

SUS304 ステンレス鋼中スピネル介在物生成の スラグ組成による制御

江原 靖弘*・横山 誠二*²・川上 正博*²

Control of Formation of Spinel Inclusion in Type 304 Stainless Steel by Slag Composition

Yasuhiro EHARA, Seiji YOKOYAMA and Masahiro KAWAKAMI

Synopsis : The inclusion of the spinel, $MgO \cdot Al_2O_3$, in type 304 stainless steel slab causes defect of surface, deterioration of mechanical property and so on. Thus, it is required to reduce the spinel inclusion. In this study, inclusions in molten type 304 stainless steel at each successive reactor, which were AOD, LF and tundish, were investigated in order to control the formation of the spinel in type 304 stainless steel slab. The formation of the spinel inclusions in the slab was discussed from the viewpoint of the effect of slag composition.

The Al_2O_3 content in inclusion increased in the course of production process from AOD to slab. Moreover, the Al_2O_3 content in inclusion in the slab increased with the increase of Al_2O_3 content in slag and $\%CaO/\%SiO_2$ ratio of slag. The following formation mechanism of inclusion is proposed based on these results. The origin of inclusion is formed by incorporation between the suspended AOD slag in molten steel and the deoxidation products that are SiO_2 and Al_2O_3 . When the temperature of molten steel falls, the original inclusion works as a nucleation site, namely, Al_2O_3 as a secondary deoxidation product precipitates at the original inclusion. Accordingly, the Al_2O_3 content in the inclusion increases. Based on the formation mechanism of inclusion, the semi-empirical model was constructed. This model revealed that reduction of Al_2O_3 content in slag and $\%CaO/\%SiO_2$ ratio of slag was effective for eliminating the formation of harmful spinel inclusion.

Key words : stainless steel; inclusion; $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel; formation mechanism; AOD; slag; thermodynamic calculation model.

1. 緒言

精密な電子部品などに使用されているステンレス鋼薄板の清浄度に対する要求は非常に厳しい。そこでは、大型介在物生成の原因となるスピネル($MgO \cdot Al_2O_3$)介在物が問題視されている¹⁾。著者ら²⁾は、ステンレス鋼におけるスピネル生成機構について研究し、実操業においては、①溶鋼中のAl, Mg, Oの反応によりスピネルが生成するという機構と、②CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系介在物中にスピネルが晶出するという機構の2種類の機構が存在することを確認した。そして、スピネル介在物の生成を抑制するためには、溶鋼中のAl, Mg濃度をスピネル安定領域外に制御するとともに、スラグ型介在物の組成をスピネル初晶域外に制御する必要があることを示した。実操業においてもそのような条件を実現すればスピネル介在物の生成を抑制できる。そのため、これを実現できる操業方法を見出すことが望まれる。

ステンレス鋼におけるスピネル介在物の生成については多くの研究があり、スピネル生成を抑制するための様々な対策が提案されている。Todorokiら³⁾は、溶鋼中のAlの起源が、脱酸剤であるFe-Si合金に不純物として含まれてい

るAlであることを明らかにし、溶鋼成分をスピネル安定領域外に制御するためにはAlを含まない高純度のFe-Siを使用することが有効であると提案している。Hojoら⁴⁾は、スラグ型介在物の起源は溶鋼中に巻き込まれたCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系のAODスラグであり、それを核として溶鋼中のAlが2次脱酸生成物として晶出することによって介在物組成が変化し、介在物組成がスピネル初晶域に入った場合にはスピネルが晶出することを明らかにした。そして、スラグ型介在物の組成をスピネル初晶域外に制御するためには、AODスラグのMgO及びAl₂O₃濃度を低く抑えることが重要であることを指摘している。Kimら⁵⁾もスラグ型介在物について同様の生成機構を想定し、スピネル抑制のためには溶鋼中のAl濃度とスラグのMgO濃度を低下させることが有効であると主張している。また、Chaら⁶⁾は、溶鋼中のAl濃度に及ぼす取鍋耐火物材質について研究し、取鍋耐火物にAl₂O₃を使用するよりも、MgOを使用すると溶鋼中のAl濃度が低く抑えられ、スラグ型介在物からのスピネルの晶出を防止できると結論している。

以上のように、スピネル生成の抑制について、スラグのAl₂O₃及びMgO濃度を低下させることが有効であることが

平成19年1月19日受付 平成19年4月1日受理 (Received on Jan. 19, 2007; Accepted on Apr. 1, 2007)

* 日本金属工業(株) 研究開発本部 (Research & Development Division, Nippon Metal Industry Co., Ltd., 1 Hama-cho Hekinan 447-8610)

* 2 豊橋技術科学大学 生産システム工学系 (Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology)

定性的に示唆されているが、定量的には明らかにされていない。そこで、本研究ではスピネル介在物の生成を抑制するためのスラグ組成を明らかにすることを目的とした。そのため、SUS304 ステンレス鋼中の介在物組成に及ぼすスラグ組成の影響について、実機におけるスラグ組成と介在物組成の関係について調査し、半経験的モデルからスピネルが生成しない操業条件を見出すことにした。

2. 実験方法

2.1 溶鋼およびスラブのサンプリングと介在物の観察

Fig. 1に日本金属工業におけるステンレス鋼製造工程を示す。原料を電気炉で溶解する。次のAODでは、まず酸素吹錬により脱炭した後、Fe-Si合金を投入することにより脱酸し、最後にスラグ精錬により脱硫する。AOD工程終了後、溶鋼とスラグを取鍋に出鋼し、LFにおいて成分と温度の調整を行う。その後、連続鋳造機にてステンレス鋼スラブを製造している。Table 1にSUS304鋼の代表的な組成を示す。また、Table 2に典型的なスラグ組成を示す。

まず、介在物の生成機構を明確にすることを目的に、AOD出鋼後から連続鋳造機によってスラブが製造されるまでの工程における溶鋼中の介在物組成の変化について調査した。Fig. 1にサンプル採取場所を示した。介在物の調査は、AOD出鋼後とLF出鋼前における取鍋中とタンディッシュ中の3ヶ所の溶鋼、およびスラブにおいて行った。溶鋼は鉄製のひしゃくを用いて内径35mmの鉄製モールドに鋳込むことによって採取した。溶鋼中の介在物は、採取した鋳込片を切断後、切断面を鏡面研磨し、その表面に現れた介在物を観察した。一方、スラブについては、Fig. 2に示すように、定常部スラブの幅中央において、スラブ表層から25mm深部から直径100mmの円盤形サンプルを切り出して作成した。その後、表面を鏡面研磨した後、表面に現れた介在物を観察した。いずれの場合も、直径20 μ m以上の介在物を1試料につき4個以上選んでSEMで観察し、EDSにより介在物組成を分析した。複数の相から構成される介在物の場合には、各相の組成を分析し、それらの面積率によって組成を加重平均することによって、その介在物の平均組成を決定した。SUS304鋼の3ヒートを調査対象とした。

同様の手法で、スラグ組成とAOD出鋼直後の溶鋼中介在物組成の関係を明らかにすることを目的に、AOD出鋼後の溶鋼中の介在物調査を6ヒートについて実施した。さらにスラグ組成とスラブ中介在物組成の関係を明らかにすることを目的に、スラブ中の介在物調査を13ヒートについて実施した。

2.2 スラグの分析

Hojóら⁴⁾とKimら⁵⁾は、ステンレス鋼中の介在物の起源が溶鋼中に懸濁したAODスラグであることを明らかにし

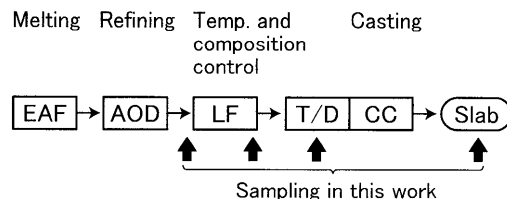


Fig. 1. Manufacturing process of stainless steel at Nippon Metal Industry.

Table 1. Representative chemical compositions of type 304 stainless steel (mass%).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Fe
0.06	0.6	1.0	8.1	18.2	0.0006	balance

Table 2. Representative chemical composition of AOD slag (mass%).

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CaF ₂
45	29	1.8	8.0	0.6	10

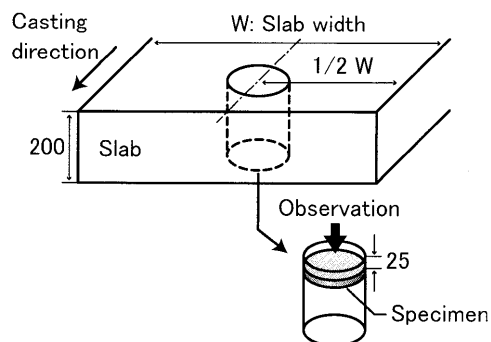


Fig. 2. Schematic illustration of specimen in slab.

た。そのことを確認するために、スラグの分析を行った。スラグはAOD出鋼直後のタイミングで、LFにおいて取鍋中から採取した。鉄製のひしゃくを用いて取鍋からスラグを採取し、大気中で冷却して凝固させた。

スラグ中のFについては、スラグ試料0.2gを水酸化ナトリウムによってアルカリ融解し、JIS K0102に従って蒸留した後、イオンクロマトグラフ法にて分析し、Fとして定量した。その他の成分については、採取したスラグ試料0.2gを炭酸ナトリウム及び過酸化ナトリウムにてアルカリ融解し、ICP発光分光法で分析した。スラグ中のFは、CaF₂として存在していると仮定した。したがって、F濃度からCaF₂量を決定し、CaF₂生成成分を考慮してCa濃度からCaO量を算出した。また、それら以外の元素は、全て酸化物であると仮定して、スラグ組成を求めた。

3. 実験結果

3.1 AOD出鋼後の介在物の形態変化

Fig. 3にAOD出鋼後からスラブまでのサンプル中に観察

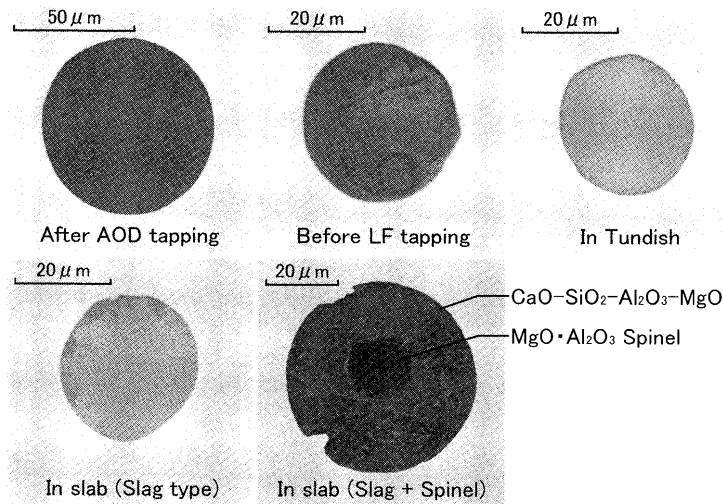


Fig. 3. Representative morphology of the inclusions in molten steel and slab.

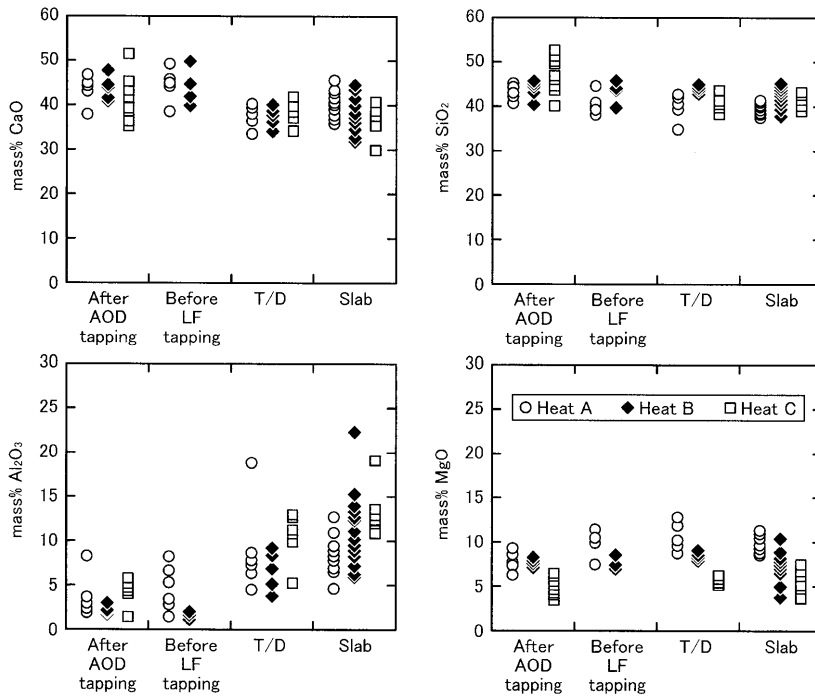


Fig. 4. Variation of composition of inclusions sampled at each process.

された典型的な介在物のSEM写真を示す。全ての介在物は球形であった。スラブ中には、スラグ型とスラグ+スピネル型の2種類の介在物が観察された。スラグ型は、主成分がCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgOであり、全体がほぼ均質な組成であった。一方、スラグ+スピネル型介在物は、スラグ型介在物の内部にMgO·Al₂O₃スピネルの結晶を含んでいた。AOD出鋼後からタンディッシュまでのサンプル中には、スラグ型介在物のみ観察された。

3・2 介在物組成の変化の調査結果

Table 3に典型的な介在物組成分析値を示す。いずれのサンプルにおいても、介在物の主成分はCaO, SiO₂, Al₂O₃, MgOであった。Fig. 4それぞれの採取場所における介在物

Table 3. Representative chemical composition of inclusion in type 304 slab (mass%).

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	MnO
39	38	12	8.0	0.3	1.5

の各成分濃度を示す。介在物組成の推移は、調査した3ヒートでほぼ同様の傾向であった。

全体的に見て、CaO濃度及びSiO₂濃度は、LF受鋼時には概ね40~50%であり、LF、タンディッシュ、スラブと工程が進行するに伴ってほぼ同水準もしくはやや低下する傾向が認められた。MgO濃度はLF受鋼時には平均で5~8%程度であり、操業の進行に伴ってほぼ横ばいもしくは

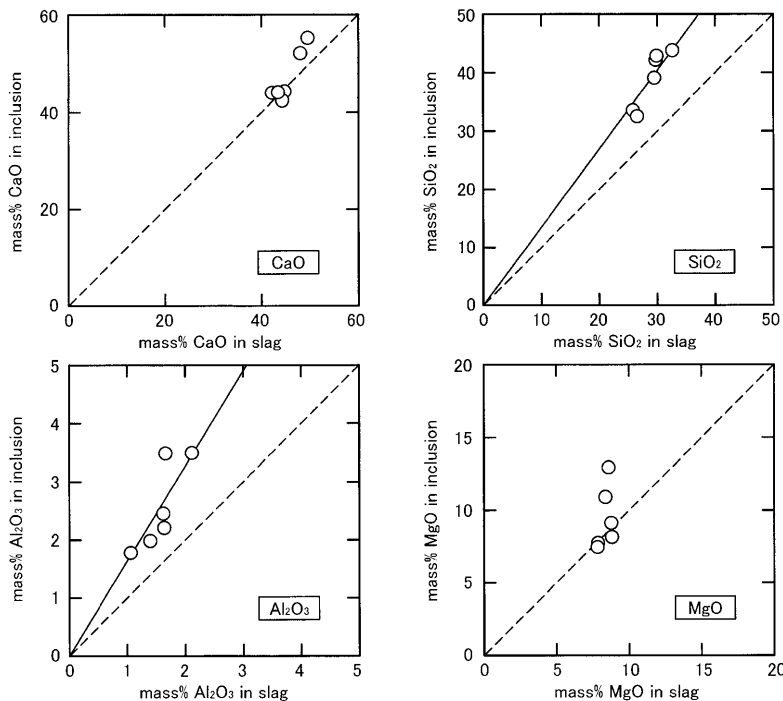


Fig. 5. Relationship of composition of inclusion after AOD tapping to that of slag.

はやや上昇する傾向が認められた。Al₂O₃濃度は、LF受鋼時には平均2~4.5%であるが、操業の進行に伴って上昇し、スラブにおいては平均8.8~12.7%となった。

3.3 スラグ組成とAOD出鋼後の介在物組成の関係の調査結果

Fig. 5 にAOD出鋼後の溶鋼中に観察された介在物の平均組成とスラグ組成の関係を示す。介在物のCaO濃度とMgO濃度はスラグのそれとほぼ等しいが、介在物のSiO₂濃度とAl₂O₃濃度はスラグのそれらと比較して高い傾向が認められた。

AOD出鋼後の介在物中のSiO₂濃度およびAl₂O₃濃度とスラグ中のそれらとの関係を回帰分析すると

$$C_{\text{SiO}_2} (\text{in inclusion after AOD tapping}) = 1.35 \times C_{\text{SiO}_2} (\text{in slag}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$C_{\text{Al}_2\text{O}_3} (\text{in inclusion after AOD tapping}) = 1.64 \times C_{\text{Al}_2\text{O}_3} (\text{in slag}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

で表された。

3.4 スラグ組成とスラブ中の介在物組成の関係の調査結果

Fig. 6 にスラブ中に観察された介在物の平均組成とスラグ組成の関係を示す。介在物のCaO濃度はスラグのそれと比較して低い傾向があった。介在物のSiO₂濃度はスラグのそれと比較して高い傾向が認められた。介在物のAl₂O₃濃度はスラグのそれと正の相関が認められたが、絶対値は約10倍の値となっていた。介在物のMgO濃度はスラグのそれとほぼ等しかった。

4. 考察

4.1 介在物生成機構

以上の調査結果から、介在物生成機構を推定する。Hojoら⁴⁾とKimら⁵⁾は、実機AODにおいてスラグにトレーサー元素を添加する試験を行い、ステンレス鋼中の介在物の起源が溶鋼中に懸濁したAODスラグであることを明らかにした。しかし、本調査によると、AOD出鋼後の溶鋼中の介在物組成は、スラグ組成と等しくはなく、介在物のSiO₂及びAl₂O₃濃度はスラグのそれらよりも高い傾向が認められた。これは、還元剤であるFe-Si合金中のSi及びFe-Si合金中に通常1~2%程度含まれているAlの影響であると考えられる。つまり、介在物の起源は単純にスラグが溶鋼中にそのまま巻込まれたものではなく、巻込まれたスラグと脱酸生成物であるSiO₂及びAl₂O₃とが合体吸収されることによって生成していると推定される。

次に、介在物のAl₂O₃濃度は操業の進行に伴って上昇することが確認された。これは、Hojoら⁴⁾とKimら⁵⁾が主張するように、懸濁スラグを核として溶鋼中のAlが二次脱酸生成物として生成しているものと推定される。

以上のことから、ステンレス鋼中の介在物は、懸濁スラグと脱酸生成物であるSiO₂及びAl₂O₃とが混合したものが起源であり、温度低下に伴ってそれを核として溶鋼中のAlが二次脱酸生成物として晶出することによって組成変化するという機構で生成していると推定される。

4.2 介在物組成推算モデル

以上の介在物生成機構に基づいて、スラブ中の介在物組

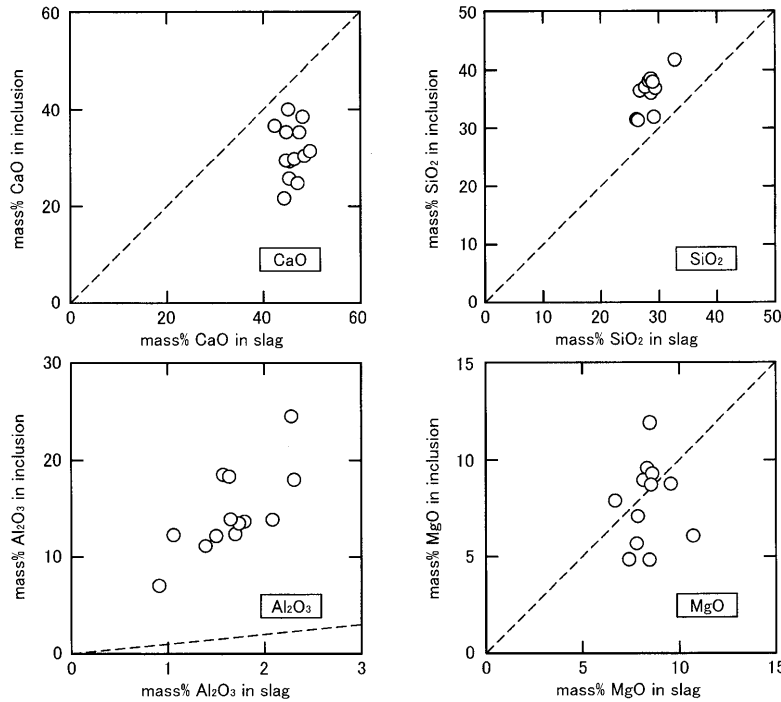


Fig. 6. Relationship of composition of inclusion in slab to that of slag.

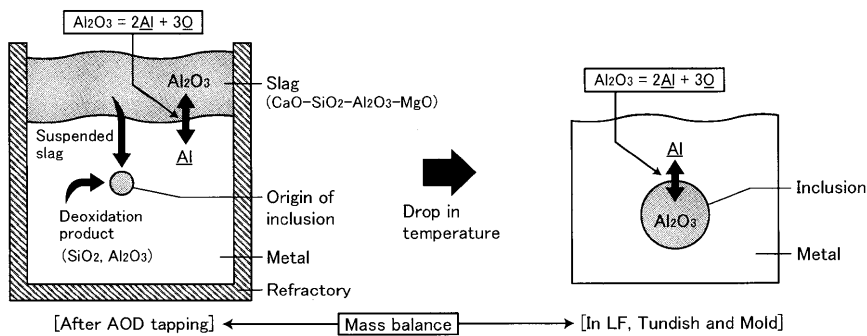


Fig. 7. Schematic illustration of formation mechanism of inclusion.

成を推算するモデルを作成した。Fig. 7 に介在物生成機構のモデルの概念図を示す。モデルは、AOD出鋼直後の状態と、LF以降の工程に分かれている。モデルで用いた仮定などを以下に示す。

(1) AOD出鋼直後において

溶鋼中には介在物の起源である始原介在物が懸濁していると仮定した。それらの質量については後述するが、20 kg/ton-steelと仮定した。また、それらの組成は、本実験条件においては、スラグ組成から以下のように求められる。上述したように、始原介在物は懸濁スラグと脱酸生成物が合体したものであり、溶鋼とは平衡していないと仮定した。

$$C_{SiO_2} \text{ (in inclusion after AOD tapping)} = 1.35 \times C_{SiO_2} \text{ (in slag)} \dots\dots(1)$$

$$C_{Al_2O_3} \text{ (in inclusion after AOD tapping)} = 1.64 \times C_{Al_2O_3} \text{ (in slag)} \dots\dots(2)$$

$$C_{CaO} \text{ (in inclusion after AOD tapping)} = C_{CaO} \text{ (in slag)} \dots\dots(3)$$

$$C_{MgO} \text{ (in inclusion after AOD tapping)} = C_{MgO} \text{ (in slag)} \dots\dots(4)$$

次に、AODでは強攪拌されているため溶鋼とスラグは平衡していると仮定した。溶鋼中のAl, O濃度は、SiおよびAlの複合脱酸として、スラグ-溶鋼間反応を考慮することによって以下のように計算した。スラグと溶鋼間の反応式とそれぞれの反応の標準自由エネルギー変化、および平衡定数を式(5)~(10)に示す。

$$SiO_2 \text{ (in slag)} = \underline{Si} + 2\underline{O} \dots\dots(5)$$

$$\Delta G_{SiO_2}^0 = 470942 - 160.8T \text{ (J/mol)}^7 \dots\dots(6)$$

$$K_{SiO_2} = \frac{f_{Si} \cdot [\%Si] \cdot f_O^2 \cdot [\%O]^2}{a_{SiO_2}} \dots\dots(7)$$

$$Al_2O_3 \text{ (in slag)} = 2\underline{Al} + 3\underline{O} \dots\dots(8)$$

$$\Delta G_{Al_2O_3}^0 = 867223 - 22.5T \text{ (J/mol)}^8 \dots\dots(9)$$

Table 4. Interaction parameters e_j^i , r_j^i , $[r_i^{i,j}]$ of elements in liquid iron.⁷⁻¹³⁾

i \ j	Si	Ni	Cr	Al	Ca	O
Si	0.103	-0.009 ⁹⁾ (0.0002)	-0.021 ⁷⁾ (0.00043)	0.058	-0.066	-0.119
Al	0.056	-0.0173 ¹⁰⁾ (0.00021)		0.043	-0.047	3.21-9720/T ⁸⁾ (-107+275000/T) [-0.021-13.78/T]
O	-0.066	0.006	-123/T+0.034 ¹¹⁾	1.90-5750/T ⁸⁾ (0.0033-25.0/T) [-127.3+327300/T]	627-1.76·10 ⁶ /T ¹²⁾ (36100-1.01·10 ⁹ /T) [-2.08·10 ⁶ +4.86·10 ⁹ /T]	-1750/T+0.76

All data without notation are from Ref. No. 13

$$K_{Al_2O_3} = \frac{f_{Al}^2 \cdot [\%Al]^2 \cdot f_O^3 \cdot [\%O]^3}{a_{Al_2O_3}} \dots\dots\dots(10)$$

ここで、mass%を単位とした無限希薄溶液基準のSiおよびAl, Oの活量係数は、下記の式(11)で表される。式(11)における e_i^j と、 r_i^j , $r_i^{i,j}$ は、それぞれ1次および2次の相互作用助係数である。Table 4⁷⁻¹³⁾に計算に使用した相互作用助係数値を示す。

$$\log f_i = \sum e_i^j \cdot [\text{mass}\%j] + \sum r_i^j \cdot [\text{mass}\%j]^2 + \sum r_i^{i,j} \cdot [\text{mass}\%i] \cdot [\text{mass}\%j] \dots\dots\dots(11)$$

また、 a_{SiO_2} および $a_{Al_2O_3}$ は、スラグ中のSiO₂およびAl₂O₃の活量を表している。スラグ組成をCaO-SiO₂-Al₂O₃ 3元系に投影し、CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグ中のSiO₂とAl₂O₃の活量の文献値を代入した。これには、R. H. Reinら¹⁴⁾によって報告されている1873Kにおける純粋な固体を基準とした活量値を用いた。

(2) LF以降の工程において

攪拌が弱いのでスラグ-溶鋼間の平衡は考えずに、介在物-溶鋼間のみ平衡していると仮定した。また、AOD出鋼直後の状態から介在物および溶鋼の各成分元素はすべて質量保存されると仮定した。実際には、介在物は浮上除去や溶鋼-スラグ間の物質移動があるため、介在物-溶鋼間だけでは質量保存は成り立たない。ここでは、モデルの推算を簡略にするため、後述するように、溶鋼中の介在物量としてはAOD出鋼直後における介在物量と鑄造時における介在物量の平均値を用いることで、便宜上質量が保存されるとして取り扱った。

本モデルでは、溶鋼と介在物の間に

$$Al_2O_3 \text{ (in inclusion)} = 2Al + 3O \dots\dots\dots(12)$$

の平衡が成り立っていると仮定した。介在物組成調査の結果、介在物のCaO濃度、SiO₂濃度およびMgO濃度は操業が進行してもほぼ同等であるのに対し、Al₂O₃濃度のみが顕著に上昇する傾向が確認された。そこで、AOD出鋼後の介在物組成変化については、式(12)に示したAlの反応式についてのみ考慮した。式(12)および各元素の質量保存の関係式を連立させることによって、介在物組成を計算した。

Table 5. Chemical compositions of type 304 used for calculation (mass%).

Si	Ni	Cr	Ca	Fe
0.60	8.0	18.0	0.00001	balance

Table 6. Molten steel temperature at each process used for calculation (K).

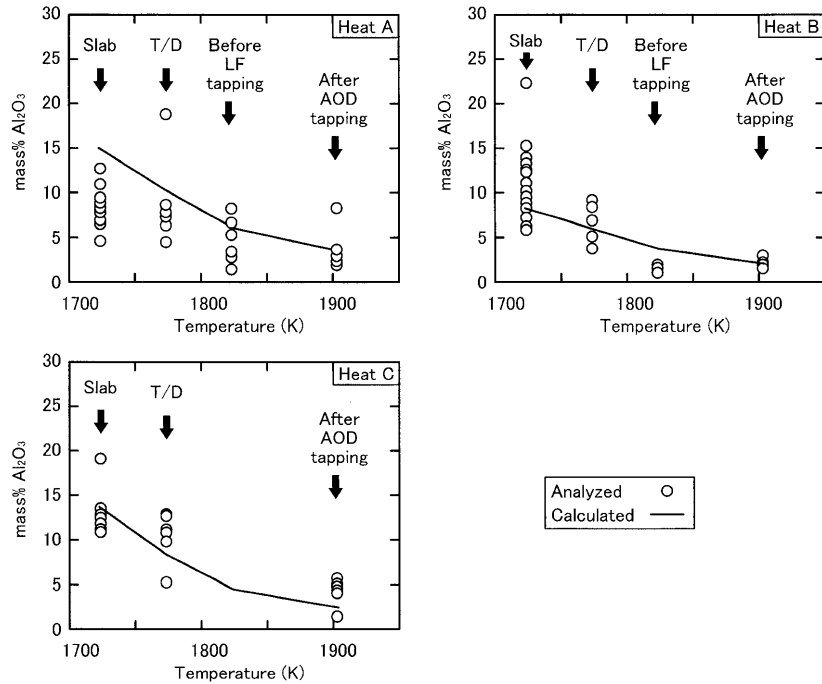
Process	Temp.	Process	Temp.
After AOD tapping	1903	T/D	1773
Before LF tapping	1823	Slab	1723

以上の手順で、実操業におけるスラグ組成から介在物組成を推算した。Table 5に想定したSUS304ステンレス鋼の成分組成を示す。また、Table 6に各工程における溶鋼温度を示す。AOD出鋼後、LF出鋼前、タンディッシュにおける溶鋼温度は、実操業における平均的な温度とした。スラブにおける溶鋼温度は、溶鋼の凝固によって介在物組成の変化が終了すると考えて、溶鋼凝固温度である1723Kとした。

なお、溶鋼中に懸濁している介在物量については、Kimら⁵⁾はステンレス溶鋼中のトータル酸素分析値とフリー酸素測定値の差から100 kg/ton-steelと推算した。Hojoら⁴⁾は75 kg/ton-steel, Chaら⁶⁾は80 kg/ton-steelであると推定している。本研究では、AOD出鋼から鑄造までの介在物浮上除去の影響も考慮して、溶鋼中に懸濁している介在物量を20 kg/ton-steelとした。これは、AOD出鋼後の溶鋼中に懸濁している介在物量測定値とスラブ中の介在物量測定値の平均から推算したものである。溶鋼中およびスラブ中の介在物量測定は次のように行った。まず、上述した方法により採取したサンプル表面を鏡面研磨後SEM観察し、観察面に現れた介在物の面積率を求めた。次に、介在物の体積率は面積率の測定値に等しいと仮定して体積率を計算した。ステンレス鋼および介在物の密度は、それぞれ7900, 2800 kg/m³として計算した。この介在物の密度は、前報²⁾において酸化物試薬を溶解することによって作製した模擬介在物の密度を実測した値を採用した。AOD出鋼後およびスラブ中の介在物量は、それぞれ27, 13 kg/ton-steelであった。

4.3 モデルの計算結果と実測値の比較

Fig. 8に介在物のAl₂O₃濃度の分析結果を示す。いずれのヒートにおいても、AOD出鋼から鑄造までの工程におい

Fig. 8. Change of Al_2O_3 content in inclusions with temperature.

て、溶鋼温度が低下するに従って介在物の Al_2O_3 濃度が上昇している。同図にはモデル計算による Al_2O_3 濃度と温度の関係も示した。 Al_2O_3 濃度の計算値と分析値は良く一致している。

Fig. 9にHeat Cにおける溶鋼中溶存Al, O濃度の計算値と温度との関係を示す。温度低下に伴って、溶鋼中のAlおよびO濃度がわずかに低下している。したがって、その減少量分、介在物の Al_2O_3 が増加しているものと考えられる。なお、Fig. 9にはTotal-AlおよびTotal-O濃度の分析値もあわせて示した。分析値は、計算値と比較してかなり高いが、これは介在物として存在しているAl, Oを含めて分析していることに起因する。また、分析値は、温度低下に伴う濃度減少量が大きい、これは溶鋼中の介在物の浮上分離に因ると考えられる。これらのことから、溶鋼中のAlおよびO濃度の計算結果は、SUS304の実操業における溶鋼中の溶存Al, O濃度を表していると考えられる。

次に、Fig.10にスラブ中の介在物組成とスラグの Al_2O_3 濃度の関係について分析値と計算値を示す。分析値はスラグ組成 $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$ 比によって区別してプロットした。計算値はスラグの $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$ 比が1.9と1.5の場合について求めた。計算値も実測値もスラグの Al_2O_3 濃度が高いほど介在物の Al_2O_3 濃度が高い傾向があった。また、スラグの Al_2O_3 濃度が同じならば、スラグの $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$ 比が高いほど介在物の Al_2O_3 濃度が高くなっていった。以上のように、モデル計算結果は実機における介在物組成を再現していると言える。このことは、モデルの妥当性を示している。

ところで、以上の比較において、厳密には介在物中の CaF_2 の存在を考慮する必要がある。本研究では、介在物

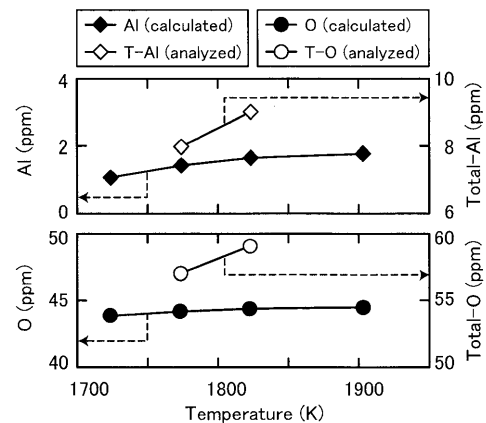


Fig. 9. Change of Al and O content in molten steel in Heat C with temperature.

組成の分析にはEDSを用いたが、EDSでは介在物中のF濃度を精度良く求めることはできないので、介在物中のCaはすべて CaO であると仮定して組成を求めた。しかし、介在物の起源であるスラグ中には約10%の CaF_2 が含まれているため、介在物中にも CaF_2 が存在している可能性がある。そこで、モデル計算結果に及ぼす介在物中の CaF_2 の影響について検討した。介在物に10%の CaF_2 が含まれていると仮定して同様の計算を行ったところ、スラブにおける介在物の Al_2O_3 濃度の計算結果は、 CaF_2 を考慮しなかった場合のそれと比較して $\pm 2\%$ 以内に収まっていた。よって、本モデル計算において、介在物中の CaF_2 濃度を考慮しなくても、とくに問題ないと言える。

4.4 スピネルが生成しない領域の推定

以上の結果から、この介在物組成推算モデルを用いて、

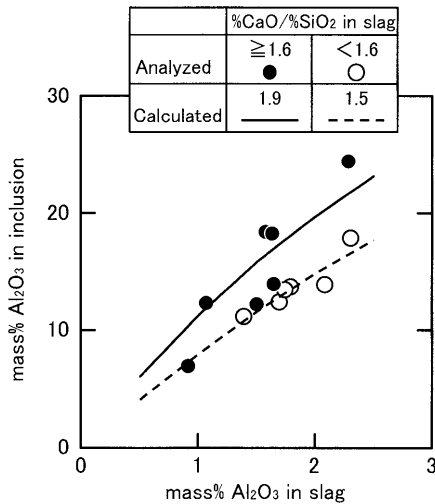


Fig. 10. Relationship of Al₂O₃ content in inclusion to that in slag.

スラグ組成から介在物組成を推定できることが分かった。そこで、この介在物組成推算モデルを用いて、介在物組成をスピネル初晶域外に制御するためのスラグ組成について検討した。検討方法を以下に示す。

まず、任意のスラグ組成を想定し、そのスラグ組成に対応する介在物組成を計算する。次に、介在物組成計算値は、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3元系であるが、実際の介在物にはMgOが約10mass%含まれているため、計算によって得られた介在物組成をMgO濃度を10mass%に固定して変換する。最後に、その介在物組成をCaO-SiO₂-Al₂O₃-10mass%MgO系平衡状態図¹⁵⁾にプロットし、スピネル初晶域にあるか判断する。前報²⁾において示したように、介在物組成がスピネル初晶域にあればスラグ+スピネル型介在物となり、介在物組成がスピネル初晶域外にあればスラグ型介在物になると予測される。

以上の方法により予測されたスラグ組成と介在物のタイプの関係をFig.11に示す。この図から、介在物を無害なスラグ型に制御するためには、スラグのAl₂O₃濃度を低くし、スラグの%CaO/%SiO₂比を低くすることが有効であることが分かる。同図には、実機におけるスラグ組成分析値とスラブ中の介在物タイプの関係に関する調査結果も併せて示した。これは、各スラブにおいて直径20mm以上の介在物を10個観察し、スラグ+スピネル型介在物の有無について調査した結果である。実機スラブ中の介在物調査結果は、計算による予測結果と良く一致している。

5. 結論

SUS304 ステンレス鋼中の介在物組成に及ぼすスラグ組成の影響について解明するため、実機におけるスラグ組成と介在物組成の関係について調査を行った。また、介在物生成機構を推定し、半経験的な介在物組成推算モデルを構

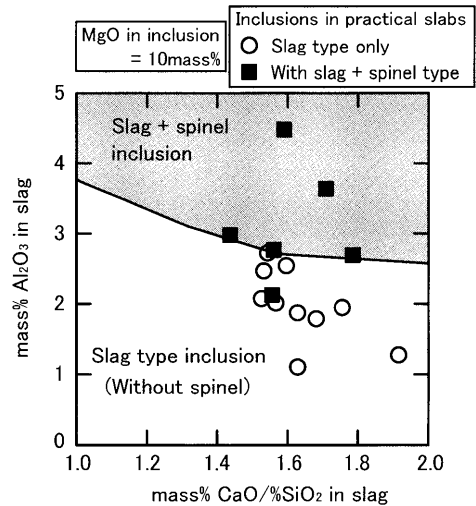


Fig. 11. Region of formation of slag type inclusion with and without spinel.

築し、これによってスラグ組成から介在物組成を推定することを試みた。得られた主要な結果を以下にまとめた。

(1) スラグのAl₂O₃濃度が高いほど介在物のAl₂O₃濃度が高くなる。また、スラグのAl₂O₃濃度が同じならば、スラグの%CaO/%SiO₂比が高いほど介在物組成Al₂O₃濃度が高くなる。

(2) 始原介在物は、AOD出鋼時に巻込まれた懸濁スラグと脱酸生成物であるSiO₂およびAl₂O₃とが合体したものである。温度低下に伴って始原介在物が核となり、溶鋼中のAlが二次脱酸生成物としてそれに晶出するという機構で介在物の組成が変化する。

(3) 上記の介在物生成機構をもとにして、半経験的なモデルを構築した。このモデルから、介在物を無害なスラグ型に制御するためには、スラグのAl₂O₃濃と%CaO/%SiO₂比を低くすることが有効であることを示した。

文 献

- 1) H.Todoroki, Y.Kanbe and K.Mizuno: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 844.
- 2) Y.Ehara, S.Yokoyama and M.Kawakami: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 208.
- 3) H.Todoroki, K.Mizuno, M.Noda and T.Tohge: *Steelmaking Conf. Proc.*, Vol. 84, ISS, Warrendale, PA, (2001), 331.
- 4) M.Hojo, R.Nakao, T.Umezaki, H.Kawai, S.Tanaka and S.Fukamoto: *ISIJ Int.*, **36** (1996), Supplement, S128.
- 5) J.Kim, S.Kim, D.Kim, Y.Lee and P.Yang: *ISIJ Int.*, **36** (1996), Supplement, S140.
- 6) W.Y.Cha, D.S.Kim, Y.D.Lee and J.J.Pak: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1134.
- 7) K.Suzuki, S.Ban-ya and M.Hino: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 813.
- 8) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané* **83** (1997), 773.
- 9) K.Suzuki, S.Ban-ya and M.Hino: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 146.
- 10) G.Li, R.Inoue and H.Suito: *Steel Res.*, **67** (1996), 528.
- 11) T.Itoh, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 1051.
- 12) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané* **83** (1997), 695.
- 13) *Steelmaking Data Sourcebook*, The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Science Pub., New York, (1988).
- 14) H.R.Rein and J.Chipman: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), 415.
- 15) G.Cavalier and M.Sandreo-Dendon: *Rev. Metall.*, **57** (1960), 1143.