

討 9 高炭素鋼線材中の非金属介在物におよぼす二次精錬方法の影響

川崎製鉄 技術研究所 ○新庄 豊, 中西恭二, 鈴木健一郎
水島製鉄所 永井 潤, 大宮 茂, 水藤政人

1. 緒 言

条鋼用素材の中でもとくに品質要求の厳しいタイヤコード向け高炭素鋼線材は、0.18 mm ϕ といった極細径に伸線される。素材中にAl₂O₃のような熱延で伸びないC系あるいはB系介在物が存在すると、引抜伸線工程で断線の原因となる。これを防止するにはこの種の介在物量を低減する一方、残留する介在物を熱延で伸延しやすい組成に形態制御することが重要である。

溶鋼中のAl₂O₃系介在物の低減にはAl₂O₃吸収能の高いフラックスによる溶鋼処理や、Fe-Siなど合金材中のAl含量の低値管理などが必要である。さらに溶鋼清浄化には一般にRH脱ガスなどの真空処理が実施されるが、本鋼種のような高炭素鋼では耐火物、スラグからのAlピックアップがあり、必ずしも得策ではない。

本報告では熱力学的検討をはじめとする基礎実験により決定した、残留するB、C系介在物を熱延で伸延しやすい組成に制御するための製造法の概要とこのプロセスによる実機実験結果について述べ、あわせて中間製品における鋼中介在物の迅速定量法の検討結果を示す。

2. [Al]ピックアップに関する基礎的検討

2.1 熱力学的検討：タイヤコード用高炭素鋼の組成を表1に示す。ここで重要な点はAlによる脱酸平衡の観点から[A1]=4 ppm, [O]=20 ppmでもAl₂O₃の析出が予想され¹⁾、著者らも[A1]≤10 ppmでAl₂O₃を析出する介在物を認めていることである²⁾。

C濃度が高いため、(1)式の反応による[A1]ピックアップが懸念される。この反応の平衡[A1]を図1に示す。

Table 1 Chemical composition (wt%)

C	Si	Mn	P	S
0.69-0.74	0.15-0.35	0.40-0.65	≤0.020	≤0.020



高温、高真空下で[A1]は増加し、RH処理材の溶鋼温度が高いことを考慮すれば、RH処理中の[A1]のピックアップと連铸工程での再酸化によってAl₂O₃となり有害である。

2.2 減圧下のAl₂O₃の還元反応速度：真空下でAl₂O₃ルツボを用いて表1の組成の鋼を溶解し、[A1]の挙動を追跡した。実験条件はつぎのとおりである。

- 1) 溶解炉：30 KVA 高周波炉、
- 2) ルツボ：多孔質高Al₂O₃ルツボ(%Al₂O₃≥99%, 11 cm ϕ , 20 cmH),
- 3) 溶解量：9 kg, 12 cmH,
- 4) 溶解温度：1,500 $^{\circ}$ C, 1,600 $^{\circ}$ C,
- 5) 真空度：2 Torr,
- 6) 母材中の[A1]濃度：3 ppm

実験結果を図2に示す。保持時間の増加にともない、[A1]は増加し、1,600 $^{\circ}$ C, 15 minでは127 ppmに達している。

(1)式の反応が一次反応、すなわち鋼浴-Al₂O₃ルツボ界面での物

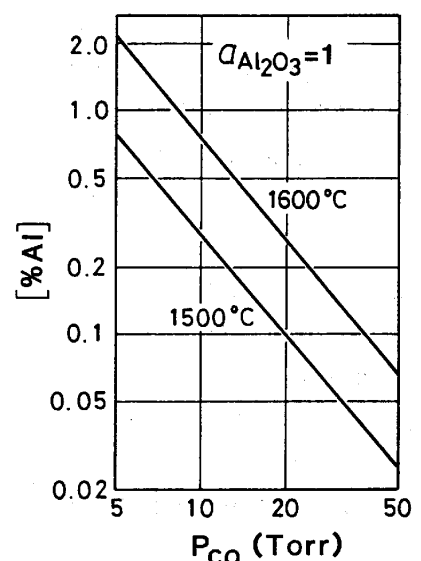


Fig. 1 Relationship of [%Al] vs P_{CO}

質移動律速と考えれば、〔Al〕の増加速度は(2)式で与えられる。

$$\frac{d[\%Al]}{dt} = \left(\frac{4H+D}{DH}\right)K([\%Al]_0 - [\%Al]) \quad (2)$$

ここで、〔%Al〕は時刻 t での Al 濃度 (mol/cm³)、〔%Al〕₀ は〔Al〕飽和濃度 (mol/cm³)、K は物質移動係数 (cm/min)、t は時間 (min) である。

(2)式を積分して(3)式を得る。

$$[\%Al] = [\%Al]_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{4H+D}{DH} Kt\right)\right) \quad (3)$$

(3)式から K および 〔%Al〕₀ を実験データを説明しうるよう決定したものを表 2 に示す。物質移動係数の温度依存性はかなり大きく、活性化エネルギーとして 117 kcal/mol を得た。この値は SiO₂(s) の炭素飽和溶鉄による還元反応の活性化エネルギーよりやや大きく³⁾、妥当な値と考えられる。すなわち、高温高真空下の溶鋼処理は平衡、速度のいずれの点からも極めて不利なことが予想される。

2.3 RH脱ガス中の〔Al〕ピックアップの予測

(2)式を用いて、1,600℃の溶鋼を真空度 2 Torr の条件下で 30 分間保持したときの〔Al〕ピックアップを予測した。

なお、耐火物やスラグ中の Al₂O₃ 含量/活量は SiO₂ の還元反応と同様、還元速度に影響すること³⁾、真空下にさらされる溶鋼/耐火物界面積を見積り、K' = 0.615/100 とした。このようにして得られた〔Al〕ピックアップは 10 ppm であって、実操業における 7~8 ppm に近い。

3. 溶鋼のフラックス処理条件の検討

これまで述べた 2, 3 の検討結果から、溶鋼のフラックス処理が本鋼種には適切と考えられ、具体的な処理条件について基礎的に検討した。

3.1 代表的な介在物の熱間変形成能：ピレット中で観察された伸延性(A)、非伸延性(B)の2種の介在物を合成し、ボタンテストおよび圧延工程の熱履歴における結晶晶出の程度を調査した(図3)。

(A)組成では融点が熱延温度よりも低いのに対し、(B)組成は高い。また、(B)では降温過程で高融点の CaO-MgO-SiO₂, 2CaO-Al₂O₃-SiO₂ の晶出が認められている。このように介在物の融点と熱間圧延までの晶出現象が介在物形態に多大の影響をおよぼすものと考えられる。

3.2 熱力学的検討：脱酸生成物の組成を SiO₂-MnO-Al₂O₃系で推定し、表3を得た。ここで、溶鋼中の溶

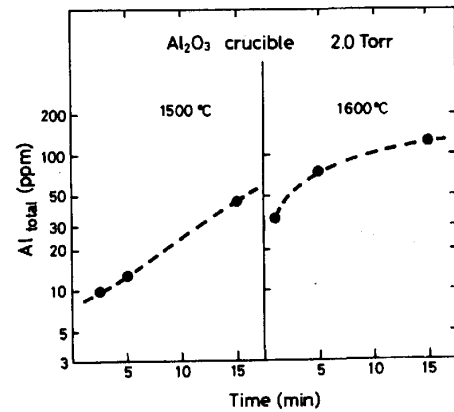


Fig.2 Variation of total aluminum in liquid iron in alumina crucible

Table 2 Determination of parameters based on experiment

Temp (°C)	1500	1600
[%Al] ₀ (%)	0.0092	0.0127
k (cm/min)	0.105	0.615
Activation energy of k	117 kcal/mol	

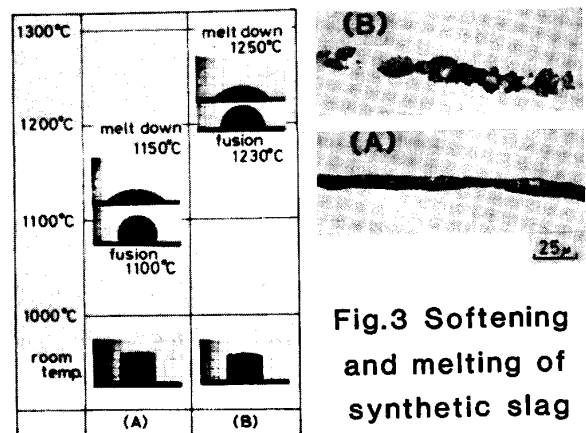


Fig.3 Softening and melting of synthetic slag

Composition of inclusions

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	TiO ₂
A	4.0	46	7.5	31	6.0	4.5
B	30	36	18	2	10	2

解酸素濃度としては、脱ガス処理時、フラッシング処理時の代表的な値、12, 35 ppmを想定した。計算は本鋼種の液相線温度 1,480°Cで、主要な脱酸元素 Si, Mn と O の濃度より a_{SiO_2} , a_{MnO} を算出し、 $SiO_2-MnO-Al_2O_3$ 系の活量線図⁴⁾を用いて脱酸生成物を求めた。

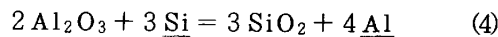
〔O〕35 ppmでは Spessartite と Cristobalite の共晶線付近、12 ppmでは Corundum 析出面上の組成となり、〔O〕12 ppmでは微量の〔Al〕の存在により脱酸生成物の $SiO_2-MnO-Al_2O_3$ 融体から、 $Al_2O_3(s)$ が晶出する危険性の高いことがわかる。

Table 3 Oxide composition in equilibrium with the molten steel

oxygen contents (ppm)	activity		weight % of oxide		
	a_{SiO_2}	a_{MnO}	% SiO_2	% MnO	% Al_2O_3
35	0.64	0.03	48	31	21
12	0.08	0.01	33	21	46

3.3 フラックス組成の検討：フラックスの具備する条件として、(i)酸素ポテンシャルが低い、(ii)融点が低く滓化性が良い、(iii)脱酸生成物や出鋼時に一部流出する転炉スラグの吸収能が大きい、(iv)これらを受容、組成変化を起しても固相晶出がなく、(v)凝固に際して別相を析出せず、ガラス化しやすい、(vi)熱間圧延時の相対変形能が大きいことがあげられる。これらの要件は $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 系において SiO_2 45, CaO 45, Al_2O_3 10% 程度のフラックスによりほぼ満足される²⁾。

この組成域では 1,500°C 付近の液相範囲が広い上、融点は Tridymite, Pseudo-Wollastonite, Anorthite 共晶点で 1,200°C 以下となる。また Al_2O_3 吸収による融点増加も少ない上、ガラス安定化領域内にある⁵⁾。さらに、(4)式の反応による〔Al〕ピックアップもフラックス組成に対応する活量を用いて 0.5 ppm 以下と問題がないと考えられる。



4. 実機実験

4.1 実機試験の概要

前節までの検討結果をもとに図4に示す、3種の製造工程について試験を行った。ここでフラックスの塩基度および融点は(2)の場合、1.1, 1,400°C, (3)の場合、0.9, 1,300°Cであり、 Al_2O_3 は5%である。使用量は5~10 kg/tである。(1)の製造プロセスでは B, C 系介在物が多いので、以下では主として(2), (3)のプロセスの比較を行う。

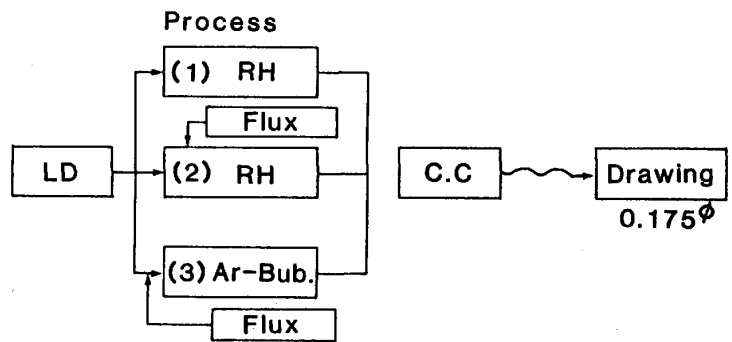


Fig.4 Several processes for ladle refining of steel for tire cord use

4.2 試験結果とその検討：溶鋼中の〔Al〕,〔O〕濃度はプロセス(1), (2)では大差なく、それぞれ5~10 ppm, 10~20 ppmであるのに対して、プロセス(3)では〔Al〕≤ 3 ppm, 〔O〕35~50 ppmとなった。タイヤコード燃り線時の断線回数は図5から明らかに、プロセス(3)の採用により激減している。

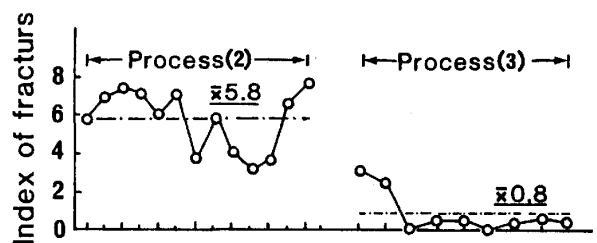


Fig.5 Change in fracture frequency during twisting of steel cord

80° ビレットにおける介在物の変形能をプロセスごとに比較し、図6に示す。プロセス(1), (2), (3)の順

に介在物の伸長比が増大していることが明らかである。

各製造プロセスにおけるビレット中の介在物組成を SiO_2 - CaO - Al_2O_3 3 元素に単純化し比較して、図7に示した。RH 脱ガス処理を併用する(2)では、原フラックス組成は著しく Al_2O_3 側へ移動して、図中の介在物の変形が困難な領域へと変化している⁶⁾。

5. 鋼中介在物の迅速定量法の検討

タイヤコード素材の製造に際して、介在物組成、形態を調整することが肝要であり、品質保証のため組成、形態の迅速測定が不可欠である。この目的には図8に明らかなように、ビレット段階での介在物測定により製品の断線頻度が予測できる。

著者らは、マッピングアナライザによる介在物の迅速定量システムの構築を進めている⁷⁾。すなわち、高速電子線スキャンにより反射電子を連続モニターし、電流に所定の変化が生じた場合のみこれをアドレスとともにCPUに転送して、画像解析を行う機能を有する。この方法により、ビレット中の介在物集積帯を調査し、従来の画像解析法に比べて測定能率は約50倍に達することが判明した。

6. 結言

タイヤコード用高炭素鋼線の介在物起因による断線を低減するため、連铸素材の介在物形態制御法につき基礎的な検討を加えた。塩基度 1.0 程度の低融点フラックスを用いて出鋼後の取鍋 Ar ガス攪拌を行う方法が [Al] を低減し、酸化物系介在物を A 系に調整する上で有効なことを示した。

これに基づき実機試験を行い、断線頻度の著しく少ない連铸素材の製造法を確立した。

参考文献

- 1) 藤沢敏治, 坂尾 弘: 鉄と鋼 63 (1977) 9, p.1494.
- 2) 新庄 豊, 岡野 忍: 鉄と鋼 68 (1982) 4, S 250.
- 3) 芦塚正博, 徳田昌則: 鉄と鋼 54 (1968), p.1437.
- 4) J. F. Elliott, M. Gleiser: Thermochemistry for steel making.
- 5) 白岩俊男, 藤野允克: 住友金属 25 (1973) 3, p.266.
- 6) IRSID: Technical Report, March, 1981.
- 7) 安部忠広, 鈴木健一郎: 鉄と鋼 69 (1983), S 312.

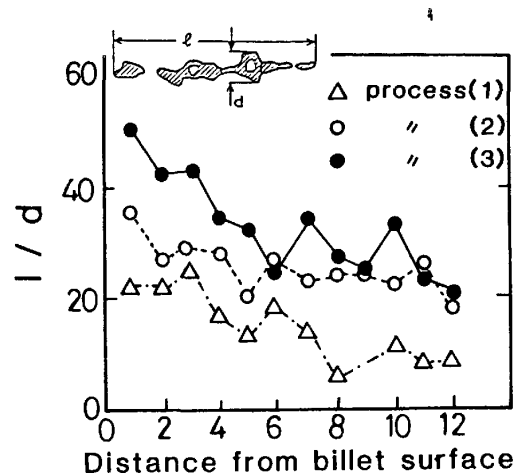


Fig.6 Aspect ratio of inclusions in 80² billet

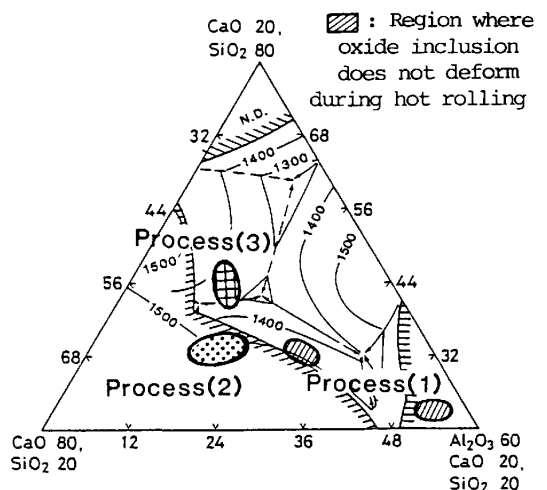


Fig.7 Chemical composition of inclusions in billet

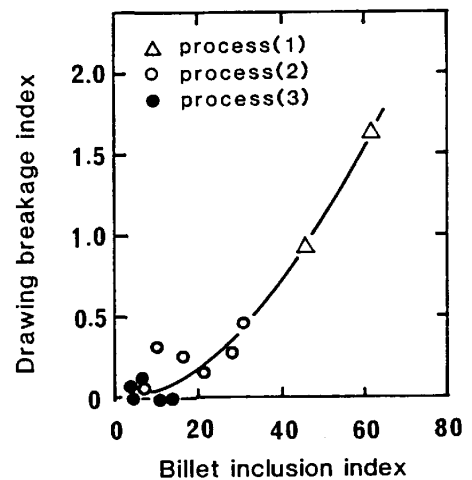


Fig.8 Relation between billet inclusion index and drawing breakage index