

(討 7) Al系複合脱酸による溶鉄の脱酸挙動

神戸製鋼所 中央研究所 松本 洋 広田 康雄
 〇小山 伸二 成田 貴一
 加古川製鉄所 平岩 幹夫

1. まえがき

周知のようにAlは脱酸力が非常に強く、脱酸効果の大きい元素であり溶鋼の脱酸剤としてもっとも広く使われている。したがってAl脱酸に関しては脱酸平衡のみでなく、Alの溶解過程、脱酸生成物の複生成および成長、ならびにその溶鋼からの分離挙動などに関して多くの詳細な研究があり、脱酸機構についてかなり明確にはなっているが、なお統一見解が与えられているとは云いがたい。一方、実操業においては熱力学的に評価した脱酸力に較べて充分な脱酸効果が与えられないこと、あるいは所謂クラスター状 Al_2O_3 が生成することが問題とされている。これらの問題を解決する1つの方法として複合脱酸剤の使用が考えられてきた。本研究においても同様の見地からAl系複合脱酸剤について若干の検討をおこなったので、その結果をとりまとめて報告する。

2. 実験方法

実験(1)：高周波誘導溶解炉(20KW, 3.82KC)によりAr雰囲気下で電解鉄を溶解し、[O]量を400~500ppmに調整し、1600°Cの温度に保持する。底部を封じ、高さ10cmの位置に径10mmの横孔をあけた内径17mmの不透明石英管内にあらかじめ所定の脱酸剤を入れ、溶鉄中に浸漬して横孔から溶鉄を流入させる。流入した溶鉄が再び流出しないように横孔下部を外部溶鉄表面と同一水準に位置させて、そのままの状態ですべて所定時間保持後すばやく引き上げて水冷凝固させる。この試料について酸素分析、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察、抽出残渣のX線回折などをおこなった脱酸挙動および脱酸生成物の形態を調べた。検討した脱酸剤は、(i) Mn, Si, CaあるいはR-Eなどを1~2種類含むAl合金、(ii) CaO , BaO , $NaCl$, CaF_2 あるいは氷晶石などとAlの混合物である。なお、比較のために粉末Al(200メッシュ)および粒状Al(5~8mm)、ならびに脱酸生成物の特異な挙動が報告されているTe添加⁽¹⁾についても検討した。脱酸剤の添加量はいずれもAl量として0.15%である。

実験(2)：(1)と同じ高周波誘導溶解炉をもちいてAr雰囲気下で純鉄4Kgを溶解し、[O]量を400~500ppmに調整して1600°Cに保持する。脱酸後の溶鉄の雰囲気からの再酸化を防止するためにAr-H₂(10%)雰囲気にして、脱酸剤を純鉄の炭板でつつみルツボ底部まで浸漬して強く攪拌する。その後所定時間毎に石英管により溶鉄を吸い上げ、水冷凝固させて試料を採取する。この試料について(1)と同様の調査をおこなった。溶解ルツボは Al_2O_3 ルツボをもちい、外筒として約23mm厚さの黒鉛ルツボをもちいて溶鉄の誘導攪拌をほぼ防止した状態で実験をおこなった。

3. 実験結果

3.1. 実験(1)における脱酸挙動

図1に実験(1)における脱酸挙動の1例を示す。比較のために実験(2)におけるAl単独脱酸の結果をあわせて示したが、実験(1)では全般的に脱酸がゆるやかに進行することが特徴である。そして脱酸剤の種類に応じて脱酸挙動は大別して3つのタイプに分類できる。すなわち、(i) 脱酸剤添加後1分程度まではほとんど脱酸が進行せず、その後比較的顕著に脱酸が進む場合(以後タイプAと呼ぶ)。

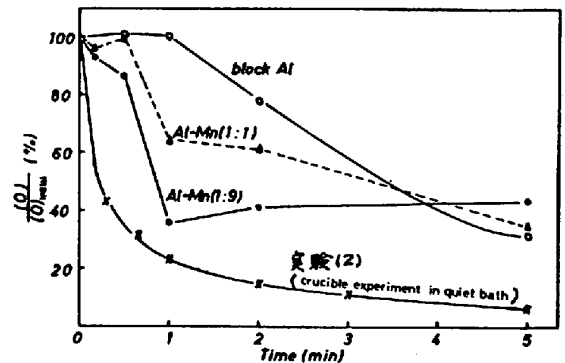


図1. 実験(1)における脱酸挙動

このタイプは粉末ないしは粒状の純Alによる脱酸において典型的に認められる。複合脱酸では、少量のR-EないしはCaを含むAl合金あるいはAl-CaOの場合もこのタイプに属する。(ii)脱酸剤添加直後からすみやかに脱酸が進行し、[O]量が少なくなるにしたがって脱酸速度が遅くなる場合(タイプB)。このタイプに属する複合脱酸の例としてはAl-Mn(1:9)合金, Al-CaF₂, NaCl あるいは氷晶石の場合である。またTeを添加したAl脱酸の場合にも典型的にこのような脱酸挙動を示した。(iii)上記(i)と(ii)の中間に属するもので、脱酸剤添加後30秒程度までは脱酸がやや遅いが、それ以後は顕著に脱酸が進む場合である(タイプC)。このタイプに属するものとしてはAl-Mn(1:1)合金, Al-Si-Mn(1:0.2:0.8)合金あるいはAl-BaOによる脱酸がある。

おのおののタイプの中では脱酸剤の種類によって脱酸速度に若干の相違はみられるが、全体としての脱酸挙動に関してはかなり明確に上記の分類ができる。

3. 2. 実験(1)における脱酸生成物の形態

上記の脱酸剤の種類による脱酸挙動の相違に対応して脱酸生成物の形態にも相違がみられる。タイプAでは脱酸剤添加直後は2μ程度以下のAl₂O₃が単独ではほぼ均一に分散しており、Al₂O₃が数個集った比較的に小さな集団が部分的に認められる以外は所謂クラスター状Al₂O₃の生成は認められない。その後の時間経過につれて10~20μ前後のごく小さなクラスターは生成するが、100μ程度の大きなクラスターが生成するのは脱酸後1分以降である。とくに粉末Alによる脱酸においてこのような傾向が著しく、しかもこの場合には後述するようにはほぼ球形のAl₂O₃が認められる。粒状Alによる脱酸では初期にもごく小さなクラスターの生成が若干みられる。一方、タイプBでは脱酸直後から100μ前後の大きなクラスター状Al₂O₃の生成が顕著にみられる。その後の時間経過にももたずやがてクラスターの成長が認められるが、脱酸の進行と共に大きなクラスターは分離し、比較的に小さなクラスターがわずかに残る程度に存する。タイプCでは脱酸生成物の形態に関してもこの両者の丁度中間の傾向を示す。

図2に脱酸直後(10秒)の試料から酸溶解-抽出した脱酸生成物の大きさを比濁法により測定した結果を示す。この結果は上述の観察結果と傾向的にはよく一致している。脱酸生成物の代表例と走査型電顕で観察した結果を

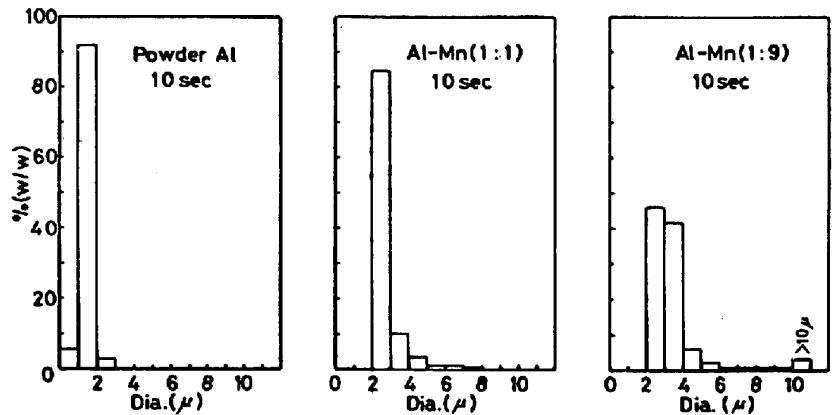


図2. 脱酸生成物の粒度分布

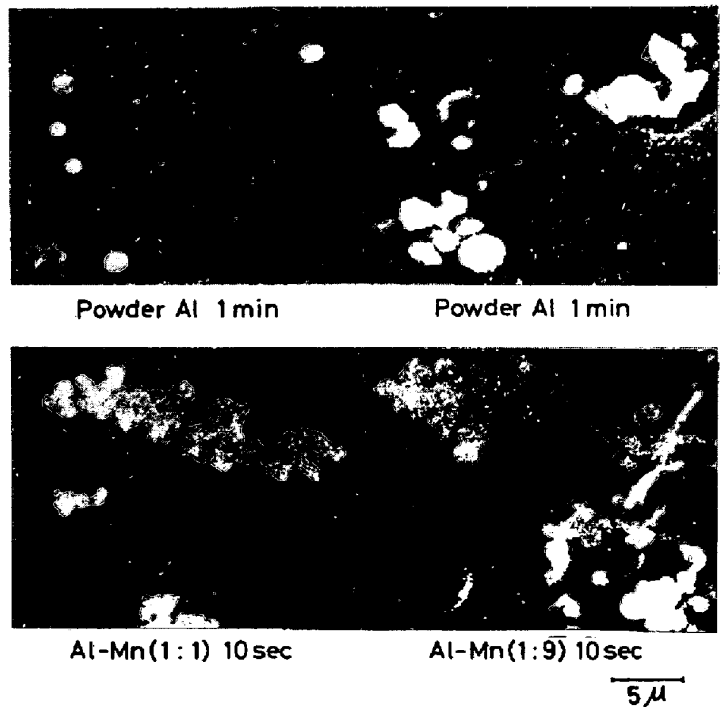


写真1. 脱酸生成物の形態

写真1に示す。タイプAの粉末Alの場合には1~2μのほぼ球形の Al_2O_3 が独立して析出している。一方クラスターを構成する Al_2O_3 は多角形で再が比較的に明瞭に残っており、球形の Al_2O_3 よりもやや大きい傾向を示す。タイプBのAl-Mn(1:9)合金ではクラスター内に Al_2O_3 が比較的に密に存在しており、再が明瞭でなく丸味をおびたものが多い。さらに樹枝状の Al_2O_3 が顕著に認められる。タイプCのAl-Mn(1:1)合金では個々のクラスターが平均的に小さいこと、および樹枝状の Al_2O_3 が少ないことを除けばAl-Mn(1:9)合金の場合とほぼ同様の形態を示す。タイプBあるいはCにおけるクラスターの生成は脱酸生成物の核生成過程と密接に関連すると考えられる⁽²⁾。すなわち、Mnは Al_2O_3 と溶鉄との界面エネルギーを下げる効果があり、 Al_2O_3 の均質核生成を容易にする⁽³⁾。したがって脱酸剤の溶解過程で比較的に狭い領域で多数の核が生成し、その後の成長あるいは溶鉄の運動によって互いに接触してクラスターを形成すると考えられる。このことはTe添加の場合にも同様に考えられることであり、また酸化物あるいはハロゲン化合物を添加した場合にも、これらの化合物が、程度に差はあっても不均質核に作りうることを考えれば十分にうなずけることであろう。

3.3. 実験(1)における脱酸生成物のX線回折による同定

酸溶解-抽出した脱酸生成物のX線回折結果では $\alpha-Al_2O_3$ のほか θ , δ あるいは K などの所謂低温型 Al_2O_3 が、とくに脱酸初期にかなり存在することが認められた。脱酸後の各時間における脱酸生成物中の各結晶構造の Al_2O_3 の回折ピーク高さの比を調べた結果を図3に示す。タイプA, B, Cのいずれの場合にも低温型 Al_2O_3 が認められるが、 $A > C > B$ の順にその生成が顕著になる傾向が認められる。また時間経過にもなって低温型 Al_2O_3 の比率は小さくなる。このような傾向は先に述べたクラスター状 Al_2O_3 の生成傾向と現象的に対応していると考えられる。実際に脱酸生成物を白金フィルターをもちい軽く超音波震盪を~~を~~二行って5μ以上と以下とに分ける別けをしてX線回折した結果では5μ以下の部分に圧倒的に低温型 Al_2O_3 の比率が高いことが認められた。このことからクラスターを構成している粒子は主として $\alpha-Al_2O_3$ であることが示唆される。

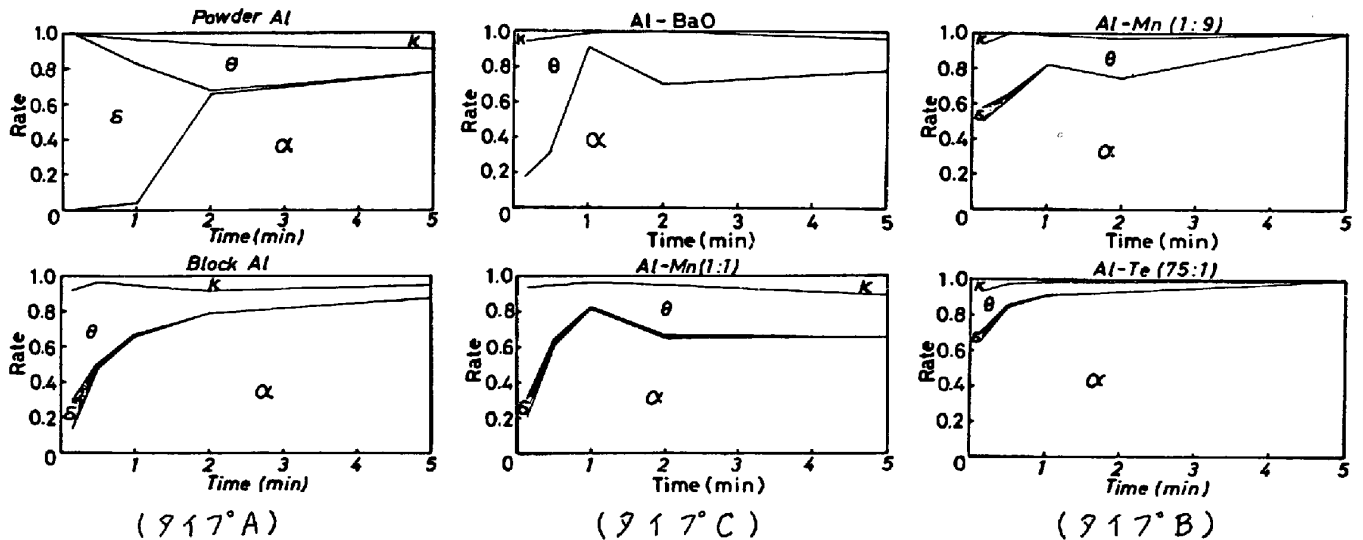


図3. 脱酸生成物のX線回折

このような低温型 Al_2O_3 は実操業のAl脱酸においても生成することを認めている。またAlと同様に脱酸力が非常に強いZr脱酸においても正方晶の ZrO_2 のほか低温型の ZrO_2 (単斜晶)が生成する。

実験室におけるAl脱酸において低温型 Al_2O_3 が生成することはすでに岩本ら⁽⁴⁾および宮下ら⁽⁵⁾によっても報告されている。その生成機構として、(i)脱酸生成物として低温型 Al_2O_3 が生成し、溶鉄中での滞留時間の経過につれて $\alpha-Al_2O_3$ へ変態する。(岩本らは明確には結論していないが、この考え方のように思わ

れる), (ii) Alが溶鉄中へ溶解すると同時に脱酸反応自体が急速に進むために, その反応熱により温度が上昇して溶融 Al_2O_3 が生成する。そして試料の冷却時に $\alpha-Al_2O_3$ への変態が阻止されて低温型 Al_2O_3 が生成することが考えられている。これらの考え方のほかに(iii)低温型の Al_2O_3 は試料の冷却-凝固時に析出する二次脱酸生成物であると考えられることも可能であろう。低温型 Al_2O_3 に関しては結晶構造にも不明確な問題があることおよび物性も不明であること, また脱酸生成物の枝生成過程の実験的検討が困難であることなどのために, 現段階ではいずれの機構によるものかは明瞭に結論できない。しかし, その生成機構がAl脱酸機構を考へる上で重要な一つの鍵であろう。

3. 4. 実験(2)における脱酸挙動

実験(2)における脱酸挙動の一例を図4に示す。実験(2)ではAl単独脱酸においても初期から非常に脱酸が速い。この場合には, 実験(1)の場合と異なりフラスター状 Al_2O_3 の生成が顕著である。また樹枝状の Al_2O_3 もかなり生成する。低温型 Al_2O_3 の生成も認められるが, その比率は実験(1)に較べればかなり少ない。Al-MnあるいはAl- CaF_2 系複合脱酸では初期の脱酸速度あるいは到達[O]量に改善効果が若干認められる。

図5には市販の脱酸剤による脱酸挙動を示す。いずれの脱酸剤もAlを20%程度含有している。図に示した数値は脱酸剤全量としての添加量である。0.12%添加の場合の脱酸生成物は脱酸剤の構成元素すべてを含む一体型の酸化物物であるが, 0.24%以上の添加ではそのほかにフラスター状の脱酸生成物が顕著に認められる。

以上のように実験(2)においてもほぼ実験(1)の場合と同様の現象がみられる。現象的にはフラスター状 Al_2O_3 の生成と脱酸の顕著な進行とは関連性が認められ, Torssel⁽⁶⁾あるいは浅野⁽⁷⁾らが報告しているようにAl脱酸の脱酸速度が速いのは巨大なクラスターが生成し, それが1個の単位として大きなストローク径をもつために浮上分離速度が速いと云う考え方が, 少なくとも溶鉄の攪拌運動が小さい場合にはあてはまると考えられる。そのほかに, 二のようなクラスターがその分離過程で周辺の脱酸生成物を捕捉しやすいこと, あるいは溶鉄表面および耐火物界面に捕捉されやすい形態をもつことなども考慮する必要がある。

4. まひめ

Al脱酸においては, 条件によって脱酸生成物の形態に相違がみられ, それに応じて脱酸挙動も異なることが認められた。通常実操業におけるAl脱酸方式においても低温型 Al_2O_3 の生成の問題を含めて, 脱酸生成物の枝生成過程は重要な意義をもつと思われる。この問題に関してはさらに今後の検討を要する。

(文献) (1) 堀籠, 新名, 佐藤, 若林: 鉄と鋼, 58(1972), S73 (2) 齋部, 佐野: 金属学会誌, 31(1967), p199 (3) E. Förster, H. Richter: Arch. Eisenhüttenw. 39(1968), p595 (4) 足立, 岩本, 上田: 鉄と鋼, 51(1965), p1617 (5) 大久保, 宮下, 今井: 鉄と鋼 54(1968), S59 (6) K. Torssel, M. Ollette: Rev. Métall. 66(1969), p813 (7) 浅野, 中野: 鉄と鋼 56(1970), S625

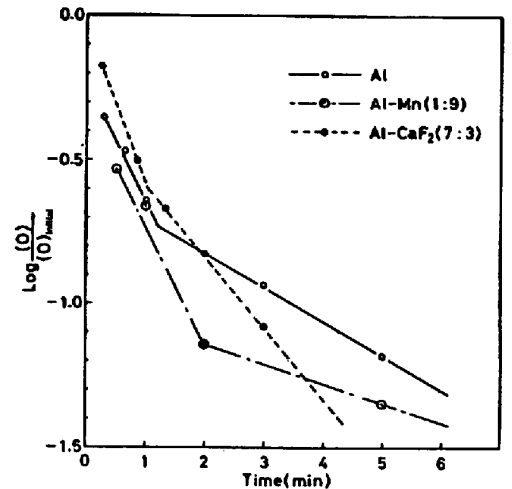


図4. 実験(2)における脱酸挙動

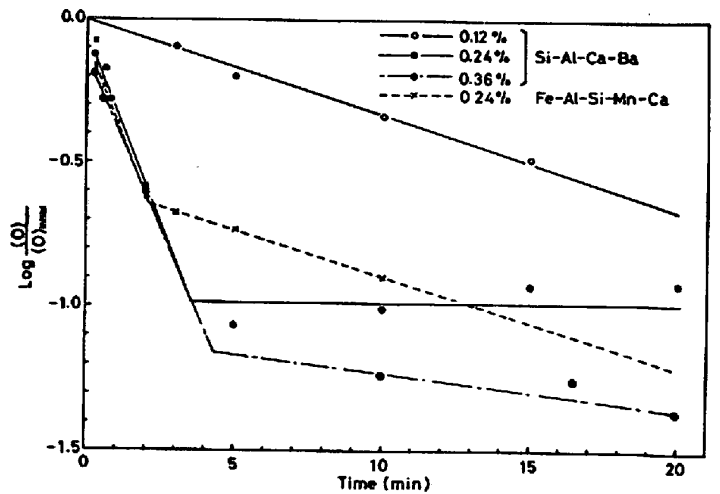


図5. 市販脱酸剤による脱酸挙動