

## 論 文

UDC 669.14.018.262 : 669.15'295-194.52 : 669.046.517-982

## 超深絞り用 Ti 添加極低炭素鋼の製造\*

福 田 宣 雄\*\*

## Manufacture of Ti-stabilized Extra Low Carbon Steel for Deep Drawing Quality

Nobuo FUKUDA

## Synopsis:

Ti-stabilized extra-low carbon steel sheet has excellent deep drawability.

A series of investigations on vacuum decarburization, deoxidation and Ti addition has been carried out. The followings have been found through these trials, and Ti-stabilized steel ( $\leq 0.006\%C$ ) has been successfully manufactured.

(1) In order to obtain extra-low carbon content, it is necessary that the DH vessel bottom should have a large area and a shallow steel bath.

(2) To obtain suitable Ti content, complete Al deoxidation is necessary before Ti addition.

(3) Too long DH treatment after alloy additions is ineffective to eliminate oxide inclusion.

(4) Much amount of oxide inclusion is located near the skin of an ingot, and can be cut off by hot scarfing after slabbing.

(5) Petrolic mold coating material or a cast iron stool causes an increase in carbon content of ingots.

(Received Apr. 15, 1972)

## 1. 緒 言

冷延鋼板は自動車、電気機器をはじめ、多方面に使用されているが、鋼板の深絞り加工によつて形状がつけられることが多い。複雑な形状の加工、あるいは加工工程の簡略化に対する要求から、近時、深絞り性に対する需要家の関心の度合が高まつてきている。

深絞り性の判定尺度として、最近では平均塑性歪比 ( $\bar{\epsilon}$  値) が用いられている。この  $\bar{\epsilon}$  値を向上させるためには、(111) 再結晶集合組織を強く発達させる必要があることがわかり、そのためには冷延鋼板の化学成分、製鋼、熱間圧延、冷間圧延にわたる一連の工程の制御が重要であるとされている。

集合組織形成におよぼす化学成分と製造工程での析出挙動の影響を調査した結果、きわめて低い炭素含有量の鋼に、炭素含有量に比例した Ti を添加して、炭素を安定化した鋼が、深絞り性にすぐれた高い  $\bar{\epsilon}$  値をもつ冷延鋼板を得るのに適していることが見いだされた<sup>1)</sup>。

Ti を添加した低炭素鋼については Ti/C 比が 4~5 となると降伏応力、降伏点伸びおよび歪時効性などの諸性

質が急激に変化することが、1943年、G. F. COMSTOCK<sup>2)</sup> によつて報告されている。その後 Ti 添加鋼はほうろう用鋼板として着目され、製造研究が進められた。しかし大気中での工業的な精錬では脱炭に限度があり、Ti を大量に添加しても歩留が低く、Ti 系酸化物が鋼中に多量に残るため、清浄さに欠け、期待した材質が得られなかつた。そのため Ti 添加鋼の工業的な製造は、その後久しく顧みられなかつた。

1955年以降、真空脱ガスの工業的な利用の成功と普及につれて、Ti 添加鋼の製造に対する関心が高まつてきた。昭和 36 年、DH 真空脱ガス法が日本に導入され、脱ガスによつて鋼中の炭素および酸素を同時に減少させ、しかも大気中の精錬では到達困難な低炭素領域にまで低下させることが技術的に可能となつた。そこで再びほうろう用鋼板の製造を目的として、Ti 添加鋼の製造が試みられた<sup>3)</sup>。一方実験室的に Ti 添加鋼の機械的性質についての研究が進み、Ti 添加低炭素鋼が深絞り用冷延鋼板としてすぐれていることが明らかとなつた。

\* 昭和 47 年 4 月 15 日受付

\*\* 新日本製鉄(株)八幡製鉄所

しかし、工業的、経済的に安定してすぐれた材質の、この目的に沿うような極低炭素鋼をいかに製造するか、また高価な Ti をいかに歩留りよく添加し、鋼板の表面疵の原因となる鋼中の酸化介在物の少ない、清浄な鋼を製造するかなど、多くの解決すべき問題があつた。すなわちつぎのような点である。

- (1) 高価な Ti の添加をなるべく少なくし、かつ深絞り性を一層向上するために、鋼中の炭素含有量をきわめて少なくする。
- (2) Ti の添加歩留を向上させて、経済性を高める。
- (3) 成品板の表面疵を少なくするため、鋼中の酸化介在物を減少させる。
- (4) 造塊時の鑄型、定盤と溶鋼との接触に起因する鋼塊の炭素含有量の上昇を抑制する。

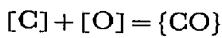
Ti の添加量を少なくするためには、鋼中の炭素量を少なくする必要があるが、大気中の精錬によつて、炭素含有量をきわめて少なくすることは鋼中の酸素含有量の著しい増加をもたらす結果、Ti の酸化損失を招き、それが鋼中の酸化介在物の増加、鋼板の表面疵の増加となる。

本報告は、このたがいに矛盾する点を DH 真空脱ガス処理の適用によつて解決しようと考えて、その最適な処理条件を見出し、Ti 添加鋼の安定した製造を可能とすべくおこなつた製造試験の結果である。

## 2. 極低炭素鋼の製造

真空脱ガスによつて極低炭素鋼を製造しようとする試みは DH 真空脱ガス、あるいは RH 真空脱ガス法の開発段階ですでに着目されていた<sup>4)</sup>。

減圧下における脱炭および脱酸は溶鋼に含まれる炭素と酸素との反応により進行するが、



の反応は CO 分圧がきわめて小となる真空脱ガスにおいては著しく進む。つまり大気中で精錬された低炭素鋼を減圧下にもつてくると、酸素の供給がなくても脱炭と脱酸が同時に進行する。[O] が [C] の当量以上含有されていればきわめて低い [C] とすることができ、また、[C] と [O] が当量となつた状態から脱ガス処理をおこなうのであれば [C]、[O] とともにきわめて少ない含有量とすることが可能であると考えられる。

しかし、長時間の脱ガスは溶鋼の温度降下が大きくなるので高温の出鋼が必要になり、経済性がそこなわれる。また製鋼工場の工程の流れを乱し、生産性の低下をもたらすので、なるべく短い時間で必要な脱炭をおこなうことが望ましい。

また、実際の脱ガスでは [C] の減少と [O] の減少とが当量で進行しない。Fig. 1 に低炭素鋼を DH 脱ガス法により脱炭する場合の [C] と [O] との関係の一例を示したが、脱炭の進行につれて [C] と [O] とが、3:4 の比率で減少せず酸素含有量が増加してゆく。これは脱ガス中に取鍋内のスラグから溶鋼に酸素の供給があるためであると考えられる。この点について中炭素鋼 (C=0.2%) について DH 処理中に取鍋内のスラグから酸素が溶鋼に拡散供給されることが、松田ほかによつて報告されている<sup>6)</sup> が、低炭素鋼の場合にはこのスラグからの酸素の供給は一層活発であると考えられる。鋼中の酸素含有量の増加は鋼中酸化介在物の増加、ひいては成品鋼板の表面疵の増加をもたらすと考えられるので好ましく

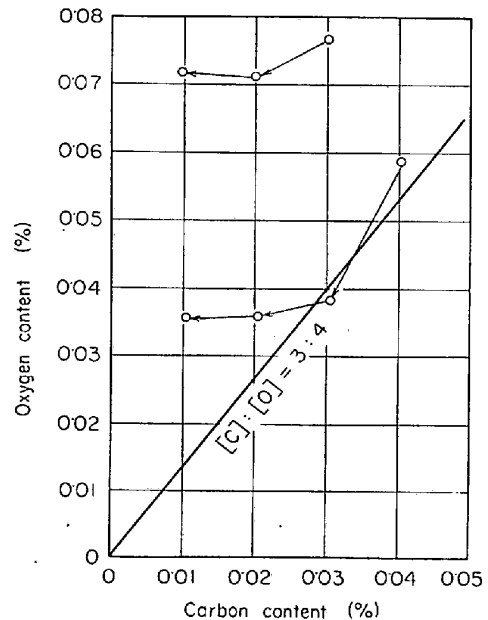


Fig. 1. Relation between oxygen content [O] and carbon content [C] during 70 t DH vacuum degassing.

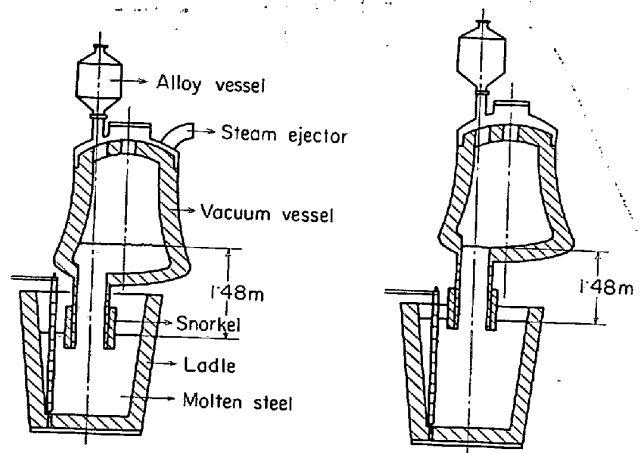


Fig. 2. DH Vacuum degassing.

Table 1. Results of decarburization of low carbon steels by 70-t DH vacuum degassing unit.

Exp. No	Weight of treated steel (t)	Temperature of molten steel during degassing ( $^{\circ}\text{C}$ )		Analysis before tapping (%)				Analysis during decarburization (%)				Carbon decrease (%)	Oxygen decrease (%)	Calculated supplied oxygen (%)
		before	end	C	Mn	P	S	start		end				
								C	O	C	O			
1	69.90	1615	1572	0.04	0.08	0.015	0.014	0.038	0.074	0.009	0.049	0.029	0.025	0.014
2	70.95	1622	1583	0.05	0.07	0.011	0.013	0.032	0.072	0.008	0.052	0.024	0.020	0.012
3	70.00	1625	1560	0.04	0.06	0.013	0.010	0.031	0.074	0.007	0.060	0.024	0.014	0.018
4	72.95	1615	1556	0.04	0.04	0.012	0.014	0.027	0.070	0.007	0.058	0.020	0.012	0.015
5	72.80	1630	1570	0.04	0.08	0.014	0.013	0.031	0.071	0.008	0.040	0.023	0.029	0.002

ない。したがって、短い時間の脱ガスが望ましい。

[C] $\leq$ 0.01% の極低炭素鋼をなるべく少ない酸素含有量で製造するための脱ガス条件を見出すために、つぎの実験をおこなった。

## 2.1 真空脱ガス方法および装置

DH 脱ガス法は Fig. 2 に示したようなマグネシアを主体とした塩基性耐火物でライニングした真空容器の下に、大気中の炉で精錬した溶鋼の入った取鍋を台車に載せて運び、取鍋内の溶鋼に真空容器下部の吸上管を浸漬したのち、真空ポンプで真空容器内を排気減圧すると、Fig. 2 の左に示したように、ほぼ大気圧に相当する溶鋼の高さ(約 1.48m)だけ溶鋼は真空容器に吸い上げられ、容器に入った溶鋼は脱ガスされる。真空容器を上または下に昇降させると、溶鋼は図の右、あるいは左のような吸い上げ状態となり、溶鋼の昇降過程で溶鋼は取鍋のなかで激しく攪拌され、脱ガスされた溶鋼は取鍋のなかの鋼と混合し、均一となる。このように真空容器の昇降により、取鍋内の溶鋼を一部分ずつ脱ガスするとともに、取鍋内の溶鋼の攪拌と均質化を進めてゆき、真空容器上部にある合金容器から真空容器内の溶鋼に合金を適時添加できるようになっている。また、真空容器内は炭素電気抵抗加熱によつて、溶鋼温度に近い 1600 $^{\circ}\text{C}$  に保ち、溶鋼の温度降下を少なくするようにしている。

この実験に使用した脱ガス設備の諸元はつぎのとおりである。

処理溶鋼量：70 t

1 回の昇降で吸い上げる溶鋼量：9~11 t

毎分の昇降回数：3~3.5 回

真空ポンプ：5 段スチームエゼクター

到達真空度：0.5 mmHg

脱ガス中の真空度：0.5~20 mmHg

真空容器底面積：3.64 m<sup>2</sup>

脱ガス中の鋼の分析試料は、取鍋から採取した。採取方法は取鍋内の溶鋼湯面より約 50 cm 下までポンプを挿

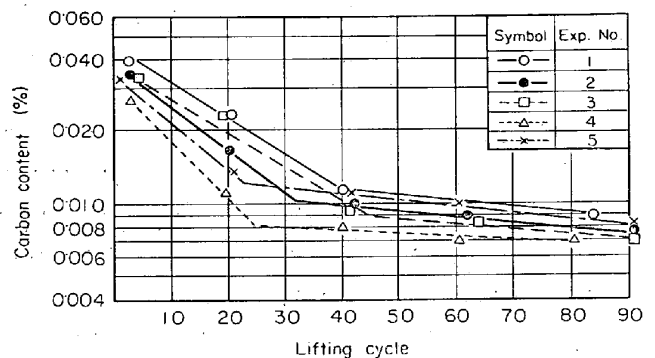


Fig. 3. Variation of carbon contents with lifting cycles during degassing (Bottom area of vacuum vessel=3.64 m<sup>2</sup>, lifting cycle/min=3~3.5).

入してとり、ポンプ内はアルミニウムで鎮静した。

## 2.2 実験結果および考察

平炉で精錬をおこなつて、炭素含有量を 0.03~0.04%, Mn 含有量 0.06~0.10% とした 5 チャージの溶鋼について、DH 真空脱ガスをおこなつて脱炭した結果を Table 1 に示した。また脱炭の経過を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 からわかるように、脱ガスの初期には急速に脱炭が進行するが、[C]=0.01% で脱炭速度が著しく減少している。低炭素領域での脱炭速度に及ぼす酸素含有量の影響について P. ROCQUET ほかの考察がある<sup>7)</sup>。鋼中の酸素含有量が増加した場合には CO ガスの生成が抑制され、脱炭速度が低下すると考えられているが、Table 1 に示したように鋼中の酸素含有量は脱ガス初期より後期のほうが低下しているため、脱炭速度の急激な減少が酸素による毒作用と考えがたい。

この程度の酸素含有量の変化における酸素の毒作用を無視し、[O] が [C] に比して十分過剰に存在する場合には log [C] は時間の経過に対して直線的に変化すると考えられる。そこで、この急激な脱炭速度の変化点に注目してみた。この時点における [C] と [O] とから求められる 1600 $^{\circ}\text{C}$  における平衡圧と、真空容器に吸い上げ

Table 2. Comparisons of CO gas pressure and ferro-static pressure at changing point of decarburization velocity.

Exp. No	C (%)	O (%)	$p_{CO}$ (atm)	Molten steel in vacuum vessel (t/cycle)	Ferro-static pressure (atm)
1	0.012	0.048	0.23	8.8	0.19
2	0.010	0.052	0.21	8.8	0.19
3	0.010	0.060	0.22	9.5	0.20
4	0.008	0.056	0.18	9.8	0.21
5	0.012	0.050	0.24	9.7	0.21

Bottom area of vacuum vessel = 3.64 m<sup>2</sup>

た溶鋼量から、計算によつて求めた真空容器底部の耐火物表面にかかる溶鋼の静圧とを比較してみた。

その結果を Table 2 に示した。

平衡圧と溶鋼静圧とが比較的良好一致を示すことから [C] が約 0.01% 以下となると、真空容器底部の耐火物表面からの CO ガスの気泡生成が停止して、溶鋼の減圧にさらされた表面に近い部分での CO 反応に限定されてくるのではないかと考えられる。

耐火物表面での気泡生成ともなう沸騰は溶鋼の自由表面積を著しく大きくする効果がある一方、容器底からの気泡生成の停止は真空容器内の溶鋼表面を鎮静させる結果、脱ガス速度が著しく減少するのではないかと考えられる。

また、Table 1 に示したように、脱炭と脱酸が当量で進行せずに、炭素含有量の変化にくらべて酸素含有量の減少が少ない。この差は脱ガス中、溶鋼に酸素の供給があつたことを示している。これについてはすでに述べたように低炭素鋼の活性化したスラグからの酸素の拡散供給によるものと考えられる。

脱ガス中は溶鋼が真空容器内に入出するのにともなつて、取鍋内の湯面は上下に移動する結果、取鍋内のスラグは浸漬した吸上管によつて攪拌される一方、取鍋内の溶鋼はスラグ層の下面を絶えず流れていると考えられる。

スラグからの酸素の供給は時間とともに進行すると考えられるので、なるべく短い時間内に必要な脱炭をおこなうことが、清浄な鋼を得るために望ましい。

また脱ガス時間の延長は溶鋼の温度、ひいてはスラグの温度が高いことを必要とするので、酸素の供給も増加することが予想される。

このような考察から、とくに低い炭素含有量の鋼を得るためには真空容器の底面積を大きくし、同一の吸上量であれば浅い鋼浴とし、底部耐火物面からの気泡生成が停止したのちも溶鋼表面積が大きくなるような真空容器

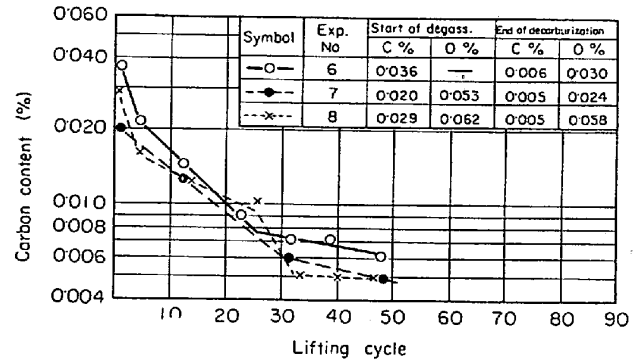


Fig. 4. Variation of carbon contents with lifting cycles during degassing (Bottom area of vacuum vessel = 6.76 m<sup>2</sup>, lifting cycle/min = 3~3.5).

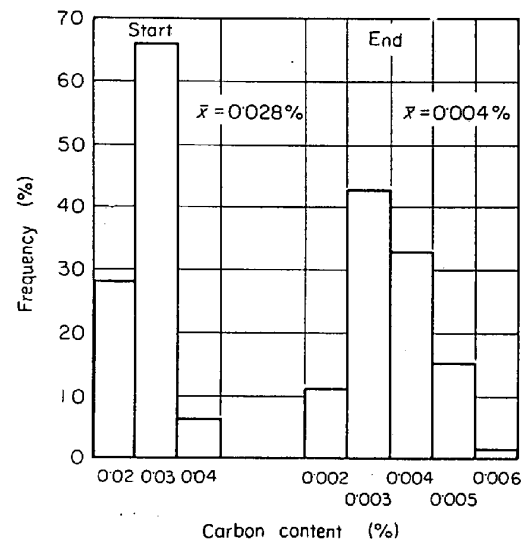


Fig. 5. Histograms of carbon contents on start and end of decarburization of 98 heats.

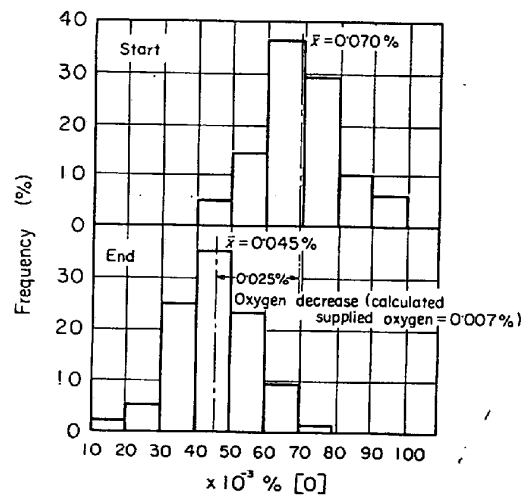


Fig. 6. Histograms of oxygen contents on start and end of decarburization of 98 heats.

の形状が必要であると考えた。

Fig. 4 に真空容器底部の面積が 6.76m とした場合の

脱炭の経過を示した。溶鋼は 70 t 転炉で精練した。

Ti 添加極低炭素鋼はこのような真空容器を用いて製造することにしたが、その後の 98 チャージの脱ガス開始時および脱炭終了時の炭素および酸素含有量の頻度分布を Fig. 5 および 6 に示した。いずれも 70 t 転炉で精練した鋼の結果である。

このようにして、炭素含有量 0.006% 以下で酸素含有量も比較的少ない極低炭素鋼が安定して生産できるようになった。

### 3. 脱酸と Ti の添加

Ti を含む極低炭素鋼は、溶鋼を真空脱ガスによつて脱炭と脱酸を進めたのち、Ti の酸化損失を少なくするために、真空容器内に Ti を添加するのであるが、この場合、高価な Ti をいかに歩留りよく添加するかが問題となる。この添加の条件を明らかにするため、つぎの実験をおこなつた。

#### 3.1 実験方法

平炉および転炉で精練した炭素含有量、0.03%~0.04% の溶鋼を 70 t 取鍋に受鋼し、DH 真空脱ガスをおこなつて C ≤ 0.01% としたのち、フェロチタニウムを添加する。添加に先だつて少量の Al をもつて脱酸をおこなつた。Ti を添加したのち、約 10 回の真空容器の昇降による攪拌をおこなつて脱ガスを終わり、10~14 t 鋼塊とした。鋼中の Al および Ti 含有量は取鍋下の試料では空気酸化をうけて正確さに欠けるので、分塊圧延後のスラブから採取した試料について化学分析によつて求めた。

#### 3.2 実験結果および考察

Table 3 に平炉で精練した鋼についての実験結果を示した。

1.5 kg/t の Ti に相当する Fe-Ti を真空容器に添加し、溶解攪拌することを試みた。A の溶解では、投入した Ti のほとんどが失われ、0.001% 以下の Ti 含有量となり、鋼中酸素含有量から予想される酸化損失を考慮しても歩留は著しく悪かつた。

原因として、つぎの 2 点が考えられた。

(1) 真空容器内に添加した Fe-Ti の溶解に時間がかかるのにもかかわらず、真空容器に出入する溶鋼の動きが激しいため、Fe-Ti の溶解が終わらないうちに、Fe-Ti が溶鋼とともに取鍋に移行し、取鍋内で浮上して、スラッグと反応して失われる。

(2) 取鍋内にある活性化したスラッグからの酸素の供給により Ti が酸化される。

(1) の点を明らかにするために、まず Ti の溶解に要

Table 3. Influence of ladle slag for Ti recovery.

Exp. No	Amount of molten steel (t)	Temp. after degass. (°C)	Thick-ness of ladle slag (mm)	Retired* time (sec)	Analysis during decarburization (%)						Analysis of pouring pit (%)			Analysis of slab sample (%)		Additives (kg/t)		Sol. Ti; recovery (%)				
					start			end			C	O	S	Sol. Ti	Total Ti	Al	Ti					
A	67.60	1573	120	7	C	Mn	O	C	Mn	O	C	Si	Mn	P	S	—	—	0.001	0.001	0.2	1.5	—
B	73.15	1582	60	20	C	0.03	0.077	0.01	0.11	0.074	0.01	0.01	0.11	0.011	0.013	0.002	0.007	0.27	1.4	1.4	41.0	
C	72.85	1563	0~10	20	C	0.05	0.096	0.01	0.06	0.035	0.01	0.01	0.05	0.008	0.013	0.061	0.102	0.48	2.0	2.0	41.0	

\* Retired time of molten steel in vacuum vessel at Ti addition.

する時間を調査した。

100 kg 真空誘導溶解炉で純鉄を溶解し、真空度 5 mm Hg, 温度 1550°C に保ち、これに直径約 5 mm の Fe-Ti を鋼浴面に添加して溶解に要する時間を目視観測した。その結果、溶解に要する時間が 15~20 sec であることを確かめた。

これまでの DH 脱ガスにおいては溶鋼の昇降サイクルは 3~3.5 回/min なので、合金を投入した際に真空容器内に溶鋼が保持される時間は 7~10 sec となっていた。したがって Fe-Ti が未溶解のまま取鍋に移行する可能性があると考えられた。

そこで Fe-Ti を投入したときの、真空容器内に溶鋼を滞留させる時間を 20 sec として再び Ti 添加鋼の製造を試みた。その結果を Table 3 の B に示した。

前回の A に比して Ti 含有量の増加が認められたが、それでも大部分の Ti が失われた。

(2) の点を確認するために、傾注式平炉を用いて、出鋼時にスラグが取鍋に流出しないようにし、わずかに流出したスラグもアルミニウムをスラグ表面に散布してスラグを脱酸、変質させたのちに DH 処理をおこなった。その結果を Table 3 の C に示した。

このような実験により、脱ガス中の取鍋内のスラグ

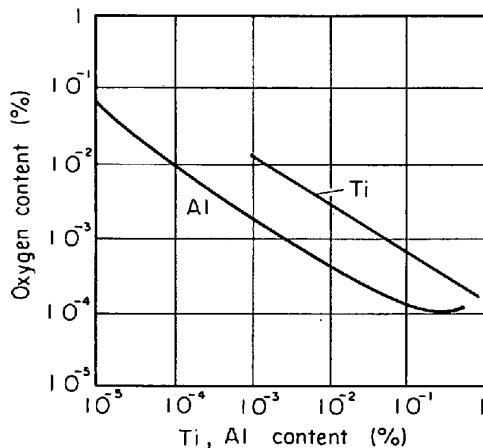


Fig. 7. Relation between Ti, Al and O at 1600°C (CHINO, et al.)<sup>8)9)</sup>.

Table 4. Influence of Al content for recovery of Ti.

Test No	Al Addition (%)	Ti Addition (%)	Analysis of slab (%)					Recovery of sol. Ti (%)	Temp. of molten steel after degassing (°C)	Thickness of ladle slag (mm)
			C	Si	Sol. Ti	Total Ti	Sol. Al			
1	0.102	0.177	0.005	0.01	0.009	0.047	0.002	5.1	1578	30
2	0.111	0.202	0.006	0.01	0.016	0.043	0.002	7.9	1605	190
3	0.127	0.173	0.005	0.02	0.054	0.110	0.009	31.2	1596	90
4	0.154	0.144	0.005	0.01	0.072	0.103	0.015	50.0	1579	75
5	0.158	0.149	0.007	0.02	0.079	0.116	0.025	53.0	1562	120
6	0.158	0.162	0.006	0.02	0.083	0.128	0.041	51.2	1590	110

を極力少なくし、かつ不活性なものに変質させることによつて、Ti の歩留が向上することから、スラグから溶鋼に向かう酸素の供給を抑制することが Ti の歩留に好影響をもたらすことがわかった。

しかし、転炉で精錬する場合には出鋼時にスラグのほとんどを分離することは困難なので、このスラグの影響を軽減する方法を考えることが必要となつた。

まず考えられたのが安価な Al による強度の脱酸である。

溶鉄中の Ti の脱酸平衡については多くの研究がある。千野ほか<sup>8)</sup>は 1550°C ~ 1650°C の温度範囲、0.001~0.1% の Ti 含有量の範囲で測定し、他の報告におけるチタンの脱酸力よりも、はるかに強力な脱酸力があることを見出ししている。

Fig. 7 に 1600°C における平衡を示したが、Ti 添加鋼に必要な Ti 含有量は 0.05~0.1% (Ti/C が 4~5 で鋼板の諸性質が改善される<sup>2)</sup>) であるので、この含有量における平衡酸素量は 1600°C において、 $8 \times 10^{-4}\%$  ~  $11 \times 10^{-4}\%$  となり、脱酸生成物は  $Ti_2O_3$  である。

Ti 添加前に Al によつて脱酸して、この平衡値よりも低い酸素量とするのに必要な Al 含有量を千野ほか<sup>9)</sup> による 1600°C における Al-O の脱酸平衡 (Fig. 7) から求めてみた。図から必要な Ti 量に見合う Al 含有量は 1600°C において、 $2 \times 10^{-3}$  ~  $2.5 \times 10^{-3}\%$  である。

真空脱ガスにおいて、Ti 添加前に Al を添加して、上記の値以上の Al 量としたのちに Ti を添加することを試みた結果を、Table 4 の Test No 1 および 2 に示した。

Ti 含有量として、これまでの結果より高い値を得たが、それでも Ti 歩留は低く酸化損失が大きいことがわかった。

Al および Ti の損失の原因として取鍋耐火物との反応が考えられるが、Table 3 および 4 に示したように、Si 含有量の増加は 0.01% 以下であり、この影響は小さいと考えられる。

Al と Ti が共存する場合の脱酸力が Ti または Al 単

Table 5. Results of Ti addition on manufacture of 98 heats Ti stabilized extra low carbon steel.

	Ladle analysis (%)					Slab analysis (%)		Recovery of Ti (%)
	C	Si	Mn	P	S	Sol. Ti	Sol. Al	
$\bar{X}$	0.004	0.02	0.12	0.011	0.011	0.084	0.043	56
$s$	0.0009	0.002	0.012	0.002	0.0014	0.008	0.009	5

独の場合より強力になるのか、あるいはスラッグと溶鋼の界面が Ti の添加により、とくに活性化するのはないかなどが考えられないでもないが、明らかでない。

Ti 添加前の Al による一層強い脱酸をおこなう場合の Ti 歩留におよぼす効果を確かめるために、Al 添加量を増加して試験をおこなってみた。その結果を Table 4 の Test No 3, 4, 5 および 6 に示した。

Al 含有量を 0.015% 以上とすることによつて、Ti の歩留が 50% 以上となることが確かめられた。

このような実験結果にもとづいて、98 溶解の製造をおこなつた。その結果を Table 5 に示した。

#### 4. 酸化介在物の減少

鋼板の表面近くの非金属介在物とくに Ti, Al の酸化介在物は表面に線状の疵 (スリパー疵) を生じ、成品の歩留を低下する。Photo. 1 に代表的な Ti 添加鋼板の表面疵を示した。

Fig. 6 に示したように、脱炭を終わつた時点での酸素含有量はかなり高い。したがつて Al および Ti の添加によつて、これらの酸化物がかなり多量に生成すると考えられる。

これらの酸化物は脱ガス中の取鍋内溶鋼の激しい攪拌によつて、浮上除去が促進できるのではないかと考えて、

脱ガス中の鋼に含まれる酸素量と酸化物組成の動きを調べ、また成品疵減少の方法を見出すため、鋼塊内の介在物の分布を調べてみた。

#### 4.1 実験方法

実験は転炉で溶製した 4 溶解についておこなつた。Table 6 にそれらの分析値および添加合金を示した。

DH 脱ガス設備で脱炭を終わつたのち、Al の添加、および Ti の添加をしてから 1~2 min ごとに取鍋内の溶鋼から試料を採取した。

試料は溶鋼面より約 50 cm 下にポンプを挿入してとり、これを Fig. 8 に示したように切り出して [O] および酸化物の分析試料とした。[O] は真空溶融法、酸化物は化学分析によつた。

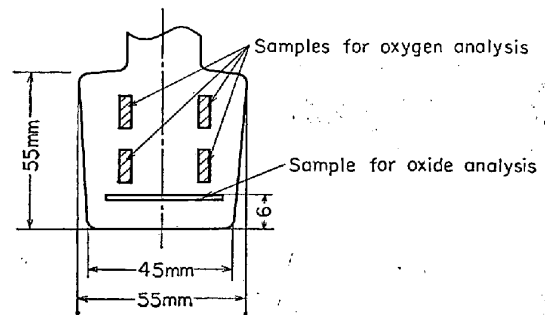


Fig. 8. Section of bomb sample for oxygen and oxide analysis.

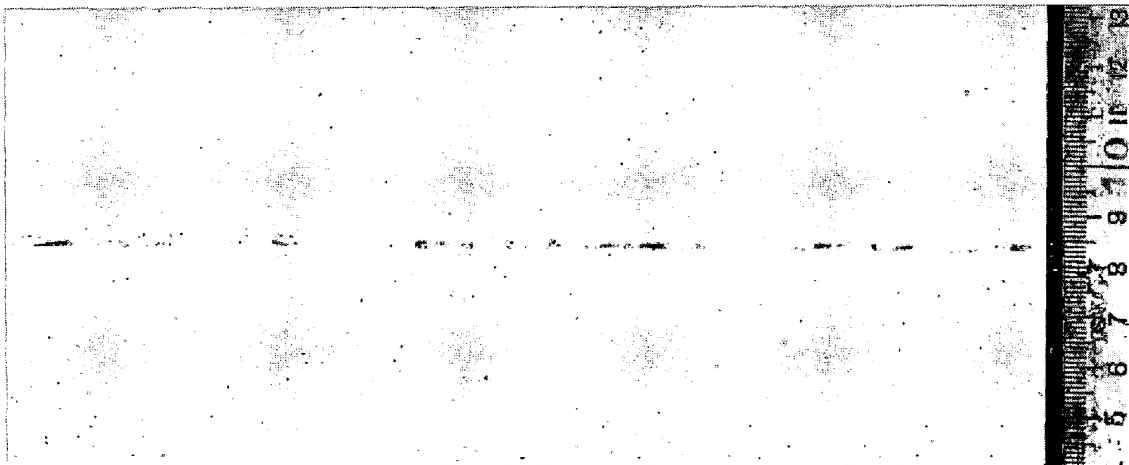


Photo. 1. Typical defect on Ti-stabilized extra low carbon steel sheet (thickness of sheet=0.8 mm).

Table 6. Analysis and additives of test heats.

Test No	Ladle analysis (%)							Slab analysis (%)			Temp. of after degassing (°C)	Additives before Ti addition (%)		Ti addition (%)
	before degassing		after degassing					Sol. Al	Sol. Ti	Insol. Ti		Fe-Mn	Al	
	C	Mn	C	Si	Mn	P	S							
I	0.02	0.05	0.005	0.01	0.12	0.015	0.012	0.012	0.054	0.039	—	0.18	0.150	0.163
II	0.03	0.10	0.005	0.01	0.13	0.012	0.010	0.026	0.084	0.043	1 557	0.05	0.142	0.155
III	0.03	0.13	0.005	0.01	0.10	0.012	0.012	0.024	0.057	0.038	1 595	0.12	0.187	0.129
IV	0.02	0.12	0.004	0.01	0.12	0.014	0.011	0.042	0.068	0.040	1 569	0	0.180	0.125

Sol. Ti : Ti and TiO, Insol. Ti : Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiN, TiC.

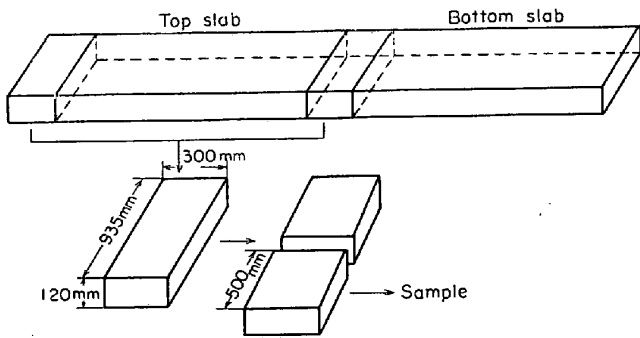


Fig. 9. Sampling method of sand mark test.

また鋼塊内の酸化介在物の分布は分塊圧延後のスラブについて調査した。

Fig. 9 に示したようにスラブから試料をとり、スラブを表面から 1 mm ごとに段削りして、削面の地疵を目視検査した。

4.2 実験結果および考察

Fig. 10 に 4 溶解の Al および Ti 添加後の酸素含有量の変化を示した。

Al 添加後短時間で酸素は減少するが、その後の減少はわずかである。Ti 添加によつて酸素量はさらに減少するが経時的な変化は明らかには認められなかつた。

Fig. 10 には酸化介在物の組成比率も示した (4 溶解の平均値)。

Ti 添加前は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が酸化物の主体をなしているが、Ti 添加によつて TiO<sub>2</sub> が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とほぼ同一の比率を占めるようになる。

このような実験から Al および Ti を添加したのち攪拌を長時間おこなつても、酸化物減少の効果があまり期待できないことがわかつた。

鋼塊内の介在物分布をスラブについて調査した結果を Fig. 11 に示した。

疵はスラブの表面から 6 mm 以内の深さに集中しており、大型の介在物が鋼塊の肌近くに偏在していることがわかる。

Photo. 2 にスラブ表面に近い地疵個所の介在物の顕微

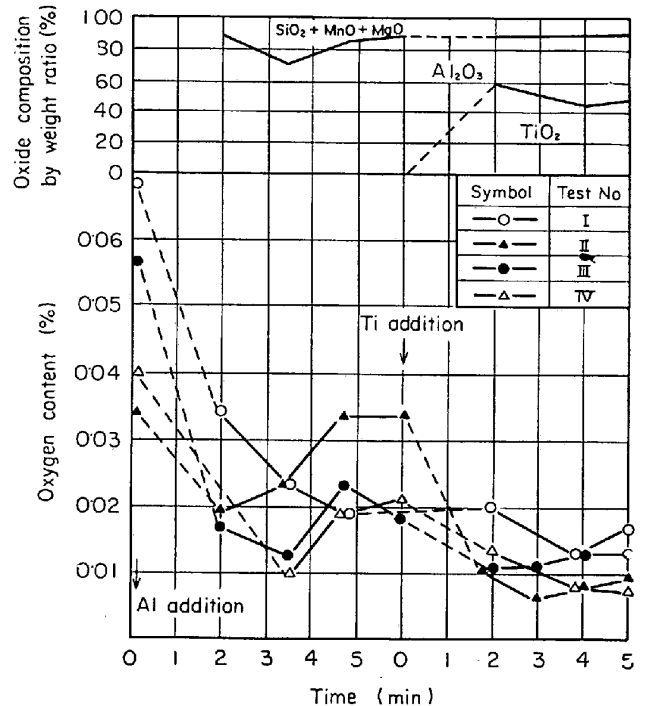


Fig. 10. Variation of oxygen contents and oxide composition during mixing. (after Al and Ti addition)

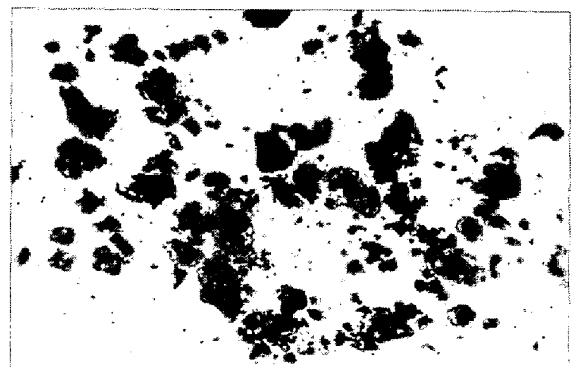


Photo. 2. Oxide inclusions in slab sample. (inclusions ; FeO·TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

鏡写真を示したが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および TiO<sub>2</sub> が主体をなしている。

鋼片の肌近くに鋼板の表面疵の原因と考えられる酸化



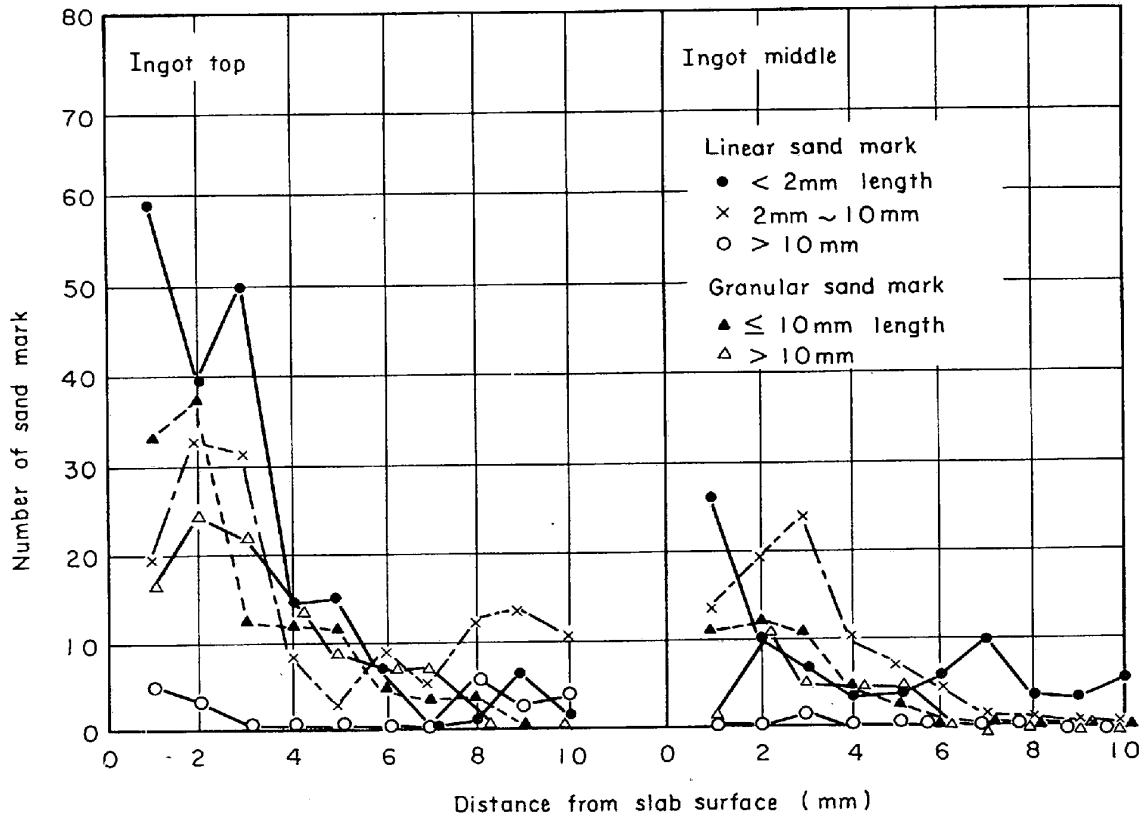


Fig. 11. Distribution of linear and granular sand marks in near surface of slabs.

介在物が集中して偏在することがわかったので、鋼片の熱間溶削によつて鋼片を均質化することによつて表面性状のよい成品の製造が可能となつた。

### 5. 造塊時の加炭防止

上述したような条件で Ti を添加した極低炭素鋼の鋼塊を製造し、熱間圧延および冷間圧延をおこなつて薄板成品とした。しかし炭素含有量に取鍋分析値と薄板とで差が認められ、薄板で高い値をとり、その分散も少なくなかつた。

0.8 mm の厚さとした薄板の平均塑性歪比  $\bar{\epsilon}$  と sol. Ti/C との関係を Fig. 12 に示したが、sol. Ti/C が 5 以上となると高い  $\bar{\epsilon}$  値が安定して得られるが、それが 4 以下となると  $\bar{\epsilon}$  値が sol. Ti/C の減少につれて急激に減少することがわかつた。

したがつて sol. Ti を十分高い値とすれば C の変動によつて薄板成品の品質の低下を防ぐことができるのであるが、必要以上 Ti を添加しても  $\bar{\epsilon}$  値の一層の向上は望めないので、高価な Ti の添加量は最小限に止めることが望ましい。

そこで造塊以降の工程で炭素含有量の増加をもたらす原因を調査してみた。その結果、造塊において鑄鉄製の

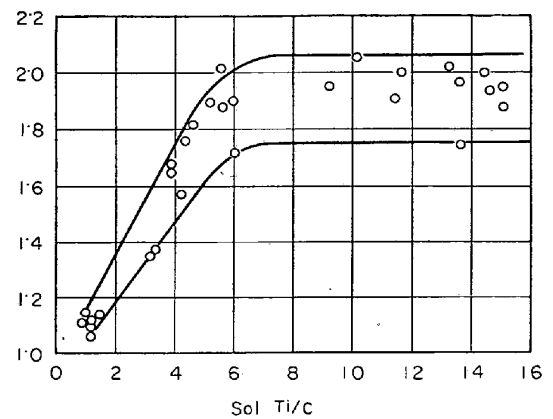


Fig. 12. Relation between  $\bar{\epsilon}$  and sol Ti/C in the case of thickness of sheet is 0.8 mm.

定盤および炭素質の鑄型塗料から炭素が鑄型内の溶鋼に加わるのが原因ではないかと考えた。

この点を明らかにするためつぎの実験をおこなつた。

#### 5.1 実験方法

脱ガスを終了した Ti 添加極低炭素鋼を扁平 12 t 鋼塊に注入し、分塊圧延して 110 mm の厚さのスラブとしたのち、鋼塊の頭部、中央部、底部に相当する位置のスラブ幅中央と両端から試料を採取して炭素含有量を分析した。

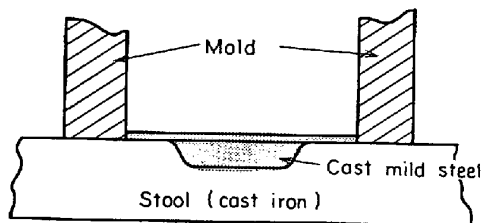


Fig. 13. Sectional view of steel cast stool.

Table 7. Influence of mold coat and cast iron stool on carbon pickup of Ti stabilized extra low carbon steel.

Stool	Mold coat		Ladle analysis C (%)	Slab analysis C (%)		
				Top	Middle	Bottom
Cast iron	Mold coat A	Used	0.006	0.010	0.009	0.009
		Not used		0.007	0.007	0.008
Steel cast	Mold coat B		0.006	0.006	0.007	0.006

Mold coat A : Casmol (Made from petroleum).

Mold coat B : Dinol H (Mainly contained ammonium phosphate).

実験は鑄型塗料として従来から使用してきた石油系の塗料, カスモールと炭素質を含まない磷酸アンモニウム系の塗料を鑄型内面に塗付したのち, 溶鋼を注入した場合の比較, および従来の鑄鉄定盤を使用した場合と, Fig. 13 に示したように, 定盤中央の凹部に低炭素鋼を鑄込んで鑄鉄定盤の溶損による極低炭素鋼の炭素量の増加の防止を計つた場合との比較をおこなつた。

## 5.2 実験結果

Table 7 に実験結果を示した。

従来の造塊方法では炭素量が取鍋分析値より 0.003% ~ 0.004% 増加しており, 鑄型塗料からの炭素の吸収が大きいこと, および低炭素鋼を鑄込んだ定盤の使用も炭素量の増加防止に効果があることがわかつた。

このような結果にもとづいて炭素質の鑄型塗料の使用をやめ, 鑄鉄製定盤の溶損を防ぐことで炭素量の増加を防止し, 材質的にも安定した極低炭素鋼の製造が可能と

なつた。

## 6. 結 言

深絞り性のとくにすぐれた Ti 添加極低炭素鋼を DH 真空脱ガス処理による脱炭と脱酸をおこなつたのち, 真空容器内に Ti を添加することによって製造することを試み, つぎの点を明らかにした。

(1) 取鍋スラッグからの鋼中への酸素の供給を少なくし, きわめて低い炭素量の鋼を得るためには真空容器の形状は浅い鋼浴で広い底面積を有することが必要で, これにより, 極低炭素領域の脱炭速度を高めることができる。

(2) Ti 添加を歩留りよく安定しておこなうために, Ti の添加前に Al による強度な脱酸が必要である。

(3) DH 処理による溶鋼の攪拌が Al および Ti の酸化物の取鍋内での浮上をたすけると考えられるが長時間の攪拌は有効でない。

(4) Ti および Al の酸化介在物は鋼塊の肌近くに多く分布するので分塊圧延後のスラブの熱間溶剤が介在物除去に有効である。

(5) 炭素質の鑄型塗料および鑄鉄製の定盤の直接使用は鋼塊の炭素含有量の増加をもたらす。

## 文 献

- 1) 清水, 松田, 定村, 高橋, 河原田: 特許公報, 昭 44-18066
- 2) G. F. COMSTOCK: Proc. ASTM, 43 (1943), p. 521
- 3) G. F. COMSTOCK, WAINER: Iron Age, 155 (1945) 7, p. 60
- 4) F. HARDERS: JISI, 196 (1958) 11, p. 310
- 5) 渡辺: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1423
- 6) 松田, 田中: 鉄と鋼, 55 (1969) 6, S325
- 7) P. ROCQUET, J. C. ROSSI, and J. A. GIRONN: J. Metals, (1967) 8, p. 57
- 8) 千野, 中村, 常富, 瀬川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 959
- 9) 千野, 和田: 製鉄研究, 251 (1965), p. 5817