

(233) Caによる硫化物系介在物の形態制御機構についての一考察

新日本製鐵

大分製鐵所

○大野剛正

田中重典

溝口庄三

堀口 浩

1. 緒言

近年、耐水素誘起割れ鋼などの高級鋼を対象に、硫化物系介在物の形態制御が要求されている。これは、REMやCaの添加により一応可能である。しかし、今後介在物量の低減や、脱水素を強化するためには、その機構の解明が必要である。本報告は、形態制御機構を考察するための基礎として、Caの存在状態について検討した結果である。

2. 調査方法

2.1 介在物調査と状態分析

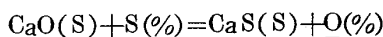
実操業におけるCa添加時に採取した種々のCa濃度の試料について、

て、検鏡とEPMAによって、介在物の形態と組成を調査した。また、状態分析法²⁾によってCaの形態別分析を行なった結果を利用した。³⁾

2.2 熱力学計算による検討

以下に示す熱力学データ⁴⁾⁵⁾⁶⁾

と、Ca, O, Sのマスバランス式を用いた。



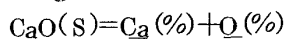
$$\Delta G = 25260 - 6.86T$$

$$\log K_{\text{OS}} = -5521/T + 1.50$$

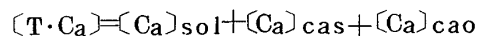
$$\log K'_{\text{OS}} = \log [\text{O}]_{\text{sol}} / [\text{S}]_{\text{sol}} = \log K_{\text{OS}} - \log a_{\text{cas}} / a_{\text{cao}} - \log f_{\text{O}} / f_{\text{S}}$$

$$\log f_{\text{O}} = -271(\% \text{Ca}) - 0.20(\% \text{O}) - 0.13(\% \text{S}) - 1.0(\% \text{Al}) - 0.03(\% \text{Mn})$$

$$\log f_{\text{S}} = -100(\% \text{Ca}) - 0.12(\% \text{O}) - 0.037(\% \text{S}) - 0.025(\% \text{Mn})$$



$$K'_{\text{cao}} = [\text{Ca}]_{\text{sol}} \cdot [\text{O}]_{\text{sol}} = 2.16 \times 10^{-6} \quad (\text{at } 1600^\circ \text{C})$$



なお、 a_{cao} については、生成酸化物中のモル濃度とした。 a_{cas}

は、状態分析値と計算結果が合うように定めた。

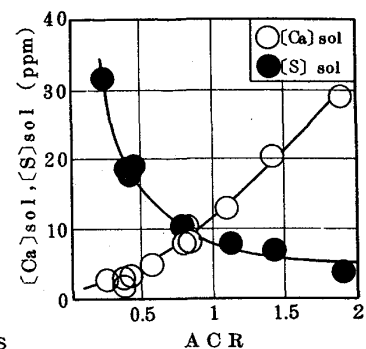


図1. ACR*と $[\text{Ca}]_{\text{sol}}, [\text{S}]_{\text{sol}}$ の関係
(*Atomic Concentration Ratio)

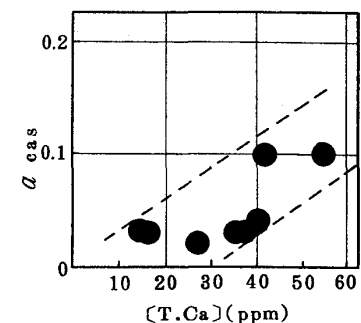


図2. $[\text{T} \cdot \text{Ca}]$ と a_{cas} の関係

3. 調査結果

(1) 図1に、 $\text{ACR}([\text{T} \cdot \text{Ca}]\{1 - 97[\text{T} \cdot \text{O}]\} / 1.25[\text{T} \cdot \text{S}])$ と $[\text{Ca}]_{\text{sol}}$

$[\text{S}]_{\text{sol}}$ の関係を示す。ACRが増加すると、 $[\text{Ca}]_{\text{sol}}$ が増加し、 $[\text{S}]_{\text{sol}}$ が減少する。実铸件でMnSの消滅が確認された $\text{ACR} \approx 1$ の場合にも、溶鋼中に $[\text{Ca}]_{\text{sol}}, [\text{S}]_{\text{sol}}$ の存在が推定される。

(2) 図2に、 $[\text{T} \cdot \text{Ca}]$ と a_{cas} の関係を示す。この関係と上記の計算方法を用いることにより、 $[\text{T} \cdot \text{Ca}]$ 、 $[\text{T} \cdot \text{O}]$ 、 $[\text{T} \cdot \text{S}]$ の分析値から、 $[\text{Ca}]_{\text{sol}}, [\text{S}]_{\text{sol}}, [\text{Ca}]_{\text{cas}}$ などを推定できる。

4. 結論

熱力学データと状態分析結果から検討した結果、溶鋼中には、かなりの $[\text{Ca}]_{\text{sol}}$ と $[\text{S}]_{\text{sol}}$ の存在が推定される。このことから考えて、凝固時にCa, Sの凝固前面への濃化、CaSの反応析出の機構が存在すると考えられる。また、Ca添加後の真空処理は避けるべきである。

参考文献 1) 例えば、坪田ほか：鉄と鋼'79-A21, 2) 鈴木ほか：鉄と鋼'78-S362, 3) 岡村ほか：鉄と鋼'79-A33,

4) 鈴木ほか：学振19委10057, 5) 音谷ほか：鉄と鋼Vol.61('75)No.9 P91~, 6) 草川ほか：学振19委9958

7) 特田ほか：鉄と鋼64(1978) P1538