

鋼材特性向上のための非金属介在物微細化

研究代表者 秋田大学国際資源学部 教授 井上 亮

共同研究者 秋田大学国際資源学部 准教授 高崎康志

1. 緒言

鋼材中の非金属介在物とは、①製鋼プロセスでの脱酸、脱硫、脱窒反応生成物が鋼中に残ったもの、②溶鋼の冷却・凝固過程で溶質成分が濃縮・拡散して鋼中で晶析出したもの、および、③鋼板の熱処理工程で鋼中に晶出したものである。この非金属介在物が多いことにより、鋼の圧延時の割れ・表面疵、腐食発生端の原因となり、鋼の機械的性質が劣化する。また、溶鋼中の非金属介在物によって、鑄造プロセスで浸漬ノズルがつまるなどの問題が発生する¹⁾。よって、従来の鉄鋼製造プロセスでは非金属介在物の除去や改質が製鋼工程の重要な課題となっている。しかし一方では、非金属介在物粒子を $1\mu\text{m}$ 以下に微細化して、そのピン止め効果や solute drag 効果、微細フェライト粒の核発生端にすることにより鋼結晶粒の成長を抑制し、鋼の強度、靱性、耐疲労性、溶接性、耐腐食性、加工性を向上できることが報告されている²⁾。この介在物粒子の積極的な利用のためには、非金属介在物粒子の微細化機構の解明と微細化技術の開発が必要とされる。

従来、Al 脱酸により生成した Al_2O_3 がスピネル型非金属介在物である FeAl_2O_4 に変化することが示され、鋼の品質への影響が指摘されている³⁾。溶鋼の真空処理法は最近の十数年間で急速に発展し、高級鋼や普通鋼の製造時に多く採用されている⁴⁾が、一部の研究⁵⁾では減圧下における溶鋼と固体酸化物との相互作用を濡れ性の観点から検討するために溶融鉄合金と種々の固体酸化物の間の濡れ性が低圧下で測定され、凝固後の合金/酸化物界面の状況が EPMA 観察結果および化学分析結果を用いて考察されている。溶融鉄合金に対する固体酸化物（アルミナ、マグネシア）の濡れ性の測定で、同一の系であっても、モリブデンを発熱体とする炉と黒鉛を発熱体とするタンマン炉とでは、合金融体の表面張力あるいは合金/酸化物間の接触角の経時変化が大きく異なっている。これは黒鉛を発熱体とするタンマン炉では、減圧下における雰囲気中の酸素と黒鉛との反応によって、CO 雰囲気になっていたためと考えられた。一方、モリブデンを発熱体とする炉では、凝固後の試料断面を EPMA によって観察した結果、鉄とアルミナとの界面においてハーシナイト (FeAl_2O_4) 層の形成が認められ、これが表面張力や接触角に影響を与えたと考えられた。また、気相中の酸素分圧が著しく低いタンマン炉による測定では、溶鉄中の酸素量が高い場合でも得られる表面張力の値は従来の報告に比べて著しく高かったことから、溶鉄表面から気相への酸素の脱離速度は速く、その際の溶鉄の表面張力は溶鉄中の酸素量だけでなく、気相中の酸素分圧にも大きく影響を受けることが示唆された。

溶鋼中での FeAl_2O_4 の挙動を知る目的で、蓑輪ら³⁾は FeAl_2O_4 の生成挙動と還元挙動を主に固相温度域で求めた。彼らは、また、合成 FeAl_2O_4 を使用して、溶鋼中の炭素による

FeAl₂O₄の被還元性について報告しており、溶鋼中にAlを添加すると極短時間で溶鋼中の酸素と反応してα-Al₂O₃が生成し、このα-Al₂O₃がFeOと反応してFeAl₂O₄に変化することを示している。さらに、このFeAl₂O₄は時間の経過とともに溶鋼中の水素や炭素などによって還元されて鉄とアルミナに分解している。つまり、FeAl₂O₄が還元されるとスピネル型の固溶体(Fe_xAl₂O_{4-y})に変化し、この固溶体はさらに還元されてη-Al₂O₃ないしはθ-Al₂O₃に変化した後に、熱などの影響を受けてα-Al₂O₃に変化することが明らかにされている。

このように、Al₂O₃介在物のFeAl₂O₄への変化とFeAl₂O₄の還元も重要な研究課題である。本研究では、代表的な非金属介在物であるAl₂O₃介在物粒子の溶鋼中Cによる微細化機構およびFeAl₂O₄への組成変化挙動とFeAl₂O₄粒子を介してのAl₂O₃粒子の微細化を検討した。

2. 実験方法

2. 1 実験試料

あらかじめアーク炉で溶製したFe-0.1, 1, 4mass%C合金を円板状に切断して直径5.0mm, 厚さ3.0mmとしたもの、市販のAl₂O₃標準粒子(粒度54-60μmおよび粒度44μm以下)、高緻密質Al₂O₃るつぼ(外径6.0mm, 内径5.5mm, 高さ4.0mm)を用いた。図1にAl₂O₃標準粒子(粒度54-60μm)のSEM画像を示す。

FeO試薬とAl₂O₃試薬を等モル秤量し、乳鉢で混ぜてから円柱状に圧粉した。この圧粉試料をAl₂O₃るつぼに入れ、Ar-1%H₂気流(200mL/min)中、1550°Cで加熱し焼成した。焼成後に粉碎して46~60μmに分級した試料粒子のSEM像を図2に、XRD分析結果を図3に示す。図3より、焼成体はFeAl₂O₄であることが明らかである。

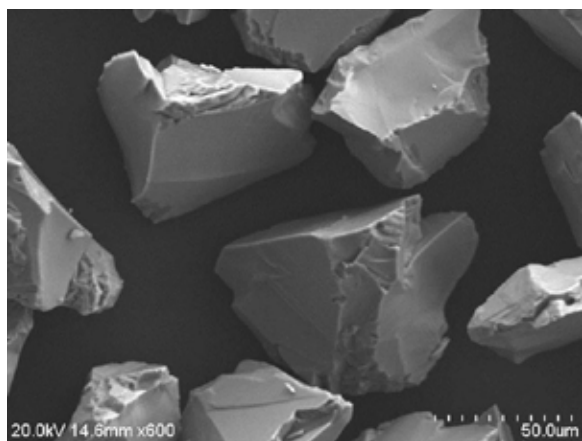


図1 Al₂O₃標準粒子(粒度54-60μm)のSEM像

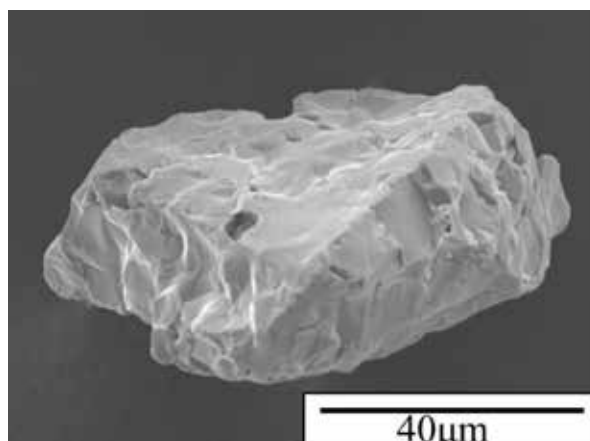


図2 焼成し粉碎・分級したFeAl₂O₄粒子のSEM像

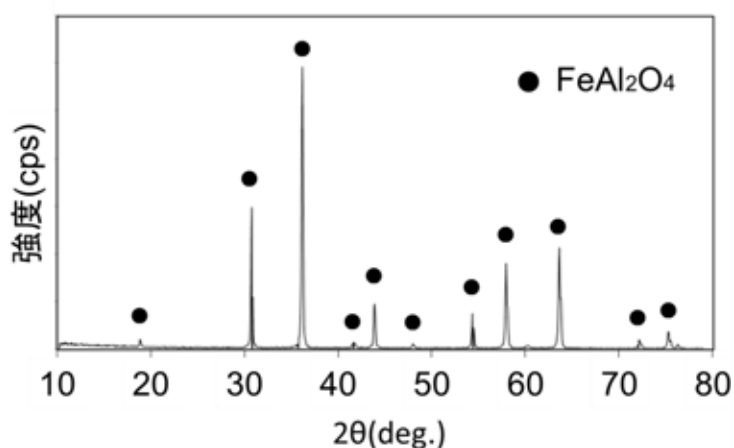


図3 焼成した FeAl_2O_4 の XRD 分析結果

2. 2 実験手順

2. 2. 1 炭素による Al_2O_3 粒子の微細化

2.1 項で述べた Al_2O_3 るつぼ中に Fe-0.1, 1 および 4%C 合金を入れ、その上に適量の Al_2O_3 標準粒子 (粒度 54-60 μm) をのせた。これを赤外線加熱炉附属共焦点走査型レーザー顕微鏡に附属した赤外線加熱炉を用いて超高純度 Ar 気流 (100mL/min) 中で加熱し、所定時間後に加熱炉電源を切ることにより急冷した。そのまま試料表面の粒子の SEM 観察と SEM-EDS による定量を行った。

加熱中にメタル試料を酸化させないために、雰囲気中酸素除去用 C 管を試料用 Al_2O_3 るつぼの横に置き、Ar 気流 (100mL/min) 中で加熱した。メタル上表面のみを溶解して Al_2O_3 粒と反応させた後に、加熱炉電源を切ることにより急冷した。また、冷却時の Al_2O_3 粒子の組成変化を調べるために 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ で徐冷を行い、急冷して得られた試料との比較を行った。

メタル中の介在物の抽出は以下の方法によった。10%AA (10v/v%アセチルアセトン—1w/v%テトラメチルアンモニウムクロリド—メタノール) 電解液⁶⁾を用いて定電流 (50mA) 電解を 150 クーロンまで行い、実験後のメタル試料表面の粒子を抽出した。定電流電解抽出装置の概略図を図 4 に示す。抽出後、ポリカーボネートフィルター (開孔径 0.1 μm) を用いて吸引ろ過し、フィルター上の粒子を SEM-EDS で定量した。

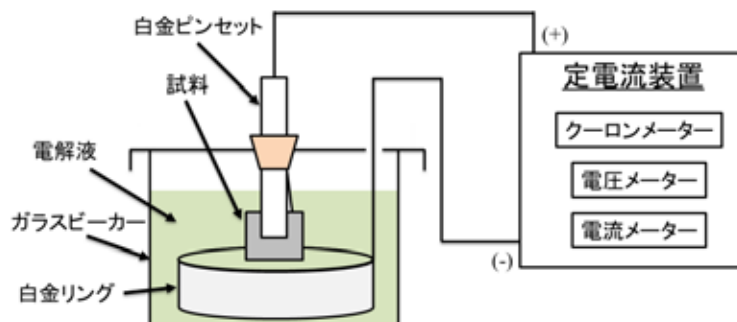


図4 定電流電解抽出装置の概略図

2. 2. 2 炭素による FeAl_2O_4 粒子の微細化

2.2.1 項の実験操作と同様に Al_2O_3 るつぼ中に円盤状 Fe-C 合金を入れ、合成した FeAl_2O_4 粒 (粒度 46~60 μm) をその上面に適量をのせた。鉄を酸化させないため C 管 (雰囲気中酸素除去用) を試料用るつぼの横に置き、レーザー顕微鏡に附属した赤外線加熱炉を用いて Ar 気流 (100mL/min) 中、1600 $^{\circ}\text{C}$ で加熱し、メタル全体を溶解した後に、加熱炉電源を切ることにより急冷した。メタル試料表面の粒子を抽出するために 10%AA を用いて定電流電解 (50mA, 150 クーロン) を行い、ポリカーボネートフィルター (開孔径 0.1 μm) を用いて吸引ろ過して、フィルター上の粒子を SEM-EDS で定量した。

2. 2. 3 FeAl_2O_4 生成速さ

FeO 試薬 (粒度 8.6~72.6 μm) と Al_2O_3 試薬 (粒度 13~25 μm) を等モル量混ぜて、5ton/cm² で円柱状に圧粉した試料を Fe るつぼに入れ、Ar 気流 (200mL/min) 中で温度 1300 または 1400 $^{\circ}\text{C}$ に 30~180s 保持した。所定時間後に水中急冷して得られた試料を XRD で分析し、 FeAl_2O_4 の第 1 ピーク高さと Al_2O_3 の第 1 ピーク高さの比から FeAl_2O_4 生成量を評価した。

2. 2. 4 FeAl_2O_4 還元速さ

あらかじめ焼成し粉碎した FeAl_2O_4 粒 (粒度 8.6~92.2 μm) と黒鉛試料 (平均粒度 0.5 μm) を混合して 5ton/cm² で円柱状に圧粉し、黒鉛るつぼ中で 1300 または 1400 $^{\circ}\text{C}$ で 30~180s 焼成した。所定時間後に水中急冷して得られた試料を XRD で分析し、 FeAl_2O_4 の第 1 ピーク高さと Al_2O_3 の第 1 ピーク高さの比から FeAl_2O_4 還元量を評価した。

3. 実験結果および考察

3. 1 炭素による Al_2O_3 粒子の微細化

2.2.1 項で述べた方法により作成した Fe-4%C 合金表面の SEM 像を図 5 に示す。図 5 (a) の白い四角部分を拡大したのが図 5 (b) であり、図 5 (b) の白い四角部分を拡大したのが図 5 (c) , 図 5 (c) の白い四角部分を拡大したのが図 5 (d) である。図 5 (c) および図 5 (d) 中の①~⑩についての点分析結果を表 1 に示す。表 1 より、①~③はほぼ未反応の Al_2O_3 であるのに対し、④~⑩には FeO が存在していることがわかる。

粒子①~⑩の分析値を FeO- Al_2O_3 系状態図⁷⁾中にプロットした結果を図 6 に示す。図から、①, ②は Al_2O_3 固溶体, ③, ⑤は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 混合相, ④, ⑥は FeO/ FeAl_2O_4 混合相と推定された。⑦~⑩では Al_2O_3 がわずかに認められたが、粒子が 0.5 μm 以下と微細であったため、マトリックスの鉄も含めて定量した可能性がある。よって微細粒子の正確な組成を求めるためには、粒子をメタルから抽出する必要がある。粒子の抽出を行った結果は 3.3 項で述べる。

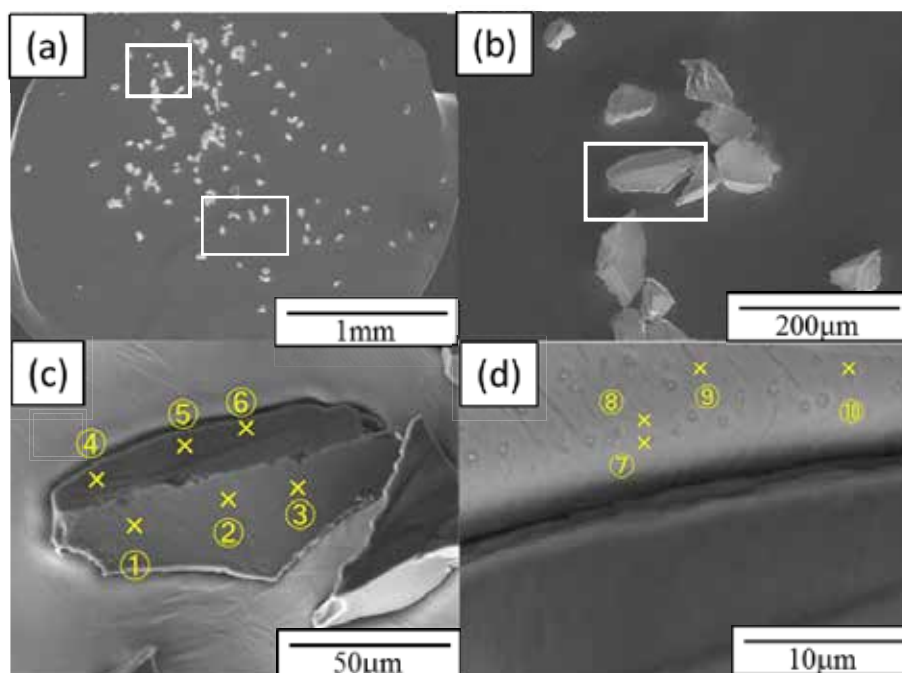


図5 メタル表面上粒子のSEM像

表1 図5中の測定点①～⑩の化学組成 [mass%]

Element	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
Al ₂ O ₃	99.8	99.03	97.53	51.03	67.92	54.36	3.35	3.19	4.09	3.85
FeO	0.2	0.97	2.47	48.97	32.08	45.64	96.65	96.81	95.91	96.15

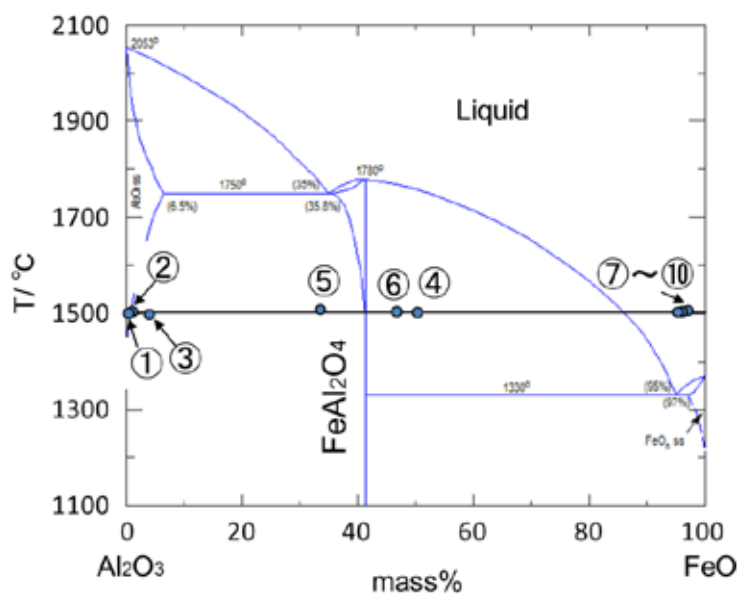
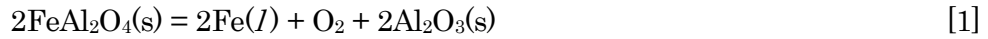


図6 FeO-Al₂O₃状態図中の①～⑩の組成

3. 2 FeO および FeAl₂O₄ 生成の熱力学的検討

Fe 中に C が存在するにもかかわらず Fe 表面が酸化される理由を検討するため、反応式 [1]~[6]の熱力学値 $\Delta G^{0_1} \sim \Delta G^{0_6}$ を用いて、Al₂O₃, FeO_x, FeAl₂O₄ の安定領域を求めた。



$$\Delta G^{0_1} = 612,500 - 152.63T \quad / \text{J}^{(8)}$$



$$\Delta G^{0_2} = 256,100 - 53.68T \quad / \text{J}^{(9)}$$



$$\Delta G^{0_3} = 13,800 - 7.61T \quad / \text{J}^{(9)}$$



$$\Delta G^{0_4} = 31,300 - 18.99T \quad / \text{J}^{(9)}$$

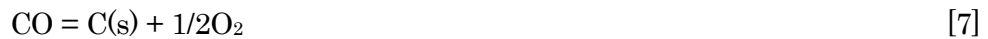


$$\Delta G^{0_5} = 1,102,200 - 307T \quad / \text{J}^{(9)}$$



$$\Delta G^{0_6} = 814,100 - 251T \quad / \text{J}^{(9)}$$

その結果を図 7 に示す。ここで、固体 C と CO ($P_{\text{CO}}=0.01, 10^{-4} \text{ atm}$) との平衡で決まる P_{O_2} 下で冷却が進行すると仮定すれば、反応式[7]の熱力学値 ΔG^{0_7} を用いて求めた赤い破線 a に従って酸化物相が変化する。



$$\Delta G^{0_7} = 111,700 - 87.66T \quad / \text{J}^{(10)}$$

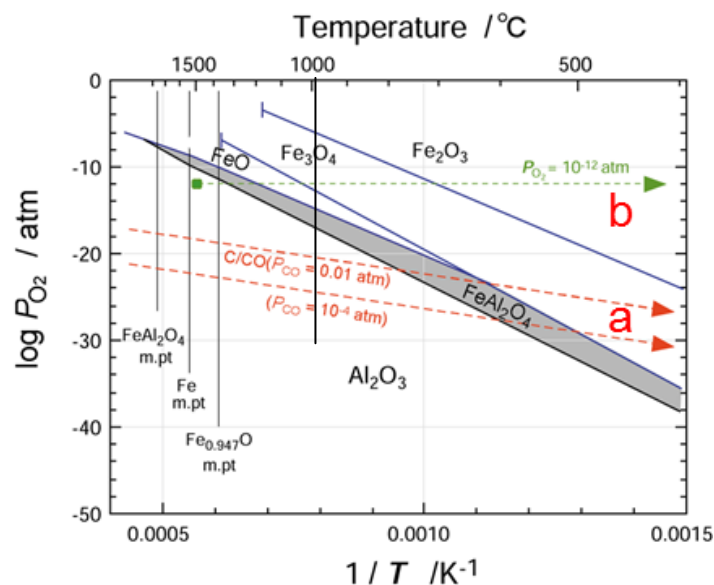


図 7 酸素ポテンシャルー温度図における Al₂O₃, FeAl₂O₄, FeO_x の存在領域

つまり、高温からの冷却中に安定相は $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_x$ と変化することになり、生成した FeO が Al_2O_3 と [8] 式のように反応して FeAl_2O_4 が生成したと考えられる。



図中の破線 b は Ar 気流中の不純物酸素濃度が 10^{-10} vol% だと仮定した場合であり、温度低下に伴って $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ と変化するが、低温ほどこれらの反応は進みにくいことから、メタル表面で FeO が生成したと考えられる。この点については 3.3.2 項で述べる。

3. 3 メタル融体表面と Al_2O_3 粒子との反応

3.1 項よりメタル表面に FeO が生成していることがわかったので、雰囲気中の酸素を除去するために C 管を試料用るつぼの横に置いて、加熱を行った。

3. 3. 1 急冷試料中の粒子

1182°C で Fe-4mass% C 合金の表面のみを融解し、3min 保持した後に急冷した。この試料から電解抽出した粒子の SEM 像を図 8 に示す。図中の各点の点分析結果から、①～④ は 1～2 μm の Al_2O_3 粒子であることがわかる。1500°C で Fe-1mass% C 合金の表面のみを融解し、3min 保持した後に急冷した。この試料から電解抽出した粒子の SEM 像を図 9 に示すが、いずれも Al_2O_3 粒子であった。また、1600°C で Fe-0.1mass% C 合金の表面のみを融解し、3min 保持した後に急冷した試料から電解抽出した粒子も Al_2O_3 粒子であった。つまり、54～60 μm の Al_2O_3 がメタル中 C と反応して微細な Al_2O_3 になったと考えられる。

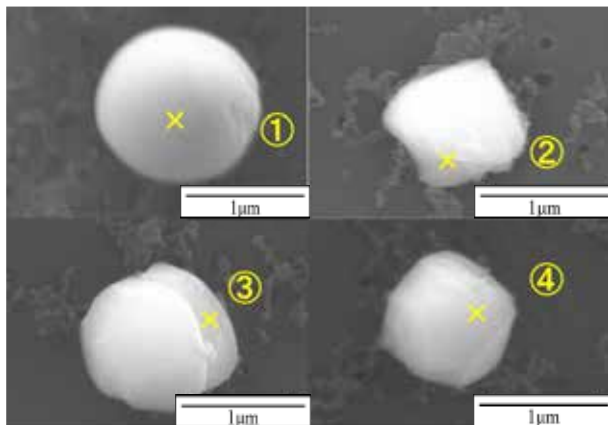


図 8 Fe-4mass% C から電解抽出した粒子の SEM 像

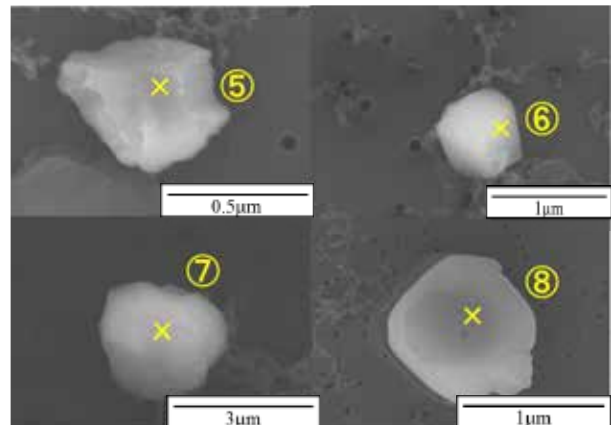


図 9 Fe-1mass% C から電解抽出した粒子の SEM 像

3. 3. 2 徐冷試料中の粒子

Fe-4mass% C 合金を 1182°C で表面のみ融解し、1000°C まで 10°C/min で徐冷した。得られた試料から電解抽出した粒子の SEM 像を図 10 に示し、図中の各点の点分析値を表 2 に示す。表より⑬～⑯では Al_2O_3 の他に FeO が分析されている。

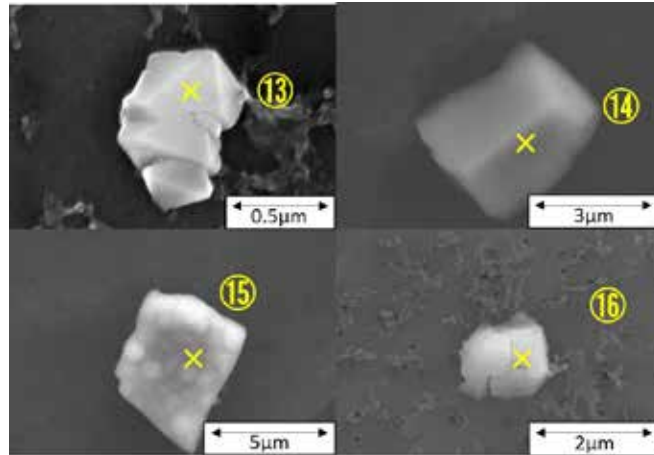


図 10 徐冷した Fe-4mass%C から電解抽出した粒子の SEM 像

表 2 図 10 中の測定点⑬～⑯の化学組成 [mass%]

	⑬	⑭	⑮	⑯
Al ₂ O ₃	76.5	82.5	73.9	73.7
FeO	23.5	18.5	26.1	26.3

Fe-1mass%C 合金（1500°Cで表面のみ融解）および Fe-0.1mass%C 合金（1600°Cで表面のみ融解）を 1000°Cまで 10°C/min で徐冷した試料から電解抽出した粒子の SEM 像を図 11 および図 12 に示し、図中の各点の点分析値を表 3 および表 4 に示す。表よりいずれも Al₂O₃ と FeO が分析されている。

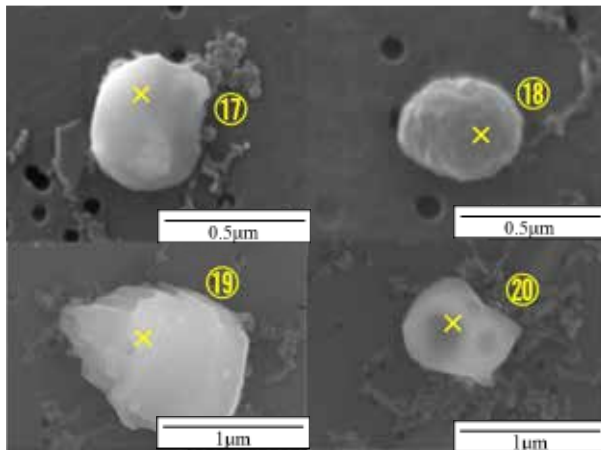


図 11 徐冷した Fe-1mass%C から電解抽出した粒子の SEM 像

表 3 図 11 中の測定点⑰～⑳の化学組成

	[mass%]			
	⑰	⑱	⑲	⑳
Al ₂ O ₃	80.6	74.4	80.9	81.8
FeO	19.4	25.6	19.1	18.2

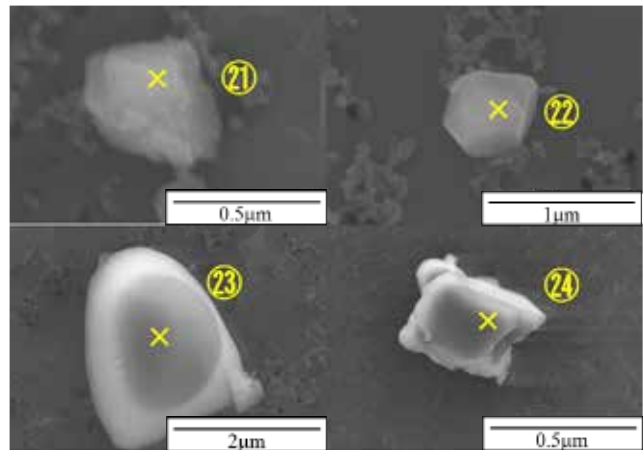


図 12 徐冷した Fe-0.1mass%C から電解抽出した粒子の SEM 像

表 4 図 12 中の測定点㉑～㉔の化学組成

	[mass%]			
	㉑	㉒	㉓	㉔
Al ₂ O ₃	74.5	83.1	80.1	75.9
FeO	25.5	16.9	19.9	24.1

FeO-Al₂O₃系状態図⁷⁾中に徐冷した Fe-4mass%C 試料中の粒子⑬～⑯, Fe-1mass%C 試料中の粒子⑰～⑳, Fe-0.1mass%C 試料中の粒子㉑～㉔の分析値をプロットした結果を図13に示す。図からいずれの粒子も Al₂O₃/FeAl₂O₄ 混合相であることが推定される。これは徐冷時に鉄表面が酸化して生成した FeO が Al₂O₃ 粒子と反応して生成したと考えられる。

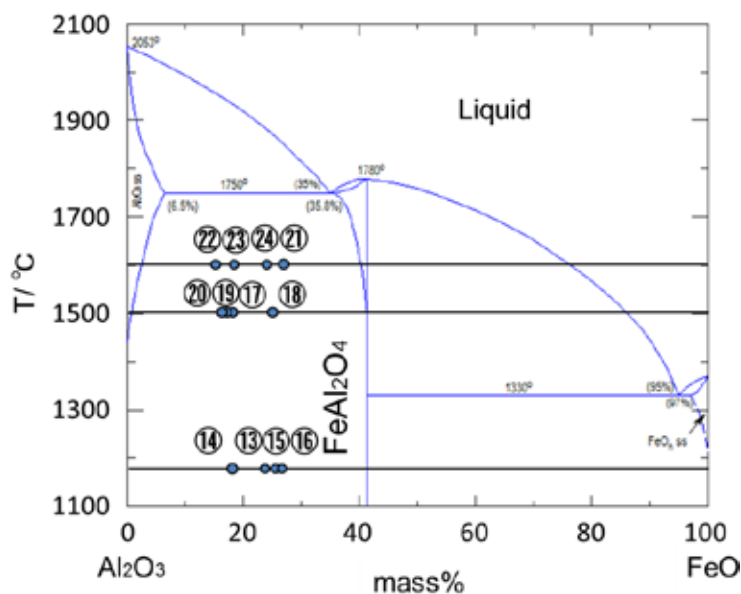


図13 FeO-Al₂O₃状態図⁷⁾中の徐冷 Fe-4mass%C 試料中粒子 (⑬～⑯) , 徐冷 Fe-1mass%C 試料中粒子 (⑰～⑳) および徐冷 Fe-0.1mass%C 試料中粒子 (㉑～㉔) の組成

急冷の場合 (図 8 および 9) に Al₂O₃ 粒子が認められ, 徐冷の場合 (図 10～14) に Al₂O₃/FeAl₂O₄ 混合粒子が認められた理由を前記の図 7 を用いて考察する。

図 7 において, 固体 C/CO ($P_{CO}=0.01, 10^{-4}$ atm) 平衡で決まる P_{O_2} では 1182°C の Fe-4mass%C 合金, 1500°C の Fe-1mass%C 合金, 1600°C の Fe-0.1mass%C 合金のいずれも Al₂O₃ 安定領域にあるので FeO は生成されない。このため, [9]式により C と Al₂O₃ が反応して微細 Al₂O₃ が生じたと考えられる。

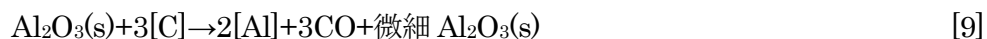


図 7 によれば FeO は 800°C 未満まで生成しないことから, 固体 C/CO ($P_{CO}=0.01, 10^{-4}$ atm) 平衡で決まる P_{O_2} では, 徐冷しても 800°C 未満まで [9]式が進行する。仮に本実験の Ar 気流中の不純物 O₂ 濃度が 10⁻¹⁰vol% だとすると, 1500°C の Fe-1mass%C 合金, 1600°C の Fe-0.1mass%C 合金のいずれも Al₂O₃ 安定領域にあるので FeO は生成されない。1182°C の Fe-4mass%C 合金では FeO 安定領域にあるが, 図 8 で FeO が生成していないことから, Ar 気流中の不純物 O₂ 濃度は 10⁻¹²vol% 以下であったことになる。

本実験の Ar 気流中の不純物 O₂ 濃度が 10⁻¹⁰vol% だとすると, 徐冷中に酸化物相は赤い破

線 b に従って変化する。つまり、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ と変化することから、徐冷の初期に[10]式に従って FeAl_2O_4 が生成する。



さらに、 FeO 生成域では、生成した固体 FeO が Al_2O_3 粒との界面で[11]式に従って反応し、 FeAl_2O_4 が生成する。



つまり、徐冷中には Al_2O_3 は C との反応により微細化するのではなく、一旦 FeAl_2O_4 が生成した後に[12]式により微細化すると考えられる。



3. 3. 3 微細化の確認

Al_2O_3 粒子の微細化を明らかにするために、急冷試料中の粒子の粒度分布を測定した。 Al_2O_3 粒子の粒度分布変化を図 14 に示す。ここで、縦軸の値は以下の[13]式¹⁾で求めた。

$$N_V = \frac{n}{(\Delta W / \rho_{\text{Fe}}) \cdot (S_{\text{obs.}} / S_f)} \quad [13]$$

n : 粒子の個数, ΔW : 溶けたメタルの重量[g], ρ_{Fe} : メタルの密度[g/cm³]
 $S_{\text{obs.}}$: 観察したフィルターの面積, S_f : フィルターの面積

比較のために、加熱前の Al_2O_3 粒子の粒度分布も同図中に示す。図 14 から、Fe-C 融体との反応によって Al_2O_3 粒子が微細化し、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細粒子が多数生成することがわかる。また、メタル中の C 濃度が高いほど微細粒子が多く認められる。

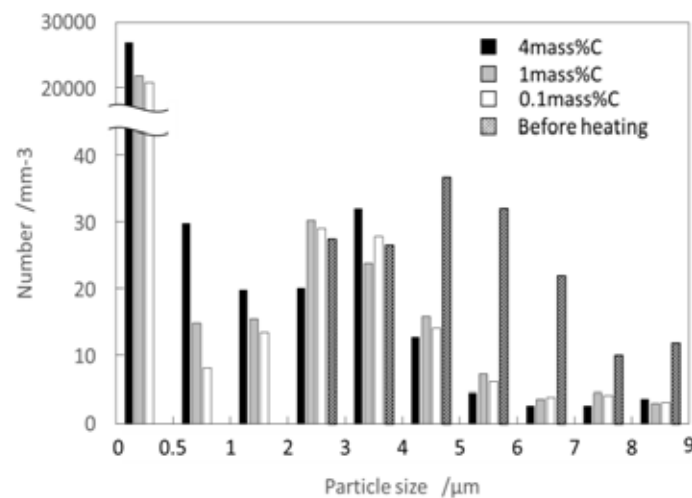


図 14 実験前後の Al_2O_3 の粒度分布図

1500°Cにおける Fe-1mass%C 上での Al_2O_3 粒子の微細化挙動を、走査型レーザー顕微鏡を用いて直接観察した。その結果を図 15 に示す。図において、黄色の丸の中の粒子が時間と共にメタル中 C と反応して小さくなり、30s 後には消えることが観察された。

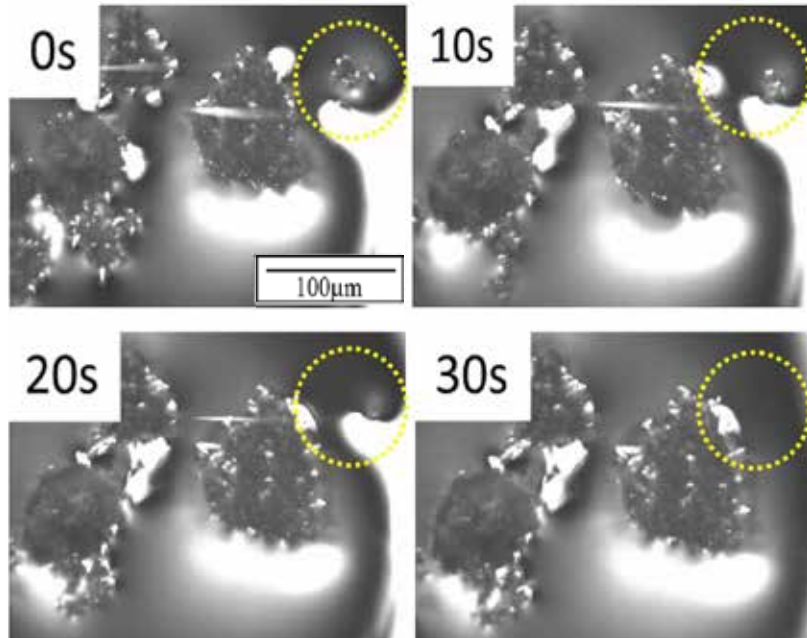


図 15 Al_2O_3 粒子の微細化挙動の直接観察

3. 4 メタル中 C と FeAl_2O_4 粒子の反応

3. 4. 1 メタル全体を融解させた場合

3.3 項で述べた[12]式の反応が起こることを確認するため、予め焼成し 43~60 μm に分級した FeAl_2O_4 粒子をメタル固体表面に載せて加熱した。1600°C で全融解してから急冷した Fe-4 mass%C 合金試料から電解抽出した粒子の SEM 像を図 16 に示すが、図中の⑮~⑳についての SEM-EDS 点分析から粒子は純粋な Al_2O_3 であった。

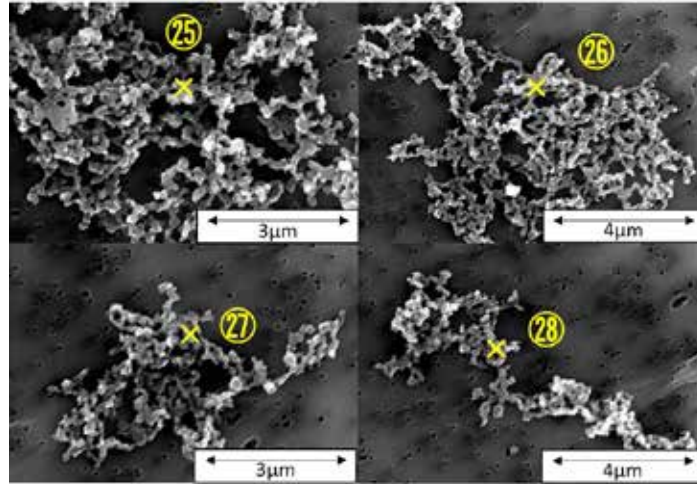


図 16 Fe-4mass%C から電解抽出した粒子の SEM 像

1600°Cで全融解してから急冷した Fe-1mass%C 合金および Fe-0.1mass%C 合金試料から電解抽出した粒子を SEM-EDS 分析した結果から、抽出した粒子の組成変化に及ぼすメタル中 C 濃度の影響を明らかにするため、FeO/Al₂O₃ モル比、 $m_{\text{FeO}}/m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ とメタル中 C 濃度の関係を求めた。その結果を図 17 に示す。図においてメタル中 C 濃度が大きくなるほど $m_{\text{FeO}}/m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比が小さくなっていることから、FeAl₂O₄ 粒子は C との[12]式の反応で還元が進むことがわかる。

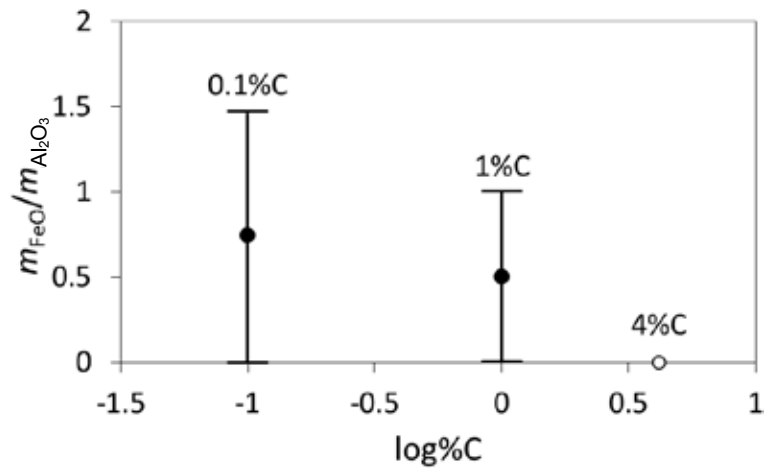


図 17 Fe-C 合金中の C 濃度と微細粒子中 FeO/Al₂O₃ モル比の関係

Fe-0.1 mass%C 試料および 1mass%C 試料から抽出した粒子に Al₂O₃ および Al₂O₃/FeAl₂O₄ 混在粒子が認められたので、粒子径と粒子組成の関係を検討した。抽出した粒子サイズと FeO/Al₂O₃ モル比、 $m_{\text{FeO}}/m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ との関係を図 18 に示す。図において粒子サイズが小さくなるほど $m_{\text{FeO}}/m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比が小さくなっていることから、FeAl₂O₄ 粒子は C との反応で還元が進むほど小さくなり、微細 Al₂O₃ 粒子に変化していくことがわかった。

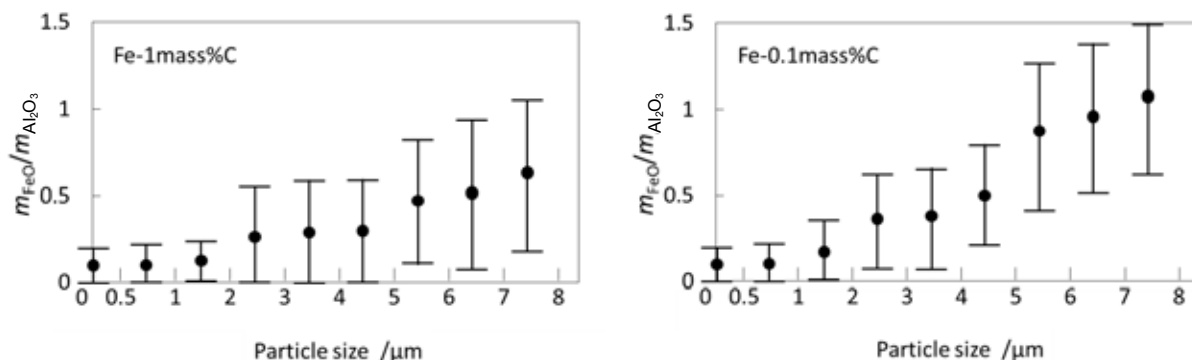


図 18 粒子のサイズと FeO/Al₂O₃ モル比の関係 (左図: Fe-1mass%C, 右図: Fe-0.1mass%C)

3. 5 ハーシナイト (FeAl₂O₄) の生成速さ

3.3 項で述べた[11]式の反応によって速やかに FeAl₂O₄ が生成することを確認するため、FeO 試薬と Al₂O₃ 試薬を混合して 5ton/cm² で円柱状に圧粉し、縦型抵抗炉を用いて Ar 気流 (200mL/min) 中、1300 または 1400°C で 30~180s 焼成した。1300°C で焼成した試料の XRD 測定結果を図 19 に示す。図中の FeAl₂O₄ と Al₂O₃ の第 1 ピーク (それぞれ大きな●および○) の高さの比 $I_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を求め、保持時間との関係を求めた。その結果を図 20 に示す。1400°C で焼成した試料の結果も同図中に示す。図より、時間が経過するほど、また焼成温度が高いほど短時間で FeAl₂O₄ が生成することがわかる。

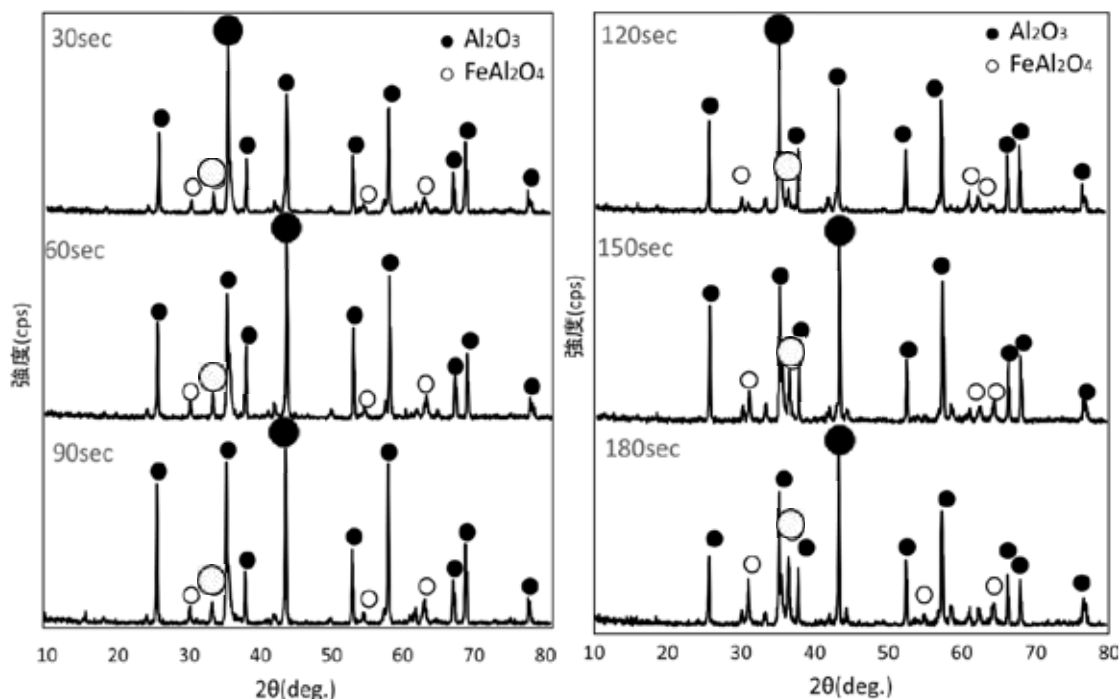


図 19 1300°C で加熱した FeO-Al₂O₃ 混合試料の XRD 測定結果

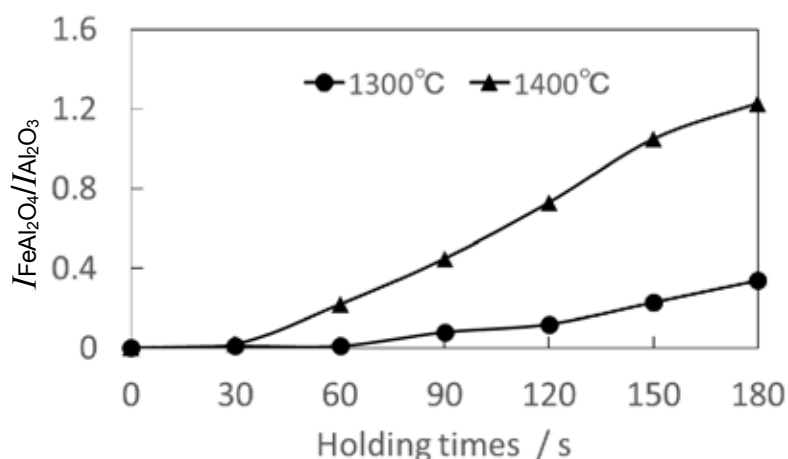


図 20 FeO-Al₂O₃ 混合試料の $I_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と保持時間および加熱温度の関係

3. 6 炭素による FeAl₂O₄ 還元の様子

3.3 項で述べた[12]式の反応の速さを確認するため、予め焼成した FeAl₂O₄ 粒（粒度 8.6～92.2μm）と黒鉛試料（平均粒度 0.5μm）を混合して 5ton/cm² で円柱状に圧粉し、1300 または 1400°C で 30～180s 焼成して、得られた試料について XRD 測定を行った。3.5 項と同様に、FeAl₂O₄ と Al₂O₃ の第 1 ピーク高さの比 $I_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と保持時間の関係を求めた結果を図 21 に示す。図より、温度が高いほど短時間で FeAl₂O₄ が還元され、Al₂O₃ が生成することがわかる。

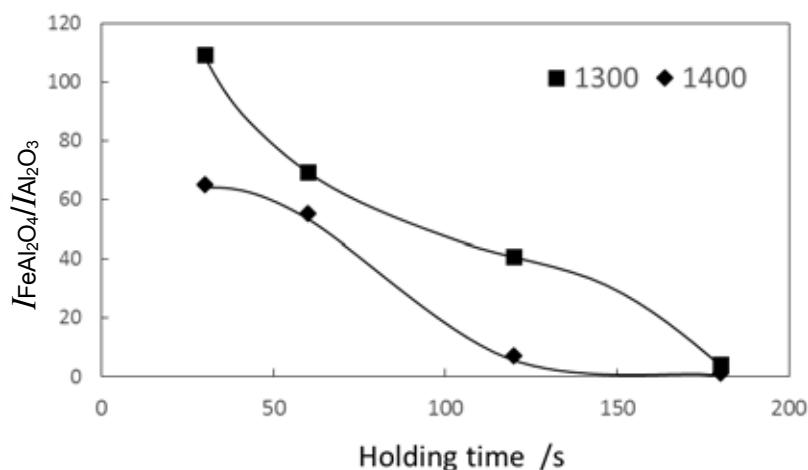


図 21 FeAl₂O₄ 粒と黒鉛粉末混合体の $I_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と保持時間および加熱温度の関係

4. 結言

溶鋼中 C による Al₂O₃ 介在物粒子の微細化機構について、以下の結果を得た。

- 1) Fe-0.1, 1, 4mass%C と Al₂O₃ 粒子の反応では、急冷を行った場合は微細 Al₂O₃ 粒子が、徐冷を行った場合は Al₂O₃/FeAl₂O₄ 混合粒子が認められた。
- 2) 熱力学計算より、雰囲気中の O₂ によってメタル表面に FeO が生成し、Al₂O₃ 固体と反

応して FeAl_2O_4 が生成することがわかった。

- 3) $\text{Fe}-0.1, 1, 4\text{mass}\% \text{C}$ と FeAl_2O_4 の反応において Al_2O_3 粒子と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 混合物の両者が認められたことから、 FeAl_2O_4 が生成しても C と反応して微細化が起こることがわかった。
- 4) C と Al_2O_3 の反応、C と FeAl_2O_4 の反応のどちらにおいても $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細粒子が多数生成した。
- 5) FeO と Al_2O_3 との反応による FeAl_2O_4 生成は、温度が高いほど短時間で進行することがわかった。
- 6) FeAl_2O_4 と C との反応による Al_2O_3 生成は、温度が高いほど短時間で進行することがわかった。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の 2016 年度技術研究助成により遂行された。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 奥島敢：高純鋼，第 126・127 回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，1988.
- 2) 森永孝三，佐藤進，井上史朗，内田尚志：鉄と鋼，52(1966)4，pp.800-807.
- 3) 蓑輪晋，山田守，加藤誠：鉄と鋼，50(1964)11，pp.1862-1864.
- 4) 瀬村康一郎，松浦宏行：鉄と鋼，100(2014)4，pp.456-471.
- 5) 野城清，荻野和巳，倉智哲馬：鉄と鋼，74(1988)4，pp.648-655.
- 6) R. Inoue, R. Kimura, S. Ueda and H. Suito: *ISIJ Int.*, 53(2013)No.11, pp.1906-1912.
- 7) B.Vidacak, D.Sichen and S.Seetharaman: *ISIJ Int.*, 42(2002)5, pp.561-563.
- 8) J.C. Chen, C.B. Alcock and K.T. Jacob: *Can. Met. Q.*, 12(1973), pp.439-443.
- 9) Turkdogan ET, *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. 1980, Academic Press, London/New York.
- 10) O.Kubaschewski and C.B. Alcock: "*Metallurgical Thermochemistry*", 5th ed., 1979, Pergamon Press, England.
- 11) M.Warne, A.Karasev, H.Suito, R.Inoue, K.Nakajima and P.Jonsson: *ISIJ Int.*, 48(2008)3, pp.310-319.