

論 文

リムド鋼中非金属介在物と地鉄との反応について*

三輪光司**・久田秀夫***・伊藤公允****・佐野幸吉*****

On the Reactions between Non-metallic Inclusion and Matrix Metal in a Rimmed Steel

Kohji MIWA, Hideo HISADA, Koin ITO, and Kokichi SANO

Synopsis:

Steel ingots are generally subjected to various heat treatments during processing to final products.

For example, those are annealed for a long time in a soaking pit prior to rolling. In this period, there is a possibility that some reactions between non-metallic inclusions and matrix around them can occur.

The reactions during annealing of ingot and slab of a rimmed steel were studied here by examining the changes in composition of inclusions and matrix by means of the electron probe microanalyser. Results obtained are as follows. 1) When the ingot was annealed at the soaking temperature for a long time, compositions of inclusions changed probably to attain the equilibrium with matrix at the temperature. The magnitude of such changes varied with the position in ingot, hence it was supposed to depend on the rates of solidification at each position. Some reactions may take place between inclusion and matrix and between components of inclusion such as oxide and sulfide. 2) In the case of slab under similar treatment, inclusions changed their shapes to spherical readily at above 1 300°C, and the compositions changed largely at 1 100°C resulting in an increase of manganese concentration.

(Received May 21, 1970)

1. 緒 言

鋼塊は成品にいたるまでに種々の熱処理過程を経る。造塊後の分塊圧延の前段階として、ソーキングピット中での均熱操作もその一例である。したがって高温における異相間の反応は非常に重要である。これらの異相間反応は気相、液相、固相のいろいろな組み合わせで起こる。ここでは鋼中の非金属介在物を取り上げ、これらの非金属介在物が高温加熱中に、地鉄とどのように反応していくかを調べた。非金属介在物の生成、分布については多くの研究がなされているが^{1)~9)}、造塊後の均熱操作が非金属介在物の状態にどのような影響を与えるかを調べたものは少ない¹⁰⁾。

著者らは、これまであまり調べられていない低炭素リムド鋼塊およびそれを圧延したスラブ中に存在する非金属介在物について調べた。鋼塊中には大別して酸化物系介在物と硫化物系介在物とが存在し、硫化物系介在物は、必ずと言ってよいほど、その中心部に酸化物系介在物を伴っている。このため高温加熱中における地鉄—硫化物—酸化物の相互反応はとくに興味深いものとなってくる。さらにスラブでは圧延により、地鉄とともに、この中に存在する非金属介在物も非常に大きな応力を受け、その粘性に応じて変形している^{7)~11)}。これらの不安定な状態における非金属介在物を均熱した研究も少ない¹²⁾

13)。著者らはスラブ中の、圧延により変形した非金属介在物について均熱による形状および組成の変化を調べた。

使用した試料は鉄鋼基礎共同研究会非金属介在物部会リムド鋼分科会から送付された、住友金属工業株式会社溶製のインゴットおよびスラブから切り出した試片である。

2. 実験方法

低炭素リムド鋼塊 (13 t 偏平) の断面図および試料採取位置、鋼塊成分を Fig. 1 に示す。

鋼塊を水平方向に、スキン、リム中央、リム/コア境界、コア中間、コア中心と区別し、垂直方向にも top より、10%、30%、70% と分類して、これらの各位置より切り出した 10×10×100 mm の角棒状試料から均熱試料として 10×10×10 mm のものを切り出した。スラブ試料は上記の鋼塊を圧延比 9 に圧延したスラブから Fig. 2 に示すように圧延前のリム中央部、リム/コア境界部、コア中央部に相当し、圧延方向に top より 10、30、70% の各場所より採取した 10×10×100 mm の棒

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表

昭和45年5月21日 受付

** 三菱重工業(株)

*** (株)小松製作所

**** 名古屋大学工学部 工博

***** 名古屋大学 理博

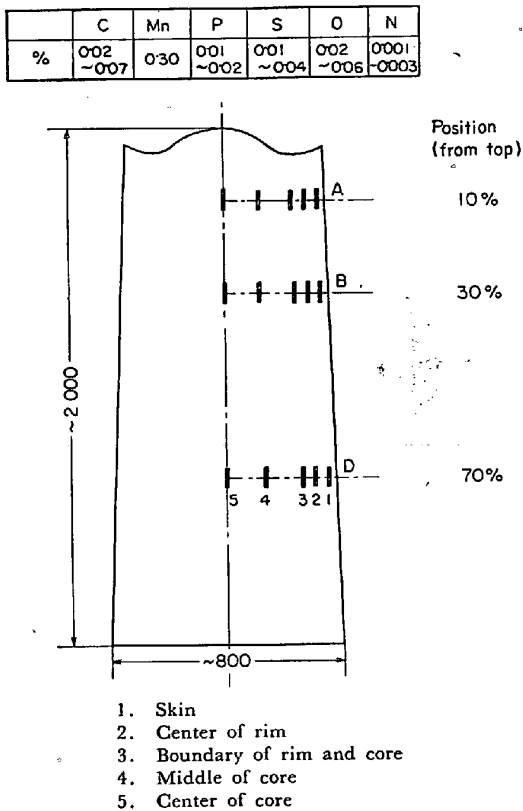


Fig. 1. Sampling positions in a rimmed steel ingot and its chemical composition.

Com-position	C	Mn	P	S	O	N
%	0.02 S 0.07	0.30	0.01 S 0.02	0.01 S 0.04	0.02 S 0.05	0.001 S 0.003

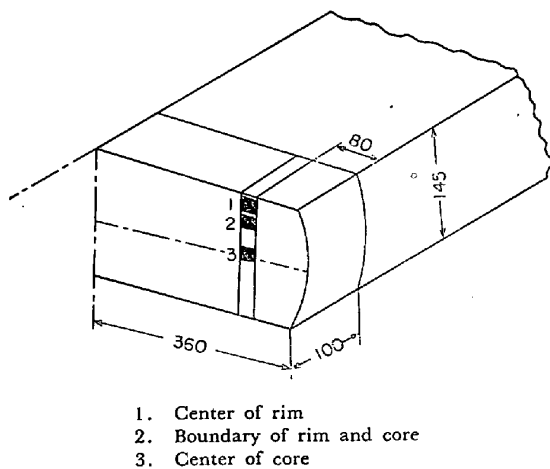


Fig. 2. Sampling positions in a slab and its chemical composition.

状試料である。

試料切り出しに際しては、棒状試料中の非金属介在物がほぼ均一に分布しているかどうかを確かめるために

10×10×50 mm の棒状試料を 研磨した。その結果非金属介在物の分布は棒状試料のどの部分においてもほぼ同じと見なせたため、この試料を均熱しない標準試料とした。

本実験に用いた実験装置は Fig. 3 に示すように、アルゴンガス洗浄系およびシリコニット炉より成る。均熱はアルゴンガス雰囲気中で行なつた。アルゴンガスは、シリカゲル、ナトロンアスベスト、五酸化リン、600°C に加熱したマグネシウムチップ炉を通してガス中の水蒸気、酸素を十分に除去した。

試料を、あらかじめ測定しておいたシリコニット炉の均熱部に置き、所定の温度、時間だけ均熱する。温度の測定には Pt-Pt Rh 熱電対を用い、その先端をできるだけ試料に接近させた。温度は温度コントローラを用いて ±1°C の範囲に保つた。均熱した試料はできるだけ早く反応管より取り出して水中急冷した。この試料を切断し、その断面をバフ研磨して顕微鏡観察および X 線マイクロアナライザー (以後 EPMA と呼ぶ) 分析用とした。

非金属介在物の組成は、同一試料中で 9 個の酸化物系

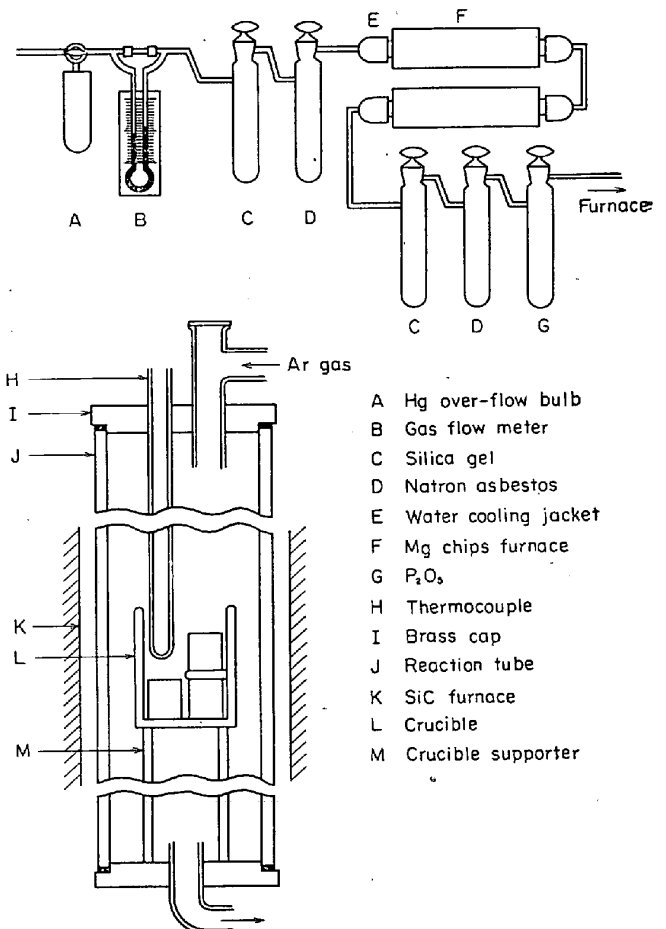


Fig. 3. Apparatus used for annealing.

および硫化物系介在物を EPMA により測定し, Birks¹⁴⁾ および PHILBERT¹⁵⁾ の補正式により補正した結果を単純に平均して求めた。

なお試料表面は, アルゴンガス中に残留する酸素により酸化されるため, それらの影響を受けている部分は実験対象外とした。

3. 実験結果

試料の均熱温度は鋼塊の実際操作の均熱温度と照らし合わせて 1000°C ~ 1300°C とした。1100°C で, コア中間部を種々の時間均熱した結果を Table 1 に示す。これらの結果から 7~10 hr で組成はほぼ平衡に達したと思われるので, 以後, 均熱時間を 10 hr とした。Photo. 1 にこの鋼塊中に存在する代表的な非金属介在物を示したが, リム部にはそのほかに小さな単一相硫化物系介在物も見られた。Table 2~6 に鋼塊各位置における非金属介在物の高温組織変化を示した。

スキン部においては小さな硫化物系介在物しか存在しない。Table 2 に見られるようにこれらの非金属介在物は 1000°C および 1100°C で 10 hr の均熱ではほとんど変化しない。1300°C で 10 hr の均熱では, Mn がやや減少し, Fe が増加する傾向がある。

リム部における非金属介在物は 1300°C × 10 hr の均熱では, その組成に変化はないが, 1100°C または, 1000°C × 10 hr の均熱においては, Mn が増加し, Fe が減少している。この傾向は酸化物系, 硫化物系の両方の介在物に見られる。

これらの傾向は Table 4, 5 および 6 のリム中央部, リム/コア境界部, コア中間部, コア中央部においても見られ, さらに同一部の非金属介在物においても, それらの上下の位置においても, 均熱前後の介在物の組成変

化のようすは変わっている。すなわち, 1100°C × 10 hr の均熱では, Mn が増加し, Fe が減少する傾向は top から 10% の位置のものよりも 30% の位置のもの, また 30% のものよりも 70% のもののほうが大きい。

なお Table 中の空白部分はその箇所に該当する非金属介在物がなかつたりその数が少ないような場合である。

Fig. 4~6 は, 非金属介在物と地鉄の境界部分を調べた一例で, Mn, Fe の組成変化が最大である top より 70% の位置のものについて, 介在物から約 150 μ はなれたところから非金属介在物表面にいたるまでを, EPMA で, line-scanning したものである。スキン部の試料では, 均熱による変化はほとんど見られず, 非金属介在物の周辺の地鉄中の Mn, S はほぼ均一分布している。Fig. 4~6 では, 多少の変化が見られ, とくに Fig. 5 (1100°C × 10 hr) では著しい。そして, Mn にはピークが生じてきているが, S はあまり変化していない。Fig. 4 でわかるように, 標準試料においては Mn が均一に分布していたものが, 均熱により Mn のピークを生じこのピークが非金属介在物の隣接部で少ないことが特徴的である。

このような結果から, 非金属介在物中の Mn, Fe の増減の度合は 1300°C × 10 hr の均熱によつたほうが大きいことがわかる。成分変化のようすの違いは造塊における凝固速度が鋼塊中の場所で異なり非金属介在物と地鉄との平衡からのずれに影響していることにより現われたと思われる¹⁶⁾。

実験前のスラブ試料中にも, 非金属介在物として酸化物系のもので硫化物系のもので存在した。単一相として存在する酸化物系介在物は比較的小さく, その融点も高いためにあまり延びていなかった。それに比べて硫化

Table 1. Changes in composition of non-metallic inclusions B5 and D5 by annealing at 1100°C for various times.

	Annealing time	Oxide		Sulfide			Mn/Fe	
		Mn	Fe	Mn	Fe	S	Oxide	Sulfide
Part B Center of core	0 hr	41	44	40	40	14	0.9	1.0
	1	50	30	42	40	16	1.7	1.1
	2	49	29	49	14	19	1.7	3.5
	5	65	16	52	14	25	4.1	3.7
	7	62	13	50	11	27	4.8	4.6
	10	67	12	60	14	28	5.6	4.3
Part D Center of core	0	43	36	38	28	27	1.2	1.4
	7	68	10	54	8	25	6.8	6.8
	10	69	7	56	9	27	9.9	6.2
	15	64	8	50	9	27	8.0	5.6

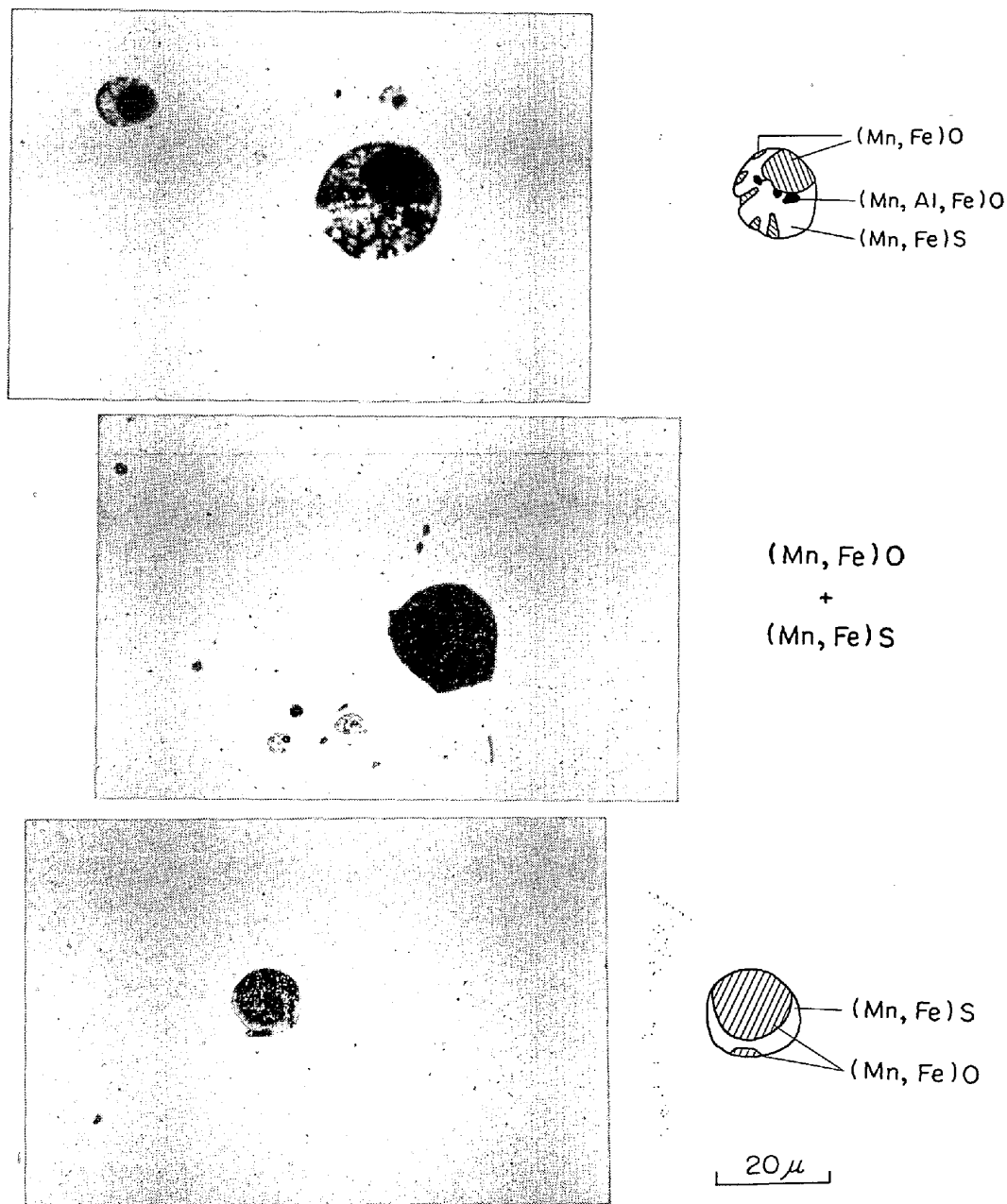


Photo. 1. Examples of inclusions in the ingot before annealing. ($\times 400$)

Table 2. Changes in composition of non-metallic inclusions in "skin" by annealing at various temperatures.

Part.	Condition	Oxide		Sulfide					Mn/Fe	
		Mn	Fe	Mn	Fe	S	Al	Si	Oxide	Sulfide
A	Before annealing	—	—	40	6	4	15	17	—	6.7
	1 300 \times 8 hr	—	—	32	8	5	15	17	—	4.0
	1 000 \times 8 hr	—	—	52	4	4	15	10	—	13.0
B	Before annealing	—	—	60	9	5	9	17	—	6.7
	1 100 \times 8 hr	—	—	54	8	5	6	9	—	6.9
	1 000 \times 8 hr	—	—	66	10	5	9	9	—	6.6
C	Before annealing	—	—	63	5	6	3	10	—	12.6
	1 300 \times 8 hr	65	15	40	18	5	12	3	4.3	2.2
	1 100 \times 10hr	—	—	63	6	5	9	3	—	10.5

Table 3. Changes in composition of non-metallic inclusions in "center of rim" by annealing at various temperatures.

Part.	Condition	Oxide		Sulfide				Mn/Fe	
		Mn	Fe	Mn	Fe	S		Oxide	Sulfide
A	Before annealing	65	15	44	15	25		4.3	2.9
	1 300×10hr	66	14	—	—	—		4.7	—
	1 100×10hr	72	7	—	—	—		10.3	—
B	Before annealing	64	18	62	12	25		3.6	5.2
	1 100×10hr	72	9	71	8	15		8.0	8.9
	1 000×10hr	—	—	64	9	10		—	7.1
D	Before annealing	63	16	55	13	21		3.9	4.2
	1 300×10hr	63	17	71	8	15		3.7	8.9
	1 100×10hr	67	7	60	7	14		9.6	8.6

Table 4. Changes in composition of non-metallic inclusions in "boundary of rim/core" by annealing at various temperatures.

Part.	Condition	Oxide		Sulfide				Mn/Fe	
		Mn	Fe	Mn	Fe	S		Oxide	Sulfide
A	Before annealing	38	41	38	26	29		0.9	1.5
	1 300×10hr	54	26	37	29	29		2.1	1.3
	1 100×10hr	59	19	57	16	30		3.1	3.6
B	Before annealing	51	30	48	29	22		1.7	1.7
	1 300×10hr	60	20	47	25	29		3.0	1.9
	1 100×10hr	63	19	54	18	32		3.3	3.0
D	Before annealing	45	38	44	28	29		1.2	1.6
	1 300×10hr	64	14	55	14	30		4.6	3.9
	1 100×10hr	73	9	64	9	30		8.1	7.1

Table 5. Changes in composition of non-metallic inclusions in "middle of core" by annealing at various temperatures.

Part.	Condition	Oxide		Sulfide				Mn/Fe	
		Mn	Fe	Mn	Fe	S		Oxide	Sulfide
A	Before annealing	52	28	52	20	26		1.9	2.6
	1 300×10hr	53	27	34	33	27		2.0	1.0
	1 100×10hr	66	14	56	9	34		4.7	6.2
B	Before annealing	40	41	38	33	14		1.0	1.2
	1 100×10hr	67	12	60	14	28		5.6	4.3
	1 000×10hr	67	10	50	10	37		6.7	5.0
D	Before annealing	43	36	38	28	27		1.2	1.4
	1 300×10hr	65	15	54	19	24		4.3	2.8
	1 100×10hr	69	7	56	9	37		9.9	6.2

Table 6. Changes in composition of non-metallic inclusions in "center of core" by annealing at various temperatures.

Part.	Condition	Oxide		Sulfide				Mn/Fe	
		Mn	Fe	Mn	Fe	S		Oxide	Sulfide
A	Before annealing	46	34	52	21	29		1.4	2.5
	1 300×10hr	48	23	47	26	25		2.1	1.8
	—	—	—	—	—		—	—
B	Before annealing	46	29	33	36	20		1.6	0.9
	1 300×10hr	47	29	34	37	25		1.6	0.9
	1 100×10hr	63	13	61	8	30		4.8	7.6
D	Before annealing	43	36	46	27	25		1.2	1.7
	1 300×8 hr	67	14	47	22	28		4.8	2.1
	1 100×8 hr	50	28	45	29	28		1.8	1.6

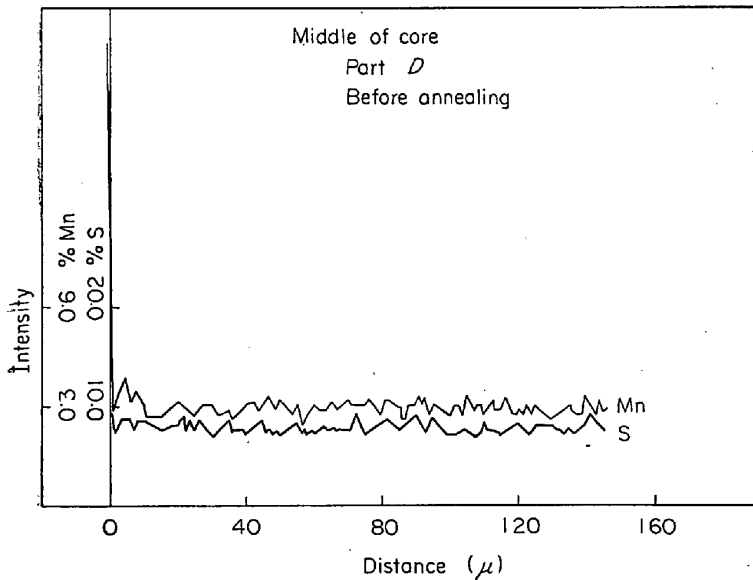


Fig. 4. The initial distributions of manganese and sulfur in matrix around inclusion in specimen of D4.

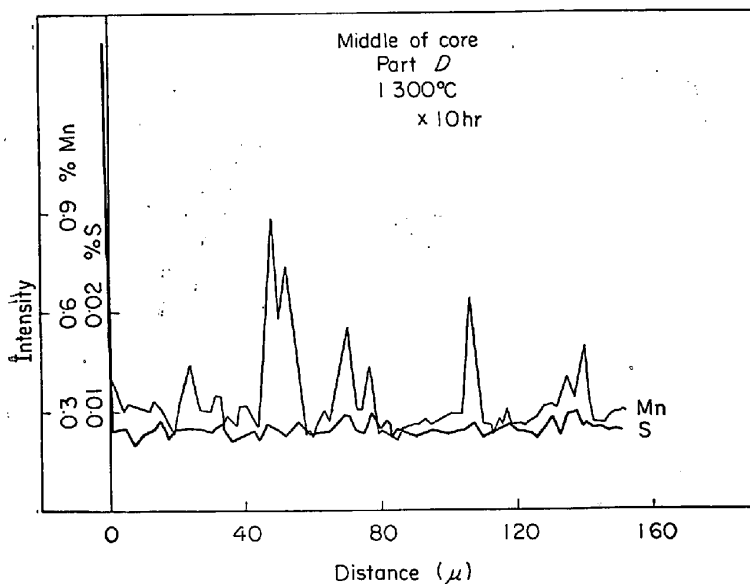


Fig. 5. Distributions of Mn and S in matrix of D4 after annealing at 1100°C for 10 hr.

物系介在物はその融点が高いため、その内部に存在している酸化物系介在物が形を変えていないにもかかわらず、非常によく延びているのが見られた。

Photo. 2 はリム中央部によく見られる非金属介在物の均熱前後の形状である。この部分における非金属介在物は小さく、5~10μ 程度のものが多い。とくに top より 10% の所には、酸化物系介在物しか見られず、均熱によってもその形状はあまり変化しなかつた。top より 30%, 70% の部分の非金属介在物は、両端に延ばされた硫化物系介在物を伴っており、1300°C × 10 hr の均熱により、これらの非金属介在物はすべて球状に変化した。

Table 7 に、リム中央部、top より 10% における酸化物系介在物の組成変化を示した。これによれば 1100°C × 10 hr の均熱では、Mn が増加し、Fe が減少しているが、1300°C × 10 hr の均熱を行なうと、逆に Mn が減少し、Fe が増加している。

top より 10% のリム/コア境界部における介在物の均熱結果を、Photo. 3, 4, および

Table 7. Changes in composition of non-metallic inclusions in slab corresponding to "center of rim" by annealing at various temperatures.

Conditions	Mn	Fe
Before annealing	59.5	7.4
1 100°C × 10 hr	62.8	4.0
1 300°C × 10 hr	52.7	13.0

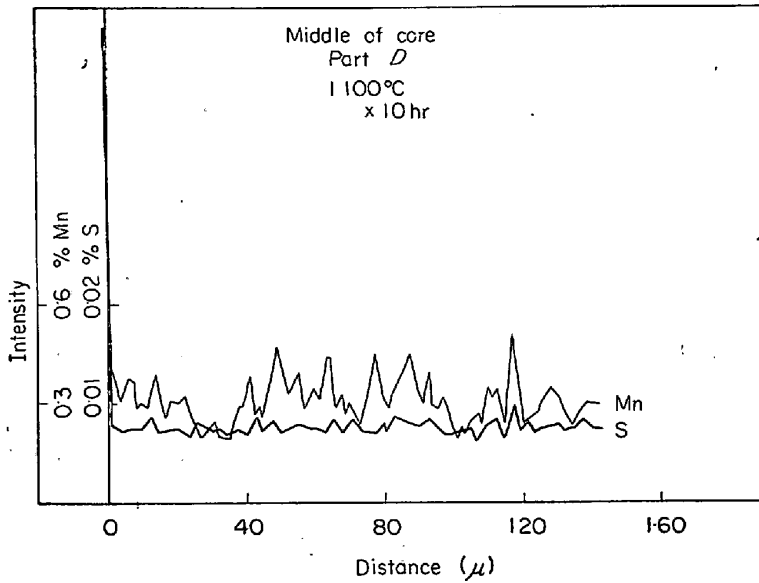


Fig. 6. Distributions of Mn and S in matrix of D4 after annealing at 1300°C for 10 hr.

Table 8 に示す。これらからわかるように、1100°C × 10 hr の均熱では、形状はあまり変化せず、硫化物系介在物が多少の丸みをもつてきている程度であるが、その組成では、Mn、Sが増加し、Feが減少している。酸化物系介在物についても前と同じ結果を得た。すなわち、この試料を1300°C × 10 hr の均熱を行なうと、両端の硫化物系介在物は、完全に球形近くまで変形し、中心の酸化物系介在物の囲りに存在するようになる。これら両者の部分を組成的に見ると、前試料と同様、硫化物系介在物はMnが増加し、Feが減少しているが、酸化物系介在物は1100°C × 10 hr の均熱の場合と同様に、Mnが増加し、Feが減少している。

また、1300°C で均熱時間を変化させた結果は Table 8 に示したように 15 min の均熱で

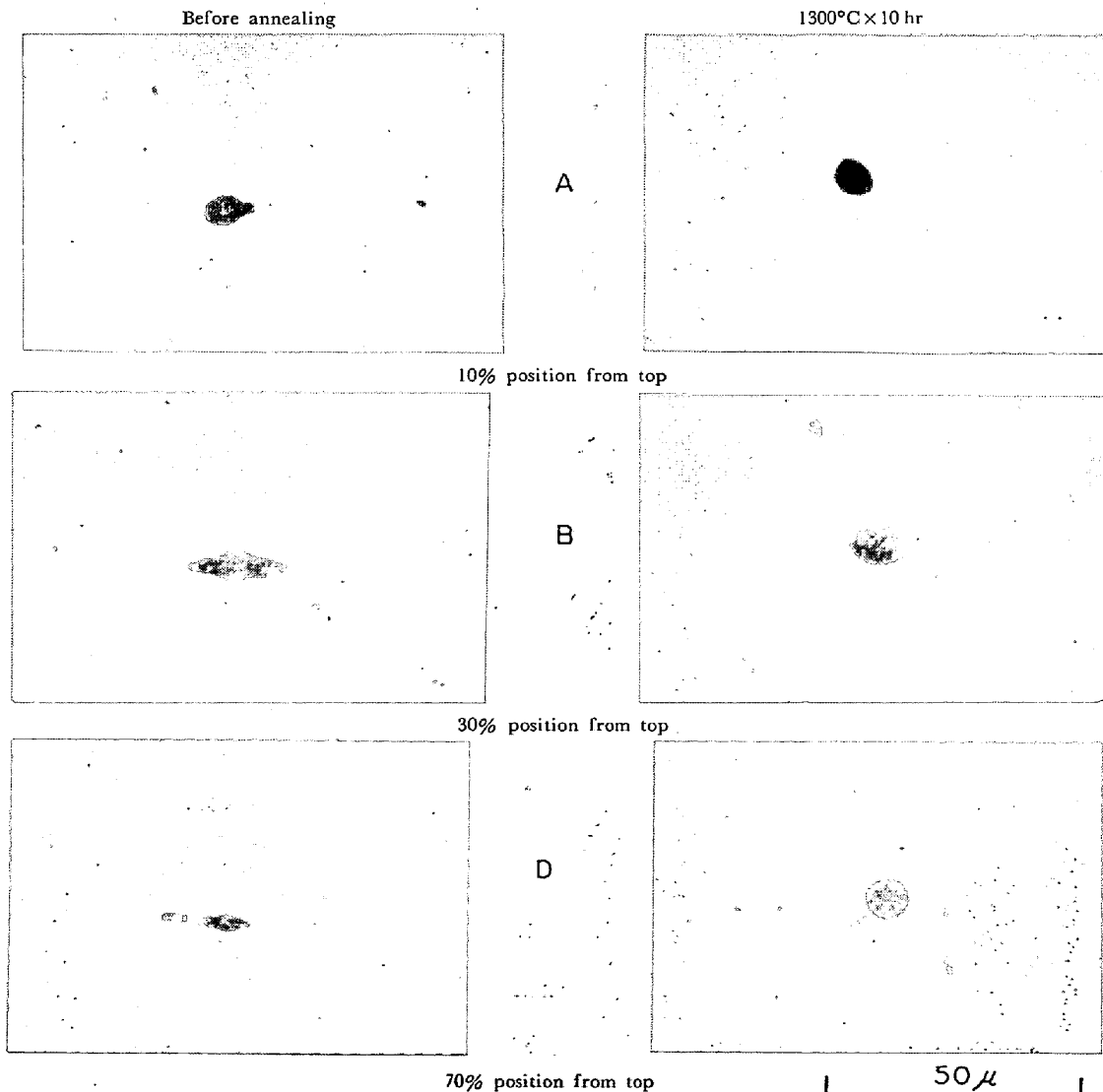


Photo. 2. Inclusions in slab corresponding to "center of rim" before and after annealing. (×400)

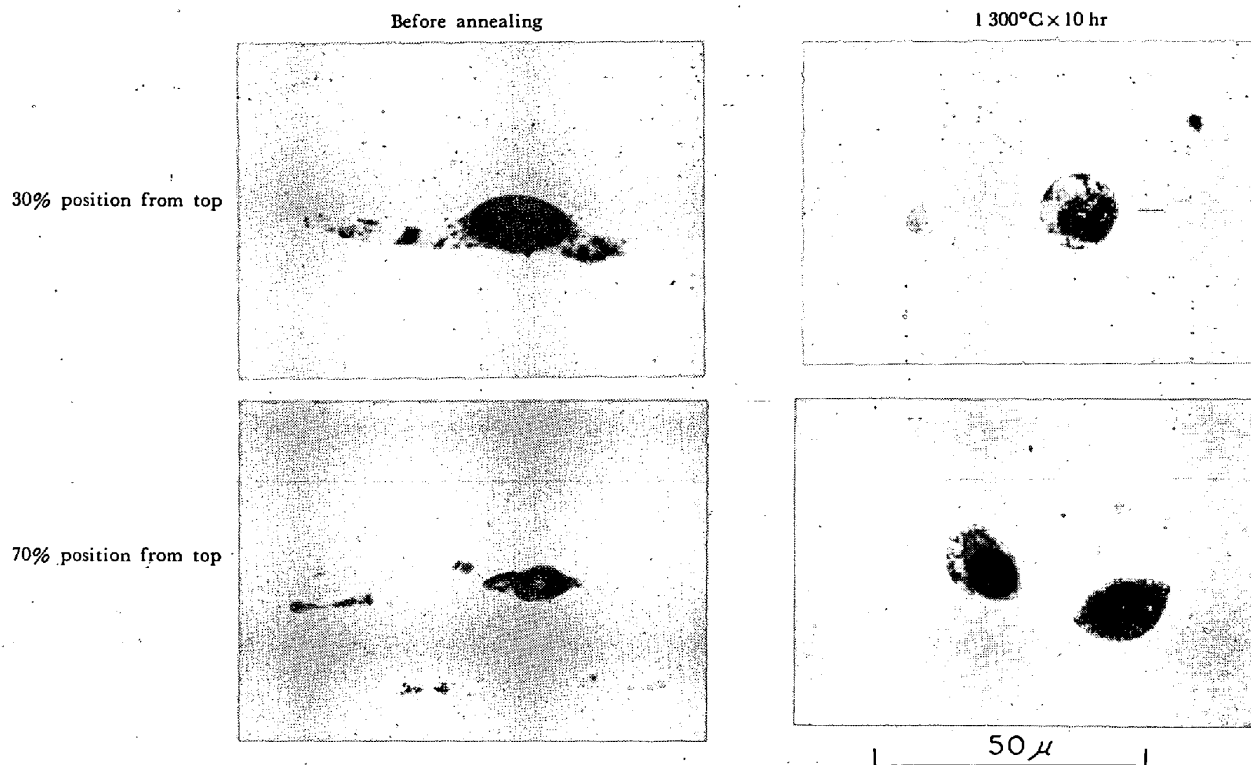


Photo. 3. Inclusions in slab corresponding to "boundary of rim/core, 30 and 70% from top" before and after annealing. $\times 400$ ($\frac{5}{6}$)

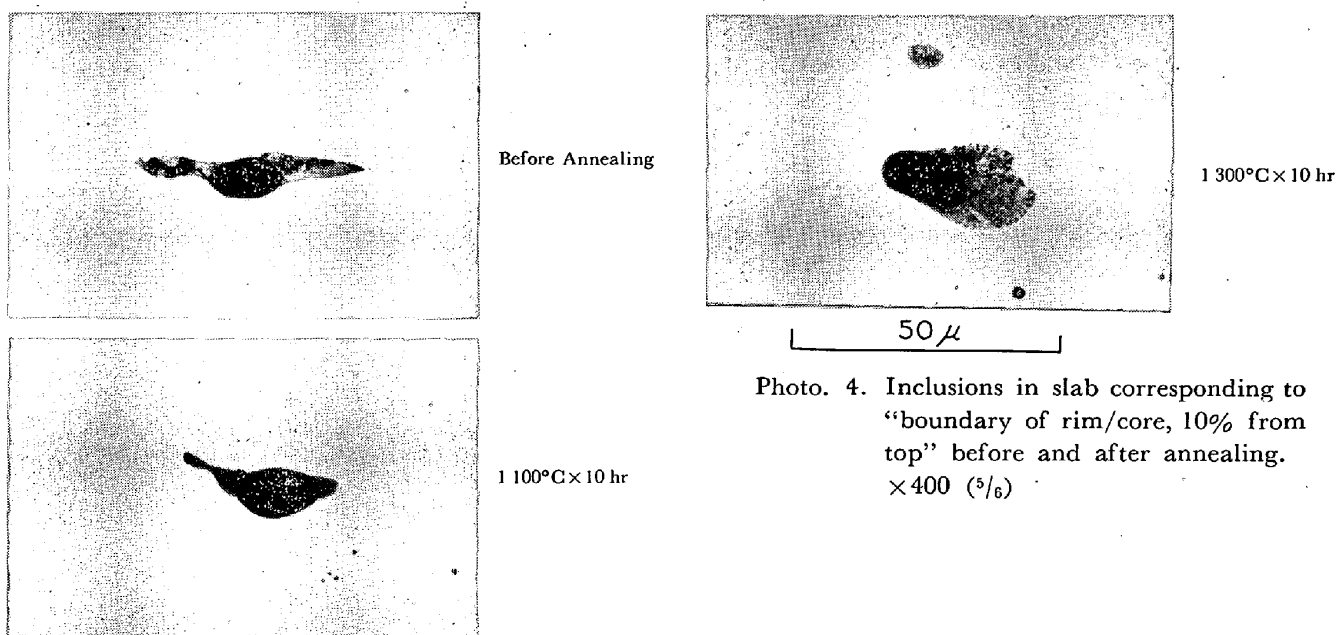


Photo. 4. Inclusions in slab corresponding to "boundary of rim/core, 10% from top" before and after annealing. $\times 400$ ($\frac{5}{6}$)

も変化が見られた。しかし、硫化物系介在物と酸化物系介在物の Mn, Fe の変化の仕方は必ずしも一致しておらず、単に地鉄—酸化物系介在物、地鉄—硫化物系介在物だけの反応だけではないと思われる。

一部の硫化物系介在物では、内側に存在する酸化物系介在物が均熱によつて硫化物系介在物に囲まれた様相を呈している。そして、さらに均熱を進めていくと両者は相互に溶解し、最終的には、Fe-Mn-O-S 系の非金属介

在物となり、Photo. 3に見られるような、縞状の球形粒子となつて存在する。この傾向は均熱温度を上げるほど、また均熱時間を長くするほど顕著に現われた。

4. 考 察

鋼塊中の非金属介在物の変化—鋼塊中の非金属介在物は、その場所によつて、大きさ、組成を異にする。これは、造塊の際の凝固速度が場所により大きく異なること

Table 8. Changes in composition of non-metallic inclusions in slab corresponding to "boundary of rim/core" by annealing at various temperatures.

Condition	Sulfide			Oxide	
	Mn	Fe	S	Mn	Fe
Before annealing	45.7	18.9	34.6	48.0	24.0
1 100°C × 10hr	51.8	7.6	44.3	57.1	12.8
1 300°C × 15 min	38.2	20.1	31.8	49.0	16.1
1 300°C × 30 min	38.5	20.3	29.0	47.5	18.8
1 300°C × 1 hr	35.8	20.8	33.3	46.8	17.6
1 300°C × 2 hr	42.0	23.4	26.4	55.0	20.4
1 300°C × 10hr	42.2	22.3	32.4	56.4	12.8

が原因していることは明らかであり、この差が均熱前後の非金属介在物の大きさ、組成などの変化に差を生じさせる。

スキン部における非金属介在物は小さく、組成変化もほとんど見られない。この部分は、いずれの高さにおいても鑄込み直後に急速に凝固の進む所であり、その急速な凝固中における酸化物の分離についてはあまり知られていないが、このような状態におかれた非金属介在物の生成およびその後の成長の仕方は、他のいずれの部分におけるそれとは特別に異なると考えられる。それゆえに均熱による影響はあまり解明できなかつた。

これに比べて、リム中央部は凝固速度も小さく、非金属介在物と地鉄との間にはほぼ融点近くでの平衡が成立していると考えられる。そのために均熱温度は 1 300°C よりも 1 100°C にした方が組成的には大きく変化した。

これらの傾向はリム/コア境界部より中心側に存在する非金属介在物についてもいえる。1 100°C × 10 hr の均熱によつて、非金属介在物の組成は大きく変化するが、これは非金属介在物と地鉄との反応により組成が変化していくと思われる。

Fig. 4 はコア中間部での非金属介在物周辺の EPMA line-scanning の結果を示している。このような、均熱を行なっていない標準試料の地鉄中には Mn も S もほぼ均一に存在している。この試料に 1 300°C × 10 hr の均熱を加えると、S の変化は明確ではないが、Mn が何らかの形で非金属介在物周辺に析出してくる。この Mn の存在は顕微鏡観察では明確には見られないが、EPMA 分析結果からおそらく微小な MnO と思われる。そしてこれらの微小介在物は、粒径の減少による溶解度の上昇によつて、 $MnO \rightarrow Mn + O$ の形で、大きな非金属介在物に吸収されていくと考えられる。Fig. 5 は組成変化の大きい 1 100°C × 10 hr 均熱の結果であるが、Mn のピークの出現が著しい。これは造塊時の凝固速度に対応した非金属介在物と地鉄との平衡が大きくくずれるため

で、数多くの MnO が関与してくる。そのために非金属介在物の Mn, Fe の組成変化も大きい。鋼中に存在する非金属介在物は、 0.2μ 以下のような小さな介在物はその大多数を占めるという報告もなされており¹⁷⁾、今回の実験においてもこのような微小な MnO が大きな非金属介在物に吸収されてその組成に変化をもたらしていると考えられる。この微小介在物の吸収により、Fe は相対的に減少すると考えられるが、著しく変化している試料もあり、ある程度は同時に $FeO + Mn \rightarrow Fe + MnO$ の反応も進行し、Fe が非金属介在物の外に放出されていると考えられる。しかし、この FeO は少量であり、EPMA による地鉄の Fe の変化にまでは影響せず、その変化の割合は測定不可能である。

一方、Fig. 5 および 6 に示したように、全試料にわたり均熱前後において地鉄中の S 濃度はほとんど変化していない。

非金属介在物中の S についてもスキン部、リム中央部リム/コア境界部では、同様のことがいえる。しかし、コア中間部、コア中央部の試料は均熱によつて S が増加しているのが認められる。地鉄中の S が変化せず、非金属介在物中の S のみが増加していることから、非金属介在物中の S は二相の非金属介在物中で酸化系介在物とその囲りに存在する硫化物系介在物との相互溶解によつて変化するとも考えられる。しかし S についてはスラブ中の非金属介在物の所でさらに述べることにする。

酸化物系介在物と硫化物系介在物は標準試料中では、明らかに二相に分離しており、その状態においては酸化物系介在物中には S は皆無である。

中心の酸化物系介在物の Mn, Fe を見ても、1 100°C × 10 hr の均熱によつて Mn が増加し、Fe が減少している。このことは二相（酸化物系介在物および硫化物系介在物）間にも何らかの反応があることを示している。硫化物系とみられる介在物は、EPMA 分析結果から、(Fe, Mn)O-(Fe, Mn)S であると思われる。硫化物系

介在物の生成は今日まで知られているところによれば、まず酸化物系介在物が溶鋼中で形成され、それを核としてそのまわりに硫化物系介在物が生成すると考えられている⁹⁾。また酸化物系介在物の融点は一般に硫化物系介在物のそれよりも高い。これらの生成機構から考えてみても、酸化物系介在物は硫化物系介在物よりもかなり高温で安定な状態で存在している。それゆえに、1100°Cに均熱されている状態で酸化物系介在物はまだかなりMnを吸収しうる能力を有する。その結果、酸化物系介在物は硫化物系介在物からMnを吸収する。この反応は $MnS + FeO \rightarrow MnO + FeS$ の反応と見られ、これに対応して、地鉄—硫化物系介在物面では、前に生じたFeSにより、 $FeS + Mn \rightarrow MnS + Fe$ の反応によつて、再び地鉄中よりMnを吸収するものと思われる。しかし、酸化物系介在物が硫化物系介在物から吸収するMnの量と硫化物系介在物が地鉄から吸収するMn量とを比べてみると、上記のような理由から前者のほうが大きいと思われる。その結果、硫化物系介在物中の酸化物は均熱によつて減少の方向にむかう。そのためS量はあまり変わらないが、相対的にSが増加したことになる。これによつて、硫化物系介在物中のSもMnと同様に、1300°C×10hrの均熱によるよりも1100°C×10hrの均熱を行なったほうがより大きな組成変化が見られることが説明できる。

スラブ中の非金属介在物の変化—鋼塊をスラブに圧延する前段階に均熱がある。すなわち、均熱炉中で1100°C付近で10hr程度加熱され、鋼塊全体を安定な状態にする操作である。この段階で前の実験の均熱と同じ結果が見られ、鋼塊中での酸化物系介在物が、ほぼ40~60% Mnを含んでいたのに対して、スラブ中においては、これより10%程度高いMnを含んでいた。スラブ中の非金属介在物の形状は、酸化物系介在物はほとんど変形せず、その周りの硫化物系介在物はよく延ばされて、前者の両端に存在する形となつていた。これらの非金属介在物は均熱によつて変形し、この変形は均熱が高温ほど、また長時間ほど大きい。その一例をPhoto. 3に示した。この変形は硫化物中の成分の地鉄への再溶解、再析出によつて起こると考えられる。非金属介在物内の各場所で、曲率の小さな部分は大きな部分に比べて地鉄への溶解度が大きく、前者の部分が再溶解し、後者の周辺に再析出していく。この過程をくり返すことにより、延ばされた硫化物は最終的には、曲率の均一な球形に近づいていく。その一例がPhoto. 3の右下の写真である。

Table 8に見られるようにスラブ中の非金属介在物の組成は1300°C×10hrの均熱によつて、硫化物中のMn

は減少し、Feは増加し、Sはあまり変わらない傾向を示す。

酸化物系介在物のMn、Feは硫化物の場合の逆を示している。この結果は、均熱炉中での均熱操作により1100°C~1200°C付近の温度でかなり安定化されたため、1100°CではさらにMnの吸収がocこり、1300°Cでは逆にMnの排出がocこる。この結果は凝固状態で安定となつていた鋼塊の場合の逆となる。1300°Cの均熱ではかなり短時間でこの傾向が見られることはこの温度で硫化物は液体状態になつており、その上先に述べた再溶解、再析出がocこつており、Mnの吸収、排出は鋼塊中の場合よりもスムーズに行なわれうることを示している。

スラブ中の酸化物は、周囲の硫化物が延ばされたことで、直接地鉄と接触し反応することも可能となる。酸化物系介在物は1100°Cでも1300°Cの均熱でも、Mnは増加し、Feが減少しており、1100°Cの均熱のほうがその変化は大きい。これは1100°C~1200°C付近での均熱操作によつてもまだ十分安定な状態に到達しておらず、1300°Cの高温においても、さらにMnの吸収、Feの排出が見られる結果となる。1100°Cでは地鉄中のMn溶解度が減少して、1300°Cの場合よりさらに多くのMn吸収がocこる。

Fig. 7はE. T. TURKDOGANら¹⁸⁾によるオーステナイト中のSの溶解度を示すもので、今回の実験に対応させて、[Mn %]=0.3とした結果を示した。これからわかるように、Sは1200°C付近からオーステナイト中への溶解度が急激に上昇している。このことから考えてみても、硫化物系介在物と地鉄との間にはSの吸収、排出があるはずであるが、その量が微量のため、EPMA分析では検出できず、先に述べたように硫化物系介在物付近

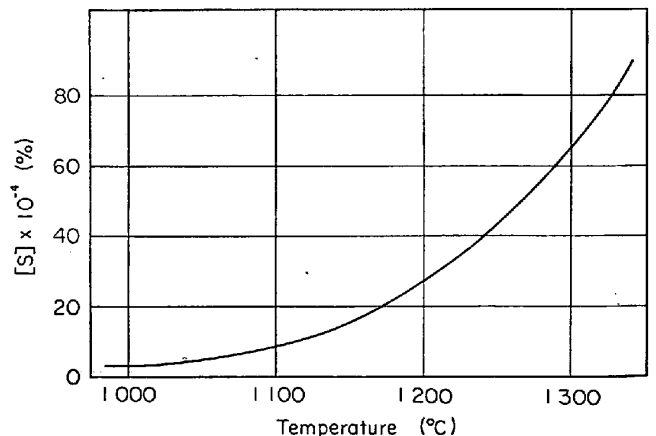


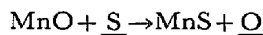
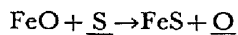
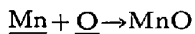
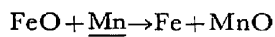
Fig. 7. Solubility curve for sulfur in austenite (calculated using E. T. TURKDOGAN'S results¹⁸⁾).

の地鉄中の S に変化がないかのように見える。

この結果、今までのべてきたように酸化物—硫化物—地鉄の反応によつて、Mn が増減し、それにより相対的に S が増加することとともに、実際に、S は地鉄の S 溶解度の変化により、非金属介在物中に吸収されることもありうる。これらの反応について考えてみると、酸化物系介在物—地鉄界面においては、鋼塊中の非金属介在物の場合と同様、 $\text{FeO} + \text{Mn} \rightarrow \text{Fe} + \text{MnO}$ が考えられる。さらに硫化物—地鉄界面での反応は、 $\text{FeO} + \text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{O}$ 、 $\text{MnO} + \text{S} \rightarrow \text{MnS} + \text{O}$ と考えられる。これらの反応で関与してくる酸化物は硫化物系介在物に含まれている FeO、MnO であろうと思われる。

以上のように考えてみると、鋼中に存在する非金属介在物と地鉄との間には相互反応が生じ、それは界面でおこると思われる。

予想される反応をまとめてみると、つぎのような式になる。



5. 結 言

この研究により得られた結果をまとめるとつぎのようである。

1) 鋼塊中の非金属介在物は長時間高温加熱すると、その組成はその温度における平衡状態に近づく方向に変化する。この変化は介在物と地鉄との反応および介在物の成分間の反応によると考えられる。その変化の程度は造塊時の凝固速度と非常に密接な関係がある。

2) スラブ中の非金属介在物は、同様の操作により、

組成およびその形状を変化する。形状の変化は 1300°C 付近以上の温度で起こりやすく、組成の変化は 1100°C で最もよくおこり、Mn が増加し Fe が減少する。

文 献

- 1) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLES: JISI, 201 (1963), p. 863
- 2) R. KIESSLING and N. LANGE: JISI, 291 (1963), p. 1016
- 3) V. D. SEHGAL and A. MITCHELL: JISI, 202 (1964), p. 216
- 4) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLES: JISI, 203 (1965), p. 493
- 5) A. G. FRANKLIN, G. RULE. and R. WIDDOWSON: JISI, 207 (1969), p. 1208
- 6) W. A. FISCHER and J. A. SCHMITZ: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 817
- 7) P. J. H. MAUNDER and J. A. CHARLES: JISI, 206 (1968), p. 705
- 8) J. A. CHARLES and T. UCHIYAMA: JISI, 207 (1969), p. 979
- 9) 高橋, 栄, 吉田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 347
- 10) H. C. CHAO and L. H. VAN VLACK; Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1227
- 11) T. MALKIEWICZ and S. RUDNIK: JISI, 201 (1963), p. 33
- 12) 高橋, 栄, 吉田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 352
- 13) 美馬, 山口, 近藤, 加藤: 鉄と鋼, 55 (1969), S 133
- 14) L. S. BIRKS: Electron Probe Microanalysis, (1963), Interscience-Publishers
- 15) 市ノ川: 応用物理, 34 (1965), p. 858
- 16) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1477
- 17) R. KIESSLING: J. Metals, 21 (1969), Oct. p. 48
- 18) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ, and J. PEARSON: JISI, 180 (1955), p. 349