

	はらだ あきふみ
氏 名	原 田 晃 史
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 26 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属フロンティア工学専攻
学位論文題目	取鍋精錬における溶鋼・スラグ・介在物の組成変化とその制御
指 導 教 員	東北大学教授 北村 信也
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 長坂 徹也 東北大学教授 埜上 洋 東北大学教授 柴田 浩幸

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序論

第 1 章では、本研究の背景および目的について述べている。近年、鉄鋼材料に対する品質要求の高まりから非金属介在物（以下、介在物）の組成制御が不可欠である。一般に、溶鋼は LF 等の取鍋精錬プロセスにて脱酸処理ならびに介在物の組成制御が行われる。しかしながら、取鍋内の反応は、溶鋼－スラグ間反応だけでなく、耐火物、添加元素、介在物が関係する複雑な現象であり、介在物の組成変化が十分に理解されているわけではない。また、最近では主に Al 脱酸を行った場合、合金元素として Mg を添加しないにもかかわらず $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル系介在物の生成が度々報告されている。スピネル系介在物は鋼材品質や操業に深刻な影響を与えるため回避されなければならない。その生成機構については多くの研究が行われ、理解が進んで来た。しかし、定性的には理解されているものの、定量的な評価は不十分であると言える。また、介在物組成変化の解析は熱力学的観点に基づいた予測が多数報告されているが、実際の操業では処理時間内で平衡に到達しないまま処理を終えることが多い。つまり、速度論的観点に基づいた予測手段が必要である。そこで、本研究では溶鋼・スラグ・介在物・耐火物各相間の反応速度を考慮した介在物組成予測モデルの開発を行った。さらに、開発したモデルを実験結果と比較しその精度を検証するとともに、スピネル系介在物の抑制条件を検討した。

第 2 章 取鍋精錬における溶鋼・スラグ・介在物組成変化計算モデル

第 2 章では、取鍋精錬における介在物組成変化の解析および予測を目的とし、溶鋼・スラグ・介在物の組成変化を計算する反応速度モデルの開発を行った。溶鋼－スラグ間、溶鋼－スラグ系介在物間の反応は競合反応モデルにより計算を行った。また、熱力学計算ソフト FactSage6.3 と本モデルのカップリングを行い、スラグあるいはスラグ系介在物各成分の活量値を逐次取得できるようにした。スラグ－耐火物間反応については耐火物のスラグへの溶解を考慮し、既報の実験式により耐火物溶存速度を計算した。介在物は脱酸生成物およびスラグ系介在物

の大きく 2 種類を考慮した。脱酸生成物については基本的に Al_2O_3 、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ を考慮し、各脱酸反応の ΔG に基づき反応の優位性を計算した。スラグ系介在物についてはスラグの溶鋼への巻き込みにより生成するとした。スラグ巻き込みに加え、脱酸生成物のスラグ系介在物への合体、脱酸生成物およびスラグ系介在物のスラグ相への浮上分離も考慮したが、それぞれ一定の割合で起こるものとし計算に与えた。以上を考慮することにより、溶鋼・スラグ・スラグ系介在物の組成変化ならびに介在物生成量変化を計算することが可能である。

第 3 章 介在物モデル計算例およびパラメータ最適化

第 3 章では、第 2 章で述べた介在物組成予測モデルの計算例および設定した各パラメータの最適化法について述べた。165 トン取鋼精錬の操業結果とモデル計算結果を比較した結果、溶鋼およびスラグ各成分の組成変化は良い対応を示した。また、操業においてアルミナ系介在物からスピネル系介在物へ変化する様子が見られたが、モデル計算においても脱酸生成物がアルミナ系からスピネル系介在物へ変化する結果が得られた。スピネルの生成は、スラグ中 MgO の鋼中 Al 還元による鋼中 Mg 濃度増加に伴うものであった。このように、本モデルは操業結果を良く表すことが出来た。

本モデルではパラメータとして、①トップスラグの溶鋼への巻き込み率、②脱酸生成物のスラグ系介在物への合体率、③脱酸生成物およびスラグ系介在物へのトップスラグへの浮上率、④溶鋼およびスラグ相のバルク域比率がある。これらは感度計算を行い、操業あるいは実験結果と比較することにより最適化する必要がある。介在物挙動に関するパラメータ①～③については介在物組成や生成量に大きく影響を与えるため、モデル計算から得られる生成量すなわち酸素換算量の妥当性を検討し、また、介在物平均組成の計算結果を操業あるいは実験結果と比較することで最適値の決定を行った。感度計算の結果、溶鋼およびスラグ相のバルク比率については、溶鋼・スラグ・介在物組成にほとんど影響がなかった。

第 4 章 溶鋼－耐火物間、溶鋼－スラグ間反応における Mg 溶解挙動

第 4 章では、溶鋼－マグネシア系耐火物の反応実験を行い、耐火物から溶鋼への Mg 溶解速度を評価した。介在物組成予測モデルの開発にあたり、溶鋼－マグネシア系耐火物間の反応については報告がほとんどなく反映できていなかった。そのため、溶鋼－マグネシア間の反応実験を行い、その反応挙動を評価した。実験は、 Al 脱酸溶鋼にマグネシア棒を浸漬し、所定時間保持した後、鋼中 Mg 、 Al 、 O 濃度やマグネシア棒表面の分析を行った。その結果、溶鋼へ Mg が 1ppm 前後溶解し、マグネシア棒表面には $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル組成の反応層が形成された。熱力学計算より、鋼中 Mg 濃度は反応層であるスピネルとの平衡関係により決まると考えられる。さらに、浸漬したマグネシア棒に所定の回転速度を与えた結果、回転速度の上昇に伴い Mg 溶解の物質移動係数は増加した。つまり、 Mg の溶解は溶鋼－耐火物界面の溶鋼側境膜内における物質移動律速である。また、本系の Mg 物

質移動係数は次の無次元相関式から算出できることが分かった。

$$k (l/D) = 1.3 \text{ Re}^{1/2} \text{ Sc}^{1/3}$$

ここで、 k は物質移動係数(cm/s)、 l は代表長さ(cm)、 D は拡散係数(cm²/s)、 Re はレイノルズ数、 Sc はシュミット数である。この無次元相関式および Mg の反応速度式を第 2 章で開発を行った計算モデルに適用し、溶鋼-マグネシア系耐火物の反応を計算できるようにした。

一方、比較として溶鋼-スラグ間の反応実験を行い Mg の溶解挙動を評価した。溶鋼は Al 脱酸鋼、スラグは MgO 飽和の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系スラグを用いた。所定時間反応させた結果、鋼中に Mg が十数 ppm 溶解した。溶鋼-スラグ間反応では、溶鋼-マグネシア間反応のように反応層としてスピネルが生成せずスラグ中 MgO との関係により鋼中 Mg 濃度が決定されるため、 Mg 濃度が大きく増加する。

第 5 章 介在物モデルの実験への適用

第 5 章では、開発した介在物組成予測モデルの精度を検証するため、実験への適用を行った。初めに、Fe-19mass%Cr フェライト系ステンレス鋼および $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグの共存下において、Al あるいは Si 脱酸実験を行い、溶鋼・スラグ・介在物の組成変化を調査した。また、Ar 攪拌ガス流量を二水準にて変化させ実験を行った。実験試料は P-SEM を用いて介在物の自動測定を行った。

Al 脱酸実験では、溶鋼・スラグ成分の変化に対しモデル計算結果は良い対応を示した。試料中介在物の自動測定の結果、脱酸直後はアルミナ系の介在物が多数見られたが、実験が進むにつれて $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル系介在物に変化する様子が見られた。モデル計算においても同様の介在物変化が得られた。また、Ar 流量を増大させると、溶鋼・スラグ成分および介在物の変化速度が速くなり、その様子についても実験およびモデル計算はよく一致した。但し、本モデルでは介在物の浮上率を種類・時間に依らず一定としているため、厳密には実験での介在物変化とやや差が見られる。Al 脱酸直後のアルミナ系介在物のクラスター化による浮上率増加を仮定し、各介在物の浮上率を Stokes 則に基づき与えた結果、より実験に近い計算結果が得られた。

Si 脱酸実験についても、溶鋼・スラグ成分の経時変化は実験・モデル計算ともに良い対応を示した。Ar ガスが低流量の場合、介在物自動測定の結果から脱酸直後は SiO_2 系介在物がほとんどであったが、実験が進むにつれて SiO_2 系介在物に加え、 Al_2O_3 を少量含んだ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物が増加した。モデル計算においても SiO_2 系介在物が生成したが、同時に Al_2O_3 系介在物も生成したため、実験結果とは一致しなかった。Ar ガスが高流量の場合、低流量の場合に比べ介在物は初期の段階から一部が $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系へ変化した。モデル計算によりその挙動を表すことは出来なかった。実験結果を受け、モデル計算に $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物の生成を考慮した結果、介在物の平均組成は実験結果と近いものとなった。しかしながら、その脱酸力はやや過剰に計算されていると考えられ、 Al_2O_3 系介在物だけでなく SiO_2 系介在物の生成までも抑制された。このように、本系を計算する際には $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物も考慮すべきであるが、その脱酸力は正しく見積もらなければならない。

第6章 介在物モデルによるスピネル系介在物抑制条件の検討

第6章では、介在物モデルを用いて $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル系介在物の抑制条件を検討した。その結果、脱酸剤である Al 添加量およびその添加時期、スラグ中初期 MgO 濃度、スラグ塩基度(C/S)、合金添加後のガス流量を適正化することにより、鋼中 Mg 濃度さらにはスピネル系介在物の生成が抑制された。また、Ca 処理を行うことにより、介在物の大部分が $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の液相介在物に改質された。つまり、以上の点に留意することでスピネル系介在物の抑制・改質が可能と考えられる。

第7章 総括

第7章では、本研究を総括し結論を述べた。

論文審査結果の要旨

高度化する鋼材要求性能に対応すべく鉄鋼精錬における二次精錬技術に関しては多くの研究と開発が従来から活発に行われているが、特に、近年では鉄鋼製品に対する要求性能の高まりに伴って介在物組成制御に対する要求が厳格化しつつある。しかし取鍋内の反応については、溶鋼・スラグ・耐火物・添加元素など多くの要素が関与する系であるため極めて複雑であり、介在物の生成やその組成変化が完全に理解されているわけでは無い。本研究は、このような背景に基づくもので、取鍋精錬における“介在物組成変化機構の理解”、“介在物組成の予測”を可能とする計算モデルの開発に関する研究である。

第 1 章では、序論として製鋼プロセスにおける取鍋精錬の重要性および最近の介在物研究、とくに $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル系介在物についてまとめた。また、介在物組成予測手法の確立が効率的な操業条件の最適化には不可欠であり、従来手法について述べた。

第 2 章では、取鍋精錬プロセスにおける介在物組成変化の解析および予測を目的とした、溶鋼・スラグ・介在物の組成変化を計算する反応速度モデルを開発した。溶鋼—スラグ間、溶鋼—スラグ系介在物間は競合反応モデルにより計算した。また、熱力学計算ソフト FactSage6.3 とカップリングすることで、スラグ成分の活量計算を行えるようにした。スラグ—耐火物間の反応は、既報の耐火物溶存速度式により記述した。さらに、脱酸反応による脱酸生成物生成やスラグの巻き込み、介在物の合体、浮上も考慮した。

第 3 章では、第 2 章で開発した取鍋精錬における反応速度モデルについて、実際の操業結果と比較したモデル計算例を示した。その結果、溶鋼およびスラグ各成分濃度の経時変化は良い対応を示した。また、操業ではアルミナ系から、スピネル系介在物へ変化していく様子が観察されたが、計算においてもアルミナ系脱酸生成物からスピネル系脱酸生成物へ変化していく様子を表すことが出来た。さらに、介在物平均組成についても比較的良い対応を示した。本モデルではパラメータとして、次の 4 つを設定した； (1)スラグの溶鋼への巻き込み率、(2)脱酸生成物のスラグ系介在物への合体率、(3)脱酸生成物およびスラグ系介在物のスラグへの浮上率、(4)溶鋼およびスラグ相のバルク域比率。これらは実際の結果と比較することで最適化される必要があり、感度計算を行った。介在物挙動に関するパラメータは介在物組成や生成量に大きく影響するため、具体的には介在物生成量変化やその平均組成から妥当性を評価した。溶鋼およびスラグ相のバルク域比率については、溶鋼・スラグ・介在物組成にほとんど影響がなかった。

第 4 章では、第 2 章で述べた取鍋精錬における介在物予測モデルについて、溶鋼—耐火物間の反応を考慮出来ていなかったため実際に溶鋼—マグネシア耐火物間の反応実験を行い、Mg 溶解挙動を評価した。その結果、溶鋼へ Mg が溶解し、溶鋼—耐火物界面には $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル組成の反応層が形成された。熱力学計算より、溶鋼中の Mg 濃度は反応層であるスピネルとの平衡関係により決まると考えられる。また、浸漬耐火物に回転を与え強制対流下における溶鋼—耐火物反応実験を行った。回転速度上昇に伴い Mg の物質移動係数は増加し、Mg の溶解は溶鋼—耐火物界面の溶鋼側境界層内の物質移動律速であると考えられる。さらに、実験結果との比較により Mg の物質移動係数は次式に示す無次元相関式にて計算できることが分かった。

本研究は、介在物組成変化機構の理解、介在物組成の予測を可能とする計算モデルの開発を行ったもので、これまで明らかにされていなかった介在物組成変化速度に関して定量的に明らかにした点は学問的にも工業的にも大きな価値がある。また、諮問に対しても的確な回答をしている。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。