

技 術 報 告

UDC 620.192.45 : 536.421.4

凝固過程における大型非金属介在物の挙動*

久芳 正義**・田阪 興**・伊藤 幸良**・前出 弘文**

Behavior of Large Inclusions during Solidification of Ingots

Masayoshi KUBA, Kou TASAKA,
Yukiyoshi ITOH, and Hirobumi MAEDE

Synopsis:

An investigation was made of distributions and chemical compositions of large inclusions in rising capped steel, Al semi-killed steel, and Al-Si killed steel ingots, and the origin and behavior of the large inclusions during solidification of ingots were clarified.

The large inclusions are formed as a result of the coagulation of the deoxidation product in the mold to the exogenous inclusion such as the steelmaking slag and the erosion product of refractories, and the deoxidation product in the ladle.

The ratio of the mold deoxidation product in the large inclusions increases as the size of the large inclusions decreases.

(Received Sept. 27, 1971)

1. 結 言

鋼塊の大型非金属介在物は成品に各種の重大な欠陥をもたらすために、その生成機構の解明と防止対策の確立を目的として数多くの研究がなされてきている。しかしながら、この大型非金属介在物の生成に関与していると考えられる製造上の要因は非常に多岐にわたっており、問題の解決を困難にしている。とりわけ、凝固過程における非金属介在物の挙動については、非常に多くの考え方が提案され、その機構も明らかにされつつあるがいまだ不明の点も多い。

本報告では、非金属介在物の大きさとその組成の関係を検討することによって凝固過程での挙動を究明した。

2. 供試鋼塊および試験方法

供試鋼塊は Table 1 に示す条件で製造したキャップド鋼塊、Al セミキルド鋼塊およびキルド鋼塊で、6 t ~ 17 t の角型および扁平鋼塊 4 本である。鋼塊 A は下注キャップド鋼塊で大型介在物が多いと考えられている低温で注入した¹⁾。鋼塊 B および鋼塊 C は Al セミキルド鋼塊で、収縮孔分散の目的で完全凝固前に倒立した鋼塊である²⁾。鋼塊 D は銑型で Al 脱酸を行なった Al-Si キルド鋼塊である。

各供試鋼塊を Fig. 1 の要領で切断し、A 面および B 面についてサルファープリント、マクロ腐蝕および化学分析を実施して偏析および凝固組織を調査した。続いて、各鋼塊から 8~14 ケのスライム法のための約 4 kg の試片を採取し、大型非金属介在物の調査を行なった。すなわち、10% 塩化第一鉄水溶液を電解液とし、電解電圧およそ 10V、電解電流 10~20A で電解した。電解残渣から、水籤、磁選などにより 53 $\mu\phi$ 以上の大型非金属介在物を抽出し、介在物の分布、組成を調べた。介在

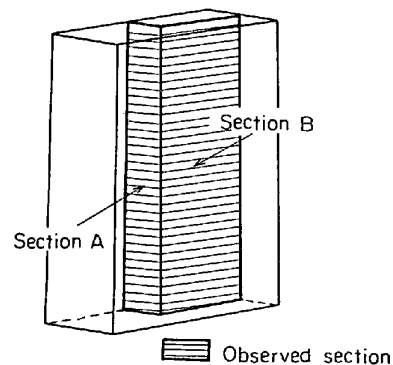


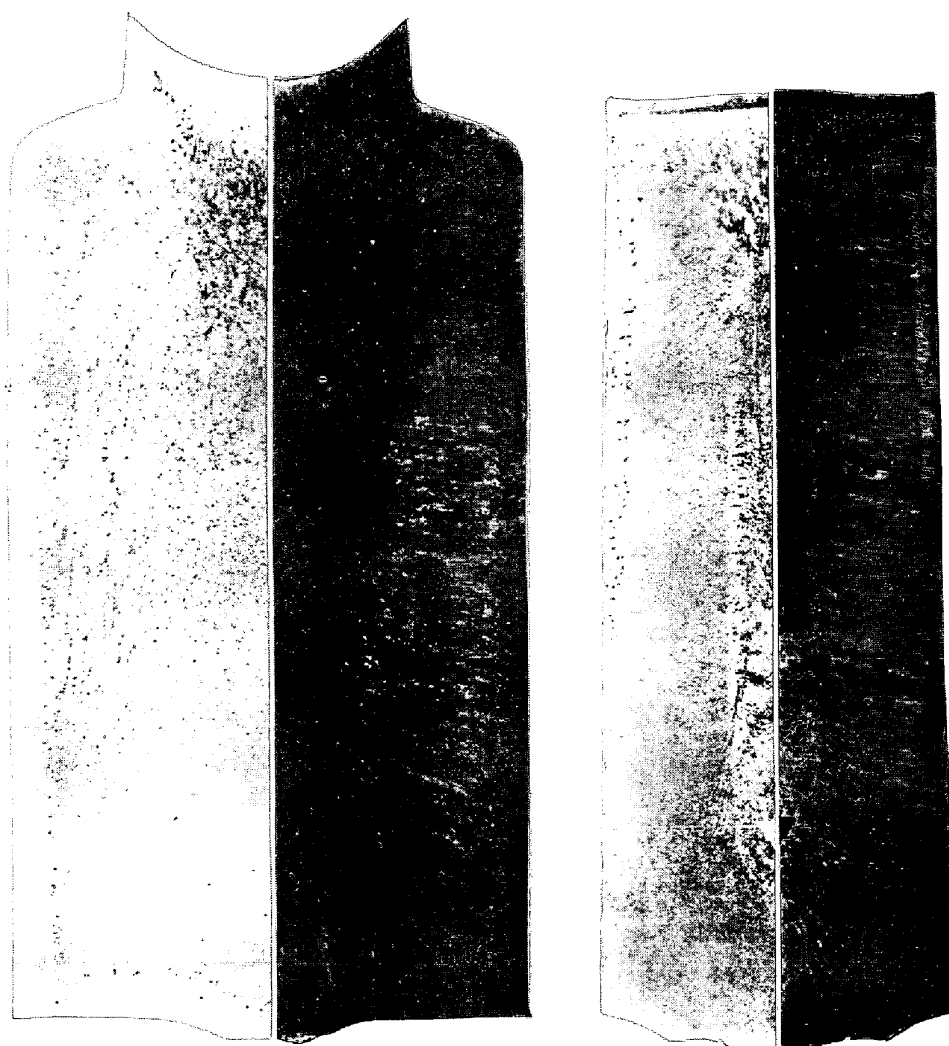
Fig. 1. Cutting section of ingot.

* 昭和 46 年 4 月本会講演大会にて発表
昭和 46 年 9 月 27 日受付

** 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所

Table 1. Data of ingots.

| Ingot | Ladle analysis (%) | | | | | Ladle addition (kg/t) | | | Al in mold (g/t) | Ingot weight (t) | Remarks |
|-------|--------------------|------|------|-------|-------|-----------------------|-------|-----|------------------|------------------|-------------------------------|
| | C | Si | Mn | P | S | Fe Mn | Fe-Si | Al | | | |
| A | 0.11 | 0.01 | 0.40 | 0.016 | 0.018 | 3.4 | 0 | 0 | 0 | 13.7 | Rising capped steel |
| B | 0.19 | 0.01 | 0.81 | 0.012 | 0.017 | 10.6 | 0 | 0.3 | 35 | 17.4 | Inverted Al semi-killed steel |
| C | 0.21 | 0.01 | 0.79 | 0.014 | 0.017 | 10.2 | 0 | 0.2 | 35 | 17.4 | Inverted Al semi-killed steel |
| D | 0.11 | 0.12 | 0.40 | 0.018 | 0.013 | 4.2 | 2.3 | 0 | 68 | 6.6 | Al-Si killed steel |



Ingot A (Section B)

Ingot B (Section A)

Photo. 1. Sulfur prints and macro-structures of ingots.

物の調査は、顕微鏡観察、アルカリ溶融-原子吸光光度法による化学分析、およびX線マイクロアナライザーによる定量分析などで行なった。

3. 試験結果および考察

3.1 供試鋼塊の一般性状

スライム法のための試片を採取した供試鋼塊縦切断面

のサルファープリントと凝固組織を Photo. 1~Photo. 2 に示す。

鋼塊A (下注キャップド鋼塊) は早期に蓋打ちしているので偏析の程度は軽微であり、低温注入のためにスキンも非常に健全なすぐれた内部性状を示している。

鋼塊Bおよび鋼塊C (倒立 Al セミキルド鋼塊) はともにも鋼塊倒立によって収縮孔が底部へ移行し、偏析帯も



Photo. 2. Sulfur prints and macro-structures of ingots.

分散している。鋼塊倒立までに凝固が終了した部分の性状は凝固組織，気泡の分布および偏析いずれも典型的な Al セミキルド鋼塊の性状を示している。

鋼塊 D (Al-Si キルド鋼塊) は，鋳型に溶鋼が注入されるまでは Si キルド鋼であり，その後，注入時に Al による脱酸が行なわれているが，凝固組織についてみると，通常観察される鋼塊底部中央の沈殿晶の形成が不明確で，柱状晶が軸心まで発達しているのが特徴である。さらに逆 V 偏析が鋼塊の頭部から底部まで一本で連続していることも特異である。

3.2 大型非金属介在物の分布

Fig. 2 にスライム法で抽出した $53\mu\phi$ 以上の大型非金属介在物の分布を， $53\sim 208\mu\phi$ の介在物と $208\mu\phi$ 以上の介在物に分けて重量%で示した。

鋼塊 A (下注キャップド鋼塊) では鋼塊底部中央に大型非金属介在物が集積しており，従来リムド鋼塊，キャップド鋼塊について報告されている結果^{3)~5)}と同様の分

布を示している。とくに，この鋼塊は低温の下注注入を行なっているため底部の大型非金属介在物の集積の程度はきわめて高くなっている。鋼塊の最終凝固位置にあたる頭部中央では顕微鏡で観察される小型の非金属介在物は非常に多いが，スライム法で抽出される大型の非金属介在物は少ない。リム層内部では，大型，小型の非金属介在物ともに少ない。

鋼塊 B および鋼塊 C (Al セミキルド鋼塊) では鋼塊の表層部で $53\mu\phi\sim 208\mu\phi$ の非金属介在物が多い傾向を示し，とくに鋼塊頭部で大型非金属介在物が多くなっているが，鋼塊中央部では全般に大型介在物は少ない。従来，セミキルド鋼塊では表層部の柱状晶領域と鋼塊底部に大型非金属介在物が集積しやすいことが報告されているが⁶⁾，鋼塊底部での大型非金属介在物の集積はみられない。鋼塊倒立によって分散したものと考えられる。

鋼塊 D (Al-Si キルド鋼塊) の大型非金属介在物の分布は，鋼塊 B，鋼塊 C と同じく鋼塊表層部に多く，とく

に頭部で非常に多い。しかし一般に報告されている^{7)~9)}鋼塊底部中央で大型介在物の集積がみられない。この鋼塊では、鑄型で Al 脱酸を行なっており、生成する非金属

介在物が Al₂O₃ であること、さらに凝固までに時間のかかる部分では Al による silicate の還元が進むことなどにより、非金属介在物がスライム法によって抽出し

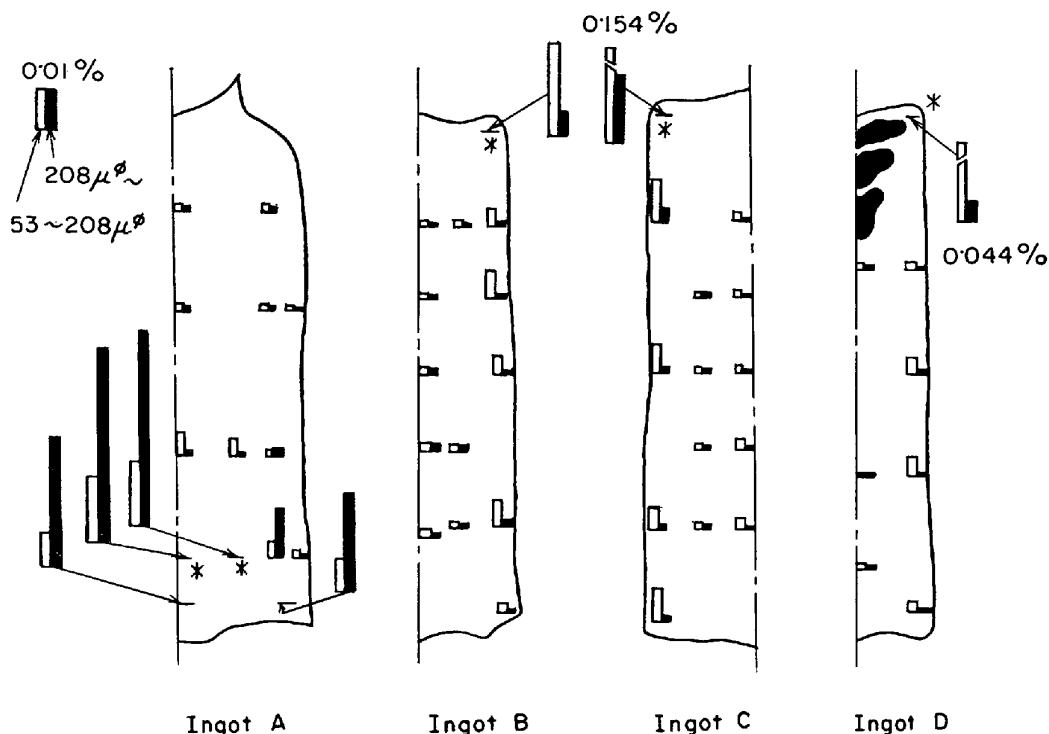


Fig. 2. Distributions of large inclusions.

Table 2. Chemical composition of extracted inclusions.

| Ingot | Position | Size (μ^{ϕ}) | Chemical composition (%) | | | | |
|------------|----------------|-----------------------|--------------------------|-------|------------------|--------------------------------|------|
| | | | FeO | MnO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO |
| A | Bottom-center | 53 ~ 104 | 13.91 | 46.97 | 11.54 | 7.22 | 2.14 |
| | | 104 ~ 208 | 13.12 | 43.47 | 20.38 | 7.07 | 1.54 |
| | | 208 ~ 351 | 13.06 | 42.00 | 24.37 | 10.00 | 1.28 |
| | | 351 ~ 495 | 11.69 | 39.32 | 25.24 | 11.01 | 1.16 |
| | | 495 ~ 991 | 10.59 | 35.28 | 28.47 | 12.96 | 1.06 |
| | 991 ~ 3962 | 9.37 | 31.31 | 31.49 | 15.70 | 0.98 | |
| | Bottom-core | 53 ~ 104 | 15.60 | 45.00 | 15.00 | 10.00 | 2.10 |
| | | 104 ~ 208 | 13.60 | 48.50 | 20.00 | 20.80 | 1.40 |
| | | 208 ~ 351 | 13.60 | 47.00 | 24.00 | 14.70 | 0.90 |
| | | 351 ~ 495 | 12.00 | 40.00 | 24.00 | 13.00 | 1.00 |
| 495 ~ 991 | | 8.60 | 32.00 | 34.00 | 21.80 | 0.30 | |
| 991 ~ 3962 | 9.86 | 31.65 | 30.45 | 15.98 | 0.93 | | |
| B | Top-subsurface | 53 ~ 104 | 2.26 | 35.07 | 11.28 | 30.08 | 3.95 |
| | | 104 ~ 208 | 3.05 | 34.85 | 12.55 | 28.24 | 4.48 |
| | | 208 ~ 351 | 2.62 | 35.20 | 13.10 | 24.02 | 4.67 |
| | | 351 ~ 3962 | 1.25 | 32.20 | 10.40 | 18.50 | 4.19 |
| C | Top-subsurface | 53 ~ 104 | 3.24 | 41.31 | 14.11 | 21.16 | 2.26 |
| | | 104 ~ 208 | 2.51 | 40.70 | 16.36 | 20.41 | 3.08 |
| | | 208 ~ 351 | 3.06 | 40.22 | 16.89 | 16.89 | 2.03 |
| | | 351 ~ 3962 | 3.67 | 40.04 | 17.47 | 15.59 | 2.13 |
| D | Top-subsurface | 53 ~ 104 | 6.69 | 26.28 | 33.31 | 23.55 | 5.12 |
| | | 104 ~ 208 | 4.53 | 29.10 | 36.81 | 17.83 | 6.37 |
| | | 208 ~ 3962 | 4.76 | 32.36 | 41.85 | 11.91 | 7.70 |

難い形態となつていることなども原因の一つと考えられる。

3.3 大型非金属介在物の組成および粒度との関係

各供試鋼塊の大型非金属介在物集積部の抽出介在物について粒度別の組成を検討した。Fig. 2に*印で示したごとく、鋼塊Aでは鋼塊底部中央から2カ所、鋼塊B~Dについては鋼塊頭部表層部を選び、各粒度別に非金属介在物の化学分析を行なつた。結果をTable 2に示す。鋼塊Aでは非金属介在物の粒度が小さくなるほど、FeOおよびMnOが増加し、鋼塊B~Dは粒度が小さくなるに従いAl₂O₃が増加している。

これらの結果をMnO(FeO, CaO)-SiO₂-Al₂O₃三元組成図にプロットするとFig. 3のごとくなる。

鋼塊A(下注キャップド鋼塊)の介在物は耐火物組成とMnOコーナーを結ぶ組成範囲に分布しており、非金属介在物粒度が小さくなるにしたがい、MnOコーナーに近づいている。Photo. 3の(a)と(b)に150μφ, 400μφ前後の大きさの非金属介在物の顕微鏡写真を示した。Mn-silicate地にMnOが析出しており、粒度が小さくなり、MnO, FeOの増加にしたがい、析出の程度も大きくなつている。

鋼塊Bおよび鋼塊C(Al-セミキルド鋼塊)の非金属介

在物はいずれも、およそspessartite領域からMnO·Al₂O₃にかけて分布しており、非金属介在物粒度が小さくなるほどMnO·Al₂O₃に近づいている。Photo. 3の(c)にAl-セミキルド鋼塊の代表的な大型介在物の写真を示した。Mn-silicate地にGalaxiteの析出がみられる。

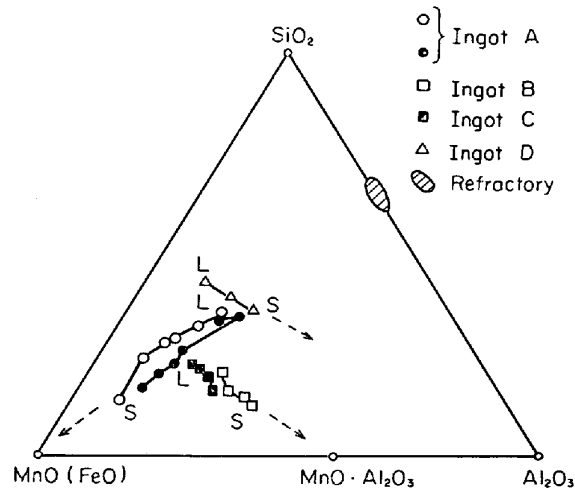
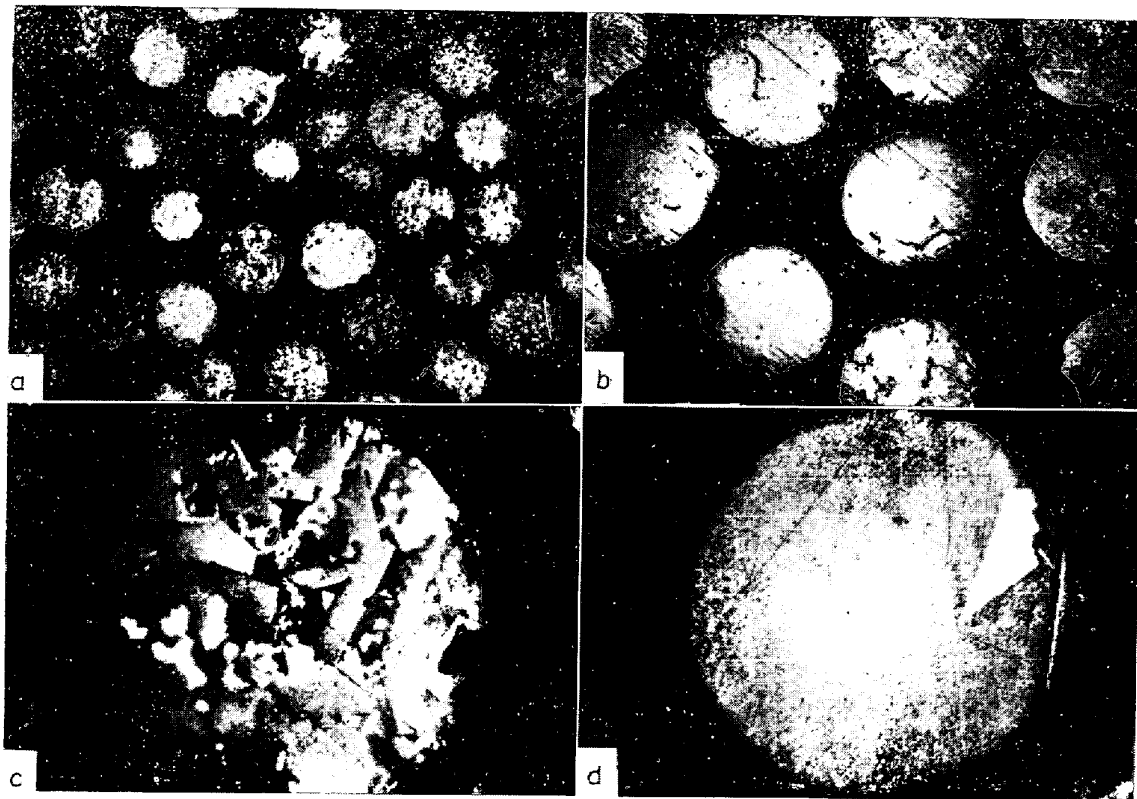


Fig. 3. Chemical compositions of extracted inclusions. (L : Large inclusions, S : Small inclusions).



a) ~ b) Ingot A, c) Ingot B, d) Ingot D

×400 (6/7)

Photo. 3. Micro-structures of extracted inclusions of ingots.

鋼塊D (Al-Si キルド鋼塊)の非金属介在物も、およそ spessartite 領域と Al_2O_3 コーナーを結ぶ線上に分布しており、非金属介在物粒度の減少にともなつて Al_2O_3 が増加している点は、Al セミキルド鋼塊の現象とよく似ている。ただ、この鋼塊では大型介在物の組成に占める SiO_2 の割合が鋼塊 B, C にくらべて高くなつており、鋼塊 B, C が $MnO \cdot Al_2O_3$ と spessartite を結ぶ線上に分布しているのに対して、 Al_2O_3 コーナーと spessartite を結ぶ線上にあることが特徴である。Photo. 3 の (d) にこの鋼塊の代表的な大型非金属介在物の例を示した。Mn-silicate 地に corundum が析出している。

いずれの鋼塊の抽出介在物においても、介在物粒度とともに組成がほぼ直線的に変化しているのが観察される。

3.4 大型非金属介在物の起源と凝固過程の挙動

キャップド鋼塊では、製造の全過程をとおして Al および Si の使用はなく、凝固の進行にともなつて形成される二次脱酸生成物は MnO および FeO である。 Al_2O_3 と SiO_2 については凝固過程での変化は考えられないので、両者の比は外来介在物の起源を考察する場合の指標となる。鋼塊Aの大型非金属介在物組成は、Fig. 3 に示したごとく耐火物組成と MnO コーナーを結ぶ線上に分布しており、 Al_2O_3 と SiO_2 の比が耐火物のそれとほぼ同一であり、溶鋼による耐火物の溶損が非常に大きく寄与していることが結論できる。さらに Al セミキルド鋼塊についても、Si の添加はないので大型介在物は耐火物、スラグなどに起源をもつ外来の非金属介在物であると推定される。一方、Al-Si キルド鋼塊では、これらの外来介在物のほかに、取鍋での Si 添加による脱酸生成物の寄与のために大型非金属介在物に占める SiO_2 の割合が高くなつたものと考えられる。

これらはいずれも鑄型に注入される以前に溶鋼中に存在している非金属介在物である。これに加えて抽出介在物の粒度別組成の特徴は、鑄型内脱酸生成物および凝固過程での二次脱酸生成物の寄与が大きいことを示していると考えられる。

すなわち、キャップド鋼塊では前述のごとく二次脱酸生成物は FeO, MnO であり、鑄型で Al を添加した Al セミキルド鋼塊と Al-Si キルド鋼塊では、おのおのその酸素水準によって、Alセミキルド鋼塊では galaxite が、Al-Si キルド鋼塊では corundum が脱酸生成物として形成される。各鋼塊の大型非金属介在物組成が、それぞれの鑄型内脱酸生成物組成へ向かう線上に分布し、介在物粒度が小さなものほど、おのおの鑄型内脱酸生成物組成に近づいていることは、凝固過程での鑄型内脱酸

生成物の影響が大きいことを示している。

凝固過程に形成される二次脱酸生成物、および鑄型内脱酸生成物は、溶鋼中にすでに存在している非金属介在物に比較して小さいと考えられるので、これらの両者が凝集成長する際には、比表面積の大きい粒径の小さい外来の非金属介在物ほど、これに鑄型内脱酸生成物が付加した場合、鑄型内脱酸生成物の寄与する程度が大きくなると考えられる。

従来から、リムド鋼塊やキャップド鋼塊では、リミングアクション継続時間が長いほど鋼塊に存在する非金属介在物が大きくなることから、非金属介在物の凝集成長が起こることが報告されているが⁵⁾¹⁰⁾、抽出介在物の粒度別組成の変化の特徴は、介在物組成の点から、凝固過程での介在物の凝集成長を明らかにしている。

さらに、この凝固過程での介在物の凝集成長は、すでに非金属介在物として形成されているもの同志の衝突による凝集成長であると考えられる。Table 3 に鋼塊A、底部中央の抽出介在物の粒度別の MnO と FeO の比を示した。粒度にかかわらず一定値を示すことが特徴である。一方、粒度別にみた介在物中に占める SiO_2 の割合は 10~30% まで変化しており、 Al_2O_3 を無視して MnO, FeO の活量を比較すると Fig. 4 に示すごとく、 a_{MnO}/a_{FeO} は粒度の大きい介在物では約 2.0 から小さいも

Table 3. MnO/FeO of extracted inclusions.

| Size ($\mu\phi$) | 53 ~104 | 104 ~208 | 208 ~351 | 351 ~495 | 495 ~991 | 991 ~3962 |
|--------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| MnO/FeO | 3.38 | 3.31 | 3.22 | 3.36 | 3.33 | 3.34 |

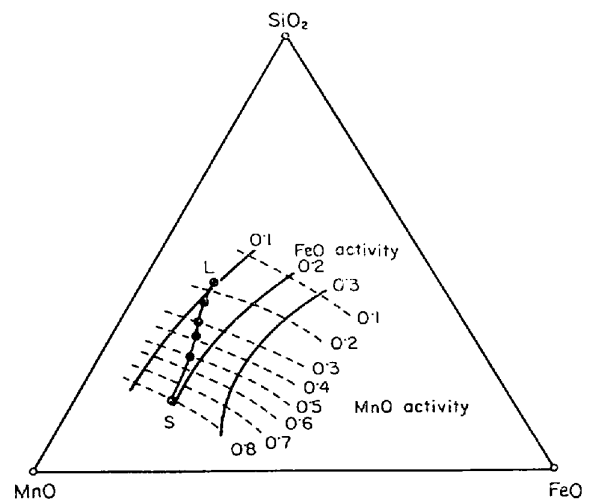


Fig. 4. Activities of MnO, FeO in extracted inclusions. (L : Large inclusions, S : Small inclusions)

のでは約4.5まで変化する¹¹⁾。したがって、既存の非金属介在物表面への、酸素および脱酸元素の拡散成長を考えた場合には、介在物中の MnO と FeO の割合は大幅に変化するはずである。

以上の検討によつて、大型介在物は、鑄型へ注入される以前に溶鋼中に存在していた非金属介在物に、鑄型内脱酸生成物が溶鋼の動きによつて凝集成長したものであることが明らかとなつた。

4. 結 言

下注キャップド鋼塊、Al セミキルド鋼塊、Al-Si キルド鋼塊中の大型非金属介在物の分布の特徴および粒度別組成を検討し、大型非金属介在物の生因、凝固過程における挙動を明らかにした。

すなわち、大型非金属介在物は、スラグ、耐火物溶損物などの外来介在物および取鍋脱酸生成物に、鑄型内脱酸生成物が付加したものである。この鑄型内脱酸生成物の付加の程度は、介在物粒の小さいほうが大きい。

文 献

- 1) 岡崎, 香月, 越川: 鉄と鋼, 55 (1969), p. S 525
- 2) 田島, 田阪, 伊藤, 鈴木: 鉄と鋼, 54 (1968), p. S 82
- 3) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1423
- 4) H. HOFF and H. LESSING: Stahl u. Eisen, 76 (1956), p. 1442
- 5) 浅野, 大橋, 塗: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 643
- 6) 森永, 大庭, 伊藤: 富士製鉄技報, 12 (1963), p. 436
- 7) J. R. BLANK and F. B. PICKERING: The Solidification of Metals, ISI Spec. rep. No 110 (1967), p. 370
- 8) 満尾, 小池, 堀籠, 斎藤, 北村: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 505
- 9) 成田, 伊藤, 田中, 松本: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1199
- 10) 北川, 伊藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 807
- 11) G. W. HEALY: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 207

【質問】 金材技研 郡司好喜

①凝固過程で介在物が成長する過程は、1) すでにあ

る介在物の表面にOと脱酸剤が拡散する、2) 発生した二次介在物が凝集する、のいずれと考えているか。

②比表面積の大きい、小さな介在物が凝集しやすいという根拠は何か。

【回答】

①介在物同志の衝突による凝集成長を考えている。たとえば、キャップド鋼塊では、抽出介在物中の二次脱酸生成物成分、MnO, FeO の比が、すでに存在する介在物組成に無関係に一定値を示すことから、溶鋼組成にのみ依存して、独立に生成していることが推定される。

②小さな介在物が凝集しやすいとは必ずしも考えてはいない。既存の介在物に比較して、二次脱酸生成物は一般に小さいと考えられるので両者が凝集した場合に、既存の介在物が小さいほど、二次脱酸生成物の寄与が大きくなると考えている。

【質問】 住友金属 瀬山吉之助

①鑄型脱酸生成物(二次酸化物)は注入流の空気酸化も含まれているか。

②含まれていないなら注入流の空気酸化の影響についてどう考えるか。

【回答】

含まれていない。注入流の空気酸化による酸化物も、キルド鋼などでは十分存在すると考えるが、本研究では外来介在物として考えており、とくにこれを分離して検討はしていない。

【質問】 日本鋼管 宮下芳雄

Fig. 3の結果によると、鋼塊中存在する大型介在物は鑄型に注入された時期にすでにこの大きさになっており、凝固過程における凝集、成長という過程を考慮する必要はないと考えられるが、そのようにとつてよいか。

【回答】

Fig. 3の結果は、外来の介在物がすでに幅のある粒度分布をもち、それが、凝固過程で二次脱酸生成物との凝集成長を行なつた結果を示している。もちろん、外来介在物同志の凝集、二次酸生成物同志の凝集など種々の場合を考えなければならぬが、これらの各種の凝集が同じチャンスで起こると考えると、Fig. 3の結果は大型介在物に対する二次脱酸生成物の寄与が大きいことを示している。

【質問】 大同製鋼 吉田博康

大型介在物の生成には溶鋼温度の影響が大きいですが、今回の実験における、出鋼前、注入流温度の条件はどうだったか。

【回答】

吹止温度は次のとおりである。鋼塊A: 1605°C, 鋼塊B: 1590°C, 鋼塊CおよびD: 1585°C. なお、注入流温度は測定していない。