

討 7 鋼塊の凝固時の介在物生成に関する現象論展望

金属材料技術研究所 エ博 内 山 郁

1. 緒 言

鋼中の非金属介在物の低減という観点から、その生因の追求は古くから行われているが、脱酸剤の投入から鋼塊の凝固までそれに関連した諸現象は極めて複雑でそれを解明することは容易ではない。

近年、これら非金属介在物の生因に関する研究報告がかなり出され、特にその生成時期について多くの論議がなされている。ここでは、凝固時における酸化物系介在物（以下、介在物と記す）の生成、特に大型鋼塊負偏析部に見られる大型介在物およびAl脱酸の際に見られる群集状介在物（ Al_2O_3 クラスター）の生成に焦点を絞り、多くの研究報告をもとにしてそれらの現象を概観し、問題点をとりあげてみる。

2. 大型鋼塊負偏析部に出現する大型介在物に関して。

一般に、大型鋼塊下半部中央には通常沈澱晶部と呼ばれる負偏析部が現われ、そこには大型の介在物や砂疵が多く発生する傾向がある。それらの介在物の生因としては、一応

- (1) いわゆる沈澱晶説による集合。
- (2) 鋼塊下半部中央への介在物などの物理的巻き込み。
- (3) 凝固に伴う溶質の濃化現象。

などの諸現象が考えられる。¹⁾

上記の中、(1)の沈澱晶説をもとにした考え方が多く見られる。例えば、0.2% C鋼をMn, Si, Alで脱酸し、その介在物を調べたP. H. Salmon Coxら²⁾、0.45% Cアルミキルド鋼(0.70% Mn, 0.25% Si)の介在物を調べた小池ら³⁾の報告のように、「高純度の結晶が沈降する際、溶鋼中を浮揚または懸濁して~~いる~~介在物を捕捉し、堆積する。その結果、介在物がそこに多く発生する」と説明している。

(2)は、スカム、溶損耐火物、すでに生成した介在物などが溶鋼の動きによって巻き込まれる場合で、この(1)と(2)の現象では、共に鋼塊の凝固前から脱酸その他の原因による介在物が存在しているということが前提とされる。

一方、泉田⁴⁾は、高炭素低クロム鋼をAlまたはSiで脱酸した際の結果から、溶鋼の凝固過程における溶質の濃化現象によつてのみ介在物の生成を論じている。同様に、丹羽⁵⁾は「凝固時、先に生成した固相表面が不均質核生成の場となり、凝固に伴つてマイクロ介在物が生成する」と述べ、マクロ介在物の生成機構を従来言われている浮揚凝集成長でなく原子または分子の拡散成長によつて説明している。

近年、中川ら⁶⁾は高炭素鋼、Ni-Cr-Mo-V鋼などの負偏析部の生成機構の解明と同時に、Si-Mn複合脱酸した際の大型介在物の生成挙動を追究、凝固前および凝固後における介在物の量、大きさその他の調査をもとにして、

- (イ) シリケート介在物の生成が凝固過程においてかなり行なわれ、成長も活潑であり、特にスピネルのような介在物が含まれている場合にはその成長は一段と促進される。
- (ロ) 介在物が多量に出現するのは、温度降下による平衡のずれ、樹枝状の成長に伴う溶質成分の濃化現象によつて排出されるSi, Mn, Al, Oなどが、凝固開始前すでに存在しているシリケートの表面を核としていわゆる不均質核生成を行ないながら結合するため、特に負偏析部では凝固が遅延することにより介在物を中心に酸化物が生成され、同時に成長する。

と述べている。さらに、この結合作用には、溶鋼-介在物間、介在物-介在物間の界面張力および樹枝状の生成と成長のメカニズムが大きな影響をおよぼすと考察している。

この溶鋼中における介在物の粗大化については、中川ら⁷⁾がFe-C-Si系およびFe-C-Si-Mn系合金の半溶融状態中でのシリケート系介在物の挙動を調べ、粒子間の衝突による成長と介在物が核になつての凝集肥大の可能性を報告、佐野ら⁸⁾はモデル実験をもとにして適当な成分、大きさ、物性を有する介在物同士の接触による凝集、合流の容易性を述べている。

なお、中川らの述べた樹枝状の成長に伴う溶質の濃化現象によつて排出されたSi, Mn, Al, Oなどが既成の介在物表面などを核として不均質核生成をするという点については、E.T. Turkdogan^{9) 10)}も同様な観点からSi-Mn脱酸実験結果を考察しており、丹羽⁵⁾も同じ意見を述べている。

たゞ、凝固時の溶質の濃化現象は、リムド鋼や弱い脱酸の場合のように溶解酸素量が多い場合により容易に起るという¹⁾点に留意すべきであらう。

さて、上述のように、鋼塊下半部中央近傍に多く現われる大型介在物の生因についていろいろと討論されているが、前記の(1)~(3)の諸現象はすべて相互に関係しているものと考えられる。この中のいづれが主体であるかは、介在物の組成、大きさその他の特性によつて異なるであらう。

2. Al_2O_3 群落状(クラスター)介在物に関して.

鋼をAlで脱酸した場合、しばしば群落状介在物を形成することは良く知られている。泉田¹¹⁾は、酸素富化した0.8%C-低クロム溶鋼をAlで脱酸した際のアルミナ系介在物の生成機構について検討、群落状介在物とマイクロ偏析との関係を調べ、それらの介在物がCellの境界部分に相当する樹間濃縮部に位置したこと、アルミナ系介在物のように高融点を持つ介在物でも鋼の凝固の際に生成されるということなどを主張した。アルミナ系群落状介在物に関しては、このほかに、Al, Si, Mnでそれぞれ単独脱酸したステンレス鋼を再加熱して半溶融状態にしその際の Al_2O_3 介在物などの凝集性を検討した一安¹²⁾の報告、溶鉄の表面にAlまたはFe-Al合金を置いてAlを拡散させた場合の介在物の生成挙動を追求したL. von Bogdandy¹³⁾の実験、Alキルド極軟鋼について調べた北川ら¹⁴⁾の報告およびその結果を含めた久田による資料¹⁵⁾、その他多くの研究があるが、その生成挙動については定説がなく、冷却条件との関係についても、急冷するほど生成し易いというもの¹³⁾と逆に徐冷するほど生成し易い¹⁶⁾と議論が分れている。

中川ら⁶⁾は、0.08%Alで脱酸した中炭素鋼塊の凝固前と凝固後における 6μ 以上の Al_2O_3 粒子の大きさ別分布や量を比較し、凝固後の方が量的に一段と多く、且つ大きさもある程度大きくなっていると報告、それらの傾向は負偏析部において特に顕著であると述べている。さらに、クラスターの大きさは冷却速度がおそくなる程増大する傾向があること、発生位置は泉田¹¹⁾も指摘しているように柱状晶、等軸晶境界が大部分であることなどから、アルミナクラスターは少なくとも最終凝固層において形成されることは確かであらうとしている。また、G. Forwardら¹⁷⁾は、L. von Bogdandyと同様な手法の実験により、凝固過程で酸化物の均質核生成が起り得ることを報告している。何となれば、凝固中に生成された介在物は急冷試料において樹枝状間隙にのみみられたことから、凝固過程の比較的おそい時期にそれらが生成されたものと述べている。

ともかく、凝固過程において、溶質の濃化にもとづく新たな介在物の生成は考えられることではあるが、それのみではなく、凝固の進行に伴ない、存在した介在物粒子が柱状晶間隙にトラップされながら内部に向う現象、凝固前面における濃化現象、およびその点での介在物を核とした成長などの機構が混り合つたものと考えられる。

なお、泉田^{5) 11)}は、既にC.E. Simsら¹⁸⁾が提案していた Al_2O なる亜酸化物の溶鋼中での存在および単分子をなして溶解している酸化物の存在という観点から、アルミナ系介在物の生成機構すなわち樹間濃縮型生成を説明している。また、前述のL. Bogdandyの実験、F.H. Woehlbierr¹⁹⁾, M.L. Turpinら²⁰⁾および筆者ら²¹⁾の実験において、急速凝固あるいはサブ冷却の手段などによる試料中に見られた樹枝状

あるいは放射状配列のアルミナ系介在物や、宮下ら²²⁾が報告した急冷試料中に見られた不安定な結晶構造をもつアルミナと思われる介在物など、いずれも今後の論議の対象になると思われる。

3. まとめ

以上、多くの研究報告をもとに、介在物の生因特に鋼塊下半部中央近傍に現われる大型介在物およびAl脱酸の際の群落状介在物の生成について概観した。これら介在物の鋼塊凝固時における生成挙動は、鋼種(特に、C量、Si量、Mn量など)、溶鋼の酸素レベル、使用した脱酸剤の種類、脱酸の度合などによって影響される。凝固時における介在物の生成を考える場合、その時点で一次脱酸生成物がどのような形でどの程度存在するのかが問題であるが、近年それについて研究されはじめた²³⁾ものの情報が少ない。また、介在物の生成と関連のある鋼塊の凝固現象にしても、端緒にすぎないばかりで、特にいわゆる mushy zone の解明がなされていない。このような点で、今後の研究に待つ所が多いが、留意すべき項目として次のことが考えられよう。

- a) 放射性同位元素などの利用による鋼の凝固現象の解明と介在物の追跡。
- b) 溶鋼-介在物、介在物-介在物間などの界面張力や介在物および溶鋼の粘性、その他の決定。
- c) 脱酸剤投入時から鋼の凝固までの各段階における介在物の状態観察(急冷試料の採取によってそれを推察している現時点では、先づサンプリングの改善例えば冷却の迅速化など)。
- d) 生成した介在物の組成、構造、介在物-基地境界面などを鋼の組織特にミクロ偏析などとの関連の上での調査。
- e) その他。

参考文献

- 1) 大久保, 柳井: 鉄と鋼, 53(1967)1512(討論)
- 2) P.H.Salmon Cox & J.A.Charles: J. Iron Steel Inst. (U.K.) 201 (1963) 863
- 3) 小池, 駒塚: 鉄と鋼, 42(1956)1030
- 4) 泉田: 鉄と鋼, 52(1966)1834.
- 5) 丹羽: 鉄と鋼, 52(1966)1675
- 6) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 53(1967)1476
- 7) 中川, 百瀬, 福本, 谷口: 学振19委, 8659, 介在171, 反転244 (1967)
- 8) 佐野, 坂尾, 向井: 学振19委, 第3分科会資料 (1968年7月)
- 9) E.T.Turkdogan: Electric Furnace Proc. (1966) 22
- 10) E.T.Turkdogan: Trans. A.I.M.E. 233(1965) 2100
- 11) 泉田: 学振19委, 7326, 介在99 (1963)
- 12) 一安: 鉄と鋼, 48(1962) 409
- 13) L.von Bogdandy: Archiv Eisenhüttenw. 34(1963)235
- 14) 北川, 佐藤, 広本, 田海, 伊藤: 鉄と鋼, 50(1964) 475
- 15) 久田: 学振19委, 7431, 介在103 (1964)
- 16) 小柴: 学振19委, 6284, 介在46 (1961)
- 17) G.Forward & J.F.Elliott: Electric Furnace Proc., (1966) 16
- 18) C.E.Sims, H.A.Saller & F.W.Boulger: J. Metals, 185 (1949) 814
- 19) F.H.Woehlbiel & G.W.P.Rengstorff: Electric Furnace Proc., (1966) 12
- 20) M.L.Turpin & J.F.Elliott: J. Iron Steel Inst., (U.K.) 204 (1966) 217
- 21) 内山, 斎藤: 学振19委, 8272, 介在153 (1966)
- 22) 大久保, 宮下, 今井: 鉄と鋼, 54(1968) S 59
- 23) 宮下: 鉄と鋼, 54(1968) S 299