

を約 50 wt% 含み、前述した Si を上面に添加して直ちに急冷した試料にみられる FeO-SiO₂ 系介在物と大きさも組成もほぼ同じであると認められる。

4. 考 察

溶鉄に Si を添加して直ちに冷却すると、Photo. 1 にみられるように直径 2~3 μ の SiO₂ 系介在物とともに、直径 20~30 μ の FeO-SiO₂ 系介在物が多数生成されていることがわかる。FeO を 50 wt% 含む FeO-SiO₂ 2 元系の液相線の温度は状態図から求めると約 1630 °C であり、本研究の実験温度である 1580 °C においては固体の SiO₂ が析出しはじめる組成に相当している。D. C. HILTY らの研究⁹⁾によると、このような組成の酸化相と平衡関係にある溶鉄の Si 濃度は約 0.04% になる。すなわち Si を下部に添加して冷却した試料中にみられる FeO-SiO₂ 系介在物は添加された Si が溶鉄に溶解し、広がっていく過程において Si 濃度が 0.04% 程度の比較的低い領域で生成され、きわめて急速に(1~2 sec) で直径 20~30 μ に成長した 1 次脱酸生成物であり、それが浮上する途中で冷却により観察位置に留められたものと考えられる。Si 添加 90 sec 後に冷却した試料の上部の Si 濃度は 0.04% に近かったが、この位置に問題にしている介在物がほとんど存在しなかつたことから、この介在物は冷却過程で生成された 2 次脱酸生成物でないことがわかる。

Fig. 3 において、下部のみならず中部の Si 濃度もかなり高い値に達していることは、溶鉄中の拡散だけによつて Si が移動したのではなく、何んらかの対流が存在したことを示している。しかし同様な条件で実験をしながら Si が上下方向にほぼ完全に混合してしまつているヒートの試料についても、大きな FeO-SiO₂ 系脱酸生成物は常に上部のみに多く存在したことなどからも、坩堝中に存在した対流にもとづく溶鉄の速度は、この脱酸生成物の浮上速度に影響を与えるほど大きくなかつたと考えられる。

脱酸生成物の浮上性に関する実験で、脱酸生成物が生成された位置と時刻について一義的に決めることができず、ある幅をもつて考えなくてはならない。したがつて本実験から浮上速度を定量的に求めることは困難であるが、Si 添加 30 sec 後に試料の上部に存在した直径 20~30 μ の FeO-SiO₂ 系脱酸生成物が Si 添加直後に溶鉄の下部で生成されたものとすれば、試料の高さは約 7cm であるから、浮上速度として 0.23 cm/sec を得る。

一方粒子の浮上速度 V に関する Stokes の法則は次式によつてあらわされる。

$$V = \frac{2gr^2(\rho_0 - \rho)}{9\eta}$$

ただし、 g は重力の加速度、 r は粒子の半径、 ρ_0 と ρ はそれぞれ溶鉄と粒子の密度、 η は溶鉄の粘性係数である。直径 25 μ の FeO-SiO₂ 系脱酸生成物について、 $\rho_0 = 7.0 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho = 3.4 \text{ g/cm}^3$ 、 $\eta = 0.05 \text{ poise}$ として計算すると浮上速度 V は 0.025 cm/sec になる。さきに求められた実測値はこの計算値の約 10 倍の値になっている。

Stokes の法則は脱酸生成物粒子と溶鉄との界面ですべりが無いという条件のもとに導かれているが、この条件

は介在物と溶鉄の界面の性質に依存し、これが満たされない場合には介在物の浮上速度は Stokes の法則で与えられるよりも大きな値をもつことになる。E. P. LÖCKINGER からも介在物と溶鉄の界面の性質が介在物の浮上性に大きく影響することを指摘している⁶⁾。

本研究では実験の誤差もあり、またもともと定量的に測定値を求めにくい性質上、はつきり数値に表現することは困難であるが、介在物の浮上速度が Stokes の法則から計算される値よりも大きくなる傾向は FeO-SiO₂ 系以外の介在物についても共通していると考えられる。しかしこれらについてはあらためて検討する必要がある。いずれにしても、Stokes の法則を介在物の浮上計算にそのままの形で使用することは危険をとまなうおそれがある。

5. 結 言

静止溶鉄中での介在物の浮上性を評価するために特殊な方法により溶鉄の下部へ Si を添加し、そこに生成される直径 20~30 μ の FeO-SiO₂ 系 1 次脱酸生成物の浮上性を直接観察することができた。その結果、浮上速度に関する実測値は Stokes の法則から計算される値より大きかつた。これは脱酸生成物と溶鉄間のすべりなどの現象にもとづくものと考えられる。

文 献

- 1) W. A. FISCHER and M. WALSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601
- 2) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 3) 川和, 大久保, 笹島, 郡司: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 774
- 4) 宮下, 西川: 学振 19 委 7831, (1965)
- 5) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425
- 6) E. PLÖCKINGER und M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 659

(115) Fe-Si-Mn-O 系非金属介在物について

(脱酸生成物に関する研究—III)

八幡製鉄, 技術研究所

工博 田尻 惟一・工博 武井 格道
工博 渡辺 司郎・○長野 裕
原口 博

Nonmetallic Inclusions in Fe-Si-Mn-O System.

(Study of deoxidation products—III)

Dr. Ichi TAJIRI, Dr. Tadamichi TAKEI,
Dr. Sirō WATANABE, Yutaka NAGANO,
and Hiroshi HARAGUCHI.

1. 緒 言

鋼中に存在する氧化物系介在物は鋼材の機械的性質や表面清浄に悪影響を与えるため最近その体系的な研究が求められつつある。本研究は脱酸生成物に関する基礎的な資料を得ることを目的として、実験室規模で酸素を含む

溶鉄に脱酸剤を投入して脱酸を行ない、一定時間後凝固させた鋼塊中の脱酸生成物についてその組成・形状・量・熱間圧延による変形性などを調査したものである。先に Fe-Mn-O 系, Fe-Cr-O 系について報告したが、本報では Si-Mn 脱酸の場合すなわち Fe-Si-Mn-O 系の脱酸生成物について報告する。

2. 実験方法

高周波炉により MgO りつば内で Ar ガスを吹きつけながら約 6 kg の電解鉄を溶解し、1600°C で金属 Si および電解 Mn の細粒を混合した脱酸剤を投入して脱酸を行なった。投入後ただちに浴温を 1600°C に調節し、投入から 5~6min 後に下広金型 (70~90φ × 150 mm) に鑄込み空冷した。脱酸剤投入直前に初期の酸素試料を、鑄込直前にメタルおよび酸素試料を 3 mm φ 石英管で吸上げて採取した。

試料鋼塊の主として中心部より検鏡試料・介在物分析試料・圧延試料を切り出した。検鏡試料は 600 倍で介在物の形状観察、大型介在物 (≥20μ) のカウンティングおよび EPMA による介在物分析に用いた。Total 介在物分析にはヨウ素アルコール法を採用し、平均的な値の得られるまで 1~3 回分析をくり返した。酸素分析は真空溶融法あるいは不活性ガス溶融法により行なった。

圧延試料は 30 mm φ 材を 1300°C に均熱後 3 mm に圧延し、圧延材を検鏡して介在物の変形性を調べた。

試料鋼塊は [Si]=0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0%, [Mn]=0.1, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5% の各目標を組合せた 25 種の組成のものを 2 個ずつ溶製した。なお脱酸前の酸素量は 0.12~0.17% であった。

3. 実験結果

3.1 介在物の形状

[Si]=0.05~1.0%, [Mn]=0.1~1.5% の実験範囲では介在物はすべて球状であり、鋼の組成による特別な形状変化はみられない。介在物の大きさは最大 40μ 程度から最小 1μ 以下の非常に小さなものまで存在する。これらの介在物は [Si], [Mn] の増すほど減少しており、

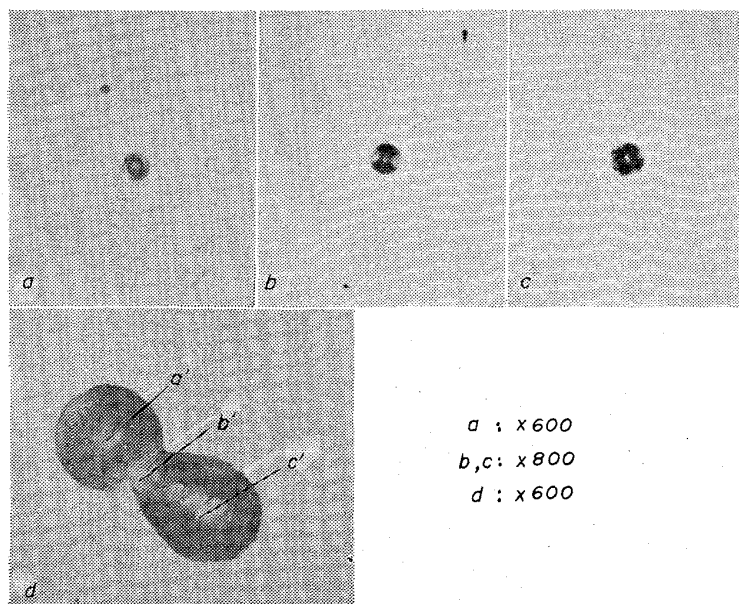


Photo. 1. Inclusions of Fe-Si-Mn-O system.

Table 1. Chemical composition of inclusion (Photo. 1 d) by EPMA analysis.

Position	SiO ₂	MnO	FeO	Total
a'	60	36	3.9	99.9
b'	83	1.7	6.9	91.6
c'	77	18.5	4.8	100.3

[Si] ≥ 0.5% の鋼塊では微小な介在物が非常に少ない。

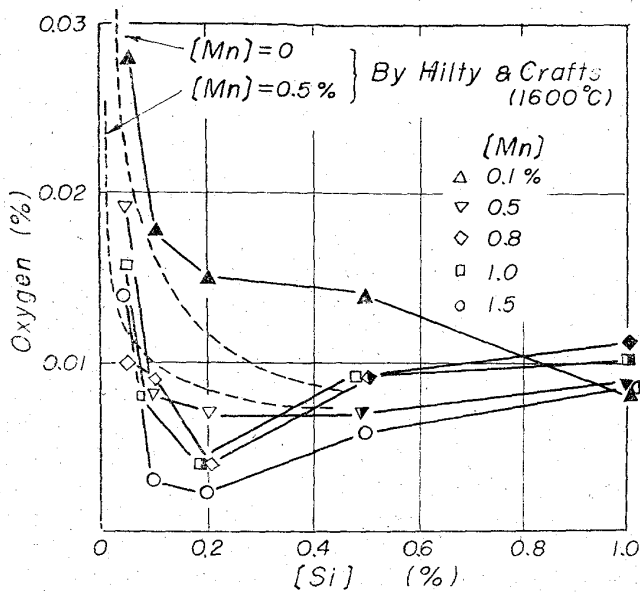
5μ 以下の微小な介在物を顕微鏡で詳細に観察すると、[Si]/[Mn] > 0.5 では均一相で反射リングを有する介在物 (Photo. 1a) であるのに対し、[Si]/[Mn] ≤ 0.5 では暗灰色マトリックス中に淡灰色半月形を有する介在物 (Photo. 1b) あるいは暗灰色マトリックス部が共晶状を呈している介在物 (Photo. 1c) がみられる。この異相は (Mn, Fe) O 相あるいはこれと SiO₂ との共晶相とみられ、鋼の凝固時に Mn, Fe rich の液体シリケートとして分離された介在物が温度降下とともに異相を析出したものと考えられる。

10μ 以上の介在物については、透明で反射リングを呈するもの、内部に黒色の SiO₂ 析出相を含むもの、周辺部に縁をもつもの、半透明なものから不透明なものまで多種多様に存在し、鋼の組成との関連性は見出せない。一般に [Si]/[Mn] の高いところには透明で反射リングを呈するものが、[Mn] の高いところには不透明で内部に析出相を含むものが多いようである。

[Si]/[Mn] ≥ 0.5 の組成範囲の鋼塊中には 2 個あるいは数個が付着しあつた形の介在物 (Photo. 1d はその 1 例) がみられる。EPMA 分析によれば Table 1 のように介在物の中心部には Mn が幾分含まれているが、付着部では Si が非常に高い。これから考えてこの種の介在物は脱酸剤投入直後に Mn を含んだ液体シリケートとして発生し、これがまもなく周囲の溶鋼中の Si により還元されて固体となるが、その間の半溶融の段階で付着しあつてそのまま固体となり鋼中に残留したものとと思われる。

3.2 鋼中酸素量

Total 介在物量の代りに鑄込直前の鋼中酸素量 (2 Ch の平均値) をとり、これと鋼の組成との関係を Fig. 1 に示す。また同時に後述の Total 介在物分析結果より得られた介在物組成もあわせて示した。酸素量は [Si]=0.05~0.2% では [Si] の高いほど、またばらつきはあるが同じ [Si] なら [Mn] の高いほど減少しており、複合脱酸の効果を示している。しかし [Si] ≥ 0.5% になると、[Mn]=0 に近い挙動を示す [Mn]=0.1% の曲線を除けば、[Si], [Mn] が増しても酸素量は減少せずにかえつて増加する。Fig. 1 で [Si] ≥ 0.5% の範囲で HILTY & CRAFTS²⁾ による平衡値より高い酸素量を示すプロットについてみると、これらは SiO₂ 飽和領域に属してその介在物は組成的にも SiO₂ であり、さらに後述のように 20μ 以上の大型介在物の多い範囲にほぼ一致している。このようなことから浮上分離性の悪いといわれて



Black point: SiO₂
 Half black point: Mn silicate (Si rich)
 Blank point: Mn-Silicate
 Fig. 1. Relation between oxygen in steel and steel composition.

れている固体 SiO₂ が 1 次生成物として生じて、投入から 5~6 min 後の鋳込時まで十分に除去されていないと考えられる。[Si] ≥ 0.5% となると SiO₂ 飽和領域に入ってきて [Si] が高く、投入 Si の多いほど 1 次生成物の SiO₂ も増し、これが残留して酸素量を高めているのであろう。

3.3 介在物の組成

ヨウ素アルコール法による介在物分析値 (SiO₂, MnO, FeO, Al₂O₃) のうち、Al₂O₃ (電解鉄中の微量 Al によるもの) は 0.001~0.002% と低く、EPMA 分析によれば対象としている Fe-Si-Mn-O 系介在物からは検出されなかつた。また FeO は分析値が 0.001~0.005% でシリケート中には当然含まれているであろうが分析誤差のためにその量と鋼の組成との間に関連性が見出せな

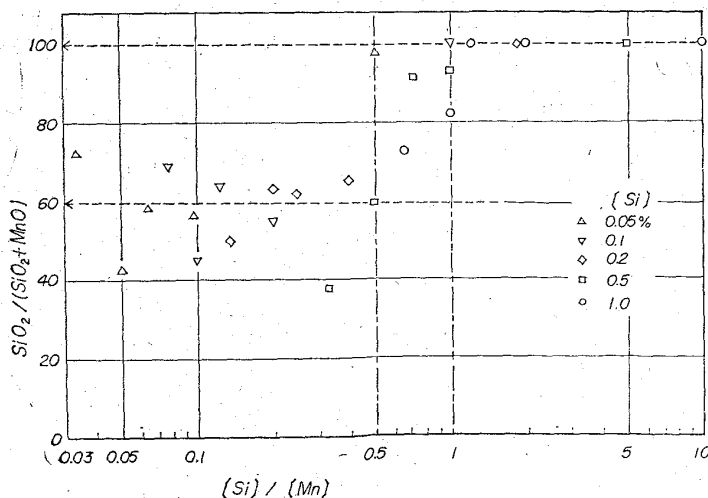


Fig. 2. Relation between SiO₂/(SiO₂+MnO) in inclusion and [Si]/[Mn] in steel.

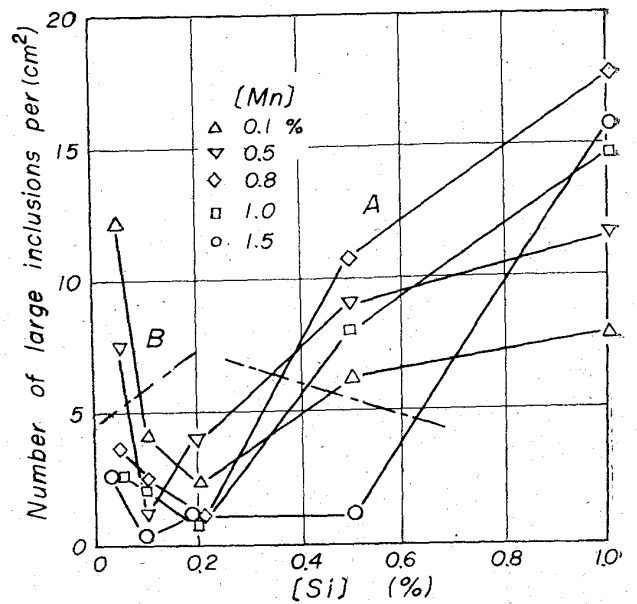


Fig. 3. Relation between number of large inclusions (≥20μ) and steel composition.

い。そこで分析値のうち SiO₂+MnO をとり出しこれを 100% として鋼の組成との関連性をみた。この結果を Fig. 2 に示す。この図から介在物は純 Si 組成のもの と MnO 40% 程度を含んだ Mn シリケートとの 2 つに大別されることがわかる。すなわち Fe-Si-Mn-O 系脱酸生成物はその組成をマクロ的にみれば、[Si]/[Mn] > 1 では SiO₂, [Si]/[Mn] < 0.5 では Mn(Fe) シリケートであり、[Si]/[Mn] = 0.5~1.0 では、Mn シリケートから SiO₂ に徐々に変わっているとみられる。

3.4 大型介在物 (≥20μ) の数

Fig. 3 に直径 20μ 以上の介在物の単位面積当りの個数を示した。大型介在物の多い領域は A, B の 2 つに分けられる。これらの領域は Fig. 1 の脱酸後鋳込前の鋼中酸素量が脱酸平衡値より高いものにほぼ相当している。A 領域は 1 次生成物として固体 SiO₂ を生じる領域に相当し、鋳込時の溶鋼中に比較的大きな 1 次生成物が残留していたものと考えられる。B 領域の 1 次生成物は SiO₂ あるいは Mn シリケートであるが、この領域は脱酸度が低く鋳込時の溶解酸素量が多いことも大型介在物数に影響していると思われる。A, B 以外の領域すなわち 1 次生成物として液体の Mn シリケートを生じると考えられる領域では大型介在物は少ない。

3.4 熱間圧延による介在物の変形性

Photo.2 に熱間圧延 (1300°C で 1/10 に圧延) による介在物の変形性を示した。介在物は棒状ないしは線状に伸びるものと全然変形しないものに分けられ、これはその組成からみるとそれぞれ Fig. 2 の Mn シリケートと SiO₂ に対応している。[Si]/[Mn] = 0.5~1.0 では介在物の組成は徐々に変化しており、その変形性も変形しないものから伸びやすいものまで連続的に変化することが予想される。ただその変形の際に大きな介在物ほど変形を受けやすいために、微小な介在物は球状のままであつても

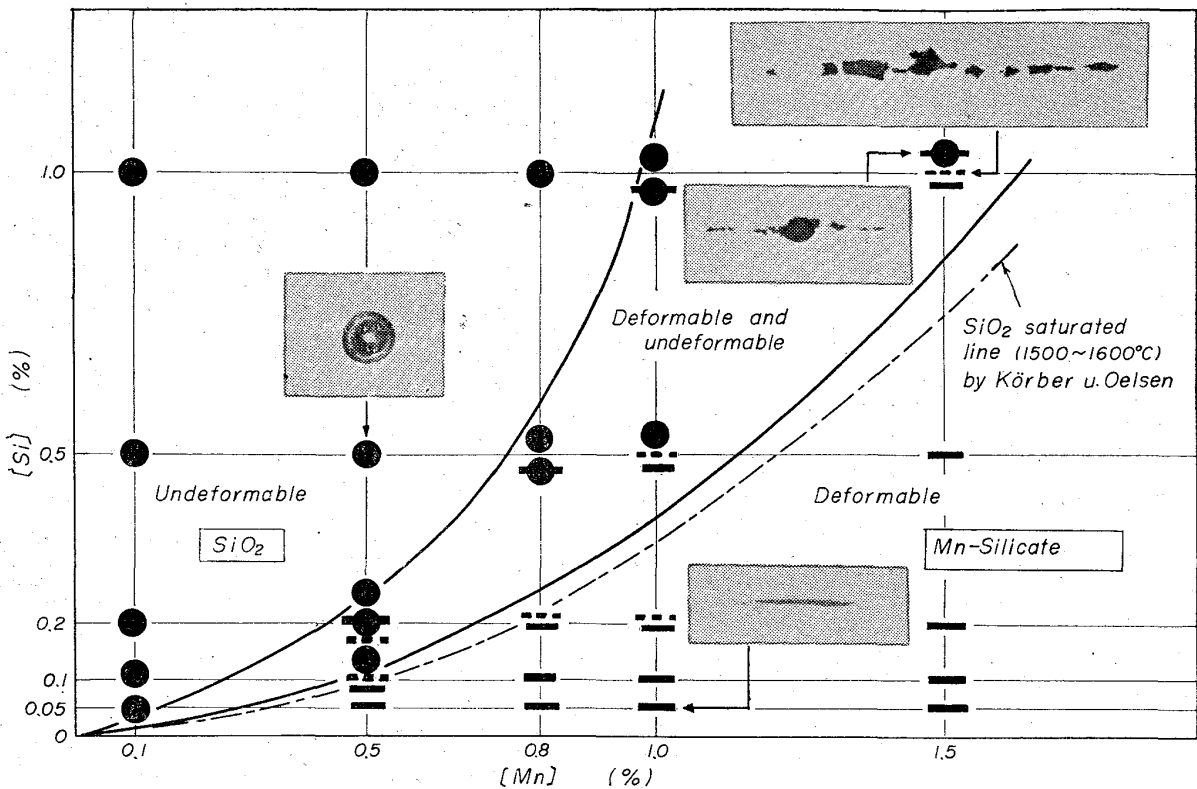


Fig. 4. Deformation of inclusions in steel by hot-rolling. ($\times 600$)

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]=0.05~1.0%, [Mn]=0.1~1.5% 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