

# 鋼中介在物の組成・形態変化に及ぼす Ca処理条件の影響

樋口 善彦\*・沼田 光裕\*・深川 信\*・真目 薫\*

Effect of Method of Ca Treatment on Composition and Shape of Non-metallic Inclusions

Yoshihiko HIGUCHI, Mitsuhiro NUMATA, Shin FUKAGAWA and Kaoru SHINME

**Synopsis :** A major objective of calcium treatment in steelmaking is to improve product performance through inclusion modification. In order to establish inclusion modification, shape and composition of inclusions were monitored using SEM during and after addition of calcium wire into 2kg heats of steel under the various conditions of Ca consumption, Ca addition pattern and flux composition. From experimental studies of calcium treatment, the mechanism of modification of calcium aluminate and formation of CaS and MgO in inclusions was discussed from the thermodynamic point of view. The results obtained are summarized as follows.

(1) Calcium addition pattern affected composition variation of inclusions, although it had no effects on relation between [Ca] and (%CaO) in inclusions. Apparent equilibrium constant  $\log(K_{CaO})$  was approximated to be -6.4 by thermodynamic calculation.

(2) CaS in inclusions were observed under the conditions of high Ca consumption, high [S] and low ( $SiO_2$ ) in flux.

(3) [Mg], increased by reduction of MgO in flux or crucible after Ca addition, reacted with calcium aluminate and formed MgO in inclusions. Critical condition for formation of MgO was represented with relation between [Ca] and [Mg].

**Key words :** secondary steelmaking ; inclusion ; thermodynamics ; calcium treatment ; calcium aluminate ; calcium sulfide.

## 1. 緒言

近年、耐HIC鋼評価法の過酷化にともないHIC割れ起点となる介在物の無害化が一層重要となってきた。そのためには、Ca添加を行うことにより溶鋼段階で介在物中のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成を適正化し、さらに介在物中に存在するCaSやMgOの含有量を抑制する必要がある。

Ca添加によるCa脱酸あるいはCa脱硫に関する研究は多数報告<sup>1-13)</sup>されている。その多くは平衡実験に基づき平衡定数および相互作用助係数を求めているが<sup>3)</sup>、その報告値は研究者により大きくばらついている。

また、介在物組成制御に関しては、川和ら<sup>14)</sup>、成田ら<sup>15)</sup>がCa添加量あるいは吹込み時間と介在物形態との関係を調査している。池田ら<sup>16)</sup>は、弾添加法<sup>17)</sup>でCa添加したスラブ中の介在物組成を調査している。さらに、介在物中MgO生成に関する研究は、伊東ら<sup>13)</sup>、松野ら<sup>18)</sup>、西ら<sup>19)</sup>による検討が報告されているが、Ca添加時の介在物中MgO生成条件については不明な点が多い。

以上のようにCa処理に関しては種々の報告がされているが、Ca添加条件が介在物組成変化に及ぼす影響およびCa処

理時のCaS、MgOの生成条件についての報告例は少ない。そこで、本報では2kg高周波溶解炉を用いて、Ca添加実験を行い介在物組成の経時変化を調査することにより処理条件が介在物挙動に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験方法

実験に用いた高周波誘導炉をFig. 1にしめす。高周波誘導炉を収容したチャンバー内をAr1atm雰囲気保持した。高周波誘導炉内に二重のつぼを設置し、外るつぼに黒鉛を、内るつぼに純度99%の緻密質MgOを用いた。実験手順は以下の通りである。1873Kに保持した溶鋼の酸素活量は酸素センサーで測定し、1 mass%を基準とするヘンリー基準で0.03となるようにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量を調整した。その後、Si・Mn合金(Si: 14mass%, Mn: 86mass%)を添加して予備脱酸し、A1脱酸を実施した。その後フラックス(60g)を添加しその滓化を確認後、CaSi(Ca: 30mass%, Si: 70mass%)を添加した。実験中に鉄製ポンプを溶鋼中に浸漬して採取した直径10mmの試料中のメタル組成を化学分析で、介在物の形態・組成をSEM-EPMAで測定した。介在物について

平成8年1月30日受付 平成8年4月12日受理 (Received on Jan. 30, 1996; Accepted on Apr. 12, 1996)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314-02)

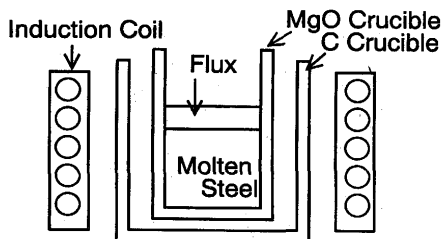


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

Table 1. Composition of molten steel (%).

C	Si	Mn	Al	Ca	S
0.05	0.2	1.2	0.03	<30ppm	<30ppm

Table 2. Composition of flux (%).

CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>
48	40	≤ 4	6	2

は1サンプル当たり15個の介在物を無作為に選び組成をEPMAで測定し、その平均値を各サンプルの代表組成とした。なお、実験に用いた溶鋼およびフラックスの代表組成をそれぞれTable 1, 2に示す。

### 3. 実験結果

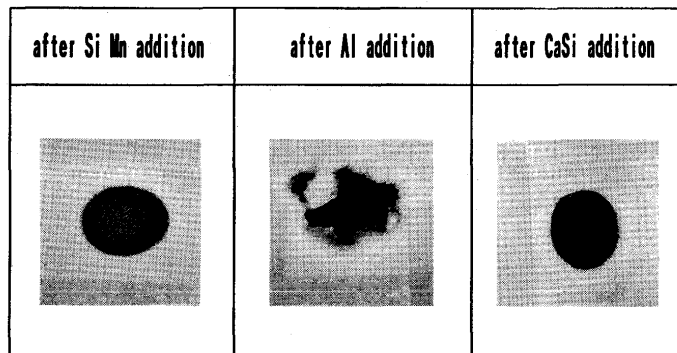
#### 3・1 介在物形態および組成の経時変化

介在物組成はSi, Mn脱酸後のSiO<sub>2</sub>-MnO系からAl脱酸によりほぼAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系となり、CaSi添加によりCaSとMgOを含有するCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系へ変化した。CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物生成の一例として、[S]=10ppmを含有する溶鋼にCaSi(2g)を一括添加した場合の介在物形態の経時変化をFig. 2にしめす。写真にしめすように、Si, Mn添加後のMnO-SiO<sub>2</sub>系の球状介在物が、Al添加によりほぼAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>100%の塊状介在物へと変化した。その後のCaSi添加でCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の球状介在物へ変化した。また、介在物の大きさは実験中ほぼ1μm前後で一定であった。

CaS, MgOを含むCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介在物生成の一例として、[S]=10ppmを含有する溶鋼にCaSi(6g)を一括添加した場合の介在物組成の経時変化をFig. 3にしめす。CaSi添加後にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物はCaO濃度60%のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物へ変化した。介在物中CaO濃度は時間とともに徐々に低下した。また、介在物中にCaSが検出されたのはCaSi添加直後約6分間で、MgOはCaSi添加後約30分以降で検出された。なお、介在物組成のバラツキは同一サンプル中では±5%程度であった。

#### 3・2 溶鋼中[Ca]と介在物中CaO濃度の経時変化

CaSiを一括添加(2gおよび6g)あるいは分割添加(1gずつ4分投)した場合の溶鋼中[Ca]および介在物中CaO濃度の



1 μm

Fig. 2. SEM photograph of non-metallic inclusion.

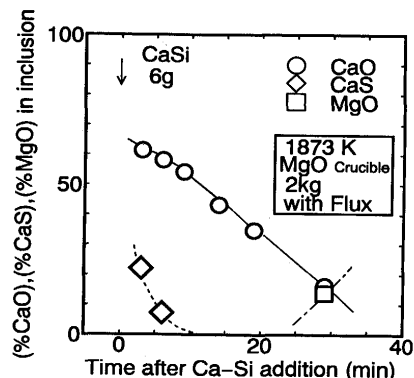


Fig. 3. Change in CaO, CaS and MgO in inclusion during Ca treatment.

経時変化をそれぞれFig. 4, 5にしめす。CaSi一括添加では、[Ca]と介在物中CaO濃度が添加3分後に最高値をとり、その後徐々に減少した。それに対し、CaSi分割添加では、[Ca]と介在物中CaO濃度は添加中に上昇し続けた。以上のように、CaSiの添加量および添加方法により、[Ca]と介在物中CaO濃度の推移は大きく異なった。

#### 3・3 介在物中CaS濃度に及ぼす処理条件の影響

介在物中CaS濃度を[Ca]で整理した結果をFig. 6にしめす。CaSi添加量を2gから6gに増やすと、[Ca]が増加し介在物中CaSの濃度が上昇した。また、溶鋼中[S]を10ppmから30ppmへ高めたり、フラックス中(SiO<sub>2</sub>)濃度を4%から0%に低減することにより介在物中にCaSが生成した。また溶鋼中[S]10ppm以下、フラックス中(SiO<sub>2</sub>)4%の条件ではCaSiを一括少量添加(2g)あるいは分割添加しても介在物中にCaSの生成は認められなかった。今回の実験で観察された介在物はCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS-MgOの4元系であった。ここでは介在物中CaSの生成消滅に着目し、CaSi一括添加での介在物組成推移をFig. 7のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS三元系状態図上に示した。CaSi少量添加(2g)では多量添加(6g)と比較して、低CaO濃度域でCaSが観察された。

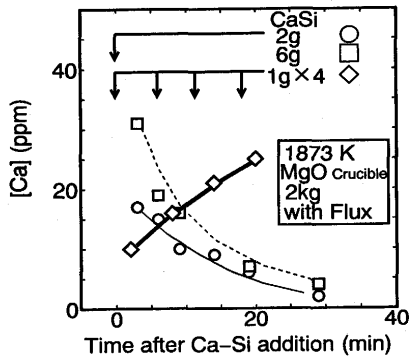


Fig. 4. Change of [Ca] during or after CaSi addition.

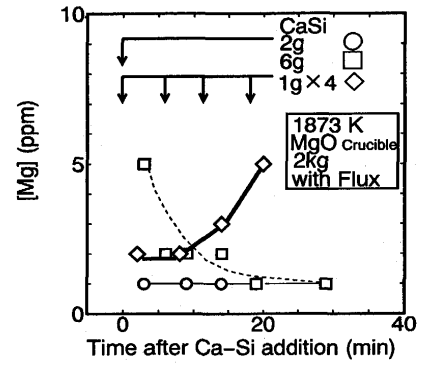


Fig. 8. Change of [Mg] during or after CaSi addition.

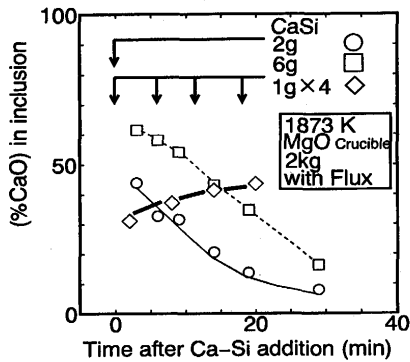


Fig. 5. Change of (%CaO) inclusion during or after CaSi addition.

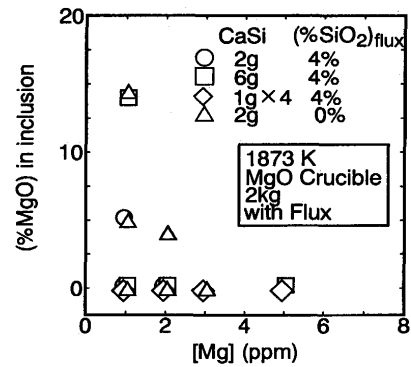


Fig. 9. Relation between [Mg] and (MgO) in inclusion.

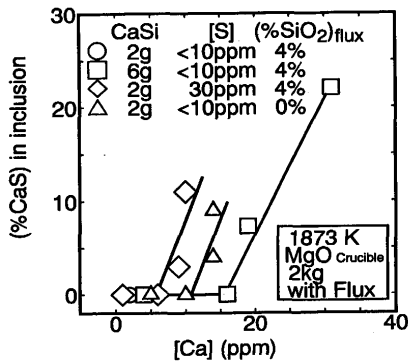


Fig. 6. Relation between [Ca] and (%CaS) in inclusion.

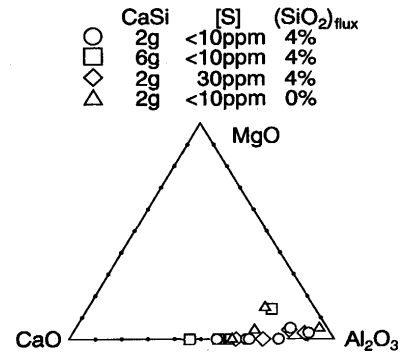


Fig. 10. Inclusion composition in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO ternary system.

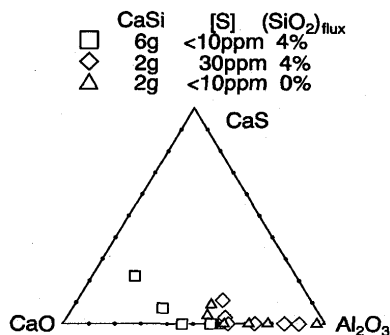


Fig. 7. Inclusion composition in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS ternary system.

### 3・4 介在物中MgO濃度に及ぼす処理条件の影響

Fig. 8 にCaSi添加中あるいは添加後の溶鋼中[Mg]の経時変化をしめす。CaSi一括少量添加では溶鋼中[Mg]はほぼ1 ppmと一定であったが、CaSi一括多量添加では添加直後に溶鋼中[Mg]は5 ppmにまで上昇し、その後徐々に減少した。それに対し、CaSi分割添加では添加中に徐々に増加し、添加末期には5 ppmまで上昇した。また、Fig. 9 に溶鋼中[Mg]と介在物中MgO濃度との関係をしめすが、両者の間に正の相関は認められなかった。今回の実験で観察されたCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS-MgO 4元系介在物について、実験末期に観察さ

れた介在物中MgOの生成に着目し、CaSi一括添加での介在物組成推移をFig.10のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 3元系状態図上にしめた。介在物中MgOはCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物中CaO濃度が20~35%まで低下した時点で生成した。

### 4. 考察

#### 4.1 介在物中CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成

Ca添加後の介在物中CaO濃度の経時変化はCa添加条件により大きく異なった。この相異が、Ca添加方法によるものかどうかを検討した。ただし、CaSi一括多量添加の場合には、介在物組成に対してCaS生成の影響を受けており介在物中CaO濃度を純粋に評価することができない。そこで、介在物中にCaSを含まなかったCaSi一括少量添加とCaSi分割添加の条件を選び、溶鋼中[Ca]と介在物中CaO濃度の関係を整理した。その結果をFig.11にしめすが、一括添加時のCa減少過程と分割添加時のCa増加過程において、溶鋼中Ca濃度と介在物中CaO濃度とはほぼ同じ関係を有することがわかる。したがって、本実験条件では溶鋼中[Ca]と介在物中CaO濃度の関係に及ぼすCa添加方法の影響は比較的小さかったと考えられる。以上から、溶鋼組成と介在物組成とがほぼ平衡関係を保ちながら推移すると仮定し、式(1)(2)を用いて、本実験での平衡定数logK<sub>1</sub>を求めた。

$$\begin{aligned} \text{CaO} &= \text{Ca} + \text{O} \\ \log K_1 &= \log(a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{O}} / a_{\text{CaO}}) \dots\dots\dots (1) \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 2\text{Al} + 3\text{O} \\ \log K_2 &= \log(a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3 / a_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

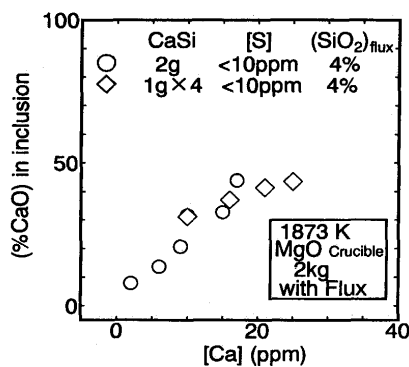


Fig. 11. Relation between [Ca] and (CaO) in inclusion.

Table 3. Interaction parameters e<sub>i</sub><sup>j</sup>.

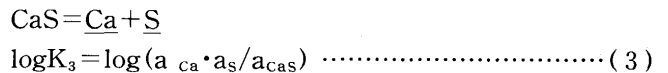
	j	Ca	Al	O	S
i					
Ca		-0.002	-0.072	-580	-140
Al		-0.047	0.043	-1.98	0.035
O		-515	-1.17	-0.17	-0.133
S		-110	0.041	-0.27	-0.046

介在物分析および溶鋼成分から、平衡定数logK<sub>1</sub>を求める手順を以下にしめす。まず、介在物分析により得られたCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物の組成と藤澤ら<sup>21)</sup>の報告からa<sub>CaO</sub>およびa<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>を求め、鋼中濃度の[%Ca]、[%Al]とTable 3にしめた相互作用助係数<sup>20)</sup>から溶鋼成分の各活量を計算した。a<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>と1873KにおけるlogK<sub>2</sub>の学振推奨値<sup>20)</sup>-13.6とを組み合わせて、反復解法による収束計算を行い求めたa<sub>Ca</sub>およびa<sub>O</sub>の活量積a<sub>Ca</sub> × a<sub>O</sub>と介在物組成から求めたa<sub>CaO</sub>を用いて、平衡定数K<sub>1</sub>を算出した。

CaSi一括少量添加および分割添加の場合について求めた平衡定数logK<sub>1</sub>の経時変化をFig.12に示す。図からわかるように、平衡定数は添加方法にかかわらずほぼ-6~-7の範囲にあり、その平均値は-6.4であった。従来の報告における平衡定数をTable 4にまとめて示す。ただし、二次の相互作用係数を考慮している若杉ら<sup>8)</sup>、伊東ら<sup>13)</sup>の報告以外は、一次の相互作用係数だけで整理している。本実験結果は学振推奨値<sup>20)</sup>による平衡定数-9.08よりも低値であったが、小川ら<sup>11)</sup>の報告に近い値であった。

#### 4.2 介在物中CaS生成条件

本実験では介在物中のCaSはほとんどCa添加後3~6分後の試料中に存在していた。介在物中に検出されたCaSは下式の反応により生じたと考えられる。



しかし、CaSi一括少量添加においては、添加量および溶

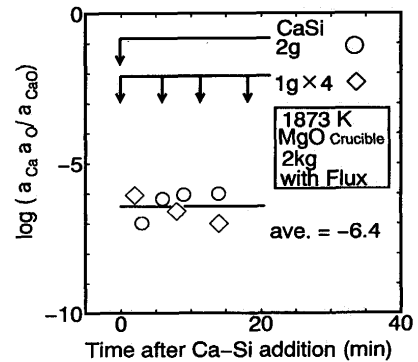
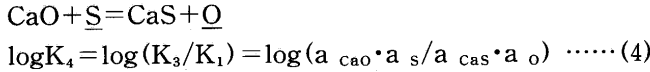


Fig. 12. Change in logK<sub>1</sub> during or after CaSi addition.

Table 4. Equilibrium constants and interaction parameters.

	logK <sub>1</sub>	e <sub>O</sub> <sup>Ca</sup>	[%Ca]+[2.51[%O]]
Recommended by JSPS <sup>20)</sup>	- 9.08	- 515	-
Fujisawa et al. <sup>8)</sup>	-10.38	-	-
Wakasugi et al. <sup>8)</sup>	- 9.40	-1400	0.0038~0.0086
Kimura et al. <sup>9)</sup>	- 5.8	- 57	>0.0015
	-10.3	-2500	<0.0015
Itoh et al. <sup>13)</sup>	- 7.15	- 310	-
Ogawa et al. <sup>11)</sup>	- 6.0	- 600	-

鋼中S濃度が同一であってもフラックス中SiO<sub>2</sub>濃度が低下すると介在物中にCaSが生成した。フラックス中SiO<sub>2</sub>濃度は溶鋼の酸素活量に影響を与えること、介在物中CaSはCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物を起点として生成することから、式(1)(3)を組み合わせた式(4)の反応を考える必要がある。



式(4)からわかるように、介在物中のCaSの生成には溶鋼中[S]とa<sub>o</sub>影響が大きい。そこで、CaSi一括少量添加条件における溶鋼中S濃度と酸素活量a<sub>o</sub>を用いて介在物中CaS生成条件を整理した。その結果をFig.13にしめすが、介在物中CaSの生成-非生成の境界が存在し、同一[S]であっても低a<sub>o</sub>領域では介在物中にCaSが生成し易いことがわかる。さらに、Fig.13でCaS生成臨界条件を与える[S], a<sub>o</sub>を用いて前述と同様の計算を行い、logK<sub>4</sub>を求めた。ここで、介在物組成からCaOの活量を0.1とし、CaSの活量は介在物中にCaSが析出することから1とした。また、計算に用いた相互作用助係数はTable 3に示した学振推奨値を用いた。求めた本実験での平衡定数logK<sub>4</sub>は0.2となり、藤澤ら<sup>9)</sup>の提示したlogK<sub>1</sub>, logK<sub>3</sub>から得られる1.48よりも低値となったが、学振推奨値のlogK<sub>1</sub>, logK<sub>3</sub>から得られる0.17とはほぼ一致した。前項で得られたlogK<sub>1</sub> = -6.4とここで得られたlogK<sub>4</sub> = log(K<sub>3</sub>/K<sub>1</sub>) = 0.2とを用いると、本実験ではlogK<sub>3</sub>を-6.2と評価していることになる。従来の報告における平衡定数K<sub>3</sub>をTable 5にまとめて示すが、本実験で得られたlogK<sub>3</sub>は学振推奨値<sup>20)</sup>および藤澤ら<sup>9)</sup>による平衡定数-8.9よりも高く、井上ら<sup>10)</sup>

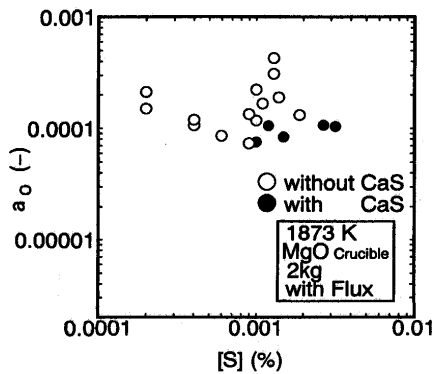


Fig. 13. Effect of [S] and a<sub>o</sub> on CaS formation in inclusion.

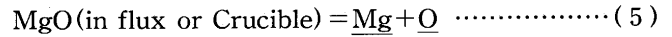
Table 5. Equilibrium constants concerning Ca desulphurization equilibrium at 1873K.

	logK <sub>3</sub>	[%Ca]+1.25[%S]
Recommended by JSPS <sup>20)</sup>	- 8.91	-
Fujisawa et al. <sup>9)</sup>	- 8.9	-
Inoue et al. <sup>10)</sup>	- 4.6	>0.021
	- 6.0	0.002~0.021
	- 8.7	<0.002

[%Ca]+1.25[%S]=0.002~0.021での値-6.0に近かった。また、式(4)からわかるように、介在物中CaO濃度が増加するとa<sub>CaO</sub>が増加しCaSの生成領域が増加する。したがって、CaSi一括多量添加で介在物中にCaSが生成したのは、介在物中CaO濃度がCaSi一括少量添加の場合よりも大きくなり、Fig.13中のCaS生成領域が広がったためと考えられる。

4・3 介在物中MgO生成条件

本実験では金属 Mg添加をしていないにもかかわらず、CaSi添加後に[Mg]が上昇したのは、式(5)にしめすように、フラックスあるいはるつぼ中のMgOが[Ca]と反応し解離して溶鋼中へ[Mg]として移行したためと考えられる。また、フラックス中SiO<sub>2</sub>濃度が0%の条件で[Mg]の増加量が大きかったのは、溶鋼中平衡酸素活量が低下し、式(5)によりMgOの解離が促進されたためと考えられる。



溶鋼中へ移行した[Mg]は介在物と反応し、その結果介在物中のMgO濃度が上昇したと考えられるが、Fig. 9に示したように溶鋼中[Mg]と介在物中MgO濃度との間に正の相関は存在しなかった。その理由として、溶鋼中[Ca]の影響が考えられるため、溶鋼中[Mg]と[Ca]の分析値を用いて介在物中MgO生成条件を整理した。その結果をFig.14にしめすが、介在物中MgOの生成-非生成の境界が存在し、同一[Mg]であっても高[Ca]領域では介在物中にMgOが生成しないことがわかる。

伊東<sup>13)</sup>らは含Ca溶鉄中の脱酸生成物MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と平衡すると報告しているが、本実験ではCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物を起点としたMgO生成時の介在物中CaO濃度は20~35%であり、CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に相当する濃度であった。そこで、CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の両者がMgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>生成の起点となると仮定し検討した。MgO生成の起点をCaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とすると式(1)(6)(7)(8)から得られる式(9)で、CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とすると式(1)(2)(6)(7)(10)から得られる式(11)で考える必要がある。式

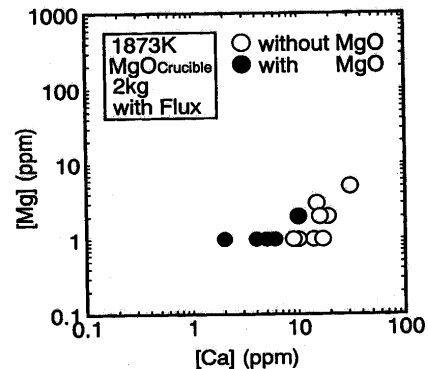
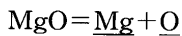
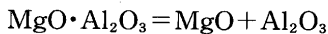


Fig. 14. Critical condition for MgO formation in inclusion.

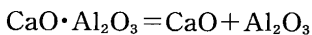
(9), (11)いずれの場合で考えても, 溶鋼中[Ca]が高い場合にはCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物中へのMgOの生成が阻害されることからFig.14の結果が得られたものと考えられる。



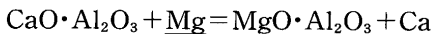
$$\log K_6 = \log(a_{\text{Mg}} \cdot a_{\text{O}} / a_{\text{MgO}}) \dots\dots\dots (6)$$



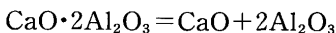
$$\log K_7 = \log(a_{\text{MgO}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} / a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}) \dots\dots\dots (7)$$



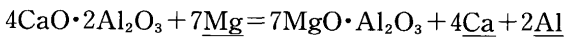
$$\log K_8 = \log(a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} / a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}) \dots\dots\dots (8)$$



$$\log K_9 = a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{Ca}} / a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{Mg}} \dots\dots\dots (9)$$



$$\log K_{10} = \log(a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 / a_{\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3}) \dots\dots\dots (10)$$



$$\log K_{11} = a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^7 \cdot a_{\text{Ca}}^4 \cdot a_{\text{Al}}^2 / a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^4 \cdot a_{\text{Mg}}^7 \dots\dots (11)$$

ここで, Fig.14中のMgO生成—非生成の境界位置での溶鋼組成から反復計算により, 式(9), (11)の本実験での平衡定数logK<sub>9</sub>, logK<sub>11</sub>を求めた。ただし, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活量はそれぞれ1とおいた。得られた平衡定数logK<sub>9</sub>, logK<sub>11</sub>はそれぞれ0.2, 9.8となった。logK<sub>3</sub>に前述の値-6.4を用い, logK<sub>7</sub>, logK<sub>8</sub>およびlogK<sub>10</sub>にそれぞれの文献値である-1.18<sup>22)</sup>, -1.41<sup>23)</sup>, -7.12<sup>23)</sup>を用いると, 式(9), (11)から求めたlogK<sub>6</sub>はいずれも-6.8となり, M.Nadiff<sup>7)</sup>の与えた-5.7よりも小さいが, 伊東ら<sup>13)</sup>の報告値-6.8とはほぼ同じ値を得た。また, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をMgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の起点とすると式(9)からMgO生成—非生成境界上のa<sub>Mg</sub>はa<sub>Ca</sub>の1乗に比例するが, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を起点とすると式(11)からa<sub>Mg</sub>はa<sub>Ca</sub>の4/7乗に比例することになる。しかし, Fig.14中に示したプロットではデータが少ないため, その傾きを決定することはできなかった。したがってMgO生成起点の介在物組成決定のためには, 高[Ca], [Mg]領域でのデータが今後必要と考えられる。

なお, 介在物中MgOの生成に関しては, 伊東ら<sup>13)</sup>が介在物中スピネル(MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)生成条件をMg濃度とAl濃度との関係で整理できると報告している。しかし, 本実験結果を同様に整理しても, 明瞭な境界線は存在しなかった。その理由として, 伊東らはドロマイト(CaO·MgO)るつぽと溶鉄間反応により溶鉄中に溶けだしたCaを利用した低[Ca]

(~1ppm)条件で実験を行っているのに対し, 本実験ではCaSi添加による高[Ca]濃度(10ppm前後)条件であったために, このような差異が生じたものと考えられる。

## 5. 結言

耐HIC鋼に代表されるCa処理材での介在物無害化の研究の一環として, Ca添加時の介在物組成変化挙動を溶鋼2kg規模の脱酸実験で調査した。その結果, ①CaSi添加により生成したCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物中CaO濃度は溶鋼中[Ca]で整理でき, 本実験での平衡定数logK<sub>CaO</sub>=-6.4と見積もれること, ②介在物中へのCaS生成には溶鋼の酸素活量も考慮する必要があること, ③CaSi添加によりフラックスあるいはるつぽに含有されるMgOが解離して溶鋼中に移行した[Mg]が介在物中にMgOを生成させることが判明した。

## 文 献

- 1) 小林三郎, 大森康男, 三本木貞治: 鉄と鋼, 56 (1970), 993.
- 2) 宮下芳雄, 西川勝彦: 鉄と鋼, 57 (1971), 1969.
- 3) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と鋼, 61 (1975), 2167.
- 4) 小沢三千晴, 大塚幸男, 堀 隆一, 盛利貞: 学振19委-9839(昭和50年6月).
- 5) 鈴木健一郎, 江島 夫, 仲村秀夫: 学振19委-10057(昭和52年9月).
- 6) 藤澤敏治, 井上 茂, 高木茂義, 鱈部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 71 (1985), 839.
- 7) M.Nadif and C.Gatellier: Rev. Metall-CIT, (1986), 377.
- 8) 若杉 隆, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, 75 (1989), 2018.
- 9) 木村貴司, 井上 亮, 水渡英昭: 材料とプロセス, 5 (1992), 1000.
- 10) 井上 亮, 水渡英昭: 材料とプロセス, 6 (1993), 1059.
- 11) 小川兼広, 小山伸二, 福崎良雄: 材料とプロセス, 5 (1992), 18.
- 12) 草野祥昌, 河内雄二, 和島正巳, 菅原 健, 吉田正志, 林浩 明: 材料とプロセス, 8 (1995), 59.
- 13) 伊東裕恭, 日野光元, 萬谷志郎: 材料とプロセス, 8 (1995), 75.
- 14) 川和高穂, 今井遼一郎, 碓井 務, 田口喜代美, 佐藤秀樹: 鉄と鋼, 63 (1977), S161.
- 15) 成田貴一, 富田昭洋, 松本 洋, 小川兼広, 原口俊雄, 石光国雄, 伊東修二: 鉄と鋼, 64 (1978), S118.
- 16) 池田隆果, 藤野允克, 市橋弘行: 鉄と鋼, 66 (1980), 2040.
- 17) H.Nashiwa, A.Mori, S.Ura, T.Ikeda, H.Matuno and R.Ishikawa: 6th Japan - USSR Joint Symposium on Phys. Chem. Metall. Processes, ISIJ, (1977), 81.
- 18) 松野英寿, 菊地良輝, 河井良彦: 材料とプロセス, 4 (1991), 1238.
- 19) 西 隆之, 上野明彦, 真目 薫: 材料とプロセス, 7 (1994), 1072.
- 20) 製鋼反応の推奨平衡値改訂版, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, (1984).
- 21) 藤澤敏治, 山内陸文, 坂尾 弘: 材料とプロセス, 1 (1988), 1114.
- 22) I.Barin and O.Knacke: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, (1973).
- 23) 永田和宏, 田辺 潤, 後藤和宏: 鉄と鋼, 75 (1989), 2023.