

論 文

UDC 621.746.047 : 620.192.45 : 546.221 : 669.891 : 669.85/.86

Ca, RE, Ca+RE 処理による連铸铸片内の
硫化物形態制御機構*

拜田 治**・江見 俊彦**・河西 悟郎***

内藤 雅夫****・森脇 三郎****

Mechanism of Sulfide Shape Control in Continuously Cast HSLA
Steel Slabs Treated with Ca and/or RE

Osamu HAIDA, Toshihiko EMI, Goro KASAI,

Masao NAITO, and Saburo MORIWAKI

Synopsis:

Solute segregation, and constitution and distribution of inclusions in Ca and/or RE treated continuously cast steel slabs have been investigated as a function of concentrations of Ca, RE, S, and O. Derivation of an atomic concentration ratio, ACR, of effective Ca or RE to S has been made on the basis of commercial scale experiments. Sulfide shape control is insufficient throughout the slabs at ACR of 0.2 and becomes satisfactory at 0.4 except for center-line segregates. This is in accordance with the previous observation for large ingots. Also, sulfide shape control in the center-line segregates has been found to become insufficient with increasing degree of segregation, because the amount of MnS in the segregates increases with increasing solute segregation ratio. This observation is interpreted quantitatively by the decrease due to the precipitation of CaS and/or RES of concentrations of effective Ca and/or RE in the interdendritic melts in the mushy zone during solidification.

1. 結 言

最近、溶鋼への Ca 添加技術が向上し、溶鋼脱硫¹⁾や硫化物形態制御²⁾に実用されるようになった。著者らも、下注ぎ注入管 Ca 線添加法によつて Ca を高濃度に添加した低硫高張力低合金大型鋼塊を、希土類元素 RE 添加鋼塊と比較しつつ調査し、逆 V、V 偏析位置の硫化物形態制御条件を明らかにするとともに、これを利用して耐水素誘起割れ性の優れたパイプ用鋼が製造できることを報告した³⁾。

硫化物形態制御技術は、1970 年の LUYCKX ら⁴⁾の報告以来、主として RE について、Z 方向減面率や吸収エネルギーの異方性の改善などを目的として盛んに研究されてきた。これらの改善効果が、 $[\%RE]/[\%S] = 3 \sim 4$ で最大となるかまたは飽和する点では多くの研究結

果^{4)~6)}が一致していたため、大型鋼塊と小型鋼塊の差、すなわちマクロな濃厚偏析部の有無、が硫化物形態制御に与える影響が注目されることはなかつた。したがつて、前報³⁾で、濃厚偏析部の硫化物形態制御条件が、他の位置のそれと著しく異なることを明らかにした点は、硫化物形態制御技術を 1 歩前進させたものといえる。しかし、前報では、濃厚偏析部の硫化物形態制御機構については全く言及しなかつた。本報の目的の一つは、逆 V、V 偏析部の硫化物形態制御に関する前報の調査結果が、連铸々片の中心偏析にも成立つか否かを検証すると同時に、中心偏析の偏析強度は铸込条件によつて大きく変動することを利用して上記制御機構を解明することである。

従来、硫化物形態制御度は、 $[\%Ca]/[\%S]$ や $[\%RE]/[\%S]$ などの重量濃度の比で整理されることが多かつ

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 6 月 11 日受付 (Received June 11, 1979)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 理博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

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

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

た. 前報では, 重量濃度の代わりに, 有効 Ca, 有効 RE と S の原子濃度の比 ACR (Atomic Concentration Ratio) を用いると, 大型鋼塊内の硫化物形態制御度が統一的に整理できることを示した. この ACR は, 所要硫化物形態制御度を得るに心要な Ca や RE 濃度が容易に算出できる便利さがある他に, 硫化物形態制御度と化学量論比の関係が明確に示される長所がある. この整理方法は, 窒化物生成を考慮すれば Ti や Zr による硫化物形態制御にも拡張できるはずであり, これによつて一層有用性が増すことが期待できる. 本研究は, 他の拡張例として, Ca と RE を複合添加した場合も含め, 連铸材の硫化物形態制御度が, 鋼塊材と同一の ACR の基準で整理できることを示すのをもう一つの目的とした.

2. 実験方法

2.1 精錬・铸造条件

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溶湯 (構造用 SM50, パイプ用 API5LX-X42~X65) を, Al フルキルド状態で約 25 min 間 RH 攪拌処理した. この溶湯を, 垂直曲げ型連铸機で铸込速度 0.7~1.0 m/min で铸込むに際し, Ca は CaSi 合金塊でタンディッシュに⁷⁾, RE は, 鉄被覆 RE 線でモールドに添加した. CaSi 合金塊は, Fig. 1 に示すように, Ar シールした注入流に当てるように添加した結果, 簡便な添加方法にもかかわらず 15~20% と比較的高い Ca 歩留りを得た.

供試スラグの表層分析値を Table 1 に示す. Table 1 のスラブの他に, 上記の条件で铸込んだスラブを制御圧延して製造した 6.3~27.4 mm 厚の鋼板試料 (圧下比 4~21) 50 枚も調査に供した.

2.2 調査方法

スラブは, 幅中央で厚み方向に 12.5% の間隔で成分偏析および光顕観察と EPMA による介在物の調査を行った. また, 1/2 幅と 1/4 幅位置の 1/2 厚付近で 1~

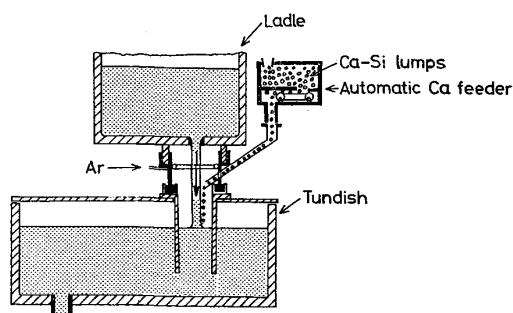


Fig. 1. Ca-Si lump addition during continuous casting.

Table 1. Chemical composition and atomic concentration ratio of strand cast slabs investigated.

No.	Analysis (wt%)			ACR
	S	Ca	RE	
1	0.002	<0.0002	<0.005	0
2	0.004	<0.0002	<0.005	0
3	0.002	<0.0002	0.006	0
4	0.003	0.0020	<0.005	0.19
5	0.007	0.0042	<0.005	0.21
6	0.003	0.0053	<0.005	0.51
7	0.003	0.0040	<0.005	0.65
8	0.004	0.0055	<0.005	0.71
9	0.003	0.0059	0.011	0.90
10	0.003	0.0046	<0.005	0.98
11	0.003	0.0046	<0.005	1.06
12	0.003	<0.0002	0.030	1.22

2 mm 間隔に C, P, S, Ca を分析し中心偏析部の成分分布を測定した. また, 溶鋼中の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, スラブから採取した試料につき前報³⁾と同じ方法によつて RE の形態分析を行った.

鋼板は, 1/2 幅位置の光顕試料につき, 学振法 (400 倍 × 60 視野) による A 系介在物面積率と, Appendix に説明した A 系介在物長さ率を測定した. 実操業で得た鋼板の他に, 表 1 のスラブ試料から 200 mm φ × 250 mm 長さの素材を切り出し, 実験室的に圧延して製造した鋼板も調査に供した. この実験の目的は, A 系介在物の平均長さの ACR 依存性を調べるために圧延条件 (10 パス, 圧下率 20%/1 パス, 圧延温度 1100~880°C) をそろえることと, C 断面のサルファープリントで, 中心偏析の強度が幅方向で著しく異なるスラブにつき 1/2 幅と 1/4 幅位置の A 系介在物量を比較することである.

3. 実験結果

3.1 有効 Ca 濃度, 有効 RE 濃度推定式

Ca 添加スラブ中の酸化物系介在物の Ca 濃度, (%Ca), を EPMA で測定した結果, Fig. 2 に示すように, 鋼塊材と同様, 鋼中 Ca 濃度, [%Ca], が増すにつれて (%Ca) も増加する関係が認められた. EPMA により, 酸化物系介在物は, カルシウムアルミネートとみなせるので, 化学量論化の関係から, (%Ca) が決まると (%Ca)/(%O) が計算でき, これを図 2 右側の縦軸に示した. 酸化物系介在物の平均組成が図 2 中の実線で表されると仮定すると, (%Ca)/(%O) は, [%Ca]=0.002~0.006% の測定範囲内では次式で表される.

$$(\%Ca)/(\%O) = 0.18 + 130[\%Ca] \quad \cdots \cdots (1)$$

Al-Ca 脱酸鋼中の O は全てカルシウムアルミネート

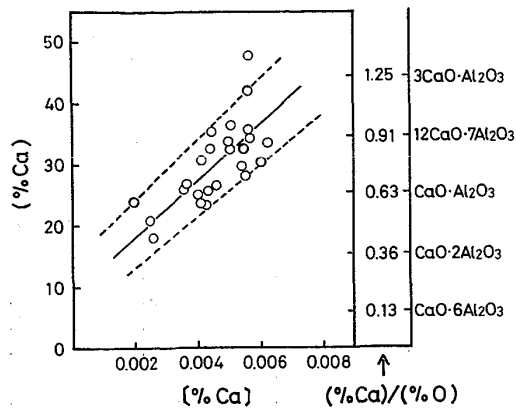


Fig. 2. Concentration of Ca in oxide inclusions, (%Ca), in Ca-treated, strand cast slabs.

になっていると考えると, (1)式の左辺は, 酸化物となっている鋼中 Ca 濃度, $[\%Ca_{as\ oxide}]$, と鋼中全 O 濃度, $[\%O]$, の比に等しいから

$$[\%Ca_{as\ oxide}] = \{0.18 + 130[\%Ca]\}[\%O] \dots (2)$$

となり, 硫化物形態制御に有効な Ca 濃度, $[\%Ca_{eff}]$, は,

$$\begin{aligned} [\%Ca_{eff}] &= [\%Ca] - [\%Ca_{as\ oxide}] \\ &= [\%Ca] - \{0.18 + 130[\%Ca]\}[\%O] \end{aligned} \dots (3)$$

によつて見積ることができる。

前報³⁾で, RE 添加鋼中の有効 RE 濃度推定式 [(4)式] を, RE と O のマクロ偏析から求め, その妥当性は RE の形態分析によつて確認した。

$$[\%RE_{eff}] = [\%RE] - 0.008 \dots (4)$$

連铸スラブの場合, RE と O のマクロ偏析が小さいので上述の解析はできなかつた。しかし, RE の形態分析によつて求めた $[\%RE]$, $[\%O]$ と $[\%RE_{as\ sulfide}]$ の関係が, 造塊材と差が無かつたので, 連铸材にも (4)式を用いた。

Ca と RE の複合添加材の $[\%Ca_{eff}]$ と $[\%RE_{eff}]$ 推定式を得るため, $[\%Ca] = 0.0046$, $[\%RE] = 0.018$, $[\%O] = 0.0029$ のスラブ中の酸化物系介在物 5 個の組成を EPMA で測定し, その平均組成を求めると, $(\%Ca) = 13$, $(\%RE) = 49$, $(\%Al) = 14$ であつた。これは, 溶鋼中アルミナの還元が, タンディッシュで添加した Ca だけでなく, モールドで添加した RE によつても相当量進行することを示している。そこで, 複合添加の場合も, Ca と RE によるアルミナの還元が単独添加の場合と同じだけ進行する, 即ち $[\%Ca_{as\ oxide}]$ は (2)式で与えられ, $[\%RE_{as\ oxide}]$ は 0.008 である, として化学量論比の関係から介在物組成を計算すると $(\%Ca) = 16$, $(\%RE) = 56$, $(\%Al) = 9$ となる。計算値を実測

平均値と比較すると, 上記仮定は, $[\%Ca_{as\ oxide}]$ と $[\%RE_{as\ oxide}]$ を多く見積っていることになるが, その差は小さいので本報では簡単のため複合添加材にも (3), (4)式が成立つと考へた。

硫化物形態制御度の整理には, 前報³⁾と同じく次式で定義する原子濃度比 ACR を用いる。

$$ACR_{Ca} = \frac{1}{1.25} \frac{[\%Ca_{eff}]}{[\%S]},$$

$$ACR_{RE} = \frac{1}{4.37} \frac{[\%RE_{eff}]}{[\%S]} \dots (5)$$

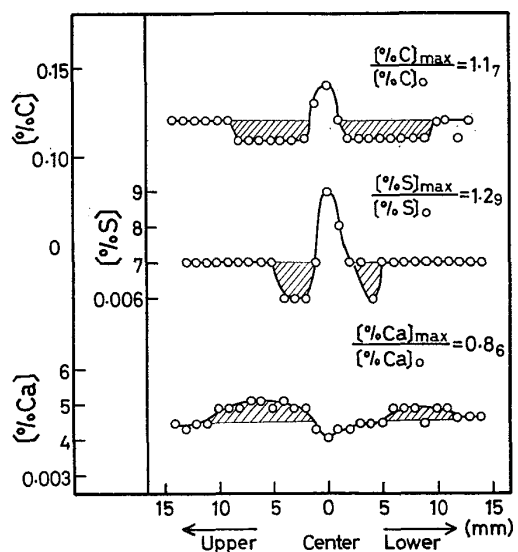
また, Ca と RE を複合添加した場合の原子濃度比 ACR_{Ca+RE} は, (5)式で計算した ACR_{Ca} と ACR_{RE} の和で与えられる。

ACR は, 本来実操業での管理指標として用いるために, 鋳型内容鋼分析値を用いた母溶鋼に関する量として定義した³⁾。本報でも, 特に断りの無い限り ACR はこの意味で用い, 中心偏析部の ACR はこれと区別して ACR^* と記す。

3.2 S と Ca の中心偏析挙動

Ca 添加スラブの 1/2 厚近傍の C, S, Ca の分布の調査例を Fig. 3, 4 に示す。ACR が 0.21 と低い No. 5 スラブは, S と C の偏析傾向が一致しているが, ACR が 0.71 の No. 8 スラブでは, C 正偏析位置で S が負偏析し, C 負偏析位置で S が正偏析している。Ca は, 両スラブとも C と逆の偏析を示している。

S の中心偏析比 ($= [\%S]_{CL} / [\%S]$) と ACR の関係を Fig. 5 に示す。Ca 添加材の S の中心偏析比は,



ACR=0.21

Fig. 3 Thicknesswise distribution of C, S, Ca at half width of strand cast slab with ACR value of 0.21.

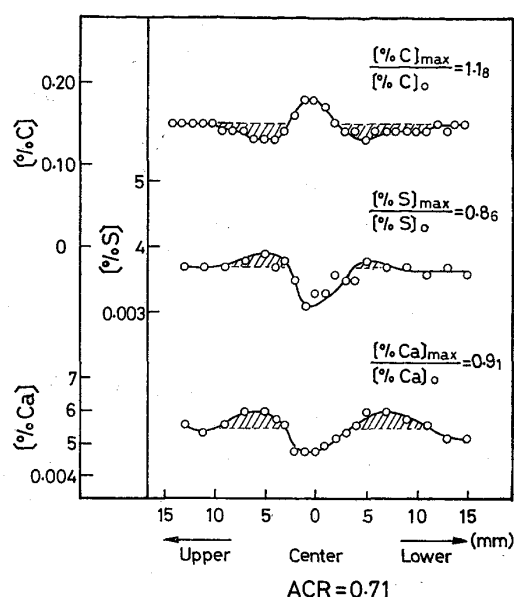


Fig. 4. Thicknesswise distribution of C, S, Ca at half width of strand cast slab with ACR value of 0.71.

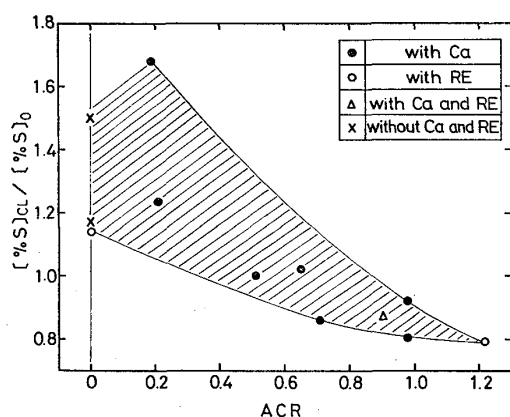


Fig. 5. Decrease of center-line sulfur segregation ratio with increasing ACR.

ACR の増加とともに減少し ACR=0.5~0.7 以上になると 1 より小, すなわち負偏析, となる. RE 添加材および Ca と RE の複合添加材の S の中心偏析比も, Ca 添加材のその範囲内にある. RE 添加鋼塊および Ca 添加鋼塊において, RE や Ca 濃度が高いと逆 V, V 偏析部で S が負偏析することは既に報告したが⁸⁾³⁾, 同じ現象が連铸スラブの中心析部でも起こり, しかもこの場合, 負偏析の両側に正偏析帯のあることが明らかになった.

3.3 A 系介在物の量と分布

鋼板の 1/2 幅位置で測定した A 系介在物面積率と ACR の関係を Fig. 6 に示す. A 系介在物面積率は, ACR $\approx$ 0.4 までは ACR の増加とともに急激に減少し, ACR=0.4~1.0 で徐々に減少して零に近づく. 同

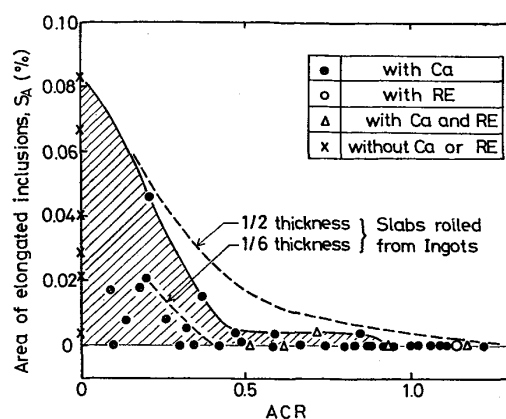


Fig. 6 Change of area fraction of elongated inclusions with ACR (marks : present work, broken lines : previous work³⁾ for ingot cast)

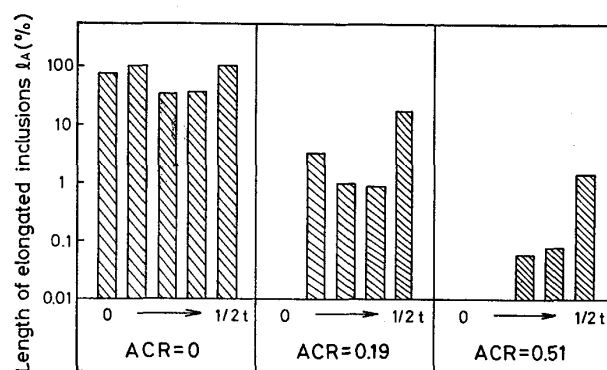


Fig. 7 Thicknesswise distribution of the length of elongated inclusions in plates.

図には, 鋼塊材のスラブで, 逆 V, V 偏析を含みぬ 1/6 厚位置および V 偏析を含む 1/2 厚位置の測定値の上限を破線で示した. ACR が 0.4 以上で連铸材の A 系介在物面積率が徐々に減少する傾向は, 鋼塊材スラブの 1/2 厚位置と同じである. この点をより明確に示すため, ACR の異なる連铸材の鋼板試料で, A 系介在物長さ率, l_A , の板厚方向の分布を測定したのが Fig. 7 である. ACR=0 の時は, A 系介在物が全板厚にわたって分布し, ACR=0.19 でも表層部以外は $l_A \geq 1\%$ であり形態制御不十分である. ACR=0.51 の測定例では, 中心偏析を含む 1/2 厚近傍は $l_A \approx 1\%$ であるが, それ以外の位置では $l_A \leq 0.1\%$ とほぼ形態制御できている.

以上のように, 前報で得た鋼塊材の硫化物形態制御度の整理結果は連铸材にもそのままあてはまる. すなわち, 硫化物形態制御は, ACR<0.2 では板厚全体にわたって不十分であるが, ACR $\sim$ 0.4 で偏析部以外はほぼ完全となり, ACR が 0.4 を越えて増加するにつれ偏析部の形態制御が進行する.

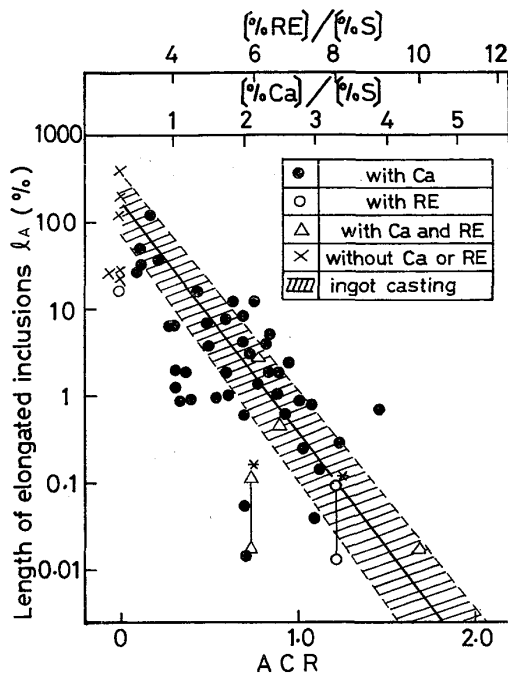


Fig. 8. Decreasing length of elongated inclusions with increasing ACR.

3.4 A系介在物長さ率と中心偏析度

全厚にわたるA系介在物長さ率 l_A と ACR の関係を Fig. 8 に示す。ACR が増すにつれて l_A が指数関数的に減少する傾向は、鋼塊材スラブの逆V、V偏析位置(図中斜線域)³⁾ とほぼ一致している。また、RE 添加材、Ca と RE の複合添加材の測定値は、Ca 添加材の測定値の範囲内もしくはその延長上にある。このように、硫化物形態制御度を ACR で整理する方法は、鋼塊材ばかりでなく連铸材でも有効であり、しかも、Ca と RE を複合添加した場合にも使用できることが示された。

Fig. 8 において、連铸材の l_A の測定値は、 $ACR \geq 0.3$ で特にばらつきが大きい。既に説明したように、 $ACR \geq 0.4$ ではA系介在物は殆んど全て 1/2 厚付近に存在するから、 $ACR \geq 0.3$ で l_A のばらつきが大きくなることは、中心偏析部に析出する MnS 量が、ACR 以外の因子にも依存することを示唆している。そこで、 $ACR \geq 0.3$ の実験材につき、 l_A と中心偏析強度の関係を調べたのが Fig. 9 である。同図の縦軸は、ACR の効果を除くため、連铸材の l_A の値を、同一 ACR 値を持つ造塊材の l_A 値 (Fig. 8 中の実線で推定) で除した値である。また、横軸は、 l_A を測定した鋼板と対応するスラブで測定した C の中心偏析比である。連铸材の l_A は、C の中心偏析比が増すにつれて増加し、C の中心偏析比が図中下向矢印で示したV偏析の値³⁾ になると $l_A^{CC}/l_A^{ingot} \approx 1$ となる。

上記中心偏析強度の影響を確認するために、幅方向で偏析強度が著しく変化しているスラブにつき、1/2 幅と 1/4 幅位置でCの偏析比を測定した後、圧延条件をそろえて製造した鋼板の l_A の比較を、Fig. 8 中の実線で結ばれた2つの測定点で示す。Cの偏析比は、Ca と RE の複合添加材 ($ACR=0.73$) が 1.13 (1/2 幅) と 1.25 (1/4 幅)、RE 添加材 ($ACR=1.22$) が 1.06 (1/2 幅) と 1.44 (1/4 幅) であつた。一方、 l_A もこれに対応して 1/4 幅位置 (図中 * 印を付した測定値) の方が高かつた。このように、母溶鋼の ACR を完全にそろえても、中心偏析強度が大きいと l_A の値が大きくなる。 $ACR \geq 0.3$ の l_A の値が造塊材に比べて大きくばらつくのは、中心偏析強度が、铸込条件によつて変動するためと考えられる。

3.5 A系介在物の平均長さ

ACR の異なるスラブから、熱間圧延条件をそろえて製造した鋼板試料で測定した A 系介在物の平均長さと ACR の関係を Fig. 10 に示す。ACR が増すにつれて

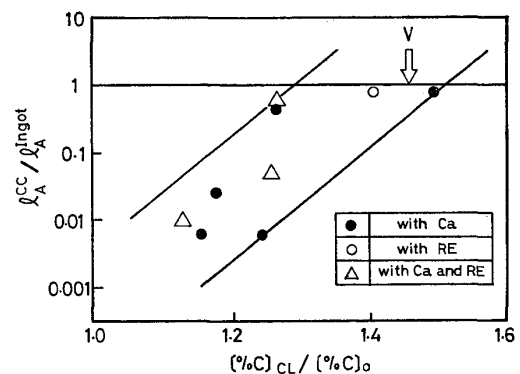


Fig. 9. Influence of the degree of center-line segregation on the length of elongated inclusions.

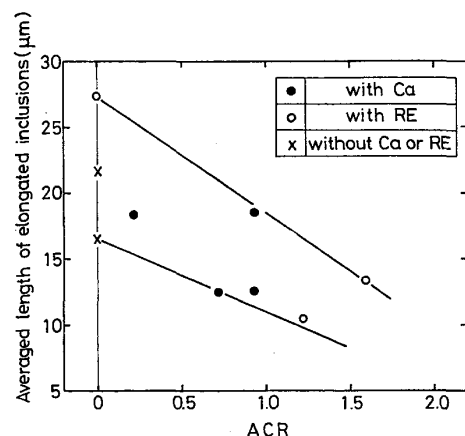


Fig. 10. Relation between averaged length of elongated inclusions and ACR.

平均長さが減少し、この傾向は、Ca と RE で同じである。

4. 考 察

4.1 Ca, RE, Ca+RE 添加連铸スラブの中心偏析生成機構

デンドライト樹間の凝固濃縮を、Pfann の式を用いて $ACR=0.5$ の場合につき計算したのが Fig. 11 である。同図の縦軸は、母溶鋼の S 原子濃度を基準にした残溶鋼の S および Ca の原子濃度、および残溶鋼の ACR である。Ca の平衡分配係数 k_{Ca} は不明なので $k_{RE}^{(8)}$ と同じ 0.10 と仮定すると、これは、S の平衡分配係数 $k_S=0.02$ より大きいので、固相率 g が増すにつれて残溶鋼の ACR 値は低下する。また、CaS が析出すると、Fig. 11 中の下向矢印で示すように S と Ca の原子濃度が同量低下するので、残溶鋼の ACR 値は一層低下する。中心偏析は、このように ACR 値が低下した残溶鋼が集合して形成されるので、他の位置より MnS が析出しやすい。また、樹間で析出した CaS の一部は、残溶鋼の移動に追随せずその場に留まると考えると、ACR が増すにつれて S の中心偏析比が低下する現象が説明できる。ここでは、以上の機構によつて、S の中心偏析比を計算し、これを実測値と比較してモデルの妥当性を検討する。

中心偏析比を算出するには、熊井ら⁹⁾、高石ら¹⁰⁾の理論があるが、ここでは取り扱いの簡単な高石らの理論を多少変更して用いる。すなわち、中心偏析は、Fig. 12 において固相率 g が $g_1 \sim g_2$ の残溶鋼が移動、集合して

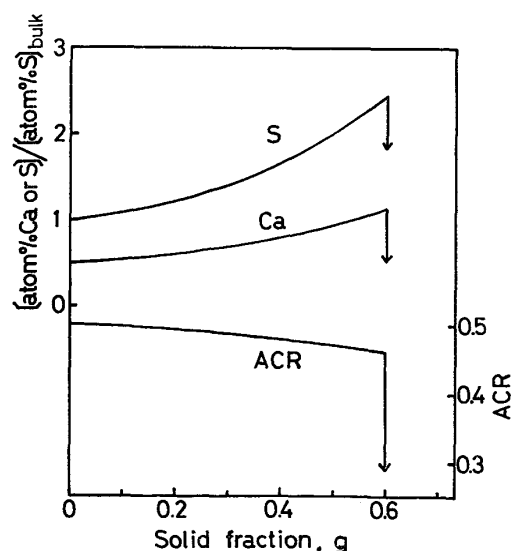


Fig. 11. The decrease of ACR value for inter-dendritic melts in the mushy zone by the precipitation of CaS.

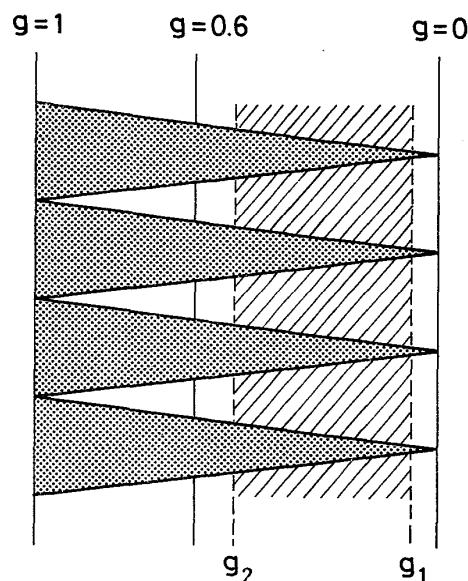


Fig. 12. A simplified model of mushy zone for calculating center-line segregation ratio of Ca, RE, S and P.

形成され、最大偏析位置の溶質Xの濃度、 $[\%X]_{CL}$ は、Xが介在物の凝固析出に関与しなければ、 $g_1 \sim g_2$ の残溶鋼中のXの濃度の平均値、 $[\%X]_1^{\Delta v}$ に等しいと仮定する。

溶質の樹間濃化が、Cは平衡凝固式、その他の元素はPfannの式に従うとすると、残溶鋼中のX成分の濃度、 $[\%X]_1$ は次式で与えられる。

$$[\%C]_1 = [\%C]_0 / (1 - g + gk_C) \quad (6)$$

$$[\%X]_1 = [\%X]_0 (1 - g)^{k_X - 1} \quad (7)$$

$[\%X]_0$: 母溶鋼のX成分の濃度

k_X : X成分の平衡分配係数

デンドライトの形状を、Fig. 12のごとく単純化した3角形で近似し、高石ら¹⁰⁾と同様の手順で計算すると、

$$\frac{[\%C]_1^{\Delta v}}{[\%C]_0} = \frac{(1 - k_C)(g_2 - g_1) + k_C \ln \left\{ \frac{(1 - g_2 + g_2 k_C)}{(1 - g_1 + g_1 k_C)} \right\}}{0.5(1 - k_C)^2 \{ (2 - g_2)g_2 - (2 - g_1)g_1 \}} \quad (8)$$

$$\frac{[\%X]_1^{\Delta v}}{[\%X]_0} = \frac{(1 - g_2)^{1 + k_X} - (1 - g_1)^{1 + k_X}}{0.5(1 + k_X) \{ (2 - g_2)g_2 - (2 - g_1)g_1 \}} \quad (9)$$

の2式が得られる。既に説明した仮定により、(8)式の左辺はCの中心偏析比、 $[\%C]_{CL}/[\%C]_0$ に等しい。 g_1 を零、 g_2 を残溶鋼の移動が可能な固相率の上限値0.6¹⁰⁾¹¹⁾とおき、 $k_C=0.20$ とともに(8)式の右辺に代入すると、 $[\%C]_{CL}/[\%C]_0=1.3$ を得る。そこで、実測 $[\%C]_{CL}/[\%C]_0$ が1.3以下の場合には $g_1=0$ 、また、1.3より大きい場合には $g_2=0.6$ として、(8)式による

$[\%C]_{CL}/[\%C]_0$ の計算値が実測値に等しくなるよう残りの g_2 または g_1 を決める。

一方、凝固濃縮による CaS あるいは RES の析出量を見積るには、CaS, RES の溶解度積, K_{CaS}^0 , K_{RES}^0 , と析出の過飽和度, α_{CaS} , α_{RES} , などの値が必要であるが, CaS についてはこれらの値が不明である。そこで, CaS と RES の見掛けの溶解度積を K_{CaS}^a , K_{RES}^a とし, (9) 式で計算される $[\%S]_1^{\Delta V}$ のうち $[\%Ca_{eff}]_1^{\Delta V}$ または $[\%RE_{eff}]_1^{\Delta V}$ との積が K_{CaS}^a , K_{RES}^a を越える部分から, CaS または RES として析出すると考える。以上の仮定より, CaS あるいは RES として析出する S 濃度, $[\%S_{as\ CaS}]$ または $[\%S_{as\ RES}]$, は次式から求められる。

$$\{[\%S]_1^{\Delta V} - [\%S_{as\ CaS}]\} \{[\%Ca_{eff}]_1^{\Delta V} - 1.25[\%S_{as\ CaS}]\} = K_{CaS}^a \dots\dots\dots (10)$$

$$\{[\%S]_1^{\Delta V} - [\%S_{as\ RES}]\} \{[\%RE_{eff}]_1^{\Delta V} - 4.37[\%S_{as\ RES}]\} = K_{RES}^a \dots\dots\dots (11)$$

析出した硫化物のうち残溶鋼の移動に追従して中心偏析部に移動する分率を β とすると, 中心偏析部の S の総濃度, $[\%S]_{CL}$, は,

$$[\%S]_{CL} = [\%S]_1^{\Delta V} + (\beta - 1)[\%S_{as\ CaS\ or\ RES}] \dots\dots\dots (12)$$

となり, S の中心偏析比は, $[\%S]_{CL}/[\%S]_0$ として求められる。

成田ら¹²⁾は, Si キルド鋼塊の逆 V 偏析内で O が負偏析し, 偏析比が最低 0.51 に達することを示した。これは, 本研究における, 中心偏析部の S の負偏析と類似の現象と考えられる。そこで, (12) 式中の β の値を, 上記成田らの値を参照して 0.5 と仮定した。一方, K_{CaS}^a , K_{RES}^a の値は不明なので, 前報³⁾で大型鋼塊中に硫化物の低部集積が生じる臨界濃度積として求めた値, $\log(\alpha_{CaS} k_{CaS} K_{CaS}^0) = -5.8$, $\log(\alpha_{RES} k_{RES} K_{RES}^0) = -6.8$ ($\alpha_{RES} = 765^8$), $K_{RES}^0 = 1 \times 10^{-4}$) の値をそれぞれ $\log K_{CaS}^a$, $\log K_{RES}^a$ として用いた。

Table 1 中のスラブにつき, 以上の β , K_{CaS}^a および K_{RES}^a を (9) ~ (12) 式に代入して求めた S の中心偏析比の計算値と実験値の比較を Fig. 13 に示す。P の中心偏析比も測定したスラブについては, $K_P = 0.13$ を用いて (9) 式より計算した値との比較を同図に合わせて示した。

Fig. 13 中で, 介在物の凝固析出に関与しない P (□印) と S (Ca も RE も添加していない × 印のみ) について, 理論値と実験値がよく一致していることから, 上記理論の展開過程で (8) (9) 式がよい近似になつていことがわかる。一方, Ca や RE を添加した場合の S の中

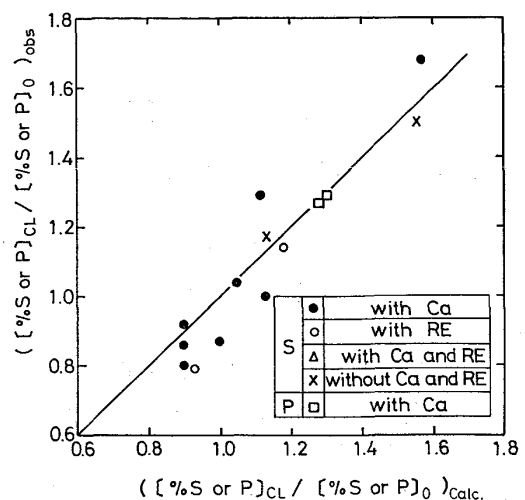


Fig. 13. Comparison between calculated and observed center-line segregation ratio of S and P.

心偏析比についても, ばらつきはやや大きい理論値は実験値とほぼ一致している。以上のように, 計算に採用した K_{CaS}^a , K_{RES}^a の値の妥当性を別途検証する心要はあるが, これらを仮定することにより, Ca, RE 添加による S の中心偏析比の低減量を定量的に説明することができた。なお, これに関連して, Fig. 3 に示したスラブの Ca の中心偏析比が 1 より小さく, S の偏析傾向と逆であるのは次のように解釈できる。このスラブは, Fig. 11 に模式的に示したと同じように, 有効 Ca 濃度比べて S 濃度が十分高いので CaS 析出後も残溶鋼中の溶存 S 濃度は母溶鋼より高くなり, 中心偏析部で S が正偏析している。これに対し, Fig. 11 からわかるように Ca は大部分介在物として析出してしまつたので, これらの介在物が残溶鋼の移動に追従しない分だけ中心偏析部で負偏析となるのである。

4.2 中心偏析部の硫化物形態制御

前項で説明したモデルによると, 中心偏析部の有効 Ca 濃度 $[\%Ca_{eff}]^*$, 有効 RE 濃度 $[\%RE_{eff}]^*$, 溶存 S 濃度 $[\%S_{sol}]^*$ はそれぞれ次式で与えられる。

$$[\%Ca_{eff}]^* = [\%Ca_{eff}]_1^{\Delta V} - 1.25[\%S_{as\ CaS}] \dots\dots\dots (13)$$

$$[\%RE_{eff}]^* = [\%RE_{eff}]_1^{\Delta V} - 4.37[\%S_{as\ RES}] \dots\dots\dots (14)$$

$$[\%S_{sol}]^* = [\%S]_1^{\Delta V} - [\%S_{as\ CaS}] - [\%S_{as\ RES}] \dots\dots\dots (15)$$

したがって中心偏析部の原子濃度比 ACR^* は, (13) ~ (15) 式から計算される $[\%Ca_{eff}]^*$, $[\%RE_{eff}]^*$, $[\%S_{sol}]^*$ を (5) 式に代入して計算できる。Table 1 中のスラブにつき, 以上の手順で計算した ACR^* と母溶

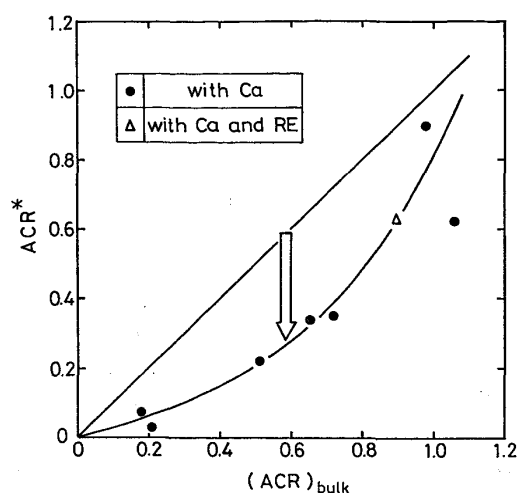


Fig. 14. Calculated relation of ACR for the center-line segregates, $[ACR^*]$, and that for bulk melts.

鋼の ACR の比較を Fig. 14 に示す。 $ACR \leq 1.2$ の場合、図中下向矢印で示したように、 ACR^* は母溶鋼の ACR に比べて著しく低値となる。例えば、母溶鋼の ACR が 0.51 のスラブは $ACR^*=0.20$ と計算され、これは、Fig. 7 においてこのスラブに対応する鋼板の 1/2 厚位置の l_A が、ACR=0.19 の鋼板の 1/5~4/5 厚位置の l_A に近いこととよく一致している。

Fig. 9 において、連铸々片の C の偏析比が V 偏析のそれに近いと $l_A^C/l_A^{Ingot} \approx 1$ になることを示した。Appendix に記したごとく、試料の差（鋼塊材はスラブ、連铸材は鋼板）が l_A の測定値に及ぼす影響は小さいと考えられるので、上記の結果は、ACR の低下の程度が主として偏析強度によつて決まり、偏析の種類に依存しないことを意味する。これは、逆 V、V 偏析も中心偏析と同様に、デンドライト樹間の濃化溶鋼が移動、集合して形成されることを考慮すると、既に説明した中心偏析部の ACR の低下機構によつて解釈できる。

5. 結 言

低硫 ($[S]=0.002\sim0.007$) Al キルド高張力鋼、パイプ用鋼に、Ca, RE および Ca と RE を添加して連続铸造し、スラブおよび鋼板において成分偏析、介在物組成、A 系介在物量を調査して以下の結果を得た。

(i) Ca と RE を複合添加した場合も含め、硫化物形態制御に有効な Ca 濃度 $[\%Ca_{eff}]$ と RE 濃度 $[\%RE_{eff}]$ 推定する実験式を求めた。Ca または RE を単独添加した場合には、有効 Ca、有効 RE と S の原子濃度比 ACR_{Ca} , ACR_{RE} を、Ca と RE を複合添加した場合には ACR_{Ca+RE} を、等しくすれば、ど

の場合にも同一の硫化物形態制御度が得られる。

(ii) 中心偏析部の硫化物形態制御度は、ACR と偏析強度に依存し、この依存性は、鋼塊の V 偏析部のそれと同じである。

(iii) S の中心偏析比は、ACR が増加するとともに減少し、 $ACR > 0.5\sim0.7$ では中心偏析部で S が負偏析する。この傾向は、Ca, RE, Ca と RE の複合添加で同じである。

(iv) (ii) と (iii) の調査結果は、デンドライト樹間での S, Ca_{eff} , RE_{eff} の凝固濃縮と、CaS, RES の析出に伴う残溶鋼の ACR および溶存 S 濃度の低下と、この残溶鋼の移動、集合による中心偏析あるいは V 偏析の生成によつて説明できる。

以上のように、Ca, RE, Ca と RE の複合添加による大型鋼塊および連铸々片内の硫化物形態制御度を統一的に整理し、両者に共通な濃厚偏析部の硫化物形態制御機構を提示した。

終わりに、本研究の遂行にあたり終始ご指導いただき、その結果の公表をご許可いただいた当研究所所長三本木貢治博士に深く感謝の意を表する。

(付録) A 系介在物長さ率の定義

A 系介在物量を表示するには、通常次式で定義する A 系介在物面積率 S_A が使用される。

$$S_A \equiv (\sum a_i \times b_i) / (L \times T) \dots \dots \dots (16)$$

a_i, b_i : A 系介在物の長さと厚み

L, T : 圧延方向および厚み方向被検面長さ

S_A の値は、熱間圧延による変化が少ない利点はあるが、薄く延びた MnS の厚み b_i の測定誤差が大きい。面積率測定の簡便法である学振法は、測定下限 $S_A = 100 / (21 \times 21 \times 60) = 0.04\%$ まで硫化物形態制御しても水素誘起割れが発生する³⁾ ので、耐水素誘起割れ鋼の研究には不十分である。

a_i のみを測定し、長さ率を算出するには次式を用いることができる。

$$l_A \equiv 100a_i / L \dots \dots \dots (17)$$

$$l'_A \equiv 100a_i / (L \times T) \dots \dots \dots (18)$$

本文中でも説明したように、 $ACR \geq 0.4$ の場合、A 系介在物は、ほぼ偏析線の位置にのみ存在する。この様子を模式的に Fig. 15 に示す。この場合、 l'_A で定義した長さ率の測定値は、試料厚み T (偏析線厚みより大) に依存するという不都合が生じる。以上の事情により、 $ACR \geq 0.4$ の場合の A 系介在物長さ率 l_A を導入した。

一般に、MnS と鋼は高温変形抵抗が異なるので、 l_A は、熱間圧延条件によつて変化する。A 系介在物長さ率

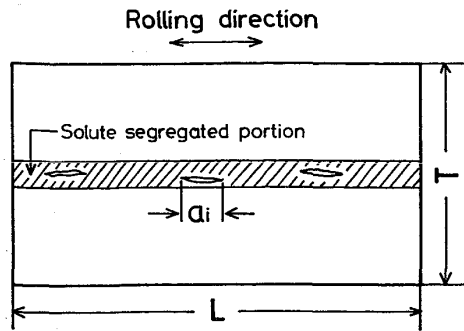


Fig. 15. Schematic drawing of the distribution of elongated inclusions in solute segregated portion in plates.

l_A° , 寸法 $L_0 \times T_0$ の素材を圧延して $L \times T$ とした時の長さ率を l_A とすると,

$$\log(l_A/l_A^\circ) = \log \frac{\sum a_i/L}{\sum a_i^\circ/L_0} = \log \frac{\sum a_i}{\sum a_i^\circ} - \log H \quad (19)$$

a_i°, a_i : 圧延前後の A 系介在物長さ

H : 圧下比 ($=T_0/T$)

一方, BAKER ら¹³⁾が測定した MnS の相対変形能 ν は次式で定義される.

$$\nu \equiv \log(\sum a_i / \sum a_i^\circ) / \log H \quad (20)$$

(20) 式を (19) 式に代入すると次式が得られる.

$$\log(l_A/l_A^\circ) = (\nu - 1)H \quad (21)$$

多段の圧延を行う場合の $\log(l_A/l_A^\circ)$ は, 各段について求めた (21) 式右辺の和で与えられる.

前報鋼塊材の場合, l_A をスラブで測定した. 分塊圧延温度を 1200°C で一定と近似し, この温度における III 型 MnS の相対変形能 $\nu=0.7^{13)}$ と圧下比 $H=5.7$ を (21) 式に代入して $\log(l_A/l_A^\circ) = -0.2$ を得た. 本研究の連铸材の場合は, l_A を鋼板で測定した. これについ

ても同様の方法で $\log(l_A/l_A^\circ)$ が大略 $-0.1 \sim -0.2$ と求められた. このように, 鋼塊材の分塊圧延と連铸材の厚板圧延が l_A に及ぼす影響はほぼ同程度と見積ることができる.

文 献

- 1) E. FÖRSTER, H. W. KLAPDAR, H. RICHTER, H. W. ROMMERSWINKEL, E. SPETZLER, and J. WENDORFF: Stahl u. Eisen, 94 (1974), p. 474
- 2) 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
- 3) 坪田 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
- 4) L. LUYCKX, J. R. BELL, A. MCLEAN, and M. KORCHYNSKY: Met. Trans., 1 (1970), p. 3341
- 5) J. B. BALANCE and R. E. MINTUS: Mechanical Working and Steel Processing Proceedings, Iron and Steel Division, Metall. Soc. AIME, 10 (1972)
- 6) R. ACKERT and A. CROZIEL: 12th Annual CIM Conference of Metallurgists, Quebec City Canada, Aug. 26-29, 1973
- 7) 吉井 裕, 垣生泰弘, 江見俊彦, 森脇三郎, 今井卓雄, 小嶋英明: 鉄と鋼, 63 (1977), S 607
- 8) 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
- 9) 熊井 浩, 浅野鋼一, 大橋徹郎, 野村悦夫, 藤井博務: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 894
- 10) 高石昭吾, 小舞忠信, 野呂克彦, 秋田靖博: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 915
- 11) 高橋忠義, 工藤昌行: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1511
- 12) 成田貴一, 谷口政行: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 212
- 13) T. J. BAKER and J. A. CHARLES: JISI, Sept., 1972, p. 680