

(2) $SiO_2(S) = Si + 2O$ の脱酸平衡恒数は

$$\log K = \log a_{Si} \cdot a_O^2 = -31,720/T + 12 \cdot 28$$

と表わされ、学振推奨値とよく一致する。

(3) 1550°C, 1600°C の [%Si], [%V], [%O]

の関係は次のように表わされる。

$$1550^\circ C: -5 \cdot 12 = \log [\%Si] + 2 \log [\%O] + 0 \cdot 09 [\%Si] - 0 \cdot 65 [\%O] - 0 \cdot 52 [\%V]$$

$$1600^\circ C: -4 \cdot 66 = \log [\%Si] + 2 \log [\%O] + 0 \cdot 04 [\%Si] - 0 \cdot 59 [\%O] - 0 \cdot 49 [\%V]$$

これよりバナジウムは溶鉄中のシリコンの脱酸力を減少させることがわかる。

(4) 上記(3)の結果より、 $e_O^{(V)}$ の値として成田の値を採用すると $e_{Si}^{(V)}$ は 1550°C で 0.20, 1600°C で 0.15 となる。

文 献

- 1) 瀬川, 常富, 中村, 千野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 786
- 2) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 3) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23(1959), p. 667
- 4) 成田: 日本化学会誌, 79 (1958), p. 866
- 5) 学振資料, 19 委 7607, (1964)
- 6) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: J. Metals, 4 (1952), p. 171
- 7) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: J. Metals, 5 (1953), p. 1074
- 8) J. CHIPMAN and T. C. M. PILLAY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 1277

(61) 溶鉄の Si 脱酸について

東北大学, 金属材料研究所

○坂上六郎・鈴木いせ子・佐藤圭司

Study on the Si-Deoxidation of the Molten Iron.

Rokuro SAKAGAMI, Isako SUZUKI and Keiji SATO.

1. 緒 言

溶鉄に脱酸剤を添加し、これが均一に溶解してから所定時間ごとに sampling を行なつて脱酸過程を追跡する方法で最も問題になるのは、最初どのような脱酸生成物ができたかということ、あるいは第1サンプルを採取する以前にいかなる脱酸生成物が浮上したかということを確認できないことである。例えば Si 脱酸と Si-Mn 脱酸を比較すると、Mn を Si の倍量程度共存させた場合脱酸速度が著しく改善されるが、脱酸剤添加直後(5~10 min 後)に採取した試料の抽出介在物は、いずれもほぼ 100% SiO_2 であり、この結果からは Si 脱酸におよぼす Mn の効果を定量的に説明することはできず、MnO リッチな脱酸生成物がきわめて短時間に浮上したことを推測しうるにすぎない。

脱酸過程とか脱酸剤と溶鉄、酸素間の反応を議論する場合には、sampling 時においてすでに浮上したものと、溶鉄中に残存している両者を考慮に入れることが必要不

可欠と考えられる。

本報告では、このような問題点を解決するために、脱酸に伴う物質バランスを求めることとし、その適用性を検討するため Si 脱酸について行なつた 2, 3 の実験結果について述べる。

2. 実験結果

$O_0\%$ の溶解酸素を含む溶鉄に $Si_0\%$ に相当する金属 Si を添加したとき、時刻 t_1 で溶解酸素、全酸素が $O_1\%$, $TO_1\%$ 、また溶解 Si, 全 Si がそれぞれ $Si_1\%$, $TSi_1\%$ になつたとすると、Si バランスについては

$$Si_0 - Si_1 = \frac{28}{60} SiO_2(I) \dots\dots\dots (1)$$

$$TSi_1 - Si_1 = \frac{28}{60} SiO_2(II) \dots\dots\dots (2)$$

$$\therefore Si_0 - TSi_1 = \frac{28}{60} \{SiO_2(I) - SiO_2(II)\} \\ = \frac{28}{60} SiO_2(III) \dots\dots\dots (3)$$

ここで

- $SiO_2(I)$: 時刻 t_0 から t_1 までに生成した一次 $SiO_2\%$
- $SiO_2(II)$: 時刻 t_1 で採取した試料中の一次 $SiO_2\%$
- $SiO_2(III)$: 時刻 t_1 までに浮上した一次 $SiO_2\%$

また O バランスについては、脱酸生成物として Si の溶解拡散過程あるいは添加量の少ない場合に、FeO の生成する可能性があるため、つぎのような関係が成立する。

$$O_0 - O_1 = \frac{16}{72} FeO(I) + \frac{28}{60} SiO_2(I) \dots\dots\dots (4)$$

$$TO_1 - O_1 = \frac{16}{72} FeO(II) + \frac{28}{60} SiO_2(II) \dots\dots\dots (5)$$

$$\therefore O_0 - TO_1 = \frac{16}{72} \{FeO(I) - FeO(II)\} \\ + \frac{28}{60} SiO_2(III) \dots\dots\dots (6)$$

ここで

- FeO(I): 時刻 t_0 から t_1 までに生成した一次 FeO%
 - FeO(II): 時刻 t_1 で採取した試料中の一次 FeO%
- 本実験では、いかなる場合にも FeO(II) は微量であつたので、これを無視すると

$$O_0 - TO_1 = \frac{16}{72} FeO(I) + \frac{28}{60} SiO_2(III) \dots\dots\dots (7)$$

(3), (7) 式より既知の分析値を使つて、時刻 t_1 までに浮上した FeO, SiO_2 量を求めることができる。全く同様な計算によつて任意の時刻までに浮上した量を知ることが可能である。

実験方法としては、Fig. 1 に示したような蓋付きタンマン炉によつて加熱を行ない、溶落後酸素試料を採取してから純鉄製カプセルに入れた Si を添加し、やく 20 min 攪拌し、以後所定時に 20~30 g の試料を石英サンブラー 1 にて採取した。この間空気酸化を完全に防止するため、環状石英管の小孔から Ar ガスを噴出させ(常時 6 l/min, 脱酸剤添加時 10 l/min)、また測温には Pt-Rh (6:13) 熱電対を使用した。炉内雰囲気からの C, ルッポからの Al の溶解また Si の蒸発ロスはきわめて微量である。

試料はクリンガー・コッホ法で介在物を抽出してから、重量法によつて全 Si, 真空溶融法で全酸素を分析した。なお介在物の抽出は、つぎの諸条件で行なつたが、真空溶融法で求めた酸素値との一致は良好であつた。

電解液: 5% ケン酸ソーダ+2% KBr+0.5% 硫酸
ヒドラゼン定電流電解, 電流密度: ~30mA/cm², 塩化温度: 200°C 1 hr, 昇華温度: 800°C.

Table 1 に 1630°C で Si を添加した際の実験結果を示した。

4 1/2 min 後のデータについてみると,

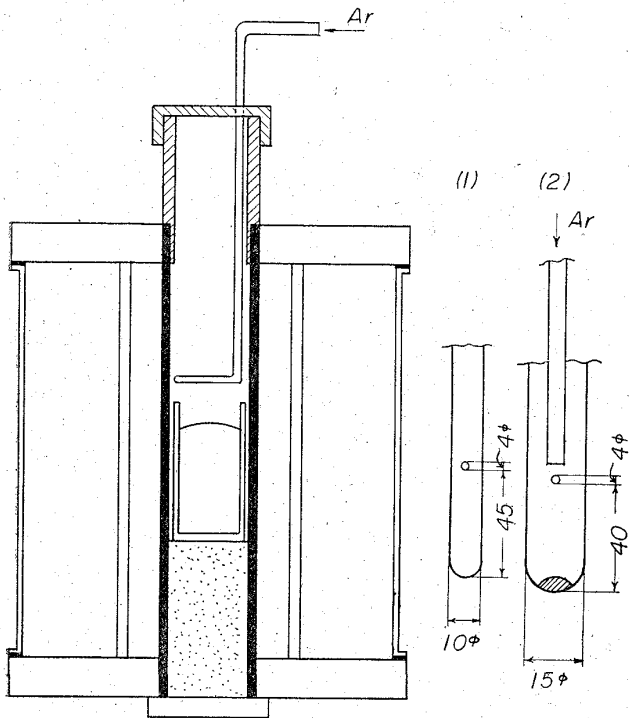


Fig. 1. Experimental apparatus and silica sampler (1), (2).

Table 1. Behavior of deoxidation after addition of ~0.5% silicon.

Sample No.	Time elapsed (min)	Total oxygen (%)	Total silicon (%)	SiO ₂ extracted (%)	Oxygen calculated from SiO ₂ (%)
0	0	0.0445	0.486		
1	4.5	0.0218	0.466	0.042	0.023
2	10	0.0133	0.466	0.025	0.014
3	17.5	0.0073	0.453	0.014	0.007
4	25	0.0073	0.445		

Table 2. Dissolved Si, O and equilibrium Si, O calculated from the initial and total amount.

Initial silicon Si ₀ (%)	0.71 ³	1.22 ⁷	0.92 ⁶	2.39 ⁰	0.35 ⁵	0.89 ⁰	0.86 ⁰	1.42 ⁵	0.40 ³	0.47 ⁹
Initial oxygen O ₀ (%)	0.0405	0.0481	0.0481	0.0850	0.0850	0.0850	0.0754	0.0754	0.1264	0.1188
Total silicon T. Si (%)	0.66 ³	1.22 ⁵	0.91 ⁵	2.30	0.33 ⁸	0.87 ⁰	0.82 ⁰	1.38 ⁰	0.39 ⁰	0.46 ⁰
Total oxygen T. O (%)	0.0329	0.0431	0.0486	0.0734	0.0728	0.0750	0.0657	0.0642	0.1226	0.1042
Dissolved oxygen O (%)	0.0067	0.0049	0.0058	0.0036	0.0102	0.0060	0.0061	0.0047	0.0120	0.0106
Dissolved silicon Si (%)	0.63	1.18 ⁷	0.87 ³	2.23 ⁴	0.27 ⁵	0.80 ⁵	0.76 ³	1.32 ⁴	0.28 ³	0.36 ³
Equilibrium oxygen O _{eq} (%)	0.0065	0.0049	0.0057	0.0036	0.0101	0.0060	0.0061	0.0046	0.0119	0.0105
Equilibrium silicon Si _{eq} (%)	0.67	1.18 ⁶	0.87 ⁹	2.31 ¹	0.28 ⁰	0.81	0.79 ²	1.36 ⁰	0.29 ⁰	0.37 ⁵

$$Si_0 - TSi_1 = 0.020\%, O_0 - TO_1 = 0.0227\%$$

となり, この時点までに浮上した SiO₂ 量は

$$SiO_2(III) = 0.043\%$$

これを酸素量の減少に換算すると, 0.0229% となり, 分析誤差を考慮にいれば, (6)式より浮上した脱酸生成物は, この時点においてほとんど SiO₂ と見做される。

またほぼ平衡に到達したと考えられる 17 1/2 min 後の結果からは, 同様に

$$Si_0 - TSi_3 = 0.033\%, O_0 - TO_3 = 0.0372\%$$

$$SiO_2(III) = 0.071\%$$

となり, 換算した酸素減少量は 0.0377% となる。したがつてこの場合も, SiO₂ が平衡相として存在していると結論することができよう。

なお No. 2 のデータからは, Si 分析の誤差のため十分なバランス計算を行なうことができなかった。

実験 2

Si が均一に溶解したときの全酸素, 溶解酸素を TO, O とし, 全 Si, 溶解 Si を TSi, Si とすると, (2)式と同様次式が成立する。

$$SiO_2(\text{一次}) = 60/28(TSi - Si) \dots\dots\dots(8)$$

試料から抽出される SiO₂ には, 上記の一次 SiO₂ のほかに冷却過程で析出する二次 SiO₂ が含まれるが, いまこの量を一次 SiO₂ に対して無視できると考え, 抽出全量を一次 SiO₂ と仮定すると, (8)式からただちに溶解 Si を求めることができる。

このような仮定が成立するためには, まづ高酸素の溶鉄に多量の Si を添加してやるのが考えられるが, 同時に試料採取-凝固までの間に起こる一次脱酸生成物の浮上を極力防止しなければならない。このため Fig. 1 のように, 石英サンプラー 2 に所定量の Si を装入しておき, Ar 気流下でこれを溶鉄直上に 30sec 保持後, 溶鉄に約 20mm 浸漬した状態でさらに 30sec 保持し, Si が溶融してから浸漬して 20~30g を採取し, 急冷した。試料の上端と下端について行なつた Si 分析の結果は, ほとんど同一値を示しており, 高さ 4 cm の小孔より流入するさいの攪拌により, Si はすみやかに均一に溶解することがわかり, かつその瞬間に急冷凝固することができた。

さて O₀% の溶解酸素を含む溶鉄に, Si₀% の Si を添加したとき, 平衡状態に到達したさいの平衡酸素値, 平衡 Si 値をそれぞれ O_{eq}, Si_{eq} とすると, 平衡相が SiO₂ の場合には

$$(O_0 - O_{eq}) = 32/28(Si_0 - Si_{eq}) \dots\dots\dots(9)$$

Si_{eq} と O_{eq} の間には, 次の関係があるから

$$Si_{eq} = K'/O_{eq}^2 \dots\dots\dots(10)$$

これを (9) 式に代入すると

$$\frac{32}{28} Si_0 - O_0 = \frac{32}{28} \frac{K'}{O_{eq}^2} - O_{eq} \dots\dots\dots(11)$$

本実験の Si 範囲においては、右辺第 2 項は第 1 項に対して無視できるので、 O_{eq} は次式によつて求められる。

$$O_{eq} = \sqrt{\frac{32/28 K'}{(32/28 Si_0 - O_0)}} \dots\dots\dots(12)$$

以上の諸式から求めた Si, O と Si_{eq} , O_{eq} などを一括して Table 1 に掲げた。

この結果から明らかなことは、これら両者が極めてよく一致しているということである。(8)式で溶解 Si を求める場合、真の値より低目、したがつて溶解酸素は高目に見積ることになるが、この事実は二次 SiO_2 量を見積りしたときの仮定が十分満足されていることと、さらに Si が均一に溶解した瞬間に、すでに溶解酸素と Si の反応は完全に進行して、それぞれ平衡値に到達していることを物語っている。

抽出介在物の分析結果から、Si 0.05% 添加に相当する試料からも、FeO は検出されなかつた。このことから、もし Si 脱酸で $FeO \cdot SiO_2$ などが抽出されたとすれば、それは Si の溶解拡散の過程で生ずる低 Si 濃度域で生成したか、あるいは脱酸後の再酸化によつて生成したものと見做される。

また以上の考察から、Table 1 の脱酸過程で、Si が均一に溶解した t_1 以後においては、溶解酸素と溶解 Si がさらに反応するという事はない、この脱酸過程は t_1 で残存した一次 SiO_2 の浮上減少を示していると考えてよい。

実験 2 で抽出されたガラス状シリカは、酸素濃度、Si 添加量のいかんにかかわらず $1 \sim 2 \mu$ 程度であり、なかに凝集しているものも認められたが、きわめて微細であり、大きさの点で一次と二次の介在物を見分けることができなかつた。実験 1 の場合には、添加後 10min 頃まで徐々に凝集肥大してゆき、微細な介在物 (二次 SiO_2 と考えられる) のほかに、 5μ 程度まで成長したものが存在した。

3. 結 言

Si 脱酸の過程に物質バランスを適用することによつて、脱酸剤添加後の任意の時刻について、それまでに浮上した一次脱酸生成物の組成を求め、また溶解 Si, 溶解酸素を推定する方法について述べた。これらの実験によつて、脱酸生成物として何ができるかということを確認する方法が明らかとなつたわけであるが、これをさらに種々の脱酸元素に活用し、例えば数種の脱酸元素が溶解酸素と同時に反応する複合脱酸剤を用いた場合の脱酸効果あるいは適正な合金組成の決定など、残された問題点を検討したい。

(62) 凝固過程における CO 気泡生成機構について

(セミキルド鋼塊の凝固組織に関する研究—I)

富士製鉄, 広畑製鉄所研究所

浅野鋼一・○大橋徹郎

Mechanism of Formation of CO Bubble in Ingot under Solidification.

(Study on solidification structures of semi-killed steel ingot—I)

Kōichi ASANO and Tetsurō ŌHASHI.

1. 緒 言

セミキルド鋼塊の製造にあつて最も大きな問題となるのはその凝固組織の調整、すなわち表面気泡、管状気泡、および収縮パイプなどの調整である。凝固組織の調整にあつては、それらがいかなる法則に基づいて形成されるかを知り、またそれらに影響をあたえる諸要因の効果を定量的に把握する必要がある。

本研究はセミキルド鋼塊の凝固時における CO ガス発生速度、凝固速度、溶鋼の内圧変化、および溶鋼の凝固収縮量などを相互に関連づけることにより、上記凝固組織の生成機構を定量的に取り扱い、実測結果と対比させることによりその妥当性を検討したものである。

本報告はまず凝固が進行しつつある鋼塊内での CO ガスによる気泡生成機構、および CO ガス発生速度を取り扱い、セミキルド鋼塊の気泡分布の法則性について定性的に述べたものである。

2. 凝固に伴う CO ガス発生速度

[C]と[O]を含む溶鋼中で CO ガスが発生する反応の律速段階は CO ガス発生個所への[C], [O], の拡散速度であるといわれている。さらに製鋼炉においては、脱炭反応進行時の CO ガス発生個所は炉壁および固体装入物などの溶鋼との接触角度が CO 核生成に有利な場所であるとされている。同様に鑄型に注入された溶鋼が凝固に際して CO ガスを発生する場合にも、このような考え方があてはまる。この場合には CO 核発生個所は凝固前面の樹枝状晶部の微小凹凸になるものと考えられる。このような考え方をもとにして、H. KNÜPPEL¹⁾らは CO ガス発生速度を理論的に取り扱っている。本報告は、それらを参考にして鋼塊凝固時の CO ガス発生速度を理論的に取り扱つたものである。

2.1 CO ガス発生速度

Fick の拡散の第 1 法則により溶鋼-気相の 2 相系につき拡散式を求め、これより CO ガス発生速度式を求める。セミキルド鋼の場合、[C]が[O]に比べ十分大であり、また発生する CO ガス量も微小であるため CO ガス発生速度式としては次式が与えられる。

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = (D/\delta)(F/V)([O] - [O_F]) \dots\dots(1)$$

n : CO ガス発生量 (mol/cc), D : 溶鋼中の酸素の拡散恒数 (cm^2/sec), δ : ガス-溶鋼間の拡散境界膜の厚み (cm), F : ガス-溶鋼界面積 (cm^2), V : 溶鋼の体積 (cm^3), $[O]$: 溶鋼中の酸素濃度 (mol/cc), $[O_F]$: ガス-溶鋼界面での酸素濃度 (mol/cc).

ガス-溶鋼界面での平衡酸素濃度 $[O_F]$ は平衡炭素濃度 $[C_F]$ と以下の関係にある。