(96) Mn と Al および Si と Al 各共同脱酸鋼中の介在物の挙動について

(圧延の際の鋼中非金属介在物の変形—V)
金属材料技術研究所

工博 内山 郁・○角田 方衛

Behaviour of Inclusions in Steels Deoxidized with Combination of Mn-Al and Si-Al.

(Deformation of nonmetallic inclusions in steel during rolling—V)

Dr. Iku UCHIYAMA and Masae SUMITA.

1. 緒 言

著者らは、鋼中介在物の圧延による変形その他の挙動

Fig. 1. Relation between added aluminum content and quantity of inclusion deformation. In case of steel which were predeoxidized with 0.50% manganese.

を、基礎的見地から定量的に扱うことを試みてきた。第2報¹⁾および第3報²⁾では、Mn 脱酸、Si 脱酸および Si-Mn 脱酸した鋼中の介在物について上記の観点から調べた結果を報告した。

本報では電解鉄をそれぞれ Mn と Al および Si と Al で共同脱酸した場合の介在物の挙動について述べる。

2. 供 試 材

2.1 Mn と Al 共同脱酸の場合

電解鉄を 50kg 高周波電気炉で大気中溶解し、Mn を炉内添加、さらに取鍋に Al を添加して下記のごとき鋼塊をえた。なお、炉内添加した Mn 量は 0.50% である。

2.2 Si と Al 共同脱酸の場合

炉内脱酸 Si 量 0.10%, 0.20%, 0.25% および 0.60 の 4 チャージを溶製し、それぞれに対して Mn と Al 共同脱酸の場合と同様に Al を添加した。

2.3 圧延

これらの鋼塊をそれぞれ 1200°C ~ 1000°C および 1000°C 以下の 2 種の温度範囲で圧延比 9 および 36 になるように棒材に熱間圧延し

た。

3. 実験 方 法

3.1 介在物の同定

X線マイクロアナライザー (以下 E. P. M. A. と呼ぶ) およびヨウソルアルコール法による抽出残渣の X 線回折 (デバイーシェー法) により行なった。

3.2 清浄度の測定

JIS 法により介在物の面積率を求めた。

3.3 介在物の変形量の測定

接眼移動測微計を用い、前報と同様に測定、計算を行なった。

4. 結果および考察

4.1 Mn と Al 共同脱酸の場合

介在物の変形量と Al 添加量の関係を Fig. 1 に示す。圧延温度が 1200°C ~ 1000°C の場合、大型介在物 (5 ~ 25 μ) の変形量は Al 添加量の増加とともに急激に増大し、ある量以上になると逆に減少する。そして遂に介在物はほとんど変形しなくなる。この変形状況の特徴を Fig. 2 に図示した。これから Al 添加量の増加に伴う介在物変形量の増大は角状介在物を媒介していることがわかる。E. P. M. A. 分析の結果、Al 添加量 0.00% 試料中の介在物は Al はほとんど検出されず、主として Fe および Mn が検出される。一部の Wüstite の外周部に変形量の大きい濃灰色部が見られる。E. P. M. A. 分析の結果、Wüstite に比べて Fe および Mn 量は 5 ~ 10% 少なく、Al あるいは Si が少量検出された。Al 添加量が 0.06% になると、介在物の変形量は急激に増大する。この種の介在物は as-cast 状態で共晶状を呈しており、これらは FeO-Al₂O₃ 二元状態図³⁾あるいは FeO-MnO-Al₂O₃ 三元状態図⁴⁾より Wüstite (Fe, Mn)

Fig. 2. The feature of inclusions deformation in steels deoxidized with Mn and Al (schematic explanation).

O と Fe を固溶した galaxite $(\text{Fe, Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の共晶と考えられる。この共晶状介在物は圧延により合体し、淡灰色介在物中に数個の濃灰色ないしは黒色の介在物が分散した状態になる。E. P. M. A. 分析の結果、淡灰色部は Al がほとんど検出されず Wüstite と考えられ、濃灰色部は Fe および Mn が 13~16%, Al が 30~35% であり、同試料について残渣の X 線回折をしたところ、galaxite が検出されたので、濃灰色部が Fe を固溶した galaxite と考えられる。

圧延比がある程度大きくなると、galaxite と考えられる角状介在物の周辺に存在する Wüstite がすべてで細長く変形する。そして角状介在物量が多いと、介在物は破断していわゆる B 型介在物となる。このような状況は、合体は固体状態で行われるので、両者の間の密着力はそれほど強くなく、また角状介在物のノッチ作用のため、そこから破断を生じやすい状態にあるためと考えられる。

次に Al 添加量が 0.20% の場合は、存在する介在物は Wüstite と galaxite の共晶および Al_2O_3 に近い組成のものと思われる。熱間圧延により後者はほとんど変形されず、また共晶は Wüstite に比べて galaxite の量が多くなるので、変形量は減少する。

圧延温度が 1000°C 以下の場合、Fig. 1 に示すように、大型介在物の変形量は Al 添加量とほとんど関係ないが、あるいはむしろ Al 添加量の増加とともに減少している。

すなわち、Al がほとんど存在しない場合、第 2 報¹⁾で述べたように、この程度の Mn 添加により生ずる介在物の変形は、圧延温度とあまり関係がない。しかし Al 添加量が増加すると共晶介在物が現われ、これらは圧延温度が低い場合には Fig. 2 に示すようにほとんど合体されない。これは、共晶各部の合体に必要な介在物の軟化が、この温度ではえられないためと考えられる。共晶介在物は脆性的に破断している場合がある。

圧延比と介在物の変形量との関係については Fig. 1 に一例を示したが、これより介在物の変形は初期の圧延段階において大きいことがわかる。圧延比を大きくしても介在物の変形率が減少するのは、介在物の加工硬化あるいは介在物の破断が原因ではないかと考えられる。

Fig. 3. Relation between added aluminum content and quantity of inclusion deformation. In case of pre-deoxidation by varried addition of silicon.

小型介在物 ($<5\mu$) は色あるいは形状から Mn を少量含んだ FeO と考えられるが、これらの圧延による変形量は Mn¹⁾ あるいは Si-Mn²⁾ の各単独脱酸の場合と同様に非常に小さい。

4.2 Si と Al 共同脱酸の場合

Si 単独脱酸の場合²⁾ に述べたように、Fe-Si-O 系介在物の変形量は、Si 添加量の多少により著しく異なる。それで Si と Al の共同脱酸においては、炉内脱酸に使用する Si 添加量を 4 種類変えて実験を行なった。大型介在物の変形量と Al 添加量の関係を Fig. 3 に示すが、小型介在物についてはすでに述べたようにほとんど変形しないので図示することを省略した。また、圧延比と変形量との関係については、Mn と Al 共同脱酸の場合と同様に初期の圧延段階で変形は著しいという現象を呈したが、変形傾向が同じであることおよび図の簡略化のために、圧延比 36 の場合のみを図示した。

圧延温度が 1200°~1000°C の場合、Fig. 3 に示すように、Si 添加量が 0.10% あるいは 0.20% と低い場合には、介在物の変形量は Al 添加量の増加とともに増大するがある量以上になると逆に減少する。Si 添加量が 0.10% の場合より 0.20% の場合の方が介在物の変

形量は大きい、これは変形に寄与していると考えられる Fayalite $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ が Wüstite に比して多くなるためであることはすでに述べた。圧延温度が 1000°C 以下の場合も同様の傾向を示すが、変形量は圧延温度が高い方が大きくなっている。この結果は第 3 報²⁾ の結果と矛盾しているように思われるが、各場合の介在物の変形状況を観察した結果から、圧延温度のわずかの違いが合体現象に影響をおよぼすためと思われる。Si-Al-Fe-O 系介在物の変形特徴を Fig. 4 に図示した。Si 添加量が 0.10% の場合、Wüstite と Fayalite との共晶状介在物および Wüstite が混在しているが、Si 添加量が 0.20% になると Wüstite は単独では存在せず介在物は主として共晶状であり、ごく一部に Cristobalite に近いものが観察される。

0.20%Si 添加試料に 0.02%Al を添加した場合、E. P. M. A. 分析を行なった結果、介在物中に Al はほとんど検出されなかった。そして介在物は圧延温度が高い場合には、共晶各部が合体して Fayalite 部が大きく変形するが、圧延温度が低い場合には合体はほとんど行なわずに脆性的に破断しているものと、as-cast 状態の場合の形状よりきわめてわずかに変形しているものとがあ

Fig. 4. The feature of inclusions deformation in steels deoxidized with Si and Al. (schemation explanation)

る。Al を 0.06% 添加した場合、介在物は3種の異なった成分からなる共晶状を呈している。圧延温度が高いと共晶は3つの部分に合体し、角状介在物以外の2種類の介在物は著しく変形される。各部を E. P. M. A. で調べてみると、角状介在物の組成は Fe 約 25%, Al 約 30% および Si 約 1% であり、 $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ ⁵⁾ 二元状態図および $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁵⁾ 三元状態図から Si を固溶した Al-Spinel に近い組成の介在物であると考えられる。最も色の淡い介在物は Al はほとんど検出されず、Fe 約 60%, Si 約 10% が検出されたことから、Wüstite 中に Si が固溶されたかまたは Fayalite が分離されずに少量残留しているものではないかと考えられる。変形量の大きい濃灰色介在物の組成は値がばらついて正確に判断しにくい、この介在物は色および変形状態から考えて Fayalite の中に Al 系介在物例えば mullite を含有していると考えられる。Al を 0.20% 添加した場合、介在物量が非常に少なくなり、同定が困難であるが、状態図あるいは形状から考えて介在物は Fayalite 中に Hercynite を含有するものおよび Sillimanite あるいは Al-Spinel と推定される。これについてはさらに検討中である。いずれにせよ Al 系の角状介在物が多くなり、そのために介在物変形量は著しく減少する。

Si を 0.25% 添加した場合、Fig. 3 に示すように Al 添加量が少ない場合、介在物の変形量は非常に大きい、Al 添加量がある量をこえると急激に減少する。E. P. M. A. 分析の結果、Al を 0.02% 添加した場合、介在物中に Al はほとんど検出されない。この試料中には共晶介在物および Fe をほとんど含まない SiO_2 と考えられる介在物が一部存在する。Al 添加量が 0.06% の場合介在物はほとんど共晶状を呈せず、半透明な球状あるいは不透明な凝球状をしている。これらの介在物の変形量は圧延温度の高低にかかわらずきわめて小さい。E. P. M. A. 分析の結果、半透明球状介在物の組成は Fe 約 2%, Al 約 30% および Si 約 20% であり、不透明凝球状介在物の組成は Fe 約 0.5%, Al 約 30% および Si 約 7% であり、組成的にはそれほど相違はない。X線回折により、mullite が検出され、さらに上記の分析値と mullite の化学組成を比較検討した結果、これらの介在物はを固溶した mullite と考えられる。しかし、従来の結果⁶⁾によれば mullite は針状ないしは板状と考えられているので、これについてはさらに検討中である。

Si を 0.60% 添加した場合、Al 添加量が少ないと存在する介在物はほとんど SiO_2 であり、これらは圧延により変形されない。Al 添加量が 0.06% あるいは 0.12% の場合、圧延された試料中には球状介在物は少なくなり、凝球状介在物あるいは角状の B 型介在物が多くなる。

5. 結 言

5.1 Mn と Al 共同脱酸の場合

圧延温度が $1200^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の場合、大型介在物の変形量は Al 添加量の増加とともに増大する。これは、Wüstite と Fe を固溶した Galaxite の共晶状介在物が圧延により合体した際、両者間の密着力が弱いためあるいは角状を呈している Galaxite のノッチ作用により

そこから破断するためと考えられる。さらに Al 量が増加すると変形量は逆に減少する。

圧延温度が 1000°C 以下の場合、大型介在物は Al 添加量の多少に関係なくあまり変形されない。これは、共晶各部の合体がおこらず、破断するためと考えられる。

5.2 Si と Al の共同脱酸の場合

Si 添加量が少なく圧延温度が $1200^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の場合、大型介在物の変形量は Al 添加量の増加とともに増大し、ある量をこえると逆に減少する。これも Wüstite と Fayalite との共晶状介在物の合体に原因すると考えられる。

Si 添加量がやや多くなると、介在物の変形量は急激に増大する。これに少量の Al を添加した場合、変形量はさらに増大するが、Al 添加量がある量をこえると逆に急激に減少する。これは、介在物の組成が共晶状から Fe を固溶した mullite あるいは Sillimanite になるためと考えられる。圧延温度が 1000°C 以下の場合、介在物の変形量は圧延温度が高い場合より幾分少ないがその傾向は同じである。

文 献

- 1) 内山, 角田: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 496
- 2) 内山, 角田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1870
- 3) W. A. FISCHER and A. HOFFMAN: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956) 5, p. 344
- 4) R. HAY, et al.: J. West Scot. Iron. Steel Inst., 44 (1936~37), p. 85
- 5) J. F. SCHAIER et al.: Am. J. Sci., Bowen Volume, (1952) p. 488
- 6) “鋼中の非金属介在物写真集” (1964) 学振製鋼委編

(97) 溶鋼の脱酸反応機構に関する一考察

関東特殊製鋼 理博○泉 田 和 輝
Some Consideration on the Mechanism of Deoxidation Reaction of Molten Steel.

Dr. Kazuteru SENDA.

1. 緒 言

溶鋼の脱酸反応については多数の研究があるが、最近では動力学的見地からも興味ある現象が見出されている。それらの研究は脱酸剤の添加によって酸化物粒子が急速に生成し、生成した粒子はゆつくりと浮上することによって酸素が減少し、粒子の浮上が脱酸反応の律速段階であるという前提に基いている。その結果反応速度を定量的ないしは半定量的に扱うことができないのはもちろんさまざまな現象の統一的説明に困難や矛盾さえも生じている。これは従来の脱酸反応機構のモデルに何らかの誤謬があるためと推察され、新しい観点に立つて反応機構を検討する必要があると思われる。

2. 鋼塊中に存在する脱酸生成物の生成時期の検討

2.1 実 験

溶解は炭素螺旋抵抗炉によつて行なつた。以後の実験においても溶解は同炉によつたものである。1回の溶解重量は1.5kgで、マグネシヤ坩堝を使用した。Table 1に示したA, B鋼をまず溶解し、溶鋼が1540°~1580°Cになつたら酸素を3min間吹込んで酸素富化させた。酸素富化後0.1% Alまたは1% Siで鎮静し、ついで吸上げ酸素分析試料を採取してから、坩堝を外に取り出して上部は冷し金で急冷しそのまま凝固させた。

おもに、得られた鋼塊の底面から30mmおよび上部の急冷面から10mmの横断面について非金属介在物と凝固組織との関係を検討した。試料は焼入れ後変態点直下で焼戻して球状炭化物組織とするか、またはCrが含まれているのを利用して α と γ との共存域より低温焼入れを行なつてcellを現出させた。cellの境界ではC, Crなどの元素が濃化しているの、前者ではcellは境界部分に濃化された炭化物の偏析によつて可視的となる。後者の熱処理ではcellの境界部分における各種元素の濃化により A_1 変態点がcellの中央部より上昇しているので、 α と γ との共存温度域より焼入れすると、cellの中央部では γ に変態して焼きが入るが境界部分は未変態で焼きが入らないので、cellの内部と境界が区別

されcellが可視的となる。

Photo. 1はこのようにして現出した介在物とcellとの関係を示したものである。写真に示したようにSi, Alいずれで鎮静してもマクロ介在物でもミクロ介在物でも、どの介在物もcellの境界に存在する樹間濃縮型介在物であつた。

2.2 考 察

介在物が選択的にcellの境界部分に位置し、樹間濃縮型であるということは、その介在物は鋼の凝固の時に生成したものと考えられる。一方この実験では十分の酸素と脱酸素素を含んだ溶鋼において、まず上部が急凝固され、いかなる形にせよすべての酸素は鋼塊中に封じ込まれたはずである。その鋼塊中におけるすべての脱酸生成物が樹間濃縮型なのであるから、鋼塊中にある脱酸生成物はすべて鋼が凝固するとき生成したもので、溶鋼であつたときには脱酸生成物粒子は存在していかなつたと考えられる。

3. 溶鋼における脱酸生成物の析出

3.1 実 験

約5kgの鋼種A (Table 1参照)を黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝を使用して溶解した。溶鋼の温度が1540°~1560°Cになつたら酸素富化のため石英管で1min間酸素を吹き込んだ。ついで0.1% Alまたは1% Siを添加し、ただちに酸素分析試料を採取し、あらかじめ1600°Cに予熱した10mm角の直方体の高アルミナ耐火物を約50mm溶鋼中に浸し、10min間保持してから引上げ、酸素分析試料採取後溶鋼も他の casting に注入した。溶鋼の酸素量は脱酸剤添加直後に約0.02% あつたものが、10min間の保持により添加の場合0.0065%, Si添加の場合には0.013%にそれぞれ減少していた。

溶解用坩堝の内面および溶鋼から引上げた耐火物の表面には析出物が認められた。Photo. 2に示したように析出物は耐火物の表面から外に向つて樹枝状に成長している。析出物のX線回折、化学分析を行なつたところ、主成分は α - Al_2O_3 で、その他に $6Al_2O_3 \cdot CaO$ が認められ、Si添加の場合には少量の $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ と推定される物質も認められた。Alを使用しない場合にも析出物に Al_2O_3 がかなり多いのは、溶鋼中にAlが含まれていたためと推察される。

a, b) Quenched and tempered.
c, d) Quenched from a temperature range which both α and γ phase existed together. Picral etch.
a, c) Silicon deoxidation. b, d) Aluminum deoxidation.

Photo. 1. Relation between deoxidation products and cells. (A steel) $\times 300(1/2)$

Table 1. Examples of chemical composition of test ingot.

	Steel	Chemical composition %								
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	O
Aim of chemical composition before oxygen blowing	A	0.30	0.30	0.30	—	—	—	1.80	0.02*	—
	B	0.50	0	0.10	—	—	—	0.80	—	—
Examples of chemical composition of ingot	A**	0.65	0.82	0.13	0.012	0.011	0.16	1.65	Tr	0.0115
	B***	0.24	0.03	0.05	0.010	0.011	0.02	0.53	0.025	0.0237

* Spontaneously introduced from raw materials.

** Example of silicon deoxidation.

*** Example of aluminum deoxidation.

Photo. 2. Dendritic deoxidation products with aluminum, precipitated on the inner surface of aluminum crucible. $\times 20(1/1)$

3.2 考 察

Photo. 2 に示したような酸化物の生成は、その樹枝状の外観から判断して溶鋼中で溶解していた酸素が坩堝および耐火物の表面に脱酸反応生成物として析出したものと推察される。溶鋼中で脱酸反応が起こり生成された粒子が耐火物の表面に付着したと考えると写真のような樹枝状の形態を説明するのは困難である。Si を添加した場合に比較して Al を添加したものでは坩堝内壁面の析出物の量が多いが、これは 10min 間保持中における酸素の減少量が多いことと対応している。

したがって前項の実験による、溶鋼中では酸化物粒子が生成していなかったという事実と上記の観察結果とから、脱酸剤の添加による溶鋼における酸素の減少は、溶鋼と接した坩堝の表面のような適切な界面を nucleation site として、溶鋼から酸化物を析出することによるものと考えられる。

なお析出物中にはつきりと Ca 酸化物が認められたが、これらの Ca 酸化物も溶鋼から析出されたと考えられるのであるから、このことはある程度の Ca が溶鋼に溶解していたことを示すもので注目値する。

4. 脱酸速度の定量的解析

4.1 実 験

マグネシヤ坩堝を使用して約 4 kg の電解鉄を溶解し、ついで Si を添加して 1600°C に 150min 保持し、保持中における溶解酸素量の変化を測定した。Si は金属 Si を使用し、添加量は 1.5% である。Si 添加後所定の時間に石英管で酸素分析試料を採取した。测温は白金・白金ロジウム熱電対で行なつた。保持中における Si 量の変化は酸素の変化を知るための実験とは別に同一の実験を行ない、保持中の所定の時間に溶鋼を汲出して分析

Fig. 1. Run of deoxidation after addition of 1.5% silicon in argon atmosphere. (Graphite spiral resistance furnace)

した結果、実質的にはほとんど変化しないことを確かめた。実験の全過程を通じて炉内に 20 l/min の割合でアルゴン吹込んで CO ガスの生成と、脱酸素の酸化を防止した。

実験結果を Fig. 1 に示した。おおよそ 130min で酸素の減少は止つているが、そのときの酸素量を平衡値 C_e とみなし、それぞれの時点における酸素量 C_x と平衡値の差 $C_x - C_e$ を時間軸に対して対数で目盛ると、図中の点線で示したような直線が得られる。

4.2 考 察

脱酸反応が坩堝と溶鋼との界面で起こるとすると、器壁でおこる純粋な化学反応はきわめて速いと考えられるので、溶鋼酸素の減少は坩堝と溶鋼との界面に考えられる拡散層を反応元素が通過して器壁に到着する速度によつて律速されると考えられる。この実験では酸素に比較して Si は十分多量にあり、反応の律速段階は坩堝の壁面への酸素の供給速度であると考えられる。また溶鋼中の Si 濃度は高くかつ溶鋼保持での変化は少ないので、器壁面で Si と平衡する酸素濃度も近似的には一定と見なし得る。したがって溶鋼の酸素濃度の変化は次の式で表わされる。

$$-dC_x/dt = DA/Vd \cdot (C_x - C_e) \dots\dots\dots (1)$$

ただし C_x : bulk の酸素濃度, C_e : 酸素の平衡濃度, D : 酸素の拡散係数, A : 坩堝と溶鋼との接触面積, V : 溶鋼の容積, d : 拡散層の厚さ, (1) 式は

$$\ln(C_{x_i} - C_e)/(C_{x_j} - C_e) = k(t_j - t_i) \dots\dots\dots (2)$$

ただし C_{x_i} , C_{x_j} は時間 t_i , t_j における溶鋼の酸素濃度。

$$\text{また } k = DA/Vd \dots\dots\dots (3)$$

いま 1600°C における溶鋼の密度 $7.0^{(2)}$, D は $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}^{(3)}$, d として $3.8 \times 10^{-2} \text{ cm}$ を (3) 式に代入すると k は 0.047 となりこれは Fig. 1 に示した実測値にほかならない。

以上のように溶鋼で起こる脱酸は、坩堝の表面に溶解酸素が脱酸生成物として析出すると考えることによつて定量的に解析することが可能である。

5. 脱酸反応のモデル

宮下⁴⁾によつてなされた放射性同位元素を使用した Si 脱酸, 小島⁵⁾による Cr 酸化物, 筆者の Al 脱酸¹⁾などの諸実験から, 溶鋼への脱酸剤の添加により何らかの反応が急速に起つてゐることが考えられる。しかし溶鋼中では酸化物の粒子が生成するようなことはないで、脱酸剤の添加により亜酸化物のような単分子の酸化物が急速に生成し、かつ溶解して存在すると考えられる。

したがつて脱酸反応機構は次のようなものと推察される。脱酸剤の添加により

なる反応が急速に起こる。脱酸生成物は単分子として溶鋼に溶解している。ゆつくりと器壁に改散した単分子の脱酸生成物は、

のごとくはじめて酸化物を形成し、溶鋼酸素は減少する。宮下の行なつた実験によると、溶解酸素は脱酸過程で一定なので(4)式の反応は不可逆的と考えられ、したがつて(1)式の $C_x - C_e$ は $MmOn$ としての酸素を表わすので、このようなモデルによつても脱酸速度の解析はさきの(1)式によつてそのままあらわされる。

6. 結 言

溶鋼酸素の挙動を追求し次の事実が明らかになつた。

(1)脱酸剤を添加すると、単分子をなして溶解している酸化物が急速に生成する。溶鋼中に酸化物粒子が生成されることはない。(2)単分子の溶解酸化物は溶鋼と器壁との界面に拡散して酸化物相を形成し、溶鋼の酸素は減少する。(3)したがつて脱酸反応過程のいかなる時点においても、凝固して得られた鋼塊中には凝固過程で生成した介在物のみが存在する。(4)Ca は溶鋼にある程度溶解する。

文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185
- 2) M. G. FROBERG, and R. WEBER: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964) 9, p. 877
- 3) Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), p. 672 AIME
- 4) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 509
- 5) 小島ほか: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 287

(98) 溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物の生成機構について

関東特殊製鋼 理博○泉 田 和 輝
Mechanism of Formation of Macroscopic Inclusions Produced by Air Oxidation of Molten Steel.

Dr. Kazuteru SENDA.

1. 結 言

溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物の生成機構については、出鋼または鋳込みのときに溶鋼表面で空気と接触して生成した酸化物が鋼の凝固のときに鋼塊

中に捕足されたものと考えられており、これ以上立入つた研究は見当たらないようである。筆者はさきにマクロ介在物はそのような常識的な生成機構によつて生成するとは限らないことを述べたが¹⁾、その後さらに実験室的にマクロ介在物を生成させる手法を用いて生成機構を検討した。それらの検討結果について以下に述べる。

2. 溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物の生成時期

2.1 実 験

2% C, 12% Cr 鋼を溶成し、マクロ介在物を生成させるために溶鋼の空気酸化を助長して鋳込みを行ない、鋼塊中に生成したマクロ介在物を観察した。溶解は炭素螺旋抵抗炉によつて行ない、坩堝は黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝を使用した。溶鋼の温度が 1400°~1460°C になつたなら鋳込みを行なつた。Al 添加を行なう場合には鋳込み直前に軟鋼棒に巻き付けた Al 線を溶鋼中に押込んだ。鋳込みは既報の地氈の生成要因としての空気酸化の役割の項で述べたとほぼ同一の方法で¹⁾、トラフに相当する底部に石英管のノズルがついた黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝中に溶鋼を注入し、ノズルから流出した溶鋼は鋳型に相当するあらかじめ 1400°C に加熱しておいた黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝中に落ささせ、坩堝中に落ささせ坩堝中で凝固させた。その際トラフの坩堝も 1400°C に予熱しておいた。ノズルの内径は 5 mmφ で長さは 15mm である。ノズルの先端から鋳型坩堝の底にいたるまでの溶鋼の落下距離は 67 cm である。

鋼塊の底部から 30mm のところを切断し、主としてこの面について検討し測定面とした。測定面に現われた

Fig. 1. Effect of air oxidation of steel in teeming on the occurrence tendency of macroscopic inclusions. (2% C, 12% Cr steel).

介在物の中 10μ 以上の大きさのものについて、その数と大きさを測定した。またピクリン酸で腐蝕して介在物と凝固組織との関係を検討した。

上記のように鑄込みを行なった場合と鑄込みを行なわないで溶解坩堝の中でそのまま凝固させたものとのマクロ介在物の生成傾向を、Al を 0.1% 加えた場合と加えない場合とで比較した。結果を Fig. 1 に示した。図は鑄込みの時の空気酸化によつてマクロ介在物が大量に生成するという明瞭な傾向を示している。Al の添加の有無にかかわらずそのような傾向は同一である。また鑄込みを行なった場合と比較すると Al を添加したほうがマクロ介在物の生成傾向が小さくなっている。

Photo. 1 は cell と介在物との位置関係を示したものである。この鋼種は cell の境界には共晶炭化物が生成するので、cell の境界の判定が容易である。マクロ介在物もミクロ介在物も非常によく cell の境界に位置してほとんど全部の介在物が樹間濃縮型¹⁾であるのは明瞭であつた。

このような関係は他の鋼種にあつても同様で、 $0.5\% \text{C}$, $1\% \text{Cr}$ 鋼を上記と同様にして 1580°C から鑄込み、生成したマクロ介在物と cell との関係を示したのが Photo. 2 で、試料は焼入れ焼戻して球状炭化物の組織としてある。この場合にも大部分のマクロ介在物は樹間濃縮型であることがわかつた。

Photo. 1. Relation between macroscopic and microscopic inclusions and cells. $2\% \text{C}$, $12\% \text{Cr}$ steel. $\times 300(4/5)$

Photo. 2. Relation between macroscopic inclusions and cells. $0.5\% \text{C}$, $1\% \text{Cr}$ steel. $\times 200(4/5)$ Picral etch.

2.2 考 察

Fig. 1 に示した結果から、溶鋼の空気酸化がマクロ介在物の生成にいかにか重要であるかがわかる。一方同図はこの実験で検討されるマクロ介在物が鑄込みによる空気酸化が原因となつて生成した介在物であることを示している。このことは 15μ 以上の大きさの介在物については特に明瞭である。そのような介在物が樹間濃縮型なのであるから、空気酸化によつて生成した介在物は溶鋼中に浮遊していた介在物ではなくて鋼が凝固するときはじめて析出したものと考えられる¹⁾。これはとりもなおさず溶鋼の空気酸化によつて生成するマクロ介在物は鋼が凝固するときはじめて析出した脱酸生成物にはかならないということになる。従来考えられていたように、溶鋼の空気酸化によつて生成した酸化物が鋼中に捕捉れてマクロ介在物となつたという見解は誤つていると考えられる。

3. 溶鋼における外来酸化物粒子の安定性

近來 X 線マイクロアナライザーの発達普及などにもよつて介在物中に Ca が検出される場合が少なくない。一般には Ca は溶鋼中ではほとんど溶解しないとされているので²⁾、Ca が検出される介在物は内生的介在物ではなくて、スラグまたはスラグと反応した耐火物の変質を鋼中に巻き込むことによつて生成したものと考えられている^{3)~6)}。したがつてマクロ介在物中に Ca がしばしば発見されることは、マクロ介在物の生成原因の中で溶鋼の空気酸化が占める割合が比較的小さいことを意味していることになる。

またそのような酸化物粒子が溶鋼中に容易に懸濁し得るのであるから、溶損された耐火物や出鋼または鑄込みのときに溶鋼表面に生成した酸化物を巻き込むことによつてもマクロ介在物が生成することになり、前述の実験結果と矛盾することになる。そこで次のような実験を行なった。

3.1 実 験

対象とした鋼種は $0.4\% \text{C}$, $1\% \text{Cr}$ 鋼である。マクロ介在物を生成させるために前項の実験と全く同様に鑄込みを行なった。ただし鑄込み直前に $0.1\% \text{Si}$ に相当する CaSi ついで $0.02\% \text{Al}$ を添加した。このようにして得られた鋼塊には 20μ 以上の大きさのマクロ介在物が多数存在していたが、鑄込みを行なわないで坩堝でかためたものはそのような介在物はまず存在していなかつた。したがつて得られた鋼塊に存在する 20μ 以上の介在物は空気酸化によつて生成したものであるとすることができる。代表的な介在物の 1 例を Photo. 3 (a) に、(b) にはその介在物を X 線マイクロアナライザーによつて $\text{CaK}\alpha$ 線について線走査し、かつ X 線像を画き Ca の定性分析を行なった結果を示した。写真から介在物中に Ca が含まれていることが明確にわかる。

3.2 考 察

Photo. 3 は溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物中にも Ca が含まれ得ることを示している。したがつて介在物中に Ca が含まれているということだけで、その介在物の起源がスラグまたはスラグと耐火物の反応生成物の粒子を巻き込んだものと断定することは誤りである。

Photo. 3. Macroscopic inclusions and Ca analysis of them by X-ray microanalyser. $\times 400(4/5)$

鑄込みを行なわないで溶解坩堝中でそのままかためたものは 20μ 以上の介在物はまず存在しなかつたのであるから、マクロ介在物は CaSi を添加したとき生成した単純な脱酸生成物でもなく、溶解原料から持たされた Ca 酸化物粒子でもないことは明瞭である。また鑄込みによつて Ca を含んだマクロ介在物が新たに生成したのであるから Ca は溶鋼に溶解していたものと考えられる。 CaSi を添加して 30min 保持後鑄込みを行なつて生成したマクロ介在物にもなおかつ Ca が検出されたので、溶鋼における Ca の溶解はかなり安定したものと思われる。

以上の実験事実および凝固相中に存在する介在物はほとんどすべて樹間濃縮型であることなどから、溶鋼中では粒子はストークスの法則にしたがつて簡単に浮上してしまい懸濁している粒子は意外に少ないものと想像される。鑄込みなどのとき溶鋼表面に生成した酸化物介在物も同様に容易に浮上してしまい、マクロ介在物とならなかつたものと推測される。

4. 総 括

鑄込みの時の溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物の生成機構について検討を加えた結果、次のような事実が明らかになった。

(1) 溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物は樹間濃縮型であつた。それゆゑ溶鋼の空気酸化が原因となつて生成したマクロ介在物も鋼が凝固するときに析出した脱酸生成物にほかならない。

(2) あらかじめ Ca-Si 脱酸を行なつた溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物には Ca が存在していた。 Ca は溶鋼中にかなり長い間溶解し、外来の酸化

物粒子はおそらくストークスの法則によつて容易に浮上し去り、溶鋼では外来の酸化物粒子が懸濁することは稀であると考えられる。

文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185
- 2) R. A. GRANGI, et al: Boron, Calcium, Columbium and Zirconium in Iron & Steel, (1957), p. 502 John Wiley & Sons, Inc.
- 3) R. KIESSLING et al: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963) 6, p. 509
- 4) P. H. SALMAN COX, and J. A. CHARK: J. Iron & Steel Inst. (U. K.) 201 (1963) 10, p. 863
- 5) E. PLÖCKINGER: Stahl u Eisen, 76 (1955) 12, p. 737
- 6) K. BORN and H. WITTSTRUCK: Stahl u Eisen, 78 (1958) 22, p. 1514

(99) 溶鋼中温度降下時における介在物の濃度変化について

名古屋大学工学部

○小島 康・理博 佐野 幸吉

On the Variations of the Concentrations of Inclusions in Liquid Iron at the Lowering Temperature.

Yasushi KOJIMA and Dr. Kōkichi SANO.

1. 緒 言

介在物と溶鋼との間の濃度関係については、従来多くの研究^{1)~3)}がなされているが、正確な解析は容易でない。第1に、どのような過程で介在物が生成されたのかを、判定するのが困難であると同時に、第2に溶鉄中で存在する介在物の組成を分析する適当な方法がなかつたことである。

雰囲気によつて酸化され、生じた酸化物が溶鋼中に巻き込まれて介在物として鋼塊中存在する場合、あるいは坩堝との反応や、熱的あるいは物理的応力によつて鋼中に混入する場合、また温度降下にもなつて溶解度差によつて溶鉄から遊離する場合など、酸化物系介在物が、その生成された過程によつて、その濃度組成に相異が生じてくる。

また、溶鋼中に混入した酸化物が大きければ大きいほど、浮上速度が大きく鋼塊中に凝固後残留する可能性は少ないが、小さければ小さいほど浮上速度が小さく、溶鋼中に滞在する時間は長くなる。またこのような酸化物は、体積(重量)に対して比表面積は大きくなり、溶鋼との化学反応の進行が速く平衡に達しやすくなる。したがつてこの種の酸化物は、溶鋼中諸元素の濃度の影響を大きく受けるため、濃度変化が大きくなり、介在物の濃度を仮りに求めても、その生成過程を推定するのは困難である。

しかし、初期濃度は、その生成過程によつて決定されるので、その濃度が溶鋼との化学反応によつて変化した