

論 文

UDC 669.14-412 : 536.421.4 : 620.192.45[546.3-31]

鋼塊の凝固過程における酸化物系非金属
介在物の挙動について*

鈴木 是明**・福本 勝***・谷口 晃造**

The Behavior of Oxide Inclusions in the Solidification
Process of Steel ingot

Koreaki SUZUKI, Masaru FUKUMOTO, and Kōzō TANIGUCHI

Synopsis:

It was found that a large number of inclusions with various sizes were suspended in a molten steel taken from a tapping ladle and the number of fine inclusions did not decrease by killing for about 20 min. The chemical composition and the number of these inclusions were determined. The distribution of inclusions in the bottom half of 7 ton ingots was investigated, taking above results into consideration. In particular, diffusion growth mechanism was applied theoretically for the growth of inclusion in the negative segregated zone of these ingots.

Observation of macroscopic inclusions, which appeared in the negative segregated zone of a 90 ton ingot, indicated that the formation of the inclusions was closely related to the solidification condition in the region.

(Received Mar. 1, 1971)

1. 緒 言

鋼塊中に発現し製品の品質を著しく害する欠陥のおもなものの一つとして酸化物系非金属介在物がある。このような非金属介在物はその根源から、内生的なものと同外生的なものに区分されその軽減策がいろいろと考慮されている。内生的な非金属介在物の根源としては脱酸剤の使用による一次ならびに二次脱酸生成物があり、外生的な根源としては精錬スラグ、耐火物と溶鋼との反応生成物、鑄込流の空気酸化による酸化物などが考えられる。一般に外生的要因にのみ起因する非金属介在物は造塊条件を制御することによりかなりの程度まで軽減することができるが、一次あるいは二次脱酸生成物に起因する非金属介在物の軽減は通常の脱酸法および造塊法をとる限り非常に困難である。また、当然のことながら内生的要因と外生的要因が複雑にからみ合った非金属介在物は、実際の現場作業上、最も発生しやすいものでありその軽減はさらに困難なものとなる。本研究においては大型鋼塊に発生する非金属介在物の発生要因を検討するために出鋼から受鋼取鍋を経て鑄型に鑄込まれるまでの溶鋼を系統的に追跡し、さらに鋼塊内部における介在物の分布状態を調査し、その結果に基づいて鋼塊の凝固過程

における酸化物系非金属介在物の挙動について検討した結果を報告する。

2. 調 査 内 容

2.1 取鍋内溶鋼中の酸化物系非金属介在物

電気炉から出鋼した溶鋼に対し受鋼取鍋から Fig. 1 に示すような 10 mm φ 不透明石英管採取器によつて溶鋼試料を採取し、ただちに水中に急冷することにより介在物を固定し光学顕微鏡による介在物の観察ならびに EMPA による介在物組成を分析を行なつた。その際主として溶鋼中における介在物の浮上性を調べるため Fig. 2 に示すように取鍋内溶鋼表面から 150 mm, 300 mm, 800 mm の各位置について受鋼から鑄込み開始までの期間で各ヒートそれぞれ一定時間ごとに試料採取を行なつた。Table 1 に調査の対象となつた各ヒートの化学成分を示す。

Table 1 において出鋼前の除滓の有無あるいは取鍋使用回数を示したのは外生的非金属介在物の根源として考えられる炉内精錬スラグあるいは取鍋に付着した耐火物

* 昭和46年3月1日受付

** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所

*** (株)日本製鋼所室蘭製作所製鋼部

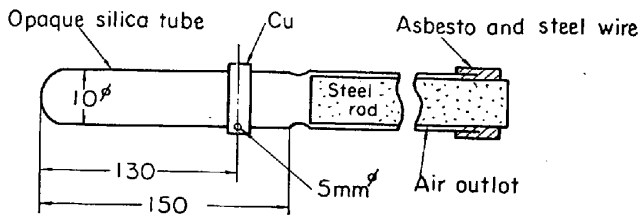


Fig. 1. Sampler.

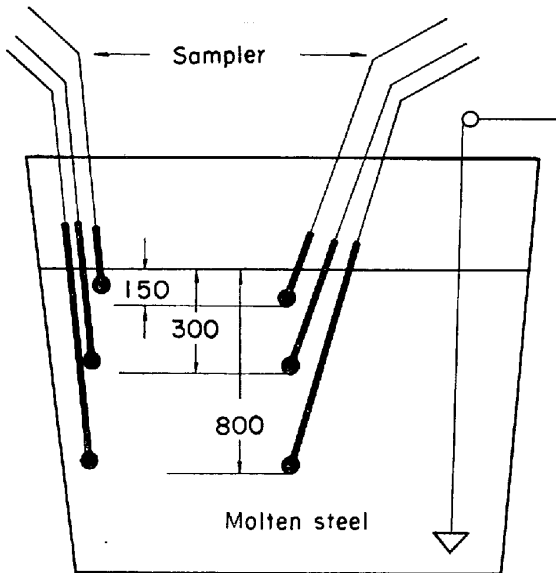


Fig. 2. Sampling position in a ladle.

と溶鋼との反応生成物の混入の可能性をなくした場合の影響を調査するためである。すなわち、Furnace slagの項で空欄は出鋼前の除滓処理を行なわなかった場合であり、offの欄は除滓処理を行なった場合である。またLadleの項における数字は取鍋使用回数を示し、使用回数1は、いわゆる新鍋で取鍋レンガを取り換えた直後の耐火物と溶鋼との反応生成物が取鍋壁に付着していない場合の意味である。

2.2 鋼塊内の酸化物系非金属介在物の分布

鋼塊の凝固過程における非金属介在物の挙動を直接観

Table 2. Chemical composition of molten steel.

	C	Si	Mn	P	S	Al
%	0.38	0.36	0.75	0.012	0.007	0.003

察することは困難であるため凝固終了後の7t8角鋼塊縦断面について、とくに酸化物系非金属介在物が欠陥として多発しやすい領域に相当する鋼塊底部側の負偏析部ならびにその近傍の非金属介在物の分布状況を調査し、その結果に基づいて凝固過程における酸化物系非金属介在物の挙動を考察した。試験鋼塊は調査結果の再現性を確認する目的で同一チャージの電気炉で溶製した溶鋼を2本鋼塊に上注法で鋳込んだものである。脱酸は炉内においてSiとMnで行ない、鋳込温度は1570°Cである。Table 2に溶鋼の化学成分を示す。

また鋼塊の調査位置をFig. 3に示す。Fig. 3の斜線部I, II, IIIよりそれぞれFig. 4に示すように7カ所から検鏡試料を採取し酸化物系介在物の大きさと数を測

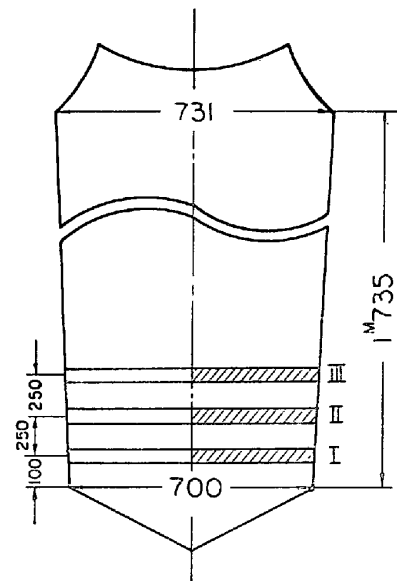


Fig. 3. Position of investigation of 7 t ingot.

Table 1. Chemical composition of molten steel.

No	Furnace slag	Ladle	Chemical composition (%)										
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	AL
1		7	0.24	0.36	1.35	0.016	0.013	0.21	0.11	0.15	0.04	0.08	0.002
2	off	10	0.61	0.36	0.93	0.019	0.010	0.32	0.34	0.19	0.07	—	0.005
3		14	0.52	0.29	0.39	0.025	0.012	0.30	0.47	0.17	0.08	—	0.004
4	off	1	0.38	0.30	0.80	0.018	0.017	0.19	0.17	0.17	0.04	—	0.002
5		1	0.34	0.34	0.82	0.017	0.014	0.15	0.21	0.21	0.05	—	0.002
6		3	0.28	0.29	0.69	0.015	0.007	0.12	0.09	0.23	0.03	—	0.008
7		17	0.30	0.30	0.63	0.012	0.013	3.45	1.82	0.20	0.51	0.13	0.003
8		21	0.26	0.26	0.70	0.014	0.013	0.35	1.10	0.22	1.20	0.25	0.004
9		7	0.21	0.21	0.34	0.012	0.015	3.68	1.76	0.09	0.41	0.11	0.003
10		4	0.20	0.27	0.33	0.009	0.012	3.66	1.86	0.10	0.47	0.13	0.003

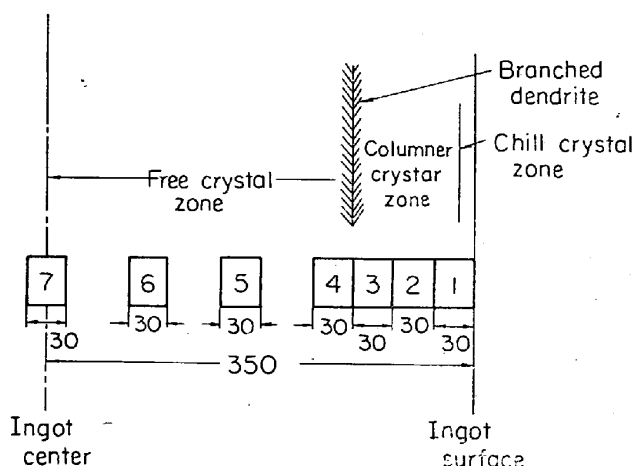


Fig. 4. Sampling position of 7 t ingot.

定した。

2.3 90 t 大型鋼塊の底部側に発生したマクロ的非金属介在物の発生形態

90 t 鋼塊底部のいわゆる負偏析領域にマクロ的な大きさの非金属介在物が発生したためその近傍の凝固組織、介在物組成などを調査し、凝固過程においてこのようなマクロ的な大きさの介在物が残留する条件を考察した。Table 3 は調査鋼塊の化学成分ならびに造塊条件を示し

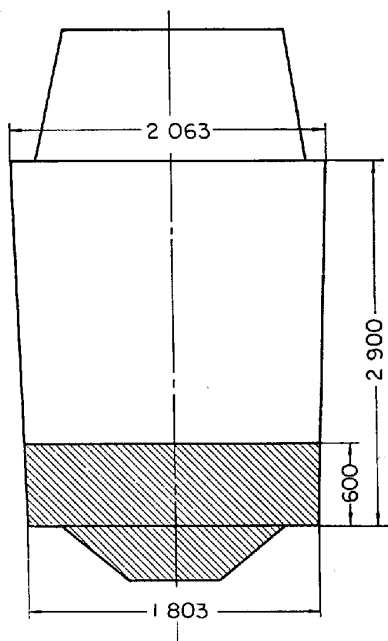


Fig. 5. Position of investigation of 90 t ingot.

たものである。また Fig. 5 に調査用試材の採取位置を示す。

3. 調査結果

3.1 取鍋内溶鋼中の酸化物系非金属介在物

Fig. 6 に光学顕微鏡によつて測定した取鍋内溶鋼中の各種大きさの酸化物系非金属介在物個数と受鋼後からの経過時間との関係を示した。同図では取鍋中心および取鍋側壁近傍において3種類の深さにおける変化を示した。また同図は Table 1 の調査 No 2 の溶鋼に対するものであるが、他の調査ヒートについても同様な観察結果が得られた。すなわち共通した特徴としていずれの位置においても受鋼直後には約 $3\mu\phi$ といった微小な介在物が多いが時間の経過とともに比較的大きな介在物が増加する傾向がある。つぎにこれらの非金属介在物の根源を調査する目的で EPMA による組成分析を行なつた結果を Table 4 に示す。介在物はいずれも球形で光学顕微鏡的にはマンガンシリケート系とみなされる形態である。EPMA 分析に供された介在物の光学顕微鏡像の一例を Photo. 1 に示す。

3.2 鋼塊内の酸化物系非金属介在物の分布

Fig. 4 に示すような鋼塊の各位置から採取した試料について光学顕微鏡によつて非金属介在物の分布状況を調べた結果を Table 5 および Table 6 に示す。また Fig. 7 および Fig. 8 はこの結果を図示したものである。

2本の調査鋼塊についてほぼ同様の分布状況を示すことより判断してこの結果はこの種のキルド鋼塊に対する一般的な傾向とみなしうる。また、鋼塊外周部と内部における介在物の組成を EPMA で分析した結果をそれぞれ Table 7 および Table 8 に示す。

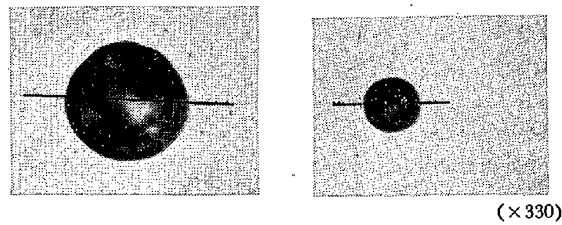


Photo. 1. Example of inclusions in molten steel in ladle

Table 3. Chemical composition (%) and casting condition.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al
0.21	0.34	0.66	0.016	0.010	0.17	0.17	0.06	0.002

casting temp. 1580°C Vacuum casting.

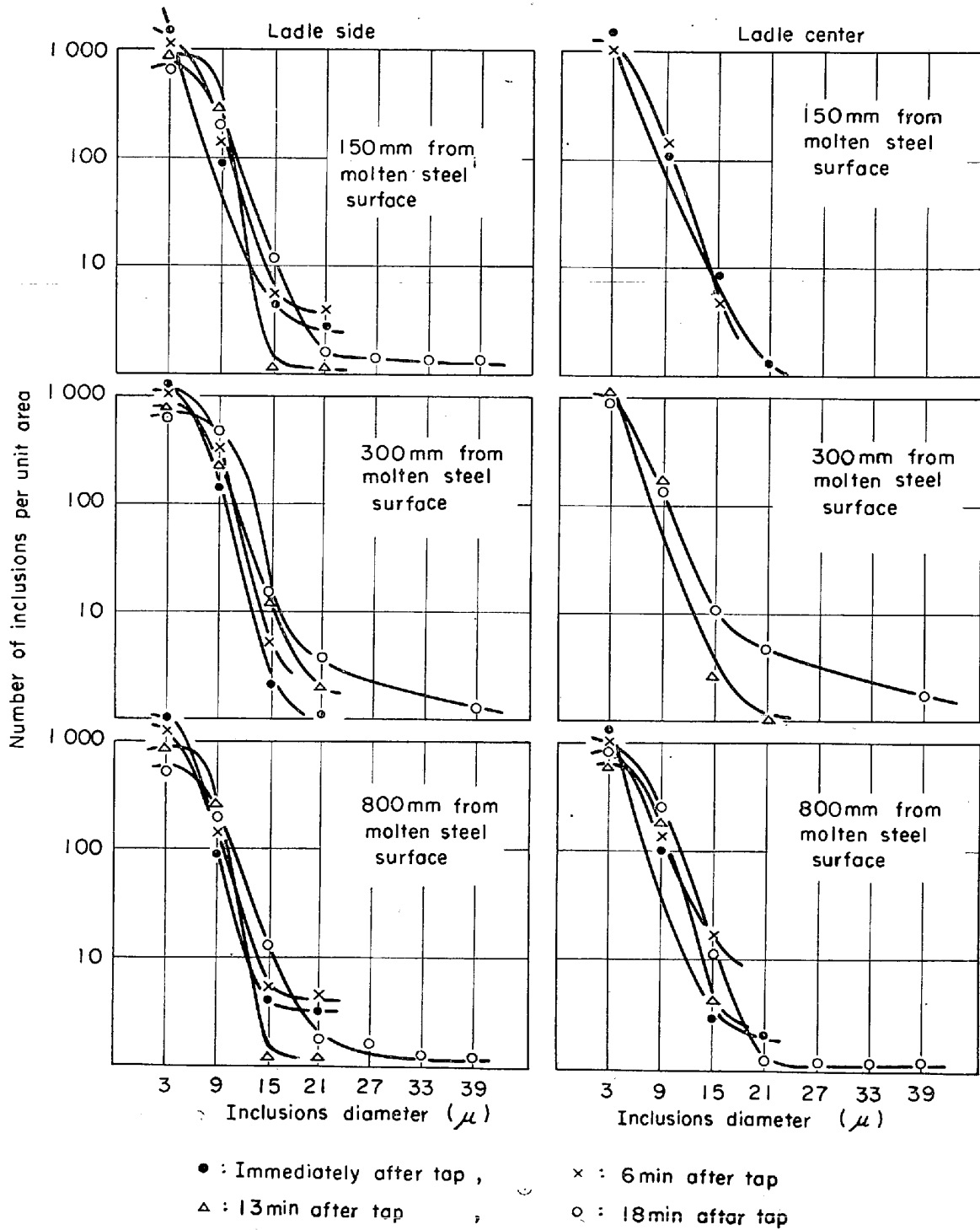


Fig. 6. Relation between number of inclusions of each size with killing time.

3.3 90 t 大型鋼塊に発生したマクロ的非金属介在物

Fig. 5 に示した供試材縦断面におけるサルファプリント、マクロ腐食組織を Photo. 2 および Photo. 3 に示す。マクロ腐食写真の上部にみられる黒色点状部分がマクロ的非金属介在物であり、これらの介在物はサルファプリントでも薄いバンド状に出た濃化帯の上についでいる。この介在物近傍のマクロ腐食組織を Photo. 4 に

示す。また、これらの介在物の化学分析による組成を Table 9 に示す。

一方、供試材の各位置での C の分布状況を調べると Fig. 9 のようになり、本調査の対象になったマクロ的非金属介在物は鋼塊底部のいわゆる負偏析帯に属していることが明らかである。

Table 4. Composition of inclusions (EPMA analysis).

Heat No	Ladle	Slag	Time after tap (min)	Sampling position	Size	Composition (%)					
						SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO
1	"		0	center center	large large	47.9 35.5	— 40.5	7.0 4.7	45.9 —	5.0 —	1.0 1.4
			5	side	large	36.6	8.1	18.4	24.8	—	2.8
			8	center	large large	43.1 30.9	29.4 26.3	— —	— 15.1	— —	2.1 5.3
			12	side center	large large	36.1 36.1	5.1 7.9	17.7 20.4	34.6 25.1	7.6 7.3	0.9 2.5
3	14		0	center	large	30.4	9.3	18.4	13.4	19.1	4.6
			15	center	large	38.4	13.0	17.1	11.2	9.0	2.6
2	10	off	0	center side side	large large large	24.8 45.6 36.6	14.9 32.8 2.5	32.5 4.0 16.3	6.8 — 37.4	10.9 — 7.9	1.9 1.5 0.9
			6	center	large	36.3	7.7	29.7	14.2	11.5	1.8
			13	center	small large	32.5 29.1	9.8 10.3	28.2 28.4	8.9 5.5	15.5 13.6	1.9 0.6
			18	center	large	37.0	8.3	28.5	15.7	10.2	1.8
4	1	off	0	center	large	37.8	14.1	25.5	9.9	5.8	1.5
				center	small	28.0	11.6	32.3	10.0	2.2	—
				center	large	30.6	8.6	25.3	17.7	2.5	1.3
				side	large	39.9	11.7	29.1	15.3	4.5	1.3
			15	side	large	53.1	40.3	—	—	5.0	1.5
				center	large	44.8	45.3	—	—	—	8.4
				center	small	37.5	15.7	28.4	6.6	6.0	1.3
				side	large	34.9	14.3	25.3	10.8	5.6	2.6
0	side	large	42.2	17.0	18.1	7.6	5.9	2.2			
	side	large	51.6	36.4	5.1	—	—	2.3			
	7	1	0	center	small	46.6	9.6	—	25.3	—	17.2
				center	large	47.2	4.3	—	34.7	—	21.1
8	3		0	center	large	34.5	—	—	54.8	—	1.4
				side	large	48.8	—	10.0	46.1	—	1.6
				side	large	40.8	—	7.0	49.5	—	1.4
			17	center	large	36.0	39.4	—	—	—	21.5

4. 考 察

4.1 取鍋内溶鋼における酸化物系非金属介在物

Fig. 6 に示したように受鋼後の溶鋼中には $3\mu\phi$ 程度の微小な非金属介在物が懸濁し、その数は取鍋中での保持時間の経過とともに若干減少するが、鑄込直前でも多量に存在している。また、比較的大きな懸濁介在物は保持時間の経過とともに増加する傾向があり、これは懸濁介在物の溶鋼中における成長を意味するものと考えられ

る。この点に関して溶鋼中の介在物粒子がストークスの法則に従って上浮すると考え、粒子の大きさと上浮速度との関係を求めてみると次のようになる。すなわち上浮速度を v (cm/sec) とすると

$$v = 2gr^2\Delta\rho/9\eta \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 g : 重力の加速度

r : 粒子半径 (粒子を球形と仮定)

$\Delta\rho$: 溶鋼と介在物粒子の密度差

η : 溶鋼の粘性

Table 5. Number of inclusions in bottom part of 7^t ingot No 1.

No	$\mu\phi$ no	3	9	15	21	27	33	39	45	51	57	63	69	75	81	87	93
		I	1	1092	277	15	2		1	2	1		1				2
	2	962	411	34	8	2	1	1	1								
	3	479	390	39	7												
	4	382	294	58	29	6	7	2		1							
	5	363	229	56	30	8	2	6	2		2						
	6	299	146	21	24	3	4	2	6	2	1		1				
	7	219	131	23	11	12	7	1	3	2			1				
II	1	977	261	19	4	2	1	1	1								
	2	784	465	27	7		1		1								
	3	484	442	45	13				1								
	4	236	252	24	2							1					
	5	156	184	29	14	9	1										
	6	203	164	33	17	13	4	1									
	7	267	105	10	14	7	8	1	2	1	2						
IV	1	1101	332	17	1	4				9							
	2	969	427	11	4	1	1	1		1							
	3	661	475	44	4			2									
	4	410	458	68	18	3	1		1								
	5	188	175	24	7												
	6	172	170	32	1	6	1	1	2								
	7	201	128	26	9	7	7	1	1	3							

Table 6. Number of inclusions in bottom part of 7^t ingot No 2.

No	$\mu\phi$ no	3	9	15	21	27	33	39	45	51	57	63	69	75	81	87	93
		I	1	1230	249	22	4		2						1		
	2	852	501	34	7	1	1		3		1	2				1	1
	3	670	582	42	10	1											
	4	551	422	45	23	10	3		1					1	1		
	5	433	358	53	27	8	8	3	3		1						
	6	361	233	27	14	7	8	1	3	1	1						
	7	321	257	25	20	10	10	3	4		1				1		
II	1	841	434	22	2		2					1					
	2	793	462	32	3		1										
	3	682	450	25	2	1											
	4	436	353	37	2		1										
	5	373	197	24	23	11	1		1		1						
	6	281	147	25	21	8	3	2	2								
	7	203	121	26	14	4	3		1	3							
IV	1	923	303	15	2	3		1									
	2	732	409	22	6												
	3	646	486	67	11	2											
	4	563	394	32	9	1											
	5	420	224	39	3	3											
	6	267	173	26	20	9	1		2								
	7	230	140	24	11	7	3	3	2								

Table 7. Composition of inclusions in surface of 7^t ingot (EPMA analysis).

no.	%	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	FeO	$\mu\phi$
3-2-1		41.2	16.6	18.8	7.9	—	2.1	4.1	5 $\mu\phi$
3-2-1		39.0	20.4	16.8	13.3	—	0.9	2.0	60 $\mu\phi$
3-2-1		41.4	7.5	27.9	16.6	—	—	4.6	40 $\mu\phi$
3-2-1		44.2	13.4	17.6	11.9	—	—	3.0	7 $\mu\phi$

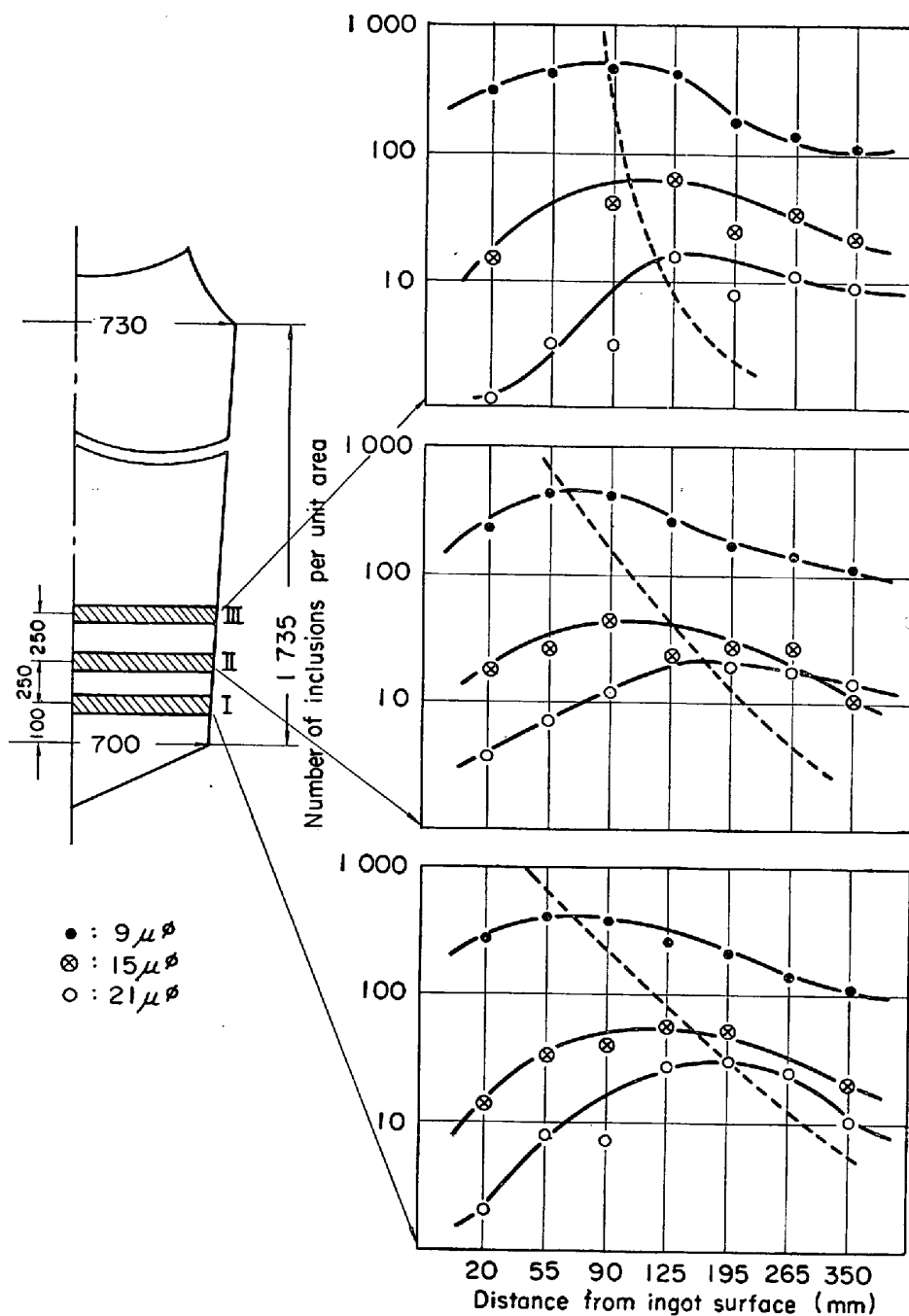


Fig. 7. Inclusions distribution in No 1, 7 t ingot.

Table 8. Composition of inclusions in center of 7^t ingot (EPMA analysis).

no.	%	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	FeO	μφ
3.2.7		44.8	16.8	23.2	8.2	6.9	2.4	1.8	50 μφ
3.2.7		47.4	14.3	25.1	5.8	8.2	1.4	1.3	50 μφ
3.2.7		44.0	22.1	14.6	5.5	—	—	4.0	4 μφ
3.2.7		39.0	13.5	22.5	7.3	5.5	2.5	3.7	8 μφ

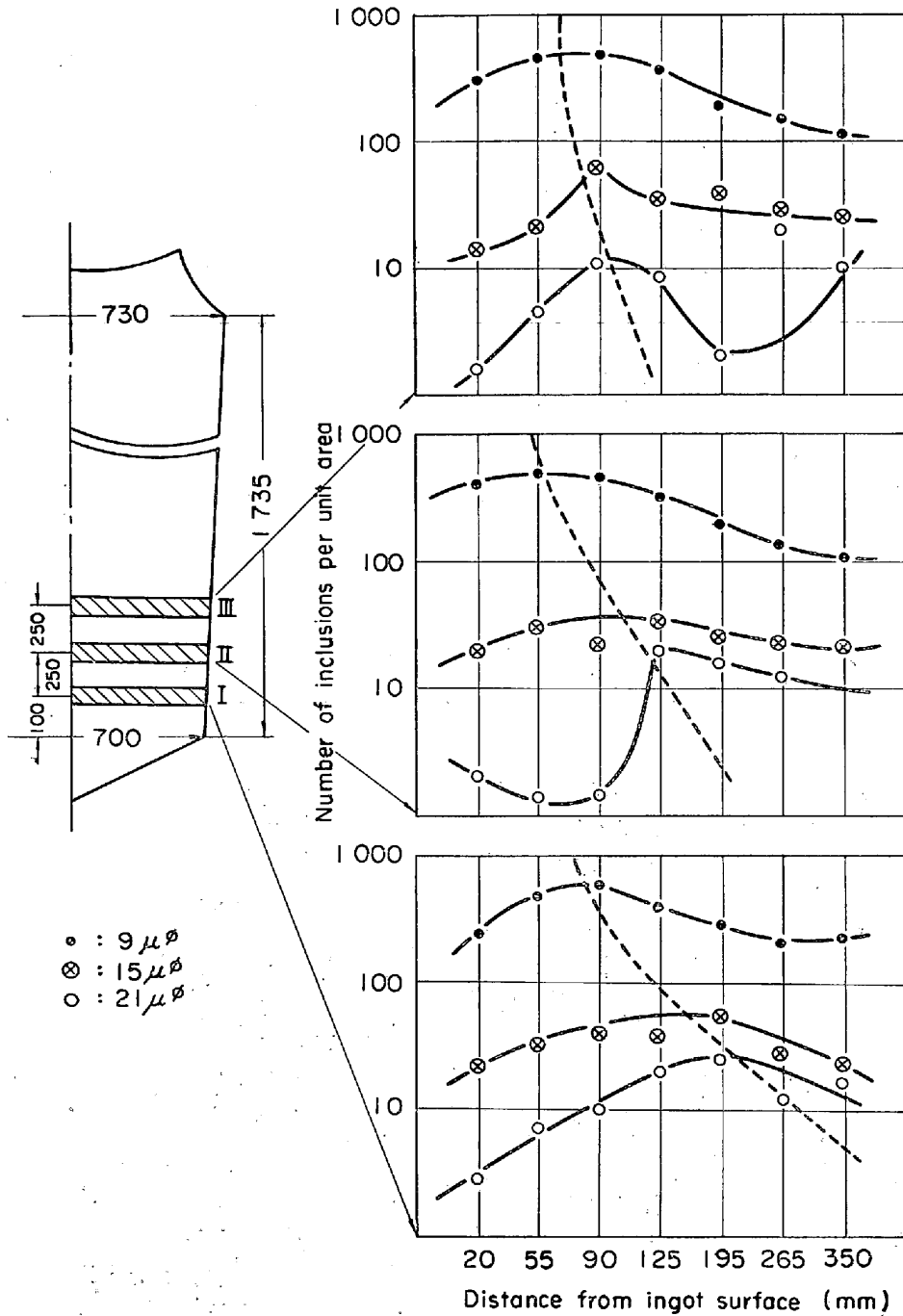


Fig. 8. Inclusions distribution in No 2, 7 t ingot.

浮上速度と粒子直径との関係を図示すると Fig. 10 のようになる。この図より明らかなように溶鋼中にもつとも多く存在する $3\mu\phi$ 程度の大きさの介在物粒子の浮上速度は 3.7×10^{-4} cm/sec となり非常に遅い。いま、例として取鍋内溶鋼深さを 2 m と仮定し 5 min, 10 min, 20 min 後に溶鋼より浮上離脱する粒子の最小径を求めてみる。

$2 \times 10^2 = \int v dt = 1.63 \times 10^4 \times r^2 \times t$ において t に上記の値を代入し r の値を求めると

- 5 min 後..... $128\mu\phi$
- 10 min 後..... $90\mu\phi$
- 15 min 後..... $74\mu\phi$
- 20 min 後..... $64\mu\phi$

すなわち、5 min 後には $128\mu\phi$ 、10 min 後には $90\mu\phi$ 、15 min 後には $74\mu\phi$ 、20 min 後には $64\mu\phi$ 以上の介在物粒子は溶鋼中に存在しえないことを意味している。また、この計算では浮上過程における介在物の成長を全然考慮していないので、成長を考慮すれば上で求めた最小

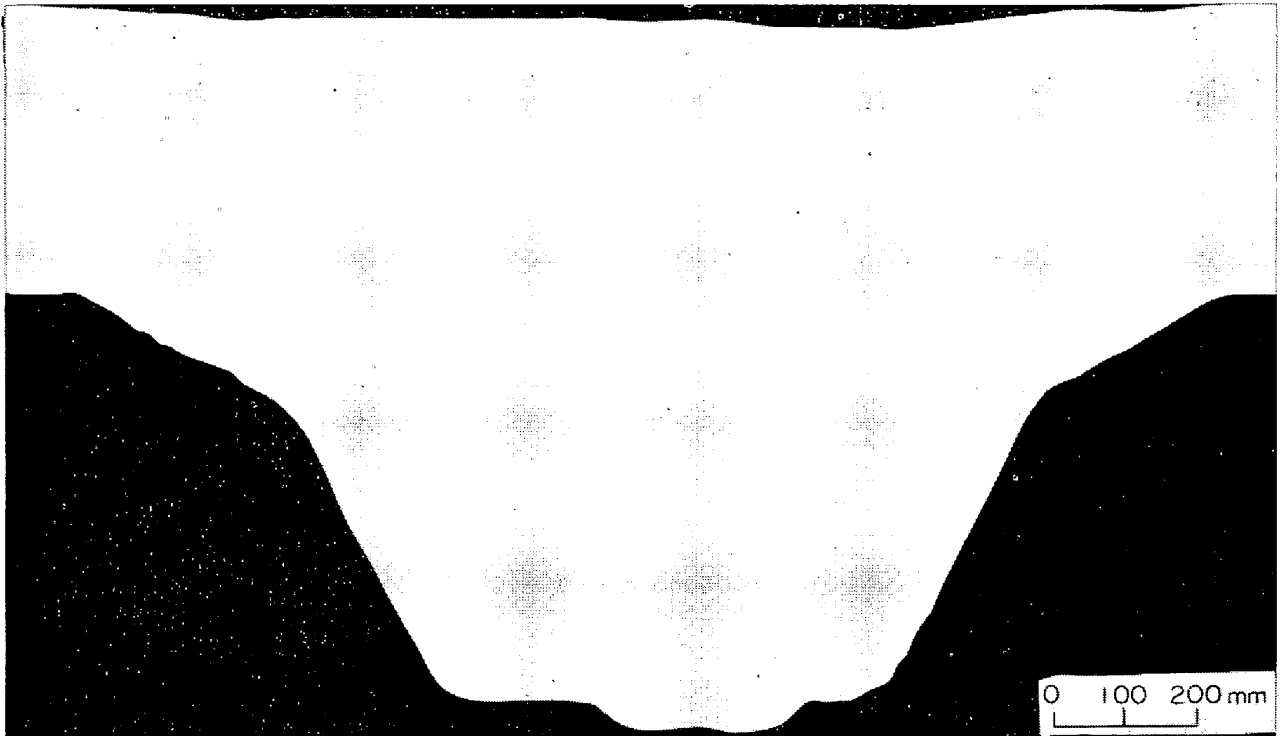


Photo. 2. Sulphur print of bottom part of 90 t ingot.

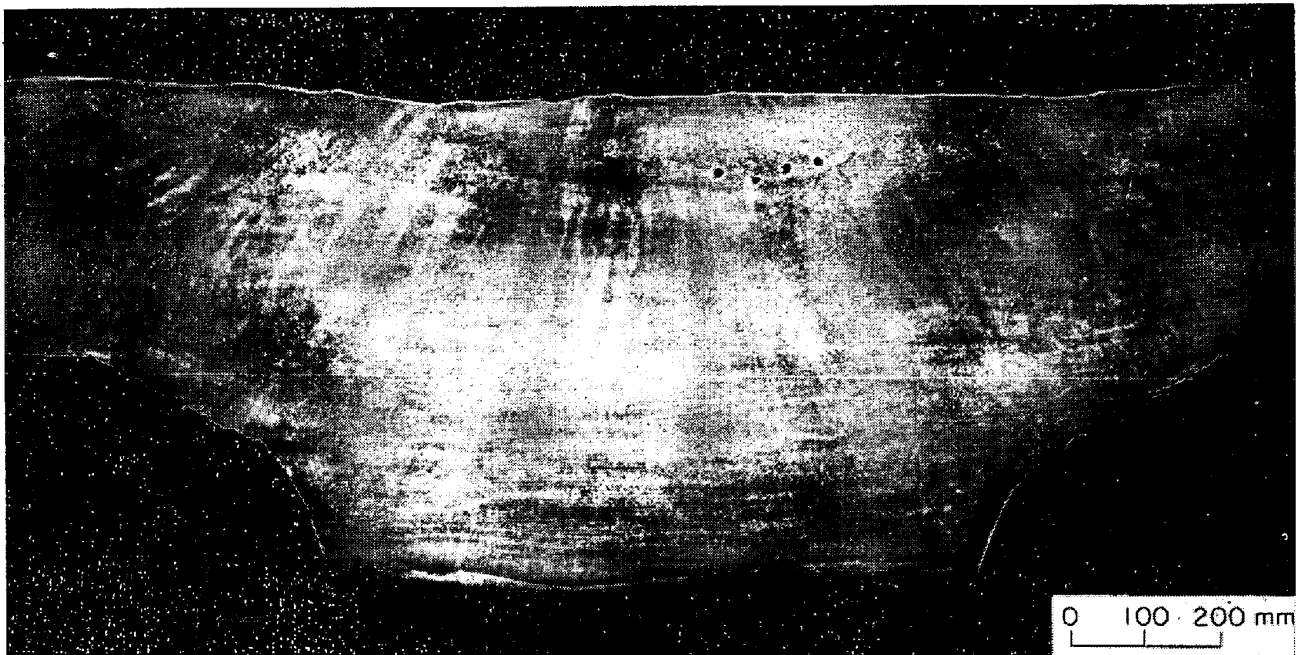


Photo. 3. Macro structure of bottom part of 90 t ingot.

粒子径の介在物粒子はより早い時期に溶鋼から排出されるであろう。すなわち上浮過程においてその径路にある他の介在物粒子をすべて吸収して大きくなると仮定すれば、成長の程度は次のように計算される。

(1) 式からストークスの法則に従った上浮速度を v とすると

$$v = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 \cdot \Delta \rho}{9 \eta} = kr^2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

一方、 Δt 秒間に半径 r の粒子が通過する体積 V は次のように表わされる。

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot v \cdot \Delta t \quad \dots \dots \dots (3)$$

溶鋼の単位体積中に存在する介在物粒子の体積の割合を α とすると、この間に吸収する粒子の体積 ΔV は次式で表わされる。

$$\Delta V = \pi \cdot r^2 \cdot v \cdot \Delta t \cdot \alpha \quad \dots \dots \dots (4)$$

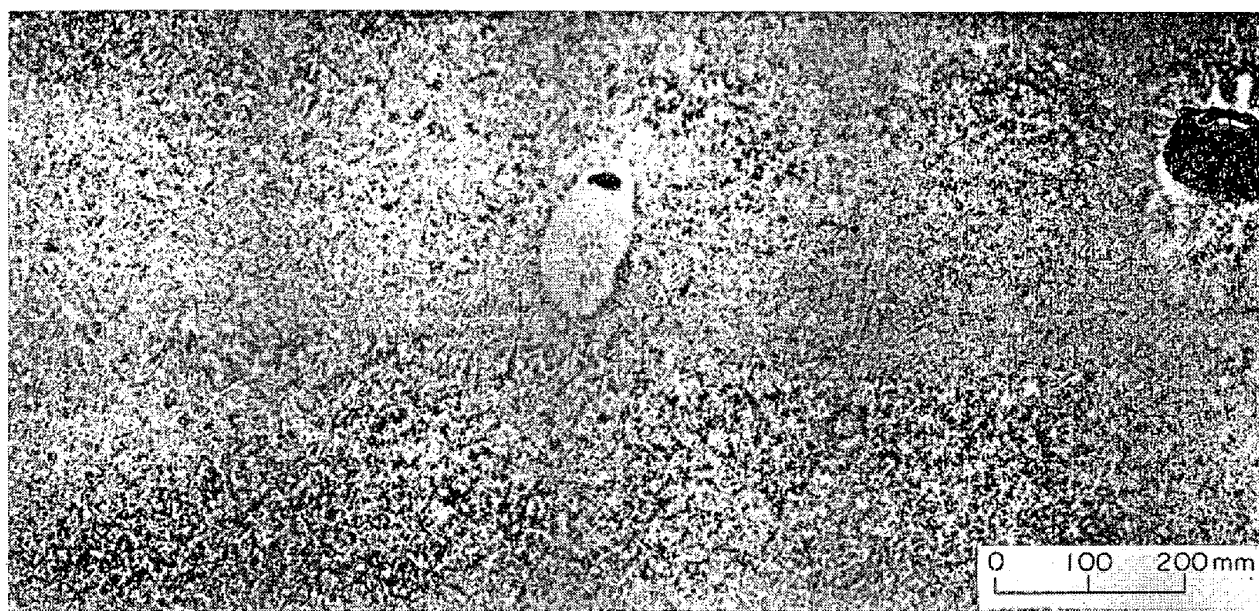


Photo. 4. Macro structure near macroscopic inclusions in 90 t ingot.

Table 9. Chemical composition of macroscopic inclusions.

%	SiO ₂	FeO	MnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
No 1	44.6	0.24	3.34	32.4	9.16	5.98
No 2	41.6	0.46	3.07	30.3	9.06	5.72
No 3	48.5	0.66	2.90	30.3	7.78	7.08
No 4	42.8	0.32	3.40	31.5	9.25	6.03

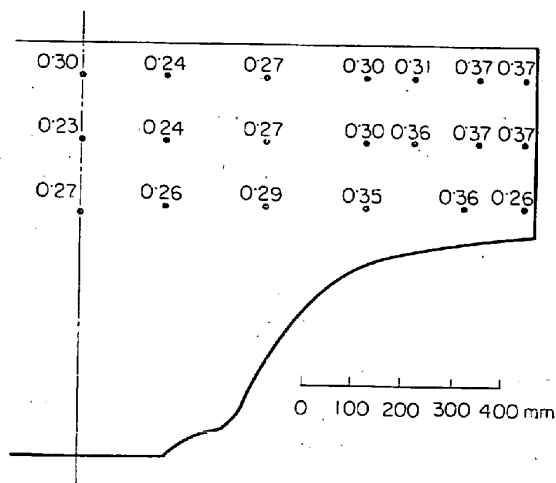


Fig. 9. C distribution in bottom side of 90 t ingot.

この体積増加により粒子半径が Δr だけ増加したと考えると次式が成立する。

$$4\pi(r+\Delta r)^3/3 - 4\pi r^3/3 = \pi \cdot r^2 \cdot v \cdot \Delta t \cdot \alpha \dots (5)$$

$\Delta r^2 = \Delta r^3 = 0$ と考えると

$$\Delta r = v \cdot \alpha \cdot \Delta t / 4$$

したがって

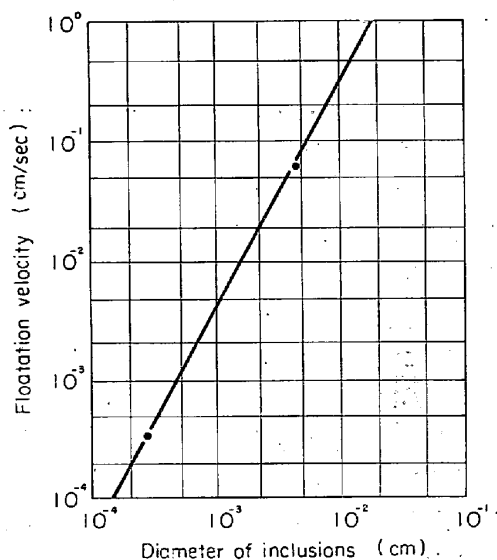


Fig. 10. Relation between floatation velocity and inclusions diameter.

$$dr/dt = v \cdot \alpha / 4 = k \cdot r^2 \cdot \alpha / 4 = Cr^2$$

$$(C \equiv k \cdot \alpha / 4)$$

$t=0$ において $r=r_0$ の条件を入れて上式を積分すると (6) 式が得られる。

$$r = r_0 / (1 - Cr_0 t) \dots (6)$$

α の値は次のようにして求める。初期の酸素量を 100 ppm と仮定し、これがすべて脱酸生成物（例として SiO₂）になったと考え、これらがすべて SiO₂ の分子半径に相当する 2.15×10^{-8} cm の半径の粒子になったとする。溶鋼単位重量中には $(1/32) \times 10^{-4}$ mol の SiO₂ 分子が生成するからその分子数は $(1/32) \times 10^{-4} \times 6 \times 10^{23}$ 個となる。したがって介在物粒子の全体積 V_{inc} は次の

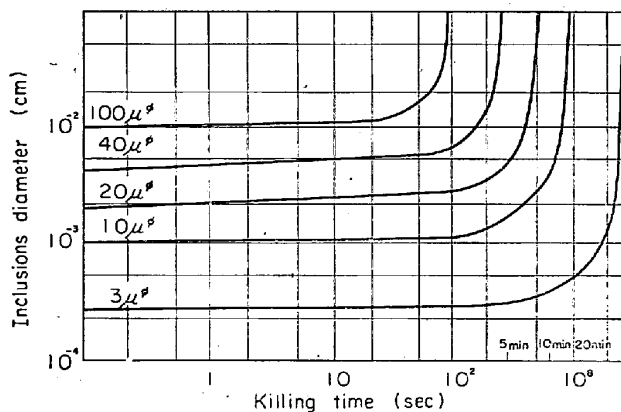


Fig. 11. Growth of inclusions by floatation.

ようになる。

$$V_{inc} = (1/32) \times 10^{-4} \times 6 \times 10^{23} \times 4 \times \pi \times (2.15 \times 10^{-8})^3 / 3 \dots\dots\dots (7)$$

したがって α の値は、溶鋼の比重を ρ とすると

$$\alpha = \rho \cdot V_{inc}$$

$\rho = 7.0$ として α を求め、(1) および (2) 式より求める k の値を用いると (6) 式は (8) 式ようになる。

$$r = r_0 / (1 - 2 \cdot 2 \cdot r_0 \cdot t) \dots\dots\dots (8)$$

但し r_0 は初期の介在物粒子径である。

r_0 をパラメーターとして (8) 式の関係を図示すると Fig. 11 が得られる。Fig. 11 から明らかなように $3 \mu\phi$ のような小さな介在物は 20 min 程度取鍋内で保持してもほとんど成長しないが、 $3 \mu\phi$ より大きくなると成長速度は急激に大きくなる。したがって浮上速度も速く、急速に溶鋼外に排出される原因となる。これらのことから考えると、取鍋内の溶鋼中に 10^{-4}cm 単位の小さな介在物が多数存在し、その分布状況が鎮静時間によつて大きな変化をみせなかつたのはその浮上および成長速度が非常におそかつたためであり、また $50 \mu\phi$ 以上の介在物がほとんどみられなかつたのはその浮上および成長速度が非常に速く、生成後、初期の段階で溶鋼外に排出されたためと考えられる。したがって取鍋内の溶鋼中にはマクロ的な大きさの介在物は残存しえないものと考えてよい。

つぎにこれら懸濁介在物の組成は Table 4 より明らかなように SiO_2 の量が最も多いことから脱酸生成物が主体と考えられる。しかしほとんどの介在物は CaO や MgO を含有しその量は個々の介在物で異なり、とくに MgO はスラグ成分に相当すると考えられる量よりも多く出鋼前のスラグがそのまま巻込まれたものと考えことはできない。したがって古い取鍋に付着したスラグが取鍋耐火物と反応してできた変質溶着スラグなどが溶鋼中に混入した可能性が十分に考えられる。取鍋に耐火物

をはりかえたばかりの新鍋を用いしかも出鋼前に除滓した場合の介在物は他の場合に比較して CaO や MgO の量が若干少ない。しかしながら新鍋使用や除滓などの処置を施しても取鍋内溶鋼中に懸濁する介在物中の CaO や MgO を皆無にすることはできない。これは完全な除滓が困難であると同時に炉床材からの MgO の混入があるためと考えられる。これらの介在物の組成は試料の採取位置によつて大きく変化するわけではなく、明りような傾向はない。したがって溶鋼中に懸濁する介在物の組成はほぼ同一でほとんどのものが SiO_2 , MnO , Al_2O_3 , CaO , MgO , FeO を含んでいると考えるのが妥当である。すなわち脱酸生成物のような内生的な酸化物と外生的な酸化物との複雑な混合物と考えることができる。

4.2 凝固過程における酸化物系非金属介在物の挙動

Table 5 ならびに Table 6 において調査位置 I, II, III のいずれにおいてもチル晶部および柱状晶部のような比較的凝固がすみやかに進行する部分に分布している $3 \mu\phi$ 程度の微細な介在物の数は取鍋中に懸濁していた微細介在物の数と比較的よく一致する (Fig. 6 参照)。またそれと同時に取鍋中で認められなかつたような比較的大きな介在物が、偶発的に発現している。このことは比較的すみやかに凝固する部分では取鍋内溶鋼中に懸濁していた介在物がそのまま凝固したことを示し、その際鑄込流によるノズル近辺の付着スラグおよび耐火物変質層からの剝離物などが鑄込流にまき込まれて鑄型内に混入し比較的すみやかに凝固する部分にとらえられることを裏付けるものである。したがって Table 5 および 6 において表層部に近い試料の $39 \mu\phi$ 以上の介在物を上記の偶発的介在物とみなせば、他の介在物について鋼塊内部にゆくほど大きな介在物が増加していることが明らかである。また鋼塊内部ほど小さな介在物が減少している。試料採取位置 I, II, III は Fig. 3 に示すように鋼塊のいわゆる負偏析部の下部、中間部、上部に相当する。したがって負偏析部の中心ほど大きな介在物が存在することになる。この状況を図示したのが Fig. 7 および Fig. 8 である。これらの図では鋼塊表面から中心に向かつて種々の大きさの介在物の数の変化を示している。また図中点線は各大きさの介在物が最も多くなる位置をつないだものである。

これらの観察結果によれば次のようなことがわかる。

- (1) 鋼塊表層部から中心にゆくにつれて大きな介在物が多くなる。
- (2) したがって鋼塊中心においてもつとも大きい介在物が残存する。
- (3) 底端から上方に移るにつれて、各大きさの介在

物がもつとも多くなる位置が中心側にずれてくる。

このように鋼塊の負偏析部の中心ほど大きな介在物が発生する原因として凝固完了までの間における懸濁微粒子の凝集肥大化が考えられる。

これまで行なわれた鋼塊凝固過程の測温結果²⁾によれば負偏材部の凝固は非常に長びくとされており、しかもこの領域中でもその中心がもつともおそく凝固する。したがってその間に介在物が凝集肥大化し、滞留時間の程度によつて大きさに差が生じたものと考えられる。

溶鋼の温度が高い場合には大きな介在物ほど浮上除去されやすいが、凝固過程のように溶鋼温度が低く高粘性の溶鋼中では大きな介在物でもその浮上が困難であり、凝固層に捕捉される機会も多いため比較的大きな介在物が発現したものと考えられる。このような懸濁介在物の成長は取鍋内の溶鋼中に懸濁していた介在物、銕込流によつて分離粉碎されたスラグ、耐火物変質層、および溶鋼の温度降下により生じた二次脱酸生成物などの凝集肥大によつて行なわれる。

上記(3)項の現象は負偏析領域の幅に関係している。すなわちこの領域ではその上部ほど横方向の幅が狭く下広がりになっているため各大きさの介在物の数のピークが鋼塊中心側にずれてくる現象が生じたものである。

以上のような観察結果より現象的に次のようなことがいえる。

(1) 鋼塊表層部に発現する非金属介在物は主として取鍋中ですでに懸濁していた微小な介在物と銕込流により剝離された取鍋耐火物付着スラグ、または溶鋼ならびにスラグと反応した耐火物変質層がそのまま凝固層により捕捉されたものと考えられる。

(2) 鋼塊の負偏析部に発現する比較的大きな酸化物系介在物は取鍋中ですでに懸濁していた微小介在物、取鍋耐火物に付着していたスラグまたは耐火物変質層の混入により生じた介在物などに二次脱酸生成物も加わつて凝集肥大化したことによるものと考えられる。

4.3 酸化物系非金属介在物の成長機構

4.3.1 凝固過程における酸化物系介在物の成長機構

溶鋼中における介在物の成長機構としては介在物自身の運動とそれに伴う介在物粒子間の衝突による成長、介在物粒子の周囲への脱酸素および酸素の拡散による新しい脱酸生成物の生成がある。前者の推進力は微小介在物粒子のブラウン運動、あるいは溶鋼との密度差にもとづく介在物粒子の浮揚などがあり後者の推進力としては既存の介在物粒子の周囲における脱酸素および酸素濃度の差による濃度勾配が考えられる。従来溶鋼中における介在物の成長については、上記のような各機構を単純

にモデル化して理論的な成長速度を求め実際例と比較することによりその妥当性を論じた研究が多い。しかし凝固過程における鋼塊下半部の負偏析部のようにいわゆる粘稠相における介在物の成長機構を考える場合、介在物粒子の動きは容易ではなく粒子相互の衝突による成長はかなり困難であると仮定し簡単な拡散成長モデルにより成長速度を検討してみる。

4.3.2 介在物成長機構のモデル化

いま高粘性溶鋼中に種々の大きさの球形の酸化物系介在物が分散している状態を考えると各酸化物粒子のまわりにはその半径 x に応じた濃度の脱酸素および酸素が存在する³⁾。すなわち

$$\ln C_x/C_\infty = 2\sigma V_m/RTx \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 C_x : 半径 x の介在物粒子と平衡する溶鋼中の脱酸素あるいは酸素濃度

C_∞ : 半径無限大の介在物粒子と平衡する溶鋼中の脱酸素あるいは酸素濃度

σ : 介在物と溶鋼との界面エネルギー

V_m : 介在物の分子容積

R : ガス定数

T : 絶対温度

x : 介在物粒子の半径

である。(9)式から明らかなように C_x は半径 x が大きいほど小さい。したがって大粒子と小粒子との間には濃度勾配が存在し、小粒子から大粒子への脱酸素ならびに酸素の拡散流が生じ、時間とともに大粒子はますます成長し、小粒子はしだいに小さくなる。このような系における介在物粒子の成長あるいは縮小速度は、(1) 小粒子表面層から溶鋼中への脱酸素および酸素の溶出速度、(2) 溶鋼中における脱酸素および酸素の拡散速度、(3) 大粒子表面における脱酸素および酸素の晶出速度、のうち最も遅い段階によつて決まるが、高温における界面反応が十分速いと仮定すれば上記(2)の過程が律速段階になると考えられる。

一般に溶鋼中に種々の大きさの介在物粒子が無数に存在する場合、個々の粒子について拡散成長を論ずることは困難なので次のように単純化して考える。

いま試料の単位体積当たりの各大きさの粒子の数 N_j (j は大きさ番号) がわかれば粒子半径 x_j と N_j との間には通常 Fig. 12 のような分布曲線が得られる。単位体積中の内粒子を n 個の同じ粒子数より成るグループに分割して考えると、Fig. 12 の分布曲線 $f(x)$ に対して

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \dots\dots = \int_{x_{n-1}}^{x_n} f(x) dx$$

を満足するような $x_1, x_2, \dots\dots, x_n$ を選ぶことができ、各

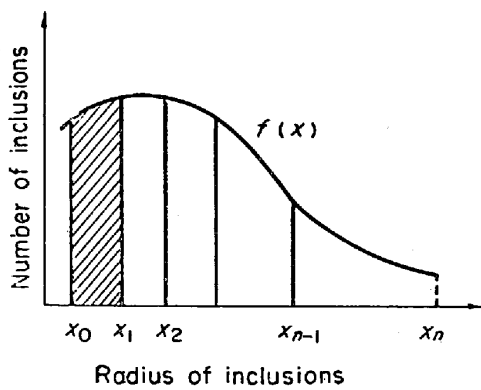


Fig. 12. Inclusions distribution curve.

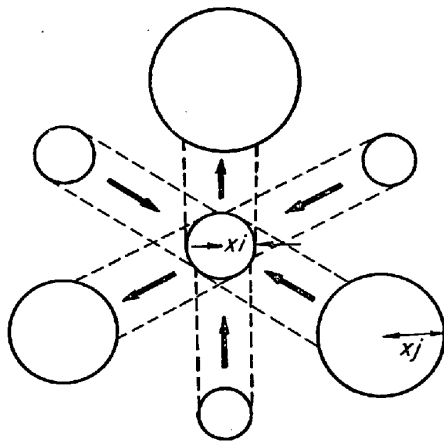


Fig. 13. 2 dimensional model of diffusion flow.

グループに対してこれらの x の値を平均粒子半径とすれば全体の粒子分布を n 個のグループで代表させることができる。つぎのようなグループより成る系を二次元的に Fig. 13 に示す。この n 個のグループについて平均粒子半径 x_i の時間的变化 dx_i/dt を求めることにより粒子の成長速度を考えてみる。

i 番目と j 番目の粒子間の拡散流は界面積、粒子の密度ならびに粒径の成長速度との積で示される。これを i のまわりの n 個の粒子について考えると次式が得られる。

$$4 \pi x_i^2 \rho (dx_i/dt) = - \sum_{j=1}^n A_{ij} D (dC/dr)_{ij} \dots (10)$$

ここで、

D : 溶鋼中における 脱酸素素および酸素の拡散係数

A_{ij} : i 番目粒子と j 番目粒子の有効拡散面積

$(dC/dr)_{ij}$: i 番目粒子と j 番目粒子の間の濃度勾配

である。

拡散流の有効断面積は小粒子の断面積に等しいとする
と次式が得られる。

$$A_{ij} = \pi x_j^2 : x_i > x_j \dots (11)$$

$$A_{ij} = \pi x_i^2 : x_i < x_j \dots (12)$$

つぎに濃度勾配 $(dC/dr)_{ij}$ は粒子の中心間距離 L に比較して粒子半径 x が十分小さければ次式によつて近似できる。

$$(dC/dr)_{ij} = (C_i - C_j) / L = \Delta C_{ij} / L \dots (13)$$

また全粒子数を N_T とし半径 $L/2$ の球が N_T 個集まつて単位体積になると仮定すると L は次式で与えられる。

$$L = 2(3/4 \pi N_T)^{1/3} \dots (14)$$

i 番目の粒子は $1 \sim (i-1)$ までの $x_i > x_j$ なる粒子から脱酸素素および酸素を吸収して成長し、 $(i+1) \sim n$ までの $x_i < x_j$ なる粒子に脱酸素素および酸素を吸収されて縮小する。したがつて (11)~(14) 式より次式が得られる。

$$\begin{aligned} 4 \pi x_i^2 \rho (dx_i/dt) &= - \sum_{j=1}^n A_{ij} D (\Delta C_{ij} / L) \\ &= - \frac{D}{2(3/4 \pi N_T)^{1/3}} \sum_{j=1}^n A_{ij} \Delta C_{ij} \\ &= \frac{-D}{2(3/4 \pi N_T)^{1/3}} \left[\sum_{j=1}^{i-1} x_j^2 \Delta C_{ij} + x_i^2 \sum_{j=i+1}^n \Delta C_{ij} \right] \end{aligned}$$

したがつて

$$dx_i/dt = - \frac{D}{8 \pi \rho (3/4 \pi N_T)^{1/3}} \cdot$$

$$\left[\frac{1}{x_i^2} \sum_{j=1}^{i-1} x_j^2 \Delta C_{ij} + \sum_{j=i+1}^n \Delta C_{ij} \right] \dots (15)$$

また (9) 式より ΔC_{ij} は次のように与えられる。

$$\Delta C_{ij} = C_\infty (\exp 2 \sigma V_m / RT x_i - \exp 2 \sigma V_m / RT x_j) \dots (16)$$

(15) および (16) 式よりある平均粒子半径を有するグループの平均粒径成長速度を求めることができる。

以上の機構を検討するために実際の鋼塊下半部負偏析領域の凝固状態に近い条件で酸化物系介在物がどのような挙動を示すか実験的に試験した。

4.3.3 シリケート系介在物の凝固過程における成長

凝固過程における鋼塊下半部負偏材領域の状態に近い状態を実験的に再現するため、あらかじめ微細なシリケート系介在物を均一に分散させた 20 mmφ, 20 mm 高さの試料を Ar 雰囲気の下で試料の溶融点近傍の温度に 1 hr, 2 hr および 3 hr 保持した後試料を切断してシリケート系介在物の分布状態を測定し、もとの試料における介在物の分布状況と比較して、その成長速度を検討した。Fig. 14 に実験装置の概要を示す。また検鏡面の単位面積当りの介在物の分布状況の一例を Fig. 15 に示す。図より明らかのように、保持時間が長くなると大き

な介在物が増加し小さい介在物は減少している。介在物および酸素分析によれば保持の長短により全介在物量および全酸素量にはほとんど変化はなかつた。Photo. 5はこの試料における介在物の大きさが保持時間の経過とともに成長してゆく状況を示したものである。

DEHOFF⁵⁾の用いた方法により Fe-O-Si 系の試料 (0.1% Si) について試料の単位体積における介在物粒子の分布 N_j を求め、全粒子数 $N_T = \sum_j N_j$ を同一数の粒子より成る 10 個のグループに分割し各グループに対する平均粒子径の変化を Fig. 16 に示す。この図よりサイズグループ数 3 以下は保持時間とともに縮小し、サイズグループ数 4 以上は成長することがわかる。各サイズグル

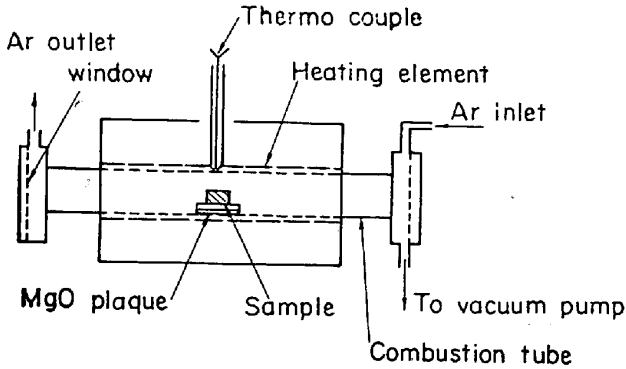


Fig. 14. Experimental apparatus.

ープに対し 2 hr の保持時間中の平均成長速度を Table 10 に示す。

この平均成長速度が Fig. 16 における点線 (両曲線の

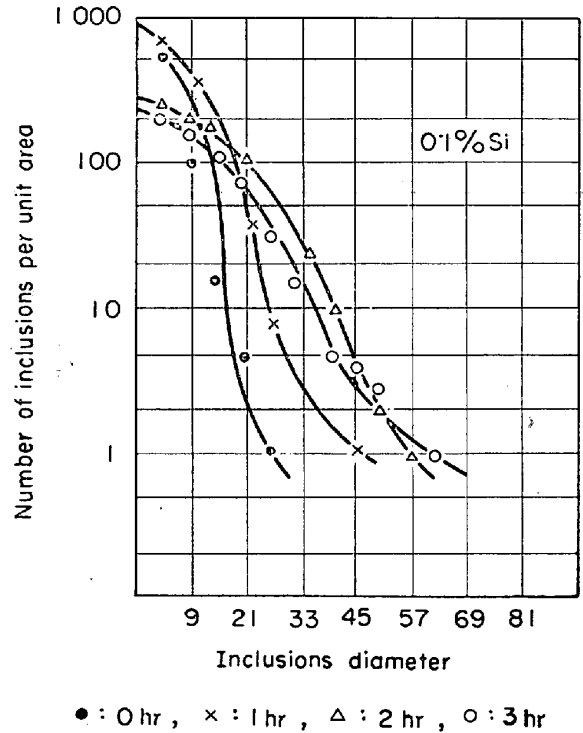
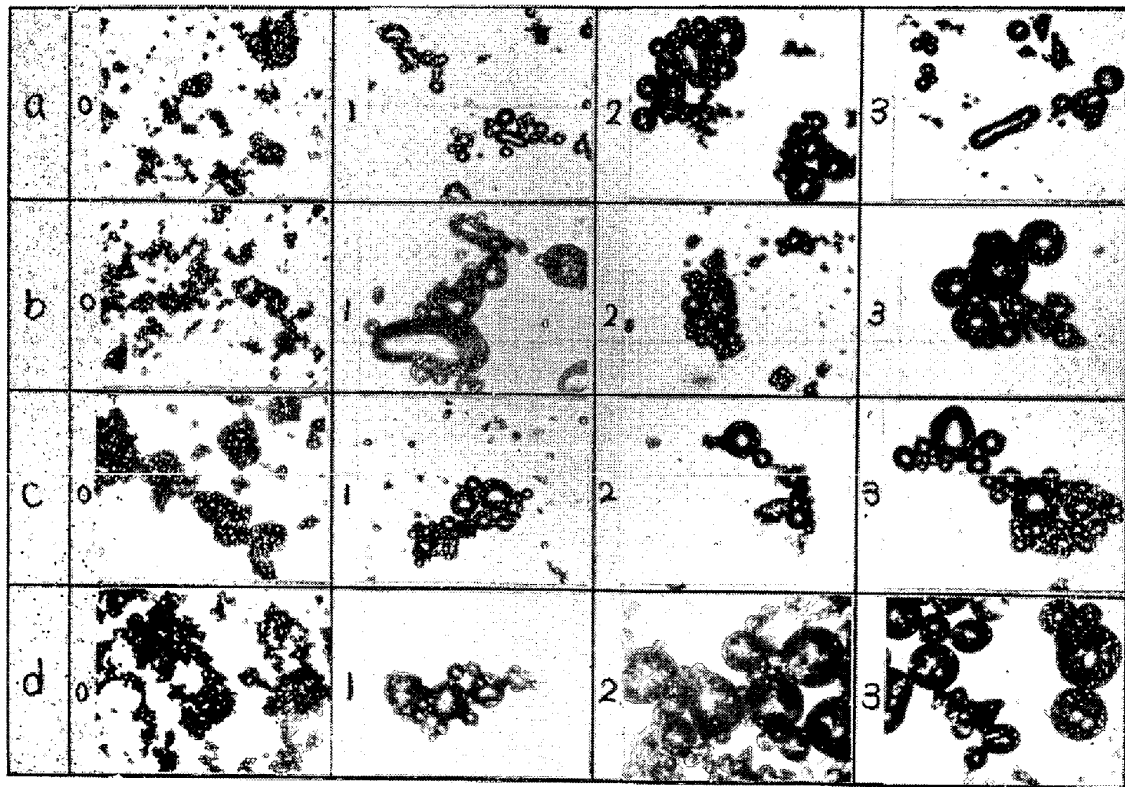


Fig. 15. Relation between inclusion number and keeping time.



a : 0.1% Si
0 : No keep b : 0.3% Si c : 0.5% Si d : 0.3% Si, 0.4% Mn
1 : 1 hr keep 2 : 2 hr keep 3 : 3 hr keep

($\times 110$)

Photo. 5. Growth of inclusion.

Table 10. Mean growing velocity of each groups.

group	growing velocity									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta x_i / \Delta t \times 10^{-8}$ (cm/sec)	-2.22	-1.40	-0.56	+0.18	+1.95	+2.64	+3.39	+3.33	+4.36	+8.10

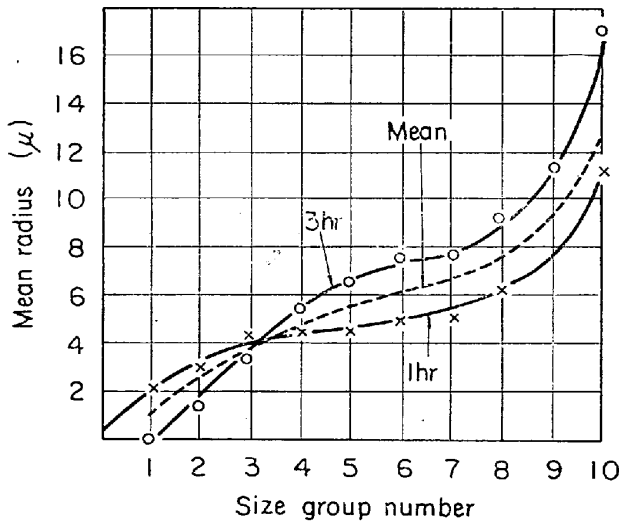


Fig. 16. Relation between mean radius and keeping time.

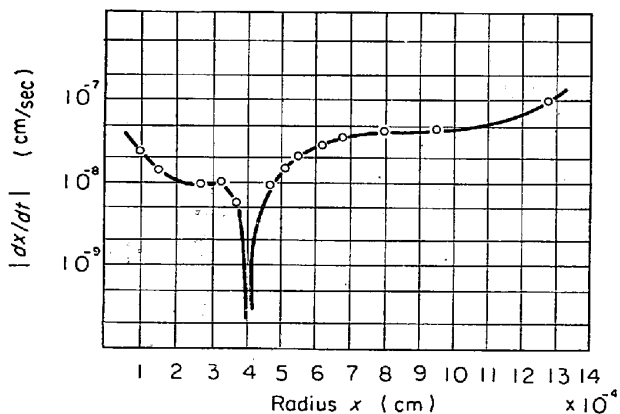


Fig. 17. Growth velocity of each size inclusions in Fe-O-Si system (experimental).

平均)の粒子分布に対する成長速度と考え、成長速度と平均粒子径との関係を示したのが Fig. 17 である。この図で $dx/dt=0$ となる粒径は $x=4 \times 10^{-4}$ cm の近傍に存在するが、この点より左側は粒径の縮小速度を、右側は成長速度をそれぞれ示している。

つぎに Fig. 16 の保持時間 1 hr の分布を有する系に対して介在物がすべて SiO_2 と仮定し (15), (16) 式よりその成長速度を求める。計算に際しては次のような数値を用いた。

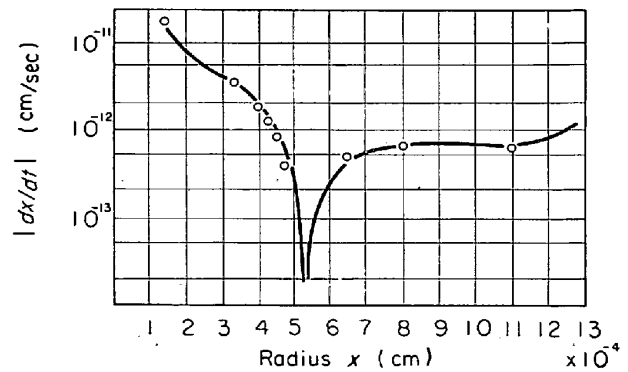


Fig. 18. Growth velocity of each size inclusions in Fe-O-Si system (calculated).

$$D = D_{\text{Si}} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (5)$$

$$\rho = \rho_{\text{SiO}_2} = 3 \text{ g/cm}^3$$

$$C_{\infty} = K_{\text{Si}} = 0.81 \times 10^{-5} \text{ at } 1550^\circ\text{C} \quad (6)$$

$$\sigma = \sigma_{\text{De-SiO}_2} = 420 \text{ dyne/cm}$$

これらの値を用いて求めた平均粒子径に対する dx_i/dt を Fig. 18 に示す。

Fig. 17 と Fig. 18 とを比較すると、拡散によつてのみ成長が起きると考えた場合の成長速度の実際の成長速度に比して著しく小さいことがわかる。したがって種々の熱的、物理的因子に起因する介在物粒子間の衝突による成長機構を考慮せねばならないことがわかる。

4.3.4 実際の鋼塊負偏析部の凝固過程における酸化物系介在物の挙動

すでに述べたように凝固過程において介在物の成長に関与する因子としては溶鋼中に懸濁する一次脱酸生成物、スラグ、耐火物からの混入物、溶鋼の空気酸化による酸化物の他に二次脱酸生成物があり、それらの組成は多種多様である。また介在物の密度、粘性、融点、表面張力などの物性が組成により変化することから、その凝集成長機構はさらに複雑となる。したがって Fig. 7 や Fig. 8 においてみられた酸化物系介在物の分布は、これらの複雑な因子がからみ合った結果生じた凝集成長を示すものであると考えられ、実際鋼塊においては実験的に得られるよりもさらに大きい成長速度を考慮する必要がある。

いずれにしてもマクロ的な大きさの介在物であれ、ミ

ク的な大きさの介在物であれ、溶鋼が完全に凝固するまでに、それらが系外に排出されるならば問題とはならず、凝固過程において凝固層に捕捉され鋼塊中に残存するところに問題がある。そこで 90 t 鋼塊の底端側負偏材部に発生したマクロ的非金属介在物についてその発現形態を考察する。前述のようにこのマクロ的非金属介在物は鋼塊の負偏材部に存在し、その中の濃化バンド上に乗った状態で発現しているが、Photo. 4 に見られるように、個々の介在物のまわりにはさらに濃化部分があり、下方に若干延びたような形状になっているのが特徴である。濃化バンドは縦断面では鋼塊上方に向かって凹形になっている。そしてこの縦断面を逐次機削して中心より離れた位置において観察しても、連続して発生していることより判断して、実際の鋼塊中では皿状になつて発現しているものと推測される。マクロ的な大きさの非金属介在物は、その大きさから考えて溶鋼中ではかなり急速に浮上すべきはずであるが、負偏材部のように凝固が著しく遅滞し固相率の高い状態での滞留時間が長い場合はマクロ的な大きさの介在物でもその浮上は円滑に行なわれまいであろう。また凝固相先端において排出される濃化溶鋼もその浮上性を阻害されるものと考えられる。したがって凝固相前面に皿状に推積された濃化溶鋼やマクロ的非金属介在物が十分浮上しきれない間に、その前方にある比較的濃化の軽い部分が先に凝固してしまい、このような現象が発現したものと考えられる。

この濃化溶鋼中には酸素および脱酸素元素が濃化しているため、二次脱酸生成物の発生も大きいと考えられる。したがってマクロ的な介在物が混入していれば、その周囲に二次脱酸生成物が凝集し、さらに大きな介在物に成長することが予想される。マクロ的非金属介在物は未凝固の濃化溶鋼中で、浮上しようとしてある程度まで移動する。前述の介在物の周辺の濃化部分の形状はこの移動のあとを示しているものと考えられる。

一方これらのマクロ的介在物は Table 9 に示すような組成を有するが、CaO を多量に含有していることからスラグのような外生的混入物を主体とするものと推察される。

5. 結 言

受鋼後の取鍋内溶鋼から鑄型内での凝固過程を経て鋼塊中に発現した非金属介在物を系統的に追跡し、溶鋼中ならびに鋼塊凝固過程における酸化物系非金属介在物の挙動を検討した。また大型鋼塊の底部負偏析領域に発現したマクロ的非金属介在物の発現状況の観察から、欠陥

としての非金属介在物の発現条件を考察し、次のような結果が得られた。

(1) 受鋼後の取鍋内溶鋼中には微小な非金属介在物が多量に懸濁しており、その数は取鍋内での鎮静時間をかなり長くしても浮上減少せず鑄込直前まで残留する。

(2) このような懸濁介在物の組成は脱酸生成物以外に CaO や MgO をかなり含んでおり精錬スラグ、取鍋耐火物と溶鋼あるいはスラグとの反応生成物などの外生的因子に起因するものを含む場合がほとんどである。このような外生的因子に起因する組成から成る懸濁介在物は、出鋼前の除滓や取鍋レンガの張り換えなどを行なつても皆無にすることは困難である。

(3) 鋼塊の表層部に発現する酸化物系非金属介在物は、主としてすでに取鍋内の溶鋼中に懸濁していた微細な介在物がほとんどである。しかし鑄込流によりまきこまれた外生的介在物が鋼塊表層部のように比較的凝固がすみやかに進行する位置で捕捉され、比較的大きな酸化物系介在物として発現することがある。

(4) 鋼塊の負偏析部内部の酸化物系介在物は、取鍋内の懸濁介在物と鑄込時の外生的な介在物および二次脱酸生成物などが凝集して生じたものと思われる。

(5) 凝固過程における酸化物系介在物の凝集肥大化機構を考察するため拡散成長モデルで理論的な検討を行なつたが、単純な拡散成長だけで考えられるよりも実際鋼塊内ではかなり速い成長速度を考慮せねばならない。

(6) 90 t 鋼塊の底端側負偏析部に発現したマクロ的な大きさの非金属介在物の発生状況を検討した結果、非金属介在物の発現機構は、凝固相による捕捉現象を考慮して検討する必要があることがわかつた。すなわち発生位置近傍の凝固速度、凝固形態と密接な関連を有する。

最後に本研究の発表を許可された(株)日本製鋼所室蘭製作所長館野万吉博士、また本研究の遂行に当たり数々のご助言をいただいた研究所長前川静弥博士、製鋼部長中川義隆博士の方々に深く感謝します。

文 献

- 1) 宮下: 学振 19 委資料 7516 1964.4.10
- 2) 中川, ほか: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1477
- 3) G. W. GREENWOOD: Acta Met., 4 (1956), p. 243
- 4) R. W. HECKEL: Trans. AIME, 233 (1965), p. 1994
- 5) R. T. DEHOFF: Trans. AIME, 224 (1962), p. 474
- 6) E. T. TURKDOGEN: J. Metal, 19 (1967), p. 38
- 7) 的場, 郡司: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19