

---

**論 文**

---

**溶鋼の空気酸化によつて生成した  
マクロ介在物の生成機構について\***

泉 田 和 輝\*\*

**The Mechanism of Formation of Macroscopic Inclusions  
Produced by Air-oxidation of Molten Steel**

Kazuteru SENDA

## Synopsis:

Macroscopic inclusions were intentionally produced by promoting air-oxidation of steel. Relation of macroscopic inclusions to cast structure and effect of the condition of solidification of steel on the occurrence tendency of macroscopic inclusions were studied. Consequently the following results were obtained.

1) Macroscopic inclusions produced by air-oxidation of steel were disposed preferentially inside interdendritic spaces, and the occurrence tendency of them was influenced by the condition of solidification of steel. Therefore, macroscopic inclusions produced by air-oxidation of steel were nothing but secondary deoxidation products of oxygen (oxide) dissolved by air-oxidation having been precipitated during solidification of steel.

2) The growth mechanism of macroscopic inclusions which are very large in comparison with microscopic inclusions is thought to be as follows; When the segregation of oxygen which occurred in melt not by phase change of liquid steel to solid and the enrichment of oxygen to interdendritic spaces by phase change happened together overlapping, a great amount of oxygen capable of growing to macroscopic inclusions is enriched and precipitated in the form of macroscopic inclusion. In order to show that the foregoing presumption is probable interpretation for the growth mechanism of macroscopic inclusions, the phenomena in which oxygen or tin had already segregated in melt not by cell formation were shown.

3) It was shown that macroscopic inclusions produced by air-oxidation contained calcium. From the result, it is concluded that some calcium can dissolve in molten steel, and that exogenous oxide particles may be floated out by simple mechanism according to Stokes' law qualitatively, and that there are, accordingly, only rare macroscopic inclusions in melt, and that exogenous oxide particles develop seldom into macroscopic inclusions.

(Received 3 Dec. 1965)

**1. 緒 言**

マクロ介在物の生成原因として近年溶鋼の空気酸化が注目され、マクロ介在物の生成防止のための積極的な処置として雰囲気造塊によつて効果をあげた例なども報告されている。しかし通常の日常作業においては単純に溶鋼の空気酸化の防止という観点のみによつては必ずしもマクロ介在物の防止対策としての十分な action は生れてこないように思われる。そこでマクロ介在物の生成のさいの溶鋼の空気酸化の意義をより詳細に解明することは、マクロ介在物の防止対策を確立する上において意義あることのように思われる。

空気酸化によるマクロ介在物の生成機構については、溶鋼と空気との接触によつて生成した酸化物相が鋼の凝

固のとき鋼中に捕捉されたものと考えられており<sup>1)~3)</sup>これ以上立入つた研究は見当らないようである。筆者はさきにマクロ介在物はそのような常識的な生成機構にしたがつて生成するとは限らないことを述べたが<sup>4)</sup>その後さらに実験室的にマクロ介在物を生成させる手法を用いて生成機構を検討した。その結果溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物も鋼の凝固のとき析出した1種の脱酸生成物にほかならないこと、外来の酸化物粒子が鋼中に捕捉されたマクロ介在物となるのはかなり困難であると考えられることなどがわかつた。それらの検討結果について以下に述べる。

\* 昭和40年10月本会講演大会にて発表

昭和40年12月3日受付

\*\* 関東特殊製鋼(株) 理博

Table 1. Examples of chemical composition.

Steel	%									
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Al
A	1.97	0.31	0.31	0.007	0.021	0.04	11.8	—	—	0.095
B	0.38	0.32	0.60	0.008	0.011	0.10	1.19	0.21	0.11	0.023
C	0.16	0.35	0.28	0.006	0.012	0.04	1.00	1.63	0.19	0.018

## 2. 溶鋼の空気酸化によつて生成した マクロ介在物の生成時期

### 2.1 マクロ介在物の生成時期の実験方法

2% C, 12% Cr 鋼を溶成し, マクロ介在物を生成させるために溶鋼の空気酸化を助長して鑄込みを行ない, 鋼塊中に生成したマクロ介在物を観察した. 溶解は炭素螺旋抵抗炉によつて行ない, 坩堝は黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝を使用した. 溶解原料は電解鉄で, 1回の溶解重量は5 kgである. 溶鋼の化学組成の1例はTable 1のAに示した. 溶鋼の温度が1400~1460°Cになつたら鑄込みを行なつた. Al 添加を行なう場合には鑄込み直前に軟鋼棒に巻付けた Al 線を溶鋼中に押込んだ. 鑄込みは既報<sup>7)</sup>の Fig. 17 に示したとほぼ同様の方法で行なつた. すなわちトラフに相当する底部に石英管のノズルがついた, 黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝中に溶鋼を注入した. ノズルから流出した溶鋼は鑄型に相当するあらかじめ1400°Cに加熱しておいた黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝中に落下させ, 坩堝中で凝固させた. その際トラフの坩堝も1400°Cに予熱しておいた. ノズルの先端から鑄型用坩堝の底にいたるまでの溶鋼の落下距離は約67 cmである. 鑄型に相当する坩堝の内径は65 mmで, 溶解用坩堝と同一の大きさである. ノズルの内径は5 mmで長さは15 mmである.

鋼塊の底部から30 mmの所を切断し, 主としてこの面を測定面として検討を加えた. 測定面に現われた介在物の中10 $\mu$ 以上の大きさのものについてその数と大きさを測定した. またピクリン酸で腐食して介在物と凝固組織との関係を検討した. なおこの測定面には時にわずかの microshrinkage が生成し, 空孔中に介在物が存在する場合もあるが, このものは他の一般の介在物とは明らかに生成機構が異なるのでその特有な形によつて他と区別し, 考慮外とした. Photo. 1にはこの実験によつて生成したマクロ介在物の1例を示した.

### 2.2 マクロ介在物の生成時期の実験結果

上述のような鑄込みを行なつた場合と鑄込みを行なわないで溶解坩堝の中でそのまま凝固させたものとのマク

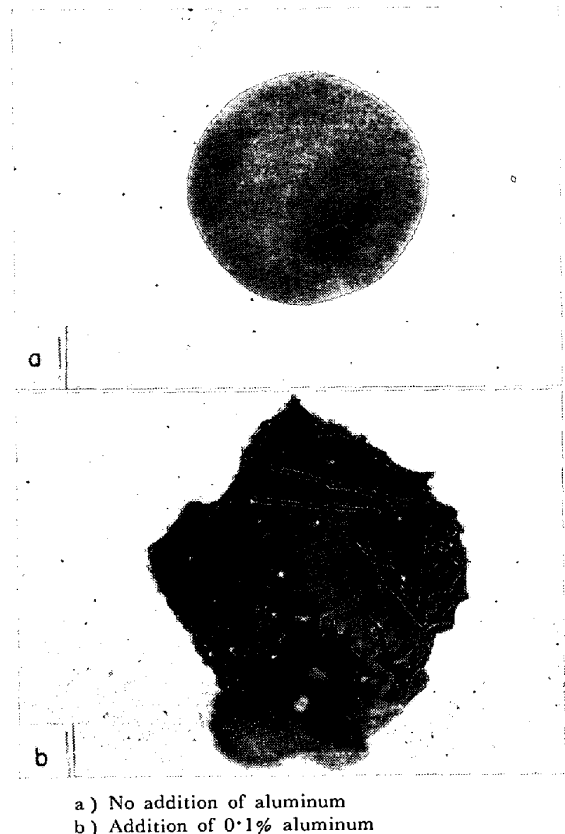


Photo. 1. Macroscopic inclusion occurring under air oxidation of molten steel.  $\times 600(4/5)$

ロ介在物の生成傾向を Al を0.1%加えた場合と加えない場合とで比較した. 結果は Fig. 1 に示した. 図は鑄込み時の空気酸化によつてマクロ介在物が大量に生成するという明瞭な傾向を示している. Al の添加の有無にかかわらずそのような傾向は同一である. また鑄込みを行なつた場合で比較すると Al を添加したほうがマクロ介在物の生成傾向が小さくなつてゐる.

Photo. 2 は cell\*と介在物との位置関係を示したものである. この鋼種は cell の境界には共晶炭化物が生成するので, cell の境界の判定が容易である. マクロ介在物もミクロ介在物も非常によく cell の境界に位置してほと

\* ここでいう cell とは dendrite などと対比して使用する教科書的の cell とは意味を異にしている. 文献(4) 介在物の分類の項参照.

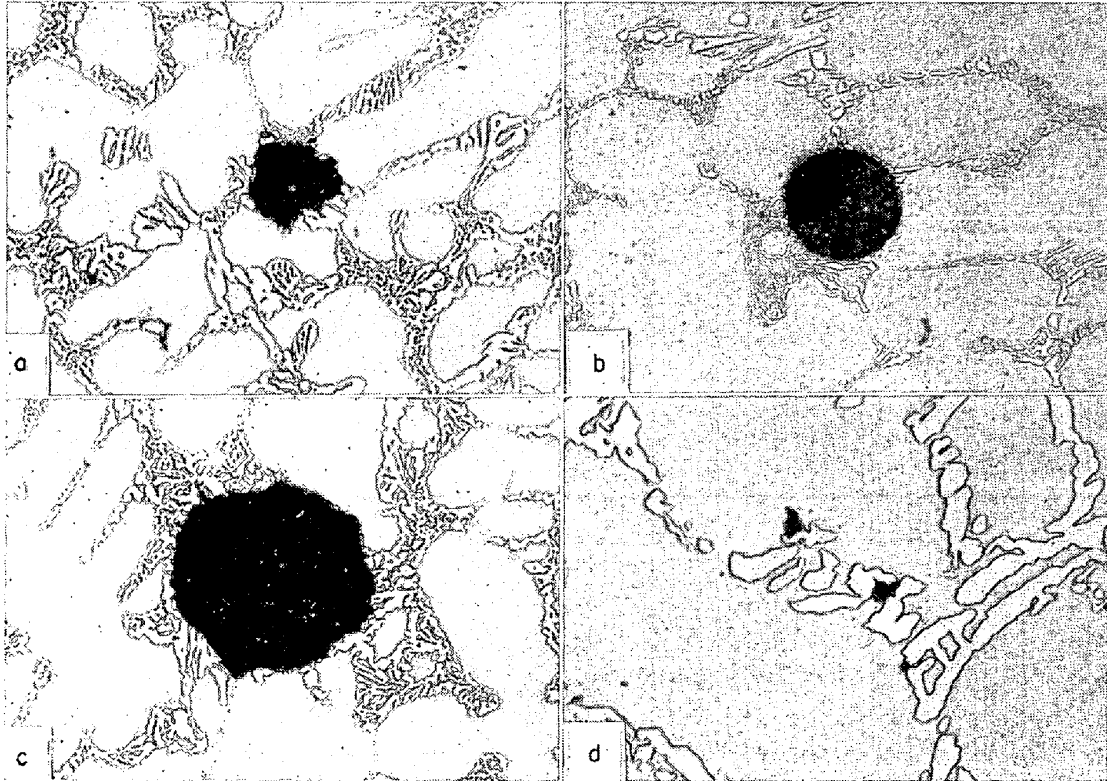


Photo. 2. Relation between macroscopic and microscopic inclusions and cells. 2.0%C, 12%Cr steel. Picral etch. a) b) c)  $\times 300$ , d)  $\times 600$  (4/5)

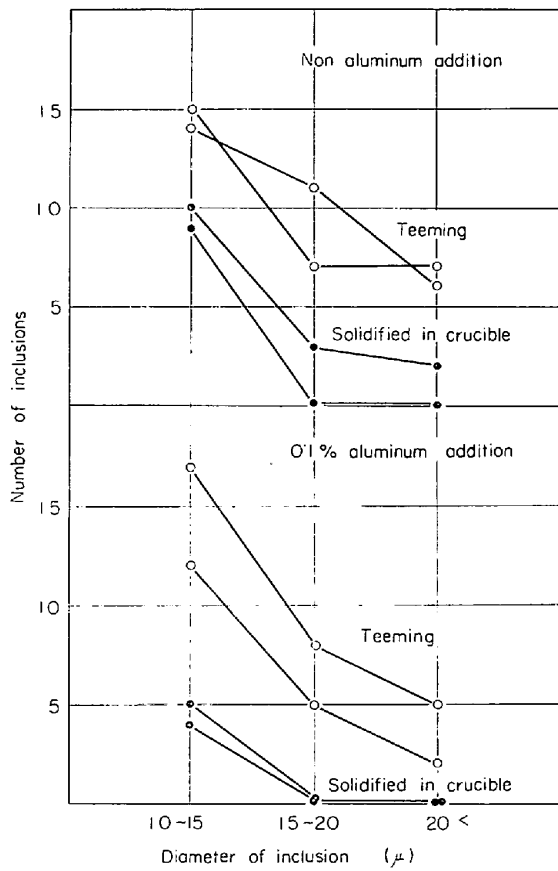


Fig. 1. Effect of air-oxidation of molten steel in teeming on the occurrence tendency of macroscopic inclusions. (2%C, 12%Cr steel)

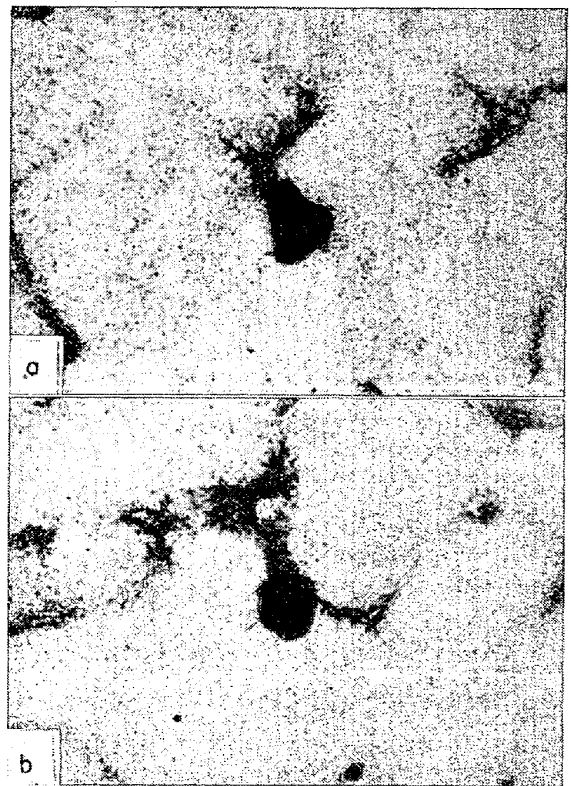


Photo. 3. Relation between macroscopic inclusions and cells. 0.5%C, 1%Cr steel. Picral etch.  $\times 200$ (4/5)

どん全部の介在物が既報で述べた樹間濃縮型<sup>4)</sup>であることが明瞭であった。

このような関係は他の鋼種にあつても同様で、0.4% C, 1% Cr 鋼 (Table 1 B 参照) を上述のようにして 1580°C から鑄込み、生成したマクロ介在物と cell との関係を示したものが Photo. 3 で、試料は焼入れ焼戻して球状炭化物の組織としてある。この場合にも大部分のマクロ介在物は樹間濃縮型であることがわかった。しかし概して一般の鋼種では介在物が樹間濃縮型か否かの判定が困難な場合があるので、炭化物の network が生成し cell が明瞭な鋼種を選んで実験を進めたわけである。

### 2.3 マクロ介在物の生成時期の考察

Fig. 1 に示した結果から、溶鋼の空気酸化がマクロ介在物の生成にいかにか重要であるかがわかる。一方同図はこの実験で生成したマクロ介在物は鑄込みによる空気酸化が原因となつて生成した介在物であることを示している。このことは 15 $\mu$  以上の大きさの介在物について特に明瞭である。そのような介在物が cell の境界に位置する樹間濃縮型なのであるから、空気酸化によつて生成した介在物は溶鋼中に浮遊していた介在物ではなくて、鋼が凝固するときはじめて析出したものと考えられる<sup>4)</sup>。

すなわち溶鋼の空気酸化によつて生成するマクロ介在物は溶鋼と空気との接触により溶鋼中に一度酸素が溶解しそれが鋼の凝固のときはじめて酸化物相として析出した脱酸生成物にほかならないと考えられる。その場合空気酸化によつて溶解した酸素は単分子の酸化物となつていくことも想像される。従来考えられていたように、空気との接触によつて溶鋼表面に生成した酸化物相が鋼中に捕捉されてマクロ介在物となつたという見解は誤りで、それらは容易に浮上してしまつたものと推察される。

cell とマクロ介在物との関係を詳細に観察すると、マクロ介在物の外周にある共晶炭化物が——これらの共晶炭化物はおおよそ 1200°C 以下で形成される<sup>5)</sup>。——介在物の内部組織とつながりがあることが観察される。したがつて炭化物の析出後に介在物が凝固したと考えられるが、介在物の凝固温度は炭化物の析出温度よりも高いと推定されるので、むしろ炭化物の形成後に介在物が析出した公算が大きいように思われる。Photo. 4 はそのような例を示したもので、(a) は Nital 腐食で、(b) は同じ介在物をさらに 10% HF で腐食して内部組織をより明瞭にしたものである。(a) に見られるように、マクロ介在物のなかまでマトリックスが入り込むという現象もマクロ介在物が鋼の凝固のとき生成したことを推察させる。

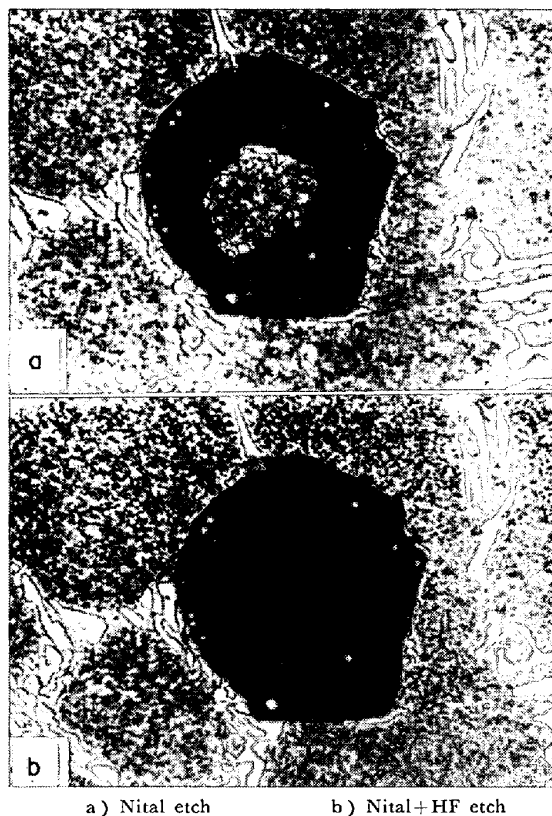


Photo. 4. Relation between macroscopic inclusions and eutectic carbide. (Aluminum deoxidation)  $\times 600$  (4/5)

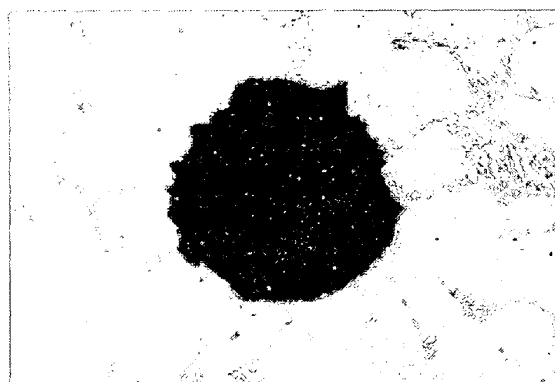


Photo. 5. Relation of large macroscopic inclusion to cells. (Nital etch)  $\times 200$  (4/5)

Photo. 5 に示した介在物は大き過ぎて、必ずしも樹間濃縮型とは断定できない。しかし介在物の周囲は共晶炭化物が密着して存在し、cell の境界に相当すること、小さなまたは普通の大きさのマクロ介在物では明らかに樹間濃縮であることなどから、それらの事実を総合的に考えると Photo. 5 の特別に大きなマクロ介在物も凝固のとき生成したと類推できる。

### 3. マクロ介在物の生成におよぼす凝固条件の影響

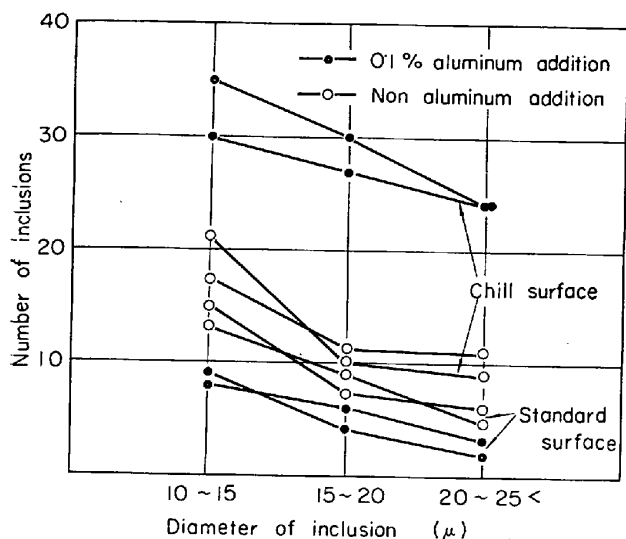
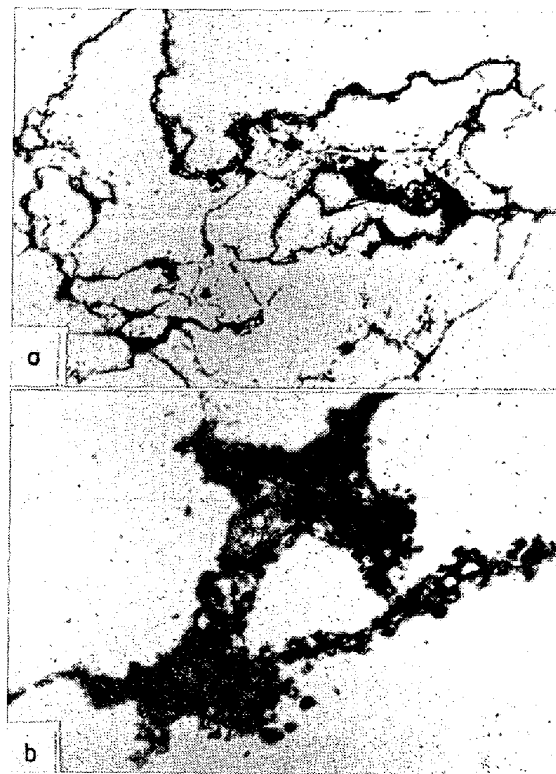


Fig. 2. Chill effect of solidification of steel on the occurrence of macroscopic inclusions.

前項の実験と同様にして鑄込みを行ない、鑄込終了後 45 mm φ の鋼棒を鋼浴上部から約 10 mm 突込んで上部を急凝固させ、そのまま全体を凝固させた。鋼棒の先端より 10 mm 内部の横断面および前項の実験と同様に底部から 30 mm の面に生じた 10 μ 以上の大きさの介在物の数と大きさを測定し比較した。結果を Fig. 2 に示した。急凝固した所はマクロ介在物が多くなつてゐるが Al を添加したものは底部との差が特に顕著である。急冷面のマクロ介在物も樹間濃縮型であつた。また鑄込終了後鋼棒による急凝固を行なうまでの時間を 15 sec 遅らせても、急冷面の介在物の発生傾向はわずかに減少するだけで、かつ底部の介在物はかえつて増加した。したがつて急冷面に介在物が多いのは下から浮上してきたマクロ介在物が急凝固面によつて捕捉されたためとは考え難い。このような急冷効果の影響は鋼種によつては認められたり認められなかつたりする場合があるのは、別報における酸素富化した溶鋼に脱酸剤を加えて凝固させた鋼塊に見出されるマクロ介在物の場合と同様である<sup>6)</sup>。以上の現象は鋼塊における位置および凝固速度の相違によつてマクロ介在物の生成が左右され得ることを物語つてゐる。

このような例の極端な場合として次のような実験結果を以下に示す。Table 1 の B 鋼すなわち 0.4% C, 1% Cr 鋼に 1.5% Al を添加し、前述のマクロ介在物を生成するための鑄込み法によつて鑄込みを行なつた。鋼塊の底部から 30 mm の横断面の介在物を測定したところ、直径 10~15 μ の介在物が 20 個、15~20 μ が 4 個でやや大型のマクロ介在物については Al を添加しなかつた場合と比較すると非常に少なく、むしろ皆無に近いとい



a) ×100 b) ×600 (4/5)

Photo. 6. Network inclusion which is produced in chilled section of the ingot teemed with promoted air-oxidation of steel.

える量であつた。ところが同様に鑄込まれた別の鋼塊において、鑄込み直後 40 mm φ の鋼棒を底部から 40 mm まで押込んでそのまま凝固させると、急凝固した、底部から 30 mm の測定面には Photo. 6 に示したように network 状の酸化膜が群落をなして生成した。network と凝固組織との関係を検討したところ network は cell の境界部分に生成しているものと推察された。このように介在物が network 状であることおよび同一条件で鑄込まれた鋼塊も凝固条件によつて介在物の生成傾向が著しく異なることもまた、介在物が鋼の凝固のとき生成したものであることを意味していると考えられる。なお鑄込まれた溶鋼中に鋼棒を所定の位置まで押込みただちに引上げたところ、鋼棒先端に付着した鋼の量はたかだか数 mm 程度であつた。実際に検鏡したのは鋼棒先端より 10 mm に相当するので、検鏡面は鋼棒押込み操作中に凝固したものでないことは明らかで、このような介在物の生成傾向の相違は鋼棒押込みの際に多少予想される溶鋼の攪拌を除いては、凝固速度の差によつて生じたものとしか考えられない。

以上の検討結果から、実際の鋼塊におけるマクロ介在物の分布は凝固条件、鋼塊における位置、温度分布、脱酸の進行程度、加えた脱酸剤の種類などによつて決定されるものと推定される。

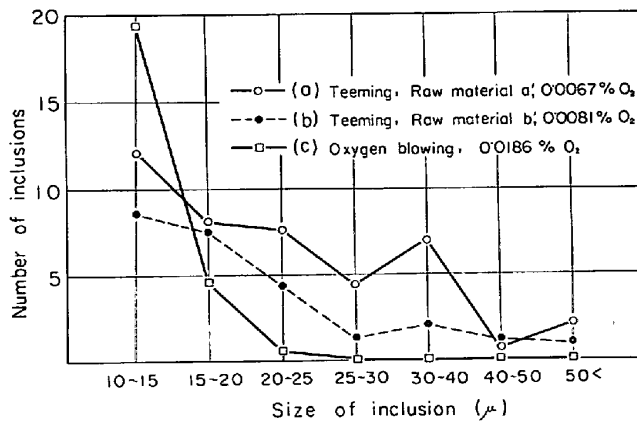


Fig. 3. Relation between the occurrence tendency of macroscopic inclusions and oxygen content. 0.4% C, 1% Cr steel.

#### 4. 介在物の粗大化要因の考察

マイクロ介在物の量は他の条件が一定ならば酸素量におおよそ比例する<sup>4)</sup>。しかしマクロ介在物はマイクロ介在物が偶然大きくなったものではなくてその生成機構にまつわる何か特有の因子 $\gamma$ がことさら加わることによって粗大化したもので、マクロ介在物の生成傾向は必ずしも酸素量に依存しないことなどを既報においてしめした<sup>4)</sup>。Fig. 3はそのような場合の別の1例を示したもので、図中のaとbとは化学組成は同一であるが(Table 1, B鋼)それぞれ溶解条件が異なる原料を使用して溶解し、先に述べたようなマクロ介在物を生成するための鑄込法にしたがって同一条件で鑄込まれた鋼塊である。母材の溶解条件が異なることその他にはすべての条件が一定であるにもかかわらずマクロ介在物の生成傾向が異なる場合を示したもので、酸素量の多いもののほうがマクロ介在物量は逆に少なくなっている。cは同一の鋼種を溶解し、石英管によつて4 l/minの割合で1 min酸素を吹精して酸素富化を行なつてから、0.07% Alで鎮静しそのまま凝固させ鑄込みは行なわなかつた鋼塊のマクロ介在物量を示したものである。鑄込みを行なつて空気酸化させた鋼塊に比して酸素量はきわめて高いにもかかわらず、マクロ介在物量は小型のものを除いては著しく少ない。

$\gamma$ なる粗大化要因は実際的には空気酸化によつて付与されるが<sup>4)</sup>、粗大化の詳細な機構が問題となる。別報<sup>6)</sup>において述べたように、たとえば酸素富化し脱酸剤を添加した溶鋼が凝固するとき2次的に析出して生成する脱酸生成物も、微視的なものと不連続的に大きな巨視的なものとが生ずるが、この場合のなにゆえに2種類の介在物が生成するのかという問題は鑄込の実験の場合と共

通の問題であると考えられる。

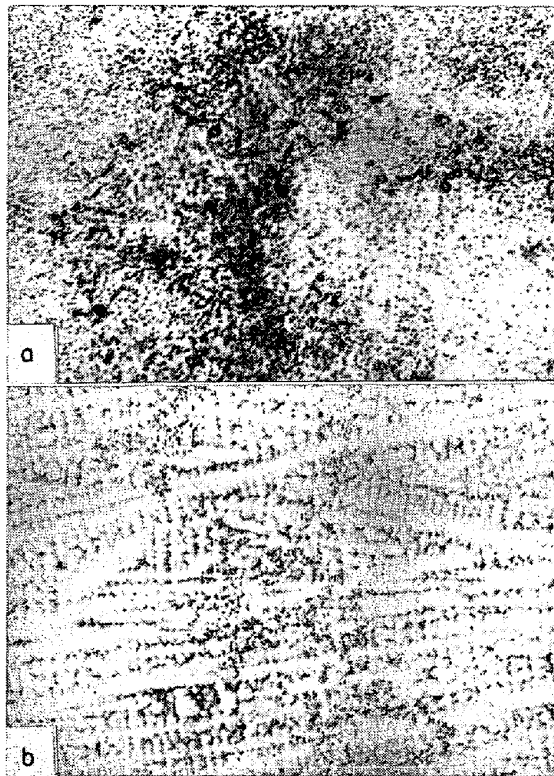
介在物の粗大化機構は従来の考え方にしたがえば外来介在物あるいはいわゆる1次脱酸生成物、すなわちいずれにせよ溶鋼中にあらかじめ大きな粒子が存在していたということでその説明は容易である。これに対してマクロ介在物といえども鋼の凝固のときに2次的に析出したものであるという考えは、溶解酸素の移動速度、鋼の凝固速度、マクロ介在物の大きさなどから考えて無理があるように推察される。これに対して明快な説明をすることは現在のところ不可能である。しかし以下に詳細に述べるように、酸素をも含めて溶解元素が鋼の凝固の際に凝固面の前方に濃縮すること以外に、液相中を急速に移動し偏析を形成するという異常な現象をあげることができる。このように鋼の凝固においては従来の物理化学的常識が必ずしも通用し得ないような現象が起こり得るように思われる。したがつてそのような異常現象からマクロ介在物の生成についても、たとえば鋼が凝固するときなんらかの作用により溶解酸素(単分子として溶解している酸化物とも推定される)が急速に液相中の一局部に集合して偏析し、そのような偏析とcellの形成による濃縮とがかさなつてマクロ介在物が生成するという説明も可能で、溶鋼からの直接の析出によつても介在物の粗大化が、とにかく起こり得ることとして受け入れることは可能であるように思われる。以下に鋼の凝固のとき急速に生成すると考えられるそのような異常な偏析の2, 3の例を述べ、凝固の際に2次的に析出する巨視的な酸化物介在物の形成は理由はともかくとして可能であることの説明とする。

##### 4.1 雲状介在物

マグネシヤ坩堝を使用して0.8% C, 1.8% Cr鋼を溶成し、石英管により4 l/minの割合で3 min間酸素を吹込み酸素富化してから0.1%のAlを加えて鎮静し、内径50 mmの銅鑄型に鑄込んだ。底部から30 mmの横断面を観察すると雲状介在物が生成しているのが認められた。この雲状介在物について次のような事実が観察された。

(1) 試料を焼入れ焼戻しし、球状炭化物組織として雲状介在物と凝固組織との関係を調べると、Photo. 7 a)に示したように雲状介在物の大部分は樹間濃縮型であつた。それゆえ雲状介在物は凝固時に生成したと考えられることは別報に詳述したとおりである<sup>4)</sup>。

(2) 雲状介在物が生成している範囲と生成していない範囲とからそれぞれ2個づつ酸素分析試料を切出し、酸素量を比較したところ、前者は0.0627%, 0.0501%であるのに対して、後者は0.0105%, 0.0105%で明ら



(a) Relation between cloudlike inclusions and cells  $\times 500$  (4/5)  
 (b) Relation between cloudlike inclusions and dendritic segregation  $\times 25$  (4/5)

Photo. 7. Cloudlike inclusions.

かに雲状介在物の存在する範囲は酸素が多くなつてい  
 る。

(3) このような偏析は Photo. 7 (b) に示したよう  
 に複数個の柱状晶の上にまたがって存在している。した  
 がつてこの偏析は鋼の凝固時の相変化による濃縮によつ  
 て生成したものではない。

以上3項の観察結果から、鋼の凝固の時すでに溶鋼中  
 に酸素の偏析がおきており、この偏析の中での cell の形  
 成によつて雲状介在物が生成したものと推察される。同  
 一条件の溶鋼でも凝固条件によつて雲状介在物は生成し  
 たりしなかつたりするので<sup>4)</sup>、(雲状介在物が凝固のと  
 き生成するという有力な証拠になる) この偏析は鋼の鋳  
 込みから凝固までの比較的短い時間に生成したものと思  
 われる。

#### 4.2 Sn の斑点状偏析

前項のようにして酸素富化、Al 添加した溶鋼を坩堝  
 ごと炉外にとり出し、溶鋼表面から深さ 10 mm の所に  
 40 mm  $\phi$  の鋼棒を押込み、坩堝ごとそのまま凝固させ  
 た。上部急冷部分の急凝固した横断面をピクリン酸腐食  
 したところ Photo. 8 に示したように白い斑点が外周部  
 に多数認められる場合があつた。顕微鏡組織を調べると  
 Photo. 9 のように白く見える部分には炭化物が偏析して

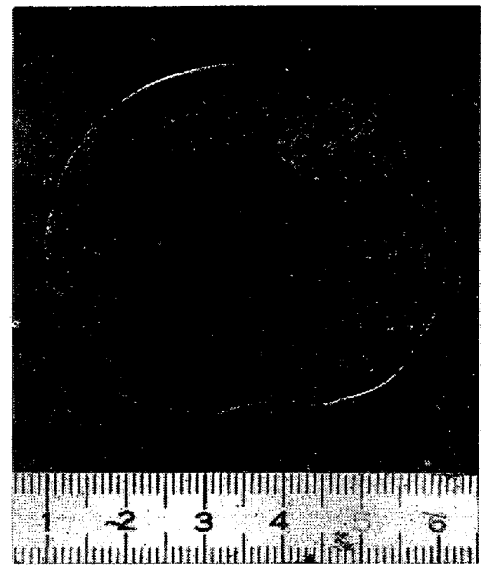
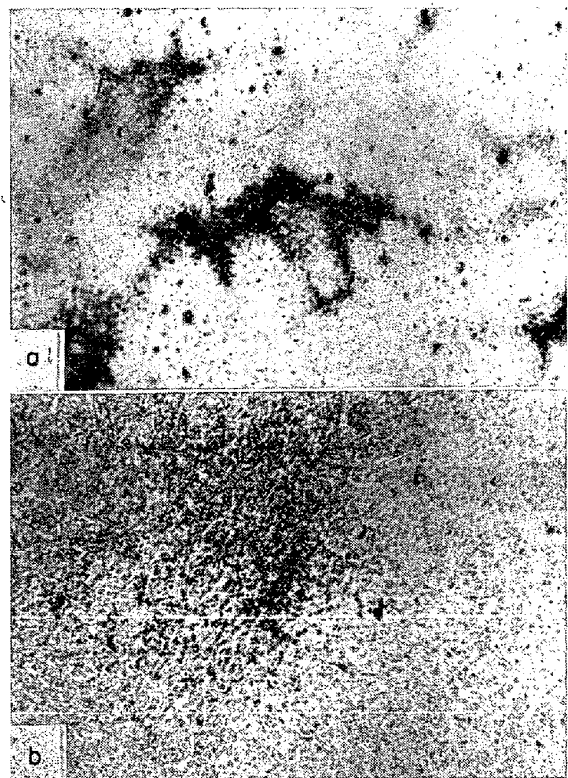


Photo. 8. Macroscopic view of the cross section of chilled layer in the ingot killed with aluminum. Picral etch.



a)  $\times 100$  b)  $\times 500$  (4/5)

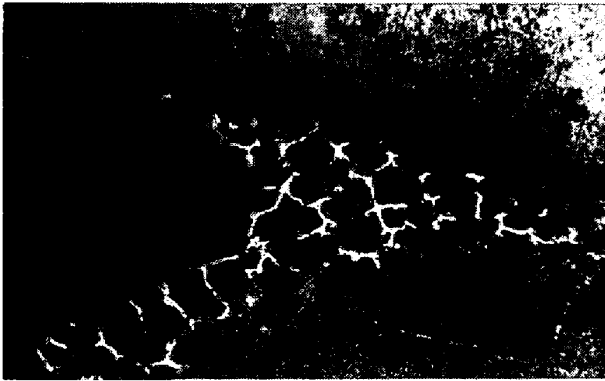
Photo. 9. Microstructure of the white spots shown in Photo. 8. Specimens were quenched and tempered. Picral etch.

いた。この偏析はおおよそ cell が単位の大きさになつて  
 1 個または多数集まつて一つの白い斑点を形成してい  
 る。Table 2 は径が数 mm ある白い斑点と普通の所との  
 化学組成を分光分析で比較した結果で、斑点のところに



Table 2. Comparison of chemical compositions of the white spot to normal area.

%	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Al	Sn
White spot	0.10	0.09	0.15	1.57	0.15	0.030	0.044
Normal area	0.10	0.09	0.15	1.57	0.15	0.032	0.029

Photo.10. Network being adjacent to ricestrawlike inclusion.  $\times 50$  (4/5)

は炭化物以外に Sn が偏析していることがわかる。鋼の凝固の際の相変化による濃縮によつてはこのような偏析の説明は不可能なので、おそらく溶鋼であつたときすでに偏析は生成していたものと推察される。

#### 4.3 葉状介在物周辺の偏析

超巨大介在物である葉状介在物の周辺に Photo.10 に示したように燐化物に類似した network が小さな範囲に生成しているのが認められた。この network が何であるかは明らかでないが、なんらかの偏析が起こっていることは確かである。もちろんその偏析の大きさから考えて cell による濃化とは無関係であることは一見して明らかである。350 kg 鋼塊の表面近辺であるのでゴーストなどに類する偏析でないことも確かで、溶鋼中ですでに何物かが偏在し、鋼の凝固のときの cell の形成による濃縮によつて cell の境界において白い network となつたと考えられる。

#### 4.4 柱状介在物

4.1 で述べたようにして 0.6% C, 0.8% Cr 鋼に酸素を吹込み酸素富化し、0.1% Al または 1% Si で鎮静し、4.2 で述べたごとく凝固させた鋼塊（別報の凝固した鋼に見出される脱酸生成物の生成時期の検討の項の実験参照）の上部急冷部分に時に Photo.11(a) に示したような超大型介在物が生成することがある。この介在物の存在状態について次のような事実が観察された。

- (1) 介在物の横断面は mm の単位大きさである。
- (2) Photo.11(b) のように介在物の先端では墨流し

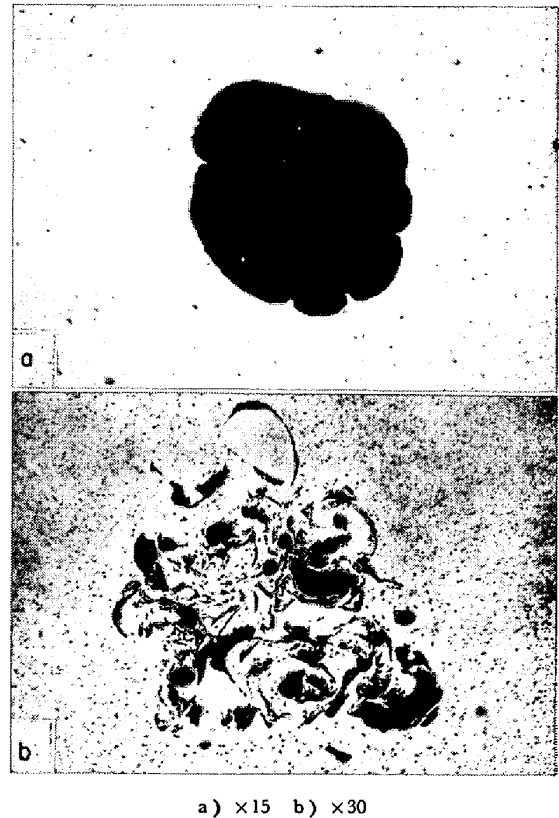
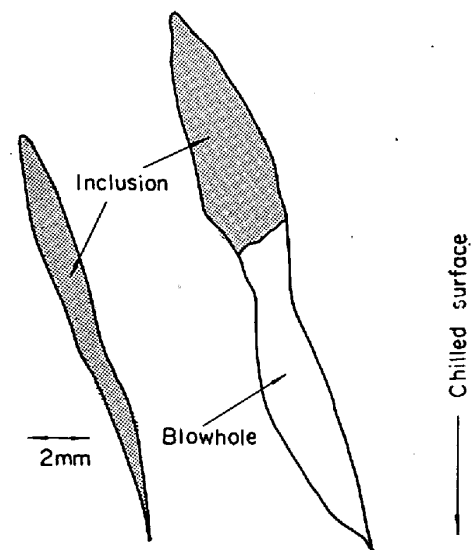
Photo.11. Cross section of columnar inclusion. a)  $\times 15$  b)  $\times 30$ 

Fig. 4. Schema of columnar inclusion.

模様になることがある。

- (3) Fig. 4 に示したように概して柱状に細長く（そ



れゆえこの種の介在物を仮に柱状介在物と名付けた) 凝固方向にのびている。

(4) 多くは冷し金の近辺まで続いている。ただしその先端は空孔になつている場合がある。Fig. 4 参照。

このような介在物は溶鋼中で生成したのが上部に浮上して来て急凝固層に捕捉されたものでないことは、(3) のように常に一定方向に向いて浮上してくるはずがない、(4) のように丁度うまく空孔に連結するはずがないことなどによつて推察される。(2) はこの介在物は細かい粒子が集合して大きな介在物になつたものでないことを意味している。細粒の集合ならばこのような複雑な形にはなり得ないであろう。

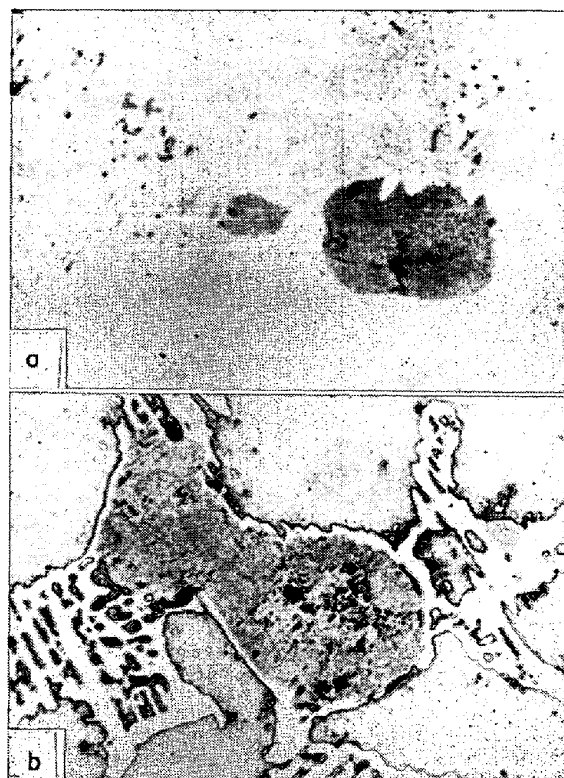
したがつてこの種の介在物は鋼の凝固のときに、溶鋼に接する凝固面上に酸化物が析出し、鋼の凝固につれて介在物が成長したものと推測される。その場合介在物の大きさが mm の単位なのであるから、介在物の成長過程で介在物の前面の溶鋼中に原料物質である酸素がすでに相当偏析していたか、急速に集合してきたと想像され、かつこのような偏析は鋼の凝固速度に見合つて急速に生成するものと思われる。溶鋼の対流による酸素の供給だけでは、鋼棒による急冷によつたかなり短い凝固時間の間にこれほど大きな介在物の生成の説明は困難である。

実際の鋼塊においてもこれと類似の機構によつてマクロ介在物が生成し得るのである。鋼塊の凝固過程で溶鋼と接する凝固面にひとたび酸化物が生成すると、生成した酸化物が凝固の進行にともなつて凝固方向に成長し、かなり大型のマクロ介在物が生成することが考えられる。鍛鋼品にあつてはこのような介在物は加工方向に伸ばされるが、その中に比較して深さが通常の介在物よりかなり深くなるはずである。そのような形態をした介在物に稀に遭遇することがある。

#### 4.5 硫化物の挙動

マグネシヤ坩堝を使用して 1.5 kg の電解鉄を溶解し、3% C および 硫化鉄によつて 2% S を添加した。硫化鉄によつて酸素も富化されるので 0.2% Al を加えて鎮静し、坩堝のまま凝固させた。このようにして得られた鋼塊の硫化物の顕微鏡組織を Photo. 12(a) に示した。

ミクロとマクロの2種類の硫化物が生成し、両者の大きさの相違は不連続的である。鋼の組成からいずれの硫化物も FeS を主成分とするものと推察される。Photo. 12(b) は試料をピクリン酸腐食したもので、ミクロ硫化物は炭化物との共晶反応生成物であることがわかるが、それとは形態が明らかに違うマクロ硫化物は異なつた反応によつて生成したものであると思われる。しかしそれらの両者の硫化物はいずれも cell の粒界を形成する共晶炭化物



a) Non etch b) Picral etch  $\times 400$  (4/5)

Photo. 12. Macroscopic and microscopic sulfide inclusions in the iron containing only 2.98% C and 0.89% S, and scarcely any other element.

の内部に存在するので、鋼の凝固過程の最終時期に析出したことは明らかである。このことは溶鋼であるときには S は十分な溶解度をもっているという鋼の組成からも容易に理解できる。このように鋼の凝固の最終過程に析出した硫化物がミクロとマクロの2種類を形成することは、同様に鋼の凝固の最終過程で析出すると考えられる酸化物介在物においても、ミクロおよびマクロ介在物が生成する可能性を示していると考えられ興味がある。

以上に鋼の凝固の際に、相変化による濃縮によらないで溶鋼中に偏析が生ずるといふいくつかの例をあげたが、なぜそのような偏析が生ずるのかは明らかにし得ない。PLOCKINGER は溶鋼中で生成すると考えられる 1 次脱酸生成物が粗大になるのは不安定である亜酸化物がまず生成し、それが凝集して大きくなつたものと推測したが、もちろん直載な証明をした訳ではない。空気酸化によつて生成するマクロ介在物の場合にも、空気酸化によつて一度酸素が鋼中に溶解し、それが鋼の凝固の際にマクロ介在物として析出するが、その際の酸素は単分子の酸化物として溶解していたものとも考えられることを先に述べた。そのような場合にはあらかじめ溶解していた酸素を含めて溶鋼には異なつた種類の酸化物や酸素が

溶解していることが考えられ、その中のある種の溶解酸化物がマクロ介在物となり、その結果大小2種類の相違が生ずるという推察も可能であろう。

### 5. 溶鋼中における外来酸化物粒子の安定性

最近X線マイクロアナライザーが発達普及したことによつて、介在物中にCaが検出される場合が少なくない。一般にはCaは溶鋼ではほとんど溶鋼度がないとされているので<sup>9)</sup>、Caが検出される介在物は内生的介在物ではなくて、スラグまたはスラグと反応した耐火物の変質部を鋼中に巻込むことに起因すると考えられている<sup>9)~14)</sup>。したがつてマクロ介在物にCaがしばしば発見されることは、マクロ介在物の生成原因のなかで溶鋼の空気酸化が占める割合が比較的小さいことを意味していることになる。またマイクロ介在物さえもCaを含んでいる場合があることは<sup>13)14)</sup>取鍋中における溶鋼のようにまだ温度が高くても、浮上しきれないほど介在物が小さく分散していることを意味している。鋼塊のスカム中に多量のCaが存在するのはそのようなCa酸化物が溶鋼表面に浮上したものと解釈されている<sup>15)16)</sup>。

これらの事実は一般に溶鋼に酸化物がある程度安定に懸濁し得ることを示していると考えられる。このことは注入流の表面に生成した酸化物、溶鋼に巻込まれたスカム、離脱した耐火物粒などがマクロ介在物の起源になり得るか否かを推定するうえに重要な事柄である。このような点を明らかにするために以下に示すような実験を行なつた結果、マクロ介在物中にCaを含んでいるからといつてその介在物は溶鋼の空気酸化によつて生成したものでないとは限らず、おそらく従来考えられた以上にCaは溶鋼に溶解するものであつて、Caを含んだマクロ介在物もまた鋼の凝固のとき析出したCaによる脱酸生成物にほかならないと推定されることなどが明らかになつた。以下にこれらの検討結果およびその結果から溶鋼における酸化物粒子の安定性に若干の考察を加えた結果などについて述べる。

#### 5.1 外来酸化物粒子の安定性の実験方法および

##### 実験結果

対象とした鋼種は0.4% C, 1% Cr 鋼 (B鋼) および0.15% C, Ni-Cr-Mo 鋼 (C鋼) で、化学組成の一例をTable 1に示してある。この2通りの鋼種について、マクロ介在物を生成させるためのさきの実験とまったく同様な方法で鑄込みを行なつた。鋼塊の底部から30 mmの横断面に現われた10 $\mu$ 以上のマクロ介在物の数と大きさを測定し、鑄込みを行なわないで坩堝ごと凝固したものと比較した。溶解用母材はB鋼は再溶解、C鋼は電解

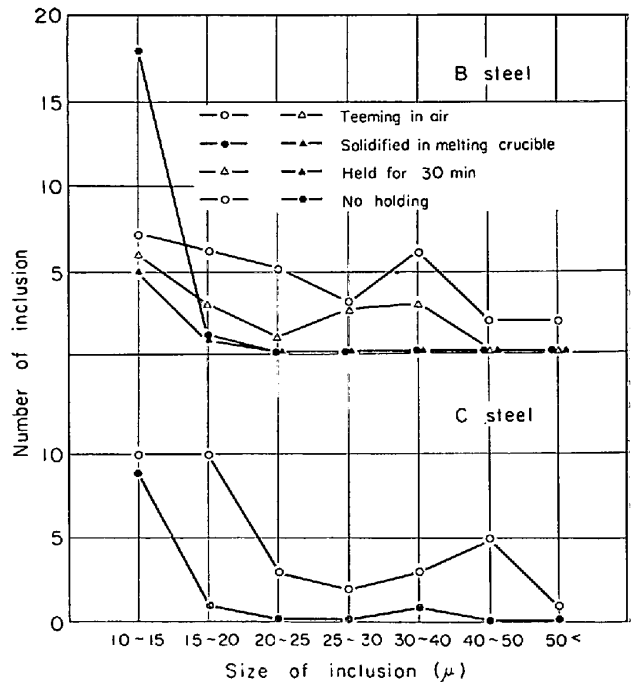


Fig. 5. Effect of air-oxidation of molten steel on the occurrence tendency of macroscopic inclusions.

鉄で、鑄込温度は前者は1540~1580°C、後者は1580~1620°Cである。鑄込直前に0.1% Siに相当するCaSiについて0.02% Alを添加した。B鋼についてはこのほかに脱酸剤添加後30 min間その温度に保持してから鑄込みを行なつた。その場合にはAlの添加量を0.05%とし、保持後の鑄込時のAl含有量が保持しない場合とほぼ同一になるようにした。

結果をFig. 5に示したが、B, Cいずれの鋼種においてもまたB鋼を30 min保持した場合でも、溶鋼の空気酸化を伴う鑄込みによつてマクロ介在物が著しく増加することはA鋼における場合と同様である。図から、得られた鋼塊に存在する少くとも直径が20 $\mu$ 以上のマクロ介在物は鑄込みによつて新たに生成したものであるといふことができる。このようにして生成した代表的な介在物の例をPhoto. 13 (a)~(d)に示した。Photo. 13 (a')~(d')はそれぞれの介在物をX線マイクロアナライザーによつてCaK $\alpha$ 線について線走査し、かつX線像を画きCaの定性分析を行なつたものである。写真からB, Cいずれの鋼種でも、またCaSi添加後30 min保持してから鑄込んだものも介在物中にCaが含まれていることが明瞭である。

#### 5.2 外来酸化物粒子の安定性の考察

Photo. 13は溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物もCaを含み得ることを示している。したがつて介在物中にCaが含まれているということだけで、その介

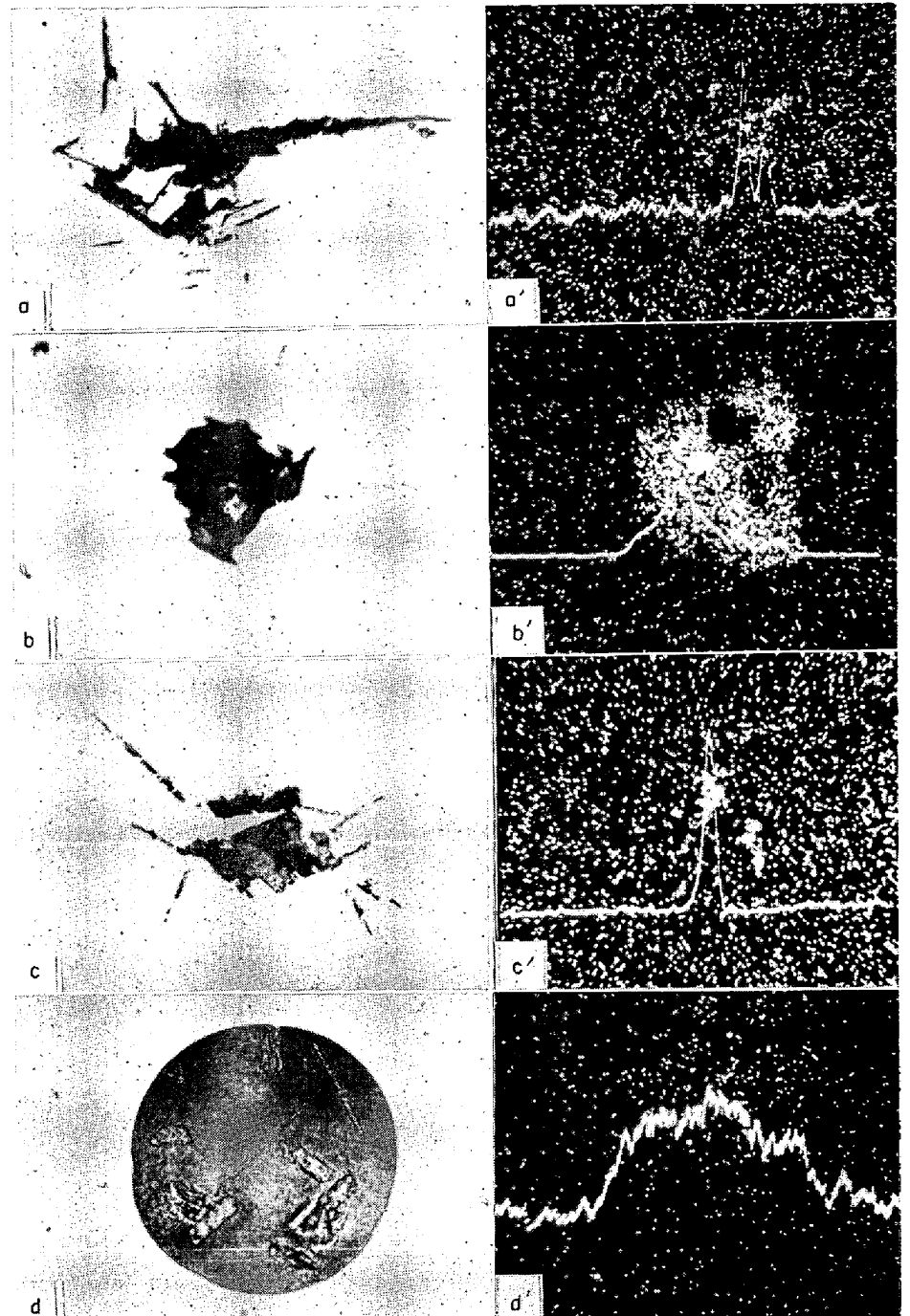
在物の起源がスラグまたはスラグと耐火物の反応生成物の粒子を巻込んだものと断定することは誤りである。鑄込みを行なわないで溶解坩堝中でそのままかためたものは  $20\mu$  以上の介在物はまず存在しなかつたのであるから、CaSi を添加したために生成した単純な脱酸生成物や、溶解原料から持来られた Ca 酸化物粒子でもないことは明瞭である。

一方空気酸化によるマクロ介在物もいわゆる 2 次脱酸生成物にすぎないと考えられるのであるから、このような介在物を形成している Ca も溶鋼では溶解していたものと推定される。しかも溶鋼のまま 30 min 保持した後の鑄込みによつてもなおマクロ介在物に Ca が含まれているのであるから、溶鋼における Ca の溶解は短時間だけ認められる現象ではなくて、かなり安定したものであることがわかる。Ca がある程度溶鋼に溶解し得ることは必ずしも否定されている訳ではなく<sup>9)</sup>、また別報においてもすでに示したとおりである。

B 鋼の場合に CaSi を添加したものは Photo.13(b)(c) に示したような針状のマクロ介在物が認められたが、CaSi を添加しなかつたものはこのような特有な形態の介在物が生成しなかつた。溶鋼に懸濁していた酸化物の微粒子が鑄込みのときの衝突によつて巨大な粒子になつたと考えると、小数

のマクロ介在物が大多数のマイクロ介在物に対して不連続的に大きいことの説明も困難であるが、このような針状の特有の形態を説明することも不可能である。針状介在物はその形態からも溶鋼から直接析出したものと推定される。以上の諸考察から、Ca を含んだ介在物も溶鋼では溶解していた Ca が鋼の凝固のとき粒子として析出した 2 次脱酸生成物にほかならないと推察される。

さきに筆者はマクロ介在物の生成には、溶鋼の空気酸



(a)(b): B steel (c): B steel, held for 30min before teeming (d): C steel  
Photo.13. Macroscopic inclusions and their Ca analysis by X-ray microanalyser. Magnification  $\times 400$ , except (b')  $\times 900$   
(5/7)

化が重要な役割をはたすことを述べた<sup>9)</sup>。この実験においては溶鋼の空気酸化によつて生じた介在物でも Ca を含み得ることがわかつたので、マクロ介在物の生成条件としての溶鋼の空気酸化の重要性はそのまま肯定されるべきであると考えられる。おそらく溶鋼中に混入された炉内スラグあるいはスラグによつて変質した耐火物粒などのように Ca を含んだ外来の酸化物粒子は、容易に浮上するものと推察される。このような推論はさきの空気

酸化によつて生成した酸化物相が容易に浮上するという事実とも一致する。おそらく一般に溶鋼中の酸化物粒子の浮上については、定性的にはおおよそストークスの法則にしたがつて比較的容易に浮上するものと単純に考えるのが妥当のように思われる。この場合溶鋼で酸化物粒子は脱酸反応の nucleation site になり、粒子は成長粗大化し浮上が加速されることもあり得よう。

また別報において述べたように<sup>1)</sup>、溶鋼での脱酸は溶鋼と器壁の界面などを nucleation site として進行し、溶鋼内部に酸化物粒子を析出するようなことはないと考えられた。また炉内スラグは、出鋼に際して得られる程度のエネルギーによつては溶鋼に留まり得るほど微粒になり得ないとも推論されているが<sup>2)</sup>、同様に変質軟化した耐火物も溶鋼に巻込まれて浮上し得ないほど微粒になることは困難なように思われる。したがつて実際問題として溶鋼では酸化物粒子は従来考えられていたよりはるかにわずかしか懸濁していないものと推察される。さきに筆者は再溶解して得られた鋼塊に存在するマイクロ介在物の大部分は樹間濃縮型で、凝固のとき生成したと考えられることを示したが<sup>3)</sup>、このような結果は以上に述べた推論の妥当性の一端を示していると考えられる。以上の考察から一般に溶鋼に酸化物が懸濁していてそれがマイクロ介在物になることは従来考えられているよりかなり起こり難いことのように推察される。

以上の諸考察から今後検討されるべき地疵防止対策の1つの方向が自ら明らかとなろう。すなわち実際問題として溶鋼中の懸濁粒子は無視され、2次的に析出する脱酸生成物がマイクロ介在物としてもつばら問題になるのであるから、脱酸反応を促進することによつて空気酸化による溶鋼の汚染を除去し、マイクロ介在物の生成を防止し得る可能性が考えられる。最近取鍋における真空脱ガスによりマイクロ介在物量が著しく減少した例が報告されているが<sup>10)</sup>、このことは上述の推論の妥当性を物語っているように思われる。

## 6. 総 括

鑄込みの時の溶鋼の空気酸化を助長することによつて実験室的にマイクロ介在物を故意に生成させ、マイクロ介在物と凝固組織との関係、マイクロ介在物の生成におよぼす凝固条件の影響、介在物中のCaの分析などから、マイクロ介在物の生成機構について検討を加えた結果、次のような事実が明らかとなった。

(1) 溶鋼の空気酸化によつて生成したマイクロ介在物は樹間濃縮型であつた。またマイクロ介在物は凝固条件により生成傾向が相違した。それゆえ溶鋼の空気酸化によ

つて生成したマイクロ介在物は、溶解していた酸素(酸化物)が鋼の凝固のときにはじめて介在物として析出したいわゆる2次脱酸生成物にはかならない。

(2) ミクロ介在物に比してマイクロ介在物が特に巨大になるのは、酸素が鋼の凝固のときに相変化による濃縮とは別に液相中ですでに偏析し、それとcellの形成過程での濃縮とがかさなつてマイクロ介在物になつたものと推察された。上述の推論の可能性を示すために、鋼の相変化による濃縮以外に溶鋼中で酸素あるいはSnなどが偏析していたとしか考えられない例などをあげた。

(3) 溶鋼の空気酸化によつて生成したマイクロ介在物にもCaが含まれ得ることを示した。このことからある程度のCaは溶鋼に溶解し得ること、外来の酸化物粒子はおそらく定性的にはおおよそストークスの法則によつて単純に浮上し去り、溶鋼では巨視的な酸化物粒子が存在することは稀で、したがつて外来の酸化物粒子がマイクロ介在物になるのは困難であることなどを推察した。

おわりに本研究を遂行するにあたり、X線マイクロアナライザーによるCaの分析に種々ご便宜を賜つた日本鋼管株式会社川和高穂氏、本論文の発表を許可された関東特殊製鋼株式会社穴沢尚男常務取締役、終止熱心に実験に協力された同社山下弘幸君をはじめ本研究に協力いただいた関係者各位に感謝申上げる。

## 文 献

- 1) 成田: 日金会報 1 (1962) 3, p. 195~201
- 2) C. E. SIMS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959) p. 367~393
- 3) H. B. BELL: Iron & Steel, 27 (1954) 12, p. 559~565
- 4) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185~217
- 5) K. BUNGARDT, E. KUNGE and H. HORN: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) 3, p. 193~203
- 6) 泉田: 鉄と鋼, 52 (1966) 13, p. 1834
- 7) E. PLÖCKINGER and M. WAHLETER: Stahl u. Eisen, 80 (1960) 10, p. 659~669
- 8) R. A. GRANGE, et al.: Boron, Calcium, and Zirconium in Iron & Steel, (1957), p. 502, John Wiley & Sons, Inc.
- 9) R. KIESSLING, S. BERGH, and M. LANGE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963) 6, p. 509~515
- 10) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 201 (1963) 10, p. 863~872
- 11) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 203 (1965) 5, p. 493~497
- 12) D. A. MELFORD: J. Inst. Metals, 6 (1962) 3, p. 217~223
- 13) E. PLÖCKINGER: Stahl u. Eisen, 76 (1956) 12,

p. 737~748

- 14) K. BORN and H. WITTSTRUCK: Stahl u. Eisen, 78 (1958) 22, p. 1514~1525
- 15) M. P. FEDOCK: J. Metals, 6 (1954) 2, p. 125~127
- 16) A. HAYER and J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc., Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 135 (1939), p.85

~125

- 17) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 4, p. 876~888
- 18) 結城, 梶川, 山口: 鉄と鋼, 51 (1965) 11, p. 2071~2073

討

論

〔質問〕 堀川一男, 大久保益太 (鋼管技研)

泉田氏の扱われているマクロ介在物の生成機構は凝固時に生成する2次の脱酸生成物であり, このような機構で生成する地疵もかなりあると考えられる. しかし泉田氏の扱っているマクロ介在物がすべて2次の介在物であったのは,

- (1) C, Cr が高い濃度であるため脱酸前の酸素含有量が低く1次脱酸生成物が少なかったこと
  - (2) Cr, C, Si, Alのように酸素の活量係数を低下させる元素の濃度が非常に高いため, 2次脱酸生成物を生成する溶解酸素量が比較的少かつたこと,
  - (3) 実験スケールが小さいため大型鋼塊より1次脱酸生成物の浮上が促進されていたこと,
- などの条件があつたためであろうと思う. しかし普通炭素鋼のように脱酸前の酸素含有量が大きいため1次脱酸生成物

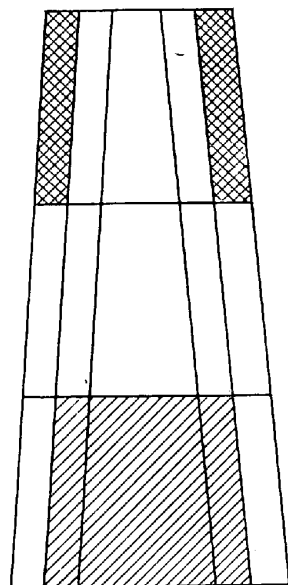
が多く, 酸素活量係数を小さくする元素の含有量も少なく, 鋼塊寸法, 取鍋寸法が大きくて浮上分離が困難であるような場合にはマクロ介在物の内容が変わると考えられる. Fig. 1には  $C=0.32\sim0.50$ ,  $Si=0.15\sim0.30$ ,  $Mn=0.50\sim0.85$ の細粒鋼の6t下注鋼塊中の地疵総長さの大小を鋼塊位置に対応させて図示したものである. われわれは鋼塊頭部表層は浮上分離する介在物が凝固面に捕えられたため, また鋼塊底部中心は沈澱晶の影響を受けてそれぞれ地疵が多発したものと考えている. しかし泉田氏の説明する機構では富化された酸素は溶鋼中ですでに偏析していなければならない. 鋼塊表層の凝固速度は頭部, 底部ではほとんど変わることはなく, 上記の偏析の影響もほとんど等しいはずであるので, Fig. 1のように頭部と底部の表層の地疵の発生量の相違あるいは中央部での地疵発生が少ないことなどの説明が困難になると考えられるが, この点をいかがお考えになるかお尋ねします.

〔回答〕 泉田和輝

本文の Table 1 の鋼A, Bでの casting 後の酸素量は, Aが 50~150 ppm, Bが 50~100 ppm として, 実際作業の場合よりかえって高くなつています. . . また鋼Bまたはこれに類似した鋼種はかなり一般的なものです. また鋼種によつてもそれほど介在物の生成機構が変わるとは考えられません. したがつて本論文の論旨が, 一次脱酸生成物が特に少なく, 酸素の活量が小さくなるような特殊な鋼種にのみ適用できるものとは考えられません.

Photo. 1はSを大量に含んだ低炭素鋼に生成したマクロ介在物を示したものです. この鋼種ではSは溶鋼中では凝固寸前まで溶解度を有し, 凝固によつて Cellの境界部に硫化物として析出するはずですし, このことは network 状硫化物によつてもうかがえます. マクロ介在物は Photo. 1 に示したように樹間濃縮型と推察され, かつ硫化物と必ず共存しています. このことからこの論文の論旨が低炭素鋼にも適用できることが推察されます.

外来の酸化物粒子は有限の速度で浮上するので, 外来酸化物を完全に否定することはできません. しかしどの程度の大きさの粒子が巻込まれ, 巻込まれた粒子が浮上過程でどの位生長するだろうかという問題は明らかでないので, この実験からは外来酸化物粒子の役割についての直接的な説明は困難でしょう. しかしこの実験におい



Area	Total sand seam length
	Large
	Medium
	Small

Fig. 1. Distribution of sand seam in 6T ingot.

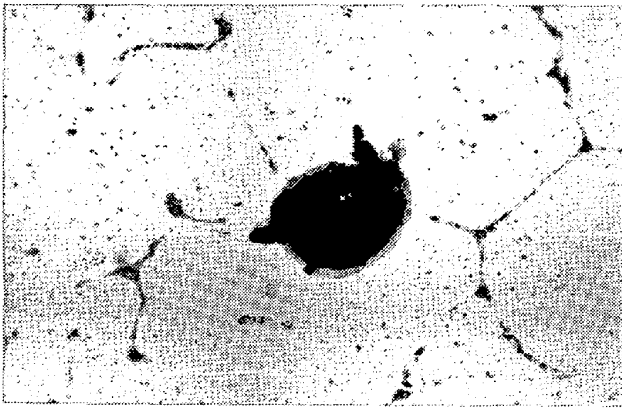


Photo. 1. Macroscopic inclusion coexisting with sulfides disposed inside the boundary of cell.  $\times 150$  (9/10)  
(0.2% carbon steel containing 1.1% sulfur)

ては、以下に示すような特徴が認められています<sup>1)</sup>。

1. 高温鑄込みはマクロ介在物の生成を少なくする。
2. Al の使用量を多くするにつれて生成するマクロ介在物は結晶質型になる。
3. 鋼塊の外周部および底部にマクロ介在物が多発する。
4. 溶鋼の空気酸化がマクロ介在物の生成を助長し、下活性雰囲気造塊はマクロ介在物の生成を防止する。
5. 低炭素鋼は高炭素のものよりマクロ介在物が生成し易い<sup>2)</sup>。
6. Pb 含有鋼はマクロ介在物を生成し難い。これらは実際の鋼塊で経験することとよく一致しています。このことから本実験は実際の鋼塊に現われる一般的なマクロ介在物と同じ介在物を論じているものと考えられます。

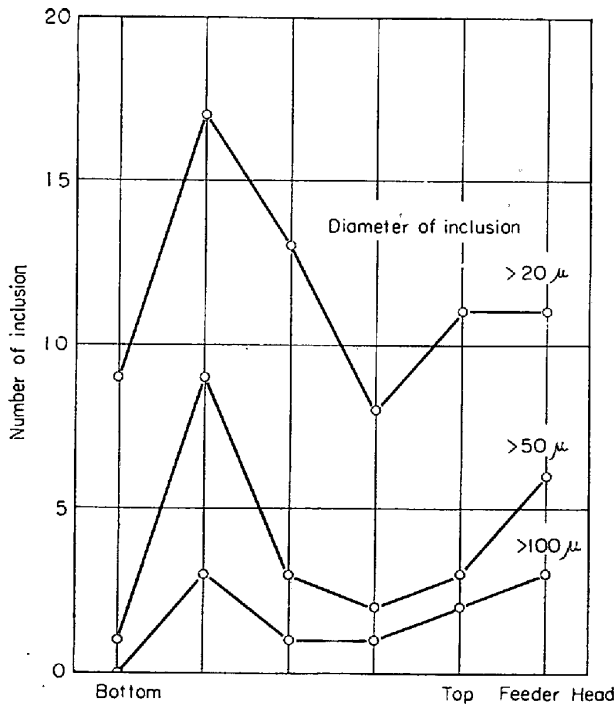


Fig. 1. The distribution of macroscopic inclusions in the longitudinal section of 5 kg ingot. (0.2% carbon steel)

Fig. 1 は鑄鉄製鑄型に鑄込まれた 5 kg 鋼塊のマクロ介在物の分布を示したものです。このような小さな鋼塊でもマクロ介在物は鋼塊底部に最も多く分布していました。鋼塊底部にマクロ介在物が多いことは、500 kg 程度の鋼塊でも認められています。これらのことから鋼塊底部のマクロ介在物をいわゆる沈澱晶説によつて説明することは困難で、まったく新しい観点に立つて考えることが必要のように思われます。それゆえ質問の Fig. 1 の介在物の分布は従来の説によつても説明困難です。

鍵和田氏<sup>3)</sup>の実験によりますと、鋼塊の凝固途中で圧力を加えると、凝固面に垂直な短い線状の S の偏析が凝固面に並列して生成します。このことから、柱状晶間の未凝固部分に、圧力を加えた最初のきわめて短い時間に S が集合したと考えられます。筆者は同様なことを C について経験しています。このように S や C が常識では考えられないくらい急速に移動するのは注目に値します。しかもそのような偏析が選択的位置に起こるのは、大部分の液体より温度が低くなった。柱状晶間の過冷却された未凝固の部分に C や S が集まることによつて起こったことなどが想像されます。実際の鋼塊にあつても凝固速度、静圧、液体部分の温度分布、凝固時の過冷却度(凝固温度)、凝固による濃縮などが鋼塊の位置によつていろいろと異なり、その相違によつて溶解酸化物や酸素の挙動が異なり、介在物の分布に特徴ある傾向が生じたものと考えられます。これらの鋼塊位置による凝固特性は鋼塊の大きさのいかんにかかわらずある程度相似性があると考えられ、その結果マクロ介在物の分布にも相似性が生ずることが予想されます。実際の鋼塊でも、500 kg から数十トンの大型鋼塊に至るまで、またキルド鋼もリムド鋼も、鋼塊底部にマクロ介在物が多いという相似性が認められるのは大変興味があります。

#### 文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 186~217
- 2) 泉田: 金属材料, 5 (1965) 6, p. 55~58
- 3) 鍵和田, 中川: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 454~457

#### 【質問】 盛 利 貞 (京大工)

1) Fe-Al (Al=50%) 合金鉄を空气中で浮揚溶解しますと、この合金鉄の表面にきわめて薄い  $Al_2O_3$  の酸化被膜を生じ、原形を保持したままで内部の合金は溶解し、被膜の表面温度を約  $1600^\circ C$  (内部はさらに高温です) に保持した場合内部の合金溶鉄は酸化されず、何時間でも安定に浮揚させることができます。たとえば浮揚前の合金鉄試料  $1.0760 g$  で 60 min 間空气中で浮揚させ冷却後の試料は  $1.0814 g$  となり増量  $0.0054 g$  は酸化による  $Al_2O_3$  被膜の酸素量であります。60 min 浮揚させたのち電流を切り試料を受皿上に落下させ、トングで挟みますと内部はまだ熔融状態にありますから何らの抵抗も感ぜずに任意の形状につぶすことができ、同時に溶湯は凝固し表面被膜の割れた部分はメタルが酸化して着色します。また落下させたまま放冷しますと内部溶湯が完全に凝固する寸前に被膜の微少部分が開孔して内部に吸い込まれ、そこに丸い収縮孔を生じます。60 min 浮揚後の重量増加と表面積 (約  $1 cm^2$ ) および  $Al_2O_3$  の密度 (4.0) とから  $Al_2O_3$  の被膜の厚さを略算しますと約  $0.03 mm$

となります。また上記の Fe-Al 合金 1.0373 g を 4 min 間浮揚溶解したのち冷却し重量増加を求めますと 0.0006 g でこの場合に生成した  $Al_2O_3$  被膜の厚さは約 0.0002 mm であります。以上の実験結果から次の興味ある事実がわかります。

(1) 0.0002 mm 程度のきわめて薄い  $Al_2O_3$  被膜でも緻密であり、空気中の  $O_2$  をほとんど通過させない保護被膜となり、同時に内部の合金成分もこの薄い被膜を通して外部への拡散はほとんど起こらない。この被膜の厚さは 1 hr 後で漸く 0.03 mm 程度の厚さになる。

(2) このように薄い被膜でありますが溶融合金の表面張力には打ち勝ち、被膜は浮揚前の固体の原形を保持しています。しかしきわめてわずかの力で容易に任意の形状に変形させることができます。

これらの実験事実は溶鋼を Al 脱酸した場合に湯の中で生起する脱酸反応機構に有力な資料を提供するものと思います。すなわち Al を含む溶鋼の注入時の空気酸化、脱酸用 Al を溶鋼に添加してこれが完全に溶解するまでの途中の溶鋼中または空気中酸素との反応などは多分に類推することができ、かつ CHIPMAN<sup>1)</sup>の提案した脱酸反応機構を完全に支持しています。

貴論文中 Photo. 4, Photo. 6(a), Photo. 11(b), Photo. 13(a), (c)などは湯の攪拌状況によつて多分に起こり得る一次脱酸生成物被膜の切断面を示しており、Fig. 4の模形図も Al 含有量がやや高い溶鉄を内蔵し、外周は  $Al_2O_3$  被膜で囲まれた 1 次脱酸生成物であると解釈できないでしょうか。なおこの場合はブローホールの存在する点まで上記の浮揚溶解実験結果に類似しています。

fluid flow によりわずかに運動する水中に墨汁を 1 滴加え、これが次第に均一に混合して行く途中の状況を考え、Al が溶鋼に溶解する状況を推定しますとおよその状況が類推できるように思います。溶湯を内蔵した形の介在物は当然その比重は溶鋼とほとんど同じでありますから浮上せずに溶鋼の fluid flow に従つて湯の中を動くと考えられないでしょうか。ただしこの  $Al_2O_3$  被膜は上述のごとく決して強固なものではありませんから結晶に衝突すると破れあるいは押しつぶされることもしばしば起こると思います。このような場合は当然周囲の未凝固の溶鋼中の O と反応し樹間に微細な介在物を生成すると推測されます。貴説のごとくもし巨大な介在物が樹間濃縮型で二次的に生成したものとすればたとえば Photo. 2(a), (c), Photo. 5 などでなぜこの部分のみ O が濃縮されその周辺の樹間部分に介在物が生成しないのか説明が困難です。樹間濃縮型 2 次脱酸生成物であればレーデブライトなどの共晶組織と同様に少なくともその附近には均一に介在物が生成すべきであると思います。なお凝固前溶鋼中に存在していた介在物が樹間に集まりやすいのは当然です。さらに筆者の考えでは Photo. 6(a) や Photo. 11(b) のような不規則な形状をした介在物が見られる場合は介在物周辺の地鉄部分で介在物をへだてて Al 濃度の差がある場合が存在すると予測され、これは E.P.M.A. で確かめられないでしょうか。Si および Mn については地鉄部分よりはるかに高濃度の部分が隣接した地鉄部分に存在する試料を筆者は E.P.M.A. によつて認めた経験はありますが、Al についてはいまだ研究してお

りません。

以上の実験事実から筆者は CHIPMAN の脱酸反応機構に賛成で、大型介在物は一般に 1 次脱酸生成物であると考えています。

## 文 献

- 1) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962) 6, p. 1288 ~1289

[回答] 泉田和輝

本文の Photo. 6 に示した network 状の介在物も、2% C, 12% Cr 鋼でたしかめたところ、明瞭に樹間濃縮型でありました。(前報<sup>1)</sup>の瀬川氏の質問への答参照) また先生のご説明ですと、1 箇のアルミナ膜の球ができることは説明できますが、それが集つて network を形成することは困難なように思います。これらの network 状介在物の性質は Al 脱酸のとき生成する雲状介在物に似ていて、鑄込みのときには十分溶鋼が攪拌されるにもかかわらず鋼塊上部に生成しやすいようです。したがつて鑄込後より凝固までのわずかの時間に、そのような上部への偏析が生成したと考えられます。アルミナ膜の球を形成した介在物は先生もご指摘のように浮上はきわめて遅いと考えられ、そのようなわずかな時間では浮上は困難であると思われます。もつとも筆者の考え方でこの現象の説明は困難です。介在物が鋼塊上部に析出するためにはあらかじめ溶解酸素または酸化物がそこに移動し、しかもそれは凝固の間のほんの短かい時間に起こらねばならないからです。

いつたい脱酸反応機構やマクロ介在物の生成機構についての筆者の考え方に基づいて、均一に微細に分散した介在物を生じないでことさらマクロ介在物をも生ずる理由とか、試験鋼塊においてあたかもきわめて急速なる浮上が起こつたかのような鋼塊上部への介在物の偏析の原因実用鋼塊中のマクロ介在物の特徴ある分布の理由などを説明しようとする、はつきりした理由もなく溶解酸化物や酸素が局部に濃化したり、酸素の移動速度が著しく速くなつてしまうという不合理を生じます。

これらの問題について筆者の根底に横たわる思想は次のごとくです。たとえば酸素の偏析については、現在のところ鋼の相変化による酸素の固液両相への分配、酸化物粒子の物理的な移動でもつてすべてを説明しようとしています。しかしこれだけの知識をいくら精密に適用したところで、現実には説明困難な現象があまりにも多すぎるように思います。このことはこの方面における物理化学の知識がまだ十分でないことを物語っているのではないのでしょうか。現段階では一見非物理化学的と見える現象を忠実に把握することにより、逆に金属溶液やその凝固についての物理化学的な知識を広げてゆかなければならないのではないかとというのが筆者の感想です。

## 文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 52 (1966) 13, p. 1834

[質問] 小池与作 (富士中研)

(1) 空気との接触によつて溶鋼表面に生成した酸化物相が鋼中に捕捉されマクロ介在物になつたという見解は誤りで、それらは容易に浮上してしまつたものと推察されるとあるが、われわれが大型介在物の生成機構を明



らかにするため行なつた実験の1部で6t鋼塊により高温注入と低温注入を比較した結果は低温注入鋼塊の底部にのみ主として自由晶部に、また若干自由晶以外の部にも偶発的に大型介在物が多数発生しており、高温注入鋼塊にはほとんどまったく発生していない。泉田氏説によれば2次脱酸量の多い高温注入の方に多数発生するはずであるし、また樹間濃縮によるものとすれば普通の造塊法では鋼塊の樹枝状晶部には一様に、規則性を以つて発生すべきでありさらにまた鋼塊底部よりも最終凝回位置に最も顕著に発生しなければならない。

従つてすべてのマクロ介在物が凝固の過程に生成したものと考へられない。また5kg程度の小鋼塊の実験結果をもつて実用鋼塊をも含めた一般的結論とすることは困難と考へられる。

(2) Al 脱酸の場合については溶解酸素と [Al] の時間的關係については十分解明されていないように思われるが、経験的には Si の場合と大差がなく比較的短時間に溶解酸素と [Al] とはほぼ平衡に近づくものと考えられる。

[Al] 0.1% 程度の添加では平衡値の [O] は 0.0001% 以下と推定される。このような条件で大型介在物の凝固過程における生成は考へられない。しかるに [Al] の多量添加によりしばしば  $Al_2O_3$  系大型介在物の発生が認められている。

(3) Ca は溶鋼中に溶解しており、凝固時に折出するとしているが、実際の溶解作業で Ca が溶解度を有するかは疑問である。引用されている文献<sup>2)</sup>に 1600°C で 0.032% の溶解度を有するとのべられているが、これは液体の Ca-rich layer が存在する場合であり、そのため 200 psig の加圧をし、圧力が足りなければ Boil するとのべている。実際作業の場合 Ca 分圧はほとんど零に近いので実用炉で溶製される溶鋼に対して Ca の溶解度を論ずるのにこの文献を引用するのは不適當と考へられる。

また鋼中の微量 [Ca] と Ca 酸化物との分離定量などにもなお問題が残つていると思われる。

(4)  $Al_2O_3$  のごとくほとんど溶鋼に対して溶解度がないとされているものの折出を論ずるのに対して MnS FeS のごとく溶鋼に十分溶解し凝固過程あるいは凝固後に折出することが周知の事実となつている硫化物を引用されることはあまり意味がないと考へられる。

#### 文 献

- 1) 未発表, 近日発表予定
- 2) D. L. SPONSELLER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964)

[回答] 泉田和輝

(1) マクロ介在物は酸素量との間に必ずしも平行的な關係がなく、マクロ介在物の生成には介在物の粗大化要因が重要であることを指摘しました。したがつてマクロ介在物量と酸素溶解度との間にも平行的な關係がなくともなんらの矛盾はないと思ひます。

本実験においても、鑄鉄製鑄型に鑄込んだ類似の実験においても、高温鑄込みのほうがマクロ介在物が生成し難いという傾向がはつきりと認められます。鑄込温度が高くなればマクロ介在物の生成傾向が減少し、沈澱晶部の介在物もそれにつれて減少するのは當然であります。

マクロ介在物の鋼塊での分布については堀川氏への答をご参照下さい。

(2) 別報で述べたように<sup>2)</sup>, 溶鋼中の酸素はすべて溶解していると考えられます。仮に脱酸素と平衡している酸素量が 0.0001% としても、そのほかに溶解酸化物として酸素は分子状で溶解しているので、大型介在物生成の公算は小池氏のお考へよりはるかに大きいと考えられます。

(3) 200 psia で Ca が飽和している溶鉄を1気圧にしますと、ボイルが起こり Ca 濃度は急激に減少しますが溶鉄中の Ca の蒸気圧が1気圧になつたときにボイルはやみます。われわれが問題にしているのはボイルがやんだ瞬間、つまり1気圧の Ca 蒸気と平衡する溶鉄が含み得る Ca の濃度です。それを SPONSELLER の論文の Table 2 および (1) 式から計算しますと、0.008% ということになります。添加合金やスラグが溶鉄と接すると、この濃度までの範囲でそれらが持つ Ca の化学ポテンシャルに相当するだけは Ca を溶解できることを意味しています。一方溶鉄中の Ca 濃度が Ca 蒸気圧1気圧の場合の飽和濃度またはそれ以下の場合には、Ca は溶鉄表面から蒸発するだけなので Ca 濃度の減少速度は遅く、実際作業においても一度溶解した Ca は容易に鑄型中にまで運ばれると考えられます。すなわち凝固の始まる直前に、おおよそ 0.008% までの Ca が溶鉄中に溶解している公算があるわけで、常圧下での通常の製鋼作業においても SPONSELLER の実験はきわめて有用であると考えられます。

鑄込みのときにいわゆる湯足が遅くなるという現象が起こることがありますが、これは従来湯の流動性が悪く

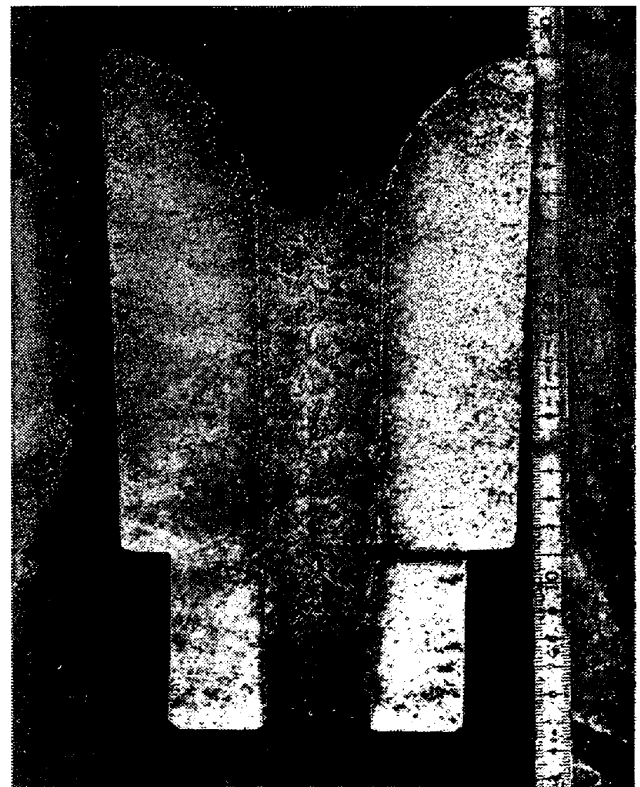


Photo. 1. Deoxidation products precipitated on the inner surface of nozzle.

なつたためと考えられています。ところがそのような場合にノズルを調べますとPhoto. 1のごとくノズルの内面に、がさがさな析出物が認められます。それゆえ湯足が遅くなつたのは析出物によつてノズルの径が細くなつたためと考えられます。析出物は溶鋼流に向つて生長しています。このような状態から、析出物であることは間違いないと思います。この析出物からは $Al_2O_3$ を主成分として、 $SiO_2$ 、 $MgO$ を検出でき、約12%の $CaO$ も含まれていました。X線回折では $MgO \cdot Al_2O_3$ 、 $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ の存在が確認できました。以上のことからCaが溶解することが推察できます。

なお湯足が遅くなるという現象はAlを添加した場合に多く経験されるので、一般には溶解酸素がきわめて少なく、しかもその量が温度の影響をあまり受けない状態

で起こつているといえます。したがつてノズルの内面に、温度低下のゆえにいわゆる2次脱酸生成物が相当量析出することは考え難いことで、むしろこの場合に別報の界面反応説に従つて<sup>2)</sup>、脱酸反応が器壁で起こつた例と考へたほうが自然ではないでしょうか。(生成物が $Al_2O_3$ ではないので、多少の問題は残ります)

(4) 準安定状態では酸化物は溶解度をもち、鋼の凝固に際してはじめて酸化物相を析出すると考えられるので、このような酸化物の挙動は本質的には硫化物の形成の場合と同様であります。それゆえ硫化物と酸化物を對比させるのは意義あることと思います。

#### 文 献

- 1) 泉田：鉄と鋼，51 (1965) 2, p. 185~217
- 2) 泉田：鉄と鋼，53 (1966) 13, p. 1834

## キルド鋼塊におけるストリングゴーストの形成について\*

萩原 巖\*\*・高橋 忠義\*\*

### On the Formation of String Ghost in Killed Steel Ingot

Iwao HAGIWARA and Tadayoshi TAKAHASHI

#### Synopsis:

The first section of this paper deals with the three dimensional observation on the macrostructure of string ghosts in steel ingot. The characteristic features of string ghost were examined by applying knowledge gained from previous studies upon the gravity segregation of Al-Cu alloy. The following conclusions were obtained:

- 1) The string ghost was observed to be formed in the transitional solidification zone, at which stage some amounts of dendritic crystals grow. The dendritic crystals in steel ingot were found to be plate-like.
- 2) The solute enriched liquid located at a relatively large spacing of dendrite arms was considered possibly to move upward due to the gravitational force and to remelt dendritic crystals in process of flow. Therefore, the ghost with stringlike configuration was formed in the transitional solidification zone.
- 3) Direction of the flow of enriched liquid through the dendrite arms was considered to be inclined towards the center of the ingot because of smaller resistance to its movement.

In the second section attempts are made to reproduce the stringlike segregation line by model experiments of Al-Cu alloy.

Consequently, it was found that the stringlike segregation line could be formed artificially or naturally in the transitional solidification zone of Al-Cu alloy, and thus the above-mentioned conclusions were verified.

(Received 3 June 1966)

#### 1. 緒 言

ストリングゴースト、別名逆V状ゴーストは鋼塊の重大欠陥の一つとして古くから研究され、その生成機構については多くの異なつた説<sup>1)~9)</sup>が提出されているが、いずれも多分に仮定的要素を含み、いまだ十分な実証性を具備した説明は得られていない。著者らは鋼塊の偏析を解明するために必要と思われる基礎的研究を数年前からやり始め、その結果の2, 3をすでに発表した<sup>10)~14)</sup>。そのおもな要項をのべると、鋼塊の偏析の要因が凝固進

行域に存在する“あの巾の凝固区間”(これを凝固遷移層と呼称している)内で濃縮した溶質元素の挙動<sup>10)</sup>にあつて、その凝固遷移層を機械的に破壊することによつて重力偏析は防止できることを示した<sup>11)14)</sup>。一方攪拌を伴う凝固での実効分配係数は凝固速度には無関係で溶体の平均流速のみの関数であることが得られた<sup>12)</sup>。この結果を理解するために凝固遷移層の構造を微細に検討した結

\* 昭和40年4月本会講演大会にて発表  
昭和40年6月3日受付

\*\* 北海道大学工学部 工博