OUKA
Osaka University Knowledge Archive

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論 文

鉄と鋼 Tetsu-to-Hagané Vol. 97 (2011) No. 7

固体CaO上Al含有鋼ならびにAl–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; $CaO–Al_2O_3$ 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 Morita[1]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$CaO–Al_2O_3$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Al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。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°C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2 mmの穴を開けた外径5 mm，内径3 mm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3 mm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_2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_2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°C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% H_2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Al含有鋼もしくはAl–S含有鋼約0.6 g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 μm以下の$Ca(OH)_2$粉末を大気中900°Cにて10 h以上加熱して，CaOにか焼した。この粉末を100 MPaの加圧下でϕ20 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0.5 h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。

Al含有鋼とAl–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20 ppm以下），純アルミニウム（純度99.5%），純FeS（純度99%以上）の計5 g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°Cにて加熱融解した。溶湯の一部を内径2.5 mm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。

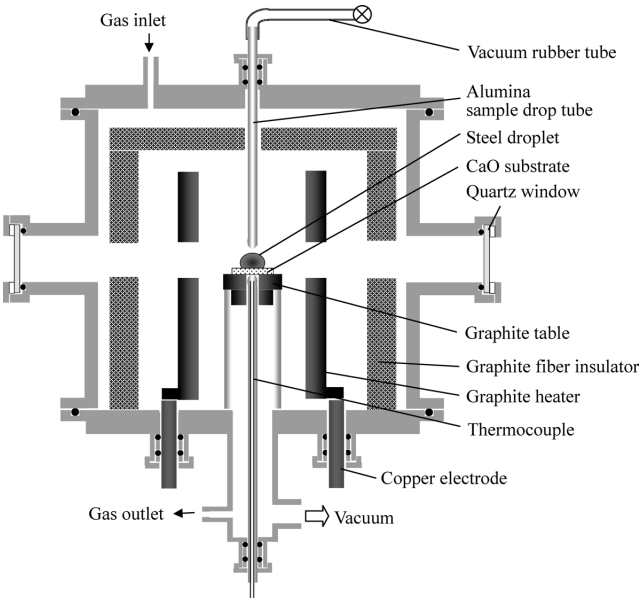

Fig. 1. Schematic diagram for experimental apparatus.

3. 固体CaO上Al含有鋼の濡れ挙動

3・1 Al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Al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（○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。Al_2O_3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Al_2O_3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

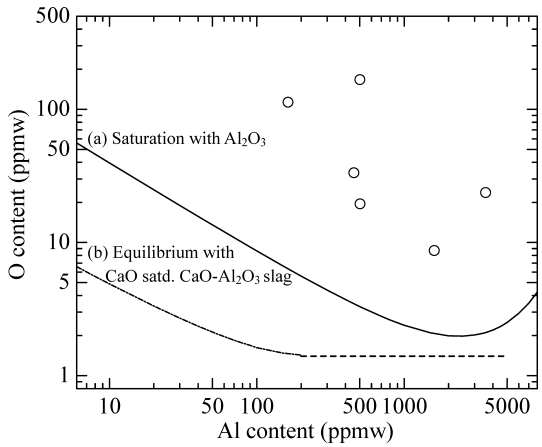

Fig. 2. Compositions of steel samples containing Al (FEAL-2–7), and calculated composition of steel in equilibrium with (a) solid Al_2O_3 and (b) CaO–satd. CaO–Al_2O_3 slag at 1550°C.

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.

Sample No.	Soluble Al (ppmw)	Total O (ppmw)	Contact angle (deg)	
			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

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。

$$2\underline{Al} + 3\underline{O} = Al_2O_3(s) \quad \cdots\cdots(1)$$

$$\log K_{Al_2O_3} = \log \frac{a_{Al_2O_3}}{h_{Al}^2 \cdot h_O^3} = \log \frac{a_{Al_2O_3}}{f_{Al}^2 \cdot f_O^3 \cdot [\%Al]^2 \cdot [\%O]^3}$$

$$= 11.62 - \frac{45300}{T}\ ^{5)} \quad \cdots\cdots(2)$$

$$\log f_{Al} = e_{Al}^{Al}[\%Al] + e_{Al}^{O}[\%O] + r_{Al}^{O}[\%O]^2 + r_{Al}^{Al,O}[\%Al][\%O] \quad \cdots\cdots(3)$$

$$\log f_O = e_O^{Al}[\%Al] + e_O^{O}[\%O] + r_O^{Al}[\%Al]^2 + r_O^{Al,O}[\%Al][\%O] \quad \cdots\cdots(4)$$

$e_{Al}^{Al} = 80.5/T^{6)}$, $e_{Al}^{O} = 3.21 - 9720/T^{5)}$,
$r_{Al}^{O} = -108 + 275000/T^{5)}$, $r_{Al}^{Al,O} = -0.021 - 13.78/T^{5)}$
$e_O^{O} = 0.76 - 1750/T^{6)}$, $e_O^{Al} = 1.90 - 5750/T^{5)}$,
$r_O^{Al} = 0.0033 - 25/T^{5)}$, $r_O^{Al,O} = -12.73 + 327300/T^{5)}$

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^jとr_i^j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Al_2O_3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Al_2O_3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。

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{CaO} - \sigma_{CaO/Fe}}{\sigma_{Fe}} \quad \cdots\cdots(5)$$

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1 mass%ヘンリー基準における酸素活量a_Oは0.0007以下である。Belton[8]は，Fe–O系合金の表面張力σ_{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_O=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。

$$\sigma_{Fe-O} = 1890 - 299\ln(1 + 110a_O) \quad (mN/m)^{8)} \quad \cdots\cdots(6)$$

またKeene[9]は，低アルミニウム濃度のFe–Al合金の表面張力σ_{Fe-Al}として(7)式を報告している。

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

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Al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–H_2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。Chernov[10]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。

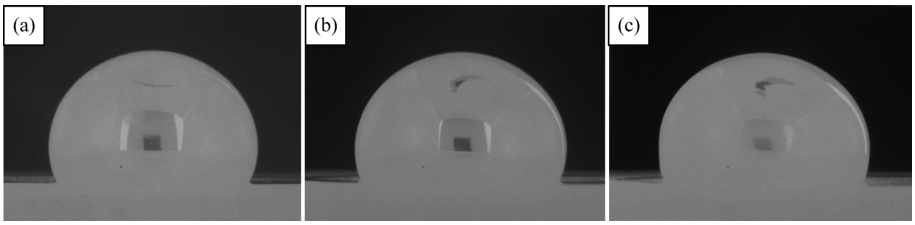

Fig. 3. Droplets of the steel containing Al (FEAL-5(1)) on a CaO substrate during keeping at 1550°C. (a) Just after the contact, (b) After 5 min, (c) After 20 min.

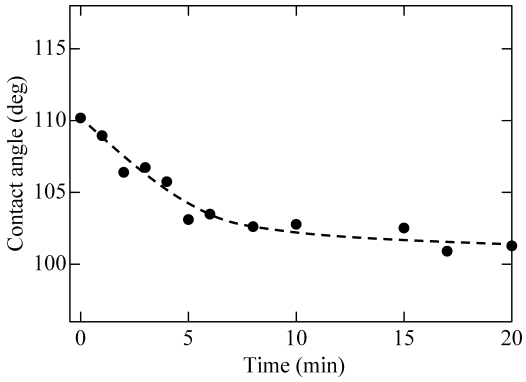

Fig. 4. Change in contact angle of the steel containing Al (FEAL-5(1)) on a CaO substrate during keeping at 1550°C.

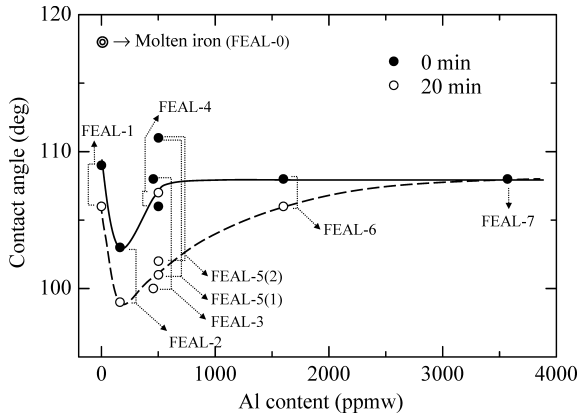

Fig. 5. Contact angles of steels containing Al on CaO substrates against soluble Al content.

3・3 固体CaOとAl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Al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1 mm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$CaO–Al_2O_3$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，$CaO–Al_2O_3$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。$CaO–Al_2O_3$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，$CaO–Al_2O_3$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。

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

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

$$=-3.29-\frac{7220}{T}\ ^{11)} \quad \cdots\cdots(9)$$

ここで生成するスラグは固体CaOの飽和組成であり，$CaO–Al_2O_3$系状態図[12]より1550°Cにて$CaO–42.5$ mass% Al_2O_3である。Cho and Suito[13]は，1600°CのCaO飽和スラグ(CaO–41.5 mass% Al_2O_3)中Al_2O_3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% Al_2O_3スラグ中Al_2O_3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。

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

$$\log f_O=e_O^{Al}[\%Al]+e_O^{O}[\%O]+e_O^{Ca}[\%Ca]+r_O^{Al}[\%Al]^2$$
$$+r_O^{Al,O}[\%Al][\%O]+r_O^{Ca}[\%Ca]^2+r_O^{O,Ca}[\%O][\%Ca]$$
$$\cdots\cdots(11)$$

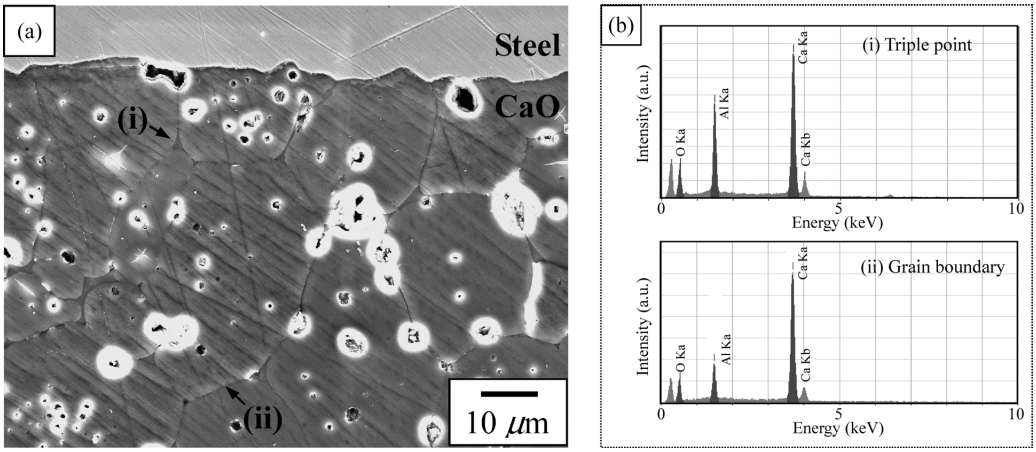

Fig. 6. (a) Cross section of the steel/CaO substrate interface of the sample (FEAL-5(2)), and (b) EDX analysis for (i) the triple point and (ii) the grain boundary of a CaO substrate.

$$\log f_{Ca} = e_{Ca}^{Al}[\%Al] + e_{Ca}^{O}[\%O] + e_{Ca}^{Ca}[\%Ca] + r_{Ca}^{O}[\%O]^2 + r_{O}^{O,Ca}[\%O][\%Ca] \quad \cdots\cdots(12)$$

$e_{Al}^{Ca} = -0.047$[6], $e_{O}^{Ca} = 627 - 1760000/T$[11],

$r_{O}^{Ca} = 36100 - 101000000/T$[11],

$r_{O}^{O,Ca} = -2080000 + 4860000000/T$[11],

$e_{Ca}^{O} = 1570 - 4400000$[11],

$r_{Ca}^{O} = -2600000 + 6080000000/T$[11],

$r_{Ca}^{O,Ca} = 181000 - 508000000/T$[11]

(3)，(9)式の連立により，固体CaO, $CaO–Al_2O_3$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 Suito[14]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Al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，$CaO–Al_2O_3$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1 gあたりの$CaO–Al_2O_3$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。

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

溶鋼中アルミニウム濃度に対する$CaO–Al_2O_3$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Al_2O_3の飽和溶解度曲線(a)において，

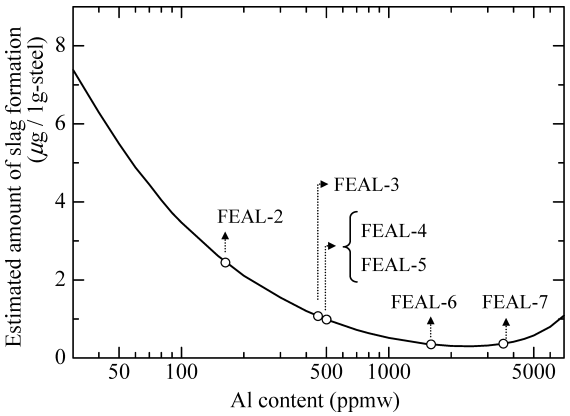

Fig. 7. Estimated amount of $CaO–Al_2O_3$ slag formed by the reaction between CaO and soluble aluminum and oxygen in steel (FEAL-2–7).

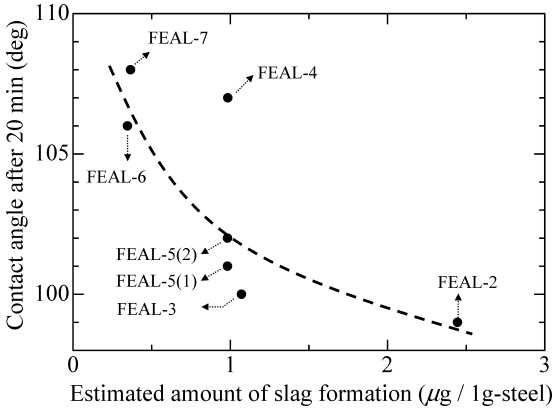

Fig. 8. The relationship between contact angle of steel on the CaO substrate after keeping for 20 min and the estimated amount of $CaO–Al_2O_3$ slag.

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Al含有鋼の接触角と，鋼1 gあたりの$CaO–Al_2O_3$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Al–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。

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

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

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

Sample No.	Soluble Al (ppmw)	Total S (ppmw)	Total O (ppmw)	Contact angle (deg)	
				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

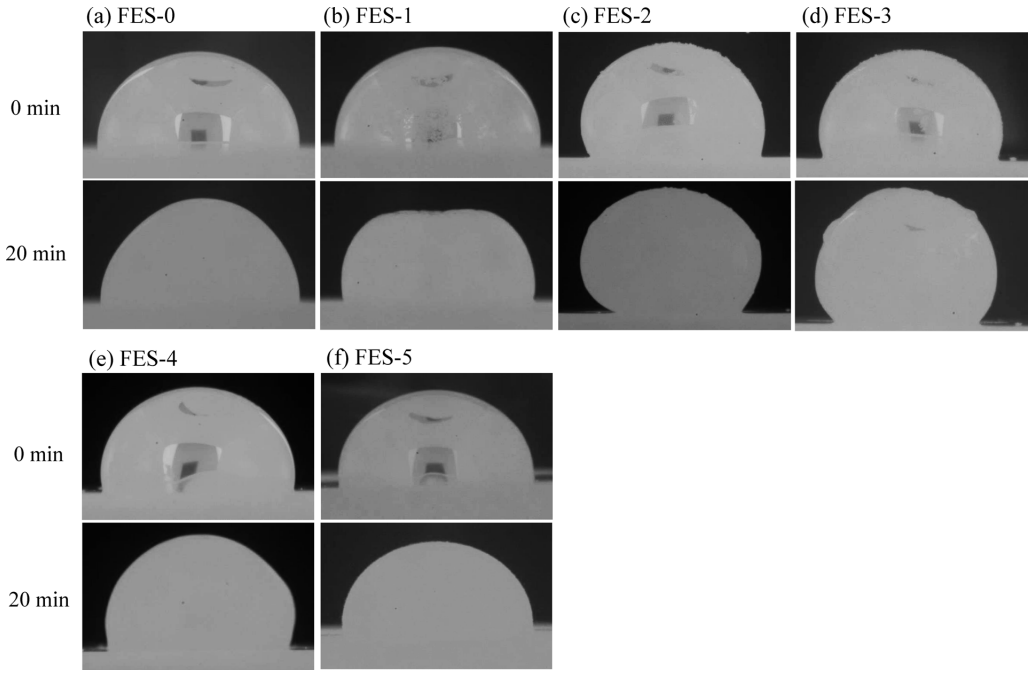

Fig. 9. Change in the droplet shapes of steels containing Al–S on CaO substrates.

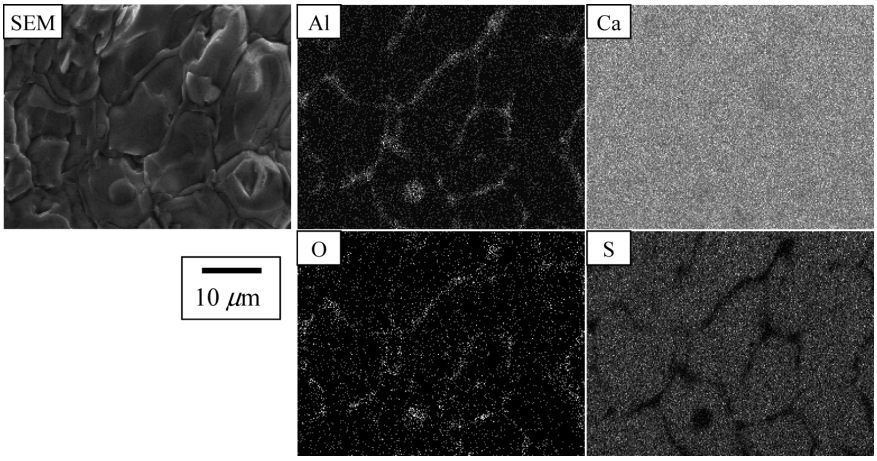

Fig. 10. Microstructure and spatial elemental mapping of the formed layer at the steel/CaO substrate interface of the sample FES-3.

鋼とCaO基板の界面にCaSとともに$CaO–Al_2O_3$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 Morita[1)]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。

$$CaO\,(s) + \underline{C} + \underline{S} = CaS\,(s) + CO\,(g) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(15)$$

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°Cにて CaO基板上のAl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Al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.

2) 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.