

研 究 速 報

クロム添加時における酸化物系介在物の生成機構について*

小島 康**・高橋喜一**・坂尾 弘***・佐野幸吉****

For the Growth of the Mechanics of Oxide Inclusion at the Addition of Chromium.

Yasushi KOJIMA, Kiichi TAKAHASHI, Hiroshi SAKAO and Kōkichi SANO

Synopsis:

It is wellknown that chromium has a quality as deoxydation reagent within its concentration in the liquid metal up to 3%.

Using X-ray microanalyzer, authors measured the process of the growth of oxide inclusion which was produced by deoxydation reaction at the process of the dissolving of metallic chromium. The result shows that it takes much time for the growth of chromic oxide compared with other reactions.

(Received 20 Jan. 1965)

1. 序 論

製鋼時における脱酸反応は脱炭反応とともに重要な反応である。脱酸反応とともに脱酸生成物が、すみやかに溶鋼から浮上し除去されることも重要である。

従来、脱酸生成物が成長し、溶鋼から除去されるその速度は定性的に観察されいろいろ報告されているが、しかしその反応機構—脱酸剤と酸素の反応速度、酸化物の成長速度、浮上速度などについては反応が同時に起り、区別することが困難なため明確な理論は確立されていない。

著者らは脱酸剤が溶鋼中に固体で投入された場合に脱酸剤が溶解し、どのような機構で酸化物が生ずるかを明らかにせんとした。その結果非常に興味ある結果が得られたので、ここに概略を報告する。

2. 実験装置および方法

実験装置は著者らが従来平衡実験に使用した²⁾ ガス洗浄装置ならびに水銀ギャップ式高周波炉を用いた。

電解鉄を高純度アルミナルツボ内に約 200 g 挿入し、アルゴンガス雰囲気中にて溶解した。クロム鋼の場合には電解クロムを所定の濃度になるよう溶鉄中に H₂ ガスにて還元しながら投入し溶解した。その後溶鋼の温度を 1600°C に保ちながら Ar ガス中に H₂O を飽和させ、溶鋼中の酸素濃度を調節した。

金属クロム (99.7%) のブロックを切断し表面を研磨し直方体にした。このように研磨した金属クロム約 10 g を木綿糸で結び溶鋼表面上に近づけ静かに溶鋼中に投入した。約 3min 後、直ちに溶鋼を凝固せしめた。冷却した試料を中央部で切断し断面を研磨し X 線マイクロアナライザーで分析した。測定条件は次のごとくである。

Used Crystal : Quartz
Counting rate : 10⁶cpm
Accelerating Voltage : 25kV
Absorbed Current : 0.207mA
Fe; K₂ Cr; K₂

3. 実験結果および考察

試料を切断し肉眼的観察を行つた結果、金属クロムの周辺に酸化物の粒塊が析出している層が認められる。この層を 42 倍に拡大して Photo. 1 に示した。

Fig. 1 に 99.7% 金属クロムの先端からの距離と濃度との関係および介在物の発生場所を示した。

酸化物の X 線マイクロアナライザーによる分析値は場所粒子の大きさなどによつて多少の偏差はあるが Cr=51~57%, Fe=12~22% (O=30%) の濃度範囲になつた。一般的に酸化物系介在物が生成する場合に次の 4 段階が考えられる。

- 1) 脱酸剤が溶解し、拡散する。
- 2) 脱酸剤と溶解酸素と反応する。

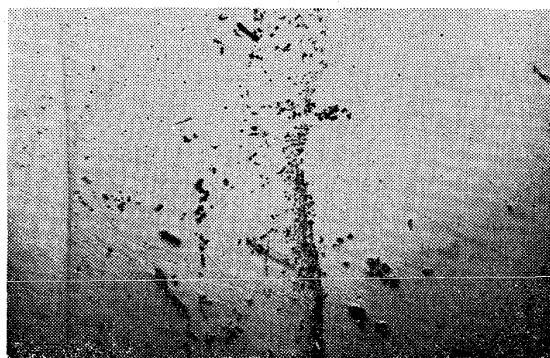


Photo. 1. The growth of the oxide inclusion at the boundary of chromium and molten iron. (×42)

(Chromium 100% at the left side boundary)

* 昭和40年1月20日受付
** 名古屋大学工学部
*** 名古屋大学工学部 工博
**** 名古屋大学工学部 理博

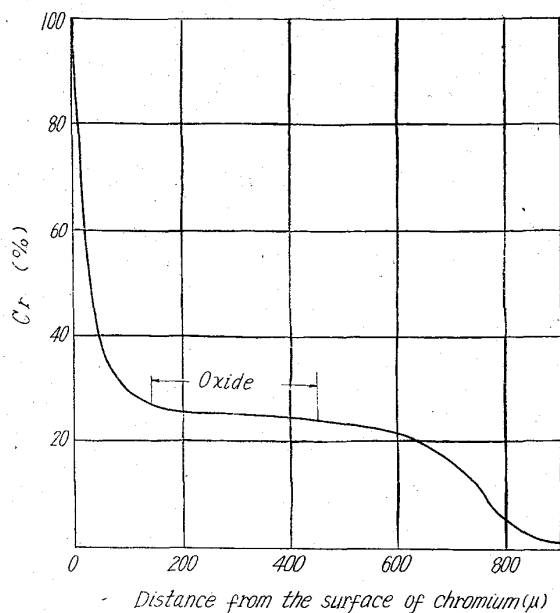


Fig. 1. The variation of the chromium concentration showing the growth range of chromic oxide.

3) 酸化物として顕微鏡にて観察し得る程度の大きさまで成長する。

4) 浮上し溶鋼より除去される。

酸化クロムはすでによく知られている³⁾⁴⁾ように、溶鋼中クロム濃度が3%までは、脱酸剤としての能力を有するがしかし3%以上になれば酸素の活量の減少によつて脱酸能力は全く消失する。溶鉄中に金属クロムを投入することにより先に記したごとく溶解および拡散が進行する。クロム濃度が溶鋼中3%になるまでは脱酸が進行

し、酸化クロムの分子が生ずる。一般的に狭義の脱酸反応速度は他の反応段階に比較して速いと考えられるので拡散によつてクロム濃度が3%に達すると同時に、化学反応は終了し得るものと考えられる。したがって単分子の酸化クロムはクロムの拡散と平行して溶鋼中に生成されると考えられる。

顕微鏡的な観察とX線マイクロアナライザーの分析結果から介在物としての酸化クロムはクロム濃度26%以上のところに多く認められる。すなわちこのことは単分子の酸化クロムが観察し得る程度の大きさに成長するまでには他の反応に比べて長時間を要することを示すと思われる。

従来の酸化クロムの平衡論的研究などから酸化物中に存在するFeの濃度が12~20%に相当する溶鋼中のクロム濃度は3%以下になりこのことから本研究における脱酸生成物はクロム添加後初期の段階に生じた酸化物が結合し、成長したものと考えられる。

4. 結 言

脱酸剤添加により酸化物が介在物として成長し除去されるまでの段階を4つの過程として考察した。これらの過程を拡散理論や反応速度理論などを用いて数式的取扱いは不可能でないがいろいろの推定や仮定が式中に入る。むしろ珪素系介在物のように液体である酸化物の成長と固体である本系やアルミナ系介在物の成長とがどのように異なるのか今後検討する必要がある。

文 献

- 1) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964) p. 2302
- 2) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964) p. 22
- 3) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 26 (1962) p. 236
- 4) D. C. HILTY, W. D. FORGENG & R. L. FOLKMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253