

第 3 圖 (S)/[S]と(ΣFeO)との關係

相当のばらつきはあるが、(CaO)/(SiO<sub>2</sub>) 3 以上のものについては比較的強度の関連性が認められ(ΣFeO)の増加と共に (S)/[S] は大となり特に(ΣFeO) 20% 附近以上で明らかである。(CaO)/(SiO<sub>2</sub>) 3 以下のものとの間には判然とした関係はあらわれていない。

(iii) (S)/[S] と (CaO)/(FeO), (MnO) 及び (MnO)/(FeO) の關係

いずれも明瞭な関連性は認められなかつた。(図面省略) このことは、酸化期においては (CaO) と (FeO) は同じ方向に同じような力を及ぼしていること、また (MnO) による脱硫はほとんど進行していないか、或いは行われたとしても極めて微々たるものであることがうかがわれる。

(iv) (S)/[S] と過剰塩基及び塩基度の關係

前記 (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) との關係と同様、明瞭な比例關係が認められた。ただし、

$$\text{過剰塩基} = (\text{CaO}) - 0.93(\text{SiO}_2) - 1.18(\text{P}_2\text{O}_5),$$

$$\text{塩基度} = (\text{CaO}) + (\text{MgO}) / (\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$$

により求めた。(図面省略)

(4) イオン説よりの検討

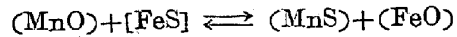
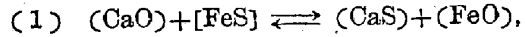
Herasymenko 氏のイオン説より、脱硫に関する 2, 3 の検討を試みた。すなわち (S'')/[S] と (O'')/[O], (Fe<sup>++</sup>), (Mn<sup>++</sup>), (Ca<sup>++</sup>), (O'') などの關係、 $K_s^{\text{Fe}} = \frac{(\text{Fe}^{++})(\text{S}'')}{[\text{S}]}$  と (O'') との關係を求め、いずれも定性的な傾向は認められたが、強度に關係ありとすることの出来るものはない。(図面省略) しかし、いずれの場合にも自由酸素イオン濃度と深い關係のあることはいえる。

(5) 2, 3 の脱硫試験

脱硫機構に対する考察の一助とするために、2, 3 の脱硫に関する試験を行つた。すなわち熔落直後直ちに除滓を行い、カーバイド鋼滓をつくり、脱硫期を設けたのち酸化期に移行する過程における脱硫状況の調査及び還元中期に於いて空気及び酸素吹精せる前後における [S] の変化状況の調査を行つた。(説明略)

III. 結果に対する考察

以上の調査結果は Chipman, Grant, Carter などの脱硫に関する実験室における研究とよく一致した結果を示している。これらの結果に基づいて 2, 3 の考察を加えた。それを要約すると次の如くである。塩基性電弧炉の酸化期における脱硫(本調査では、酸化末期における(ΣFeO)は 10~30%の範囲にある)は、



の脱硫反応は第 2 義的なものであり、その主体は [FeS] → (FeS), (FeS) → (FeS) の拡散移行によつて支配されるものと思われる。(2) 従つて [S] の活動度即ち“湯の脱硫され易さ”についての考慮は余り必要ではなく、C, Si, P などの鋼浴成分の影響は僅少であり、脱硫能も (S)/a<sub>s</sub> の補正脱硫指数をとらなくても間違いはないと思われる。(3) 拡散反応を支配する因子としては鋼滓、鋼浴の流動性、温度、接触面積などが考えられるが、これらは(ΣFeO)に大きな關係を有し、また (CaO) の活動度、自由酸素イオン濃度 (O'') にも深い關係を有することが考えられる。

以上の観点から酸素吹精の場合は鉍石法に比べ、酸化期の脱硫力に関し、有利であることがうかがわれる。

(20) リムド鋼の研究 (II)

(脱硫及脱酸生成物の状態について)

(Research on the Rimmed Steel II)

Yosaku Koike, Lecturer, et alius.

富士製鉄釜石製鉄所 ○小池 与作

駒塚 正一郎

I. 緒 言

リムド鋼の欠陥としては鋼塊頭部附近に肉眼的に酸化物が嵌入してパイプ状を呈したものと及び肉眼的にはパイプ状として認められないが、酸化物や硫化物が偏析して材質的に劣るもの等がある。これ等の欠陥を軽減する目的で予備調査を行い、第 1 報に於いてはリムド鋼について熔鋼中及び圧延材中のガス分析、浮滓、鋼塊頭部の大形

介在物の組成、鋼塊の部位による清浄度及びS含有量の差異及び肉眼的非金属介在物の発生位置等について報告した。本報告に於いては肉眼的及び顕微鏡的非金属介在物の状態特に硫化物の生成過程を、その形態等につき研究し、操業上必要な資料を求めんとしたものである。

## II. 実施の要領並結果の概要

### (1) 肉眼的非金属介在物

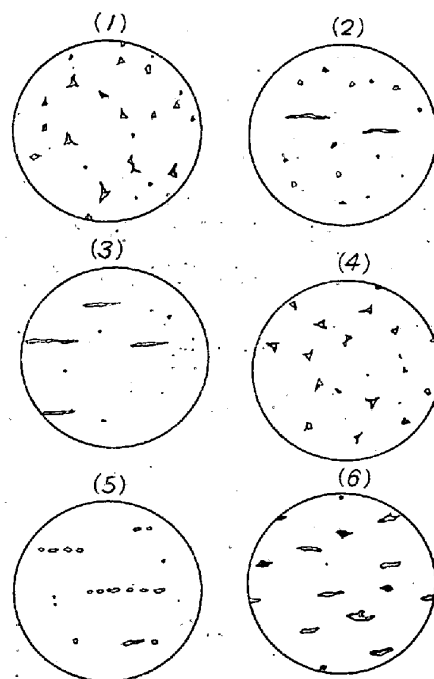
圧延材の core 層に発生する非金属介在物を適当な方法で切り出し、各種の調査を行つた結果 (a) 硫化物型、(b) MnO 型、(c) FeO-MnO 型に分類された。これ等肉眼的介在物の顕微鏡的形態は次の通りである。(a) は灰白色又は灰色の単一の相より成つていて多く、FeS, MnS の固溶体で、その含有比により色彩に多少の差異がある。(b) は Cubic な結晶の集合でやや紫色をおびた灰色を呈しているが、この色彩は研磨面の状態により左右される。(c) はリムド鋼塊の頭部に相当するピレットの一部等に発見されることのある大形介在物と全く同様のもので灰白色の FeO、灰色の FeO、MnO 固溶体と更に MnO の Cubic な結晶等より成立つていゝ。これ等肉眼的介在物に対して稀硫酸及びピクリン酸により腐蝕試験を行つた結果は、(a) の硫化物型と (c) の中の FeO とは殆んど同じ程度に腐蝕された。MnO の結晶は硫化物や FeO に比して遙かに腐蝕されにくい。又 FeO と MnO の固溶体の部分は FeO と MnO の中間程度に腐蝕された。従つて腐蝕試験の結果や色彩によつては硫化物と FeO との識別は困難であつた。これら肉眼的介在物に対する Sulphur print の濃淡により前述の如く硫化物と FeO とを判別した。又 rim 層に生ずる肉眼的介在物は周辺の一部に MnO の結晶と認められるものが残つているが、大部分が MnO よりも更にもろい酸化物を伴い、研磨により脱落している。

### (2) 顕微鏡的非金属介在物

リムド鋼塊頭部の S 偏析の大なる部分を圧延したピレット又はスラブについて介在物を調査すると、硫化物と推定される灰白色の介在物の中第 1 図の (3) の如く圧延によりよく伸びたものと、第 1 図の (1) の如く鱗片状で圧延方向に伸びていないものと、更に第 1 図の (2) の如く円い粒状のものがある。灰白色の鱗片状の介在物は殆んど全部結晶粒界に現われている。又円い粒状介在物はランダムに出ているものと結晶粒界に現われているように見えるものがあつた。この圧延方向に伸びていない灰白色の介在物についてピクリン酸により腐蝕試験を行つたが、その腐蝕の程度は伸びているものと同様であ

つた。前述の如く硫化物の腐蝕程度が FeO と殆んど変わらないため両者の識別は、やや困難であつた。研磨した試料について顕微鏡により鱗片状、又は円形粒状及び圧延方向に伸びた灰白色の介在物のある部分を夫々区分しておき、次に此の試料の Sulphur print をとり print の濃度により、硫化物の多少を調査した。その結果は灰白色の鱗片状及び円形粒状の介在物は大部分硫化物であり FeO や MnO は硬度が高いため研磨の途中脱落するものが多い。明らかに結晶粒界に硫化物を認めた試料の S 分析値は 0.25~0.28% であつた。

又硫化物が結晶粒界に鱗片状に現われた部分や円形粒状に現われた部分は伸びた硫化物のある部分に対して fiber をなしている場合が多い。而も圧延方向に伸びていない硫化物のある部分には一般に酸化物の密度も大である。又これ等硫化物及び酸化物介在物に就いて硬度の測定を行つた。



第 1 図

### (3) 硫化物の高温に於ける状態

第 1 図の (1), (2), (3) に示すような形態の硫化物を含有する S の高い試料(C<sub>2</sub>)につき学振法により清浄度を測定し、次に此の試料を 1200°C に加熱、1 時間保ち水冷した場合、硫化物は第 1 図の (4), (5) の如く変化する。又此の試料を 1200°C に加熱し 30 分保ち、炉冷すると硫化物は生長しているが、A 型は急冷の時より増加していない。次に S がやや少く結晶粒界に硫化物が析出していない第 1 図の (3) に示す程度の試料 (No 4, 5. B) について試料(C<sub>2</sub>)と同様の試験をすると、第 1 図の (5) の

様にA型は減少し、更に1200°Cより炉冷すれば、前述の試料と同様に硫化物はやや生長しているがA型は増加していない。即ち1200°C水冷により長い硫化物が切断してB型となり、これを再び加熱炉冷すれば、B型のままやゝ生長する。

次に第1図の(1),(2),(3)に示すような試料(C<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>)と第1図の(3)に示すような試料(B<sub>12</sub>, No.5)とを900°Cに加熱し、これを水冷した場合、硫化物の形態には顕著な差異はなかつたが、硫化物の厚さが幾分大となつていた。次にこれ等の試料を1100°Cに加熱し、水冷した場合はA型介在物はある程度切断されB型となつた。これ等の試料に対する各過程に於ける清浄度を調査したものが第1表である。Wentrup等によるFe-FeS-MnS状態図に於いてはFeとFeSの共晶点は980°Cであり、1100~1200°Cに於けるFeSが鉄に対して固溶し得る限度は2~3%となつている。以上の事柄よりA型硫化物も1200°Cではある程度鉄中に溶け込むであろうし、又B型硫化物は明かにA型より低温度で析出したものであるから1200°Cでは鉄中に相当溶け込むものと考えられる。次に第1図(1),(2),(3)の如き試料を1200°Cに加熱、鍛造するとB型鱗片状のもの、円形粒状のもの及びA型硫化物がもとのまま概ね層状となつて居り、その厚さが可成り小さくなつている。次に第1図の(1),(2),(3)に示すような試料を900°Cに加熱鍛造した場合は結晶粒界に析出した硫化物は鍛造方向に伸びて第1図の(6)の様に変化している。即ち同じ程度に偏析したSで

も圧延温度により、その形態が異なる理である。これ等試料についての清浄度の変化は第2表の通りである。これ等の実験結果より圧延のままの状態では結晶粒界に析出した鱗片状硫化物はFeSに近いもので最も低温度で析出したものであり、A型硫化物はFeSをある程度含有したMnS-FeS固溶体で最も高温度で析出したものである。円形粒状の硫化物は両者の中間にあるものと考えられる。

#### (4) 鋼塊の部位による硫化物の形態

第1報に於いてリムド鋼塊の部位による清浄度及びSの偏析状態の変化等を調査した結果を報告した。一般に鋼塊頭部のS偏析最大の部分に於いてはB型介在物が特に多く、このB型介在物は硫化物と酸化物の両者を含んでいるのであるが、酸化物は硬度が高いため研磨中に脱落して孔となるものが多い。この様に硫化物がB型として現われる部分に於いてはB型の酸化物も特に多いことが認められる。A型の硫化物は鋼塊のcoreのみを対象とすれば部位により甚だしい差異が認められない。硫化物の形態は鋼塊の均熱炉挿入温度や圧延温度等により左右される理であるが、普通の操業に於ては概ね一定量のSが造塊時可成り高い温度で、略一様に析出し他の残りのSは鋼塊が最後に凝固する所に偏析するものであろう。又第1報に於いては鋼塊頭部に相当するピレットの一部に発見されることのある大形介在物の組成に就いて報告したが、これはMnOとFeOが主成分で、これに少量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>等が含まれていた。これ等の介在

第1表 熱処理と清浄度との関係

| 清浄度<br>試料       | 圧延のまま    |          | 1200°C 焼入 |          | 1200°C 焼鈍 |           | 900°C 焼入  |           |
|-----------------|----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                 | A        | B        | A         | B        | A         | B         | A         | B         |
| C <sub>3</sub>  | 2.0×5.1μ | 5.8×7.3μ | 1.1×6.7μ  | 9.4×8.9μ | 0.9×8.5μ  | 6.6×13.3μ |           |           |
| No.4            | 3.0×2.9  | 3.8×2.7  | 0.2×2.5   | 3.3×4.7  | 0         | 7.5×5.4   |           |           |
| B <sub>5</sub>  | 3.3×2.3  | 4.7×3.7  | 0.8×3.7   | 4.1×4.3  | 1.5×3.7   | 5.4×6.9   |           |           |
| C <sub>1</sub>  | 4.9×3.5  | 8.1×6.9  |           |          |           |           | 4.4×4.3 μ | 8.1×8.4 μ |
| B <sub>12</sub> | 3.0×2.8  | 3.6×4.0  |           |          |           |           | 2.6×3.1   | 3.1×5.2   |
| A <sub>3</sub>  | 1.8×4.7  | 2.1×7.0  |           |          |           |           | 1.3×5.8   | 2.6×8.3   |
| No.5            | 2.8×3.1  | 4.4×3.2  |           |          |           |           | 2.6×3.3   | 4.3×3.5   |

(備考) A, B は夫々 A型, B型で, {清浄度}×{總平均厚(μ)} を表示した。

第2表 鍛造温度と清浄度との関係

| 清浄度<br>試料      | 圧延のまま    |          | 1200°C 鍛造 |          | 900°C 鍛造 |           |
|----------------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
|                | A        | B        | A         | B        | A        | B         |
| C <sub>3</sub> | 2.8×4.5μ | 7.8×9.5μ | 3.1×3.4μ  | 7.0×6.1μ |          |           |
| C <sub>5</sub> | 2.2×4.8  | 5.0×8.2  | 2.0×3.1   | 6.3×3.7  |          |           |
| C <sub>7</sub> | 2.0×4.7  | 6.5×11.0 |           |          | 5.6×5.8μ | 4.7×11.0μ |
| C <sub>8</sub> | 1.7×7.0  | 9.6×13.1 |           |          | 6.9×5.8  | 4.2×11.0  |

物の S 含有量は 0.08~0.29% で一般に微量である。rimming action の過程で於いて脱硫生成物として熔鋼より析出除去される S は比較的微量であることが分る。

### III. 結 言

リムド鋼に於いては鉄に固溶した S 及び MnS 又は MnS に近い MnS-FeS 固溶体として析出したもの以外の S は鋼塊が最後に凝固した部分に偏析し、最大偏析部の S は FeS に近い状態で圧延後又は圧延中に析出するものがあるため、B 型介在物として結晶粒界に現われるものがある。MnS 又は MnS に近い固溶体として、溶鋼凝固前又は凝固の際析出し圧延により A 型となつた硫化物は鋼塊の core のみを対象とすれば、部位により大差が認められない。熔鋼の凝固以前に rimming action の過程で析出し除去される S は一般に極めて微量である。同一 S 含有量でも硫化物の形態は鋼塊の均熱炉挿入温度や圧延温度等により影響される。又造塊作業上より考えれば、鋼塊の最後に凝固する所を鋼塊の最頂部に近かざれば S の悪影響を軽減することが出来る理である。然しかかる状態では鋼塊頭部が膨脹し鋼塊の歩留を低下するので、此の点をも考え合せ適当な条件を選ぶことが必要であらう。又脱酸生成物は比較的高温より逐次生成し、これが最も能率的に上面鋼滓相により除去され rimming action が相当強い場合でも熔鋼中に引き込まれないような方法が望ましい。凝固に伴う酸化物の析出は硫化物の場合と同様であり、鋼塊の頭端部が最後に凝固することが有利な条件の一つとなる。

#### (21) 高炭素珪素鋼々塊のスキンホール発生防止について

(On Prevention of Formation of the Skin-Holes in High Carbon-Silicon Steel Ingots)

Kiyosi Sugazawa, Lecturer, et alius.

住友金属工業 K.K. 製鋼所 工〇菅 沢 清 志  
工 大 平 恒 二 郎

### I. 結 言

ピレットの表面に現われる、いわゆる線状疵（鋼材委員会制定の疵分類による）については、従来も種々の報告がなされているが、それが熔解、造塊、圧延の各過程を径ているために、その原因については、必ずしも完全な一致を見ていない。ここでは塩基性電気炉によつて熔

製された C 0.6, Si 1.60 の高炭素珪素鋼の分塊後のピレットに生ずる線状疵と、造塊上の諸条件との関係について試験した結果の大要を報告する。

### II. 試 験 の 条 件

- (1) 鋼種 C 0.60, Si 1.60 のキルド鋼
- (2) 熔解炉 15 t 塩基性電気炉
- (3) 鋼塊 角形分塊用鋼塊（上部 440mm 角, 下部 375mm 角, 本体長さ 1,350mm, 鋼塊単重 1t770）
- (4) 造塊法 1 定盤 3 本立. 下注.
- (5) ピレット 108 φmm~115 φmm.
- (6) 疵検査 ピレット表面において、外観的に深さがあると思われるもののうち、いわゆる線状疵と称されるものを対象とし、ピレット 1 本についての線状疵の総数を以て、そのピレットの線状疵に関する成績とする。

### III. 試 験 結 果

試験は予備試験と造塊試験の 2 段階に分けて行い、その後実地操業試験を行つた。

#### 1. 予備試験（その 1）

鋼塊の表面をブレンダーで約 5mm~10mm 皮削を行い、そこに現出したスキンホールの位置を記録し、これが分塊の各段階において如何に変化して行くかを観察した。これによると鋼塊に存在するスキンホールは分塊の各段階に於いて漸次圧潰され、ピレットにおいては約 2mm~3mm の深さをもつ、いわゆる線状疵となることを確認した。なお鋼塊皮削時において、全くスキンホールのないものを分塊した場合、そのピレットには上記の如き線状疵は全く存在しなかつた。以上のことから本鋼種のピレットに存する、いわゆる線状疵は、鋼塊に存するスキンホールに原因することが明かとなつた。このことは他の鋼種について、今日既に一般に知られていることとよく一致する。

#### 2. 予備試験（その 2）

上記の試験により鋼塊のスキンホールが存在した場合には、それがピレットの線状疵となることが明かになつたので、鋼塊のスキンホールの存在を認識することによつて、ピレットの線状疵の発生を予測出来れば甚だ好都合である。そこで鋼塊の一面に 10mm 巾, 5mm 深さのスクーフィグ流しを施し、(以下これを「中通し」と呼ぶ) そこに現出するスキンホールの数を記録し、これとピレットの線状疵との関係を調べた。その結果より判定したチャージの成績と、成品のピレットの 1 本当りの線状疵の箇数とはよく比例する。従つて鋼塊の中通しの成績に