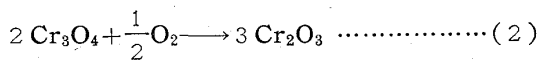


る。

われわれの反応機構として、もしも Cr_3O_4 が存在すると考えるならば、コバルトやマンガンの酸化物の挙動と同じく、



の式を提唱したい。

以上の2目的を有して、5% クロム鋼、18% クロム鋼、65%クロム鋼の抽出残渣を白板上にのせ、電気炉にて Ar 雰囲気、1000°C にて 1.5~10hr 熱処理を与えてみた。この結果にしたがうと 5% と 18% クロム鋼残渣は完全に Cr_2O_3 と $FeO \cdot Cr_2O_3$ になり、65%クロム鋼残渣の場合、 $FeO \cdot Cr_2O_3$ の確認はやや困難なるもその生成量が少ないものと考えたい。それらのX線解析写真は、 $\alpha-Cr$ の出現を示していない。この事実は、一次生成介在物が構成因子として、 Cr_2O_3 と $FeO \cdot Cr_2O_3$ とからなり両者の相互溶解に基づくものか、逆に(2)式の分解機構を承認する場合、 $FeO \cdot Cr_2O_3$ と Cr_3O_4 (現実に存在する場合) との相互溶解から構成されると考えてよい。後者の機構を考える場合、鋼中溶存酸素の再拡散反応または雰囲気中よりの酸素の侵入を是認する場合においてのみ可能であるが、以前主張したごとく前述の Cr_2O_3 と $FeO \cdot Cr_2O_3$ の相互溶解機構の方が現在のところ現象論的にも妥当であろう。D. C. HILTY らの分解機構にしたがうと 18% クロム領域の介在物からの $FeO \cdot Cr_2O_3$ の出現については説明できない。このことから(1)式の妥当性は疑わしくなる。

4. 結 言

一連の研究に引き続いて、前に提出した本系介在物の生成機構を確認するため抽出介在物の挙動を調査したところ、

(1) クロム添加量増大にともなつて、一次生成介在物の格子定数も連続的に増大化するようであり、結晶形態の一貫せる変移が確かめられた。

(2) 一次生成介在物を単独に熱処理したところ、5% クロム鋼と 18% クロム鋼からの抽出物は 1000°C で短時間に Cr_2O_3 と $FeO \cdot Cr_2O_3$ になり、この両者により 1600°C にて溶鋼中に形成せられる酸化物介在物が構成されているものと考えられる。

文 献

- 1) 足立・岩本: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2302
- 2) 足立・岩本・上田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1867
- 3) 足立・岩本・四十万・久門: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1869
- 4) 足立・岩本・四十万: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 491
- 5) 足立・岩本・上田: 日本金属学会誌投稿中
- 6) D. C. HILTY, W. D. FORGENG & R. L. FOLKMAN: Trans. Inst. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Eng., 203 (1955), p. 253
- 7) R. E. HOOK & A. M. ADEIR: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 1278
- 8) 足立・岩本: 学振19委 (介在132), 昭40・5・7

(94) 鋼の Si 脱酸生成物について

(脱酸生成物の研究—II)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・○岩本 信也
齋藤 吉弘

About the Deoxidation Products Formed in Steels by Silicon Addition.

(Studies of deoxidation products—II)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Yoshihiro SAITO.

1. 緒 言

Si は製錬において広くもちいられている脱酸剤である。脱酸にもちいられた場合、溶鋼中にて生成せられる介在物は cristobalite であると報ぜられてきた。この考え方は溶鋼温度が 1600°C 近傍の高温度であるから、FENNER の状態図にしたがつてもり妥当なものと思なされてきた。

しかるに近年 quartz が生成せられるとの報告がなされ¹⁾また、以前の tridymite が形成せられるとの報告²⁾もあり、脱酸生成物としては何が最も安定なものか混乱のまま現在にいたつている。

近時溶鋼中に認められる介在物が脱酸生成物か耐火物に起因するものかの活潑な論議が広島大会でもなされてきた³⁾。その解決のためにも脱酸剤としての Si からどのような非金属介在物が誘導されるかを知ることは、この論争に対する解明となるものと考えた。

本研究においては、Si 脱酸鋼が凝固速度によりその生成介在物の形態にどのような影響を蒙るかを調査することとまた今までの抽出方法が主として温硫酸法をもちいて決定されてきたので、沃素ならびに臭素メタノール法またクエン酸ソーダ型の電解法をもちいる場合の差異について論じ、Si 脱酸機構について考察をくだしてみた。

2. 実験方法

高周波誘導溶解炉で、 10^{-4} mmHg 下にて純鉄 5~600

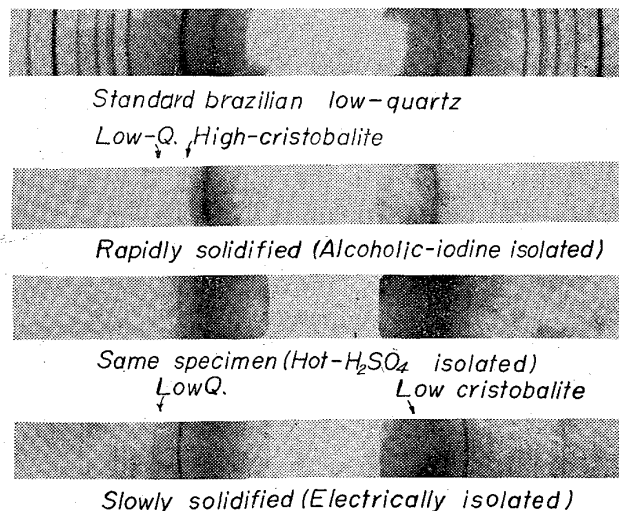


Photo. 1. X-ray diffraction patterns of various residues (Cu K α).

g 溶解後金属 Si を Si/O 比が 2.3 から 24 になるように投入した。完全溶解後、急冷試片は水冷銅製金型に鑄入して作製、また比較のためルツボ放冷したものや、1500°C 程度になったルツボを水中に落下冷却せしめたものもある。

各鋼塊は切断し、金属顕微鏡試片ならびに抽出用試片にあてた。

Table 1. X-ray diffraction values of isolated residue from rapidly solidified specimen.

d(Å)	I/I ₀	d(Å) hkl	d(Å) hkl	d(Å)	
4.148	100	4.15 (111)	3.343 (101)	2.486	
3.346	90				
2.665	5	2.53 (220)	2.282 (102)		
2.543	80				
2.495	30				
2.379	10				
2.288	20	2.07 (222)	1.817 (112)		2.153
2.213	20				
2.150	40				
2.084	50				
1.811	10	(high-temp. crist)	(low-temp. quartz)	(FeO)	
1.737	20				
1.669	20				

電解抽出は、Koch-Sundermann 型電解槽にてクエン酸ソーダ型電解液で実施した。また比較のため沃素メタノール溶媒法、臭素メタノール法、温硫酸法を実施した。

抽出残渣は洗浄乾燥後、光学顕微鏡による試験ならびに X 線解析をおこなった。屈折率測定は浸液法によった。

3. 実験結果

3.1 X線回折結果

代表的な粉末写真を Photo. 1 にあたえる。天然のブラジル石英は sharp な diffraction pattern をしめす。これに反して本研究の脱酸生成物においては、無定型シリカが生成されるため、中心部がハレーションをおこしている。

温硫酸法で抽出した場合、凝固速度にかかわらずいづれの試料においても無定型シリカが顕著であり、low-quartz 以外の生成は確認困難である。これに対して臭素メタノール溶媒抽出法以外の二法の抽出の場合、急冷鋼の時には high-cristobalite が、また緩やかな凝固鋼の時には low-cristobalite が認められる。

代表的な X 線反射値を Table 1 に、また標準値⁶⁾を Table 2, 3 にあたえるが、FeO は認められるが普通一般に低 Si 添加時に生成されると伝えられている Fayalite (2FeO·SiO₂) の生成は確認困難である。

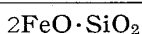
Si 添加増大にともなつて無定型シリカの形成も増大

Table 2. Diffraction values of silica polymorphs.⁶⁾

Low temp. Quartz			High temp. Q.		Low temp. cristobalite			High temp. cristobalite			Amorphous silica	
hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
100	4.26	35	4.34	21	101	4.04	100	111	4.15	100	4.0	100
101	3.343	100	3.399	100	110	3.515	2	211	2.92	5		
110	2.458	12	2.500	2	111	3.134	25	220	2.53	80		
102	2.282	12	2.310	2	102	2.843	30	311	2.17	10		
111	2.237	6			200	2.485	30	222	2.07	30		
200	2.128	9	2.166	3	112	2.466	9	320	1.99	5		
201	1.980	6	2.013	4	201	2.340	1	400	1.795	5		
112	1.817	17	1.837	9	210	2.2	0.2	411	1.69	5		
003	1.801	<1			211	2.118	7	331	1.641	60		
202	1.672	7	1.696	2	202	2.020	6	422	1.460	50		
103	1.659	3	1.673	2	113	1.930	10	511	1.380	20		
210	1.608	<1	1.624	2	212	1.872	13	440	1.266	30		
211	1.541	15	1.566	3	220	1.758	1	531	1.210	30		
113	1.453	3	1.477	1	004	1.730	1.5	620	1.131	20		
300	1.418	<1	1.433	1	203	1.691	6	533	1.090	5		
212	1.382	7			104	1.634	1	444	1.030	5		
203	1.375	11			301	1.613	10	711	1.001	10		
301	1.372	9			213	1.603	1	642	1.957	10		
104	1.288	3	1.347	1	222}	1.570	3	731	0.930	10		
302	1.256	4	1.276	2	310}							
220	1.228	2	1.250	2	311	1.534	5					
213	1.1997	5	1.216	2	302	1.495	6					
221	1.1973	2			312	1.432	5					
114	1.1838	4			204	1.421	2					
310	1.1802	4			223	1.398	2					
311	1.1530	2			214	1.365	4					
204	1.1408	<1			321	1.352	2					
303	1.1144	<1			303	1.346	1					
312	1.0816	4			105	1.333	3					
400	1.0636	1			313	1.299	4					

Table 3. X-ray diffraction values of fayalite and Wüstite.

$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0
5.2	70	2.486	80
4.37	10	2.153	100
3.96	70	1.523	60
3.78	30	1.299	25
3.54	90	1.243	15
3.04	70	1.077	15
2.886	40	0.988	10
2.822	100	0.963	15
2.626	80	FeO	
2.562	90		
2.495	100		
2.461	60		
2.403	60		



するようである。

high-cristobalite の高次反射はあらわれないようである。

3.2 顕微鏡試験結果

抽出介在物を浸液法による屈折率を測定した所、1.51より大なる値をしめす物質が大部分で、1.51より小の値のものはごくわずかである。

1.51 以上の値のものでは、主に 1.53~1.56 の間の値の屈折率をあて、X線解析結果と同様 quartz の存在が確認された。

1.51 以下のものは、偏光下で消光し立方晶と考えられるが、これが high-cristobalite か非晶質シリカかどうか不明である。

Table 4 に各種シリカの変態物ならびに Fayalite, FeO の光学的性質をしめしている。

4. 考 察

今までの研究者も Si 脱酸生成物に関しては、主に顕微鏡・X線をもちいて調べている。H. A. SLOMAN & E. L. EVANS は⁹⁾、Fayalite の外に同定不能の X なるものと α -tridymite を認め R. E. LISMER & F. B. PICKERING⁵⁾ もやはり同様な結論をくだしている。

また W. A. FISHER u M. WAHLSTER⁷⁾ は種々のルツボをもちいて研究し、Si 添加前ではシリカルツボをもちいた時 1~14% SiO₂ を含む Wüstite が生成されたのに、シリカルツボを用いない時純 Wüstite が存在し、Si 添加後生成された SiO₂ の変態は決定できなかったとした。

これに反して、わが国では系統的に多数の研究者により近年 Si 脱酸生成物の研究が盛におこなわれ、青は⁸⁾ 実用鋼の介在物の研究で、quartz cristobalite を認め、これらが耐火物起原のものであらうと提唱し、硝子質物質が脱酸剤と耐火物双方に起因すると考えた。武内ら⁹⁾ はパネ鋼の砂カミについて研究し、石英とクリストバライトを認めたことから、脱酸剤が脱酸の結果金属とケイ酸になるが、1250atm 程度の高压なら 1600°C であつても、石英安定領域であるとして、圧力の高いところと低いところの環境で両者が共存生成されてもよいと論説した。西川らは²⁾、フェロシリコンをもちいての脱酸生成物について調査し、 α -quartz を認めたとしている。宮下ら¹⁰⁾ は脱酸生成物として cristobalite とともに多量の Fayalite を認めたとしている。このように諸所において活発な研究がおこなわれたが意見の一致をみない。いづれにせよ実用鋼で認められるシリカの変態物の生成基因に関しては、なお相当の調査を必要としよう。

岩井は¹¹⁾ 珪酸鉱物に関する解説で、Fenner の状態図作製に当つての鉱化剤の重要な役割をのべ cristobalite tridymite とともに密度にせよ屈折率値にせよ相当の違いのものまで包含される事実と併せて、純粋な珪酸の変種でないものと考えられている。さらに cristobalite, の単結晶 X線回転写真により 1500°C 付近においてのみ規則正しい 3 層の stacking をしめすが、低温度ではこの規則性が破られるとしている。すなわち cristobalite, にしろ、tridymite にしろその生成時の物理的・化学的条件に支配され、前者としては生成温度、後者として、SiO₂ の構造に入り得るような不純元素の存在が考えられねばならないとしている。

以上のことから、SiO₂ の polymorphism については、その逆変態とともに実験条件また鋼の生成条件また不純物の存在が効くものと考えられるから、各研究者により異なる結果が生じても一概に誤まりと断定してしまふわけにいかない。

本研究結果にしたがえば、Si 脱酸生成物として、不定型シリカ、石英、cristobalite とともに生成されよう。本実験が非平衡なる短時間の保持であつても、たとえそれを長時間保持してみても石英が全部 tridymite, cristobalite に転移するとは考えられず上述の三者ともに出現するものと考えたい。この場合、鉱化剤の影響がないとした場合、なおそのように考えられる。

Table 1 で判るごとく、低温型 cristobalite の場合、最強線の (101) 反射が 4.04Å であり、次に強い強度のものとして (102), (200) 反射が相対反射強度が 30 で

Table 4. Crystallographic properties of various inclusions.

	Cryst. system	Refractive index	Colour
low-Quartz	hexagonal	1.544 1.553	colourless
high-Quartz	hexagonal	1.533 1.540	〃
low-Cristobalite	tetragonal	1.486 1.484	〃
high-Cristobalite	cubic	1.466	〃
low-Tridymite	orthorhombic	1.479 1.478 1.481	〃
high-Tridymite			〃
Vitreous Silica		1.460	〃
Fayalite		1.877 1.835 1.866	dark grey
Wustite	cubic	2.32.	〃

あることは、極端の場合 $4 \cdot 04 \text{ \AA}$ の反射のみでその存在を確認することになる。また高温 cristobalite の場合も、最強線の (111) 反射が $4 \cdot 15 \text{ \AA}$ 次に相対反射強度 80 の (220) 反射が存在することになる。

しかるに、不定形シリカは 4 \AA 辺りに極大を有する back ground の強いものであり、前二者の $4 \cdot 04 \text{ \AA}$ と $4 \cdot 15 \text{ \AA}$ の反射も不定形シリカが大量に生成される場合、確証が困難となる。

普通一般にもちいられている温硫酸抽出法の場合、中央が極端に黒化することは、金属地からの溶解 Si が不定形シリカとして変化してくる危険性があるのか (逆に他の抽出法の場合不定形シリカをとかす働きがあるのかも知れない) との疑問が生ずる。

不定形シリカから、他の型のものへの転移の可能性は十分検討の要がある。凝固速度を緩やかにするにつれて高温型 cristobalite から低温型への移行は十分承認され得る。ただし高温型 cristobalite の高次の反射 (331), (422) が認められないのは格子不整の可能性を暗示しよう。

5. 結 言

Si 脱酸生成物を調査したところ、次の事項が判明した。

1) 低温石英が形成されることが明らかになった。その他に凝固速度の早い場合、高温 cristobalite を、またおそい場合低温 cristobalite を伴うようである。

2) 介在物の抽出条件にしたがつて、同定に困難をきたすことがある。すなわち温硫酸法の場合不定形シリカが大量に生成され、高温型・低温型の cristobalite の最強線出現位置近傍にて黒化するため不相当と考えられた。臭素メタノール溶媒法の場合も好ましく考えられなかつた。電解抽出法が最も好ましく考えられた。

3) 屈折率の測定では、cristobalite の確認は困難であり、生成されているとしても局部的に変態したものか、あるいは極端に微小のものかも知れない。

4) Fayalite の確認は Si/O の比に拘らず困難であり、FeO は Si 添加の少ない領域で出現される。

5) 介在物の外形は凝固速度により変化するようである。

文 献

- 1) R. B. SOSMAN: The Properties of silica. Chem. catalogue. Co. N. Y. (1927)
- 2) 西川: 学振19委 (介在74) 昭37・10・4
- 3) 前川: 日本金属学会東海支部講演 昭38・2・5
- 4) E. L. EVANS & H. A. SLOMAN: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 172 (1952), p. 296
- 5) R. E. LISMER & F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 179 (1955), p. 159
- 6) 下田: 理学電機ジャーナル
- 7) W. A. FISHER u. M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 1
- 8) 青: 日本鉄鋼協会広島大会パネル討論会 昭37. 10.6
- 9) 武内・深沢・小田: 工業化学雑誌, 64 (1961), p. 86
- 10) 宮下・西川: 学振19委 (反応 69) 40.5.6

11) 岩井: 日本窯協誌, 66 (1958), p. 22

(95) Al 脱酸における脱酸生成物の挙動

(鉄鋼中の脱酸生成物の挙動に関する研究 - I)

金属材料技術研究所

工博○内山 郁・斎藤 鉄哉

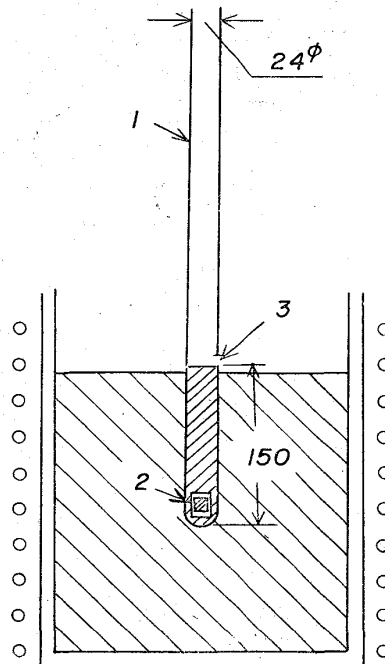
Behaviour of Deoxidation Products in Al Deoxidation.

(Study on behaviour of deoxidation products in iron and steel—I)

Dr. Iku UCHIYAMA and Tetsuya SAITŌ.

1. 結 言

鋼中の非金属介在物の生因として、脱酸反応、溶鋼の空気酸化、耐火物または耐火物溶損物の混入などがあげられる。これら介在物の生因、生成過程および介在物の挙動については、近年かなりの研究がなされ、すぐれた結果も得られつつある。L. BOGDANDY¹⁾ は、Al 脱酸について基礎的な実験を行ない、足立ら²⁾ は Al 脱酸の際の生成物について詳細な検討を加え、泉田³⁾ はアルミナ系介在物の生成機構について実験の結果から一提案をし、F. PLÖCKINGER⁴⁾ は種々の介在物の生成と分離について実験し考察するなど非常に数多い。しかし、介在物の種類が多様で、実験方法も容易でないことなどから、介在物の生成や挙動について明確な結論は必ずしも得られていないと考えられる。本研究は、鋼の脱酸の際の生成物の挙動について基礎的に調べることを目的とし、まず Al



1 Silica tube (24 mm ϕ)
2 Capsel containing Al
3 Hole (10 mm ϕ)

Fig. 1. Procedure of melting and sampling.