高純度鋼のスラグ精錬の熱力学

水渡英昭 *

Thermodynamics on Slag Refining of Ultra Clean Steel

Hideaki Suito

Synopsis

Reoxidation of aluminum by Fe_2O_3 , MnO and SiO_2 in ladle slag was studied using the activities of components in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ slag. Modification of inclusions composition in calcium treatment was also thermodynamically discussed. Furthermore, the characteristics of slag deoxidation, the stability region of spinel $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, and the control of inclusions composition in bearing and valve spring steels by top slag were studied from the thermodynamic viewpoint.

1 . 緒 言

鋼材に要求される品質は次第に厳しく多様化してきており、特に、介在物（組成、大きさおよび量）を制御するための安価な多量処理技術が要求されている。これらの要求を満たすために、取鍋、タンディッシュおよびモールド内での処理技術開発が積極的になされてきている。高純度化のためのスラグ精錬の特徴は、スラグ / メタル間反応を利用して溶鋼中のある成分濃度を制御し、既に存在する介在物の組成制御を行うことにある。溶鋼 / 介在物間反応が平衡にあるとすれば、熱力学計算から、溶鋼組成、温度の関数として介在物組成を予測することができる。

本研究では、スラグによる再酸化反応、Ca処理での介在物の組成制御、スラグ脱酸、および、トップ・スラグによる軸受け鋼および弁バネ鋼中の介在物の組成制御について、熱力学的検討を行った。用いたスラグの成分活

1996年10月23日受付

* 東北大学素材工学研究所, Ph. D. (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University)

量、相互作用助係数などの熱力学データは、従来の研究^{1)~6)}および著者の研究グループの実験^{7)~13)}から求められた値を用いた。

2 . 再酸化反応

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の Fe_2O_3 、 MnO および SiO_2 によるAlの再酸化反応に関する熱力学的検討については既に報告した¹⁴⁾。本研究では、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO}$ 系スラグ中の Fe_2O_3 、 MnO および SiO_2 によるAlの再酸化反応について述べる。なお、 CaF_2 を含むスラグの場合、 Fe_2O_3 および MnO の活量係数は大きく正に偏倚することが考えられるので、含 CaF_2 スラグによる再酸化反応の検討のためには、このスラグ系の成分活量についての研究が、今後、重要である。

MgO濃度が10%と一定である場合の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 擬三元系スラグの1873Kにおける等 SiO_2 活量(a_{SiO_2})、等 Al_2O_3 活量($a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)曲線¹³⁾をFig.1に示す。本論文では%、ppmは

Fig. 1. Isoactivity lines for SiO_2 and Al_2O_3 in

質量濃度である。CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグの等SiO₂活量，等Al₂O₃活量曲線¹²⁾は既に示したが，10%MgO一定濃度下でのCaO-SiO₂-Al₂O₃擬三元系においては，CaO-SiO₂-Al₂O₃系の飽和相と異なり，MgO(M)およびMgO・Al₂O₃(MA)飽和領域が広く現れている。Fig.2に等Fe₂O₃活量係数($a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$)および等MnO活量係数(a_{MnO})曲線¹⁵⁾を示す。また，同図中に，従来，著者の研究グループにより求め

Fig. 2. Isoactivity coefficient lines for MnO (a) and Fe_2O_3 (b) in CaO-SiO₂-Al₂O₃-10% MgO system at 1873 K¹⁵⁾.

られている実験値^{11),13),16),17)}も与える。(%SiO₂)>16の領域では，CaO/SiO₂濃度比の低下と共に $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ および a_{MnO} 値は小さくなっており，CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグの等 $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 曲線^{8),9)}の傾向とは異なっている。一方，(%SiO₂)<10の領域では，実験値から判断すると，CaO/SiO₂濃度比の増加と共に $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ および a_{MnO} 値は小さくなっており，CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグの等 a_{MnO} 曲線⁹⁾の傾向とは異なっている。

溶鉄中のAl，SiおよびOとスラグ中のFe₂O₃との反応は，それぞれ(1)～(3)式で表される。

$$G_1^\circ = -853,900 + 239.9 T \quad \text{J/mol}^{(1),3),7)}$$

$$G_2^\circ = -349,700 + 124.2 T \quad \text{J/mol}^{(1),3),7)}$$

$$G_3^\circ = -116,100 + 48.79 T \quad \text{J/mol}^{(7)}$$

また，溶鉄中のAlとSiの交換反応は(4)式で表される。

$$G_4^\circ = -219,500 + 35.8 T \quad \text{J/mol}^{(1),3)}$$

一方，スラグ中のMnOによる溶鉄中のAl，Siの再酸化反応は，それぞれ(5)，(6)式で表される。

$$G_5^\circ = -601,000 + 0.7 T \quad \text{J/mol}^{(1),3),5)}$$

$$G_6^\circ = -5,600 - 34.8 T \quad \text{J/mol}^{(1),3),5)}$$

Fig.1，2に示したCaO-SiO₂-Al₂O₃-10% MgO系スラグの a_{SiO_2} 値， $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 値， a_{MnO} 値， G_2° 値， G_6° 値および相互作用助係数値³⁾を用い収束計算を行うことにより，[% Si]= 0.3，[% Mn]=1 の場合の等MnO，等Fe₂O₃濃度曲線を1873 Kについて求めた。その結果をFig.3に示す。また，Fig.1に示した $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 値も加味して， G_3° 値， G_4° 値および相互作用助係数値³⁾から，[% Si]=0.3，[% Mn]=1 の場合の等 [ppm Al]，等 [ppm O] 濃度曲線を求めた結果を1873 KについてFig.4に示す。

Fig.1～4におけるP点のスラグ組成 (50% CaO - 10% SiO₂ - 30% Al₂O₃ - 10% MgO) について，スラグ中のFe₂O₃濃度と溶鉄中のAl，Si，O濃度との関係を(1)～(3)式から求めた。それらの結果をFig.5に示す。図からわかるように，[% Al]=0.03の時，(% Fe₂O₃)=0.013 である。すなわち，Al濃度が0.03%では，スラグ中のFe₂O₃濃度を0.01%以下にしないと，AlのFe₂O₃による再酸化反応が生じることになる。また，[% Al]=0.03の時，[% Si]=1，[ppm O]=1.5

Fig. 3. Iso-(% MnO) (a) and iso-(% Fe₂O₃) (b) lines in

Fig. 4. Iso-[ppm Al] (a) and iso-[ppm O] (b) lines in

である．一方， $[\% \text{Si}] = 0.3$ の場合， $(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.03$ ， $[\% \text{Al}] = 0.008$ ， $[\text{ppm O}] = 2.6$ であることから， $[\% \text{Si}] = 0.3$ ， $[\% \text{Al}] = 0.03$ の場合には SiO_2 によるAlの再酸化反応（4式）は生じないことがわかる．

スラグ中のMnOによる溶鉄中のAlおよびSiの再酸化反応について，（5），（6）式から求めた結果をFig.6に示す．図中の $(\% \text{MnO})$ と $[\text{ppm O}]$ の関係は（7）式より求めた．

$$G^\circ_7 = -288,100 + 128.3 T \quad \text{J/mol}^{(5)}$$

Fig.3～6に示した熱力学計算結果より，スラグ中の Fe_2O_3 ， MnO によるAlまたはSiの再酸化反応を抑制するためには， Fe_2O_3 ， MnO 濃度を極めて低いレベルまで低減させなければならない．しかし，実操業においては再酸化反応の速度論的研究が重要であり，また，スラグ/メタル界面で再酸化反応により生成された Al_2O_3 または SiO_2 が直ちにスラグに吸収されるならば清浄度について問題はない．今後，再酸化反応機構に関する研究も重要である．

Fig. 5. Al, Si and O contents plotted against Fe_2O_3 content in 50% CaO -10% SiO_2 -30% Al_2O_3 -10% MgO slag at 1873 K⁽⁵⁾.

Fig. 6. Al, Si and O contents plotted against MnO content in 50% CaO-10% SiO₂-30% Al₂O₃-10% MgO slag

3. Ca処理

Ca添加によるアルミナ系介在物の延性のあるカルシウム・アルミネート系低融点介在物への改質についての熱力学的検討結果を以下に述べる。

CaO - Al₂O₃系の各化合物の生成自由エネルギー^{2),6)}および相互作用係数値^{3),15)}を用いて, Fe - Al - Ca - O系融体におけるCaO - Al₂O₃系介在物の安定領域を収束計算により求めた。その結果を [ppm Ca] と [% Al] の関係¹⁵⁾についてFig.7に示す。図中には等O濃度曲線も示してある。

Fig. 7. Stability regions of calcium aluminates in

また, 1873 KにおけるCaO飽和 (CA)およびCaO・Al₂O₃飽和 (AC) のCaO - Al₂O₃系スラグ - 溶鉄間実験^{18),19)}の結果も示す。溶融CaO - Al₂O₃系スラグ (Liq.) とCaO相あるいはCaO・Al₂O₃相との境界線についての計算結果は, 実験結果とほぼ一致しているとみなせる。

Fig.7より, 0.03% Al を含む溶鉄中に存在するAl₂O₃を溶融CaO - Al₂O₃系スラグに改質するためには, Ca濃度を0.5~2 ppmの狭い範囲に制御する必要があることがわかる。その場合のO濃度は2~3 ppmである。Al₂O₃を溶融CaO - Al₂O₃系スラグに改質するためには, 広いAl濃度範囲 (0.001~0.05%) においてCa濃度を0.5~8 ppmの狭い範囲にコントロールしなければならない。

一方, 実操業では, Ca処理工程において, MgOを含むスラグから (MgO) + Ca = (CaO) + Mg の反応によりMgが生じ, このMgとAl₂O₃との反応によりMgO・Al₂O₃の生成が起こり得る。また, Sを含む溶鋼ではCaS, MgSといった高融点介在物が生成するため, Al₂O₃を溶融CaO - Al₂O₃系スラグに改質するためには, これら高融点化合物の析出を考えることが重要となる。

4. スラグ脱酸

介在物の組成制御を行うには鋼材特性によって必要な成分 (Mn, Si, Al, Ti, C, S など) の濃度を考える必要があるため, それに応じた脱酸剤の添加量の調整を行わなければならない。熱力学平衡論からは, 介在物組成は脱酸剤の添加順序に関係なく, 添加量, すなわち, 溶鋼成分によって決まるが, 未脱酸溶鋼中へのAl添加では微細なAl₂O₃粒子の懸濁やアルミナクラスターが生じ, 介在物の浮上分離が困難となる。従って, Si - Mn脱酸により先ず或るレベルまでO濃度を下げた後, Al脱酸をすることが望ましい。この場合, 添加されたAlがMnO - SiO₂系介在物を還元することによりAl₂O₃が生成することの他に, 溶鋼中のOと添加Alとの反応によってもAl₂O₃が生成される。このような理由により, 溶鋼 - 介在物間の反応平衡から熱力学計算によって求めた介在物組成は, 速度論的理由により実際の組成と異なっていることが多い。

一方, スラグ脱酸ではトップ・スラグ - 溶鋼間平衡は容易に成立すると考えられるため, Si - Mn脱酸後の溶鋼中のMnO - SiO₂系脱酸生成物は, トップ・スラグからもたらされた成分 (例えば, 2/3Al₂O₃ (CaO, MgO) + Si SiO₂ + 4/3Al (Ca, Mg) の反応により生じたAl (Ca, Mg)) と

反応して改質される．この場合にも，トップ・スラグからの Al (Ca, Mg) と O との反応も考えなければならないが，先述した Al 添加の脱酸法と比べて，局所的な Al (Ca, Mg) 濃度の変化が生じないため， Al_2O_3 (CaO, MgO) はほとんど生じないと思われる．従って，スラグ脱酸の方法では，介在物組成はより均一になる特徴を有している．

$\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグにおける a_{SiO_2} 値²⁾, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 値¹²⁾, (4) 式の反応の G° 値，および相互作用助数値³⁾を用いて求めた，[% Si]=0.3 の場合の等 [ppm O]，等 [ppm Al] 濃度線を Fig.8 に示す．また，[% Al]=0.03 の場合の等

Fig. 8. Iso-[ppm O] (a) and iso-[ppm Al] (b) lines in

[ppm O]，等 [% Si] 濃度線を Fig.9 に示す．ここで，O 濃度は(8)式から求めた．

$$G^\circ = -581,900 + 221.8 T \quad \text{J/mol}^{(1),3)}$$

ただし，これらの計算において，O と Ca との相互作用は無視している．

Fig.8, 9 において，[% Si]=0.3，[% Al]=0.03 に対応するスラグ組成は一点鎖線で表され，O 濃度は 1~3 ppm である．つまり，Si 脱酸によって Al 濃度が上昇し [% Si]=0.3，[% Al]=0.03 となった場合，鋼中の全 O 濃度がこ

Fig. 9. Iso-[ppm O] (a) and iso-[% Si] (b) lines in

の値以上であるならば，この過剰分の O は鋼中の介在物中の酸素によるものであることになる．しかし，実操業においてはトップスラグ中に FeO ， MnO が含まれているため， $\text{Si}/(\text{SiO}_2)$ ， $\text{Al}/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 平衡より $\text{Fe}/(\text{FeO})$ ， $\text{Mn}/(\text{MnO})$ 平衡の影響を受け，O 濃度は高くなっている．

5 . 介在物の組成制御

強 Al 脱酸後の溶鋼中の介在物としてしばしば $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が観察されるが，この傾向は Ni 含有量が高くなるにつれて Mg の溶解度が増加するので顕著になる．軸受鋼 ($\text{C}=1.0$ ， $\text{Mn}=0.4$ ， $\text{Cr}=1.4$ ， $\text{Si}=0.3\%$) を例にとり， $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成について以下に検討する．

Fig.10 に Fe-Al-Mg-Si-O 系溶鋼中での各介在物の安定領域を示す．また，Fig.11 に Fe-Al-Mg-Ca (5 ppm)-Si-O 系の介在物の安定領域を示す．Fig.10 の結果と比べて Ca が 5 ppm 存在することにより， $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の安定領域が極端に狭くなっており， Al_2O_3 単独の領域はなくなって， $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ および $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の析出領域が新たに生じている．以上のことから， $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の生成に及ぼす Ca の

Fig. 10. Stability regions of inclusions at [ppm Ca]=0

Fig. 11. Stability regions of inclusions at [ppm Ca]=5 for bearing steel¹⁵⁾.

影響が重要であることがわかる。なお、いずれの場合も $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ の析出領域は存在しなかった。

介在物 - 溶鋼 - スラグ三相間の平衡について、弁バネ鋼 (C=0.6, Mn=0.7, Cr=0.8, Si= 1.5%) を例として検討した結果²⁰⁾を以下に説明する。

Si - Mn脱酸後のMnO - SiO_2 - Al_2O_3 系介在物 - 溶鋼間平衡について、(4)式の反応平衡から求めた [% Si]=1.5 の時の等 [ppm Al] 濃度曲線をFig.12(a)に、また、(9)式の平衡から求めた等 [ppm O] 濃度曲線をFig.12(b)に示す。図中の各介在物組成において、鋼中の平衡Mn濃度は変化する。図中の一点鎖線ABは、[% Si]=1.5, [% Mn]=0.7

Fig. 12. Iso-[ppm Al] (a) and iso-[ppm O] (b) lines in

の溶鋼と平衡する介在物組成に対応する。図より、介在物組成が一点鎖線にある場合、溶鋼中のAl濃度は2～12 ppm, O濃度は41～57 ppmであることがわかる。脱酸剤のFe - Si合金中のAl濃度を低減し、Fe - Si合金からのAlのピックアップを抑えることにより、介在物組成を低融点化することは可能であるが、O濃度は高くなっている。

$\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系トップ・スラグ - 溶鋼間平衡について、[% Si]=1.5の時の等 [ppm Al] 濃度曲線および等 [ppm O] 濃度曲線をそれぞれFig.13(a), (b)に破線で示す。図中の一点鎖線は、Fig.12(a), (b)の [ppm Al]=2～12, [ppm O]=41～57 に対応する。トップ・スラグ組成としてFig.13の一点鎖線上の組成を選ぶことにより、Al濃度を2～12 ppmに制御することができるが、O濃度は41～57 ppmと高くなる。その結果、 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系トップ・スラグ中のMnO濃度は次第に高くなる。Fig.13の一点鎖線上のMnO濃度を MnO 値⁹⁾より求めると11～21%となる。

一方、萩原²¹⁾ および Ohshiro²²⁾は、弁バネ鋼の介在物組成としてFig.13(a), (b)の斜線部で与える組成が最適であると報告している。Si脱酸後、 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 13. Iso-[ppm Al] (a) and iso-[ppm O] (b) lines in

系トップ・スラグを用いて Al_2O_3 の析出を抑えながら Fe - Mn合金を添加することにより、斜線部の介在物組成にすることはできるが、Fig.13(b)に示すように、これらの介在物と平衡するO濃度は高いため、介在物組成は彼らの介在物組成からCaO - SiO_2 - Al_2O_3 - 7~22% MnO系へと次第に変化するものと思われる。

Si - Mn脱酸後の溶鋼中の介在物組成は、Fig.12の一点鎖線AB上にあり、Fe - Si合金からくるAlレベルに依存して決まる。トップ・スラグとして、Fig.13の影の部分、すなわち、[ppm Al]=20~30 (Fig.13(a))、又は、[ppm O]=20~30 (Fig.13(b)) の組成を選ぶことにより、スラグ - 溶鋼間の $\text{Si}/(\text{SiO}_2)$ 平衡によってO、Al および Ca濃度が制御され、その結果、Fig. 12の一点鎖線AB上の介在物はトップ・スラグ組成CD (またはC' D') に近づくことになる。ABからCDへの介在物組成の変化を模式的に表したのがFig.14である。重要なのは、ABの組成の介在物がCDの組成の介在物に改質される過程は高融点の化合物が析出しない、すなわち、液相領域内で改質反応が進行することである。

Fig. 14. Change of inclusion composition in CaO- SiO_2 - Al_2O_3 -MnO system for valve spring steel.

6 . 結 言

スラグ中の Fe_2O_3 、MnOによるAlの再酸化反応について熱力学的に検討した結果、極めて低いレベルまで Fe_2O_3 、MnOを下げる必要があることがわかった。再酸化反応を解明するために、 Al_2O_3 の析出のための過飽和度についても、今後明らかにしなければならない。CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - 10% MgO系スラグの Fe_2O_3 、MnOの値を用いて評価すると、 SiO_2 濃度が16%以上のスラグ領域ではCaO/ SiO_2 比を高くすることによりこれらの値は大きくなる。従って、スラグ中の Fe_2O_3 、MnOをAlにより還元する場合には、CaO/ SiO_2 比の高いスラグほどスラグ改質が進行することになる。

Ca処理による熔融CaO - Al_2O_3 系スラグへの改質については、Ca濃度を極めて狭い範囲内に制御しなければならないことが分かった。CaO - SiO_2 - Al_2O_3 系スラグによる脱酸では、CaO/ SiO_2 比=4~7の高いスラグを用いることにより、[% Si]=0.3、[% Al]=0.03のときのO濃度は1~3 ppmとなった。しかし、これらのスラグ中の Fe_2O_3 、MnO濃度が極めて低い場合にのみ、上記のOレベルが得られることになる。

Si、Mn脱酸後の介在物をCaO - SiO_2 - Al_2O_3 系の延性のあるものにするためにはAlレベルを12 ppm以下にしなければならず、それ以上のAl濃度では Al_2O_3 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ が生成する。CaO - SiO_2 - Al_2O_3 系トップ・スラグを用いることによりAl、Ca、O濃度を制御して、MnO - SiO_2 - Al_2O_3 系介在物からCaO - SiO_2 - Al_2O_3 系介在物に組

成制御することは熱力学的には可能である。

7. 謝 辞

東北大学素材工学研究所 井上 亮 助教授の有益な助言と批判に対して深謝する。

(文 献)

- 1) J. F. Elliott, M. Gleiser and V. Ramakrishna : Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA., 2(1963)
- 2) R. H. Rein and J. Chipman : Trans. TMS-AIME, 233(1965), 415
- 3) G. K. Sigworth and J. F. Elliott : Met. Sci., 8(1974), 298
- 4) M. W. Chase, Jr., C. A. Cavies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud : J. Phys. Chem. Ref. Data, 14(1985), Suppl. 1 [JANAF Thermochemical Tables]
- 5) H. Gaye, C. Gatellier, M. Nadif, P. V. Riboud, J. Saleil and M. Faral : Rev. Metall.-CIT, (1987), Nov., 759
- 6) B. Hallstedt : J. Am. Ceram. Soc., 73(1990), 15
- 7) 水渡英昭, 井上 亮 : 鉄と鋼, 70(1984), 533
- 8) K. R. Lee and H. Suito : Metall. Mater. Trans. B, 25B(1994), 893
- 9) H. Ohta and H. Suito : Metall. Mater. Trans. B, 26B

(1995), 295

10) H. Ohta and H. Suito : Metall. Mater. Trans. B, 27B(1996), 263

11) H. Ohta and H. Suito : ISIJ Int., 36(1996), 983

12) H. Ohta and H. Suito : Metall. Mater. Trans. B, 27B(1996), in print

13) 水渡英昭 : 日本鉄鋼協会超清浄鋼研究会資料 (8超清 - 5 - 6)

14) H. Suito : Proc. Ethem T. Turkdogan Symp. on Fundamentals and Analysis of New Emerging Steelmaking Technologies, Iron and Steel Society, TMS - AIME and U. S. Steel Group of USX Co., Pittsburgh, PA, 1994, 142

15) H. Ohta and H. Suito : 未発表

16) J. D. Seo, 水渡英昭 : 材料とプロセス, 9(1996), 65 ; 東北大学素材工学研究所彙報, 52(1996)

17) R. Inoue and H. Suito : Metall. Mater. Trans. B, 25B(1994), 235

18) 水渡英昭, 井上 肇, 井上 亮 : 鉄と鋼, 78(1992), 375

19) T. Kimura and H. Suito : Metall. Mater. Trans. B, 25B(1994), 33

20) H. Suito and R. Inoue : ISIJ Int., 36(1996), 528

21) 萩原利明, 川見 明, 上野明彦, 木戸 郭 : 住友金属, 43(1991), No.3, 61

22) T. Ohshiro, T. Ikeda, H. Matsuyama, S. Okushima, Y. Oki and N. Ibaraki : Stahl Eisen, 109(1989), 1011