

(56)

溶鋼の再酸化の機構と速度

川崎製鉄技術研究所 理博 江見俊彦

Univ. of Michigan Prof. R.D.Pehlke

1. 序: キルド鋼塊に見られる100μm以上の大型介在物やアルミナフラスタのかなりの部分は, 耐火物の侵食溶損と再酸化に起因する外來性のものであることと前報¹⁾に示した。兩者の寄与率は, 溶鋼組成, 注入方法, 耐火物性状で変わり, Mn1%以上の溶鋼を遊離SiO₂の99%耐火物を用いて下注ぎすると耐火物の侵食溶損, 他は高Al溶鋼を大気中で上注ぎすると再酸化, が外來介在物の主な起源となる。上注ぎ時には注流表面が平滑なら, 銹型内注流落下及び生ずる懸濁気泡が再酸化の主役である²⁾が, 雰囲気・溶鋼の組成によって再酸化の律速段が変化することも容易に想像できる。本報では, 平界面における溶鋼(Fe, Fe-Si, -Al)のガス(O₂, O₂-He, -N₂, -Ar)による酸化速度を求め, 律速段を決めた。

2. 方法と結果: Hot-volume約80cm³のシ-パーツ型定容反応器中で約100gの試料を真空溶解し, 上記ガス約400cm³を電磁弁を介して瞬時に導入し, O₂消費量と歪圧力計で連続記録した。

(1) 溶鉄のO₂による酸化: 浴面は直ちに酸化膜で覆われ, O₂消費速度dv_s/dtは浴面上のO₂分圧P_{O₂}^bの1/2乗に比例し, 浴のQによらない(図1)。dv_s/dtを律するのは浴中への膜の溶解速度(図2曲線2)ではなく膜の成長速度である。膜の成長は, 浴/膜から膜/ガス界面への膜中のFeの拡散(図2曲線1)ではなく, 次式の化学反応で律速される。

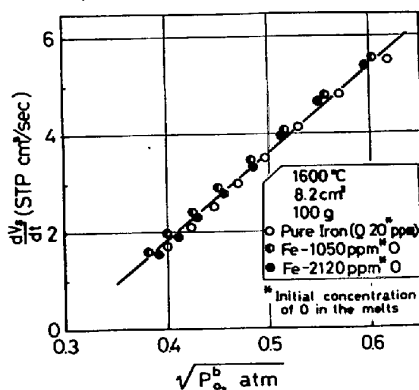


図1. 溶鉄のO₂による酸化

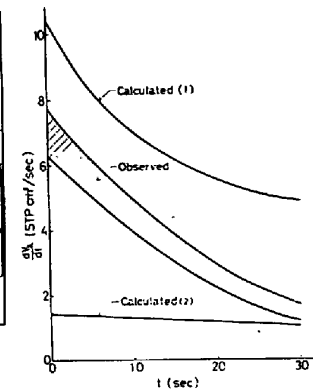
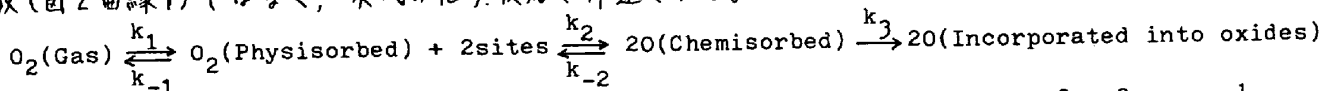


図2. 酸化速度の時間変化



$$dv_s/dt = K_1 (P_{O_2}^b)^{1/2} = N k_3 (k_1 k_2)^{1/2} (P_{O_2}^b)^{1/2}, \quad N: \text{number of sites}, \quad K_1 = 1.8 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec} \cdot \text{atm}^{1/2}$$

(2) 含Al, Si 溶鉄のO₂による酸化:

含Al溶鉄でAl4%迄は溶融純鉄と同様化学反応律速である。4%以上では緻密なAl₂O₃膜が浴面に生じ, 膜中の拡散が律速となり酸化は事実上停止する。含Si溶鉄ではFeO-SiO₂膜が生じ, Siが0.5→4%と増すと膜中のSiO₂%が増しK₁は直線的に下るが, 4%以上では膜はSiO₂に近くなり一定の低いK₁を示す。膜中拡散律速である(図3)。

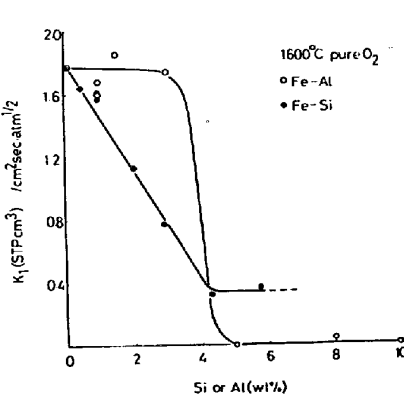


図3. 含Al, Si 溶鉄のO₂による酸化

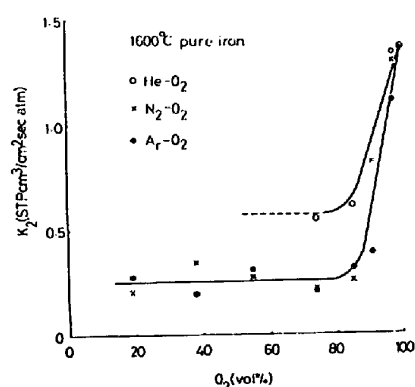


図4. 溶鉄の混合ガスによる酸化

(3) 溶鉄の混合ガスによる酸化: O₂-(He, N₂, Ar)混合ガス中の不活性ガス成分が15%以上(O₂ ≤ 85%)では, ガス側境膜中のO₂拡散が酸化を律速し, 速度式は次式で表わされ, K₂実測値は計算値と一致する。

$$dv_s/dt = K_2 P_{O_2}^b = A (D_{O_2}/\delta) P_{O_2}^b, \quad A: \text{界面積}, \quad D_{O_2}: \text{ガス境膜中のO}_2\text{の拡散係数}$$

以上の実測値から, (溶鋼組成)-(ガス組成)座標上に律速段を因示した(省略)。兩者の組成がわかれば律速段と速度定数が決められる。

1) 垣生 江見, 北岡, 三林, 飯田: 鉄と鋼, 59 (1973) A97.
2) J. Szekely: TMS-AIME, 245 (1969) 341