

論 文

大型リムド鋼塊内の非金属介在物の分布, 組成および 形態におよぼす鋼塊形状, 蓋置き時間の影響について*

浅野 鋼一**・大橋 徹郎**・塗 嘉夫**

The Effect of Ingot Size and Capping Time on the Distribution, Composition and Type of Non-Metallic Inclusion in Large Rimming Ingots

Kōichi ASANO, Tetsuro ŌHASHI and Yoshio NURI

Synopsis:

The following results have been obtained through the study made on the subject.

(1) Large non-metallic inclusions distribute mainly at the bottom part of an ingot. Whose compositions are $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$, $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and Mn-Silicate . From the fact that larger inclusions have less value of MnO/FeO , coming closer to the composition of scum, it is estimated that large inclusions stem partially from scum through rimming action. Since Ca is detected in the aluminate and silicate, they are considered to have origin in slag, refractory and deoxidation products.

(2) With the "ingot parameter" Y -which is defined as $\text{ingot width}/\text{ingot thickness}+0.02$ (ingot height-width), relations between ingot dimensions and inclusion distribution and its composition can be clearly shown: when Y becomes bigger, total amount of inclusions and amount of large inclusions (more than 100μ) increase and the inclusions have less value of MnO/FeO .

The parameter Y is considered to have some relationship with thickness of viscous layer at the bottom part of ingot and with state of flow of rimming steel in the mold. Y therefore, is a good index to explain conditions of scum movement along rimming action, scum trap and precipitation of $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$.

(3) With shorter capping time, increase in total amount of inclusion is observed, but the amount of large inclusions decreases.

This result is explained as follows:

When capping time becomes shorter, more oxygen, which would be otherwise eliminated through rimming action as CO , remains to react with iron and manganese which results in higher amount of inclusion.

Growth of inclusions is hindered as rimming action is terminated earlier, which results in less amount of large inclusions.

(Received 18 Dec. 1967)

1. 緒 言

低炭素リムド鋼は冷延鋼板をはじめとして熱延中薄板にまで広くもちいられている。これはリムド鋼の特質が清浄なリム層を有するためにその加工性が良好でかつ、成品表面が美麗なるためである。しかし最近、加工技術の進歩とともに高度の加工が要求され従来あまり問題とされなかつた諸欠陥がクローズアップされてきておりそれらの欠陥の多くが非金属介在物に起因するものであるといわれている。従来からリムド鋼塊の非金属介在物の

分布^{1)~4)}や、また薄鋼板の加工性におよぼす非金属介在物の影響⁵⁾⁶⁾についての研究はおこなわれているが、まだ不明な点が多い。特にリムド鋼の非金属介在物の研究を困難にしている理由は大きくわけて、

(1) 非金属介在物中にしめる FeO , MnO の割合が高いため適切な介在物抽出法, 定量法が確立されていない。

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年12月18日受付

** 富士製鉄(株)広畑製鉄所研究所

Table 1. Ingot making conditions.

Ingot No		A	B	C	D	E	F	G	H
Mold type		Open top						Bottle top	
Ingot weight (t)		12.1	16.6	22.0	13.2	11.8	7.0	11.9	16.1
Ladle analysis (%)	C	0.07			0.06		0.05	0.07	
	Mn	0.30			0.28		0.29	0.30	
	Si	0.01			0.01		0.01	0.01	
	P	0.012			0.011		0.012	0.007	
	S	0.017			0.011		0.013	0.014	
Al adding in the mold (g/t)		60	59	55	60	68	70	55	44
Capping time (min)		26	30	27	27	26	18	3.7	4.5
Mold dimentions (mm)	Width	1030	1425	1860	1030	1030	1135	1105	1500
	Thickness	875	870	850	775	775	527	880	830
	Height	2250	2200	2200	2700	2350	2000	2050	2100
Ingot height (mm)		1800	1900	2150	2600	2300	1700	1900	1900

(2) 他の鋼種にくらべて鋼塊凝固時の物理的、化学的变化が複雑であり、特に激しい溶鋼の運動が介在物の挙動を把握しにくくしている。

(3) 成品加工時の割れの解明については鋼塊から鋼板までの加工工程が複雑であるため介在物がかなり変化をうけており直接介在物と割れ欠陥とを対応づけることがむずかしい。

著者らは介在物抽出法として主としてスライム法¹⁾を適用して大型介在物を抽出し、鋼塊の凝固組織と関連させてリムド鋼塊内における非金属介在物の成因解明を主目的とし種々調査を行なってきた。

本報告はこれら一連の実験のうち大型介在物の組成、分布および形態におよぼす鋼塊形状の影響ならびに蓋置き時間の影響について調査した結果をとりまとめ若干の考察を加えたものである。

2. 実 験 方 法

試験鋼塊は当所 60 t 転炉で溶製した極軟リムド鋼で各種の大型鋳型に鋳込んで作成した。試験鋼塊の製鋼、造塊条件、および鋳型のおもな寸法を Table 1 に示す。

試験鋼塊は冷却後、鋼塊の縦方向の中心線をとおつて 1/4 を削りおとしその切断面について各種位置から試料

採取した。Photo. 1 に試験鋼塊の写真を示した。写真のうゑに示した数字はスライム法用試料を採取した位置

である。

同時に酸素分析用試料を鋼塊頭部、中央部、底部から幅方向に連続して採取し真空溶融法による酸素分析を行なった。

スライム法についてはすでに 2, 3 報告されているが¹⁾³⁾ その操作要領を簡単にのべる。

鋼塊より切り出した試片 (約 5 kg) を陽極とし Photo. 2 に示す装置に組み立て 10~15% の塩化第一鉄水溶液を電解液とし数連直列で 10~20V, 10~15A の電解条件で 30~40 日間通電して電解をおこなう。

陰極には金網を使用し電解中陰極からの電解鉄片の脱落を防止するため 3~4 回陰極を交換する。電解温度は 40°C 以下に常にたもたれるよう電解槽を水冷する。電解終了後電解槽の底部に集積した残渣より介在物を分離する。この残渣は傾斜法または水鋸法で塩基性鉄塩などを取除き、次いで湿式選機によつて磁着物を分離した後低倍率の双眼実体顕微鏡をもちいて介在物を抽出する。

3. 実 験 結 果

3.1 酸素分析結果

全試験鋼塊のうち C, D, F, G の 4 鋼塊について真空溶融法による酸素分析を行なった結果を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 によれば、一般的な傾向として、酸素は鋼塊表

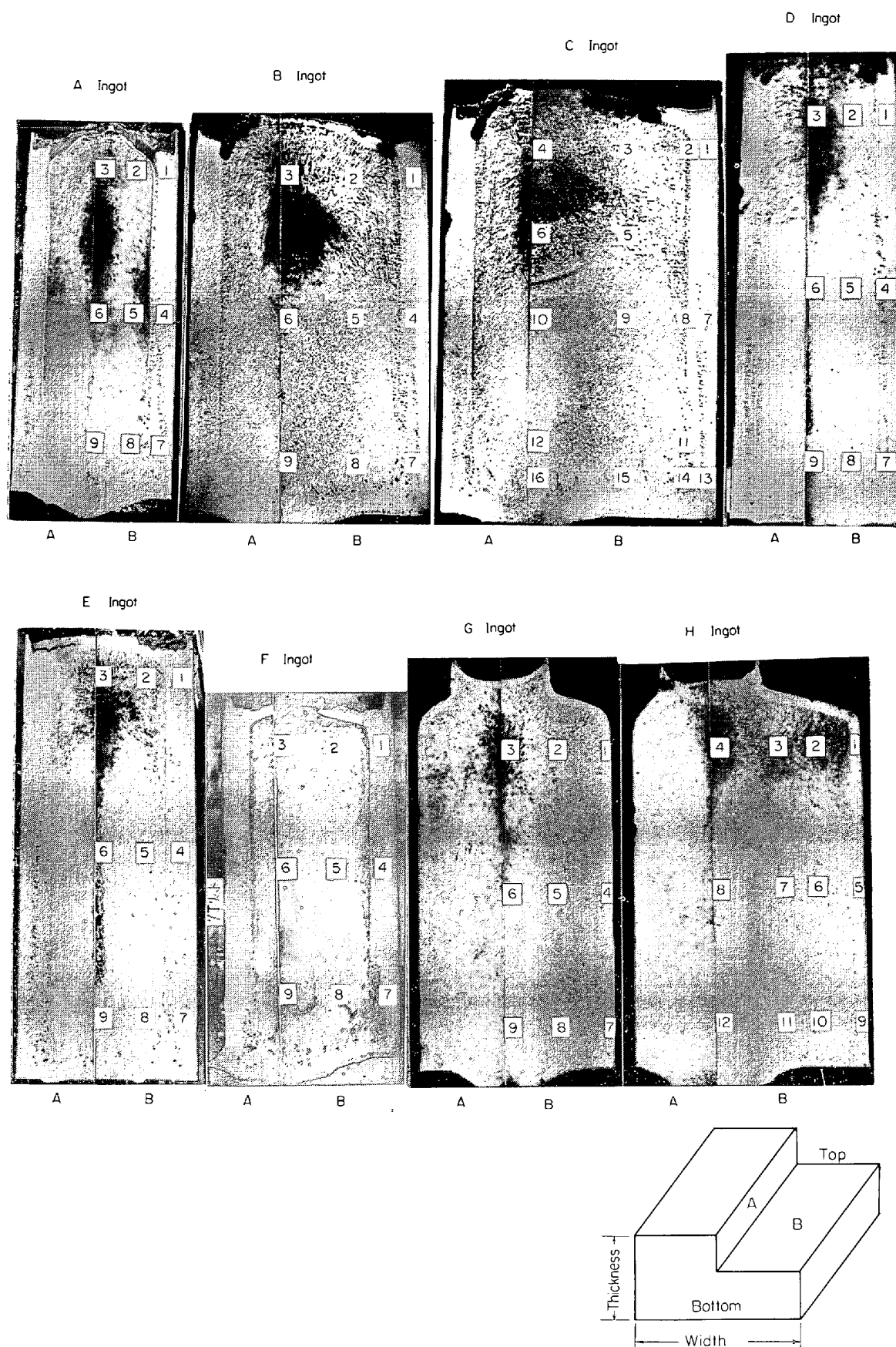
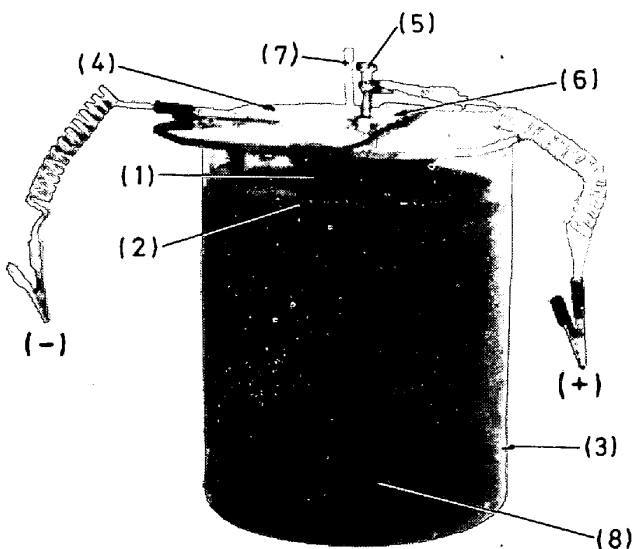


Photo. 1. Position of samples for slime-method.



- | | |
|----------------------------|--|
| (1) Specimen (anode) | (6) Specimen holder |
| (2) Wire netting (cathode) | (7) Thermometer |
| (3) Beaker (8l) | (8) Electrolyte |
| (4) Bakelite cover | (15% FeCl ₂ aqueous solution) |
| (5) Brass bolt | |

Photo. 2. Apparatus used for the electrolytic extraction of inclusions.

面のチル層で高くリム層に入ると次第に低くなり、やがてリム～コア境界部で最少値をとりコア部で再び増加する。鋼塊位置別にみるとリム層では鋼塊底部のほうが頭部よりも高くなっているが、コア部では鋼塊底部でほとんど酸素の増加がみられないのに反し頭部では急激に増加している。一方中央部では、この中間的な変化を示している。

リム鋼塊からの試料は多孔質な試料もあるため酸素分析が困難であり従来の諸文献に示されている結果にもかなりのバラツキがみられる。本実験でも、しばしば異常な値がみられたが、その場合には数回再分析を行なった。本結果は D. BINNIE⁷⁾ の結果とよく一致している。また H. RELLERMEYER, R. HAMMER⁹⁾ らの鋼塊頭部断面での結果をみると本結果と同様、コア部になると急激に増加している。しかし本結果よりもかなり酸素が高目になつている。これに反し E. SCHURMANN⁹⁾ M. WARD¹⁰⁾ らは逆に鋼塊底部のほうが酸素が高いという結果を示しており、必ずしも研究者によつて一致した傾向はみられない。しかしながら後に述べるスライム法による抽出介在物の分布から考察して著者らの結果はほぼ妥当な値を示すものと考えられる。

3.2 スライム法による介在物抽出結果

3.2.1 抽出介在物の外観

各位置で抽出した介在物の外観写真の一例を Photo. 3 に示す。

(1) リム層の抽出介在物の外観 (Photo. 3 a, b) 全体的には小型の介在物が多く底部ではまれに大型もみられそのほとんどが球状であり暗黒色をていしている。

(2) コア部 (濃厚偏析帯をふくむ) の抽出介在物の外観 (Photo. 3 c, d, e) コア部および中心部の頭部には小型ないし中型の介在物が多い。一方濃厚偏析帯 (Photo. 3 e) には非常に微細な介在物が多く、暗灰色のものがほとんどで球状から卵型状または細く伸びているものもある。これは大部分が硫化物系介在物と考えられる。コア部底部 (Photo. 3 d) には大型介在物が多く 300 μ 以上の超大型の介在物も見受けられ、そのほとんどが球状で暗黒色をていし、にぶい光沢を有している。

3.2.2 抽出介在物の粒度分布

(I) 凝固組織との対応

鋼塊各部から抽出された介在物の全量の分布および 100 μ 以上の大型介在物の分布を Fig. 2 に示す。

C 鋼塊について介在物分布を詳細に調査したがそれによると全介在物の分布は鋼塊の濃厚偏析帯で最も多く、ついで鋼塊底部、頭部の順である。またリム層では鋼塊底部になるほど介在物は多くなる傾向がある。粒度分布はかなりようすがことなり鋼塊の濃厚偏析帯では大型介在物が少なく 100 μ 以上の介在物が全介在物中にしめる割合はわずか 3 % 以下にすぎない。これに対して鋼塊底部では比較的大型介在物が多く 100 μ 以上の介在物は全介在物の 20~50% 程度である。

(i) リム層

全体的には小型介在物が多く、鋼塊底部になるほど全介在物量が多く、かつ 100 μ 以上の大型介在物のしめる割合も高くなる。

(ii) リム、コア境界部

全介在物量はきわめて少ないがその大部分が大型介在物であり、とくに鋼塊底部になると大型介在物が著しく増加する。

(iii) コア部

頭部では全介在物量は多いが大型介在物はきわめて少ない。

(2) 鋼塊形状の影響

次に各試験鋼塊から抽出した介在物をリム層介在物とコア部介在物とにわけ、それぞれに対する鋼塊形状の影響をのべる。

(i) リム層内の介在物分布におよぼす鋼塊形状の影響

リム層頭部、中央部、底部について全介在物量および大型介在物 (100 μ 以上) の分布を Fig. 3 に示す。いずれの鋼塊でも全介在物量および 100 μ 以上の大型介在

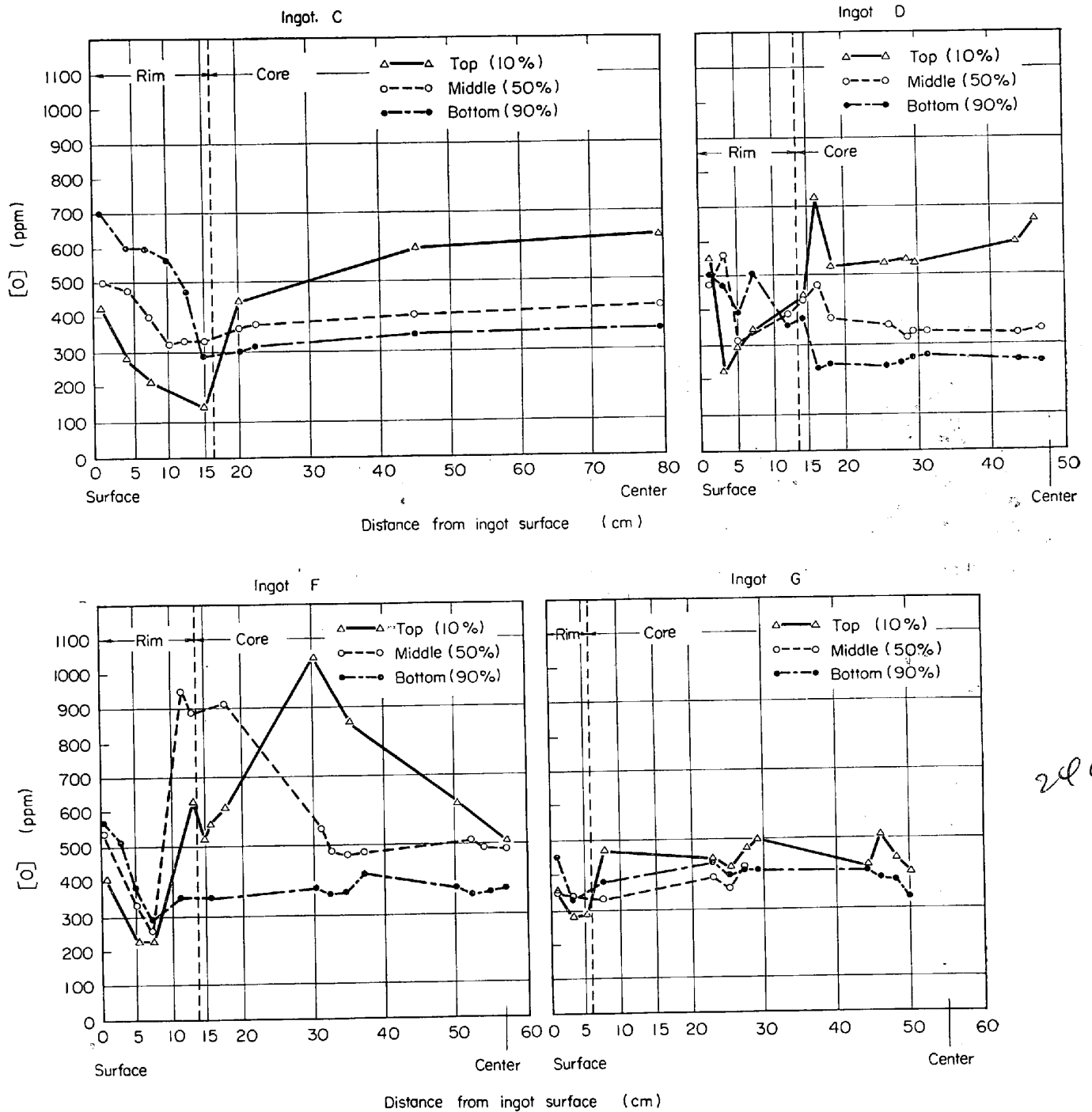


Fig. 1. Changes of oxygen content from the surface to the center of the top, middle and bottom positions of the tested ingots.

物ともにリム層頭部ではきわめて少ないが中央部, 底部になるにつれて急増する傾向がみられる. とくに D および E の高さの高い鋼塊では全介在物量, 大型介在物量ともに多くなっている.

次に鋼塊の主要寸法について, 比較すると,

(a) 鋼塊長辺長さの影響

鋼塊の短辺厚みおよび高さがほぼ一定で, 鋼塊長辺長さが異なる A, B, C 鋼塊について介在物の分布を比較

する. 最も抽出介在物量の多いリム層底部について全介在物量, 100μ 以上の大型介在物および大型介在物の全介在物に占める割合を Fig. 4(a) に示した. 鋼塊の長辺長さが大になると全介在物量および大型介在物量ともに増加するが大型介在物の全介在物中に占める割合はほとんど10%前後である.

(b) 鋼塊断面積の影響

鋼塊高さおよび扁平比がほぼ一定で鋼塊断面積の異なる

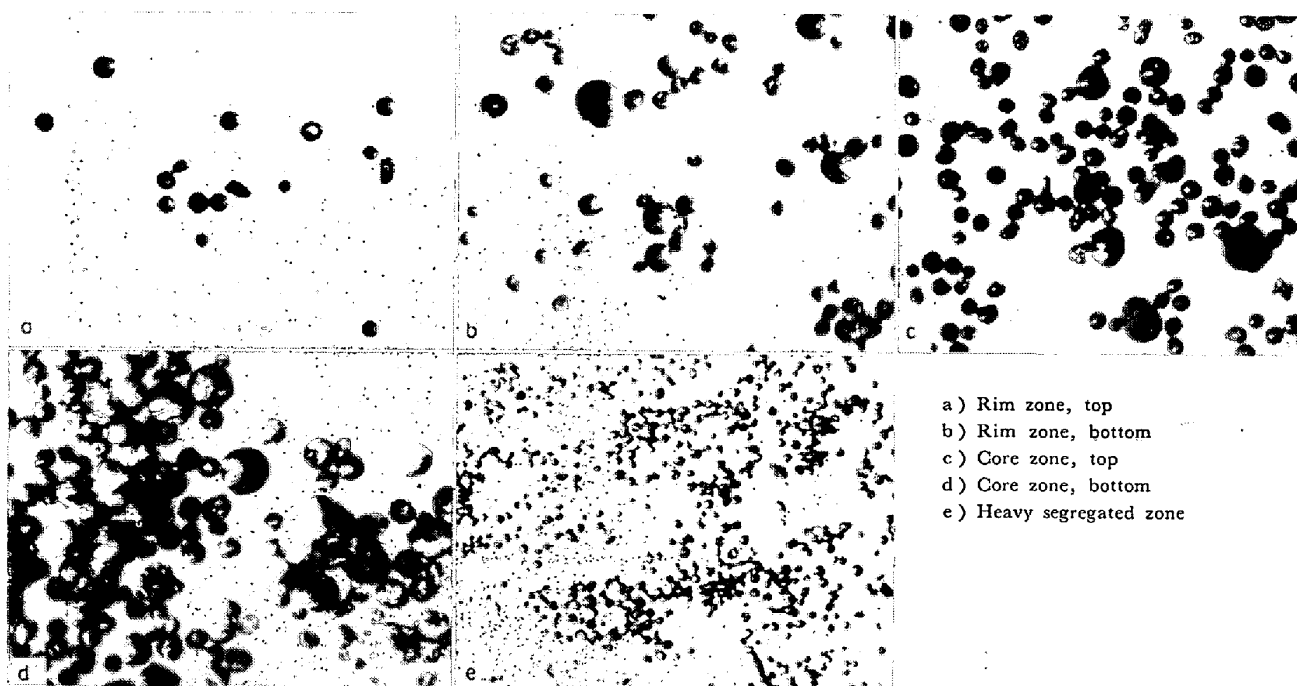


Photo. 3. Microscopic appearances of non-metallic inclusions extracted from various positions of rimming steel ingot. $\times 50$ (3/5)

るCおよびF鋼塊についてリム層底部の比較を行なった結果を Fig. 4(b) に示す。

Fig. 4(b)によれば鑄型断面積が大になると全介在物量は減少するが大型介在物ならびに大型介在物の全介在物に占める割合は増加することがわかる。しかしながら2鋼塊の比較では簡単に結論をくだすことはできず他の結果ともあわせて総合的に考察せねばならない。

(c) 鋼塊高さの影響

鋼塊の長短辺長さがほぼ一定で高さの異なるA, D, Eの鋼塊について介在物の分布を比較する。このうちAとDは断面積が若干異なっており、またDとEは鋼塊重量が異なっているがこれらの影響を無視し、鋼塊高さのみ着目して比較した。その結果を Fig. 4(c) に示す。

この結果から鋼塊高さが高くなるにつれてリム層底部の全介在物量および大型介在物量ともに増加している。さらに 100μ 以上の大型介在物の全介在物にしめる割合も大となつている以上の結果からリム層底部の全介在物量は鋼塊扁平比が大になり、かつ高さが大につれて増加すること、また鋼塊重量が大になると逆に減少するような傾向を有することがわかった。すなわち鋼塊重量: W 高さ: H, および扁平比: B によつてあらわされるパラメーターを考えれば介在物量を一義的に表現しうるのである。鋼塊の高さ: H, および扁平比: B があたえられれば重量は長辺長さ: L で表示しうるので、このH, B, Lを組み合わせることにより種々のパラメー

ターを試行錯誤で求め介在物量との関係を整理した結果下記のパラメーター: Yが介在物量をよく整理しうることが判明した。

$$Y = B + 0.02(H - L)$$

Fig. 5 にこのYとリム層底部の全介在物量との関係を示す。

Yの増加につれて全介在物量が増加する傾向がみられる。参考のためにリム層中央部の全介在物量の結果もあわせて示したがこの場合にも一定の傾向がみられる。しかしながらリム層底部にくらべるとリム層中央部ではYによる影響がそれほど明りようではない。次にリム層底部における 100μ 以上の大型介在物量ならびに大型介在物の全介在物に占める割合とパラメーターYとの関係を Fig. 6 に示す。

若干のバラツキはあるがYが大になるにつれて 100μ 以上の大型介在物量ならびに大型介在物の全介在物にしめる割合も増加することがわかる。

(ii) コア部底部の介在物分布におよぼす鋼塊形状の影響

コア部の場合は鋼塊の幅方向に2個の試料を採取しており、2個の試料で介在物量にはあまり差がないので本試験ではこの2個の試料の値を平均してコア部底部の介在物量とした。コア部底部の介在物分布をリム層内介在物分布のところで述べたのと同じ要領で鋼塊形状との関係を調べた結果、高さが大になり断面積が小になるにつ

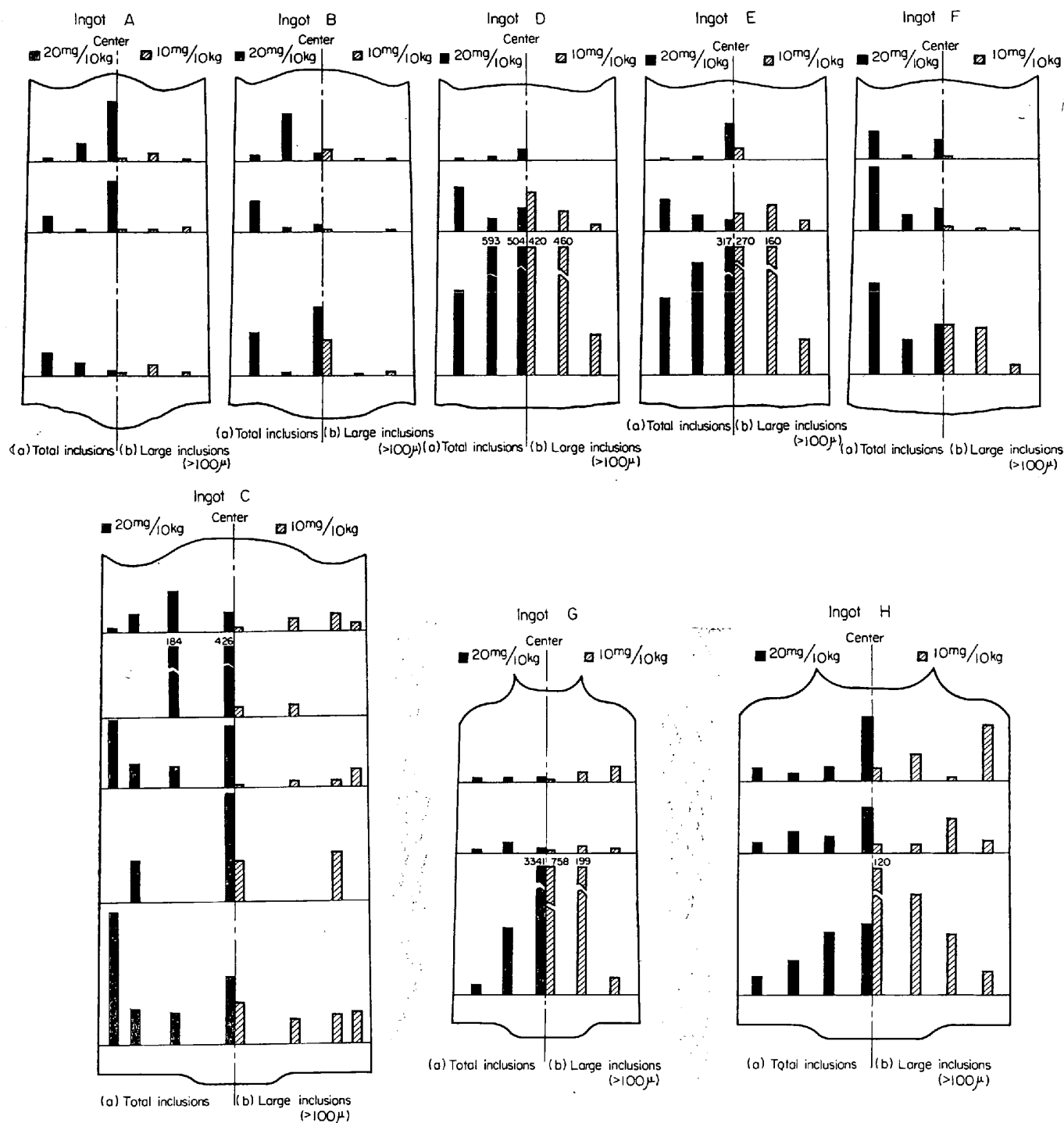


Fig. 7. Distribution of non-metallic inclusions extracted from the tested ingots.

れて全介在量, 100 μ 以上の大型介在物量, ならびに大型介在物の全介在物に占める割合とも大になることがわかった。その結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。

なお, リム層底部の介在物量と比較してみるとコア部においては圧倒的に介在物が増加しておりしかも大型介在物量および大型介在物の全介在物に占める割合も格段に多い。なお参考までに各種鋼塊のコア部底部の介在物の粒度分布を Fig. 9 に示した。

これによつても Y が大になるにつれて大型介在物がしだいに増加していく傾向があきらかである。

(iii) コア部頭部, 中央部の介在物分布におよぼす鋼塊形状の影響

コア部頭部の介在物分布について前項と同じように鋼塊の大きさを表わすパラメーター Y をもちいて整理した結果を Fig. 10 に示す。

明らかにコア頭部の介在物とパラメーター Y の間には

関係があり Y が大になるにつれて全介在物量は減少している。次にコア部中央部の介在物分布であるがこの部分の介在物量は鋼塊形状とそれほど明りような関係はみられない。この位置では 100μ 以上の大型介在物については D と E の 2 鋼塊については $10\sim 20\text{mg}/10\text{kg}$ 程度抽出

されるのに対して他の鋼塊ではたかだか数 mg しか抽出されずきわめて大型介在物が少ない。

このことは高さが 2000mm 程度の鋼塊ではコア部中央部は濃厚偏析帯下部に相当するため介在物は多量の硫化物であるためである。これに対し鋼塊高さが大になると濃厚偏析帯がしだいに鋼塊頭部側に移行し、コア部中央部の介在物は酸化物系介在物が主体をなすようになり抽出介在物中に大型介在物が増加してゆくものと推定される。

(3) 蓋置き時間の影響

蓋置き時間の短い鋼塊 G, および H の全抽出介在物量の分布および 100μ 以上の大型介在物の分布についてはすでに Fig. 2 に示した。この結果から蓋置き時間の短い鋼塊 (メカニカルキャップド鋼) と蓋置き時間の長い鋼塊 (オープントップリムド鋼) を比較すると、蓋置き時間の短い鋼塊から抽出した介在物量が圧倒的に多い。

Fig. 11 にリム層底部における抽出介在物の量および大きさと蓋置き時間の関係を図示した。

同図には鋼塊高さの高い D 鋼塊の結果もあわせて図示してある。これによると蓋置き時間の長い B, D 鋼塊では蓋置き時間の短い H 鋼塊にくらべ介在物の平均径はやや小さく、かつ介在物量も少ない。

Fig. 12 にコア部底部における抽出介在物の量および大きさと蓋置き時間の関係を示した。

これによると蓋置き時間の短い H 鋼塊では 300μ 以上の介在物がほとんど見当たらないのに対して、蓋置き時間の長い B, D 鋼塊では 800μ 程度の介在物まで存在することがわかる。これらの結果はリム層底部においては蓋置き時間の長短によつて介在物の大きさ、あるいは量

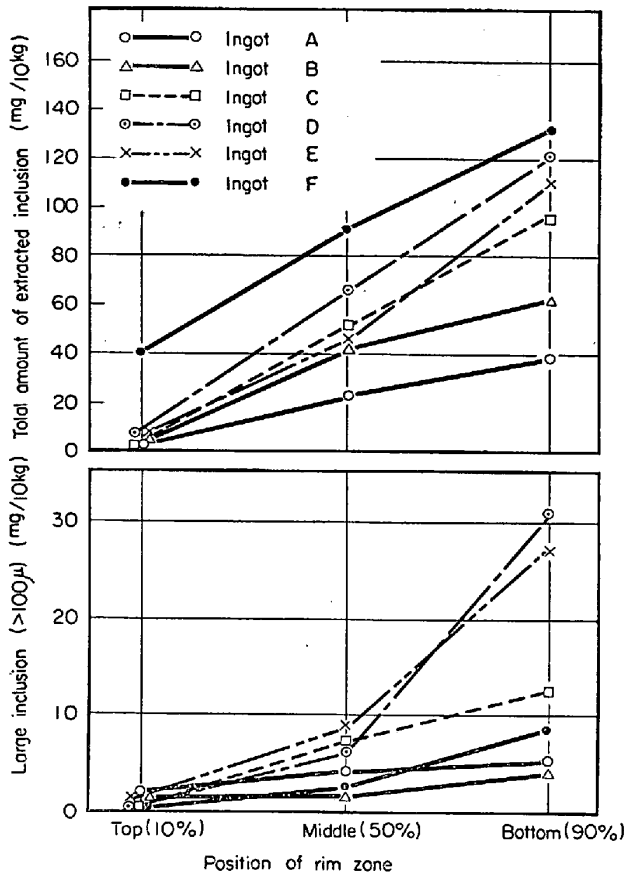


Fig. 3. Distribution of inclusion extracted from rim zone in the tested ingots.

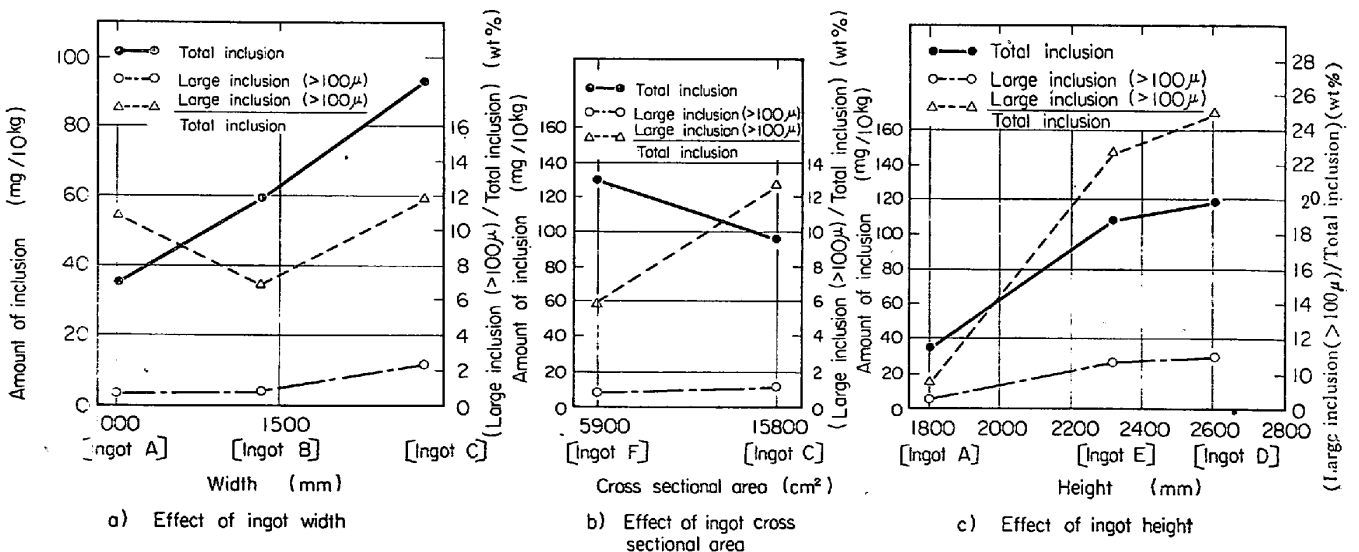


Fig. 4. Effect of ingot width, cross sectional area and height on amount of the inclusion at bottom rim zone.

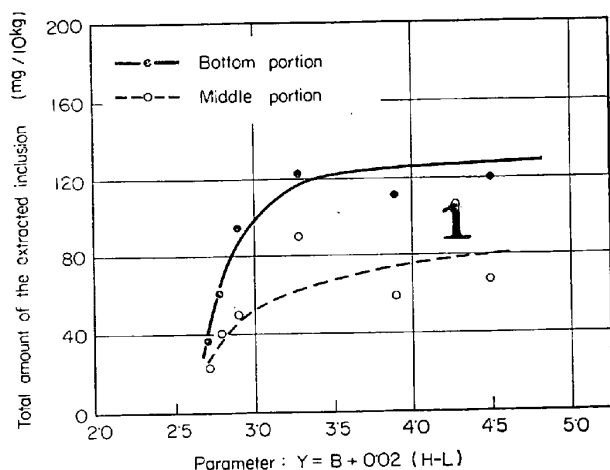


Fig. 5. Relation between the parameter Y and total amount of the extracted inclusion at middle and bottom rim zone.

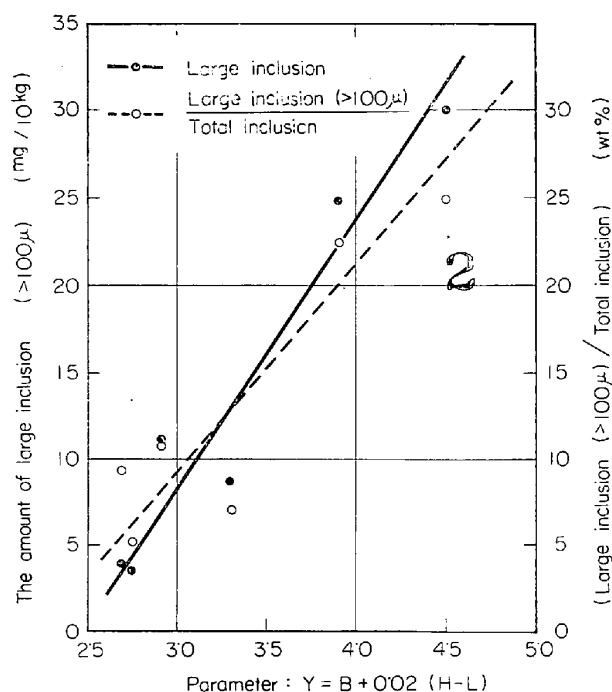


Fig. 6. Relation between parameter Y and the amount of the large inclusion at bottom rim zone.

はほとんど影響をうけず、後に述べるごとく、むしろ蓋置きまでのリミングアクションの強度によつてきまつてくるが、一方コア部底部はリミングアクションが持続されている間に漸次介在物が凝集成長するため蓋置きまでの時間が長いほうがより大型介在物になると考えれば十分説明がつく。

3.2.3 抽出介在物の顕微鏡組織およびX線マイクロアナライザーによる同定

鋼塊各部より抽出した介在物を樹脂に埋め込み顕微鏡組織観察を行なった。代表的な介在物写真を Photo. 4

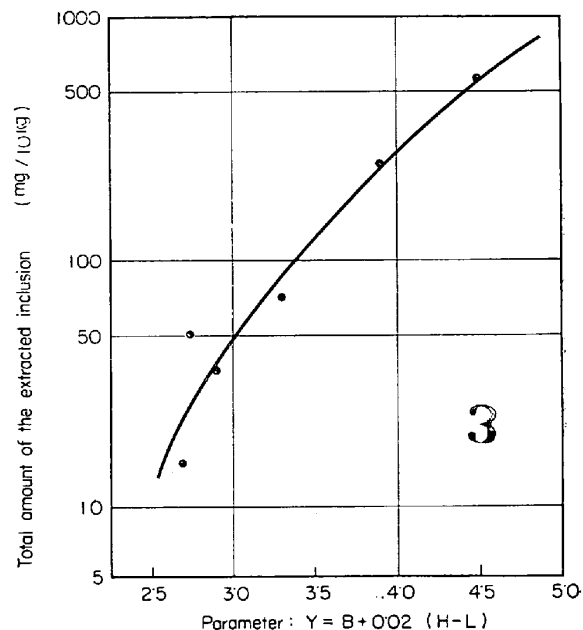


Fig. 7. Relation between the parameter Y and total amount of the extracted inclusion at bottom core zone.

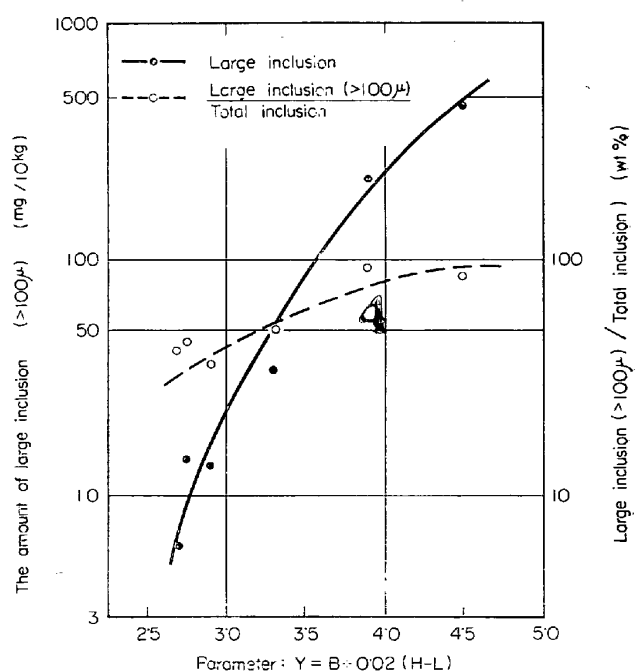


Fig. 8. Relation between the parameter Y and the amount of large inclusion at bottom core zone.

に示し、そのうちの一部についてイメージパターンを Photo. 5 に示した。

また Photo. 4 に記入した番号のものにつき、X線マイクロアナライザーにて同定を行なった。

測定条件を以下に示す。

(1) 装置：日立製、MI型

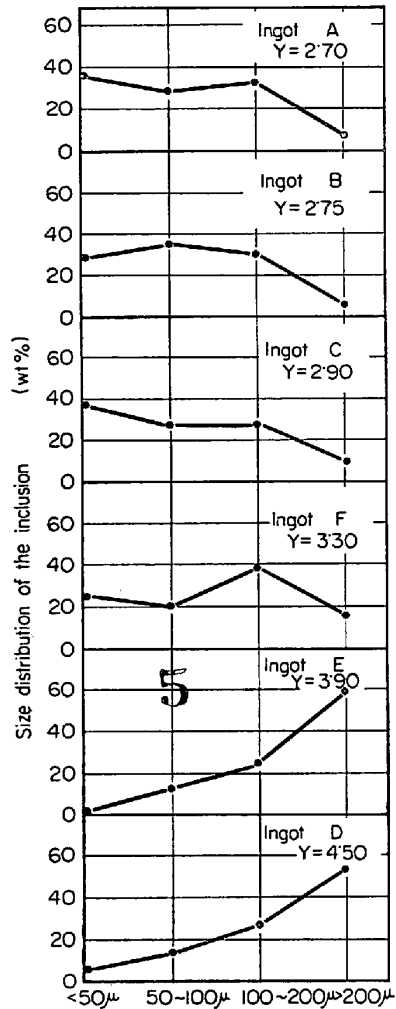


Fig. 9. Size distribution of the extracted inclusions at bottom core zone in tested ingots.

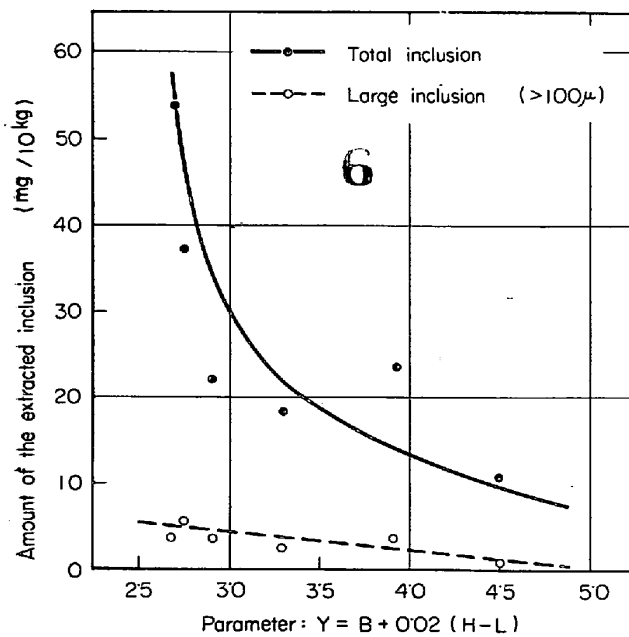


Fig. 10. Relation between the parameter Y and the amount of the extracted inclusions at top core zone.

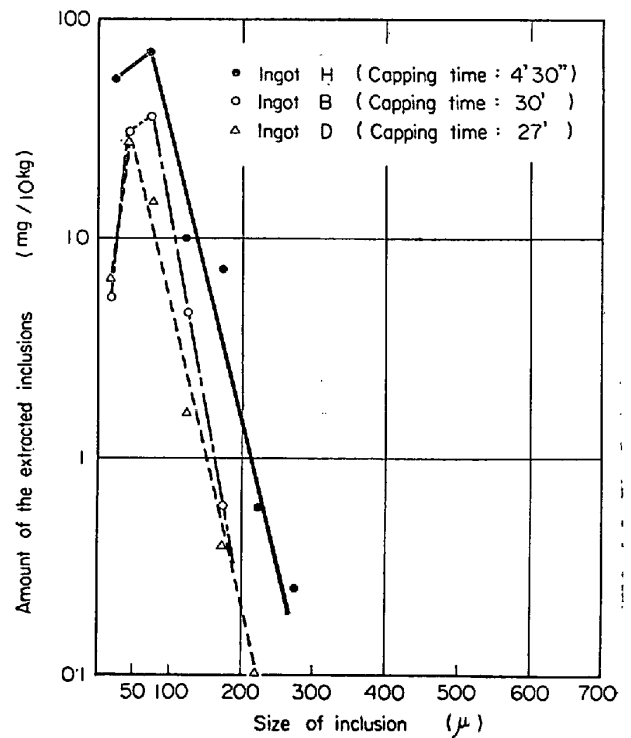


Fig. 11. Relation between size of inclusions and capping times at bottom portion of rim zone.

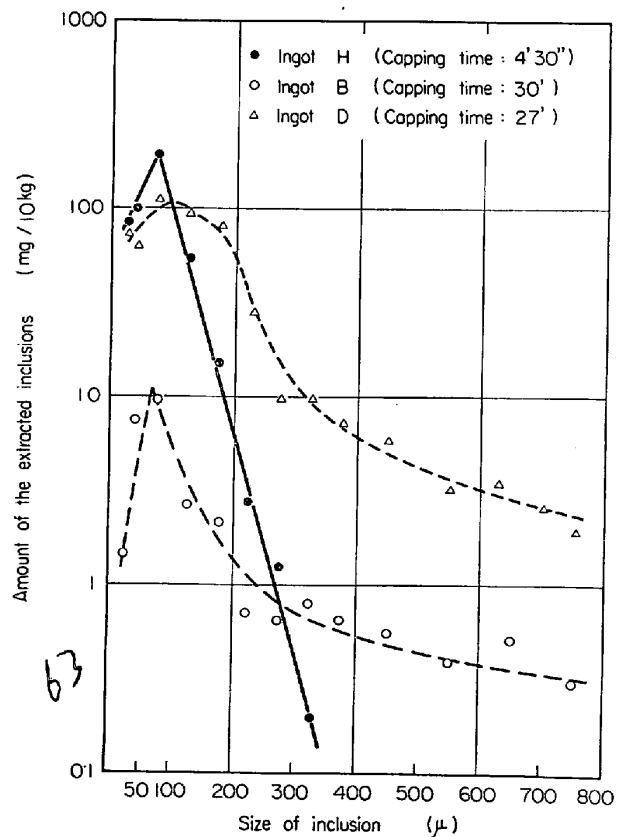


Fig. 12. Relation between size of inclusions and capping times at bottom portion of core zone.

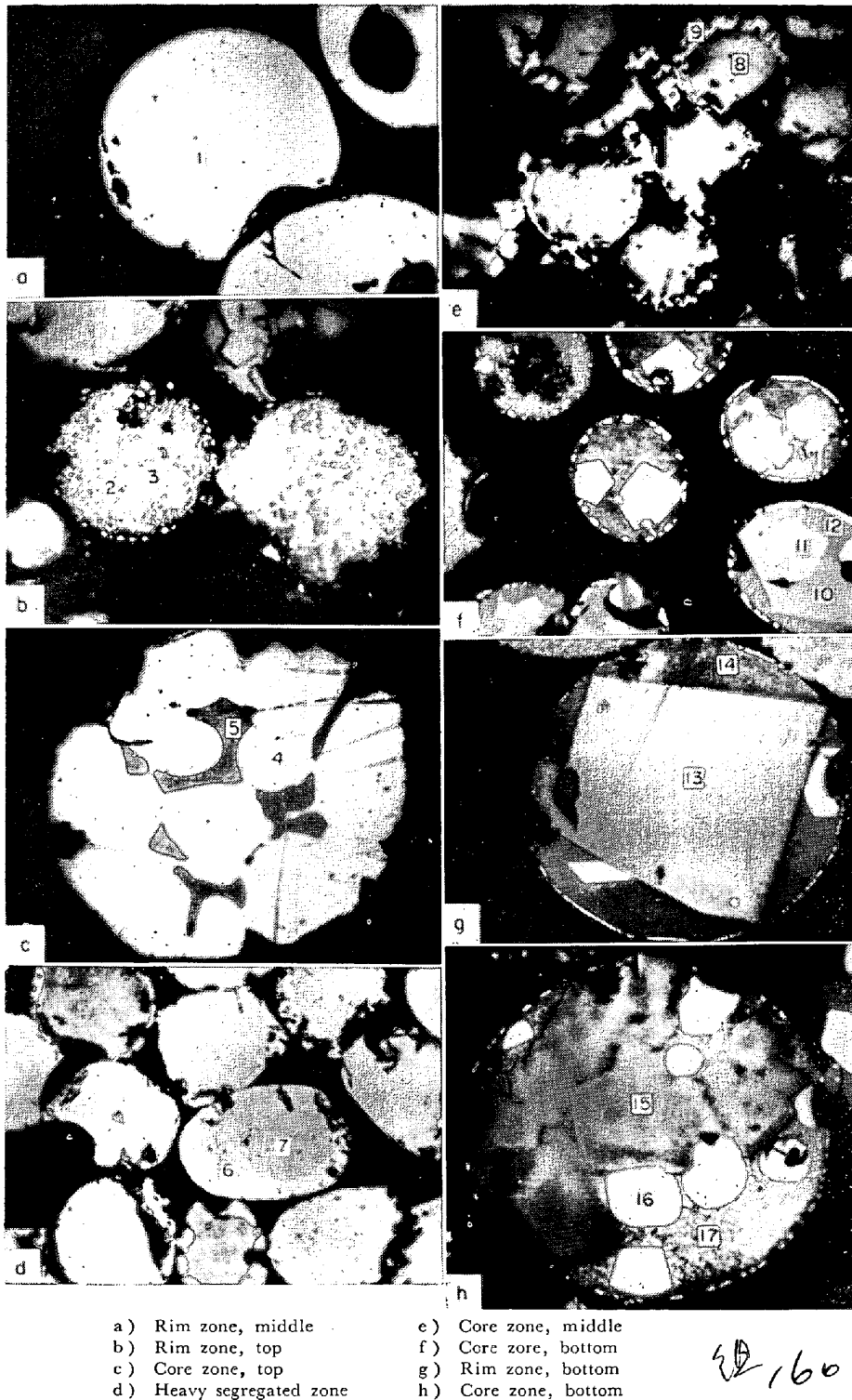


Photo. 4. Microstructures of inclusions extracted from various positions in ingot. $\times 400$ (3/4)

(2) 加速電圧: 25kV

(3) X線取出角: 56°

(4) 標準試料: おおのこの元素の純金属を使用, ただし, S は FeS , Ca は CaO をもちいた.

定量補正法としては BIRKS の補正法をもちいた. 定量

O-(Fe, Mn)S 2相介在物が多い.

(Photo. 4~e)

リム層底部とコア層底部には大型介在物が多いが, 大部分が (Fe, Mn)O, アルミネートをふくむシリケートである. 角ばつた暗灰色の介在物は MnO , Al_2O_3 が主体であり Mn の一部が Fe と置き換わつたスピネル型介

結果を Table 2 に示す.

X線マイクロアナライザーの同定結果から, 介在物の組織を大別して以下3つに分類して鋼塊内位置別, 粒度別にその分布を調査した.

I) シリケート系単相介在物
(Photo. 4~a)

単相のシリケートがほとんどであるが, まれに識別困難な微細な相が析出している.

II) (Fe, Mn)S系介在物
(Photo. 4~c, d, e)

ほとんどが単相の (Fe, Mn) S であるが, ときには硫化物が2相になつていたり, (Fe, Mn)O と共存するものもある.

III) (Fe, Mn) O- Al_2O_3 -シリケート (Photo. 4~b, f, g, h)

シリケートの地に (Fe, Mn)O と塊状のアルミネートが共存しているもので, 大型介在物にこの種類のものが多い. Table 3 に試験鋼塊 B, および G についてその組織別の分布を示した. リム層頭部には小型の (Fe, Mn)O 系介在物が多いが, ここに示した介在物 (Photo. 4~b) は白色部が (Fe, Mn)O で小粒角状介在物が $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$ であり, Si, Ca はマトリックスであろう. コア部頭部には (Fe, Mn)O-(Fe, Mn)S の2相介在物が圧倒的に多い.

(Photo. 4~c)

濃厚偏析帯の介在物は大部分が (Fe, Mn)S であるが, 明白色のほうが FeS が高い. (Photo. 4~d)

コア層中央部介在物は小型介在物がほとんどでやはり (Fe, Mn)

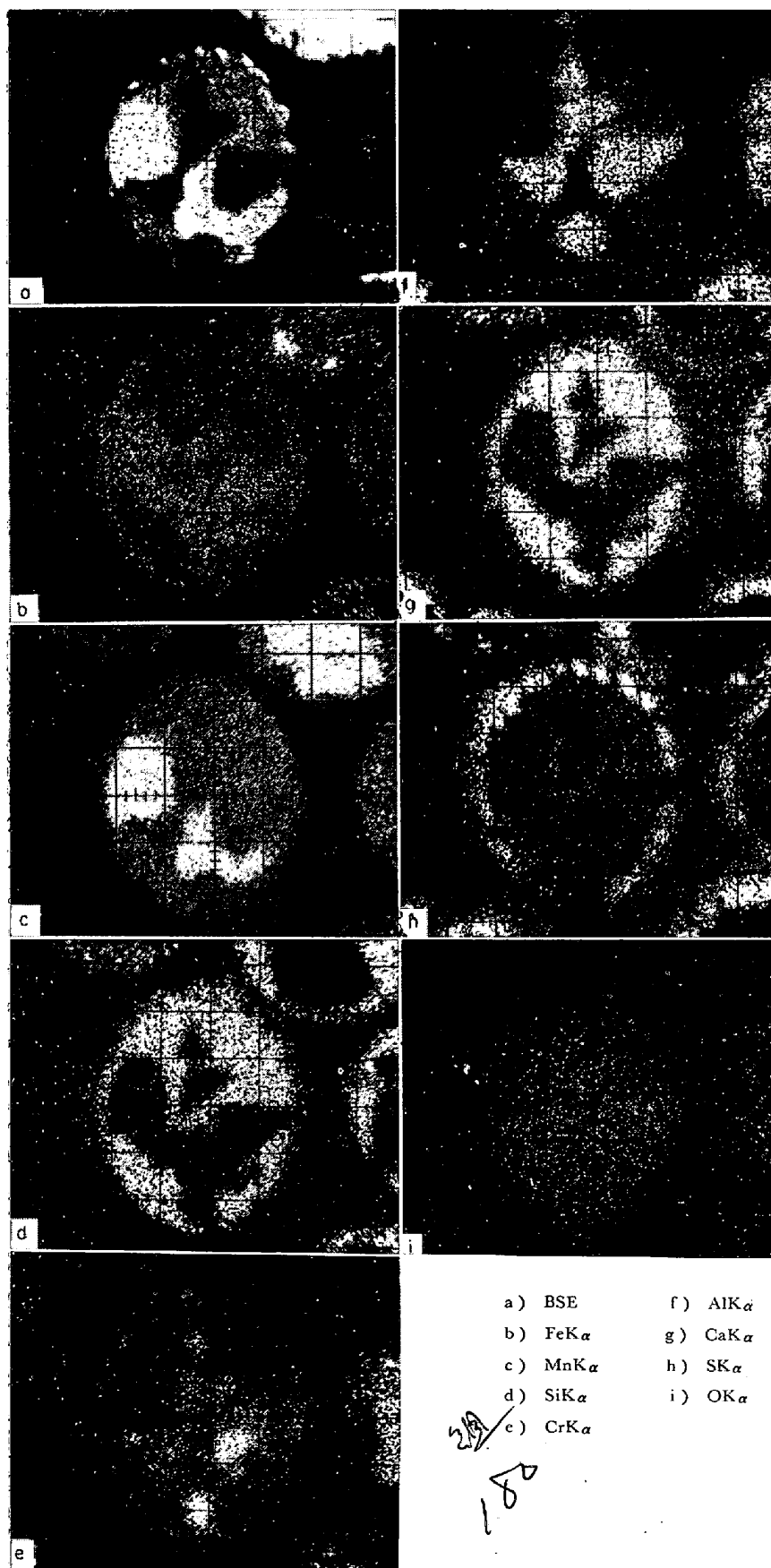


Photo. 5. Analysis of inclusions by the electron-probe microanalyser.
×592 (2/3)

在物である。明白色部は $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ であり、マトリックスは Ca , Fe を含む Mn -シリケートである。

(Photo. 4 ~ f, g, h)

蓋置き時間の短いG鋼塊では、コア部頭部、中央部になるとPhoto. 4 ~ fのようなアルミネートの析出した介在物がみられるが、蓋置き時間の長いB鋼塊にはほとんどみられない。

これらの結果は大森、沢井¹¹⁾、浜田、佐々木¹²⁾らの結果とよく一致している。

3.2.4 抽出介在物の電子線回析

鋼塊の各部から抽出した介在物を破碎し、加速電圧 100kV にて制限視野回析を行なった。代表的な電子線回析像を Photo. 6 に、また回析結果を Table 4 に示した。

この結果によると介在物の組成としては、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が圧倒的に多く検出されており、鋼塊全体にわたって見い出される。また濃厚偏析帯では $\alpha \cdot \text{MnS}$ が多く検出されている。その他、リム層内の介在物には $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, などのカルシウム系の介在物および単相の SiO_2 が見い出されている。コア部では SiO_2 が少なく、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO} \cdot 5\text{SiO}_2$, が検出されている。これらはX線マイクロアナライザーの結果とよく一致している。

3.2.5 抽出介在物の化学分析結果

スライム法にて抽出した介在物をヨウソメタノールにて溶解し残査から溶液発光分析法により、 FeO , MnO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO などを定量し濾液より Fe , Mn を定量し、これを硫化物として表示した。しかしながらヨウソメタノール処理に際して FeO , MnO の一部が溶解し FeO , MnO , $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$ などの分析値に誤差を生ずる可能性があるの

Table 2. Results of E.P.M.A. of inclusions, refer to microstructures shown in photo. 4.

Number	Element	Corrected composition (wt%)			
		Element	Compound	Total	
1	Mn	17.9	23.1 (MnO)	94.5	
	Fe	15.6	20.0 (FeO)		
	Ca	9.4	13.1 (CaO)		
	Si	15.9	34.0 (SiO ₂)		
	Al	2.3	4.3 (Al ₂ O ₃)		
2	Mn	28.8	37.1 (MnO)	79.5	
	Fe	6.2	7.9 (FeO)		
	Ca	5.7	8.0 (CaO)		
	Si	3.0	6.5 (SiO ₂)		
	Al	10.7	20.0 (Al ₂ O ₃)		
3	Mn	60.2	77.7 (MnO)	89.2	
	Fe	6.2	8.0 (FeO)		
	Ca	0.9	1.2 (CaO)		
	Si	1.1	2.4 (SiO ₂)		
4	Mn	33.1	51.2 (MnS)	92.7	
	Fe	26.4	41.5 (FeS)		
	S	36.6			
5	Mn	27.7	35.7 (MnO)	92.6	
	Fe	44.4	56.9 (FeO)		
6	Mn	3.1	5.0 (MnS)	95.6	
	Fe	57.7	90.5 (FeS)		
	S	36.9			
7	Mn	24.3	37.6 (MnS)	94.9	
	Fe	36.5	57.3 (FeS)		
	S	39.1			
8	Mn	53.7	83.2 (MnS)	93.2	
	Fe	6.4	10.0 (FeS)		
	S	30.8			
9	Mn	61.2	79.0 (MnO)	94.9	
	Fe	12.5	16.0 (FeO)		
10	Mn	23.5	30.3 (MnO)	89.2	
	Fe	6.7	8.6 (FeO)		
	Cr	5.2	7.6 (Cr ₂ O ₃)		
	Al	22.7	42.7 (Al ₂ O ₃)		
11	Mn	67.2	86.8 (MnO)	94.8	
	Fe	6.2	8.0 (FeO)		
12	Mn	30.0	38.7 (MnO)	99.4	
	Fe	1.4	1.8 (FeO)		
	Ca	18.5	25.9 (CaO)		
	Si	14.0	30.0 (SiO ₂)		
13	Mn	20.7	26.7 (MnO)	87.5	
	Fe	8.0	10.2 (FeO)		
	Al	26.9	50.6 (Al ₂ O ₃)		
14	Mn	29.7	38.3 (MnO)	88.3	
	Fe	2.4	3.0 (FeO)		
	Ca	12.9	18.1 (CaO)		
	Si	13.4	28.8 (SiO ₂)		
15	Mn	22.9	29.6 (MnO)	80.3	
	Fe	8.4	10.8 (FeO)		
	Al	21.2	39.9 (Al ₂ O ₃)		
16	Mn	51.4	66.3 (MnO)	91.1	
	Fe	19.3	24.7 (FeO)		
17	Mn	34.5	44.5 (MnO)	80.0	
	Fe	5.8	7.5 (FeO)		
	Ca	6.2	8.6 (CaO)		
	Si	9.1	19.4 (SiO ₂)		

Table 3. Relations between the three types of inclusions and its position in the ingots.

a) Ingot B

Position of sample		Number of the inclusions used for examination	Size of the inclusions (μ)	Type of the inclusions		
				I	II	III
Rim	Middle	134	100~150	4.5	0	95.5
	Bottom	190	50~100	2.6	1.6	95.8
		158	100~150	3.2	0.6	96.2
		22	>200	4.5	0	95.5
		370	Total	3.0	1.1	95.9
Core	Top	26	100~150	88.2	3.8	8.0
	Middle	142	<50	0	100	0
	Bottom	124	100~150	0	0	100

b) Ingot G

Position of sample		Number of the inclusions used for examination	Size of the inclusions (μ)	Type of the inclusions		
				I	II	III
Rim	Top	36	<50	0	0	100
		24	50~100	0	0	100
		167	100~200	0	0	100
		7	>200	0	0	100
		234	Total	0	0	100
	Middle	62	<50	0	0	100
		18	50~100	5.5	0	94.5
		20	>100	0	0	100
		100	Total	1	0	99
	Bottom	443	<50	0	0	100
		140	50~100	0.7	0	99.3
		22	100~200	27.0	0	73.0
		605	Total	1.1	0	98.9
Core	Top	117	<50	0	38.0	62.0
		234	50~100	0	14.7	85.3
		14	100~200	0	0	100
		365	Total	0	20.2	79.8
	Middle	85	<50	0	31.8	68.2
		16	50~100	0	6.3	93.7
		20	100~200	5	0	95.0
		121	Total	0.8	23.0	76.2
	Bottom	99	<50	0	0	100
		21	50~100	0	0	100
		9	100~200	0	0	100
		65	>200	0	0	100
		194	Total	0	0	100

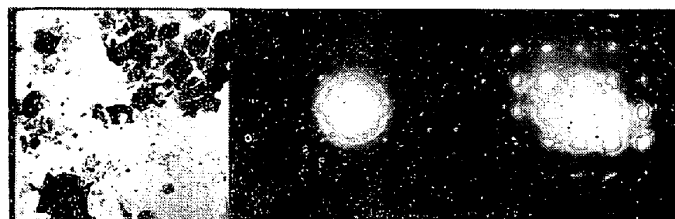
Table 4. Relations between the positions in the ingot and the compositions of inclusions by electron diffraction analysis.

Position of ingot		Component								
		α -MnS	(Fe, Mn)O · Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	2CaO · SiO ₂	5CaO · 3Al ₂ O ₃	2Al ₂ O ₃ · 2FeO 25SiO ₂	3FeO · 3Al ₂ O ₃ 3SiO ₂	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	SiO ₂ (Quartz cristobalite)
Rim zone	Top		○	○	○	○				○
	Middle		○	○						○
	Bottom		○					○	○	○
Rim core junction	Top		○	○	○		○			○
	Middle		○				○			○
	Bottom		○							
Core zone	Top	○	○				○	○		○
	Middle		○	○						
	Bottom		○	○			○			
Heavy segregated 20ne		○	○							

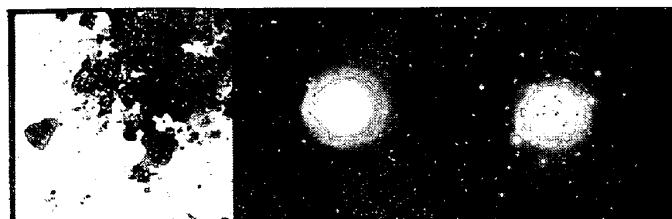
で、著者は介在物の溶解条件として、最も酸化物系介在物の溶解しにくい条件を種々検討した結果次の条件で溶解することにした。

ヨウソメタノール溶解条件……7%のヨウソメタノールにて、30°Cで90min 攪拌溶解する。

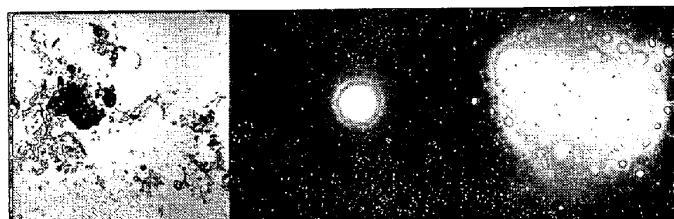
残渣溶解条件……Na₂CO₃, K₂CO₃, Borax なる溶融合剤で溶解し、クエン酸、塩酸からなる溶液で、溶解したものを簡易型 RCO 電極にいれ発光分光分析に供する。介在物中の硫化物濃度が極端に低くなるとこの条件でも酸化物の一部が溶解するため、相対的に誤差は大き



a) α -MnS



b) (Fe, Mn)O, Al_2O_3



c) 3FeO , Al_2O_3 , 3SiO_2

Sample		α -MnS (ASTM)	
I	d	d	I/I ₁
m.S	3'06	3'02	13
v.S	2'60	2'61	100
S	1'82	1'85	48
M	1'61	1'58	6
M	1'49	1'51	19
m.S	1'30	1'31	8

Sample		FeO , Al_2O_3 (ASTM)		MnO , Al_2O_3 (ASTM)	
I	d	d	I/I ₁	d	I/I ₁
S	2'88	2'87	70	2'921	60
S	1'44	1'43	90	1'4600	45
v.S	2'45	2'45	100	2'492	100
m.S	1'67	1'66	20	1'6862	20
S	1'57	1'56	90	1'5896	40
m.S	1'22	1'23	10	1'2596	11

Sample		3FeO , Al_2O_3 , 3SiO_2 (ASTM)	
I	d	d	I/I ₁
m.S	4'06	4'04	30
m.S	2'03	2'04	10
m.S	1'35		
m.S	1'02	1'02	10
m.S	2'89	2'873	40
m.S	1'44	1'44	20
m.S	1'83	1'87	30

S : Strong v.S : very Strong M : Medium m.S : medium Strong

Photo. 6. Typical extraction micrographs and electron diffraction patterns obtained from the extracted inclusions. $\times 5000$ (1/2)

くなる。そのため上記のような溶解条件でも得られた分析結果には誤差が伴うことが考えられるので、発生法により、全硫黄を求めヨウソメタノール法により得られた結果と対応させながら補正した。このようにして得られた分析結果を鋼塊別、位置別および粒度別に Table 5 に示した。

(1) 鋼塊内各位置の介在物組成と鋼塊形状および、蓋置き時間の関係

Table 5~c 鋼塊の介在物分析結果によると、リム層頭部では FeO , MnO が多く、 SiO_2 , Al_2O_3 が少ないがリム層中央部および底部になると SiO_2 , Al_2O_3 , CaO がしだいに増加し、 FeS , MnS が激減する。 $\text{FeO} + \text{MnO}$ の値はリム層では 50~60% で位置によりそれほどかわ

らないが、 MnO/FeO 比はリム層頭部では著しく高く 10~20 であるが、底部では低く 2~3 程度である。コア部頭部および濃厚偏析帯では FeS , MnS が圧倒的に高くこれだけで 80% ちかくをしめているが、コア部中央部および底部になるとしだいに SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , CaO が増加しはじめる。底部では SiO_2 ; 15%, Al_2O_3 ; 20%, $\text{FeO} + \text{MnO}$ は 50% にもなる。そして硫化物は数%にまで低下する。ここでも、鋼塊頭部、中央部では MnO/FeO が大で底部になると MnO/FeO は小になっている。また全体をとおして CaO がつねに数%検出されていることは興味あることである。次に各鋼塊から抽出された、酸化物系介在物についてその組成変化をみとめる。鋼塊内位置による SiO_2 , Al_2O_3 , $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ の

32
182

Table 5. Chemical composition of inclusion in various positions of the tested ingots.

Ingot No	Position of ingot		Size of (μ) inclusions	Chemical composition of inclusions (%)						
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	FeS	MnS	CaO etc.
A	Rim	Middle	Mean	8.1	18.7	18.8	51.8			2.2
		Bottom	<100	12.0	13.8	28.2	41.4			3.7
			>100	20.6	23.8	28.3	23.6			2.5
		Mean	19.6	22.5	26.3	30.1			2.5	
	Core	Top	Mean	7.9	3.7	22.6	7.8	36.1	21.0	0.6
		Middle	Mean	4.1	1.4	15.9	14.1	26.5	37.0	0.6
		Bottom	<100	14.5	12.6	28.6	42.4			1.9
	>100	14.1	8.5	29.8	44.9			2.8		
	Mean	14.4	11.1	29.1	43.3			2.1		
C	Rim									
		Middle	<50	8.7	11.5	4.6	58.8	9.3	2.9	4.0
			>50	10.4	9.6	1.1	54.7	13.6	4.1	2.1
			Mean	9.5	10.8	2.7	58.2	11.7	3.4	4.4
		Bottom	<50	21.6	24.2	9.2	33.1			9.2
			50~100	12.5	27.6	9.4	42.4			5.6
	100~200		20.0	17.5	26.7	20.0			14.2	
		Mean	17.1	24.9	14.1	32.8			8.4	
	Core	Top	<50	3.4	1.0	1.1	15.9	50.1	26.4	1.7
			50~150	7.6	2.1	1.2	15.7	41.4	30.1	2.4
			Mean	7.0	3.0	2.7	12.8	54.7	15.3	3.6
		Middle	Mean	14.6	6.4	4.6	22.3	26.8	19.7	5.3
		Bottom	<50	5.6	23.0	13.1	44.2			7.7
			50~100	14.3	16.3	10.0	45.1			9.3
	100~150		14.5	11.9	17.7	37.4			16.0	
	150~200	21.9	13.3	21.8	26.2			13.5		
	Mean	14.3	22.5	13.3	35.7			8.5		
E	Rim	Top	Mean	6.5	13.8	54.8	14.2			8.6
		Middle	Mean	11.2	18.2	29.5	37.4			3.4
		Bottom	<50	14.8	18.8	32.6	31.5			2.0
			50~100	17.0	21.3	32.9	26.2			2.1
			>100	14.9	20.9	28.3	32.4			2.7
			Mean	15.4	19.4	30.4	31.3			2.0
	Core	Top	<50	6.4	10.4	16.1	8.0	30.8	26.8	0.9
			50~100	1.2	8.4	11.9	16.8	34.2	26.4	0.6
			100~150	6.3	13.4	13.2	22.5	21.9	20.6	1.5
			Mean	5.3	10.5	14.8	12.2	29.9	25.6	1.0
		Middle	Mean	6.0	4.5	10.5	12.9	24.6	38.2	1.7
		Bottom	50~100	10.3	11.6	44.4	30.4			2.0
			100~150	2.5	27.8	31.0	37.7			0.4
			150~250	14.7	16.4	30.0	33.4			4.3
			>250	17.7	20.5	24.5	34.7			1.6
	Mean	13.4	16.8	31.4	33.4			3.8		

Ingot No	Position of ingot		Size of (μ) inclusions	Chemical composition of inclusions (%)						
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	FeS	MnS	CaO etc
B	Rim	Middle	Mean	8.6	5.6	25.0	60.0			0.9
		Bottom	Mean	16.7	23.9	23.8	33.4			2.0
	Core	Top	Mean	10.3	3.2	15.9	7.4	27.8	33.8	1.0
		Middle	Mean	9.4	4.5	10.3	4.7	30.3	36.9	1.5
		Bottom	Mean	6.2	11.2	35.4	46.2			0.3
D	Rim	Top	Mean	8.9	17.3	35.3	33.2			3.6
		Middle	Mean	11.3	16.7	34.5	30.9			4.4
		Bottom	<50	11.2	17.4	35.6	33.0			2.4
			50~100	11.0	15.5	31.0	37.5			4.0
			100~200	14.3	21.2	34.7	25.4			3.8
			Mean	11.9	17.7	33.5	32.7			3.4
	Core	Top	<50	12.4	16.6	21.3	24.1	13.2	7.4	3.5
			50~100	12.1	8.5	14.9	10.4	25.8	21.7	3.7
			Mean	12.3	15.3	20.3	21.9	15.3	9.7	3.5
		Middle	Mean	11.5	12.4	15.4	24.9	9.4	22.9	2.6
		Bottom	50~100	11.9	17.4	28.0	38.4			3.2
			100~200	4.9	9.9	62.0	22.1			1.2
			200~250	14.8	19.1	27.1	35.5			2.5
			>250	21.8	18.4	23.5	33.6			2.2
			Mean	15.8	16.6	33.4	31.0			2.4
F	Rim	Top	Mean	10.8	22.3	28.2	35.4			3.1
		Middle	Mean	16.6	25.3	30.4	24.7			2.8
		Bottom	<38	16.1	17.0	35.1	38.5			2.9
			38~50	13.6	19.3	30.0	33.2			2.6
			50~100	13.3	18.0	35.2	30.2			2.3
			>100	10.8	11.9	60.4	13.3			2.2
			Mean	12.9	20.5	33.3	31.1			2.2
	Core	Top	<38	2.7	2.4	18.2	8.6	36.6	29.3	1.0
			38~50	4.6	8.4	19.2	10.4	50.8	22.2	1.3
			Mean	3.6	6.2	19.2	9.5	43.4	23.9	1.1
		Middle	Mean	4.5	2.9	15.4	8.9	33.8	29.5	1.3
		Bottom	<50	7.7	17.9	48.6	23.2			2.0
			50~200	16.9	14.8	32.3	34.1			1.5
			200~250	11.8	10.2	56.0	18.3			1.8
			Mean	13.8	14.8	39.1	28.9			1.7

Table 5. Chemical composition of inclusion in various positions of the tested ingots.

Ingot No	Position of ingot		Size of (μ) inclusions	Chemical composition of inclusions (%)						
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	FeS	MnS	CaO etc.
G	Rim	Top	<104	18.1	16.9	11.1	38.5	7.8	5.9	3.7
			>104	15.8	17.9	8.9	34.6	12.4	18.1	2.3
			Mean	15.0	17.9	10.4	22.7	9.2	9.1	3.1
		Middle	<104	26.2	25.6	11.6	22.7	6.2	4.7	3.0
			>104	19.3	19.0	23.2	25.6	6.5	5.1	1.3
			Mean	25.6	25.2	12.4	22.9	6.2	4.5	3.2
		Bottom	<104	11.5	20.8	30.2	24.1	8.1	2.2	3.1
			>104	16.7	13.4	43.4	19.2	5.9	0.1	1.3
			Mean	13.4	19.5	32.4	23.3	7.8	1.8	1.8
	Core	Top	<104	3.9	12.6	23.9	28.9	18.9	9.5	2.3
			>104	7.5	23.8	14.7	30.4	13.8	5.1	4.7
			Mean	4.6	14.8	22.3	29.3	18.0	8.2	2.8
		Middle	<104	15.8	15.9	16.6	23.2	9.2	16.2	3.1
			104~147	16.0	28.6	13.4	20.0	12.6	7.2	2.2
			>147	15.9	28.6	20.7	14.7	13.7	4.8	1.6
			Mean	15.8	16.9	16.5	22.9	9.5	5.3	3.1
		Bottom	<104	17.3	21.0	20.9	30.8	1.4	5.0	3.6
			>104	17.3	30.8	23.3	23.0	1.7	1.4	2.5
			Mean	17.3	23.1	21.4	29.2	1.5	4.3	3.2
	Core (center)	Top	<104	5.4	17.7	8.2	21.5	26.6	18.7	1.9
			>104	14.3	23.6	11.6	21.2	17.1	9.4	2.8
			Mean	5.7	18.0	8.3	21.5	26.4	17.3	2.8
		Middle	<104	7.9	16.0	13.5	27.9	19.2	13.0	2.5
			>104	10.4	16.1	38.5	18.0	6.1	8.6	2.4
			Mean	8.0	16.1	14.3	27.6	19.0	12.7	2.3
		Bottom	<104	12.8	16.2	55.0	10.1	3.2	0.6	2.1
			104~208	16.7	23.6	28.0	26.8	1.8	1.1	2.0
			>208	13.3	17.5	22.6	36.1	2.9	1.0	6.6
			Mean	13.4	17.3	48.4	14.9	2.9	0.7	2.4

ばらつきはかなり大きい、いずれも (Fe, Mn)O が高く SiO₂, Al₂O₃ とともに 30% 以下である。D および F 鋼塊では鋼塊位置による介在物組成の変動が少なく、逆に B および C 鋼塊では、この変動が大きくなっている。これより鋼塊内の介在物組成の位置による変動は鋼塊形状に依存していると考えられるので以下その点について考察する。まず鋼塊各位置の介在物組成の変化を Al₂O₃, SiO₂, (Fe, Mn)O 別に Fig. 13~(a)(b)(c) に示す。

全般的にみて Al₂O₃, (Fe, Mn)O の変動はきわめて大きい。Al₂O₃ はいずれの鋼塊も鋼塊底部で高い。D, E, F など幅の狭い鋼塊位置による Al₂O₃ の変動が少ないのにくらべ、B, C のような幅の広い鋼塊では、鋼塊頭部で Al₂O₃ がきわめて低くなっており、鋼塊内位置による変動がきわめて大きい。SiO₂ についても同様な傾向がみられ、鋼塊底部ほど介在物中の SiO₂ は増加す

るが、やはり幅の広い鋼塊ほどその変化率は大きい。ただし、SiO₂ の変化は Al₂O₃ にくらべ小さいために、この傾向はそれほど明りようではない。(Fe, Mn)O の変化は、Al₂O₃, SiO₂ の場合と異なり、リム層では鋼塊底部ほど低くなるのにくらべ、コア層では逆に鋼塊底部ほど増加している。しかも、この場合もやはり幅の広い鋼塊ほどその変化は大きい。以上の結果を総合的に考えてみると、リム層では介在物は主として、Al₂O₃, SiO₂, (Fe, Mn)O からなりたっており、リム層頭部では (Fe, Mn)O が減少し、SiO₂, Al₂O₃ が増加する。これに対し、コア層では、頭部、中央部では FeS, MnS が高いために、SiO₂, Al₂O₃, (Fe, Mn)O とともにその値は低くなっている。ところが鋼塊底部になると FeS, MnS が皆無になるため SiO₂, Al₂O₃, (Fe, Mn)O とともにその値は大きくなっている。しかし酸化物について百分率のみに着

Ingots No	Position of ingot	Size of (μ) inclusions	Chemical composition of inclusions (%)							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	FeS	MnS	CaO etc.	
H	Rim	Top	<104	12.4	13.2	29.2	29.8	3.2	8.9	3.3
			>104	15.9	22.2	24.4	16.2	11.4	4.8	6.1
			Mean	13.9	17.2	27.1	24.1	6.6	7.2	4.1
		Middle	<104	16.1	24.2	16.1	22.4	7.3	8.9	5.0
			>104	10.4	20.2	23.8	25.3	7.9	9.4	3.0
			Mean	15.4	23.7	17.1	22.8	7.4	8.9	4.7
		Bottom	<104	16.4	26.0	11.0	29.1	6.4	6.9	4.2
			>104	12.3	12.3	49.3	11.1	8.5	0.8	5.7
			Mean	16.3	25.7	11.9	28.7	6.4	6.7	4.3
	Core	Top	<104	11.7	18.5	14.5	16.2	16.4	20.1	2.6
			104~208	6.3	9.5	35.4	21.2	11.4	13.6	2.4
			>208	14.9	17.3	29.4	21.4	4.9	8.3	3.8
			Mean	11.7	17.8	17.5	17.0	14.8	18.3	2.9
		Middle	Mean	4.1	2.8	40.9	4.5	13.1	33.4	1.2
		Bottom	<104	8.2	22.8	6.7	46.5	4.1	7.9	3.8
			>104	15.5	23.0	11.6	35.8	4.7	2.4	7.0
			Mean	9.4	22.9	7.4	44.9	3.5	6.6	5.8
	Core (center)	Top	Mean	6.0	15.1	15.3	12.8	26.7	22.8	1.3
		Middle	Mean	5.1	8.0	15.9	8.9	27.4	32.4	2.3
		Bottom	<104	5.8	9.4	48.2	23.0	7.9	3.3	2.4
			104~147	13.9	20.0	27.3	25.9	5.9	1.7	5.3
			>147	16.6	23.6	28.3	20.8	5.4	1.1	4.2
		Mean	7.9	18.6	37.4	25.3	7.4	2.9	1.0	

目すると、鋼塊底部になると SiO₂ が減少し、Al₂O₃、(Fe, Mn)O が増加する。とくに (Fe, Mn)O の増加が著しい。この変化率もやはり、幅の広い鋼塊になるほど大きくなることがうかがえる。この変化の様子を模式的に示すと、Fig. 14 のようになる。

次に、介在物組成の鋼塊内変化率と鋼塊形状との関係について述べる。

上にのべたように鋼塊内の介在物組成変化率は幅の広い鋼塊ほど大きいということから、すでにもちいたパラメーターYにより、これらの関係が整理しうるものと推察される。Al₂O₃、SiO₂、(Fe, Mn)O について、介在物組成変化率とYとの関係を Fig. 15 に示した。

ここで介在物組成変化率というのは介在物組成の偏析のことであり、Al₂O₃ もしくは SiO₂、(Fe, Mn)O の鋼塊内最大濃度から最小濃度を差し引いた値で示した。こ

れによると鋼塊パラメーターYの増加につれて、介在物組成変化量が小さくなっていくようすがみられる。とくに (Fe, Mn)O、Al₂O₃ についてはその変化が顕著であることはYの大なる鋼塊、たとえば、高さの大なる鋼塊や、きわめて扁平な鋼塊になると、鋼塊内位置による介在物組成の差が小さくなってゆくことを示すもので、今回調査した範囲内ではYの大なる鋼塊ではほぼ(Fe, Mn)O 70%、Al₂O₃ 15%、SiO₂ 15% なる組成に近づく、いかえるとYの大なる鋼塊 (Y $\geq$ 5.5) では鋼塊のいかなる位置でも、酸化物系介在物の組成はほぼ一定であるが、Yが小さくなるにつれて、しだいにリム層頭部、中央部では Al₂O₃、SiO₂ が減少し、(Fe, Mn)O が増加し、コア部頭部、中央部では Al₂O₃、SiO₂、(Fe, Mn)O とともに減少し、(Fe, Mn)S が増加し、鋼塊底部では、Al₂O₃、SiO₂ が増加する。(Fe, Mn)O はリム層底部で

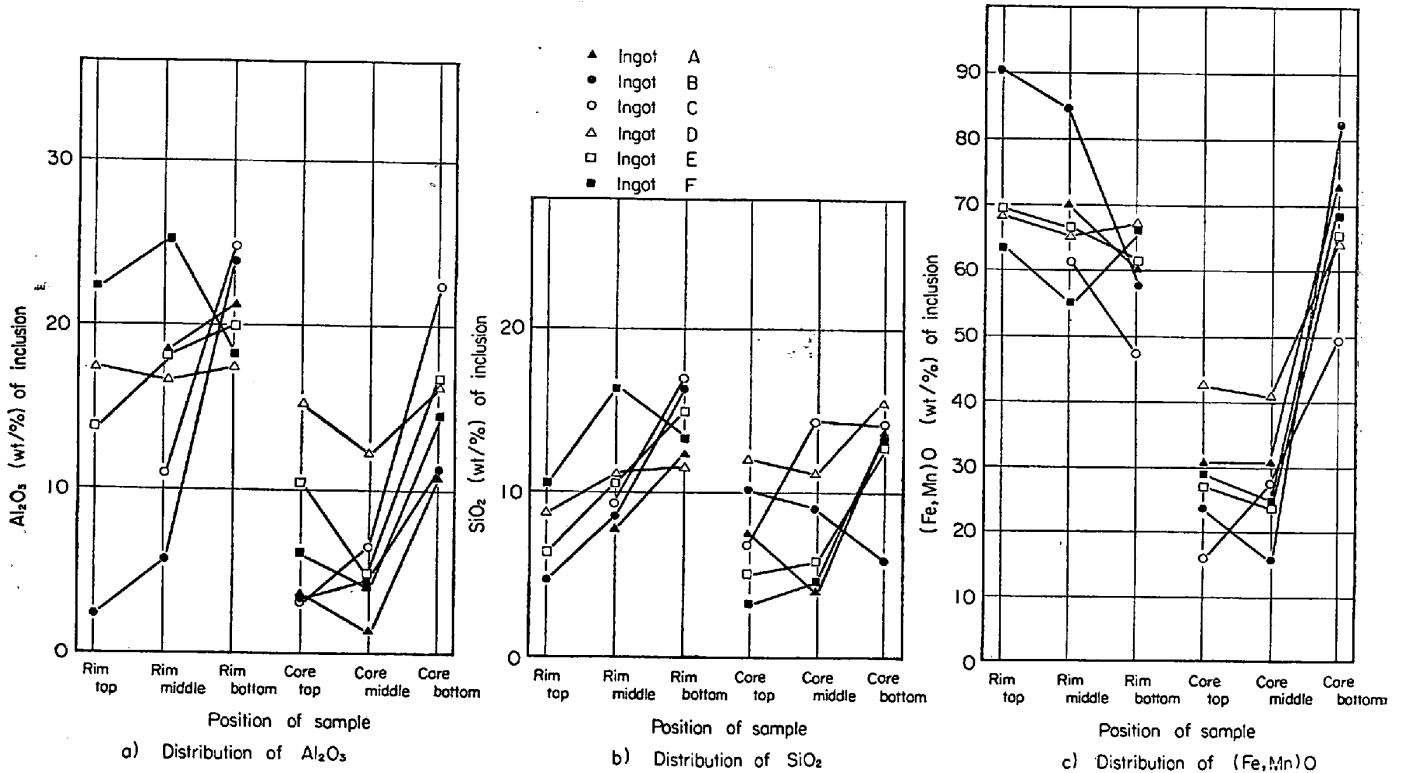


Fig. 13. Distribution of the chemical compositions in the tested ingots.

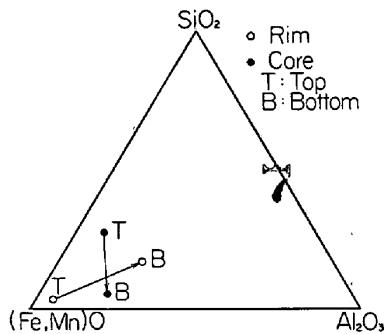
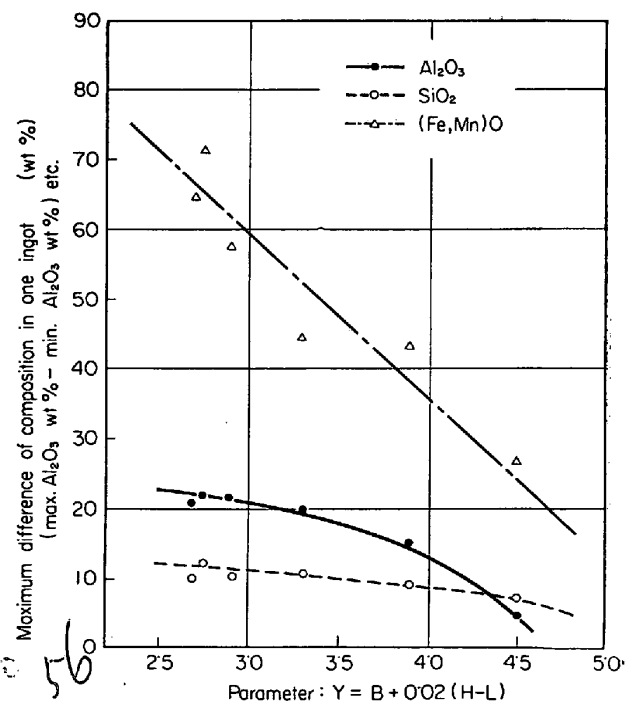


Fig. 14. Schematic diagram of differences of chemical composition of inclusion.

は減少し、コア部底部では増加する傾向にある。硫化物をのぞいて考えると、コア部では、頭部、中央部で SiO_2 が高く、 Al_2O_3 、 $(Fe,Mn)O$ は減少し、底部では逆に、 SiO_2 が低くなり、 Al_2O_3 、 $(Fe,Mn)O$ は増加する。この例を Al_2O_3 について Fig. 16 に示す。

以上の結果から、リムド鋼塊中の非金属介在物の分布、組成は、鋼塊形状によりきわめて大きく左右されることがわかった。次に、蓋置き時間の短いGおよびH鋼塊の介在物組成について考察する。

鋼塊位置別の介在物組成変化 (Fig. 16) をみるにG鋼塊は、変化が少なく SiO_2 、 Al_2O_3 とともに 10~20% 前後であるが、 $(Fe,Mn)O$ はリム層およびコア部底部に高く、コア部頭部では $(Fe,Mn)S$ が多い。H鋼塊の場合

Fig. 15. Relation between the parameter Y and the maximum difference in weight per cent of Al_2O_3 , SiO_2 and $(Fe,Mn)O$ of extracted inclusions in one ingot.

合は、G鋼塊にくらべ、コア部の SiO_2 、 Al_2O_3 が低くなっている。さらにリム層では一定した傾向はみられないが、コア部では鋼塊底部になるほど、 Al_2O_3 が減少し

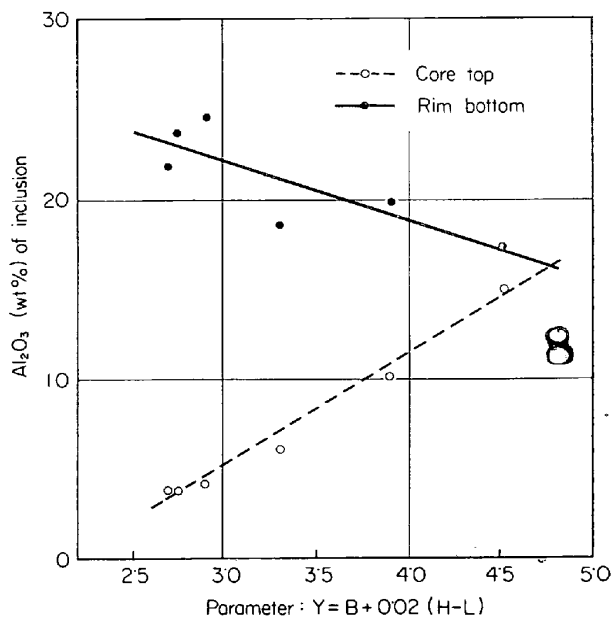


Fig. 16. Relation between the parameter Y and Al_2O_3 content of inclusion at various positions in ingot.

てゆく傾向がみられる。(Fig. 17)これはコア部の中央部頭部では FeO 、 MnO がほとんど析出せずに大部分が FeS 、 MnS になるために、相対的に酸化物中の Al_2O_3 の比率が増加するためであろう。また、リム層のほうがコア部に比べ SiO_2 が高くなっているのも認められる。また粒度別の組成変化は蓋置き時間の長い鋼塊と同様、粒度による組成の変化はあるが一定した傾向はみられず、どちらかといえば位置により組成が決定されている傾向がある。次に蓋置き時間が介在物組成におよぼす影響をみるため、蓋置き時間の長いA鋼塊(蓋置き時間: 26 min)と蓋置き時間の短いG鋼塊(蓋置き時間: 3 min 40 sec)とについて比較してみた。それによるとG鋼塊のほうが Al_2O_3 が高く $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ が低くなっている。

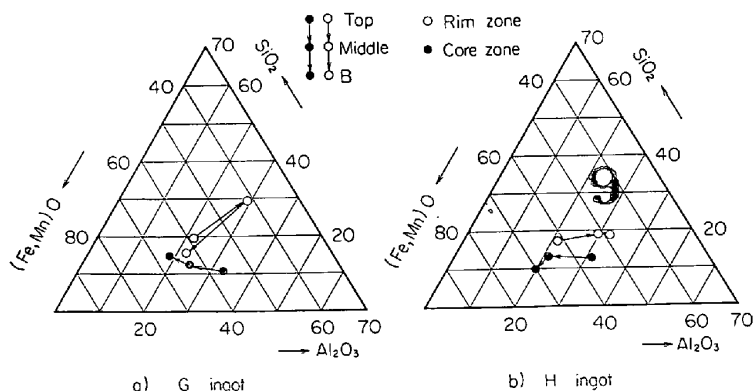


Fig. 17. Changes of composition of oxide inclusions from top to bottom in the G and H ingots of short capping time.

この傾向はHとB鋼塊の比較によつても得られる。また鋼塊位置別の介在物組成は、蓋置き時間のいかんにかかわらず、リム層頭部から底部にかけて、さらにはコア部底部にかけてしだいに Al_2O_3 含有量が減少してゆく傾向は両鋼塊ともに共通であるが、蓋置き時間の短いほうが全体的に Al_2O_3 組成が高くなっていることが明りようにうかがえる。

(2) 介在物組成について

各種鋼塊の位置別介在物組成比を Table 6 に示す。組成比としては $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 (MnO/FeO) を採用した。また、硫化物の多い位置については (MnS/FeS) も加えた。 $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比の鋼塊位置別変化は全般的にリム層では $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ の変化は少なく一定した傾向はみられないが、コア部では鋼塊頭部で $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ が高く底部になると低くなっている。しかしこの変化も幅の広い鋼塊ほど大きくD、E、Fなどの鋼塊になるとほとんど変化がみられなくなる。この変化を鋼塊内位置別に調べてパラメーターYで整理してみると、Fig. 18のようになる。

コア部底部の $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ の変化がほとんどないのに対してコア部頭部での変化は大きい。

次に、Table 6 から (MnO/FeO) の変化を考察すると、鋼塊別、位置別の (MnO/FeO) の変化はB、Cなどの幅の広い鋼塊では、リム層中央部の (MnO/FeO) が大きく、底部では小さくなっている。しかし、他の鋼塊ではリム層頭部、中央部、底部での変化は少なく (MnO/FeO) はほぼ1で一定値とみなせる。コア部ではC鋼塊のみが頭部から底部にかけて (MnO/FeO) が減少するのに対し、その他の鋼塊では、あまりめだつた変化はみられない。むしろ、底部で (MnO/FeO) が増加している鋼塊もみられる。このように (MnO/FeO) の変化もやはり鋼塊によりそのようすが異なるので、鋼塊パラメーターYによつて整理してみると、

Fig. 19のごとくなる

やや、ばらつきは大きいがリム層底部、コア層底部ともにYが大になるにつれて (MnO/FeO) 比は小さくなっていくことがわかる。

次に、コア部の頭部、中央部についての (MnS/FeS) の変化について考察する。各鋼塊からの結果を Fig. 20 に示す。

いずれの鋼塊の場合も頭部よりも中央部のほうが (MnS/FeS) はより高くなっている。また中央部だけについて鋼塊パラメーターYと (MnS/FeS) との関係をとると Fig. 21 のようになり、Yが大になると (MnS/FeS) も高くな

Table 6. The ratios of chemical compositions of inclusion at various positions in ingots.

ingot No	Position of ingot		$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	MnO / FeO	MnS / FeS
A	Rim	Middle	0.43	2.76	
		Bottom	0.87	1.14	
	Core	Top	2.14	0.34	0.58
		Middle	2.93	0.89	1.39
		Bottom	1.30	1.49	
B	Rim	Middle	1.53	2.40	
		Bottom	0.70	1.49	
	Core	Top	3.22	0.46	1.21
		Middle	2.08	0.46	1.23
		Bottom	0.55	1.31	
C	Rim	Middle	0.88	21.60	0.29
		Bottom	0.69	2.32	
	Core	Top	2.33	4.75	0.28
		Middle	2.28	4.85	0.74
		Bottom	0.64	2.68	
D	Rim	Top	0.52	0.94	
		Middle	0.68	0.90	
		Bottom	0.67	0.98	
	Core	Top	0.80	1.08	0.63
		Middle	0.93	1.61	2.44
		Bottom	0.95	0.93	
E	Rim	Top	0.47	0.26	
		Middle	0.62	1.27	
		Bottom	0.79	1.03	
	Core	Top	0.62	0.50	0.87
		Middle	1.33	1.23	1.55
		Bottom	0.80	1.06	
F	Rim	Top	0.48	1.25	
		Middle	0.64	0.81	
		Bottom	0.63	0.94	
	Core	Top	0.58	0.49	0.55
		Middle	1.55	0.58	0.88
		Bottom	0.93	0.74	

つていく。

次に蓋置き時間の短いGおよびH鋼塊は、他の鋼塊にくらべると Al_2O_3 が高いことから当然 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) 比は大となつている。

Table 7 にG鋼塊の MnO/FeO について示した。

G鋼塊の場合、リム層、コア部ともに鋼塊頭部から底部にかけてしだいに (MnO/FeO) 比が小さくなつていく。とくにコア部底部では、その値が0.3という低値になつている。これに反してA鋼塊の場合、あまり一定した傾向はみられないが、コア部では逆に鋼塊底部になるにつれて (MnO/FeO) 比が大となり、コア部底部では

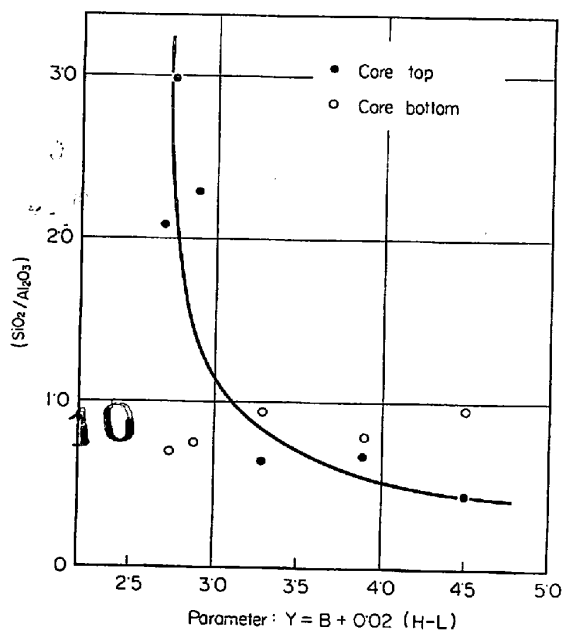


Fig. 18. Relation between parameter Y and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ at top and bottom portion of core zone.

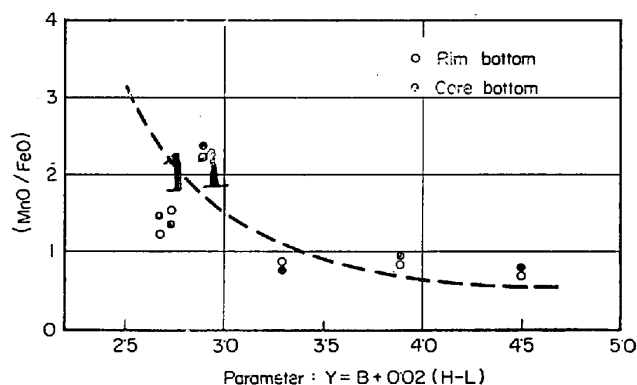


Fig. 19. Relation between the parameter Y and (MnO/FeO) at rim and core bottom zone.

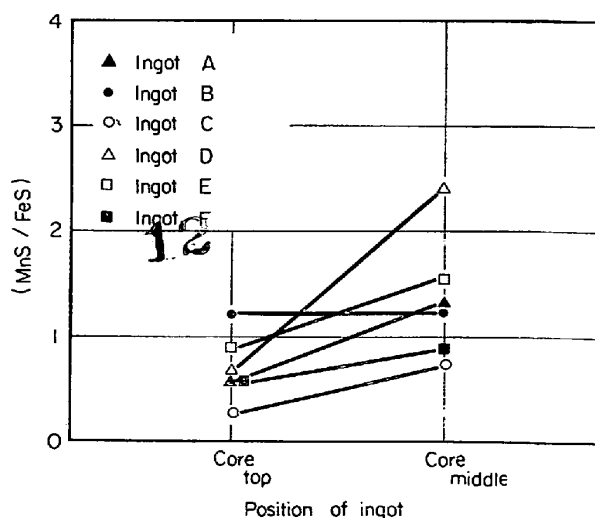


Fig. 20. (MnS/FeS) values at top and middle core zone in the tested ingots.

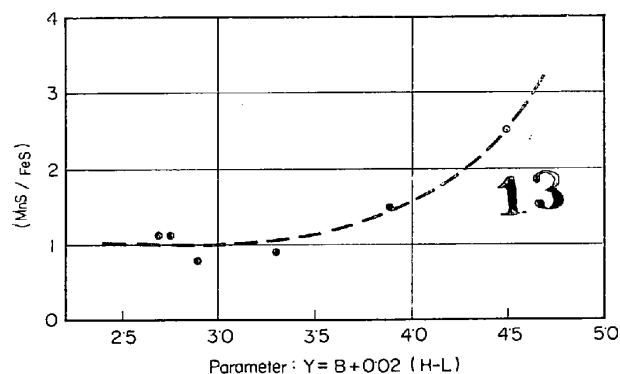


Fig. 21. Relation between the parameter Y and (MnS/FeS) at middle core zone.

Table 7. Ratios of MnO to FeO of the extracted inclusion positions in the G ingot.

Ingot No	Position of ingot		Size of inclusion (μ)	(MnO/FeO)
G	Rim	Top	<100	3.5
			>100	3.9
			Mean	3.5
	Middle		<100	2.0
			>100	1.1
			Mean	1.8
	Bottom		<100	0.8
			>100	0.4
			Mean	0.7
Core	Top		<100	2.6
			>100	1.8
			Mean	2.5
	Middle		<100	2.0
			>100	0.5
			Mean	1.9
	Bottom		<100	0.2
			100~200	1.0
			>200	1.6
			Mean	0.3

1.5 程度になっている。

(3) 介在物粒度別組成変化

リム層底部では Al_2O_3 , SiO_2 , $(\text{Fe}/\text{Mn})\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ とともに粒度による組成変化がみられず、わずかに (MnO/FeO) が大型介在物になるほど小さくなっているのに反し、コア部底部では、粒径が大になつていくにつれて Al_2O_3 は減少し、 SiO_2 が増加している。したがって当然 $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ も増加していく。

しかし、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$, (MnO/FeO) については変化がみられない。ただし C 鋼塊については小型介在物では (MnO/FeO) 比が著しく大になつているのがめだつ。しかしながら、いずれの場合も、粒度による組成変化は小

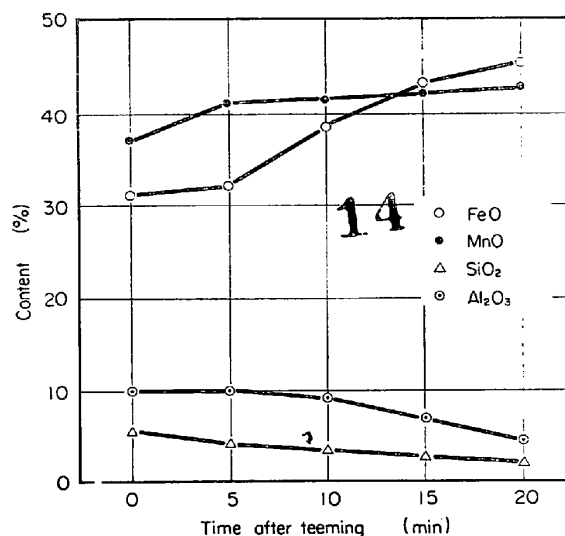


Fig. 22. Change of composition of scum during rimming action.

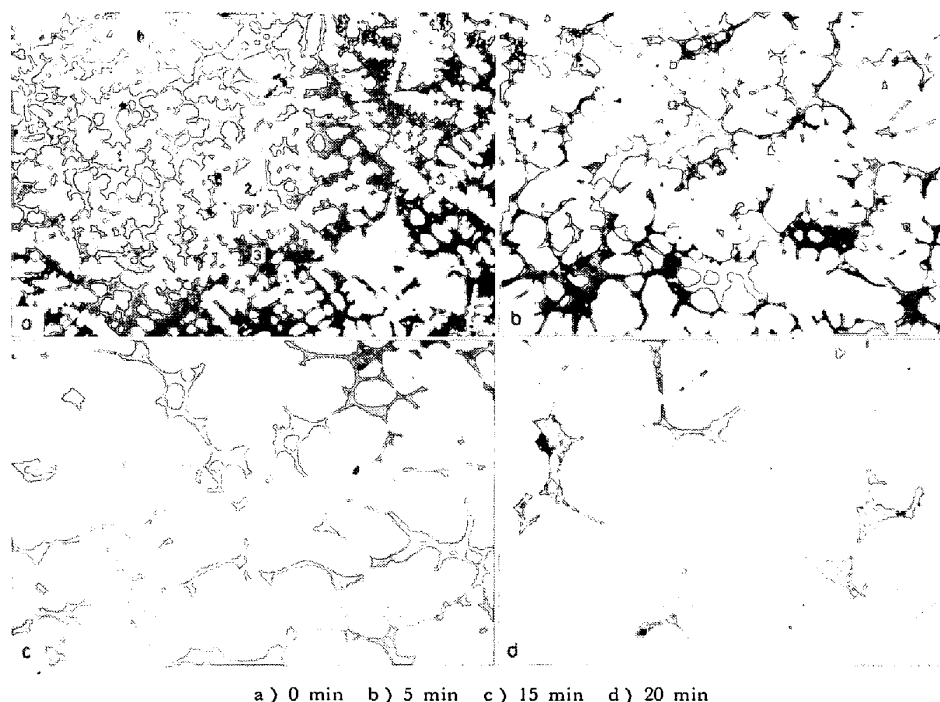
さく、鋼塊内位置別の組成差のほうがはるかに大きい。このことは鋼塊内位置別の組成差は粒度分布の相異からは説明できないことを意味するものである。

3.3 リムド鋼塊のスカムについて

従来から、リムド鋼塊内の非金属介在物とスカムとの対応については多くの研究があり²⁴⁾¹⁸⁾、リムド鋼の介在物の成因を考えるうえに重要な問題となつている。したがって、本研究においても、スカム組成の調査をおこなつた。試料は注入終了後から鋼塊頭部に浮上したスカムを一定時間ごとに採取し、その成分分析ならびにその一部を樹脂に埋め込んで検鏡したのち、X線マイクロアナライザーによる同定をおこなつた。Fig. 22 に注入終了か蓋置きまでの間のスカムの成分変化を示す。

スカムのおもな成分は FeO , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 で全体の 90~95% をしめており、残りの数%は Fe_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 などである。 MnO , FeO はともに注入直後 30~37% であり、時間の経過とともにしだいに増加し、最終的に 40~45% に達する。増加の度合は FeO のほうが大きく、 MnO が注入後あまり増加しないのに対し、 FeO は蓋置きまで増加しつづける。一方 SiO_2 , Al_2O_3 は少なく全体の 10% 以下で時間の経過とともにしだいに減少する傾向がある。次に各時期のスカムの代表的な顕微鏡写真を Photo. 7 に示す。

スカムは 3 相よりなり明白色部、暗灰色角状析出物および灰色マトリックスよりなつている。注入直後は明白色相は比較的少なく、その組織は樹枝状に発達しているが、時間がたつにつれてこの部分が増加し、大きく発達する。そして 15 min 後にはほとんど大部分が明白色相となる。さらに Photo. 7~a の番号を付した部分につ



a) 0 min b) 5 min c) 15 min d) 20 min

Photo. 7. Microstructures of scums at various periods after teeming.
×400 (5/9)

Table 8. Results of electron probe microanalysis of scum, refer to photo. 7.

Number	Elements	Corrected composition (wt%)		
		Elements	Compounds	Summary
1	Mn	26.78	34.55(MnO)	96.79
	Fe	42.08	53.86(FeO)	
	Ca	1.53	2.14(CaO)	
	Al	3.32	6.24(Al ₂ O ₃)	
2	Mn	22.70	30.21(MnO)	99.89
	Fe	6.00	7.48(FeO)	
	Si	8.72	13.60(SiO ₂)	
	Al	20.42	45.20(Al ₂ O ₃)	
3	Mn	23.15	30.04(MnO)	82.30
	Fe	23.40	30.31(FeO)	
	Ca	3.36	4.70(CaO)	
	Si	8.05	17.25(SiO ₂)	

いて、X線マイクロアナライザーによる定量分析を行なった。その結果を Table 8 に示す。

測定条件は 3.2.3 項とおなじである。この結果、明白色部は (Fe, Mn)O で、MnO 30%, FeO 50% となっている。また暗灰色角状析出物は (Fe, Mn)O, Al₂O₃, マトリックスは (Fe, Mn)O-シリケートで 5% 程度の CaO を含んでいる。

4. 考 察

4.1 非金属介在物の鋼塊内分布

前項までにのべた結果から、リムド鋼塊において、全

介在物量(酸化物+硫化物)は鋼塊頭部の濃厚偏析帯に圧倒的に多く、次いでリム層、コア部を問わず鋼塊底部に多い。特に 100 μ 以上の大型介在物に限定して、その分布を調べると最も多いのは鋼塊底部である。大型介在物が鋼塊底部に多く集まるという研究結果はリムド鋼に限らず、大型鋼塊の沈殿晶説にもみられるように、セミキルド鋼、キルド鋼にもみとめられているところであつて鋼塊の凝固と残溶鋼の運動、あるいはそれにとまなう介在物の運動といった本質的な問題に関係することを示すものである。リムド鋼の場合、注入後 20~30 min 間は沸騰現象によつて、激しく鋳型内の溶鋼が動かされ中央部、頭部の大型介在

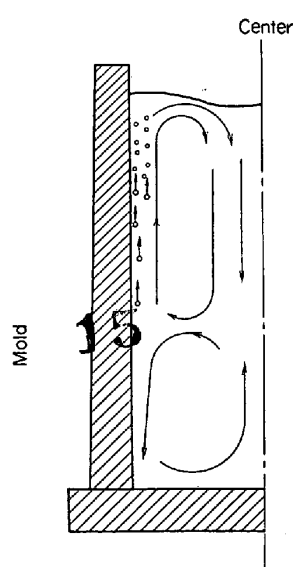


Fig. 23. A flow model of molten steel in the mold.

物は完全に浮上し、凝固面にとらわれないのに対して鋼塊底部では溶鋼の運動はそれほど小さくなく、むしろ Fig. 23 に示すように上部の運動にひきずられて、逆の循環運動を起こしているものと考えられる。したがつて、いつたんこの下部にとらわれた介在物はこの循環運動のなかからぬけだして浮上することは困難であり、これが鋼塊内に捕捉されるものであろう。さらに凝固時に析出してくる酸化物は、この循環運動中におたがいに凝集して成長し大型介在物になるであろう。これらはリミングアクションが停止した時点ではかなりの粘稠な層が底部にできているため¹⁴⁾、浮上することなく、鋼塊中に残存する。一方、中央部、頭部はリミングアクションが行なわれているあいだに沸騰によつて大型介在物は浮上し析出してくる小型介在物のみとなり、これが凝固面に捕捉されることがリミングアクションが停止した後も溶鋼の運動がゆるやかになるためおたがいに衝突して大きく成長する機会も少なくなり、さらに凝固速度も大になるために大型介

在物になりえずそのまま鋼塊内に残る。

4.2 介在物生成機構

鋼塊内の介在物とスカムとの対応については、種々の観点から、その類似性について報告が行なわれている。しかし、今回の調査結果からは組成は若干、異なっている。すなわち鋼塊頭部介在物には硫化物が多く Al_2O_3 、 SiO_2 が多く、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ が少なく、やはりスカム組成と異なる。ただし、大型介在物においては、スカムのそれとほぼ一致していることは興味あることである。

このように、スカムと介在物との間の組成的な対応はつきにくい、全面的にスカムと介在物とのつながりを否定することはできない。リムド鋼塊凝固時のリミングアクションによる強い攪拌作用は当然、スカムの捲き込みを促進し、捲き込まれたスカムが鋼塊内で捕捉されることも十分考えられる¹⁵⁾。その際、スカムが他の介在物と凝集したり、溶鋼と反応したりして組成がしだいに变化していくことも考慮しなければならない。以下にこのような変化を考慮しながら、おもな介在物成分についてその生因を考察する。まず $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ 介在物であるがこの介在物は、鋼塊全体にわたって分布しているが、 MnO/FeO 比は位置により異なる。すなわち、鋼塊頭部、中央部では MnO/FeO が大であるのに対し、底部では、小になつていく。 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ の大部分が、凝固時の析出と考えられるので、ごく大ざっぱにその組成を計算してみる。析出する $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ を固体とすると、次式が与えられる。

$$\begin{aligned} \text{MnO(s)} + \text{Fe} &= \text{FeO(s)} + \text{Mn} \\ K' \text{ Mn} &= \frac{(\text{MnO})_s \cdot 100}{(\text{FeO})_s \cdot [\text{Mn}]} \\ \log K' \text{ Mn} &= \frac{9000}{T} - 1.67^{16)} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{平衡定数} \\ \text{温度依存性} \end{array} \right\}$$

各温度について、 (MnO/FeO) と $[\% \text{Mn}]$ をプロットすると Fig. 24 に示すような関係が得られる。

本研究で対象としたリムド鋼では、 Mn が $0.30 \sim 0.40\%$ であるため、 MnO/FeO は 1500°C で 2.2 となり、しかも Mn の増加、温度の降下にもとないこの値は高くなる。すなわち、凝固が遅く、また Mn の偏析が生じる鋼塊頭部、中央部では MnO/FeO が高くなることになる。これは本研究結果と一致する。しかも、これらの介在物は一般に小型と考えられ、小型介在物では MnO/FeO が高くなるという調査結果とも一致するものである。これに反し、鋼塊底部介在物では MnO/FeO は小さく、しかも大型介在物が多い。したがって、凝固時生成した $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ がそのまま捕捉されたものとは考えにくい。やはり、捲き込まれたスカムに関係があると考

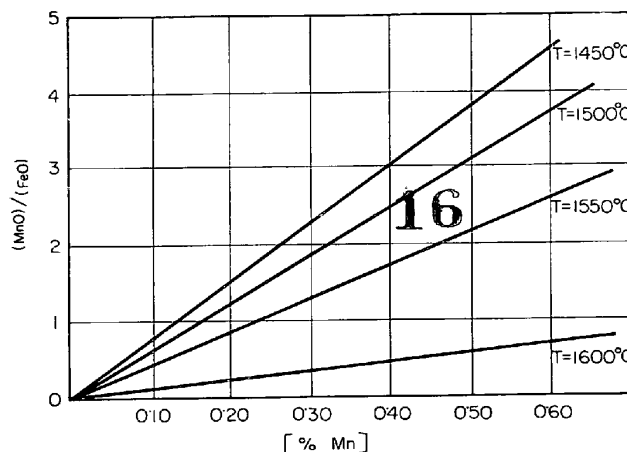


Fig. 24. Relation between $[\% \text{Mn}]$ and calculated ratio of $(\text{MnO})/(\text{FeO})$.

えられる。一般にスカムは、主として浮上した介在物と大気により溶鋼が酸化されてできる酸化物からなると推定されている。浮上した介在物は当然 MnO/FeO は高いが、大気により酸化をうけてできる酸化物には FeO が多くなることは *K. KUPZOG*¹⁷⁾ らによつても示されており、またその生成機構から考えても FeO が高くなると推定される。したがってスカム中では MnO/FeO は小さくなる。このようなスカムがリミングアクションによつて鋼塊内部に捲き込まれた場合、鋼塊頭部では、激しい攪拌作用のために、再び浮上するが Fig. 23 に示した鋼塊底部の比較的浴の運動の少ない部分においては捕捉される可能性が大きい。そして、このようにしてできた介在物は循環運動中に大型に成長するものと考えられる。なお捲き込まれたスカムは当然溶鋼とあらたな平衡関係を作ろうとするため FeO 、 MnO の一部が分解する。とくに FeO がより多く分解すると考えられ、このため鋼塊底部の介在物中の $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ は他の位置にくらべ低くなつていく。また、 MnO/FeO もスカムよりは、若干高くなつていく。このことは *F. B. PIEKERING*¹⁸⁾ も指摘しているところである。次に $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ 、 Al_2O_3 (Fe, Mn) -シリケートは、いずれも脱酸生成物もしくは、外来性介在物と考えられる。とくに、シリケート中に、 CaO が検出されることは製鋼スラグの懸濁物が鋳型中にもちきたされることがうかがえる。これが析出してくる $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ や、スカムと凝集し最終的には $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系介在物となる。いま *SNOW*¹⁹⁾ が求めた状態図を Fig. 25 に示し、この上に鋼塊各位置の平均介在物組成をプロットした。介在物組成は広範にわたっているが、いずれも $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 、 $3(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ などの化合物を生成することがわかり、電子線回折結果とも一致

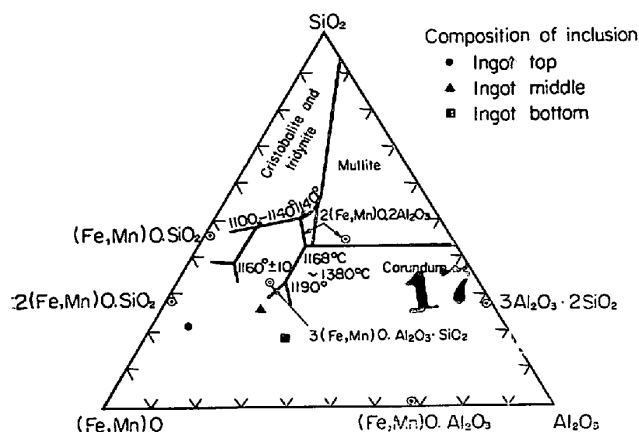


Fig. 25. Phase diagram of $(\text{Fe, Mn})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

する。これらの介在物が鋼塊頭部、中央部に少ないのは、やはり強いリミングアクションによる浮上のためであろう。また鋼塊底部に多いのは、これらの介在物が一度、スカムとなり、あらためて鋼塊底部に巻き込まれるさいに $(\text{Fe, Mn})\text{O}$ が溶解して、相対的にアルミネート、シリケートが高くなるものと推定されるが、この点に関してはさらに検討する必要がある。一方、 $(\text{Fe, Mn})\text{S}$ は析出型介在物であり、濃厚偏析帯に圧倒的に多い。D. C. HILTY¹⁹⁾らの与えた $\text{Fe}(\text{Mn})-\text{S}-\text{O}$ 系状態図から推定すると、まず初晶として、 $(\text{Fe, Mn})\text{O}$ が生じついで鉄が凝固する。残液が鉄の結晶間に濃縮され、これらが、 $(\text{Fe, Mn})\text{O}-(\text{Fe, Mn})\text{S}$ 共晶を作る。これは著者らの観察した結果とも一致する。

4.3 パラメーターYの物理的意味

鋼塊形状と介在物分布、組成との関係を種々調査した結果、いずれの場合も鋼塊パラメーターYで整理するときわめて明りょうな関係の得られることが判明した。そこで、以下にこのYの物理的意味を中心として、介在物の生成起源ならびに鋼塊内分布の法則性について考察する。

いまパラメーターY書きかえてみると次式のようにになる。

$$Y = (B - 0.02L) + 0.02H \dots \dots \dots (1)$$

この第1項 $(B - 0.02L)$ が大きいということは、断面積が小さくて扁平比の大なる鋼塊を意味する。これはリムド鋼塊の蓋置き時間と関係があると考えられるので以下これについて考察してみる。蓋置き時間の基準は鋼塊表面凝固率がほぼ8割のところとされている。いま、鋼塊幅(長辺長さ)を L cm 短辺厚み(短辺長さ)を W cm とする。また、鋼塊の表面では鋳型面からの凝固厚み X は時間の平方根に比例せずむしろ次式にしたがう。

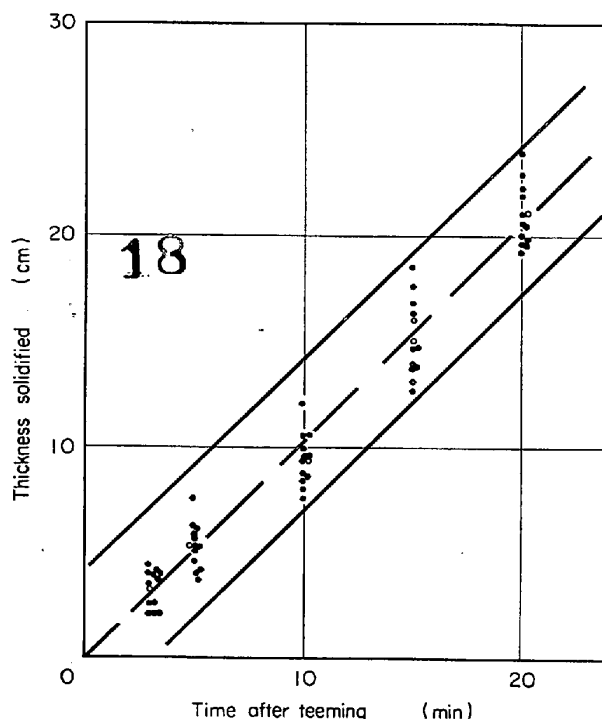


Fig. 26. Relation between the thickness of metal solidified and the time after teeming.

$$X = Kt \dots \dots \dots (2)$$

(cm - min)

したがって、8割の凝固率は次式で表わされる。

$$\frac{(L - 2X)(W - 2X)}{LW} = 0.2 \dots \dots \dots (3)$$

蓋置き時間を、 T (min)とし(2)式を代入して整理すると

$$T = \frac{(L + W) - \sqrt{(L + W)^2 - 3 \cdot 2LW}}{4K} \dots \dots \dots (4)$$

これが蓋置き時間の理論値となる。

ここで問題となるのが、凝固速度係数 K であるが、リムド鋼塊に関しては数多く測定されているものの²⁰⁾²¹⁾それらはいずれも、鋼塊内部の凝固速度係数である。

いま問題となつているのは、鋼塊表面の凝固速度係数であるため、これにかんして、改めて実測を行なつた。転炉溶製極軟リムド鋼にて行なつた結果を Fig. 26 に示した。

この結果、鋳型形状、出鋼温度のいかんによらず、 K の値としてほぼ 1.0 cm/min が採用できることがわかる。

したがって

$$T = ((L + W) - \sqrt{(L + W)^2 - 3 \cdot 2LW}) / 4 \dots \dots \dots (5)$$

このようにして得られた(4)式をもとにして、本試験にもちいた鋼塊についての蓋置き時間の実測値と計算値の対比を Fig. 27 に示す。

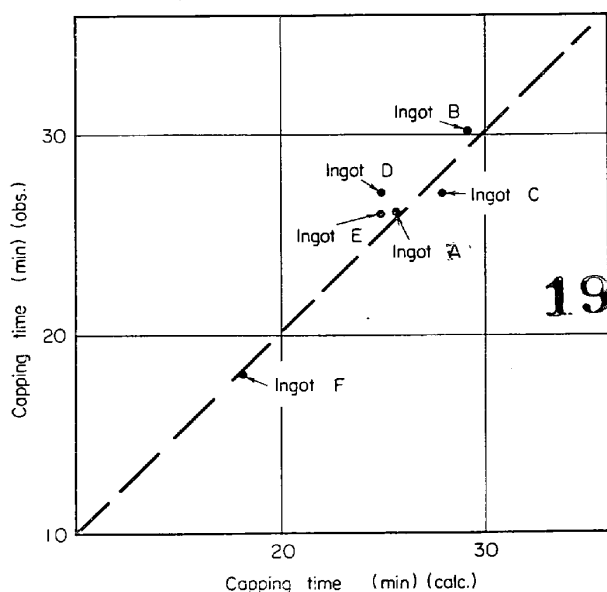


Fig. 27. Relation between measured and calculated values of capping time.

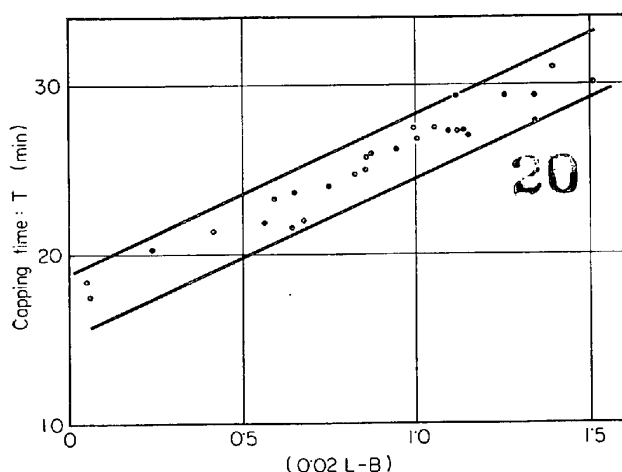


Fig. 28. Relation between capping time and $(0.02L-B)$.

この結果, 理論値と実際の値はほぼ一致している. したがって著者らの使用した鑄型について(5)式により蓋置き時間 T を算出し, それと鑄型パラメーター Y の一部すなわち(2)式の第1項の $(B-0.02L)$ との関係をプロットして Fig. 28 に示した.

両者の間には, きわめて明りような関係のあることがわかり $(0.02L-B)$ が増加するにつれて, 蓋置きまでの時間がながくなる. このことより(1)式第1項の $(0.02L-B)$ は蓋置きまでの時間という物理的意味を有することがわかる. 以上の考察から, 鋼塊パラメーター Y は,

$$Y = -[\text{蓋置き時間}] + [\text{鋼塊高さ}]$$

となり, 蓋置き時間が短く, 鋼塊高さの大なるほど Y は大となる. すなわち, Y は相異なる2つの因子, 蓋置き

時間と鋼塊高さにより支配されることになる. この2つの因子はさらに

蓋置き時間—リミングアクションの持続時間

鋼塊高さ—リミングアクションの強さ

と結びつくことになり, パラメーター Y はリミングアクションの強度および持続時間に支配されていることになる. 次に蓋置きまでの時間と介在物の分布の関係について考察する.

4.4 蓋置きまでの時間と介在物分布について

(1) 介在物の分布について

一般に, 極軟リムド鋼塊内の介在物の起源としては, 前節にものべたごとく, 以下の4つが考えられる.

- 1) 凝固時の二次脱酸生成物
- 2) スカムの捲き込み
- 3) 取鍋および鑄型での投入したアルミニウム
- 4) 外来性介在物

介在物中の Al_2O_3 については, 3)に由来することは明らかであり¹³⁾²²⁾, 4)については, その量はきわめて少ない. したがって, 主として1), 2)の起源について考察をする.

二次脱酸生成物と, スカムの捲き込みと厳密に区別することは困難であるが, 一応量的な分布を考えてみると鋼塊底部では溶鋼が粘稠になつており, 湯の動きも少なく, また CO 反応に比して $(Fe, Mn)O$ の析出反応が活発であるため, 二次脱酸生成物量が多く, しかもこの浮上が困難であり, また捲き込みスカムの捕捉される可能性も大きい. したがって鋼塊底部に大型介在物がとくに増加することも説明しうる.

とくに, 鋼塊が高くなつたり, あるいは早期に CO 反応を停止させた場合はこの二次脱酸生成量が増加することは容易に推定できる.

さらに, 本実験結果から, 蓋置き時間を短くした場合, 大型介在物とはみに減少して, 小型介在物が急増する傾向がみられたが, これは二次脱酸生成物は本来が小型であることによるもので, 蓋置き時間が短いことはそれだけ, 介在物相互の凝集する機会が少なくなり, 大型介在物が生成しにくいものと考えられる. また鋼塊高さが高くなつた場合には, 介在物量とともに大在介在物も増加したが, これは二次脱酸生成物の凝集が起こつたためと考えられるが, この点についてはさらに今後検討する予定である. 以上の結果から, 大型介在物が問題になる場合は蓋置き時間の短いほうがよく, 全介在物量を問題にする場合は蓋置き時間を長くするとともに, 鑄型パラメーター Y を小さくする必要がある.

(2) 介在物組成について

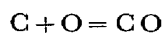
鋼塊中央部の硫化物をのぞくと、いずれの位置でも、また鑄型形状、蓋置き時間のいかんにかかわらず、介在物は主として、アルミネート、シリケート、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ からなりたっている。しかもその組成にそれほど大きな相異はない。このことは起源の事となる、各酸化物が互いに凝集する機会がきわめて多いか、もしくは介在物がまったく二次脱酸生成物であることを示唆するものである。 Al_2O_3 については、鑄込時投入するアルミニウム量が、より直接的に Al_2O_3 にきいている。もし蓋置き時間が長くて十分リミングアクションが持続する場合は、大部分の Al_2O_3 は浮上してスカムに移行するものと考えられるが、蓋置き時間が短い場合は、かなりの量の Al_2O_3 が鋼塊内にとじ込められて、これも Al_2O_3 増加の一因になつてゐるものと考えられる。これは同量のアルミニウムを鑄型に投入しても、介在物中の Al_2O_3 量が蓋置き時間により左右される結果より推定される。 (MnO/FeO) 比については鑄型パラメーター Y が大になつても、蓋置き時間が短くなつても小さくなる。このことは、 Y の内容から考えてみて CO ガス発生が抑制されたり、スカムの捲き込みが多くなる場合に (MnO/FeO) 比が小になることになる。以上、蓋置き時間と介在物分布との関係について、種々のべたが、すでにキャップド鋼塊の介在物にかんする研究は 2, 3 報告されており $H. \text{Hoff}$ 、森永²³⁾ らはいずれもキャップド鋼になると、リムド鋼に比して介在物量が多くなるとのべている。とくに、 $H. \text{Hoff}$ らは大型介在物ほど SiO_2 , Al_2O_3 が多くなると結論づけているが、われわれの結果では介在物粒度と介在物組成との関係は判然としなかつた。

4.5 鋼塊高さと介在物分布について

次に、介在物量および分布におよぼす鋼塊高さの影響について考察する。

いままでのべた結果によると、鋼塊高さが高くなるほど全介在物量および 100μ 以上の大型介在物のしめる割合ともに増加する。しかし介在物組成についてはあまり変化がみられない。ただし、鋼塊内での位置による介在物組成の変化は鋼塊高さが高くなるほど少なくなる。とくに Al_2O_3 , $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ については著しい。鋼塊高さが高くなるほど、介在物量が増加するのは凝固時の 2 次析出物に帰することができる。一般に C , O , Mn の平衡については、圧力が大きく左右している。

CO 反応については



$$K = \frac{p_{\text{CO}}}{[\text{C}][\text{O}]}$$

$$\log K = \frac{1168}{T} + 2.07^{24)}$$

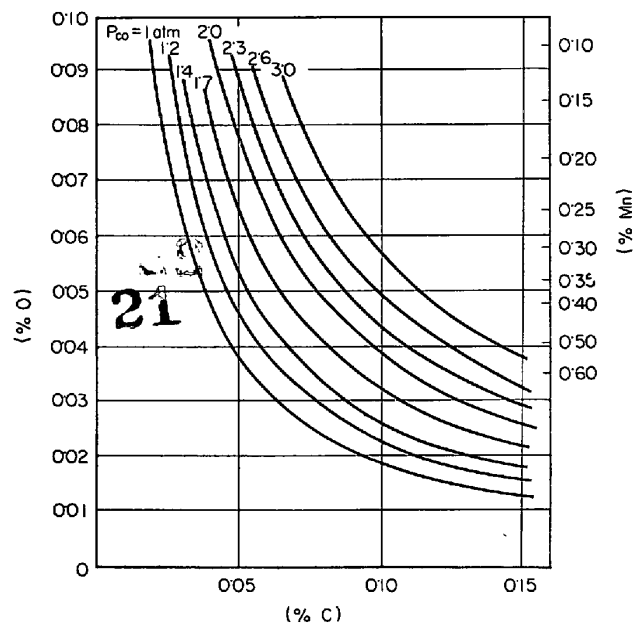


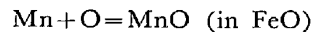
Fig. 29. Effect of p_{CO} on equilibrium among C , Mn and O .

いま、 $T = 1800^\circ\text{K}$ (1527°C) を代入すると

$$K = 5.25 \times 10^2$$

この関係を p_{CO} 別に Fig. 29 に示す。

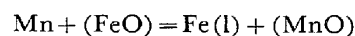
一方、 $\text{Mn}-\text{O}$ の平衡は、次式で表わされる。



$$K = \frac{(\text{MnO})}{[\text{Mn}][\text{O}]}$$

$$\log K = \frac{12760}{T} - 5.68$$

(MnO) については、



$$K = \frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO})[\% \text{Mn}]}$$

$$\log K = \frac{6440}{T} - 2.95^{25)}$$

なる値が、各 $\text{Mn}\%$ に応じて (MnO/FeO) を求め、その比率から求める。

ただし、 MnO が固相の場合には

$$\log KS = \frac{15050}{T} - 6.81^{26)}$$

$T = 1527^\circ\text{C}$ (1800°K) とすると

$$K = 25.7$$

$$KS = 35.3$$

これもちいて、それぞれの $[\text{Mn}]$ に対する $[\text{O}]$ の値を計算して、Fig. 29 に併示した。

これによると、たとえば

$p_{\text{CO}} = 2 \text{ atm}$ で $\text{Mn} = 0.30\%$, $\text{C} = 0.08\%$ の場合、 C と平衡する $[\text{O}]$ は 0.0485% であるのに対し、 Mn と

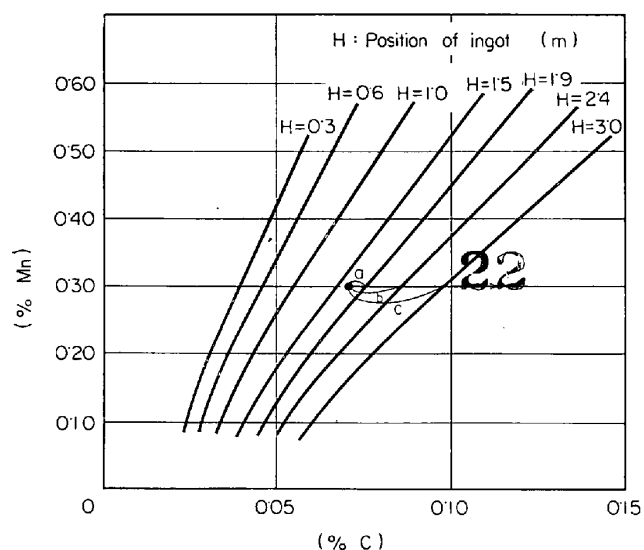


Fig. 30. Effect of (%C) and (%Mn) on the position of ingot, below which CO reaction does not occur.

平衡する [O] は 0.0580% である。

これにより、この場合には、CO 反応が Mn-O 反応に優先して進行することになる。

いま、大気圧を 1 atm として鉄静圧を 1.5m 当たり 1 atm として計算すると、C, Mn に対する CO 反応優先進行領域が計算できる。これを Fig. 30 に示す。

これをもちいて、本試験結果を考察してみる。

取鍋成分 C; 0.07%, Mn; 0.30% の場合を考察する。これは $H=1.6\text{m}$ に相当し、1.6m 以上は CO 反応が起こり、それ以下では、MnO 反応が起こることになる。

この領域では凝固面に濃化してくる Mn, O は反応して MnO となるが CO 反応が阻止されるために C のみが増加してくる。

すなわち、図中矢印の方向に変化する。したがって、鋼塊高さが 1.9m のものでは、C が 0.075% になれば MnO 反応に変わって CO 反応が起こりはじめる高さが 2.4m の鋼塊は C が 0.085%, 3m の鋼塊では、C が 0.10% にならなければ、CO 反応が起こらないわけである。このことは高さの大なる鋼塊のほうが、より多くの [O] が Mn と結びつくことになり、当然 MnO 量も多くなるわけである。以上非常に大たんな定量計算によつてだいたいの推定を行なつたが、厳密には凝固前面における溶質成分の濃縮を考え C-O 反応, Mn-O 反応を考察した、P. NILLES²⁷⁾ の計算法がより妥当であろう。なお鋼塊高さが大になると、鋼塊内位置による介在物の組成変化が少なくなつてきているが、これは高さの低い鋼塊の底部が高さの大なる鋼塊の中央部に相当するようになるため当然高さの大なる鋼塊の位置による介在物組

成の差は少なくなつてくる。

5. 結 言

リムド大型鋼塊内の非金属介在物の分布、組成、形態およびそれらにおよぼす鋼塊形状、蓋置き時間の影響などを種々調査した結果

(1) 100 μ 以上の大型介在物は、鋼塊底部のリム〜コア境界部ならびに、コア部に多く、鋼塊頭部、中央部には 50 μ 以下の比較的小型介在物が多い。

(2) 介在物の組成は、鋼塊頭部では (Fe, Mn)O, (Fe, Mn)S 系介在物が主体であり、中央部では (Fe, Mn)S がほとんどである。これに反し、鋼塊底部では (Fe, Mn)O と Al_2O_3 をふくむ Mn-シリケートが主体であり、またシリケート中には Ca が検出された。

(3) 介在物の組成は、鋼塊中の位置が決まれば一義的に定まり、同一位置では、粒度による差はみられない。しかし介在物中の MnO/FeO の値は大型介在物ほど小さくなり、したがって鋼塊底部の MnO/FeO の値は小となる。

(4) 鋼塊の頭部、中央部に存在する小型の (Fe, Mn)O, (Fe, Mn)S は凝固時に析出した介在物と考えられる一方、鋼塊底部にある大型介在物は、沸騰時にも浮上することなく溶鋼内に留まつている 1 次あるいは 2 次介在物が漸次凝集し、そのまま鋼塊内に捕捉されたもの、さらに一度浮上しスカムとなつた介在物が再度、循環運動によつて鋼塊内に捲き込まれ、そのまま、浮上できず溶鋼と反応して成分が変化し、そのまま捕捉されたものと推定される。

(5) 介在物分布におよぼす鋼塊形状の関係を調査した結果、パラメータ $Y = \text{扁平比} + 0.02 [\text{高さ} - \text{鋼塊長辺長さ}]$ をもちいると介在物分布および組成と鋼塊形状との関係が明りように整理できることがわかつた。またこのことから、鋼塊底部の介在物減少に効果のある鋼塊としては断面積が大きく、かつ扁平比の小さい鋼塊で高さの小さい鋼塊がよい。

(6) パラメータ Y が増加すると、介在物量が増加し大型介在物のしめる割合も大きくなる。また介在物組成としては Al_2O_3 , SiO_2 はほとんど変化しないが (MnO/FeO) が小さくなり、介在物が同一の組成を示すようになる。

(7) パラメータ Y はリミングアクションの持続時間とリミングアクションの強度に關係のある因子でありしたがって、スカムの再捲き込み、あるいは凝固前面での介在物の析出量に關係する。

(8) 介在物の分布におよぼす蓋置き時間の影響を調

査した結果、蓋置き時間が短くなると、介在物量は増加するが、大型介在物は著しく減少する。また、当然であるが蓋置き時間が変化しても、パラメータ Y と介在物の分布の関係は適用できる。

などの結論が得られた。しかしながら、これらの結論を裏づけるためには、さらに凝固時の溶質成分の濃化、あるいは溶質成分の拡散、反応速度、非金属介在物の凝集浮上などを十分に考慮した研究が必要である。

おわりに本研究の発表を許可された、富士製鉄広畑製鉄所所長平田竜馬氏、同所副所長渡辺省三氏に深謝するとともにご指導を賜った同研究所長内田弘氏、同製鋼部長中島長久氏、同熱延部長渡辺秀夫氏に謝意を表す。

また、実験に協力された同研究所の方々および分析に従事された方々に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) H. HOFF and H. LESSING: Stahl u. Eisen, 76 (1956) 9, p. 1442
- 2) R. D. BAARE, E. BOECKERS, W. SPIEKER und H. BECK: ibid., 82 (1962) 9, p. 1500
- 3) 学振19委: 6559, 介在 60 (1962)
- 4) F. B. PIEKERING: Steel Times, 189(1964) 5026, p. 686
- 5) 長島: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 802
- 6) 足立, 他: ibid., (1964) 4, p. 586
- 7) D. BINNIE: J. Iron Steel Inst., 171 (1952), p. 71
- 8) H. RELLERMEYER and R. HAMMER: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 1505
- 9) E. SCHÜRMANN and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965) 9, p. 619
- 10) M. WARD and R. WIDDOWSON: J. Iron Steel Inst., 203 (1965) 5, p. 486
- 11) 大森, 佐藤, 沢井: 学振19委, 8044 (1966) (介在 152)
- 12) 佐々木, 浜田: 製鉄研究, (1965), p. 95
- 13) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1663
- 14) 田尻, 森: 学振19委, 7810 (1965)
- 15) 森, その他: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1898, 1930
- 16) E. SCHÜRMANN and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964) 8, p. 739
- 17) K. KUPZOG: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 394
- 18) R. B. SNOW: J. Amer. Ceram. Soc., 26(1943), p. 15
- 19) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Proc. Electric Furnace Steel Conf., (1953), p. 121
- 20) J. CHIPMAN and R. FONDERSMITH: Trans. AIME, 125 (1937), p. 370
- 21) 加藤, 大岡: 鉄と鋼, 43 (1957) 9, p. 1046
- 22) A. MCLEAN and R. G. WARD: J. Metals, (1965), p. 526
- 23) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1423
- 24) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960) 5, p. 887
- 25) J. CHIPMAN, J. B. GERO and T. B. WINKLER: Trans. AIME, 188 (1950), p. 341
- 26) 学振推奨値 (1965)
- 27) P. NILLES: J. Iron Steel Inst., 202 (1964) 7, p. 601