

# 高 cleanliness 鋼における介在物の生成起源

## Generation Mechanisms of Non-Metallic Inclusions in High-Cleanliness Steel

川上 潔\*

Kiyoshi Kawakami

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

In addition, most of the investigation of deoxidation dealt with the steel with high oxygen content, where the sum of such base-metal oxides as  $\text{Fe}_x\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , in the secondary refining slag amounted to 5 to 10 wt%, 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 1wt%.

It has been found that there are two important mechanisms of oxide inclusion generation other than "Deoxidation reaction" and "slag mixing" 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  $\text{CaO}$  and  $\text{Al}$ .

key words: generation mechanisms, non-metallic inclusions, high cleanliness steel, oxide inclusion, deoxidation, secondary refining, lime inclusion, intrinsic reaction

### 1. はじめに

Fig.1に示すように、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5ppm未満で製造する事が可能になっている<sup>1)</sup>。

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、「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つによると従来の研究でされている。(註) 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がはかられ、溶鋼汚染

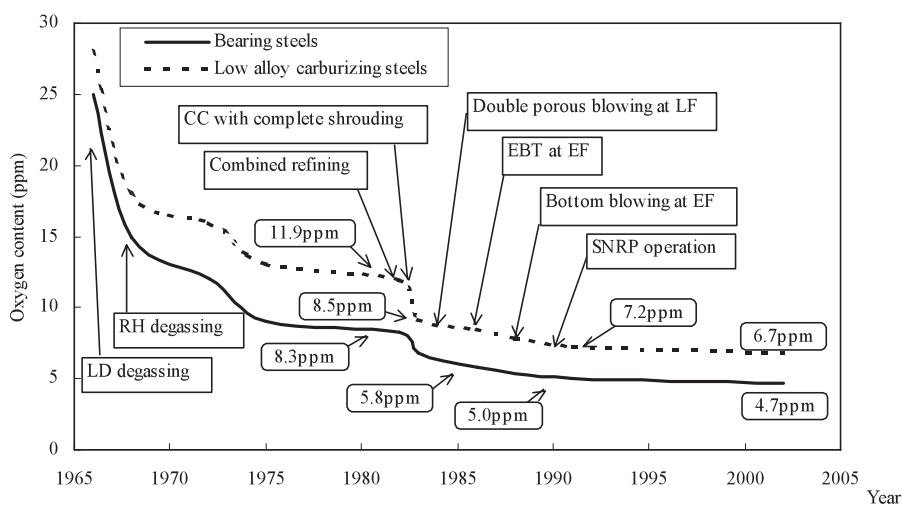


Fig.1 Transition of oxygen content in Sanyo's bearing steels and low alloy carburizing steels<sup>1)</sup>.

\* 条鋼製造部長 工博 (元 技術管理部 製鋼グループ長)

を防止する取り組みがなされて、鋼中酸素量の低減に成果を上げて来た<sup>2)~16)</sup>。また、1990年7月には30,000mm<sup>2</sup>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<sup>17)</sup>によって担保する超高純度鋼の精錬法を当社が確立し、1992年に日本精工(株) 殿によってEP鋼として商品化された<sup>18)</sup>。

しかしながら、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FexO%、MnO%、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%の合計が5~10%以上の領域での研究しか実施されておらず、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<sup>19)~30)</sup>、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、材料として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して考察した。

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作を実施して、酸化物系介在物のLF精錬中の組成やサイズの変化と、BaOを含有する介在物であるかどうかを詳細に調査した。

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な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10ppm程度の鋼を超高純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。

高純度鋼：2次精錬スラグ中の低級酸化物 (FexO、MnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の合計が1wt%未満で製造され、鋼中酸素量が10ppm未満の鋼

超高純度鋼：2次精錬スラグ中の低級酸化物 (FexO、MnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の合計が1wt%未満で製造され、鋼中酸素量が6ppm未満であり、しかも極値統計法<sup>17)</sup> による30,000mm<sup>2</sup>における最大介在物径が30 μm未満と判定された鋼



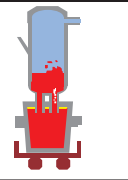
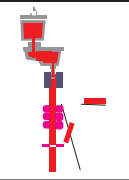
註) モールドパウダーの巻き込み等、鋼材での有害度が地疵レベルとなるような標準を著しく外れる鋼中介在物のソースは、高純度鋼の介在物を議論する本稿の範囲外のものであり、本報では論じない。

## 2. 試験方法および調査方法

### 2・1 試験操作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 (Ladle Furnace : 取鍋精錬炉) -RH (環流型真空脱ガス) -垂直CC (連続铸造) の実機製鋼工程において、高炭素クロム軸受鋼のLF精錬において実施した。Table1に試験した製鋼プロセスとその主な仕様を、Table2に各工程での精錬条件の概要を示す。また、Table3に試験鋼種、SUJ2鋼の成分を、Table4に同鋼を製造する際の取鍋精錬炉 (以下LF) におけるスラグ組成例を示す。

Table 1 Steel Making Process

Electric Arc Furnace		Ladle Furnace		RH Degasser		Continuous Caster	
							
Nominal heat size	150t/heat	Ladle inner	4.2m	Shell diameter	2.8m	Number of strands	3strands
Shell diameter	7.0m	Transformer capacity	20MVA	Shell height	10.9m	Bloom size	380mmX490mm
Transformer capacity	100MVA	Treating time	50min	Vacuum system	3-stage booster & 3-stage ejecter	Molten steel wt. in tundish	20t
Average tap to tap time	69min/heat	Stirring method	double porous plug	Exhaust capacity	400kg/hr at 0.5torr		
		Inert gas	Ar,N2	Treating time	20min		
(Auxiliary equipment) Scrap preheating Gas burner Gas bubbling Automatic alloy feeding Carbon injection Eccentric bottom tapping		(Auxiliary equipment) Slag dragger Automatic alloy feeding		(Auxiliary equipment) Automatic alloy feeding		(Auxiliary equipment) Magnetic stirrer Soft reduction	

2・2 試験方法

Table1の製鋼プロセス中のLFにおいて、軸受鋼 (SUJ2) の精錬時に、スラグのトレーサーとしてTable5に示すBaCO<sub>3</sub>を添加した。添加量は概ねスラグ中BaO濃度が3wt%になる事を狙って添加した。BaCO<sub>3</sub>はスラグ中に添加されると、短時間でBaO化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SiO<sub>2</sub>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.2にその概念を示す。

Table 2 General descriptions of refining conditions

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

Table 3 Specification of SUJ2

Grade	Element %	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
SUJ2	Lower limit	0.95	0.15					1.30	
High carbon chromium bearing steel	Higher limit	1.10	0.35	0.50	0.025	0.025	0.25	1.60	0.25

Table 4 Example of slag composition for SUJ2 refining

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

Table 5 BaO Slag tracer

Tracer	BaCO <sub>3</sub> ⇒ Becomes BaO in slag
Purity	99.1 wt%
Addition place and amount	LF, 125 kg

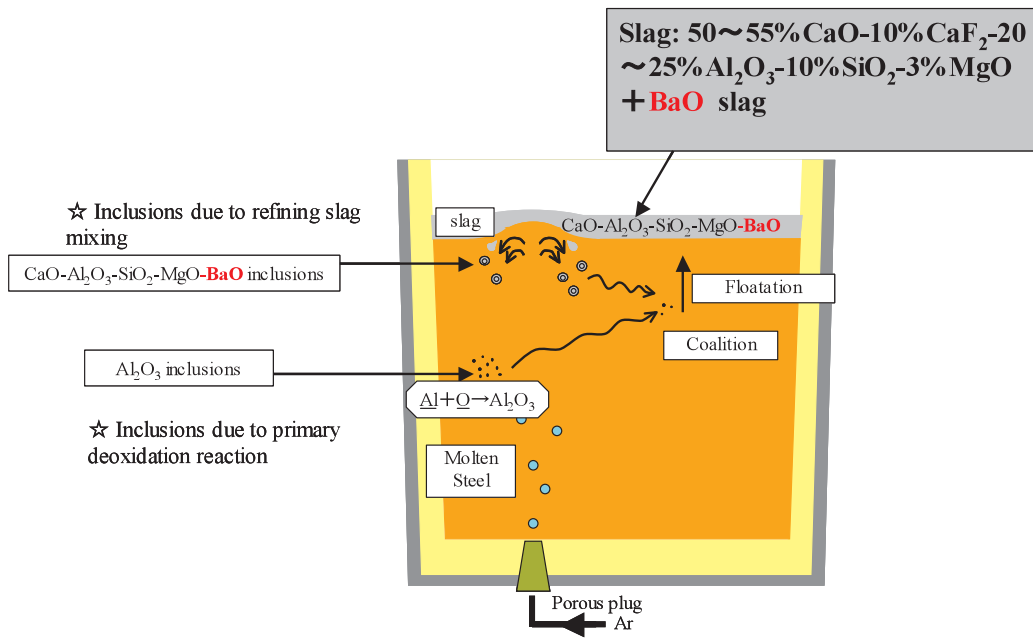


Fig.2 Schematic diagram of the BaO tracer function in refining slag.

2・3 サンプル採取と調査方法

試験したLF作業中にメタルおよびスラグのサンプルを採取した。このうちメタルサンプルについては、Fig.3に示す鉄杓サンプラーを使用して、スラグ下約400mm位置の溶鋼を安定して採取できるように工夫して、採取時におけるサンプルへのスラグの影響を排除した。

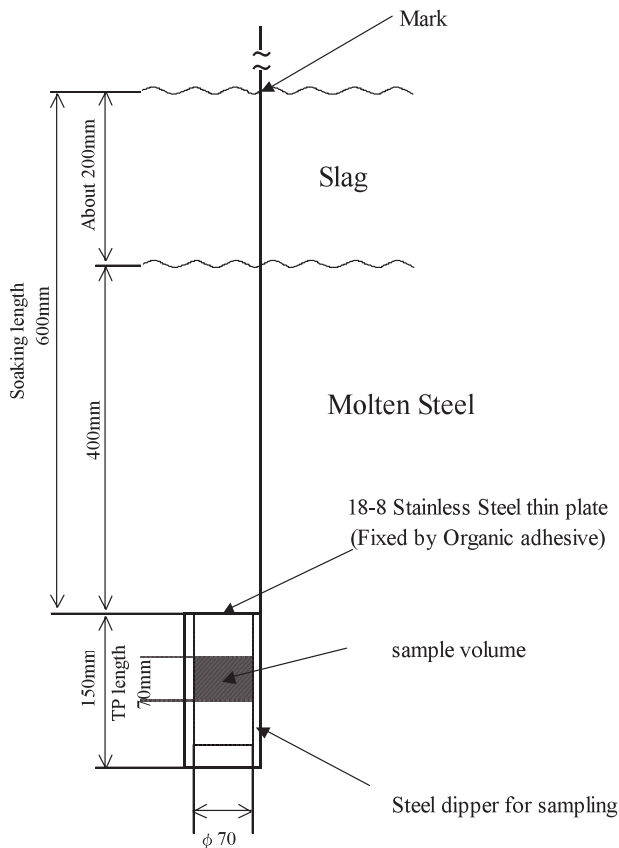


Fig.3 Steel dipper for sampling.

Table6に試験した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。また、Table7に介在物の調査方法、同定手順を整理して示す。

Table 6 Addition of the BaO tracer and Sampling

Heat	Tracer addition	Process sample	LF						
			0 min.	10 min.	15 min.	20 min.	30 min.	40 min.	End
a	LF 5 min.	Metal	△				△		●
		Slag	●				●		●
b		Metal	○		○		○	○	○
		Slag	●				●		●
c		Metal	○		○		○	○	○
		Slag	●				●		●
d	LF 45 min. /About 50min.	Metal					△		△
		Slag	●				●		●

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

ここで、ヒートb、cのサンプルに採用した検鏡による個別の介在物調査が本来の研究方針に沿った調査手段であるが、ヒートaとdのサンプル調査では、酸溶解によって介在物を抽出して調査した。これは検鏡による調査体積が極めて小さいものであるのに対して、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、マクロに介在物中のBaO含有傾向などを把握したり、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採用した。酸溶解抽出は試料の重量を10gとして広く一般に採用されている温硫酸法<sup>31)</sup>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、Table7に示すように視野10×10mm<sup>2</sup>、倍率400倍で観察して介在物を抽出し、径によるサイズの層別を実施した後、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）にて実施した。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。

Table 7 Investigation method of inclusions

Investigation Division	Inclusions by acid extraction	Inclusions by microscopic method
Extraction Division of inclusions	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Isolation and determination of oxide inclusion in steel by sulphuric acid</li> <li>▪ sample weight 10g</li> <li>▪ Filtration</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Microscopic observation ×400</li> <li>▪ View = 10 × 10 mm<sup>2</sup></li> </ul>
Investigation Procedure	<p>Classified by diameter (5μm, or 10μm)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>SEM observation</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>EPMA analysis (Ba, Ca, Al, Mg, O)</p>	<p>Classified by diameter (5μm, or 10μm)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>SEM observation</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Quantitative analysis by EDS</p>
Composition presumption of inclusions (Presumption procedure)	/	<p>① Obtain quantitative analysis values (mol%) for Ca, Mg, Al, Si, Mn, Cr, Fe, S, Ba, Na, K</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>② Case of Sulfur detection,  <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Sulfur value is allotted in order of MnS and CaS.</li> <li>▪ When Ca remains, CaO exists. (Allot it to CaO.)</li> </ul>                     ☆Note 1</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>③ All elements (Excluding Mn, Ca, and S) irrelevant to the above-mentioned ② are allotted as oxides.                      (All elements are treated as oxides in the case of no sulfur detection.)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>④ Identify inclusions referring to the phase diagrams (Presumption of composition)</p>

SEM: Scanning Electron Microscope

EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer

※ Titanium inclusions and independent MnS are excluded from the investigation objects.

☆Note 1) Either (Ca, Mn) S or (Ca, Mn) S+CaO exists at Sulfur detection.

MnO is unable to exist under the condition of CaS existence thermodynamically.

Therefore, it is adequate to allot sulfur in order of Mn and Ca.

さらに、得られた介在物の各組成の定量値(mol%)を、Fig.4に示すAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO系状態図<sup>32)</sup>に当てはめて介在物を同定した。

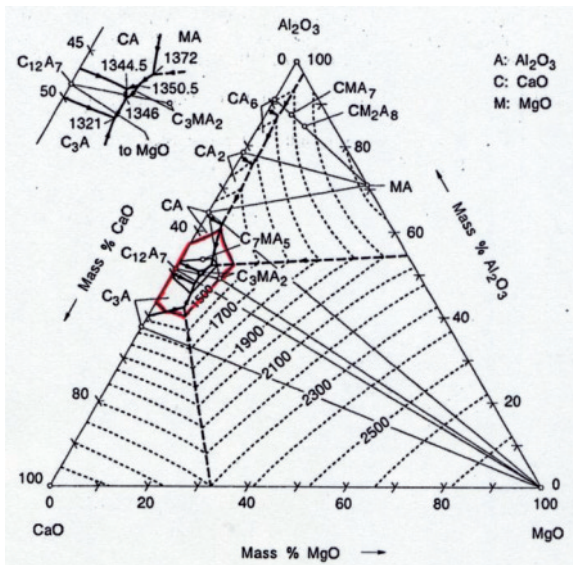
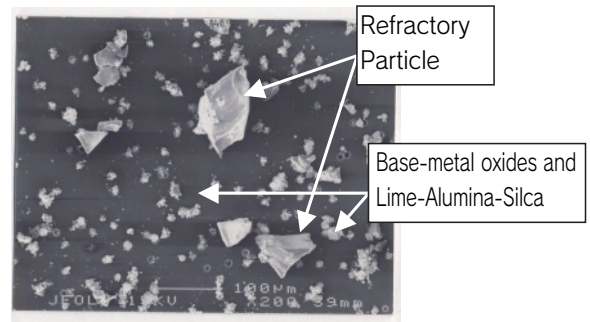


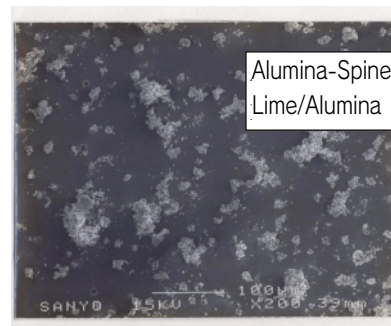
Fig.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO Phase Diagram<sup>32)</sup>

を含むCaO (ライム) 系やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アルミナ) 系の凝集介在物、LF=30分の介在物は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (マグネシアアルミナスピネル) 系、CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ライムアルミナ) 系の凝集介在物であった。

ここでトレーサーのBaOはLF=30分の小径介在物の一部に検出したが、Fig.5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ような性状になっていた。このため、以下では本研究の基本方針であるヒートb、cの検鏡による介在物調査を中心に検討することにした。



LF=0 min.



LF=30 min.

Fig.5 Extracted inclusions after acid dissolution (Heat a).

### 3. 試験結果

#### 3・1 スラグ中のBaO濃度

Table8にスラグ中のBaOwt%の推移を示す。BaOをLF末期に添加したヒートdで明らかのように、BaOはBaCO<sub>3</sub>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。

Table8 Transition of BaO concentration (wt%) in slag

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

#### 3・2 酸溶解抽出介在物

Fig.5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

#### 3・3 検鏡による介在物の調査結果

Table9に検鏡で調査した介在物のBaO検出結果を示す。これを見ると、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る。

Table 9 BaO detection results for inclusions by microscopic method

Heat	Item	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 <sup>2</sup>	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 <sup>2</sup>	with BaO	0	7	11	10	12
		without BaO	37	0	0	1	0

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と2次精錬スラグの巻き込み(本試験の場合、BaOやSiO<sub>2</sub>、MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系をも含むCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系)」とする従来の研究知見に矛盾しないためには、LF精錬の溶鋼中には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しなければ成り立たない。

このことは脱酸反応で生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、スラグ系粒子との合体前に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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く殆んどあり得ないと思われる。さらにスラグ巻き込み起因の介在物粒子の供給速度と凝集、合体、浮上分離の速度の差、すなわち溶鋼中の介在物の存在確率は、スラグの巻き込み起因の介在物が支配的であるにもかかわらず、攪拌の影響をあまり受けないとしなければ説明できない。

つまりTable9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、従来の研究知見を基にしたのでは、極めて説明することが困難であり、このTable9のこれらの介在物の1つ1つを、さらに詳細に分析調査する必要があることが分った。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する必要がある。

Table10に、Table9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Table10の欄外上側にも示したが、簡単のため以下のような略号を使用した。

- A⇒Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- C⇒CaO
- M⇒MgO
- Si⇒SiO<sub>2</sub>
- MA⇒MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- mCnA⇒mCaO・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- CS⇒CaS
- Cr⇒Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Mn⇒MnO
- Fe⇒FexO
- ( )⇒微量
- 網掛⇒BaO検出

Table10のセルの1つ1つが1個の介在物に対応し、黄色

で網掛した介在物は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20μm以上の大型のものは、20～<30μmの範囲のサイズのもの1つだけあり、それはBaOを含有し、CaSを微量含むMgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とmCaO・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の介在物であったことを示す。

このTable10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<5μmの小径介在物に2個存在するだけであり、10μm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 (Table4)の主成分であるCaOとSiO<sub>2</sub>を何れも含有しない介在物が多数存在する。(例えば、<5μm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) 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<sub>2</sub>を含有しない介在物が存在する。(20μm以上の15分と30分の介在物はほとんど全てがそうである)
- ④ A (アルミナ) は小径介在物ほど存在確率が高く、特に<5μmの介在物にはほとんど存在するが、20μm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、<5μmサイズの介在物では50%、5～<10μmのサイズの介在物では80%、10μm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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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<sub>2</sub>、MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系をも含むCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の介在物)である」ということを基にしたのでは全く説明ができないことは明らかである。

Table10 Composition and size transition of inclusions (Sum of inclusions for heat b and c)

Symbol: A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C=CaO, M=MgO, Si=SiO<sub>2</sub>, MA=MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mCnA=mCaO·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CS=CaS, Cr=Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn=MnO, Fe=Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( )=Small amount existence     =BaO is detected.(Tracer is added at LF 5 min.)

size composition time	<5μm				5~<10μm				10~<20μm				20~<30μm				30~<40μm				40~<50μm				50μm~																				
	CaS	MA	A	mCnA	Low grade	CaS	MA	A	mCnA	Low grade	CaS	MA	A	mCnA	Low grade	CaS	MA	A	mCnA	Low grade	CaS	MA	A	mCnA	Low grade	CaS	MA	A	mCnA	Low grade															
0	(Spessartite sys.) Mn,Fe,Al,Si					(Spessartite sys.) Mn,Fe,Al,Si					(Spessartite sys.) Mn,Fe,Al,Si					(Spessartite sys.) Mn,Fe,Al,Si					A C Si,Mn					A C Si,Mn					M A C Si,Mn														
	Mn,Cr					A C Mn,Cr					(Spessartite sys.) Mn,Fe,Al,Si					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					A C Si,Mn																													
	A Si,(Mn)										A C Si,Mn																																		
15	A					O6A					MA CA,C2A					(CS) MA CA,12C7A																													
	MA A (Cr)					A O6A					(CS) MA CA,12C7A																																		
	MA A (Cr)					MA A (Cr)					(CS) MA A C6A																																		
	(CS) MA A					MA A C6A					CS MA 12C7A																																		
	(CS) MA A C6A					MA CA																																							
						(CS) MA CA,12C7A																																							
						CS MA CA,C2A																																							
LF 30	MA A (Cr)					MA CA,C2A					MA A C6A					CA,12C7A					MA A CA,12C7A (S)					MA 12C7A																			
	MA A					MA CA,C2A					MA A C6A					MA CA					MA CA,12C7A					MA CA,12C7A																			
	MA A					MA A C6A					MA CA					(CS) MA CA,12C7A					MA C2A,12C7A					MA C2A,12C7A																			
	MA A C6A					(CS) MA A					MA CA,C2A					(CS) MA C2A,12C7A					(CS) MA C2A,12C7A																								
	MA A C6A (Cr)					(CS) MA CA,C2A					(CS) MA CA,12C7A																																		
	(CS) MA A										CS MA CA,12C7A (S)																																		
	(CS) MA CA,C6A																																												
	(CS) MA CA,C6A																																												
40	MA A					MA A					MA C,CA Si					MA CA,12C7A Si					MA C2A,12C7A Si										MA C,C2A Si					MA C,3CA Si									
	MA A C6A					MA C2A,C6A					MA CA,C2A					(CS) MA CA,12C7A 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,12C7A Si																																							
	(CS) MA A					(CS) CA,C2A																																							
	(CS) MA A C6A																																												
(End)	MA A					MA					MA					MA C,3CA Si																													
	MA A					MA CA,12C7A Si					MA A C					CS MA 3CA,12C7A																													
	MA					MA CA,C2A					MA (A) 12C7A																																		
	MA A					MA A 3CA,12C7 Si					MA CA,12C7A																																		
	MA C2A,C6A Si					(CS) MA A C					MA 3CA,12C7 Si																																		
	(CS) MA CA,12C7A Si					(CS) MA A					MA 3CA,12C7A																																		
	(CS) MA C2A										MA CA																																		
	(CS) MA A CA,12C7A										MA 12C7A																																		
											MA 3CA,12C7 Si																																		
											(CS) CA,12C7A Si																																		
											(CS) CA,12C7A																																		
											(CS) CA,C2A Si																																		

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.6にヒートc、d (2ヒートの平均) におけるLF精錬中の cleanliness (鋼中酸素量(ppm)、介在物密度(個/mm<sup>2</sup>)、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。

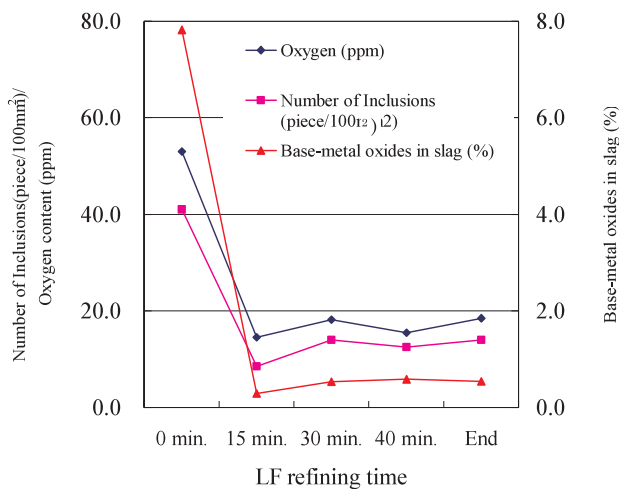
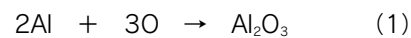


Fig.6 Transition of cleanliness (Transition of deoxidation)

これを見ると、LF15分で鋼中酸素量(ppm)、およびスラグ中低級酸化物(%)はいずれもこのLF精錬期間中の最低値になっており、熱力学的な脱酸反応そのものはこの精錬初期の段階で既に終了し、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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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のはなぜであろうか。スラグの巻き込み起因系の介在物が溶鋼中に供給されるためというのが従来の研究に従った解釈である。

Fig.7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])を示す。これをFig.6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頃から生じ始めていることが明らかである。

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介在物が生成する。



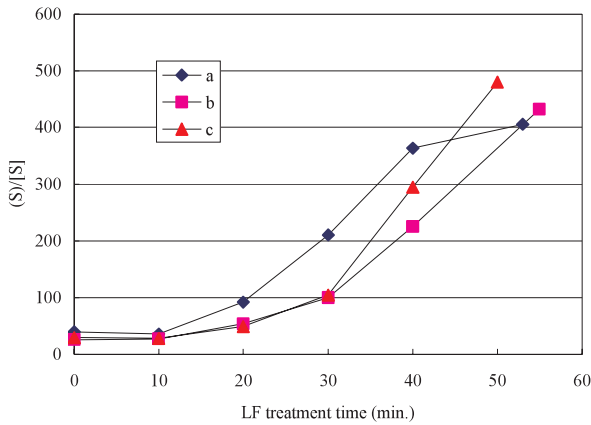


Fig. 7 Transition of concentration ratio of sulfur, and (S)/[S] during LF treatment.

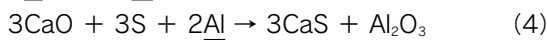
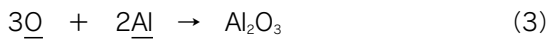
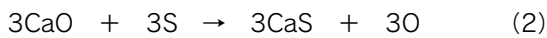


Fig.8にLF精錬中の鋼中S値とAl値の実績をプロットで示す。またFig.8中の←印は脱硫反応の(4)式によるSとAlの変化量比の理論勾配を示す。これを見ると精錬中のS値とAl値の変化を示す直線の傾きは、脱硫反応式による理論勾配と同等か少し大きいだけで、精錬のこの時期のAlの消費は脱酸反応による比率は小さく、脱硫反応による消費が支配的であると推察できる。

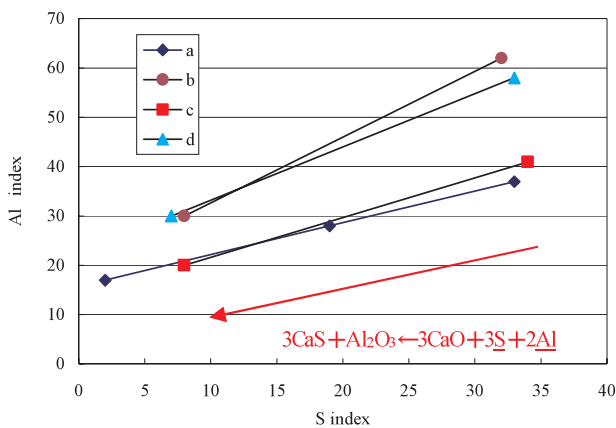


Fig.8 Relation between S and Al during LF treatment. (The arrow shows the theoretical inclination according to the desulfurization reaction formula.)

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成する。a~dヒートのLF精錬中にはS≧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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が溶鋼中に供給されることが分る。

このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は1次脱酸で生成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量(40ppm以上)よりもむしろ大きく、Fig.6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になっている可能性があるかと推察される。

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成し続けているので、3.3項のTable9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。それは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からである。

#### 4.2 介在物の生成メカニズム

松野ら<sup>33)</sup>はAl脱酸溶鋼中におけるMgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(マグネシア・アルミ)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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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において、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したMgOを含有しない、Table4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・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スピネル特有の8面体結晶が観察された。それをFig.9に示す。

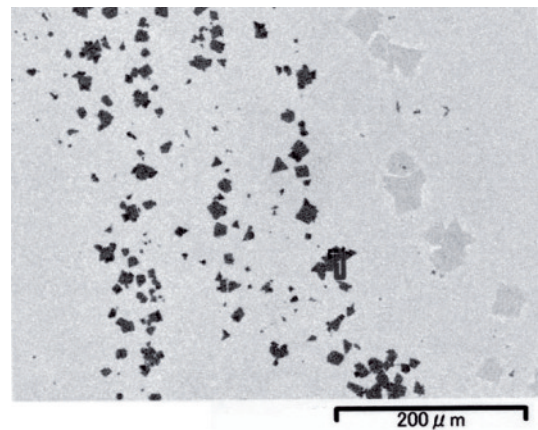
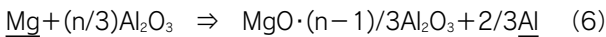
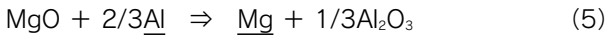


Fig.9 MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel formed in the slag/metal interface. (The result, MgO=28.1% and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=70.5% is obtained after analyzing the region "1" in the figure by EDS. The theoretical composition of the MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel is MgO=28.3% and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=71.7%.)

溶解サンプルの鋼材中にも介在物としてMgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スピネルは存在していたはずであるが、Fig.9に見られるよ

うな8面体性状の純粋なMgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スピネルは鋼中には観察されない。したがって、このMgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。



ここでTable10の介在物に関係する金属酸化物、CaO、BaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について、熱力学的な検討を実施した。Fig.10にこれらの金属酸化物の標準生成自由エネルギーを示す<sup>34)</sup>。BaOについては、この文献に図示されていなかったが、文献中に記載されているデータを用いて計算して表示した。これを見ると、LF精錬の温度付近では、MgO、BaOの標準生成自由エネルギーがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の標準生成自由エネルギーに極めて接近しており、これらの酸化物が熱力学的にAlで還元される可能性が十分にある事が分った。またCaOは、LF精錬の温度ではAlによる還元が生じ難い条件にあるが、Table10に示した通り、BaO、CaOを含有し、スラグ中成分のSiO<sub>2</sub>を含有しない介在物が多数存在することを考慮すれば、さらに熱力学的な検討を加えてみる必要があると考えられる。

そこで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Table11に示すSUJ2鋼を想定して行った。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℃高いが1600℃において計算することにした。Fig.10によってもこの温度付近における数10℃の高低は、AlとBaやAlとCa間の平衡値への影響は無視できる範囲と推察できる。

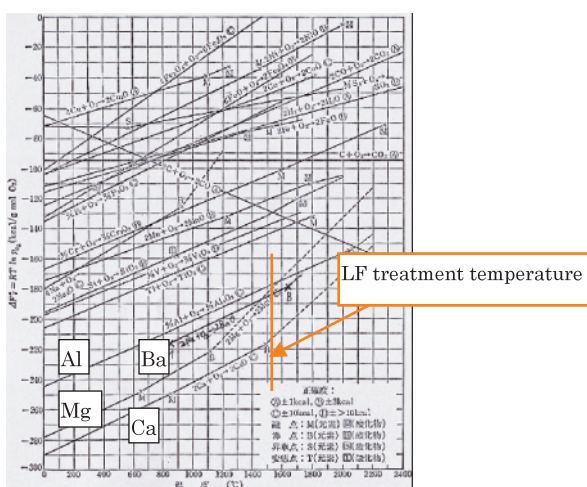


Fig.10 Standard free energy of formation of metallic oxide<sup>34)</sup>

Table11 Molten steel model used for the thermodynamics calculations

Elements in molten steel	[C]	[Si]	[Mn]	[Cr]	[Al]
Concentration (wt%)	1.0	0.2	0.4	1.4	-

- 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) =  $\underline{\text{Ca}} + \underline{\text{O}}$  の標準自由エネルギー変化、相互作用助係数<sup>35)</sup>
- BaO(s) =  $\underline{\text{Ba}} + \underline{\text{O}}$  の標準自由エネルギー変化、相互作用助係数<sup>36)</sup>
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) =  $2\underline{\text{Al}} + 3\underline{\text{O}}$  の標準自由エネルギー変化、相互作用助係数<sup>37)</sup>
- CaOの活量(CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>三元系スラグ)<sup>38)</sup>

またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活量a(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、SLAG ATLAS<sup>39)</sup> から a(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ≤ 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(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0.01、a(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0.001、a(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0.0001の3つの場合について計算することにした。Fig.11にSUJ2溶鋼中の平衡Ca濃度、Fig.12に溶鋼中の平衡Ba濃度の計算結果を示す。

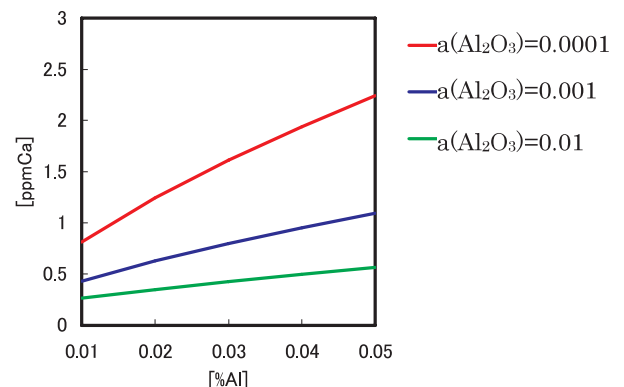


Fig.11 Calculated equilibrium Ca concentration in SUJ2 (1600°C)

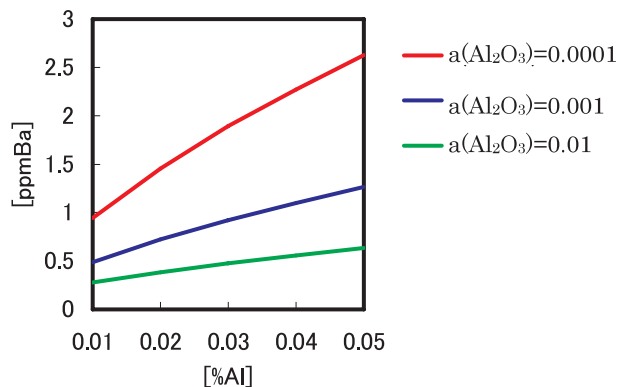


Fig.12 Calculated equilibrium Ba concentration in SUJ2 (1600°C)

Fig. 11とFig. 12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することにしたのは、スラグの影響を完全に除外したかったからである。タンディッシュはFig. 13<sup>40)</sup>に示すとおり、タンディッシュスラグを全く置かない、フランジ部を水冷した完全断気型である。タンディッシュ内メタルサンプルの分析結果は、Fig. 14に示すように、何れのヒートにおいてもCaを1~4ppmの範囲で検出した。

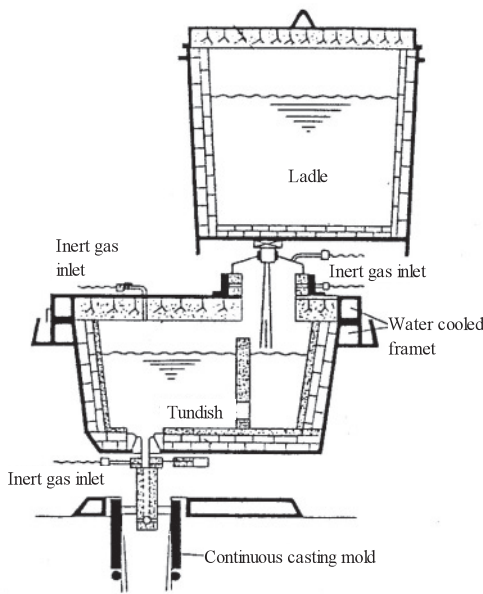


Fig. 13 Schematic diagram of tundish <sup>40)</sup>

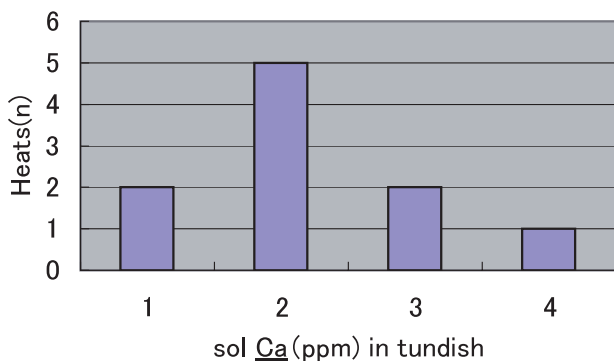
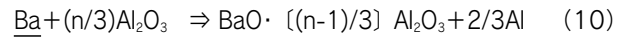
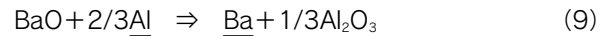
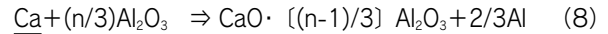
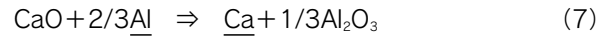


Fig. 14 Ca Analysis in actual tundish

以上の検討から、(5)式と(6)式によるMgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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)式で示されることが明らかである。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企画に沿ったものではなく、CaO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。



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”)とそれぞれ定義する。

1次脱酸反応や脱硫反応によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、内生反応によるCaO・[(n-1)/3] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、本試験のBaO・[(n-1)/3] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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と、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、誕生の瞬間には極微小粒子であったと推定して良いと考えられる。

また本論からは少々外れるが、CaO系の介在物が(7)、(8)式で生成していることが判明した以上、我々は界面反応としてあらゆる教科書に書かれている脱硫反応のメカニズムに関して、少々修正しないとイケないかもしれない。すなわち、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を捉えれば脱硫が進み、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。つまり脱硫反応は厳密には界面反応ではなく、2段階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、溶鋼中で介在物が盛んに凝集体している<sup>19)~30)</sup>とすると、Table 10の介在物調査結果を全く矛盾無く説明することが可能である。

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初めて明快に説明できる。

②のBaO含有介在物の中にCaO、SiO<sub>2</sub>を含まない介在物があることは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系やMgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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全く必然である。

③のBaOを含有するCaO系介在物にSiO<sub>2</sub>を含まないものがあることも、Ca系の内生反応によって全く矛盾しない。

④のA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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誕生し、その後に激しい凝集体を繰り返すというメカニズムによって初めて説明可能である。A (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子が圧倒的に多く速いからであろう。

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の説明で明らかである。CaO系介在物の生成頻度が小さくかつ速度が遅く、極小径から

凝集大型化したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系等のはるかに多数の介在物によって誕生直後に捕捉されてしまうからであろう。

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新介在物生成メカニズムをFig. 15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、従来の研究には無かった「内生反応 (Intrinsic reaction)」と「脱硫反応」に拠るものがむしろ支配的である事が判明した。

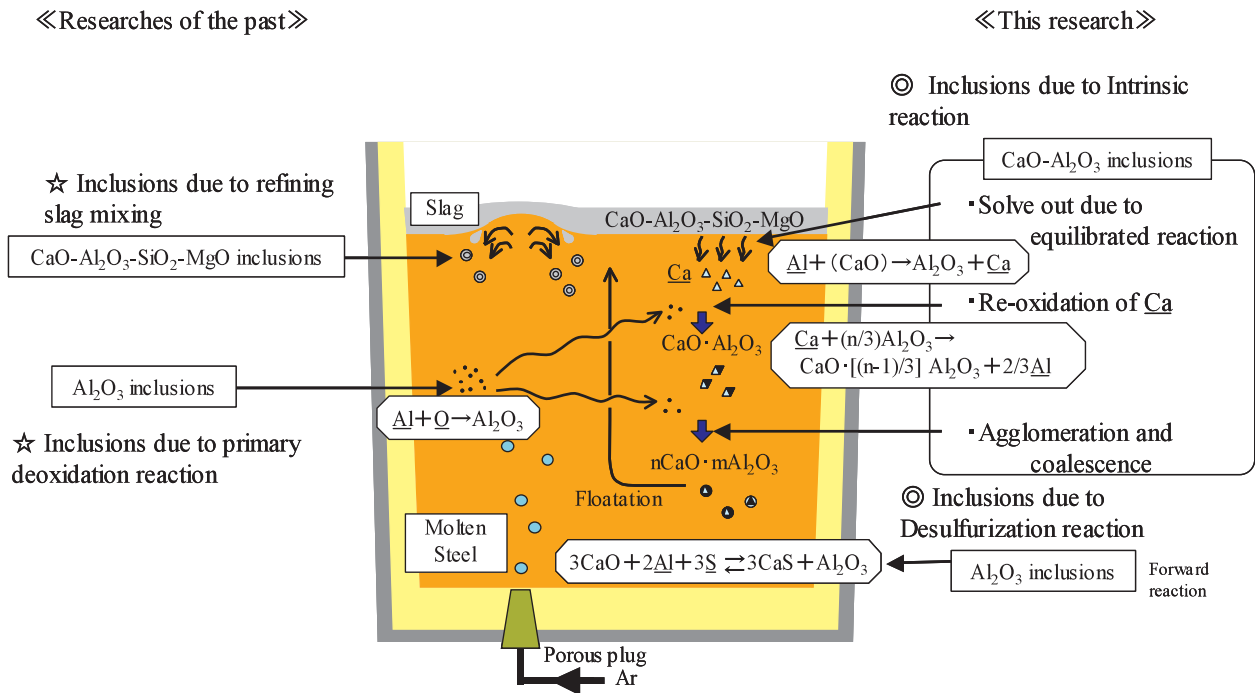


Fig.15 New formation mechanism of inclusions during LF refining.

すなわち、高純度鋼の2次精錬では、スラグの巻き込みという物理的な現象よりも、高温融体間や高温下における固液間の“化学反応”によって介在物が生成する比率が高いことが明らかとなった。

近年、鋼中の介在物を分析する手段として、EB溶解法など、試料を急速に溶解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、介在物が“化学反応”によって生成する可能性があり、その上、EB溶解による熔融温度や雰囲気条件が精錬時とは異なるため、分析溶解時に介在物が化学反応変化している可能性もあり、注意する必要があるのではないかと考えられる。

### 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Table10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Table10中のSiO<sub>2</sub>系

介在物については未検討である。SiO<sub>2</sub>系介在物のソースについては、精錬スラグの巻き込みと (11) 式の平衡反応の2つが考えられる。



3. 3項のTable10で述べたように、SiO<sub>2</sub>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、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SiO<sub>2</sub>含有介在物と、LF終了時点の全サイズにわたってSiO<sub>2</sub>を検出した介在物とをそれぞれ個別に検討してみたい。

まず、LF40分時点のSiO<sub>2</sub>含有介在物であるが、この介在物中のSiO<sub>2</sub>が仮に (11) 式の平衡反応によるとすれば、分子間の化学反応で生成するからには、SiO<sub>2</sub>の存在確率は

小径介在物にこそむしろ高く、大型介在物中にものみ $\text{SiO}_2$ が現れるはずはないと考えられる。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<sup>41)</sup>はあるが、Table 10の $<5\mu\text{m}$ の介在物をみると、内生反応で生成した $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が、同じく化学反応で生成した $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{BaO}$ と合体して検鏡に補足されていることが分る。すなわちTable 10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、(11)式の反応があれば、 $<5\mu\text{m}$ 等の小径介在物にも $\text{SiO}_2$ が存在するはずである。また、40分時点のこれらの $\text{SiO}_2$ 含有介在物は、何れもがTable 4に示すスラグの全成分、すなわち $n\text{CaO}\cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ を含むものであり、しかも単独の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{SiO}_2$ 含有介在物こそは、従来研究にあるスラグの巻き込み起因系介在物ではないかと推察される。大型介在物に偏って現れたことは嶋崎ら<sup>42)</sup>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のではないかと推察されるが、(11)式の平衡変化による影響等を含めて、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 $\text{SiO}_2$ 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ていること、また $10\sim 20\mu\text{m}$ のサイズの介在物の中に、スラグ成分には存在する $\text{MgO}$  ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 組成を含有しない $\text{SiO}_2$ 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 $\text{SiO}_2$ を検出した介在物には、(11)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 $\text{SiO}_2$ が現れるのは、(11)式の平衡反応による $\text{SiO}_2$ 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ではないかと推察される。(11)式の平衡 $\text{Al}$ 値は、2次精錬時の溶鋼中 $\text{Al}\%$ に比べて極めて小さいので、 $\text{SiO}_2$ の生成速度が、他の $\text{Al}$ 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 $\text{SiO}_2$ 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、 $\text{Al}$ 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 $\text{SiO}_2$ 介在物の生成速度の影響が現れ、 $\text{SiO}_2$ 系を含有する介在物として残留したのではないかと推察される。

## 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 $\text{BaO}$ を添加し、溶鋼中に現れた介在物をLF時間、サイズ、組成( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CaO}$ ( $-\text{Al}_2\text{O}_3$ )系、 $\text{SiO}_2$ 系)、および $\text{BaO}$ 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 (LF) 時の介在物生成に関して以下のことが判明した。

- 1) 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」よりも支配的な2つのメカニズム、すなわち「脱硫反応」と「内生反応」が高純度鋼の2次精錬における介在物の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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物を生成し、脱酸反応による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。このことは最終鋼材の介在物への影響の点で極めて重要である。
- 3) 高純度鋼の鋼中介在物成分の $\text{CaO}$ は $\text{Al}$ による溶出1次反応 $\Rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $n\text{CaO}\cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物として生成される。この鋼中 $\text{Al}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ による一連の $\text{CaO}$ 系などの介在物の生成反応(メカニズム)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"とそれぞれ定義した。
- 4)  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル介在物の $\text{MgO}$ 生成も内生反応(Intrinsic reaction)であり、本試験の $\text{BaO}$ 系介在物も同様である。
- 5) 高純度鋼の $\text{SiO}_2$ 系を含む介在物は2次精錬スラグの巻き込みによって鋼中介在物となる場合と、 $\text{Al}$ 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)  $\text{SiO}_2$ 系の大型介在物がLF後半(40分)になって現れる理由(メカニズム)は今後の課題である。
- 7) 本論から外れる知見であるが、スラグ-溶鋼間の界面反応とされてきた脱硫反応は、スラグ中の $\text{CaO}$ が脱酸成分の $\text{Al}$ や $\text{Si}$ によって $\text{Ca}$ 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、 $\text{Ca}$ が鋼中 $\text{S}$ と結合して $\text{CaS}$ となる2段目の、実質的な脱硫反応はバルク反応ではないかと推察される。
- 8) 本研究知見から、EB法など鋼材試料を高温熔融して介在物を分析する手法は、介在物の抽出熔融時に化学反応によって介在物に変化する可能性が考えられるので注意する必要がある。

参考文献

- 1) 川上 潔：「軸受鋼の清浄化」；第182,183回西山記念技術講座,2004年10,11月,159.
- 2) 成田貴一：「溶鋼の脱酸」；第1回西山記念技術講座,日本鉄鋼協会(1968)127.
- 3) 宮下ら：「非金属介在物の生成と分離」；第2回西山記念技術講座,日本鉄鋼協会(1968)97.
- 4) 坂尾弘、伊藤公允、鰐部吉基：「脱酸の原理」；鉄と鋼,57(1971)1863.
- 5) 坂尾弘：「取鋼精錬技術の基礎、攪拌、脱酸、介在物」；第54,55回西山記念技術講座,日本鉄鋼協会(1978)1.
- 6) 雀部 実：第90,91回西山記念技術講座,日本鉄鋼協会(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：「高纯净鋼」第126,127回西山記念技術講座,日本鉄鋼協会(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(1992).
- 9) 日本金属学会：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(1992).
- 10) 日本学術振興会：鋼中非金属介在物研究の最近の展開(1994).
- 11) 日本鉄鋼協会高温プロセス部会：超纯净度研究会最終報告書(1999).
- 12) Zhang and K.Cai：Proc. of 83<sup>rd</sup> Steelmaking Conf., ISS, Warrendale, PA, (2000)275-291.
- 13) 日本鉄鋼協会：CAMP-ISIJ,16(2003),P808-847.
- 14) Zhang and B.G.Thomas：ISIJ Int.43(2003),P271-291.
- 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(2004.10,11).
- 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(1996.3),P26.
- 17) 村上敬宣,鳥山寿之：鉄と鋼,79(1993),P1380.
- 18) 西森博,増田孜,川上潔,古村恭三郎,橋爪一弘：日本金属学会報32(1993),P441.
- 19) 谷口尚司：ふえらむ,Vol.10,No.8,(2005.8),P.664-668.
- 20) Zhang L、Pluschkell W：Ironmaking & Steelmaking, Vol.30, No.2,(2003.4),P106-110.
- 21) Doo W C、Jang M J、Yi K W、Kang S C：Steelmaking Conf. Proc., Vol.85<sup>th</sup>,(2002),P477-486.
- 22) Ishii T, Kubo N, Bose T K, Iguchi M：ISIJ Int. ,Vol.41,No.10,(2001.10), P1174-1180.
- 23) 戸沢宏一,加藤嘉英,反町健一,中西知己：材料とプロセス,Vol.12,No.4,(1999.9),P678-681.
- 24) 谷口尚司,菊池淳,嶋崎真一,和田敏之,伊勢知子,高瀬成宜：材料とプロセス,Vol.12,No.4,(1999.9),P664-667.
- 25) 鎌田千綱,伊藤公久：超纯净鋼研究の最近の展開,超纯净鋼研究会最終報告書,(1999), P217-227.
- 26) 谷口尚司,菊池淳,伊勢知子,高瀬成宜,和田敏之：超纯净鋼研究の最近の展開,超纯净鋼研究会最終報告書,(1999),P207-216.
- 27) 戸沢宏一,加藤嘉英,中西知己：材料とプロセス,Vol.10,No.1,(1997.3),P105-108.
- 28) 谷口尚司：鉄と鋼,Vol.75,No.1,(1989.1),P187-188.
- 29) Grigoryan V A, Minayev Yu A, Utochikin Yu I：Japan & USSR Jt Symp on Phys chem. Metall Processes, Vol.5<sup>th</sup>, (1976), P54-64.
- 30) 中岡威博：R&D/神戸製鋼技報,Vol.56,No.1,(2006.4),P40-43.
- 31) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧第4版(2001年),第2巻.
- 32) Verein Deutscher Eisenhüttenleute：SLAG ATLAS,(1995), P104.
- 33) 松野英寿,菊池良輝,河井良彦：CAMP-ISIJ4(1991),P1238.
- 34) 沢村宏：鉄鋼化学熱力学,誠文堂新光社,P165.
- 35) 日本学術振興会製鋼第19委員会：製鋼反応の推奨値改訂増補,(1984),P69
- 36) 加藤周一,井口泰孝,萬谷志郎：鉄と鋼,78(1992),P253.
- 37) 日本学術振興会製鋼第19委員会：製鋼反応の推奨値改訂増補,(1984),P38.
- 38) Verein Deutscher Eisenhüttenleute：SLAG ATLAS,(1995),P238.
- 39) Verein Deutscher Eisenhüttenleute：SLAG ATLAS,(1995),P237.
- 40) 上杉年一：鉄と鋼,74(1988),P1889.
- 41) 嶋崎真一,和田敏之,谷口尚司：乱流液中における固体粒子の相対速度,鉄と鋼, Vol90,(2004,)P538-545.
- 42) 嶋崎真一,和田敏之,谷口尚司：攪拌液中における粒子の浮上,沈降および巻き込み特性：鉄と鋼,89,(2003,)P637-644.

■著者



川上 潔