

博士論文

鋼の連続铸造铸片品質向上に関する研究

- 薄鋼板表面疵発生抑制 -

金沢大学大学院自然科学研究科

機械科学専攻

次世代鉄鋼総合科学講座

学籍番号 1524032024

氏名 淵上勝弘

主任指導教官名 松宮徹

平成 30 年 6 月

第1章 序論	
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 本研究の対象となる技術課題	2
第2章 介在物凝集・浮上除去に関する研究	
2.1 緒言	9
2.2 介在物凝集モデル	10
2.3 実プロセスの実態調査	13
2.4 介在物凝集モデルによる検証	16
2.4.1 計算条件	16
2.4.2 計算結果及び実機調査結果との対比	18
2.5 考察	22
2.5.1 溶鋼流動によるスラグ巻き込み挙動の変化	22
2.5.2 アルミナクラスタの体積補正	23
2.5.3 アルミナ系介在物の凝集に与えるスラグ系介在物の影響	25
2.6 結言	26
参考文献	27
第3章 スラグによる再酸化に関する研究	
3.1 緒言	28
3.2 実験方法	28
3.3 実験結果	30
3.4 考察	34
3.4.1 速度定数	34
3.4.2 酸素移動速度	37
3.4.3 律速段階の検討	41
3.5 結言	46
参考文献	47
第4章 連続铸造铸片の表面割れ防止技術の研究	
4.1 緒言	48
4.2 実験方法	50
4.3 実験結果	52
4.3.1 変態挙動調査結果	52
4.3.2 高温引張事前試験結果	53
4.3.3 高温引張試験結果	59

4.4 考察	61
4.4.1 Ti を含まない場合の高温脆化挙動	61
4.4.2 Ti を含む場合の高温脆化挙動	64
4.5 結言	70
参考文献	71
第5章 結論	
5.1 本研究の結論	72
5.2 本研究の工学的意義と今後の課題	74
参考論文	76
謝辞	77

# 第 1 章 序論

## 1 . 1 本研究の背景

日本の産業界を素材供給の観点から支えてきた鉄鋼製品の競争力の源泉は、新しい材料特性を持つ商品の開発力及び優れた品質に代表される技術先進性である。材料としての鉄の優れた特徴は、金属組織や析出物の制御により広範な強度範囲をカバーでき比強度が高いこと、さらに他材料と比較して低コストかつ大量生産が可能であることなどが挙げられる。このような特徴から、鉄鋼材料は、自動車、家電、容器などに用いられる薄鋼板、造船、橋梁、海洋構造物などに用いられる厚鋼板、ラインパイプなどに用いられる鋼管など、その用途は非常に多岐に亘る。そのため、強度以外にも鉄鋼材料に求められる特性は多岐に亘り、各々の特性に応じた成分や欠陥などの制御を行っている。

鉄鋼業では多岐に亘る材料特性（品質）を大量生産下で保証するため、製造プロセスでの材質（品質）の造り込み技術が重要である。鉄鋼製品の特性と品質は、鉄鋼製造プロセスの中でも半製品である鋼塊を製造する製鋼プロセスでの造り込みが大きな役割を果たしている。製鋼プロセスは、鉄鋼石及びコークスから製造される溶銑（炭素の飽和した銑鉄の溶体）を必要とする成分に調整した後、鑄片と呼ばれる鋼塊を製造するプロセスである。Fig.1.1に製鋼工程の概略図を示す。通常の製鋼プロセスは、一次精錬、二次精錬、連続鑄造に分かれている。一次精錬の前には、溶銑予備処理と呼ばれる事前処理で溶銑の不純物成分であり材料特性に悪影響を及ぼす燐、硫黄を除去することが多い。溶銑予備処理を行った溶銑は、転炉で酸素を吹き込み、脱炭を行い、溶鋼とする。二次精錬では、転炉で吹き込んだ酸素が溶鋼中に残存しているため、アルミニウムなどの脱酸元素を添加して溶解している酸素を酸化物として除去するとともに、材料に応じた成分の調整を行う。成分調整には、合金成分の調整以外に、真空脱ガス装置を用いた水素や窒素の脱ガス処理や、硫黄の脱硫処理も含まれる。連続鑄造では、成分の調整を行った溶鋼をタンディッシュと呼ばれる中間容器とノズルを介して溶鋼を銅製の鑄型に注入して凝固させながら連続的に引き抜くことで、鑄片を製造している。

連続鑄造された鑄片の品質、つまり各種欠陥の低減が、最終製品である鉄鋼製品の品質を左右することになる。鑄片の欠陥は、介在物、割れ、偏析の3つに大別できる。介在物は鋼材中の異物粒子のことであり、加工時の割れの起点となる他、表面に線状の疵として残存することがあり、鉄鋼

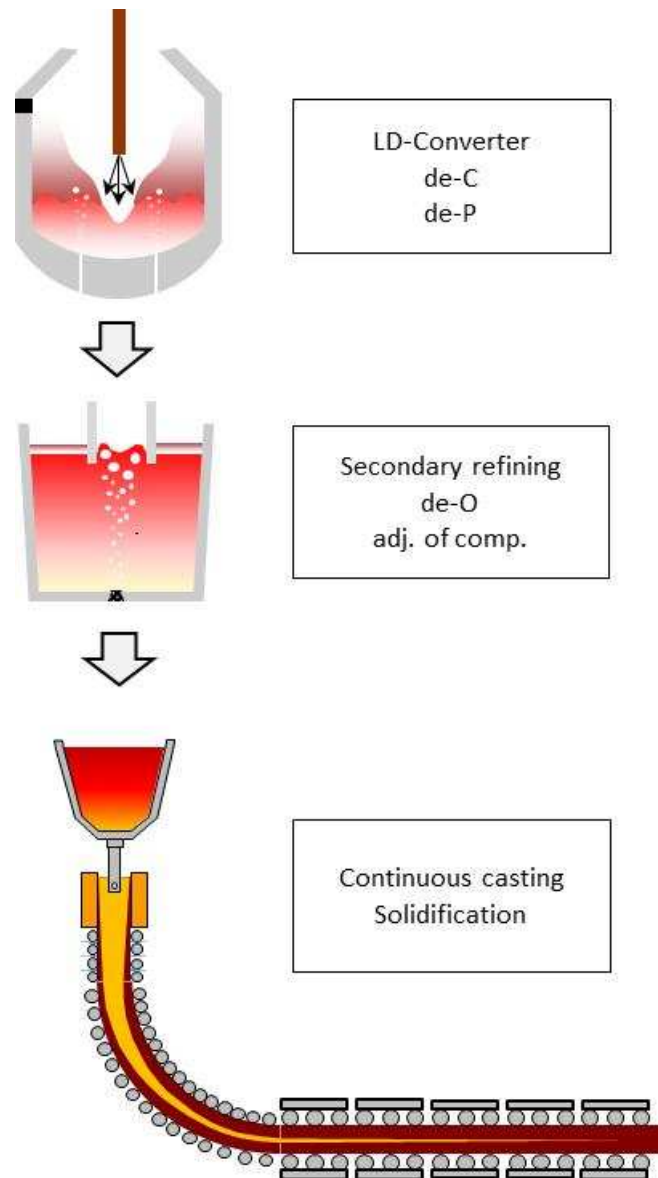


Fig.1.1 Steel making process.

製品の品質上、大きな課題の一つである。割れには、鑄片の表面割れと内部の割れに大別され、表面割れに関しては鑄片表面を研削して除去するなど、生産工程の複雑化、コストアップ、歩留ロスに繋がる。内部割れに関しては、圧延後の製品での表面疵などに繋がる。偏析は、連続鑄造特有の中心偏析が大きな課題であり、有害元素の偏析が材料特性劣化の原因となる。このように製品の品質に大きな影響を及ぼす鑄片の各種欠陥の低減に向けた研究開発及び技術開発が日々行われている。製鋼プロセスは、1500 を超える高温条件下であること、液相や気相及び固相間の種々の反応が生じることや複雑な混相流体现象や凝固現象を含むことなどから、実製造ラインでの現象を正確に把握・理解することは容易ではない。そのため、技術開発や研究開発

には非常に多岐に亘る専門分野の知識が必要であるとともに、実製造ラインでの複雑な現象を理解するために、実製造ラインのサンプリングによる実態解明とラボスケールの実験や数値解析などのような要素毎に分けた基礎検討の両輪での技術開発及び研究開発を行う必要がある。本論文では、実製造ラインでの実態解明と基礎検討を組み合わせた連続鑄造鑄片品質向上に関する研究について述べる。

## 1.2 本研究の対象となる技術課題

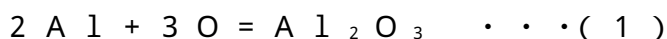
連続鑄造鑄片における品質は、各材料に応じた成分精度と前述した3つの欠陥である。ここでは、3つの欠陥について、より詳しく説明する。

第1の欠陥は、鑄片に残存している介在物（異物粒子）である。介在物は発生要因別や種類により分けられる。介在物の種類としては、酸化物、硫化物、炭窒化物であり、特に大型の酸化物が最も影響が大きい。酸化物の起源も、(1)酸素と溶鋼中の成分が反応して生成する酸化物、(2)酸化物の溶鋼中への巻き込みに分かれる。反応によって生成する酸化物の酸素源は、転炉で吹き込んだ酸素が溶鋼中に溶解している酸素、溶鋼上に存在しているスラグと呼ばれる精錬時の副産物である酸化物融体から溶鋼へ供給される酸素、溶鋼を納める容器である取鍋の耐火物からの酸素、空気中の酸素が挙げられる。外部から溶鋼中に巻き込まれる酸化物源は、前述したスラグ、耐火物とともに連続鑄造時に使用するモールドフラックス(酸化物融体)が挙げられる。Table 1.1 に工程別及び要因別(反応/物理的な巻き込み)の介在物の起源を示す。

Table 1.1 Origin of Inclusion.

Process	Reaction	Entrapment
Secondary refining	Oxides by deoxidation Oxides by reoxidation(slag)	Ladle slag
Tundish	Oxides by reoxidation(slag,air)	Tundish slag
Continuous casting	-	Mold powder

まず、介在物の中でも反応により生成する酸化物について詳細に説明する。反応により生成する酸化物は、転炉で吹き込んだ酸素が溶鋼中に溶解している酸素を脱酸するときに生成する酸化物がもっとも影響が大きい。通常、転炉では、炭素濃度を0.1mass%以下まで脱炭する。このときに、溶鋼中の炭素との平衡溶解度により酸素濃度が決まり、数百ppmである。この状態で凝固させると凝固時にCOガスが発生するため、アルミニウムなどの脱酸元素で酸化物として除去している。アルミニウムで脱酸する場合には、式(1)で示す反応によりアルミナが生成し、アルミナの凝集・合体が進みながら、浮上しスラグ層に吸収されて除去される。



脱酸により生成された酸化物(アルミナ)を効率的に除去させることが非常に重要となり、溶鋼の攪拌により酸化物の凝集・合体を促進させ粗大化させて浮上除去させることが一般的に行われている。このように溶鋼中に溶解している酸素を酸化物として効率的に除去したとしても、外部からの酸素源により再度、酸化物が生成する場合があります、その酸素源としてスラグ、耐火物、空気が挙げられる。このような外部からの酸素源により酸化物が生成してしまう現象は「再酸化」と呼ばれており、前記の脱酸元素により溶解酸素の酸化物としての除去は「脱酸」と呼ばれている。再酸化源として主に問題となるのはスラグと空気である。スラグは、転炉での脱炭時に使用する副原料のCaOと脱炭反応時に同時に生成する各種酸化物の混合融体であり、転炉から取鍋へ溶鋼を移し替える際に、溶鋼と一緒に少量のスラグが流出してしまう。スラグ中には、酸化度の強い鉄の酸化物やマンガンの酸化物が含まれており、これらの成分のために溶鋼へ酸素が供給され、酸化物が生成してしまう。スラグからの再酸化を防止するために、転炉から溶鋼を取鍋に注入する際に、金属アルミニウムやCaOを添加してスラグの酸化度を低減させる「スラグ改質」が最も一般的に行われている。空気からの再酸化は、中間容器であるタンディッシュで最も影響が大きく、溶鋼を空気と接触させないことが重要である。そのため、タンディッシュ内の雰囲気酸素濃度の低減や溶融フラックスによる空気遮断などが行われている。

次に、外部から溶鋼中に巻込まれる介在物について詳細に説明する。外部から溶鋼中に巻込まれる介在物源としては、スラグとモールドフラックスが最も影響が大きく、両者ともに溶融酸化物であり巻込みしやすいと考えられている。巻込む要因としては、転炉から溶鋼を出鋼する際のスラグ巻込み、二次精錬時の攪拌時(溶鋼の流動やガスの影響)のスラグ巻込み、取鍋からタンディッシュへ注入する際のスラグ流出による巻込み、鋳型内の溶鋼流動

及び不活性ガス吹き込みによるモールドフラックス巻込みである。これらについては、転炉からのスラグ流出防止対策や溶鋼の攪拌方法（流動制御や攪拌のためのガス吹き込み方法）の最適化、鑄型内溶鋼流動の制御及びガス吹き込み方法などの最適化を図ることで抑制されている。

鑄片に残存する介在物が原因となる製品の欠陥としては、表面疵と内部欠陥に分けられる。表面疵は、製品のパフォーマンスには影響をほとんど及ぼさないものの、製品の外観を悪くする。表面疵の原因となる介在物は、脱酸時に生成するアルミナとモールドフラックスが多い。アルミナは、溶鋼との濡れ性が悪く凝集しやすいが、溶鋼中では固体であるために、クラスターとなる。アルミナクラスターは、内部に溶鋼を含んでいるために見かけの比重が重く浮上除去には不利である。アルミナクラスターが鑄片表面に残存すると、圧延により破砕さればらばらとなるが、サイズが大きいクラスターは破砕される過程で線状の疵となる。モールドフラックスは低融点の酸化物であり、熱間圧延時に延伸しやすく、鑄片表面近傍に残存した場合にアルミナクラスター同様に線状の疵となる。内部欠陥は、鋼材製品の内部に存在する欠陥であり、加工時の割れの起点や材料特性の悪化の原因となる。内部欠陥については、対象となる製品の鋼板厚や必要特性などにより対象となる介在物も様々である。加工の厳しさや板厚の薄さにより、悪影響を及ぼす介在物サイズも小さくなっていく。また、破壊のメカニズムなどにより、問題となる形状も変わる。低炭素系薄鋼板で清浄性が要求される缶用素材では、50～100 μm程度の介在物が加工時の割れの起点となる。内部欠陥の原因となる介在物は、主に巻込まれたスラグ粒子やモールドフラックス粒子である。前述したアルミナクラスターは、圧延により破砕され、10 μm以下の介在物として分散されるため、内部欠陥への影響は少ない。

第2の欠陥は、連続鑄造時に発生する鑄片割れである。鑄片割れも、表面割れと内部割れに発生する部位で大別される。これらの割れは、鋼の高温での延性に起因しているもので、3つの温度領域(脆化温度領域)に分かれる。

領域の脆化は凝固直後の温度領域で、部分的に残存する液相が脆化の原因である。領域の脆化は、1000～1200程度の領域でこの領域で生成する液相(S脆化が代表例)が脆化の原因である。領域の脆化は、700～900程度の領域で粒界の割れであり、粒界上に生成する析出物や変態時に生成する粒界上のフィルム状初析が脆化の原因である。Fig.1.2に各温度領域での高温延性(脆化)挙動と各領域での脆化と鑄片割れと対応の概念図を示す。Fig.1.3に鑄片割れタイプ毎の概略図を



示す。

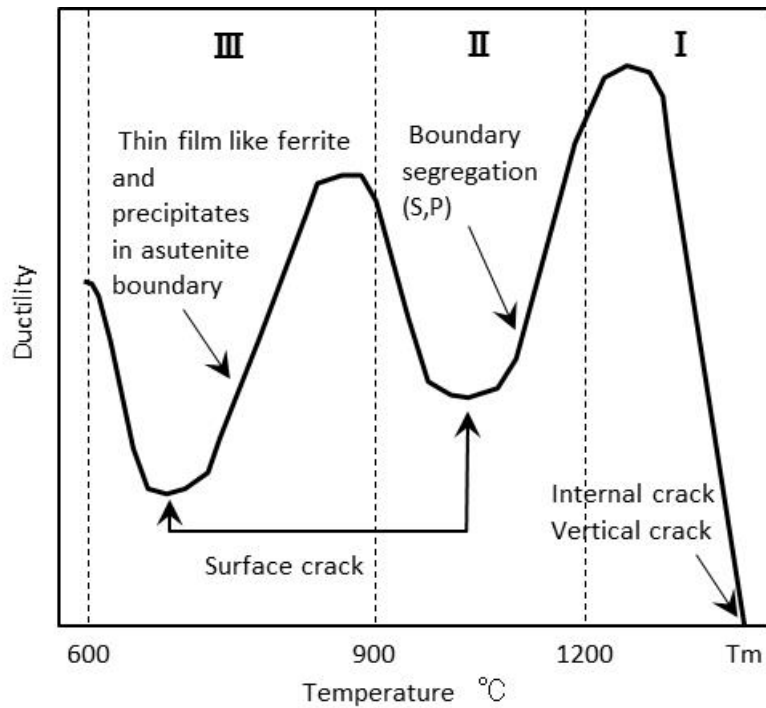


Fig.1.2 Hot ductility of steel. Brittle temperature ranges and their relating types of crack.

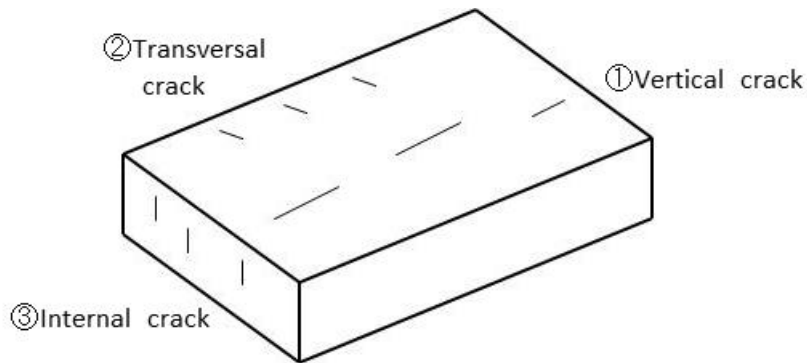


Fig. 1.3 Types of slab crack.

鑄片表面割れは、鑄造方向に平行に割れる縦割れと鑄造方向に垂直方向に割れる横割れ（粒界割れ）が問題となる割れである。縦割れは、鑄型内の鑄造初期の凝固不均一による歪により発生し、領域の脆化に対応する。縦割れを防止するためには、初期凝固の均一化が必要であり、そのためにモールドフラックスの適正化や鑄造速度などの適正化が行われている。横割れ

( 粒界割れ ) は、鑄造中の連続鑄造機内で 領域もしくは 領域の脆化温度まで鑄片表面温度が低下した状態で、鑄片の矯正時に発生する矯正歪により発生する。横割れを防止するためには、発生歪量の低減や鑄片表面温度の適正化が行われている。鑄片内部割れは、鑄造中のロール間のバルジングや矯正歪により固液界面近傍で割れる現象で、 領域の脆化が主たる原因である。内部割れを防止するためには、発生歪量の低減のための鑄造速度の適正化などが行われている。

鑄片割れが残存した場合には、表面割れであれば介在物同様に製品での表面疵の原因となる。製品の表面疵防止の観点で、鑄片表面割れと鑄片表層近傍の介在物除去を目的として、鑄片表面の手入れ(表面の溶削など)が行われるため、品質とコストの両面から鑄片表面割れを防止することは重要である。また、内部割れの場合には、内部割れに伴う偏析(溶質濃度の濃化)による鋼材内の不均一に起因する材料特性不良や大きな内部割れの場合には、鋼材の圧延中の破断の原因となる。

第3の欠陥は、鑄片の厚み中心部に発生する中心偏析である。中心偏析は、凝固末期の固液界面に濃縮した溶質が、バルジングや凝固収縮に伴う流動により厚み中心部に集中する現象である。中心偏析を防止するためには、上述した流動を抑制する必要があり、バルジング抑性のためにロール間ピッチを短くすることや凝固収縮を補償する軽圧下などが行われている。

中心偏析が原因となる製品での欠陥は、溶質成分の濃化による部分的な硬化や偏析に伴うMnSの生成によるものが主である。中心偏析部の硬化部や延伸性のMnSは、割れや脆化の起点となる。中心偏析が問題となる場合は、厚鋼板や鋼管などの板厚が厚く、中心偏析の影響が強く残存する場合が多い。

これまで述べてきた鑄片の3つの欠陥(介在物、割れ、中心偏析)と薄鋼板製品における欠陥との対応をTable 1.2に示す。薄鋼板製品での表面欠陥は、介在物(特に粗大なアルミナクラスターや溶鋼中に巻き込まれたスラグやモールドパウダー粒子)と鑄片表面割れの残存が主要因である。薄鋼板の中でも自動車用鋼板やブリキなどのような低炭素系製品での表面欠陥の要求レベルが厳しく、製鋼工程での対策や改善が継続的に行われている。

Table 1.2 Defects of thin steel sheet.

	Inclusion	Crack	Segregation
Surface defect	Alumina cluster Slag/Powder particle	Surface crack	-
Internal defect	Slag/Powder particle	Internal crack	Center segregation

本論文では、低炭素系の薄鋼板の表面欠陥防止をターゲットに、介在物と鑄片表面割れに関する連続鑄造鑄片の品質向上に関する研究について述べる。まず、介在物については、脱酸生成物であるアルミナと溶鋼中に懸濁しているスラグ粒子の2種類の粒子を考慮した二次精錬時の介在物凝集モデルについて実プロセスの現象との対比を行った。また、スラグによる再酸化についてラボスケールの実験を通して、実プロセスにも活用可能な定量化を試みた。最後に、鑄片表面割れに関して、領域のS脆化を中心に検討し、低炭素系の薄鋼板の連続鑄造鑄片の品質向上の提言をまとめた。

## 第2章 介在物凝集・浮上除去に関する研究

### 2.1 緒言

溶鋼中の介在物として最も代表的な介在物は、アルミニウム脱酸時に生成するアルミナである。アルミナの大部分は、二次精錬時の脱酸後に除去される。そこで、二次精錬中の脱酸後の介在物の凝集・浮上除去について検討する。溶鋼中の介在物凝集挙動については、計算モデルによる解析が行われてきた<sup>1)2)3)</sup>が、いずれも脱酸生成物であるアルミナ粒子を対象としたものである。実際には、溶鋼上にあるスラグの巻き込みが、介在物挙動に大きく影響していると考えられる。Fig. 2.1には、二次精錬直後の溶鋼中に見られる介在物の代表的な形態を示すが、脱酸生成物である数 $\mu\text{m}$ サイズのアルミナ粒子が多数凝集したアルミナ・クラスター以外に、完全な球形の介在物と凹凸を呈する形態の介在物（ここでは、不定形介在物と呼称する）が見られる。この球形の介在物は、組成を分析すると、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする多元系の酸化物であり、融点が比較的低いため、溶鋼中では液相になっているものと考えられる。一方、不定形の介在物は、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量の多い複合酸化物であり、融点は比較的高い。取鍋精錬において、アルミニウム脱酸後から連続的に溶鋼サンプリングを行なった試験結果から、球形介在物は、取鍋溶鋼上のスラグが溶鋼内に巻き込まれた粒子が溶鋼中のアルミニウムで還元されたものだ と推定される。また、不定形介在物は、脱酸生成物であるアルミナと球形介在物が凝集合体したものだ と推定される。このような巻き込みスラグに起因する介在物は、その量が多い場合には、脱酸生成物であるアルミナの凝集、浮上分離挙動に大きな影響を与えられ る。

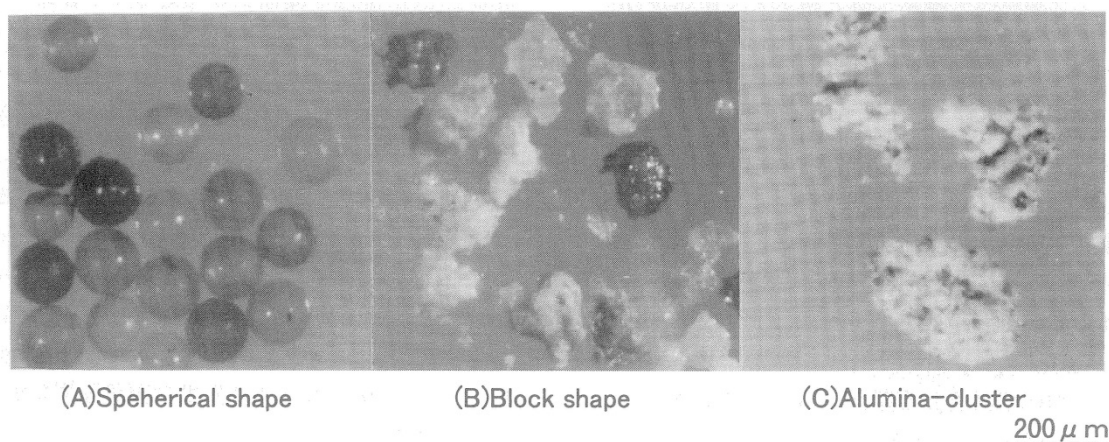


Fig. 2.1 Morphologies of inclusions.

本章では、新しく開発した2種粒子の介在物凝集モデル<sup>4)</sup>を用いて、スラグ巻き込みを考慮した介在物挙動の計算を行ない、取鍋精錬終了時の溶鋼サンプリング結果と対比・検討した結果について述べる。特に、介在物の初期粒径分布、処理中のスラグ巻き込み量、アルミナクラスターの密度補正、アルミナ系介在物の凝集に与えるスラグ系介在物の影響をパラメータとしてモデル計算を行い、実プロセスの結果と比較して、妥当なパラメータを選択をすることによって、介在物の粒径分布予測計算法の確立を目指した。

## 2.2 介在物凝集モデル

今回の研究においては、取鍋精錬装置として、取鍋底部からアルゴンガス攪拌を行ない、浸漬管内で脱酸材を添加するタイプの装置を対象とした。介在物凝集の計算は、溶鋼流動計算プログラムと介在物凝集プログラムをそれぞれ独立に用いて行っており、溶鋼流動計算プログラムで得られた各メッシュごとの6方向の速度ベクトルを介在物凝集プログラムのメッシュに換算して入力する。溶鋼流動計算におけるメッシュは、49×49×38とし溶鋼流動をできるだけ精密に計算した。一方、介在物凝集モデルにおいては、溶鋼流動計算と同一メッシュでは計算時間が膨大になるため、メッシュを10×10×8とした。溶鋼流動計算プログラムは、3次元流体解析モデル"FLODIA"に、ガス吹き込みによる浮力および溶鋼の密度変化を考慮したものを用いた。"FLODIA"は、3次元のLarge Eddy Simulationによる乱流の非定常計算モデルであり、詳細は沢田らによる参考文献<sup>5)</sup>を参照されたい。

ガス吹き込みによる浮力の計算には、以下に示す Castillejos and Brimacombe<sup>6)</sup>のモデルを用いた。

$$r_{\max} = 2.9377R \quad (R \geq 4) \quad \dots (2.1)$$

$$r_{\max} = R - 0.22 \quad (R < 4) \quad \dots (2.2)$$

$$R = (g \cdot d_0^5 (\rho_l - \rho_g) / Q_0^2 \cdot \rho_l)^{0.269} (h / d_0)^{0.993} \quad \dots (2.3)$$

$$r_{\max/2} = 0.243 (g \cdot d_0^5 (\rho_l - \rho_g) / Q_0^2 \cdot \rho_l)^{0.184} (h / d_0)^{0.48} \quad \dots (2.4)$$

$$= r_{\max} \cdot \exp\{-0.7(r / r_{\max/2})^{2.4}\} \quad \dots (2.5)$$

$$= \rho_g + (1 - \rho_g / \rho_l) \cdot \dots (2.6)$$

ここで、 $g$ ：重力加速度、 $h$ ：吹き出し口からの鉛直方向距離、  
 $d_0$ ：吹き出し口径、 $Q_0$ ：ガス流量、 $r$ ：吹き出し口中心線(吹き出し口を通る鉛直方向の線)からの水平距離、 $\rho_l$ ：気泡率、 $\rho_l$ ：溶鋼密度、  
 $\rho_g$ ：Arガス密度、 $\rho_m$ ：溶鋼・Arガス混合部密度

介在物粒子は、アルミナとスラグ粒子の2種とし、移流拡散、乱流せん断、浮上速度差、ブラウン運動等を考慮した凝集および浮上の計算を行なう。介在物の凝集については、以下の式を用いた。

まず、介在物の凝集体頻度を以下の式で表す。

$$Z = \sum_{i,j} K_{ij} F_{ij} \quad \dots (2.7)$$

ここで、 $Z$ ：凝集体頻度、 $K_{ij}$ ：凝集係数、 $F_{ij}$ ：介在物衝突頻度

粒径  $d_i$  と  $d_j$  の介在物どうしの衝突頻度は次式で表される<sup>7)</sup>。

$$F_{ij} = \{ K_1(d_i, d_j) + K_2(d_i, d_j) + K_3(d_i, d_j) + K_4(d_i, d_j) \} n_i \cdot n_j \quad \dots (2.8)$$

- ここで、  
 $K_1(d_i, d_j)$ ：乱流剪断による衝突頻度  
 $K_2(d_i, d_j)$ ：乱流変動による衝突頻度  
 $K_3(d_i, d_j)$ ：浮上速度差による衝突頻度  
 $K_4(d_i, d_j)$ ：ブラウン運動による衝突頻度

であり、それぞれ、以下の様に表される。

$$K_1(d_i, d_j) = 2.3 \{ (d_i + d_j) / 2 \}^3 (E / \mu)^{0.5} \quad \dots (2.9)$$

$$K_2(d_i, d_j) = 2(2 - \alpha) \{ (d_i + d_j) / 2 \}^2 (1 - \rho_{inc} / \rho) (v_i - v_j) (Du / Dt) \quad \dots (2.10)$$

$$v_i = d_i^2 \cdot \rho_{inc} / 18 \mu \quad \dots (2.11)$$

$$(Du / Dt)^2 = 1.3 \alpha^{-1/2} \rho^{3/2} \quad \dots (2.12)$$

$$K_3(d_i, d_j) = 2 \cdot \rho \cdot g / (9 \mu) \{ (d_i + d_j) / 2 \}^3 | (d_i - d_j) / 2 | \quad \dots (2.13)$$

$$K_4(d_i, d_j) = 2k_B T / (3 \mu) \{ (1 / d_i - 1 / d_j) \} (d_i + d_j) \quad \dots (2.14)$$

ここで、 $n_i, n_j$ ：介在物個数、 $E$ ：攪拌エネルギー、 $\mu$ ：動粘性係数、 $\rho$ ：溶鋼密度、 $\rho_{inc}$ ：介在物密度、 $\alpha$ ：粒子緩和時間、 $\rho$ ：溶鋼の粘性係数、 $\rho$ ：密度差、 $k_B$ ：ボルツマン定数、 $T$ ：絶対温度

凝集係数は粒子種ごとに変更できるが、今回は簡略化のために、ことわりがない限り 0.3 一定値とした。Nakanishi et al<sup>8)</sup>は、ASEA-SKF 炉内でのアルミナの凝集係数を 0.27 ~ 0.63 としているが、山田<sup>1)</sup>らは、タンディッシュ内でのアルミナの凝集係数として 0.1 が実測値と合うとしている。ここで

は、Nakanishi et al らの値の低いほうを採用した。なお、0.1 での計算も行なってみたが、0.3 のほうが 100 μm 以上の介在物がわずかに増える傾向にあった。また、粒子合体については、アルミナどうしの衝突以外はスラグ系介在物になるとした。すなわち、アルミナ粒子 + アルミナ粒子はアルミナ粒子、スラグ粒子 + スラグ粒子はスラグ粒子、アルミナ粒子 + スラグ粒子はスラグ粒子となる。

介在物の浮上については、粒子レイノルズ数が 1 未満では Stokes 式、1 以上では Allen 式を用いる。更に、気泡による介在物の除去については、Szekely<sup>9)</sup>の慣性衝突およびさえぎり衝突を考慮した。また、界面に到達した介在物は系外に除去されるが、一部は温度勾配に基づく界面張力差により溶鋼中へ戻されるとした<sup>10)</sup>。

$$u_{float}' = u_{float} - K \cdot u_{surf} \cdot d \quad \dots (2.15)$$

ここで、 $u_{float}'$ ：介在物の浮上速度、

$u_{float}$ ：Stokes または Allen 式による介在物の浮上速度、

$K$ ：定数 (= 2000)、 $u_{surf}$ ：溶鋼の表面流速、 $d$ ：介在物の直径

式(2.15)の右辺の第 2 項は、介在物が温度勾配に基づく界面張力差により溶鋼中へ戻される速度を表している。この項は、式(2.16)の温度勾配の項をレイノルズのアナロジーを用いて求めた結果である<sup>11)</sup>。

$$u = -4 \sigma / (9 \mu) \cdot ( \sigma / T ) ( T / x ) \quad \dots (2.16)$$

ここで  $u$ ：溶鋼中へ戻される流速、 $\sigma$ ：表面張力、 $\mu$ ：動粘性係数、 $x$ ：溶鋼表面からの距離

なお、本モデルでは、介在物の生成として、アルミニウム添加によるアルミナの生成、空気酸化やスラグからの酸素供給によるアルミナの生成が計算出来る構造になっているが、本研究では、以下のように初期条件として介在物粒径を与えた。

初期条件として、アルミニウム脱酸直後を想定したアルミナ粒子の粒径分布を与える。また、スラグ粒子については、溶鋼に懸濁していたものと、攪拌中に常時巻込まれるものにわけて計算する。脱酸前に溶鋼に懸濁していたスラグ粒子について、初期条件の一つとして、粒径分布を与える。

また、攪拌中に常時巻き込まれるスラグ粒子については、溶鋼流動やスラグ物性に基づく物理モデルではなく、単純に境界条件として、溶鋼/スラグ界面の単位面積、単位時間あたり巻き込むスラグ粒子の量と粒径分布を与えた。これは、本検討で利用できるような、取鍋スラグの巻き込み挙動に関する精度の高い物理モデルがなかったためである。これについては、今後のモデル改善の中で検討したい。

なお、介在物の密度は、アルミナ粒子、スラグ粒子とも  $3.0\text{g/cm}^3$  とし、溶鋼の密度は  $7.0\text{g/cm}^3$  とした。また、本モデルでは、巻き込まれたスラグ粒子の分裂は考慮していない。

### 2.3 実プロセスの実態調査

取鍋精錬装置として、取鍋底部からアルゴンガス攪拌を行ない、浸漬管内で脱酸材を添加するタイプの装置<sup>12)</sup>を用いた (Fig.2.2)。取鍋内径は約 2.8m、浸漬管内径は約 1.2m であり、底吹き位置は取鍋壁面から約 0.5m の位置である。調査した鋼種は低炭アルミキルド鋼で、溶鋼単位重量当たりアルゴンガス流量を  $0.0293(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  と  $0.0441(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  の 2 水準で変化させ、脱酸後及び脱酸後 10 分間の処理後の溶鋼サンプルを採取して、鋼中の介在物を電解スライム抽出法および顕微鏡法で分析した。溶鋼成分を Table 2.1 に、試験条件を Table 2.2 に示す。

アルゴンガス流量  $0.0293(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  (水準 1) と  $0.0441(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  (水準 2) の 2 水準におけるスラグ系介在物 (単体アルミナ以外：巻き込みスラグを還元またはスラグと凝集体したアルミナ) の粒径分布を Fig. 2.3 に示す。また、アルミナ系介在物の粒径分布を Fig. 2.4 に示す。縦軸の介在物個数は、測定した介在物個数をその測定した粒径範囲の幅で割った  $1\mu\text{m}$  当たりの介在物個数とした。通常、サイズ分布を示す場合は、等間隔の区間を採用するケースが多いが、今回は微小介在物を  $1\sim 10\mu\text{m}$  ピッチで顕微鏡で測定し、大型介在物を  $50\mu\text{m}$  ピッチでスライム法で測定したため、サイズ区間が異なり、そのままでは正しい介在物分布とならない。そこで、測定した粒径範囲の幅で規格化した。例えば、 $50\sim 100\mu\text{m}$  の介在物が 100 個あった場合、縦軸は測定粒径範囲幅  $50\mu\text{m}$  で割った値、 $2\text{個}/\mu\text{m}$  となり、サイズ平均値  $75\mu\text{m}$  の介在物が 2 個存在するとした。連続関数としての介在物分布を考えると、100 個という数値は連続関数をその区間の範囲で積分した値に相当し、 $1\mu\text{m}$  の区間幅当たりの 2 個という数値はその区間内の分布が直線と仮定した場合のサイズ平均値 ( $75\mu\text{m}$ ) に対する介在物個数を示している。サイズ区間の平均値と  $1\mu\text{m}$  当たりの介在物個数をプロットすることにより、連続関数的



な介在物分布が得られる。

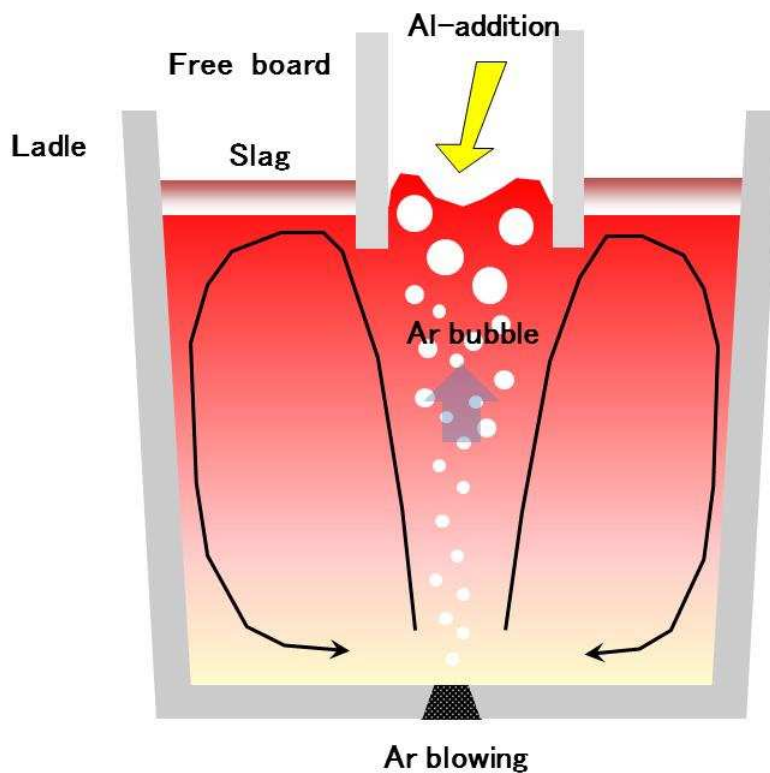


Fig.2.2 Schematic figure of CAS(Composition Adjustment by Sealed argon bubbling) process.

Table 2.1 Chemical composition of the steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Al
0.05	0.03	0.4	0.01	0.01	0.05

Table 2.2 Experimental conditions.

case	Ar (NI/s/t)	Mass of steel (ton)	Depth of free board(mm)
1	0.0293	340	100
2	0.0441	340	200

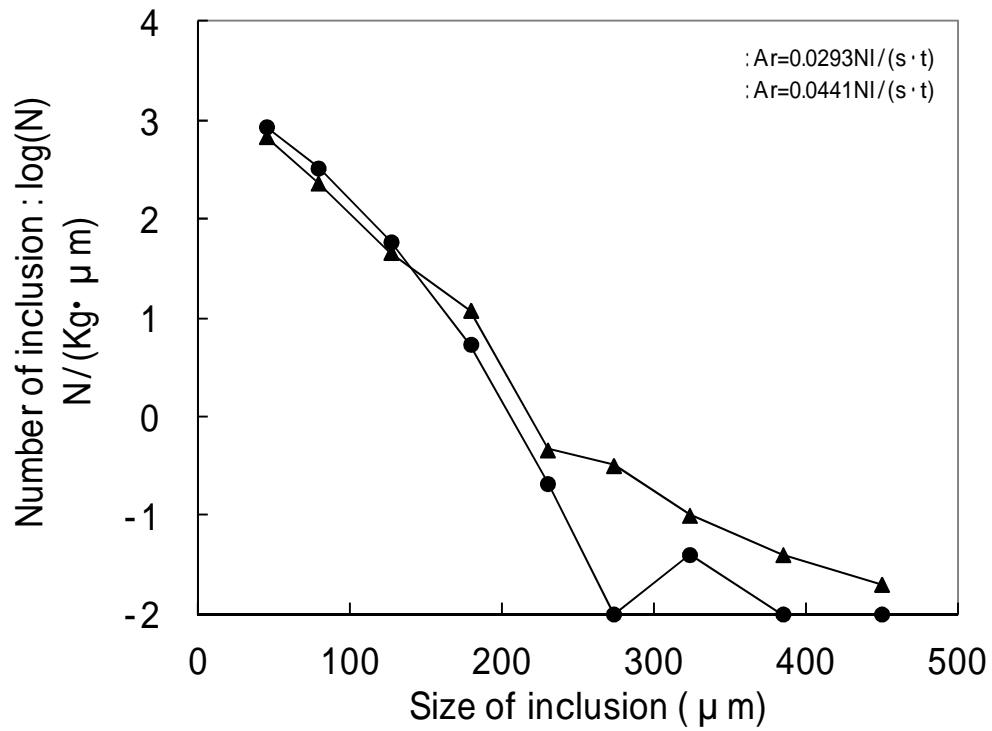


Fig. 2.3 Size distribution of slag-inclusions (measured).

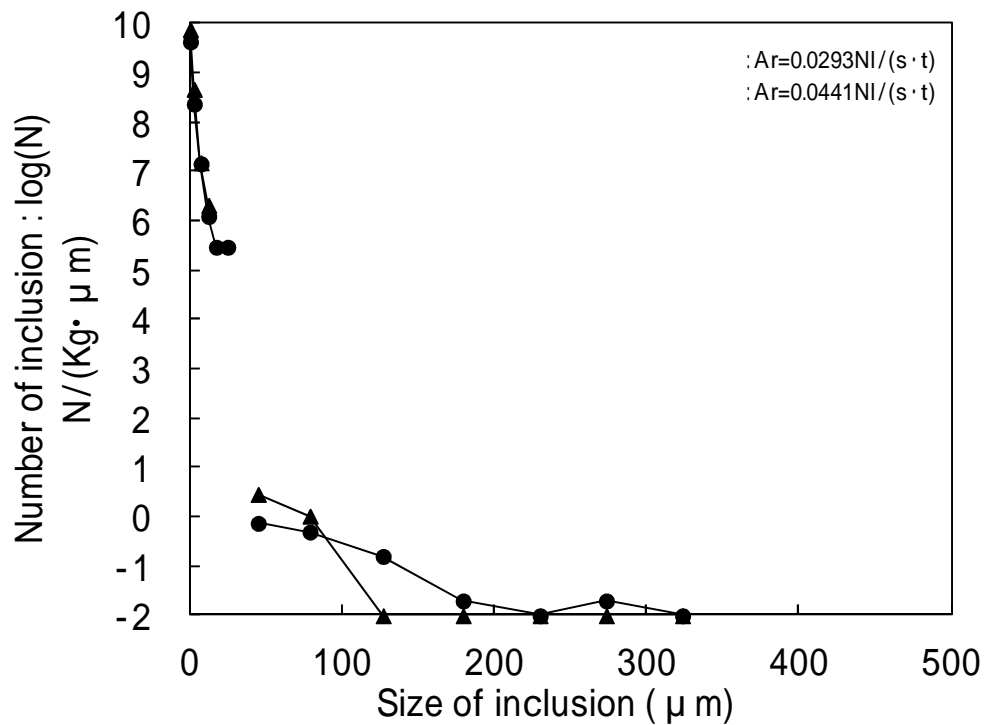


Fig. 2.4 Size distribution of alumina-inclusions (measured).

粒径が  $37\mu\text{m}$  以上については、電解スライム抽出法の結果であり、 $30\mu\text{m}$  以下については顕微鏡観察の結果である。アルミナ系介在物の場合には、顕微鏡でも数  $\mu\text{m}$  サイズの非常に多くの介在物が観察されたが、Ca を含む介在物（スラグ系介在物）については、顕微鏡では全く観察されず、最小粒径は電解スライム抽出法で得られた  $37\mu\text{m}$  であった。このことは、球形介在物の起源が脱酸生成物ではなく、物理的に巻き込まれたものであることを示すと考えられる。

Fig. 2.3 より、スラグ系介在物の個数は、 $150\mu\text{m}$  を境に両水準で逆転することが判った。すなわち、 $150\mu\text{m}$  より小さい場合には水準 1 のほうが多いが、 $150\mu\text{m}$  以上では水準 2 のほうが多い。

一方、アルミナ系介在物の場合には、Fig. 2.4 より  $30\mu\text{m}$  以下では両水準に大きな差は見られないが、 $37\sim 105\mu\text{m}$  では水準 2 のほうが多く、 $105\mu\text{m}$  以上では水準 1 のほうが多い。ただし、スラグ系介在物ほど大きな差は見られない。

アルゴンガス流量を  $0.0293(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  から  $0.0441(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  に増大することにより、スラグ系介在物はサイズの大きなものが増加し、アルミナ系介在物はサイズの大きなものが減少したことから、スラグ系介在物は、アルミナ系介在物の挙動に影響を与えている可能性が大きいと考えられる。

## 2.4 介在物凝集モデルによる検証

### 2.4.1 計算条件

モデル計算では、実機調査結果と対比するために同じアルゴンガス流量条件である、 $0.0293(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  (水準 1) と  $0.0441(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  (水準 2) の 2 水準について行なった。浸漬管の浸漬深さについても実機と同じ浸漬深さとして計算した。初期条件は、アルミナ初期粒径分布と脱酸前に溶鋼に懸濁しているスラグ粒径分布であるが、スラグ系介在物の粒径分布については、別途求めたアルミニウム添加前の介在物実測結果をもとに決定した。アルミナ系介在物については、粒径分布を変化させて与え、水準 1 について計算を行ない、アルミナ系介在物とスラグ系介在物の両方について、その結果が水準 1、すなわちアルゴンガス流量が  $0.029\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t})$  の場合の実測結果と最も合うように試行錯誤的に検討した。また、境界条件としての、取鍋スラグ巻き込み量についても、同様にアルミナ系介在物とスラグ系介在物の両方について、計算結果が水準 1 の実測結果と最も合うように試行錯誤的に検討した。

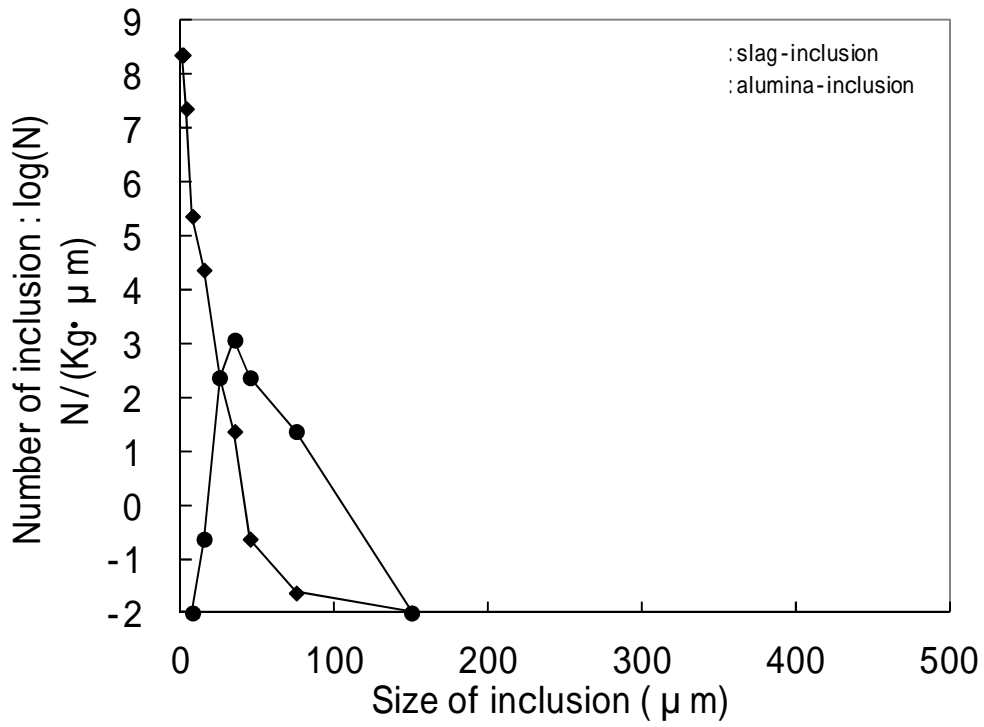


Fig. 2.5 Initial size distribution of inclusions.

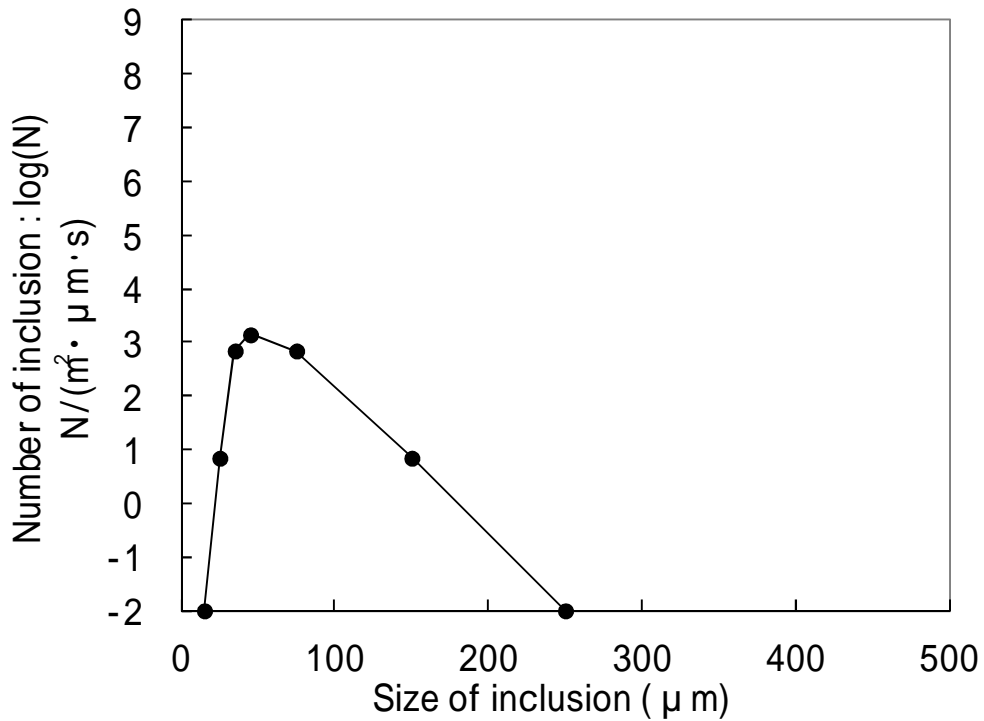


Fig. 2.6 Boundary condition ; Size distribution of slag particles engulfed by surface flow.

得られた初期条件と境界条件を Fig. 2.5、Fig. 2.6 に示す。アルミナ系介在物については、サイズが小さくなるほど個数が多くなるような分布であり、スラグ系介在物については、初期粒径分布および巻き込み粒径分布とも  $40\ \mu\text{m}$  で個数のピークを示す分布となった。

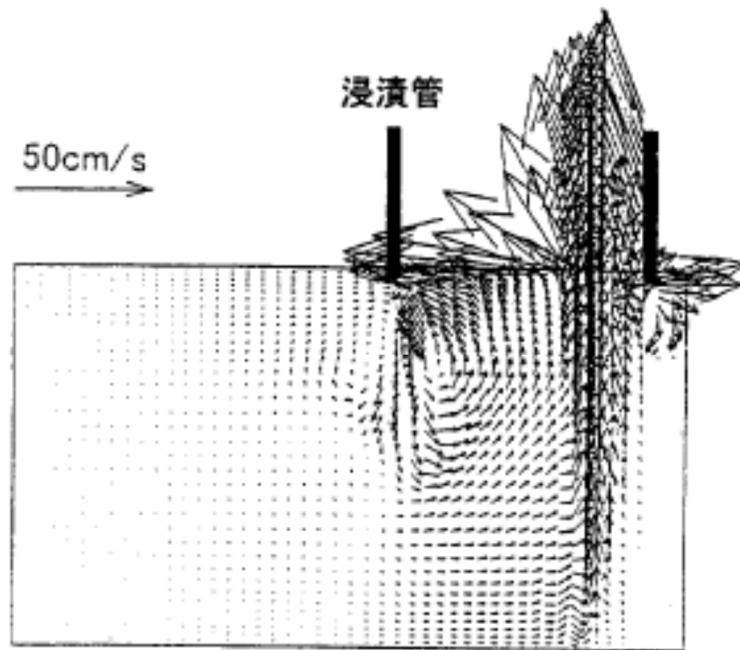
## 2.4.2 計算結果および実機調査結果との対比

2つの水準における取鍋内溶鋼流動の計算結果を Fig. 2.7、Fig. 2.8 に示す。 $0.0293(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  (水準 1) の場合に較べて、 $0.0441(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  (水準 2) の場合には、上昇速度はむしろ若干小さくなっているが、浸漬管壁に沿う下降流が大きくなっている。これは、水準 2 の場合のほうが浸漬管の深さが  $200\text{mm}$  と、水準 1 の  $100\text{mm}$  に較べて深くなっている影響だと考えられる。

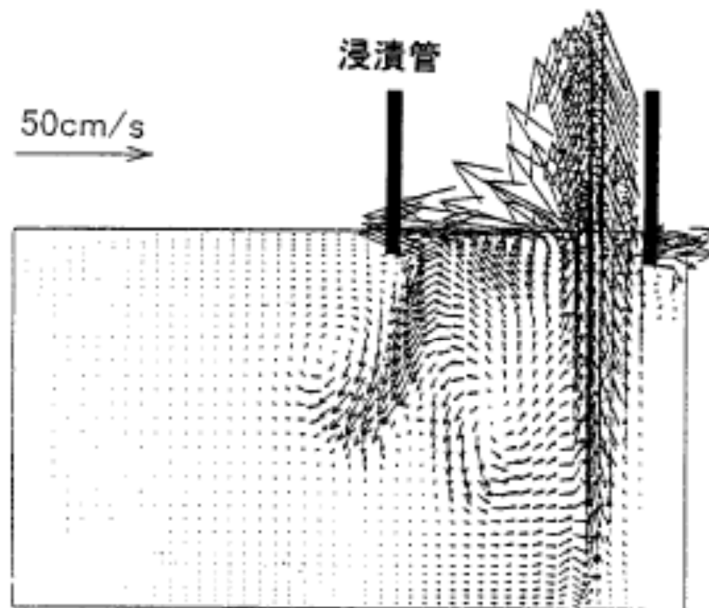
Fig. 2.9、Fig. 2.10 には、水準 1 について、サンプリング位置におけるモデル計算結果と実測結果の対比を示す。なお、サンプリング位置は、Fig. 2.7、Fig. 2.8 で示す鍋中心部付近（浸漬管の左側）のスラグ/メタル界面から  $300\text{mm}$  深さの位置である。スラグ系については、 $270\ \mu\text{m}$  で若干開きが見られるが、他の粒径では計算結果と実測結果がほぼ一致した。一方、アルミナ系については、初期条件を変化させても、これ以上の合致にはならなかった。

水準 1 と同じ初期条件（アルミナ系およびスラグ系介在物粒径分布）、境界条件（巻き込みスラグ粒径分布）を用いて、Ar 流量  $0.044\ \text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t})$  (水準 2) の場合を計算した結果を Fig. 2.11、Fig. 2.12 に示す。図中には水準 2 の実測値と水準 1 の計算結果も合わせて示す。スラグ系介在物については、計算結果よりも実測値のほうが、 $100\ \mu\text{m}$  以上の介在物個数が多い。また、アルミナ系介在物については、計算結果と実測値がほぼ一致している。

なお、同じ計算結果どうしで水準 1 と水準 2 を比較すると、スラグ系介在物についても、アルミナ系介在物についても大きな変化が見られない。すなわち、初期条件と境界条件を変化させない場合には、このレベルのアルゴンガス流量変化では、介在物凝集挙動に大きな変化を与えていないことが判る。



Fig, 2.7 Molten steel flow in a ladle(case1,estimated).



Fig, 2.8 Molten steel flow in a ladle(case2,estimated).

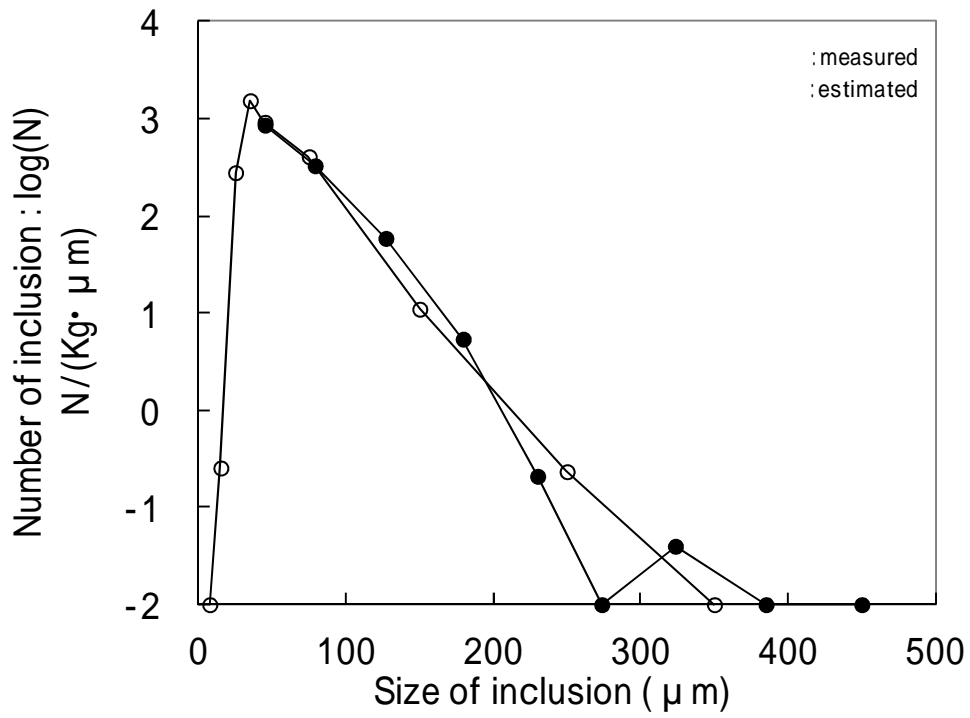


Fig. 2.9 Size distribution of slag-inclusions (case1).

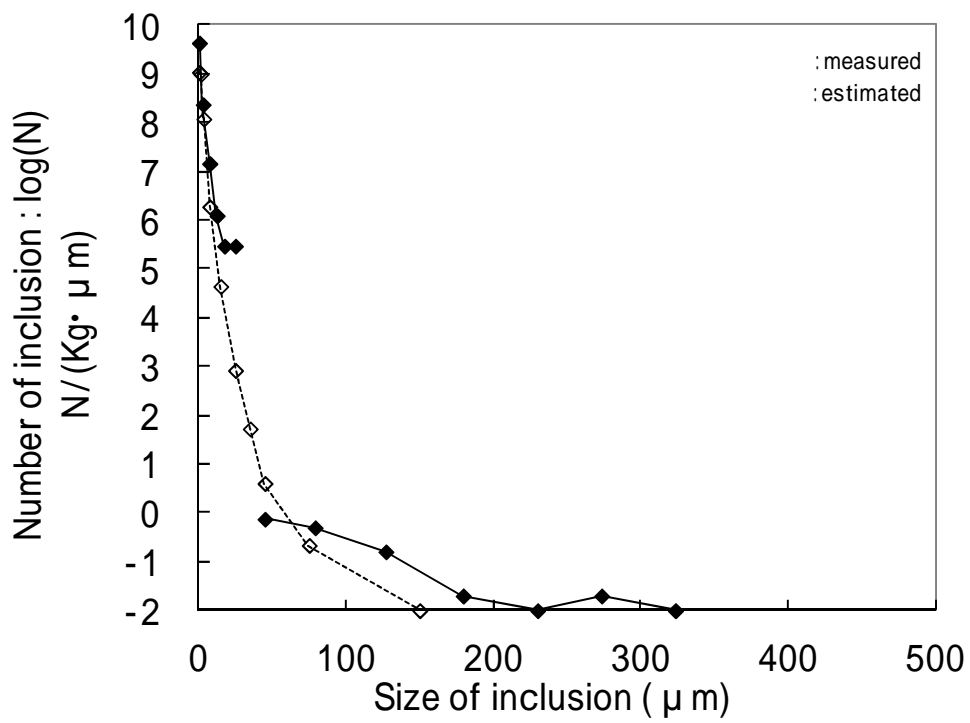


Fig. 2.10 Size distribution of alumina-inclusions (case1).

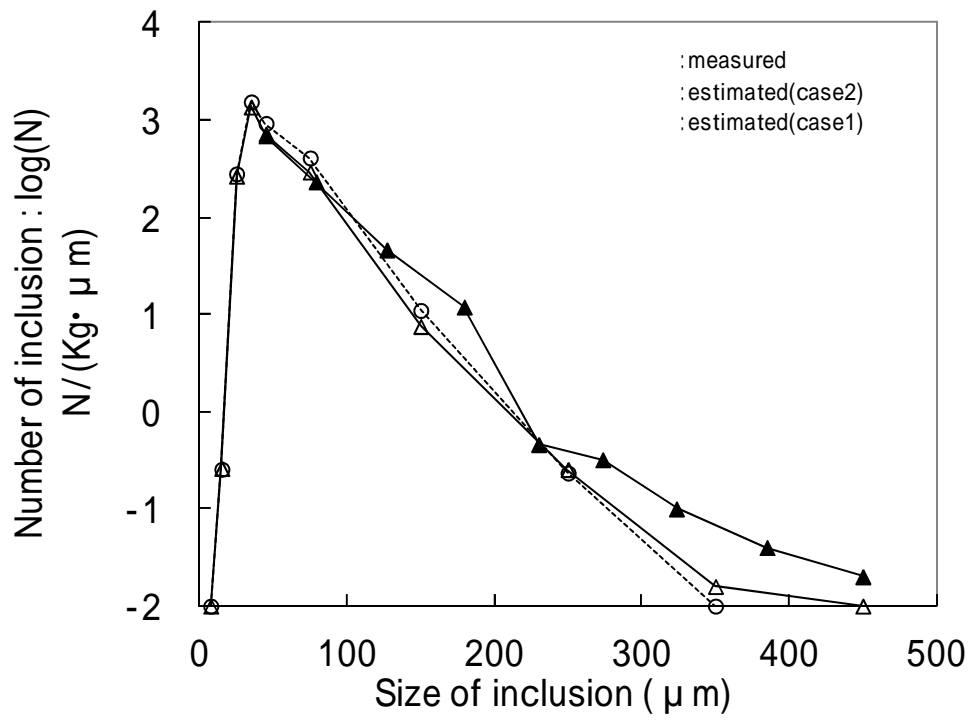


Fig. 2.11 Size distribution of slag-inclusions (case2).

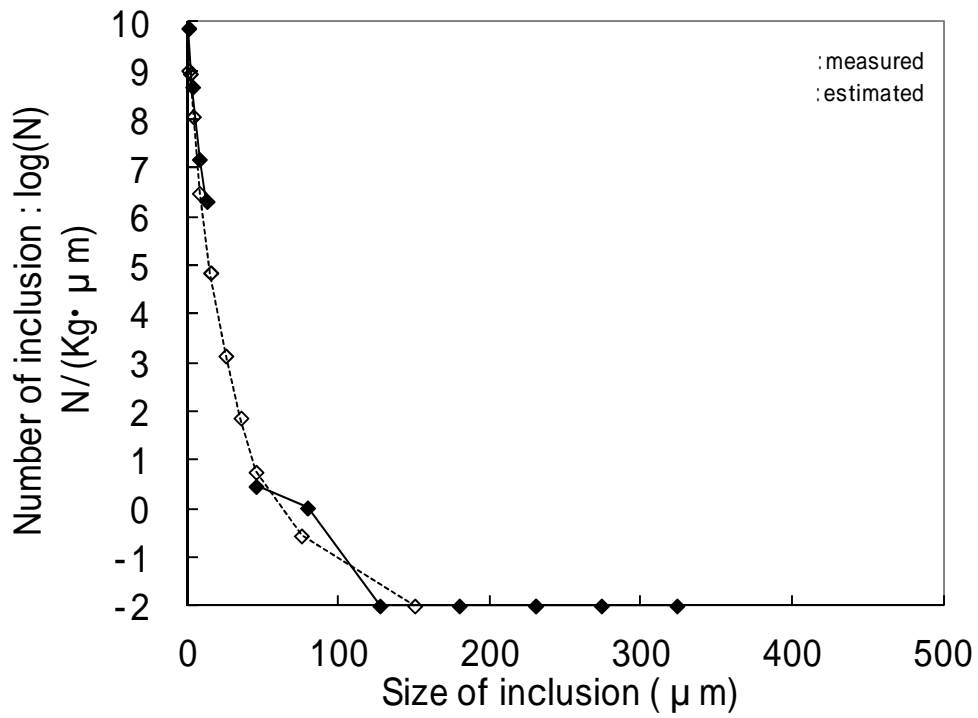


Fig. 2.12 Size distribution of alumina-inclusions (case2).



## 2.5 考察

### 2.5.1 溶鋼流動によるスラグ巻き込み挙動の変化

水準 2 での実測値と計算結果を合うようにするために、以下に検討した。初期条件は、水準 1 と水準 2 で変化がないものと仮定し、巻き込みスラグ量について変化させた。この結果、巻き込みスラグ粒子の粒径分布を Fig. 2.13 に示すように変化させた場合に、水準 2 における実測の介在物粒径分布と計算結果が、Fig. 2.14 に示すようにほぼ一致した。このことは、アルゴンガス流量を  $0.0293(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  (水準 1) から  $0.0441(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$  (水準 2) に変えた場合には、介在物凝集挙動そのものには大きな変化を与えないが、スラグ巻き込み量に変化を与える、すなわち、アルゴンガス流量が多くなると巻き込まれるスラグ粒径が大きくなることが判った。

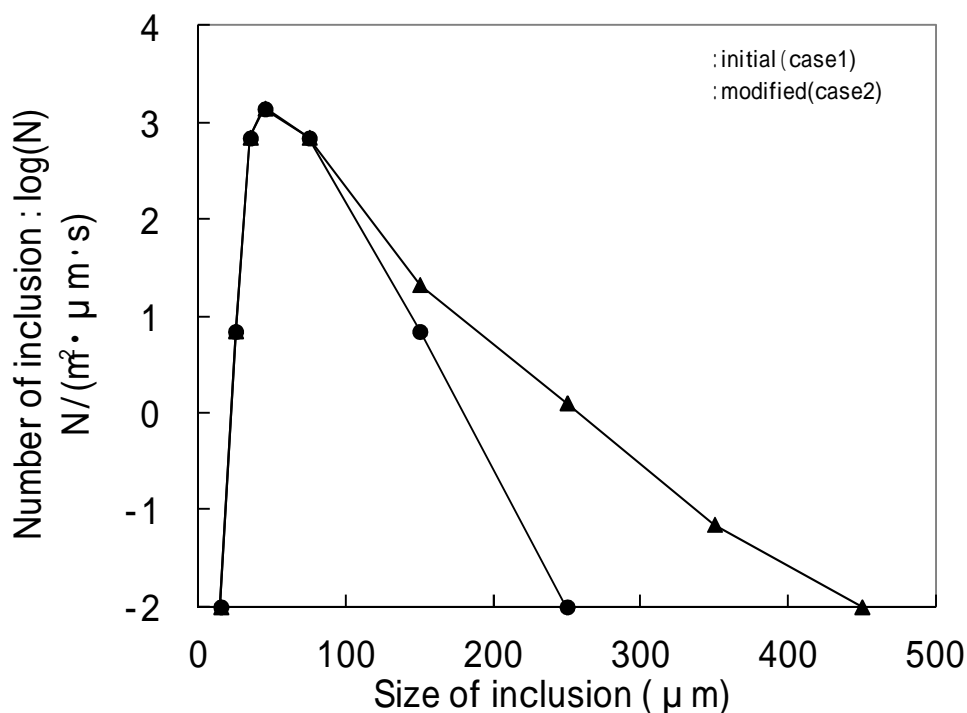


Fig. 2.13 Modified boundary condition ; Size distribution of slag particles engulfed by surface flow.

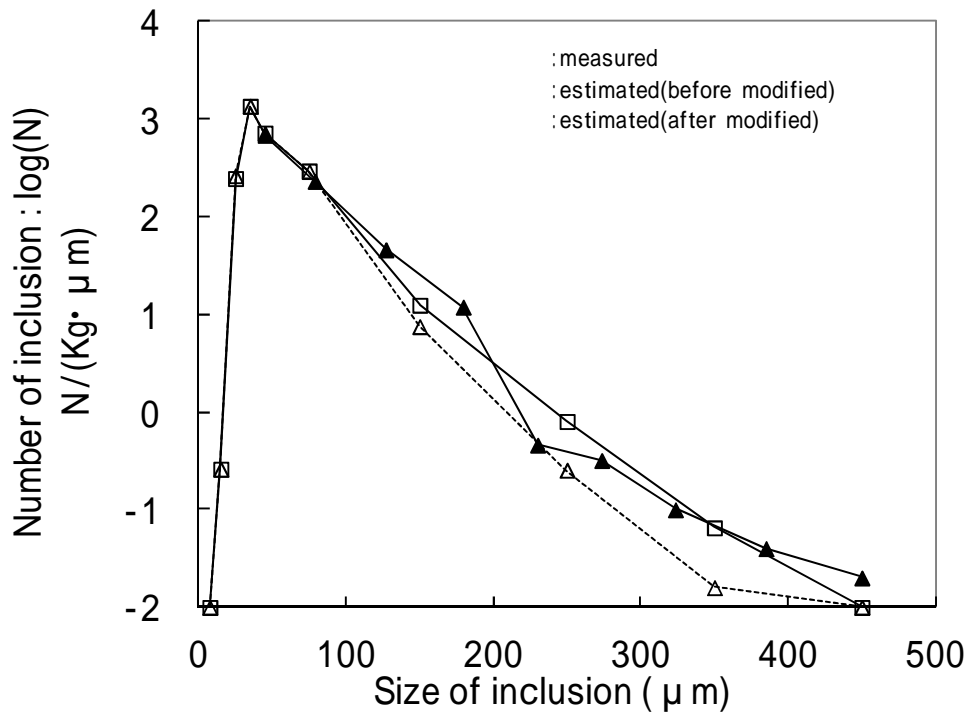


Fig. 2.14 Size distribution of slag-inclusions  
(case2, estimated by using modified boundary condition).

## 2.5.2 アルミナ・クラスタの体積補正

Fig. 2.10 において、アルミナ系介在物に関しては、初期条件を変化させても、これ以上の合致にはならなかった。そこで、アルミナクラスタの体積について検討した。アルミナクラスタはアルミナ粒子に溶鋼がとり囲まれた状態になっているといわれており、見かけの体積に対して、アルミナ粒子の占める空間充填率は1よりかなり小さいと考えられる。モデル計算におけるアルミナクラスタの補正については、Miki et al.<sup>3)</sup>は、凝集体形成の際の衝突半径には見かけの半径を、浮上では見かけの球に対する空間充填率を1と仮定して計算している。

本計算モデルでは、アルミナクラスタに関してはすべて空間充填率が1の球として計算していた。そこで、計算で得られたアルミナ粒子の粒径のうち10 μm以上のサイズのものについて、アルミナ粒子の占める空間充填率が10, 30, 100%であるとして補正した結果を Fig. 2.15 に示す。図より、アルミナ粒径が小さい場合には充填率が100%と大きい方が計算結果と良く合うが、粒径が大きくなるに従い、30%、10%と補正した方が実測値に合ってくるのが判る。この結果から、アルミナクラスタのアルミナ粒子の空間充填率はクラスタサイズが大きくなるほど小さくなると推定され、今後はこのよう

にサイズ毎の空間充填率の補正を検討する必要がある。

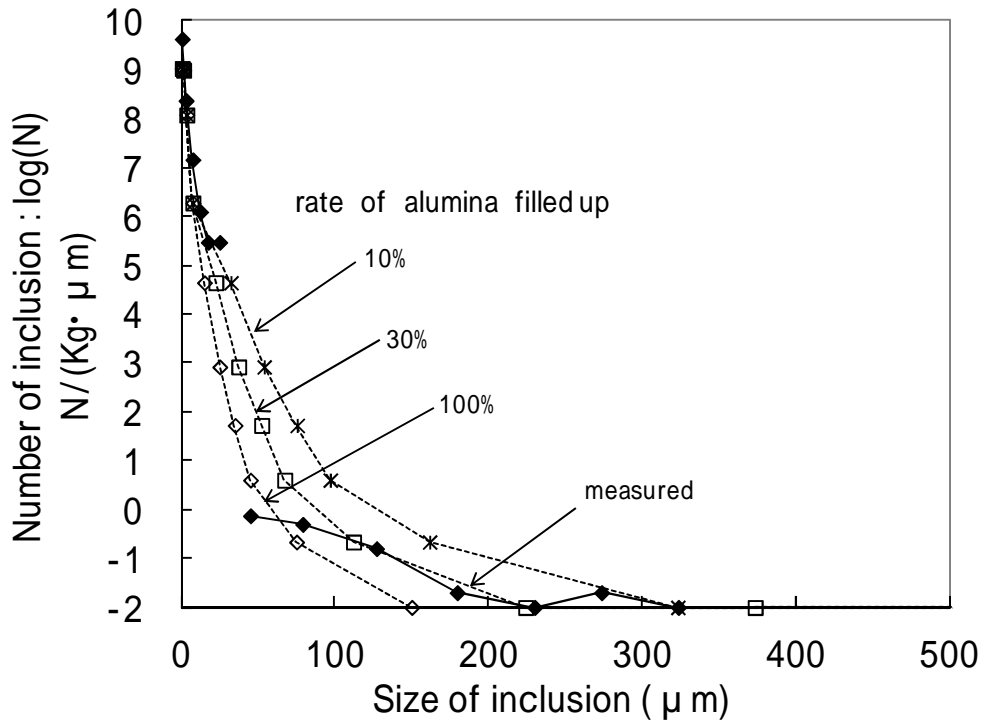


Fig. 2.15 Size distribution of alumina-inclusions (case1, estimated by changing rate of alumina particle filled up).

顕微鏡における断面観察で検出されるアルミナクラスターの例を Fig.2.15 に示す。Fig.2.16 に示すように、大型のアルミナクラスターでは、局所的にアルミナ粒子が密集している領域とアルミナ粒子の存在しない領域がある。これは、比較的小さいアルミナ粒子が密集したクラスター同士が凝集したためと考えられ、上述したように、アルミナクラスターのアルミナ粒子の空間充填率はクラスターサイズが大きくなるほど小さくなることを示していると考えられる。

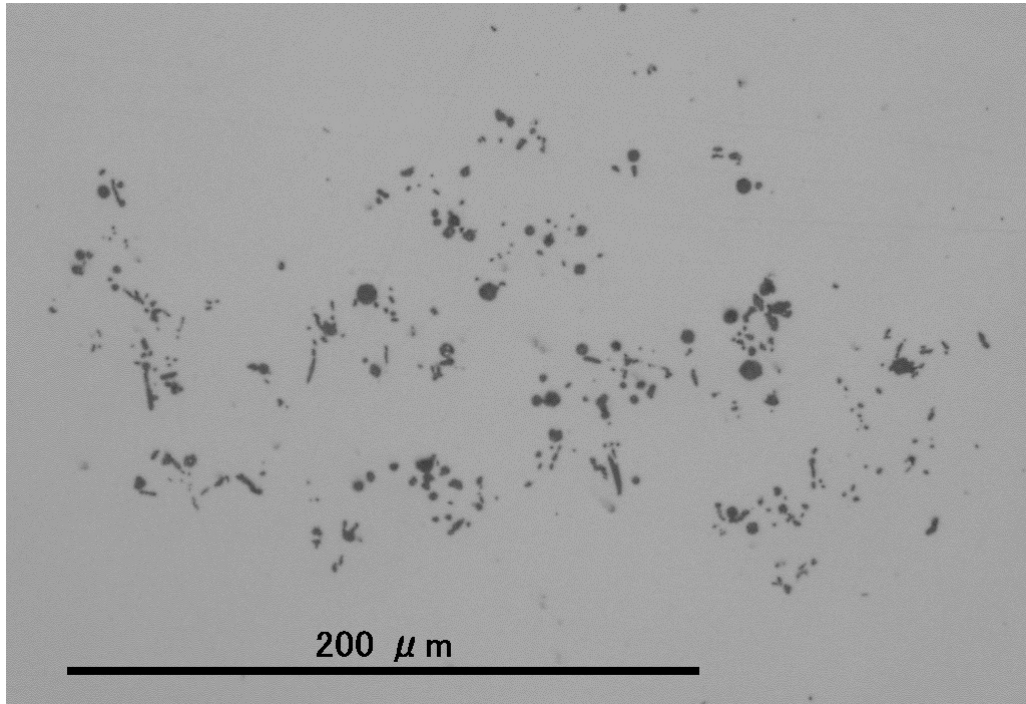


Fig. 2.16 Morphologies of alumina cluster.

### 2.5.3 アルミナ系介在物の凝集に与えるスラグ系介在物の影響

アルミナ系介在物に与えるスラグ系介在物の影響を明確にするために、スラグ粒子を考慮する場合としない場合で計算を行った結果を Table 2.3 に示す。スラグ粒子は、微細なアルミナ系介在物には大きな影響は及ぼさないが、50 μm 以上のアルミナ系介在物が減少することがわかった。この結果は、凝集係数 0.1 の場合の結果であり、凝集係数を 0.27 にした場合はこの傾向はもっと大きくなる

Table 2.3 Effect of the slag-particles on the alumina-inclusion(N/kg).

	~ 10 μm	~ 30 μm	~ 50 μm	~ 100 μm	~ 200 μm
non-slag	2.705E+09	2.810E+05	334.58	2.99	0.0491
slag	2.689E+09	2.732E+05	324.22	2.85	0.0414
slag/non-slag	0.994	0.973	0.969	0.953	0.843

non-slag : Calculation without slag-particles

slag : Calculation with slag-particles

slag/non-slag : Ratio of slag to non-slag

## 2.6 結言

新しく開発した2種粒子の介在物凝集モデルを用いて、スラグ巻き込みを考慮した介在物挙動の計算を行ない、取鍋精錬終了時の溶鋼サンプリング結果と対比・検討し、以下の知見を得た。

- (1)本モデルにより、取鍋精錬後の溶鋼中介在物につき、アルミナ系およびスラグ系介在物の両方について、その粒径分布を計算出来る。
- (2)Ar 流量を  $0.0293(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$ (水準 1)から  $0.0441(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$ (水準 2)に変えた場合には、介在物凝集挙動そのものには大きな変化を与えないが、スラグ巻き込み量に変化を与える、すなわち、Ar 流量が多くなると巻き込まれるスラグ粒径が大きくなる。

今後の課題として、以下の改良が必要である。

- (1)アルミナクラスター体積補正のモデル内への取り込み
- (2)スラグ系 + アルミナ系、スラグ系どうしの衝突時の凝集係数の変更

## 参考文献

- 1) 山田 亘、沢田郁夫、田中宏幸：CAMP-ISIJ,9(1996),767.
- 2) 村井 剛、松野秀寿、高橋謙治、櫻井栄司、川島一斗士：学振製鋼第19委員会第12回反応プロセス研究会資料(1997.1.28).
- 3) Y. Miki, Brian G. Thomas, A. Denissov and Y. Shimada：Iron & Steelmaker, Aug.(1997),31.
- 4) 清瀬明人、沢田郁夫、若生昌光：CAMP-ISIJ,11(1998),197.
- 5) 沢田郁夫、岸田豊、岡澤健介、田中宏幸：鉄と鋼,79(1993),160.
- 6) A. H. Castillejos and J. K. Brimacombe：Met. Trans.,18B(1987),659.
- 7) 谷口尚司、菊池 淳：鉄と鋼,78(1992),p.527.
- 8) K. Nakanishi and J. Szekely：Trans. Iron Inst. Jpn. ,15(1975),522.
- 9) A. G. Szekely：Met. Trans.,7B(1976),259.
- 10) K.Mukai：Testu-to-Hagane,71(1985),1435.
- 11) W.Yamada , I.Sawada and H.Tanaka：CAMP-ISIJ,10(1997),109.
- 12) 梶岡博幸：取鍋精錬法，日本鉄鋼協会監修，地人書館，東京，(1997),108.

## 3 . スラグによる再酸化に関する研究

### 3 . 1 緒言

前章において二次精錬時の介在物挙動について検討してきたが、二次精錬で介在物を浮上・除去を促進したとしても、その後の工程での汚染を抑性することが最終的な清浄性を確保するためには非常に重要である。溶鋼を汚染する要因として、スラグ、空気、耐火物等からの再酸化や、スラグおよび連铸モールドフラックスの巻き込みなどが挙げられる。スラグによる溶鋼の再酸化については、二次精錬により清浄度を向上させたとしても、その後鑄造までの間に溶鋼汚染の原因となるため、その防止は溶鋼清浄度を向上させるための重要な因子である。そのため、溶鋼の再酸化に与えるスラグ組成（特に FeO や MnO などの低級酸化物濃度）の影響を実験的<sup>1)~3)</sup>あるいは反応モデル<sup>4),5)</sup>を用いて検討している事例は多い。また、スラグによる溶鋼の再酸化に及ぼす攪拌状態の影響<sup>6)</sup>についての検討も見られる。これらの検討では、再酸化反応を1次反応と見なし、Al等の脱酸元素の速度定数で評価している場合が多い。速度定数には反応界面積の項が含まれているため、普遍的な指標として活用するためには反応界面積を正確に評価する必要がある。しかしながら、ラボ実験を含めて溶鋼の攪拌を行っている場合には、反応界面積を正確に評価することが困難であることから、ラボ実験結果を実機プロセスに適用することは容易ではない。スラグによる溶鋼の再酸化については、二次精錬が終了した以降の静置時間中の再酸化挙動が重要であるが、攪拌条件下でのラボ実験結果を直接適用することは困難である。また、攪拌時と静置時においては、同一のスラグ組成及び溶鋼組成の条件においても、反応の律速段階が異なる可能性が高い。

本章では、二次精錬が終了した以降の静置時間中のスラグによる溶鋼の再酸化挙動を明確にする目的で、静止浴の条件（反応界面積を固定した条件）で再酸化挙動を検討し、反応界面積当たり単位時間当たりの酸化速度を定義して、溶鋼の再酸化挙動に与えるスラグ組成や脱酸元素種及び濃度の影響を検討した結果について述べる。

### 3 . 2 実験方法

溶鋼を静置した条件下でのスラグによる再酸化挙動を再現するために、タンマン炉を用いてスラグ/溶鋼の反応実験を実施した。実験装置の概要をFig.3.1に示す。内径50mm、高さ180mmの電融マグネシア坩堝で電解鉄1500gを溶解し、各種成分の調整を行った後に、スラグ50gを添加した。目視でス

ラグが完全に溶融したと確認した時点から 2、5、7、10、20、30 分後に、スラグ / 溶鋼界面より 2cm の深さからシリカ製のピンサンプラーを用いて溶鋼を採取し化学分析を行った。また、実験後にスラグを採取して成分分析を行い、溶鋼の成分変化とあわせて各時点でのスラグ成分の変化を推定した。なお、実験中は Ar ガス 5Nl/min を炉内に吹き込み、雰囲気制御を行った。実験中は、溶鋼温度を  $1600 \pm 10$  とした。

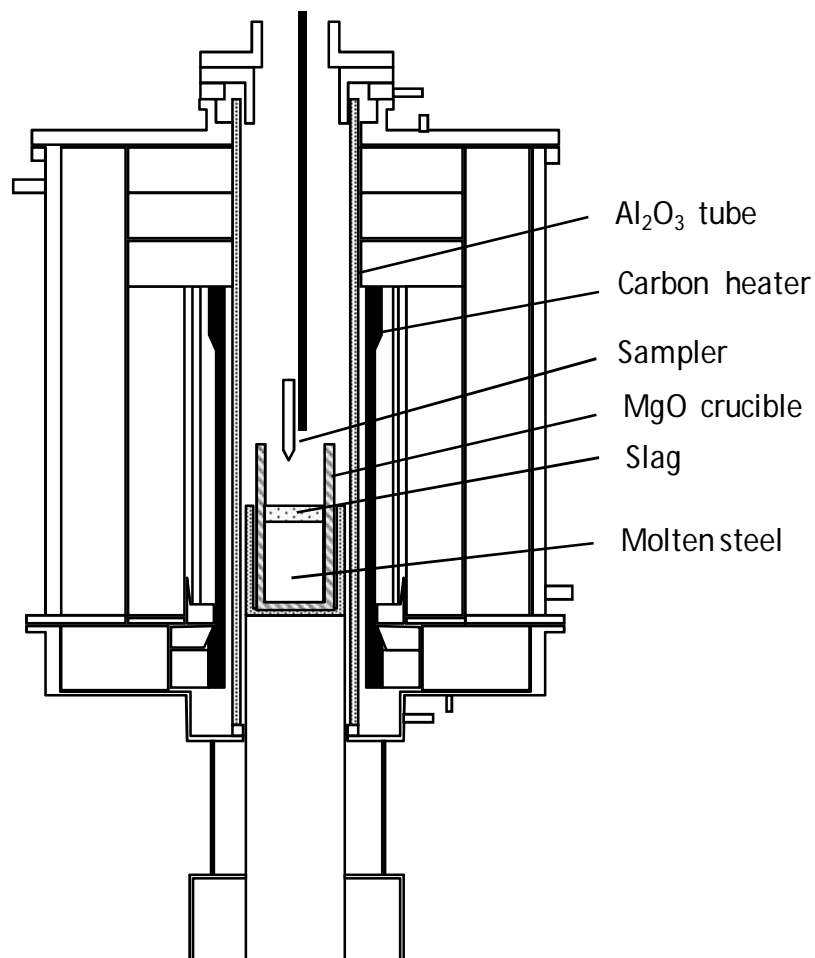


Fig. 3.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

実験に用いた溶鋼組成を Table 3.1 に、スラグ組成を Table 3.2 に示す。Table 3.1 に示した溶鋼組成は、初期成分調整時の目標濃度である。低炭鋼をベースに脱酸元素として Al と Ti を使用した。スラグはあらかじめ溶解したものを粉砕して添加しており、Table 3.2 に示した組成は配合上の狙いの組成である。スラグについては、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系をベースに酸化源として FeO や MnO を添加した。なお、スラグには坩堝の保護のため、MgO も添加している。まず、取り扱いを簡略化するために、溶鋼については炭素以外は脱酸元素のみとし、スラグについては酸化源として FeO とした水準の実験を行った。



初期の脱酸元素濃度を 0.15mass%とし、Ti 脱酸時の FeO=10mass%の水準 (HT-2)を除いてスラグ中の FeO を全て還元できる条件とした。次に、実プロセスにおける溶鋼成分及びスラグ組成に近い水準で実験を行った。溶鋼には Si 及び Mn も添加し、スラグには SiO<sub>2</sub> 及び MnO も添加した。これらの条件では脱酸元素は 0.08mass%とし、スラグの酸化源は FeO と MnO となる。

Table 3.1 Chemical compositions of molten steel (mass%).

CH.NO.	C	Si	Mn	Al	Ti	Slag.NO
	mass%					
HA-1	0.05	-	-	0.15	-	A
HA-2				0.15		B
HT-1		-	-	-	0.15	A
HT-2					0.15	B
MA-1		0.01	0.02	0.08	-	C
MA-2						D
MT-1						-

Table 3.2 Chemical compositions of slag (mass%).

NO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	FeO	FeO+MnO
A	46.5	46.5	-	-	2	5	5
B	44	44	-	-	2	10	10
C	45	35	10	2	5	3	5
D	40	25	12	5	8	10	15

### 3.3 実験結果

まず、溶鋼成分及びスラグ組成を単純化した水準(溶鋼:Table 3.1の HA-1,2、HT-1,2、スラグ:Table 3.2の A,B)の実験結果について示す。スラグ添加後の溶鋼中の Al 濃度の変化を Fig.3.2 に、Ti 濃度の変化を Fig.3.3 に示す。Al 脱酸及び Ti 脱酸とも、FeO 濃度が高くなると再酸化速度が速くなることわかるが、Ti 脱酸時の FeO=10mass%の水準においてのみ、スラグ熔融後 30 分まで直線的に Ti が減少(1次反動的な挙動)している。次に、平衡 Al 濃度 [mass%Al]<sub>e</sub> 及び平衡 Ti 濃度 [mass%Ti]<sub>e</sub> を考慮した溶鋼中の ([mass%Al] - [mass%Al]<sub>e</sub>) の変化を Fig.3.4 に、([mass%Ti] - [mass%Ti]<sub>e</sub>) の変化を Fig.3.5 に示す。平衡濃度は、スラグ中の FeO を全て還元したと仮定した場合の濃度であり、平衡 Ti 濃度 [mass%Ti]<sub>e</sub> は Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成すると仮定して算出

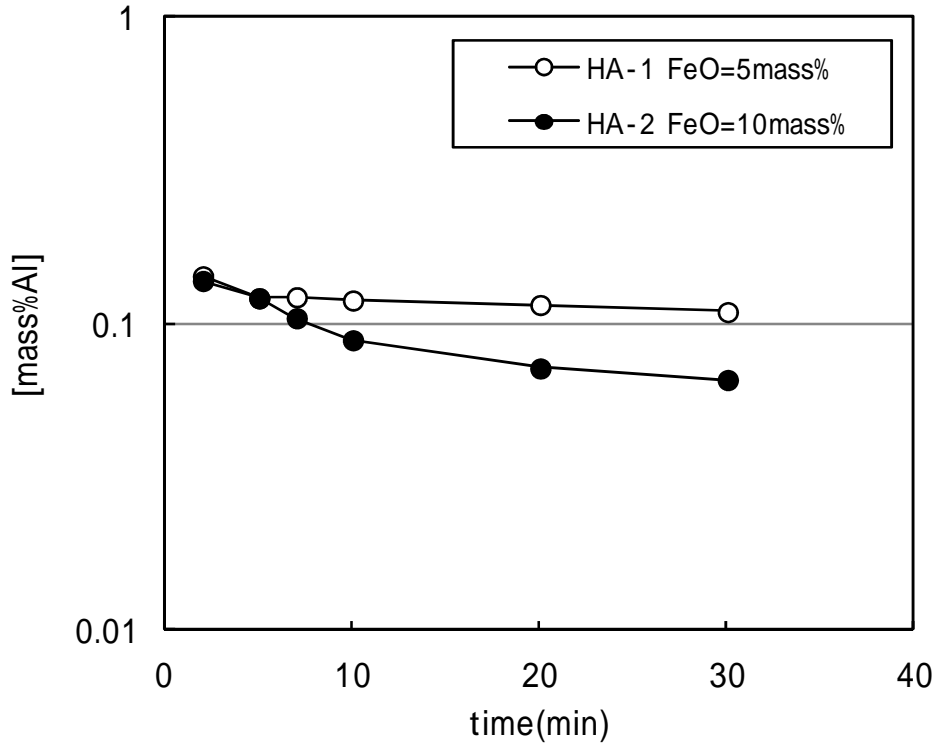


Fig. 3.2 Concentration change in [mass%Al].

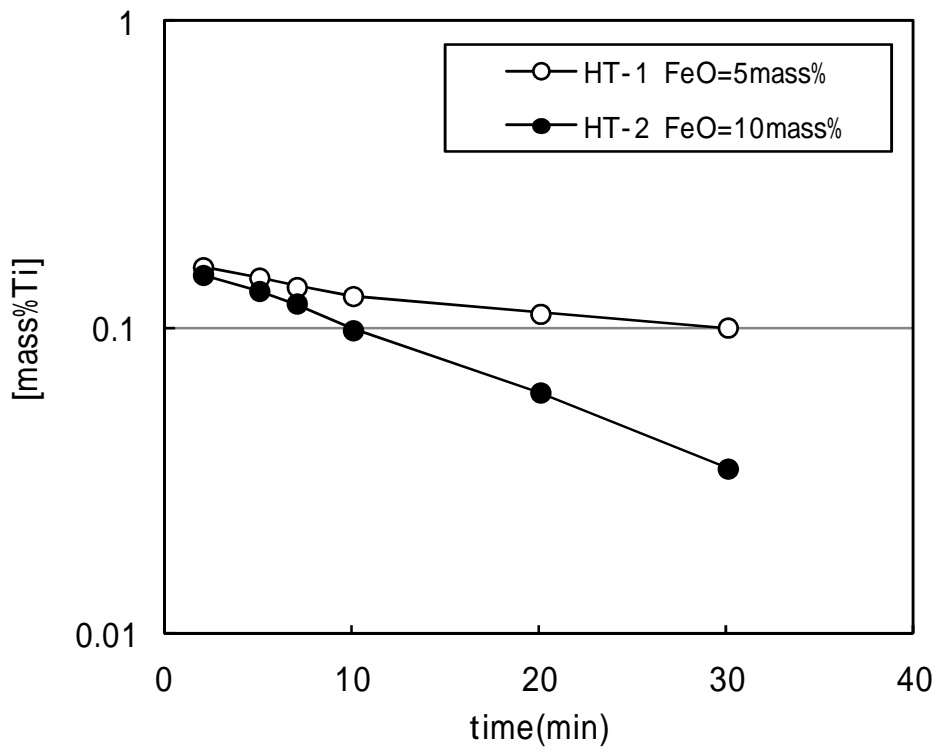


Fig. 3.3 Concentration change in [mass %Ti].

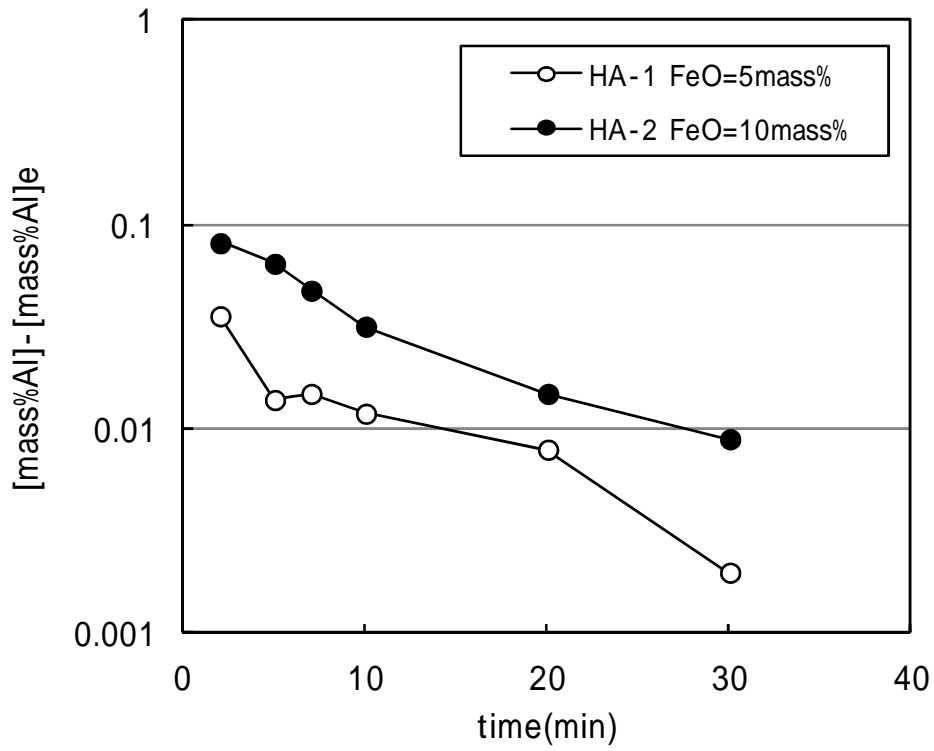


Fig. 3.4 Concentration change in ( $[\text{mass \%Al}] - [\text{mass \%Al}]_e$ ).

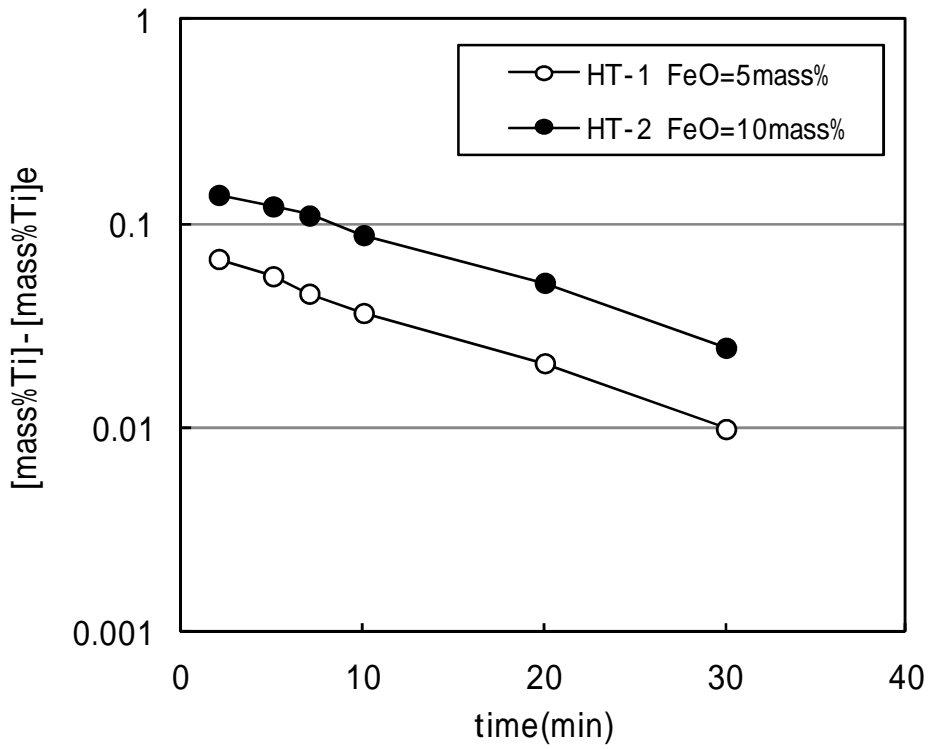


Fig. 3.5 Concentration change in ( $[\text{mass \%Ti}] - [\text{mass \%Ti}]_e$ ).

した。Al 脱酸時の  $FeO=5\text{mass}\%$  の水準 (HA-1) でのばらつきは大きいものの、脱酸元素が同じであれば  $FeO$  濃度に関係なくほぼ一定の傾きをもっていることがわかる。

次に、実プロセスの成分に近い条件 (溶鋼: Table 3.1 の MA-1, 2, MT-1、スラグ: Table 3.2 の C, D) で実施した実験結果について示す。平衡 Al 濃度  $[mass\%Al]_e$  を考慮した溶鋼中の  $([mass\%Al] - [mass\%Al]_e)$  の変化を Fig. 3.6 に、 $([mass\%Ti] - [mass\%Ti]_e)$  の変化を Fig. 3.7 に示す。なお、平衡濃度は、 $FeO$  と  $MnO$  を全て還元した場合の濃度とした。初期濃度が異なるにも関わらず、Al 脱酸及び Ti 脱酸とも  $FeO + MnO$  濃度が  $5\text{mass}\%$  の場合には、 $FeO$  濃度が  $5\text{mass}\%$  の場合とほぼ同じ直線上を推移することがわかる。Al 脱酸時の  $FeO + MnO$  濃度が  $15\text{mass}\%$  の場合には、スラグ熔融後 7 分前後において、傾きが変化していることがわかる。この条件は、スラグ中の  $FeO + MnO$  量に対して溶鋼の Al 量が大きく不足する条件であり、Al 以外にも Si の酸化が生じている。

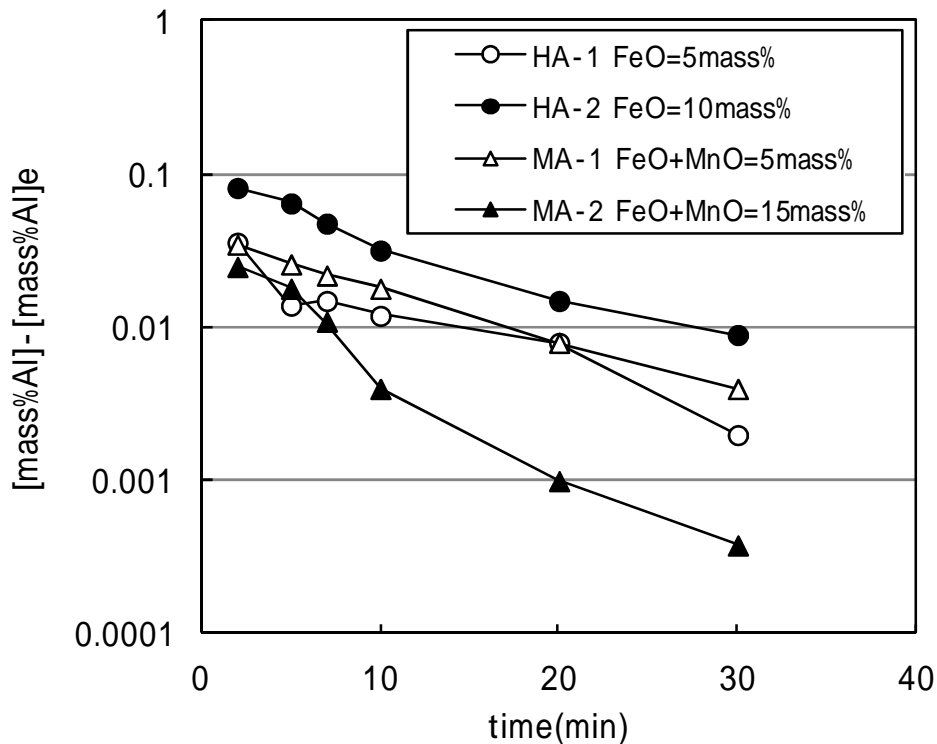


Fig. 3. 6 Concentration change in  $([mass \%Al] - [mass \%Al]_e)$ .

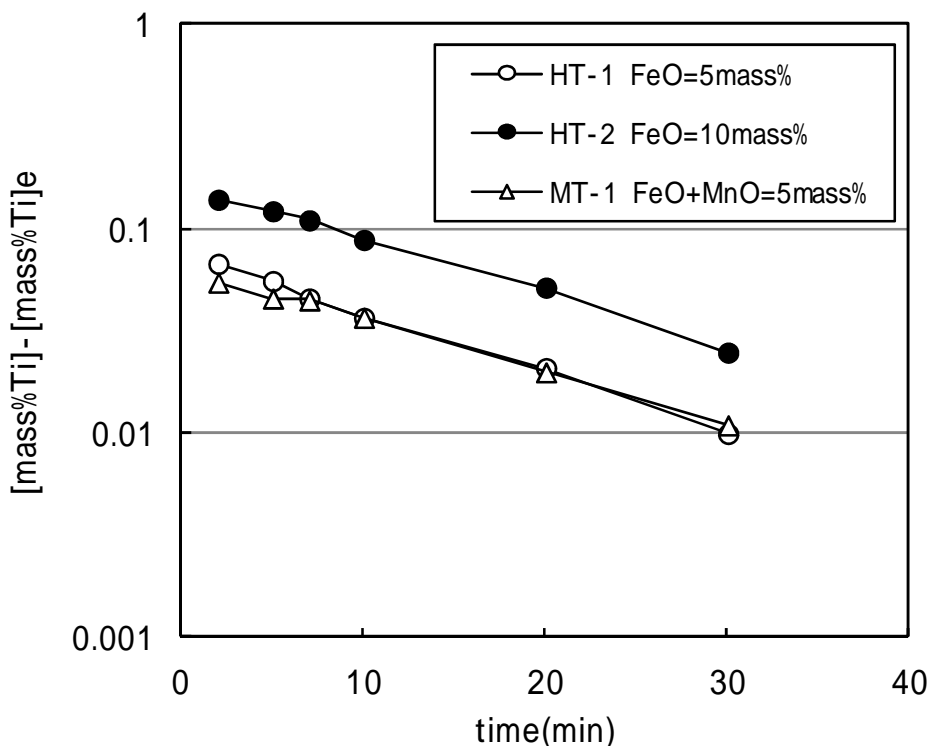


Fig. 3.7 Concentration change in ( $[\text{mass \%Ti}] - [\text{mass \%Ti}]_e$ ).

### 3.4 考察

#### 3.4.1 速度定数

スラグによる Al キルド溶鋼の再酸化反応は、(3.1)式に示すような 1 次反応として扱われる場合が多い。

$$d[\text{mass \%Al}] / dt = -k([\text{mass \%Al}] - [\text{mass \%Al}]_e) \quad \dots (3.1)$$

$$k = k_{Al} \cdot A / V \quad \dots (3.2)$$

$[\text{mass \%Al}]$ : 溶鋼中の Al 濃度,  $[\text{mass \%Al}]_e$ : 平衡 Al 濃度,  $k$ : 速度定数,  $k_{Al}$ : Al の物質移動係数,  $A$ : 反応界面積,  $V$ : 溶鋼体積

通常, 速度定数  $k$  は反応界面積及び溶鋼体積を内包した形となっているため, ラボ実験結果を実プロセスへ応用するためには反応界面積の正確な評価が必要である。また, (3.2)式は溶鋼中 Al の物質移動律速の場合であり、スラグ側の物質移動律速や溶鋼側及びスラグ側の物質移動の混合律速の場合には異なってくる。更に, 過去に行われてきた検討においては, (3.1)式中の平衡 Al 濃度を無視して速度定数を求めている場合が多い。

そこで, 平衡 Al 濃度を考慮しない場合と考慮する場合について速度定数を求めて比較した。速度定数は, スラグ溶融後 10 分までの濃度変化に対して求めた。平衡 Al 濃度を考慮しない場合のみかけの速度定数  $k'$  とスラグ中 FeO+MnO 濃度との関係を Fig.3.8 に、Al 濃度との関係を Fig.3.9 に示す。な

お、スラグ中 FeO+MnO 濃度はスラグ溶融後 2 分の時点での推定値であり、Al 濃度はスラグ溶融後 2 分の時点での実績値である。Fig.3.8 に示すように、Al 濃度が 0.1mass%以上の条件ではスラグ中 FeO+MnO 濃度の増加とともに速度定数が大きくなり、定性的にはスラグ組成の影響を評価できる指標となっている。一方、Fig.3.9 からわかるように、Al 濃度が変化すると速度定数は変化する傾向が見られ、特に FeO+MnO 濃度が高く Al 濃度が低くなると速度定数が非常に大きくなる。そのため、平衡 Al 濃度を考慮しない速度定数を用いて実プロセスでのスラグによる再酸化挙動を定量的に検討することは注意が必要である。次に、平衡 Al 濃度を考慮する場合の速度定数  $k$  とスラグ中 FeO+MnO 濃度との関係を Fig.3.10 に、Al 濃度との関係を Fig.3.11 に示す。Fig.3.10 及び Fig.3.11 に示すように、Al 濃度が 0.03mass%以上の条件ではスラグ中 FeO+MnO 濃度に関係なくほぼ一定の速度定数になることがわかる。

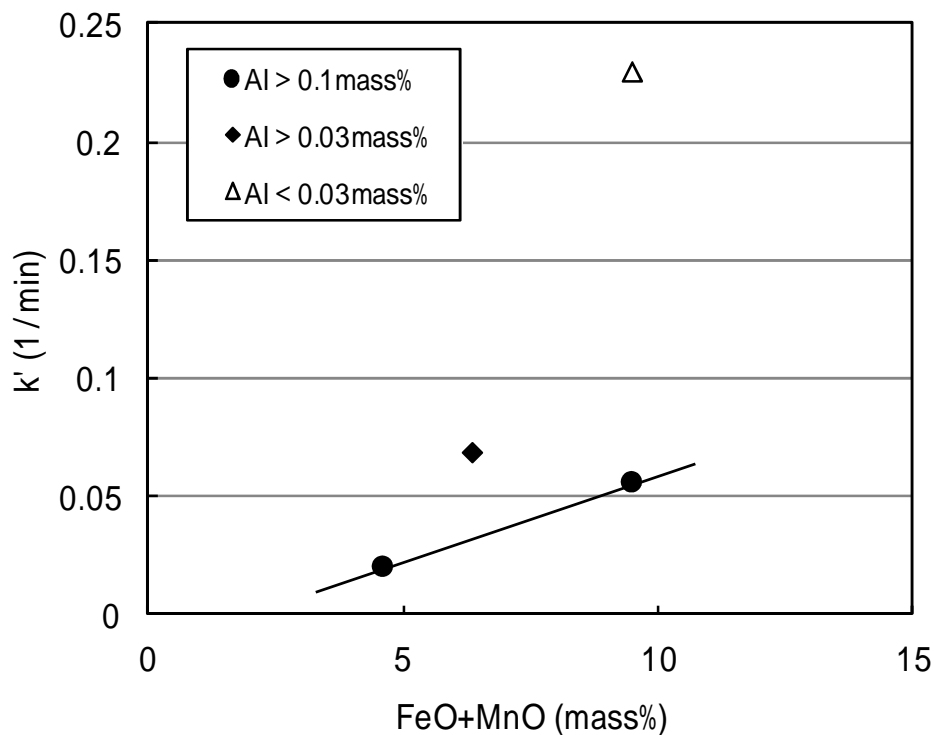


Fig. 3.8 Relationship between rate constant  $k'$  and (FeO+MnO).

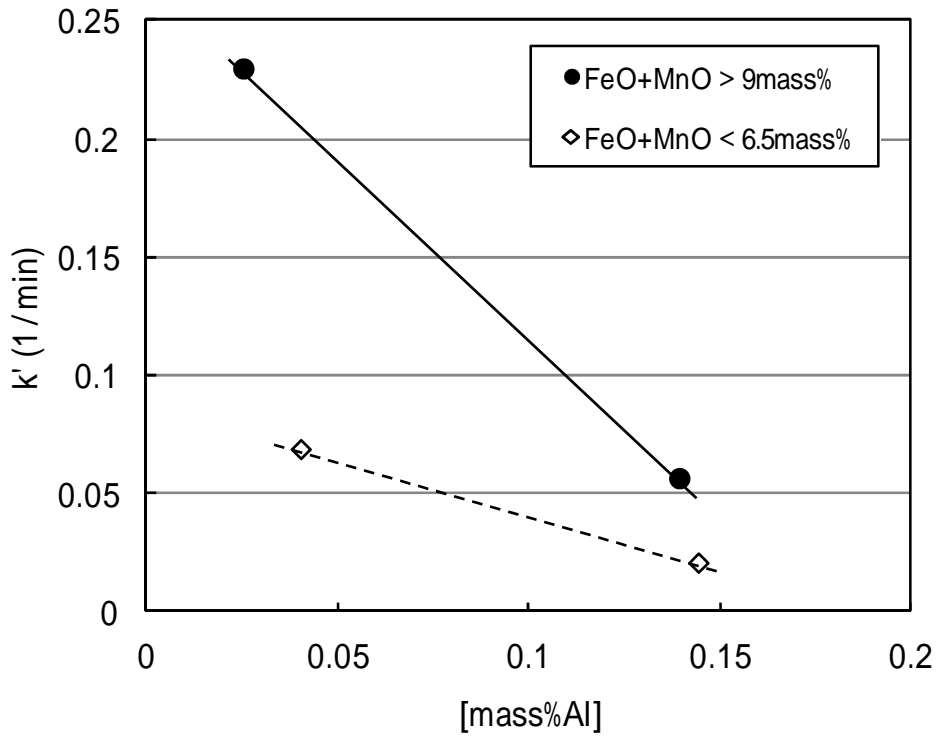


Fig. 3.9 Relationship between rate constant  $k'$  and [mass %Al].

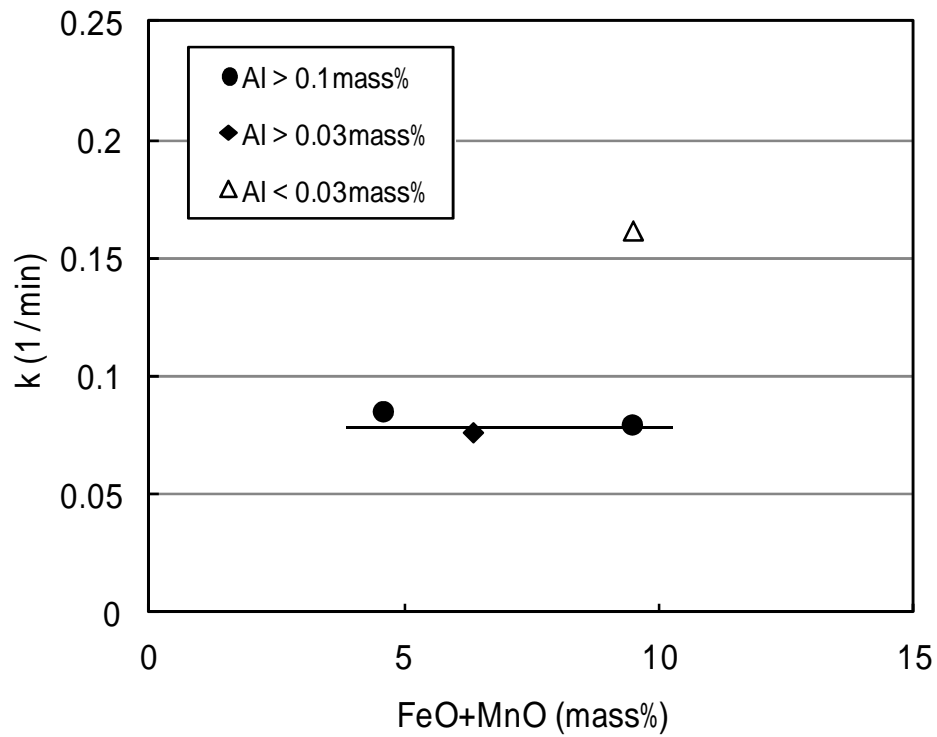


Fig. 3.10 Relationship between rate constant  $k$  considering the equilibrium Al content and (FeO+MnO) concentration in slag.

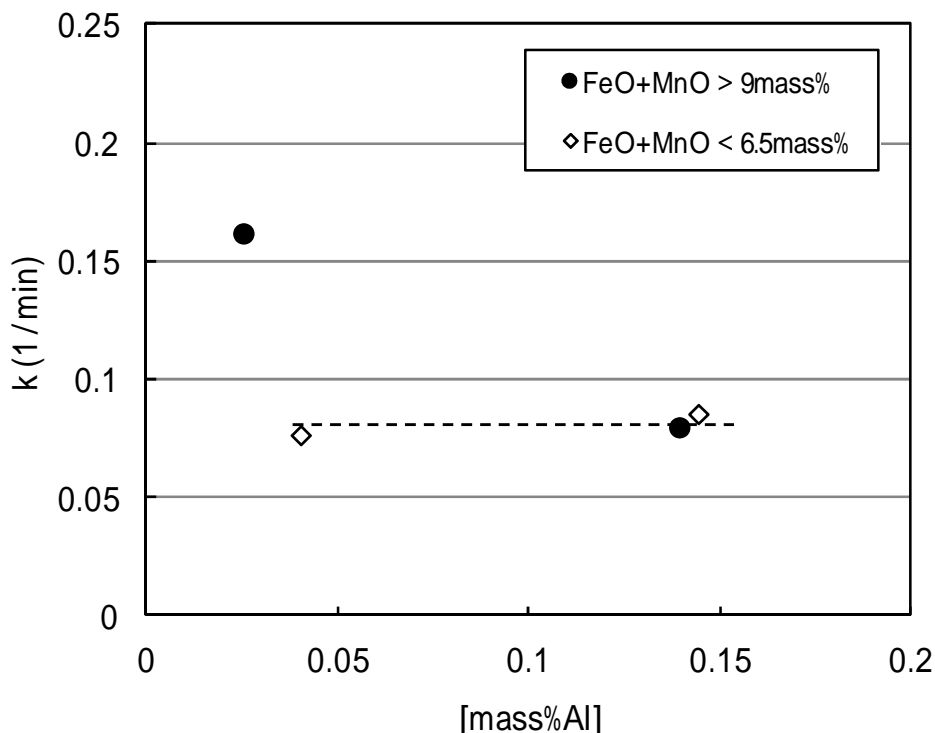


Fig. 3.11 Relationship between rate constant  $k_1$  considering the equilibrium Al content and [mass%Al].

### 3.4.2 酸素移動速度

実際の再酸化挙動は，溶鋼側の脱酸元素の物質移動が律速する場合とスラグ側の物質移動が律速する場合があるので，両者のケースを含めて評価を可能とするために，以下に示すような酸素移動速度を定義した。

$$U_o = W_o / (t \cdot A) \quad \dots (3.3)$$

$U_o$ ：酸素移動速度 ( $g/m^2/min$ )，  $W_o$ ：各脱酸元素の酸化量から求めた酸素量 ( $g$ )，  $A$ ：スラグ / 溶鋼界面積 ( $m^2$ )，  $t$ ：時間 ( $min$ )

これは，スラグから溶鋼に移動して実際に再酸化に使われた酸素量を，スラグ / 溶鋼の単位界面積当たり及び単位時間当たりで表したものである。本実験では，比較的静止浴に近い場合，坩堝断面積をスラグ / 溶鋼界面積として用いた。本来は，溶鋼流動や溶鋼中の拡散などを考慮して解析すべきところであるが，今回は溶鋼中の濃度は均一であると仮定した。

実際の解析手順としては，平衡濃度を考慮した速度定数から脱酸元素の減少速度 ( $g/min$ )を求め，酸素量に換算したものを坩堝断面積で割った値を酸素移動速度とした。また，各時点でのスラグ成分は，脱酸元素の酸化で消費された酸素量を全て  $FeO$  量の減少量に換算して推定した。

再酸化に使われた酸素量を表した酸素移動速度は，溶鋼中 Al の物質移動律



速の場合には，スラグ組成に関係なく溶鋼中 Al の物質移動係数及び Al 濃度に対応した値となる。一方、律速段階がスラグ側の物質移動である場合には，酸素移動速度は，溶鋼中の Al 濃度に関係なくスラグ側の物質移動係数及びスラグ組成(特に FeO+MnO 濃度)に対応した値となる。すなわち，溶鋼中での物質移動律速の場合には，酸素移動速度は Al 濃度に比例し，スラグ側の物質移動律速の場合には，スラグ組成により変化する。

初期 FeO+MnO 濃度が 15mass%でスラグ溶融後 2 分の Al 濃度が 0.04mass%未満の水準(MA-2)については、スラグ溶融後 2 分から 7 分までと 7 分から 10 分までの速度定数を算出し，それ以外の水準ではスラグ溶融後 2 分から 20 分まで一定の速度定数として酸素移動速度を求めた。Al 脱酸の場合の酸素移動速度と推定 FeO+MnO 濃度との関係を Fig.3.12 に示す。

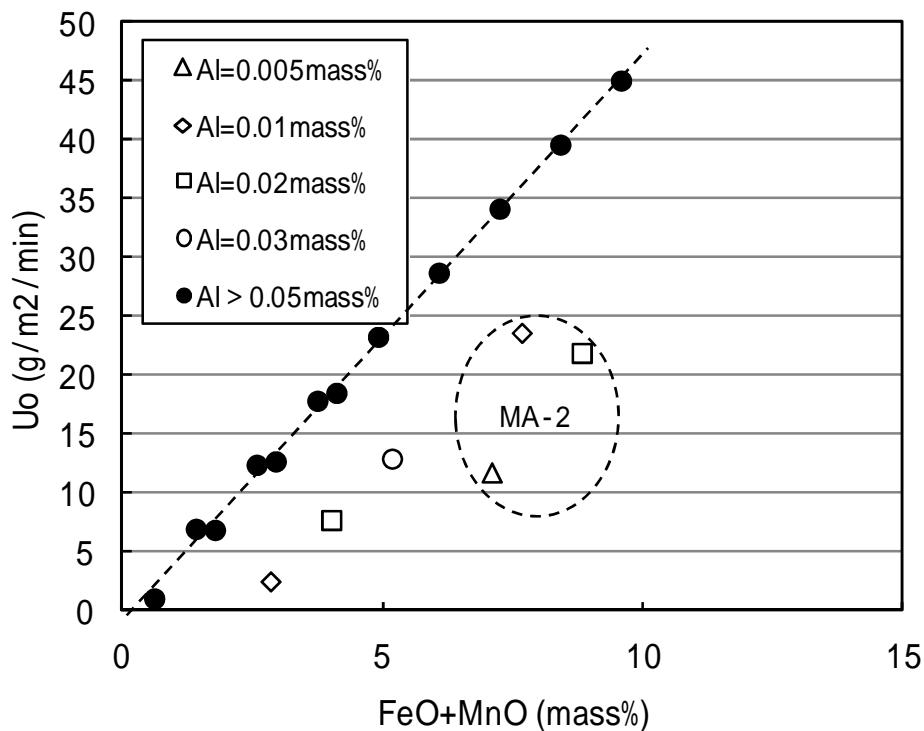


Fig. 3.12 Relationship between re-oxidation rate  $U_o$  and (FeO+MnO) concentration in slag (De-oxidation element: Al).

また，酸素移動速度と Al 濃度の関係を Fig.3.13 に示す。Fig.3.12 に示すように、今回のスラグ組成の範囲内では Al 濃度が 0.05mass%以上において酸素移動速度は FeO+MnO 濃度にほぼ比例しているため、スラグ側の物質移動律速になっていると考えられる。これは、Fig.3.13において，FeO+MnO 濃度が一定であれば Al 濃度が変わってもほぼ一定の酸素移動速度になっていることに対応する。Fig.3.13 の実線で囲んだ点が同一水準の実験中の変化を示し

ているが、初期 Al 濃度が 0.05mass%以上の 2 条件 (HA-1,2)では、スラグ側の物質移動律速となり、初期 Al 濃度が 0.05mass%以下の水準 (MA-1,2)では、溶鋼側とスラグ側の混合律速もしくは溶鋼側の物質移動律速になっていると考えられる。

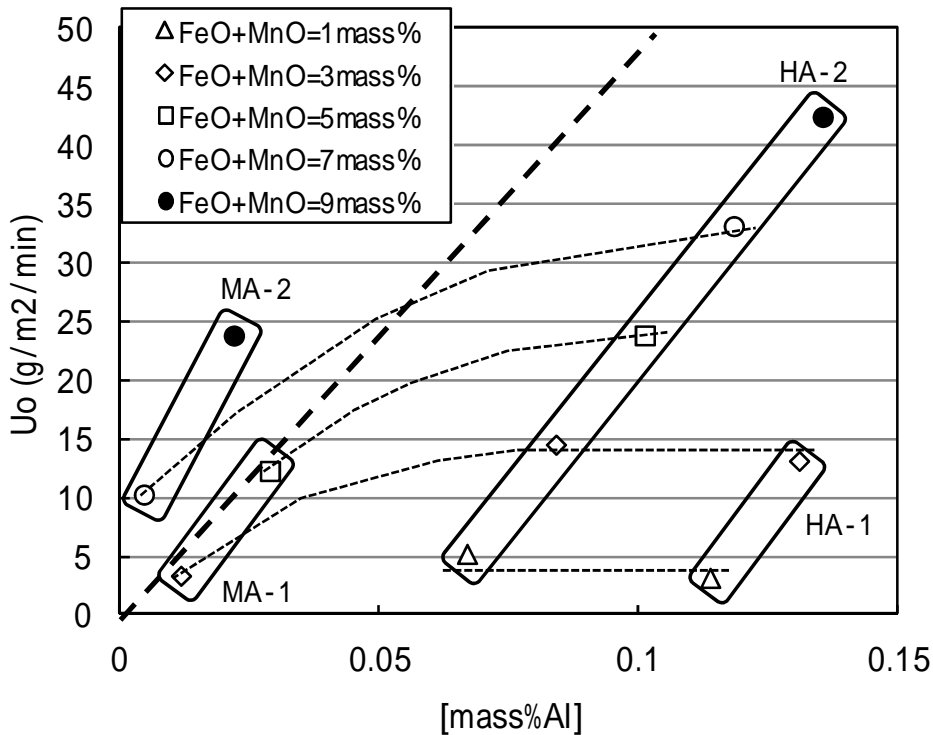


Fig. 3.13 Relationship between re-oxidation rate  $U_o$  and [mass %Al].

Ti 脱酸時の酸素移動速度と推定 FeO+MnO 濃度の関係を Fig.3.14 に、酸素移動速度と Ti 濃度との関係を Fig.3.15 に示す。Ti による脱酸生成物は、 $Ti_2O_3$  を仮定して算出した。Fig.3.14 に示すように、スラグ側の物質移動律速と考えられる FeO+MnO 濃度に比例した関係は Al 脱酸の場合とほとんど変わらないが、Fig.3.15 に示す溶鋼側の物質移動律速と考えられる関係は Al 脱酸の場合（後述するように Fig.3.13 中の原点を通る点線）よりも傾きが小さい。Al 及び Ti の減少速度と Al 及び Ti 濃度の関係を Fig.3.16 に示す。Fig.3.16 に示すように、脱酸元素の減少速度で比較すると、溶鋼側の物質移動律速時（比例関係）は両者とも差はなく、スラグ側の物質移動律速時と考えられる領域では Ti 脱酸の方が減少速度は大きい。これは、脱酸生成物の脱酸元素と酸素との重量比が影響をしている。つまり、溶鋼側の物質移動律速時は、スラグ組成に関係なく、各々の脱酸元素濃度に比例した関係となるため、脱酸元素でみればほぼ同一となる。スラグ側の物質移動律速時は、酸素

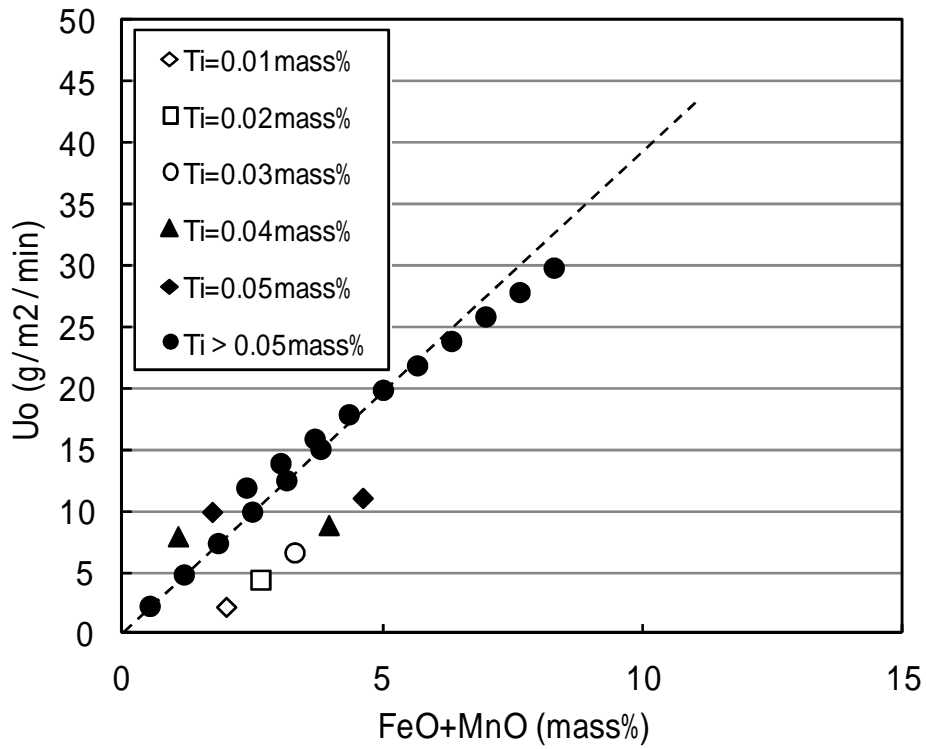


Fig. 3.14 Relationship between re-oxidation rate  $U_o$  and (FeO+MnO) concentration in slag (De-oxidation element : Ti).

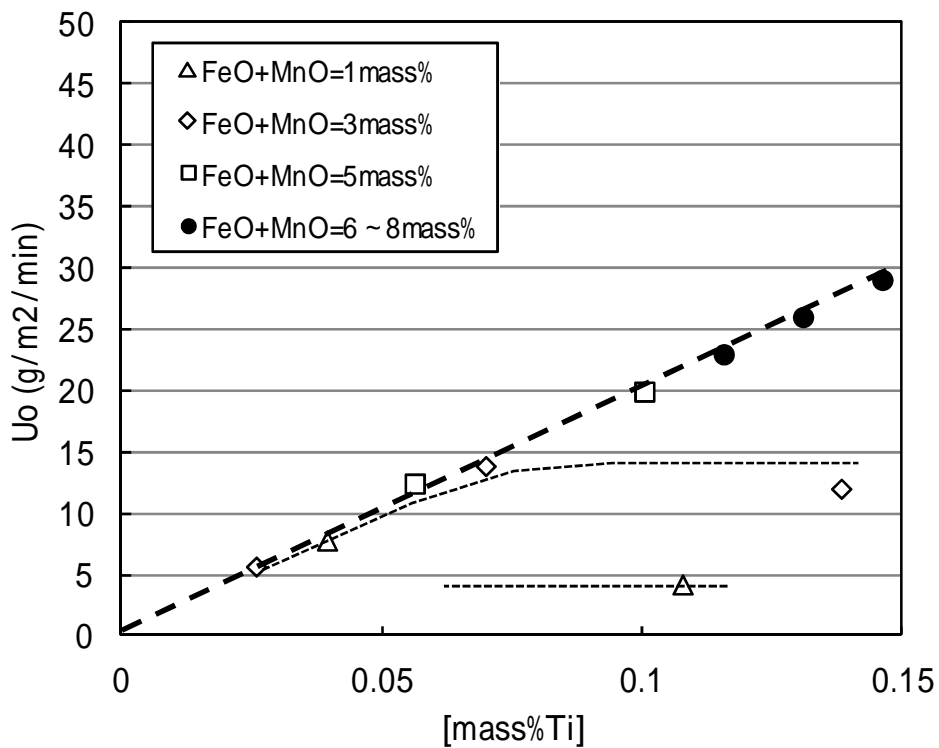


Fig. 3.15 Relationship between re-oxidation rate  $U_o$  and [mass %Ti].

移動速度はほぼ同一となるが，脱酸元素の減少速度は酸素との結合比で異なってくることに対応している。

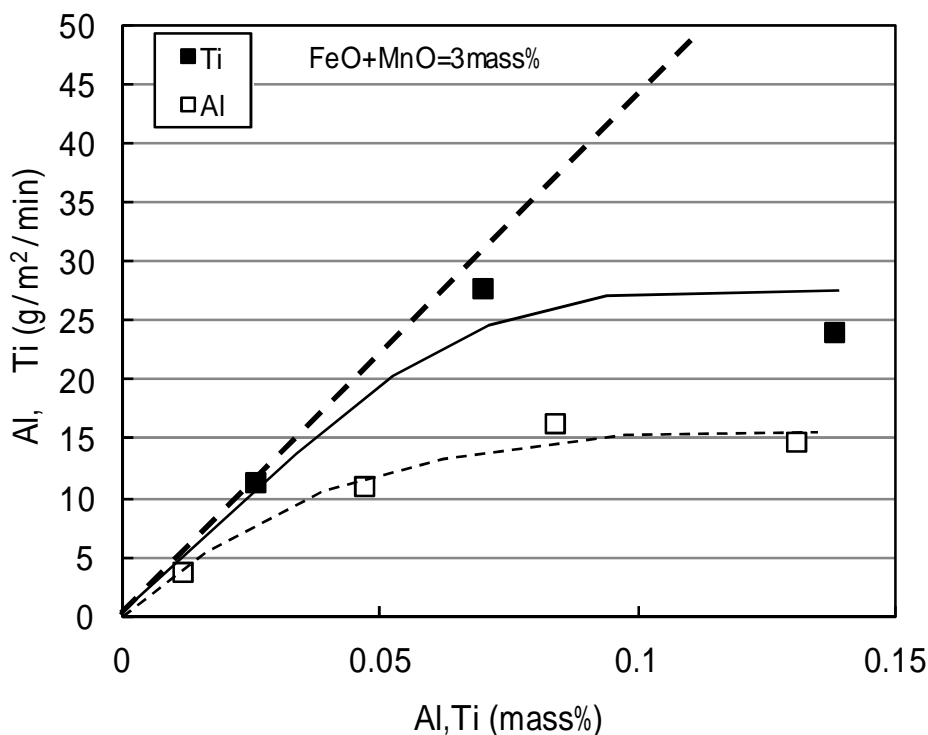


Fig. 3.16 Relationship between reducing rate of de-oxidation elements and [mass %Al] or [mass %Ti] .

### 3.4.3 律速段階の検討

溶鋼側の物質移動律速の条件を明確にするために，溶鋼側の物質移動律速時の速度定数とスラグ側の物質移動律速時の速度定数について二重境膜説に基づいて見積もる。Fig.3.17 に二重境膜モデルの模式図を示す。(a)はスラグ側の物質移動律速の場合、(b)は溶鋼側の Al の物質移動律速の場合、(c)は溶鋼側へ酸素が拡散した場合を示す。

溶鋼側の物質移動律速時の速度定数  $k$  は，(3.4)式のように表わされる。

$$k = k_m \cdot A / V_m \quad \dots (3.4)$$

$k_m$  : 溶鋼の物質移動係数， $A$  : 界面積， $V_m$  : 溶鋼体積

また，スラグ側の物質移動律速時は，スラグ中の 1 次反応式における速度定数と同一となるために，(3.5)式のように表わされる。

$$k = k_s \cdot A / V_s \quad \dots (3.5)$$

$k_s$  : スラグの物質移動係数， $A$  : 界面積， $V_s$  : スラグ体積

なお、これらの速度定数は、平衡濃度を考慮した場合の速度定数である。両者の比  $k / k$  をとると，(3.6)式のように表わされる。

$$k / k' = (k_m / k_s) \cdot (V_s / V_m) \quad \dots (3.6)$$

ここで、 $k_m / k_s$  は物質移動係数の比である。務川らの脱磷反応における競合反応モデル<sup>8)</sup>では  $k_m / k_s$  をスラグ組成が同一であれば攪拌状態に関係なくほぼ同程度であり、スラグの塩基度が 2 程度の場合には  $k_m / k_s = 10$  としている（塩基度が 0.6 程度（低融点化）では  $k_m / k_s = 6.5$ ）。また、樋口らのスラグによる再酸化反応における競合反応モデル<sup>7)</sup>では、スラグの塩基度が 4、 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  の場合に  $k_m / k_s = 25$  としている。 $k_m / k_s$  はスラグの拡散係数の影響が大きく、本実験でのスラグ組成は塩基度が 3.3 ~ 4.5、 $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3 \sim 1.6$  もしくは  $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  であるため、樋口らと同様に  $k_m / k_s = 25$  を用いる。本実験での  $V_s / V_m$  は 1/30 であるため、 $k / k'$  は最終的に 25/30 となる。したがって、本実験条件では溶鋼側の物質移動律速時とスラグ側の物質移動律速時の速度定数は非常に近い値であることが予想される。

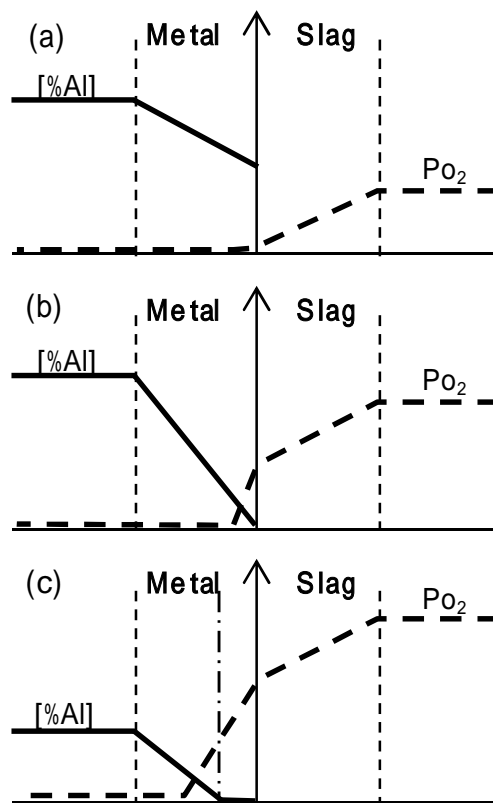


Fig. 3.17 Schematic diagram of slag/metal interface based on double layer model at various rate control processes :  
 (a) Mass transfer in slag , (b) Mass transfer in metal (Aluminum) and (c) Mass transfer in metal (Oxygen).

初期 Al 濃度が 0.1mass%以上の条件では、スラグ側の物質移動律速と考えられるため、平均値 0.083(1/min)を用いると、溶鋼側の物質移動律速の場合の速度定数は約 0.069(1/min)となる。Fig.3.13 中の原点を通る点線は、速度定数 0.069 に対応した線である。Fig.3.11 に示すように、Al 濃度が 0.1mass%以上では速度定数の平均値が 0.083(1/min)であり、Al 濃度が 0.04mass%では速度定数が 0.07(1/min)程度であり、この Al 濃度の範囲でスラグ側の物質移動律速から溶鋼側の物質移動律速に変化していると推定される。

Al 濃度が 0.03mass%以下において速度定数が大きくなった水準(MA-2)は、Fig.3.12において、丸で囲ったデータである。Fig.3.17の(c)に示すように、溶鋼中の Al 濃度が低いために Si の酸化も進行しており、スラグ/溶鋼界面での酸素ポテンシャルが高く、酸素が溶鋼中を拡散し、実効的な濃度境界層の厚みが薄くなり、再酸化速度が速くなっていると推定される。溶鋼中に Al が存在しない場合は、溶鋼中の酸素の物質移動律速になると考えられる。

#### 3.4.4 実プロセスでの再酸化挙動の推定

以上の結果から、静止浴中でのスラグによる再酸化挙動を整理した結果を Fig.3.18 に示す。Fig.3.18 では、酸素移動速度について溶鋼中の Al 濃度とスラグ中 FeO+MnO により整理した。Fig.3.18 に示したように、等酸素移動速度線を考えると、Al 濃度が高い場合にはスラグ側の物質移動となりほぼスラグ中 FeO+MnO 濃度に対応した一定値となる。Al 濃度が低下していくと溶鋼側の物質移動律速に変化し、スラグ中 FeO+MnO 濃度が増加しても酸素移動速度がそれほど大きくなりない領域となる。例えば、酸素移動速度  $U_o=5(g/m^2/min)$  とすることを考えると、Al > 0.06mass%では FeO + MnO=1mass%程度にする必要があるが、Al=0.03mass%では FeO + MnO=2mass%程度で良い。つまり、再酸化を抑制するためには Al 濃度が高いほど FeO+MnO 濃度を低くする必要がある。さらに Al 濃度が 0.03mass%以下に低下すると、溶鋼中の酸素の拡散の影響が顕在化する領域になると考えられる。

最後に、スラグの物質移動律速と溶鋼の物質移動律速となる条件について検討する。本実験条件下では、スラグ重量及び溶鋼重量から Fig.3.18 の矢印で示すような溶鋼及びスラグ組成変化を生じる。スラグの物質移動律速と考えられる条件は、スラグ中の FeO、MnO をすべて還元しても Al 濃度が 0.05mass%以上残存する場合である。一方、溶鋼側の物質移動律速と考えられる条件は、スラグ中の FeO、MnO を全て還元しきれない場合である。従って、律速段階を決定する因子として溶鋼中の Al 濃度とスラグ中の FeO+MnO

濃度に加えてスラグ量と溶鋼量の比率が影響すると考えられる。Fig.3.19に溶鋼量とスラグ量の比を100,50,30とした場合の溶鋼中Alがスラグ中のFeOとMnOを全て還元できるバランス線を示す。Fig.3.19中のバランス線よりも下方では、溶鋼中のAlによりスラグ中のFeO及びMnOを全て還元しうる領域となり、スラグの物質移動律速になると推定される。下津佐ら<sup>2)</sup>の検討では、Al濃度が0.03mass%において、FeO+MnO=0~5mass%まで変化させた実験を行っており、FeO+MnO>1mass%で溶鋼側の物質移動律速になっている。この実験での溶鋼量とスラグ量の比は、およそ10であり、本実験での比(30)よりもさらに小さくなり、溶鋼の物質移動律速となりやすい条件である。また、田村ら<sup>3)</sup>の検討では、Al=0.078mass%において、FeO+MnO=0~10mass%まで変化させた実験を行っており、この際にはFeO+MnO濃度の増加とともに速度定数が大きくなる結果を得ている。この実験での溶鋼量とスラグ量の比はおよそ25であり、スラグの物質移動律速となる領域であると推定される。このように従来知見においても、今回の検討結果をもとに再酸化挙動の説明が可能である。

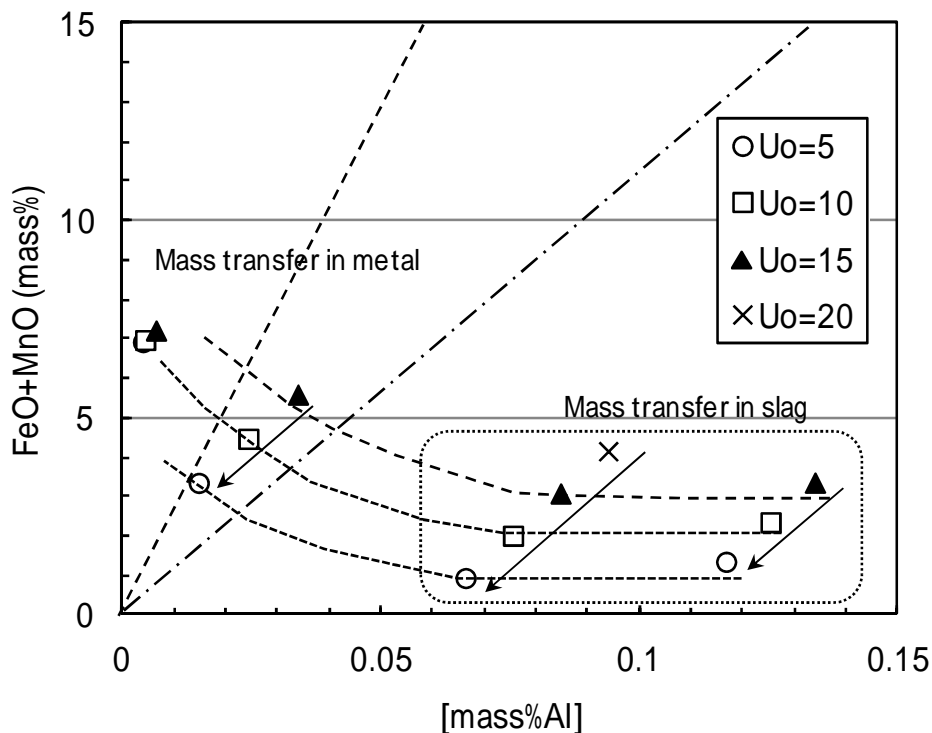


Fig. 3.18 Effect of (FeO+MnO) concentration in slag and [mass %Al] on re-oxidation rate  $U_o$ .

実プロセスにおける溶鋼量とスラグ量の比は 50 ~ 100 程度で、本実験条件の比 30 よりも大きいと考えられる。Fig.3.19 に、実プロセスでの低炭鋼におけるスラグ中 FeO + MnO 濃度と Al 濃度の領域を示している。汎用鋼では、転炉での脱炭吹錬後のスラグ中 FeO+MnO 濃度は 20mass%を超える場合が多く、製品での Al 濃度も 0.03mass%以下と低い。この場合には、スラグ中 FeO + MnO 濃度が 5 ~ 10mass%以上の範囲では、溶鋼の物質移動律速になっている可能性が高く、大幅にスラグ中 FeO + MnO 濃度を低減しスラグ側の物質移動律速に持ち込まなければ、再酸化の抑制効果は得られないと考えられる。しかしながら、汎用鋼の場合には要求される品質レベルは高くないため、過剰な処理コストが必要なスラグ処理を行う必要はないと考えられる。ブリキなどの高い清浄性が要求される鋼種では、Al 濃度が高くスラグ処理によるスラグ中 FeO+MnO 濃度を低下させることが多い。この場合には、スラグの物質移動律速になり、スラグ中 FeO+MnO 濃度を低下させるほど再酸化を抑制できると考えられる。従って、スラグによる再酸化を抑制するに当たっては、規格で要求される Al 濃度と品質に応じて、スラグ中 FeO+MnO 濃度を適正に制御する必要がある。

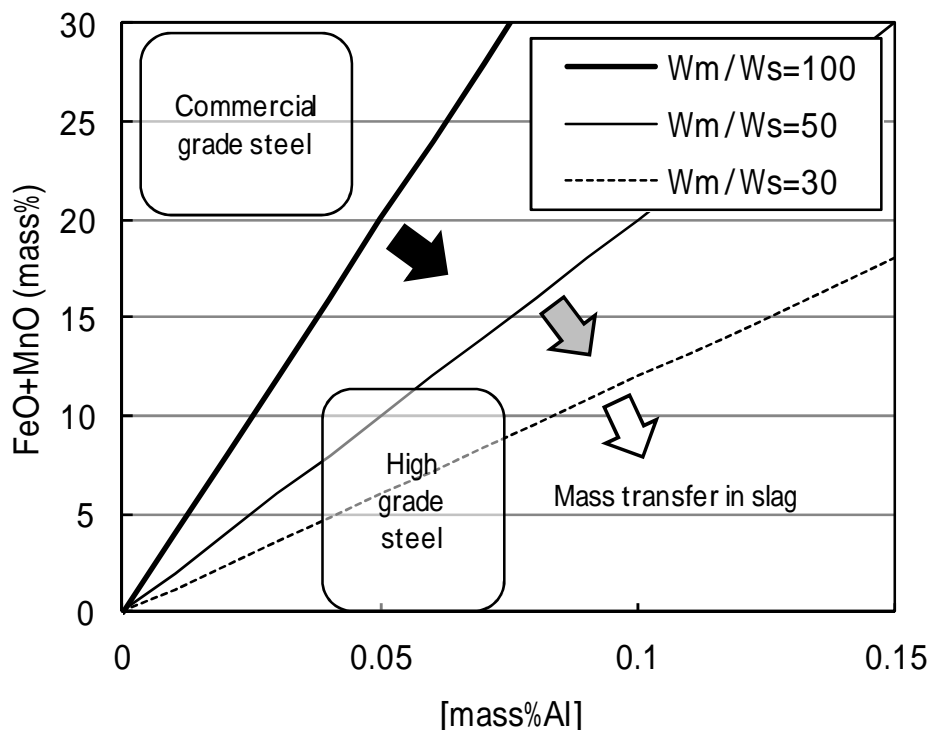


Fig. 3.19 Effect of mass ratio of molten steel to slag on material balance between (FeO+MnO) concentration in slag and [mass %Al], which determines the re-oxidation rate control process.



### 3.5 結言

スラグによる溶鋼の再酸化について、タンマン炉を用いたラボ実験を行いスラグ組成及び脱酸元素濃度の影響について検討した。

- (1) 平衡 Al 濃度を無視した速度定数でスラグによる再酸化挙動を評価する場合には、一定 Al 濃度の条件で比較する必要があるが、定量的な評価は困難である。そこで、平衡 Al 濃度を考慮した速度定数を求めた結果、本実験においては Al 濃度が約 0.04mass% 以上ではスラグ中の FeO+MnO 濃度に関係なく、 $0.07 \sim 0.085 (1/\text{min})$  とほぼ一定値であった。これは、本実験条件下での溶鋼の物質移動律速時とスラグの物質移動律速時の速度定数が近いと考えられる。
- (2) 単位反応界面積、単位時間当たりの溶鋼への酸素の移動量を酸素移動速度と定義し、スラグ組成及び脱酸元素濃度の影響を定量化した。静止浴中では同一スラグ組成の場合、Al 濃度が低くなるにつれてスラグ側の物質移動律速、混合律速、溶鋼側の物質移動律速と律速段階が変化する。
- (3) 物質移動の律速段階の変化は溶鋼量とスラグ量の比の影響を受けるため、実プロセスでの再酸化挙動を評価するためには、溶鋼量とスラグ量の比を考慮する必要がある。
- (4) 実プロセスにおいてスラグによる再酸化を抑制するためには、要求される品質レベルと鋼中の Al 濃度からスラグ中の FeO+MnO 濃度を適正に制御することが望ましい。
- (5) Al 脱酸と Ti 脱酸を比較すると、脱酸元素と酸素との結合比に合わせて、脱酸元素の減少速度あるいは酸素移動速度が決まることがわかった。

今後の課題としては、以下の点が挙げられる。

- (1) 流動及び拡散を考慮した物質移動係数と再酸化量の定量化
- (2) 低 Al 濃度時の再酸化挙動（溶存酸素の影響）
- (3) 溶鋼量とスラグ量の比が律速段階に与える影響の定量化（混合律速の範囲の明確化含む）

## 参考文献

- 1) Y.Hara, S.Itokawa, T.Sakuraya and S.Hiwasa, H.Nishikawa :  
CAMP-ISIJ,4(1991),1202
- 2) M.Shimotsusa, K.Inoue, K.Ogawa and S.Koyama :  
CAMP-ISIJ,4(1991),268
- 3) M.Tamura, K.Ogawa and H.Matsumoto : CAMP-ISIJ,6(1993),1053
- 4) M.Tamura, K.Ogawa and H.Matsumoto : CAMP-ISIJ,7(1994),208
- 5) H.Sun and Katsumi Mori : ISIJ In. 36(1996),S34
- 6) H.Sun , K.Mori and R.D.Pehlke : Metall. Trans. B, 24B(1993),113
- 7) Y.Higuchi, Y.Tago, K.Takatani and S. Fukagawa :  
Tetsu-to-Hagane,84(1998),333
- 8) S.Mukawa, Y.Mizukami : Tetsu-to-Hagane,80(1994),207

## 4 . 連続鑄造鑄片の表面割れ防止技術の研究

### 4 . 1 緒言

第2章及び第3章においては、薄鋼板の表面欠陥の原因となるアルミナクラスタ低減を目的に、二次精錬中の介在物の凝集・合体による浮上除去と二次精錬後のスラグ中の低級酸化物による溶鋼の再酸化防止の観点から述べてきた。本章では、薄鋼板の表面欠陥のもう一つの要因である鑄片の表面割れに関して検討する。

鋼材の高温変形特性を理解することは、熱間圧延時の加工・変形特性を把握することとともに、割れや表面疵の発生防止のために非常に重要である。連続鑄造法の普及とともに、連続鑄造中の鑄片割れの問題は、鑄片品質にとって最重要課題の一つであり、これまでも鋼材の高温変形特性に関する研究が多くなされている。鈴木らは、高温脆化を温度領域で区別し、凝固直後～1473K程度の高温度領域（ $\delta$ 領域と呼ぶ）、1473～1173K程度の単相領域（ $\gamma$ 領域）、1173K以下の $\delta/\gamma$ の2相領域（ $\delta/\gamma$ 領域）の3つに大別した<sup>1)～3)</sup>。

領域の脆化は、鋼材の強度が非常に弱く凝固偏析部の濃化液相の影響を強く受け、鑄片における縦割れや内部割れなどの原因となる。 $\delta$ 領域では、高濃度にSやPなどが含まれる場合に $\delta$ 粒界で割れを生じたり、Cuの $\delta$ 粒界への浸潤により割れが生じる。 $\delta/\gamma$ 領域、 $\gamma$ 領域ともに液相の存在が脆化の一つの要因であるが、 $\delta$ 領域の脆化はS脆化やCu脆化に代表されるように凝固した後に温度低下とともに液相が生成することが多い。また、 $\delta/\gamma$ 領域の脆化では、 $\delta$ 粒界への析出物の析出による脆化とフィルム状に生成した初析フェライトによる脆化（析出物の影響も含む）が主原因である。脆化に悪影響を及ぼす析出物の代表例としては、AlNやNbCN、VCNなどの炭窒化物が挙げられる。ただし、これらの大別は簡易的なものであり、各々の脆化が輻轆して発生する場合も少なくはない。

一方、鋼材の差別化が進行し、高機能化や欠陥の少ない製品に対するニーズが高まっている。高機能化のために、より脆化が生じやすい成分系へと変化するとともに鋼材品質に対する要求レベルが向上してきている。このような状況の中で、高温脆化による鑄片の割れや表面疵に対する要求レベルもますます厳格化し、既存の鑄片割れ対策のみでは対応しきれず、抜本的な対策が必要となっている。また、鋼材の生産量は増加基調であり、連続鑄造プロセスを含めた生産性向上が迫られている。現在、成分系が変わった場合には、定性的な挙動は予測できるものの、定量的な挙動は高温引張試験などを行い個別に定量化する方法が一般的である。

領域の代表的な脆化である S による脆化は、熱間圧延時の加工性にも影響を及ぼすことから、多くの研究がなされており、低炭素領域で Mn 濃度が低いほど S 濃度が高いほど、また歪速度が大きいほど顕著な脆化が生じることが知られている。自動車用鋼板に代表される高加工性の鋼材では、極低炭素かつ Mn 濃度が低い成分で、C や N を固定するために Ti を添加している場合が多い。Ti 添加極低炭素鋼では、低 Mn 濃度にも関わらず S による脆化は顕著ではなく、Ti により S による脆化が改善されていると考えられる。齊藤は、低炭素鋼において高 S 濃度下での Ti 添加時の析出物の析出状態を観察しており、FeS に TiS が固溶することで融点を上昇させて脆化を改善させると報告している<sup>4)</sup>。Maehara は、Ti 添加極低炭素鋼の高温脆化挙動に関して、アルゴン雰囲気下では Ti 添加による高温延性改善の効果は顕著であるものの、窒素雰囲気下で高温延性が悪化し、析出物が TiS から TiN に変化することにより S による脆化が健在化すると報告している<sup>5)</sup>。Gao は、極低炭素鋼において Ti 添加有無での高温延性を調査しており、高温状態から単純に冷却して引張試験を行う場合には Ti 添加により脆化温度領域が狭くなることを示している。また、冷却 - 復熱の熱履歴や 1000 °C や 1100 °C での保持時間の影響を検討しており、Ti を添加していない場合には、これらの熱履歴で延性が回復する条件があるが、Ti 添加鋼ではほとんど延性の回復がないことを示している。これらは、熱間圧延を想定した高歪速度条件下での研究であり、S や Ti 濃度に関しても限定的な範囲となっている。そのため、本研究では、極低炭素鋼について、S 含有量の広い範囲レベル (0.003 ~ 0.016mass%) において、Ti 濃度 (0 ~ 0.058mass%) を変化させて、S による脆化に対する Ti 添加の低歪速度条件下での影響を系統的に調査した。なお、本研究の最終的な目標は、成分系が変わった場合でも高温脆化を予測できるモデルを構築することであり、高温脆化を予測するためには、特殊元素の脆化への影響や平衡論だけではなく速度論的な観点から析出物などの核生成を予測することが重要になると考えられる。例えば、AIN による脆化は凝固後に 単相の低温領域に冷却しただけでは起こりにくく、一部がフェライトに変態した後に再加熱した 単相領域で生じやすい。これは、AIN の析出が一旦 / 変態が生じた後のフェライト相に出やすいためと考えられる。このように析出物の析出挙動は、鋼材の高温脆化挙動に大きく影響するため、析出挙動を理解することが重要である。今回の報告は、極低炭素鋼における S による脆化と Ti 添加による脆化防止効果について、液相の核生成や MnS 及び TiS の析出挙動の関係を重点的に検討した結果について述べる。

## 4.2 実験方法

低炭素鋼を 20kg 真空溶解炉を用いて溶製し、高温引張試験及びフォーマスター試験用のサンプルを採取した。供試鋼の成分を Table 4.1 に示す。ベース成分に対して、Ti と S 濃度を変化させて、S による脆化がどのように変化するかを調査した。また、Mn については無添加の水準も一部実施した。なお、試験片は全てインゴットの縦方向に採取し、試験片の軸方向を凝固時のデンドライトに対して垂直方向とし、凝固組織や偏析の影響が一定となるようにした。

Table 4.1 Chemical compositions (mass%).

NO.	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	N
1	0.001	0.022	0.01	0.009	0.005	0.043	0.001	0.014	0.001
2	0.002	0.015	0.12	0.01	0.003	0.058	0.001	0.018	0.0016
3	0.001	0.017	0.11	0.009	0.004	0.042	0.001	0.014	0.0018
4	0.001	0.012	0.11	0.01	0.006	0.051	0.001	0.015	0.0013
5	0.001	0.012	0.11	0.01	0.011	0.043	0.001	0.015	0.0018
6	0.002	0.012	0.1	0.01	0.016	0.051	0.001	0.015	0.0014
7	0.001	0.011	0.11	0.01	0.002	0.043	0.016	0.014	0.0016
8	0.001	0.016	0.11	0.009	0.005	0.044	0.016	0.014	0.0012
9	0.002	0.016	0.11	0.01	0.011	0.049	0.016	0.014	0.0013
10	0.001	0.012	0.11	0.01	0.009	0.044	0.023	0.015	0.0016
11	0.001	0.015	0.11	0.01	0.005	0.041	0.024	0.014	0.0015
12	0.002	0.01	0.13	0.01	0.014	0.047	0.025	0.015	0.0014
13	0.002	0.01	0.13	0.012	0.009	0.049	0.058	0.016	0.0017

高温脆化挙動については、再加熱型の高温引張試験を行った後の試験片断面の収縮率いわゆる絞り値 (R.A.) により評価した。高温引張試験の概要を Fig.4.1 に、熱履歴を Fig.4.2 に示す。熱履歴は、1673K で 3 分間保持することで析出物の溶解と初期 粒径の均一化を行った。引張温度までは 1K/s で冷却し、引張温度で 10 分間保持した後、歪速度 0.003(1/s) で引張を行なった。なお、脆化が生じる場合の目安の絞り値は 60% とした。高温引張試験片の形状を Fig.4.3 に示す。4.3.2 項で詳細を述べるように事前試験として、試験片形状の影響を確認し、最終的には Type の形状の試験片を用いて試験を行った。さらに、 / 変態温度を特定するためにフォーマスター試験における線膨張率により変態挙動を調査した。フォーマスター試験における熱サイクルを Fig.4.4 に示す。また、フォーマスター試験では、高温引張試験

と同様の熱処理を行い、急冷して析出物を透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した。

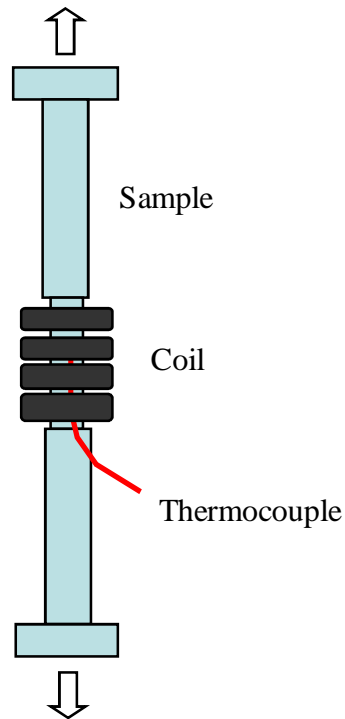


Fig. 4.1 Schematic diagram of tensile test.

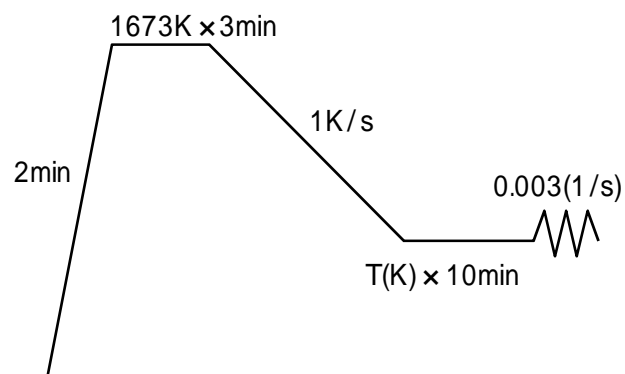


Fig. 4.2 Temperature history for tensile test.

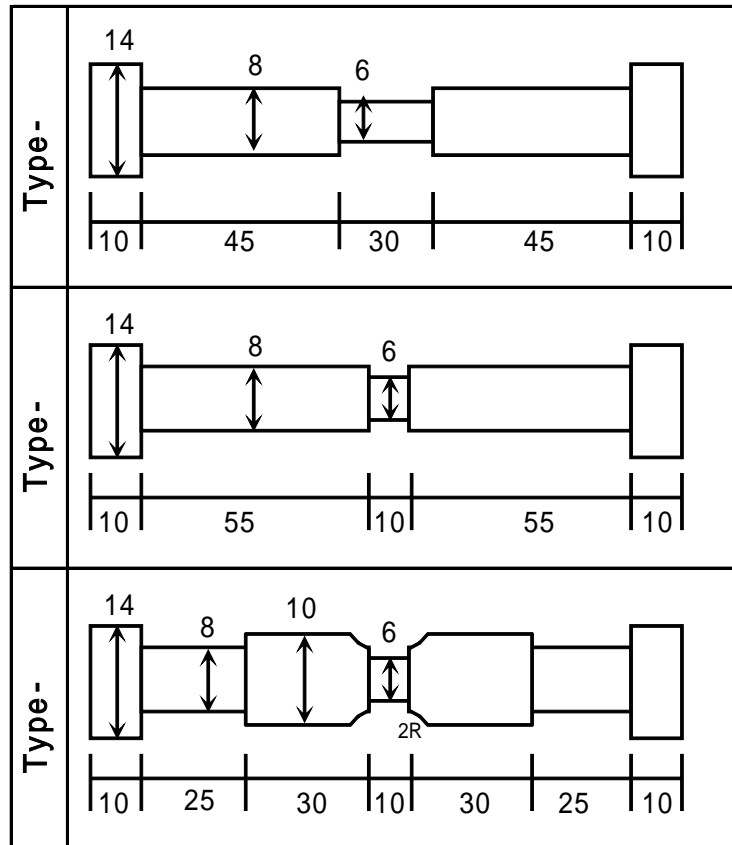


Fig. 4.3 Schematic figure of tensile test samples.

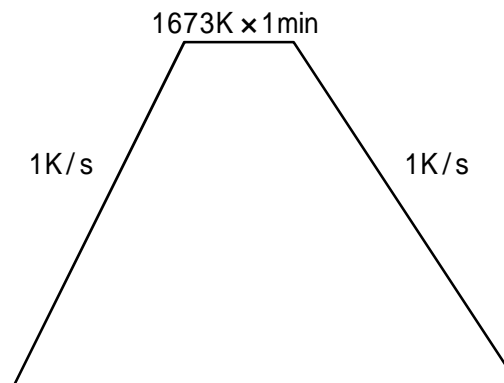


Fig. 4.4 Temperature history for Thermal Dilatometer test.

### 4 . 3 実験結果

#### 4 . 3 . 1 変態挙動調査結果

フォーマスター試験の線膨張率から求めた / 変態挙動の 1 例を Fig.4.5 に示す。今回の成分変動の範囲では、ほとんど挙動は変わらなかったが、Ac3 温度や Ar3 温度は純鉄のそれらよりも高い温度となった。高温脆化に関する Ar3 温度は、約 1273K 前後となり / の 2 相域の脆化（析出

物含む)とS液膜による脆化との区別ができにくいことが予想される。

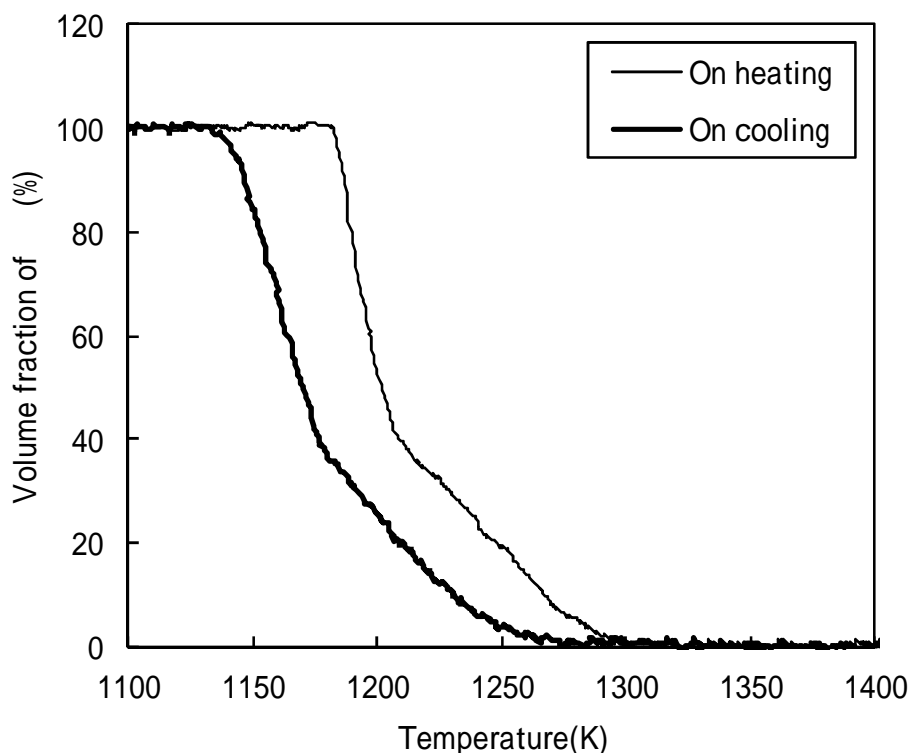


Fig. 4.5 Example of  $\alpha/\beta$  transformation measurement  
(Mn=0.12%,S=0.003%Ti=trace).

#### 4.3.2 高温引張事前試験結果

今回の対象とした極低炭素鋼においては、 $\alpha/\beta$ 変態の温度が高く、2相域の温度領域が狭いため急激な強度変化が想定されたため、適正な試験片形状についてまず検討した。Fig.4.6にType AとType Bの高温引張後の破断状況を示す。Fig.4.6に示すように、Type Aの試験片では1173Kから1273Kまでの引張温度では均熱帯から大きく外れた位置で破断している。また、Type Bでは、上述のような位置での破断を回避するために、6mmの平行部を10mmに短縮したものの、1173Kと1223KでType Aと同じ位置(センターからの距離)で破断している。なお、破断している位置により、均熱帯内の破断をA破断、均熱帯外での破断をB破断、Type Bで見られた8mm部での破断をC破断と呼ぶ。





Fig.4.6 Test pieces after experiment.

Fig.4.7 に各試験片形状での高温引張試験時の破断位置と試験片の温度分布を示す。また、Fig.4.8 に絞り値、Fig.4.9 に引張強度を示す。均熱帯から大きく離れた位置で破断した条件がない Type について、Fig.4.9 の温度と強度の関係を見ると、1150K 前後で急激に強度が変化しており、 $\beta/\alpha$  変態を示していると考えられる。Type 1 では、1273K においても強度が低く Type 2 の 1123~1148K の強度と同程度であり、均熱帯外の  $\beta$  相に変態した位置で破断したものと考えられる。また、Type 2 のような B 破断を回避するために、6mm の平行部を 10mm に短縮した場合でも、8mm 部で C 破断しており、断面積比率 (16/9) を考慮すると、Type 2 の 1173~1273K では、Type 1 と同様に均熱帯外の  $\beta$  相に変態した位置で破断したものと考えられる。このように、 $\beta/\alpha$  変態が急激に進行することによる局所的な強度差により上記のような

問題が発生する。特に、高温で変態する低炭鋼においては、 $\gamma/\delta$  変態による強度差を考慮したサンプル形状の設計が必要である。以上の結果から、高温引張試験の試験片形状として Type を採用した。なお、この検討は Table 4.1 に示す N0.9 (Ti=0.016mass%、S=0.005mass%) と同様の成分系で実施した。

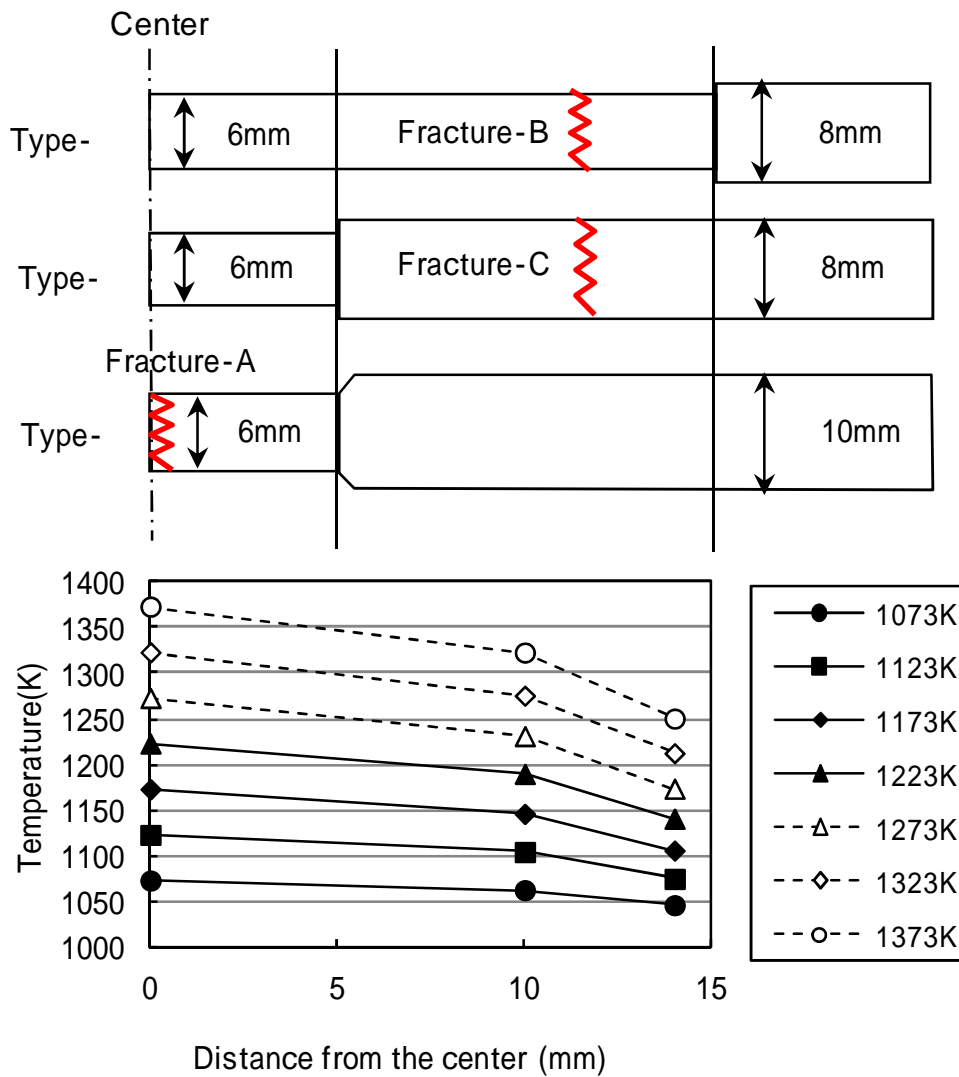


Fig. 4.7 Relationship between the temperature and the distance from the center of the sample.

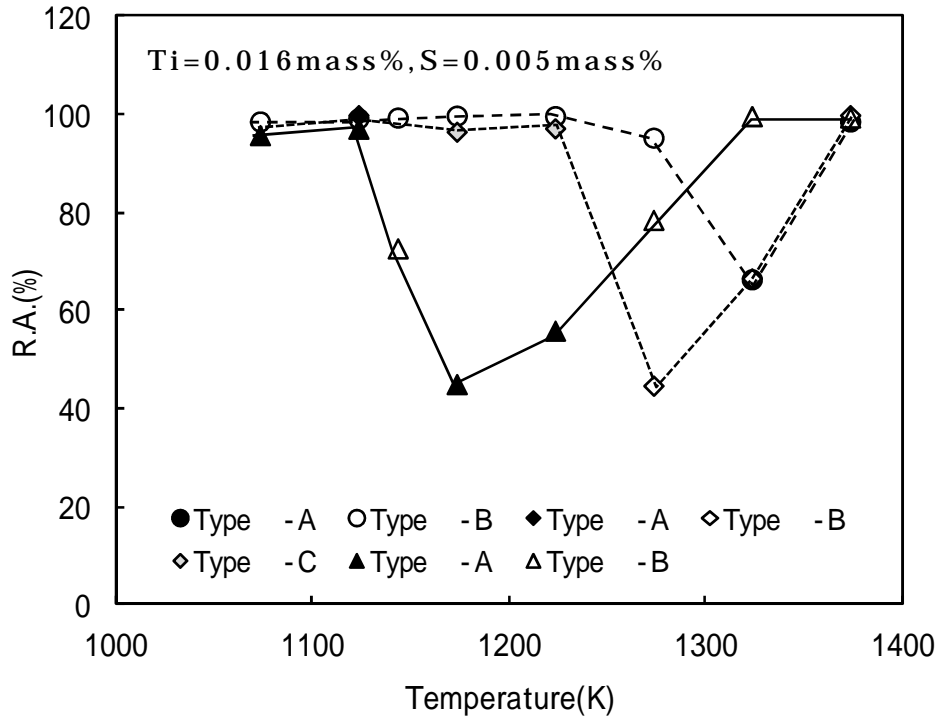


Fig. 4.8 Relationship between R.A. and temperature.

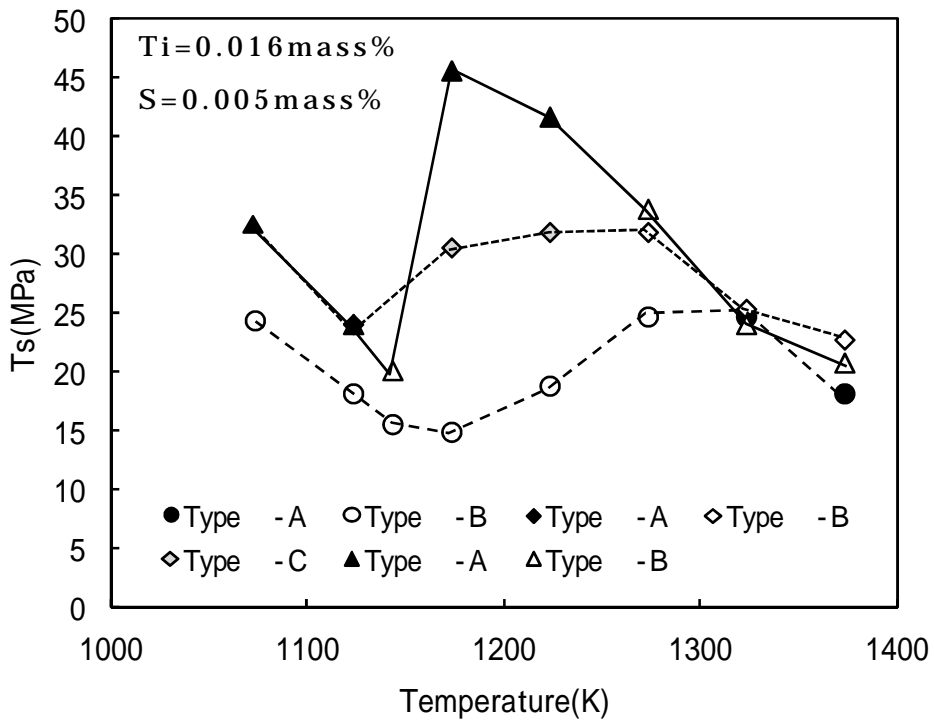


Fig. 4.9 Relationship between Ts and temperature.

Fig.4.10 に Type の高温引張試験後の破面を SEM で観察した例を示す。引張温度が 1273K から 1173K に低下していくと、旧 粒界で脆化していることがわかる。

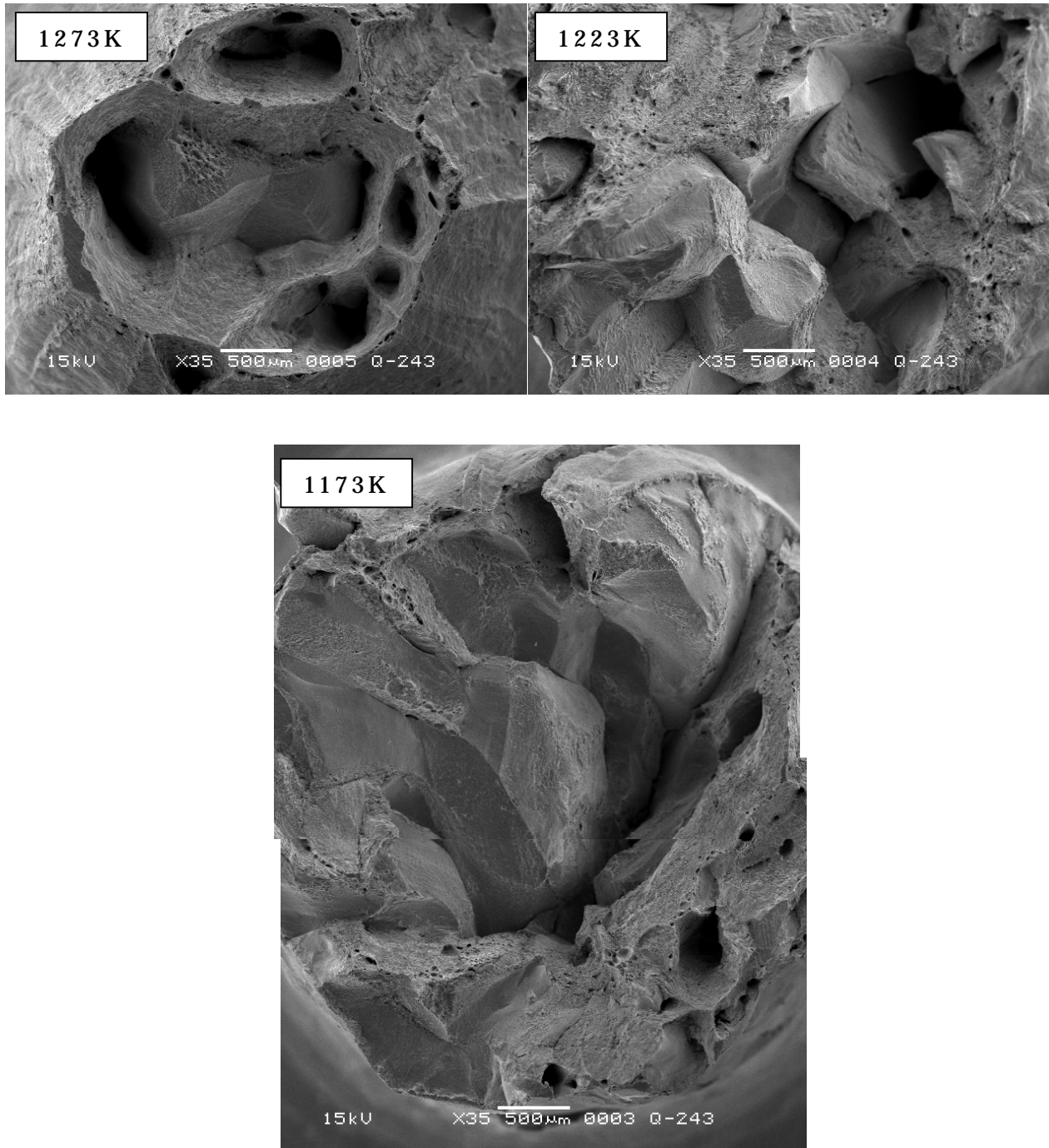


Fig.4.10 SEM images of fracture (Type , Ti=0.016mass%, S=0.005mass%).

また、Fig.4.11 には、同じく Type の高温引張後の破面に垂直な断面のミクロ組織を観察した例を示す。1023K では完全に 相に変態した後の引張のために、延性破壊していることがわかる。

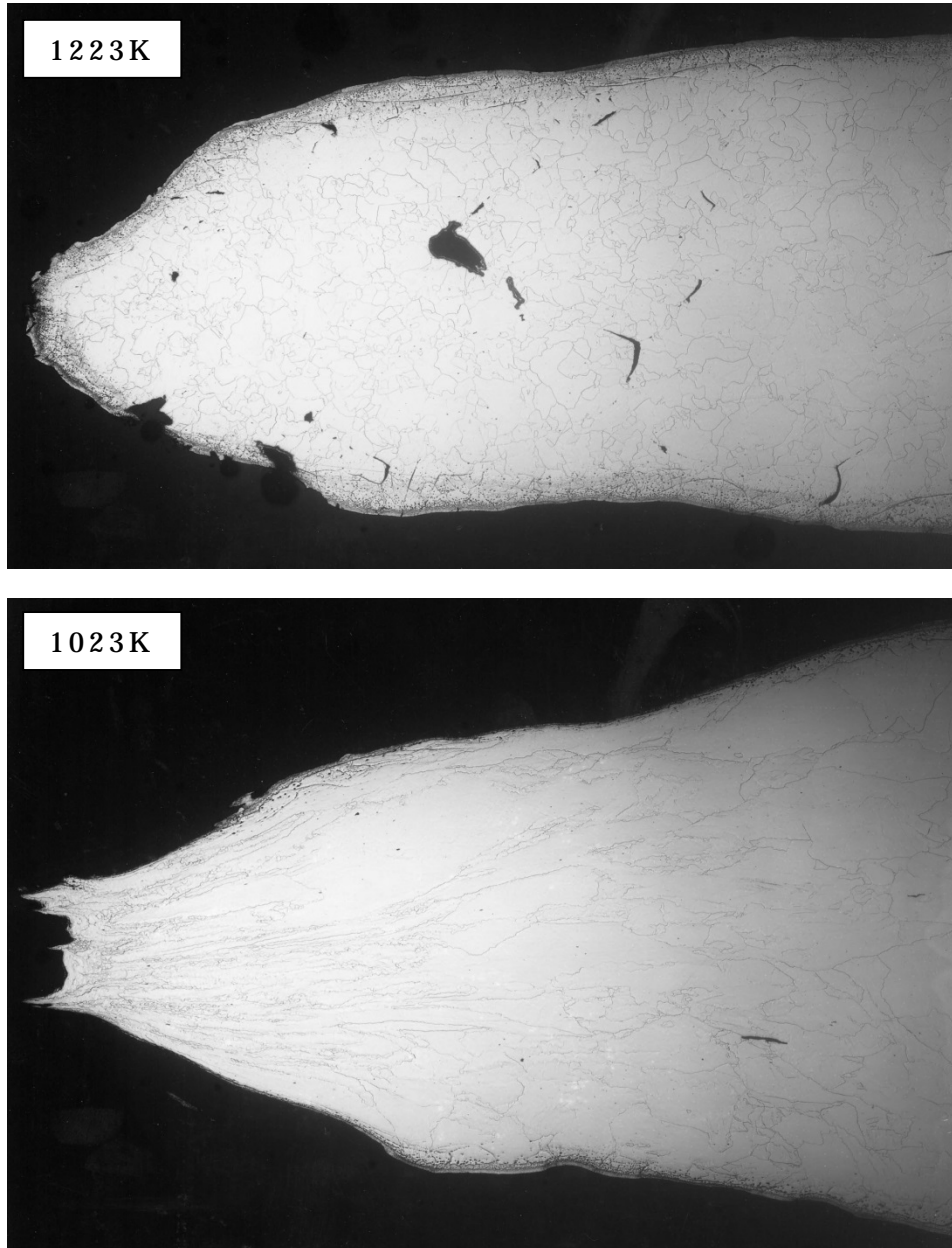


Fig.4.11 Cross section images of fracture  
(Type ,Ti=0.016mass%,S=0.005mass%).

### 4.3.3 高温引張試験結果

#### (1) Ti を含まない場合の高温脆化挙動

Ti を添加しない場合の高温脆化挙動について、引張温度と絞り値(R.A.) の関係を Fig.4.12 に示す。Fig.4.12 に示すように、S 濃度が低くなるほど、脆化し始める温度が低下し、S=0.003mass%では全く脆化しない結果となった。S 0.011mass%では、1323K 以上で絞り値が非常に悪く、1273K 以下の領域でも絞り値はほぼ同程度に悪い。S = 0.005 ~ 0.006mass% の水準で、Mn が 0.1mass% 程度の添加量と無添加の条件を比較しているが、Mn 添加有りの S=0.006mass% と Mn 添加無しの S=0.005mass% の水準における 1273K 以上の領域ではほとんど差がない結果である。

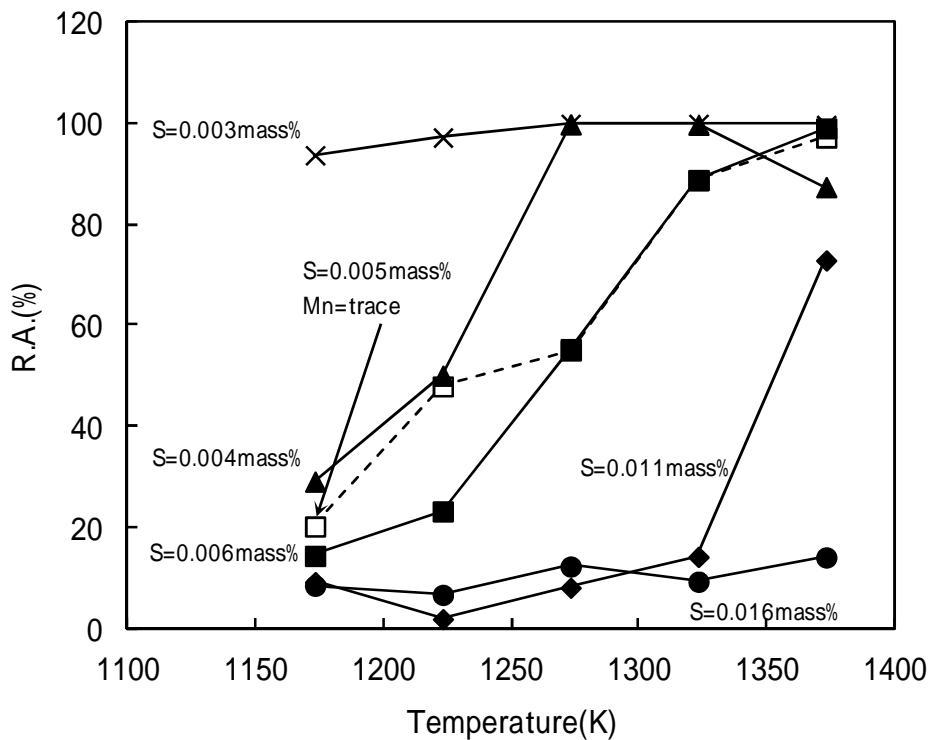
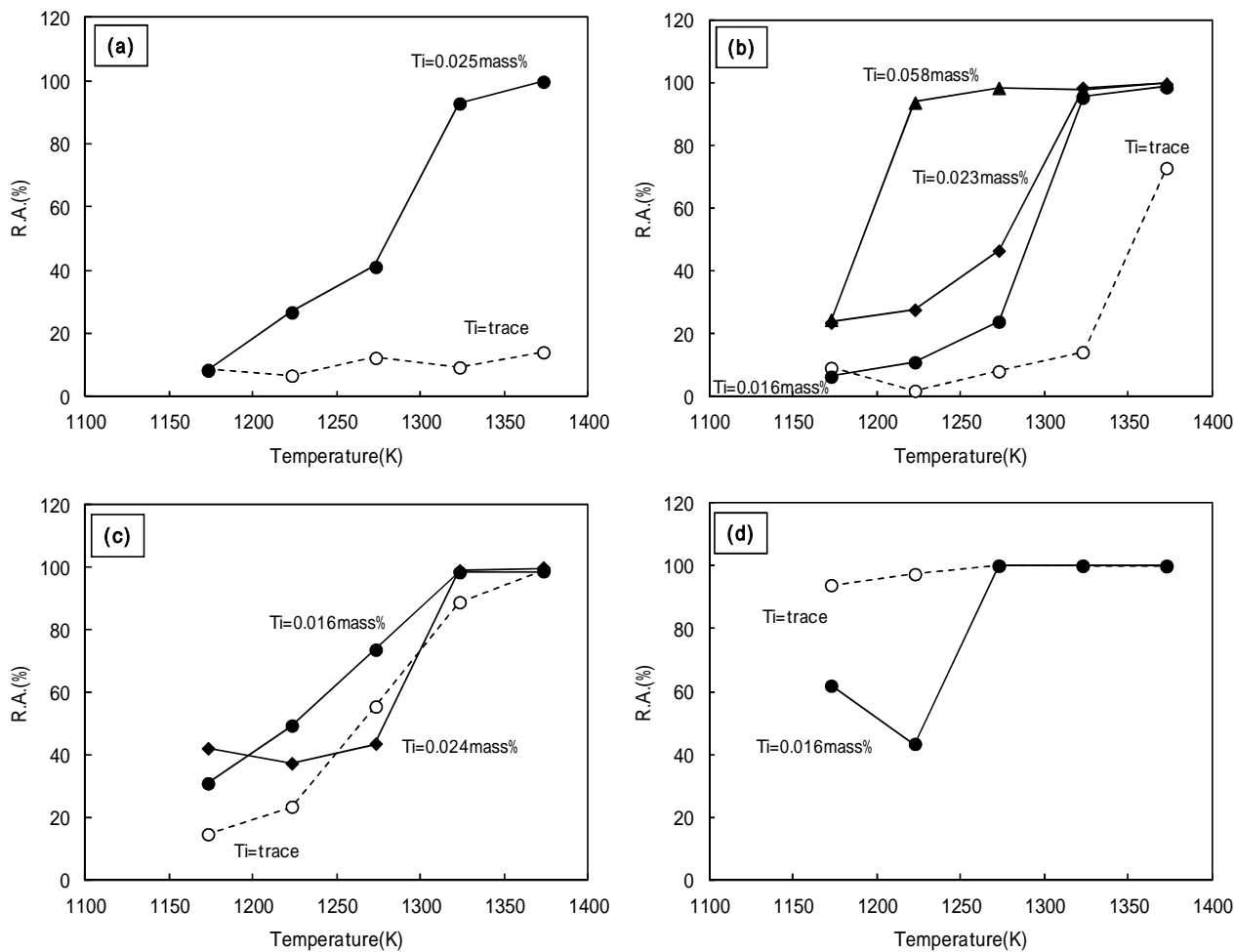


Fig. 4.12 Hot ductility of steels with no Ti addition.

#### (2) Ti を含む場合の高温脆化挙動

Ti を添加した場合の高温脆化挙動について、S 濃度毎に引張温度と絞り値の関係を Fig.4.13 に示す。Fig.4.13 の a) 及び b) に示すように、S 0.009mass% の領域では Ti 0.016mass% で 1323K 以上の絞り値は改善される。1273K 以下の領域では、Ti 添加量が多くなるほど絞り値が改善する傾向であるが、Ti 0.025mass% では 1273K で脆化を開始する。Fig.4.13 の c) 及び d) に示すように、S 0.006mass% の領域では Ti 添加による絞り値改善効果は必

ずしも明確ではない。特に、 $Ti=0.024\text{mass}\%$ 、 $S=0.005\text{mass}\%$ の水準及び  
 $Ti=0.016\text{mass}\%$ 、 $S=0.002\text{mass}\%$ の水準では、 $Ti$ を添加しない条件よりも悪化  
 する場合がある。



**Fig. 4.13 Hot ductility of steels with various Ti and S concentrations :**  
 (a) S 0.014%, (b) S=0.009 ~ 0.011%, (c) S=0.005 ~ 0.006% and  
 (d) S 0.003%.

## 4.4 考察

今回は、析出物の析出状況、特に核生成挙動を中心に、(1)Tiを添加しない場合のSによる脆化挙動、(2)Tiを添加した場合の脆化挙動について考察する。

### 4.4.1 Tiを含まない場合の高温脆化挙動

従来報告されているMnとS濃度に対する脆化範囲<sup>1)~3),7),8)</sup>と今回の結果を比較した。高温脆化範囲としては、S濃度が0.005~0.006mass%以上で、Mn濃度が0.7mass%以下の領域で発生しやすいと報告されている。Fig.4.14には、今回の試験結果について絞り値が60%以下となる温度で層別した結果を示す。領域の脆化は1173~1473Kであり、従来知見よりもS濃度の下限値が低い傾向がある。この原因は、引張時の歪速度の影響と考えられ、詳細は後述する。

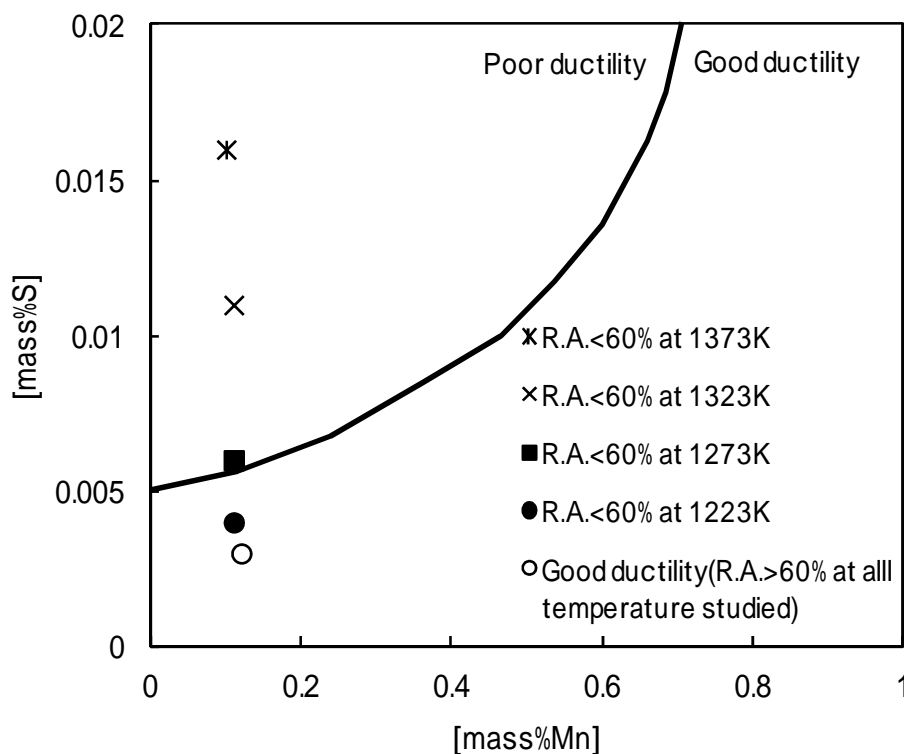


Fig. 4.14 Comparison of present work and previous work for steels with no Ti addition.

Solid curve is after H.Suzuki<sup>3)</sup>.



今回の試験条件で、どのような析出物が析出しているかを検討するために、これまでに報告されている状態図を用いて検討する。Fig.4.15に示すHansenらが求めたFe-Sの2元系状態図<sup>9)</sup>からは、1623KでS=0.06mass%程度以上で液相(FeS(l))が存在し、温度低下とともに液相(FeS(l))が存在しうるS濃度は低下し、1373Kで0.025mass%程度、1273Kで0.023mass%程度である。液相(FeS(l))が存在する下限温度は、1261KでS=0.023mass%である。今回の試験結果では、S=0.011mass%で1323Kから脆化開始しており、Fe-Sの2元系状態図ではこの温度での液相の生成はない。

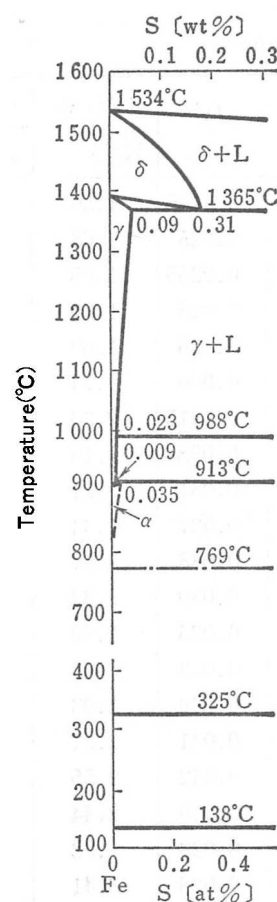


Fig. 4.15 Phase diagram of Fe-S system<sup>9)</sup>.

そこで、Fe-Mn-Sの3元系について佐野らの結果<sup>10)</sup>をもとに検討する。Fig.4.16は、佐野らが求めた1603Kにおける平衡相と今回の実験結果をプロットしてある。Fig.4.16に示すように相とFeS及びMnSが共存するMn及びS濃度は、各々0.14mass%、0.009mass%である。今回の試験条件ではMn 0.13mass%であり、MnSは析出せず、FeSが優先的に析出する条件になっていると考えられる。1323K以上の温度で脆化を生じた水準では1603Kで既にFeS

(L)が存在しうる領域にある。Fig.4.16によると、Mnの低濃度域においてはMn含有量が増すほどFeS(l)が安定になるS濃度が低下する。すなわち、相に対するFeS(l)の固溶限が低下している。この傾向がこれ以下の温度領域においても現れると仮定すると、Fig.12に示されるFe-S二元系状態図よりも低いS濃度でFeS(l)相が現れることになる。仮に、相、MnS(s)、FeS(l)の三相共存域が低Mn含有域に移動してMnS(s)が熱力学的にはFeS(l)より安定する濃度領域になっても、核形成障壁を考慮すると、液相であるFeS(l)が析出すると考える。MnS(s)がFeS(l)に優先して析出するのは、S起因の脆化をMn添加により抑えられるMn/S比が30~50以上の領域であり、Mn濃度がさらに高い領域である。

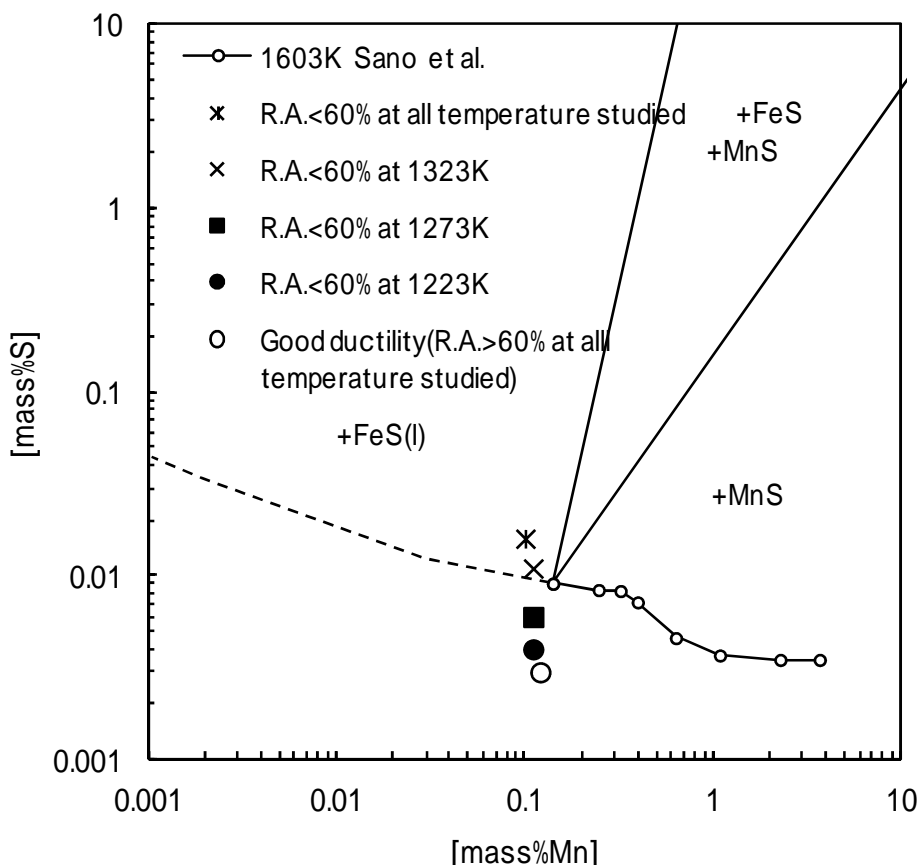


Fig. 4.16 Comparison of present work, upper limit temperature of poor ductility range, and equilibrium phase diagram (1603K)<sup>10)</sup> for steels with no Ti addition.

今回の結果と従来知見をもとに S による脆化に関して検討する。従来、S 脆化が生じやすい Mn 濃度の上限値は 0.7mass%とされている<sup>1)</sup>。これを Fig.4.16 に示した 1603K での相平衡と比較すると、MnS 単相と MnS と FeS が共存する領域となる。核生成の観点からは、析出時に液相である FeS(l) が固相である MnS よりも核生成しやすく、FeS(l) の核生成後に時間とともに平衡相である Fe-Mn-S(s) に変化すると考えられる。S による脆化は、冷却速度が速いほど、保持時間が短いほど、また歪速度が大きいほど悪化することが指摘されている<sup>1)~3),7),8)</sup>。これは、生成した FeS(l) が時間とともに固相の Fe-Mn-S に変化するために脆化が改善されると解釈できる。なお、歪速度の影響には、再結晶の効果も含まれている。

高温と低温領域で歪速度依存性が逆転し、低温温度領域では歪速度が小さい場合に絞り値が低下すること<sup>8)</sup>も報告されている。低温領域(1273K 以下)では、歪速度が小さい場合に絞り値が悪化する傾向があり、今回調査した低歪速度では 1273K 以下の脆化が顕著に観察されたと考えられ、この歪速度の影響により、従来知見よりも低 S 濃度領域での脆化が顕在化したものと考えられる。

#### 4.4.2 Ti を含む場合の高温脆化挙動

Ti 及び S 濃度を両軸とする平面上に絞り値が 60%以下となる上限温度で層別した結果を Fig.4.17 に示す。Fig.4.17 では、Mn が 0.1mass%一定の場合の Ti の効果を示しており、S 0.009mass%の領域では Ti 添加により脆化開始温度が低下しているが、S 0.005mass%では、Ti を添加しない場合よりも脆化開始温度が高くなる傾向が見られる。齊藤は、鋼中に析出する TiS の析出状態を調査しており、微量の Ti 添加により膜状の FeS(l) から粒状の Fe-Ti-S となり熱間加工性が向上するとしている<sup>4)</sup>。S 0.009mass%かつ高温領域(1323K 超)では、膜状の FeS(l) が粒状の Ti-Fe-Mn-S に変化することにより脆化が改善されると考えられる。ここでは、析出物の析出挙動に着目して考察する。

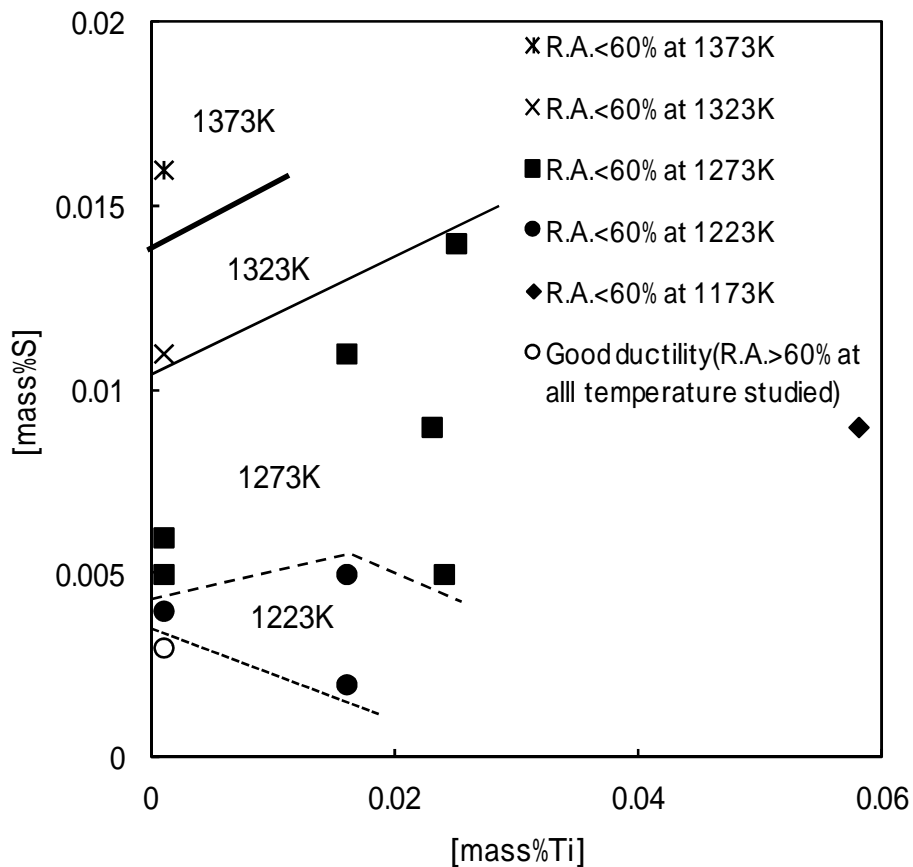


Fig. 4.17 Upper limit temperature of poor ductility(R.A.<60%) range.

フォーマスター試験機を用いて高温引張試験時と同じ熱サイクルを行い、等温保持後に急冷した試料の析出物を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。析出物を観察した水準は Ti=0.016mass%の S=0.005mass%及び 0.011mass%、Ti=0.024mass%、S=0.005mass%と Ti=0.023mass%、S=0.009mass%の4水準である。析出物のTEM観察結果例を Fig.4.18 に示す。S 0.009mass%の1273Kを超える高温領域の脆化が改善されている水準では、1373Kにおいて(Ti,Fe,Mn)Sが検出された。これは、Ga0らが報告しているTi添加極低炭素鋼で観察されている複合系硫化物とほぼ同じである<sup>6)</sup>。また、Ti=0.024mass%、S=0.005mass%の水準では、1273KでTiNが析出していることを確認した。この水準においては、TiNに一部TiSが析出しているものも観察された。Ti=0.016mass%、S=0.005mass%の水準では、1223K以上での温度領域での析出物は観察されなかった。

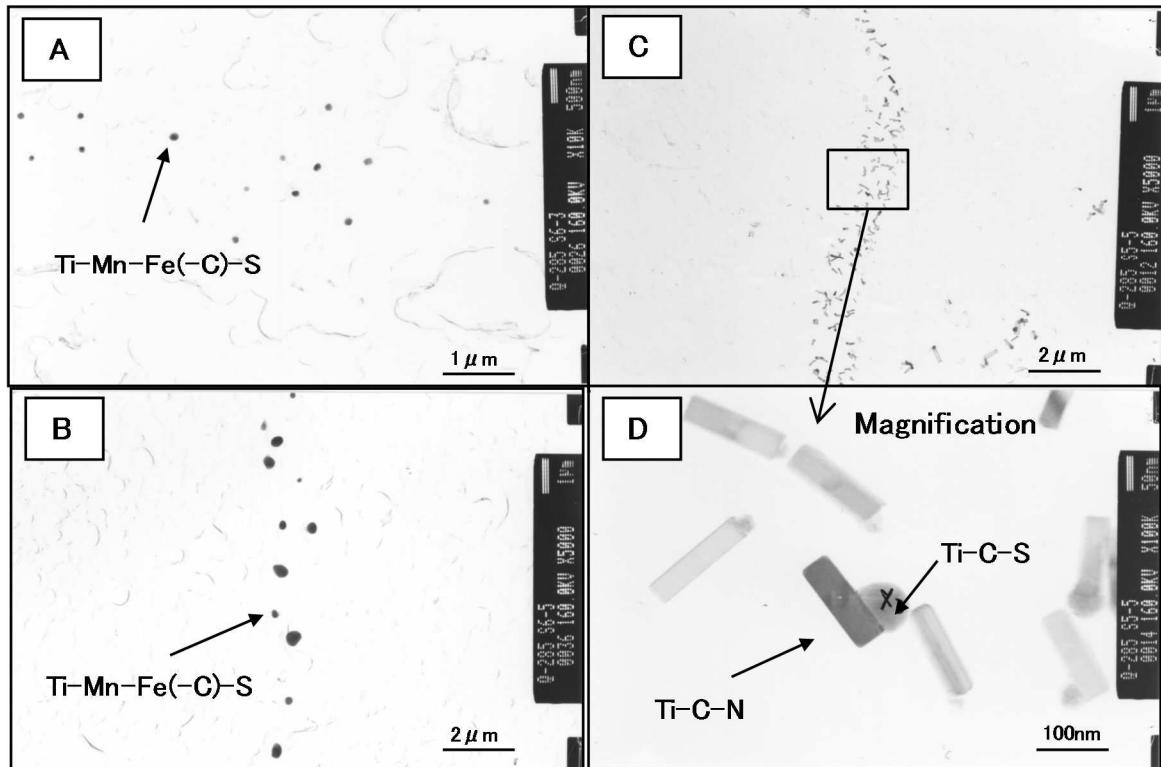


Fig. 4.18 TEM micrographs showing precipitates in steel after heat cycle :  
 A : 1373K, Ti=0.023mass%, S = 0.009mass%,  
 B : 1273K, Ti=0.023mass%, S = 0.009mass%,  
 C : 1273K, Ti=0.024mass%, S=0.005mass%  
 and D : 1273K, Ti=0.024mass%, S=0.005mass%.

上記の結果について、核生成時の過飽和度の観点から整理する。過飽和度を求めるために、TiとSの平衡溶解度積を光井ら<sup>11)</sup>のデータを使用し、TiとNの平衡溶解度積を松田ら<sup>12)</sup>のデータを使用した。

$$\text{Log}[\text{mass}\% \text{Ti}][\text{mass}\% \text{S}] = 4.283 - 12587/T \quad \dots (4.1)$$

$$\text{Log}[\text{mass}\% \text{Ti}][\text{mass}\% \text{N}] = 0.32 - 3000/T \quad \dots (4.2)$$

温度とTiSの過飽和度の関係をFig.4.19に、温度とTiNの過飽和度の関係をFig.4.20に示す。Fig.4.19に示すように、1373Kで硫化物が観察された水準でのTiSの過飽和度は30前後である。しかしながら、a)観察された硫化物が(Ti,Fe,Mn)Sの複合系であること、b)硫化物が観察されなかった水準において過飽和度が100以上になる温度領域でも硫化物の析出がない。このことから、1373K以上で硫化物が析出している水準では、まずFeS(l)が核生成し、その後TiやMnの硫化物が生成していると考えられる。Fig.4.20に示すように、窒化物については、TiNが析出した1273Kにおける過飽和度は約65であり、TiNが観察されなかった水準と比べると過飽和度が最も大きい。

1273K で同程度の過飽和度となる  $Ti=0.023\text{mass}\%$ 、 $S=0.009\text{mass}\%$ 、 $N=16\text{ppm}$  の水準は、1373K 以上で硫化物が優先して析出しているため観察されなかったと考えられる。 $Ti=0.016\text{mass}\%$ 、 $S=0.005\text{mass}\%$ 、 $N=16\text{ppm}$  の水準では、1223K での TiN の過飽和度は 130 程度であり、TiN が析出する可能性があるが観察されなかった。これは、核生成における拡散が低温のため不十分だったと考えられる。硫化物系か窒化物系のいずれが析出するかを S 濃度と N 濃度で整理した結果を Fig.4.21 に示す。S 濃度が高い場合は、 $FeS(l)$  が小さい過飽和度で核生成するために硫化物が優先して析出するが、 $S < 0.008\text{mass}\%$  では TiN が先に析出する。

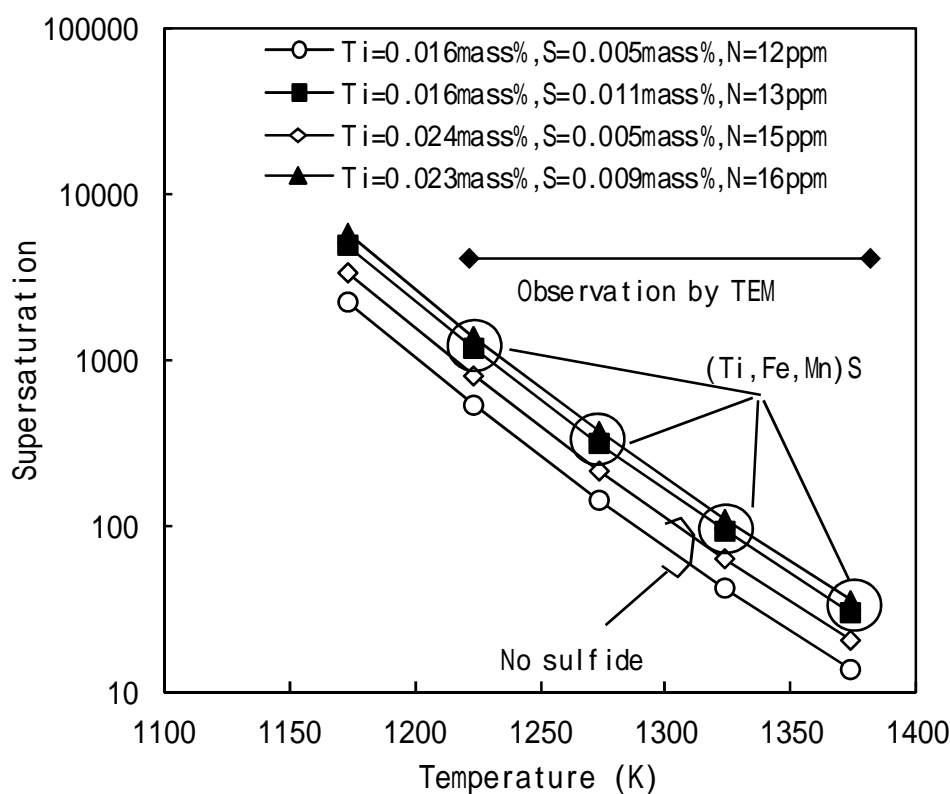


Fig. 4.19 Relationship between supersaturation ( $Ti \times S$ ) and temperature  
Circle marks indicate precipitation of Fe-Ti-Mn sulfide.

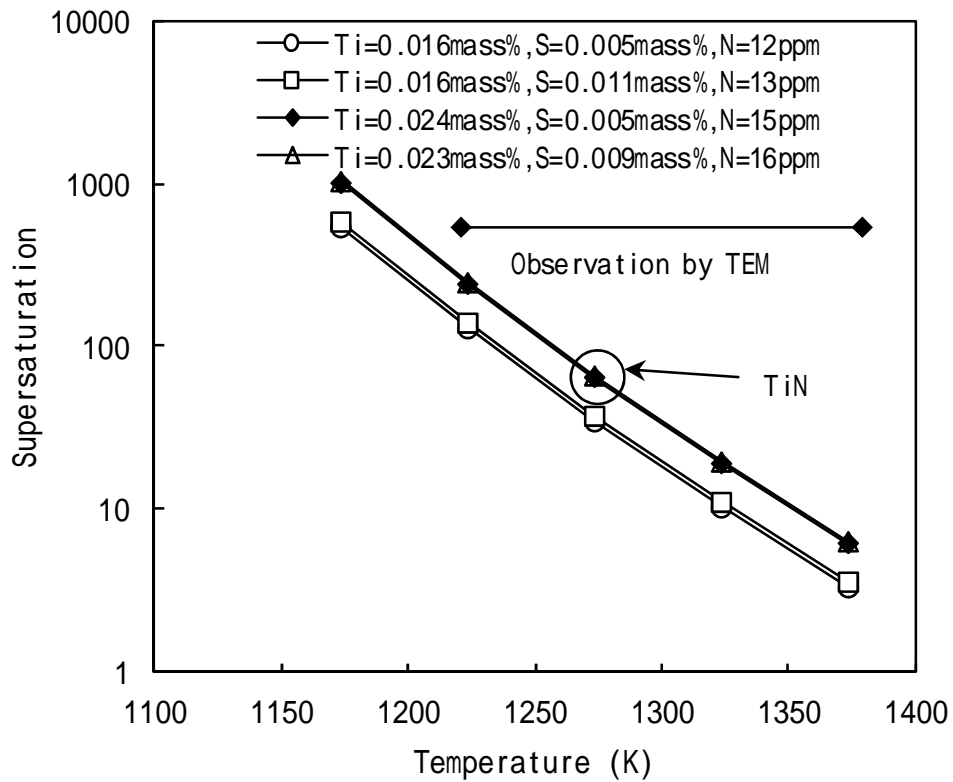


Fig. 4.20 Relationship between supersaturation ( $Ti \times N$ ) and temperature. A circle mark indicates precipitation of TiN.

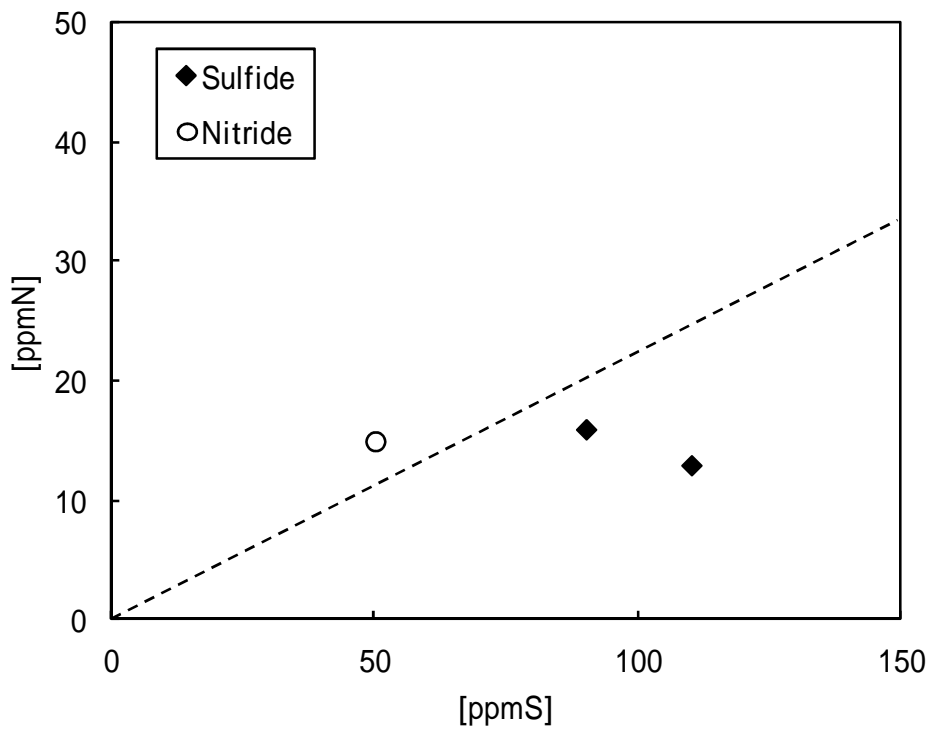


Fig. 4.21 TiN and TiS precipitation regions (observation result).

以上の析出物調査結果から、Tiを含む場合の高温脆化機構を推定した。Ti濃度が0.015～0.025mass%の場合には、S濃度及び温度領域で異なってくる。

) S 0.009mass%、1323K以上の領域

まず、FeS(l)が1373K以上で核生成し、直ちにTiの硫化物(Mnも含む)が生成し、Ti-Mn-Fe-Sの粒状の固体析出物へと変化させる。高温領域では、固体析出物による悪影響が少ないために絞り値が改善したと考えられる。

) S 0.009mass%、1273K以下の領域

高温で生成した析出物に加え、温度低下による析出物増加により粒界割れが発生すると考えられる。

) S 0.005mass%

1323K以上の高温領域ではFeS(l)の核生成がないため、絞り値の悪化はない。1273Kでは、一部の水準でTiNが粒界に析出し、これが絞り値悪化の原因になる。そのため、Sを極限まで低下させても脆化を引き起こす可能性がある。

また、Ti濃度が高い場合(0.05mass%超)には、析出物が粗大化し脆化しないものと考えられる。吉永らの報告<sup>13)</sup>では、Ti量が多い場合に粗大なTiSが観察されている。

今回、実験した水準は、1673Kから単純に冷却した結果であるが、実際の連铸機内において当該成分系で割れが発生するという例はない。そこで、一旦1273Kまで冷却し1373Kに再加熱した後、さらに1273Kまで冷却する熱サイクルを実施して高温引張試験を行ったところ、Fig.4.22に示すようにTiを添加した水準は絞り値が急激に回復する結果となった。なお、Tiを含まないS 0.011mass%の水準では、依然として脆化する結果となった。Tiを含有している場合は、冷却-再加熱の過程で析出物が粗大化し脆化が改善したものと考えられる。一方、Tiを含まないS 0.011mass%の水準では、析出物がFeS(l)であるため冷却-再加熱において状態の変化がないためと考えられる。これは、SuzukiらがTiが添加されていない極低炭素鋼において、単相温度範囲での冷却-再加熱プロセスにおいては延性の改善が見られない結果<sup>14)</sup>と一致している。なお、冷却-再加熱プロセスで / 変態及び逆変態をさせて、粒を細粒化し、旧粒界に析出した析出物を粒内に変化させることで粒界割れを防止する対策が行われることが多い。今回の熱履歴では上述のような変態・逆変態は生じておらず、単純に熱サイクルの中で析出物が粗大化したために絞り値が改善したと考えられる。実際の連铸機内の铸片割れなどの現象と対比させるためには、適切な熱サイクルを行うことが重要である。



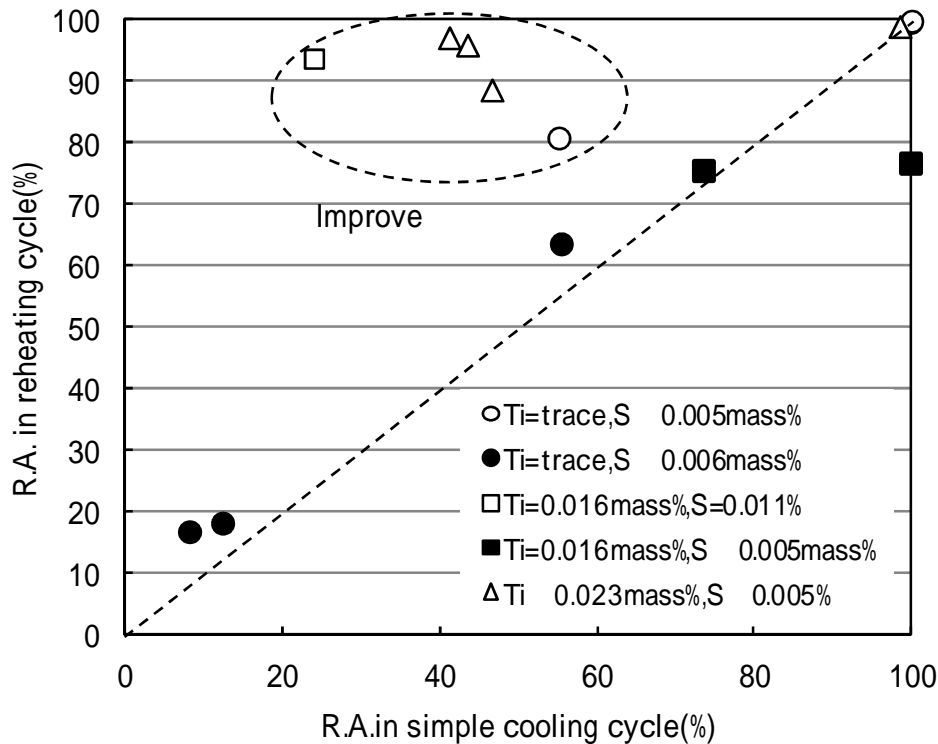


Fig. 4.22 Improvement of hot ductility after reheat cycle.

## 4.5 結言

極低炭素鋼 (Mn = 0.1mass%) を用いて、S による脆化と Ti 添加による脆化抑制効果について高温引張試験後の絞り値により評価した結果、以下の知見が得られた。

- (1) Ti を添加しない場合は、S=0.01mass%前後以上で FeS(l)による脆化が生じ、脆化が全く生じない S 濃度は 0.003mass%である。
- (2) Ti を添加した場合、S 0.009mass%の領域での 1323K 以上の脆化は改善されるが、1273K 以下の領域では脆化する場合がある。
- (3) Ti を添加した場合の析出物調査結果から、S 0.009mass%の領域での 1323K 以上の脆化が改善した要因は、FeS(l)が核生成した後、直ちに TiS が生成し固体化したためと考えられる。また、1273K 以下で脆化する要因は、粒界に析出した TiS または TiN の影響であると考えられる。
- (4) 連続 casting を想定して、冷却 - 復熱を模擬した熱サイクルを与えると、Ti 0.016mass%では脆化は生じず、Ti を添加しない S 0.011mass%の条件で脆化すると考えられる。

## 参考文献

- 1) H. Suzuki, S. Nishimura, and S. Yamaguchi : Tetsu-to-Hagane , 65(1979), 2038
- 2) H. Suzuki, S. Nishimura, and Y. Nakamura : Tetsu-to-Hagane , 67(1981), S171
- 3) H. Suzuki, T. Yamamoto, S. Nishimura, and Y. Nakamura : Tetsu-to-Hagane , 68(1982), A137
- 4) T. Saitoh : Tetsu-to-Hagane , 47(1961), 707
- 5) Y. Maehara and K. Kamei : ISIJ Int., 34(1994), 843
- 6) Y. Gao and K. Sorimachi : ISIJ Int., 35(1995), 914
- 7) Y. Hanai and H. Sudoh : J. Jpn. Inst. Met., 43(1979), 647
- 8) Y. Hanai and H. Sudoh : J. Jpn. Inst. Met., 44(1980), 404
- 9) M. Hansen: CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS SECOND EDITION, McGraw-Hill BOOK COMPANY, NEW YORK TORONTO LONDON, (1958), 704
- 10) N. Sano, M. Iwata, H. Hosoda and Y. Matsushita : Tetsu-to-Hagane, 57(1971), 1984
- 11) H. Mitsui, K. Oikawa, I. Oonuma, R. Kainuma and K. Ishida : CAMP-ISIJ, 17(2004), 1275
- 12) S. Matsuda and N. Okumura : Tetsu-to-Hagane, 62(1976), 1209
- 13) N. Yoshinaga, K. Ushioda, S. Akamatsu and O. Akisue : Tetsu-to-Hagane, 80(1994), 54
- 14) M. Suzuki, C.H. Tu, Shibata and T. Emi : ISIJ Int., 37(1997), 862

## 6 . 結論

### 6 . 1 本研究の結論

本論文では、低炭素系の薄鋼板の表面品位向上(疵低減)をターゲットに、介在物と鑄片表面割れに関する連続鑄造鑄片の品質向上に関する研究について述べてた。各研究の結論をまとめて、以下に示す。

#### 6 . 1 . 1 介在物凝集・浮上除去に関する研究

新しく開発した2種粒子の介在物凝集モデルを用いて、スラグ巻き込みを考慮した介在物挙動の計算を行ない、取鍋精錬終了時の溶鋼サンプリング結果と対比・検討し、以下の知見を得た。

- (1)本モデルにより、取鍋精錬後の溶鋼中介在物につき、アルミナ系およびスラグ系介在物の両方について、その粒径分布を計算出来る。
- (2)Ar 流量を  $0.0293(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$ (水準 1)から  $0.0441(\text{NI}/(\text{s}\cdot\text{t}))$ (水準 2)に変えた場合には、介在物凝集挙動そのものには大きな変化を与えないが、スラグ巻き込み量に変化を与える、すなわち、Ar 流量が多くなると巻き込まれるスラグ粒径が大きくなる。

今後の課題として、以下の改良が必要である。

- (1)アルミナクラスター体積補正のモデル内への取り込み
- (2)スラグ系 + アルミナ系、スラグ系どうしの衝突時の凝集係数の変更

#### 6 . 1 . 2 スラグによる再酸化に関する研究

スラグによる溶鋼の再酸化について、タンマン炉を用いたラボ実験を行いスラグ組成及び脱酸元素濃度の影響について検討した。

- (1)平衡 Al 濃度を無視した速度定数でスラグによる再酸化挙動を評価する場合には、一定 Al 濃度の条件で比較する必要があるが、定量的な評価は困難である。そこで、平衡 Al 濃度を考慮した速度定数を求めた結果、本実験においては Al 濃度が約 0.04mass%以上ではスラグ中の  $\text{FeO}+\text{MnO}$  濃度に関係なく、 $0.07\sim 0.085(1/\text{min})$ とほぼ一定値であった。これは、本実験条件下での溶鋼の物質移動律速時とスラグの物質移動律速時の速度定数が近いためと考えられる。
- (2)単位反応界面積，単位時間当たりの溶鋼への酸素の移動量を酸素移動速度と定義し，スラグ組成及び脱酸元素濃度の影響を定量化した。静止浴中

では同一スラグ組成の場合、Al濃度が低くなるにつれてスラグ側の物質移動律速、混合律速、溶鋼側の物質移動律速と律速段階が変化する。

- (3) 物質移動の律速段階の変化は溶鋼量とスラグ量の比の影響を受けるため、実プロセスでの再酸化挙動を評価するためには、溶鋼量とスラグ量の比を考慮する必要がある。
- (4) 実プロセスにおいてスラグによる再酸化を抑制するためには、要求される品質レベルと鋼中のAl濃度からスラグ中のFeO+MnO濃度を適正に制御することが望ましい。
- (5) Al脱酸とTi脱酸を比較すると、脱酸元素と酸素との結合比に合わせて、脱酸元素の減少速度あるいは酸素移動速度が決まることがわかった。

今後の課題としては、以下の点が挙げられる。

- (1) 流動及び拡散を考慮した物質移動係数と再酸化量の定量化
- (2) 低Al濃度時の再酸化挙動（溶存酸素の影響）
- (3) 溶鋼量とスラグ量の比が律速段階に与える影響の定量化（混合律速の範囲の明確化含む）

### 6.1.3 連続鑄造鑄片の表面割れ防止技術の研究

極低炭素鋼（Mn = 0.1mass%）を用いて、Sによる脆化とTi添加による脆化抑制効果について高温引張試験後の絞り値により評価した結果、以下の知見が得られた。

- (1) Tiを添加しない場合は、S = 0.01mass%前後以上でFeS(l)による脆化が生じ、脆化が全く生じないS濃度は0.003mass%である。
- (2) Tiを添加した場合、S = 0.009mass%の領域での1323K以上の脆化は改善されるが、1273K以下の領域では脆化する場合がある。
- (3) Tiを添加した場合の析出物調査結果から、S = 0.009mass%の領域での1323K以上の脆化が改善した要因は、FeS(l)が核生成した後、直ちにTiSが生成し固体化したためと考えられる。また、1273K以下で脆化する要因は、粒界に析出したTiSまたはTiNの影響であると考えられる。
- (4) 連続鑄造を想定して、冷却 - 復熱を模擬した熱サイクルを与えると、Ti = 0.016mass%では脆化は生じず、Tiを添加しないS = 0.011mass%の条件で脆化すると考えられる。

## 6.2 本研究の工学的意味と今後の課題

鉄鋼材料は用途により様々な分野に使用されており、機械的特性以外にも求められる特性は多岐に亘り、各々の特性に応じた成分や欠陥などの制御を行っている。このような成分や欠陥などの制御においては、製鋼プロセスが重要な役割を果たしている。最終製品である鉄鋼材料の品質は、半製品である連続鑄造鑄片の品質の影響が大きく、これらの品質を向上させることは最終製品の品質に直結する。本論文では、連続鑄造鑄片の品質の中でも、「介在物」と「鑄片表面割れ」に着目し、述べてきた。ここでは、本研究の工学的意味と今後の課題について述べる。

鉄鋼製品の特性に影響を及ぼす介在物は、製鋼工程の中で生成するものがほとんどであり、これらの介在物を除去あるいは制御することは重要である。特に薄鋼板では、介在物が加工時の割れの起点になったり、表面疵の原因となる。そのため、連続鑄造鑄片に残存する介在物の低減のために様々な努力がなされてきた。介在物の主な生成起源である脱酸生成物については、二次精錬において介在物の凝集体・浮上促進による除去が行われている。従来は、この脱酸生成物の凝集体・浮上分離のみに着目した数値流体解析が主であったが、本研究（第2章）では脱酸生成物以外のスラグ粒子を考慮できるモデルを作成し、実プロセスとの対比を実施した。その結果、介在物の凝集体・浮上除去には溶鋼中に巻込まれているスラグ粒子の影響が無視できないことを確認できた。溶鋼中に巻込まれるスラグ粒子を制御することにより、脱酸生成物の除去や組成制御の可能性も検討できるようになった。例えば、脱酸生成物の代表であるアルミナは、微細な粒子がクラスタリングし大きなクラスタを生成することが知られており、大きなクラスタが鑄片表面に残存すると、製品の表面疵の原因となる。低融点のスラグ粒子との凝集体を促進させることによりクラスタ化を防止し、塊状の介在物として浮上除去できれば、表面疵を大幅に低減することができる。このような視点で、巻込まれるスラグ粒子の最適条件を第2章で述べた「2種粒子を考慮した介在物凝集モデル」で検討することが可能となった。

二次精錬において脱酸生成物を効率的に除去できたとしても、後工程で酸素源から汚染される場合がある。取鍋の溶鋼上に浮遊しているスラグは、低級酸化物である酸化鉄やマンガン酸化物を含んでおり、脱酸元素であるアルミニウムの酸化源となる。このようなスラグによる溶鋼の再酸化を抑制することは、清浄度の高い（介在物の少ない）鑄片を得るためには重要な因子となる。本研究（第3章）では、スラグによる溶鋼の再酸化挙動に関して、ラ

ボスケールの実験を行い、普遍的な指標の確立を目指した。スラグ/メタル界面の単位界面積・時間当たりの酸素反応量を指標とすることで、再酸化反応の律速段階を明確にすることで、実プロセスにおける効率的、効果的な再酸化抑性の考え方を示した。例えば、代表的な高純度鋼であるブリキ用素材であれば、脱酸元素であるアルミニウムが比較的高くスラグからの再酸化の影響を受けやすい。そのため、再酸化を抑制するには、スラグ中 T.Fe + MnO 濃度を十分に低下させる必要がある。逆に汎用鋼種では、一般的にアルミニウムが少なく、そのためスラグ中 T.Fe + MnO 濃度を低減する効果は少ない。このように、溶鋼の成分と求められる品質により、スラグ中 T.Fe + MnO 濃度を制御することにより、品質とコストの両立が可能となった。

連続鋳造鋳片の表面割れが残存すると、製品の表面疵の原因となるために、可能な限り表面割れを防止する必要がある。鋳片の表面割れを防止するためには、割れ発生メカニズムを解明する必要がある。従来の研究から、鋳片の高温脆化に対する析出物の影響は知られているが、それらの析出物がどのように析出しているかを詳細に検討している例は少ない。そこで、本研究（第4章）では薄鋼板用の低炭素鋼を対象として、S による脆化メカニズムを析出物の観点から基礎的に検討した。ラボ試験による高温脆化挙動の基礎検討を行い、S 脆化を防止するための Ti の効果と TiN による新たな脆化の可能性について示した。一方、実プロセスを模擬した熱履歴での高温引張試験も行い、実プロセスでの熱履歴では Ti 添加により S 脆化は生じにくいことを示した。このように、実プロセスでの鋳片割れの現象と対比させるには、適切な熱履歴で試験を行うことが重要であることを示した。

今後の課題としては、介在物凝集モデルでは、アルミナクラスタの体積率の考慮、脱酸直後の急激な核生成と凝集のモデル化、介在物凝集係数の精査などのモデルの精度アップを行い、二次精錬から連続鋳造までの介在物挙動をシミュレーションし、一貫プロセスの最適化を目指したい。上述の介在物凝集モデルには、章で検討したスラグによる溶鋼の再酸化も考慮し、あわせて外来性のスラグ巻き込みも定量的に取り扱えるモデルとすることで介在物という視点での製鋼プロセスの最適化が行えると考えている。鋳片表面割れに関しては、鋼材の成分により高温脆化のメカニズムは変わることから、析出物の析出状態の観点から基礎検討を継続し、抜本的、効果的な鋳片表面割れ対策に繋げていきたい。

## 参考論文

1. 「二種粒子の凝集を考慮した介在物モデルによる取鍋精錬時の介在物挙動解析」  
淵上勝弘，若生昌光，今村尚近，遠藤公一，清瀬明人，沢田郁夫：鉄と鋼，85(1999)5，p.368-374
2. 「極低炭素鋼の高温変形挙動」  
淵上勝弘，若生昌光，松宮徹：鉄と鋼（投稿中）

## 副論文

1. “ Deformation Behavior of Ultra Low Carbon Steels at High Temperature ”  
K.Fuchigami and M.Wakoh : The 4<sup>th</sup> International Congress on the Science and Technology of Steelmaking Proceedings, 2008, p.105-108

## 謝辞

本研究の実施並びに論文作成に際し、多大な議論及びご指導を頂いた新日鐵住金株式会社の元顧問であった金沢大学大学院自然科学研究科客員教授の松宮徹先生に深く感謝申し上げます。

また、有益な議論及びご助言を頂いた金沢大学大学院自然科学研究科教授の門前亮一先生、三木理先生、石川和宏先生、下川智嗣先生に深く御礼申し上げます。

本研究は、新日鐵住金株式会社（旧新日鐵株式会社）大分技術研究部で実施されたものであり、研究の機会を与您いただくとともに、研究計画から解析まで議論及び助言頂いた若生昌光博士、金子敏行博士に感謝申し上げます。また、基礎的なメカニズムなどご指導頂いた旧新日鐵株式会社の元顧問でありました佐野信雄先生に御礼申し上げます。

また、本研究を実施に際し、多大なるご支援及びご協力頂いた新日鐵住金株式会社の先輩、同僚のみなさま、ならにび日鉄住金テクノロジーのみなさまに感謝致します。