

## 討6 カルシウム複合脱酸鋼の非金属介在物

住友金属 中研

理博 白岩俊男

理博 ○藤野允克

### I 緒言

カルシウムによる溶鋼の脱酸については、Opitz らによってカルシウム脱酸鋼が被削性に優れているという事実が発見されて以来、急速に研究が進められてきた。我々もこれらのカルシウム脱酸鋼について、被削性との関連より添加されたカルシウムの挙動を追跡し、多くの実験より次の事実を確認した。すなわち、

- (1) 添加したカルシウムの鋼への固溶は殆んどなく、カルシウムは非金属介在物として存在する。またカルシウムを添加した鋼には非金属介在物中にカルシウムが検出される。
- (2) 鋼の被削性は、鋼中の非金属介在物の有する物理的性質によって定まり、この介在物が比較的低い融点、或いはガラス状態であり軟化点をもつ事が有効である。
- (3) 多くの実用鋼ならびに試作鋼についての非金属介在物の E.P.M.A. 分析結果より非金属介在物の組成を知り、脱酸剤としての添加元素との関連を体系づける事の見通しが得られた。

以上の事実に関しては、部分的にすでに発表が行なわれているが、本報告においては脱酸剤として考えるべき Mn, Si, Al, Ca, C の各元素と非金属介在物の組成を考える上で重要な因子である O, S とについての考察を行なうものである。

本報で述べる複合脱酸の効果を求めるために、Mn, Si, C を固定し Al, Ca の脱酸効果を S 4 5 C を基本とした実験を行ない、溶鋼より鍛造鋼片に至る非金属介在物を追跡することによって Ca 脱酸の機構を明らかにすると共に、実用鋼においての安定な品質を有する鋼の製造技術への示唆を与える事が可能となった。

### II 実験

対象鋼種は S 4 5 C 材を基本とし、これに添加する Al 及 Ca の量、添加法を変化させる。溶製は高周波溶解炉 (1 t) を用いて溶製し、C, Mn, Si の調整を行なった後、脱酸剤を添加した。鑄込は炉より直接トラフを通して上広型押湯つき 1 トン鋼塊に上注した。サンプリングは溶鋼試料は炉内より脱酸直後及鑄込直後に 10 mm 径石英管で吸上げたものを準備し、また鋼塊中央部コーナー及鍛伸材よりも試験片を採取した。

試験材の溶製条件を表 1 および表 2 に示す。

採取されたサンプルはそれぞれ化学分析、光学顕微鏡観察、清浄度試験、サンド分析、介在物の組成分析 (EPMA) された。

### III 結果

試験材の化学分析結果を表 3 に示す。また介在物の形状および EPMA による分析結果を表 4 に示す。これらの表より明らかなように、試験材は S 4 5 C 材の範囲に入っており、Ca 添加鋼には Ca が 0.0015 ~ 0.005% 検出されている。光学顕微鏡観察からは Al 単独脱酸の場合は B 系の  $Al_2O_3$ 、Ca、Al の併用脱酸では C 系の Al-Ca-O 或いは複合型の酸化物を生じ、Al の使用されぬ場合は A 系のいわゆるシリケートを生じている。硫化物は Al を多く使用したものについては MnS に Ca を固溶したものから Ca-Mn-S にまで至って居る。これらの過程の代表的介在物を図 1 ~ 図 8 に示す。

表 1. 供 試 材 の 脱 酸 法

ch. No.	記号	脱 酸 法 分 類	脱 酸 剂 添 加 量 (kg/t)							
			Ca-Al (A)	Ca-Al (B)	Ca-Si	Fe-Si	Met Al	Σ Ca	Σ Al	
825	S	I Si 单独脱酸	0	0	0	0.80	0	—	—	
810	C	II Ca - Si 脱酸	0	0	4.4	1.00	0	990	—	
827	A	III Al 脱酸	0	0	0	2.90	0.3	—	800	
806	CA-40	IV Ca + Al	Ca - Si + Met. Al	0	0	4.4	0	0.4	990	400
808	CA-22		Ca - Si + Met. Al + Ca - Al (B)	0	1.0	3.6	0.90	0.2	1000	400
835	CA-02		Ca - Si + Ca - Al (B)	0	1.0	3.6	0	0	1000	200
798	CA-04		Ca - Si + Ca - Al (A)	1.9	0	3.6	0	0	1000	410
805	CA-06	Al	Ca - Al (B)	0	3.0	0	0.15	0	580	610

表 2. 供 試 Ca 合 金 の 組 成 (%)

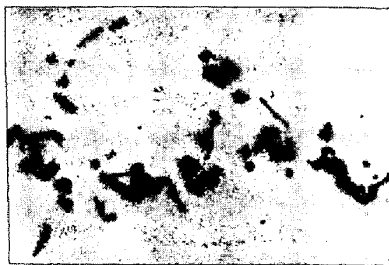
合金名称	Ca	Al	Si	Mn	Fe
Ca - Al (A)	10.0	21.5	8.2	29.5	
Ca - Al (B)	19.4	20.2	13.5	23.8	
Ca - Si	22.4		44.5		28.9

表 3. 鑄 造 鋼 片 化 学 成 分 分 析 結 果

ch. No.	記 号	位 置	C	Si	Mn	P	S	Ca	N	Sol. Al	O <sub>2</sub>
825	S	T	0.49	0.28	0.57	0.015	0.016	0.0001	0.0076	0.002	0.0046
		M	0.43	0.28	0.57	0.014	0.014	<0.0005	0.0068	0.001	0.0074
		B	0.45	0.28	0.56	0.015	0.015	<0.0005	0.0074	0.002	0.0067
810	C	T	0.48	0.30	0.55	0.009	0.020	0.0046	0.0088	0.008	0.0078
		M	0.47	0.29	0.55	0.009	0.021	0.0053	0.0083	0.006	0.0114
		B	0.47	0.30	0.55	0.009	0.019	0.0044	0.0080	0.006	0.0099
827	A	T	0.49	0.28	0.58	0.011	0.016	<0.0005	0.0080	0.018	0.0042
		M	0.45	0.28	0.58	0.010	0.014	<0.0005	0.0084	0.018	0.0049
		B	0.45	0.29	0.59	0.010	0.014	<0.0005	0.0082	0.020	0.0054
806	CA-40	T	0.47	0.38	0.76	0.015	0.021	0.0036	0.0098	0.024	0.0033
		M	0.44	0.39	0.75	0.015	0.021	0.0033	0.0096	0.026	0.0038
		B	0.45	0.37	0.75	0.015	0.021	0.0037	0.0100	0.028	0.0038
808	CA-22	T	0.48	0.34	0.64	0.010	0.020	0.0040	0.0086	0.030	0.0064
		M	0.46	0.34	0.63	0.010	0.020	0.0036	0.0087	0.031	0.0058
		B	0.47	0.34	0.63	0.010	0.019	0.0040	0.0086	0.036	0.0058
835	CA-02	T	0.49	0.30	0.64	0.014	0.017	0.0030	0.0082	0.018	0.0061
		M	0.46	0.30	0.63	0.014	0.015	0.0028	0.0084	0.020	0.0058
		B	0.47	0.30	0.63	0.014	0.015	0.0033	0.0080	0.018	0.0025
798	CA-04	T	0.44	0.28	0.75	0.015	0.017	0.0034	0.0102	0.056	0.0029
		M	0.42	0.28	0.75	0.015	0.018	0.0032	0.0100	0.048	0.0051
		B	0.42	0.28	0.75	0.015	0.018	0.0032	0.0098	0.052	0.0070
805	CA-06	T	0.49	0.28	0.64	0.012	0.021	0.0015	0.0092	0.042	0.0056
		M	0.46	0.28	0.63	0.011	0.021	0.0014	0.0092	0.042	0.0041
		B	0.47	0.28	0.63	0.011	0.021	0.0016	0.0092	0.050	0.0057

表4. 非金属介在物一覽

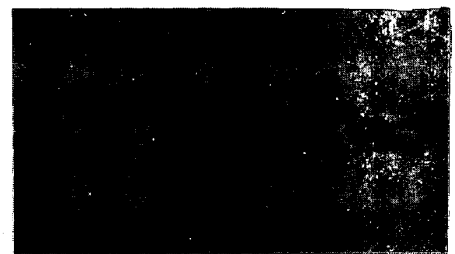
記号	ch. №	脱酸材 (g/t)		分類	型	E.P.M.A. 介在物同定結果	光学顕微鏡	
		Ca	Al					
S	825	0	0	酸化物	A	Mn-Al-Si-Ca-O	☒ 5	
				硫化物	A	Mn(Ca)S		
C	810	990	0	複合型	A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mn-Ca-Si-O		
				硫化物	A	MnS		
A	827	0	300	アルミナ	B	Al-(Ca)-O+MnS	☒ 1	
				硫化物	A	Mn-Ca-S+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
CA-40	806	990	400	複合型	C	Al-Ca-O+CaS	☒ 2	
				硫化物	A	Mn-Ca-S		
CA-22	808	1000	400	複合型	C	Al-Ca-O+Ca-MnS		
				硫化物	A	Mn-Ca-S+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		☒ 6
CA-02	835	1000	200	複合型	C	Al-Ca-O+CaS	☒ 4	
				硫化物	A	MnS		
CA-04	798	1000	410	複合型	C	Al-Ca-O+Ca-S		
				"	C	Ca-Mn-Al-S-O+Ca-Mn-S		
				硫化物	A	MnS		
CA-06	805	580	610	複合型	C	Al-Ca-O+Ca-Mn-S		
				アルミナ	B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al-Ca-O		☒ 3
				硫化物	A	MnS, Mn(Ca)S		



☒ 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> クラスタ  
(A 鋼塊材)



☒ 2 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(CA-40 鋼塊材)



☒ 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(CA-06 鍛伸材)



☒ 4 Al-Ca-O+CaS  
複合型 (CA-02 鍛伸材)



☒ 5 シリケート  
(C 鍛伸材)



☒ 6 Mn-Ca-S  
(CA-22 鍛伸材)

20 μ

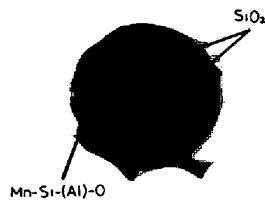


図7 鑄型内サンプル  
(S材)

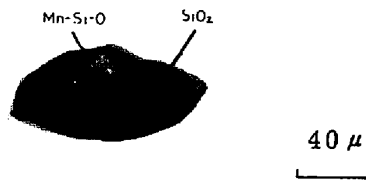


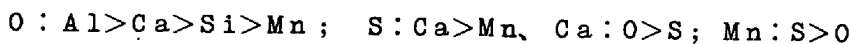
図8 鑄型内サンプル  
(C材)

#### IV 考 察

脱酸完了后1分の溶鋼より採取したサンプル中の非金属介在物は、Al単独脱酸では $Al_2O_3$ クラスターであり、Ca-Al併用脱酸の場合は $Al_2O_3-CaO \cdot 6Al_2O_3$ 又は $CaO \cdot 6Al_2O_3$ を主成分とし、CaSを共存する複合型の介在物が殆んどである。またSi脱酸ではAl-Ca-Si-O又はMn-Al-Si-O系のガラス状のいわゆる硅酸塩である。それぞれの鋼の非金属介在物は酸化物および硫化物共に、溶鋼採取サンプル、鋼塊コーナー・サンプル、鍛伸材サンプルを通じて本質的な変化はなく、脱酸完了后1分の溶鋼ではC、Si、Mn、Al、Ca、O、Sに関してほぼ平衡に達して居り、その後の凝固、鍛伸過程では著るしい組成変化を受けて居らず、非金属介在物は脱酸直後にすでに決定して居り、被削性を左右する要因は製鋼それ自体に帰さるべきものである。

しかしながら鑄込直後のサンプルではその中の介在物は異った形態のものが多く認められた。このサンプル中には大型のシリケートが認められる事が多く、鑄込時に空気より供給された酸素が直ちに反応して生じた酸化物と考えられ、地的に平衡に達して生じた酸化物であり、その後浄上によって系外に除かれる場合と拡散或いは攪拌による反応で最終的には溶鋼と同一の鋼塊介在物となると推察され、あくまで局所的な過渡的反応と考えられる。

以上の結果からCa、Alを用いたS45C材の溶鋼での結合力は、平衡定数を求めることは不可能であったが次の関係が求まる。



#### V 結 言

S45C系のカルシウム複合脱酸について調査した結果次の結果を得た。

- 1) 脱酸能としては $Al > Ca > Si > Mn$ であり、Al単独脱酸では $Al_2O_3$ 、Al-Ca複合脱酸ではAlとCaとの相対量及それぞれの絶対量によって $CaO \cdot Al_2O_3$ よりAl-Ca-Si-Oとなり、酸素の濃度が高くなった場合はSi脱酸に近いMn-Al-Si-Ca-Oを生ずる。
- 2) 硫化物介在物はAl-Ca複合脱酸の場合Ca-Mn-Sを生じ、酸素に対しAlが少量の場合はMnSのみしか生ぜずSに対する結合力は $Ca > Mn$ であるがCaに対しては $O > S$ である。
- 3) 脱酸后1分に溶鋼より吸上げたサンプルと鋼塊、鍛伸材との非金属介在物組成をE.P.M.A.にて比較した結果は本質的な差は認められず、この時点ですでに平衡状態であり介在物組成は決定されていることが認められた。したがって脱酸の順序も本実験に関しては差を生じていない。
- 4) 鑄型内採取試料中の酸化物介在物の組成、形態の異なる点については鑄込時の空気酸化によって供給された酸素が局所的に高くなった事により生じたもので、時間の経過により平衡に達し鋼塊内試料と同一のものとなるものと考えられる。