

REM添加高Al含有ステンレス溶鋼中のMg濃度に及ぼすスラグの影響

香月 淳一・飯田 輝義・山内 隆

日新製鋼株式会社
日新製鋼技報 No. 84 別冊
平成15年12月

論 文

REM添加高Al含有ステンレス溶鋼中のMg濃度に及ぼすスラグの影響

香 月 淳 一* 飯 田 輝 義** 山 内 隆***

Effects of Slag on Magnesium Content in REM Added High Aluminum-content Stainless Steel

Jun-ichi Katsuki, Teruyoshi Iida, Takashi Yamauchi

Synopsis:

During the refining process, magnesium pickup was found to occur in 20%Cr-5%Al-REM added molten steel. A high magnesium content in the molten steel may cause void defects to occur in the slab during solidification. In this paper, the effects of slag on magnesium content was investigated by conducting experiments in refining in 20%Cr-5%Al-REM added molten steel with CaO-Al₂O₃-MgO slag in a 15kg high-frequency induction furnace.

The results obtained are summarized as follows:

- (1) Adding CaO-Al₂O₃-MgO slag increased the magnesium pickup in the melt.
- (2) The slag/metal reaction was the dominant factor in the magnesium pickup and depends on the CaO/Al₂O₃ ratio in the slag. The magnesium pickup drastically increased when the CaO/Al₂O₃ ratio in slag was higher than 0.7. This increase was probably due to high MgO activity and low slag viscosity.

1. 緒 言

高Al含有フェライト系ステンレス鋼である20%Cr-5%Al鋼は優れた耐高温酸化性を活かし、自動車排ガス浄化装置等の高温用部材として利用されている。さらに本鋼の耐高温酸化性を向上させることを目的として希土類元素(以後、REMと記す)を添加する場合がある。これはREMによる酸化皮膜の密着性の向上を狙ったものであり、一般にはミッシュメタル、Ce、Y、La等が添加されている¹⁾。

しかしながら、本鋼種は精錬過程において溶鋼中に0.01%程度のMgのピックアップが認められることがある。このような高濃度のMgは凝固時の温度低下に伴って過飽和となり気泡を形成しやすく、この気泡は熱・冷延時の表面疵原因となる場合がある。

本鋼種は酸素親和力が強いAlを5%、REMを0.02%添加するため、溶鋼中の酸素濃度は極めて低くなる。極低酸素ポテンシャルでの溶鋼においては精錬剤であるスラ

グや耐火物はむしろMgの汚染源になることが指摘されている²⁾。しかしながら具体的な報告例は少なく、スラグ中や耐火物中のMgOからppmオーダーのMgがピックアップすることが数例報告されている程度である^{3), 4)}。また、本鋼種のように0.01%程度の高濃度にまでMgがピックアップする現象の報告例は見当たらない。そこで、本報告ではMg供給源として耐火物およびスラグに着目し、Mgピックアップ原因について検討した。

2. 実験方法

Table 1 に実験条件を示す。また、Fig. 1 に実験室における精錬実験のフローをFig. 2 に実験装置の概略図を示す。実験は15kg高周波真空誘導溶解炉を用いて行った。ルツボは純度97%の焼結MgOルツボ(内径120mm, 厚み20mm, 高さ250mm)を用い、ルツボ内で20mass% Cr鋼12kgをAr=0.101MPaの雰囲気下で溶解した。溶鋼温度が目標温度の1600℃に到達した後、Alを約5mass%

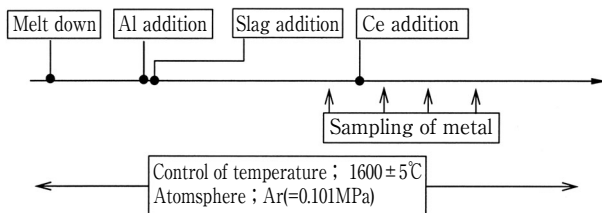
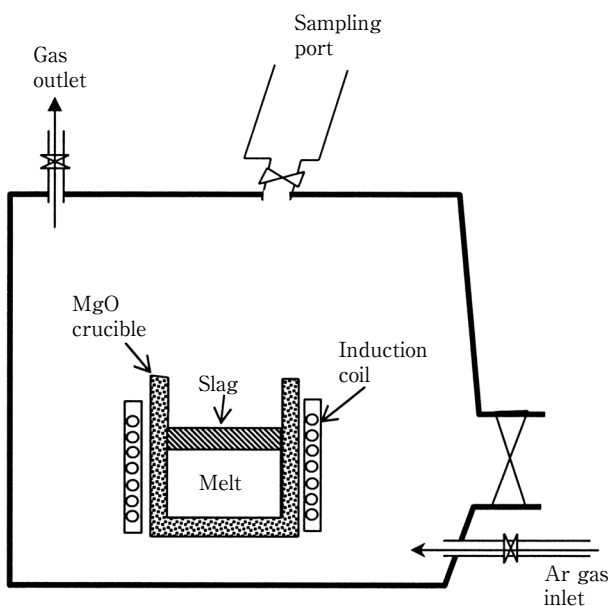
*技術研究所 ステンレス・高合金研究部 材料プロセス研究チーム 主任研究員(現;同チームリーダー)

**技術研究所 ステンレス・高合金研究部 材料プロセス研究チーム(現;末武工業所)

***技術研究所 ステンレス・高合金研究部 材料プロセス研究チームリーダー(現;(財)工業所有権協力センター)

Table 1 Experimental conditions.

Furnace	15kgVIM
Amount of metal	12kg
Crucible	97%MgO(Sintered compacts) Internal diameter:120mm Thickness :20mm Height :250mm
Atmosphere	Ar(=0.101MPa)
Initial metal composition	Fe-20%Cr-5%Al-0.2%Ce
Initial slag composition	CaO-Al ₂ O ₃ -10%MgO (CaO/Al ₂ O ₃ =0.4~1.5)
Temperature of melt	1600±5℃
Treating time	15min

**Fig. 1** Experimental flow.**Fig. 2** Schematic diagram of experimental equipment.

添加し、その直後に所定の組成に調整したスラグを15g/kg-metalの量で溶鋼に添加した。スラグは2min程度で滓化し、スラグ滓化後、直ちにREMとしてCeを0.2mass%の一定量添加した。

ブランク実験としてスラグを添加しない実験も行った。この場合、Al添加2min後にCeを添加した。

実験で用いたスラグは、CaO-MgO-Al₂O₃系とし、MgOを10mass%一定濃度としてCaO/Al₂O₃比を0.4~1.5の間で変化させた。Ce添加後15min間、溶鋼を1600±5℃で保持し、その間、所定時間間隔で溶鋼をサンプリングし、得られたメタルは湿式分析に供した。また、実験後、溶鋼と接した箇所のルツボを回収し、EPMA分析に供した。

3. 実験結果

3.1 Mgピックアップに及ぼすスラグ添加有無の影響

Table 2 にメタルの目標組成ならびに各条件におけるCe添加15min後に溶鋼から採取したサンプルの分析結果を示す。鋼中Alはスラグ添加有無、組成によらず各ヒートともほぼ目標組成通りであった。Ceはスラグを添加しない場合、65%の歩留で鋼中に残っているがスラグを添加すると0.001~0.002mass%とわずかに残存する程度でほとんどはスラグとの反応により、酸化され、スラグに移行したと考えられた。

Table 2 Compositions of initial metal and metal sample of 15min after Ce added.(mass%)

Composition of initial metal	[Cr]	Total[Al]	[Ce]	Total[O]	Remark
Composition of metal sample of 15min after Ce added	20.00	5.00	0.2	—	Before melt
RE-0	20.05	4.98	0.13	<0.0010	Without slag addition
RE-1	20.02	4.99	0.002	<0.0010	Slag addition (CaO / Al ₂ O ₃ =0.4)
RE-2	20.00	4.98	0.001	<0.0010	Slag addition (CaO / Al ₂ O ₃ =0.7)
RE-3	19.99	4.98	0.001	<0.0010	Slag addition (CaO / Al ₂ O ₃ =1.0)
RE-4	19.98	4.99	0.001	<0.0010	Slag addition (CaO / Al ₂ O ₃ =1.5)

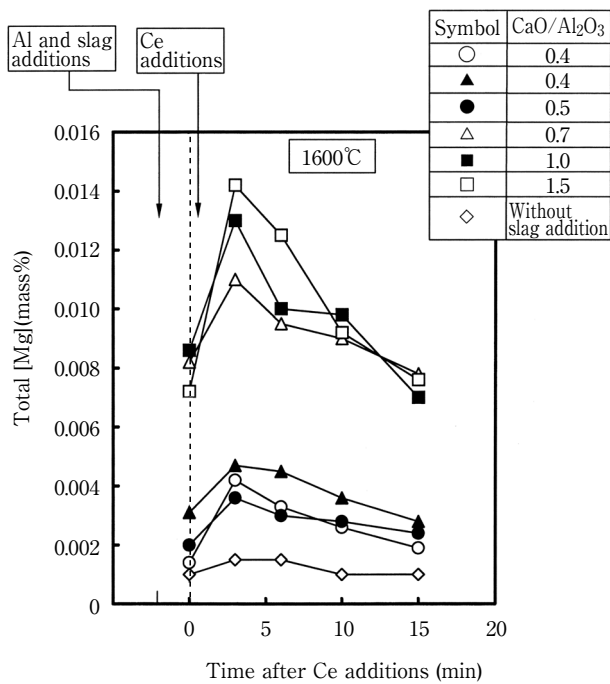


Fig. 3 Behavior of Mg contents in melt after Ce additions.

Fig. 3 にスラグを添加した場合とスラグを添加しない場合の鋼中Mg濃度の経時変化を示す。スラグを添加しない場合、Mgピックアップ量は0.002mass%以下とわずかであった。しかしスラグを添加した場合、Mgピックアップ量は増大し、最も高い濃度で約0.014mass%であった。このMgピックアップは全てのヒートにおいてCe添加3min後がピークであり、その後、時間経過とともに減少しCe添加15min後にはCe添加前のレベルに戻った。

3.2 Mgピックアップに及ぼすスラグ組成の影響

Fig. 4 に鋼中Mg濃度に及ぼすスラグのCaO/Al₂O₃比(以後、C/Aと記す)の影響を示す。Ce添加3min後にC/A \geq 0.7の条件においてMgピックアップ量は急激に増大したが、Ce添加からの時間経過に伴いMgピックアップ量は低下する傾向を示した。それでもC/A<0.7の条件のMgピックアップ量より高濃度であった。

Fig. 5 に各C/Aにおける鋼中Ce濃度の経時変化を示す。比較のため図中にはスラグを添加しない場合のCe濃度変化も示した。スラグを添加しない場合はCe濃度はほぼ一定値であるのに対し、スラグを添加するとCe濃度は大きく低下しかつ時間とともに急激に減少した。特にC/A \geq 0.7ではCeの濃度低下は顕著であった。

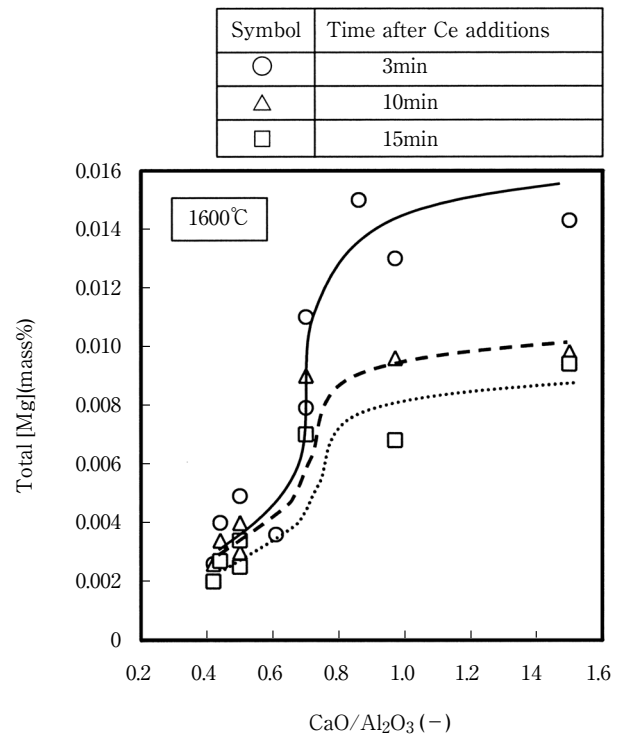
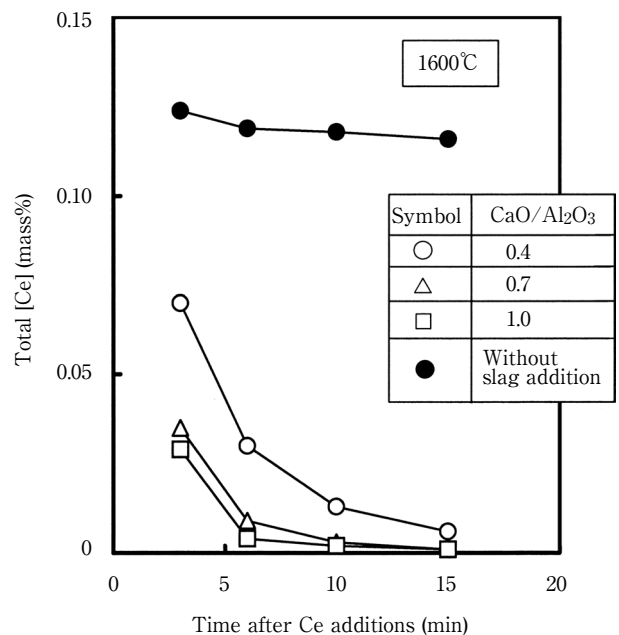
Fig. 4 Influence of CaO/Al₂O₃ ratio on Mg contents.

Fig. 5 Behavior of Ce contents in melt after Ce additions.

Fig. 6 に実験後得られたスラグ組成についてCe₂O₃を考慮しないCaO-MgO-Al₂O₃系擬三元系として状態図⁵⁾上に示す。

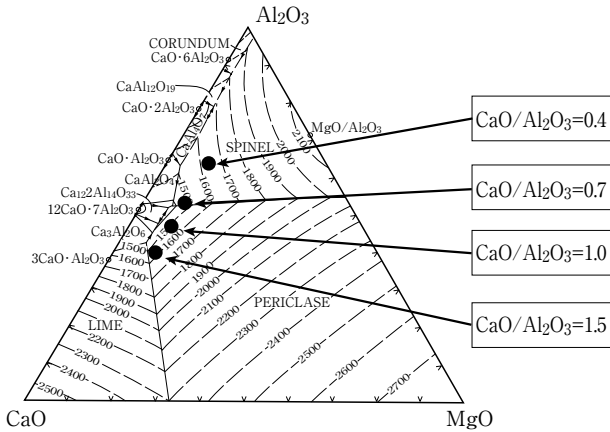


Fig. 6 Initial slag compositions on phase diagram of CaO-MgO-Al₂O₃⁵⁾

C/A=0.4の場合のスラグの液相線温度は約1620℃で本実験における溶鋼温度よりもやや高いが、C/A≥0.7ではスラグの液相線温度は1600℃以下であり、実験時にはスラグは液相状態と考えられる。

Table 3 にスラグの配合値と実験後得られたスラグ組成を示す。実験後のスラグ組成は配合値に対してCaO, Al₂O₃は減少傾向にあるが、C/Aは配合値と実験後でほとんど変化していない。一方、MgOについては実験後、増加する傾向にあり、CaO/MgO比(以後、C/Mと記す)は実験後では配合値に対して小さくなった。いずれのヒ

Table 3 Compositions of slag sample. (mass%)

Heat No.	Sample*	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	CaO/Al ₂ O ₃	CaO/MgO
RE-1	A	27.0	10.0	63.0	—	0.4	2.7
	B	24.9	10.7	57.2	2.3	0.4	2.3
RE-2	A	37.0	10.0	53.0	—	0.7	3.7
	B	35.1	11.4	46.9	5.5	0.7	3.1
RE-3	A	45.0	10.0	45.0	—	1.0	4.5
	B	41.9	9.8	41.7	5.9	1.0	4.3
RE-4	A	54.0	10.0	36.0	—	1.5	5.4
	B	51.3	10.8	33.7	5.3	1.5	4.8

Sample A ; Initial composition

Sample B ; Composition after 15 min from Ce addition in melt

ートともCe₂O₃が含まれているが、これは溶鋼中に添加したCeが酸化したものである。C/A=0.4の場合よりもC/A≥0.7の場合のCe₂O₃濃度が高いが、これはFig. 5に

示すようにメタル中のCe濃度はC/A≥0.7の方が低いことに対応する。

Fig. 7 にスラグを添加しない場合、Fig. 8 にスラグを添加した場合の溶鋼と接した面のルツボ表層部サンプルのEPMA面分析結果を示す。採取したルツボサンプルはルツボ側壁下端部(湯面位置から120mm下がった位

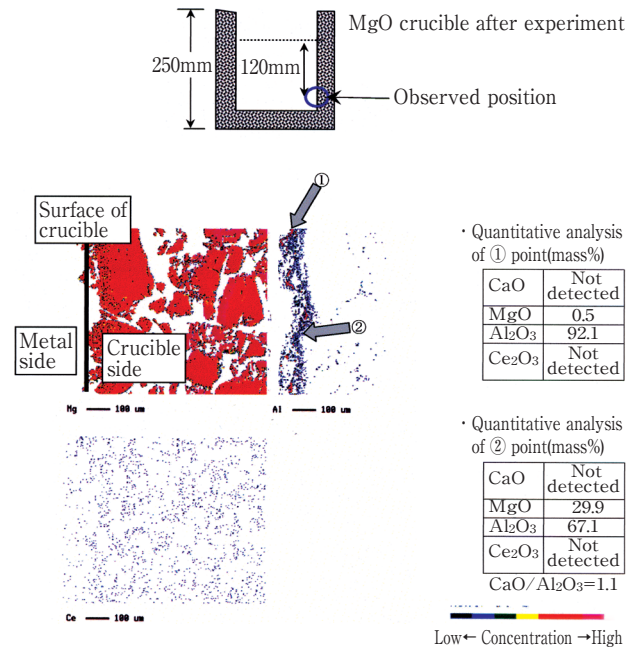


Fig. 7 EPMA mapping analysis of MgO crucible surface in the case of without slag addition.

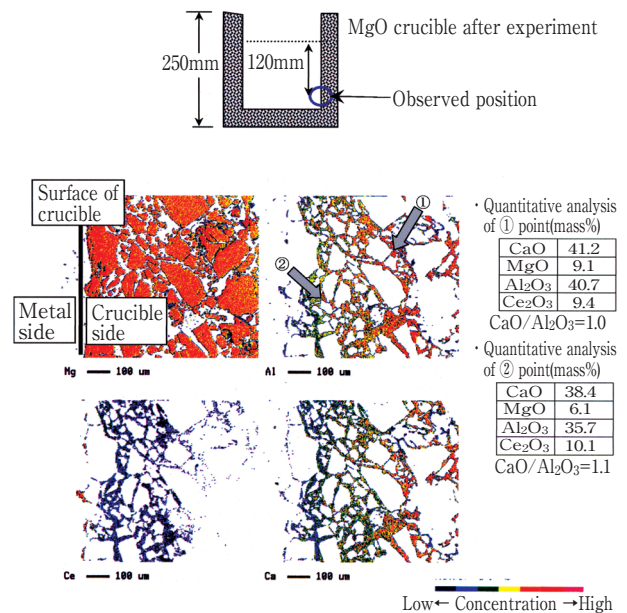


Fig. 8 EPMA mapping analysis of MgO crucible surface in the case of CaO/Al₂O₃=1.0 slag addition.

置)を代表した。

スラグの添加有無でルツボ表層部断面の状態が大きく異なっていた。スラグを添加しない場合ではルツボ表層にMgO・Al₂O₃スピネルやAl₂O₃で構成される変質層が認められたが、スラグを添加した場合、このような変質層は観察されず、MgO粒の間隙へのスラグの浸透が認められた。

4. 考察

以上よりMgのピックアップ挙動を調査した結果、得られた特徴的な現象をまとめると、

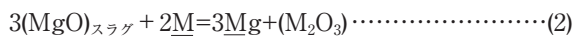
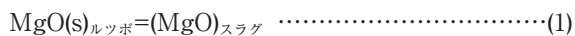
- ①溶鋼のMgのピックアップ量はスラグがない場合はわずかであるが、スラグを添加すると増大した。
- ②スラグ組成がC/A \geq 0.7の時、Mgのピックアップ量が顕著に増加した。

以下、これらの現象について考察した。

4.1 スラグ添加によるMgピックアップの促進機構について

Mgピックアップはスラグやルツボに含まれるMgOが溶鋼中のAl, Ceにより還元されたことにより、生じたと考えられる。この反応の素過程はルツボ/メタル反応, ルツボ/スラグ反応, スラグ/メタル反応に分けられる。ルツボ/メタル反応についてはFig. 3で示したようにスラグがない場合のMgのピックアップはわずかであることから、この反応が支配的である可能性は低いものと考えられる。

従ってMgのピックアップはスラグを添加した場合において(1), (2)式のルツボ/スラグ/メタル反応か、もしくは(2)式のみスラグ/メタル反応が支配的であると判断された。



ここでM; Al, Ce

Fig. 8に示したようにルツボへのスラグの浸透が観察されたが、これは溶鋼の高周波による攪拌に伴って溶鋼に懸濁した液相スラグがルツボ壁に接触することによって生じたものと推察され、スラグ浸透とともにルツボ表層の溶損が生じた可能性が高い。Table 3においてC/Mが配合値に対して実験後では小さくなっていたが、これはスラグによって溶損したMgOルツボの一部がMgOが還元されるよりも多く、スラグに移行したためと推察される。Al, Ce添加直後のスラグ組成が不明であるため明らかではないが、MgピックアップはAl, Ce添加直後から認められたことから(1)式よりも(2)式の反応が先に進行している可能性が高い。従ってMgピッ

クアップに対する(1)式の反応の寄与は小さいものと推察される。

以上の検討結果からMgピックアップの主反応は(2)式のスラグ/メタル反応であると推察される。

4.2 Mgのピックアップに及ぼすスラグのMgO活量ならびに粘性の影響

Mgのピックアップはスラグ/メタル反応が主反応であると考えられることをベースとして、次にスラグのC/AとMgO活量ならびに粘性の関係について検討した。

本実験のスラグにおける1600℃でのMgO活量 (a_{MgO})について江原ら⁶⁾の結果を用いて計算した結果をFig. 9に示す。C/Aが0.4から1.1に変化するに伴い a_{MgO} は0.3から1.0まで急激に増加し、C/Aが1.1以上では $a_{\text{MgO}}=1.0$ の一定値であった。この活量の変化はFig. 4に示したMg

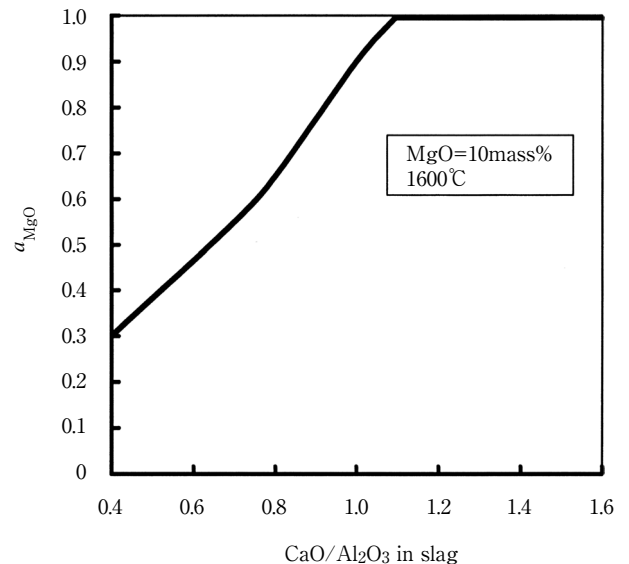


Fig. 9 Relationship between CaO/Al₂O₃ and activity of MgO in slag.

濃度変化に概ね対応していると判断され、Mgのピックアップの増大に対し a_{MgO} が大きく影響を及ぼしている可能性を示唆するものと言える。

一方、スラグの粘性については粘度が小さいほどスラグ融体中のイオンの物質移動速度が大きくなることが報告されている⁷⁾。この報告例は窒素イオンの場合ではあるが、Mgについてもこの現象が起り得ると仮定し、スラグの粘度とMgピックアップ量の関係を検討した。

本実験のスラグ系の粘度については、1400℃, 1500℃のデータは報告されている⁸⁾が、1600℃におけるデータは見当たらない。そこでRiboundらが提案した粘度推定式⁹⁾を用いて1600℃における粘度を推算し

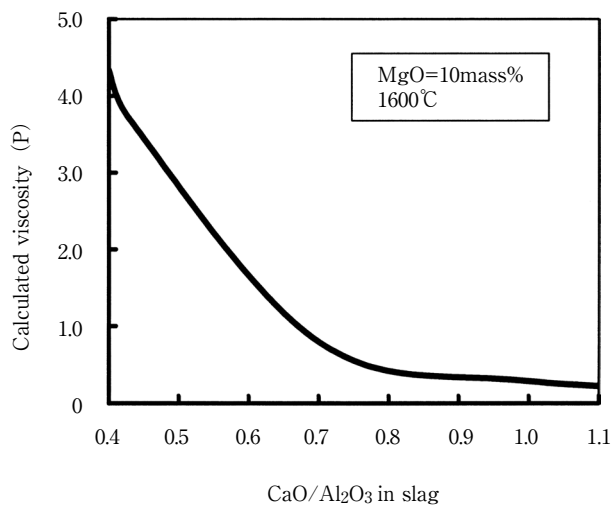


Fig.10 Relationship between CaO/Al₂O₃ and calculated viscosity in slag.

た。Fig.10に計算結果を示す。C/Aが0.4から0.7に変化するに伴い、スラグ粘度は大きく低下し、C/A \geq 0.7においては粘度はほぼ一定となった。この結果はC/A \geq 0.7でMgピックアップ量が急激に増大することと符合している。

以上よりスラグのMgO活量および粘度がMgのピックアップに影響を及ぼしていることが推察された。ただし、本実験ではそれぞれの寄与を分離して評価することはできなかった。

5. 結 言

耐高温酸化鋼であるREM添加20%Cr-5%Al鋼の精錬過程におけるMgのピックアップ挙動についてスラグに着目し、CaO-Al₂O₃-MgO系スラグの添加の影響、組成の影響について検討した。以下に得られた知見を記す。

- (1) Mgのピックアップ量はスラグがない場合はわずかであるが、スラグを添加すると増大した。
- (2) MgのピックアップはスラグのCaO/Al₂O₃比に依存し、CaO/Al₂O₃ \geq 0.7で顕著に増加した。これはその領域でのスラグ中MgO活量の増大ならびに粘度の著しい低下に起因すると考えられた。
- (3) Mgのピックアップはスラグ/メタル反応が支配的であると推察された。

参考文献

- 1) N.Hiramatsu and Y.Uematsu: *Tetsu-to-Hagane*, 81 (1995), 1001.
- 2) M.Hino: *Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 6 (2001), 13.
- 3) T.Nagasaka, T.Itoh, M.Kimoto and M.Hino: *Steelmaking Conf. Proc.*, Iron and Steel Soc., Warendale, Pa, USA, 84 (2001), 953.
- 4) T.Hirota, H.Nomura and G.Okuyama: *Kawasaki Steel Gihou*, 30 (1998), 78.
- 5) G.A.Rankin, H.E.Merwin: *J.Am.Chem. Soc.* 38 (1916), 568.
- 6) Y.Ehara, M.Hino and S.Banya: *CAMP-ISIJ*, 7 (1994), 8 83.
- 7) H.Ono-Nakazato, S.Morisawa and T.Usui: *Metall.Trans.B*, 33B (2002), 401
- 8) A.G.Shalimov, V.G. Kuklev, : *Isv.Akad.Nauk SSSR OTN Metallurgaga Toplivo*, 5 (1962), 43.
- 9) P.V.Ribound, *et al.* : *IRSID* (1981), 81, 176.