

# 鋼の凝固過程における 酸化物と硫黄との反応に及ぼす酸化物組成の影響

後藤 裕規\*・宮沢 憲一\*・門矢 哲治\*<sup>2</sup>

Effect of the Compositions of Oxides on the Reaction between  
Oxide and Sulphur during Solidification of Steel

Hiroki GOTO, Ken-ichi MIYAZAWA and Tetsuji KADOYA

**Synopsis :** In order to elucidate the reaction between oxides and sulphur in molten steel during solidification, the effect of composition of oxides in continuously cast steels has been observed and analyzed. The results obtained are as follows.

CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub> oxides are observed in low Al content steel (Al=0.005mass%) and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides are observed in high Al content steel (Al=0.031mass%). CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides have higher S content than CaO-SiO<sub>2</sub> oxides. High S content in oxides was obtained with high liquid fraction and high sulphide capacity of oxides at the solidification temperature of the steel.

Because desulphurization by oxides which have high sulphide capacity and high liquid fraction occurs during solidification, S segregated in the center of slab is absorbed by the oxides.

**Key words :** solidification ; oxide ; deoxidation ; precipitation ; calcium ; sulphur.

## 1. 緒言

鋼中の酸化物を析出物の核として利用することは、鋼の材質を制御する有効な方法の一つである。MnSが析出した酸化物は鋼の組織の微細化に有効であり、MnSの酸化物への析出に関する研究が行なわれ、酸化物の種類によってMnSの析出が異なることが明らかとなった<sup>1)</sup>。

一方、鋼材中に単独に析出したMnSは割れの起点となる場合があり、MnSの生成防止技術<sup>2)</sup>、厚板、ラインパイプ用鋼で重要である<sup>3)</sup>。そのため、カルシウムアルミネートへのCaSの晶出および溶解、また、同酸化物とSとの反応について報告されている<sup>3)-7)</sup>。しかし、その反応挙動を解明するにあたり、酸化物の役割は必ずしも明確でないのが実状である。凝固過程における酸化物と溶鋼中のSとの反応については、酸化物の組成の影響が大きいものと考えられる。そこで、本研究では、凝固過程における酸化物とSの反応に及ぼす酸化物の組成の影響を調査・解析し、凝固過程における酸化物とSの反応について検討を行なった。

## 2. 調査解析方法

転炉出鋼後、Al, Si, Mnの脱酸剤を添加し、その後二次精錬でCaOを主成分としたフラックスを溶鋼に添加し、240

mm厚みのスラブ形状に casting し、この鑄片を供試材とした。化学成分をTable 1に示す。酸化物組成に及ぼす鋼中のAl濃度の影響を調べるために、Al濃度が異なった供試材<1>、<2>を用いた。

厚さ240mmのスラブ鑄片を厚み方向に切り出し鑄片内の酸化物を調査した。酸化物の個数と粒径の測定は、光学顕微鏡を使って、1000倍の倍率で行なった。酸化物の組成分析はEPMAを用いて行なった。対象とした酸化物の粒径は5~20μmである。また、二次元X線マイクロアナライザー(以後CMAと略す)を用いて酸化物、硫化物の分布を測定した<sup>8)</sup>。

熱力学平衡計算の汎用プログラムであるSOLGASMIX<sup>9)</sup>を用いて、任意の温度における最も安定な酸化物の固相と液相の成分、および、それぞれの酸化物量を計算した。一方、凝固過程における溶鋼成分の変化について、凝固時の偏析を考慮した酸化物晶出モデル<sup>10)</sup>を用いて溶鋼の成分を計算した。なお、これらの計算において、酸化物の活量はGayer<sup>11)</sup>のセルモデルおよびパラメーターを用いて求め、酸化物

Table 1. Chemical compositions of specimens cut from the continuously cast steel slabs. (mass%)

No.	C	Si	Mn	P	S	Al	O	Ca
<1>	0.04	0.15	1.34	0.004	0.0005	0.004	0.0020	0.0023
<2>	0.04	0.26	1.26	0.006	0.0003	0.031	0.0019	0.0020

平成6年7月27日受付 平成6年11月4日受理 (Received on July 27, 1994; Accepted on Nov. 4, 1994)

\* 新日本製鉄(株)君津技術研究部 (Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

\* 2 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

の標準生成自由エネルギー，溶鋼中の元素の相互作用係数には，Yamadaら<sup>10)</sup>が鋼の凝固過程での介在物の組成変化の計算に用いた値を採用した。

### 3. 調査解析結果

Al濃度が低い鋼(以下，低Al鋼と略す)である供試材<1>の酸化物のEPMAによる組成分析を行なった結果をTable 2に示す。本鋼種では，CaOとSiO<sub>2</sub>を主成分とする酸化物と，CaO，SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする酸化物とが観察された。その代表的な酸化物の形態をFig. 1に示すが，いずれも球状を呈している。なお，これらの酸化物は鑄片厚み方向の中央部に位置したものである。また，CMAで測定した結

Table 2. Chemical compositions of oxides in low-Al steel. (mass%)

No.	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	FeO	S
A-1	43.3	12.7	23.8	0.2	6.1	7.8	1.1
A-2	44.7	14.4	23.1	0.6	4.7	6.0	2.0
A-3	54.1	15.6	21.3	0.1	1.6	2.9	0.2
A-4	49.1	15.1	22.3	0.1	3.4	4.0	0.4
A-5	58.1	2.5	31.3	0.0	0.7	2.2	0.2
A-6	49.3	19.1	23.1	0.2	2.4	7.7	0.4
A-7	60.6	1.6	31.3	0.1	0.8	3.1	0.8
A-8	53.5	1.2	34.1	0.6	0.3	5.7	0.2
A-9	55.3	12.3	20.5	0.2	1.5	6.3	0.9
B-1	46.1	19.5	22.9	0.1	2.9	3.5	0.3
B-2	54.5	0.9	34.8	0.1	1.9	2.6	0.0
B-3	57.8	0.9	35.2	0.1	2.2	2.6	0.1
B-4	45.6	13.5	25.2	0.1	5.1	3.0	1.8
B-5	51.5	0.4	32.6	0.5	2.8	5.7	0.1
B-6	62.2	3.5	22.4	0.2	0.6	7.7	0.1
B-7	64.2	11.2	19.9	0.0	0.2	2.8	0.1
C-1	54.8	1.5	38.5	0.4	1.2	2.4	0.1
C-2	58.2	1.1	34.8	0.1	2.8	3.8	0.0
C-3	54.4	1.2	36.0	0.1	7.0	2.6	0.3
C-4	52.3	0.6	31.2	0.2	5.5	6.7	0.4
C-5	50.8	0.7	38.2	0.1	2.7	3.0	0.1
C-6	60.3	0.9	32.3	0.1	1.6	3.0	0.0
C-7	55.3	13.2	20.6	0.1	1.0	6.1	2.9
C-8	51.0	11.6	21.9	0.3	1.1	7.7	2.1
C-9	57.4	10.7	14.7	0.1	0.3	5.5	6.1
C-10	58.3	14.6	17.7	0.1	1.2	4.4	3.5
C-11	50.8	18.9	26.5	0.3	0.7	2.5	4.2
C-12	49.1	16.9	22.8	0.1	0.9	6.7	3.0
C-13	49.7	18.3	22.1	0.1	3.3	2.8	1.8
C-14	54.6	16.9	23.4	0.0	1.5	2.9	0.4
C-15	51.2	6.6	28.6	0.1	3.8	7.8	0.8

A- : 4mm from slab surface  
 B- : 60mm from slab surface  
 C- : 120mm from slab surface (slab center)

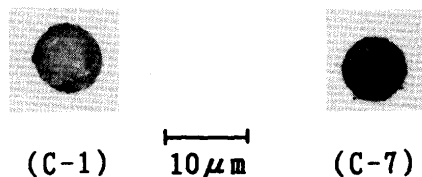


Fig. 1. Morphology of an oxide (C-1) mainly composed of CaO and SiO<sub>2</sub> and an oxide (C-7) mainly composed of CaO, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in low-Al steel.

果，Sは酸化物と共存し，CaSのみからなる介在物は観察されなかった。

次に，鑄片の厚み方向に酸化物中のS濃度の変化を調査した。鑄片の中心偏析部では溶鋼成分が濃化するため，酸化物と残溶鋼中の溶質元素との反応が顕著になるものと考えられる。そこで，中心偏析部の酸化物のS濃度と，偏析の程度が小さい鑄片厚み方向の表層部(鑄片の表面から4mmの位置)，1/4厚部(表面から60mm位置)の酸化物中のS濃度を比較した。なお，中心偏析部については，鑄片厚み方向の中央部(表面から120mm位置)で，Mnの濃度が平均濃度の1.3倍以上に偏析した部分を偏析部と定義した<sup>9)</sup>。表層部，1/4厚み部，中心偏析部における酸化物中のS濃度を分析した結果をFig. 2に示す。いずれの部位においても，CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系とCaO-SiO<sub>2</sub>系の両方の酸化物が観察された。表層部，1/4厚み部では殆どの酸化物中のS濃度が1 mass%以下と低いが，中心部ではS濃度が2 mass%以上の酸化物が観察された。

中心偏析部の酸化物はCaO-SiO<sub>2</sub>系とCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の酸化物に分類でき，おのおのの酸化物について，酸化物内の元素分布の測定結果をFig. 3およびFig. 4に示す。(C-1)のCaO-SiO<sub>2</sub>系酸化物はSを殆ど含有していないが，(C-7)のCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物はSを2 mass%程度含有しており，両者で酸化物中のSの含有量が大きく異なることが分かる。

上述のとおり，酸化物によってS濃度が増加していることが認められたため，酸化物中のS濃度に及ぼす酸化物組成の

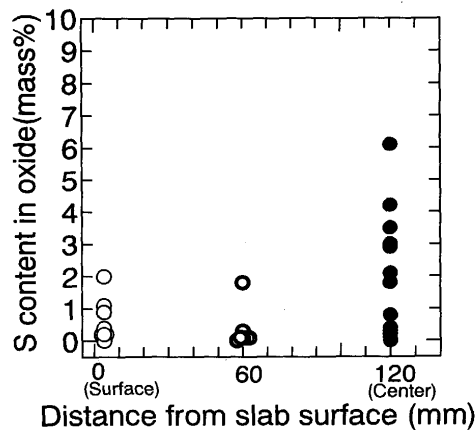


Fig. 2. Change in S content with distance from slab surface.

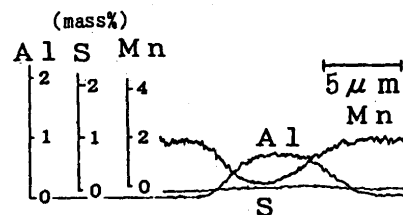


Fig. 3. Chemical compositions of an oxide (C-1) mainly composed of CaO and SiO<sub>2</sub> in low-Al steel.

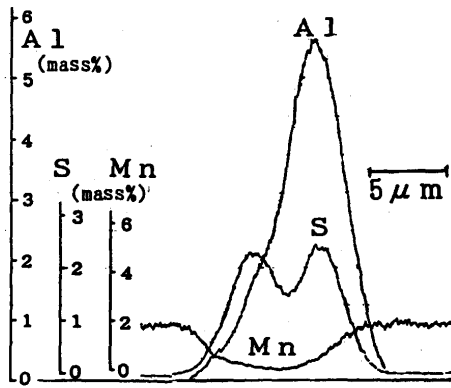


Fig. 4. Chemical compositions of an oxide (C-7) mainly composed of CaO, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in low-Al steel.

影響を調査した。低Al鋼で観察されたCaO-SiO<sub>2</sub>系の酸化物はCaO/SiO<sub>2</sub>の比が1.4~2.0の範囲で、また、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の酸化物はCaO/SiO<sub>2</sub>の比が1.9~3.9、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が5~20mass%の範囲であった。Fig. 5に示すとおり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の上昇とともにS濃度は上昇する。特に●印の中心偏析部の酸化物はその相関を顕著に示している。また、Fig. 6に示すとおり、●印の中心偏析部ではCaO/SiO<sub>2</sub>が高い方がS

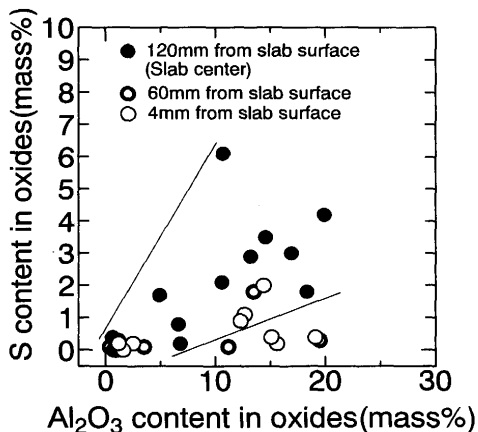


Fig. 5. Relationship between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and S contents of oxides in low-Al steel.

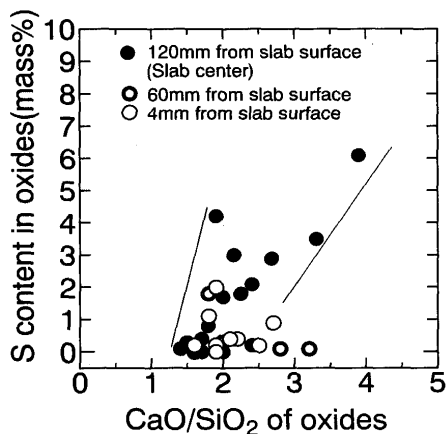


Fig. 6. Relationship between CaO/SiO<sub>2</sub> and S contents of oxides in low-Al steel.

Table 3. Chemical compositions of oxides in high-Al steel. (mass%)

No.	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	FeO	S
C-1	56.7	39.0	0.9	0.1	0.6	2.7	1.0
C-2	48.5	40.3	1.1	0.1	0.6	4.2	1.0
C-3	52.3	34.5	0.8	0.1	4.0	3.6	1.6

C- : 120mm from slab surface (slab center)

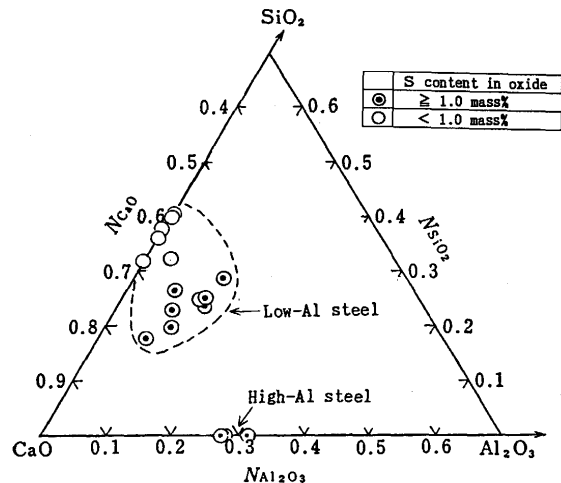


Fig. 7. Chemical compositions of oxides in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system.

濃度が高い傾向である。このように酸化物組成によって酸化物中のS濃度が変化することが認められた。

一方、供試材<2>のAl濃度の高い鋼(以下高Al鋼と略す)の鑄片中心部の酸化物のEPMAによる分析結果をTable 3に示す。組成はCaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主成分で、酸化物中にS濃度が1mass%程度含有されている。

酸化物の組成とS濃度の関係を明確にするために、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>三元系状態図に、今回調査した低Al鋼と高Al鋼の鑄片中心部の酸化物の組成を記し、Fig. 7に示す。低Al鋼ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を殆ど含有せず、S濃度の低いCaO-SiO<sub>2</sub>系の酸化物(○印)と、S濃度の高いCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の酸化物(●印)が存在する。また、酸化物のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が高い場合に酸化物中のS濃度が高いことが認められた。一方、高Al鋼のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物(◎印)は、Sを1mass%以上含有している。

#### 4. 考察

本研究では、CaSのみからなる介在物が観察されず、Sが酸化物中に存在すること、酸化物と溶鋼中のSとの反応が主に凝固過程で生じていること、酸化物中のS濃度が酸化物の組成によって変化していることが明らかになった。そこで、凝固過程における酸化物と溶鋼中のSとの反応について、以下に考察する。

##### 4・1 酸化物と溶鋼中のSとの反応に及ぼす酸化物組成の影響

Fig. 2に示すとおり、中心偏析部の酸化物中のS濃度が高

いことから判断すると、Sと酸化物の反応が溶鋼段階で進行したと考えるより、凝固時に偏析したSと酸化物が反応したと考える方が妥当である。これは、以下のように説明できる。

中心部のスポット状偏析は、固相率が90%に達した時の dendroライト樹間の溶鋼が球状に封じ込められたと仮定して解析することにより、実際のスポット状偏析を予測できると報告されている<sup>12)</sup>。そこで、固相率が0.9の時の dendroライト樹間のS濃度を、凝固時の偏析を考慮した酸化物の晶出モデル<sup>10)</sup>を使用して計算すると、本研究の低Al鋼では、固相率が0.9の時のS濃度は0.0038mass%と、溶鋼中の初期濃度の約7倍に濃化することが分かる。したがって、中心偏析部では、酸化物と反応する溶鋼中のS濃度が上昇するために、表層部、1/4厚み部と比較して酸化物のS濃度が高くなると推定される。

以下、S濃度に及ぼす酸化物組成の影響が大きかった中心偏析部の酸化物に関して検討を行なう。

酸化物組成によるS濃度の変化の挙動を明らかにするため、①酸化物の溶融状態（固体、液体、および固液共存状態）と、②酸化物への硫黄の溶解の指標となるサルファイドキヤパシティーの効果について考察する。

最初に、①の酸化物の溶融状態について考察する。酸化物と溶鋼が反応する場合、液体酸化物、固体酸化物および固液共存酸化物により反応性が異なると考えられる。そこで、鋼の凝固する温度における酸化物の状態、すなわち、酸化物の液相率を求め、これと酸化物中のS濃度の関係を調べた。酸化物の液相率を求める場合、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の酸化物状態図から鋼の凝固温度における液相率を推算する方法より、SOLGASMIX<sup>9)</sup>を用いて多元系の酸化物の晶出計算を行ない鋼の凝固温度における液相率を計算する方法の方が正確であると考えた。なお、計算において酸化物の組成は、Sを除き、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-MgO-FeO系の六元系酸化物として計算した。Table 2の(C-7)の酸化物の場合の計算結果をFig. 8に示す。酸化物が凝固する場合、温度が酸化物融体の液相線温度に達すると、2CaO・SiO<sub>2</sub>が初

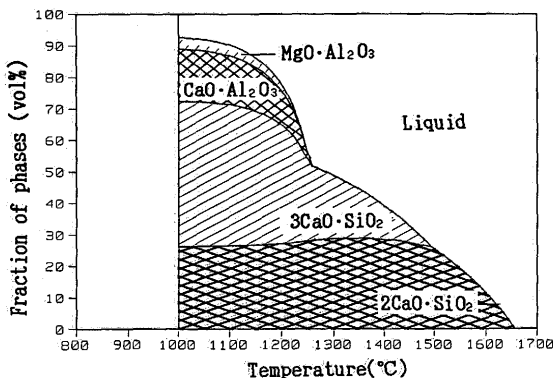


Fig. 8. Fraction of equilibrium phase of the (C-7) CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide in low-Al steel with changing temperature.

晶として晶出し、その後の温度降下に伴い各種の平衡相が晶出することが分かる。この鋼の液相線温度を平居ら<sup>13)</sup>の式によって求めると、1527°Cと計算される。この鋼の液相線温度における、(C-7)CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の酸化物の液相率は、79%と推定される。この方法に従い、鋼の液相線温度におけるCaO-SiO<sub>2</sub>系、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系およびCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の三種類の酸化物の液相率を求めた。この液相率と酸化物中のS濃度の関係をFig. 9に示す。CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物(●印)は、いずれも液体酸化物で、酸化物中にSを1mass%以上含有している。CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物(◎印)の液相率は0.6~1.0の範囲であるが、液相率の上昇に伴い酸化物中のS濃度が上昇する傾向であり、酸化物と溶鋼中のSとの反応に酸化物の液相率が影響していることが認められる。一方、CaO-SiO<sub>2</sub>系酸化物(○印)の場合には、S濃度に及ぼす液相率の影響は小さく、いずれもS濃度は、0.5mass%以下と低い。したがって、酸化物の溶融状態に関して、鋼の凝固温度において固液共存状態であるCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物では、酸化物と溶鋼のSとの反応に酸化物の液相率の影響が認められることが分かった。

次に、②の酸化物のサルファイドキヤパシティーについて検討した。気相からスラグ(酸化物)相への吸収の反応式は(1)式で表される。(1)式に基づくスラグの硫黄の吸収能を表わすサルファイドキヤパシティーC<sub>s</sub>はFinchamら<sup>14)</sup>により以下の(2)式で定義されている。

$$\frac{1}{2}S_2(g) + O^{2-}(slag) = S^{2-}(slag) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad \dots\dots (1)$$

$$C_s = \frac{(\text{mass}\%S) \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{S_2}^{1/2}} \quad \dots\dots (2)$$

ここで、P<sub>O<sub>2</sub></sub>、P<sub>S<sub>2</sub></sub>：酸素、硫黄の平衡分圧、

(mass%S)：スラグ中の硫黄濃度

(3)式で表されるスラグ/溶鋼間のSの平衡反応に関して、スラグと溶鋼のS分配比L<sub>s</sub>(= (%S)/[%S])を使うと、(2)式のサルファイドキヤパシティーは(4)式で表される。

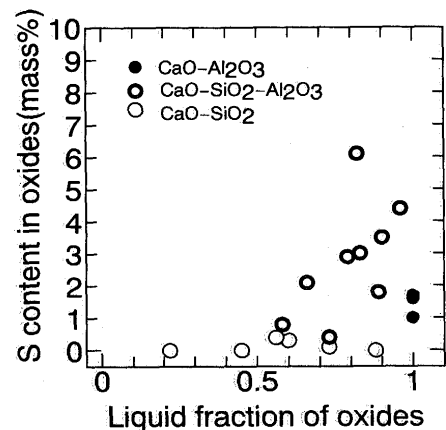
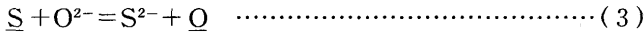


Fig. 9. Relationship between liquid fraction and S content in oxides at 1527°C.



$$C_s = L_s \cdot (K_s / K_o) \cdot (a_o / f_s) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $a_o$  : 溶鋼中の酸素活量

$f_s$  : 溶鋼中の硫黄の活量係数

$K_s$  :  $S_2$ ガス1/2モルが溶鋼中に溶解する反応の平衡定数

$K_o$  :  $O_2$ ガス1/2モルが溶鋼中に溶解する反応の平衡定数

なお、(4)式中の $K_s$ および $K_o$ は次の式から計算される。

$$1/2S_2(g) = \underline{S}(\text{mass}\%) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\log K_s = 6535/T - 0.964 \quad \dots\dots\dots (6)^{15)}$$

$$1/2O_2(g) = \underline{O}(\text{mass}\%) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\log K_o = 6135/T + 0.178 \quad \dots\dots\dots (8)^{16)}$$

溶鋼中の酸素活量と硫黄の活量係数が一定であるならば  $C_s$  は溶鋼-スラグ(酸化物)間の硫黄の分配の程度を表す指標となる。

Fig. 9 に示されるとおり、鋼の凝固温度において、低Al鋼の酸化物は固液共存状態であるために、サルファイドキャパシティーは液相酸化物について考えた。液相酸化物の組成は、前述のSOLGASMIX<sup>9)</sup>を用いて計算した。なお、計算において、Table 2 に示す各酸化物の分析値を、また液相線温度1527°Cを用いた。

Fincham<sup>14)</sup>によるCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系スラグのサルファイドキャパシティーの測定値、および今回調査した低Al鋼と高Al鋼の酸化物の液相組成をFig.10に示す。なお、酸化物組成については、Fig. 7 と同様に酸化物中のS濃度により分類して記した。図よりCaO-SiO<sub>2</sub>系の酸化物はサルファイドキャパシティーが低いが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度とCaO/SiO<sub>2</sub>が増加し、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物へ変化すると、サルファイドキャ

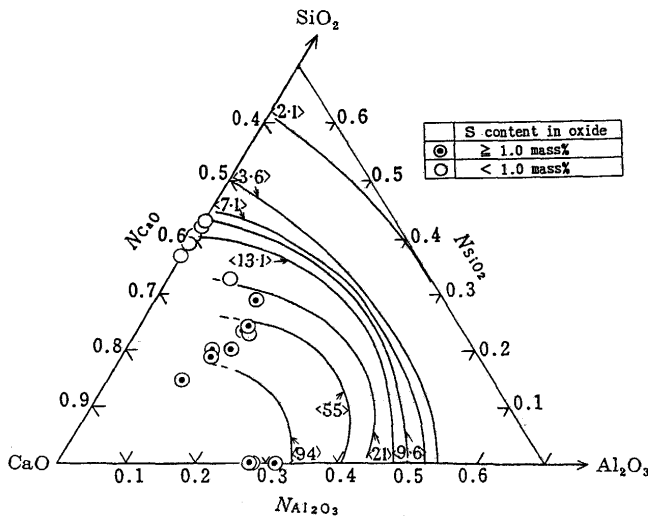


Fig.10. Sulphide capacity in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system  
 —  $C_s$  measured by Fincham et al<sup>14)</sup>.  
 < > : value of  $C_s$  in  $\times 10^{-4}$   $\odot$ ,  $\circ$  : this study

パシティーが増加することが分かる。一方、高Al鋼のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物は、Sを1 mass%以上含有し、サルファイドキャパシティーはCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物と同程度に高い値である。

ここで、このサルファイドキャパシティーを用いた酸化物と溶鋼間のS分配の評価の妥当性を検討するために、酸化物中に分配されたS量から、本実験の酸化物のサルファイドキャパシティー $C_{s1}$ を推算する。

酸化物が固液共存状態の場合、酸化物の固相部分のS濃度は液相部分と比較すると十分に低いと考えられるため、液相酸化物のS濃度を次の(9)式で推算した。

$$(\text{mass}\%S)_{Liq.} = (\text{mass}\%S)_{obs} / f_{Liq.} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $(\text{mass}\%S)_{Liq.}$  : 液相部分の硫黄濃度

$(\text{mass}\%S)_{obs}$  : 測定した硫黄濃度

$f_{Liq.}$  : 酸化物の液相率

Table 2, 3に示す酸化物中のS濃度と(9)式、ならびに、中心偏析部のS濃度(低Al鋼, 高Al鋼で、おのおの0.0038, 0.0023mass%), および、(6), (8)式を用いて、 $f_s = 1$ ,  $a_o = 0.0001$ と仮定して各酸化物の $C_{s1}$ を求めた。

Fig. 10で示したFincham<sup>14)</sup>の測定は1650°Cで行われたため、本研究の鋼の凝固温度である1527°Cに補正が必要がある。日野<sup>17)</sup>はCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二元系酸化物において、本研究の鋼の凝固温度に近い1550°Cと、1650°Cにおける $C_s$ を測定している。1550~1650°Cの温度依存性が1527°Cでも成立すると仮定し、1527°Cまで $\log C_s$ と $1/T$ の関係を外挿して、各酸化物のサルファイドキャパシティー( $C_{s2}$ )を推算した。 $C_{s1}$ と $C_{s2}$ の関係をFig. 11に示す。両者はほぼ一致しており、酸化物中のS濃度が高いCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物の方がCaO-SiO<sub>2</sub>系酸化物よりサルファイドキャパシティーが高い。すなわち、前述の酸素濃度の仮定に基づき $C_{s1}$ を求めるとFincham<sup>14)</sup>の外挿値 $C_{s2}$ に近い値であり、この仮定は妥当であることが分かる。

なお、硫黄の吸収能が高い、すなわち、サルファイドキ

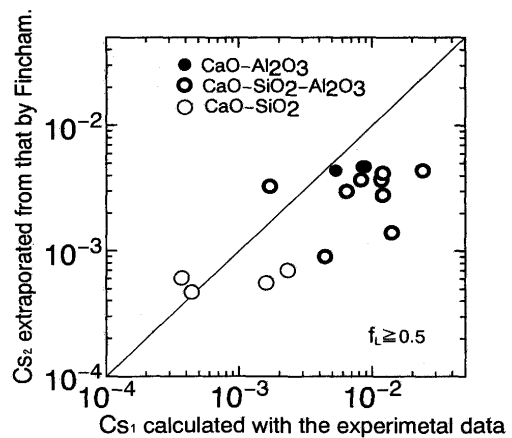
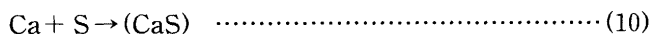


Fig.11. Comparison of  $C_{s1}$  by the present work with  $C_{s2}$  extrapolated from that by Fincham et al<sup>14)</sup>.

キャパシティーの大きな酸化物(CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物)において、酸化物の液相率の影響が認められるが、サルファイドキャパシティーの小さな酸化物(CaO-SiO<sub>2</sub>系酸化物)では硫黄の吸収能そのものが小さいために、酸化物の液相率の影響が認められなかったものと考えられる。すなわち、サルファイドキャパシティーと融点が酸化物中のS濃度に影響しており、サルファイドキャパシティーが高く、融点が低い酸化物ほど、Sを酸化物中に溶解しやすい。

4・2 凝固過程における酸化物と溶鋼中のSの反応

溶鋼中のCaとSの反応は、(10)式で記述される。



この反応について、鋼中に溶解したCa濃度の値が重要であり、これを以下のように推算した。

凝固時の酸化物晶出モデル<sup>10)</sup>を用いて、凝固の進行に伴う溶解Ca濃度の変化を計算すると、固相率が0.8において溶解Ca濃度は5×10<sup>-3</sup>ppmと、鋼中のCa濃度の分析値と比較して極めて低い値である。

鋼中に酸化物として含有されているCaの量を、鋼中の酸素が全て酸化物によるものと仮定し、酸化物中の酸素とCa濃度の実測値を使って、次の(11)式で推算した。

$$[\text{Ca}]_{\text{as oxide}} = \{[\text{O}]/(\text{O})_{\text{in oxide}}\} \cdot (\text{Ca})_{\text{in oxide}} \dots\dots\dots(11)$$

ここで、[Ca]<sub>as oxide</sub> : 鋼中に酸化物として存在するCa量

[O] : 鋼中の酸素濃度

(O)<sub>in oxide</sub> : 酸化物中の酸素濃度

(Ca)<sub>in oxide</sub> : 酸化物中のCa濃度

[O]はTable 1の分析値、(O)<sub>in oxide</sub>と(Ca)<sub>in oxide</sub>はEPMAの測定値を用いた。供試材<1>、<2>の酸化物として存在するCa濃度[Ca]<sub>as oxide</sub>は、おのおの、28、24ppmと計算され、分析値であるCa濃度([Ca]<sub>obs</sub>)23、20ppmと比較的に近い値となり、Caは殆ど酸化物であると推察される。すなわち、溶解Ca濃度は極めて低いものと考えられる。

したがって、凝固過程において溶解Ca濃度は極めて低く、(10)式による反応が進行している可能性は小さいものと考えられる。

以上より、(3)式で示される酸化物による脱硫反応が凝固中に起こり、特に偏析の程度が大きい鑄片中心部では酸化物にSが吸収され、酸化物中のS濃度は酸化物組成に大きく依存することが分かった。

5. 結言

凝固中の酸化物と溶鋼の反応挙動を解明することを目的

として、連続鑄造鑄片におけるCaOを含有した酸化物の組成を調査し、酸化物中のS濃度に及ぼす酸化物組成の影響を検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1)低Al鋼(Al=0.005mass%)では、CaO-SiO<sub>2</sub>系とCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の酸化物が観察され、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の酸化物の方がCaO-SiO<sub>2</sub>系酸化物より酸化物中のS濃度が高く、酸化物組成によって酸化物中のS濃度が変化していることが分かった。一方、高Al鋼(Al=0.031mass%)では、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の酸化物が観察され、酸化物中にSが含有されていた。これらの酸化物のサルファイドキャパシティーと液相率を推算すると、サルファイドキャパシティーが高く、液相率が高い酸化物の方が、酸化物中のS濃度が高くなることが判明した。

(2)酸化物をサルファイドキャパシティーの高い組成に制御することにより、凝固中に酸化物による脱硫反応が進行し、偏析の程度が大きい鑄片中心部では、偏析したSが酸化物に吸収されることが分かった。

最後に本研究を遂行するにあたり、東京大学工学部佐野信雄教授、ならびに新日鉄(株)顧問梶岡博幸博士から貴重なご指導を頂き、深く感謝いたします。

文 献

- 1) 若生昌光, 澤井 隆, 溝口庄三: 鉄と鋼, 78 (1992), p.1697
- 2) 音谷登平, 形浦安治: カルシウム鋼, 清浄化と介在物制御, (1981), [丸善]
- 3) 北村信也, 宮村 紘, 福岡巧博: 鉄と鋼, 73 (1987), p.677
- 4) 拜田 治, 江見俊彦, 三本木貞治, 白石利明, 藤原昭敏: 鉄と鋼, 64 (1978), p.1538
- 5) 池田隆果, 藤野允克, 市橋弘行: 鉄と鋼, 66 (1980), p.2040
- 6) 小山伸二, 田中隆義, 喜多村實: 鉄と鋼, 63 (1977), p.S159
- 7) 川和高穂, 今井察一郎, 碓井 務, 田口喜代美, 佐藤秀樹: 鉄と鋼, 63 (1977), p.S161
- 8) 上島良之, 湯山英俊, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 75 (1989), p.501
- 9) G.Eriksson: Acta Chem. Scand., 25 (1971), p.265
- 10) W.Yamada, T.Matsumiya and A.Ito: Proc.Sixth Int. Iron and Steel Congress, Vol. 1 (1990), p.618
- 11) H.Gaye and J.Welfringer: Proc. of Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes. New York, The Metallurgical Society of AIME, (1984), p.357
- 12) T.Matsumiya, H.Kajioka, S.Mizoguchi, Y.Ueshima and H. Esaka: Trans. ISIJ, 24 (1984), p.873
- 13) 平居正純, 金丸和雄, 森 久: 学振19委-No.8837 (昭和43年12月)
- 14) C.L.W.Fincham and F.D.Richardson: Proc. Roy. Soc. London. Sect., A223 (1954), p.40
- 15) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook, (1988), p.39, p.111 [Gordon and Breach Science Publishers, New York]
- 16) 鉄鋼便覧 I 第3版 (日本鉄鋼協会編), (1981), p.19 [丸善]
- 17) 日野光兀, 喜多川進, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 79 (1993), p.34