

スラグ-溶鉄間多成分、多相系反応の速度論的研究

潘 偉 (名古屋大学大学院)
(現: (株)神戸製鋼所)

最近、溶鉄予備処理、二次精錬、タンディッシュ精錬など、鋼の高純度化を指向した種々のプロセスが開発されている。本研究は、精錬プロセスにおける基本的な反応である酸化鉄含有スラグと高炭素濃度溶鉄間の多成分、多相間同時反応の機構を速度論的に解明することを目的として、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (モル比 1:1:1) 系基本スラグに酸化鉄を添加した酸化鉄含有スラグと $[\% \text{C}]_0 \approx 4.4$ の高炭素濃度溶鉄の間で、 C , Si , P , Fe_2O_3 , $\text{PO}_{2.5}$ の多成分同時反応の速度論的実験 (実験温度 1300°C) を機械攪拌条件下で行い、反応機構を究明した。

著者らは、まず酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間同時反応を特徴付ける最も基本的な反応であるスラグ中 Fe_2O_3 による溶鉄中 C の酸化反応の速度論的実験を行った。スラグ中 Fe_2O_3 初濃度 $(\% \text{Fe}_2\text{O}_3)_0$ は 4~20% の範囲で変化させた。 C の酸化速度に対するメタル中 Si , P 及びスラグ中 P 濃度の影響を定量的に調べるため、メタル中 Si , P 及びスラグ中 P 初濃度をそれぞれ 0~0.33%, 0~0.1%, 0~1.8% の範囲で変化させた。

溶鉄中 C の酸化速度はスラグ中 Fe_2O_3 濃度の増加と共に増大し、メタル中 Si 初濃度の増加と共に減少した。これは、 Si の酸化によりスラグ中 Fe_2O_3 濃度が低下することによる。一方、スラグ中 $\text{PO}_{2.5}$ 濃度の増加と共にメタル中 C の酸化速度は著しく減少するが、これに対して C の酸化速度に対するメタル中 P の影響は小さいことが明らかになった。また、 C の酸化速度は機械的攪拌速度の増加と共にやや増大する傾向を示した。実験結果を理論的に検討し、反応モデルを確立した。このモデルでは、スラグ-メタル界面において CO 気泡が存在するため、 C の酸化反応の律速段階としてスラグ-気泡界面での化学反応、気泡中 CO_2 の物質移動及び気泡-メタル界面での化学反応を考慮した。スラグ中 $\text{PO}_{2.5}$ の影響については、 $\text{PO}_{2.5}$ のスラグ-ガス界面への吸着を仮定した。モデル計算の結果は実験結果とよく一致した。これにより、 C の酸化反応は化学反応と物質移動の混合律速であること、スラグ中 $\text{PO}_{2.5}$ はスラグ- CO 気泡界面に吸着してスラグ中 FeO の還元反応を妨害することによって C の酸化速度を減少させること、機械的攪拌はスラグ-メタル界面からの CO 気泡の離脱を促進するため C の酸化速度を増加させることが明らかとなった。

著者らは、さらに FeO 及び Fe_2O_3 を含むスラグと高炭素濃度溶鉄間のりん反応機構について調べた。雰囲気

ガス中酸素分圧及び機械攪拌回転数を変化させた条件下で $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{PO}_{2.5}$ 系スラグ-溶鉄 $\text{Fe}-\text{C}-\text{P}$ 系合金間反応の速度論的実験を行い、 P , C の同時反応に対する雰囲気ガス中酸素分圧、スラグ中 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, 及び機械的攪拌の影響を調べた。メタル中 P 初濃度 $[\% \text{P}]_0$ 及びスラグ中酸化鉄初濃度 $(\% \text{Fe}_2\text{O}_3)_0$ はそれぞれ 0.04~0.1%, 10~20% の範囲で変化させた。スラグ中酸化鉄による高炭素濃度溶鉄中 P の酸化反応は雰囲気中酸素分圧に強く影響され、雰囲気ガス中酸素分圧の増加及びそれに伴うスラグ中 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ の増大と共にメタル中 P の酸化速度及びスラグ-メタル間の P の濃度比の最大値 $((\% \text{P})/[\% \text{P}])_{\max}$ が増大することが明らかとなり、スラグ中 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ の増加に基づくスラグの酸化力の増大により脱りん反応が促進されることがわかった。 $((\% \text{P})/[\% \text{P}])_{\max}$ は攪拌棒の回転速度 R の影響を受け、 $R > 50 \text{ rpm}$ では R の増加と共に減少した。これは、 R の増加によって C の酸化速度が増大することにより、スラグ中 Fe_2O_3 の還元速度が速くなり、スラグ-メタル界面酸素ポテンシャルが低下することによる。実験結果は、スラグ側物質移動、メタル側物質移動及びスラグ-メタル界面の酸素ポテンシャルについての考察に基づいて説明され、さらに、反応機構による考察をもとに、酸化性雰囲気下の FeO と Fe_2O_3 を含むスラグ-高炭素濃度溶鉄間 P , C の同時反応の数式モデルを作成した。その結果、本モデルにより実験結果をよく説明できることがわかった。

また、著者らは酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間の同時反応において最も重要な因子であるスラグ-メタル界面における酸素ポテンシャル $P_{\text{O}_2}^*$ をスラグ-高炭素濃度溶鉄間りん反応の擬平衡状態から推定する方法を新たに提案し、酸化鉄 (FeO , Fe_2O_3) 含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間 P , C の同時反応の速度論的実験結果を用いて、 P , C の同時反応系におけるスラグ-メタル界面の酸素ポテンシャル $P_{\text{O}_2}^*$ に対する機械的攪拌、雰囲気ガス中酸素分圧及びスラグバルク中の酸素ポテンシャル $P_{\text{O}_2,s}$ の影響を調べた。 $P_{\text{O}_2}^*$ は、りん反応の速度論的実験において、反応がメタルからの脱りんから復りんへ変化する時点でのスラグとメタル間りん濃度比の値 $((\% \text{P})/[\% \text{P}])_{\max}$ を用いて計算した。

本実験条件下のスラグ-メタル間りん反応においては、スラグ-メタル界面の酸素ポテンシャル $P_{\text{O}_2}^*$ は $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ atm}$ のオーダーであり、雰囲気ガス中酸素分圧の増加により増大すること、及び攪拌の強化により若干減少することが明らかになった。また、 $P_{\text{O}_2}^*$ はスラグバルクの $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ の増加に伴って増大する傾向にあることおよびスラグ中の酸素の移動が界面の酸素ポテンシャルに影響することがわかった。しかし、 $P_{\text{O}_2}^*$ はスラグバルクの酸素ポテンシャルが大きく変化

してもそれほど変化せず、メタル中の高濃度の C の影響を強く受けることが示された。また、酸化鉄 (FeO , Fe_2O_3) 含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間 P , C の同時酸化反応モデルによりスラグ-メタル界面の酸素ポテンシャルの値を求めた。この計算値と実験結果から求めた $P_{O_2}^*$ はほぼ一致した。

以上より、本研究においては、酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間における、 C の酸化反応、 Si , C の同時反応および P , C の同時反応の反応機構を一連の速度論的実験と理論的考察により解明し、さらに、従来、定性的に推定されるにとどまっていた界面酸素ポテンシャルを、 P 反応の実験結果を利用して定量的に求め、実験条件との関係を明らかにした。

(発表論文)

- 1) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 552, p. 878
- 2) 潘 偉, 大谷美智浩, 平沢政広, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 1488

減圧雰囲気中プラズマ溶射法による Fe-Cr 急冷凝固材の作製とその評価

村上 健児 (大阪大学産業科学研究所)

1. 研究の目的

合金を急冷凝固させると結晶粒や第 2 相の微細化、準安定相の形成、あるいは偏析の低減など通常の方法では得られない特徴ある組織が形成され、これらの材料は優れた性質を示すことが多い。しかし液体金属から急速に熱を奪う必要上、従来の急冷凝固法で作られる材料は主として薄帯、細線あるいは、粉末などに限られ、実用的なバルク材を作るにはこれらをコンソリデートする必要がある。一方、表面処理法として発展してきた溶射法では微小な金属液滴が次々と基材上に衝突して $10^5 \sim 10^7$ K/s の冷却速度で急冷凝固するので、急冷凝固バルク材を直接作る方法として優れている。ここでは Fe-Cr 合金を減圧プラズマ溶射し、得られた皮膜の組織と機械的性質を調べた。

2. 実験方法

溶射に用いた粉末の組成は表 1 に示す 6 種類であり、粒径は $32 \sim 53 \mu m$ である。これらを減圧雰囲気中で回転基板上に $Ar + H_2$ を作動ガスとしてプラズマ溶射した。基板は直径 105 mm, 厚さ 3 mm の SS41 製の円板である。溶射中に皮膜温度が上昇するのを防ぐために基板裏面を水冷する場合もあるが、水冷しない基板上への溶射も行った。As-sprayed 皮膜および 473 K $\sim$ 1073 K で 1 h 焼もどした皮膜の組織と機械的性質を調べた。

3. 結果と考察

溶射皮膜の厚さは溶射時間に依存し、本研究では 0.7 mm $\sim$ 2.5 mm である。また、皮膜を構成する個々の扁平粒子の平均厚さは約 $5 \mu m$ である。皮膜の組成は溶射粉末のそれとほとんど同じである。

水冷基板上に形成された As-sprayed 皮膜の主な構成相は、表 1 に示すように、合金 1 と 2 では残留オーステナイトであり、合金 5 と 6 では bcc 構造を持つ準安定の χ 相である。合金 1, 2 および 3 の残留オーステナイト微細な結晶粒から成り、また合金元素を過飽和に固溶している。合金 3 $\sim$ 6 の炭化物は平衡状態では M_7C_3 または $M_{23}C_6$ であるが、As-sprayed 状態では準安定のセメンタイトだけとなる。As-sprayed 皮膜を 673 K 以下で焼もどしても構成相に変化は見られないが、873 K では準安定相の分解が始まっており、1073 K で焼もどした皮膜は平衡相である α 相と M_7C_3 あるいは $M_{23}C_6$ 炭化物から成る。

水冷しない基板を用いた場合には、溶射中に基板および皮膜の温度が 1172 K 以上に上昇するために、得られた皮膜は平衡相だけから成る。合金 1, 2 の皮膜中の炭化物は極めて微細である。これは皮膜が高温になったにもかかわらず炭化物が十分に粗大化するための時間がなかったためである。

表 1 As-sprayed 皮膜の構成相

Alloy	1	2	3	4	5	6
C (wt%)	1.50	1.47	1.53	1.51	3.50	3.80
Cr (wt%)	10.7	19.9	29.7	39.1	28.9	38.8
No-water-cooled	α , M_7C_3	α , M_7C_3	α , $M_{23}C_6$	α , $M_{23}C_6$	α , M_7C_3	α , $M_{23}C_6$
Water-cooled	γ , α	$M_{23}C_6$, γ , α	γ , α , M_3C , χ	χ , α , M_3C	Am, χ , M_3C	M_7C_3 , χ , M_3C

α : Ferrite γ : Austenite χ : χ phase Am: Amorphous phase

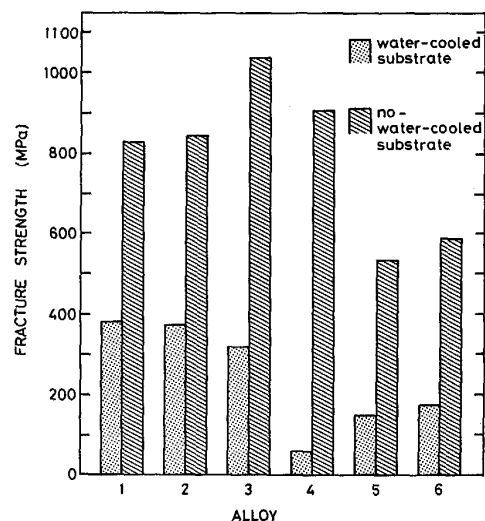


図 1 皮膜の破断強さ