

高S鋼溶製時LF-RH工程におけるCaS介在物生成挙動

The formation behavior of CaS inclusions during an LF-RH process of a high-S containing steel

吉岡 孝宜*¹ 井手口 貴弘*² 島村 祐太*² Andrey Karasev*³ 大場 康英*⁴ Pär Jönsson*³

Takanori YOSHIOKA, Takahiro IDEGUCHI, Yuta SHIMAMURA, Andrey KARASEV,
Yasuhide OHBA and Pär JÖNSSON

Abstract : The formation behavior of CaS inclusions is studied by investigating the variation of inclusion compositions during an LF-RH process of a high-S containing steel. CaS inclusions are detected throughout the LF-RH process even though a Ca-treatment is not used. According to thermodynamic consideration, a CaS phase can be formed on existing inclusions by the reaction between Ca and S during the initial stage of an LF process, since the S activity in a steel melt before desulfurization is high enough. As the desulfurization progresses during the LF process, the CaS phase gradually transforms into a CaO phase due to the decrease of the thermodynamic stability of the CaS phase. This composition change cannot be completed during the LF process because of the difficulty of mass diffusion in solid phases. An FeS addition during the following RH treatment increases the activity of S, which reacts with both CaO phases in the inclusions and Ca in the melt. These reactions generate a CaS phase on the interface between the existing inclusions and the steel melt. Therefore, the majority of the Ca-bearing inclusions become CaS inclusions after the RH process.

Key words: CaS inclusion; high-S containing steel; LF-RH process; thermodynamics

1. 緒言

取鍋やタンディッシュのノズル閉塞は、製造工程の生産性や製品の品質に悪影響を及ぼす可能性があることが知られている¹⁻⁹⁾。ノズル閉塞を防止するには、溶鋼精錬時に介在物を極限まで除去することが望ましいが、溶鋼内から全ての介在物を除去することは現実的には困難である。ノズル内面に堆積する傾向があるのは製鋼温度域において固体状態で存在する介在物と言われており、そのため、介在物を液体状態へ改質する操作はノズル閉塞防止に対しては有効とされている¹⁻⁹⁾。一般的に、Alキルド鋼溶製時での「固体状態の介在物」とは Al_2O_3 や $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、low-modified $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$)¹⁾ といった酸化物系介在物を指すことが多い^{8,10)}。これら酸化物系介在物は溶鋼に対して高い界面エネルギーを有する¹¹⁾ ため、ノズル内面に付着、粗大化し易い特性を持つ。従って、固体酸化物を液体 $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 介在物へと組成変化させるCa処理は、ノズル閉塞を防止するための主たる方策として一般的に広く用いられている¹⁻⁹⁾。またノズル閉塞を防止するその他の手法としては、介在物を高融点化させその焼結性を低下させるという技術も用いられている¹²⁾。Ca処理が実

施される場合、溶鋼内にCaS介在物が生成し、この介在物は製鋼温度において固体状態であるためノズル閉塞を引き起こすことが一般的に知られている¹⁻⁹⁾。このため、溶鋼中でのCaS生成を抑制しつつ、固体介在物が液体介在物へと十分に改質されるべく、溶鋼のCa処理技術についてはこれまで多くの研究がなされてきた¹⁻⁹⁾。しかしながら、CaS介在物はCa処理無しの操業条件においても、特に溶鋼中のS濃度が高い鋼種の溶鋼中にて検出されることがあり、その生成メカニズムは未だ明確にされていない。そこで本研究は高S鋼二次精錬時を対象とし、非Ca処理操業におけるCaS介在物の生成メカニズムを特定することを目的とした。

2. 実験方法

本研究はAlキルド高S鋼 (0.36%C-0.76%Si-1.33%Mn-0.18%Cr-0.055%S) を対象に実施した。製造プロセスは150tEAF-LF-RH-CC (完全垂直型) ラインであり、プロセスの概要は前報に示してある¹⁰⁾。溶鋼成分および介在物組成の推移を捉えるべく、二次精錬工程であるLF精錬時およびRH処理時に取鍋から溶鋼試料を採取し分析に

*1 研究・開発センター 基盤研究室 プロセス研究グループ (現: 人事・労政部 人事グループ付 スウェーデン王立工科大学留学中)

*2 研究・開発センター 基盤研究室 プロセス研究グループ

*3 スウェーデン王立工科大学

*4 研究・開発センター 基盤研究室 プロセス研究グループ長 博士 (工学)

供した。溶鋼サンプルの採取時期は、LF精錬時についてはLF15分 (LF15)、LF30分 (LF30)、およびLF45分 (LF45) とし、RH処理時については5分おきとした (RH5、RH10、RH15、RH20、RH25)。介在物組成の測定にはASPEX Explorer (走査面積: 100mm²) を用い^{10,13,14}、測定対象とする介在物は大きさ3μm以上のものとした¹⁵。介在物組成分析で検出されたSはMn→Caの順に割り振ることでCaS分を計算し、残ったCaをCaO分として換算した^{10,16}。この手法により、LF-RH工程における介在物中CaO、MgO、Al₂O₃、CaS濃度の推移を捉えた。また、介在物の形状、組成分析には適宜SEM/EDSを用いた。鋼中成分の分析方法については前報と同様である¹⁰。

3. 実験結果

3.1 溶鋼成分

溶鋼中での硫化物系介在物の生成にはAl、S、そしてCa成分が関与することが知られている¹⁻⁹。Fig.1にLF-RH工程中のAl、S、Ca濃度の変化を示す。Al濃度はRH初期を除き継続的に低下した。これは前報の肌焼鋼での挙動と同様のものであり、溶鋼中Alと雰囲気、耐火物、スラグとの反応によるものと考えられる^{10,16,17}。RH初期 (サンプルRH10) のAl濃度上昇は、これらによるAl消費を補うべく行ったAl添加による。S濃度はLF工程を通じて低下しており、スラグ/メタル反応による脱硫が進行していることが分かる。続くRH工程中ではスラグ/メタル反応が顕著ではないため、この工程にて適切な量のFeSを添加することで溶鋼中S濃度が調整されている。図中のCaは、溶存Ca (Ca_{sol})¹⁸⁻²⁰ および介在物として存在しているCa (Ca_{insol})²¹ との総和であるTotal Ca (T.Ca) を表しており、LF精錬中に9.4ppmから14ppmまで上昇し、続くRH10分にて12ppm、RH25分時に5.1ppmまで低下した。このT.Ca値の

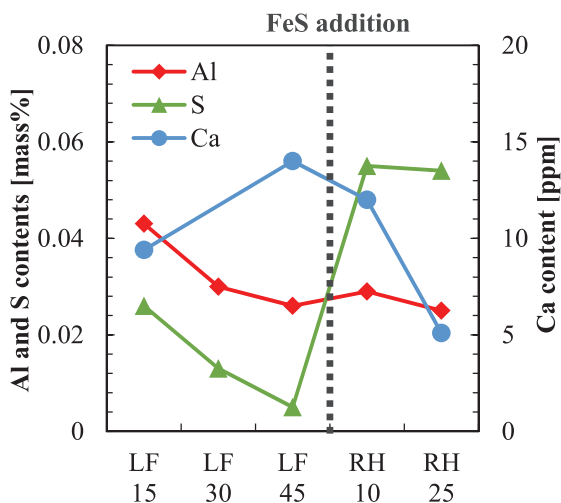


Fig. 1 Variations of the Al, S and Ca contents in the melt during ladle treatment.

減少はRH処理中のCaの蒸発²²、およびCaを含む介在物の溶鋼からの除去に起因すると考えられる。Total O (T.O)濃度はLF15分にて32ppm、そしてLF45分にて23ppmであった。続くRH処理では、10分処理時にて18ppm、そしてRH25分には8.2ppmまで低下した。

3.2 溶鋼中介在物組成

Fig.2に介在物平均組成の推移を示す。LF精錬中では介在物中Al₂O₃濃度が低下する一方でCaO濃度が上昇しており、既報同様に介在物中Al₂O₃相のCaによる還元反応が進行しCaO-Al₂O₃介在物の生成が進んだことが推察される^{9,10,18,23-25}。LF15試料中での介在物中CaS濃度はCaO濃度よりも高く、続くLF精錬中に徐々に低下していた。RHでのFeS添加後 (RH10)、CaS濃度の上昇とCaO濃度の低下が同時に生じていた。その後、CaS濃度は徐々に上昇し、一方Al₂O₃濃度は徐々に低下した。介在物中MgO濃度はその他成分と比較して低位であり、全工程を通じて大きな変動は見られなかった。

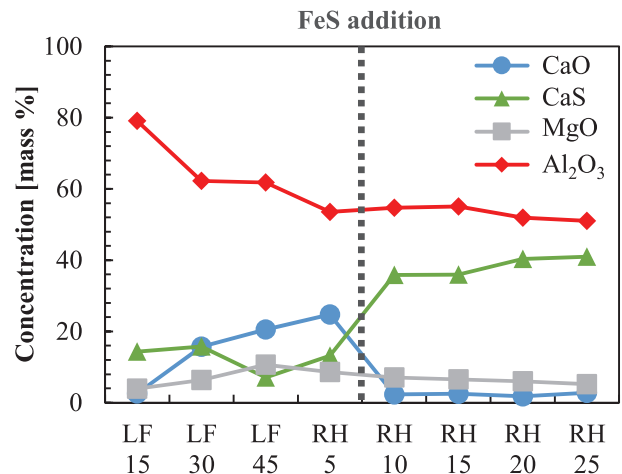


Fig. 2 Variations of the average compositions of inclusions at each stage of the ladle treatment.

ここでCaSの生成挙動に着目すべく、工程ごとの介在物組成の変動をCaO-Al₂O₃-CaS三元系図にプロットした。結果をFig.3に示す。図中にてグレーで囲まれた領域は1873Kにおける液相領域を示している²¹。それぞれのプロットは測定した介在物一つ一つの組成を示しており、各図中の丸印はその平均組成を示している。なお、前述のようにMgO濃度は一貫して高くなく、またCaSの生成に対してMgOの影響は大きくないと考えられた²⁶ことから、以降、介在物中MgO濃度については特に考慮を行わなかった。LF15試料中において既に、多くの介在物がある程度のCaS濃度を有していた。また、この時点でのCaO-Al₂O₃相中のCaO濃度はCaO·2Al₂O₃相のCaO濃度 (~22%) よりも低い程度であった。LF45試料中にて液体CaO-Al₂O₃介在物が確認されたことは前報¹⁰の結果と同様である。

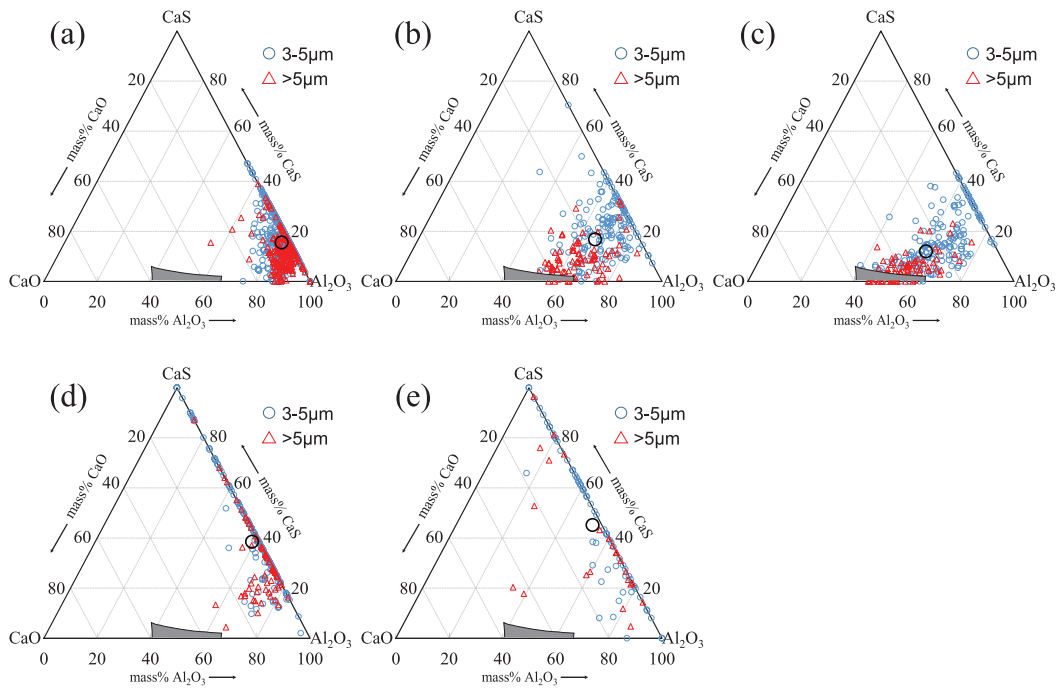


Fig.3 Composition of inclusions at each stage of sampling during the ladle treatment (a) LF 15; (b) LF 30; (c) LF 45; (d) RH 10; (e) RH 25.

RHでのFeS添加後 (RH10), 介在物中CaO濃度は急激に低下しており, 同時にCaS含有介在物が多く検出された。続くRH25分時では, 介在物はAl₂O₃とCaSのおおよそ二相のみにて構成されていた。

典型的なCaS含有介在物の成分マッピング結果をFig.4に示す。LF15試料中ではCaO-MgO-Al₂O₃相がCaS相で囲まれた介在物が確認された (Fig.4 (a))。続くLF45試料においても同様にCaS相で囲まれたCaO-MgO-Al₂O₃-CaS介在物が検出されたが, それらのCaO濃度はLF15試料中よりも高かった (Fig.4 (b))。RHでのFeS添加後, CaO-Al₂O₃相中のCaO濃度は低下しCaS相の割合が上昇した (Fig.4 (c))。その後, RH25試料中では (MgO-) Al₂O₃相およびCaS相構成された介在物が検出された (Fig.4 (d))。以上の結果はFig.3にて確認された介在物組成変化と一致している。

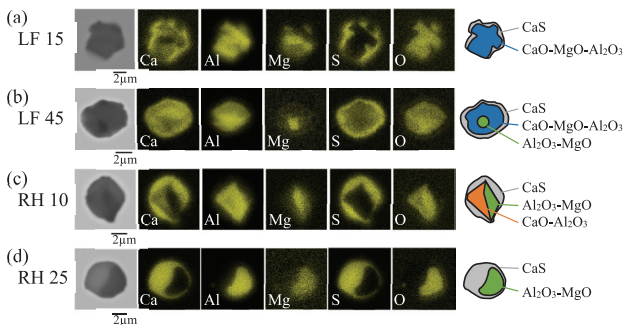


Fig.4 Mapping of the main components in typical inclusions containing CaS at different stages of the ladle treatment process (a) LF 15; (b) LF 45; (c) RH 10; (d) RH 25.

4. 考察

以上の調査より, 当該鋼種製造プロセスではCa処理を行わない条件に関わらず, LF-RH工程を通じて介在物中にCaS相が確認された。以降の章では, 溶鋼中CaS生成挙動について, 熱力学的観点からの検討を行うことでその生成メカニズムの特定を行った。

4.1 熱力学的検討

4.1.1 溶鋼中溶存Ca量の計算

YangらはCa処理した溶鋼中でのCaS相生成挙動について, T, Ca値および介在物組成から計算されるCa値を用いた考察を行っている²¹⁾。本報告でもこの手法を参考とし, 下記の手順によりCa値の計算を行った。

まず式 (1) を用いることで溶存O (O) 値を計算した²⁷⁾。ここで, CaO, MgO飽和スラグ中のAl₂O₃活量 (a_{Al₂O₃}) はFactsageにて0.005と計算されたためこの値を用い¹⁰⁾, また後述する相互作用助係数を用いることでO活量値からO濃度を換算した。

$$2\text{Al} + 3\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$$

$$\Delta G_1^0 = -1\,225\,600 + 393.8T \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (1)$$

この計算により, O濃度はLF-RH工程を通じて3ppmと計算された。これより, 介在物として存在しているO (O_{insol}) 濃度は式 (2) で示される計算により得ることができる。

$$O_{insol} = T.O - \underline{O} \quad (2)$$

次いで、ここで得られた O_{insol} 濃度とFig.2で示した介在物平均組成を考慮することにより Ca_{insol} 濃度を計算した。この計算式は式(3)に示す通りである。

$$Ca_{insol} = \frac{\%Ca_{in\ CaO+CaS}}{\%O_{in\ inclusions}} \cdot O_{insol} \quad (3)$$

この式から得られる Ca_{insol} を $T.Ca$ から引くことで、 \underline{Ca} が得られる。計算式を式(4)に示す。

$$\underline{Ca} = T.Ca - Ca_{insol} \quad (4)$$

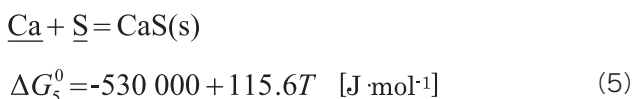
Table 1に上記手法により得られた計算結果を示す。ここで、当該計算結果は $T.O$ や介在物組成測定結果の正確性、また、凝固中に生成するCaS相^{28,29)}などの影響を受けると考えられるものの、本調査での結果を考察するためには $T.Ca$ 値よりも適当であると考え以降の計算に用いた。

Table 1 Contents of Ca and O in steel samples (ppm)

Sample	Total O	Total Ca	Ca_{insol}	\underline{Ca}
LF 15	32	9.4	7	2
LF 45	23	14	9	5
RH 10	18	12	10	2
RH 25	8.2	5.1	5	0.3

4.1.2 溶鋼中CaとSの反応によるCaS生成

CaS生成の一つの過程として、下式(5)で表される溶鋼中 \underline{Ca} と \underline{S} との反応が考えられる³⁰⁾。



この式を用い、1873 Kと1823 KにてCaS安定領域の計算を行った。CaSの活量はCaO-Al₂O₃相への溶解度が低い³¹⁾ことから1と置き、また、Table 2に示す相互作用助係数を用いることで溶鋼成分による \underline{Ca} , \underline{S} 活量 (a_{Ca} , a_S) への影響を考慮した^{27,30,32)}。計算結果をFig.5に示す。図中には時期ごとの a_{Ca} , a_S 値を併せて示した。これより、LF精錬中を通じて溶鋼中の a_{Ca} , a_S 値はCaSを生成するために十分であり、従って、LF精錬中において \underline{Ca} と \underline{S} との反応によりCaSが生成し得ることが熱力学的に示された。また、続くRH処理中のFeS添加によってS活量が上昇しており、これより、RH処理中においても(5)式によるCaS生成反応が顕著に進行することが分かった。

Table 2 Interaction parameters (e_i^j) of the main elements in the melt used in the present study.

$i \setminus j$	C	Si	Mn	Cr	Al	Ca	O
Ca	-0.34	-0.096	-0.0156	0.014	-0.072	-0.002	-9 000 ³²⁾
Al	0.091	0.056	-0.004	0.0096	0.043	-0.047	-6.6 ³⁰⁾
O	-0.45	-0.131	-0.021	-0.052	-3.9 ³⁰⁾	-3 600 ³²⁾	-0.17
S	0.11	-	-0.026	-	0.041	-269 ³⁰⁾	-0.27

*(All data without notation are from ref. 27)

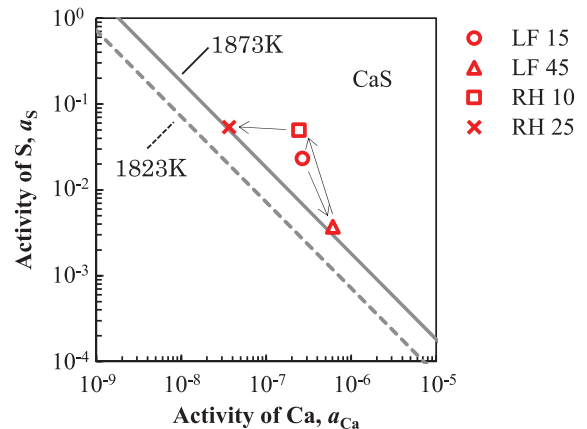


Fig.5 Stability diagram of the CaS phase due to the reaction between \underline{Ca} and \underline{S} in the melt.

4.1.3 介在物中CaOと溶鋼中AlおよびSとの反応によるCaS生成

CaS生成反応のもう一つの過程として、介在物中CaO相とAlおよびSとの反応が考えられる^{8,9)}。この反応式は、前述の式(5)と式(6)³⁰⁾を組み合わせることで得られる式(7)で表される。計算には、Table 3に示す各CaO-Al₂O₃相境界でのCaO, Al₂O₃それぞれの活量値 (a_{CaO} , $a_{Al_2O_3}$: Factsageにて計算¹⁰⁾)を用いた。本計算においてもCaS活量は1と置いた。

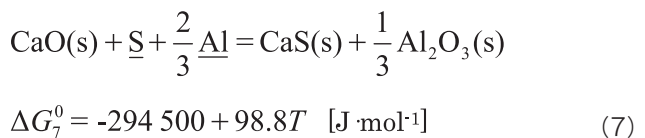
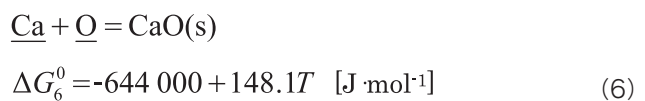


Table 3 Activities of CaO and Al₂O₃ in various boundaries of the CaO-Al₂O₃ system at 1873K.

Boundary	a_{CaO}	$a_{Al_2O_3}$
Al ₂ O ₃ (s) / CaO·6Al ₂ O ₃ (s)	0.0049	1.0
CaO·6Al ₂ O ₃ (s) / CaO·2Al ₂ O ₃ (s)	0.010	0.88
CaO·2Al ₂ O ₃ (s) / CaO·Al ₂ O ₃ (s)	0.10	0.29
CaO·Al ₂ O ₃ (s) / CaO-Al ₂ O ₃ (l)	0.17	0.18
CaO-Al ₂ O ₃ (l) / CaO(s)	0.99	0.0089

計算結果をFig.6に示す。図中には時期ごとの a_{Al} , a_S 値を併せて示した。Fig.6 (a), Fig.6 (b) から、上記式 (7) によるCaS生成反応が進むCaO-Al₂O₃相の種類は a_{Al} , a_S , そして温度によって影響を受けることが分かる。つまりLF15分時の溶鋼成分において、CaO·Al₂O₃やCaO·2Al₂O₃では(7)式によるCaS生成反応は進行しない。また、図からLF45分時には液体CaO-Al₂O₃とCaSは溶鋼中で共存すると見て取れる。以上を言い換えると、LF45分時のようにS活量が低い状況において、仮に液体CaO-Al₂O₃よりもCaO活量が低い介在物 (CaO·Al₂O₃やCaO·2Al₂O₃など) がCaSと溶鋼中に共存した場合、式 (7) の逆反応によるCaSの分解と介在物の高CaO化が熱力学的に進行することを示している。

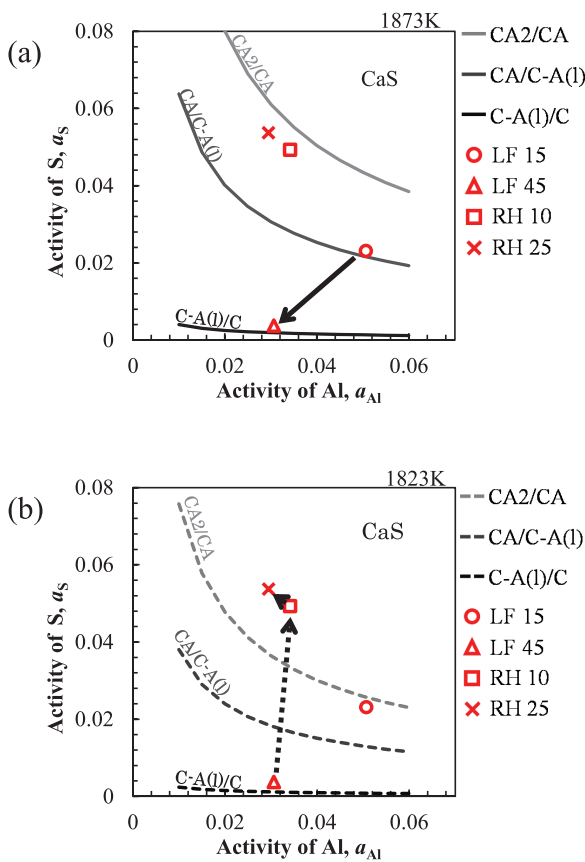


Fig.6 Stability diagram of CaS due to the reaction between CaO in various CaO-Al₂O₃ phases and S in the melt at (a) 1873K and (b) 1823K. (CaO is abbreviated as C, and Al₂O₃ as A)

Fig.6 (b) より、RH処理中のFeS添加によりS活量は著しく上昇し、この状況下においてはCaO·Al₂O₃や液体CaO-Al₂O₃中のCaOは式 (7) に従いSと反応する。つまりこの反応により、介在物中でCaO濃度が低下するとともにCaS, Al₂O₃濃度が上昇すると考えられる。

一般的にAlキルド溶鋼の二次精錬中では、Al₂O₃介在物は熱力学的に安定なCaO-Al₂O₃系介在物へと組成変化していくことが知られており^{10,18,24,25}、当該操業条件でのCaO-

Al₂O₃安定相の特定は、LF工程¹⁰における介在物組成変化の挙動を推察する上で重要となる。従って、式 (1) と式 (6) により得られた式 (8) を用い、熱力学的に安定なCaO-Al₂O₃相の計算を行った。なお、本計算においてもTable 3に示した a_{CaO} , $a_{Al_2O_3}$ 活量値を用いた。

$$CaO(s) + \frac{2}{3} Al = \frac{1}{3} Al_2O_3(s) + Ca$$

$$\Delta G_8^0 = 235\,500 - 16.8T \quad [J \cdot mol^{-1}] \quad (8)$$

計算結果をFig.7に示す。図中には時期ごとの a_{Al} , a_{Ca} 値を併せて示した。これより、RH25分を除き、これまでの多くの報告^{10,12,18,24}と同様に液体CaO-Al₂O₃が安定相として計算された。RH25分ではCa活量が非常に低く、安定相はCaO·Al₂O₃と計算された。以上の熱力学的計算結果から、LF精錬中ではAl₂O₃介在物は液体CaO-Al₂O₃介在物へと組成変化が進むことが示され^{9,10,18,23-25}、続くRH処理中のFeS添加後、この組成変化したCaO-Al₂O₃系介在物はFig.6 (b)に示したようにSと反応すると考えられる。

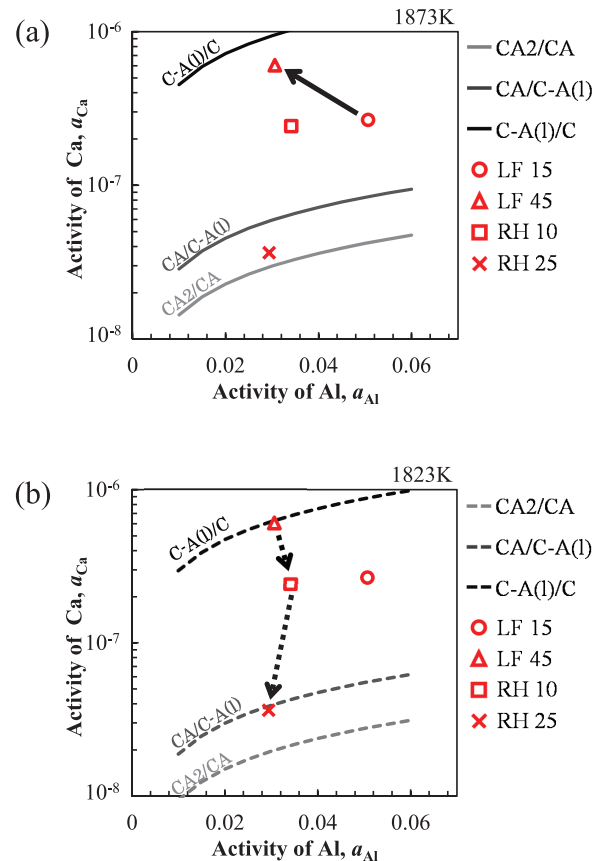


Fig.7 Phase stability diagram of various CaO-Al₂O₃ phases at (a) 1873K and (b) 1823K. (CaO is abbreviated as C, and Al₂O₃ as A)

4.2 CaS生成メカニズム

4.2.1 LF精錬中におけるCaS生成メカニズム

Fig.4より、LF15分の時点において既にCaO-MgO-Al₂O₃相を取り囲むCaS相が確認された。Fig.3 (a) から分かる通り、このCaO-MgO-Al₂O₃中のCaO濃度は比較的lowくほとんどがCaO・2Al₂O₃以下であり、Fig.6 (a) よりこの介在物中のCaOはSと反応し得ない。つまり、LF15時点での介在物/溶鋼界面で検出されたCaSは、(5)式で表されるCaとSとの反応により生成されたものと考えられる。この考察は、Fig.3 (c) においてCaO-Al₂O₃系介在物の方がAl₂O₃-CaS介在物よりも総じて大径であることにも矛盾しない。

以上の考察から、溶出したCaはLF精錬中において①Sと結びつくことでCaSを生成し得る(式(5))と同時に、②介在物中Al₂O₃相の改質(熱力学的安定CaO-Al₂O₃相への組成変化、式(8))にも寄与すると考えられる。そこでこれら二つの反応について、熱力学的駆動力(ΔG)の比較を行った。計算はLF15およびLF45の条件にて行い、温度は1873Kとした。また様々なCaO-Al₂O₃相との反応駆動力を計算するため、この計算においてもTable 3に示す各活量値を採用した。Fig.8に計算結果を示す。LF15分時ではS活量が比較的高いため、Ca濃度が1ppm程度存在すれば式(5)で表されるCaS生成反応が生じ得ることが分かる。特にLF精錬開始直後においては精錬15分時点のS濃度よりも高かったと推察され、従って、LF開始後はCaSの生成が十分に起こり得る条件であったと考えられる。また、CaSは製鋼温度域において固体状態であり、固相内での原子の拡散の遅さ^{9,23,24}を考慮すれば、介在物がCaS相によって囲まれることで介在物内部へのCa供給が停滞することが示唆される。このことが、LF15試料でのCaO-Al₂O₃介在物中CaO濃度が熱力学的に期待される濃度よりも低かった一因と考えられる(Fig.3 (a), Fig.7 (a))。仮にこのCaS相が生成されなければ、介在物の外周は熱力学的に最も安定な液体CaO-Al₂O₃へと速やかに組成変化し、介在物内での原子の拡散が妨げられないため、介在物の組成変化は比較的速やかであったと考えられる。

Fig.8 (a) からFig.8 (b) への変化から、LF精錬時の溶鋼脱硫反応に伴いCaS生成駆動力が低減していることが見て取れる。このことは、4.1.3においても言及した通り、S活量の低減によって既に存在している溶鋼中のCaSが熱力学的に不安定となり、式(7)の逆反応が進行することで介在物中のCaS濃度の低下、CaO濃度の上昇、そしてAl₂O₃濃度の低下が進行することを示している。この反応がFig.3 (a) からFig.3 (c) にかけて観察された、Al₂O₃-CaS介在物とCaO-Al₂O₃系介在物とを結ぶライン上の組成変化に寄与したと考えられる。

これまで、Al₂O₃介在物の液体CaO-Al₂O₃系介在物への

改質を狙った溶鋼Ca処理時に、CaSがAl₂O₃介在物の周りに準安定的に生成されることが数々の研究者により報告されている³³⁻³⁵。しかしながら本研究の結果および考察より、Ca処理非実施においても二次精錬条件によっては同様の挙動が起こり得ることが分かった。つまり、Ca処理実施、非実施に関わらず、精錬条件によってはCaO-Al₂O₃系介在物生成挙動に対して準安定CaSの生成・分解が関与し得ることが示された。Fig.3 (c) より、介在物には依然として準安定的と考えられるCaS相がいくらか認められるが、これは前述のように、固相内での原子の拡散が困難であるため熱力学的安定相へと到達しなかったためと理解される。

一方Fig.8 (b) より、脱硫後、S活量が下がった後に溶鋼中へ溶出したCaはSと結びつくことなくAl₂O₃の改質に寄与すると考えられ、この介在物組成変化はCaS相による影響を受けずにAl₂O₃→液体CaO-Al₂O₃へと直接変化していくと考えられる。このメカニズムが、Fig.3 (b) からFig.3 (c) に見られたCaOとAl₂O₃軸上にプロットされた介在物の生成に寄与したと考えられる。

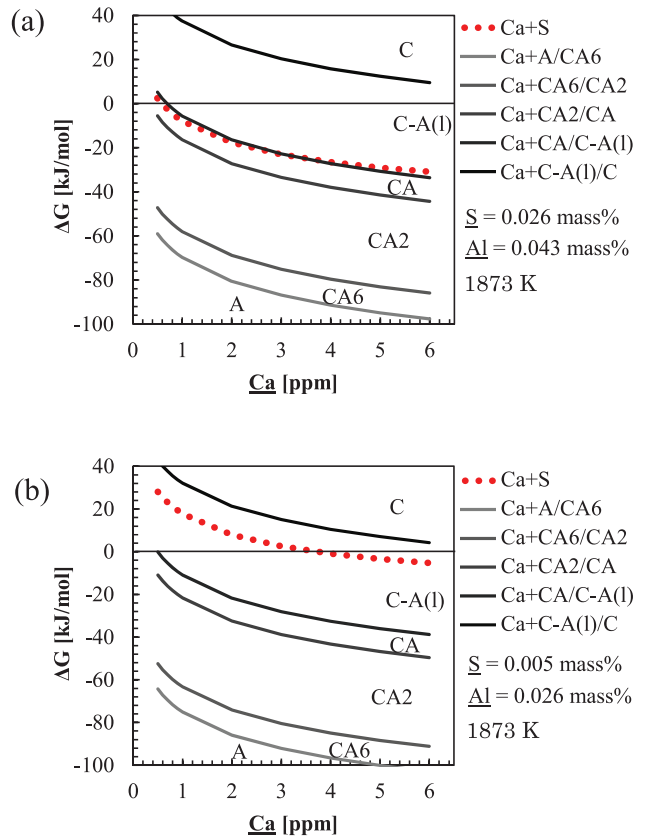


Fig.8 Comparison of the thermodynamic driving forces between a CaS formation by the reaction between Ca and S, and a modification of Al₂O₃ in different CaO-Al₂O₃ phases at (a) LF15 (a) and (b) LF45. (CaO is abbreviated as C, and Al₂O₃ as A)

4.2.2 RH処理中におけるCaS生成メカニズム

Fig.6に見られるように、当該鋼種の製造プロセスの中でRH処理中のFeS添加は溶鋼中S活量の上昇に著しく寄与

する。前述の考察結果から、このS活量の上昇によって介在物中のCaO相とSとの反応と、CaとSとの反応のどちらも促進されると考えられる。

Fig.6 (b) より、比較的高いCaO活量を有するCaO-Al₂O₃系介在物 (CaO-Al₂O₃および液体CaO-Al₂O₃) は式(7)に従いSと反応し、CaO濃度を低下させながらCaO-Al₂O₃-CaS介在物となることが分かる。さらにFig.5より、式(5)で表されるCaとSの直接反応も駆動力を持ち、この反応は介在物/溶鋼の界面エネルギーを減少させるべく介在物/溶鋼界面にて優位的に進行すると考えられる。ここで、RH処理中では溶鋼中Alが耐火物や雰囲気等との反応により消費され、Al₂O₃介在物が生成することが知られている^{10,17)}。このAl₂O₃介在物上に式(5)に従ったCaSが生成することで、Fig.3 (d)、Fig.3 (e) で確認された、CaSとAl₂O₃とを結ぶライン上の介在物が生成されたと考えられる。

以上より、FeS投入後の高いS活量の状況下においては、介在物中のCaO相とSとの反応(式(7))、および溶鋼中CaとSとの反応(式(5))の二つの反応が同時に進行することにより、Fig.3 (d)、Fig.3 (e)に見られたCaS含有介在物が生成したと考えられる。

5. 結言

高S鋼溶製時LF-RH工程にて溶鋼サンプルを採取し、介在物/鋼中成分の推移の調査および熱力学的検討を行うことで、Ca処理無し二次精錬工程におけるCaS介在物生成メカニズムを調査した。その結果、以下に示す結論を得た。

- (1) LF精錬初期、脱硫前の比較的高いS活量の状況下では、非Ca処理の条件においても溶鋼中CaとSとの直接反応にてCaSが生成し得ることが分かった。この反応により介在物はCaSで囲まれた形態となり、このCaS相によって介在物内部へのCaの供給が妨げられ、熱力学的に安定なCaO-Al₂O₃系介在物への組成変化が停滞することが示唆された。
- (2) LF精錬中の脱硫反応が進行するにつれてCaSの熱力学的安定性は低下し、介在物中にてCaOへと組成変化していくことが示された。このCaS相からCaO相への組成変化は固相内で生じるため進行が遅く、数ミクロン程度の大きさの介在物中に存在したCaS相はLF精錬処理後においても残存し得ることが推察された。
- (3) RH処理中でのFeS添加によりS活量は著しく上昇した。この活量上昇によりSと介在物中のCaOが反応し、また同時にCaとSの反応も進行することでCaSが生成した。この二つの反応により、RH処理終了時のほとんどの介在物はCaS含有介在物となった。
- (4) 本研究結果から、CaSは非Ca処理工程の二次精錬に

においても生成し得ることが示され、その生成挙動は①介在物中CaOと溶鋼中Sとの反応、②溶鋼中CaとSとの反応それぞれの熱力学的駆動力により支配されていることが分かった。

参考文献

- 1) L. Holappa: Proc. ISS Steelmaking Conf., Warrendale, USA, (2001), 765.
- 2) I. G. Davis and P. C. Morgan: Ironmak. Steelmak., 12 (1985), 176.
- 3) K. Larsen and R. J. Fruehan: Steelmak. Conf. Proc., Pittsburgh, USA, 73 (1990), 497.
- 4) R. J. Fruehan: Metall. Mater. Trans. A, 28A (1997), 1963.
- 5) T. Bolender, J. Cappel, K. Wünnenberg, and W. Pluschkell: Steel Res. Int., 72 (2001), 477.
- 6) M. K. Sardar, S. Mukhopadhyay, U. K. Bandopadhyay, and S. K. Dhua: Steel Res. Int., 78 (2007), 136.
- 7) W. Tiekink, B. Santillana, R. Kooter, F. Mensionides, B. Deo, and R. Boom: Proc. AISTech, Warrendale, USA, (2006), 395.
- 8) D. Janke, Z. Ma, P. Valentin, and A. Heinen: ISIJ. Int., 40 (2000), 31.
- 9) W. Yang, L. Zhang, X. Wang, Y. Ren, X. Liu, and Q. Shan: ISIJ. Int., 53 (2013), 1401.
- 10) T. Yoshioka, K. Nakahata, T. Kawamura, and Y. Ohba: ISIJ. Int., 56 (2016), 1973.
- 11) A. W. Cramb and I. Jimbo: Steel Res. Int., 60 (1989), 157.
- 12) H. Todoroki, F. Kirihara, Y. Kanbe, and Y. Miyazaki: Tetsu-to-Hagané, 100 (2014), 539.
- 13) M. Harris, O. Adaba, S. Lekakh, R. O' Maller, and V. Richards: Proc. AISTech, Warrendale, USA, (2015), 3315.
- 14) S. Lekakh, V. Richards, and K. Peaslee: Int. J. Metalcast., 3 (2009), 25.
- 15) P. C. Pistorius and N. Verma: Microsc. Microanal., 17 (2011), 963.
- 16) K. Kawakami, T. Taniguchi, and K. Nakashima: Tetsu-to-Hagané, 93 (2007), 743.
- 17) Y. Higuchi, Y. Shirota, T. Obana, and H. Ikenaga: CAMP-ISIJ, 4 (1991), 266.
- 18) H. Todoroki and K. Mizuno: ISS. Trans., I&SM, 30 (2003), 60.
- 19) S. R. Story, G. E. Goldsmith, R. J. Fruehan, G. S. Casuccio, M. S. Potter, and D. W. William: Iron &

- Steel Tech., 3 (2006) , 52.
- 20) K. Mizuno, H. Todoroki, M. Noda, and T. Tohge: ISS. Trans., I&SM, 28 (2001) , 93.
- 21) G. Yang and X. Wang: ISIJ. Int., 55 (2015) , 126.
- 22) G. G. Mikhailov and E. P. Baibulenko: Steel in the USSR, 11 (1981) , 443.
- 23) S. Yang, Q. Wang, L. Zhang, J. Li, and K. Peaslee: Metall. Mater. Trans. B, 43B (2012) , 731.
- 24) Z. Deng and M. Zhu: ISIJ. Int., 53 (2013) , 450.
- 25) G. Ye, P. Jönsson, and T. Lund: ISIJ int., 36 (1996) , S105.
- 26) M. Hino, S. Kitagawa, and S. Ban-ya: Tetsu-to-Hagané, 79 (1993) , 34.
- 27) M. Hino and K. Ito: 'Thermodynamic Data for Steelmaking' , Tohoku University Press, Sendai, (2010) .
- 28) Y. Wang, M. Valdez, and S. Sridhar: Metall. Mater. Trans. B, 33B (2002) , 625.
- 29) H. Goto, K. Miyazawa, and T. Kadoya: Tetsu-to-Hagané, 81 (1995) , 117.
- 30) R. Inoue and H. Suito: Steel Res. Int., 65 (1994) , 403.
- 31) T. Fujisawa, S. Inoue, S. Takagi, Y. Wanibe, and H. Sakao: Tetsu-to-Hagané, 71 (1985) , 839.
- 32) S. W. Cho and H. Suito: ISIJ. Int., 34 (1994) , 265.
- 33) N. Verma, P. C. Pistorius, R. J. Fruehan, M. Potter, M. Lind, and S. R. Story: Metall. Mater. Trans. B, 42B (2011) , 720.
- 34) P. Kaushik, M. Lowry, H. Yin, and H. Piolet: Ironmak. Steelmak., 39 (2012) , 284.
- 35) Y. Ren, L. Zhang, and S. Li: ISIJ. Int., 54 (2014) , 2772.

■ 著者



吉岡 孝宜



井手口 貴弘



島村 祐太



Andrey Karasev



大場 康英



Pär Jönsson