

(討7) 溶鋼のシリコン脱酸反応機構について

日本鋼管技術研究所 宮下芳雄

1. まえがき 溶鋼の脱酸反応機構の解明は理論的興味だけでなく、実用的見地からも強く望まれるが、工程の複雑さのためその試みは期待されるほどには進んでいない。脱酸した鋼中に残る介在物の量、存在形態は使用する脱酸剤の種類、量、方法、溶鋼の初期酸量、凝固条件などによって大きく左右される。しかし脱酸工程でまず第一にすべきことは、脱酸剤添加による溶鋼中全酸量の減少速度を支配する機構であり、そのシリコン酸量の形態である。この過程を明確にすることなしに、凝固条件などが介在物の存在形態に与える影響を論ずることはできない。本報告では、代表的な脱酸剤であるSiを用いた場合を主体にとりあげ、この問題を解明し、整理することを試みた。

溶鋼中の脱酸反応は核の生成、その成長、生成粒子の除去という過程を経て進行すると一般に取扱われる。この考え方は基本的にはかなり確かであると思われ、その具体的内容については研究者間で十分な意見の一致をみるまでにはなっていない。これらの問題点は次のようにまとめられる。

(1) 核生成において、均質核生成と不均質核生成の寄与はそれぞれどのくらいか。またとくに均質核生成は容易に起こり得るか得ないか。(2) 脱酸生成物と溶鋼の界面平衡の成立を仮定した場合、反応物質の移動に支配されるマクロ的な化学反応の進行は早いか遅いか。(3) 界面平衡は本当に成立しているかどうか(真の化学反応速度は大きいか小さいか)。(4) 全酸量と溶解酸量の差の酸量はどのくらいで存在するか。(5) 脱酸生成物の成長を支配するものは何か。(6) 静止溶鋼中の介在物の浮上速度の値はどのくらいか。(7) 溶鋼の脱酸工程で全酸量の減少を支配するものは何か。

脱酸について観測される現象は多くの過程が複雑にからみあった結果生じているため、上記の基本的な問題点を解明するためには、とくにそれにかかわる研究方法をとることが望まれる。ある条件を想定した理論により導かれた結果は、問題点の整理には役立つが解決にはかなりおとしがたない。したがってなるべく真実をしるために実験を的確に行なうことが重要である。

2. 核生成 核生成に関する古典的な研究によると、核生成のためには過飽和度が必要であり、その値は脱酸生成物と溶鋼の界面張力により大きく左右される。均質核生成のための過飽和度は、計算によるとSi脱酸の場合には 10^2 程度であり、比較的容易に核生成が可能であるとされているのに対し、Al脱酸の場合にはこの値が $10^8 \sim 10^{13}$ にもおよび¹⁾核生成はSiほど容易でないため、通常の脱酸においても核生成の起これを考慮する必要がある見解もある。しかし実際には、脱酸剤が添加された場所の局部的脱酸剤濃度はきわめて高く、均質核生成に必要な過飽和度は容易に達せられるため、核生成が起こるようなことはあり得ないと考える方がより確かであろう。脱酸剤が溶鉄へ溶解していく過程における介在物生成についての実験²⁾はこの現象を考へるうえで重要である。このようにして生成された核は成長しながら溶鋼中に分散され、化学反応のための界面を提供する。しかもその数は後述するようにかなり多いと推定される。溶鋼中に存在する不純物はその性質により不均質核生成の基底となり得る。溶鉄は小滴に分割することによる過冷却の実験結果によると、この不純物の濃度はかなり高く、脱酸の当初に於いてこの不純物にもとづく不均質核生成が主体になる可能性は十分あると考えられる。核生成に関するこれまでの理論は有益な考え方を与えてくれるが、多くの不確定な仮定を含んでおり、これにもとづく計算結果をはじめから信じておかれるほど信頼性のあつたものではない。

核生成が起こりにくい特殊な例として、不純物粒子の少ない静止した溶鉄中で、上部より拡散によって脱酸剤元素が移動してくる場合が考えられる。核生成の現象を凝固試料の顕微鏡観察によって行なう

とある場合にはその原理上、得られる結果がかなり制約されるものになることをあらかじめ承知していただく必要がある。

3. 界面平衡を仮定した場合に計算される溶解酸素の挙動

$Turkdogan^3)$ は鉄または脱酸生成物粒子と溶鋼界面の平衡を仮定することにより、Hamが理論的に導いた式を用いて脱酸後の溶解酸素の挙動を計算により求めている。この場合、溶解酸素の減少速度は脱酸生成物粒子表面への反応物質の移動によって支配される。計算を簡単にするために、さらに次の仮定を置く。(1) 酸素と添加された脱酸剤元素は最初から溶鋼中に均質に分布している。(2) 生成核およびこれが成長してできる粒子も一様に分布している。

単位体積の溶鋼中に存在する介在物の個数を Z ($/cm^3$) とし、1個の介在物が占める拡散領域の半径を r_s とすると、 $(4/3)\pi r_s^3 Z = 1$ が成立する。通常の脱酸の場合、脱酸剤元素の濃度は酸素濃度よりかなり高いため、溶解酸素の減少速度は溶鋼バルクから脱酸生成物表面への酸素の移動により支配される。Hamは初期条件と境界条件を適当に与えてFickの第2法則を解くことにより、溶解酸素濃度 C について次式を得ている。

$$\frac{Dx}{r_s^2} \left(\frac{C_0 - C_i}{C_0 - C_i} \right)^{1/2} = \frac{1}{6} \ln \frac{u^2 + u + 1}{(u-1)^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \frac{2u+1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

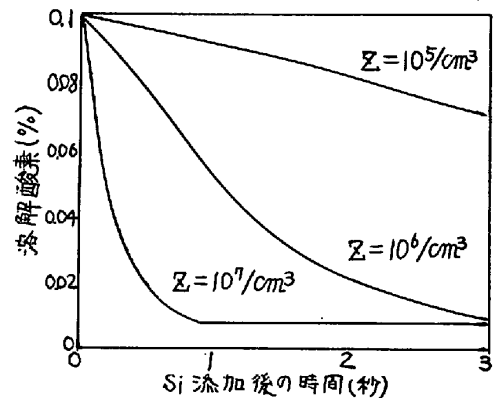
ただし、 $u = \{(C_0 - C)/(C_0 - C_i)\}^{1/2}$; C_0 , C_i , C はそれぞれ初期の溶鋼中、脱酸生成物と溶鋼界面、脱酸生成物中の酸素濃度; D は酸素の拡散係数; x は時間である。Si脱酸の場合として、 $C_0 = 0.1$, $C_i = 0.008\%$, 脱酸生成物である SiO_2 の密度を $2.3g/cm^3$, $D = 10^{-6} cm^2/sec$ と仮定することにより、(1)式から溶解酸素の挙動を求めて第1図に示す。これより、溶解酸素の減少速度は Z の値により大きく変り、この値を正確に求めることが非常に重要な意味をもってくることをわける。

Coulter Counterと呼ばれる粒度測定器によると、鋼中介在物の粒度分布だけでなく、単位体積中に存在する粒子の絶対数をもかなり精度よく求めることができる⁴⁾。この測定器を用いることにより、0.5% Siで脱酸後1.5, 2.0, 2.5, 3.0分経たず溶鉄より採取した試料中の1次脱酸生成物のうち、半径1.5 μ 以上のものだけでもそれぞれ 2.9×10^7 , 2.4×10^7 , 1.4×10^7 , 0.9×10^7 個/ cm^3 に達することがわかった⁵⁾。すなわち実際の溶鋼中に存在する1次脱酸生成物の数は $Turkdogan$ が考えている範囲よりもかなり多く、第1図からわかるように溶解酸素はきわめて急速に減少することが推論される。Al脱酸時に試料および実用鋼についても介在物個数の濃度として、Si脱酸の試料と大きく変らないことが確認されている⁶⁾。すなわち通常の脱酸において、界面平衡を仮定するにすぎないマクロ的な化学反応の進行が、 Z が小さくするために与えられる場合を想定することには、かなり無理があると考えられる。

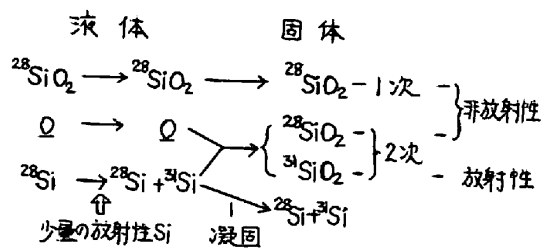
4. Si脱酸時に及ぼす溶解酸素の挙動に関する実験⁶⁾

脱酸後の溶鉄に Si の放射性同位元素 ^{28}Si を添加してから試料を採取することにより、1次脱酸生成物と凝固時に生成される2次脱酸生成物を区別することができる。すなわち第2図よりわかるように、1次脱酸生成物は非放射性であるが、2次生成物は放射性である。したがって溶解酸素量は1gの鉄に存在する SiO_2 の放射線量と金属中1g当りの放射線量(比放射能)と比較することにより求めることができる。

1.2kgの電解鉄をMgO坩堝に入れ高周波炉で溶解し、1600°C

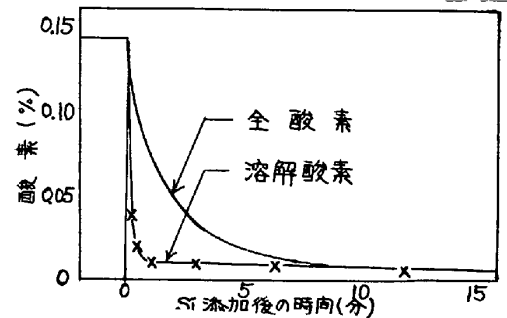


第1図 計算による溶解酸素



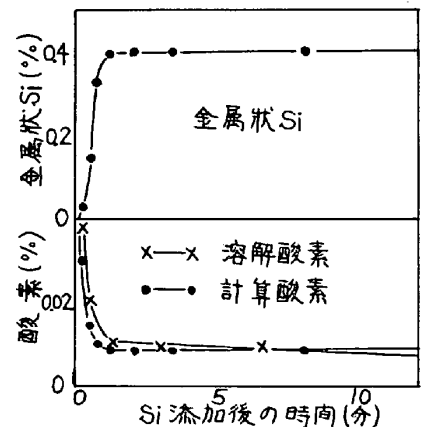
第2図 固体鉄中 SiO_2 の酸素の起源

に保つてすべての実験を行つた。脱酸のためにSi 0.5%を溶鉄に添加し、その後溶解酸素を求めた。時刻に放射能をもつたSi 0.1~0.15%を添加して試料を採取した。このようにして得られた溶解酸素と全酸素の挙動を第3図に、また金属状Si、これと平衡すると仮定して計算される酸素、溶解酸素の挙動をあわせて第4図に示す。これより、溶解酸素は、全酸素にくらべて急速に、かつ金属状Siとほぼ平衡関係を保持しながら減少していきることがわかる。

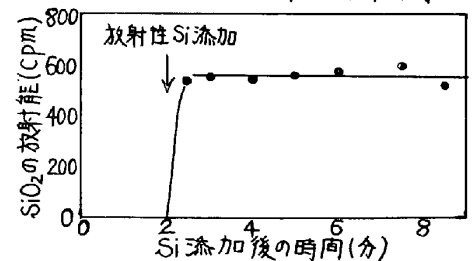


第3図 溶解酸素と全酸素

この実験結果が信頼度をもつためには、実験に用いたいくつかの仮定が成立することを証明する必要があるが、これらのうちもっとも問題となる仮定は次の二つである。(1) 溶鉄中で金属状Siとつた ^{45}Si はすべて存在している SiO_2 と置換しない。(2) ^{45}Si を添加してから試料を採取するまでの間に、溶鉄より除去される放射能をもつた SiO_2 の量は無視できる。この仮定を検討するために次のような実験をした。これと全く同じ条件で非放射性同位元素により脱酸した溶鉄について、脱酸2分後に炉子中で照射したSiを少量添加し、その後採取した鉄試料より SiO_2 を抽出して鉄試料1gあたりの SiO_2 の放射能強度の時間変化を求めてそれを第5図に示す。すなわち、放射能強度は時間とともに変らず、一定の値を保っている。Si添加2分後の全酸素の値が最終到達値の約5倍あることを考慮すると、仮定(1)が成立していることは容易に理解される。また2.5分から8分までの間に放射能をもつた SiO_2 の減少が認められないことから、2~2.5分の間でその除去量が考慮すべきほど多くは考えられない。すなわち仮定(2)は少なくともSi添加1分以後の測定について成立していると考えて差しつかえない。



第4図 溶解酸素と計算酸素



第5図 SiO_2 の放射能強度

5. 脱酸時における化学反応の進行速度

鉄鋼製錬における

通常の化学反応はいずれも1400~1700℃の高温で起こるため、その反応に要する時間は特殊な場合を除きかなり短いと一般に考えられてきたが、これに固着する実験的証明が得られていないために、断言するには一様不安が残っていた。しかし第4図からわかるようにマクロ的の化学反応に要する時間は筆者らの実験で問題とするような時間の単位では測定できないほど短いと考えられる。また第3項の計算結果を考慮すると、脱酸生成物と溶鋼界面において平衡の成立していることが推定される。Si以外の脱酸剤についての実験結果はないが、これらの事情が大きく異なることは考えにくい。なお脱酸剤添加により反応が急速に進行している傾向は起電力による酸素活量の測定⁷⁾においても明らかに認められている。またAl脱酸直後の溶鉄に球形 Al_2O_3 介在物が存在すること⁸⁾は化学反応の急速な進行を示していると考えられる。

6. 溶解酸素と全酸素の差に相当する酸素の存在形態

泉田⁹⁾は筆者の実験を考慮し、溶解酸素が急速に減少することを認めながらも、溶鋼中で酸化物粒子が生成されることはなく、酸素は単分子をなして溶解していると考えられている。しかし筆者の実験で重要なことは溶鉄中で溶解酸素以外の酸素と結び

ついているSiと金属状Siは置換していることである。CaO- SiO_2 スラグと溶鉄間でSiがかなり置換する現象¹⁰⁾からSi脱酸時における全酸素と溶解酸素の差の酸素はSiとかなり強固に結合しており、単分子という不安定な状態ではないと考えられる。また核の生成に関連して単分子の存在を仮定する考えも多いが、

この場合には、これをどの核生成の理論がそのうちでは使えるかどうかを覚悟してかかる必要がある。重酸化物質は通常の酸化物の単分子の存在を知らずとも否定するわけではないが、実験で問題とするほどの期間にわたって安定して存在することは通常の脱酸ではあり得ないと考えられる。また溶鉄を静止状態に保持すると、下部の酸濃度が上部に比較して次第に低くなっていく現象はよく確認されている。すなわち、このように溶鉄と全酸濃度の差の酸濃度は1次脱酸生成物粒子としての酸濃度であり、その図からもわかるようにこの粒子の除去される速度が全酸濃度の減少速度を支配している。また反応進行の界面としては器壁も考えられるが、これの寄与が粒子と溶鉄の界面の寄与にくらべると圧倒的に小さいことは両者の界面積をくらべることにより明らかである。

7. 1次脱酸生成物の成長

1次脱酸生成物の成長については、比較的単純な仮定にもとづいて多くの考え方が提唱されてあり^{11), 12)}、また観測結果も多いが定量的な結論を導けるほど問題は整理されていない。拡散による成長は十分考えられることであり、また衝突による成長も確実に行なわれていることは多くの観測例から間違いない。こゝでの1つの問題点は脱酸反応が終了した後1次脱酸生成物粒子同士の粒子半径の違いによる酸化物の溶解度の差にもとづいて起こる拡散成長¹³⁾、衝突による成長に対してどの程度の寄与をもちかという点である。

8. 静止溶鉄中における1次脱酸生成物粒子の浮上速度

溶鉄中の介在物の浮上を問題にする場合、静止した溶鉄中における浮上速度を正しく把握していることは必要であるが、従来このような測定例は皆無であり、理論的にはStokesの法則が唯一のやりとりと定めてきた。ごく最近、介在物の粒度分布を測定することにより静止溶鉄中の浮上速度を測定する試み^{14), 15)}が行なわれているが、その結果はかろうじつとも一致している。これらの測定には問題点もあって、実験結果をそのうち信用することは無理としても、浮上速度がStokesの法則によって計算される値から大きくずれることはなさうである。

9. 1次脱酸生成物の除去を支配する要因

1次脱酸生成物の除去機構は一般に溶鉄中の酸濃度差にもとづいて浮上によって説明されてきたが、浮上速度がStokesの法則による計算値と大きく変らないとすると、これをどの観測されている溶鉄中における急速な酸濃度の減少速度をこれのみによって説明することはできない。介在物粒子の除去されやすさがその組成により大きく支配されるとする意見や、現場押出しにより大きく変るとする観測例¹⁶⁾もあるが、これらの寄与が定量的にはつきりされておらず、溶鉄中の酸濃度の減少速度に關する現象的のことはわかり知られておるが、その機構については研究は現在緒についたばかりである。

10. あとがき

脱酸機構については、観測された現象はその過程において多くの要因が複雑にかみあって生じたものであり、また理論によって求められた結果も多くの仮定にもとづいて得られたものである。したがってこれらの導かれた過程の信頼度によって、得られた結論がどの程度信用できるのかをみきわめる必要がある。

文献

- 1) L.V. Bogdandy, W. Meyer and I.N. Straneky: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), 235
- 2) 小島, 高橋, 飯尾, 佐野: 鉄と鋼, 52 (1967), 589
- 3) E.T. Turkdogan: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), 914
- 4) 宮下, 西川: 日本鋼管技報, NO. 40 (1967), 22
- 5) 宮下, 西川: 未発表
- 6) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966), 1049
- 7) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 52 (1966), 827
- 8) 大久保, 宮下, 今井: 本講演大会発表予定
- 9) 泉田: 鉄と鋼, 52 (1966), 1934
- 10) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966), 1451
- 11) 佐野, 飯見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), 19
- 12) 宮下: 日本鋼管技報, NO. 32 (1965), 29
- 13) G.W. Greenwood: Act. Met. 4 (1956), 243
- 14) 河合, 小林, 米沢, 足立: 鉄と鋼, 52 (1966), 549; 53 (1967), 336
- 15) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967), 1569
- 16) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966), 552; 52 (1966), 1454