Si, Mn, Al 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 Kōkichi Sano : On the Inclusions in Liquid Iron Containing Si, Mn, and Al. The size and the composition of inclusions produced in the liquid iron containing Si, Mn, and Al 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 SiO_2 corner on the $(\text{FeO}+\text{MnO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ diagram. The extent of this bending decreases with increasing Al content in liquid iron.

(2) This line can be regarded as a locus of variation of composition of the inclusion by dissolution of FeO and MnO in the inclusion into the liquid iron and direct or indirect substitutional reaction between the inclusion and the liquid iron in the same manner as mentioned in the previous report.

(3) From the above results and the optimum composition area of the inclusion in the $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system obtained previously, the optimum concentration area of liquid iron was estimated for Si, Mn, and Al complex-deoxidation and for reoxidation of liquid iron. The experimental results of Si, Mn, and Al complex-deoxidation obtained by other investigators confirmed the existence of the optimum concentration area.

(Received May 28, 1968)

I. 結 言

Si, Mn, Al による複合脱酸では, 溶鋼中に Si, Mn のほかに Al を添加する結果, 生成する介在物は $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の酸化物になる. したがって Si, Mn, Al 複合脱酸の最適条件をみいだすためには, Si, Mn, Al を含む溶鉄中での介在物の挙動を観察する必要がある. このため本実験では, Si, Mn, Al を均一に溶解している溶鉄を用いて前報⁽¹⁾と同様の実験方法により, 介在物の形状, 組成の変化を調べた. そして最後に Si, Mn, Al 複合脱酸における溶鉄の脱酸元素の最適濃度領域を推定した.

させて濃度の補正を行ない, 組成を決定した.

III. 実 験 結 果

実験は Table 1 に示すように Si, Mn, Al の濃度の和が約 1% で, $0.021\% < \text{Al} < 0.037\%$, $1.2 < \text{Mn}/\text{Si} < 14.1$ の組成範囲の 5 個の試料について行なつた. なお試料 D-3 は Al 濃度を变化させた場合の影響を調べる目的で, $\text{Mn}/\text{Si} = 1.2$ において, Al を 0.071% に増加させたものである. Table 1 にはその他の実験条件も一括して示した.

1. 介 在 物 の 分 布

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			
C-3	1.14	0.05	0.053	0.99	0.07	0.033	180	O ₂	1580
C-4	0.94	0.09	0.035	0.69	0.08	0.021	90	O ₂	1570
C-6	0.91	0.16	0.022	0.76	0.15	0.021	90	O ₂	1580
C-9	0.79	0.22	0.033	0.64	0.18	0.022	90	O ₂	1585
C-10	0.59	0.40	0.049	0.49	0.40	0.037	90	O ₂	1580
D-3	0.53	0.37	0.090	0.46	0.37	0.071	210	O ₂	1585

II. 実 験 方 法

実験方法は前報と全く同じである. また介在物の X 線マイクロアナライザーによる分析では, 前報⁽¹⁾の $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系介在物の場合と同様, 合成スラグの分析結果を対応

介在物の分布は前報⁽¹⁾の Si, Mn を含む試料の場合と本質的な相違はなく, 十数 μ から数十 μ 程度の大きな介在物と, これらの周囲に群らがっている数 μ 以下の微小な介在物にわけられる. 大きな介在物の最大のものは, 鉄試料の下部から中部にかけて存在し, 上部に移るにしたがい, 小さくなる傾向にある. 下部, 中部, 上部にそれぞれ存在する典型的な介在物を Photo. 1~3 に示す.

2. 介 在 物 の 組 成

X 線マイクロアナライザーを用いて分析した介在物の組

** 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 5 報)

(1) 向井, 坂尾, 佐野: 本誌, 32(1968), 1149.

成を $(\text{FeO}+\text{MnO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系組成図上に示したのが Fig.1 である. 同一試料内の介在物は SiO_2 コーナー側に

中の介在物は, すべて組成がほぼ均一であるが, Mn/Si が 14.1 と 1.2 の試料中の介在物には不均一な組成をもつも

Photo.1 The aspect of inclusions in the sample, No.C-3. (a) near the bottom surface of the specimen (b) the upper part of (a). (c) the upper part of (b)

Photo.2 The aspect of inclusions in the sample, No.C-6. (a) near the bottom surface of the specimen (b) the upper part of (a). (c) the upper part of (b)

Photo.3 The aspect of inclusions in the sample, No.C-9. Left, ordinary light, right, polarized light. (a) near the bottom surface of the specimen (b) the upper part of (a). (c) the upper part of (b)

わん曲する 1 本の滑らかな曲線で結ばれる. Mn と Si の濃度比 Mn/Si が小さくなるにしたがつて曲線が SiO_2 コーナー側にわん曲する度合いが強くなる. また Al_2O_3 が 40% 近くになると Mn/Si の影響が小さくなり, 介在物の組成は大略同じ組成に落着く傾向にある. $3.6 \leq \text{Mn/Si} \leq 8.6$ の試料

が存在する. 一例として, Fig.2 に Fig.1 のなかの (1) の介在物のラインアナリシスの結果を示す. Fig.1 で 2 個の分析点を矢印で結んだものは, このように同一介在物中で不均一な組成を示す代表的な 2 点の組成の分析結果を示したものである. Fig.1 の (2), (3) の介在物で, それぞれ

低 SiO_2 側の組成は 1600°C で固相共存領域に位置する。一方高 SiO_2 側の組成は液相領域にあると推定される。また

つぎに溶鉄の Mn/Si を 1.2 に保つて Al を 0.037% から 0.071% に増加させた場合の結果を Fig.3 に示す。Al

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

Fig.3 Comparison of variation of composition of inclusion in liquid iron containing different Al content

Fig.2 Line scans of X-ray intensity of Fe, $\text{K}\alpha$, Si, $\text{K}\alpha$, Mn, $\text{K}\alpha$, Al, $\text{K}\alpha$, from the inclusion (1) in Fig.1

(1) の介在物は、Göhler⁽²⁾ の測定結果から、球滴形成温度が、高 SiO_2 側のものが 1600°C 以上、低 SiO_2 側のものが 1600°C 以下の組成領域にあると推定される。このように Mn/Si が 14.1 以上、1.2 以下の溶鉄では、液相と固相が共存する介在物が生ずることになる。

(2) M. Göhler : Freiburger. Forschungsh., B 93 (1963), 1.

濃度が約 2 倍に増加した結果 SiO_2 コーナー側への曲線のわん曲の度合は小さくなり、不均一な組成の介在物はなくなる。しかし高 Al_2O_3 側の終端の組成は、 Al_2O_3 含有量が 50% にまで増加しており、この領域は、球滴形成温度⁽²⁾ が 1600°C 以上であり固相が存在する領域である。

IV. 考 察

1. 介在物と溶鉄との反応

前報⁽¹⁾と同様、大きな介在物の組成を試料の下端からの距離 h と介在物の直径 d との比 h/d に対応させた。その一部を Fig.4, 5 に示す。すべての試料において Al_2O_3 含有量は h/d とともに絶えず増加する傾向にある。これは、Si, Mn, Al の脱酸能を比較した場合、この範囲の成分濃度では、Al の脱酸能が最も大きく、 Al_2O_3 は他の脱酸元素で

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

還元されたり再溶解することではなくて、介在物は浮上とともに通過した溶鉄の体積内の Al を酸化して Al_2O_3 含有量

Fig. 5 Relation between composition of inclusion and h/d

を増加させる結果であると考えられる。FeO 含有量は h/d の増加とともに急激に減少し、数%になつた後はほとんど変化しない。FeO 含有量が変化しなくなつた後も SiO_2 と MnO 含有量は試料の Mn/Si の値に応じてそれぞれ増減を行なう。Mn/Si=1.2 の試料は Fig. 4 から明らかなように SiO_2 含有量は FeO 含有量の減少とともに急激に増加し、その後は Al_2O_3 含有量の増加とともに減少しはじめる。MnO 含有量はこの間増減をくり返す。Mn/Si が 3.6 以上の試料ではたとえば Fig. 5 に示すように MnO 含有量は絶えず減少する。これら各成分酸化物の増減の様子は、介在物と溶鉄とが、介在物のまわりの脱酸素濃度の量的割合に応じて種々の置換反応を行なっていることを予想させる。

介在物のまわりのマトリックスの Mn と Si 濃度を 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、 h/d に対して MnO 含有量が減少しているか、減少しはじめる高い MnO 組成の介在物に近接するマトリックスの Mn 濃度は著しい増加を示す、Fig. 6 にその一例を示す。介在物から約 20μ の距離にわたつてマトリックスの Mn 濃度の増加が観察される。介在物に近接するマトリックスは、 20μ 以上はなれた点でのマトリックスの Mn 濃度より約 2.7 倍高い。Si 濃度に関しては、前報⁽¹⁾と同様に変化が認められないことから、この介在物表面では、溶鉄中への (MnO) の再溶解が行なわれていると考えられる。Fig. 6 で EF, GH での濃度の変化は、AB と CD のその中間に入る。前報⁽¹⁾と同様これは、介在物の浮上によつて、(MnO) の分解による Mn の溶鉄中への拡散方向が浮上方向に一致する上部では Mn 濃度の勾配が急になり、下方では逆にゆるやかになると考えられる。浮上の初期の FeO 含有量の急激な低下は (FeO) の再溶解を予想させ、また大きな介在物のまわりに微小な衛星状介在物が観察されることから、前報⁽¹⁾で述べた間接的な置換反応も予想される。したがつて Al を含む溶鉄と介在物との反応は、前報⁽¹⁾と同様、(1)

(FeO), (MnO) の溶鉄中への再溶解、(2) 介在物中の酸化物と溶鉄中の脱酸素元素との間の直接あるいは“間接的”な

Fig. 6 Line scans of X-ray intensity of Mn, $K\alpha$, Si, $K\alpha$, from the matrix (iron) adjacent to the inclusion (SiO_2 : 29.3%, MnO: 49.2%, FeO: 19.0%, Al_2O_3 : 2.5%) in the sample, C-9

置換反応という形で行なわれ、それによつて介在物は、浮上中に組成の変化を行なつていくものと考えられ、Fig. 1 の介在物を結ぶ曲線はこの組成の変化の軌跡であるとみなせる。

2. 介在物と平衡組成

前報⁽¹⁾で FeO-MnO- SiO_2 系介在物と溶鉄との組成が FeO-MnO- SiO_2 系スラグと溶鉄との間の平衡組成とほぼ一致することを示した。FeO-MnO- SiO_2 - Al_2O_3 系スラグと溶鉄との間の平衡組成に関する測定値はないので、この系の介在物が溶鉄と平衡状態にあるかどうか比較することはできない。しかし前報⁽¹⁾の FeO-MnO- SiO_2 系介在物の場合と同様の類推を行なえば、 h/d のある値以上で組成の変化の少なくなつた介在物、これはまた (FeO+MnO)- SiO_2 - Al_2O_3 系組成図上で、同一試料中の介在物を結ぶ曲線の高 Al_2O_3 側の終端に位置する組成のものであるが、この介在物の組成は溶鉄と平衡状態にあると考えてよいであろう。これらの介在物の組成と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の脱酸素濃度とを Table 2 に示す。この結果から Al が 0.037% 以下の場合、試料中の介在物の Al_2O_3 含有量はすべて 40% 以下に留まり、介在物の組成は 1600°C で液相領域に属することになる。

3. 溶鉄の脱酸素元素の最適濃度領域

著者らはさき⁽³⁾に $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物が溶鋼から浮上分離するのに最も好都合な条件をもつこの系の介在物

Table 2 The composition of inclusions and that of liquid iron at 1580°C

Sample No.	Composition of liquid iron (wt%)			Composition of inclusion (wt%)			
	Mn	Si	Al	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
C-3	0.99	0.07	0.033	38.3	18.6	39.9	3.4
C-6	0.76	0.15	0.021	35.4	24.0	38.2	2.5
C-9	0.64	0.18	0.022	34.0	23.1	40.1	2.7
C-10	0.49	0.40	0.037	31.9	28.0	36.6	3.6

の組成領域を指摘した。しかし本実験から明かなように、実際の介在物はほとんど FeO を含有し、FeO-MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系介在物となるため、この最適組成領域の適用性についての検討が必要である。従来の溶融酸化物の実験結果から FeO は溶融酸化物の密度⁽⁴⁾、界面張力⁽⁵⁾⁽⁶⁾、粘性⁽⁷⁾、に対する作用が MnO のそれ⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾と定性的に同じ傾向をもつ。また溶融酸化物の MnO を FeO で置換した場合、粘性、密度、界面張力は小さくすると推定できる。FeO のこの作用は介在物の浮上性を良くする条件すなわち粘性、密度が小さく界面張力が大きいという条件を相殺する傾向にある。また本実験の介在物の大部分は FeO 含有量が 10% 以下である。したがって FeO-MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系介在物に対して、FeO+MnO を MnO 成分とみなして、先報⁽³⁾の最適組成領域を適用してもよいであろう。Fig.1 にその最適組成領域を破線で示したが、この破線で囲まれた領域内に介在物をもつ溶鉄が最適な脱酸素濃度をもつ溶鉄であると考えてよい。さらに介在物の分布から明かなように、介在物は試料の下部付近ですでに最大の大きさを示すことから、溶鉄との平衡組成に到達する前の組成のところで活発に融合を行なっていると考えられる。それゆえ同一試料の介在物組成を結ぶ曲線がこの最適組成領域をとおり、平衡組成がこの領域から大きく離れていないような溶鉄も同様に良好な脱酸素濃度をもつと考えてよい。

Fig.1 から $\text{Al}+\text{Si}+\text{Mn} \approx 1\%$ の溶鉄は、 $0.021\% < \text{Al} < 0.037\%$ において、 $1.2 < \text{Mn}/\text{Si} < 14.1$ の組成であれば良好な浮上分離性の介在物を生成する溶鉄であるとみなせる。溶鉄の Al 濃度を 0.071% に上昇させると Mn/Si の値は上限、下限ともにさら

に小さくなる傾向にあることを予想させる。Al $\approx$ 0% についてはつぎのように考える。先報⁽³⁾の介在物の最適組成領域から Al₂O₃ < 5% を除いたのは、この領域が状態図で明かなように液相領域がせまく、固相の介在物が生成しやすいおそれがあるという理由からであつた。しかし前報⁽¹⁾の結果から明かなように Mn/Si の値を 3.4 以上 24 以下にすれば 1600°C で液相の介在物だけが安定して生ずることが明らかになつた。したがって Fig.1 の Al₂O₃ 5% 以下の点線の領域も最適組成領域に含めることができる。Al₂O₃ が 0% でのこの組成の介在物を得るには、前報の結果から $2 \leq \text{Mn}/\text{Si} < 24$ の溶鉄であることが必要である。これらの結果を総括すれば、 $\text{Si}+\text{Mn}+\text{Al} \approx 1\%$ での溶鉄の Si, Mn, Al の最適濃度領域は Fig.7, 8 の実線で囲まれた範囲になる。このような濃度領域内にある溶鉄中で、脱酸および空気酸化によって生ずる介在物は、溶鉄から最も浮上分離しやすく、したがって清浄な鉄が得られるはずである。

Si, Mn, Al 同時添加による脱酸実験は、Koch ら⁽⁹⁾、Golubev⁽¹⁰⁾、Göhler⁽²⁾が行なつた。

Koch ら⁽⁹⁾は 5 kg のアームコ鉄を塩基性高周波炉内 1600°C で溶融して 0.13~0.22% の酸素を溶解させた後、Si-Mn-Al 複合脱酸合金 (Fe 20%) で脱酸し、1550°C で鉄鋳型に鋳込んで試料中の酸素量、脱酸元素濃度、残留介在物の量および組成を測定、さらに顕微鏡観察を行なつた。彼らが得たデータのなかで鋼の組成が $\text{Si}+\text{Mn}+\text{Al} \approx 1\%$ であるものについて、 $\text{Si}+\text{Mn}+\text{Al}$ を 1% に換算し、残留介在物量とともに示すと Fig.7 のようになる。これから明かに指摘した最適濃度領域の濃度をもつ鋼は、残留介在物量が少なくなつている。また残留介在物の組成もほとんど

Fig.7 The optimum concentration area of liquid iron for Si, Mn, Al complex deoxidation and the quantity (ppm) of the residual inclusion after Koch et al⁽⁹⁾

ど Fig.1 に示す介在物の最適組成領域の外にある。

Golubev⁽¹⁰⁾は 10 kg 容量のマグネシウム炉を用いて、高周波誘導炉で溶融した 0.022~0.030% の酸素を含む鉄に、Si-Mn-Al 複合脱酸合金 (Fe 55%) を Al 添加量が 0.6 kg/t になるように添加して清浄度のよい鋼を得た。脱酸した鋼の Mn+Si は約 1% である。Al の分析値が報告され

(9) W. Koch, H. Wentrup and O. Reif: Arch. Eisenhütt., 22 (1951), 15.

(10) S. N. Golubev: Moscow Steel Inst., (1954).

(3) 向井, 坂尾, 佐野: 本誌, 31 (1967), 928.

(4) J. Henderson, R. G. Hudson, R. G. Ward and G. Derge: Trans. AIME, 221 (1961), 807.

(5) С. И. Попель: Сб. Науч. Тр. Уральский Ломитехн. Ин-Т. (1963), No. 126, 5.

(6) С. И. Попель: Ж. Физ. Химии, 32 (1958), No. 10, 2398.

(7) P. Röntgen, H. Winterhager and R. Kammel: Z. Erz Metall, 9 (1956), 207.

(8) Ш. М. Микишвили, А. М. Самарин and Л. М. Цылев: Извест. Акад. Наук СССР, Отдел. Техн., 1 (1957), 115.

ていないので介在物の含有量と組成から未反応の Al を算出して、Koch ら⁽⁹⁾の場合と同様にデーターを処理すると

Fig. 8 The optimum concentration area of liquid iron for Si, Mn, Al complex deoxidation and the quantity (ppm) of the residual inclusion after Göhler⁽²⁾ and Golubev⁽¹⁰⁾

Fig. 8 に示すようにこれらの鋼の脱酸元素濃度はほぼ最適濃度領域に入る。

Göhler⁽²⁾は 100 kg の電弧炉で低炭素非合金鋼を溶融し、0.028~0.073% の酸素を含む溶鋼中に Si-Mn-Al 複合脱酸合金 (Fe 15%) を添加して、5610°~1640°C で出鋼した。得られた鋼の Si, Mn, Al 濃度と介在物量の関係は Fig. 8 に示すように、前二者の結果とはほぼ類似している。また残留介在物の組成も、Fig. 1 に示す介在物の最適組成領域の外にある。

さらに生産現場で製造された鋼塊中の介在物の組成を (MnO+FeO)-SiO₂-Al₂O₃ 系組成図上に示した場右ほとんどのものが、介在物の最適組成領域の外にある^{(11)~(13)}。また最適組成領域にある場合には、介在物の量は他の領域にある場合より低くなっている⁽¹⁴⁾。

以上の結果は、本実験で決定した、Si, Mn, Al の最適濃度領域内にある溶鉄中で生成する介在物は、先報⁽³⁾で指摘した最適組成領域内にある浮上分離性のよい介在物が多く、

それらは凝固までに溶鋼から浮上分離して、その結果これらの鋼は介在物の少ない清浄なものになることを示すものである。

ただこの脱酸元素の最適濃度領域は耐火物との反応を考慮していない。Al あるいは Mn/Si の値が高いときは、耐火物との反応が激しくことが予想されるから、Al 濃度が低いときの Mn/Si の上限はさらに小さくすべきかもしれない。また Al 濃度の適当な上限もあるはずである。

なお鋼の用途については、この最適濃度領域以外の濃度が必要になる場合も多いが、本実験結果をもとにして、より適切な対策をたてることが可能になる。

V. 結 論

前報⁽¹⁾と同じ装置を用いて、Mn+Si+Al≒1% の溶鉄中で生成する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-Al₂O₃ 系組成図上で、SiO₂ コーナー側にわん曲した 1 本の滑らかな曲線で結ばれる。SiO₂ コーナー側へのわん曲の度合は Al 濃度が増加すると小さくなる。

(2) Si, Mn のみを含む溶鉄の場合と同様、溶鉄の下端で生成した FeO, MnO に富む介在物は、浮上中に、溶鉄中への FeO, MnO の再溶解あるいは、溶鉄との直接または間接的な置換反応を行なつて組成の変化を行なう。その軌跡が結論 (1) の曲線であると考えられる。

(3) 先報⁽³⁾で求めた、溶鉄からの浮上分離性に対する MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系介在物の最適組成領域を本実験結果と対応させることによって、脱酸、空気酸化の場合に対する溶鉄の Si, Mn, Al の最適濃度領域を求めた。他の実験者達によつて行なわれた Si-Mn-Al 複合脱酸合金添加による脱酸結果は、すべてこの最適濃度領域の正当性をうらづけるものであつた。

(11) 角谷, 丸橋: 鉄と鋼, 50 (1964), 478.

(12) 北村, 小野, 大久保, 榎井: 鉄と鋼, 50 (1964), 480.

(13) J. Bruch, U. Grisar and E. Müller: Arch. Eisenhütt., 36 (1965), 799.

(14) K. Wick, E. Büchel and E. E. Hofmann: Arch. Eisenhütt., 38 (1967), 701.