

アルゴン中の不純物酸素による 溶鉄中のアルミニウムの酸化

雀部 実*・秋山 善紀*²

Oxidation of Aluminum in Molten Iron by Impurity Oxygen in Argon

Minoru SASABE and Yoshinori AKIYAMA

Synopsis : Oxidation rate of aluminum in molten iron by impurity oxygen in argon is observed in order to take information on evolving nonmetallic inclusion as well as nozzle blocking of continuous casting apparatus. The aluminum is oxidized by argon containing oxygen above 10^{-14} Pa in oxygen partial pressure.

Rate determining step of the oxidation in the case of no convection is diffusion process in an oxide layer generated at the surface of the molten iron.

In the case of specimen with convection, the step is chemical reaction process. The rate is expressed as a second order reaction for aluminum content. Apparent activation energy of the reaction is -1224 kJ/mol. It is discussed that the apparent activation energy corresponds to enthalpy change of the oxidation reaction.

Key words : molten iron ; nonmetallic inclusion ; argon ; oxygen ; reaction rate ; diffusion ; convection.

1. 緒言

介在物の研究を大きく分けると、介在物の生成を防止するための研究と、介在物の形態制御の研究とがある。前者の研究には、スラグによる溶鋼中のAlの再酸化に関するものが多い^{1)~6)}。最近では従来以上に高い清浄度を持つ鋼が要求されるようになり、これに対処するため日本学術振興会製鋼第19委員会に鋼中非金属介在物小委員会が設立された。この小委員会は基礎研究を4年間行ってその報告書を提出し、最近活動を終了している⁷⁾。その後日本鉄鋼協会内に超清浄鋼研究会が発足し、精力的に研究が行われている。

工業的には、介在物制御あるいは連铸タンデイスチューブル閉塞防止の一環として、Arシールド法による溶鋼中のAlの再酸化防止法が採用されている。また、溶鋼の攪拌を目的にArを精錬工程に用いることも多い。しかし、筆者らの経験では、ボンベに充填されて市販されている高純度Ar中の不純物酸素は分圧にして 10^{-6} Pa($\approx 10^{-11}$ atm)程度であり、工業的にもこの程度の純度のArが使用されているとすると、溶鋼中のAlが酸化する可能性がある。このような状況の中で、Arによる介在物の浮上に関する研究は例えば最近のものでは金らの研究があるが⁸⁾、不純物酸素による溶鋼中のAlの再酸化についての研究はほとんどない。そこで、本研究はAr中不純物酸素と溶鉄中のAlの反応を実験室規模でしらべることを目的とした。

2. 実験方法

実験装置の概略をFig.1に示す。内径30mm、外径40mm、深さ150mmの焼結アルミナのつぼ中に高純度電解鉄約240gを入れ、これを内径52mm、外径60mm、長さ1000mmのアルミナ製反応管内に設置する。反応管の上下はArの出入口となるアルミナ管、サンプリング用孔、熱電対保護管などを有するシリコンゴム栓で封じている。加熱はカンタルスーパー発熱体によった。Ar導入管は内径4mm、外径6mmのアルミナ製である。酸化反応開始まではAr導入管(図中ではInjection nozzle)の先端をるつぼ上部に置き、そこから不純物酸素濃度を分圧にして 10^{-17} Pa程度に制御したAr(以下高脱酸Ar)を装置内に一定流量で流し込む。電解鉄が溶融した後、Al濃度が電解鉄質量の約0.3 ~ 0.4 mass%になるよう直径約1mmのAl線をシリカチューブに巻きつけて、溶鉄中に投入し攪拌した。

Ar中の不純物酸素量は、加熱した金属Mgチップの充填層を通すことによって制御した。すなわち、Arの流量を正確に制御しているため、充填層の温度を正確に制御することによって、所定の酸素濃度を維持することができた。ただし、不純物酸素濃度が1%付近のものは、流量を正確に制御した O_2 と前記充填層を通さないArを混合して得た。Ar中の酸素濃度は、Ar導入管の入口付近と反応管の出口直後に設けた固体電解質を有する酸素センサで、連続的に測定し

平成7年4月12日受付 平成7年5月26日受理 (Received on Apr. 12, 1995 ; Accepted on May 26, 1995)

* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology, 275 Narashino-shi Tsudanuma 2-17-1)

* 2 千葉工業大学大学院生 (現: 大同特殊鋼(株)) (Graduate student, Chiba Institute of Technology, Now Daido Steel Co.)

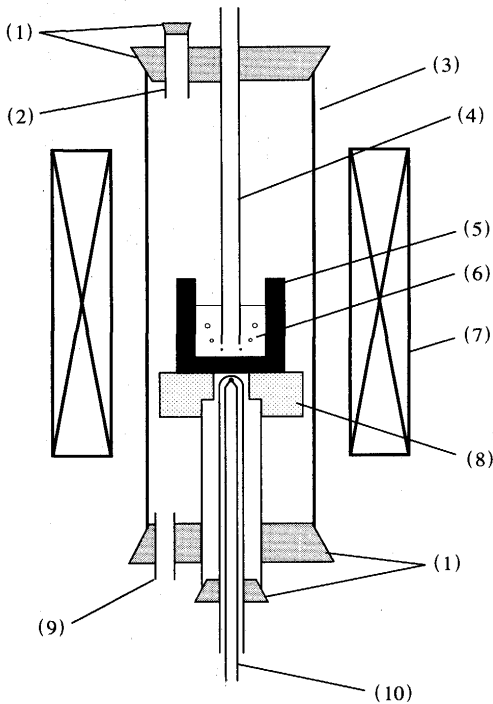


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus. (1) Silicone rubber stopper (2) Sampling hole (3) Reaction tube made of mullite (4) Injection nozzle made of alumina (5) Alumina crucible (6) Molten iron (7) Heating element (8) Refractory fire brick (9) Gas outlet (10) Thermocouple

た。酸化開始以前に流しつづける高脱酸Arの流量は50ml/minとした。反応装置から出たArをブリーダーに導き、装置内の圧力を1013hPaに保った。

静止しているAlを含有する溶鉄表面にわずかな酸素を含有するArを静かに接触させて反応させる場合には、Ar導入管の先端は酸化開始前と同様に上部付近に置くようにした。Ar流量は50ml/min、Ar中の酸素分圧はほとんどの測定で1 Pa、酸素分圧依存性を見る時に限り2000Paとした。温度は1560°C、反応時間は30、60および120minとした。反応開始時間は高脱酸Arを不純物酸素含有Arに切り換えた時点をもととした。切り換え後、反応管出口の酸素分圧が入口の酸素分圧と等しくなるのに約2 minを要するが、この時間は反応時間に算入されている。所定時間反応後、炉の電源を切り試料を高脱酸Ar雰囲気中で炉冷し、冷却した試料を縦に半裁して発光分光分析にて縦方向の酸可溶アルミニウムと酸不溶アルミニウムの濃度分布を測定した。

攪拌されている溶鉄中のAlと不純物酸素を含有するArとを反応させる場合には、Ar導入管の先端を溶鉄の底付近まで下ろした。この時には、溶鉄が所定の温度に到達するまではAr導入管の先端を上部シリコンゴム栓付近に置き、高脱酸Arを流し続け、所定の温度に達したら、Ar導入管の先端を溶鉄の底付近に到達するよう降下させ、同時にArの流れを所定の酸素分圧を持つものに切り換えた。Arの流量は200、300および470ml/minとなるよう、マスフローコントロ

ーラで常に正確に制御した。ほとんどの測定でのAr中の酸素濃度は分圧として270、1および 10^{-14} Pa付近としたが、酸素分圧依存性を見る時には2000Pa付近でも測定した。実験温度はほとんどが1600°C付近であり、温度依存性を調べる時に限り1550および1650°C付近とした。Al濃度の変化は、溶鉄を約5min毎にシリカチューブで吸い上げ、これを直ちに水冷し、クロムアズロールS吸光法により酸可溶性アルミニウムについて分析することによりしらべた。

3. 実験結果および考察

3・1 吹込み前後のAr中の酸素分圧の差

まず、溶鉄中のAlがAr中の不純物酸素と反応するかどうかを確認するため、Ar導入管の先端を約0.4mass%のAlを含有する1600°Cの溶鉄の底付近まで入れてArを吹込みながらAr導入管入口と反応容器出口でのAr中の酸素分圧を連続的に測定した。溶鉄内にArを吹込み始めると、反応容器出口付近に設置した酸素センサが示す酸素分圧は急速に低下し、導入Ar中の酸素分圧に関係なく、約2min程度で 5×10^{-14} から 5×10^{-13} Paの間でほぼ一定の値となる。その後約20分間測定したが、この酸素分圧はほとんど変動しなかった。また、高脱酸Arを導入すると、逆に酸素分圧が高くなって出てくることも観察された。この時の出口の酸素分圧は、不純物酸素を含有するArを導入した時の値とほぼ同じである。出口の酸素分圧が一定値になった後の入口と出口のAr中の酸素分圧を、Table 1 に示す。この時の出口の酸素分圧は、溶鉄中のAl濃度が0.1mass%程度の時に、活量1の Al_2O_3 と平衡する酸素分圧に相当する。したがって、この実験結果は、Ar中の不純物酸素が溶鉄中のAlと反応していることを示している。

3・2 攪拌のない溶鉄との反応

Fig.2に、1560°Cの攪拌のない溶鉄に1Paの不純物酸素を含有するArを接触させて反応させた後の、溶鉄中の酸可溶アルミニウム(以下、Sol.Al)と酸不溶アルミニウム(以下、Insol. Al)の濃度分布を示した。この図は、表面から少し内側に入ったところにInsol.Al濃度が急激に下がる位置のあること、すなわち、表面付近にInsol.Alの濃縮層のあることを

Table 1. Oxygen partial pressure in Ar at inlet and outlet.

No.	Po ₂ at inlet (Pa)	Po ₂ at outlet (Pa)
101	1.8×10^{-14}	5.9×10^{-15}
102	0.96	5.8×10^{-14}
103	3.7×10^{-15}	1.4×10^{-14}
104	5.3×10^{-14}	4.2×10^{-13}
105	1.6	1.6×10^{-13}
106	6.0×10^{-15}	3.3×10^{-13}
107	1.6	4.2×10^{-13}
108	9.7×10^{-15}	8.4×10^{-14}

Flow rate=470ml/min, Temp.=1605 to 1610°C, Reaction time=5 to 20min, Initial Al content=0.4%.

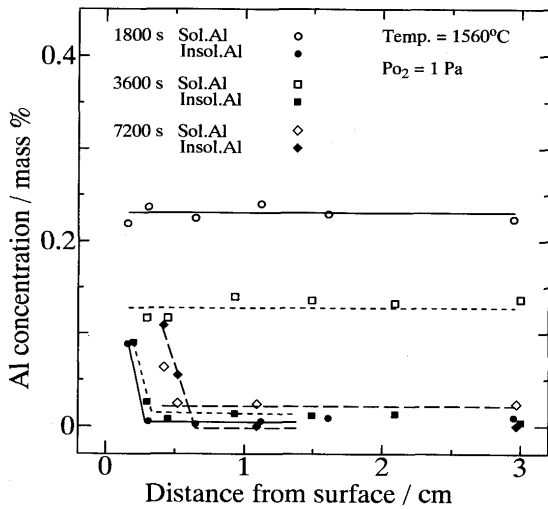


Fig. 2. Distribution of soluble and insoluble aluminum contents in specimen without convection.

示している。このInsol.Al濃縮層を光学顕微鏡で観察すると、ひび割れのある酸化物層であり、このひびに溶鉄が差込んでいることがわかった。以下、この層を酸化物層とよぶ。

酸化物層以外のところでは、Sol.Al濃度は表面からの距離によらず一定である。溶鉄中にSol.Alの濃度勾配が存在しない理由は、酸化物層内を酸素あるいはAlが拡散する速度が溶鉄中のAlの拡散速度よりも小さいためである、として説明することができる。そこで、この推定が正しいかどうかを考察する。

酸化速度が酸化物層中の拡散過程に支配されている場合には、Alが酸化物層中を気相側に向かって拡散し酸化物層と気相の界面で酸化反応が生じ酸化物層の厚さが成長する場合も、酸素が酸化物層中を溶鉄方向に拡散しこの濃縮層と溶鉄界面でAlが酸化し酸化物層の厚さが成長する場合のいずれでも、つぎの関係が成立する。いま、この酸化物層中の拡散物質の濃度をW、酸化物層の厚さをX、気相-酸化物層界面および酸化物層-溶鉄界面付近の拡散物質の濃度差を ΔC 、拡散係数をD、反応界面積をA、時間をtとすると、(1)式が成立する。

$$\frac{dw}{dt} = DA \frac{\Delta C}{X} \dots\dots\dots (1)$$

また、WとXとの間にはつぎの関係がある。

$$W = AX\rho \dots\dots\dots (2)$$

ここで ρ は酸化物層の単位体積中の拡散物質の質量である。 ΔC を一定とおくことができる場合には、(1)と(2)式から(3)または(4)式が得られる。

$$X^2 = (2 D \Delta C / \rho) t = k_1 t \dots\dots\dots (3)$$

$$W^2 = (2 D \rho \Delta C A^2) t = k_2 t \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 k_1 と k_2 は定数である。すなわち、 X^2 あるいは W^2 はtに比例する。一方、Sol.Al濃度の低下が酸化反応によるものであり、酸化されたAlは酸化物層に保存されているとすると、(5)式が成立する。

$$W = (C_0 - C_t) M \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 C_0 は時間0の時の濃度、 C_t は時間tの時の濃度である。(4)と(5)式から

$$(C_0 - C_t)^2 = (2 D \rho \Delta C A^2 / M^2) t = k_3 t \dots\dots\dots (6)$$

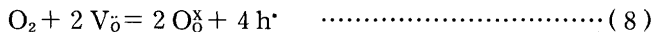
が得られる。ここで、Mは溶鉄の質量、 k_3 は定数である。したがって、 $(C_0 - C_t)^2$ もtに比例するはずである。

Fig.2のInsol.Al濃度の急激に下がり始める位置をXとみなした時の、tと X^2 、ならびに $C_0 = 0.4\%$ として求めた $(C_0 - C_t)^2$ とtの関係をFig.3に示す。この図は X^2 とtの関係および $(C_0 - C_t)^2$ とtの関係がともに比例関係にあることを示している。 $(C_0 - C_t)^2$ とtの関係は X^2 とtの関係よりも良い直線性を示している。

1560°Cにて30min反応させた場合の k_3 の酸素分圧依存性をFig.4に示す。Fig.4から(7)式が求まる。

$$\log k_3 = 0.252 \log P_{O_2} - 3.11 \dots\dots\dots (7)$$

k_3 が P_{O_2} の1/4乗に比例するという事は、酸素が(8)式にしたがって酸化物層中に溶解して拡散し、その拡散の流束は酸化物内のPositive Hole濃度に依存することを示唆している。



以上より、拡散による濃度変化、酸素分圧、時間の関係を(9)式として与えることができる。

$$(C_0 - C_t)^2 = 1.06 \times 10^{-3} P_{O_2}^{-1/4} (A^2 / M^2) t \dots\dots\dots (9)$$

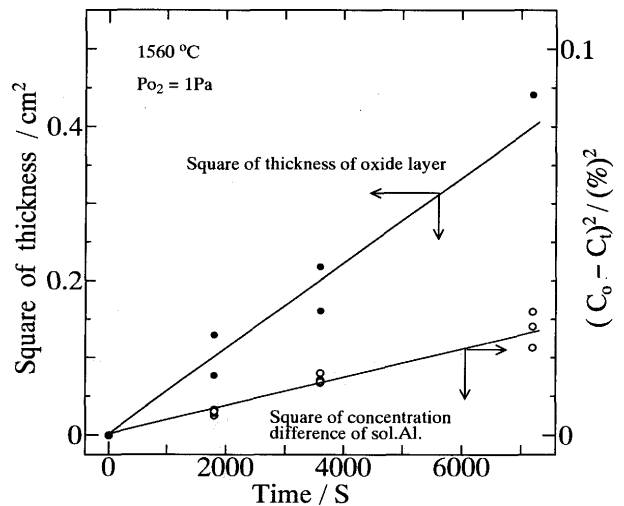


Fig. 3. Relation between width of oxidized layer and diffusion time.

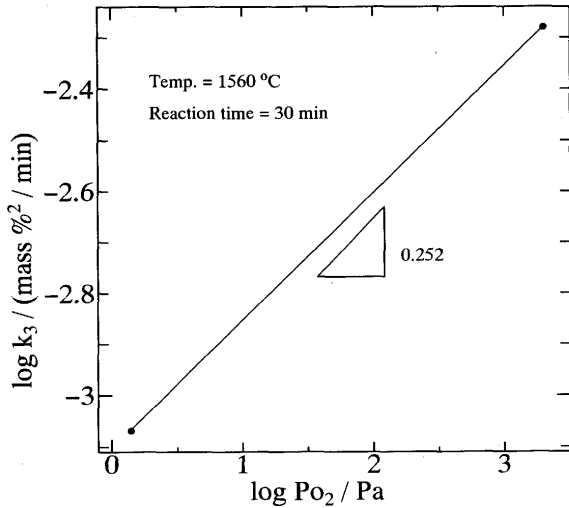


Fig. 4. Relation between apparent rate constant and oxygen partial pressure in argon.

ここで、 P_{O_2} 、 A 、 M 、 t の単位はそれぞれPa、 m^2 、kg、sである。

3・3 攪拌のある溶鉄との反応

溶鉄の底付近にAr導入管先端を入れて反応させた時の、Al濃度の時間変化の一例をFig.5に示す。この結果をAl濃度に関する見かけの0次反応、一次反応、二次反応のいずれかで整理できるとして検討した結果をFig.6に示す。この結果、Al濃度に関する見かけの二次反応として整理することが最も妥当であることがわかった。また、Ar中の酸素分圧を変化させた場合のAl濃度に関しての見かけの二次反応としての整理を、Fig.7に示した。個々には示さなかったが、Ar流量が小さくても見かけの二次反応として整理ができた。すなわち、反応速度は酸素分圧、流量によらず

$$dC/dt = -k_4 C^2 \quad \dots\dots\dots (10)$$

と記述され、その化学反応式は

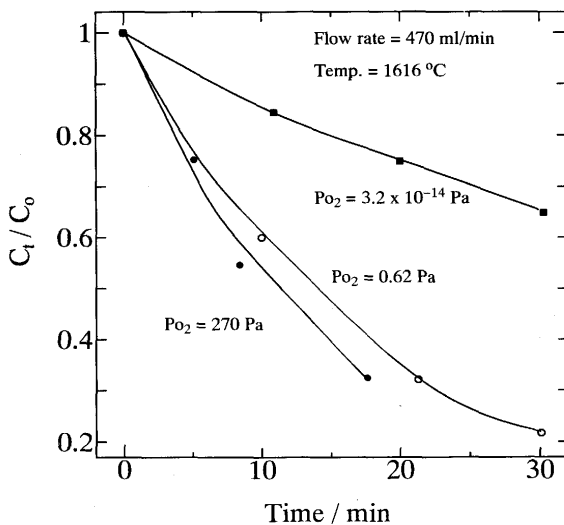


Fig. 5. Change of concentration of soluble aluminum in convected specimen with time.

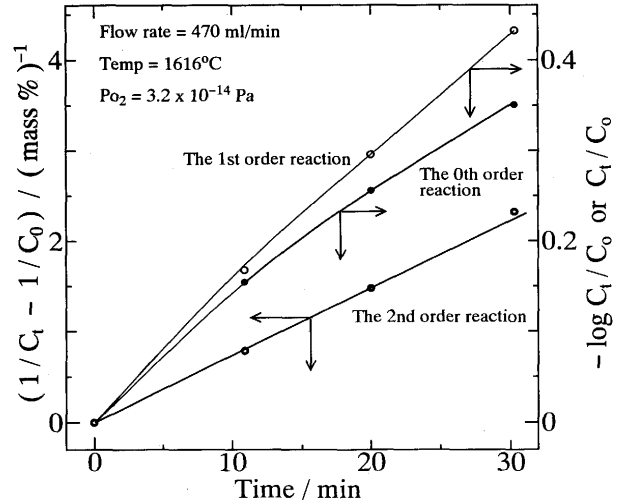


Fig. 6. Determination of order of reaction in convected specimen.

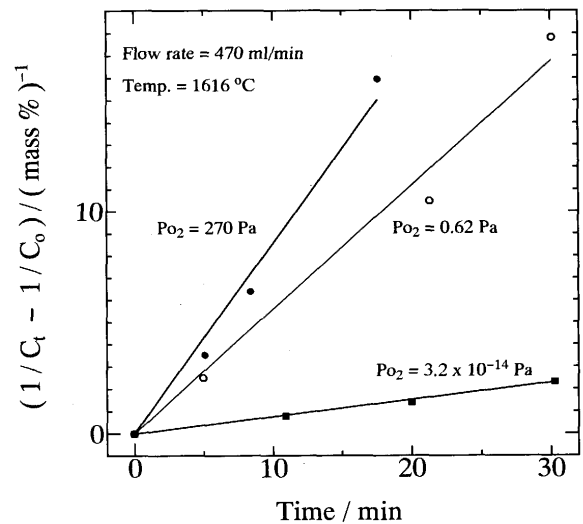
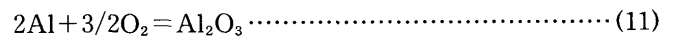


Fig. 7. Second order plots for aluminum content in case of specimen with convection.



が予測される。(11)式はそのままでは二次反応には見えないが、酸素分圧一定のArが常に供給されている時には、見かけ上Al濃度に関する二次反応として整理できる。そこで以後の結果は、Al濃度に関する見かけの二次反応の反応速度定数 k_4 で整理する。各実験条件での k_4 をTable 2に示した。

k_4 におよぼす流量の影響をFig.8に示す。流量を大きくすると k_4 は大きくなる。流量を470ml/min以上に大きくすると、溶鉄がらつぽから飛出してしまうため、測定が不可能であった。このため、ほとんどの測定は流量470ml/minで行っている。流量が大きくなると k_4 が大きくなるのは、 k_4 に反応界面積に関連する項が含まれていて、流量が増加すると溶鉄の攪拌が激しくなるため、反応界面積が増加することによるものと考えられる。

Fig.9に k_4 におよぼす吹込みAr中の酸素分圧の影響を示す。

Table 2. Experimental results.

No.	Flow rate (ml/min)	P _{O₂} (Pa)	Temp. (°C)	Rate constant 1/(mass%·min)
301	470	270	1616	0.8550503
302	470	0.62	1615	0.5585930
303	470	3.2×10 ⁻¹⁴	1615	0.0762123
304	200	1900	1596	0.5999986
305	200	4.0	1602	0.2055379
306	200	8.6×10 ⁻¹⁰	1597	0.0128872
307	300	3.7	1602	0.2593774
308	470	1.6	1572	2.3947748
309	470	1.1	1642	0.1584893
310	470	0.96	1651	0.0891250
311	200	2.2	1567	1.8776072
312	200	1.8	1649	0.0550880

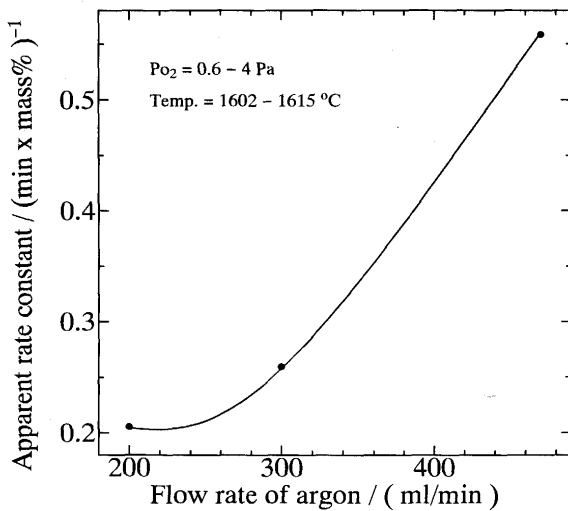


Fig. 8. Effect of argon flow rate on apparent rate constant.

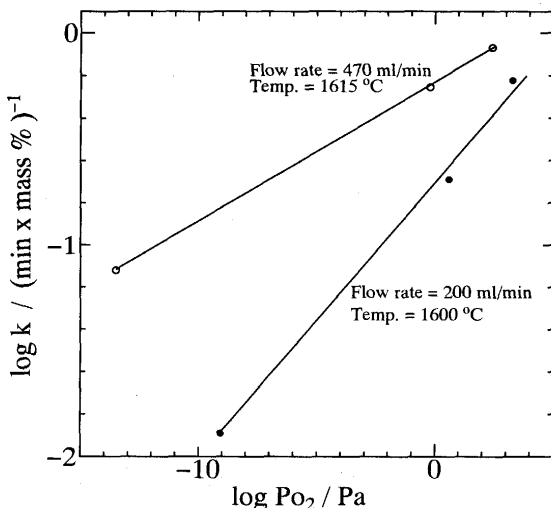


Fig. 9. Effect of oxygen partial pressure in argon on apparent rate constant in case of specimen with convection.

吹込みArの酸素分圧とk₄の関係はつぎのように記述できる。
流量 200ml/min, 1600°Cの時

$$-\log k_4 = 0.159 \log P_{O_2} - 0.292 \dots\dots\dots (12)$$

流量 470ml/min, 1615°Cの時

$$-\log k_4 = 0.0657 \log P_{O_2} - 0.233 \dots\dots\dots (13)$$

攪拌のある溶鉄の場合、k₄に与える吹込みArの酸素分圧の影響は攪拌のない場合に比べ小さく、しかもAr流量によってその影響が異なるように見える。Table 1に示したように、出口のAr中のP_{O₂}は入口のそれに関係なく一定である。溶鉄に攪拌がある時には、導入されたArと一旦反応して酸素分圧の小さくなったArとが混合し、この混合ガスが再び反応に寄与すると考えると、反応サイトにおけるP_{O₂}は導入時のそれより小さい値となっている可能性が大きい。そのために、吹込まれたAr中の酸素分圧の影響をそれほど受けないものとする。

k₄の温度依存性をFig.10に示した。k₄と温度の関係は以下のように記述できる。

200ml/min, P_{O₂}=1.8-4.0 Pa

$$\log k_4 = 65.0 \times 10^3 / T - 35.19 \dots\dots\dots (14)$$

470ml/min, P_{O₂}=0.6-1.6 Pa

$$\log k_4 = 65.0 \times 10^3 / T - 31.19 \dots\dots\dots (15)$$

ここで見かけの活性化エネルギーとして-1224kJ/molが得られた。この見かけの活性化エネルギーのマイナス符号について以下に考察する。

(11)式の反応について正方向と負方向の反応の2つに分けて考える。総括反応速度(-dC/dt)をr、正方向の反応速度をr_f、負方向の反応速度をr_rとすると、

$$r = r_f - r_r \dots\dots\dots (16)$$

実験結果および質量作用の法則から

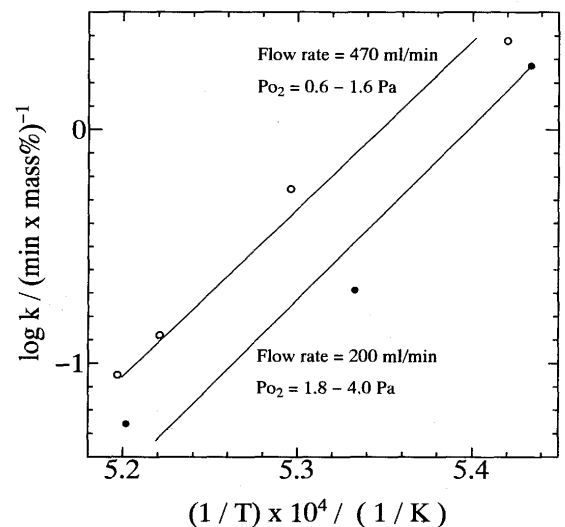


Fig. 10. Effect of temperature on apparent rate constant in case of specimen with convection.

$$r = k_4 [\text{Al}]^2 \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$r_f = k_f \gamma_{\text{Al}}^2 [\text{Al}]^2 P_{\text{O}_2}^{3/2} (A/V) \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$r_r = k_r \gamma_{\text{oxide}} [\text{Al}_2\text{O}_3] (A/V) \quad \dots\dots\dots (19)$$

(16) から (19) 式より

$$k_4 [\text{Al}]^2 = (A/V) \{k_f \gamma_{\text{Al}}^2 [\text{Al}]^2 P_{\text{O}_2}^{3/2} - k_r \gamma_{\text{oxide}} [\text{Al}_2\text{O}_3]\} \quad \dots\dots\dots (20)$$

ここで γ は活量係数, A は反応界面積, V は試料体積である。系が平衡でない時には, $r_f \gg r_r$ とすると,

$$k_4 \approx k_f \gamma_{\text{Al}}^2 P_{\text{O}_2}^{3/2} (A/V) \quad \dots\dots\dots (21)$$

が得られる。したがって, k_f の温度依存性を検討すると k_4 のそれがわかる。平衡定数と反応速度定数の関係から

$$\begin{aligned} -RT \ln K &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \\ &= -RT \ln k_f + RT \ln k_r \quad \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

(22) 式中の ΔH° と ΔS° を正反応と負反応に分配すると,

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f - \Delta H_r \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_f - \Delta S_r \quad \dots\dots\dots (24)$$

ここで, ΔH° と ΔS° は (11) 式の反応の標準生成エンタルピーおよび標準生成エントロピー, ΔH_f と ΔS_f は正反応の, ΔH_r と ΔS_r は負反応のエンタルピー変化およびエントロピー変化である。(23) と (24) 式を (22) 式に対比させると (25) と (26) 式が書ける。

$$-RT \ln k_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$-RT \ln k_r = \Delta H_r - T \Delta S_r \quad \dots\dots\dots (26)$$

(21) と (25) 式より

$$\begin{aligned} -RT \ln k_4 &= \Delta H_f - T \Delta S_f \\ -RT \ln \{ \gamma_{\text{Al}}^2 P_{\text{O}_2}^{3/2} (A/V) \} &\quad \dots\dots\dots (27) \end{aligned}$$

以上より, Fig.10 のグラフの傾きは, ΔH_f に対応するものとみなすことができる。また (14) 式と (15) 式の差は V と γ_{Al} が一定, P_{O_2} もほぼ一定なので, $\log A$ に相当する。Fig.10 から $\Delta H_f = -1244 \text{ kJ/mol}$ が求まる。 $\Delta H^\circ = -1681 \text{ kJ/mol}$ であ

るので, $\Delta H_r = 433 \text{ kJ/mol}$ を仮定すると, 実験で得られた見かけの活性化エネルギーの符号が負になることを説明することができる。

4. 結言

Al を含有する溶鉄を微量の不純物酸素を含有する Ar と反応させ, 以下のことを明らかにした。

(1) Ar 中の不純物酸素濃度が分圧にして 10^{-14} Pa 以上の時には, 溶鉄中の Al は酸化される。

(2) その酸化速度は, 溶鉄に攪拌を与えない場合には, 生成した酸化物層内の物質移動過程に律速される。

(3) 酸化物層内の物質移動過程に律速される場合には, 酸化速度は酸素分圧の 1/4 乗に比例する。

(4) 溶鉄が攪拌されている時には, その酸化速度は Al の酸化の化学反応過程に律速される。

(5) 攪拌がある時の酸化速度は Al 濃度に関する見かけの二次反応として整理できる。

(6) 攪拌がある時の酸化速度も Ar 中の不純物酸素分圧に依存するが, その効果は攪拌の存在しない場合に比べ小さい。

(7) 攪拌がある時の見かけの反応速度定数は, 温度が上昇すると小さくなる。

本研究の研究費の一部は日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会の研究費, 川崎製鉄(株)および住友金属工業(株)からの奨学寄付金があてられた。また, 実験の一部は千葉工業大学学生川口文也, 矢崎章, 風間健一の諸君が担当した。記して謝意を表する。

文 献

- 1) K.Okohira, N.Sato and H.Mori: Trans.ISIJ, **14** (1974), p.337
- 2) Y.Hara, A.Idogawa, T.Sakuraya, S.Hiwasawa and H.Nishikawa: ISS-AIME Steelmaking Conference Proceedings, (1992), p.513
- 3) G.Forward and J.F.Elliotto: J.Metals, **19** (1967), p.54
- 4) I.Isono, K.Ohnuki and K.Umezawa: Proc. of 4th Intl. Conference on Molten Slags and Fluxes, (1992), p.493
- 5) 田村史彦, 小川兼広, 松本 洋: 材料とプロセス, **6** (1993), p.1053
- 6) 水渡英昭: 日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会資料, 生成-22, (1993年11月28日)
- 7) 鋼中非金属介在物研究の最近の展開, 日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会, 日本学術振興会19委-11514, (1994)
- 8) 金正混, 川上正博, 谷田幸司: 鉄と鋼, **81** (1995), p.167
- 9) 第3版鉄鋼便覧 I 基礎(日本鉄鋼協会編), (1981), p.14 [丸善]