

論 文

UDC 620.192.45 : 669.18.046.546.2 : 546.41

Ca による非金属介在物の形態調整機構*

池田 隆果**・藤野 允克***・市橋 弘行****

Shape Control Mechanism of Nonmetallic Inclusions in Steel by Calcium Treatment

Takami IKEDA, Nobukatsu FUJINO, and Hiroyuki ICHIHASHI

Synopsis:

Hydrogen induced crackings in line pipe steels are caused even by very fine, elongated inclusions. In order to prevent these crackings, calcium treatment of molten steel has been developed. Sulfur in steel can be reduced to about 10 ppm and both oxide and sulfide inclusions are modified to be globular by calcium treatment.

In this paper, the distribution of elements and the shape, composition and distribution of inclusion in the calcium treated commercial steel were investigated to clarify the shape control mechanism of nonmetallic inclusions.

1. 緒 言

一般に鋼中不純物である S は凝固時に MnS を形成し、MnS は熱間加工により塑性変形し、圧延方向に延伸する。このため、鋼材の圧延直角方向の延性、靱性が劣化し、低温靱性の要求されるラインパイプや厚鋼板、曲げ加工性の要求される高強度熱延鋼板、溶接部に延性の必要な電縫管などの機械的性質に異方性が生じ問題となることが多い。

異方性改善のために製鋼段階でとりうる手段は、(1) 鋼の S 含有量の低減、と(2)硫化物の形態調整、の2つである。前者の脱硫は溶銑脱硫技術の進歩によつて、この10年間に目覚ましい発展をとげ、極低硫鋼の溶製が可能となつた。後者の硫化物の形態調整はこの間、鋼の S レベルに応じて脱硫を補完するかたちで実施され、その効果が逆に脱硫を一層徹底させる駆動力になつたといつて過言ではない。この S レベルの低下によつて形態調整元素として、Zr, Ti, 希土類元素など鋼への溶解度の大きい元素だけでなく、Ca のような溶解度の小さい元素も利用できるようになつてきている。S が 0.008~0.005% の溶鋼に Ca 処理を施した場合の効果について

は既に報告している¹⁾。しかしながら、最近、ラインパイプ用鋼の水素誘起割れのようにごく微量の MnS の存在も許されない鋼が要求されてきておりこれに対しては更に S レベルを下げた溶鋼に Ca 処理を施すことで対処している。本報告ではこの超低硫鋼における Ca による非金属介在物の形態調整機構を述べる。

2. 供試材および調査方法

調査に供した試料は当社和歌山製鉄所第二製鋼工場および鹿島製鉄所第一製鋼工場で弾添加法にて¹⁾ Ca 添加したラインパイプ用の連铸スラブと鋼塊法からのスラブである。

詳細は Table 1 に示すが、一部このスラブに対応する溶鋼からディスクサンプルも採取した。

調査項目は、Ca 添加以後の成分挙動、介在物の形態変化、スラブ横断面のサルファプリント、スラブ内の成分変動、介在物と凝固組織の関係、EPMA を用いた介在物の組成分析である。

スラブよりのサンプル採取方法は Fig. 1-(a) に示すようにスラブ横断面の中心部より 70 mm 幅、15 mm 厚のサンプルを 3 枚、採取した。①はサルファプリント

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 2 月 4 日受付 (Received Feb. 4, 1980)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

**** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

Table 1. Sample specifications.

Heat No.	Degasification	Components in ladle (%)							Slab size
		C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Ca	
1	—	0.08	0.35	1.00	0.017	0.001	0.077	*	198 × 1 150
2	—	0.10	0.31	0.89	0.017	0.001	0.045	*	190 × 1 810
3	○	0.10	0.40	0.76	0.015	0.001	0.036	0.0081	250 × 1 540
4	○	0.11	0.36	0.74	0.016	0.003	0.022	0.0032	250 × 1 540
4	○	0.10	0.40	0.74	0.015	0.002	0.032	0.0098	250 × 1 540
6	○	0.10	0.35	0.74	0.014	0.001	0.044	0.0018	250 × 1 540
7	—	0.08	0.27	0.82	0.017	0.002	0.023	0.0090	Ingot 130 × 1 975

○ : Available, — : Unavailable ※ unanalyzed in ladle

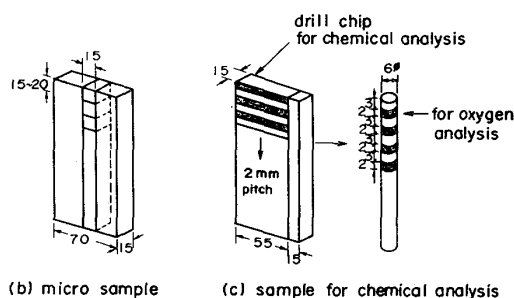
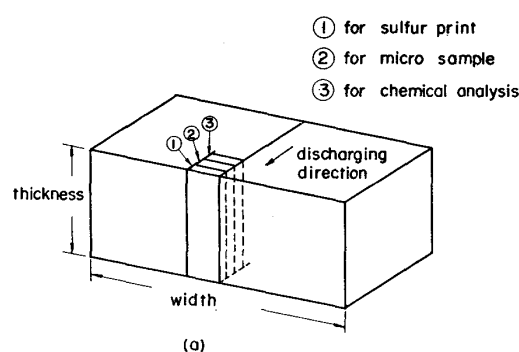


Fig. 1. Sampling method.

用, ②は Fig. 1-(b) に示すようにマイクロサンプル用, ③は Fig. 1-(c) に示すように2分割し, 55 mm 幅の方は厚さ方向に 2 mm ピッチに切粉を採取し, C, Si, Mn, P, S, Ca, Sol. Al を分析した. 酸素分析用には残りの 15 mm 幅の試料より 6 mm 径の丸棒を切り出し, 3 mm ピッチに 2 mm 厚の試料とし分析した.

分析は Ca は原子吸光法, S については高周波融解赤外吸収法, O についてはインパルス融解熱伝導度法で行った.

凝固組織の顕出方法であるが, ここでは介在物も同時に調査するため, 鋼中炭素の 2 次凝集²⁾ を利用し, 試験片を 950°C × 30 min 保持後 2~3°C/min で冷却するという熱処理を行い, ナイタル腐食した. この処理により, デンドライトの幹部はフェライトに, 樹間部はパーライト組織となる. 一方, 一部の試料については水を使

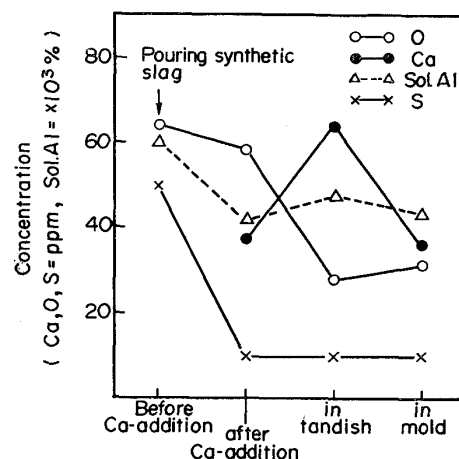


Fig. 2. Change of composition in molten steel on addition of Ca. (Heat No. 2)

用せず, ダイヤモンド・ペーストと石油ベンジンをを用いる乾式研磨とし, カルシウム系の介在物の溶解を防止した.

3. 調査結果

3.1 溶鋼内の成分挙動

Fig. 2 に Ca 処理した時の溶解成分の挙動を示す. Ca 処理前に取鍋内の滓を除去し, 合成スラグ (CaO 61%, A_2O_3 24%, CaF_2 11%) を投入し, スラグの酸化ポテンシャルを低下させ, 脱硫反応を促進させている. 処理前 S が 0.003% 程度であれば, Ca 添加量を 0.3 kg/t 以上とすれば, 処理後の S はほぼ 0.001% となる. これに対し O_{total} は処理前の値に大きく依存し, 10 ppm から数 10 ppm までばらついている.

3.2 スラブ内の成分分布

Ca 処理された連铸スラブの横断面のサルファプリントには非 Ca 処理鋼に見られるスラブ中心の MnS の偏析がまったく見られず, 小さなブラック・スポットが分散しているだけである. S の挙動も含め, Ca 処理鋼のスラブ内の各成分の分布を調べるために, スラブ横断面, 幅中央部を Fig. 1-(c) に示すようにサンプリング

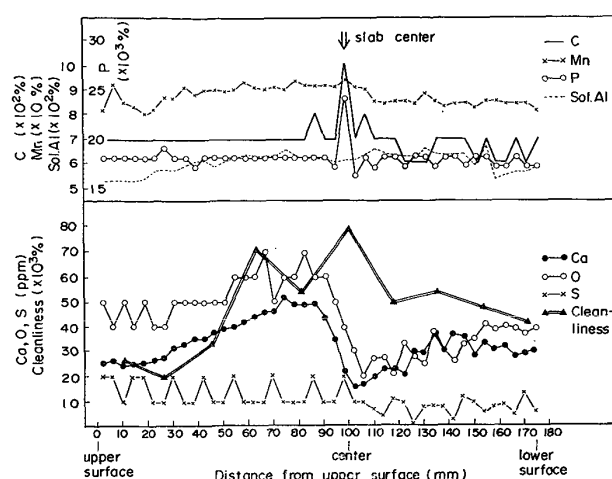


Fig. 3. Distribution of components in slab. (Heat No. 1)

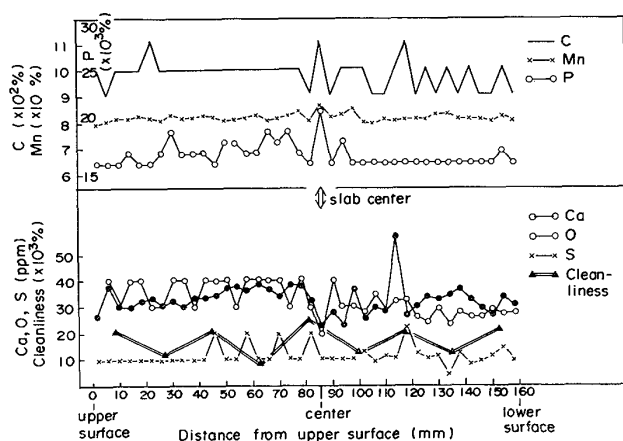


Fig. 4. Distribution of components in slab. (Heat No. 2)

した。結果を Fig. 3~6 に示す。Fig. 3, 4 では Ca, O, S 以外に偏析度の高い C, Mn, P もプロットしたが、中心部で C, P の偏析に対応する S のピークは検出されず、サルファプリントの知見とよく一致する。Ca, O, S の挙動は他の元素の挙動とは関係しないので、以後の検討は Ca, O, S に限る。

ここで、特徴的なことは Fig. 3, 6 では Ca と O が同一挙動をとることである。Sol Al が 0.030% 程度のアルミキルド鋼中の溶存酸素は数 ppm であり、これ以外の酸素は酸化物として存在し、Ca 処理した溶鋼中では後述するように $n \cdot \text{CaO} \cdot m \text{Al}_2\text{O}_3$ となっており、 O_{total} の高いヒートでは Ca と O が同一挙動をとると思われる。

一方、S も当然、Ca の脱硫生成物としての硫化物と溶存 S の 2 つの形態で存在するが、硫化物としての割合が少ないために Ca と同一の挙動をとり難い。

湾曲型連铸スラブ内の大型介在物は通常円弧内側のス

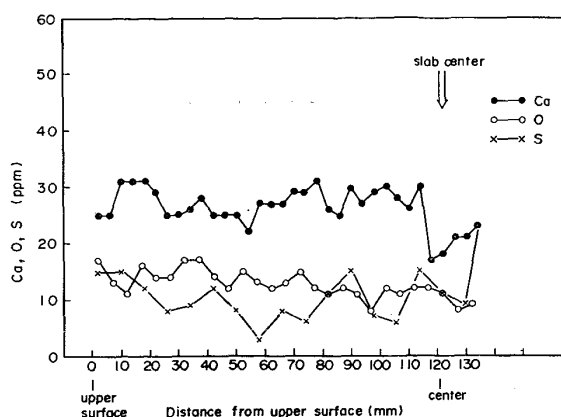


Fig. 5. Distribution of components in slab. (Heat No. 4)

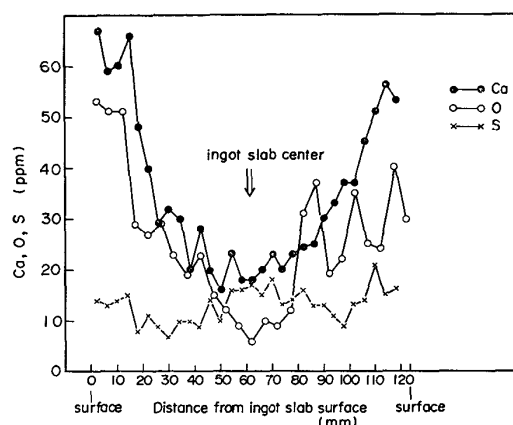


Fig. 6. Distribution of components in ingot slab. (Heat No. 7)

ラブ表面よりスラブ厚さの約 1/4 に相当する位置（以下天側 1/4 部と称する）に集積するが、介在物を表すと思われる Ca のピークは天側 1/4 部よりも中心寄りにあるか、あるいは検出されない。この理由については後で説明する。Ca は溶鋼中では溶解しているもの（以下、溶存 Ca と呼ぶ）と酸化物、硫化物として存在するものの 2 通りに分けられるが現状の分析ではこの両者を分離することができない。

このため Ca 処理鋼の Ca 処理の目安として、 Ca_{total} が用いられているが、上述のように O_{total} の高い鋼では Ca_{total} が高い値を示しても、硫化物の形態調整の効果は少ない。溶鋼中に存在している Ca 酸化物の形態および硫化物の量を知ることができないので、ここでは Ca 酸化物を $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ とし、S はすべて CaS と仮定して、各試料の Ca 処理の状況を比較してみる。

$$\alpha = T \cdot \text{Ca} - \left\{ T \cdot \text{O} \times \frac{W_{\text{Ca}}}{W_{\text{O}}} + T \cdot \text{S} \times \frac{W_{\text{Ca}'}}{W_{\text{S}'}} \right\} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$T \cdot \text{O}$, $T \cdot \text{Ca}$, $T \cdot \text{S}$: チェック分析の O, Ca, S

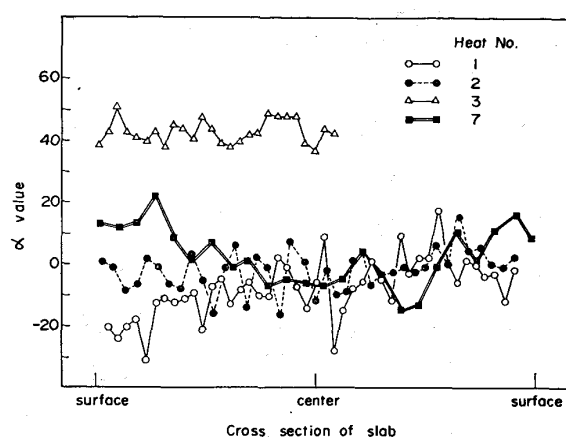


Fig. 7. Distribution of value in slab.

濃度 (重量%)

 $W_{O, Ca} : CaO \cdot Al_2O_3$ 中の O, Ca 濃度
(重量%)

 $W_{S, Ca} : CaS$ 中の S と Ca の濃度 (重量%)

α を鋳片厚さ方向に求めると Fig. 7 となり、ヒート No. 7 を除き同一スラブ内ではほぼ一定の値をとることは溶鋼中で浮遊している介在物の組成がスラブ内のどこでも同一であることを示しており、またヒートにより差が生じていることは、Ca 処理時の条件により、溶存 Ca の値が異なることを示している。ヒート No. 7 の場合、 α の値が表皮から低下し、中心部では最低の値となる。これは鋼塊材では中心部の凝固が遅く、その間に溶存 Ca が保温剤等に酸化されたものと思われる。

3.3 介在物の分布について

スラブ内の介在物について清浄度、粒度分布を測定した。清浄度を Fig. 3, 4 に併記するが Ca の挙動とよく一致し、前述したごとく、このピークが溶鋼中にもたら

された介在物によるものであることを物語っている。

一方、スラブ内の介在物の粒度分布も求めてみた。(Fig. 8, 9) スラブ内の Ca 分布にピークをもつヒート No. 1 とピークのないヒート No. 4 の結果を示すが、明らかにヒート No. 1 では 10μ 以上の介在物がヒート No. 4 に比べ多い。

Ca を添加していない場合、鋼中の硫化物はデンドライト樹間に MnS として存在しており、凝固時にデンドライト樹間に濃縮した Mn と S が溶解度積以上となって析出したものといわれている³⁾。そこで Ca 処理された場合の硫化物が凝固組織のいかなる場所に存在しているかを調べた。Photo. 1~3 にナイタールエッチ前後の写真を示す。Photo. 1, 2 は MnS 及びクラスター状の Al_2O_3 が Ca 処理により C 系の介在物に変化した Ca 処理鋼に特有の介在物であり後述するように S はこれらに含まれており、一般にはこれら以外の介在物は見出されない。Photo. 1 の場合は介在物がデンドライトの幹に存在し、Photo. 2 ではデンドライトの樹間に存在する。このように通常の Ca 処理鋼では硫化物はデンドライトの幹、樹間のいずれにも存在し、幹に存在する比率は Table 2 に示すように約 60% である。この点からも、これらの球状介在物は基本的には溶鋼中に存在していたものと考えられる。一方、Photo. 3 に示す介在物はヒート No. 3 を乾式研磨した時にのみ見られた非常に微細な介在物である。この介在物は、後述するように CaS であり、写真に示すようにいずれもデンドライトの樹間に存在しており、凝固濃縮して生成したものであろう。

3.4 介在物の組成について

Ca 処理鋼の介在物は従来より Ca, Al, O, S, (Mn) からなつているといわれているので¹⁾、ここでは同一ス

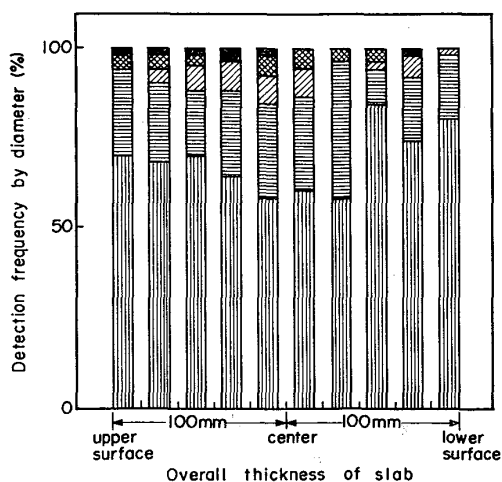


Fig. 8. Distribution of inclusion diameter. (Heat No. 1)

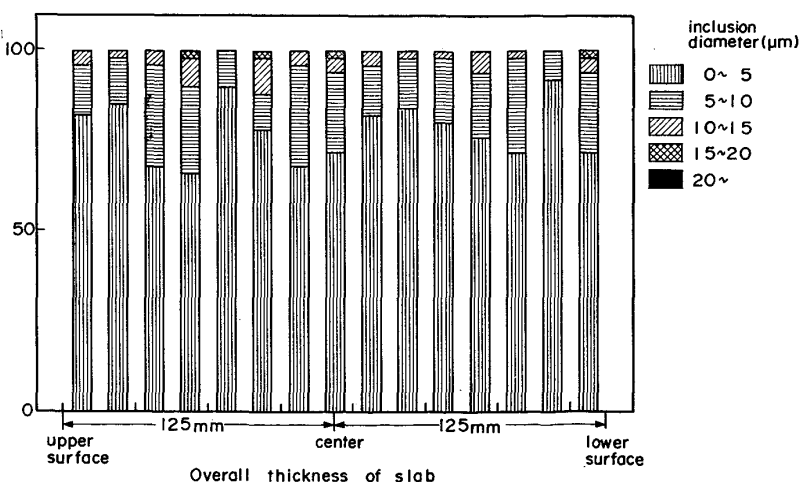
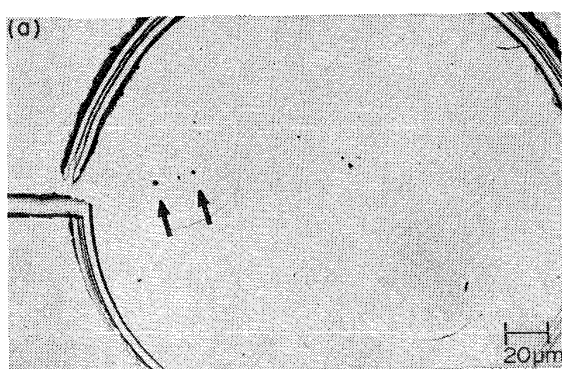


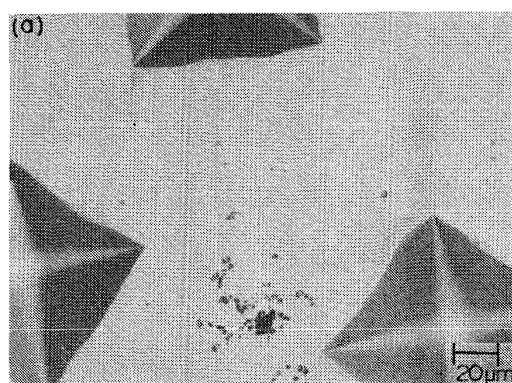
Fig. 9. Distribution of inclusion diameter. (Heat No. 4)



Before etching



After etching

Photo. 1. Inclusions in dendrite arm.
(Heat No. 6) (→Inclusion)

Before etching



After etching

Photo. 3. Calcium sulfide inclusion.
(Heat No. 3)

Before etching



After etching

Photo. 2. Inclusions in interdendritic zone.
(Heat No.6) (←Inclusion)

ラブ内でチェック分析の Ca 値の異なる場所,あるいは

Table 2. Inclusion detection frequency.
(numerals in table represent frequency)

Place of ditecton	Heat No.				
	1	2	* 3	6	Total
Dendrite arm	9	10	8	12	39/60%
Interdendritic zone	10	4	6	6	26/40%

* Inclusion of mono-phase CaS omitted

凝固位置別での介在物の組成を EPMA を用いて調べた。結果を Table 3 に示す。同一スラブ内では場所により Ca 値が異なっても介在物の組成は同一であり、この介在物が溶鋼中で存在していたことを示している。凝固組織の異なる場所に存在する介在物でも組成の差はない。今回調査したスラブ中で MnS が観察されたのはヒート No. 7 (鋼塊材) の中心部のみであり、3・2 で求めた α がスラブ表皮より中心で小さな値をとることと対応しており、溶存 Ca が凝固するまでに減少したことを意味していると思われる。

ヒートによる組成の差については Table 4 及び Photo. 4 に示すが、ヒートの平均の α 値 ($=\bar{\alpha}$) が大きくなるにつれ、CaO-Al₂O₃-CaS の 1 相 (Photo. 4-(a)) から CaS を異相にもつ 2 相タイプ (Photo. 4-(b), (c)) に

Table 3. Results of analysis of inclusions by EPMA.

Sample No.	Contents of sample	Metal composition (ppm)			Phase and chemical composition of inclusions
		Ca	O	S	
1	Heat No. 1	50	60	10	globular, mono-phase (CaO-Al ₂ O ₃ -CaS)
2	Heat No. 1 (in dendrite arm)	50	60	10	globular, mono-phase (CaO-Al ₂ O ₃ -CaS)
3	Heat No. 1 (in dendrite arm)	50	60	10	globular, mono-phase (CaO-Al ₂ O ₃ -CaS)
4	Heat No. 1 (in interdendritic zone)	50	60	10	globular, mono-phase (CaO-Al ₂ O ₃ -CaS)
5	Heat No. 2	35	40	20	globular, mono-phase (CaO-Al ₂ O ₃ -CaS)
6	Heat No. 7	60	51	14	globular, dual-phase {(CaO-Al ₂ O ₃ -CaS) + CaS}
7	Heat No. 7	16	8	16	stringer, mono-phase (MnS)
8	Heat No. 5	43	13	12	globular, dual-phase {(CaO-Al ₂ O ₃ -CaS) + CaS}
9	Heat No. 5	20	8	11	globular, dual-phase {(CaO-Al ₂ O ₃ -CaS) + CaS}
10	Heat No. 5 (in interdendritic zone)	20	8	11	globular, dual-phase {(CaO-Al ₂ O ₃ -CaS) + CaS}
11	Heat No. 3	65	17	10	granular, mono-phase (CaS), mono-phase (CaO)

Table 4. α value and composition of inclusion.

Heat No.	1	2	7	5	3
$\bar{\alpha}$	-7.5	-1.9	2.8	7.5	42.6
Quantitative analysis of CaO-Al ₂ O ₃	1.2CaO-Al ₂ O ₃ * (CaO=40 wt%)	—	1.2CaO-7Al ₂ O ₃ * (CaO=47 wt%)	6CaO-Al ₂ O ₃ * (CaO=70 wt%)	CaO (CaO=100 wt%)
Composition of inclusion	CaO-Al ₂ O ₃ (-CaS) mono-phase	—	CaO-Al ₂ O ₃ (-CaS) CaS dual phase	—	CaS mono-phase

* : Composition estimated from weight percent
 $\bar{\alpha}$: Average for heat

変わり、 $\bar{\alpha}$ が極端に大きいヒート No. 3 では CaS の単相 (Photo. 4-(d)) まで現れる。

一方、CaO-Al₂O₃ の組成はいずれも CaO-Al₂O₃ (CaO=35 wt%) よりも高 CaO 側にあり、 $\bar{\alpha}=-7.5$ のヒート No. 1 では CaO=40 wt%、 $\bar{\alpha}=2.8$ のヒート No. 7 では CaO=47 wt%、 $\bar{\alpha}=7.5$ のヒート No. 5 では CaO=70 wt% と変化し、 $\bar{\alpha}=42.6$ のヒート No. 3 では CaS とは別に CaO の生成も見られる。

4. 考察

以上の調査結果に基づき、Ca 処理時の介在物の生成機構に関して、いくつかの検討を行つてみる。

4.1 スラブ内の Ca 分布と介在物の集積について

スラブ内の Ca の分布はそのほとんどが溶鋼中に存在した介在物によるものであることを述べた。しかし、スラブ内での介在物の集積にもかかわらず湾曲型連铸スラブの特徴である天側 1/4 部への集積が見られず、より中心寄りに集積するか、あるいは集積は解消している。こ

の現象を以下に考察してみる。

湾曲型連铸機で铸込まれたスラブ内の介在物の分布が介在物粒径によりいかに変化するかを池田⁴⁾ が求めた式を用いて計算してみる。対象とする介在物が小さいので、熱対流以外に溶鋼の動きのない凝固末期でも湯動きは介在物の浮上速度に比べ著しく大きいとみなされる。この時、介在物はバルク中で均一に分散し、Stokes の法則に従つて浮上する介在物の溶鋼中濃度は(2)式で表される。

$$C_L = C_{LO} \exp \{-V_p \cdot t / H\} \dots \dots \dots (2)$$

t : 時間

C_{LO} : $t=0$ における溶鋼中介在物濃度

C_L : $t=t$ における溶鋼中介在物濃度

V_p : 静止浴中での介在物浮上速度

H : 溶鋼深さ

浮上した介在物が凝固殻に捕捉されるとして、(2)式を用いて、介在物の粒径の違いによるスラブ内の介在物の分布を求めたのが Fig. 10 である。介在物粒径が小さくなるに従い、分布の集積位置が中心に移り、なおかつ、そのピークが低下し、 5μ 程度になると平坦となる。この粒径の差による介在物の分布の違いは Fig. 3, 4 に示すパターンとよく一致している。Al キルド鋼を Ca 処理した場合、既に報告されているように¹⁾⁵⁾ Ca の添加量が十分であれば酸化物は溶鋼中でも熔融状態となり、微細な酸化物も凝集、浮上しやすく、微小な介在物の均一分散した鋼が得られたのであろう。

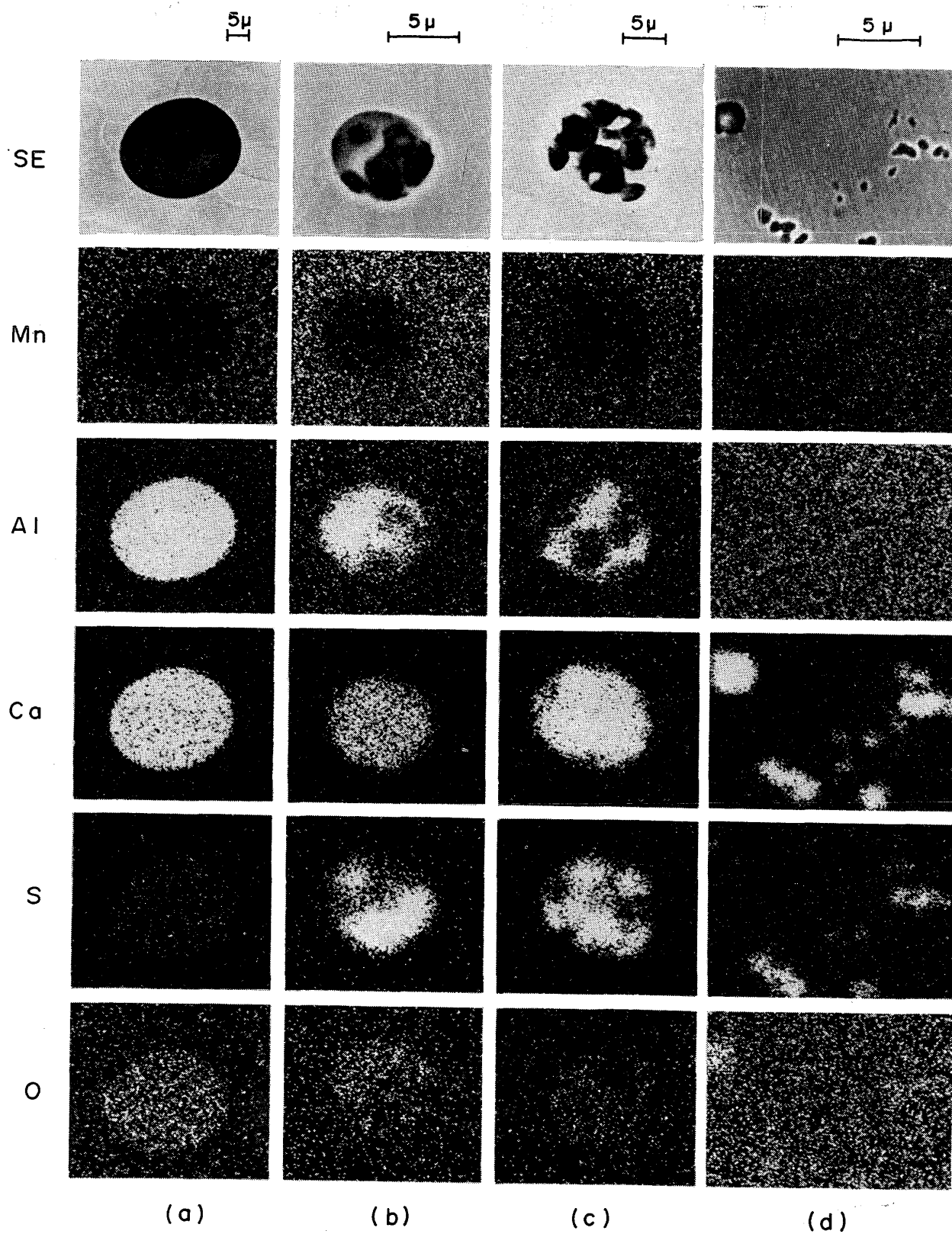


Photo. 4. Images of inclusions in Ca added steel on EPMA.

(a) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$, (b) ((c) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS+CaS}$, (d) CaS

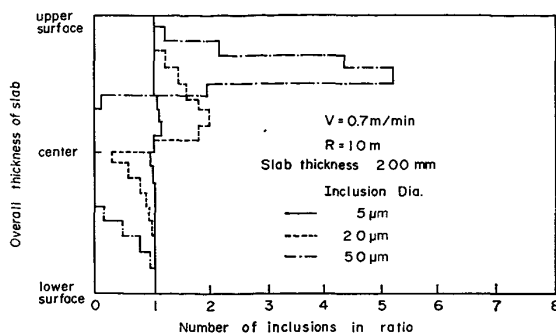


Fig. 10. Theoretical distribution of inclusions in bow type continuously cast slab.

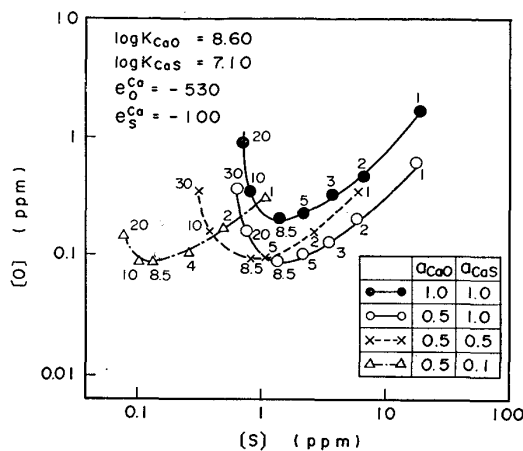
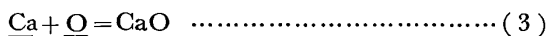


Fig. 11. Equilibrium relationships among Ca-O-S. (at 1600°C)
(Numerals in graph represent Ca in ppm)

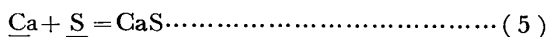
4.2 鋼中 Ca, O, S の関係について

鋼中の Ca の挙動を理解するためには Ca, O, S の関係を知ることが必要である。しかしながら、現在までのところ、この関係を報告した例は極めて少ない。ここでは最近、鈴木ら⁶⁾ によつて報告された値を用いて Ca, O, S の関係を求める。

Ca, O, S の関係を定める反応式は



$$K_1 = a_{CaO} / a_{Ca} \cdot a_O \quad \dots\dots\dots (4)$$



$$K_2 = a_{CaS} / a_{Ca} \cdot a_S \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで

a_X : X の活量

$K_{1,2}$: 各反応の平衡定数

であり K_1, K_2 として鈴木らが 1600°C の純鉄に対して求めた

$$K_1 = 10^{8.6} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$K_2 = 10^{7.1} \quad \dots\dots\dots (8)$$

を用いる。

O, S に対する Ca の相互作用助係数としては $e_O^{Ca} = -530^{11)}$, $e_S^{Ca} = -100^{6)}$ を用いた。結果を Fig. 11 に示す。CaS の活量により、同一 S 濃度に対する Ca 濃度が著しく異なることがわかる。次項でこの図を利用する。

4.3 Ca による硫化物の形態調整機構について

Ca 処理鋼に関しては既に多くの報告がなされているので、これらの報告を検討してみる。

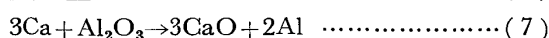
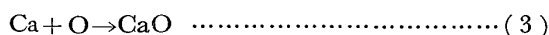
取鍋に Ca を添加した報告として、古くは平原ら⁸⁾ の弾添加法によるものがあるが、鋼塊のサルファプリントがやや軽微になったことを述べている。一方、著者らの 1 人は同じく Ca を添加した時の介在物の形態変化について、やや詳しく触れたが¹⁾, Ca/S が 0.4 以上では A 型介在物がほとんどなくなり、鋼中 Ca 量が増すにつれ、球状介在物の外相に存在する Ca-Mn-S 中の Mn が減少し、ついには CaO-Al₂O₃-CaS の一相の球状介在物になると報告した。この報告は S が 0.006~0.008% の溶鋼に Ca 処理したものであるにもかかわらず、溶鋼段階で脱硫反応が生じていなかったことから、Ca 添加量および取鍋スラグが適正でなかったことが考えられる。また、凝固時においても Ca-Mn-S が生成していたことを見ても、溶存 Ca が不足していたと考えられる。

溶鋼での脱硫について述べたものに川和ら⁹⁾ の報告があり、50 kg の高周波溶解炉での成分挙動から、脱硫、脱酸反応は Ca 添加時点から直ちに生じ、添加後、数分で完了している。一方、Ca 添加時の介在物の形態変化に関しては 250 t 取鍋でのサンプリング結果から、Ca 添加量の多い場合には CaO-Al₂O₃ に CaS を異相として含むものとなると述べている。これに関しては成田ら¹⁰⁾ も Ca 吹き込み数分では CaO(10~40%)-Al₂O₃(5~60%)-CaS(0~60%) が生成し、間もなく CaO-Al₂O₃-CaS 中に CaS を析出した介在物が大半を占めるようになり、吹き込み後期になると単独の CaS あるいは Ca(O, S) 介在物も生成し、この介在物は群落介在物を形成しているものもあると述べている。このように両者とも溶鋼中での介在物の変化について記述しているが現象論に終始しており、その機構については触れていない。

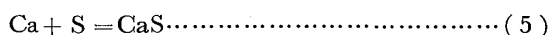
凝固時の挙動については拝田ら¹¹⁾¹²⁾ の報告に詳しい。ただし、彼等の場合、鍋下注入流に Ca を添加した鋼塊を対象としているため、鑄型内の Ca は S との平衡値と無関係な値をとる。S との平衡以上に Ca が添加された時は鑄型内では溶鋼中と、凝固濃縮時の両方で脱硫反応が生じている。にもかかわらず、彼等はこの両者を区別せずに論じており、有効 Ca と呼ぶ Ca_{eff} を求める時に

酸化物としての Ca のみを考えて、硫化物としての Ca を考慮していないために、 a_{Ca} が著しく大きな値をとり、凝固時に析出する CaS を過大評価している。すなわち、CaS が多量に生成すると沈澱品に集積し、悪影響を及ぼすので Ca 添加量のある範囲に抑えて、CaS の析出を抑制することが重要としているが、この時の反応、酸化物の挙動についてほとんど触れていない。これらの点を考慮に入れて、Ca による硫化物の形態調整機構を検討してみる。

Ca を Al キルド鋼に添加した場合に生成する反応は脱酸反応として



脱硫反応として



である。Al キルド鋼では一般に溶存酸素よりは O_{total} の方が極めて多いことから、生じる脱酸反応は(7)が主体である。生成した CaO は融体の CaO-Al₂O₃ であり、CaO の活量はほぼ 0.1~1.0 の値をとると思われる¹³⁾。脱硫、脱酸反応を同時に考えると複雑になるので、ここでは $a_{\text{CaO}}=0.5$ と仮定する。

Ca 添加時の脱硫反応は(5)式で表されるが、この時、反応がどこまで進むかは Fig. 11 でわかるように CaS の活量と Ca の濃度によって決まる。CaS の活量はその時の周囲の条件に依存する。例えば、溶鋼の上に大量の CaO-Al₂O₃ 系のスラグがあれば生成した CaS はこれに吸収され、 a_{CaS} は小さな値をとり、Ca の濃度が小さな値でも脱硫は進む。α が小さく、その介在物が S を均一に含み、CaS を異相としないヒート No. 1, 2 の介在物がこれに該当するものと思われる。一方、CaS を吸収するものがなければ CaS の単体が生成し、 $a_{\text{CaS}}=1$ となり、この時は Ca 濃度が高くなないと脱硫は進まない。CaS を吸収する CaO-Al₂O₃ が溶鋼中の介在物以外に存在しない場合には CaO-Al₂O₃ の量はわず

かであるので、生成した CaS 量が少なければ CaO-Al₂O₃ 中に吸収できるが、多量になると CaO-Al₂O₃ 中の CaS は飽和し、異相として存在するようになる。

RICHARDSON ら¹⁴⁾によれば、約 50 wt% の CaO を含む CaO-Al₂O₃ 系スラグの 1500°C での飽和 S 濃度は 1 wt% 程度である。α の値がやや大きく、CaS を異相とする介在物を含有するヒート No. 5, 7 がこれに相当すると考えられる。10 ppm の S に対応する Ca の値は Fig. 11 より読み取ると $a_{\text{CaS}}=1$ では 1.5 ppm であるが、 $a_{\text{CaS}}=0.5$ では 1 ppm 以下となる。

以上が溶鋼中での脱硫挙動であるが凝固時の S の動きについては不明な点が多く、推測の域を出ないが、以下に簡単に述べる。

まず第一に S が 10 ppm 程度の超低硫域では凝固時に偏析しても濃度の絶対値としてはそれほど高くないことが考えられ、第二には佐野ら¹⁵⁾ が 1330°C で Mn 1% 以上の鉄中に S が 30 ppm 程度溶解できることを報告していることから考えて、凝固鋼中に微量の S が溶解できる可能性があり、しかも、この値は著者らが問題にしている S 値にとつては無視できぬ値となり得ることである。特に Ca が存在している時の S は Ca と平衡しているが、Ca の存在量が少なく Ca が CaS として凝固中に消費されてしまった時には、S は Mn との平衡に移る。Mn と平衡する S は Ca と平衡する S よりは著しく大きいので、S の固溶する可能性はますます大きくなる。

$a_{\text{CaS}} < 1$ で脱硫が進行し、溶存 Ca がほとんどない時、凝固偏析した S は CaO-Al₂O₃ 中又はその周囲にのみ CaS として析出する。残った S は MnS として析出するか、又は鉄に固溶する。

溶存 Ca が数 ppm 程度の時、凝固偏析した S は CaO-Al₂O₃ に付着して析出するかないしは微少な数 μ 以下の単独 CaS として析出する。

溶存 Ca が十分に存在する時は凝固偏析した S は Ca

Table 5. Formation mechanism of inclusions in Ca-added steel.

Amount of dissolved Ca	In molten steel	During solidification
Little (<1 ppm)	$a_{\text{CaS}} < 1$ CaO-Al ₂ O ₃ -CaS mono-phase	Ca+S→CaS (in CaO-Al ₂ O ₃ -CaS) Remaining S→MnS or dissolved into metal
Medium (several ppm)	$a_{\text{CaS}} = 1$ CaO-Al ₂ O ₃ -CaS dual-phase	Ca+S→CaS deposited on CaO-Al ₂ O ₃ -CaS or precipitated alone
Much (about 10ppm)	$a_{\text{CaS}} = 1$ CaO(-Al ₂ O ₃)-CaS+CaS dual-phase	Ca+S→CaS precipitated alone

と反応して CaS を生成する。

以上、溶鋼中、凝固時の Ca 添加鋼の介在物生成機構をまとめると Table 5 となる。

5. 結 言

S 濃度が 0.005% 以下の溶鋼に Ca を添加し、S を 0.001% 前後とした実用鋼のスラブを調査し、以下の結果を得た。

(1) スラブ内に存在する介在物は溶鋼中で生成した Ca の酸硫化物の残存したものが主体であり、このため Ca と O は同一挙動をとる。

(2) Ca 処理された介在物はその組成より融体であるため、浮上凝集しやすく、残存する介在物はそのほとんどが 5μ 以下となる。このように粒径の小さい介在物は凝固の早い連铸材では均一分散する。

(3) Ca 処理時の処理前 O_{total} 、添加 Ca 量により、生成する介在物の組成が異なるが、連铸材においては MnS は消滅し、硫化物は完全に形態調整されていた。

以上、極低硫鋼への Ca 添加により、硫化物を完全に形態調整し、なおかつ、極めて清浄性に優れた鋼の製造が可能となった。

最後に、本研究の発表を許可された住友金属工業(株)常務取締役中央技術研究所長小田尚輝博士、ならびに終始ご指導いただいた同研究所次長梅田洋一氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 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
- 2) V. A. ROSE, S. TAKAISHI, and H. P. HOUGARDY: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 209
- 3) H. J. ENGEL: Stahl u. Eisen, 94 (1974), p. 1085
- 4) 池田隆果: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 852
- 5) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1653
- 6) 鈴木健一郎, 江島彬夫, 仲村秀夫: 学振 19 委-10057 (反応-439)
- 7) 小林三郎, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 998
- 8) 平原弘章, 橋尾守規, 丸川雄浄, 白石博章, 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1653
- 9) 川和高穂, 今井寮一郎, 碓井 努, 田口喜代美, 佐藤秀樹: 鉄と鋼, 63 (1977), S 161
- 10) 成田貴一, 富田昭洋, 松本 洋, 小川兼広, 原口俊雄, 石光国雄, 伊東修二: 鉄と鋼, 64 (1978), S 118
- 11) 拝田 治, 江見俊彦, 白石利明, 藤原昭敏: 学振 19 委-10062 (溶解造塊-271)
- 12) 拝田 治, 江見俊彦, 三本木貢治, 白石利明, 藤原昭敏: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1538
- 13) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking vol II Addison-Wesley Publishing (1963), p. 579
- 14) G. J. W. KOR and F. D. RICHARDSON: JISI, 182 (1968), p. 700
- 15) 佐野信雄, 岩田瑞子, 細田秀人, 松下幸雄: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1984