

Photo. 3. X-ray scanning images of isolated plate-like sulfide inclusions.  $\times 1500$

分光結晶: LiF (真空中), 検出器: シンチレーション計数管, 標準試料: 純鉄と純マンガン.

板状硫化物の MnK $\alpha$ , FeK $\alpha$  の走査像を Photo. 3 に示す. Mn が全面分布するのに対し Fe は介在物の周縁部において減少しているのが認められる. しかしこの結果 MnS 単結晶である板状硫化物中に鉄の存在することが確認された.

板状硫化物の中央部で Mn, Fe について点分析を行なった結果, それぞれの第一近似値として Mn 34.5 at%, Fe 10.2 at% と計算された. 板状硫化物は鉄を固溶した MnS 単結晶であるから, X線の吸収, 励起の影響を無視して FeS-MnS 二元系における板状硫化物の組成を計算すると, FeS 23.0 wt%, MnS 77.0 wt% となり, 板状硫化物は常温でほぼ飽和に近い FeS を固溶した MnS であると考えられる.

#### 文 献

- 1) 萩原, 松原: 鉄と鋼, 46 (1960), 10, p. 1357~1360
- 2) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 24 (1960), 12, p. 837~841
- 3) 萩原, 松原: 鉄と鋼, 44 (1958), 9, p. 1038~1039
- 4) M. HANSEN: "Constitution of Binary Alloys". Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 2nd ed., McGraw-Hill-Book Co., Inc., (1958), p. 950, p. 1266

669.046.558.3; 669.046.558.5

669.71; 543.422.8

### (123) Si および Al 脱酸による 1 次脱酸生成物について

(脱酸速度の研究—I)

日本鋼管, 技術研究所 PP1859-1862  
 ○川和高穂・大久保益太・工博 井樋田睦

### On the Primary Inclusion of Silicon and Aluminium Deoxidation.

(Kinetic research on deoxidation of steel—I)

Takaho KAWAWA, Masuta OKUBO  
 and Dr. Mutsumi IHIDA.

#### I. 緒 言

脱酸の速度論的研究は清浄な鋼を製造するためにも極めて重要であるが非常に数少なく, W. A. FISCHER<sup>1)</sup>, 松下<sup>2)</sup> などの研究が目立つ程度である. これらの研究も

Si 脱酸, (Mn+Si) 脱酸などに限定され, Al 脱酸および Al を含む複合脱酸についての研究はほとんど皆無である. 脱酸過程を速度論的に研究するためには溶鋼中に存在する 1 次脱酸生成物と凝固過程で溶解積  $K=(Me)^n(O)^m$  の減少によつて生成する 2 次脱酸生成物を可能な限り区別し, 1 次脱酸生成物の浮上分離機構を解明する必要がある. 介在物の浮上分離が解明されるならば, 現在よりもより清浄な鋼の製造が可能となるであろう. 本報告はその第 1 歩として Si 単独および Al 単独脱酸を行ない, 1 次および 2 次脱酸生成物を区別するための化学分析法に主眼をおき, 脱酸過程を検討し今後の研究における予備実験とした.

#### II. 研究 方 法

小型高周波炉 (30kc) で MgO ルツボ (内径 85  $\phi$ ) を用い, 電解鉄 ([O]=0.04%, その他不純物各々 0.005% 以下) 5kg を溶解した. 溶落後は, ルツボの上側に耐火物の蓋を乗せ, 外気の急速な侵入を防ぐため, 蓋にある 10  $\phi$  の穴を通し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管を導入させて, 洗浄した Ar ガス 5l/min を鋼浴面に吹付けた. 溶落後 30min 間に所定の温度に鋼浴を保持するよう高周波入力を調節した. 脱酸剤添加前までに鋼浴酸素 O は 0.12~0.17% となつた. 脱酸剤として金属シリコン (Si 99.6% Fe 0.6%) および金属アルミニウム (Al 99.8%) を鉄製容器に入れ, 溶接線で結び鋼浴に添加し 5sec 攪拌した. その後一定の時間間隔で鋼浴表面より約 40mm の深さから 5  $\phi$  の石英管で試料 (Si 脱酸の場合 100g, Al 脱酸の場合 50g) を吸上げ直ちに水中で急冷した. 脱酸剤添加前は鋼浴表面とルツボが接する付近に少量のスラッグが存在するのみであるが, Si 脱酸直後 1 次脱酸生成物が 1~2min 鋼浴全面を覆い, 徐々にルツボ壁に流され, 最終的に表面が多孔質な MgO ルツボ壁に吸収されて行くようである. Al 脱酸の場合は Al 添加後, Al 添加初期に鋼浴表面を覆う Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多量に含む鋼浴表面が徐々に凝固するため時々スラッグを除去して試料採取のため穴をあける必要があつた. 鋼浴温度は試料採取のため耐火物の蓋にあってある 30  $\phi$  の穴を通し, 石英管に差し込んだ Pt-PtRh (13%) を用いて 2~4min ごとに測定した. 採取試料は真空溶融法による全酸素 (T[O]) 分析, 電解抽出法またはヨードアルコール法による介在物分析, Si については従来の重量法の他に British Iron & Steel Institute<sup>3)</sup> (B. I. S. I) が決定した吸光光度法, Al 分析についてはアルミノン発色法による吸光光度法を用いてそれぞれ分析を行なつた. 試料の研磨面上では顕微鏡観察, X線マイクロアナライザーによる介在物定量分析を行なつた. さらにヨードアルコール法によつて残渣抽出を行ない X線回折を行なつて定性分析を行なつた.

#### III. 研究 結 果

##### 1. 鋼中金属シリコン (M[Si]) 分析法の検討

急冷凝固した試料から溶鋼中の M[Si] を分析するため, B. I. S. I の吸光光度分析法を採用し, まず分析法自体のを検討した. Si 脱酸においては脱酸初期に径の大きな球状のシリカ (SiO<sub>2</sub>) が研磨面上に観察され, 時間の経過とともに順次小さな SiO<sub>2</sub> が残つて行く. 5  $\phi$  の研磨面上に観察される最大粒子の半径をその時点にお

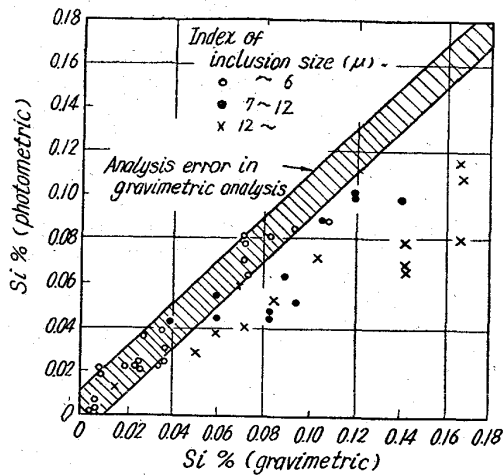
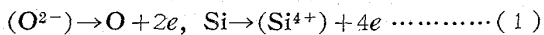


Fig. 1. Relation between photometric and gravimetric analysis of silicon.

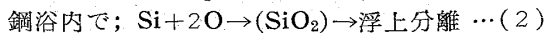
ける粒度指数 ( $\mu$ ) とし、脱酸の各時期における吸光度法による M[Si] 分析値と重量法による T[Si] 分析値とを対比して、SiO<sub>2</sub> 粒度指数と関係付けて Fig. 1 に示した。Fig. 1 から粒度指数が 6 $\mu$  以下になった時点以後は T[Si] と M[Si] が、T[Si] の分析誤差内で一致していることがわかる。したがって M[Si] の分析法は粒度指数 6 $\mu$  以下の粒子を溶解し、Si 分として定量する。一方粒度指数が 6 $\mu$  以下の時期で、 $K' = (M[Si])(T[O])^2$  が MATOBA, GUNJI, KUWANA<sup>4)</sup> の平衡値と一致しているので、6 $\mu$  以下の粒子は 2 次脱酸生成物と考えられる。すなわち M[Si] は溶鋼中の金属状シリコンの分析値と見なすことができる。以上の結果は W. A. FISCHER<sup>1,5)</sup> らの結果と全く一致している。

2. Si 脱酸の経過

Si 0.3% を添加した場合の脱酸経過を Fig. 2 (A), (B), (C) に示した。ルツボは多孔質のため (FeO) スラッグが吸収されているから、鋼浴の O が低下すると鋼浴に O を供給し、Si は酸化減少する。Si 添加 5min 以後は T[Si] と M[Si] が分析誤差内で一致し、1 次生成の SiO<sub>2</sub> が完全に浮上分離したことを示している。また SiO<sub>2</sub> 粒子の粒度指数 6 $\mu$  以下で、 $K' = (M[Si])(T[O])^2$  は平衡値<sup>4)</sup> を示し、1 次脱酸生成物が完全に浮上分離したことを確認させる。W. A. FISCHER<sup>1)</sup> などの MgO ルツボにおける実験では、到達する  $K' = (M[Si])(T[O])^2$  は  $a_{SiO_2} = 1$  の場合よりも低い。彼等の実験では MgO 飽和の FeO スラッグが十分に存在しているため鋼浴-スラッグ界面で、界面反応 (1) が生じ、この際 MgO-FeO



スラッグ中で  $a_{SiO_2} < 1$  であると考えられる。本実験では、実験の観測から鋼浴上面には脱酸生成物のみ存在するから、主反応 (2) は脱酸剤添加直後 (30sec 以内) 生じ、したがって  $a_{SiO_2} = 1$  であると考えられる。



次に 1 次脱酸生成物の量を計算する。Fig. 1 (C) に示すように、急冷した試料の電解法による SiO<sub>2</sub> 量は  $K'$  が平衡値を示した時点以後も 0.04% 程度存在するから、この分析値は 2 次脱酸生成物を含んでいると考え

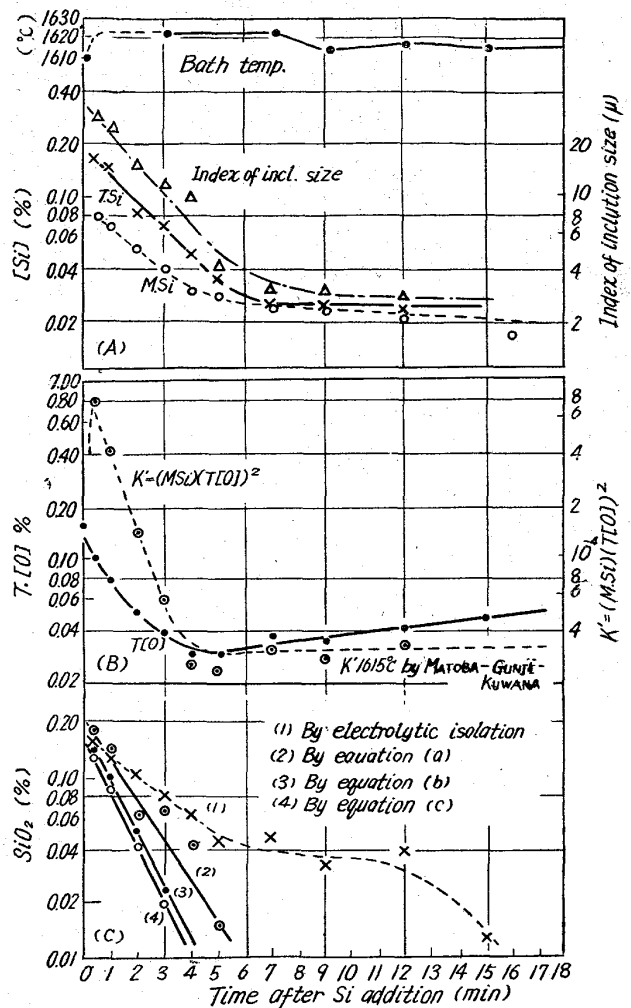


Fig. 2. Run of deoxidation after addition of 0.3% Si.

られる。1 次脱酸生成物の計算には次の 3 通りの方法が考えられる。

$$\begin{aligned} (T[Si] - M[Si]) \times 60/28 \dots\dots\dots (a) \\ (T[O] - \sqrt{K'_Si/M[Si]}) \times 60/32 \dots\dots\dots (b) \\ (T[O] - T[O]_{eq}) \times 60/32 \dots\dots\dots (c) \end{aligned}$$

T[Si] が重量法による全シリコン分析で  $\pm 0.01\%$  の誤差があるから (a) 式は不適当である。(b) 式の  $K'_Si$  には Si 添加後鋼浴温度が 1625°C に達しているので、1625°C の平衡値を用いた。なを  $K'_Si$  には Matoba, Gunji, Kuwana<sup>4)</sup> の平衡値を使用した。以下の研究においてはすべて上述の平衡値を基準とした。(c) 式は近似法で、平衡到達時点を 5min とし、この時点を  $T[O]_{eq}$  として計算する。M[Si] 分析は  $\pm 0.004\%$  の誤差であり、T[O] 分析は  $\pm 0.002\%$  の誤差があつたので精度の点では (c) 式が最もよい。Fig. 1 から (b) 式と (c) 式による直線の勾配がほぼ一致することがわかる。(b) 式による計算結果は下記で表わされる。

$$SiO_2\% = 0.20e^{-0.70t} \quad (t: \text{min})$$

3. Si 脱酸による脱酸生成物

5 $\phi$  の研磨面上で脱酸の各時期における粒度指数を観察し Fig. 1 (A) に示した。Si 添加 0.5min で凝集が完了している。Photo. 1 に X. M. A. を用いて 1

Sampling time	Reflected Light	Polarized light	Reflected Light	SiO <sub>2</sub> (%)	FeO (%)	Total (%)
0.5 min				99.8	—	99.8
				97.0	4.2	101.2
				97.0	2.7	99.7
4 min				98.0	2.3	100.3

Photo. 1. Results of X. M. A. analysis on composition of primary inclusions. (×) = Beam spot.

次介在物を BIRKS<sup>6)</sup> の補正によつて定量分析した結果を示した。介在物はいずれも SiO<sub>2</sub> 飽和の FeO-SiO<sub>2</sub> スラグであり、 $a_{SiO_2}=1$ であることを確認した。ヨードアルコール法による抽出残渣の X 線回折結果はいずれもガラス質の SiO<sub>2</sub> のみ検出された。

4. Al 脱酸の経過

Al 0.3% を添加した場合の結果を Fig. 3 に示した。Al 添加直後鋼浴温度は約 40°C 急昇する。T[O] は添

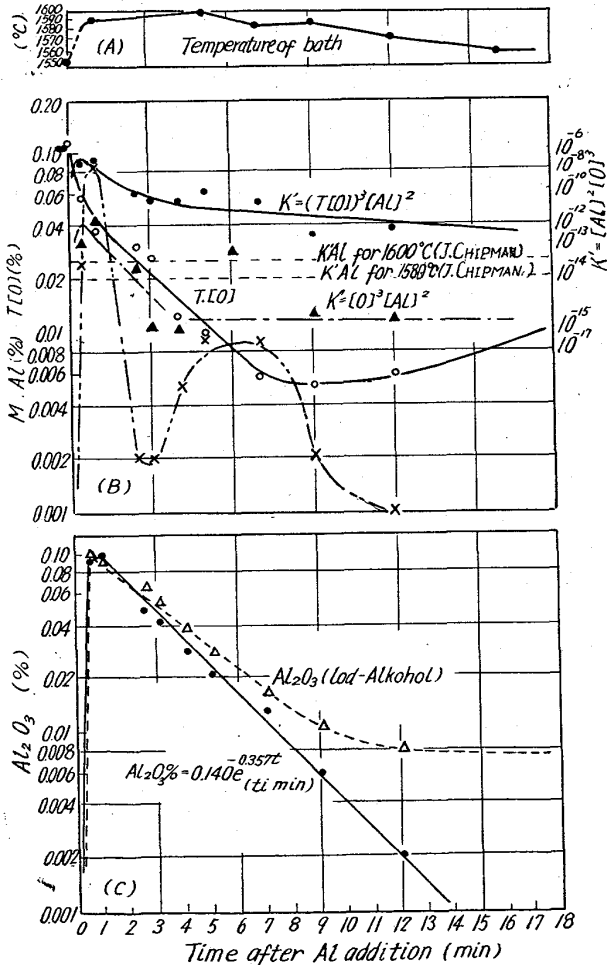


Fig. 3. Run of deoxidation after addition of 0.3% Al.

加 0.5min で 1/2 に減少し、Si 脱酸に比べて添加直後の脱酸度が大きい。0.5min 以後 7min まで T[O] は時間に対し、対数的に減少し以後徐々に回復する。金属アルミニウム (M. [Al]) の挙動は注目に値する。J. CHIPMAN<sup>7)</sup>, L. von BOGDANDY<sup>8)</sup> らの見解を参考にすると、添加した Al の表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の film が生成して Al 溶解を防ぎ、同時に反応熱と比重差によつていつたん界面に浮上するが、高周波攪拌作用で再び鋼浴に戻つて溶解したと考えられる。K' = [Al]<sup>2</sup>(T[O])<sup>2</sup> は 9min 以後  $8 \times 10^{-13}$  となる。一方ヨードアルコール法によつて得られた FeO から [O] を算出し、K'' = [Al]<sup>2</sup>[O]<sup>2</sup> を求めると 4min 以後  $2 \times 10^{-15}$  を示す。K' は、T[O] が 1 次脱酸生成物の酸素を含んでおり、FeO は 2 次脱酸生成物の生成によつて溶鋼中の O よりも低くなるから、真の平衡定数は両者の中間、すなわち J. CHIPMAN<sup>7)</sup> の値に近いことが予想される。ヨードアルコール法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、上述のように 2 次脱酸生成物を含んでおり、この量を約 0.006% として、これを除外すると酸に不溶な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とほぼ一致する。酸に不溶な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 1 次脱酸生成物と見なして浮上分離速度を計算すると下式で表わされる。(Fig. 2 (C))

$$Al_2O_3\% = 0.140e^{-0.357t} \quad (t = \text{min})$$

5. Al 脱酸による脱酸生成物

Al 添加初期に液相を含む FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系介在物と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在し、前者は凝集性がよく、浮上分離が早い。時間の経過とともに徐々に成長した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみが観察される。Photo. 2 に脱酸生成物を X. M. A. で定量分析した結果を示した。液相を含む介在物は FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にはほぼ近い組成をしていることが明らかである。抽出残渣の X 線回折によつて  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を認めた。

IV. 考察および結言

高周波攪拌浴において Si 脱酸および Al 脱酸を行なつた結果、1 次脱酸生成物量は 1 次反応的に浮上分離する。宮下<sup>10)</sup> は Si の Isotope を用い Si 脱酸における溶解酸素を求めている。この研究から、高周波炉において Si は 40sec 程度でほぼ均一に溶解し、同時に O は Si-O 系の平衡値となることがわかる。また O と T[O] との差を 1 次脱酸生成物として、その量の時間変化を求

Sampling time	Reflected light	Polarized light	Reflected light	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FeO (%)	Total (%)
0.5 min				59.2	43.2	102.0
				65.0	33.3	98.3
				61.0	34.4	95.4
4 min				94.0	7.0	101.0

Photo. 2. Results of X. M. A. analysis on composition of primary inclusions. (×) = Beam spot.

546.722623-31

めると下式で表わされる。

$$\text{SiO}_2\% = 0.186e^{-0.46t} \quad (t = \text{min})$$

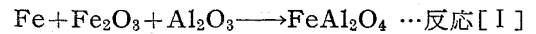
したがって高周波攪拌浴においては一般に1次脱酸生成物は時間に対し対数的に浮上分離されると考えられる。従来鋼中非金属介在物の浮上分離に関してはStokes法則が唯一の基礎であったが、上述の関係はStokes法則のみでは説明がつかない。今後の研究で脱酸生成物の浮上分離機構を明らかにしたい。

文 献

- 1) W. A. EISCHER, M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) p. 601~609
- 2) 佐野, 松下: 鉄と鋼, 47 (1961) p. 358~360, 1333~1335
- 3) J. I. S. I. 165 (1950) p. 430~436
- 4) Trans. Nat. Reser. Inst. Metals. 3 (1961) 2, p. 81~90
- 5) W. A. Fischer., M. Mahlster Arch. Eisenhüttenw. 28 (1957) p. 379~382
- 6) L. S. Birks. J. Appl. physics. 32 (1961) 3 p. 387~390
- 7) Trans. A. I. M. E. 224 (1962) p. 1288~1289
- 8) Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963)
- 9) Trans. A. I. M. E. 193, 173 (1953), p. 173~178
- 10) 宮下, 鉄と鋼, 50 (1964) p. 507~511

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉を等モルに配合して, 1200°C, 1hr, Ar 気流中で焼成したり。X線回折の結果は少量の Fe が残存した外はほとんど完全な FeO であつた。この FeO 粉末粒度は顕微鏡観察の結果からは 60~100μ であつた。

以上の試料を用いて本実験では次のような二つの反応について実験を進めた。



試料は [I] および [II] の場合とも, 反応が完全に進行したときには全て FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> になるように配合したものを円板状タブレット (1cm<sup>2</sup>×0.4cm) に成形して実験に供した。重量は 1.3±0.1g でほとんど一定であつた。

実験装置の概要を Fig. 1 に示した。試料とボートとの反応を防ぐために, あらかじめボート内にアルミナ粉を敷いた上に試料を置き, このボートを反応管に収めて, 十分に反応装置全体を精製した Ar で置換せしめた。しかる後予熱してある加熱炉に反応管を入れ, 45cc/min の Ar を流して所定温度で所定時間保持した後, 反応管を取り出してできるだけ速やかに冷却した。測温は試料直上の熱電対の指示にしたがつた。

X線による定量分析においては (220) と (311) の二本の回折線を用いた。また 100%FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> としては反応 [I] の試料を 1200°C, 20hr 焼成して X 線的にもまた検鏡結果からもほぼ完全な FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と認めたものを用いた。

III. 実験結果と考察

粉末粒子の成形体中で反応が進行する場合には, 各粒子の接触点から反応が始まるので, 本実験ではタブレットの成形圧による生成量の変化を調べてみた。その結果反応生成量におよぼす成形圧の影響はあまりいぢるしくなかつたので, 以後の実験では未焼成成形体の取り扱いやすさを考慮して反応 [I] では 1t/cm<sup>2</sup>, 反応 [II] では 2t/cm<sup>2</sup> の条件で行なうことにした。

Fig. 2 に時間による反応生成量の変化を示した。反応 [I] では初期の生成速度は温度の増加とともにいぢぢ

(124) 鉄酸化物とアルミナによるハーシナイトの生成条件について

名古屋工業技術試験所 No. 64286  
工博 菱 輪 晋・○山 田 守

On the Condition of Formation of Hercynite from Iron Oxide and Alumina.

Dr. Susumu MINOWA and Mamoru YAMADA.

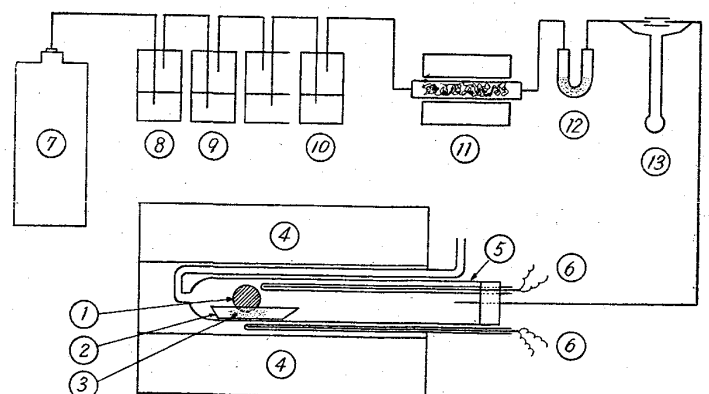
I. 緒 言

FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Hercynite) については, 製鋼作業での Al 脱酸により生成する非金属介在物<sup>1)</sup>や, 溶融鋼とアルミナ質耐火物との反応生成物<sup>2)</sup>として存在することが認められている。この中, 非金属介在物の生成に重要な意義を持つと思われる比較的低温での固相反応における速度論的研究は B. G. BALDWIN<sup>3)</sup> 以外にあまり例を見ない。

本実験では FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の固体における生成条件を明らかにする目的で, 鉄酸化物, 鉄粉, およびアルミナ粉を配合して, 800~1200°C での FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成量を X 線的に定量した。同時にこの結果が粉体の固相反応において放物線法則, あるいは Jander の式に適合するか否かを検討してみた。

II. 実験条件ならびに実験方法

供試材は全て粉末状態のものを使用した。すなわち Fe は電解鉄粉, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は化学用特級試薬, また Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は低ソーダアルミナ (純度 99.9% 以上) を用い, 粉末粒度はいずれの場合も 20~60μ 程度のものである。また FeO 粉末は上記の Fe 粉と



- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| ① Sample.                          | ⑧ Alkali pirogazole.                   |
| ② Pure alumina boat.               | ⑨ KOH soln.                            |
| ③ α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ⑩ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> soln. |
| ④ Siliconite furnace.              | ⑪ Mg chip.                             |
| ⑤ Silica tube.                     | ⑫ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .      |
| ⑥ Thermocouple.                    | ⑬ Flow meter.                          |
| ⑦ Ar bombe.                        |  |

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.