

討 7

カルシウムおよび希土類元素による大型鋼塊、連铸々片内の硫化物形態制御

川崎製鉄(株)技術研究所○理博 拜田治、松野淳一、理博 江見俊彦
千葉製鉄所 今井卓雄、内藤雅夫
水島製鉄所 江本寛治、関根稔弘

1. 緒言：すでに希土類元素(RE)について詳しく報告したように¹⁾ 硫化物形態制御技術を活用するにはMnSの析出防止と同時に清浄度悪化の防止に留意しなければならない。このためには、SとCaあるいはRE濃度を比較的狭い範囲内に管理する必要がある。近年、耐水素誘起割れ鋼などを対象に、濃厚偏析部(鋼塊の逆V、V偏析、連铸々片の中心偏析)内の硫化物も形態制御することが要求されるようになったが、これは形態制御機構の解明とそれに基づく一層緻密な濃度管理によって初めて可能になった。本報告では、最近急速に実用化が進んだCa処理による硫化物形態制御を、[%S]=0.001~0.007の構造用鋼、パイプ用鋼の鋼塊材と連铸材について調べ、その結果をRE処理も含めて統一的に解釈し、形態制御機構を考察する。

2. Caの脱酸、脱硫平衡定数：Caの脱酸、脱硫平衡定数 K_{CaO} 、 K_{CaS} は、測定者間で値が大きく異なり未確定なので、既存データを整理して確からしい値を得ることを試みた。S、O、 X_i (O、S、Ca以外の溶質元素)共存下のCa-O、Ca-S平衡は、(1)、(2)式で表わされる。

$$\log K'_{CaO} + e_{Ca}^{(S)} [%S] + \sum_i (e_{Ca}^{(X_i)} + e_O^{(X_i)}) [%X_i] = \log K_{CaO} - e_O^{(Ca)} \{ [%Ca] + 2.5 [%O] \} \quad (1)$$

$$\log K'_{CaS} + e_{Ca}^{(O)} [%O] + \sum_i (e_{Ca}^{(X_i)} + e_S^{(X_i)}) [%X_i] = \log K_{CaS} - e_S^{(Ca)} \{ [%Ca] + 1.25 [%S] \} \quad (2)$$

$$K'_{CaO} \equiv [%Ca] [%O], \quad K'_{CaS} \equiv [%Ca] [%S]$$

$e_i^{(j)}$: jのiに対する相互作用助係数

平衡または平衡に近いと考えられる実験値²⁾³⁾ および熱力学データ⁴⁾⁵⁾を用いた著者らの計算値につき(1)、(2)式の関係調べた図1より次の結果を得た。 $\log K_{CaO} = -10.4$ 、 $e_O^{(Ca)} = -4.45$ (at [%Ca] + 2.5 [%O] = 0.010)、 $\log K_{CaS} = -8.7$ 、 $e_S^{(Ca)} = -1.10$ (at [%Ca] + 1.25 [%S] = 0.010)

3. Caの添加方法：当社では、下注ぎ注入管Ca線添加法(I)⁶⁾、T/D内CaSi添加法(II)⁷⁾、取鍋CaSi吹込法(III)⁸⁾を実施している。Ca歩留りは、I、II法が10~25%に対し、III法が5~18%とやや低い。運転経費は、I法を1としてII法が0.5、III法が0.8程度である。I、II法は、[%S] = 0.004~0.006%のとき5~10ppm脱硫が起る程度であるが、III法は、S濃度を10ppm台まで脱硫できる。しかし

、十分低S、O濃度の溶鋼にCaを添加し、再酸化を防止すれば、I、II法とIII法の硫化物形態制御度は同じなので、Ca添加法は上記得失を考慮し、各工場の事情、使用目的に合わせて決めれば良い。

4. 有効Ca, 有効RE濃度の推定：Ca、RE共にOとの親和力が大きいので、Alキルド状態の溶鋼に添加すると溶鋼中アルミナの還元がCaS、RESの析出に先行する。それ故、Ca、REの総濃度から、アルミナ還元消費されたCa、RE濃度を差し引くことにより硫化物形態制御に有効に作用する有効Ca濃度 $[%Ca]_{eff}$ 、有効RE濃度 $[%RE]_{eff}$ が見積れる。Ca添加材中の酸化物系介在物組成の測定結果⁹⁾¹⁰⁾

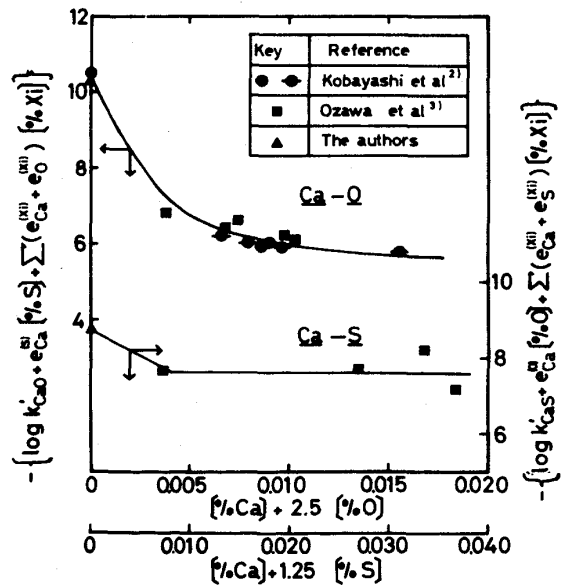


図1 Ca-O、Ca-S平衡濃度の関係

および RE 添加材中の形態別介在物分析⁹⁾ などから以下の $[\%Ca]_{eff}$ 、 $[\%RE]_{eff}$ 推定式を得た。

$$[\%Ca]_{eff} = [\%Ca] \{1 - 97[\%O]\} \quad (3) \quad (\text{for Ingot})$$

$$[\%Ca]_{eff} = [\%Ca] - \{0.18 + 130[\%Ca]\}[\%O] \quad (4) \quad (\text{for CC})$$

$$[\%RE]_{eff} = [\%RE] - 0.008 \quad (5) \quad ([O] = 10 \sim 30 \text{ ppm の範囲})$$

従来、硫化物形態制御に必要な Ca や RE 濃度の適正值は、 $[\%Ca]/[\%S]$ 、 $[\%RE]/[\%S]$ で整理されてきた。本報では、Ca と RE の原子量の違いを補正し、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。

$$ACR \equiv \frac{W_S}{W_{Ca \text{ or } RE}} \frac{[\%Ca \text{ or } RE]_{eff}}{[\%S]} \quad (6)$$

W_i : 下付元素の原子量、 $W_S/W_{Ca} = 1/1.25$ 、 $W_S/W_{RE} = 1/4.37$

5. ACR と硫化物形態制御度: 大型鋼塊内の硫化物形態制御度は、図 2 に示すように、 $ACR \leq 0.2$ では鋼塊全体に不十分であるが、 $ACR \approx 0.4$ で偏析部以外はほぼ完全となる。

ACR が 0.4 を越えて増加するにつれて偏析部の硫化物形態制御が進行し $ACR \approx 1.8$ で完了する。この傾向は、Ca 処理と RE 処理で同じである。連铸スラブを圧延した板の L 断面における厚み方向の A 系介在物長さ率 l_A (各級検面内の A 系介在物総長さ $\times 100$ / 圧延方向試料長さ) を示した図 3 より、連铸材にも図 2 があてはまることがわかる。すなわち、 $ACR = 0.19$ では表層部以外は $l_A \geq 1\%$ であり全体に形態制御不十分であるが、 $ACR = 0.51$ では中心偏析を含む 1/2 厚以外は $l_A \ll 0.1\%$ でありほぼ完全に形態制御されている。

鋼塊材はスラブ、連铸材は板から切出した試料について測定した ACR と l_A の関係を図 4 に示す。図 2、3 に示す如く、 $ACR \geq 0.4$ のとき MnS は殆んど濃厚偏析部のみ析出するので、図 4 中 $ACR \geq 0.4$ の測定値は偏析部の値とみなせる。パラッキは非常に大きい、鋼塊材、連铸材共に l_A は ACR 値の増加と共に指数関数的に減少する。造塊材、連铸材共に濃厚偏析部の形態制御に必要な ACR 値が他の位置より高い理由は後に考察する。

6. 硫化物形態制御度と鋼材の特性: 図 5 に示す下注ぎ注入管 Ca 線添加法による鋼塊材 (50K 鋼)、図 6 に示す CaSi 吹込法による連铸材 (40K 鋼) 共に、板厚 (Z) 方向減面率 RA_Z は $ACR \approx 0.8$ で最も良い値を示す。板巾 (T) 方向の吸収エネルギーも $ACR \approx 0.8$ で最高値を示す。図 5、6 は、Ca 添加法や鑄造法が異なっても ACR 値が同じであれば同じ硫化物形態制御度が得られることを示す例の 1 つである。

Luyckx¹¹⁾ は、 $[\%S] = 0.015 \sim 0.024\%$ の鋼材の T 方向吸収エネルギーが $[\%RE]/[\%S] = 3 \sim 4$ で最高になることを示したがこれを (5) (6) 式により換算すると $ACR = 0.6 \sim 0.8$ となり今回の Ca 処理の

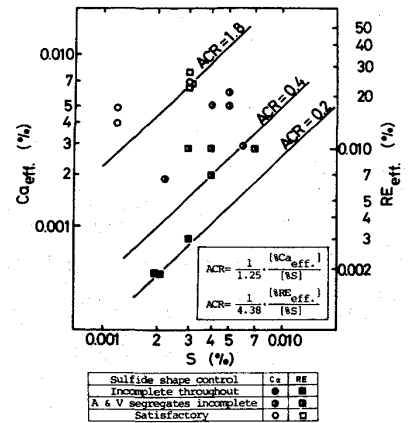


図 2 Ca、RE による大型鋼塊内の硫化物形態制御

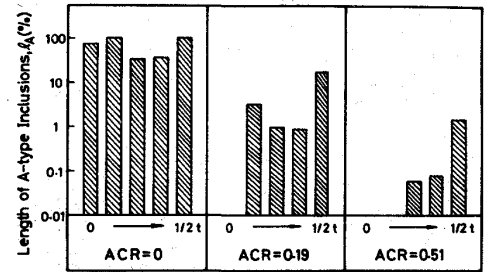


図 3 板厚方向の l_A の分布 (連铸材)

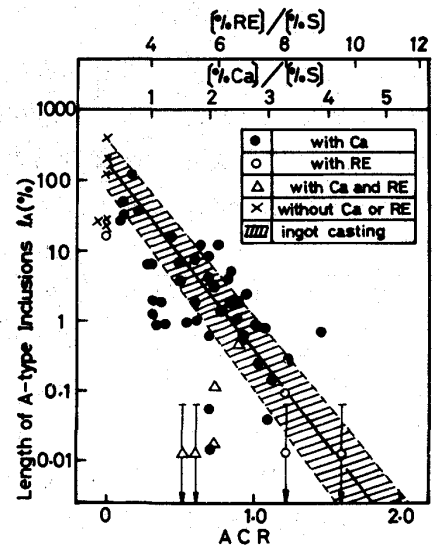


図 4 連铸材の ACR と l_A の関係

結果と一致する。このように、ACRを用いるとS濃度の広い範囲に亘ってREからCaへの転換あるいはS濃度感の変化による適正濃度比の変化が正確に予測できる。

走査型UTで測定した鋼板([%Mn]=1.2~1.9の鋼塊材)の水素誘起割れの投影面積率¹²⁾は、図7に示すようにACR値の増加とともに減少し、ACR ≧ 0.8で零になる。また、この傾向は、Ca処理鋼塊とRE処理鋼塊で同一であり、図2のA系介在物(MnS)量の測定結果と良く対応している。水素誘起割れを無くすには、濃厚偏析部のMnSを無くす必要があるため¹²⁾これに必要なACR値が高くなる。

7. 清浄度悪化の防止: RE処理およびCa処理大型鋼塊の底部沈殿晶帯へのクラスター状硫化物の集積は、 $[\%RE][\%S] < 1 \times 10^{-4}$ ¹⁾、 $[\%Ca][\%S]^{0.28} < 1 \times 10^{-3}$ ⁹⁾とすれば防止できる("S-Re-versal"¹⁾)。この集積の機構の説明は報告済み¹⁾¹³⁾なので省略し、集積による機械的特性悪化の調査例を示す。 $[\%S]=0.005$ 、 $[\%Ca]=0.0072$ で底部集積が生じた23トン鋼塊⁹⁾の軸心近傍から切出した試料を圧延した板の吸収エネルギーは、図8に示すようにT方向、L方向共に鋼塊底部に近づくにつれて低下している。図8よりこの低下の原因が集積したクラスター状介在物であることがわかる。したがって、Ca、REを使用するにはSとの濃度積を上記限界値以下にして底部集積を防止しなければならない。

Ca、RE処理のもう一つの問題は、スラグや耐火物との反応および注入流酸化による表皮下大型介在物の増大である。この対策は、Ca添加法により多少異なるが例えば下注ぎ注入管Ca線添加法の場合には、注入管内および铸型内溶鋼湯面をArシールする⁶⁾と同時にCa添加量の上限を規制することにより防止できる。

8. 濃厚偏析部の硫化物形態制御機構: 濃厚偏析部の形態制御には高いACR値が必要である理由を考察する。 dendrait 樹間のSとCaの凝固濃縮をACR=0.5の場合につき簡単のためPfannの式を用いて計算し図10に示す。同図縦軸は、母溶鋼のS原子濃度で還元した残溶鋼中のSとCaの原子濃度および残溶鋼のACRである。Sの平衡分配係数 $k_S (= 0.02)$ がCaのそれ(k_{Ca} が不明なので k_{RE} と同じ 0.10 ¹⁾と仮定)より小さいために凝固濃縮に従って残溶鋼のACR値が母溶鋼に比べて減少する。さらに、母溶鋼のCaとSの濃度積が大きくて、比較的低い固相率位置でCaSの析出が起れば、SとCaの原子濃度が同量低下するので(図10中の下向矢印)残溶鋼のACR値は一層低下する。鋼塊の逆V、V偏析、連铸タ片の中心偏析は、いずれも上記の機構によって母溶鋼よりACR値が低下した残溶鋼が集合して形成されるので、他の位置よりもMnS

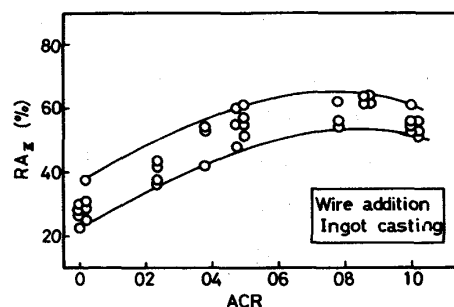


図5 ACRとRA_zの関係(鋼塊材)

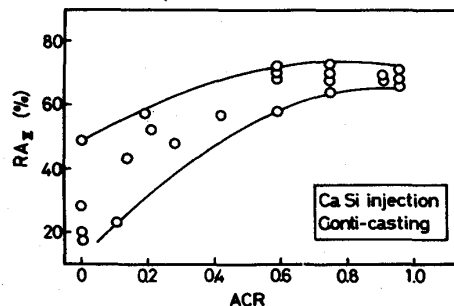


図6 ACRとRA_zの関係(連铸材)

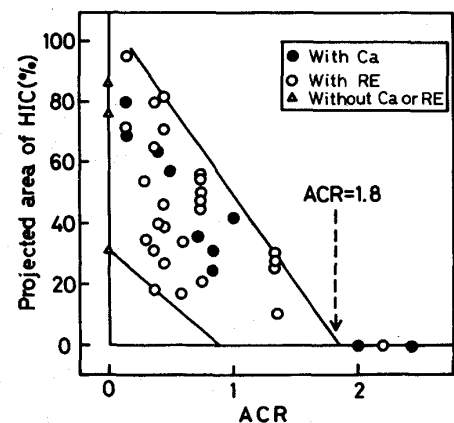


図7 ACRと水素誘起割れ投影面積率の関係(鋼塊材)

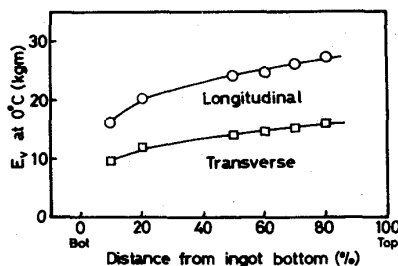


図8 鋼塊高さ位置による吸収エネルギーの変化

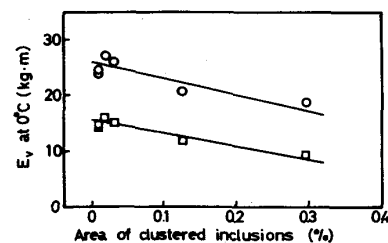


図9 クラスター状介在物面積率と吸収エネルギーの関係

が析出し易いと考えられる。したがって、濃厚偏析部の MnS 量は、母溶鋼の ACR 値と同時に偏析度の関数となることが予測される。

図 4 で鋼塊材の l_A と ACR の相関 (図 4 中の太い実線) を基準にした連铸材の l_A の測定値とその測定を行なった板と同一スラブで 1mm 間隔のセミマイクロ分析を行なって求めた C の中心偏析度の関係を図 11 に示す。中心偏析度が増すにつれて l_A が増す傾向は、上記の予測通りである。

図 12 に連铸スラブ 1/2 厚付近のセミマイクロ分析の 1 例を示す。中心偏析位置で Ca と S が負偏析し、その両側の C の負偏析位置では逆に Ca と S が正偏析している。この Ca と S の偏析は、凝固濃縮に伴って析出した CaS が残溶鋼の移動に追従しないために生ずると考えられ、CaS の析出による残溶鋼の ACR 値の低下が実際に起っていることを示す。

9. 結言: 以上の結果を造塊材についてまとめた結果を図 13 に示す。鋼材の用途によって所要硫化物形態制御度が異なるので、 $[\%Ca]/[\%S]$ の値をそれに合わせて調整することが重要である。図 13 中下向矢印で示すように、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。鋼材の用途に応じた Ca と S の緻密な濃度管理と適切な表皮下大型介在物防止策の実施によって初めて硫化物形態制御が十分活用できる。 $[\%Ca][\%S]^{0.28} \leq 1 \times 10^{-3}$ および $[\%Ca]/[\%S] \geq 0.65$ 、1.3 または 2.5 で包括される図 13 斜線域を、既報¹⁾ “RE 領域” に対して “Ca 領域” と呼ぶことにする。

図 13 に示す如く、 $[\%S] \leq 0.001$ の極低硫であっても耐水素誘起割れ鋼には Ca 添加が不可欠である。濃厚偏析部内 MnS 量低減の重要性が認識されたことにより、近年の溶銑、溶鋼脱硫技術の著しい進歩による S 濃度の全般的な低下にもかかわらず、硫化物形態制御技術の応用範囲は一層広まったといえる。

引用文献 1) 桜谷ら: 鉄と鋼、62(1976)、P1653 2) Sponsellerら: Trans. Met. Soc. AIME、230(1964)、P. 876 3) Elliottら: Thermochemistry for Iron and Steelmaking (1960) 4) 小林ら: 鉄と鋼、56(1970)、P. 998 5) 小沢ら: 学振 19 委-9839(1975) 6) 白石ら: 鉄と鋼、63(1977)、S-587 7) 吉井ら: 鉄と鋼、63(1977)、S-607 8) 伊丹ら: 鉄と鋼、63(1977)、S-586 9) 拝田ら: 鉄と鋼、64(1978)、P. 1538 10) 拝田ら: 鉄と鋼、64(1978)、S-122 11) Luyckx ら: Met. Trans.、1(1960)、P. 3341 12) 藤原ら: 鉄と鋼、63(1977)、S-591、Nakai et al.: Proceedings of 107th AIME Annual Meeting (1978) Denver 13) Emi et al.: Proceedings of 61st Natl. Open Hearth and Basic Oxygen Steelmaking (ISS-AIME、New York)、(1978)

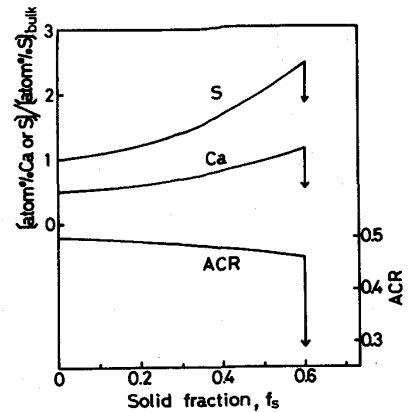


図 10 S と Ca の凝固濃縮による残溶鋼の ACR 値の低下

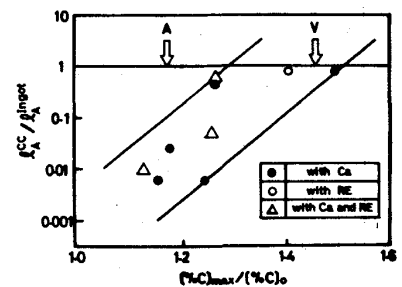


図 11 連铸材の l_A と中心偏析度の関係

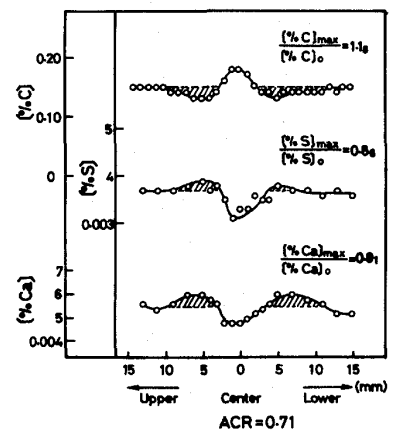


図 12 1/2 厚付近の C、S、Ca の分布

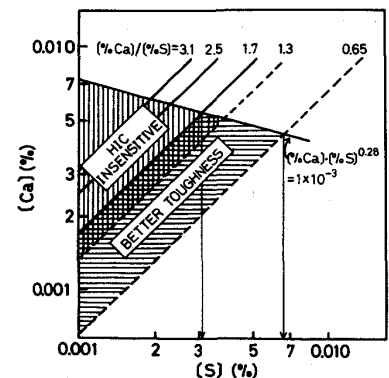


図 13 “Ca 領域”