

(討-6) 大型鋼塊の沈殿晶部に発生する大型酸化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. 緒 言

大型鋼塊の沈殿晶部*には, 大型の酸化系介在物(砂疵)がしばしば発現し, 製品廃却の重要な原因となっている。

大型酸化系介在物の成因は, 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った結果にもとずき, 大型鋼塊の沈殿晶部に発現する大型酸化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

脱酸方法や鑄込方法によつて, 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, 一見はなほだ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掘出して化学分析や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, 介在物の主要根源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 の根源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, Al₂O₄ 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融

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

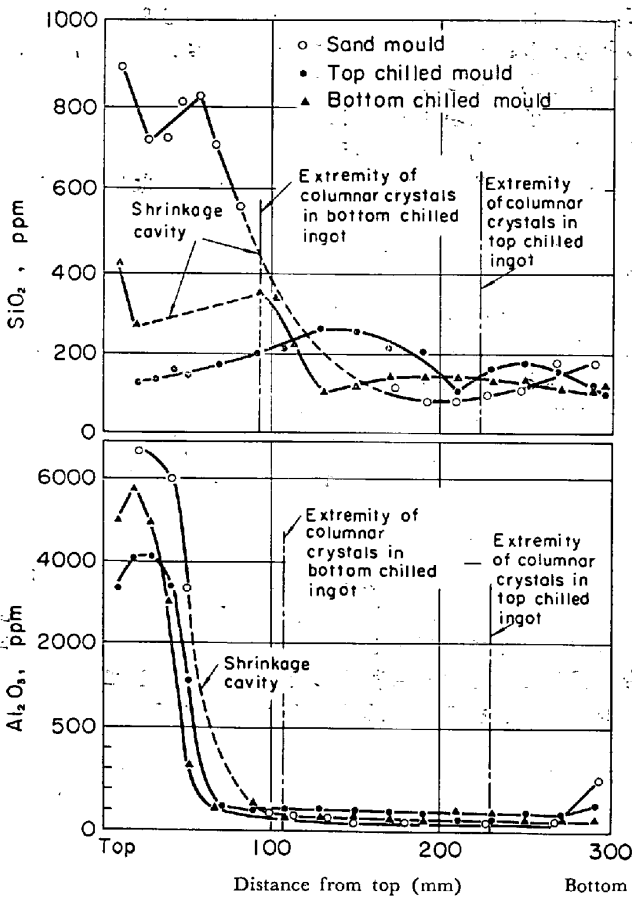


Fig. 1. Vertical distributions of silicate and alumina inclusion in ingot.

中へは、SiO₂ : Al₂O₃ = 2 : 1 ~ 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どうか？

(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

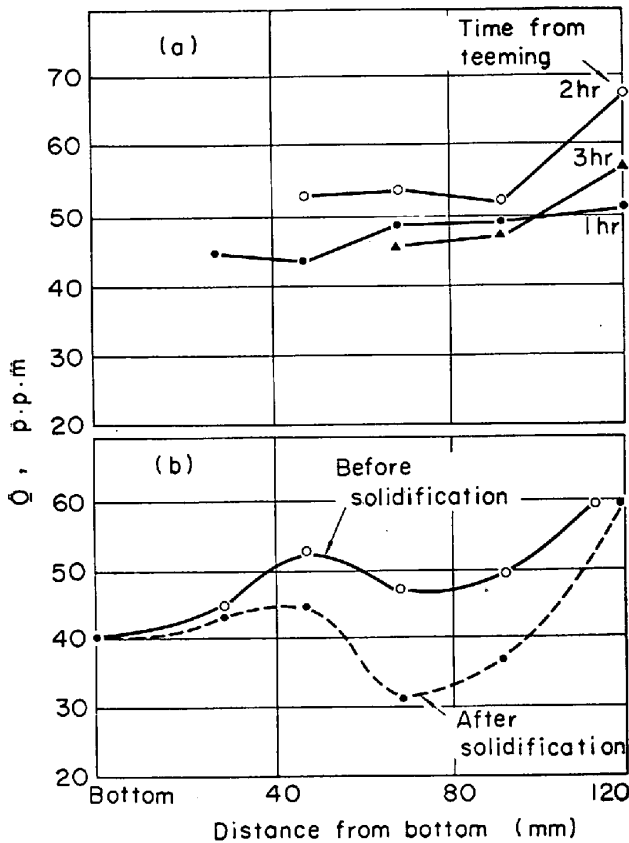
われわれは、凝固過程において溶鋼中に存在する介在物がどのような動きをするか、つぎのごとき実験を行なった。方法としては、全面砂型、上面のみ水冷他面砂型および底面のみ水冷、他面砂型の3種類の鑄型(径 400 mm, 高さ 300 mm)を作り、「これらに酸素含有量の多い溶鋼に珪素あるいはアルミニウムで脱酸した。Table 2 に示したような」酸化物系介在物を多く含む溶鋼を注入し、凝固の影響を受けない部分を垂直方向の介在物の分布状況を調べ、これに基づき介在物の浮揚について調べた。その結果は Fig. 1 に示すごとくである。これらの結果、Al₂O₃ は凝固条件のいかんにかかわらず、その影響をあまり受けず、凝固過程にほとんど大部分上部に浮揚している。

SiO₂ 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 SiO₂ 量と比較すると、全体の SiO₂ 量はかなり増加しており、凝固過程における SiO₂ 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つていゝ。われわれはこの点につき凝固過程中的凝固相尖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、凝固相尖端付近より上部には、炭素、珪素、マンガン、燐、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、凝固過程中的鋼塊内温度測定結果などより、沈殿晶部においては、鑄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、凝固最後まで残留した。
- 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 SiO₂ 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って逐次凝固せしめ、凝固過程に生成する SiO₂ を凝固相尖端に逐次捕捉し、この間における SiO₂ 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 SiO₂ 量は著しく高値を示し、凝固過程において新しい SiO₂ の

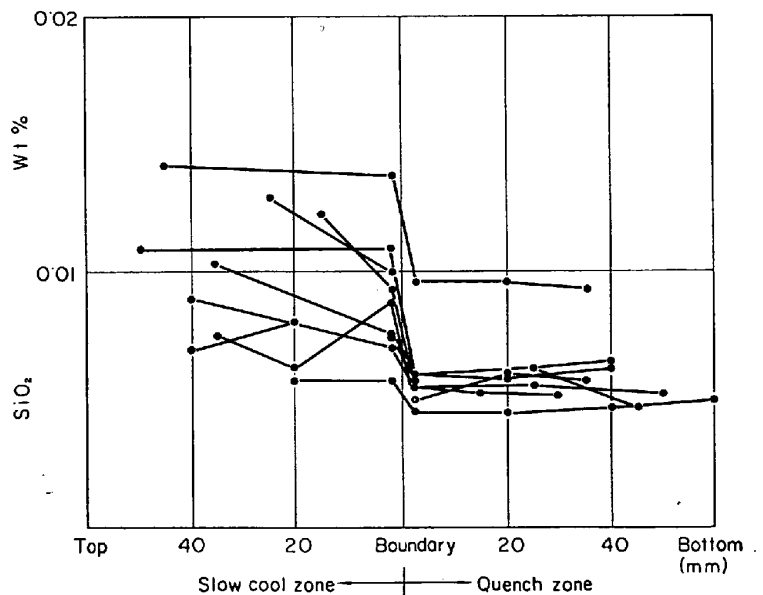


Fig. 3. Distribution of SiO₂ in test ingot.

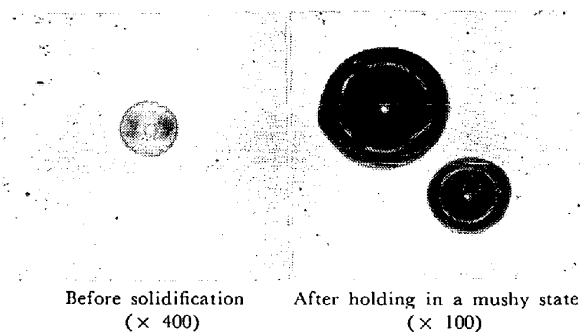


Table 1. Maximum oxide inclusion in steel before and after solidification.

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

500g 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 $15\mu\phi$ 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潑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・〇広瀬 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ず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