

第 72 回講演大会討論会討論集録*

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—

座長 東京大学工学部 工博 荒木 透

講演：鋼塊の凝固理論と脱酸生成物の核生成と成長**

北大理 理博 丹羽 貴知蔵

【質問意見】 富士室蘭 伊藤幸良

1) 介在物の成長について介在物粒子は原子よりも動きがたいという理由で、介在物の凝集肥大は困難であり介在物の成長に対しては拡散が最大の寄与をしていると述べられているが、実際の鋼塊たとえばリムド鋼ではCO発生による激しいボイリング、キルド鋼でも凝固の進行にともなう対流などかなりの溶鋼の動きがあり、介在物の衝突凝集による成長も考えられる。

成分的にほとんど同等のリムド鋼とメカニカル・キャップド鋼の介在物を比較すると、早期の蓋打ちによつてリミング・アクションが強制的に抑制されるメカニカル・キャップド鋼塊ではシリケート系介在物はスカムとして浮上する機会が少ないため鋼塊中に多く残留するが、介在物の大きさについてみるとリミング・アクションが強かつ長く続いたリムド鋼塊の介在物が大きく成長している。図1に一例として同一チャージの転炉鋼から造塊されたリムド鋼塊およびメカニカル・キャップド鋼塊の底部の大型介在物の電解抽出結果を示したが、上述のことが明瞭である。また鉄鋼基礎共同研究会介在物部会の試験用リムド鋼塊の介在物の調査結果でも、リミング・アクションが強い鋼塊では介在物は少ないがその程度は大きいという傾向が認められている。

以上のような結果から介在物の成長に対して鑄型内溶鋼の運動が大きく影響していると考えられる。また介在物の分布についても沈殿晶による説明あるいは凝固速度の遅い位置での脱酸反応の進行および成長による説明のみでなく、鑄型内溶鋼の運動の影響をも十分考慮すべきであると考えられる。御意見を聞きたい。

2) 大型介在物の生成機構の議論が主として鑄型注入までに浮上分離しないで残った微小介在物の凝固にともなう成長および凝固過程での脱酸反応の進行に集中されている。もちろん炉中脱酸および取鍋脱酸の場合の鋼塊中の大型介在物の問題のみを考えるのであればこれで十分ですが、リムド鋼、ケミカル・キャップド鋼、セミキルド鋼、キルド鋼において鑄型でAlなどの脱酸剤を使用する例が少なくない。このような場合添加された脱酸剤が均一に溶解してから脱酸反応が進行するのではなく、J. CHIPMAN¹⁾も指摘しているような脱酸剤の不完全混合の現象があり脱酸反応が局部的に進行し大型介在物を形成し得ると考えられる。またAlキルド鋼²⁾、ケミカル・キャップド鋼³⁾でこのような過程で形成されたとみ

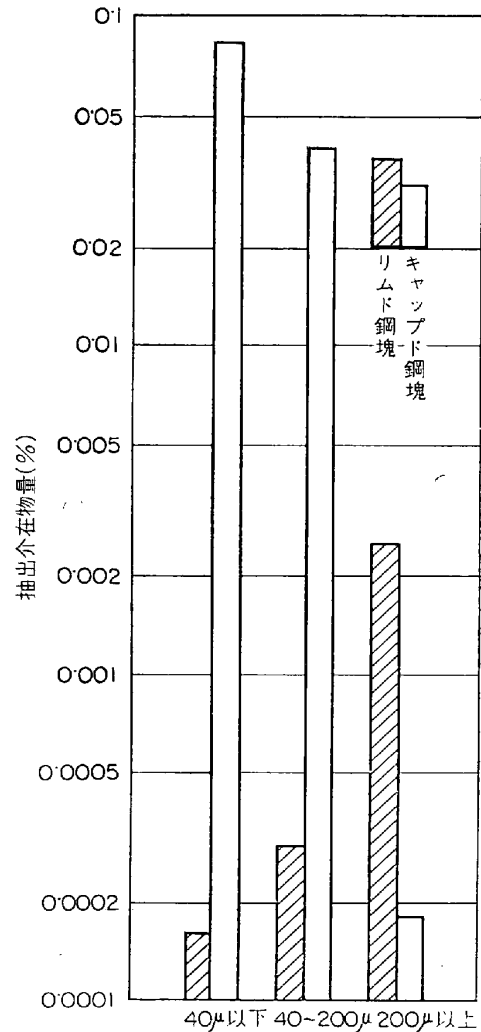


図1 リムド鋼塊およびメカニカルキャップド鋼塊底部の抽出大型介在物

られる Al_2O_3 の群落が報告されている。

大型介在物の生成機構を論ずる場合この鑄型で添加される脱酸剤の不均一な反応についても考慮をはらうべきと考えますが。

文 献

- 1) J. CHIPMAN: Trans. AIME, 224(1962), p.1288
- 2) 森永, 佐藤, 広本, 伊藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1978
- 3) D. K. KITZEL: J. Metals, 18 (1966), p. 708

* 昭和41年10月本会講演大会における討論会

** 鉄と鋼: 52 (1966) 10, p. 1675~1677

【回答】

1) ご指摘のような凝集成長もあるでしょうが、やはり拡散成長が最大の寄与をしていると思います。リムド鋼とメカニカルキャップド鋼の実験事実も、溶鋼の動きによる衝突凝集の実証とも考えられるが、溶鋼の動きにより拡散膜層の厚さが減少したとすれば当然成長は容易と考えられる。今後、溶鋼の流体力学的な問題を考慮した研究はたしかに必要と考える。

2) 鋳型脱酸における脱酸剤投入の技術的問題ですが、筆者の講演中に述べたようにできるだけマイルドな条件になるように脱酸剤の投入の方法を考慮すべきであろう。Fe-Al合金を添加するとか、徐々に投入するとかによりこの種の介在物は発現しなくなると考える。今回の討論は凝固時の脱酸進行を中心に議論しようとのことと大きく注意を払わなかったが、このような不均一な反応は当然起こるのである。

【質問】 鋼管技研 宮下 芳雄

1) 介在物の生成時期について

介在物の生成時期について「脱酸剤添加時にすぐ生成されるか、または凝固過程で生成されるか」との分け方をされているが、これは脱酸剤の種類、添加量、溶鋼の酸素量その他の条件により大きく支配されると思う。したがって大型介在物の生成について考えるためにも、問題の提起の方法をつぎのようにすべきだと考える。

(1) 脱酸後のそれぞれの時期における溶鋼中の溶解酸素は脱酸剤元素と平衡関係にあるのかないのか。

(2) また実際に分析可能な全酸素と溶解酸素の差に相当する酸素は溶鋼中でいかなる状態で存在するか。

(1)の問題について、従来から存在する2つの考え方の正否が長い間決めかねていたのは両者とも決定的な実験に裏づけされていなかったためと考えられる。しかし最近の後藤、松下¹⁾および宮下²⁾の実験は脱酸時の溶鋼中の溶解酸素は脱酸剤元素とほぼ平衡関係にあるとの考え方に実験的裏づけを与えたと考える。後藤、松下¹⁾の実験において、御指摘のようにAlによるOの活量の低下をも考慮しなければならないかもしれないが、Mn, Si, Alなどの脱酸剤添加時に酸素活量の低下するようすがC-O平衡溶鋼へCを添加した場合(COポイリングにより酸素は急速に減少する)に似ていることは、やはり溶解酸素の急速な減少を示しているものと考えられる。

(2)の問題について、泉田³⁾は溶解酸素が急速に減少することを認めながらも、溶鋼中で酸化粒子が生成されることなく、単分子をなして溶解している酸化物が急速に生成されると述べている。単分子と規定したところに大きな飛躍があり、またそのような単分子酸化物が安定して存在していることには界面エネルギーの関係からも疑問がある。宮下²⁾の実験は溶解酸素量を測定しているのであつて、SiO₂の生成を直接取り扱っていない点のご指摘のとおりである。しかしここで重要なことは溶鋼中で溶解酸素以外の酸素と結びついているシリコンとmetallicシリコンは実験の期間中に置換していないことです。CaO-SiO₂スラグと溶鉄間でシリコンがかなり置換する現象⁴⁾からも、全酸素と溶解酸素の差の酸素はシリコンとかなり強固に結合しており、単分子というような不安定な状態で存在しているものではないと考えられ

る。溶鉄中に大量の酸化粒子が存在していることは、静止溶鉄中の上下方向で全酸素量に差があることから理解できる。さらに下部は酸素量が少ないばかりでなく、粒子の大きさも小さくなつており、この傾向が時間の経過とともにますます強くなることも実験的に示されている⁵⁾。これはSiO₂粒子がかなり安定して溶鋼中に存在しながら大きい粒子から浮上していることを示していると考えられる。すなわち全酸素と溶解酸素の差は溶鋼中における酸化粒子としての酸素であると考えことに議論の余地はないように思われる。

2) 溶鋼中の介在物粒子の成長機構

溶鋼中の介在物粒子の成長機構について水溶液中のAl(OH)₃の沈殿生成と比較することから、粒子の凝集による効果は少ないとされているが、溶鋼中の介在物粒子はたとえ状態図の上で固体であつてもお互いに付着するという性質を考えると両者の比較は非常に困難と考える。

前項の質問内容とも関連するが、溶解酸素が一定の値に達し、その他の酸素が酸化粒子(または単分子の酸化物でもよろしいが)となつた以後の粒子の成長が拡散によつて起こると考えた場合、粒子半径の違いによる酸化物の蒸気圧の差にもとずき、小さな粒子が一旦溶鋼へ溶けてからいま着目している大きな粒子へ拡散していくという現象を考えてよいのか。その場合拡散していくものは分子と考えるべきかそれとも原子と考えるべきものか。

文 献

- 1) 後藤、松下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 827
- 2) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1049
- 3) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1966), p. 1962
- 4) 宮下、西川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1451
- 5) 宮下、西川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1454

【回答】

1) 生成時期

時期のわけ方について脱酸剤添加時と凝固過程としたことについては、なるほど条件によつて異なるという点から実際的でないかもしれない。しかし筆者としては総じて凝固過程を重要視している立場からこのようにわけた。脱酸剤添加直後の酸素の挙動についてご指摘のように平衡からのずれ、あるいは過剰酸素の存在形態にしばらくと論点がはつきりするでしょう。貴実験によれば、Oに関しては平衡まで下つていることはいえるようです。さて、その酸化物の形態ですが熱力学的には不安定でも亜酸化物生成過程として含むことは無理でなく、それによつて過飽和度(あるいは酸化物生成のdriving force)が一時弱くなると考えてよいわけで、過激な条件のもとでstoichiometricな酸化物が生成すると考える方が無理であろうと考える。

2) 成長機構

成長機構として拡散の重要性を述べているがこれにはふたつのprocessがある。ひとつは凝固と共に富化されたOが拡散によつて既存の核のまわりに生成して大型介在物になる過程であり、いまひとつは不完全なしたがって自由エネルギーの高い生成物が溶けて安定な生成物が成長していくそれでaging(熟生)と呼ばれるものである。

【質問】 川鉄千葉研 中西 恭二

1) 鋼塊底部の負偏析の生成を凝固に伴う溶質の濃化現象であるとして説明しているが、その証明に用いられた(6)式は1次元凝固の場合の帰結式であり、その実験的証拠とされた Sn-Pb 系2元合金の実験も1次元凝固に単純化された系に過ぎません。实在鋼塊の場合の凝固速度を当社において調査した結果について示すと、図1の様になる。この図の中にはいわゆる沈殿品の領域を示してある。(鋼塊破断による実測結果です)。図1から沈殿品の領域の中1次元定常状態の凝固速度式(討論論文中の(3)式)の成り立つ領域は、全沈殿品の中の約1割に過ぎないことが解る。また沈殿品の生成領域の凝固速度が図にみられる通りかなり早い領域もある。このように速い凝固速度になりますと分配係数の概念で負偏析帯の総てを説明するには不十分と思うがその点についてお答えいただきたい。

2) 従来偏析の理論として用いられてきたものは PF-ANN, BURTON, LEAD, TILLER 等の式があるが、どれも1次元凝固過程における溶質原子の偏析でありこれらの式を用いて 10 t 鋼塊の高さ中央における横方向の偏析を調査しても図2に示す通り理論曲線と実測曲線は、その傾向が全く違い適当なパラメータを採つても両曲線の傾向を一致させることができない。すなわち溶鋼の凝固に伴う偏析は理論が主張するほど大きな濃化現象を伴っていません。また熱力的分配係数は元素により5~7倍違っているにもかかわらず、実際に調査した結果では図3に示しましたように $C/C_0 = K$ がほとんど元素によつて差がみられない。これらの事実から实在鋼塊の凝固過程では結晶成長および核発生の site として単に solidification front だけでなく溶鋼中にも存在するものと

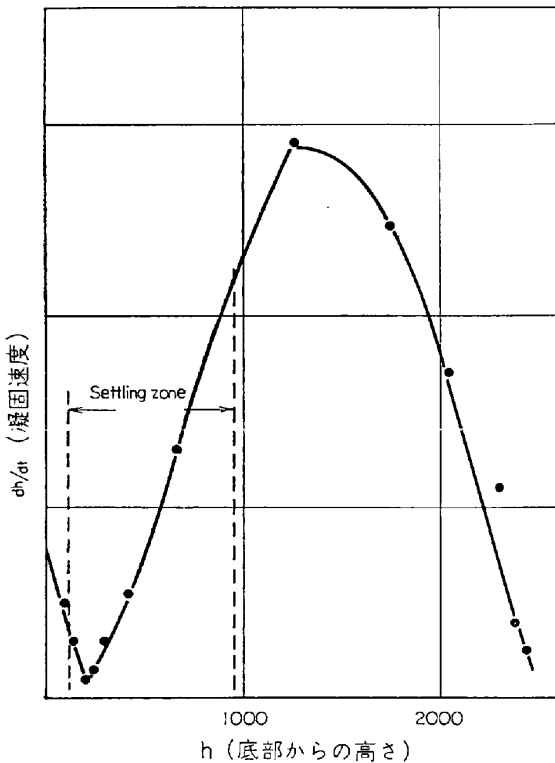


図1 23 t 鋼塊中心の縦凝固速度

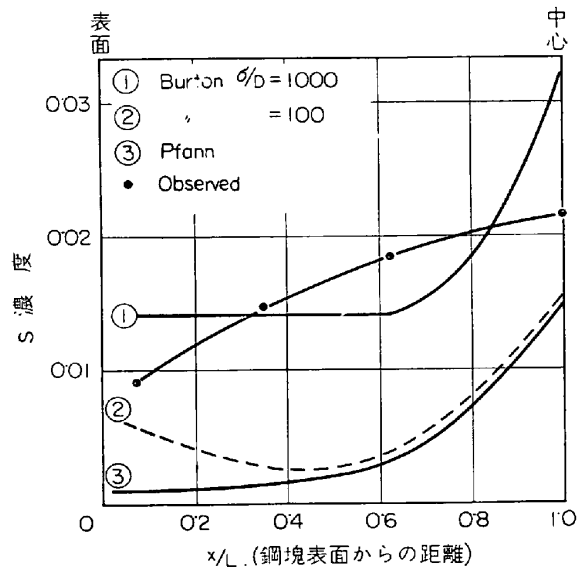


図2 10 t 鋼塊の S 偏析 (2L = 鋼塊幅)

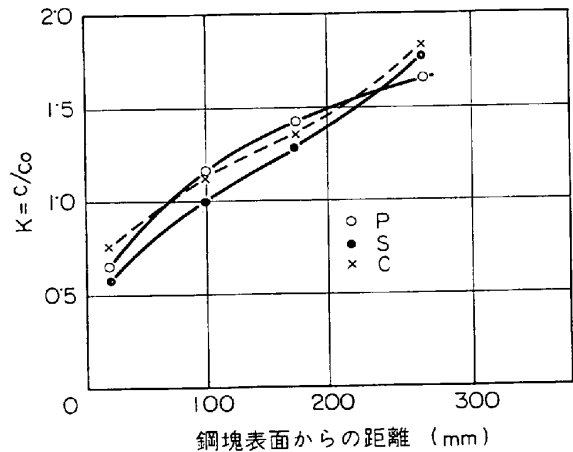


図3 10 t 鋼塊の偏析係数

考えられる。すなわち沈殿品の原因となる微細な鉄結晶の存在を否定しては实在鋼塊の偏析を理論的に説明することは不可能ではないか。

3) 原子または分子が生成核へ拡散することによつて大型介在物ができるとしているが、核同志の凝集が困難であることの理由の1つとして水溶液中の荷電粒子の非凝集性から類推されている。しかし電導性の良い溶鋼の中でこのような荷電粒子の存在を考えることは困難と思いますがこの点についてのより確固とした根拠を知りたい。

【回答】

1) 御指摘のように筆者らの実験は1次元の場合であり、熱の逃散についても実際鋼塊では複雑であろう。さらに凝固前面を平面としているが、温度分布、偏析係数液相の攪拌程度により、平面、柱状、樹枝状など種々の形をとるので見かけの偏析は複雑であろう。しかしながらいずれの場合にも局所的には講演で述べているような偏析理論に支配されると考える。

2) 偏析が元素によつて差を生じない点について、筆者らも Ag-Pb-Sn 系について実験したが、微量の Ag については熱力学的に計算されるものと異なつた値を得た

この場合には溶質の運動論的因子が入ってくるためと推論した。このように凝固前面での各溶質の動きはかなり取扱いが面倒なのであろう。

3) 水溶液での沈殿生成との対比においてコロイドの存在まで類似性をおしすすめて考えているわけではない。しいて考えてみるならば、各酸化物のまわりの金属鉄の自由電子のため極く表面に近いところで中和されて電場は遠くにおよばないであろうが電気二重相の存在は当然考えられる。

【質問】 名大工 理博 佐野 幸吉

マイクロ介在物の大部分は凝固時の均質核生成ではなく、固相表面における不均質核生成によるものであることに関する実証を示していただきたい。

溶質成分の濃縮層における状況、たとえば温度分布などによって影響を受けないものか。

【回答】

実験的な経験事実はもち合わせないがつぎのように考える。

(A) 鋼塊中のマイクロ介在物の分布、結晶粒の境界での存在状態のデータおよび(B)凝固前面での温度分布、過飽和度を考慮するならば、凝固前面で固相を核として鉄自体とともに介在物が成長していくことが推論される。なお、前述の過飽和度は見かけの偏析の少ない急激な冷却固化の部分で著しく、平衡分配係数で示されるようなゆつくりした固化のところでは小さいことに留意すべきである。しかし脱酸剤投入時生成分散した微粒の酸化物が成長する時間のないまま固相に trap される可能性を全く否定するものではない。また、御指摘のように凝固途中で物質核生成が起こることはエネルギー的に無理であつて凝固先端の方が格好な場所であろう。

講演：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*

日鋼室蘭 理博 中川 義隆

【質問】 富士広畑 浅野 鋼一

1) 凝固時に SiO_2 が析出することに関しては同意見であるが、その際、析出点としては、凝固前面の凹凸部か、もしくはすでに浮遊している微小介在物であると考えられる。凝固前面の凹凸部と考えた場合には、析出後間もなく凝固鋼に補促され、大型介在物に成長する可能性は少ないと考えられる。したがって大型介在物になるような場合には凝固前面に浮遊中の小粒子が析出点と考えられる。その際、この小粒子の分子が SiO_2 の析出挙動にきわめて大きな影響を与えるものと考えられる。

2) たとえば、浮遊小粒子の数が多き場合には、小粒子1個に析出する SiO_2 の量は少なく、介在物はあまり大きく成長しないと考えられる。

このような観点から小粒子の起源となる1次脱酸生成物の分布、ひいては脱酸方式そのものが2次脱酸生成物の粒度に大きく影響すると考えられる。この点に関してはどのように考えられるか。もし実験事実があれば知りたい。

【回答】

2) の例で凝集肥大を考えるべきであると思う。小粒子の起源として1次脱酸生成物のみでなく、空気による溶鋼の酸化生成物、耐火物の微小片、耐火物と溶鋼との反応生成物、鋼滓および鋼滓と耐火物との混合反応物その他、なども当然考えるべきであつて、前掲表1の組成がそれを説明している。

この場合、脱酸方式が変われば溶鋼の耐火物に対する反応性なども異なってくるため、多少の影響はあると考えられるが、単に脱酸方式のみによつて律することはむずかしいと考える。(ただしAlなどによる強力脱酸と、Siなどの脱酸では SiO_2 の析出そのものに時期的にも根本的違いがあると考えられる)。

【質問】 富士室蘭 伊藤 幸良

いわゆる鋼塊沈殿晶部の負偏析の成因は凝固速度の遅い部分での凝固にともなう溶質成分の濃化浮上であり、またこの部分に大型介在物が多いのも遅い凝固による脱酸反応の進行および反応生成物の凝集肥大が原因であると述べているが、もしそうだとすれば鋼塊頭部あるいは中央部の横断面において表面からある程度内側の凝固速度の遅い領域にも負偏析および大型介在物が存在してしかるべきと考える。われわれの調査したキルド鋼塊ではこのような現象は認められていないが、この点に関してのご意見なり調査結果なりをおうかがいしたい。

【回答】

中央部または頭部(押湯の下)の横断面において、柱状晶の根本付近で各成分がわずかながら負偏析を示すことがある。(鉄と鋼, 46 (1960) p. 298 参照)しかし、すでに前に示しましたように経過時間が経つにしたがつてこの部分の溶鋼の各成分は濃化します。したがって、鋳込直前の溶鋼成分とはかなり異つており、必ずしも負偏析を示さないものと考えている。また、この部分は前にも発表しましたようにサンド分析値などが多少高くなる。(鉄と鋼, 40 (1954) p. 1110)しかし、この部分は沈殿晶部に比較し多少とも介在物の浮揚の機会に恵まれているのでほかの原因による微小介在物なども沈殿晶部よりは少ないため、凝集肥大し難く、また、たとえ大きくなつても、位置の関係より凝固までに浮揚し去るものと考えている。

【討論】 鋼管技研 大久保益太・榊井 明

本論文に対しわれわれの意見はつぎの通りである。

れわれわれのデータをまとめると、鋼塊底部の中央へ酸化物が集まる現象は、すでに生成ないしは存在していた介在物と、濃化現象により生成する2次の介在物との2種類に分けて考えねばならない。結論からさきに述べると、鋼塊底部中心へ介在物が集合する現象を説明する沈殿晶説は前者の場合にのみ適応できるものであり、後者の場合には別の現象である。したがって講演2の論文は後者の機構のみを説明するものであつて、それをもつて前者の場合に起こる現象を否定はできない。

われわれは現在手持ちのデータおよび知識から、鋼塊底部中心へ介在物が集合し、欠陥(地疵, 超音波探傷不良)を多発するのはつぎの3つの現象によるものと考えている。

1) 沈殿晶説による集合(特に SALMON らの考え方)

* 鉄と鋼: 52 (1966) 10, p. 1678~1681