

鋼の凝固と介在物*

座長 東大工 工博 荒 木 透

講演：鋼の凝固機構と介在物の生成に関する理論展望**

名大工 工博 森 一 美

【質問】 北大理 理博 丹羽貴知蔵・新明 正弘

攪拌液からの凝固偏析の項で述べておられる固-液界面における濃化層の厚さについて 1, 2 の質問をさせていただきます。

(1) 濃化層の厚さはレイノルズ数に支配される場合の δ_R と拡散層の濃度勾配によつて支配される場合の δ_D に分けて考える必要があると思う。凝固速度が大きい場合、たとえば $f > 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ のような場合には $\delta_D < \delta_R$ となつて濃化層の厚さは δ_D で規定され凝固速度によつて大きく変化する可能性が十分にある。榊井氏らや谷沢氏らによつて行なわれた解析結果は定量的な点はさておき説明困難なこととは思えないのだが。

(2) 凝固速度の大きい条件下ではいわゆるBurton式が成立しなくなる可能性を指摘しておられるが、凝固速度が大きい場合デンドライト樹枝間にトラップされる濃化液相の存在が考えられるためみかけ上 Burton 式が成立しなくなる可能性はあると考える。(この意味では前記榊井氏らや谷沢氏らの結果に多少問題があるかと思う)。しかしこれだけで Burton 式の持つ本質的意味をも否定するのは早計と思う。むしろ使用する際の問題ではないかと考えるがいかがか。なお Burton 式を求めるに際して用いられたという仮定、(1) 一方凝固 (一方向への物質移動のみを考慮しているとの意味?) (2) 平面凝固 (数式解を求めるに当つて特に必要としない条件に思われるが implicit な形ではいつてくるとお考えなのか?) がどの程度の影響を実際凝固に与える可能性があるか。

【回答】

ご質問の δ_R , δ_D はそれぞれ液の流動による濃化層の厚さ、および界面の移動により影響を受ける濃化層の厚さを意味するものと思う。ご指摘のように濃化層の厚さ δ は凝固速度が大きい場合には凝固速度 f により大きく変化する可能性のあることは私の講演にも述べたとおりである。ただ、この δ と f の関係は単に f のみではなく、さらに液の流動状態も影響するものであり、濃化層において CO ガスが発生するため、液の流動状態が複雑であり、定量的な検討は困難で、現時点においてはまだ結論を出すことはできないものと思う。

(2) Burton 式はあくまでも凝固界面においてはじき出された溶質が拡散し、凝固体の濃度が、この液側の界面濃度で規定される場合に適用されるものである。したがつて、濃化液相がデンドライト間にトラップされる場合には適用できない。ただ、この場合でも液相が存在している各時点では局部的には Burton 式の意味する現

象が成り立つこともあると思うが、凝固後の偏析と関連させて論ずるときには適用できないと思う。つぎに、Burton 式の仮定について、式の導入においては一方向のみの拡散を考えているが、 δ を広い意味にとれば 2 次元あるいは 3 次元における拡散をも含めたものと解釈することができる。また平面凝固は、ここではあくまでもデンドライト凝固をして濃化液がトラップされるようなことがない場合を意味するもので、本来はご指摘のように平面であることはとくに必要ないと思う。なお、一方凝固、平面凝固が実際の凝固にどの程度の影響を与えるものかは不明である。

講演：鋼塊の凝固時の介在物生成に関する現象論展望*

金材技研 工博 内 山 郁

【質問】 名大工 理博 佐野幸吉・向井楠宏

(1) 非金属介在物の研究に関しては、現段階で大切なことは、起こっている現象をいかにして確実にとらえるかということにあると思う。その点で、このように文献を整理して、信頼できる現象と、問題点を明らかにしていくことが必要であると思う。

この現象をとらえるうえでの大きな隘路は、溶鉄が不透明であり、観察される現象はすべて凝固というフィルターをとおしてしかとらえられないということであろう。従来の文献で、凝固というフィルターをどの程度まで無視できる条件下 (冷却速度など) で実験が行なわれているのか検討が必要であると思う。さらに脱酸実験特有の実験条件への不確定な因子の混入、高温での物性値の不足などを考えてみると、報告された現象の信頼性についての十分な検討が必要であると思う。凝固過程での介在物の現象を追求するうえでのこのような実験方法に関する問題点について先生のご見解を承りたい。

(2) 脱酸過程を、いくつかの素過程にわけ、各過程を実現するような、正確な実験条件を満たす実験方法を考案し、それに基づいて、実験を行ない、脱酸という複雑な過程の一段階ずつを明らかにしてゆき、最後にこれらを総合すべきものと考えている。私達は、Si, Mn, Al 複合脱酸の研究で、こういう方法がかなり有効であるとの結論に至つた。介在物の融合過程を、凝集と合一の 2 つの過程にわけ、凝集過程に関してモデル実験を行なつたのはその一部である。凝固過程での現象をとらえるうえで、このようなゆきかたの有効性についての先生のご意見を承りたい。

【回答】

介在物生成に関する実験においては、溶湯の温度、組成、動き、湯の冷却速度などが大きな因子であり、それらをできるだけコントロールすることが必要である。し

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表

** 鉄と鋼, 54 (1968) 10, S 689~692

* 鉄と鋼, 54 (1968) 10, S 693~695

かし、それらを改善あるいは達成したとしても、溶湯中での介在物の浮上、凝集をコントロールすることは容易ではない。鋼の凝固過程における介在物の挙動を追究する場合にも上記の点を考慮せねばならない。ご意見のとおり、凝固した試料中の介在物その他の状況から、溶湯あるいは凝固過程での諸現象を論ぜねばならぬところに本問題解決の隘路がある。ご指摘の実験条件（主として冷却速度など）の適否を従来の多くの研究について個々に云々することはできないが、サンプリング条件により力を注がねばならぬことは言及するまでもないことであり、さらにその他の実験条件をいかにコントロールしてゆくかのほうがより大きな問題である。

実用規模での実験では、吸い上げ試料採取法や放射性同位元素の利用など、漸次問題の究明に役立てられつつある。しかし、放射性同位元素にしても、現在よく使われている Au や La などの溶湯、溶滓、耐火物との反応性その他と Si, Mn, Al などの介在物を構成する諸元素のそれらとの相異を考えると、鋼の凝固状況の調査にある指針を与えたものの、必ずしも完全なものは期待できない。

基礎実験においては、加熱溶解法、サンプリング法、冷却凝固法などにかかなりの工夫がなされつつある。たとえば、湯の動きを極力避けるための溶解法、また凝固状況と介在物生成の関連を追究しようとする一方凝固法¹⁾サブ冷却法²⁾など、今後の成果が期待される。たんに、介在物観察用試料採取の冷却速度を早くするという点だけで考えるならば、Splat Cooling³⁾のように、 $10^8 \sim 10^9$ °C/sec 程度のものが得られるが、この場合にはもちろん、湯の温度や組成その他のコントロールをいかにするかなどの問題が残される。

文 献

- 1) 森一美：鉄鋼基共研介在物部会で発表
- 2) M. L. TURPIN: J. Iron Steel Inst., March (1966), p. 217
- 3) Nature, 212, No 5063 (1966), p. 750

(2) 素過程という言葉は、どの程度に細分化した過程を指されているのかわからないが、脱酸剤の投入、介在物の生成、浮上、凝集、凝固時の生成その他、個々の現象について、ある場合にはモデル実験により、究明してゆくことには同感である。しかし、モデル実験を含め実験に際して、湯の粘性、溶湯中での介在物と湯の組成その他の関係および高温での湯の動きなどを常に念頭に置かねばならぬと考える。

【質問】 日本鉄鋼協会 樋口允宏

クラスター Al_2O_3 の生成機構に関する従来の研究結果は実験方法の違いにより 2 つに大別できるように思われる。

すなわち

- ① 凝固時の濃化による——ルツボ実験
- ② 予め溶鋼中に懸たく——大型鋼塊

この理由は、ルツボ実験においては介在物が浮上または炉壁への吸収によりすでに少なくなり、Al を添加するときには溶鋼中にはほとんど介在物のない状態になっていると思われるのに反し、現場の大型鋼塊の場合には、Al 投入前の溶鋼中にはかなり多くのシリケート介在物が含

まれており、これが Al により分解されてクラスターになるためと思われる。この点いかがか。

【回答】

ルツボ実験の際には、溶製中に Ar を十分に吹きつけるかまたは Ar 雰囲気にした場合を除くと、実用鋼塊溶製の場合に比べて、脱酸前の溶鋼中の酸素量はかえって高くなりやすいことを多く経験する。したがって、一概に、ルツボ実験と実用鋼の場合の差として云々することはむしろ難しく、介在物の生成状況は鋼種（たとえば C 量など）、脱酸前の酸素レベル、脱酸剤の添加時期、添加量などによつて左右されを考える。大型鋼塊において、濃化による Al_2O_3 クラスターの生成よりもシリケート介在物の Al による分解によるものと言われるが、条件によつてはそれもありうることであろう。しかし、鋼塊の柱状晶と等軸晶境界近傍に Al_2O_3 クラスターが多く見られる点から、濃化による生成および物理的巻き込みその他のものの鋼の凝固に伴う樹枝状間での捕捉というものを考慮すべきと考える。

【質問】 東北大金研 工博 坂上 六郎

クラスター状介在物は、その発現状況から、冷却凝固過程に析出した介在物と推定するのが妥当のように思われる。

問題はなぜ Al 脱酸の際に特徴的にこのような介在物が生成するかであるが、この点はまず均一核生成の機構が関係していると考えられる。

たとえば、TURPIN, FORWARD らの計算によると、 Al_2O_3 の均一核生成のためには、 SiO_2 , FeO などよりかなり高い過飽和度が必要である。この種の計算にどの程度の意味があるかは問題であるが、 $\sigma_{Fe-Al_2O_3}$ が大きいことから、この傾向を是認すると、Al 脱酸後のクラスター状介在物の生成と核生成の関連をつぎのように理解できる。

凝固の進行に伴って、残溶鋼中に酸素が濃化されても過飽和度が相当高くなると、溶鋼中で Al_2O_3 核は生成しない（固-液界面での生成は別）。すなわち Al_2O_3 の均一核生成は、酸素が十分濃縮された最終凝固相たとえば樹間濃縮部で始めて起こる。核生成と同時に生長が始まるが、それと併行して凝固も進行するので、成長した介在物が移動して分散することはなく、樹間部に捕捉されて、結局クラスター状に発現すると考えられる。

また均一核生成のきわめて容易な酸化物が、凝固過程ですでに溶鋼中に核生成して存在すれば、あるいはもともと溶鋼中に相当量の介在物が存在しておれば、これら粒子界面で酸素は低下するから、（どのような速度で酸素が低下するかは、粒子の存在量-粒子界面積と、粒子成長の機構-拡散律速か反応律速かによつて決まる）生長した介在物が Al_2O_3 リッチなものであつても、酸素が樹間に多量濃縮されるようなことはなく、したがってクラスター状の生成は顕著に認められなくなる。

このような観点からすると、凝固過程における介在物の挙動解明には、核生成と生長の機構、換言すれば溶鋼中の脱酸反応機構の正しい理解も必要不可欠と考えられる。

【回答】

Al_2O_3 の均一核生成には、かなりの高い過飽和度が必

要とされることは多くの研究者により発表されており、ご指摘のとおりと思う。脱酸剤投入直後の溶鋼表面近傍においてその条件がみたされ、いわゆる1次脱酸生成物としての Al_2O_3 介在物の生成が考えられる。一方、凝固過程での生成を考えると、凝固前面の固-液界面あるいは含有される不純物、すでに存在した介在物などが介在物生成の核として働くと考えられるので、いわゆる不均質核生成がその主体性を持つと思われる。凝固過程における介在物の挙動の解明に際して、溶鋼中での脱酸反応機構および介在物の成長機構などをよく理解せねばならぬことはご指摘のとおりであるが、さらに鋼塊の凝固機構をより詳細に追求することが必要であることは論を待たない。

【質問】 神鋼中研 工博・理博 成田 貴一

本講演においては、溶鋼の凝固過程における非金属介在物の生成現象に関する最近の研究概況を要領よく、しかもわかりやすく解説されており、期界の研究に際し、非常に参考になると思う。しかしながらテーマの性格上溶鋼の凝固現象と非金属介在物の生成機構に関する内山氏のご見解が具体的に述べられていないので、質問も抽象的になり、ごく基本的な質問になりますが、つぎの諸点はいつも問題になることでもあり、現時点での内山氏のご見解をご教示願いたい。

なお第72回本協会講演大会“鋼の脱酸と非金属介在物”討論会において、負偏析部にみられる比較的に大きい非金属介在物の生成現象の考察に際しては、これを1つの単純な機構で律すること自体が不合理であり、AかBかではなく、AもBもという視野のひろい観点から考察すべきであることを指摘した。この点は内山氏のご見解と同じである。

(1) 実用鋼塊の凝固過程における mushy state についてどのような状態を考えておられるのか、またその状態下において酸化物の生成あるいは成長機構をどのように考えたらいいか。

(2) 最近の傾向として均質核生成をとりあつた研究がかなりおこなわれているが、実際操業における脱酸過程または凝固過程においては、酸化物の生成は主として異質核生成によるものであり、均質核生成はほとんど問題にならず、無視しう程度であると考えている。この点についてどのように考えておられるか。

(3) 溶鋼の凝固過程における負偏析部の生成機構(もつとも主要な代表的な機構)ならびにその生成時期に関するご見解をお教えいただきたい。

(4) Alで溶鋼を脱酸した場合、脱酸生成物が比較的に凝集成長しがたいにもかかわらず、Siによつて脱酸した場合よりもはるかに溶鋼中より分離しやすいと指摘されているが¹⁾、その場合の浮上分離機構をどのように考えておられるか。この点 PLÖCKINGER, WAHLSTERら²⁾は溶鋼に対する脱酸生成物の濡れ性の相異によると述べているが、もう少し合理的なご見解があればご教示いただきたい。

なお Al による脱酸反応の平衡の測定において、HILTY, CRAFTS ら³⁾の直接法による実験結果と GOKCEN, CHIPMAN ら⁴⁾による間接法ならびに直接法による実験結果との間には非常に大きな開きがある。またこの問題

と関連して実際操業における Al 脱酸では、平衡実験としてはむしろ精度が低いと考えられる HILTY, CRAFTS らの実験結果に近い実績が得られている。この問題に関しては、いくつかの理由が考えられるが、その1つとして OLETTE, KOZAKEVITCH ら⁶⁾の実験があり、これは酸素ポテンシャルを十分にさげたアルゴン雰囲気中および酸素を含むアルゴン雰囲気中で Al による溶鉄の脱酸反応の平衡を測定したものである。その結果を引用すると Fig. 1 のとおりである。高純度アルゴン雰囲気中での実験では O 量は HILTY, CRAFTS らの平衡値よりも低い、なお GOKCEN, CHIPMAN らの平衡値よりも高い。また酸素を含むアルゴン雰囲気中での実験では O 量は HILTY, CRAFTS らの平衡値にほぼ一致している。そうしてこのような現象は脱酸生成物として生成した Al_2O_3 が溶鉄中より分離されにくいためであり、後者の場合にはそれに加うるに雰囲気中の酸素による溶鋼の再酸化がおこるためであると結論している。この現象ならびに OLETTE, KOZAKEVITCH らの見解は脱酸生成物が分離しやすいというご見解とまったく逆であり、この点をどのように説明すればよいのか、ご意見をうかがいたい。

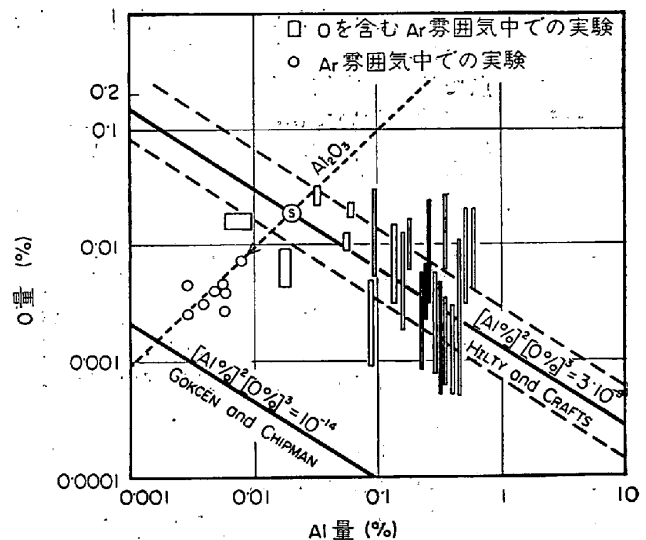


図1. Al 気流ならびにOを含む Ar 雰囲気中による溶鉄の脱酸実験結果(1600°C)

文 献

- 1) 内山, 斉藤: 学振第19委員会資料, 19委-8272, (1966)
- 2) E. PLÖCKINGER and M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960), S 659
- 3) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. AIME, 188 (1950), p. 414
- 4) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: J. Metals, 5(1953), p. 173
- 5) J. CHIPMAN and J. C. d' ENTREMONT: Trans. AIME, 227 (1963), p. 14
- 6) O. REPETYLO, M. OLETTE and P. KOZAKEVITCH: J. Metals, May (1967), p. 45

【回答】

- (1) mushy state については、まだほとんど解明さ

れていないのが現状であり、現在、何らのそれに関する情報を持ち合わせていないが、一応、鋼塊の凝固が進行し、それがおくれはじめた時点においてあらわれる固相液相両相が共存する領域で、条件により両者の割合が 50:50 あるいは 60:40 というように異なり、いわゆる“かゆ状”をなしていると推察される。この領域においては、すでに存在する介在物の拡散および衝突成長が行なわれたり、介在物同志の反応および分解や凝固の進行にもとづく新たな介在物も行なわれ、比重の差や熱的な原因によるゆるやかな湯の動きがあると考えられる。

(2) 介在物の核生成については坂上氏の質問に対して述べたとおりであり、不均質核生成が主体をなしていると考えられる。

(3) いわゆる mushy state というものが解明されていない現在、これという負偏析部の生成機構についての論証はできない。しかし、一応、凝固がおくれはじめた時点(柱状晶部と等軸晶部の境界近傍)以後において固相の結晶片、融体などの比重差や若干の湯の動きあるいは各種元素の分配係数にもとづいた偏析その他の原因で形成されることも考えられよう。

(4) 筆者らの実験においては、脱酸剤を溶鋼表面より投入せずに、湯の動きの少ない状態で溶湯下部に加えることを試みたため、その脱酸機構あるいは脱酸生成物の挙動という点で他の研究結果と若干異なるかもしれない。ただ、その実験においては、Al の比重を考えた場合および観察結果から考えて、Al が浮上(というより Al の高濃度の融体の浮上)しながらの Al_2O_3 の生成およびその浮上に伴う湯の動きなども伴った結果と考えられる。PLOCKINGER らは、“ぬれ性”という考え方を提起しているが、それとともに、脱酸生成物の結晶形態、安定性もしくは生成物を構成する各種元素と溶鋼との反応性というかそのようなものも考えられる。また、溶鋼と生成物間のスリップという考え方も出されており、今後、これらを総合して検討すべきと思う。

なお、ご指摘のような、多くの研究結果間あるいは説明における矛盾という点については、脱酸剤の添加時期、添加量、サンプリング時期とその位置、酸素などの分析手段とその解釈(たとえば溶解酸素量の考え方など)などの諸条件の相違、と同時に投入した脱酸剤が均一に溶解しているかどうかなどを考え合わせて考察せねばならぬと思う。

講演：リムド鋼塊の凝固と介在物*

八幡技研 梶 岡 博 幸

【質問】 北大工 工博 吉井 周雄

リムド鋼塊に見られるガラキサイトを含む介在物は $[\text{O}] = 0.03\%$ 以上に増すと大きく成長する。このように鋼中の $[\text{O}]$ 含有量と大型介在物は関連が大きい。そして鋼塊中には微少な Al_2O_3 系介在物が沢山浮遊していることも考えられる。

コア部粘稠層の巨大介在物の生成について一意見を述べる。凝固中の鋼塊の酸素の分布は凝固偏析のみでなく

リミングアクションで頸部に運ばれた湯が空気に触れて酸化を受け再び内部へ下りてくる。このように酸素を含んだ湯が降りてくると、 Al_2O_3 系介在物は FeO を多く含む Al_2O_3 系介在物となつて肥大成長し下降溶湯のため粘稠層に把握されて、凝固時の温度降下の徐冷のために巨大介在物中よりガラキサイトの結晶を析出した球状介在物が残つてくると解釈した。

したがって特に粘稠層の地の酸素含有量がどの位であるかをご検討いただきたい。

【回答】

沈殿晶部の $[\text{O}]$ は分析していないがリミング末期の残存溶鋼中の $[\text{C}]$ と $[\text{O}]$ の関係は $[\text{C}] \cdot [\text{O}] = 0.00170[\text{C}] + 0.00174$ であり、しかも溶鋼中の $[\text{C}]$ は 0.06% 程度であるので、 0.03% 程度と推定される。

なお、コア部粘稠層の巨大介在物の生成には注入溶鋼内の $[\text{O}]$ と空気酸化とが関係しているが、後述のことからいずれが強く影響しているか明らかでない。

【質問】 富士広畑 浅野 鋼一

(1) 図 1 に関する質問 介在物の浮上分離速度が 1 次法則に従うものとして、図 1 のデータから、その勾配 k を試算すれば

No 1 鋼塊 (リミングアクション改善剤無)

0~0.5 min $k = 4.5 \text{ min}^{-1}$

0.5~6 min $k = 0.5 \text{ } \text{〃}$

No 2 鋼塊 (リミングアクション改善剤有)

0~0.5 min $k = 9.0 \text{ min}^{-1}$

0.5~6 min $k = 0.5 \text{ } \text{〃}$

となる。注入後 0.5 min を境にして、それ以前と以後において k の値が非常に大きく異なっている。この理由は粘性などの変化によるものとしているが、それだけでは説明がむずかしいと思われる。何かほかの原因は考えられないか。また、注入後 1 min において、No 2 鋼塊の放射能相対値は No 1 鋼塊の $1/10$ になつている。このような大きな差はリミングアクション改善剤添加の効果のみと考えてよいのか。もしそうだとするならばそれはいかなる機構によるものか。これらの点についてご教示いただきたい。

(2) La は Al よりも強い脱酸力を持つものであり、これを溶鋼内へ添加すると瞬時に La_2O_3 を生成し、いわゆる 1 次脱酸生成物となる。この 1 次脱酸生成物がリム層内に捕捉される程度をリミングアクションの強弱と関連づけたのが本実験である。しかし、リムド鋼のリム層中の介在物は凝固の前面に濃化した Mn や Si や O によって生成すると考えられ、この点に関して P. NILLES 以後に 2~3 の論文も発表されている。われわれはこの凝固前面において酸化物が析出するという考え方に従つて、鋼塊リム層に捕捉される介在物量を推定することを試みた。すなわち、凝固時に生成する酸化物を FeO 、 MnO 、 SiO_2 および CO よりなるものと考え、Fe、Mn、Si および C と結合する酸素量をそれぞれ O_{Fe} 、 O_{Mn} 、 O_{Si} 、 O_{C} と表わせば $\text{O}_{\text{Fe}} + \text{O}_{\text{Mn}} + \text{O}_{\text{Si}}$ は凝固前面において生成する酸化物量に比例するものであり、これは残存介在物量に近似的に比例するものと考えられる。さらに生成した酸化物の浮上が CO ガスの発生量に比例するものと仮定して、残存介在物量を推定するため

* 鉄と鋼, 54 (1968) 10, S 696~699