

論 文

UDC 620.192.45 : 669.891 : 669.85/.86 : 621.746.554 :
669.14-412 : 539.56 : 669.788溶鋼の Ca, RE 処理による大型鋼塊内の硫化物形態
制御の最適化*

拜田 治**・江見 俊彦**・三本木貢治***

白石利明****・藤原 昭敏****

Optimizing Sulfide Shape Control in Large HSLA Steel Ingots
by Treating the Melt with Calcium or Rare EarthsOsamu HAIDA, Toshihiko EMI, Koji SANBONGI,
Toshiaki SHIRAISHI, and Akitoshi FUJIWARA

Synopsis:

Solute segregation, constitution and distribution of sulfides in Ca-treated compared with RE-treated HSLA steel ingots have been investigated as a function of the concentration of Ca, RE, S and O. Characteristic S-segregation pattern including bottom cone sedimentation of sulfides is found to disappear at $[\%Ca] \cdot [\%S]^{0.28} \leq 1 \times 10^{-3}$ in Ca-treated ingots and at $[\%RE] \cdot [\%S] \leq 1 \times 10^{-4}$ in RE-treated ingots. The disappearance is named "S-reversal". These features are reasonably interpreted on the basis of the model proposed earlier to account for the "S-reversal" in RE-treated ingots.

The degree of sulfide shape controlling with Ca or RE can favourably be evaluated in terms of atomic concentration ratio, ACR, of effective Ca or RE to S in the melt in mold. Sulfide shape control is incomplete throughout the ingots at ACR of 0.2, satisfactory at 0.4 except for A- and V-segregates, then becomes complete even in the segregates at 1.8. By controlling the concentration of Ca or RE and S to fall within the area bound by $ACR \geq 1.8$ and $[\%Ca] \cdot [\%S]^{0.28} \leq 1 \times 10^{-3}$ or $[\%RE] \cdot [\%S] \leq 1 \times 10^{-4}$ on Ca or RE vs S coordinates, HSLA steels that are totally free from hydrogen induced cracks have been produced for sour gas service.

1. 緒 言

希土類元素 (RE と略称) による鋼中硫化物の形態制御技術は, 1970 年の LUYCKX らの研究¹⁾を契機に進展し, $[\%RE]/[\%S]$ を 3~4 とすれば鋼材の異方性が減じ機械的性質も向上することが知られている^{1)~3)}. しかし, RE を多量に添加した大型鋼塊には, 沈殿晶帯に RE 硫化物が著しく集積する欠点があり, これが実用化を阻んでいた^{4)~6)}. 著者らの一部は前報⁷⁾において, RE 添加鋼塊に特有な, 逆 V, V 偏析線内の $[RE]$ と $[S]$ の負偏析, 樹枝状晶一次枝に沿った S-スポットの連なり, および上記底部集積などの偏析像と, RE, S 濃度の低下に伴う偏析像の反転現象 (S-Reversal) の生成機構を定量的に解明し, 集積の防止技術を確立した.

アルカリ土類元素, 特に Ca も RE と同様高融点で

MnS より安定な硫化物を作るため硫化物形態制御に使用, Ca 処理鋼材では異方性が少く機械的性質も改善されていることも以前から認められていた⁸⁾. Ca は, 溶鋼温度で蒸気圧が高く (1.84 atm, 1600°C)⁹⁾ 溶解度も低い (純鉄中 1600°C, 0.032¹⁰⁾, 0.018%¹¹⁾) ため, 添加歩留りが悪く実用にならなかったが, 最近効率の良い Ca 添加方法が相次いで開発され¹²⁾¹³⁾, Ca 処理による脱酸, 脱硫¹²⁾¹⁴⁾, 異方性や靱性の改善^{12)14)~16)} などの効果が報告されている. ところが, Ca 添加鋼塊中の凝固過程における CaS の析出, 分布を定量的に調べた研究は皆無である. わずかに平原ら¹⁷⁾が, Ca 添加によつては鋼塊内部の逆 V 偏析は消失しないと述べているにすぎない.

Ca 添加鋼塊は, RE 添加と同様凝固前面で溶質濃化に伴う硫化物析出を起こすので RE 添加鋼塊と類似した偏析像と, "S-Reversal" を示すはずである. 本報の目的の

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 11 月 4 日受付 (Received Nov. 4, 1977)

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

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

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

一つは、Ca 添加鋼塊の偏析像の特徴を明らかにし、“S-Reversal”の有無を検証し、その生成機構と制御法を RE 添加鋼塊と対比して統一的に説明する点にある。これは、 $[Ca]/[S]$ を大きくした大型鋼塊を調べてはじめて明らかにできることなので、 $[S]=0.002\sim0.005\%$ の低硫溶鋼に $0.007\sim0.009\%$ の高濃度の $[Ca]$ を含有させた 23t 鋼塊を詳細に調査した点が本研究の特徴である。

一方、硫化物形態制御所要度は、鋼材の用途によつて異なる。たとえば、靱性や減面率を向上させるには $[Ca]/[S]$ が $0.3\sim0.5$ でも十分だが¹⁸⁾、これでは逆 V、V 偏析線内の制御は不十分で、MnS の析出を避けられない¹⁸⁾¹⁹⁾。逆 V、V 偏析線対応部に MnS が析出している鋼材は、 H_2S を含むガスやオイルと接触すると、発生水素による水素誘起割れを生じることが多い²⁰⁾。にもかかわらず、偏析線内部まで完全に硫化物形態を制御した鋼材はいまだ発表されていない。そこで、本報では逆 V、V 偏析内でも MnS の析出が起こらない、Ca あるいは RE による硫化物形態制御法を見出し、耐水素誘起割れ鋼を製造することをもう一つの目的とした。

2. 実験方法

2.1 精錬・造塊条件

脱硫溶銑を 200 t LD 転炉で吹錬して得た低硫高張力低合金鋼用溶湯 ($[S]=0.002\sim0.005\%$ 、構造用 SM50、パイプ用 API5LX-X52~X70) を、Al フルキルド状態で 25 min 間、還流速度約 50t/min で攪拌処理し、酸素濃度を十分下げた ($[O_{total}]\leq 0.0030\%$)。RE は、ミッシュメタルとして取鍋に加えた。Ca はこの溶鋼を 23 t 下底鑄型に下注する時、Ar シールした注入管から鉄被覆した Ca または Ca-Al 線で加えた²¹⁾²²⁾。添加量を調節して鑄型内溶鋼中の濃度を $[Ca]=0.0024\sim0.0092\%$ 、 $[RE]=0.010\sim0.036\%$ の範囲で変えた。注入直後の鑄型内湯面に早期発熱高発熱型押湯剤²³⁾を 70 kg/鑄型添加し、沈殿品帯への酸化物集積の軽減を計った。供試鋼塊の鑄型内溶鋼分析値を Table 1 に示す。No. 1 は鋼塊を切断調査し、No. 2~17 は鋼塊を圧延スラブと鋼板を調査した。

2.2 調査方法

鋼塊は、軸芯を含み長辺および短辺に平行な平面を切断、切削、研磨し、サルファープリントと温塩酸腐食を行なった。また、短辺平行断面の高さ方向に 5~10%、厚さ方向に 12.5~25% 間隔に区切った交点で、成分偏析、および光顕観察と EPMA スポット分析による介在物の形態、組成、分布を調査した。さらに、鋼塊 65% 高さ位置で鋼塊底面に平行な面をコーリング氏液で腐食し

Table 1. Analysis of the melts in mold for the ingots investigated.

Ingot No.	Analysis (%)			
	S	O	Ca	RE
1	0.005	0.0017	0.0072	—
2	0.005	0.0027	0.0042	—
3	0.005	0.0022	0.0062	—
4	0.004	0.0030	0.0073	—
5	0.004	0.0011	0.0061	—
6	0.004	0.0019	0.0055	—
7	0.003	0.0021	0.0083	—
8	0.002	0.0022	0.0024	—
9	0.002	0.0028	0.0060	—
10	0.002	0.0028	0.0069	—
11	0.002	0.0026	0.0092	—
12	0.004	0.0030	—	0.019
13	0.004	0.0022	—	0.015
14	0.003	0.0029	—	0.036
15	0.003	0.0027	—	0.018
16	0.003	0.0026	—	0.011
17	0.002	0.0022	—	0.010

て逆 V 偏析線を顕出し、光顕観察によつて逆 V 偏析線の内部と周囲の介在物の大きさを比較し、さらに、3 mmφ のドリルで偏析線内部の分析試料を採取して成分偏析を調べた。以上の調査の結果を考察するさい、RE 添加鋼塊調査⁷⁾の一部未発表データも参照した。

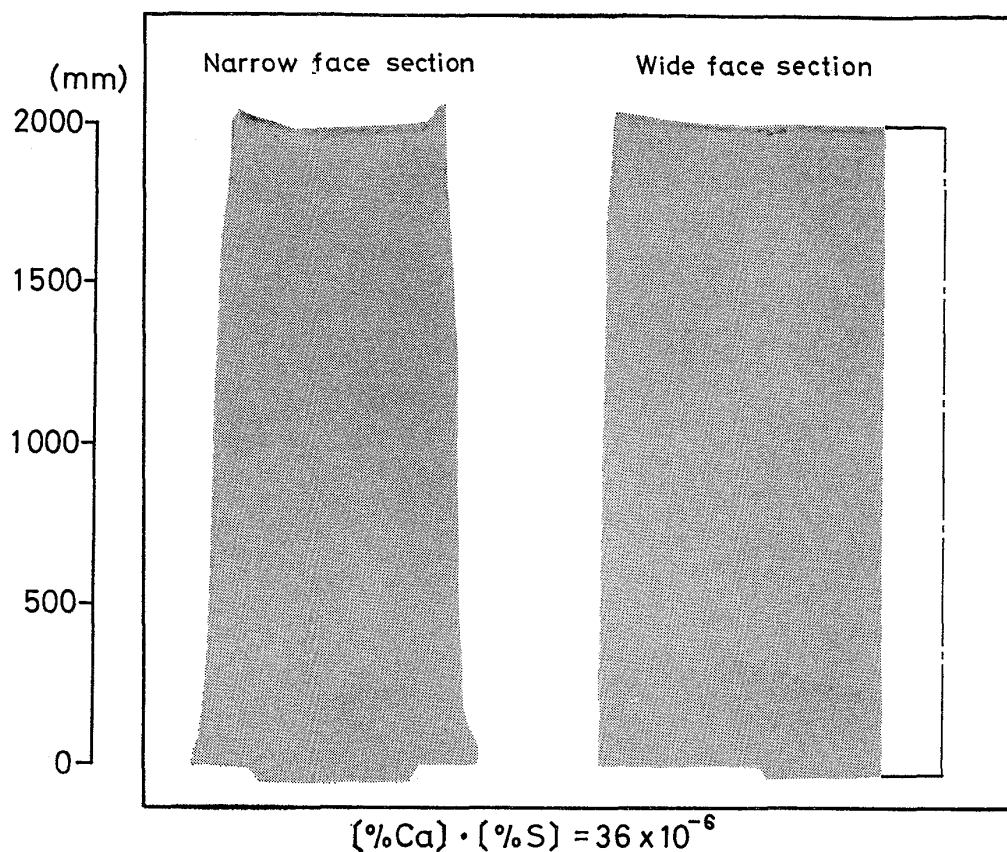
スラブは、鋼塊対応幅中央の高さ方向 25% 間隔、厚み方向 1/6 間隔の位置で $[Ca]$ 、 $[RE]$ 、 $[S]$ 、 $[O]$ の偏析と学振法 (400 倍、60 視野) による A 系介在物面積率を測定した。また、V 偏析を含む 1/2 厚位置と逆 V 厚偏析線位置のスラブ鋼塊短辺平行断面の光顕試料 (13×13 mm²) につき、被検面内の全 A 系介在物の圧延方向の長さを測定し、A 系介在物長さ率 l_A を

$$l_A = \frac{\sum 100(\text{圧延方向 A 系介在物長さ})}{(\text{圧延方向試料長さ})} \dots\dots\dots (1)$$

により計算した、逆 V 偏析線位置の試料は、温塩酸腐食により偏析線が顕著に現れた位置から採取した。

また、溶鋼中の溶解酸素、酸化物の還元消費され、硫化物形態制御に無効な RE 濃度を求めるため、Table 1 の試料を含め広範囲に RE、S、O 濃度を変えた試料 ($[RE]=0.006\sim0.058\%$ 、 $[S]=0.002\sim0.007\%$ 、 $[O]=0.0009\sim0.0068\%$ 、総数 35) につき $[RE]$ の形態分析を行なった。4% サリチル酸 2% 塩化リチウム・メタノール溶液による電解残査中の RE 濃度 (I) と 10% ヨーソメタノール溶液による溶解残査中の RE 濃度 (II) を吸光度法で測定し、(I)-(II) を $RE_{as\ sulfide}$ 濃度とした。

鋼板中の展延した MnS の量は、100×100 mm²×全厚の試片を 25±3°C、pH 5.1~5.4 の H₂S 飽和人工海水中に 96 h 浸漬し、発生したすべての水素誘起割れ



$S=0.005\% \quad Ca=0.0072\%$

Photo. 1. S-prints of wide and narrow face sections of Ca-treated ingot.

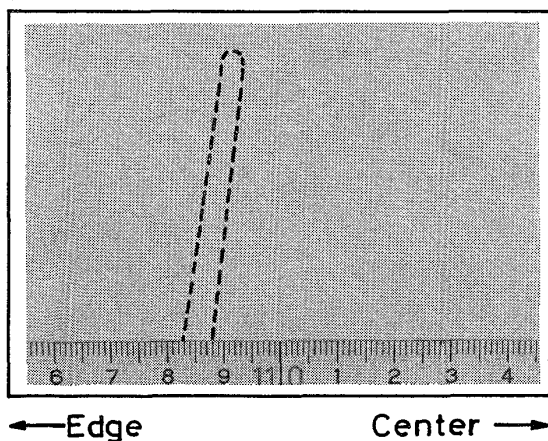


Photo. 2. Negative segregation of S in A-segregate (marked area) at 75% height and near vertical central axis of the Ca-treated ingot.

の板面への投影面積率として走査型超音波探傷機により測定した (C スキャン). この測定法は, 試験片内の割れをすべて検出するので熱間圧延により展延した MnS の量を最も感度よく検出できる.

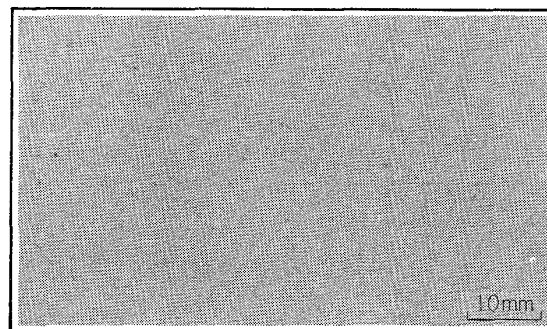


Photo. 3. Striation of CaS along primary dendrite arms at 75% height and near edge of the Ca-treated ingot.

3. 実験結果

3.1 Ca 添加鋼塊の成分偏析の特徴

鋼塊全体のサルファープリントを Photo. 1 に, 75% 高さ軸芯および側壁付近のサルファープリントを Photo. 2, 3 に示す. また, 軸芯沿いの $[Ca]$, $[S]$, $[O]$ の分布を RE 添加鋼塊の $[RE]$, $[S]$, $[O]$ の分布とともに Fig. 1 に示す. Photo. 1~3 と Fig. 1 より, Ca 添加鋼塊の $[S]$ と $[O]$ の偏析には以下の特徴がある. ①鋼塊最頂部に $[S]$ が濃厚偏析している (Photo.

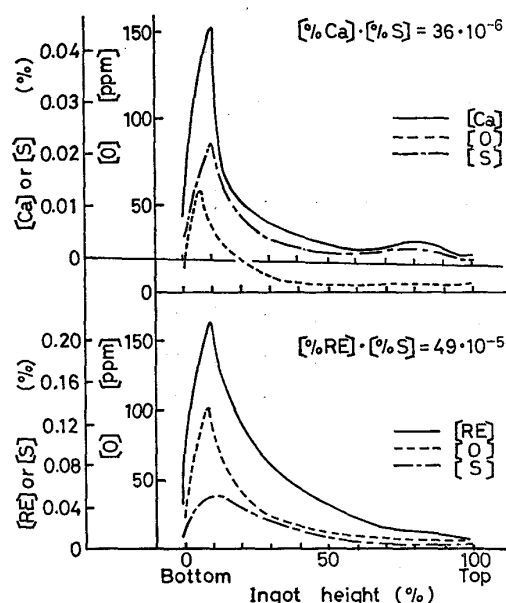


Fig. 1. Distribution along the vertical central axis of ingot of [Ca], [O], and [S] for Ca-treatment compared with that of [RE], [O], and [S] for RE-treatment.

1). ②逆V偏析内は、周囲に比べて[S]が負偏析している(Photo. 2). ③樹枝状晶1次枝に沿って大きなS-スポットの連なりがある(Photo. 3). ④鋼塊頭部軸芯近傍とV偏析部もSが負偏析している(Photo. 1 および後出 Table 2). ⑤底部沈殿晶帯にSの濃厚偏析がある(Photo. 1, Fig. 1). ⑥沈殿晶帯内の最大集積位置は、[S]は底面から10%高さ、[O]はこれよりやや低い8%高さにある。これら①～⑥の偏析像の特徴は、 $K_{RE} \equiv [\%RE] \cdot [\%S]$ が“S-Reversal”の臨界濃度積($K_{RE} = 1 \times 10^{-4}$)より大きいRE添加鋼塊⁷⁾と同じである。しかし、Ca添加鋼塊は、RE添加鋼塊に比べて⑥の底部集積の上限位置が低い。すなわち、[S]偏析度 $\equiv$ 鋼塊 $[\%S]$ /溶鋼 $[\%S]$ がRE添加鋼塊は軸芯40%高さでも1.4と高いのに対してCa添加鋼塊は軸芯30%高さですでに0.8と低い(Fig. 1)。さらにPhoto. 1の黒化度をマイクロフォトメータで測定することにより、底部集積がRE添加鋼塊は多層状があるが、Ca添加鋼塊は2層状であることがわかった。

3.2 Ca添加鋼塊の逆V, V偏析

逆V偏析線内部とその周囲、V偏析部(軸芯60%高さ)とその上部(軸芯75%高さ)の分析値を溶鋼と比較してTable 2に示す。逆V偏析線内部とV偏析部はその周囲に比べて[C]と[P]は通常の鋼塊と同様正偏析しているが、[S]と[Ca]は負偏析している。また、Photo. 4に示すごとく逆V偏析線内部の介在物は微細で10 μ m以上のものは少ないが、その周囲には10 μ m以

Table 2. Impurity distribution in A- and V-Segregates in the Ca-treated ingot.

Specimen	C (%)	P (%)	Ca (%)	S (%)
Melt	0.15	0.014	0.0072	0.005
A-Segregates	0.17	0.023	0.0022	0.002
Surroundings of A-Segregates	0.14	0.014	0.0038	0.003
Center axis (75% height)	0.16	0.014	0.0028	0.002
Center axis (60% height)	0.22	0.019	0.0008	0.001

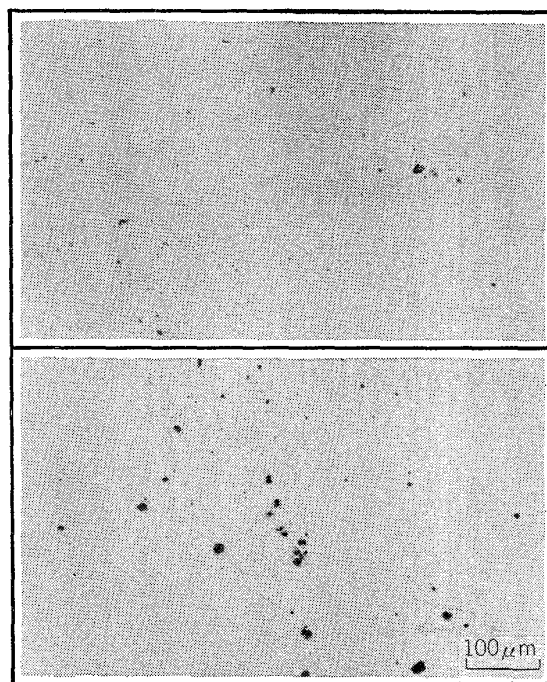


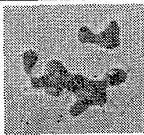
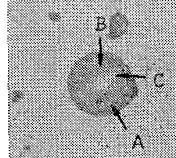
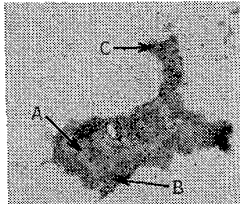
Photo. 4. Difference in inclusion sizes between inside (upper) and surrounding (lower) of the A-segregate in the Ca-treated ingot.

上の介在物が多数存在する。このように、[S]が負偏析し、かつ視認できるS-スポットを生じる程大きな介在物が存在しないので逆V偏析線のサルファープリントは周囲に比べて白く現われる(Photo. 2)。

3.3 Ca添加鋼塊中の介在物の組成と分布

供試鋼塊中の代表的介在物約30個の組成をEPMA分析によつて調べTable 3のI～IIIに分類した。Iは、ほぼCaSのみからなるクラスター状介在物、IIは周囲または内部にしばしばCaS濃化部を含む球状のCa-Al複合酸化物である。IIIは、酸化物、硫化物、酸硫化物を含む不定形で比較的大きな介在物である。Iが最も多く、II、IIIの順に減少する。鋼塊最頂部の発熱保温材近くに多数存在するMnSは、内質に関係しないのでTable 3からは除外した。

Table 3. Typical inclusions observed in the Ca-treated ingot.

TYPE OF INCLUSION		MICROPROBE ANALYSIS(%)							
		S	O	Ca	Al	Mg	Mn	Fe	Si
I		42	-	53	-	-	-	3	-
II		A	1	35	36	24	1	-	2
		B	25	15	39	14	1	-	5
		C	1	37	8	2	49	-	2
III		A	42	-	54	0	-	2	-
		B	20	23	43	0	-	12	-
		C	0	31	1	17	0	36	10

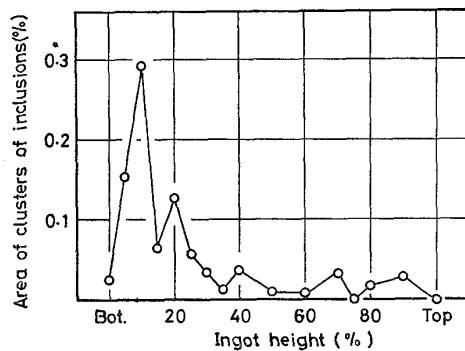


Fig. 2. Distribution of the clusters of inclusions along the vertical central axis of the Ca-treated ingot.

鋼塊軸芯に沿ったクラスター状介在物面積率の分布 (Fig. 2) は, $[S]$ の分布 (Fig. 1) と良く対応しており, $[S]$ の底部濃厚偏析は, CaS を主体としたクラスター状介在物の集積によるものである。

3.4 “S-Reversal” の臨界濃度

Ca 添加鋼塊は, Ca 濃度が高いと 3.1 節で説明した偏析像を示す。平原ら¹⁷⁾が調査した鋼塊は, Ca 濃度が 0.0036% と低かったためにこれらの特徴が見出されなかったと思われる。Ca 濃度による偏析像の変化は, $[S]$ の底部集積の有無によつて判別するのが便利である⁷⁾。そこで, Table 1 の No. 1~11 鋼塊について求めた底部集積強度 $R' \equiv$ 鋼塊底部相当スラブ 1/2 幅 1/2 厚位置 $[S]$ / 溶鋼 $[S]$ の溶鋼 Ca, S 濃度依存性を Fig. 3 に示す。同図で, Ca 濃度の減少に伴う底部集積の消失 ($R'=1$), すなわち “S-Reversal” 現象がみられる。しかし, $1 < R' < 1.5$ の 2 点および $R'=1$ と $R' \geq 1.5$ の

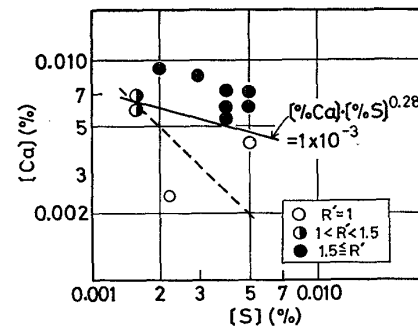


Fig. 3. Change of S-segregation pattern in Ca-treated ingots with the concentrations of S and Ca.

境界を通る直線 (図中実線) として求めた “S-Reversal” の臨界濃度は $[Ca] \cdot [S]^{0.28} = 1 \times 10^{-3}$ で表わされ, RE 添加のように $K_{Ca} \equiv [Ca] \cdot [S]$ 一定 (図中破線) とはならない。この理由は後に考察する。

3.5 有効 Ca 濃度, 有効 RE 濃度

Ca 添加スラブで 10~25 μm 程度の介在物 18 個につき酸化物相中の Ca 濃度 ($\%Ca$) を EPMA で測定した結果, FARRELL ら²⁴⁾, NASHIWA ら¹⁸⁾ と同様に鋼中 Ca 濃度が増すにつれて ($\%Ca$) が増加する関係が認められた。この関係は, $[Ca] = 0.002 \sim 0.008\%$ の測定範囲内では次式で表わされた。

$$(\%Ca) = 4.1 \times 10^2 [Ca] \pm 10\% \dots\dots\dots (2)$$

Ca-Al 複合酸化物中の ($\%Ca$) / ($\%O$) を, 化学量論的に計算すると ($\%Ca$) / ($\%O$) = ($\%Ca$) / [47 - 0.26($\%Ca$)] となり ($\%Ca$) にほぼ比例する。実用上重要な $[Ca] = 0.005\%$ ((2) 式より ($\%Ca$) = 21 に相当) でこの比例定数を求めて (2) 式を変形すると,

$$(\%Ca)/(\%O) \approx 0.024(\%Ca) = 98[\%Ca] \pm 0.24 \quad (3)$$

$(\%Ca)/(\%O)$ は、酸化物となつている鋼中 Ca 濃度 $[\%Ca_{as\ oxide}]$ と鋼中酸素濃度 $[\%O]$ の比と等しいから、酸化物系在物の平均組成が (3) 式の中央値で表わされると仮定すると、

$$[\%Ca_{as\ oxide}] = 98[\%Ca] \cdot [\%O] \quad (4)$$

したがつて、硫化物形態制御に有効に作用する Ca 濃度 $[\%Ca_{eff.}]$ は、

$$[\%Ca_{eff.}] = [\%Ca] - [\%Ca_{as\ oxide}] \\ = [\%Ca] \{1 - 98[\%O]\} \quad (5)$$

有効 RE 濃度 $[\%RE_{eff.}]$ の推定式は以下の手順で求めた。 $K_{RE} < 1 \times 10^{-4}$ である No. 16 鋼塊のマクロ偏析をスラブで調査した結果、 $[RE]$ と $[O]$ は沈殿晶帯で正偏析、軸芯高さ中央から頭部で負偏析しており同一場所における $[\%RE]$ と $[\%O]$ の間に次の関係があつた：

$$[\%RE] = 3.6[\%O] + 0.002\% \quad (6)$$

この場合 $[S]$ のマクロ偏析は全くなかつたので、 $[RE]$ と $[O]$ のマクロ偏析は、平均組成が $(\%RE)/(\%O) = 3.6$ である RE 系酸化物が底部集積および頂部浮上して生じたとみなせる。また、(6) 式の切片 0.002% は、 $[O]$ に無関係に存在する $[RE]$ でありこれを $[\%RE_{eff.}]$ と考えた。これを別途確認するために、 $[RE]$ の形態分析の結果からこの鋼塊の $[\%RE_{eff.}]$ を求めた。

$[RE]$ の形態分析によつて求めた $[\%RE_{as\ sulfide}]$ を、RE, S, O 濃度を変数に重相関分析して次式を得た：

$$[\%RE_{as\ sulfide}] = 0.45[\%RE] \\ - 1.2[\%O] + 0.002\% \quad (7)$$

(7) 式に No. 16 鋼塊の鋳型内分析値 $[RE] = 0.011\%$ $[O] = 0.0026\%$ を代入すると $[\%RE_{as\ sulfide}] = 0.004$ となる。すなわち、形態分析によれば $[\%RE_{eff.}]$ は少なくとも 0.004% である。以上 2 法の $[\%RE_{eff.}]$ の推定値がほぼ一致したのでその平均値 0.003% を採るとこの場合 $[\%RE_{eff.}] (= 0.003)$ は、鋳型内 RE 分析値 $(= 0.011\%)$ から次式によつて求められる：

$$[\%RE_{eff.}] = [\%RE] - 0.008\% \quad (8)$$

本報では、(8) 式が $[O] = 0.011 \sim 0.0030\%$ 、 $[RE] = 0.010 \sim 0.036\%$ の実験範囲でそのまま成り立つと仮定した。 $[O]$ が $\pm 0.001\%$ 変動しても、(7) 式によれば $[\%RE_{eff.}]$ の変動は小さいので (8) 式では $[O]$ の影響を無視した。

また、Ca と RE の原子量の違いを消去し、硫化物形態制御に及ぼす Ca, RE と S の化学量論比の関係を明確に示すために次式で定義する原子濃度比 (ACR : Atomic Concentration Ratio) をデータ整理に用いた。

$$ACR \equiv (W_S/W_{Ca\ or\ RE})$$

$$[\%Ca_{eff.}\ or\ \%RE_{eff.}]/[\%S] \quad (9)$$

W は下付元素の原子量、 $(W_S/W_{Ca}) = 1/1.25$ 、 $(W_S/W_{RE}) = 1/4.37$ である。

3.6 Ca, RE 添加材スラブの A 系在物面積率と長さ率

Ca, RE 添加による硫化物形態制御度を、スラブ (Table 1) の A 系在物面積率として調べた結果を Fig. 4, 5 に示す。両図を比較すると Ca 添加材と RE 添加材の A 系在物面積率は、ACR が増すにつれて同じ傾向で減少している。すなわち、A 系在物面積率は、逆 V 偏析線を含まない 1/6 厚位置では $ACR \approx 0.4$ で零になる。しかし、V 偏析を含む 1/2 厚位置の A 系在物面積率を零にするには、 $ACR \approx 0.4$ では不十分であり、より高濃度の Ca, RE を必要とする。

偏析部の硫化物形態制御度をさらに詳しく調べるために、1/2 厚位置と逆 V 偏析線位置で測定した A 系在物長さ率 [(1) 式] を Fig. 6 に示す。図中破線は、測定可能な下限すなわち被検面積中に平均長さ ($24\mu m$) の介在物を 1 個含む場合の測定値を示す。また、下向矢印は、4~6 個の偏析線位置光頭試料で測定しても A 系在物が検出されず従つて測定値は矢印起点以下であることを示す。Fig. 6 右側縦軸は、仮に長さ $24\mu m$ (前出平均値) の A 系在物のみがあると考えて l_A 値から換算して求めた圧延方向単位長さあたりの A 系在物個数である。 $ACR \geq 0.5$ の被検試料中の A 系在物は、偏析線内にのみ検出されたので、1 本の偏析線を含むように試

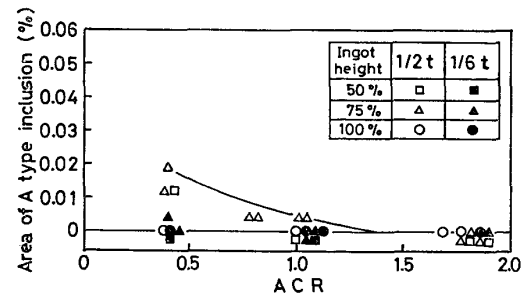


Fig. 4. Change of the area of A type inclusions with ACR in Ca-treated steels.

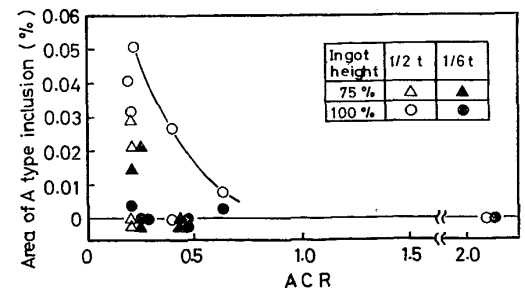


Fig. 5. Change of the area of A type inclusions with ACR in RE-treated steels.

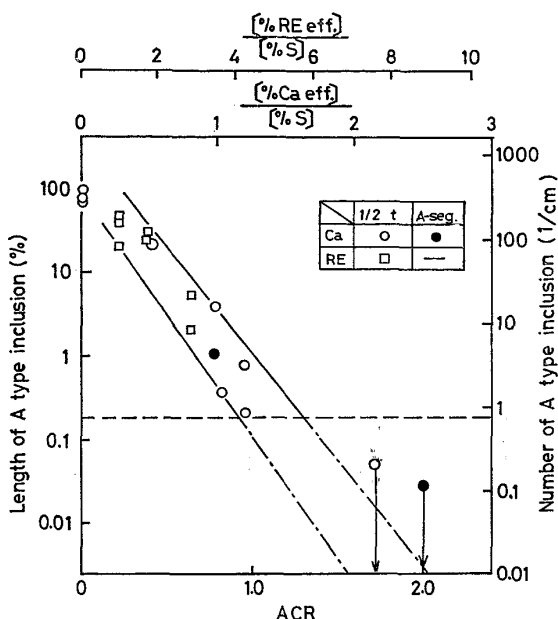


Fig. 6. Change of the length of A type inclusions with ACR.

料を採取すれば、 l_A の測定値は、スラブ厚方向の光顕試験長さに依存せず偏析線あたりの値となる。

Fig. 6 より、偏析部の A 系介在物長さ率は、ACR の増加とともに指数関数的に減少すること、この減少の傾向が Ca 添加と RE 添加で同じであることがわかる。

3.7 鋼板の水素誘起割れ (HIC: Hydrogen Induced Cracks)

硫化物形態制御度を鋼板の水素誘起割れ面積率によって調べた結果を Fig. 7 に示す。同図には、鋼塊高さ、幅方向とも 25% 間隔対応位置で採取した鋼板 ($[Mn] = 1.2 \sim 1.9\%$) 試験片のうち割れ面積率最大位置 (多くの場合 75% 高さ、1/2 幅位置) の結果のみを集めた。

鋼板の水素誘起割れ面積率は ACR の増加とともに減少し、 $ACR \geq 1.8$ で皆無になる。また、この減少の傾向は、Ca 添加鋼塊と RE 添加鋼塊で同一であり、Fig. 4, 5, 6 のスラブでの調査結果と良く対応している。Fig. 7 で HIC が全く発生しない $ACR \approx 1.8$ のときのスラブ断面偏析線 1cm あたりの A 系介在物個数を、Fig. 6 において $ACR \leq 1.0$ の測定値の外挿から求めると約 0.01 個となる。このように、優れた耐水素誘起割れ性を得るには非常に厳しい硫化物形態制御が必要である。

4. 考 察

4.1 CaS の底部集積

高 Ca 濃度鋼塊の偏析像 (3.1 節①～⑥) の成因は、RE 添加鋼塊に提案された機構⁷⁾と対比して次のように

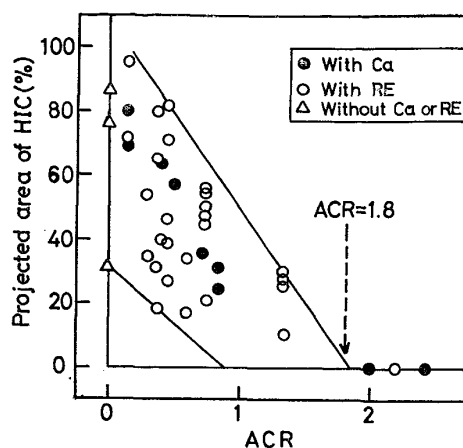


Fig. 7. Relation between the projected area of hydrogen induced cracks (HIC) and ACR.

類推できる。鋳型内溶鋼中の Ca 濃度が臨界値より高いと、注入直後の溶鋼中および凝固前面 2 相共存域の低固相率位置で CaS が析出する。この CaS の 1 部は鋼塊頂部に浮上分離するが 1 部は樹枝状晶 1 次枝に附着し、サルファープリント上で 1 次枝に沿った大きな S-スポットの連なりとして観察される (③)。CaS の残りの部分は、凝固前面を下降する熱対流と鋼塊の側面から沈降する鉄結晶片²³⁾により底部に運ばれ、逐次沈降する鉄結晶片によつて沈殿晶帯中に閉込められて集積となる (⑤)。さらに、1 次枝に附着した CaS や、樹間の凝固濃縮により析出した CaS は、逆 V、V 偏析の原因となる 2 相共存域内の残溶鋼の移動に追従しないため、逆 V、V 偏析部は Ca と S が周囲より負偏析しサルファープリントも白抜けになる (②, ④)。このように、①～⑥の偏析像は、溶鋼中での硫化物の析出に関わっている。従つてこれが反転する“S-Reversal”は、Ca, RE の全濃度でなく硫化物として析出し得る有効 Ca 濃度 $[\%Ca_{eff.}]$ 有効 RE 濃度 $[\%RE_{eff.}]$ と S 濃度の関係で議論すべきである。そこで、Fig. 2 を (5) 式を用いて $[\%S]$, $[\%RE_{eff.}]$ と R' の関係に引直して Fig. 8 に示す。また RE 添加鋼塊 (Table 1, No. 12~17) の調査結果を $[\%RE_{eff.}]$ と $[\%S]$ で整理して Fig. 9 に示す。Fig. 9 には、底部集積強度を $R \equiv [\%S]_{\text{最大集積値}} / \text{溶鋼} [\%S]$ で表わした文献⁷⁾のデータも引用した。以下ではまず硫化物の溶解度積と析出に要する過飽和度が既知である RE 添加鋼塊の結果 (Fig. 9) を検討し、これと対比して Ca 添加鋼塊の結果 (Fig. 8) を考察する。

RE 添加鋼塊の硫化物の底部集積は、10~20 mm 間隔の多層状である。桜谷ら⁷⁾は、この現象を凝固前面において固/液間溶質分配に伴う溶質濃化が進み、この部分の濃度積 K_{RE}^d が RES 析出の見かけの臨界過飽和度

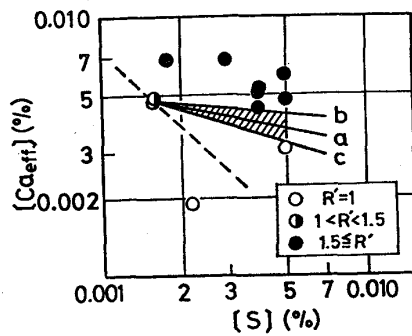


Fig. 8. Change of S-segregation pattern in Ca-treated ingots with the concentrations of S and Ca_{eff} .

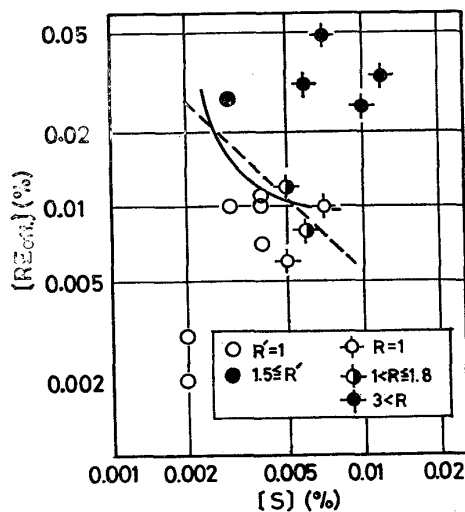


Fig. 9. Change of S-segregation pattern in RE-treated ingots with the concentrations of S and RE_{eff} .

(○, ◐, ● : Previous work⁷⁾).

$$\alpha_c^{RE} = K_{RE}^{RE} / (K_{RE}^{RE})' = \alpha_0 \Phi_{RE} \Phi_S \dots \dots \dots (10)$$

α_0 : 初期母相過飽和度, $(K_{RE}^{RE})'$: RES の溶解度積, Φ_{RE} , Φ_S : 凝固前面溶鋼側の RE, S 濃度と初期 RE, S 濃度との比

を与える臨界値 K_{RE}^{RE} に達した時に RES 析出とそれによる溶質濃化の解消が起こり, これが凝固進行とともに周期的に繰返されるためと説明した. すなわち, Φ_{RE} , Φ_S を SMITH ら²⁵⁾ の initial transient 法で計算すると, $\alpha_0 = 4.9$ および 3.9 の 2 つの鋼塊の硫化物集積の周期が, 同一の α_c^{RE} ($=765$) により矛盾なく算出された. この計算では, RE と S の相互作用による $(K_{RE}^{RE})'$ の濃度依存性を次式で考慮している :

$$\log K_{RE}^{RE} = \log (K_{RE}^{RE})' + e_s^{RE} \{ [\%RE] + 4.37 [\%S] \} \dots \dots \dots (11)$$

K_{RE}^{RE} : 鋼中での RES 生成反応の平衡定数

e_s^{RE} : RE の S に対する相互作用助係数

以上の機構によれば, 底部集積が起こる最低の初期過飽和度 α_c^{RE} は, initial transient の極限值 $\Phi(\infty)$ を用いて $\alpha_c^{RE} / \Phi_{RE}(\infty) \Phi_S(\infty) = \alpha_c^{RE} k_{RE} k_S = 0.002 \alpha_c^{RE}$ (固/液平衡分配係数 $k_{RE} = 0.1$, $k_S = 0.027$) となる. 従つて “S-Reversal” の臨界濃度を $[\%RE]^c$, $[\%S]^c$ とすると :

$$\begin{aligned} \log \{ [\%RE]^c \cdot [\%S]^c \} &= \log [\alpha_c^{RE} \cdot (K_{RE}^{RE})'] \\ &= \log (0.002 \alpha_c^{RE} \cdot K_{RE}^{RE}) - e_s^{RE} \{ [\%RE]^c + 4.37 [\%S]^c \} \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

江島ら²⁶⁾が $[Ce]-[S]$ 平衡実験から求めた $\log K_{RE}^{RE} = -4.91$, $e_s^{RE} = -13.6$ (at $1550^\circ C$) と前述の $\alpha_c^{RE} = 765$ を (12) 式に代入して求めた $[\%RE]^c$ と $[\%S]^c$ の関係を Fig. 9 中の実線で示す. “S-Reversal” の臨界濃度の実験値 (破線) と計算値 (実線) は良く一致している. これは, (8) 式が $[\%RE_{eff}]$ の推定式として妥当であることを示している.

Ca 添加鋼塊は, Fig. 8 に示すごとく, $1 < 1.5$ の 2 つの測定点を通る $[\%Ca_{eff}] \cdot [\%S]$ 一定の直線 (図中破線) より高濃度側に $R = 1$ の測定点があり, “S-Reversal” の臨界濃度積の濃度依存性が顕著である. 上記 RE 添加鋼塊の解析結果から類推してこれが Ca と S の相互作用によると考え, 以下の解析を行なつた.

この場合, “S-Reversal” の臨界濃度 $[\%Ca]^c$, $[\%S]^c$ は, (12) 式に対応する次式で与えられる :

$$\begin{aligned} \log \{ [\%Ca]^c \cdot [\%S]^c \} &= \log (\alpha_c^{Ca} k_{Ca} k_S K_{Ca}^{Ca}) \\ &- e_s^{Ca} \{ [\%Ca]^c + 1.25 [\%S]^c \} \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$

α_c^{Ca} : 溶鋼中での CaS 析出の見かけの臨界過飽和度

k_{Ca} : Ca の固/液平衡分配係数

K_{Ca}^{Ca} : 溶鋼中での CaS 生成反応の平衡定数

e_s^{Ca} : Ca の S に対する相互作用助係数

“S-Reversal” の臨界濃度が Fig. 8 斜線域の中間を通る直線 a で表わされ则认为, この $[\%Ca]^c$, $[\%S]^c$ の値を (13) 式に代入すると, $\log (\alpha_c^{Ca} k_{Ca} k_S K_{Ca}^{Ca}) = -5.8$, $e_s^{Ca} = -1.1 \times 10^2$ を得る. これらの値は, 斜線域の上限 (直線 b) あるいは下限 (直線 c) を用いて計算してもあまり変わらない.

4.2 凝固過程における酸化物, 硫化物の上浮分離率と底部集積率

Fig. 10 に, Ca 添加鋼塊の軸芯を含む短辺平行断面の $[O]$ と $[S]$ の分布を示す. 同図より, 注入直後の溶鋼中の $[O]$ と $[S]$ のうち, 凝固終了までに鋼塊頂部に浮上した比率と底部集積した比率を次式によつて計算した :

$$\text{浮上分離率} = \sum_i 100 (C_0 - C_i) S_i / \sum_i C_0 S_i \dots \dots \dots (14)$$

$$\text{底部集積率} = \sum_j 100 (C_j - C_0) S_j / \sum_i C_0 S_i \dots \dots \dots (15)$$

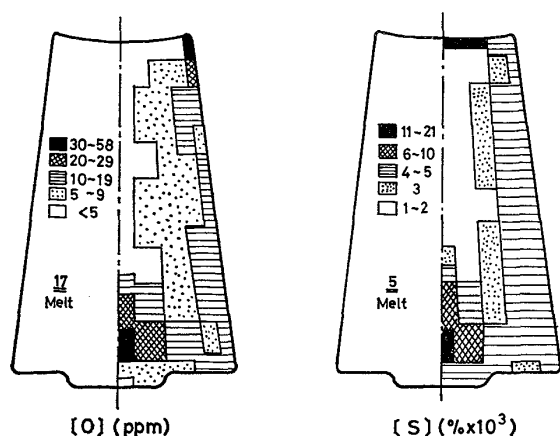


Fig. 10. Distribution of O and S on the narrow face section of the Ca-treated ingot.

C_0 : 鋼塊表層の O, S 濃度

S_i, S_j : 2つの等濃度線で囲まれる図形の面積

C_i, C_j : S_i, S_j 内の O と S の平均濃度

Σ : 短辺平行断面全面にわたる和

Σ_j : $(C_j - C_0) > 0$ の領域のみについての和

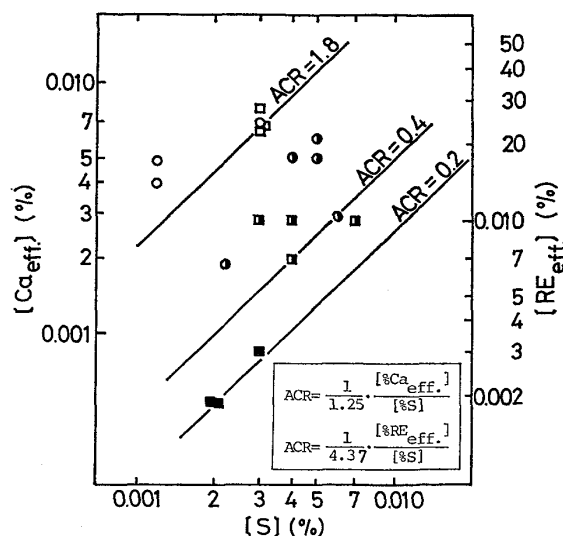
その結果、浮上分離率は、[O]37%, [S]22%, 底部集積率は、[O]5%, [S]4%と求められた。 $K_{RE} = 49 \times 10^{-5}$ の RE 添加鋼塊⁷⁾で同様の計算を行なうと、浮上分離率は、[O]7%, [S]3%, 底部集積率は、[O]16% [S]15%であつた。このように Ca 添加鋼塊は、RE 添加鋼塊に比べて酸化物、硫化物ともに浮上分離率が大きく底部集積率が小さい。これは Ca 系介在物の密度 ($\approx 3\text{g/cm}^3$) が RE 系介在物の密度 ($\approx 6\text{g/cm}^3$) より著しく小さいためと考えられる。

上記の結果から、RE 添加鋼塊に比べて Ca 添加鋼塊の硫化物集積の上限位置が低い原因は、介在物の浮上分離率が大きいためと考えられる。また、集積が網状でない理由は、凝固前面で CaS が周期的に析出して底部に運ばれる間に介在物が浮上する効果が表われ周期が不明瞭となるためであろう。

4.3 適正 Ca 濃度域 ["Ca 領域"]

3.6, 3.7 節で説明したように、大型鋼塊内の硫化物形態制御は、Ca, RE ともに ACR の増加とともに Fig. 11 に示す3段階で進行する。すなわち、硫化物形態制御は、 $ACR \leq 0.2$ では鋼塊全体に不十分であるが、 $ACR \approx 0.4$ で偏析部以外は完全となる。ACR が 0.4 を越えて増加するにつれ偏析部の硫化物形態制御が進行し、 $ACR \approx 1.8$ で完了する。

Ca や RE 添加材の靱性や耐水素誘起割れ性は、ACR が増加するにつれて向上するが、靱性は $ACR \approx 0.8$ で最良になる²⁷⁾に対して、偏析部の MnS が特に有害であ



SULFIDE SHAPE CONTROL	Ca	RE
INCOMPLETE THROUGHOUT	●	■
A & V SEGREGATES INCOMPLETE	◐	◑
SATISFACTORY	○	□

Fig. 11. Sulfide shape control in large ingots by use of Ca or RE.

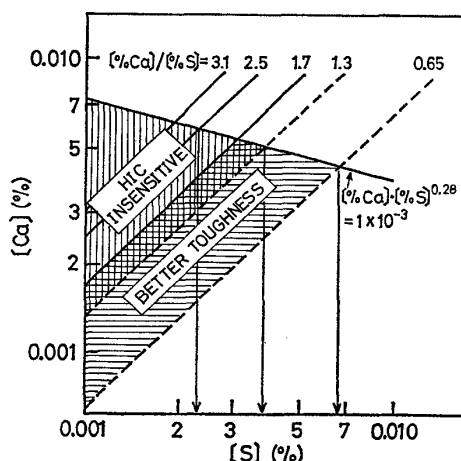


Fig. 12. The calcium zone (shaded area) suitable for homogeneous sulfide shape control.

る耐水素誘起割れ性は、 $ACR \approx 0.8$ を越えても改善効果がある (Fig. 7). このように鋼材の用途に応じて経験的に決めた ACR の適正域を (5) 式によつて適正な Ca と S の濃度域に換算 ([O] = 25ppm として) して Fig. 12 に示す。同図で CaS の底部集積は、 $[\%Ca] \times [\%S]^{0.28} \leq 1 \times 10^{-3}$ とすれば防止できる。靱性向上は、 $[\%Ca]/[\%S] = 0.65$ で満足され 1.3 で最良となる。水素誘起割れは、この比が 1.3 (ERW パイプ), 2.5 (UO パイプ) で実用上問題なく、1.7 (ERW パイプ), 3.1 (UO パイプ) で完全に防げる。UO パイプは、ERW パイプより高 Mn 濃度域で調べたために割れ感受性が高く²⁰⁾、従つて

適正な比の値が大きくなつた. Fig. 12 中矢印で示すように硫化物の底部集積を避けつつ靱性向上を計るには $[S] \leq 0.006\%$, 良好な耐水素誘起割れ性を得るには $[S] \leq 0.003\%$ の低硫にする必要がある. $[\%Ca] \cdot [\%S]^{0.28} \leq 1 \times 10^{-3}$ および $[\%Ca]/[\%S] \geq 0.65, 1.3,$ または 2.5 で包括される Fig. 12 斜線域を, 既報⁷⁾ “RE領域” に対して “Ca 領域” と呼ぶことにする.

5. 結 言

Ca, RE による大型鋼塊内の硫化物形態制御度を定量的に明らかにし, 靱性耐水素誘起割れ性の向上を計るのに適切な Ca, RE 濃度を定めるために, $[S] = 0.002 \sim 0.005\%$ の Al キルド高張力鋼, パイプ用鋼に Ca または RE を添加して 23 t 大型扁平鋼塊とし, 鋼塊, スラブ, 厚板において成分偏析, 介在物組成, A系介在物量耐水素誘起割れ性などを調査した.

(i) Ca 添加鋼塊は, Ca 濃度が高いと主として CaS クラスターの集積による沈殿晶帯の $[S]$ 正偏析, 逆 V, V 偏析の $[Ca]$, $[S]$ 負偏析, 樹枝状晶 1 次枝に沿った大きな S-スポットの連なりなどを特徴とする偏析像を示す. この偏析像は, $[Ca] \cdot [\%S]^{0.23} \leq 1 \times 10^{-3}$ で消失する. この反転現象 (“S-Reversal”) はすでに RE 添加鋼塊については報告したが, Ca 添加鋼塊でも認められることを示した.

(ii) Ca 添加鋼は, RE 添加鋼に比べて介在物の密度が約 1/2 と小さいために凝固途中に介在物が浮上分離する比率は高く, 沈殿晶帯に集積する比率は低い.

(iii) 硫化物形態制御に有効な Ca 濃度 $[\%Ca_{eff.}]$ と RE 濃度 $[\%RE_{eff.}]$ を推定する実験式を求めた. 有効 Ca, 有効 RE と S の原子濃度比 ACR を等しくすれば, Ca と RE で同一の硫化物形態制御度が得られ, 鋼材の靱性や耐水素誘起割れ性の改善効果も等しい.

(iv) 鋼材の用途によって硫化物形態制御所要度が異なり, 従つて適切な ACR も異なる. 靱性と耐水素誘起割れ性向上に適する ACR の範囲をそれぞれ実験的に求めた. この結果から適切な Ca 濃度域を定め, これを “Ca 領域 (The Calcium Zone)” とした.

文 献

- 1) L. LUYCKX, J. R. BELL, A. McLEAN, and M. KORCHYNSKY: Met. Trans., 1(1970), p. 3341
- 2) J. H. LITTLE and W. J. M. HENDERSON: ISI Proc. on Effect of 2nd Phase Particles on Mechanical Properties of Steel, (1971), p. 182

London

- 3) W. A. FISCHER and H. BERTRAM: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 97
- 4) B. M. TAGEEV and Yu. D. SMIROV: Stal', 17 (1957), p. 823
- 5) M. RANDLE and I. G. DAVIES: BSC Open Report, CDL/MT/15/73(1973)
- 6) 小沢三千晴, 小口征男, 大井 浩, 中井 浩: 鉄と鋼, 59(1973), S 59
- 7) 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
- 8) A. BROWNIGG and F. M. CHAMBERS: JISI, 298 (1970), p. 1078
- 9) E. SCHÜRMANN and R. SCHMID: Arch. Eisenhüttenw., 46(1975), p. 773
- 10) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 876
- 11) 草川隆次, 田川寿俊, 神尾 寛: 学振 19 委-9612 (1973)
- 12) E. FÖRSTER, H. W. Klapdar, H. RICHTER, H. - W. ROMMERSWINKEL, E. SPETZLER, and J. WENDORFF: Stahl u. Eisen, 94(1974), p. 474
- 13) 玉本 茂, 植村卓郎, 梨和 甫, 森 明義, 永幡勉, 佐々木寛太郎: 鉄と鋼, 61(1975), S 787
- 14) K. KNOP and H. - W. ROMMERSWINKEL: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974), p. 493
- 15) 梨和 甫, 高橋 進, 安元邦夫, 北川善康, 福田実, 徳田 誠: 鉄と鋼, 61(1975), S 788
- 16) 済木捷郎, 竹山宗芳, 中西睦夫, 酒井一夫, 友野宏, 松川 靖: 鉄と鋼, 61(1975), S 789
- 17) 平原弘章, 橋尾守規, 丸川雄浄, 白石博章: 鉄と鋼, 62(1976), p. 1653
- 18) H. NASHIWA, A. MORI, S. URA, T. IKEDA, H. MATSUNO, and R. ISHIKAWA: 6th Japan-USSR Joint Symposium on Phys. Chem. Metall. Processes, ISIJ, (1977), p. 81
- 19) 拝田 治, 江見俊彦, 白石利明: 鉄と鋼, 63 (1977), S 589
- 20) 藤原昭敏, 内藤雅夫, 中井揚一: 鉄と鋼, 63 (1977), S 591
- 21) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2167
- 22) 白石利明, 久我正昭, 香用淳一, 藤原昭敏, 拝田治: 鉄と鋼, 63(1975), S 587
- 23) 垣生泰弘, 江見俊彦, 北岡英就: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 971
- 24) J. W. FARRELL and D. C. HILTY: I & SM, 3 (1976), Aug., p. 17
- 25) V. G. SMITH, W. A. TILLER, and J. W. RUTTER: Can. J. Phys., 33(1955), p. 723
- 26) 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
- 27) 著者ら: 未発表