

には形状の変化は認められなかつた。しかし、若干の個々のアルミナ系介在物の周辺には尾を引いたような黒い部分(恐らく凹んでいると考える。Photo. 2)があるものがあつた。近年、延びない介在物特にシリカ型の介在物においては、熱間加工後、その近辺にいわゆるダイヤモンドキャビティーが存在すると言われてきているが、本観察で見られるものがそれに相当するかどうかは、更に検討する必要がある。

基礎的な系から実用鋼種に到るまで、逐次脱酸剤の量と脱酸生成物の形状や組成との関係とか、熱間加工による介在物の変形能などについて体系的に研究して行こうとするもので、先に Fe-Mn-O 系の介在物について報告した。これに引続き Fe-Cr-O 系の脱酸生成物について実験を行なつたので報告する。

II. 実験方法

高周波炉を用いて、Ar ガス気流中にてマグネシアルツボ内で電解鉄(99.9%)を溶解した。溶落ち後1600°Cにて保定して、脱酸剤(99.1% 電解Cr)を投入した。脱酸剤投入後1600°Cにて5mn間保定し、そのままツボ内で空冷し約6kgの試験鋼塊(90φ×100mm)を溶製した。脱酸剤投入直前と投入後5mnして石英管にて試料を吸上げ前者は酸素分析試料に後者は酸素および鋼の各成分の分析試料に供した。次にこれらの試験鋼塊より各種の試料を主として鋼塊中心部より採取して、光学顕微鏡による観察、電解抽出法により分離した酸化物系介在物の化学分析およびX線解析、更にelectron-probe-microanalyser(以下E.P.M.A.と略す)による介在物の直接分析などを行なつた。また介在物の形状におよぼす熱間加工の影響をみるために、鋼塊より切り出した試料を加工率90%で1000~1200°Cにて圧延しその圧延方向を検鏡した。

III. 実験結果

Table 1 および 2 に実験結果を示す。Table 1 より脱酸前の鋼中酸素量はややバラツキがあるが0.11%~0.14

66 9.046, 558.5, 669.26, 620.192, 45
(77) Fe-Cr-O 系の非金属介在物に

ついて 63077
(脱酸生成物に関する研究-I)

八幡製鉄所技術研究所 433~435
工博 瀬川 清・工博 渡辺 司郎
○福山 尚志・原口 博

Nonmetallic Inclusions in Fe-Cr-O System.

(Study on deoxidation products-I)

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Dr. Shirō WATANABE, Takashi FUKUYAMA, and Hiroshi HARAGUCHI.

I. 緒言

鋼中の非金属介在物のうちまづ脱酸生成物について、これまでに開発された各種の介在物同定法を活用して、

Table 1. Experimental results.

Ingot	Metal analysis (wt%)						O ₂ before Cr addition (wt%)
	C	Si	Mn	S	Cr	O	
A	0.009	0.012	0.01	0.007	0.023	0.108	0.141
B	0.008	0.018	0.01	0.007	0.027	0.067	—
C	0.012	0.020	0.00	0.008	0.028	0.071	—
D	0.012	0.030	0.00	0.011	5.06	0.027	0.125
E	0.021	0.033	0.01	0.012	9.15	0.014	0.133
F	0.024	0.023	0.03	0.013	16.19	0.030	0.112

Ingot	Inclusion analysis						X-ray diffraction patterns
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	FeO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Amounts (wt%)	
A	1.3	7.7	1.1	75.5	14.8	0.1677	FeO Cr ₂ O ₃ and Fe ₂ O ₃ strong
B	1.5	6.0	trace	77.5	15.0	0.2115	
C	3.9	6.7	〃	24.8	65.0	0.2019	FeO·Cr ₂ O ₃ strong
D	8.3	22.9	〃	11.0	58.8	0.0638	FeO·Cr ₂ O ₃ moderate and Cr ₂ O ₃ weak
E	4.7	11.0	〃	6.0	78.3	0.1310	Cr ₂ O ₃ weak
F	6.5	27.2	3.8	14.3	48.2	0.0419	Cr ₂ O ₃ strong

Table 2. Composition of inclusions determined by E. P. M. A.

Ingot	Chemical composition of inclusions		Identity of inclusions	
	FeO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)		
A	(1)	93	7	Wüstite (FeO)
	(2)	34	66	Chromite (FeO·Cr ₂ O ₃)
B		42	58	Chromite
C		39	61	Chromite
D		42	58	Chromite
E		7	93	Cr-oxide
F		7	93	Cr-oxide

％の範囲に納まっていることが判る。また脱酸後の鋼中酸素量は Cr 量が増すに従って減少しているが更に Cr 量が増すと若干増加する傾向を示す。第 4 項に電解抽出法で分離した介在物残渣の化学分析値を示した。鋼中の Cr 量が増すにつれて、介在物中に占める FeO の割合は次第に減少して、Cr₂O₃ の占める割合が増していることがわかる。SiO₂, MnO, Al₂O₃ などは少量なのであまり影響はないと考えられるが、ただ鋼中の Cr 量が多くなると可成り Al₂O₃ の割合が高くなっている。これは添加した Cr 中に含まれている Al に起因するものと思われる。第 5 項にこれらの抽出した介在物の X 線解析結果を示す。鋼中の Cr 量が増すに従って、介在物の組成が chromite (FeO·Cr₂O₃) から Cr₂O₃ へと変化していることが明瞭に認められる。Table 2 に E.P.M.A. による個々の介在物の分析結果を示す。鋼中の Cr 量が増すにつれて、介在物の組成が chromite から Cr-oxide へと変化してをり前述の X 線解析結果と同様な傾向を示している。Photo. 1(a)~(g)にこれらの試験鋼塊中に生成している介在物の顕微鏡写真を示す。Cr 量の少ない場合には灰色の角形の chromite が wüstite 中に含まれていたり(a), または wüstite と別個に生成してたり(b), chromite のみが生成している場合もある(c)。Cr 量が 5% 程度では灰色の角形の chromite が点々と存在してをり(d), 更に Cr 量が増すと介在物は Cr₂O₃ になるがその形状は chromite と同様

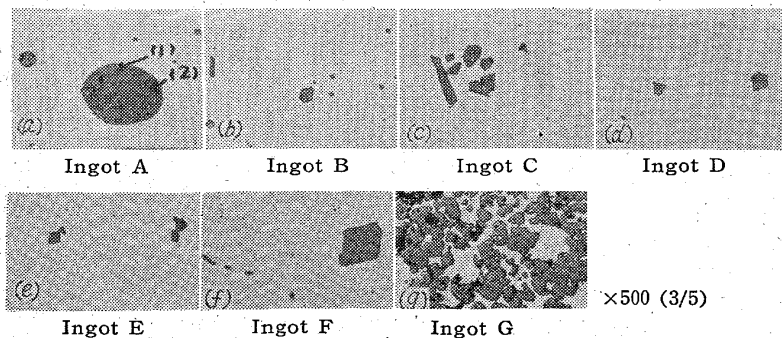


Photo. 1. Nonmetallic inclusions in ingots A, B, C, D, E and F.

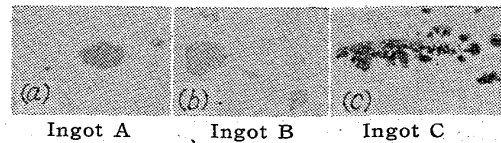


Photo. 2. Deformation of nonmetallic inclusions by hot-rolling. ×500 (2/3)

である。(g)は鋼塊頭部近くにみられる Cr₂O₃ の集団である。なおこれらの介在物を抽出して透過光で観察すると chromite は赤橙色を呈し、Cr₂O₃ は深緑色を呈している。Photo. 2 (a)~(c)は熱延後の試料中の介在物の顕微鏡写真である。wüstite はやや変形しているが (a) chromite や Cr₂O₃ は殆ど変形していない。

IV. 考 察

Table 2 の結果より FeO は少量の Cr₂O₃ を固溶し、Cr₂O₃ も多少 FeO を含有していると考えられる。wüstite 中に chromite が折出していたり、wüstite と chromite とが共存していたりする事実より wüstite 中の chromite の溶解度は温度が低下するにつれて減少し、その溶解度は可成り小さいのではないかと考えられる。HILTY ET AL.²⁾ や KOCH ET AL.³⁾ の研究によれば冷却速度によつて Cr の酸化物の組成は変化し、急冷すれば鋼中の Cr 量により chromite や Cr₃O₄ が生成し、除冷すれば chromite や Cr₂O₃ が生成すると報告している。これらの報告と上述の実験結果とを合わせて考えてみると、Cr で脱酸した場合には、(Fe, Cr)₃O₄ なるスピネルが生成し、鋼中の Cr 量が多くなる程、介在物 (Fe, Cr)₃O₄ の中の Fe の量が減少し Cr の量が増して行くのではないかと考えられる。このスピネルは高融点を有しているので固体として析出し、Photo. 1 の如き角型の介在物が生成するものと考えられる。なお冷却が進むと chromite は安定であるが、これ以上の Cr を含む (Fe, Cr)₃O₄ は不安定だと考えられるので分解して Cr₂O₃ とメタルになるのではないかとと思われる。

V. 結 言

以上の結果より次のことが判つた。

1) Cr 脱酸による脱酸生成物は鋼中の Cr 量が非常に少ない場合には wüstite と chromite とが共存しているが、5% Cr 程度では chromite が、9% Cr 以上では Cr₂O₃ が生成している。この形状はどちらも良く似ていて灰色で角型の介在物として鋼中に点在しているが、透過光で観察すると、chromite は赤橙色を呈し Cr₂O₃ は深緑色を呈している。

2) これらの chromite や Cr₂O₃ は熱延でも殆ど変形せず一部破断しているのもある。なお Cr₂O₃ が集団をなしている部分は熱延によつて帯状に連なり。この部分は細長い疵となつているのが認められる。

文 献

- 1) 瀬川, 渡辺, 福山: 鉄と鋼, 48(1962) 11, p. 1295~1297
- 2) D. C. HILTY, W. D. FORGENG & R. L. FOLKMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955) p. 253~268

3) W. KOCH, J. BRUCH & H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960) p. 279

669.046.5582666.762620.192.45

(78) 耐火物および脱酸材より発生する鋼中非金属介在物について

(鋼中非金属介在物の成因に関する研究—I)

日本製鋼所室蘭製作所研究所 63078

理博 前川静弥・理博 中川義隆・○松見 悟

Nonmetallic Inclusions in Steel Derived from Refractories and Deoxidizers.

(Study on the origin of nonmetallic inclusions in steel—I)

Dr. Sizuya MAEKAWA, Yoshitaka NAKAGAWA and Satoru MATSUMI. 435~438

I. 緒 言

鋼材中の酸化物系介在物の成因は周知の如く、脱酸生成物、耐火物の混入あるいはそれと溶鋼との反応生成物

および溶鋼の空気による酸化生成物が主要なものと考えられる。しかし、われわれが注目する鋼材中の酸化物系介在物に対する上記3原因の定量的影響度は、現在のところ、あまり正確に知ることができない。これは、溶鋼に生成あるいは混入した酸化物の形態や組成が、溶鋼成分、温度などに対応して変化し、凝固後の酸化物を如何に正確に調査しても、その最初の起源を明らかにするには、多くの問題点を有しているためである。

本報告においては、溶鋼による耐火物の侵食生成物と鋼中酸化物系介在物との関係を明らかにするための予備的試験として、各種原因によつて溶鋼に入つた酸化物系介在物が最終的にどのような形態となるかを調べた2, 3の結果を報告する。

II. 試験結果

(1) Si または Al 添加溶鋼中の酸化物

i) 試験要領

純鉄 (<0.01% C, 0.01% Si, Mn trace, 0.009% P, 0.009% S, 0.006% Al および 0.093% O) を純粋な各種耐火物の坩堝中で 150g 溶解し、それに Si または Al を添加脱酸し、1600°C で 3mn 間保持後冷却し、

Table 1. Experimental results.

Cooling method	Kinds of crucible	Amounts of addition (%)		Colors of inclusions	Mineral components of nonmetallic inclusions	
		Si	Al			
Quenched samples	SiO ₂	0	0	White	Non-crystalline SiO ₂	
		1.0		White	Non-crystalline SiO ₂	
			0.5	Pale green	FeAl ₂ O ₄ , α-Al ₂ O ₃	
		0.5%Si and 0.5%Al added at the same time(C 0.24%)		Light green	Non-crystalline SiO ₂	
	Al ₂ O ₃	0	0	Dark green	FeAl ₂ O ₄ , α-Al ₂ O ₃ (small amount)	
		1.0		White	Non-crystalline SiO ₂ α-quartz, α-Al ₂ O ₃	
			0.5		Not diffracted, as extracted inclusions were very little (under experiment)	
	MgO	0	0		Not diffracted, as extracted inclusions were very little	
		1.0		White	Non-crystalline SiO ₂ , α-quartz	
			0.5	Dark green	FeAl ₂ O ₄ , α-Al ₂ O ₃ (small amount)	
	Slow-cooled samples (SiO ₂ crucible)	Addition Si (%)	Holdind time at 1150°C (mn)		Colors of inclusions	Mineral components of nonmetallic inclusions.
		0	55			Small amount (α-quartz α-cristobalite)
1.0		45		White	α-quartz, α-cristobalite Non-crystalline, SiO ₂	
0		37			Small amount (α-quartz α-cristobalite)	
1.0		30		Red brown	Non-crystalline SiO ₂ α-cristobalite, α-Fe ₂ O ₃	
0		22			Small amount (α-quartz α-cristobalite)	
	1.0	15		White	α-cristobalite, α-quartz Non-crystalline SiO ₂	