

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、また樹枝状になつてい

る。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。

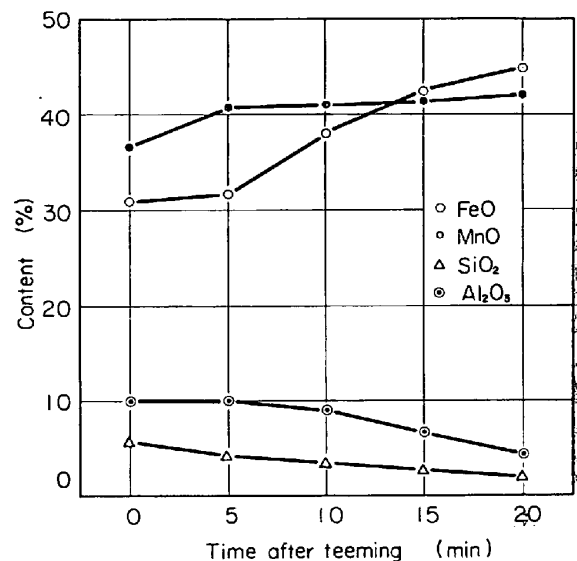


Fig. 1. Change of composition of scum during rimming action.

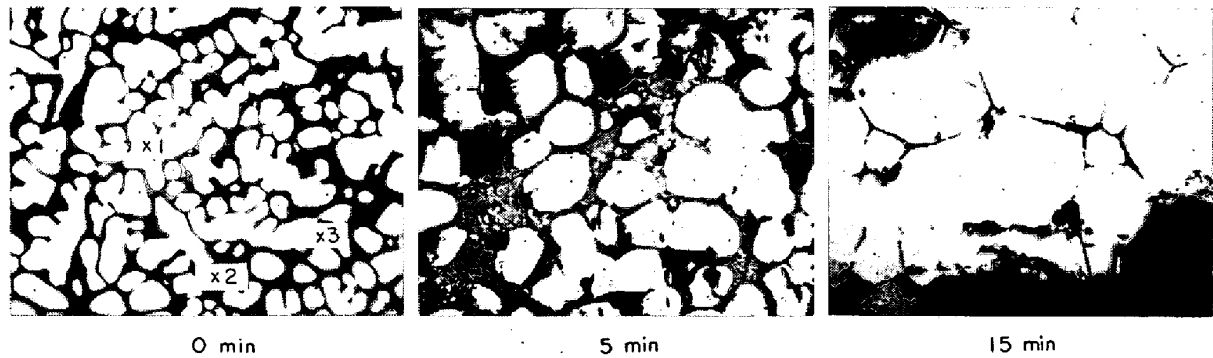
Photo. 1. Microstructures of scums at various periods after teeming. $\times 400$ (4/7)

Table 1. Results of electron probe microanalysis of scums.

Number	Elements	Corrected composition (wt %)		
		Elements	Compounds	Total
1	Mn	26.78	34.55	96.79
	Fe	42.08	53.86	
	Ca	1.53	2.14	
	Al	3.32	6.24	
2	Mn	22.70	30.21	99.89
	Fe	6.00	7.48	
	Si	8.72	13.60	
	Al	20.42	45.20	
3	Mn	23.15	30.04	82.30
	Fe	23.40	30.31	
	Ca	3.36	4.70	
	Si	8.05	17.25	

Table 2. Chemical compositions of scum and inclusion.

		Chemical composition (%)					MnO/FeO
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	(Fe, Mn)O	(Fe, Mn)S	CaO	
Scum (mean)		6.0	8.0	76.0	0.4	1.0	1.1
Inclusion	Ingot top (mean)	8.7	3.0	15.5	67.5	1.7	4.7
	Ingot bottom (mean)	14.3	22.5	49.0	5.6	9.2	2.7
	Large inclusion (100~200 μ)	18.4	12.6	51.2	6.2	10.3	1.2

4. 介在物生成機構

4.1 スカムと介在物の対応

鋼塊内介在物とスカムとの類似性についてはかなりの報告があり、顕微鏡的にはその外観が似ているものがある。しかし、その組成は大きく異なることが上記の結果から推定される。Table 2 にスカムの組成と鋼塊内介在物の組成を示したが、その相違は明瞭である。すなわち、鋼塊頭部介在物には硫化物が多く、スカムには硫化

物は皆無であり、また (Fe, Mn)O 介在物中の MnO/FeO 比が相当異なり、鋼塊頭部介在物の方が MnO/FeO 比が高い。鋼塊底部介在物は Al₂O₃, SiO₂ が多く、(Fe, Mn)O が少なく、やはりスカム組成と異なる。ただし、鋼塊底部介在物中の MnO/FeO が小さくつており、とくに大型介在物においてはスカムのそれとほぼ一致していることは興味あることである。

このようにスカムと介在物との間の組成的な対応はほとんどつかないが、だからといってスカムと介在物とのつながりを否定することはできない。

リムド鋼塊凝固時のリミングアクションによる強い攪拌作用は当然、スカムの捲込みを促進し、捲込まれたスカムが鋼塊内で捕捉されることも十分考えられる。その際、スカムが他の介在物と凝集したり、溶鋼と反応したりしてその組成が次第に変化していくことも考慮しなければならない。

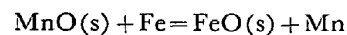
以下にこのような変化を考慮しながら主な介在物成分についてその生因を考察する。

4.2 (Fe, Mn)O

(Fe, Mn)O 介在物は鋼塊全体にわたって分布しているが、MnO/FeO 比は位置により異なる。すなわち、鋼塊頭部、中央部では MnO/FeO が大であるのに対し、底部では、小になっている。

(Fe, Mn)O の大部分が、凝固時の析出と考えられるので、いま、大ざっぱにその組成を計算してみる。

析出する (Fe, Mn)O を固体とすると、次式が与えられる。



$$K'_{\text{Mn}} = \frac{(\text{MnO})_s \cdot 100}{(\text{FeO})_s \cdot [\text{Mn}]}$$

$$\log K'_{\text{Mn}} = \frac{9000}{T} - 1.675$$

各温度について、(MnO/FeO) と [%Mn] をプロットすると、Fig. 2 に示すような関係が得られる。

本研究で対照としたリムド鋼塊では Mn が 0.30~0.40% であるため、MnO/FeO は 1500°C で 2.2 となり、しかも Mn の増加、温度の降下にともない、この値は高くなる。すなわち、凝固が遅く、また Mn の偏析が生じる鋼塊頭部、中央部では、MnO/FeO が高くなることになる。これは本研究結果と一致する。しかも、これらの介在物は一般に小型と考えられ、小型介在物では MnO/FeO が高くなるという調査結果とも一致

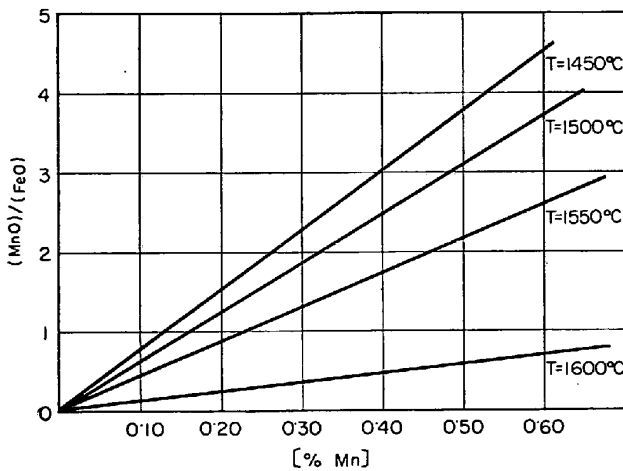


Fig. 2. Relation between [%Mn] and (MnO)/(FeO).

するものである。

これに反し、鋼塊底部介在物では MnO/FeO は小さく、しかも大型介在物が多い。したがって、凝固時生成した (Fe, Mn)O がそのまま捕捉されたものとは考えられない。やはり、捲込まれたスカムと考えられる。

一般に、スカムは、主として浮上した介在物と、大気により溶鋼が酸化されてできる酸化物から成ると推定されている。浮上した介在物は当然 MnO/FeO は高いが、大気により酸化を受けてできる酸化物には、FeO が多くなることは Kupzog⁶⁾ らによっても示されており、またその生成機構から考えても FeO が高くなると推定される。したがってスカム中では MnO/FeO は小さくなる。

このようなスカムがリミングアクションによつて鋼塊内部に捲き込まれた場合、鋼塊頭部では、激しい攪拌作用のために再び浮上するが、底部の比較的浴の運動の少ない部分においては捕捉される可能性が大きい。そして、このようにしてできた介在物はかなり大型であると推定される。

なお、捲込まれたスカムは当然溶鋼と新たな平衡関係を作ろうとするため、FeO, MnO の一部が分解する、とくに FeO がより多く分解すると考えられる。このため、鋼塊底部の介在物中の (Fe, Mn)O は他の位置に比べ低くなっている。また MnO/FeO もスカムよりは若干高くなっている。このことは PICKERING¹⁾ も指摘している。

4.3 (Fe, Mn)O·Al₂O₃, (Fe, Mn)-silicate

これらは、いずれも脱酸生成物もしくは、外来性介在物と考えられる。とくに silicate 中に CaO が検出されることは、製鋼スラグの懸濁物が鑄型中にもちきたされることがうかがえる。これらが析出してくる (Fe, Mn)O や、スカムと凝集し、最終的には (Fe, Mn)O-Al₂O₃-SiO₂ 系介在物となる。いま SNOW⁷⁾ が求めた状態図を Fig. 3 に示し、この上に鋼塊各位置の平均介在物組成をプロットした。介在物組成は広範にわたっているが、いずれも (Fe, Mn)O·Al₂O₃, 2(Fe, Mn)O·2Al₂O₃·5SiO₂, {3(Fe, Mn)O·Al₂O₃·3SiO₂} などの化合物を生成することがわかり、電子線回折結果とも一致する。こ

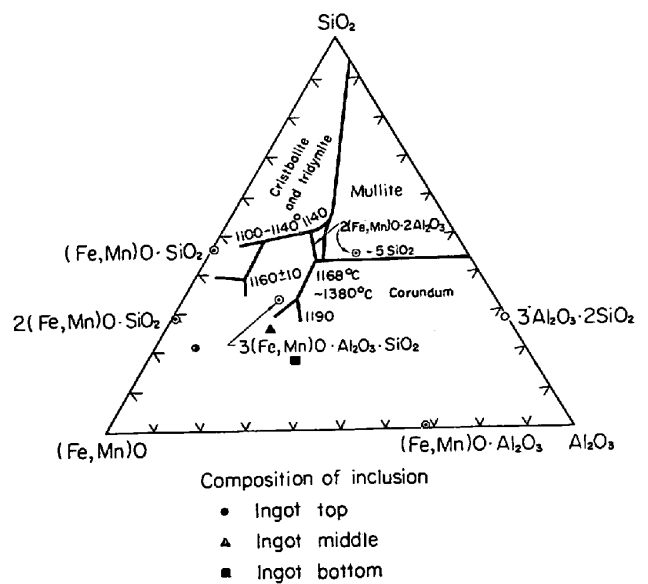


Fig. 3. Phase diagram of (Fe, Mn)O-Al₂O₃-SiO₂.

これらの介在物が鋼塊頭部、中央部に少ないのは、やはり強いリミングアクションによる浮上のためであろう。

また鋼塊底部に多いのは、これらの介在物が一度スカムとなり、あらためて鋼塊底部に捲き込まれる際に (Fe, Mn)O が溶解して、相対的に aluminates, silicates が高くなるものと推定されるが、この点に関してはさらに検討する予定である。

4.4 (Fe, Mn)S

(Fe, Mn)S は析出型介在物であり、濃厚偏析帯に圧倒的に多い。HILTY⁸⁾ らの与えた Fe(Mn)-S-O 系状態図から推定すると、まず初晶として (Fe, Mn)O が生じ、ついで鉄が凝固する。残液が鉄の結晶間に濃縮され、これらが (Fe, Mn)O-(Fe, Mn)S 共晶を作る。これは著者らの観察した結果とも一致する。

5. 結 言

リムド鋼塊内の介在物組成とスカム組成の対比により鋼塊底部の大型介在物はスカムの捲き込みによるものと判断された。また、鋼塊底部に Al₂O₃, SiO₂ が多くなる理由としては、捲き込まれたスカムが溶鋼と反応し、(Fe, Mn)O の一部が分解するためと考えられる。なおこれらの Al₂O₃, SiO₂ は、脱酸生成物および製鋼スラグに起因するものと推定される。

文 献

- 1) F. B. PICKERING: Steel Times, 13 (1964), p. 686
- 2) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1663
- 3) R. D. BAARE and E. BOECKERS: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 1500
- 4) 森, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1898, 1930
- 5) E. SCHURMANN and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 739
- 6) K. KUPZOG: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 394
- 7) R. B. SNOW: J. Amer. Ceramic Soc., 26 (1943), p. 15
- 8) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Proc. Electric Furnace Steel Confe., (1953), p. 121