

hüttenw., 36 (1965), p. 619

9) M. WARD and R. WIDDOWSON: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 203 (1965), p. 486

(117) リムド鋼塊の非金属介在物の組成 ならびに形態について

(リムド鋼塊の非金属介在物に関する研究— II)
富士製鉄, 広畑製鉄所

○浅野鋼一・大橋徹郎・塗 嘉夫

On Chemical Composition and Structures of
Nonmetallic Inclusions in Rimming Steel
Ingot

(Study on nonmetallic inclusions in rimming
steel ingot- II)

Kōichi ASANO, Tetsurō OHASHI
and Yoshio NURI

1. 緒 言

前報では, 主として, リムド鋼塊内の大型介在物の分布に関して報告したが, 本報ではひきつづいて, その組成, 形態について報告する。

従来から, リムド鋼塊内の非金属介在物の定量法については種々報告されているが^{1)~3)}, まだまだ不確かな点

が多く, これがリムド鋼の介在物に関する研究を困難にしていた。

著者らは, リムド鋼塊内の大型介在物をスライム法にて抽出したが, これらの抽出介在物をヨウソメタノール法にて分別定量するとともに, 電子線回折, X線マイクロアナライザーによる同定を行ない, その組成, 形態を明確にするとともに, 成因に関する若干の考察を試みた。

2. 実験方法

前報にのべた供試鋼塊からスライム法により介在物を抽出した。これらの介在物の一部は樹脂に埋込んで切断し, X線マイクロアナライザーによる同定を行ない, また一部は電子線回折に供した。残りの介在物はヨウソメタノール法による分別定量を行ない, 鋼塊位置別, および介在物粒度別の組成の比較を行なった。

3. 抽出介在物の分別定量結果

3.1 分別定量法

スライム法にて抽出した介在物をヨウソメタノールにて溶解し, 残渣から酸化物を, 母液から硫化物の分別定量を行なう。

各操作条件を以下に示す。

ヨウソメタノール溶解条件……12%のヨウソメタノールにて 35°C で 3 hr 攪拌溶解する。

残渣溶解条件……Na₂CO₃, K₂CO₃, Borax なる溶融合剤で溶解し, クエン酸, 塩酸からなる溶解溶液で溶解

Table 1. Chemical composition of inclusions in various positions of ingot.

Position of ingot		Amount of inclusions (g / 10 kg)	Chemical composition of inclusions (%)						
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	FeS	MnS	CaO
Rim zone	Top	0.0029	5.0	2.2	6.2	42.1	8.3	33.5	2.7
	Middle	0.0486	9.5	10.8	2.7	58.2	11.7	3.6	4.4
	Bottom	0.0932	17.1	24.9	14.1	32.8	1.8	2.4	8.4
Gore zone	Top	0.0133	8.7	3.0	2.7	12.8	54.7	15.3	3.6
	Middle	0.0441	14.6	6.4	4.6	22.4	26.8	19.7	5.3
	Bottom	0.0479	14.3	22.5	13.3	35.7	4.4	1.2	8.5
Heavy segregated zone		0.4261	3.6	1.6	10.8	3.1	60.0	20.2	0.7

Table 2. Relation between chemical composition of inclusions and its size.

Position of ingot		Size of inclusions (μ)	Amount of inclusions (g / 10 kg)	Chemical composition of inclusions (%)						
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	FeS	MnS	CaO
Rim zone	Middle	<50	0.0221	8.7	11.5	4.6	58.8	9.3	2.8	4.0
		>50	0.0465	10.4	9.6	1.1	54.7	13.6	4.1	2.1
	Bottom	<50	0.0382	21.6	24.2	3.2	33.1	1.2	1.6	9.2
		50~100 100~200	0.0428 0.0122	12.5 20.0	27.6 17.5	9.4 26.7	42.4 20.0	1.1 1.3	1.4 1.2	5.6 14.2
Core zone	Top	<50	0.0098	3.4	1.0	1.1	15.9	50.1	26.4	1.7
		50~150	0.0035	6.6	2.1	1.2	15.7	41.4	30.1	2.4
	Bottom	<50	0.0143	5.6	23.0	13.1	44.2	5.3	1.2	7.7
		50~100 100~150 150~200	0.0122 0.0083 0.0141	14.3 14.5 21.9	16.3 11.9 13.3	10.0 17.7 21.8	45.1 37.4 26.2	3.1 5.7 7.5	1.8 1.7 1.9	9.3 16.0 13.5

したものを簡易型 Rco 電極に入れ、発光分光分析に供する。

この方法により酸化物および硫化物の分別定量ができるわけであるが、いくら厳密な条件で行なつても、酸化物のうち FeO, MnO の一部がヨウソメタノール溶解し、また逆に硫化物の一部が残渣として残ることがある。硫化物については上記条件での溶解では残渣として未溶解の部分は少なく、一般に 5% 程度になつている。したがつて酸化物のみについて補正する必要がある。

これにはスライム抽出物から比色法により Total[s] を求め、これとヨウソメタノール溶解液中の [s] との差を酸化物としての Fe, Mn と規定する。そしてヨウソメタノール溶解液中の Fe/Mn 比を硫化物の分配比とし、これらの諸値から計算により FeO, MnO, FeS, MnS を求める。

3.2 鋼塊位置と介在物組成との関係

鋼塊内の代表的な位置から抽出した介在物についての分別定量結果を Table 1 に示す。

リム層頭部では FeO, MnO, FeS, MnS が多く、SiO₂, Al₂O₃ が少ないが、リム層中央部および底部になると SiO₂, Al₂O₃, CaO が次第に増加し、FeS, MnS が激減する。FeO+MnO の値はリム層では 50~60% で位置によりそれほど変わらないが MnO/FeO 比はリム層頭部では著しく高く 10~20 であるが底部では低く 2~3 程度である。

コア層頭部および濃厚偏析帯では FeS, MnS が圧倒的に高く、これだけで 80% 近くを占めているが、コア層中央部および底部になると次第に SiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO, CaO が増加しはじめる。底部では SiO₂ 15%, Al₂O₃ 20%, FeO+MnO は 50% にもなる。そして硫化物は数%にまで低下する。ここでも、鋼塊頭部、中央部では MnO/FeO が大で、底部になると MnO/FeO は小になつている。また、全体を通じて CaO が数%検出されることは興味あることである。

3.3 介在物粒度と組成との関係

鋼塊内の代表的な位置の介在物を粒度別に分類し、おのおのについて分別定量を行なつた結果を Table 2 に示す。

ただし、スライム法の性質からいつて最小抽出粒径は 10 μ 程度である。

この結果、位置により若干の相違があるが、50 μ 以下の小型介在物には MnO が多く MnO/FeO 比が大で 3~10 程度であるが、100~200 μ 以上の介在物には MnO が少なくなつて、MnO/FeO 比は 1 前後である。また SiO₂, Al₂O₃, CaO については大型介在物ほど CaO, SiO₂ が増加し、Al₂O₃ が減少する傾向が見られるが、それらの絶対値自体は鋼塊位置により一義的に決定されるようである。

なお、硫化物についても同様のことが考えられ、鋼塊頭部および濃厚偏析帯に多いが、粒度別の傾向は見られない。

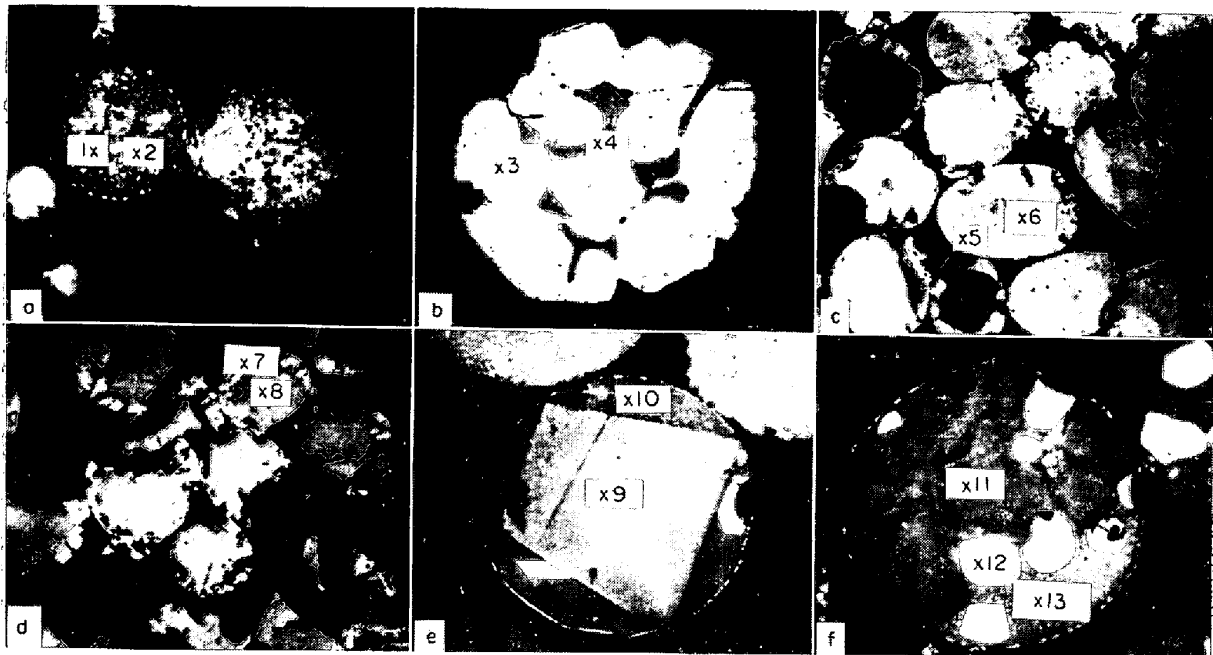
3.2 の結果ならびに前報の粒度分布の結果を考えあわせると鋼塊底部になるにつれて MnO/FeO 比が小さくなつたのは、大型介在物が増加するためであろう。

Table 3. Results of electron probe microanalysis of inclusions extracted from various positions in ingot.

Number	Element	Corrected composition (wt %)		
		Element	Compound	Total
1	Mn	28.76	37.10 (MnO)	79.48
	Fe	6.18	7.91 (FeO)	
	Ca	5.71	7.99 (CaO)	
	Si	3.02	6.46 (SiO ₂)	
	Al	10.65	20.02 (Al ₂ O ₃)	
2	Mn	60.19	77.65 (MnO)	89.22
	Fe	6.24	7.99 (FeO)	
	Ca	0.87	1.23 (CaO)	
	Si	1.10	2.35 (SiO ₂)	
3	Mn	33.05	51.23 (MnS)	92.73
	Fe	26.43	41.50 (FeS)	
	S	36.57	—	
4	Mn	27.69	35.72 (MnO)	92.59
	Fe	44.43	56.87 (FeO)	
5	Mn	3.25	5.04 (MnS)	95.58
	Fe	57.67	90.54 (FeS)	
	S	36.86	—	
6	Mn	24.28	37.63 (MnS)	94.89
	Fe	36.47	57.26 (FeS)	
	S	39.11	—	
7	Mn	53.68	83.20 (MnS)	93.19
	Fe	6.36	9.99 (FeS)	
	S	30.83	—	
8	Mn	61.21	78.96 (MnO)	94.92
	Fe	12.47	15.96 (FeO)	
9	Mn	20.70	26.70 (MnO)	87.50
	Fe	7.97	10.20 (FeO)	
	Al	26.90	50.60 (Al ₂ O ₃)	
10	Mn	29.72	38.34 (MnO)	88.25
	Fe	2.37	3.03 (FeO)	
	Ca	12.94	18.12 (CaO)	
	Si	13.44	28.76 (SiO ₂)	
11	Mn	22.90	29.60 (MnO)	80.25
	Fe	8.40	10.75 (FeO)	
	Al	21.20	39.90 (Al ₂ O ₃)	
12	Mn	51.42	66.33 (MnO)	91.06
	Fe	19.32	24.73 (FeO)	
13	Mn	34.51	44.52 (MnO)	80.04
	Fe	5.84	7.48 (FeO)	
	Ca	6.15	8.61 (CaO)	
	Si	9.08	19.43 (SiO ₂)	

4. X線マイクロアナライザーによる同定

リムド鋼塊各位置から抽出した介在物を樹脂に埋込み、その断面組織を調査した。代表的な介在物写真を Photo. 1 に示す。また写真に記入した番号のものにつき X線マイクロアナライザーにて同定を行なつた。測定



a) Rim zone, top
d) Core zone, middle

b) Core zone, top
e) Rim zone, bottom

c) Heavy segregated zone
f) Core zone, bottom

Photo. 1. Microstructures of inclusions extracted from various positions in ingot. $\times 400$ (4/7)

Table 4. Results of electron diffraction analysis of inclusions.

Component		α -MnS	(Fe, Mn)O · Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	2CaO · SiO ₂	5CaO · 3Al ₂ O ₃	2Al ₂ O ₃ · 2FeO · 5SiO ₂	3FeO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	SiO ₂ (Quartz Cristballite)
Rim zone	Top		○	○	○	○				○
	Middle		○	○				○	○	○
	Bottom		○							○
Rim core junction	Top		○	○	○		○			○
	Middle		○				○			○
	Bottom		○							○
Core zone	Top	○	○				○	○		○
	Middle		○	○						
	Bottom		○	○			○			
Heavy segregated zone		○	○							

条件を以下に示す。

- (1) 装置: 日立製 M1 型
- (2) 加速電圧: 25 kV
- (3) X線取出角: 56°
- (4) 標準試料: おのおのの元素の純金属を使用
ただし, S は FeS, Ca は CaO を用いた。

定量補正法としては, Birks の補正法を用いた。定量結果を Table 3 に示す。

リム層頭部には小型の (Fe, Mn)O 系介在物が多いが, ここに示した介在物 (Photo. 1-a) は白色部が (Fe, Mn)O で小粒角状介在物が MnO·Al₂O₃ であり, Si, Ca はマトリックスであろう。

コア層頭部には (Fe, Mn)O-(Fe, Mn)S の 2 相介在物が圧倒的に多い (Photo. 1-b)。

濃厚偏析帯の介在物は大部分が (Fe, Mn)S であるが, 明白色の方が FeS が高い (Photo. 1-c)。

コア層中央部には介在物が少なく, しかも小型介在物

のみであるが, やはり (Fe, Mn)O-(Fe, Mn)S 2 相介在物が多い (Photo. 1-d)。

リム層底部とコア層底部には大型介在物が多いが, 大部分が (Fe, Mn)O, aluminat を含む silicate である。角ばつた暗灰色の介在物は MnO·Al₂O₃ が主体であり, Mn の一部が Fe と置き換つたスピネル型介在物である。明白色部は (Fe, Mn)O であり, マトリックスは Ca, Fe を含む Mn-silicate である (Photo. 1-e, f)。

結局, リムド鋼の非金属介在物を構成している化合物としては, (Fe, Mn)O, (Fe, Mn)S, (Mn, Fe)O·Al₂O₃, (Fe, Mn)-silicate となる。

以上の結果は大森, 沢井⁴⁾, 浜田, 佐々木⁵⁾ らの結果とほぼ同一である。

5. 抽出介在物の電子線回折

鋼塊各部から抽出した介在物を数ミクロンに破碎し, 加速電圧 100 kV にて制限視野回折を行なつた。回折結

果を Table 4 に示す。

(Fe, Mn)O·Al₂O₃ が圧倒的に多く検出されており、鋼塊全体にわたって見出される。また、濃厚偏析帯では α-MnS が多く検出されている。その他、2CaO·SiO₂, 5CaO·3Al₂O₃ および FeO-SiO₂-Al₂O₃ 化合物も見られる。これらは、分析結果ならびに、X線マイクロアナライザーによる定量結果ともよく一致する。

6. 結 言

スライム法にて抽出した介在物について、種々の解析を行なった結果、以下のことが判明した。

(1) 鋼塊頭部では FeS, MnS が高く、SiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO は低い。鋼塊中央部、底部になるにつれて、FeS, MnS が激減し、SiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO が増加する。

(2) 介在物組成は鋼塊内位置により一義的に決まり、粒度とはあまり関係がない。ただし、MnO-FeO 比は小型介在物ほど大となる。

(3) X線マイクロアナライザーによる解析の結果、リムド鋼塊の介在物の主構成成分は (Fe, Mn)O, (Fe, Mn)S, (Fe, Mn)O·Al₂O₃, (Fe, Mn)-silicate であり、silicate 中には CaO も検出された。

文 献

- 1) W. OELSEN and H. KELLER: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 529
- 2) G. HOLEC and W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 133
- 3) 武井, 島田, 大羽: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 568
- 4) 大森, 沢井: 学振 19 委, 資料 No. 8044, (1966)
- 5) 佐々木, 浜田: 製鉄研究, (1965), p. 95

(118) リムド鋼塊内の非金属介在物の生成機構について

(リムド鋼塊の非金属介在物に関する研究—Ⅲ)
富士製鉄, 広畑製鉄所

○浅野鋼一・大橋徹郎・塗 嘉夫

On Mechanism of Formation of Nonmetallic Inclusions in Rimming Steel Ingot

(Study on nonmetallic inclusions in rimming steel ingot—Ⅲ)

Kōichi ASANO, Tetsurō ŌHASHI and Yoshio NURI

1. 緒 言

前報までに、リムド鋼塊内の非金属介在物の分布および形態について調査した。

本報では、ひきつづき 2, 3 の追加実験を行なうとともに、これらの介在物の生因について若干の考察を行なった。

2. 実験方法

従来から、リムド鋼塊内の非金属介在物とスカムとの対応については多くの研究があり^{1)~3)}、リムド鋼の介在物の成因を考える上に重要な問題となつてい

研究においても、スカム組成についての調査を行なつた。

すなわち、注入終了後から一定時間毎にスカムを採取し、その成分分析ならびにX線マイクロアナライザーによる同定を行なつた。

なお、供試鋼塊の製鋼、造塊条件については前報に示したものとほぼ同様なのでここでは省略する。

3. リムド鋼塊のスカムについて

注入終了から蓋置きまでの間の一定時間間隔毎のスカムの成分変化を Fig. 1 に示す。これは 10 本の鋼塊からの試料の平均値である。

スカムの主構成成分は FeO, MnO, SiO₂, Al₂O₃ であり、残り数パーセントは Fe₂O₃, CaO である。

MnO, FeO は注入直後で 30~37% で、あと時間の経過とともに次第に増加し、最終的には 40~45% に達する。とくに、FeO の増加率の方が大で、MnO が 5 min 以後あまり増加しないのに比べ、FeO は最後まで増加つしづける。

一方、SiO₂, Al₂O₃ は少なく、10% 以下で、時間の経過とともに次第に減少する。

また、各時期のスカムの代表的な顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。スカムは 3 相より成り、明白色部、暗灰色角状析出物および灰色マトリックスである。注入直後は明白色相は比較的少なく、また樹枝状になっているが、時間がたつにつれて、この部分が増加し大きく発達する。そして 15 min 後にはほとんど大部分が明白色相となる。

なお、Photo. 1-a の番号を付した部分について、X線マイクロアナライザーによる定量分析を行なつた。その結果を Table 1 に示す。測定条件は前報にのべたのと同様の条件である。

この結果、明白色部は (Fe, Mn)O で MnO 30%, FeO 50% となつている。また暗灰色角状析出物は (Fe, Mn)O·Al₂O₃ でマトリックスは (Fe, Mn)-silicate で 5% 程度の CaO を含んでいる。

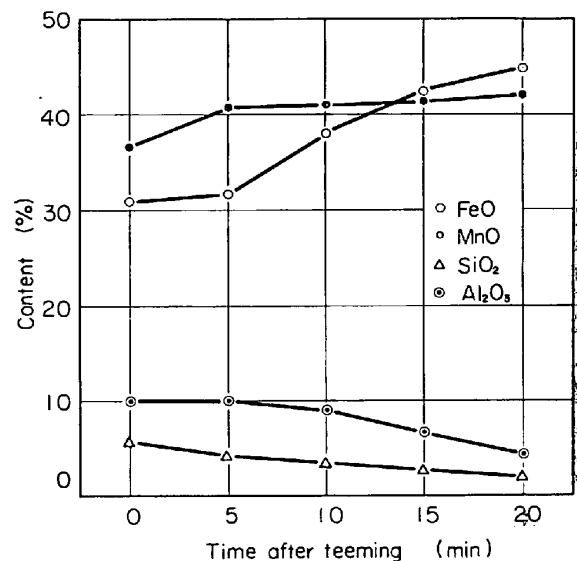


Fig. 1. Change of composition of scum during rimming action.