

よつて製造することは、脱酸による Al_2O_3 が溶鋼中に懸濁し、凝固の際に捕捉されて冷間圧延された場合に鋼板の表面に線状の疵を発生させやすいという欠点を持っている。

つぎに、溶鋼の酸素量を任意に止めて、CO ガスの発生を適当にして鋳造する技術はセミキルド鋼方式と称して、その作業のコントロールは従来の造塊技術でも高度の熟練を要するものであり、数多くの研究が行なわれているが、あくまでも普通造塊法によるものであつて、従来の研究結果をそのまま連続鋳造法に適用することはできない。溶鋼静圧が連続鋳造法の場合に大きい点だけ考えても、連続鋳造法に最も適した脱酸法が当然あるはずであり、CO ガスの発生を抑圧しつつ、なおかつ、生成する脱酸生成物をできる限り浮上させ、万一、鋼板内に残存した場合には、表面欠陥、内部欠陥の原因とならないような組成、形態、粒度分布にコントロールすることが必要であり、筆者らは、これらの点に着目して、連続鋳造法による冷延用鋼板の製造に関する研究を行なつたものである。

2. 溶鋼の脱酸方法の選定

連続鋳造法による冷延鋼板用鋳片の製造にあつては、まずその脱酸の基本系を確立しなければならない。本研究は、冷延鋼板用鋳片の製造を目標としているので脱酸剤の選定にあつては、冷延鋼板の材質ならびに、表面品質におよぼす影響を考慮して、これを選定しなければならない。したがつて鋼板の基本成分系としては、普通炭素鋼であること、すなわち、C-Mn 系を基本とし、これに少量の Si, Al その他の脱酸剤を複合して使用するものを採用することとした。

脱酸剤添加後の鋼中全酸素量の減少速度は脱酸剤の種類によつて大きな差異を生ずることは、すでに E. PLÖCKINGER¹⁴⁾¹⁵⁾ によつて指摘されているのをはじめ、多くの研究者^{16)~19)} によつて、明らかにされているところである。

従来、Mn や Si, Al などによる脱酸現象については、多くの研究報告があり、これらは、介在物の量ならびに大きさの面から製鋼条件との対応を調べているが、それらの研究は主として、Si, Mn もしくは Al 含有量の多い場合のものが多く、必ずしも冷延鋼板用スラブの対象となるような低炭素で、かつ、Si, Al 含有量の少ない場合の脱酸現象が明確にされているとはいいがたい。そこで、まず次のような基本的な問題を検討することとした。

- (1) Al-Si-Mn による複合脱酸の挙動
- (2) 複合脱酸剤による脱酸の挙動

(a) Ca-Si-Ba 複合脱酸剤による脱酸の挙動

(b) Al-Si-Ca-Ba 複合脱酸剤による脱酸の挙動

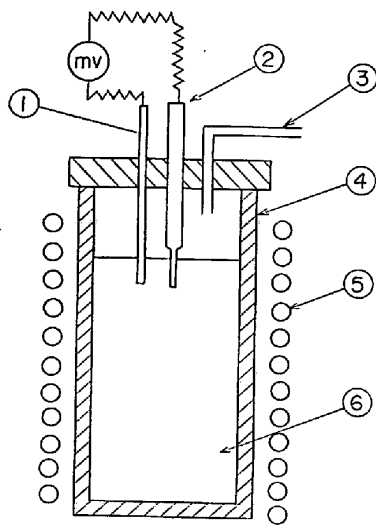
これらの予備試験においては、ルツボ材質の影響も大きく、CaO, CaO-CaF₂ ルツボを使用した場合¹⁷⁾²⁰⁾ や Al_2O_3 や MgO ルツボを使用した場合^{21)~24)} の挙動を笹井ら²⁵⁾ はルツボとの反応によつて説明づけている。また、高周波溶解炉による小容量の溶鋼の場合には、高周波炉特有の溶鋼の運動が存在し²⁶⁾、静止溶鋼の場合よりも脱酸生成物の浮上分離速度が速いことが考えられる。このように問題は極めて複雑であるが、実証的に、脱酸剤の選定を行なつた。

2.1 実験方法

100 KVA 高周波溶解炉を用いて、Table 1 に示す条件下において実験を行なつた。実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。使用したルツボは市販の MgO ルツボ、溶解原料は極軟リムド鋼とし、炉内にはアルゴンを吹込み大気と遮断した。溶鋼中の C, Mn 量はその目的に従つて予備調整し、鋼浴が $1600 \pm 5^\circ C$ に安定した時点で試験すべき脱酸剤を金網に包んで鉄棒にくくりつけ、鋼浴中に突込み素速く攪拌した。脱酸剤添加時を起点として、所定時間以内径 24 mmφ の鉄製杓で炉内溶鋼を汲み取り、ただちに水冷して調査用試料とした。他方、12 mmφ のシリカチューブにて溶鋼を吸上げ、ただちに水冷して中性子放射化分析法による酸素分析に供した。これらの試料採取と平行して、酸素濃淡電池を用いて脱酸剤添加前後の溶解酸素量を求めた。炉内から汲み取つた試料については、化学分析および光学顕微鏡による脱酸生成物の経時挙動を観察した。

Table 1. Conditions of the tests.

Furnace	High frequency induction furnace by mercury gap system. (power of 100KVA) (frequency of 10~20KHz) Magnesia crucible (inner dia. 170 mm, depth 370mm)
Mother material	Low carbon rimmed steel 40 kg
Atmosphere of furnace	Argon
Temp. of liq. metal	1590-1610°C
Sampling	Sampled from furnace at every certain minutes by steel spoon of 24 mm inner dia. and sampled by silica tube of 12 mm inner dia.
Measurement of dissolved oxygen	With ZrO ₂ -CaO oxygen cell



1. molybdenum rod for cathode of oxygen cell.
2. oxygen cell
3. inlet tube of argon
4. magnesia crucible
5. coil of high frequency induction furnace
6. liquid metal

Fig. 1. Apparatus for deoxidation test.

Table 2. Compositions of test metal before deoxidation and additional amounts of deoxidizers.

No	Composition*		Additional amount of		
	C (%)	O (ppm)**	Si (%)	Mn (%)	Al (%)
1	0.034	710	0.06	0.40	0.10
2	0.044	690	"	"	0.07
3	0.048	610	"	"	0.13
4	0.039	630	0.04	"	0.10
5	0.030	780	"	"	0.07
6	0.041	610	"	"	0.13
7	0.030	790	0.10	"	0.10
8	0.040	780	"	"	0.07
9	0.035	760	"	"	0.13
10	0.041	630	"	"	0.15
11	0.048	530	"	"	0.13

* Si (%) = tr. Mn (%) = 0.10 ~ 0.20
P (%) < 0.025 S (%) < 0.025

** Dissolved oxygen

2.2 実験結果

2.2.1 Al-Si-Mn による複合脱酸の挙動

Al-Si-Mn 複合脱酸における脱酸現象に関する研究は、Kochら²⁷⁾ および佐野ら²⁸⁾ により脱酸成分と脱酸生成物の組成との関係で論じられており、これに関する熱力学的な考察は坂尾ら²⁹⁾ によつて詳細に論じられている。

しかしながら、これらはいずれも、Al や Si の添加量が多い場合に焦点が合わされており、本研究の目的とする低-C でかつ低-Si、低-Al 領域に対する脱酸現象について、十分に知見を与えるものとは言いがたい。こ

のような理由から、以下の実験を行なった。

溶解原料として極軟リムド鋼を用いた。溶落時の成分は Table 2 のようである。

(1) 脱酸生成物の挙動

Fig. 2~4 に脱酸剤添加後の脱酸生成物の組成の経時挙動を示す。Fig. 2 は Al 添加量が 0.07% の場合であり、Fig. 3 Fig. 4 はこれが 0.10%, 0.13% および 0.15% の場合である。Al 添加量が 0.07% 程度では脱酸剤添加後において、corundum の存在が見られないが、0.10% 以上を添加した場合 (Fig. 3, 4) には、まず corundum の生成がみられる。しかし Fig. 3 の場合も Fig. 4 の場合も、脱酸剤添加後 2~5 min において、介在物の化学分析値中に占める Al_2O_3 の比率は 40% 以下に減少することから、 Al_2O_3 は比較的短時間のうちに、分離し³⁰⁾、Mn-silicate のみが残存する。これは光学顕微鏡による観察によつても明らかである。すなわち、脱酸後 60 sec においては Al_2O_3 の大型介在物のみ

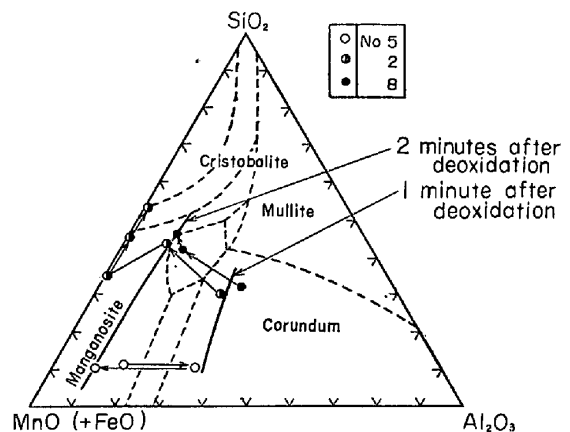


Fig. 2. Time lapse variations of compositions of deoxidation product.

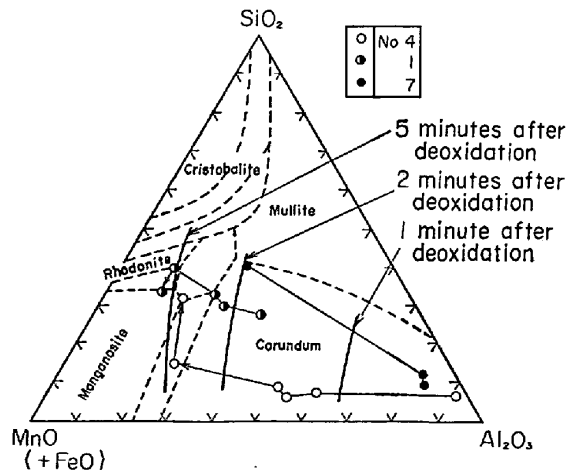


Fig. 3. Time lapse variations of compositions of deoxidation product.

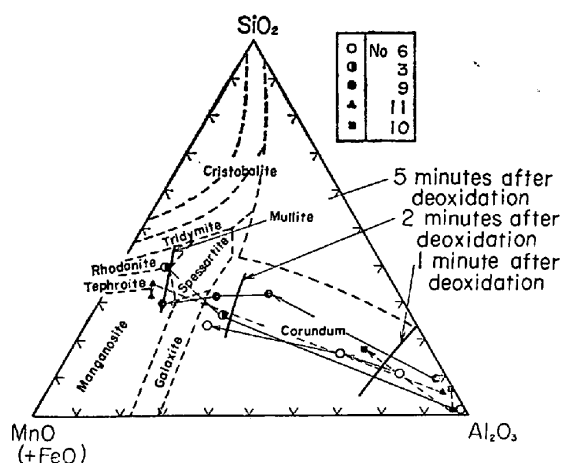


Fig. 4. Time lapse variations of compositions of deoxidation product.

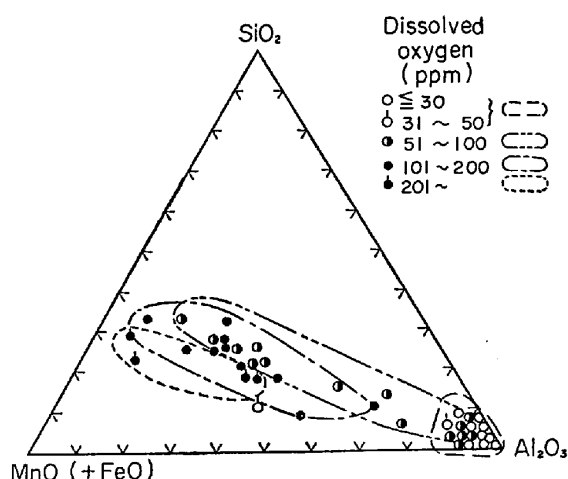


Fig. 5. Relation of compositions of deoxidation product with dissolved oxygen.

が存在しているが、180 sec においては、アルミナを含有する Mn-silicate に変化していることがわかる。なお、この実験においては 280 sec においても、なお少量の Al_2O_3 単独の小型介在物が Mn-silicate 系の小型介在物の中にまぎって存在しているが、他の実験においては、このような混合状態が観察されることは少なく、脱酸後、一定の時間を経た後に観察されるものは、 Al_2O_3 を含有する Mn-silicate 系の小型介在物であった。このように、Mn-Si-Al を混合物として添加した場合には、まず始めに Al が先行的に脱酸に寄与すると思われる。その後、Si および Mn が時間遅れをもつて脱酸に寄与するものと推定される。もちろんこの脱酸現象は 3 種の脱酸剤を混合して添加した場合の現象であり、たとえば、Si, Mn を先行脱酸して、Al を後から添加したような場合には、大幅に異なってくるもので、脱酸剤添加のわずかな時間差が脱酸生成物の性状に大きな影響をおよぼすものと予想される。

(2) 脱酸後の溶解酸素含有量と介在物の形態

脱酸生成物の組成と脱酸後の溶解酸素含有量との関係を Fig. 5 に示す。溶解酸素含有量が低くなるにつれて、介在物組成はアルミナの高い方へ移行するが、必ずしも、介在物組成は溶解酸素含有量によつて、一義的に定まるとは言いがたい。たとえば 51~100 ppm の溶解酸素含有量の場合には、 Al_2O_3 が生ずる場合や、galaxite や spessartite 系の Mn-silicate 系介在物が生ずる場合とがあり、もちろんこれらが混合して存在する場合もある。

(3) 脱酸剤添加量と生成非金属介在物量の関係

脱酸剤の添加量を変化させて生成した脱酸生成物の発生個数を調査し、2~9 μ および 10 μ 以上の介在物個数の経過時間との対応をみたところ、10 μ 以上の大型介

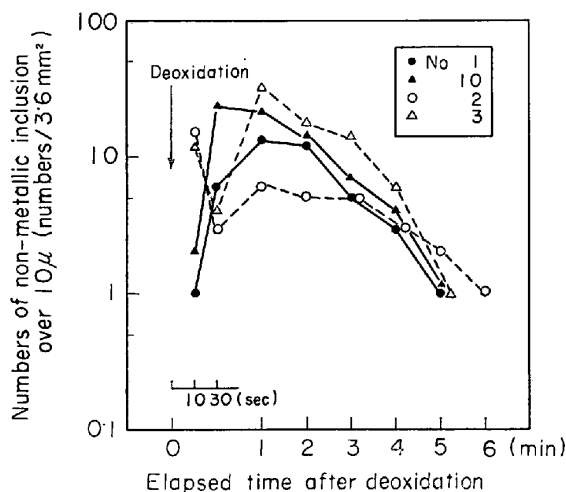


Fig. 6. Time lapse variations of numbers of non-metallic inclusion over 10 μ .

在物に関して、Fig. 6 に示すように、次の 2 つの挙動をとるものに分類できる。

(イ) 10 μ 以上の介在物個数が脱酸直後には少なく、脱酸後 2~3 min において最も多くなり、その後、再び減少するタイプ

(ロ) 10 μ 以上の介在物個数が脱酸直後にきわめて多く、脱酸後 30~60 sec において、一度きわめて少なくなるが、その後 2~3 min において、再び多くなり、その後、再び減少するタイプ

この (イ)、(ロ) の差は脱酸剤添加直後に 10 μ 以下の介在物が主としてできるか否かの差であり、これは脱酸剤投入の操作上の差によるものが多いと思われる。

次に脱酸剤添加後 1 min における脱酸生成物の個数を 2 μ 以上および 10 μ 以上に分けて、Al 添加量と Si

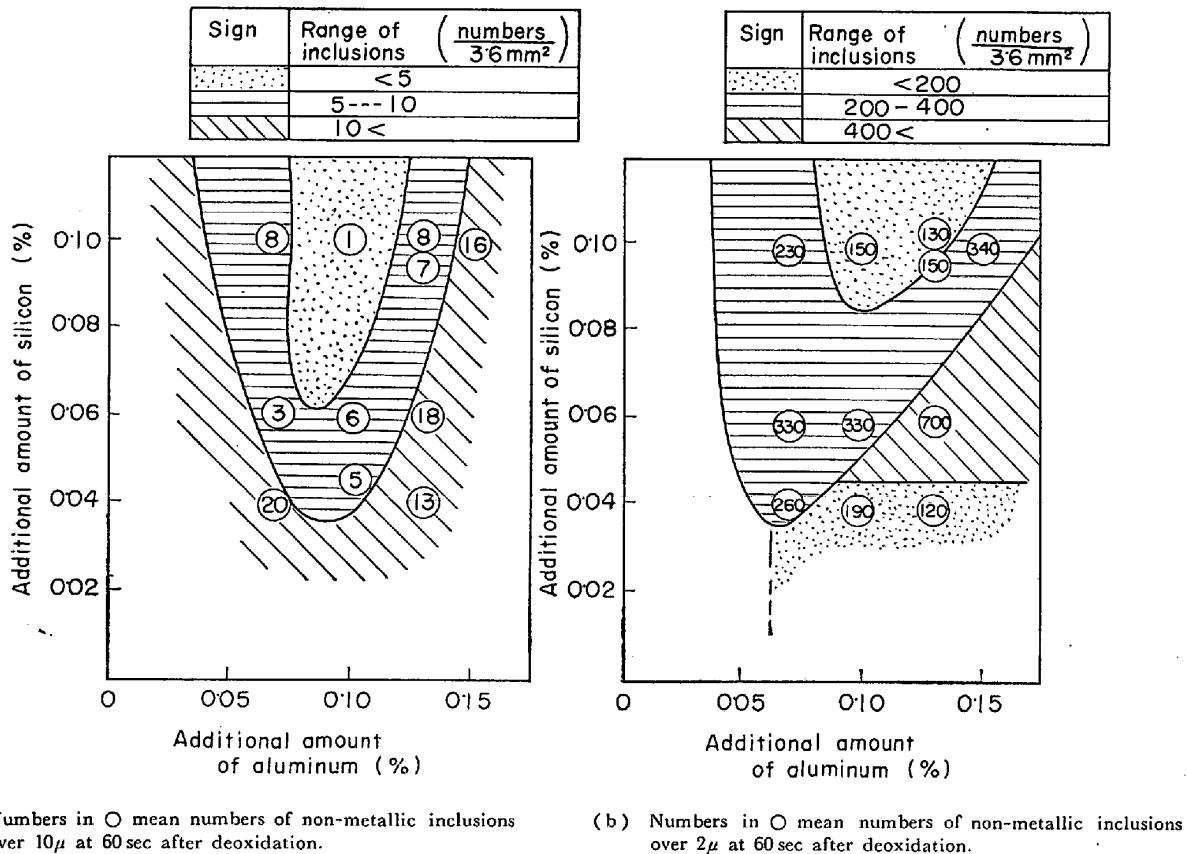


Fig. 7. Trend of amount of non-metallic inclusions according to additional amount of aluminum and silicon.

添加量とがいかなる関係をもつかを Fig. 7 に示した。これによると 10 μ 以上の介在物の場合でも、2 μ 以上の場合でも介在物個数が最も少なくなる領域があることがわかる。すなわち、Fig. 7-a によれば Si 添加量は 0.06% 以上、Al 添加量は 0.07~0.12% において、10 μ 以上の介在物個数が最も少なくなる。

Fig. 8 には Si 添加量と Al 添加量とを変化させた場合の代表的な脱酸生成物の形態を示す。この図から、Al 添加量が 0.11% 以下では、ほとんどが球状の Mn-silicate 系介在物であり、それ以上では主として Al₂O₃ が生成するが、Si 添加量が 0.08% 以上では Al₂O₃ クラスタと Mn-silicate との混在する領域があり、しかも介在物個数の最も少なくなる領域とほぼ一致する。

以上述べたように Al, Si および Mn, の共同脱酸時の脱酸生成物の挙動は、それらの添加量によつて、大幅に異なるものであり、添加量のある範囲において、介在物量が少なくなることが判明した。

2.2.2 複合脱酸剤による脱酸挙動

複合脱酸剤として、Al-Si-Ca-Ba 系複合脱酸剤および Ca-Si-Ba 系複合脱酸剤を用いて、それらの脱酸挙動を調査した。それらの組成を Table 3 に、また、それ

Table 3. Compositions of complex deoxidizers.

Deoxidizer	Compositions (%)					
	Al	Si	Ca	Ba	Fe	Others
Al-Si-Ca-Ba	19.6	38.3	10.9	9.5	15.6	6.1
Ca-Si-Ba	—	58.3	15.9	14.5	7.2	3.6

Table 4. Additional amounts of deoxidizers including complex deoxidizers.

Ch.	Deoxidizers (%)				
	Al-Si-Ca-Ba	Ca-Si-Ba	Met. Mn	Met. Si	Met. Al
1	0.30	—	0.40	—	0.07
2	—	0.20	0.40	—	0.13

らを用いた脱酸挙動調査のための脱酸剤の組合せ、および添加量を Table 4 に示す。

Fig. 9 には、これらの場合における全酸素量および溶解酸素量の経時挙動を示し、この場合の代表的な介在物を Photo. 1 に示した。Fig. 9 が示すように、全酸素量と溶解酸素量との差、すなわち、酸化物状酸素が約 7 min 後には、10~20 ppm の範囲にまで減少しており、

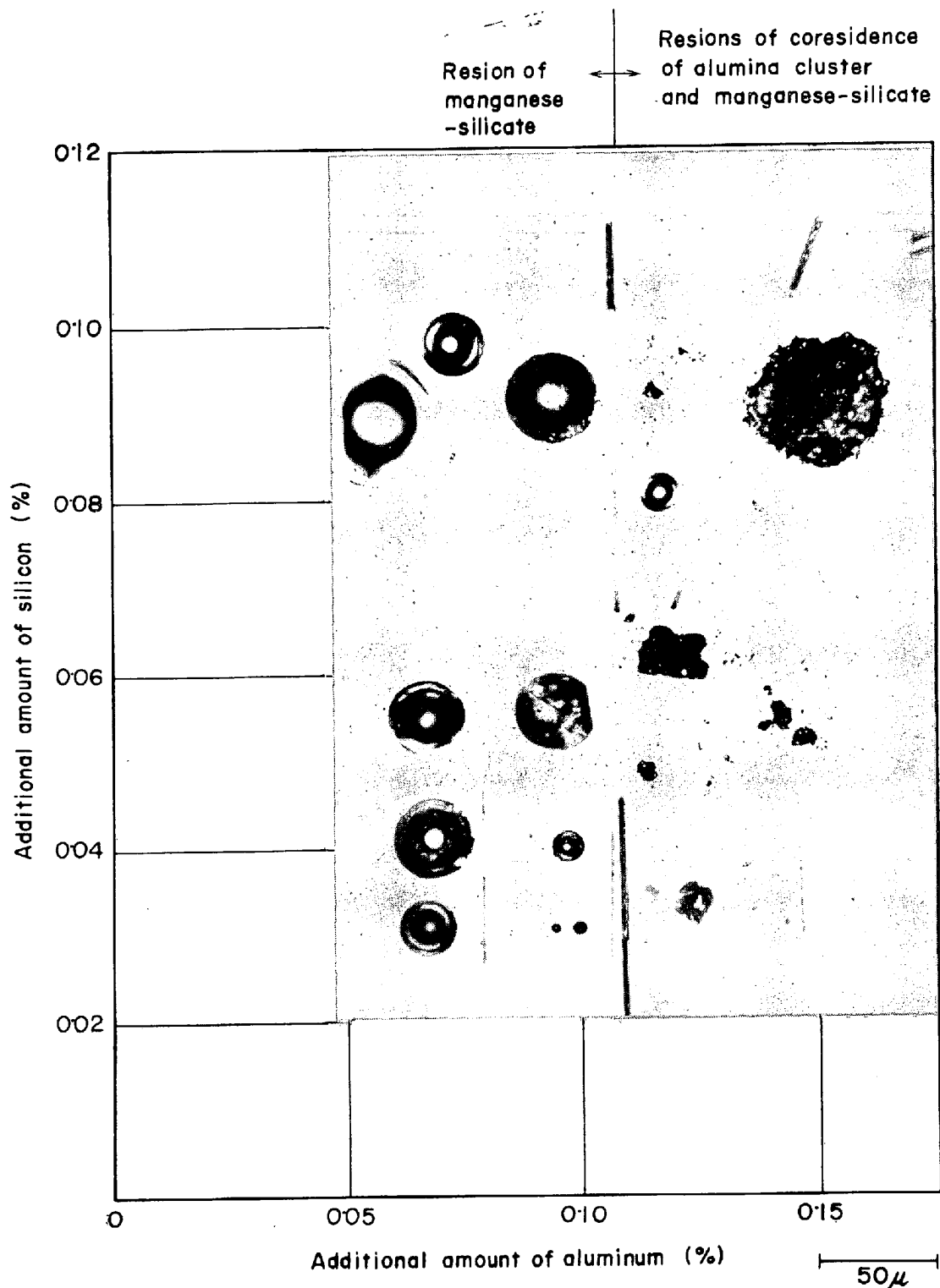


Fig. 8. Trend of form of deoxidation product according to additional amount of aluminum and silicon at 60 sec after deoxidation.

これらの複合脱酸剤を用いたことの効果として、生成する脱酸生成物が浮上しやすいか、もしくは、ルツボなどに吸着除去されやすいことを示すものであろう。最終的には Photo. 1 に示すように、きわめて微細な corundum もしくは $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の複合化合物からなる脱酸生成

物は存在するが、Al 単独脱酸時に見られるような Al_2O_3 の群落状介在物や Si 単独脱酸や、Al-Si-Mn 脱酸時に見られるような球状の大型介在物が見いだされることもなく、脱酸剤として優れた特徴を持つものと言える。

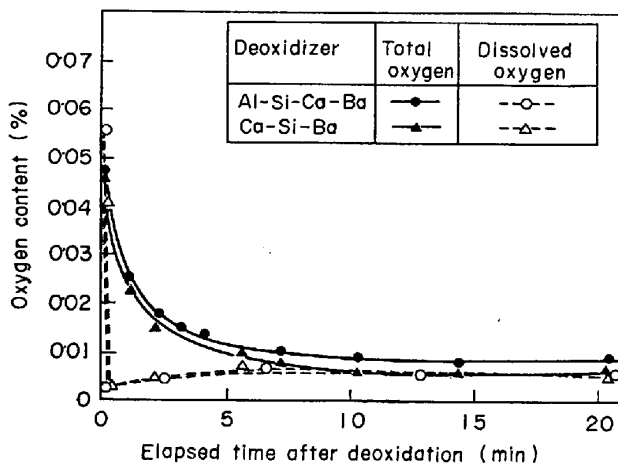


Fig. 9. Elapsed-time variations of total-and dissolved-oxygen.

3. Al-Si-Mn 系および Al-Si-Ca-Ba 系脱酸剤による実用鋼脱酸試験

3.1 試験目的および方法

連続鋳造による冷延鋼板用鋳片の改善が本研究の目的であり、そのための脱酸方法は前章にて述べたことを整理すれば、次のようになる。

(1) 基本脱酸系として、Al-Si-Mn 系を用いて、介在物量は十分に少なくしうる領域がある。それは Al-Si-Mn の添加比率が大きな要因であるが、結果として、Mn-silicate と Al_2O_3 が混在する状況において、大型介在物量が少なくなる。

(2) Ca-Si-Ba および Al-Si-Ca-Ba を脱酸剤の一部として用いると脱酸生成物の残存量が少なく、かつ小粒子が主体となる。

(3) これらのことから、介在物に起因する欠陥の少ない鋼を製造するためには、Al-Si-Mn を基本脱酸系と

し、脱酸剤の一部に Ca-Si-Ba, Al-Si-Ca-Ba のいずれかを用いて、脱酸生成物の形態を変化させることが有効と考えられる。

以上の結論に基づいて、連続鋳造法による冷延用鋳片の製造を実施したが、それは次の 2 つの脱酸系を用いて行なった。

- (1) Al-Si-Mn 系脱酸剤によるもの
- (2) Al-Si-Mn 系脱酸剤に一部 Al-Si-Ca-Ba 合金を併用したもの。

なお、連続鋳造設備ならびに操業条件を Table 5 に示し、また、脱酸剤添加後、連続鋳造に供される溶鋼組成は Table 6 に示す。また、大型球状介在物の調査手段

Table 5. Continuous casting facilities and operating conditions.

Type	Bow-type (10.5 m radius), multi-roll (mannesmann) system
Dimensions of cast slab	Thickness 200 mm Width 1 450~1 900 mm Length 30~45m
Casting	Nozzle Reverse Y 25°, 55 mmφ Speed 0.55~1.10 m/min Lubrication Powder
Slab sampling	From middle of length

Table 6. Composition of continuously-cast commercial steel.

C %	Si %	Mn %	P %	S %	Sol. Al %
0.03	0.03	0.40	≤0.020	≤0.020	≤0.008
0.07	0.07	0.50			

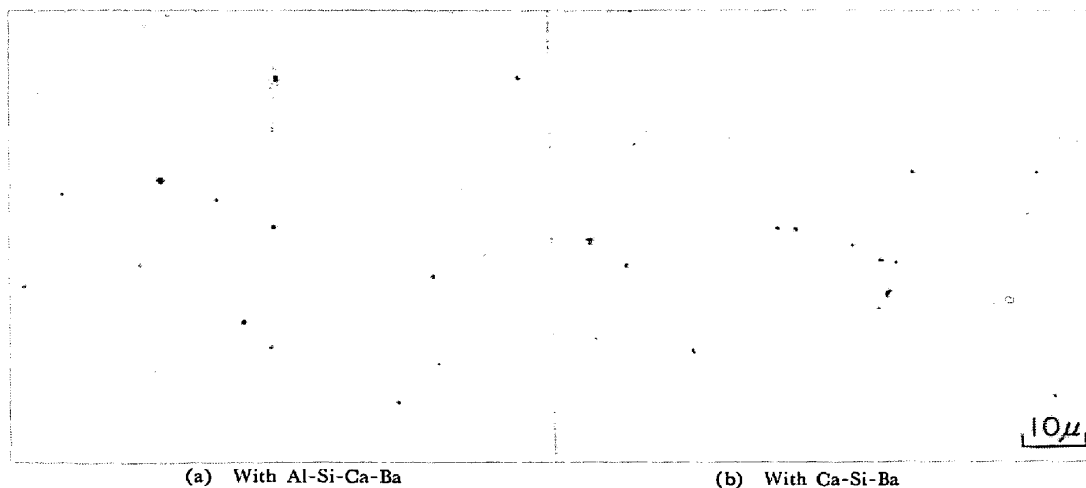


Photo. 1. Representative product when steel is deoxidized with complex deoxidizers.

Table 7. Observation of alumina-cluster by sulphur-print.

Deoxidizer	Amount of non-metallic inclusion extracted by slime method (mg/10kg)	Sum of test number	Alumina cluster	
			observed	not observed
Al-Si-Mn	<50	26	11	15
	≥50	52	5	47
	Total range	78	16	62
Al-Si-Ca-Ba	<50	16	3	13
	≥50	9	0	9
	Total range	25	3	22

として、スライム抽出法を用いたが、この方法についてはすでに多くの報告^{31)~33)}がありこれらを参照された。

3.2 試験結果

3.2.1 サルファープリントによる Al₂O₃ クラスタ調査

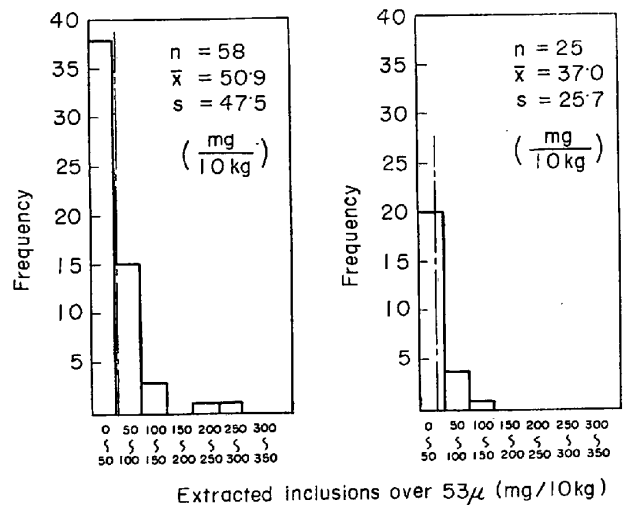
鋳片断面のサルファープリントによる Al₂O₃ クラスタ調査を行ない、Al₂O₃ クラスタの有無を判定したところ、Table 7 のような結果を得た。すなわち、Al-Si-Mn 系脱酸の場合で、かつ、スライム抽出介在物量が 50 mg/10 kg-steel 以下の場合には 26 チャージ中 11 チャージに Al₂O₃ クラスタが見出されるのに対し、Al-Si-Ca-Ba 系脱酸の場合で、同じスライム抽出介在物量の条件下では、16 チャージ中 3 チャージにのみ、Al₂O₃ クラスタが発生した。これは検定の結果、あきらかに有意差がある。

このように、Al-Si-Ca-Ba 系脱酸剤を添加された鋳片は、鋳片横断面に、サルファープリントによつて検出されるような大型の Al₂O₃ クラスタは生成しにくいと言えよう。これは、この鋳片では Al₂O₃ がクラスタ状態になりにくく、単独の形態で存在していると考えべきであろう。

3.2.2 スライム法による大型介在物含有量調査

スライム抽出法によつて抽出された大型介在物のうち 53 μm 以上の介在物量のチャージ単位の発生頻度を、Al-Si-Mn 系脱酸剤使用の場合と Al-Si-Ca-Ba 系脱酸剤を使用した場合とを比較した結果を Fig. 10 に示す。前者においては、平均 50.9 mg/10 kg-steel、抽出されたのに対し、後者では平均 37.0 mg/10 kg-steel の抽出量で後者の方が少なくなり、特に後者では 150 mg/10 kg Steel 以上の発生チャージが全く存在していない点が重要である。このように、Al-Si-Ca-Ba 系脱酸剤は大型介在物の減少に対しても効果があることがわかる。

また、この場合の、介在物の粒度分布の数例を Fig. 11 に示すが、Al-Si-Ca-Ba 系脱酸剤の場合には、37 μ



Deoxidized with Al-Si-Mn Deoxidized with Al-Si-Ca-Mn

Fig. 10. Frequency of non-metallic inclusions over 53 μ which were extracted by slime method from metal deoxidized with Al-Si-Mn or Al-Si-Ca-Ba.

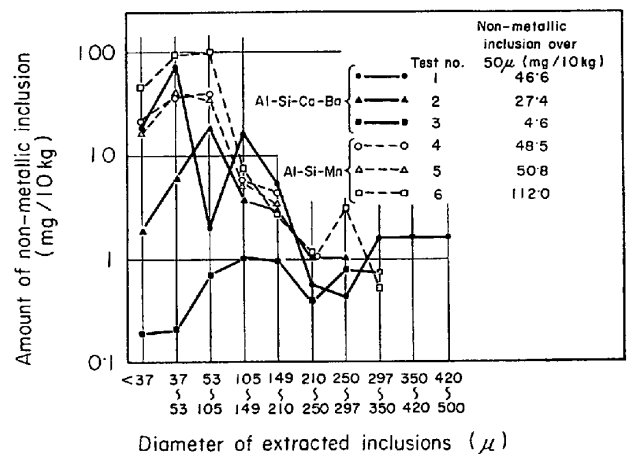


Fig. 11. Comparison of size distribution of extracted non-metallic inclusions, in the cases of Al-Si-Ca-Ba and Al-Si-Mn deoxidation.

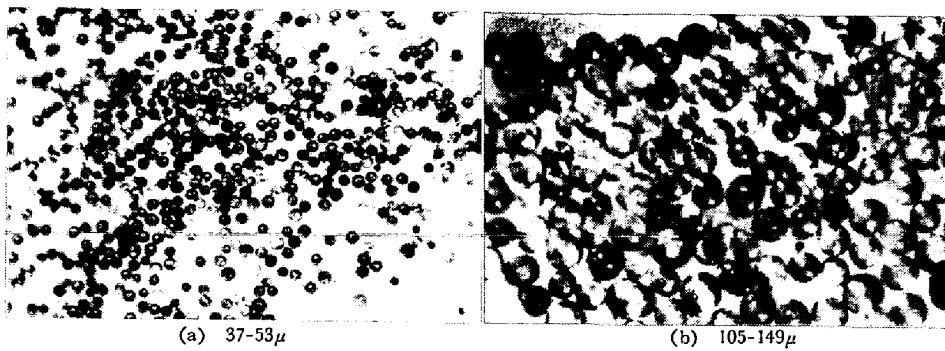
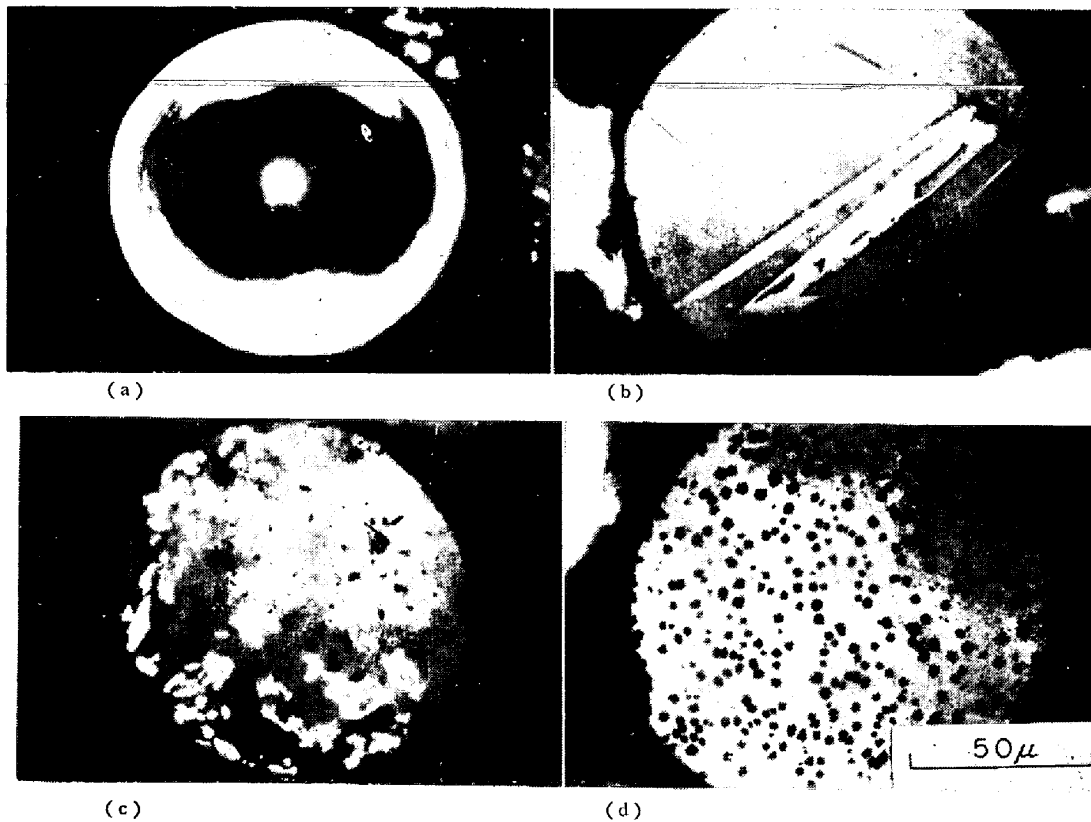


Photo. 2. Appearances of extracted non-metallic inclusions.



(a) Manganese silicate of single phase
 (b) Manganese silicate with crystallized aluminate
 (c) Manganese silicate with crystallized zirconia
 (d) Manganese silicate with cristobalite

Photo. 3. Micro-structures of non-metallic inclusions.

以上の大型介在物が少なくなり、これを 37μ 以上の介在物の個数にて判定すれば、 $1/10$ 以下に減少していることがわかる。これは冷延鋼板の表面疵を大幅に減少する効果をもつが詳細は省略する。

Photo. 2 に鑄片から抽出された非金属介在物の外観を示す。そのほとんどは球形であり、不定形の Al_2O_3 含有量の高い介在物はきわめて少ない。また、Photo. 3 には、その介在物の組織写真を示す。Photo. 3-a は、Mn-silicate 系単相介在物 (MnO 40~60%, SiO_2 30~50%, Al_2O_3 10~30%), Photo. 3-b は介在物の内部に Al_2O_3 の析出したもの、Photo. 3-c, d は小さな析出物を伴つ

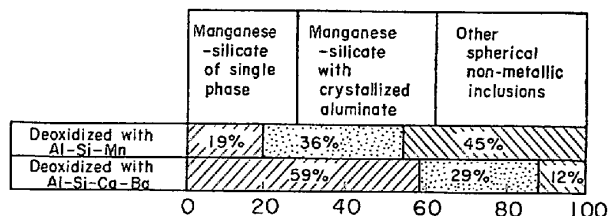


Fig. 12. Changes of non-metallic inclusions with deoxidizers.

た Mn-silicate 系介在物である。これらの球状介在物の種類別に発生頻度を計数して、Fig. 12 に示した。これから、Al-Si-Ca-Ba 系脱酸剤を使用したものは、Al-Si-

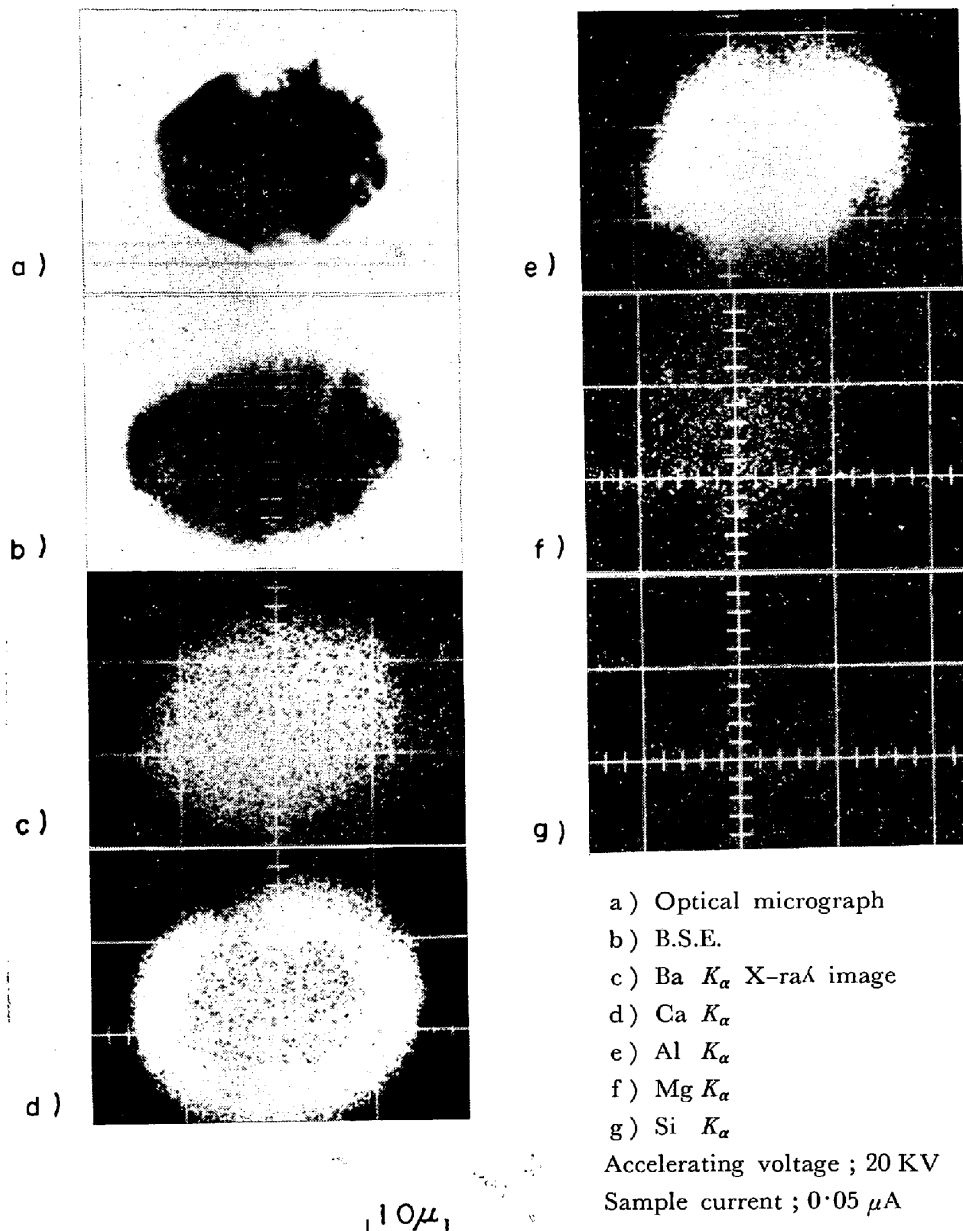



Photo. 4. Scanning images of characteristic X-ray of non-metallic inclusion of continuous cast slab, deoxidized with Al-Si-Ca-Ba.

Table 8. Composition of spherical non-metallic inclusion including BaO.

	Point A	Point B	Notice
FeO	2.6	8.8	 Confer to photo. 4
MnO	—	0.1	
CaO	25.0	64.0	
BaO	29.7	21.4	
Al ₂ O ₃	41.8	5.6	
SiO ₂	0.4	—	
MgO	0.5	0.1	

Mn 系脱酸による場合にくらべて、单相の Mn-silicate の比率が増加していることがわかる。なお、Al-Si-Ca-Ba 脱酸剤を使用した場合の Ba は BaO の形で球状

- a) Optical micrograph
 b) B.S.E.
 c) Ba K_{α} X-ray image
 d) Ca K_{α}
 e) Al K_{α}
 f) Mg K_{α}
 g) Si K_{α}
 Accelerating voltage ; 20 KV
 Sample current ; 0.05 μ A

在物中に存在し、その 1 例を Photo. 4 に示した。また、その組成は Table 8 に示す。

4. 考 察

4.1 Al-Si-Mn 共同脱酸について

溶鋼を脱酸する場合、単独脱酸よりも複合脱酸の方が到達溶解酸素レベルが、より低くなることは、実験的にも経験的にも知られているが、それと同時に、生成する非金属介在物の形態にも変化が見られ、特に、Al-Si-Mn の共同脱酸による場合の Al₂O₃ や mullite の析出条件についての情報は実用面からも強く要求されている。しかも、Al の単独脱酸における従来の平衡データを基礎

にして、Al-Si-Mn の共同脱酸現象を坂尾ら²⁹⁾は解析した結果、

$$\begin{aligned} [\%Mn]/[\%Si] &= 10 \quad (\text{ただし, } [\%Mn] + [\%Si] \\ &= 1.0) \end{aligned}$$

なる条件下で、Al 含有量が 0.0001% において、すでに、Al₂O₃ が析出することになり、現象とは一致しないと報告し、彼らは Al-Si-Mn 系における脱酸現象を実験的に解析することを試みている²⁸⁾。一般的に、Al は強力な脱酸剤であることが多くの報告によつて明らかであり、Al の溶鋼中における平衡酸素含有量の計算値と測定値は良く一致するとしている報告³⁴⁾³⁵⁾もあり、また、やや測定値の方が高くなるとしている報告³⁶⁾³⁷⁾もあるが、また、測定値の方が大幅に高くなるとしている報告もある^{38)~40)}。これらの測定者による測定値の違いは、動力学的な考察を行なわないと、その原因を確かめることはできないと坂尾は報告²⁹⁾している。この研究に関して、酸素濃淡電池を用いれば、溶解酸素量が直接測定されるので、より正確な測定値を得ることができるため、多くの研究^{41)~43)}がなされた。この結果、R. J. FRUEHAN ら⁴¹⁾⁴²⁾は計算値と良く一致すると報告しているが、L. E. ROHDE ら⁴³⁾は、Al の脱酸に際して、スラグの有無が大きな要因として作用し、スラグのない場合には、計算値より大幅に高い酸素値になると報告している。このように必ずしも酸素値が計算値まで低くならない原因として、H. SCHENCK⁴⁰⁾らは、Al₂O₃ の表面エネルギーが高いことにあり、これを擬平衡状態にあるものとして説明づけている。

本研究においては、大容量の実用溶鋼の脱酸現象を対象としているため L. E. ROHDE ら⁴³⁾のスラグのない場合の条件にほぼ一致しているものと考え、彼らのデータより、Al-O-Al₂O₃ 系の平衡値として、次式を求め、これを用いることにする。

$$\log K = \log [Al]^2 [O]^3 = -64900/T + 23.888 \quad (1)$$

$$2Al + 3O = Al_2O_3(s), \quad \Delta G = -296900 + 109.31T \quad (2)$$

(1) 式より

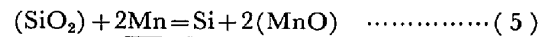
$$1550^\circ C \text{ では } K = 10^{-11.71} \quad (3)$$

$$1600^\circ C \text{ では } K = 10^{-10.76} \quad (4)$$

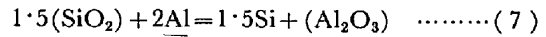
なる値が得られた。

Al-Si-Mn 系複合脱酸による脱酸生成物は一般的には FeO-MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系を考えなければならないが、今対象としている試験鋼における FeO の含有量は経験的には十分少ないので、MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系で考えてよい。

Al, Si, Mn と各化合物との間には次の反応が考えられる。



$$K_{MS} = a_{Si} \cdot a_{MnO}^2 / a_{Mn}^2 \cdot a_{SiO_2} \quad (6)$$

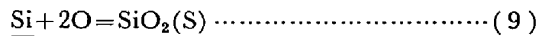


$$K_{AS} = a_{Si}^{1.5} \cdot a_{Al_2O_3} / a_{Al}^2 \cdot a_{SiO_2}^{1.5} \quad (8)$$

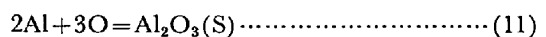
ここで SiO₂, MnO, Al₂O₃ の活量は標準状態を固体純物質にとり、Si, Mn, Al の活量は溶鉄中の無限希釈を基準にとる。

(6), (8) 式中の K_{MS}, K_{AS} は次の反応の自由エネルギー変化より求められる。

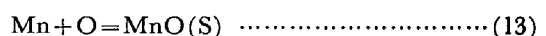
なお、(9) および(13) 式の自由エネルギーは学振による推定平衡値⁴⁴⁾を用いるものとする。



$$\Delta G^0 = -140540 + 53.79T \quad (10)$$

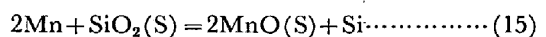


$$\Delta G^0 = -296900 + 109.31T \quad (12)$$



$$\Delta G^0 = -68900 + 31.19T \quad (14)$$

(9), (10) 式および (13), (14) 式より



$$\Delta G^0 = 2740 + 8.21T \quad (16)$$

$$\log K_{MS} = -\Delta G^0 / (4.576T) = -599/T - 1.792$$

$$\dots \dots \dots (17)$$

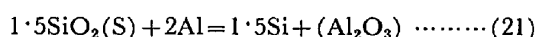
ゆえに、

$$\log K_{MS} = -2.12 \quad (\text{at } 1550^\circ C) \quad (18)$$

$$= -2.11 \quad (\text{at } 1600^\circ C) \quad (19)$$

$$= -2.10 \quad (\text{at } 1650^\circ C) \quad (20)$$

(9)~(12) 式より



$$\Delta G^0 = -86090 + 28.626T \quad (22)$$

$$\log K_{AS} = -\Delta G^0 / (4.576T) = 18813/T - 6.256$$

$$\dots \dots \dots (23)$$

ゆえに、 $\log K_{AS} = 4.06 \quad (\text{at } 1550^\circ C) \quad (24)$

$$= 3.78 \quad (\text{at } 1600^\circ C) \quad (25)$$

$$= 3.52 \quad (\text{at } 1650^\circ C) \quad (26)$$

が得られる。(6), (8) 式より溶鋼組成と脱酸生成物組成の関係を求めるためには、溶鋼成分の活量および脱酸生成物成分の活量を知る必要がある。

対象とする溶鋼組成範囲を Table 6 に示したものとすると、これらの成分の活量はその濃度にほとんど等しいと考えてさしつかえない。脱酸生成物としては、MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系を考える。この系における活量については測定値がきわめて少なく、坂尾²⁹⁾は二成分系における既知データを利用して三元系における MnO と

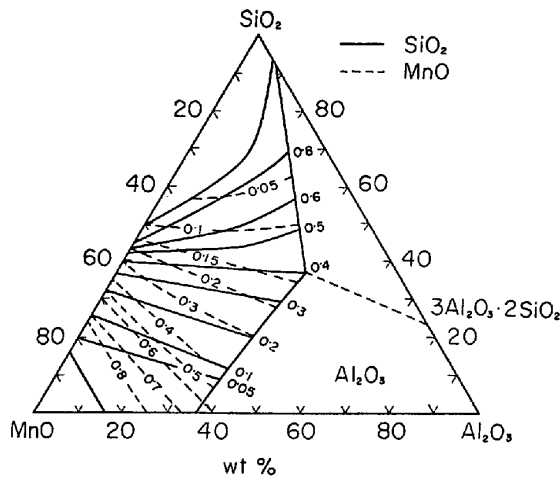


Fig. 13. Equi-activity lines of SiO_2 and MnO in the system of $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1600°C)²⁹⁾

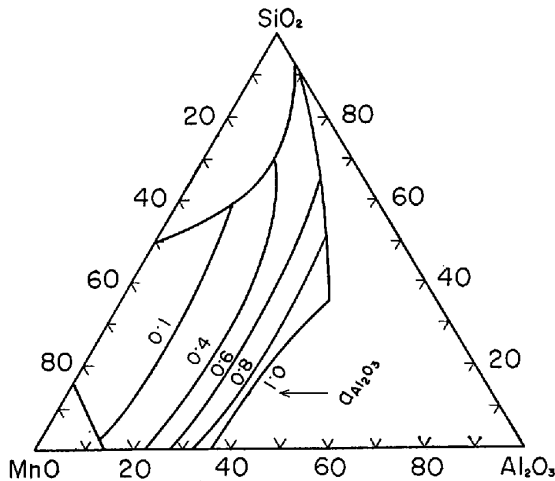


Fig. 14. Assumed activity of alumina in the system of $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$.

SiO_2 の活量を推定して、Fig. 13 のような結果を得ている。また、 Al_2O_3 の活量については、まず、 Al_2O_3 の析出する範囲においては $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0$ とし、また、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の析出する範囲においては、これの生成する自由エネルギーより

$$3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \dots\dots\dots (27)$$

$$K = 1 / (a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^3 \cdot a_{\text{SiO}_2}^2) \dots\dots\dots (28)$$

$$1/K = 0.16 \dots\dots\dots (29)$$

と推定している。この式より、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の析出する限界における a_{SiO_2} を Fig. 13 より求め、(28)、(29) 式より $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を求めることができる。また均一組成における Al_2O_3 の活量は Al_2O_3 もしくは $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の析出する条件における $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と Al_2O_3 含有量 0% を基準にして均一組成領域に対し、Fig. 14 のように推定した。

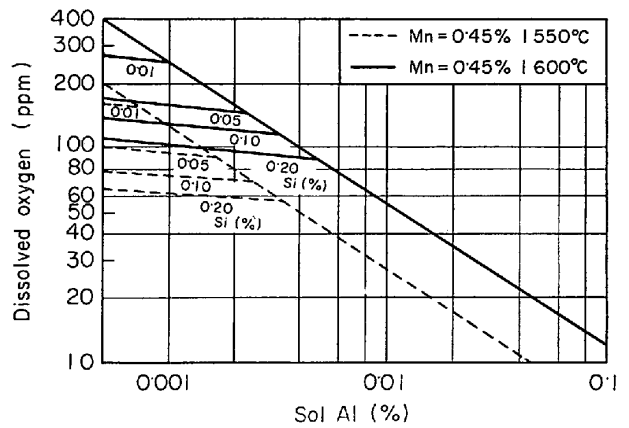


Fig. 15. Calculated values of dissolved oxygen in the steel deoxidized with Al-Si-Mn.

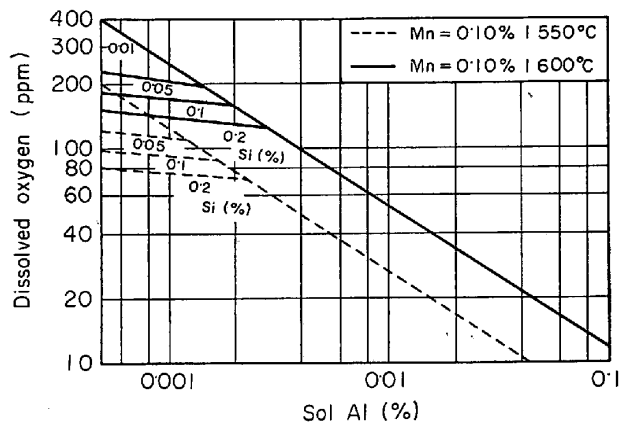


Fig. 16. Calculated values of dissolved oxygen in the steel deoxidized with Al-Si-Mn.

このようにして $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ の諸点に対し、活量を求めることができる。なお、酸化物の状態については、A. MUAN ら⁴⁶⁾に従った。

さて、脱酸生成物組成とそれに対応する成分の活量の関係が上記のようにして推定されたので、(6)、(8) 式によつて a_{Mn} 、 a_{Si} 、 a_{Al} 相互間に一定の関係が生ずることになる。すなわち、 a_{Mn} 、 a_{Si} 、 a_{Al} の任意の値に対し a_0 が求められ、同時にそのときの生成酸化物組成が求められる。この計算結果をまず溶解酸素に対しては、Fig. 15, 16 に、また、生成酸化物組成については、Fig. 17, 18 に示した。また、本試験の目的とする鋼を対象とするならば、その代表値として $a_{\text{Mn}} = 0.45\%$ と定めて a_{Si} と a_{Al} の関係を求めることができる。 a_{Si} と a_{Al} は溶鋼中に含まれる成分の濃度が低い場合には、それぞれ、その濃度におきかえることができるので、 $1600^\circ\text{C}[\% \text{Mn}] = 0.45\%$ の場合の $[\% \text{Al}]$ 、 $[\% \text{Si}]$ と生成酸化物組成の関係を求めて、Fig. 18 に示した。これらの図から、本試験鋼の成分領域では、corundum mullite, $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ -

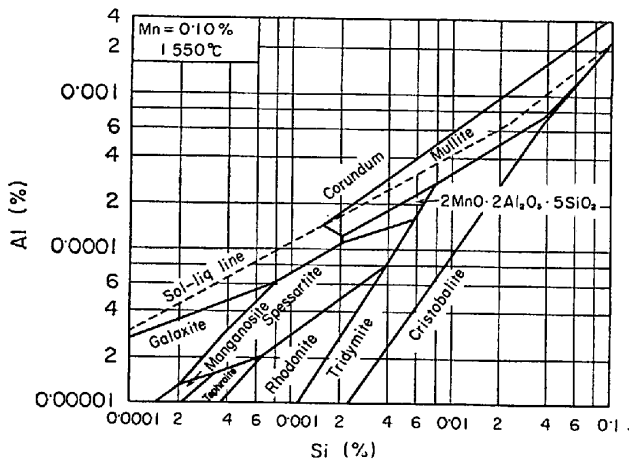


Fig. 17. Estimated oxide composition in the steel deoxidized with Al-Si-Mn.

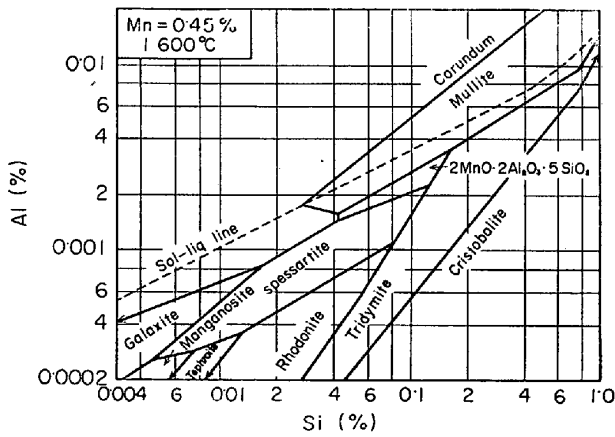


Fig. 18. Estimated oxide composition in the steel deoxidized with Al-Si-Mn.

5SiO₂, spessartite, tridymite が脱酸生成物として生ずることが推定される。

この介在物組成に関する計算結果を実測値と合わせて Fig. 19 に示す。両者は良く一致しており、Fig. 18 から、溶鋼組成に対して、それと平衡する酸化物の組成を推定しても良いと結論づけられる。

なお、溶解酸素量の計算値と測定値を Fig. 20 に比較して示したが、良い一致を示しているといえよう。

さて、このように、Al-Si-Mn-O 系の脱酸平衡下においては、特に、Al および Si 含有量の低い範囲では、酸素の含有量は大きく変動するため、これを連続鑄造によつて、工業的に生産するためには、酸素含有量のコントロールが、きわめて大きな前提条件になる。これに対し、酸素濃淡電池はきわめて有効であり、また、Al, Si 含有量の精密な調整技術の開発が要請されることになる。

4.2 Ca, Ba を含有する複合脱酸剤の効果について

本研究に先立ち、Al, Si, および Ca による単独脱酸

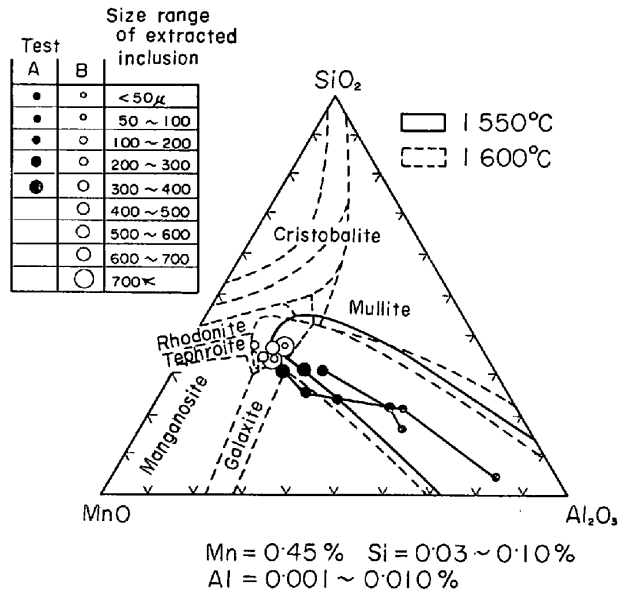


Fig. 19. Compositions of non-metallic inclusions in the tests A and B.

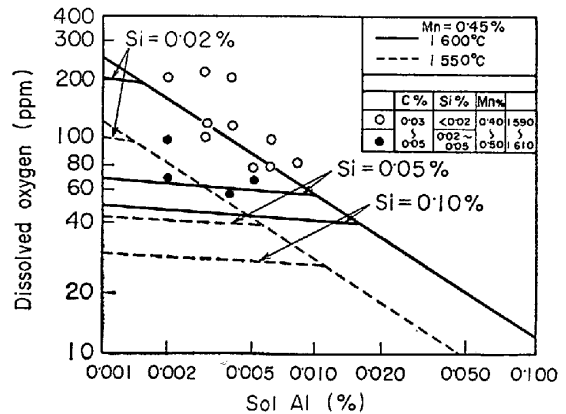


Fig. 20. Relation between dissolved oxygen and metal composition.

について調査を行なつたが、それらのいずれも本研究の目的を満たすことができなかったため、その詳細は省略するが、これらの脱酸剤を複合して利用し、強い脱酸効果を得る方法を種々、検討したものである。それらの複合脱酸剤の一例として、Al-Si-Ca-Ba 系、Ca-Si-Ba 系のものが考えられたが、その具体的に考えられる効果は次のようである。

第一に、Ca はその蒸気圧がきわめて高いことと化学反応性がきわめて大きいことから、製鋼作業には使い難いが、この点を改善するために、Ca を Ba などで希釈することによつて、その蒸気圧を減少させ、化学反応性を緩和することによつて、Ca の強い脱酸能を工業的に発揮させる効果を持つ。

第二に、Ca 合金は溶鋼中の非金属介在物の形態、組織、鋼塊中でのその分布状態などを改善する効果を持つ。

このような期待される効果にもかかわらず、実際には従来、必ずしも所期の効果を達しているとは言いがたい。この原因の一つは、溶鋼への溶解度が低いことも一つではあるが、むしろ今述べたように、工業的にその効果を発揮させえなかつたと言えるであろう。Si は、このCaの反応性を抑制するためには、非常に有効な合金剤であり、従来Ca-Siとして用いられていたが、それにもかかわらず、なお反応性が強すぎる欠点があつた。そこで、Caの化学反応性を、さらに一段と抑制するために、Baを含有する合金鉄が考案されたものである。この場合、Baの溶鋼への溶解度はきわめて小さく⁴⁶⁾、最終的には溶鋼の系外へ分離するから、鋼材の材質を損うこともなく、しかも、Caの反応性を適度に調整することもまた可能となる。この点、Ca-Si合金は、Siが溶鋼中に残留するから、目標溶鋼のSi含有量によつて、Ca-Siの添加量に必然的に制約を受け、Caの添加効果を十分に発揮させることが困難であることと対照的である。

5. 結 言

冷延鋼板用の母材としての鑄片を、連続鑄造によつて製造することを目的に、主として、溶鋼の脱酸面から検討した。その結果、基本脱酸系として、Al-Si-Mn系を採用した場合には、 $C=0.03\sim 0.07\%$ 、 $Si=0.03\sim 0.07\%$ 、 $Mn=0.40\sim 0.50\%$ 、acid sol Al $\leq 0.008\%$ において、材質的にも表面疵の面からも、冷延鋼板として、十分に満足しうる鑄片の製造が可能となり、さらに、これに、Al-Si-Mn-Ca-Ba系の複合脱酸剤を併用することによつて、その鑄片の介在物量は少なくなることがわかつた。

さらに、Al-Si-Mn系における脱酸生成物の組成について、平衡論的に考察した。

文 献

- 1) V. B. GANKIN and G. N. OIKE: Izv. BUZ. Chern. Met., (1963) 1, p. 34
- 2) G. M. ITSKOVICH, A. G. ZUBAREV, V. B. GANKIN, D. P. PETRICHENKO and V. Ya. GENKIN: Stal in English, (1962) 5, p. 357
- 3) E. V. VOLTER et al: Metallurgi Gornorund Promyshlennost, 11 (1970) 1, p. 39
- 4) H. B. EMERICK: J. Metals, (1962) 2, p. 144
- 5) W. IRWIN and R. J. MILBOURNE: J. Metals, 22 (1970) 9, p. 30
- 6) J. Th. WASMUHT: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 14, p. 774
- 7) V. P. SHEVCHENKO, D. A. LYUDKIN, A. M. KONDRATYUK, N. F. NAKONECHNII, R. Ya. YAKOBSHE, A. N. APEKSEVA, Z. E. GORYACHEVA and V. N. MURAVEV: Ogneupor, 35 (1970) 10, p. 31
- 8) A. K. KARKPIT, V. P. SHEVCHENKO, N. M. LAPOTSHKIN, M. G. CHIGRINOV and N. M. FROLOVSKII: Ogneupor, 35 (1970) 7, p. 27
- 9) V. S. RUTES, V. I. ASKOLDV and N. M. FROLOVSKII: Stal, 30 (1970) 6, p. 508
- 10) T. D. MEADOWCRAFT and R. J. MILBOURNE: J. Metals, 23 (1971) 6, p. 11
- 11) 栗田, 池田, 丸川: 鉄と鋼, 56 (1970) 14, p. 1819
- 12) 森, 田中, 平居: 鉄と鋼, 56 (1970) 14, p. 1824
- 13) V. S. RUTES, M. G. CHITRINOV, V. I. ASKOLDV, E. P. BALLAD and P. N. TKACHEV: Stal, 30 (1970) 10, p. 895
- 14) E. PLÖCKINGER and R. ROSEGGER: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 701
- 15) E. PLÖCKINGER and M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960) p. 659
- 16) K. BORN: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 669
- 17) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601
- 18) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569
- 19) 坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 550
- 20) W. A. FISCHER and H. ENGELBRECHT: Stahl u. Eisen, 75 (1955), p. 70
- 21) 川和: 大久保, 笹島, 郡司: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 32
- 22) 横山, 大井: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 454
- 23) 鈴木, 万谷, 不破: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
- 24) 中西, 大井: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 460
- 25) 笹井, 坂上, 音谷: 鉄と鋼, 57 (1971) 13, p. 1963
- 26) H. KNÜPPEL and F. OETER: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 729
- 27) W. KOCH, H. WENTRAP and O. REIF: Arch. Eisenhüttenw., 22 (1951), p. 15
- 28) 佐野, 坂尾, 向井: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1155
- 29) 坂尾, 伊藤, 鰐部: 鉄と鋼, 57 (1971) 13, p. 1863
- 30) 浅野, 中野: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1943
- 31) H. HOFF, H. LESSING AND MASING: Stahl u. Eisen, 76 (1956), p. 1442
- 32) 浅野, 大橋, 塗: 鉄と鋼, 54 (1968) 6, p. 643
- 33) 森永, 池野, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 47 (1961) 10, p. 1520
- 34) J. C. d'ENTREMONT, D. L. GUERNSEY, and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 14
- 35) J. H. SWISHER: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 123
- 36) W. GELLER and K. DICKE: Arch. Eisenhüttenw., 16 (1942) p. 431

- 37) O. REPETYLO, M. OLETTE, and KOZAKEVITCH:
J. Metals, 196 (1968), p. 45
- 38) D. C. HILTY and W. CRAFTS: J. Metals, 2
(1950), p. 414
- 39) E. FÖRSTER and H. RICHTER: Arch. Eisenhüt-
tenw., 39 (1968), p. 595
- 40) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and K. K. MEHTA:
Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970). p. 131
- 41) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1 (1970) 12,
p. 3403
- 42) R. J. FRUEHAN, L. J. MARTONIK, and E. T.
TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245
(1969) 7, p. 1501
- 43) L. E. ROHDE, A. CHOUDHURY and M. WAHLSTER:
Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 3, p. 165
- 44) 日本学術振興会製鋼第19委員会: “製鋼反応の推
奨平衡値” (1968), (日刊工業新聞) p. 39, p. 71
- 45) A. MUAN and E. F. OSBORN: “Phase equilibria
among oxides in steelmaking” (1965) (Addison-
Wesley Publishing Co. INC), p. 127
- 46) C. S. BARRETT: “Structure of Metals” 2nd ed.
(New York, McGraw-Hill Book Company INC)
(1952) p. 252