

ii) 注入流の空気酸化が大型介在物の一因となりうることは指摘したが、条件のいかんによつてはこれのみで UST 不良は出現しない。この意味でガスシール造塊は当面考えていない。また過去に他鋼種で実験したが効果はなかつた。

iii) 成田氏の後述されるごとく、鋼塊内の大型介在物の成因は一つではなく、広い視野から見るべきである点には全く同感である。鍛造用菊型鋼塊と圧延用偏平鋼塊の差については経験不足でお答えできない。

iv) 丹羽、泉田両氏の介在物は析出によるという考え方について、たとえば泉田氏の示された  $Al_2O_3$  系の介在物は必ずしも析出のみでなく説明できそうな感じがする。また成田氏の所感にもあるごとく、流動性の失われた状態で Si, Mn, O などの元素が都合よく集中して大型介在物にまで発達する考え方には完全に賛意を表することはできない。介在物は始めからかなりの大きさがあつて、その上に冷却、凝固時に析出がともなわれると考えた方が良く考えられる。

【意見】 三菱長崎 竹下 勝人

出講 3 氏の論文の趣意についてはそれぞれに一般に製造される鋼塊においてわれわれもまたほぼ同様な経験を有するものである。3 氏はそれぞれの実験事実からご意見を提出され、その解釈もそれぞれの実験事実からは妥当であるかもしれないが、実験の間に差があるために解釈が異なつてくるのは否めない。3 氏の論文の類似点および相異点から検討を加えてみたい。

#### 1) 大型介在物の組成と起源

中川氏、一戸氏らとともに大型介在物中に CaO が EPMA によつて検出されていることから、介在物中の CaO の起源を電炉滓であるとし、さらに中川氏は Al 脱酸しない鋼中介在物中に  $Al_2O_3$  が相当量検出されていることから取鍋耐火物からの混入を考慮し、一戸氏は Al 脱酸鋼を対象としているために介在物中の MnO,  $SiO_2$  の多量の存在が空気酸化によるとして取鍋耐火物からの混入を取鍋における溶鋼保持時間が長い場合をのぞいては考慮に入れていない。

筆者も大型介在物のほとんどに CaO が存在していることを確認しており、その起源として電炉滓を考えることが最も妥当と考えられるが、Zr 系耐火物を取鍋に使用した鋼塊に観察される大型介在物の多くに Zr が検出されることから取鍋耐火物成分の混入は、取鍋における溶鋼保持時間が必要最短時間（炉内溶鋼が取鍋に移された時溶滓の大部分が浮上分離させるに要する時間）であつたとしても無視できないと考えられる。

なお一般に介在物中の Ca の起源としては、取鍋煉瓦が溶滓により変質している場合（これは 2 次的に起源としては電炉滓となるが）また耐火物には一般に CaO が含有されているために電炉滓のみを起源と断定するのは必ずしも妥当ではないであろう。

#### 2) 大型介在物の分布

一戸氏らは鑄型内における溶鋼流の存在を基盤として、パラフィンとコルクによる実験により、鋼塊の沈殿晶部に相当するがごとくコルクの堆積を観察したことより、沈殿晶的な考察を行なつていっているが、鋼塊においては低温で注入された場合がよりパラフィンの実験結果と

似るとしている。

中川氏は沈殿晶部に相当する部位の凝固前後の O のみを比較して、沈殿晶なる現象の存在を否定し、沈殿晶部における多量の介在物の存在を凝固過程における介在物の生成、凝集肥大によつて説明しようとしている。他の元素においては沈殿晶部が負偏析であるのに対し、Fig. 2 からは O が正偏析を示していることについては説明が明瞭ではない。

#### 3) 介在物の肥大化

丹羽氏は介在物肥大の主因を化学反動的に拡散肥大を主因としているが、中川氏はむしろ凝集肥大がその要因の大きなものとしている。われわれの観察でも凝集と推測される場合があり、一般実用鋼塊においては存在する介在物核の組成の差による各種物理的条件の差を考慮すれば、介在物の肥大は拡散成長よりむしろ凝集成長が主因であろうと考えられる。

#### 文 献

- 1) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans. AIME, 230 (1964) Jun., p. 876~887

## 全般に対する討論

### 【討論】「介在物の組成と生成機構」

関東特鋼 理博 泉田 和輝

いろいろの形をした、またかなり広い範囲にわたる重量の鋼塊において、沈殿晶部や表面近辺にはマクロ介在物が多発することが知られている。この事実は鋼塊におけるマクロ介在物の分布に相似性があることを示していると考えられる。このような分布の相似性からは、どんな鋼塊の場合でもそれらの特徴ある分布がいつも同一原因によつて生じ、そこにある介在物も同一の生成機構によつて生成されたことを連想させる。ところが分布状態の相似性にもかかわらず介在物の種類は Ca, Al, Si, Mn, Fe などの酸化物から硫化物を含むものなどさまざまである。それゆえ介在物の組成からその生成機構を推論するならば、それぞれの場合において組成が違うので、いろいろの生成機構が考えられることになってしまう。

すべての介在物を鋼の凝固時に析出した脱酸生成物であるとする一元論的な私の観点からすれば、上述の矛盾は生じない<sup>1)2)</sup>。介在物の組成は溶鋼の組成、つまり酸素や脱酸元素の量および種類によつて大きく影響されるということになる。それゆえ従来の手法に見られるように、介在物の生成機構を解明するためにその組成を知ることが、第一義的な意味があるようには思われない。

#### 介在物中に含まれる Ca

ここでとくに問題になるのは介在物中に含まれる Ca の解釈であろう。溶鋼の空気酸化を助長して故意にマクロ介在物を生成させる実験において、溶鋼の空気酸化によつても Ca を含んだマクロ介在物が生成され、Ca を含んだマクロ介在物をスラグ起源であると断定するのは誤りであることをさきに述べた<sup>1)</sup>。さきの実験では Ca を含んだ介在物は Ca を含んだ脱酸剤を使用しない場合にもしばしば検出された。したがつて Ca を含んだ介在物の起源は単純にスラグが粒子となつて捕捉されたのでは

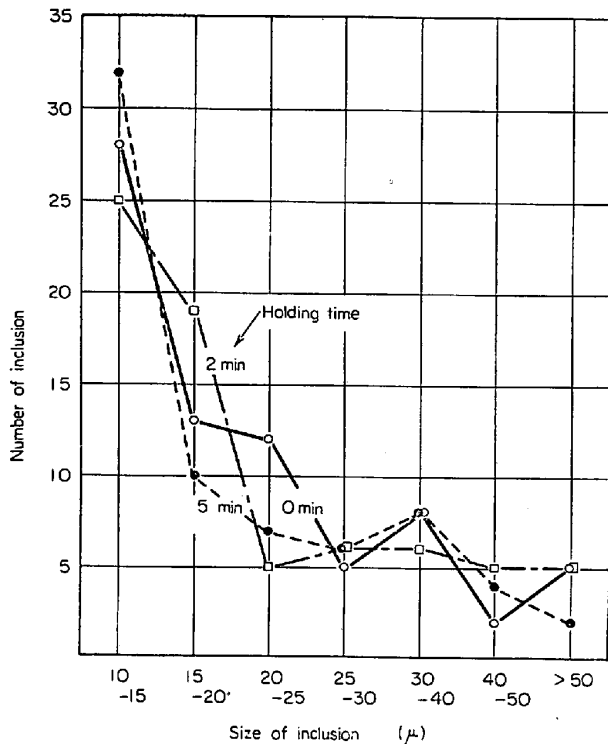


図1 マイクロ介在物の生成傾向におよぼす注入後の保持時間効果(0.1% Alを添加した0.4%炭素鋼)

なくて、鋼浴中ですでに溶解していたか、またはスラグから溶解してきたCaが鋼の凝固の時に析出した介在物つまり脱酸生成物と考えるべきであろう。

#### 介在物の浮上分離

Fig. 1に結果を示した実験は、故意にマクロ介在物を生成させるという、さきに報告した実験と同様な方法で鑄込みを行なつて、鑄込み終了後の溶湯保持によるマクロ介在物量の増減を示したものである。すなわち鑄型用坩堝に鑄込まれた溶湯を溶解炉中に移して1495~1500

°Cに2~5min間保持し、保持後炉外に取出してそのまま凝固させた鋼塊と、保持を行なわなかつた鋼塊とのマクロ介在物量を比較したものである。同じ実験を3回繰返して行ない、平均値を示してある。図は保持前後でのマクロ介在物の量が変化しないことを示している。

広瀬氏は取鍋内溶鋼中の介在物が保持中に減少しないという、上述の実験結果と同一の傾向を示しているが、これらの現象に対して介在物粒子が浮上しなかつたと解釈するのが一般の見解であろう。しかしマクロ介在物程度の大きさの粒子が浮上しないということは、通常の物理感覚からは考えがたいことのように思われる。わずか5kgの溶湯による私の実験の場合には浮上は一層容易なはずである。

このような現象に対してマクロ介在物は鋼の凝固のとき析出するという私の見解によれば、溶鋼の空気酸化によつて生成した酸化粒子は初期の段階で容易に浮上してしまい、結局保持前後における溶鋼の化学的状態に変化が起こらなかつたので、介在物量は減少しなかつたということで明快に説明される。したがつて取鍋での真空処理における介在物の減少のように、保持中にももしも溶解酸素または溶解酸化物の減少のような化学的状態の変化が起これば、マクロ介在物も減少する公算は大である。

中川氏は砂型鋼塊での介在物の分布に関する実験において、介在物は鋼塊上部に多量に存在するという観察結果に基づいて、介在物が凝固過程で急速に浮上すると述べている。しかしこのような分布は粒子の浮上に基づくものではなく、O原子または酸化物分子の移動に基づく上部への偏析とみなすことはできないであろうか。

故意にマクロ介在物を生成させる実験において、0.1% Alを添加した場合に鋼塊上部に著しくマクロ酸化物が生成することをさきに示したり、これは中川氏の実験と同一の現象が起こっているものと考えられる。写真1は同様の実験において1.5%のAlを添加した鋼を鑄込んだ場合の、上部急冷面におけるマクロ介在物を示したも

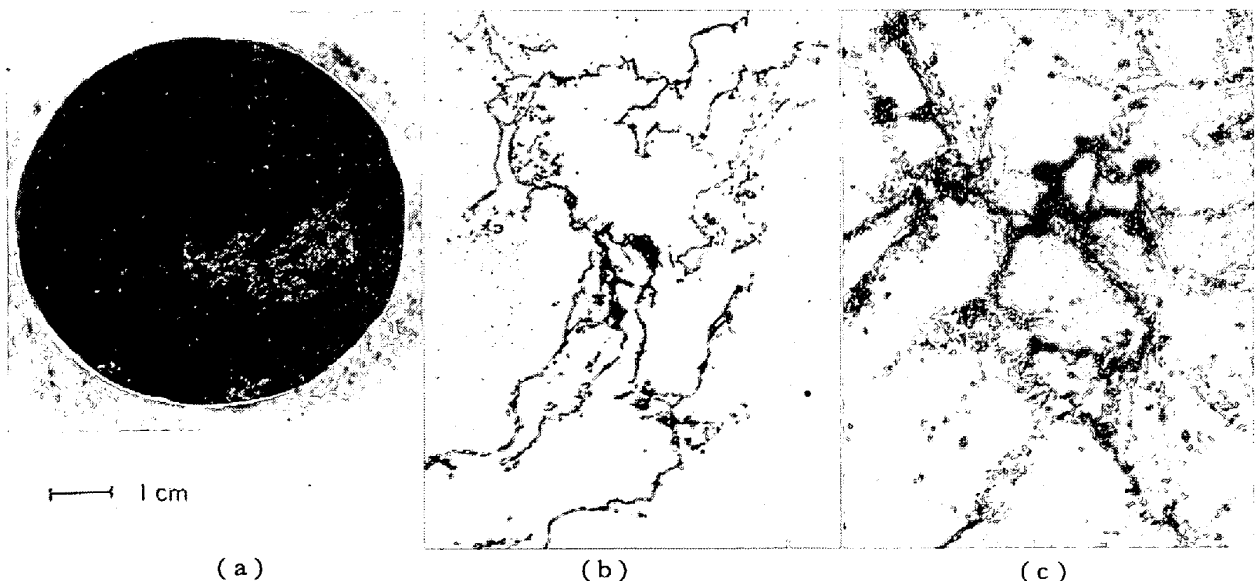


写真1 (a) 0.4%C; 1%Cr 鋼塊の頭部凝固部に生じた網状介在物  
(b) 高倍率による同介在物 ×100 (4/5)  
(c) 2%C, 12%Cr 鋼に生じた同型介在物 ×300 (4/5)

ので、底部ではマクロ介在物がほとんど皆無に近いのに上部では密集して生成している。写真に見られるようにこの介在物は network 状でしかも樹間濃縮型介在物<sup>3)</sup>として存在している。このような形態と樹間濃縮型であることから、この介在物を下部から浮上してきた酸化物粒子によつて形成されたとみなすのは困難で、むしろ凝固のとき析出したと考えるべきではなからうか。中川氏の実験において、介在物粒子がそれほど浮上しやすいものならば、全砂型鋼塊において、上部に浮上してきた酸化物がすっかり浮上しないで上部に滞留してしまつてい

結 言

溶鋼の空気酸化がマクロ介在物の生成に重大な影響をおよぼすことをさきに述べた<sup>1)2)</sup>。耐火物の溶損も時に無視しえない可能性もあるが、耐火物の溶損にしろ、溶鋼の空気酸化にしろ、それらが原因となつて1度溶鋼中に酸素が溶解し、これが鋼の凝固のときに脱酸生成物として析出してマクロ介在物になると考える。沈殿晶部のマクロ介在物についても同様である。以上が私の見解であるが、丹羽氏ならびに両氏もご指摘のように今後に残された重要な問題が少なくないように思われる。

文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1965~1967
- 2) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1962~1965
- 3) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185~217

【回答意見】 北大理 丹羽貴知蔵

泉田氏はすべての介在物が凝固前面で生成成長するとの立場をとつておられるが、私の講演で述べているようにマイクロ介在物はともかく、マクロ介在物にいつは成長の場所としては液相 bulk 中でさらに容易であると考えられる。同氏の考え方は一応統一的にいつて矛盾はないように見えるが、他の考えを否定するに十分とは思われない。

【意見】 日鋼室蘭 中川 義隆

泉田氏の意見によると:

- 1) すべての介在物は鋼の凝固時に析出した脱酸生成物である。
- 2) CaO は、スラグから溶解してきた Ca が鋼の凝固の時に析出した介在物、すなわち、脱酸生成物であると考え。
- 3) 耐火物、空気の酸化生成物などは一たん酸素として溶鋼中に酸素として溶解してしまう。

以上の意見に対して:

たとえば炭素量が高く、凝固温度になつてようやく他の脱酸性元素の脱酸限が、そのとき存在する溶解酸素量以下に達するような条件の溶鋼では、少なくとも脱酸生成物系の介在物の生成は凝固時に限られると思われる。しかし、他の原因によるいわゆる溶鋼に介在している酸化物の存在を無視することはできないと思う。また、

-意見 2) に対して-

CaO の起源については (別記竹下氏の意見への回答も含め)

- A) 耐火物、通常のシャモット煉瓦、0.5%程度
- B) 各種脱酸剤中の Ca 含有量
- C) 鋼滓 50~60% (電気炉滓)

表 1 フェロシリコン中の不純物元素分析結果

銘柄および受入番号	化 学 成 分 (%)					
	Si	Al	Ca	Mg	Ti	
A 社	No 21	74.6	2.05	0.70	tr	0.20
	〃 23	76.3	2.17	0.70	0.01	0.18
	〃 30	72.5	1.71	0.34	tr	0.18
	〃 173	75.9	1.82	0.63	tr	0.20
	〃 665	75.2	2.16	0.84	0.01	0.16
B 社	No. 272	76.1	1.90	0.39	0.02	0.14
	〃 281	75.7	1.36	0.28	0.03	0.09
	〃 297	75.0	1.36	0.22	tr	0.08
	〃 775	75.1	2.13	0.54	0.01	0.18
C 社	No 345	76.2	1.75	0.38	tr	0.09
	〃 361	78.5	1.35	0.17	tr	0.09
D 社	No 339	77.3	0.31	0.07	0.04	0.08
	〃 440	78.3	1.06	0.25	tr	0.09
E 社	No 442	76.1	1.70	0.71	0.01	0.12
	〃 445	76.4	1.48	0.34	0.01	0.09
平 均		75.9 <sub>5</sub>	1.62	0.44	0.01	0.13

フェロマンガ系脱酸材中の Ca, Mg 含有量

銘柄と受入番号	試 料	Ca+Mg (Ca として%)
A 社 No 716	低炭素フェロマンガ	0.01 <sub>6</sub>
A 社 No 816	中炭素フェロマンガ	0.05 <sub>6</sub>
A 社 No 768	シリコマンガ	0.03 <sub>6</sub>
B 社 No 157	スピーゲルアイゼン	0.08 <sub>0</sub>

D) 取鍋付着物 20~50%

などが考えられ、常識的な意見としてCまたはDが主因と考えるのが一応妥当のように思う。しかし、状況によりBも考慮に入れられるべきである。AはSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの相互関係より最も根源としては弱いと判断する。

溶解 Ca による脱酸反応生成物との考え方に対してはまず第1に溶解 Ca が溶鋼中に多量に存在するや否やという点に問題がある。溶鋼中の Ca-O 平衡関係の正確なデータがなければ結論を下しえないが可能性は少ないと思われる。

一意見 3) に対して-

酸化物中の酸素が一度溶鋼へ溶解してしまうということは、Si, Mn, Al などが存在する状態においては非常に問題があると考えられ、現在の Si, Mn, Al と酸素との平衡関係の根本的問題であり、むしろ諸先生方のご意見を聞きたい。

【座長意見】 東大工 荒木 透

脱酸反応系の溶解度積の過飽和現象を解釈するに当たつて単分子、亜酸化物あるいは M-O ペアまたはクラスターの存在を仮定するのも、考え方として1つの方法ではあろう。泉田氏の実験では Al-O を考え、前の宮下氏の場合は Si-O に相当する。Si-O 系では Al-O 系に比べて過飽和度は少なく、一方溶鋼中の含有量の絶対値は多いため不均質核生成の場 (たとえば取鍋付着物やスラグからの混入粒子) が与えられると造塊作業中の温度降下にともなつてマクロの介在物粒が急激に生長するこ

とが考えられる。均質核生成には過度の過飽和度（亜酸化物を仮定すれば析出しえない範囲で）が必要であるから、通常の湯では脱酸平衡あるいはその近辺の過剰側にあつて、空気酸化部位などの局部を除けば、あまり介在物の分散は多くないはずであるが、捲き込みスラグなどの中の酸素や Ca, Si などを溶鋼中に溶解してしまうほどの還元力は考えがたい。

【討論】 神鋼中研 理博, 工博 成田貴一

1) 溶鋼の凝固過程においては、(1)結晶の析出とともに溶鋼中には溶質原子の濃化現象がおこり、(2)溶質原子の拡散、反応、析出により非金属介在物の成長が進行し、また(3)溶鋼中には熱的ならびに質的に対流現象があり、濃化溶鋼と結晶との間には対流運動に開きを生じ、後者がおくれがちになり、(4)晶出した結晶の表面に懸濁物たとえば酸化物などが吸着されやすく、これらの現象がくり返しおこなわれつつ鋼塊内部の凝固が進行すると考えられる。

したがって結果的には従来の沈殿晶説と同じであり、上部で析出した結晶が溶鋼流とともに下方に集積されることもあれば、濃化溶鋼と入れかわつた溶鋼が下方に移動し、結晶を析出することもある。溶鋼の凝固現象自体が非常に複雑な多くの要因を含む不均一系反応である以上、鋼塊の大きさ、溶鋼の成分組成ならびに汚染の程度、物理的状态、凝固条件などにより程度の差はあるが、沈殿現象や濃化一運動現象もともにおこりうるわけであり、1つの単純な機構でこれを律することは不合理であると考えられる。すなわちAか、Bかではなく、AもBもという視野の広い見方をすべきであると考えられるが、この点について意見を賜りたい。

2) 鋼塊底部の大型介在物とはいえ、一戸氏らの庄延用鋼塊と中川氏の鍛造用大形鋼塊におけるものでは、組成はともかく、大きさ、析出形態がかなり異なると考えられる。非金属介在物の成長過程において、とくに半融解状態のように溶質原子の比較的拡散しがたい状態下において、肉眼的な巨視的介在物に容易に成長しうるものかどうかについても意見をうかがいたい。

【意見】 北大理 丹羽貴知蔵

1) 成田氏は凝固は溶鋼内で主に均一核生成が進行すると考えておられるが、そのような時期もあるにしても、凝固熱の輸送などを考えるならば、凝固が鑄型壁から進行すると見てよい。かりに溶鋼中から鉄の結晶化が起こる条件下でもその結晶表面で講演でのべた偏析現象が見られるわけである。

2) 同氏が半融解状態といわれるのははつきりしないが、介在物は凝集こそ起こさないが、原子状溶質の拡散はかなり起こりうると考える。しかし筆者が考えている介在物の成長は時期的にもつと前であろう。

【意見】 日鋼室蘭 中川義隆

1) 成田氏の説のとおりと考える。周知のように肉眼的な大型介在物の成因は、単純な機構で律することはできない。しかし、炉種、脱酸

状況、鑄込条件、温度、鋼塊などが決まり、かつ大型介在物の性状がわかれば、どのようなことが原因に結びつくか、どのような機構によるものか、一番有力に影響しているものがなにかが推定可能である。

本論文に引用した大型介在物は本文中において述べたような経過、履歴をもつたものであり、とくに本討論会の主題である凝固時の脱酸反応に大きな関連ありと考えられるものである。もちろんこれ以外の性状をもつた大型介在物も多く発生しているのが実情であり、たとえば、表1に示したように、鋼塊の周辺部などの比較的急冷される部分の大型介在物の組成は、鋼滓に原因するものが主因であつて、むしろ大型のものが、何らかの原因で鑄包まれたと考える方が妥当のようである。

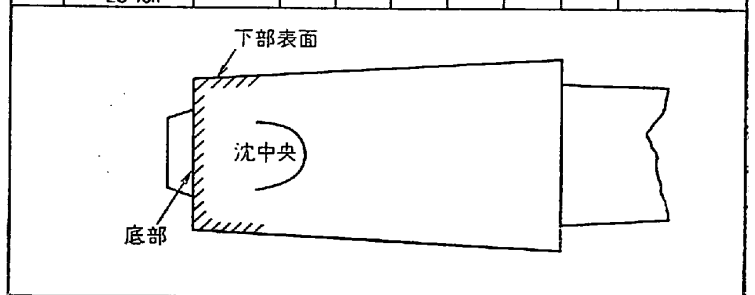
われわれは非常に多くの場合の大型介在物に遭遇しておりこれらを総合して一応体系立つた大型介在物(砂疵)の生成に関する機構を考えようとしている。そして、本論文においてはその一部のとくに脱酸反応の進行に強く影響されているらしい大型介在物の生成についての考え方を述べたことをご了承願いたい。

2) 半融状態において肉眼的な巨視的介在物に容易に成長しうるものかどうかについて、現在、前述のような実験を行ないつつあり、将来、まとめてご批判をあおぎたいと考えている次第であるが、現在までの結果では、大型鋼塊のような凝固速度の遅い場合にはかなり大きくなりそうだと考えている。

これは、ごく微細な形態にある酸化物、あるいは酸素脱酸生成物の(その素因は、1次脱酸生成物、耐火物、

表 1 鋼塊下半部における砂疵組成

No	鋼種 (大きさ)	砂疵発生位置	化学組成 %						備考
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	
1	Ni-Cr-Mo鋼 20 Ton	下部表面	32	5	2	4	45	5	
2	Ni-Mo鋼 25 Ton	同上	33	5	3	3	48	5	
3	炭素鋼 23 Ton	底中央	10	1	1	2	83	1	
4	Ni-Cr-Mo鋼 20 Ton	同上	43	4	4	13	28	6	
5	Cr-Mo鋼 9 Ton	下部表面	33	6	3	5	48	8	
6	炭素鋼 30 Ton	底中央	33	5	3	4	43	5	
7	Cr-Mo鋼 5 Ton	同上	38	6	1	1	44	1	
8	炭素鋼 18 Ton	沈中央	58	4	2	25	13	4	
9	同上 10 Ton	同上	55	5	5	23	9	4	
10	Cr-Mo鋼 20 Ton	同上	42	4	3	16	22	8	
11	同上 30 Ton	同上	55	5	3	23	8	3	
12	炭素鋼 20 Ton	同上	55	5	2	23	11	3	



砂疵の化学組成

耐火物と溶鋼の反応生成物，鋼滓の捲込，その他）凝固時における押出し，凝集作用やそのとき生成する 2 次脱酸生成物との混合によると考えている。

また，先程申し上げたように今回の論文の大型介在物のように沈殿晶部のしかもその中央に集中して発生する場合を考えてみたとき，たとえ沈殿晶により下部に集まったとして考えても，かなりの拡がりの分布をもつてよい筈であり，それが中央に集中していることは成長を物語っているものと考えられる。溶質原子が比較的拡散しがたいこともあり，凝固時の排出作用とそれに伴う凝集作用もかなり寄与しているものと考えられる。

【結言】 座長 東大工 荒木 透

以上，講師ならびに討論の方々によつていろいろの実

験事実ならびに考え方が述べられた。その中で，大型キルド鋼塊の沈殿晶部などに多くみられる大型介在物が単純な一つの機構ではなく，ミクロ的，マクロ的に 3 次元的な物質および熱の分布と移動状態を考えながら総合的な解釈を下すべきことが論ぜられ，酸素および脱酸元素の溶鋼中の存在状態やそれらの介在物への不均質核生成と成長についてのいろいろな可能性あるいはとくに濃縮の行なわれうる場所においては均質核生成して成長するケースなどについても有意義な討議が行なわれた。

個々の現象についてはかなり明らかになつた面も多いと思われるがなお精細な議論については理論面ならびに実験面において一層の前進が必要であり，今後の発展を期待したい。