

論 文

UDC 669.18.046.558.3 : 66.063.8 : 537-96

高周波攪拌浴における珪素による溶鋼の脱酸機構*

萬谷 志郎**・小川 晴久***・不破 祐**

Mechanism of Deoxidation with Silicon in Inductively Stirred Liquid Steel

Shiro BAN-YA, Haruhisa OGAWA, and Tasuku FUWA

Synopsis:

The rate of deoxidation with silicon and silicon-calcium alloys in inductively stirred liquid iron was studied to make clear the mechanism of deoxidation in such stirred system. Some proposed models were discussed to explain the behaviour of small particles formed by deoxidation. The results obtained are summarized as follows: 1. The process of deoxidation by the addition of deoxidation elements consists of the three stages of incubation period, rapid-decreasing period, and slow-decreasing period. 2. The number of particles and size of deoxidation products are governed by the supersaturation at a moment of addition. The number of particles increases and particles diameter decreases with increasing supersaturation in the melt. 3. The growth of the particles takes place on two steps, that is, very rapid growth at a moment of addition and slow growth subsequently to the formation of small particles. The former is controlled by the diffusion of the solute to the nuclei of deoxidation products, and the latter is proceeded by the collision of particles due to velocity gradients in turbulent flow. 4. The particles in stirred melts are removed by the collisions of particles on the crucible walls. 5. The rate of deoxidation with silicon-calcium alloys is rather slow compared with deoxidation by silicon due to the formation of very fine particles as the deoxidation products.

1. 緒 言

溶鋼の脱酸は製鋼作業の最終工程として、鋼材の性質に著しい影響を与えるため、これまで多くの研究がなされてきた。これらの研究報告については宮下¹⁾、成田²⁾、坂尾³⁾らによる詳録も報告されている。これらによると、平衡論的研究は 2, 3 の特殊元素を除けば十分な測定が行なわれているが、動力学的な研究では実験が困難なため必ずしも統一した見解は得られていない。脱酸に関する動力学的研究はその測定法により静止浴における脱酸と攪拌浴におけるそれに分類されるが、実際の現場操業の立場からは後者がより重要であると思われる。

本研究は攪拌浴における珪素による脱酸機構に関する実験室的研究として、高周波誘導炉にて溶解した比較的少量の溶鉄中に鉄-珪素合金を投入して一定時間ごとに坩堝ごとヘリウム急冷し、凝固試料中の脱酸生成物の数、大きさ、および形態などにつき顕微鏡観察を行ない、脱酸生成物の核生成、成長および分離機構などについて 2, 3 の考察を行なったものである。

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置と使用材料

実験装置はガス精製装置と溶解装置よりなる。アルゴン、水素は市販のボンベを使用し、十分精製した後 100 ml/min にて反応管内に導入する。水素は溶解試料中の酸素量の調節に、アルゴンは溶解雰囲気ガスとして使用する。

反応管は内径 50 mm、高さ 500 mm の不透明石英製であり、下部にヘリウム吹き付け急冷装置をつけている。溶解坩堝は内径 23 mm 高さ 45 mm で不透明石英管より作製した。溶解用加熱炉には 20kVA 真空管式高周波炉 (周波数 150kHz) を使用し、温度測定は光高温計によつた。

溶解用試料は電解鉄を真空溶解した後、丸棒に成形したものを 100 g を 1 回に使用した。その純度は C=0.001%, Si, Mn, S, P, Cu はいずれも 0.002% 以下 0=300±ppm である。脱酸剤としては実験室で溶製した 51%Fe-49%Si、および 62%Si-38%Ca の 2 種類の合金

* 昭和 46 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 1 月 6 日受付 (Received Jan. 6, 1978)

** 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba Aramaki Sendai 980)

*** 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

を使用した。

2.2 実験方法

酸素含有量一定の円筒形溶解試料 100 g を石英坩堝に入れ、アルゴン雰囲気中にて急速に溶解して実験温度に保持する。次いで所定量の脱酸剤を上部より添加して所定時間後に高周波炉の電源を切ると同時に溶解試料を坩堝ごと下部に下げてヘリウムを吹き付けて急冷する。本研究では急冷効果を増すため試料は比較的少量とし、保護溶解坩堝などは使用しなかつた。ヘリウムによる冷却効果は著しく、ヘリウム吹き付け開始と同時に凝固を開始し数秒後には試料は黒色となる。溶解後の凝固試料は中心より縦方向に2等分し、一方は化学分析用試料とし、中心部分より酸素分析用試料を切り出し、他方は全面を研磨して EPMA 分析および顕微鏡観察用試料とした。

2.3 分析法

凝固試料について酸素・珪素の化学分析、EPMA による生成物の組成分析、および顕微鏡観察を行なつた。

顕微鏡観察では、凝固試料全面の 150~200 視野中に存在する脱酸生成物の数および直径を倍率 1500 倍で測定し、次に述べる DE HOFF の式⁴⁾により、真の平均直径($\bar{D}$, cm), 単位体積中の個数(Z , particle/cm³), 体積率(f)および見掛けの粒度分布を測定した。

$$Z = \left(\frac{2}{\pi} \right) Z' \bar{d} \quad (1)$$

$$\bar{D} = \left(\frac{\pi}{4} \right) \cdot (1/\bar{d}) \quad (2)$$

$$\bar{d} = (\sum_{i=1}^n 1/d_i) / n \quad (3)$$

ここで Z' は単位面積当りの生成物個数, d_i は n 個中 i 番目の生成物の見掛け直径であり、本法の誤差は最大 20% 程度と考えられる。

3. 実験結果

攪拌浴における脱酸反応は、脱酸剤の溶鉄への溶解混合、溶鉄内の化学反応、脱酸生成物の生成、成長、分離などが相次いで起きる複雑な過程である。それ故、本研究では始めに脱酸剤添加直後における脱酸剤の混合および化学反応について検討し、次いで全酸素および脱酸生成物の経時変化について測定した。

3.1 脱酸剤添加直後における脱酸生成物の形状

高周波攪拌浴における添加珪素の溶鉄への溶解速度を検討するため、始めに 1590°C、酸素量 0.029wt%O の溶鉄に 0.5wt%Si に相当する鉄珪素合金を添加し、添加と同時に坩堝ごと急冷をした。Fig. 1 は凝固試料縦断面の珪素量を EPMA により定量した結果を示す。これより、等珪素濃度曲線はほぼ水平に分布しており、しか

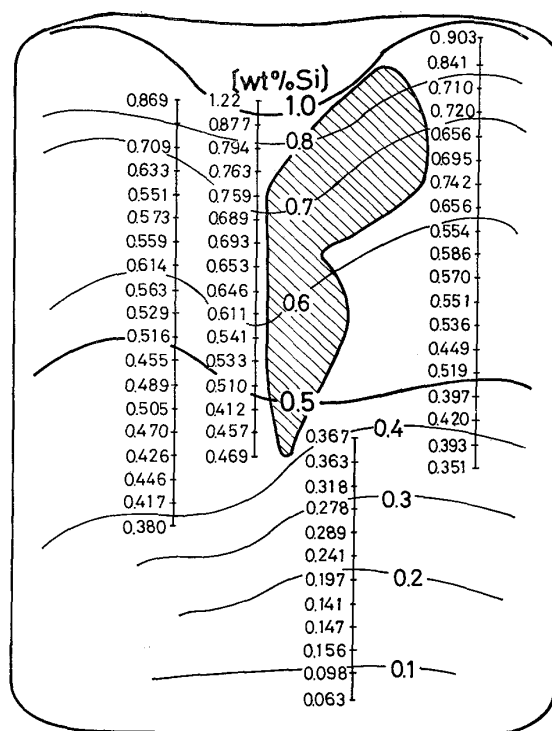


Fig. 1. Silicon distribution in a quenched sample at the moment of addition (1590°C, 0.5 %Si). Hatched part shows a shrinkage cavity.

も珪素は坩堝底部まで到達している。更に 2~3 sec 後に急冷した試料では珪素は試料中に均一に分布している。これらの結果より、本研究のように少量の試料を高周波溶解している場合には混合は極めて急速に行なわれ、2~3 sec 後には珪素は試料中に均一に溶解するものと考えられる。添加瞬間における試料中珪素の上下方向の濃度分布に着目し、珪素濃度既知部分における脱酸生成物の数(Z), 真の平均直径($\bar{D}$), および生成物の体積率(f)を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。

i) 体積率

Fig. 2 中 f は実測した体積率を, f_{calc} は 1590°C における平衡値より計算した体積率を, また $f_{total oxygen}$ は凝固試料中ではすべての酸素が SiO_2 になると仮定して計算した体積率を示す。なおこの計算では SiO_2 の比重を 2.2 g/cm³, 鉄の比重は常温(20°C)で 7.87g/cm³, 実験温度 1590°C で 7.0 g/cm³ とした。Fig. 2 の結果によると、珪素濃度 0.2wt%Si 以上では、実測した体積率 f は, f_{calc} の 75% 程度の値であり、両者はだいたい平行して増加している。本実験における測定精度および顕微鏡で同定できない 0.5μm 以下の極微細な粒子の存在も考慮すれば両者の値はほぼ一致しているものと考えられる。すなわち、本測定では珪素添加と同時に急冷を行なっているが、珪素と酸素間の化学反応は極めて早

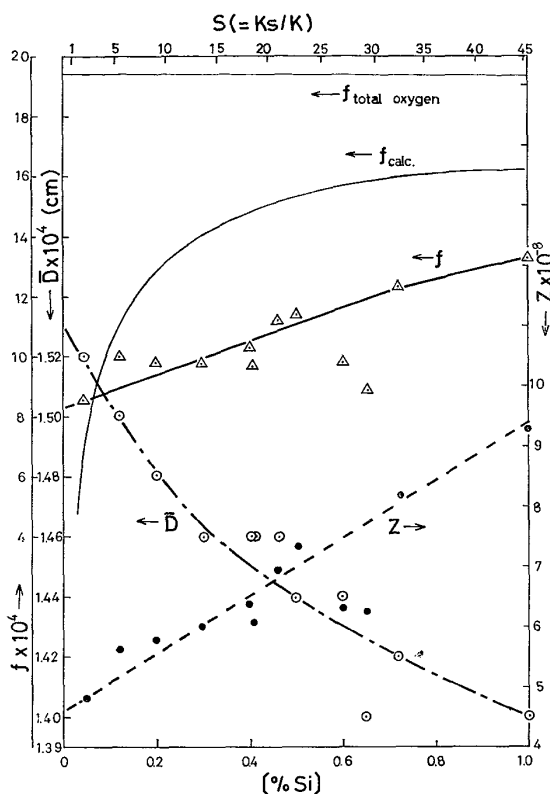


Fig. 2. Volume fraction (f), true mean diameter ($\bar{D}$), and number (Z) of particles in a quenched sample at the moment of addition (1590°C , $0.5\%\text{Si}$).

くほとんど平衡値近くまで進行している⁵⁾。従来、均一核生成にはかなりの高い過飽和度と反応時間を必要とする説^{6)~10)}が提出されているが、本研究のような投入脱酸では局部的に高い過飽和度となり、全体としての過飽和度は低い状態でも容易に SiO_2 粒が生成し、極めて短時間で平衡値近くまで反応が進行するものと予想される。もちろんこれらの測定では、1次脱酸生成物以外に凝固過程で析出する2次脱酸生成物の影響がある。両者を分離して定量できないことが脱酸反応速度の研究を著しく困難にしている。

2次脱酸生成物の量は平衡を仮定すれば Fig. 2 中 f_{calc} と $f_{\text{total oxygen}}$ の差に相当する。2次脱酸生成物の影響は溶存酸素量が多く、生成物粒子数の少ない程大きく現れる。しかるに Fig. 2 の結果によると珪素濃度 $0.2\text{ wt } \%\text{Si}$ 以上では、溶存酸素量は少なく生成物粒子数は 10^9 個/ cm^3 近くもあり、 f の値はだいたい f_{calc} と平行している。これらのことから、2次脱酸生成物粒子径に及ぼす溶存酸素の影響は、 $0.2\text{ wt } \%\text{Si}$ 以上では小さく、顕微鏡観察した生成物形状はだいたい1次脱酸生成物の状態を示していると考えられ、以下この仮定の下で議論を進める。

ii) 脱酸生成物の真の平均直径と数

珪素添加と同時に急冷凝固した試料中の珪素濃度と生成物の直径 ($\bar{D}$) および数 (Z) の関係を Fig. 2 に示した。本測定では反応時間は 1 sec 内外と考えられるが、脱酸生成物の平均直径は既に $1.5\mu\text{m}$ 程度に成長しており、珪素濃度の増加とともに直径は小さくなっている。一方、生成物の数は $10^8 \sim 10^9$ 個/ cm^3 と極めて多く、珪素濃度が高い程その数は増加している。Fig. 2 の上部に過飽和度を記入したが、過飽和度の増加により脱酸生成物の数は増加し、粒子径は微細化して行く事、および脱酸剤添加直後における生成物の成長速度は極めて速いことが分かる。

3.2 珪素添加に伴う脱酸生成物の経時変化

脱酸剤添加後の全酸素量、生成物の数 (Z) および真の平均直径 ($\bar{D}$) の経時変化を Fig. 3, 4, 5 に示した。Fig. 3 は 1590°C にて初期酸素濃度および珪素量を変化した場合、Fig. 5 は Ca-Si 溶解温度を変えた場合は合金を添加した場合の結果である。

これらより、脱酸過程は TORSELL ら¹¹⁾¹²⁾が指摘しているように、(a)全酸素量がほとんど減少しないか又は減少の極めて少ない時期(潜伏期)、(b)全酸素量が急速に減少する時期(急速減少期)、(c)再びゆつくりと減少して平衡値に到達する時期(緩慢減少期)の3段階から

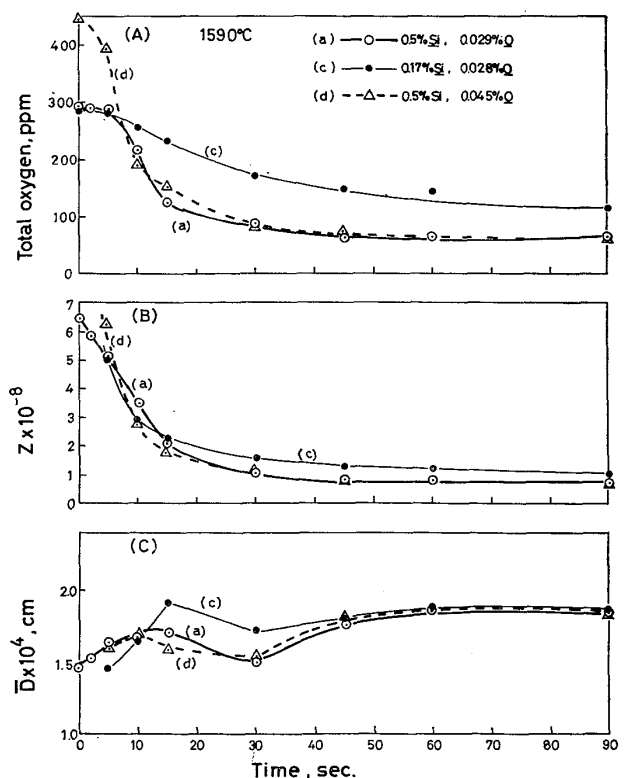


Fig. 3. The change of total oxygen, particles number (Z), and true mean diameter ($\bar{D}$) of particles at 1590°C .

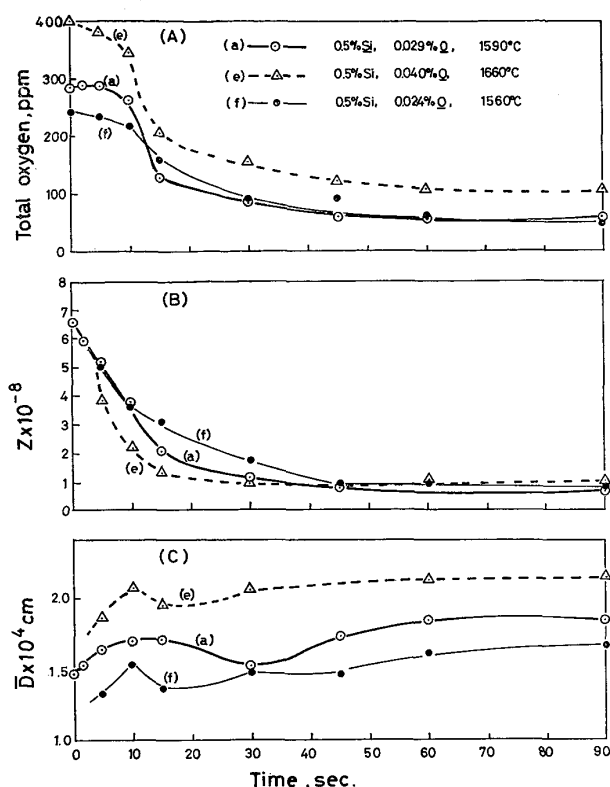


Fig. 4. The change of total oxygen, particles number (Z), and true mean diameter ($\bar{D}$) at different temperatures.

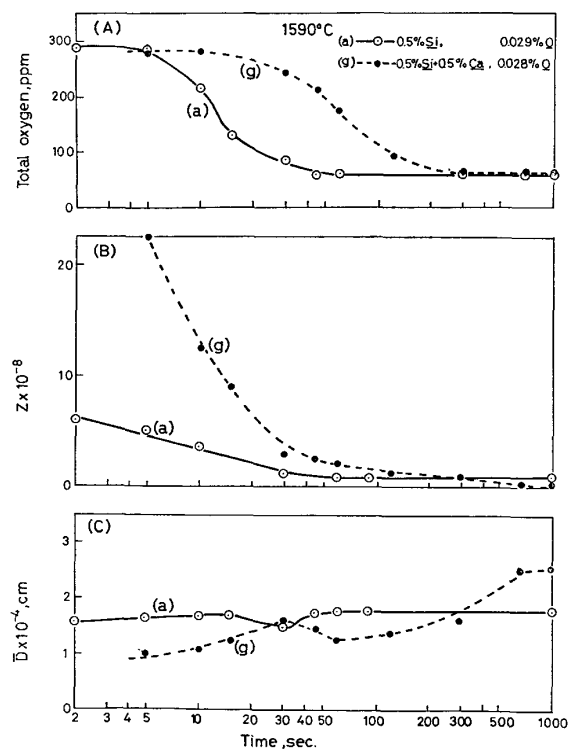


Fig. 5. The change of total oxygen, particles number (Z), and true mean diameter ($\bar{D}$) at the addition of Ca-Si alloys at 1590°C.

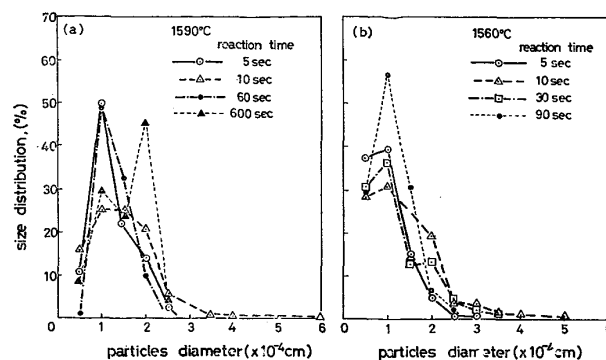


Fig. 6. Apparent size distribution of particles in silicon deoxidation at 1560°C and 1590°C (0.5%Si).

なっている。

Fig. 3, 4 の珪素による脱酸曲線が示すように、潜伏期は珪素添加直後 5~6 sec 間程度であり、その期間の長さは一般に過飽度が大きい程溶鉄温度が高い程短くなる傾向がある。この期間には全酸素量に大きい変化はないにもかかわらず生成物粒子数 (Z) は減少し、粒子の平均直径 ($\bar{D}$) は増大している。したがって、潜伏期では脱酸剤の混合、脱酸生成物の生成と成長が主として起きている。急速減少期は潜伏期に続いて急速に全酸素量が減少する時期である。その酸素減少速度は過飽度が大きい程、溶解温度が高い程大きい。この期間においては、生成物粒子数 (Z) の減少が全酸素量の減少とだいたい対応している。一方、粒子の平均直径 ($\bar{D}$) は 10~20 sec まで急速に増大し、その後は次第に減少する傾向がある。これらの事から、急速減少期では脱酸生成物粒子の分離および粒子間の合体による成長が主として起きていると考えられる。緩慢減少期は溶鉄中の全酸素量が平衡値よりみて 90% 程度除去された後、全酸素量がゆつくり低下して平衡値に近づく期間であり、本研究ではだいたい 60 sec 程度で学振推奨値の平衡酸素値¹³⁾になっている。この期間における生成物粒子数 (Z) と平均直径 ($\bar{D}$) は測定条件によつて大きい相違は認められず、60 sec 以後の脱酸生成物は凝固過程における 2 次脱酸生成物であると考えられる。

また、これらの各過程における生成粒子の見掛けの粒度分布を測定した代表的な例を Fig. 6 に示す。Fig. 6 は 0.5wt%Si 添加し、溶解温度 1590°C (Fig. 6 a) および 1560°C (Fig. 6 b) の結果である。すなわち、珪素添加直後 5 sec 程度までの脱酸生成物の粒径分布は狭く、直径 0.5~2.5 μm 程度で球形のものが大部分を占めている。その後、時間の経過とともに急速減少期では 3~6 μm 程度の大型に成長した粒子の割合が多くなる。

その形は球形のものに混じつて、2 粒子が付着したと

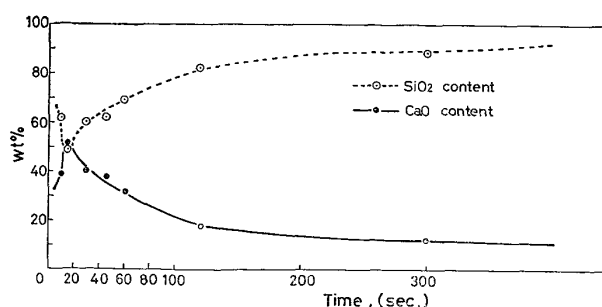


Fig. 7. The concentration of SiO_2 and CaO in deoxidation products at Ca-Si deoxidation (1590°C , SiO_2 crucible).

考えられる双子形, さらにその合体が進んだと思われる卵形のものも多数見出される. その後さらに 60~90 sec 後の試料では, 生成粒子の粒度分布は再び狭くなり 0.5 ~ 3 μm のものが大部分を占めるようになる. これらは凝固過程における 2 次脱酸生成物と考えられる. 次にこれら脱酸生成物の一部を温硝酸法により抽出し, 抽出物を X 線回折したが, 特定の回折線は得られず, 非晶質の SiO_2 である事がわかった.

3.3 Ca-Si 合金添加に伴う脱酸生成物の経時変化

1590°C , 初期酸素濃度 0.028wt%O の溶鉄中へ 0.5 wt%Si+0.5wt%Ca に相当する Ca-Si 合金を添加した場合の脱酸生成物の経時変化, および生成物組成の変化を Fig. 5 と Fig. 7 に示す. 脱酸生成物形状の経時変化にみられる一般的な傾向は珪素添加の場合と大差はないが, 個々の段階における数値には大きい相違が見られる. すなわち Fig. 5 の経過によれば, カルシウムによる脱酸では, 添加直後著しく微細な脱酸生成物を多量に発生するが, 同時に生成粒子間の衝突による合体成長が活発に起こり, これが反応終期まで続いている. 急速減少期における全酸素量の減少速度は珪素による脱酸の場合より著しく遅く, 一定酸素量に到達するのに約 600 sec を要している. 緩慢減少期末期における平衡酸素量は添加カルシウム量に関係なく残存珪素量(0.5wt%Si) と坩堝 ($\text{SiO}_2(\text{S})$) 間の平衡値に一致した. 生成粒子の形は全過程を通じて球形であり, 生成粒子の化学組成を EPMA により分析した結果は Fig. 7 に示す. すなわち脱酸剤添加直径の生成物はほぼ 50%CaO-50% SiO_2 の組成であるが, 時間の経過とともに指数関数的に CaO 量は減少する. この変化はカルシウムが早い時期に蒸発するためと考えられる. カルシウムは珪素と比較して強力な脱酸力を有するが, 脱酸生成物の分離速度は極めて遅く, また長時間経過すればカルシウムはほとんど蒸発し, 本研究の測定条件では全酸素量が珪素による脱酸の場合より低値を示す時期は存在しなかった.

4. 考 察

これまでの測定結果より, 脱酸過程における溶鉄中化学反応は極めて速い事が確認された. 従つてその後の過程は, a) 核生成, b) 生成粒子の成長, c) 脱酸生成物の溶鉄からの分離の 3 つの過程からなつていてと考えられ, 以下これらの事項について 2, 3 の考察を試みた.

4.1 核生成

均一核生成に関する VOLMER らの提案¹⁴⁾¹⁵⁾によれば, 過飽和状態にある均質な溶鉄から半径 r の球状脱酸生成物が生成する時の自由エネルギー変化 ΔG は次式によって示される.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (4)$$

ただし, σ : 生成酸化物と溶鉄間の界面エネルギー (erg/cm²)

ΔG_v : 単位体積当り酸化物生成自由エネルギー (erg/cm³)

珪素による脱酸反応の過飽和度は次のように定義される

$$\text{Si} + \text{O} = (\text{SiO}_2) \quad (5)$$

$$\text{過飽和度 } S = K_s / K \quad (6)$$

K_s : (5) 式の濃度積 [%Si] · [%O]²

K : (5) 式の平衡濃度積 ($a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2$)

過飽和度 S と ΔG_v の間には次の関係がある.

$$\Delta G_v = -(RT/v) \ln S \quad (7)$$

v : SiO_2 のモル体積, 27.2 (cc/mol)

以上の関係から (4) 式の ΔG の値は一定温度の下では r の関数であり, 極大値をもつた曲線になる. 核生成のためにはその極大値を越えねばならない. (7) 式を (4) 式に代入し, $\partial \Delta G / \partial r = 0$ の時の半径および自由エネルギーの値を臨界半径 r^* および臨界自由エネルギー ΔG^* とすれば次式を得る.

$$r^* = 2\sigma v / (RT \cdot \ln S) \quad (8)$$

$$\Delta G^* = 16\pi \sigma^3 v^2 / \{3(RT \ln S)^2\} \quad (9)$$

本研究では先に珪素添加と同時に急冷凝固した試料について, 生成物個数 (Z) と過飽和度の関係を測定して Fig. 2 の結果を得た. (8) 式と (9) 式に $\sigma = 1250 \text{ erg/cm}^2$ ⁶⁾ を代入し測定値について計算すると過飽和度が大きくなる程臨界半径と臨界自由エネルギーは小さくなる. したがって, 核生成がより容易となり生成物個数が増加することが予想され, 本測定結果を定性的に説明している.

核生成速度に関する定量的な理論式として TURNBULL と FISHER¹⁶⁾ らは次式を提出している.

$$I = B \exp(-\Delta G^* / kT) \quad (10)$$

I : 核生成頻度 (nuclei/cm³ · sec),

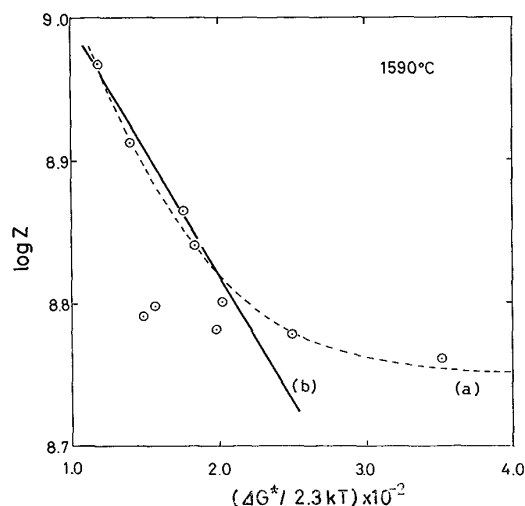


Fig. 8. The relation between particles number (Z) and the free energy to form the critical nucleus at 1590°C.

B : 頻度因子, k : Boltzmann 定数

(10)式における I の値は単位時間、単位体積中に発生する核の個数を示すが本測定では測定不能である。しかし、珪素添加と同時に急凝固した試料中では、溶鉄中の各位置における反応時間は大体同じであるから、生成物個数(Z)と ΔG^* の間には(10)式の関係が成立しているものと考えられる。Fig. 8に生成物個数の対数と $\Delta G^*/2.3kT$ の関係を計算して示した。(10)式によれば両者の間に直線関係が期待されるが、測定結果は(a)の曲線の様に双曲線となった。しかし、珪素濃度の低い範囲すなわち溶存酸素量が高い範囲では2次脱酸生成物の影響が大きくなること、界面エネルギーが変化する事などを考慮すれば、珪素量 0.2wt% 以上の範囲を取るべきであり、この範囲では(b)のような直線とみなすことができる。この様に核生成速度については極めて不十分な結果であり、更に今後の検討が必要である。

4.2 生成物粒子の成長

溶鉄内に生成した脱酸生成物核の成長機構については、従来次の機構が考えられ、それぞれの機構について詳細な検討が行われてきた。

- 拡散による成長⁷⁾¹¹⁾¹⁷⁾¹⁸⁾
- Brown 運動による衝突にもとづく凝集成長¹²⁾¹⁷⁾¹⁹⁾²⁰⁾
- 介在物の大きさによる溶解度の相違にもとづく拡散凝集成長¹²⁾ (Ostwald 型成長)
- 浮上速度の相違による衝突にもとづく凝集成長¹²⁾¹⁷⁾²¹⁾
- 溶鉄の運動による衝突にもとづく凝集成長¹²⁾²¹⁾²⁷⁾

実際の溶解ではこれらの総てが何等かの形で寄与していると考えられるが、最も影響の大きいものが何である

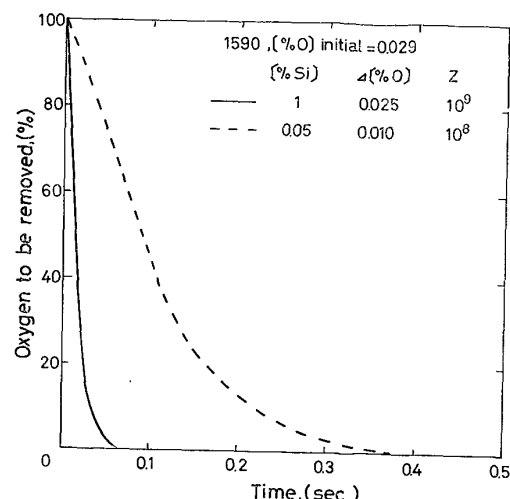


Fig. 9. Percentage of oxygen to be removed as a function of reaction time.

$$\Delta[\%O] = [\%O]_{\text{initial}} - [\%O]_{\text{equilibrium}}$$

かが問題である。ところで本研究による測定結果によると、生成物粒子の成長は、珪素添加瞬時に於ける極めて急速な成長と、粒子生成後における比較的ゆっくりとした成長の2つに分けられ、両者を同一機構で説明することはできない。

i) 脱酸剤添加直後における成長

珪素添加直後における生成物粒子の成長は Fig. 2 に見られるように極めて急速である。計算した核生成の臨界半径 $14 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ($14 \text{ \AA}$) 前後から 1 sec 内外の反応時間で平均半径 $0.7 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ($0.7 \mu\text{m}$) 程度にまで粒子は急速に成長しており、溶鉄中の溶存酸素量は平衡値近くまで低下している。このように急速な粒子の成長は既に 2, 3 の研究者¹²⁾¹⁷⁾¹⁹⁾により計算されているように、前述の(b)~(e)の成長機構によつては十分に説明できない。

これに対して TURKDOGAN¹⁸⁾は溶質原子の拡散による成長機構として次式を提出している。

$$\frac{D \cdot t}{r_0^2} \left(\frac{C_0 - C_i}{C_s} \right)^{1/3} = \frac{1}{6} \cdot \ln \frac{u^2 + u + 1}{(u-1)^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \frac{2u+1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$t=0, r_i \rightarrow 0 \text{ また } r_i \ll r_0$$

$$u = \left(\frac{C_0 - C_m}{C_0 - C_i} \right)^{1/3}, \quad r_0 = \left(\frac{3}{4\pi Z} \right)^{1/3}$$

D : 拡散係数 $10^{-4} (\text{cm}^2/\text{sec})$, t : 反応時間 (sec)

r_0 : 拡散領域の半径 (cm), C_0 : 反応初期酸素量 ($\text{g} \cdot \text{atom}/\text{cm}^3$), C_i : 平衡酸素量 ($\text{g} \cdot \text{atom}/\text{cm}^3$), C_s : 生成物中酸素量 ($\text{g} \cdot \text{atom}/\text{cm}^3$), C_m : Bulk 中酸素量 ($\text{g} \cdot \text{atom}/\text{cm}^3$), r_i : 脱酸生成物の半径 (cm)

(11)式に本実験条件の上限 ($[\%Si] = 1$, $\Delta[\%O] (= [\%O]_{\text{initial}} - [\%O]_{\text{equilibrium}})$) を代入すると

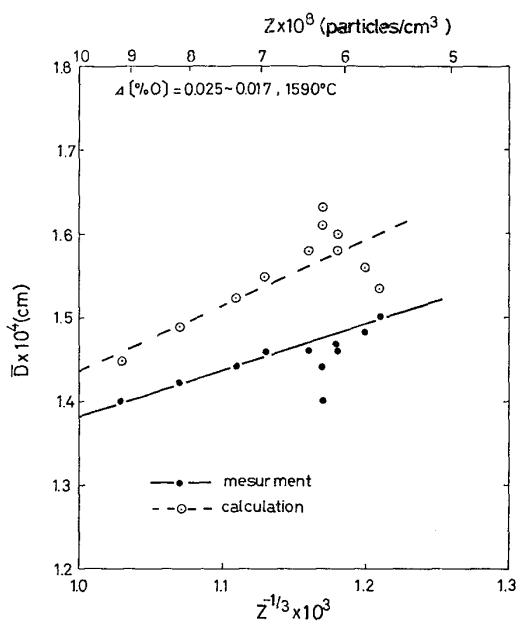


Fig. 10. Relation between true mean diameter of particles ($\bar{D}$) and particles number (Z).

$O]_{\text{initial}} - [\%O]_{\text{equilibrium}} = 0.025$, $Z = 10^9$) と下限 ($[\%Si] = 0.05$, $\Delta[\%O] = 0.010$, $Z = 10^8$) の値を入れて計算した結果が Fig. 9 である. Fig. 9 の結果より, 反応終了までの時間は脱酸生成物の数 (Z) により著しく影響され, 本研究のように $Z = 10^8 \sim 10^9$ 個/ cm^3 の範囲では, 瞬間的に反応は完了して溶存酸素量は平衡値に達することがわかる. このように極めて短時間で反応が終了することを仮定すれば, (11) 式を変形する事により, 脱酸生成物の半径と拡散領域の間には次式の関係が成立する¹⁸⁾.

$$r_i = r_0 \left(\frac{C_0 - C_i}{C_s} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (12)$$

(12) 式に本研究の実験条件を代入すれば次式を得る.

$$\bar{D} = \left(\frac{8 \times 3}{4 \pi} \cdot \frac{C_0 - C_i}{C_s} \right)^{1/3} \cdot Z^{-1/3} \dots\dots\dots (13)$$

(13) 式の右边に測定結果を代入して計算した平均半径の値を Fig. 10 に白丸で図示した. Fig. 10 中の黒丸は実測値である. 実測値は計算値と同じ傾向を示しているが常に小さい値となつている. しかし, その相違は平均直径の絶対値に対して 5% 程度であり, 測定精度を考慮すれば両者は十分に一致した値である.

以上のように, 脱酸剤添加直後における成長は主として溶質原子の拡散により支配され, 平均粒子径は (13) 式に示すように粒子数により左右されるものと推論される. したがって, Fig. 2 に示すように, 過飽和度の大きいほど, 粒子数は増加する結果として粒子径は微細化する.

ii) 脱酸生成物粒子生成後の成長

脱酸生成物粒子生成後における粒子の成長はこれまで

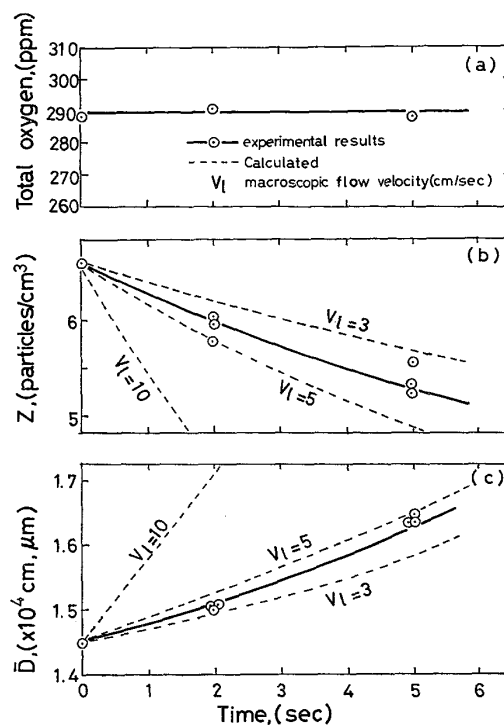


Fig. 11. The change of particles number (Z) and true mean diameter of particles ($\bar{D}$) in incubation time (1590°C, 0.5%Si).

の結果より, 珪素脱酸の場合には 60 sec 内外で 0.5~3 μm より最大 10 μm 程度までの成長である. この間の変化は既に生成している粒子の成長であるから, 前述の Ostwald 型成長と粒子の衝突による凝集成長が考えられる. しかし, 溶鉄中に分散している粒子間の Ostwald 型成長速度は比較的遅く, この程度を十分には説明できない¹²⁾ 事より, 粒子の衝突による凝集成長が主要なものと考えられる. この事は珪素添加後 10~40 sec の凝固試料中には衝突により結合したと思われる双子型, 瓢型, さらに凝集の進んだと考えられる卵型粒子が多数観察される事からも分かる. この様な粒子の成長過程を示す例として, 1590°C, 0.5wt%Si 添加による潜伏期の全酸素量, 粒子個数 ($\bar{Z}$) および平均直径の経時変化を Fig. 11 に示した. 潜伏期では全酸素量は変化していないので主として衝突による粒子の凝集成長が起きている.

高周波攪拌浴のように複雑な運動をしている流体の流れをモデル化することは困難であるが, 乱流を微視的に見れば微少薄片の層流として取り扱う事ができ²¹⁾²²⁾, 脱酸生成物のように微少な粒子は微少薄片の層流に乗って流体と共に同一方向に運動している¹²⁾. この様に同一方向に運動している粒子間に衝突が起きるためには, 粒子相互間に相対的な速度差がなければならない. 溶鉄中の粒子間に相対的速度差を与える要因としては, 粒子径の

相違による Stokes 側にもとづく浮上速度差 ΔU_s と、流動している溶鉄の局部的速度勾配にもとづく粒子の運動速度差 ΔU_f がある。 $\Delta U_s \gg \Delta U_f$ (静止浴) や $\Delta U_s = \Delta U_f$ (ゆるい攪拌浴) では Stokes 側にもとづく粒子衝突を無視できない。ところで本測定範囲では、粒径分布は脱酸剤添加直後で $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、最も幅の大きい 30 sec 後で $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ と狭い分布幅を示し、これらより計算される ΔU_s の値は最大 $\Delta U_{s\text{max}} = 5.6 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$ である。一方、高周波溶解における溶鉄の流れは、最近の 2, 3 の報告²³⁾²⁴⁾によれば $1 \sim 30 \text{cm/sec}$ 程度の値であり $\Delta U_s \ll \Delta U_f$ である。このような条件下における粒子の衝突頻度として TORSSELL ら¹²⁾は次式を提出している。

$$N(r_1, r_2) = W(r_1, r_2) \cdot n(r_1) \cdot n(r_2) \dots (14)$$

$$W(r_1, r_2) = W_s + W_g = W_g$$

$$= \frac{4}{3} (r_1 + r_2)^3 \left(\frac{5v_l}{l} + \frac{v_l^{3/2}}{\nu^{1/2} \cdot l^{1/2}} \right) \dots (15)$$

$N(r_1, r_2)$: 半径 r_1, r_2 の粒子の衝突頻度 (回/sec $\cdot\text{cm}^3$)

$n(r_1), n(r_2)$: 半径 r_1, r_2 の粒子の数 (Particle/ cm^3)

$W(r_1, r_2)$: 衝突体積, Stokes 側による衝突体積 W_s と流体中の局部的速度勾配による衝突体積 W_g (cm^3/sec)

v_l : 流体の流速 (cm/sec), l : 容器の直径 2.3 (cm)

ν : 動粘性係数 0.007 (1590°C), (cm^2/sec)

(14)式(15)式中で流体の流速 v_l 以外は既知数なので、Fig. 11 の結果について v_l をパラメーターとして実測値と比較した。計算では衝突した粒子は合体すると仮定し、粒子の半径および個数としては初期脱酸生成物の平均直径 $\bar{D}$ と数 Z を初期値として使用した。その結果が Fig. 11-b, c の点線であり、実測値は $v_l = 4 \text{cm/sec}$ とほぼ一致した傾向で変化している。これらより攪拌浴における粒子生成後の粒子成長は、溶鉄の攪拌による粒子の衝突凝集により大略説明される。

以上の結果より Fig. 3, 4, 5 における平均直径 $\bar{D}$ の経時変化は次のように説明できる。すなわち、脱酸生成物生成直後より攪拌による粒子の衝突凝集成長が起こり、平均直径は次第に増大するが、その後、大きい粒子より溶鉄中から分離されるため、平均直径には最大値が現れる。反応後期で再び平均粒径が大きくなる理由は 2 次脱酸生成物の生成によるものと考えられる。平衡到達後における凝固試料中の粒子の数と平均直径は 2 次脱酸生成物を示しており、その値は一定値となつている。2 次脱酸生成物の数と平均直径も前述と同様に溶存酸素量と冷却速度によつて決まる過飽和度によつて支配されている。その粒子個数が少ないため平均直径は大きくなる。このような粒子個数の減少と 2 次脱酸生成物の拡散成長との関連で平均直径は最小値を経て再び増大して平衡到達

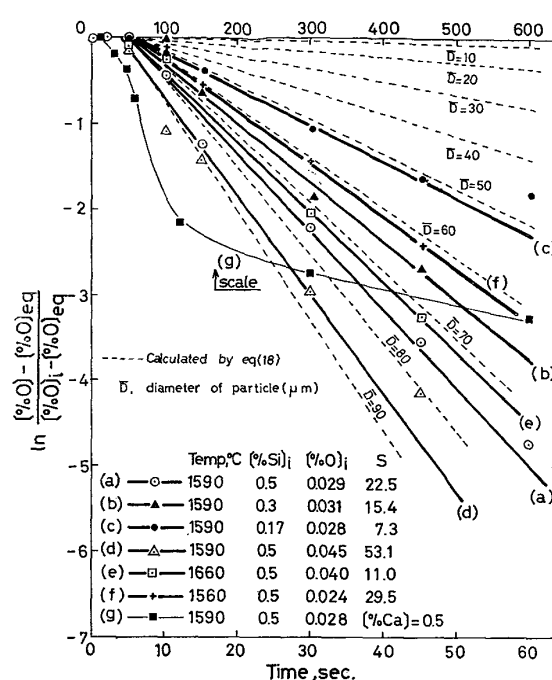


Fig. 12. The separation rate of the deoxidation products in an inductively stirred melts.

以後の一定平均直径になると考えられる。

4.3 脱酸生成物の分離

脱酸生成物の溶鉄からの分離については、従来より Stokes 則に基づく浮上分離が挙げられ、静止浴における脱酸においては Stokes 則がほぼ適合すると言われている^{20)25)~28)}。攪拌浴における脱酸生成物の分離も Stokes 則により支配され、鉄浴は完全混合であると仮定すれば、生成物の分離速度として次式が得られる。

$$-V \cdot dc'/dt = AU_s C' \dots (16)$$

V : 溶鉄体積 $14.3 (\text{cm}^3)$, C' : 生成粒子濃度 (g/cm^3)

t : 反応時間 (sec), A : 溶鉄表面積 $4.2 (\text{cm}^2)$

U_s : Stokes 則に基づく浮上速度 ($U_s = 5.57 \times 10^3 \bar{D}^2 \text{cm/sec}$)

(16)式を積分すれば (17) 式が得られ、生成物濃度 C' を $[\text{wt}\% \text{O}]$ に換算すれば (18) 式が得られる。

$$C'/C'_0 = \exp\left(-\frac{A}{V} U_s t\right) \dots (17)$$

$$\ln \frac{[\% \text{O}] - [\% \text{O}]_{eq}}{[\% \text{O}]_i - [\% \text{O}]_{eq}} = \frac{A}{V} U_s t \dots (18)$$

C'_0 : 初期生成物濃度 (g/cm^3), $[\% \text{O}]$: 全酸素量 (wt%), $[\% \text{O}]_{eq}$: 平衡酸素量 (wt%), $[\% \text{O}]_i$: 初期酸素量 (wt%)

(18)式において粒子直径をパラメーターとして分離速度を計算し測定結果と比較すれば Fig. 12 のようになる。Fig. 12 によれば攪拌浴における脱酸生成物は、Ca-Si 添加の場合を除けば、 $\ln([\% \text{O}] - [\% \text{O}]_{eq}) / ([\% \text{O}]_i$

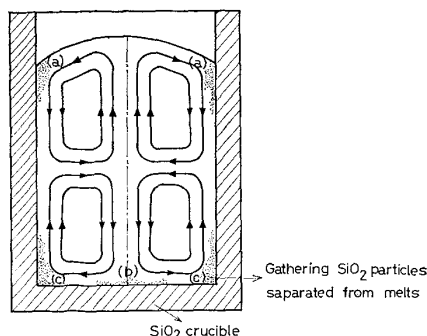


Fig. 13. Separation of particles and the flow of fluid in an inductively stirred melt.

$-\text{[}\% \text{O]}_{eq}$) と反応時間 t との間にはよい直線関係がある。しかし、(18)式より計算した値は実測値 $\bar{D}=0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ とは著しく相違する。攪拌浴における脱酸生成物分離速度を測定した 2・3 の報告によれば、攪拌浴における分離速度は Stokes 則より計算した値より著しく速く、生成物粒子は指数関数的に減少する⁽¹¹⁾⁽²³⁾。また分離速度は脱酸剤添加量⁽²⁰⁾⁽³⁰⁾、脱酸剤の種類⁽²⁰⁾⁽³¹⁾、炉容量⁽³⁰⁾、溶解温度⁽²⁰⁾⁽³⁰⁾、坩堝材質^{(10)(20)(32)~(34)} などによつて変化するとされている。これらを Stokes 則による浮上分離により説明する事は困難であり、別の分離機構を考える必要がある。

それ故、攪拌浴における生成粒子の分離状況を知るため凝固試料中の粒子分布状態を観察した。Fig. 13 に急速減少期における分離された粒子の分布状態と溶鉄の流れを模式的に示した。すなわち、攪拌浴では分離した粒子は溶鉄表面に浮上集積して行くのではなく、溶鉄-坩堝壁全面に集つており、特に溶鉄の流れと坩堝壁が直角に衝突する部分に (a) > (b) > (c) の順で大きい介在物密集体を形成している。介在物密集体は珪素添加直後には見出されないが 10 sec 程度より形成され次第に成長して 30 sec 程度で最大量になり、60~120 sec 後には消失する。また介在物密集体内部における粒子を見ると、初期には比較的小粒子の集合体であるが、時間と共に粒子は大きく成長し、60~120 sec では全体が焼結して坩堝内壁に付着し見出されなくなる。これらの介在物密集体は溶鉄の流れに乗つて運動している粒子が坩堝壁に衝突凝集して形成されたものであり、介在物密集体内部では Ostwald 型成長による粒子の成長と焼結が起きている事が分かる。

以上の結果より、攪拌浴における脱酸生成物の分離機構として、Stokes 則による浮上分離は重要な分離機構ではなく、流体力学的な粒子の運動による容器壁への衝突凝集機構が支配的なものと考えられる。今、攪拌浴にお

ける溶鉄の壁面に直角方向への流れの平均分速を $\bar{u}$ とし、壁に衝突した粒子数の α だけが付着し、 $(1-\alpha)$ は再び溶鉄中に戻ると仮定すれば、粒子の衝突による分離速度は次式によつて示される。

$$-V \cdot \frac{dC'}{dt} = F \alpha \bar{u} n \bar{m} = F \alpha \bar{u} C' \quad \dots\dots\dots (19)$$

α : 付着係数(-), F : 溶鉄-坩堝壁界面積 $21.9 (\text{cm}^2)$

$\bar{u}$: 壁面に直角方向の平均分速 (cm/sec)

n : 粒子個数 (particle/cm^3), C' : 粒子濃度 $C' = n\bar{m}$ (g/cm^3), $\bar{m}$: 粒子の平均大きさ (g/particle)

(19)式を積分し、粒子濃度を $[\text{wt}\% \text{O}]$ に換算すれば (20)式(21)式を得る。

$$C'/C_0' = \exp\left(-\frac{F}{V} \alpha \bar{u} t\right) \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$\ln \frac{[\% \text{O}] - [\% \text{O}]_{eq}}{[\% \text{O}]_i - [\% \text{O}]_{eq}} = -\frac{F}{V} \alpha \bar{u} t = -kt \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$\text{ただし、} k = \frac{F}{V} \alpha \bar{u}$$

上式において、 $\alpha \bar{u}$ の値を理論的に計算により求める事はできないが、Fig. 13 の実測結果の勾配より求めれば、本研究の測定条件では $\alpha \bar{u} = 0.02 \sim 0.06$ 程度の値が得られる。(21)式の関係より攪拌浴における脱酸生成物は指数関数的に減少し、分離速度は溶鉄量が少ない程、界面積が大きい程、攪拌の激しい程、また α が大きい程促進される事がわかる。 α の値は粒子径、運動速度、溶解温度が大きい程、また粒子と坩堝耐火材料との化学的反応性が高い程大きい値を示すと予想され、これまで攪拌浴の脱酸で知られていた諸現象を十分に説明している。また Ca-Si 脱酸では(21)式の関係満足していないが、Ca-Si 添加においては初期に極めて粒子が多数生成し、時間とともに粒径および生成粒子の化学組成が大きく変化するから、 α が時間と共に大きく変化するためと考えられる。

また Fig. 13 における各実測値の勾配より $\alpha \bar{u}$ の値を求めると $\alpha \bar{u}$ の値は初期過飽和度と Fig. 14 に示すような明瞭な関係があり、 $\alpha \bar{u}$ の値は初期過飽和度が大きい程、温度が高い程高い値を示す。

なお $\alpha \bar{u}$ の単位は cm/sec であり、考え方を変えれば、流動している分散相中の粒子の壁面への物質移動係数(k_l)とも考えることができ、次式⁽³⁵⁾によつて示される。

$$\alpha \bar{u} = k_l = (D_m + D_p) / \delta \quad \dots\dots\dots (22)$$

D_m : 分子拡散係数 (cm^2/sec), D_p : 乱流渦拡散係数 (cm^2/sec), δ : 壁面の停滞層の厚さ (cm)

脱酸生成物程度の粒径では D_m は無視することができ、単純な円柱管の流れでは化学工学的的手法により k_l の値を推定することが可能⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾であるが、高周波攪拌

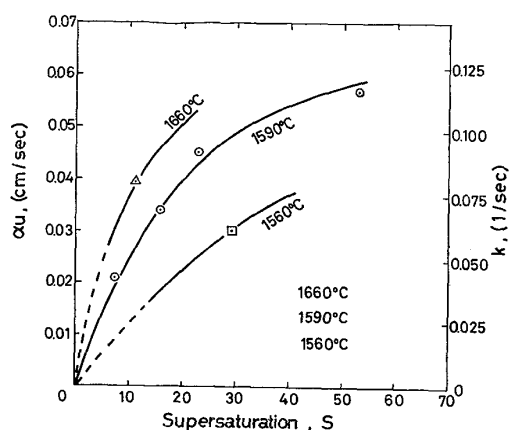


Fig. 14. Relation between the rate constant of separation and supersaturation (S) in liquid iron.

浴のような複雑な流れでは困難である。

以上の結果より、攪拌浴における脱酸生成物の分離を促進するには、十分攪拌する事が最も重要であり、また α を大きくする耐火物や人造スラグを使用することが有効である。

5. 結 言

高周波溶解炉を使用して攪拌浴における脱酸機構について測定し、次の結果を得た。

- 1) 脱酸の過程は潜伏期、急速減少期、緩慢減少期の3段階よりなっている。
- 2) 脱酸剤添加直後における脱酸生成物は、過飽和度が大きい程、生成物個数は多くなり、粒径は微細化する。
- 3) 脱酸剤添加直後における粒子成長は主として溶質の拡散律速と考えられ、その速度は極めて速く、粒子径は生成物個数に左右される。
- 4) 粒子生成後の粒子成長は主として溶鉄の流動に伴う衝突凝集成長によつて支配されている。
- 5) 攪拌浴の生成物分離は、主として溶鉄の流動に伴う粒子の容器壁への衝突凝集によつて進行し、攪拌の程度と容器の反応性は重要である。
- 6) Ca-Si 脱酸では添加直後に極めて微細な生成物が多数生成するため、溶鉄の分離速度は珪素単独脱酸の場合よりかえつて遅い。

終りに当り、在学中本研究の測定に協力した(株)小松製作所吉柴 剛、大同特殊鋼(株)杉崎勝両工学士および有益な助言をいただきました東北大学工学部 化学工学科、松本繁助手に感謝いたします。

文 献

- 1) 宮下芳雄：第2回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，(1968)：日本金属学会会報，12(1973)，p. 259
- 2) 成田貴一：第1回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，(1968)：日本金属学会会報，1(1962)，p. 121

- 3) 坂尾 弘，伊藤公允，鰐部吉基：鉄と鋼，57 (1971)，p. 1863
- 4) R. T. DeHOFF: Quantitative Microscopy
- 5) 宮下芳雄：鉄と鋼，52 (1966)，p. 1049
- 6) M. L. TURPIN and J. F. ELLIOTT: JISI, 204 (1966)，p. 217
- 7) L. von BOGDANDY, W. MEYER, and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961)，p. 451, 34 (1963)，p. 235
- 8) 鰐部吉基，佐野幸吉：金属学会誌，30 (1966)，p. 674, 31 (1967)，p. 795
- 9) 泉田和輝：鉄と鋼，51 (1965)，p. 185, 52 (1966)，p. 1834
- 10) 坂上六郎，川崎千才，鈴木いせ子，佐藤圭司：鉄と鋼，55 (1969)，p. 550: 金属学会誌，6 (1967)，p. 842
- 11) K. TORSSELL: Jernkont. Ann., 151 (1967)，p. 890
- 12) U. LINDBORG and K. TORSSELL: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968)，p. 94
- 13) 製鉄反応の推奨平衡値：学振製鋼19委編(1968)，日刊工業新聞社
- 14) M. VOLMER and A. WEBER: Z. phys. chem, 119 (1925)，p. 277
- 15) R. BECKER: Annal. phys., 32 (1938)，p. 128
- 16) D. TURNBULL and J. FISHER: J. Chem. phys., 17 (1949)，p. 71
- 17) 佐野信雄，塩見純雄，松下幸雄：鉄と鋼，51 (1965)，p. 19
- 18) E. T. TURKODGAN: JISI, 204 (1966)，p. 914
- 19) 宮下芳雄：日本鋼管技報，32 (1965)，p. 29
- 20) 川和高穂，久保益夫：鉄と鋼，53 (1967)，p. 1569
- 21) S. LINDER: Scand. J. Met., 3 (1974)，p. 137
- 22) J. O. HINZE: Turbulence (1959), Macgraw-Hill
- 23) 野村宏之，森 一美：鉄と鋼，55 (1969)，p. 1134
- 24) 谷口尚司，菊池 淳，前田四郎：鉄と鋼，62 (1976)，S 569
- 25) 河合正雄，小林三郎，半沢広務，足立義之：鉄と鋼，52 (1966)，p. 549
- 26) 河合正雄，小林三郎，半沢広務：鉄と鋼，53 (1967)，p. 336
- 27) 河合正雄，小林三郎，西海久志：鉄と鋼，55 (1969)，p. 20
- 28) 宮下芳雄，西川勝彦：鉄と鋼，52 (1966)，p. 1454
- 29) R. K. IYENGER and W. O. PHILBROOK: Met. Trans., 3 (1972)，p. 1823
- 30) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw, 28 (1957)，p. 601
- 31) E. PLÖCKINGER and M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960)，p. 576
- 32) 鈴木 鼎，萬谷志郎，不破 祐：鉄と鋼，56 (1970)，p. 20
- 33) W. A. FISHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw, 28 (1957)，p. 601
- 34) 中西恭二，大井 浩：鉄と鋼，55 (1969)，p. 460
- 35) P. O. ROUTHAINEN and J. W. STACHIEWICZ: Trans. ASME Journal of Heat Transfer, (1970) Feb, p. 169
- 36) S. K. FRIEDLANDER and H. F. JOHNSTONE: Industrial and Engineering chemistry: 49 (1951)，p. 1151
- 37) C. N. DAVIES: Proceednigs of the Royal Society, 289-A (1966)，p. 235