

Ca処理時における介在物組成変化

沼田 光裕*・樋口 善彦*・深川 信*

The Change of Composition of Inclusion during Ca Treatment

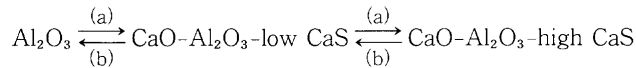
Mitsuhiro NUMATA, Yoshihiko HIGUCHI and Shin FUKAGAWA

Synopsis : In order to examine the mechanism of the change of CaO and CaS content in inclusion during and after Ca addition, experiments were made with 180Kg of molten steel in MgO crucible at 1873K. Effect of initial sulfur content, Ca consumption and Ca addition pattern on the change of inclusion composition were verified in the experiments.

A mathematical model, in which the kinetics of Ca evaporation and the reaction between inclusion and molten steel were considered, was developed to calculate the change of CaO and CaS content in inclusion as function of time. The calculated results coincided with the experimental results.

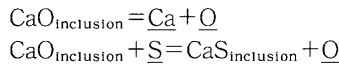
The following reaction mechanism was, thus, estimated :

(1) The change of inclusion composition during Ca addition (a) was in the completely reverse way of the change after Ca addition (b) in which [Ca] was vaporized.



(2) The way of the change of inclusion composition was influenced by [%S] in spite of no effect of Ca consumption and Ca addition pattern.

(3) The above mentioned phenomena depend on the following reversible reaction :



Key words : secondary steelmaking ; non-metallic inclusion ; calcium treatment ; calcium aluminate ; chemical reaction rate theory.

1. 緒言

HICの原因となる有害介在物の低減方法には、介在物絶対量の低減あるいは有害介在物の無害化改質があるが、製造コストの観点から介在物絶対量低減には限界がある。したがって、溶鋼のCa処理による有害介在物無害化改質技術つまり介在物形態組成制御技術を確立することが望まれている。

これまでに、Caに関しては脱酸、脱硫平衡を対象とした研究が数多くなされ、平衡定数、相互作用助係数が明らかにされつつある¹⁻³⁾。さらに、Ca処理時におけるCa添加条件と介在物組成との関係も調査され多くの報告がなされている。小川ら⁴⁾は300Kg溶鋼実験によりS濃度の異なる溶鋼にCaを添加した際の介在物組成と溶鋼組成との関係を調査し、熱力学的な検討を行っている。また、池田ら⁵⁾はCa添加したスラブ中の介在物組成を調査し、CaS生成挙動について検討している。

さらに、筆者ら⁶⁾は鋼中介在物組成変化に及ぼすCa処理条

件の影響を調査し、介在物中CaS、MgO生成条件を検討した。

一方、Ca処理時における介在物組成変化を速度論的に検討した報告例は少なく⁷⁾、近年では伊藤ら⁸⁾が未反応核モデルを用いて、介在物中CaO濃度変化を調査し介在物形態制御反応の律速過程に関して報告している。

このように、これまでの研究はCa添加後の介在物組成変化あるいは平衡時の介在物組成に関するものであり、Ca添加開始から添加完了までの間に、介在物中CaOとCaS濃度がどのような過程で変化するかは明らかにされていない。

そこで、本報では、溶鋼180Kgを用いた実験によりCa添加中、添加後の介在物組成変化を調査し、化学熱力学、反応速度論を用いて介在物組成変化反応機構を検討した。

2. 実験方法

実験装置の概念図をFig. 1に示す。本実験で用いた溶鋼組成をTable 1に、実験条件をTable 2にそれぞれ示す。実験

平成9年8月20日受付 平成9年11月4日受理 (Received on Aug. 20, 1997; Accepted on Nov. 4, 1997)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Oaza-Sanayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314-02)

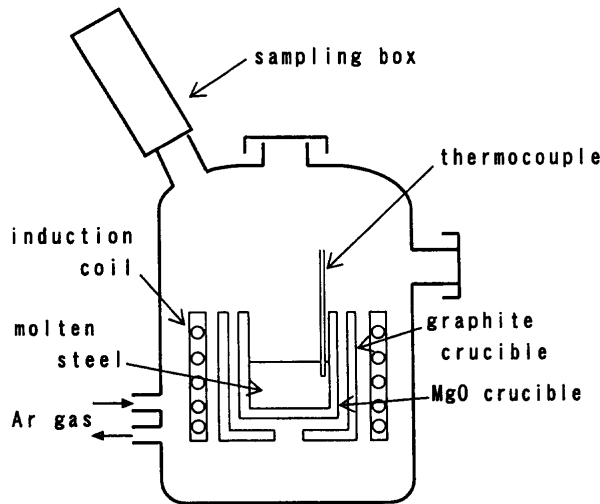


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

Table 1. Composition of molten steel(mass%).

C	Si	Mn	Al	Ca	S
0.05	0.2	1.2	0.1	<0.003	0.0015 or 0.0050

Table 2. Experimental condition.

Temp	Atmosphere	Crucible	Steel mass
1873	Ar 101KPa	MgO	180kg

Table 3. Method of CaSi addition.

Heat	CaSi consump. (g) × (time)	initial sulfur content, [S] (mass%)
1	180 × 1	0.0015
2	540 × 1	0.0015
3	90 × 4	0.0015
4	36 × 10	0.0015
5	540 × 1	0.0050
6	36 × 10	0.0050

は以下の手順で行った。溶鋼温度が1873Kで安定したのを確認した後、Fe₂O₃添加により酸素活量をヘンリー基準で0.035±0.005となるように調整した。なお、酸素活量は酸素センサーで測定した。溶鋼中S濃度はFeSの添加量により調整した。酸素活量およびS濃度調整後、溶鋼にSi, Mnを添加して予備脱酸し、次いでAlを添加し脱酸を行った。Al添加後10分間溶鋼を保持した後、Ca-Si合金(Ca:30mass%, Si:70mass%, 以下CaSiと記述する)を添加した。CaSi添加量および添加方法はTable 3に示す通り、6種類とした。Ca添加方法が介在物組成変化に与える影響、並びにCa添加中の介在物組成変化過程を調査するため、CaSiは一括添加、4分割添加あるいは10分割添加とした。ただし、10分割添加の場合、添加間隔は1分間とした。また、S濃度が介在物

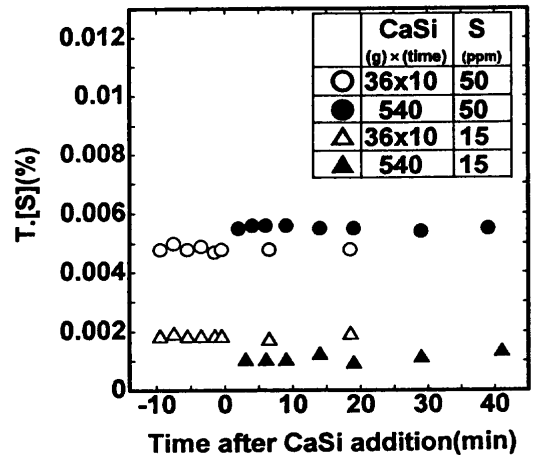


Fig. 2. Change of T.[S] after CaSi addition.

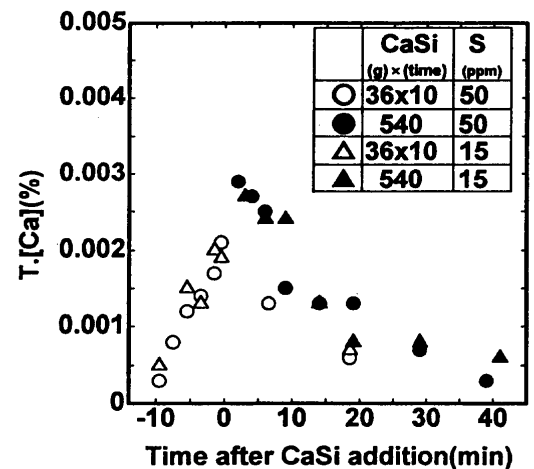


Fig. 3. Change of T.[Ca] after CaSi addition.

組成変化過程に与える影響を調査するため溶鋼中S濃度を15ppm, 50ppmと変化させた。実験中、適宜溶鋼から鉄製ポンプを用いてサンプルを採取し、溶鋼組成を化学分析にて、介在物組成をエネルギー分散型X線マイクロアナライザーにて定量した。各サンプルの介在物組成はサンプルから無作為に選んだ15個の介在物組成の平均とした。

3. 実験結果

3・1 溶鋼中Ca, S濃度の経時変化

本報では、T.[M]とは溶鋼中成分Mの濃度であり、介在物に含有される量と溶解量を含んだ濃度であることを示す。Fig. 2にHeat 2, 4, 5, 6におけるCaSi添加後の溶鋼中S濃度の経時変化を示す。ただし、CaSi添加完了時刻を0とした。いずれの実験においても溶鋼中S濃度はほぼ目標の値に調整されており、CaSi添加量、添加方法の影響を受けることなく、実験末期まで一定となった。

Fig. 3にHeat 2, 4, 5, 6における溶鋼中T.[Ca]濃度の経時変化を示す。CaSi540gを一括で添加した場合、添加直後に溶鋼中T.[Ca]濃度は30ppm前後となったが、その後時

間とともに減少し、添加40分後には5 ppm前後まで低下した。一方、CaSi360gを10分割添加した場合、溶鋼中T.[Ca]は添加を繰り返すごとに徐々に増加し、10回添加後には23ppm前後となり、分割添加10回完了後には一括添加時と同様に単調に減少した。このように、溶鋼中T.[Ca]の経時変化はCaSi添加方法、添加量によって異なった。一方、溶鋼中S濃度を15ppm、50ppmと変化させてもCaSi添加方法、添加量が同一であれば溶鋼中T.[Ca]の経時変化は同一となり、溶鋼中S濃度がT.[Ca]経時変化に及ぼす影響は認められなかった。

Fig. 4にHeat 2, 4, 5, 6における溶鋼中酸可溶性Al濃度、およびT.[O]濃度を示す。図から明らかなように、Al濃度、T.[O]濃度は実験末期まで安定して推移し、大きな変化は認められなかった。

3・2 介在物形態および組成の経時変化

Fig. 5に介在物形態の走査型電子顕微鏡観察結果を示す。今回行った実験では、CaSi添加前の介在物は全て塊状の Al_2O_3 であった。溶鋼中S濃度を15ppmとしたHeat 1～4ではCaSi添加により介在物は球状となり、その後も変化することなく実験末期まで球状のままであった。一方、溶鋼

中S濃度を50ppmとしたHeat 5～6ではCaSi添加後から実験末期まで介在物は塊状のままであり、球状とはならなかった。

次に、CaSi添加後の介在物組成の経時変化の代表例としてFig. 6に、溶鋼中S濃度を15ppmに調整した溶鋼にCaSi 36gを10回添加したHeat 4と、溶鋼中S濃度を50ppmに調整

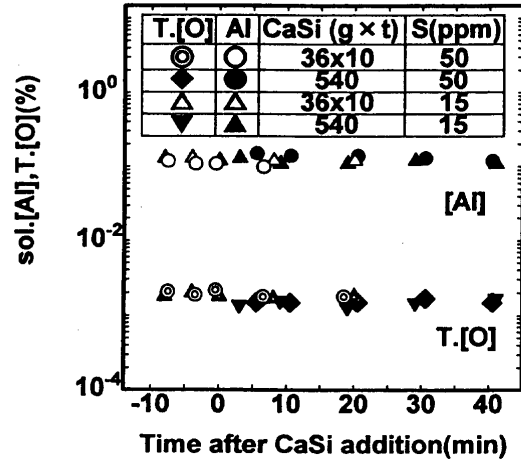
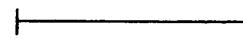
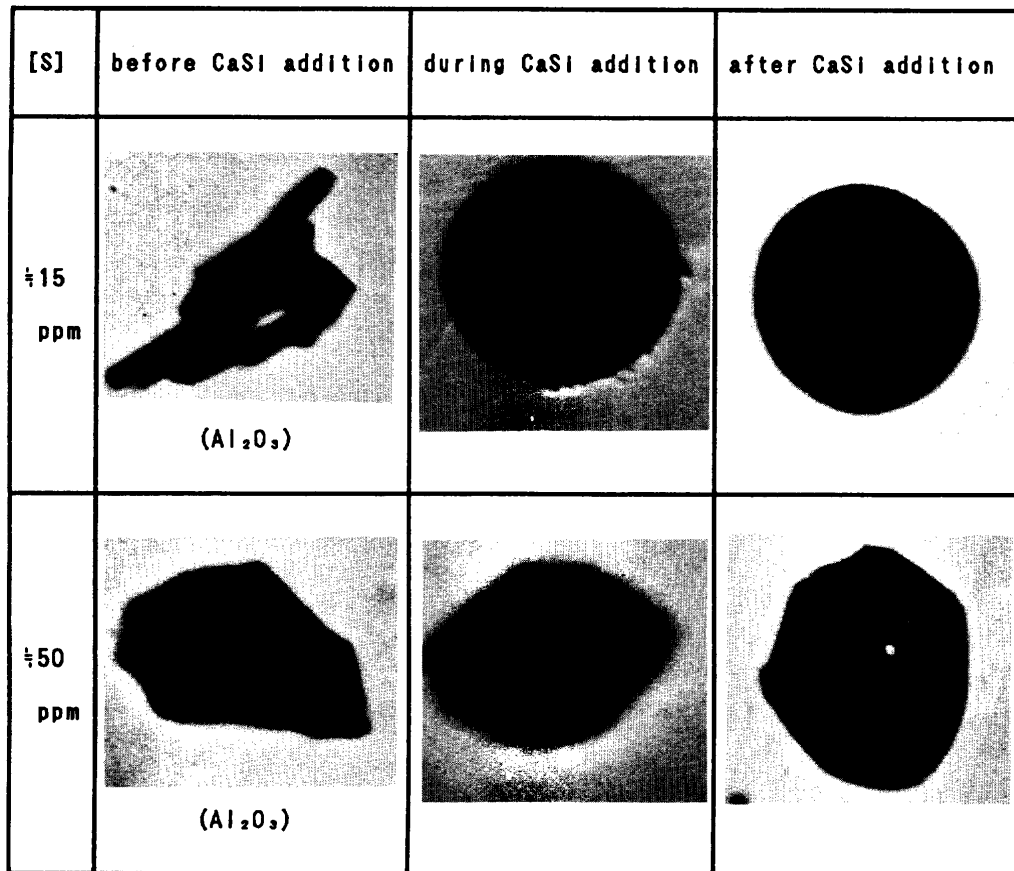


Fig. 4. Change of sol.[Al] and T.[O] after CaSi addition.



1 μm

Fig. 5. SEM images of inclusion shape.

した溶鋼にCaSi36gを10回添加したHeat 6におけるCaSi添加後の介在物組成の経時変化を示す。Heat 4ではCaSi添加に伴い介在物中CaO濃度がCaS濃度に先行して上昇し、やや遅れてCaS濃度が上昇した。CaSi添加終了後はCaO, CaS濃度とも減少した。一方, Heat 6ではCaSi添加に伴い介在物中CaS濃度は著しく上昇したが、これに比較してCaO濃度の上昇はわずかであった。また, CaSi添加後も, CaS濃度は著しく低下したが, CaO濃度は大きく変化しなかった。

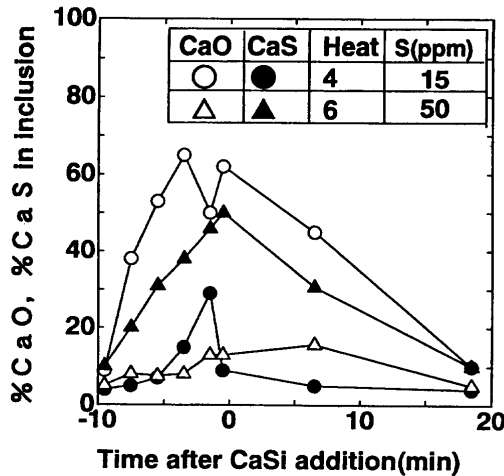


Fig. 6. Change of inclusion composition after CaSi addition (Heat4 & 6).

4. 考察

4・1 CaSi添加時の介在物組成変化過程

Fig. 7に溶鋼中S濃度を15ppmに調整したHeat 1～4における介在物組成の変化過程をCaO-Al₂O₃-CaS系3元状態図上に示す。CaSiを一括で添加したHeat 1, 2ではCaSi添加直後に介在物組成はCaO-Al₂O₃-CaS系となった後, 時間とともに介在物中CaS濃度が優先的に低下し, CaO-Al₂O₃系介在物となった。その後, 介在物中CaO濃度がわずかに低下し, 介在物組成はAl₂O₃へ向かって変化した。一方, CaSiを分割添加した場合, 介在物中CaS濃度を大きく増加させることなく介在物中CaO濃度が上昇しCaO-Al₂O₃系となった後, 介在物中CaS濃度が上昇した。また, CaSiを分割で添加した場合, CaSi分割添加中とCaSi分割添加完了後の介在物組成変化過程は同一の組成変化経路をたどる往復過程であり, かつCaSi分割添加完了後とCaSi一括添加後の介在物組成変化過程も同一であった。

以上から, 溶鋼中S濃度が15ppm前後の場合, CaSi添加により介在物組成はAl₂O₃から高CaO濃度CaO-Al₂O₃へと変化した後, CaS濃度が上昇しCaO-Al₂O₃-CaS系となり, CaSi添加後では, 溶鋼からのCa蒸発に伴い, 介在物組成は全く逆の過程を通して, CaO-Al₂O₃-CaSからAl₂O₃へと変化すると推定される。

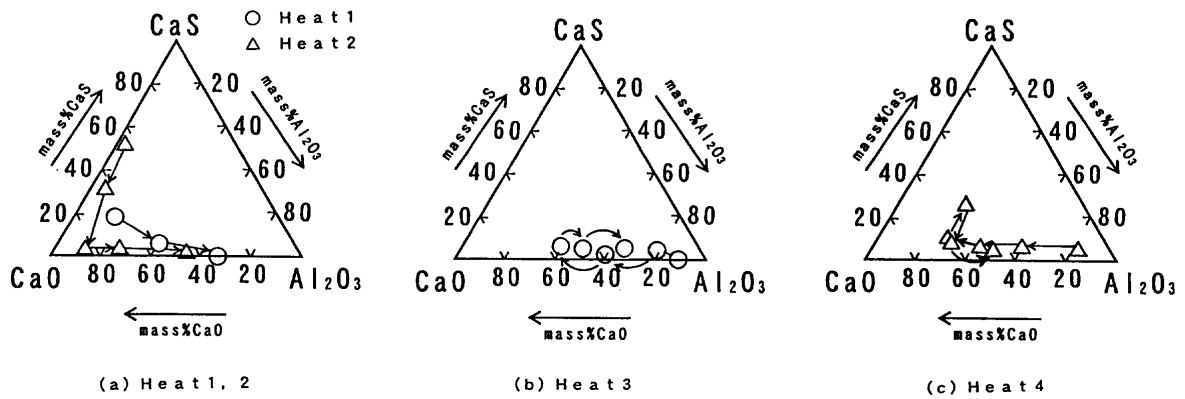


Fig. 7. Change of inclusion composition after CaSi addition ([S]=15ppm).

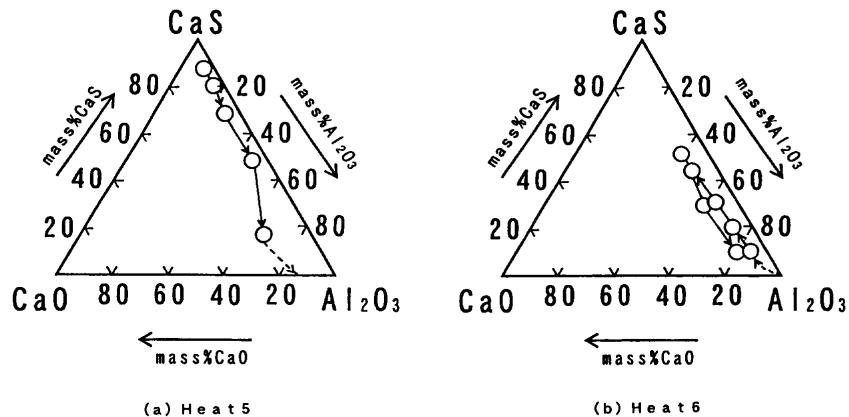


Fig. 8. Change of inclusion composition after CaSi addition ([S]=50ppm).

次に、Fig. 8 に溶鋼中S濃度を50ppmに調整したHeat 5, 6における介在物組成の変化過程をCaO-Al₂O₃-CaS系3元状態図上に示す。CaSiを一括で添加した場合(Heat 5), CaSi添加直後に介在物組成はCaS-Al₂O₃系となり介在物中CaO濃度は5%以下であった。その後、時間とともにCaS濃度が低下しAl₂O₃へと変化した。CaO濃度は大きく上昇しなかった。CaSiを分割で添加した場合(Heat 6), CaSiを分割添加するごとに介在物組成はAl₂O₃から、大きくCaO濃度を上昇させることなく、CaS濃度が上昇し、介在物はCaS-Al₂O₃系へと変化した。また、CaSi分割添加完了後、介在物組成はCaSi分割添加時と全く逆の過程で変化し、かつCaSi分割添加後とCaSi一括添加後の介在物組成変化過程は同一であった。以上から、溶鋼中S濃度が50ppm前後の場合、CaSi添加により介在物組成はAl₂O₃から低CaO濃度CaS-Al₂O₃-CaO系へと変化した後、CaS濃度が上昇し低CaO濃度高CaS濃度CaS-CaO-Al₂O₃系となり、CaSi添加後は、溶鋼からのCa蒸発に伴い、介在物組成は全く逆の過程を通過して、低CaO濃度高CaS濃度CaS-Al₂O₃-CaO系からAl₂O₃へと変化するものと推定される。

4・2 Ca添加後の介在物中CaO濃度の変化

本実験では溶鋼中S濃度が15ppmの場合には、Ca添加終了後、時間とともに介在物中CaO濃度が低下した。本実験でのT.[O]は約20ppmであり、(1)式のAl-O平衡から計算される平衡酸素濃度より著しく高く、T.[O]の大部分は介在物中酸素と考えられる。

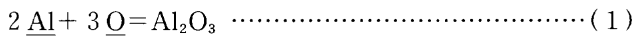
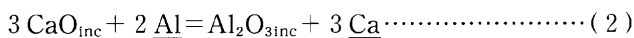


Fig. 3, 4 に示すように、T.[O]ならびに酸可溶性Al濃度がほぼ一定で推移し、T.[Ca]が変化したこと、ならびに介在物の形状および粒径に変化が認められなかったことから、溶鋼中Caの蒸発に伴い、(2)式に示す反応により、介在物中CaO濃度が低下したものと考えられる。

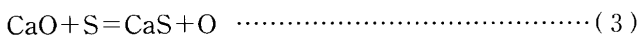


ここで、CaO_{inc}, Al₂O_{3inc}はCaO-Al₂O₃系介在物中成分であることを示す。ここで、Al濃度は(2)式反応の進行に伴い変化するが、本実験ではAl濃度は0.1%と高位であるため、このAl変化の影響は極めて小さいと考えられる。また、比較的短時間でCa蒸発に伴って介在物組成が変化するのは、本実験の溶鋼深さが浅いこと、並びに介在物粒径が小さいことによるものと考えられる。

4・3 溶鋼中S濃度が介在物組成変化過程に及ぼす影響

本実験結果では溶鋼中S濃度が50ppmの場合、介在物中CaO濃度が10%以下と低い状態であっても介在物中にCaSが生成した。そこで、この現象について化学平衡を用いて検討する。

介在物中CaSは以下の平衡反応に従うと仮定する。



ここで、CaO, CaSはCaO-Al₂O₃-CaS系介在物中の成分であることを示す。(1)式の平衡定数は次式で示される。

$$K_s = a_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{O}} / a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{S}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$a_{\text{CaS}} = 1$ とすると、溶鋼中S濃度が高く、S活量が高い場合、介在物中CaO活量が低い場合でも(3)式に示す反応は右へ進行し、介在物中にCaSが生成すると考えられる。

以上の検討結果は実験結果を定性的に説明することは可能であるが、実際の現象では溶鋼からのCa蒸発や介在物との反応により、溶鋼中Ca, S濃度が時間とともに変化するため、本実験により得られた介在物組成変化過程を定量的に考慮するためには速度論的検討が必要である。

4・4 各因子の経時変化を考慮した介在物組成変化の検討

ここではCa活量など経時的に変化する因子を考慮したモデルを構築し、Ca添加中、添加後の介在物組成変化の算定を試みる。モデルでは以下に示す反応の速度を考慮する。

- ①溶鋼からのCa蒸発
- ②溶鋼中Caと介在物との反応
- ③溶鋼中Sと介在物との反応

ただし、計算では以下を仮定した。

- a) 介在物個数は時間とともに変化しない
- b) 介在物直径は一定とし、その粒径分布は考慮しない
- c) 溶鋼からのCa蒸発反応は溶鋼中Ca濃度の1次反応とする。
- d) 溶鋼中Ca, Sと介在物との反応はそれぞれ介在物中Ca濃度、介在物中S濃度の1次反応とする。

蒸発反応による溶鋼中のCa濃度の変化速度つまり、反応速度は(5)式で示される。

$$-d\text{Ca}/dt = k_s \text{Ca} \quad \dots\dots\dots (5)$$

k : 見かけの反応速度定数(m/min)

a_s : 溶鋼面積/溶鋼体積(1/m)

Ca : 溶鋼中Ca濃度(mass%)

さらに、介在物と溶鋼中Caとの反応速度は(6)式で示される。

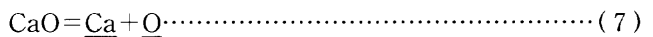
$$-d\text{Ca}_i/dt = k_i (\text{Ca}_i - \text{Ca}_{\text{eq}}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

k_i : 見かけの反応速度定数(1/min)

Ca_i : 介在物中Ca濃度(mass%)

Ca_{eq} : 溶鋼中Ca活量と平衡する介在物中Ca濃度(wt%)

また、平衡介在物中Ca濃度 Ca_{eq} は(7)式に示す平衡反応式から算定した。



(6)~(7)式と等活量線図⁹⁾から介在物中平衡CaO濃度を算出した。一方、介在物中S濃度の反応速度式は(6)式と同様に

$$-d\text{S}_i/dt = k_s a_i (\text{S}_i - \text{S}_{\text{eq}}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

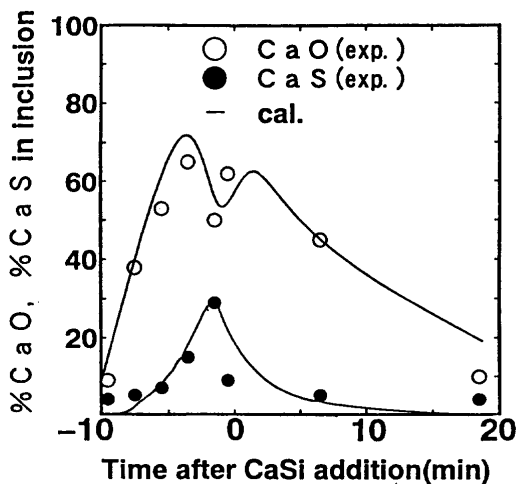


Fig. 9. Comparison of observed inclusion composition and calculated one. (Heat4 CaSi: 36×10, [S]=15ppm).

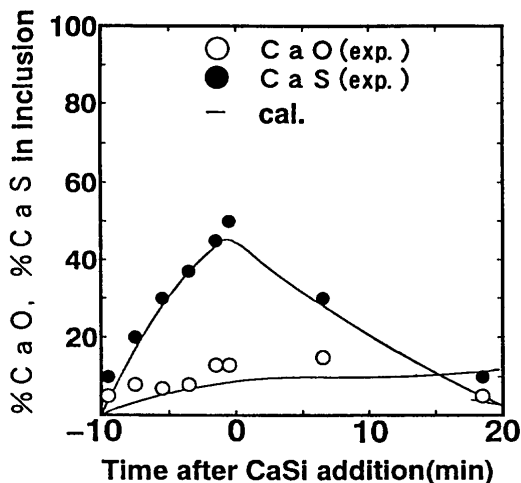


Fig. 10. Comparison of observed inclusion composition and calculated one. (Heat6 CaSi: 36×10, [S]=50ppm).

S_i : 介在物中S濃度 (mass%)

S_{eq} : 溶鋼中Ca, S濃度と平衡する介在物中S濃度 (mass%)

k_s : 見かけの反応速度定数 (1/min)

となり、平衡介在物中S濃度 S_{eq} は(4)式から算出した。

(4), (8)式と等活量線図¹¹⁾から介在物中CaS濃度を算出した。なお、計算で用いた各見かけの反応速度定数は溶鋼2kg実験結果で得られた値¹⁰⁾を、熱力学的諸量は学振推奨値¹¹⁾を用いた。

以上の反応速度式と物質収支を計算することにより介在物中CaO, CaS濃度の経時変化が算出できる。

ところで、本モデルでは推定された反応機構①, ②に基づき計算を行うため、本計算結果と実験結果を比較することにより、推定反応機構を検証することができる。

①介在物組成変化の平衡反応ならびに反応の駆動力は(3), (7)式で示される。

②介在物組成変化の反応過程は

$Al_2O_3 \longleftrightarrow CaO-Al_2O_3 \longleftrightarrow CaS-CaO-Al_2O_3$ で可逆的に進行する。

上記反応モデル計算結果と実験結果との比較を行った結果の一例として、Fig. 9, 10には溶鋼中S濃度を15ppmとしたHeat 4と溶鋼中S濃度を50ppmとしたHeat 6における介在物組成変化の実験結果と計算結果とを示す。

図から明らかなように、実験で明らかとなったCaSi添加中、添加後の介在物組成変化は溶鋼中S濃度, CaSi添加量, 添加方法にかかわらずモデル計算結果とよい一致をみた。このことから、本モデルならびに仮定した反応機構すなわち①, ②は妥当であると考えられる。

5. 結言

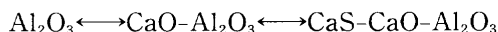
Ca添加時の介在物組成変化反応機構を、溶鋼180Kg規模の実験ならびに速度論的解析により検討した結果、以下が判明した。

(1) 溶鋼中S濃度が一定であれば介在物組成変化過程はCaSi添加方法, 添加量にかかわらず一定であった。

(2) CaSi添加時の見かけの介在物組成変化過程は溶鋼中S濃度によって異なった。

(3) 介在物組成はCaSi添加後、溶鋼中Caの蒸発に伴う溶鋼中Ca濃度低下により変化したが、その変化はCaSi添加中組成変化と全く同一の過程を逆方向で進行した。

(4) 以上の実験結果を基に、化学熱力学と速度論に基づく反応モデルを用いて介在物組成変化反応機構を検討した結果、実験結果と計算結果はよく一致したことから、反応機構は以下のように推定された。



また、溶鋼中S濃度によって見かけの介在物組成変化過程は変化するが、反応機構は同一と考えられる。

文 献

- 1) 藤澤敏治, 井上 茂, 高木茂義, 鯉部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 71 (1985), 839.
- 2) 木村貴司, 井上 亮, 水渡英昭: 材料とプロセス, 5 (1992), 1000.
- 3) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と鋼, 61 (1975), 2167.
- 4) 小川兼広, 富岡活智, 松本 洋: 材料とプロセス, 8 (1995), 55.
- 5) 池田隆果, 藤野允克, 市橋弘行: 鉄と鋼, 66 (1980), 2040.
- 6) 樋口善彦, 沼田光裕, 深川 信, 眞目 薫: 鉄と鋼, 82 (1996), 671.
- 7) 例えばD-Z.Lu, G.A.Irons and W-K.Lu: Proc.Conf. Scaninject VI., MEFOS/Jernkontorefs, Stockholm, (1992), 239.
- 8) 伊藤陽一, 戸澤宏一, 加藤嘉英, 反町健一: 材料とプロセス, 8 (1995), 63.
- 9) T.Fujisawa, C.Yamauchi and H.Sakao: Proc. of 6th Int. Iron and Steel Cong., ISIJ, Tokyo, (1990), 201.
- 10) Y.Higuchi, M.Numata, S.Fukagawa and K.Shinme: ISIJ Int., 36 (1996), S151.
- 11) 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), 216.