リムド鋼およびキャップド鋼塊の 非金属介在物について*

森永孝三** 北川一智** 佐藤進** 泉総一**

Kozo Morinaga, Kazutomo Kitagawa, Susumu Sato and Soichi Izumi: On the Non-Metallic Inclusions of Rimmed and Capped Steel Ingot. The distribution and the constitution of non-metallic inclusions in every solidification zone of rimmed and capped steel ingots were investigated and the etiology of flake-type FeS inclusions, which exist in the highest segregation zone of rimmed steel ingots and large oxide inclusions which exist in the bottom part of both ingots was discussed. The conclusions were as follows. (1) The distribution of sulphides was in compliance with the S-print of ingot, its quantity decreasing gradually in the equiaxed, the large columnar crystal and the rim zones. (2) Large oxide inclusions extracted by the Slime method was found enriched in the bottom center and its quantity in capped steel was larger than in rimmed steel ingot. (3) The large sulphides, of flake type and mainly consisting of FeS, existed in the highest segregation part of equiaxed crystal zone of rimmed steel ingots and MnS-MnO inclusion existed in other parts in that zone. In bottom zone were found much silicates and large silicates containing Al_2O_3 . In the rim zone there was little inclusion. (4) MnS-MnO and MnS MnO-Mn-silicate existed in the segregation part of equiaxed crystal zone of capped steel while in the other parts only MnO-MnS-Mn-silicate, existed. In large columnar zone there was mainly Mn-silicate and in the bottom side in that zone we found large silicates containing Al_2O_3 . In the rim zone little inclusion could be found and only Mn-silicates containing Al_2O_3 were found.

(Received September 7, 1962)

** 富士製鉄株式会社室蘭製鉄所研究所 (Muroran Works Laboratory, Fuji Iron and Steel Co.,

Ltd., Muroran)

* 1962年4月本会東京大会に発表

I. 緒 言

キャップド鋼はブリキ用材料として最近大量に用いられるようになってきたが、酸洗後のコイル表面状況はリムド鋼に比較して悪く、この原因の一部は非金属介在物によるものと考えられる。キャップド鋼はリムド鋼とほとんど同一組成の湯を使用するが、造塊の際に (1) bottle top 鋳型を使用する。(2) 注入後 1~3 分程度で蓋打ちし、リミングアクションが停止する。(3) 脱酸剤の投入量がリムド鋼よりも多少多い、などの条件が異なっている。このような造塊条件の相違が介在物の組成、分布に大きな影響をおよぼすものと考えられる。そこでキャップド鋼とリムド鋼は鋼塊の各凝固組織別に如何なる介在物が存在するかを調査した。またその結果、両鋼種に存在する介在物で最も相違の顕著な濃厚偏析部の硫化物と、鋼塊底部側の大型酸化物の生因について若干の考察を行なった。

II. 調 査 結 果

1. リムド鋼, キャップド鋼鋼塊の凝固組織

典型的なリムド鋼およびキャップド鋼鋼塊のマクロ組織を模式図で Fig. 1 に示す。リムド鋼塊のマクロ組織は、リム層とコア層にわけられ、前者は柱状晶、後者は自由晶が

Fig. 1 Schematic macrostructures and iso-sulphures content lines of rimmed and mechanical capped steel ingot. (weight 7t)

らなっている。一方、キャップド鋼はリム層が薄く、コア層内の外殻は肥大柱状晶が発達しており、自由晶はコア層の極く内層部に限られている。ここで調査の対称としたリムドおよびキャップド鋼塊は、通常の造塊条件で製造した

もので、後者は溶鋼注入直後に蓋をかけ、1' 50" で蓋打ちしたものである。

2. 凝固組織と介在物の分布

上記鋼塊中の介在物の分布を、凝固組織と関連させて調査した結果を述べる。

(a) Rimmed steel (b) Capped steel
Photo. 1 Sulphur prints of rimmed and capped steel ingots. ($\times 7/10 \times 1/2$)

(1) 硫化物の分布

鋼塊中の硫化物の分布は、定性的にサルファープリントで示すことができる。

Photo. 1 に調査鋼塊のそれを示すが、これによるとリムド鋼とキャップド鋼塊の硫化物の分布の相違が明らかで、とくに頭部濃厚偏析の大小、八の字型線状偏析の相違が顕著である。Fig. 1 の右半分に S のチェック分析結果と Fig. 2 のサルファープリントから推定した S の等偏析線を書き、凝固組織と硫化物の分布の関連性を示した。Fig. 1, Photo. 1 によると、硫化物の多い部分は頭部濃厚偏析部、八の字線状偏析であり、凝固組織との関連では、大体において自由晶、肥大柱状晶、リム層(柱状晶)の順に硫化物は少なくなっている。

(2) 酸化物の分布

Fig. 2 に脱酸度を変えたリムド鋼塊 2 本 (Fig. 2 の (1), (2)) とキャップド鋼塊 (Fig. 2 の (3))、セミキルド鋼塊 (Fig. 2 の (4)) 各 1 本をスライム法⁽¹⁾により電解

抽出した酸化物の分布を示した。上記 2 本のリムド鋼塊は、

- (1) H. Hoff, H. Lessig u. G. Massig: Stahl u. Eisen, **76** (1956), 1442.
- (2) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, **48** (1962), 458.

同一取鍋からのもので (鋳型 Al 投入量は (2) の方が大), 鋳型 Al 投入量の増加によってコア部の介在物が均一化さ

況によく類似している (セミキルド鋼塊の中央部付近の介在物の増加は, パイプ直下のためである.) なお, Fig.2 でキャップド鋼塊のリム層側の介在物量がリムド鋼塊よりも高くなっているのは, 前者のリムが薄いため試料の一部がコアにかかっているためである. つぎに鋼塊各部の介在物の形態について述べる.

3. 鋼塊内各部の介在物の形態

(1) リムド鋼塊

(i) 自由晶の介在物

Photo. 2 にリムド鋼塊自由晶内の介在物の一例を示す. まづ鋼塊頭部側の濃厚偏析部の介在物であるが, この部分には FeS 含有量の高い硫化物系介在物が鋼塊の 1 次晶の粒界にフレーク状に析出し網の目を形成しているのが特徴的である (Photo.2 (a)). この種の硫化物は鋼材の熱間加工性に悪影響を与えるのは勿論であるが, 最近著者らが調査した結果では, 鋼板のエリクセン値を低下することが判明しているので問題である. なお濃厚偏析部には, この外に MnO-MnS-FeS からなる 3 相介在物が存在している. この部分

Fig.2 Distribution of oxide in several kinds of ingots.

(a) FeS, (in high segregation zone) (b) MnS, MnO, (in middle part of ingot)
Photo.2 Inclusions in equiaxed crystal zone of rimmed steel ingot. ($\times 400 \times 4/5$)

(a) Mn-silicate (b) MnO, MnS, FeO-Al₂O₃ Mn-silicate
(extracted inclusion by slime method)
Photo.3 Inclusions in bottom columnar crystal zone of rimmed steel ingot. ($\times 400 \times 4/5$)

れる傾向があるが, 鋼塊底部側に認められる大型介在物は増加する. 一方, キャップド鋼塊では, 鋼塊上半分のコア部で介在物は均一に分布しているが, 底部肥大晶には比較的大型の酸化物が多く存在しているのが特徴的で, Fig.2 に示すようにリムド鋼塊よりもむしろセミキルド鋼塊 (本例は C 0.12%, Mn 0.40%, Si 0.04%) の介在物の分布状

以外では Photo.2(b)に示すような MnO-MnS 2 相介在物が主として存在しているが, 鋼塊頭部側では MnS の割合が多いようである.

(ii) 鋼塊底部側の介在物

リムド鋼塊の底部側 (コア-リムの境界近傍) では Photo.3(a)に示すようなシリケート系介在物が多く, 1 次

脱酸生成物であるアルミナ系の介在物を含む大型の介在物が目立つようである (Photo. 3, (b)).

(iii) リム層の介在物

鋼塊頭部側では介在物は少なく、主として MnS-MnO の 2 相介在物である。一方底部側では、アルミナ系介在物が認められるが、量的には少ない。

(2) キャップド鋼塊

(i) 自由晶の介在物

Photo. 4 に キャップド鋼塊自由晶内の 介在物の一例を

(a) MnO, MnS, Mn-silicate

(b) MnO, MnS, Mn-silicate (extracted inclusion by slime method)

Photo. 4 Inclusions in equiaxed crystal zone of capped steel ingot. ($\times 400 \times 4/5$)

(a) Mn-silicate

(b) Mn-silicate (extracted by slime method)

Photo. 5 Inclusions in large columnar crystal zone of capped steel ingot. ($\times 400 \times 4/5$)

示した。鋼塊頭部偏析部の介在物は主として MnS-MnO の 2 相介在物および Mn-Silicate の加わった 3 相介在物が多く、リムド鋼のように FeS を多く含むフレーク状の介在物はほとんど認められない。偏析部以外では MnO-MnS-Mn-Silicate の 3 相介在物が大部分を占めている。

(ii) 肥大柱状晶の介在物

鋼塊内のこの部分では主として Mn-Silicate からなっているが (Photo. 5), 鋼塊底部側のものには、アルミナ系の介在物を含んだ大型のものがかかなりみとめられる。また、この部分の自由晶に近い側では、MnS-MnO がかなり存在している。

(iii) リム層の介在物

キャップド鋼塊のこの部分の介在物は、鋼塊頭部から底部までいづれもアルミナ系の介在物を含む Mn-Silicate である。

II の結果から、リムド鋼塊とキャップド鋼塊の介在物で最も顕著な相違を示すのは、頭部濃厚偏析部のフレーク状硫化物と、鋼塊底部側の大型酸化物であることが明らかになった。そこでこれらの生因について若干の考察を行なう。

1. 硫化物について

リムド鋼塊とキャップド鋼塊の硫化物の分布、および形態の相違のうちで最も顕著なのは、前者では頭部濃厚偏析

にフレーク状の FeS が存在するのに対して、後者ではほとんどそれが存在していない点である。一般にリムド鋼はキャップド鋼に比較してリミングアクションが強く (主として鋳型形状が open top 型であること、および脱酸剤の投入量が多少低いことによる)、かつ長時間継続するため、鋼塊頭部側にリミングアクションによる S の濃化が大きい。一方鋼塊中の Mn はほとんど偏析しないため、鋼塊頭部での S/Mn は大きくなり、S/Mn の比が 2.0 を超えるので金子らの実験結果⁽³⁾ (S/Mn=2.0 以下では MnS のみ析出する) から推測されるように、FeS を多く含む介在物が鋼塊の 1 次晶の粒界にフレーク状に析出するものと考えられる。一方、キャップド鋼ではリミングアクションが弱く、かつ強制的な蓋打によつてそれが停止させられるため継続時間が短かく、鋼塊頭部の S の濃化が少ない。従つて S/Mn の比も小さく、FeS を多く含むフレーク状介在物を

生じないものと思われる。

2. 酸化物について

酸化物については熔鋼の凝固過程での析出、脱酸生成物の浮上、残留などを考慮しなくてはならないため、硫化物の場合に比較して複雑である。本調査の結果では、リムド鋼およびキャップド鋼塊の酸化物は、アルミナ系介在物のような1次脱酸生成物を核として2次脱酸生成物が集まって生長したと考えられる比較的大型の介在物と、2次脱酸生成物のみからなる小型の酸化物の両者からなっており、分布の特徴としては前者の大型介在物は鋼塊底部側に主として存在し、その量はキャップド鋼塊の方が圧倒的に多かった。この内、小型酸化物についてはリムド鋼では主としてFeO-MnO系酸化物からなり、キャップド鋼ではMn-Silicateをとまなっている場合が多い点が異なっているが、この相違はキャップド鋼ではスカムの浮上除去が少ないため、シリケートとして鋼塊内に残留するものが多いと思われる。つぎに底部の大型酸化物の量が何故に両鋼種間で顕著な差があるかを知るために、造塊時の調査が比較的容易にできるリムド鋼塊底部の大型酸化物の成因、集積機構をまづ検討した。第一に、スカムとの関連性であるが、**Photo. 6** にリムド鋼のスカムと鋼塊底部の大型介在物の

が高い点が異なっている（この場合、両鋼塊の脱酸度は同一とした）。この原因はキャップド鋼はリミングアクションが短かく、かつ弱いために、 Al_2O_3 がスカムとして浮上除去される量が少ないためと考えられる。

Table 1 Chemical analysis of large inclusion in the bottom of ingots.

Classification of steel		Rimmed	Capped
Chem. compo.			
SiO_2 (%)	17.62	17.72	13.53
Al_2O_3 (%)	16.17	20.40	30.48
MnO-FeO (%)	56.62	52.46	46.90
MnS-FeS (%)	9.59	9.42	12.65
Mn/Fe	1.21	1.50	3.31
$SiO_2 + Al_2O_3$ (%)	33.79	38.12	44.01
Al_2O_3/SiO_2	0.92	1.15	2.25
$SiO_2/MnO-FeO$	0.31	0.34	0.29
$Al_2O_3/MnO-FeO$	0.39	0.39	0.62

Table 2 Chemical composition of scum and ingot bottom large inclusion of rimmed steel.

Chem. comp. (%)	FeO-MnO	FeO- Al_2O_3 -MnO- Al_2O_3 (spinel)	2 FeO-SiO ₂ -2 MnO-SiO ₂ (olivine)	Others
Sample				
Scum	56.9	14.5	17.5	11.1
Inclusion of ingot bottom	18.4	47.9	33.7	—

(a) Scum of rimmed steel.

(b) Inclusion of ingot bottom of rimmed steel.

M: FeO-MnO

S: FeO- Al_2O_3 -MnO- Al_2O_3 (spinel)

O: 2 FeO-SiO₂-2 MnO-SiO₂ (olivine)

Photo.6 Structure of scum and ingot bottom inclusion of rimmed steel. ($\times 400 \times 3/5$)

顕微鏡写真を示すが、これによると両者ともFeO-MnO酸化物(M), アルミナ系スピネル(S), オリビン系シリケート(O)の3主要相からなっており、その組織は極めて類似している。ただし、X線回折および化学分析の結果によると、スカムは底部介在物に比較してとくにFeO-MnO系酸化物の含有量が高い点が異なっているが(**Table 1**)、これはスカムは浮上の際に空気酸化を受けることに起因すると思われる。このような点から、鋼塊底部の介在物はスカムの生因と同様で、本質的にはスカムとして遊離すべきものが一部鋼塊内に捕捉されて介在物となつたものと思われる。つぎに、リムド鋼とキャップド鋼の底部介在物の組成の違いであるが、**Table 2** に示すように後者の方が Al_2O_3

つぎに、キャップド鋼では何故にリムド鋼に比較して底部大型介在物が多いかを知るために、このような介在物の鋼塊底部への集積機構を検討する必要がある。従来、Dickerson⁽⁴⁾らは鋼塊底部に認められるシリケート系介在物の生因を沈澱晶の核として集積したという考え方をしていたが、この考え方では上記大型介在物の存在を説明するのは困難なので、著者らは溶鋼流の効果に関係しているのではないかと考え、bottle topとopen top鋳型での溶鋼の動きを模型的に溶蠟により観察した。その結果によると、リミングアクションによつて溶鋼の還流が起き、この流れは鋼塊の中心線上

では下向きの流れとなり、鋼塊底部付近で運動方向を転換するが、この際溶鋼流のデッドスペースがこの直下の部分にでき、しかもこの大きさはbottle top鋳型の方が大きいことを観察した。このような結果から、この鋼塊底部に生ずるデッドスペースに脱酸生成物の一部が滞留集積し、大型介在物に成長するとともに、底部から成長して来た鑄造組織に捕捉されるものと考えられる。この場合、キャップド鋼ではリミングアクションが一般にリムド鋼より弱いので、デッドスペースが大きく、かつスカムの浮上除去が少ないので、脱酸生成物が比較的多量に集積することになり、またこの部分の鑄造組織が肥大柱状晶なのでとくに介在物

(4) J.H.S.Dickerson: JISI, 113(1926), 177

を捕捉しやすいと考えられる。なお、上記大型酸化物はリムド鋼塊による試験結果で、鋳型 Al 投入量を増加すると増大するので、主なる起源は脱酸生成物であつて耐火物ではないと思われる。

IV. 結 言

リムド鋼、キャップド鋼鋼塊の介在物を各凝固組織部分別に調査するとともに、両鋼塊間でもつとも顕著な相違のある鋼塊頭部濃厚偏析部のフレーク状硫化物、および底部大型酸化物の生因について若干の考察を行なつた。得られた結果を要約するとつぎのようである。

(1) 硫化物の分布状況は、サルファープリントで示され自由晶、肥大柱状晶、リム層の順に硫化物は少なくなる。

(2) スライム法により取り出した比較的大型の酸化物は鋼塊中心軸底部側に多く、その量はキャップド鋼の方がはるかに多い。

(3) リムド鋼塊の自由晶の濃厚偏析部には、フレーク状の主として FeS からなる大型介在物が存在し、濃厚偏析部以外では MnS-MnO 2 相介在物が存在する。鋼塊底部側にはシリケート系介在物が多く、 Al_2O_3 をともなう大型の介在物がある。リム層には一般的に介在物は少ないが、頭部側には MnO-MnS 系介在物、底部側にはアルミナ系を含むシリケート系介在物がみとめられる。

(4) キャップド鋼塊の自由晶内偏析部には MnS-MnO 2 相介在物、および Mn-Silicate の加わつた 3 相介在物、その他の部分には MnO-MnS-Mn-Silicate の 3 相介在物が存在する。肥大柱状晶部の介在物は主として Mn-Silicate で底部側にはアルミナを含む、シリケート系の大型介在物がみとめられる。リム層にはアルミナ系をともなう Mn-Silicate が存在する。

終りに、本研究は富士製鉄株式会社室蘭製鉄所研究所非金属介在物共同研究の一環として行なつたもので、同研究グループの方々に深くお礼申し上げます。