

## 論 文

UDC 620.192.45 : 621.746.047 : 669.14-462.2

## 電縫鋼管用連铸スラブ中の大型介在物の低減\*

鈴木健一郎\*\*・江島 彬夫\*\*\*・仲村 秀夫\*\*\*

森 耐介\*\*\*\*・三代 祐嗣\*\*\*\*・飯田 義治\*\*\*\*

## Deoxidation Control in Continuously Cast Steel Slabs for ERW Pipe Use

Ken-ichiro SUZUKI, Akio EJIMA, Hideo NAKAMURA,  
Taisuke MORI, Yuji MISHIRO, and Yoshiharu IDA

## Synopsis:

Deoxidation control to minimize the amount of large inclusions in continuously cast steel slabs for ERW pipe use has been investigated in commercial heats.

The results obtained are summarized as follows:

- 1) Care must be taken to deoxidize molten steel with Al at tapping, followed by stirring of molten steel by RH degasser within 20 min, and to control Al content in molten steel in tundish less than 0.005%.
- 2) The box type alumina graphite immersion nozzle is observed to be superior in refractory erosion with molten steel and in penetration depth of inclusion into crater to the inverse Y type fused silica nozzle.
- 3) Investigations on the formation of large inclusions which cause the defect of ERW pipe, reveal that entrapment of slag and/or flux into steel and enlargement in size by the reaction between FeO, MnO, SiO<sub>2</sub> in trapped particles and Al, increase progressively with Al content in molten steel.

## 1. 緒 言

彎曲型連铸機により製造した連铸スラブ中には酸化物系介在物が密集して存在する、いわゆる介在物集積帯があることは衆知の事実である。この点については多数の研究報告<sup>1)~6)</sup>があり、連铸機のモールド内に持ち込まれた溶鋼中の酸化物系介在物がモールド内を浮上する間にスラブ長辺面より発達するデンドライトの先端で捕足される結果として集積が起こり、したがって集積状況はスラブの曲げ半径、モールドにおける溶鋼の流動状況および介在物の侵入深さに依存するとされ<sup>1)2)</sup>、種々の集積低減方法が試みられている。

彎曲型連铸機により製造したスラブを電縫鋼管用素材として充当する場合には前述の集積介在物が、造管後のフッククラックおよび溶接部近傍の超音波探傷欠陥の原因として極めて重要である。本報告では、超音波探傷欠陥の低減を目的とする工程試験の結果を述べ、大型介在

物の生成機構について考察する。

## 2. 工 程 試 験

## 2.1 試験条件

工程試験の概要はつぎのとおりである。

転炉吹錬は千葉製鉄所 80 t 転炉で行ない、0.08~0.10 %C, 1700±10°C で吹止め、出鋼時に Fe-Mn, Si-Mn, Al を添加し、RH 脱ガス設備で溶鋼を 15~25 min 還流しつつ溶鋼の成分調整および酸化物系介在物の浮上分離を促進する。ついで、千葉製鉄所の半径 10m の円弧型連铸機で断面形状 200×1620 mm の铸片を製造した。铸込条件のなかでタンディッシュ内溶鋼温度、铸込速度および水比はできるだけ一定とするように留意し、それぞれ 1545°C (溶鋼過熱度 20~25°C), 0.8m/min, 水比 1.2 l/kg-steel とした。

熱延鋼板の断面形状は 9.5×1630 mm、電縫鋼管の直径は 508 mm であり、造管後の超音波探傷は API 基準

\* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 12 月 28 日受付 (Received Dec. 28, 1974)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-chō Chiba 280)

\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

\*\*\*\* 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Casting conditions of slabs tested.

| Test | Addition of Al in RH treatment | Composition of steel |      | Shape of immersed nozzle | Materials of immersed nozzle | Number of test heats |
|------|--------------------------------|----------------------|------|--------------------------|------------------------------|----------------------|
|      |                                | Al                   | Si   |                          |                              |                      |
| A    | added                          | 0.019                | 0.08 | Inversed Y*              | Fused silica                 | 4                    |
| B    | added                          | 0.024                | 0.06 | Inversed Y*              | Alumina graphite             | 2                    |
| C    | added                          | 0.033                | 0.08 | Box*                     | Alumina graphite             | 6                    |
| D    | added                          | 0.011                | 0.14 | Box*                     | Alumina graphite             | 8                    |
| E    | not added                      | ≤0.005               | 0.16 | Box*                     | Alumina graphite             | 12                   |

\* Jet angle; 25° downward.

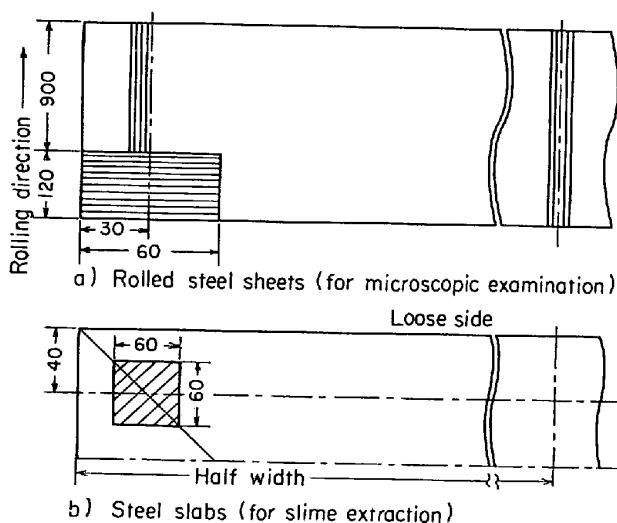


Fig. 1. Sampling positions for examinations of inclusions in steel.

にしたがい、水浸-多探触子法により、2.25 MHz、入射角度 45° の超音波を用いて行なつた。

タンディッシュ内溶鋼組成は 0.15~0.18% C, 0.7~0.9% Mn, P<0.02%, S<0.02% の 40, 50K 級鋼で  $Al_{sol}$ , Si 濃度はそれぞれ 0.003~0.035%, 0.06~0.16% の範囲の組み合わせに調整し、RH 処理中の Al 添加の有無および浸漬ノズルの形状、材質を変更した実験ヒートを出鋼した。これらの実験因子間の組み合わせを Table 1 に示す。A~E の試験ヒート数は 2~12 であり、ヒート間での製造条件の差はほぼ無視しうるので、以下 A~E の略称により記述することとする。

## 2.2 工程試験材の介在物調査方法

試験ヒートについては、スラブ、熱延鋼板および造管時に超音波探傷により欠陥と判定された箇所より試験片を採取し、種々の調査に供した。

スラブおよび熱延板に対するサンプル採取位置を Fig. 1 に示す。超音波探傷欠陥については、ハンド探傷により欠陥の位置を正確に定めた後サンプルを採取した。

介在物調査は光学顕微鏡、EPMA (島津 EMX-SM

型) のほか SEM として日立 HHS-2R 型を用いて行ない、大型介在物の鋼中における存在形態を明確にすることに努めた。

## 3. 工程試験材の介在物調査結果

### 3.1 超音波探傷欠陥部の介在物

超音波探傷欠陥部には常に大型介在物が認められたがフッククラックを伴い、溶接部近傍の鋼管表面にまで達する介在物の発生頻度は極めて少なく、介在物はすべて溶接部より 10~50 mm 離れ、板厚の約 1/4 内側に相当する位置に存在していた。鋼管の製造工程を考慮するとこの位置はスラブ両端近傍の、スラブ上面側介在物集積帯に相当する。

超音波探傷欠陥部に見られた代表的な介在物を Photo. 1 に示す。これらの介在物はアルミナクラスターあるいは  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -MnO 系に CaO を含む相と  $Al_2O_3$  濃度の高い相からなる複合介在物のいずれかである。欠陥部の介在物を 80 例調査した結果、熱延板の圧延方向と直角な板厚断面の介在物の大きさは幅 200  $\mu$ 、厚さ 10  $\mu$  以上であることが判明した。したがって、これが超音波探傷欠陥となる介在物の大きさの下限と考えられる。

なお、これらの大型介在物はヒート A~D について常に認められ、ヒート間で介在物性状の差異は少ないが、ヒート E については皆無であった。

### 3.2 熱延鋼板中の介在物調査結果

熱延鋼板の圧延方向と直角な板厚断面および平行な断面において介在物の長さ (それぞれ  $b_T$ ,  $b_L$  と略記する) を調べた。対象とした介在物は  $b_T \geq 20 \mu$ ,  $b_L \geq 50 \mu$  のもので、硫化物系介在物は光学顕微鏡下の色調の差により酸化物系介在物と区別した。熱延鋼板端部、中央部間の介在物性状には大差なく、一括して表記する。

調査結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 a), b) はそれぞれ  $b_T$ ,  $b_L$  の平均値と最大値と試験ヒートの関係で、Fig. 2 a) より  $b_L/b_T \approx 5$  が試験ヒートを問わず成立し、介在物の熱間圧延時の変形能、 $\nu$  は介在物の板厚方向厚

| Test | Typical inclusions in UST defects |      |      | Compositions determined by EPMA (wt %) |     |                                |                  |     |     |     |                  |                  |                   |     |
|------|-----------------------------------|------|------|----------------------------------------|-----|--------------------------------|------------------|-----|-----|-----|------------------|------------------|-------------------|-----|
|      | 0                                 | 400μ | 100μ | Analysed position                      | FeO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | MnO | CaO | MgO | ZrO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | S   |
| D    |                                   |      |      |                                        | —   | 100                            | —                | —   | —   | —   | —                | —                | —                 | —   |
| A    |                                   |      |      |                                        | —   | 100                            | —                | —   | —   | —   | —                | —                | —                 | —   |
| A    |                                   |      |      | Precipitate                            | —   | 100                            | —                | —   | —   | —   | —                | —                | —                 | —   |
|      |                                   |      |      | Matrix                                 | 3   | 66                             | 10               | 1   | 12  | 0.5 | 1                | 2                | 0.2               | 0.2 |
| D    |                                   |      |      | Precipitate                            | —   | 100                            | —                | —   | —   | —   | —                | —                | —                 | —   |
|      |                                   |      |      | Matrix                                 | 1   | 40                             | 26               | 10  | 15  | 3   | 0.6              | 0.6              | 0.3               | 0.2 |

Photo. 1. Microstructures and compositions of typical inclusions in UST defects.

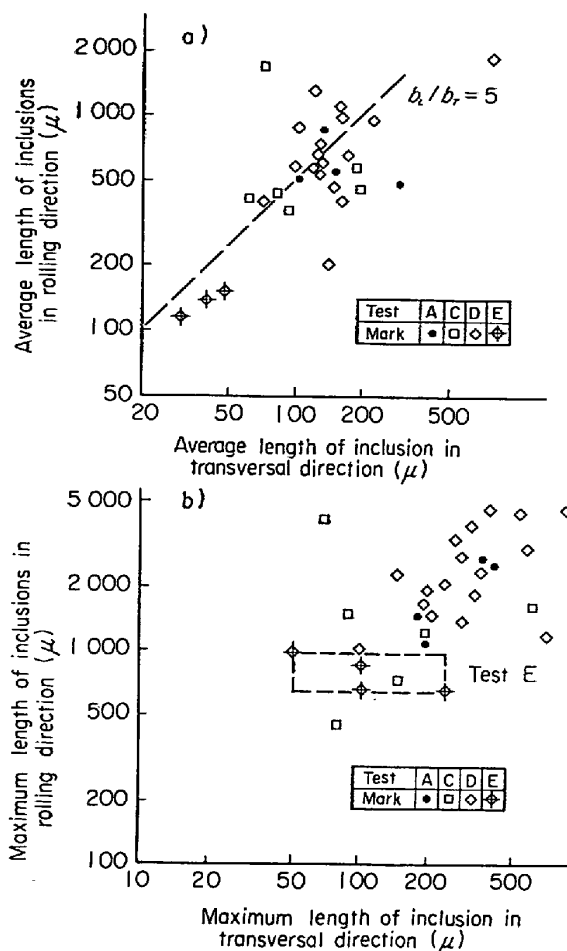


Fig. 2. Effects of casting conditions on length of inclusions in rolled steel sheet for ERW pipe use.

さ,  $d$  の測定結果を用い, (1) 式により 1.2~1.4 と評価される.

$$\nu = \log(b_L/d) / \log(\text{圧延比}) \dots \dots \dots (1)$$

Fig. 2b) は  $b_T$ ,  $b_L$  の最大値を示し, 試験 A~D に比較し試験 E では介在物が小型化し,  $b_T$  の最大値は  $250\mu$  以下であることがわかる.

介在物の熱延鋼板中の存在形態はヒート A~E を通して, つぎのような 3 種に分けられる. すなわち, タイプ I は圧延により十分に伸長した介在物, II は圧延による介在物の変形が不均一な介在物, III はタイプ II にアルミナ粒子群を伴うものとアルミナクラスターである. 代表的な例を Photo. 2 に示す.

つぎに介在物個数, 大きさ, 超音波探傷検査での鋼管の合格率と各テストヒートの関係を Fig. 3 および 4 に示した. この結果より, つぎのことがわかる.

1)  $\%Al_{sol} \geq 0.011$  のヒート A, C, D では介在物個数は少ないが,  $b_L \geq 1000\mu$  (Fig. 2 より  $b_T \geq 200\mu$  に対応する) のタイプ II あるいは III の介在物が大部分でその

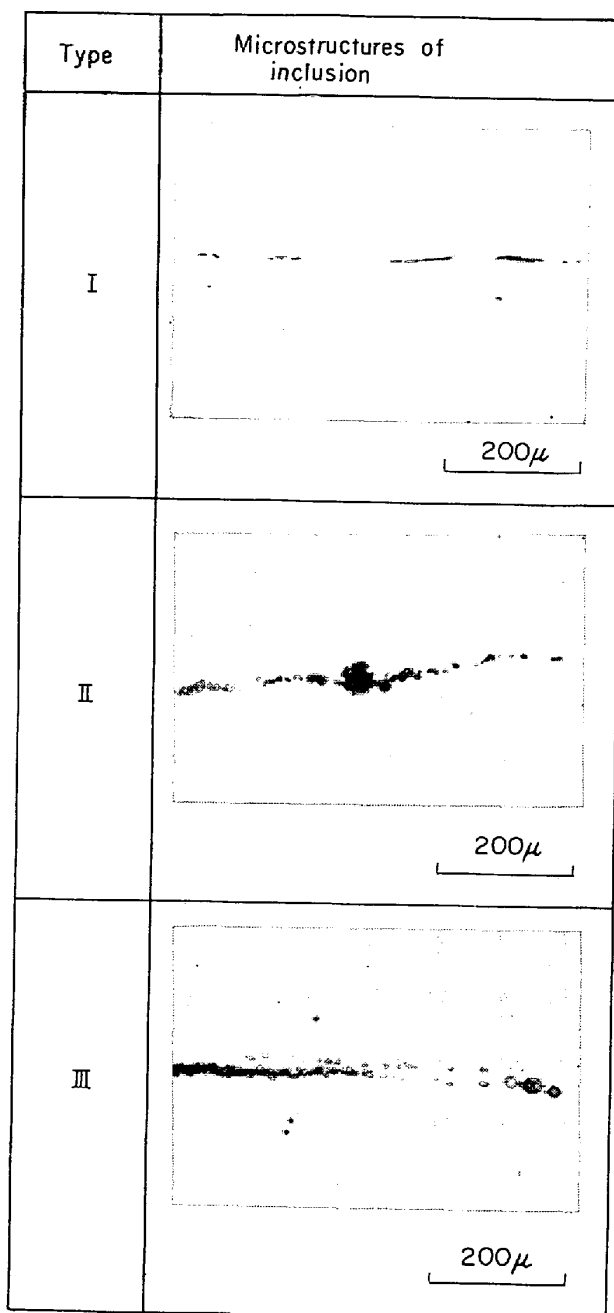


Photo. 2. Typical morphologies of inclusions in hot-rolled steel sheets.

数はヒート E に比較しかなり多い.

2)  $\%Al_{sol} \leq 0.005$  のヒート E では, タイプ II あるいは III の介在物はほとんど見られず, 介在物の大半は  $b_L < 1000\mu$ ,  $b_T < 200\mu$  の小型のものである. また, ヒート A, C, D に比べて介在物の大きさ, 数に関しヒート E のバラツキはかなり少ない.

3) 超音波探傷欠陥の発生率は  $b_L \geq 1000\mu$  のタイプ II, III に属する大型介在物の個数に依存すると考えられヒート E の製造条件が最適であると判断しうる. この事実は超音波探傷欠陥部に認められた介在物の大きさの下

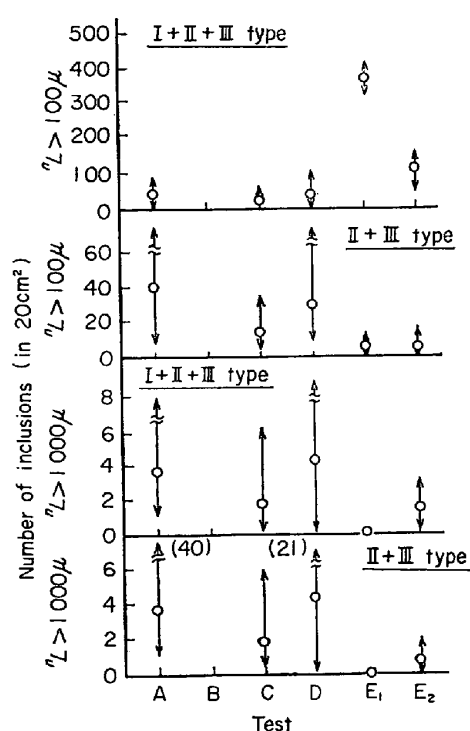


Fig. 3. The results of examinations for inclusions in steel sheet for ERW pipe use.  
 $n_{L>100\mu}$  denotes number of inclusions with  $b_L$  larger than  $100\mu$ . Acid soluble Al content of steel in tundish in a case of Test  $E_1$  and  $E_2$  is 0.002-3 and 0.004-5% respectively.

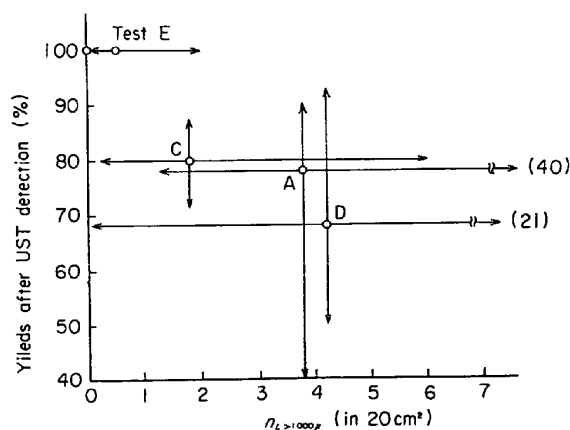


Fig. 4. Relation between number of large inclusions in hot rolled steel sheet and yields after UST detection.

限が  $b_T \approx 200\mu$  であったこととほぼ一致する。

### 3.3 熱延鋼板中の介在物組成

熱延鋼板中の介在物の EPMA 分析結果を  $(\text{SiO}_2 + \text{MnO} + \text{FeO}) - (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3$  凝三元系に単純化して Fig. 5 に示す。ヒート A~D への超音波探傷欠陥部の介在物は  $\% \text{SiO}_2 > \% \text{MnO} \gg \% \text{FeO}$  かつ

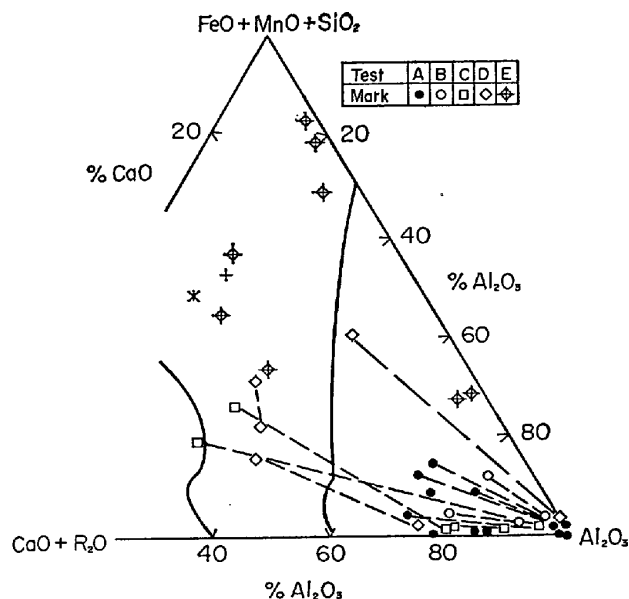


Fig. 5. Chemical compositions of typical inclusions in rolled steel sheets for ERW pipe use. Dotted lines denote compositions of co-existing phases. \* chemical composition of ladle slag, + chemical composition of fluxes for continuous casting.

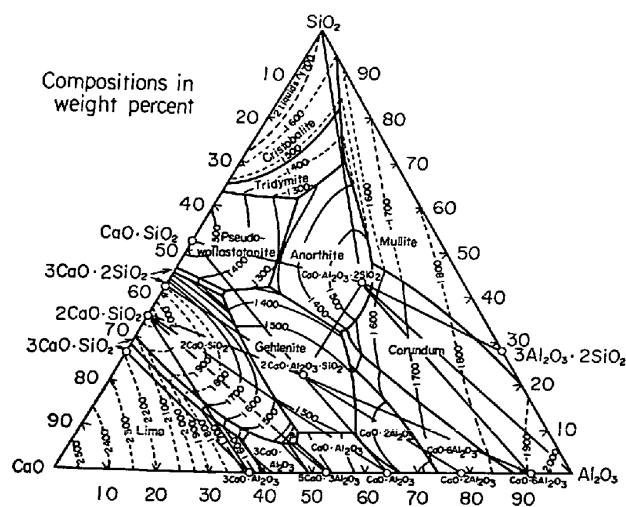


Fig. 6. Phase diagram for the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system.

$\% \text{Na}_2\text{O} + \% \text{K}_2\text{O} < 10$  であり、その構成相は Fig. 6 に示す  $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  三元系状態図<sup>6)</sup>中で Corundum,  $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ , Gehlenite 相のうちの二者であり、単一相介在物は認められなかった。ヒート E では、 $\text{MnO}$  の濃度が 10~50% と高い。この中で、 $\% \text{CaO} > 20$  の介在物は  $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系の Anorthite, Gehlenite のいずれかと  $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$  系の Wollastinite が共存し、融点は  $1400^\circ\text{C}$  以下と推定される。また、 $\text{CaO}$  をほとんど含まない介在物の過半は  $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系

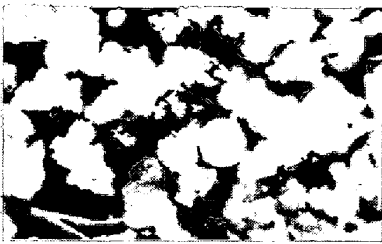
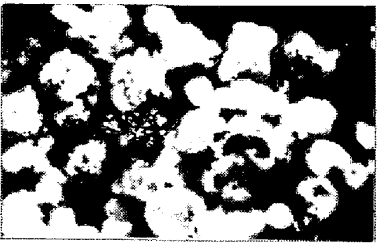
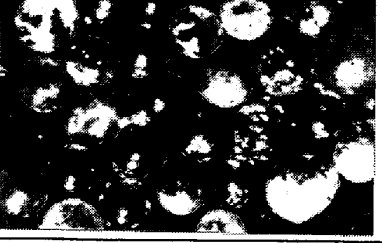
| Test | Appearance of extracted inclusions<br>x 40                                          | Yield after<br>UST deflection<br>(%) |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| A    |    | 43                                   |
| B    |    | 43                                   |
| C    |   | 78                                   |
| D    |  | 65                                   |
| E    |  | 99.7                                 |

Photo. 3. Appearance of extracted inclusions.

の Spessartite などの低融点 ( $<1200^{\circ}\text{C}$ ) 化合物の単一相で、例外的に Corundum 相を少量析出するものがあつた。したがって、溶鋼温度における大型介在物はヒート A~C で固体、ヒート E では液体状態にあり、ヒート D では半溶融状態であると推定できる。

### 3.4 連铸々片内の介在物の性状

鑄片内の介在物はスライム抽出法を主体に調査した。しかし、スライム法ではスライムと介在物の分離に際し介在物本体に付随するアルミナ粒子が破断されやすい。

本研究では、スラブ中の介在物の光学顕微鏡観察、スライム抽出介在物の表層部の SEM による観察、定性分析により、スライム法の欠点を補うように努めた。

スライム抽出介在物の性状は Photo. 3 に示すように a) 表面の凹凸の少ない球形介在物, b) 表面にかなりの凹凸のみられる球形介在物および c) 不定形介在物の 3 種に分けられ、これらはそれぞれ先に分類したタイプ I, II, III に対応すると考えられる。

スライム抽出介在物および鑄片内の介在物の形態を SEM にて観察し、その典型的な例を、前記のタイプ別に Photo. 4 に示す。さらに、抽出介在物表層部の SEM による分析 (非分散型 X 線検出器<sup>7)</sup> 使用) の結果、Photo. 5c に明らかなように、タイプ I 介在物では Al, Si および Fe が検出され、タイプ II 介在物中の六角板状結晶表面では Al, Ca および K が (5a), 介在物表面より突出した角状結晶については Al, Ca および Fe が検出されている (5b)。タイプ II 介在物には、さらにアルミナ粒子が伴われていることがあるが、アルミナ粒子の介在物表層部への付着はタイプ III 介在物に常に認められ、かつその量はタイプ II に比べてタイプ III がかなり多い。

スライム抽出介在物表層部には、4, 6 角形の晶癖を有する結晶が多数認められ、その例を Photo. 6 に示す。SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系状態図中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーナー付近には 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO, 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO が存在し、その結晶構造はそれぞれ六方、単斜晶系に属する<sup>8)</sup>。また、これらの化合物を合成し、SEM にて観察したところ、6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO, 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO に対しそれぞれ発達した 6, 4 角形結晶を認め、結晶に対する電子線の入射角度が 90° となるように留意して分析した結果、介在物表層部の結晶、合成結晶の X 線強度は ±6% 以内で一致することが判明した。したがって、スライム抽出介在物の表面の析出結晶は大半が 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO で、ときには 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO が出現することがあると考えられる。

これは、Fig. 5 の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーナーに近い介在物の組成の大半は Fig. 6 の状態図中で 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO の安定域に入ることと一致し、中戸ら<sup>9)</sup> が浸漬ノズル内面に付着する六角板状結晶を X 線回折により 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO と同定していることもこれを支持する。

### 3.5 連铸鑄片内の介在物の量

約 5 kg の鑄片についてのスライム抽出残査を 3.4 で述べたタイプ I~III の特徴を考慮し、実体顕微鏡で区別しつつそれぞれの個数を測定し、重量に換算してタイプ別に表示したものを含めて Fig. 7, 8 に示す。なお、Fig. 7, 8 はスライム抽出を各ヒートについて製造条件がほぼ等しい 2, 3 ヒートの鑄込中期相当の鑄片につい

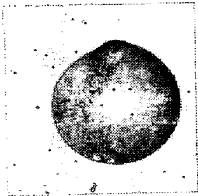
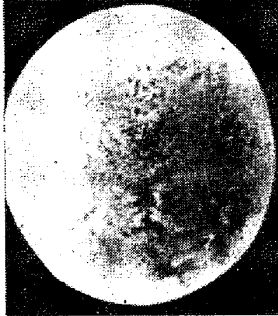
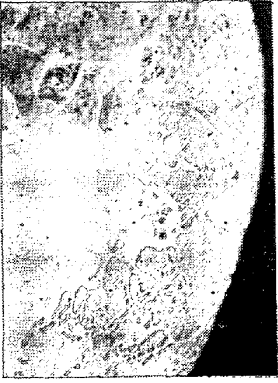
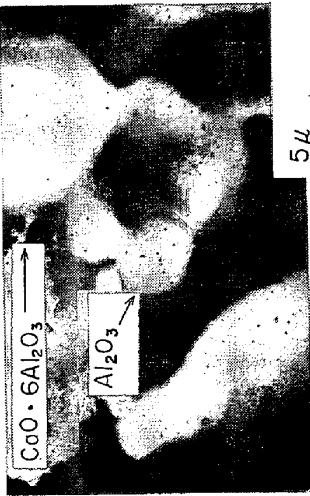
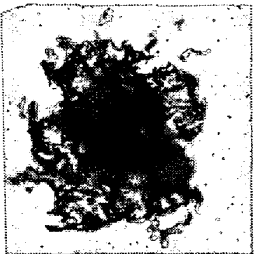
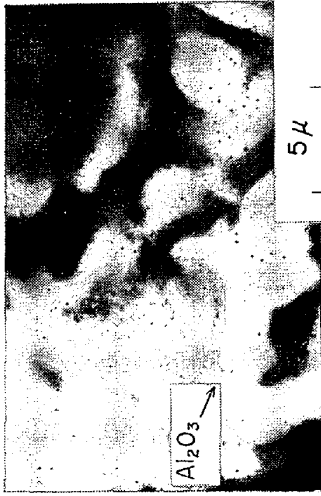
| Type | Microstructures in optical microscope                                                        | Microstructures of inclusions in slab                                                       | Micrographs of inclusion surface                                                                                                                                                         |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I    | <br>50μ   | <br>50μ  | <br>50μ<br><br>20μ     |
| II   | <br>50μ   | <br>5μ   | <br>50μ<br><br>20μ     |
| III  | <br>50μ | <br>5μ | <br>50μ<br><br>20μ |

Photo. 4. Microstructures of typical inclusions in as-cast steel.

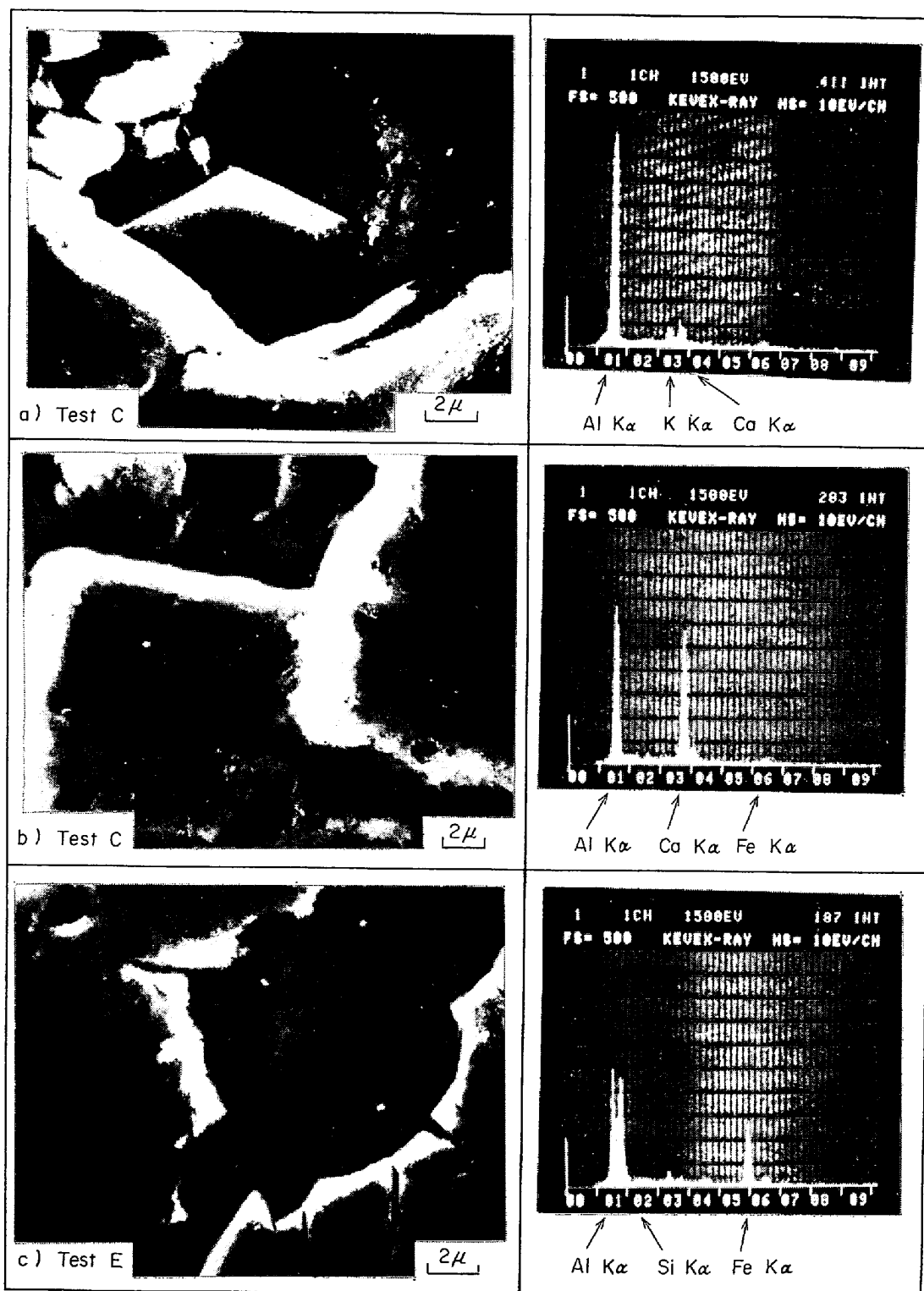


Photo. 5. Results of EPMA analysis for the surfaces of typical extracted inclusions.

て行ない、その平均値で図示したものである。

Fig. 7 で、介在物量と粒径、 $d$  の関係は、 $d=200\sim 300\mu$  あるいは  $400\sim 500\mu$  付近のピークを除けばヒート A の場合を除きほぼ指数関数で近似しうるが、介在物がゼロとなる粒径、 $d^*$  はヒートによりかなり異なり、

ヒート A, C, D では  $d^*>500\mu$ 、ヒート B, E ではそれぞれ  $300\sim 400\mu$ ,  $200\sim 300\mu$  となっている。ヒート A における粒径分布は Fig. 8 a で、溶損の極めて少ない A. G. 質ノズルを用いたヒート B のそれと比較すれば、F. S. 質ノズルの溶損<sup>4)</sup>に起因するタイプ I-介在物

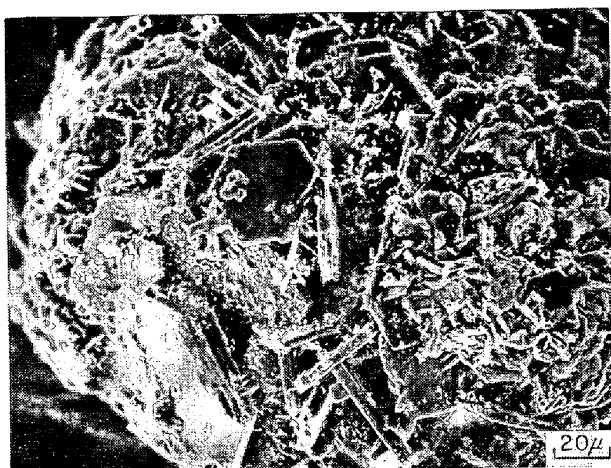


Photo. 6. Microstructures of surfaces of inclusions extracted from as-cast steel slab.

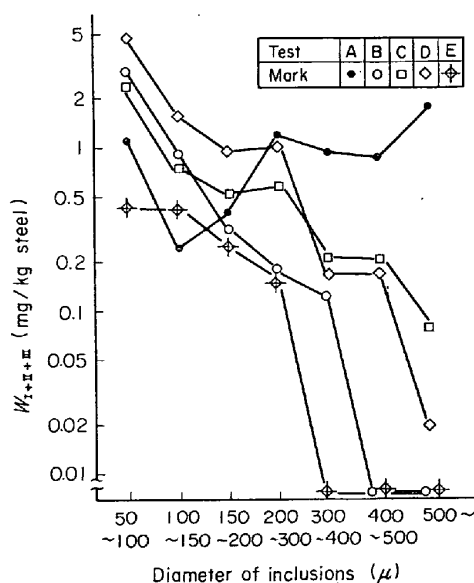


Fig. 7. Effects of casting conditions on the size distribution of extracted inclusions (all three types).

の存在,さらにはタイプⅡ,Ⅲ-介在物への変質により,特異なものとなっていると判断される。

A. G. 質箱型ノズル使用のヒートC, DおよびEを比較する。ヒートC, Dはほぼ類似の粒径分布であるが,タイプⅢ介在物はヒートCがやや多い。これは,  $Al_{sol}$  がヒートCで 0.033% とDの 0.011% よりかなり高いためであろう。一方,  $Al_{sol}$  が 0.005% 以下のヒートEではどのタイプについても介在物量はヒートC, Dより著しく少なく,溶鋼中の Al, Si 濃度の影響が著しいと考えられ,その理由については後で考察する。

なお,タンディッシュ内溶鋼中の鋳込中期における酸素濃度はヒートA, B, Cについて  $30 \pm 5$  ppm, Dの場合  $40 \pm 5$  ppm, ヒートEで  $60 \pm 10$  ppm であり,大

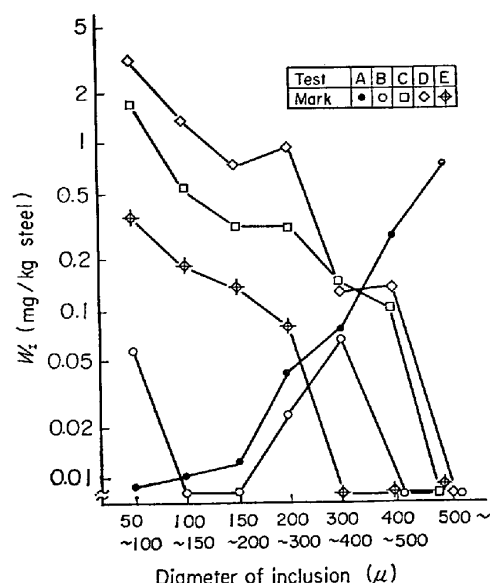


Fig. 8a. Effects of casting conditions on the size distribution of extracted inclusions of type I.

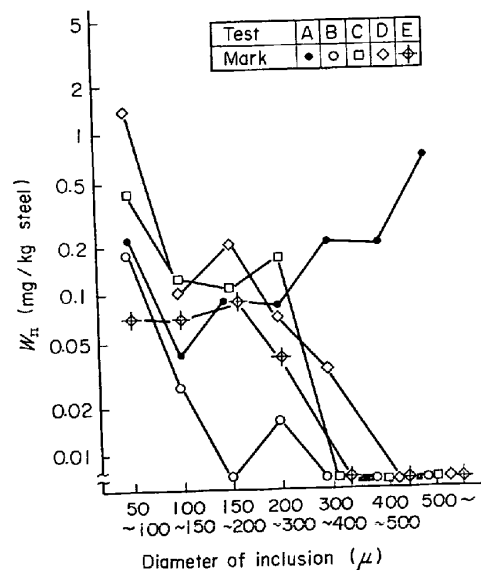


Fig. 8b. Effects of casting conditions on the size distribution of extracted inclusions of type II.

型介在物の量と正の相関はない。

Fig. 9は,タイプⅢ介在物およびアルミナクラスターを伴う  $200 \mu\phi$  以上の介在物の全介在物数に対する割合  $F_{AC}$  を鋳片の光学顕微鏡観察により示したもので,同図より  $F_{AC}$  は  $\%Al_{sol}$  により支配され,  $\%Al_{sol} \leq 0.005$  で0に漸近し,この Al 濃度は介在物中の  $\%Al_2O_3$  が急激に変化する点,すなわち,脱酸反応が Al 主体から Si 主体へ移行する濃度に対応すると考えられる。この点についてはステンレス鋼において矢野ら<sup>9)</sup> もほぼ同一の

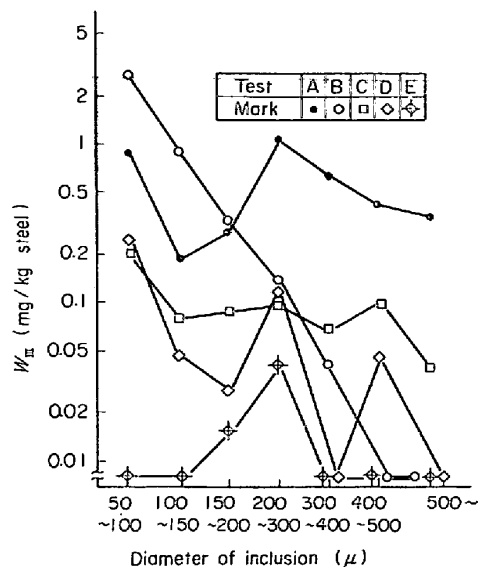


Fig. 8c. Effects of casting conditions on the size distribution of extracted inclusions of type III.

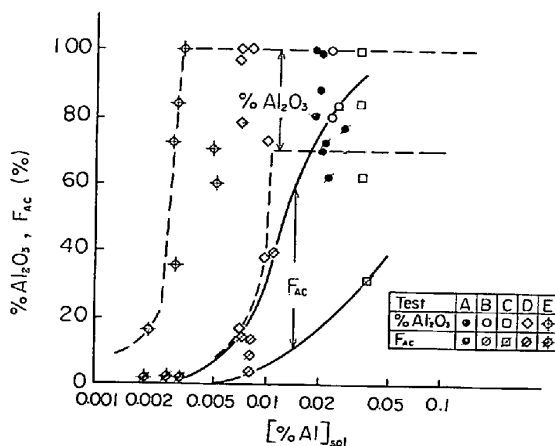


Fig. 9. Effects of acid soluble aluminium content in steel on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content of inclusions and frequency of large angular inclusions accompanied by alumina cluster,  $F_{Ac}$ .

Al 濃度を示している。

#### 4. 考 察

##### 4.1 連鑄鑄片，熱延鋼板中の大型介在物の形態間の対応関係

鋼中非金属介在物の熱間圧延時の変形はその組成に依存する<sup>10)</sup>。白岩ら<sup>11)</sup>は介在物の物理的性質と変形，相変態の関連について調べ， $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の介在物については Anorsite 領域のものの軟化点は  $800\sim 840^\circ\text{C}$  と通常の熱間圧延温度より低く，圧延時の変形が容易であるが， $\text{SiO}_2$  5% の gehlenite の軟化温度は  $1000^\circ\text{C}$  以上であり介在物は延びにくいことを示している。本研

究において大型介在物中に認められた  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  の微少硬度は  $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の  $420\text{ kg/mm}^2$  に対し，それぞれ  $500$ ， $1000\text{ kg/mm}^2$ <sup>11)</sup> と著しく大きく，これらの化合物の融点も  $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の  $1605^\circ\text{C}$ <sup>6)</sup> に比較して  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $1750^\circ\text{C}$ <sup>6)</sup>， $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $1850^\circ\text{C}$  と上昇する<sup>6)</sup>。したがって，連鑄鑄片内の介在物の熱間圧延時の挙動については，マトリックスの Anorsite 領域のものが伸長し， $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ，さらには  $\text{Al}_2\text{O}_3$  がほとんど変形しないことが予測され，熱延鋼板中の介在物形態（例えば Photo. 2）からその妥当性がうかがわれる。

なお，Fig. 2 においてヒート E の介在物の  $b_L/b_T$  が他のヒートと同様に 5 程度の値を示すにとどまつたのは介在物形状の測定に際し， $L$ ， $T$  方向につき， $b_L \geq 50\mu$ ， $b_T \geq 20\mu$  の介在物の長さの相加平均を求めたため，小型介在物の多いヒート E では  $b_T$  の平均値が大きく評価されたためであろう。

つぎに，外層部に析出物を有する介在物の変形挙動から，析出物の最外周部の包らる面が球であるとしてその直径を  $R$  とすると， $R$  の大きい介在物ほど熱延鋼板中の介在物の存在範囲が広くなると考えられる。

まず， $150\mu\phi$  の球形介在物と酸素量の等しいアルミナクラスターの直径， $R_A$  を求める。連鑄々片のアルミナクラスターの直径および粒子間距離の測定結果，それぞれ  $4\mu$ ， $5\mu$  を用い，球形介在物が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  80， $\text{CaO}$  20% とすると， $R_A = 350\mu$  が得られ，アルミナクラスターの存在域は体積換算で球形介在物のその 12 倍と著しく広がることがわかる。つぎに，Photo. 6 のように介在物外層部に析出物が認められ凹凸が著しい場合について  $R$  を評価する。すなわち，外表面より  $0.2R$  の部分の体積のうち 20~40% を地鉄が占める介在物と球形介在物の体積が等しいと仮定すると，前者の  $R$  は後者の 103~107% となる。この程度の  $R$  の増加であつても，超音波探傷欠陥となる介在物径の臨界値近傍では無視しえないものと考えられる。

したがって，連鑄々片の介在物形態，タイプ I，II，III はこの順に熱延鋼板中の介在物の大きさおよび形態に悪影響をおよぼすと判断される。これは，超音波探傷欠陥の発生頻度は ①  $b_T$ ，② 介在物の密集度および ③  $b_L$  に依存し，①，② は超音波の介在物による反射エコーの強度を決め，③ は一定の長さたとえば  $1000\mu$  以上では高速超音波探傷精度に対する影響は少ないと推測されるためである。したがって，連鑄々片内の球形介在物の直径が同一であつてもタイプ I，II，III の順に超音波探傷欠陥の発生率が増加すると予測されるが，これは

Fig. 3 および 4 に示した本研究結果により妥当であると考えられる。しかし、Fig. 7 で FS 質ノズル使用のヒート A は AG 質ノズルを用いたヒート B～E に比べて大型介在物が著しく多いにもかかわらず、UST 欠陥発生率はさほど低下していない。この理由は、UST 欠陥発生率は必ずしも管内探傷部分の大型介在物個数と比例的な関係を持たないことによると推測される。

なお、電縫鋼管用素材を造塊工程をへて製造する場合

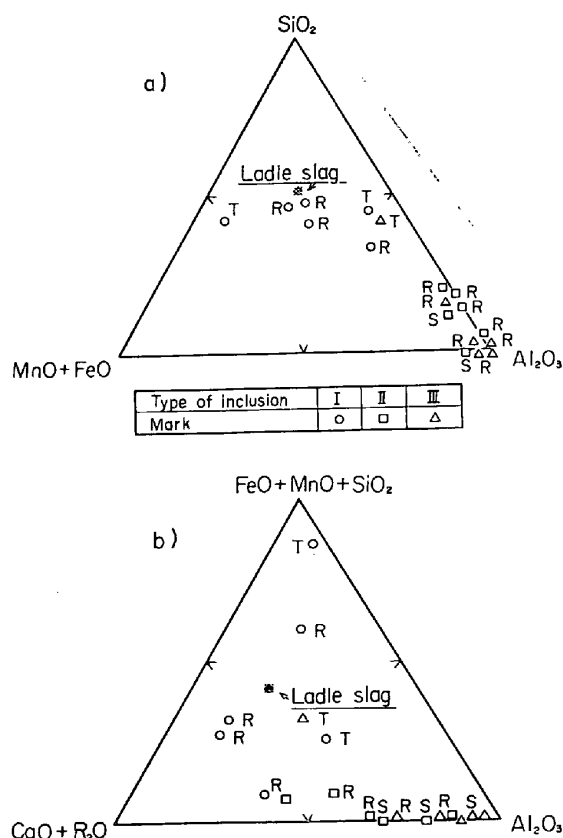


Fig. 10. Chemical compositions of inclusions in low carbon Al-killed steel. R and T denotes inclusions in liquid steel during RH treatment and in tundish respectively, S denotes inclusions in steel slabs.

には Al 主体の脱酸とし大型シリケート系介在物の発生を防ぐことが推奨されている<sup>12)</sup>。本研究ではこれとは逆に Si 主体の脱酸を行なったヒート E で好結果が得られた。この理由は 4.2 で詳細に述べるが鋼の凝固条件が造塊工程と連铸工程では異なるため結果的に連铸工程では Si 主体の脱酸を行なった場合の方が大型介在物の発生が少ないためであると考えられる。また造管後の偏平試験結果などの機械的性質は全ヒートを通してとくに差は認められなかつたことも前述の推定を裏付けるものと考えられる。

#### 4.2 RH-連続铸造工程における介在物組成の変化

RH 処理末期およびタンディッシュ内溶鋼より採取したポンプ試料と鋳片内の大型介在物の組成を Fig. 10 に示す。RH 処理末期では、取鍋スラグ組成に近い介在物が認められ、タンディッシュ、鋳片と工程が進むにしたがい介在物組成は、Fig. 10 a) の場合  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , Fig. 10 b) の場合  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  をへて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーナーへ向かつて変化することがわかる。これらの組成変化はいずれも Fig. 10 に対応する系の状態図の低融点域を経由するものである。

この組成変化は容易に還元されやすい成分を含む大型介在物と Al の反応による<sup>13)</sup>と推定され、以下に簡単な検討を行なった。

$\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  および  $\text{CaO}$  が Al により還元される反応を想定し、反応生成物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の活量を 1, 反応温度を  $1550^\circ\text{C}$  として試験ヒート A～E の溶鋼組成に対応する平衡時の被還元成分の活量を評価し Table 2 に示す。なお、計算には学振推奨値<sup>14)</sup> および小林らの Ca 脱酸の平衡値<sup>15)</sup>を用いた。該当する系の活量と濃度の関係<sup>16)</sup>から、 $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  は Al の存在下ではほぼ完全に還元され、 $\text{CaO-Al}$  反応はほとんど起こらないと判断され、詳細を略すが実験室的にこれを確認した。

$\text{SiO}_2\text{-Al}$  反応は溶鋼組成によつて平衡値,  $a_{\text{SiO}_2}$  が変化し, REIN ら<sup>17)</sup>の活量測定結果 (Fig. 11) を考慮する

Table 2. Estimated values for the activity of oxide components in non metallic inclusions equilibrated with liquid steel.

| Reaction                 | Composition of steel                                                                                                           | Activity of components                                                           | Remarks                      |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| $\text{FeO-Al}$          | $\%\text{Al}=0.002$                                                                                                            | $a_{\text{FeO}}=0.004$                                                           | Test A-E                     |
| $\text{MnO-Al}$          | $\%\text{Al}=0.002$                                                                                                            | $a_{\text{MnO}}=0.02$                                                            | Test A-E                     |
| $\text{SiO}_2\text{-Al}$ | $\%\text{Al}=0.004$ , $\%\text{Si}=0.15$<br>$\%\text{Al}=0.01$ , $\%\text{Si}=0.15$<br>$\%\text{Al}=0.03$ , $\%\text{Si}=0.07$ | $a_{\text{SiO}_2}=0.01$<br>$a_{\text{SiO}_2}=0.004$<br>$a_{\text{SiO}_2}=0.0005$ | Test E<br>Test D<br>Test A-C |
| $\text{CaO-Al}$          | $\%\text{Al}=0.03$                                                                                                             | $a_{\text{CaO}}=1.0 \cdot 10^6 [\%\text{Ca}]$                                    | Test A                       |

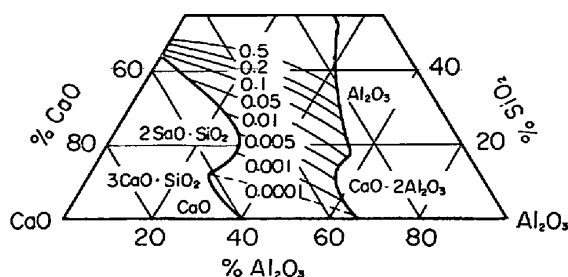


Fig. 11. Activity of  $\text{SiO}_2$  in  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  ternary system,  $1600^\circ\text{C}^{17)}$ .

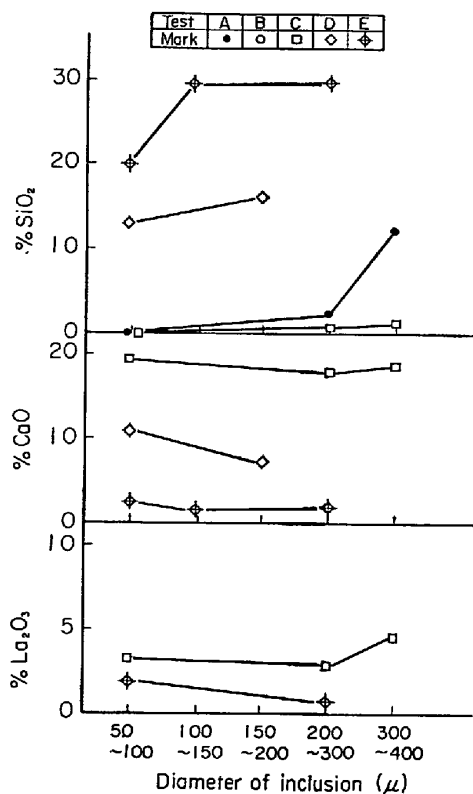


Fig. 12. Average composition of extracted non-metallic inclusions determined by glass-bead fluorescence X-ray method.

とヒート A~G では、 $\text{SiO}_2$  はほぼ完全に還元される一方、 $\text{Al} \leq 0.002\%$ 、 $\text{Si} 0.15\%$  のみ還元反応が起らないと判断される。

WAUDBY ら<sup>18)</sup> は  $\text{Fe-Si-O}$  系脱酸生成物の  $\text{Al}$  による還元反応について研究し、液状シリケートは 30 sec 以内で平衡組成に達するが、固体状シリカとの反応は遅いことを示し、反応速度は介在物表層部に生成した層状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を通しての  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  の拡散により支配されると述べている。

Fig. 12 は試験ヒート別に鑄片のスライム抽出残渣の組成を蛍光 X 線分析<sup>19)</sup>により求めた結果である。Fig. 12 中で介在物中の  $\%\text{SiO}_2$  は鋼中  $\text{Al}$  濃度と密接な関連が

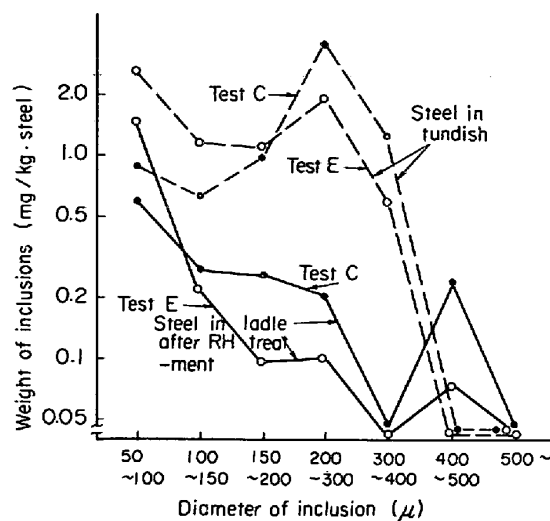


Fig. 13. Effect of aluminium content of steel on size distribution pattern of non-metallic inclusions in liquid steel.

あり、 $\text{Al}$  の低いヒート E が  $\text{Al}$  の高いヒート A、C より高値を示す。また介在物中の  $\%\text{SiO}_2$  は直径の増加に伴いやや増加する傾向が見られ、WAUDBY らの拡散律速モデルと符号する。なお、ヒート A で  $400\mu$  径の介在物の  $\%\text{SiO}_2$  が高値を示すのはヒート A で用いた F. S. 質浸漬ノズルの溶損に起因すると推定され、ヒート A の鑄片内介在物粒径分布 (Fig. 7) と符号し興味深い。

さらに、これらの  $\text{Al}$  と介在物間の反応は Photo. 4 中の球形介在物の外層部に接して存在する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の存在からも妥当な仮説と考えられる。

#### 4.3 外来性介在物の混入

大型介在物に含まれる  $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  は 4.2 で述べたように取鍋スラグ、連鑄フラックスなどに起因すると考えられる。この点を検討するため、試験ヒート C および E に該当するヒートを各 2ch 出鋼した。

Fig. 13 は、これらのヒートの RH 処理末期および鑄込中期のタンディッシュ内溶鋼より採取した試料中の介在物の粒径分布である。RH 処理末期、タンディッシュ内溶鋼中にはそれぞれ  $500\mu\phi$ 、 $300\mu\phi$  を中心に指数関数分布からはずれる介在物が認められ、さらにこの間で介在物量の著しい増加があり、 $\text{Al}$  濃度の高いヒート C がヒート E に比べて  $150\mu\phi$  以上の介在物量が多いことがわかる。鑄片内の介在物の粒径分布は Fig. 7 と同様であり略すが、タンディッシュ-鑄片間では  $150\sim 400\mu\phi$  の介在物が  $50\sim 95\%$  浮上り溶鋼より分離される一方、 $500\mu\phi$  以上の介在物がヒート C で  $0.1\text{mg/kg steel}$  程度混入することが確認されている。これは、 $\text{Al}$  濃度の高い溶鋼を AG 質箱型ノズルにより鑄造する

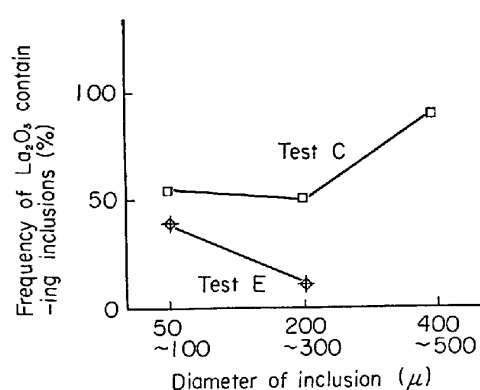


Fig. 14. Effect of casting conditions on entrapment of tundish flux into molten steel.

際に観察されるノズル内面への付着物<sup>8)</sup>がはく離したためであろう。

Fig. 12 はタンディッシュ用フラックス中に  $\text{La}_2\text{O}_3$  をトレーサーとして 5~7% 混入し、鑄造した鑄片中の介在物分析結果、Fig. 14 は  $\text{La}_2\text{O}_3$  を 1% 以上含む介在物の発生頻度を 50 個以上の抽出介在物の EPMA 分析により求めた結果である。 $\text{La}_2\text{O}_3$  分析値よりタンディッシュフラックスに起因する鑄片内介在物の比率を評価するとヒート C の場合 50~300, 400~500  $\mu\phi$  の介在物に対しそれぞれ 50, 80% 程度、ヒート E では 50~100, 200~300  $\mu\phi$  の介在物でそれぞれ約 30, 5% となる。個々の介在物の  $\text{La}_2\text{O}_3$  濃度は混入物と Al との反応よりほとんど変化せず、 $\text{La}_2\text{O}_3$  を含まない他の介在物との合体によつて減少するため、前記の評価は最小値を示すに過ぎないが、Fig. 14 とほぼ一致する。介在物中の CaO については  $\text{La}_2\text{O}_3$  と同等に考えられ、これを前提に、鑄片内介在物の CaO バランスより取鍋内スラグに起因する介在物の比率の最小値を見積ると、ヒート C では 50~300, 400~500  $\mu\phi$  の介在物につきそれぞれ 15, 2% ヒート E では 50~300  $\mu\phi$  の介在物に対し 0% となる（前記タンディッシュフラックス起因介在物の比率および取鍋スラグ、フラックス中の CaO 分析値を用いて算出）。外来性介在物の鑄片内介在物に対する比率が Al 濃度の増加にともない増加することは Fig. 14 に示したが、これは Fig. 12 の CaO 分析値と各ヒートの %Al の関連からも妥当であろう。この現象は脱酸生成物の組成にしたがつてその物理的性質が Al 濃度に対応して変化することにより、スラグ-溶鋼界面におけるスラグの混入条件、混入物の浮上分離および凝固シェルへの捕捉の条件などが変化するためと推察されるが、生産工程における溶鋼流動を考慮するとその本質的な原因についてはさらに詳細な検討が必要であろう。

なお、タンディッシュフラックスの混入比率については垣生ら<sup>20)</sup>の研究結果とほぼ一致し、タンディッシュの形状の改善<sup>20)</sup>によりフラックスの混入比率は著しく低減しうることが判明している。また連鑄工程における外来性介在物の混入については熊井ら<sup>4)</sup>、植田ら<sup>21)</sup>によつてスラグ、フラックスおよび耐火物の混入が観察されている。

#### 4.4 外来性大型介在物の生成機構

前節の考察により外来性大型介在物の生成機構を推察するとつぎのようになる。

1) RH 脱ガス処理中、タンディッシュ通過中にスラグが混入する。また浸漬ノズルからは F. S. 質ノズルの場合溶損物が、AG 質ノズルではノズル付着物がはく離して混入する。

2) 混入介在物はタイプ I が主体であり、Al と反応してタイプ II となる。

3) 液状介在物は他の介在物を合体、均一化し介在物中の CaO 濃度は低下する。

4) 2), 3) の過程は溶鋼温度、介在物の融点により進行の程度が決まる。これは、2), 3) の過程が酸化物中の金属イオン、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  などの拡散律速のためである。

5) Al と介在物の反応の進行にしたがい、反応は停滞する。これは介在物の外表面に融点の高い反応生成物が生ずるためである。

6) このため、連鑄工程の進行にしたがつて 2), 3) の過程は進行しがたくなり、均一化の完了しない  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子をともなう介在物が生じ、この間で合体が起るとタイプ III の介在物となる。

したがつて、外来性介在物の混入時期および鋼中の Al Si 濃度に対応して種々の形態の介在物が出現し、%Al の高い場合には混入時期の早いものから、タイプ III、II I となり、鑄片の上面側集積帯に捕捉されるものと考えられる。

たとえば、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (Photo. 6 a) は Anorthite, Gehlenite 間の低融点域に対応する組成の混入スラグ、スラックスが Al とただちに反応した際の反応生成物が介在物本体と均一化しなかつた例であり、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (Photo. 5 c) は多少の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を均一化し Gehlenite 域に移行後に Al と反応した反応生成物の例と考えられる (Fig. 6 参照)。この場合、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成は  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも %Al の低いヒートで起ることになるが、Fig. 5 で  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  および Gehlenite 域の介在物は %Al<sub>sol</sub> = 0.011 のヒート D にのみ認められ、%Al<sub>sol</sub> ≥ 0.019 のヒート A~C では大半が  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  域

の組成の介在物であることは前記の見解を支持するものである。

#### 4.5 外来性大型介在物の低減方法

本研究結果より RH, 連铸工程で鋳片を製造する際に大型外来性介在物の発生を防ぐための要点を以下に示す。

1) Al 濃度の低減: 外来性介在物の混入 および 混入物の Al との反応による大型化を避けるため, 出鋼時のみ Al を添加し十分な RH 処理により介在物を分離し, RH 処理末期の溶鋼組成を  $\%Al_{sol} \leq 0.005$ ,  $\%Si \ 0.15$  に調整する。

2) 浸漬ノズル: 溶損物による大型介在物の発生を防ぐため AG 質が, クレーター内での介在物到達域を浅くするため箱型<sup>22)</sup>, ボトル型<sup>1)2)</sup> が適切である。

その他, タンディッシュにおける混入物が外来性介在物の大半を占めるため, タンディッシュの形状, 構造の改善<sup>20)</sup>, 注入流酸化の低減<sup>22)</sup>が大型介在物の発生を防ぐ上で効果的であることが確認されている。

### 5. 結 言

電縫鋼管用連铸素材中の大型外来性介在物の低減を目的とする工程試験を行ないつぎの結論をえた。

1) 大型外来性介在物の低減には, 出鋼時のみの Al 添加後, RH 処理を十分行ない,  $\%Al_{sol} \leq 0.005$ ,  $\%Si \ 0.15$  に調整した溶鋼を AG 質箱型ノズルを用いて製造するのが効果的である。

2) 1) の方法により超音波探傷後の鋼管合格率は 99.8% 以上となり高品質の電縫鋼管の製造が可能となった。

3)  $\%Al_{sol} \geq 0.010$  では直径 200~300 $\mu$  以上の大型外来性介在物が発生し電縫鋼管溶接部で密集した巨大な超音波探傷欠陥を多発するため鋼管の探傷合格率は著しく低下した。

4) 混入した介在物の組成, 形態の変化について考察し 1~3) の結果は混入した介在物の組成変化, 大型化が  $\%Al_{sol}$  の低い場合に実質的に抑制され, 混入量も少

ないことの 2 点により説明した。

5) 鋳片, 熱延鋼板内の介在物形態間の対応関係を明示した。

本研究の発表を許可された当社専務取締役技術研究所長三本木貢治博士, 実験の遂行, 討論にご援助いただいた垣生泰弘主任研究員, 丸山英雄研究員スライム抽出とその分析に協力された吉田良雄主任研究員および関係各位ならびに日製産業(株)岡本孝夫氏に深く感謝する。

### 文 献

- 1) 垣生ら: 鉄と鋼, 60(1974), p. 962
- 2) 垣生ら: 鉄と鋼, 60(1974), A. 99
- 3) F. W. IRWIN et al.: J. Metals, 22(1970), p. 30
- 4) 熊井ら: 鉄と鋼, 60(1974), p. 926
- 5) 広本ら: 鉄と鋼, 57(1971), S. 453
- 6) A. L. GENTILE, et al.: J. Amer. Ceram. Soc., 46(1963), p. 44
- 7) R. WOLDSETH: X-ray Energy Spectrometry, Kevex Corp. Burlingame, Cal, 1973
- 8) 中戸ら: 鉄と鋼, 60(1974), S. 430
- 9) 矢野ら: 学振 19 委—9690. 昭和 48 年 11 月
- 10) R. KIESSLING: Non-metallic inclusions in steel, Part III, The Iron and Steel Institute, London SW 1, 1968
- 11) 白岩ら: 住友金属, 25(1973), p. 266
- 12) 大滝ら: 日本鋼管技報, (1966), No. 38, p. 29
- 13) L. LUYCKX, et al.: J. Metals, 26(1974), 6, p. 35
- 14) 学振 19 委: 製鋼反応の推奨平衡値, 日刊工業新聞社, 1968
- 15) S. KOBAYASHI, et al.: Trans. ISIJ, 11(1971), p. 260
- 16) J. F. ELLIOT, et al.: Thermochemistry for Steel-making, Addison Wesley, New York, 1963
- 17) R. H. REIN, et al.: Trans. Met. Soc., AIME, 233(1965), p. 415
- 18) P. E. WAUDBY, et al.: JISI, 211(1973), p. 486
- 19) 安倍: 私信
- 20) 垣生ら: 第 59 回製鋼部会, 昭和 49 年 11 月
- 21) 植田ら: 鉄と鋼, 60(1974), p. 943
- 22) 垣生: 私信