

あることは、極端の場合 $4 \cdot 04 \text{ \AA}$ の反射のみでその存在を確認することになる。また高温 cristobalite の場合も、最強線の(111)反射が $4 \cdot 15 \text{ \AA}$ 次に相対反射強度 80 の(220)反射が存在することになる。

しかるに、不定形シリカは 4 \AA 辺りに極大を有する back ground の強いものであり、前二者の $4 \cdot 04 \text{ \AA}$ と $4 \cdot 15 \text{ \AA}$ の反射も不定形シリカが大量に生成される場合、確証が困難となる。

普通一般にもちいられている温硫酸抽出法の場合、中央が極端に黒化することは、金属地からの溶解 Si が不定形シリカとして変化してくる危険性があるのか(逆に他の抽出法の場合不定形シリカをとかす働きがあるのかも知れない)との疑問が生ずる。

不定形シリカから、他の型のものへの転移の可能性は十分検討の要がある。凝固速度を緩やかにするにつれて高温型 cristobalite から低温型への移行は十分承認され得る。ただし高温型 cristobalite の高次の反射(331), (422)が認められないのは格子不整の可能性を暗示しよう。

5. 結 言

Si 脱酸生成物を調査したところ、次の事項が判明した。

- 1) 低温石英が形成されることが明らかになった。その他に凝固速度の早い場合、高温 cristobalite を、またおそい場合低温 cristobalite を伴うようである。
- 2) 介在物の抽出条件にしたがつて、同定に困難をきたすことがある。すなわち温硫酸法の場合不定形シリカが大量に生成され、高温型・低温型の cristobalite の最強線出現位置近傍にて黒化するため不相当と考えられた。臭素メタノール溶媒法の場合も好ましく考えられなかつた。電解抽出法が最も好ましく考えられた。
- 3) 屈折率の測定では、cristobalite の確認は困難であり、生成されているとしても局部的に変態したものか、あるいは極端に微小のものかも知れない。
- 4) Fayalite の確認は Si/O の比に拘らず困難であり、FeO は Si 添加の少ない領域で出現される。
- 5) 介在物の外形は凝固速度により変化するようである。

文 献

- 1) R. B. SOSMAN: The Properties of silica. Chem. catalogue. Co. N. Y. (1927)
- 2) 西川: 学振19委(介在74) 昭37・10・4
- 3) 前川: 日本金属学会東海支部講演 昭38・2・5
- 4) E. L. EVANS & H. A. SLOMAN: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 172 (1952), p. 296
- 5) R. E. LISMER & F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 179 (1955), p. 159
- 6) 下田: 理学電機ジャーナル
- 7) W. A. FISHER u. M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 1
- 8) 青: 日本鉄鋼協会広島大会パネル討論会 昭37. 10.6
- 9) 武内・深沢・小田: 工業化学雑誌, 64 (1961), p. 86
- 10) 宮下・西川: 学振19委(反応 69) 40.5.6

11) 岩井: 日本窯協誌, 66 (1958), p. 22

(95) Al 脱酸における脱酸生成物の挙動

(鉄鋼中の脱酸生成物の挙動に関する研究 - I)

金属材料技術研究所

工博○内山 郁・斎藤 鉄哉

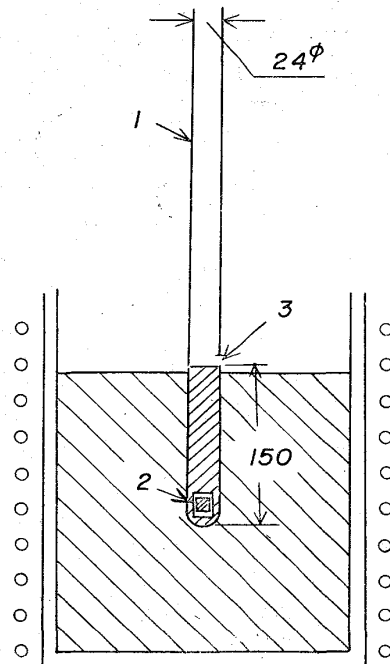
Behaviour of Deoxidation Products in Al Deoxidation.

(Study on behaviour of deoxidation products in iron and steel—I)

Dr. Iku UCHIYAMA and Tetsuya SAITŌ.

1. 結 言

鋼中の非金属介在物の生因として、脱酸反応、溶鋼の空気酸化、耐火物または耐火物溶損物の混入などがあげられる。これら介在物の生因、生成過程および介在物の挙動については、近年かなりの研究がなされ、すぐれた結果も得られつつある。L. BOGDANDY¹⁾は、Al 脱酸について基礎的な実験を行ない、足立ら²⁾は Al 脱酸の際の生成物について詳細な検討を加え、泉田³⁾はアルミナ系介在物の生成機構について実験の結果から一提案をし、F. PLÖCKINGER⁴⁾は種々の介在物の生成と分離について実験し考察するなど非常に数多い。しかし、介在物の種類が多様で、実験方法も容易でないことなどから、介在物の生成や挙動について明確な結論は必ずしも得られていないと考えられる。本研究は、鋼の脱酸の際の生成物の挙動について基礎的に調べることを目的とし、まず Al



1 Silica tube (24 mm ϕ)
2 Capsel containing Al
3 Hole (10 mm ϕ)

Fig. 1. Procedure of melting and sampling.

脱酸について実験した結果について報告する。

2. 実験および観察方法

2.1 溶解実験

脱酸剤を溶湯の上から投入せずに、溶湯の内部にあらかじめ位置させることを主眼として、Fig. 1 に示すような方法で行なつた。まず、一端を封じたシリカチューブ (24 mmφ) ① を用意し、その中にあらかじめカプセルを入れておく。このカプセル (電解鉄を真空溶解したもので製作) ② は、外径 20mm, 高さ 18mm, 側面と底面の肉厚が 5 mm の円筒で、中に純 Al 1.5g を入れて 3 mm の肉厚の蓋をし、真空中で電子ビーム溶接により封じた。このカプセルを入れたシリカチューブを、用意した溶湯中に差し入れ、あらかじめシリカチューブの底部から 150mm の所にあけておいた約 10mm φ の穴③ から溶湯をシリカチューブ内に導入、少し引上げ種々の時間保つた後、シリカチューブを引上げて、水中で冷却または空冷した。シリカチューブ内の鉄試料を取り出し、必要な測定その他に供した。溶湯には、50 kg 用高周波誘導炉 (ライニング: マグネシア) で電解鉄 50 kg を大気中再溶解したものをを用い、溶湯の温度が 1620°C に達した時に電源を切り、湯の動きが少なくなるのを待つてシリカチューブを挿入した。

2.2 測定および観察項目

2.2.1 光学顕微鏡観察

シリカチューブ内の鉄試料を上部、中部、底部に 3 等分し、それぞれを縦方向に 2 分し、研磨したままおよび腐食して光学顕微鏡で観察した。

2.2.2 X線マイクロアナライザーによる測定

介在物ならびに基地鉄について実施。

2.2.3 介在物の抽出および同定

試料の上部、中部、底部の各部から削粉をとり、ヨースアルコール法で介在物を抽出、X線回折 (粉末写真法) により同定を行なつた。(ターゲットとして Cu を使用)

3. 実験結果および考察

1620°C の溶湯からシリカチューブで試料を採取し、酸素分析した結果、すべての実験をとおして酸素量は 0.15~0.18% の範囲であつた。溶湯の温度は 1620°C としたが、これはシリカチューブ内のカプセルの近傍では多少温度が低下することを見込み、1600°C での実験

をねらつたためである。熱電対を用いて、カプセルの近傍の温度を測定し、1580°~1600°C を得た。シリカチューブ内における湯の動きについては、後述の介在物の分布状況その他から考えて、ほとんどその影響は考える必要がない状態であつたと推定される。

カプセルを入れたシリカチューブを溶湯中に挿入してからほとんどの場合 25sec 経過した時に保持した手にショックを感じた。その結果、この時点でカプセル内の Al が外へ出て溶鋼あるいは溶鋼中の酸素との反応が始まつたとして以後の実験を進めた。カプセル内には Al を 1.5g 入れたが、これはシリカチューブ内に導入された溶湯の量に対して約 0.3% Al 添加に相当する。

前述のショックを感知した時点をもとにして、反応開始時、それから 15sec, 30sec 経過などの試料を水冷、空冷両者により採取、介在物の種類、形状、分布などを比較検討した。試料の各位置からヨースアルコール法で

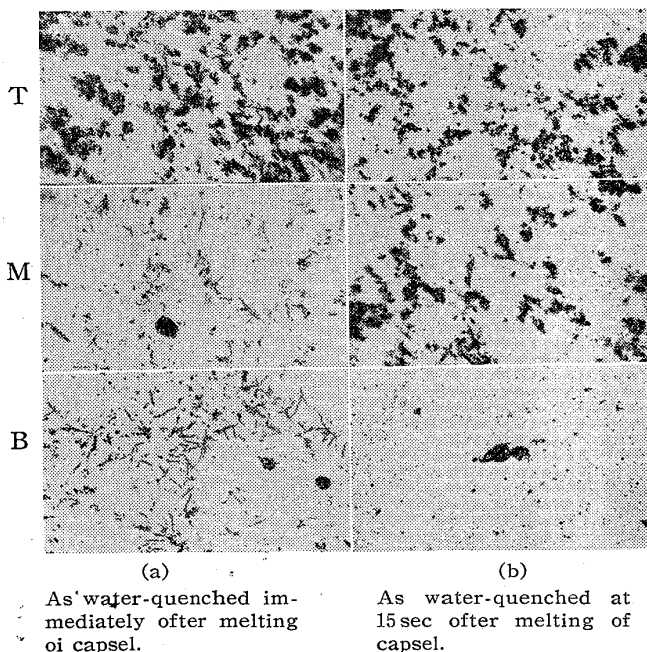


Photo. 1. The distribution of inclusions in water-quenched samples. (T: Top, M: Middle, B: Bottom) ×100(2/5)

Table 1. Results of X-ray analysis of inclusions extracted by alcoholic-iodine method.

Sample No.	Holding time after melting of capsul.	Cooling of sample.	Position in sample.	Compounds identified.
A 15	0 sec.	Water quenching	Top Middle Botton	α -Al ₂ O ₃ , FeO·Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃ , (Unidentified few lines.) α -Al ₂ O ₃ , FeO·Al ₂ O ₃
A 14	30 sec.	Water quenching	Top Middle Botton	α -Al ₂ O ₃ , FeO·Al ₂ O ₃ , FeO* α -Al ₂ O ₃ , FeO·Al ₂ O ₃ , FeO*, (Unidentified few lines) α -Al ₂ O ₃ , FeO·Al ₂ O ₃ , FeO
A 7	15 sec.	Air cooling	Top Middle Botton	α -Al ₂ O ₃ , FeO·Al ₂ O ₃ , (Unidentified few lines.) FeO·Al ₂ O ₃ , FeO* FeO·Al ₂ O ₃ , FeO*

* d values were slightly deviated from X-ray data (ASTM) of FeO.

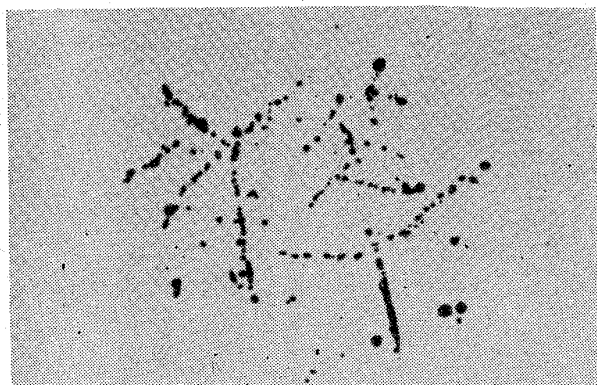


Photo. 2. Radial arrangement of aluminous inclusions in the middle position of water-quenched sample. $\times 400$ (4/5)

抽出したそれぞれの介在物のX線回折結果の例をTable 1に示す。

Table 1のデータにおいて、カプセルがとけた時、すなわちAlが溶鋼中に侵入した時点の急冷試料中にすでに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が認められていることから、Alの脱酸反応およびそれによる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の形成が極めて速い⁵⁾ことが推察される。また、約0.2%Al添加以上の脱酸の場合には、脱酸生成物は典型的な Al_2O_3 のみである⁶⁾とされているが、本実験では $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が全試料中に認められている。これは湯の動きが少ないことによる⁷⁾と考えられる。各試料特に急冷試料についての残渣のX線回折線の中で同定し得ぬ線が若干あつたが、これについては同様な結果を得た報告もあり⁸⁾、さらに検討中である。また、FeOの回折線は従来のデータとは若干ズレた位置に出ている。

Photo. 1にカプセルが溶解した直後に急冷した試料(a)およびそれから15sec保持した後急冷した試料(b)中の介在物の分布状況を示した。これからわかるようにAlが溶鋼中に侵入した直後においてすでに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系群落介在物は試料の上部まで達しており、しかも脱酸生成物は底部から上部まではほぼ一様な巾の帯状をなして存在している。この帯状のすぐ外側には介在物のない狭い巾の領域がみられた。これらのことから、この種の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 群落介在物は浮上し易いと推定されるが、Alの比重が鉄の約1/3ということと帯状をなした介在物の分布から考えて、本実験条件ではAlの浮上に伴う介在物の生成、分離という機構を考慮すべきと考える。

一方、徐冷試料においては、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物は大部分試料の上部にみられ、底部には主としてFeOそれに若干の $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が点々と存在している。これらからAl脱酸の際の十分な攪拌の必要なことが確認される。

Photo. 2は放射状に並んだ介在物で、水冷した試料のすべてにおいて見られたが、徐冷した試料中には認められなかつた。この生成機構については明確ではないが、溶湯中においてすでにこのようなものが形成され、鉄の凝固の際にその影響を受けずにそのまま持ち越されたと考えられる。徐冷試料にみられなかつたのは、このような介在物が浮上過程および鉄の凝固の際に集つてい

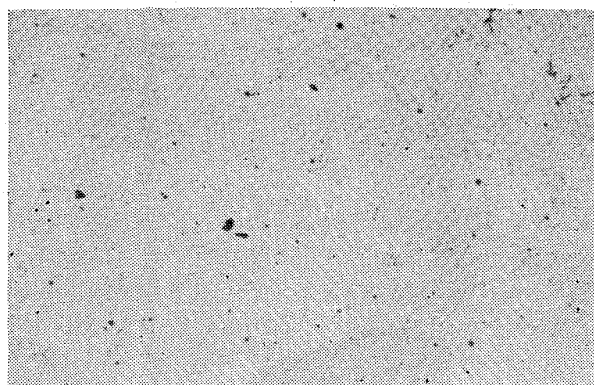


Photo. 3. Net-work distribution of inclusions in air-cooled sample.

る群落状あるいはクラスター状になるためと推定される。

なお、空冷試料中には、微細な球状の介在物が網目状をなして分布するのが認められた(Table 3)。その種類については、微細なために同定困難であるが、鉄の凝固の際に初晶粒界に析出したいわゆる2次介在物と考えられる。

4. 総 括

各種脱酸生成物の挙動を基礎的に調べる目的で、まず、Al脱酸について予備的な実験を行なつた。それをまとめると次のようである。

(1) シリカチューブとカプセルを用いることによりAl脱酸の際の生成物の挙動を静止に近い溶湯について検討し得た。

(2) Alは溶湯中の酸素と速かに反応し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を生成する。

(3) Alは溶湯中を浮上し、帯状の介在物分布をもたらす。

(4) Al脱酸後急冷した試料中に放射状をなした介在物群を認めた。

(5) 徐冷試料中の Al_2O_3 系介在物特に群落状介在物はほとんど上部に存在することから、溶湯中ですでに生成されたそれらの介在物の浮上分離は容易と推定される。

(6) 徐冷試料中に、初晶粒界に析出したと考えられる網目状の介在物分布を認めた。

文 献

- 1) L. BOGDANDY: Arch Eisenhüttenw., 34(1963), p. 235
- 2) 足立, 岩本, 上田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1864
- 3) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 49, 他
- 4) F. PLÖCKINGER, and M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 659
- 5) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859
- 6) 学振資料, 19委6907 (昭和37年10月) 八幡製鉄提出
- 7) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 1288
- 8) H. A. SLOMAN and E. L. EVANS: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 165 (1950), p. 81