

キルド鋼の非金属介在物に関する研究 (II)*

小池 与作**・駒 塚 正一郎**

RESEARCH ON THE NON-METALLIC INCLUSIONS
OF KILLED STEEL (II)

Yosaku Koike, and Shoichiro Komazuka

Synopsis:

The microscopic structure and chemical composition of streak seams in the experimentally prepared 5 ton killed steel-ingot (200~500 g/t Al were added) were investigated, then the mechanism or process of the seams-occurrence were researched. The results obtained were as follows.

(i) Mn-silicate type of seams found very rarely in the bottom or surface of the ingots were the reaction-products between refractory materials and [Mn], [MnO] or [Fe].

(ii) Al_2O_3 type-seams found in the interior of ingots were almost Al_2O_3 crystal and high Al_2O_3 type-seams containing 65~70% Al_2O_3 had Al_2O_3 crystals precipitated on the matrix of Mn-Fe-Al-silicate.

(iii) Al_2O_3 type and high Al_2O_3 type-seams originated from the oxidation of [Al] by the air and the reduction of eroded refractory particle by [Al].

(iv) Al_2O_3 type and high Al_2O_3 type-seams already grew in the metals of runner brick at the bottom pouring. They happened in the narrow metal independently of the theories of the cedimental crystal or the segregation at ring ghost in the large ingot.

(v) The maximum length of the seams coagulated by the effect of cedimental crystal were calculated under some assumptions. They were about 2~3mm when the forging ratio of ingots were 10~20. But by the observation of seams-distribution in ingot, the effect of cedimental crystal was rather thought to prevent the floating up of the macroscopic inclusions in the mold.

The effect of the cooling velocity of mold-bottom on the floating up of macroscopic inclusions poured into the mold (top poured), the relation between the demension of the ladle or nozzle and the poured stream-condition of molten steel and so on are now being studied.

I. 緒 言

酸化物系砂疵の発生の過程や機構は熔鋼の精錬方法、脱酸方法、造塊法、鋼種等により異なるものである。

第1報においては C 0.45%, Mn 0.70%, Si 0.25% 程度の塩基性平炉製キルド鋼で取鍋への Al 添加量は 200 g ~ 500 g, 鋼塊の大きさ 4~5 t の場合につき顕微鏡的介在物及び酸化物系砂疵の発生状況を調査した結果を報告した。ここでは主として砂疵の顕微鏡的形態と化学成分につき調査すると共に更にその発生過程や機構に対して研究したのである。

II. 実験結果の概要

(1) 砂疵の顕微鏡的形態と化学成分及び発生原因

Al 処理をしたこれらのキルド鋼に認められた砂疵の顕微鏡的形態にはおおむね Mn-Silicate 系(耐火物系, 砂喰), Al_2O_3 系, Al_2O_3 の高い Mn-Fe-Silicate

の3つがあつた。

(i) 耐火物の影響による Mn-Silicate 系砂疵

鋼材の比較的表面に近くまれに発生する砂喰に類似のもので明らかに耐火物による反応生成物、又はほとんど耐火物の微粒に近いものと認められるものもある。単調な灰色又は灰色の地に MnO の結晶等が認められる場合がある。その化学成分は SiO_2 47~58%, MnO 5~14%, Al_2O_3 15~20%, FeO 5~10% 程度のものである。造塊時鑄型内に生成する浮滓と類似の成分である。この種介在物については多くの研究があり、[Mn] の高い熔鋼の場合に発生の傾向がある。熔鋼中の Mn 又は MnO 或は Fe が耐火物と接触反応して生成したものである。

造塊用耐火物の良否、上注法と下注法の差異、鋼塊の

* 昭和 30 年 10 月本会講演大会にて発表

** 富士製鉄株式会社釜石製鉄所研究所

大きさ等はその発生率に影響がある。これらは熔鋼中で既に大型の介在物として遊離していたものであり、熔鋼の粘性が増加し浮上することができなかつたものと考えられる。

(ii) Al_2O_3 系及び High Al_2O_3 系砂疵

Al_2O_3 系はおおむね鋭い角を有する Al_2O_3 の結晶の集合又は凝集したものであり、High Al_2O_3 系は Al_2O_3 の結晶が Mn-Fe-Silicate の地に析出した特長ある形態をなすもので、その化学成分はおおむね Al_2O_3 67~74%、 SiO_2 5~18%、 MnO 4~10%、 FeO 4~10% 程度のものである。

これら砂疵の生成原因には次の事柄が考えられる。

(a) 熔鋼中の Al が注型の過程で空気により酸化されたもの

熔鋼がノズルを流出してから熔鋼中の Al が空気中の酸素により酸化され肉眼的な大きさのものとして鋼中に残る場合である。前報に述べたように Al 添加量がある一定量を越すとこの種砂疵発生傾向が大となること、また同一熔鋼では注入速度の小なるほど、また同一熔鋼温度では熔鋼の粘性の大なるほど砂疵発生傾向が大であることより、特に Al_2O_3 系砂疵の原因として主要なものの一つと考えられる。

この場合は熔鋼中に砂疵程度の大きさのものが既に存在しており浮上しなかつた場合と顕微鏡的介在物が沈澱晶等により凝集肥大した場合とが考えられる。

(b) 耐火物溶損粒と熔鋼中 [Al] の反応によるもの
High Al_2O_3 系砂疵は Al_2O_3 70% の外に SiO_2 、 MnO 、 FeO を含有していることおよび Al_2O_3 系介在物とはその形態が異なることより [Al] と溶損耐火物粒との反応が考えられる。この点についてはこの鋼種と同一鋼種および異なる鋼種を下注した場合湯道煉瓦内に残るメタルについて行つた 2, 3 の実験結果を後に述べた。

(c) 沈澱晶の影響

鑄型内熔鋼中に浮遊していた顕微鏡的な介在物が沈澱晶の影響により砂疵の大きさにまで発達するという考え方であり、これについても後に若干の検討を加えた。

以上3つのほか砂疵大のものが熔鋼より又は凝固に伴い直接析出する場合があるが、このようなことはその生成条件よりきわめてまれと考えられる。 Al_2O_3 は硫化物と異なり熔鋼の冷却条件により大きさに著しい差異がなく熔鋼の冷却又は凝固により肉眼的大きさのものが析出することは考えられないことは前に報告した。

(2) 湯道内メタル調査

数多くの湯道内のメタルを調査した結果、このメタル

の内部や周辺には介在物を含んでいない場合が多いのであるが、介在物を認めた場合は一般に次のごとき傾向があつた。

(i) Al で脱酸した場合湯道内の介在物

取鍋への Al 添加量 200~500g/t の場合、湯道内メタルには Fig. (1) に示すような High Al_2O_3 系のも

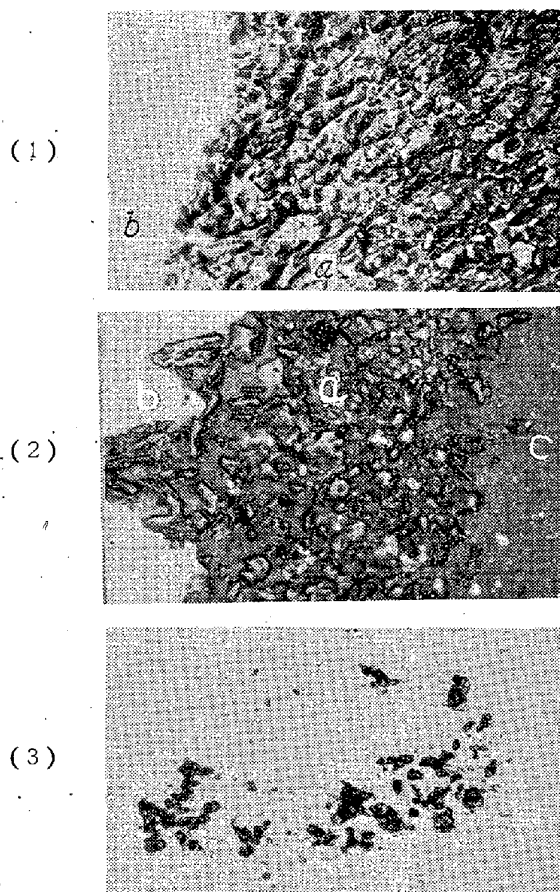


Fig. 1. $\times 400$ (2/3)

のおよび Fig. 1 の (3) のごとき Al_2O_3 系のもの2種類が認められたほか、まれに耐火物系のものであつた。

Fig. 1 の (1) の High Al_2O_3 系砂疵および Fig. 1 の (3) の Al_2O_3 系砂疵は

鋼材中に認められたものと同類のものである。また耐火物系介在物と熔鋼との接触面には Fig. 1 の (2) に示すように High Al_2O_3 系介在物が生成している。Fig. 1 の (2) において (c) は耐火物系介在物、(b) は金属部である。

次に湯道内におけるこれら肉眼的介在物の分布状況を調査した1例を Fig. 2 に示した。

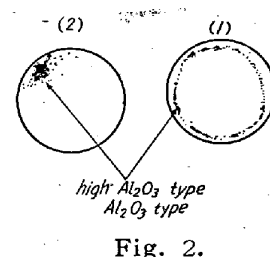


Fig. 2.

Fig. 2 (1) のごとく湯道内メタルの周辺全体にわたり表面より 1~2mm 程度の深さにこの High Al_2O_3 系介在物および一部には Al_2O_3 系介在物が環状に生成しているものが大部分で Fig. 2 (2) のごとく一部分に大型の介在物が認められる場合もまれにあつた。

(ii) 湯道煉瓦の溶損と Al_2O_3 系介在物

Al キルド鋼を下注し、製作時期の種々異なる湯道煉瓦を使用して 5 t 鋼塊に造塊した。その結果ある種のもの

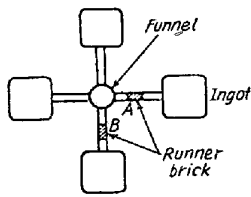


Fig. 3.

においては同一溶鋼を同一注入管より同時に注入したにも拘わらず、造塊後の湯道煉瓦の浸蝕状況や湯道内メタル中の砂疵の状況が著しく異なるものがあつた。Fig. 3 のごとく 1 本の注入管より 4 本の鋼塊に同時に注入、異なる湯道煉瓦 A, B を使用した。注入後の湯道煉瓦 A, B の状況及び湯道内メタルの外観、断面の状況を Fig. 4 の (1) (2) (3) に示した。煉瓦 B は著しく浸蝕されているが煉瓦 A はほとんどおかさされていない。

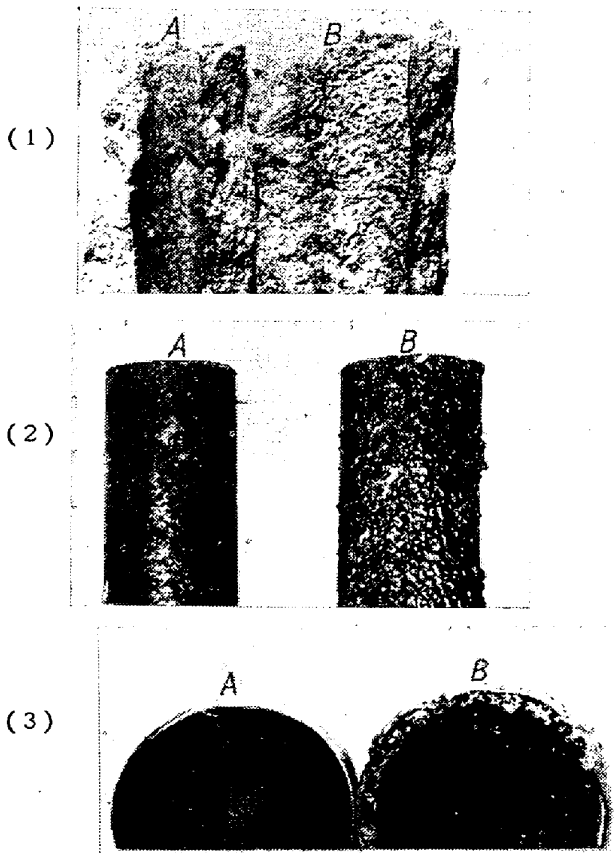


Fig. 4.

またメタル A は全く介在物を認めないが、B は周辺に High Al_2O_3 系 および Al_2O_3 系砂疵を認めた。

(iii) Al キルド鋼と Al を使用しない鋼との比較
次に溶鋼を Al で脱酸しない場合の湯道を多数調査した結果は Al_2O_3 系、または High Al_2O_3 系のはほとんど認められず Mn-Silicate 系のものがまれに認められた。

(i)~(iii) を総合すると Al_2O_3 系または High Al_2O_3 系砂疵は一部は溶鋼中の Al が注入過程において空中の酸素により酸化されたものであるが、他の一部は耐火物溶損物を溶鋼中の Al が還元して生成したものである。しかもこの Al の空気酸化と Mn-Silicate の還元という 2 つの過程により生成した Al_2O_3 系介在物は顕微鏡的には区別することが困難である。

この調査により Al_2O_3 系砂疵や High Al_2O_3 系砂疵は、大鋼塊における沈澱晶或はリングゴーストにおける偏析等の理論によらなくとも、湯道のごとききわめて細いものの中で溶鋼がノズルを出てから鑄型に入るまでの過程において既に発生していることが確認された。これらの大形の介在物が鑄型内で完全に浮上除去されないのは、鋼塊底部(上注の場合)、または表面に近い部分の温度が比較的早期に低下し、粘性の増加することや沈澱晶の部分においてはこれに妨げられて浮上困難となること、更に上注の場合は鋼塊底部においては浮滓の巻き込みが多いこと等によるものであろう。

(3) Al_2O_3 系介在物と High Al_2O_3 系介在物との成分的関係

Al_2O_3 系介在物と High Al_2O_3 系介在物の顕微鏡的および成分的関係を調査した。

顕微鏡的には Fig. 1 の (3) の Al_2O_3 系介在物の結晶粒と Fig. 1 の (1) の High Al_2O_3 系介在物の地中に認められる立方形に近い結晶とは同一のものでありそれらは Al_2O_3 と推定されることは前に述べた。これを確めるため High Al_2O_3 系介在物を前に述べたごとく下注湯道内メタル中より特に大きなものを求め、これを金属よりほぼ完全に遊離して王水にて溶解した。この白色残渣 (HA) は全量に対して約 60% であつた。これをプレパラートとして透視光線にて見た写真を Fig. 5 の (1) に示した。

次に圧延鋼材中の Al_2O_3 系介在物の極微量粉末 (A1) を金属より遊離して同様にプレパラートとして検鏡したものを Fig. 5 の (2) に示した。

また Al_2O_3 系砂疵を多く発生させた実験鋼塊を圧延した試料を温硝酸にて溶解し、更にその残渣を王水にて処理し、白色の残渣 (A2) を検鏡した。HA, A1, A2 の三者は顕微鏡的には全く同一のものであつた。王水に不

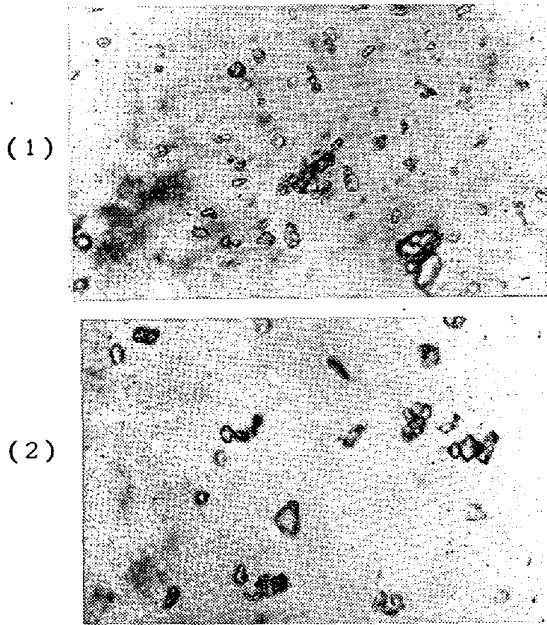


Fig. 5. ×400 (2/3)

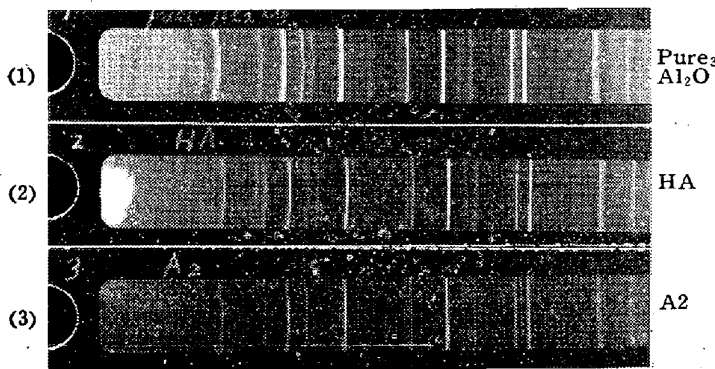


Fig. 6.

溶の残渣を分析した結果は FeO, MnO が痕跡でほとんど純 Al₂O₃ であつた。更にこの王水に不溶の白色沈澱試料 HA および A2 については X 線分析を行つた。

Fig. 6 の (1) (2) (3) はそれぞれ試薬の Al₂O₃, HA 試料, A2 試料の像であるが、全く同様である。High Al₂O₃ 系介在物の分析値は Al₂O₃ 67~74%, SiO₂ 5~18%, MnO 4~10%, FeO 4~10% であるから、この介在物中の王水に可溶性の部分には Al₂O₃ 4~14%, SiO₂ 5~18%, MnO 4~10%, FeO 4~10% 程度の Al, Mn, Fe, Silicate であり、王水に不溶性結晶は Al₂O₃ である。又 Al₂O₃ 系介在物はほとんど立方形に近い結晶のみより成立っており、これは Al₂O₃ であるが周囲に若干の他の酸化物を伴っていることがある。

(4) 沈澱晶による Al₂O₃ 微粒の凝集肥大

熔鋼内における脱酸生成物としての Al₂O₃ は 12~18 μ が最大であり、砂疵程度の大きさのものは生成してい

ないと考えられること、Al₂O₃ 系砂疵が上注法で発生する場合は偏析の最も少ない鋼塊の底部であり、頭部には少ないこと等より沈澱晶の影響が考えられる。

すなわち、鑄型内熔鋼中に熔鋼の脱酸、熔鋼中 Al の空気酸化または耐火物の影響により既に析出し、懸吊していた Al₂O₃, SiO₂ 等が核となり、鉄の結晶が出来、これが沈降する過程において Al₂O₃ その他の介在物を附着凝集肥大して砂疵にまで発達すると言う考え方である。熔鋼中に析出した Al₂O₃ の微粒は特別の外的因子によらなければ凝集することはないと一般には考えられている。Dickenson¹⁾ 等は鋼塊底部の砂疵の原因を沈澱晶としている。

しかし沈澱晶により鋼塊底部に運ぶことの出来る介在物の大きさには限界があるわけである。実際沈降しつつある沈澱晶の大きさの測定は困難であり、鋼塊として凝固した後の結晶粒の大きさを測定した。5 t の鋼塊を縦断し、沈澱晶部より試料を採取し、結晶粒度を測定した。その結果混粒であつたが、おおむね 1.9 mm² 程度であつた。これを立方形と仮定して概算すると 2.7 mm³ となる。また従来測定された例²⁾ によれば C 0.24 の 2.5 t 鋼塊において 1.3 mm³ とされている。

また C 0.45%, Si 0.25%, Mn 0.70%, Cu 0.20% の鋼種で熔鋼より析出した沈澱晶を純鉄と仮定し、熔鋼と沈澱晶との比重差を求めた。常温における鋼中元素の比重はおおむね C 2.0, Si 2.4, Mn 7.2, Cu 7.9 であるから Mn, Cu は Fe と同じものとし、C, Si を含有することによる重量の減少率を概算すると $\frac{0.46}{100}$ となる。また熔融鉄と δ 鉄 (固体) の比重は Beilin³⁾ おび Ralston⁴⁾ の測定によれば

熔融鉄 (1530°C) 7.38

δ 鉄 (1535°C) 7.355

すなわち、凝固により鉄は比重を減少することになるのであるが、ここでは熔融鉄と δ 鉄とが同じものと仮定した。従つて熔鋼と沈澱晶との比重差は含有元素の比重差によるもののみとなる。

今 2.7 mm³ の鉄の結晶の重量は析出直後の鉄の比重を 7.3 とすれば 0.0195 g となる。この結晶と共に沈降し得る Al₂O₃ の重量を求めると、

$$0.0195 \times \frac{0.46}{100} = \frac{8.98}{1000 \times 100} = \frac{9.0}{100000} \text{ g}$$

Al₂O₃ の比重を熔鋼中で 4.0 であるとすれば、 $\frac{9.0}{100000}$

の Al₂O₃ は $\frac{2.2}{100000}$ cm³ の体積となる。従つて沈降し得る Al₂O₃ の体積は $\frac{2.2}{100}$ mm³ で、これを立方形

と仮定すれば、一辺約 0.28 mm となる。また 1.3 mm^3 の結晶粒について同様の計算をすると Al_2O_3 立方体の一辺は約 0.22 mm となる。

又 2.7 mm^3 の結晶を球と仮定すれば、その半径 R は 0.87 mm となる。この程度の大きさの球が、熔鋼中でいかなる法則に従って運動するか、その詳細は明らかでないが、一応 Stokes の法則により純鉄結晶の沈降速度を求めた。1570°C における熔鋼の粘性を 0.018^{D} 、また純鉄結晶と熔鋼との比重差を $7.2 \times \frac{0.46}{100} = \frac{3.3}{100}$ とした。

$$\begin{aligned} V &= R^2 \frac{Dc - Dm}{\eta} \times 218 \text{ cm/sec} \\ &= (0.087)^2 \times \frac{0.033}{0.018} \times 218 \\ &= 3 \text{ cm/sec} \end{aligned}$$

この V の値より Reynolds 数 VL/ν は $3 \times 0.174 / 0.0023$ となり、相当大きな値となる。理論的にも実験の結果⁶⁾もかかる場合実際の沈降速度は Stokes の法則で求めたものより、はるかに小さくなることが知られている。

上に計算した純鉄結晶と共に沈降し得る Al_2O_3 容積は鉄の結晶に酸化物が附着して熔鋼に対する見掛比重の差が零となる限界の値であり、また実際の沈降速度も Stokes の法則で求められた値よりはるかに小さいこと等より考えて鋼塊内で沈澱晶と共に底部に集積すると思われる Al_2O_3 の体積は上に求められた計算値より小さいものと考えられる。従つて実際の場合にはこの砂疵は 5 t 鋼塊の圧延比 10 では 2 mm 以下となり、圧延比 15 では 3 mm 以下となるであろう。すなわち、この概算によれば 2~3 mm までの長さの砂疵は沈澱晶により発生する可能性がある。しかし更に大型のものは他の原因によらなければならない。

Al_2O_3 系砂疵の発生機構が以上のごときものであるとすれば、沈澱晶全般におおむね一様に分布するものと推定される。しかし実際の Al_2O_3 系砂疵は鋼塊底部に全く偶発的に発生している。すなわち、特定の結晶にだけ介在物が附着凝集したことになる。また沈澱晶の核として Al_2O_3 微粒が作用し、これが鋼塊底部に集積するとすれば顕微鏡的な大きさのものは増加するが、凝集肥大ということは起らないであろう。これらのことを考え合せると、沈澱晶の作用はむしろ既に肉眼的な大きさとして析出していた砂疵の浮上を妨げることにあると思われる。顕微鏡的な大きさの Al_2O_3 系介在物は分析や顕微鏡調査によれば、沈澱晶の影響により鋼塊底部に集積し

これは沈澱晶の部分に一様に分布する。また鋼塊の大きさが小さくなれば沈澱晶も小さくなり、従つてこれによつて生ずる可能性のある砂疵もまた小さくなる。

III. 結 言

実験的に熔製した Al 添加量 200~500 g/t、塩基性平炉製の 4~5 t の鋼塊に発生した砂疵の顕微鏡的形態および化学成分並びにその発生機構を調査した結果を要約すると次のとおりである。

(1) 鋼塊の表面又は底部に近い所にまれに発見される Mn-silicate 系砂疵の成分は造塊時鋳型内に生ずる浮滓と類似のものであり、Mn や MnO または Fe と耐火物との反応生成物、または耐火物に近いものであった。

(2) 化学分析および X 線分析の結果によれば比較的鋼塊の内部に発生する Al_2O_3 系砂疵は Al_2O_3 の結晶であるが、周囲に若干の他の酸化物を伴っていることがある。また High Al_2O_3 系砂疵は Al_2O_3 の結晶が Al, Mn, Fe, silicate の地の中に析出しているもので Al_2O_3 が 65~70% を占めている。

(3) Al_2O_3 系および High Al_2O_3 系砂疵は熔鋼中の [Al] が注入の過程において空気により酸化されたものと熔損耐火物微粒が [Al] により還元されて発生したものとがある。またまれに沈澱晶の影響によるものが含まれていると推定される。

(4) これらの Al_2O_3 系または High Al_2O_3 系砂疵は下注の場合は大鋼塊における沈澱晶の理論等によることなく、その湯道において既に発生している。これら湯道内の砂疵は熔鋼中の Al に基因し、また耐火物の熔損が多い場合に発生傾向が大である。

(5) 5 t 鋼塊について概算の結果は最大 2~3 mm (長さ) 程度までの砂疵は沈澱晶の影響によつて発生する可能性がある。しかし砂疵発生状況よりすれば、沈澱晶は既に砂疵大となつているものの浮上を妨げる作用はあるが顕微鏡的な介在物の凝集肥大に対する主要な原因とは考えられない。顕微鏡的な大きさの介在物に対しては沈澱晶の影響がかなり大きいものと考えられる。

(6) 以上の結果より Al_2O_3 系または High Al_2O_3 系砂疵の防止法として Al 添加量の規制、熔鋼の空気酸化防止、耐火物熔損粒の混入防止、鋼塊底部熔鋼温度の急激なる低下防止、取鍋、ノズル設計の適正なこと、鋳型内 Al 添加法の研究等が考えられる。

鋳型内に流入した肉眼的介在物の浮上の難易については鋼塊底部の凝固条件が重要な問題の一つとなるわけで

この点については次の報告にて述べる。尙取鋼やノズルの寸法と流出溶鋼流の状況との関係或は注入溶鋼流による浮滓や空気の巻き込み程度が鋼塊の部位によつて異なること等溶鋼の流体力学的研究もまたきわめて重要であり、この点についても次回に報告する予定である。

本研究は、富永研究所長および上司各位の御指導により実施せられたものであり、ここに深く感謝の意を表する次第である。なほ実験の遂行に当り化学分析は千葉富雄君の、またX線分析は伊藤健三君の労を煩わしたもので、併せてお礼を申上げる。(昭和 31~5 月寄稿)

文 献

- 1) Dickenson: J. of the Iron and Steel Inst. 113 (1943) 197
- 2) 小平: 八幡製鉄研究報告 Vol. XVI No.1, 129
- 3) Beilin: Carnegie Sch. Met 1926 1
- 4) Ralston: U. S. B Mines 1929, 172
- 5) 小池: 鉄と鋼, 41 (1955) No.6, 587
- 6) 小池: 鉄と鋼, 33 (1947) 12

匍匐実験式に対する理論的考察*

河 合 正 吉**

THEORETICAL CONSIDERATION ABOUT EXPERIMENTAL FORMULA OF CREEP

Masayoshi Kawai

Synopsis:

Creep is considered to appear as the result of deformation of crystal grains and movements at crystal boundaries; but, as the effect of the latter is secondary and its theoretical treatment is very difficult, it may be disregarded in the first approximation.

In this report, adopting the effect of dislocation in crystal in qualitative meaning, the author defines the rate of work-hardening as the mutual reaction of dislocations and represents the usual experimental formula of creep as the function of stress and rate of work-hardening. He discusses the stationary state of creep as the application of this theory, and describes the rapid method of measuring the creep rate of the stationary state.

I. 緒 言

匍匐の理論に関する半定量的な考察に関しては昭和17年の日本鉄鋼協会秋期講演大会で報告した事があるが、更に匍匐の実験結果に基いてその定量化を試みた。又理論の応用として匍匐の定常状態に於ける匍匐速度の迅速測定法に就て述べる:

II. 加工硬化度

匍匐現象は一般的に結晶粒の変形と結晶粒界における結晶粒間の移動によるものと考えられている。併し後者の効果は第二義的であり、その理論的な取扱いも困難であるから、以下の議論においては一次の近似として無視する事とする。

転位論に依れば、金属の結晶に応力を与えて塑性変形せしめると、結晶内に転位が発生し、塑性変形が進むに従つて転位密度が増加するものと考えられている。今作

用する応力として単純引張の際の応力を考え、変形量としては伸 ϵ を採用する事とする。然る時転位密度 N は変形量の函数として表されるのであろう。即ち

$$N = f(\epsilon) \dots\dots\dots (1)$$

また金属結晶が塑性変形すると硬化するが、転位論の立場からは、塑性変形によつて転位密度が増加し、転位間の相互作用が大となり、変形の基礎現象としての転位の移動が障害を受けるものと解釈される。他方加工硬化した金属結晶を其の儘放置するか、或は高温に加熱すると或程度軟化する。これは一旦生成した転位が時間と共に減少するためと考えられる。

偕て金属の匍匐現象は、金属が一定応力の下に、時間と共に塑性変形量を増す現象であるが、之を転位の消長と関連させて現象論的に考察してみる事とする。先ず軟

* 日本鉄鋼協会昭和 26 年秋期講演大会に於て講演

** 三菱製鋼長崎製鋼所