

UDC 620.192.45-404 : 669.18.046.5 : 541.12

特別講演

鋼中硫化物の形態制御について*

三 本 木 貢 治**

Controlling Sulfide Shape with Rare Earths or Calcium during the Processing of Molten Steel

Koji SANBONGI

1. 緒 言

鋼中の MnS は熱間圧延時に圧延方向に展延しやすく、鋼材の機械的性質に異方性をもたらす。鋼中硫化物の形態制御はこのような MnS を展延しにくい他の硫化物に転換する技術である¹⁾。したがって、形態制御元素には必然的に S との親和力が Mn よりも強く、凝固完了までに Mn に優先して軟化点がより高い硫化物を形成することが要求され、一般には希土類元素 (RE)、Ca、Ti、Zr などが用いられる^{2)~15)}。

しかしながら、この技術は高張力ラインパイプ用鋼の低温靱性の改善を目的に 1970 年に登場した新しい技術であり²⁾、現実の製鋼過程で常に最適な形態制御を実現するには解決すべき問題点が少なくない。すなわち、1) 形態制御元素を、鋼中 S 濃度に応じて適正濃度になるよう添加し、2) 生成する硫化物を凝固鋼中に均一に分布させること、が肝要であるが、これらの元素は溶鋼中で極めて活性で、また添加量も少ないため耐火材料、スラグや雰囲気との反応による損失が多く、その濃度調整は容易ではない。さらに、形態制御を詳細に検討するには分析により、溶鋼中の形態制御元素の存在形態にも注目する必要がある¹⁰⁾¹¹⁾。

形態制御元素の S に対する適正濃度比については最近の活発な研究により、 $RE/S=3^2)~4)$ 、 $Ca/S \geq 0.5^{10)11)}$ 、 $Ti/S \geq 10^{12)13)}$ 、 $Zr/S \geq 6^{13)~15)}$ が提示されている。著者らが 50K 級鋼に RE を添加して調査した結果を Fig. 1, 2³⁾に例示する。MnS すなわち A 系介在物は RE/S 比の増加にともない減少し、RE/S 比 3.0 で消滅する代わりに C 系介在物、すなわち RE の硫化物あるいはオキシ硫化物は増加し、RE/S 比 3.0 でほぼ完全な形態制御が行なわれる。この結果鋼材の低温靱性に観察された異方性は Fig. 2 に明らかなように消失している。

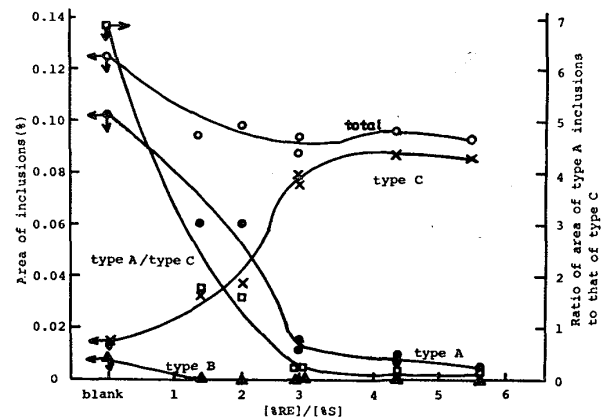


Fig. 1. Relation between $[RE]/[S]$ and morphology of inclusions in steel plates.

すでに述べた背景を勘案し、著者らは代表的な形態制御元素について、1) 溶鋼中の S との平衡関係³⁾¹⁶⁾、2) 凝固中の硫化物析出¹³⁾および 3) 析出硫化物の鋼塊底部への集積に関する一連の研究⁴⁾を展開し、有益な知見を得たのでその概要を以下に報告する。

2. 溶鋼中の硫化物形態制御元素と S の平衡¹⁴⁾

従来の研究を概観すると、Ti、Zr、Ca に関する研究報告は各 1 件と少なく^{15)~19)}、RE に関しては多数の研究がある^{16)~18)}、^{21)~27)}が不一致な点が多い (Table 1) と同時に溶解度積の温度変化の測定例はない。

そこで従来の研究の実験方法および結果を吟味し、とりわけ鋼中酸素および耐火材料の影響を極力除くよう細心の注意をはらいつつ溶鋼中の硫化物生成平衡を求めた¹⁶⁾²⁰⁾。

2.1 実験

反応管の構造を Fig. 3 に示す。市販高純度 Ar およ

* 昭和52年4月5日本会講演大会における特別講演

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

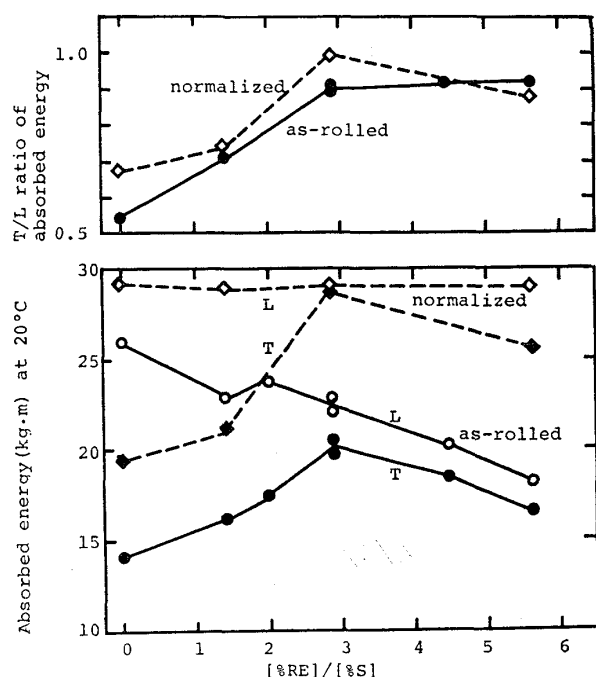


Fig. 2. Effects of $[\%RE]/[\%S]$ on the absorbed energy in longitudinal (L) and transverse (T) direction.

Table 1. Observed and calculated values of solubility product in previous investigations at a steelmaking temperature.

Reaction	researcher	Solubility product at 1600°C	Remarks
$CeS(s) = Ce + S$	Langenberg et al ⁷	$1.5 \cdot 10^{-5}$	CeS and MgO crucible, in Ar atmosphere
	Singleton ⁸	$1.0 \cdot 10^{-3}$	MgO, in vacuum
	Kusakawa et al ⁹	$2.5 \cdot 10^{-3}$	MgO, in vacuum
	Buzek et al ¹⁰	$1.0 \cdot 10^{-3}$	MgO, in Ar
	Fischer et al ¹¹	$1.0 \cdot 10^{-4}$	CaO, in vacuum
	Schurmann et al ¹²	$1.7 \cdot 10^{-4}$	Al ₂ O ₃ , CaO, in vacuum
	Narita et al ¹³	$2.0 \cdot 10^{-3}$	Thermodynamic estimation
$Ce_2S_3(s) = 2Ce + 3S$	Wilson et al ¹⁴	$3.0 \cdot 10^{-6}$	Thermodynamic estimation
	Narita et al	$8 \cdot 10^{-6}$	Thermodynamic estimation
$LaS(s) = La + S$	Fischer et al	$1.5 \cdot 10^{-4}$	CaO, in vacuum
	Wilson et al	$1.0 \cdot 10^{-5}$	Thermodynamic estimation
$La_2S_3(s) = 2La + 3S$	Narita et al	$4 \cdot 10^{-5}$	Thermodynamic estimation

び H_2 を精製装置を通して反応管内に導入する一方、排気装置により系内のガス置換をくりかえし、 $Ar + H_2$ 排ガスの露点を $-15^\circ C$ 以下に保つ。反応管上部キャップに Ar ガス噴出口を設け、 Ar 気流中で合金元素の添加ができる。溶解用つぼはアルミナ質のつぼ内面に、市販のあるいは合成した平衡相の硫化物、 jS_x 粉末を厚さ 3 mm にライニングしたものである。反応管底部に設けた He ジェットにより、溶解試料は 10 sec 以内に完全凝固する。

実験には約 50g の純鉄母材を $Ar + H_2$ 気流中で高周波溶解し、所定温度 ($1540 \sim 1650^\circ C$ 内の 3 点) に到達後、 Ar シールした反応管上部より Al , FeS , 金属 j を順次添加し、 Ar 気流中で 60 min 以上保持し急冷する

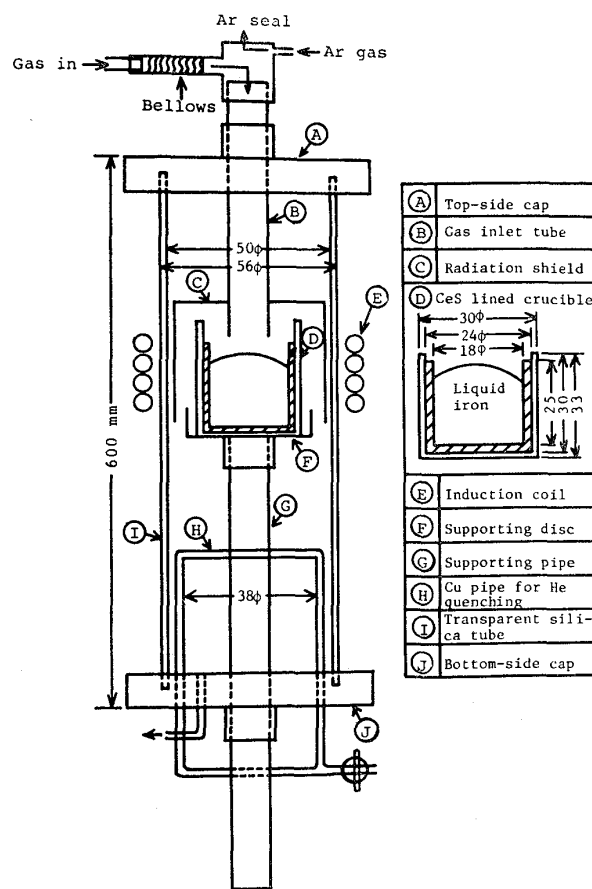


Fig. 3. Melting chamber.

手法を用いた。この間の測温は光高温計により行なつた。なお、平衡には 5~10 min 以内に到達することを別途確認している。

急冷試料は硫化物ライニングに固着し、ライニングと Al_2O_3 質のつぼの間には約 0.5~1 mm の間隔が生じたため、この間の反応は軽微であつた。同試料より平衡硫化物相同定用の試験片を切出す一方、 j および S 分析用切粉の採取に際し合成硫化物、 jS_x の混入がないよう細心の注意をはらつた。

なお、 $Ca-S$ 系平衡は MgO りつぼ中で誘導炉溶解した 20 kg 鋼浴 (0.3%C, 1%Mn, 10%Ni, 0.2%Al, 0.005~0.05%S, 0.01%P) に Fe 被覆 Ca 線を添加後透明石英管中に試料を採取急冷する方法により求めた。

2.2 実験結果

溶鉄に接するライニング層の X 線回折あるいは EPMA 分析により定めた平衡硫化物相は Ti , Zr , Ce , La , Ca に対しそれぞれ TiS , Zr_3S_4 , CeS , LaS , CaS である。なお、溶鉄中に 0.3% の Al を添加しない場合、あるいはライニングの薄い場合にはオキシサルファイド相が析出し、アルミナ質のつぼが溶損するとともに平衡関係が著しく変動する (Fig. 4)。この現象は他の系にも認められるにもかかわらず、これまでの研究^{17)18)20)~23)} では全く注目されていない。したがって、このよう

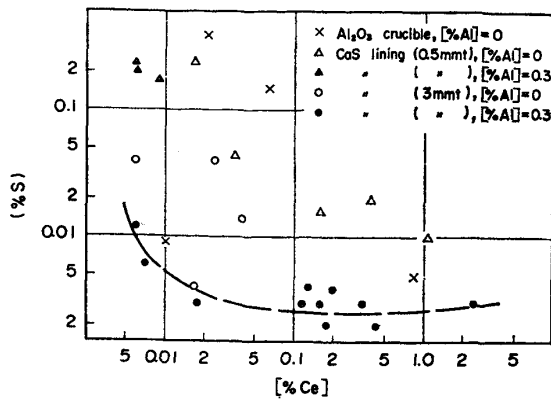


Fig. 4. Equilibrium relationship between Ce and S in liquid iron at 1600°C.

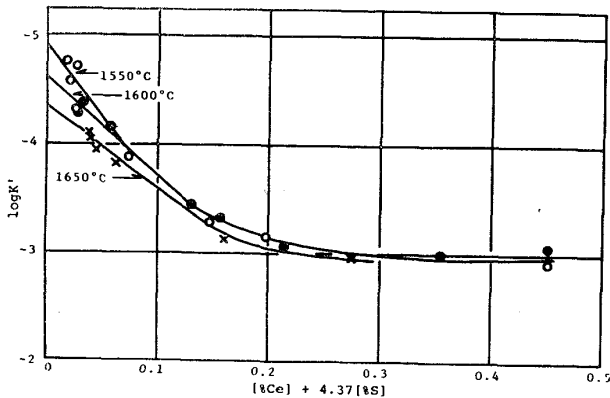


Fig. 5. Concentration dependence of the solubility product, $K'=[\%Ce][\%S]$.

な実験点を除いて、以下のデータ解析を進めた。

(1) 式の反応

$$jS_x(S) = j + xS \quad \dots\dots\dots (1)$$

の平衡定数、すなわち溶解度積、 K_jS_x は $K'jS_x$ を見かけの平衡定数

$$K'jS_x = [\%j][\%S]^x \quad \dots\dots\dots (2)$$

として、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \log K_jS_x &= \log a_j a_s^x = \log K'jS_x + \log f_j \\ &\quad + x \log f_s = \log K'jS_x + \sum e_j^{(j)} [\%i] \\ &\quad + \sum e_s^{(i)} [\%i] \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ここで a , f はそれぞれ Henry 基準の活量および活量係数、 $e_j^{(i)}$ などは成分 i , j 間の相互作用助係数である。

(3) 式中の $e_s^{(i)}$ を次式

$$e_s^{(i)} = (M_j/M_s) e_s^{(j)} \quad (M \text{ は原子量}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

により $e_s^{(j)}$ に変換し、その他の相互作用助係数に適切な値を代入して (3) 式を整理する。実験点を $\log K'jS_x$ と $[\%j] + (M_j/M_s)[\%S]$ の濃度項の間でみなおし直線回帰すれば、 $\log K_jS_x$ は濃度項 $\rightarrow 0$ における $\log K'jS_x$ の外挿値として、 $e_s^{(j)}$ は回帰直線の傾きとして与えられる。これを、Ce-S 系について示したのが Fig. 5 であり、1600°C では $\log K_{CeS} = -4.62$, $e_s^{(Ce)} = -9.1$ と

なる。

このような解析を各系について進め、 $\log K_jS_x$ および $e_s^{(j)}$ を温度の関数として定めた。

さらに既存の熱力学数値^{23)~27)}を用いて Ti, Zr につき硫化物の ΔG_f° を求め、Ce と La につき次式

$$Ce(e) = \underline{Ce}, La(e) = \underline{La} \quad \dots\dots\dots (5)$$

の反応の標準自由エネルギー変化および Regular Solution を仮定したときの無限希釈状態の活量係数、 γ_{La}° および γ_{La}^0 を導いた。

なお、Ca-S 系では C, Si, Ni などを添加し、Ca の溶解度を高めて測定精度の向上を期した。

Ca 添加直後の実験点および Ca の分析精度上問題のある実験点を除き、Ce-S 系と同様のデータ処理を行ない、つぎの結果を得た。

$$\begin{aligned} \log K_{CaS}(10\%Ni) &= -5.86, e_s^{(Ca)} = -100(1600^\circ C) \\ &\quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

なお、(6)式の導出に際しては、①MgO るつば内壁の付着物は CaS と CaO からなる、②石英管吸引採取試料中の介在物の大部分はデンドライト樹間に存在する CaS である、③CaS と CaO に相互溶解度はない、などの知見から、CaS を Ca-S 系の平衡相とし、その活量を 1 とおいた。

種々の相互作用助係数³²⁾を用いて純 Fe 系に換算した $\log K'_{CaS}(Fe)$ と濃度項の関係 (Fig. 6) より $\log K_{CaS}(Fe) = -6.42$ が導かれ、さらに鋼浴中の O 分析値 (4~8ppm) と小林らの提示した $e_{Ca}^{(O)} = -530$, $e_{Oa}^{(O)} = -1330$ ³¹⁾を用いて、 $e_{Ca}^{(O)}[\%O]$ の項を演算し、 $\log K'_{CaS}$ を Ca, S, O 濃度の関数として示したのが次式である。

$$\begin{aligned} \log K'_{CaS}(1600^\circ C) &= -7.10 + 98[\%Ca] \\ &\quad + 124[\%S] + 1330[\%O] \pm 0.24 \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

以上の実験結果および熱力学諸量の推定値を整理して Table 2 に示す。

2.3 考察

本研究で得られた 1600°C における K_{CeS} および K_{LaS} は Table 1 に示した従来の研究における実測値、

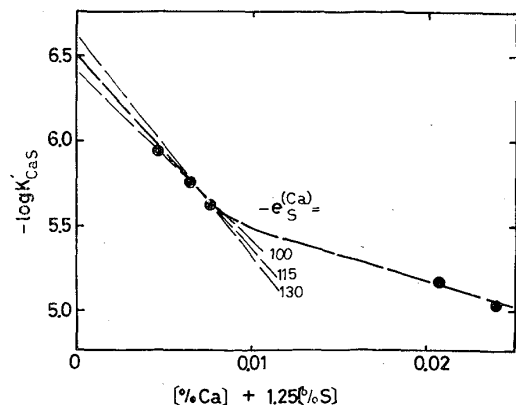


Fig. 6. Concentration dependence of the solubility product, $K'=[\%Ca][\%S]$, at 1600°C.

Table 2. Thermodynamic quantities of the Fe-j-S system evaluated by the present work, at 1,600°C.

j	Sulfide phase	$\log K_j$	$e_S^{(j)}$	ΔG_j° (kcal/mol)	γ_j°
Ti	TiS	-0.24	-0.18		
Zr	Zr ₃ S ₄	-4.05	-0.21		
La	LaS	-5.37	-19	-12.3	9.2
Ce	CeS	-4.62	-9.1	-24.8	0.32
Ca	CaS	-7.36	-115		

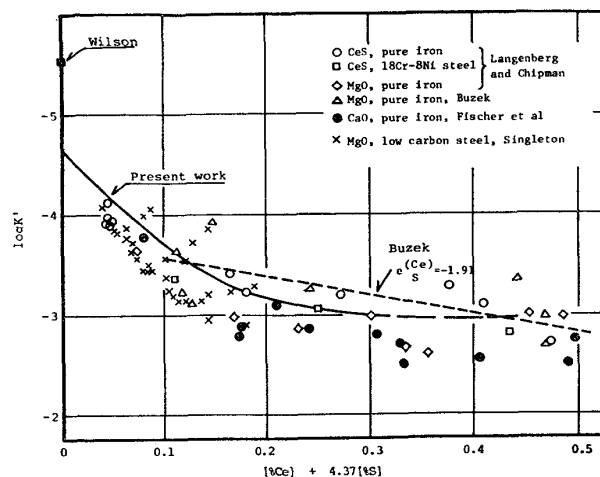


Fig. 7. Concentration dependence of the solubility product, K'_{Ce} (1600°C) observed in the present and previous investigations.

K' より 1~2 桁低い. この差は実験の精度のほか, $Ce-S$ 系について認められる $\log K'$ の濃度依存性による所が大きい. すなわち, Fig. 7 に明らかなように従来の研究報告¹⁷⁾²⁰⁾²²⁾²⁴⁾を $\log K_{CeS}$ と濃度項 $[\%Ce] + 4.37[\%S]$ の関係に整理しなおすと, 本研究結果 (Fig. 4) と同等の関係が認められる. これは, 各研究者が高濃度域で $\log K'_{CeS}$ を決めた場合に大きな K'_{CeS} を得ることを意味している.

したがって, 従来の $\log K'$ の報告に認められる大きなバラツキは, 少なくとも $Ce-S$ 系については説明しえたものと考えうる. 他の系に関しては報告が少ないので不一致の原因を推測できないが, $\log K'_j S_x$ の濃度依存性とその主因であろうことは想像にかたくない.

本研究で得られた相互作用助係数は負で, 絶対値はかなり大きい. しかし, ① $Ce-S$ 系の $\log K'$ と濃度項の関係をみると本研究結果は従来の研究結果と酷似している, ②溶鉄中の酸素と合金元素の間の相互作用につき坂尾らの展開したモデル³³⁾を $\epsilon_S^{(j)}$ に適用すると, $\epsilon_S^{(j)}$ は $\epsilon_S^{(j)}$ とほぼ同等の関係を $\Sigma \Delta G^\circ$, すなわち, 金属溶液の理想状態からの偏移に対応する自由エネルギーに対して有する (Fig. 8), などの事実から判断して, 本研究で得られた $\epsilon_S^{(j)}$ の値は妥当なものと考えられる.

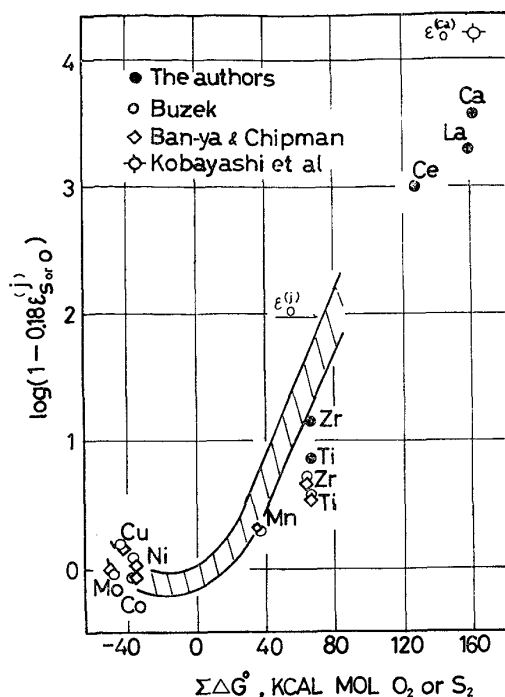


Fig. 8. Relation between $\epsilon_S^{(j)}$ and $\Sigma \Delta G^\circ$.

3. RE 添加大型鋼塊における適切な硫化物形態制御条件⁴⁾

前述のように, $[\%RE]/[\%S]$ 比が3程度となるよう RE 添加を行なえば, 鋼中硫化物はほぼ完全に形態制御される. しかし, 処理した実用鋼塊には, Photo. 1 に明らかなように沈殿晶帯に著しい RE 硫化物の集積が認められるのが普通である. このような集積部では靱性, 延性ともに劣化し, 形態制御の意味が失われる. これが RE 添加による硫化物形態制御が利点が多いにもか

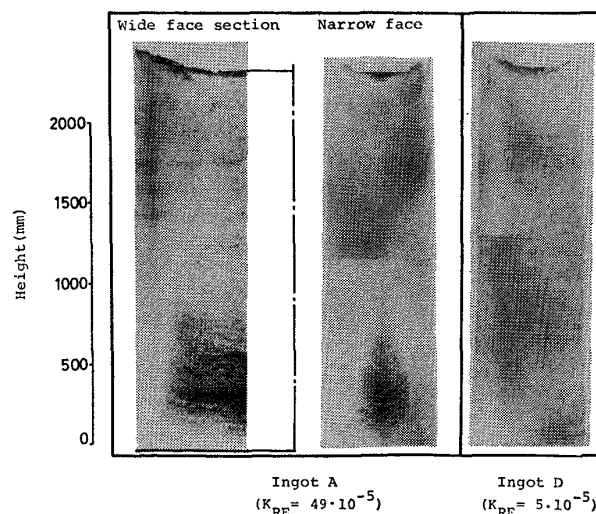


Photo. 1. Turn over of segregation pattern on S print of ingots treated with RE.

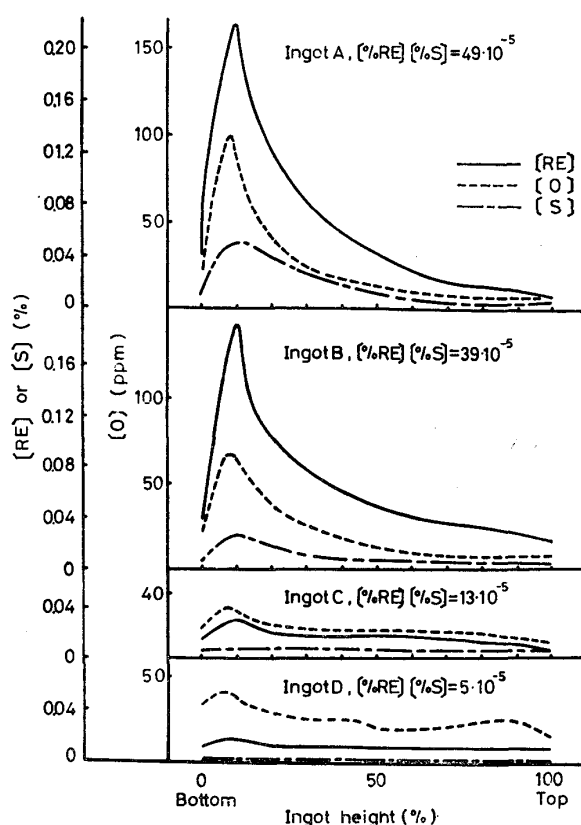


Fig. 9. Change in the distribution of RE, O and S along the vertical central axis of ingots with different [%RE] [%S] values.

かわらず一般化しない理由であるが、集積の機構と防止法については不明であった。

3.1 実験

大型鋼塊は Al フルキルド状態で十分攪拌処理された $O_T \leq 30\text{ppm}$, Al 0.03% の溶鋼を 23t 鋳型へ下注ぎする際ミッシュメタルを注入管口より添加し、注入終了直後に早期発熱、高発熱量型押湯材を添加し、 Al_2O_3 を主体とする酸化物系大型介在物が湯面近傍からのシャワリングによつて鋼塊底部に沈積するのを防止しつつ³⁴⁾製造した。RE 処理鋼塊は縦断し、種々の調査に供した。

3.2 実験結果

3.2.1 RE 添加鋼塊の特徴

RE/S 比が 2.7 以上の鋼塊における鋼塊内成分偏析におよぼす鋳型内溶鋼中の濃度積 $K'_{RE} = [\%RE] [\%S]$ の影響は Photo. 1 および鋼塊軸芯上の RE, S, O 濃度分布 (Fig. 9) に明らかなように顕著であり、処理鋼に固有のものとして本実験で明らかにされた点はずぎのように要約される。

1) $K_{RE} \geq 39 \times 10^{-5}$ と K_{RE} が大きい場合

①鋼塊底部の沈殿晶帯に観察される S の濃厚偏析は約 10 mm 間隔で層状になり、底部から高さ 100~800 mm の範囲に存在する。② RE, S は底部より 10% 高さ、O は 8% 高さの点で最高濃度を示す。この濃

Table 3. Turnover of S-segregation pattern ["S-Reversal"] in RE-treated ingots.

[RE] [%S]	Sulphur segregation	
	$39-49 \times 10^{-5}$	$5-13 \times 10^{-5}$
Meniscus	Strongly positive [1]	Positive [8]
A-segregation (Bottom to top, throughout)	Clearly negative [2]	Slightly positive [9]
V-segregation (Primary & secondary shrinkages)	Clearly negative [3]	Slightly positive [10]
Sedimental zone	Strongly positive [4] Layer-by-layer segregation at intervals of 10~20mm from 100 to 800mm from the bottom [5]	None [11]
Primary dendrite arm	Striation of large S-spots. Easily distinguishable from matrix [6]	No striation Hardly distinguishable [12]

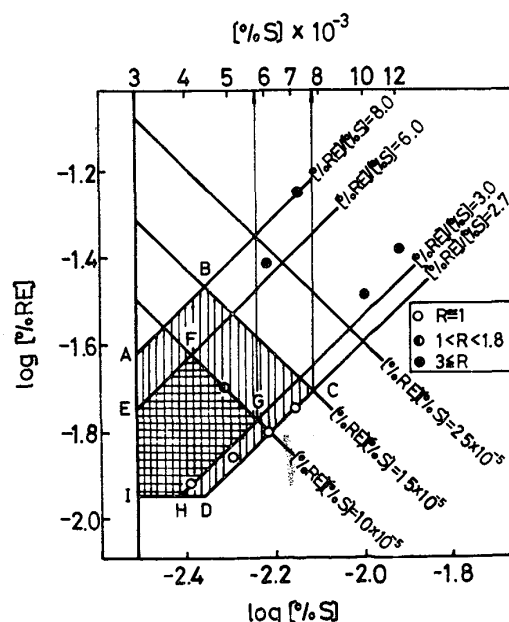


Fig. 10. The Rare Earth Zone (shaded area) suitable for the homogeneous sulfide shape control.

度偏析位置では [%RE] と [%S] の比は 3~4 の値をとり、RES の原子量比 4.4 に近い。S の濃厚偏析はクラスター状の RES あるいは RE のオキシサルファイドによるものである。③樹枝状晶 1 次枝には S

Table 4. Type of inclusions observed in ingots with varying [%RE] [%S].

Ingot	$K_{RE} \times 10^5$	[%RE]/[%S]	Type of Inclusions						[%RE]
			RES	RE (O·S)	(RE, Al) (O·S)	(RE, Al, Mn) (O·S)	REC	MnS	
A	49	3.4	ΔΔΔ	ΔΔΔ	Δ	-	-	-	0.41
B	39	8.0	ΔΔ	ΔΔΔ	ΔΔΔ	-	Δ	-	0.56
C	13	2.6	-	ΔΔ	ΔΔΔ	ΔΔ	-	Δ	0.18
D	5	3.0	-	ΔΔ	ΔΔΔ	ΔΔ	-	Δ	0.12

スポットが連なっている。④逆V, V偏析線では RE, S が負偏析を示す。

2) K_{RE} が小さく, $K_{RE} \leq 13 \times 10^{-5}$ の場合

⑤鋼塊頭部の偏析はさほど濃くなく, ⑥逆V偏析, V偏析位置にはかすかな S の正偏析が見られる。⑦底部沈殿晶帯には全く S の偏析がなく, ⑧ RE, O は底面よりそれぞれ 10.8% 高さでやや高値を示す。⑨樹枝状晶1次枝には S スポットがない。

これをまとめて Table 3 に示す。

以上のように S 偏析が RE/S 比 ≥ 2.7 において K_{RE} の大小により, 前述の 1)→2) すなわち Table 3 の左欄→右欄と反転する現象は, 均一な硫化物形態制御技術および RE 添加鋼塊の凝固機構の解明にとってとくに重要な知見であり, “S-Reversal” と名づけた⁴⁾。なお, C, Mn, P の鋼塊内分布は添加により変わらない。

3.2.2 “S-Reversal” の臨界濃度積⁴⁾

沈殿晶帯の硫化物集積の有無を鋼塊軸心上の S 分析の最大値と鋳型内溶鋼の S 分析値の比, R で定義する。 $R = 1$ では S 偏析はなく, $R \leq 1.8$ では沈殿晶帯への硫化物集積による対応位置の厚板品質の劣化は少ないが, $R \geq 3$ では実用に供しえない集積がおこっている。

指数 R と K_{RE} , RE/S の間の関係を Fig. 10 に示す。同図より, $K_{RE} \leq 10 \sim 15 \times 10^{-5}$ では沈殿晶帯の集積が起らないことがわかる。一方, RE による硫化物形態制御条件は RE/S 比 $\cong 2.7 \sim 8.0$ で与えられる。したがって, 鋼塊内に硫化物集積のない完全な硫化物形態制御を実施する条件は K_{RE} , RE/S が前述の値をともに満足することと等しく, Fig. 10 の領域, ABCDI により与えられる。これを “Rare Earth Zone” と呼んでいる。したがって, 実用鋼塊では, RE, S 濃度を領域 ABCDI に入るよう調整するため, $S \leq 0.007\%$ を満足させておくことが重要となる。

非金属介在物の組成は Table 4 に示すように, 濃度積, K_{RE} が大きいと RE の硫化物, RES が主体であり, RES が RE のオキシサルファイドよりも多く, かつオキシサルファイド相中の S/O 比が高いが, K_{RE} の減少とともに (RE, Al)₂O₃ をオキシサルファイドが包む形の介在物が主体となる。なお, このような溶鋼組成と鋼中介在物の関連は Al₂O₃ の RE による還元生成物, (RE, Al)₂O₃ を含めて前述の RE-S 平衡測定結果により説明できることがわかつている。

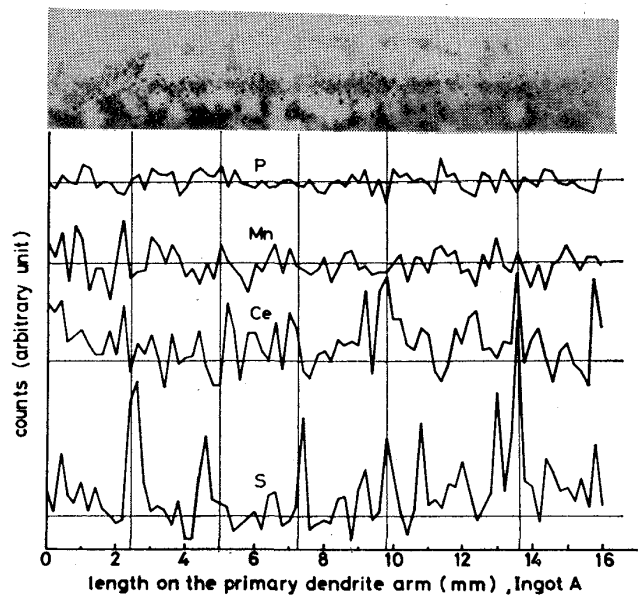


Photo. 2. Periodic segregation of Ce and S along the central axis of primary dendrite arm.

$$\alpha_0 \geq 2.0 \text{ for } \alpha_c \cong 1000$$

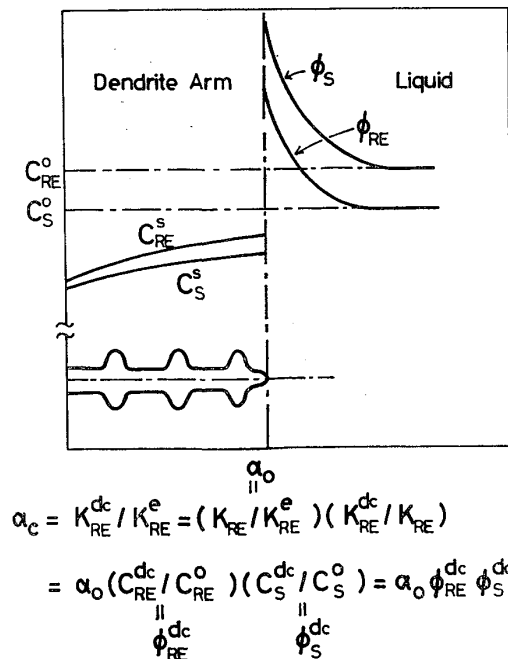


Fig. 11. Solute segregation in front of the growing dendrite arm.

3.3 考察

以上述べたように、RE 処理鋼材の偏析像は、鋳型内溶鋼中の RE と S の濃度を“Rare Earth Zone”内に入るように選ぶか否かによって、鋼塊底部の硫化物集積、逆 V 偏析線内の S の分布などが反転する“S-Reversal”現象によって特徴づけられる。

これらの特徴を統一的に説明する機構を、実験事実に基づいて次のように考えた。

すでに別途報告³⁴⁾されているように、本実験条件では、凝固中の鋼塊内で鉄粒状晶が一部は鋳型内湯面近傍から、残余は側壁凝固前面から沈降する。鋳型内溶鋼中に浮遊あるいは浮上しつつある硫化物系介在物の一部は、沈降する粒状晶により鋼塊底部に引下げられ、順次降り積もる粒状晶により粘稠層内に閉込められ、集積を形成する。粒状晶の沈降量は十分大きいので、このようにして起る介在物の底部集積は比較的早く終了し、層状にもならないし、また、鋼塊底部から 30 cm 以上にはおよばない。

すでに述べたように、鋳型内の RE 添加溶鋼は、 $K_{RE} \gg K_{RE}^0$ (K_{RE}^0 : RES の溶解度積) なら RES の底部集積を層状に起こすが、 $K_{RE} < K_{RE}^0$ では起こさず、さらに K_{RE} が K_{RE}^0 よりわずかに大きくても集積を起さない。また集積の起っている鋼塊内では、鋼塊の高さ方向、厚さ方向の広い範囲にわたって、樹枝状晶 1 次枝内と 1 次枝周縁に、大径の RES が捕捉されている。これに反し樹間の RES は小径のことが多い。

以上の事実は、底部集積が鋳型内で析出した RES によること、RES の析出には過飽和が必要なこと、その過飽和は、樹枝状晶 1 次枝前縁周縁の溶質濃化によって生じ、凝固の進行に伴って、濃化→析出→再び濃化、が周期的に起こること、を示唆している。

これを検証するため、1 次枝主軸上の RE と S の分

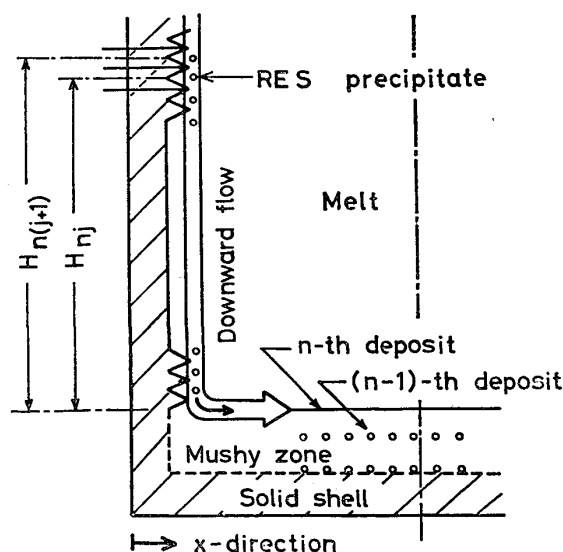


Fig. 12. Schematic representation of RES accumulation in the mushy zone.

布を EPMA で調べたところ、2~4 mm 間隔で両者が周期的に濃化していることがわかった (Photo. 2)。

上述の議論から、次のようなモデル⁴⁾を導いた。すなわち、鋳型側壁から中心に向けて成長する樹枝状晶 1 次先端部に、Fig. 11 に示すような溶質分配に基づく RE と S の濃化がおり、この部分の濃度積 K_{RE}^d が RES

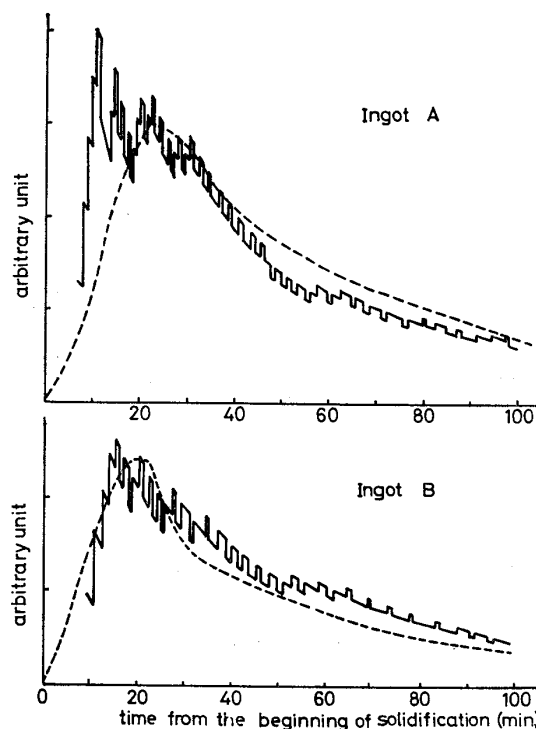


Fig. 13. Calculated (solid line) compared with observed (broken line) distribution of RES precipitates along the height of ingots.

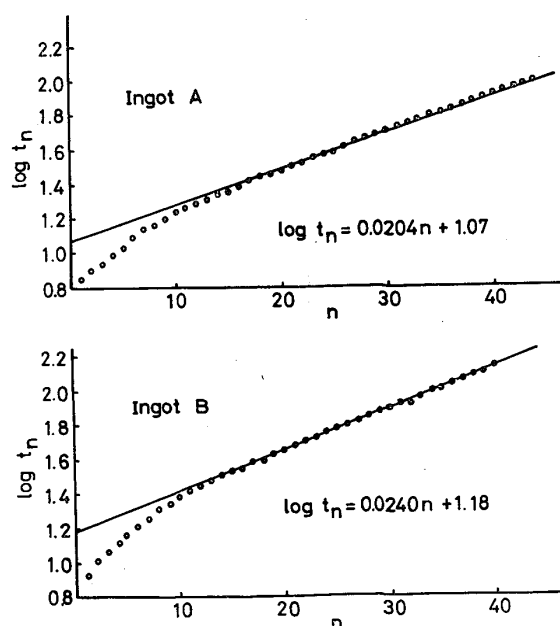


Fig. 14. Relation between $\log t_n$ and n (solid line: calculated, open circles: observed).

Table 5. Critical values of parameters for the precipitation of RES.

Ingot	α_0	γ	γ/D	ϕ_s	ϕ_{RE}	α_c	α_{0c}	α_0^{***}	α_c^{***}
A	4.9	7.2	30.0	23.3	9.5	1080	2.1	3.5	770
B	3.9	8.7	36.4	26.5	9.7	1010	2.0	2.9	760
Ingot	C	D	K**	O**	T**	Da**	M**		
α_0	1.3	0.5	3.6	15	24	50	120		
RES*	No	No	yes	yes	yes	yes	yes		

析出に必要な見かけの臨界過飽和度

$$\begin{aligned}\alpha_c &= K_{RE}^d / K_{RE}^e = (K_{RE}^d / K_{RE}^e) (K_{RE}^d / K_{RE}^e) \\ &= (K_{RE}^d / K_{RE}^e) \cdot \{[\%RE]^d / [\%RE]^0\} \\ &\quad \cdot \{[\%S]^d / [\%S]^0\} \\ &= \alpha_0 \cdot \phi_{RE}^d \cdot \phi_S^d, K_{RE}^e = [\%RE]^0 [\%S]^0\end{aligned}$$

となる臨界値 K_{RE}^d になると RES が析出すると考える。ここで α_0 は初期母相過飽和度であり, $[\%RE]^0 [\%S]^0$ は初期母相濃度である。

このように析出した RES は, Fig. 12 に示すように, 一部は成長して来る 1 次枝 (図中の三角形) に捕捉され, その内部あるいは周縁に留まり, 一部は 1 次枝前面を下方にゆるやかに流れている溶鋼熱対流 (図中の白矢印) により, 鋼塊底部に運ばれる。

この流れが粘稠層上縁に当り水平方向に転じるとともに RES は上縁上に拡がり, 湯面近傍と側壁から降り積る粒状晶により粘稠層内に閉込められる, というモデルである。

凝固の進行に伴う 1 次枝前縁の RE と S の濃度 $\{[\%RE]^d$ と $[\%S]^d\}$ と初期母相の RE と S の濃度 $\{[\%RE]^0$ と $[\%S]^0\}$ の比 $\{\phi_{RE}^d = [\%RE]^d / [\%RE]^0$, $\phi_S^d = [\%S]^d / [\%S]^0\}$ の変化を initial transient 法で扱い, 凝固速度と距離の関数として計算し, 一方, 濃化により析出した RES の下方への運搬堆積を, 溶鋼流速, 析出周期, 凝固速度の時間変化を考慮して逐次計算する方式を考案した。こうしてモデルの定量的な理論化を行ない, 理論と実験を比較した。

一例として, $K_{RE}^d / K_{RE}^e > \alpha_c$ なる鋼塊の底部 RES 集積の鋼塊軸心相当部の分析値と理論計算値を比較して Fig. 13 に示す。

また, 層状集積の n 番目の層と, それが形成された時期の関係の実測値と理論計算値の比較を Fig. 14 に示す。いずれもよく一致している。

さらに, 臨界過飽和度 α_c と, α_c に到達するために必要とされる初期母相過飽和度 α_0 の臨界値 α_{0c} を, 実測データを用いた理論から計算して Table 5 に示す。鋼塊 A, B についての結果はよく一致し, RES 析出と底部集積が凝固中に起るためには, α_c は約 1000 (酸化物の還元消費されたを差引いて補正すると約 770) を必要とし, これが達成されるための α_{0c} は 2 以上なければならないことがわかる。

従来報告されている他の研究者たちの結果^{35)~39)} も, この基準により統一的に解釈できる。すなわち, Table 4 下段に示したように, 底部 RES 集積を生じた鋼塊の初期母相過飽和度 α_0 は必ず $\alpha_{0c}=2$ より大きいが, 生じなかつた C, D 鋼塊の α_0 は 0.5~1.3 と α_{0c} より小さい。

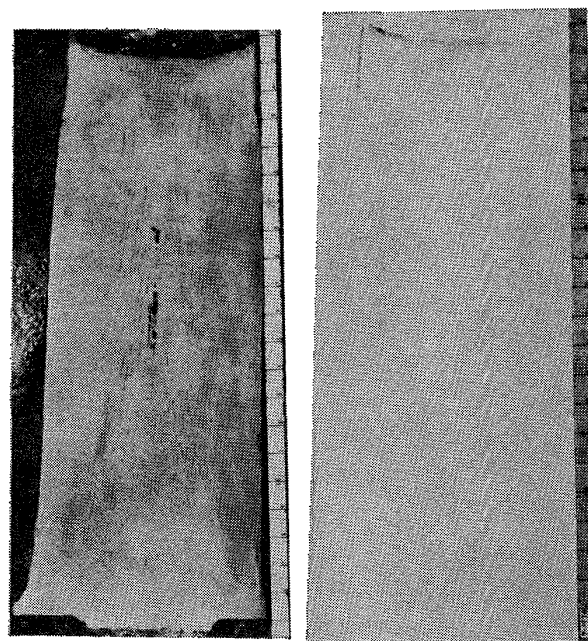
樹枝状晶 1 次枝の RE と S の濃化周期は実測では 2~4 mm であつたが, 理論からは 3.7 mm と計算されだいたい一致した。

このモデルで, 前出の “Rare Earth Zone” の K_{RE} 上限値を見ると, 上限値は $\alpha_0=1.5$ に相当し, $\alpha_{0c}=2.0$ より低い。これが Rare Earth Zone 内では底部集積が起り得ない理論的根拠である。

4. Ca 添加大型鋼塊における適切な硫化物形態制御条件^{40) 43)~45)}

2 節で述べたように, Ca は RE より S との親和力が大きく, かつ CaS の融点が高く熱間変形能も小さい

Narrow face section



Macro-structure
 $K_{Ca} = [\%Ca] \cdot [\%S] = 36 \times 10^{-6}$

Photo. 3. Macro-structure and S-print of ingot treated with Ca.

ため、硫化物の形態制御に利用できる。RE と比較すると Ca の原子量は約 3.5 分の 1 であるが、生成する CaS の比重は RES のその約 1.5 分の 1 なので、Ca は RE より低濃度でも有効で、かつ CaS は RES より浮上分離性がよいと考えられる。一方、Ca の蒸気圧は 1600°C で約 1.8 atm あり、溶鋼中の溶解度も多くても 0.03 %程度³⁰⁾なので、大型鋼塊中に Ca を歩留りよく高濃度に添加するのは難しい。しかし、高濃度でできれば、3 節で述べた RE 処理鋼塊中の硫化物分布と偏析の特徴、および硫化物析出・集積モデルが Ca 処理鋼塊にも同様に現れ、適用できると推定される。

そこで、Ca の効率のよい添加法を開発⁴¹⁾⁴²⁾し、Ca 処理鋼塊における“S-Reversal”を見出し、“Rare Earth Zone”に相当する“Calcium Zone”を決定して、CaS の底部集積を防ぎ、かつ逆 V、V 偏析線内も完全に硫化物形態制御する方法を検討中である。詳細は別途報告⁴⁰⁾する予定だが、中間結果を要約すれば次の通りである。

4.1 実験結果

4.1.1 溶鋼への Ca 添加法

取鍋においては Ca 合金粉末のランスによる吹込法⁴¹⁾、鑄込時には Fe-Ca または Fe-Ca-Al 合金の鉄被覆線の下注ぎ注入管への非酸化雰囲気での供給法⁴²⁾を開発した。これにより、Ca を高濃度まで ($\cong 0.010\%$) 歩留りよく ($\cong 15\%$) 添加できるようになった。

4.1.2 S-Reversal について

Ca 処理鋼塊の S の偏析像は、RE 処理鋼塊のそれとほぼ同様で、 $K_{CaS} = [\%Ca] / [\%S]$ が大きいと Table 3 左欄のような特有の現象を示し、 K_{CaS} が小さくなると右欄のように偏析像が逆転する S-Reversal が起こる⁴³⁾。ただし、CaS の底部集積は Photo. 3 に示すように層状

にはならない。これは CaS の比重が小さく浮上効果が影響するためか、または析出の過飽和度が小さいため周期的ではなく連続的な析出が起るためと推定されるが、詳しくは検討中である。

Ca 処理鋼塊の S-Reversal は、 $K_{CaS} \cong 1 \times 10^{-5}$ 以下で起こる⁴³⁾。

これは RE 処理鋼塊の臨界値 $K_{RES} \cong 10 \sim 15 \times 10^{-5}$ より約 1 桁小さい。S-Reversal から推定した CaS の溶解度積は約 4×10^{-6} で、この値は (7) 式からの計算値、約 5×10^{-7} より大きいが、RES の溶解度積 10×10^{-5} より約 1 桁小さい。これが Ca 処理鋼塊の S-Reversal が低濃度積で起こる理由であろう。

鋼塊底部の CaS 集積位置近傍の Ca、S、O、逆 V、V 偏析線とその近傍の Ca、S の濃度分布は、RE 処理鋼塊のそれと非常によく似ている。すなわち、底部集積位置には、図 10 と同様 CaS の他に CaO が存在し⁴³⁾、逆 V、V 偏析線内の Ca、S はその周辺に比べ負偏析を示し、母溶鋼よりはさらに低い。しかし、C、Mn、P は正偏析する⁴³⁾。

4.1.3 Calcium Zone について

析出物の形態、組成、鋼塊を圧延した板の靱性、水素誘起割れを調査し、硫化物形態制御度と $[\%Ca]/[\%S]$ の関係を求め Fig. 15 に示す。靱性は 0.65 で改善され、1.3 になると異方性が全くない最大値を示す。より完全に形態制御する必要がある耐水素誘起割れ性は、 $[\%Ca]/[\%S] = 2.5$ でほぼ達成され、 ≥ 3.1 で完全に満足される⁴⁰⁾⁴⁴⁾。CaS の底部集積を防ぎ、同時に硫化物形態制御を完全に行うに必要な鑄型内溶鋼中の Ca と S の濃度は、Fig. 15 の領域 DEC で与えられる。実用上若干の底部集積は許容でき、 $K_{CaS} \leq 3 \times 10^{-5}$ なら問題は少ない場合があり、この領域は ABC で示される。この両者を包括する Fig. 15 の斜線域 ABC を、“Rare Earth Zone”⁴⁾ と対比して“Calcium Zone”と名付けた⁴⁴⁾⁴⁵⁾。Calcium Zone は Rare Earth Zone より低硫側に寄っているため、溶鋼 S 濃度を下げる必要がある。

以上のように Ca 処理鋼塊の偏析像は、RE 処理鋼塊のそれと非常に似た特徴を有し、CaS の析出集積機構も RES のそれに対して提出したものが大体適用できそうである。現在詳細に検討中で、別途報告する予定⁴⁰⁾⁴⁵⁾である。

5. 結 言

鋼中硫化物の形態制御に関する最近の研究成果の概要を述べた。これらの成果に基づいて硫化物形態制御を施した鋼を工程生産する体制が備えられている。工業規模での生産においては、形態制御元素が極めて活性であり、かつ添加量が少ないので、適切な濃度範囲に安定して的中させたり、鋼塊あるいは鑄片の表面性状の劣化を防ぐ必要があつた。このような観点から、形態制御元素

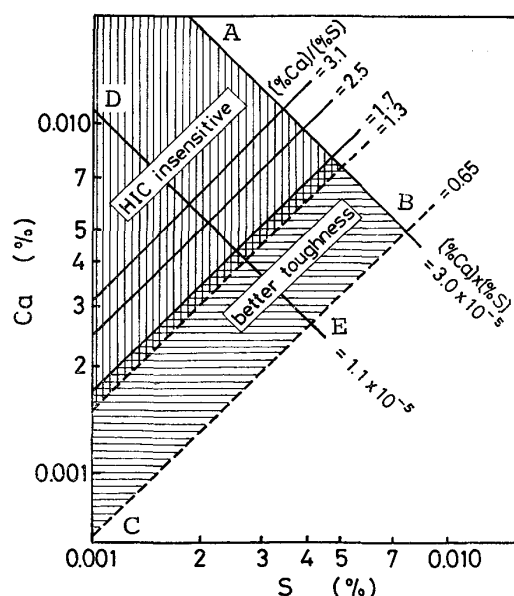


Fig. 15. The calcium zone (shaded area) suitable for homogeneous sulfide shape control⁴⁴⁾.

の添加方法など, より現実的な研究と同時に, 形態制御元素の特徴を十分に考え合わせた複合添加法あるいは複合金の研究も重要であつた。

文 献

- 1) 江島彬夫: 第 24 回西山記念講座, p. 99, (1974), 日本鉄鋼協会
- 2) L. LUYCKX., J. R. BELL, A. MCLEAN, and M. KORCHYNSKY: Met. Trans., 1 (1970), p. 3341
- 3) A. Ejima, T. Emi, K. Suzuki, Y. HABU, & K. SANBONGI. 5th Japan, USSR Joint Symp. on Phys. Chem. Metallur. Processes, p. 148, 1975, The Iron and Steel Inst. of Japan.
- 4) 桜谷敏和, 江見俊彦, 垣生泰弘, 江島彬夫, 三本木貢治: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1653
- 5) D. C. HILTY and V. T. POPP: Electric Furnace Proceedings, (1969), p. 53
- 6) D. C. HILTY and J. W. FARREL: I & SM, 52 (1975), May, p. 17, 52 (1975) June, p. 20, 53 (1976) Aug., p. 17
- 7) E. FÖRSTER, W. KAPDAR, and H. RICHTER: Stahl u. Eisen, 94 (1974) 11, p. 3
- 8) 宮上芳雄, 西川勝彦: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1456
- 9) 田川寿俊, 田中淳一, 小指軍夫, 天明玄之輔: 鉄と鋼, 62 (1976), S. 350
- 10) 住友金属工業: 製鋼部会資料, 鋼 61-4 (1977)
- 11) 川崎製鉄: 製鋼部会資料, 鋼 66-10 (1977)
- 12) 権田 尚: 日本鋼管技報, 56 (1972), p. 73
- 13) 鈴木健一郎, 原田信男, 江島彬夫, 三本木貢治: 学振 19 委—9584
- 14) E. J. LICHY, G. C. DUDERSTADT, and N. L. SAMWAYS: J. Metals, 17 (1965), p. 769
- 15) J. H. LITTLE and W. J. HENDERSON: Proc. Effect of 2nd Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel, (1971), p. 182
- 16) 江島彬夫, 鈴木健一郎, 原田信男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2784, 63 (1977), p. 943
- 17) Z. BUZEK and V. SCHINDEROVA: Sbornik V. S. B. Ostrava, 11 (1965), p. 409, Hutn. Listy, 21 (1966), p. 169
- 18) Z. BUZEK: Proc. Intern. Symp. on Metall. Chem., Application in Ferrous Metall, p. 173, (1971), ISI, London
- 19) 小沢三千晴, 盛 利貞: 学振 19 委 983, 1975, 6
- 20) 鈴木健一郎, 江島彬夫, 仲村秀夫, 三本木貢治: 鉄と鋼, 63 (1977), S. 585
- 21) F. C. LANGENBERG and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 290
- 22) R. H. SINGLETON: ibid, 215 (1965), p. 1987
- 23) 草川隆次, 大谷利勝: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 675
- 24) W. A. FISCHER and H. BERTRAM: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 87
- 25) 成田貴一, 宮本 醇, 高橋栄治: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2011
- 26) W. G. WILLSON, D. A. R. KAY, and A. VAHED: J. Metals, 26 (1974) 5, p. 14
- 27) A. VAHED and D. A. R. KAY: Met. Trans., 7B (1976), p. 375
- 28) 学振製鋼 19 委: 製鋼反応の推奨平衡値, 日刊工業新聞社, 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1535
- 29) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, vol I, II, (1960), Addison Wesley Pub., Mass.
- 30) D. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans. AIME, 230 (1964), p. 876
- 31) 小林三郎, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 998
- 32) H. SCHENK and M. STEINNETZ: Wirkungspammer von Begleitelementen flüssiger Eisenlösung and ihre gegenseitigen Beziehungen, Stahleisen-Sonderberichte, Heft, 7 (1968)
- 33) 坂尾 弘, 伊藤公允, 鰐部吉基: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1863
- 34) 垣生泰弘, 江見俊彦, 北岡英就: ibid, 62 (1971), p. 971
- 35) B. M. TAGGEER and Yu. D. SMIROT: Stah', 17 (1957), p. 823
- 36) 小沢三千晴, 小口征男, 大井 浩, 中井 浩: 鉄と鋼, 59 (1973), S. 59
- 37) 川上公成, 石黒守幸, 伊藤雅治: ibid, 59 (1973), S. 448
- 38) 日鋼室蘭: 製鋼部会資料, 鋼 52-18 (1972)
- 39) I. G. DAVIES, M. RANDLE, and R. WIDDOWSON: Met. Tech., 1 (1974), p. 241
- 40) 拝田 治, 江見俊彦, 三本木貢治: 鉄と鋼, 投稿中.
- 41) 伊丹俊夫, 松野淳一: 鉄と鋼, 63 (1977), S. 586
- 42) 白石利明, 久我正昭, 香月淳一, 藤原昭敏, 拝田治: ibid, 63 (1977) 11
- 43) 拝田 治, 江見俊彦, 白石利明: ibid, 63 (1977), S. 588
- 44) 拝田 治, 江見俊彦, 白石利明: ibid, 63 (1977), S. 589
- 45) T. EMI, O. HAIDA, T. SAKURAYA, & K. SANBONGI: to be published in Proc. Internat. Iron and Steel Congress, 1978 (AIME).