

## 討 8 高炭素Siキルド鋼のフラックス処理時における介在物挙動

(株)神戸製鋼所 中央研究所 ○小川兼広 尾上俊雄  
加古川製鉄所 松本 洋 本社 成田貴一

### 1. 緒 言

自動車用スチールコードの伸線過程において、素材中  $Al_2O_3$  のような伸びにくい介在物が存在すると断線の原因になると言われている。そこで微量Al域におけるSi-Mn複合脱酸実験を行ない、 $Al_2O_3$ 系介在物の生成挙動について検討した。

### 2. 実験方法

0.7%C-0.2%Si-0.5%Mnの溶鉄300kgを高周波誘導炉によりAr雰囲気下で溶解し、表1に示した実験条件について全酸素値、酸素活量  $a_o$  および介在物組成の経時変化を調べた。実験温度は1580°Cであり、所定のフェロシリコン合金(フラックス処理時はFSi-2)および電解Mnで脱酸後、不透明石英管により途中サンプリングを行なうとともに酸素センサーにより  $a_o$  の測定を行なった。なお耐火物は高周波誘導炉がMgO系、インジェクションランスが  $Al_2O_3$ -C系である。

### 3. 結 果

#### (1)フェロシリコン合金中のAl濃度の影響

全酸素値および  $a_o$  の経時変化は図1に示したとおりである。FSi-3を用いた場合Al(酸可溶性Al%)が添加後で0.01%と非常に高くなり、そのため全酸素値および  $a_o$  ともFSi-1より若干低い。なおFSi-1および3を添加した瞬時の  $a_o$  の挙動を図2に示したが、Al濃度の高いFSi-3ではその脱酸速度はFSi-1に比べて非常に遅い。

一方介在物の組成変化の一例は図3に示したとおりである。FSi-1では  $Al_2O_3$  を若干含んだ  $SiO_2$ -MnO系が生成しているのに対し、FSi-3では脱酸初期に  $SiO_2$ -MnO- $Al_2O_3$ 系とともに  $Al_2O_3$ 系介在物も見られるが時間とともに  $SiO_2$ -MnO側に移行する。Si-Mn脱酸時の脱酸生成物について平衡論的には学振推奨値を用いれば(1)式が成りたつ。

$$\log\left(\frac{a_{SiO_2} \cdot a_{Mn}^2}{a_{MnO}^2 \cdot a_{Si}}\right) = 620/T + 1.78 \quad (1)$$

Si-Mn-Al脱酸に対しては、さらに(2)式で示されるAl脱酸に関するRohde<sup>1)</sup>の式を考慮し、MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の各活量についての坂尾らのデータ<sup>2)</sup>を用いれば脱酸生成物を推定できる。なお計算に際し、 $Al > 0.002\%$ では(1)および(2)式を、 $Al < 0.002\%$ では(1)式をそれぞれ用いた。

$$\log\left(\frac{a_{Al}^2 \cdot a_o^3}{a_{Al_2O_3}}\right) = -64000/T + 20.57 \quad (2)$$

Table 1. Experimental Condition

#### (1) Composition of ferrosilicon (%)

	C	Si	S	Ti	Al	Ca	Fe
FSi-1	.080	73.2	<.001	.035	.02	.016	26.7
FSi-2	.16	74.0	.006	.138	1.89	.360	21.1
FSi-3	.017	64.2	.004	.033	8.73	.026	26.4

#### (2) Composition of flux (%)

	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO
1	78.3	0.2	19.5	0.9	0.4
2	43.3	2.4	-	53.2	-
3	54.6	27.2	15.5	1.1	0.3

#### (3) Method of flux treatment

- (a) surface addition of flux + high frequency induction stirring
- (b) flux injection

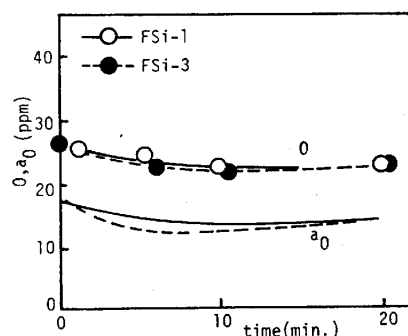


Fig. 1 Change of total oxygen and  $a_o$

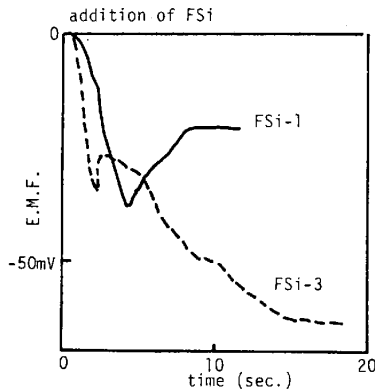


Fig. 2 Behaviour of  $a_0$  at the addition of ferrosilicon

結果は図3に示したようにほぼ実測値と一致した。FSi-3を用いた場合、添加1分後の介在物組成に $Al_2O_3$ に近いものが認められたが、脱酸剤添加直後の挙動をみるためつぎのような実験を行なった。すなわち高周波誘導炉で溶解したFe-C系溶鉄に電解Mnを添加し、同時に塊状のFSi-1あるいはFSi-3を挿入した内径8mmの不透明石英管によりサンプリングし直ちに急冷した。この場合溶鉄注入から急冷までの時間は約3秒である。図4には本試料より観察された介在物の組成を $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系に示したが、FSi-3では図3に示したような高 $Al_2O_3$ 濃度の介在物は認められず、MnO濃度の高い介在物が観察された。これらの現象についてはつぎのように考えることができる。一般に $Al_2O_3$ の核生成に必要な過飽和度はマンガンシリケート系介在物に比べて大きい<sup>3)</sup>と言われているが、FSi-3程度のAl濃度では過飽和度は小さく、そのためまずマンガンシリケートを晶出し、これを核として、あるいは還元して $Al_2O_3$ が生成したと考えられる。このことは図2に示したようにFSi-3において脱酸速度が遅いこととも対応している。

いずれにしてもFSi合金中のAl濃度が高い場合に、 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系介在物とともに $Al_2O_3$ 系介在物が晶出し、これを完全に除去できないと鋼材中に残留することがある。

(2)フラックス成分の影響

(a)フラックス上置き高周波攪拌

表1に示す焼成フラックスを溶鉄表面に添加し、高周波攪拌を行なった場合の全酸素値および $a_0$ の挙動を図5に示した。CaO-CaF<sub>2</sub>あるいはCaO-CaF<sub>2</sub>- $Al_2O_3$ 系などの強塩基性フラックスを使用することによって到達全酸素値14~16ppm,  $a_0$  6~8ppmが得られる。なおCaO-CaF<sub>2</sub>- $Al_2O_3$ 系フラックスを用いた場合のAlの挙動、さらに本フラックスを用いた場合の $a_0$ とAlの

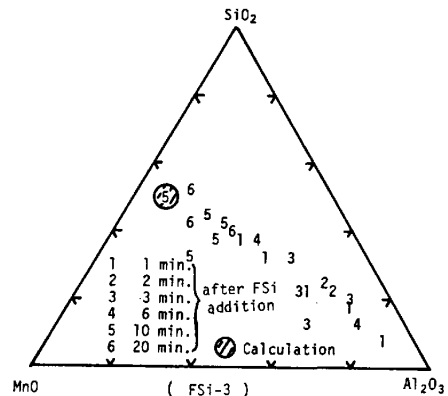
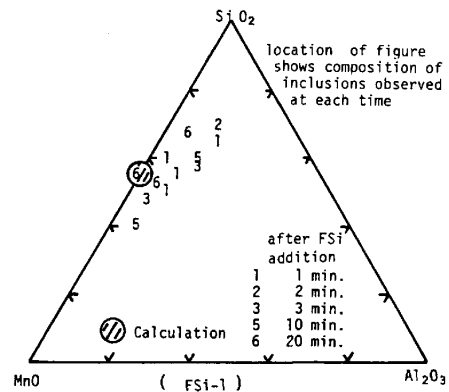


Fig. 3 Change of composition of inclusion

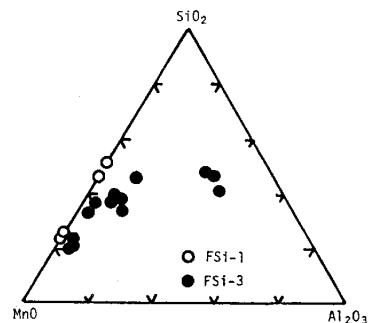


Fig. 4 Composition of inclusion at the addition of ferrosilicon

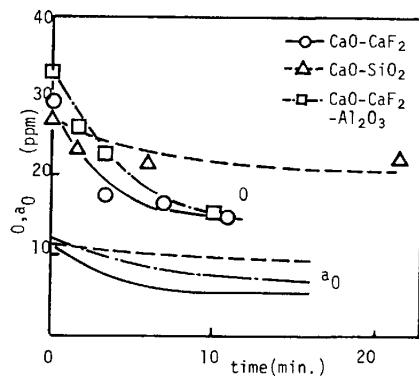


Fig. 5 Change of total oxygen and  $a_0$

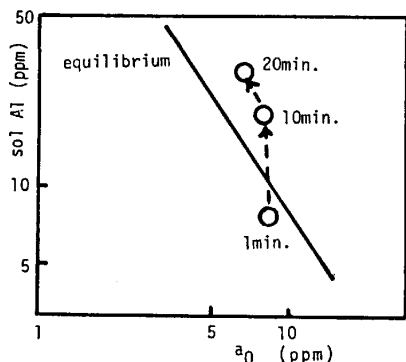


Fig. 6 Relation between Sol. Al% and  $a_0$

関係を(2)式および三本木らの $a_{Al_2O_3}$ のデータを用い計算した結果をともに図6に示した。これより $a_0$ が低い場合には、フラックス中の $Al_2O_3$ が解離し、Al濃度の増加になることがわかる。つぎに各フラックス処理中の介在物組成の一例をCaO-CaF<sub>2</sub>、およびCaO-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系について図7に示したが、CaO-CaF<sub>2</sub>系フラックスでは時間とともにSiO<sub>2</sub>-MnO側に、またCaO-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の高い組成より時間とともにSiO<sub>2</sub>-MnO側に、さらにCaO-SiO<sub>2</sub>系ではSiO<sub>2</sub>側にそれぞれ移行した。

各フラックス処理後における介在物組成を(1)、(2)式で示される平衡式および坂尾らのデータを用いて溶鉄組成より算出した結果も合わせて示したが実測値とはほぼ対応している。

(b) フラックスインジェクション法

CaO-CaF<sub>2</sub>およびCaO-SiO<sub>2</sub>系各焼成フラックスをArガスでインジェクションした場合の全酸素値および $a_0$ の経時変化を図8にそれぞれ示した。塩基度の高いCaO-CaF<sub>2</sub>系フラックスをインジェクションした場合、脱酸速度は大きく、しかも到達全酸素値および $a_0$ はそれぞれ12ppm、2ppmであり、フラックス上置き高周波攪拌の場合よりきわめて低い値が得られた。しかしCaO-SiO<sub>2</sub>系フラックスの場合 $a_0$ は若干減少するものの、全酸素値は時間とともに増加した。そこで図9には光学顕微鏡により測定した処理中の介在物個数( $d \geq 10 \mu$ )の経時変化を示したがCaO-SiO<sub>2</sub>系では時間とともに増加する傾向が認められた。フラックスインジェクション法における粉末の溶鉄中での分散挙動は、フラックスと溶鉄間の濡れ性が重要な要因であると考えられる。CaO-CaF<sub>2</sub>およびCaO-SiO<sub>2</sub>系フラックスについて溶鉄との接触角を静滴法により1550°Cで測定した結果、CaO-CaF<sub>2</sub>で105°、CaO-SiO<sub>2</sub>系で50°であった。接触角の小さいCaO-SiO<sub>2</sub>系粉末をインジェクションした場合、溶鉄中に分散し介在物の起因になりやすいものと考えられる<sup>5)</sup>。

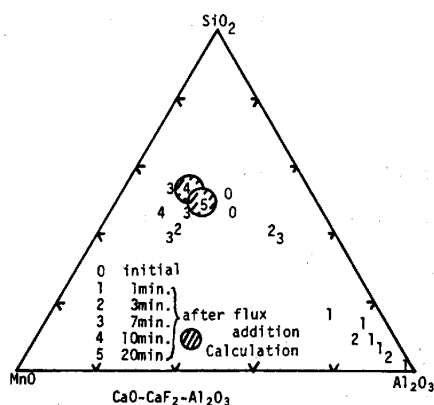
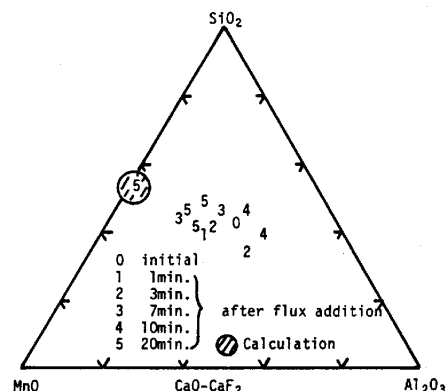


Fig. 7 Change of composition of inclusion

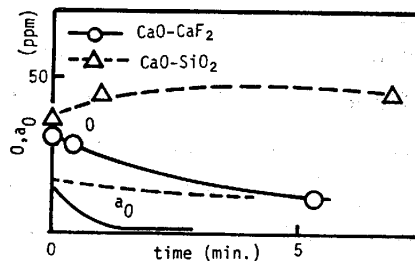


Fig. 8 Change of total oxygen and  $a_0$

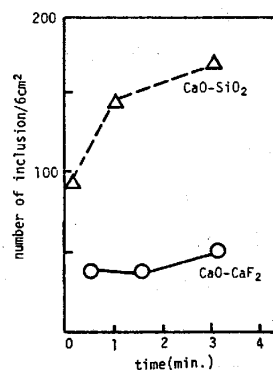


Fig. 9 Change of the number of inclusion ( $d \geq 10 \mu$ ) during injection

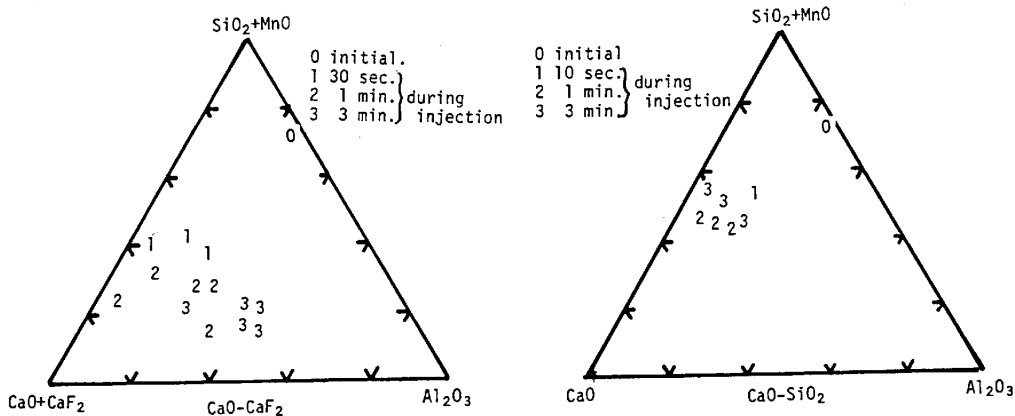


Fig.10 Change of composition of inclusion

図 10 には処理中の介在物組成の経時変化を(CaO+CaF<sub>2</sub>)-(SiO<sub>2</sub>+MnO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に示したが、各フラックスとも時間とともに処理フラックスの組成に近づいている。ただ CaO-CaF<sub>2</sub>系ではある時期より介在物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の増加が認められた。この原因として、図 11 に処理中の Al の経時変化を示したが、ランス耐火物中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が考えられる。そこで(2)式において  $a_{Al_2O_3} = 1$  とした場合の  $a_0$  と Al の関係は図 11 に示したとおりであり、 $a_0$  が低くなれば耐火物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の解離が進行し、溶鉄中 Al 濃度さらに介在物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度も増加すると考えられる。

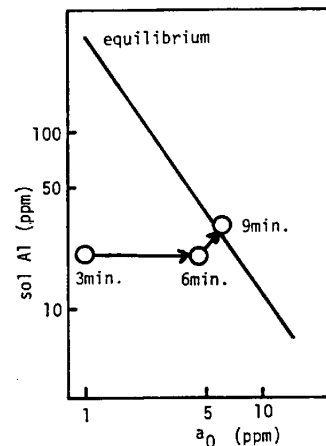


Fig.11 Relation between sol. Al% and  $a_0$

したがってフラックスインジェクション法は上置き法よりその精錬効率が高く、そのため CaO-CaF<sub>2</sub>のような強塩基性フラックスを用いた場合、非常に低い  $a_0$  が得られる。このような場合に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する耐火物を使用すると、その解離により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物が生成することがあるため、耐火物の選定はプロセスの選定とともに重要になってくる。

4. まとめ

低 Al 濃度域での溶鉄の Si-Mn 脱酸における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成挙動について検討した結果、フェロシリコン合金中の Al 濃度が高い場合、さらにたとえばインジェクションあるいは RH 法のように溶鉄の  $a_0$  がきわめて低くなればフラックスおよび耐火物中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の解離により、それぞれ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系介在物が生成することがある。

(参考文献)

- 1) Rohde et. al.: Arch. Eisenhüttenwesen, 42 (1971), P. 165
- 2) 藤沢, 坂尾: 鉄と鋼, 63 (1977), P. 1494
- 3) 小島, 高橋, 坂尾, 佐野: 鉄と鋼, 53 (1967), P. 589
- 4) 大森, 三本木: 日本金属学会誌, 22 (1958), P. 317
- 5) K. Ogawa et. al.: 6th Japan-Germany Seminar, Tokyo (1984), P. 38