績とその間の設備上の問題について述べたが、要約すると、高圧操業度の向上に伴なつて、熱風弁の故障、粗洗ガス管の騒音、出鉄・出滓速度の増大などの面で、種々の問題に逢遇したが、一応これらの問題に対する処置を完

了し、月間 3850 t/day 程度の出鉄量、および 540 kg/t 程度の燃料費による操業を続けているが、さらに出鉄能力を向上し、品質の安定化を図るためには、原料処理の強化、送風機能力の増大を図る必要がある。

II. 鋼の脱酸と非金属介在物

—凝固時の脱酸進行により鋼塊中に生成する大型介在物—

(討-5) 鋼塊の凝固理論と脱酸生成物の核生成と成長

北海道大学、理学部 理博○丹 羽 貴知蔵
Solidification Theory of Steel Ingots and
Nucleation and Growth of Deoxidation Products.

Dr. Kichizo Niwa.

1. 結 言

鉄鋼製品の品質の良否を決定する非金属介在物に関する研究の歩みは製鋼研究の歴史といつても過言でない。製鋼反応の立場にかぎつてみても非常に多くの研究が進められていることは喜ばしいことであるが、多くの研究者の論点が必ずしも明瞭にされず、解明されるべき点が十分に示ばれていないうらみがある。脱酸剤の投入から造塊の終了までに非金属成分はどのような挙動をしているのか、溶鋼の凝固過程における溶質の濃化現象として問題点の整理を試みるのも無駄ではないであろう。

2. 凝 固 理 論

2.1 多成分系の凝固と偏析¹⁾

主成分である鉄が凝固温度まで冷却した時、溶質は一般に固相と液相に違つた組成で分配される。その模様は Fig. 1 のとおりで、 $K_0 = C_S/C_{L(0)}$ を分配係数と定義している。一般には、溶質の存在が鉄の凝固温度を下げるので $C_S/C_{L(0)}$ は 1 より小さい値を示し、

$$1 - C_S/C_{L(0)} = (C_{L(0)} - C_S)/C_{L(0)}$$

を偏析係数と呼び、液相に溶質が濃化される程度を示す。

Fig. 1. portion of phase diagram.

鋼塊の凝固する条件下では前述の平衡凝固からはほど遠い有限の凝固速度をもつて凝固が進行するので、前述の平衡分配係数 K_0 から決まる濃化は生じないで、実効分配係数に従う。実効分配係数は Fig. 2 に示されるように、

$$C_S = K C_L = K_0 C_{L(0)}$$

を満足するような見かけの分配係数 K をもつて定義され平衡分配係数よりは 1 に近い。さらに、凝固面は一般に平面ではなく、樹枝状あるいは柱状になる。このことは一成分系についても熱伝導の機構などからその生成が説明されている。多成分系について樹枝状晶の生成機構を簡単に述べよう。凝固前面で濃度勾配がある時、各部分の凝固温度が異なるため、温度勾配のあるところで、凝固温度の高い相の凝固が先行し、濃化された相はいよいよ凝固温度が低くなつて凝固が遅れるわけである。

2.2 O, S, C, P の濃化

さて、このように分配係数にしたがつて凝固とともに溶質は液相に濃化されるが、その状態を O, S, C, P について考えてみよう。分配係数の値は研究者によりかなりばらついているものもあるが、O; 0.03, S; 0.04, C; 0.2, P, 0.2 であり、これからいかに偏析が著しいかがわかる。したがつて、残つた液相の溶質の平均組成あるいは凝固面での拡散層の濃度がある値以上になると Al, Mn, Si の存在下で酸化物や硫化物が形成されていくことは平衡論的にうなずかれるところである。リムド鋼における CO(g) のバブリングや、管状気泡の生成も同様の現象にほかならない。要するに脱酸剤投入後に O が一定と考えるのは誤りで、凝固とともに変わること注目したい。

以上のことを念頭において鋼塊の偏析を考えてみよう。中川、百瀬は 3 t 砂型鋼塊について、凝固速度、凝

Fig. 2. Concentration near diffusion layer at advancing solid-liquid interface (infinite and constant growth rate).

Fig. 3. The solute distribution after the natural freezing as a function of the distance.

凝固過程における温度変化、溶質成分の濃化状況を調べた。その結果従来負偏析部の生成機構として支持されてきた沈澱晶説は事実と反し、負偏析は溶鋼の濃化浮揚がその生成の主因であることを明らかにした²⁾。このことは中川、百瀬も述べているように分配係数の概念からすれば当然負偏析が現われるべきものと考えられる。すなわち表層部では凝固速度が比較的早く溶鋼の平均組成そのまま凝固が起こるが、凝固速度が遅くなる鋼塊中心部に凝固が進むにつれて、分配係数から溶鋼の平均組成以下の固相が当然現われるわけである。また、濃化された溶質が系外に去らない以上、凝固の一番遅れる位置に正偏析が現われるものも当然のことである。その模様はFig. 3のとおりである。この図は丹羽、下地、新明³⁾が自然凝固により生ずる溶質濃度分布を与える理論式を導き⁴⁾、その後、丹羽、新明、生島⁵⁾がSn-Pb 2元系について実験によつてその理論式の妥当性を示した場合のものである。自然凝固とは、凝固速度が一定ではなく、凝固層の厚さは凝固時間の平方根に比例する場合である。これは鋼塊の凝固の場合に近いと考えられる。Fig. 3における曲線の極小値が負偏析に相当し、凝固完了近くに正偏析が現われるわけである。ここで h_s は固相の高さ、 H は固相、液相全体の高さ、 C_s , $C_{L(0)}$ は前述のように溶質Snの濃度を示す。

3. 非金属介在物の核生成と成長

非金属介在物がいつ生成されるかについて種々の議論がある。大きくわけると脱酸剤投入時にすぐ生成されるか、または凝固過程で生成されるかになる。ここでは耐火物、スカム、スラグなどが原因となる非金属介在物は除いて議論する。

佐野、塩見、松下⁶⁾は脱酸生成物の核生成速度を計算し、それがきわめて速いと述べている。また、後藤、松下⁷⁾は脱酸剤投入時瞬時にして酸素ポテンシャルの急減することをEMFから示した。宮下⁸⁾は³¹Siを用いた実験で脱酸初期にSi-O化合物の生成を示した。一方、荒木、平井、小島⁹⁾は硫化物について、泉田¹⁰⁾は脱酸生成物について、凝固過程で生成するという立場をとっている。脱酸時ただちに浮上する部分については議論の余地はないが、論点は鋼塊に残る脱酸生成物はいくつ核が生成し、いつ成長して大型介在物となるかである。前述の核生成についての計算⁶⁾によれば実際操業条件の過飽和度では非常に速い核生成速度が示されており、脱酸初期に核生成は完了しているようにみえる。ただしこの計算の実証としている後藤、松下のEMFの測定では酸素ポテンシャルの減少がただちに異相の生成と結論しているが、添加したAlなどによるOの活量の低下(1600°Cで $\log a_O = -1.00^{10})$ も考慮されねばならないので注意を要する。また、平衡値の測定がなされているか否かおよび再現性に問題がある。したがつてはつきり異相が形成されているかどうか疑問である。同様な議論が宮下の実験の場合にもできて、泉田が指摘しているようにSiOの生成に一応議論の余地はあるわけである。

脱酸剤の投入から酸化物の生成までの過程を化学的にみると、水溶液での沈殿の生成と同様に考えられる。したがつて脱酸を効果的に行なわせるには、コロイドを含む微細な沈殿は避けて、大きい粒子の沈殿を形成する条件を与えねばならない。Al(OH)₃の沈殿生成の場合から類推できるように沈殿剤を徐々に加えること、溶解度積の高い方から低い方へ条件を変えることなどが必要である。また、一度微細な結晶ができると、その凝集は困難とされている。その原因は粒子が原子に比して動きがたいためであり、また、とくに水溶液中ではコロイド粒子が同符号の静電荷を帯びることが多いためである。水溶液中で大型沈殿生成が困難なことは溶鋼における脱酸生成物の核生成、成長に参考とされるべきである。

脱酸剤を投入し平衡点で脱酸が進行し生成物が浮上した後で、非金属介在物が生成する過程では凝固した固相表面が不均質核生成の点となる。マイクロ介在物の大部分はこの生成機構によつて生成すると考えられる。しかしマクロ介在物については別の生成機構を考えねばならない。小島、高橋、坂尾、佐野¹¹⁾が指摘しているように、介在物が凝固時生成したとすると、その物質収支からはマクロ介在物は生成できないという事実があるからである。マクロ介在物は脱酸剤投入時に生成した核の成長と考えるほうが妥当である。しかし脱酸剤投入時に生成された核はコロイド状の微細なもので、その後の成長の遅いものだけが溶鋼中に残っていると考えられ、その成長機構はまた再考の要がある。これら生成核の成長は浮揚凝集によるとの説がもつぱらであるが、原子または分子の拡散が最大の寄与をなすものであり、これにくらべれば他の機構は2次的なものである。その理由は前述の例のように凝集成長は困難と考えられるからである。拡散成長は搅拌によつて拡散層を薄くすれば速くなる。ただこのマクロ介在物についても分配係数からいえるように、ほとんどのO, Sは固溶しないので何らかの形で析出

(脚註) * 論文末尾の補遺参照のこと。

するわけで、凝固過程で過飽和度がゆつくり進みかつ成長する時間を与えれば、介在物は大型に成長しうることが考慮しておかねばならない。

4. 今後の研究指針

以上溶鋼の凝固過程における溶質の濃化現象を中心に非金属介在物の生成機構を論じたがまだ不明の点が多い。今後は介在物生成機構を種々の要素に分解し、それがどのような役割を演じているかを明らかにしていく必要がある。このことはすでに丹羽¹²⁾が述べているが、とくに溶鋼と介在物の動きに関する流体力学的研究、界面エネルギー、粘性、密度、拡散などに関する研究、凝固速度と濃化現象の研究、溶質濃度の変化と介在物の核生成および成長の研究、結晶粒など結晶成長に関する研究介在物の浮上分離に関する研究などが、あらゆる分野の人々により種々の観点から総合的かつ密接な連けいのもとになされることが切望される。

5. 結 言

鋼塊の凝固理論を溶質濃化の現象からとらえ、鋼塊の偏析について解説した。とくに負偏析部の生成機構を分配係数の概念から説明できることを示した。鋼塊の凝固に関連して、非金属介在物、とくに脱酸生成物の生成機構を論じつぎのような結論を得た。

(1) 従来、脱酸剤投入時直ちに脱酸生成物が均質核生成によりできるとの説が多いが再考の要があることを指摘した。

(2) ミクロ介在物の大部分は、凝固時、先に生成した固相表面が不均質核生成の場所となり、凝固に際して生成すると考えられる。

(3) マクロ介在物の生成機構は脱酸剤投入時の生成核の成長によると考えられる。しかし、その成長機構は従来いわれている浮揚凝集成長ではなく、原子または分子の拡散成長機構が主体と考えられる。

(4) 分配係数からいえるようにほとんどの O, S などは固溶されずに介在物として析出するから、凝固過程においても条件次第ではマクロ介在物の生成の可能性は考えておくべきである。

さらに、水溶液における沈殿生成、熟成の事例から判断して、脱酸剤の添加の方法により浮上しやすい脱酸生成物の生成の可能性を述べた。

補遺(1次元の自然凝固における濃度分布)

前提条件として、(1)液相では界面の拡散層を除いて一様な濃度分布を示し、固相では拡散は遅く凝固時の濃度が保たれているとし、(2)固相液相の界面は凝固進行方向に垂直であるとす。

凝固進行方向を x 軸とすると任意の場所での溶質の濃度は次式で示される。

$$K - 1 = \left(1 - \frac{H}{h_s}\right) \frac{d \ln C_l}{d \ln h_s} \quad (1)$$

$K \equiv C_s/C_l$ は分配係数であり、 C_s , C_l はそれぞれ平衡にある固相、液相の濃度(モル分率)である。 H は x 方向の全体の長さ、 h_s は凝固した部分の長さである。BURTON¹³⁾によれば、有限の早さ U で凝固が進行している時の実効分配係数 K と平衡分配係数 K_0 との間には次の関係が成立する。ここで α は拡散層の厚さ、 D は拡散定数である。

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-U\sigma/D)} \quad (2)$$

一次元の自然凝固のもとでは速度 U は

$$U = d h_s / dt = \alpha^2 / h_s, \quad h_s = \sqrt{2\alpha^2 t} \quad (3)$$

である。

(2), (3)を用いて(1)の積分を行なうと

$$\ln \frac{C_l}{C_{l(0)}} = \int_0^{h_s} \frac{e^{-A/h_s}}{(B + e^{-A/h_s})(H - h_s)} dh_s \quad (4)$$

$C_{l(0)}$ は $h_s = 0$ すなわち凝固させる前の濃度である。また $A = \alpha^2 \sigma / D$, $B = K_0 / (1 - K_0)$ である。 $\exp(-A/h_s) \ll B$ として、 $(B + e^{-A/h_s})^{-1}$ を展開して、積分を行なうと次式を得る。

$$\ln \frac{C_l}{C_{l(0)}} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\left(\frac{1}{B}\right)^n \left\{ Ei(-y_n) - e^{-nA/H} Ei(-Y_n) \right\} \right] \quad (5)$$

ここで、 $Ei(-y_n)$ は $\int_{\infty}^{y_n} (e^{-y_n}/y_n) dy_n$ を示し、 $y_n = nA/h_s$, $Y_n = nA/(1/h_s - 1/H)$ である。ゆえに凝固後の濃度分布を $C_s/C_{l(0)}$ で示すならば、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \ln \frac{C_s}{C_{l(0)}} &= \ln \frac{C_s}{C_l} \frac{C_l}{C_{l(0)}} = \ln K + \ln \frac{C_l}{C_{l(0)}} \\ &= \ln \frac{1}{1 + 1/B} - \ln \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{B}\right)^n \\ &\quad \{ Ei(-y_n) - e^{-nA/H} Ei(-Y_n) \} \quad (6) \end{aligned}$$

(3)の一般式 $h_s = \beta \sqrt{t} + C$ から出発すると(6)は次のようになる。

$$\begin{aligned} \ln \frac{C_s}{C_{l(0)}} &= \ln \frac{1}{1 + (1/B) \exp(-A/h_s - C)} \\ &\quad - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{B}\right)^n \left[Ei(-y_n) - Ei\left(\frac{nA}{C}\right) \right. \\ &\quad \left. - \exp\left(-\frac{nA}{H-C}\right) \left\{ Ei(-Y_n) - Ei\left(\frac{nAH}{C(H-C)}\right) \right\} \right] \quad (6') \end{aligned}$$

ただし、 $A = \beta^2 \sigma / 2D$, $y_n = nA/(h_s - C)$, $Y_n = nA/(1/h_s - C - 1/H - C)$ である

文 献

- 1) 詳しい解説は、北海道地区製鋼研究会提出：学振報告19委8102(凝固1)(1965)を参照。
- 2) 中川、百瀬：鉄と鋼，52 (1966)，p. 248, 431, 434
- 3) 丹羽、下地、新明：学振報告，19委 7542 (1964)
- 4) 丹羽、新明、生島：学振報告，19委 8107 (1966)
- 5) 佐野、塩見、松下：鉄と鋼，51 (1965)，p. 19
- 6) 後藤、松下：鉄と鋼，52 (1966)，p. 827
- 7) 宮下：鉄と鋼，50 (1964)，p. 507, 509
- 8) 荒木、平井、小島：鉄と鋼，52 (1966)，p. 459
- 9) 泉田：鉄と鋼，51 (1965)，p. 185, 1317
- 10) 学振推奨値，学振報告，7608 (1964)
- 11) 小島、高橋、坂尾、佐野：鉄と鋼，52 (1966)，p. 557
- 12) 丹羽：学振報告19委，7517(1964)
- 13) J. A. BURTON, R. C. PRIM and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987

(討-6) 大型鋼塊の沈殿晶部に発生する大型酸化物系介在物の成因について

日本製鋼所、室蘭製作所研究所

理博○中 川 義 隆

Formation of Large Oxide Inclusion Appeared in a Settling Crystal Zone of Large Steel Ingot.

Dr. Yoshitaka NAKAGAWA.

1. 結 言

大型鋼塊の沈殿晶部*には、大型の酸化物系介在物(砂疵)がしばしば発現し、製品廃却の重要な原因となつてゐる。

大型酸化物系介在物の成因は、鋼塊の凝固過程においてすでに溶鋼中に存在していた外的混入物の浮揚、凝集、懸濁、凝固相への捕捉あるいは、この時期における成分の濃化偏析、温度降下などによる脱酸生成物の生成、凝集肥大などに非常に強い影響を受けている。一方、従来の成因究明に関する研究の多くは、凝固前の溶鋼の性状や、凝固後の鋼塊内部の性状調査結果より凝固過程の諸現象を推定し、これと介在物の生成機構とを結びつけて考察を加えているのみで、凝固過程の諸現象を直接調査し研究しているものは少ない。このため介在物の成因についてまだ完全な解明がなされていない。

本研究では、大型鋼塊の凝固過程における各種の調査や実験を行なつた結果にもとづき、大型鋼塊の沈殿晶部に発現する大型酸化物系介在物の成因について2、3の考察を加えた。

2. 大型介在物の発現状況および組成

2.1 大型鋼塊の内部組織と大型介在物の分布

脱酸方法や casting 方法によつて、多少の差異はあるが、大型鋼塊の段削り疵見試験と実際製品に発現した大型介

* 沈殿晶部なる表現は、その生成機構の検討などより適当でないと考えられるが、本文では従来の習慣にしたがつて、鋼塊下部の負偏析部の位置を示す意味で使用する。

在物の位置の旧鋼塊への還元位置との結果より、大型介在物、とくに酸化物系介在物は、鋼塊下部中央付近に集中的に発生している。

この部分は、いわゆる沈殿晶部とよばれる部分であつて、生成機構としては、「高純度の結晶が湯の内部の任意の場所に発生して成長する。この結晶は周囲の溶鋼よりも比重が大であるから溶鋼中を下に向つて沈降する。このように鋼塊下部に沈降堆積した部分が沈殿晶である」という説明が古くより行なわれている¹⁾²⁾。

この説明に対し、2、3の異論もあるが、この部分に多発する大型酸化物系介在物の発生機構解明には、この説を基盤としているものが多い^{3)~7)}。すなわち、「高純度の結晶が沈降するとき、溶鋼中を浮揚あるいは、懸濁している介在物を捕捉し沈降堆積する。その結果、沈殿晶部に砂疵や介在物を多発する」と説明している。この説明は、沈殿晶部における介在物の分布と、さらに沈殿晶部のもう一つの特徴である成分的負偏析現象に対しても定性的な説明としては、一見はなほ適切なものといえる。しかし、介在物の大きさや量など定量的説明としては、後述のように多くの疑問点がある。その上、沈殿晶説そのものもまだ多くの矛盾点を持つている。

2.2 組成

珪素脱酸を主体とした鋼塊の沈殿晶部に発生した介在物の大きいものは堀出して化学分析やX線解析にかけ、微小なものはX線マイクロアナライザーにより、その組成を調査した。その結果例を Table 1 に示す。

これらは、一見スラグ状であり薄みどり色や白色に見える。組成的には、脱酸剤としては Ca 系あるいは Al 系のものを使用していない場合でも CaO あるいは Al₂O₃ を多量に含んでいる。また MgO なども存在する。

化学組成より、介在物の主要根拠が何であるかを推定することは難しいが、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MnO、FeO などの相対的濃度関係から、およその推定は可能である。

一般に CaO の根拠は鋼滓が主体であり、その濃度より逆に介在物中における鋼滓の混入割合が推定できる。また Al 系脱酸剤を使用しないときは、Al₂O₃ は耐火物よりの侵入が主要なものであり、通常の耐火物より溶鋼

Table 1. Analysis of inclusions.

Test No.	Type of steel	Ingot size (t)	Inclusion analysis (%)						Remarks
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	
1	Carbon steel	75	50	5	6	27	6	1	MnO-SiO ₂ type
2	"	35	55~60	<5	2	20~25	5~10	2	SiO ₂ (α-Cri.)
3	"	90	57	5	3	20	9	3	MnO-SiO ₂ type
4	"	160	57	2	2	25	8	1	MnO-SiO ₂ type
5	"	140	57	2	4	23	9	3	SiO ₂ (α-Cri.)
6	Ni-Cr-Mo-V steel	60	50	4	3	17	17	2	MnO-SiO ₂ type
7	"	30	50~55	<5	2	20	10~13	<5	"
8	Mn-Mo steel	25	42	4	2	15	23	10	
9	Carbon steel	12	56	8	3	20	8	2	
10	"	3	53	7	3	25	8	1	

Table 2. Condition of molten steel before pouring.

Mould type	Deoxidation method	Chemical composition (%)						Oxide in steel (ppm)					Pouring temperature (°C)
		C	Si	Mn	P	S	Al	Total	SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	
Sand mould	Si-killed	0.06	0.35	0.11	0.017	0.017		254	234	4	4	8	1750
	Al-killed	0.10	0.09	0.28	0.018	0.018	0.116	159	2	1	1	155	1542
Top or bottom chilled mould	Si-killed	0.10	0.49	0.39	0.023	0.021		201	162	4	16	14	1600
	Al-killed	0.08	0.05	0.23	0.017	0.017	0.170	232	3	2	2	195	1580

Fig. 1. Vertical distributions of silicate and alumina inclusion in ingot.

中へは、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1 \sim 2$ 程度の割合で混入される⁹⁾。したがって、このような関係より鋼滓と耐火物とに原因する量的割合が推定できる。したがって、残りの大部分は脱酸生成物と判断しても大過ない。このようにして、組成上より考えてみると Table 1 中に示した介在物の根源の中で脱酸生成物と推定されるものの量的割合は、かなり大きいことがわかる。

3. 実験結果および考察

実験は、つぎの諸点ができるだけ解明できるように実施した。すなわち

(1) 肉眼的に識別可能な程度の大きさの介在物が均一な溶鋼中に存在し、これが凝固完了後まで鋼塊内に残存し得るかだろうか？

(2) 沈殿晶説による説明のように、上部に生成した結晶が浮揚中の介在物を捕捉沈降するかどうか？

(3) いわゆる、沈殿晶説の現象がおきているかどうか？

(4) 半凝固状態において、大型介在物が生成されるか？

3.1 介在物の浮揚

われわれは、凝固過程において溶鋼中に存在する介在物がどのような動きをするか、つぎのごとき実験を行なった。方法としては、全面砂型、上面のみ水冷他面砂型および底面のみ水冷、他面砂型の3種類の鑄型（径 400 mm、高さ 300 mm）を作り、「これらに酸素含有量の多い溶鋼に珪素あるいはアルミニウムで脱酸した。Table 2 に示したような」酸化物系介在物を多く含む溶鋼を注入し、凝固の影響を受けない部分を垂直方向の介在物の分布状況を調べ、これに基づき介在物の浮揚について調べた。その結果は Fig. 1 に示すごとくである。これらの結果、 Al_2O_3 は凝固条件のいかににかかわらず、その影響をあまり受けて、凝固過程にほとんど大部分上部に浮揚している。

SiO_2 は凝固条件の影響をかなり受けているが全体としては相当活発に浮揚が行なわれていることが推定される。さらに注入時の溶鋼中の SiO_2 量に比較すると、全体の SiO_2 量はかなり増加しており、凝固過程における SiO_2 の新たな生成を示している。結論として、最近 2, 3 の研究結果^{9)~11)} に示されているように、溶鋼中の介在物の浮揚は、かなり早い速度であり、鑄型に注入直後の溶鋼中に存在している大きな介在物は、迅速に浮揚し去るものと考えられる。

3.2 凝固前後における成分変化

大型鋼塊においては、凝固にともなう各種成分の濃化偏析現象が顕著であつて、鋼塊内各位置における凝固直前の溶鋼の状態は、注入時の状態とはかなり異なっている。われわれはこの点につき凝固過程中的凝固相先端付近の凝固直前の溶鋼を採取し、各種の調査を行なった。その結果は、すでに詳細に報告している^{12)~14)} ので細部は省略するが、凝固相先端付近より上部には、炭素、珪素、マンガン、焼、硫黄などの各種成分が濃化している。特に、凝固前の沈殿晶部付近には各種成分もすでにかなり濃化しており、沈殿晶説的な現象の効果の少ないことを示している。

さらに、結晶粒が浮揚あるいは懸濁している酸化物を捕捉しつつ沈降堆積するとすれば、凝固後のその位置に

(a) Variation of oxygen content in molten steel during solidification
(b) Distribution of oxygen in ingot before and after solidification

Fig. 2. Transportation of oxygen in ingot during solidification.

における酸素量は、凝固前の酸素量に比較して増加してはいなければならない。しかし、凝固後における酸素量は、Fig. 2 のように凝固前の酸素量より低値を示している。したがって結晶の沈降、酸化物の捕捉、堆積の現象には再検討を要するものと考えられる。

3.3 結晶の析出

沈殿晶説によれば、鋼塊上部における任意の場所で、鋼塊下部がまだ凝固しない前に結晶が析出し下方へ向って沈降する必要がある。この点については、われわれはすでに詳細報告¹⁵⁾したが、成分の上方への濃化現象、凝固過程中の鋼塊内温度測定結果などより、沈殿晶部においては、鋳込後かなり早い時期より凝固が開始され、鋼塊上部の任意の位置で、結晶が析出するとしても、沈殿晶部への影響はあまり大きくないことを明らかにした。

3.4 凝固過程における介在物の生成および凝集肥大

以上の実験結果を総合して判断すると、大型鋼塊の沈殿晶部といわれる部分に大型介在物の発現する理由として、いわゆる沈殿晶説を基盤とした説明では、非常に多くの矛盾点のあることがわかる。したがって、大型介在物の発現の機構としては

(1) 凝固完了までに浮揚し去ることのできないほど小さな介在物が凝固過程で凝集肥大した。

(2) 十分浮揚できない時期（例えば半凝固状態）に新しい脱酸生成物が生成し凝集肥大した。

(3) (1)および(2)の混合機構による

(4) 最初より大型介在物が溶鋼中に存在して、通常の作業では予想し得ないような条件により、凝固後まで残留した。

と考えざるを得ない。

(1)の理由、すなわち、微細介在物が凝固相に押し込まれ、あるいは凝固相に引懸つたりして逐次凝集することは予想し得る。しかし、前述のように介在物の素因中、脱酸生成物の占める割合がかなり大きいことより推定して、(2)および(3)の理由による機構がさらに重要なものと考えられる。(4)の理由については鋼塊の内部において、浮揚に関しては最も好条件の位置にある鋼塊の中心部分に多く発現するのに対して、この部分より冷却凝固の早い鋼塊周辺部分にほとんど発現しない点より考えても、正常の条件下では可能性はほとんどないとみてもさしつかえない。

このような観点より、凝固過程における新しい脱酸生成物の生成や、これと極微細状態で存在する他の原因(1次脱酸生成物、耐火物や鋼滓の混入など)による酸化物との凝集肥大が、沈殿晶部における大型酸化物系介在物の成因として重要なものと考えられた。

そこで、以下、これらに関係ある事項につき実験した。

3.4.1 凝固過程における SiO_2 の生成

径 30 mm、高さ 150 mm の純アルミナ質坩堝中に酸素を含む純溶鉄に珪素を加えた Fe-Si-O 系溶鋼を溶解し、これを上表面よりゆつくりと下方に向けて逐次凝固せしめ、凝固過程に生成する SiO_2 を凝固相尖端に逐次捕捉し、この間における SiO_2 の生成を確めた。その結果の詳細はすでに報告したが¹⁶⁾Fig. 3 に示すように、徐冷凝固した部分は急冷凝固した部分に比較して SiO_2 量は著しく高値を示し、凝固過程において新しい SiO_2 の

Fig. 3. Distribution of SiO_2 in test ingot.

Table 1. Maximum oxide inclusion in steel before and after solidification.

生成の進んでいることがわかる。また、徐冷部分の介在物の大きさは、急冷部分よりも大きく、このような条件下でも凝集、肥大が進行しているものと推定できる。

3.4.2 凝固過程における介在物の凝集肥大

500 g の中炭素鋼を溶解し、これを珪素およびマンガンを脱酸後、半凝固状態(液相線と固相線との中間温度)で一定時間保持した後、これを急冷し保持前後における酸化物系介在物の大きさを比較した。その結果の一例を Photo. 1 に示した。

すなわち、介在物の大きさが保持前、最大 $15\mu\text{f}$ であるのに対し、保持後、最大 $150\mu\phi$ まで生長し、体積では約 1000 倍に肥大していることがわかる。またわれわれは先に発表¹⁷⁾したように、珪素で脱酸後急冷した試料を加熱し半溶融状態(液相線と固相線との中間温度)で一定時間保持し、その前後において SiO_2 量とその形状が増大することを示したが、本試験結果とまったく同じ傾向の結果を示し、凝固過程において介在物の凝集肥大が相当活発に行なわれているものと判断される。

4. 結 言

以上、諸実験結果に基づき、大型鋼塊沈殿晶部に多発する大型酸化物系介在物の発現機構について考察を加えた。その結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 大型鋼塊沈殿晶部に多発する大型酸化物系介在物の発現をいわゆる沈殿晶説により説明することは、多くの問題があり十分なものとはいえないことを明らかにした。

(2) この部分に多発する大型酸化物系介在物の成因として、この部分の凝固の遅滞が重要で、このために生ずる多量の現象によるものが主要であることを指摘した。しかしこれを結論づけるためには、さらに多くの研究が必要であると考えられる。

文 献

- 1) Report on the Heterogeneity of Steel Ingots.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 113 (1926), p. 39.
- 2) 河合: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 854, 1090, 1172, 1233
- 3) J. H. S. DICKENSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 113 (1926), p. 177
- 4) C. H. HERTY and G. R. FITTERER: Trans. Amer. Soc. Treat., 15 (1929), p. 569
- 5) W. ZIELER: Archiv. Eisenhutt., 5 (1931), p. 299
- 6) 小池, 駒塚: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 1030

- 7) P. H. SALMAN and J. A. CHARLES: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 201 (1963), p. 863
- 8) 前川, 中川: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 8
- 9) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 552
- 10) E. PLÖCKINGER: Clean Steel, Spe. Rep. 77, J. Iron & Steel Inst., London, (1962), p. 51
- 11) 中川, 古沢: 学振資料, 19 委 7511 (1964)
- 12) 前川, 中川: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 467, 546, 650
- 13) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 431
- 14) 中川, 古沢: 鑄物, 36 (1964), p. 989
- 15) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 428, 434
- 16) 前川, 中川, 藤森: 学振資料19委 7402 (1963)
- 17) 前川, 中川: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 962

(討-7) 厚鋼板超音波検査不良部にみられる大型介在物の組成と成因について

八幡製鉄, 技術研究所

工博 一戸 正良・○広瀬 豊

工博 渡辺 司郎・田中 新

八幡製鉄, 八幡製造所 鈴木 康夫

On the Constitution of Large Inclusions Detected by Ultra-Sonic Testing of Heavy Steel Plates and Their Formation Origins.

Dr. Masayoshi ICHINOE, Yutaka HIROSE,

Dr. Shiro WATANABE, Arata TANAKA

and Yasuo SUZUKI.

1. 緒 言

キルド鋼厚板の超音波検査時出現する欠陥中かなりの量は介在物性のものによつてしめられる。

UST (超音波検査の意) 不良部に見られる介在物はいづれもかなりの大きさがある。このことから UST 不良部を検討する上で、単なる介在物という見方ではなく、大型介在物に注目すべきではないかと考えられる。その場合、大型の介在物が浮上分離せずに鋼塊内にトラップされるための要因が問題になる。

以上の観点から、ここにはそれらの介在物の分析結果、その成因に関する 2, 3 の実験結果とともに、鋼塊の凝固との関連についても多少の検討を行なつた。調査対象鋼種は Table 1 記載の電炉材鋼種を選んだ。

2. UST 不良部分の介在物

厚板の UST 不合格部分についてその断面の検鏡で認められた介在物の 1 例を Photo. 1 に示す。介在物の内部には析出物が認められる例が多いが、析出物およびマト

Table 1. Chemical analysis of steel studied. (%)

Steel grade	C	Si	Mn	Al _{sol}
A	0.08~0.10	0.20~0.30	1.10~1.20	0.025~0.045
B	0.13~0.15	0.40~0.50	1.20~1.30	0.020~0.035

	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO
a) matrix	26	37	36	—	1
ppt (1)	—	97	2	—	—
" (2)	27	72	—	—	1
b)	52	14	38	—	—

Photo. 1. Inclusions detected by ultra-sonic testing. $\times 100(3/4)$

Fig. 1. Chemical composition of inclusions and scums.

	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO
a)	1	38	—	65	1
b)	—	42	—	57	—

Photo. 2. Inclusions in ladle. $\times 400(6/7)$

リックスの EPMA 定量分析値を Al_2O_3 - SiO_2 - MnO 状態図中にプロットすると Fig. 1 のごとくなる。この図から、介在物中の析出物はそのほとんどがコランダム (Al_2O_3) ないしガラキサイト ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) の近くあるいはその中間にあり、マトリックスは Al_2O_3 - SiO_2 - MnO 3 元系の低融点領域にあることが指摘できる。ただし、これらのプロットは介在物の分析値中微量に含まれる FeO その他の組成は省略し、かつ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MnO} = 100\%$ に換算したものであり、EPMA 分析精度にも関連して、概略の傾向を示したものである。

Fig. 1 中には鑄型溶鋼表面に注入中に浮上してきたスカムのそれを併記した。スカムと大型介在物の組成がおのの試料採取を行なつた溶製チャージが異なるにもかかわらず相互に近似している点は、鋼種が同一ないし近似していることから一応うなずけるが、このことから、UST 不良の原因となる介在物はスカムとなつて浮上しきれなかつた大型介在物と考えることができよう。

3. 大型介在物組成の検討

以上に示した各介在物およびスカムの分析値を Table 2 に示す。EPMA 分析によつて FeO, MnO, Al_2O_3 , SiO_2 の他に CaO の存在が認められる。これらの起源を求めるべく下記の実験を行なつた。

3.1 出鋼後の取鍋内介在物

Table 2. EPM-analysis of inclusions and scum.

Quality	Object	Focussed point	EPM-analysis (%)					Total (%)	Converted (%)		
			MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	CaO		MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
A	Inclusion	Matrix	12	29	64	2	2	109	11	28	61
		"	54	24	39	—	2	119	46	21	33
		ppt	55	50	20	—	1	126	44	40	16
		Matrix	54	22	33	—	—	109	50	20	30
		ppt	55	56	2	1	—	114	49	49	2
		"	41	54	2	3	—	100	42	56	2
		"	10	85	2	2	—	99	10	87	3
B	Inclusion	Matrix	26	37	36	1	—	100	27	37	36
		ppt	—	97	2	—	—	99	—	98	2
		"	27	72	—	1	—	100	27	73	—
		"	22	69	5	3	—	99	23	72	5
		"	5	60	13	21	2	101	26*	61	13
		"	8	92	—	—	—	100	8	92	—
		"	2	92	6	—	—	100	2	92	2
		"	—	90	—	—	9	99	—	100**	—
		"	—	100	—	—	—	100	—	100	—
		Matrix	52	14	34	—	—	100	52	14	34
		"	39	30	30	—	—	99	40	30	30
		"	18	41	39	—	2	100	18	42	40
		ppt	2	97	1	—	—	100	2	97	1
		ppt	8	83	8	—	—	99	8	84	8
	Scum	Matrix	31	34	33	1	1	100	32	35	33
		ppt	5	95	1	—	—	101	5	95	—
		Matrix	32	40	25	1	2	100	33	41	26
		ppt	1	87	10	1	1	100	1	88	11
		"	7	93	—	—	—	100	7	93	—

* Contained 21% FeO

** Contained 9% CaO

60 t 電炉出鋼後の取鍋内よりタコツボ試料を採取し、その中の介在物を見ると Photo. 2 のごとくであり、CaO-Al₂O₃ 系で、その他の付随組成はいずれも微量である。介在物の顕微鏡組織に析出物状の模様が見られるが EPMA での定量結果ではマトリックスとの間に差がほとんどない。これらの鋼の出鋼時には Ca 合金脱酸は行なわれておらず、介在物の CaO 源としては電炉スラグであると推定される。また介在物組成に SiO₂ が低いかまたは無いものは溶鋼と同時に流出混入するスラグと取鍋投入脱酸が反応し、スラグの SiO₂ が還元されたためと考えられる。

取鍋内溶鋼中の介在物としては Al 脱酸生成物、スラグと Al の反応生成物およびスラグの懸濁が考えられる。これらは常識的には浮上分離して取鍋内スラグに捕捉されると考えられるが、今回の調査でタコツボ試料内に発見された介在物は浮上分離しきれずに残ったものといえよう。またその介在物がスラグと Al の反応生成物であつた点が指摘できるが、その理由は明らかにできなかった。またこの種の介在物は取鍋内保持時間を延長しても浮上分離が著しく遅いことが 1 t 試験電炉での実験で確かめられ、むしろ取鍋煉瓦からくるとみられるシリケート系介在物の増加があつて全介在物量は増加の傾向が認められた。

3.2 注入流の空気酸化

厚板材の大型介在物には MnO₂、SiO₂ がかなり

の割合をしめるが、取鍋内溶鋼中の介在物には MnO はほとんど見られず、また SiO₂ も低い。これらの介在物組

Photo. 3. Oxidation products of teeming stream. $\times 400(8/15)$

Table 3. Comparison of oxidation product of teeming stream-I.

Teeming atmosphere	Silicate	Silicate + Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Total
Argon	1	3	1	5
Air	16	2	1	19

Table 4. Comparison of oxidation product of teeming stream-II.

Teeming height	Silicate	Silicate + Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Total
0 mm	8	3	4	15
1000 mm	27	12	11	50

成の起源は注入流の空気酸化物が考えられる。これを確認すべく 10 kg 溶解真空誘導炉を用い、7 kg 鋼塊に Al 雰囲気および大気中での 1 本宛計 2 本の鋼塊に分注し、鑄型につけた切込みの中に注入流の雰囲気との反応生成物を捕捉してこれを検鏡および EPMA 分析した、介在物の写真は Photo. 3 に、また介在物の数は Table 3 に示した。この実験で 0.03% Al sol. の溶鋼でも空気酸化によって (Fe-Mn)O-SiO₂ 系のシリケートが生成することが指摘できる。シリケートの外観はいろいろであるが、これは (Fe-Mn)O と SiO₂ の相互の比率に対応している。

注入流の空気酸化に関して、250 kg 試験電炉出鋼のもので注入流落下距離を変えて前述真空誘導溶解に使用したと同じ 7 kg 鑄型に造塊する実験も同時に行なつたが注入流の空気酸化生成物は前述の真空誘導溶解大気中造塊の場合とまったく同様のものが見出された。また注入流落下距離の影響は Table 4 に示すごとくであり他社における実験²⁾と同様の傾向にある。以上の実験から 60 t 電炉出鋼材についても注入流の空気酸化生成物が大型介在物生成の一因となるであろうことは十分推定される。

3.3 下注湯道メタル内の介在物

下注造塊鋼において注入後の湯道内の鋼はその清浄度が著しく不良であることは従来から指摘されているが、今回調査のチャージについても湯道内介在物を検鏡および EPMA 分析を行なつた。Photo. 4 にこれらの介在物の検鏡写真を示したが、その成分系は上に述べてきた電炉スラグと Al の反応生成物および注入流の空気酸化生成物のいずれか、ないしこれらの相互反応生成物と見得る範囲の中にある。この点からみて湯道内で大型介在物の一部がろ過された形になつていることがわかる。

4. 鋼塊内における介在物の挙動

鋼塊のいわゆる沈殿晶部の清浄度が悪いことは古くから指摘されているが、UST 不良も鋼塊ボトム相当部にその出現の頻度が高い。

静止浴中における介在物の浮上についてはストークスの法則に立脚して種々検討されているが^{3,4)}、その浮上分離速度は介在物の大きさにもよるがかなり遅いものである。介在物が浮上分離するためにはある程度以上の大きさが必要と推定される³⁾。

EPM-analysis

	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO
matrix	6	44	27	23	—
ppt (1)	21	72	6	—	—
" (2)	72	72	11	12	—

Photo. 4. Inclusion in runner metal. × 400(3/4)

鑄型内で凝固中の溶鋼に対流があることはいろいろな実験^{5)~7)}で認められている。この対流は、注入直後の注入流の運動の残像効果とともに介在物の浮上分離を助けるであろう。その場合にも浮上しきれずに溶鋼の対流につれて鋼塊内を環流する介在物が残ることも推定される。

パラフィンとコルク粉を用いた実験で、鑄型内の対流の下降流の流速はかなり速いのに対し上昇流のそれは著しく遅いことが認められ、鑄塊底部でパラフィンの流速が急に変わることから固形物の沈殿がみられており⁷⁾、このことから沈殿晶の生成とこれに伴う介在物の捕捉が想定され沈殿晶部の清浄度の悪い点はモデル的に説明できる。またこのパラフィン実験で、沈殿晶部以外にはコルク粉の分布がほとんど見られない点も厚板 UST 不良検出頻度の傾向とよく一致している。

鋼塊内介在物分布については沈殿晶部の清浄度不良は上述の実験からほぼ類推できるが、同じ実験で沈殿晶部以外の清浄度がきわめて良いことの理由は明らかでない。また厚板成品の UST 不良も注入湯熱の高い時はその発生頻度が著しく低下する原因も必ずしも明確ではない。これらの点は凝固現象との関連において今後検討すべき問題点と考えている。

5. 結 言

電炉製 Al キルド細粒鋼厚板の UST 不良部に見出される大型介在物の成因は、電炉スラグと脱酸アルミニウムの反応生成物および注入流の空気酸化生成物が関与していることが明らかとなつた。またこの大型介在物は鋼塊溶鋼面に浮上してくるスカムと同質のものであり、なんらかの要因で鋼塊内に懸濁したまま凝固したものが大型介在物となると考えられた。

大型介在物が鋼塊ボトム部（沈殿晶部）に出現しやすいことはパラフィンとコルク粉を用いた実験からほぼ類推できるが、その他の現象については凝固に関する研究との関連で今後に残された問題点が多い。

文 献

- 1) F. Ya. GALAKHOV: Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.

- R. Otdel. Khim. Nauk. No. 5, 530 (1957),
(Phase Diagram for Ceramist: American ceramic Soc. (1964))
- 2) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185
- 3) 小林, 河合, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 546
- 4) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 552

- 5) 森, 松尾, 谷沢, 山手: 鉄と鋼, 52 (1966) p. 419
- 6) 飯島, 稲本: 鉄と鋼: 52 (1966) 3, p. 425
- 7) 田尻: 学振製鋼第 19 委資料 7520 (昭和39年 4 月 11日)

III. 熱間振り試験による鋼の加工性の評価

(討-8) 熱間振り試験の精度について

日本製鋼所, 室蘭製作所 工博○小野寺 真 作

On the Precision of Hot Torsion Test.

Dr. Shinsaku ONODERA.

1. 緒 言

熱間ねじり試験は鋼の高温塑性の各種試験法のなかでもっとも簡便なものの一つとして古くから使用されている。本協会の圧延理論分科会では数年前から共同研究課題の一つとして取上げて、鉄鋼材料の高温変形能の手軽な測定とその結果の実際圧延作業への適用を目標として研究してきた。

この熱間振り試験の研究では、標準的な試験法を決定するために、これまで数回の共同実験と立会い実験が行なわれた。現在なお十分な測定値の一致が得られてはいないが、本試験法を広く活用するための参考として、この共同実験の経過を報告したい^{*)}。

2. 圧延理論分科会における熱間振りの共同実験とその結果

2.1 共同実験開始の経緯

第 11 回圧延理論分科会 (昭和35年 2 月) のころから熱間振り試験の結果が提出されるようになったので、同年終りごろに幹事から同一試料を各委員に提供して、同一の試験条件 (ただし試験機は各委員のものを使用) で試験をして試験結果が揃うことを確認し、その後材質と試験条件を変えてデータの蓄積をはかることとした。

*) はじめ加藤健三博士 (日本鋼管技術研究所) が振り試験関係の幹事をされたが、途中で筆者と交代した。主査の指示により同分科会での討論の一端を報告する。

Fig. 1. Result of the second comparative experiment.

この試験 (第 1 回共同実験) の結果は予想外のバラツキを示したので、以後繰述して共同実験を行なうこととなった。

2.2 共同実験の経過と結果

以下実験の精度 (再現性) を中心として、数次にわたる共同実験の経過と結果を述べる。

第 1 回共同実験: (上述)

軟鋼試験片 (同一材料), $8\text{ mm } \phi \times 20\text{ mm } l \sim 2\text{ mm}^R$ (20 mm の外側にとる), $1200^\circ\text{C} \times 20\text{ min}$ の保定, 200 rpm で試験した。参加した 6 社のバラツキは非常に大きかった²⁾。

第 2 回共同実験:

第 1 回実験のバラツキを究明するための第 1 着手として加熱条件の検討を中心とする共同実験を行ない、0.2 % C キルド鋼試験片により第 1 回と同一条件での試験を実施した。参加した 6 社の結果は Fig. 1 に示すとおりで各社の測定値はかなり揃うようになったが、依然として不十分であった³⁾。

第 3 回共同実験:

各委員の試験精度を明らかにするために、各委員が各自の素材で 10 本づつの試験を行なった。試験片の寸法は自社サイズと上述のサイズ (共通) として、それぞれ 10 本づつの試験を行なったが、0.15~0.25% 炭素鋼によるこの実験結果ではやはりバラツキが大きく、95% 信頼度で $\pm 2\%$ と期待した標準相対誤差は、はるかに大きな 10% あるいはそれ以上であるという結果になったりこれを Fig. 2 に示す。

第 4 回共同実験:

0.25% C キルド鋼を各委員に届けて、1 組 10 本の試験により片、再度各委員ごとの精度を検討した。その結果バラツキはやはり前回同様であることが知られた⁵⁾。

第 1 回立会実験:

以上の結果をかえり見て、各委員の試験のやり方に何か差がないかという点を確かめるために、住友金属と八幡鋼管がアルミニウムとキルド鋼の試験片を交換し合い、同一の試験部形状の試験片で試験することとした。まず住友金属中央技術研究所で実験し、その結果を八幡鋼管研究所に持参して両者を含む 9 委員が立会って実験した。その結果は Table 1 に示すごと