



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

溶鋼中非金属介在物形態制御の速度と平衡

Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Inclusions in Molten Steel

沼田光裕

Mitsuhiro Numata

新日鐵住金(株)

技術開発本部 大分技術研究部

上席主幹研究員

1 はじめに

今回、第75回俵論文賞を頂戴した拙著「Ca合金-CaO-Al₂O₃系フラックス同時添加時の溶鋼中介在物組成変化」¹⁾について、論文中には書き切れなかった研究の背景、研究の裏話や行間を埋める説明などについて紹介させていただく機会を頂戴した。本稿では当該論文を作成する上で研究に着手した背景や着想、必ずしも予想と一致しなかった実験結果、当該論文から次の研究への展開などについて紹介する。

さて、当該論文はMnSやAl₂O₃といった非金属介在物の形態制御を目的として行われる溶鋼のCa処理を対象とした研究である。溶鋼のCa処理は二次精錬にて溶鋼にCa-Si合金をインジェクション法やワイヤー法で添加することで行われるが、当該論文はCaによる非金属介在物の制御性をより高めるのに必要な添加材の影響を調査したものである。添加材として一般的に用いられているCa-Si合金とCaO-Al₂O₃系フラックスの混合物を用い、非金属介在物組成変化に与える影響を測定したが、初めにこの混合物を添加材として選択した経緯について述べる。

2 Ca-Si合金とCaO-Al₂O₃系フラックスとの混合添加剤

非金属介在物の形態制御条件は化学平衡を用いて検討されるのが一般的であり、脱酸反応や脱硫反応に関する平衡定数や相互作用助係数といった熱力学的諸量が極めて重要である。そのため、Caについても熱力学的諸量に関する報告²⁻¹⁰⁾が多数なされている。これらの研究により、OやSと強い親

和性を示すCaの溶鋼中での挙動が明らかになり、非金属介在物の形態制御技術が大きく進歩した。

一方、Caの沸点は1753Kと一般的な溶鋼精錬温度である1873Kより低いと、溶鋼にCaを添加しても容易に蒸発し、その濃度が変化してしまう場合がある。

このため、著者らの研究グループは当該論文に先立って溶鋼へのCa-Si合金添加時の非金属介在物組成変化について実験を行い、Fig.1に示す非金属介在物組成変化機構の検討ならびに速度論的解析を行った^{11,12)}。これらの結果からCa蒸発速度や非金属介在物がどのような速度でどのように変化するかについて一定の理解が得られた。

次に、非金属介在物組成変化の経路を知見する事を目的にCa-Si合金添加量と溶鋼中S濃度を变化させた実験を行った¹³⁾。結果をFig.2, 3に示す。図に示すように非金属介在物

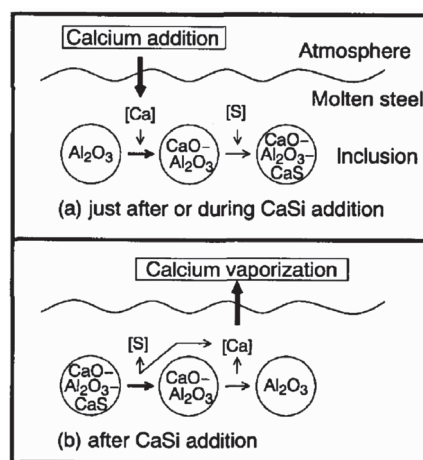
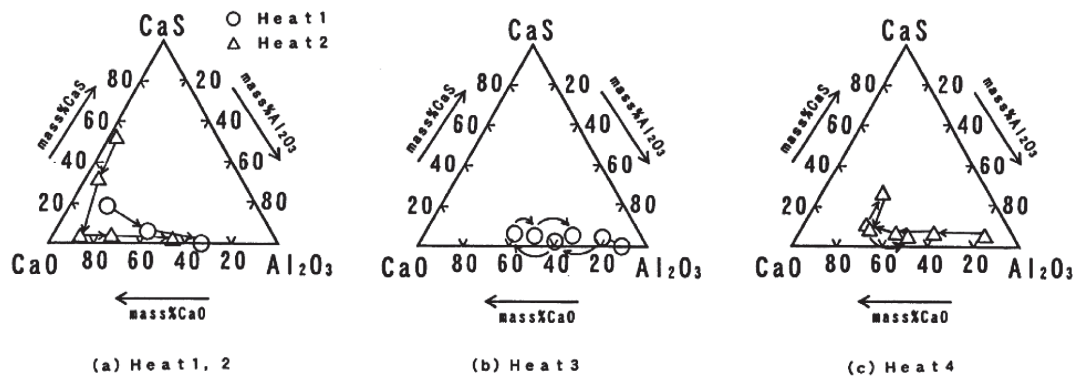
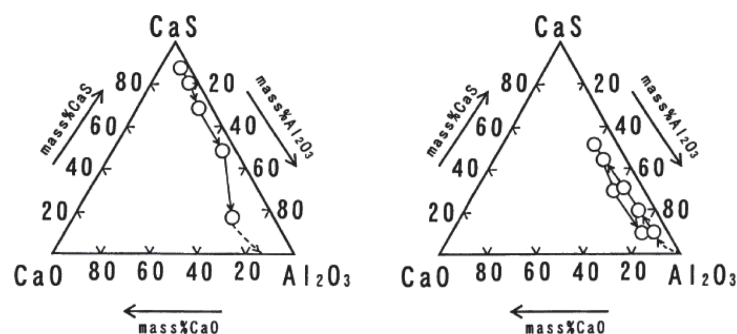


Fig.1 Mechanism of change of inclusion composition¹¹⁾.

* [今回の対象論文]

沼田光裕, 樋口善彦: 「Ca合金-CaO-Al₂O₃系フラックス同時添加時の溶鋼中介在物組成変化」, 鉄と鋼, Vol.97 (2011), No.5, pp.259-265 (第78回俵論文賞受賞)

Fig.2 Change in inclusion composition after CaSi addition ($[S] = 15\text{ppm}$)¹³⁾.Fig.3 Change in inclusion composition after CaSi addition ($[S] = 50\text{ppm}$)¹³⁾.

組成変化経路と非金属介在物組成に及ぼす溶鋼中S濃度とCa-Si合金添加量の関係を知見した。

これらの実験結果からCa添加時の非金属介在物組成変化について多くの知見が得られた。一方で、著者らの実験では溶鋼量が少ないためCa蒸発反応の影響が大きく、非金属介在物組成はFig.2, 3に示す特定の経路上のみを推移する。したがって、様々な組成の非金属介在物の生成について知見を得るには、非金属介在物組成を特定経路とは異なる経路で変化させる必要が生じた。そこで、非金属介在物組成を任意に制御する方法について検討した。

例えばAlなどの金属元素を用いて溶鉄の脱酸反応を安定的に制御するには溶鉄中金属元素濃度に加え金属元素の酸化物の活量を制御する事が有効であることはよく知られている。したがって、Caの場合も同様にCaO活量を制御すればよく、この方法として坩堝材質やスラグ組成を調整する方法が知られている。

そこで、著者らは溶鋼表面にスラグ中CaO/Al₂O₃比を任意に調整したCaO-Al₂O₃系スラグを添加した後にCa-Si合金を添加する実験を行ったところ、スラグ中CaO/Al₂O₃比に応じた非金属介在物組成の変化が確認されず、期待された結果が得られなかった。観察からCa-Si合金を溶鋼表面に添

加した際に速やかにCaが気化してしまうため、スラグ-メタル間反応の影響が小さくなると推定された。そのため、Ca-Si合金添加位置でスラグと十分に反応させる必要があると考えた。

Ca添加材としてはCa-Si合金やCa-Al合金といった合金の他にCa-Al合金とCaO-Al₂O₃系フラックスを緊密な状態で結合させた添加材¹⁴⁾などが知られている。しかし、本研究ではCa-Si合金添加位置でスラグと十分に反応させることのみが目的であるので、Ca-Si合金とCaO-Al₂O₃系フラックスとを単純に混合する添加材を用いることとした。

3 非金属介在物組成変化の速度と平衡

紆余曲折を経てCa-Si合金とCaO-Al₂O₃系フラックスとを単純に混合する添加方法に至ったが、Ca-Si合金とCaO-Al₂O₃系フラックスとの配合比、添加量、添加回数ならびに添加間隔といった実験条件を決定するために多くの予備実験を要した。

最終的に定めた実験条件は当該論文に記載の通りであるが、Fig.4に示すように実験により非金属介在物の組成とその変化経路をCaO-Al₂O₃系フラックス中のCaO/Al₂O₃に依

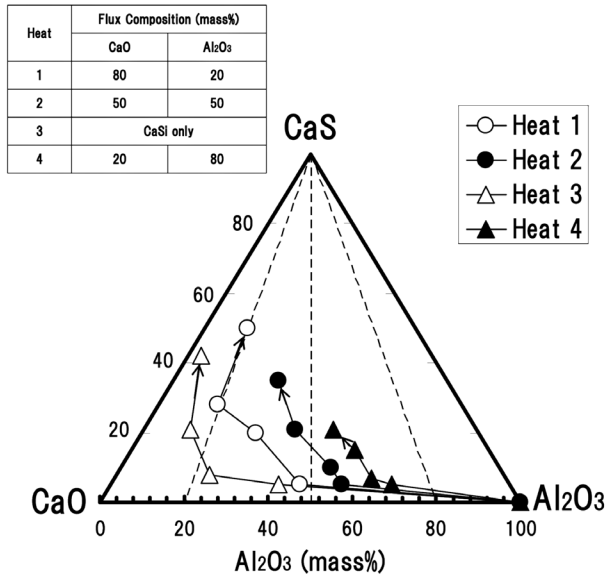


Fig.4 Behavior of composition of inclusions during CaSi alloy and flux¹⁾.

じて変化させる事ができることが確認され、定性的には予測と一致した。

しかし、実験結果を仔細に見ると非金属介在物中CaO／Al₂O₃比とCaO-Al₂O₃系フラックス中CaO／Al₂O₃比とが必ずしも一致しておらず、非金属介在物中CaO濃度がフラックス中CaO濃度より高くなる傾向があり、さらにCaO-Al₂O₃系フラックス中CaO／Al₂O₃比が小さいほど両者の乖離が大きくなっている事が解った。

実験の意図はCaO-Al₂O₃系フラックス中CaOを用いてCaO活量を規定することで非金属介在物中CaO濃度を制御する事であったため、この結果は当初の予想とは異なるものであった。溶鋼中のT. [O] 濃度が0.0015mass%であるのに対しCaO-Al₂O₃系フラックスが含有するOは溶鋼濃度換算で約0.03mass%であるため、非金属介在物量に対してフラックス量が十分に多く、酸化物活量はCaO-Al₂O₃系フラックス中CaOの影響が支配的と考えられる。一方で、非金属介在物中CaO濃度がCaO-Al₂O₃系フラックス中CaO濃度の影響を受けつつもその濃度を上回るという現象はCaO-Al₂O₃系フラックス中CaOによるCa-O-CaO平衡のみでは現象を説明できない事を示している。

非金属介在物組成の分布範囲は±7%程度と小さい事ならびに非金属介在物のSEM観察から形態の異なる非金属介在物が存在しない事からCaO-Al₂O₃系フラックスの懸濁粒子がEPMAによる非金属介在物組成測定に影響を与えている可能性は非常に小さいと考え、反応機構を考察することとした。

初めに、CaO-Al₂O₃系フラックスの組成は変化しないと

て検討を行った。この仮定では溶鋼に添加されたCaが非金属介在物と反応すると同時にCaが溶鋼から蒸発するが、この時、非金属介在物中CaO活量とCaO-Al₂O₃系フラックス中CaO活量の差を駆動力として非金属介在物組成が変化し、最終的に非金属介在物—フラックス—溶鋼中Ca—溶鋼中Oが平衡に近付くことになる。

この仮定に基づき組成変化を計算した結果、非金属介在物中CaO濃度はフラックス中CaO濃度より高くなった後に低下する挙動と算出され、測定されたCaO濃度変化挙動はこの過程の初期段階の計算結果に概ね一致した。しかし、非金属介在物中CaS濃度は計算結果と測定値が一致しなかった。実験では非金属介在物中CaS濃度は時間と共に単調に増加したが、先の仮定に基づく計算結果では実験中期までは増加するがその後は単調に低下する挙動となった。

計算で得られた溶解Ca濃度の変化を検証することで、この仮定では溶鋼からのCa蒸発によって溶鋼中Ca活量が低下することで非金属介在物中CaO濃度が低下し始めるため、同時にCaS濃度も低下するという計算結果が理解された。

以上の検討から、CaO-Al₂O₃系フラックスが組成変化することなく平衡のみを規定し、速度論的に非金属介在物組成がCaO-Al₂O₃系フラックス組成に近付く過程が測定されているのではないことになる。

更に、いくつかの仮定に基づく計算を行ったが実験結果を再現できる計算結果は得られなかったため、CaO-Al₂O₃系フラックスも溶鋼との反応で組成が変化すると仮定し計算を行うこととした。フラックスは初期組成と大きさのみが異なる非金属介在物として取り扱ったが、この仮定に基づく計算により実験結果を再現する事が可能となった。

本実験では非金属介在物組成変化はCaO-Al₂O₃系フラックスによって規定される化学平衡組成に向かって速度論的に変化するという単純な機構ではなく、溶鋼—フラックス間での反応により化学平衡組成もわずかに変化し、この変化に追従するように非金属介在物組成も変化するという特異な実験条件となっていたことが解った。

溶鋼からの蒸発反応やSとの反応性といったCaの特徴に加え、CaO-Al₂O₃系フラックスとCa-Si合金の混合添加と言う実験手法を用いた事によりやや複雑な現象となったが、本実験結果は化学平衡から予測される非金属介在物組成とは異なる非金属介在物組成に制御できる可能性を示したと言える。

また、本実験を通じてフラックスとCaとを併用する事によりO活量とS活量を変化させられる可能性が得られたことから、界面活性元素活量に敏感な溶鉄からの脱窒反応においてCa合金とCaOフラックスとを減圧下溶鋼表面に吹き付けることで脱窒速度が変化するのではないかと考え、次の研究¹⁵⁾へと移行した。

4 おわりに

当該論文は鉄鋼プロセスにおける二次精錬を想定し、溶鋼中での非金属介在物挙動を等温系で測定した結果である。一方、鉄鋼プロセスは二次精錬に引き続き、鑄造凝固、圧延と製造工程が続き、二次精錬以降の製造工程においても凝固や加工・熱処理に伴って非金属介在物の形態変化や生成消失が発生する。言うまでもなく鋼材の特性は全工程終了後の非金属介在物の影響を強く受けるため、今後、精錬工程から鑄造工程に加えて圧延などの加熱・熱処理工程までを視野に入れた非金属介在物挙動の解明が一層強く求められると考えられる。

日本鉄鋼協会第171回春季講演大会の平行開催で高温プロセス部会シンポジウム「非金属介在物と硫化物・窒化物の固相内反応」研究会最終報告会が開催され、貴重な研究成果が多数報告されたが、このような研究領域の更なる発展が期待される。

参考文献

- 1) 沼田光裕, 樋口善彦: 鉄と鋼, 97 (2011), 259.
- 2) 音谷登平, 形浦安治, 出川通: 鉄と鋼, 61 (1975), 2167.
- 3) 藤澤敏治, 山内睦文, 坂尾弘: 材料とプロセス, 1 (1988), 1141.
- 4) 藤澤敏治, 井上茂, 高木茂義, 鰐部吉基, 坂尾弘: 鉄と鋼, 71, (1985), 839.
- 5) 若杉隆, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, 75 (1989), 2018.
- 6) 木村貴司, 井上亮, 水渡英昭: 材料とプロセス, 5 (1992), 1000.
- 7) 井上亮, 水渡英昭: 材料とプロセス, 6 (1993), 1059.
- 8) 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.
- 9) 伊藤裕恭, 日野光元, 萬谷志郎: 材料とプロセス, 8 (1995), 75.
- 10) K.Taguchi, H.Ono-Nakazato, T.Usui, K.Marukawa, K.Katogi and K.Kosaka: ISIJ Int., 45 (2005), 1572.
- 11) Y.Higuchi, M.Numata and S.Fukagawa: ISIJ Int., 36 (1996), S151.
- 12) 樋口善彦, 沼田光裕, 深川信: 鉄と鋼, 82 (1996), 671.
- 13) 沼田光裕, 樋口善彦, 深川信: 鉄と鋼, 84 (1998), 159.
- 14) 斉藤弘, 裕川典雄, 川内恒夫, 藤野恒雄, 吉村亮一: 鉄と鋼, 68 (1982), S244.
- 15) M.Numata and Y.Higuchi: ISIJ Int., 52 (2012), 2019.

(2016年7月26日受付)