509



Regular Article

Morphology and Composition of Inclusions in Si-Mn Deoxidized Steel at the Solid-liquid Equilibrium Temperature

Jonah GAMUTAN^{1)*}, Takahiro MIKI¹⁾ and Tetsuya NAGASAKA¹⁾

1) Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University

Abstract: Morphology and composition of inclusions change with temperature. However, besides the temperature conditions during steelmaking or continuous casting, other factors contributing to changes in the morphology and composition of inclusions during solidification are still unknown. In this study, the formation of complex inclusions in Si-Mn deoxidized steel after isothermal holding at the solid-liquid equilibrium temperature (T_s) of steel was investigated.

The typical inclusions found in the alloy were $MnO-SiO_2$ based, spherically shaped and homogeneously distributed. With isothermal holding at the solid-liquid equilibrium temperature of steel, formation of a secondary SiO_2 -rich inclusion phase occurred. The changes in the composition of the inclusions depended on the manganese and silicon contents in the metal.

The general mechanism of inclusion formation observed in this study can be divided into three steps: 1) the formation of primary $MnO-SiO_2$ inclusions above the liquidus temperature when the steel is in a completely molten state as a result of the deoxidation process; 2) the nucleation of secondary inclusions as the molten steel becomes supersaturated with the solute elements while holding at the solid-liquid equilibrium temperature; and 3) the growth and coalescence of inclusions due to natural convection in the molten alloy. From this, the inclusions formed in Si-Mn deoxidized alloys held isothermally at the solid-liquid equilibrium temperature were of three types: primary $MnO-SiO_2$ inclusions, secondary SiO_2 inclusions and complex inclusions with both primary $MnO-SiO_2$ inclusions and precipitated secondary SiO_2 inclusions.

Keywords: Si-Mn deoxidation; complex inclusion formation; solid-liquid equilibrium temperature; microsegregation.



Received on Sep. 30, 2020; Accepted on Jan. 5, 2021; originally published in ISIJ Int., Vol.60, 2020, No.1, pp.84-91

^{*} Corresponding author. E-mail: jonah.gamutan@gmail.com, Address: Tohoku University, 6-6-02 Aramaki Aza Aoba Aoba-ku Sendai Miyagi 980-8579



© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



510

鋼の固液共存状態における Si-Mn系脱酸介在物の形態と組成解析

Jonah Gamutan¹⁾*·三木 貴博¹⁾·長坂 徹也¹⁾

Morphology and Composition of Inclusions in Si-Mn Deoxidized Steel at the Solid-liquid Equilibrium Temperature Jonah GAMUTAN, Takahiro MIKI and Tetsuya NAGASAKA

1. 背景

鉄鋼精錬での不可避な課題の1つは,脱酸プロセス中に 生成される有害な非金属介在物の制御である。この問題に 対する最近のアプローチでは,介在物を制御して鋼の特性 を最適化するか,介在物の量を最小限に抑えて鋼への悪影 響を無効にする必要がある¹⁾。これらのいずれかを得るに は,取鍋処理から鋳造までにおける介在物の起源,相,形 態,および組成の理解が重要である。

介在物はその起源に応じて一次または二次介在物に分類 できる。一次介在物は溶鋼脱酸プロセス中に生成し、二次 介在物は凝固中に生成する²⁾。脱酸プロセスでは、溶鋼中 の溶存酸素を酸素親和性の高い元素の添加により酸化物と して析出させる。一般的な脱酸剤は、SiとMnであり脱酸生 成物としてはMnOとSiO₂である。他の脱酸剤と比較すると Mnの添加によりSiO₂の活量が低下するため、鋼中溶存酸 素を低くすることができる³⁾。また、AI系脱酸に生成され る有害なAl₂O₃の形成を回避でき、Si-Mn系脱酸に使用され るフェロシリコンとフェロマンガンも比較的安価である。

Si-Mn系脱酸における熱力学また介在物の形成メカニズムに関する研究報告が多く存在する⁴⁻¹¹⁾。脱酸生成物は基本的に少量のFeOを含むMnO-SiO₂を簡単のために,MnO-SiO₂と見なすことができ,その組成は合金中のSiとMnの比率によって制御される³⁾。介在物の有害な影響を抑えるためには柔らかく低融点であることが望ましい。Kang and Leeによる介在物の組成と液相温度を制御するにはMnO/SiO₂比とAl₂O₃含有量が重要なポイントであることが報告された⁴⁾。そしてこの制御は,凝固が完了するまでにターゲットの組成を維持することおよび冷却後も安定な介在物を生成することにより実現できる⁹⁾。また,MnO-SiO₂-TiO₂

酸化物系では, MnOとSiO₂の相互作用が最も強いことが 分かった¹¹⁾。

更に,介在物の形態と組成が温度によって変化すること はよく知られている¹²⁻¹⁶⁾。Zhuoらの研究では,炉内で冷却 したMn-Si-Ti系脱酸鋼において一次酸化物介在物相の周囲 にMnS析出が観察された。利点としては結晶粒微細化によ り鋼の特性を向上させる intragranular ferrite 構造の形成を 促進することがわかった¹²⁾。MnSが容易に析出する最適組 成は,Kimらによって熱力学的計算を用い調査された¹⁶⁾。 また,1200°Cでの等温保持によって一次酸化物介在物相へ のMnS析出が促進することも報告された⁵⁾。

鉄鋼精錬温度における Si-Mn 系脱酸生成物の研究は多く なされているが、凝固後に残存する介在物の制御が容易で はない。筆者らは鋼の固液共存温度での介在物の形態およ び組成の変化などが、生成する介在物に重要な影響を果た すと考えている。

本研究では、鋼の固液共存温度における介在物の挙動 を解析し、ミクロ偏析の影響を明らかにする。凝固の際に は、凝固した合金と溶融合金の溶解度の違いにより鋼の微 細組織内に濃度勾配が発生し、液体中の溶質が濃縮し、溶 解限度を超えると二次介在物が新たに析出する。Fujisawa らによる先行研究では、ゾーン溶融装置を用い、固液平衡 温度での溶融ゾーンと凝固ゾーンのSiとOの分布を調査 した。溶融ゾーンではSiとOの濃度が固相の濃度よりも高 くSiO₂の核生成につながる可能性がある¹⁷⁰。ミクロ偏析と 介在物析出のcoupled mathematicalモデルでは、溶質濃縮に よってSiO₂介在物の析出が同時に発生する¹⁸⁰。また、セミ キルド鋼の凝固後期では、ミクロ偏析の結果としてSiO₂飽 和に近い介在物が形成される可能性があることが判明し た¹⁹⁰。

原著論文: ISIJ Int., Vol.60 (2020), No.1, pp.84-91

1) 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻 (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University)

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

²⁰²⁰年9月30日受付 2021年1月5日受理 (Received on Sep. 30, 2020; Accepted on Jan. 5, 2021; originally published in ISIJ Int., Vol.60, 2020, No.1, pp.84-91)

^{*} Corresponding author. E-mail: jonah.gamutan@gmail.com, Address: Tohoku University, 6-6-02 Aramaki Aza Aoba-ku Sendai Miyagi 980-8579

前述のことを踏まえ、本研究では鋼の固液共存温度(T_s) で等温保持した後の介在物の形態、サイズ、および組成の 測定によりSi-Mn系脱酸生成物を調査し、形成メカニズム を解明する。固液共存温度は、液相線と固相線の間にある 二相領域であり、凝固した合金と溶融合金が共存する温度 として定義される。

2. 実験方法

凝固中のSi-Mn系脱酸鋼の介在物の生成を観察するため に、SiとMn濃度を変化させた鋼サンプルを固液共存温度 で等温保持することにより、縦型電気抵抗炉で作成した。

2·1 合金の作成

溶鋼中に介在物を形成する直接法を使用し,介在物の 形態および組成を調査した。Fig.1に示すように,約25gの Fe-Mn-Si合金を,保護MgO坩堝に配置されたAl₂O₃坩堝中 で作成した。実験試料としては,電解Fe,Mnフレーク,Si 塊,およびFe₂O₃粉末を秤量し,目的組成になるように坩 堝に投入した。次に,縦型電気抵抗炉に配置し,1550°Cに 加熱し,ガス乾燥ユニットを通過した400 cm³/minの高純 度Arガス雰囲気下で加熱した。実際のサンプル温度は,炉 内のステージの真下に配置されたPt-Rh熱電対で連続的に 計測した。設計された加熱パターンで加熱した後,試料を 取り出し,Heガスで急冷した。

2・2 加熱パターン

鋼の固液共存状態における介在物の挙動を調査するため に, Fig.2に示したような加熱パターンで試料を加熱した。 最初は, 1550°Cに加熱し平衡状態を維持した。その後, 固 液共存温度まで下げ, 1時間保持した。最後に, 試料を炉か



Fig. 1. Schematic diagram of the vertical resistance furnace used in heating experiments.

ら取り出し, 急冷した。

合金のMnとSi含有量を変化し,作成した合金の組成は Table 1に示した。合金の固液共存温度(T_s)は, Fe-Mn-Si 合金におけるFujisawaらによって得られた式で計算した:

 $T_{s}(^{\circ}C) = 1538 - 4.73[^{\circ}Mn] - 11.4[^{\circ}Si]$ (1)

ここで、[%Mn]と[%Si]は、液相のMnとSiの濃度である²⁰⁾。厳密には、本研究の合金系はFe-Mn-Si-O四元系だが、酸素含有量はかなり低いため、酸素の影響は無視できると考えられる。計算された固液共存温度をThermo-CaleソフトウェアのSingle Point Equilibrium Moduleで固相率50%の状態を検証し、一致していることが分かった。固相率が変化すると、液相の溶質濃縮度も変化するため本研究の固相率は50%で均一に設定した。固液共存温度はTable 1 に示した。

2·3 組成分析

合金相の組成はICP発光分光分析装置(島津社製ICPS-8100)を用いて測定した。約1.0gの合金を,10mlの塩酸3: 硝酸1の割合で混ぜた王水で加熱溶解させた。合金が完全 に溶解したことを確認した後,濾過し,蒸留水で希釈して から,SiとMnの含有量を分析した。酸素の定量には不活 性ガス赤外線吸収法(LECO-ONH836)を用いた。0.5~1.0 グラムの合金試料を切断し,SiC耐水研磨紙#600まで乾 式研磨をした。その後エタノール中で超音波洗浄を行い表 面の清浄化を行った。凝固後に合金の固相と液相を区別す るのは不可能であったため測定したSi,Mn,O濃度を合計



Fig. 2. Heating pattern used in this study.

Table 1.	Metal	phase	com	positio	n, c	alculated	solidificati	ion
	temper	ature o	f the	alloys	and	estimated	l activities	of
	MnO a	nd SiO ₂	2.					

Sample No.	[Mn] mass%	[Si] mass%	[O] ppm	Ts (°C)	a _{MnO}	a_{SiO_2}
1	0.706	0.056	41.00	1532.70	0.573	0.196
2	0.719	0.095	37.83	1532.13	0.540	0.217
3	0.566	0.144	48.75	1531.56	0.484	0.259
4	0.616	0.179	41.24	1530.99	0.480	0.262
5	0.647	0.219	32.72	1530.42	0.474	0.268
6	0.282	0.083	57.50	1533.55	0.438	0.305
7	0.417	0.096	52.10	1533.08	0.473	0.269
8	0.311	0.086	53.28	1532.60	0.447	0.296
9	0.516	0.105	45.40	1531.66	0.492	0.252

値とした。

介在物の形態と組成分析には SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy: JSM-6510, JEOL 社製, EDS: Inca Energy250XT, Oxford 社製)を使用した。合 金は縦方向に切断し,熱間埋込樹脂ポリファスト (ストル アス社製)で埋込をした。その後 SiC 耐水研磨紙で#4000 まで湿式研磨をした。介在物のサイズと形態は、SEMソフ トウェアの画像分析ツールで観察し,組成は、EDSで測定 した⁵⁾。20 kVの加速電圧 (AV),15 mmの作動距離 (WD), および 60 nmのスポットサイズ (SS)で試料中の最低30個 の介在物を調べた。平均組成を得るため少なくとも5点の ポイント分析を行った。最後に、主に鉄系のマトリックス からの信号の影響を排除しおよび酸素測定に関連する不正 確さを回避するため、鉄と酸素を定量結果から除外した。 定量値は100%に規格化され、質量百分率にした。

3. 結果

3・1 平衡達成の確認

最初に, 1550℃で平衡状態になるまで必要な時間を決定 するためFe-1.0Mn-0.10Si (mass%) 合金を用いて様々な反応 時間で実験を行った。得られた合金のMn, Si, O含有量を Fig.3に示した。試料を2, 3, 4時間保持した後の組成に大き な変化は見られずほぼ一定の値が得られたため, 1550℃で の平衡反応時間は2時間で十分であると判断した。

Si-Mn 系脱酸鋼として、1550℃における活量および平衡 酸素含有量はTurkdoganにより計算され、Hino and Itoに求 められた熱力学的パラメーターを利用した^{3,21)}。脱酸反応 は以下の通りである。

 $[Si] + 2(MnO) = 2[Mn] + (SiO_2) \qquad (2)$

平衡定数は次のように表される。



Fig. 3. [Mn], [Si] and [O] contents of Fe-1.0Mn-0.10Si (mass%) alloy at 1550°C for various reaction times.

$$K = \left\{ \frac{a_{Mn}}{a_{Mn0}} \right\}^2 \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si}}$$
(3)

$$\log K = -\frac{1510}{T} + 1.27 \quad \dots \tag{4}$$

式(3)から、平衡定数を対数形式で表すと、

$$\log K = 2\log a_{Mn} - \log a_{Si} + \log \frac{a_{SiO_2}}{a_{MnO}^2} \quad \dots \tag{5}$$

となり、 $Mn \ge Si$ の活量は活量係数 ($f_{Mn} \ge f_{Si}$) および濃度 ([%Mn] \ge [%Si]) の積として表すことができる。無限希釈 でのワーグナー定式化を用い、ヘンリーの法則からの偏 倚は、次のようにSi, Mn, Oの影響を考慮し、相互作用パラ メーター (e) を導入する²²⁾。

ここで,1600℃での相互作用パラメーターはTable 2の ようになる。

温度差が比較的小さいため1600℃での相互作用パラメー ター値は、本研究にも適用できると考えられる。固液共存温 度でのMnOとSiO₂の活量は、Abrahamらの結果から値を外挿 することにより、測定された金属相組成から推定した²³⁾。推 定値をTable 1 に示し、MnOモル比に対してFig.4で示した。 先行研究と比較して、わずかに異なるMnOおよびSiO₂活量 が得られたが²³⁻²⁷⁾、SiO₂の活量は、MnOのモル比の増加と共 に減少するため妥当であると考えられる。

また, 脱酸素平衡はFig.5に示すように上式から理論的 に計算できる。ここに, 2, 3, 4時間保持した後の実験デー タもここにプロットされ, 実験値は理論データと一致して いる。

3・2 固液共存温度における介在物形成

3・2・1 介在物の形態

Fe-1.0Mn-0.10Si (mass %) 合金中の代表的な介在物を Fig.6に示した。すべて球状であり、均一に分布し、主に MnO-SiO₂で構成された。Fig.6 (a) に示すように、固液共存

Table 2. Interaction parameter values at 1600°C.

i	j	e_i^j	Ref.
	Mn	0	28)
Mn	Si	-0.0327	28)
	О	-0.138	29)
Si	Si	0.103	28)
	Mn	-0.0146	28)
	0	-0.119	28)
	0	-0.17	28)
О	Mn	-0.037	29)
	Si	-0.066	28)

温度に保持しなかった試料には,球状で均質な一次介在物が生成した。一方で,鋼の固液共存温度で1時間等温加熱した後に生成された介在物はFig.6 (b)に示すように,より濃い色SiO₂リッチな介在物相が発生した。この相は,一次介在物相と鋼マトリックスの境界またはその付近に形成した。独立に形成し,後で合体したと考えられる。

後述するが,溶質元素の溶解度が液相と固相で異なるた めこのより濃い色SiO₂リッチな介在物相形成が促進された 可能性がある。対照的に,固液共存温度に下げず,1550℃ で保持したことにより,溶質元素の溶解度は飽和状態に到 達しなかった。また,約250℃ min⁻¹の急速な冷却により二 次介在物相の析出が抑制されたと考えられる。これによ り,SiO₂リッチな介在物相は鋼の固液共存温度での等温加 熱中に析出した二次介在物として形成されたと見なした。 3・2・2 複合介在物の構成

本研究では単独で存在するSiO₂介在物を定量せず,二次 介在物相でのより高いSiO₂含有量を測定した。加熱後の一 次介在物相はほぼ同じ組成を示したが,固液共存温度で保 持した試料の二次介在物相は約16 mass%SiO₂高いことが分 かった。一般にはMnO-SiO₂介在物が鋼中で均一に分布し, クラスターを形成しないため望ましい。また,1000℃以上 で変形しやすく熱膨張が非常に小さいため,合金の異方性, 変形,応力集中を最小限に抑えることができる³⁰⁾。

固液共存温度で保持した試料の溶存酸素濃度(37.83 ppm O)は、保持しなかった試料の溶存酸素濃度(73.80 ppm O)よりほぼ半分に低下し、このことから、これらの介在物が凝固中に形成し、二次介在物であることが明らかになった。固液共存温度での保持による脱酸過程が二次介在物の析出によって促進された。固液共存温度における脱酸平衡の理論データは前述計算方法と同様にFig.5で示した。固液共存温度における実験データもこの図にプロットされているが、必ずしも平衡状態にあるとは限らないため多少のずれが予想される。

3・3 MnとSiの影響

すべてのMnO-SiO₂介在物は球形であることがわかり, 鋼の機械的性質に非常に穏やかな影響を与えるため,最も 望ましい介在物形態である。Fig.7に示すように,鋼の固液 共存温度で等温熱処理後に形成された複合介在物の平均直 径 (3.45 μm) は,固液共存温度で保持せずに形成された単 一介在物 (2.99 μm) より大きいことが明らかになった。介



Fig. 5. Calculated deoxidation equilibrium at 1550°C plotted with experimental data.



Fig. 6. Typical inclusion formed in Fe-1.0Mn-0.10Si (mass%) alloy (a) after equilibrium holding at 1550°C and (b) with isothermal heating at the solid-liquid equilibrium temperature.



Fig. 4. Calculated MnO and SiO, activities at the solid-liquid equilibrium temperature.

在物サイズの増加は,一次介在物の有効面積を増加させる 二次介在物の合体に起因する可能性がある。より細かい介 在物が望ましいが,平均直径の違いは非常に小さく(0.07 ~0.56 μm),鋼の全体的な機械的特性に影響を与えるとい う点では無関係であると考えられる。

鋼の固液共存状態での等温加熱により,一次MnO-SiO₂ 介在物相でSiO₂リッチな二次相の析出が観察された。試料 の含有組成をTable 3に示す。No. 1 試料を除き,すべての 試料で二次SiO₂リッチ相の析出が観察された。

Fig.8に示すように、金属相のMnとSiの含有量に応じ て、一次と二次介在物の組成が変化した。介在物のSiO₂濃 度は、鋼中のMnの増加とともに減少した。Mnの質量比が 非常に高い場合、二次介在物は析出せず、二次相の形成は 特定のMn比以下でのみ発生することを示す。Fig.9に表す ように、約60%以上の複合介在物形成率を達成するには、 合金のMnの質量をSiの4.91倍にする必要があることが分 かった。この値は、約60%の複合介在物形成率で、Fig.9の 横座標の逆数として決定した。複合介在物形成率は、観察



Fig. 7. Average inclusion diameter in each sample.

Table 3. Inclusion phase composition of prepared Si-Mn deoxidized samples.

C	Primary	Inclusion	Secondary Inclusion		
No.	(MnO) mass%	(SiO ₂) mass%	(MnO) mass%	(SiO ₂) mass%	
1	57.69	42.31	-	-	
2	56.12	43.88	39.39	60.61	
3	54.35	45.65	36.23	63.77	
4	52.61	47.39	32.58	67.42	
5	49.98	50.02	33.58	66.42	
6	47.08	52.92	22.28	77.72	
7	51.27	48.73	28.26	71.74	
8	53.22	46.78	29.57	70.43	
9	53.66	46.34	34.16	65.84	

された介在物の総数に対するSiO₂リッチな二次相を含む 介在物の数の比率として計算した。したがって、合金中の SiとMnの比率を制御することで、Si-Mn系脱酸鋼の複合 介在物の形成を調整できると考えられる。

一方, Fig.10に示すように, Si-Mn系脱酸鋼では, 球状の MnO-SiO₂介在物とは別に, 独立したSiO₂介在物も観察さ れた。これらの介在物は不規則な形状で金属相全体に均一 に分布していた。

一定のSi含有量において、鋼中の酸素濃度はFig.11に示



Fig. 8. Inclusion composition after isothermal heating at the solid-liquid equilibrium temperature.



Fig. 9. Complex inclusion formation ratio as a function of manganese to silicon mass ratio in the alloy.



Fig. 10. SEM image of typical independent SiO, inclusions.

すように、Mnの添加により減少することも分かった。したがって、本実験データは複合Si-Mn系脱酸における脱酸効率の理論的に期待される増加を確認した。鋼の酸素含有量を最小限に抑えてブローホールを防ぎ、より清浄な鋼を実現するという点で非常に有益である。

4. 介在物形成メカニズム

鋼の固液共存温度での等温加熱中の複合介在物の形成 は、溶鋼中のミクロ偏析の結果であることが分かった。長 い凝固時間および遅い冷却速度のため、Si-Mn系脱酸鋼で も同様の現象が観察されており、二次MnS介在物が一次 MnO-SiO₂に析出した⁵⁾。この変化はKangらによる鋼中の 酸素溶解度の低下が原因により生じる合金と酸化物相間の 物質移動によって説明した。

介在物形成メカニズムはFig.12に概略的に示した3つの ステップ1) 一次介在物の形成2) 二次介在物の核形成,お よび3) 介在物の成長と合体,に分かれている。



Fig. 11. Dissolved oxygen content in the metal phase with varying Mn addition.

4・1 一次介在物の形成

最初は、1550℃で鋼が完全に溶融した状態にあるとき、 脱酸反応の結果として、一次MnO-SiO₂介在物が形成した。 Fig.13に示すように、測定した介在物組成をMnO-SiO₂系状 態図にプロットした。一次介在物は主に衝突と凝集によっ て成長する。液体介在物の場合は球状介在物が形成し、 Fig.6で示したように観察された介在物が球状形態である ことを明らかになった³¹⁾。

4・2 二次介在物の核形成

溶融合金を固液共存温度で等温に保ったときの, SiO₂ リッチな二次介在物の核形成はミクロ偏析の結果であるこ とを考えられる。ミクロ偏析は,溶鋼中と凝固した合金の 溶質の不均一な分布に起因する。溶融合金の温度が液相線 に達すると凝固が始まり,液相の組成は液相線曲線に従っ て変化し,固相の組成は固相線曲線に従って変化する。固 相と液相の溶質元素の不均一な分配により,液相の溶質溶 解限度を超えると二次介在物が核生成する¹⁾。

この根本的な原因は,凝固中に共存するさまざまな相に おける合金元素の熱力学的平衡溶解度の違いである。もう



Fig. 13. Optimized MnO-SiO₂ phase diagram²⁸⁾.



Fig. 12. Graphical representation of the proposed mechanism of inclusion formation at the solid-liquid equilibrium temperature.

1つの要因は、製鋼プロセスにおける冷却時間が短く拡散 係数が小さいため、固体拡散で組成を平衡状態にできない ことである³³⁾。また、溶鋼中の酸素溶解度も温度とともに 低下し、酸素は溶鋼から出て追加の酸化物を形成する。本 研究の場合、鋼マトリックスがSiで飽和し、過剰な酸素と 反応し、析出し始めた。溶鋼から析出した二次介在物は、 より濃い色である二次SiO,リッチ介在物として現れた。

二次介在物の組成は、Fig.13に示すようにMnO-SiO₂系状 態図の二相領域にある。この理由はSEM-EDSの空間分解 能が限られているため、SiO₂リッチな二次介在物相ととも に周囲の液体MnO-SiO₂も同時に測定されたためと考えら れる。

4・3 介在物の成長と合体

最後に,固液共存温度で等温加熱している間,既存の介 在物は,溶融合金中の自然対流のために成長し,合体し始 めた。介在物は一定の運動状態のままであり,一次および 二次介在物の衝突と凝集を引き起こして,より大きな複 合介在物を形成した³⁴⁾。一部の介在物は単一の状態のまま で,一部は別の介在物に付着し,最終的に複合介在物にな る。実験的に観察されたように,本研究で形成した複合介 在物は,一次MnO-SiO₂相と二次SiO₂リッチ相で構成され ていた。

このメカニズムに基づいて,固液共存温度で等温加熱されたSi-Mn系脱酸鋼で形成する介在物は,3つのタイプに 要約できる。a)液体状態で形成した一次MnO-SiO₂介在物, b)固液共存温度で析出し二次SiO₂介在物,およびc)一次 MnO-SiO₂介在物と二次SiO₂介在物物の凝集により形成し た複合介在物である。

5. 結論

本研究は、鋼の固液共存温度で等温加熱により、一次の MnO-SiO₂相と二次のSiO₂リッチ相で構成した複合介在物 の生成を調査した。鋼の固液共存温度での保持は、より大 きな複合介在物の形成を促進することが分かった。

鋼へのMnの添加により,鋼中の酸素含有量が減少し, 一次および二次介在物のSiO₂含有量も減少することがわ かった。さらに,合金相でのMnとSiの臨界比を超えると 二次介在物相が形成しなかった。これらの結果を考慮する と,複合介在物の形成は固液共存温度における溶質元素の ミクロ偏析によって溶鋼の飽和状態を超えたことが原因で あることが分かった。本研究では,一次および二次介在物 の合体による複合介在物の生成が確認した。

謝辞

責任著者は卒業研究活動のための日本文部科学省の財政 的支援に謝意を表する。また,佐々木康教授,エリザベス ウェベック准教授, 平木岳人助教の貴重な助力と励ましに 感謝の意を表する。

文 献

- 1) D.You, S.Michelic, P.Presoly, J.Liu and C.Bernhard: *Metals*, 7(2017), 460.
- 2) A.Kazakov: Proc. Microscopy & Microanalysis 2016 Meeting, Microscopy Society of America, Washington, (2016), 1938.
- 3) E.T.Turkdogan: BOF Steelmaking, Volume 2 Theory, ed. by R. Pehlke et al., Iron and Steel Society of AIME, New York, (1975), 165.
- 4) Y.B.Kang and H.G.Lee: ISIJ Int., 44(2004), 1006.
- 5) H.S.Kim, H.G.Lee and K.S.Oh: ISIJ Int., 42(2002), 1404.
- 6) S.Vantilt, B.Coletti, B.Blanpain, J.Fransaer, P.Wollants and S.Sridhar: *ISIJ Int.*, **44**(2004), 1.
- 7) K.Tomioka, K.Ogawa and H.Matsumoto: ISIJ Int., 36(1996), S101.
- 8) H.Cengizler and R.H.Eric: Proc. 10th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts, The Minerals, Metals and Materials Society, Pittsburgh, PA, (2016), 1309.
- 9) S.Kobayashi: ISIJ Int., 39(1999), 664.
- 10) H.Amitani, K.Morita and N.Sano: ISIJ Int., 36(1996), S26.
- 11) M.Ito, K.Morita and N.Sano: ISIJ Int., 37(1997), 839.
- 12) X.J.Zhuo, Y.Q.Wang, X.H.Wang and H.G.Lee: J. Iron Steel Res. Int., 17(2010), 10.
- R.A.Ricks, P.R.Howell and G.S.Barritte: J. Mater. Sci., 17(1982), 732.
- 14) H.S.Kim, H.G.Lee and K.S.Oh: Metall. Mater. Trans. A, 32(2001), 1519.
- 15) H.S.Kim, C.H.Chang and H.G.Lee: Scr. Mater., 53(2005), 1253.
- 16) H.S.Kim, H.G.Lee and W.G.Jung: ISIJ Int., 40(2000), S82.
- 17) T.Fujisawa, M.Nomura and H.Sakao: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 21(1981), 624.
- 18) Z.Liu, J.Wei and K.Cai: ISIJ Int., 42(2002), 958.
- M.Wintz, M.Bobadilla, J.Lehmann and H.Gaye: *ISIJ Int.*, **35**(1995), 715.
- 20) T.Fujisawa, K.Imaoka and H.Sakao: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 21(1981), 559.
- M.Hino and K.Ito: Thermodynamic Data for Steelmaking, Tohoku University Press, Sendai, (2010), 168.
- 22) C.Wagner: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley, Cambridge, MA, (1952), 47.
- 23) K.P.Abraham, M.W.Davies and F.D.Richardson: J. Iron Steel Inst., 196(1960), 82.
- 24) H.Schenck, M.G.Frohberg and T.El Gammal: Arch. Eisenhüttenwes., 32(1961), 509.
- 25) S.R.Mehta and F.D.Richardson: J. Iron Steel Inst., 203(1965), 524.
- 26) H.Fujita and S.Maruhashi: *Tetsu-to-Hagané*, 56(1970), 830 (in Japanese).
- 27) D.R.Gaskell: Metall. Trans., 5(1974), 776.
- 28) Steelmaking Data Sourcebook, ed. by the 19th Committee on Steelmaking, the Japan Society for the Promotion of Science, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1988), 285.
- 29) K.Takahashi and M.Hino: High Temp. Mater. Process., 19(2000), 1.
- 30) N.Anmark, A.Karasev and P.G.Jonsson: Materials, 8(2015), 751.
- 31) J.Campbell: Castings: The New Metallurgy of Cast Metals, 2nd ed., Elsevier, Burlington, MA, (1991), 172.
- 32) Y.M.Kim and I.H.Jung: Metall. Mater. Trans. A, 46(2015), 2736.
- 33) Y.M.Won and B.Thomas: Metall. Mater. Trans. A, 32(2001), 1755.
- 34) Y.Xu, Y.G.Wu, C.J.Zhang and L.G.Zhu: J. Iron Steel Res. Int., 22(2015), 804.