

凝固中に加えた圧力が鋼塊の内部性状におよぼす影響*

守川平四郎**・小野寺真作***・平岡 昇**・大西 敬三**

Influence of the Atmospheric Pressure during Solidification
on the Internal Structure of Steel Ingots.

Heishiro MORIKAWA, Shinsaku ONODERA,

Noboru HIRAOKA and Keizō ŌNISHI

Synopsis:

There are earlier reports about the relations between the gas content of molten steel and the internal structure of the solidified ingot, but their mechanism was left unsolved. As an attempt to solve this problem, a series of comparative studies was made. The same heats were poured into two same ingot molds, one was solidified under high atmospheric pressure and another under ordinary pressure applied was chosen as 5, 10, 20 and 40kg/cm² based on the calculation of the gas formation during solidification. Comparison of the internal structures of the two ingots from respective heats gave the following results.

- (1) The gas formation during solidification has influence on the inverse V segregation.
- (2) The inverse V segregations almost disappear at pressure of 5kg/cm² in a chill mold and 40kg/cm² in a sand mold.
- (3) The grain size of primary crystals is refined by high pressure.
- (4) The length of columnar crystals is unchanged.

(Received 4 Dec. 1964)

1. 緒 言

鋼の真空造塊法に関する諸研究により、ガス含有量の低い鋼塊ではマクロ偏析が軽減されることが知られている¹⁾。一方溶鋼に水素ガスを富化させた鋼塊では偏析が著しくなるという報告がある²⁾。これら両者から鋼塊のマクロ偏析が溶鋼のガス含有量と強い関係にあることは明らかであるが、その関係の機構は不明である。すなわち、溶鋼のガス含有量の変化により炭素、磷、硫黄などの溶解度または活量係数が変化するためであるのか、あるいは鋼の凝固に伴う気泡の発生（液相と固相との溶解度の差）に影響をおよぼすためであるのかは不明である。この問題はマクロ偏析の成因を解明するための重要な鍵の一つであるとみなされるが、直接この点について研究した報告はないようである。

筆者らは鋼塊のマクロ偏析の生成機構を解明する一手段としてこの問題の解明を試みた。すなわち溶鋼のガス含有量に変化を与えることなく（大気中精錬のまま）凝固を高圧雰囲気下で行なわせることによって、凝固に伴う気泡の形成を抑制した場合の逆V偏析線の変化を観察した。なお溶鋼を高圧下で凝固させることはすでに1902年 HARMET³⁾によつて試みられているが、その目的は歩留りの向上にあつた。またその方法は溶鋼を直接

プレスで押しており、鋼塊の凝固に熱的影響をおよぼすので偏析と圧力の関係を解明しえないのである。

2. 試験方法

気泡の発生のみを抑制するのであるから、加圧の方法としてはなるべく静的に、均等に、連続的に、安全に、しかも鋼塊の凝固に熱的影響をおよぼさない方法が望ましい。このような方法として、凝固を高圧不活性雰囲気中で行なわせることが考えられる。また逆V偏析線の発生状態は溶解によつて異なるので、試験を数溶解に分けて行なう関係上、必ず基準として大気圧下で凝固させた鋼塊を製造する。そこで同一形状の鋳型を2個作り、1個を加圧槽中に、他方を槽外におき、同一取鍋からまず槽内の鋳型に鋳込み、加圧槽の蓋をしながら槽外のものに鋳込む。加圧槽の密封完了後高圧ガスを通ずる。このようにして作った2本の鋼塊の内部性状を比較すると、高圧力によつて気泡の形成を抑制した効果を知ることができる。なお気泡の形成が高圧力で抑制されるのは Sievert の法則によつて溶鋼のガス溶解度が増大するためであ

* 昭和36年10月本会講演大会にて発表
昭和39年12月4日受付

** 株式会社日本製鋼所、室蘭製作所

*** 株式会社日本製鋼所、室蘭製作所 工博

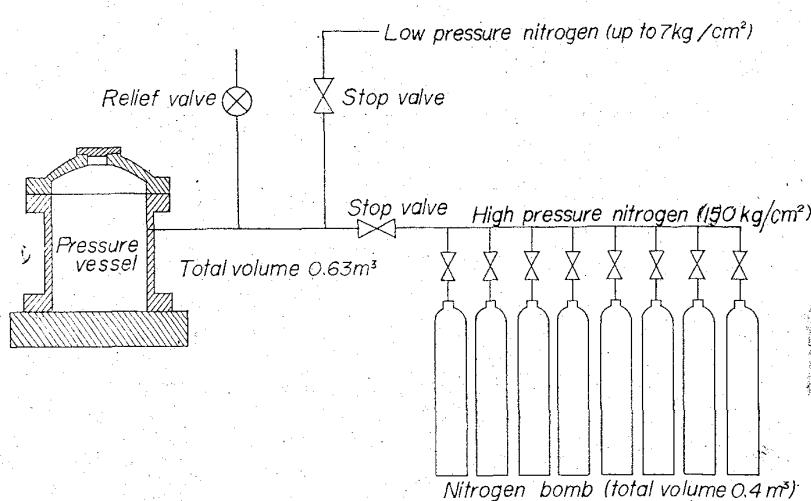


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for freezing process under high pressure.

る。

2・1 加圧槽および試験圧力の検討

加圧槽の設計にあたつては、試験圧力とともに実験上のミスによつてかかる圧力が問題となる。工場実験において簡単かつ確実な圧力源はガスボンベである。ボンベ圧力は 150 kg/cm^2 であるから、設計圧力はこの値を用いた。試験装置の配管および断面図を Fig. 1, 2 に示す。すなわち厚さ 300 mm の定盤の上に肉厚 50 mm 内径 820 mm の鍛鋼製円筒をおき、その内面に内径 18 mm 外径 30 mm の厚肉鋼管を巻く。この厚肉鋼管の中に圧縮空気を貫流させて加圧槽を冷却しパッキングの劣化を防止する。蓋は鍛鋼製とする。

加圧に使用する気体には、溶鋼への溶解速度や反応速

度の遅いことおよび比較的安価であることなどの理由により窒素を用いる。

凝固過程におけるガスの発生を抑制する圧力について検討する。凝固過程において生ずるとみなされるガスは水素および一酸化炭素である。

2・1・1 水素

Fig. 3 に水素の純鉄への溶解度曲線を示す⁴⁾。液相と固相とでは溶解度に大きな相違がある。このために鉄が凝固する際に水素がガス体となつて放出される。実際に凝固中の鉄塊の鋸型の縫目や割れ目から水素ガスがでてきて青白い炎を呈している現象は一般に認められている。

後述のようにこの試験は逆V偏析線の出現を容易にするために砂型に鋸込むので、砂の吸着水分や結晶水が分解して溶鋼内の水素が通常の金型鉄塊よりも増大する⁵⁾。もし大気圧下で飽和するまで水素が溶解しても、凝固直後のδ鉄への水素の溶解限が Sievert の法則にしたがうとすれば、 10 atm の圧力によって気泡の発生を防止できる。さらに凝固したδ鉄の温度が下り、γ鉄への変態点直上になつた場合でも 15 atm の圧力で十分である。γ鉄はδ鉄よりも水素の溶解度が大であるから 15 atm の雰囲気下では凝固相の温度がγ-α変態点に達するまで水素ガスの発生は阻止されることになる。

2・1・2 一酸化炭素

固相と液相との溶解度の相違により、鉄塊の凝固前面には炭素、磷、硫黄、酸素、その他諸元素が濃縮されることを一般に認められておりこれがマクロ偏析の成因で

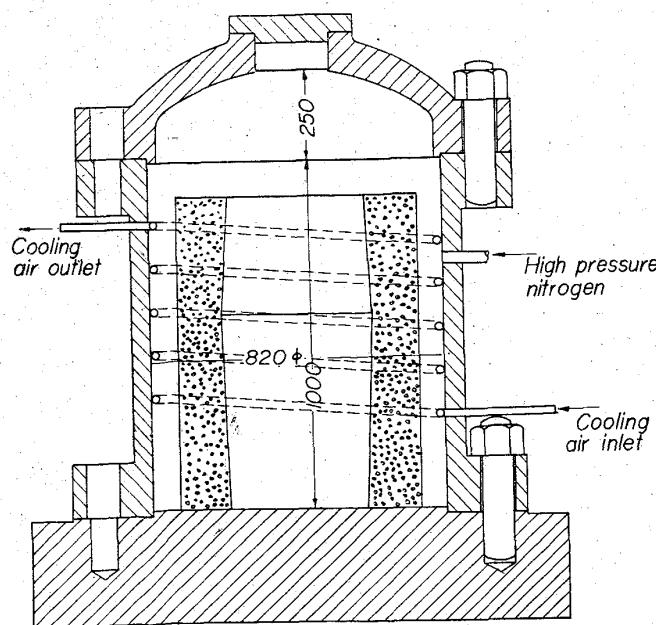


Fig. 2. Pressure vessel.

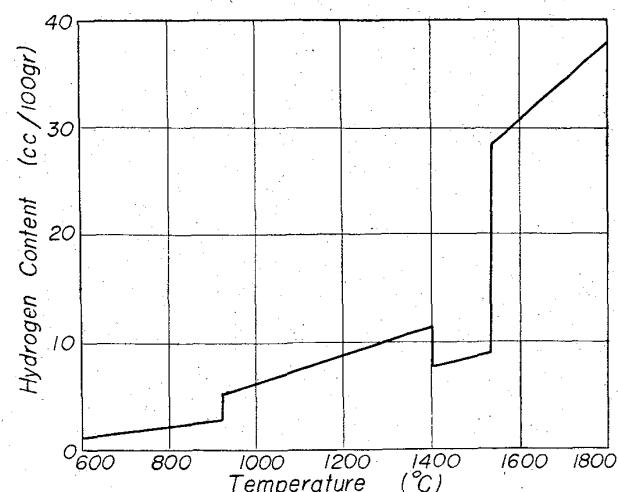
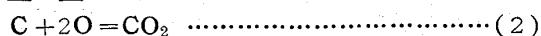


Fig. 3. Effect of temperature on the solubility of nitrogen in iron at one atmospheric pressure.

あるという考えが数多く発表されている⁶⁾。このようにして濃縮された炭素と酸素とが反応して一酸化炭素ガスが生成する。この反応の平衡恒数および炭素、酸素の活量係数については種々の値がだされている。ここでは一応 J. CHIPMAN の値⁷⁾によって炭素-酸素の平衡関係におよぼす圧力の影響についてとりまとめる。炭素-酸素の反応には



のような関係があるが、1次近似としては式(1)で十分であるとみなされるので、その平衡恒数 K は式(4),(5)式であらわされる。

$$K = P_{CO}/a_C \cdot a_O = P_{CO}/(\%C) \times (\%O) \times f_C \cdot f_O \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

$$\log K = 1860/T + 1.643 \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

ここで a_C , a_O : 炭素, 酸素の活量

f_C, f_O : 炭素, 酸素の活量係数

P_{CO} : 一酸化炭素の分圧

(%C), (%O): 炭素, 酸素の含有量

T : 絶対温度 ($^{\circ}\text{K}$)

f_0 , f_C は鉄の炭素含有量によって Fig. 4 のように変るのでこの値を用いる。なお酸素、その他の第3元素の影響については無視することにする。また鋼の固相点はほぼその炭素含有量で決まるので、Fig. 5 に示す鋼の固相点における K の値からそれぞれの炭素含有量の固相点において平衡する酸素の値を計算する。計算結果を圧力をパラメーターとして整理した結果を Fig. 6 に示す。

さて未凝固溶鋼、特に凝固前面に炭素、酸素などがどの程度濃縮されるかが問題となる。これについては前川、中川が特殊の試料採取器¹⁰⁾によつて 12t 鋼塊の切断調査を中心とする一連の試験を行なつてゐる¹¹⁾。この試料採取方法は凝固前面から数 cm 上方の未凝固溶鋼を採取するものであるために凝固前面よりかなり濃縮の程度の低いものを採取しているとみなされるが、0.4% C 鋼において C = 0.45%，O = 0.007% という値を得ている。また 4.5t 砂型鋼塊では同様鋼について C = 0.6%，O = 0.007% となつたと報告している¹²⁾。しかしながら 0.4% C 鋼が鉄炭素状態図 (Fig. 5) によつて凝固するとすれば、固相点 (a) において平衡状態として存在する溶鋼 (b) の炭素含有量は 1% となる。固相における拡散が遅い場合には包晶反応がさらに高炭素側にずれることが考えられる。酸素の溶鉄への溶解度については、J. CHIPMAN が実験によつて求めている¹³⁾。酸素が凝固前

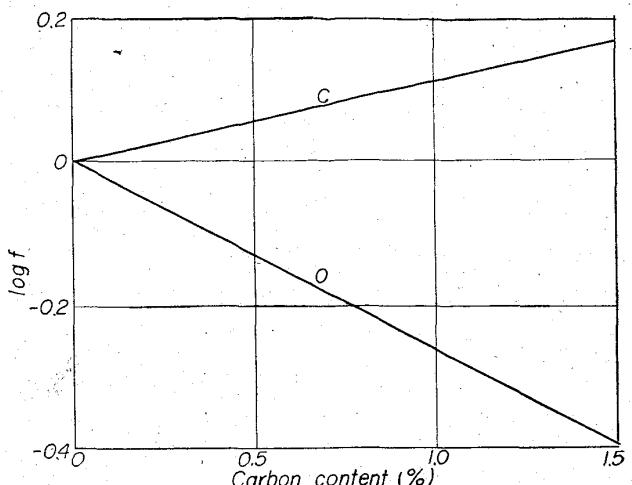


Fig. 4. Activity coefficients of carbon and oxygen in iron-carbon-oxygen solutions at 1540°C.

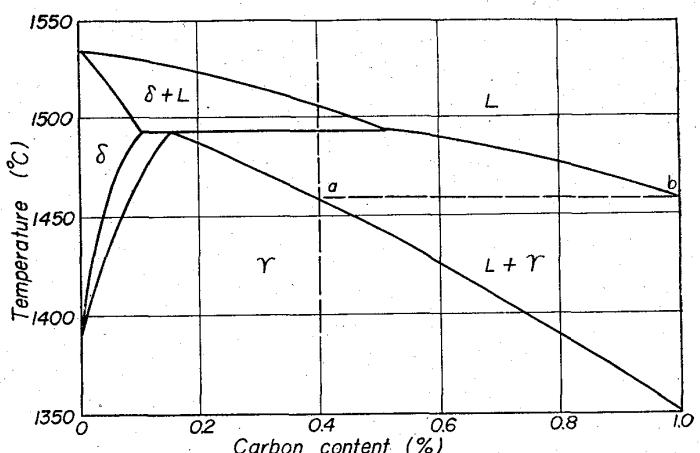


Fig. 5. Iron-carbon phase diagram of δ region.

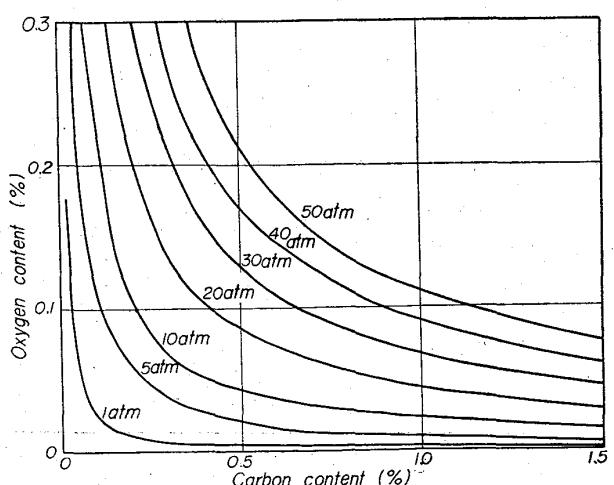


Fig. 6. Effect of carbon content on the oxygen content of the molten steel under equilibrium conditions for various pressures. Equilibrium between C & O content in molten steel under various pressures.

面において飽和状態に達するかどうかについては疑問が残るが、極限値として考えることにする。J. CHIPMAN の実験式を以下に示す。

$$\log (\% \text{O}) = -6320/T + 2.734 \quad \dots\dots\dots (6)$$

この式によつて 1400°C における酸素を求めると $0\cdot09\%$ となる。Fig. 6 から $1\% \text{C}$, $0\cdot09\% \text{O}_2$ の場合を求める
と 40 atm の圧力で気泡の形成を抑制することができる。
また $4\cdot5 \text{ t}$ 砂型鋼塊における観察結果である $0\cdot6\%$ C, $0\cdot007\% \text{O}_2$ の値では 2 atm の圧力となる。

いずれにせよ凝固に伴なう気泡の形成を阻止するためにはあまり大きな圧力は必要ではなく、せいぜい数十気圧で十分であるとみなされる。このような観点から、凝固による濃縮程度が低い金型鋼塊では 5 kg/cm^2 、また砂型鋼塊では $10, 20, 40 \text{ kg/cm}^2$ の圧力で試験した。

2.2 鋼塊形状および試験方法

まず予備試験を兼ねて 1・5 t 金型鋼塊について試験を行なつた。次いで逆V偏析が確実に出現し、V偏析もわずかに認めうる大きさである750 kg 砂型鋼塊によって、圧力を上記の値に変えて試験を行なつた。

鋳型はいずれも 2 個準備し、1 個は加圧槽内に他の 1 個は槽外に設置する。9 t 電気炉で溶製した溶鋼をまず加圧槽内の鋳型に鋳込み、次いで槽外のものに鋳込む。鋳込方法は上注ぎである。鋳込終了後すぐに発熱性保温材を押湯上に投入する。投入直後加圧槽の蓋をしめて、加圧槽内に高圧窒素を通じ所定の圧力に到達せしめる。槽外で凝固させている鋼塊に対してバーテストによつて凝固完了を確認する。凝固完了後圧力を減じ大気圧に戻す。なお鋳込から加圧までには約 5min を要する。

凝固完了後まず軸心に沿つて切断し、縦断面についてサルファプリントおよび塩化銅アンモン塩酸によるマクロ腐食によるマクロ観察を行なう。ついで母線に平行に側面から 20 mm の位置の面を機削仕上げし、染色探傷法によつて表層部の欠陥を調査する。この染色探傷の目的は気泡形成の有無を確認するためである。

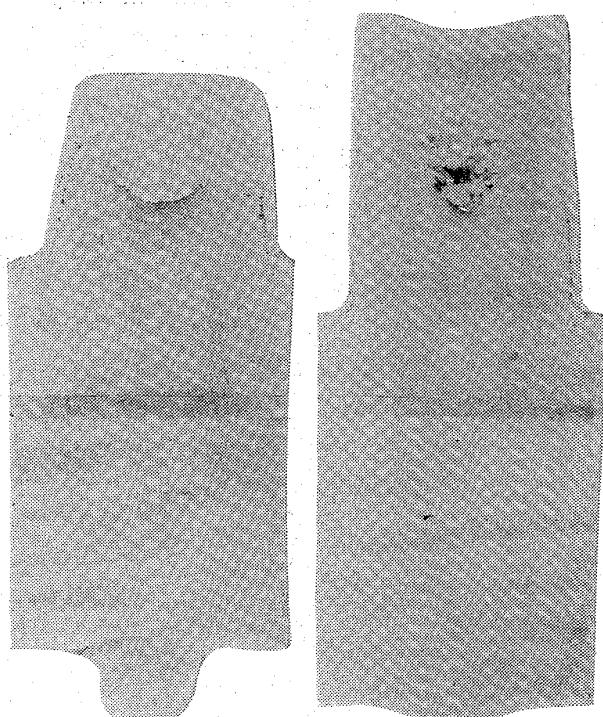
2.3 試驗鋼塊

Table 1 に鋼塊の化学成分、試験圧力および鋳型を示

す。鋼塊の名称は試験番号の後に大気圧下で凝固させたものにはAを、高圧下で凝固させたものにはPを付すこととする。(例 3A とは試験番号 3 の大気圧下凝固鋼塊)

3. 試 驗 結 果

Photo. 1 に 1A および 1P の軸心に沿う縦断面のサルファプリントを示す。1A には逆V偏析が認められるのに対し 1P には押湯部にかすかに認められる程度であり、金型鋼塊では 5 kg/cm^2 の圧力で逆V偏析の形成が抑制されることが分る。V偏析は両者ともに存在していないので圧力の影響は不明である。一方側面から 20 mm 下の面の染色探傷結果は Photo. 2 に示すようにむしろ 1P の方が気泡欠陥が多いようである。これは金



(a) Solidified under ordinary pressure (b) Solidified under pressure of 5 kg/cm^2
 Photo. 1. Sulphur print of the longitudinal cross section of 1A and 1P (5 kg/cm^2) ingot

Table 1. Composition of molten steel pressure applied during solidification and mold used.

Test number	Chemical composition (%)					Pressure (kg/cm ²)	Mold
	C	Si	Mn	P	S		
1	0.40	0.29	0.55	0.011	0.008	5	Chill mold
2	0.24	0.38	0.52	0.017	0.014	10	Sand mold
3	0.24	0.28	0.50	0.014	0.013	20	Sand mold
4	0.34	0.25	0.48	0.011	0.011	40	Sand mold

型鋼塊では鉄込直後の表層部の凝固速度は大であるために、加圧開始までに被検面が凝固完了してしまつたためであると考えられる。金型鋼塊では鉄型からの水素吸収もなく、また凝固速度が大なために炭素や酸素の凝固前面への濃縮が弱いなどのために、前章で述べた水素や一

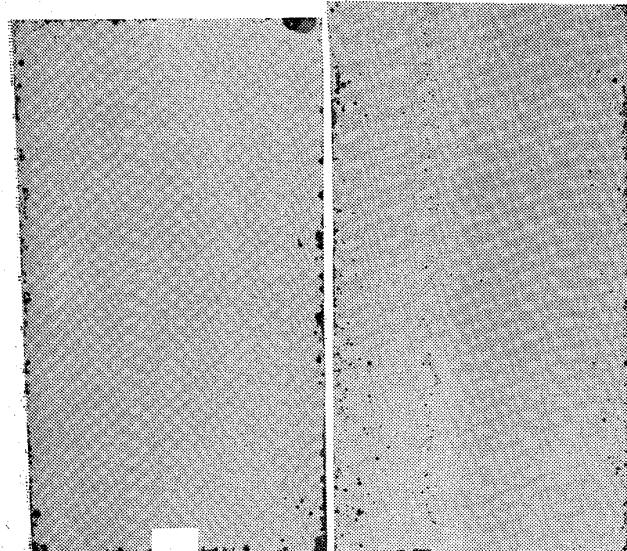


Photo. 2. Results of color check of the sections below the surface of 1A and 1P ($5 \text{ kg}/\text{cm}^2$) ingot.

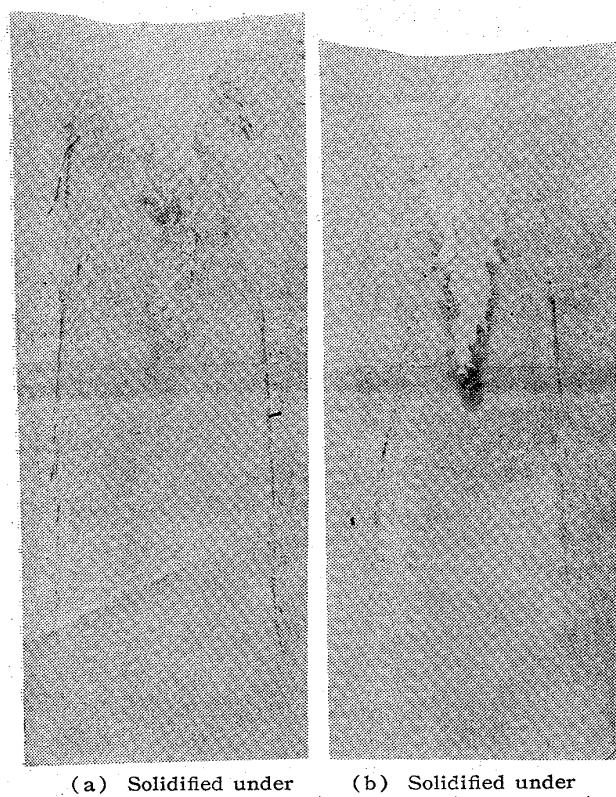


Photo. 3. Sulphur print of longitudinal cross section of 2A and 2P ($10 \text{ kg}/\text{cm}^2$).

酸化炭素の気泡形成が $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で阻止されるものとみなすことができ、これによつて逆V偏析の形成が抑制されたと考えることができる。

Photo. 3 に 2P および 2A の軸心を含む縦断面のサルファプリントを示す。2P の逆 V 偏析は 2A に比してかなり内部に存在している。しかし濃さには相違が認められない。前述のように水素単独では $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力下では気泡形成にいたらない。したがつて気泡が形成されるには、窒素は拡散速度が遅いので一応その分圧を無視すれば、炭素および酸素が

$$KX(a_C \cdot a_O) = P_{CO} > 10 - P_{H_2}$$

の値になるまで凝固前面に濃縮されねばならない。このためにはかなり軸心まで凝固が進行しなければならなかつたために、大気圧下凝固鋼塊 (2A) よりも加圧凝固鋼塊 (2P) の逆 V 偏析線が内部に移行したのではないかと考えられる。しかし注入完了後の鋼塊表層部の水素含有量がどの程度であるか不明であるので、 a_C , a_O の

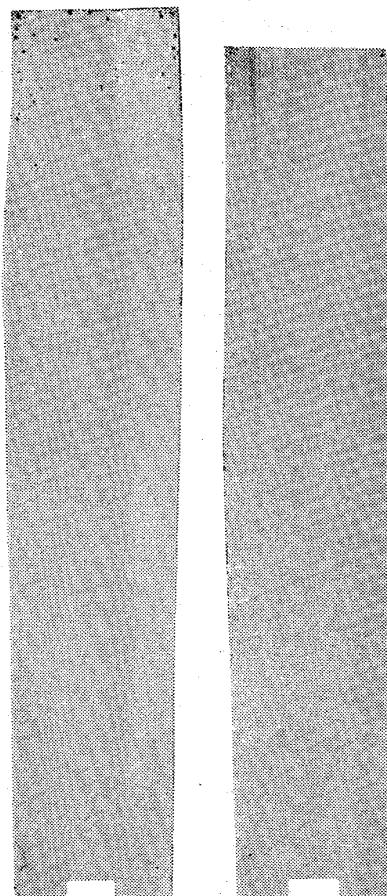
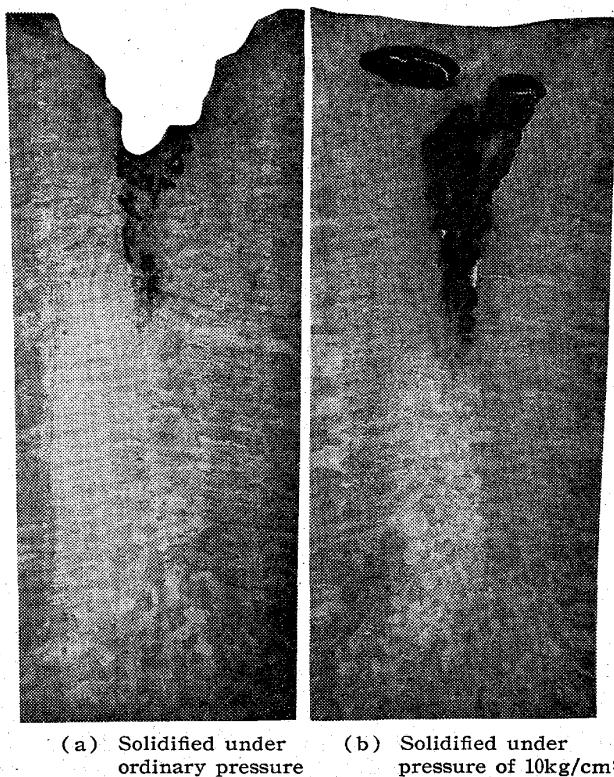
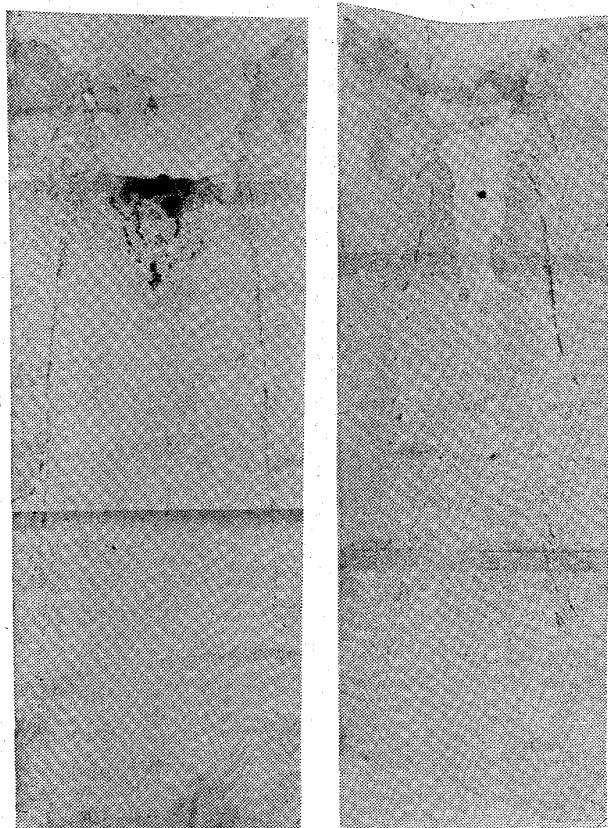


Photo. 4. Result of color check of the section below the surface of 2A and 2P ($10 \text{ kg}/\text{cm}^2$).



(a) Solidified under ordinary pressure (b) Solidified under pressure of $10\text{kg}/\text{cm}^2$

Photo. 5. Macrostructure of the longitudinal cross section of 2A and 2P ($10\text{kg}/\text{cm}^2$)



(a) Solidified under ordinary pressure (b) Solidified under pressure of $20\text{kg}/\text{cm}^2$

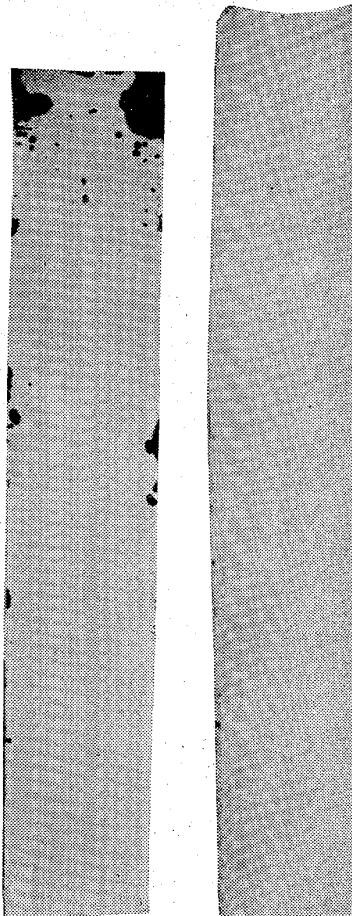
Photo. 6. Sulphur print of the longitudinal cross section of 3A and 3P ($20\text{kg}/\text{cm}^2$)

値を定量的に示すことはできない。

Photo. 4 に母線から 20 mm 下の縦断面の染色探傷の結果を示す。2A では押湯部に気泡があるが 2P では無欠陥である。このことから $10\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力によつて、鋼塊外層部では気泡系欠陥が完全に防止されることが認められる。

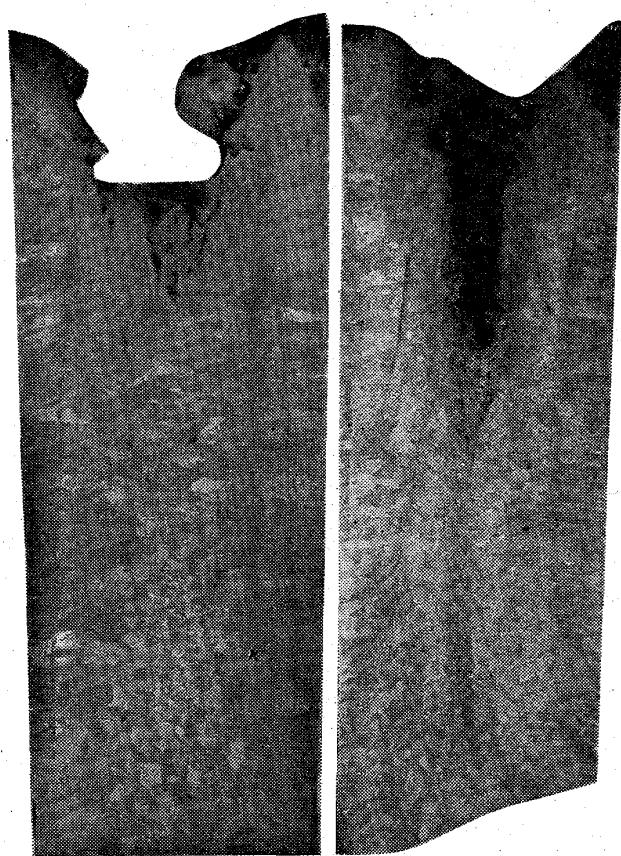
Photo. 5 に 2A および 2P の軸心を含む縦断面のマクロ組織を示す。柱状晶の長さは両者同様であり、両者の側面からの凝固速度が同等であることを示している。一方等軸晶の大きさは 2P の方が細かくなっている。これは高圧下では核生成が盛んになるためか、あるいは凝固過程中または直後の鋼は塑性抵抗が小のため一種の鍛錬が行なわれるためかは不明である。しかしこの程度の結晶粒の微細化によつて偏析線の状態が変化したとは考えられない。

Photo. 6 に 3P および 3A の軸心を含む縦断面のサルファプリントを示す。3P の逆V偏析は 3A に比して内部に移行するとともに軽減されている。 $20\text{kg}/\text{cm}^2$



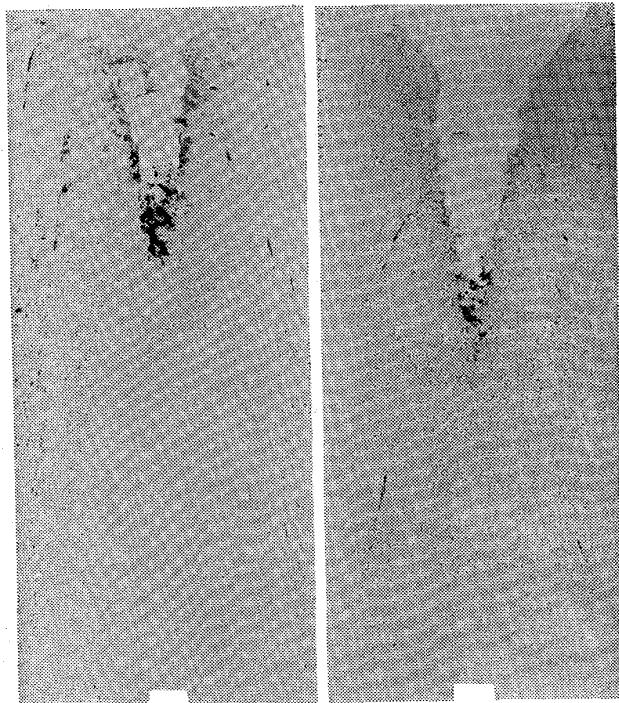
(a) Solidified under ordinary pressure (b) Solidified under pressure of $20\text{kg}/\text{cm}^2$

Photo. 7. Result of color check of the section below the surface of 3A and 3P ($20\text{kg}/\text{cm}^2$)



(a) Solidified under ordinary pressure (b) Solidified under pressure of $20\text{kg}/\text{cm}^2$

Photo. 8. Macrostructure of the longitudinal cross section of 3A and 3P ($20\text{kg}/\text{cm}^2$)

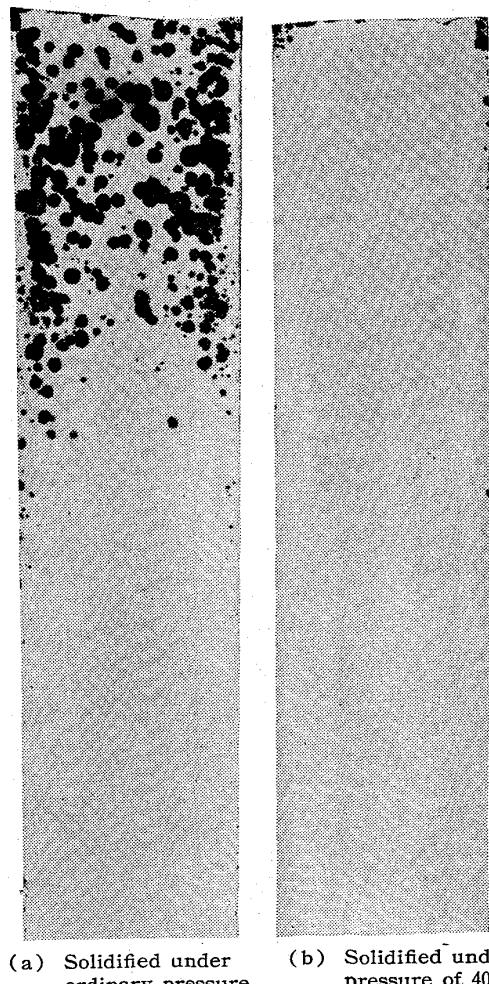


(a) Solidification under ordinary pressure (b) Solidification under pressure of $40\text{kg}/\text{cm}^2$

Photo. 9. Sulphur print of the longitudinal cross section of 4A and 4P ($40\text{kg}/\text{cm}^2$)

という圧力は一酸化炭素の放出もほとんど阻止できる値であるためにこのような効果があつたものとみなすことができよう。Photo. 7 に母線から 20 mm 下の縦断面の染色探傷の結果を示す。3P には全く気泡が発生していないことが認められる。Photo. 8 に軸心を含む縦断面のマクロ組織を示す。柱状晶も等軸晶も共に $20\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力によって微細化しているが、柱状晶の長さは変化していない。

Photo. 9 に 8P および 8A の軸心を含む縦断面のサルファプリントを示す。8P では逆V偏析がほとんど消滅してしまっている。 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ という圧力は凝固とともにう気泡の形成を抑制しうる値であり、これが偏析の消滅に關係があるものとみなされる。Photo. 10 に表層部縦断面の染色探傷の結果を示す。8A はさながらセミキルド鋼塊のような気泡を有しているのに対し、8P では完全に気泡の形成がないのは当然のことである。8A の逆V偏析が 2A および 3A のそれよりも外部に存在



(a) Solidified under ordinary pressure (b) Solidified under pressure of $40\text{kg}/\text{cm}^2$

Photo. 10. Result of the color check of the section below the surface of 4A and 4P ($40\text{kg}/\text{cm}^2$)

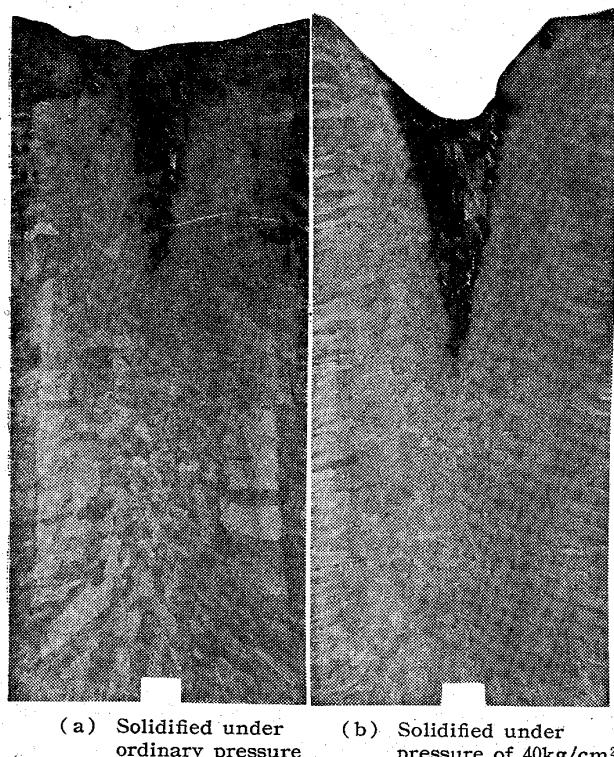


Photo. 11. Macrostructure of longitudinal cross section of 4A and 4P ($40 \text{ kg}/\text{cm}^2$)

するのは、気泡の程度が大であることに関係があると考えられる。

Photo. 11 に軸心を含む縦断面のマクロ組織を示す。一次晶の微細化が $40 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で達成されている。一方柱状晶の長さは同様である。

上述の試験結果を通観し、鋼塊の性状におよぼす圧力の影響について考察すると次のとおりである。

逆V偏析: 凝固速度が大である 1.5 t 金型鋼塊では $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で消滅する。凝固速度が小であり、したがつて凝固前面への溶質元素の濃縮が大である 750 kg 砂型鋼塊では $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力では逆V偏析が内側へ移行するだけである。 $20 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力によって逆V偏析が弱められ、凝固に伴なう気泡の形成がほぼ阻止される $40 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力によって逆V偏析はほとんど消滅してしまう。以上の結果から考えると、水素気泡の発生は $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力でほとんど抑制されるのであるから、逆V偏析の形成には凝固前面への酸素と炭素の濃縮による一酸化炭素の生成が必要となる。逆V偏析はサルファプリントによって観察されており、本来、鉄—硫黄系の状態図によって論ずべきであるにもかかわらず、従来しばしば鉄—炭素系によつて考えていたものがあつた。これは硫黄と炭素の偏析が定性的に同様であるためでもあるが、本報で述べる一酸化炭素ガスの形成を考えれば、一応妥当なものであつたといえよう。しかし一般に、大気

圧下で凝固する鋼塊では水素単独の気泡形成も考えられるので¹⁴⁾、この場合には勿論炭素および酸素の濃縮まで考えなくとも良いことになる。いずれにせよ本報の試験結果によつて逆V偏析の形成過程の中に占める気泡形成的影響は無視できないことが明らかとなつた。

表層気泡: $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力によつて消滅する。この圧力は水素気泡の形成を抑制し得る値である。

柱状晶長: 圧力には無関係である。これは柱状晶の長さを決定する最大の因子が側面からの凝固速度であるためであろう。

一次結晶粒: 圧力によつて微細化する。しかしその原因は不明である。

4. 結 言

鋼塊の内部性状におよぼす圧力の影響を調査することを目的として、同一チャージから鋳込んだ2本の鋼塊のうちの1本を高圧下で凝固させた。両鋼塊の内部性状を比較した結果、逆V偏析線は砂型鋼塊では

- (i) $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力によつて軸心へと移行する。
- (ii) $20 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力によつてかなり軽減される。
- (iii) $40 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力によつてほとんど消滅する。

また金型鋼塊では $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で消滅することが認められた。本試験によつて逆V偏析線の形成過程に対して、凝固に伴なうガス発生が重要な地位を占めていることを確かめることができた。

また高圧下で凝固させた鋼塊では柱状晶長は一定であるが、1次晶は微細化することが認められた。

本報告を終るにあたり、本研究を指示されかつ終始懇切なご指導を賜つた株式会社日本製鋼所室蘭製作所長取締役鍵和田暢男氏および同所研究所長下田秀夫博士に深謝する。また試験装置の設計にあつられた設計部の関係各位ならびに本試験の遂行に協力された製鋼部および研究所の皆様に御礼申し上げる。

文 献

- 1) 小野寺、中川、平岡: 鉄と鋼海外版, 1 (1961), p. 31
- 2) C. SYKES, H. H. BURTON and C. C. GEGG: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 156 (1947), p. 327
- 3) H. HARMET: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 62 (1902), p. 146
- 4) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steel-making, AIME, (1951), p. 624
- 5) 例えは、光井: 鋳物, 34 (1962), p. 7
- 6) 河合: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 387
- 7) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steel-making, AIME, (1951), p. 653
- 8) C. R. TAYLER and J. CHIPMAN: Trans. Met.

- Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 13) C. R. TAYLER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228
- 154 (1943), p. 228
- 9) Metals Handbook, AIME, (1948), p. 1182
- 10) 前川, 中川: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 467
- 11) 前川, 中川: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 650
- 12) 中川, 古沢: 鋳物, 36 (1964), p. 989
- 14) C. E. SIMS and C. A. ZAPFFE: Trans. AFA, 49 (1941), p. 255

金属アルミニウムによる鋼の脱酸機構に関する考察*

足立 彰**・岩本信也***・上田全紀****

Consideration on the Deoxidation Mechanism

of Steel by Metallic Aluminium.

Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Yoshinori UEDA

Synopsis:

Although it is important to know the deoxidation process of aluminium as strong deoxidizer and studies about deoxidation products have been done by many people, we could not clarify the process. L. S. SLOMAN and E. L. EVANS found some unknown substances formed beside aluminium deoxidation. They identified them as silica from the chemical analysis result of total isolated residues. C. E. SIMS, H. A. SALLER and F. W. BOULGER reported about the deoxidation products with aluminium via the substance like AlO, but the process has remained unknown.

In ceramic division, the dehydration mechanism of aluminium hydrates has been established. But, there are many questions about their crystal structures and about the existence of many modifiers of aluminium oxide.

It is very important to know the formation mechanism of aluminium oxide in the molten iron from the viewpoint of metallurgical research and practical basis.

In this paper, the authors discussed how the variation of solidifying and cooling velocities influences the structures of deoxidation products.

The results obtained are summarized as follows:

1) Under rapid solidification, we could determine the formation of various low temperature stable modifiers besides corundum. They are chiefly θ type alumina, and supposed to be δ and κ types.

2) From their formation, we could suppose the formation of aluminium hydroxide in a moment after addition of deoxidizing agent. We must appreciate the role of hydrogen in molten steel.

3) For comparison, we used a platelet and a small lump of metallic aluminium. There was difference between their alumina modifications. Especially, in the case of small lump, they exhibited an appearance of γ type.

4) Although there are two dehydration paths in alumina modification, we could estimate from this experiment that alumina formed in steels takes both processes.

1. 緒 言

Alは強力な脱酸元素として、ひろく鋼の清浄にもちいられている。投入した場合の脱酸生成物に関する研究は、平衡研究の立場からも数多く実施せられてきた。そ

* 昭和39年10月本会講演大会にて発表

昭和39年11月13日受付

** 大阪大学工学部 工博

*** 大阪大学工学部

**** 八幡製鉄株式会社技術研究所