Ca-Mg 添加時の溶鋼中介在物組成変化

沼田 光裕*・樋口 善彦*

The Change of Composition of Inclusions in Molten Steel during Ca and Mg Addition

Mitsuhiro NUMATA and Yoshihiko HIGUCHI

Synopsis : In order to examine the mechanism of the generation of MgO in CaO-MgO-Al₂O₃ inclusion during Ca addition, the variations of inclusion composition and molten steel composition were measured during and after FeMg and CaSi addition to 2 kg heats of Al killed molten steel at 1873K. From experimental studies, the equilibrium reaction was discussed by the relationship between Ca concentration in molten steel and MgO concentration in inclusion and apparent equilibrium constant of magnesium deoxidation was obtained.

The results obtained are summarized as follows;

- (1) The addition pattern of calcium and magnesium affected composition variation path, although it had no effects on final composition of inclusion.
- (2) The boundary condition of formation and disappearance of MgO in Ca-Al-O inclusion was given by Ca concentration and Mg concentration in molten steel.
- (3) The reaction of MgO formation in Ca-Al-O inclusion was expressed as follows.

- (4) The apparent equilibrium constant $\log K'_{\text{Mg}}$ was estimated to be -7.2 by thermodynamic calculation.

$$\log K'_{\text{Mg}} = a_{\text{Mg}} \cdot a_{\text{O}} = -7.2$$

Key words: secondary steelmaking; inclusion; calcium treatment; magnesium treatment equilibrium constant.

1. 緒言

Caは溶鉄中酸素や硫黄と強い親和力を示し、脱酸剤あるいは脱硫剤として広く用いられている。さらに、Caは鋼中Sと反応することでMnSの生成を抑止したり、溶鉄中に存在するAl₂O₃介在物と反応することで介在物形状を変化させるといった介在物形態制御剤として用いられる場合も多い。特に、溶鋼Ca処理時における介在物組成および形態の変化に関する正確な知見は、高性能耐サワー鋼など高度な介在物形態制御を必要とする鋼材を製造するうえで欠かすことのできない重要な情報である。

このような背景の下、Ca脱酸、Ca脱硫に関する研究報告は数多く¹⁻³⁾なされており、Ca処理条件と介在物組成との関係についてもいくつかの報告例がある。Ikedaら⁴⁾はCa添加したスラブ中の介在物組成を調査し、鋼中成分と介在物組成との関係を明らかにしている。Ogawaら⁵⁾は、溶鋼中Al濃度、S濃度と介在物組成との関係を報告している。

一方、Caと同じアルカリ土類金属元素であるMgもCa

と同様に強い脱酸力を有していることが知られている。このため、溶鉄にCaを添加した際に、スラグや耐火物に起因するMgが溶鉄中や介在物中に観察される場合がある。例えばHiguchiら⁶⁾はMgOのつぼを用いたCa脱酸実験結果から、溶鉄中Mg濃度とCa濃度により介在物中MgO生成・非生成の関係を示している。しかし、介在物中CaOとMgOが共存する状況での関係に関する報告例は極めて少ない。著者らは、前報⁷⁾にてCa添加実験を行い、介在物組成の経時変化を調査することで、処理条件が介在物中CaO、CaS濃度に及ぼす影響ならびに介在物中MgO生成条件を検討した。しかし、これらの検討は低Mg濃度下での実験結果をもとにしているため、介在物中MgO生成条件を十分に議論することが困難であった。

そこで、本研究では前報同様2kg高周波誘導炉を用いて、Al脱酸溶鉄にCaとMgを添加することで高Ca濃度、高Mg濃度における介在物組成および形態の変化、ならびにこれらと溶鋼組成との関係を調査した。さらに、得られた結果から介在物中MgO生成と溶鉄成分との関係を検討した。

2. 実験方法

実験では雰囲気制御可能な密閉チャンバーを有した高周波誘導炉を用いた。実験に用いた高周波誘導炉を Fig. 1 に示す。密閉チャンバー内には外るつぼとして黒鉛のつぼを、内るつぼとして MgO るつぼ（緻密質，MgO 99.9%）を配し、この MgO るつぼ内で電解鉄 2 kg を溶解した。溶鋼温度は MgO 保護管に挿入した熱電対を溶鋼に浸漬させて測定し、PID 制御により溶鋼温度を ± 5 K で制御した。

実験手順は以下の通りである。あらかじめチャンバー内を Ar ガスで置換し、Ar 101 kPa 雰囲気下で、電解鉄の加熱を行った。電解鉄の溶解を確認した後、溶鋼温度を 1873 K で保持し、 Fe_2O_3 を添加することによって、溶鋼の酸素活量が 1 mass% を基準とするヘンリー基準で 0.035 となるように調整した。その後、Si、Mn を添加して予備脱酸し、続いて Al を添加し脱酸した。溶鋼の成分を Table 1 に示す。Al 脱酸後、溶鋼を 5 分間保持した後に FeMg 合金、CaSi 合金を添加した。添加量は FeMg 合金 (Fe: 70%, Mg: 30%) 2 g、CaSi 合金 (Ca: 30%, Si: 70%) 2 g である。添加順序を Table 2 に示す。Heat 1 では FeMg 合金添加 6 分後に CaSi 合金を添加し、Heat 2 では CaSi 合金添加 5 分後に FeMg 合金を添加した。Mg の影響を評価する比較として Heat 3 では FeMg 合金は添加せず、CaSi 合金のみの添加した。なお、いずれの実験においても CaSi 合金添加時刻を 0 分とした。実験中、適宜、鉄製ポンプサンプラを用いて溶鋼からサンプルを採取し、溶鋼組成を化学分析で、介在物形態を走査型電子顕

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	0.14	0.0015	0.0005

Table 2. Methods of CaSi and FeMg addition.

Time (min)	-6	0	5
Heat 1	FeMg	CaSi	—
Heat 2	—	CaSi	FeMg
Heat 3	—	CaSi	—

微鏡（以下，SEM）で、介在物組成はエネルギー分散型 X 線分析装置（以下，EDS）で測定した。介在物組成はサンプル中から無作為に選択した 25 個の介在物の平均値とした。なお、鋼中の Ca と Mg の分析精度は ± 1 ppm である。

3. 実験結果

3.1 溶鋼組成推移

Fig. 2 に各 Heat での溶鋼中 Ca 濃度の経時変化を示す。CaSi 合金添加 3 分後の溶鋼中 Ca 濃度は 14~17 ppm 前後となった。その後時間とともに単調に減少したが、各 Heat で比較するとその減少挙動に大きな差は認められず、CaSi 合金添加 29 分後には Heat 1 では 3 ppm、Heat 2 では 4 ppm、Heat 3 では 2 ppm と全ての Heat で 5 ppm 以下まで低下した。以上のように、Ca 濃度の推移は FeMg 合金、CaSi 合金の添加順序にかかわらず、ほぼ同一となった。

Fig. 3 に各 Heat での溶鋼中 Mg 濃度の経時変化を示す。FeMg 合金添加後に CaSi 合金を添加した Heat 1 では、CaSi 合金添加後の溶鋼中 Mg 濃度は 13 ppm となったが、その後、時間とともに単調に減少し、29 分後には 1 ppm となった。CaSi 合金添加後に FeMg 合金を添加した Heat 2 では FeMg 合金添加後の溶鋼中 Mg 濃度は 4 ppm となったが、その後、Heat 1 と同様に 1 ppm まで低下した。

なお、FeMg 合金を添加しなかった Heat 3 でも CaSi 合金添加後に溶鋼中 Mg 濃度が 2 ppm まで増加したが、9 分後には 1 ppm まで減少した。

3.2 介在物形態の変化

次に、介在物形態の SEM 観察結果を示す。各実験条件において、溶鋼中の介在物の大きさは 1~3 μm であり、CaSi 合金や FeMg 合金添加による大きさの変化は認められず、実験中の介在物の大きさはほぼ一定となった。

Fig. 2. Variation of calcium concentration in molten steel.

Fig. 4にFeMg合金を添加せずにCaSi合金のみを添加したHeat 3におけるAl添加後の介在物形態観察結果を示す。Si, Mn添加後の介在物形態は球状であったが、Al添加によって塊状に変化した。さらに、CaSi合金添加により介在物は再び球状を呈し、実験末期までほぼ球状を維持した。

Fig. 5にFeMg合金添加後にCaSi合金を添加したHeat 1におけるAl添加後の介在物形態観察結果を示す。なお、Heat 1においてもSi, Mn添加後の介在物形態は球状であったが、Al添加によりFig. 5に示すように介在物形態は塊状に変化した。さらに、FeMg合金添加を行っても介在物形態は塊状を維持したが、CaSi合金添加により、介在物形態は球状に変化した。

Fig. 3. Variation of magnesium concentration in molten steel.

Fig. 4. SEM images of inclusions (Heat 3).

Fig. 5. SEM images of inclusions (Heat 1).

Fig. 6にはCaSi合金添加後にFeMg合金を添加したHeat 2における介在物形態観察結果を示す。Al添加後の介在物形態はHeat 1, 3と同様に塊状であった。その後、CaSi合金添加により、介在物形態は球状に変化した。FeMg合金添加後、再び丸みを有した塊状となった。

以上のように、Si, Mn, Al添加までの介在物形態の変化過程は同一であったが、FeMg合金、CaSi合金の添加順序によって介在物形態は変化し、最終的な介在物形態が異なった。

3.3 介在物組成の変化

3.2節にて介在物形態を示した介在物の介在物組成の変化について述べる。

本実験で観察された介在物はAl添加後の介在物は Al_2O_3 、CaSi合金ならびにFeMg合金を添加した後の介在物はAl-Mg-Ca-O系であった。なお、本実験では介在物中にSi, Mn, Sなどは検出されなかった。

Fig. 7にFeMg合金添加後にCaSi合金を添加したHeat 1における介在物組成の経時変化を示す。Al添加後にFeMg合金を添加すると、FeMg合金添加2分後の介在物組成は100 mass% Al_2O_3 から18 mass% MgO-82 mass% Al_2O_3 に変化した。その後、CaSi合金を添加すると、添加3分後の介在物組成は45.6 mass% CaO-9.8 mass% MgO-44.6 mass% Al_2O_3 に変化した。その後、時間とともに介在物中CaO濃度は単調に低下し、同時に介在物中 Al_2O_3 濃度は増加した。一方、

Fig. 6. SEM images of inclusions (Heat 2).

Fig. 7. Variation of inclusion composition (Heat 1).

介在物中MgO濃度はCaSi添加15分までは約8%前後で推移したが、15分以降は徐々に増加し、29分で12.5mass%まで増加した。

Fig. 8にCaSi合金添加後にFeMg合金を添加したHeat 2における介在物組成の経時変化を示す。Al添加後の介在物組成は100mass% Al_2O_3 であったが、CaSi合金添加3分

Fig. 8. Variation of inclusion composition (Heat 2).

Fig. 9. Variation of inclusion composition (Heat 3).

後には51.2mass%CaO–48.8mass% Al_2O_3 へ変化した。その後、FeMg合金を添加すると介在物中にMgOが生成し、FeMg添加1分後のMgO濃度は8.9mass%となり、その後時間とともに徐々に増加し、29分では17.3mass%まで増加した。一方、CaO濃度は単調に減少し、 Al_2O_3 濃度は単調に増加した。

Fig. 9にFeMg合金を添加せずにCaSi合金のみを添加したHeat 3における介在物組成の経時変化を示す。Heat 1, 2同様、CaSi合金添加前の介在物組成は100mass% Al_2O_3 であった。CaSi添加2分後の介在物組成は45.0mass%CaO–55.0mass% Al_2O_3 で、その後、時間とともにCaO濃度は減少した。一方、CaSi合金添加18分後に介在物中にMgOの生成が確認された。介在物中MgO濃度は4.5~7.5mass%であり、実験末期まで介在物中に存在した。

以上の測定結果をCaO– Al_2O_3 –MgO系三元図上に示した結果をFig.10に示す。図中矢印は時間に伴う介在物組成の変化した方向を示す。FeMg合金添加後にCaSi合金を添加した実験では介在物はアルミナからAl–Mg–O系介在物に変化した後にCa–Al–O系介在物に変化し、さらにCa–Al–Mg–O系介在物に変化した。CaSi合金添加後にFeMg合金を添加した実験ではアルミナからCa–Al–O系介在物に変化した後、Ca–Al–Mg–O系介在物に変化した。CaSi合金のみを添加した実験ではアルミナからCa–Al–O系介在物に変化し、介在物中CaO濃度が低下した後にCa–Al–Mg–O系介在物に変化した。

以上のようにFeMg合金、CaSi合金の添加順序やFeMg添加有無によって、合金添加直前・直後の介在物組成、および合金添加後の介在物組成の変化経路は大きく異なる一方で、実験末期にはMgO濃度6~15%、CaO濃度15%、 Al_2O_3 濃度70~80%と極めて狭い範囲内の介在物組成に向かって変化した。

4. 考察

4.1 介在物中へのMgO生成反応

Ca, MgとAlを含有する溶鋼中において、Ca–Al–O系介在物中へのMgOの生成反応としては、(1)~(4)式に示す化学反応が考えられる。

Fig. 10. Change of inclusion composition in CaO– Al_2O_3 –MgO ternary system (mass%).

ここで、(x)は介在物中X成分を、yは溶鋼中y成分をそれぞれ示す。これらの反応を想定して、介在物中MgOの生成起点となる介在物相を検討するため、前報の結果⁷⁾ならびに本報で述べた実験結果を用いて検討を行った。

はじめに(1)式に示す反応について検討する。Fig.11に溶鋼中Mg濃度と介在物中MgO濃度との関係を示す。図から明らかなように溶鋼中Mg濃度と介在物中MgO濃度との明確な相関が認められないことから、(1)式に従って介在物中MgOが生成している可能性は低いと考えられる。

次に、(2)式について検討する。Fig.12に溶鋼中Al濃度と溶鋼中Mg濃度が介在物中MgO生成に及ぼす影響を示す。図から明らかなように、溶鋼中Al濃度と溶鋼中Mg濃

Fig. 11. Relationship between magnesium concentration in molten steel and MgO concentration in inclusion.

Fig. 12. Relationship between aluminum concentration in molten steel and magnesium concentration in molten steel.

度には、介在物中MgO生成・非生成に対する相関が認められない。したがって、(2)式に従って介在物中MgOが生成している可能性も低いと考えられる。

次に(3)式もしくは(4)式に示す反応について検討する。Fig.13に溶鋼中Ca濃度と溶鋼中Mg濃度が介在物中MgO生成に及ぼす影響を示す。介在物中にMgOが生成した実験結果と介在物中にMgOが生成しなかった実験結果では分布が分かれている。本研究ではCaを積極的に添加し、溶鋼中Ca濃度を高めているため、介在物中MgO生成・非生成の分布が溶鋼中Al濃度と溶鋼中Mg濃度との関係ではなく、溶鋼中Ca濃度と溶鋼中Mg濃度との関係で分布が分かれたものと考えられる。

ところで、著者らは前報⁷⁾にて $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ が介在物中MgOの起点となる可能性が高いとしたが、高Mg濃度域のデータが不十分であったためいずれの酸化物が介在物中MgO起点となるか特定することができなかった。そこで、本実験結果を基に、介在物中MgOの生成・非生成に関する検討を試みた。Fig.13には(3)式に従った場合の傾き1と(4)式に従った場合の傾き4/7を示す。MgOが生成した実験結果とMgOが非生成となった実験結果が混在する領域が存在する。この領域がMgO生成とMgO非生成の境界を示唆しているとする、この領域の傾きは4/7よりも1に近い。このことから、介在物中MgOの生成反応は主として(3)式に示す反応であり、介在物中MgOの生成起点は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と推定される。なお、Heat 3ではMgO生成が確認された時点での介在物中CaO濃度が低い、これはCaSiのみを添加しFeMgを添加していないため、溶鋼中Ca濃度に対し溶鋼中Mg濃度が低く推移し、結果、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ とMgとの反応開始が遅れたためと考えられる。

4・2 Mg脱酸平衡と本実験結果との比較

次に、本実験結果とMg脱酸平衡との比較を試みた。本実験では溶鋼成分および介在物組成が変化する過程を観察

Fig. 13. Relationship between calcium concentration in molten steel and magnesium concentration in molten steel.

しているため平衡には到達していないが、介在物が非常に小さいことから、各時刻で溶鋼と介在物とが平衡に近いと仮定した。Fig.13に示した介在物中MgO生成・非生成の混在する領域を通過する直線を境界線と仮定し、(3)式のみかけの平衡定数 K'_3 を酸化物の活量を1として試行錯誤法により求めた結果、 $\log K'_3=0.62$ が得られた。

次に、 $\log K_5=-6.4^{(7)}$ 、 $\log K_6=-1.41^{(8)}$ 、 $\log K_7=-1.18^{(9)}$ として、(2)および(5)~(7)式から、(8)式に示す反応の見かけの平衡定数 K'_8 を算定し、既往研究による脱酸平衡定数との比較を行った。

$$\log K_5=\log(a_{\text{Ca}}\cdot a_{\text{O}}/a_{\text{CaO}})$$

$$\log K_6=\log(a_{\text{CaO}}\cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/a_{\text{CaOAl}_2\text{O}_3})$$

$$\log K_7=\log(a_{\text{MgO}}\cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/a_{\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3})$$

$$\log K'_8=\log(a_{\text{Mg}}\cdot a_{\text{O}}/a_{\text{MgO}})$$

各酸化物の活量を1と仮定して計算を行った結果、見かけの平衡定数 K'_8 として $\log K'_8=-7.24$ が得られた。一方、(8)式の平衡定数 $\log K_8$ としては $-5.5\sim-9.24^{(10-14)}$ が従来から報告されており、本研究結果はこれらの報告値の範囲内となった。ただし、本実験はMg濃度が低く、介在物組成も連続的に変化していることから、平衡定数に関しては更なる検討が必要と考えられる。

5. 結言

溶鉄2kgに金属Al、CaSi合金ならびにFeMg合金を添加

し、Al-Ca-Mg添加時の溶鋼成分と介在物組成および形態の変化を経時的に測定した。

CaSi合金とFeMg合金の添加順序によって介在物組成変化経路は変化するが、実験末期には添加順序によらず介在物組成は特定の範囲に収束する傾向が認められた。

また、得られた実験結果から、Al-Ca-Mg添加時の介在物中MgO生成反応を検討し、本実験条件下では介在物中のMgOの生成・非生成の境界は溶鋼中Ca濃度と溶鋼中Mg濃度で整理できること、CaO-Al₂O₃系介在物中にMgOが生成する際の起点となるCaO-Al₂O₃系介在物はCaO-Al₂O₃と推定されることを示した。

さらに溶鉄中Mgの脱酸反応のみかけの平衡定数 $\log K'$ は -7.24 と見積もられ、既往研究における平衡定数の範囲内となった。

文 献

- 1) S.Kobayashi, Y.Omori and K.Sanbongi: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), 998.
- 2) Y.Miyashita and K.Nishikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 1969.
- 3) T.Ototani, Y.Kataura and T.Degawa: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2167.
- 4) T.Ikeda, N.Fujino and H.Ichihashi: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 2040.
- 5) K.Ogawa, S.Koyama and Y.Fukuzaki: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 18.
- 6) Y.Higuchi, M.Numata and K.Shinme: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 67.
- 7) Y.Higuchi, M.Numata and S.Fukagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 671.
- 8) K.Nagata, J.Tanabe and K.Gotou: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 2023.
- 9) I.Barin and O.Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, (1973).
- 10) H.Ito, M.Hino and S.Ban-ya: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 75.
- 11) H.Ohta and H.Suito: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 983.
- 12) M.Nadif and C.Gatellir: *Process Technology Proc. 5th. IISC, The iron and Steel Society, Warrendle, PA*, (1986), 741.
- 13) V.I.Yavoiskii, L.P.Volozimorov, V.P.Lujin, N.M.Kapitza and E.B.Teplitzkii: *Akad. Nauk. SSSR Metall.*, **2** (1974), 14.
- 14) A.P.Gorobetz: *Metall. Koksochim.*, **69** (1980), 34.