

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。

II. 調査要領

- 1 対象鋼種およびその製造条件
  - (i) 溶製炉 塩基性固定式 150T 平炉
  - (ii) 素鋼成分 C: 0.10~0.16 Si: 0.10~0.25  
Mn: 0.30~0.60
  - (iii) 製鋼条件  
 ブロッキング Spiegel Fe-Al Fe-Si  
 炉内差物 Mn 5~5.7kg/T  
 取鍋脱酸剤 Si 1.9kg/T Al 0.4~0.5kg/T  
 出鋼温度 1630~1640°C  
 造塊方式 下注台車注入 水張り  
 鋼塊単重 6T

2 調査方法

- (i) 介在物
  - 採取時期 第一定盤注入後 鍋下採取
  - 分析方法 学振法による電解法
- (ii) 地 疵
  - 試料採取鋼塊 鑄込順 3, 13 本目および最終 1 本前
  - 試験片採取位置 各試験鋼塊とも分塊ピレットより頭部, 中央部, 低部よりそれぞれ 1 本 (ピレット径, 120φ)
  - 試験方法 JIS-GO 556 の 3 段階地疵試験法

III. 調査結果

1 地疵の分布

一般に鋼材の地疵は鋼番間ばかりでなく鑄込み順とか鋼塊位置によつて異なつた値を示すことが知られているがわれわれのデータにおいても Table 1 に示すようにこれらの要因は地疵の分布に高度に有意であることが認められた。この表は鋼塊位置として頭部, 中部, 底部の 3 水準, 鑄込み順として初期の鋼塊 (1 本目) 中期の鋼塊 (3 本目) 末期の鋼塊 (最終 1 本前) の 3 水準をとり,

Table 1. Analysis of variance.

Factor	φ	V	F <sub>0</sub>
A	2	141,375.7	3.02*
B	2	158,279.6	3.38*
C	17	99,064.0	2.12**
D	140	46,786.6	

- A: Between parts of ingot
- B: Between ingots
- C: Between Heats
- D: Error

鋼番別としては変量とし計 18 溶解について 3 元配置分散分析を行ない。その結果要因間の交互作用が有意でないことを確かめてさらに交互作用を誤差項にプールして検出感度を上げて求めたものである。以上のように鋼番以外の要因も有無であつたが表より知られるように誤差項はかなり大きく, サンプルング, 測定などの誤差が無視し得ないことも認められた。そこでわれわれは鋼番間の差の検出感度を上げるために, 鋼塊位置別, 鑄込み時期別の層別をあきらめ, これらを同一視して試料数を増して, 誤差項を少なくすることにした。すなわち鋼塊位置別鑄込時期別に採取されたそれぞれ 3 本計 9 本の試験片から平均値を求めその値を交番の代表値とした。これにより誤差変動は 1/3 になる。以下地疵量としてはこの代表値より算出した指数を用いる。

2 地疵の組成と介在物の組成

調査対象鋼種の地疵はこれまでの調査により Photo. 1 に示すように, ガラス状シリケート, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混在の結晶性シリケート, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶よりなることが認められているのでここではさらに地疵組成と介在物組成の関係を調べるためにおのおのの類別の地疵の発生した鋼番について鍋下およびピレットの介在物組成を調べた。その結果は Fig. 1 に示すように地疵の組成と介在物組成はほぼ同一で, 介在物組成が地疵に大きな影響をおよぼすことが推測された。

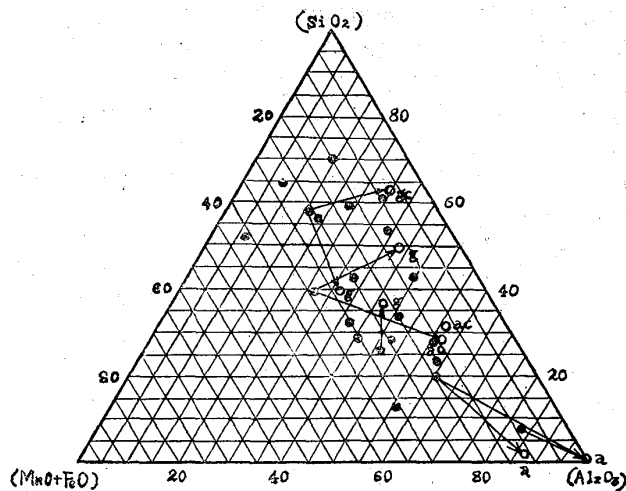
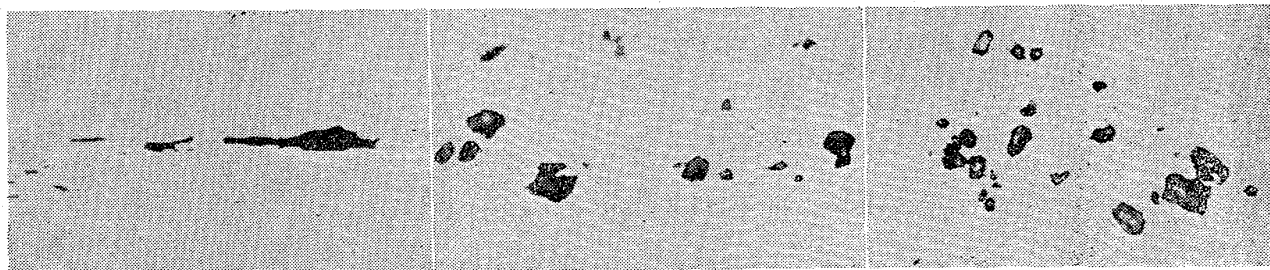


Fig. 1. Composition of non metallic inclusion in ladle and billet, and microscopic type of sand seam.

- : in ladle                      ○: in billet
- a: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>                        g: glassy silicate
- c: crystalline silicate or spinel.



a) Glassy silicate                      b) Crystalline silicate with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>                      c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ×450

Photo. 1. Typical micro photograph of sand seams.

(1/3)

3 地疵量と介在物組成の関係

介在物組成が地疵に大きな影響を与えることが推測されたので鍋下介在物組成と地疵量との関係を追跡した。ここで問題になるのは介在物組成の表現である。複雑な組成を端的に表わすには近似的方法によらざるをえないが、幸いなことに Fig. 1 に示したように鍋下介在物を構成する酸化物のうち (FeO+MnO) の値はほぼ一定でその組成は  $Al_2O_3-SiO_2$  辺に平行に分布するので、われわれは  $Al_2O_3$  と  $SiO_2$  の比すなわち  $Al_2O_3/SiO_2$  という表現を採った。なおこの表現では介在物の鉱物的性状をも示しうるので好都合である。

紙数の関係で図は省略するが、地疵量と  $Al_2O_3/SiO_2$  の間には高度に有意な相関関係のあることが認められ前項の推測が裏付けられた。

4 地疵量と介在物量との関係

以上により介在物組成が地疵量に強く影響することが明らかとなつたので次に介在物量との関係を調べた。その結果組成との関係ほど明瞭ではないが、一応介在物量が増加すると地疵が増加するという傾向が認められた。

5 地疵量と介在物量および組成との関係

以上のように介在物量および組成はそれぞれ程度の差はあれ地疵と関係のあることが認められた。しかし、介在物量と組成との間にも  $Al_2O_3/SiO_2$  を大にすれば介在物量が減少するという関係が認められており、両者がどのようにして地疵に影響しているかはかなり複雑である。この点については現在検討中であるが、簡単な場合例えば  $SiO_2$  が無視し得るような場合には単純に介在物量のみが地疵を支配していることが分つている。ここでは介在物組成および量を同時に表現する特性値として、 $Al_2O_3/SiO_2 \cdot 1/W$  ( $W$  は介在物量) を用いて整理してみた。その結果 Fig. 2 に示すようにそれぞれ単独で示すよりはさらに良い関係で示されることが分つた。

IV. 小型炉による脱酸実験

以上調査の結果地疵に対して介在物組成が強く影響することが分つた。一般に介在物組成を支配するのは脱酸剤添加前の鋼中酸素量および脱酸剤特に Al の添加量であろうと考えられるので塩基性 50kg 高周波炉を用いて鋼中酸素量を 0.01%~0.04%, Al 添加量を 0.005%~0.055% と変えて介在物組成におよぼす影響を調べた。その結果 Fig. 3 に示すように同一酸素では Al 添加量が増すほど、また同一 Al 添加量では鋼中酸素量の少ないほど  $Al_2O_3$  に富んだ介在物となることが判明した。この結果を前述の調査結果と総合して考えると鋼材の地

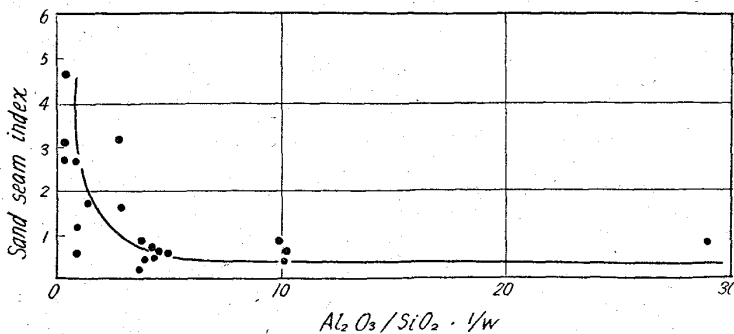


Fig. 2. Relation between sand seam index and  $Al_2O_3/SiO_2 \cdot 1/W$

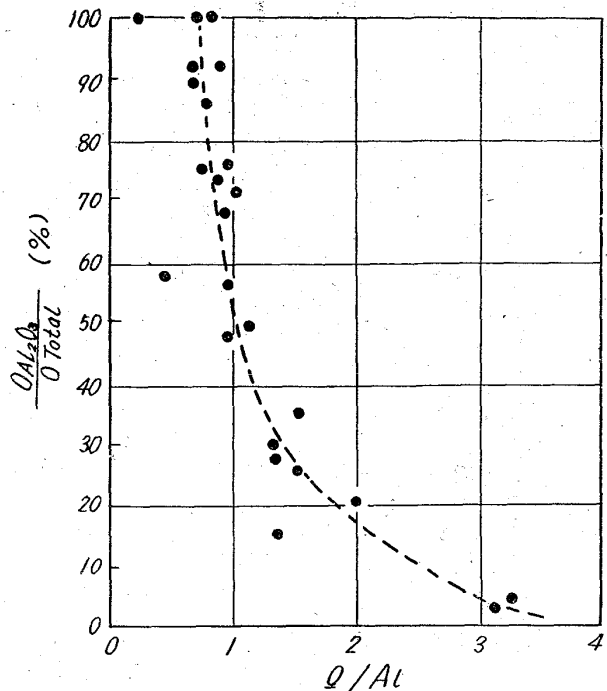


Fig. 3. Relation between  $O/Al$  and  $O_{Al_2O_3}/O_{total}$ .  
 $O$ : Oxygen before deoxidation (%)  
 $Al$ : Al added (%)  
 $O_{Al_2O_3}$ : Calculated Oxygen from  $Al_2O_3$  after deoxidation.  
 $O_{total}$ : Total oxygen after deoxidation.

疵を減少せしめるには脱酸剤添加前の鋼浴酸素量を下げることあるいは Al 添加量を増せば良いということが結論される。

V. 結 言

以上管用低炭素鋼の地疵の分布状態およびその介在物との関係について調べた。その結果、地疵量は鋼塊位置および鑄込み順などによつても異なるが特に鋼番間の差が有意で溶製過程の影響が大きく、溶製過程の最終因子と考えられる介在物の量および組成に影響されることが判明した。特に介在物組成が強く影響し  $Al_2O_3$  に富む介在物の場合に好結果が得られた。さらに小型実験炉により介在物組成におよぼす鋼中酸素量などの影響などを検討し、その結果地疵を減少せしめる条件を推論した。

文 献

- 1) 鉄と鋼 49 (1963) 3 p. 514.