

討 7 高加工材中の介在物

住友金属工業(株) 中央技術研究所 ○市橋弘行, 川島康弘, 池田隆果
 本 社 西田和彦
 小倉製鉄所 川見 明

1. 緒 言

軽薄短小化の流れの中で、板、線材もより薄く、より細いことが要求されている。200 μm 前後の極薄板、極細線にとって、従来の as castでの大型介在物はほぼ成品の径、厚みに匹敵する。材料が加工される際に塑性変形しない介在物は無論のこと、例えば、塑性変形を示す介在物でも材料と全く同一には変形できないことから、成品に対して介在物は相対的に大きくなっている。そのため、従来以上に介在物を小さくすることが必要である。その方法として、材料を加工する前に as cast段階で既に介在物を小さく、少なくすることと、例えば、as cast段階で残存したとしても、材料が塑性変形する時に出来るだけ塑性変形させ、成品では無害な介在物にすることが考えられる。介在物を鋼材から皆無とすることが不可能な以上、材料加工時の介在物の変形挙動が極めて重要となる。ここでは介在物のうち酸化物系介在物の変形挙動と清浄鋼との関係をコードワイヤー材を中心に述べる。

2. 介在物の塑性変形

圧延時の介在物の変形挙動に関してはMaunder¹⁾がマンガンシリケートについて調べており、1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温では介在物は鋼とほぼ同一の塑性変形能を示すが、800 $^{\circ}\text{C}$ 以下では著しく変形能が低下し、その中間温度では脆性を示すと報告している。

著者らの対象とするSi脱酸のコードワイヤー材中の介在物を300mm \times 400mmのブルーム連铸铸片から、0.15~0.23mm ϕ のスチールワイヤーまでの各段階でサンプリングし、光学顕微鏡で調べた。結果をPhoto.1に示す。連铸铸片で観察される最も代表的な介在物はa)の球状の介在物であり、その組成は後述するように圧延時に塑性変形可能なように調整されている。従って、b), c)のように展伸するが、圧延温度が低下すれば、変形能も低下するはずである。5.5mm ϕ ではc)に示すように必ずしも一様に伸びていないものが多く、これは延性介在物の内部に非延性介在物が存在していることを物語っている。5.5mm ϕ 以降は冷間加工であり、5.5mm ϕ から0.23, 0.15mm ϕ へかけての素材の圧延比と介在物の変形比の関係をFig.1に示すが、この段階では介在物は鋼の塑性変形に全く追随せず、圧延による微細化は期待できない。

一方Alキルド鋼中の典型的な脱酸生成物であ

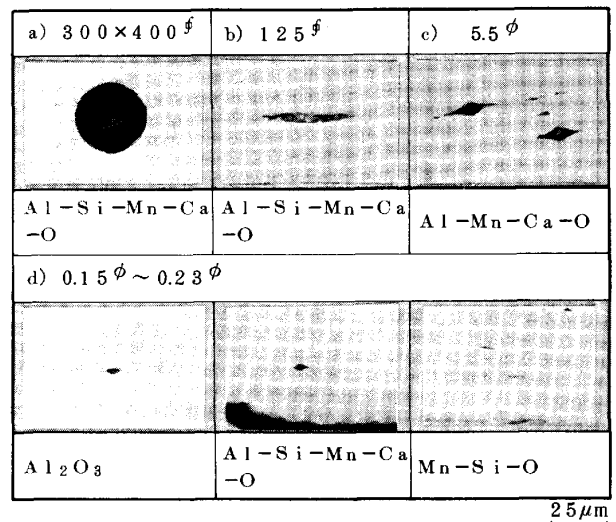


Photo. 1 Inclusions in tire cord quality steel

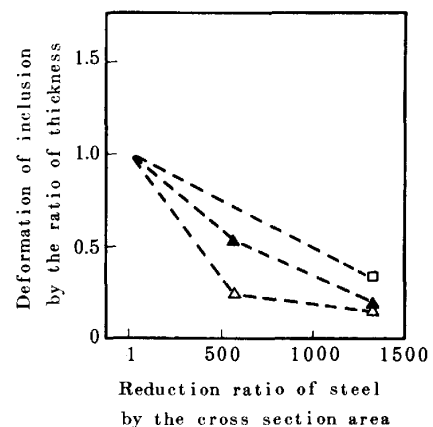


Fig. 1 Deformability of inclusions

る Al_2O_3 クラスタは圧延時に塑性変形せず、破断してβ系介在物と呼ばれる粒状介在物の列をつくる。

介在物の塑性変形の可否については介在物とマトリックスである鋼の高温硬度を比較して、判断することができる。この手法を用いて白岩ら²⁾は同一組成の介在物でも結晶化することにより非延性になりうることを示している。従って、球状介在物でも結晶相の析出があれば圧延時には非延性介在物が残留する。 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系および $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系の通常の圧延条件における延性介在物組成領域は Fig. 2 に示す通りである。

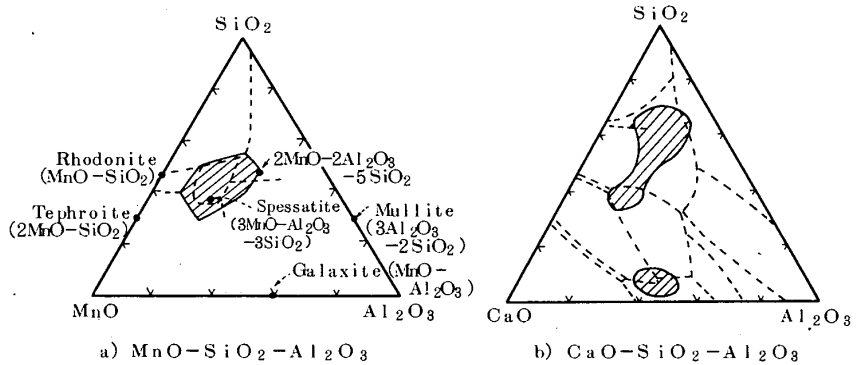


Fig. 2 Phase diagram of the $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ and the $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (⊙: range available for deformation of inclusion)²⁾

3. 介在物の分布、評価方法

介在物の評価方法としてはマイクロ検鏡、スライム抽出、Brメタノール抽出分析、Total O分析等種々あるが、介在物の実態把握ができるのはスライム法とマイクロ検鏡である。Photo. 2 にコードワイヤー材の鑄片よりスライム抽出した介在物を示す。抽出した介在物は実体顕微鏡で観察し、形態別に大きさと個数を測定するので、取扱える介在物の最小大きさは $20\sim 30\mu m$ であり、それ以下は対象外である。マイクロ検鏡の場合、通常 $400\sim 500$ 倍の観察が主体であり、従って $2\mu m$ 前後が限界である。この両者の評価単位はスライム法が重量当りで、マイクロ検鏡では面積当りと異なる。そこで、マイクロ検鏡面に検出されるある大きさの介在物が、その大きさに等しい深さの中に検鏡面に観察される個数存在すると仮定して重量当りに換算すると Fig. 3 となる。マイクロ観察の結果がスライム法の結果の小径側への延長線上にあることが判る。スライム法で検出しうる大径介在物の存在する確率は極めて少ない。従ってマイクロ検鏡で検出することは非常にむずかしい。

冷延鋼板のように成品表面の目視欠陥が $100\mu m$ 前後の介在物を起点とするものである場合はスライム法に頼らざるを得ない。スライム法の今1つの利点は介在物の生成時の形態をそのまま立体的に観察できることであり、生成機構を考える上では重要な情報である。

一方、コードワイヤー材の断線箇所を調査した結果では断線原因の過半数が介在物起因であり、破断部に存在する介在物の大きさは平均が $30\mu m$ 程度である。これらの介在物が

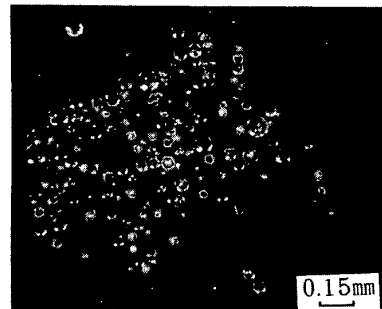


Photo. 2 Inclusions extracted by the slime method

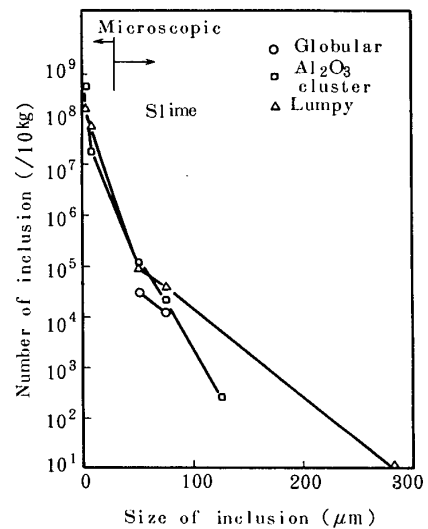


Fig. 3 Distribution of inclusions in the CC slab deoxidized by aluminum

as cast から
変形しないも
のであれば、
as cast 段階
でもスライム
法の検出限界
にあり、スラ
イム法で評価
することはむ
ずかしい。外
来系で存在確

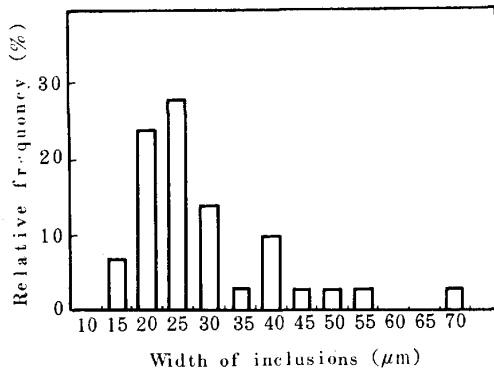


Fig. 4 Width of inclusions on fracture surfaces³⁾

立の低い場合は検出頻度が少なく
なり問題であるが、大きき的には
マイクロ検鏡の対象である。

Total O とスライム抽出介在物、マイクロ検鏡介在物の個数を比較したのが Fig. 5 である。マイクロ検鏡の結果とは大きな幅では相関を示すが、スライム法とはほとんど相関がない。Brメタノール抽出した場合 Al₂O₃、SiO₂ 別の濃度分析を行なうのが普通であるが、Total O との正の相関はあるがかなりバラツキがあり、介在物の組成の平均的な傾向を見ること以外に利用できない。

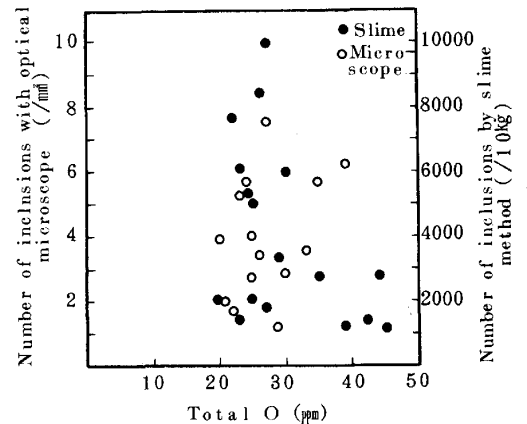


Fig. 5 Relation between number of inclusions and total O

4. 介在物の低減、無害化

4.1 脱酸方法の検討

内生介在物の低減、無害化を図るためには脱酸方法の選択が重要である。Fig. 6 は小型の抵抗加熱炉を用いて Si キルド鋼に 4 種類のフラックスを添加した時の脱酸挙動である。いずれのフラックスもフラックス中の脱酸生成物の活量の低下により脱酸限は向上し、特に CaO-CaF₂系でその効果は著しい。一方 Al₂O₃ を多量に含むものは鋼中 Si

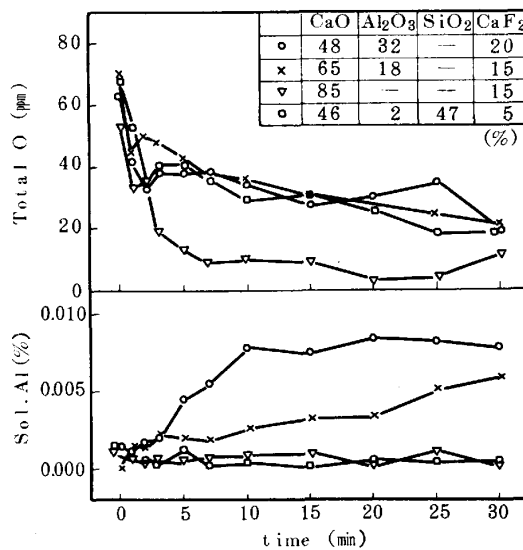


Fig. 6 Change of Chemical composition during flux treatment⁴⁾(Si killed at 1600°C)

により還元され、Sol Al が増加している。コードワイヤー材では Al を嫌うので、CaO系と CaO-SiO₂系 (ウォラストナイト) をコードワイヤー材に適用した。結果を Fig. 7 に示す。Total O の値は CaO系の方が低い、5.5mmφ のマイクロ検鏡での非延性介在物の個数はウォラストナイト系フラックスの方が少なく良好な結果となっている。ウォラストナイト系フラックスを用いた場合、介在物組成がフラックス組成に近づき Fig. 2 b) の延性化領域に入るためと思われる。

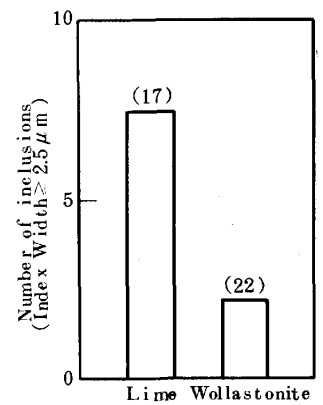


Fig. 7 Effect of flux treatment on inclusions (T.O (ppm))

Table 1. Inclusions in the breakage part of the wire

Chemical composition	Frequency observed (%)
Al ₂ O ₃	6 5
Al-Si-O	2 4
Al-Si-Ca-O	6
Others	5

4.2 耐火物の選択

コードワイヤー材の最終成品工程での断線原因となる介在物の組成は Table 1 の如く、 Al_2O_3 系がかなりの割合を占めており、Photo. 3 に示すようにその Al_2O_3 は塊状の耐火物を構成する Al_2O_3 粒子とよく似ている⁵⁾。従って、微細な非延性の介在物を嫌うコードワイヤー材の場合には耐火物の非 Al_2O_3 化が重要な対策である。

以上の調査結果に基づき、次の2点を骨子とする介在物低減対策を採用した。

- (1) ジルコン・ジルコニア系耐火物の使用による Al_2O_3 汚染の防止
- (2) スラグ更新による脱酸強化およびフラックスによる脱酸生成物組成の調整

(1), (2)の対策を組み合わせた試験条件を Table 2 に、試験結果を Fig. 8 に示す。(1), (2)の対策を実施することにより、Total O が減少し、 $3\mu m$ 以上の介在物個数も約 $1/10$ に減少している。

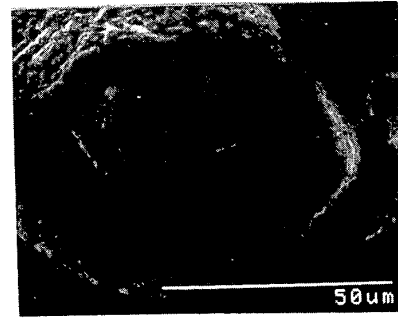


Photo. 3 Fine wire break caused by inclusions

Table.2 Test conditions

	Base	Tests		
		No. 1	No. 2	No. 3
Refractories	—	○	—	○
Deoxidation	—	—	○	○

4.3 介在物の除去方法

生成した介在物の除去方法として、取鍋およびタンディッシュ内でのガスバブリング、タンディッシュ内の堰の設置、タンディッシュ浸漬ノズル形状等があり、それなりの効果をあげている。介在物が小さく、少なくなればなるほど、衝突による凝集肥大の機会は少なくなり、浮上分離しにくくなる。新しい介在物除去方法として、介在物を耐火物に付着させることを検討し、多孔の緻密質の耐火物をタンディッシュ上ノズルにセットし、テストを行なった。その結果 Photo. 4 に示すように Al_2O_3 クラスターを付着除去できることが明らかとなった⁷⁾。このタイプのフィルターではSiキルド鋼中の介在物は全く除去できなかつたが、海綿状のフィルターではシリケート系の介在物も付着させることが可能である (Photo. 4)。現状ではいずれのフィルターも大量溶鋼を処理するには耐用性、設置方法に改善が必要であるが、新しい介在物除去方法として、特に介在物が少なく、小さくなっている清浄鋼に対しては有効な方法となるものと思われる。

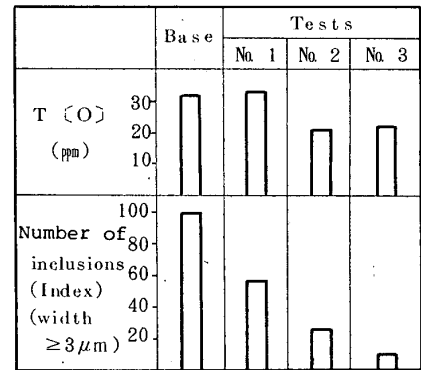
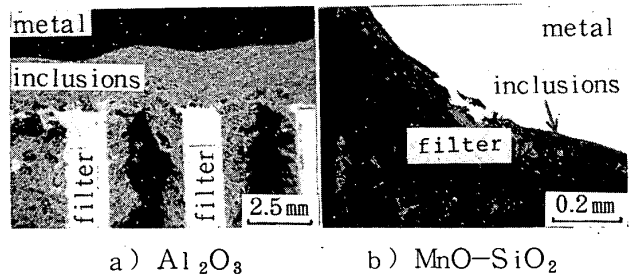


Fig. 8 Oxygen content and number of inclusions of wire rods (5.5ϕ) produced under each test condition³⁾

参考文献

- 1) P. J. H. Maunder, et al: J.I.S.I. 206 (1968) p 705
- 2) T. Shiraiwa, et al: Proceedings ICSTIS, (1971) Section 3, p 611
- 3) 松村亨ら: 鉄と鋼, 70 (1984), S 879
- 4) 池田隆果ら: 鉄と鋼, 67 (1981), S 232
- 5) 飯田栄司ら: 第43回造塊耐火物専門委員会分科会
- 6) たとえば, 小林隆衛: 鉄と鋼, 67 (1981), A141~
- 7) 市橋弘行ら: 鉄と鋼, 69 (1983), S 207



a) Al_2O_3 b) $MnO-SiO_2$
Photo. 4 Inclusions adhered to the filter