

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ところが多いが、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.

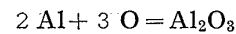
Dr. Yoshio SHIMOKAWA.

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、



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

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

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

HILTY, CRAFT の値に近いものと考えられ、彼等の求めた実験式

$$\log K = \log (\%Al)^2 (\%O)^3 = -\frac{58,600}{T} + 22 \cdot 75 \dots\dots\dots (2)$$

が一応の目安になるものと考えている。しかし Mn, Si との協同脱酸の場合はさらに若干低い値がえられることは HILTY, CRAFT, SIMS⁵⁾ の報告に見られるとおりである。

III. Al 脱酸の場合の非金属介在物の組成、形態および量の変化

溶鋼を Al で脱酸する場合その量によつて非金属介在物の組成と形態が変化する。当社のボイラ用キルド鋼の研究⁶⁾ によれば Fig. 1 に示すごとく介在物組成と sol Al% との間には明らかに関係があり Al が 0.002~4% の範囲内で酸化介在物の大部分は Al₂O₃ となりそれ以上ではあまり大きな組成の変化は見られない。顕微鏡的にも silicate から次第に Al₂O₃ を含む silicate へさらに一見 α Al₂O₃ と見なされる結晶へと変化する。その移り変わる場合の Al 量は大体 0.004% 位である。この形態上の変化は清浄度測定の結果にも認められ Al の増加によつて A 型介在物が減少し、B 型 C 型介在物が増加する傾向が見られる。この A 型介在物の減少は silicate の減少によるもので B 型 C 型介在物の増加は Al₂O₃ によるものと思われるが、SIMS⁵⁾ も指摘している通り Al の増加により硫化物の形態も変化するのでその影響もあるものと思われる。また ROSEGER⁷⁾ のトーマス転炉鋼の Si と Al による脱酸の研究によれば脱酸剤中の Si と Al の比によつて脱酸生成物の量と組成は変化し、例えば 2 kg Si/t と 0.35 kg Al/t 添加の場合には介在物量が大きく組織も silicate であるが Al 量を 2 kg Al/t まで増加すると量はいちじるしく減じ組成は SiO₂ 20~

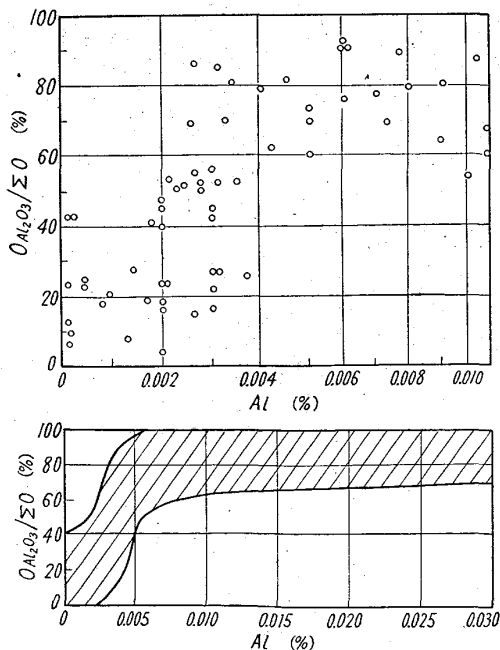


Fig. 1. Effect of aluminium in steel on the composition of oxides inclusions.

30%, Al₂O₃ 65~75% となりさらに Al を増すと介在物量は減少すると述べている。Fig. 2 に彼の Al 添加量による介在物量と清浄度の変化を示した。

IV. 凝固中および鋼塊内の介在物の分布におよぼす Al 脱酸の影響

Al 脱酸鋼はしばしばアルミナ系介在物が集合状態で発生することは古くから知られているが、これが凝固過程に関連のあることは推定されてもこの方面の研究はあまり行なわれていない。一安氏の研究⁸⁾ によると Si 処理鋼と Al 処理鋼とは集合介在物群の数にいちじるしい差がありこれは凝固に伴つて介在物の最終凝固相への移動に起因するものと考えている。また W. CRAFT 等⁹⁾ は鋳鋼の凝固過程において生成される介在物が Al 添加量の増加にしたがつて分布形状を変える状況を定性的に三元凝固状態図を用いて説明している。しかしこの種の研究は研究方法確立の困難な処からあまり行なわれておらず今後研究すべき重要な問題の一つと考えられる。

Al 脱酸の程度によつて鋼塊内の介在物の分布がどう変わるかという研究はキルド鋼リムド鋼とも多くの研究がある。一例として当社のキルド鋼とリムド鋼内の介在物の分布状況を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。Fig. 3 では Al の低い silicate 系介在物を含む鋼塊 A は鋼塊上部外側に介在物が多く、Al の高い Al₂O₃ 系介在物の多い鋼塊 B では底部沈澱晶部に集積がいちじるしい。しかしさらに脱酸 Al 量が多くなり全体的に介在物量が減少すれば鋼塊内の介在物の分布はほぼ一樣になることが ROSEGER⁷⁾ の研究中に述べられている。Fig. 4 に示したとおりリムド鋼では Al 量の増加とともに介在物量は減少するが介在物の組成は (Fe, MnO)SiO₂ 系で大きな変化は見られない。

V. Al による脱酸方法が介在物におよぼす影響

実際製鋼炉において所要の鋼を溶製し出鋼造塊する際に脱酸用 Al を何時何処でどれだけどんな方法で添加すれば所定の Al を含有したがつて所要の結晶粒度その他の性質を具備ししかも非金属介在物の少い鋼がえられるかということはきわめて重要なことであり研究の最終目的はここにあるといつてよい。しかしこれに関し多くの研究結果があるにもかかわらず、それらの結果を総括してみると必ずしも一致した結果はえられておらず Si,

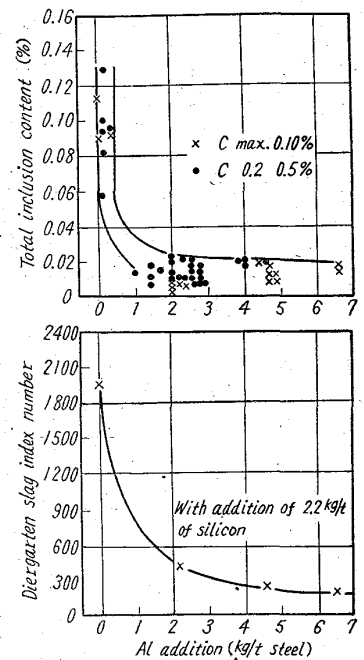


Fig. 2. Relation between total inclusion content and the Diergarten slag index number and the amount of aluminium added⁷⁾.

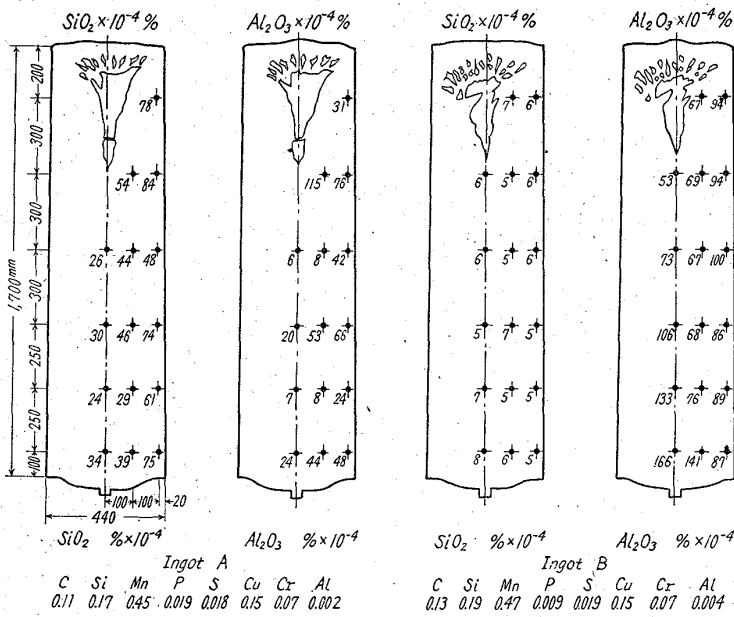


Fig. 3. Distribution of nonmetallic inclusions in killed ingot (1.2 t).

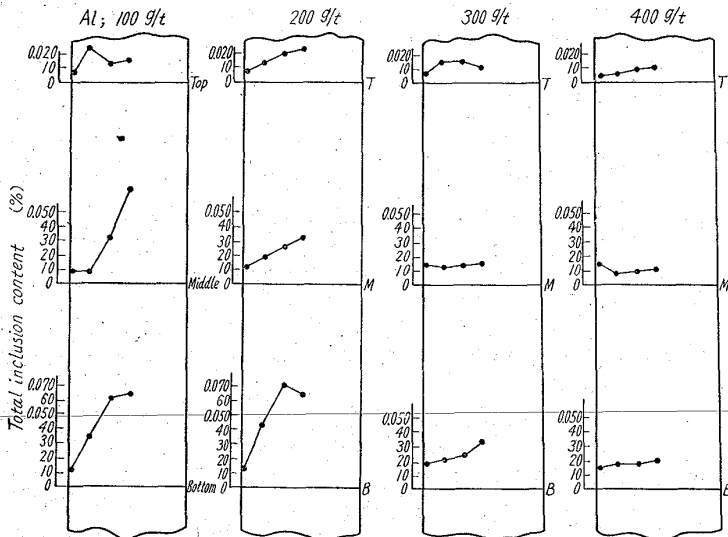


Fig. 4. Variation of nonmetallic inclusions in rimmed ingot with aluminium addition.

Al の同時脱酸がよいか、炉内取鍋鑄型へと分割投入がよいかまたいずれの場合でも同じなのか個々の研究によつていろいろの結果がえられていることがわかる。例えば粗粒鋼を作る場合には Fig. 1 に示したごとく sol Al が 0.002~4% 付近に介在物の SiO_2 と Al_2O_3 の比が逆転する点があるが、粗粒であるための sol Al 量もまた大体 0.004% 位でそれ以上では混粒になるためこの狭い範囲内で介在物を極力減少させるようにしなければならない。しかし実際には大部分が silicate 介在物になつて介在物量を増し副次的に脱酸不良による気泡の発生とか大型の silicate 系地疵の発生とかの危険も生じてくる。また細粒鋼ないし Al キルド鋼を製造する場合には Al の硫化物、窒化物の生成増加が当然起り、これによつて鋼塊割の危険、高温脆性発生の危険などが起つてくるので、Ti, V, Cb などの Al 以外の脱酸剤の使用も考

慮する必要が起つてくる。

結局製造する鋼種、使用する炉の種類すなわち平炉、電気炉、転炉の別また平炉では炉内ブロッキングの有無や、やり方、電気炉では還元期の有無や、やり方などによつてその脱酸方法は変つてくるべきもので、ここにそれぞれの工場独自の技術があるものと解すべきである。併し平炉のごとく炉内においてはいちじるしく高い酸素量を持つ溶鋼を出鋼時取鍋中に脱酸剤を投入して一気に脱酸する場合には、出鋼時の鋼浴の酸素量のばらつきが sol Al, SiO_2 , Al_2O_3 介在物量つまり Al の歩留に大きな影響を持つと考えなければならぬので精練状況を安定してなるべく一定の酸素量を持つことが望ましく、また全般に溶鋼中の酸素量を一定にして Al の歩留を一定にするという意味で Dortmund 法のごとき真空処理法は重要な意義を持つものと思われる。また空気酸化による介在物の増加を防止するため不活性ガス造塊、真空造塊も必要と考えられる。

VI. 結 言

以上概念的ではあるが Al 脱酸を中心に関在物生成の問題点を 2, 3 提起した。今後これらの点が逐次解明され合理的な脱酸法が確立されるものと考えている。

文 献

- 1) J. CHIPMAN, F. C. LANGENBERG: Physical Chemistry of Steelmaking (1958), p. 46
- 2) N. A. GOKCEN, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 197 (1953), p. 173
- 3) H. WENTRUP, G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939), p. 15
- 4) D. C. HILTY, W. CRAFT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 414
- 5) C. E. SIMS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 367
- 6) 田上豊助, 住友金属, 13 (1961), p. 325
- 7) R. ROSEGER: Iron & Coal Trades Rev., (1960), p. 131
- 8) 一安六夫: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 409
- 9) W. CRAFT, J. J. EGAN, W. D. FORGENG, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 140 (1940), p. 233