

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Ca処理による溶鋼中の介在物改質プロセスの最適化
Title(English)	Optimization of Inclusion Modification Process in Liquid Steel by Ca Treatment
著者(和文)	李 智
Author(English)	Li Zhi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12410号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小林 能直,須佐 匡裕,史 蹟,林 幸,上田 光敏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12410号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	Li Zhi		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	小林 能直
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「Optimization of Inclusion Modification Process in Liquid Steel by Ca Treatment」と題し、7章から構成されている。

第1章「Introduction」では、用途の多様化・環境の過酷化の中で、要求特性が高くなる鉄鋼の精錬工程における介在物問題について概観し、Ca 精錬処理過程において析出する CaS 介在物によるタンディッシュ浸漬ノズルの閉塞問題および製品特性の劣化について述べ、これを予測、防止することが重要であると述べている。そのためには、ノズル閉塞の原因である CaS の析出、成長及び MnS 改質機構を明らかにすることが有意義であることを指摘し、それにより製造プロセスおよび材質阻害要因を抑制することができると示唆している。その上で、実験的手法により鉄相に生成する介在物の情報を取得し、化学平衡論及び速度論の観点から Ca の添加による精錬工程の最適化が必要であることを指摘し、本論文の目的と意義を述べている。

第2章「Experimental Design for Deoxidation」では、CaS が安定に析出する領域を計算するため、計算に必要な信頼性の高い熱力学データの重要性を述べ、Ca の化学的性質から実験系内への余剰な酸素の混入を防ぐ脱酸システム設計が不可欠であることを説明している。そのため、酸素との親和性および材料の加工性を考慮し脱酸材料として金属 Ti を選択し、Ti 密閉型実験システムを構築し、鉄相中の Ca および O の熱力学特性を評価している。CaS の成長機構では、Ti 積層型脱酸システムを設計し、Ar ガス中の含有酸素を除去し、さらにカルシア安定化ジルコニア固体電解質 (CSZ) を用いた起電力法で脱酸後の酸素濃度を測定している。また、CO/CO₂ 混合ガスを用い、化学平衡時の酸素分圧の計算値と酸素センサーから求めた測定値を比較し、ガス経路内の酸素濃度を評価している。

第3章「Precipitation Condition of CaS in Liquid Steel」では、溶鉄中の Ca と O の相互作用助係数に着目し、その値を精緻に決定するために、1873 K において Ag-Ca 合金と溶鉄を共存反応させ、Ar 流通系及び Ti 密閉系にて Ca の脱酸平衡の実験を行なっている。Ca の化学ポテンシャルを、Ag-Ca 合金中の Ca の濃度によって制御することにより、先行研究に比較し広い濃度範囲で溶鉄中の Ca と O の平衡値が得られ、CaO との化学平衡反応式における計算値と測定値の誤差から、ベイズ手法を用いて 1 次および 2 次の相互作用助係数の最適化を行っている。その結果として $e_{\text{O}}^{\text{Ca}} = -1161$ 、 $\gamma_{\text{O}}^{\text{Ca}} = 52105$ を得ている。また、再評価した値が既報の実験値とも良い整合を示すこと、広い濃度範囲での適用性を持つことから、この熱力学データを用い、鉄相中の CaS の析出条件を計算している。その計算結果と Ar ガス中の脱酸結果を合わせ、第4章における実験の条件設定に適用することが可能であると判断している。

第4章「Precipitation Mechanism of CaS Inclusions in Liquid Steel」では、脱酸 Ar ガスを導入し、Ca-Si 合金と鉄を CaO 坩堝内で共存させ、鉄相中の CaS 介在物の成長過程と実験温度、保持時間の関係を検討している。画像処理ソフトウェアを用いて鉄相中に析出した CaS の規格化平均サイズを求め、拡散成長モデルにより CaS 成長速度定数を評価し、アレニウスプロットの傾きから CaS の析出活性化エネルギーを求めている。CaS の成長速度定数として、溶融 Fe-Ca-O-S 合金中において 1848、1873、1898 K でそれぞれ 2.79×10^3 、 3.35×10^3 、 4.83×10^3 nm²/s、溶融 Fe-Ca-O-S-4.6mass% C 合金中では 1523、1723 K でそれぞれ 1.68×10^3 、 3.00×10^3 nm²/s を得ている。また、CaS の析出活性化エネルギーとして、溶融 Fe-Ca-O-S 合金で 319 kJ/mol、溶融 Fe-Ca-O-S-4.6mass% C 合金で 63 kJ/mol を得ている。実験温度 1848 K と 1723 K における CaS の成長速度定数が近いことから、炭素の添加により低温条件でも CaS の成長速度が維持され、CaS の析出が促進されることを見出している。

第5章「Modification of MnS Inclusion by Ca Treatment」では、1873 K において脱酸 Ar 雰囲気中で溶融 Fe-0.96mass%Mn-0.134mass%S 合金と Ca-Si 合金を 30min 反応させ、Ca の添加量を変え、鉄相中に析出した介在物の種類、サイズ、形状を評価し、MnS 介在物の改質挙動について調査を行なっている。その結果、Ca を添加しない場合、Fe-0.96mass%Mn-0.134mass%S 合金試料では、MnS は液相中では晶出せず、凝固、冷却中に生成すること

を熱力学計算により予測しており、本実験中の MnS の析出パスは既存の報告の結果と一致していることを示唆している。また、Ca の添加により MnS 介在物の性状は $\text{MnS} \rightarrow (\text{Mn, Ca})\text{S} \rightarrow \text{CaS}$ と改質・変化し、Ca の添加量との関係を明らかにしている。低 Ca 濃度では液相中に (Mn, Ca)S が生成して改質され、高 Ca 濃度では CaS が形成されるとい機構を示し、 $[\text{mass}\% \text{Ca}]/[\text{mass}\% \text{S}] = 3.23[\text{mass}\% \text{Mn}]$ 、 $[\text{mass ppm S}] > 1000$ を満たす最適な Ca 添加により MnS 生成が最も抑制されることを明らかにしている。

第 6 章「Application of Experimental Data for Ca Treatment Process」では、前章までの CaS の成長と MnS の改質機構から、Ca 処理に関わる実プロセスへの適用を考察している。タンディッシュノズル内容鋼の流れは、流体の質量と運動量の保存則及び $k-\epsilon$ エネルギーモデルに基づいて計算でき、凝集モデルと合わせることで CaS によるノズルの閉塞状況が予測できることを示唆している。第 4 章で得られた Ca 処理時間と CaS のサイズの関係から、浸漬ノズルの閉塞に伴うノズル交換間隔予測の妥当性を示している。そして、MnS の改質処理について、第 5 章における MnS の改質率、介在物のサイズ分布などの実験結果から CaS を析出させない改質条件を見出している。これらの結論に基づき、浸漬ノズル使用寿命の延長と交換のタイミングの予測において Ca 処理の時間、添加量を重視すべきであると提案している。

第 7 章「Conclusions」では、本論文で得られた結果を総括している。

以上を要するに、本論文は、Ca 精錬処理における処理時間の影響と介在物の改質機構に着目し、実験系内の酸素混入の影響を防ぎながら、鉄相中における CaS の成長及び MnS 改質機構を評価し、その結果を踏まえノズル閉塞モデルを用いた閉塞状況予測の有用性を提言するとともに、MnS 改質処理において Ca の添加量に依存する改質機構を明らかにし、CaS を析出させない最適な Ca 処理条件を見出したものであって、今後の Ca 精錬処理や製造ラインの保護に役に立つ知見として、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として、十分な価値があるものと認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	Li Zhi		指導教員 (主)： 小林 能直 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In the ferrous metallurgy industry, metallic Ca is widely used in the refining process for producing clean steel due to the low solubility in liquid steel and strong affinity for oxygen and sulfur. Adding calcium to the liquid steel can change the type of Al_2O_3 or MnS inclusions to meet a steel specification requirement. The CaS inclusion will be generated by adding Ca into the liquid steel phase. The generated CaS inclusions will accelerate nozzle clogging during the Ca treatment process, decreasing productivity and steel quality, and increasing the production cost. It is important to clarify the CaS precipitation, growth, and MnS modification mechanism.

The interaction parameter between calcium and oxygen in liquid iron at 1873 K was experimentally studied using the chemical equilibrium method between silver-calcium (Ag-Ca) alloy and liquid iron in an argon flow system or a closed titanium container system to investigate the stability regions of CaS and CaO in liquid steel phase. The precipitation behavior of CaS in liquid Fe-S-Ca melts at 1848, 1873, and 1898 K; in Fe-4.6%C-S-Ca melts at 1523 K and 1723 K were investigated by co-existing liquid Ca-Si alloy and liquid steel in a CaO crucible. The growth rate constant and precipitation activation energy of CaS was determined using the diffusion-controlled model.

The modification behavior of (Mn, Ca)S inclusions were studied by co-existing liquid Ca-Si alloy and liquid Fe-Mn-S melts at 1873 K to find the optimal amount of Ca addition.

From the CaS growth rate constant, a SEN clogging prediction model was proposed by combining the fluid mathematical model and inclusion deposition model.

The findings from the present work will significantly contribute to the steelmaking industry for protecting Ca refining processes and production lines.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).