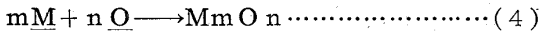


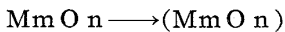
5. 脱酸反応のモデル

宮下<sup>4)</sup>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<sup>5)</sup>による Cr 酸化物, 筆者の Al 脱酸<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>, 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<sup>1)</sup>, 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

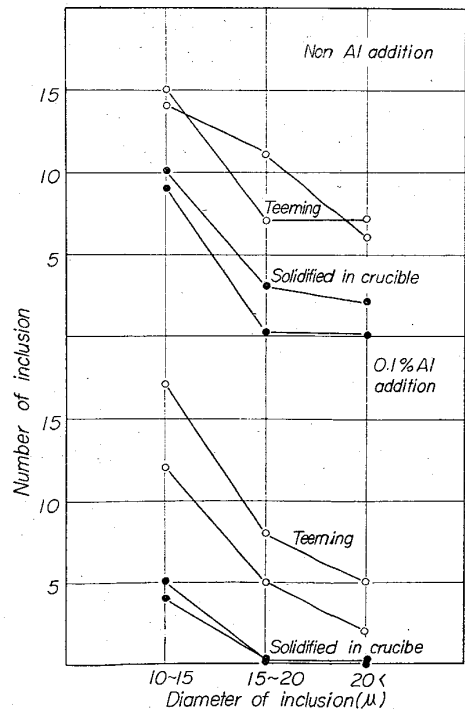


Fig. 1. Effect of air oxidation of steel in teeming on the occurrence tendency of macroscopic inclusions. (2% C, 12% Cr steel).

介在物の中  $10\mu$  以上の大きさのものについて、その数と大きさを測定した。またピクリン酸で腐蝕して介在物と凝固組織との関係を検討した。

上記のように鑄込みを行なった場合と鑄込みを行わないで溶解坩堝の中でそのまま凝固させたものとのマクロ介在物の生成傾向を、Al を 0.1% 加えた場合と加えない場合とで比較した。結果を Fig. 1 に示した。図は鑄込みの時の空気酸化によつてマクロ介在物が大量に生成するという明瞭な傾向を示している。Al の添加の有無にかかわらずそのような傾向は同一である。また鑄込みを行なった場合で比較すると Al を添加したほうがマクロ介在物の生成傾向が小さくなっている。

Photo. 1 は cell と介在物との位置関係を示したものである。この鋼種は cell の境界には共晶炭化物が生成するので、cell の境界の判定が容易である。マクロ介在物もミクロ介在物も非常によく cell の境界に位置してほとんど全部の介在物が樹間濃縮型<sup>1)</sup>であるのは明瞭であった。

このような関係は他の鋼種にあつても同様で、0.5% C, 1% Cr 鋼を上記と同様にして  $1580^{\circ}\text{C}$  から鑄込み、生成したマクロ介在物と cell との関係を示したのが Photo. 2 で、試料は焼入れ焼戻して球状炭化物の組織としてある。この場合にも大部分のマクロ介在物は樹間濃縮型であることがわかった。

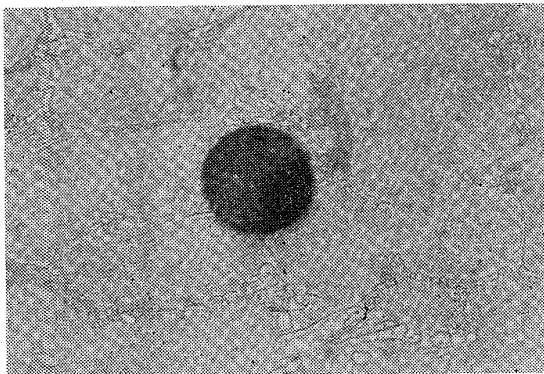


Photo. 1. Relation between macroscopic and microscopic inclusions and cells. 2% C, 12% Cr steel.  $\times 300$  (4/5)

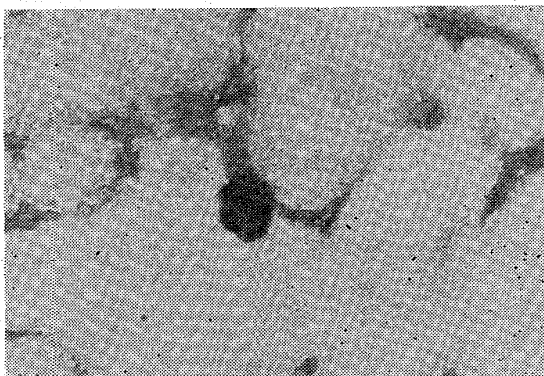


Photo. 2. Relation between macroscopic inclusions and cells. 0.5% C, 1% Cr steel.  $\times 200$  (4/5) Picral etch.

## 2.2 考察

Fig. 1 に示した結果から、溶鋼の空気酸化がマクロ介在物の生成にいかほど重要であるかがわかる。一方同図はこの実験で検討されるマクロ介在物が鑄込みによる空気酸化が原因となつて生成した介在物であることを示している。このことは  $15\mu$  以上の大きさの介在物については特に明瞭である。そのような介在物が樹間濃縮型なのであるから、空気酸化によつて生成した介在物は溶鋼中に浮遊していた介在物ではなくて鋼が凝固するときにはじめて析出したものと考えられる。これはとりもなおさず溶鋼の空気酸化によつて生成するマクロ介在物は鋼が凝固するときにはじめて析出した脱酸生成物にはかならないということになる。従来考えられていたように、溶鋼の空気酸化によつて生成した酸化物が鋼中に捕捉れてマクロ介在物となつたという見解は誤つていられる。

## 3. 溶鋼における外来酸化物粒子の安定性

近来 X線マイクロアナライザーの発達普及などにもなつて介在物中に Ca が検出される場合が少なくない。一般には Ca は溶鋼中ではほとんど溶解しないとされているので<sup>2)</sup>、Ca が検出される介在物は内生的介在物ではなくて、スラグまたはスラグと反応した耐火物の変質を鋼中に巻き込むことによつて生成したものと考えられている<sup>3)~6)</sup>。したがつてマクロ介在物中に Ca がしばしば発見されることは、マクロ介在物の生成原因の中で溶鋼の空気酸化が占める割合が比較的小さいことを意味していることになる。

またそのような酸化物粒子が溶鋼中に容易に懸濁し得るのであるから、溶損された耐火物や出鋼または鑄込みのときに溶鋼表面に生成した酸化物を巻き込むことによつてもマクロ介在物が生成することになり、前述の実験結果と矛盾することになる。そこで次のような実験を行なった。

### 3.1 実験

対象とした鋼種は 0.4% C, 1% Cr 鋼である。マクロ介在物を生成させるために前項の実験と全く同様に鑄込みを行なった。ただし鑄込み直前に 0.1% Si に相当する CaSi ついで 0.02% Al を添加した。このようにして得られた鋼塊には  $20\mu$  以上の大きさのマクロ介在物が多数存在していたが、鑄込みを行なわないで坩堝でかためたものはそのような介在物はまず存在していなかった。したがつて得られた鋼塊に存在する  $20\mu$  以上の介在物は空気酸化によつて生成したものであるということが出来る。代表的な介在物の 1 例を Photo. 3 (a) に、(b) にはその介在物を X線マイクロアナライザーによつて CaK $\alpha$  線について線走査し、かつ X線像を画き Ca の定性分析を行なった結果を示した。写真から介在物中に Ca が含まれていることが明確にわかる。

### 3.2 考察

Photo. 3 は溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物中にも Ca が含まれ得ることを示している。したがつて介在物中に Ca が含まれているということだけで、その介在物の起源がスラグまたはスラグと耐火物の反応生成物の粒子を巻き込んだものと断定することは誤りである。

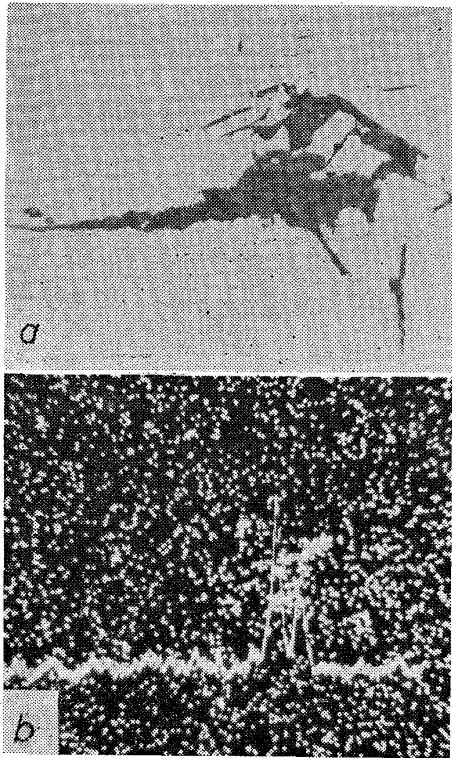


Photo. 3. Macroscopic inclusions and Ca analysis of them by X-ray microanalysis.  $\times 400(4/5)$

鑄込みを行なわないで溶解坩堝中でそのままかためたものは  $20\mu$  以上の介在物はまず存在しなかつたのであるから、マクロ介在物は CaSi を添加したとき生成した単純な脱酸生成物でもなく、溶解原料から持たられた Ca 酸化物粒子でもないことは明瞭である。また鑄込みによつて Ca を含んだマクロ介在物が新たに生成したのであるから Ca は溶鋼に溶解していたものと考えられる。CaSi を添加して 30min 保持後鑄込みを行なつて生成したマクロ介在物にもなおかつ Ca が検出されたので、溶鋼における Ca の溶解はかなり安定したものと思われる。

以上の実験事実および凝固相中に存在する介在物はほとんどすべて樹間濃縮型であることりなどから、溶鋼中では粒子はストークスの法則にしたがつて簡単に浮上してしまい懸濁している粒子は意外に少ないものと想像される。鑄込みなどのとき溶鋼表面に生成した酸化物介在物も同様に容易に浮上してしまい、マクロ介在物とならなかつたものと推測される。

#### 4. 総括

鑄込みの時の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検討を加えた結果、次のような事実が明らかになつた。

(1) 溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物は樹間濃縮型であつた。それゆゑ溶鋼の空気酸化が原因となつて生成したマクロ介在物も鋼が凝固するときに析出した脱酸生成物にほかならない。

(2) あらかじめ Ca-Si 脱酸を行なつた溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物には Ca が存在していた。Ca は溶鋼中にかなり長い間溶解し、外来の酸化

物粒子はおそらくストークスの法則によつて容易に浮上し去り、溶鋼では外来の酸化物粒子が懸濁することは稀であると考えられる。

#### 文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185
- 2) R. A. GRANGI, et al: Boron, Calcium, Columbium and Zirconium in Iron & Steel, (1957), p.502 John Wiley & Sons, Inc.
- 3) R. KIESSLING et al: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963) 6, p. 509
- 4) P. H. SALMAN COX, and J. A. CHARK: J. Iron & Steel Inst. (U. K.) 201 (1963) 10, p. 863
- 5) E. PLÖCKINGER: Stahl u Eisen, 76 (1955) 12, p. 737
- 6) K. BORN and H. WITTSTRUCK: Stahl u Eisen, 78 (1958) 22, p. 1514

### (99) 溶鋼中温度降下時における介在物の濃度変化について

名古屋大学工学部

○小島 康・理博 佐野 幸吉

#### On the Variations of the Concentrations of Inclusions in Liquid Iron at the Lowering Temperature.

Yasushi KOJIMA and Dr. Kōkichi SANO.

#### 1. 緒言

介在物と溶鋼との間の濃度関係については、従来多くの研究<sup>1)~3)</sup>がなされているが、正確な解析は容易でない。第1に、どのような過程で介在物が生成されたのかを、判定するのが困難であると同時に、第2に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である。

雰囲気によつて酸化され、生じた酸化物が溶鋼中に巻き込まれて介在物として鋼塊に存在する場合、あるいは炉壁との反応や、熱的あるいは物理的応力によつて鋼中に混入する場合、また温度降下にもなつて溶解度差によつて溶鉄から遊離する場合など、酸化物系介在物が、その生成された過程によつて、その濃度組成に相異が生じてくる。

また、溶鋼中に混入した酸化物が大きければ大きいほど、浮上速度が大きく鋼塊中に凝固後残留する可能性は少ないが、小さければ小さいほど浮上速度が小さく、溶鋼中に滞在する時間は長くなる。またこのような酸化物は、体積(重量)に対して比表面積は大きくなり、溶鋼との化学反応の進行が速く平衡に達しやすくなる。したがつてこの種の酸化物は、溶鋼中諸元素の濃度の影響を大きく受けるため、濃度変化が大きくなり、介在物の濃度を仮りに求めても、その生成過程を推定するのは困難である。

しかし、初期濃度は、その生成過程によつて決定されるので、その濃度が溶鋼との化学反応によつて変化した