

## (討 6) Ca-Si-Al基複合脱酸合金で処理したALキルド厚板用鋼中の介在物の挙動

川崎製鉄 技術研究所 ○垣生泰弘 理博 江見俊彦  
北岡英就 工博 三本木貢治  
千葉製鉄所 飯田義治

## 1. 緒言.

複合脱酸は、平衡論的にも速度論的にも単独脱酸より効果的であることがしばしば報告されてはいるが、<sup>(1,2)</sup>その多くは実験室的研究であり、大量の溶鋼を工業規模で処理する際に、果してどの程度の効果があるかは、Al脱酸の場合必ずしも十分に検討されてはいなかった。特に、取鍋脱酸後の非金属介在物の分離と、主としてキリングのみに頼っていた時代と異なり、清浄化に有効なRH、DH、ASEA-SKF法などの溶鋼攪拌処理が広く採用されて来た現在では、複合脱酸がなおかつ有効なのかを再評価する必要が感じられる。そこで、非金属介在物が品質上問題になり易いALキルド厚板用鋼を対象とし、LDの溶鋼と、AlならびにAlを含有する複合脱酸合金として代表的なCa系合金4種で脱酸後、RHで処理した溶鋼について、特に品質に悪影響をおよぼす直径200 $\mu$ 以上の巨大介在物と大型アルミナクラスターの変化を重視し、同時に、全酸素含有量(O)の主体となす小径非金属介在物の量、粒度、組成、形態の変化などとも注意して調査し、複合脱酸の効果の評価を試みた。

## 2. 方法.

Oを約600 $\pm$ 100ppmに揃えた約100tの溶鋼の出鋼時に、(FeMn+SiMn)、粒状Al(1.4kg/t) またはこれと同じAl添加量となる量のTable 1.に組成を示した塊状脱酸合金(20 $\sim$ 50mm中)を、この順に全量取鍋中に添加した。RH中の合金添加は原則として行なわなかった。10 $\sim$ 20min後RH処理を始め、約40t/minの環流量で平均20min溶鋼を攪拌し、さらに約20min後に注入速度約500mm/minで23t扁平鋳型に大気中下注ぎした。溶鋼温度推移の平均値は、出鋼1700、RH処理前1625、処理後1585 $^{\circ}$ Cであり、注入時溶鋼の平均組成は、C0.15、Si0.35、Mn1.25、S0.008、Alsol0.035%であった。繰返しは各脱酸剤とも2 $\sim$ 3ヒートである。各ヒートからのサンプルは、溶鋼からは出鋼前から鋳型までの所定の時期に、大小2種のポンプで汲上げ、Oなどの成分分析、光学顕微鏡による介在物観察(400倍、被検面積1 $\sim$ 1.5cm<sup>2</sup>)、スライム法による大型介在物抽出(溶解量約3.5kg)、それら介在物の化学法ならびにEPMA法による成分分析などに供した。さらに鋼塊を250mm厚のスラブに圧延し、鋼塊高さ約35%相当位置で長さ400mm $\times$ 全巾(約2000mm)を採取し、表面から3、5、10、15mm深さの4段削り(各段とも長さ100mm $\times$ 全巾)を行ない、肉眼により、長さ0.5mm以上の地疵およびアルミナ試薬(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:4:16)で検出されるアルミナクラスターを測定した。なお脱酸剤添加直後の溶鋼サンプルは採取できないので、別に添加直後の介在物形態変化を知るため、Ar雰囲気下の低周波誘導炉の20kgMgOルツボ中で、現場実験と同条件に保たれた溶鋼上に前記脱酸剤を添加し、添加直後から30secおきに12mm中石英管で汲上げ、急冷した試料断面と同様の手法で調査した。

## 3. 結果と考察.

## 3-1 酸素含有量と小径介在物.

脱酸剤別のOの挙動の違いは、Fig.1に示すように少なく、いずれもRH前は約70 $\pm$ 20ppm、処理中は初期10 $\sim$ 15minまで $O = O_0 \exp(-K \cdot t)$ に従って減少し、浮上分離係数Kは、Table 2.のように0.10 $\pm$ 0.03 min<sup>-1</sup>である。以後Oはほとんど変化せず、RH終了時約20 $\pm$ 4ppmとなり、注入時に平均2ppm

Table 1. Chemical composition of deoxidizers (%)

	Al	Ca	Ba	Si	Mn	Fe
Al	99.9	—	—	—	—	—
Ca-Si-Al	22.3	18.3	—	43.1	—	14.8
Ca-Si-Al	19.6	26.9	—	45.7	—	3.7
Ca-Si-Ba-Al	19.9	13.0	10.1	—	—	11.6
Ca-Si-Mn-Al	14.8	18.1	—	40.5	15.1	10.3

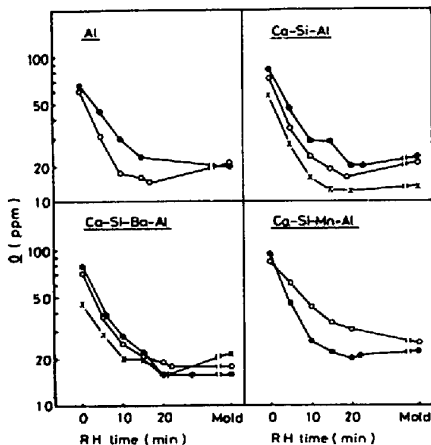


Fig. 1 Change of total oxygen content of molten steel during processing.

Table 2 Separation rate constant.

Deoxidizer	Al		Ca-Si-Al		Ca-Si-Ba-Al		Ca-Si-Mn-Al	
	K (min <sup>-1</sup> )	0.08	0.11	0.12	0.08	0.11	0.07	0.13
		0.12	0.12	0.12	0.10			

増える。一方、光学顕微鏡により観察される介在物は、代表例を Photo 1 に示すように、Al 単独脱酸の場合は約 10 μ 以下の小径の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒からなる比較的少数のクラスター、および全数の主体を占める約 20 μ 以下の単独の不定形 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の 2 種類である。これに対し、Ca 系合金による複合脱酸の場合は、クラスターと単独不定形粒子のほかに、少数のやや大きい球状介在物が存在し、それらの組成は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外に、クラスターには約 10%、不定形には約 30%、の CaO が含まれ、とくに球状介在物は、約 50% の CaO を含む低融点（約 1400℃）組成を示し、脱酸剤の Ca の影響が認められる。つぎに小径介在物の主体である不定形ならびに球状介在物の挙動は、その面積率を Fig 2. に示すように、RH 前では Ca-Si-Mn-Al が平均 0.24% と高い他は、いずれも 0.01~0.02% で、脱酸剤による差は少ない。これらは RH 処理により減少し、処理終了時、Ca-Si-Al が約 0.001% と低い以外はすべて 0.003~0.005% で、脱酸剤による差は少なく、この傾向は鋳型内でも同様である。

3-2. アルミナ・クラスター

光顕観察で求めたクラスターの面積率は、Fig 2. のように、RH 前では Ca-Si-Ba-Al, Ca-Si-Mn-Al がやや低値を示す。しかし 10 min 処理するとすべて 0.0024~0.0050% に下り、脱酸剤による差は消え、この傾向は RH 処理後および鋳型内でも同様である。クラスター寸法は、Fig 3. のように Al を用いた場合には RH 前溶鋼中に複合脱酸によって現れない長径 100 μ 以上のものが生じ、またそれ以下の小径クラスターの出現頻度も高いが、RH 処理後ではどの場合にも 65 μ 以上のクラスターは皆無くなり、さらにそれ以下のものの数も激減し、

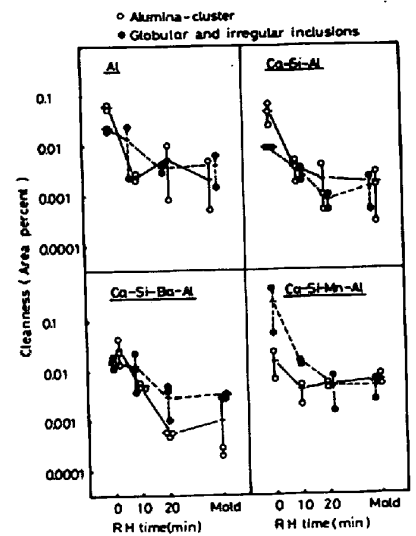
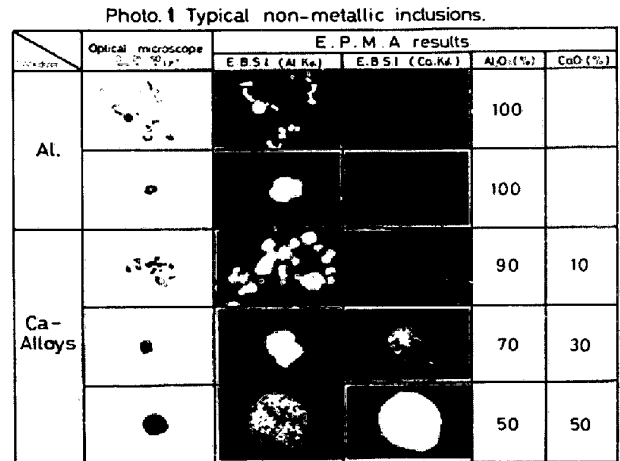


Fig. 2 Change of cleanliness of molten steel.

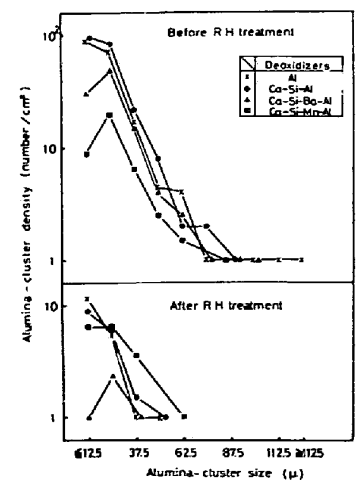


Fig. 3 Size distribution of alumina-clusters.

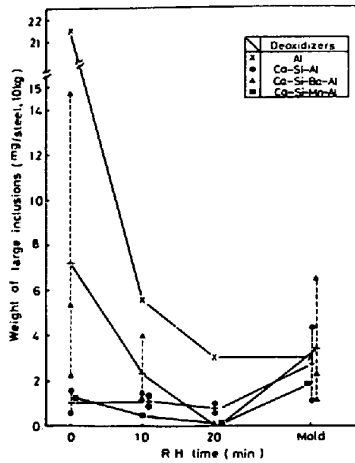


Fig. 4 Variation of large inclusions (≥200μ dia.) during processing of molten steel.

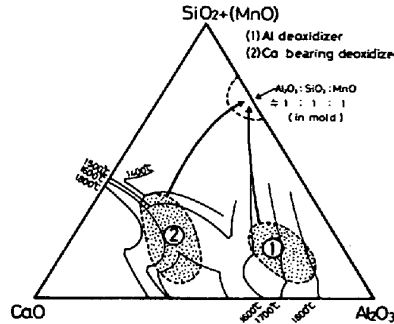


Fig. 5 Chemical composition of large inclusions in molten steel before RH treatment.

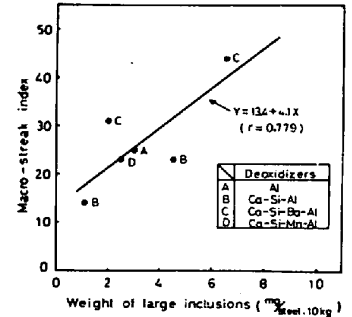


Fig. 6 Relation between macro-streak index for ingot and large inclusions (≥200μ dia.) in molten steel.

脱酸剤による差はなくなる。

### 3-3 大型介在物

Fig. 4に示すスライム法で抽出した直径200μ以上の大型介在物の量は、バラツキは多いが、明らかに複合脱酸の方がAl脱酸の場合より少ない。この差は、RH処理前には顕著であるが、処理により減少し、さらに銹型内では、不可避的に入る外来介在物の影響により、ほとんどみられなくなる。RH処理前の大型介在物組成は、Fig. 5状態図において、Al脱酸では比較的高融点の領域1、複合脱酸ではCaOと多く含むため融点がほぼ製鋼温度以下である領域2、にある。RH処理後から銹型内にかけては、大型介在物組成は、領域1、2から、含Mnアルミキルド鋼の注流酸化と耐火物溶損で生ずる介在物の典型的組成であるスペサタイト近傍の組成(MnO:SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1:1)に向って、Fig. 5矢印のように変化する。

### 3-4 鋼塊表面層の介在物

銹型内に流入した溶鋼中に含まれる介在物は急冷凝固する鋼塊表面層にそのまま捕捉され易く、実際に表面層の地疵指数と銹型内溶鋼中の200μ以上の大型介在物の間には、Fig. 6のような相関がある。

鋼塊をスラブに圧延した程度の加工度では、Fig. 7のように、Al脱酸と複合脱酸の間に地疵への影響の差は認められず、前項の結果からも、銹型内溶鋼中の大型介在物の主体は、造塊時に入る外来性のものと考えられる。同様に、アルミナエッチで検出した鋼塊表面層のクラスターの数は、複合脱酸に比べてAl脱酸の方がやや多いが、地疵にくらべると著しく少なく、製品欠陥への寄与は小さいと考えられる。

### 3-5 脱酸初期の介在物

Fig. 8に、20Kg低周波誘導炉で得た、脱酸剤添加直後の全介在物中に占める球状介在物の面積率の比を示した。従来多くの実験室的研究で報告されているように、Ca系複合脱酸では、添加1min後に90%以上の介在物が球状に呈し、これはEPMAによれば、ほぼ

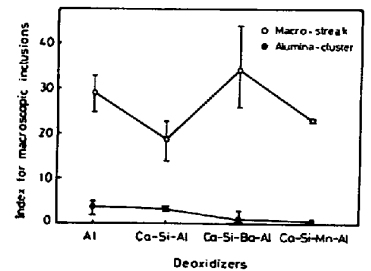


Fig. 7 Effect of deoxidizers on the surface layer cleanliness of ingots.

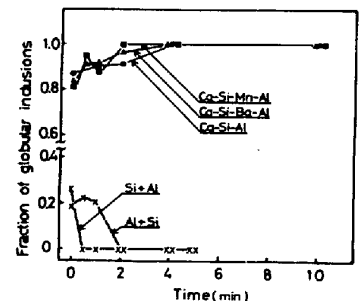


Fig. 8 Change in the morphology of oxide inclusions in the early period of deoxidation in a 20Kg-Induction furnace.

$\text{CaO}$  50% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50% の低融点共晶に近い組成であったが、Al脱酸では、添加 1 min 後に 90% 以上が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、すなわちアルミナ・クラスターとなった。

取鍋に脱酸剤を投入した直後から RH 処理前までの介在物の挙動の詳細は明らかではないが、Ca系複合脱酸は Al 脱酸に比べて、RH 前では、小径介在物の量には差がなくても (Fig. 2)、クラスター寸法と大型介在物量が減少していることは明らかであり (Figs. 3, 4)、これは脱酸剤投入直後に介在物が  $\text{CaO}$  に富む低融点の液滴となり (Figs. 5, 8)、クラスターよりも大型介在物と取り易く、これは液相なので衝突時の凝集性が良く巨大化して浮上分離が促された、と考えると無理がないようである。ただしこの差は溶鋼攪拌による著しい介在物分離効果により隠蔽されてしまい、処理終了時には、脱酸剤の影響はあまり残らない。RH 処理後の溶鋼は、Al 単独脱酸、Ca系複合脱酸いずれの場合にも清浄で、クラスター、大型介在物ともに少なく、巨大介在物の主体をなす後者でも、約  $3 \text{ mg/steel } 10 \text{ kg}$  以下にすぎない (Figs. 3, 4)。地疵が特に問題になる鋼種 (指数 50 以下) では上限を約  $8 \text{ mg/steel } 10 \text{ kg}$  におさえる必要があるが (Fig. 6)、そのためには注入前の溶鋼よりも、むしろ注入時の注流酸化と耐火物溶損から来る大型介在物を防ぐ方が重要である。そこでこの両者の比率を推定するため、 $\text{N}$  吸収量から算出される見かけのガス・メタル接触面積を使用して造塊時の空気酸化による  $\text{O}$  吸収量を計算すると<sup>4)</sup>、約 23 ppm を得た。

また注入流の雰囲気中の  $\text{O}_2$  を 1% 以下に保った場合と大気注入した場合の  $\text{Al}_{\text{sol}}$  減少量の差は 0.0025% であり、これを空気酸化により消費されたものと考え、22.5 ppm  $\text{O}$  に相当し、先の計算値と一致する<sup>5)</sup>。一方、 $\text{Al}_{\text{sol}}$  の全減少量は大気注入の場合、約 0.008% であり、これが造塊時の全酸化量を示すとすれば、全酸化量に対する空気酸化の割合は約 30% となり、残りの 70% が造塊用耐火物などとの反応により消費されたといえる。

なお Ca 系合金添加の場合、 $\text{O}$  は約 0.011% から 0.008% まで平均 0.003% 減少し、F. C. Hackett<sup>6)</sup> と同程度の効果が得られた。

#### 4. 結言

加工度が大きく、したがって介在物と地疵との変形能の違いが問題となるような鋼種においては、酸素含有量の主体をなす均一に分散した小径介在物の形態調整は必要であり、複合脱酸の評価は別の見地からされねばならない。一方、大型の介在物やクラスターが問題となる Al キルド厚鋼板用溶鋼を工業規模で溶鋼攪拌を行わずに処理する際には、複合脱酸は、200  $\mu$  以上の大型介在物ならびにアルミナ・クラスターを減少させるに有効であるが、RH、DH、ASEA-SKF などの攪拌処理を伴う場合には、 $\text{Si}$ 、 $\text{Mn}$  添加後の Al 単独脱酸によっても十分清浄な溶鋼を得ることができるので、とくに複合脱酸合金を使う必要はないと思われる。

#### 5. 参考文献

1. D. C. Hilby and V. T. Popp : Proc. Electric Furnace Conf., 17 (1969), p52.
2. 小林, 大森, 三本木 : 鉄と鋼, 56 (1970), p998.
3. 宮下, 西川 : 鉄と鋼, 57 (1971), p109.
4. T. Eric, W. M. Boorstein and R. D. Pehlke: Met. Trans., in press.
5. 垣生, 江見 : 未発表
6. F. C. Hackett and J. McIver : Proc. Electric Furnace Conf., 19 (1971) p117.

以上。