Si, Mn を含む溶鉄中の非金属介在物*

向井 楠宏** 坂尾 弘** 佐野 幸吉**

Kusuhiro Mukai, Hiroshi Sakao and Kôkichi Sano : On the Inclusions in Liquid Iron containing Si and Mn. The size and the composition of inclusions produced in the liquid iron containing Si and Mn were examined by the same method as described in the previous report. The results obtained are as follows :

(1) The compositions of inclusions in each iron specimen lie on a line bending to the MnO corner on the FeO-MnO-SiO₂ diagram. (2) This line can be regarded as a locus of variation of composition of the inclusion by dissolution of FeO and MnO of the inclusion into the liquid iron and direct or "indirect" substitutional reaction between the inclusion and the liquid iron. (3) The composition at the end of this line is equal to the one equilibrated with the liquid iron. (4) From the above results, the desirable concentration area of liquid iron for the Si and Mn preliminary complex-deoxidation was estimated in terms of the ability of coalescence of inclusions.

(Received May 28, 1968)

I. 緒 言

Si-Mn 複合脱酸は効果的な予備脱酸法として広く行なわれている。Si-Mn 複合脱酸が予備脱酸として有効であるのは、Fe-Mn-Si-O 系の平衡に関する研究^{(1)~(6)}および Si-Mn 複合脱酸に関する脱酸速度の研究^{(7)~(10)}から、Mn により Si の脱酸能が著しく大きくなること、FeO-MnO-SiO₂ 系の低融点の融合性の良好な大きな介在物が生成して溶鋼からの介在物の除去が促進される結果であると考えられている。そしてこの低融点の介在物を生成するための Si, Mn の添加比および量は、Fe-Mn-Si-O 系の平衡に関する上記

諸家の研究結果からある程度可能になった。しかし前報⁽¹¹⁾で明らかにしたように、平衡関係のみからの Si, Mn の添加条件の考察だけでは不十分であり、脱酸時における介在物そのものの組成形状の変化を調べることによってこの添加条件を決定しなければならない。前報⁽¹¹⁾で開発したところの溶鋼内での脱酸初期あるいは空気酸化の際に実現されると考えられる反応状況を実現する実験装置はこの方向の研究に明るい見通しを与える。

本実験では、この実験装置を用いて実際の操業条件に近い Si と Mn を種々の濃度比で含む溶鉄試料について実験を行ない、そこに生成した非金属介在物の組成、形状の変化を調べ、予備脱酸のための最適条件を追求したものである。

II. 実 験 方 法

実験装置、実験操作は前報⁽¹¹⁾と全く同じものである。X 線マイクロアナライザーによる介在物の分析では、濃度の算出にあたって、Philibeart の補正式を用いたが、SiO₂ 含有量の高い組成では、この補正式を用いて算出される SiO₂ 含有量は真の値より低くでる傾向にある。そのためこれらの組成に近い合成スラグを用いて、その化学分析結果と X 線マイクロアナライザーでの分析結果とを対応させて補

** 名古屋大学工学部 (The Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 溶鉄の Si, Mn, Al による単独および複合脱酸の研究 (第 4 報)

- (1) F.Körber and W.Oelsen : Mitt.Kais-Wilh.-Inst., 15 (1933), 271.
- (2) D.C.Hilty and W.Crafts : Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met., and Pet. Eng., 188 (1950), 341.
- (3) E.T.Turkdogan and J.Pearson : J. Iron Steel Inst., 173 (1953), 217.
- (4) H.Schenck and G.Wiesner : Arch. Eisenhütt., 27 (1956), 1.
- (5) H.B.Bell : J. Iron Steel Inst., 201 (1963), 116.
- (6) 小島, 佐野 : 鉄と鋼, 51 (1965), 1122.
- (7) 坂上 : 鉄と鋼, 48 (1962), 401.
- (8) 坂上 : 鉄と鋼, 48 (1962), 1290.
- (9) 佐野, 塩見, 松下 : 鉄と鋼, 51 (1965), 19.
- (10) 川和, 大久保 : 鉄と鋼, 53 (1967), 1569.

(11) 向井, 坂尾, 佐野 : 本誌, 32 (1968), 1143.

正を行ない、各成分酸化物の含有量を決定した。合成スラグのX線マイクロアナライザーによる分析は、スラグ表面にCuの真空蒸着膜をつくり、その表面の10点の点分析の平均をとつたものである。

III. 実 験 結 果

鉄試料は前報⁽¹¹⁾と同様の方法で作成した。実験条件をまとめて **Table 1** に示す。酸化性ガスで Ar はアルゴン

の試料において、大きさが不均一で μ 単位の小さいものから、最高 200μ に達する介在物が観察された。大きな介在物を取りまくようにして微小な介在物群が存在し、この大きな介在物は全体として下部から上部に移るにしたがつて小さくなる。また介在物は全体に上部に移るにしたがつて珪酸塩系の介在物に特有の明かるい介在物となり、偏光下での顕微鏡観察が可能になる。微小介在物も大きな介在物と同様の変化を示すが、大きな介在物の場合よりも溶鉄の

Table 1 The composition of iron samples and their experimental conditions

Sample No.	Composition (wt%)						Holding time (sec)	Oxidizing gas	Temperature (°C)
	Before run			After run					
	Mn	Si	Al	Mn	Si	Al			
A-2	0.59	0.40	0.049	0.34	0.33	0.009	900	H ₂ O	1580
A-4	0.59	0.40	0.049	0.32	0.31	0.007	1320	H ₂ O	1580
B-1	1.46	0.05	0.010	1.17	0.04	0.010	180	Ar	1580
B-2	1.46	0.05	0.010	1.20	0.05	0.010	120	Ar	1580
B-5	0.96	0.09	0.010	0.61	0.09	0.008	180	O ₂	1580
B-6	0.94	0.16	0.012	0.62	0.08	0.005	120	O ₂	1580
B-7	0.78	0.21	0.010	0.64	0.19	0.007	120	O ₂	1585
D-3	0.53	0.37	0.090	0.46	0.37	0.071	210	O ₂	1585

Photo.1 Distribution of inclusions near the bottom surface of the specimen of the sample, No.B-1

Photo.2 The aspect of inclusions in the sample, No.B-1. Left, ordinary light, right polarized light. (a) near the bottom surface of the specimen. (b) the upper part of (a)

ガスのみ、O₂は純酸素ガスを、試料溶融開始後 30 cc/min の流速でアルゴン 雰囲気中の反応管内に導入したものである。その他の実験条件の各項はすべて前報⁽¹¹⁾でくわしく述べたものである。

1. 介在物の分布

酸化性ガスとして水蒸気を含むアルゴンガスを通し、長時間保持した試料 A-2, A-4 についてはすでに前報⁽¹¹⁾で報告した。つぎに前報⁽¹¹⁾でふれたように、試料溶融後の保持時間を短くした試料 B-1~B-7, D-3 内の介在物はすべて

下端により近いところから明かるい介在物があらわれはじめる。また溶鉄の下端には酸化膜があり、**Photo.1** に示すように、この酸化膜がくびれて溶鉄中に入り込む様子が明らかである。

一例として、B-1, B-7 の試料中の典型的な介在物を **Photo.2, 3** に示す。

介在物の中で最大のものは、直径 200μ に達し、Mn/Si が 29 の B-1 の試料にみいだされた。Mn/Si の値がそれより小さい試料中の介在物の最大のものは、 50μ から 150μ の範囲内にあつた。

2. 介在物の組成

各試料ごとに、直径 10μ 以上の大きな介在物のうち、顕

溶体の液相線である。同一試料中の介在物の組成は MnO コーナー側にわん曲する 1 本の滑らかな曲線で結ばれる。この曲線は試料の Mn と Si の濃度比 Mn/Si の変化に対応して 3 成分系組成図上を移動する。

Fig.1 から、Mn/Si の値が 24 から 3.4 の間の試料では、この曲線は、ab, cd のいずれとも交わらず、 1600°C で介在物はほとんど液体状態で存在するとみなすことができる。Mn/Si が 29 の試料では cd と交わり、1.2 以下の試料では ab と交わる。

ab, cd 線と交わる試料中の介在物を X 線マイクロアナライザーでラインアナリシスを行なうと組成の不均一なものがみいだされる。たとえば Fig.1 の介在物 (1) のラインアナリシスの結果を Fig.2 に示す。Fig.2 で点 A と点 B での組成は Fig.1 の ab 線をはさんで点 A が固相共存、点 B が液相の領域に位置する。このように組成が不均一な介在物は固相と液相が共存しているものと考えられる。Fig.

Photo.3 The aspect of inclusions in the sample, No.B-7. Left, ordinary light, right, polarized light. (a) near the bottom surface of the specimen. (b) the upper part of (a)

Fig.1 The composition of inclusions in liquid iron at 1580°C

微鏡で観察される典型的なものを、鉄試料の下端から上部にかけて順次選り出して、その組成を X 線マイクロアナライザーで分析した。その結果を FeO-MnO-SiO_2 系の組成図上に示したのが Fig.1 である。図で曲線 ab は 1600°C における固体 SiO_2 の飽和線、cd は MnO を生成成分とする固

Fig.2 Line scans of X-ray intensity of Fe, Mn, Si, Fe from the inclusion, (1) in Fig.1

1 で矢印で 2 個の分析点を結んだものは、同一介在物中で不均一な組成を示す代表的な 2 点での分析結果である。分析精度は均一な組成の介在物の場合より悪くなるが、ab, cd 線をはさんで一方が固相共存、他方が液相の組成であることは明らかである。

IV. 考 察

1. 介在物の成因について

Photo.1 が示すようにいずれの試料においても、鉄試料の下端には厚さが 20μ 以上の酸化膜が存在し、その一部がくびれて溶鉄中に入り込んでいる。本実験条件においても、介在物の成因の一つはこの酸化膜の溶鉄中への乳濁であることがわかる。つぎに液融完了直前の試料の未溶融部分の表面近くには、 $1\sim 2\mu$ 程度の微小介在物群が帯状に生成している。これらが試料鉄の溶融時に急速に生長しかつ融合を行なうことによつて大きな介在物になると考えられる。本実験条件では主にこの二通りの方法で介在物が生成するものと考えられる。介在物が凝固時にのみ生じたものであるという可能性は、前報⁽¹¹⁾と同様の酸素バランスの考察から否定される。

2. 介在物と溶鋼との反応

(1) 介在物の組成の変化— h/d との対応

試料 B-1~7, D-3 において 10μ から 200μ までの大きな介在物と鉄試料の下端からの距離を対応させた場合、均一な大きさの介在物をもつ試料 A-2, A-4 の場合と異なり、一定の傾向は認められない。そこでこれらの、大きさの異なる介在物については、つぎのような考察にもついて近似的に h/d すなわち鉄試料の下端からの距離 h と介在物の直径 d との比との対応を試みた。分析された介在物は、溶鉄の下端から大きさが変化せず浮上してきたものであり、浮上中に通過した溶鉄内の脱酸素素と置換反応を行なつて組成を変化したものとする。介在物が通過した体積は $\pi/4 \cdot d^2 h$ であり、したがつて介在物の溶鉄との反応量は $\pi/4 \cdot d^2 h$ に比例する。一方介在物の組成の変化量は、反応量が一定の場合その体積 $\pi/6 \cdot d^3$ に反比例する。介在物の組成の変化量はそれゆえ $(\pi/4 \cdot d^2 h) / (\pi/6 \cdot d^3) \propto h/d$ に比例する。介在物の直径 d は試料面の顕微鏡観察によつて測定されるため、真の直径より小さく測定されるおそれがあるので、同一介在物について試料面の研磨をくり返して 2 回の測定を行ない、大きいほうの値をその介在物の直径とした。Fig. 3, 4 にその結果の一部を示すが SiO_2 含有量は h/d とともに増加し、 FeO 含有量は逆に減少する。この結果は FeO に富む介在物が浮上の初期に溶鉄中の Si と置換反応

を行なっていることを予想させる。高 FeO のところでは、 MnO 含有量も一般に増加していることから、浮上初期には

の置換反応も同時に行なわれていると考えられる。介在物の成分の含有率はしかし特定成分の再溶解による介在物自身の重量の減少によつても相対的に増加するので置換反応だけが行なわれているとはいえないであろう。しかし介在物の浮上初期に SiO_2 含有量が h/d とともに絶えず増加して

いることは、 (FeO) と Si との置換反応が支配的であると考えられる。

Fig. 3 Relation between composition of inclusion and h/d

Fig. 4 Relation between composition of inclusion and h/d

(2) (MnO) と溶鉄との反応

大きな介在物のまわりのマトリックスを Si, Mn に関して、X線マイクロアナライザーでラインアナリシスを行なった。その結果 h/d に対して MnO 含有量が減少するか、減少しはじめる組成にある高 MnO 含有介在物は、そのまわりのマトリックスの Mn 濃度が、介在物に近づくにしたがつて増加することが認められた。Fig. 5 にその一例を示す。マトリックスの Mn 濃度の増加は、介在物から約 20μ 離れたところから始まり、介在物から 7μ の距離にある点での Mn 濃度は、 20μ 以上離れた点でのそれより約 2.1 倍高い。

ところで、介在物に近いところでのマトリックスの Mn 濃度は、マトリックスの下に介在物が埋まっている場合、埋まっている部分の介在物の Mn をも励起し、みかけ上 Mn 濃度が高くなるおそれがある。しかし Si 濃度についてはこのような増加があらわれないこと、介在物をえぐりだしたもののについても Mn 濃度の増加が認められること、同一介在物について研磨を再度行なつて分析しても同様の結果が得られることから、埋まっている介在物からの励起 X 線

の影響は少ないと考えてよいであろう。Salmon ら⁽¹²⁾は MnS の生成による介在物周辺のマトリックスの Mn 濃度

Fig.5 Line scans of X-ray intensity of Mn, K α , Si, K α , from the matrix (iron) adjacent to the inclusion (SiO₂: 22.7%, MnO: 53.3%, FeO: 24.0%) in the sample, B-5

の減少をX線マイクロアナライザーで観察したが、この結果からも、埋まつている介在物の影響が小さいものであることが予想される。

Fig.5 で、介在物の上部に接するマトリックスは、下部より Mn 濃度の増加の勾配が急になつている。これは介在物が浮上している結果、その浮上方向が、(MnO) から供給される Mn の溶鉄中への拡散方向と一致する上部では、Mn の濃度勾配は急になり、その方向が逆になる下部ではゆるやかに遠くまで拡がるものと考えられる。

一方マトリックスの Si 濃度に関しては、変化が認められない。このことは、介在物表面での Si と (MnO) との置換反応とともに、(MnO) のつぎのような溶鉄中への再溶解を予想させる。

大きな介在物の周囲には、珪酸塩系の微小介在物群が存在する。Hultgren⁽¹³⁾は溶鋼と平衡組成にない外生的な介在物の付近に観察された介在物は、溶鋼中の Si と外生介在物中の酸素との反応によるものとした。(MnO) の再溶解が行なわれている場合、これと同様に、周囲の微小介在物の一部は、再溶解した MnO の酸素が溶鉄中の Si と反応して生

成した衛星介在物であると考えられる。浮上の初期には、前述のようにさらに、(FeO) の再溶解も予想される。したがって、Fig.5 で介在物と接するマトリックスの Si 濃度にほとんど増減がないのは、このような (MnO), (FeO) の再溶解によつて、介在物周辺に生成する微小な SiO 系介在物が、介在物周辺の Si を消費するため、Si 濃度が低下し、介在物表面での置換反応によつて介在物周辺に生じた濃度勾配が小さくなり、Si 濃度の低いこともあつてX線マイクロアナライザーの分析精度では検出できないためであろうと考えられる。この衛星介在物は、大きな介在物の浮上によつて、上部のものは、捕集融合されて、大きな介在物の SiO₂ 含有量を増加させることになる。

以上の結果から、介在物の組成の変化は、(1) 溶鉄と介在物間の直接の置換反応、(2) 介在物中の FeO, MnO の再溶解、(3) それによつて周囲に生成する SiO₂ 含有量の高い衛星介在物の捕集融合によるいわゆる“間接的”な置換反応ともいべき形の反応によつて行なわれると考えられる。

このようにして溶鉄中の介在物は浮上中に溶鉄と反応を行ない組成を変化して平衡組成に近づくのであるが、あるものは SiO₂ あるいは MnO 固溶体の飽和線に到達してそこで固相を析出し、固液 2 相の共存する組成の不均一な介在物になると考えられる。

3. 介在物と平衡組成

同一試料内に存在する介在物は Fig.3, 4 に示すように h/d のある値以上で SiO₂ 含有量が最大になり、それ以上では、組成は大きく変化しない。この組成は Fig.1 で同一試料内の介在物の組成を結ぶ曲線の高 SiO₂ 側の終端に位置する。したがつてこの h/d がある値以上にある高 SiO₂ の介在物は、その後の浮上において、溶鉄との各種の反応がほとんどなくなり、溶鉄と平衡に近い組成にあるとみなせる。介在物はすべて 10^{-3} cm 以上の大きさにあり、界面張力の影響は事実上ないから、介在物と溶鉄との平衡関係は、巨視的な 2 相 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと溶鉄との間のものに等しいはずである。SiO₂ 未飽和の FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと溶鉄との平衡組成に関しては、Turkdogan⁽³⁾および Bell⁽⁵⁾の研究があるが、ここでは、Bell⁽⁵⁾の 1550°C での測定結果を用いて、真空型光電測光式発光分光分析装置(カントバック)での分析による試料中の Si, Mn 濃度からそれと平衡する介在物の組成を算出し、上述の、 h/d がある値以上の高 SiO₂ 介在物の組成との比較を行なつた。

Table 2 に示すように両者はほぼ一致する。Si, Mn を溶解する溶鉄と介在物の組成との平衡関係が、同一成分系のスラグ-メタル間の平衡関係と一致するという結果は、郡司⁽¹⁴⁾、小島⁽¹⁵⁾、川和ら⁽¹⁰⁾も報告している。

4. 望ましい脱酸条件

- (14) 郡司, 大久保, 榊井, 徳永: 鉄と鋼, **50**(1964), 485.
(15) 小島, 佐野: 鉄と鋼, **53**(1967), 997.

(12) P.H.Salmon Cox and J.A.Charles: J.Iron Steel Inst., **203**(1965), 493.

(13) A.Hultgren: Jerkontorets Annaler, **129**(1945), 633; Electric Furnace Steel Proceedings, AIME, **4**(1946), 50.

予備脱酸では融合性のよい大きな低融点の介在物をつくる事が望ましい。Si-Mn 予備脱酸では、したがって生成する全ての介在物が Fig.1 の ab, cd 線で囲まれた、1600

Mn, Si の添加比は、以上の結果から、Bell ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾のこの系に関する熱力学的平衡値を使用して予測することが可能になる。

Table 2 Comparison of the composition of inclusion with that calculated from slag-metal equilibrium data

Sample No.	Composition of liquid iron (wt%)			Observed composition of inclusion (wt%)			Calculated composition of inclusion (wt%)		
	Mn	Si	Al	MnO	SiO ₂	FeO	MnO	SiO ₂	FeO
B-1	1.17	0.04	0.010	58.3	36.7	4.2	58.6	37.0	4.4
B-2	1.20	0.05	0.010	53.1	42.4	4.5	59.6	36.0	4.4
B-5	0.61	0.09	0.008	43.9	51.1	5.0	46.6	45.8	7.6
B-7	0.64	0.19	0.007	42.1	54.3	3.6	44.6	48.8	6.6

°C での液相領域内にあればよい。SiO₂ 飽和線 ab と交わる試料中の介在物は、ab 線に到達したあとも、溶鉄との反応によつて固相を増加させ、再び液相領域に入ることはないから、融合性は悪くなるであろう。また ab 線上の FeO の活量はかなり高く溶鉄中の溶解酸素の低下を妨げることもなる。一方 MnO 固溶体の液相線 cd 内の介在物は、その後の浮上において SiO₂ を富化して液相領域内にもどるから、このような一時相な固液両相の共存は介在物の融合を大きく妨げるものではないであろう。したがって予備脱酸では ab 線以下の SiO₂ 含有量の介在物であることが望ましい。

本実験結果から明らかなように Fig.1 の同一試料中の介在物を結ぶ曲線の高 SiO₂ 側の終端の SiO₂ 含有量が ab 線以下であれば、その試料中の介在物はすべて SiO₂ 含有量が ab 線以下であり 1600°C で液相領域に属する。この終端の組成は溶鉄の Si, Mn と平衡しており、これは巨視的な 2 相 FeO-MnO-SiO₂ 系スラグと溶鉄との平衡関係に等しい。したがって SiO₂ 飽和の Fe-Si-Mn-O 系の平衡実験に関する諸家の測定値をもとにして、生成する介在物がすべて ab 線以下の SiO₂ 含有量である溶鉄の Si, Mn 濃度を求めることができる。一方 MnO 固溶体の析出する溶鉄濃度は、本実験結果および Körber and Oelsen⁽¹⁾, Samarin⁽¹⁶⁾ が提出した図から推定できるが、上記の考察によつて、MnO 固溶体の晶出する境界線はある程度越えてもよいことになるから、望ましい溶鉄の Si, Mn 濃度は Fig.6 の斜線の領域になる。この結果は、Fe-Si-Mn-O 系の平衡に関する諸家の実験結果から求めた溶鉄と脱酸生成物の液相領域との関係が脱酸時においても基本的に成立することを示すものである。同様の図は Samarin⁽¹⁶⁾ も提出しているが、液相珪酸塩の生成領域に関しての彼の速度論的な考察からの推定は、本実験結果によつて一部否定される。

種々の溶解酸素量と Mn+Si の添加量の組合せによる

(16) A.M.Samarin: 川合, 大谷訳; 鋼の脱酸の物理化学的原理, p.50.

Fig.6 Desirable concentration area (oblique line) of liquid iron for Si and Mn complex pre-deoxidation

V. 結 論

前報⁽¹¹⁾の装置を用いて、Mn と Si 濃度の和が 0.6~1.3 %, その比 Mn/Si が 1.0~29 の種々の値をもつ溶鉄について、そこで生成した介在物の形状と組成の変化を観察し以下のことを明らかにした。

- (1) 同一試料中の介在物は、FeO-MnO-SiO₂ 系組成図上で、MnO 側にわん曲した 1 本の曲線で結ばれる。
- (2) これは溶鉄の下端で生成した FeO あるいは MnO に富む介在物が、浮上中に、(FeO), (MnO) の溶鉄中への再溶解、あるいは溶鉄中の Si との直接または“間接的”な置換反応によつて組成が変化していく軌跡であるとみなせる。
- (3) この軌跡の終端の介在物の組成と溶鉄の Si, Mn との関係は、巨視的なこれら 2 相間の平衡組成と一致する。
- (4) 以上の結果から予備脱酸に要求される融合性のよい低融点の介在物を生成するための、溶鉄の Si, Mn の濃度範囲を求めた。