

(105) 静止浴における Al の単独, および共同脱酸速度について

(脱酸速度の研究—VIII)

日本鋼管, 技術研究所

○川和高穂・大久保益太・笹島保敏

On the Rate of Deoxidation Mainly by Aluminum in Tranquil Steel Bath.

(Kinetic research on deoxidation of steel—VIII)

Takaho KAWAWA, MASUTA OKUBO and Yasutoshi SASAJIMA.

1. 緒言

前報¹⁾では静止浴における 1 次脱酸生成物の浮上速度について, Stokes law を仮定した理論的浮上速度式を導入し, タンマン炉で溶解した静止鋼浴における Si 脱酸に適用して, その妥当性を証明した. 引き続いて, 本報では Al 単独, Mn と Al および Mn と Si と Al による各共同脱酸において, 1 次介在物の浮上速度を解析した結果について報告する.

2. 実験方法

実験装置, および実験手法は前報¹⁾で詳細に報告した通りである. 脱酸溶解の種類は Table 1 に示した. なお Mn と Si は高純度の単体金属 (>99.5%) で, Al は電解鉄と純 Al から溶製した Fe-Al(50%)である. これらの脱酸剤はおのおの鉄製カプセルに入れ, 溶接線に結び同時に溶鋼中へ添加し, 石英管で約 5sec 程度攪拌して脱酸剤を溶鋼中に均一分散溶解させた. 試料採取位置は前報¹⁾で述べた通り, ルツボの底から 6cm である. また溶鋼量は 5kg で, 深さは 12cm である.

3. 実験結果

3.1 Al による単独脱酸.

Fig. 1 に Al 0.3% 脱酸の脱酸経過を示した. Met.Al は脱酸 0.5 min 以後均一に分散している. Met.Al の量から考えて, T[O] はすべて 1 次介在物の酸素である. 1 次介在物として酸法による Al₂O₃ の変化を見ると T[O] の変化とはほぼ一致し, T[O] の約 2 倍が Al₂O₃ であることから, これを 1 次介在物と見なすことができる. さて脱酸 0.5 min の Al₂O₃ 量を単位とし, その変化を見ると, Fig. 1 から A ≈ 2.8 × 10³ 程度の浮上曲線に乗っていると考えられる. A は前報¹⁾で述べた通り, Stokes law を仮定した理論的浮上速度式(1)における粒度

Table 1. Kind of deoxidation including Al in tranquil steel bath.

Ch. No.	Kind of deoxidation	Bath temp.
1	Al 0.3%	1600°C
2	Al 0.3%	1550°C
3	Al 0.3%	1650°C
4	Mn 0.5%+Al 0.3%	1600°C
5	Mn 0.5%+Si 0.15%+Al 0.3%	1600°C
6	Mn 0.5%+Si 0.30%+Al 0.3%	1600°C
7	Mn 0.5%+Si 0.60%+Al 0.3%	1600°C
8	Mn 0.5%+Si 0.3%+Al 0.15%	1600°C
9	Mn 0.5%+Si 0.3%+Al 0.6%	1600°C
10	Mn 0.5%+Si 0.3%+Al 0.3%	1550°C
11	Mn 0.5%+Si 0.3%+Al 0.3%	1650°C

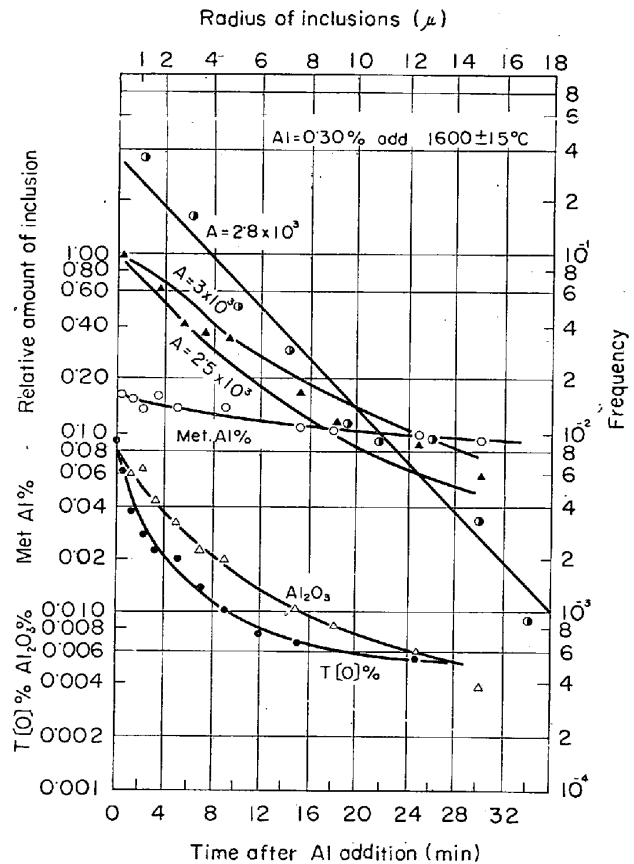


Fig. 1. Run of deoxidation by Al at 1600°C in tranquil steel bath.

$$C/C_0 = 1 - [(1/6)e^{-(h/kt)l/2} + A^3(h/kt)^{3/2} + 3A^2(h/kt) + 6A(h/kt)^{1/2} + 6] \quad (1)$$

分布定数である. そこで 1 次介在物がどのような分布をしているかを, 0.5 min の試料からヨードアルコール法によつて抽出した残渣について測定した. ヨードアルコール法では, Al₂O₃ 介在物に含まれている少量の FeO も抽出できるから, 溶鋼中に存在していたままの形状で抽出できる. この点は, 物理的な浮上が, 介在物の溶鋼中における形状に決定的に依存することを考慮したからである. 酸法で残渣抽出を行なつて見たが, 小さな Al₂O₃ を多数凝集させる際にバインダー的に作用している FeO を溶解するため, ヨードアルコール法による抽出残渣より, 形状が小さかつた. ところでヨードアルコール法によつて抽出した残渣は, SiO₂ 介在物と異なり, 一般に不定形で, 粒度測定は困難であつた. これらの不定形の介在物は界面活性剤を含む水滴で十分分散させてあるから, 1 個の介在物として認めることができるが, どの程度の Stokes 半径とするかについては問題があつた. 内山²⁾らも雲状の不定形の Al₂O₃ がきわめて急速に浮上することを確認している. 従つて Al 脱酸の 1 次介在物が比較的大きいと考えられる. 以上の点を考慮し顕微鏡写真上で連らなつた介在物は, 肉眼的に相当半径を測定し, 粒度分布を計算した. この点で Fig. 1 に示した粒度分布には多少の誤差が予想された. しかしその結果は A = 2.8 × 10³ であり, Al₂O₃ の浮上曲線から推定される

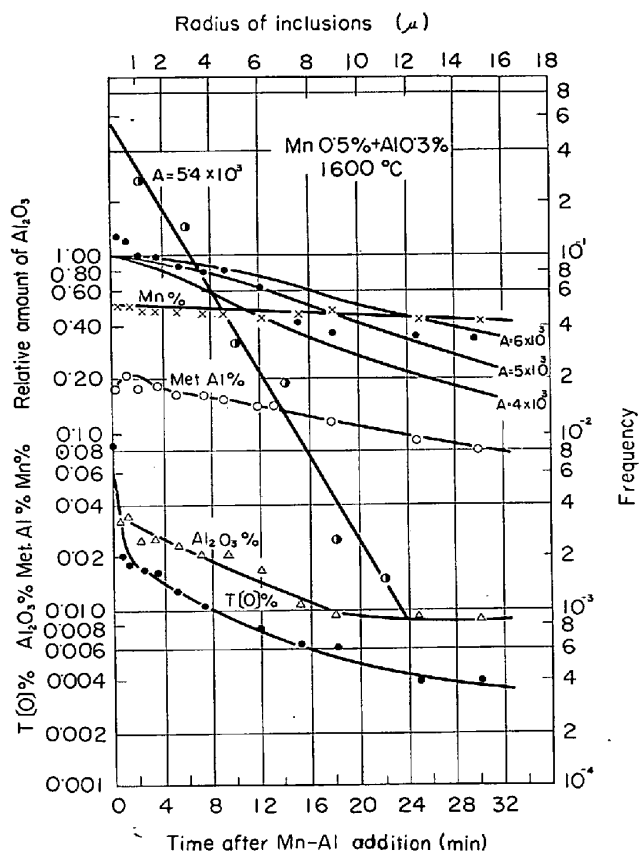


Fig. 2. Run of deoxidation by Mn and Al in tranquil steel bath at 1600°C.

分布 $A = 2.8 \times 10^3$ と きわめてよく一致していた。

3.2 Mn と Al による共同脱酸

Fig. 2 に Mn 0.5% と Al 0.3% による共同脱酸過程を示した。Al 単独脱酸と異なる点は、脱酸 0.5 min までに急激な T[O] の減少があり、この理由については攪拌浴における共同脱酸で述べた通り³⁾、凝集性のよい Al₂O₃-MnO 系の介在物の生成によるものと考えられる。これらの1次介在物が浮上した後は、Met. Al から考えて、比較的形狀の小さい Al₂O₃ が残留する。実際 T[O] の約2倍が酸法による Al₂O₃ 量と一致している。さて MnO-Al₂O₃ 系1次介在物の凝集性がよいことはすでに述べた通りであり、従つてこれらが多量に存在する脱酸直後(2 min 以内)は浮上途中における凝集成長が予想される。実際 T[O] と Al₂O₃ の浮上速度は 2 min までは比較的大きい。一方(1)式では、すでに述べた通り、浮上途中における凝集を考慮していない。そこで 2 min 以後は、この時点における粒度分布によつて浮上を行なうであろうと推定した。脱酸 2 min の Al₂O₃ 量を単位とし、その浮上傾向を示し、同時に(1)式による理論的浮上曲線も示した。Fig. 2 から、2 min 以後の浮上速度が $A \approx 5 \times 10^3$ の曲線に近いことが判る。Al 脱酸の場合と同様な手法で、脱酸後 2 min の試料からヨードアルコール法による抽出残査を得て、その粒度分布を測定した。測定個数は約 1000 個である。Fig. 2 に示した通り、その粒度分布は $A = 5.4 \times 10^3$ である。この粒度測定についても、相当半径の測定には、Al 脱酸の場合と同様な困難さがあつた。しかし比較的

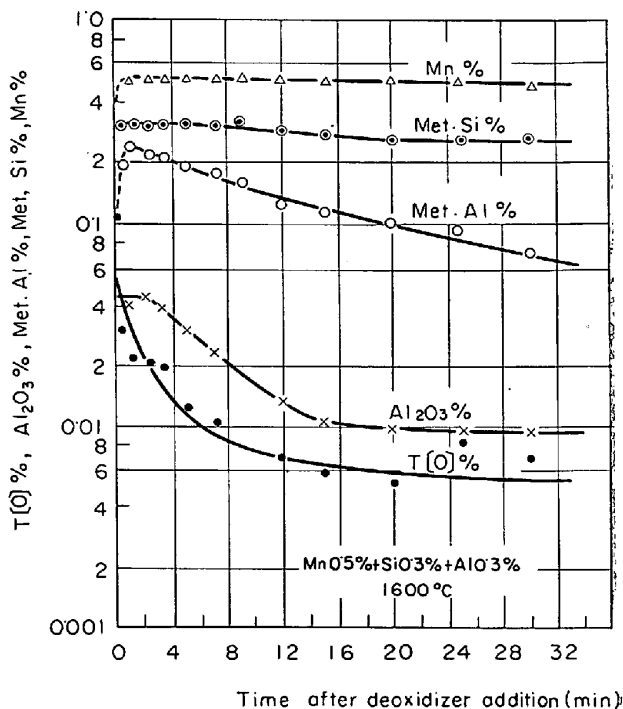


Fig. 3. Run of complex deoxidation by Mn, Si and Al in tranquil steel bath at 1600°C.

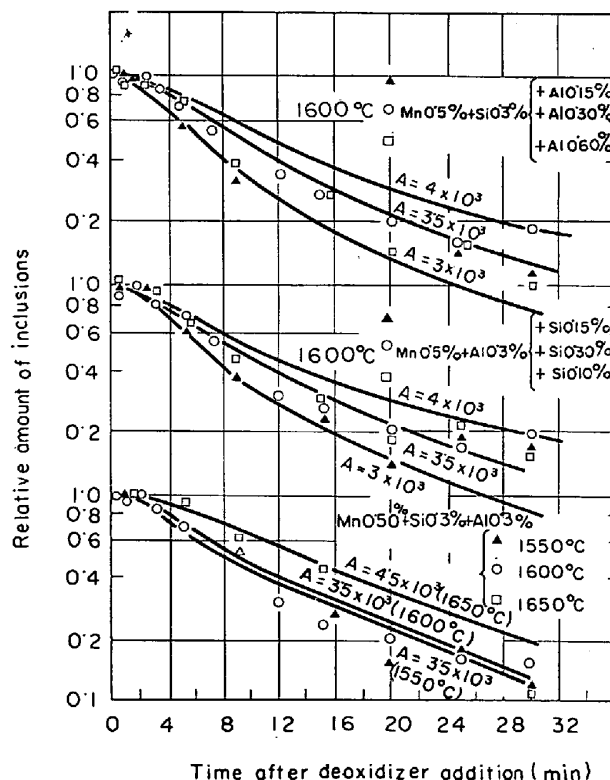


Fig. 4. Rate of inclusion produced by Mn, Si, and Al complex deoxidation.

よい一致が得られたと考えられる。

3.3 Mn と Si と Al による共同脱酸

Fig. 3, 4, 5 に Ch. No. 5~11 (Table 1) の脱酸過程を示した。Fig. 3 に代表例として Ch. No. 6 の脱酸

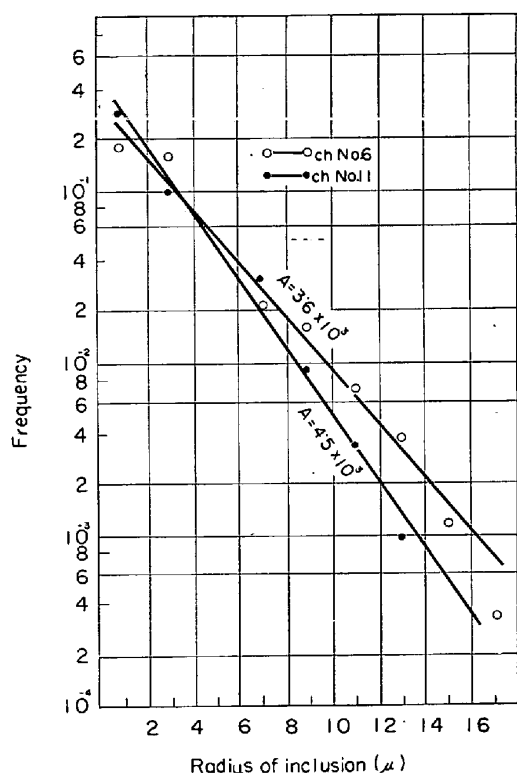


Fig. 5. Distribution of inclusion size observed at 2 min after the deoxidation with Mn, Si and Al.

過程を示した、脱酸 0.5 min 以後 Mn, Si, Al は均一に分散し、Met. Al のみ多少酸化減少している。すでに述べた通り、ルッポ内壁に吸収された FeO によって、界面で選択的に酸化減少して行くから、浴内の 1 次介在物とは無関係であると考えられる。すなわち、T[O]、もしくは Al_2O_3 の変化は浮上のみによる。T[O] の約 2 倍が、酸法による Al_2O_3 量であることから、これを 1 次介在物と考えることができる。1 次介在物の変化は Mn と Al による共同脱酸の場合と同様 0.5~2 min の Al_2O_3 量を基準として Ch. No. 5~11 の結果を Fig. 4 に示した。この際 Ch. No. 5, 6, 7 によつて Si 量による影響を、Ch. No. 6, 8, 9 によつて Al 量の影響をまた Ch. No. 6, 10, 11 によつて鋼浴温度による影響をそれぞれ注目した。Mn と Si と Al による 3 元共同脱酸の場合は、Mn と Al による 2 元共同脱酸よりも、1 次介在物の凝集性がよく、T[O] は 0.5~2 min までに急激に減少するが、これ以後は比較的ゆるやかである。従つて Al_2O_3 の基準量として、0.5~2 min における量を選んだ。Fig. 4 から 1600°C においては、Si 量、および Al 量にかかわらず、 $A \approx 3.5 \times 10^3$ の浮上曲線に近い浮上速度を有している。鋼浴温度による影響では 1650°C のみ浮上速度が遅く、 $A \approx 4.5 \times 10^3$ に近い浮上速度を有している。この結果は、Al 脱酸と比較して、Mn と Al による共同脱酸の場合に、その粒度分布定数が大きかった点と同様な理由によると考えられる。すなわち、Mn と Al による共同脱酸、および 1650°C における Mn と Si と Al による共同脱酸の場合、おのおの脱酸初期における凝集性がよいため、特に浮上途中におけ

る凝集性によつて大きい介在物は急激に成長するため、きわめて迅速に浮上する。一方この脱酸初期 (2 min 以内) に浮上しなかつた介在物は比較的純粋な Al_2O_3 で、凝集性が悪く、また形状が小さいため、粒度分布定数 A は大きく、その後の浮上速度は遅くなる。しかし Fig. 4 は脱酸後 0.5~2 min の Al_2O_3 を単位とした相対量の変化であり、T[O] 量は、脱酸初期の減少量が大きいから実験の範囲内では、1600°C の場合より 1650°C の方が低い。さて 1650°C の場合 (Ch. No. 11) を除いては $A \approx 3.5 \times 10^3$ 、Ch. No. 11 は $A \approx 4.5 \times 10^3$ であるから、Ch. No. 6 と Ch. No. 11 について脱酸 2 min の試料をヨードアルコール法により残渣抽出し、粒度分布を測定した。その結果を基準化して Fig. 5 に示した。

Fig. 5 から Ch. No. 6 が $A = 3.6 \times 10^3$ 、Ch. No. 11 が $A = 4.5 \times 10^3$ の粒度分布を示し、おのおの Al_2O_3 の浮上傾向から推定される粒度分布ときわめてよく一致していることが判つた。

4. 考 察

Si 脱酸、および Al 脱酸では脱酸 0.5 min の 1 次介在物量を基準とし、Mn と Al、および Mn と Si と Al による共同脱酸では脱酸後 2 min の 1 次介在物量を基準とした場合、(1) 式による理論的浮上速度式で、その後の浮上速度を解析できる。同様な現象が、Mn と Si による共同脱酸でも見られた。Mn 0.5% と Si 0.3% 脱酸では、2 min 以後 $A \approx 4.1 \times 10^3$ の浮上曲線 (SiO_2 として) に近い変化を示し、2 min の粒度分布は $A = 3.9 \times 10^3$ で、よく一致していた。しかし脱酸 0.5 min の測定粒度は $A = 4.8 \times 10^3$ であつた。従つて 0.5~2 min 間にある程度凝集が進行したと考えられる。このように Mn を含む共同脱酸では、1 次介在物量の多い脱酸初期に、浮上途中における凝集が生じ、理論式と一致しない。共同脱酸では、このような浮上途中における凝集があるため凝集しない形状の小さな介在物が残留する。従つてその後の浮上が遅いように見受けられる。しかし既述の通り、脱酸初期における急激な T[O] は大きいから T[O] の絶対量は共同脱酸になる程少なくなる。従つて共同脱酸の効果は脱酸直後における 1 次介在物の凝集性に求められるようである。このような観点から考えると、実操作においても、たとえば鋼浴の攪拌等によつて、脱酸初期の凝集性のよい 1 次介在物の凝集を促進させることが重要に思われる。また同様な観点から、Mn を含む脱酸合金は、凝集性のよい 1 次介在物を生成させることが予想される点で望ましいと考えられる。このような点については今後の研究が期待される。

5. 結 言

タンマン炉で溶解した電解鉄を、おのおの Al 単独脱酸、Mn と Al および Mn と Si と Al による各共同脱酸して、特に 1 次介在物の浮上速度を解析した。その結果、

- (1) Al 単独脱酸では脱酸 0.5 min の 1 次介在物粒度がわかれば、理論的浮上速度式で浮上を計算できる。
- (2) Mn と Al、Mn と Si と Al による各共同脱酸では脱酸後 2 min の 1 次介在物粒度分布が判れば、その後の浮上を計算できる。
- (3) 共同脱酸の効果は、特に、脱酸初期に凝集性の

よい 1 次介在物を生ぜしめ、T[O]の大巾な減少を生ぜしめる点にある。

文 献

- 1) 川和, 他: 鉄と鋼, 53 (1966), p. 531
- 2) 内山, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1956
- 3) 川和, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 783
- 4) 川和, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1460

(106) 攪拌鋼浴および静止鋼浴における 1 次脱酸生成物の浮上分離機構について

(脱酸速度の研究—Ⅸ)

日本鋼管, 技術研究所

○川和高穂・大久保益太・笹島保敏

On the Separation Mechanism of Inclusion in Stirred and Tranquil Steel Bath.

(Kinetic research on deoxidation of steel—Ⅸ)

Takaho KAWAWA, Masuta OKUBO and Yasutoshi SASAJIMA.

1. 緒 言

これまでの脱酸速度に関する報告^{1)~8)}のまとめとして高周波攪拌鋼浴, およびタンマン炉による静止鋼浴における 1 次脱酸生成物の浮上分離機構を明らかにした。

2. 高周波攪拌浴における脱酸の律速段階について

2.1 脱酸反応における核の生成と成長

脱酸剤が酸素を含む鋼浴に添加され, 1 次介在物が生成する過程を考察して見ると, まず安定な核が生成し, 次いでこれが顕微鏡的な大きさまで成長すると考えられる。この生成と成長はきわめて短時間に進行することは前報¹⁾でも述べたが理論的にも証明できることを以下で明らかにした。溶鋼中の酸素と脱酸元素は一般的に(1)式で表わすことができる。



脱酸生成物が純粋な場合は $a_{\text{MenOm}} = 1$ であるから,

$$K_T = (\% \text{Me})^n (\% \text{O})^m \quad (2)$$

核の大きさについて L. V. BOGDANDY⁹⁾ は Gibbs-Thomson の式を適用し (3) 式を導いた。

$$\gamma_K = 2\sigma_{\text{SL}} \cdot M / \delta \cdot RT \ln (C_T / C_\infty) \quad (3)$$

ここで γ_K : 核の臨界半径 (cm), σ_{SL} : 核と溶鋼間に働く界面張力 (erg/cm²), M : 核物質の分子量 (g/mol), δ : 核物質の密度 (g/cm³), C_T / C_∞ : 過飽和度である。ただし, $C_T / C_\infty = K_T / a = (\% \text{Me})_u (\% \text{O})^m / K_T$

$$\quad (4)$$

ここで K_T / a : 脱酸後ある時点の溶解度積である。(3)式によつて計算した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から核の大きさがオングストロン程度であることがわかる。

これらの核は実際上顕微鏡の大きさまで成長している。そこで以下 3 種の成長モデルを考えて見た。

2.1.1 拡散による成長

Fick の第 2 法則を極座標でとき, 半径 r_t の球面に拡散する原子数は 1 sec 当り,

$$dn/dt = 4\pi D \gamma_t (n_D - n_{\text{eq}}) \quad (5)$$

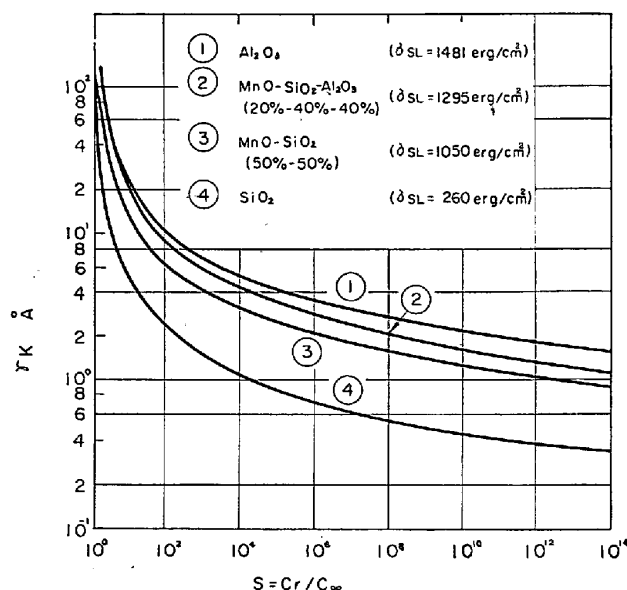


Fig. 1. Relation between nucleus' radius and degree of supersaturation.

単位当りの体積成長は,

$$d(4/3\pi r_t^3) dt = 4\pi D \gamma_t (V/N_0) (n_0 - n_{\text{eq}}) \quad (6)$$

ただし, N_0 : Avogadro number, V : molar volume (cm³/Mol)

$$\text{よつて, } r_t^2 = r_0^2 + 2DV(C_0 - C_{\text{eq}})t \quad (7)$$

r_0 : Radius at $t=0$, C : 介在物構成物質の濃度

2.1.2 核同志の衝突による成長

核はその大きさから Colloid 粒子と見なせるから, SMOLUCHOWSKI¹⁰⁾ の Colloid の凝集に関する理論を適用する。同一大きさの核の衝突回数は,

$$Z = 4KTn^2/3\eta \equiv An^2 \quad \text{ただし } A \equiv 4KT/3\eta \quad (8)$$

ここで n : 核の数/cm³, η : 溶鋼の粘性, K : Boltzmann const. この衝突は拡散のみによるから, 物理的な攪拌が存在する時は, 攪拌効果を $\alpha \geq 1$ とし,

$$Z = \alpha An^2 (\alpha \geq 1) \quad (9)$$

$$-dn_t/dt = \alpha An_t^2 \quad (10)$$

$$\text{よつて } n_t = n_0 / (1 + \alpha An_0 t) \quad (11)$$

$$\text{よつて } r_t^2 = r_0^2 (1 + \alpha An_0 t) \quad (12)$$

2.1.3 粒子半径が 10⁻⁴cm 以上では Stokes law による浮上を行なうと考えられる。とくに大きく成長した粒子については, 他の粒子が静止しているとみなし, 浮上途中における凝集を考慮する。

$$4\pi r_t^2 d\gamma = \pi \gamma_t^2 v_t \alpha dt \quad (13)$$

α : Volume of inclusion/1 cm³ Metall,

$$v_t = 2gr_t^2(\rho_2 - \rho_1)/9\eta$$

$$\text{よつて, } r_t = r_0 / [1 - g(\rho_2 - \rho_1)r_0 dt / 18\eta] \quad (14)$$

以上 3 種のモデルを $C_0 - C_{\text{eq}} = 0.1\% \text{O}$ とし, Si 脱酸について計算した結果を Fig. 2 に示した。実際にどのようなモデルによつて成長するかは, 確証はないが, ほぼ実験結果^{1)~8)}と一致していることがわかる。

2.2.1 1 次介在物の浮上分離機構

高周波炉においては鋼浴は衆知のとおり誘導攪拌されている。H. KNÜPPEL¹¹⁾らは鋼浴中央におけるもり上りの高さ h (cm) は下式に従うことを確認している。