

.....
論 文

UDC 621.74.047 : 620.192.45 : 669.14-147

連続鋳造における空気酸化と大型非金属介在物の生成*

松永吉之助**・波木 周和**・荒木 泰治***

The Air Reoxidation and the Formation of Large Inclusions in Continuous Casting Process

Kichinosuke MATSUNAGA, Chikakazu NAMIKI, and Taiji ARAKI

Synopsis:

A study was made of non-metallic inclusions in medium or high carbon steel billets which were cast by the six strands S-type continuous casting machine of Kokura Works, Sumitomo Metal Ind., Ltd. The way of avoiding large silicate inclusions was also investigated.

As the result, the reoxidation by air during casting was found to be detrimental in producing high quality steel grades by continuous casting. Many kinds of large silicates even if they are chemically unstable can exist in large quantity when the tundish stream was not protected from air.

In order to avoid those silicates, it was shown that the oxygen content of the atmosphere around the stream must be maintained under 0.8%. The mechanism of the silicate formation and its growth are discussed on the basis of the test results.

(Received Mar. 25, 1972)

1. 緒 言

連続鋳造による鋼片の製造は、原価低減と作業の合理化の面からますます必要度を高めている。したがって連続鋳造鋳片の品質向上に対する技術は、今後の生産量の増大に伴う適用鋼種の拡大のために非常に重要な課題である。なかでも、鋼中非金属介在物は鋼材の品質を決定する第一の要素であり、連続鋳造における一つの障害でもある。従来、連続鋳造法に関する報告は数多くあるが、品質とくに非金属介在物の防止対策に関して述べたものは少ない。そのうち KENNEY¹⁾ は Si 脱酸 0.50%C 鋼の鋳込みにおいてタンディッシュの注入流を酸化から完全に保護すべきことを強調した。ついで IRWIN ら²⁾ も湾曲型連鋳機で大型介在物が鋳片上面側に偏在することを示し、種々の脱酸方法の変更よりもタンディッシュ注入流の酸化防止がもつとも効果的な介在物防止法であることを述べている。一方森ら³⁾ は鋼中成分、脱酸法、パウダー、浸漬ノズルなどの各種要因について広く検討し、それぞれの効果を示した。これらの三者に共通している要点はタンディッシュから鋳型への注入流の空気酸化にある。現在そのために浸漬ノズルが広く用いられているが、それが必ずしも最善の方策ともいい難い面もある。そこでこ

の際注入流の空気酸化の影響を的確に表現し、介在物防止の面で実際上どの程度の雰囲気調整が必要であるかを明らかにする必要がある。また鋼中脱酸元素と存在する介在物との関係についても実態を明確にし、その解明を要する点が残されている。

本報告は住友金属工業小倉製鉄所のコンキャスト S 型 6 スtrand 連鋳機にて製造した 110 mm φ 鋳片での介在物の実態と、その防止対策と関連して空気酸化現象について検討を行なったものである。

2. 鋳片内非金属介在物におよぼす鋳込法の影響

2.1 調査方法

まず、鋳片内の介在物の形態、組成、大きさとその分布状態を知るため一般に行なわれている 2 種の鋳込法、すなわちオープンノズル鋳込法と浸漬ノズル鋳込法による鋳片について介在物の実態調査を行なった。供試材の製造条件を Table 1 に示す。対象鋼種は 60 t 転炉にて溶製した中炭素鋼で Al は細粒鋼を目的として 400 g/t

* 昭和 45 年 4 月本会講演大会にて発表
昭和 47 年 3 月 25 日受付

** 住友金属工業(株)小倉製鉄所

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所

Table 1. Casting conditions of preliminary test billets.

Ladle analysis (%)					Ladle add. (kg/t)		Temperature (°C)				Strand No	Nozzle used	Cast speed (mm/min)
C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	End Pt.	Tap	Ladle	Tund.			
0.44	0.24	0.69	0.018	0.016	0.4	0.2	1 665	1 660	1 600	1 515 to 1 520	2	Open	2 100 to 2 700 (Av. 2 400)
											5	Submerged	2 200 to 2 400 (Av. 2 300)

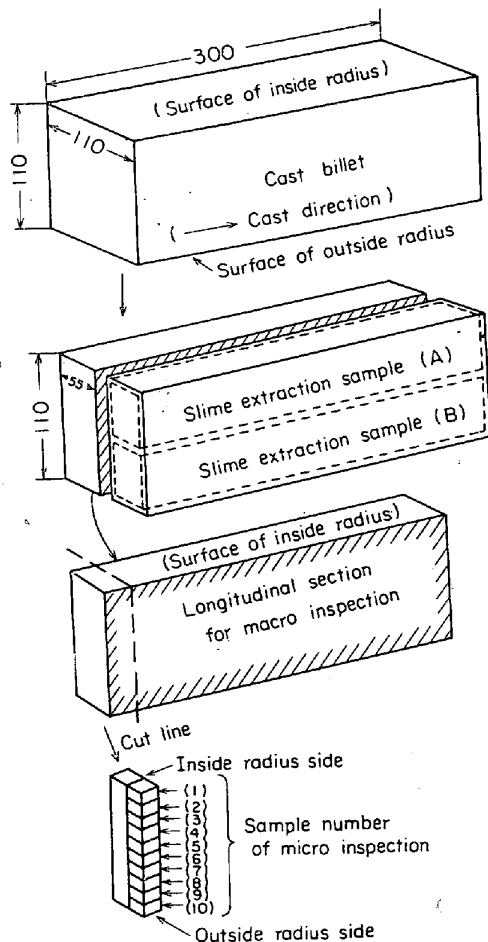


Fig. 1. Sampling method for inclusion inspection of cast billet.

取鍋に添加し、Tiも 200 g/t 添加されている。同一ヒート内でオープン鋳込みと浸漬ノズル鋳込みのストランドを作つて比較した。

鋳片は Fig. 1 に示すように 300 mm の長さで縦に中央から切断し、まず断面をヘール仕上げのあと肉眼でみえる介在物の分布状態を調べた。そして介在物の多いものについてはさらに横断面も観察した。ついで介在物の顕微鏡観察を行なつたが、その方法は Fig. 1 の下図に示すように鋳片の天面側（鋳片曲率の内側の面）から地面側（同外側の面）にかけて中央部を十等分し、鋳片長手方向の面で観察した。介在物の測定法はその形態を球

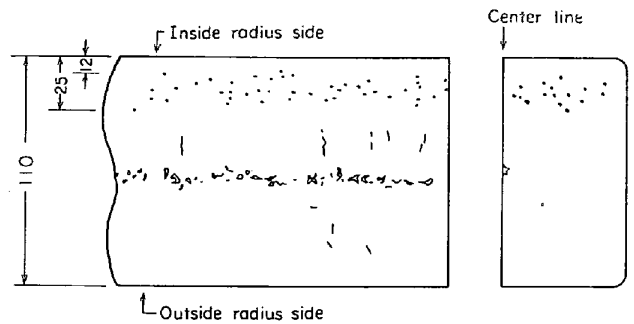


Fig. 2. Distribution of macro inclusion in a cast billet — Open nozzle casting — (Black spots show macro inclusions)

状シリケートとアルミナクラスターに注目し、それらの個数を数えるとともに、大きさ別には 100 μ 以上、50~100 μ、20~50 μ の 3 通りに区別した。被検面積は 400 倍の倍率で 55 視野をとつた。また大型介在物を多量の試料から検出する方法として、スライム法による電解抽出を行なつた。その試料は Fig. 1 に示すように 50 mm φ × 300 mm をとり、15% 塩化第一鉄溶液中で 10 A の電流下で 8 日間抽出した。地キズ検査は鋳片を 50 mm φ に鍛伸して JIS 法の 3 段削り試験、また成品においても地キズ検査を行なつた。

2.2 介在物の分布と形態

Fig. 2 は鋳片断面の肉眼観察によるマクロ介在物の分布状態を示す。ここに示した鋳片はオープンノズル鋳込みの鋳片のものであるが、これらマクロ介在物はいずれの鋳片においても表面から 10~25 mm の間に存在し、天面側表面近くに健全層を有していることが特徴である。また横断面でも、上記部分にほぼ均等に分布している。

ついで Fig. 1 に示した位置から顕微鏡試料を採取して介在物の形態別、大きさ別の個数を調査したが、その結果をそれぞれ Fig. 3 と Fig. 4 に示している。Fig. 3 によればオープンノズル鋳込み鋳片では天側半分にアルミナとマンガンシリケートが共存するのに対して、地側はアルミナのみしか認められていない。一方浸漬ノズルを使用したものでは天側も地側もアルミナのみしか発見されていない。これを大きさ別にみると Fig. 4 に示す

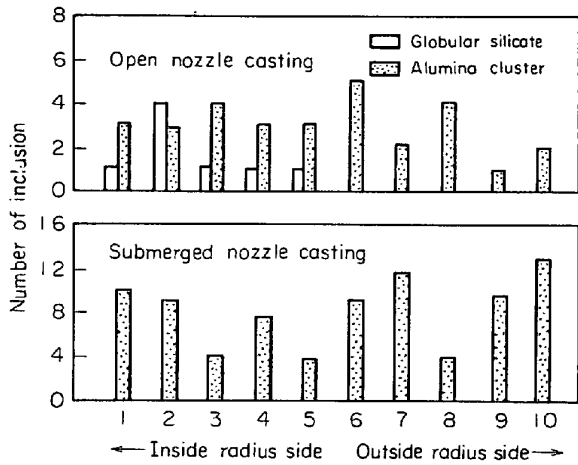


Fig. 3. Inclusion distribution counted by species (Inclusions inspected by 400 mag., through 55 fields)

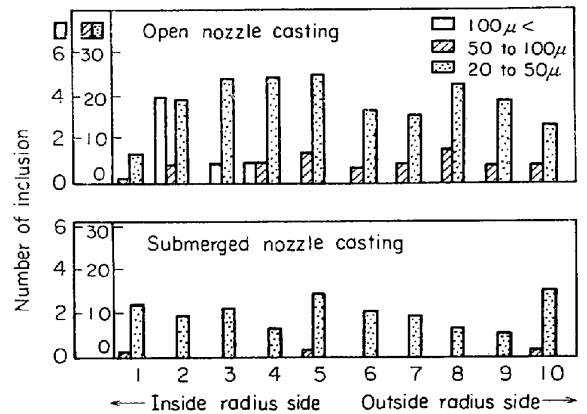


Fig. 4. Inclusion distribution counted by sizes. (Inclusions inspected by 400 mag., through 55 fields)

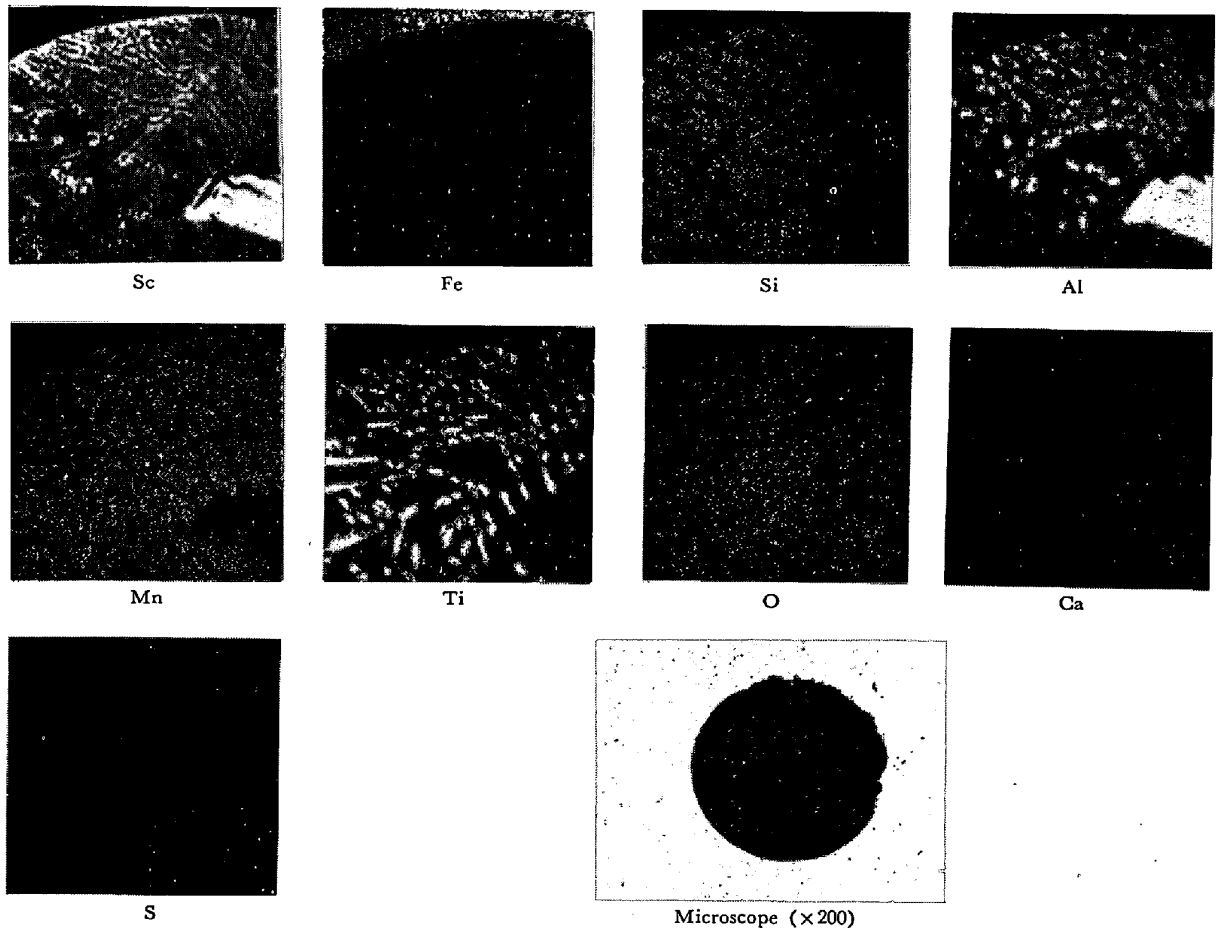


Photo. 1. EBS images of inclusion (1) (×800)

ように 2~4 の位置(表面から 10~45 mm)に 100 μ 以上の大型介在物が集中しており、これらはすべてシリケートである。アルミナクラスターはその一群の大きさを測定しているが、その大きさはほとんど 100 μ 未満であった。その大きさもオープンノズル使用鑄片のほうが浸

漬ノズル使用鑄片のものより大きい。すなわち、Fig. 3 の地側半分をみてわかるように両鑄込法とも介在物はアルミナで、個数は浸漬ノズルのほうが多いが、Fig. 4 の地側をみるとオープンノズルのほうに大型クラスターが存在していることが理解できる。

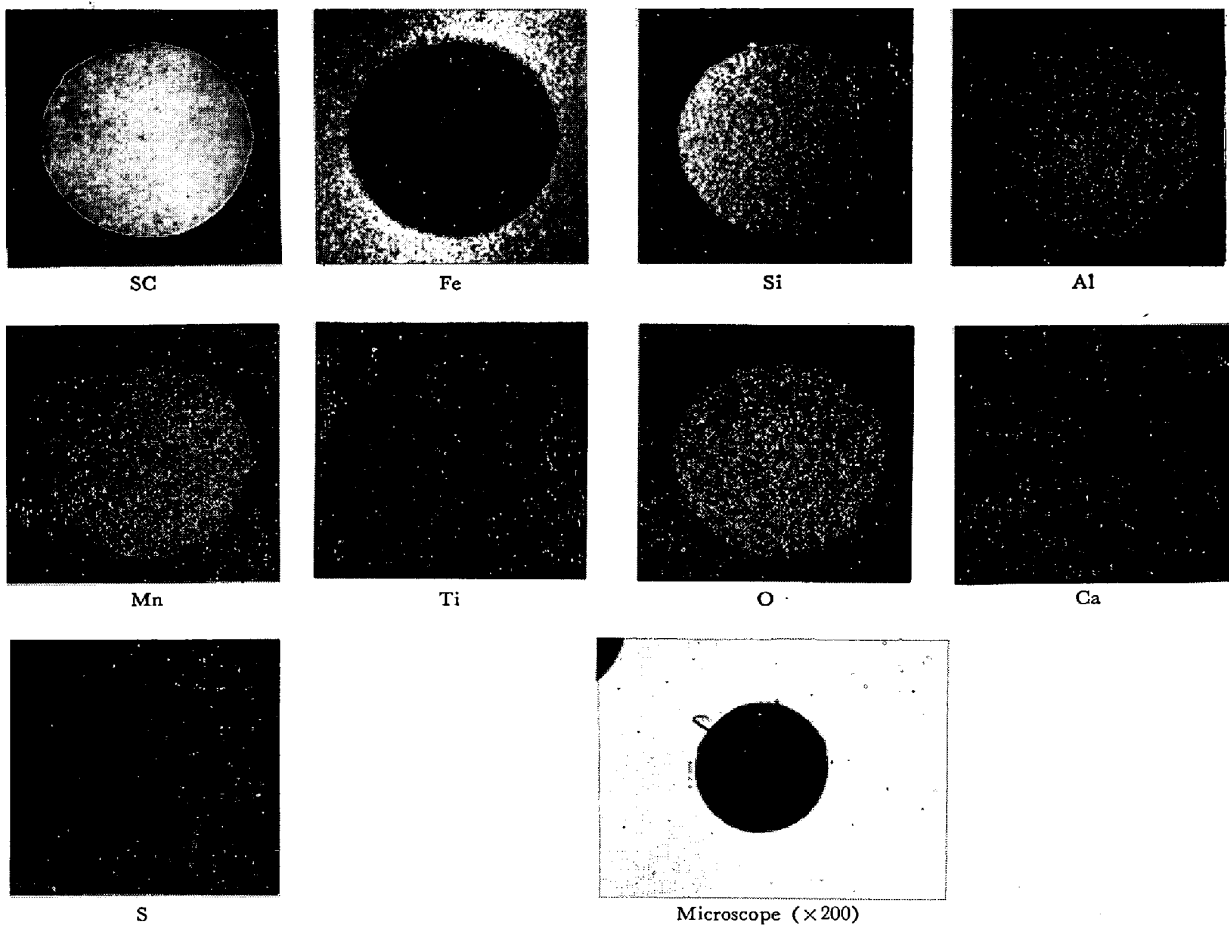


Photo. 2. EBS images of inclusion (2) (x300)

Table 2. One example of chemical composition of large inclusion in cast billet analyzed by EPMA.

	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	SiO ₂
Matrix	27.6	30.6	6.7	37.1
Precipitate	40.6	4.1	60.3	1.3

大型シリケートの代表例の EBS 像を Photo. 1 と 2 に示す。写真からわかるようにシリケートには析出物のあるものと単一のガラス質のものがあり、析出相には Al-Ti-O 系のものと Al₂O₃ と 2 種類が存在している。EPMA による定量分析の一例は Table 2 に示したとおりである。

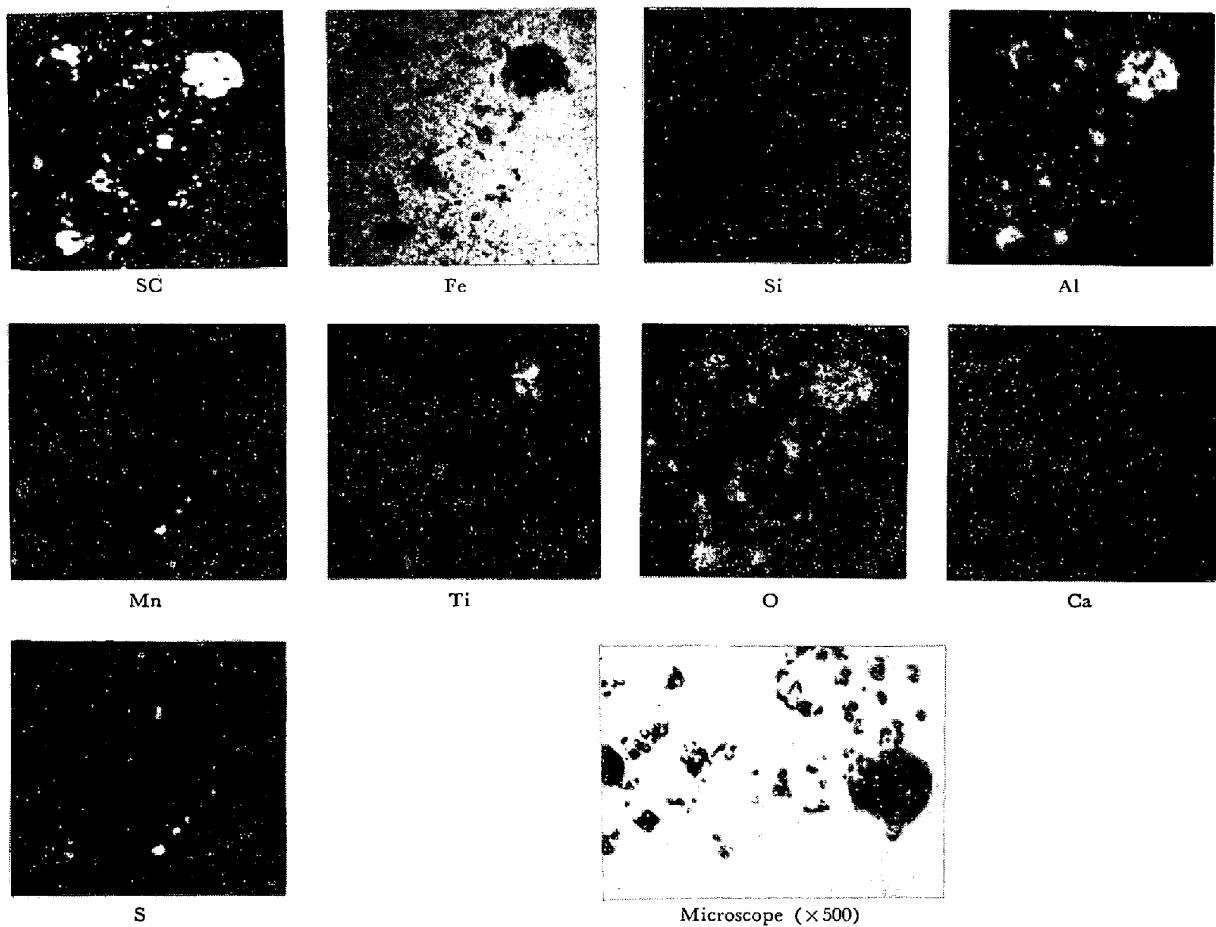
結晶質のクラスター介在物の EBS 像は Photo. 3 に示すように純粋の Al₂O₃ もしくは Al-Ti-O 系のものであった。

前述の電解条件にて鋳片の介在物を抽出した結果、オープンノズル鋳込み鋳片の天側半分から多量の大型球状介在物を抽出することができた。その詳細な結果は鋳込み法別に後述するが抽出介在物の一例を Photo. 4 と 5

に示す。Photo. 4 に示すように析出物のでている介在物は黒味を帯び、ガラス質一相のものはうす茶色をしている。黒色は主に析出相からきているようであり、マトリックスは両者とも同様の色を示す。また茶色のガラス質の表面には透明なガラス相が付着しており、これは純粋な SiO₂ と思われる。本供試材には取鍋にて Al が比較的多量に用いられているので SiO₂ の析出は非常に稀であるが、ときにはこの鋼種にも Photo. 6 に示すような花模様のクリストバライトを含有する大型シリケートもあり、そのほか異なつた析出層も認められている。

以上のように連続鋳材とくにオープンノズル鋳込みの鋳片内には多種多様な介在物が共存することは非常に興味深い事実である。これは後にも述べるように、空気酸化を伴う連続鋳造過程の特色といえるべきものである。

つぎに鋳片を 50 mm φ に鍛伸した後、JIS 法により 3 段削り試験を行なつたところ、Table 3 に示す結果となり、オープンノズル鋳込みのものは 2 段目に圧倒的に地キズの発生がみられた。一方浸漬ノズル鋳込みのものは地キズはほとんど問題ない成績である。なおさらに詳細に地キズ分布も調査したが、鋳片深さに換算して表面

Photo. 3. EBS images of inclusion (3) ($\times 150$)Table 3. Result of three steps sand mark test (50 mm ϕ forged billet).

Casting method	Test surface (diameter, mm)		Sand mark ratings*
	I	(48)	
Open nozzle	II	(35)	0-0-(0)
	III	(28)	18.6-21.4-(2)
			4.2-6.3-(2)
Submerged nozzle	I	(48)	0-0-(0)
	II	(35)	1.4-1.4-(1)
	III	(24)	0-0-(0)

* JIS Method: Numbers show the number of sand marks in 100 cm², total length of sand mark in 100 cm², and the maximum length of a sand mark in mm respectively.

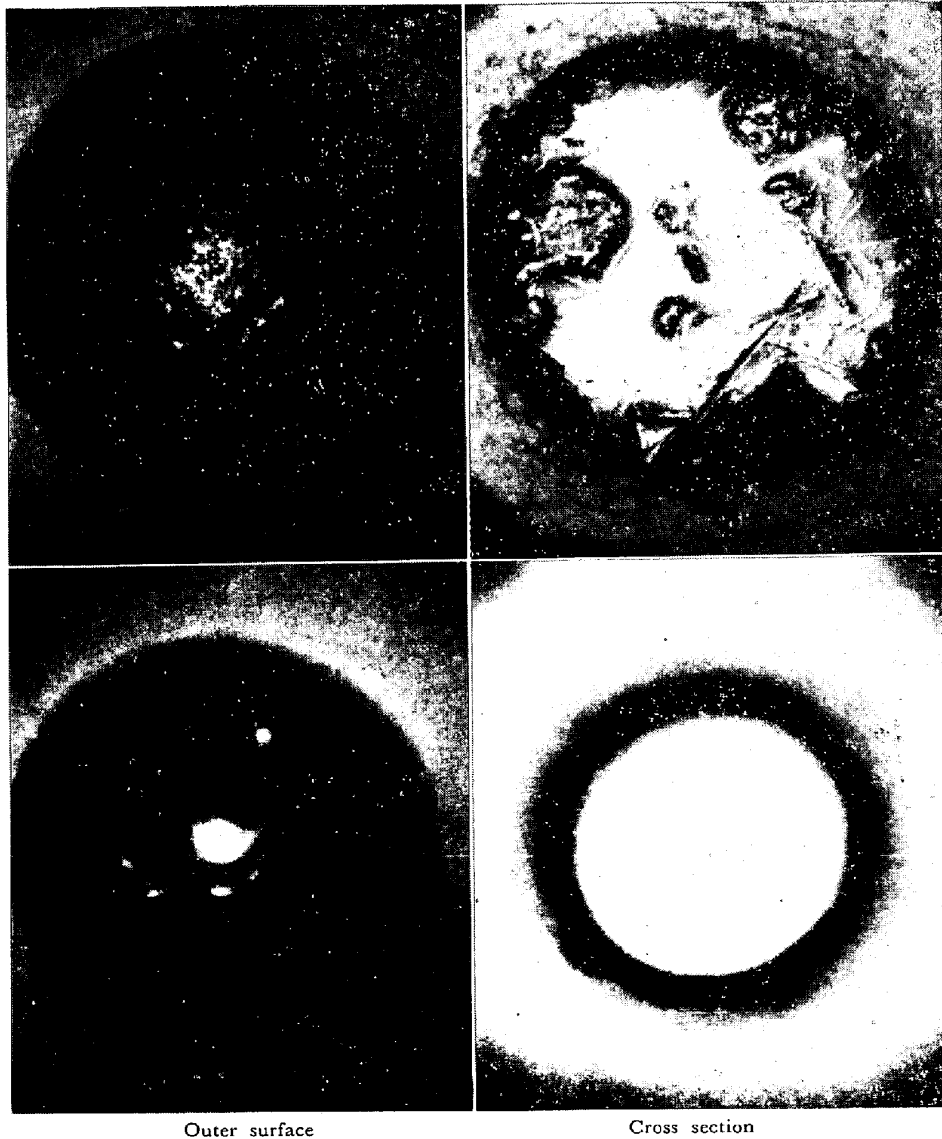
より 10~25 min 深さの位置に地キズの極大部が存在し、表面より数 mm までにはほとんど地キズの発生がないことが判明した。地キズ部分を顕微鏡観察した結果は上述の Photo. 1 と 2 の介在物が主体をなしていることがわかった。

2.3 無酸化鑄込試験

上の調査結果により、鑄型内に注入中における溶鋼の空気酸化が大型介在物の主たる原因ではないかという推

定にたち、浸漬ノズルの効果の確認と同時に、どの程度の雰囲気酸素分圧が実際上問題となるかを調査し、雰囲気コントロール技術を確立するための鑄込み試験を行なった。

鑄込み鋼種は Table 4 に示すように、中高炭素鋼で Al 細粒鋼として Al 脱酸の比較的多いものと、Al 脱酸の少ないものとを鑄込んで介在物を比較した。鑄込み法としては一つのヒートの中に、オープンノズル、浸漬ノズル、プロパンガスシール、および密閉容器の中で Ar または N₂ 雰囲気鑄込みを行なったものを比較した。ガスシール方法は Fig. 5 に示すようにプロパンガスの場合はやや簡便的なもので鑄込流が見えるように、アスベストのスカートには隙間を多くとつてある。一方ガスシールを完全に行なう目的で作った密閉装置には 2 種類あり、一つは Fig. 5 (b) に示すジャバラ方式のもので、これにはぜんぜん窓がない。もう一つは同図(c)の鉄容器で大きさの異なる 2 この鉄製パイプを上下にとりつけ、その重なる部分の上下のパイプには 1 本溝を切つてある。これらの 2 このパイプはアスベスト布で接続されており、上記溝に鉄帯を巻いて布を固定した。ガスは

Photo. 4. Inclusions extracted by "slime method" $\times 125(5/7)$

Ar または N_2 を使用し、下の鉄容器につけたのぞき窓の部分から導入される。のぞき窓は硬質ガラスを用いているが、Ar ガスの導入口であるので熱や、くもりに対しても十分保護されており、約 1 hr の鋳込み中の使用にまったく問題はなかつた。なお雰囲気中の酸素含有量を定量するためのガス試料採取口も設けられた。ガス分析はオルザット方式を採用し鋳込み中一定時間間隔で分析を行なつた。

鋳片内介在物の調査は前述した方法によりマクロ、およびマイクロ介在物検査結果、ならびにスライム法による抽出介在物含有量を鋳込み法別に比較した。その結果をまとめると Fig. 6 (a)~(c) に示すとおりである。この図をよくみると鋼種別、鋳込み法別に明りょうな特徴がある。まず高炭素鋼ではいずれの鋳込み法でも介在物は少なく良好である。Al 脱酸の程度では Al 脱酸の少な

い鋼種が全般的に大型介在物が多い傾向が認められる。ついで鋳込み法別にみると、オープンノズル鋳込みは高炭素鋼を除いて問題なく悪い。浸漬ノズルの場合にはかなり介在物防止効果があらわれている。しかし脱酸の弱い鋼種に介在物の多いものがある理由は、タンディッシュ内溶鋼にすでにそれが含まれていたか、あるいは浸漬ノズルが外装式であるためのわずかな空気の洩れが原因しているかのいずれかである。一方ガスシール鋳込みの場合を整理すると、プロパンガスシールのような不完全なシール方法では雰囲気中の酸素は数パーセント以上も存在し、程度の差こそあるが実質的に介在物の防止の役を果たしていない。また酸素濃度 1% 以上の Ar シールの場合も同様に介在物は多く、測定値で 0.8% 以下の場合と比して明らかに相違を示した。したがって図には 1% 以上と 0.8% 以下に分けて介在物を比較しているが、い

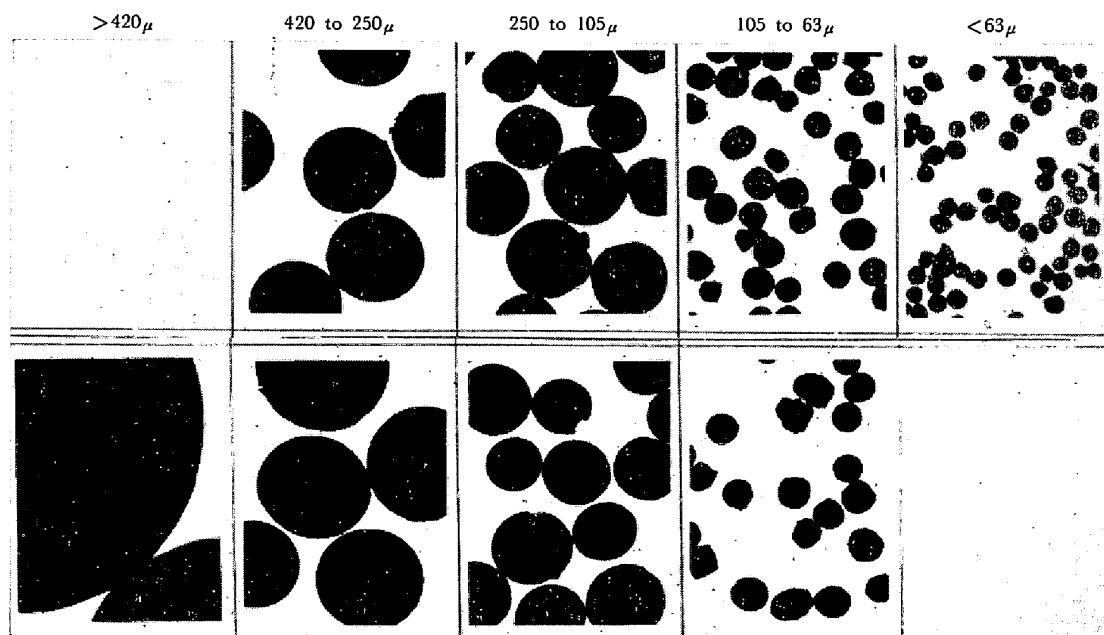


Photo. 5. Sizes and shapes of inclusions extracted from open nozzle cast billet by "slime method" ($\times 35$)

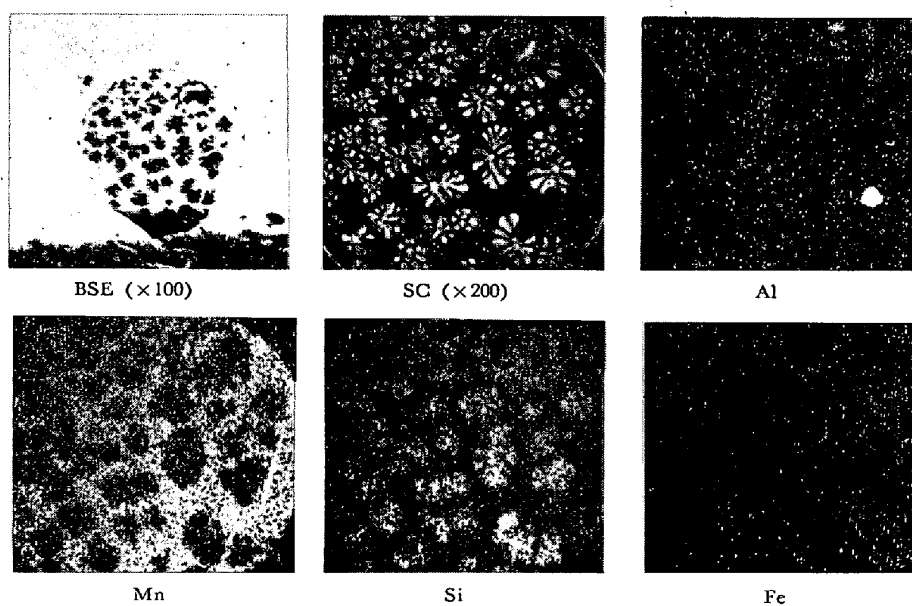


Photo. 6. EBS images of inclusion (4)

Table 4. Casting conditions of test heats.

Heat	Ladle analysis (%)					Ladle add. (kg/t)			Temperature ($^{\circ}\text{C}$)				Casting method
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Ca-Si	Tap	Ladle	Tundish	Mold	
A	0.63	0.20	0.48	0.024	0.019	0.35	—	—	1 655	1 610	1 493/ 1 528	1 480	Open, Submerged, & Propane
B	0.37	0.24	0.81	0.029	0.015	0.40	0.30	—	1 680	1 635	1 523/ 1 550	1 505/ 1 520	ibid.
C	0.39	0.21	0.68	0.018	0.016	0.40	0.30	—	1 680	1 615	1 505/ 1 515	—	Open, & Submerged
D to J	0.28/ 0.47	0.20/ 0.30	0.52/ 0.87	0.017/ 0.031	0.011/ 0.021	0.08/ 0.11	—	4.0	1 665/ 1 700	1 600/ 1 625	1 500/ 1 555	1 475/ 1 493	Open, Submerged, Propane, & Ar or N_2

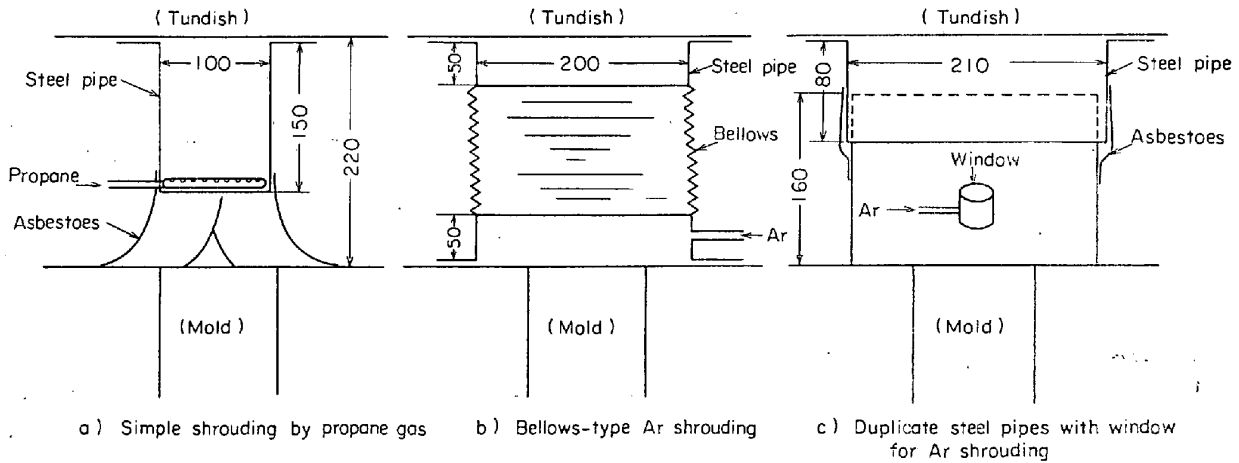


Fig. 5. Apparatus for gas shrouding tundish stream.

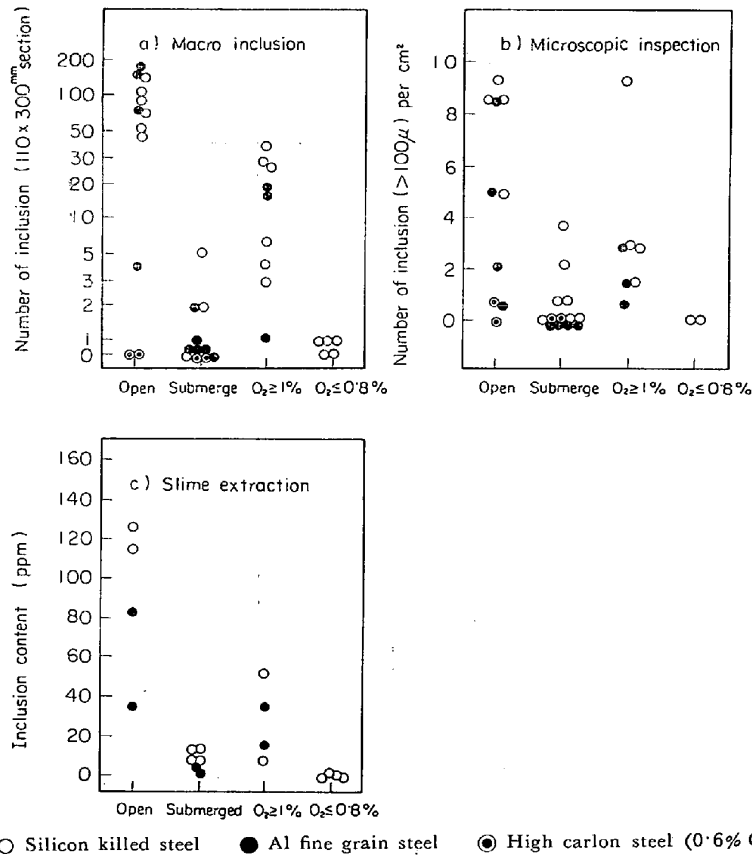


Fig. 6. Large inclusion content in the inside radius side of cast billet, related with casting method or casting atmosphere in mold.

れの検査法によつても雰囲気調整の効果が明りように認められた。この結果から浸漬ノズルの場合に効果の少なかつた理由として上に二つの場合を述べたが、今回の鋳込み条件に関する限り、後者すなわちノズル取付部の空気流れがその原因であつたと考えられる。なお介在物の形態別にも観察を行なつたが、それは前節でのべた実態調査の結果と同様であつた。なお Al 脱酸の少ない鋼種ではもちろんアルミナはなく、すべてシリケート系であ

つた。

スライム法による介在物抽出結果についてさらに詳しく示したものが Table 5 である。これによると介在物量はオープンノズルとプロパンシールの鋳片天側でとくに高いことが明らかとなる。浸漬ノズルでもわずかに天側が高いことが明らかとなる。浸漬ノズルでもわずかに天側が高いが地側との差は少なく、介在物量が非常に少ない。密閉ガスシールのものは Al 脱酸の弱い鋼種で、

Table 5. Result of inclusion extraction by "slime method".

Heat	Stand No	Radius side	Casting method	Solved wt (g)	Inclusion (ppm)	Size distribution (%)				
						>420 μ	420 to 250 μ	250 to 105 μ	105 to 63 μ	<63 μ
B	4	In	Open	3 622	33.8	0	19.8	59.8	18.5	1.9
		Out		3 270	9.5	0	2.3	68.5	25.0	4.2
	6	In	Propane	3 317	15.4	8.0	45.5	41.2	4.7	0.6
Out	3 589	0.5		—	—	—	—	—		
C	5	In	Submerged	2 794	4.3	0	19.4	60.2	12.6	7.8
	Out	3 544		1.7	—	—	—	—	—	
F	5	In	Ar (O ₂ : 6%)	1 499	9.9	3.2	47.8	42.6	4.5	1.9
		Out		1 771	0.6	—	—	—	—	—
G	2	In	Submerged	3 745	9.4	—	—	—	—	—
		Out		3 719	0.3	—	—	—	—	—
	4	In	Submerged	1 839	8.9	—	—	—	—	—
		Out		1 837	0.8	—	—	—	—	—
5	In	Ar (O ₂ : 1 to 2%)	5 293	52.2	—	—	—	—	—	
	Out		5 095	2.3	—	—	—	—	—	
6	In	Open+Powder	1 817	125.8	—	—	—	—	—	
	Out		1 879	2.3	—	—	—	—	—	
H	5	In	Ar (O ₂ : 0.6%)	1 951	0.6	—	—	—	—	—
I	2	In	N ₂ (O ₂ : 0.2%)	2 060	0.5	—	—	—	—	—
		Out		1 693	0.6	—	—	—	—	—
J	2	In	N ₂ (O ₂ : 0.6 to 0.8%)	2 062	0.1	—	—	—	—	—
		Out		1 806	0.2	—	—	—	—	—

シリケート介在物のでやすい条件にあるにもかかわらず介在物は少ない。その中で雰囲気 O₂ が 6% のものと 1~2% のものはプロパンシールと同様に悪く、O₂ が 0.8% 以下の場合にはすべて介在物が 2 ppm 以下で明らかな効果を示している。抽出介在物の大きさ別分布は同表に示すとおりである。ここで 63 μ 以下の介在物が少ないのは、この抽出方法では小径介在物の分離が十分でなくかなりの量を逃がしているためと考えてよい。したがって、本結果をみる場合には 60 μ 以上の大きい介在物だけに絞って注目すべきである。発見された介在物の形状は先に Photo. 5 に示したとおり、大きいものは直径 1 mm 余のものも認められている。このようにスライム法による介在物の調査によつて、顕微鏡調査のような小視野では確認できなかった大型介在物を発見した

こと、さらに浸漬ノズルの適正使用あるいは雰囲気調整で酸素濃度を 0.8% 以下に示した場合には大型介在物を皆無にすることはできないにしても、それを 2ppm 以下の量まで大幅に減少させることができることを示した。

なお本試験鑄片はそれぞれ条鋼製品へまで圧延され、成品地キズ成績においても酸化防止材は良好であり自工会規格値を十分満足するものであった。

3. 鑄込過程における介在物の調査

前章にのべた一連の調査結果から、鑄片に存在する大型介在物は鑄込み中、鑄型内で生成した酸化生成物が大部分を占めることは明らかである。そこでさらに介在物の生成経路を明確にして、介在物の生成機構を考える基

礎資料をうるため取鍋から鑄片にかけての鑄込み過程における介在物をサンプリングによつて追跡した。

試料は転炉終点、鑄込み直前の取鍋内、鑄込み中のタンディッシュ内2カ所（取鍋ノズル直下とタンディッシュのノズル上部）、および鑄型内のそれぞれの場所で採取した。試料採取法は6mmφ石英管にArガスを流しながら溶鋼中に浸漬し、浸漬後ただちに真空ポンプで溶鋼を吸い上げる方法を採用した。吸い上げた試料は酸素分析を行なうとともに、3~4こに切断してその断面を顕微鏡によつて介在物を観察した。

酸素分析値の推移をFig. 7に示す。同図から酸素値はAl脱酸鋼と軽脱酸鋼の2つに大別される。まずAl脱酸鋼では取鍋からタンディッシュ内にかけてあまり酸素値に変化はないが、鑄型内で増加がみられる。その変化はオープンノズル鑄込みの場合に極端なものがある。Al脱酸の少ない鋼種では取鍋からタンディッシュにかけても約50ppmの酸素の増加があり、鑄型内ではAl脱酸鋼と同様にオープンノズル鑄込みの場合に急上昇する。鑄型内サンプルがこの鋼種で少ないのは、試料状態不良により分析できなかつたためである。なおsol. Alも分析を行なつたが場所によつてややばらつきが大きい。一般的傾向として、Al脱酸鋼のsol. Alは取鍋内では0.011~0.013%であつたがタンディッシュ内および鑄片内での値は0.006~0.011%の範囲にある。

試料の顕微鏡観察結果を要約すればつぎのおりである。Al脱酸鋼では取鍋内は比較的清浄で小群のアルミナクラスターを認める程度である。タンディッシュ内ではやや大型化したものが若干みられるが、介在物形態としてはアルミナ系のもので大きさもたかだか50μ程度のものである。鑄型内へはいるとオープンノズルの場合はアルミナのほかに大型マンガンシリケートが混入してお

り、シリケートが互に凝集し合う状況も観察できる。一方浸漬ノズル鑄込みの試料ではそのような大型介在物は非常に少なかつた。Al脱酸の少ない鋼種では取鍋内やタンディッシュ内にも大型シリケートが存在する。鑄型内でも同様であるがオープンノズルと浸漬ノズルの両鑄込みを比較すれば、後者のほうが介在物の大きさは一般に小さいことが確認された。

このようにオープンノズルにて鑄込む場合には鑄片内にも、鑄型内溶鋼中にも大型のシリケート系介在物が存在し、浸漬ノズル鑄込みの場合には大型は少ない。この介在物の大型化の機構には鑄型内湯面に存在するスカムが注入落下流によつて溶鋼内にまきこまれ、それが鑄片に残留する機構が考えられる。そこでこのスカムのまきこみ現象の有無を確かめる目的で、La, Ce, Caの酸化物をトレーサーとして、スカムと類似組成の合成酸化物を湯面に添加して鑄片の介在物を調査した。調査方法および調査結果の詳細は先に別の報告⁴⁾として述べてあるのでここでは省略するが、トレーサー酸化物を10%含んだスカムを添加した場合、150μ以上の大型介在物にトレーサー元素を検出することができた。たとえば10%CeO₂-54%MnO-36%SiO₂の合成酸化物は湯面添加後CeO₂は8.0%となり、鑄片内介在物(195μ)には6.4%のCeO₂を発見している。一方100μ以下の中、小型介在物にはトレーサー元素を検出することはできなかつた。

前節で示した事実とも合わせ考え鑄片内にみられる介在物の大部分は、注入時、鑄型内にて生成した空気酸化生成物であるといえる。さらにその大型化の機構としては、つぎのように考えられる。すなわち注入流に生成した酸化物が互いの衝突によつても凝集肥大化はするが、その大きさはたかだか100μ程度で、それ以上大きい介在物の大部分はいつたん湯面また浮上してスカムを形成していたものが、注入流のたたきこみ作用と、溶鋼内に生じる湯流れ現象によつて再び溶鋼内深く送りこまれることによつてできたものと考えられる。このような介在物の挙動は、鑄込中溶鋼内の湯流れ現象を解明することによつてより明らかとなるわけであるが、この点については別報にて述べる予定である。

4. 空気酸化による介在物生成に関する考察

以上に述べてきた調査結果から、オープンノズルで鑄込んだAl脱酸鋼にはアルミナクラスターとマンガンシリケートが共存している事実が明らかとなつた。しかも本実験に使用した連続鋳機が円弧型であるため、マンガンシリケートはほとんどすべて円弧の内径側半分にあること

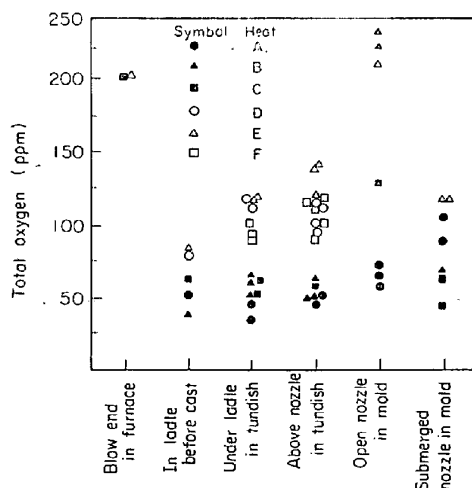


Fig. 7. Changes of oxygen content in metal.

が特徴である。これらの大型介在物の大部分は、既に実験によつて明らかのように鑄型内への注入流の空気酸化生成物であつて、凝固中に生じた2次脱酸生成物でもないことは鑄片内での上記偏在から十分類推できる。このような介在物の共存性は従来の造塊法によつて製造した鋼片には認められなかつた現象であつて、引抜、急冷を伴う連続鑄造法による鑄片の重要な問題点といえる。鋼中介在物形態の鋼成分がおよぼす影響は従来の鋼塊において多くの研究がなされており、たとえば田上⁵⁾は sol. Al が 0.005% 以上で介在物はアルミナ型となることを示した。普通造塊においても鑄込み中の空気酸化は当然起こるものであるが、連続鑄造の場合と異なり浮上のチャンスが十分与えられていることと凝固に長時間を要することにより、大型介在物は浮上しさるか、あるいは化学的に安定な形態へ変化するものと考えられる。したがつて鋼塊内の介在物はほとんどが平衡組成のものである。換言すれば連続鑄造における凝固条件では、介在物に関して平衡論的な取り扱いだけでは非常に無理が生じることになる。

以下に今回得られたいくつかの実験事実を基にして介在物の生成条件について定性的な若干の考察を行なつてみる。

まず溶鋼が空気中の酸素と接触した場合の酸化反応について考えてみる。いまその接触界面において溶鋼の酸素が気相中の酸素と平衡する値にあるとして、Al, Si, Mn の酸化生成物のできやすさをみるのにその核生成速度を計算することができる。核生成速度はよく知られているように(1)式、および(2)式で与えられる。

$$I = A \exp(-\Delta G^*/kT) \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 I : 核生成速度 (核個数/cm³/sec)

A : 頻度因子

ΔG^* : 核生成の活性化エネルギー

k : ボルツマン定数

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3 M^2}{\rho^2} \cdot \frac{1}{(RT \ln S)^2} \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 σ : 酸化物溶鋼間の界面エネルギー

ρ : 酸化物の密度

R : ガス定数

S : 過飽和度 ($=C/C_s$)

C : 反応物質の濃度積

C_s : 同上平衡濃度積

ここで反応生成物として Al₂O₃, FeO·Al₂O₃, FeO·MnO·SiO₂をとると TURPIN⁶⁾の与えている界面エネルギーと頻度因子を利用して計算できる。鋼中成分として Al : 0.005 と 0.010%, Si : 0.40%, Mn : 0.50% とすると核生成速度は Table 6 に示すような結果となる。同表から酸素との親和力がAlに比して小さい Si, Mn による核生成速度はもつとも大きな値となつている。もちろん同表に示していない脱酸生成物としてシリカ、ガラクサイト、Al を含有するマンガンシリケートなどが考えられるが、これらいずれも同様に高い核生成速度を有するであろうことは十分に推定できる。以上のごとく空気と接触した溶鋼表面においては種々の酸化生成物を生じる可能性をもつており、これらの核が周囲の反応元素の核表面への拡散によつて生長する。しかし TURKDOGAN の理論計算⁷⁾が示しているように、この拡散生長だけでは今回の調査で認められたような 100 μ 以上の大型介在物にはなりえない。したがつて生成介在物が大型化するためにはもう一つの生長機構、すなわち酸化物同志の衝突による凝集を考えねばならない。この機構は宮下⁸⁾や佐野⁹⁾の研究結果からみても介在物の浮上中の衝突が生長の重要な過程である。また別報に述べる予定であるが、鑄込み中の湯流れから考えて注入流の落下点下部では非常にはげしい攪拌作用がおこつていることも介在物の衝突の機会を多くしている。一方、すでに述べたごとく、いつたん湯面へ浮上した介在物がそこで互いに凝集

Table 6. Rate of nucleation of oxides in air oxidizing reaction.

Oxide	Density	Interface energy (erg/cm ²)	A^*	C_s^{**}	Deoxidizer (%)	S^{***}	I^{****}
Al ₂ O ₃	4.0	2 000	10 ²⁶	1.1 × 10 ⁻¹⁵	Al 0.005 0.010	2.6 × 10 ⁷ 1.1 × 10 ⁸	10 ³ 10 ⁶
FeO·Al ₂ O ₃	4.0	1 200	10 ²⁵	1.0 × 10 ⁻¹⁶	Al 0.005 0.010	2.8 × 10 ⁸ 1.1 × 10 ⁹	10 ¹⁴ 10 ¹⁵
FeO·MnO·SiO ₂	3.5	700	10 ²⁵	4.8 × 10 ⁻¹⁰	Si Mn 0.40 0.50	8.1 × 10 ⁵	10 ¹⁷

* Frequency factor. ** Equilibrium concentration product. *** Super saturation degree.

**** Rate of nucleation (nuclei/cm³/sec).

し合い、スカムとなつた後落下流にたたきこまれて再び鑄片内へ侵入する。スカムトレーサー実験の結果から 150μ 以上の介在物の大部分がこの機構によつて大型化したものと考えられる⁴⁾。

上述のように、空気酸化を受ける溶鋼では Al 脱酸がなされ平衡論的にはアルミナが安定介在物であつてもマンガンシリケートが多量に生成する条件にある。したがつて Si 脱酸鋼の場合には一層マンガンシリケートの生成が容易になる。その点は今回の実験結果 (Fig. 6) からみても明らかである。一方 Fig. 6 の結果によると、 $0.63\%C$ の高炭素鋼がオープンノズルでも大型介在物が少なかつた。本実験はただ 1 ヒートのみであつたが、これまでの経験からも確かに $0.4\%C$ 鋼と $0.6\%C$ 鋼では明らかにこの傾向が存在する。そこで Fe-C-Si-Mn-O 系でのシリケート介在物安定領域を考えてみる。KÖLBER-OELSEN¹⁰⁾ の求めた Fe-Si-Mn-O 系の安定酸化物領域、BELL¹¹⁾ の示した a_{SiO_2} と \underline{Si} との関係、および Fe-C-O 系の平衡関係¹²⁾などを参考にして、 \underline{Mn} を考慮した C-Si 平衡を図に示すと Fig. 8 のようになる。同図で A, B で示した点が本実験での高炭素鋼と中炭素鋼の成分である。この図からみても \underline{C} が 0.5% くらいを境として平衡介在物組成も変化し、高炭素鋼ではシリケートは不安定となる。しかしながら、この関係のみから Fig. 6 に示したほどの大きな差を説明することは困難なように思われる。なぜならば前述のように Al-Si 平衡では明らかに不安定相であるシリケートが多量存在するからである。そこで高炭素鋼の場合に、ほかに注目すべきこととして \underline{C} の O_2 との反応速度がある。上吹転炉における経験から脱炭速度は \underline{C} が約 1% 以上において一定値を示し、供給酸素のほぼ 100% が脱炭に供される。そして \underline{C} が 0.4% 以下になると急速な脱炭効率の低下がみられる¹³⁾。これは \underline{C} のガス界面への到達速度の変化によるものと考えられている。もちろん、転炉内の溶鋼は Al, Si は存在しないのでただちに鑄型内の場合と比較することはできないが、 \underline{C} と気相酸素との反応速度は

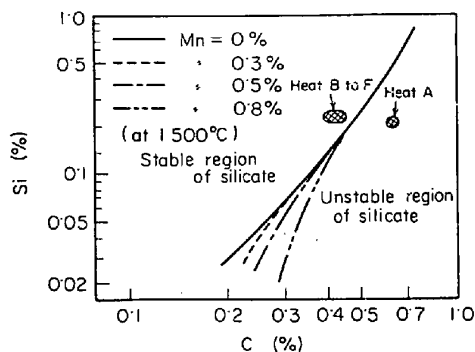


Fig. 8. Equilibrium relation of C-Si-Mn system.

高、中炭素両鋼種の間で急激な変化がおこることが予想される。またもう一つの見方として反応生成物が C-O の反応では気体であるため、鑄型内溶鋼の接触する雰囲気気を還元性に近づけるため溶鋼中のその他の元素との酸化反応は C-O 反応が激しいほど抑制されることになる。

つぎに本実験で明らかにした雰囲気中の酸素濃度とシリケート生成との関連について考えてみる。先に 2, 3 の酸化反応について核生成速度を求め、いずれの反応も大きな核生成速度をもつことを示した。しかしこの計算を適用する限り、雰囲気中の酸素分圧が溶鉄の飽和酸素分圧まで下がらなければ同一の核生成速度をとることになり、雰囲気酸素のコントロールは実際上不可能になつて矛盾を生じる。ところがこの核生成は気相-溶鋼界面における現象であり、生成初期はその核は直ちにバルクへ吸収され、消滅するであろう。このバルクへの吸収が続くと酸素は溶鋼で次第に増加してゆき、したがつて核の消費速度も低下する。こうして雰囲気から界面への酸素の溶解速度と核消費速度のバランスした時点ではじめて界面に酸化物相が生成することになる。伊藤ら¹⁴⁾は水蒸気-アルゴン雰囲気中で水蒸気分圧を種々変化して Cr, Mn, Si, Al を含有する溶鉄表面に生成する酸化膜について観測した。それによると水蒸気分圧が減少するにしたがい酸化膜の生成所要時間、 t_f が長くなり、そのときのバルク酸素値、 $[O]_f$ が高くなる。すなわち、伊藤らはある水蒸気分圧下では溶鋼に含有する脱酸元素の種類と含有量によつて、酸化膜の生成するための特定の $[O]_f$ 値が存在し、 $[O]_f$ と水蒸気分圧との間に一定の直線関係が存在すると指摘している。ここでこの考え方を O_2 -Ar 雰囲気にも適用できるとすると、本実験で取り扱つた溶鋼成分に対して同様に $[O]_f$ と f_{O_2} の関係が存在し、溶鋼が雰囲気と接触している時間 (鑄型内まきこみ空気が溶鋼と攪拌作用をしている時間) に $[O]_f$ に達することのできる酸素分圧の場合にだけ酸化物が生成することになる。Al 脱酸鋼では溶鋼酸素値はアルミナとの平衡値にあるので、雰囲気中酸素分圧を下げてもアルミナの生成に関して生成量は減少させられるが、生成を防止することはできない。一方シリケートの生成に対しては上記 $[O]_f$ 値に達しないような酸素分圧を得られればよいことになる。今回の実験でシリケートの生成を防止できる酸素分圧が求まり、これが約 8×10^{-3} 気圧であるといえる。

5. 結 言

今回連続製造によつて製造した鑄片の非金属介在物の実態について述べ、とくに大型シリケート介在物の防止

法を検討した。その結果、連続鑄造においては鑄込み時の空気酸化が決定的な影響をおよぼすことを示した。そしてそこに生成する介在物は鋼成分との平衡組成とは無関係な酸化物も多量存在しうることが特徴である。しかも空気酸化生成物は互いの衝突ないしはスカムからの再突入により大型化する傾向にある。空気酸化によつて生成する大型シリケートを防止するためには鑄込み中の雰囲気酸素濃度を約 0.8%以下にコントロールする必要があることを見出した。

文 献

- 1) M. P. KENNEY: Electric Furnace Proceedings, 25 (1967), p. 45
- 2) F. W. IRWIN and R. J. MILBOURNE: Open

- Hearth Proceedings (1970), p. 10
- 3) 森, 田中, 平居: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1824
- 4) 白岩, 荒木, 藤野, 松野: 鉄と鋼 (投稿中)
- 5) 田上: 住友金属, 13 (1961), p. 325
- 6) M. L. TURPIN and J. F. ELLIOTT: JISI, 204 (1966), p. 217
- 7) E. T. TURKDOGAN: JISI, 204 (1966), p. 914
- 8) 宮下: 日本鋼管技報, 32 (1965), p. 1
- 9) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 10) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. K-W Inst. Eisenforsch, 14 (1932), p. 181 および ibid., 15 (1933), p. 271
- 11) H. B. BELL: JISI, 201 (1963), p. 116
- 12) 学振製鋼第19委: 各種酸化反応の平衡に関する推奨値 (1968), 日刊工業新聞社
- 13) 藤井, 荒木: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2213
- 14) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1252