

.....
 論 文

カルシウム複合脱酸鋼の非金属介在物*

白 岩 俊 男**・藤 野 允 克**

Non-Metallic Inclusions in Calcium-Aluminum Complex
Deoxidized Steel

Toshio SHIRAIWA and Nobukatsu FUJINO

Synopsis:

In order to reveal the relationship between composition of non-metallic inclusion and condition of deoxidizing by calcium and aluminum, several middle carbon steels (S 45 C) were prepared and sampled from furnace, mold, ingot and forged bar.

Non-metallic inclusions in these samples were investigated on micrographical appearances, cleanliness and the compositions. Compositions of representative inclusions changes from quantitative electron probe microanalysis. It is found that composition of inclusion is not changed during solidification and forging, and the composition of oxide inclusions changes from Mn-Si-O to Al_2O_3 through Ca-Al-Si-O, Ca-Al-O with the increasing amount of aluminum deoxidizer. In case of using rich aluminum deoxidizer, calcium forms CaS or (Ca, Mn) S instead of oxide.

From results of the present experiments, the order of the tendency of reaction between elements in molten steels are as follows;

Tendency to oxygen : Al > Ca > Si > Mn,
 sulfur : Ca > Mn > Al,
 calcium : O > S,
 manganese : S > O.

These tendencies are also explained from thermochemical standpoint.

(Received Apr. 7, 1971)

1. 緒 言

カルシウムを用いる溶鋼の脱酸については、OPITZらによつてカルシウム脱酸鋼が優れた被削性を有するという事実が発見¹⁾されて以来、急速に研究が発展した。

カルシウム脱酸鋼の被削性については工具付着物と超硬工具の耐摩耗性との関係が明らかとなり、この付着物が形成される場合には工具寿命が著しく増大することが確認された¹⁾²⁾。

一方、付着物の組成をエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザー (EPMA) によつて調べた結果、着付物の組成と鋼中に存在する酸化物系非金属介在物の組成はほとんど同一であることが判明し¹⁾³⁾⁴⁾、付着物の形成は非金属介在物に依存するものであり、カルシウム脱酸鋼の優れた被削性も、その非金属介在物が関係することが推定された。

著者らはカルシウム脱酸鋼に関する一連の研究をつづ

けており、すでに部分的に発表してきた結果として次の事実を確認している³⁾⁴⁾⁵⁾。

(1) カルシウムを溶鋼に添加した場合、固体の鋼中の固溶カルシウムは事実上認められず、カルシウムは非金属介在物中に発見される。

(2) 工具付着物は鋼中の非金属介在物と同一の組成であり、付着物が生成するか否かは非金属介在物の物理的性質によつて定まる。この物理的性質としては介在物が比較的低い融点もしくはガラス状態での軟化点を有することが有効であり、高速切削では比較的高い融点、低速切削では低い融点が無効である。

(3) 非金属介在物の組成は脱酸剤としての添加元素と直接関係がある。

本報においては、脱酸剤として考える Mn, Si, Al,

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表
 昭和46年4月7日受付

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博

Ca, C の元素と非金属介在物の構成元素である O, S に関しての考察を行なうものである。複合脱酸の特質を知るために、鋼種は S45C を基本とし、C, Si, Mn 量を固定し、Al と Ca の脱酸効果を求めることを目的とした実験を行ない、溶鋼より鍛造鋼質に至る非金属介在物を追跡することより複合脱酸によつて生ずる非金属介在物組成の理論的な解明を行ない、実用鋼における品質の安定に対する示唆を与えるものである。

2. 実 験

対象鋼種は S45C 材を基本とし、これに添加する脱酸剤の中で Al および Ca 量を変化させる。

鋼の溶製には 1 t 高周波誘導加熱炉を用い、C, Si, Mn の成分調整を行なつた後、Al, Ca を炉内添加した。鑄込は脱酸直後に炉よりトラフを通して上広型押湯つき 1 t 鋼塊に上注した。

溶鋼試料のサンプリングは、炉内より脱酸直後に 10 mmφ 石英管で吸上げたものおよび鑄込直後に同様の吸上試料を準備した。

鋼塊はコーナーサンプルを採取し、鍛伸材よりのサンプルと比較した。

Table 1 に供試材の脱酸法を示す。また使用した(A)(B)2種類の Ca-Al およびCa-Si 合金の組成をTable 2 に示す。

採取試料はそれぞれ化学分析、清浄度試験、光学顕微鏡観察、EPMA による介在物定量分析を行なつた。

3. 実 験 結 果

試験材の組成は、それぞれのチャージの鍛伸材より、鋼塊における top, middle, bottom に相当する試験片を採取して化学分析によつて決定した。また介在物分析はサンド分析および清浄度測定によつた。これらの結果は一覧表として Table 3 に示す。

採取した試験片中の代表的な介在物の形態と組成について光学顕微鏡観察および EPMA 分析で調査した。

3.1 非金属介在物の形態と EPMA 分析

すでに知られているように、カルシウム脱酸鋼中の介在物はいわゆるA系のシリケート状のものからアルミナのクラスター状に至るまで種々の形態をとる。本実験においても形成・組成はさまざまなものが得られた。脱酸条件より考えて代表的なものと考えられる S (Fe-Si 脱酸), C (Ca-Si 脱酸), A (Al 脱酸), CA-40 (Ca-Si + Al 脱酸) および CA-02 (Ca-Al(B) + Ca-Si 脱酸) を選び、脱酸直後の炉内介在物、鑄型へ注入した直後の介在物、鋼塊内介在物、鍛伸材中の酸化物介在物 および硫化物介在物について光学顕微鏡観察した結果を Photo. 1~5 に示す。それぞれの試料の (a) は炉内介在物, (b) は鑄型内介在物, (c) は鋼塊内介在物, (d) は鍛伸材中の酸化物介在物, (e) は硫化物介在物である。この写真の説明には EPMA による定性分析を基にした分類を示したが、この EPMA の電子線走査像 (E.B.S.像) を Photo. 6~10 にそれぞれ Photo. 1~5 に対応させて示す。なお S.C. は試料電流像 (sample current), B.S.E.

Table 1. Condition of deoxidation.

Mark	Deoxidizer	Amount of deoxidation						
		Ca-Al (A)	Ca-Al (B)	Ca-Si	Fe-Si	Met. Al	Total Ca	Total Al
S	Fe-Si	0	0	0	0.80	0	—	—
C	Ca-Si	0	0	4.4	1.00	0	0.99	—
A	Al	0	0	0	2.90	0.3	—	0.300
CA-40	Ca-Si + Met. Al	0	0	4.4	0	0.4	0.990	0.400
CA-22	Ca-Si + Met. Al + Ca-Al (B)	0	1.0	3.6	0.90	0.2	1.000	0.400
CA-02	Ca-Si + Ca-Al (B)	0	1.0	3.6	0	0	1.000	0.200
CA-04	Ca-Si + Ca-Al (A)	1.9	0	3.6	0	0	1.000	0.410
CA-06	Ca-Al (B)	0	3.0	0	0.15	0	0.530	0.610

Table 2. Composition of deoxidizer (wt%).

Deoxidizer	Ca	Al	Si	Mn	Fe
Ca-Al (A)	10.0	21.5	8.2	29.5	—
Ca-Al (B)	19.4	20.2	13.5	23.8	—
Ca-Si	22.4	—	44.5	—	28.9

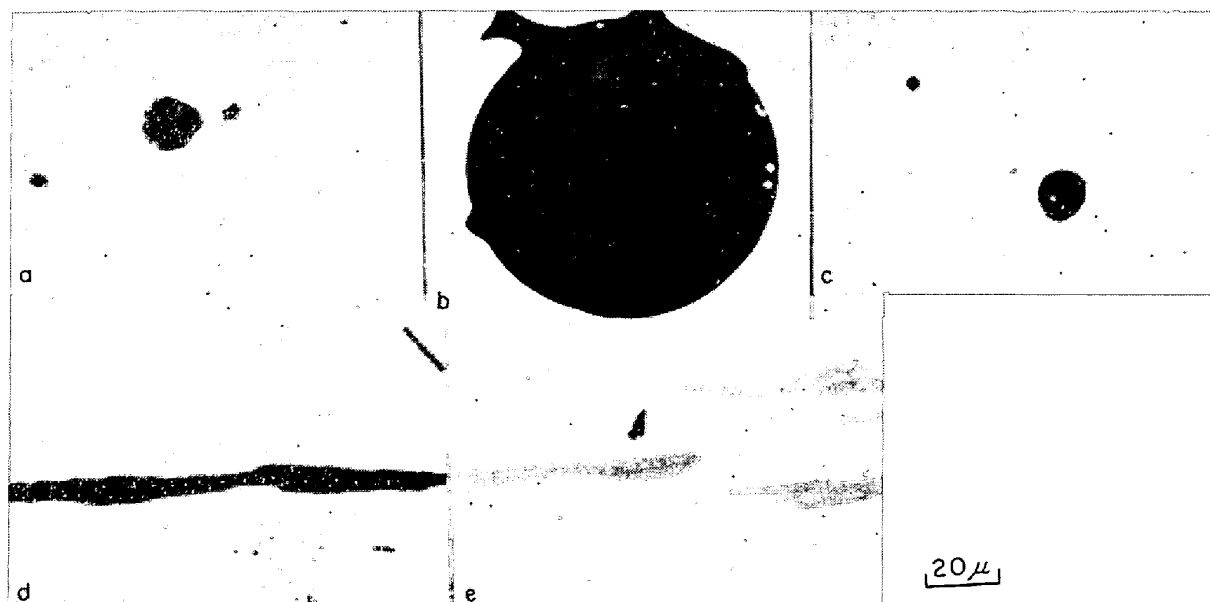
は反跳電子線像 (back-scattered electron), 元素名は特性 X 線像であり、定量分析結果もあわせて示した。この定量値は PHILIBERT の吸収補正と POOLE-THOMAS の原子番号補正を行なつて得たものである。

これらの非金属介在物を組成面より傾向を見た結果では、Si 脱酸の場合には SiO_2 の高いガラス質の酸化物

Table 3. Chemical composition of specimens and inclusion analysis.

Mark	Specimen		Chemical composition (wt%)								
	Deoxidizer	Position*	C	Si	Mn	P	S	Ca	N	Sol. Al	O ₂
S	Fe-Si	T	0.49	0.28	0.57	0.015	0.016	0.0010	0.0076	0.002	0.0046
		M	0.43	0.28	0.57	0.014	0.014	<0.0005	0.0068	0.001	0.0074
		B	0.45	0.28	0.56	0.015	0.015	<0.0005	0.0074	0.002	0.0067
B	Ca-Si	T	0.48	0.30	0.55	0.009	0.020	0.0046	0.0088	0.008	0.0078
		M	0.47	0.29	0.55	0.009	0.021	0.0053	0.0083	0.006	0.0114
		B	0.47	0.30	0.55	0.009	0.019	0.0044	0.0080	0.006	0.0099
A	Met. Al	T	0.49	0.28	0.58	0.011	0.016	<0.0005	0.0080	0.018	0.0042
		M	0.45	0.28	0.58	0.010	0.014	<0.0005	0.0084	0.018	0.0049
		B	0.45	0.29	0.59	0.010	0.014	<0.0005	0.0082	0.020	0.0054
CA-22	Ca-Si + Met. Al + Ca-Al(B)	T	0.48	0.34	0.64	0.010	0.020	0.0040	0.0086	0.030	0.0064
		M	0.46	0.34	0.63	0.010	0.020	0.0036	0.0087	0.031	0.0058
		B	0.47	0.34	0.63	0.010	0.019	0.0040	0.0086	0.036	0.0058
CA-40	Ca-Si + Met. Al	T	0.47	0.38	0.76	0.015	0.021	0.0036	0.0098	0.024	0.0033
		M	0.44	0.39	0.75	0.015	0.021	0.0033	0.0096	0.026	0.0038
		B	0.45	0.37	0.75	0.015	0.021	0.0037	0.0100	0.028	0.0038
CA-02	Ca-Al(B) + Ca-Si	T	0.49	0.30	0.64	0.014	0.017	0.0030	0.0082	0.018	0.0061
		M	0.46	0.30	0.63	0.014	0.015	0.0028	0.0084	0.020	0.0068
		B	0.47	0.30	0.63	0.014	0.015	0.0033	0.0080	0.018	0.0055
CA-04	Ca-Al(A) + Ca-Si	T	0.44	0.28	0.75	0.015	0.017	0.0034	0.0102	0.056	0.0029
		M	0.42	0.28	0.75	0.015	0.018	0.0032	0.0100	0.048	0.0051
		B	0.42	0.28	0.75	0.015	0.018	0.0032	0.0098	0.052	0.0070
CA-06	Ca-Al(B)	T	0.49	0.28	0.64	0.012	0.021	0.0015	0.0092	0.042	0.0056
		M	0.46	0.28	0.63	0.011	0.021	0.0014	0.0092	0.042	0.0041
		B	0.47	0.28	0.63	0.011	0.021	0.0016	0.0092	0.050	0.0057

* Ingot position; T: top, M: middle, B: bottom.

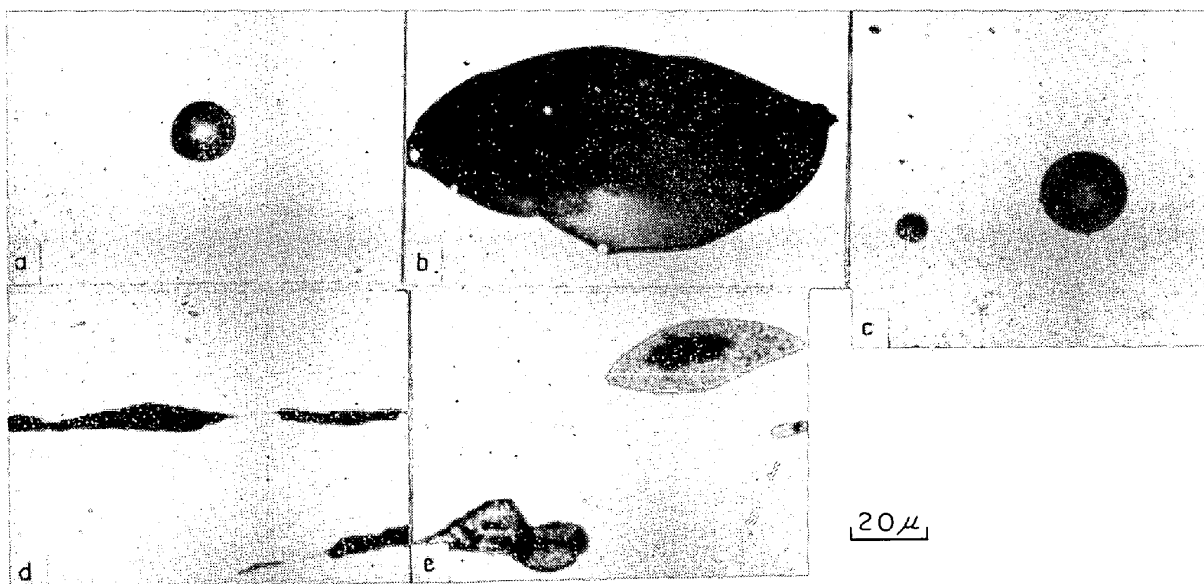


- (a) Sampled from molten steel in furnace: glassy silicate (Mn-Si-Al-O), see Photo 6 (a).
 (b) Sampled from molten steel in mold: cristobalite in glassy matrix (Mn-Si-Al-O), see Photo 6 (b).
 (c) Sampled from ingot: glassy silicate (Mn-Si-Al-O).
 (d) Sampled from forged bar*: silicate (A₁ type, Mn-Si-Al-O), see Photo 6 (c).
 (e) Sampled from forged bar: sulfide (A₂ type, MnS), see Photo 6 (d).

* Square contamination is due to the electron beam scanning of EPMA.

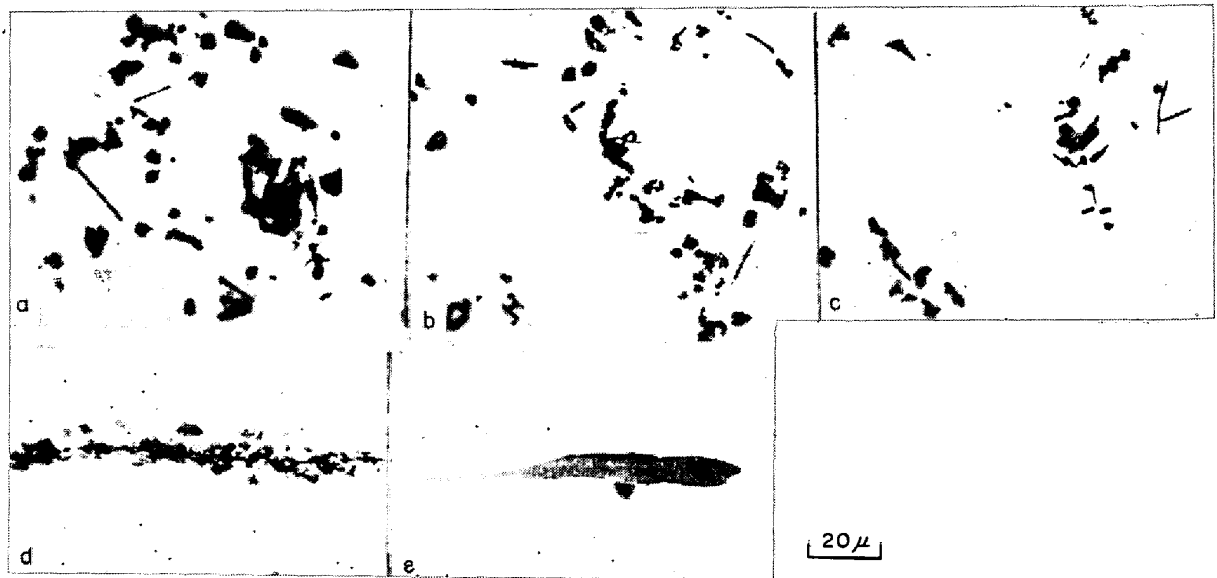
Photo. 1. Micrographs of non-metallic inclusions in sample "S".

Inclusion (wt%)		Cleanliness (%)			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Type A	Type B	Type C	Total
0.0010	0.0008	0.046	0	0	0.046
0.0012	0.0005	0.067	0	0	0.067
0.0014	0.0002	0.071	0	0	0.071
0.0008	0.0011	0.038	0	0.017	0.065
0.0009	0.0007	0.063	0	0.004	0.067
0.0003	0.0004	0.046	0	0.004	0.050
0.0005	0.0037	0.058	0	0.008	0.066
0.0006	0.0033	0.063	0	0	0.063
0.0005	0.0031	0.063	0	0.004	0.067
0.0004	0.0130	0.046	0	0.021	0.067
0.0003	0.0132	0.096	0	0.025	0.121
0.0004	0.0137	0.063	0	0.017	0.080
0.0004	0.0092	0.038	0	0.017	0.055
0.0002	0.0075	0.083	0.004	0.038	0.125
0.0001	0.0081	0.063	0	0.025	0.088
0.0005	0.0102	0.108	0	0.021	0.129
0.0019	0.0128	0.088	0	0.013	0.101
0.0002	0.0117	0.096	0	0.029	0.125
0.0001	0.0132	0.046	0	0.050	0.096
0.0002	0.0155	0.025	0	0.075	0.100
0.0002	0.0150	0.008	0	0.075	0.083
0.0001	0.0130	0.096	0	0.008	0.104
0.0001	0.0145	0.046	0	0.029	0.075
0.0002	0.0137	0.071	0	0.017	0.088



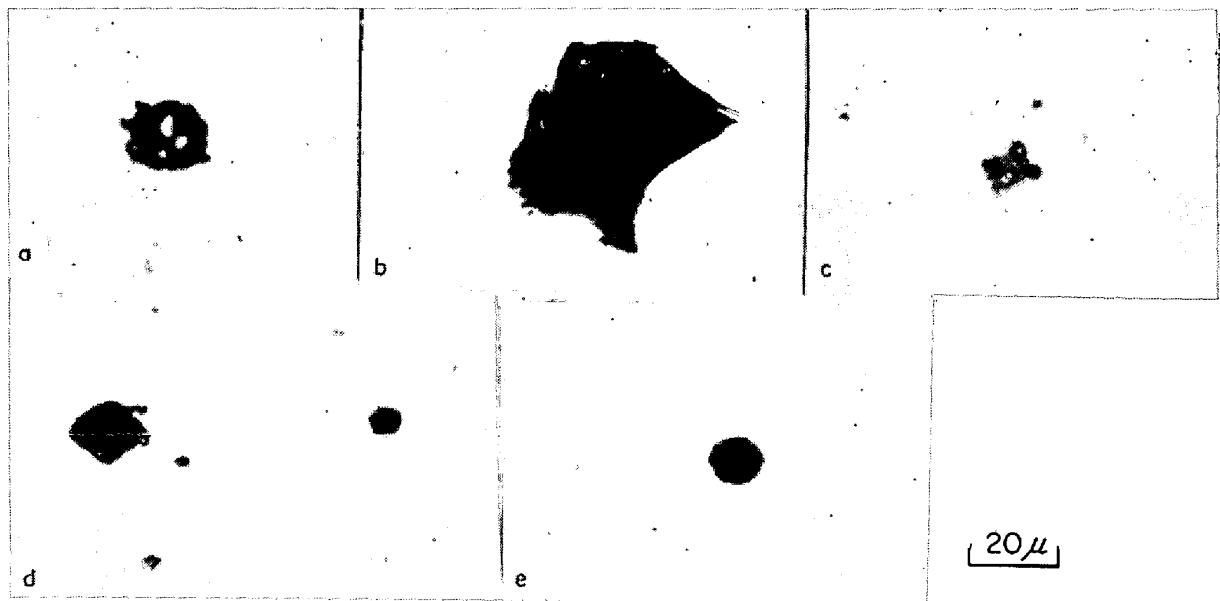
- (a) Sampled from molten steel in furnace : glassy silicate (Mn-Ca-Si-Al-O), see Photo 7 (a).
 (b) Sampled from molten steel in mold : tridimite in glassy matrix (Mn-Si-O), see Photo 7 (b).
 (c) Sampled from ingot : glassy silicate (Mn-Si-Al-Ca-O).
 (d) Sampled from forged bar : silicate (A₁ type, Mn-Ca-Si-Al-O), see Photo 7 (c).
 (e) Sampled from forged bar : sulfide (C type, Mn-Ca-S), see Fig. 7 (d).

Photo. 2. Micrographs of non-metallic inclusions in sample "C".



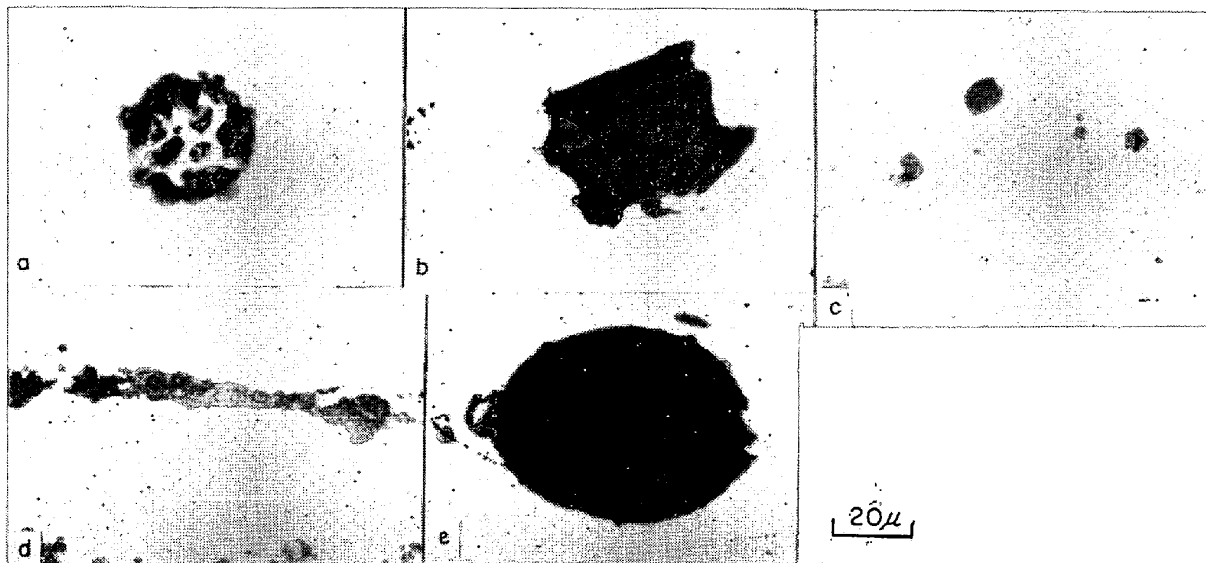
- (a) Sampled from molten steel in furnace : alumina cluster
- (b) Sampled from molten steel in mold : alumina cluster, see Photo 8 (a).
- (c) Sampled from ingot : alumina cluster.
- (d) Sampled from forged bar : alumina (B type, Al_2O_3), see Photo 8 (b).
- (e) Sampled from forged bar : sulfide (A_2 type, MnS) and alumina, see Photo 8 (c).

Photo. 3. Micrographs of non-metallic inclusion in sample "A".



- (a) Sampled from molten steel in furnace : aluminate (Al-Ca-O) and calcium sulfide, see Photo. 9 (a).
- (b) Sampled from molten steel in mold : aluminate (Al-Ca-O) and silicate (Al-Ca-Si-O), see Photo. 9 (b).
- (c) Sampled from ingot : aluminate (Al-Ca-O) and calcium sulfide.
- (d) Sampled from forged bar : aluminate C type (Al-Ca-O) and calcium sulfide.
- (e) Sampled from forged bar : complex sulfide-oxide (C type Ca-Mn-Al-O-S), see Photo. 9 (c).

Photo. 4. Micrographs of non-metallic inclusions in sample "CA-40".



- (a) Sampled from molten steel in furnace : aluminate (Al-Ca-O) and calcium sulfide, see Photo. 10 (a).
 (b) Sampled from molten steel in mold : corundum and aluminate (Al-Ca-O), see Photo. 10 (b).
 (c) Sampled from ingot : aluminate (Al-Ca-O) and calcium sulfide.
 (d) Sampled from forged bar : alumina (B type, Al_2O_3) and aluminate (Al-Ca-O), see Photo. 10 (c).
 (e) Sampled from forged bar : complex sulfide (C type, Mn-Ca-Si-Al-S-O), see Photo. 10 (d).

Photo. 5. Micrographs of non-metallic inclusions in sample mark "CA-02".

であり、Al 脱酸では Al_2O_3 クラスタを生じており、Ca による脱酸では CaO 分を含有することがわかる。また硫化物介在物は Al の高いものでは CaS あるいは複合型介在物が多いという特徴を認めることができた。

3.2 脱酸過程および鍛伸中の介在物の変化

複合脱酸の効果を知るために Photo. 1~5 に示した代表的介在物の形状・組成を検討して次の事実を認めた。

脱酸直後に得られた介在物に比較的小型のものが多く、また組成は鑄型内介在物を除きほとんど変化の少ないことがわかる。これに反し鑄型内採取試料中の介在物は A 試料を除き、炉内介在物にも鍛伸材中にも認められない介在物が存在する。すなわち比較的大型であり、組成も極端に異なつたものが多い。また形状、析出物の形なども多岐にわたるが組成的には類似のものであつた。この点については次節で考察する。

鍛伸中の非金属介在物の形態の変化は、アルミナ分の多いものほど変形をうけておらず、今回の調査の範囲では、Fe-Si 脱酸の S 試料と Ca-Si 脱酸の C 試料で延ばされた A 系の酸化物介在物が認められた。

硫化物については Ca を含んでいるものはあまり伸びていない点の特徴である。

介在物の調査結果を一覧表として Table 4 に示す。

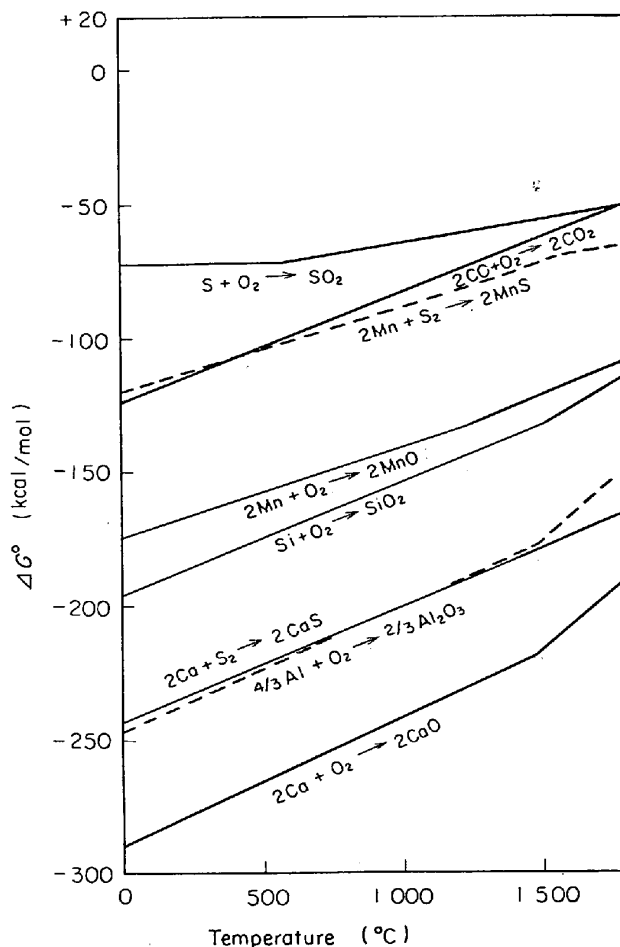
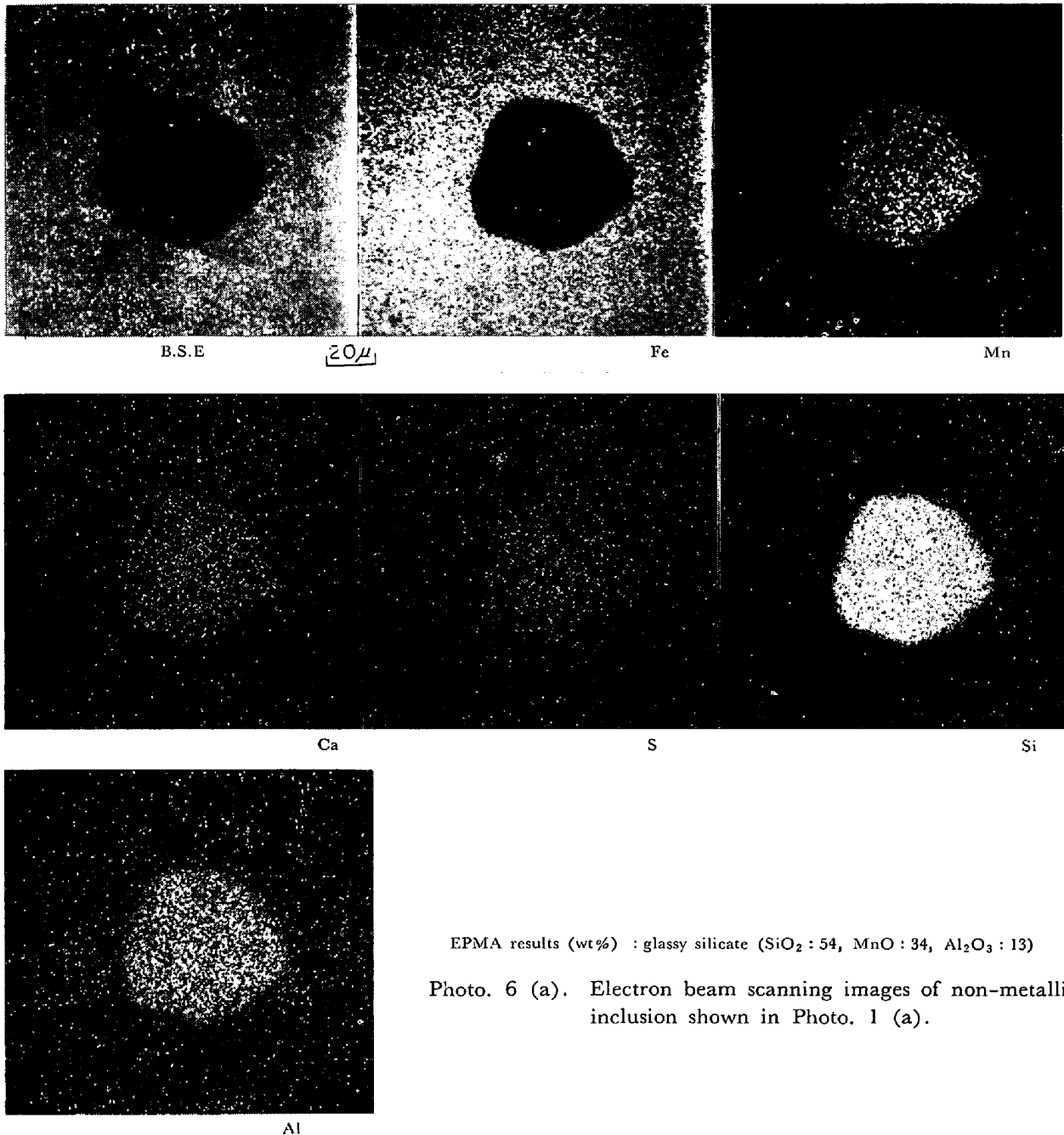


Fig. 1. Standard free energy of formation as a function of temperature⁽⁹⁾⁷⁾.



EPMA results (wt%) : glassy silicate (SiO_2 : 54, MnO : 34, Al_2O_3 : 13)

Photo. 6 (a). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 1 (a).

4. 考 察

4.1 脱酸条件と生成する非金属介在物組成

今回の実験結果は Table 4 で明らかなように、脱酸剤として Al, Ca, Si, Mn を考えた場合、Al 脱酸の程度に応じて酸化物介在物は純粋な Al_2O_3 から CaO を含むアルミネート、次いで Al_2O_3 と CaO とに SiO_2 が固溶したものになるが、Mn は Al, Ca を用いた脱酸の場合にほとんど酸化物として生じてこない。

一方、硫化物介在物は十分な Al と Ca とが存在した場合には CaS を生じ、Al が少なくなるにつれて、云い

換えれば Ca が酸化物として形成される条件では Mn が S と結合してくる。Al 単独脱酸では MnS のみが存在している。

実験事実を総括した結果 S45C を基本とした鋼の場合、非金属介在物を生成する脱酸剤の効果の傾向は次のように表わした。

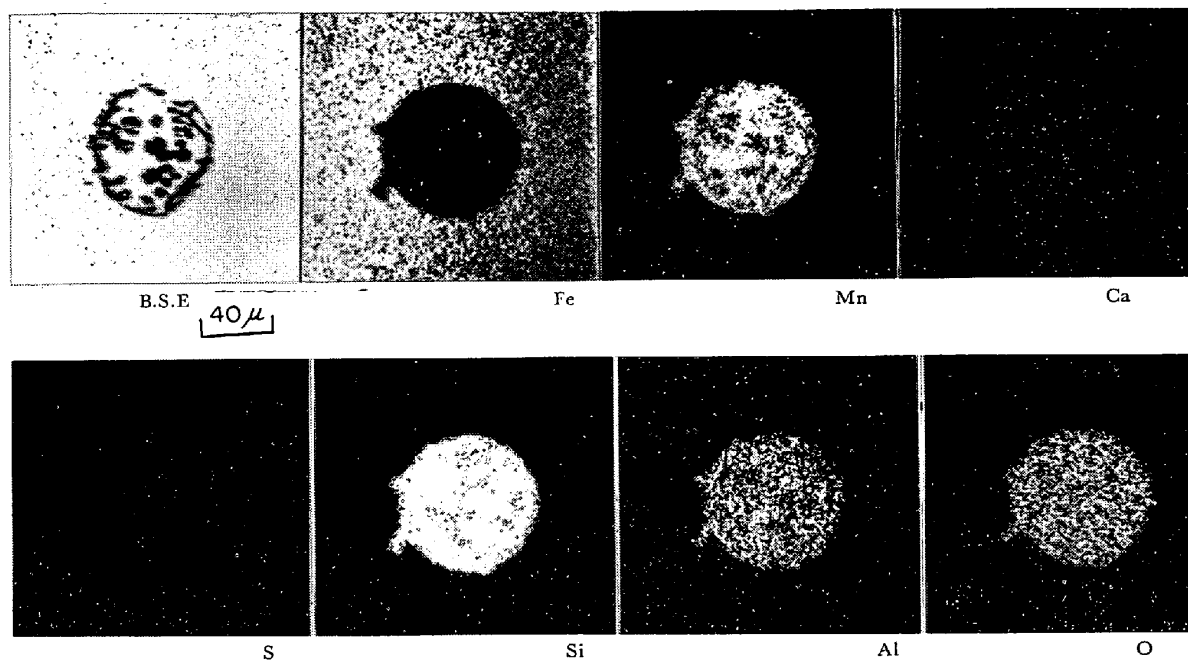
O との結合については $\text{Al} > \text{Ca} > \text{Si} > \text{Mn}$;

S との結合については $\text{Ca} > \text{Mn} > \text{Al}$;

Ca との結合については $\text{O} > \text{S}$;

Mn との結合については $\text{S} > \text{O}$

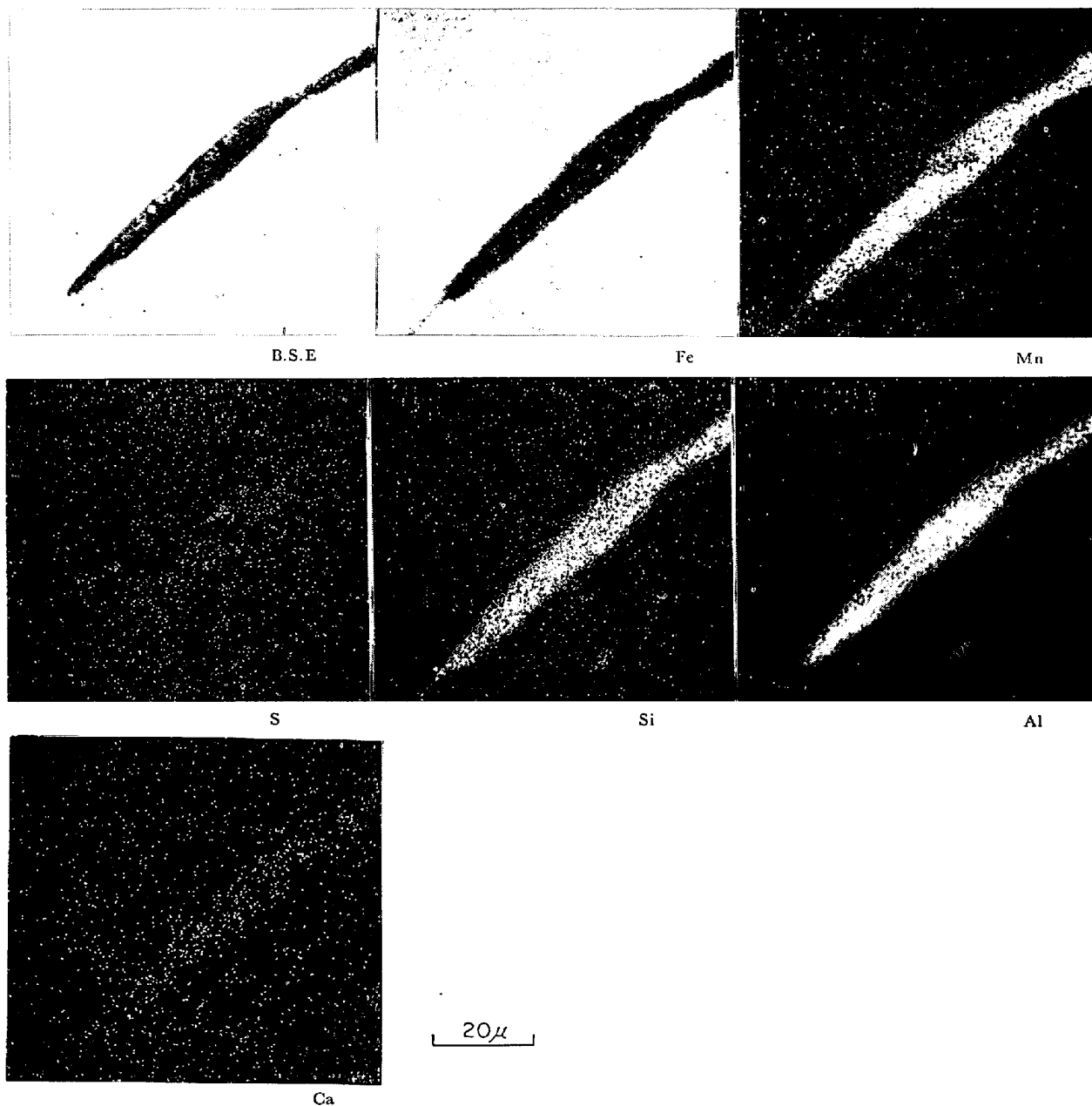
この関係が熱力学的に成立するか否かを検討するため



EPMA results (wt%) : Cristobalite (SiO₂ : 100) and glassy silicate matrix (MnO : 36, SiO₂ : 50, Al₂O₃ : 15)
 Photo. 6(b) Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 1(b).

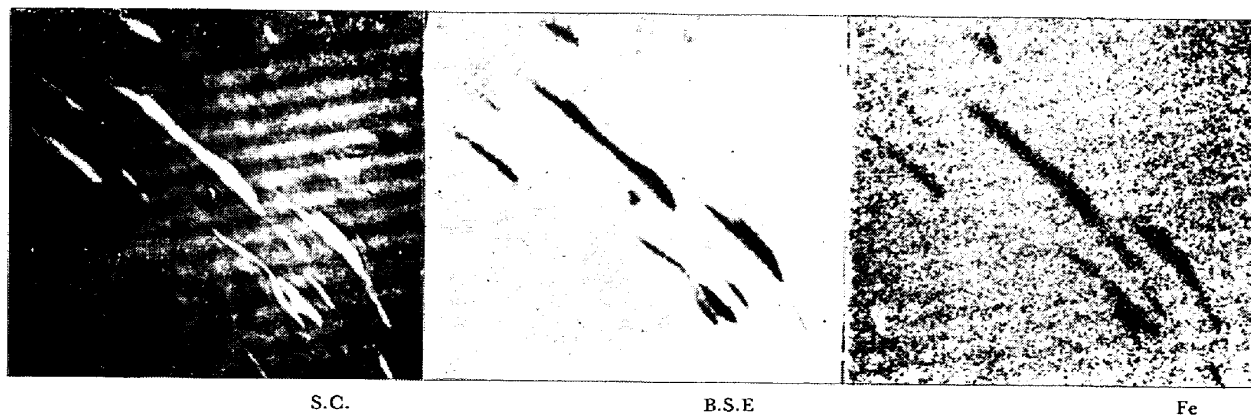
Table 4. Identification of non-metallic inclusions in molten steels in furnace and mold and in ingot and forged bar (EPMA results are shown in parenthesis, in wt%).

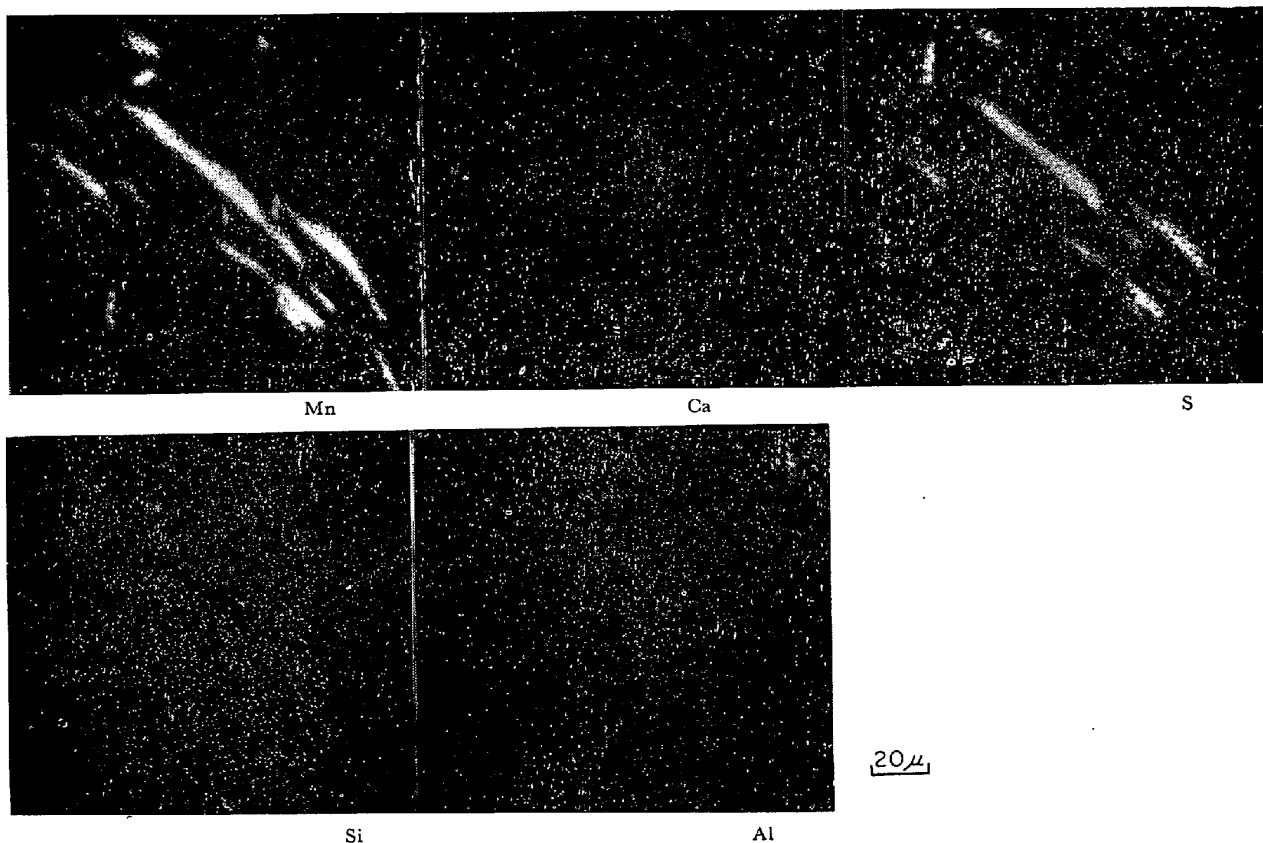
Mark	Deoxidizer (Amounts of Al and Ca, kg/t)	Primary inclusion sampled from molten steel in furnace	Inclusion sampled from molten steel in mold	Inclusion in ingot	Inclusion in forged bar	
		Reaction between oxygen in molten steel and deoxidizer	Reaction between increased oxygen and molten steel	Solidification of steel after equilibrium state	Oxide inclusion (Type of inclusion)	Sulfide inclusion (Type of inclusion)
S	Fe-Si (Al : 0) (Ca : 0)	Glassy silicate (SiO ₂ :54, MnO:34, Al ₂ O ₃ :13)	Cristobalite in glassy silicate matrix (SiO ₂ 100 + (SiO ₂ :50, Mn:36, Al ₂ O ₃ :15))	Glassy silicate	A ₁ type glassy silicate (SiO ₂ :51, MnO:33, Al ₂ O ₃ :16)	A ₂ type sulfide (MnS:100)
C	Ca-Si (Al:0) (Ca:1.0)	Glassy silicate (SiO ₂ :38, Al ₂ O ₃ :29, CaO:31, MnO:0.5, S:2.0)	Tridimite in glassy matrix (SiO ₂ 100) + (MnO:55, SiO ₂ :41, FeO:2.0)	Glassy silicate	A ₁ type glassy silicate (SiO ₂ :46, Al ₂ O ₃ :24, CaO:15, MnO:12)	C type sulfide (MnS:97, CaS:2.8)
A	Al (Al:0.3) (Ca:0)	Alumina cluster (Al ₂ O ₃ :100)	Alumina cluster (Al ₂ O ₃ :100)	Alumina cluster (Al ₂ O ₃ :100)	B type alumina (Al ₂ O ₃ :100)	A ₂ type sulfide (MnS:100)
CA-40	Ca-Si+Al (Al:0.4) (Ca:1.0)	Aluminate + sulfide (Al ₂ O ₃ :92, CaO:9) + (CaS:100)	Aluminate + silicate (Al ₂ O ₃ :90, CaO:10) + (CaO:51, Al ₂ O ₃ :44, SiO ₂ :2.1)	Aluminate + sulfide (CaS)	C type aluminate + sulfide (Al ₂ O ₃ :91, CaO:9) (CaS:100)	C type complex oxide-sulfide (CaO:50, Al ₂ O ₃ :45, MnO:1.5, S:1.5)
CA-02	Ca-Al(B) + Ca-Si (Al:0.2) (Ca:1.0)	Aluminate + sulfide (Al ₂ O ₃ :43, CaO:55) + (CaS:100)	Corundum + aluminate (Al ₂ O ₃ :100) (Al ₂ O ₃ :90, CaO:9)	Aluminate + sulfide (CaS)	B type aluminate (Al ₂ O ₃ :100) + (Al ₂ O ₃ :90, CaO:10)	C type complex sulfide-oxide (Al ₂ O ₃ :59, CaO:34, SiO ₂ :4.5, MnO:0.8, S:1.5)



EPMA results (wt%) : Silicate (MnO : 33, SiO₂ : 51, Al₂O₃ : 16)

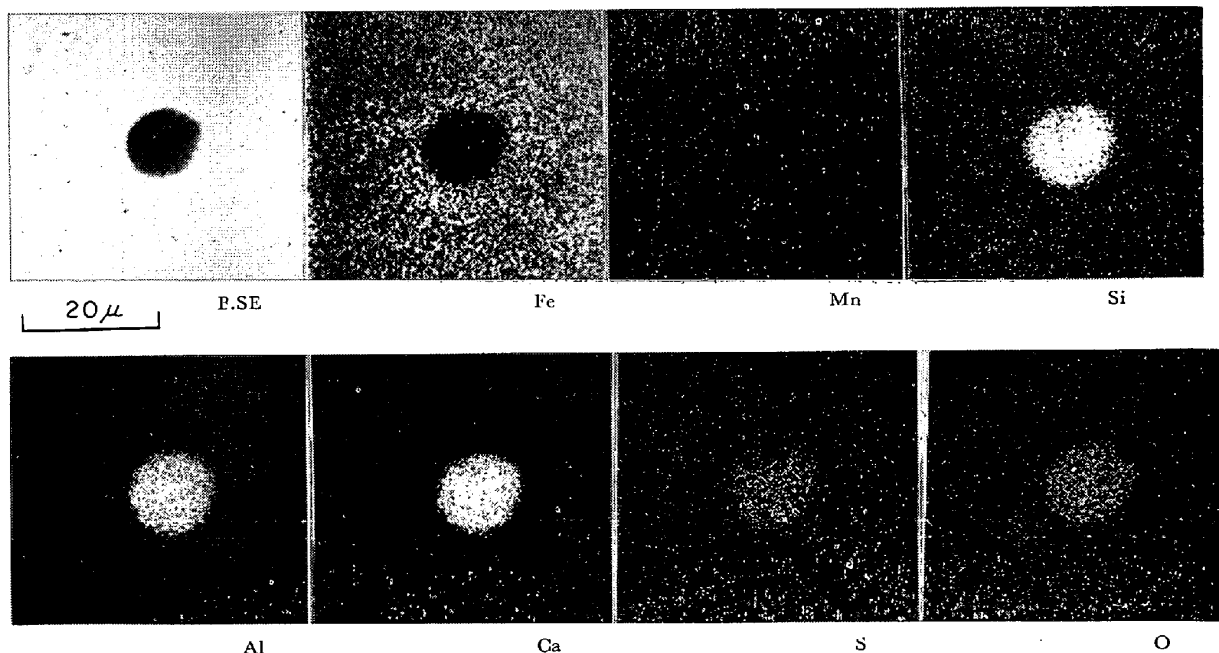
Photo. 6(c) Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 1(d).





EPMA results (wt%) : Sulfide (MnS : 100)

Photo. 6(d). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion in Photo. 1(c).



EPMA results (wt%) : glassy silicate (MnO : 0.5, CaO : 31, : SiO₂ : 38, Al₂O₃ : 29, S : 2.0)

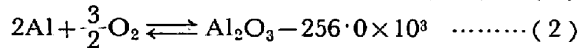
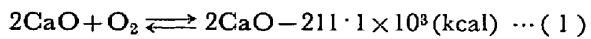
Photo. 7(a). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion in Photo. 2(a).

に GIBBS の生成自由エネルギー (ΔG) を考えてみた。
 Fig. 1 は RICHARDSON らによる酸化物および硫化物生成の ΔG と温度の関係を示すグラフである⁶⁾⁷⁾。この図を見ると上述した脱酸効果の傾向をそのまま受け入れる

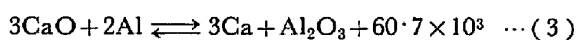
ことはむずかしい。そこで、今回の実験で生成した非金属介在物の組成はどのような条件で成立するのかを考察して見よう。

いま考えるべき反応の化学方程式とそのときの ΔG を

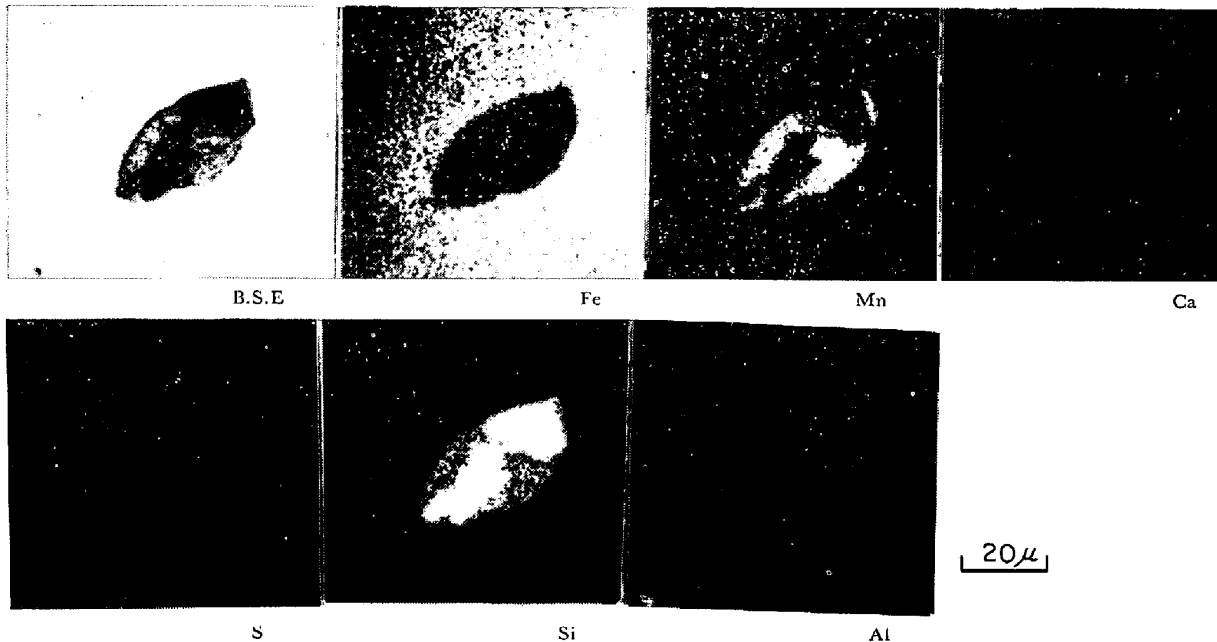
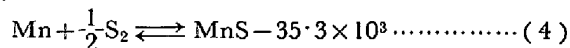
1600°Cにおいて算出してみた。4G の値はKUBASCHE-
WSKI⁹⁾の値を用いた。



(1)式と(2)式より

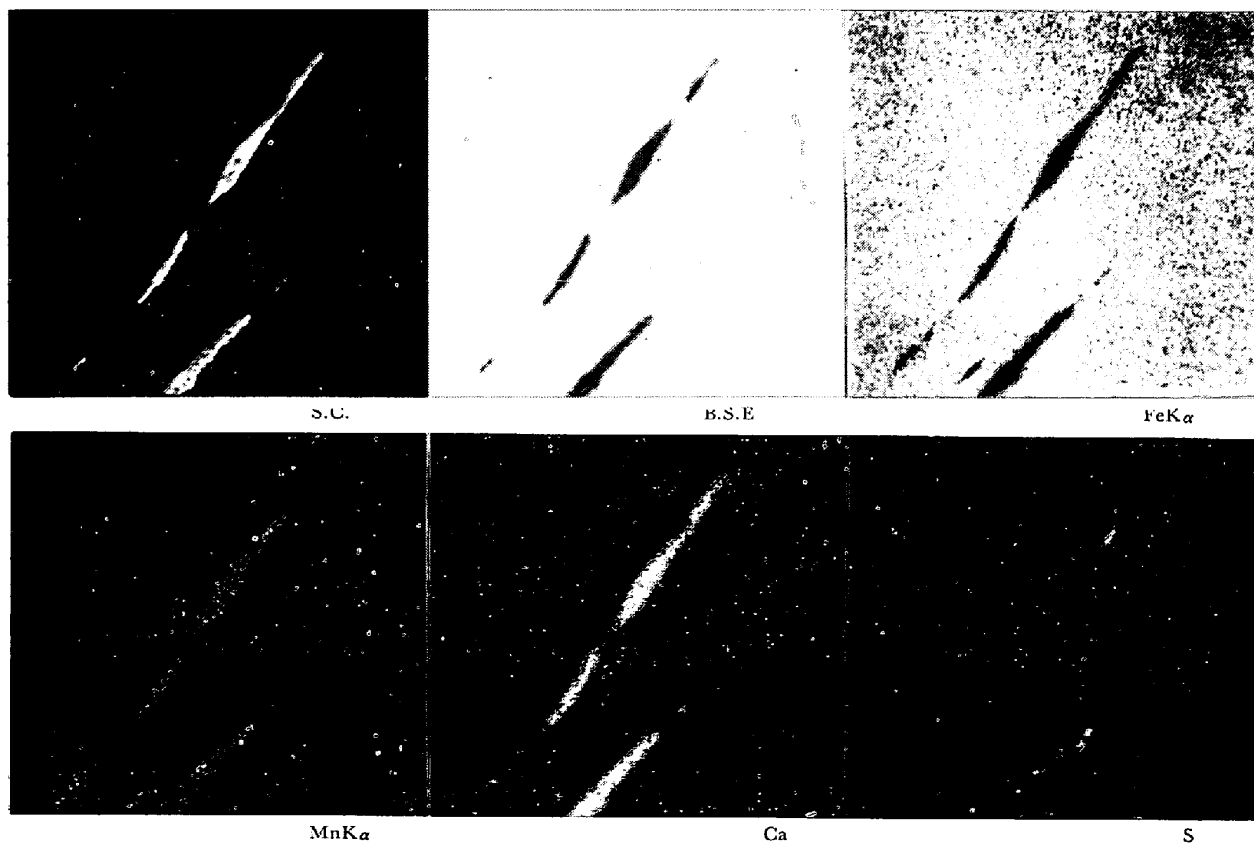


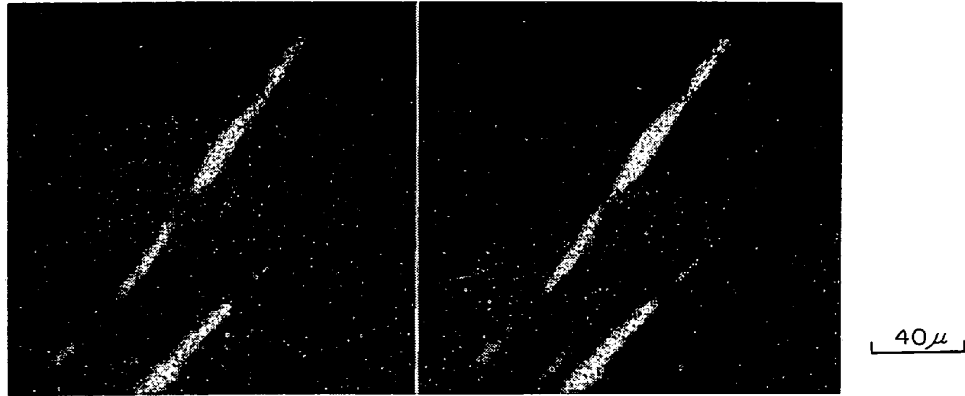
また,



EPMA results (wt%) : Tridimite (SiO₂ : 100) and glassy matrix (FeO : 2.0, MnO : 55, SiO₂ : 41)

Photo. 7(b). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion in Photo. 2(b).



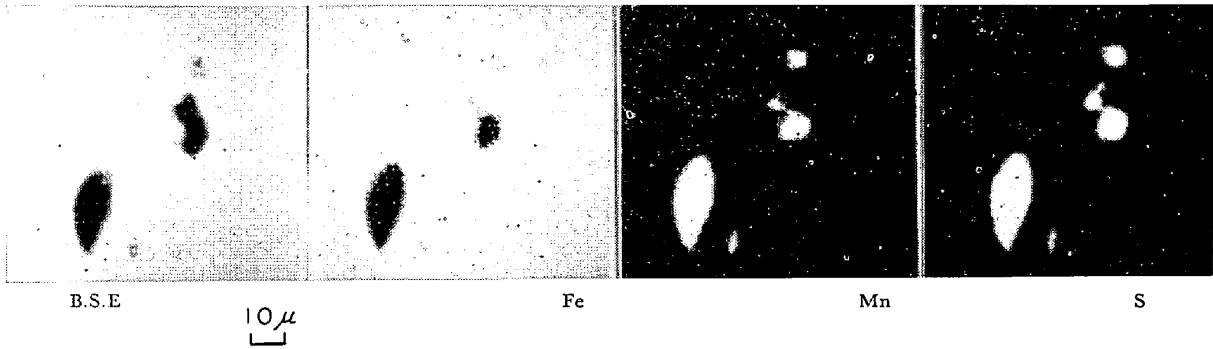


Si

Al

EPMA results (wt%) : Silicate (MnO : 12, CaO : 15, SiO₂ : 46, Al₂O₃ : 24)

Photo. 7(c). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 2(d).



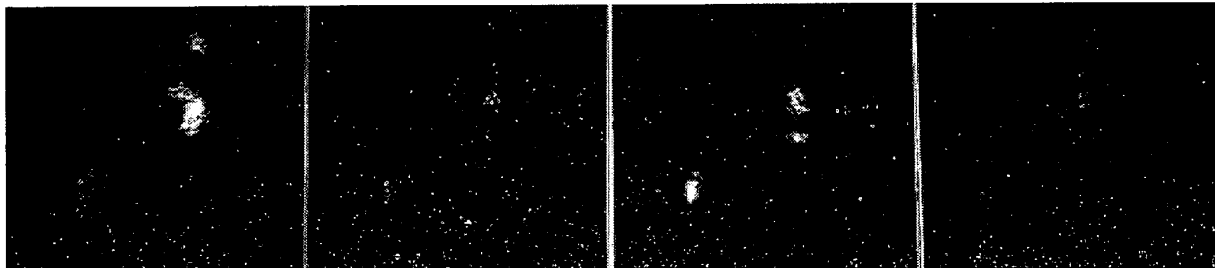
B.S.E

Fe

Mn

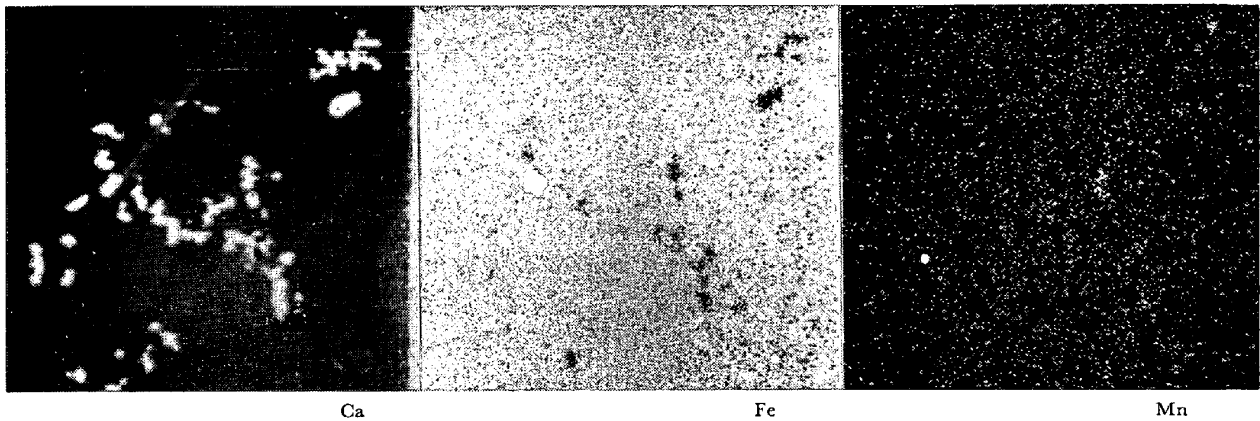
S

10μ



EPMA results (wt%) : Sulfide (MnS : 97, CaS : 2.8)

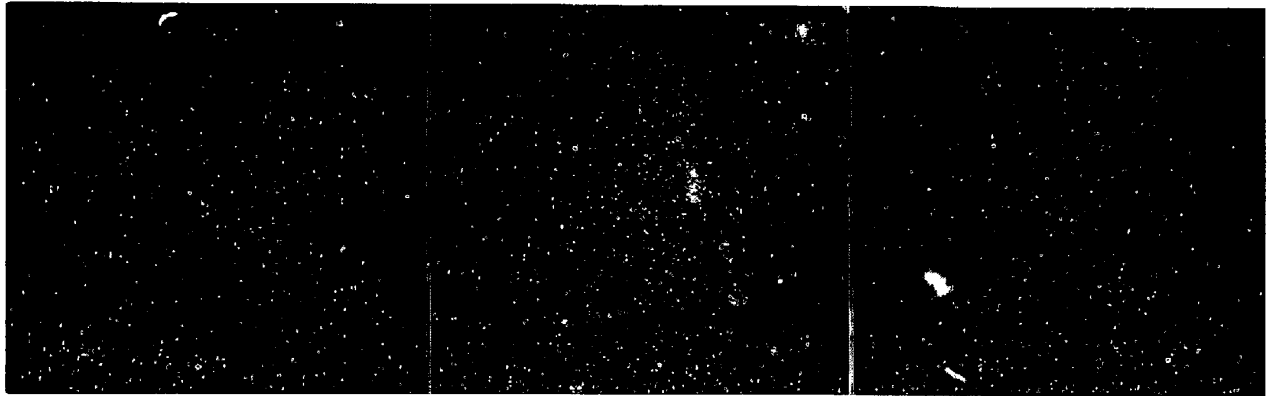
Photo. 7(d). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 2(e).



Ca

Fe

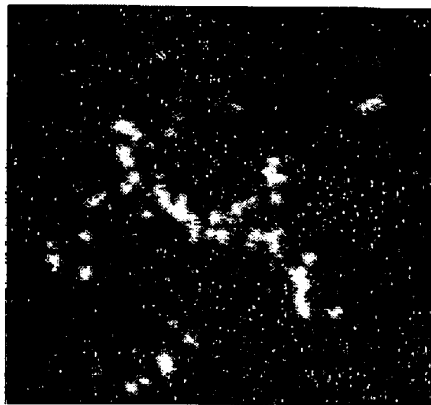
Mn



Ca

S

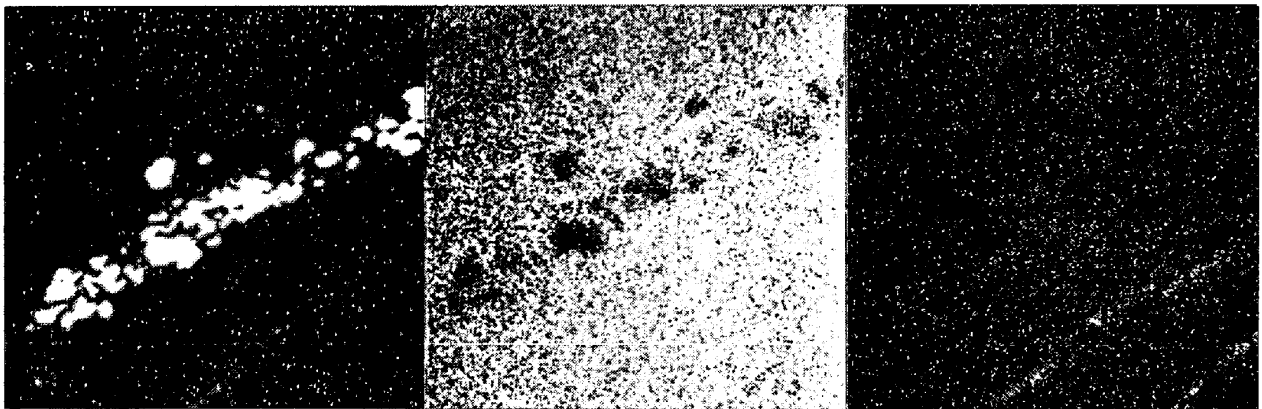
Si



Al

EPMA results (wt%) : Alumina (Al₂O₃ : 100)

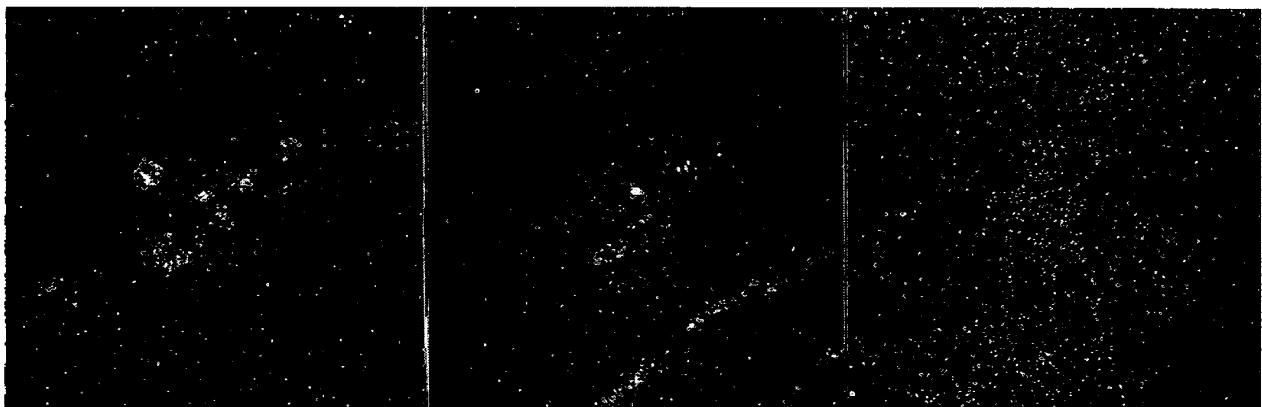
Photo. 8(a). Electron beam scanning images of non-metallic inclusions shown in Photo. 3(b).



S.C.

Fe

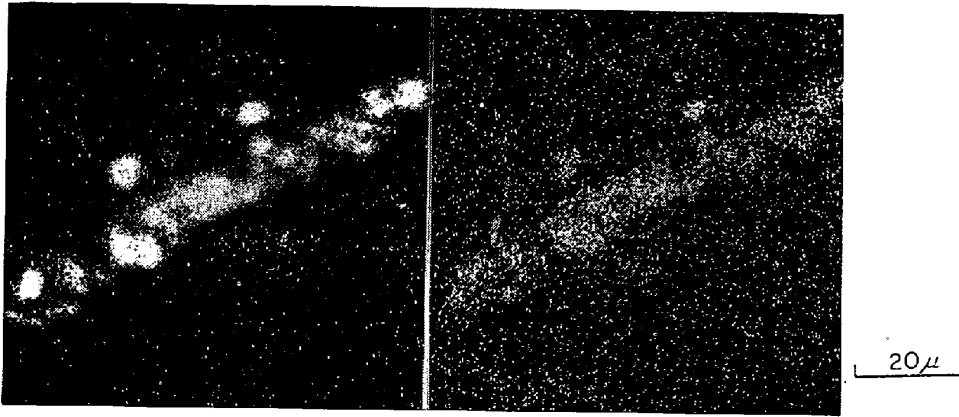
Mn



Ca

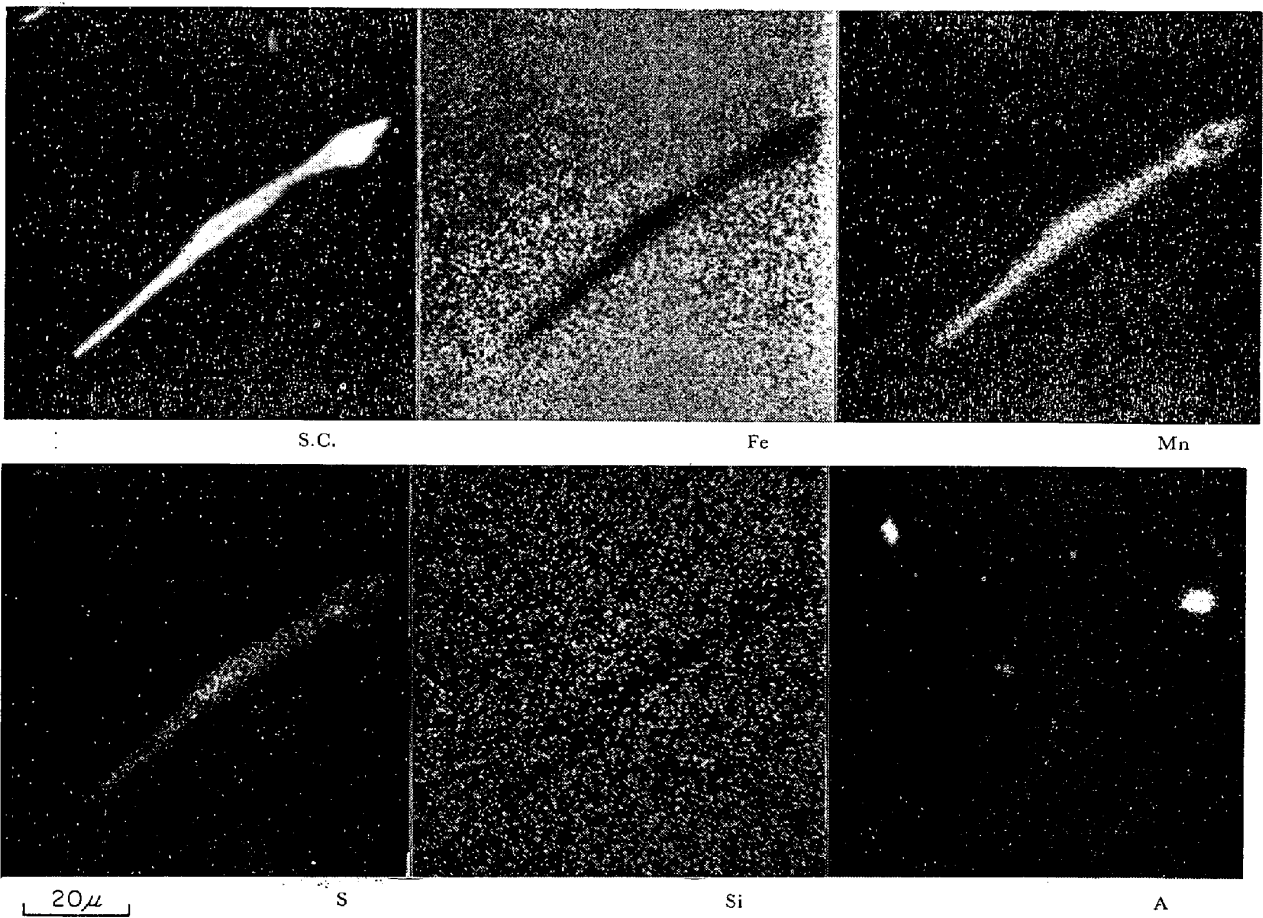
S

Si



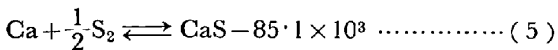
Al
EPMA results (wt%) : Alumina (Al₂O₃ : 100)

Photo. 8(b). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 3(d).

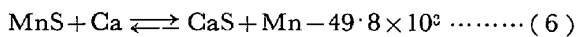


EPMA results (wt%) : Sulfide (MnS : 100)

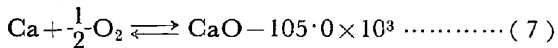
Photo. 8(c). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 3(e).



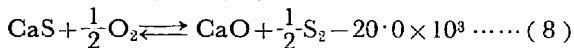
したがって(4)式と(5)式より



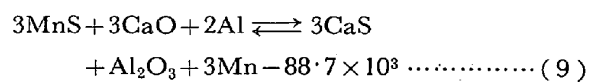
また(1)式より



であるから(7)式と(5)式より



また(3)式と(6)式より



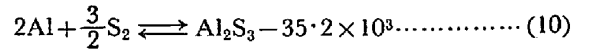
したがって(9)式より溶鋼中のOおよびSとの関係から、Al, Ca, Mnの共存下ではAl₂O₃とCaSとが生成することが証明される。

Alが十分には存在せぬ場合は(9)式の平衡は左にず

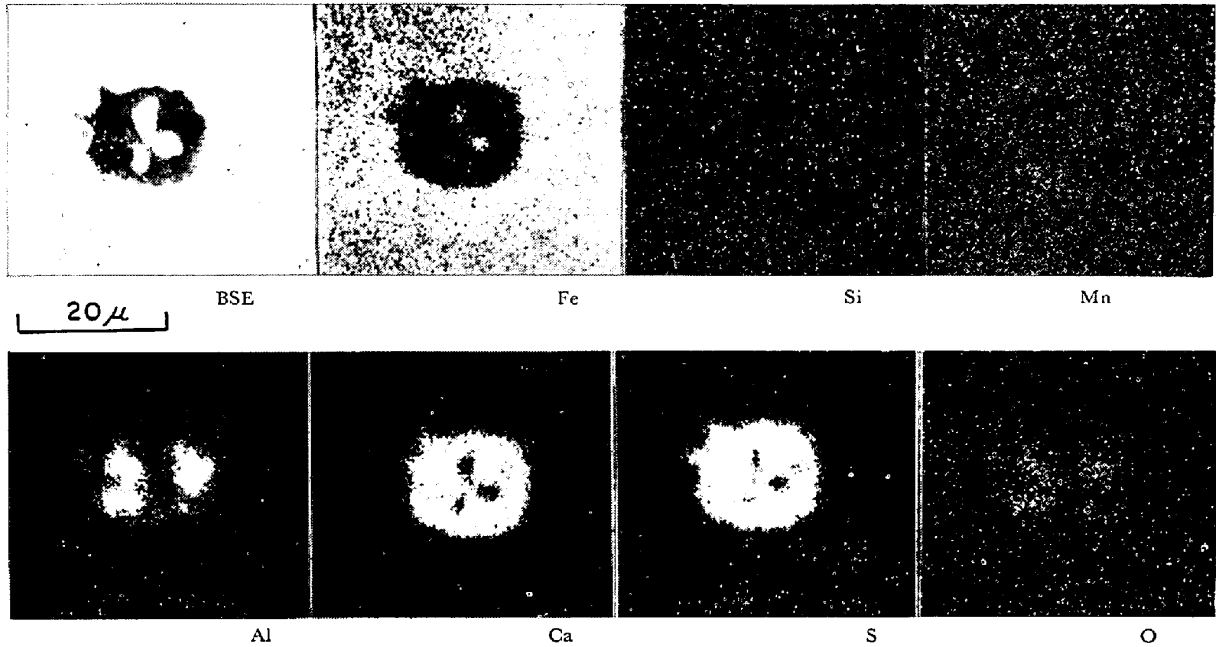
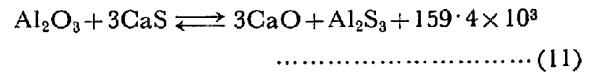
れて CaO と MnS とが生成し、溶鋼の系外で CaO と Al₂O₃ とが反応を起こすと考える。

本実験においては Al₂S₃ の存在は認められなかつた。これに関し若干考察してみよう。Al₂S₃ の ΔG_{1600°C} は沢村の算出した値を用いると -35.2 kcal/mol である

から

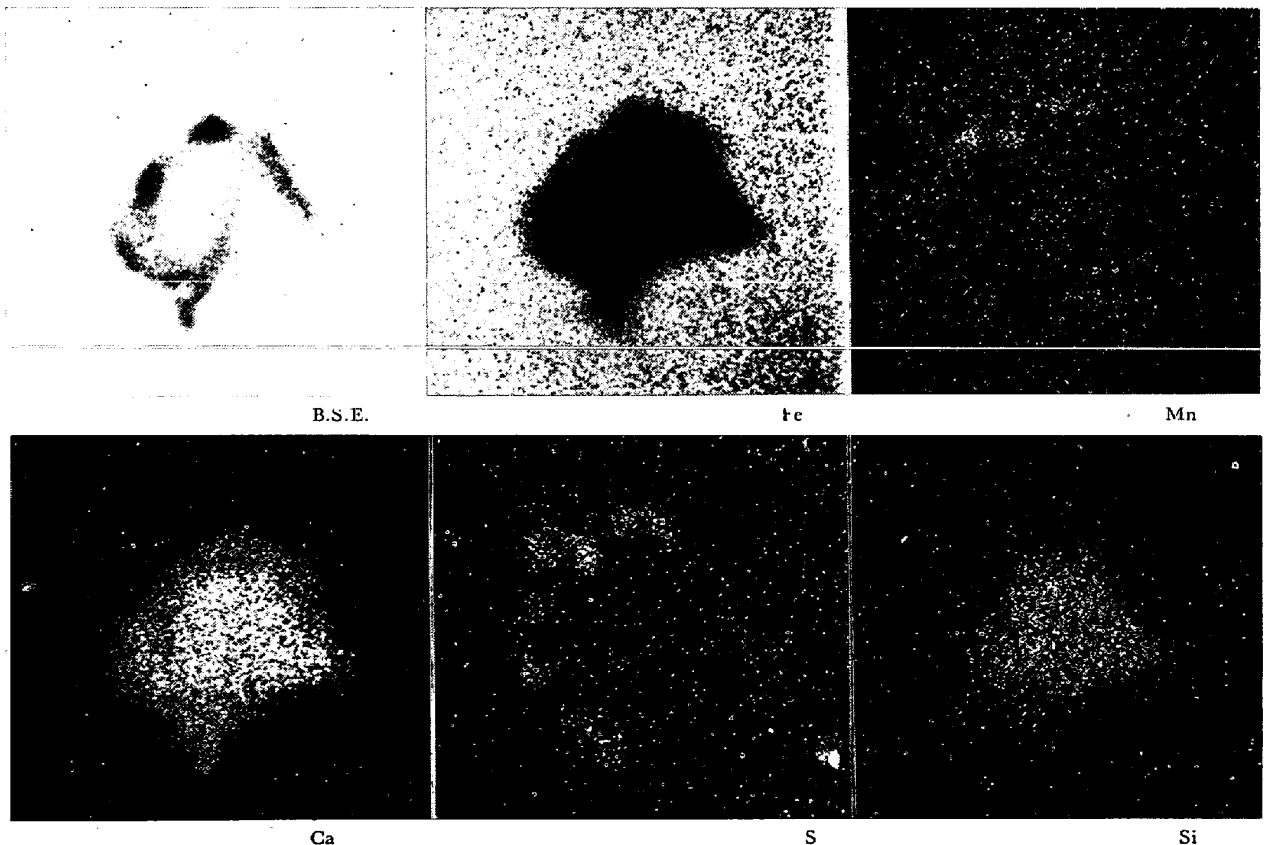


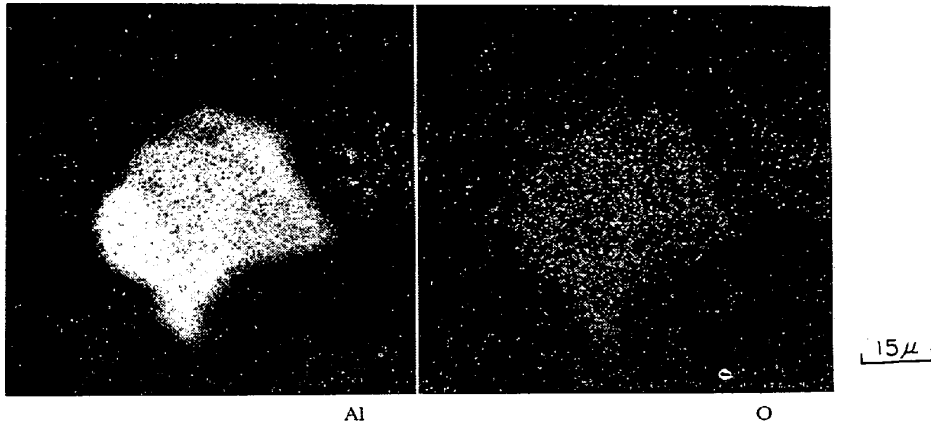
(10), (5), (21), (1) 式より



EPMA results (wt%) : Aluminate (Al₂O₃ : 92, CaO : 9) and Calcium sulfide (CaS : 100)

Photo. 9(a). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 4(a).





EPMA results (wt%) : Aluminate ($\text{Al}_2\text{O}_3 : 90, \text{CaO} : 10$) and Silicate ($\text{Al}_2\text{O}_3 : 44, \text{CaO} : 51, \text{SiO}_2 : 2 \cdot 1$)
 Photo. 9(b). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 4(b).

が得られ、熱力学的に見て Al_2S_3 が存在せぬことがわかる。

Si については S との相互関係は考慮する必要はない。したがって O との反応を考えると Al, Ca より弱く, Mn より強いことは Fig. 1 より明らかである。

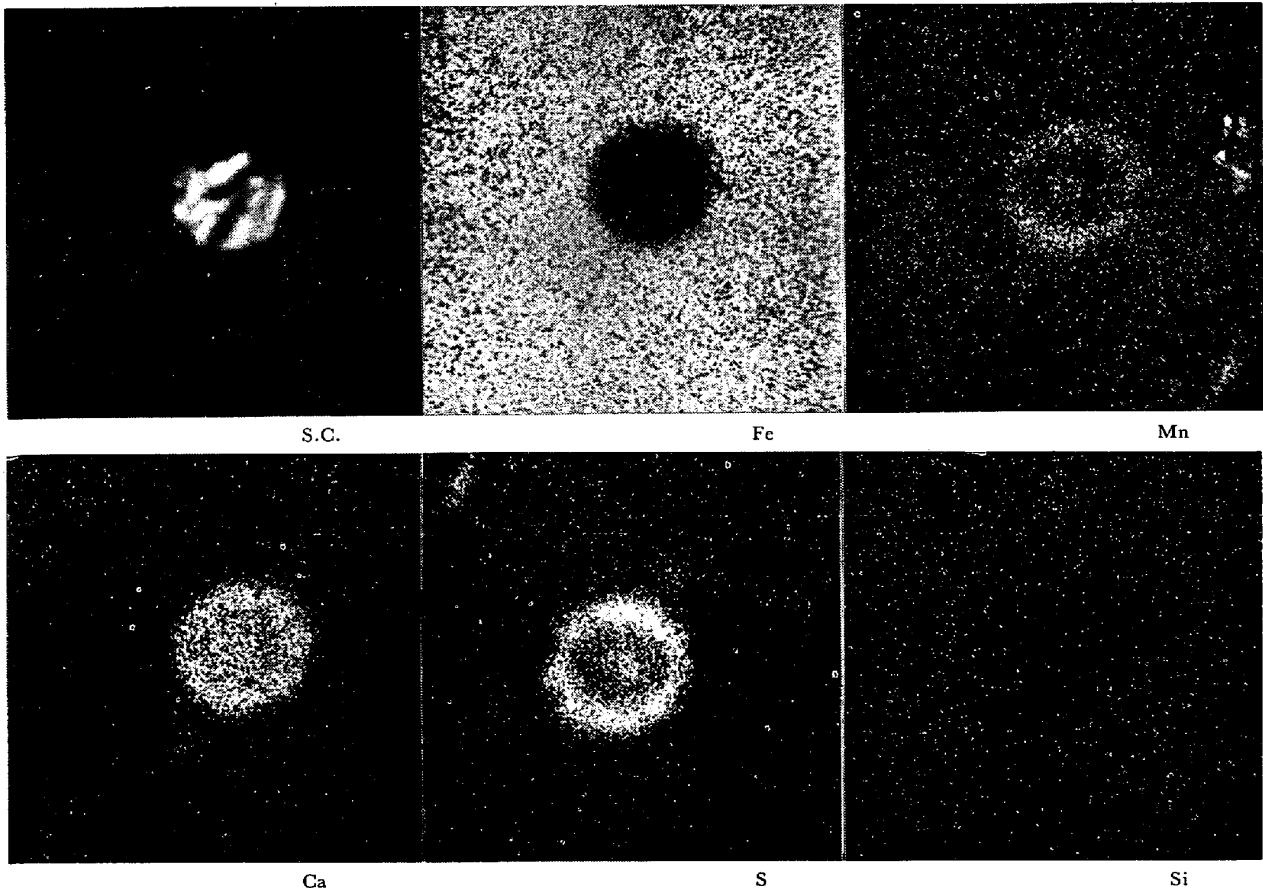
熱力学的考察より, O, S の存在下において前述の不等式で示した傾向が成立することがここに示された。

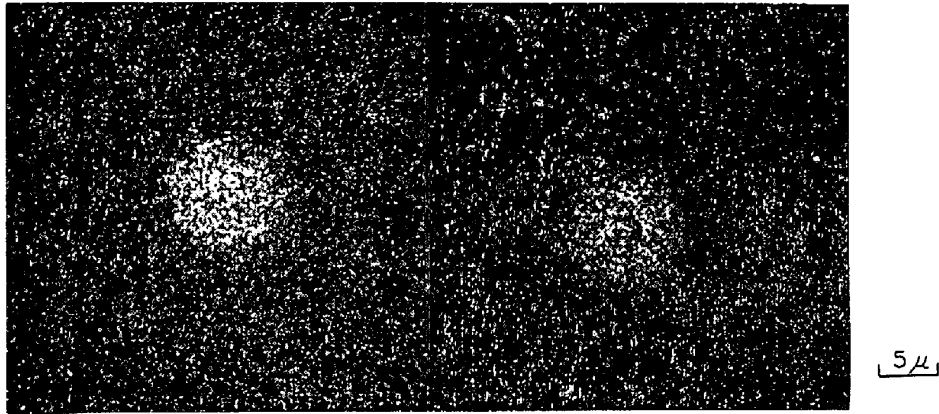
4.2 鑄型内介在物について

鑄込直後に鑄型内より吸上げた試料中の介在物は, Photo. 1~5 で明らかなように, Al 脱酸の場合を除き

大型であり組成も異なっている。この現象は次のように説明できる。

まず, 鑄込直後に鑄型内より採取したサンプル中には大型介在物が多いことは次のように考えることができる。すなわち, 注入時に空気酸化によつて酸素濃度が一時的に上昇し, Fig. 2 に示したごとく脱酸法にかかわらず酸素含量は高くなり, 生成した酸化物は大型のものも浴上分離する時間が十分でないため溶鋼中に残存している。しかしながら, 介在物の組成については大きさとは関係なくほぼ同一組成であることが確認された。組成

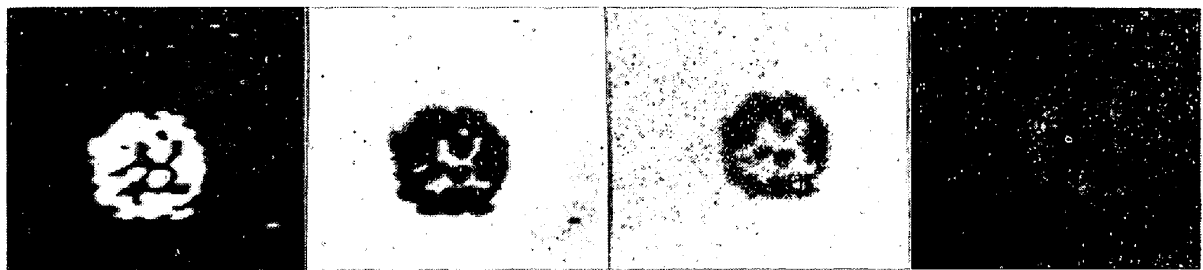




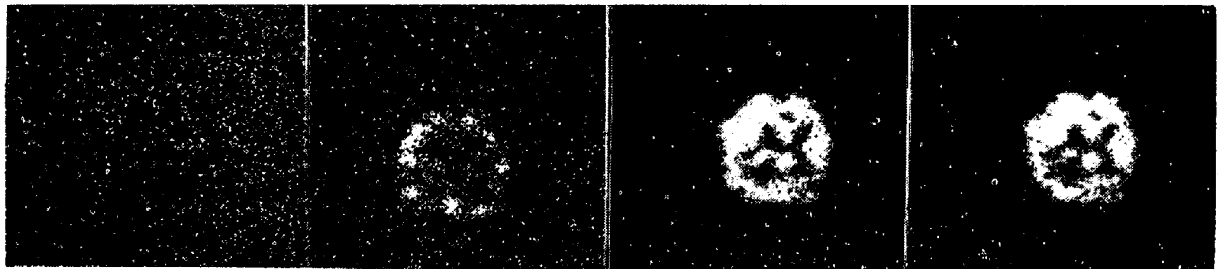
Al O

EPMA results (wt%) : Complex sulfide-oxide, (MnO : 1.5, CaO : 50, Al₂O₃ : 45, S : 1.5)

Photo. 9(c). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 4(e).



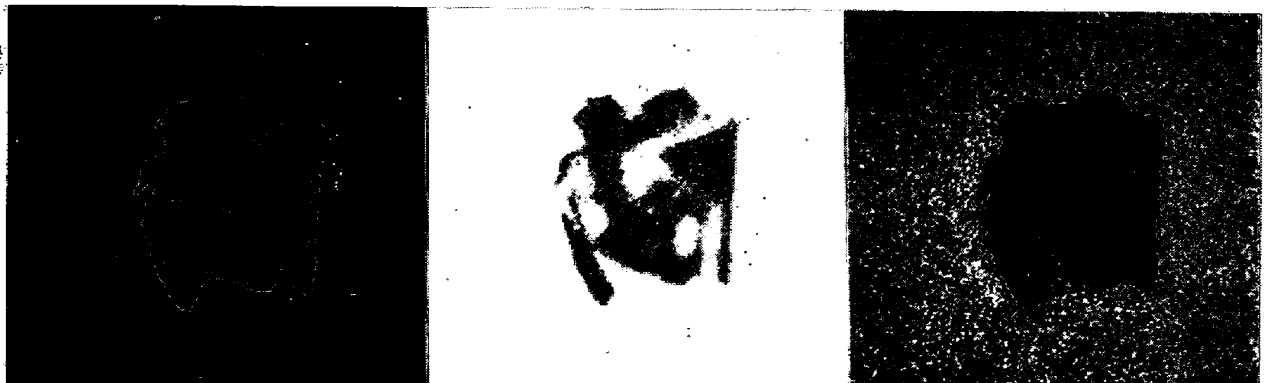
20μ SC BSE Fe Si



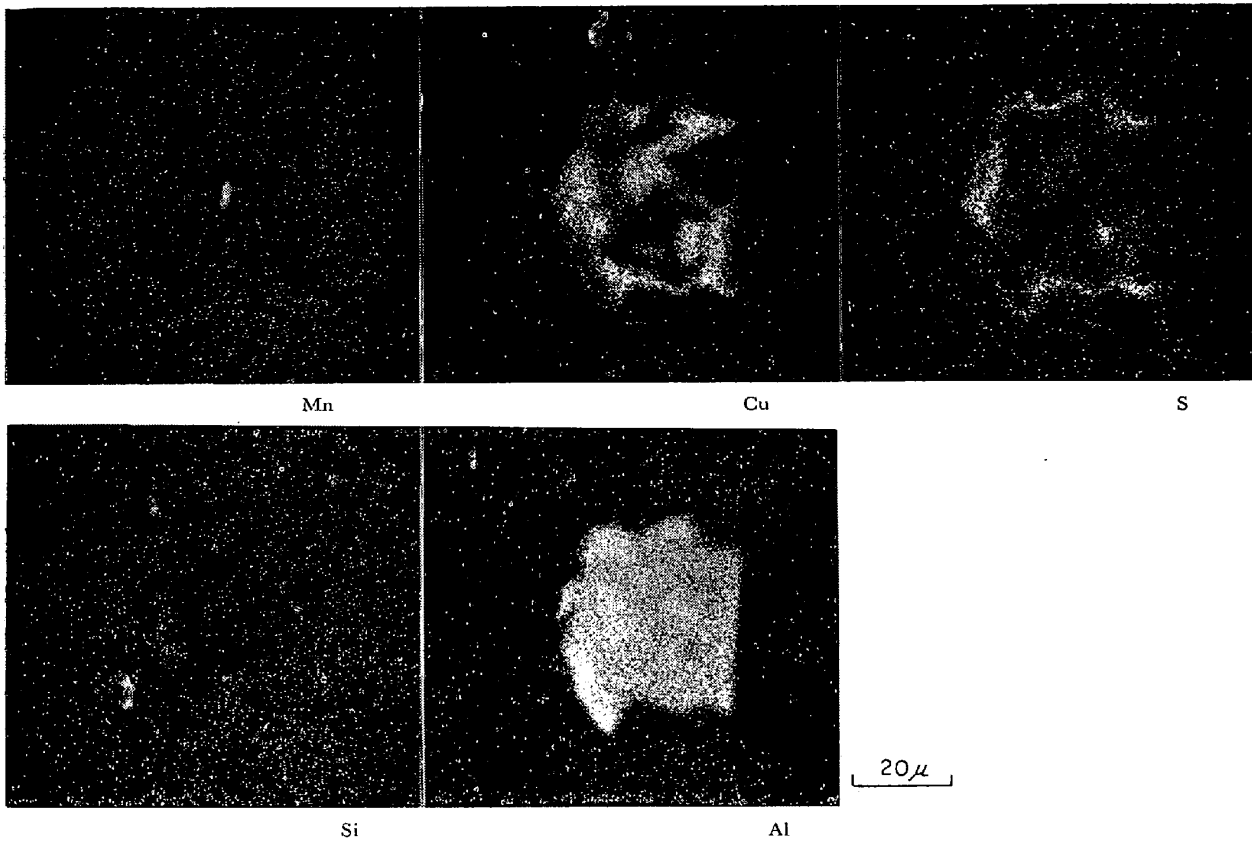
Mn Al Ca S

EPMA results (wt%) : Aluminate (Al₂O₃ : 43, CaO : 55) and Sulfide (CaS : 100)

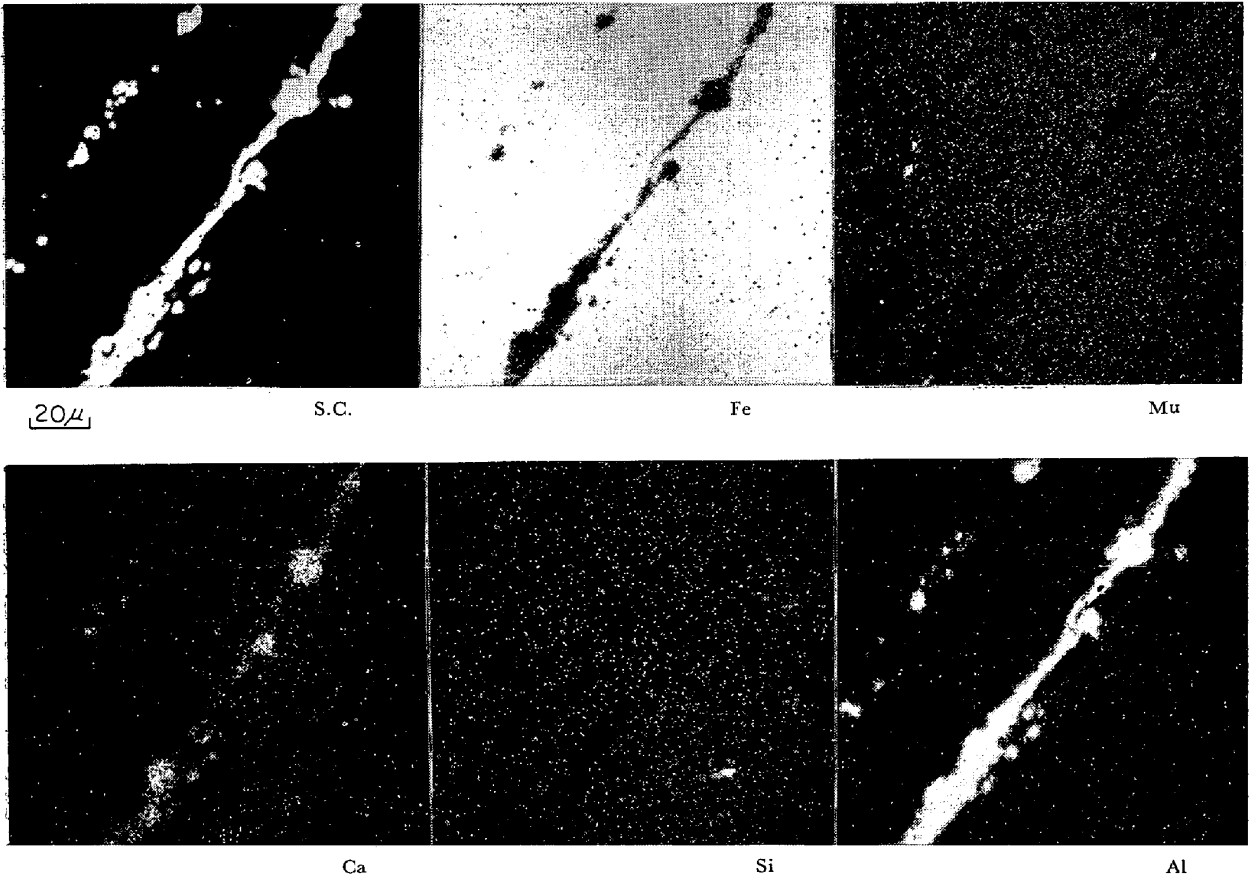
Photo. 10(a). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 5(a).



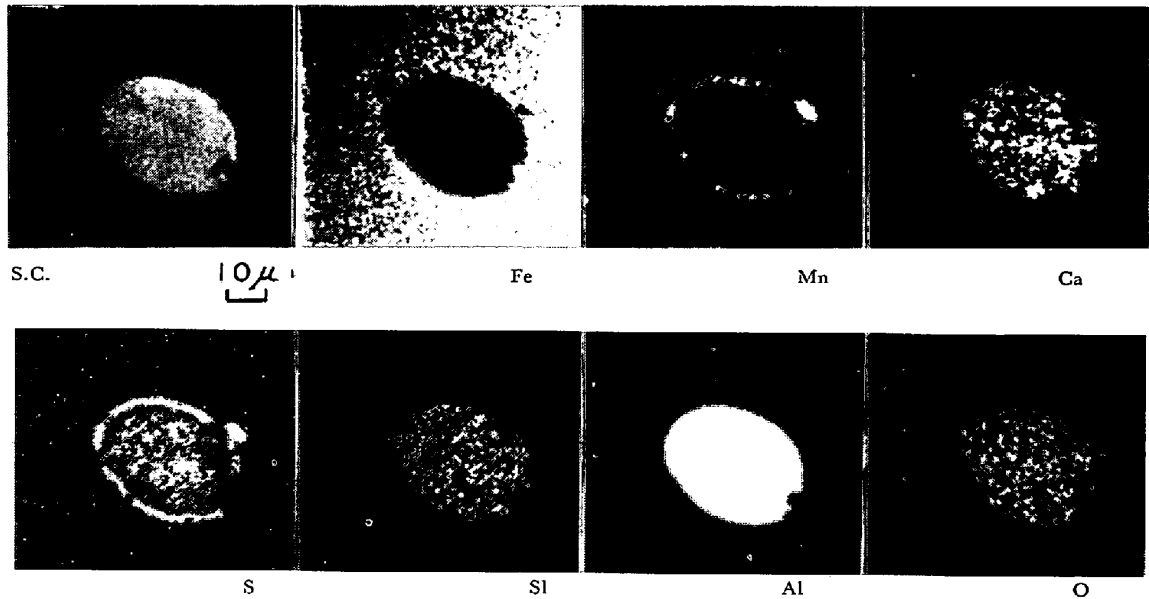
S.C. B.S.E. Fe



EPMA results (wt%) : Aluminate ($\text{Al}_2\text{O}_3 : 90, \text{CaO} : 9$) and Corundum ($\text{Al}_2\text{O}_3 : 100$)
 Photo. 10(b). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 5(b).



EPMA results (wt%) : Corundum ($\text{Al}_2\text{O}_3 : 100$) and Aluminate ($\text{CaO} : 10, \text{Al}_2\text{O}_3 : 90$)
 Photo. 10(c). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion shown in Photo. 5(d).



EPMA results (wt%) : Complex sulfide oxide (MnO : 0.8, CaO : 34, Al₂O₃ : 59, SiO₂ : 4.5, S : 1.5)
 Photo. 10(d). Electron beam scanning images of non-metallic inclusion in Photo. 5(e).

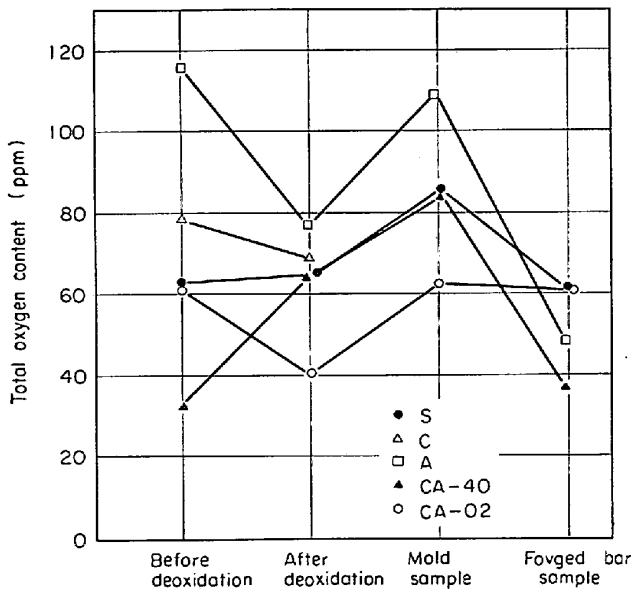


Fig. 2. Change of total oxygen content in steel.

に関する考え方は溶鋼中の酸素レベルが局部的に上昇したときの反応を考えれば鋼中の固溶Al (sol. Al) が十分存在する場合にはすでに酸素は事実上すべて Al₂O₃ となっており、増加した酸素もきわめて速い反応で sol. Al と反応する。この現象は試料Aにおいて認められ、鍛造鋼片においても sol. Al は残存しており介在物は Al₂O₃ 以外は存在しない。同様に sol. Al の存在する溶鋼である試料 CA-40 および CA-02 においても増加した酸素は(9)および(8)式の反応で sol. Al と一部 CaS より解離される Ca と反応して Al-Ca-O を生ずる。このときは sol. Al がまだ十分残存しているため酸化物中のCa

量はごく少ない。

以上のように、sol. Al の存在する溶鋼では生成する非金属介在物の組成は溶鋼中も鑄型内も本質的な差はなく浮上による介在物の系外への分離以外に変化は起こらない。

次に sol. Al の存在しないS試料の場合を考えると、酸素濃度の上昇により Si を主とした脱酸反応が行なわれ、生じた介在物は常温においてはクリストパライトを晶出させている。この組成が溶鋼中より採取した試料あるいは鍛造鋼片試料に存在する Si-Mn-Al-O 系の介在物と異なる理由は、このようにして生じた Mn-silicate も耐火物との反応を生じ時間の経過に伴い Al を含んだ silicate に変わってゆくと考えられる。鑄型内採取試料では生成直後の酸化物のため介在物生成中にはSi脱酸による SiO₂ 成分が高く Al₂O₃ がほとんど入ってこないと推論できる。

Ca-Si 脱酸の C 試料の場合は、鑄型内介在物のみが Si, Mn が高いことは上記の Si 脱酸の場合と同様の説明ができる。炉内にて採取された介在物は脱酸に使用した Ca-Si 合金中に存在したと考えられる Al が sol. Al として溶鋼中に存在しており、(鍛造鋼片中でも6~8ppm存在する) その影響として Al が酸化物介在物中に存在することを説明することができる。

以上の考察より鑄込直後に採取した鑄型内試料の介在物は鑄込時の空気酸化によつて生じた局部的に平衡な介在物であり、その後凝集・浮上あるいはスラグ、耐火物と反応して最終的に鋼中で認められる介在物となると考えられ、あくまでも過渡的の反応生成物と考えられるもの

である。

4.3 非金属介在物の組成の決定要因

本報に示した実験結果より、鋼中に存在する介在物の組成はほとんど溶鋼中に存在したものと同一の組成であり、しかも溶鋼より鍛造鋼片に至る間、いつたん空気酸化によつて銑込直後には酸素量、溶鋼組成によつては介在物組成まで異なるにもかかわらず、介在物の組成は溶鋼の時点で決定されると言える。

したがってカルシウム快削鋼のように介在物の組成が直接に鋼の特性を左右する場合には脱酸そのものを理論的裏付けを持つて決定せねばならない。

カルシウム複合脱酸鋼においては非金属介在物と被削性との関連が問題となるが、この問題については機会を改めて報告する予定である。しかしながら被削性をコントロールするためには介在物の組成と量とをコントロールすることが重要であり、これは脱酸法と生成介在物の組成の関連を体系づけることによつて鋼中に安定した非金属介在物を含有せしめることが可能となろう。本実験においては介在物の量的な問題については体系付けられたデータは示しえなかつたので今後の研究にてこの問題を採り上げる予定である。

5. 結 言

カルシウム脱酸鋼中の非金属介在物の組成の決定要因を知るために脱酸剤としてのC, Si, MnをS45Cに固定し、Al, Ca脱酸剤を変化させた一連の実験を行ない、次の結論を得た。

(1) S45Cを基本とした鋼の場合、非金属介在物を生成する脱酸剤の効果は次のごとく示される。

Oとの結合力：Al>Ca>Si>Mn,

Sとの結合力：Ca>Mn>Al,

Caとの結合力：O>S,

Mnとの結合力：S>O

したがって同一酸素レベルに対してCa-Al脱酸を行なえば、Alを多量に用いれば酸化物介在物は Al_2O_3 となり、CaSを生ずる。Alが減少するにつれてCaOが増加し、CaSは無くなる。Alが少なくなれば介在物はMn-Ca-Si-Al-O系となる。

(2) 非金属介在物を溶鋼中採取試料、銑型内採取試料、鋼塊試料、鍛造鋼片試料について調査した結果、銑型内試料を除き非金属介在物の組成は変化しない。

銑型内介在物は注入時の空気酸化によつて生じた局所的な平衡をもつた過渡的なものであり、その後介在物は凝集、浮上あるいはスラグ、耐火物との反応ののち最終的には溶鋼中とほとんど変わらぬ組成の介在物が鋼中に残る。

(3) 非金属介在物の組成は溶鋼中の酸素レベルに対応したAl, Ca, Si, Mn脱酸剤の使用により変化させることが可能であり、とくにカルシウム快削鋼のような介在物組成が性能を決定する場合の制御が可能となる。

文 献

- 1) H. OPITZ and W. KÖNIG: "Machinability" ISI Sp. Rept. No 94, (1967), p. 35, Iron and Steel Institute, London
- 2) E. SCHMEER: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 277
- 3) 白岩, 藤野, 渡辺: 日本金属学会, 「金属の被削性と非金属介在物シンポジウム(広島)」(1969)
- 4) T. SHIRAIWA, N. FUJINO, J. MURAYAMA, and M. WATANABE: Sumitomo Search, 4(1970), p. 136
- 5) 白岩, 荒木, 藤野: 日本鉄鋼協会共同研究会特殊鋼部会特別講演資料「カルシウム脱酸鋼の非金属介在物」(1969)
- 6) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: JISI, 160(1948), p. 261
- 7) ibid: 171(1952), p. 165
- 8) O. KUBASCHEWSKI and E. L. EVANS: "Metallurgical Thermochemistry" 2nd ed. (1956) Pergamon Press, London.
- 9) 沢村: 「理論鉄冶金学・基礎理論篇」(1955), p. 194, 丸善, 東京