

Photo. 3. Macroscopic inclusions and Ca analysis of them by X-ray microanalysis. $\times 400(4/5)$

鑄込みを行なわないで溶解坩堝中でそのままかためたものは 20μ 以上の介在物はまず存在しなかつたのであるから、マクロ介在物は CaSi を添加したとき生成した単純な脱酸生成物でもなく、溶解原料から持たされた Ca 酸化物粒子でもないことは明瞭である。また鑄込みによつて Ca を含んだマクロ介在物が新たに生成したのであるから Ca は溶鋼に溶解していたものと考えられる。CaSi を添加して 30min 保持後鑄込みを行なつて生成したマクロ介在物にもなおかつ Ca が検出されたので、溶鋼における Ca の溶解はかなり安定したものと思われる。

以上の実験事実および凝固相中に存在する介在物はほとんどすべて樹間濃縮型であることなどから、溶鋼中では粒子はストークスの法則にしたがつて簡単に浮上してしまい懸濁している粒子は意外に少ないものと想像される。鑄込みなどのとき溶鋼表面に生成した酸化物介在物も同様に容易に浮上してしまい、マクロ介在物とならなかつたものと推測される。

4. 総括

鑄込みの時の溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物の生成機構について検討を加えた結果、次のような事実が明らかになつた。

(1) 溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物は樹間濃縮型であつた。それゆゑ溶鋼の空気酸化が原因となつて生成したマクロ介在物も鋼が凝固するときに析出した脱酸生成物にほかならない。

(2) あらかじめ Ca-Si 脱酸を行なつた溶鋼の空気酸化によつて生成したマクロ介在物には Ca が存在していた。Ca は溶鋼中にかなり長い間溶解し、外来の酸化

物粒子はおそらくストークスの法則によつて容易に浮上し去り、溶鋼では外来の酸化物粒子が懸濁することは稀であると考えられる。

文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185
- 2) R. A. GRANGLI, et al: Boron, Calcium, Columbium and Zirconium in Iron & Steel, (1957), p.502 John Wiley & Sons, Inc.
- 3) R. KIESSLING et al: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963) 6, p. 509
- 4) P. H. SALMAN COX, and J. A. CHARK: J. Iron & Steel Inst. (U. K.) 201 (1963) 10, p. 863
- 5) E. PLÖCKINGER: Stahl u Eisen, 76 (1955) 12, p. 737
- 6) K. BORN and H. WITTSTRUCK: Stahl u Eisen, 78 (1958) 22, p. 1514

(99) 溶鋼中温度降下時における介在物の濃度変化について

名古屋大学工学部

○小島 康・理博 佐野 幸吉

On the Variations of the Concentrations of Inclusions in Liquid Iron at the Lowering Temperature.

Yasushi KOJIMA and Dr. Kōkichi SANO.

1. 緒言

介在物と溶鋼との間の濃度関係については、従来多くの研究^{1)~3)}がなされているが、正確な解析は容易でない。第1に、どのような過程で介在物が生成されたのかを、判定するのが困難であると同時に、第2に溶鉄中で存在する介在物の組成を分析する適当な方法がなかつたことである。

雰囲気によつて酸化され、生じた酸化物が溶鋼中に巻き込まれて介在物として鋼塊に存在する場合、あるいは炉壁との反応や、熱的あるいは物理的応力によつて鋼中に混入する場合、また温度降下にもなつて溶解度差によつて溶鉄から遊離する場合など、酸化物系介在物が、その生成された過程によつて、その濃度組成に相異が生じてくる。

また、溶鋼中に混入した酸化物が大きければ大きいほど、浮上速度が大きく鋼塊中に凝固後残留する可能性は少ないが、小さければ小さいほど浮上速度が小さく、溶鋼中に滞在する時間は長くなる。またこのような酸化物は、体積(重量)に対して比表面積は大きくなり、溶鋼との化学反応の進行が速く平衡に達しやすくなる。したがつてこの種の酸化物は、溶鋼中諸元素の濃度の影響を大きく受けるため、濃度変化が大きくなり、介在物の濃度を仮りに求めても、その生成過程を推定するのは困難である。

しかし、初期濃度は、その生成過程によつて決定されるので、その濃度が溶鋼との化学反応によつて変化した

としても、完全に平衡に達しなければ、介在物の成分に大かれ少なかれ影響する。したがって溶鋼中の脱酸素素と介在物の濃度関係を明確にするのは非常に困難である。

著者は先に、FeO-MnO-SiO₂系スラグと溶鋼との平衡関係につき報告を行なった⁶⁾、溶鉄中の珪素、マンガン、酸素およびスラグ中のFeO、MnO、SiO₂につき、それらの濃度関係を明らかにした。

温度を降下させた場合に、溶鋼中の諸元素の溶解度、およびスラグの各種成分の濃度がどのように変化したかを調べ、このことから介在物がどのような濃度変化を受けるかを推定した。

2. 実験装置および方法

実験装置についてはすでに発表したものと同じである。

シリカルツボをアルミナ保護ルツボの中へシリカ粉でスタンプし、この中へFe₂O₃、MnO₂、SiO₂を約20g、電解鉄、電解マンガンおよび鉄-珪素合金を全量で約200g秤量し、ともに炉内に挿入した。これをアルゴン雰囲気中で1650°Cに反応系を1hr保持し、スラグ-メタル反応を平衡に達せしめた。溶鉄を3mmの石英管で吸上げ水中で急冷し、試料を採取した。試料採取後、急激に溶鋼の温度を1550°Cまで降下(所要時間: 1~1.5min)させ、これ以後所定の時間に溶鉄中から試料を順次採取した。

温度の測定は、PtRh(5%)—PtRh(20%)熱電対を溶鉄中に浸し続け、連続的に行なつた。

3. 実験結果

温度降下による酸化物の生成についての実験はマンガン濃度が1%以下で行なつた。

溶解は2つのグループに分け、第1グループはいずれの場合も先に行なつた平衡実験と同様とSiO₂飽和FeO

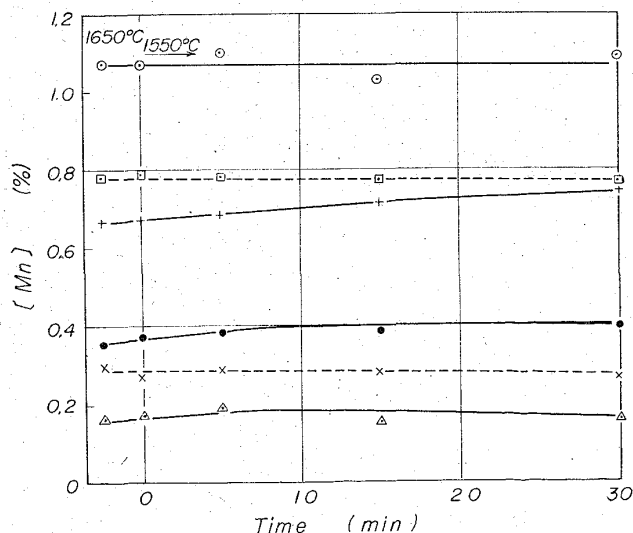


Fig. 1. Run of manganese content after the temperature was lowered from 1650°C to 1550°C.

Full lines in Fig. 1, show the melting which were carried out contacting with silicate slags, and broken lines show the melting without slags.

-MnO-SiO₂系スラグと溶鋼とを1650°Cに温度を保持し、十分に反応が平衡に達した後電源を切断し急激に温度を降下させ、1550°Cに達した後、再びスイッチを入れ、温度を調節した。溶鉄の量およびスラグの量によって、100°Cの温度降下に要した時間は溶解ごとに異なるが1.5min前後であつた。1550°Cに達した時を零時間として、それ以後の時間と各種濃度の関係をFig. 1~3に示した。この図からも明らかのように、温度降下後約15min経過すれば、スラグと溶鉄との反応平衡が成立したものと考えられる。

酸素の分析は真空抽出法により行なつたので、溶鋼中に酸化物として留まっている酸素と溶解している酸素の

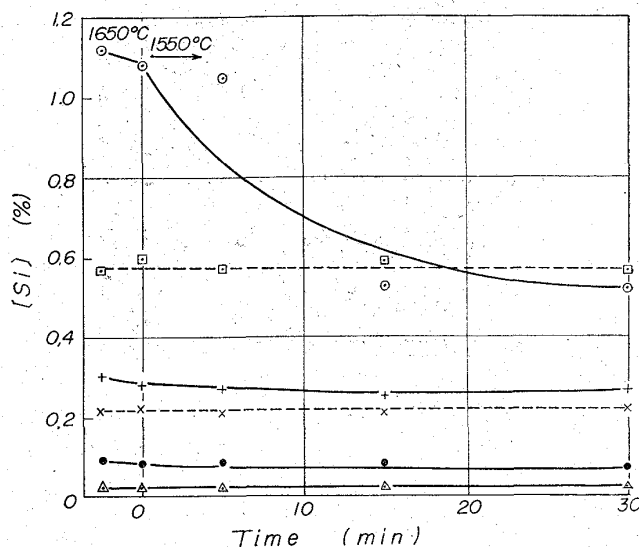


Fig. 2. Run of silicon content after the temperature was lowered from 1650°C to 1550°C.

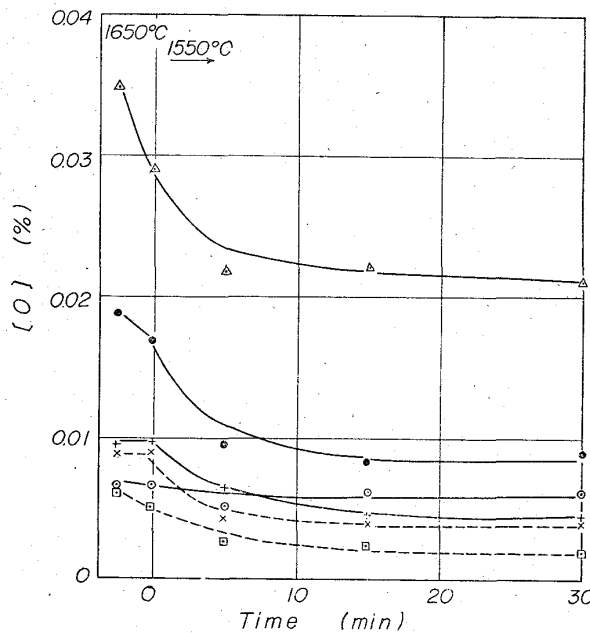


Fig. 3. Run of oxygen content after the temperature was lowered from 1650°C to 1550°C.

和として値が求められた。

珪素はモリブデン酸アンモンによる比色法により分析を行なったので、極めて微量な珪酸を除いてある程度の大きさまで成長した珪酸塩は分析値に影響しない。

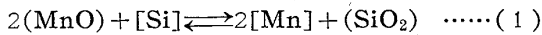
マンガン濃度は珪素や酸素と異なつて、時間が経過するにしたがつてその濃度がわずかに増加する傾向が見られる。

また第 2 グループとして、ルツボ壁の接触面がスラッグとして作用する。すなわち酸化物が全く溶鉄面上に存在しない場合につき実験を行なった。この場合には、第 1 グループと異なつて、スラッグとしての量が極めて少ないので、スラッグと溶鉄と化学反応をしても珪素とマンガンの濃度に影響するほどの量的変化は認められなかつた。第 2 グループは第 1 グループと異なつて温度降下の影響は酸素濃度のみで珪素やマンガンの濃度変化は実験誤差内で全く認められなかつた。

第 2 グループも平衡に達するのに要する時間は約 15 min である。この場合、溶鋼とルツボ壁との反応が平衡に達するのに時間が要したのか、あるいは、溶解度の差によつて生ずる酸化物が溶鉄外へ除去される。すなわち、浮上に要したのかは区別できないが、宮下⁷⁾の実験結果によれば後者に要する時間は約 10min であり、したがつて両者ともに同程度の速度であると考えるのが妥当である。

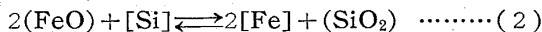
4. 考 察

Fig. 1~3 から明らかなように溶鋼中の Mn 量は増加している、すなわちスラッグ中の MnO は



の反応にしたがつて溶鋼中に還元される。

また同時に、FeO は



の反応にしたがつて溶鋼中に還元される。したがつて、スラッグ中の FeO, MnO の濃度が低下するので、SiO₂ が過飽和となり析出することになる。

Fig. 4 の平衡実験の結果によれば、スラッグ中の MnO 濃度は増加している。このことは 1650°C で均一な溶液であつた FeO-MnO-SiO₂ 系スラッグが SiO₂ の析出によつて遊離した SiO₂ を含んだ Fe-MnO-SiO₂ 溶液となることを示している。

ここで 1650°C で溶鋼と平衡にある介在物仮定する。

溶鋼温度が降下するにしたがい介在物は先に示したように溶鋼との反応によつて組成が変化する。

Mn 濃度が 0.4% の場合平衡する介在物の濃度は Fig. 4 から次のようになる。

温 度	(MnO)	(FeO)	(SiO ₂)
1650°C	35.0	15.6	49.4
1550°C	39.0	10.0	51.4

ここで計算をするために次のような仮定を行なう。

- (1) (MnO) が全く還元されない場合
 - (イ) (SiO₂) が溶鋼から介在物中に移動しない場合
 - (MnO) = 39.0 × (35.0/39.0) = 35.0
 - (FeO) = 10.0 × (35.0/39.0) = 9.0
- したがつて SiO₂ の重量パーセントは
- $$\{49.4 / (35.0 + 9.0 + 49.4)\} \times 100 = 53\%$$

(ロ) (SiO₂) が溶鋼から介在物に移動すると
(FeO) = 15.6 - 9.0 = 6.6

(2) 式の反応にしたがつて SiO₂ が生成され介在物へ移動するとこの介在物は同様な計算で (SiO₂) = 55% となる。

(2) (MnO) が還元される場合

仮りにスラッグ中(MnO)が30%還元されたとすると、

$$(\text{MnO}) = 35.0 \times 0.7 = 24.5$$

$$(\text{FeO}) = 10 \times (24.5/39.5) = 6.3$$

したがつて(MnO)が 10.5 (= 35.0 - 24.5) および(FeO)

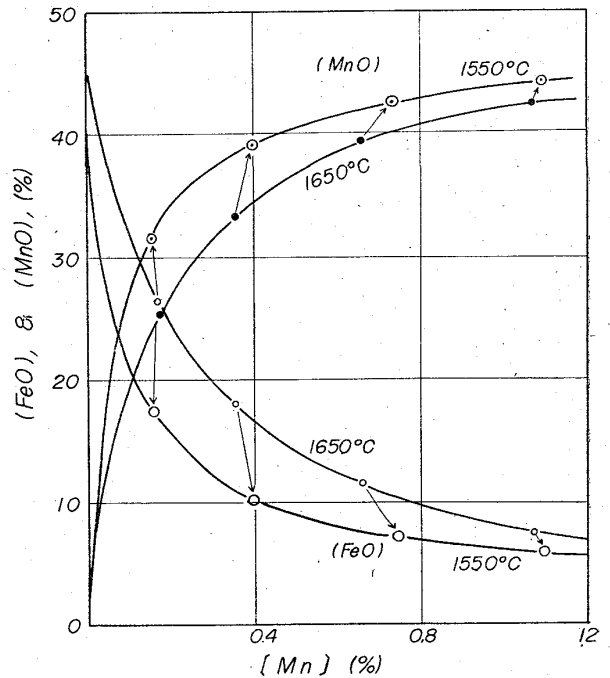


Fig. 4. The effects of the variation of temperature on the concentration of FeO and MnO in silicate slags.

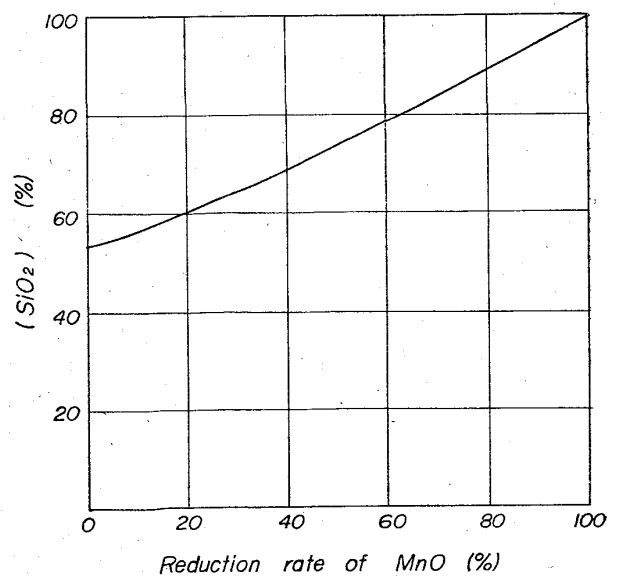


Fig. 5. The relation between the reduction rate of MnO and the concentration of silica in silicate inclusions.

が $9 \cdot 3 (=15 \cdot 6 - 6 \cdot 3)$ が溶鋼中に還元され(1)および(2)式の反応にしたがつて、 SiO_2 が生成され再び介在物中に移動すると考えると SiO_2 濃度は 65.1% となる。このような計算を行なつて MnO の還元率と SiO_2 濃度の関係を Fig. 5 に示した。

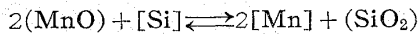
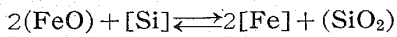
介在物の周辺で介在物と溶鋼との反応にだけ着目して計算を行なつてきたが、溶鋼中の平衡酸素濃度の減少によつて、さらに SiO_2 が生成されるものと考えられる。この SiO_2 が核になつて新しい介在物となり成長するものもある。またすでに成長した介在物に合するものもある。したがつてこのように生成された SiO_2 についてどのような比率で介在物の SiO_2 濃度に影響をおよぼすかを論ずることはできない。しかし介在物中の SiO_2 濃度は、一定の (MnO) 還元率において定性的には、さらに増加するものと考えられる。

5. 結 言

SiO_2 飽和 MnO-FeO-SiO_2 系スラッグと溶鋼とを平衡にさせ 1650°C から急激に 1550°C に温度を降下させ、溶鋼およびスラッグ中の各種成分の濃度変化を調べた。

スラッグと溶鋼の間の化学変化を調べて温度降下によつて、また溶鋼によつてどのような介在物の濃度変化が起きるかを推定した。

介在物中の FeO および MnO が



の反応にしたがつて還元され、 SiO_2 濃度が増加する。このことは、先に郡司¹⁾らによつて報告された結果とよく一致した。

文 献

- 1) 郡司, 大久保, 榎井, 徳永: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 485
- 2) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964). p. 2303
- 3) D. C. HILTY, W. D. FORGENG & R. L. FOLKMAN: J, Metals. 7 (1955), p. 253
- 4) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 5) ibid ibid p. 170
- 6) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 投稿中 1964年6月18日受付
- 7) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 507

(100) Fe-C 系合金のセリウム脱酸と生成介在物の同定

早稲田大学理工学部 工博 草川 隆 次
 ○渡 辺 靖 夫

Cerium Deoxidation and Non-metallic Inclusions in Fe-C Alloy.

Dr. Takaji KUSAKAWA and Yasuo WATANABE.

1. 緒 言

希土類に属する元素はどれも酸素と結合しやすく、いろいろの酸化物を形成する。これら化合物の生成自由エネルギー変化は大きく、かなり強力な脱酸元素であることが知られている。また、鋼中に添加した場合、その歩

留りについては多くの報告がなされているが、その結果はまちまちであり¹⁾²⁾機械的性質におよぼす影響に関してもいろいろの報告が見られる³⁾⁴⁾。

本研究においては、脱酸剤としての Ce をとりあげ、添加量と脱酸の関係を求めるとともに、従来あまり報告のない脱酸生成物である Ce 系酸化物の同定を行なうことを目的とした。あわせて、清浄度の測定および生成非金属介在物の粒径からその浮上についても検討を加えてみた。

2. 試料および実験方法

原料鉄として Table 1 に示すような組成の電解鉄を使用した。Ce の添加には 81.2%Ce の強化メタルを用いた。

溶解にはタンマン炉を用い、1回の溶解量は 300g とした。成分の目標としては純鉄に近いもの、それに高純度電極黒鉛で加炭した 0.3% C の Fe-C 合金を用いた。特に珪素の影響を調べる場合には 95% 金属 Si を添加して所定の成分にした。

脱酸剤添加直前およびその後所定の時間間隔をおいて 6 mm φ の石英管で試料を採取し、Ce 分析、全酸素分析を行なうとともに、顕微鏡による脱酸生成物の観察、E. P. M. A. による同定を行なつた。

鋼浴温度は 1600°C とし、温度測定は白金-白金ロジウム熱電対で行なつた。また、溶解はすべてアルミナルツボを用いた。

Table 1. Chemical composition of electrolytic iron. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.005	0.006	0.006	0.003	0.005	0.004

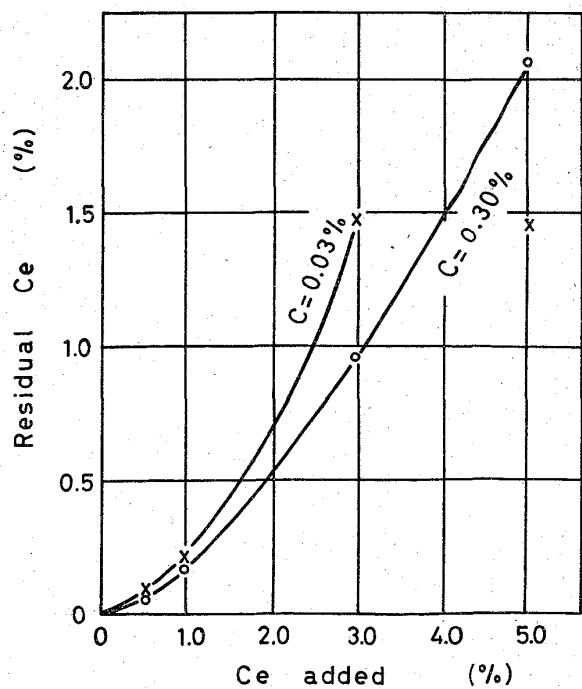


Fig. 1. Relation between cerium added and residual.