

(74) アルミナ系介在物の生成に関する
2,3 の考察

関東特殊製鋼 理博○泉 田 和 輝

Some of the Considerations on Formation of Alumina Type Inclusion.

Dr. Kazuteru SENDA

I. 緒 言

Al を脱酸剤として使用した場合に生成される 介在物 にはときに微視的介在物の中でもやや小型の介在物が集 合して存在し、生成条件によつては雲状に大量の介在物 が偏在することがあることは古くから知られた現象であ る。これらの介在物の生成機構を解明することはこれ がすべての場合を代表するとは限らないが、一応鋼中 における Al と酸素との反応により Al 酸化物が生成され る反応過程の究明でもある。そこでこのように群生する 介在物の諸挙動に若干の検討を加えるとともに、これら の実験を通じて Al 脱酸によつて生成された酸化介在物 の生成機構に対して 2,3 の考察を加えた。

II. 実 験

電解鉄に 0.8% の炭素を加えたものを溶解し酸素ガス を 3 分間吹込で酸素富化を行い 0.2% Al で鎮静した。こ れを直ちに金型に注入して得られた 50mm φ の鋼塊の 底部から 30mm のところの横断面に現れた介在物を主 として検討した。

この試料を焼入焼戻によつて球状炭化物の顕微鏡組織 として、雲状介在物と microsegregation との関係を 検討した結果を Photo. 1 に示した。雲状介在物はいず れも Cell²⁾ の境界部分、すなわち樹枝状晶の樹間部分 におおよそ位置しているが、雲状介在物が特に大量の ものはその量が増加するにしたがつて境界部分からはず れて Cell の内部に存在するような傾向がある。このよ うに雲状介在物が主に Cell の境界部分に存在するという 事実はアルミナ系介在物のような高融点を持つ介在物で も鋼の凝固の際に生成されたものであることが推察され る。すなわち凝固過程で酸素およびそれとの反応物質が Cell の中心から境界に向つて漸次濃縮され、濃縮が進 むとアルミナ系介在物として析出され、最後に境界部分

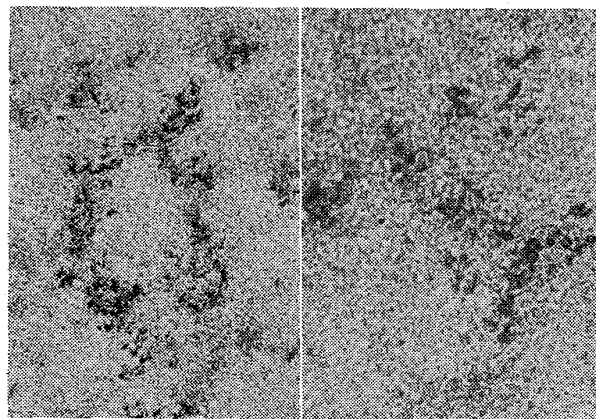


Photo. 1. Relation between cloudy inclusion and microsegregation. (etched by picral)

が凝固し酸素の不連続的な溶解度の変化によつて特に大 量の介在物が析出されたものと考えられる。それゆえ雲 状介在物が少量のときは明瞭に Cell の境界に存在する が、やや大量の場合には恐らく酸素も大量であるために 凝固の途中で介在物が析出するに至り、Cell の境界部分 からはずれる傾向が認められるようになるものと考えら れる。なお雲状介在物以外のところの一般に介在物もい ずれもほぼ Cell の境界部分に位置していた。

次に 0.8% C, 1.8% Cr の高炭素クロム鋼を再溶解 し、酸素富化、Al 鎮静を行つてから金型に鑄込むまで の時間を 0, 10, 30 分と変化させた 3 チャージについ て、雲状介在物の発生状態を観察し、検鏡面から各種分 析試料を採取した。また Al 鎮静後直ちに石英管でガス 分析試料を採取した。これらの分析結果を Fig. 1 に示 した。Al 鎮静直後の酸素量は おおよそ一定の値を示し ているので、鋼素の吹込は一応一定の条件で行われたも のと考えられ、それぞれの鋼塊の分析値は保持による化 学成分の変化をおおよそ示しているものと考えられる。 明らかに時間の経過とともに漸次酸素は減少している。 また Al も減少しているがその減少量は溶鋼中の酸素量 と比較すると著しく多量であるから、恐らく雰囲気中の 酸素により消費されたものと考えられる。このように酸 素が減少しているにもかかわらず、雲状介在物は Photo. 2 に示したように減少しているような傾向は認められ なかった。したがつて Al 鎮静直後に生成した雲状介在 物が時間の経過とともに浮上することによつて酸素が減少 するという考え方はこの場合には矛盾があるように思 われる。

以上は金型中で比較的急速に凝固させたものである が、坩堝の中でそのまま凝固させると雲状介在物は顕微

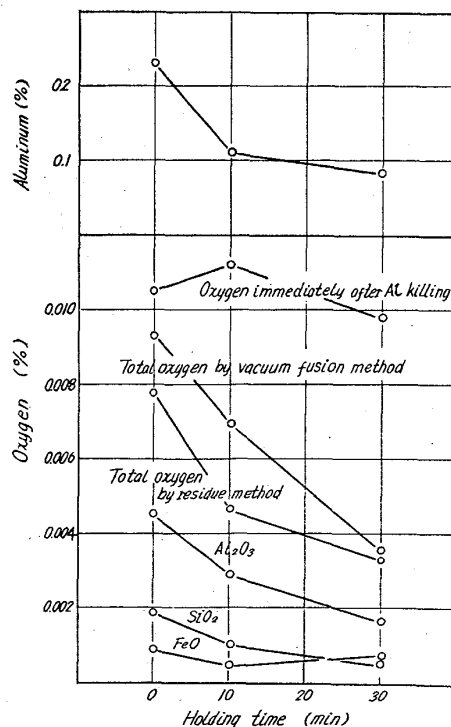
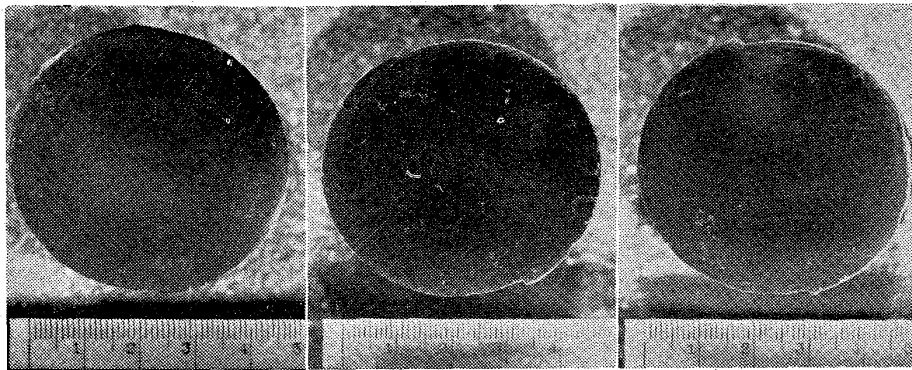


Fig. 1. Change of oxygen and aluminum content during holding on the molten state.



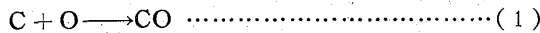
a) Holding time 0mm 10mm 30mm
Photo. 2. Relation between cloudy inclusion and holding time on the molten state.

鏡的な小集団 (Cluster) に分散され、雲状介在物のような可視的偏析はなくなってしまう。しかも凝固させる直前に一部を 10mm φ の金型に鋳込むとこのものには再び雲状介在物が現われる。この雲状介在物の現われ方は、鋳込前の溶鋼の状態における保持時間と関係がない。このように凝固条件が異なることによつてアルミナ系介在物の存在状態が著しく異なるのであるから、この種の介在物は凝固の時に生成されたと考えた方が自然と思われる。この場合にも小集団をなす介在物は Cell の境界部分に存在している。したがつてこの事実もまたこれらの介在物は凝固過程で析出されたものであることを推察させる。

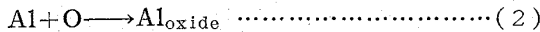
なお金型に鋳込む際、空気酸化の影響があるかと思ひ⁹⁾若干の検討を加えたが、その影響は認められなかつた。

III. 考 察

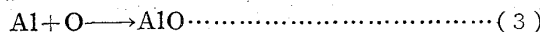
以上の諸現象は次のように総括され矛盾なく説明される。酸素富化によつて猛烈な沸騰が起るが、これは



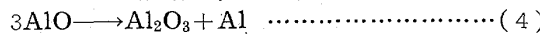
なる反応の進行によるものであるのは明らかである。次に Al を添加することによつて猛烈な沸騰が瞬間的に鎮静される。これは (1) 式に現わされる反応の原系の酸素が減少したためであることは明らかである。これは Al 添加により



なる反応が進んだためと考えられる。従来の一般的な考え方にしたがえば (2) 式の Al 酸化物は Al₂O₃ であるが、ここでは亜酸化物である AIO が生成されたと仮定する。ただし AIO は溶質として分子状で存在するものとする。溶鋼中での AIO の存在についてはすでに SIMS¹⁰⁾が



なる反応が考えられることを提唱しているが、その後はあまりかえり見られていないようである。このような考え方にしたがえば溶鋼の状態での酸素の減少は

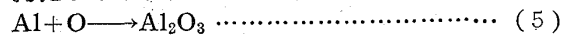


なる反応によつて溶鋼中で生成された Al₂O₃ は直ちに浮上離脱されたものと考えられる。(4) 式は冷却および凝固に際しても反応が進み、特に凝固時に完全に右辺のみになると仮定する。

さて、一般に鋼の凝固に際して微視的には Cell の中心

部から境界部に向つて著しい溶質元素の偏析が存在するが、これらの偏析の程度を左右するのは凝固時の固液両相における溶質元素の分配と実際に溶質元素が移動し得るか否かを示す拡散とによるものであると考えるのは自然であろう。この点コロイド状の Al₂O₃ の粒子よりは分子状の AIO が遙かに動きやすいと考えられ、Cell の境界部分に濃縮され、濃縮された AIO は最後に Al₂O₃ として析出されると考えることによつて上記の現象は一応矛盾なく説明される。なお溶鋼中で最初に生成され

る Al 酸化物を AIO として論じたが、一応分子状で存在するものならばすでに知られている Al₂O₃, Al₂O であつても差支えなく、唯最も単純な構造をもつ AIO を仮定したまでである。また一般に溶鉄中での均一反応はこれらの反応の律速段階とはならない⁵⁾ という常識的考え方に拘泥しなければ



なる反応が完全に進まないで酸素が過飽和になっているという立場をとり⁶⁾、凝固過程で始めて (5) 式にしたがつて Al₂O₃ になつたと説明することが可能な訳である。

IV. B型介在物の挙動

以上に述べた実験は溶鋼中に著しく多量の酸素が存在している時に Al で鎮静することによつて生成した Al の酸化物の挙動について考察を加えた。併し普通には Al はほとんど鎮静された溶鋼に仕上脱酸剤として少量使用された溶鋼に仕上脱酸剤として少量使用されるが、それにもかかわらず点状に長く続いたアルミナ系介在物で

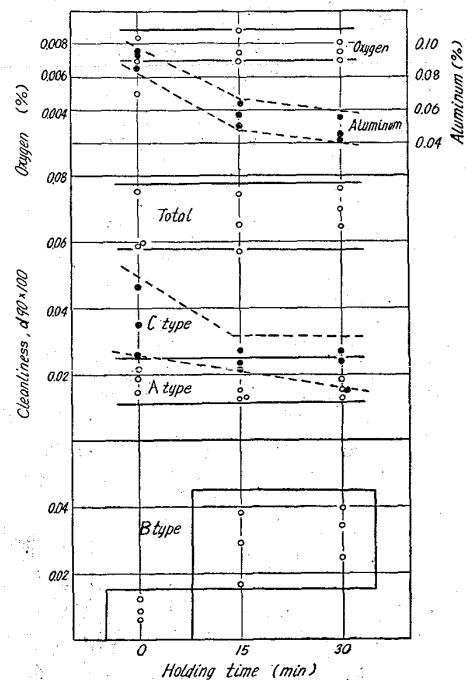


Fig. 2. Effect of holding time on the behavior of inclusion, especially B type (cluster) inclusion.

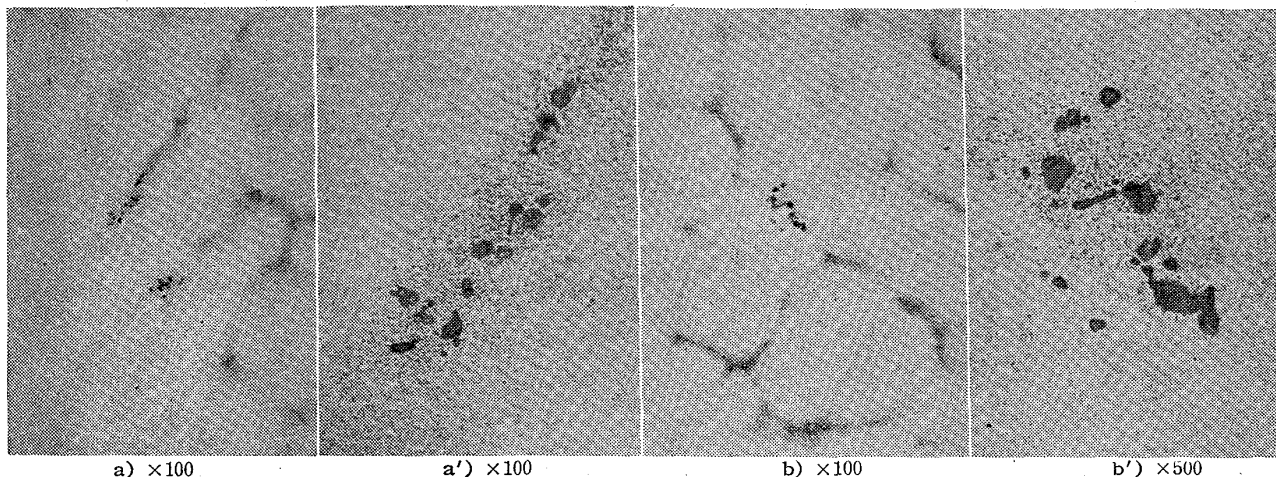


Photo. 3. Relation between B type(cluster)inclusion and micro segregation. (2/3)

あるB型介在物が認められることがある。そこで以下にB型介在物の生成条件について実験的に検討を加えた。

溶解の要領はさきに述べた通りである。0.8% C, 1.8 Cr の高炭素クロム鋼を再溶解し、目標温度になったとき0.1%のAlを添加し、坩堝ごと凝固させた。酸素富化をする場合には溶鋼中に酸化スケールを加えた。一連の実験は酸素量が一定になるように特に注意した。

まず酸素富化を行いAl鎮静後の保持時間の影響を検討した結果をFig. 2に示した。全般的に酸素量はほぼ同一で全介在物量も各保持時間でほぼ同一であった。しかし介在物の型は保持時間によつて特徴ある変化を示しており、B型介在物は単に酸素富化、Alの鎮静のみによつては生成されないで、ある程度溶鋼の状態を保持することによつて初めて生成している。これにつれてC型介在物および少量のA型介在物が減少しているようである。

この他にB型介在物の生成条件を検討した結果、Al添加、酸素富化、保持の3条件が満足される時始めてB型介在物が生成され、その分だけ他の型の介在物が減少することが明らかにされた。またPhoto. 3は生成したB型介在物とCellとの関係を示したもので、介在物はよくCellの境界の上に存在している。(試料は球状化焼鈍、ピクラル腐食)

B型介在物のこれらの諸挙動を前項の考察と同様に亜酸化物を仮定することによつて一応説明することが可能であった。

V. 総 括

精錬過程の酸化期末におけるように酸素が著しく富化された状態でAlで鎮静を行なった場合に生成されるアルミナ系介在物の生成機構について若干の考察を加えた結果、次の事実が明らかにされた。(1)急冷されると衆知のような雲状介在物が偏在して生成され、(2)雲状介在物はCellの境界部分を中心として生成される。

(3)溶鋼のまま保持することにより脱酸は進行するにもかかわらず、雲状介在物の生成状態は変わらない。(4)一方坩堝のまま凝固させると可視的な雲状介在物は現れず、小集団に分散される。しかしその一部を金型中で急凝固すれば雲状介在物が生成される。(5)したがって以上の事実から溶鋼中で生成された Al_2O_3 は急速に脱

上され脱酸は進むが、固相中にわれわれが観察する介在物は主に凝固過程で生成されたものである。

一方一応鎮静された実用鋼に現れるアルミナ系介在物であるB型介在物は、(1)多少の酸素富化とAl添加とともに溶鋼の状態を保持することによつて生成される。(2)その際B型介在物の占める割合が大きくなれば他の型の介在物はそれに応じて減少する。(3)これらのB型介在物もまたCellの境界部に明らかに位置していた。(4)以上の諸事実はB型介在物もまた凝固過程で初めて析出されたと考えられることにより説明することが可能であった。

文 献

- 1) C. H. HERTY: 鋼の脱酸, Mining & Metallurgical Advisory Board, (1934) (翻訳)
- 2) W. A. TILLER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 192 (1956) 338
- 3) S. L. CASE, K. V. HORN: Aluminum in Iron and Steel. (1953) 35
- 4) C. E. SIMS, H. A. SALLER, F. W. BOULGER: J. Metals 185 (1949) 814
- 5) 丹羽, 下地: 学振 19 小委 6199 昭和 36 年 4 月
- 6) L. BOGDANDY, W. MEYER, I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhiittenw. 34 (1963), 4, 235

(75) 介在物組成と溶鋼組成との関係

金属材料技術研究所 工博 郡 司 好 喜
日本鋼管, 技術研究所

○大久保益太・榊井 明・徳永 寿巳

Relations between Chemical Compositions of Inclusions and that of Molten Steel.

Dr. Kōki GUNJI, Masuta ŌKUBO,
Akira MASUI and Hisami TOKUNAGA.

I. 緒 言

介在物と溶鋼との間の関係については従来正確な解析がなされていない。この理由は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に起因すると考えられる。しかしエレクトロンプローブマイクロアナライザーが活用できる現在では急冷サンプル中に存在