

(109) Si または Mn 脱酸における脱酸生成物の挙動

(鉄鋼中の脱酸生成物の挙動に関する研究—Ⅱ)

金属材料技術研究所

工博○内山 郁・斎藤 鉄哉

Behaviour of Deoxidation Products in Si or Mn Deoxidation

(Study on behaviour of deoxidation products in iron and steel—Ⅱ)

Dr. Iku UCHIYAMA and Testsuya SAITO

1. 緒言

前報¹⁾において Al 脱酸を行なった静止溶湯中に生成する脱酸生成物に関して基礎的な実験を行ない、Al 脱酸後急冷した試料中には放射状をした特異な形の介在物群を認め、また Al₂O₃ 系群落状介在物の浮上はかなりすみやかであることなどを明らかにした。本報においては、引き続き、Si あるいは Mn 各単独脱酸を行なった際に生ずる脱酸生成物について実験を行ない考察を加えたのでその結果について報告する。

2. 実験方法

試料溶製に関しては、前報¹⁾において詳細に述べたとおりである。すなわち、脱酸剤を 10⁻³~10⁻⁴ mmHg の真空中で電解鉄製カプセル内に密封して、これをシリカチューブに入れ、このシリカチューブに溶湯を導入することにより、溶湯の底部に脱酸剤を添加した。このようにしてシリカチューブ内で脱酸された溶湯を種々の時間その温度に保持した後、水冷あるいは空冷を行なつて実験試料とした。なお、カプセル内に密封した脱酸剤は 1.5 g Si および 5.0 g Mn であり、これらはシリカチューブ内に導入される溶湯に対しておのおの 0.3% および 1.0% に相当する。

測定あるいは観察項目についても前報¹⁾と同様である。

3. 実験結果および考察

光高温計により 50 kg 大気高周波炉内の溶湯の温度を測定し、1620°C に達した時電源を切り、カプセルを入れたシリカチューブを挿入してシリカチューブ内に溶湯を導入した。カプセル近傍の溶湯の温度は、直接熱電対

を用いて測定し 1580~1600°C であることが確認された。

3.1 Si 脱酸による脱酸生成物について

脱酸剤添加前の溶湯の酸素量は全実験を通じて 0.14~0.18% であつた。

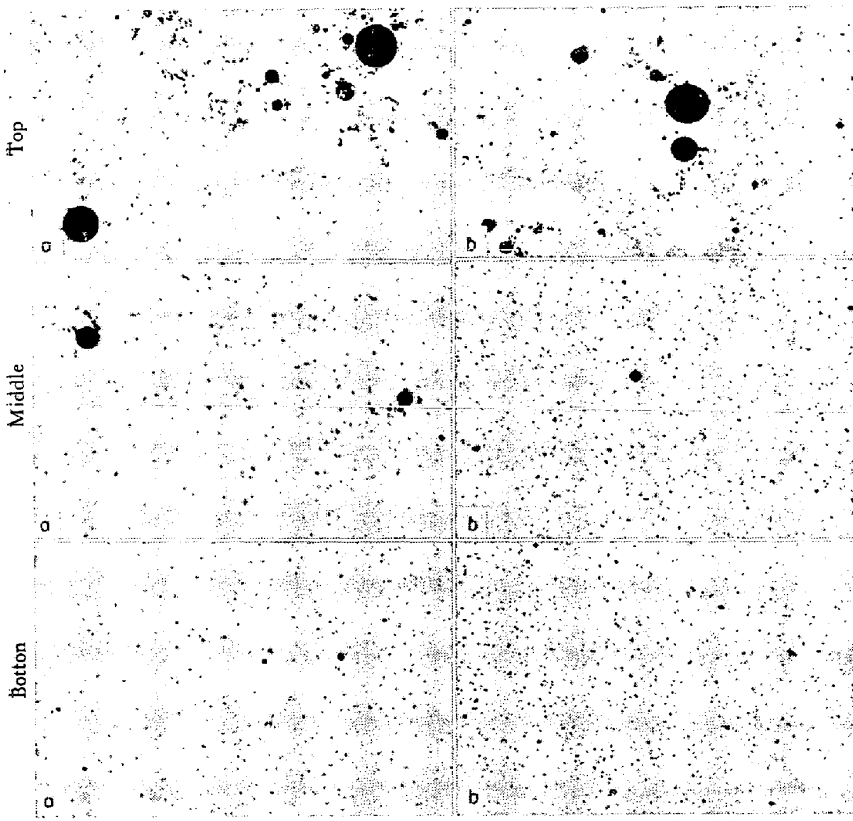
カプセル内の脱酸剤が溶け出して溶湯および溶湯中の酸素と反応を開始した直後(以下反応開始直後という)、それから 30 sec 保持して後水冷あるいは空冷して採取した試料について、介在物の種類、形状、分布などを比較検討した。試料の各位置から温硝酸法により抽出した介在物の X 線回折結果を Table 1 に示す。

光学顕微鏡観察によれば、Wüstite と考えられる介在物も観察されるが、温硝酸法抽出のために X 線回折によつては認められなかつた。従来より Si 脱酸を行なった場合に生成する介在物に関する X 線の研究は数多くあるが²⁻⁴⁾、種々の困難のために必ずしも一致した結果を得てはいない。本実験においても多量の Amorphous 生成などのため回折はむずかしかつたが、同一採取条件の試料においては、位置による介在物の種類の変化はないと考えられる。

Photo. 1 に反応開始直後水冷した試料 (a) および空冷した試料 (b) 中の介在物の分布状況を示している。これよりわかるように、脱酸剤 Si が溶湯に浸入した直後水冷した試料 (a) においてすでに大型介在物は上部にのみ存在している。反応開始直後空冷した試料 (b) においても大型介在物は底部には見られない。このような傾向をさらに検討するために、反応開始直後水冷した試料 (図中 0 sec W. Q.)、反応開始直後空冷した試料 (同 0 sec A. C.)、および反応開始後 30 sec 保持して空冷した試料 (同 30 sec A. C.) の各上、中、底部について、10 μ 以下、10~20 μ、20 μ 以上および 2 個以上が凝集した形の介在物 (図中 Agg.) の 4 種類に介在物を分類して J.I.S. 法に基づき点算法により介在物量を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。この図から解るように、反応開始直後水冷した試料では、上部ほど 20 μ 以上の介在物は相対的に増し、10 μ 以下の介在物は減少している。反応開始後 30 sec 保持して空冷した試料ではその傾向は著しくなっている。後者の試料では、2 個以上が凝集した形の介在物も下部では減少している。すなわち

Table 1. Results of X-ray analysis of inclusions extracted by hot-nitric acid method.

Sample No.	Holding time after melting of capsule	Cooling of sample.	Position in sample.	Compounds identified.
S 13	0 sec	Water quenching	Top Middle Bottom	Fayalite, Amorphous. Fayalite, α-Quartz, Amorphous. Fayalite, Amorphous.
S 10	30 sec	Water quenching	Top Middle Bottom	Fayalite, α-Quartz, β-Crist., Amorphous. Fayalite, α-Quartz, β-Crist., Amorphous. Fayalite, β-Crist., Amorphous.
S 12	0 sec	Air cooling	Top Middle Bottom	Fayalite, Amorphous. Fayalite, Amorphous. Fayalite, Amorphous.
S 14	30 sec	Air Cooling	Top Middle Bottom	Amorphous. Amorphous.



(a) Water-quenched (b) Air-cooled x100 (4/7)
Photo. 1. Distribution of inclusion.

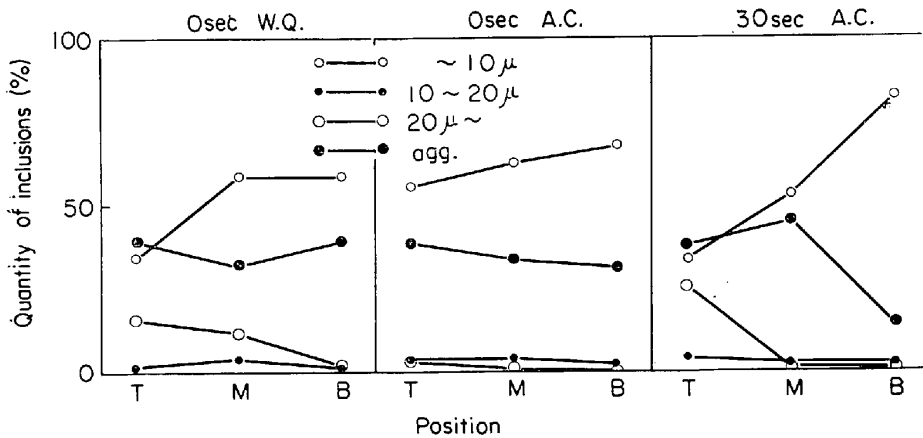


Fig. 1. Distributions of inclusions in three different samples.

凝固までの時間が長くなるにつれて、衝突成長しうる時間が長くなるため、大型介在物に成長し、成長した介在物はすみやかに浮上すると考えられる。

Photo. 2 は反応開始後 30sec 保持して水冷した試料の上部に見られた Fayalite 系介在物である。このように Si 脱酸の際の大型介在物にはその内部に多量の小型介在物が観察される。X. M. A. の点計数法測定によればこの内部の小型介在物の組成は、Si : 66.1%, Fe : 8.4% また介在物の地は、Si : 23.7%, Fe : 31.0% である。このように Fe-rich な介在物にはしばしばその内部に鉄粒子が観察されたが、その生成機構は明らかでない。

3.2 Mn 脱酸による脱酸生成物について

脱酸剤添加前の溶湯の酸素量は全実験を通じて 0.14~0.19% であった。

Table 2 は反応開始直後および反応開始後 15sec 保持して、水冷あるいは空冷した試料中の介在物をヨーソアルコール法により抽出、X線回折を行なった結果を示す。

光学顕微鏡観察によれば、Wüstite と考えられる介在物も観察されるが、X線回折ではその存在は認められなかった。これは Mn 1.0% の強い脱酸を行なったため Wüstite の量が少ないためと考えられる。反応開始直後水冷した試料中の MnO の回折線は多少広がりを示したが、他のものはシャープな回折線を示した。すなわち 1.0% Mn 脱酸による脱酸生成物は試料中の位置あるいは凝固速度などに関係なくほぼ完全に MnO である。

Photo. 3 は反応開始直後水冷した試料 (a) および空冷した試料 (b) 中の介在物の分布状況を示している。本実験での Mn 脱酸の際の脱酸生成物の形態は Al 脱酸の際のそれと類似しており、しばしば群落状介在物が見られた。また偏析もかなり著しい。Photo. 3 から解るように、上部には大型介在物も見られるが下部にはこの種の介在物は見られず、Photo. 4 に示す樹枝状介在物が大部分である。このような樹枝状介在物の存在は H. A. SLOMAN⁵⁾ により

報告されている。その生成機構に関しては、確かな実験的論拠をうることはできなかった。しかし介在物内部の Mn および Fe を X. M. A. の点計数法で測定した結果、Mn : 78~83%, Fe : 12~18% であった。このような樹枝状介在物が (Fe, Mn) O の形を取っていると仮定し、この Mn あるいは Fe を MnO あるいは FeO に換算すると、MnO : 102~104% FeO : 14~22% となり、X. M. A. の定量誤差を考慮しても、きわめて高 MnO 介在物であることが確認された。この樹枝状 MnO 系介

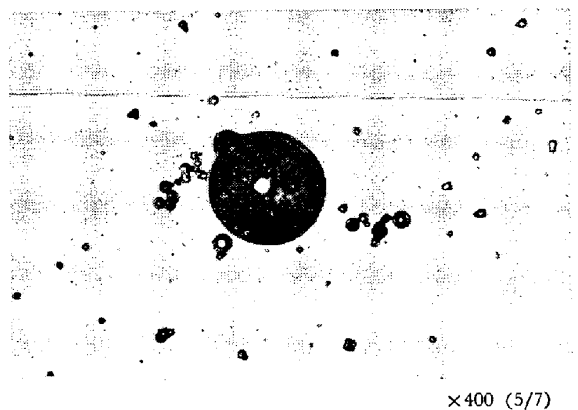
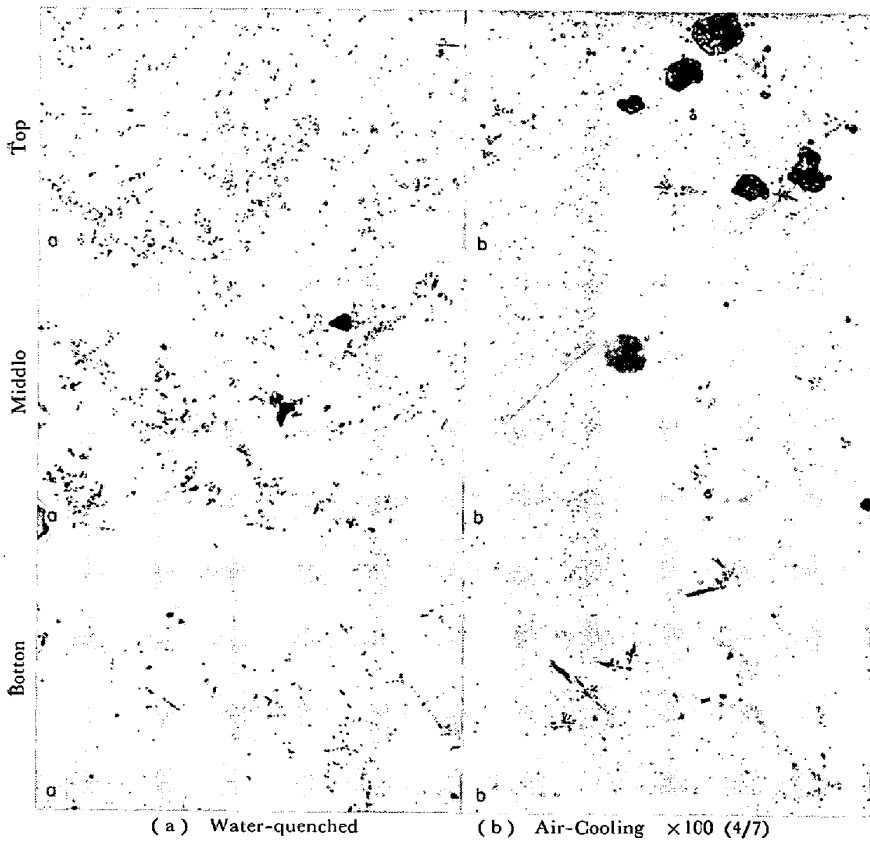


Photo. 2. Typical large inclusion.



(a) Water-quenched (b) Air-Cooling $\times 100$ (4/7)
Photo. 3. Distribution of inclusions.

yalite, α -Quartz, β -Cristobalite および Amorphous を生成する。

(2) Mn もまた溶湯中の酸素とすみやかに反応して MnO を生成する。

(3) Si 脱酸生成物は、鉄の凝固までの時間が長くなると大型介在物に凝集成長し、成長した大型介在物は急速に浮上する。

(4) Fe-rich な Si 脱酸生成物はその内部にしばしば鉄粒子を含んでおり、大型介在物には内部に Si-rich な粒子も認められる。鉄粒子については Fe-rich な Mn 脱酸生成物中にも観察された。しかしその生成機構は明らかでない。

(5) Mn 脱酸の際生ずる樹枝状介在物は高 MnO であり、その形態は Al_2O_3 系介在物のそれと類似している。

文 献

- 1) 内山, 斎藤: 鉄と鋼51 (1965) 10, p. 1956
- 2) H. A. SLOMAN and E. L. EVANS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 172 (1952), p. 296
- 3) 足立, 岩本, 斎藤: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1953
- 4) 宮下, 西川: 学振19委 (反応 69), 40年 4月

- 5) H. A. SLOMAN and E. L. EVANS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 169 (1951), p. 145

Table 2. Results of X-ray analysis of inclusions extracted by alcoholic-iodine method.

Sample No.	Holding time after melting of capsule	Cooling of sample	Position in sample	Compound identified
M15	0 sec	Water quenching	Top Middle Bottom	MnO MnO MnO
M 5	15 sec	Water quenching	Top Middle Bottom	MnO MnO MnO
M20	0 sec	Air Cooling	Top Middle Bottom	MnO MnO MnO
M10	15 sec	Air Cooling	Top Middle Bottom	MnO MnO MnO

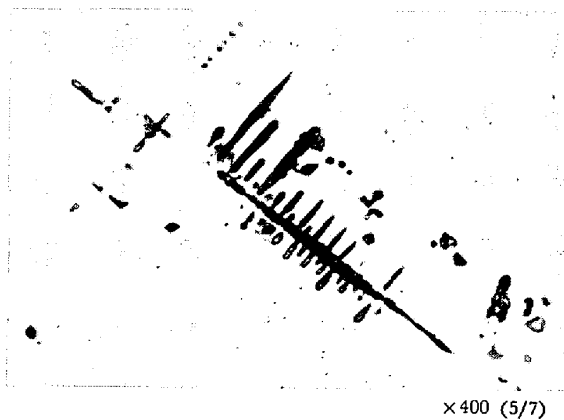


Photo. 4. Dendritic inclusion.

在物は、その形態がきわめて類似している Al_2O_3 系介在物と同様に溶湯中ですでにこのような形のものが形成され、鉄の凝固によつて影響されることなく固体鉄中にもちこされたと考えられる。しかし Al 脱酸の際の樹枝状介在物は、1, 2 の例外を除き徐冷試料中には観察されなかつたが Mn 脱酸の際にはそのような傾向をはつきり認めることはできなかつた。また Si 脱酸の項ですでに述べたように、Mn 脱酸の場合も Fe-rich な大型介在物内部にはしばしば鉄粒子の存在が観察された。

4. 結 言

各種脱酸生成物の挙動を基礎的に調べる目的で、前報より Al 脱酸に引き続いて、Si 脱酸および Mn 脱酸について実験を行なつた。その結果を要約すると以下のようである。

- (1) Si は溶湯中の酸素とすみやかに反応して、Fe-