

脱酸の初期過程における不均一濃度分布中での酸化物系介在物の核生成と成長

研究代表者 名古屋大学大学院工学研究科 教授 桑原 守

共同研究者 名古屋大学大学院工学研究科 助教 劉 中柱

名古屋大学大学院工学研究科 准教授 楊 健

1. 緒言

鋼中の酸化物系介在物のサイズと分布は、ノズル閉塞、圧延時の表面欠陥、最終製品の品質等に多大な影響を及ぼすため、製鋼過程における重要な制御課題である。鋼中の酸化物系介在物のサイズと分布は、最初は脱酸過程で、また、引き続いた精錬、鑄造過程で決定される。Turkdogan が述べているように^[1]、鋼中の脱酸反応には、3つの連続した基本ステップがある。すなわち、均質媒体内における脱酸生成物の臨界核生成、脱酸の進行と生成物の成長、および、溶鋼からの浮上離脱である。

従来、溶鋼中介在物の生成と成長に関しての多大な関心が、実験と数値解析の立場から寄せられてきた。後者については、例えば、酸化物介在物が均質な鋼中より核生成し、酸素と脱酸剤の拡散により成長するという一般的な核生成・成長モデルの展開、Ostwald 成長、および、種々の衝突・凝集モデル(すなわち、ブラウン運動凝集、乱流凝集、ストークス凝集、等濃度場凝集)がある^[2]。

しかしながら、酸化物介在物の核生成と成長過程、ことにその初期過程は、複雑な高温の多相化学反応系のために十分に理解されているとは言いがたい。加えて、実際の脱酸酸化物の核生成、ことに、初期過程では、明らかに、投入された脱酸剤粒子の周りに脱酸剤の不均一な濃度分布と介在物粒子の不均一な核生成が存在するはずにもかかわらず、シミュレーションでは、一般に均一場での核生成と考えられている。その結果、実験結果とシミュレーション結果の間に不整合を生じることが多い。これに関して Turkdogan は^[1]、均一場での核生成理論では奇妙と思える実験結果は核の不均一分布に依存すると指摘したことがある。しかしながら、不均一濃度場での核生成と成長に関する研究はほとんど無い。

本研究では、Al脱酸の初期過程、すなわち、脱酸剤の投入後の溶解過程またはその直後で、脱酸剤と酸素との相互の濃度勾配が存在し、かつ、脱酸積を超えた領域中での脱酸のマイクロ現象を対象に、その非定常過程における不均一核生成、成長、および、凝集の過程に実験的および拡散理論に基づく理論的メスを入れ、均一場での核生成理論では説明が困難な現象の解明を独創的に試みる。脱酸初期のマイクロ現象の解明が進めば、脱酸過程における核生成、消滅、凝集も含めたマクロ、マイクロ現象の総合的な理解が深まり、脱酸プロセス自体の制御の方策にも格段の進展が期待できよう。

2. 実験方法

2.1 通常法による溶鉄の脱酸実験(NM シリーズ)

電解鉄 350g と、初期酸素濃度の調整のために添加する所定量の Fe_2O_3 粉末を、共に MgO 製の坩堝内に装入し、高周波誘導溶解炉を用いて Ar 雰囲気下で溶解した。Al 脱酸剤は直径 1mm、長さ約 20mm、純度 99.99% の Al ワイヤーを使用した。1873K で 0.3g の Al ワイヤーを投入後、内径 1.5mm の石英管を用いて、適当な時間間隔で試料を吸引採取し、水中急冷した。実験条件を表1に示す。

Table 1 Experimental conditions

Sample No.	Mass of Iron, g	Initial oxygen content, ppm	Mass of added Al, g	Time of Al addition, s	Sampling/dropping time after Al addition	Memo
NM01	350	199	0.3	0	0, 8, 30, 59 min	Normal method (NM)
NM02	350	339	0.3	0	0, 5, 10, 58 min	
NM03	350	477	0.3	0	0, 1, 11, 18 min	
NM04	350	925	0.3	0	0,5,10,30,59min	
DA01	2.5463	413	0.0005	0	3 s	Dropping test A (DA)
DA02	2.4995	413	0.0013	0	2.78 s	
DA03	2.5016	413	0.0025	0	3 s	
DA04	2.5080	413	0.0025	0	139 s	
			Length of Al wire, mm	Cooling plate		
DB01	2.4931	90	3	Cu		Dropping test B (DB)
DB02	2.4098	90	3	MgO		
DB03	2.5601	210	3	Cu		
DB04	2.5575	210	3	MgO		
DB05	2.5415	585	3	Cu		
DB06	2.5137	585	3	MgO		
DB07	0.8107	413	3	Cu		

2.2 滴下実験

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。実験装置の主要部は、線状の脱酸剤を垂直に設置した上下可動の水冷銅板もしくは緻密質 MgO 板と、その上方設置した鉄試料の溶解保持用の石英ノズルで構成される。石英ノズル(内径 9.5 mm、肉厚 0.8 mm)の先端には直径 1mm の孔がある。鉄試料の溶解には、直径 5mm のタングステン線を石英ノズルの外周に同心状に配置した外径 22 mm、内径 17.4 mm のアルミナ管に巻きつけ、セラミックペーストを塗布して作製したヒーターを使用した。ヒーター内には熱電対保護管および熱電対を石英ノズルと共に挿入した。その位置関係を Fig.

1 に示す。また、石英ノズル内の鉄試料がヒーターの均熱帯にくるように設置した。

本研究では、冷却板上の脱酸剤にノズル先端から滴下させる溶鉄滴の酸素濃度を変化させて行った。そのため、予め高周波誘導溶解炉を用いて所定量の電解鉄および酸化鉄(Fe_2O_3)を MgO 坩堝内で溶解し、石英管を用いて吸引採取することにより、本実験で用いる溶解用鉄試料を作成しておいた。低酸素濃度用の鉄試料には電解鉄をそのまま採用した。作製した鉄試料中の酸素濃度は、非分散型赤外線吸収法にて測定した。Al 脱酸の初期過程における介在物について調査するために次の二種類の実験を行った。

(1) 溶鋼滴の落下実験 A (DA シリーズ) —脱酸剤添加直後の溶鋼の滴下と急冷

実験は Fig. 1 の装置の上部に脱酸剤添加装置を付属させて行った。ヒーターを用いて鉄試料を溶解させ、所定の温度に達した後、10min 間保持した。その後、溶鉄の上部から所定量脱酸剤を添加し、所定時間(3s 又は約 140s)経過後、溶鋼を水冷銅板上に滴下させた。

(2) 溶鋼滴の落下実験 B (DB シリーズ) —滴

下溶鋼の冷却板上での脱酸反応と急冷

前述の実験と同様に鉄試料を溶解させ、所定の温度に達した後、10min 間保持した。その後、水冷銅板(もしくは緻密質 MgO 板)をヒーター直下まで引き上げ、注射器と Ar ガス経路のジョイント部の三方コックを切り替え、注射器を用いて石英ノズル内を加圧することにより、溶鉄滴を冷却板上に設置した脱酸剤上に滴下させた。

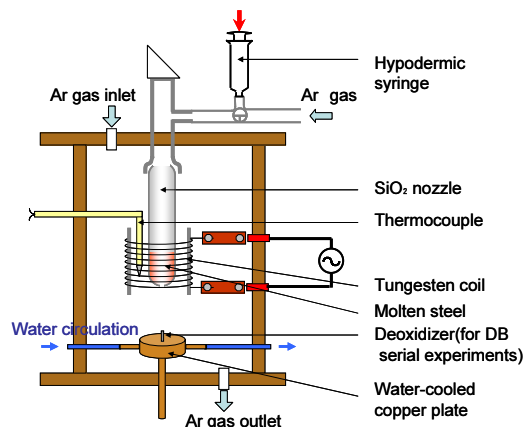


Fig. 1 Experimental apparatus

2.3 化学分析および顕微鏡観察

酸素濃度は非分散型赤外線吸収法にて測定し、Al 濃度はサンプルを希塩酸により溶解した後、ICP 発光分光分析により測定した。滴下実験で作製した実験試料をワイヤー放電加工機を用いて適当な箇所を切断し、エポキシ樹脂に埋め込んだ。樹脂埋めした試料を脱酸剤断面が現れるまで研磨した。介在物の観察は試料を鏡面研磨した後に行った。さらに試料表面をナイトール溶液(硝酸 3%アルコール)を用いて腐食した試料についても観察を行った。介在物の観察には光学顕微鏡、レーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡、TEM を用い、介在物組成の分析はエネルギー分散型 X 線分析により行った。

3. 結果および考察

3.1 通常法での脱酸実験 (NM シリーズ)

Fig. 2 に Al による通常脱酸実験における酸素濃度の経時変化を示す。溶鋼温度は 1873 K、Al 添加量は 0.3g である。0 分に Al を添加したが、どちらの実験においても全酸素濃度は Al 添加後急速に減少し、その後徐々に増加した。その原因としては、溶鋼内の Al 濃度が減少したとき、脱酸

前に坩堝内に吸収された酸素が脱酸により酸素ポテンシャルが低下した溶鋼に取り込まれるためと推察される^[3,4]。また部分的に MgO 坩堝が還元分解され、溶鋼中酸素濃度が上昇することも報告されている^[5]。また、Al 濃度の減少は Al が溶鋼内の酸素または MgO 坩堝と反応することにより生じる。

Fig. 3 に、実験における介在物の SEM 画像を示す。Al 添加後5分に観察された凝集介在物を Fig. 3(b-c)に示す。EDS 分析の結果からその組成はほぼ Al_2O_3 であることが分かった。

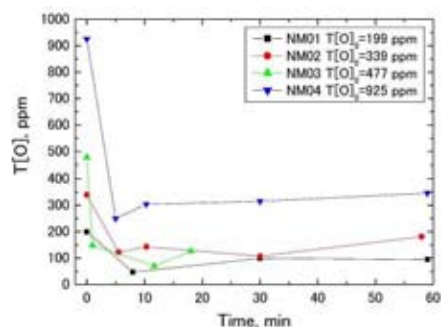


Fig. 2 The variation of oxygen content with time during deoxidation

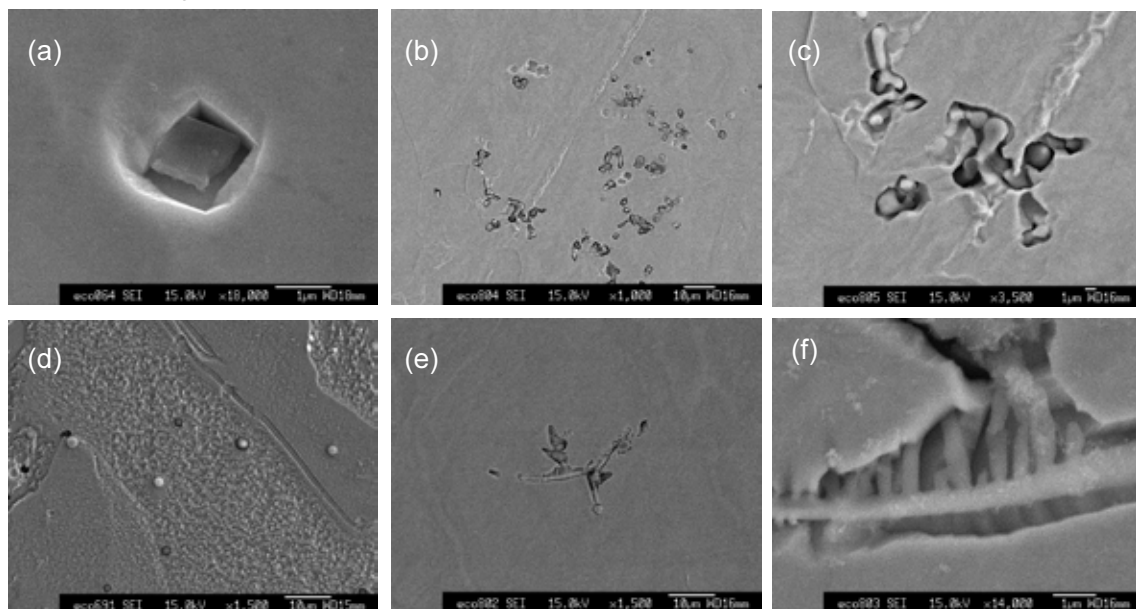


Fig. 3 Various alumina inclusion morphologies observed in NM serial samples

(a)Faceted alumina in NM01 sample taken at 58min; (b) and (c) clustered alumina in M02 sample taken at 5 min; (d)spherical alumina in NM03 sample taken at 20 min; (e) and (f) dendrite type alumina in NM02 sample taken at 5 min.

3.2 滴下実験 A (DA シリーズ) —脱酸剤添加直後溶鋼の滴下と急冷による反応停止

Fig. 4-Fig. 7、に滴下実験 A における介在物の SEM 画像を示す。球状(Fig. 4(a)、Fig. 5(a)、Fig. 6(a))、デンドライト状(Fig. 4(b-c)、Fig. 5(b-c))、角状(Fig. 7(b-c))、クラスター状(Fig. 4(b-c)、Fig. 5(a-b)、Fig. 6(b)、Fig. 7(a-b))など各種形態のアルミナ介在物がそれぞれ試料に観察された。Al 添加量が低い DA01 と DA02 の試料にはデンドライトアルミナが多いが、Al 添加量が高い DA03 と DA04 の試料にデンドライト状アルミナが少ない。また、Al 添加量が一番低い DA01 でデンドライト状アルミナは DA02 におけるものより、より生成初期の形態を示した。デンドライト状アルミナは適当

な Al 添加量ときに急激に生長することが分かった。

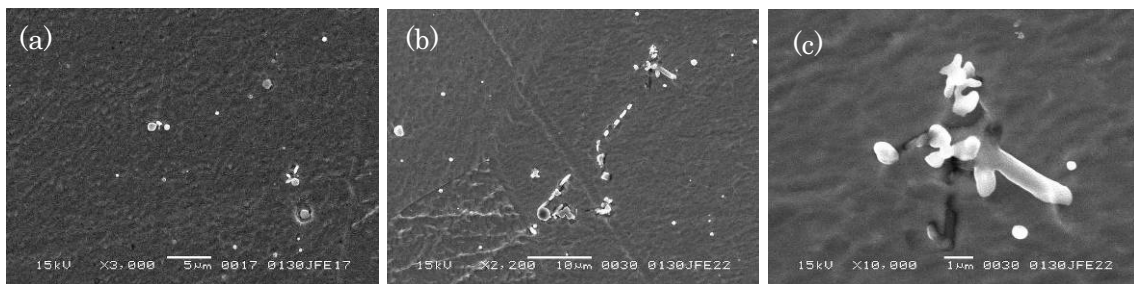


Fig. 4 Various alumina inclusion morphologies observed in DA01 sample

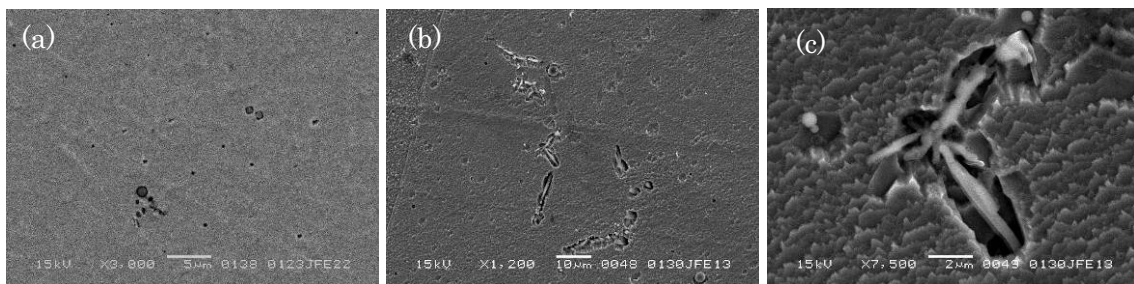


Fig. 5 Various alumina inclusion morphologies observed in DA02 sample

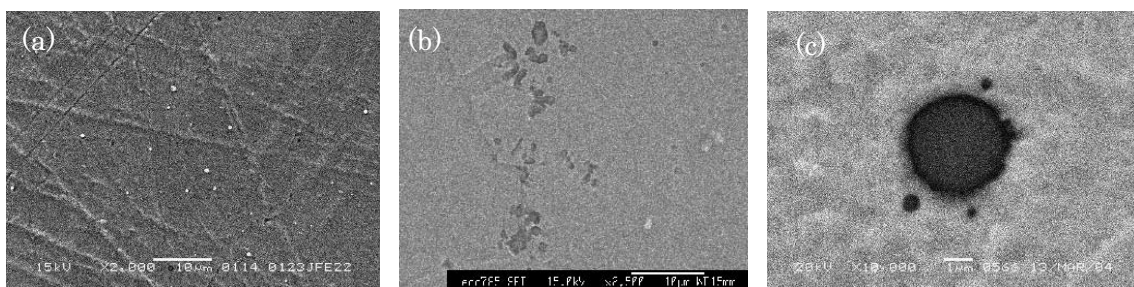


Fig. 6 Various alumina inclusion morphologies observed in DA03 sample

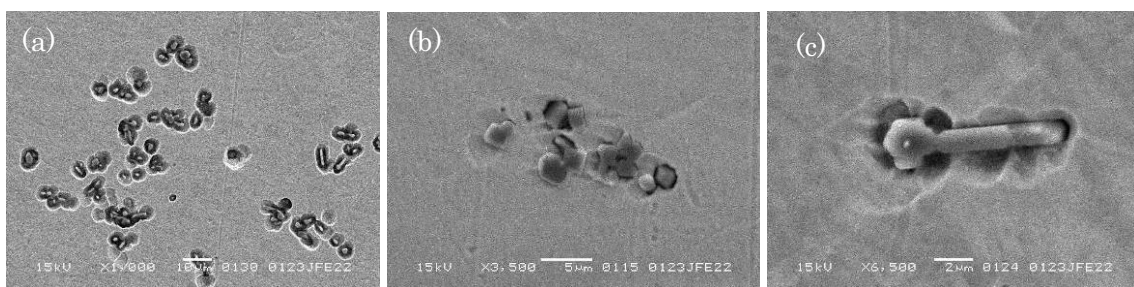


Fig. 7 Various alumina inclusion morphologies observed in DA04 sample

3.3 滴下実験 B (DB シリーズ) — 滴下溶鋼の冷却板上での脱酸反応と急冷

3.3.1 Al 脱酸剤の溶解

Fig. 8 に、413 ppmO の溶鉄(0.8 g)を冷却板中央に垂直に立てた Al ワイヤー直上に滴下させた実験における作製試料 DB07 の断面における Al ワイヤーの周辺部のレーザー顕微鏡写真を示す。写真の中心部に Al ワイヤーが残存している。Al ワイヤーは溶鉄の滴下前には Cu 板より約 3 mm

突出させてあった。実験後試料をみると Al ワイヤーは 1.5 mm 程度残存しており、残りの Al ワイヤーについては溶鉄内に溶解したと判断される。滴下した溶鉄は水冷 Cu 板上で急速に冷却され、滴下して脱酸反応開始後直ちに下方からの凝固が開始される。Al ワイヤー近傍では、凝固は溶鉄と Cu 板の接触面より上方へと一方向凝固する。このため、Cu 板からの距離により凝固までの時間が異なることから、様々な反応時間における Al 脱酸の過程を観察できると推察される。

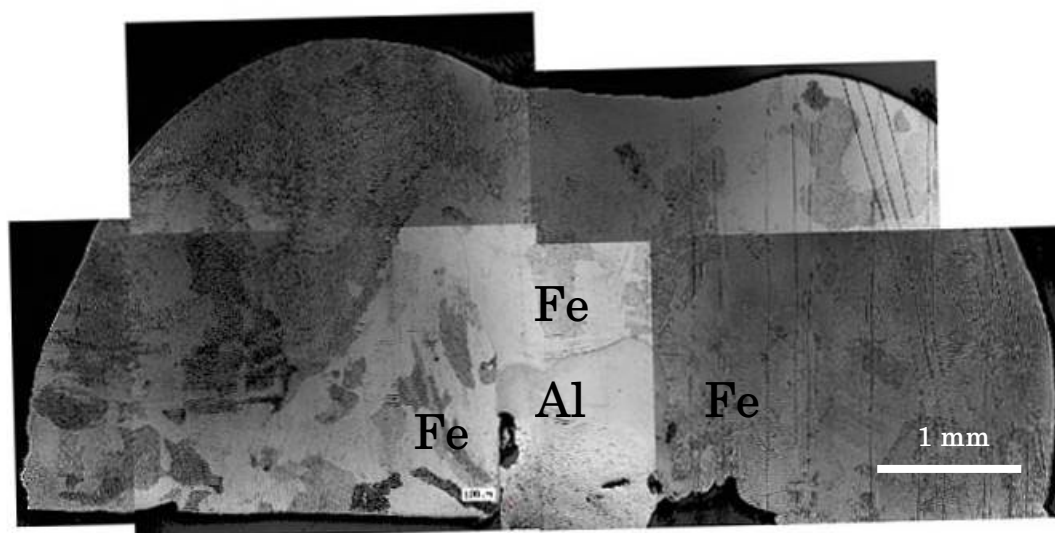


Fig. 8 Overview of the cross-section of DB07 sample

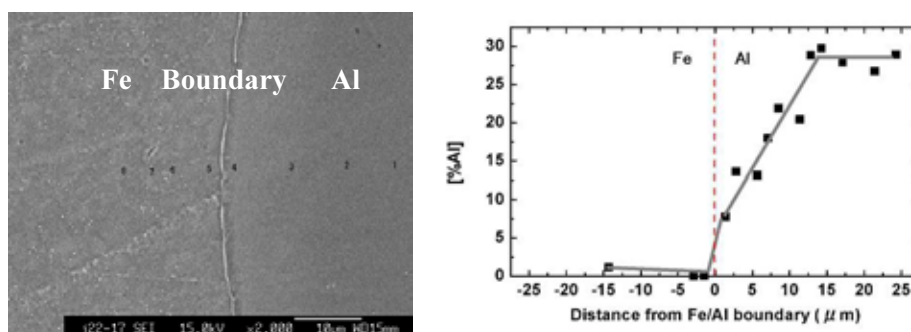


Fig. 9 EDS analysis of Al concentration around Al/Fe interface in DB07 sample

Al ワイヤーと Fe の界面付近の濃度勾配を、EDS 分析により測定した結果を Fig.9 に示す。Al ワイヤーの内部から外部にかけて Al 濃度が低下していき、界面において急激に Al 濃度は減少する。これは溶鉄内にて Al が融解し、溶鉄内に溶解する過程において、Al は基質の Fe を取りこむことによって高濃度の Al を含んだ Al-Fe 二元系へと変化し、Fe と Al-Fe の二相を形成することを示す。また残存した Al ワイヤーの左上部には Al-Fe 相が離散していく様子が分かる。Al-Fe 相は表面張力により球状へと変化しようとするものの、溶鉄内の流動の影響を大きく受け、変形、離散を繰り返しながら溶解していくものと推察される。Al ワイヤーの右下部にもまた溶鋼の流動を受け Al-Fe 相が変形、離散していく様子が分かる。

3.3.2 介在物の観察

試料 DB07 の Al ワイヤーの近傍では、特徴の異なる介在物がいくつか見られた。一つ目に、Fig. 10(a)に示すような列状にならんだ介在物が、Fig. 10(b)で赤く丸状に示した箇所に見られた。これらの介在物の列は非常に微細な介在物により形成されていた。これらの介在物列は、Al ワイヤーより溶解した Al が溶鋼内に拡散していく過程で、ある等 Al 濃度の面にて溶解酸素と反応することによって形成される。その後、脱酸反応により Al は消費されるものの、Al ワイヤーから供給され、再び Al の等濃度面にて脱酸反応がおこることにより幾列も形成される。画像は二次元であるため介在物は列をなしているように見えるが、実際には、Al ワイヤーを中心として放射状に介在物面を形成していると思われる。この未溶解 Al 脱酸剤の周りに列状にならんだ介在物が他の試料にも多く観察された(Fig. 10(c))。

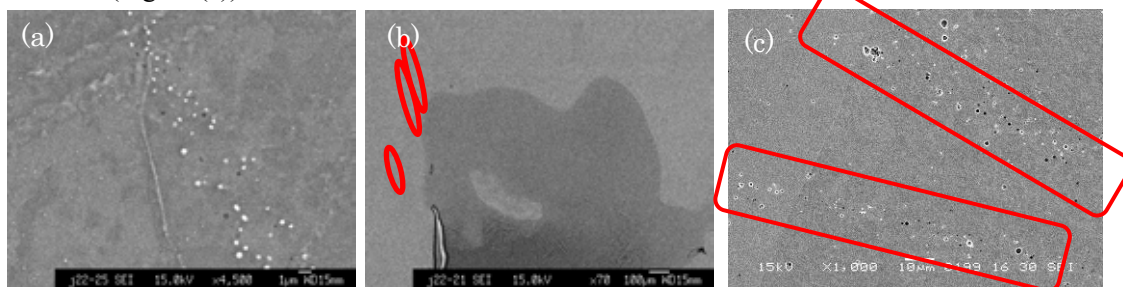


Fig. 10 Layer-like alumina inclusion around un-dissolved Al in DB07(a,b) and DB05(c)

二つ目に、Fig. 11 に示すような網状に分布した微細な介在物が Al ワイヤー側面の下部に多く見られた。これらの介在物は、溶鉄の凝固の際に生成した二次介在物であると考えられることから、Al ワイヤー下部では水冷 Cu 板および Al ワイヤーによる強い冷却のため、脱酸反応が生じる前に凝固した箇所であると言える。

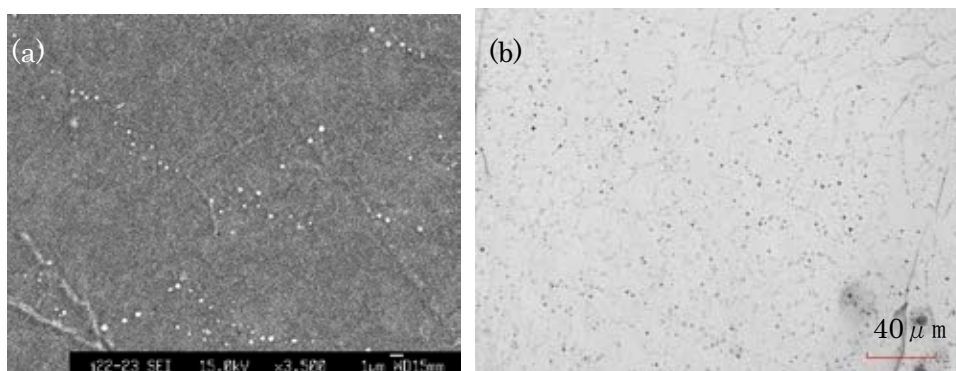


Fig. 11 Net-like super fine inclusion around un-dissolved Al in DB07(a) and DB05(b)

残存した Al ワイヤーの直上(図 12 中の点 B の位置)における介在物を Fig. 13 に示す。Al ワイヤー上部にも介在物列は存在し、その中には凝集した介在物もまた観察された。この凝集介在物の一次粒子径は非常に微細であり、最も小さなもので $0.1 \mu\text{m}$ であった。このことから、介在物は Al の等濃度面にて生成し、溶鋼内に拡散していく。その過程で凝集・合体が起こり、粗大な介在物に

成長していくと推察された。

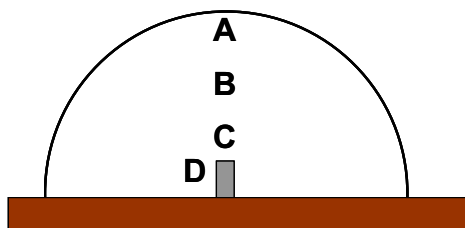


Fig. 12 Schematically showing the observation place A, B, C and D

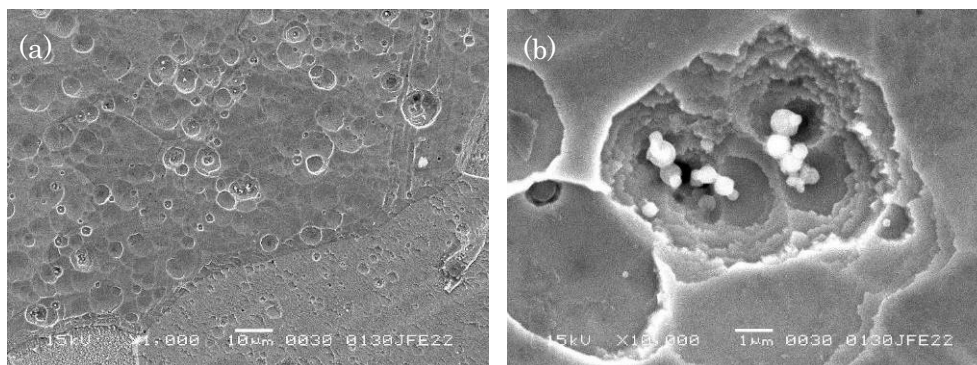


Fig. 13 Cluster alumina inclusion observed in DB07 at place B

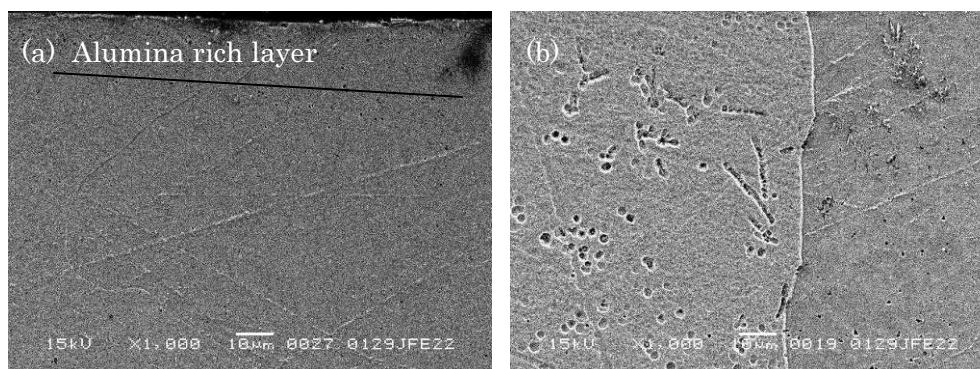


Fig. 14 Special (a) and need-like (b) alumina inclusion observed richly at the top of sample (place A in Fig. 12) in DB07 sample

DB07 試料上部 (Fig. 12 中の点 A の位置) に観察された介在物を Fig. 14 に示す。上部に多くの球状介在物層が観察されたが (Fig. 14(a))、それは浮上した介在物と推察された。針状のクラスター介在物 (Fig. 14(b)) も観察されたが、それはデンドライト状アルミナへの生長の前段階だと推察された。

一方、Fig.15 に示す様に、試料 DB05 の場所 B と A では、一方向または等軸状デンドライトアルミナが観察された。それは冷却速度の影響と考えられた。場所Bでの冷却速度は場所Aより速いため、一方向デンドライト状のアルミナが生成した。その成長方向は熱流の反対方向である。また、場所Aでは冷却速度が遅いため、等軸デンドライト状のアルミナが生成したと推察される。

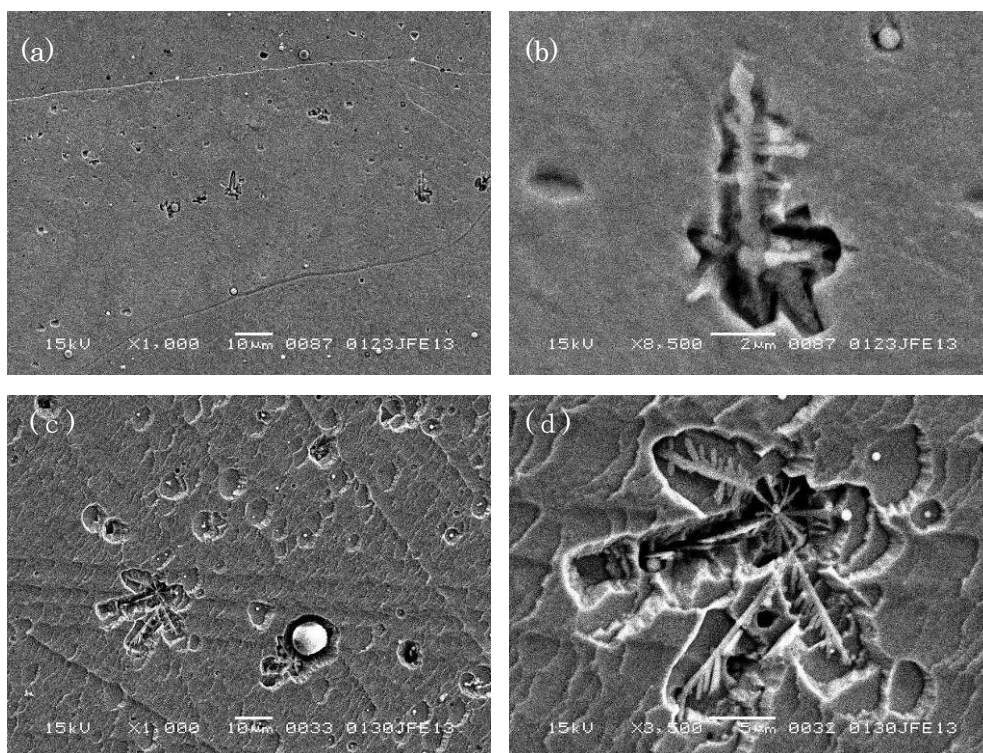


Fig. 15 One-direction (a,b) and equiaxed dendritic alumina (b,c) inclusion observed at place B (a,b) and A (c,d) in DB05 sample

4. 結言

溶鋼の Al 脱酸の初期過程に生成する介在物の形態とクラスター化の過程を明らかにするために、急速冷却による反応停止を可能にする3種の実験法を提案した。各種の条件下で生成した介在物を、光学顕微鏡、レーザー顕微鏡、SEM、TEMによる観察とEDSによる組成分析に基づいて分析し、球状、デンドレイト状、角状、クラスター状介在物の諸形態に及ぼす Al 濃度、溶鋼流動、熱流等の影響を明らかにした。

参考文献

- [1] E. T. Turkdogan, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 210(1972)21.
- [2] U. Lindborg and K. Torssell, *Trans. Metall. Soc. AIM*, 242(1968)94.
- [3] T. Kawawa and M. Okubo, *Tetsu-to-Hagané*, 53(1967)1569.
- [4] T. Dan and K. Gunji, *Tetsu-to-Hagané*, 69(1983)944.
- [5] Y. Wanibe, T. Shimoda, K. Ito and H. Sakao, *Tetsu-to-Hagané*, 69(1983)1280.