

績とその間の設備上の問題について述べたが、要約すると、高圧操業度の向上に伴って、熱風弁の故障、粗洗ガス管の騒音、出鉄・出滓速度の増大などの面で、種々の問題に逢遇したが、一応これらの問題に対する処置を完

了し、月間 3850 t/day 程度の出鉄量、および 540 kg/t 程度の燃料費による操業を続けているが、さらに出鉄能力を向上し、品質の安定化を図るためには、原料処理の強化、送風機能力の増大を図る必要がある。

II. 鋼の脱酸と非金属介在物

—凝固時の脱酸進行により鋼塊中に生成する大型介在物—

(討-5) 鋼塊の凝固理論と脱酸生成物の核生成と成長

北海道大学, 理学部 理博○丹 羽 貴知蔵
Solidification Theory of Steel Ingots and
Nucleation and Growth of Deoxidation Products.

Dr. Kichizo Niwa.

1. 緒 言

鉄鋼製品の品質の良否を決定する非金属介在物に関する研究の歩みは製鋼研究の歴史といつても過言でない。製鋼反応の立場にかぎってみても非常に多くの研究が進められていることは喜ばしいことであるが、多くの研究者の論点が必ずしも明瞭にされず、解明されるべき点が多分にしぼられていないうらみがある。脱酸剤の投入から造塊の終了までに非金属成分はどのような挙動をしているのか、溶鋼の凝固過程における溶質の濃化現象として問題点の整理を試みるのも無駄ではないであろう。

2. 凝固理論

2.1 多成分系の凝固と偏析

主成分である鉄が凝固温度まで冷却した時、溶質は一般に固相と液相に違った組成で分配される。その模様は Fig. 1 のとおりで、 $K_0 = C_s / C_{l(0)}$ を分配係数と定義している。一般には、溶質の存在が鉄の凝固温度を下げるので $C_s / C_{l(0)}$ は 1 より小さい値を示し、

$$1 - C_s / C_{l(0)} = (C_{l(0)} - C_s) / C_{l(0)}$$

を偏析係数と呼び、液相に溶質が濃化される程度を示す。

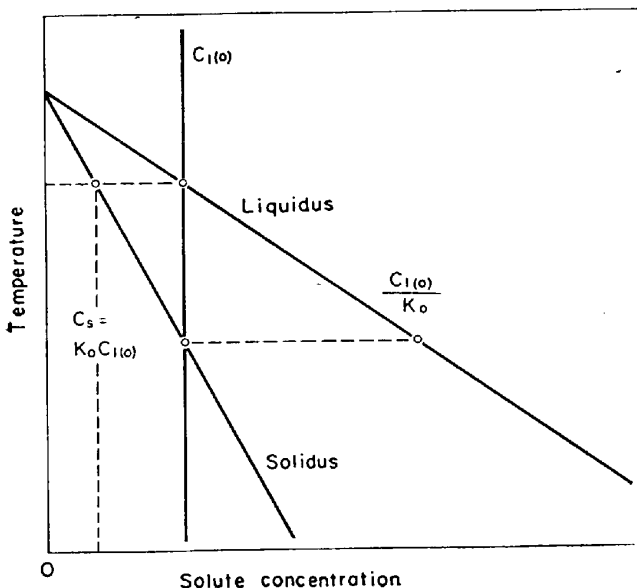


Fig. 1. portion of phase diagram.

鋼塊の凝固する条件下では前述の平衡凝固からはほど遠い有限の凝固速度をもつて凝固が進行するので、前述の平衡分配係数 K_0 から決まる濃化は生じないで、実効分配係数に従う。実効分配係数は Fig. 2 に示されるように、

$$C_s = K C_l = K_0 C_{l(0)}$$

を満足するような見かけの分配係数 K をもつて定義され平衡分配係数よりは 1 に近い。さらに、凝固面は一般に平面ではなく、樹枝状あるいは柱状になる。このことは一成分系についても熱伝導の機構などからその生成が説明されている。多成分系について樹枝状晶の生成機構を簡単に述べよう。凝固前面で濃度勾配がある時、各部分の凝固温度が異なるため、温度勾配のあるところで、凝固温度の高い相の凝固が先行し、濃化された相はいよいよ凝固温度が低くなつて凝固が遅れるわけである。

2.2 O, S, C, P の濃化

さて、このように分配係数にもたがって凝固とともに溶質は液相に濃化されるが、その状態を O, S, C, P について考えてみよう。分配係数の値は研究者によりかなりばらついているものもあるが、O; 0.03, S; 0.04, C; 0.2, P; 0.2 であり、これからいかに偏析が著しいかがわかる。したがって、残った液相の溶質の平均組成あるいは凝固面での拡散層の濃度がある値以上になると Al, Mn, Si の存在下で酸化物や硫化物が形成されていくことは平衡論的にうなずかれるところである。リムド鋼における $CO(g)$ のバブリングや、管状気泡の生成も同様の現象にほかならない。要するに脱酸剤投入後に O が一定と考えるのは誤りで、凝固とともに変わること注目したい。

以上のことを念頭において鋼塊の偏析を考えてみよう。中川、百瀬は 3 t 砂型鋼塊について、凝固速度、凝

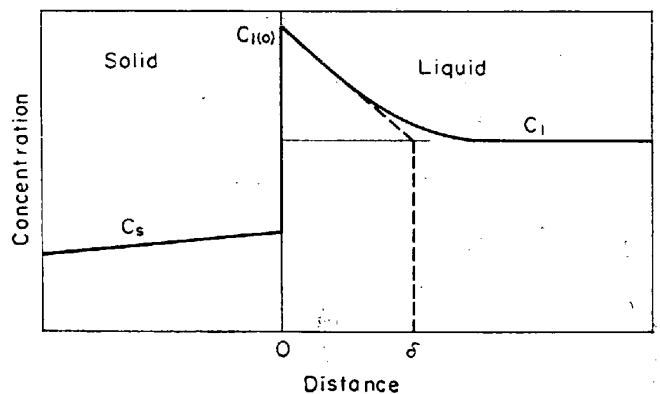


Fig. 2. Concentration near diffusion layer at advancing solid-liquid interface (infinite and constant growth rate).

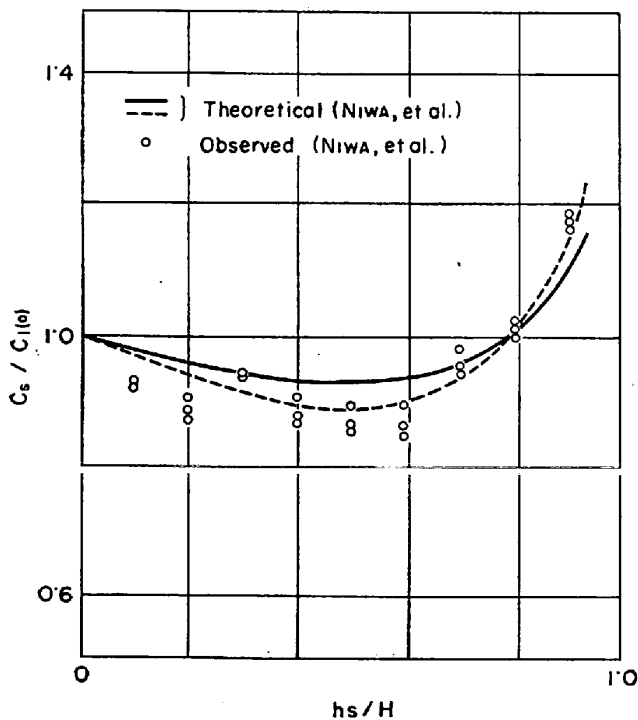


Fig. 3. The solute distribution after the natural freezing as a function of the distance.

固過程における温度変化、溶質成分の濃化状況を調べた。その結果従来負偏析部の生成機構として支持されてきた沈澱晶説は事実と反し、負偏析は溶鋼の濃化浮揚がその生成の主因であることを明らかにした²⁾。このことは中川、百瀬も述べているように分配係数の概念からすれば当然負偏析が現われるべきものと考えられる。すなわち表層部では凝固速度が比較的早く溶鋼の平均組成そのまま凝固が起こるが、凝固速度が遅くなる鋼塊中心部に凝固が進むにつれて、分配係数から溶鋼の平均組成以下の固相が当然現われるわけである。また、濃化された溶質が系外に去らない以上、凝固の一番遅れる位置に正偏析が現われるものも当然のごとである。その模様はFig. 3のとおりである。この図は丹羽、下地、新明³⁾が自然凝固により生ずる溶質濃度分布を与える理論式を導き^{*}、その後、丹羽、新明、生島⁴⁾がSn-Pb 2元系について実験によつてその理論式の妥当性を示した場合のものである。自然凝固とは、凝固速度が一定ではなく、凝固層の厚さは凝固時間の平方根に比例する場合である。これは鋼塊の凝固の場合に近いと考えられる。Fig. 3における曲線の極小値が負偏析に相当し、凝固完了近くに正偏析が現われるわけである。ここで h_s は固相の高さ、 H は固相、液相全体の高さ、 C_s 、 $C_{l(0)}$ は前述のように溶質Snの濃度を示す。

3. 非金属介在物の核生成と成長

非金属介在物がいつ生成されるかについて種々の議論がある。大きく分けると脱酸剤投入時にすぐ生成されるか、または凝固過程で生成されるかになる。ここでは耐火物、スカム、スラグなどが原因となる非金属介在物は除いて議論する。

佐野、塩見、松下⁵⁾は脱酸生成物の核生成速度を計算し、それがきわめて速いと述べている。また、後藤、松下⁶⁾は脱酸剤投入時瞬時にして酸素ポテンシャルの急減することをEMFから示した。宮下⁷⁾は³¹Siを用いた実験で脱酸初期にSi-O化合物の生成を示した。一方、荒木、平井、小島⁸⁾は硫化物について、泉田⁹⁾は脱酸生成物について、凝固過程で生成するという立場をとっている。脱酸時ただちに浮上する部分については議論の余地はないが、論点は鋼塊に残る脱酸生成物はいつ核が生成し、いつ成長して大型介在物となるかである。前述の核生成についての計算⁵⁾によれば実際操業条件の過飽和度では非常に速い核生成速度が示されており、脱酸初期に核生成は完了しているようにみえる。ただしこの計算の実証としている後藤、松下のEMFの測定では酸素ポテンシャルの減少がただちに異相の生成と結論しているが、添加したAlなどによるOの活量の低下(1.600°Cで $e_{O}^A = -1.00^{10}$)も考慮されねばならないので注意を要する。また、平衡値の測定がなされているか否かおよび再現性に問題がある。したがつてはつきり異相が形成されているのかどうか疑問である。同様な議論が宮下の実験の場合にもできて、泉田が指摘しているようにSiOの生成に一応議論の余地はあるわけである。

脱酸剤の投入から酸化物の生成までの過程を化学的にみると、水溶液中での沈殿の生成と同様に考えられる。したがつて脱酸を効果的に行なわせるには、コロイドを含む微細な沈殿は避けて、大きい粒子の沈殿を形成する条件を与えねばならない。Al(OH)₃の沈殿生成の場合から類推できるように沈殿剤を徐々に加えること、溶解度積の高い方から低い方へ条件を変えることなどが必要である。また、一度微細な結晶ができると、その凝集は困難とされている。その原因は粒子が原子に比して動きがたいためであり、また、とくに水溶液中ではコロイド粒子が同符号の静電荷を帯びることが多いためである。水溶液中で大型沈殿生成が困難なことは溶鋼における脱酸生成物の核生成、成長に参考とされるべきである。

脱酸剤を投入し平衡点で脱酸が進行し生成物が浮上した後で、非金属介在物が生成する過程では凝固した固相表面が不均質核生成の点となる。マイクロ介在物の大部分はこの生成機構によつて生成すると考えられる。しかしマクロ介在物については別の生成機構を考えねばならない。小島、高橋、坂尾、佐野¹¹⁾が指摘しているように、介在物が凝固時生成したとすると、その物質収支からはマクロ介在物は生成できないという事実があるからである。マクロ介在物は脱酸剤投入時に生成した核の成長と考えるほうが妥当である。しかし脱酸剤投入時に生成された核はコロイド状の微細なもので、その後の成長の遅いものだけが溶鋼中に残っていると考えられ、その成長機構はまた再考の要がある。これら生成核の成長は浮揚凝集によるもの説がもつばらであるが、原子または分子の拡散が最大の寄与をなすものであり、これにくらべれば他の機構は2次的なものである。その理由は前述の例のように凝集成長は困難と考えられるからである。拡散成長は攪拌によつて拡散層を薄くすれば速くなる。ただこのマクロ介在物についても分配係数からいえるように、ほとんどのO、Sは固溶しないので何らかの形で析出

(脚註) * 論文末尾の補遺参照のこと。

するわけで、凝固過程で過飽和度がゆつくり進みかつ成長する時間を与えれば、介在物は大型に成長しうることを考慮しておかねばならない。

4. 今後の研究指針

以上溶鋼の凝固過程における溶質の濃化現象を中心に非金属介在物の生成機構を論じたがまだ不明の点が多い。今後は介在物生成機構を種々の要素に分解し、それがどのような役割を演じているかを明らかにしていく必要がある。このことはすでに丹羽¹²⁾が述べているが、とくに溶鋼と介在物の動きに関する流体力学的研究、界面エネルギー、粘性、密度、拡散などに関する研究、凝固速度と濃化現象の研究、溶質濃度の変化と介在物の核生成および成長の研究、結晶粒など結晶成長に関する研究介在物の浮上分離に関する研究などが、あらゆる分野の人々により種々の観点から総合的かつ密接な連けいのもとになされることが切望される。

5. 結 言

鋼塊の凝固理論を溶質濃化の現象からとらえ、鋼塊の偏析について解説した。とくに負偏析部の生成機構を分配係数の概念から説明できることを示した。鋼塊の凝固に関連して、非金属介在物、とくに脱酸生成物の生成機構を論じつぎのような結論を得た。

(1) 従来、脱酸剤投入時直ちに脱酸生成物が均質核生成によりできるとの説が多いが再考の要があることを指摘した。

(2) ミクロ介在物の大部分は、凝固時、先に生成した固相表面が不均質核生成の場所となり、凝固に際して生成すると考えられる。

(3) マクロ介在物の生成機構は脱酸剤投入時の生成核の成長によると考えられる。しかし、その成長機構は従来いわれている浮揚凝集成長ではなく、原子または分子の拡散成長機構が主体と考えられる。

(4) 分配係数からいえるようにほとんどの O, S などは固溶されずに介在物として析出するから、凝固過程においても条件次第ではマクロ介在物の生成の可能性は考えておくべきである。

さらに、水溶液における沈殿生成、熟成の事例から判断して、脱酸剤の添加の方法により浮上しやすい脱酸生成物の生成の可能性を述べた。

補遺(1次元の自然凝固における濃度分布)

前提条件として、(1)液相では界面の拡散層を除いて一様な濃度分布を示し、固相では拡散は遅く凝固時の濃度が保たれているとし、(2)固相液相の界面は凝固進行方向に垂直であるとする。

凝固進行方向を x 軸とすると任意の場所での溶質の濃度は次式で示される。

$$K - 1 = \left(1 - \frac{H}{h_s}\right) \frac{d \ln C_l}{d \ln h_s} \dots\dots\dots (1)$$

$K \equiv C_s/C_l$ は分配係数であり、 C_s, C_l はそれぞれ平衡にある固相、液相の濃度 (モル分率) である。 H は x 方向の全体の長さ、 h_s は凝固した部分の長さである。BURTON^ら¹³⁾ によれば、有限の早さ U で凝固が進行している時の実効分配係数 K と平衡分配係数 K_0 との間には次の関係が成立する。ここで α は拡散層の厚さ、 D は拡散定数である。

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-U\sigma/D)} \dots\dots\dots (2)$$

一次元の自然凝固のもとでは速度 U は

$$U = d h_s/dt = \alpha^2/h_s, h_s = \sqrt{2\alpha^2 t} \dots\dots\dots (3)$$

である。

(2), (3) を用いて (1) の積分を行なうと

$$\ln \frac{C_l}{C_l(0)} = \int_0^{h_s} \frac{e^{-A/h_s}}{(B + e^{-A/h_s})(H - h_s)} \dots\dots\dots (4)$$

$C_l(0)$ は $h_s=0$ すなわち凝固させる前の濃度である。また $A = \alpha^2 \sigma/D$, $B = K_0/(1 - K_0)$ である。 $\exp(-A/h_s) \ll B$ として、 $(B + e^{-A/h_s})^{-1}$ を展開して、積分を行なうと次式を得る。

$$\ln \frac{C_l}{C_l(0)} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\left(\frac{-1}{B}\right)^n \left\{ Ei(-y_n) e^{-nA/H} Ei(-Y_n) \right\} \right] \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $Ei(-y_n)$ は $\int_{\infty}^{y_n} (e^{-y_n}/y_n) dy_n$ を示し、 $y_n = nA/h_s$, $Y_n = nA(1/h_s - 1/H)$ である。ゆえに凝固後の濃度分布を $C_s/C_l(0)$ で示すならば、次式で与えられる。

$$\ln \frac{C_s}{C_l(0)} = \ln \frac{C_s}{C_l} \frac{C_l}{C_l(0)} = \ln K + \ln \frac{C_l}{C_l(0)} = \ln \frac{1}{1 + 1/B e^{-A/h_s}} - \ln \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-1}{B}\right)^n \{ Ei(-y_n) - e^{-nA/H} Ei(-Y_n) \} \dots\dots\dots (6)$$

(3) の一般式 $h_s = \beta \sqrt{t} + C$ から出発すると (6) は次のようになる。

$$\ln \frac{C_s}{C_l(0)} = \ln \frac{1}{1 + (1/B) \exp(-A/h_s - C)} - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-1}{B}\right)^n \left[Ei(-y_n) - Ei\left(\frac{nA}{C}\right) - \exp\left(-\frac{nA}{H-C}\right) \left\{ Ei(-Y_n) - Ei\left(\frac{nAH}{C(H-C)}\right) \right\} \right] \dots\dots\dots (6')$$

ただし、 $A = \beta^2 \sigma/2D$, $y_n = nA/(h_s - C)$, $Y_n = nA(1/h_s - C - 1/H - C)$ である

文 献

- 1) 詳しい解説は、北海道地区製鋼研究会提出：学振報告19委8102(凝固1)(1965)を参照。
- 2) 中川, 百瀬：鉄と鋼, 52 (1966), p. 248, 431, 434
- 3) 丹羽, 下地, 新明：学振報告, 19委 7542 (1964)
- 4) 丹羽, 新明, 生島：学振報告, 19委 8107 (1966)
- 5) 佐野, 塩見, 松下：鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 6) 後藤, 松下：鉄と鋼, 52 (1966), p. 827
- 7) 宮下：鉄と鋼, 50 (1964), p. 507, 509
- 8) 荒木, 平井, 小島：鉄と鋼, 52 (1966), p. 459
- 9) 泉田：鉄と鋼, 51 (1965), p. 185, 1317
- 10) 学振推奨値, 学振報告, 7608 (1964)
- 11) 小島, 高橋, 坂尾, 佐野：鉄と鋼, 52 (1966), p. 557
- 12) 丹羽：学振報告19委, 7517(1964)
- 13) J. A. BURTON, R. C. PRIM and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987