

すなわち製錬プロセスで吹き込まれるアルゴンの気泡中の酸素分圧を制御することによって、介在物の凝集体による粗大化を抑制できる可能性がある。

一方、非金属粒子を材料中に細かく分散するためには凝固シェルに介在物を取り込まれる挙動が重要である。これについても、介在物の凝集の場合と同様に溶鋼と介在物間の界面に作用する力が重要であることが指摘されている。介在物と溶鋼間の界面張力を制御することができれば、介在物の凝集・粗大化を防止し、介在物を材料中に細かく分散させ有効に利用することができる。そこで、本研究ではガス中の酸素分圧が非金属介在物の凝集挙動に及ぼす影響および非金属介在物の凝固シェルへの捕捉挙動におよぼす非金属介在物組成および溶鋼組成の影響を高温におけるその場観察法を用いて調査する。

2. 実験方法

図3に本研究で用いた観察装置の概略を示す。本装置は共焦点走査型レーザー顕微鏡と赤外線ゴールドイメージ炉を組み合わせた装置である。試料を1600℃越える高温まで加熱した状態で、その場観察が可能である。直径4.5mm×高さ2mmの大きさの円盤状試料の片面を鏡面にまで研磨したのち、内径5mm×高さ5mmのアルミナ坩堝に入れる。このアルミナ坩堝を熱電対で保持された白金製の試料ホルダーにセットする。試料は図3のハロゲンランプによって加熱される。ハロゲンランプは金コートされた回転楕円体のミラーの焦点位置にあり、試料はもう一方の焦点位置に置かれている。ハロゲンランプからの光は試料位置に集光され加熱される。

本顕微鏡では試料の表面をレーザー光でスキャンし、その反射光の強度変化から画像を得ている。この光学系において共焦点光学系を採用しているために、試料からの輻射の影響をほとんど受けずに試料を観察することができる。本装置では、試料が観察に使用しているHe-Neレーザー光に対して不透明な場合には試料の表面のみを観察することができる。試料は100℃/分で固相線温度近傍にまで加熱し、その後マニュアル制御により試料を溶解し、溶鋼表面に浮上してくる非金属介在物の挙動を直接観察した。観察はビデオテープに録画後、フレームごとに静止面を得て、その静止面を解析することによって、介在物の軌跡、大きさ、形状、さら凝固シェルの凝固速度の計測を行った。

(1) 非金属介在物の凝集挙動あたえる酸素分圧の影響

本研究においては気相中の酸素分圧を変化させることが必要であるので、非金属介在物の凝集挙動の観察では、Valdezらの研究を参考にしAr-7.5% H_2 の混合ガスを雰囲気ガスとして用いた。試料は表1に示すAl-Killed鋼を用いた。本試料は酸素濃度が比較的高く、多数のアルミナを介在物

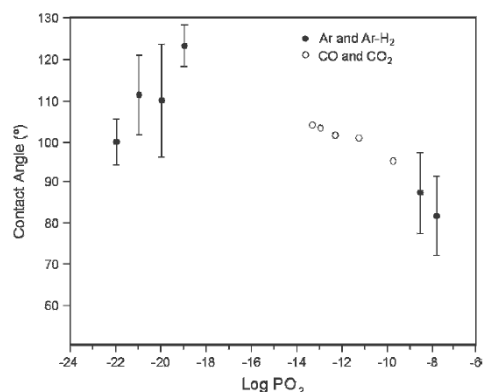


図2 溶鉄とサファイヤ間の接触角とアルゴンガス中酸素分圧の関係

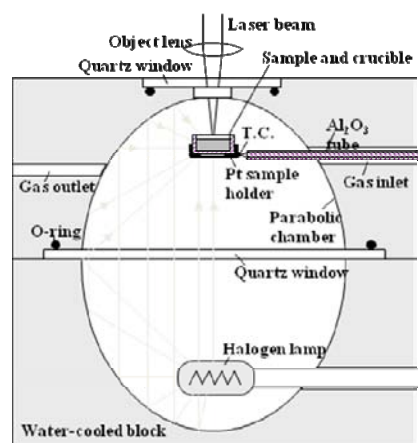


図3 高温用観察装置の概略図

として含有している。

表 1 介在物凝集観察用の試料の組成

| | | |
|--------|----------|---------|
| | Al | O |
| Sample | 0.12 wt% | 290 ppm |

(2) 非金属介在物の凝固シェルへの捕捉挙動に及ぼす因子の検討

本研究においては非金属介在物に与える溶鋼組成の影響を調査するために表2に示す2種類の極低炭素鋼を用いた。これらの試料はTiおよびCaで脱酸素を行っており、脱酸素剤の添加量によって非金属介在物組成および試料中の酸素濃度が異なっている。

表 2 固液界面における介在物挙動観察用試料の組成 (wt%)

| | C | Al | Ti | Ca | O |
|----------|--------|-------|-------|--------|--------|
| Sample 1 | 0.0036 | 0.002 | 0.021 | 0.0016 | 0.0080 |
| Sample 2 | 0.0052 | 0.002 | 0.008 | 0.0007 | 0.0114 |

3. 低酸素分圧下でのアルミナ粒子の溶鋼表面における凝集挙動の直接観察

3-1 実験結果

試料チャンバー内を高真空($<10^{-4}$ Pa)にまで脱気したのち、Ar-7.5% H_2 ガスを導入した。観察中ガス流量は80 ml/min.に保った。その後固相線温度まで昇温したのちマニュアルで温度を制御して観察を行った。液相が生じると試料の内部から直ちにアルミナ粒子が浮上してくる様子が観察された。浮上してきた粒子は近距離にあるものは衝突し、合体・凝集していく様子が観察された。気相中の酸素分圧が凝集挙動に影響を評価するために、粒子間に働く力を画像解析から求めた。まず、凝集する2粒子に着目し、粒子のサイズと粒子間の距離の時間変化を測定した。このデータから粒子間に作用する加速度を求めた。Ar雰囲気下での観察結果とAr-7.5% H_2 雰囲気下での解析結果を図4に示す。横軸は粒子間の距離である。いずれの雰囲気下においても粒子間の距離が小さくなるほど加速度は大きくなっている、すなわち凝集力が大きくなっていることが分かる。Ar-7.5% H_2 の雰囲気下の観察の場合に、粒子間の距離が30~40 μ mの場合に加速度が距離の変化が少ないにも関わらず大きく変化している。しかし、Ar雰囲気下とAr-7.5% H_2 雰囲気下では粒子間に生じる加速度、すなわち凝集力には差が認められない。

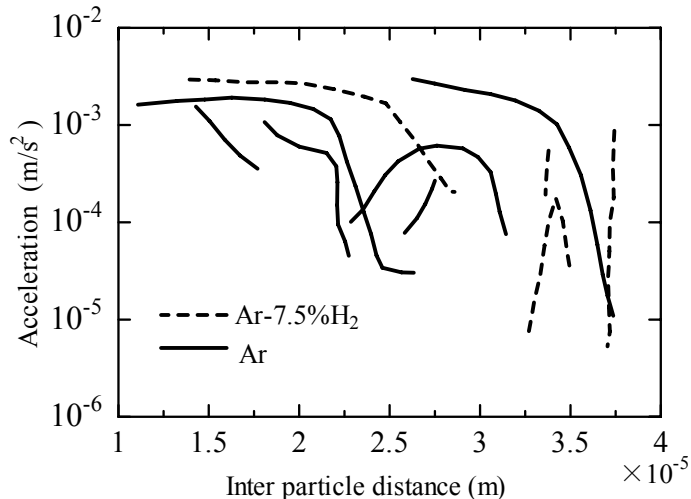


図4 凝集した2粒子間の距離と測定された加速度

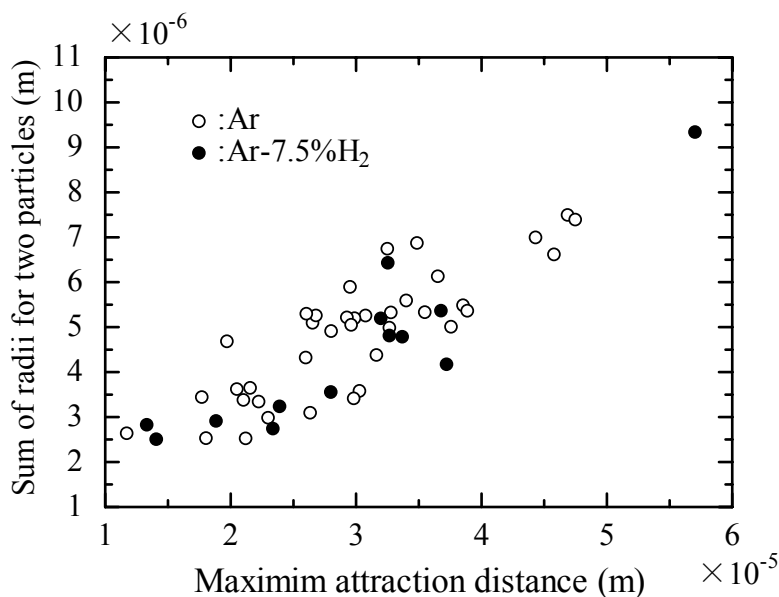


図5 凝集した2粒子間に作用する凝集力が作用した距離と2粒子の半径の和の関係

また、図5に凝集力が作用した2粒子間の距離と2粒子の半径の和の関係を示す。大きな粒子ほど長距離まで凝集力が作用していることが分かるが、雰囲気の違いによっては凝集力の作用する距離には差が生じていない。これらのアルミナ粒子の凝集挙動はこれまでに報告されている凝集挙動と同様の結果を示している。

3-2 考察

Valdez らの気相中の酸素分圧とアルミナ基板上における溶鉄との接触角の関係(図2)から、Ar-7.5%H2雰囲気の場合には気中の酸素分圧は極めて低く、 10^{-19} atm以下と推定される。この領域ではアルミナは不安定になり、溶鋼とアルミナの接触角は 95° 近傍あるいはそれ以下となり、濡れない状態から濡れやすい状態へと変化すると考えられる。溶鋼表面においてアルミナ粒子が溶鋼に濡れやすくなれば、キャピラリー力による粒子の凝集は起こりにくいと考えられる。しかしながら、高温における直接観察ではAr-7.5%H2雰囲気下での凝集力と凝集力の作用する距離はAr雰囲気下での観察結果と差異が認められなかった。接触角を測定した実験では気相との接触時間が十分に長いために溶鋼、アルミナ基板、気相がほぼ平衡状態に達していると考えられ、気相の酸素分圧によって、溶鋼中の酸素濃度が決まり、このため接触角が低下するという現象が観察されたと考えられる。一方、本実験においては気相と溶鋼の接触時間は溶鋼の状態では10分から30分程度あり、気相と溶鋼の間ではまだ十分な平衡に達しておらず、接触角の変化が起こらなかったのではないかと推定される。

4 非金属介在物の凝固シェルへの捕捉挙動の観察[4]

4-1 実験結果

図6に試料2の場合の固液界面における介在物挙動の観察の結果を示す。図6の左側のa1~a3では凝固が図の右側から進行しているときに固液界面に存在する非金属介在物粒子(黒い粒子)が0秒から1秒の間に固相(S)に捕捉される様子を観察された。また、図6のb1~b3では凝固が図

の右下から左上に進行しているときに固液界面に存在していた粒子が、固液界面から離れ界面から溶鋼側の沖合に流れ去る様子が観察された。図6のc1~c3では凝固が図の右側から左側に進行するときに固液界面に非金属介在物が留まったままで、液相側に押し出されていく様子が観察された。

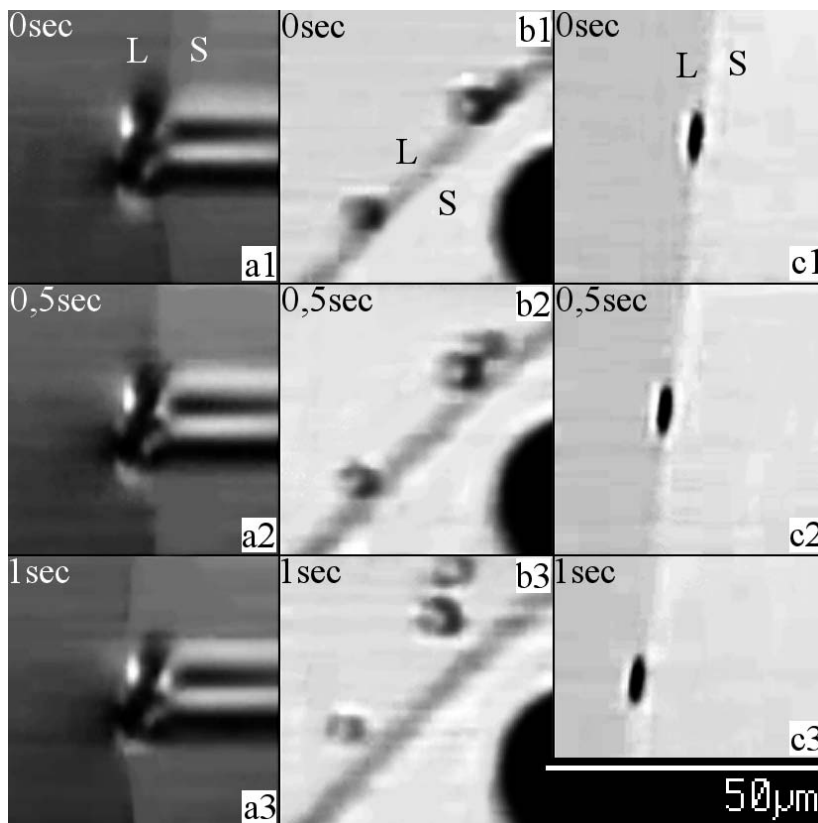


図6 試料2における固液界面における粒子の挙動

ここで観察された固液界面での粒子の挙動を図7のように整理した。捕捉(Engulfed)、押し出し(Pushed)、流れ去る(Flow)、少し押し出された後捕捉される(Pushed to Engulfed)現象を各記号の形状で凡例のように表した。また、各介在物の組成を黒色、白地に点、白抜きで表し、その模式的な形状も示した。図7では鋼の凝固速度と介在物の大きさ、種類および介在物が捕捉されるか、押し出されるかを高温における直接観察から評価した。図7のaには高温での観察で固体状であった介在物の挙動をまとめた。図7のbには液体状の粒子の挙動をまとめた。図7では粒子の形状の代表値として、固液界面に対して平行に測った時の粒子の大きさを横軸にとった。試料2では粒子の捕捉・押し出しの臨界凝固速度を図中の実線のように評価した。図7のa,b中の破線は以前の研究[5]において、固体状の粒子であるアルミナ粒子およびCaO-SiO₂-Al₂O₃系の液体粒子に対して求められた臨界冷却速度を示した。このように一つの試料の中に多種類の非金属介在物が存在した場合、固体状粒子と液体状粒子では臨界冷却速度に差があることがわかる。また、以前の結果と同様に、大きさが同じ場合には固体状の粒子の方が臨界冷却速度が大きくなり、固相内に取り込まれにくくなること分かる。表3にはそれぞれの試料で観察された介在物の代表的な組成を示した。固体状試料ではTiO₂の濃度が高い粒子が観察され、液体状の粒子ではAl₂O₃、CaOの濃度が高くTiO₂

の濃度が低い粒子が観察された。試料 1 の臨界冷却速度の解析結果も表 3 に合わせて示した。試料 1 の臨界冷却速度は試料 2 の臨界冷却速度に比べて小さいことが分かる。

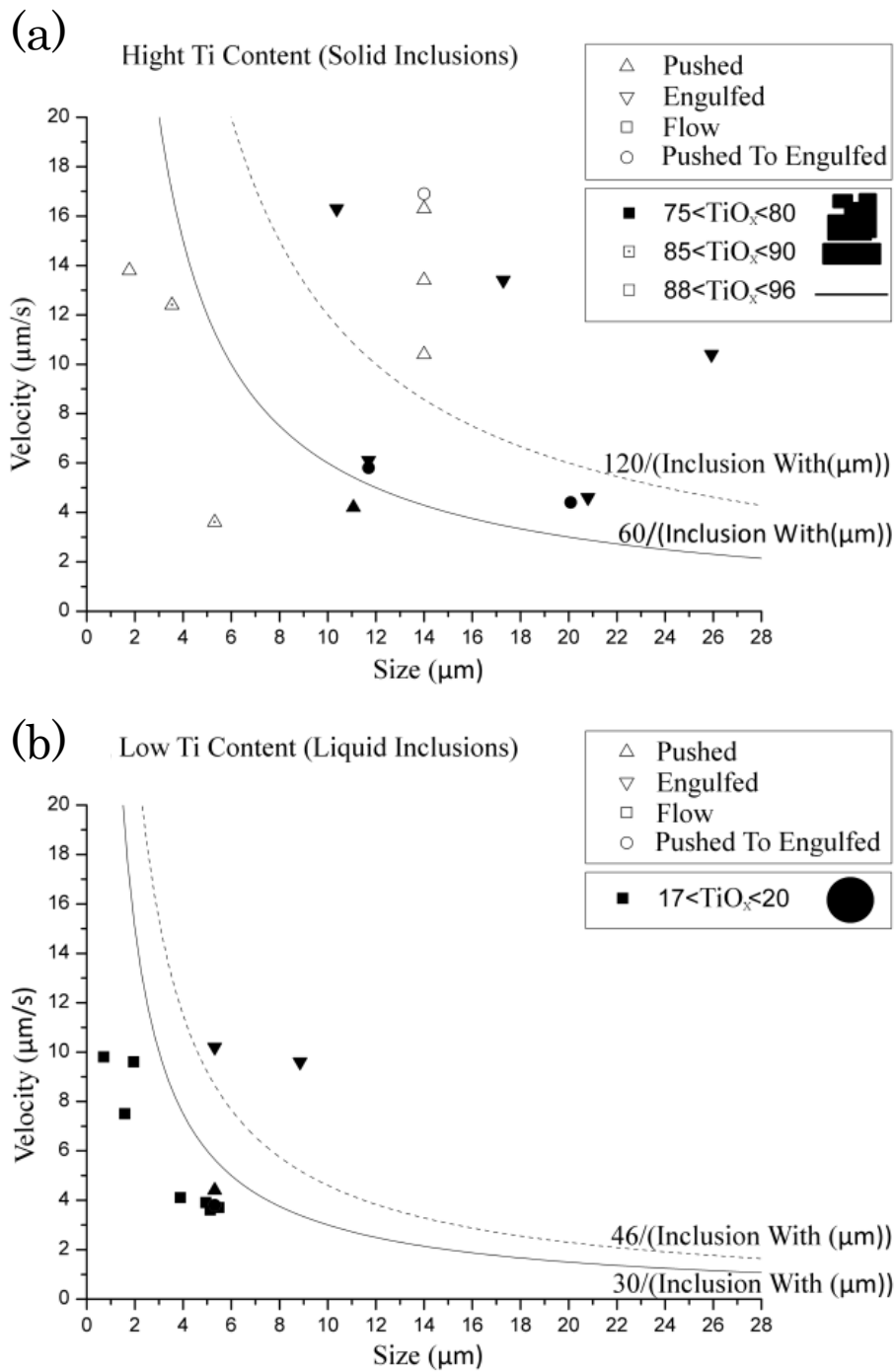


図 7 試料 2 における固液界面における試料の挙動の整理

表3 臨界冷却速度

| | Solid | Liquid or Semi Liquid |
|---------|---|---|
| Sample1 | 25/(Inclusion width (μm)) 2% <Al ₂ O ₃ < 14% 0,5% <CaO< 5% 80% <TiO ₂ < 98% | 13/(Inclusion width (μm)) 54% <Al ₂ O ₃ < 70% 12% <CaO< 34% 18% <TiO ₂ > 22% |
| Sample2 | 60/(Inclusion width (μm)) 8% <Al ₂ O ₃ < 18% 0,6% <CaO< 12% 75% <TiO ₂ < 96% | 30/(Inclusion width (μm)) 44% <Al ₂ O ₃ < 65% 24% <CaO< 36% 17% <TiO ₂ < 20% |

4-2 考察

試料1と試料2の臨界冷却速度に差が生じた原因を考察する。捕捉・押し出しの臨界冷却速度 (V_{cr}) に関してはこれまでにいくつかの理論的な検討が行われている。例えば Stefanescu ら[6] は次の式を提案している。

$$V_{cr} = \left(\frac{\Delta\gamma_0 a_0^2}{3\eta kR} \right)^{0.5} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\gamma_0 = \gamma_{ps} - \gamma_{pl}$ であり、 a_0 は原子間距離、 η は溶鋼の粘性、 k は溶鋼と粒子の熱伝導率の比、 R は粒子の半径、 γ_{ps} は粒子と固相間の界面張力、 γ_{pl} は粒子と溶鋼間の界面張力である。試料1と試料2ではほぼ同じ粒子の大きさ、組成および溶鋼の試料組成であるため、 γ_{pl} 以外は試料1と試料2では差がないと考えられる。

そこで、試料1と試料2の溶鋼組成で差がある Ti と O に注目する。Mukai[7] は溶鋼中の Ti と O の濃度が変化したとき溶鋼とアルミナ粒子間の界面張力を式(2)、(3)で与えている。

$$\text{Fe-O 合金とアルミナ粒子間: } \gamma_{pl} = 1.320 - 0.777 \ln(1 + 40C_L) \quad (2)$$

$$\text{Fe-Ti 合金とアルミナ粒子間: } \gamma_{pl} = 1.029 - 0.612C_L \quad (3)$$

ここで、 C_L は溶鋼中の各成分の濃度を示す。鋼の凝固速度、各元素の分配係数等を考慮して各界面張力を計算すると Ti の濃化による界面張力の変化は試料1と試料2では差を説明できないが、O の濃化による界面張力変化を考慮すると $\Delta\gamma_0^2 < \Delta\gamma_0^1$ となり、臨界冷却速度の試料1および2における差と大小関係 $V_{cr}^1 < V_{cr}^2$ が説明できることが分かった。

以上から溶鋼中の酸素濃度が臨界冷却速度対して支配的な因子であることが示唆された。すなわち、Ti あるいは Ca の添加によって生じる非金属介在物の捕捉・押し出しの挙動は、その非金属介在物の組成と溶鋼の表面張力によって変化することが明らかとなった。

5. 結言

高温における溶鋼中の非金属介在物の挙動を直接観察し、以下の結果が得られた。

1. 気相中の酸素ポテンシャルと変化させて、非金属介在物の凝集挙動を観察した。しかし、溶鋼と酸化物間の接触角の酸素分圧依存性から予測されるような、溶鋼と非金属介在物が濡れない状態から濡れやすい態への変化による凝集挙動の変化は観察されなかった。気相との平衡に時間がかかることが原因の一つと考えられる。
2. 組成の異なる2種類の鋼の中の非金属介在物の凝固シェルとの相互作用挙動を直接観察した。その結果、同一の溶鋼の中でも非金属介在物の組成の違いにより、固体状粒子と液体状粒子が共存し、それぞれで捕捉・押し出しの臨界冷却速度が異なることが明らかとなった。また、臨界冷却速度には溶鋼中の酸素濃度の影響が大きいことが明らかとなった。

謝辞

本研究は2008年度JFE21世紀財団研究助成によって行われたものであり、ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1] H.Yin , H.Shibata , T.Emi and M.Suzuki: ISIJ Inter. , **37** (1997) , 936.
- [2] H. Shibata, H. Yin and T. Emi : Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **356** (1998),957.
- [3] M.E.Valdez, P.Uranga, K.Fuchigami, H.Shibata and A.W.Cramb : Metall.Matr.Trans.B **37B** (2006), 811.
- [4] K.J.Malmberg, H.Shibata, S.Y.Kitamura, P.G.Jonsson, S.Nabeshima and Y.Kishimoto : J.Mater.Sci, **45**(2010), 2157.
- [5] H.Shibata , H.Yin , S.Yoshinaga T.Emi and M.Suzuki: ISIJ Inter. , **38** (1997) , 149.
- [6] D.M.Stefanescu and A.V.Catalina: ISIJ Inter., **38**(1998), 503.
- [7] K.Mukai and W.Lin: 鉄と鋼, **80**(1994),533.