

— 依論文賞受賞記念論文 —

鋼中酸素の挙動と脱酸の原理*

佐野信雄**・塩見純雄***・松下幸雄****

1. 序 言

周知のごとく、鉄鋼の製造工程からいつて鋼材に 10^{-3} ~ 10^{-2} %程度の酸素が残留することはさげられない。これは微量の水素、窒素とともに鋼材の personality を左右するといわれている。

鉄鋼材料に含まれる酸素はおよそ3種類の形態に分類され、 α ないしは γ 鉄への酸素溶解度はきわめて小さいと考えられている。

一般的に、鋼質におよぼす酸素の影響とはきわめてあいまいな表現であるが、脱酸度が鋼質に影響することは明らかで、健全鋼塊を作る上に決定的な役目を果している。同時に脱酸度は硫化物系介在物の性状にも影響をおよぼしている。

鋼質への酸素の影響については学振製鋼19委の総合研究成果(「鉄鋼と合金元素」上、下巻)が最近刊行されていることを付記する。

以下、製鋼過程における鋼中酸素の挙動を考察し、特に脱酸の基本的な問題点を述べたいと思う。

2. 溶鉄および熔融スラグにおける酸素

2.1 溶鉄における酸素

溶鉄の構造は $Fe(g)$ を高度に圧縮した状態ではなく $Fe(s)$ に類似した quasi-crystalline の状態であると考えられている。H. EYRING の空孔理論は、結晶と異なる点として格子点に hole (vacancy) を考え、その分だけ格

子がゆがんでいるとしている。すなわち面心の場合は、結晶において配位数12、液体では平均11、1つの hole という具合に考える。このモデルによつて液体の各種の性質が理解されている。

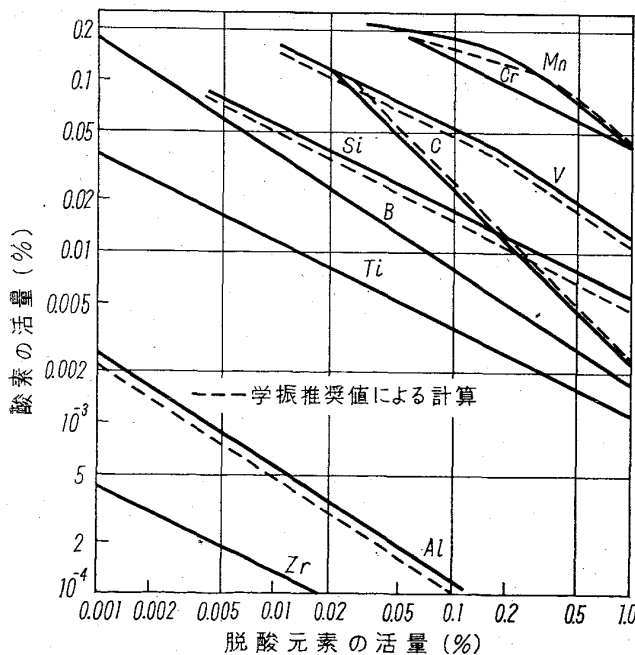


図1 各種元素の脱酸能 (1,600°C).

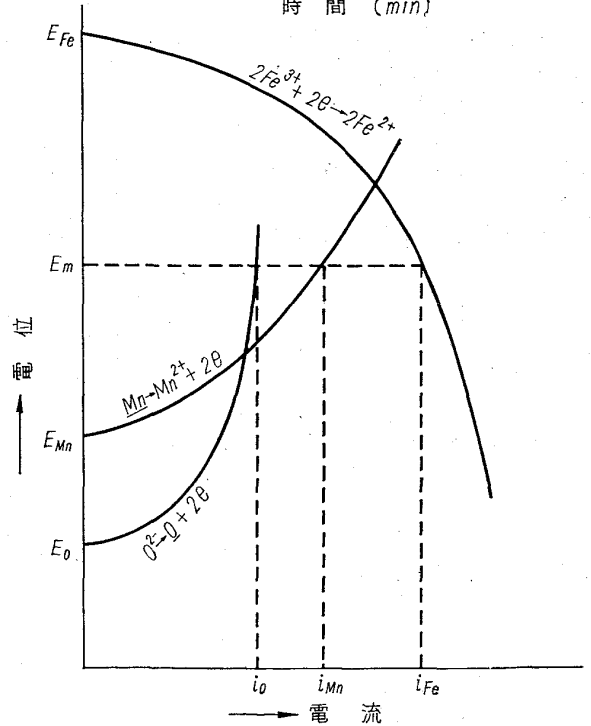
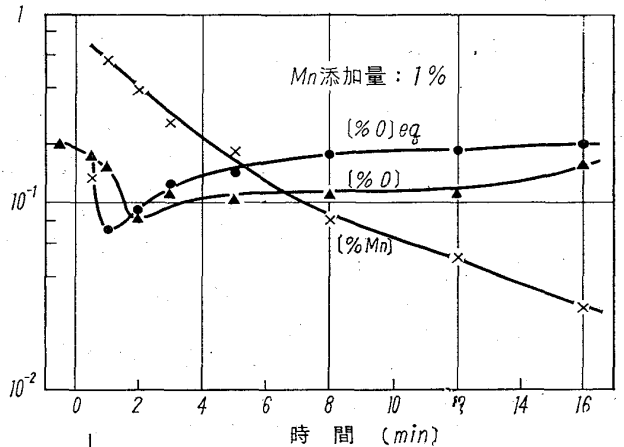


図2 大気溶解におけるマンガン脱酸の機構 (1,600°C).

* 昭和41年4月5日東京大学において講演

昭和41年4月28日受付

** McMaster 大学 工博

*** 東京大学工学部

**** 東京大学工学部 工博

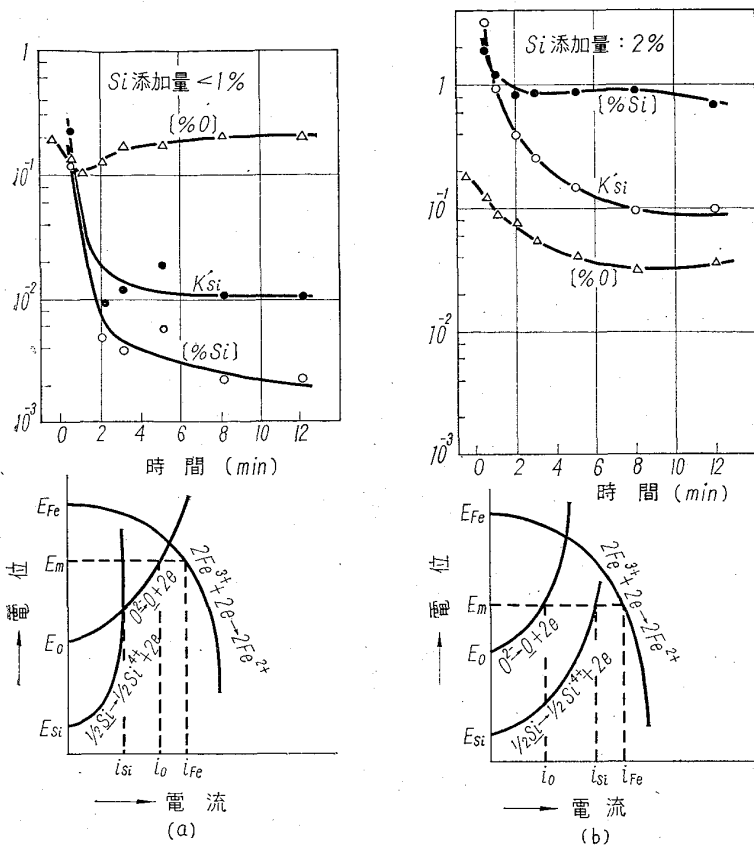


図3 大気溶解における珪素脱酸の機構 (1,600°C)。

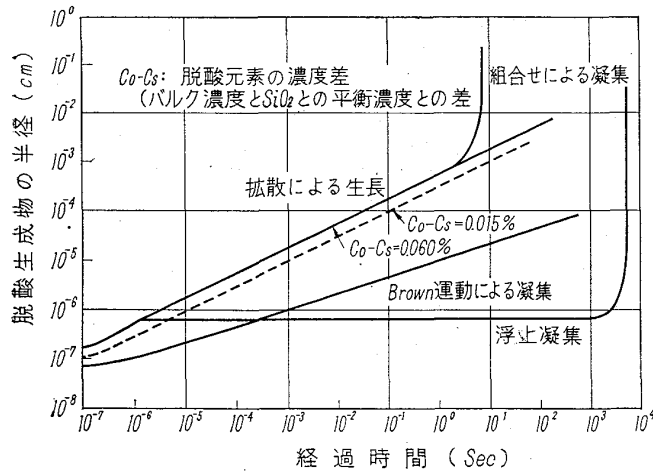


図4 脱酸生成物の生長機構 (SiO₂の場合)。

酸素は 1,600°C において鉄に 0.23% 溶解するが、2 原子分子 [FeO] は考えにくい。炭素とほぼ同じ大きさの酸素が溶けるのであるから、周囲の鉄原子との相互作用のポテンシャルエネルギーが極小になる位置に浸入するとして最隣接鉄原子がほぼ 6 個(体心に相当する位置)になるように落込むであろう。しかも、それが格子間位置を自由に動くのではなくほぼ固着していると考えられている。

さらに少量のクロムが溶解すると、酸素がクロムの第 1 配位殻に富化してあたかも CrO という分子のような cluster を生成するといわれている。

2.2 溶融スラグにおける酸素

スラグの基本系は MO-SiO₂ であつて、一般に Ca²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺……の simple cations, O²⁻, S²⁻, F⁻……の simple anions, SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻, AlO₃³⁻, FeO₃³⁻……の complex anions からなっている。これは酸化物の基本的な性質にもとづく。

スラグの性質、塩基度を解釈するには ion-oxygen attraction $I=2z/d^2$ (z : 陽イオンのイオン価, d : 陽イオンと酸素イオン間の距離) という考え方が有用である。

スラグの酸素は (%FeO) または $a_{FeO}(FeO)$ の活量) で表わすが、スラグの構造からみてもつぎの解釈にもとづいて表示される。

- (1) 塩基 MO が 2MO·SiO₂, 3MO·P₂O₅ として固定される分を除き遊離状態とする取扱い方。
- (2) 上記の complex molecules が一部解離しているとする取扱い方。
- (3) cations, anions とともに random な配列をしているとする取扱い方。
- (4) cations 相互は電荷のいかんにかかわらず random な配列をとり、anions についても同様であるとする取扱い方。
- (5) cations 相互に同形置換を考える取扱い方。この場合には electrically equivalent fractions なる量を使用される。

しかし、現在なお研究発展の途上にあつて問題点を数多く残している。

3. 鋼中酸素に関する熱力学的考察

鉄-酸素系における酸素の溶解度は $\log [\%O]_{sat} = -6,320/T + 2.734$ (いいかえると $a_{FeO}=1$ における平衡酸素量, T : 絶対温度) によつて表わされ、一般の複雑スラグ下では $a_{FeO} = [\%O]/[\%O]_{max}$ (任意酸素濃度と飽和溶解度の比) であるから、周知のようにスラグ組成図中に等 a_{FeO} 線いいかえると等酸素線が描かれる。ここで明らかなることは (FeO) 濃度が同一であつても塩基度の影響を受けて平衡酸素量が等しくならない。

つぎに 3 元 Fe-X-O 系または多元 Fe-X₁-X₂-……-O 系ではどうなるか、これは酸化または脱酸反応に関する基本知識である。

Fe-O 系は Raoult 法則からわずかに負偏倚であるが、近似的には f_o (酸素の活量係数) をほぼ 1 と考えてよい。

Fe-X-O 系においては相互作用によつて Mn の場合を除き f_o が増減する。脱酸元素は溶鉄中において f_o を低下させ、また一般に Raoult 法則から負に偏倚する。

Fe-X₁-X₂-……-O 系は複合脱酸の場合に基本となる。稀薄溶液の場合は C. WAGNER の理論によつて

$$\log f_o = \log f_o^{(O)} + \log f_o^{(X_1)} + \log f_o^{(X_2)} + \dots$$

$$\log f_o^{(X_i)} = e_o^{(X_i)} [\%X_i]$$

$f_o^{(X_i)}$: 相互作用係数, $e_o^{(X_i)}$: 相互作用助係数

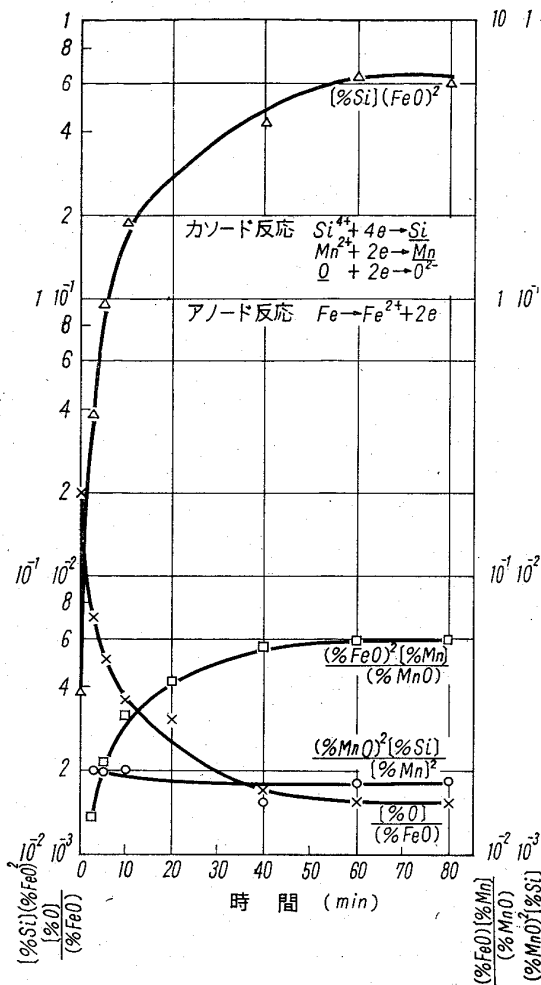
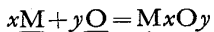


図5 酸性スラグによる拡散脱酸における擬平衡 (1,600°C)

ただし、濃厚溶液では上記の理論から偏差がいろいろしくなる。この問題については、最近京都大学工学部盛研究室で統一的な研究が行なわれている。

4. 脱酸平衡の基礎

この平衡に関する基本式はつきのごとくである。



脱酸生成物 M_xO_y は気体、液体あるいは固体各種の形態が考えられるが、これが溶鉄に溶解しないとすると

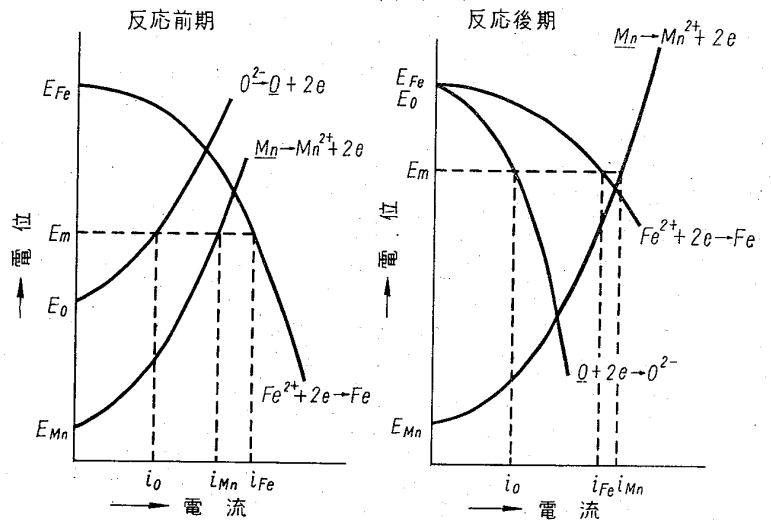
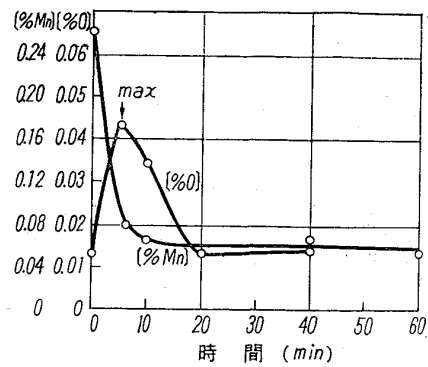


図6 含マンガン溶鉄の塩基性スラグによる拡散脱酸機構 (1,600°C)

脱酸剤Mの低濃度範囲において

$$[\% M] \cdot [\% O]^y = \text{const.} \quad (T: \text{一定})$$

すなわち、 a_M (Mの活量) による a_O (酸素の活量) の変化で単独添加の脱酸能を比較することができる (図1参照, J. F. ELLIOTT 他: Thermochemistry for Steel-making, vol. I による)。

この図において C, Si, Mn, V の脱酸能は学振製鋼19委製鋼反応協議会の研究成果を破線によつて示している。

複合脱酸については珪素およびマンガンについて F. KÖRBER, W. OELSEN による業績がよく知られており、ついで近年 Mn-Al, Si-Al, Mn-Si-Al, Cr-Si その他

表1 脱酸生成物に関する臨界核の大きさ r^* (Å) と核生成速度 I (核数/cm³·sec)

脱酸生成物	溶鉄との界面張力 (erg/cm²)	r^* および I	過飽和度 C/C _s				
			1.5	3	5	10	100
SiO ₂	420	r^* I	59 10 ⁻⁷⁶⁰	22 10 ⁻¹⁰²	16 3·10 ⁻³⁷	11 2·10 ²	7.4 10 ²¹
MnO	620	r^* I	24 5·10 ⁻¹⁹⁶	9.1 50	6.1 7·10 ²⁰	4.6 5·10 ²⁷	3.1 3·10 ³²
FeO-MnO-SiO ₂	700	r^* I	42 10 ⁻⁸²⁰	16 3·10 ⁻⁷⁹	11 12·10 ⁻¹⁶	7.5 2·10 ¹⁰	5.0 2·10 ²⁵

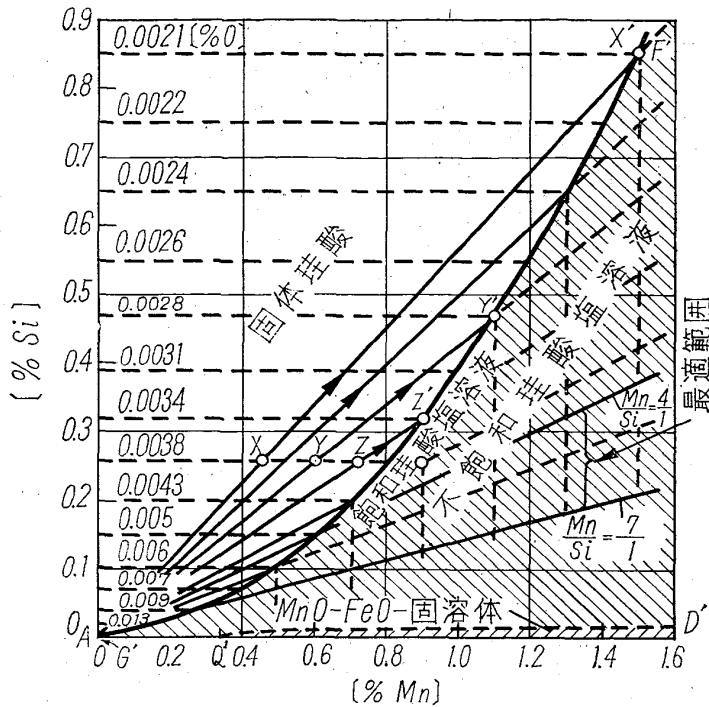


図7 珪素およびマンガン複合脱酸による脱酸経過 (1,500~1,520°C).

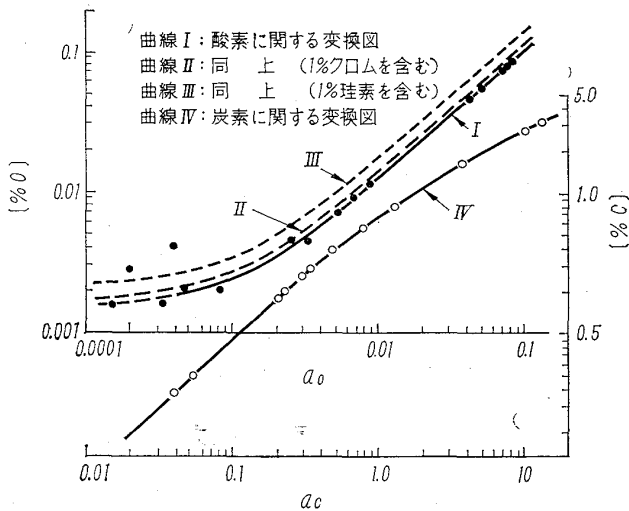


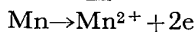
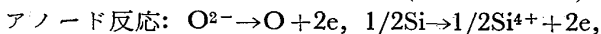
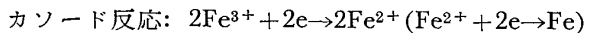
図8 鉄-炭素-酸素系溶鉄における活量と濃度の変換図 (1,600±20°C).

数多くの研究が発表されている。

5. 脱酸進行過程に関する考察

5.1 強制脱酸

大気溶解 (高周波誘導電気炉による) での Mn および Si による脱酸では、溶鉄の酸素が低下する反面、溶鉄をつつむ酸化鉄スラグから絶えず酸素が供給されている。したがって、溶鉄の界面近くでつぎの複合電極反応系を考えることができる。



Mn の単独脱酸では図2に1例を示すごとく混成電位

E_m において $i_{Mn} > i_o$ であるから Mn の減少速度が酸素の回復速度を上まわる。さらに Mn 添加量が多い場合は混成電位が低下し、 i_{Mn} はより大きく i_o はより小さくなって酸素の回復速度がゆるやかになる。なお、酸素回復の傾向が始めゆるやかで次第に急速になる現象は Mn 添加量の多少の場合と同じ原理で説明できる。ここで、図中 $[%O]_{eq}$ は $[%Mn]$ に平衡すべき酸素量を示している。

Si の単独脱酸では、図3に示すごとく Si 添加量が多い場合は (b) のように $i_{Si} > i_o$ であつて酸素の回復がおくれる。Si 添加量が少ないと (a) のように逆に $i_o > i_{Si}$ であつて酸素の回復が速やかである。なお、酸素回復速度について反応進行にともなう Si の変化と Si 添加量の多少を対応できるのは前述と同様である。また、いうまでもなく見掛けの平衡恒数 K'_{Si} は真の平衡恒数 K_{Si} よりも大きい。

両者の複合脱酸では単独脱酸に比較して効果がある。この場合は Si 添加量を高くスラグの粘度を増加させ酸化作用を抑制しておいて液体珪酸塩が析出する配合比をねらう。

上記の Mn, Si および酸素の時間変化は反応速度式を組合せて最終曲線を与えることができる。

5.2 脱酸生成物の挙動

中性雰囲気における静止鉄浴 (黒鉛スパイラル抵抗電気炉による) の強制脱酸では、凝縮相が生成するので、脱酸剤の溶解はきわめて早いとして、核生成、生長、浮上を考察せねばならぬ。

臨界核の大きさは過飽和度 C/C_S が大きければ小さいが、これを SiO_2 の場合 ($C/C_S = 100$) について求めると約 40 分子である (表1参照)。

臨界核の生成速度は Si 脱酸 ($C/C_S = 100$)、Mn 脱酸 ($C/C_S = 5$) および両者の複合脱酸 ($C/C_S = 100$) いずれでも 10^{20} 以上で瞬間的に生成すると考えてよい。またその持続時間も 10^{-6} sec 程度できわめて短時間内に核生成が終了する。

生長については、図4のごとく (a) Brown 運動による凝集、(b) 脱酸剤元素と酸素の定常拡散、(c) 浮上し始めた大粒子が周囲の小粒子を吸収するなどの機構が考えられ、実験結果によると Si 脱酸は (b)、Mn および複合脱酸は (b)+(c) の組合せが妥当と思われる。なお、複合脱酸の Mn と Si の添加順序は脱酸生成物の凝集速度に影響する。

中性雰囲気における運動鉄浴 (低周波誘導電気炉による) の強制脱酸では、観察される粒子の大きさには大差がないが、検出される大きさまでの生長時間が $1/10 \sim 1/30$ に短縮される。

5.3 拡散脱酸

これは溶鉄とスラグの酸素ポテンシャルの差で脱酸するので、1次脱酸生成物が残存しないという特徴がある。

酸性スラグにおいては前記同様に複合電極反応系がつぎのごとく考えられる。

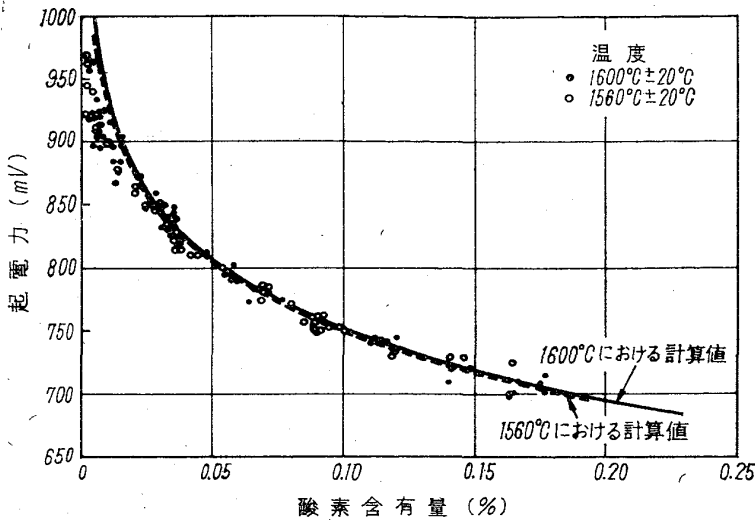
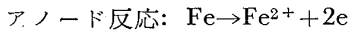
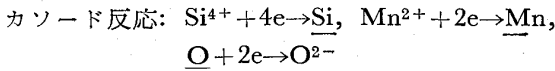


図9 溶鉄の酸素含有量と起電力の関係。

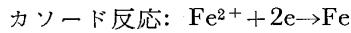


この1例を示すと図5のごとく SiとMnのカソード反応が互いに擬平衡を保ちながら進行することがわかる。これは coupled reactions と呼ばれ、名古屋大学工学部森一美教授も炭素飽和溶鉄によるスラグ中 MnO , SiO_2 還元において同様のことを指摘している。

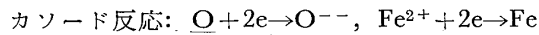
塩基性スラグにおいては、含 (Mn0.2%) 溶鉄で酸素は一旦上昇したのち減少する。(図6参照)。

これを複合電極反応系について考察すると、反応前期と反応後期を以下のごとくわけて考える。

反応前期:



反応後期:



酸素反応は始めアノード反応として進み、その平衡電位が混成電位と一致すると酸素の極大があらわれ、ついで Fe 電位と一致すると相互に準平衡を保つてカソード反応として進行し、ついで Fe, Mn および O の電位が一致して終了する。

なお、脱酸速度で比較すると塩基性スラグの方が酸性スラグの場合より大きい。

5.4 凝固に伴う脱酸生成物の挙動

Mn と Si の複合脱酸については、前記のごとく F. KÖRBER と W. OELSEN の研究業績がよく知られている(図7参照)。

溶鋼が X 点で凝固すると純粋な鉄を晶出しながら矢印に組成が移動し X' 点以上 Mn, Si が富化すると脱酸生成物は液状になる。しかし $\text{Mn/Si} > 7$ では脱酸生成物は常に液状である。

しかし、これは一つの目安としてのみ意義があり完成されたものではない。著者らの研究成果も本項目については考察されておらず、今後の問題点として次のことを付記する必要がある。

鉄の液相線以上で晶出していたと考えられる 1 次介在物については、溶鋼と介在物とに関する諸物性、溶鋼の運動と介在物の分離に関する諸問題、耐火物と溶鋼との反応についてさらに多くの研究を必要とする。また液相線以下の凝固過程に析出する 2 次介在物に対しては凝固速度と濃化現象との関係、濃化現象と介在物の核生成および生長との関係、固相と液相との共存状態における介在物の挙動などが研究されねばならない。

5.5 酸素含有量の測定

試料採取および調整の方法はきわめて重要で学振製鋼19委においては昭和 36 年 4 月真空採取法を、昭和37年12月ヒシヤク汲出鑄型内鎮静法、ポンプ法、ヒシヤク内鎮静スポイト吸上法、ヒシヤク内鎮静鑄込法を制定し意義深い業績を挙げている。

酸素の化学的な分析方法としては真空融解法が精度および再現性が最もよいときれ、迅速性向上を目的に不活性ガス融解法がほぼ実用の域に達している。

簡易な迅速法としてはいわゆる Herty 法が日常作業に広く採用されているが、試料採取法に問題点を含むことはやむをえない。この他日本鋼管技術研究所で開発さ

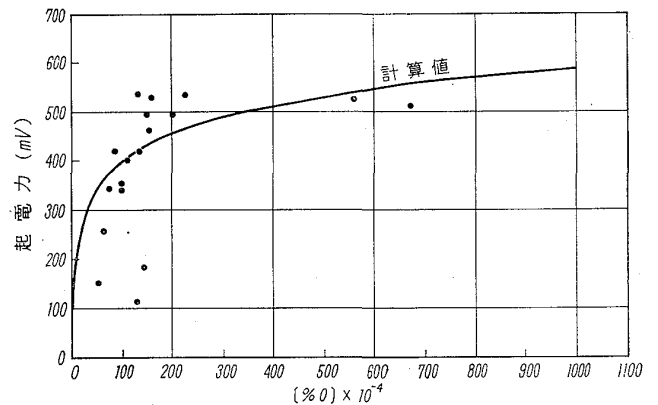


図10 溶鉄の酸素含有量と起電力の関係 (1,550°C)。

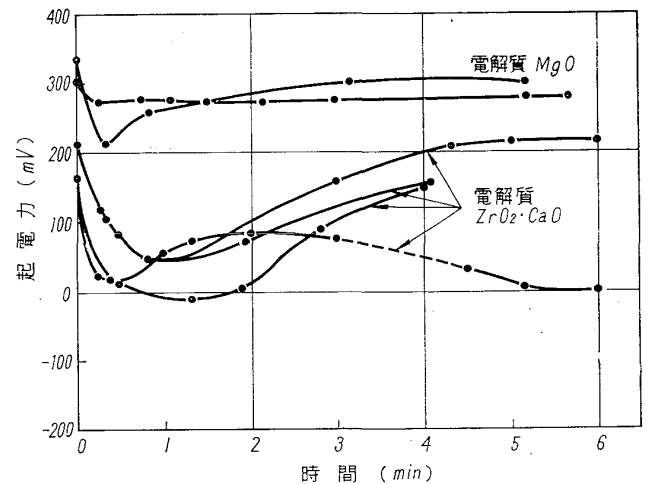


図11 珪素脱酸による起電力の変化(1,550°C)。

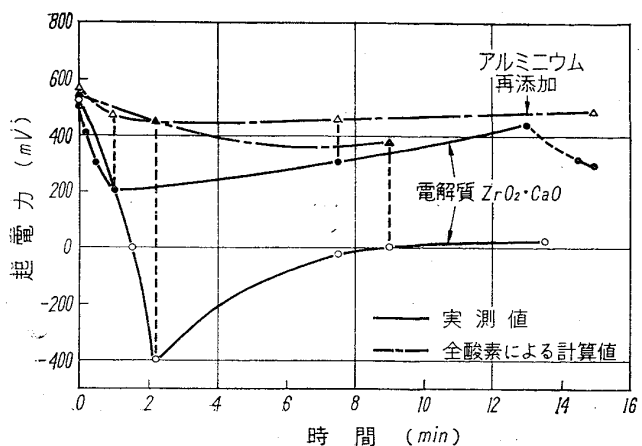


図12 アルミニウム脱酸による起電力の変化 (1,550°C)

れた凝固時放出ガス量測定法が挙げられる。

近年、電気化学的な測定法が注目されているが、古くは W. D. TREADWELL の酸素電極を応用した住友金属大中博士の研究、溶鉄スラグを電解質とする八幡製鉄技術研究所の方法がある。また、酸素アニオン電解質の原理を利用する東北大学選研三本木および大谷研究室の実験結果は図8のごとくである。

同じく固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を利用し空気中の酸素を基準電極とする W. A. FISCHER, W. ACKERMANN の結果は図9のごとくである。

さらに類似の原理で当研究室後藤和弘講師が測定した

1例は図10のごとくである。

この方法を Si 脱酸に適用してみると、図11のごとく電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を使用した場合には溶解酸素の動きに比例した起電力曲線が得られる。

つぎに Al 脱酸に適用すると図12のごとく全酸素による計算値はゆるやかな変化を示すが、起電力の推移は溶解酸素の挙動に比例すると思われる。

6. 総括と問題点

以上を要約すると

1. 製鋼過程にあずかる溶鉄および溶融スラグの2液相の構造と性質
2. 鋼中に含有される酸素に関する化学熱力学的考察
3. 単純系および多元系における脱酸平衡の基礎につき現在までの知識を総括し、ついで
4. 脱酸進行過程につき速度論の立場から私見を述べ、特に知識の乏しい凝固過程における2次介在物の問題については今後の重要課題であることを指摘した。

さて鉄鋼技術の最近10年間における進歩については「鉄と鋼」創立50周年記念特集号に総括されているが製鋼関係について鋼中酸素の問題点が随所に指摘されているのは繰り返すまでもない。

周知のごとく金属関係の両学会と学振製鋼19委および製鉄54委の鉄鋼基礎共同研究会において鋼中非金属介在物の問題、溶鉄および溶融スラグの高温物性について広範な研究が開始されているが、われわれもこの研究の場で学部研究にふさわしい2, 3の問題について基礎的な仕事を分担したいと思っている。