

669.18.046.552:620.192.45

る。Al を 0.06% 添加した場合、介在物は 3 種の異なる成分からなる共晶状を呈している。圧延温度が高いと共晶は 3 つの部分に合体し、角状介在物以外の 2 種類の介在物は著しく変形される。各部を E. P. M. A. で調べてみると、角状介在物の組成は Fe 約 25%, Al 約 30% および Si 約 1% であり、 $FeO-Al_2O_3$ ³⁾ 二元状態図および $FeO-SiO_2-Al_2O_3$ ⁵⁾ 三元状態図から Si を固溶した Al-Spinel に近い組成の介在物であると考えられる。最も色の淡い介在物は Al はほとんど検出されず、Fe 約 60%, Si 約 10% が検出されたことから、Wüstite 中に Si が固溶されたかまたは Fayalite が分離されずに少量残留しているものではないかと考えられる。変形量の大きい濃灰色介在物の組成は値がばらついて正確に判断しにくい、この介在物は色および変形状態から考えて Fayalite の中に Al 系介在物例えば mullite を含有していると考えられる。Al を 0.20% 添加した場合、介在物量が非常に少なくなり、同定が困難であるが、状態図あるいは形状から考えて介在物は Fayalite 中に Hercynite を含有するものおよび Sillimanite かあるいは Al-Spinel と推定される。これについてはさらに検討中である。いずれにせよ Al 系の角状介在物が多くなり、そのために介在物変形量は著しく減少する。

Si を 0.25% 添加した場合、Fig. 3 に示すように Al 添加量が少ない場合、介在物の変形量は非常に大きい、Al 添加量がある量をこえると急激に減少する。E. P. M. A. 分析の結果、Al を 0.02% 添加した場合、介在物中に Al はほとんど検出されない。この試料中には共晶介在物および Fe をほとんど含まない SiO_2 と考えられる介在物が一部存在する。Al 添加量が 0.06% の場合介在物はほとんど共晶状を呈さず、半透明な球状あるいは不透明な凝球状をしている。これらの介在物の変形量は圧延温度の高低にかかわらずきわめて小さい。E. P. M. A. 分析の結果、半透明球状介在物の組成は Fe 約 2%, Al 約 30% および Si 約 20% であり、不透明凝球状介在物の組成は Fe 約 0.5%, Al 約 30% および Si 約 7% であり、組成的にはそれほど相違はない。X線回折により、mullite が検出され、さらに上記の分析値と mullite の化学組成を比較検討した結果、これらの介在物はを固溶した mullite と考えられる。しかし、従来の結果⁶⁾によれば mullite は針状ないしは板状と考えられているので、これについてはさらに検討中である。

Si を 0.60% 添加した場合、Al 添加量が少ないと存在する介在物はほとんど SiO_2 であり、これらは圧延により変形されない。Al 添加量が 0.06% あるいは 0.12% の場合、圧延された試料中には球状介在物は少なくなり、凝球状介在物あるいは角状の B 型介在物が多くなる。

5. 結 言

5.1 Mn と Al 共同脱酸の場合

圧延温度が 1200°~1000°C の場合、大型介在物の変形量は Al 添加量の増加とともに増大する。これは、Wüstite と Fe を固溶した Galaxite の共晶状介在物が圧延により合体した際、両者間の密着力が弱いためあるいは角状を呈している Galaxite のノッチ作用により

そこから破断するためと考えられる。さらに Al 量が増加すると変形量は逆に減少する。

圧延温度が 1000°C 以下の場合、大型介在物は Al 添加量の多少に関係なくあまり変形されない。これは、共晶各部の合体がおこらず、破断するためと考えられる。

5.2 Si と Al の共同脱酸の場合

Si 添加量が少なく圧延温度が 1200°~1000°C の場合、大型介在物の変形量は Al 添加量の増加とともに増大し、ある量をこえると逆に減少する。これも Wüstite と Fayalite との共晶状介在物の合体に原因すると考えられる。

Si 添加量がやや多くなると、介在物の変形量は急激に増大する。これに少量の Al を添加した場合、変形量はさらに増大するが、Al 添加量がある量をこえると逆に急激に減少する。これは、介在物の組成が共晶状から Fe を固溶した mullite あるいは Sillimanite へ変るためと考えられる。圧延温度が 1000°C 以下の場合、介在物の変形量は圧延温度が高い場合より幾分少ないがその傾向は同じである。

文 献

- 1) 内山, 角田: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 496
- 2) 内山, 角田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1870
- 3) W. A. FISCHER and A. HOFFMAN: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956) 5, p. 344
- 4) R. HAY, et al.: J. West Scot. Iron. Steel Inst., 44 (1936~37), p. 85
- 5) J. F. SCHAIRER et al.: Am. J. Sci., Bowen Volume, (1952) p. 488
- 6) “鋼中の非金属介在物写真集” (1964) 学振製鋼委編

(97) 溶鋼の脱酸反応機構に関する一考察

関東特殊製鋼 理博○泉田 和輝

Some Consideration on the Mechanism of Deoxidation Reaction of Molten Steel.

Dr. Kazuteru SENDA.

1. 緒 言

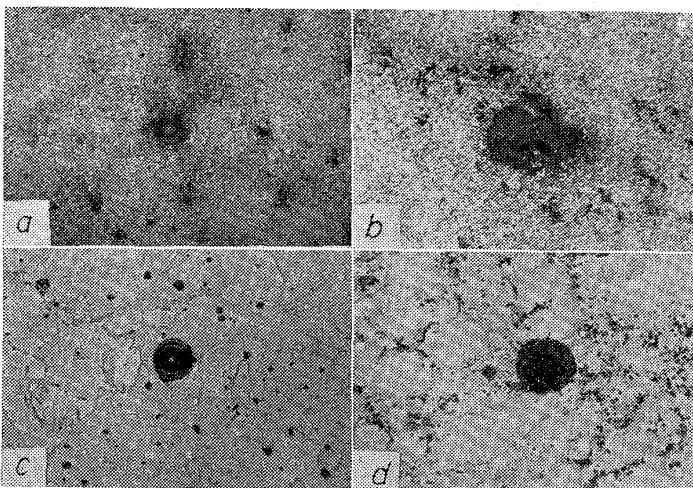
溶鋼の脱酸反応については多数の研究があるが、最近では動力学的見地からも興味ある現象が見出されている。それらの研究は脱酸剤の添加によつて酸化物粒子が急速に生成し、生成した粒子はゆつくりと上浮することによつて酸素が減少し、粒子の上浮が脱酸反応の律速段階であるという前提に基いている。その結果反応速度を定量的ないしは半定量的に扱うことができないのはもちろんさまざまな現象の統一的説明に困難や矛盾さえも生じている。これは従来の脱酸反応機構のモデルに何らかの誤謬があるためと推察され、新しい観点に立つて反応機構を検討する必要があると思われる。

2. 鋼塊中に存在する脱酸生成物の生成時期の検討

2.1 実験

溶解は炭素螺旋抵抗炉によつて行なつた。以後の実験においても溶解は同炉によつたものである。1回の溶解重量は1.8kgで、マグネシヤ坩堝を使用した。Table 1に示したA, B鋼をまず溶解し、溶鋼が1540°~1580°Cになつたら酸素を3min間吹込んで酸素富化させた。酸素富化後0.1% Alまたは1% Siで鎮静し、ついで吸上げ酸素分析試料を採取してから、坩堝を外に取り出して上部は冷し金で急冷しそのまま凝固させた。

おもに、得られた鋼塊の底面から30mmおよび上部の急冷面から10mmの横断面について非金属介在物と凝固組織との関係を検討した。試料は焼入れ後変態点直下で焼戻して球状炭化物組織とするか、またはCrが含まれているのを利用して α と γ との共存域より低温焼入れを行なつてcellを現出させた、cellの境界ではC, Crなどの元素が濃化しているの、前者ではcellは境界部分に濃化された炭化物の偏析によつて可視的となる。後者の熱処理ではcellの境界部分における各種元素の濃化により A_1 変態点がcellの中央部より上昇しているの、 α と γ との共存温度域より焼入れすると、cellの中央部では γ に変態して焼きが入るが境界部分は未変態で焼きが入らないので、cellの内部と境界が区別



a, b) Quenched and tempered.
c, d) Quenched from a temperature range which both α and γ phase existed together. Picral etch.
a, c) Silicon deoxidation. b, d) Aluminum deoxidation.

Photo. 1. Relation between deoxidation products and cells. (A steel) $\times 300(1/2)$

され cell が可視的となる。

Photo. 1はこのようにして現出した介在物と cell との関係を示したものである。写真に示したように Si, Al いずれで鎮静してもマクロ介在物でもマイクロ介在物でも、どの介在物も cell の境界に存在する樹間濃縮型介在物であつた。

2.2 考察

介在物が選択的に cell の境界部分に位置し、樹間濃縮型であるということは、その介在物は鋼の凝固の時に生成したものと考えられる。一方この実験では十分の酸素と脱酸素素を含んだ溶鋼において、まず上部が急凝固され、いかなる形にせよすべての酸素は鋼塊中に封じ込まれたはずである。その鋼塊中におけるすべての脱酸生成物が樹間濃縮型なのであるから、鋼塊中にある脱酸生成物はすべて鋼が凝固するとき生成したもので、溶鋼であつたときには脱酸生成物粒子は存在していかなつたと考えられる。

3. 溶鋼における脱酸生成物の析出

3.1 実験

約5kgの鋼種A (Table 1参照)を黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝を使用して溶解した。溶鋼の温度が1540°~1580°Cになつたら酸素富化のため石英管で1min間酸素を吹き込んだ。ついで0.1% Alまたは1% Siを添加し、ただちに酸素分析試料を採取し、あらかじめ1600°Cに予熱した10mm角の直方体の高アルミナ耐火物を約50mm溶鋼中に浸し、10min間保持してから引上げ、酸素分析試料採取後溶鋼も他の鑄型に注入した。溶鋼の酸素量は脱酸剤添加直後に約0.02%あつたものが、10min間の保持により添加の場合0.0065%, Si添加の場合には0.013%にそれぞれ減少していた。

溶解用坩堝の内面および溶鋼から引上げた耐火物の表面には析出物が認められた。Photo. 2に示したように析出物は耐火物の表面から外に向つて樹枝状に成長している。析出物のX線回折、化学分析を行なつたところ、主成分は α - Al_2O_3 で、その他に $6Al_2O_3 \cdot CaO$ が認められ、Si添加の場合には少量の $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ と推定される物質も認められた。Alを使用しない場合にも析出物に Al_2O_3 がかなり多いのは、溶鋼中にAlが含まれていたためと推察される。

Table 1. Examples of chemical composition of test ingot.

	Steel	Chemical composition %								
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	O
Aim of chemical composition before oxygen blowing	A	0.80	0.30	0.30	—	—	—	1.80	0.02*	—
	B	0.60	0	0.10	—	—	—	0.80	—	—
Examples of chemical composition of ingot	A**	0.65	0.82	0.13	0.012	0.011	0.16	1.65	Tr	0.0115
	B***	0.24	0.03	0.05	0.010	0.011	0.02	0.53	0.095	0.0237

* Spontaneously introduced from raw materials.

** Example of silicon deoxidation.

*** Example of aluminum deoxidation.

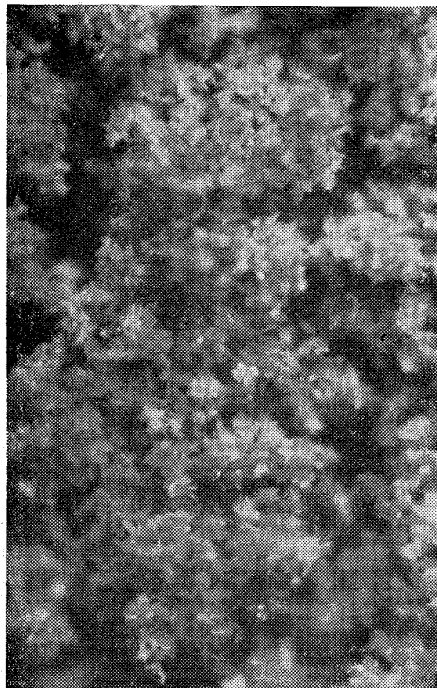


Photo. 2. Dendritic deoxidation products with aluminum, precipitated on the inner surface of aluminum crucible. $\times 20(1/1)$

3.2 考 察

Photo. 2 に示したような酸化物の生成は、その樹枝状の外観から判断して溶鋼中で溶解していた酸素が坩堝および耐火物の表面に脱酸反応生成物として析出したものと推察される。溶鋼中で脱酸反応が起こり生成された粒子が耐火物の表面に付着したと考えると写真のような樹枝状的形態を説明するのは困難である。Si を添加した場合に比較して Al を添加したものでは坩堝内壁面の析出物の量が多いが、これは 10min 間保持中における酸素の減少量が多いことと対応している。

したがって前項の実験による、溶鋼中では酸化物粒子が生成していなかつたという事実と上記の観察結果とから、脱酸剤の添加による溶鋼における酸素の減少は、溶鋼と接した坩堝の表面のような適切な界面を nucleation site として、溶鋼から酸化物を析出することによるものと考えられる。

なお析出物中にはつきりと Ca 酸化物が認められたが、これらの Ca 酸化物も溶鋼から析出されたと考えられるのであるから、このことはある程度の Ca が溶鋼に溶解していたことを示すもので注目値する。

4. 脱酸速度の定量的解析

4.1 実 験

マグネシヤ坩堝を使用して約 4 kg の電解鉄を溶解し、ついで Si を添加して 1600°C に 150min 保持し、保持中における溶解酸素量の変化を測定した。Si は金属 Si を使用し、添加量は 1.5% である。Si 添加後所定の時間に石英管で酸素分析試料を採取した。測温は白金・白金ロジウム熱電対で行なつた。保持中における Si 量の変化は酸素の変化を知るための実験とは別に同一の実験を行ない、保持中の所定の時間に溶鋼を汲出して分析

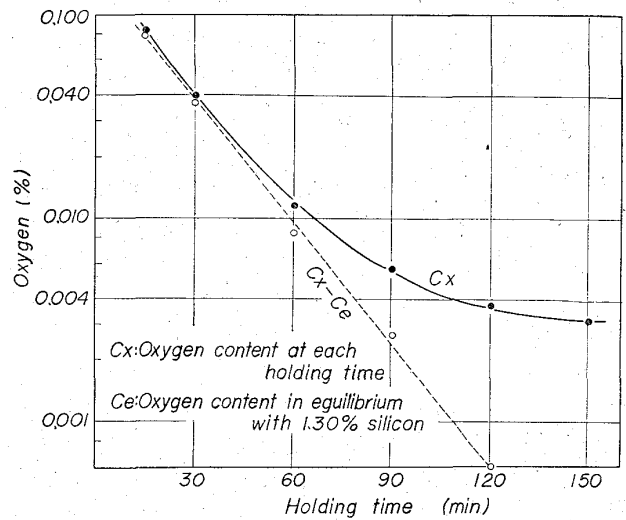


Fig. 1. Run of deoxidation after addition of 1.5% silicon in argon atmosphere. (Graphite spiral resistance furnace)

した結果、実質的にはほとんど変化しないことを確かめた。実験の全過程を通じて炉内に 20 l/min の割合でアルゴンを吹込んで CO ガスの生成と、脱酸素の酸化を防止した。

実験結果を Fig. 1 に示した。おおよそ 130min で酸素の減少は止つているが、そのときの酸素量を平衡値 C_e とみなし、それぞれの時点における酸素量 C_x と平衡値の差 $C_x - C_e$ を時間軸に対して対数で目盛ると、図中の点線で示したような直線が得られる。

4.2 考 察

脱酸反応が坩堝と溶鋼との界面で起こるとすると、器壁でおこる純粋な化学反応はきわめて速いと考えられるので、溶鋼酸素の減少は坩堝と溶鋼との界面に考えられる拡散層を反応元素が通過して器壁に到着する速度によつて律速されると考えられる。この実験では酸素に比較して Si は十分多量にあり、反応の律速段階は坩堝の壁面への酸素の供給速度であると考えられる。また溶鋼中の Si 濃度は高かつ溶鋼保持での変化は少ないので、器壁面で Si と平衡する酸素濃度も近似的には一定と見なし得る。したがって溶鋼の酸素濃度の変化は次の式で表わされる。

$$-dC_x/dt = DA/Vd \cdot (C_x - C_e) \dots\dots\dots (1)$$

ただし C_x : bulk の酸素濃度, C_e : 酸素の平衡濃度, D : 酸素の拡散係数, A : 坩堝と溶鋼との接触面積, V : 溶鋼の容積, d : 拡散層の厚さ, (1)式は

$$\ln(C_{x_i} - C_e)/(C_{x_j} - C_e) = k(t_j - t_i) \dots\dots\dots (2)$$

ただし C_{x_i} , C_{x_j} は時間 t_i , t_j における溶鋼の酸素濃度。

$$\text{また } k = DA/Vd \dots\dots\dots (3)$$

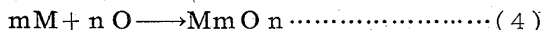
いま 1600°C における溶鋼の密度 $7 \cdot 0^3$, D は $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}^3$, d として $3 \cdot 8 \times 10^{-2} \text{ cm}$ を (3)式に代入すると k は 0.047 となりこれは Fig. 1 に示した実測値にほかならない。

以上のように溶鋼で起こる脱酸は、坩堝の表面に溶解酸素が脱酸生成物として析出すると考えることによつて定量的に解析することが可能である。

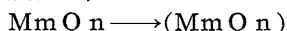
5. 脱酸反応のモデル

宮下⁴⁾によつてなされた放射性同位元素を使用した Si 脱酸, 小島^ら⁵⁾による Cr 酸化物, 筆者の Al 脱酸¹⁾などの諸実験から, 溶鋼への脱酸剤の添加により何らかの反応が急速に起つてゐることが考えられる。しかし溶鋼中では酸化物の粒子が生成するようなことはないので, 脱酸剤の添加により亜酸化物のような単分子の酸化物が急速に生成し, かつ溶解して存在すると考えられる。

したがつて脱酸反応機構は次のようなものと推察される。脱酸剤の添加により



なる反応が急速に起こる。脱酸生成物は単分子として溶鋼に溶解している。ゆつくりと器壁に改散した単分子の脱酸生成物は,



のごとくはじめて酸化物を形成し, 溶鋼酸素は減少する宮下の行なつた実験によると, 溶解酸素は脱酸過程で一定なので(4)式の反応は不可逆的と考えられ, したがつて(1)式の $C_x - C_e$ は MmO_n としての酸素を表わすので, このようなモデルによつても脱酸速度の解析はさきの(1)式によつてそのままあらわされる。

6. 結 言

溶鋼酸素の挙動を追求し次の事実が明らかになつた。(1)脱酸剤を添加すると, 単分子をなして溶解している酸化物が急速に生成する。溶鋼中に酸化物粒子が生成されることはない。(2)単分子の溶解酸化物は溶鋼と器壁との界面に拡散して酸化物相を形成し, 溶鋼の酸素は減少する。(3)したがつて脱酸反応過程のいかなる時点においても, 凝固して得られた鋼塊中には凝固過程で生成した介在物のみが存在する。(4)Ca は溶鋼にある程度溶解する。

文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185
- 2) M. G. FROBERG, and R. WEBER: Arch. Eisenhüttenw, 35 (1964) 9, p. 877
- 3) Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), p. 672 AIME
- 4) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 509
- 5) 小島ほか: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 287

(98) 溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物の生成機構について

関東特殊製鋼 理博○泉田和輝
Mechanism of Formation of Macroscopic Inclusions Produced by Air Oxidation of Molten Steel.

Dr. Kazuteru SENDA.

1. 緒 言

溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物の生成機構については, 出鋼または鑄込みのときに溶鋼表面で空気と接触して生成した酸化物が鋼の凝固のときに鋼塊

中に捕足されたものと考えられており, これ以上立入つた研究は見当らないようである。筆者はさきにマクロ介在物はそのような常識的な生成機構によつて生成するとは限らないことを述べたが¹⁾, その後さらに実験室的にマクロ介在物を生成させる手法を用いて生成機構を検討した。それらの検討結果について以下に述べる。

2. 溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物の生成時期

2.1 実験

2% C, 12% Cr 鋼を溶成し, マクロ介在物を生成させるために溶鋼の空気酸化を助長して鑄込みを行ない, 鋼塊中に生成したマクロ介在物を観察した。溶解は炭素螺旋抵抗炉によつて行ない, 坩堝は黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝を使用した。溶鋼の温度が 1400°~1460°C になつたなら鑄込みを行なつた。Al 添加を行なう場合には鑄込み直前に軟鋼棒に巻き付けた Al 線を溶鋼中に押込んだ。鑄込みは既報の地疵の生成要因としての空気酸化の役割の項で述べたとほぼ同一の方法で¹⁾, トラフに相当する底部に石英管のノズルがついた黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝中に溶鋼を注入し, ノズルから流出した溶鋼は鑄型に相当するあらかじめ 1400°C に加熱しておいた黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝中に落下させ, 坩堝中に落下させ坩堝中で凝固させた。その際トラフの坩堝も 1400°C に予熱しておいた。ノズルの内径は 5 mmφ で長さは 15mm である。ノズルの先端から鑄型坩堝の底にいたるまでの溶鋼の落下距離は 67 cm である。

鋼塊の底部から 30mm のところを切断し, 主としてこの面について検討し測定面とした。測定面に現われた

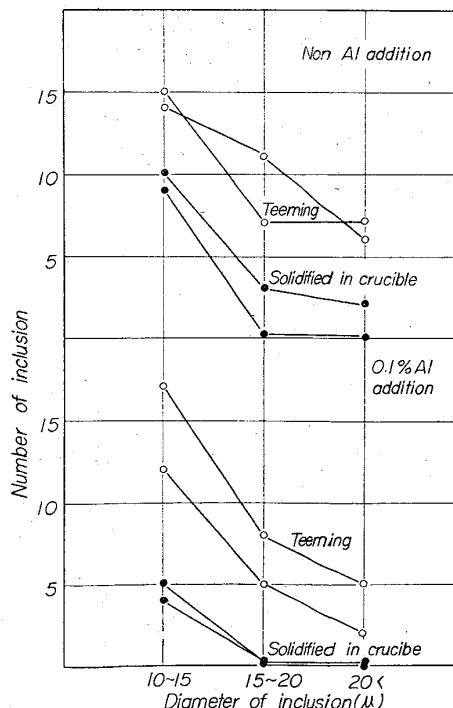


Fig. 1. Effect of air oxidation of steel in teeming on the occurrence tendency of macroscopic inclusions. (2% C, 12% Cr steel).