

- 3) 一安六夫: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 409~411.
- 4) G. R. BOOHER, J. NORBURY and A.R. WESTROPE: J. Iron & Steel Inst. U. K., 169 (1960), 3 p. 294~300
- 5) 井関剛, 泉田和輝: 学振 19 委. 7326 (1963, 10)
- 6) 荒木透: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p. 1535~1540.
- 7) 内山郁: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 431~433
- 8) E. PLÖCKINGEN und M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960) 10, S659~669.
- 9) 島田道彦, 清水 亮: 鉄と鋼, 45 (1959) 3, p. 251~252.

## (72) Mn-Si 鋼の酸化物系介在物について

日新製鋼, 呉工場

角谷 卓爾・〇丸橋 茂昭

### Oxide Inclusions in Mn-Si Steel.

Takuji KAKUTANI and Shigeaki MARUHASHI

#### I. 緒 言

Si, Mn は鋼の強化元素としてよく用いられているが, この成分範囲の決定は, 主として材力的な面から行なわれることが多い. 一方鋼中 Si, Mn の含有比が介在物の形態, 量などにも大きな影響を与えることもよく知られている. したがって介在物が問題となる用途に対しては, この面からの検討も必要である.

本報では, 抗張力 45~50 kg/mm<sup>2</sup> の Mn-Si 鋼の冷間成型性と清浄度の関係, およびこれら介在物の生成源についての若干の検討を通して適切な Mn, Si の含有比を決定する根拠を検討した. また Al 投入量の影響についても若干の考察を加えた.

#### II. 実験方法

実験鋼種は, 以下のような成分範囲のものである.

C: 0.12~0.15% Si: 0.20~0.30% Mn: 0.85~0.95%

溶製は 30 電塩基性電炉で行ない, 実験溶解では, 520 g/T, 360 g/T, 210 g/T の 3 種の異なる Al 脱炭を行ない, 原則として同一条件で 2 回繰返し出鋼した. 出鋼温度は全て 1595~1605°C でほぼ一定である. 出鋼終了より注入開始までの時間も現場的に可能な限り一定としている. 注入は 5.4 電鋼塊 4 本の下注, 3.9 電 2 本の上注である. 注入速度は下注 400~1,000 mm/min, 上注 590~790 mm/min である. これらの鋼塊のうち, 下注同一一定盤内の一定位置に相当する鋼塊, および上注鋼塊各 1 本を供試材とした. 各実験鋼塊は, 全て同一厚さ (6 mm) のストリップに圧延した.

#### III. 実験結果

(1) 冷間成型性におよぼす介在物の影響

(a) 鋼板の冷間成型性, 伸び率異方性におよぼす注入方法, Al 投入量の影響.

供試鋼塊の T 部より B 部までの 6 カ所に相当する位置の鋼板において調査したが, 冷間成型性, 伸び率異方性に対する Al 投入量の影響, あるいは, 鋼塊位置との関係は明らかでなかつた. しかし注入方法に基く差が認め

られ, 孔拡率, 突曲げ値は一般に上注材が良好であり, 伸びの異方性も少ない.

(b) 鋼板酸素量, 清浄度におよぼす注入方法, Al 投入量の影響.

鋼塊内 3 カ所の位置で, 鋼塊外周部, 軸心部相当位置, およびその中間の位置で調べた.

いずれに対しても Al 投入量の影響は明らかでなかつた. また酸素量に対しては, 注入方法の影響も認められぬが, 清浄度は明らかに上注材が良好である. 鋼塊位置による特徴は確認できなかつた.

(c) 残留全 Al 量, および清浄度と冷間成型性の関係.

残留全 Al 量と孔拡率, 突曲げ値の関係はいずれもばらつきが著しく明瞭でないが, 清浄度が良好になると冷間成型性も向上する傾向が認められる. Fig. 1 は一例として孔拡り率と清浄度の関係を示した.

冷間成型性には, このような介在物の影響以外に, 圧延条件を通してきてくる材料自体の強度, 延性などの影響も大きい. したがってこれらの要因に基く影響を除いて清浄度の影響を調べた.

すなわち, 圧延条件に支配される因子で, しかも清浄度には独立であると思われるような因子として, 抗張力降伏応力, 加工硬化係数などと冷間成型性試験値との関係を検討した. その結果, 孔拡り率に対しては, これらの要因による寄与はほとんど認められなかつたが, 突曲げ値に対しては, 降伏応力の影響が最も大きいことが明らかになつた. したがって, 降伏応力を考慮して, 清浄度の冷間成型性試験値に対する偏相関を検討してみると, 清浄度は, 孔拡り率, 突曲げ値に対して, いずれも有意な相関 (10% 有意) が認められた. これに対して降伏応力の偏相関係数は, 有意水準に達せず, 比較的圧延条件の管理された状態で, この鋼種の冷間成型性を支配する最も大きな因子は介在物であると推定された.

(2) 介在物の生成源についての検討.

(a) スラブにおける電解抽出残渣の X 線分析結果.

試片は鋼塊内 3 カ所, 軸心部より採取した. 抽出方法に問題があつたためか, 残渣量も少なく, 確かなことはいえないが, 参考までにその結果をまとめると次のよう

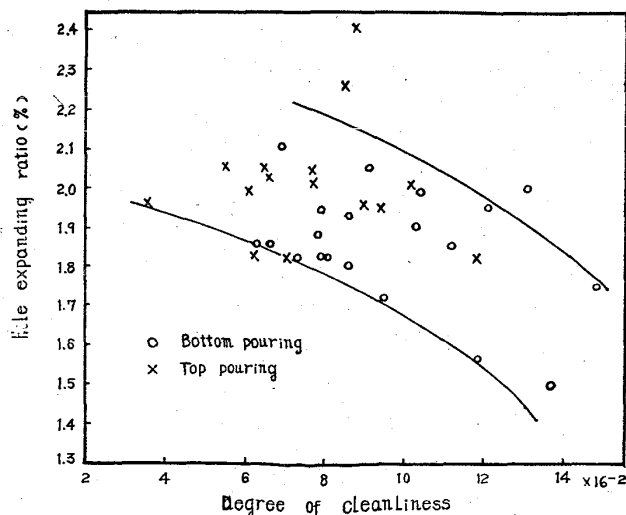


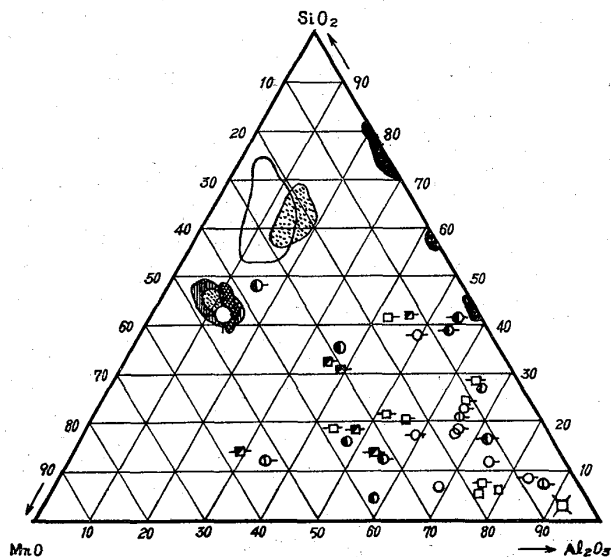
Fig. 1. Effect of cleanliness formability.

にいえる。

すなわち、検出され得た得た介在物組成としては、 $2\text{Fe}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2(\text{Q})$ , および  $2(\text{Mg}, \text{FeO}\cdot\text{SiO}_2, \text{MnS})$  などである。介在物組成に対する Al 投入量の影響は確認できなかつたが、 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  は、下注材で検出される場合が多いようである。他の組成の介在物と注入方法の関係は明らかでなかつた。

(b) 鋼板介在物の化学成分 (ヨードアルコール法)

分析個所は (1) - (6) 項と同様である。分析値は、それぞれ  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MnO} = 100\%$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{FeO} = 100\%$  に換算し、各 3 角座標にプロットした。(Fig. 2, Fig. 3) 一般に介在物中の各成分の割合におよぼす Al 投入量の影響は認められないようで、いずれの場合も、ほぼ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が主成分である。これに対して、注入方法別にいえば、Fig. 3 より知られるごとく、FeO の高い場合が下注材にしばしば認められる。また鋼塊内の位置別には、頭部から底部にわたる介在物成分には特徴は認められないが、鋼塊軸心部相当位置の介在物と、外周部相当位置のそれには、明らかに差がある。Fig. 2, Fig. 3 に示すごとく、軸心部相当位置の介在物は、



●: Composition range of glassy substance in pouring scum.  
 ○: Of corroded layer of nozzle brick.  
 ◐: Of sand-like substance in pouring scum.  
 ◑: Of corroded layer of runner brick.  
 ◒: Of corroded layer of fountain brick.  
 ◓: Nozzle, fountain and runner brick.  
 ⊙: Composition of inclusions in bottom-poured ingot : near the surface of the ingot.  
 ⊖: Composition of inclusions in bottom-poured ingot : between the surface and the central zone.  
 ⊕: Composition of inclusions in bottom-poured ingot : the central zone of the ingot.  
 ⊗: Composition of inclusions in top-poured ingot : near the surface of the ingot.  
 ⊘: Composition of inclusions in top-poured ingot : the central zone of the ingot.  
 The amount of Al added is distinguished in Fig 3. Fig 4 by using following remarks.  
 For example, in the case of inclusion near the surface of bottom-poured ingot.  
 ○: 210%  
 ⊖: 360%  
 ⊕: 520%  
 ⊗: Calculated composition of deoxidation product.  
 ⊘: Black substance in pouring scum.

Fig. 2. Compositions of non-metallic inclusions, refractories, corroded layers of refractories and pouring scums, in  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  system.

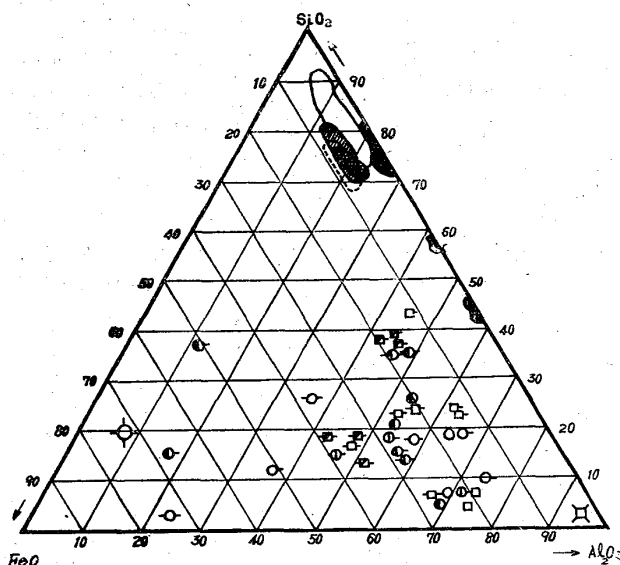


Fig. 3. Compositing non-metallic inclusions, refractories, corroded Layers of refractories and pouring scums, in  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$  system.

外周部のものに比較して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の占める割合が高く、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーナー寄りにはばらついている。これに対して、外周部のものは、一般に  $\text{SiC}_2$ ,  $\text{MnO}$  の割合が高く、比較的高いようである。

(c) 造塊耐火物の変質層、および未変質部の組成。

本実験溶解で使用した造塊耐火物 (ノズル, 注入管スリーブ, 湯道各煉瓦) の変質層は、外観的には、いずれも、やや緑色を帯びた黒褐色で、ガラス質の透明な感じである。変質層の厚さは、大部分の場合、ほぼ 1 mm 程度であつた。

X線回折は、Al 投入量の異なる 3 溶解のみについて行なつたが、いずれの部分の耐火物の変質層も非晶質で、回折線は得られなかつた。ただし、Quartz, Cristobalite の回折線を示す変質層もあつたが、これは変質層を採取する時に、未変質部より混入した耐火物であろうと思われる。未変質部は、大部分の耐火物では、Quartz, Cristobalite を主組成とし、これに若干の Mullite の混在するもの、および一部耐火物 (ノズル, 注入管スリーブ) では Mullite を主組成するものであつた。

化学分析によると、未変質部は Quartz, Cristobalite 主組成のものは、 $\text{SiO}_2$ :  $\sim 70\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\sim 20\%$  程度、Mullite 主組成のものでは、 $\text{SiO}_2$ :  $\sim 45\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\sim 55\%$  であつた。

以上のように耐火物は組成的にも、化学成分的にも異なるものがあるが、変質層の化学成分は、その耐火物の使用されている個所、あるいは本実験の範囲で変化している溶鋼成分にかかわらず、ほぼ一定で、 $\text{SiO}_2$ : 38~45%,  $\text{MnO}$ : 35~45%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10%,  $\text{FeO}$ : 4% である。ただし X線回折で  $\text{SiO}_2(\text{Q}, \text{C})$  の認められたものは、若干  $\text{SiO}_2\%$  が高い。

Fig. 2, Fig. 3 には同じく、耐火物の変質層、未変質部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{SiO}_2$ :  $\text{MnO}$ , および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{SiO}_2$ :  $\text{FeO}$  を示した。

(d) 注入スカムの組成

注入スカムは下注材のみについて調べた。スカムは外観上3種の物質に分類できる。大部分は、溶融状態にある黒褐色の透明なガラス質の部分で、この中に偶発的な感じで、粉細された耐火物のごとき外観を示す未溶融な砂状物質、および黒色の不透明な物質が見られることがある。

X線回折は Al 投入量の異なる3溶解の注入スカムのみについて行なつた。ガラス状物質は全て非晶質であつた。砂状物質からは、Cristobalite, Quartz の回折線が得られた。黒色不透明物質の主組成は Wüstite であり、これとともに、若干の  $2(\text{Fe}, \text{Mn}) \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  が認められた。

化学分析の結果では、ガラス状物質は、いずれの溶解においてもほぼ一定した成分で、 $\text{SiO}_2$ : 38~45%,  $\text{MnO}$ : 38~45%,  $\text{FeO}$ : 3~4%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 8~10% 程度で、造塊耐火物の変質層の化学成分にきわめて類似している。これに対して砂状物質は、その化学成分の溶解別のばらつきも著しく、 $\text{SiO}_2$ : 35~65%,  $\text{MnO}$ : 20~40,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 4~14%,  $\text{FeO}$ : ~2.5% である。黒色物質は一例のみについて分析したが  $\text{FeO}$ : ~58%,  $\text{MnO}$ : ~18%,  $\text{SiO}_2$ : ~5% 程度のもと考えられる。同様にこれらの化学成分の範囲を Fig. 2, Fig. 3 に示した。

#### (e) 脱酸生成物の組成について

本鋼種程度の化学成分を有する溶鋼が、外来的な介在物の影響のない条件で、温度降下により析出した脱酸生成物のみを含む場合について、その介在物組成を次のような仮定の下で推定した。

- (i) 介在物となる脱酸生成物は溶鋼の凝固点直上で発生するものが主である。
- (ii) 脱酸反応には平衡が成立している。
- (iii) 脱酸生成は理想溶液である。
- (iv) 以下取り扱う Si, Mn, Al% の範囲では 0.12% 程度の C は脱酸反応には関与しない。

計算の詳細は省略するが、要するに、Si, Mn, Al, Fe の脱酸平衡式, Si, Mn, Al, O の分析値は介在物相、および金属相に存在するそれらの成分の和であること、介在物相は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  より成るといふこと、さらには  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  などのモル分率と重量% の関係などを考慮すれば、13 コの未知数に対して13 コの方程式が得られる。これに適当な近似を行ない Si: 0.23%, Mn: 0.98%,  $\Sigma \text{Al}$ : 0.015% の溶鋼に対して 1550°C で平衡する介在物相の成分を計算したところ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 88.4%,  $\text{SiO}_2$ : 3.0%,  $\text{MnO}$ : 64%,  $\text{FeO}$ : 1.7% 程度のもので推定された。得られたこの成分は溶液範囲ではないが、純脱酸生成物の推定成分範囲として Fig. 2, Fig. 3 に示した。

#### IV. 考察および結言

##### (a) 鋼中介在物組成について

Fig. 2, Fig. 3 により明らかごとく、鋼中介在物の組成は、推定される純脱酸生成物と注入スカムガラス状物質、および黒色物質の中間的なものである、また軸心部相当位置の介在物は、脱酸生成物の組成に近く、外周部の介在物は、注入スカムガラス状物質の組成により近づいている。このことから、外周部の介在物には、ス

カムガラス状物質を構成するような外来的な介在物が多いものと推定される。

##### (b) スカムガラス状物質、砂状物質、および造塊耐火物の組成について

ガラス状物質の化学成分は、耐火物変質層のそれと全く一致することから、この主物質は、耐火物と溶鋼との化学的反應生成物であると考えられる。砂状物質は、ガラス状物質と、高  $\text{SiO}_2$  耐火物との中間的な組成であるという点から、これらの耐火物の破片、あるいはモルタル類と溶鋼との不完全反應生成物であろうと考えられる。また耐火物の変質層の化学成分は、高  $\text{SiO}_2$  耐火物と  $\text{MnO}$  コーナーを結ぶ線上にある。これは耐火物中  $\text{SiO}_2$  が Mn により還元された反應生成物であることを示すものと考えられる。

##### (c) スカム中黒色物質

$\text{FeO}$ % の高いことから、これは恐らく大気酸化生成物が主物質と考えられる。またこの物質の  $\text{SiO}_2$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{MnO}$  の比が、スカムガラス状物質のそれに一致する (Fig. 2) ことから、この物質は大気酸化生成物と、耐火物と溶鋼との反應生成物との2次的な反應生成物であるようにも思われる。

##### (d) 溶鋼成分について

IV-(a), (b) 項および注入方法による清浄度の差というような事実より、この鋼種の介在物には、造塊耐火物が鋼中 Mn により犯された反應生成物がかなり含まれているものと推定されたので、溶鋼の過剰 Mn 量 (%  $\text{Mn} - 2.15 \times \% \text{Si}$ ) と清浄度の関係を調べたところ、過剰 Mn 量の増大に伴い清浄度の悪化する傾向が、下注材では明瞭に認められた。

したがって、この鋼種の冷間成型性を向上させるには今回の Al 使用量の範囲においては、過剰量をできるだけ低くするような Mn/Si を選ぶべきである。

## (73) 地疵と介在物の関係

(低炭素キルド鋼の地疵に関する研究-III)

日本鋼管, 川崎製鉄所 北村 洋二  
技術研究所

水野 直彦・○大久保益太・榊井 明

### Relation between Sand Seam and Non-Metallic Inclusions.

(Studies on sand seam in low carbon killed steel-II)

Yoji KITAMURA, Naohiko MIZUNO,  
Masuta OKUBO and Akira MASUI

#### I. 緒 言

地疵が脱酸生成物に起因していることは定性的にはよく知られているが、その関係を定量的に調査した報告はないようである。われわれは低炭素キルド鋼の地疵に関する研究の一貫としてこの点を調査したところ、介在物の組成および量と地疵との間にかかなり明瞭な関係を認めることができたので、以下その概要を報告する。