

(101) 3t Si-Mn 脱酸砂型鋼塊凝固過程における酸化物系介在物の成長について

(大型鋼塊負偏析部の生成機構と酸化物系介在物の成因との関係に関する研究—V)

日本製鋼所, 室蘭製作所研究所

理博 中川 義隆・○百瀬 昭次

Oh Growth of Oxide Inclusions in 3-t Si-Mn Deoxidized Sand Steel Ingots during Solidification Process

(Studies on relation between mechanism of formation of inverse segregation and formation of oxide inclusions in large steel ingots—V)

Dr. Yoshitaka NAKAGAWA and Akitsugu MOMOSE

1. 緒 言

大型鋼塊負偏析部(通称沈殿晶部)には酸化物系大型介在物が多発する傾向がみられるが, その成因については異論が多くまだ十分な説明がなされていない。

著者らはこの点に着目し, 従来の説に対する考察結果と独自の実験結果から新しい理論を導出し, その大要をすでに報告したり^{1)~4)}。しかし, まだ十分な裏付けがなされておらず, 例えば本問題究明上, 最も基本となる凝固過程中介在物は, はたして残溶鋼中に suspend しているかどうか, また, 介在物の粗大化は凝固過程において行なわれるかどうかといった点については確証に乏しく疑問が少なくなかった。

そこでこれらの問題を解明するための一環として, Si-Mn 脱酸した 3 t 砂型鋼塊を用い, 凝固過程中的各時期に残溶鋼部の各位置から試料採取を行ない, これらについての調査結果と凝固後の同位置における介在物の発現状況から, 凝固過程における酸化物系介在物の生成, 成長, 浮揚などの挙動を追求した。

2. 実験ならびに調査要領

6 t 塩基性電気炉で溶製した中炭素鋼(取鍋化学成分: C 0.24%, Si 0.31%, Mn 0.61%, P 0.012%, S 0.010%)を Fig.1 に示した形状の砂型(本体 600φ×1000)に 1540°C で下注法により鑄込み, 保温剤および藁で押湯を保温した。ついで試料採取器²⁾により鑄込後 1, 2, 3, 4, 5 hr の各時期に Photo. 1 に示した鋼塊軸心部の各位置の溶鋼から同時に試料採取を行ない水冷した。

これら凝固過程中採取した試料および凝固後鋼塊軸心部から採取した試料につき, それぞれ一定面積 50 mm², 150 mm² の範囲内に発生している全酸化物系介在物を倍率 400 倍でくまなく検鏡した。またそれらの介在物の中から代表的なものを選び X 線マイクロアナライザー(EPMA)による同定, 抽出サンドの X 線回折による形態分析を行なった。

3. 調査結果ならびに考察

3.1 凝固過程および凝固後における酸化物系介在物の EPMA 同定結果

凝固過程に採取した試料中にみられる介在物, ならびに凝固後鋼塊中にみられる介在物について代表的なものを選び, それらの内部組成を EPMA により調査した。

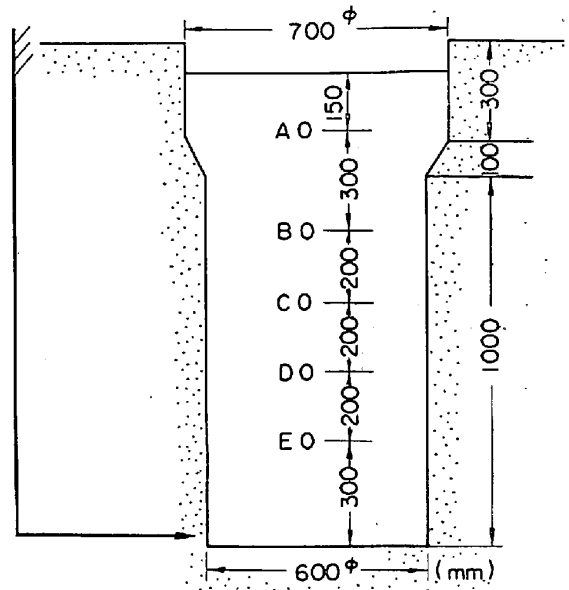


Fig. 1. Shape of experimental ingot and sampling locations.

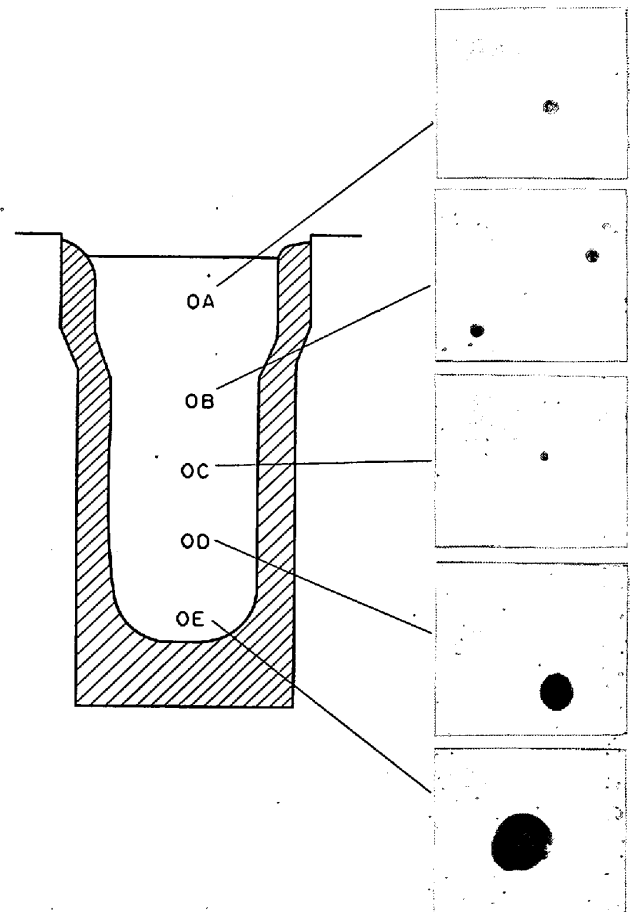


Photo. 1. Maximum oxide inclusions found in each locations along center line at 1 hr after pouring.

調査試料の採取条件は Table 1 のとおりである。

Photo. 2 (凝固過程), Photo. 3 (凝固後) に調査試料の光学顕微鏡像(写真中の実線は scanning line を示

Table 1. Sampling condition of samples for test.

Sample symbol	Sampling time	Sampling location	Remarks
IYD	During solidification at 1hr after pouring.	D part in Fig. 1, namely a part corresponding to upper end of negative segregation zone.	Size: about 10 $\mu\phi$ Shape: spherical shape. Heterogeneous zone is found in inside of matrix.
IYE-a	do.	E part in Fig. 1, namely a part corresponding to center of negative segregation zone.	Size: about 23 $\mu\phi$ Shape: spherical shape. Heterogeneous zone is found in inside of matrix.
IYE-b	do.	do.	Size: about 8 $\mu\phi$ Shape: spherical shape. Wholly homogeneous.
YA3	After solidification	E part in Fig. 1, namely a little lower part than center of negative segregation zone.	Size: about 53 $\mu\phi$ Shape: spherical shape. Heterogeneous zone is much found in inside of matrix.

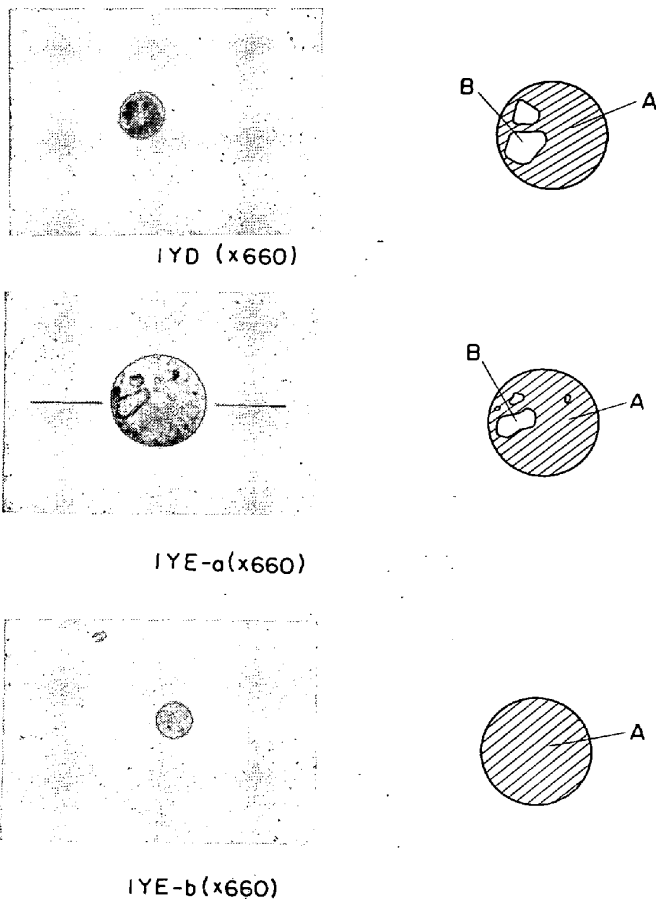


Photo. 2. Typical oxide inclusions found in each specimens sampled during solidification.

す)をそれぞれ示す。また調査結果を Table 2 に示す。
凝固過程中にみられる介在物は大概 A-zone (マトリックス), B-zone (結晶状析出相もしくは混入物の様相) から成っている。A-zone はガラス状のアルミノマンガンシリケートであり、これに 8% 前後の CaO と若干の TiO₂ を含有している。一方、B-zone は Al₂O₃・MgO (スピネル) が大部分を占め、これに少量の SiO₂, MnO

Table 2. Results of EPMA tests on oxide inclusions during and after solidification.

Time	During solidification					After solidification		
	IYD		IYE-a		IYE-b	YA3		
Zone	A	B	A	B	Homo	A	B	C
Oxides(%)								
SiO ₂	34	5	40	28	43	41	—	38
MnO	13	9	14	11	18	13	9	—
Al ₂ O ₃	28	68	29	44	26	33	60	37
CaO	11	—	9	6	6	8	—	21
MgO	—	22	11	29	8	14	24	—
TiO ₂	2	—	2	2	2	2	2	—
Total	88	104	105	120	103	111	95	96

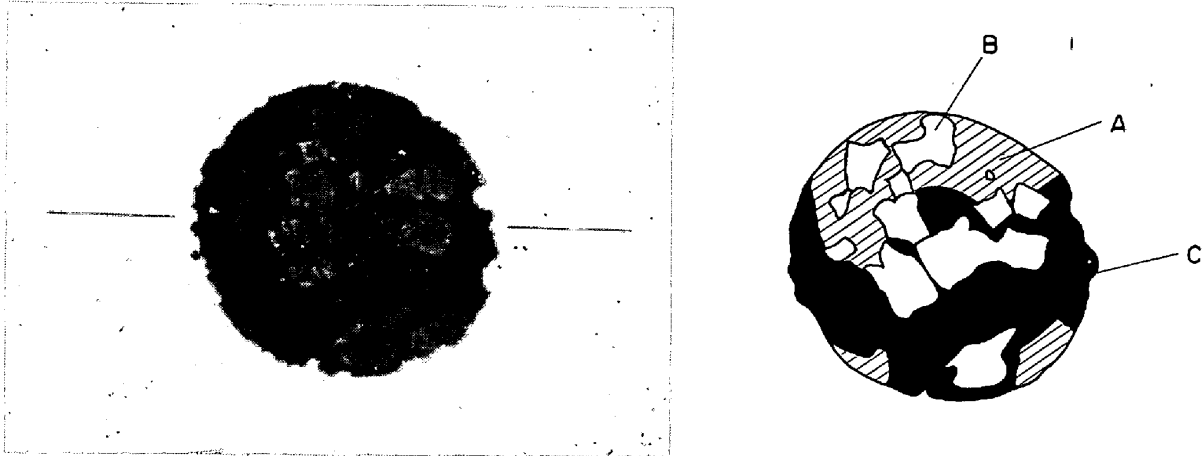
が含有されている。しかし 10 $\mu\phi$ 以下の微粒子になると大部分が A-zone のみとなり、B-zone を含まず単一の均質相を呈する傾向がみられる。

一方、凝固後の介在物においても上述の A-zone, B-zone に類似した zone がみられる。しかし C-zone のごとき、まったく異質の zone の発現もみられる。

Al 脱酸を行なわないにもかかわらずいずれの zone にも Al₂O₃ が多量にみられ、また一般に CaO の量に較べ MgO が多く興味深い現象を呈している。これらの根源としては、CaO, TiO₂ の発現も考慮して一応取鍋などの耐火物 (主としてシャモット煉瓦) とスラグとの反応生成物付着層、不純物として脱酸剤中に含有されているものなどが考えられるが、詳細は明らかでない。

2. 負偏析部にみられる大型酸化物系介在物の生成時期

検鏡結果³⁾によれば、Photo. 1 に示すごとく 鑄込後 1 hr では凝固開始していると考えられる負偏析中心部に相当する部分³⁾には、最大 20~30 $\mu\phi$ の介在物がみられるが、それより上部の未凝固部には 15 $\mu\phi$ 以下、特に 10 $\mu\phi$ 以下の微細なものしか認められない。また、このような傾向は 2 hr 後において同様に示された。



YA 3 (x660)

Photo. 3. Typical oxide inclusion found in specimen sampled after solidification.

これらの結果から、凝固が開始している部分ではもはや介在物の浮揚はほとんど阻止され、凝固の進行とともに徐々に成長し、これより上部の未凝固部では、比較的大きな介在物 ($20 \mu f$ 以上) がほとんど浮揚を終了し、微細なものだけが残存していることが推定される。したがって、介在物の成長は主としてデンドライトの生成が開始されてから成長を終了するまでの固液共存状態下で行なわれるといえよう。

一方、負偏析部にみられる凝固後の介在物は Photo. 3 にも示されるように $50 \sim 70 \mu f$ と凝固過程に較べ著しく粗大化している。このことはまた介在物の成長が凝固終了までのデンドライトの成長時期において著しく進行したことを示すものであり、鋼塊中に残存している大型介在物の大部分はこの時期に生成されと考えられる。

3. 負偏析部にみられる大型酸化物系介在物の生成機構

検鏡結果によれば⁵⁾凝固初期では微細なシリケート(マトリックス)と $Al_2O_3 \cdot MgO$ (スピネル) が主体で、これとスピネルを包含した比較的大きなシリケートが若干含まれている。一方、凝固後では量、サイズともにシリケートは著しく増大しているがスピネルは双方ともにあまり変わらない。また、シリケートの中には凝固初期と同様にスピネルを包含しているものが多数認められ、サイズが大なるもの程多量に包含している傾向がみられる。その上、包含されているスピネルのサイズも増大している。この両者の比較から大型酸化物系介在物の生成機構はつぎのように考えられる。

まず、凝固初期に較べ凝固後では、シリケートの量ならびにサイズが著しく増加している。このことは凝固過程においてシリケートの生成が多量に行なわれ、しかも成長が活発に行なわれたことを示している。この中、多量に生成される原因としては、温度降下にもなう平衡のずれ、ならびにデンドライトの成長にもなう成分の濃化などにより排出される Si, Mn, Al, O が凝固開始前にすでに存在しているシリケート (400 倍では検出できない微細なものも多量にあると推定される) の表面を核に、いわゆる不均質核生成を行ないながら結合して

いくことが考えられる。特に負偏析部では凝固が遅滞すると考えられる¹³⁾ ので、成分の濃化が大となり、また介在物の浮揚が著しく遅延されるので、これらの介在物を中心に多量の酸化物が生成され同時に成長していくものと考えられる。

一方、凝固初期ならびに凝固後のある程度粗大化したシリケートの内部にはスピネルが包含されている。しかも粗大化の進行したもの程多量のスピネルを包含している。このことは、上述の理由により成長したシリケートが個々の成長を継続しながら、同時にスピネルを包含し、さらにそれらが結合し、成長していくことが推測される。

もしこのような現象が確かだとすれば、凝固過程におけるシリケートの結合は活発に行なわれ、しかもスピネルのような介在物が存在している場合には、その粗大化は一段と促進されることが考えられる。また、この結合作用にはデンドライトの生成および成長時のメカニズムが著しい影響をおよぼすものと思われる。他方、このように考えると、スピネルのような結晶質の固体は必ずしも、従来一部の間で考えられてきたように溶鋼の結晶核とはならないことになる。

マトリックス中のスピネルのサイズは凝固初期におけるよりも凝固後の方が大となつてはいるが、このことは、一担包含された微細なスピネルがマトリックス内において成長したことを示すものと考えられる。

いずれにしても珪酸塩系介在物の粗大化には、このような凝固過程における結合作用がきわめて重要な役割を果たす可能性のあることに留意すべきであろう。

4. 結 言

3 t Si-Mn 脱酸砂型鋼塊につき凝固過程、凝固後の試料採取を行ない、酸化物系介在物の挙動を光学顕微鏡、X線マイクロアナライザー、X線回折などにより調べた。その結果を要約するとつぎのとおりである。

1) 凝固過程、凝固後ともに介在物はガラス状のアルミノマンガンシリケートと $Al_2O_3 \cdot MgO$ (スピネル) が主体である。

2) 珪酸塩系介在物の生成ならびに成長が著しく行なわれる時期はデンドライトの生成、成長が行なわれ、い

いわゆる固液共存状態が形成される時期と考えられ、凝固後の鋼塊中に発生している粗大化した介在物の大部分はこの時期に形成される。

3) 珪酸塩系介在物の粗大化は、個々に成長した介在物の結合作用に因るものと推定され、 $Al_2O_3 \cdot MgO$ のような結晶質の介在物があるとそれを抱合して粗大化は一段と促進される。

文 献

- 1) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 428
- 2) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 431
- 3) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 434
- 4) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1535
- 5) 中川, 百瀬: 学振資料, 19 委 8046 (1966)

(102) 3t Al 脱酸砂型鋼塊凝固過程における Al_2O_3 の挙動について

(大型鋼塊負偏析部の生成機構と酸化物系介在物の成因との関係に関する研究—Ⅵ)

日本製鋼所, 室蘭製作所研究所

理博 中川 義隆・○百瀬 昭次

On Behaviour of Al_2O_3 in 3t Al Deoxidized Sand Steel Ingot during Solidification Process
(Studies on relation between mechanism of formation of inverse segregation and formation of oxide inclusions in large steel ingots—Ⅵ)

Dr. Yoshitaka NAKAGAWA and Akitsugu MOMOSE

1. 緒 言

従来、介在物は溶鋼中に懸濁し、鋼塊の凝固に際して結晶核的に作用を与えるとされ、特に Al_2O_3 のように固体粒子として存在しているものは、その傾向が大であると考えられてきた。また、このような考えが基盤となり、いわゆる沈澱晶説が提起され、負偏析部の生成機構ならびにこの部分に多発する大型酸化物の成因が論じられてきた。

しかしながら、このような考え方に対し、われわれは幾つかの実験結果から多くの疑問点を投げ、再検討の必要性を指適してきた。本報告で述べる試験もその一環として行なつたものであり、3t Al 脱酸砂型鋼塊を用い、上述の作用を促進すると考えられる Al_2O_3 の挙動を凝固過程を中心に調べたものである。

2. 実験ならびに調査要領

20 t 塩基性電気炉で溶製した中炭素鋼 (取鍋化学成分: C 0.24%, Si 0.33%, Mn 0.71%, P 0.018%, S 0.016%) を一連の試験¹⁾と同一形状の砂型に 1,540 °C で下注法により鑄込み、保温剤および藁で押湯を保温した。その際、脱酸剤として 0.08%Al を取鍋にて添加した。ついで試料採取器¹⁾により鑄込後 1, 2, 3, 4 hr の各時期に軸心部の各位置 (Si-Mn 脱酸試験の場合と同様¹⁾) の溶鋼から同時に試料採取を行ない水冷した。

これら凝固過程で採取した試料および凝固後鋼塊軸心部をはじめ各位置から採取試料につき一定面積 50 mm² の範囲内に発生している全酸化物系介在物を倍率 400 倍

で隈無く検鏡した。また、温硫酸法、X線回折によりサンド量ならびにその形態分析も併せて行なつた。

3. 実験結果

検鏡ならびにX線回折結果によれば、酸化物系介在物の大部分が $\alpha-Al_2O_3$ で軸心部について凝固過程と凝固後を較べた場合、6 μ 以上のサイズのものについては後者の方が量も多く、サイズも大である。また、クラスターも後者に多くみられ、サイズも著しく大である (紙面の都合上詳細略)。特に負偏析部においてこのような傾向が大である。一方、鋼塊周辺部に着目すると表面から 5 mm のいわゆるチル品部では、負偏析部と較べた場合 Al_2O_3 粒子のサイズは同等であるが、クラスターのサイズは小さい。しかし、量は同等もしくは多い。また、柱状晶部 (dendritic なものも含む) ではいずれの部分をとつても発現状態はほぼ同一であり、負偏析部と較べた場合、粒子のサイズはほぼ同等であるが、量は少なく、

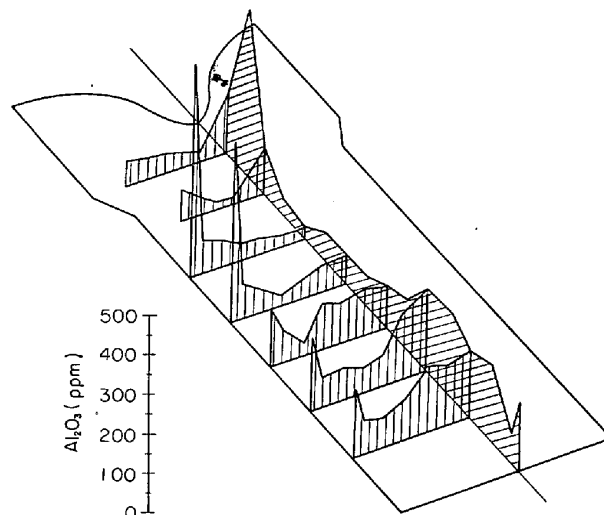
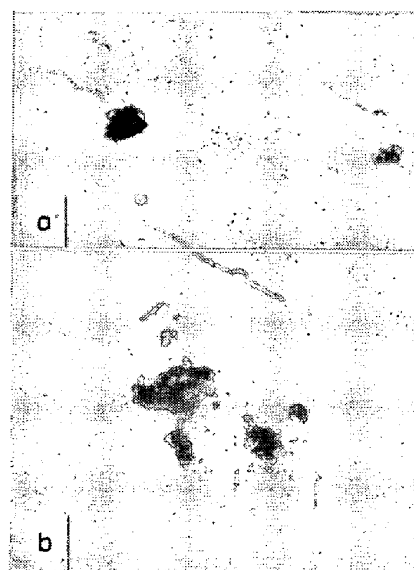


Fig. 1. Distribution of Al_2O_3 in Aluminum deoxidized 3t sand steel ingot.



a) Al_2O_3 found in un-solidifying zone $\times 400$ (1/1)
b) Al_2O_3 found in solidifying zone $\times 400$ (1/1)

Photo. 1. Typical images of Al_2O_3 found in solidification process.