

火物の溶損による quartz, cristobalite が鋼中に介在物として混入することは起り得る。しかし Si 系脱酸剤を使用した場合常圧であるならば脱酸が進行するような高温では quartz glass または cristobalite が安定であるが、鋼塊製造時および鋼塊加工時の鋼内部の非金属介在物は高圧下に存在することがあると考えられるので quartz の安定領域が存在し²⁾、この環境下におかれるならば quartz が生成し得る³⁾。また鋼塊加工時も同様に介在物は高圧を受けており、さらに熱および加工エネルギーによつて緩変化ではあるが tridymite および cristobalite から quartz に変態が進行し得ると考えている。

文 献

- 1) FENNER, C. N: Am. J. Sci., 36 (1913) 331~384
FENNER, C. N: Trans. Eng. Ceram. Soc., 12 (1921) 258
- 2) E. M. LEVIN, H. F. MURDIE, F. P. HALL, "Phase Diagrams for Ceramists" Fig. 2 (1956) Am Ceram, Soc.
- 3) 武内, 深沢, 小田: 工業化学雑誌, 64 (1961) 86~92

669.046.552:669.782:669.74

(75) 静止鉄浴における珪素およびマンガン
の脱酸過程について

(鋼の脱酸の速度論的研究-V)

東京大学工学部

○佐野信雄・塩見純雄・工博 松下幸雄

Deoxidation Processes with Silicon and Manganese in the Static Iron Melt.

(Kinetic study on deoxidation of steel-V)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI and Dr. Yukio MATSUSHITA.

I. 緒 言 429~431

これまでに報告した実験では、高周波溶解炉（周波数 26kC）を使用していたために、脱酸生成物の浮上分離が、鉄浴の攪拌運動に相当影響されていたと考えられるので、脱酸生成物の分離性質そのものが正確に捉えられなかつた感みがある。従つて今回は、外熱式の抵抗炉を用いて極力鉄浴を静止せしめ、本来の浮上分離速度を求めことにし、同時に複合脱酸における脱酸剤の添加順序と生成物の分離性質との関係を検討した。

II. 実験方法

均熱範囲約 100mm 程度の黒鉛スパイラルを抵抗体とした溶解炉(最大溶解量 3kg, 有効溶解部分の径 100mm)を製作し、鉄浴の対流をできるだけ防ぐように考慮した。この炉に洗浄したアルゴンを流しながら、約 1.2kg の電解鉄を内径 53mm, 高さ 100mm の MgO 坩堝中で溶解した後 Fe₂O₃ を適当量加え、溶鉄中の酸素量を 0.06~0.08% 程度にした。温度を 1600°±10°C に保持しながら、脱酸剤を鉄カプセルに入れて添加し、更に必要最小限の時間として約 5 s 鉄浴を攪拌して脱酸剤を均

一に溶解した。その後は、所定の間隔を置いて、石英管により試料を採取し水中急冷した。試料採取、测温、分析方法はこれまでの報告と同様であるが、今回は、特に試料の研磨面を詳細に観察して脱酸生成物の浮上分離性を調べた。

III. 実験結果

1. 珪素脱酸

Si 0.4% を添加した場合の結果を、高周波炉の場合と比較して Fig. 1 に示した。この図から明らかなように、浴が静止している場合は、酸素の減少が極めて遅く 16mn 後の酸素量は高周波炉の約 3 倍になつている。また $K'_{Si}(=Si \times O^2)$ の値も同様の傾向があり、平衡値に比べ著しく大きい。検鏡結果によれば、珪素添加 30 s 後から微細な 2μ~10μ のガラス状シリカが生じ、1mn で最大(約 30μ) のものが生じた後 16mn まで約 7μ 程度のものが多数見られる。ただし極く微細なものの数は漸次減少している。

これらの事実から、珪素脱酸生成物たるガラス状シリカは、本来非常に浮上分離しにくいことが確認された。

2. マンガン脱酸

マンガンをも 0.8% 添加した場合の結果を Fig. 2 に示した。同図に併示した高周波炉の結果は、石灰坩堝を使用しているので、直接の比較は必ずしもできないが、酸素の減少挙動には殆んど差がない。ただし、高周波炉の場合は、スラッグからの酸化のために、脱酸後期には酸素が回復している。(これと関連して浴内での脱酸速度は図示したものよりも幾分大きい)のに反し、抵抗炉では、一定酸素量を保つている。浴が静止した場合の特徴は、マンガンの蒸発による減少がほとんど見られない点で、これが脱酸化過程の挙動が両者で異なる原因と考え

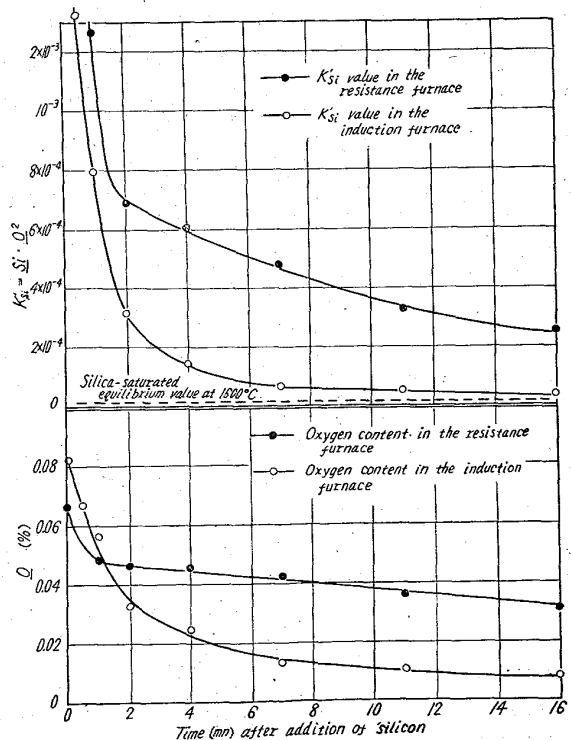


Fig. 1. Run of deoxidation after addition of 0.4% silicon.

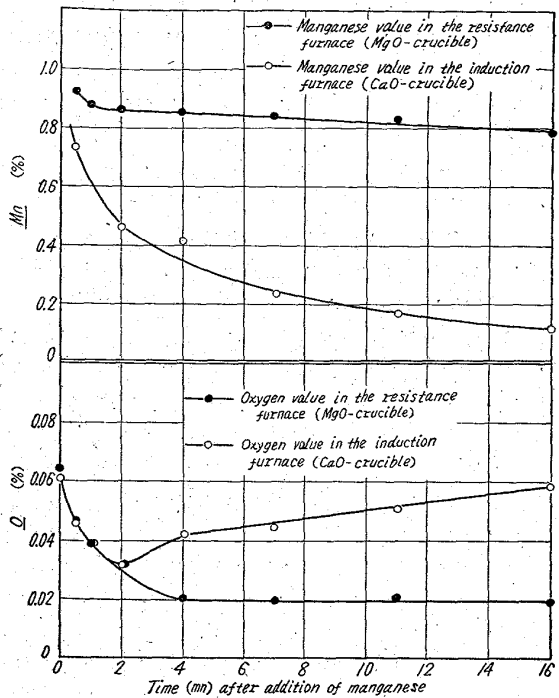


Fig. 2. Run of deoxidation after addition of 0.8% manganese.

られる。

脱酸生成物は、1mn まで $20\sim 30\mu$ の角または棒状の MnO が見られたほか、最初から球状の2相存在物が存在し、時間と共に数と大きさが減少して、16mn 後には全く見当らなくなっている。この物質は、恐らく MnO 量のやや少ない $MnO-FeO$ と考えられる。

このようにマンガン脱酸の場合は、脱酸生成物たる MnO が固体の時も、比較的浮上分離し易いことが判明した。

3. マンガンと珪素の複合脱酸

平衡論的に云つて、脱酸生成物が固体 SiO_2 の場合と (Si 0.4%, Mn 0.4% 添加) 液体珪酸塩の場合 (Si 0.2%, Mn 0.8% 添加) につき、(1) 同時添加、(2) マンガンを先に入れた。1mn 後に珪素添加、(3) 同じく珪素添加後マンガン添加して、同様の実験を行なつた。

i) Si 0.4%, Mn 0.4% 添加の場合

Fig. 3 (i) に (1) (2) (3) の場合の酸素の挙動を示した。マンガンおよび珪素については、三者とも殆んど増減せず大した相違が認められなかつたので省略する。

これによれば (2) では珪素添加により脱酸が急激に進むのに反し、(3) ではマンガンを加えても脱酸速度に変化がなく、(1) とほぼ同じ挙動をしている。しかし何れの場合も、高周波炉に比べ、最終酸素量が約2倍である上、 K'_{Si} が平衡恒数 K_{Si} の約15倍を示していることから、平衡状態からほど遠く、脱酸生成物が完全には分離していないことが判る。

検鏡結果によれば、(1) では、脱酸直後から2mn 後に約 40μ まで成長したガラス状 SiO_2 が最後まで、数、大きさこそ減つても残存しているが、(2) の場合は、角状の MnO が珪素の添加により、微細な SiO_2 を別として、 30μ 程度のやや黒いガラス状珪酸塩になり、その

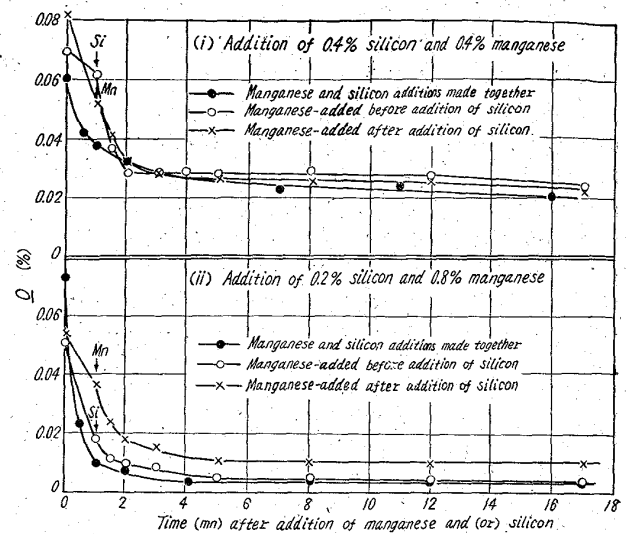


Fig. 3. Effects of different ways of additions on the complex deoxidation rate.

数は時間と共に減少している。一方 (3) では微細な SiO_2 が Mn の添加後次第に成長し、12mn で最大 (40μ) になつた後、17mn 後もかなり大きな SiO_2 が相当数残っている。

ii) $SiO_{0.2}, Mn$ 0.8% 添加の場合 (Fig. 3 (ii))

(1) の場合は、高周波炉の場合と全く同様、脱酸速度が極めて大きく、1mn 後から一定酸素量になる。(2) の場合も、同じく Si 添加後急激に脱酸して (1) と同じ酸素量になる。しかし (3) の場合は、後からマンガンを加えても脱酸速度は殆んど変化せず。(1) (2) に比べややゆっくり脱酸して、僅かに高い酸素値で一定になる。 K'_{Si} の値は (1) (2) が $K_{Si}=2.8\times 10^{-5}$ (SiO_2 飽和の平衡値) 以下の約 0.5×10^{-5} 程度まで下つて、スラッグ界面での脱酸を示唆しているのに反し、(3) の場合は、定常値として 4×10^{-5} になっていることから、脱酸生成物が完全には除去されていないことが判る。

(1) の脱酸生成物は、添加後 30s から球状黒色で 50μ 程度の珪酸塩が見られるが、7mn 後からほとんど見当らない。同じく (2) の場合も、 Si 添加直後に約 100μ の巨大なマンガン珪酸塩が多数生じた後、すでに2mn 後から何も見当らない。他方 (3) の場合は、 Mn 添加直後に、それまで生成していた SiO_2 が一部還元されて 50μ 程度の珪酸塩が見えるが、8mn 後までは約 10μ のものが残存し、17mn 後も、ほんの僅かながらシリカが見られた。

複合脱酸の結論として、固体生成物の生ずる場合は、マンガンを先に加えた方がやや分離速度が大きい、何れにしても、完全には除去できない。一方液体生成物の場合は、生成物の分離が極めて速いので、同時に添加してもマンガンを先に加えても相違はない。しかし、両方の場合とも、珪素、マンガンの順で添加することは絶対に避けるべきであろう。

IV. 考 察

既報で述べたように、浴内脱酸の機構は次のように考えられる。すなわち脱酸剤添加直後から生成物の核が生成し始め、その浮上途上で、周囲のバルクからの酸素拡散

速度に依存して生長するが、脱酸生成物の種類によつては、粒子の衝突凝集による成長の方が支配的なものもある。

珪素脱酸の場合につき、酸素の拡散だけで生成物が成長し、Stokes の法則に従つて浮上すると仮定して、本実験の条件から計算すると、核生成後高々 10s で浴から離脱し、最後の大きさが 40μ 以上にはならない。この値が、実際に観察された生成物の最大径とよく一致していることから、珪素脱酸の場合には、粒子相互の凝集が考えられず、また添加後相当時間が経過しても、核が生成し続けていると思われる。

他方、マンガン脱酸や特に、複合脱酸の場合は、観察された生成物の大きさが、上述の仮定に基く計算に比べ遙かに大きいことから、凝集が生成物の成長分離の大きな要因になつている。

添加順序を変えた場合は、このような機構の他に、例えば、懸濁 MnO-FeO が一部 Si で還元されるといつた脱酸生成物表面での、いわゆるメタル-スラッグ界面反応によつて、脱酸生成物が生長することも想像できる。

Table 1. Chemical analysis of sample. No. 1 (%)

C	Si	Mn	P	S	Al
0.007	0.010	0.020	0.009	0.008	0.009

Table 1 の如くである。

試料 2: 市販軟鋼 (S10C) 60kg を大気中で再溶解 Al を 0.4% 加えて取鍋脱酸し、1500~1520°C で上注法により、次の 5 本の鋼塊を得た。

- 20kg 角型鋼塊…… 1 (casting temperature 300°C)
- 10kg 丸型鋼塊…… 2 (casting temperature 80°C と 230°C)
- 5kg 丸型鋼塊…… 1 (casting temperature 190°C)
- 3kg 丸型鋼塊…… 1 (casting temperature 350°C)

これらの鋼塊の化学分析を、各鋼塊内の各部位について採取した試料について行なつたが、紙面の都合で省略する。

(2) 熱間加工

非金属介在物に対する熱間加工の影響を調べるために次の処理を施した。

試料 1: 20kg 鋼塊 4 本をそれぞれ 1300~1200°C, 1200~1050°C, 1050~900°C, 900°C 以下の各温度範囲で、それぞれ鍛圧比として 10, 30, 50 および 100 になるように鍛造および圧延し、棒材とした。

試料 2: 各鋼塊を縦方向に切断して、その半分 (他の半分は分析、検鏡用) を更に 1/2 に縦方向に切断、それぞれの部分を 1250~1100°C および 1050~900°C の温度で鍛造、圧延、鍛圧比として 30 および 50 の棒材および板材とした。

(3) 観察方法

(i) 鋼塊中の非金属介在物の分布および偏析状況をマクロ的に鋼塊切断面について観察した。

(ii) 鋼塊中の介在物を光学顕微鏡で観察、X線マイクロアナライザーで調べた。

(iii) JIS 0555 (1956) “鋼の非金属介在物の顕微鏡試験方法” により、非金属介在物の分布状況を面積率で調べた。

III. 観察結果および考察

(1) 铸造状態における鋼塊中の非金属介在物

試料 1 と 2 においては、介在物の種類と分布、凝集状況にやや差がある。すなわち、試料 1 においては、酸素量が多いために FeO (若干の Mn が固溶) が数多く散在し、FeO 型介在物中にアルミナ系介在物が混入したもの、さらに密集したもの、個々のアルミナ系介在物の存在などが種々見られた。密集したものは、極めて局部的に偏析している。個々のアルミナ系介在物は鋼塊表面近辺に存在、若干のスラッグの巻込みのある所から、注入の際の条件によつて表面近傍に現われたものと考えられる。

試料 2 においては、主として球状のアルミナ系介在物であり、硫化物は鋼塊頭部にごく僅か認められるのみであつた。また、球状介在物は、かなり凝集偏析を起し、所謂クラスター状になつているものも多く、その 1 例を Photo. 1 に示す。

669.046.558.52669.712620.19245

(76) Al 脱酸と非金属介在物 (鋼中非金属介在物の研究-V) 63076

金属材料技術研究所 ○山内 郁

Al Deoxidation and Nonmetallic Inclusions in Steels. 431~433

(Study on nonmetallic inclusions in steels-V) Iku UCHIYAMA.

I. 緒 言

鋼中の非金属介在物に関する研究は、数多く発表されており、漸次、介在物自体の性質や材質におよぼす影響などが明らかにされつつある。しかし、非金属介在物の生成過程、介在物自身の組成および性質などの複雑性、溶鋼中または鋼塊の凝固過程その他における非金属介在物の挙動に関する知識の乏しいことなどにより、非金属介在物について多くの問題点が残されている。

本研究は、脱酸生成物としての非金属介在物、特に Al で脱酸した場合に生ずる非金属介在物について種々の観点から検討を加え、解明する目的で実施するものである。

先づ、予備的に、小規模実験における非金属介在物の鋼塊内分布の調査、非金属介在物におよぼす熱間加工の影響について実験を行なつたので、その結果について述べ若干の考察を加えた。

II. 実験方法

(1) 供試材および溶製

次の 2 種類を 100kg 高周波誘導電気炉 (ライニング: マグネシア) で溶解した。

試料 1: 電解鉄 100kg を大気中溶解し、酸素を富化させ (酸化第二鉄粉末を、酸素量として 0.5% 添加) した後、Al を 0.02% 炉内添加して脱酸、1580°C で 20kg 鋼塊 5 本 (角型) を上注ぎにより得た。化学分析値は