

UDC 669.046.558 : 669.71'891 : 620.192.45 : 539.4.019

## 論 文

## 介在物の形態におよぼす Ca-Al 脱酸剤の影響\*

竹之内朋夫\*\*・鈴木是明\*\*\*

## Influence of Ca-Al Deoxidizer on the Morphology of Inclusions

Tomoo TAKENOUCHI and Koreaki SUZUKI

## Synopsis:

In order to make clear the influence of Ca-Al deoxidizer on the shape control of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MnS inclusions which cause the anisotropy of the Al deoxidized steel, experiments of Ca-Al deoxidation for the Al predeoxidized steel have been carried out. And a formation mechanism of the inclusions characteristic to this deoxidation are discussed. The results are summarized as follows:

(1) Inclusions in the molten steel change to low melting ones consisted of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-CaS in which CaS distributed uniformly.

(2) Inclusions in the ingot change to complex type consisted of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-(CaS) in which CaS deposits peripherally. These complex inclusions are thought to be formed by precipitation of CaS due to the solubility drop during solidification process.

(3) The anisotropy of the steel is improved by this shape control of inclusions.

## 1. 緒 言

溶鋼の脱酸剤としては広く Al が使用されているが、この場合には銅塊のとくに沈澱晶部に脱酸生成物が密集した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  クラスターが発生して砂疵の原因となることがある。この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  クラスターは凝固過程の固液共存領域に保持される間に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物が接合して生成するので<sup>1)</sup>、高融点の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物を衝突により合体する低融点の介在物に変化することが有効な対策と考えられる。また、一般に鋼には加工により伸びた MnS が存在する。これらの介在物は鋼材の異方性の原因ともなり、その低減が非常に重要になつてゐる。そのため、最近しばしば Ca 系脱酸剤<sup>2)3)</sup> あるいは REM<sup>4)5)</sup> が使用された例が報告されている。

Ca は酸素および硫黄と強い親和力を有するため、介在物の形態コントロールには極めて有効と考えられるが、Ca は製鋼温度では気体でありしかも溶鋼中での溶解度が小さいため通常の脱酸剤と大きく異なる特徴を有する。したがつて、Ca 脱酸に関してはかなりの研究がなされているが、その効果は脱酸剤の種類、添加量、添加法、試験規模などにより著しく影響されるため、必ずしも統一的な見解は得られていない。

そこで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  クラスターおよび MnS を低減させることを目的として介在物の組成および形態におよぼす Ca 系脱酸剤の影響を 3 kg の小型実験および 25 t の現場実験により調査した。また、Ca 系脱酸に特有な複合介在物の生成機構について実験室的に検討した。なお、実験には溶鋼深部への連続的な供給による Ca の脱酸効率向上を目的として製造された Ca と Al の混合物を薄鉄板で被覆して線状とした脱酸剤を使用した。

## 2. 実 験 方 法

実験に使用した Ca-Al 脱酸剤は Ca と Al の混合物を約 0.2 mm の厚さの鉄板で被覆して 7 mm $\phi$  および 4.8 mm $\phi$  の線状にしたもので、その化学組成を Table 1 に示す。このように脱酸剤は鉄で被覆されているので、Table 1. Chemical composition of Ca-Al deoxidizer.

	Composition (%)			Diameter (mm)
	Ca	Al	Fe	
A	19.5	22.3	57.3	7
B	33.3	9.1	56.7	
C	31.8	7.8	57.0	4.8

\* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 12 月 10 日受付 (Received Dec. 10, 1976)

\*\* (株) 日本製鋼所室蘭製作所研究所 (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsu-cho Muroran 051)

\*\*\* (株) 日本製鋼所室蘭製作所研究所 工博 (Muroran plant, The Japan Steel Works, Ltd.)

Table 2. Experimental conditions.

Heat No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Deoxidizer Addition (%)	A 1	A 1	A 0.5	A 0.15	B 1	B 0.5	B 0.3	B 0.15	A 1

Table 3. Chemical composition of 3 kg ingots.

Heat No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
1~8 9	0.27/0.30 0.05	0.15/0.30 0.49	0.38/0.46 1.10	0.008/0.012 0.010	0.010/0.013 0.017	0.03/0.14 8.0	0.10/0.14 18.3

Table 4. Chemical composition of 25 t ingot.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al
0.21	0.34	1.37	0.009	0.008	0.16	0.16	0.07	0.021

鉄含有量が 57% と高くなっている。

### 2.1 3 kg 溶鋼の脱酸実験

実験は高周波炉により大気溶解して 0.06% Al により予備脱酸した 3 kg の溶鋼を 1610°C の温度で Ca-Al 脱酸したのち直ちに 60 mmφ の金型に铸込んだ。Ca-Al 脱酸剤は鉄棒の先に結びつけて溶鋼中へ急速に浸漬することにより添加したが、その場合 Ca の気化によるボイリングが起つて溶鋼の飛散が認められた。実験条件を Table 2 に、また溶鋼の化学組成を Table 3 に示す。

なお、Heat No. 1 だけは Al 予備脱酸を行なわなかつた。Al 予備脱酸直後の溶鋼の sol. Al は Heat No. 2~8 の炭素鋼では 0.023~0.047%，Heat No. 9 のステンレス鋼では 0.014% であり、それに対して酸素はそれぞれ 120~190 ppm, 310 ppm であつた。また、鋼塊の sol. Al は 0.05~0.22% であり、酸素は予備脱酸しない Heat No. 1 では 210 ppm, Al 予備脱酸した Heat No. 2~9 では 90~125 ppm であつた。

鋼塊からは顕微鏡観察用試料を採取して、代表的な酸化物系介在物の組成を EPMA により分析した。

### 2.2 25 t 溶鋼の脱酸実験

実験は Table 1 に示した 4.8 mmφ の Ca-Al 脱酸剤を取鍋にて 0.02% Al により予備脱酸した 25 t の溶

鋼中へ 30m/min の速度で連続的に 0.17 供給することにより行なつた。Ca-Al 脱酸剤の添加中には同様に Ca の気化によるボイリングが起つた。この溶鋼は約 800 mm 厚さの鋼板用偏平鋸型に下注ぎで铸込んで鋼塊としたのち、Fig. 1 に示した 120 mm の板厚の鋼板に圧延した。鋼塊の化学組成を Table 4 に示す。

調査試料は Ca-Al 脱酸前後の取鍋溶鋼および Fig. 1 に示した鋼板の頭部と底部から採取し、主として非金属介在物の組成と形態を調査した。

## 3. 実験結果

### 3.1 3 kg 溶鋼の脱酸実験結果

3 kg 鋼塊にみられた介在物のうち、比較的大型のものを各 Heat No. について数個ずつ選んで EPMA により組成を分析した。分析した代表的な介在物を Photo. 1 に、その分析結果を Table 5 に示す。このように、鋼塊には均一な介在物と 2 相に分離した介在物が存在し、後者の場合には析出部の方がマトリックスよりも CaO 含有量が高かつた。なお、介在物は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO 系であり、 $\text{SiO}_2$ , MnO などの成分はほとんど含有されなかつた。

分析した各介在物の  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  比と Ca 添加量との関係を Fig. 2 に示す。図中には 2 相に分離した介在物の析出部における値も同時に目盛つた。このように、所定の添加量における  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  の値は大きくばらついているが、Ca 添加量とともに大きくなり、0.2% 以上ではほぼ一定となる傾向にある。しかし、脱酸剤の種類の影響は明らかでなく、また Heat No. 9 では Ni を含有するため Ca の溶解度が増加<sup>6)</sup>して  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  が高

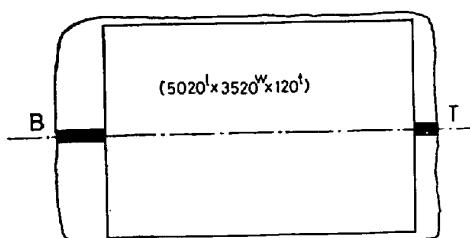


Fig. 1. Sampling position from the steel plate.

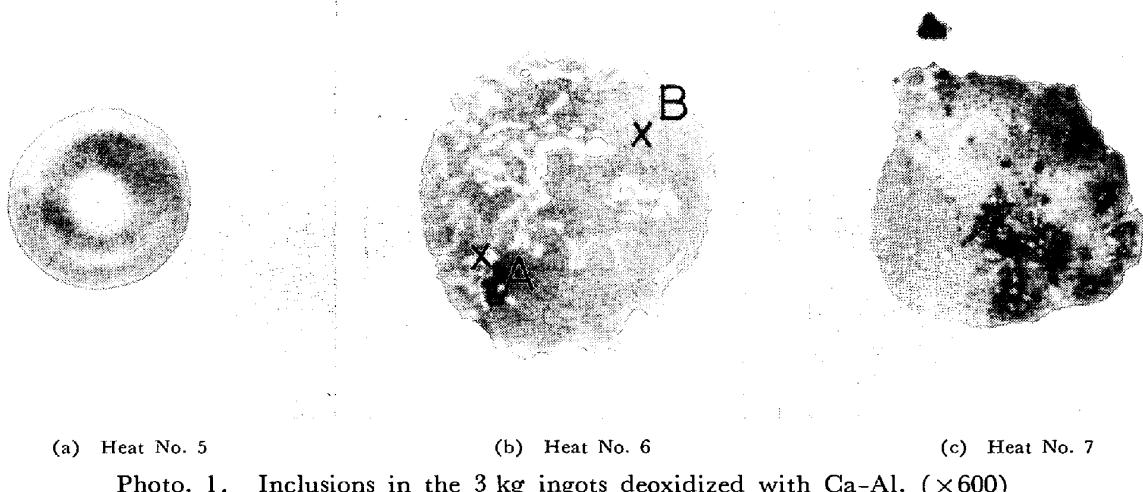
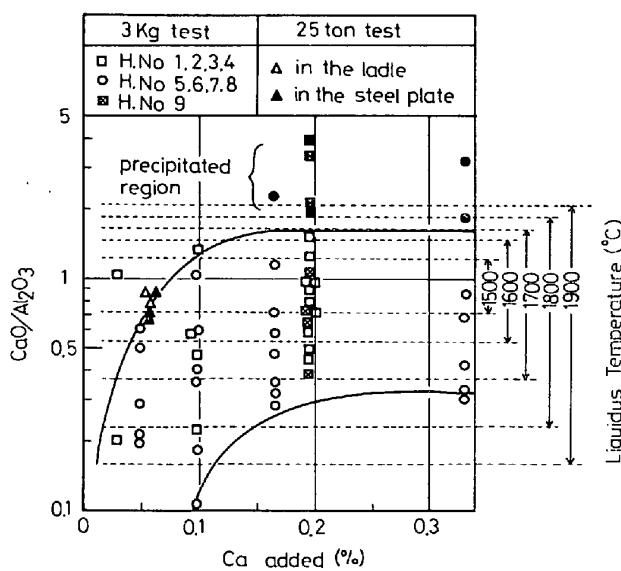
Photo. 1. Inclusions in the 3 kg ingots deoxidized with Ca-Al. ( $\times 600$ )

Table 5. Chemical composition of inclusions (%).

	CaO	$Al_2O_3$	FeO	Total
(a)	45.5	53.2	1.9	100.6
(b)	A	60.2	27.1	1.9
	B	47.7	41.7	2.0
(c)	25.6	74.6	0	100.2

Fig. 2. Effect of Ca addition on the  $CaO/Al_2O_3$  of inclusions.

くなることが予想されたが、その影響も認められなかつた。また、 $CaO-Al_2O_3$  系状態図<sup>7)</sup> から求めて図中に示した介在物組成とその融点の関係から、介在物の融点は  $CaO/Al_2O_3$  の増加とともに低下し、通常の製鋼温度である  $1600^{\circ}C$  では液体となる介在物も多数生成した。一方、2 相に分離した介在物の析出部における  $CaO/Al_2O_3$  は 2 より大きく、その融点は  $1800^{\circ}C$  よりも高

くなつた。したがつて、介在物の融点を低く保つためには  $CaO/Al_2O_3 = 1$  程度にする必要がある。なお、図中には後述する Ca-Al 脱酸した 25 t の取鍋およびこれから製造した鋼板にみられた介在物の分析結果も同時に示した。

### 3.2 25 t 溶鋼の脱酸実験結果

Ca-Al 脱酸前後の溶鋼試料にみられた代表的な介在物の SEM によるイメージ像を Photo. 2 に示す。このように、Al 予備脱酸により生成したほぼ純粋な  $Al_2O_3$  介在物は Ca-Al 脱酸することにより  $CaS$  をほぼ均一に含有した  $Al_2O_3-CaO-CaS$  介在物に変化した。なお、介在物には Mn は全く含有されていなかつた。次に鋼塊の急冷部に相当する鋼板の表層部および徐冷部に相当する鋼板の中心部にみられた代表的な介在物を Photo. 3 および Photo. 4 に示す。このように、鋼板の表層部にみられた介在物は  $CaS$  を比較的均一に含有したあるいは  $CaS$  がその周囲に濃化し始めた  $Al_2O_3-CaO-CaS$  であるが、中心部では  $CaS$  によってリング状に被覆された  $Al_2O_3-CaO-(CaS)$  が主体であり、一部には従来と同様な  $MnS$  もみられた。鋼板の中心部にみられたこの複合介在物が Ca-Al 脱酸に特有な介在物と考えることができる。EPMA により分析した CaAl 脱酸直後の溶鋼中および鋼板の中心部にみられた介在物の  $CaO/Al_2O_3$  を Fig. 2 に示す。このように、現場実験においても Ca-Al 脱酸によつて高融点の  $Al_2O_3$  が  $1500^{\circ}C$  以下の融点の  $Al_2O_3-CaO$  介在物に変化することがわかる。そして、3 kg 溶鋼よりも 25 t 溶鋼の方が CaAl 脱酸剤の効果が大きいのは生成した  $Ca$  気泡の溶鋼中における滞留時間が長いためと考えられる。

鋼塊にみられた酸化物系介在物はいずれも Photo. 4 に示したような粒状の C 型であり、Al 脱酸に特有な B

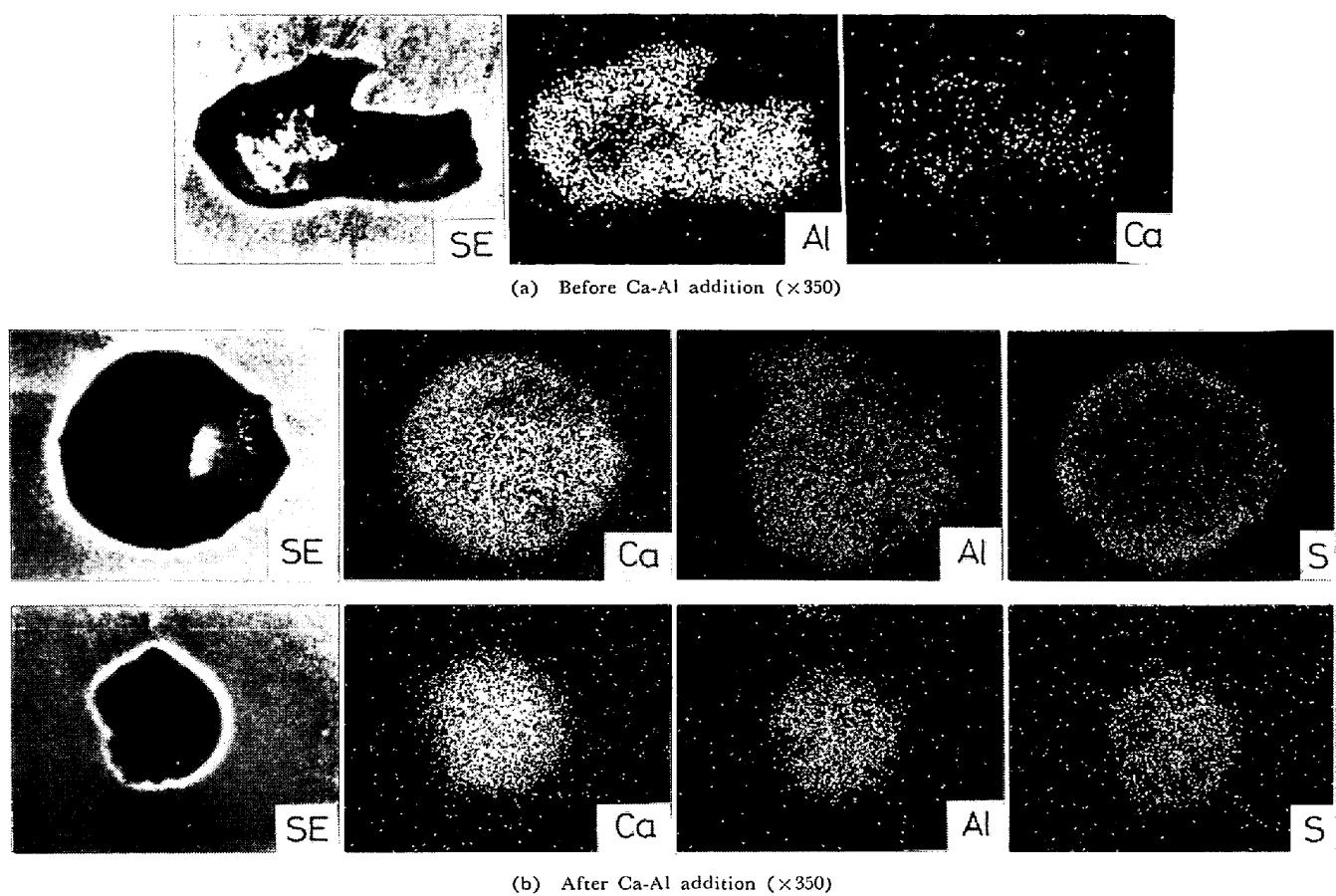


Photo. 2. Inclusions in the molten steel in ladle before and after Ca-Al addition.

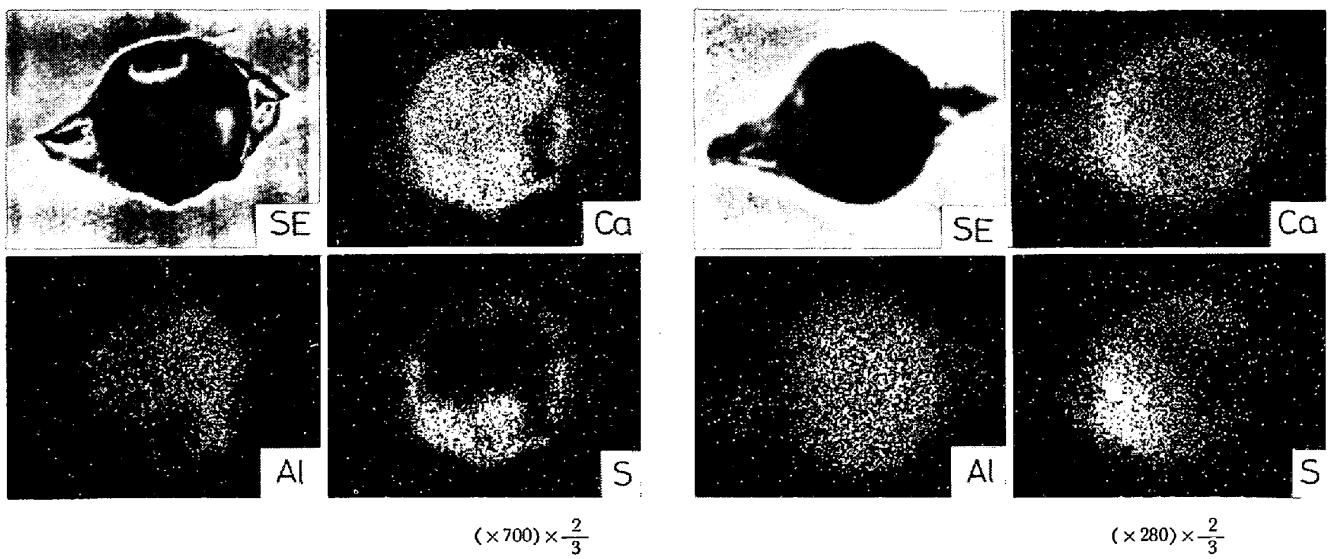
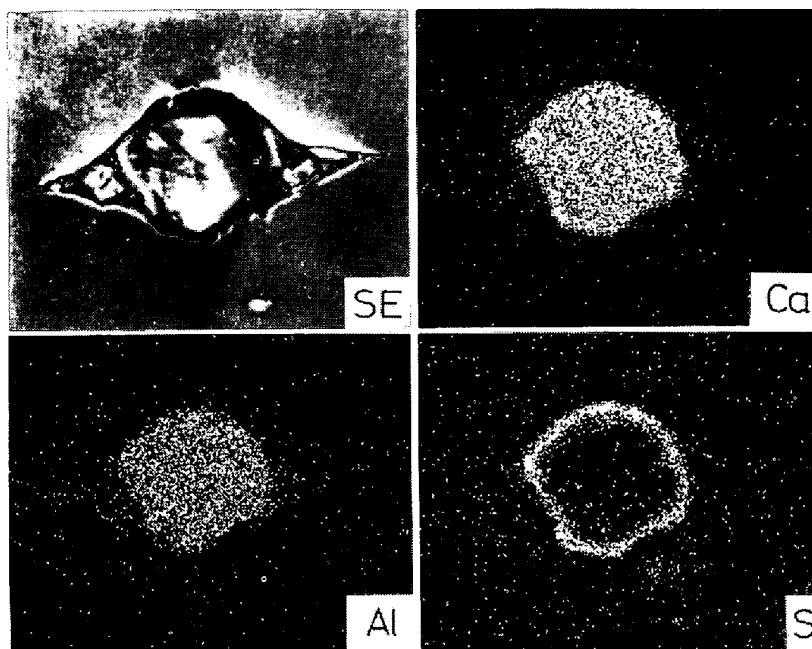


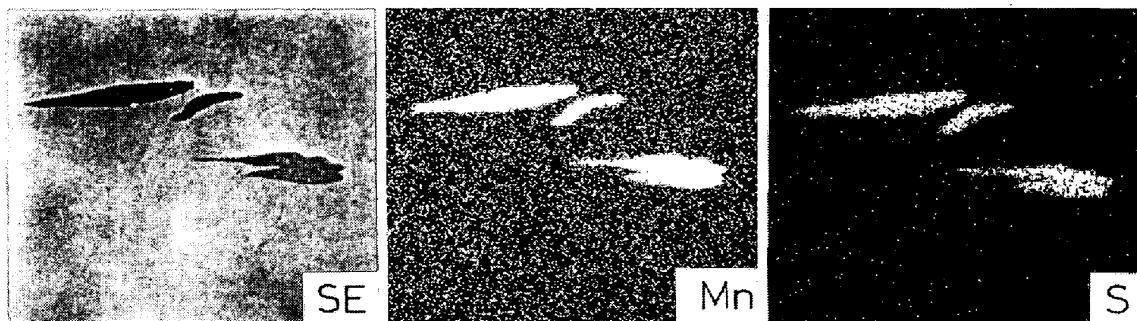
Photo. 3. Inclusions observed at the surface of the bottom sample in the Ca-Al deoxidized steel plate.

型の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  クラスターは全くみられなかつた。また硫化物系介在物は一部には  $\text{MnS}$  もみられたが、ほとんどが酸化物の周囲にリング状に付着した  $\text{CaS}$  であつた。したがつて、Ca は介在物の形態コントロールに有効であることがわかる。そして、鋼板の頭部と底部における引

張試験の結果、圧延方向と板厚方向の伸びと絞りの比が 1 に近づき、鋼材の異方性が改善された。なお、酸素量は溶鋼中、鋼塊中ともほぼ 60~90 ppm であり、Ca の添加による酸素の低下は認められなかつたが、硫黄は溶鋼中の 0.010% から鋼塊中の 0.006% に低下し、脱硫



(a) Oxy-sulfide inclusion



(b) Sulfide inclusions

Photo. 4. Inclusions observed at the center of the bottom sample in the Ca-Al deoxidized steel plate. ( $\times 350$ )  $\times \frac{12}{15}$

作用が認められた。

#### 4. 考 察

以上の実験結果から、Al 予備脱酸した溶鋼を Ca-Al 脱酸すると、高融点の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物が低融点の  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  介在物に変化して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  クラスターの低減に有効であることおよび硫化物が酸化物の周囲に付着した  $\text{CaS}$  となり、従来の  $\text{MnS}$  が低減することがわかつた。そして、このような介在物の形態コントロールにより伸び、絞りなどの機械的性質の異方性が改善されることがわかつた。したがつて、Ca 脱酸に特有なこの複合介在物の生成は非常に重要と考えられるが、その機構についてはまだ系統的な研究はなされていない。

Ca 脱酸剤は Al 予備脱酸した溶鋼に添加した方がその効果が大きく、予備脱酸により生成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在

物は Ca 気泡により還元されて  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  介在物に変化する<sup>8)</sup>と考えられている。そして、Ca を効果的に作用させるためには脱酸剤を溶鋼の深い位置へ添加して生成した気泡の滞留時間を長くすることが必要であり、工業的には鉄のかプセルに入れた  $\text{CaSi}$  を溶鋼中へ打込む方法<sup>2)</sup>、ストッパーの先端の孔からガスとともに  $\text{CaSi}$ 、 $\text{CaC}_2$ などを吹込む方法<sup>3)</sup>なども採用されて、同様に介在物の形態コントロールに成果が得られている。しかし、Ca 脱酸に特有な  $\text{CaS}$  によりリング状に被覆された複合介在物はいずれも Ca 脱酸が工業的な規模で行なわれたときの凝固後の鋼塊中で認められており、鋼塊の凝固過程中に生成したものであることが予想される。

Photo. 2～4 に示したように、介在物中の  $\text{CaS}$  は Ca-Al 脱酸直後ではほぼ均一に、また鋼塊の急冷部である表層では比較的均一に含有されており、徐冷部である

鋼塊の中心部では介在物の周囲にリング状に付着していく内部には含有されなかつた。したがつて、リング状に付着した CaS は取鍋溶鋼中の介在物に均一に含有されていた CaS が鋳型内での凝固過程中的温度降下にもとづく溶解度の減少によりその周囲で晶出して生成したものと考えることができる。一方、これまでにこの複合介在物は凝固過程中に  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  介在物を核として溶解していた Ca と S が晶出することにより生成すると述べた報告<sup>2)</sup>もあるが、この機構は必ずしも綿密な実験にもとづいたものではなく、またこの機構により CaS を含有する介在物の挙動を矛盾なく説明することはできなかつた。そこで、その生成機構を実験室的に検討した。

#### 4.1 介在物を核とした CaS の生成による機構

まず、Ca 脱酸溶鋼の凝固過程中に溶鋼に溶解した Ca

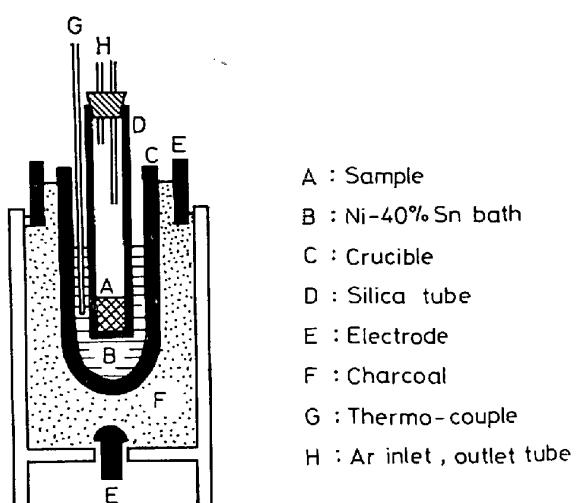


Fig. 3. Experimental apparatus.

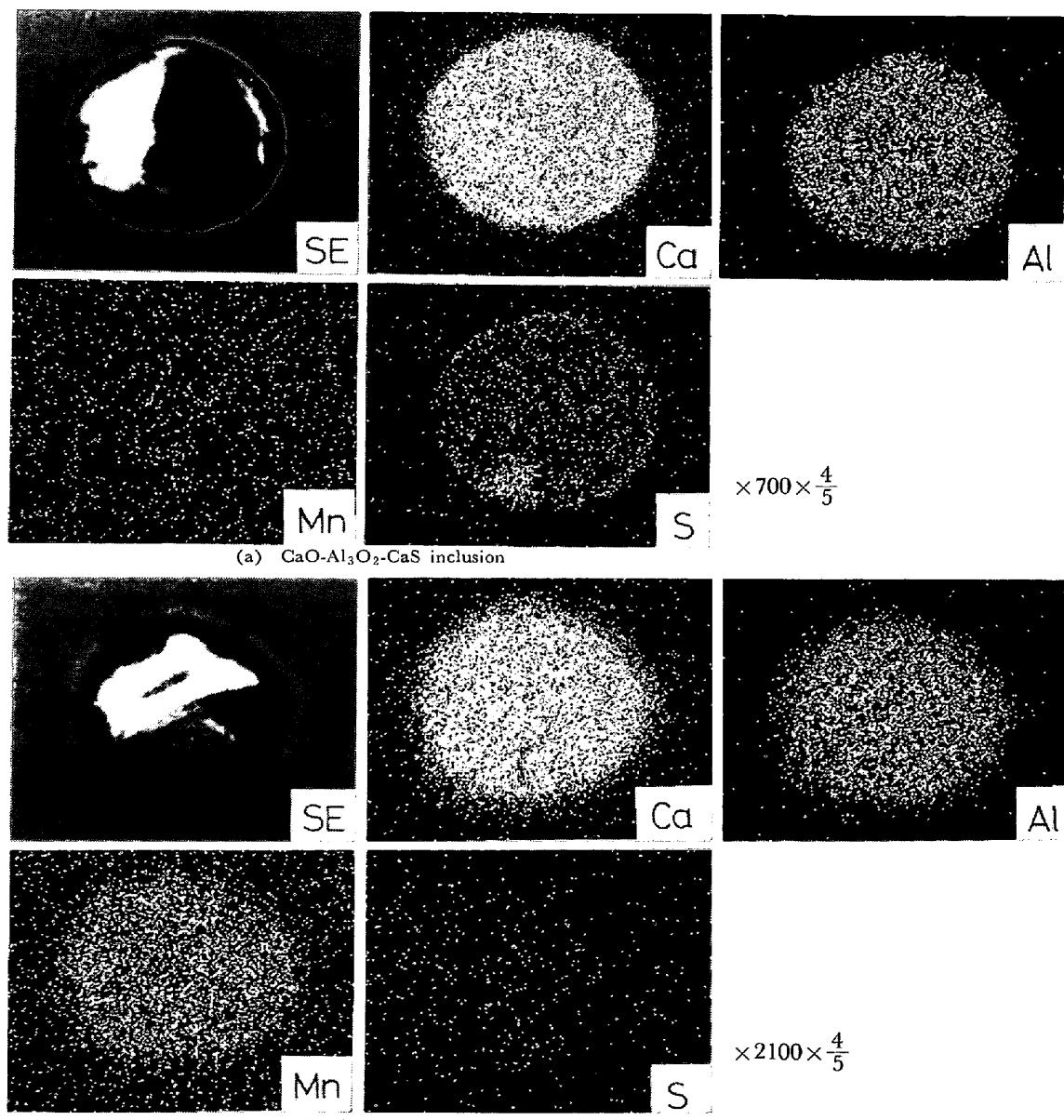


Photo. 5. Inclusion in the Fe-1%P alloy deoxidized with Ca-Al and cast into 30 mmφ steel mold.

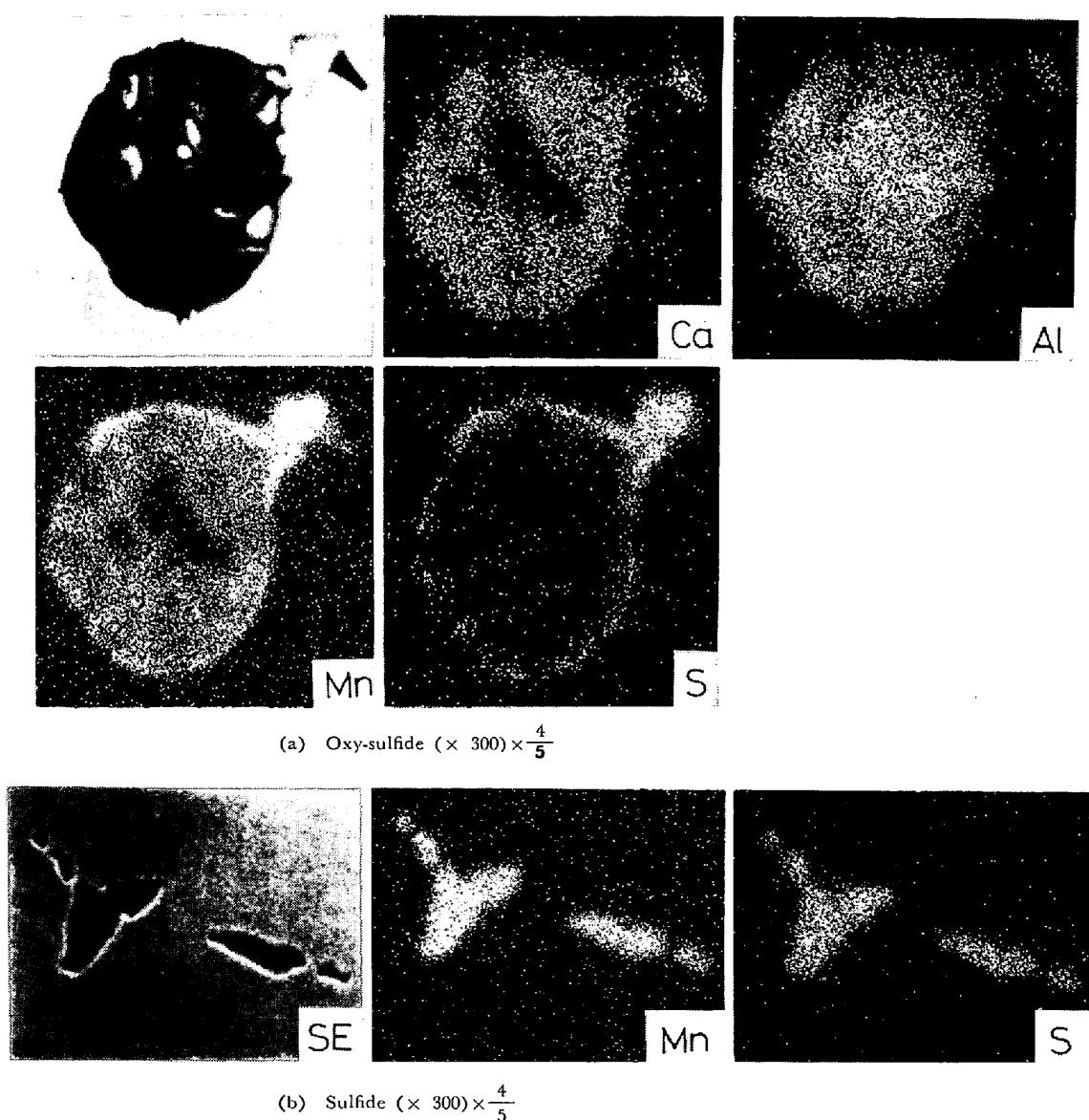


Photo. 6. Inclusions in the Fe-1%P alloy held at solid-liquid coexisting temperature of 1460°C for 1 h.

と S が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  介在物を核として反応してリング状に付着したとする機構について実験的に検討する。

鋼の凝固過程を実験的に再現するため、固液共存温度範囲が広く、介在物への影響が少ない Fe-1%P 合金をその固液共存温度に保持する方法を採用した。母材は高周波誘導炉により 3 kg の Fe-1%P-0.2%Mn-0.02%S 鋼を大気溶解して約 1600°C の温度で 0.05%Al により予備脱酸したのち、薄鉄板で被覆した 0.8%Ca を 2 回に分割添加して 30 mmφ の金型に鋳込んだものである。この母材を 28 mmφ の石英管に入れて Ar 霧囲気としてから、Fig. 3 に示した木炭抵抗炉により 1460°C に保持した Ni-40%Sn 浴中へ 1 h 浸漬して急冷した。そして、加熱前後の試料にみられた介在物を SEM によりイメージ分析してその変化を調査した。

加熱前の試料にみられた代表的な介在物を Photo. 5 に示す。このように、介在物は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaO}$  が主成分であり、若干の  $\text{CaS}$  あるいは  $\text{MnO}$  を均一に含有するが、 $\text{MnS}$  を全く含有しないので、Ca-Al 脱酸した直後の取鍋溶鋼中の介在物とほぼ類似していた。母材の介在物に  $\text{CaS}$  が含有されないことがあるのは実験的に Ca 脱酸した場合には反応時間が短かいため現場実験の場合ほど硫黄に対する効果が画一的でないためと考えられる。一方、固液共存温度に保持して急冷した試料にみられた代表的な介在物を Photo. 6 に示す。このように、酸化物と共に存在する硫化物は  $\text{MnS}$  であり、単独に存在する硫化物も Photo. 4 に示した鋼塊中のそれと同様に  $\text{MnS}$  であつた。なお、Photo. 6. (a) の周囲に  $\text{MnS}$  が付着したこの酸化物は母材中の  $\text{CaS}$  を含有しない

Photo. 5 (b) に示した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MnO}$  介在物に対応すると考えられる。前述のように母材の介在物には  $\text{MnS}$  は認めなかつたので、Ca 脱酸鋼でもその凝固過程に生成する硫化物は  $\text{MnS}$  と考えられる。したがつて、本実験条件では複合介在物は溶解した Ca と S が凝固過程中に介在物を核として晶出することにより生成するとする機構は妥当でないと考えられる。

#### 4.2 $\text{CaS}$ を含有した介在物からの晶出による機構

次に、 $\text{CaS}$  が凝固過程中に  $\text{CaS}$  を均一に含有した介在物から晶出して生成したとする著者らの機構について実験室的に検討する。

$\text{CaS}$  を均一に含有する  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  介在物を得るために硫黄と酸素を含有する溶鋼を Ca と Al で脱酸する必要があるが、これを固液共存領域に保持すると介在物と地鉄の反応が同時に起こるため、介在物内の変化だけを調査することはできない。そこで、Ca, S, Mn などの元素を含有しない Fe-1%P 合金粒子と  $\text{CaS}$  を均一に含有するスラグ粒子を混合し、これを内径 20 mm $\phi$  の石英管に入れて Ar ガスにより粒子間の空気を十分に置換したのち Fig. 3 の Ni-Sn 浴中へ所定条件で浸漬する方法を採用した。母材は電解鉄を真空溶解したのち 0.05%C により脱酸して 30 mm $\phi$  の金型に鑄込んだものであり、酸素量は約 30 ppm であつた。この母材を 0.84 mm 以下の大ささに粉碎し、一度に 50 g を使用した。また、スラグは高周波誘導炉により黒鉛ルツボ中で 45:45:10 の割合で混合した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaS}$  粉末を溶

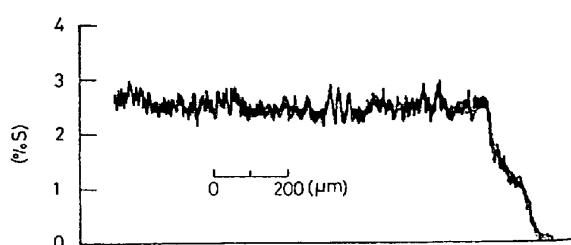


Fig. 4. Distribution of sulfur in the slag.

融したのち金型に急冷した。このスラグは 0.105~0.074 mm に粉碎して一度に 0.1 g を使用した。スラグ中の硫黄の分布を EPMA により分析した結果を Fig. 4 に示す。このように、硫黄すなわち  $\text{CaS}$  はスラグ中に均一に含有されることがわかり、これを粉碎して得たスラグ中にも  $\text{CaS}$  は均一に含有されていたと考えることができる。なお、分析の結果、スラグの硫黄含有量は 2.54 % であり、これを  $\text{CaS}$  に換算すると 5.72% になる。

母材とスラグの混合粒子を母材の固液共存温度である 1460°C に 2 h 保持したのち急冷した試料にみられた代表的な介在物のイメージ像を Photo. 7 に示す。このように、介在物中の硫黄は表層部にリング状に存在するが、内部にもほぼ均一に含有されるため、Photo. 4 に示した鋼板の中心部の複合介在物と全く同じにはならなかつた。次に、実際の凝固過程の条件に近づけるために 1460°C の温度に 1 h 保持したのち、炉の電圧を所定速度で下げるにより約 5°C/min で徐冷した試料にみられた介在物のイメージ像を Photo. 8 に示す。こ

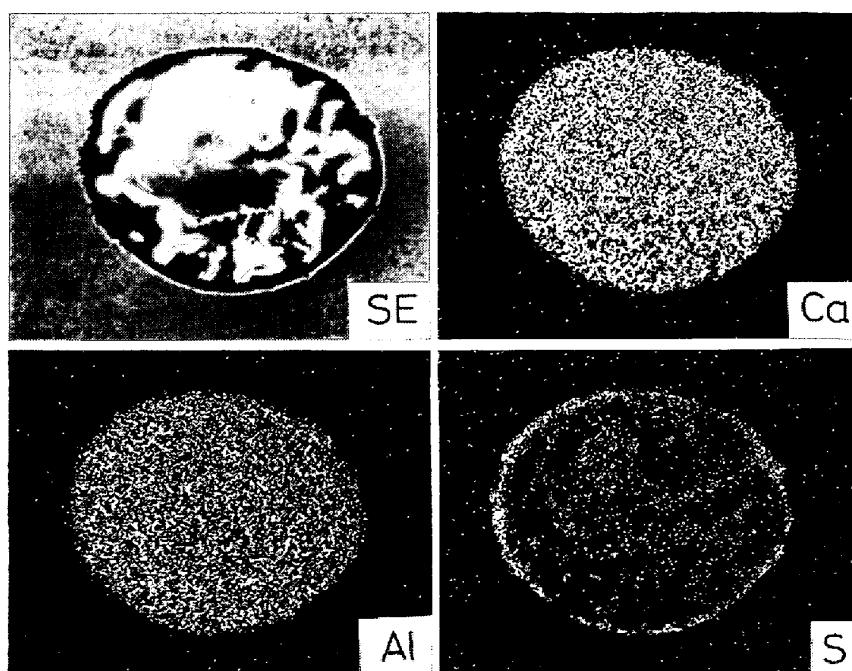


Photo. 7. Inclusion observed in the Fe-1%P alloy held at solid-liquid coexisting temperature of 1460°C for 2 h and cooled rapidly. ( $\times 350$ )

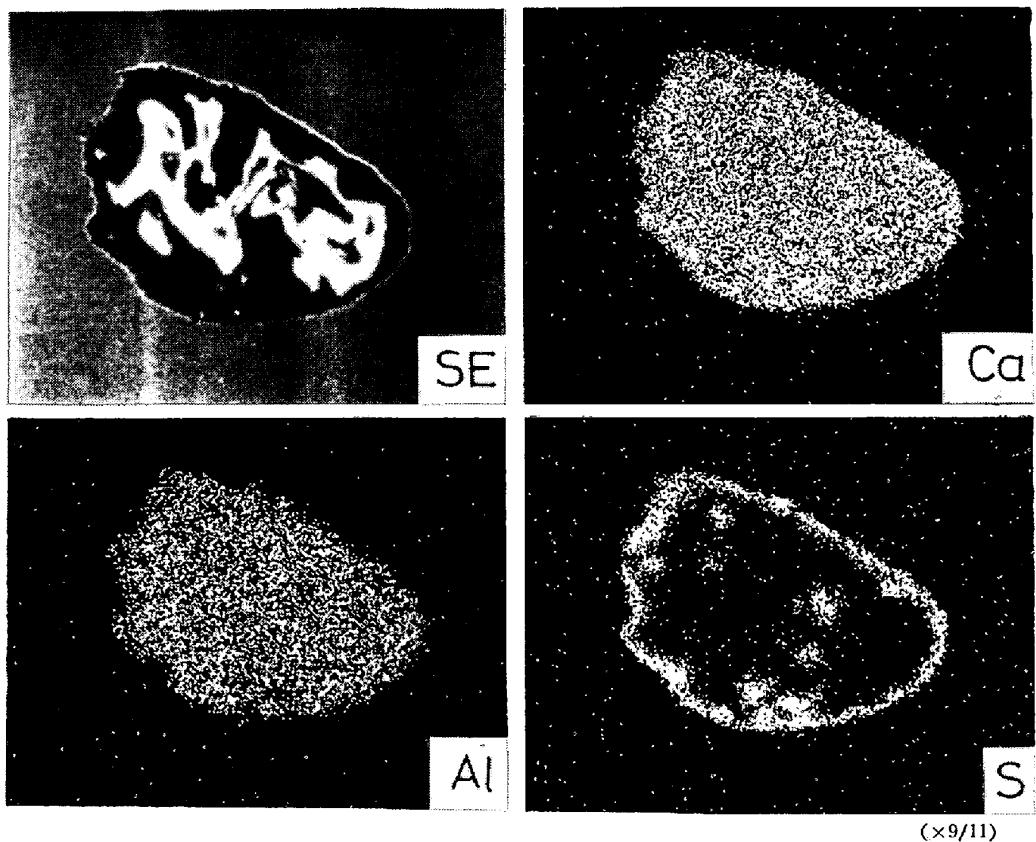


Photo. 8. Inclusion observed in the Fe-1%P alloy held at solid-liquid coexisting temperature of 1460°C for 1 h and cooled at 5°C/min. ( $\times 500$ )

のように、徐冷した場合には Photo. 4 に示したのと同様な周囲にのみ CaS が付着した複合介在物が得られた。介在物中に均一に含有された CaS が凝固過程中的温度降下により周囲にリング状に晶出するのは介在物中の CaS の溶解度減少によると考えられるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO スラグ中の CaS の溶解度に関してはこれまでに報告されていないので、測定してみた。

CaS の溶解度は Fig. 3 に示した木炭抵抗炉内の 16 mm $\phi$  の黒鉛ルツボ中で溶融して所定温度に保持した 10 g の 50%  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  スラグの表面上にあらかじめ高温において多量の CaS を溶解させておいた 35% CaO-35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaS を添加し、CaS を下のスラグ中へ拡散させる方法により測定した。実験温度は 1450, 1500 および 1550°C であり、1450°C の場合の添加スラグ量は 5 g、その他の場合には 10 g であった。所定時間後に試料を急冷して縦断すると、両スラグの添加重量にほぼ一致した位置に色による境界が認められたので、境界の下部から分析試料を採取して硫黄を分析した。

1450°C で行なった予備実験の結果、スラグ中の硫黄は保持時間とともに増加し、60 min 以上では一定となつたので、各温度について 120 min における硫黄の含有量を求め、これを CaS 量に換算して Fig. 5 に示す。こ

のように、50%  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  スラグ中の CaS の溶解度は温度の低下とともに減少することがわかる。これまでも  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  スラグ中の CaS の溶解度についての報告はなく、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  スラグについての報告<sup>9)</sup>があるにすぎない。それによると、CaS 溶解度は温度依存性が大きく、1550°C 以下の溶解度は比較的低いことが予想される。また、脱硫能が大きい方が溶解度はむしろ小さいと報告されていることから、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系における

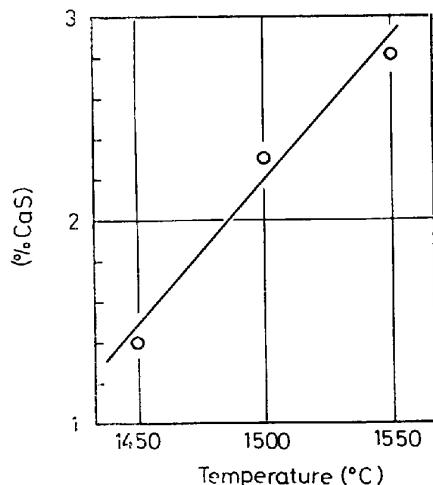


Fig. 5. Solubility of CaS in 50%  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  slag.

る溶解度は  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系よりも小さいことが予想される。これらのことから、Fig. 5 の結果は妥当と考えられる。

Fig. 5 から  $1460^{\circ}\text{C}$  における  $\text{CaS}$  の溶解度は約 1.8 % であるので、約 5.7% の  $\text{CaS}$  を含有した  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CaS}$  粒子は  $1460^{\circ}\text{C}$  に保持されると Photo. 7 に示したように 1.8%  $\text{CaS}$  が介在物の内部に溶解し、溶解度減少量である 3.9%  $\text{CaS}$  がその周囲にリング状に晶出することになる。一方、これを  $1460^{\circ}\text{C}$  から徐冷すると溶解度はほぼ零まで徐々に減少するので、Photo. 8 に示したようにほとんど全部の  $\text{CaS}$  が周囲にリング状に晶出することになる。したがつて、 $\text{CaAl}$  脱酸に特徴的なこの複合介在物は凝固過程で  $\text{CaS}$  を均一に含有した介在物から  $\text{CaS}$  がリング状に晶出して生成したと考えるのが妥当であることが確認された。なお、 $\text{CaS}$  がリング状に晶出するのは  $\text{CaS}$  が界面活性成分<sup>10)</sup> であるためと考えられる。

## 5. 結 言

$\text{Al}$  脱酸鋼の機械的性質の異方性の原因となり、著しい場合には砂疵となつて廃却にもつながる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  クラスターおよび  $\text{MnS}$  介在物の形態をコントロールするため、 $\text{Al}$  予備脱酸した 3 kg および 25 t 溶鋼を  $\text{Ca-Al}$  脱酸した。また、 $\text{Ca-Al}$  脱酸に特有な複合介在物の生成機構を実験室的に検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 3 kg の実験では、介在物は高融点の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から低融点の  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$  に変化し、 $\text{Ca}$  添加量の増加とともに介在物中の  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  は大きくなつた。

(2) 25 t の実験では、溶鋼中の介在物は  $\text{CaS}$  をほぼ均一に含有した  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CaS}$  に、また鋼塊中の介在物は  $\text{CaS}$  によりリング状に囲まれた  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-(\text{CaS})$  に変化し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  クラスターおよび  $\text{MnS}$  は著しく減少した。

(3)  $\text{Ca-Al}$  脱酸に特有なこの複合介在物は  $\text{CaS}$  をほぼ均一に含有した  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CaS}$  介在物が凝固過程中の  $\text{CaS}$  の溶解度減少により  $\text{CaS}$  を周囲に晶出することにより生成したものと考えられた。

(4) 介在物のこの形態変化により、鋼の機械的性質の異方性が改善された。

終わりに臨み、本研究の発表を許可された(株)日本製鋼所室蘭製作所所長坂崎役権原昌夫氏ならびに本実験の遂行に当たり数々のご助言をいただいた研究所長渡辺十郎博士に深く感謝する。

## 文 献

- 1) 鈴木是明、谷口晃造、竹之内朋夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 725
- 2) 池田隆果、石川遼平、梨和甫、森明義、浦知: 鉄と鋼, 61(1975), S 790
- 3) E. FÖRSTER: Stahl u. Eisen, 94(1974), p. 474
- 4) 桜谷敏和、江見俊彦、垣生泰弘、江島彬夫、三木木貢治: 鉄と鋼, 62(1976), p. 1653
- 5) 石黒守幸、伊藤雅治、大須賀立美: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 827
- 6) D. L. SPONSELLER, R. A. FLINN: Trans., Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 876
- 7) E. M. LEVIN, H. F. MCMURDIE, F. P. HALL: Phase Diagram for Ceramists, The American Ceramic Society, INC. (1956), p. 46
- 8) 宮下芳雄、西川勝孝: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1969
- 9) 沢村企好、今泉三之: 鉄と鋼, 49(1963), p. 1334
- 10) 日本鉄鋼協会編: 溶鉄と溶滓の物性値便覧, (1972), p. 151