

ては一応初期の目的を達したのであるが、さらに進んで現在は次のごときテーマを主題として活潑に研究している。すなわち、

- (a) 介在物の成因を各種の手段により追求すること
- (b) 介在物の組成を新しい手段によつて詳細に研究すること
- (c) 介在物が鋼質におよぼす影響を明確にすることなどである。

本協議会は製鋼技術者はもちろん、化学、物理、窯業、金属、機械の専門分野の研究者をメンバーとしてすでに33回開催され、その提出資料は優に120件を越えているが、最近5カ年の内容はTable 1のごとき範囲に涉つている。なお介在物協議会ではその活動の一部としてつぎのごとき調査を行なつている。

(i) 非金属介在物の代表的な形態、組成を示す標準写真集の編集。

(ii) 内外における非金属介在物に関する文献の集収、発刊。

(iii) 地キズの肉眼試験法の検討。

である。このうち(i)の標準写真集は昭和38年に刊行の予定であり(ii)の文献集は近々上梓の運びである。

(iii)の地キズの問題は従来の判定方法を再検討して合理的なものとするため、協議会の中に「地キズ試験法改訂小委員会」を設け昭和36年より提出資料60件をもとにして討議されたが、その結果「鋼の地キズの肉眼試験方法」が新学振法として最近公表された。

このように学振19委員会ではまず鋼中非金属介在物の本質を明らかにし、その鋼質におよぼす影響を解明するための努力を続けているが、学術振興会内には機械部門の立場から同じ目的を達成しようとする委員会がある。すなわち学振第129委員会“金属材料の強度と疲労”の第1分科会においては、材料強度の立場から金属組織および欠陥と疲労強度の関係を主題として研究しているが、とくに鋼材の欠陥としての非金属介在物(主として珪酸塩系介在物、アルミナ系介在物)、偏析、熱処理組織、白点、地キズなどをえらび、それぞれを因子として検討することになつているので、非金属介在物の問題に関しては19委員会の協力が望まれている。

また別に転り軸受寿命第126委員会においては、軸受の寿命の試験法および軸受の寿命の向上を目標にして検討が行なわれている。周知の通り軸受鋼においては、従来その非金属介在物や地キズに関する規定は非常に厳密であつた。しかし近年いろいろのデータからそれを再検討する情勢になつている。それでこの非金属介在物の問題に関しては、同じく19委員会は126委員会に協力することになつている。

以上学会および学振を背景とした全国的な非金属介在物に関する研究活動の現況について概略を述べた。問題の性格上、製鋼現場のないし実験室的研究はかなり進歩しているにもかかわらず、その本質の解明はなかなか困難である。したがつてこれに関係する技術者、研究者の強い協力が望まれるわけである。

今回講演大会開催地の要望もあつて本討論会を開くにいたつた理由も、上述の趣旨にもとづくものである。以下、初めに非金属介在物研究についての問題点を抽出し、

それについて実験データをもとにした検討を加え、さらに広い視野から種々討論を行うこととなつた。会員諸兄の活潑な討論を期待している。

なお非金属介在物に関する研究の最終目標は、いうまでもなく実用上の鋼質への影響を明確にし、製鋼作業にそれを反映させることにあるが、研究の道程としては、まず介在物の成因を明かにし、その組成を解明することが重要である。今回の討論会の主題をこれに限定した理由もここにある。

鋼中非金属介在物対策研究上の 諸問題に関する考察

金属材料技術研究所

工博 荒木 透

Some Observation on the Problems for
Studying Nonmetallic Inclusions in
Steel.

Dr. Toru ARAKI.

I. 緒 言

工業的に生産される鉄鋼中には、現在の技術において、肉眼的に存在する地疵(砂疵)およびミクロ的な非金属介在物は多かれ少かれ鋼質を左右する重要な構成物として不可避なもので、多くは好ましくないものとされながらも鋼材の製造、使用の歴史とともに歩んできた感がある。

これらが製鋼(造塊)作業における生成の機構や技術的諸条件における挙動、また鋼材の品質、使用用途におよぼす影響などについての研究は従来長きにわたつて行なわれてきた。

その間、現場現象の観察や統計的な解析、実験的手段による物理化学的法則性の探究、基礎学理的な面からの推考、説明など数多くの研究が発表されており、介在物の存在の実体を把握することについては各種の測定、分析、同定の手法も逐次確定され、合理的な進歩を見せてきているし、生成原因と結果の説明についても各種の鋼種や条件の相違による複雑さを乗り越えて漸次解決に歩を進めつつあると思われる。

しかし個々の問題については、それぞれの条件の相違から画一的な統一理論では解決できない問題がまだまだ多く、一応の定説となしうる結論が明かでない問題がなお沢山今後に残されている。

今回は主として、鋼の溶解、精錬、造塊の諸条件により鋼中に生成残存する非金属介在物が機械的性質におよぼす影響にかんがみ採られる対策研究に関しこれまでの各々の研究にもとづいて再検討を加えた結果と若干の見解について述べ、一つのまとめ方を提起して、この問題点についての討論の資ともいたしたい。

II. 鋼中の介在物の影響について

製品鋼材の内質に存在する介在物は、被削性向上のために特に添加したPbなど特殊な金属性介在物を除いては非金属性のものであり、このような使用用途上の価値という点からみた鋼品質におよぼす影響からは硫化物、窒

化物、炭化物などが重大な意義を有しているが、一方緒言に述べた一般的関心はむしろ鋼質に対する有害な原因となる場合の多い酸化物系介在物(一部硫化物)にそそがれているわけである。

以下主として後者について鋼材の品質におよぼす影響を考察してみる。

1. 機械的強度におよぼす影響についての問題点

用途を機械部品に限定して考える。主として機械技術者は部品設計の立場から鋼材の機械的強度、摩擦特性、耐熱性、耐食性などを考え、特性を吟味する上に非金属介在物の製品特性におよぼす影響を定量的に知らねばならない。これらは鋼の化学成分や組織以上に意義をもつ場合もあるからである。

まづ品質の判定には介在物の種類と量の定量的判定法が、再現性がよいと同時に、所望する品質との相関度の高いことが必要である。

一応非金属介在物を零に近づけることは経済的に不可能である現状からは、第一にとりうる手段として、有害の度の高い形状ないし種類の測定管理を厳重にして、少いものを要求することである。

ミクロ的な非金属介在物の測定は、鋼の清浄度と呼ばれ、わが国においては形態的にA型、B型、C型と分類して、再現性についても可成りの改善が計られ実施されているが、清浄度と機械的性質との関連性にはまだ解明されなければならぬ多くの問題が残されており、詳しくは処を改めて討論されねばならないことであるが、とりあえずその輪かくを概説する。

1) 清浄度と疲労度: これは鋼材の使用する抗張力レベルとの関連において問題とされる。抗張力の低い間は疲労強度はほぼこれと比例的に増すが、抗張力 $120\sim 150\text{ kg/mm}^2$ レベル以上になると平滑疲労試験片の耐久限度、ひいては fatigue ratio (抗張力との比) はてい減するとともにバラツキがはなはだしくなる。これと清浄度とは、介在物部位の内部切欠による応力集中部の早期破断と結びつけて説明される。

すなわち、介在物の形状と剛性、鋼内質との接着の強さを評価して、それぞれ切欠効果を数値化できるとすれば、これらの分布とくり返し応力との間に一定の法則が見出されてよいと思われる。この試みは延伸型(A型)の介在物については異方性の点などで可成りの説明ができてい。また6ミクロン程度以下の小型介在物については高いくり返し応力の時間強度に影響をおよぼし、 $10\sim 50$ ミクロンに達する大型マイクロ介在物の存在確率は高抗張力レベルでの疲労耐久限度を低下させることが綿密な疲労核の検討によつて実証されている。

介在物の性状として力学的には剛性の高いシリケートアルミナ系介在物でも、可塑性がなく鋼の塑性加工後境界に空隙を生ずるような場合は、高荷重の疲労試験に好ましくない²⁾、との説がうなづける。これも形状と荷重方向との方位、大きさ、存在確率によつて評価すれば何らかの関係をえることができよう。この一つとして Fairrey counting なる切欠による偏重評価法が、疲労値と良い相関をえた例³⁾があり、黒鉛化の形状と強度との例などをみても可成り明らかな相関がみられる。

微細な(3~4ミクロン以下の)球状(またはエリブ

ソイド)介在物は比較的重要な意味を有しないと云つてよい。この種の介在物は大型および延伸型介在物の害を先づ取り除く努力のつぎに考えられてよいものであり、使用用途の管理面にシビアさを要求することは経済的に得策ではない。

真空溶解品では大型および延伸型介在物の低下により、小型介在物がかなり存在しても使用用途上好ましい疲労特性をえた例が多い⁴⁾が軸受鋼のような、超高荷重の転動疲労の場合には、たまたま存在確率のきわめて少い有害介在物や組織の均一性などが問題として浮び上がることが多く、焦点を掴みにくい。反面細い延伸型介在物は異方性が害されない範囲では悪影響がない場合もありえる*。

今後の広い範囲での研究協力によつてこれらの諸点に関するデータと解析の積み重ねが望まれる。

2) マクロ地疵と機械的強度: 一般に100ミクロン前後の線状介在物は検出技術上、マクロに属さないで、清浄度(新学振第一法など)での存在確率で評価されるが、これ以上の線状(または点線状)介在物は地疵として鋼の内質検査対象となる。これの面積分布確率は小さいものが普通であり、高応力設計の部品の最悪条件の部位(例えば地疵の場所形状が、応力集中部の表皮近辺の最大応力の方向など)に現出する可能性を仕上現品について検査しえれば、清浄度のように鋼材の材力に平均して影響する要素と考える必要がない。

通常地疵値としては巾を問わず長さとなす係数としているが、大型の現物テストによつて疲労または破壊強度を調べた数例をみても、破壊始点の疲労核とは認められぬ例が多い。

一般的に見て、特別な高強度の例外を除いて考えれば、段削地疵は実用性(設計面での安全係数ともからむか)の点からみて、シビアに見られ過ぎているきらいがあると思われる。鍛造、熱処理などの加工からみて適度の砂地疵は欠陥とはならぬとの報告もある²⁵⁾。しかし現実には地疵は検査歩留りの低下原因となつてくる。

2. 介在物と切欠靱性遷移点その他熱処理性、被加工性との関連

この問題は、inherent な微細不純介在物と、機械的混入による、いわゆる exogenous inclusion の作用は当然異なるわけで、後者に近いところのものは、母材の鋼質におよぼすところがほとんどないと考えられるが、その他の広い範囲の介在物では生成の原因過程と関連して考えねばならない。

本稿ではその細部にふれないが、一応製鋼技術上の介在物対策として絶滅を計るばかりでなく、ある場合は利用し、あるいは制御することによつて鋼材の価値を高める手段として考慮せねばならぬ事項である。

III. 介在物の悪影響低減対策

前節で述べた機械的強度におよぼす影響を主とみて悪影響と判断される介在物を低減する方法が従来から製鋼技術上とられてきたわけである。

*: 介在物以外に水素や偏析などの欠陥の問題もあり例えば酸性平炉の製鋼品が機械強度試験値は必ずしも最優秀でないが安全に使用されるケースがある。

1. まず全面的に酸化物系介在物の量を低減させる明快な方法としては、直接空気を遠ざけることである。

1) 真空溶鋼処理, 真空造塊, 雰囲気造塊などの技術対策は、造塊時の酸素減少を一応達し、マクロ地疵対策として次善のものであり有効である。経済的問題を歩留向上によりカバーしうる製品には順次応用して効果を挙げている。

2) 真空溶解は地疵対策としてはまづ完全に近いが、経済的にみて広い応用にならない。ミクロの地疵清浄度は、大粒のものについてはほとんど無くすることによって優良な機械的性質をえるが、微粒のものを量産的に零に近づけることはなおむづかしい。

2. 一般的な製鋼技術上の対策は、特定の、前記有害とされた酸化介在物の生成経路を明らかにすることによってとられる。

酸化物系介在物の発生と成長の因子をたどって検討すると、

1) 原料の吟味

原材料スクラップなどの外貌, 形状, 附着スケールなどによって酸素の供給が左右されると同時に inherent な含有介在物 (O系) 純度 (処女性) なども最終製品品質に関連をおよぼす。酸化精錬を十分に施す炉, 鋼種の場合には、酸化物系介在物に関しては二次的と考えてよいであろう。

2) 酸化精錬

脱炭による炭素量調節や脱燐という意味以外に、鋼浴の昇熱攪拌 (boiling) の意義が強調される。吹込酸素, スラッグ, 炉床などの条件が鋼浴中に充分の酸素量を与えかつ高温到達と発泡による攪拌により C—O 間を平衡に近づけることによって酸化精錬の大きな使命が達成されると考えられる。

これによって酸化物系の微細介在物は一応 FeO, (MnO) によって充分富化され, 集合して浮揚清浄化されることが一致して観察されている。この際 Mn の果す役割 (例えば 0.2% 以上の保持など) が強調されることがあるが、物理化学的な意義よりもむしろ、作業管理技術上の意義が多いと見られ、塩基性電気炉の場合、鋼中の Cr が清浄度に有利との報告も一面を示すものであろう。

3) 還元期または仕上期の脱酸

電気炉の場合、酸化末期が高熱平衡を達成した後の脱酸剤の投入は、Mn, Si, Al などの適量によって危険なく脱酸を行い、生成物の浮上りを約 20mn 以内にはほぼ完成することが実証されてきている。鋼浴 O 量に対し、炉床のなじみをも考えに入れて過剰でない量の脱酸剤が好ましく、量としては、中炭素鋼にて Mn の規格下限量 Si~0.10%, Al~0.02% 程度が実施上有効に用いられ、以後の造滓, 脱酸の進行と相まって浴中の O は 0.01% 台に低下して保熱と攪拌が充分であれば、酸化物系の介在物の浴中存在量は極めて少ないものになることが分つていく。

一般にこの時期の非金属介在物の分析量としてあたえられる量は、サンプリングの冷却時の反応進行によるものを多く含んでおり、極急冷試料よりの検鏡清浄度は良好な状態が多い。出鋼準備までには炉床荒れによる局部

不平衡 (熱的, 化学的) が外来的介在物あるいは再酸化経路の脱酸生成成分のコンタミネーションを生じやすい。

4) 出鋼操作

出鋼では耐火物の捲込, 鋼滓の泡沫混和などの形で外来の大粒の介在物が増しえるが、これはキリングにより比較的浮上しやすく、むしろ「空気との混和による酸化」と「滓との接触平衡 (いわゆるペラン効果)」が重要な問題であることが多い。

同時に取鍋脱酸剤としての, Al, Ca, Si その他が添加され脱酸元素は富化される。

内生的な酸化物系の析出物を増減する機会がここに一時に多く重なることになる。

すなわち介在物を増す要素としては:

a) 空気酸化による酸素富化。O は一時的に 2 割以上の上昇を見る例もある。

b) 富化した O が, Al, Si に対し過剰となつた量の脱酸反応進行。

c) O が高く, Mn も高い湯が取鍋耐火物に激突して浸食滓を生成して一部溶鋼中に分散する。

d) 湯の顕熱が脱取されて, 数十度の温度低下をきたし, 脱酸平衡の生成物への移行が行なわれる。

e) 温度低下, Al 富化などによる湯の流動性の悪化が析出物分離に不利となる。

また反面, 酸化物を減少する要素としては:

a) 鋼滓の FeO 活量小なるときは 湯とのペラン効果により酸素を低下させる。

b) 特に温度の高いとき, C の界面酸化により空気酸化を抑制し, O 富化を妨げる。

c) Al, Ca, Zr など強い脱酸剤が強烈な攪拌の下では, 脱酸生成物を分離しやすい条件にめぐまれる⁷⁾⁸⁾。

(後節にて詳述する。)

d) 上の場合の Al などの優先酸化は, 他の脱酸剤の反応進行を抑える効果もある。

以上のような正負の効果が重なるが結局, 一般には取鍋中の酸化物系介在物は可成り増加し, 以後のキリングでやや保ち合つてつぎの造塊に入るのが普通である。

5) 取鍋よりの鑄込作業

ストッパー, ノズル, タンディッシュ, 湯道煉瓦などの耐火物と鍋湯の接触と空気酸化, 浸食, 湯の温度降下, など, 酸化と脱酸生成物, 外来介在物の増加する一方の時期となる。しかし湯の激しい流動攪拌状態は生成する介在物を案外に成長させ浮上し, 系外に押出すのに役立つようである。

上注と下注との間には, 耐火物および温度, 空気酸化量に当然の差があるが, 脱酸反応上には大きな差を認めないよう見られる。

6) 鋼塊内の凝固現象

鋼塊の形状や鑄込, 冷却条件による差はあるとしても, 数十度の温度降下に固相析出による鍋湯成分の濃縮が相乗して脱酸反応を進行させ生成物を多数に析出する時期であり, 樹枝状晶および自由晶部の析出固鋼中に介在物の成長途次のもの挟み込まれて地疵の原因となる。

3. (砂) 地疵の低減対策

前節で述べた要因によつて, マクロの地疵に特に関連

の多いものに対策を求めて見る。

溶解精錬要因としては、炉床、炉況を正常に保ち充分な酸化精錬と温度、均一な造滓、鋼浴の攪拌、脱酸剤の適度附加などの重点条件が長年にわたって検討され改良を加えて、各種炉ごとに標準が固まりつつある。

地疵に対して特に大きく左右する要素は、不順な炉況か、もしくは出鋼造塊条件の変動にあることが近来認められている。

取鍋脱酸の方法や条件と地疵の関連には実験や観察も多いが、その若干の結論を列記して見ると：

1) 鋼種的には炭素系に地疵発生が多い。精錬鋼浴の平衡酸素量の絶対値が高いことが一因であるが、同時に出鋼造塊時の空気接触による空気酸化に対する炭素(CO)の保護作用も少いことが、これを助長すると考えられる。

対策として雰囲気造塊、めくら鑄込が有効であるが、微量のPb, Biなどの保護作用が明らかに地疵を減じる効果のあること¹¹⁾は、上記の論述を裏書きするものである。

2) 塩基性電気炉の出鋼湯は酸素量低く(～0.01%台)脱酸力のある仕上滓を同時出鋼させるため、過剰のAlは反応生成物として Al_2O_3 を中心とするものとなりやすく再酸化による介在物は浮上し難い場合がある¹¹⁾¹²⁾。

低炭素鋼の場合、ある場合適量の(酸素量に対応する)Al脱酸が耐火物反応を抑えて有利の場合もある。

対策としてAlの使用量を粒度調整に必要な最低限に抑えたりまたは他のZr, V, Caなどとの共同脱酸を利用する。

3) 出鋼溶湯の酸素量の比較的高い場合(例、セミキルド鋼、塩基性平炉および転炉のキルド鋼など)は、Alを強力脱酸剤として取鍋添加をすることが最も地疵に対してよい結果をえている¹³⁾¹⁴⁾。この場合溶湯中の酸素量は～0.03%を示し、Al脱酸の生成物は $Fe(Mn)O \cdot Al_2O_3$ スピネル溶体または融点の低いシリケート*として分離浮上の容易なもので酸素低下が速やかである。これに反し弱い脱酸剤の添加では造塊煉瓦中のシリカ質とO, Mnの反応は比較的強烈であつて空気による再酸化も加わつて多くの溶滓、スカムを生じ地疵の原因を作りやすい。

さらに煉瓦を一般の蠟石質から高アルミナ質へ移行させるなどもコストの問題はあるが有効である。取鍋、ノズルその他の造塊耐火煉瓦全体に Fe_2O_3 含有量の少ないものを選ぶことも、溶食反応に由来する地疵減少に必要とされる。

これらの諸対策は現場の状況変化に応じて発生する介在物の量的質的な変化を見て講じなければならないが、発生地疵の同定、組成解析の手段は、現在かなり進歩してきており個々のマクロの疵の半定量方法には可成り信頼できるから即応した正しい手段がとられやすい。

つぎに鋼塊の大きさと以後の圧延比に関する対策をみよう。

4) 鋼塊の形状寸法、鑄込温度速度などそれぞれの鋼

*: アルミナをかなり含み長石、ざくろ石などのグループに属するものの溶体。

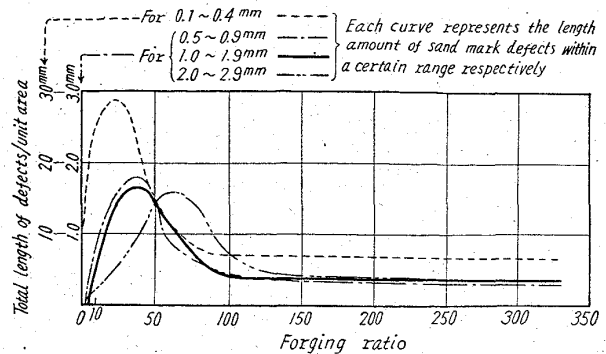


Fig. 1. Schematic distribution of sand mark defects in relation to forging ratio of inspected steel bars.

種使用目的に応じたものが長年工夫され、上注、下注の得失なども最終は経済ベースで比較され選択されるべきものであるが、鋼塊の断面と製品への圧延(鍛延)比(以下F. R.と略する)は地疵に密接な意義を持つておりこの選択は重大である。

地疵は断面の細い長い介在物であるから塑性加工により極限までは延び、後は分断したりミクロ的な細さになつて分散させることができる。

一般的にFig. 1のごとくF. R.とともに各サイズの地疵は消長を示すピークがあり100以上のF. R.によつて非常に少くなるのが例¹⁵⁾である。この場合鋼材靱性の異方性¹⁷⁾などはかえつて増し必ずしも好ましいことばかりではないが、小型鋼塊の場合、マクロ、ミクロともに延伸型の介在物は充分F. R.を大きくすることによつて見かけ上低減できる。

鋼塊における硫化物、シリケート、鉛粒などの大型粒および偏在は一次的に好ましくない。大型鋼塊からの製品にはF. R.による分散細化では追いつけぬ程粒の大きい場合がある。

鋼塊において介在物を細かく分散させておくことはいずれにしても製品品質対策上必要なことである。

4. ミクロ清浄度の低減対策

以上主としてマクロの酸化物系介在物を対象として述べたが、ヘビィデューティの鋼材では顕微鏡的介在物を低減させねばならぬ場合も多くなる。

1) 地疵と清浄度との関連

地疵については溶鋼中の酸素量の増減に応じて消長が論じられたのであるが、ミクロの分散地疵が清浄度の対象となるものであり似た根元を成すものである。しかし地疵と比較して鋼中に残存分布する機会が多く個数密度の高いものであるから、ミクロ介在物は必ずしも地疵計数値とは比例しない。

顕微鏡的にはアルミナ系、シリケート系、硫化物系などに分類して観察することが普通に行なわれるから、これらの介在物と地疵現出とを比べてみると、延伸型のシリケート(含アルミナの $Mn(Fe)$ 基)の数量や硫化物と地疵形成物とに多く関連がみられる¹⁸⁾。

しかし全般的にみて清浄度(または全酸素分析値)と(砂)地疵値は必ずしも関連しないという比較場面も多くでてくる¹⁹⁾²⁰⁾。これは砂疵の現出が外来的なものや鋼塊内の成長偏析に支配されやすいのに対し、ミクロの酸化

物系介在物は、精錬経過や酸素の絶対値に比例的な結果に終りやすく、また特に低酸素の鋼湯を Al で強制脱酸する場合、分散集合によりアルミナクラスターのごとき特殊なマイクロ偏析を示す²¹⁾が、必ずしもマクロ的に発展するとは限らないなどのことによる。

2) 清浄度の向上対策

微粒の丸粒介在物は重要な害がないとすれば、延伸型および大型の介在物を対象として低減策を講じ清浄度向上をまづ計らねばならない。

特に介在物を微粒に分散させるには、

a) 鋼塊の形状と冷却凝固速度から見れば鑄込み湯の急速固化が有利である点から小型鋼塊若しくは連続鑄造は好ましいといえる。同時に最終の鋼湯中の酸素量は可及的低く脱酸生成物の核のできるだけ微小な Al, Zr²²⁾などが最後に少量存在することが望ましい。

b) 大型の鋼塊の場合は F. R. を大きくとれるようにむしろ断面を大きくし、鍛圧延加工による分散を計る。造塊作業を通じて湯の酸化を防ぐための対策は地疵のときの諸対策と同様である。

c) 根本的には、原料、精錬を吟味し、出鋼時の湯の状態を整え、全酸素量を極めて低くし、さらに取鍋脱酸剤によつて造塊中の再酸化の補償をしかつ粒度調整などの役目をも果させる。キリング後の湯の全酸素量をできる限り低くもつて行くことが望ましい。当然のことながら前述のごとく真空または雰囲気中での作業も一つの解決策ではあろう。

IV. 脱酸生成物反応の理論解釈への考察

1. 以上に述べたように地疵および清浄度の主役をつとめている酸化物系介在物の冶金学的挙動に関しては多くの人々の研究のデータと解析の積み重ねが行われつつあり、今後とも研究手段および理論の進歩と相まってますます明らかにされてくると思われる。

現象の理論的解釈については、今後の研さんと発展によつて冶金技術上の作業標準立案の助となりまた新しい技術対策を生みだすものにもなるであろう。

介在物の反応に関しては、溶鋼中の各成分の平衡理論に相互作用を考慮した活量を導入することによつて基礎実験のデータによる現場現象の説明にかなり無理がなくなつてきている。しかし生成反応は流動する液体中での動的な現象であるために条件変化が多くまた微粒の新しい相の形成を説明するために平衡状態図の他に界面の物理化学的性質を明らかにしなければならない。

介在物の生成速度を取り扱うてだとしてつぎのことが考えられる。

1) 反応の駆動力の尺度として Gibbs は自由エネルギーを用いて、

$$\Delta Gn = nKT \ln K \cdot a_p / a_r + \gamma \cdot S < 0$$

ただし $\left\{ \begin{array}{l} n: \text{生成物の分子量} \\ K: \text{系の平衡恒数} \\ a_p: \text{生成物質の活量} \\ a_r: \text{反応物質の活量} \\ \gamma: \text{界面エネルギー erg/cm}^2 \\ S: \text{界面面積 cm}^2 \end{array} \right.$

を用いる考え方も一法である^{22)より}。

介在物生成反応において析出の進行するためには上式

より

$$\log a_r / a_p \geq \gamma \cdot n^{-1/3} \cdot C \geq (\gamma / r) \cdot C$$

$\left\{ \begin{array}{l} C: \text{正の常数, } n: \text{形成分子の数, } r: \text{粒の半径, 等号は critical condition を示す. すなわち, 析出粒半径の小さいときは反応物質の活量は充分過剰でなければならないこととなる.} \end{array} \right.$

これらの量的関係を判断するには γ の値、溶鋼とスラムとの界面張力に関する基礎的データが必要となる²³⁾²⁴⁾。

2) 発核となりうる等質の物質と反応系との相互関係、低い界面エネルギーについての実証など。

3) 介在物生成速度を律する界面での拡散膜の存在²²⁾を想定し(その厚みを Δl) 成長の過程の拡散を取扱う考えもある。* Δl はまた湯が流動しているときは運動に関連する函数でもある。

$\left\{ \begin{array}{l} n: \text{成長する分子の数} \\ J: \text{成長のための物質拡散移動量} \\ D: \text{拡散係数} \\ Re: \text{レイノルズ数(流体の状態)} \end{array} \right.$ として

例えば

$$dn/dt = 4\pi r^2 J$$

ここに

$$J = D[N(a_r - a_r^*)] / \Delta l$$

また

$$\Delta l \approx r / Re^*$$

より相互の量的関係を推測する²²⁾

4) 析出成長集合を定量的に説明するほかの要素として、静かな拡散が析出を律則するよりは、はるかに速かな湯の流動攪拌による成分移動を扱う手段が必要である。これは C-O ガス反応と異なり外部から機械的に攪拌しなければならないが、造塊中には激しくこれが行なわれる。前述のように脱酸反応において析出物が成長する前には、反応成分の過剰量によつて自由エネルギー的に高揚が起る。析出核条件が満されれば急速に異相反応によつて析出するが、十分な流動攪拌による新しい界面が常に触れ合うことは、拡散膜による抵抗が少く、極めて高い反応速度をあたえる。

Al 脱酸が予想以上に Al₂O₃ の分離が速いのは²¹⁾この条件に恵まれており、流動攪拌の意義が大きいと思われる。

5) 析出時の介在物が固体であるか液体であるかが過去において多く議論されたが、分離に際しての凝集や集合の現象は分散粒子の表面吸着状態やイオンの性質による影響が多いと考えられるから、Bulk の固液状態図(例えば Körber Ölsen の Mn-Si-O 脱酸液面平衡図など)はそのままで利用し難い。

しかし生成物の多成分系での存在範囲の目やすと融点の認識は研究上非常に重要でこの点についての実験室的データが各研究者によつて積み重ねられつつある。

2. 介在物の同定、分析手段についての考慮

酸化物、硫化物系の介在物の大型のものは、機械的に採り出す方法が(ジャックハンマーなど)装置的にも工夫され、また取りだされた細片の化学的分析、分光法、電子または X 線廻折組織解析など比較的まんべんなく行な

われれば、生成原因の理論的な追跡にデータを確実豊富にしうる。ミクロ的なものの総量を把握するには、古くより化学的に分離する方法をとってきたが、各種の方法があり、鋼種と介在物の種類によつて残渣としての分離の確実度が異なる。

沃度アルコール法によれば、MnO をも含めて全酸化物を残渣として残しえて、鋼中酸素の挙動を追跡するのに有効であるが、C, S, Ti, Mo などの特に高い鋼種にはそのままでは適用できない。臭素、塩素を用いれば Fe(Mn)O, 硫化物、炭化物の分解をも可能として分析または検鏡試料としての対象を限定できる。酸溶解法をも含めて分析結果の比較はある意味を有する。

電解分離法の液もハロゲン法に準じた結果をえられるが、表面電位制御など今後のノウハウ的な向上が期待される。

物理的な方法として、顕微鏡、電子顕微鏡廻折判別方法、エレクトロンプロブマイクロアナライザなどが介在物の専門研究者の手によつて標準的な組織判別的手法として慣らされ、実際の研究に今一そう頻度高く応用されれば、介在物に関する多くの実験観察データが確実豊富になり、この方面の研究進歩に役立つことが多いと信じられる。

V. 結 言

鋼中非金属介在物の製鋼技術面から見た対策を眼目として、主として氧化物系介在物についての影響ならびに性状、挙動、研究上の問題点などについて考察を行なった。紙面の都合にて論旨不十分など多いが、討論の資料として諸賢の別の観点からの御意見を誘う緒口とすることができれば幸である。

文 献

- 1) H. CUMMINGS, Stulen: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), p. 482
- 2) P. FRITH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 26
- 3) M. ATKINSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 194 (1960), p. 64
- 4) J. RANSON: Trans. Amer. Soc. Metals. 40 (1954), p. 1254
- 5) 上野, 他: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 494
- 6) Wuppermann, Stahl u. Eisen, 22(1957), p. 74
- 7) PLÖCKINGER: Stahl u. Eisen, 80(1960), p. 659
- 8) K. BORN: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 1514
- 9) FEITZER: Stahl u. Eisen, 69 (1949), p. 597
- 10) 荒木, 他: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 411
- 11) 前川, 中川: 鉄と鋼, 44(1958), p. 467, 546, 650
- 12) 成田, 他: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 850, (1960), p. 1223
- 13) 加藤(健), 他: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 330
- 14) 学振 19 委介 13 (1961)
- 15) 河合, 木村: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 656
- 16) 学振 19 委介在小 No. 9, 21
- 17) 学振 129 委第 1 分科会資料 (横堀主査)
- 18) 学振 19 委介在小 No. 1, 33
- 19) 石原, 安藤: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 124
- 20) 河合, 木村: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 1175

- 21) 一安(六): 鉄と鋼, 48 (1962), p. 409
- 22) 丹羽, 下地: Phys. Chem. Process. Met. Part 2, (AIME, Met. Soc. Conf. 8, p. 689)
- 23) KOZAKEVITCH: Rev. Métallurgie., L11 No. 2 (1955), p. 161
- 24) MIKIASHVILI: Fizikochemicheskie Osnobui Proiz. Stali (1957), p. 423
- 25) 安田, 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1356

Al 脱酸と非金属介在物に関する 2, 3 の問題点

住友金属工業株式会社中央技術研究所

工博 下川 義雄

Some Problems in the Relations between Aluminum Deoxidation and Non-metallic Inclusions in Steel.

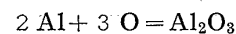
Dr. Yoshio SHIMOKAWA.

I. 緒 言

鋼中の非金属介在物はその成因から見て内生的介在物と外生的介在物とに大別されるが、内生的介在物中酸化物系に属するものは主として溶鋼酸素と脱酸素素との反応によつて生ずるものと考えられ、これは溶鋼酸素量、脱酸剤の種類、溶鋼温度、冷却条件、凝固条件によつて影響を受ける。とくに Al は Mn, Si とともに最も広範囲に使用される脱酸剤であり、しかもその挙動に関しては不明の点が多いので、すでに発表されている多くの文献を参照するとともに、当社で研究された 2, 3 の研究結果を中心に Al 脱酸とその生成非金属介在物に関連した問題点を 2, 3 述べる。

II. Al 脱酸の場合の溶鋼中の酸素量の変化

Al 脱酸反応の平衡計算値は Basic Open-Hearth Steelmaking あるいは CHIPMAN と LAMGENBERG¹⁾によつて、



$$K_1 = [\text{a}_{\text{Al}}]^2 [\text{a}_{\text{O}}]^3$$

$$\log K_1 = -63,500/T + 20 \cdot 48 \dots \dots \dots (1)$$

と与えられており、これは GOKCEN と CHIPMAN²⁾の実験値と 1600°C できわめてよく一致することが示されている。しかしこの値は以前の WENTRUP と HIEBER³⁾, HILTY と CRAFT⁴⁾の実験値とはいちじるしく違つており、これらの著者の実測酸素値は同じ Al% に対して平衡値よりいちじるしく高い。この理由として HILTY, CRAFT は Al で溶鋼を脱酸する場合実験の範囲内において生成される酸化物は Al₂O₃ でなく酸化鉄あるいは FeO, Al₂O₃ を含む酸化物であるから (1) の平衡値と一致しないのは当然であると考えている。筆者も以前高周波で溶解した純鉄に Al を脱酸剤として加えそれから採取した試料の酸素量と介在物の形状を調査し HILTY, CRAFT と類似の結果をえた。これらの結果から見て溶鋼を Al で脱酸する場合、実際にえられる酸素値は