

Fig. 4. Deformation of inclusions in steel by hot-rolling. ($\times 600$)

大きな介在物はその一部が伸びたり破断して伸びたりしている状態がみられる。この size 効果のために見かけ上の共存領域が現われる。境界線は Photo. 2 のように直線よりも曲線で表わされるようである。SiO₂ は変形せず Mn シリケートになると変形するのは SiO₂ と Mn シリケートの融点の差によるものと考えられる。したがって Photo. 2 の不変形領域を SiO₂、変形領域を Mn シリケートとみなしてもよいであろう。またこの境界線は KÖRBER u. OELSEN³⁾の SiO₂ 飽和線(1500~1520°C)の傾向と比較的によく一致している。

4. 結 言

1) Fe-Si-Mn-O 系脱酸生成物は $[Si]=0.05\sim 1.0\%$ 、 $[Mn]=0.1\sim 1.5\%$ の範囲ではすべて球状の SiO₂ または Mn(Fe) シリケートであり、だいたい $[Si]/[Mn]=0.5$ 以上で SiO₂、以下で Mn シリケートである。

2) 1次生成物として固体 SiO₂ を生じるような SiO₂ 飽和領域では $[Si]$ が増しても鋼中酸素量は減少しない。またこの領域の介在物は比較的大きなものが多い。これは 1次生成物の固体 SiO₂ が浮上除去されにくいためと考えられる。

3) 1300°C で熱間圧延した場合の介在物の変形、不変形の領域は Mn シリケートと SiO₂ との領域にはほぼ一致する。介在物の変形性は主としてその融点と圧延温度の関係によるものと考えられる。

文 献

- 1) 瀬川, 渡辺, 福山, 原口: 鉄と鋼, 50(1964), p. 904
- 2) D. C. HILTY & W. CRAFTS: Trans. met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 188(1950), p. 425

- 3) F. KÖRBER u. W. OELSEN: Mitt. K-W Inst. Eisenforsch., 15 (1933), p. 271

(116) 脱酸剤添加時における酸化物系介在物の生成機構について

名古屋大学, 工学部

○小島 康・高橋 喜一

工博 坂尾 弘・理博 佐野 幸吉

On the Mechanism of Formation of Oxide Inclusions at the Addition of Deoxidizer.

Yasushi KOJIMA, Kiichi TAKAHASHI,

Dr. Hiroshi SAKAO and Dr. Kōkichi SANO.

1. 緒 言

製鋼時における脱酸反応は脱炭反応とともに重要な反応である。また脱酸反応とともに脱酸生成物がすみやかに溶鋼から浮上し、除去されることも重要である。

従来脱酸生成物が成長し、溶鋼から除去されるその速度は定性的に観察されいろいろ報告されているが、しかしその反応機構—脱酸剤と酸素の反応速度、酸化物の生長速度、浮上速度等—については反応が同時に起こり、区別することが困難なため明確な理論は確立されていない。

著者らは、脱酸剤が固体で溶鋼中に投入された場合、脱酸剤が溶解し、どのような機構で酸化物が生ずるかを明らかにせんとした。

2. 実験装置および方法

実験装置は著者らが従来平衡実験に使用したガス洗

Table 1. Initial conditions of deoxidation.

Elements	Initial oxygen content (%)	Weight of deoxidizer (g)	Holding time	Free energy change ²⁾ of dissolution into 1% solution (cal/mole)
Cr	0.080	8.0	3 min	-16200
Fe-Mn(1:1)	0.067	8.0	30 sec	-17000<
Ti	0.082	4.0	30 sec	-33100
Al	0.083	3.0	15 sec	-24700
Si	0.063	3.0	15 sec	-39900

浄装置ならびに水銀ギャップ式高周波炉を用いた。

各種脱酸に用いる金属ブロックを切断し表面を研磨し、直方体にした。金属珪素の場合は市販品のまま用いた。この金属を木綿糸で結び、あらかじめ所定の酸素量の溶鉄(1600°C)の表面に静かに投入した。所定の時間経過後ただちに溶鋼を凝固せしめた。冷却した試料を中央部で切断し断面を研磨し、X線マイクロアナライザーで分析した。

各種金属の実験条件を Table 1 に示した。

3. 実験結果

3.1 金属クロム

金属クロムを脱酸剤として溶鋼中に投入した場合の酸化物生成についての概略は、すでに本誌研究速報³⁾で報告したので省略する。

3.2 マンガン (50%Mn)

電解鉄 100g をアルミナルツボ中溶解し H₂ ガスにて約 30 min 還元した後、電解マンガンを加え溶解し、50% Mn を溶製した。この合金からブロックを切り出し実験を行なった。Fe-Mn 合金を顕微鏡にて観察した結果、細い酸化物が生成していた。この酸化物のX線マイクロアナライザーによる分析によれば Al₂O₃ 系酸化物であった。

溶鋼表面に投入された Fe-Mn は約 15 sec で溶落した。そのまま約 15 sec 溶解を続けた後、高周波電源を切断した。系を炉内で自然放冷した。

Photo. 1 に溶鋼表面からの断面、また Photo. 2 に拡大写真を示した。高周波によつて溶液内が攪拌されているにもかかわらず Fe-Mn 溶液が溶鉄中に層流で溶解してゆくのは特異な現象である。A および B 線に沿つてX線マイクロアナライザーにより line scanning した結果を Fig. 1 A, B に示した。この層流中間在物の分析結果を Table 2 に示す。

溶液中においては酸化物が存在せず凝固過程において酸化物が生成されるとの説⁴⁾がある。凝固速度が酸素の拡散に比して非常に大きい場合において、一定体積中の酸素はすべて一コの酸化物に凝集すると仮定し、溶液中の平均酸素濃度が 0.08% として酸化物の半径を計算すると、半径の7倍の範囲に別の酸化物が存在することはできない。したがつて本研究の場合酸化物の生成状況を観察すると、凝固の時に酸化物が生成したとは考えられない。

3.3 金属チタン

金属チタンの融点は 1690°C である。しかし溶鉄の温度が 1600°C であるにもかかわらず投入直後約 15 sec で

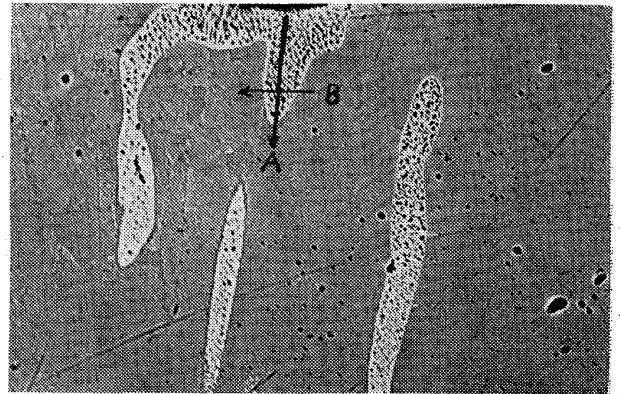


Photo. 1. Section of solidified Fe-Mn alloy. Line scanning by XMA was carried out along the line A and B. $\times 2.1(1/2)$

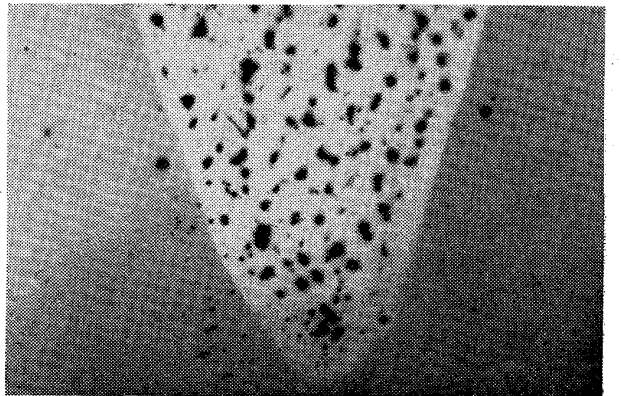


Photo. 2. Enlarged view of Photo. 1. while explained growth of inclusions. $\times 70(1/2)$

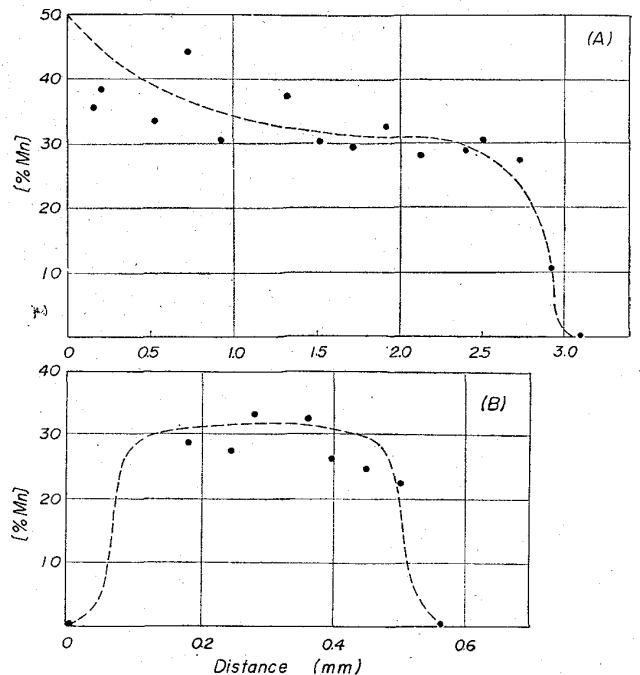


Fig. 1. The results of line scanning by XMA along the lines A and B shown in Photo.1.

Table 2. Analytical results of Inclusions.

Situation	Element	1	2	3	4
Matrix	Fe	77.5	65.6	68.3	73.6
	Mn	35.4	38.8	35.4	32.7
Oxide	Fe	3.3	1.7	1.5	1.6
	Mn	62.9	75.0	74.2	72.9
	O	19.3	22.3	22.0	21.7

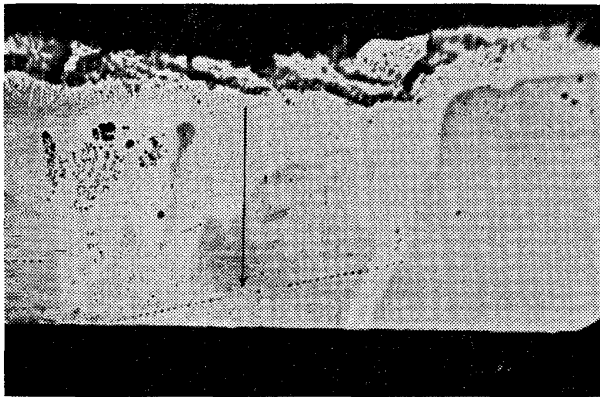


Photo. 3. Section of solidified iron titanium alloy. Lime scanning by XMA was carried out along the mark. $\times 2.3(1/2)$

溶落した。したがって溶解に際し大きな発熱をとめないその結果溶落したものと推定される。

Photo. 3 に断面の肉眼的観察による写真を示した。Ti が溶鉄と合金を作りながら溶解しているかに考えられ Mn の場合とよく似ている。しかし Photo 3 の線に沿って X 線マイクロアナライザーによる line scanning によれば肉眼的観察とは無関係に、上部から下部へ濃度を減少しながら溶解してゆくと考えられた。凝固時における偏析かあるいは Fe-Ti 化合物の生成によるためか、濃度変化が微細な所であるので、その場所における最高と最低の値の平均を読みとつた。

3.4 アルミニウム

アルミニウムの融点は鉄のそれよりもかなり低いので、投入後約 7 sec で溶落し、溶鉄表面を覆った。溶落後 8 sec 溶解を継続した。

X 線マイクロアナライザーの分析結果によれば Al 溶鉄内部ではほとんど均一で 0.6% であつた。完全に均一に溶解すれば Al 濃度は 1.5% になるから溶鉄表面にはかなり未溶解の Al が残留しており肉眼的観察とよく一致した。表面より 2~3 mm から内部に雲状 Al_2O_3 介在物が生成され、肉眼的にも観察し得た。

3.5 珪素

溶解は Al の場合と全く同様である。Photo. 4 に断面の肉眼的観察結果を示した。X 線マイクロアナライザーによる matrix の Si 分析結果は表面から 10 mm 以内では 3~5% であり投下直後に溶鉄に溶解したことを示している。 Al_2O_3 と同様 SiO_2 の介在物群が認められる。

4. 考 察

溶鋼中に投入された脱酸剤が溶解しながら溶鋼中の酸

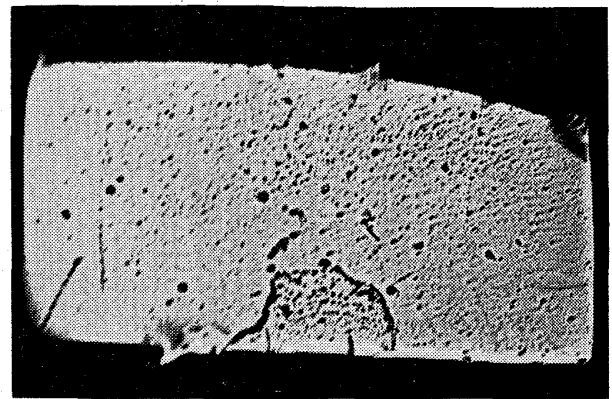


Photo. 4. Cloud like oxide inclusions of SiO_2 . $\times 2.1(1/2)$

素と化学反応を行ない単分子の酸化物を生成する。この単分子の酸化物が数コあるいはそれ以上凝集し核を形成し、核を中心に酸化物が凝集し介在物として成長する。

脱酸剤と溶鉄との界面から d cm 離れた一定場所につき脱酸剤および酸素濃度につき考察してみる。

脱酸剤は拡散によつてのみ溶鉄中に溶解する場合を仮定して、脱酸剤投入後の時間と濃度の関係は、拡散係数を知れば求め得る。i) 脱酸剤と酸素は全く化学反応を行なわない場合、ii) 脱酸剤はすべて酸素と反応して化学平衡に達する場合については、各々の濃度と時間の関係を求めうる。しかし上記の全く両極端な仮定は正しくない。脱酸剤が投入されその直後界面に非常に近い場所においては i) の仮定に近い状態が、また比較的離れた場所では ii) の仮定に近い状態が考えられる。

過飽和度を次のように定義する。

$$S = \frac{[\%M] \cdot [\%O]}{[\%M]_e \cdot [\%O]_e}$$

ここで $[\%M] \cdot [\%O]$ は脱酸剤、酸素のそれぞれの濃度を示し $[\%M]_e \cdot [\%O]_e$ はそれぞれ平衡濃度である。したがって仮定 ii) の場合 $S=1$ であり、i) の場合 S は最高の過飽和度を示す。ここで本実験で用いた各種脱酸剤の過飽和度を示すと次のごとくである。($\%O=0.07$ の場合)

Cr; 1~30, (Cr_3O_4 , Cr=9%)

Mn; 1~10, (Mn=3%)

Ti; 1~10⁵ (Ti=0.04%) 1~10³ (Ti=0.05%)

Si; 1~8×10² (Si=3%)

Al; 1~3×10¹⁰ (Al=3%)

核の大きさでの界面エネルギー (σ) の値をそれぞれの酸化物につき知れば臨界核の半径⁵⁾ は次式によつて求め得る。

$$r^*_{\max} = -2\sigma / \Delta F_v$$

ここで ΔF_v は free energy change (核生成) である。

また、過飽和度と核の発生頻度との関係⁵⁾ は σ を知れば求め得る。通常 Al_2O_3 の σ が 1000 erg/cm² ⁶⁾ である。他の酸化物についても大きく変化はしないと仮定して上記の計算を行なうと毎秒 1 コの割合で 1 cc 中に核が生成するには最低過飽和度は 200 以上でなければならぬ。この時の r^* は 7~10Å となり十数分子から構成されることになる。したがって Ti, Si, Al は脱酸剤として溶解してゆく過程で核となり、介在物として成長し得るものと考えられる。しかし Mn や Cr のように脱酸

能が低い元素の場合には溶鋼中で核を形成し得ない。さらに logarithm-time と過飽和度との関係からも明らかなどく、低い過飽和度では logarithm-time は急激に大きくなる。したがってこの種の元素の核の生成は hetero-geneous nucleation によると考えるのが妥当である。

Al, Ti, Siは溶解過程で核の生成があるので無数の雲状介在物群を作り、Cr や Mn の場合には、巨大な小数の介在物となるものと考えられる。

本研究の場合、溶解過程ですでに多くの介在物がみられるが、これは先に認められた Al_2O_3 系酸化物が核となり成長したものと考えられる。もしクロムの場合と同様な介在物生成過程であるならば、介在物中に多量の FeO を含有すべきであるが介在物中の一部にこの種のもので認められたが、大多数は Table 2 に示した濃度の介在物であった。Cr は溶鋼中で酸化クロムを生成し Mn は Fe-Mn 中へ Fe-O が入り高 Mn 濃度のところで酸化物が生成されたと考えられる。

5. 結 言

脱酸剤添加時における酸化物系介在物の生成を核生成理論に基づき考察を行なった。Si, Ti, Alなど脱酸能の強い元素は溶解してゆく過程で核を生成し成長する。したがってこの種の元素は脱酸初期において雲状介在物群を生成する。

また Cr や Mn のごとき低脱酸能の元素は溶解過程で核を生成し得ないので、ルツボ壁や脱酸剤との固液界面あるいは他の酸化物などへ凝集したりして介在物として成長すると考えられる。

文 献

- 1) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 22
- 2) C. E. SIMS: Electric Furnace Steelmaking, 2, p. 133, Willy & Sons New York, 1962
- 3) 小島, 高橋, 坂尾, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 286
- 4) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 185
- 5) W. E. GARNER: Chemistry of the Solid State, p. 169, Butterworths Scientific Pub. London, 1955
- 6) W. D. KINGERY: J. Amer. Ceram. Soc., 37 (1954), p. 42

(117) 地疵分布関数の定数 B におよぼす製鋼要因の影響

(低炭素キルド鋼の地疵に関する研究—Ⅵ)

日本鋼管, 技術研究所

大久保益太・〇榊井 明・細田 義郎

川崎製鉄所 榎 昌久

Influence of Steelmaking Factors on the Parameter B of Sand Seam Distribution Function.

(Studies on sand seam in low carbon killed steel—Ⅵ)

Masuta OHKUBO, Akira MASUI,

Yoshio HOSODA and Masahisa TATE.

1. 緒 言

管用低炭素鋼の地疵の成因について、すでに数報^{1)~5)}にわたって報告してき、地疵の分布は $dn/dx = A \exp(-B\sqrt{x})$ として表現できることがわかった。(ここで n は地疵個数、 x は地疵長さを表わす。)さらに著者らは地疵分布関数を構成している A および B の因子が何によつて支配されているかを検討したところ、A は最終介在物の量によつて支配され、B はその介在物の組成によつて決定されることが推論できるような製鋼要因で関係づけられた。しかしそこまでの報告はあるがぎられた条件下の結果であつて、より一般的なものに完成させるには一層の検討を必要とした。

当報告では地疵の強度の因子を示す B について検討し B と製鋼要因との関係およびその理論的な解析をおこなひ報告する。

2. 調 査 要 領

調査要領は前報⁵⁾と同様であるので省略する。

3. B におよぼす取鍋脱酸剤の影響

前報⁵⁾では取鍋脱酸剤を一定とした試験結果について報告した。したがって介在物組成を支配するものは出鋼酸素のみであると考えられ、B と出鋼酸素との関係を調べ、その間に精度のよい関係を得た。しかし取鍋脱酸剤を変動させると、介在物組成は出鋼酸素と取鍋脱酸剤との相互的な関係によつて決められ、B は出鋼酸素と取鍋脱酸剤の函数として与えられると考えられる。ここで対象としている低炭素キルド鋼の脱酸剤として、最も強く介在物組成を支配しているものは Al であり、他の元素で介在物組成を大巾に変動させるほど大きく変えることは、他の問題から不可能である。したがってここでは脱酸剤としては Al を代表因子として考え、他の成分は補正項として扱うことにする。介在物組成と脱酸前酸素量および Al 量との関係は前報⁵⁾で報告した通りによい関係が成立し、介在物組成は $[O]_{Tap}/[Al]$ の函数で表わされることがわかっているので、B は次のように表わされると考えられる。

$$\ln(B^4) = \beta_0 + \beta_1[O]_{Tap}/[Al] + \beta_2[Mn] + \beta_3[Si] \quad \dots\dots\dots(1)$$

ただし $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ は定数

(1)式の各定数 $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ を約50チャージのデータより、重回帰によつて決定したところ、この式は F 検定により 95% の信頼度をもつて表わされ、寄与率は