

は減少し、Mn が鋼浴中に戻る様になり、炉内脱酸が促進される。

ハ。(SiO₂) の増加に伴い、鋼材表面疵の発生率は減少する。従つて脱流との関係から (SiO₂) の適量を決定することはできないが、低硫の原料を入手出来れば (SiO₂) の高い方が得策である。

(19) 鋼塊内に於ける氣泡の生成について

(On the Bubble Formation in Ingots)

八幡製鐵株式會社

○理 堀川映二・工 今井純一

I. 緒 言

鋼塊に於ける表面氣泡は、屢々鋼片の欠陥となる事は従来より良く知られているところである。併も、鋼塊中には上述のマクロ的氣泡の他に、顕微鏡によつて認められる様な小氣泡が極めて多数存在する。又、シリコンキルド鋼塊と、アルミキルド鋼塊とでは、前者の方がスキンホール発生の可能性の大なることも経験されて居り、鑄鋼では、アルミキルドにせぬ限り、ピンホールの発生は防げぬとも言われている。

之等の氣泡の発生状況及び分布状況を考究する事は重要なことであり、之については多くの人がある成因を探究する為、氣泡内のガスの分析を行い、その主要成分は H₂ であり、その他に N₂ 及び少量の CO を含むことを認めて居り、又、脱酸前の熔鋼より発生するガスは、圧倒的に CO が多くなる事も良く知られている所である。併し乍ら、氣泡の発生機構について満足すべき回答を与えているものは無い様である。

それ故、我々は氣泡の最小の大きさ(氣泡核)及びその発生、その難易を研究し、熔鋼を鑄型に注いでから、凝固を完了するまでに熔鋼中の反応又は温度変化に伴う熔解度の変化によつて生ずる種々の氣泡の析出についてのべ、併せて、凝縮異相(酸化物)についても、その核について簡単な考察を行つて見た。

II. 計算の原理

異相を析出する時は、析出した量に比例する自由エネルギー変化と析出に依る界面エネルギーの発生とが伴う。前者は、析出した時の異相物質の自由エネルギーを F_{II} とし、熔解している時の自由エネルギーを F_I とすれば

$$\Delta F = F_{II} - F_I$$

にて表わされ、之は析出した量に比例する。後者は析出した事に依り、新しく生ずる表面のエネルギーであつて、之は異相を作るに必要な表面積に比例する。之を S にて表わす。従つて析出することによつて生ずる自由エネルギー変化は、

$$\Delta F + S \dots \dots \dots (1)$$

となる。

先づ簡單の爲に、析出物が凝縮相の場合について説明する。この時析出物の半径を r とすると、S は、

$$4\pi r^2 \dots \dots \dots (2)$$

σ: 熔鋼と析出物との間の界面エネルギー(エルグ)/cm² であり、ΔF は

$$\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{d}{M} (\Delta G) r^3 \dots \dots \dots (3)$$

d: 析出物の密度

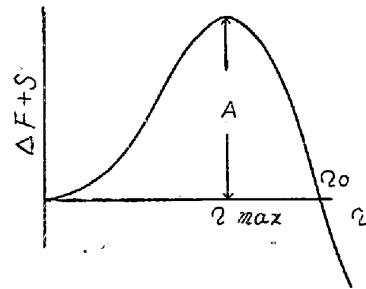
M: 析出物の分子量

ΔG: 1 mol の析出物を生ずる時の自由エネルギー変化

となる。従つて(1)式は、

$$4\pi r^2 + \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{d}{M} (\Delta G) r^3 \dots \dots \dots (4)$$

となる。之を r に対してプロットしたものを第1図に示す。即ち、熔鋼内の溶質原子の動揺で、何らかのはずみ



第 1 圖

に半径 r が r_{max} より小さい析出物が出来たならば、それは不安定で再び熔鋼中に溶け去るであろうし、半径がそれより大きい析出物は、どんどん成長するであろう。故に、半径 r_{max} の析出物が最小の析出物である。即ち異相析出の核である。尙 ΔF+S=0 の時の r を r₀ とすれば r_{max} = $\frac{2}{3} r_0$ となる。

次に、單位時間に生成される核の数を計算して見る。今、熔鋼内に於ける各種溶質原子の活動性も亦活動度係数も等しく、純粋状態のもつと変化なきものと仮定すると、その相対頻度 P は

$$P = [X_1]^{C_1} \cdot [X_2]^{C_2} \dots \dots \exp(-A/kT) \dots \dots (5)$$

第 1 表—a 核の大きさ及び Activation Energy

	$r_0(\mu)$	$P'(\text{atm})$	r_{max}	$P''(\text{atm})$	C (mol 数)	$A(\text{erg})$
CO	$P=1\text{atom}$	22.19	0.291	約30.0	1.57×10^{-17}	4.16×10^{-6}
	$P=2$	31.38	0.232	約42.5	1.13×10^{-17}	2.69×10^{-6}
N ₂	$P=1$	26.01	0.236	約35.0	0.983×10^{-17}	2.65×10^{-6}
	$P=2$	36.79	0.187	約49.5	0.692×10^{-17}	1.73×10^{-6}
H ₂	$P=1$	417.1	0.0080	約560	0.615×10^{-20}	2.84×10^{-9}
	$P=2$	589.8	0.0059	約800	0.348×10^{-20}	1.64×10^{-9}

$P=1\text{atom}$ は鋼塊頭部に, $P=2$ は底部に相當する.

第 1 表—b

	$2r_{\text{max}} (\text{Å})$	$A(\text{erg})$
MnO	10.0	31.2
SiO ₂	5.7	10.3
Al ₂ O ₃	2.2	0.8×10^{-12}

[X_i]: 熔鋼 1 mol 中の i 番目の溶質原子の mol 数

C : 核中の i 番目の溶質原子の数

A : 活性化エネルギー

で表わされるであろう.

次に, 折出物が気相であつて, 気泡を発生する時は, (2) の形は全く同様であるが, (3) の方は半径に依つて気泡内の圧力が高くなる事と. 更にそれによつて, ΔG が変化する為複雑になる. 従つて, r_{max} を求める実際の計算技術は面倒になる. そこで, 半径が少しく変化しても内圧の変化は大した事はなく, 程度に於いて, 狂の来る様な事もない故, 近似的に (4) を 0 ならしめる r_0 を求め, 前記の $r_{\text{max}} = \frac{2}{3}r_0$ により r_{max} を気泡核の径とし, $\frac{2}{3}r_0$ の気泡に対する内圧を求め, その内圧に相當する ΔG を用いて A を計算する事とした.

III. 計算結果

次に, 気泡及び酸化物の核について計算を行つた. 気泡としては, Co, H₂, N₂ を, 酸化物としては, Al₂O₃, MnO, SiO₂ を採つた. 計算結果を第 1 表及び第 2 表に示す.

第 1 表には, r_0 , P' , r_{max} , P'' , C , A 等を, 第 2 表に之等を用いて求めた $\ln P$ を掲げた.

第 2 表 気泡核生成の相對頻度 $\ln P$

CO		-9.26×10^4
N ₂	平 爐 鋼	-7.82×10^7
	電 爐 鋼	-7.65×10^7
H ₂		-4.24×10^4

但し P' , P'' は夫々, r_0 , r_{max} に対する気泡内の応力である.

IV. 考 察

以上の計算結果特に第 2 表から, 気泡生成の機構は次の如く考えられる. 即ち, 気泡核は CO が一番出にくく, N₂ が之につき, H₂ が最も出易い. それ故, 気泡の生成は先づ H₂ の気泡核が出来, そこに他の気体分子が集つて生長するものと考えられる. 此の場合, 一旦気泡核が生成されたならば, そこに気体分子が折出する時は, 異なるガス間の (H-CO, H-N₂) α が同一であると仮定すれば, 最早 (1) 式中の S を必要とせぬ故, H₂ 気泡核が出来, そこに CO, H₂, N₂ が折出する確率は $[C]-[O]$, $[H]^2$, $[N]^2$ にも比例する.

又, 気泡核の出来易さに及ぼす圧力の影響を考えると高圧の下に於ける方が出来易い. 故に, 鋼塊底部に於ける方が, 上部よりも出来易い. それは, 高圧下では, ΔG は絶対値として減少される不利はあるが, 気泡中のガスの mol 数の減少がその不利を cancell して, 尙圧倒的である為である. 尙, 此の場合 Activation Energy の減少も有利に働いている.

V. 結 論

以上の如く鋼塊内に於ける異相の折出に関して, 計算を行い, 又, 考察を下した. 次にその要点をのべると,

(1) 第 1 表—b に示す如く凝縮相に於ける Al₂O₃ の核は分子形成と思われる程小さく, Al₂O₃ の核生成は圧倒的に容易であり, SiO₂, MnO の順に出来にくくなるといえぬ.

(2) 気泡の形成に於ては, 先づ H₂ の気泡核が出来それにその他の気体分子が折出成長する事が判つた. 又此の場合, Al が存在すると, 先づ Al が核となつて, それより気泡が生長する事が考えられる.