ではいずれもスキン厚が極端に大きくなっている。

S含有量がリムド鋼塊のスキン厚におよぼす影響については、大久保ら⁹⁾がS含有量が増すとCO生成反応がおさえられソリッド・スキンが薄くなると報告している。J. F. ELLIOTT ら¹⁸⁾は溶鋼中のN溶解度に関する研究においてSなどの表面活性化元素が気泡へのNの拡散を妨げることを見出し、井上ら¹⁹⁾も同様の現象を観察している。R. B. G. YEO⁵⁾はS快削鋼の研究においてS含有量の増加に比例してCO反応が阻害されることを認めている。松野ら²⁰⁾は低硫リムド鋼でCOガス発生量が増加することを報告している

低硫リムド鋼塊においてはSの阻害作用が少なく、気泡へのCおよびOの拡散が容易となりCO気泡の成長速度が著しく大きくなるために、凝固速度にうちかちて分離浮上しソリッド・スキンが厚くなると考えられる。後述するように低硫リムド鋼塊の凝固過程におけるC低下はきわめて大きく、CO生成反応の活発なことが明らかである。

しかし、低硫リムド鋼塊では管状気泡が少なくソリッド・スキンが厚い反面鋼塊表面近くに小さなスキン・ホールが残留する。このスキン・ホール残留の現象については、つぎのような二つの理由が考えられる。第一の理由

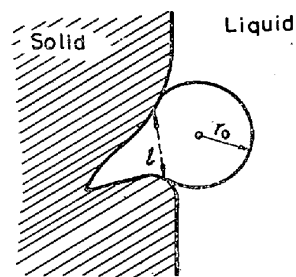


Fig. 2. Schematic drawing of separation of bubble at solidification front.

はS含有量低下によつてCO生成反応が著しく促進され、凝固初期には凝固前面のみならず bulk 溶鋼中においても多量のCOが生成することである。その結果鋳型内溶鋼の対流が乱され、凝固面の洗滌作用が弱くなりスキン・ホールが捕捉される。実際、低硫リムド鋼塊においては凝固初期のリミング・アクションが弱いことが観察されている。この現象は脱酸程度が低くO含有量の高いリムド鋼塊においても認められている¹⁷⁾²¹⁾²²⁾。

低硫リムド鋼塊でスキン・ホールが残留しやすいことの第二の理由はS含有量低下により表面張力が上昇することである^{23) 26)}。凝固初期のリミング・アクションの弱い段階では気泡はそれ自身の浮力によつて分離浮上する。凝固面で成長した気泡の分離浮上の過程を模式的に示すと Fig. 2 のとおりで、結晶間の空隙において成長した気泡の半径がある臨界値に達すると、気泡の浮力が表面張力にうちかちて分離浮上する。この気泡が分離浮上するための臨界径 r_0 は溶鋼の表面張力 σ 、溶鋼の比重 ρ 、結晶間空隙の径 l によつて決まるもので、これらの間には(1)式の関係が成立する²⁷⁾。結晶間の空隙径を

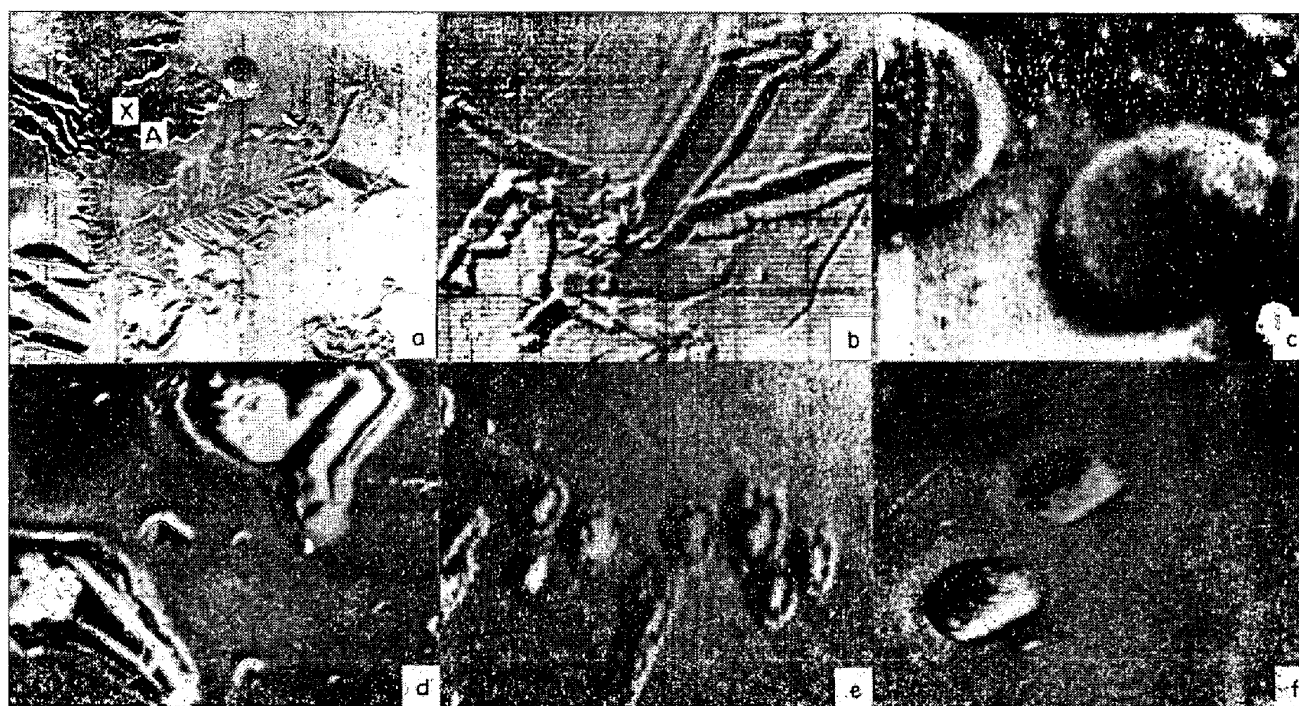
$$r_0^3 = 3\sigma l / 4\rho g \dots\dots\dots (1)$$

一定とすると気泡が分離浮上するための臨界径は、溶鋼の表面張力の増加とともに大きくなる。したがって、低硫リムド鋼では表面張力が大きいため、通常のリムド鋼に比べて凝固初期における気泡の分離浮上は困難で、鋼塊表面近くにスキンホールが残留する。

つぎに、低硫リムド鋼において溶鋼の表面張力が気泡の挙動におよぼす影響をさらに詳細に検討するため、X線マイクロアナライザーによつて管状気泡内面を観察した。低硫リムド鋼としては鋼塊A、Eを選び比較材として Table 2 に示すような条件で製造したリムド鋼塊4本を選んで供試材とした。鋼塊Fは通常の低炭素リムド鋼で、鋼塊Gは鋳型内面の一部に耐火材を張りつけて注入し局部的に凝固を遅らせた鋼塊で、両者は同一チャージの扁平鋼塊である。鋼塊Hは中炭素リムド鋼、鋼塊Iは鋳型でSおよびMnを添加した硫黄快削鋼で、いずれ

Table 2. Data of rimming steel ingots for blowhole observation.

Ingot	Ladle analysis (%)				Mold addition (g/t)				Weight of ingot (t)	Remark
	C	Mn	P	S	Al	NaF	S	Mn		
F	0.11	0.34	0.011	0.017	16	81	—	—	12.3	Low C rimming steel
G					16	81	—	—		12.3
H	0.19	0.38	0.007	0.016	0	0	—	—	6.7	Medium C rimming steel
I	0.16	0.49	0.012	0.010	0	0	4,810	2,230	7.4	S free cutting steel



(a) Ingot A, $\times 150$ (b) Ingot E, $\times 500$ (c) Ingot F, $\times 500$
 (d) Ingot G, $\times 1000$ (e) Ingot H, $\times 1000$ (f) Ingot I, $\times 1000$ (7/9)

Photo. 4. Secondary electron images of inner surface of blowholes in rimming steel ingots.



(a) FeK α (b) MnK α (c) OK α $\times 400$ (3/5)

Photo. 5. X-ray images of inner surface of blowholes in ingot A.

Table 3. Constitution of non-metallic inclusions in blowhole.

Ingot	Constitution
A	MnO-FeO
E	MnO-FeO
F	MnO-FeO, (MnS), (Mn-silicate)
G	MnO-FeO, (MnS)
H	MnO-FeO
I	MnS

も角型鋼塊である。これら供試鋼塊の底部から 60% の位置において管状気泡を含んだ試片を採取した。

マイクロアナライザーの二次電子線検出器によつて管状気泡の内面を観察した。二次電子線像の一例を Photo. 4 に示す。比較リムド鋼塊の管状気泡内面には球状ないし球状に近い析出物が散在しているのに対して、低硫リムド鋼塊の管状気泡内面には樹枝状に発達した析出物がほぼ全面に分布しており、比較リムド鋼塊の管状気泡とは著しく様相を異にしている。ついで、管状気泡内面で認められた析出物の組成を調べるために、二次電子線像

を観察した視野について特性 X 線像をとつた。低硫リムド鋼塊 A の管状気泡内面の特性 X 線像は Photo. 5 のとおりで、樹枝状に発達した析出物は MnO-FeO 系介在物であり、Photo. 4 (a) 中の A 点をスポット分析した結果は MnO : 42.6%, FeO : 57.3% である。低硫リムド鋼塊 E の管状気泡内面の析出物も同様に MnO-FeO 系介在物である。一方、比較リムド鋼塊 F ~ I の気泡内面の析出物についての調査結果は Table 3 のとおりで、組成および形状が通常鋼塊地鉄中で観察される介在物と介在物のほぼ同様である。

このように管状気泡内面を X 線マイクロアナライザーによつて観察したところ、低硫リムド鋼塊では気泡全内面にわたつて樹枝状の MnO-FeO 系介在物が多数分布しており、比較リムド鋼塊に比べて著しく様相を異にしている。リムド鋼の凝固時には凝固前面において C-O 反応と同時に Mn-O 反応が進行し多量の MnO-FeO が形成する。通常この MnO-FeO の多くはリミング・アクションによつてスカムとして浮上するが、低硫リム

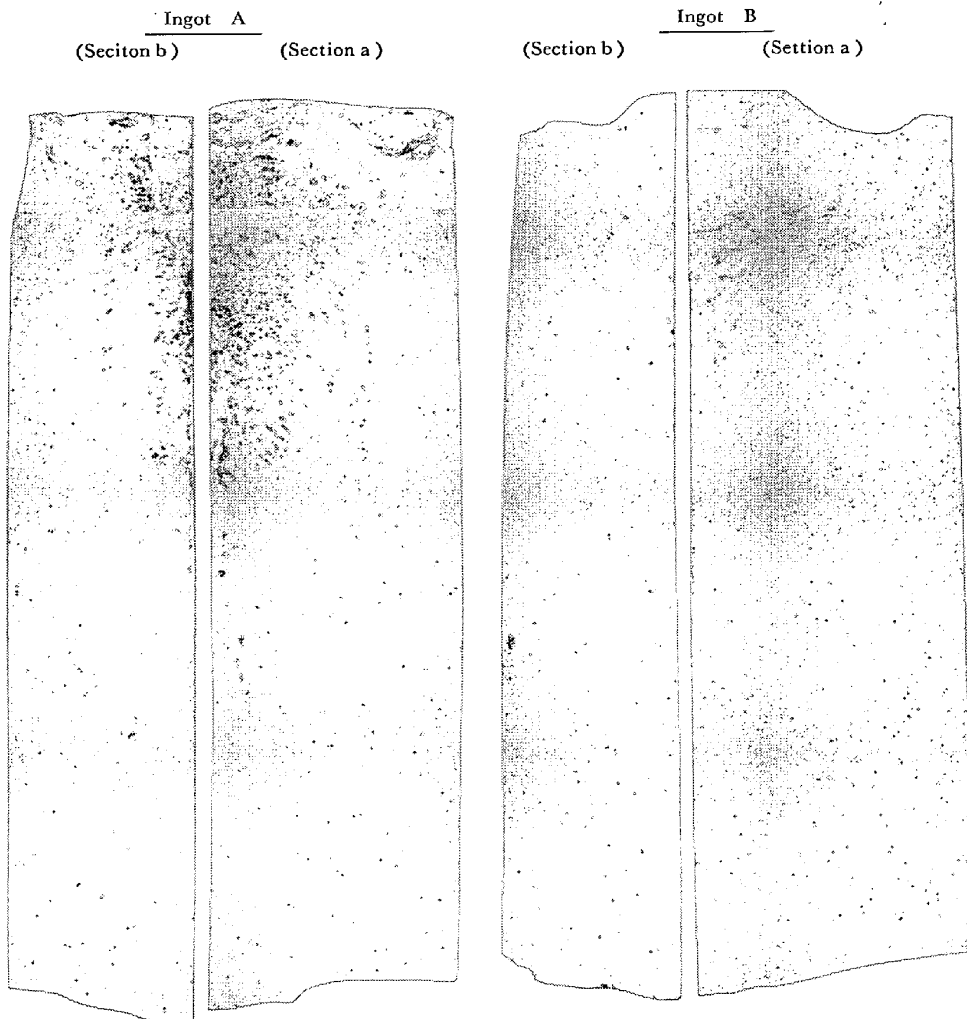


Photo. 6. S-prints of ingot A and B.

ド鋼の場合には溶鋼の表面張力が大きいために、CO 気泡へ捕捉されやすくなると考えられる。

以上低硫リムド鋼塊の気泡分布を調査し、低硫鋼においてはSの阻害作用が少なくCO気泡成長速度が大きくなるため管状気泡が少なくソリッド・スキンがきわめて厚くなることおよび凝固初期においては bulk 溶鋼からも多量のCOが発生してリミシング・アクションが弱まり、しかも溶鋼の表面張力が大きいためCO気泡の分離浮上のための臨界径が大となりスキン・ホールが残留しやすいことを明らかにした。さらに、低硫リムド鋼塊では溶鋼表面張力の影響により、管状気泡内面に多量のMnO-FeO系介在物が捕捉されることを示した。

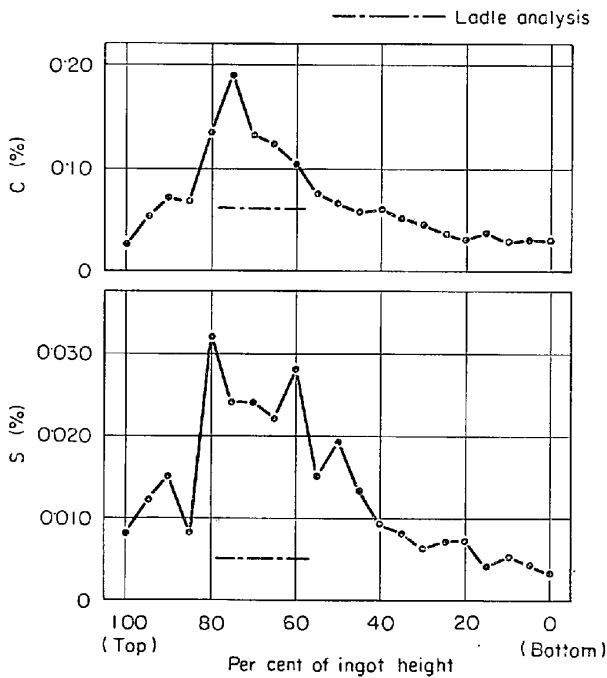


Fig. 3. C and S distribution in center of ingot A.

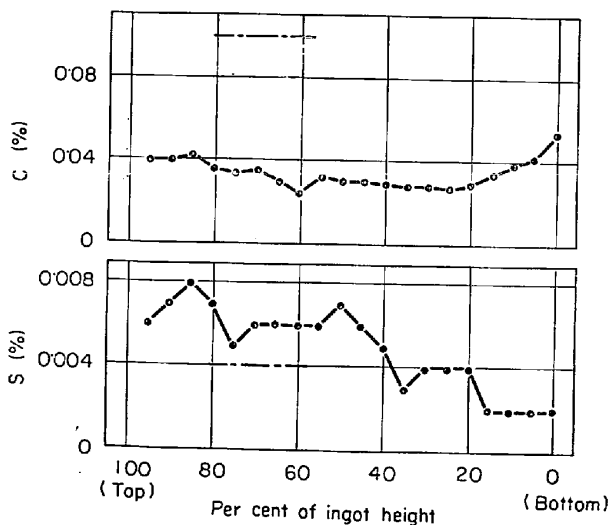


Fig. 4. C and S distribution in center of ingot B.

3.2 成分偏析について

低硫リムド鋼塊の成分偏析を検討するために、はじめに、鋼塊A, B縦断面のS-プリントを調べ結果をPhoto. 6に示した。S-プリントによるとSの偏析パターンは通常のリムド鋼塊と変わらないが、S含有量が低いためプリント濃度はきわめて薄い。

ついで、鋼塊A, Bの縦断面における鋼塊軸心位置および鋼塊C, Dスラブの鋼塊軸心相当位置から分析試料を採取しCおよびSの分布を調査した。結果はFig. 3~Fig. 6に示すとおりである。Cの分布についてみると鋼塊Aは通常のリムド鋼塊とほとんど変わらないが、鋼塊B~Dでは取鍋値に比べてC含有量が低く、とりわけ鋼塊Bでは大幅にCが低下している。すなわち、低硫リムド鋼塊では凝固時のCO生成反応が活発で脱炭量が大きくなる傾向が明瞭である。

Sの分布についてはその偏析パターンは通常のリムド

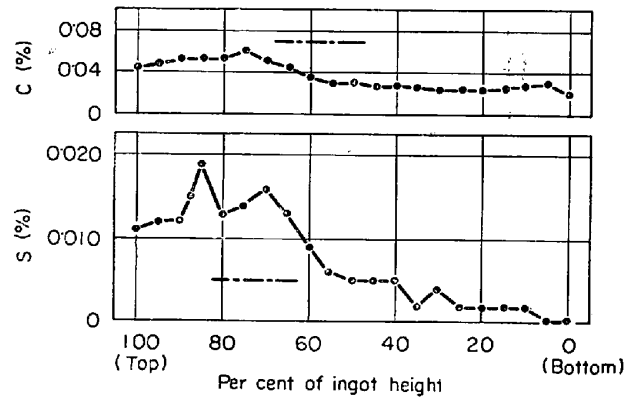


Fig. 5. C and S distribution in center of ingot C.

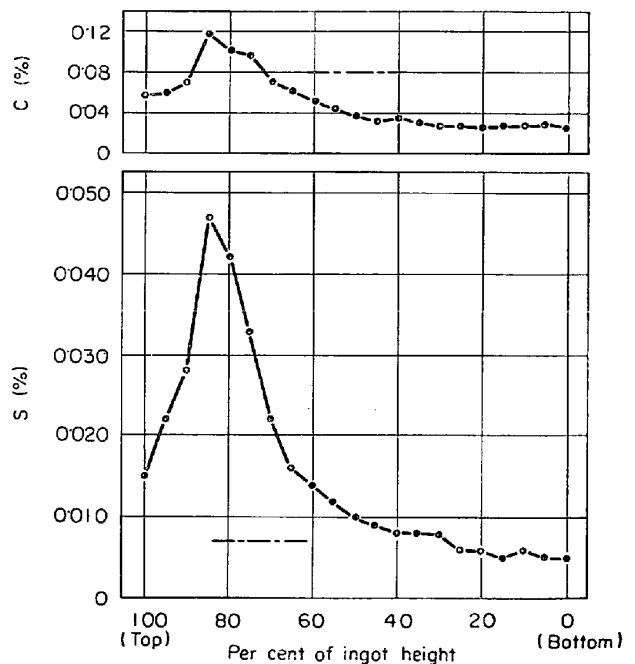


Fig. 6. C and S distribution in center of ingot D.

鋼塊と同様であり、S 偏析率もかなり高くなっている。しかし、取鍋 S 含有量が低いために濃厚偏析部においても S 分析値が 0.050% を越えることはなく、S 偏析による製品上の問題はほとんどない。

リムド鋼の偏析に関する従来の研究によると、S の最大偏析率は溶鋼 S 含有量と密接な関係があり、S 含有量が減少すると最大偏析率も減少する²³⁾。これら従来の研究結果と本研究の結果を比較して図示すると Fig. 7 のとおりで、S 含有量 0.004~0.007% の低硫リムド鋼では S の最大偏析率が従来の研究で示された関係から離れて高い値を示している。

Fig. 8 に Fe-S 系平衡状図を模式的に示したが、液相線が下にとつになつているため、S 含有量が低いほど平衡分配係数が大きく、したがって、偏析率は低下するは

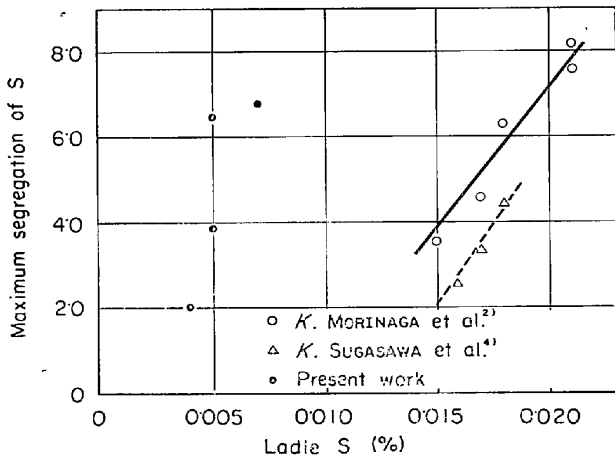


Fig. 7. Correlation between S content and maximum segregation of S.

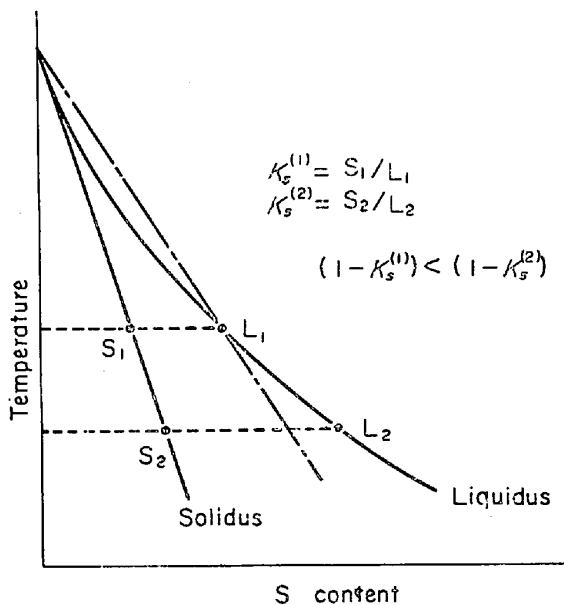


Fig. 8. Schematic phase diagram of the Fe-S system.

ずである。しかるに、低硫リムド鋼塊では S 偏析率がむしろ高く、状態図と矛盾した傾向を示している。堀籠ら²⁸⁾も Fe-S 系における S の実効分配係数におよぼす S 含有量の影響に関する研究において、S 含有量の増加とともに実効分配係数が増加することを認めているが、その原因としては組成的過冷の影響を示唆しているにすぎない。

低硫リムド鋼塊における S 偏析の特異性はむしろ、鋼塊凝固時の CO 生成反応速度あるいはリミング・アクションによつて説明すべきである。

ここで、低硫リムド鋼として鋼塊 C、D のスラブ、比較材として 0.09~0.11% C、0.013~0.021% S の 16~17 t 扁平リムド鋼塊 7 本のスラブを対象とし、リムド鋼塊の偏析機構の検討をおこない低硫リムド鋼塊の偏析の特徴を考察する。

まず、リムド鋼塊の凝固をリム層形成期とコア凝固期に分ける。リム層形成期においては分配平衡のもとで凝固が進行し、この間コアの濃度はリミング・アクションによつて均一であると仮定する。このリム層形成期に成分元素はコア部に濃縮されるが、この過程における偏析を 1 次偏析と呼ぶことにする。したがって、1 次偏析率は (2) 式のように定義される。

$$1 \text{ 次偏析率} = C_L / C_i \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 C_L : コアの平均濃度

C_i : 取鍋濃度

コア凝固期においては、はじめ均一な組成の溶鋼が凝固進行につれて若干の CO 気泡の生成浮上、凝固前面の濃縮溶鋼の浮揚などによつて、鋼塊縦断面でみられるような複雑な偏析パターンを形成する。この時期における偏析を二次偏析と呼ぶことにすると、二次偏析率は (3) 式で定義することができる。

$$2 \text{ 次偏析率} = C_{AN} / C_L \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 C_{AN} : コアの分析値

上で定義した一次偏析率に近いものについて、すでに J. CHIPMAN ら²⁹⁾が理論式を導いているが、凝固前面における溶質元素の濃縮を無視したために理論式と実測値には大きな差が生じている。

ここで、凝固前面の濃縮層の濃度を J. A. BURTON ら³⁰⁾にしたがつて (4) 式で与える。

$$C_o = \frac{C_i}{K^o + (1 - K^o) \exp(-f\delta/D)} \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 C_o : 凝固前面濃縮層の濃度

C_i : bulk 溶鋼の濃度

K^o : 平衡分配係数

f : 凝固速度

δ : 濃縮層厚さ

D : 溶質元素の拡散係数

リム層凝固のある瞬間における 固相-液相間の溶質元素のバランスは(5)式で表示される.

$$(W_0 - W_s)C_l = W_0 C_i - \int_0^{W_s} C_s dW$$

$$= W_0 C_i - \int_0^{W_s} \frac{K^0 C_l}{K^0 + (1 - K^0) \exp(-f\delta/D)} dW_s$$

ただし, W_0 : 鋼塊重量

W_s : 凝固部分の重量

C_s : 凝固しつつある固相の濃度

(5)式の両辺を微分し整理すると(6)式が得られる.

$$\frac{dW_s}{W_0 - W_s} = \frac{K^0 + (1 - K^0) \exp(-f\delta/D)}{C_l (1 - K^0) \exp(-f\delta/D)} dC_l \dots (6)$$

リム層凝固時には $f\delta$ がほぼ一定であることが知られており³¹⁾, $W_s=0$ においては $C_l=C_i$ であるから(6)式を積分すると(7)式が得られる.

$$\left(\frac{K^0}{(1 - K^0) \exp(-f\delta/D)} + 1 \right) \ln \frac{C_l}{C_i} = \ln \frac{W_0}{W_0 - W_s} \dots (7)$$

リム層形成終了の瞬間における W_s/W_0 はリム層率 X と定義されるので, リム層率と一次偏析率との関係を示す理論式は最終的に(8)式となる.

$$\log C_l/C_i = \left(1 - \frac{K^0}{K^0 + (1 - K^0) \exp(-f\delta/D)} \right) \log 1/(1 - X) \dots (8)$$

リムド鋼塊の偏析についての上述の考察をもとにし, 低硫リムド鋼塊 2本および比較リムド鋼塊 7本のスラブの偏析を解析した. 供試スラブの鋼塊底部から 20, 50 および 80% 相当位置の試片について横断面の S-プリントおよび化学分析によつてリム層率, リム層の平均 S 含有量を求め, 両者からコア平均 S 含有量を算出した.

リム層の平均 S 含有量と取鍋組成の比がリム層における実効分配係数 K_s^* であるが, この実効分配係数と取鍋 S 含有量との関係を示すと Fig. 9 のとおりである. 比較リムド鋼の場合には S 含有量が低下するにしたがつて実効分配係数が増大する傾向があり, Fig. 8 の平衡状態図と一致した結果であるが, 低硫リムド鋼ではこの関係から離れて実効分配係数が低くなっている.

リム層率と S の一次偏析率との関係は Fig. 10 に示すとおりである. 図中の曲線は(8)式によつて求めた理論値である. ただし, S について $K^0=0.0532$, $D=4.5 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$ ³²⁾, $f\delta=1.1 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$ とした. 比較リムド鋼の一次偏析率はほぼ理論曲線上に分布するが低硫リムド鋼はかなり高い値となつている.

以上の検討結果から明らかなように, 低硫リムド鋼塊

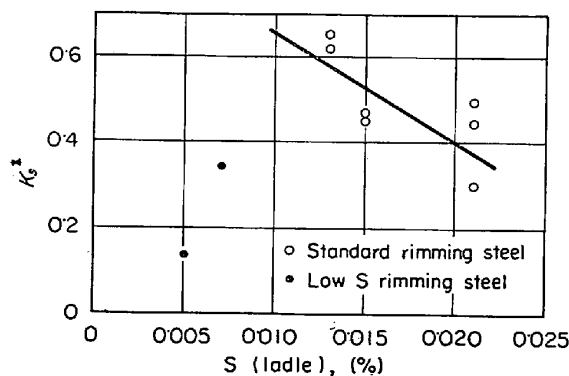


Fig. 9. Correlation between S content and effective distribution coefficient of S in rim zone.

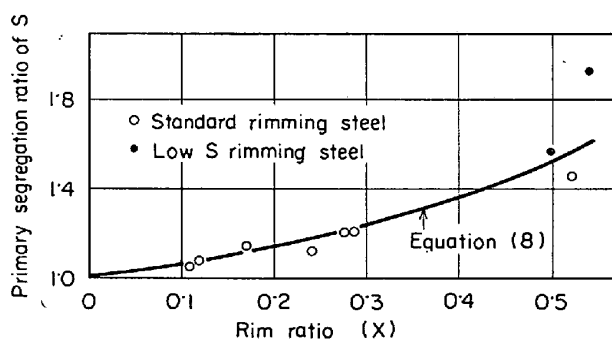


Fig. 10. Correlation between rim ratio and primary segregation ratio of S.

で S の偏析率が高い現象は, すでにリム層形成期においておこつており, 通常のリムド鋼塊に比べてリム層の S 実効分配係数が低く, 一次偏析率が高くなつている. このような低硫リムド鋼塊の偏析の特徴は, CO 生成反応と関連し低硫鋼ではリム層形成期の CO 反応が活発なため S の一次偏析が助長されると結論できる. もちろん, 凝固初期には bulk 溶鋼からも CO が形成し, リミング・アクションの洗滌作用が弱い時期もあるが, 凝固前面で生成浮上する CO 気泡量が多いので, この気泡に伴つて濃縮成分がコアへ運ばれる.

つぎにコア凝固期の二次偏析について検討を加える. 供試スラブの鋼塊軸心部相当位置の S 分布から S の最大値 $S(\max)$ を求めて, さきに算出したコア平均 S 含有量 $S(\text{core})$ との関係を図 11 に示した. 低硫リムド鋼, 比較リムド鋼を含めて $S(\max)$ と $S(\text{core})$ は比例関係にあり, 低硫鋼がとくに二次偏析の傾向が大きいことはない. コア凝固期の二次偏析はコアの体積に依存し, したがつて, リム層率と密接な関係があることが推定される. (9)式で定義される S の最大二次偏析率とリム層率との関係を図示すると Fig. 12 のとおりで, 比較リムド鋼ではリム層率が増加するにつれて二次偏析率も

$$S \text{ の最大二次偏析率} = S(\max)/S(\text{core}) \dots (9)$$

以上

上昇し、リム層率が約 0.5 で横ばいとなるが、低硫リムド鋼では S の二次偏析率がむしろ低くなっている。

以上低硫リムド鋼塊の成分偏析について調査をおこな

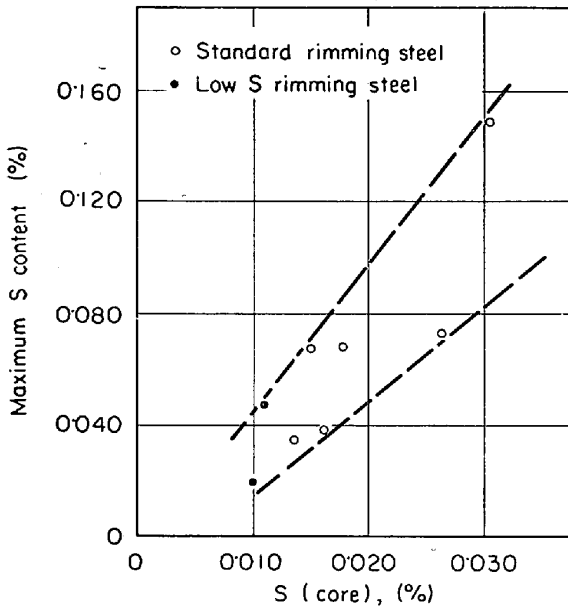


Fig. 11. Correlation between average S content in core and maximum S.

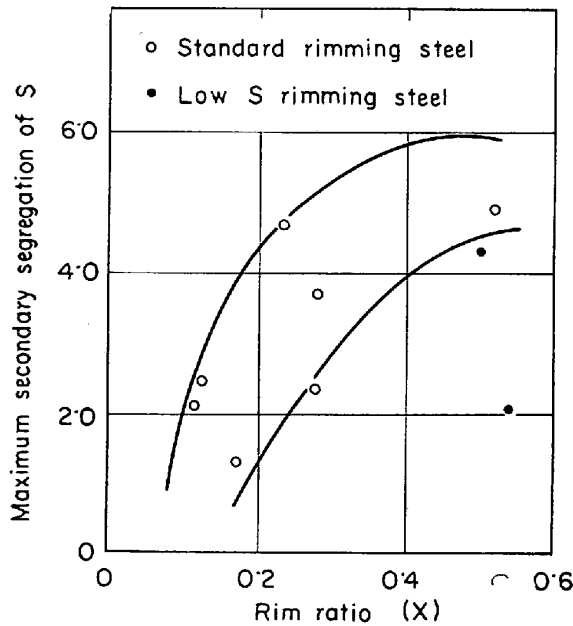


Fig. 12. Correlation between rim ratio and maximum secondary segregation ratio of S.

い、低硫鋼では凝固時の CO 生成反応が活発なため脱炭量が大きくなる傾向を認めた。S の偏析は取鍋 S 含有量が低いために濃厚偏析部においても 0.050% 以下となっているが、偏析率では Fe-S 系平衡状態図からの予想に反して高い値を示していることを明らかにした。さらにリムド鋼の偏析機構の考察によつて、低硫リムド鋼塊の S 偏析率が高いのは、リム層形成期の一次偏析が大きいためであり、CO 気泡の生成浮上量が多いことがその原因であることを示した。

3.3 非金属介在物の分布について

低硫リムド鋼塊の非金属介在物分布の特徴を明らかにするために、低硫鋼として鋼塊 B を選び比較リムド鋼としては Table 4 に示す条件で製造した。扁平鋼塊 J および K を選んだ。

供試鋼塊の軸心を含み短辺に平行な縦断面の Fig. 13 に示した位置から試験片を採取した。すなわち、鋼塊 B および J の頭部 (80%) および底部 (20%) からリム層を含む連続試験片を切り出し、顕微鏡観察を中心に表層部近傍の非金属介在物を調べ、鋼塊 B および K の各 14 カ

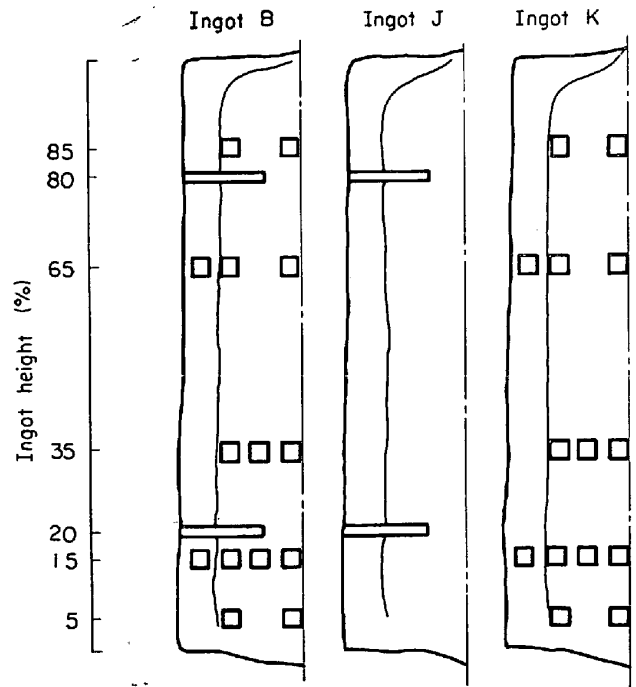


Fig. 13. Position of specimen in ingots.

Table 4. Data of standard rimming steel ingots for test of non-metallic inclusions.

Ingot	Ladle analysis (%)				Mold addition (g/t)		Weight of ingot (t)
	C	Mn	P	S	Al	NaF	
J	0.10	0.35	0.013	0.017	16	81	12.3
K	0.08	0.32	0.015	0.019	51	79	13.4

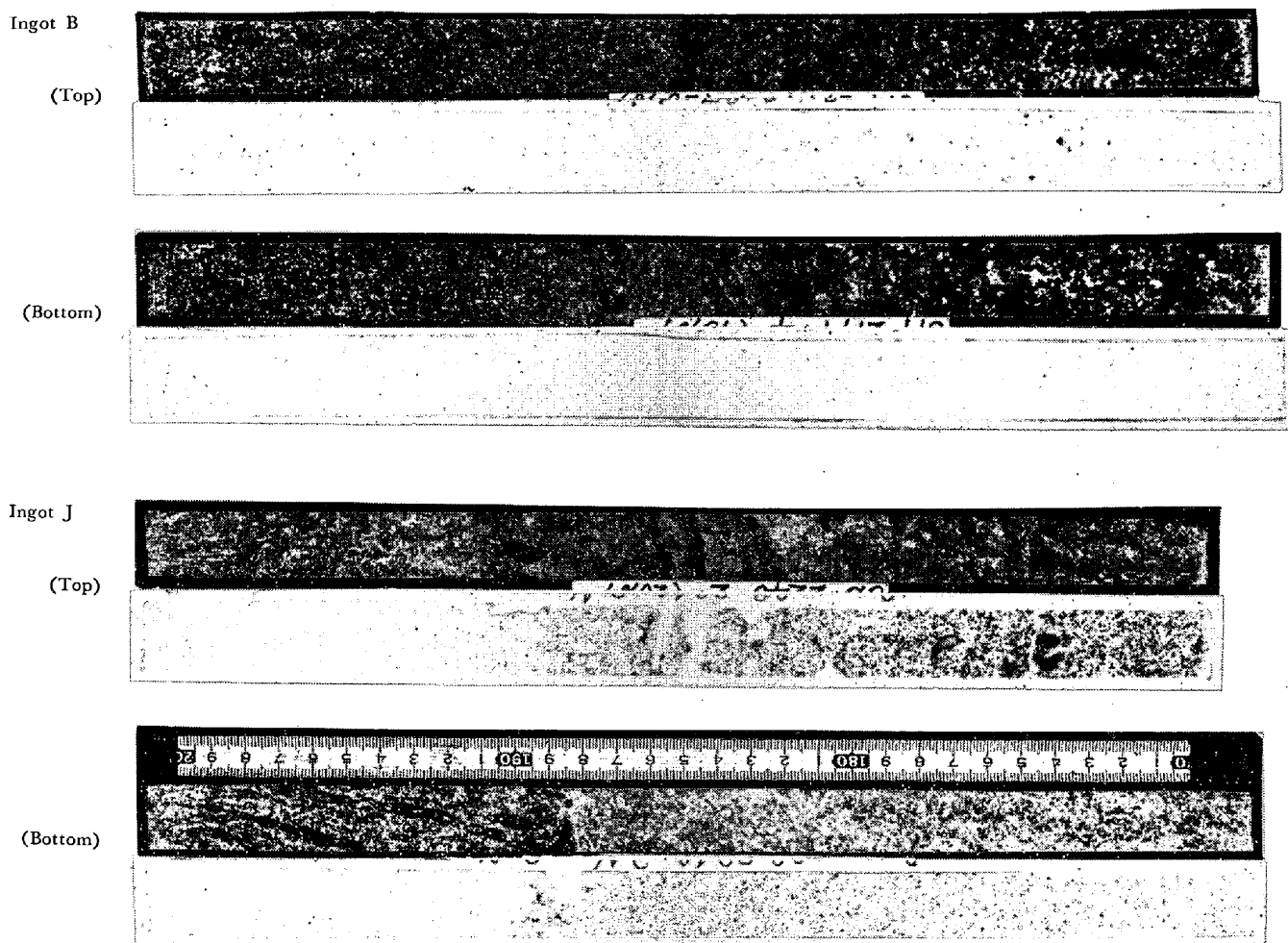


Photo. 7. S-prints and macrostructures of slices of ingot B and J.

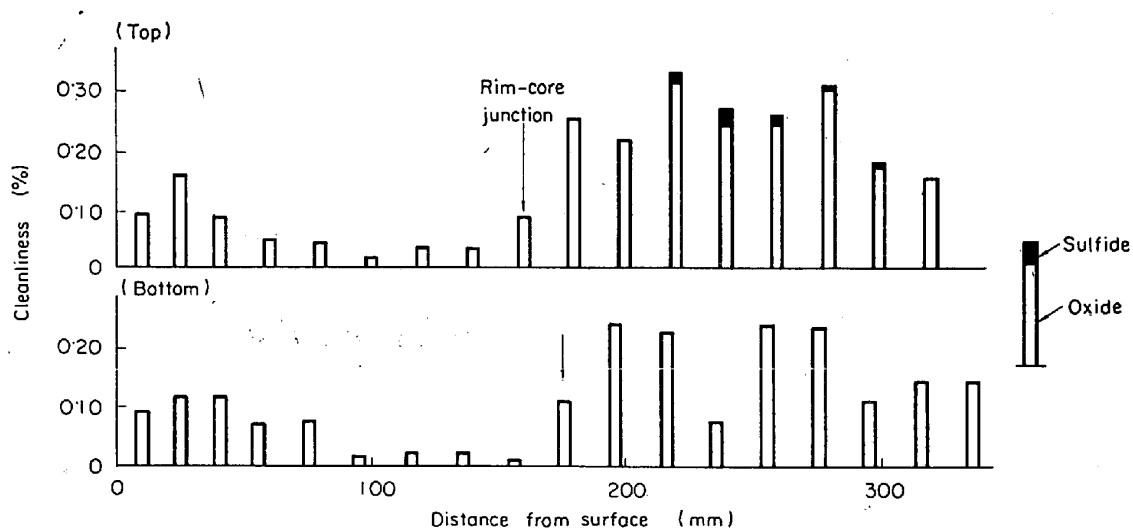


Fig. 14. Distribution of non-metallic inclusion near surface of ingot B.

所からの試料については顕微鏡観察およびスライム法³⁴⁾
³⁵⁾によつて、コアの大型介在物に重点をおいて調査し
 た。

鋼塊 B および J の連続試験片について、はじめに S-

プリント、マクロ組織を調べた。結果は Photo. 7 に示
 すとおりで、この S-プリント、マクロ組織を参考にし
 てリム層を含めた鋼塊表面近傍の顕微鏡観察をおこな
 い非金属介在物の形態別分布を測定した。学振第 3 法に

よる酸化物系介在物および硫化物系介在物別清浄度は Fig. 14 および Fig. 15 のとおりである。低硫リム鋼塊 B においては、リム層はもちろんリム-コア境界からコアにかけて硫化物系介在物はきわめて少ない。しかし、酸化物系介在物は鋼塊肌近くで若干多く、とくにコアでは比較リム鋼塊 J に比べかなり高い酸化物系清浄

度を示している。顕微鏡で観察された介在物の代表例を Photo. 8 および Photo. 9 に示し、X線マイクロアナライザーによつて調べた特性X線像を Photo. 10 および Photo. 11 に示した。リム層の介在物としてはいずれの鋼塊も Mn-シリケートが目立っているが、コアの介在物は両鋼塊で著しく様相を異にし、比較リム鋼塊 J の

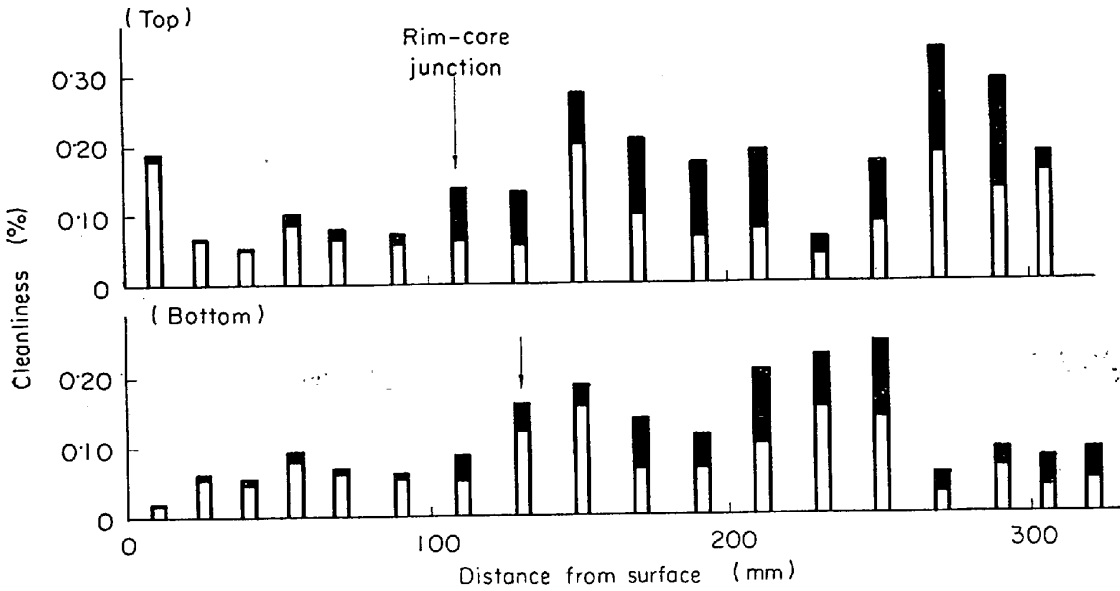
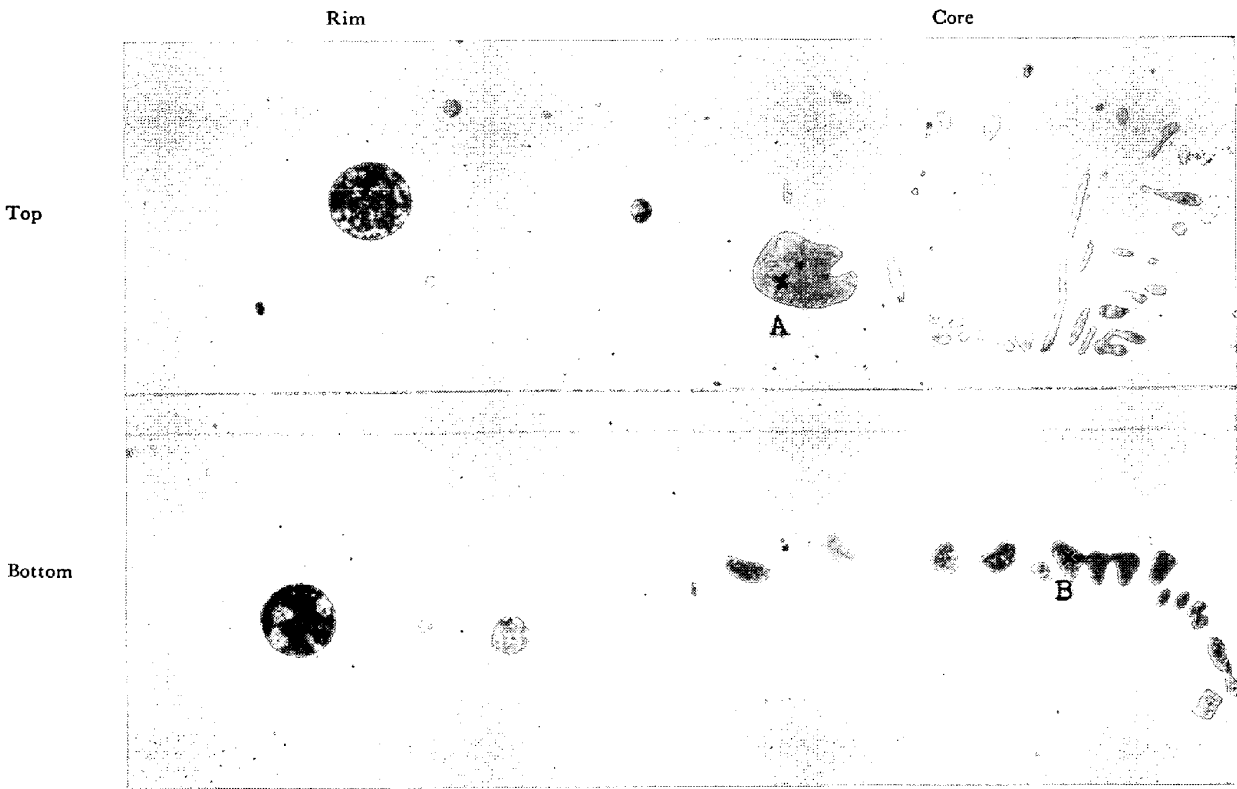


Fig. 15. Distribution of non-metallic inclusions near surface of ingot J.



×400 (6/7)

Photo. 8. Microstructures of non-metallic inclusions near surface of ingot B.

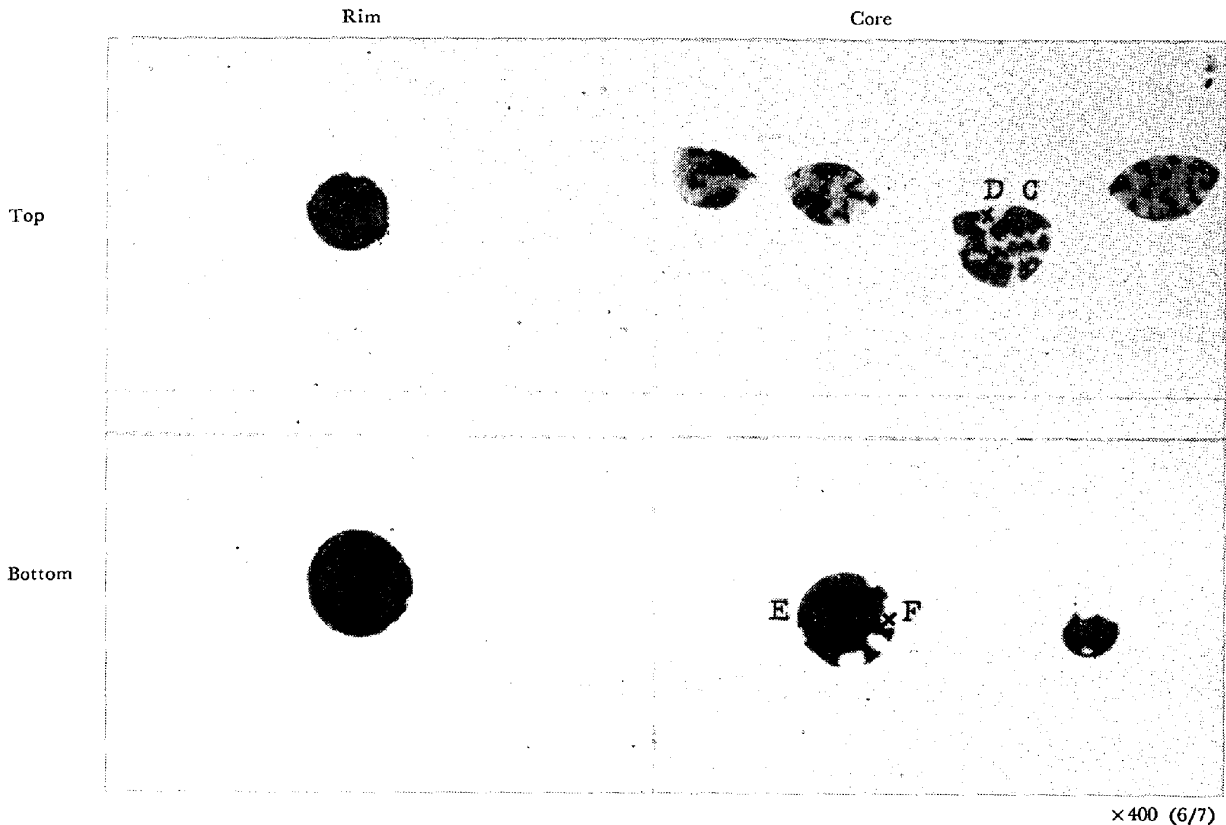


Photo. 9. Microstructures of non-metallic inclusions near surface of ingot J.

Table 5. X-ray microanalysis of non-metallic inclusions in core of ingot B and J.

Ingot	Point of analysis	Composition (%)			
		MnO	FeO	MnS	FeS
B	A	74.22	19.61	—	—
	B	67.54	31.39	—	—
J	C	64.88	31.00	—	—
	D	—	—	83.95	21.39
	E	67.44	22.98	—	—
	F	—	—	84.10	16.04

介在物は大部分が MnO(FeO)-MnS(FeS) の Oxy-sulfide であるのに対し、低硫リムド鋼塊 B では粒界に析出した単相酸化物 MnO(FeO) が主体をなしている。Photo. 8 および Photo. 9 に示したコア介在物の各点をスポット分析し Philibert の吸収補正⁹⁾をおこなった結果は Table 5 のとおりである。

低硫リムド鋼塊で硫化物系介在物が少ないのは予想どおりの結果であるが、酸化物系介在物が多いことはつぎのように説明される。前節でも述べたように低硫鋼では気液界面への S の濃縮が少ないために CO 生成反応は進行しやすいが、CO 発生場所は凝固前面に限られずコアからも多量の CO 気泡が発生する。その結果、通常のリム

ド鋼でみられるような適切なリミング・アクションにおける溶鋼の流動が乱され、凝固層の洗滌作用が弱まり酸化物系介在物量が増すものと考えられる。鋼塊 B および J の表層部連続試片について C の分布を調査した結果は Fig. 16 のとおりで、低硫リムド鋼塊 B では鋼塊肌近くを除いてリム層の C 落ちが大きいのはもちろん、コアにおいても取鍋値以下の C 含有量であり、bulk 溶鋼中からも多量の CO 発生がおこったことが明りようである。

つぎに、鋼塊 B および K から Fig. 13 に示すように採取した試片について、コアの大型介在物を中心に調査をおこなった。顕微鏡観察によつて清浄度を測定した結果は Fig. 17 のとおりで、低硫リムド鋼塊 B では硫化物系介在物はほとんど認められず、全清浄度は低くなつているが酸化物系介在物はいく分増加している。鋼塊コアの代表的介在物は Photo. 12 に示すとおりで、低硫鋼頭部コアでは MnO(FeO) の単相介在物が主であり、底部コアでは Mn-シリケートも認められる。一方、比較リムド鋼塊のコアでは大部分が MnO(FeO)-MnS(FeS) の Oxy-sulfide である。

続いてリムド鋼製品への影響の大きい大型介在物の分布を比較するために、スライム法によつて 53 μ 以上の介在物を抽出した。結果は Fig. 18 に示すとおりで、低硫リムド鋼塊の底部の大型介在物は比較材に比べて大幅

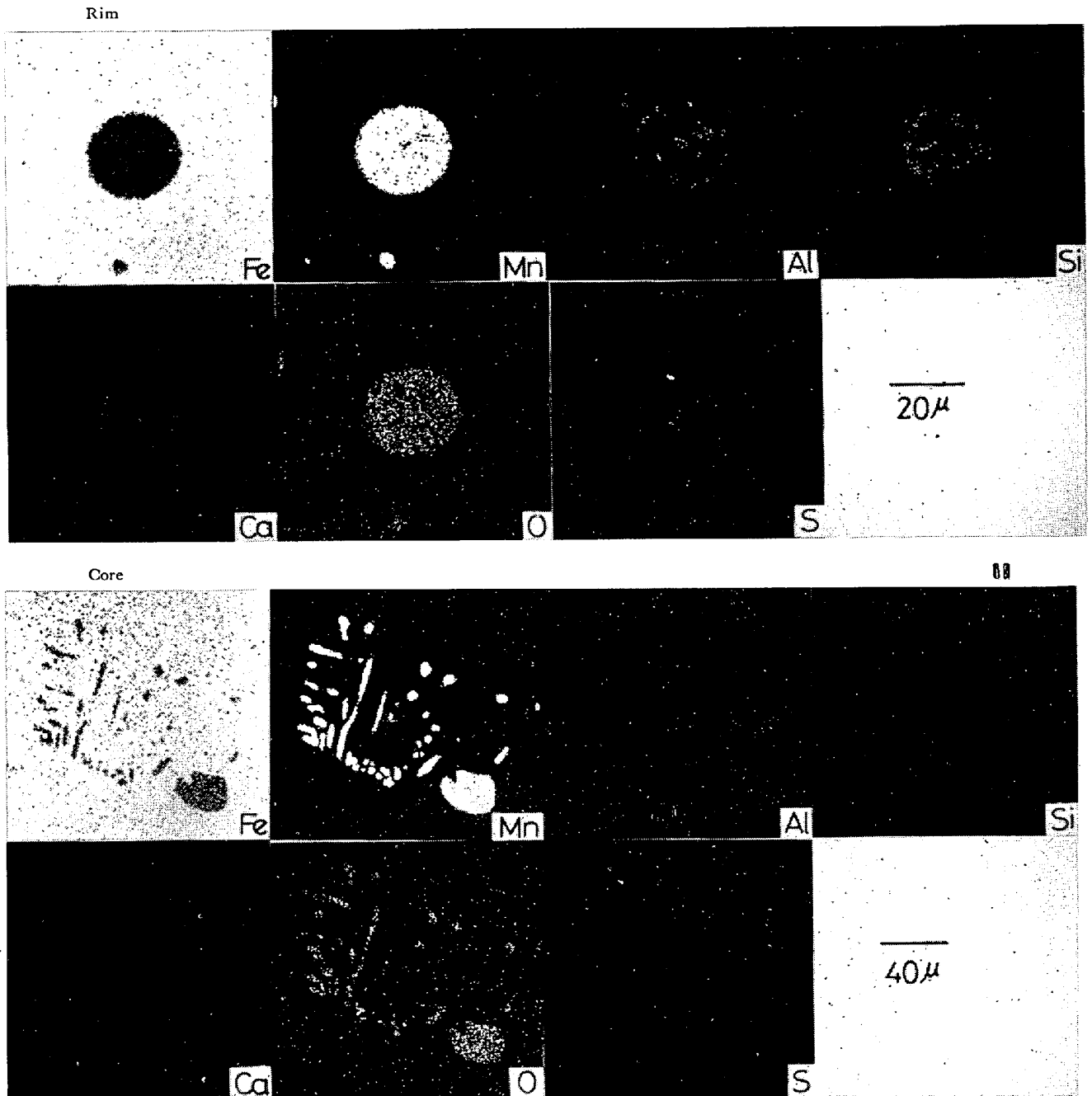


Photo. 10. X-ray images of non-metallic inclusions of ingot B.

に減少しており、とりわけ 208μ 以上の超大型介在物はきわめて少ない。鋼塊底部コアからの抽出介在物を平均して粒度別の分布を示すと Fig. 19 のとおりで、介在物径の小さい範囲では低硫鋼のほうが介在物量が多いが、介在物径が大きくなると低硫鋼の介在物量が少なくなっている。鋼塊底部コアの抽出介在物の化学分析によると MnO 、 FeO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 が主成分で、その組成を $\text{MnO}(\text{FeO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系状態図にプロットすると Fig. 20 のとおりでいずれも煉瓦溶損物などの外来介在物に鑄型内での二次脱酸生成物 $\text{MnO}(\text{FeO})$ が集合したも

のである³⁷⁾。

低硫リムド鋼塊において小型の介在物が多く、超大型の介在物がきわめて少なくなる現象は凝固時のリミングアクションによつて説明できる。すなわち、前述したように低硫鋼では凝固前面に限らずコアからも多量の CO 気泡が発生し、理想的な溶鋼の流動が乱されリミング・アクションによる洗滌作用が低下する結果、酸化物系介在物がスカムとして除去されがたく鋼塊内に残留する。さらに、低硫鋼では CO 反応が活発で溶鋼の低下が大きいため、リミング・アクション期に溶鋼表面からの O

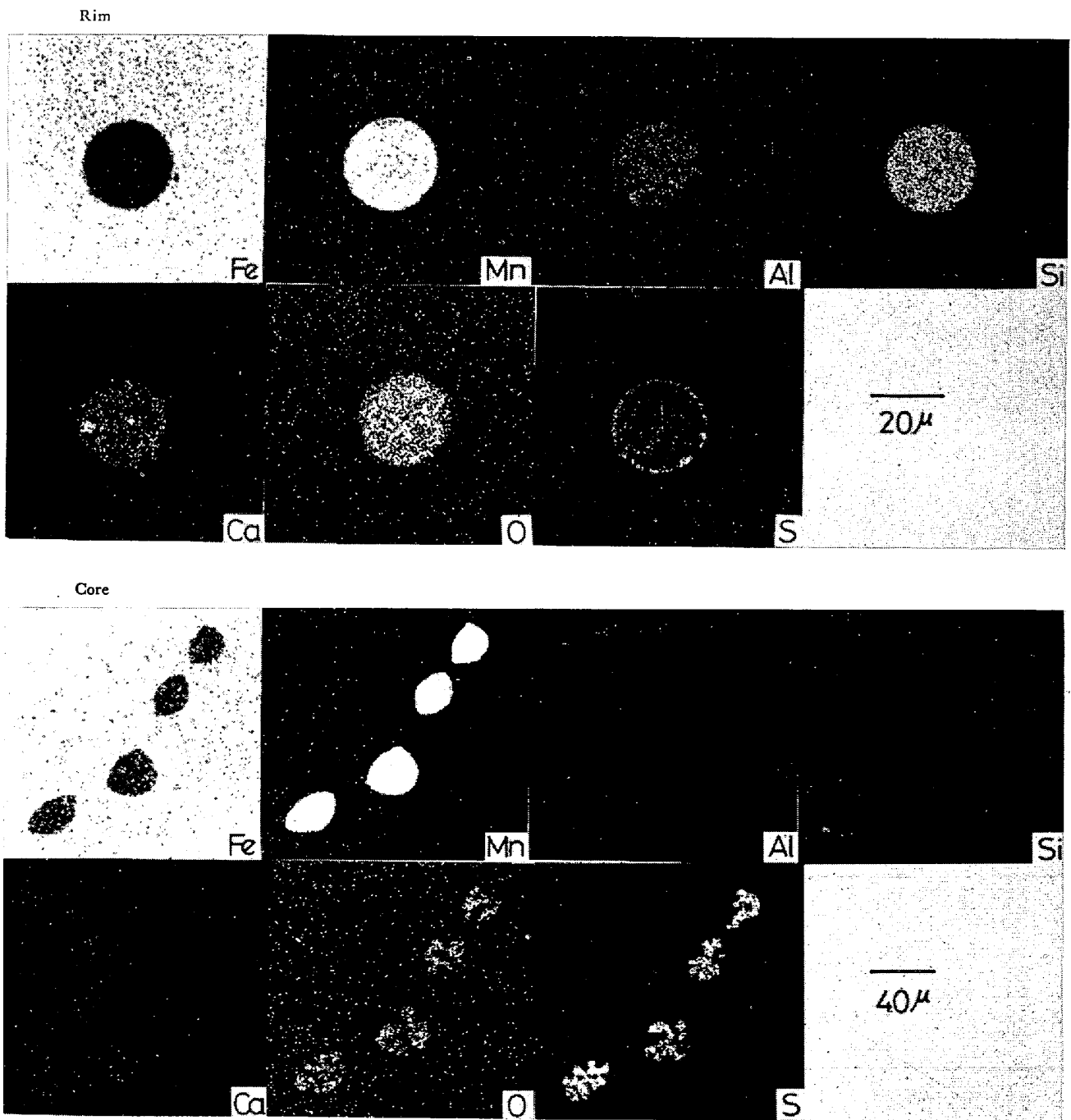


Photo. 11. X-ray images of non-metallic inclusions of ingot J.

の吸収が増して酸化物系介在物が多くなることも考えられる。一方、鑄型内での溶鋼の流動が弱いため介在物間の衝突凝集する傾向が小さく超大型介在物は少なくなると結論される。このような低硫リムド鋼塊における介在物分布の特徴はリミング・アクションを早期停止させるメカニカル・キャップド鋼塊の介在物分布と類似している³⁴⁾³⁸⁾³⁹⁾。

以上低硫リムド鋼塊の介在物分布を調査し、低硫鋼では予想どおり硫化物系介在物がきわめて少ないことを示した。さらに、低硫鋼ではリミング・アクションが弱い

ために酸化物系介在物はいく分多いが、鋼塊底部の超大型介在物は大幅に減少することを明らかにした。リムド鋼の多くは薄鋼板として使用され、この薄鋼板においては頭部濃厚偏析帯の硫化物および底部コアの超大型介在物による製品欠陥がしばしば問題となるので⁴⁰⁾、この点で低硫リムド鋼塊はきわめてすぐれた材料である。

4. 結 言

リムド鋼の凝固におよぼすSの影響を明らかにする目的で、溶銑を予備処理によって脱硫後転炉で溶製した低

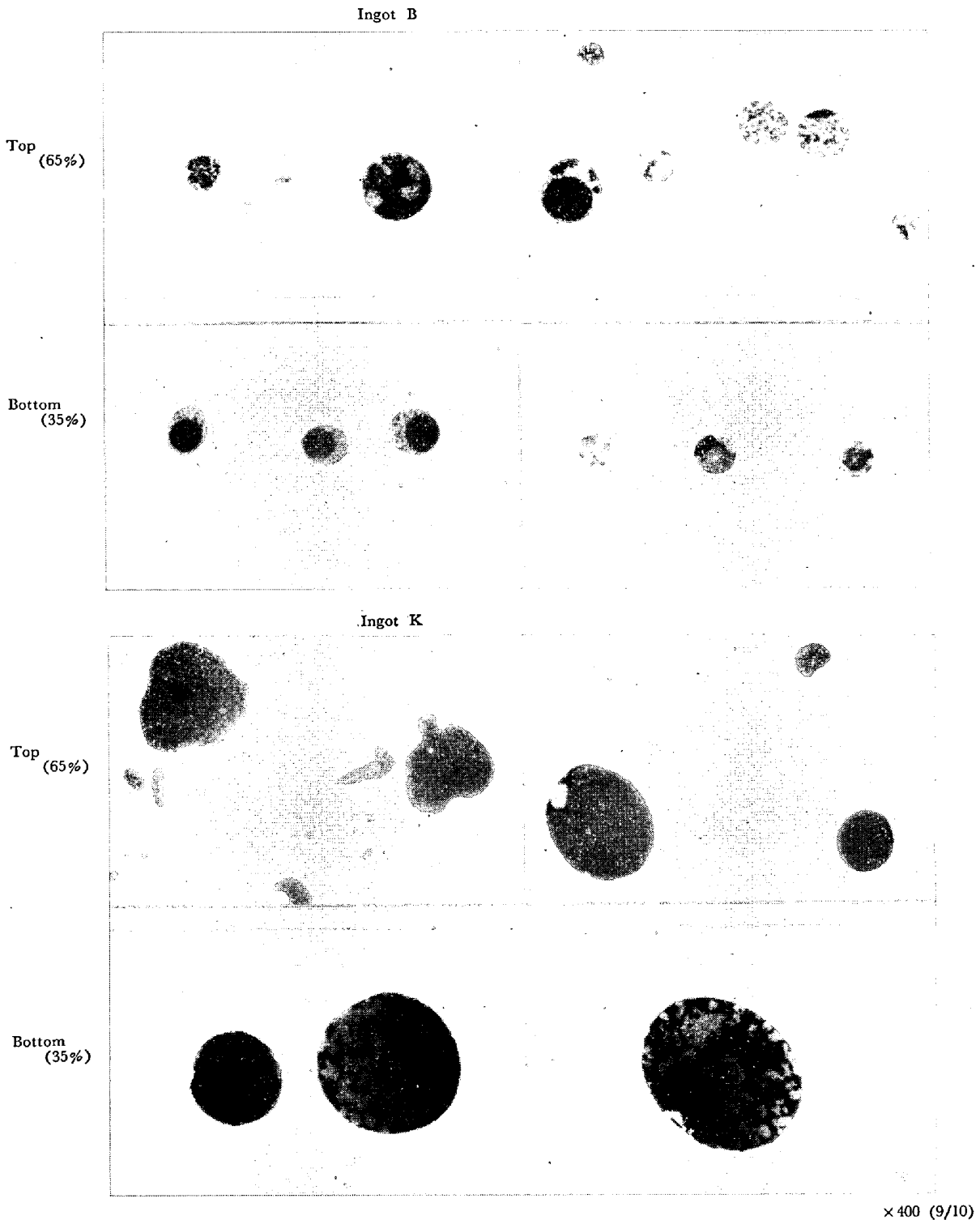


Photo. 12. Microstructures of non-metallic inclusions in ingot B and K.

硫リムド鋼塊の調査をおこない通常のリムド鋼塊の性状と比較検討しつぎのような結果を得た。

低硫リムド鋼においてはSの阻害作用が少なくCO気泡成長速度が大きくなるため管状気泡が少なくソリッド・スキンがきわめて厚い。しかし、凝固初期にはbulk溶鋼からも多量のCO気泡が発生しリミング・アクション

が弱まり、しかも溶鋼の表面張力が大きいためCO気泡の分離浮上のための臨界径が大となり、スキン・ホールが残留する傾向がある。さらに、低硫リムド鋼では溶鋼表面張力が大きいため、管状気泡内面に多量のMnO-FeO系介在物が捕捉される。

成分偏析に関しては、低硫鋼ではCO反応が活発なた

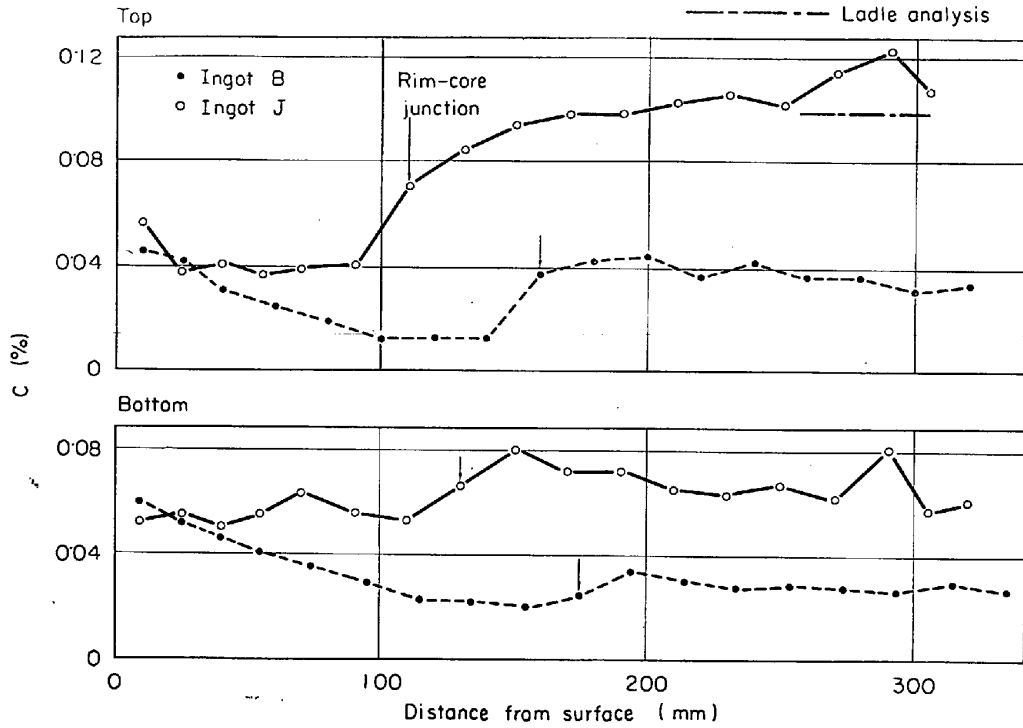


Fig. 16. Distribution of C near surface of ingot B and J.

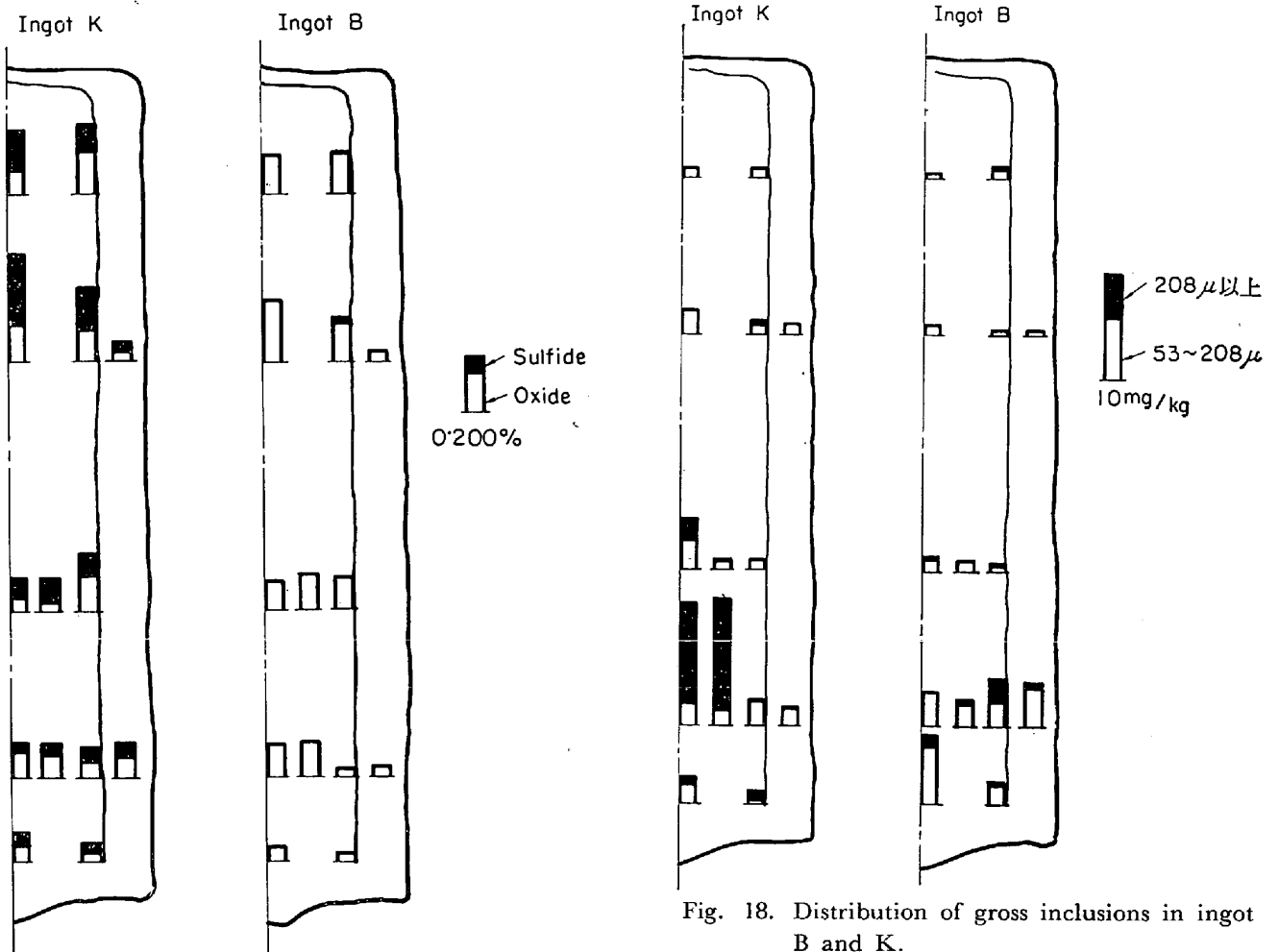


Fig. 17. Distribution of non-metallic inclusions in ingot B and K.

Fig. 18. Distribution of gross inclusions in ingot B and K.

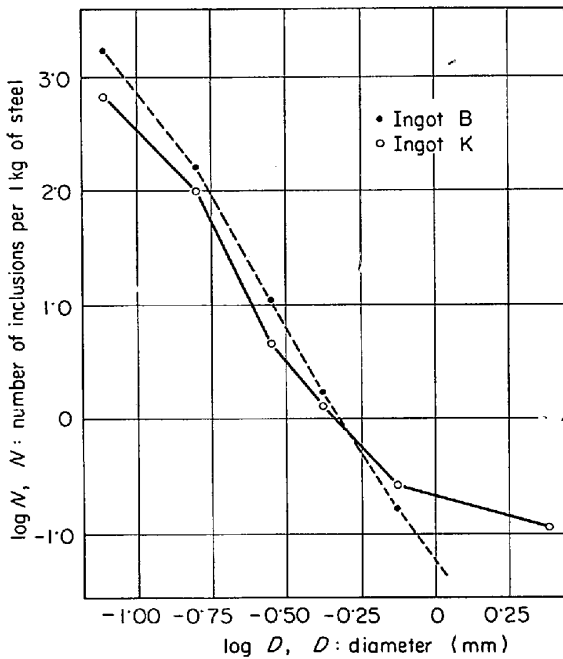


Fig. 19. Size distribution of inclusions extracted from bottom core of ingot B and K.

めりミング・アクションによる脱炭量が大きくなる傾向がある。Sの偏析は取鋼S含有量が低いために濃厚偏析部においても0.050%以下であるが、偏析率ではFe-S系平衡状態図からの予想に反して高値である。低硫鋼でSの偏析率が高いのはリム層形成期の一次偏析が大きいためであり、CO気泡の生成量が多いことがその原因である。

低硫リムド鋼塊では当然ながら硫化物系介在物はきわめて少ない。一方低硫鋼ではりミング・アクションが弱い酸化物介在物はいく分多いが、鋼塊底部の超大型介在物は大幅に減少している。

以上の低硫リムド鋼における鋼塊性状の特徴は薄鋼板用材料としてのすぐれた適性を示すものである。

文 献

- 1) K. K. ASCHENDORFF, K. KÖHLER, H. SCHROER, and B. ABEL: *Stahl u. Eisen*, 82(1962), p. 1356
- 2) 森永, 北川, 佐藤, 泉, 星野: *鉄と鋼*, 50(1964), p. 24
- 3) B. H. LEVINE and R. C. BINGHAM: *J. Metals*, 18(1966), p. 719
- 4) 菅沢, 池田, 丸川, 荒木: *鉄と鋼*, 53(1967), S 515
- 5) R.B.G. YEO: *J. Metals*, 19(1967), p. 23
- 6) 大久保, 榎井, 佐藤, 三好: *鉄と鋼*, 54(1968), S 77
- 7) 浅野, 佐伯, 塗, 大橋: *鉄と鋼*, 54(1968), S 526
- 8) 住友金属: 第46回製鋼部会資料, 鋼46-9(1970)

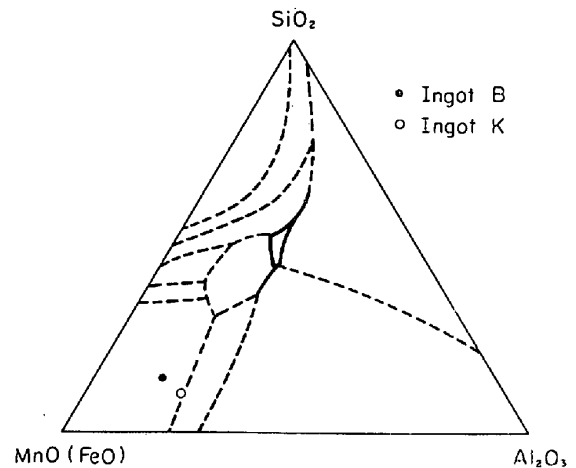


Fig. 20. Compositions of extracted inclusions in FeO(MnO)-Al₂O₃-SiO₂ system.

- 9) 小平: 縁付鋼塊の研究, (1937)
- 10) S. J. SMITH: *JISI*, 173(1953), p. 16
- 11) 加藤, 今井, 広瀬, 梶岡: *鉄と鋼*, 45(1959), p. 1139
- 12) P. NILLES, F. BECKER, and A. THILL: *Stahl u. Eisen*, 85(1965), p. 1025
- 13) 一戸, 森田, 梶岡, 神田: *鉄と鋼*, 51(1965), p. 1881
- 14) 八幡製鉄: 第37回製鋼部会資料, 鋼37-989(1967)
- 15) 菅沢, 池田, 丸川, 荒木: *住友金属*, 19(1967), p. 142
- 16) 大久保, 榎井, 佐藤, 若林, 三好: *日本鋼管技報* (1969) 45, p. 11
- 17) K. A. JOHNSTON, P. J. LAVER and B. P. BARNESLEY: *J. Australian Inst. Metals*, 11(1966), p. 204
- 18) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: *Trans. Met. Soc. AIME*, 227(1963), p. 844
- 19) 井上, 長: *鉄と鋼*, 52(1966), p. 1418
- 20) J. MATSUNO, S. OKANO, and H. OOI: *ICSTIS Preprints* (1970), p. 205
- 21) D. P. RODERICK: *Iron & Coal Trades Rev.*, 183(1961), p. 1073
- 22) 新日本製鉄: 第46回製鋼部会, 鋼46-13(1970)
- 23) D. POHL: *Giesserei*, 26(1956), p. 833
- 24) 門間, 須藤: *日本金属学会誌*, 24(1960), p. 611
- 25) K. GRÜTTER and B. MARINECK: *Arch. Eisenhüttenw.*, 25(1954), p. 447
- 26) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: *J. Phys. Chem.*, 59(1955), p. 557
- 27) 丹羽, 下地, 伊藤: *学振* 19委, No 4668(1957)
- 28) 堀籠, 斎藤: *学振* 19委, No 8931(1969)
- 29) A. HAYES and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, 135(1939), p. 85
- 30) J. A. BURTON, R. C. PRIM and W. P. SLICHTER: *J. Chem. Phys.*, 21(1953), p. 1987

-
- 31) 松野, 今井: 学振19委, No 8283 (1966)
- 32) G. DERGE: Basic Open Hearth Steelmaking, (1964)
- 33) 川合: 日本金属学会誌, 20(1956), p. 514
- 34) H. HOFF, H. LESSIG, and G. MASING: Stahl u. Eisen, 76(1956), p. 1442
- 35) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 47(1961), p. 1520
- 36) J. PHILIBERT: X-ray Optics and X-ray Microanalysis, (1963)
- 37) 北川, 伊藤: 鉄と鋼, 51(1965), p. 807
- 38) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 49(1963), p. 1423
- 39) 浅野, 大橋, 塗: 鉄と鋼, 54(1968), p. 643
- 40) K. MORINAGA, S. IZUMI, H. HIROTANI, and Y. ITOH: Tetsu-to-Hagané Overseas, 4 (1964), p. 35
-