

## 論 文

上注ぎキルド鋼中大型非金属介在物の  
生成におよぼす造塊条件の影響\*

満尾 利晴\*\*・小池 与作\*\*\*・堀籠 健男\*\*\*\*  
 斎藤 昭治\*\*\*\*\*・北村 征義\*\*\*\*\*

Effect of Casting Conditions on the Formation of Large  
Non-Metallic Inclusions in Top-Poured Killed Steel Ingots

Toshiharu MITSUO, Yosaku KOIKE, Takeo HORIGOME,

Shoji SAITO, and Yukiyoishi KITAMURA

## Synopsis:

Experiments have been carried out to clarify the effect of casting conditions on the formation of large non-metallic inclusions in the top poured killed steel. Tapping and pouring temperatures are closely related with the appearance of macroscopic inclusions. Pouring temperature is particularly important. Being poured at low temperatures, ingot contains many macroscopic inclusions, whose diameter is larger than hundred microns, at the bottom equiaxed zone. Being poured at high temperatures, ingot has few macroscopic inclusions. In the case of adequate refinings, the main sources of macroscopic inclusions are air-oxidation products and eroded refractories during a pouring. It is unfavourable that sources of inclusions are formed at the last stage of casting practice when molten steel temperature falls. Without air-oxidation and erosion of refractories, few macroscopic inclusions are formed even in the ingot poured at low temperatures. This shows that dissolved oxygen alone cannot form macroscopic inclusions which cause ultrasonic defects. In the case of silicon killed ingots, inclusions are globular manganese silicate containing a little alumina, and are almost in equilibrium with molten steel in composition. In case of aluminium killed one, on the other hand, inclusions just inside the surface of a ingot are globular aluminium-manganese-silicate, which are not in equilibrium with steel and differ from the large high alumina inclusions at the bottom equiaxed zone.

(Received July 7, 1970)

## 1. 緒 言

近年、高張力鋼を主体とする高級厚板用キルド鋼は、その需要の増大とともに、鋼板内部の健全性を保証するための超音波検査も、ますます厳しくなつてきている。

この厚鋼板超音波探傷欠陥の主原因は、大型非金属介在物と鋼中水素であり、後者については、溶鋼あるいは鋼片の段階でそれぞれ適切な脱水素のための処置が実施されている。前者の大型非金属介在物の問題は、いわゆるキルド鋼塊底部自由晶帯に発生する大型介在物の問題であり、1926年 DICKENSON<sup>2)</sup> によつて沈殿晶説にもとづいた生成の機構が提出されてから、その後多くの研究者・技術者によりその軽減法の確立と生成機構の究明に努力がはらわれてきた。

この大型介在物の生成におよぼす製錬・造塊上の要因は脱酸剤の投入から鋼塊の凝固にいたるまで非常に多岐にわたつており、それらが複雑にからみあつて適切な対策の確立を困難にしている。たとえば、考えられる具体的な要因の一例として、脱酸前の溶鋼酸素レベル、脱酸剤の種類・添加量・方法・時期、出鋼温度・注入温度、注入速度、凝固速度、取鍋キリング、出鋼・注入時の空気酸化、耐火物の溶損・侵食、スラグの混入などがある。

\* 昭和42年10月、昭和44年3月本会講演大会にて発表

昭和45年7月7日受付

\*\* 新日本製鉄(株)堺製鉄所技術部

\*\*\* 防衛大学 工博

\*\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博

\*\*\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所

注入温度については、MALKIEWICZ<sup>3)</sup>、GULYAEV<sup>4)</sup>らは高温注入の方が介在物が減ることを報告しており、一方、中川<sup>5)</sup>は注入温度と大型介在物の発生との間には明りような関係がないと述べている。さらに斎藤ら<sup>6)</sup>はラジオアイソトープを用い、高温注入は耐火物の溶損が多いけれども介在物は浮上除去され、少なくなることを報告している。

つぎに脱酸法であるが、脱酸法でまず問題になるのは Al 添加の問題であろう。厚板用キルド鋼では脱酸剤として、あるいは結晶粒の微細化を目的として Al を添加するが、大型介在物の生成に関してこの Al がどのように寄与しているのだろうか、たとえば HARTMANN<sup>7)</sup>は凝集性のよい脱酸生成物が大型化し、溶鋼から浮上分離しやすいことを述べたが、PLÖCKINGER<sup>8)~10)</sup>、MC CALLUM<sup>11)</sup>は高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物が溶鋼に濡れにくいため、分離性がよいことを報告した。最近、KOZAKEVITCH ら<sup>12)</sup>、POVOLOTSKII ら<sup>13)</sup>により、この現象は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶鋼からの分離性がよいからではなくて、溶鋼をおおっているスラグやライニング材への Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の付着性が良好なためであると報告された。一方、介在物組成と溶鋼組成との間には後述するように密接な関係があり、溶鋼中の Al 濃度、すなわち Al 添加量は介在物組成の決定に重要な役割をもっている。また、Al 添加量が同一でも、添加前の溶鋼中酸素レベルによつて生成する介在物組成は異なつてくるものであり<sup>14)</sup>、Al をいつ、どこで添加するかという問題は重要である。

このほか、注入速度がおそいと砂疵が増加し<sup>15)16)</sup>、一方、速いと大型介在物が減少し<sup>17)</sup>、また、注入末期の鋼塊には介在物や砂疵が多くなる<sup>8)18)</sup>ことが述べられている。筆者らはさきに厚鋼板の超音波探傷欠陥へのこれらの諸因子の影響を、重点的に、注入温度、溶鋼中 Al 濃

度、Al 添加法にしぼり究明してきた<sup>19)</sup>。その結果、低温出鋼・注入すると鋼塊底部相当位置に超音波欠陥が多発し、高温出鋼・注入するとほとんど発生しないことが明確になつた。さらに Al 添加量として、全く添加しないものから最高溶鋼 t 当たり 1.25 kg (sol. Al で 0.07%) と変化させたが、低温注入の場合に発生した底部の欠陥は改善することができず、また添加法による明確な差異も出なかつた。それよりはむしろ注入温度の影響が著しかつた。本報告はこれらの結果にもとづいて引き続き注入温度を中心にして、鋼板の超音波欠陥におよぼす造塊条件の影響を調査し、大型介在物の起源を明確にするとともに、鋼塊中介在物の分布が凝固条件によつてどのように影響されるかを究明した。

## 2. 大型介在物の起源について

キルド鋼中大型介在物の起源については、これまでに多くの研究が報告されており、その結果は溶解炉、溶製鋼種、溶製・造塊条件により異なつてい。一般的にいっておもなる起源としては①1次および2次脱酸生成物の残留、②出鋼・注入時の空気酸化、③造塊用耐火物の溶損・侵食、④鋼滓の混入などをあげることができる。

筆者らはすでに報告したように<sup>19)</sup>低温注入を行なうと再現性よく鋼塊底部相当位置に大型介在物にもとづく超音波欠陥を発生させることができた。このため注入温度を基本として下記の3条件と組み合わせ、5t 電気炉により大型介在物の起源を追跡した。①完全なアルゴン造塊 ②取鍋キリング ③耐溶損造塊用耐火物の使用

### 2.1 実験条件

5t エル-式塩基性電気炉で溶製した 60 キロ級高張力鋼 (C 0.15, Si 0.30, Mn 1.30, Al 0.02%) を Table 1 に示す条件で造塊した。鋼板の超音波欠陥は出鋼・注

Table 1. Casting conditions for investigation of origins of large non-metallic inclusions.

Heat No	Experimental purpose	Tapping temperature (°C)	Pouring temperature (°C)	Pouring rate (mm/min)	Time of ladle holding	Temperature of stool and mold	Casting atmosphere	Lining of ladle	Erosion of nozzle (mmφ)
11	Establishment of optimum pouring temperature	1 613	1 538	568	6'39"	Room temp.	Air	Chamotte	40→42
12	Effect of low pouring temperature	1 622	1 515	483	18'38"	"	"	"	40→41.4
13	Effect of air-oxidation	1 623	1 520*	474	16'17"	"	Argon	"	40→42.8
14	Effect of air-oxidation and refractory-erosion	1 620	1 520*	478	12'34"	"	"	High ZrO <sub>2</sub>	44→44

\* Estimated temperature

入温度と密接な関係があり、Heat No 11 は、出鋼後取鍋キリングをしないで注入した場合、鋼板で超音波欠陥を発生させないための下限の出鋼・注入温度を決定するための試験である。

Heat No 12 は、適正温度で出鋼後取鍋でキリングを行ない（注入直前の取鍋中溶鋼は、定性的には Heat No 11 より清浄な溶鋼になっていることが期待される）、低温で大気注入を行なった。Heat No 13 は、注入時の空気酸化の影響をみるため、Heat No 12 の条件でさらに完全なアルゴン雰囲気注入を行なった。Heat No 14 はさらに難溶性の 60% シルコン煉瓦をノズル、ストッパースリーブおよびヘッド、取鍋ライニングに使用した。Al は 4 溶解とも全量出鋼前炉内に添加した。

ここで、注入温度は扁平の透明石英管を先端に取り付けたイメージ熱電対で注入流を測温した。なお、アルゴン造塊の場合、注入流の測温はできないので、鍋キリング中の瞬間測温、ストッパー方式による連続測温、および過去の出鋼、取鍋、注入温度の推移の実績より推定した。また、60% シルコン張り取鍋は、シャモット煉瓦張り取鍋に比し、キリング時の溶鋼温度降下が大きいため<sup>20)</sup>、ストッパー方式による連続測温の温度指示にしたがいキリング時間は短縮されている。さらに、シルコンノズルは溶損がないことおよび地金付きのため、本低温注入の場合、注入速度が著しくおそくなり閉塞する。このため 44 mm φ のノズルを用いるとともに、ノズルの下半分をニクロム線で 700°C に加熱することにより注入速度を同じ値にすることができた。

鋼塊単重：6 t 造塊法：上注ぎ（1本注ぎ）

鋼塊寸法：押湯下 488 mm(厚) × 1 055(幅)  
× 1 417(高さ)

底部 448 mm × 1 035

スラブ寸法：195 mm(厚) × 1 050(幅)  
× 3 260(長さ)

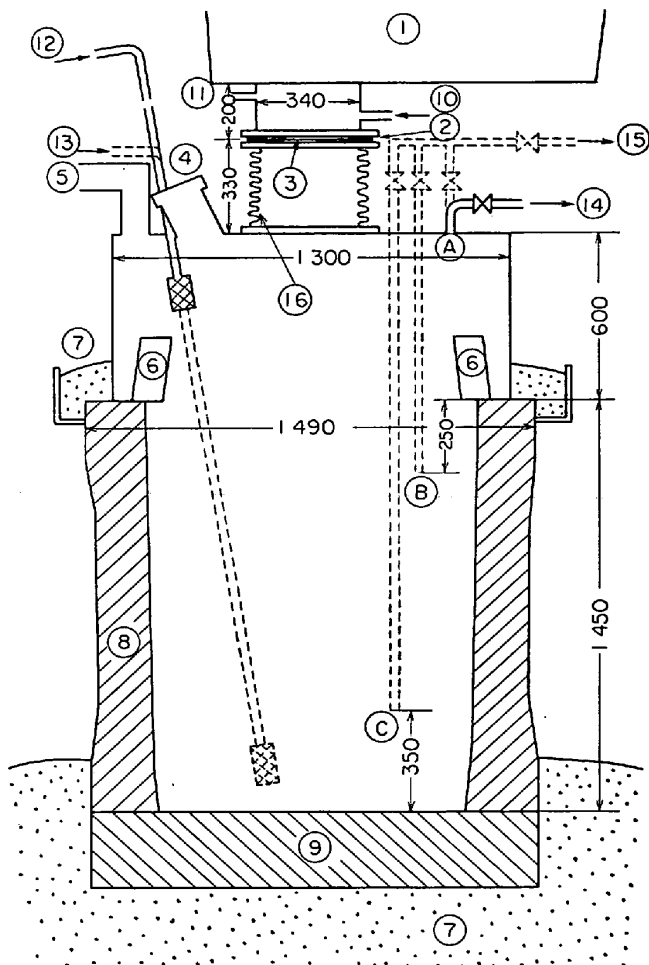
鋼板寸法：30 mm(厚) × 4 900(幅)  
× 3 600(長さ)

なお、スラブの段階で試料として頭部より 12%、底部より 3% 採片した。

## 2.2 アルゴン造塊について

### 2.2.1 アルゴン造塊装置

アルゴン造塊装置を Fig. 1 に示す。装置は鑄型上部に鋼板製のチャンバーをのせ、このチャンバーと取鍋のノズル下はフランジを付けたベローズで連結した。チャンバーおよびノズル下の両フランジには、0.5 mm 厚の Al 板をそれぞれ貼りつけておき、ノズル下は注入に先立ち、空気をアルゴンガスで置換しベローズと連結した。



① Ladle, ② Silicon-rubber, ③ Al plate, ④ Peep hole, ⑤ Safety valve, ⑥ Exothermic hot topping, ⑦ Sand, ⑧ Mold, ⑨ Stool, ⑩ Argon inlet, ⑪ Argon outlet, ⑫ Argon inlet(at pouring), ⑬ Argon inlet(at purging), ⑭ Gas sampling(at pouring), ⑮ Gas sampling(at purging), ⑯ Bellows made of SUS 27

Fig. 1. Assembly of argon casting.

ベローズは内径 320 mm、外径 390 mm の SUS 27 製のものが縮み代は約 60 mm である。なお、チャンバーと鑄型、鑄型と定盤は砂でシールした。

また、アルゴンガス導入管の先端は針金に布を巻きつけた distributor を取り付けた。

### 2.2.2 アルゴンガスによる鑄型内空気の置換

鑄型内空気のアルゴンガスによる置換状況を求めるため、予備実験を行なった。結果を Fig. 2 に示す。なおガス分析はオルザットガス分析装置によつて行なった。

アルゴンガスの使用量は流速約 150 l/min で 27 min 計 4.05m<sup>3</sup> 使用した。鑄型とチャンバーの内容積の和は 1.425m<sup>3</sup> であるので約 3 倍量のアルゴンガスを使用したことになる。

同図で記号 A, B, C はガス試料採取位置のことで、A はチャンバーの最上部で定盤より 2 050 mm, C は定盤上 350 mm, B は両者の中間部を示す。

### 2.2.3 注入時のガス分析結果

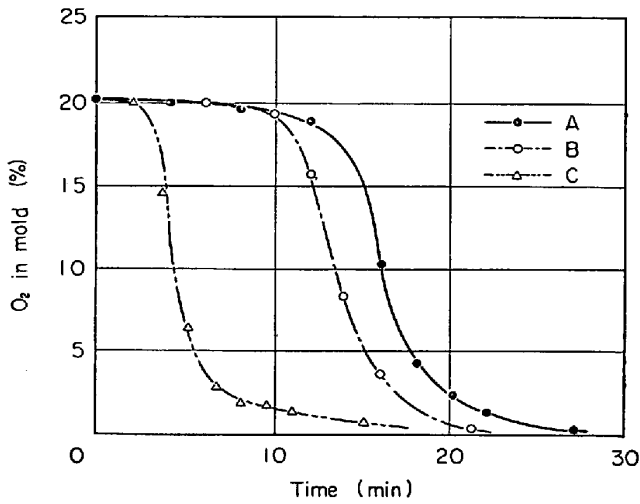


Fig. 2. Purging mold with argon.

本実験の場合は流速 100~120 l/min で 1hr 25 min 計 9.59m<sup>3</sup> 使用した. その t 当たりの使用量は 1.6m<sup>3</sup> となる.

注入時のガス分析結果の一例を Table 2 に示す. なお, ガス採取位置はチャンバーの最上部Aで, 採取量は 500cc, 分析には約 60cc を供した. ここで, CO および CO<sub>2</sub> の発生をみたが, 本実験の場合, 鋳型塗料は塗布していないので, 押湯枠の発熱剤にもとづくものと思われる.

Table 2. Analysis of gas in mold.

Sampling time	Gas kind		
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
2 min after the beginning of pouring	0.7%	1.1%	0.4%
20 sec after the finish of pouring	0	14.0	8.8

Total pouring time 3'33''

2.3 鋼板超音波探傷結果

板厚 30 mm に圧延した鋼板は, 全面, 超音波探傷を行なった. その結果を Fig. 3 に示す. ここで黒くマークした部分は 25 dB より大きな欠陥のある領域を示している.

探傷条件: 周波数 5MC, 振動子径 20 mm, 接触媒質 マシン油, 感度 CRT 50%=25 dB

Heat No 11 は, 1613°C で出鋼し 1538°C で注入した場合の結果である. 若干 25dB 以上の欠陥が発生したが, 一応これをブランクの結果として以後の実験を進めた. このように超音波欠陥の発生は注入温度と密接な関係があり, 前報<sup>10)</sup>で述べたように約 1570°C では欠陥はほとんど発生せず, 約 1540°C あたりがクリティカルな温度でこの温度以下になると急増する. 以後, 超音波欠陥の発生しない下限の温度を適正温度と呼ぶ. Heat No 12 は適正温度で出鋼したけれども, 取鍋でのキリングを

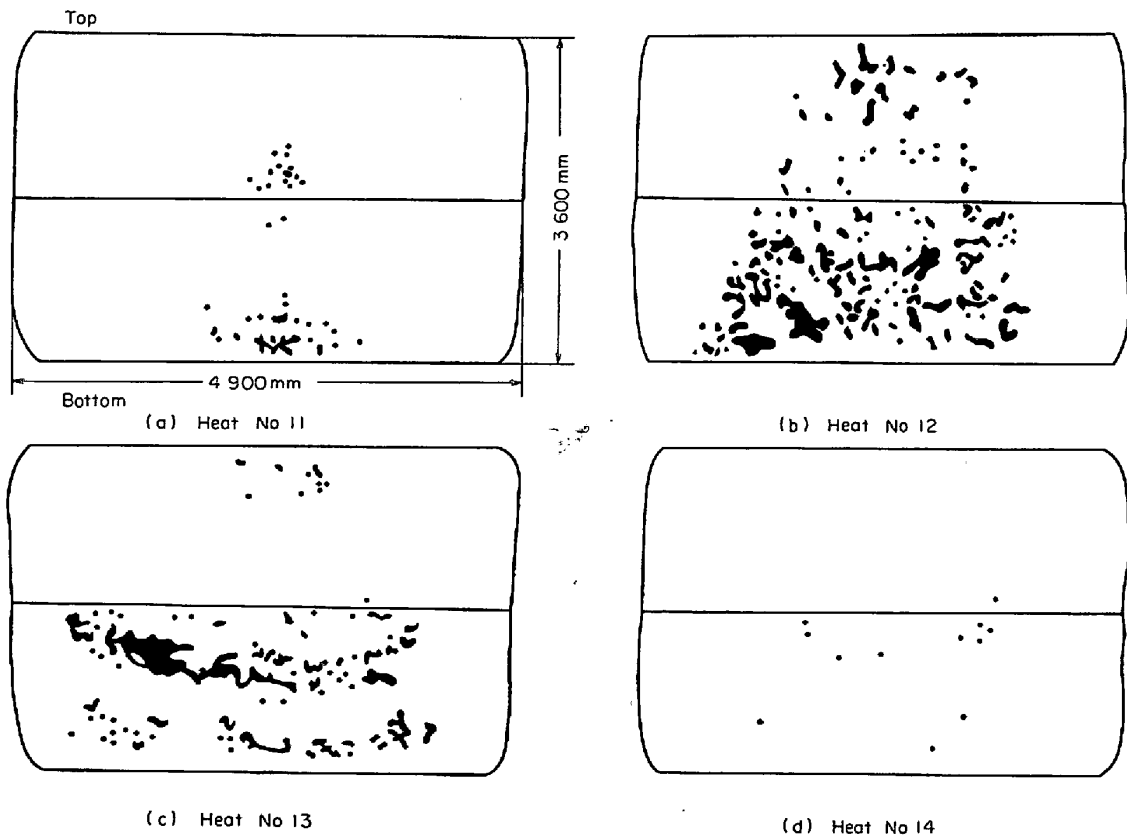


Fig. 3. Distribution patterns of detects in plates by ultrasonic detection.

行なったため、注入温度が1515°Cと適正温度以下になつた場合の結果である。欠陥が底部より頭部にかけて多量に発生している。

Heat No 13 は注入時の空気酸化に着目してアルゴン雰囲気注入をした場合の結果である。やはり超音波欠陥が発生した。すなわち、普通の耐火材を使用する造塊法では、適正注入温度以下で注入すると、アルゴン雰囲気でも欠陥を防ぐことができないということである。しかし、Heat No 14 の結果は、低温注入を行なつても耐火物の溶損がなくまた注入時の空気酸化もなければ、超音波欠陥すなわち大型介在物はほとんど発生しないという重要な結果を示している。

#### 2.4 大型介在物の起源に関する考察

前報<sup>19)</sup>で述べたように、高温注入を行なうと超音波欠陥はほとんど発生しない。しかし、これは高温注入した場合介在物が全くないということではない。第3章の切断鋼塊の調査で述べるように高温注入したAlキルドの場合は群落 $Al_2O_3$ 、Siキルドの場合は100 $\mu$ 以下の小型介在物が発生している。ただ高温注入の場合に発生するこの程度の介在物また分布状態であれば、実用上超音波欠陥としては問題にならないということである。つまり、欠陥として問題になるのは介在物のなかでもいわゆる大型介在物である。

さて、介在物の生成に関してもつとも大きな問題は、この大型介在物が1次脱酸生成物であるのか(溶鋼中ですでに異相として析出していた介在物がトラップされたのか)、あるいは2次であるのか(凝固時に析出生成したのか)ということであろう。平衡論的な計算によれば、Al 0.02%を含む本溶鋼の平衡酸素濃度は1600°Cで約0.0003%であり、このように低い酸素濃度によつて低温注入の場合の大型介在物の生成を説明することは困難である。しかし、泉田<sup>21)~23)</sup>は凝固した鋼の介在物を検鏡した結果、樹間濃縮型であることより、溶鋼中では脱酸元素と酸素は過飽和に溶解し、凝固した鋼に見出されるすべての介在物は凝固時に析出したものであるとしている。これに対しては多くの反論となる実験結果が示されている。宮下<sup>24)</sup>は<sup>31</sup>Siを用いて溶鉄中の溶解酸素と介在物中の酸素を区別して定量し、溶解酸素とSiはほぼ平衡関係を保ち、脱酸初期に酸化物が生成することを示している。また、後藤ら<sup>25)</sup>は、酸素濃淡電池により起電力を測定して、脱酸剤投入時瞬時にして酸素ポテンシャルが急減することを示している。同様な結果をFISCHER<sup>26)</sup> DUCKWITZ<sup>27)</sup>も報告している。一方、向井ら<sup>28)</sup>は脱酸反応帯のモデル実験により、介在物の分布密度と溶鉄の飽和酸素濃度との酸素バランスから凝固

時に生じたものであるという可能性を否定している。

これらの諸実験結果より判断すると、脱酸元素と酸素が極端に過飽和に溶解して、酸素が凝固時にのみ介在物として析出するというモデルは非常に理解しにくい。

たとえば、後述する第3章、および4章の筆者らの実験結果でも、樹間濃縮説をとると大型介在物の発生が冷却条件によつてなぜ異ならなければならないのか説明が困難である。すなわち、脱酸元素と酸素が過飽和に溶解して凝固時に析出したとすると、別報<sup>29)</sup>に示す計算のように凝固速度が大きいほど、短い凝固距離で介在物は析出することになる。この結果介在物は小型化するはずであるが、実際は大型介在物が多発するという実験結果をえており矛盾する。また、冷却条件が一定の場合、高温注入するほど大型介在物が少なくなるという実験結果の説明も困難である。すなわち、高温注入ほど酸素の溶解度は大きいわけであるから凝固時に析出する介在物の量は多く、溶解酸素がより少ない低温注入の場合に大型介在物が発生するのであれば高温注入の場合も発生してよいはずである。また、低温注入の場合についても、溶解元素の濃化がもつとも著しい最終凝固位置すなわち鋼塊頭部に偏析係数の大きいP、Sは偏析するのに対し、同様に偏析係数の大きい酸素がなぜ鋼塊底部側に偏在しなければならないのかということである。

筆者らは凝固時の介在物の生成を全面的に否定するものではない。別報<sup>29)</sup>の計算のように、当然、偏析係数の大きい酸素は凝固時界面に濃化し介在物として析出するものと思われる。たとえば、濃化によつて核生成のエネルギーの高い $Al_2O_3$ は群落状に析出する<sup>30)</sup>など当然考えられる。ただ、凝固時の濃化によつて生成する介在物はあくまでもマイクロ介在物で、マクロ介在物の生成とは別個のものではなからうかということである。

以下、大型介在物の起源について、溶鋼中ですでに存在していた介在物が凝固条件との関係で浮上分離することができずトラップされたという立場で考察を進めることにする。

前述したように超音波欠陥の発生の程度は注入温度に著しく影響され、欠陥が発生しないクリティカルな適正温度が存在する。Heat No 11は適正温度より若干低い温度で出鋼し注入したために、軽微な欠陥が発生したものである。また、前報<sup>19)</sup>で明らかにしたように適正温度以上で出鋼すれば介在物浮上のための取鍋キリングはとくに必要としない。すなわち、大型の製鋼炉で溶製した溶鋼全部を注入し終わるためには、出鋼後の取鍋内溶鋼は当然かなりの過熱を必要とする。ここで出鋼直後の取鍋内溶鋼には介在物が増加することが報告されてい

る<sup>31)</sup>が、前報の結果より判断すると、このような過熱溶鋼中大型介在物は非常にはやく浮上するものと判断される。溶鋼温度が適正であれば、取鍋内溶鋼中介在物の浮上除去は時間に対して二次曲線的で、きわめてはやいという同様な報告が PLÖCKINGER<sup>32)</sup> や HULTGREN<sup>31)</sup> によつてもなされている。しかし、Heat No 12 のように適正温度で出鋼しても、さらにキリングしたことにより定性的には注入前の取鍋内溶鋼は Heat No 11 よりは清浄な溶鋼がえられたであろうけれども、大気中で低温注入すると大型介在物が多発する。すなわち、出鋼温度よりは注入温度がより重要である。

以上の結果より判断すると、溶鋼温度が低下してくる造塊作業の末期に介在物の源を発生させることが問題であると思われる。すなわち、溶鋼がノズルを離れて以降いわゆる注入時の空気酸化が問題である。この空気酸化に関しては多くの研究があり<sup>21)23)33)34)</sup>、また不活性雰囲気造塊を行なうと地疵や介在物が減少することが報告されている<sup>35)~37)</sup>。

ERICSSON<sup>34)</sup>は、大型介在物の大部分は注入時の空気酸化に起因し、80%におよぶことがあるとしている。第3の実験条件は、空気酸化の影響を除くため注入雰囲気アルゴンとした。しかし、底部に欠陥が発生した。

この場合の介在物の源として、まず溶損耐火物が考えられる。溶損耐火物に関しては、主要な源にならないとする ERICSSON<sup>34)</sup> の報告もあるが、<sup>95</sup>Zr、<sup>45</sup>Ca をトレーサーに用いた斎藤ら<sup>6)</sup>の実験によれば、鋼塊中非金属介在物のうち約9%が造塊用耐火物を源としていると述べている。また、同じく放射性アイソトープを用いた測定によれば<sup>38)~43)</sup>、4~20%と報告されている。このため、ノズル、ストッパーヘッド、スリーブ、取鍋内張りに難溶性の60% ZrO<sub>2</sub> 煉瓦<sup>44)</sup>を用い、キリング後アルゴン雰囲気注入を行なつた。

なお、大型介在物中に Ca が存在することが認められているので<sup>45)</sup>、実験に先だち、前回造塊時に取鍋内張り煉瓦表面に付着したスラグはできるだけ剝離除去した。

この介在物中の CaO については <sup>45</sup>Ca を用いた宮川ら<sup>46)</sup>の研究があり、約8%が鋼滓を源とし、そのうち30

~40%が取鍋付着物としている。また、ERICSSON<sup>34)</sup>および SAMARIN ら<sup>39)</sup>の結果によれば、スラグは高度な酸素含有量にはならないとしている。

筆者らの実験でも第3章で述べるように、大型介在物から Ca が検出されることがあつた。しかし、介在物中の Ca 濃度とスラグ中の Ca 濃度より計算されるマテリアルバランスから、大型介在物の起源をすべてスラグに求めることはできない。むしろ空気酸化生成物、溶損耐火物などを主体とする介在物へ残存スラグ微粒子が融合したものと判断される。

難溶性の取鍋煉瓦を使用した Heat No 14 は、ほとんど欠陥が発生していない。このことは適正温度で出鋼して、注入時に空気酸化がなくまた耐火物の溶損もなければ、低温注入を行なつても大型介在物はほとんど発生しないということである。

本実験結果は、また、溶解酸素のみでは超音波欠陥のもとになる大型介在物にはならないということも示している。

以上、適切な精錬を行なつた場合の大型介在物の主要な源は、注入時の空気酸化生成物と溶損した造塊用耐火物であると判断される。

### 3. 6 t 扁平鋼塊中大型介在物の分布について

DICKENSON<sup>2)</sup>をはじめ SALMON COX<sup>47)</sup>、成田ら<sup>48)</sup>はキルド鋼塊を切断して介在物の分布を調査し、一般に底部自由晶帯に介在物が多いことを報告している。しかし、筆者らは注入温度の差により超音波欠陥の発生が著しく異なる結果をえたので、低温注入・高温注入両鋼塊の大型介在物の分布がどのように異なるのか、また、凝固組織との関係はどうなっているのか、鋼塊を切断して調査した。

#### 3-1 造塊条件

注入温度の高低と、Al 添加の有無により4条件を決定した。低温注入とはこれまでの実験結果により、鋼板に圧延した場合超音波欠陥が多発する条件であり、高温注入とは無欠陥の鋼板がえられる条件である。4鋼塊の造塊条件および鍋下分析値を Table 3 および 4 に示す。

Table 3. Casting conditions of steel ingots sectioned.

Heat No	Amount of Al added (kg/t)	Method of Al addition	Tapping temperature (°C)	Pouring temperature (°C)	Temperature of stool and mold	Inner dia. of nozzle (mm)	Pouring rate (mm/min)
15	0.47	In ladle	1 579	1 500	Room temp.	40	481
16	0.62	In furnace	1 657	1 565	110°C	〃	600
17	None	—	1 577	1 518	Room temp.	〃	481
18	None	—	1 662	1 567	110	〃	524

Table 4. Chemical composition of molten steel (%).

Heat No	C	Si	Mn	P	S	sol Al
15	0.15	0.29	1.32	0.013	0.010	0.025
16	0.18	0.30	1.23	0.017	0.011	0.030
17	0.15	0.31	1.25	0.009	0.008	—
18	0.15	0.25	1.23	0.012	0.009	—

Heat No 15, 16 は Al を添加した Al-Si-Mn キルド鋼 (以後 Al キルド鋼と略称) で, 17, 18 は Al を添加していない Si-Mn キルド鋼 (以後 Si キルド鋼と略称) である. また, Heat No 15, 17 は低温注入を, 16, 18 は高温注入を示している. 5 t 電気炉で高温および低温出鋼した溶鋼を, 取鍋キリングすることなく直ちに 6 t 扁平鑄型に上注ぎ注入した.

3.2 地 疵

凝固後の鋼塊は Fig. 4 に示す要領で, 中心軸を含んで長辺方向および短辺方向にそれぞれ縦断した. 切断面は表面をバフで研磨し 0.5 mm 以上の地疵を大きき別に測定した. 長辺面の結果を Fig. 5 に示す.

① Al キルド鋼塊

高温注入, 低温注入とも 4 mm 以下の地疵がかなり見い出された. 地疵の存在位置は高温注入の場合は鋼塊の高さ方向で中央部より頭部にかけて, そして幅方向に

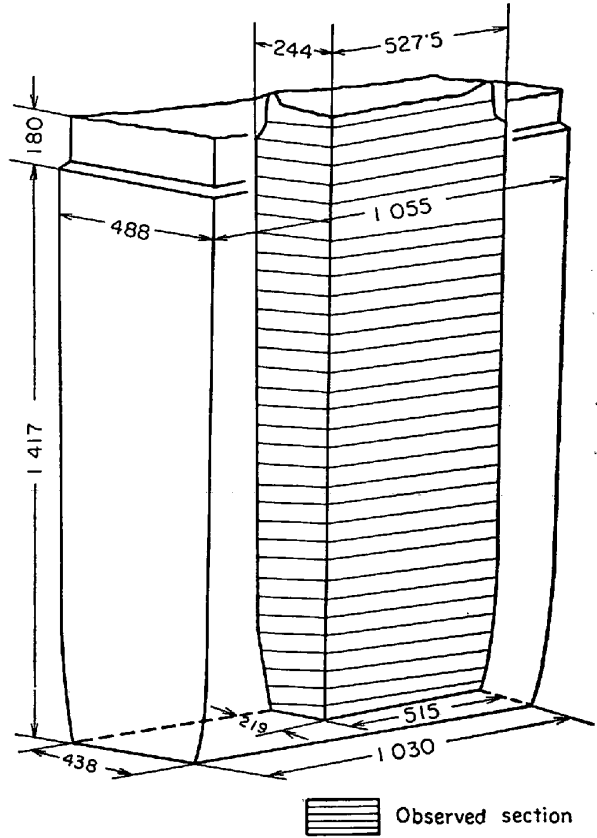


Fig. 4. Cutting section of ingot.

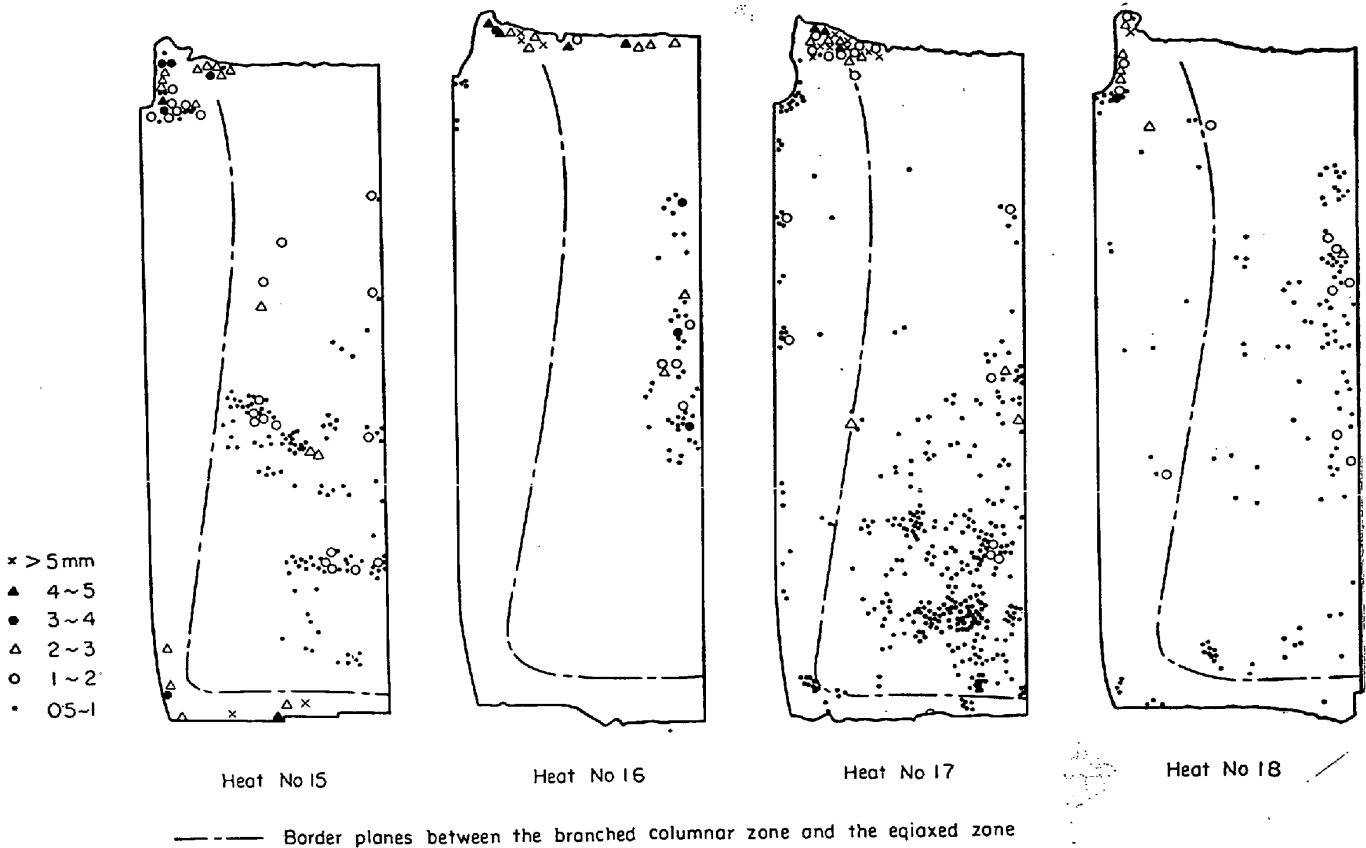


Fig. 5. Distribution of sand marks in various steel ingots (Left half of longitudinal section).

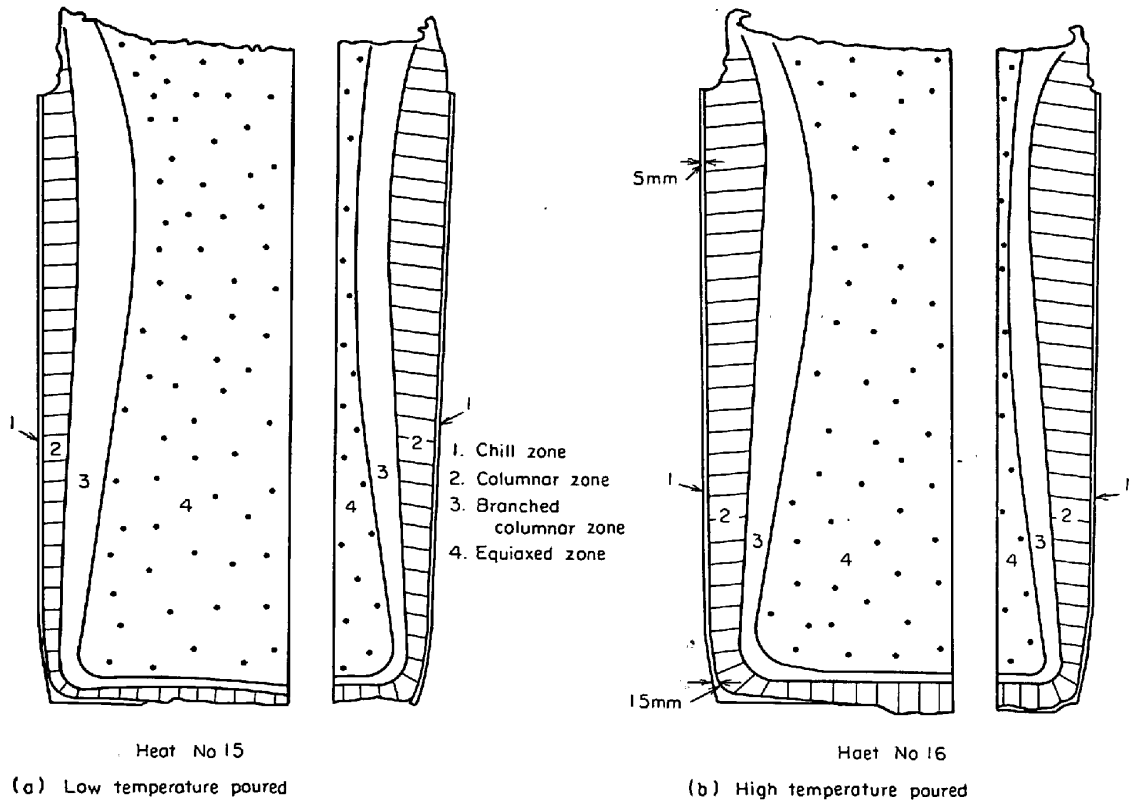


Fig. 6. Sketches of the macro-structure of ingots.

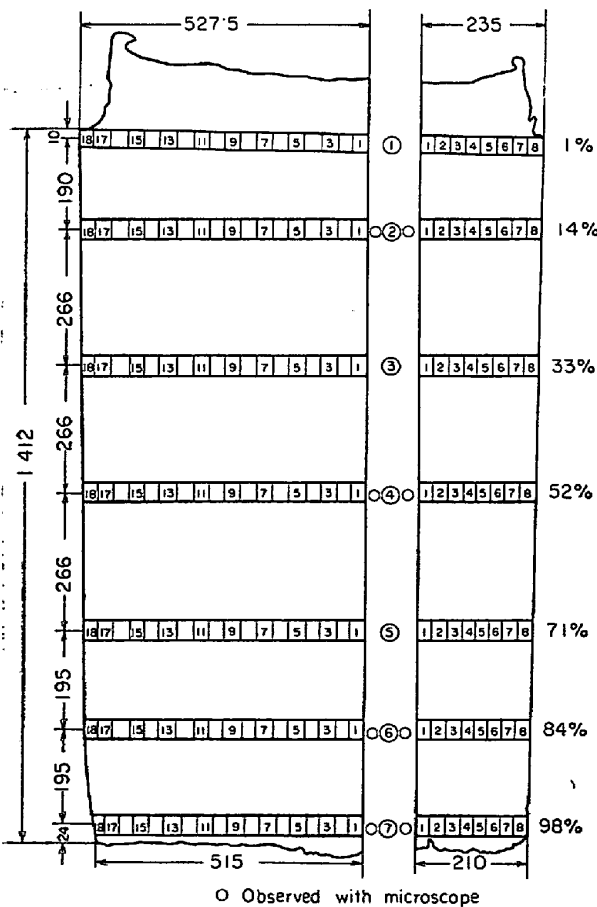


Fig. 7. Sampling positions on longitudinal sections of ingot.

対しては中心部に多い。これは内面の状況よりして給湯不足にもとづく shrinkage porosity と判断される。一方低温注入の場合は全体的に存在しており、その拡がりには高温注入の場合より大きい。そして頭部には shrinkage porosity もあるが、底部になると介在物にもとづく不定形の地疵が多数見いだされた。

② Si キルド鋼塊

高温注入は Al キルドとほとんど同様であるが、低温注入の場合は介在物にもとづく地疵が底部自由晶帯全域にわたり見いだされた。また、その形状は Al キルドと異なりほとんどが球形で最大 2 mm に達するものがあつた。

なお、押湯部の地疵には気泡にもとづくものもかなりあつたが、Fig. 5 には地疵として記録されている。

3.3 凝固組織

地疵調査後の鋼塊は 15% 過硫酸アンモン水溶液によりマクロ腐食を行なつた。Al キルド鋼塊 Heat No 15, 16 の凝固組織のスケッチを Fig. 6 に示す。なお、Si キルドの場合も Al キルドとほとんど同様であつたので記載は省略する。

柱状晶の長さおよび大きさは、長辺側、短辺側とも高温注入のほうが低温注入より大きい。また、短辺側の頭部ではほとんど両者とも中心部分まで柱状晶が伸びてい



る。これから判断すると、低温注入の場合の介在物にもとづく鋼塊底部の地疵は、ほとんどが自由晶帯に位置している。

また、鋼塊底部の自由晶はいわゆる粒状晶で、低温注入のほうが高温注入に比較してきわめて微細化しているのが特徴的であつた。

3.4 各種試料採取位置

鋼塊から検鏡，介在物化学分析，酸素分析試料を採取した。試料の所定採取位置を Fig. 7 に示す。

なお，各試料にはつぎに示す記号をふり，検鏡は○印をふつた段のみを行なつた。

- 高さ方向 1, 14, 33, 52, 71, 84, 98% 部
- 頭部より底部へ ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦
- 幅方向 長辺側 中心より縁部へ 1 → 18
- 短辺側 " 1 → 8

このほか，低温注入鋼塊の地疵多発部からも試料を一部採取し調査した。

3.5 介在物検鏡

介在物の分布状態を調査するため光学顕微鏡により大きさ別および形態別の分類を行なつた。分類はつぎの基準にしたがつた。

- (1) 顕微鏡倍率 60倍

- (2) 被検面積 3.0×2.0 の 6.0cm<sup>2</sup> (全面)

- (3) 大きさ別分類

50~100 μ の数を個/cm<sup>2</sup> で表わす

100~200 μ //

200~300 μ //

300~500 μ //

500~1 000 μ //

1 000 μ < //

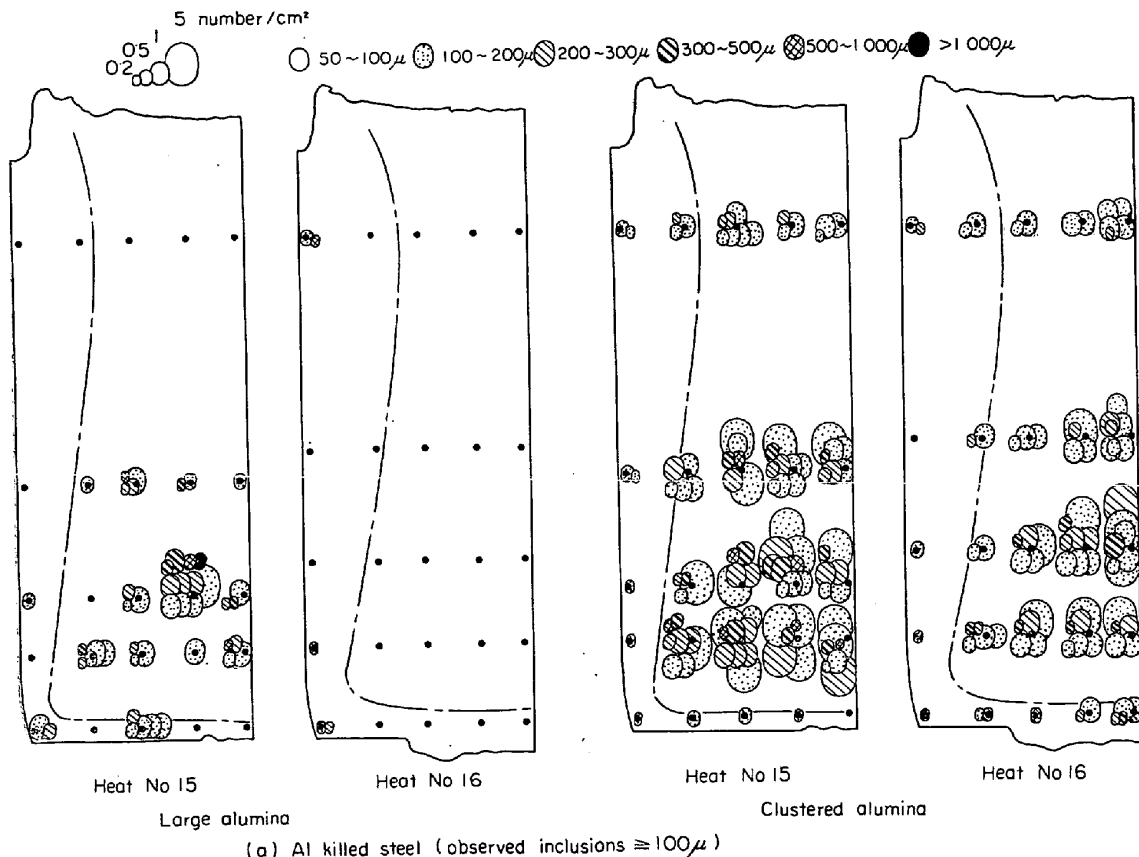
Al キルドは 100 μ 以上について測定した。

- (4) 形態別分類

Si キルドの場合，ほとんど球形介在物であるので形態別の分類は行なわなかつたが，Al キルドの場合，つぎの4種の形態別の分類もあわせて行なつた。

- i) 不定形大型介在物 (長さ>100 μ, 幅>50 μ)
- ii) 球形大型介在物 (直径>100 μ)
- iii) 針状，板状介在物 (長さ>100 μ, 幅<50 μ)
- iv) 群落介在物 (介在物1コの大きさ<100 μ でその集まりの拡がり>100 μ)

ここで表現は便宜上，i) および ii) を大型介在物，iii) および iv) を群落介在物とした。また，群落介在物は集団が 100 μ 以上離れている場合は別個の集団として算出した。



(a) Al killed steel (observed inclusions ≧ 100 μ)  
 Fig. 8. Distribution of non-metallic inclusions on longitudinal sections.

以上の基準にしたがつて測定した結果を Fig. 8 に、また介在物の顕微鏡写真を Photo. 1~4 に示す。介在物の分布に関してこれらの結果を整理するとつぎのようになる。

### 3.5.1 Al キルド低温注入鋼塊 (Heat No 15)

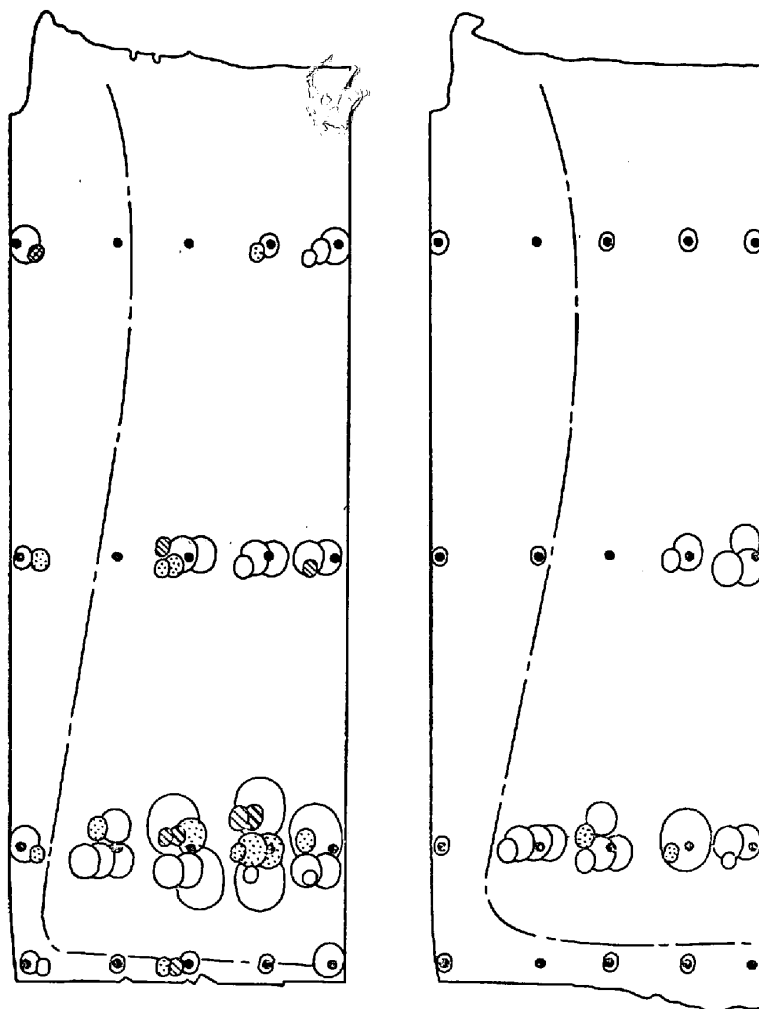
短辺側では  $100\mu$  以上の大型介在物は頭部、中部にはみられず、底部中心に集中し ( $1.5\text{コ}/\text{cm}^2$ )、その範囲は自由晶および肥大晶部である。また表層直下には球形 Mn-silicate が存在する。

群落  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は頭部では高温注入より少ないが、中部、底部に向かうにつれ急増する。とくに底部の自由晶および肥大晶部が多く ( $10\text{コ}/\text{cm}^2$ )、大きな群落では  $500\mu$  を越すものも存在する。

表面部に近づくとつれ、数、大きさとも減少する。底部より 2% の位置では群落  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はほとんどみられなかつた。

長辺側では大型介在物は頭部にはなく、中部、底部になるにつれ多く存在する。とくに底部の地疵部 (76% 部) を採取した試料では  $14\text{コ}/\text{cm}^2$  にも達するものもあり、最大は  $1400\mu$  であつた。この位置は多発域がやや中心よりずれていたが、84% 部では多発域が中心側より 2/3 までおよんでおり、いずれも自由晶帯に属する。

群落  $\text{Al}_2\text{O}_3$  も頭部は少なく、中部、底部に多い。大型介在物多発域はとくに多く ( $15\text{コ}/\text{cm}^2$  以上)、かつ、大きな拡がりをもつものもあつた。底部より 2% の位置は群落  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はみられなかつたが、球形の Mn-silicate が存在する。



Heat No 17

Heat No 18

(b) Si killed steel (observed inclusions  $\geq 50\mu$ )

----- Border planes between the branched columnar zone and the equiaxed zone

Fig. 8. Distribution of non-metallic inclusions on longitudinal sections.

### 3.5.2 Al キルド高温注入鋼塊 (Heat No 16)

短辺側では全体を通じて  $100\mu$  以上の大型介在物は、鋼塊表皮直下に球形の Mn-silicate が若干存在するほかはほとんどみられなかつた。

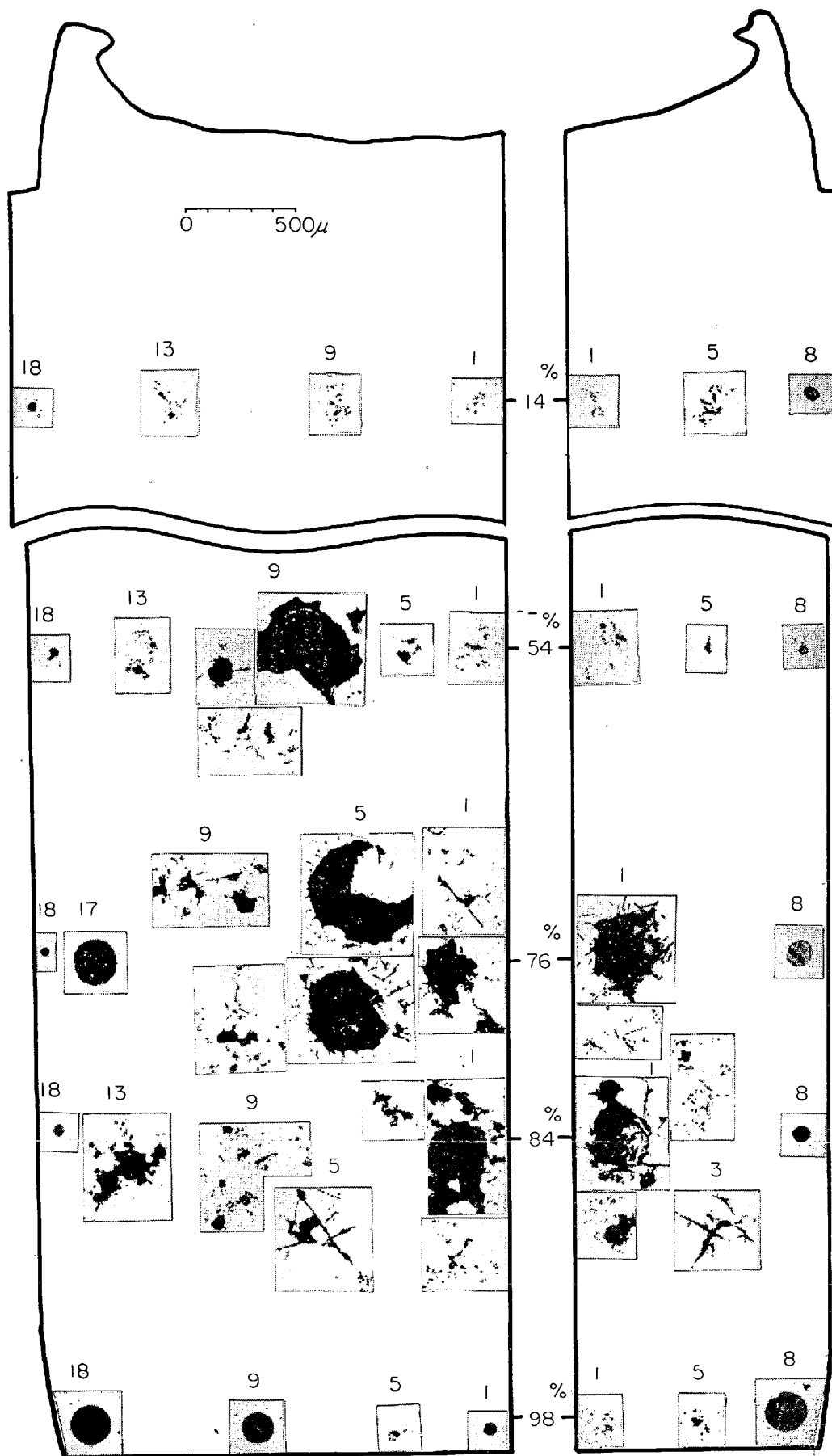
$100\mu$  以上の拡がりをもつ群落  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は低温注入にくらべ少なく、 $300\mu$  以上はほとんどない。高さ方向では底部が多く、底部の 98% の位置においても若干みられた。鋼塊厚さ方向では自由晶および肥大晶部に多く ( $4\text{コ}/\text{cm}^2$ )、柱状晶部は少ない。

長辺側では大型介在物は表皮直下に Mn-silicate が 2, 3 みられるほかはほとんどない。底部の Mn-silicate は中心側に近づくとつれ、板状の結晶が析出し  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が増している。

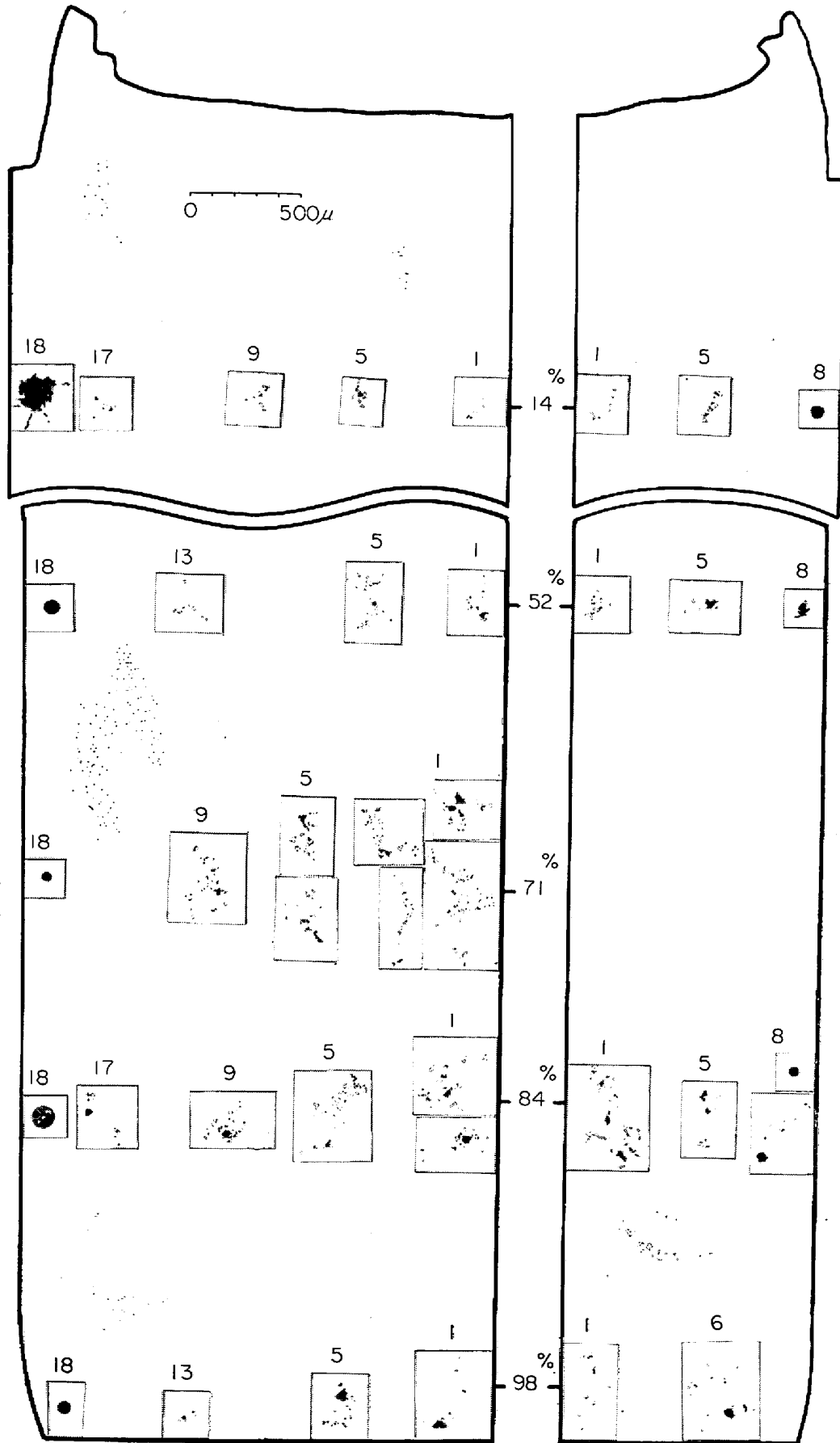
群落  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は頭部では少なく ( $2.5\text{個}/\text{cm}^2$ )、中部、底部に向かい増加する。底部では、 $300\mu$  を越すものもあり、幅方向では自由晶帯に属する中心側より 1/2 まではかなり多い ( $10\text{コ}/\text{cm}^2$ )。短辺と同様に柱状晶部になると減少する。

### 3.5.3 Si キルド低温注入鋼塊 (Heat No 17)

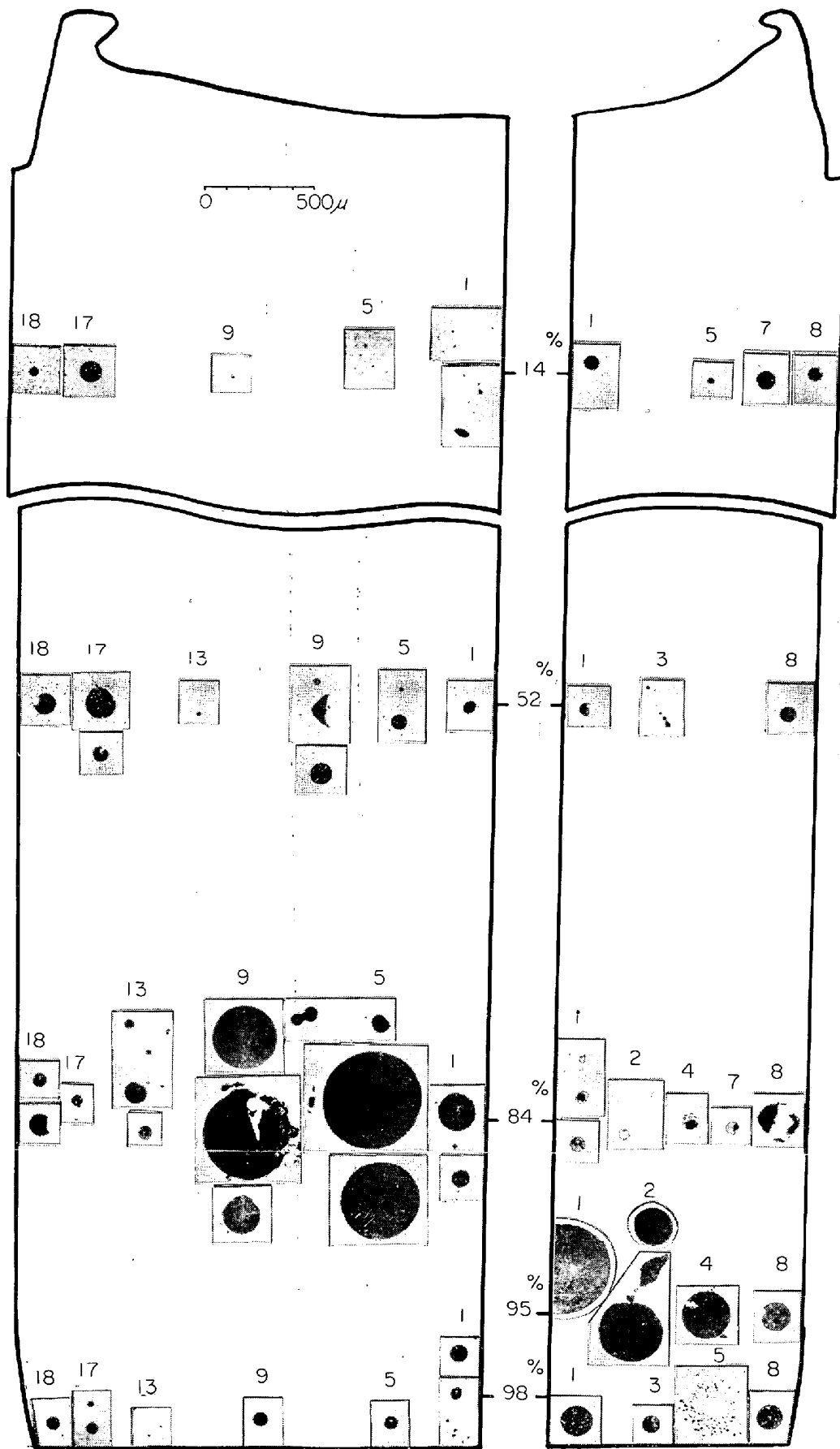
短辺側では  $100\mu$  以上の大型介在物は底部自由晶帯の地疵発生部に集中しており ( $6\text{コ}/\text{cm}^2$ ) 最大  $560\mu$  に達した。一方、その他の位置ではほとんどみられなかつた。50~ $100\mu$  の介在物も底部自由晶帯に多くみられる。頭部側では自由晶帯よりむしろ縁部側の



Low temperature poured (Heat No 15)  
 Photo. 1. Distribution of non-metallic inclusions in Al killed steel ingot.

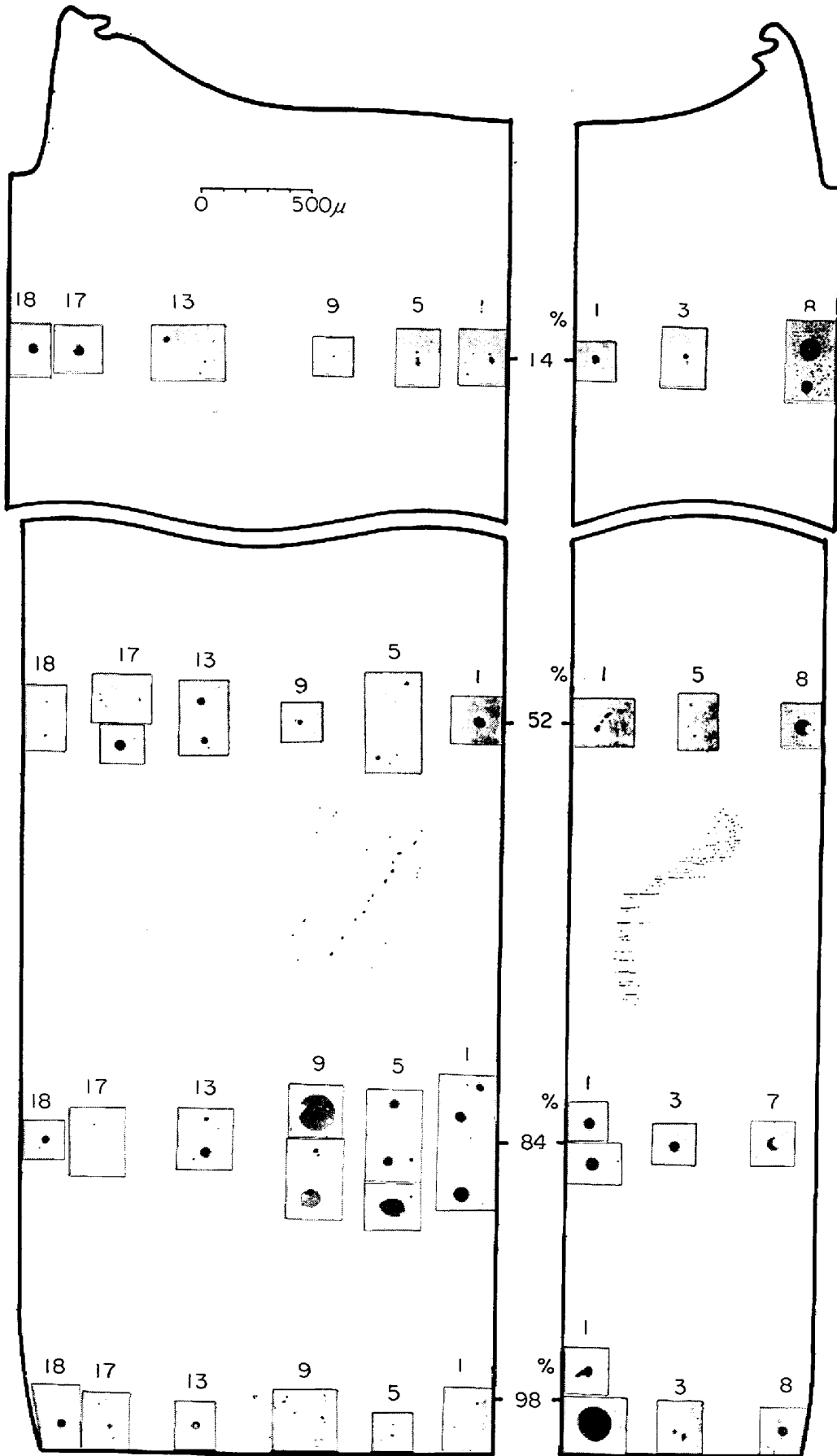


High temperature poured (Heat No 16)  
 Photo. 2. Distribution of non-metallic inclusions in Al killed steel ingot.



Low temperature poured (Heat No 17)

Photo. 3. Distribution of non-metallic inclusions in Si killed steel ingot.



High temperature poured (Heat No 18)  
 Photo. 4. Distribution of non-metallic inclusions in Si killed steel ingot.

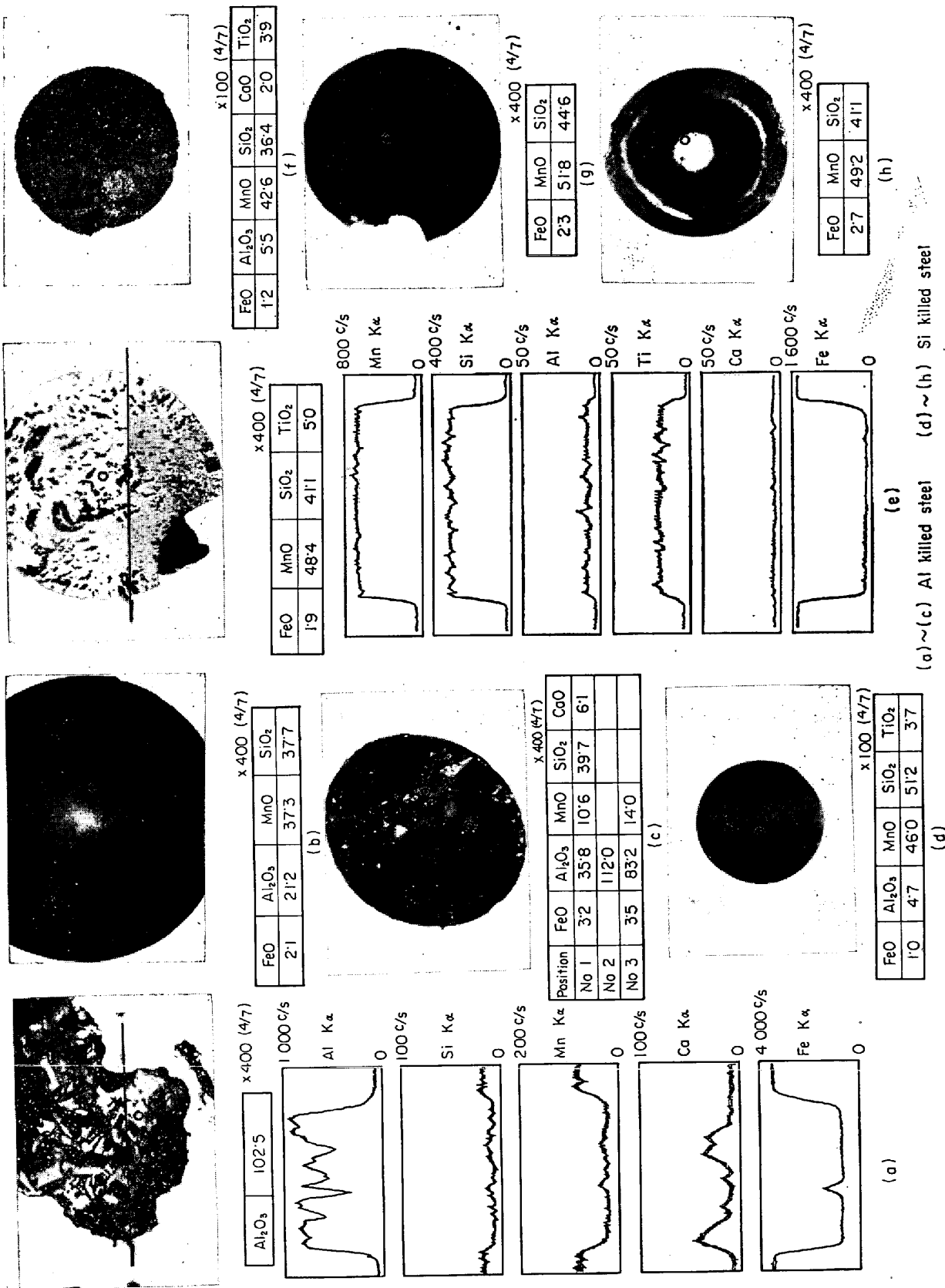


Photo. 5. EPM-analysis of large non-metallic inclusions in killed steel ingots.

ほうがやや多い。

長辺側も短辺側とだいたい同様な傾向を示しており、 $100\mu$  以上の大型介在物は頭部・中部にはあまり存在せず底部自由晶帯に多数存在する。また分布の傾向として大型介在物の存在する自由晶帯には、 $10\mu$  以下の微小介在物は少なく、縁部および柱状晶帯では微小介在物が多く存在している。

#### 3.5.4 Si キルド高温注入鋼塊 (Heat No 18)

短辺側では、 $100\mu$  以上の大型介在物は縁部に 2, 3 存在するほかはほとんどみられなかつた。 $50\sim 100\mu$  の介在物も全体的に少ないが、底部自由晶帯が他とくらべて若干多い。

長辺側では  $100\mu$  以上の介在物は底部自由晶帯に 2, 3 存在するほかはみられない。 $50\sim 100\mu$  についても短辺側と同様に底部自由晶帯が他とくらべて多くなっている。これについては、大型介在物がほとんど発生しなかつた Al キルド高温注入鋼塊の、いわゆる沈殿晶部に群落  $Al_2O_3$  が多く、酸素分析値も他の部分より若干高い値を示していることと傾向的に一致する。

#### 3.6 介在物の EPMA による定量分析

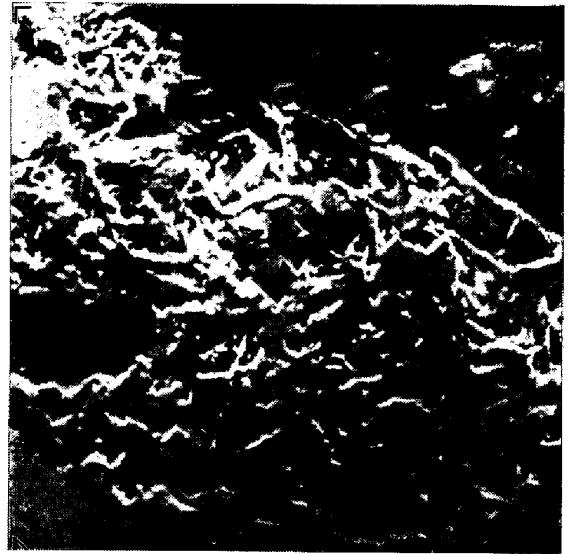
低温注入鋼塊中の代表的介在物について EPMA による定量分析を行なつた。その結果を Photo. 5 に示す。定量箇所は写真中○印で示している。なお、加速電圧 25 kV, X線取出角  $56^\circ$ , 吸収効果の補正は BIRKS の方法で行なつた。

##### 3.6.1 Al キルド鋼塊

Photo. 5 (a) は底部自由晶帯のもつとも代表的な大型介在物である。非常に  $Al_2O_3$  が高く、Si, Mn について線分析も行なつたがほとんど検出されなかつた。この高  $Al_2O_3$  大型介在物を走査型電顕で観察した結果を Photo. 6 に示す。スケルトン状に  $Al_2O_3$  が生成しているのがわかる。一方、これに対して凝固のはやい鋼塊表皮直下には、(b) に示すような  $Al_2O_3$  を含んだ Mn-silicate の球形単相介在物や、(c) のように  $Al_2O_3$  が析出した球形介在物が見い出された。なお、この鋼塊表皮直下の球形大型介在物は高温注入の場合にも同様に見い出された。このように Al キルド鋼塊の場合は、底部自由晶帯の大型介在物と表皮直下のものとは、形状、組成、組織とも著しく異なることが特徴的であつた。

##### 3.6.2 Si キルド鋼塊

底部自由帯にもつとも多く見い出される介在物は Photo. 5 (d), (e), (f) に示す不透明の Mn-silicate である。一方、表皮直下には (g) に示す不透明の Mn-silicate のほかに (h) に示すグラスシーなものも見い出された。これら介在物の線分析を行なつたが結果の一例を



×400 (3/4)

Photo. 6. Scanning electron micrograph of aluminous inclusion.

(e) に示す。ロゼットシリカの析出している (g) 以外はだいたい均質である。また、 $MnO/SiO_2$  の重量比は、鋼塊の表皮に近い (g), (h) はほぼ 1.2 であり、より中心部に位置する (d) は 0.9 を示した。

#### 3.7 酸素分析

所定位置より試料約 1g を採取し、真空溶融法により分析した。その結果の概略はつぎのとおりである。

##### 3.7.1 Al キルド鋼塊

低温注入の Heat No 15 は、頭部は  $40\sim 50$  ppm で高温注入とほとんど同じ値を示しているが、底部にいくにしたがつて高くなつており、とくに短辺側の底部および長辺側の介在物にもとづく地疵発生部（自由晶帯に位置する）では  $100\sim 300$  ppm と異常に高くなっている。また、縁部は高温注入と同様その内側に比し若干高めである。一方、高温注入の Heat No 16 は全体的に  $40\sim 50$  ppm の値を示し、沈殿晶部が  $50\sim 70$  ppm と若干高い値を示している。この部分は Photo. 2 に示すように群落  $Al_2O_3$  の存在している部分で群落の小介在物に起因すると思われる。

##### 3.7.2 Si キルド鋼塊

低温注入した Heat No 17 の頭部は  $40\sim 70$  ppm で Si キルドの高温注入とほとんど同じであるが、底部の地疵部では  $100\sim 200$  ppm と高い値を示した。地疵部の値は Al キルドの場合とだいたい同様である。一方、高温注入の Heat No 18 は全体的には  $40\sim 70$  ppm であり、一部表層部および底部自由晶帯が高く  $90$  ppm を示した。すなわち、Al キルドの高温注入よりはやや高めである。



### 3.8 考察

#### 3.8.1 大型介在物の分布について

Al キルド, Si キルド両鋼塊とも高温注入すると, 100  $\mu$  以上の大型介在物は表皮直下を除いてほとんど発生していない。これは, 高温注入の場合が鑄型内に持ちこまれた介在物量が少なかったかという点と必ずしもそうでない。すなわち, 前章で明らかにしたように注入時の空気酸化生成物, 溶損した造塊用耐火物は大型介在物の主要な源であり, そしてこの溶損耐火物のひとつであるノズルの溶損量は, 本実験の場合口径 40 mm  $\phi$  にたいして, 低温注入平均約 2 mm, 高温注入約 4 mm と高温注入のほうが大きい。また同様な結果は齋藤ら<sup>6)</sup>によつて報告されている。さらに, 注入時の空気酸化も速度論的には高温ほどはやいと考えるのが常識的であろう。溶解酸素についても, 高温注入の場合ほど大きく, Si キルドの場合は著しい。

このように考察を進めてくると, 高温注入鋼塊の場合, 鑄型内に持ちこまれた介在物は, 凝固のはやい鋼塊表面層部を除いて凝固が進行してくる以前に浮上したものと判断される。

一方, 大型介在物が発生した低温注入鋼塊では, その発生位置は鋼塊底部であり, さらに, 柱状晶帯は鋼塊底部でも少ない。このように大型介在物の発生は凝固条件と密接な関係があり, 大型介在物の底部自由晶帯への集積機構を解明するためには, 鋼塊の凝固過程をより総合的に究明していく必要がある。これについては, 稿を改めて述べる<sup>29)</sup>。

#### 3.8.2 大型介在物の組成について

低温注入した Si キルド鋼塊中の大型介在物の形態は位置によつて, 透明な Mn-silicate あるいは不透明なものというように異なっている。しかし, 脱酸反応を支配している脱酸元素の酸化物と, その他の脱酸元素の酸化物との重量比は (Al キルドの場合は  $(\text{SiO}_2 + \text{MnO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ , Si キルドの場合は  $\text{MnO} / \text{SiO}_2$ ), Al キルドの場合は位置によつて著しく異なるのに対し, Si キルドは Al キルドほど差がない。このことは, Si キルドの場合の溶鋼成分と介在物組成との関係は, Al キルドにくらべてより平衡に近くなっているのではないかと考えられる。以下, 溶鋼組成と平衡する介在物組成について検討する。

介在物組成と溶鋼成分との平衡関係を論じたものには大久保ら<sup>40)</sup>の研究がある。同氏はリムド鋼の場合について, 介在物組成を基準にして介在物と平衡する溶鋼成分を計算しだいたい平衡関係が成立していることを報告している。またミクロン・オーダーの介在物になれば, 無限面積の鋼滓と同様に扱うことが可能であることも示し

Table 5. Mean concentration of each element in Si killed steel ingot (High temperature poured) (%).

C	Si	Mn	P	S	N	O
0.17	0.25	1.30	0.015	0.007	0.01	0.0057

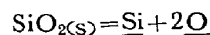
ている。

筆者らの Si キルド鋼の場合, 低温注入を行なうとトラップされた介在物のために鋼塊底部は場所により酸素が著しく高くなるので, 脱酸元素と溶解酸素間の平衡関係を論ずることは困難である。しかし, 比較的清浄な鋼塊がえられた高温注入の場合は, 鋼塊の酸素分析の平均値は 0.0057% を示し, 一方, 溶鋼成分より求めた  $a_{\text{Si}}$  と平衡する酸素濃度は 1550°C において 0.0056% でありだいたい一致している。ゆえにこの値を用いて本 Si キルド鋼の場合の平衡介在物の組成を溶鋼組成を基準にして以下に計算する。なお, 計算は 1550°C でおこない, 1550°C の溶鋼は浮遊介在物を全く含まず, また, 溶解酸素は温度降下, 凝固にさいし全部固体鉄中に酸化物として析出捕捉されたものと仮定する。溶鋼組成は Table 5 に示す高温注入鋼塊の各元素の分析平均値を用いた。

まず, Table 5 より  $\underline{\text{O}}$ ,  $\underline{\text{Si}}$ ,  $\underline{\text{Mn}}$  の活量係数および活量  $f_{\text{O}} = 0.877$ ,  $f_{\text{Si}} = 1.33$ ,  $f_{\text{Mn}} = 1.0$ ,  $a_{\text{O}} = 0.005$ ,  $a_{\text{Si}} = 0.33$ ,  $a_{\text{Mn}} = 1.30$  を算出した。

つぎに, 各酸化物の活量を計算した。

$$(1) \quad a_{\text{SiO}_2}$$



$$\log K = \log a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 = -30720/T + 11.76^{50)} \dots (1)$$

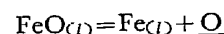
$$\text{at } 1550^\circ\text{C} \quad \log K = -5.1$$

$$\text{ここで, } a_{\text{SiO}_2} = a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 / K$$

上式に  $a_{\text{Si}} = 0.33$ ,  $a_{\text{O}} = 0.0050$  を代入すると  $a_{\text{SiO}_2} = 1.04$  をうる。

$a_{\text{SiO}_2} = 1$  であるので, 本介在物はだいたい  $\text{SiO}_2$  飽和の組成と考えられる。ゆえに以下の計算は  $\text{SiO}_2$  飽和の条件を進める。

$$(2) \quad a_{\text{FeO}} \text{ および } N_{\text{FeO}}$$



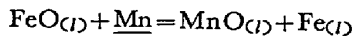
$$\log K = \log a_{\text{O}} / a_{\text{FeO}} = -6150/T + 2.604^{50)} \dots (2)$$

$$\text{at } 1550^\circ\text{C} \quad \log K = -0.77$$

$$(2) \text{式に } a_{\text{O}} = 0.0050 \text{ を代入し } a_{\text{FeO}} = 0.03 \text{ をえた。}$$

ここで  $\text{SiO}_2$  飽和の  $\text{MnO-FeO}$  スラグで  $N_{\text{FeO}}$  が 0.1 以下の場合,  $N_{\text{FeO}}$  と  $a_{\text{FeO}}$  の間にはおおよそ RAULT の法則が成立するので<sup>51)</sup>  $a_{\text{FeO}} = 0.03$  より  $N_{\text{FeO}} = 0.03$  をえた。

$$(3) \quad a_{\text{MnO}} \text{ および } N_{\text{MnO}}$$



$$\log K = \log \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{Mn}}} = 6440/T - 2.9550 \dots (3)$$

$$\text{at } 1550^\circ\text{C } \log K = 0.58$$

(3)式に  $a_{\text{FeO}}=0.03$ ,  $a_{\text{Mn}}=1.30$  を代入し  $a_{\text{MnO}}=0.14$  をうる。

つぎに  $N_{\text{MnO}}$  を求めるわけであるが,  $\text{SiO}_2$  飽和の  $\text{MnO-FeO-SiO}_2$  スラグでの  $a_{\text{MnO}}$  と  $N_{\text{MnO}}$  の関係については Fig. 9 に示す SCHENCK ら<sup>51)</sup>の結果がある。ただここで SCHENCK のデータは,  $a_{\text{MnO}}$  が 0.1 までについてえがかれているので 0.14 まで外挿し, その部分は点線で示した。(この領域はスラグはまだ液体の範囲であるので外挿して求めた) これより  $N_{\text{MnO}}=0.50$  をえた。

$$(4) \quad N_{\text{SiO}_2}$$

$a_{\text{SiO}_2}$  は(1)で求めたようにおよそ 1 になるので便宜上

$$N_{\text{SiO}_2} = 1 - N_{\text{FeO}} - N_{\text{MnO}}$$

によつて求め,  $N_{\text{SiO}_2}=0.47$  をえた。

以上により本介在物組成は

モル分率で  $N_{\text{FeO}}=0.03$ ,  $N_{\text{MnO}}=0.50$ ,  $N_{\text{SiO}_2}=0.47$  %濃度で  $\text{FeO}=3\%$ ,  $\text{MnO}=54\%$ ,  $\text{SiO}_2=43\%$  となる。ここで,  $\% \text{MnO} / \% \text{SiO}_2 = 1.25$  になる。

一方, HEALY<sup>52)</sup>は,  $\text{MnO-FeO-SiO}_2$  の3元系において GIBBS-SCHUHMANNの方法<sup>53)</sup>によつて  $a_{\text{oxide}}$  と  $N_{\text{oxide}}$  との関係をもとめ, さらに各酸化物生成の平衡恒数により

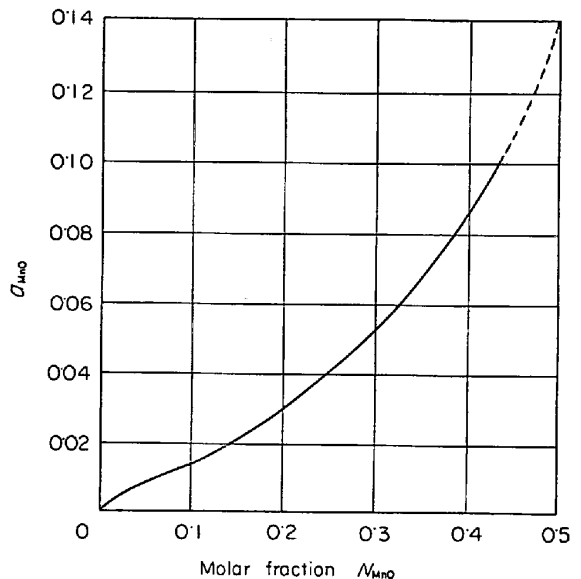


Fig. 9. Activity of MnO in  $\text{MnO-FeO-SiO}_2$  slag saturated with  $\text{SiO}_2$  at  $1540^\circ\text{C}$ .

$a_{\text{oxide}}$  と  $a_{\text{metal}}$  との関係をもとめている。この方法によつて求められた  $\text{MnO-FeO-SiO}_2$  と平衡する溶鋼組成の diagram を Fig. 10 に示す。

同図から本溶鋼組成(図中×印で示す)と平衡する酸化物組成を求めると

$\text{FeO } 4\%$ ,  $\text{MnO } 49\%$ ,  $\text{SiO}_2 } 47\%$  であり, また,  $\text{MnO}/\text{SiO}_2 = 1.04$  となる。

以上の両結果より, Si-Mn キルド鋼において溶鋼成分と介在物組成との間に平衡が成立する場合の  $\text{MnO}/$

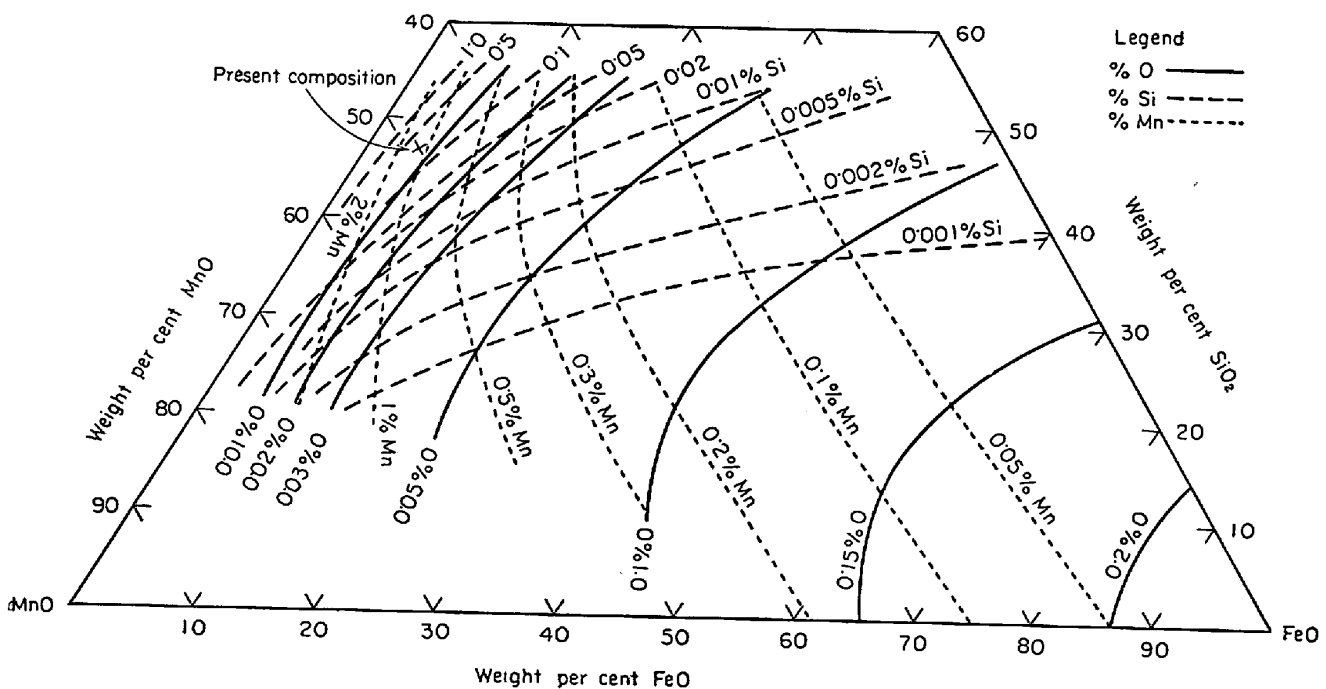


Fig. 10. Metal composition in equilibrium with  $\text{MnO-FeO-SiO}_2$  melts at  $1600^\circ\text{C}$ <sup>52)</sup>.

SiO<sub>2</sub> の値は 1.3~1.0 ということになる。本 Si キルド鋼の介在物組成は、凝固のはやい鋼塊表皮直下で MnO/SiO<sub>2</sub> が 1.2, より長時間溶融状態に保持された鋼塊底部で若干 SiO<sub>2</sub> 濃度が高くなり 0.9 を示している。つまり、表皮直下の介在物は、より長時間溶融状態に保持された底部自由晶帯のものに比較するといくらか低級な酸化物である。しかし、前述したように平衡が成立している場合の MnO/SiO<sub>2</sub> の値にだいたい一致していることから、凝固のはやい表皮直下の介在物においても、平衡に近い組成にまで到達しているものと判断される。

一方、これに対して、低温注入 Al キルド鋼塊の場合は、凝固の著しくはやい鋼塊表皮直下には球形の Mn-silicate が存在し、底部自由晶帯の大型の高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介在物とその組成を著しく異にしている。では平衡介在物の組成はという問題になるが、本 Al キルド鋼の場合の平衡酸素濃度は 1550°C で 0.0001% と計算され、高温注入鋼塊の酸素分析値 0.004~0.005% と著しく異なっている。さらに、本実験の Al 濃度は高温注入鋼塊が 0.030%, 低温注入が 0.025% であるので平衡するスラグ組成は当然 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 飽和と考えられる。しかし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 飽和スラグでの各酸化物の活量とモル分率に関する測定値がないので Si キルドの場合のような平衡計算をすることはできない。ここで、坂上ら<sup>54)</sup>の結果を用いて sol. Al 0.025% の場合の介在物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合を求めると約 80% になる。同氏らの場合溶鋼組成と脱酸生成物との間に平衡が成立していたか否かは明らかでないが筆者らの実験の表皮直下の介在物は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 約 20% であり、少なくとも溶鋼組成よりは非平衡状態にあることは明らかである。そして溶鋼がより溶融状態に長時間保持された中心部に、大型のそしてより平衡に近い高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の介在物が存在することは、溶鋼が溶融状態に保持されている間に介在物が、凝集さらに溶鋼との反応の機会を有したと考えなければならない。この介在物と溶鋼との反応に関しては次章に述べる。

つぎに、これら介在物組成と注入時に発生するスカム組成との関係について述べる。注入時溶鋼表面に浮上してきたスカムを銅棒により採取した。その分析結果を Table 6 に示す。ここで低温注入の場合は、溶鋼表面が凝固した鉄の硬い皮でおおわれて上昇してくるので採取できなかつた。

Si キルドのスカムの組成はだいたい溶鋼との平衡組成であり、低温注入鋼塊に発生した大型介在物の組成ともだいたい類似している。このことから鋼塊に発生する大型介在物はスカムとなつて浮上除去されるべき介在物が（この介在物の主要な源は前述したように空気酸化生

Table 6. Composition of scum on the molten steel surface at pouring period (%).

Heat No	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO
16	29.2	30.8	22.1	4.3	1.8	1.0
18	39.4	45.8	3.8	3.0	1.5	0.7

成物、溶損耐火物および CaO, MgO が検出されていることから取鍋中で浮上しえなかつた残存スラグ微粒子と考える) トラップされたものと判断される。一方、Al キルドのスカムの組成は底部自由晶帯の高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 大型介在物と異なり SiO<sub>2</sub>, MnO を含んだ低級な酸化物である。これは Al キルドの場合の介在物が時間の経過とともに溶鋼と反応して高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化することを考えれば、注入中に浮上してくるスカムは鑄型内介在物の初期の組成を示すものと考えられる。早期に凝固した鋼塊表皮直下の球形介在物の一部はその例証であろう。このように考えていけば、低温注入 Al キルド鋼塊中の大型介在物も Si キルド同様スカムとなつて浮上除去されるべき介在物がトラップされたものと思われる。

#### 4. 大型介在物の生成におよぼす空気酸化と凝固条件の影響

前章までに述べてきたように、空気酸化生成物および溶損耐火物は大型介在物の主要な源と考えられ、その鋼塊におけるトラップは凝固条件に著しく左右された。また、Al キルドの場合凝固のはやい鋼塊表皮直下には、中心部に比較すると低級な酸化物が生成している。本章では、以上の実験結果の基礎的な解明を目的として、特に溶鋼の空気酸化に着目し、空気酸化生成物の発生が凝固条件によつてどのように影響されるのか、また、その組成はどのようになっているのか 100 kg 高周波炉を用いて実験した。

##### 4.1 実験条件

溶鋼組成は前章と同様 60 キロ級高張力鋼で、Al の有無によつて 2 水準とした。凝固条件は注入温度と鑄型条件を組み合わせて変化させた。すなわち、注入温度は高温、低温、極低温の 3 水準とし、鑄型は鑄鉄鑄型、常温煉瓦鑄型、加熱煉瓦鑄型の 3 水準にとつた。また、空気酸化による介在物の生成を確認するためアルゴン雰囲気造塊を一部の凝固条件の下で実施した。

上述の造塊条件の組み合わせのうち実験した造塊条件と鋼塊記号を Table 7 に示す。

##### 4.2 溶製方法

溶製はマグネシヤライニングを施した 100 kg 塩基性高周波炉で行なつた。Ferro-Mn, Ferro-Si, Al などの

Table 7. Casting conditions and ingot signs.

Atmosphere		Argon		Air					
Mold		Cast iron		Cast iron		Magnesia-brick		Magnesia-brick heated*	
Deoxidation element		Si-Mn	Al-Si-Mn	Si-Mn	Al-Si-Mn	Si-Mn	Al-Si-Mn	Si-Mn	Al-Si-Mn
Pouring temp. (°C)	1515	—	—	S 1	S A 1	—	—	—	—
	1540	L 1 Ar	L A 1 Ar	L 1	L A 1	L 2	L A 2	L 3	L A 3
	1590	—	—	H 1	H A 1	H 2	H A 2	H 3	H A 3

\* Heated to 1200~1300°C

脱酸剤は出鋼までに全量炉内添加し, Mn, Si, Al が均一に溶解した鋼をタンディッシュへ出鋼した. 造塊はストッパーつきタンディッシュを介して鑄型へ注入した.

タンディッシュはマグネシヤモルタル (MgO 83%) でライニング, 20 mm φ のマグネシヤノズルに人造黒鉛ストッパーを取りつけて, 耐火物に由来する介在物を MgO で識別できるようにした.

注入流の落下過程の空気酸化と湯留への空気の巻き込み酸化の機会を大きくするため, ノズルと定盤との間隔を 1000 mm とした. 鑄型は凝固条件に応じて鑄鉄鑄型やマグネシヤ煉瓦鑄型を使用した.

アルゴン雰囲気造塊の場合には, タンディッシュと鑄型の位置関係は大気注入の場合と同じであるが, タンディッシュと鑄型の間にフードを取りつけ, アルゴン導入管を鑄型底部に挿入してアルゴンを導入し, 空気とアルゴンを十分に置換したのち注入した.

鋼塊重量は S 1 と SA 1 を除き鑄鉄鑄型で 80~85 kg, 煉瓦鑄型で 90~95 kg である. S 1 と SA 1 は注入中にノズルが閉塞し 55 kg と 70 kg の鋼塊となった.

#### 4.3 実験結果

##### 4.3.1 凝固条件と凝固速度定数

高低 2 水準の注入温度と前述した 3 水準の鑄型条件を組み合わせた 6 水準の凝固条件について, その凝固過程を測温して見かけ上の凝固定数  $K$  をもとめた.  $K$  の実測値は Table 8 に示す.

##### 4.3.2 注入前の溶鋼中介在物

注入前の炉内溶鋼には脱酸生成物や耐火物に由来する介在物が存在しているであろうし, また, タンディッシュに出鋼された溶鋼には出鋼時の空気酸化介在物や巻き込

みスラグが増加しているであろう. 注入前の溶鋼に存在するこのような介在物の大きさと数を調査するため, 出鋼直前の炉内溶鋼と注入直前のタンディッシュ内溶鋼から試料を採取した. 採取方法は内径 25 mm, 長さ 45 mm, 肉厚 5 mm のひしゃくに 0.5 mm 厚の銅板をかぶせた試料採取器を溶鋼に浸漬する方法をとった. 検鏡の結果, タンディッシュ内の介在物は炉内介在物よりもサイズが大きかつ清浄度がいくらか低下しているが, 注入前の溶鋼中には 50 μ 以上の大型介在物はほとんど存在していないことを確かめた.

##### 4.3.3 空気酸化と大型介在物

###### (1) 注入雰囲気の影響

注入流の空気酸化生成物を確認するため注入雰囲気の影響を調査した.

Si-Mn 脱酸鋼と Al-Si-Mn 脱酸鋼について, 雰囲気以外の造塊条件が等しい鋼塊を溶製した. すなわち, タンディッシュ温度 1540°C の溶鋼を鑄鉄鑄型へ注入して大気注入鋼塊とアルゴン雰囲気注入鋼塊を溶製した.

供試鋼塊は縦断してその縦断面の大型介在物を倍率 30 の実体顕微鏡で検鏡した. 観察された大型介在物は大部分が球形介在物であるが, 不定形介在物も若干認められた. 本実験では直径 50 μ 以上の球形介在物およびこれに相当する大きさの不定形介在物を“大型介在物”と定義する. この定義にしたがう大型介在物の縦断面における分布状況を Fig. 11(a) に示す.

アルゴン雰囲気造塊で生成する大型介在物の源としては, 雰囲気の残留酸素による溶鋼の酸化, 注入直前の溶鋼に懸濁していた介在物の凝集, 出鋼時のスラグの巻き込み, 耐火物の溶損および凝固時の介在物の析出などが考えられるが, アルゴン雰囲気造塊した L 1 Ar と L A 1 Ar の縦断面にはほとんど大型介在物が発生していない. したがって, この実験の実験条件の下では, 前述した源からの大型介在物の生成はほとんどないことがわかった. 一方, 大気注入した比較鋼塊 L 1 と L A 1 の縦断面全面に多数の大型介在物がトラップされており, なかに

Table 8. Solidification coefficient,  $K$  (mm·min<sup>-1/2</sup>).

Mold	Pouring temperature	
	1540°C	1590°C
Cast iron	34.6	31.6
Magnesia-brick	24.5	20.0
Magnesia-brick heated	9.0	6.0

は 200  $\mu$  以上のものもある。

このように、大気注入で生成した多数の大型介在物の生成原因は注入直前の溶鋼に存在する介在物ではなくて注入時における溶鋼の空気酸化にもとめられることがわかった。

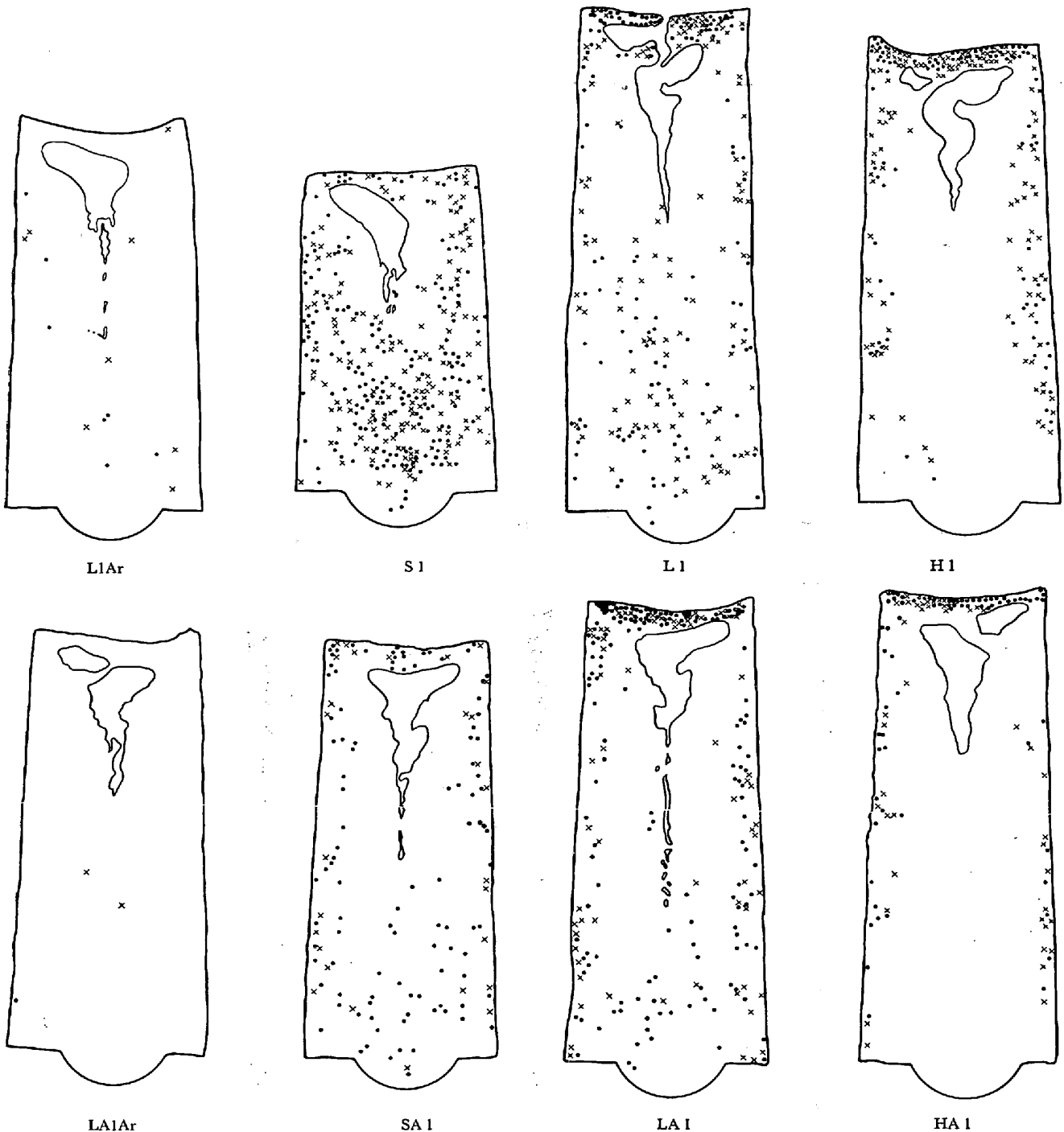
(2) 注入温度の影響

注入流の空気酸化によつて多数の大型球形介在物の生成することがわかったが、この鋼塊にトラップされる空気酸化大型球形介在物におよぼす注入温度の影響を調べ

た。

注入温度は注入可能な下限温度 1515°C と低温注入温度 1540°C と高温注入温度 1590°C の 3 水準とし、そのほかの造塊条件を一定に保ち、Si-Mn 脱酸鋼と Al-Si-Mn 脱酸鋼に層別して実験した。鑄型は鑄鉄鑄型を使用した。鋼塊縦断面における大型球形介在物の分布状況を同じく Fig. 11(a) に示す。

(i) S1 と SA1 は縦断面の全面にわたつて多数の大型球形介在物が均一に分布している。



(a) Effect of pouring temperature and atmosphere

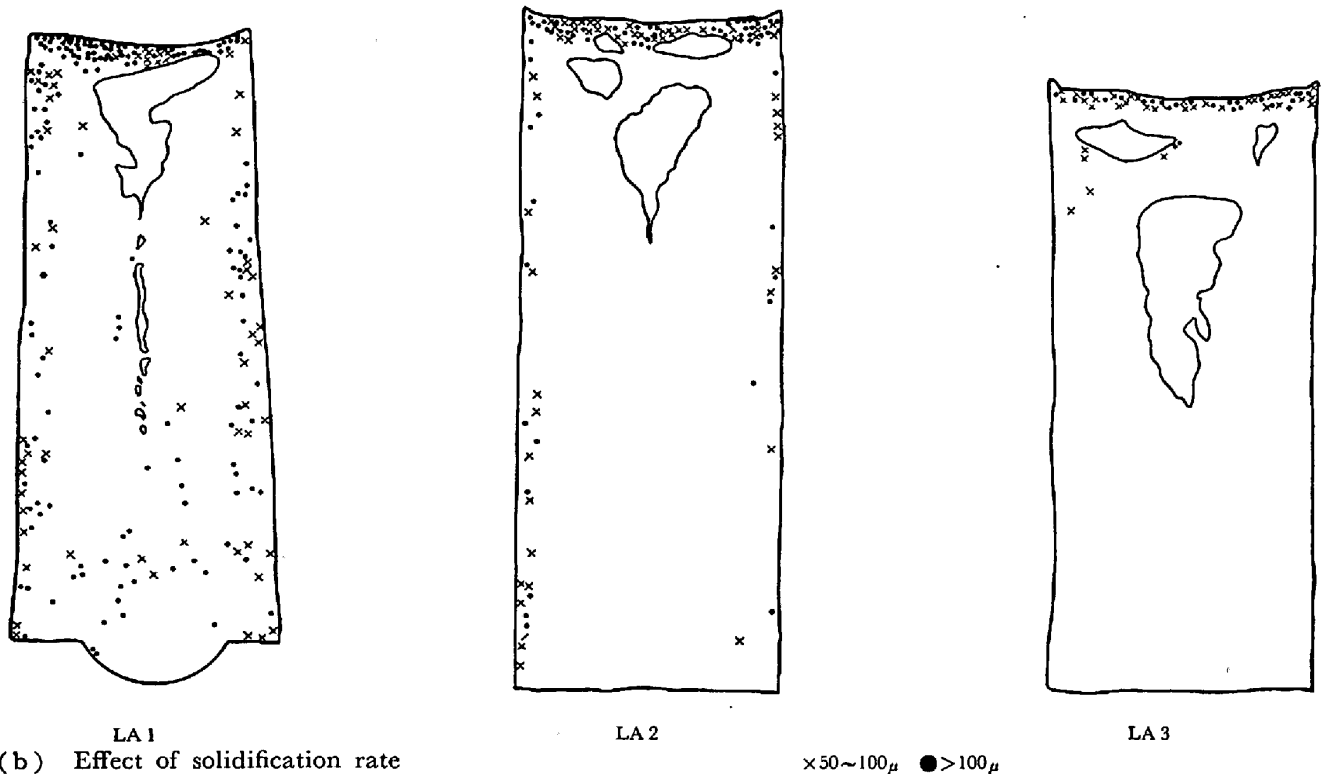


Fig. 11. Distribution of large globular inclusions on longitudinal sections.

(ii) L1 と LA1 の大型球形介在物は底部側では均一に分布しているが、頂部にはその密集があり、なかには  $200\mu$  以上の大型介在物が多く存在する。

(iii) H1 と HA1 では鋼塊表層部に大型球形介在物がトラップされているが、中心部には存在しない。頂部には L1, LA1 と同様に  $200\mu$  以上のものを含む大型球形介在物の密集がある。

### (3) 凝固速度の影響

注入温度が一定な場合に大型球形介在物の発生におよぼす凝固速度の影響を調査した。

実験条件は溶鋼組成 (Si-Mn 脱酸鋼と Al-Si-Mn 脱酸鋼) と注入温度 ( $1540^{\circ}\text{C}$  と  $1590^{\circ}\text{C}$ ) を組み合わせた 4 グループに層別し、各グループごとに鑄型条件を変えることによつて凝固速度を 3 水準にとつた。前述したように、鑄型条件は常温鑄鉄鑄型、常温マグネシヤ煉瓦鑄型、 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$  の加熱マグネシヤ煉瓦鑄型とした。この凝固条件における見かけ上の凝固定数  $K$  は Table 8 に示したとおりである。

実験結果の一例として Al-Si-Mn 脱酸・低温注入鋼塊の縦断面における大型球形介在物の分布状況を Fig. 11 (b) に示す。これからわかるように凝固速度のおそい鋼塊ほど大型球形介在物は減少している。すなわち、鑄鉄鑄型を使用したものは、ほぼ鋼塊の全面に多数の大型球形介在物がトラップされている。一方、常温マグネシヤ

煉瓦鑄型を使用したものは大型球形介在物の発生位置は表層部に限られている。加熱マグネシヤ煉瓦鑄型を使用したものは表層部からも大型球形介在物はなくなっている。

### 4.3.4 空気酸化生成物の組成

鋼塊中に見出された代表的な介在物、および、その EPMA による分析結果 (測定条件は前章に同じ) を Photo. 7 に示す。(a) は Si-Mn 脱酸の場合にもつとも多くみられるグラスシーな単相介在物である。このほかに不透明球形介在物も若干見出された。一方、Al-Si-Mn 脱酸鋼は群落  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や (b) に示す  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の不定形介在物のほかに、(c) に示すグラスシーな単相また (d), (e) のように  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の析出した球形介在物がみられた。特徴ある介在物として、(f), (g) に示すように Al を添加しているにもかかわらず  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が低く FeO を含んだ Mn-silicate も多数見出された。

## 4.4 考 察

### 4.4.1 空気酸化生成物の発生と凝固条件との関係について

Ar 雰囲気注入すれば  $50\mu$  以上の大型介在物はほとんど発生せず、大気注入を行なうと多数発生する。また、この介在物を EPMA で分析した結果、耐火物のトレーサーである Mg はほとんど検出されなかつた。このことから本実験で見出される  $50\mu$  以上の介在物は、

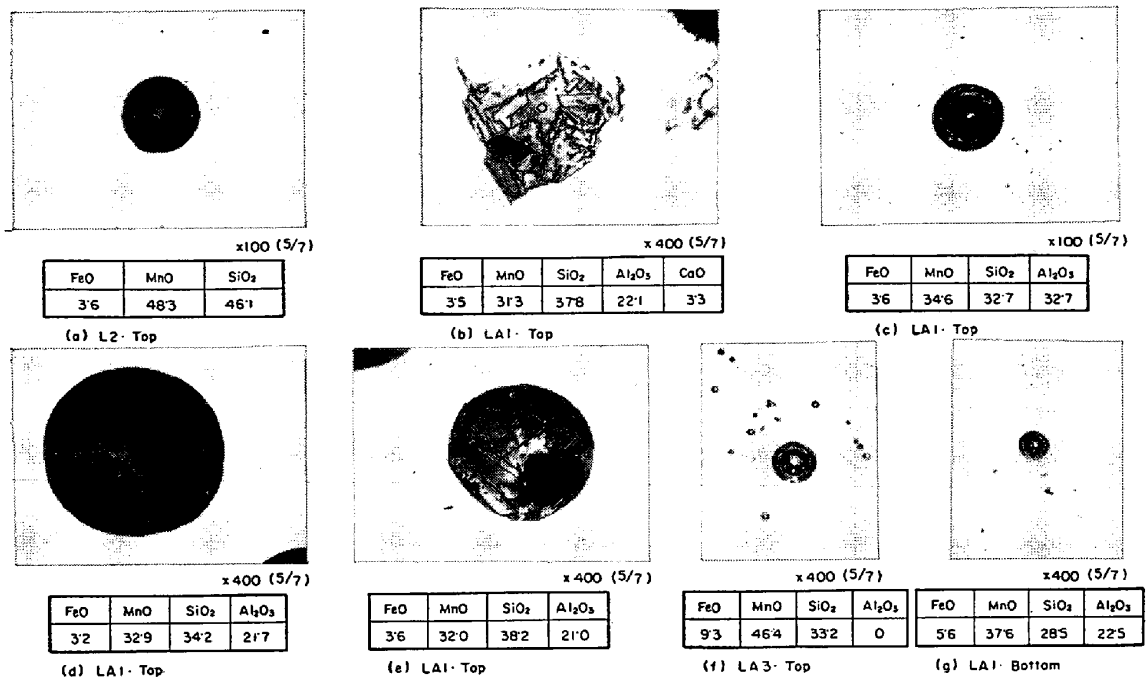


Photo. 7. EPM-analysis of non-metallic inclusions in various steel ingots.

そのほとんどが注入時の空気酸化によつて生成したものと考えられる。さらに、この空気酸化生成物の鋼塊での発生は注入温度に著しく影響された。すなわち、極低温で注入した S1 と SA1 では空気酸化で生成した多数の大形球形介在物は、溶鋼温度が液相線近傍にあるため、ほとんど溶鋼中を浮上分離する機会を与えられず鋼塊内にトラップされたものと考えられる。これに対して低温注入した L1 と LA1 では底部側に大型球形介在物の均一分布がみられるが、頂部にはその密集が存在することから、凝固進行のはやい底部側に大部分の大型球形介在物はトラップされながらも、一部の大型球形介在物が浮上して頂部に密集したものであろう。この頂部の大型介在物の密集は、注入後の溶鋼表面の温度低下による皮張りがはやいので、浮上してきた介在物が頂部直下にトラップされたものと考えられる。高温注入した H1 と HA1 の大型球形介在物の数は極低温注入鋼塊と低温注入鋼塊よりも減少しており、注入直後の空気酸化生成物が表層部の急冷帯にトラップされているが、凝固の進行がおくれる中心部高温帯に大型球形介在物は存在していない。頂部の大型球形介在物の密集は浮上分離した介在物を示すものであろう。

また、凝固速度の影響として、注入温度が一定の場合凝固速度のおそい鋼塊ほど大型介在物は減少している。

以上のように、空気酸化大型球形介在物の浮上分離は注入温度の高低、凝固速度の遅速に著しく影響される。このように考えていくと、6t 鋼塊表皮直下の大型球形

介在物は、溶鋼中にすでに存在していた介在物が、溶鋼の凝固がはやいので浮上分離することができずトラップされたものと判断される。また高温注入鋼塊の場合に表皮直下以外は大型介在物が少ない理由は、鋼塊の中心部の溶鋼はより高温に保たれるため、本実験の高温注入鋼塊 H1, HA1 と同様鋼塊頂部へ浮上除去し、スカム化したものと思われる。

#### 4.4.2 空気酸化生成物の組成について

溶鋼が空気中の酸素によつて酸化される過程はつぎのように考えられる。すなわち、溶鋼がノズルを離れて以降の空気酸化には、落下する注入流および鑄型内溶鋼表面の空気中酸素による接触酸化、および、溶鋼中に巻き込んだ空気気泡による巻き込み酸化がある。この空気酸化によつて介在物が生成し、顕微鏡で観察できるような大きさに成長するまでにはつぎの段階が考えられる。

(i) 空気中の O<sub>2</sub> が溶鋼へ溶け込む。

(ii) 脱酸素と溶鉄が溶解酸素と反応して単分子酸化物ができる。

(iii) 単分子酸化物が凝集してサイズの安定な介在物核が形成される。

(iv) 介在物の核の成長、および凝集によつて空気酸化介在物となる。

O<sub>2</sub> 21% を含んだ酸素ポテンシャルのきわめて高い空気が酸素ポテンシャルのきわめて低い溶鋼に接触すると、空気中の O<sub>2</sub> の一部は瞬間的に溶け込み、局所的な酸素富化層が形成されるであろう。この酸素富化層へ溶

鋼中元素が移動して単分子酸化物が形成されると考えられるから、原子濃度の大小によつて単分子酸化物の形成は左右されよう。したがつて FeO はもつとも形成されやすく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はもつとも形成されにくいことになる。これら単分子酸化物からさらに安定な介在物の核が生成すると考えられるが、空気酸化による介在物の生成について古典的核生成理論を用いて、その生成の難易を検討してみることにする。

溶鋼中に球形介在物の核が均一核生成するのに必要な自由エネルギー  $\Delta G_{\text{hom.}}$  は(4)式で与えられる。

$$\Delta G_{\text{hom.}} = 4\pi r^2 \sigma + (4/3)\pi r^3 (\Delta G/V) \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 $r$  : 介在物の半径

$\sigma$  : 溶鋼と介在物の界面張力

$\Delta G$  : 介在物の析出に伴う自由エネルギー変化

$V$  : 分子容

介在物の核が自発的に成長する臨界半径  $r^*$  は(4)式より

$$r^* = -2\sigma V / \Delta G \dots\dots\dots (5)$$

となる。したがつて臨界均一核生成自由エネルギー  $\Delta G^*_{\text{hom.}}$  は

$$\Delta G^*_{\text{hom.}} = 16\pi \sigma^3 V^2 / 3(\Delta G)^2 \dots\dots\dots (6)$$

となる。温度  $T^\circ\text{K}$  なる溶鋼において単位体積、単位時間当たりの介在物核の発生数すなわち介在物の均一核生成速度  $I$  は(7)式で表わすことができる。

$$I = A \exp(-\Delta G^*_{\text{hom.}} / kT) \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 $A$  : 頻度因子

$k$  : ボルツマン定数 ( $1.3804 \times 10^{-16}$  erg/deg)

ここで空気酸化介在物の生成の目安として  $I = 1$  nucleus/cm<sup>3</sup> of matrix/sec なる均一核生成速度における空気酸化介在物の生成の難易を以下比較検討することに

する。

$I = 1$  なる均一核生成に必要な自由エネルギーを  $\Delta G^*_{\text{hom.}}$  とすれば、(6)、(7)式から、 $\Delta G^*_{\text{hom.}}$  は次式で与えられる<sup>55)</sup>。

$$\Delta G^*_{\text{hom.}} = -2.7V(\sigma^3/kT \log A)^{2/3} \dots\dots\dots (8)$$

一方、臨界核の大きさ  $r^*$  と過飽和度  $S$  との間には(9)式の関係がある<sup>56)</sup>。

$$r^* = 2\sigma M / \rho RT \ln S \dots\dots\dots (9)$$

ただし  $\rho$  : 密度

$M$  : 分子量

$R$  : 気体定数 ( $8.3146 \times 10^7$  erg/deg/mol)

(5)、(8)、(9)式から  $I = 1$  なる均一核生成速度で介在物が生成するのに必要な過飽和度  $S_{\text{crit.}}$  が求まる。この  $S_{\text{crit.}}$  は介在物の核生成の目安となる。空気酸化生成物として FeO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO·SiO<sub>2</sub> について、この実験の高温注入温度 (1590°C) と低温注入温度 (1540°C) における  $S_{\text{crit.}}$  を求めたものが Table 9 である。

これから空気酸化によつて生成しやすい単体介在物の核は界面張力の小さい FeO であり、界面張力の大きい SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の核は FeO に比較して生成しにくく、複合介在物である FeO·SiO<sub>2</sub> や FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の核は SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の核よりも FeO によつて界面張力が低下して成核しやすくなつている。この生成した核の大きさすなわち核の分子数と過飽和度との間には(10)式が成立する。

$$N = 4\pi(r^*)^3/3v = (32\pi/v)(\sigma v/kT \ln S)^3 \dots\dots (10)$$

ただし  $N$  : 核を構成する分子数

$v$  : 1分子の体積

酸化物核の  $N$  と  $S$  との関係を図. 12 に示す。1590°C における  $S_{\text{crit.}}$  に対して FeO は約 2000、SiO<sub>2</sub> は

Table 9. Nucleation of oxide and supersaturation degree.

Kind of oxide	$V$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\sigma$ (dyne/cm)	$A$	$t$ (°C)	$\Delta G^*_{\text{hom.}}$ (kcal)	$r^*$ (Å)	$S_{\text{crit.}}$
FeO	<sup>57)</sup> 15.62	<sup>61)</sup> 180	<sup>55)</sup> 10 <sup>30</sup>	1540 1590	-0.89 -0.88	15.1 15.3	1.28 1.27
SiO <sub>2</sub>	<sup>58)</sup> 27.24	<sup>55)</sup> 1250	<sup>55)</sup> 10 <sup>29</sup>	1540 1590	-29.3 -28.9	5.6 5.6	1.7×10 <sup>3</sup> 1.3×10 <sup>3</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>59)</sup> 34.33	<sup>55)</sup> 2400	<sup>55)</sup> 10 <sup>26</sup>	1540 1590	-102.1 -100.7	3.9 3.9	1.6×10 <sup>9</sup> 7.0×10 <sup>8</sup>
FeO·SiO <sub>2</sub>	<sup>60)</sup> 21.43	<sup>61)</sup> 400	<sup>29)</sup> 10 <sup>29</sup>	1540 1590	-4.11 -4.05	10.0 10.1	3.32 3.09
FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>28)</sup> 24.98	<sup>55)</sup> 1700	<sup>55)</sup> 10 <sup>25</sup>	1540 1590	-45.2 -44.6	4.5 4.6	2.8×10 <sup>5</sup> 1.7×10 <sup>5</sup>



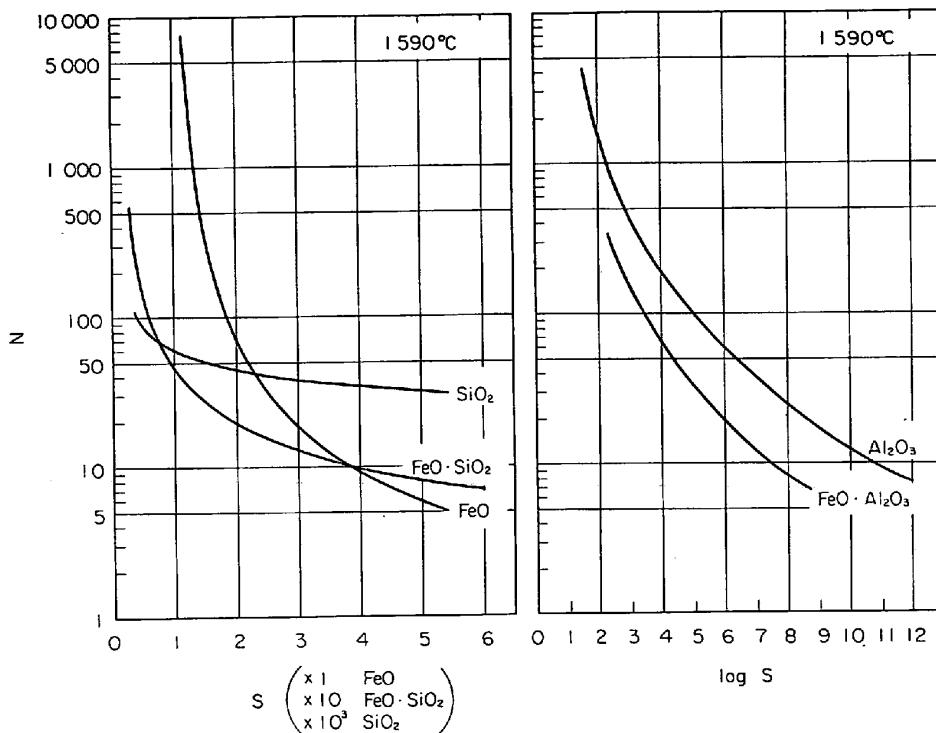


Fig. 12. The number of molecules, of which nucleus consists, as a function of degree of supersaturation.

約 50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は約 20,  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  は約 400,  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  は約 30 分子となり, 界面張力の小さい  $\text{FeO}$  と  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  は大きな核を形成しやすい. 一方,  $\text{MnO}$  はその界面張力が不明なので  $S_{\text{crit.}}$  を計算できないが,  $\text{MnO}$  はスラッグの界面張力を低下させ<sup>61)</sup>  $\text{FeO}$  と類似の界面性質をもつていと推定されるので, 溶鋼中  $\text{Mn}$  は空気酸化によって  $\text{MnO}$  や  $\text{FeO}\cdot\text{MnO}$  の核を容易に生成するであろう. このように空気酸化によつて  $\text{FeO}$  を主体とした介在物の核が多数生成するが, さらにこれらの核の上に, 均一核生成しにくい  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$  が不均一核生成を起こしながら,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$  に富んだ介在物へ成長していくであろう. しかしながら, 介在物中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$  の富化は  $\text{Al}$  や  $\text{Si}$  が介在物へ向かつて溶鋼中を移動する速度に左右されると考えられるから空気酸化初期の段階では  $\text{Al}$  や  $\text{Si}$  の移動が間にあわず原子濃度の高い  $\text{Fe}$  や  $\text{Mn}$  が酸化され,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  に富んだ比較的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$  の少ない低級酸化物が生成するものと考えられる.

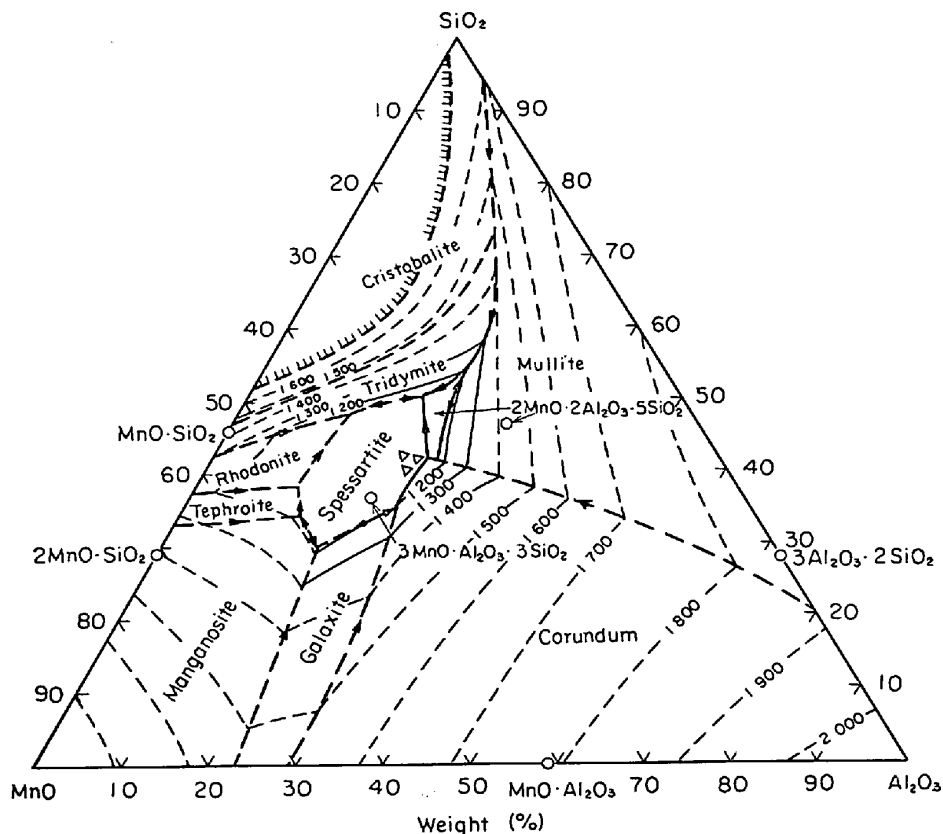
Photo. 7 (f), (g) に示した  $\text{Al}$  を添加しているにもかかわらず,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が低く  $\text{FeO}$  を含んだ介在物はその例証と考えられる. また  $\text{Al}$  キルド 6 t 鋼塊の表皮直下に見い出された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が低い球形介在物は, 本実験の空気酸化で生成した大型球形介在物とその形態, 組成がよく一致していることから, 同様な機構で生成した空気酸化生成物と判断される.

同様な現象は強制脱酸の場合にも認められており, 強制脱酸直後の脱酸生成物の組成, 挙動が引き続いて生成する脱酸生成物のそれと異なっていることが報告されている<sup>9)62)</sup>.

また, 溶鉄の空気酸化に関しては向井らの脱酸反応帯の実験がある<sup>28)</sup>. すなわち,  $\text{Si-Mn}$  を含んだ溶鉄を  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  で酸化すると, 酸化の初期は  $\text{FeO}$  100% の酸化物が生成する. そして浮上するにつれて, すなわち時間の経過とともに  $\text{FeO}$  は減少し  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  特に  $\text{SiO}_2$  が増加している. さらに  $\text{Al}$  を含んだ溶鉄の場合は, 初期には  $\text{FeO-MnO}$  系の酸化物が生成し, 時間の経過とともに  $\text{FeO}$  が著しく減少し,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は増加し, 特に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の増加が目立っている. 同氏らは以上の結果を  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  の溶鉄中への再溶解, また  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$  によるこれら低級酸化物の還元によつて説明している.

向井らの結果を参考にして, 6 t 鋼塊の介在物と溶鋼との反応について以下に考察する.  $\text{Si}$  キルドの場合溶鋼成分と介在物組成の間にはだいたい平衡関係が成立しているので,  $\text{Al}$  キルド鋼にくらべて比較的はやい時期に平衡に到達したものと考えられる. そしてこのはやい平衡への到達は  $\text{Si}$  原子濃度が  $\text{Al}$  キルドの場合の  $\text{Al}$  濃度にくらべて高いことに起因するものと思われる.

一方,  $\text{Al}$  キルド鋼の表皮直下の球形介在物は  $\text{Al}$  に関して溶鋼と平衡状態に到達する以前に, すなわち, 非



△ Matrix composition of inclusions shown by photo. 7 (b), (d), (e)  
Fig. 13. Phase diagram for the system  $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3^{69)}$ .

平衡状態のままトラップされたものであろう。しかし、この低級酸化物は不安定であるので、より長時間熔融状態に保持される底部自由晶帯においては Al による還元が進行して高- $\text{Al}_2\text{O}_3$  化していく。Photo. 7 (d), (e), (b) に示す介在物は溶鋼中の Al による還元によつて高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  化していつた過程を示すものと思われる。すなわちマトリックスの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度はほとんど一定であるが、析出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量は逐次多くなつていつている。(d), (e), (b) に示す  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の析出をとまなう Al-Mn-silicate のマトリックスの組成は、21~22%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む Al-Mn-silicate で融点約  $1200^\circ\text{C}$  のもつとも安定した組成となつている。これを Fig. 13 の MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元状態図<sup>69)</sup>中△印で示した。

したがつて球形大型介在物中に観察された析出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、注入温度から約  $1200^\circ\text{C}$  まで温度降下する間に融体 Al-Mn-silicate の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解度の減少にもとづく  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の析出成長によつて形成されたものと考えられる。そして (d) と (e) を比較することにより、マトリックスの組成はほぼ同じであるが、析出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量は (e) が多くなつていつることから、(e) の方がもともと溶鋼が凝固するまでに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を多く溶解していたものと考えられる。さらに (b) になれば析出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量からして MnO-

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元系スラグの  $1500\sim 1600^\circ\text{C}$  における飽和溶解度 30~40% 以上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が含まれており、冷却過程のみで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が析出したものとは考えられない。すなわち、溶鋼の凝固までに Al による還元が進み高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  化し、飽和溶解度 30~40% 以上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度になり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が析出成長したために球形が変形したものと考えられる。

Photo. 8 は 5 t 電気炉で出鋼直後の取鍋内溶鋼をボンブ法でサンプリングした試料中に見い出された介在物である。Mn-silicate 介在物が溶鋼中 Al によつて還元される初期段階を示すものと思われる。すなわち、中心部分は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含んだ Mn-silicate であるが溶鋼と接する界面には片状の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が析出している。つまり、周辺部より Al による還元が進み高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  化していくのがわかる。

## 5. 結 言

5 t エルー式塩基性電気炉および 100 kg 塩基性高周波炉により、上注ぎキルド鋼中大型非金属介在物の生成におよぼす造塊条件の影響を究明した。溶鋼組成は C 0.15, Si 0.30, Mn 1.30% とし、実験の目的によつては Al を添加した。えられた結果を要約するとつぎのようにな



×400 (3/5) 7

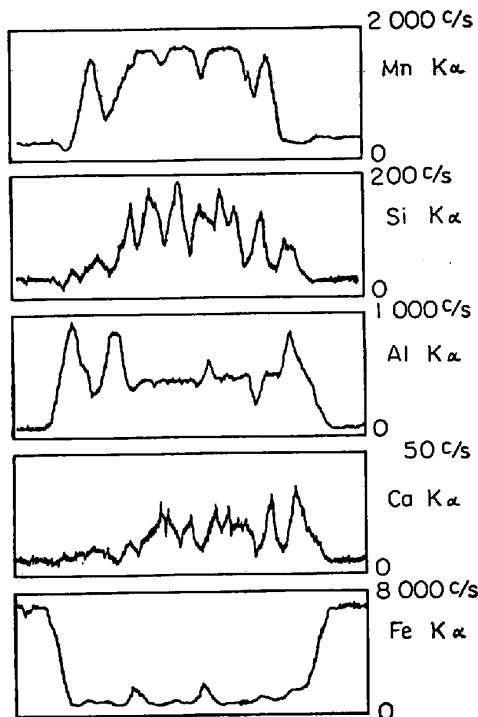


Photo. 8. The inclusion showing a reaction process of inclusion and molten steel.

る。

(1) 大型介在物の発生と出鋼・注入温度は密接な関係があり、特に注入温度は重要である。すなわち、低温注入を行なうと 100 μ 以上の大型介在物が底部自由晶帯に多発し、高温注入を行なうとほとんど発生しない。

(2) 適切な精錬を行なった場合の大型介在物の主要な源は、注入時の空気酸化生成物と溶損した造塊用耐火物であり、溶鋼温度が低下してくる造塊作業の末期に介在物の源を発生させることが問題である。

(3) 注入時に空気酸化がなくまた耐火物の溶損もなければ、低温注入を行なっても大型介在物はほとんど発生しない。すなわち溶鋼中の溶解酸素だけでは、鋼板の超音波探傷欠陥の原因になるマクロ介在物にはならない。

(4) 空気酸化生成物の初期の組成は、溶鋼成分から計算される平衡介在物の組成より低級な酸化物である。これは  $Al_2O_3$  にくらべ  $FeO$  などの低級酸化物のほうが溶鋼に対する界面張力が小さいので核生成しやすいこと、および酸化反応面への被酸化元素の移動を支配する原子濃度の高低によつて説明することができる。

(5) 6 t 鋼塊中大型介在物の組成について

i) Si キルドの場合は  $Al_2O_3$  をわずかに含んだ球形の Mn-silicate であり、溶鋼成分とだいたい平衡関係が成立している。

ii) Al キルドの場合、鋼塊表皮直下の介在物は平衡組成よりずれた球形の Al·Mn-silicate であり、底部自由晶帯の大型高  $Al_2O_3$  介在物とその組成を異にする。このことは溶鋼がより長時間熔融状態に保持される底部自由晶帯においては、介在物が凝集さらに溶鋼との反応の機会を有したものと判断される。

(6) 鋼塊表皮直下の球形大型介在物は、溶鋼中にすでに存在していた介在物が溶鋼の凝固がはやいので浮上分離することができず、トラップされたものと判断される。

稿を終るにあたり、本研究の発表を許可された新日本製鉄株式会社製品技術研究所長渡辺省三博士、実験のご指導を賜わつた同社常任顧問の場幸雄博士に深謝するとともに、分析に従事せられた方々に厚く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 富士製鉄, 広畑: 学振19委, 7429, 介在 105, 39年2月4日 (1964)
- 2) J.H.S. DICKENSON: JISI, 113 (1926) 1, p. 177 ~196
- 3) T. MALKIEWICZ, J. FORYST, K. ORECKI, and J. ORZECZOWSKA: Freib. Forsch., B62 (1961), p. 55~66
- 4) B. B. GULYAEV, A. V. KUZIN, and R. I. KAPLUN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1965)2, p. 142~147
- 5) 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 13, p. 1516
- 6) 斎藤, ほか: ibid., 44 (1958) 11, p. 1266~1273
- 7) F. HARTMANN: Stahl u. Eisen, 18 (1945) 3/4, p. 29~36
- 8) E. PLÖCKINGER and R. ROSEGGER: ibid., 77 (1957) 11, p. 701~714
- 9) E. PLÖCKINGER and R. ROSEGGER: ibid., 77 (1957) 12, p. 798~804
- 10) E. PLÖCKINGER and M. WAHLSTER: ibid., 80 (1960) 10, p. 659~669
- 11) N. McCALLUM and J. R. WYNNE: Iron Steel Inst. Spec. Rep. 77 (1962), p. 40~50
- 12) P. KOZAKEVITCH and L. -D. LUCAS: Rev. Mét-

- all., 65(1968) 9 p. 589~598
- 13) D. Ya. POVOLOTSKII, V. A. KOZHEUROV, and V. E. ROSHCIN: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, (1967) 11, p. 20~24
  - 14) A. McLEAN and R. G. WARD: *J. Metals*, 17 (1965) 5, p. 526~528
  - 15) 中川, 曾我: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 289~296
  - 16) 小池, 野田: *ibid.*, 42 (1956) 10, p. 962~968
  - 17) E. V. VERKHOVTSEV, K. K. PROKHORENKO, and A. S. MIKHAILOV: *Voprosy Proizvodstva Stali*, (1960) 7, p. 74~81
  - 18) 小池: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p. 1543~1545
  - 19) 小池, 満尾, 高見, 北村: *ibid.*, 53 (1967) 11, p. 1210~1213
  - 20) 二上, 松田, 安居, 黒岩: *ibid.*, 53 (1967) 3, p. 402~405
  - 21) 泉田: *ibid.*, 51 (1965) 2, p. 185~217
  - 22) 泉田: *ibid.*, 52 (1966) 13, p. 1834~1844
  - 23) 泉田: *ibid.*, 53 (1967) 1, p. 11~23
  - 24) 宮下: *ibid.*, 52 (1966) 7, p. 1049~1060
  - 25) 後藤, 松下: *ibid.*, 52 (1966) 5, p. 827~837
  - 26) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 28 (1957) 10, p. 601~609
  - 27) C. A. DUCKWITZ, E. FÖRSTER, and H. RICHTER: *ibid.*, 39 (1968) 5, p. 333~338
  - 28) 向井, 坂尾, 佐野: *日本金属学会誌*, 32 (1968) 11, p. 1143~1160
  - 29) 満尾, 堀籠, 斎藤, 野村, 北村, 河野: 鉄と鋼, 投稿中
  - 30) 坂上: *ibid.*, 55 (1969) 6, p. 524
  - 31) A. HULTGREN: *Metals Tech.*, 15 (1948), T.P. 2418, p. 1~28
  - 32) E. PLÖCKINGER: *Stahl u. Eisen*, 76 (1956) 12, p. 739~748
  - 33) 前川, 中川: 鉄と鋼, 41 (1955) 6, p. 581~587  
43 (1957) 10, p. 1098~1104  
43 (1957) 11, p. 1216~1222
  - 34) C. ERICSSON: *Jernkontorets Annaler*, 152(1968) 5, p. 205~223
  - 35) M. F. HOFFMAN, P. G. BAILEY, and R. L. W. HOLMES: *Elec. Furn. Steel Conf. Proc.*, AIME, 18(1960), p. 375~386
  - 36) N. S. VACHUGOVA, N. V. SIDOROV, G. A. KHASIN, and S. K. FILATOV: *Metallurg*, (1969) 1, p. 19~20
  - 37) 高尾, 成田, 神田, 宮本: 鉄と鋼, 47(1961) 9, p. 1156~1162
  - 38) W. A. GRIGORJAN and A. M. SAMARIN: *Izv. Akad. Nauk USSR, OTN*, (1954) 3, p. 91~101
  - 39) A. M. SAMARIN: *Neue Hütte*, 2 (1957), p. 69~76
  - 40) I. S. KULIKOW and I. A. POPOW: *Radioaktive Isotope in der Metallurgie*, (1959) Berlin
  - 41) E. S. KALINNIKOW and A. M. SAMARIN: *Neue Hütte*, 1(1956), p. 505~508
  - 42) G. H. PRÖPSTL: *Stahl u. Eisen*, 80 (1960) 13, p. 863~877
  - 43) H. TREPPSCHUH, E. PACHALY, K. SAUERWEIN, and R. SCHRÖTER: *ibid.*, 80 (1960) 13, p. 878~882
  - 44) J. T. WELTER: *Blast Furn. Steel Pl*, 54(1966) 5, p. 409~412
  - 45) 一戸, 広瀬, 渡辺, 田中, 鈴木: 鉄と鋼, 52 (1966) 10, p. 1681~1685
  - 46) 宮川, 浅野, 野村, 西田: *ibid.*, 54 (1968) 8, p. 872~876
  - 47) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLES: *JISI*, 201 (1963) 10, p. 863~872
  - 48) 成田, 伊藤, 田中, 松本: 鉄と鋼, 53 (1967) 11, p. 1199~1202
  - 49) 郡司, 大久保, 榊井, 徳永: *ibid.*, 50 (1964) 3, p. 485~488
  - 50) 学振19委: 製鋼反応の推奨平衡値(1968), [日刊工業新聞社]
  - 51) H. SCHENCK and G. WIESNER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 27 (1956) 1, p. 1~11
  - 52) G. W. HEALY: *Trans. Met. Soc. AIME*, 227 (1963) 2, p. 207~215
  - 53) R. SCHUHMAN, Jr.: *Acta Met.*, 3 (1955) 3, p. 219~226
  - 54) 坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 52(1966) 9, p. 1472~1474
  - 55) M. L. TURPIN and J. F. ELLIOTT: *JISI*, 204 (1966) 3, p. 217~225
  - 56) W. F. DUNNING: *Chemistry of the Solid State*, (1955), London
  - 57) R. G. WARD and P. L. SACHDEV: *Trans. Met. Soc. AIME*, 233 (1965) 8, p. 1496~1499
  - 58) J.O.M. BOCKRIS, J. W. TOMLINSON, and J. L. WHITE: *Trans. Faraday Soc.*, 52(1956), p. 299~310
  - 59) W. D. KINGERY: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 1, p. 6~10
  - 60) J. HENDERSON, R. G. HUDSON, R. G. WARD, and G. DERGE: *Trans. Met. Soc. AIME*, 221 (1961) 8, p. 807~811
  - 61) S. I. POPEL: *Tr. Ural. Politekhn. Inst.*, (1963) 126, p. 5~17
  - 62) H. STRAUBE, G. KÜHNELT, and E. PLÖCKINGER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 38(1967) 7, p. 509~518
  - 63) A. MUAN and E. F. OSBORN: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, (1965), Massachusetts