名誉会員からのメッセージ

溶鋼の清浄性を高めるSiのクラスター現象と過飽和固溶体凝固への遷移

ー溶鋼の過冷研究の反省が、高度な清浄性を得る要因となるー

Cluster Phenomena of Si for Enhancing Cleanness of Molten Steel and Transition to Supersaturated Structure

北海道大学　名誉教授　高橋忠義

1 はじめに

自動車用鋼板をはじめ、高度な品質の鋼製品が要求されていた。鋼板の表面に介在物があれば、プレス加工などの際に割れの起点となる。本研究の端緒は、溶融金属（Al-4％Cu合金）の一定量（10g）を急冷によってどれだけ過冷させて、それによる結晶組織はどのように変化するかを追求したものであった[1)]。急冷するポイントは、インキュベーションタイムの間の抜熱速度であり、溶湯を入れた良質の1mm厚みの黒鉛るつぼから効果的なスプレイ冷却によって熱を奪うことであった。この研究は予想以上の成果をあげ、最大で138Kまで過冷凝固し、微視的な球状の$CuAl_2$のθ相が均等に分布する組織が得られた。この方法を、そのまま量的に多い実用鋼へ適用するのは無理であったので、溶鋼から結晶核生成要因を排除して、徐冷しても過冷し、溶鋼の液相状態を一気に均一な相分布となる固相状態に相変態させる過冷凝固法を開発することが重要となった[2,3)]。そのため、引用文献2,3,4）で報告したように多角的な研究を進め、本文でも述べるが、多くの重要な事実を把握した。その中にあって、過冷度を増大させる要因を明確にできなかった。その後実験に用いた注入管が溶融することが過冷を促進させる要因であるというひらめきを得た。その後過冷研究を本質的に進展させることができた。

2 過冷度を増加させる溶鋼処理

結晶核要因を排除して、徐冷しても大きな過冷度が得られ、過飽和固溶体凝固となることを期待して適用したのは、La（35wt.％）Ce（46wt.％）のREMの添加である。

(1) 試料の溶解と凝固はタンマン炉内で行なった。内径40mm、外径50mm、高さ150mmのるつぼで1.5kgの試料を溶解した。

(2) 試料溶解用るつぼの材質
再溶融アルミナ質るつぼが最適であった。（ポーラスアルミナるつぼ、ポーラスマグネシアるつぼは不適当であった。）

(3) La、Ceを溶鋼に添加するための注入管の材質
Mulite（Al_2O_3：55、SiO_2：41）質添加管を用いた場合は、始めから過冷度が大きく、溶解ー凝固の3回の繰り返しで110Kの過冷度が得られた。（アルミナ管では、20K以下にとどまった。）このMulite質管の材質がこの研究の重要な要素となった。

(4) REMの添加方法
REMは1mm以下に粉砕して分割した後、間欠的にアルゴンで、溶鋼中に保持されている注人管から添加した。

(5) REM添加の最適温度
1893K（1620℃）が最適で、過冷度75Kから120Kまで得られた。これより20K添加温度が上下すると、過冷度25Kから最大50Kにとどまった。この最適温度はクラスター現象を考える上で、成分的に非常に重要な意味を持つ。

(6) REM添加後の介在物除去のための溶湯保持温度と撹拌
溶鋼の保持温度を変え、撹拌操作を行なったときの過冷度変化では、1853K（1580℃）の温度が反応生成物を除去するのに最適であった。

(7) 過冷度による溶鋼上部のミニスカスにおける反応生成物の融解温度の相違
過冷度32Kの場合のミニスカスの生成物の融解温度1743K（1470℃）、過冷度126Kの場合では、生成物の融解温度1653K（1380℃）である。高い過冷度の場合には、反応生成物の充分な受け入れ時間があることが予想された。

3. 過冷現象が生ずる本質的背景

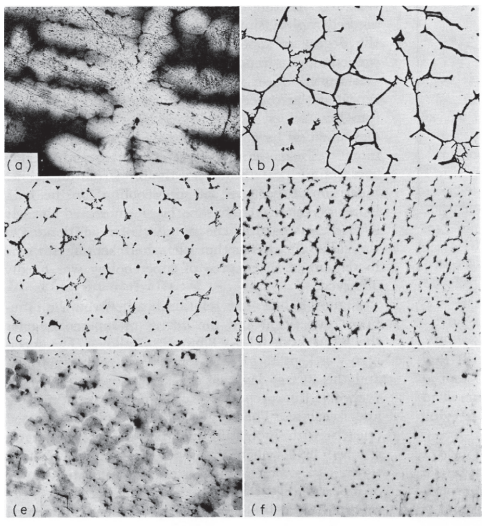
(1) 長い間、La、Ceを添加するときの注入管はAl_2O_3、SiO_2を主とする成分であり、最も取り除くべきものであるものが、注人中にLa、Ceと一緒に鋼浴に溶けこむことは避けなければと思いながら、比重が軽いので浮上して、あまり害をなさないのではないかとも思っていた。停滞していた研究の活路を開いたのは、10年程前に我が家にいたときに、！突然過冷度を増大させるのは注入管が溶けてその成分が遊離することが大事な現象[4]であるとの閃きがあった。それから、Al_2O_3の特性について検討を進めた。Al_2O_3の融点は2054℃であるので、これまでの注入温度では融解しないことが判明した。一方、SiO_2の融点は1620℃前後であることが判明した。これにより溶鋼中の介在物を吸着する表面活性なクラスター集団のその中心的な役割をSiが担って、介在物を捕捉し、溶鋼の清浄化を促進したことにより、溶鋼の過冷度が増大したものと推論した。非常に特徴的なのは、SiO_2の密度は2.2g/cm^{3}で、La、Ceの1/3程度であり、生成物の浮上性は非常に良好であることである。

(2) Siがクラスター現象の中心的な役割を担っていると考えると、その本質的理由は何か[5]、溶鋼の中でSiO_2が溶融（本研究では1620℃が最適）することは、共有結合の破壊を意味し、Si原子は原子核の最外殻にある電子4個（周期律表の原子番号11から18の中間に位置する14の珪素が最も共有結合に有利である）を総動員して、4方向に渉って、共有結合を求め、共有を含めて8個の安定した構造をつくろうとする。この表面活性な活動の行動が基本となって、結果として、溶鋼の清浄性を高める結果になっているものと考えられる。

(3) 15kgの普通炭素鋼を高周波炉で溶解したときの恐怖
高橋が定年間近の2月に、15kgの炭素鋼（0.23wt.%C）をはじめて高周波炉を用いて溶解し、正規の添加処理を行い、溶鋼を徐冷した。溶鋼中の測温は高橋が行なっていた。溶鋼量も多いことなので、比較的に浅い過冷却で凝固が行なわれるのではないかという心情が優先していたのが、実際は1723K（1450℃）を過ぎても溶鋼状態に変化はなく、流動性が維持されていた。1693K（1420℃）（約80Kの過冷である）近くになってきたとき、私に恐怖感が生まれ、実験を継続できなくなり、溶鋼の表面に酸素を吹きつけて中断した。いま思い起すと、そのまま継続すると、これまでのタンマン炉の成果より、より容易に1673K（1400℃）より温度が下がり、液体から固体への相変態が急激な潜熱の放出と共に生じ、過飽和固溶体凝固をすることになったものと判断される。高周波溶解で、何故容易に過冷度が増大したのか、その大きな要因の一つは、高周波溶解では溶鋼内に対流が生じ、クラスター現象と生成した介在物の浮上性が有効に働く結果になったものと考えられる。

(4) 原子・分子にかかわるクラスター現象の特性について[6]
「クラスター」とは原子・分子が数個から数千個が集合した直径数nm（ナノ・メートル、100万分の1mm）以下の超微小粒子である。クラスターを構成する原子・分子の数が増加するにつれて、その特性は顕著に変化し、100程度（粒子径1nm程度）で変化が緩くなり、固体や液体の性質に次第に近づき、原子・分子と固体や液体などの中間に位置する第4の物質系と考えられる。
クラスターは構造のゆらぎが大きいなど、原子・分子や固体・液体とも異なった独特の性質を示すとされている。クラスターのもっとも注目すべき特徴は、クラスター表面を構成する原子数の割合がバルクに比べて圧倒的に高いことである。このようにクラスターでは表面原子の結合不飽和性が高いことから、バルク表面とは異なる触媒活性が発現する可能性がある。

(5) 過飽和固溶体凝固（本実験では過冷度100Kで溶鋼が一気に固体に相変態する）
この現象は、溶鋼の緩冷却過程で生じたことで、明らかに結晶核生成要因を排除した結果であると考えられる。過冷度による組織変化の写真を図1に示す。



(a):ΔT=2K,　(b):ΔT=6K,　(c):ΔT=38K,
(d):ΔT=60K,　(e):ΔT=80K, (f): ΔT=100K

図1　Fe-C合金の過冷凝固組織。(a) はREM無添加

4 本研究の反省と進展

結晶核要因を排除する要諦を把握するまで、随分と長い経過を歩んだ。当初はLa、Ceに基点があると思って研究を進めたが、注入管が溶けるという偶然性に助けられ、かなりの過冷度の進展をみたが、疑問を投げかける点がいくつかあった。注入管の使用にAl_2O_3でできたものでは、20K以下の抑制された過冷度であった。また溶鋼上部のミニスカスにできるスラグが、過冷度の低いときは線分析ではAlが主流であり、高いときはSiが主流になっていた。注入温度が1893K (1620℃) が適当であることの意義を見過ごしていた。前文でも述べたが、長い年月の後に得た閃きが、より確実性の高い方向に導くことができた。

SiO_2の融解によって生じたSi原子は原子論的に非常に表面活性で、三次元の巨大分子をつくることができることなどが予想され、比重が軽くて、浮上性が良いことが大きなメリットである。La、Ceは重く、単独では浮上性が良くない。今後はSiO_2の分解による短命であるSiクラスターの活動の場を溶鋼の対流などで効果的に活用することが重要であると思う。

5 おわりに

北海道大学 (2010) での学会やふぇらむへの発表に協力された秋田大学材料工学専攻の大笹憲一教授に厚く感謝致します。

参考文献

1) 高橋忠義, 鈴木敏夫, 市川洌：日本金属学会誌, 32 (1968) 9, 821.
2) T.Takahashi, M.Kudoh, K.Ohsasa and J.Tanaka：J.Iron Steel Inst：27 (1987) 936.
3) 高橋忠義, 大笹憲一, 田中順一：鉄と鋼, 74 (1988), 8, 83.
4) 高橋忠義, 田中順一, 工藤昌行, 大笹憲一：鉄と鋼, 76 (1990) 5, 65.
5) 槌田龍太郎：化学概論　上巻　共立出版, (1944), 2.
6) 近藤保：クラスター科学 (分担), 日本化学会編, 丸善, (2003)

(2010年11月15日受付)