

(96) Mn と Al および Si と Al 各共同脱酸鋼中の介在物の挙動について

(圧延の際の鋼中非金属介在物の変形—V)
金属材料技術研究所

工博 内山 郁・○角田 方衛

Behaviour of Inclusions in Steels Deoxidized with Combination of Mn-Al and Si-Al.

(Deformation of nonmetallic inclusions in steel during rolling—V)

Dr. Iku UCHIYAMA and Masae SUMITA.

1. 緒 言

著者らは、鋼中介在物の圧延による変形その他の挙動

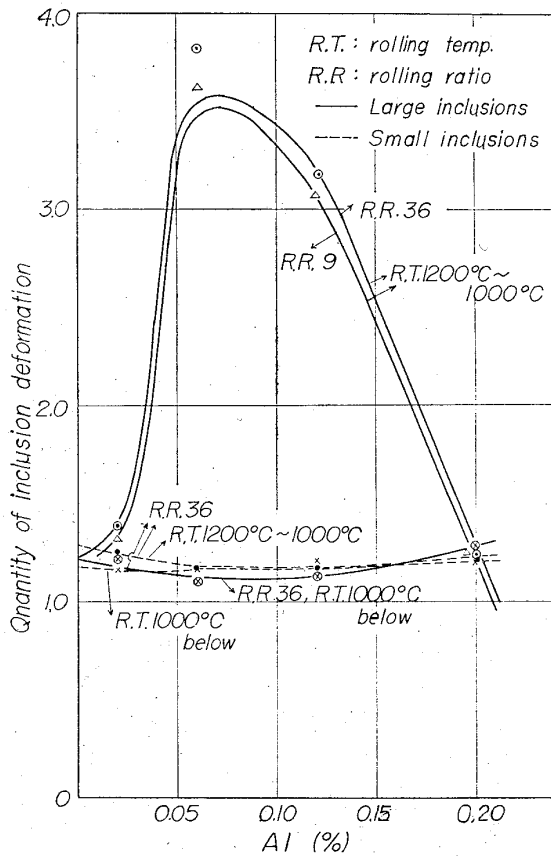
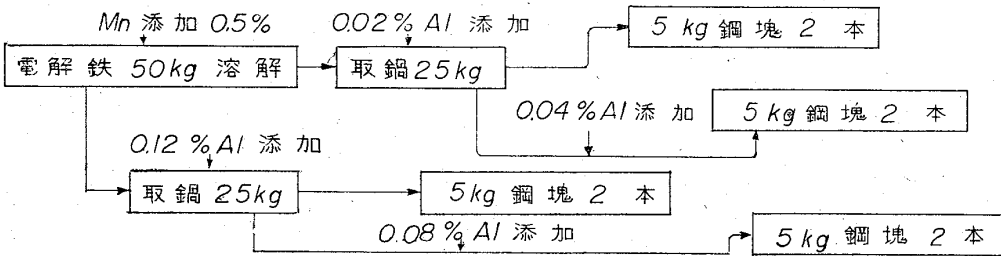


Fig. 1. Relation between added aluminum content and quantity of inclusion deformation. In case of steel which were predeoxidized with 0.50% manganese.

を、基礎的見地から定量的に扱うことを試みてきた。第2報¹⁾および第3報²⁾では、Mn 脱酸、Si 脱酸および Si-Mn 脱酸した鋼中の介在物について上記の観点から調べた結果を報告した。

本報では電解鉄をそれぞれ Mn と Al および Si と Al で共同脱酸した場合の介在物の挙動について述べる。

2. 供 試 材

2.1 Mn と Al 共同脱酸の場合

電解鉄を 50kg 高周波電気炉で大気中溶解し、Mn を炉内添加、さらに取鍋に Al を添加して下記のごとき鋼塊をえた。なお、炉内添加した Mn 量は 0.50% である。

2.2 Si と Al 共同脱酸の場合

炉内脱酸 Si 量 0.10%, 0.20%, 0.25% および 0.60 の 4 チャージを溶製し、それぞれに対して Mn と Al 共同脱酸の場合と同様に Al を添加した。

2.3 圧延

これらの鋼塊をそれぞれ 1200°C~1000°C および 1000°C 以下の 2 種の温度範囲で圧延比 9 および 36 になるように棒材に熱間圧延し

た。

3. 実 験 方 法

3.1 介在物の同定

X線マイクロアナライザー (以下 E. P. M. A. と呼ぶ) およびソーカルコール法による抽出残渣の X線回折 (デバイーシェラー法) により行なつた。

3.2 清浄度の測定

JIS 法により介在物の面積率を求めた。

3.3 介在物の変形量の測定

接眼移動測微計を用い、前報と同様に測定、計算を行なつた。

4. 結果および考察

4.1 Mn と Al 共同脱酸の場合

介在物の変形量と Al 添加量の関係を Fig. 1 に示す。圧延温度が 1200°C~1000°C の場合、大型介在物 (5~25 μ) の変形量は Al 添加量の増加とともに急激に増大し、ある量以上になると逆に減少する。そして遂に介在物はほとんど変形しなくなる。この変形状況の特徴を Fig. 2 に図示した。これから Al 添加量の増加に伴う介在物変形量の増大は角状介在物を媒介していることがわかる。E. P. M. A. 分析の結果、Al 添加量 0.02% 試料中の介在物は Al はほとんど検出されず、主として Fe および Mn が検出される。一部の Wüstite の外周部に変形量の大きい濃灰色部が見られる。E. P. M. A. 分析の結果、Wüstite に比べて Fe および Mn 量は 5~10% 少なく、Al あるいは Si が少量検出された。Al 添加量が 0.06% になると、介在物の変形量は急激に増大する。この種の介在物は as-cast 状態で共晶状を呈しており、これらは FeO-Al₂O₃ 二元状態図³⁾あるいは FeO-MnO-Al₂O₃ 三元状態図⁴⁾より Wüstite (Fe, Mn)

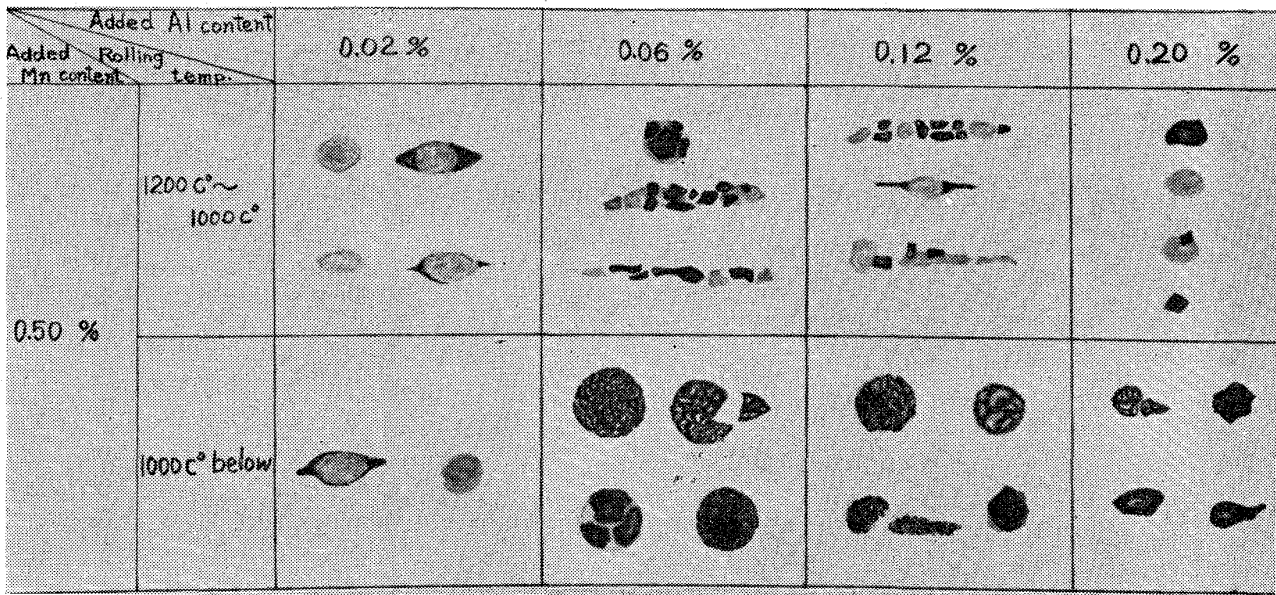


Fig. 2. The feature of inclusions deformation in steels deoxidized with Mn and Al (schematic explanation).

O と Fe を固溶した galaxite $(Fe, Mn)O \cdot Al_2O_3$ の共晶と考えられる。この共晶状介在物は圧延により合体し、淡灰色介在物中に数個の濃灰色ないしは黒色の介在物が分散した状態になる。E. P. M. A. 分析の結果、淡灰色部は Al がほとんど検出されず Wüstite と考えられ、濃灰色部は Fe および Mn が 13~16%, Al が 30~35% であり、同試料について残渣の X 線回折をしたところ、galaxite が検出されたので、濃灰色部が Fe を固溶した galaxite と考えられる。

圧延比がある程度大きくなると、galaxite と考えられる角状介在物の周辺に存在する Wüstite がすべて細長く変形する。そして角状介在物量が多いと、介在物は破断していわゆる B 型介在物となる。このような状況は、合体は固体状態で行われるので、両者の間の密着力はそれほど強くなく、また角状介在物のノッチ作用のため、そこから破断を生じやすい状態にあるためと考えられる。

次に Al 添加量が 0.20% の場合は、存在する介在物は Wüstite と galaxite の共晶および Al_2O_3 に近い組成のものと思われる。熱間圧延により後者はほとんど変形されず、また共晶は Wüstite に比べて galaxite の量が多くなるので、変形量は減少する。

圧延温度が 1000°C 以下の場合、Fig. 1 に示すように、大型介在物の変形量は Al 添加量とほとんど関係ないか、あるいはむしろ Al 添加量の増加とともに減少している。

すなわち、Al がほとんど存在しない場合、第 2 報¹⁾で述べたように、この程度の Mn 添加により生ずる介在物の変形は、圧延温度とあまり関係がない。しかし Al 添加量が増加すると共晶介在物が現われ、これらは圧延温度が低い場合には Fig. 2 に示すようにほとんど合体されない。これは、共晶各部の合体に必要な介在物の軟化が、この温度ではえられないためと考えられる。共晶介在物は脆性的に破断している場合がある。

圧延比と介在物の変形量との関係については Fig. 1 に一例を示したが、これより介在物の変形は初期の圧延段階において大きいことがわかる。圧延比を大きくしても介在物の変形率が減少するのは、介在物の加工硬化あるいは介在物の破断が原因ではないかと考えられる。

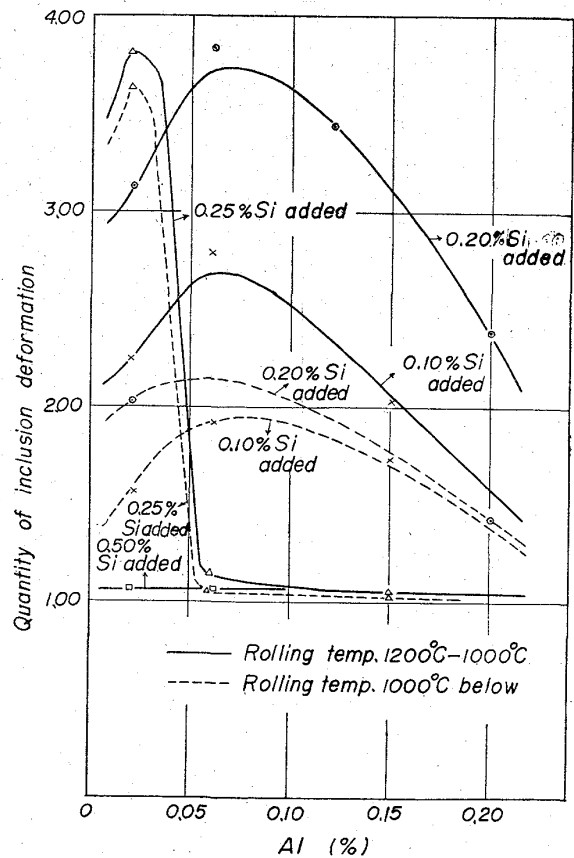


Fig. 3. Relation between added aluminum content and quantity of inclusion deformation. In case of pre-deoxidation by varried addition of silicon.

小型介在物 ($<5\mu$) は色あるいは形状から Mn を少量含んだ FeO と考えられるが、これらの圧延による変形量は Mn¹⁾ あるいは Si-Mn²⁾ 各単独脱酸の場合と同様に非常に小さい。

4.2 Si と Al 共同脱酸の場合

Si 単独脱酸の場合²⁾ に述べたように、Fe-Si-O 系介在物の変形量は、Si 添加量の多少により著しく異なる。それで Si と Al の共同脱酸においては、炉内脱酸に使用する Si 添加量を 4 種類変えて実験を行なった。大型介在物の変形量と Al 添加量の関係を Fig. 3 に示すが、小型介在物についてはすでに述べたようにほとんど変形しないので図示することを省略した。また、圧延比と変形量との関係については、Mn と Al 共同脱酸の場合と同様に初期の圧延段階で変形は著しいという現象を呈したが、変形傾向が同じであることおよび図の簡略化のために、圧延比 36 の場合のみを図示した。

圧延温度が 1200°~1000°C の場合、Fig. 3 に示すように、Si 添加量が 0.10% あるいは 0.20% と低い場合には、介在物の変形量は Al 添加量の増加とともに増大するがある量以上になると逆に減少する。Si 添加量が 0.10% の場合より 0.20% の場合の方が介在物の変

形量は大きい、これは変形に寄与していると考えられる Fayalite $2FeO \cdot SiO_2$ が Wüstite に比して多くなるためであることはすでに述べた。圧延温度が 1000°C 以下の場合も同様の傾向を示すが、変形量は圧延温度が高い方が大きくなっている。この結果は第 3 報²⁾ の結果と矛盾しているように思われるが、各場合の介在物の変形状況を観察した結果から、圧延温度のわずかの違いが合体现象に影響をおよぼすためと思われる。Si-Al-Fe-O 系介在物の変形特徴を Fig. 4 に図示した。Si 添加量が 0.10% の場合、Wüstite と Fayalite との共晶状介在物および Wüstite が混在しているが、Si 添加量が 0.20% になると Wüstite は単独では存在せず介在物は主として共晶状であり、ごく一部に Cristobalite に近いものが観察される。

0.20% Si 添加試料に 0.02% Al を添加した場合、E. P. M. A. 分析を行なった結果、介在物中に Al はほとんど検出されなかつた。そして介在物は圧延温度が高い場合には、共晶各部が合体して Fayalite 部が大きく変形するが、圧延温度が低い場合には合体はほとんど行なわれずに脆性的に破断しているものと、as-cast 状態の場合の形状よりきわめてわずかに変形しているものがあ

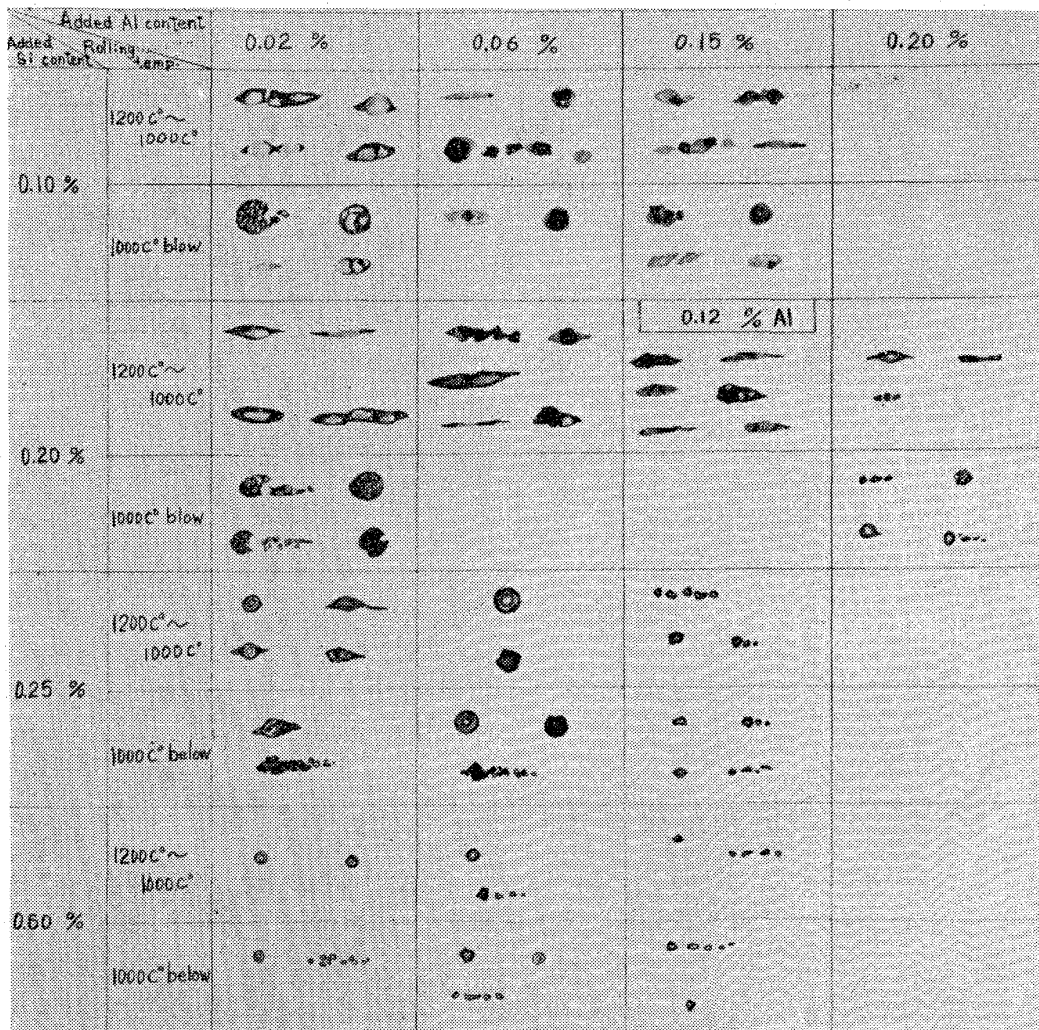


Fig. 4. The feature of inclusions diformation in steels deoxidized with Si and Al. (schemation explanation)

る。Al を 0.06% 添加した場合、介在物は 3 種の異なる成分からなる共晶状を呈している。圧延温度が高いと共晶は 3 つの部分に合体し、角状介在物以外の 2 種類の介在物は著しく変形される。各部を E. P. M. A. で調べてみると、角状介在物の組成は Fe 約 25%, Al 約 30% および Si 約 1% であり、 $FeO-Al_2O_3$ ³⁾ 二元状態図および $FeO-SiO_2-Al_2O_3$ ⁵⁾ 三元状態図から Si を固溶した Al-Spinel に近い組成の介在物であると考えられる。最も色の淡い介在物は Al はほとんど検出されず、Fe 約 60%, Si 約 10% が検出されたことから、Wüstite 中に Si が固溶されたかまたは Fayalite が分離されずに少量残留しているものではないかと考えられる。変形量の大きい濃灰色介在物の組成は値がばらついて正確に判断しにくい、この介在物は色および変形状態から考えて Fayalite の中に Al 系介在物例えば mullite を含有していると考えられる。Al を 0.20% 添加した場合、介在物量が非常に少なくなり、同定が困難であるが、状態図あるいは形状から考えて介在物は Fayalite 中に Hercynite を含有するものおよび Sillimanite かあるいは Al-Spinel と推定される。これについてはさらに検討中である。いずれにせよ Al 系の角状介在物が多くなり、そのために介在物変形量は著しく減少する。

Si を 0.25% 添加した場合、Fig. 3 に示すように Al 添加量が少ない場合、介在物の変形量は非常に大きい、Al 添加量がある量をこえると急激に減少する。E. P. M. A. 分析の結果、Al を 0.02% 添加した場合、介在物中に Al はほとんど検出されない。この試料中には共晶介在物および Fe をほとんど含まない SiO_2 と考えられる介在物が一部存在する。Al 添加量が 0.06% の場合介在物はほとんど共晶状を呈さず、半透明な球状あるいは不透明な凝球状をしている。これらの介在物の変形量は圧延温度の高低にかかわらずきわめて小さい。E. P. M. A. 分析の結果、半透明球状介在物の組成は Fe 約 2%, Al 約 30% および Si 約 20% であり、不透明凝球状介在物の組成は Fe 約 0.5%, Al 約 30% および Si 約 7% であり、組成的にはそれほど相違はない。X線回折により、mullite が検出され、さらに上記の分析値と mullite の化学組成を比較検討した結果、これらの介在物は固溶した mullite と考えられる。しかし、従来の結果⁹⁾によれば mullite は針状ないしは板状と考えられているので、これについてはさらに検討中である。

Si を 0.60% 添加した場合、Al 添加量が少ないと存在する介在物はほとんど SiO_2 であり、これらは圧延により変形されない。Al 添加量が 0.06% あるいは 0.12% の場合、圧延された試料中には球状介在物は少なくなり、凝球状介在物あるいは角状の B 型介在物が多くなる。

5. 結 言

5.1 Mn と Al 共同脱酸の場合

圧延温度が 1200°~1000°C の場合、大型介在物の変形量は Al 添加量の増加とともに増大する。これは、Wüstite と Fe を固溶した Galaxite の共晶状介在物が圧延により合体した際、両者間の密着力が弱いためあるいは角状を呈している Galaxite のノッチ作用により

そこから破断するためと考えられる。さらに Al 量が増加すると変形量は逆に減少する。

圧延温度が 1000°C 以下の場合、大型介在物は Al 添加量の多少に関係なくあまり変形されない。これは、共晶各部の合体がおこらず、破断するためと考えられる。

5.2 Si と Al の共同脱酸の場合

Si 添加量が少なく圧延温度が 1200°~1000°C の場合、大型介在物の変形量は Al 添加量の増加とともに増大し、ある量をこえると逆に減少する。これも Wüstite と Fayalite との共晶状介在物の合体に原因すると考えられる。

Si 添加量がやや多くなると、介在物の変形量は急激に増大する。これに少量の Al を添加した場合、変形量はさらに増大するが、Al 添加量がある量をこえると逆に急激に減少する。これは、介在物の組成が共晶状から Fe を固溶した mullite あるいは Sillimanite へ変るためと考えられる。圧延温度が 1000°C 以下の場合、介在物の変形量は圧延温度が高い場合より幾分少ないがその傾向は同じである。

文 献

- 1) 内山, 角田: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 496
- 2) 内山, 角田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1870
- 3) W. A. FISCHER and A. HOFFMAN: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956) 5, p. 344
- 4) R. HAY, et al.: J. West Scot. Iron. Steel Inst., 44 (1936~37), p. 85
- 5) J. F. SCHAIRER et al.: Am. J. Sci., Bowen Volume, (1952) p. 488
- 6) “鋼中の非金属介在物写真集” (1964) 学振製鋼委編

(97) 溶鋼の脱酸反応機構に関する一考察

関東特殊製鋼 理博○泉田 和輝

Some Consideration on the Mechanism of Deoxidation Reaction of Molten Steel.

Dr. Kazuteru SENDA.

1. 緒 言

溶鋼の脱酸反応については多数の研究があるが、最近では動力学的見地からも興味ある現象が見出されている。それらの研究は脱酸剤の添加によつて酸化物粒子が急速に生成し、生成した粒子はゆつくりと浮上することによつて酸素が減少し、粒子の浮上が脱酸反応の律速段階であるという前提に基いている。その結果反応速度を定量的ないしは半定量的に扱うことができないのはもちろんさまざまな現象の統一的説明に困難や矛盾さえも生じている。これは従来の脱酸反応機構のモデルに何らかの誤謬があるためと推察され、新しい観点に立つて反応機構を検討する必要があると思われる。

2. 鋼塊中に存在する脱酸生成物の生成時期の検討

2.1 実験