

高純度鋼における介在物の生成起源

川上 潔*・谷口 剛*²・中島 邦彦*³

Generation Mechanisms of Non-metallic Inclusions in High-cleanliness Steel

Kiyoshi KAWAKAMI, Tsuyoshi TANIGUCHI and Kunihiko NAKASHIMA

Synopsis : There have been many research reports regarding the deoxidation and oxygen reduction in steel since around 1970, some reports have discussed the genesis, growth and separation mechanisms of individual oxide inclusions in steel during refining.

However, most of the investigation of deoxidation dealt with the steel with high oxygen content, where the sum of such base-metal oxides as Fe_xO , MnO and Cr_2O_3 , in the secondary refining slag amounted to 5 to 10 mass%, or higher.

In this research, the behavior of the inclusions in clean steel practice was investigated, where the base metal oxides in slag do not exceed 1 mass%.

It has been found that there are two important mechanisms of oxide inclusion generation other than “Deoxidation reaction” and “slag trapping” which are often assumed to be the origins of oxides during secondary refining.

One is “Desulfurization reaction”; the amount of alumina formed by desulfurization after deoxidation is greater than that by the deoxidation reaction.

The other is, namely, “Intrinsic reaction”; lime-bearing inclusions are formed by deoxidation/oxidation reactions of CaO and Al .

Key words: generation mechanisms; non-metallic inclusions; high cleanliness steel; oxide inclusion; deoxidation; secondary refining; lime inclusion; intrinsic reaction.

1. 緒言

アーク電気炉-取鍋精錬炉-RH脱ガス-連続鋳造の複合精錬プロセスによって、高炭素クロム軸受鋼 (SUJ2, SAE52100等) の鋼中酸素量を平均的に5 ppm未満で製造する事が可能になっている¹⁾。

鋼中酸素量は酸化物系介在物の総量に対応し、酸化物系介在物の生成起源は、従来の研究では主として「脱酸生成物」や「2次精錬スラグの巻き込み」「耐火物粒子」「溶鋼の汚染」の4つによるとされている²⁾。この為、溶鋼の脱酸方法や2次精錬スラグの巻き込みを防止する方法が幅広く研究され、耐火物のライニングの適正化、溶鋼汚染を防止する取り組み等により、鋼中酸素量の低減に成果を上げて来た²⁻¹⁶⁾。そして、1990年7月には30,000 mm²の視野中に存在する鋼中酸化物系介在物の最大径が、30 μm未満であることを極値統計法¹⁷⁾によって担保する超高純度鋼の精錬法が確立されている¹⁸⁾。

しかしながら、実機における鋼の脱酸に関する従来の研究は、スラグ中の低級酸化物濃度が非常に高い領域、すなわち精錬スラグ中の $Fe_xO\%$ 、 $MnO\%$ 、 $Cr_2O_3\%$ の合計が5~10%以上の領域での研究しかされておらず、また、鋼

中の個々の酸化物系介在物 (粒子) の生成に関しては、介在物が相互に凝集体を繰り返して成長し、同時に急速に浮上除去されて、溶鋼中の介在物が刻々変化していることから¹⁹⁻³⁰⁾、その生成場所や起源に関して不明な部分が多く、Alフルキルドの高純度鋼の介在物の組成や形態を厳密に制御するには至っていないというのが、材料の視点に立った製鋼技術の現状と考えられる。

本研究では、鋼の清浄化に最も重要なステージである2次精錬において、スラグの巻き込みによって生成し、鋼材中に最も大型の介在物として存在する事が多いCaO系介在物に着目し、その挙動を中心に調査・考察した。

すなわち、高純度鋼の精錬スラグ中に、スラグ層のみ均一分散するBaOを精錬スラグのトレーサーとして添加する試験操業を実施し、酸化物系介在物のLF精錬中の組成やサイズの変化と、介在物中のBaOの有無を詳細に調査した。

その結果、高純度鋼のLF精錬では、従来判明しているメカニズムとは、全く異なる介在物の生成起源があり、むしろその新たに判明した生成メカニズムの方が支配的であることが明らかになった。

なお高純度鋼、超高純度鋼という用語に関して、学

平成19年6月6日受付 平成19年8月22日受理 (Received on June 6, 2007; Accepted on Aug. 22, 2007)

* 山陽特殊製鋼 (株) 条鋼製造部 (Bar & Wire Manufacturing Department, Sanyo Special Steel Co., Ltd., 3007 Nakashima Shikama-ku Himeji 672-8677)

* 2 山陽特殊製鋼 (株) 研究・開発センタープロセス開発グループ (Process Development Group, Research & Development Center, Sanyo Special Steel Co., Ltd.)

* 3 九州大学大学院工学研究院 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

† モールドパウダーの巻き込み等、鋼材での有害度が地疵レベルとなるような標準を著しく外れる鋼中介在物のソースは、高純度鋼の介在物を議論する本稿の範囲外のものであり、本報では論じない。

Table 1. General refining conditions.

Process	EAF	LF	RH	CC
Time	About 70 min/heat	About 50 min/heat	About 20 min/heat	About 70 min/heat
Function	•Scrap melting •Steelmaking	•Complete slag-off •Reduction refining •Raising temperature	•Degassing	•Shrouded atmosphere casting
Refining remark	•Oxidation refining (Dephosphorization refining) •Only carbon deoxidation	•Al deoxidation •Slag-making desulfurization •Composition adjustment •Temperature adjustment	•Degassing (H, N) •Deoxidation •Floatation separation of inclusions	•Floatation separation
Stirring gas	Ar	Ar	Ar	—
Slag basicity (C/S)	2.0 ~	5 ~	—	—

Table 2. An example of chemical composition of SUJ2.

Grade	Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al
SUJ2 High carbon chromium bearing steel	mass%	0.99	0.18	0.39	0.017	0.006	0.07	1.41	0.11	0.01

Table 3. Example of slag composition for SUJ2 refining.

Composition	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	TFe	CaF ₂	S	Total
Concentration (mass%)	52	10	22	3.4	Tr	Tr	0.34	10	2.0	99.7

会や業界内でも確固とした定義が無く、鋼中酸素量が高々10 ppm程度の鋼を超高清浄度鋼とよんでいる文献もあるが、本報では以下のように定義した。

高 清 浄 度 鋼：2次精錬スラグ中の低級酸化物 (Fe_xO, MnO, Cr₂O₃) 濃度の合計が1 mass%未満で製造され、鋼中酸素量が10 ppm未満の鋼

超 高 清 浄 度 鋼：2次精錬スラグ中の低級酸化物 (Fe_xO, MnO, Cr₂O₃) 濃度の合計が1 mass%未満で製造され、鋼中酸素量が6 ppm未満であり、しかも極値統計法¹⁷⁾による30,000 mm²における最大介在物径が30 μm未満と判定された鋼

2. 試験方法および調査方法

2.1 試験操業を実施した製鋼プロセスと精錬の概要

本試験は150t電気炉-LF-RH-垂直CCの実機製鋼工程において、高炭素Cr軸受鋼 (SUJ2鋼) のLF精錬において実施した。Table 1に各工程での精錬条件の概要を示す。また、Table 2に試験鋼種であるSUJ2鋼の成分を、Table 3にSUJ2鋼を製造する際のLFでの典型的なスラグ組成を示す。

2.2 試験方法

LFにおいて、SUJ2鋼の精錬時に、スラグのトレーサーとしてBaCO₃を添加した。添加量は、スラグ中BaO濃度、3 mass%を狙った。BaCO₃はスラグ中に添加されると、短時間で熱分解し、BaOとして高温スラグ中にだけ均質に分散されるので、精錬スラグが巻き込まれなければ鋼中には

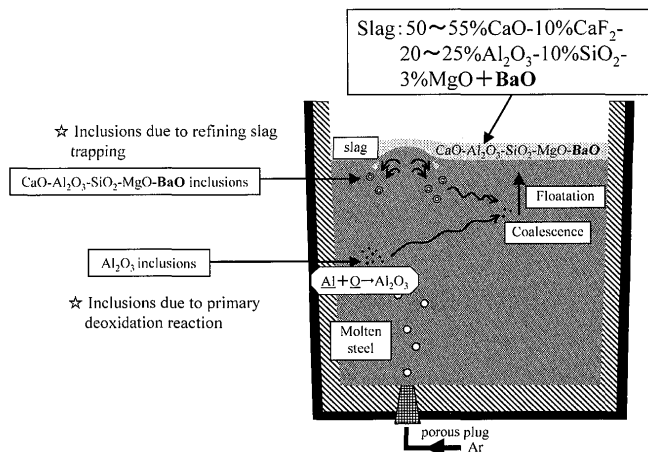


Fig. 1. Schematic diagram of the BaO tracer function in refining slag.

分散しないと予測される。したがって、鋼中介在物に、スラグの主成分であるCaOやSiO₂と一緒にBaOが検出されれば、その介在物はスラグの巻き込みによって生成したと判定できる。すなわち、鋼中介在物のBaO濃度を測定することによって「スラグの巻き込み」と精錬条件との関係を調査することができる。Fig. 1にその概念を示す。

2.3 サンプル採取と調査方法

試験実施時のLF操業中にメタルおよびスラグのサンプルを採取した。

Table 4に試験を実施した4ヒートのトレーサー添加時期とサンプル採取時期を示す。試験を実施した4ヒートのLF精錬は同様に、トレーサー添加時期をヒートa, b, cではLF初期とし、ヒートdではLF末期とした。また、Table 5に介在物の調査方法、同定手順を整理して示す。

ヒートb, cのサンプルについては、検鏡によって個別の介在物を調査し、ヒートaとdのサンプルについては、酸溶解によって介在物を抽出して調査した。これは検鏡に

Table 4. Addition of the BaO tracer and sampling.

Heat	Tracer addition	Process sample	LF				
			0 min	15 min	30 min	40 min	End
a	LF 5 min /About 50 min	Metal	△		△		
		Slag	●		●		●
b		Metal	○	○	○	○	○
		Slag	●		●		●
c		Metal	○	○	○	○	○
		Slag	●		●		●
d	LF 45 min /About 50 min	Metal			△		△
		Slag	●		●		●

Symbol	Sample	Analysis items
△	Metal	Extraction by acid dissolution
○	Metal	Microscopic evaluation
●	Slag	Chemical analysis

Table 5. Investigation method of inclusions.

Investigation Method	Inclusions by acid extraction	Inclusions by microscopic method
Extraction of inclusions	<ul style="list-style-type: none"> Acid dissolution sample weight : 10g Filtration 	<ul style="list-style-type: none"> Microscopic observation ×400 View area = 10 × 10 mm²
Investigation Procedure	Classified by diameter (5μm, or 10μm) ↓ SEM observation ↓ EPMA analysis (Ba, Ca, Al, Mg, O)	Classified by diameter (5μm, or 10μm) ↓ SEM observation ↓ Quantitative analysis by EDS
Composition presumption of inclusions		① Obtain quantitative analysis values (mol%) for Ca, Mg, Al, Si, Mn, Cr, Fe, S, Ba, Na, K ↓ ② Sulfur detected inclusions • Sulfur value is allotted in order of MnS and CaS. • Remained Ca is allotted to CaO, if Ca remains. ↓ ③ All elements excluding Mn, Ca, and S are allotted to oxides. ↓ ④ Inclusions refers to the phase diagrams.

Table 6. Transition of BaO concentration (mass%) in slag.

Process	Heat			
	a	b	c	d
EAF About 60 min				
EBT tapping BaO% in ladle after tapping	0.04	0.05	0.04	0.08
Slag-off				
LF BaO% at LF 30min	×	×	×	×
	3.17	3.51	3.24	0.07
About 50 min BaO% at LF end	3.25	3.29	3.18	3.13
RH 20 min BaO% at RH end	3.06	2.99	2.96	2.89

The sign "x" shows BaCO₃ addition timing

よる調査体積に比べて、酸溶解では、はるかに大きな体積中の介在物を抽出できるからであり、ヒート a と d のサンプルでは、マクロに介在物中の BaO 含有傾向などを把握するためと検鏡調査による結果が大体積でも矛盾が無いかを確認するために酸溶解抽出を採用した。酸溶解抽出は試料の重量を 10 g として広く一般に採用されている温硫酸法³¹⁾にて実施した。

検鏡による介在物の調査は、試料を鏡面に仕上げた後、Table 5 に示すように視野 10×10 mm²、倍率 400 倍で行ない、径によるサイズの層別した後、SEM 観察して EDS で定量分析した。SEM 観察には日本電子製走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS-6400 型) を使用し、成分分析は SEM に付属の OXFORD 製エネルギー分散型分光器 (EDS) を用いた。なお適時、島津製作所製 (EPMA-1600 型) を併用した。介在物は常温で均一な化合物ではないので、マトリックスの Fe を検出しない程度の、出来るだけ広い面積を定量部位とした。ただし、SEM 像で明らかに異なる組成の混合体である事が分る場合には、其々別の介在物として個別に定量分析を実施した。さらに、得られた介在物の各組成の定量値を Al₂O₃-MgO-CaO 系状態図³²⁾に当てはめて介在物を同定した。なお、Ti 系介在物と単独で存在する MnS については、調査対象から除外した。

3. 試験結果

3.1 スラグ中の BaO 濃度

Table 6 にスラグ中の BaO 濃度の推移を示す。BaO を LF 末期に添加したヒート d で明らかなように、BaO は BaCO₃ としてスラグに添加後、数分程度の短時間でスラグ中に均一に取り込まれていることが確認された。また、いずれのヒートの場合でもスラグ中の BaO 濃度は約 3% となっており、ほぼ狙い通りのスラグ中 BaO 濃度が得られた。

3.2 酸溶解抽出介在物

Fig. 2 に酸溶解で抽出した介在物の SEM 像を示す。LF=0 分の介在物は、耐火物系の大型介在物と低級酸化物を含む CaO (ライム) 系や Al₂O₃ (アルミナ) 系の凝集介在物、LF=30 分の介在物は、Al₂O₃ 系、MgO-Al₂O₃ (マグネシア・アルミナスピネル) 系、CaO-Al₂O₃ (ライムアル

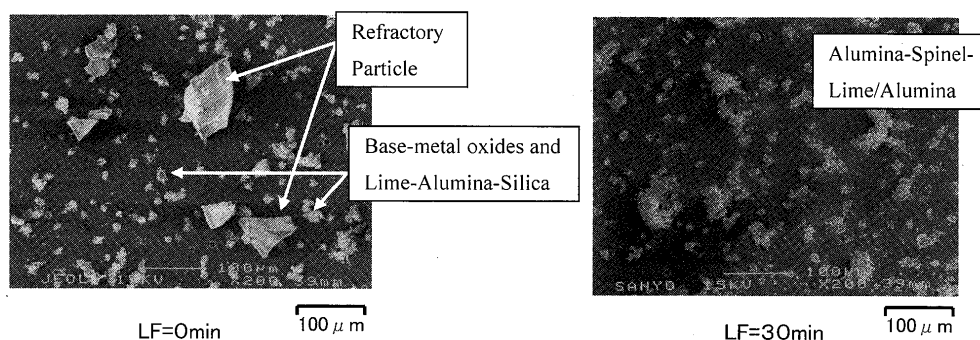


Fig. 2. Extracted inclusions after acid dissolution (Heat a).

Table 7. The number of inclusions detected BaO.

Heat	LF (BaO addition: LF 5min)						
	0 min	15 min	30 min	40 min	End		
b	BaO% in inclusions	—	0.18	0.46	0.27	0.25	
	Number of inclusions /100mm ²	with BaO	0	9	17	14	16
		without BaO	45	1	0	0	0
c	BaO% in inclusions	—	0.19	0.28	0.11	0.12	
	Number of inclusions /100mm ²	with BaO	0	7	11	10	12
		without BaO	37	0	0	1	0

ミナ)系の凝集介在物であった。

ここでトレーサーのBaOはLF30分の小径介在物の一部で検出したが、Fig. 2に示すように介在物は酸溶解時に分解してばらばらになり、濾過抽出の際に再凝集していると思われる性状になっていた。この為、以下ではヒートb, cの検鏡による介在物調査を中心に検討した。

3.3 検鏡による介在物の調査結果

Table 7に検鏡で調査した介在物のBaO検出結果を示す。Table 7より、BaO添加後の介在物のほとんどがBaOを含有すること、一方、介在物中のBaO濃度は、スラグを直接巻き込んでそのまま介在物になった場合よりもかなり低い濃度であることが分った。

これらのことが「LFで生成する介在物は1次脱酸生成物(Al_2O_3)と2次精錬スラグの巻き込み(本試験の場合、BaOや SiO_2 、 $MgO \cdot Al_2O_3$ 系をも含む $CaO-Al_2O_3$ 系)」とする従来の研究知見³³⁾に矛盾しないためには、LF精錬時の溶鋼中にはAl脱酸生成物の粒子の総数以上にスラグ巻き込み起因の介在物粒子が多数存在して、Al脱酸生成物のほとんどを捕まえて合体しBaO含有介在物になること、同時に1次脱酸介在物のスラグ巻き込み起因介在物への合体量が相当に大きく、BaO濃度がスラグ中にあった時点の濃度よりも薄まることの両方を満足する必要がある。

そのためには、脱酸反応で生成した Al_2O_3 が、スラグ系粒子との合体前に、 Al_2O_3 粒子間でのみ相互に素早く凝集と合体を繰り返して少数化し成長していることが必要になるが、その様なことは極めて生じ難いと思われる。

つまりTable 7に示されるBaO含有介在物の割合や介在物中のBaO濃度の結果は、従来の研究メカニズムでは極めて説明のし難いものであることから、このTable 7に示した介在物の1つ1つを、さらに詳細に分析調査することとした。すなわち、サイズによる層別、組成による層別を実施して、個々の介在物の生成や凝集のメカニズムを精錬との関係で検討した。

Table 8に、Table 7に示したbとcの2ヒート分の検鏡介在物を、サイズと組成で層別して、精錬時期別に並べて示す。組成についてはTable 8の欄外下側にも示したが、簡単のため以下のような略号を使用した。

A $\Rightarrow Al_2O_3$
C $\Rightarrow CaO$

CS $\Rightarrow CaS$
Cr $\Rightarrow Cr_2O_3$

M $\Rightarrow MgO$

Si $\Rightarrow SiO_2$

MA $\Rightarrow MgO \cdot Al_2O_3$

mCnA $\Rightarrow mCaO \cdot nAl_2O_3$

Mn $\Rightarrow MnO$

Fe $\Rightarrow Fe_xO$

() \Rightarrow 微量

網掛 $\Rightarrow BaO$ 検出

Table 8のセルの1つ1つが1個の介在物に対応し、網掛した介在物はBaOを検出した介在物である。LF=0分時の介在物については、個数が多いので、同じサイズの同一組成系の介在物を1つとして表示したが、LF=15分以降のものについては検出した全ての介在物を表示した。

例えば、LF=15分時の介在物で20 μm 以上の大型のものは、20~<30 μm の範囲のサイズのものが1つだけあり、それはBaOを含有し、CaSを微量含む $MgO \cdot Al_2O_3$ と $mCaO \cdot nAl_2O_3$ 系の介在物であったことを示す。

このTable 8からLF15分以降の精錬中の介在物の挙動に関して多くの示唆に富む情報が得られる。それを以下に列挙する。

- ① LFにトレーサーであるBaOを添加以降、ほとんど全ての介在物にBaOが存在する。BaOを含有しない介在物は<5 μm の小径介在物に2個存在するだけであり、10 μm 以上のサイズの介在物は全てBaOを含有している。
- ② BaOを含有する介在物の中に、精錬スラグ(Table 3)の主成分であるCaOと SiO_2 を何れも含有しない介在物が多数存在する。(例えば、<5 μm の介在物には15分時~終了の全時期にMA(マグネシア・アルミナスピネル)とA(アルミナ)からなるBaO含有介在物が多数ある。)
- ③ BaOを含有する介在物の中に、スラグの主成分CaO系を含有するが、 SiO_2 を含有しない介在物が存在する。(20 μm 以上の15分と30分の介在物はほとんど全て。)
- ④ A(アルミナ)は小径介在物ほど存在確率が高く、特に<5 μm の介在物にはほとんど存在するが、20 μm 以上の介在物では、A(アルミナ)単独で存在することは稀である。
- ⑤ CaO系($mCnA$ を含有する)介在物は、小径介在物に少ない傾向があり、<5 μm サイズの介在物では50%、5~<10 μm のサイズの介在物では80%、10 μm 以上の介在物ではほとんど全ての介在物がCaO系を含む介在物である。
- ⑥ スラグの主要成分である SiO_2 は、30分までの介在物にはほぼ存在せず、40分以降の大型介在物(20 μm 以上)のほとんどと、LF終了時点の全サイズの介在物の一部に存在する。

上記②と③から、これら全ての介在物が従来の研究知見である「LFで生成する介在物は1次脱酸生成物(Al_2O_3)と2次精錬スラグの巻き込み介在物(本試験の場合、BaOや SiO_2 、 $MgO \cdot Al_2O_3$ 系をも含む $CaO-Al_2O_3$ 系の介在物)」と

Table 8. Composition and size transition of inclusions (sum of heat b and c).

size composition time	<5μm				5~<10μm				10~<20μm				20~<30μm				30~<40μm				40~<50μm				50μm~						
	CS	MA	A	mCnA grade	CS	MA	A	mCnA grade	CS	MA	A	mCnA grade	CS	MA	A	mCnA grade	CS	MA	A	mCnA grade	CS	MA	A	mCnA grade	CS	MA	A	mCnA grade	CS	MA	A
0	(Spessartite sys.) MnFeASi				(Spessartite sys.) MnFeASi				(Spessartite sys.) MnFeASi				(Spessartite sys.) MnFeASi				A C Si,Mn				A C Si,Mn				M A C Si,Mn						
	Mn,Cr				A C Mn,Cr				(Spessartite sys.) MnFeASi				A C Si,Mn												M A C Si,Mn						
	Cr				A C Si,Mn				A C Cr,Si				A C Si,Mn																		
	A Mn,Cr,Si				A Si,(Mn)				A C Cr,Si																						
15	A				C6A				MA CA C2A				(CS) MA CA 12C7A																		
	MA A (C)				A C6A				(CS) MA CA 12C7A																						
	MA A (Cr)				MA A C6A				(Cr) (CS) MA A C6A																						
	(CS) MA A				MA A C6A				CS MA 12C7A																						
	(CS) MA A C6A				MA CA																										
LF 30	MA A (C)				MA CA C2A				MA A C6A				CA 12C7A				MA A CA 12C7A (Si)				MA 12C7A										
	MA A				MA CA C2A				MA A C6A				MA CA				MA CA 12C7A														
	MA A				MA A C6A				MA CA				(CS) MA CA 12C7A				MA CA 12C7A														
	MA A C6A				(CS) MA A				MA CA C2A				(CS) MA CA 12C7A				(CS) MA CA 12C7A														
	MA A C6A (Cr)				(CS) MA CA C2A				(CS) MA CA 12C7A																						
	(CS) MA A								CS MA CA 12C7A (Si)																						
	(CS) MA CA C6A																														
40	MA A				MA A				MA C Si				MA CA 12C7A Si				MA C2A 12C7A Si								MA C C2A Si						
	MA A C6A				MA C2A C6A				MA CA C2A				(CS) MA CA 12C7A Si												MA C C2A Si						
	MA C2A C6A				MA CA C2A				MA CA C2A																						
	MA				MA CA C2A				MA CA 12C7A																						
	MA A				MA A C6A				CS MA CA																						
	(CS) MA A CA 12C7A				MA CA Si																										
	(CS) MA A C6A				(CS) MA CA C2A																										
(End)	MA A				MA				MA				MA C 3CA Si																		
	MA A				MA CA 12C7A Si				MA A C				CS MA CA 12C7A																		
	MA				MA CA C2A				MA (A) 12C7A																						
	MA A				MA A 3CA Si				MA CA 12C7A																						
	MA C2A C6A Si				(CS) MA A C				MA CA 12C7A Si																						
	(CS) MA A CA 12C7A Si				(CS) MA A				MA 3CA 12C7A																						
	(CS) MA A C2A 12C7A								MA CA 12C7A																						
									MA 3CA Si																						
									(CS) CA 12C7A Si																						
									(CS) CA 12C7A Si																						

Symbol: A=Al₂O₃, C=CaO, M=MgO, Si=SiO₂, mCnA=mCaO·nAl₂O₃, CS=CaS, Cr=Cr₂O₃, Mn=MnO, Fe=Fe_xO, ()=Small amount existence
 ■=BaO was detected.(Tracer was added at LF 5 min.)

することでは全く説明がつかないことは明らかである。

4. 考察

4.1 脱酸反応と脱硫反応

LF精錬では先ず脱酸反応が生じる。Fig. 3にヒートc, d

(2ヒートの平均) におけるLF精錬中の清浄度(鋼中酸素量(ppm), 介在物密度(個/mm²), スラグ中低級酸化物(%))の変化, 言い換えれば脱酸反応の推移を示す。

これを見ると, LF15分で鋼中酸素量, およびスラグ中低級酸化物はいずれもLF精錬期間中の最低値になっており, 脱酸反応そのものはこの精錬初期の段階で既に終了し,

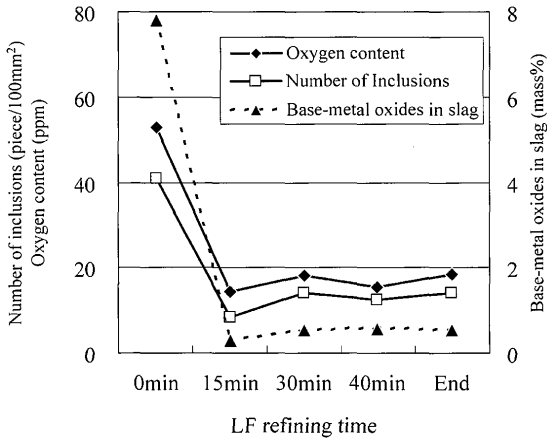


Fig. 3. Transition of cleanliness.

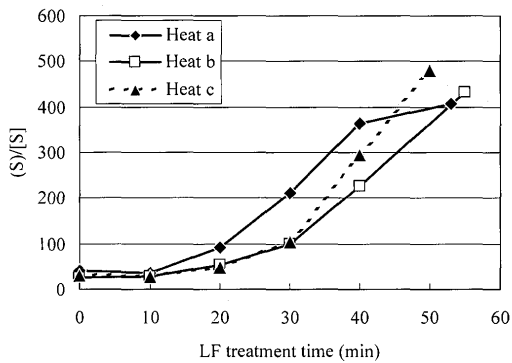
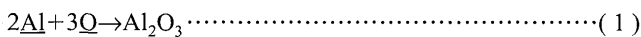


Fig. 4. Transition of sulfur concentration ratio, (S)/[S] during LF treatment.

系内脱酸平衡付近に到達している事が分る。すなわち、LF15分時点までに、脱酸反応(1)式による Al_2O_3 が鋼中酸素量換算値で約40ppm以上(鋼中酸素量の変化分+スラグ脱酸分)も生成したはずである。



脱酸反応が終了していながら、その後のLF処理中の鋼中酸素量や介在物個数が低下しない理由について考えると、従来の研究に従った解釈では、スラグの巻き込み起因の介在物が溶鋼中に供給されるためということになる。

Fig. 4にヒートa, b, cにおけるLF処理中のSの分配比(スラグ中S/溶鋼中Sの比率=(S)/[S])の推移を示す。これをFig. 3の脱酸反応の推移と合わせて考えると、脱硫反応はLF開始から10~15分経過した、脱酸反応が終了した時点から生じ始めていることが分る。

脱硫反応は(2)式と(3)式の要素反応で表すことができ、まとめると(4)式で示される。すなわち脱硫反応によって Al_2O_3 介在物が生成すると結論づけられる。

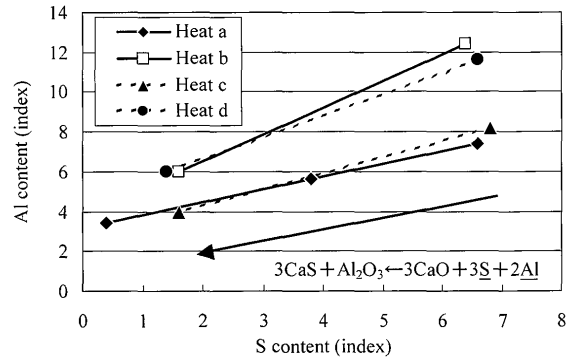
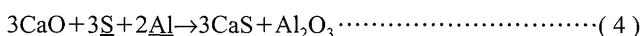
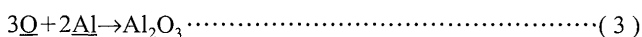
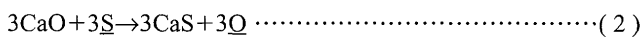


Fig. 5. Relation between S and Al during LF treatment. (The arrow shows the theoretical inclination.)

Fig. 5にLF精錬中の鋼中S値とAl値の変化を示す。Fig. 5に示したS値は0.05 mass%以下、Al値は0.1 mass%以下の範囲である。またFig. 5中の←印は脱硫反応の(4)式によるSとAlの変化量比の理論勾配を示す。Fig. 5において精錬中のS値とAl値の変化を示す直線の傾きは、脱硫反応式による理論勾配と同等か少し大きいだけであるから、精錬のこの時期の脱酸反応によるAlの消費の比率は小さく、脱硫反応による消費が支配的であると推察できる。

脱硫反応(4)式の化学量論的關係から、脱硫がS=0.0020%進むと、0.0021%の Al_2O_3 が生成し、鋼中トータル酸素量に換算して0.0010%、すなわち10ppmの鋼中酸素量に相当する Al_2O_3 が生成する。ヒートa~dのLF精錬中には $S \geq 0.030\%$ から $S < 0.005\%$ まで脱硫されており、脱酸完了(LF処理10~15分頃)以降の脱硫反応によって125ppm以上の鋼中酸素量に相当する Al_2O_3 が溶鋼中に供給されることが分る。

この Al_2O_3 量は、1次脱酸で生成する Al_2O_3 量(40ppm以上)よりも大きく、Fig. 3において脱酸完了(15分)以降の鋼中酸素量や介在物個数が低下しない原因である可能性が示唆される。

以上の脱酸反応と脱硫反応による考察から、LF精錬初期から末期までの全精錬期間を通して溶鋼中には Al_2O_3 が生成し続けているので、3・3項のTable 7で検討したように、介在物のほとんどがBaOを含むものであることを、スラグの巻き込み起因として説明することはできない。その理由として、スラグの巻き込みという2液融体間の物理現象に比べて、脱酸・脱硫反応という化学反応で生成する粒子は、はるかに小さくて多いことがあげられる。

4・2 介在物の生成メカニズム

松野ら³⁴⁾はAl脱酸溶鋼中における $MgO \cdot Al_2O_3$ (マグネシア・アルミナ)スピネル系の介在物は、耐火物中などのMgOが鋼中Alによって一旦還元され、それが Al_2O_3 による再酸化を受けて生成すると報告している。

純度の高いMgO坩堝を使用した無酸化雰囲気炉内で、鋼中酸素量が5ppmのSUJ2鋼のサンプルを溶解してAlを0.050~0.100%に保持し、その上に、高純度試薬から調整

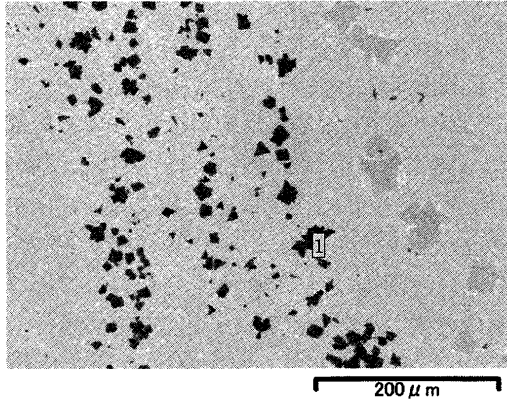
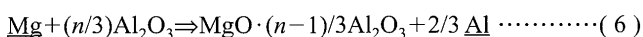
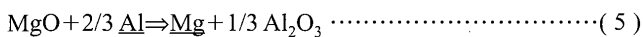


Fig. 6. MgO·Al₂O₃ spinel formed at the slag/metal interface. (The region "1": MgO=28.1% and Al₂O₃=70.5% by EDS.)

したMgOを含有しない、Table 3の成分に相当する粉末スラグ（プリメルト）を添加し、SUJ2鋼のLF精錬温度に30分間保持した後、スラグを回収して調査すると、メタルとの界面層にMgO·Al₂O₃スピネル特有の8面体結晶が観察された。その写真をFig. 6に示す。Fig. 6中の「1」のEDSによる分析でもMgO=28.1%、Al₂O₃=70.5%とスピネル組成であることが確認された。

溶解サンプルの鋼材中にも介在物としてMgO·Al₂O₃スピネルは存在していたはずであるが、Fig. 6に見られるような8面体性状の純粋なMgO·Al₂O₃スピネルは鋼中には観察されない。したがって、このMgO·Al₂O₃スピネルは鋼中介在物がそのまま浮上してスラグ中にトラップされたものではなく、坩堝や介在物中のMgOから(5)、(6)式の化学反応によって生成したと考えられる。このことは鋼中介在物が化学反応によって生成する可能性を示すものである。



また、Table 8の介在物に関係する金属酸化物、CaO、BaO、Al₂O₃について検討するため、本試験の操業条件に近い熱力学条件で、鋼中平衡Ca濃度、鋼中平衡Ba濃度を計算した。計算に使用した溶鋼モデルは、Table 9に示すSUJ2鋼を想定したモデルとした。ただし、熱力学データの中には精錬温度付近のデータがないものがあるので、実際より数10°C高いが1600°Cで計算することにした。

平衡計算に使用したデータは学振の推奨値など下記である。

- ・ CaO(s)=Ca+Qの標準自由エネルギー変化³⁵⁾
ΔG°=326,000 J/mol (at 1873K)
- ・ BaO(s)=Ba+Qの標準自由エネルギー変化³⁶⁾
ΔG°=191,000+34.9T J/mol
- ・ Al₂O₃(s)=2Al+3Qの標準自由エネルギー変化³⁷⁾
ΔG°=1,225,000-393.8T J/mol

Table 9. Molten steel model used for the thermodynamics calculations.

Elements in molten steel	C	Si	Mn	Cr	Al
Concentration (mass%)	1.0	0.2	0.4	1.4	—

Table 10. Interaction parameters e_i^j at 1873K used in this work.^{36,38)}

i \ j	C	Si	Mn	Cr	Al	O	Ca	Ba
Al	0.091	0.056	—	—	0.043	-1.98	-0.047	—
O	-0.421	-0.066	-0.021	-0.055	-1.17	-0.174	-515	-52 ³⁶⁾
Ca	-0.34	-0.096	—	—	-0.072	-580	-0.002	—
Ba	—	—	—	—	—	-445 ³⁶⁾	—	—

All data without notation are from Ref. No. 38

・ 相互作用助係数³⁸⁾

計算には、Table 10に示す値を使用した。

CaOの活量 (CaO-Al₂O₃-SiO₂三元系スラグ) は、SLAG ATLAS³⁹⁾から純CaO(s)が存在する時点を想定して $a_{\text{CaO}}=1$ とした。

スラグ中のBaO活量は不明であるが、試験時のスラグ中のBaO濃度が約3%であるため、 $a_{\text{BaO}}=0.03$ と仮定して計算を行なった。

またAl₂O₃の活量 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は、SLAG ATLAS⁴⁰⁾から $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 0.01$ と推定することができるが、それ以上は不明なので、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.01$ 、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.001$ 、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.0001$ の3つの場合について計算することにした。

Fig. 7にSUJ2溶鋼中の平衡Ca濃度、Fig. 8に溶鋼中の平衡Ba濃度の計算結果を示す。

Fig. 7とFig. 8からBaOのみならずCaOも、Alとの平衡反応によって溶鋼中にBa、Caとして溶出してくる可能性があることが明らかとなった。そこで実機確認のため試験ヒートとは別のヒートで、タンディッシュ内の溶鋼を採取し、ICP発光分光分析によって溶存Caを分析した。タンディッシュ内から溶鋼サンプルを採取したのは、試験工程のタンディッシュが、タンディッシュスラグを全く置かない完全断気型であるため、スラグの影響を完全に除外することができるからである。タンディッシュ内メタルサンプルのCa分析結果は、何れのヒートにおいても1~4 ppmの範囲であった。

スラグ中のCaOから溶出したCaは、溶存Qによって再酸化されてCaOになることも考えられるが、ppmオーダーでCaが溶存できる程度に溶存Qが低くなっていること、およびTable 8で純CaOの介在物が見られずに、Al₂O₃と結合したCaO系介在物が多数見られることから、溶存CaはAl₂O₃介在物と反応してCaO系介在物になり易い状態にあると考えられる。

以上の検討から、(5)式と(6)式によるMgO·Al₂O₃スピネル介在物の生成と同様にCaO系の介在物の生成メカニズムは下記の(7)式と(8)式で示されると言える。本研究のBaOが介在物中に取り込まれたメカニズムも、スラグのトレーサーとする試験意図に沿ったものではなく、CaO

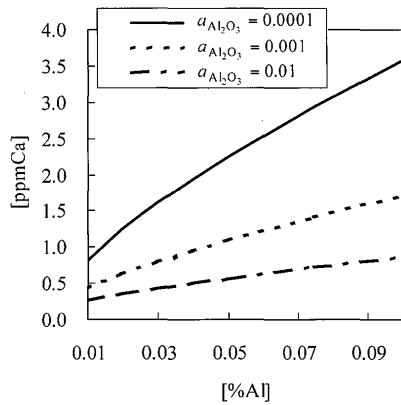


Fig. 7. Calculated equilibrium Ca concentration in SUJ2 (1600°C).

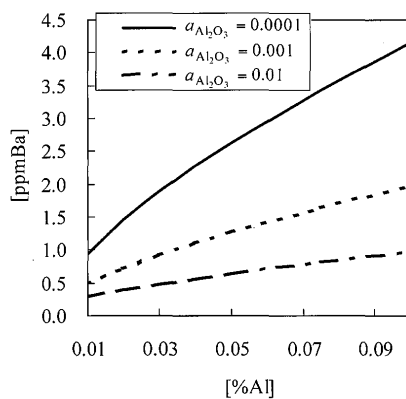
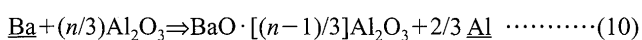
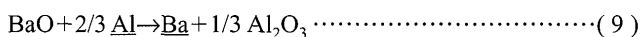
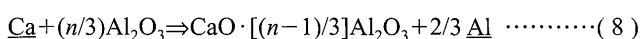
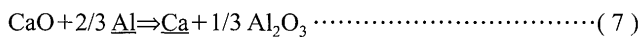


Fig. 8. Calculated equilibrium Ba concentration in SUJ2 (1600°C).

系介在物と全く同じように、(9)式、(10)式に示される化学反応に拠ったものである。

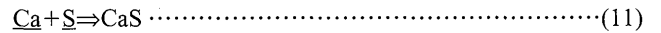


高純度鋼におけるCaO系介在物の生成が、外来性の「スラグの巻き込み」によるメカニズムではなく、(7)式のCa溶出1次反応+(8)式のAl₂O₃介在物によるCaの再酸化反応によって溶鋼バルク中で生成するメカニズムであることを論じた文献は、筆者らの知る限りこれまでに無いことから、新たにこれらの化学反応(溶出1次反応+再酸化反応)による介在物の生成反応を「内生反応」(“Intrinsic reaction”), この反応による介在物を「内生介在物」(“Inclusions due to Intrinsic reaction”)と定義する。

1次脱酸反応や脱硫反応によるAl₂O₃, 内生反応によるCaO·[(n-1)/3]Al₂O₃, 本試験のBaO·[(n-1)/3]Al₂O₃等がLF精錬における介在物の生成メカニズムであるとする、まさに介在物の生成は分子レベルの化学反応によって始まるのであるから、これらの各要素介在物は、生成の瞬間には

極微小粒子であったと推定される。

また、CaO系の介在物が(7)、(8)式で生成していることから、脱硫反応としてスラグ-溶鋼界面において駆動しているのは(7)式のCa溶出反応のみであり、溶鋼中に溶出したCaがSを捉えれば、下記の(11)式による脱硫が進み、Al₂O₃粒子と会合して再酸化されれば(8)式による介在物生成が進むと推察される。つまり高純度鋼では、脱硫反応は厳密には界面反応ではなく、2段目の反応は溶鋼バルクにおける液中反応ではないかと推察される。



以上の介在物の生成メカニズムを基本にして、溶鋼中で介在物が激しく凝集体している¹⁹⁻³⁰⁾と考えると、Table 8の介在物調査結果を全く矛盾無く説明可能である。

すなわち、3・3項の①のほとんどの介在物がBaOを含有するのは、内生反応によるBaO系粒子が鋼中に生成し、ほとんどの介在物粒子と合体したか、Baの溶出1次反応後にBaが介在物中の酸化物に酸化されて合体したかの何れかであり、いずれにしても内生反応によって明確に説明可能である。

②のBaO含有介在物の中にCaO, SiO₂を含まない介在物があることは、Al₂O₃系やMgO·Al₂O₃系介在物がスラグの巻き込みとは別の脱酸や脱硫、MgO内生反応で単独に生成し、Baもまた単独で生成するから、このような組成系の介在物があることは必然である。

③のBaOを含有するCaO系介在物にSiO₂を含有しないものがあることも、Ca系の内生反応によって矛盾しない。

④のA (Al₂O₃組成)の介在物中に存在する比率が小径介在物ほど高いことは、Al₂O₃を含む要素介在物のほとんど全てが脱酸、脱硫、内生の3つの分子レベルの化学反応によって微小粒子として生成し、その後激しい凝集体を繰り返すというメカニズムによって説明可能である。A (Al₂O₃組成)が小径介在物に多いのは、脱酸・脱硫反応が数十~数百ppm濃度レベルの反応によって生成し続けているのに対して、内生反応のオーダーがppm濃度レベルの反応によるものであり、生成介在物粒子数と生成速度においてAl₂O₃粒子が圧倒的に多く速いからであると推察される。

⑤のCaO系介在物のサイズ別の存在確率が大型サイズに偏っていることも、上述の④と同様に説明可能である。つまり、CaO系介在物は、その生成頻度が低くかつ速度も遅いため、はるかに多数の極小径から凝集大型化したAl₂O₃系等の介在物によって生成直後に捕捉されてしまうからと推察される。

⑥については次項4・3にて考察する。

以上、介在物の分布と精錬反応から考察することによって得られた介在物の新生成メカニズムをFig. 9に視覚的に示す。高純度鋼を製造する2次精錬のLFで生成する介在物は、従来の研究にはなかった「内生反応 (Intrinsic re-

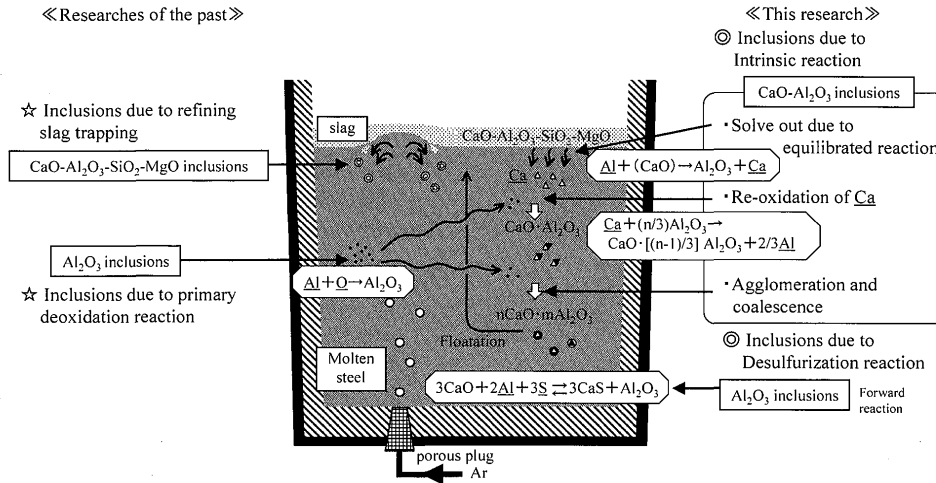


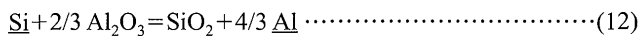
Fig. 9. New formation mechanism of inclusions during LF refining.

action)」と「脱硫反応」に拠るものがむしろ支配的である事が明確になった。

近年、鋼中の介在物を分析する手段として、EB溶解法など、試料を急速に熔融して介在物を試料表面に浮上させ、それを分析評価する手法も提唱されているが、熔融温度や雰囲気条件が精錬時とは異なるため、分析熔融時に介在物が化学反応変化している可能性もあり、注意が必要と考えられる。

4.3 精錬スラグの巻き込み

個別介在物の詳細な分析、分類をしたTable 8の調査結果を考察することによって、LF精錬におけるCaO系介在物の新たな生成メカニズム「内生反応 (Intrinsic reaction)」を明らかにすることができた。しかしTable 8中のSiO₂系介在物については未検討である。SiO₂系介在物の起源については、精錬スラグの巻き込みと(12)式の平衡反応の2つが考えられる。



3.3項のTable 8で述べたように、SiO₂は、30分までの介在物にはほぼ存在せず、40分以降の大型介在物(20μm以上)のほとんどと、LF終了時点の全サイズの介在物の一部に存在していることが分る。ここで、LF40分時点の、大型介在物に偏って現れたSiO₂含有介在物と、LF終了時点の全サイズにわたってSiO₂を検出した介在物とをそれぞれ個別に検討する。

まず、LF40分時点のSiO₂含有介在物であるが、この介在物中のSiO₂が仮に(12)式の平衡反応によらずれば、分子間の化学反応での生成という観点から、SiO₂の存在確率は小径介在物に高く、大型介在物中にもSiO₂が現れるとは考えにくい。介在物の凝集のされ方が、大径介在物と小径介在物の組み合わせの方が、両者の運動速度差が大きく、凝集しやすいことを述べている文献⁴¹⁾はあるが、Table 8の<5μmの介在物をみると、内生反応で生成した

MgO·Al₂O₃が、同じく化学反応で生成したAl₂O₃やBaOと合体して検鏡により捕捉されていることが分る。すなわちTable 8に検出される前の微小介在物と微小介在物の間でも凝集が生じていることは明らかであり、<5μm等の小径介在物にもSiO₂が存在するはずである。また、40分時点のこれらのSiO₂含有介在物は、何れもがTable 3に示すスラグの全成分、すなわちnCaOmAl₂O₃、MgO·Al₂O₃、SiO₂を含むものであり、しかも単独のAl₂O₃を含有していない。

以上の検討から、LF40分時点の大型介在物に偏って現れたSiO₂含有介在物は、従来研究にあるスラグの巻き込み起因系介在物と推察される。大型介在物に偏って現れたことは嶋崎ら⁴²⁾が、巻き込み時間は粒子径が小さくなるほど大きくなる。すなわち、小さな粒子ほど巻き込まれ難いとしていることとも良く一致する。LF40分時点になって初めてスラグ巻き込み起因系の介在物が現れたのは、LF精錬末期におけるスラグの粘性低下が影響していると推察されるが、その調査検討と説明は今後の課題の1つである。

次に、LF終了時点の全サイズにわたってSiO₂を検出した介在物であるが、これらの介在物はサイズの区別無く存在し、また10~<20μmのサイズの介在物の中に、スラグ成分には存在するMgO (MgO·Al₂O₃) 組成を含有しないSiO₂含有介在物が2つあることが分る。これらのことから、LF終了時点でSiO₂を検出した介在物には、(12)式による平衡反応が関与しているものも存在していると考えられる。LF攪拌を終了した後に採取した試料に平衡反応SiO₂が現れるのは、(12)式の平衡反応によるSiO₂の生成速度が、精錬攪拌中の他の化学反応、すなわち内生反応や脱酸、脱硫反応に比べて相対的に小さいからと推察される。(12)式の平衡Al値は、2次精錬時の溶鋼中Al%に比べて極めて小さいので、SiO₂の生成速度が、他のAlとの平衡で生じる内生反応速度に比べて、十分に小さいことは明らかである。従って攪拌精錬中に極微量のSiO₂介在物が生成しても、

ほとんどが他の組成の介在物と凝集体、浮上除去されてしまうと考えられる。攪拌が終わると、Alと平衡して生じる内生反応介在物の生成速度が低下し、凝集、合体浮上する介在物量も減少するので、相対的に平衡反応によるSiO₂介在物の生成速度の影響が現れ、SiO₂系を含有する介在物として残留したと推察される。

5. 結言

高純度鋼を製造する2次精錬スラグに、スラグのトレーサーを意図してBaOを添加し、溶鋼中に現れた介在物をLF時間、サイズ、組成 (Al₂O₃系, MgO·Al₂O₃系, CaO(-Al₂O₃)系, SiO₂系), およびBaOの有無で層別し、脱酸、脱硫反応との関係を考慮して解析した。

その結果、高純度鋼を製造する2次精錬時の介在物生成に関して以下のことが判明した。

(1) 本プロセスにおける高純度鋼溶製においては、2次精錬における介在物の生成メカニズムであるとされてきた「脱酸反応」と「スラグの巻き込み」よりも、「脱硫反応」と「内生反応」が支配的な生成メカニズムであることが明らかとなった。

(2) 高純度鋼の2次精錬における「脱硫反応」はAl₂O₃介在物を生成し、脱酸反応によるAl₂O₃介在物の生成量よりも大きく、かつ生成時期が脱酸反応終了以降である。

(3) 高純度鋼の鋼中介在物成分のCaOはAlによる溶出1次反応⇒Al₂O₃粒子による再酸化反応の連続した化学反応メカニズムによってnCaO-mAl₂O₃系介在物として生成される。

(4) MgO-Al₂O₃スピネル介在物のMgO生成も内生反応であり、本試験のBaO系介在物も同様である。

(5) 高純度鋼のSiO₂系を含む介在物は、2次精錬スラグの巻き込みによる場合と、Alとの平衡反応によって生成する場合の2通りのメカニズムがあると推察された。

(6) スラグ-溶鋼間の界面反応とされてきた脱硫反応は、高純度鋼では、スラグ中のCaOが脱酸成分のAlやSiによってCaとして溶鋼中に溶出する一次溶出反応のみが界面反応であり、Caが鋼中Sと結合してCaSとなる2段階目の、実質的な脱硫反応はバルク反応と推察される。

文 献

- 1) 川上 潔：第182・183回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(2004)，159.
- 2) 成田貴一：第1回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1968)，127.
- 3) 宮下芳雄：第2回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1968)，97.
- 4) H.Sakao, K.Ito and Y.Wanibe: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 1863.
- 5) 坂尾 弘：第54・55回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1978)，1.

- 6) 雀部 実：第90・91回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1983)，21.
- 7) 内堀秀男，木村 宏，大西正之，藤沢敏治，福本一郎，奥島敢，吉田英雄，荻林成章，市橋弘行：第126・127回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1988).
- 8) 雀部 実，井口泰孝，牧 正志，佐藤秀樹，平岡照祥，小川兼広，城田良康，剣持文男，笹山新一，金谷利雄：第143・144回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1992).
- 9) 溶融金属中における非金属介在物の挙動解析と分離技術，日本金属学会編，仙台，(1992).
- 10) 鋼中非金属介在物研究の最近の展開，日本学術振興会編，東京，(1994).
- 11) 超純度鋼研究会最終報告書 超純度鋼研究の最近の展開，日本鉄鋼協会超純度鋼研究会編，東京，(1999).
- 12) L.Zhang and K.Cai: 84th Steelmaking Conf. Proc., ISS, Warrendale, PA, (2001), 275.
- 13) K.Morita: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 808.
- 14) L.Zhang and B.G.Thomas: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 271.
- 15) 日野光元，水渡英昭，竹内秀次，植森龍治，三村 毅，川上潔，岡田康孝：第182・183回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(2004).
- 16) 加藤恵之，塗 嘉夫：大量生産規模における不純物元素の精錬限界，日本鉄鋼協会高温プロセス部会精錬フォーラム編，東京，(1996)，26.
- 17) Y.Murakami and T.Toriyama: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1380.
- 18) H.Nishimori, T.Masuda, K.Kawakami, K.Furumura and K.Hashizume: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1993), 441.
- 19) S.Taniguchi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **10** (2005), 664.
- 20) L.Zhang and W.Pluschkell: *Ironmaking Steelmaking*, **30** (2003), 106.
- 21) W.C.Doo, M.J.Jang, S.C.Kang and K.W.Yi: 85th Steelmaking Conf. Proc., ISS, Warrendale, PA, (2002), 477.
- 22) T.Ishii, N.Kubo, T.K.Bose and M.Iguchi: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1174.
- 23) H.Tozawa, Y.Kato, K.Sorimachi and T.Nakanishi: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 678.
- 24) S.Taniguchi, A.Kikuchi, S.Shimazaki, T.Wada, T.Ise and N.Takase: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 664.
- 25) 鎌田千綱，伊藤公久：超純度鋼研究会最終報告書 超純度鋼研究の最近の展開，日本鉄鋼協会超純度鋼研究会編，東京，(1999)，217.
- 26) 谷口尚司，菊池 淳，伊勢知子，高瀬成宜，和田敏之：超純度鋼研究会最終報告書 超純度鋼研究の最近の展開，日本鉄鋼協会超純度鋼研究会編，東京，(1999)，207.
- 27) H.Tozawa, Y.Kato and T.Nakanishi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 105.
- 28) S.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 187.
- 29) V.A.Grigoryan, Yu.A.Minayev and Yu.I.Utochikin: Japan-USSR Jt. Symp. on Phys. Chem. Metall. Processes, **5**, (1976), 54.
- 30) T.Nakaoka: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **56**, (2006), No. 1, 40.
- 31) 第3版鉄鋼便覧IV，日本鉄鋼協会編，丸善，東京，(1981)，329.
- 32) Slag Atlas, 2nd ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995), 104.
- 33) 若生昌光，淵上勝弘，遠藤公一，今村尚近，清瀬明人，沢田郁夫：超純度鋼研究会最終報告書 超純度鋼研究の最近の展開，日本鉄鋼協会超純度鋼研究会編，東京，(1999)，254.
- 34) Y.Matsuno, Y.Kikuchi and Y.Kawai: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1238.
- 35) 製鋼反応の推奨平衡値 改訂増補，日本学術振興会製鋼第19委員会編，東京，(1984)，69.
- 36) S.Kato, Y.Iguchi and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 253.
- 37) 製鋼反応の推奨平衡値 改訂増補，日本学術振興会製鋼第19委員会編，東京，(1984)，38.
- 38) 製鋼反応の推奨平衡値 改訂増補，日本学術振興会製鋼第19委員会編，東京，(1984)，255.
- 39) Slag Atlas, 2nd ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995), 238.
- 40) Slag Atlas, 2nd ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995), 237.
- 41) S.Shimasaki, T.Wada and S.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 538.
- 42) S.Shimasaki, T.Wada and S.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 637.