

Title	固体CaO上Al含有鋼ならびにAl-S含有鋼の濡れ挙動				
Author(s)	吉川, 健; 本杉, 和也; 田中, 敏宏 他				
Citation	鉄と鋼. 2011, 97(7), p. 361-368				
Version Type	VoR				
URL	https://hdl.handle.net/11094/26370				
rights	◎日本鉄鋼協会				
Note					

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka



361

固体CaO上AI含有鋼ならびにAI-S含有鋼の濡れ挙動

吉川 健*·本杉 和也*2·田中 敏宏*3·上田 満*3

Wetting Behaviors of Steels Containing Al and Al–S on Solid CaO Takeshi Yoshikawa, Kazuya Motosugi, Toshihiro Tanaka and Mitsuru UEDA

Synopsis : Wettability between refining agent and molten steel is an important factor in the refining process due to its great influence on the reaction interface. In the present study, wetting behaviors of steels containing Al and Al–S on CaO substrates were investigated by the sessile drop method at 1550°C in order to understand the interfacial phenomena during the refining of steel with solid CaO. Contact angle of steel containing Al on a CaO substrate was smaller than that of pure iron. The contact angle decreased with the smaller addition of Al, which could be explained from the amount of slag formation by the reaction between steel and CaO. The contact angle of steel containing Al–S was larger with the higher initial Al content and increased during the holding. It was mostly affected by the surfactant effect by soluble sulfur, and the wettability deteriorated by the progress of desulfurization.

Key words: CaO; CaO-Al₂O₃ slag; desulfurization; wettability.

1. 緒言

製鋼における精錬反応には、CaO系のフラックスが広く 用いられている。通常十分な反応を得るために過剰量の CaOが投入されるもののその利用効率は低く、資源の過剰 利用やスラグ発生量の増加を引き起こしている。スラグの 利用用途は縮減傾向にあり、またストックヤードの安定確 保に困難が生じつつあることから、スラグ量低減の課題は 重要度が高まっている。さらに環境溶出規制から、CaOの 造滓剤として長く用いられてきた蛍石の使用制限も加わ り、環境問題に対応した製鋼用の高効率精錬反応剤の開発 が必須とされる。

精錬反応剤は、固体CaOのように固体状態として溶鋼 に供される場合があり、その際の反応性には溶鋼と精錬剤 の濡れ性が重要因子となる。すなわち、精錬材に対して溶 鋼の濡れ性が良い場合、精錬材は容易に溶鋼中に浸入して 反応に寄与するが、濡れ性が悪くなるほど溶鋼からの吐出 しが生じて反応効率が低下する。一般的に溶鋼と固体酸化 物の濡れ性は悪いため、インジェクションや機械式撹拌な どにより微粒子状の精錬材を強制的に溶鋼中に投入して反 応の促進が図られるが、濡れ性の良い精錬材を用いること で溶鋼中での滞留時間が延び、反応効率の向上を見込むこ とができる。しかし、溶鋼と固体の精錬剤との濡れ性に焦 点を当てた研究は限られており,特に反応の関与する系での検討はLee and Morita¹⁾による溶銑と固体CaOの濡れ性の研究報告のみである。

一方 Tanaka ら²⁻⁴⁾は、固体 CaOを用いた溶銑・溶鋼の脱 りん・脱硫反応の高効率化を目指して、石灰石を焼成して 得られる CaO 中の生成微細孔による毛細管現象を応用し た脱りん・脱硫法を提案し、基礎検討を実施した。溶鋼の 脱硫への応用が検討された際、アルミニウムを溶存した溶 鋼中に多孔質 CaOを浸漬させることで、溶鋼と CaO 界面 にて CaO-Al₂O₃ スラグが生成し速やかに気孔内に浸透する ことが確認された³⁾。よってアルミニウム脱酸後の溶鋼に 固体 CaO を投入した場合、CaO 粒子の表面に液相スラグが 反応生成することで溶鋼の濡れ性が向上する可能性があ る。さらに、溶鋼が硫黄を溶存した場合には、CaO による 脱硫反応が進行するため、反応濡れの進行も予測される。 これらの濡れ挙動を明確化することで、精錬時の固体 CaO の利用効率が格段に向上することが期待できる。

そこで本研究では、精錬反応用の固体 CaOの高効率利 用のための基礎的検討として、1550°Cにて CaO 基板上の AI含有鋼ならびに AI-S 含有鋼の濡れ挙動を静滴法により 調査した。その結果にもとづき、溶鋼-CaO間の反応によ るスラグの生成に起因した溶鋼の濡れ挙動の変化、ならび に濡れ性への溶鋼中硫黄濃度の影響の検討を行った。

平成22年11月16日受付 平成23年2月28日受理 (Received on Nov. 16, 2010; Accepted on Feb. 28, 2011)

^{*} 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻(現:東京大学生産技術研究所) (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, now Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba Meguro-ku Tokyo 153-8505)

^{*2} 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻・大学院生 (Graduate Student, Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University)

^{*3} 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University)

2. 実験方法

接触角測定用高温観察炉の概略図をFig.1に示す。同装 置は黒鉛発熱体により昇温を行い,試料の最高加熱温度は 1600℃である。水平四方に石英窓を配しており,黒鉛 テーブル上の試料の観察が可能である。試料温度は,基板 直下に設置したPt-6%Rh/Pt-30%Rh熱電対により制御され る。炉の上部フランジには,底部に径2mmの穴を開けた 外径5mm,内径3mmの高純度アルミナ保護管を固定して おり,これに真空用ゴムチューブを接続してある。ゴム チューブ内に外径3mm以下の円柱状金属試料を装入して, 実験温度にて試料をアルミナ管下部に落下し溶融させた後 にチューブ内を加圧することで,黒鉛テーブル上の基板へ の溶融金属試料の滴下が可能である。

CaO基板を装置内の黒鉛テーブルに設置し、炉内をロー タリーポンプで真空排気した後, Ar-10% H,ガスにて大気 圧に復圧した。再度真空排気を行った後,Ar-10% H,ガス にて炉内を充填した。溶融金属に対して表面活性作用を示 す酸素が,雰囲気から試料に混入することを抑制するため, ガス中の水分をシリカゲルと過塩素酸マグネシウムによ り、酸素を550℃に加熱した削り状マグネシウムにより除 去した後, 炉内に導入している。Ar-10% H₂ガスの流通下 で、CaO 基板を実験温度の1550°Cまで10°C/minで昇温し た。その後,基板上方に配置したアルミナ管内でAI含有 鋼もしくはAl-S含有鋼約0.6gを2分間保持して溶融させ た後,基板上に滴下した。滴下直後から20分間の試料液 滴の様子を, 望遠マイクロレンズを装着した一眼レフデジ タルカメラにて観察した。液滴の観察終了後、室温まで 10°C/minで降温した。撮影した液滴の画像より、画像処理 ソフトウェア Image Jを用いて接触角を決定した。一部の



Fig. 1. Schematic diagram for experimental apparatus.

試料に関してはSEM-EDXによる微細組織観察に供した。

CaO 基板は以下の手順で作製した。粒径 5 μ m 以下の Ca(OH)₂粉末を大気中 900°C にて 10h 以上加熱して, CaO にか焼した。この粉末を 100 MPaの加圧下で ϕ 20 mm のタ ブレット状に成型した後, アルゴン雰囲気下 1550°C にて 0.5h 加熱保持した。この基板表面を #2000 のエメリー紙で 研磨した後,実験に用いた。

A1含有鋼とAI-S含有鋼は以下の手順で作製した。電解 鉄(純度99.98%, 硫黄濃度20ppm以下),純アルミニウム (純度99.5%),純FeS(純度99%以上)の計5gを,高純度 アルミナタンマン管に装入した。タンマン管を高周波誘導 加熱炉内の黒鉛サセプタ中に固定して,アルゴン雰囲気下 で1550℃にて加熱融解した。溶湯の一部を内径2.5mmの 不透明石英管にて吸引した後,水中で急冷することで,棒 状の鋼試料を得た。試料表面をハンドドリルで研削し,希 リン酸中での化学研磨処理を行った後,アセトンおよびエ タノール中での超音波洗浄処理を施し,濡れ挙動の調査に 供した。

3. 固体CaO上AI含有鋼の濡れ挙動

AI含有鋼中アルミニウム,酸素の液滴の表面張力への影響

作製した AI含有鋼中溶存アルミニウムおよび全酸素濃度を,それぞれICP発光分光分析,高温加熱融解赤外線吸収測定法により測定した。各試料の組成を Fig. 2(〇点), Table 1 に示す。鋼中溶存アルミニウム濃度は仕込み濃度より 100~400 ppmw低下しており,試料中もしくは雰囲気中酸素との反応により酸化損失したことが示唆される。 Al₂O₃と平衡する溶鋼中溶存アルミニウム,酸素濃度は, (1)式で示す溶鋼中での Al₂O₃の生成反応から見積もることができる。同式の平衡定数は(2)式で表され,溶鋼中



Fig. 2. Compositions of steel samples containing Al (FEAL-2–7), and calculated composition of steel in equilibrium with (a) solid Al₂O₃ and (b) CaO–satd. CaO–Al₂O₃ slag at 1550°C.

Sampla No.	Soluble Al	Total O Contact angle (deg)		ngle (deg)
Sample No.	(ppmw)	(ppmw)	0 min	20 min
FEAL-0	0	130	118	118
FEAL-1	< 10	150	109	106
FEAL-2	163	113	103	99
FEAL-3	456	33.4	108	100
FEAL-4	501	167	106	107
FEAL-5(1)	502	19.5	111	101
FEAL-5(2)	502	19.5	111	102
FEAL-6	1,600	8.7	108	106
FEAL-7	3,570	23.7	108	108

Table 1. Compositions of steel samples containing Al and results of contact angles on CaO substrates. FEAL-5 was conducted to the wetting experiment twice.

1 mass% ヘンリー基準でのアルミニウム,酸素の活量係数 f_{Al}, f_{O} はそれぞれ(3),(4)式で表される。

$$2\underline{\mathrm{Al}} + 3\underline{\mathrm{O}} = \mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3}(\mathrm{s}) \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad (1)$$

$$\log f_{Al} = e_{Al}^{Al} [\%Al] + e_{Al}^{O} [\%O] + r_{Al}^{O} [\%O]^{2} + r_{Al}^{Al,O} [\%Al] [\%O]$$

······(3)

 $\log f_{\rm O} = e_{\rm O}^{\rm Al} [\% \rm Al] + e_{\rm O}^{\rm O} [\% \rm O] + r_{\rm O}^{\rm Al} [\% \rm Al]^2 + r_{\rm O}^{\rm Al, O} [\% \rm Al] [\% \rm O]$(4)

$$\begin{split} e_{\rm Al}^{\rm Al} &= 80.5/T^6, \quad e_{\rm Al}^{\rm O} &= 3.21 - 9720/T^5, \\ r_{\rm Al}^{\rm O} &= -108 + 275000/T^5, \quad r_{\rm Al}^{\rm Al,O} &= -0.021 - 13.78/T^5) \\ e_{\rm O}^{\rm O} &= 0.76 - 1750/T^6, \quad e_{\rm O}^{\rm Al} &= 1.90 - 5750/T^5, \\ r_{\rm O}^{\rm Al} &= 0.0033 - 25/T^5, \quad r_{\rm O}^{\rm Al,O} &= -12.73 + 327300/T^5) \end{split}$$

ここで h_i は溶鋼中1 mass% ヘンリー基準での成分iの活量, $e_i^i \geq r_i^i$ は溶鋼中成分iに対するjの一次,二次の相互作用助 係数である。(2)式より求めた1550°Cにおける溶鋼中 Al₂O₃の溶解度曲線をFig. 2中に曲線(a)で示す。作製した Al含有鋼中全酸素濃度は溶解度より大きいため,試料中 にAl₂O₃介在物が存在することが示唆される。

本研究では溶鋼とCaO粒子の反応に起因する両相の濡 れ性の変化について,接触角を指標に検討を行う。接触角 θは以下のYoungの式により表される。

ここで σ_{CaO} , $\sigma_{CaO/Fe}$, σ_{Fe} はそれぞれCaO基板の表面エネル ギー,溶鋼-CaO基板間の界面エネルギー,溶鋼の表面張 力を示す。酸素は溶融金属に表面活性元素として作用し, その表面張力を低下させることが広く知られる⁷⁾。本実験 のアルミニウム濃度範囲にて,溶鋼中1mass%へンリー基 準における酸素活量 a_0 は0.0007以下である。Belton⁸⁾は, Fe-O系合金の表面張力 $\sigma_{\text{Fe-O}}$ を(6)式として提示している。 本実験におけるアルミニウム濃度域では,酸素による溶鋼の表面張力の低下量は,(6)式より a_0 =0.0007の場合でも 22 mN/m である。この低下量は純鉄の表面張力の 1890 mN/mに大して小さいため,Al含有鋼の接触角に与え る酸素の影響は無視できる。

$$\sigma_{\text{Fe}=0} = 1890 - 299 \ln(1 + 110a_0) \text{ (mN/m)}^{8} \cdots (6)$$

またKeene⁹は,低アルミニウム濃度のFe-Al合金の表面張 力 $\sigma_{\text{Fe-Al}}$ として(7)式を報告している。

$$\sigma_{\text{Fe-Al}} = \sigma_{\text{Fe}} - 37 \,[\text{mass}\%\text{Al}] \,(\text{mN/m})^{9} \cdots (7)$$

ここで, σ_{Fe}は純鉄の表面張力である。よって溶存アルミ ニウムのAl含有鋼の接触角に与える影響も小さい。

さらに本研究の実験条件では、CaO中へ他の成分はほとんど固溶しないと考えられるため、CaO基板の表面エネル ギーは一定値をとると考えられる。したがって、CaO基板 上の溶鋼の接触角を比較することで、溶鋼-CaO基板界面 の性状の相違のみを検討可能である。

3・2 固体CaO上AI含有鋼の接触角

固体 CaO 上の溶鋼の濡れ性に及ぼすアルミニウムの影響の調査に先立ち、CaO 基板上の溶鉄(FEAL-0)の濡れ挙動を調査した。CaO 基板上に滴下した溶鉄の接触角は、滴下直後に118°を示し、その後20分間の保持中一定値を示した。試料中には130 ppmwの酸素が含まれているが、 Ar-H₂の還元雰囲気下での保持中の液滴形状の変化がなかったため、酸素は主に介在物に由来すると推察する。 Chernov¹⁰は、Ar雰囲気下1550°Cにおける固体 CaO 上の溶 鉄の接触角を120°と報告しており、本実験結果と同報告 に良い一致が得られている。よって液滴を CaO 基板上に 滴下することで好適な液滴形状が得られたため、次いで Al 含有鋼の CaO 基板上への滴下実験を行った。

一例として,アルミニウム濃度約500 ppmwのAl含有鋼 FEAL-5(1)の,CaO基板上への滴下直後と,5,20分間保持 後の液滴の様子をFig.3に,接触角の時間依存性をFig.4 に示す。液滴は反射面を示しており(中央部の黒い部分は 炉外の反射部に相当する),酸化皮膜のない自由表面が得 られている。滴下直後の液滴の接触角は110°で,時間経 過とともに濡れ拡がりを示した。接触角は5分経過後に 103°となり,その後緩やかな低下を示している。ほかの試 料についても接触角の顕著な低下は5分間でほぼ終了して おり,濡れ性の変化は速やかに生じるといえる。

Fig. 5, Table 1に, CaO基板上のAl含有鋼の滴下直後と 滴下後20分経過後の接触角を示す。Al含有鋼の接触角は 溶鉄と比較していずれも小さく,またアルミニウム濃度が 小さいほどより小さい傾向を示した。また,FEAL-7を除 いて,溶鋼の接触角は時間経過に伴い低下した。



Fig. 3. Droplets of the steel containing Al (FEAL-5(1)) on a CaO substrate during keeping at 1550°C. (a) Just after the contact, (b) After 5 min, (c) After 20 min.

(



Fig. 4. Change in contact angle of the steel containing Al (FEAL-5(1)) on a CaO substrate during keeping at 1550°C.



Fig. 5. Contact angles of steels containing Al on CaO substrates against soluble Al content.

3・3 固体 CaO と AI 含有鋼の濡れ性に与える生成スラグ の影響

CaO基板上にてAI含有鋼を保持した際に接触角が変化 する要因を明らかにするため、20分間の保持中で接触角 の低下が比較的大きいFEAL-5(2)について、鋼とCaO界面 近傍での反応生成相の調査を行った。Fig. 6に界面の断面 組織と、CaO基板中の3重点ならびに粒界近傍のEDXスペ クトルを示す。基板中の3重点ではカルシウムアルミネー トが観測され、粒界にもアルミニウムの濃化が観測された。 基板中へのスラグの浸透は、界面より1mm下方でも見ら れた。一方で、鋼とCaO粒の界面でのアルミニウムの顕 著な濃化は見られていない。その理由として,生成した CaO-Al₂O₃スラグは界面に停滞せずに,CaO基板中の気孔 を通して速やかに基板内部に浸透したことが考えられる。

ここで、固体 CaO上の Al 含有鋼の濡れ挙動に及ぼす溶 鋼中アルミニウム濃度の影響について考察する。上述のよ うに、CaO 基板上に Al 含有鋼を保持した際、CaO-Al₂O₃ス ラグが生成する。このスラグが CaOと溶鋼の界面に存在 した場合、固体 CaOと溶鋼が直接接触する場合に比べて、 濡れ性は良好となると推測される。そこで、Al 含有鋼の 濡れ挙動と溶鋼中アルミニウム濃度の相関性を、反応によ り生成するスラグ量から検討する。CaO-Al₂O₃スラグは、 溶鋼と CaOの界面にて、固体 CaOと溶鋼中溶存アルミニ ウム、酸素が反応して生成すると考える。固体 CaO, CaO-Al₂O₃スラグ,溶鋼の3相平衡における平衡反応式は、 (1)、(8)式で表され、CaOの生成反応の平衡定数¹¹⁾は (9)式で示される。

$$\underline{Ca} + \underline{O} = CaO(s) \cdots (8)$$

$$\log K_{CaO} = \log \frac{a_{CaO}}{h_{Ca} \cdot h_{O}} = \log \frac{a_{CaO}}{f_{Ca} \cdot f_{O} \cdot [\%Ca] \cdot [\%O]}$$

$$= -3.29 - \frac{7220}{T} \cdots (9)$$

ここで生成するスラグは固体 CaO の飽和組成であり, CaO-Al₂O₃系状態図¹²⁾より 1550°C にて CaO-42.5 mass% Al₂O₃である。Cho and Suito¹³⁾は, 1600°C の CaO 飽和スラ グ (CaO-41.5 mass% Al₂O₃)中 Al₂O₃の活量を 0.0018と報告 している。彼らの研究と本研究では,温度は異なるものの スラグ組成に大きな相違がないため,ここでの CaO-42.5 mass% Al₂O₃スラグ中 Al₂O₃の活量を 0.0018と仮定す る。溶鋼中の各成分の活量係数は,(10)~(12)式で表され る。

 $\log f_{Al} = e_{Al}^{Al} [\%Al] + e_{Al}^{O} [\%O] + e_{Al}^{Ca} [\%Ca] + r_{Al}^{O} [\%O]^{2}$ $+ r_{Al}^{AlO} [\%Al] [\%O] \dots (10)$ $\log f_{O} = e_{O}^{Al} [\%Al] + e_{O}^{O} [\%O] + e_{O}^{Ca} [\%Ca] + r_{O}^{Al} [\%Al]^{2}$

 $\log f_{\rm O} - e_{\rm O} \left[\sqrt{\alpha} A I \right] + e_{\rm O} \left[\sqrt{\alpha} O \right] + e_{\rm O} \left[\sqrt{\alpha} C a \right] + r_{\rm O}^{\rm Al,O} \left[\sqrt{\alpha} A I \right] \left[\sqrt{\alpha} O \right] + r_{\rm O}^{\rm Ca} \left[\sqrt{\alpha} C a \right]^2 + r_{\rm O}^{\rm O,Ca} \left[\sqrt{\alpha} O \right] \left[\sqrt{\alpha} C a \right]$(11)



Fig. 6. (a) Cross section of the steel/CaO substrate interface of the sample (FEAL-5(2)), and (b) EDX analysis for (i) the triple point and (ii) the grain boundary of a CaO substrate.

(3),(9)式の連立により,固体 CaO, CaO-Al₂O₃スラグ, 溶鋼の3相平衡時の溶鋼中溶存アルミニウム,酸素濃度が 求まる。3相平衡時のアルミニウムと酸素濃度の相関曲線 を,Fig.2中の曲線(b)に示す。ただし,アルミニウム濃度 200 ppmw以上では連立計算の収束が得られなかった。そ こで1600°Cにおける Kimura and Suito¹⁴⁾の報告を参照して, アルミニウム濃度200 ppmw以上では,鋼中酸素濃度は一 定として点線で示した。よって,固体 CaO 基板上に AI 含 有鋼を滴下する際,鋼中溶存アルミニウム,酸素濃度は, 滴下前のアルミナ飽和曲線(a)から,CaO-Al₂O₃スラグが 生成することで曲線(b)まで低下することがわかる。その 際,鋼1gあたりの CaO-Al₂O₃スラグの生成量は,(13)式 で表される。ただし,ここでは鋼中介在物は無視すること とする。

 $\Delta w (\mu g/g) = \frac{100}{41.5} \cdot \frac{M_{Al_2O_3}}{3M_O} ([\%O]_{initial} - [\%O]_{equilibrium})/100$(13)

溶鋼中アルミニウム濃度に対する CaO-Al₂O₃スラグの生成 量を Fig. 7に示す。アルミニウム濃度が増加するにつれ, 固体 CaO との反応による生成スラグ量も減少する傾向に ある。これは Fig. 2の Al₂O₃の飽和溶解度曲線(a)において,



Fig. 7. Estimated amount of CaO–Al₂O₃ slag formed by the reaction between CaO and soluble aluminum and oxygen in steel (FEAL-2–7).



Fig. 8. The relationship between contact angle of steel on the CaO substrate after keeping for 20 min and the estimated amount of CaO–Al₂O₃ slag.

鋼中アルミニウム濃度の増加に伴い,酸素濃度が減少する ことに対応する。Fig. 5中の20分経過後のCaO基板上のAI 含有鋼の接触角と,鋼1gあたりのCaO-Al₂O₃スラグの生 成量の関係をFig. 8に示す。スラグ生成量の増加に伴い接 触角が低下する傾向にある。また,Fig.2にてアルミニウム濃度が小さいほど,滴下直後から20分保持後の接触角の低下量は大きい傾向にあり,これもスラグの生成量と良い相関関係にある。よって,CaO基板の界面での溶融スラグの生成が濡れ性の向上に寄与したことを推定する。ただし,Fig.6にて溶鋼と固体CaOの界面にスラグが観察されなかったことから,スラグは同界面に滞留せず,接触角の大幅な低下に至らなかったと考えられる。

4. 固体CaO上AI-S含有鋼の濡れ挙動

硫黄濃度を約500 ppmwとしてアルミニウム濃度を0~3400 ppmwまで変化させた Al-S 含有鋼(FES-0~3)と、微量のアルミニウムを加えて硫黄濃度を変化させた Al-S 含有鋼(FES-4,5)について、固体 CaO 基板上の濡れ挙動を調査した。各試料の組成を Table 2に示す。溶存アルミニウム濃度は ICP 発光分光分析により、全酸素、全硫黄濃度は高温加熱赤外線吸収測定法により測定した。

各試料の滴下直後ならびに20分間保持後の液滴形状を Fig.9に示す。いずれの試料も,滴下直後には液滴の自由

 Table 2. Compositions of steel samples containing Al–S and results of contact angles on CaO substrates.

Sample No.	Soluble Al	Total S	Total O	Contact angle (deg)	
	(ppmw)	(ppmw)	(ppmw)	0 min	20 min
FES-0	0	600	181	90	90
FES-1	373	560	27.6	89	95
FES-2	1,580	540	71.7	95	153(Left) 124(Right)
FES-3	3,360	570	24.7	113	127
FES-4	264	1,100	19	97	102
FES-5	160	5,100	367	88	89

表面を示す炉内の反射面が見られるが、20分後には反射 面が消失し完全に皮膜に覆われている。この皮膜が覆う様 子は滴下して数秒の後に液滴下部から上部へ向けて確認さ れている。冷却後に鋼表面のSEM-EDX観察を行い、同皮 膜がCaSであることを確認している。FES-0は滴下直後か ら20分間の保持中で液滴形状に変化は見られず,接触角 は90°のほぼ一定であった。前項の溶鉄(FEAL-0)と比較し て、良好な濡れ性を示した。これは、溶存硫黄の表面活性 作用⁹⁾により,液滴の表面張力とCaO基板との界面エネル ギーが低下したことによると推定される。アルミニウム濃 度を変化させた試料(FES-1~3)については、アルミニウム 濃度の増加に伴い初期接触角がより大きくなり, またいず れも保持中に液滴が起立して接触角が増加する傾向が見ら れた。この濡れ挙動を理解するため、FES-3の実験後に、 鋼をCaO基板から剥がし、剥離面のSEM-EDX観察を行っ た。Fig.10に、微細組織と元素濃度分布を示す。数μmの CaS 粒子と、その粒子間隙にカルシウムアルミネート相の 生成を確認できる。したがって、Al-S含有鋼とCaO基板 の界面では、以下の脱硫反応が進行したといえる。

$$3CaO(s) + 2\underline{Al} + 3\underline{S} = Al_2O_3(l) + 3CaS(s) \cdots (14)$$

滴下後数秒で液滴表面にCaS皮膜の形成が見られたことか ら、本実験は脱硫反応が速やかに進行する条件にある。 よって、アルミニウム濃度の増加に伴い初期接触角が大き くなるのは、(14)式により脱硫速度が向上したためと考え られる。特にFES-2,3では液滴の保持中に顕著に液滴が起 立し接触角が増加したが、両試料とも十分量のアルミニウ ムが脱硫反応を促して、硫黄の表面活性作用を低下させた 結果である。またFES-3では、Fig.10に示したように、溶



Fig. 9. Change in the droplet shapes of steels containing Al-S on CaO substrates.



Fig. 10. Microstructure and spatial elemental mapping of the formed layer at the steel/CaO substrate interface of the sample FES-3.

鋼とCaO基板の界面にCaSとともにCaO-Al₂O₃スラグが形 成したにもかかわらず,20分間保持後の接触角は,CaO 基板上の溶鉄のそれより大きい。これはCaSに対する溶鋼 の接触角がCaOと比較して著しく大きいためと考えられ る。以上より,アルミニウムと硫黄をともに溶存した溶鋼 の,CaOとの見かけの濡れ性については,スラグの生成に よる接触角の低下は見られず,むしろ溶鋼中溶存硫黄によ る表面活性作用とCaSの生成に大きな影響を受けた。

一方,硫黄を過剰に添加したFES-4,FES-5では,接触 角は滴下直後から20分間の保持後までほぼ一定値を示し た。双方とも,アルミニウム無添加のFES-0と比較して, 液滴表面のCaSの生成量ははるかに大きく脱硫反応がより 顕著に進行していたが,濡れ性の大きな変化は見られな かった。これは,溶鋼中硫黄濃度に対してアルミニウム濃 度が小さいために脱硫反応が十分に進行せず,保持後も溶 鋼中の溶存硫黄の表面活性作用が維持されたことによると 推測する。

FES-1,4は,20分間の保持後に歪な液滴形状を示してい る。FES-0~5のいずれについても,保持中に気泡の離脱に 伴う液滴の振動が認められた。したがって,FES-1,4に見 られる20分間の保持後の歪な液滴形状は,溶鋼から気泡 が脱離した後にCaSの生成皮膜で液滴が懸持されたことに よる。ここで気泡を形成するガス成分は,黒鉛発熱体より 雰囲気を介して溶鋼に溶存した炭素に由来するものと考え られる。鋼中の溶存炭素は固体CaOと反応して,(15)式に 示す脱硫反応を促し,COガスを生成する。溶鋼中炭素が 寄与した脱硫反応時に溶鋼から気泡が離脱する様子は, Lee and Morita¹⁾による溶銑の固体CaO脱硫の研究において 報告されている。

CaO(s) + C + S = CaS(s) + CO(g)(15)

溶鋼のアルミニウム脱酸後に固体 CaO を用いた脱硫を 行う際, CaOの反応効率を高めるためには, 溶鋼への投入 時にCaOが溶鋼中に浸漬しやすく、反応後に溶鋼から脱 離しやすいことが好適である。濡れ性の観点からは初期接 触角が小さく、反応に伴い接触角が増加することが望まし い。特に、CaOの溶鋼への効率的な投入を重視すれば、過 剰なアルミニウムの添加は初期の接触角の増加を引き起こ すことから、脱硫反応に必要最小量のアルミニウムを溶鋼 に添加して濡れ性の向上を図り、溶鋼中へのCaOの侵入 を促すことが効果的であると考えられる。

5. 結言

本研究では、1550℃にてCaO基板上のAI含有鋼ならび にAl-S含有鋼の濡れ挙動を静滴法により調査した。得ら れた知見は以下のとおりである。

(1) 固体CaO上のAI含有鋼の接触角は,溶鉄と比較し て低値であった。また,溶鋼中アルミニウム濃度が小さい ほど最終的な接触角は小さくなる傾向にあった。これは溶 鋼中溶存アルミニウム,溶存酸素と固体CaO間の反応で 生成するスラグ量と良い対応関係にあった。

(2) 固体CaO上のAl-S含有鋼の初期接触角は,一定の 硫黄濃度では,アルミニウム濃度の増加とともに増加する 傾向にあった。また保持中の接触角は,脱硫反応に十分量 のアルミニウムを溶存した場合には増加する傾向にあり, アルミニウム量が不足する場合には変化しなかった。これ らは主に,溶鋼中溶存硫黄の表面活性作用により影響され, 脱硫反応の進行とともに溶鋼とCaOの濡れ性は悪化する。

以上より,固体CaOによる溶鋼の脱硫時に,溶鋼とよ り良い濡れ性を得た後,脱硫反応の進行後に効果的に分離 するためには,脱硫反応に必要最小量のアルミニウムを溶 鋼に添加することが好適と考えられる。

文 献

1) J.Lee and K.Morita: ISIJ Int., 44 (2004), 235.

- T.Tanaka, S.Hara, R.Oguni, K.Ueda and K.Marukawa: ISIJ Int., 41 (2001), S70.
- 3) T.Tanaka, S.Ohmachi, T.Yoshikawa and M.Ueda: CAMP-ISIJ, 21 (2008), 795.
- 4) T.Tanaka, Y.Ogiso, M.Ueda and J.Lee: ISIJ Int., 50 (2010), 1071.
- 5) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: Tetsu-to-Hagané, 83 (1997), 773.
- 6) Steelmaking Data Sourcebook, Part I, ed. by The 19th Committee on the Steelmaking, The Japan Society for the Promotion of Science, Gordon and Breach Science Pub., New York, (1988).
- 7) B.J.Keene: Int. Mater. Rev., 38 (1993), 157.
- 8) G.R.Belton: Can. Metall. Q., 21 (1982), 137
- 9) B.J.Keene: Int. Mater. Rev., 33 (1988), 1.
- 10) B.G.Chernov: Izv. Vuz. Chern. Metall., (1983), 4.
- 11) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: Tetsu-to-Hagané, 83 (1997), 695.
- 12) A.K.Chatterjee and G.I.Zhmoidin: *J. Mater. Sci.*, 7 (1972), 93.
- 13) S.-W.Cho and H.Suito: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 177.
- 14) T.Kimura and H.Suito: Metall. Mater. Trans. B, 25B (1994), 33.