

669.046.54:669.12-154:669.787:669.787

また、以上のデータより PbO-SiO₂ 二元系の混合自由エネルギー、混合エントロピーおよび混合熱を計算した。

謝 辞

本研究の費用の一部は、東洋レーヨン科学振興会第3回研究助成金により援助いただいたものであり、著者らはここに感謝の意を表す。

また、実験遂行にご協力下さった片山裕之工学士、および呉裕慶工学修士に感謝する。

文 献

- 1) 後藤和弘, ジョージ R. セントピエール:
鉄と鋼, 49 (1963), p. 1873
- 2) 同 上: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1760
- 3) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), 3
p. 1436, 50 (1964), p. 1167

- 4) 呉裕慶, 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, 1436
- 5) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 10, p. 1818
- 6) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 10, p. 1821
- 7) F. D. RICHARDSON and L. E. WEBB:
Bulletin, Inst. of Min. & Met. 64 (1955), p. 529
- 8) 沢村企好, 上野桂滋: 日本金属学会講演概要 昭和38年度春期大会, p. 43 (1963)
- 9) 柳ヶ瀬勉, 杉之原幸夫, 松永蓉子: 日本鉱業会誌 80 (1964) 915, p. 863
- 10) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" 1 Addison-Wesley Publishing Co. (1960)

雰囲気による熔融鉄合金の酸化反応*

(ガス・溶鉄間反応の速度論的研究—V)

伊藤 公 允**・佐野 幸 吉***

Oxidation of Molten Iron Alloys with Atmosphere.

(Studies on the kinetics of gas-molten iron reaction—V)

Koin ITO and Kokichi SANO

Synopsis:

When molten iron or steel fully deoxidized with hydrogen or carbon contacts with such oxidizing gas as air, it is observed that an oxide layer or particles appear on the surface of molten metals before the oxygen content in the molten iron reaches the saturated value, [O]_{sat}. We oxidized iron alloys with H₂O-Ar gas and studied the relations between oxidation conditions and oxygen content, [O]_f, or carbon content, [C]_f at the time, t_f, when an oxide begins to form on the surface of molten metals, and time dependence of oxygen content.

Results obtained are as follows:

1) For carbon-free iron and its alloys,

$$\frac{D_m/\delta_G \cdot M/\rho}{D_O/\delta_L} \frac{1}{1+k_f} P_{H_2O} = [O]_{sat} - [O]_f \dots \dots \dots (5)$$

is derived, where $k_f = [O]_{sat}/K$, K is the equilibrium constant of reaction, $H_2O = H_2 + O$, D_m/δ_G and D_O/δ_L are transport coefficient of H₂O in gas and of O in liquid-side diffusion layer, respectively; M is atomic weight of oxygen and ρ is density of molten metal. Eq. 5 indicates that in accordance with an increase of P_{H_2O} and with a decrease of oxygen solubility in iron by the addition of alloying elements, [O]_f decreases.

2) For carbon-containing iron and its alloys, [C]_f is expressed by

$$\frac{D_m/\delta_G \cdot M'/\rho}{D_C/l_2} \frac{1}{1+k_f} P_{H_2O} = [C]_f \dots \dots \dots (12)$$

where M' is atomic weight of carbon and D_C/l_2 is transport coefficient of C in liquid-side

* 昭和36年5月東海支部講演会にて発表 昭和39年10月17日受付

** 名古屋大学工学部 *** 名古屋大学工学部 理博

diffusion layer. From Eq. 12, it is considered that with an increase of P_{H_2O} in atmosphere, $[C]_f$ becomes higher and that when $[O]_{sat}$ decreases by the addition of other alloying elements $[C]_f$ becomes higher.

3) Accordingly, the time required for appearance of oxide on the surface, t_f , is calculated approximately by Eqs. 15 or 16.

$$[C]_0 - [C]_f = \frac{D_m FM'}{\delta_G V \rho} P_{H_2O} t_f \dots\dots\dots (15)$$

$$[O]_f - [O]_0 = \frac{D_m FM}{\delta_G V \rho} P_{H_2O} t_f \dots\dots\dots (16)$$

where $[O]_0$ and $[C]_0$ are the initial contents at time $t=0$.

4) Present data were explained by the above equations qualitatively, but because of the lack of data on reaction kinetics, quantitative treatment could not be achieved.

Some data by other investigators on the oxidation of molten steels by air in teeming process were also explained by the application of present results. (Received 17 Oct. 1964)

1. 緒 言

合金元素を添加することによつて溶鉄を脱酸すると、反応が平衡に達したときに溶鋼中に残っている酸素活量と合金元素活量との間には脱酸生成物の溶解積一定の関係が成立することが知られている。したがつて溶鋼が合金元素のみによつて脱酸されている場合には、酸素濃度は飽和溶解度に達しているから、溶鋼が酸化性ガスに接すればその表面に直ちに酸化物層ができることは明らかである。

著者らは、 H_2 ガスによつてあらかじめ十分に脱酸された溶鉄が酸化性ガスに接すると、溶鉄内部の酸素濃度が飽和値に到達する以前に溶鉄表面に酸化物層が現われるようになることを第1報¹⁾において報告した。このことから、 H_2 あるいはCによりあらかじめ十分に脱酸された溶鋼が空気などの酸化性ガスに接した場合にも、溶鋼内部の酸素濃度が飽和値に達する以前に表面に酸化物層ができるはずであり、溶鋼中の酸素溶解度は合金元素が添加されているために溶鉄中のそれより低いのであるから、溶鋼の場合には表面酸化物層は溶鉄の場合より早くできると考えられる。本報告では、酸化条件と表面酸化物ができる時間および溶鋼内部の酸素濃度の時間変化との関係を調べて、これまで考えてきたガス・溶鉄間反応の機構と速度式を適用し解析してみた。これらの関係は、たとえば真空脱ガスした溶鋼を空气中で铸造する場合のガスの再溶解速度、あるいは鑄込中に溶鋼表面にできた酸化物が溶鋼内へ巻込まれる可能性などに関して考慮すべき問題と考えられる。

2. 実 験

実験装置は第1報¹⁾に示したものをそのまま使用した。電解鉄約300gをMgO坩堝に入れて溶解し約1600°Cにおいて H_2 -Arガスを約2hr送入して十分に還元してからSi, Mn, Crなどの脱酸元素の金属粒を

所定量投入し、これを所定温度に保つて酸化反応を行なつた。Cを加える場合には、Cによる脱酸を考慮して H_2 -Arガスによる還元時間を40minとし、約3gのCを加えてから合金元素を投入した。酸化性ガスとして既知分圧の水蒸気を含ませたArガスを一定流速、1700 cm^3/min で溶鉄表面へ吹付け酸化し、溶鉄中の溶解酸素濃度と合金元素濃度の時間変化、および溶鉄表面に酸化物が現われる時間を測定した。反応温度の測定には、光高温計と熱電対を併用した。

それぞれの成分濃度の変化は、溶鉄の一部を適当時間ごとに石英管吸上法によつて採取した試料を分析して求めた。分析はOを真空溶融抽出法により、SiをJIS G 1212吸光光度法、MnをJIS G 1213吸光光度法、AlをJIS G 1224吸光光度法、CをJIS G 1211ガス容量法、Crを学振・容量法第3法により行なつた。

3. 結 果

1600°Cの溶融Cr-Fe合金上に H_2O -Arガスを送入した場合の溶解酸素濃度 $[O]$ の変化をFig. 1に、溶鋼中のCr濃度の変化をFig. 2に示す。図において溶鉄表面に酸化物が現われてから後を点線により示した。

いずれの場合も、溶鉄表面に酸化物ができるまで $[O]$ はほとんど直線的に増加しており、酸化物できてから後はそのCr濃度に対応した一定値になつた。この $[O]$ とCr濃度との関係は、佐野・坂尾²⁾が報告した溶融Cr-Fe合金中の酸素溶解度式と一致しているようである。酸化物は溶鉄表面を覆う固体皮膜を形成する。Cr濃度は酸化膜ができるまではほとんど変化しないが、酸化膜ができると時間とともに減少している。これは酸化により酸化膜が生長する、すなわちその厚さが増加するためにCrが消費されたことを示している。さらに反応が進行すると、Cr濃度が約1%の場合には $[O]$ がさらに増加したが、4~5%Crの場合には $[O]$ はほとんど変化しなかつた。このことは、Cr濃度が約1%の場合

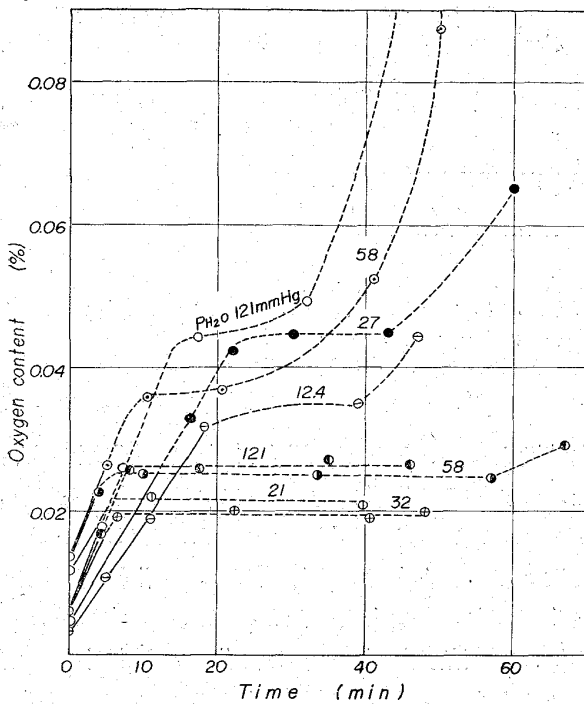


Fig. 1. Oxidation of Fe-Cr alloys with various H₂O-Ar mixtures at 1600°C.

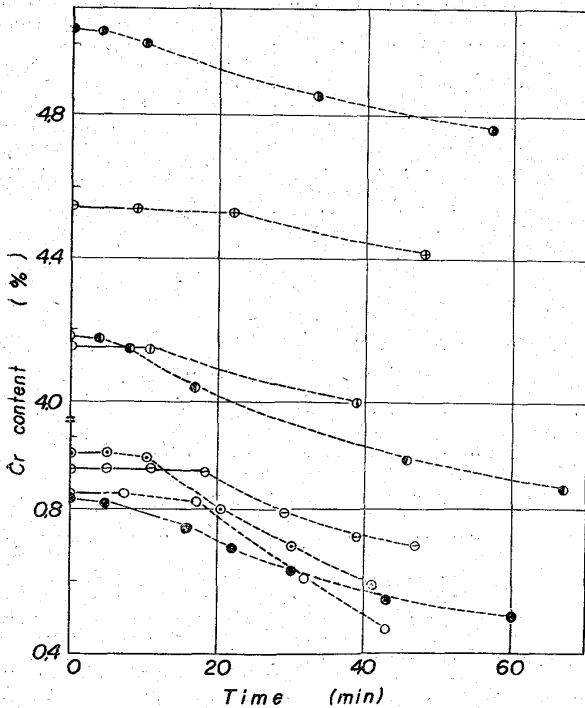


Fig. 2. Change of Cr contents of Fe-Cr alloys in the oxidation reactions shown in Fig. 1.

には Cr 濃度の減少によつて酸素溶解度 [O]_{sat} が大きく増加するのに対して、4% Cr 以上では Cr 濃度が多少減少しても酸素溶解度がほとんど変化しないことによると思われる。

溶鉄に Mn, Si あるいは Al を添加した溶融合金を

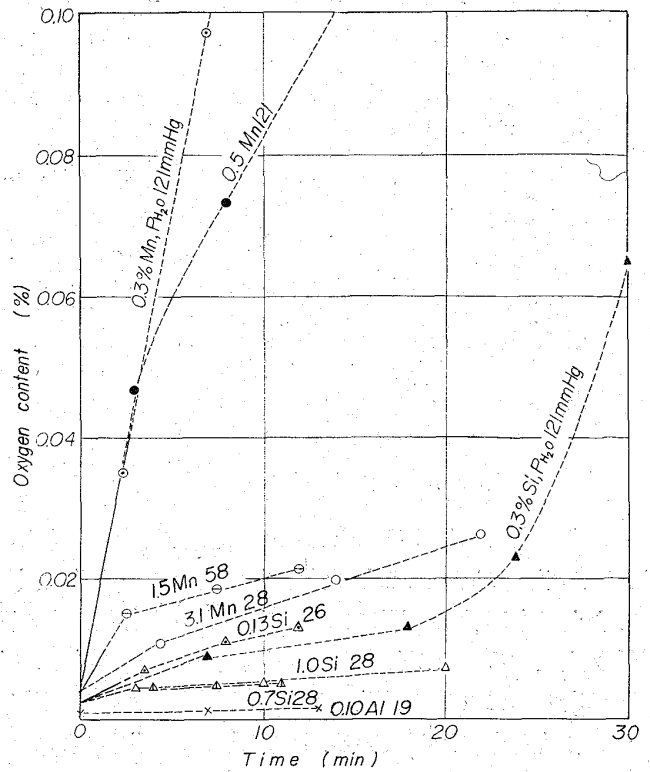


Fig. 3. Oxidations of Fe-Mn, Fe-Si, and Fe-Al alloys with various H₂O-Ar mixtures at 1600°C.

1600°C において同様に酸化した場合の酸素濃度および合金元素濃度の変化を、それぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示した。いずれの場合にも [O] は溶融 Cr-Fe 合金の場合と同じ経過にしたがつて増加していると思われる。すなわち最初は水蒸気分圧 P_{H_2O} に比例した速さで増加し、溶鉄表面に酸化物を生じてから後はその合金の酸素溶解度に等しい一定濃度を保ち、次いで合金元素が酸化物増加のために消費されてゆくとそれに対応して [O] が再び増加している。Si-Fe 合金では、酸化物は液体で溶鉄表面を流動するのが認められ、Mn-Fe 合金では固体の粒が流動し、Al-Fe 合金では酸化物は溶鉄表面を覆う固体薄膜を形成するが小粒子が並んだものである。

溶鉄に合金元素が加わると、酸素溶解度が低下するために表面に酸化物が現われるまでの時間も、[O] が一応一定値に達するまでの時間も短くなるから、合金元素が Cr, Mn から Si, Al へと脱酸性が強くなるにしたがつて酸化膜が生成し始めるときの酸素濃度を推定することは困難になつた。酸化膜ができ始めるまでの時間 t_f と送入ガス中の水蒸気分圧との関係および合金元素濃度との関係を、溶解酸素の初濃度 O から反応を開始したとして求めると、それぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示す

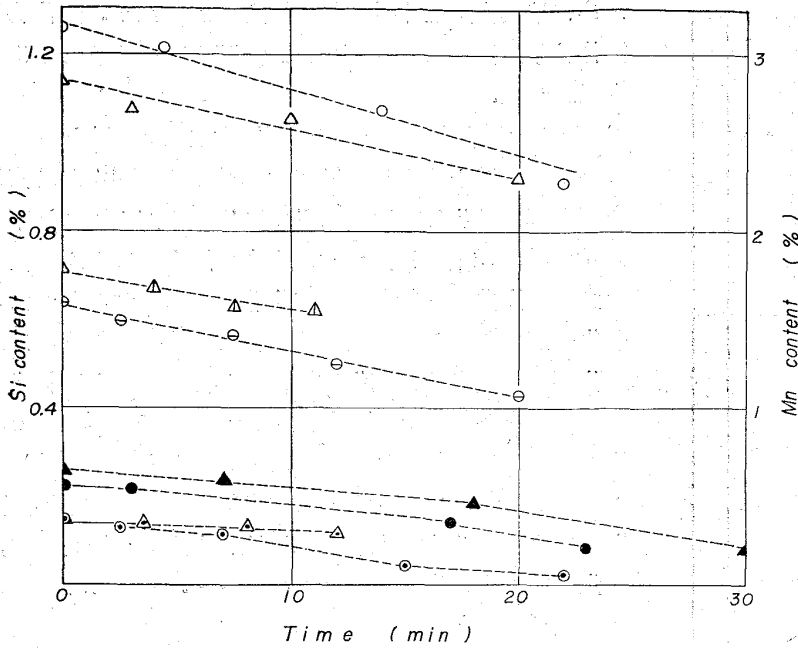


Fig. 4. Change of the concentrations of alloying elements in the oxidation reactions shown in Fig. 3.

結果が得られる。これから P_{H_2O} が大きいほど、合金元素の脱酸力が強いほど、速やかに表面酸化物ができ始めることがわかる。

次にこれらの合金にさらにCを加えた溶融合金上に水蒸気を送入し、 $1600 \sim 1610^\circ C$ において脱炭反応を行なわせて、脱炭速度に対する合金元素の影響および合金元素の酸化と、酸化膜生成に対するCの影響とを調べてみた。脱炭反応が進行していると、Cが溶鉄表面の酸素濃

度 $[O]_i$ を減少させるから、表面に酸化物ができるのを遅らせるはずであり、また溶鉄表面に酸化膜ができればガスと溶鉄との直接の接触が妨げられるから、脱炭速度は非常におそくなると考えられる。これら溶融合金の脱炭曲線およびその間の合金元素濃度の変化を、それぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示した。溶鉄面に酸化物が現われてから後は点線で示した。

Cr-Fe-C 合金では 4.5% Cr 以下、 P_{H_2O} 58 mmHg 以下の場合には Fe-C 合金の場合と全く同じ脱炭曲線が得られる。溶鉄面に酸化物が現われたときの炭素濃度 $[C]$ も、ほとんど同じかやや高くなつたかもしれないと思われる程度で Cr の存在は脱炭反応に対して影響していないようである。溶鉄面にできた酸化物は、固体であり強固な膜を形成するが、水蒸気の供給を中止すると $[C]$ が低いにもかかわらず酸化膜は間もなく消失した。

Si-Fe-C合金の場合には、酸化物が生ずるまでは Fe-C 合金の場合と全く同じ脱炭速度を示している。酸化物は、溶鉄表面を流動する液体膜であり、Fe-C 合金の場合より遙かに高い炭素濃度において生成し始めた。酸化膜ができてから後は、脱炭速度が少しおそくなつたよう

である。

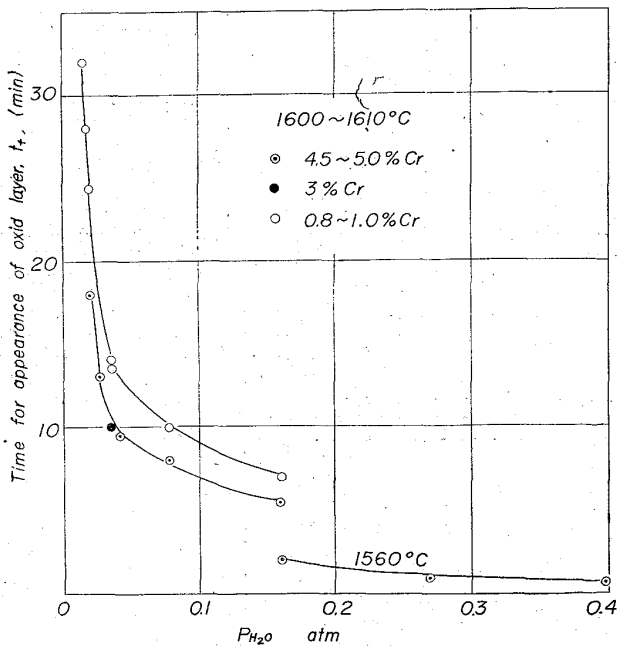


Fig. 5. Change of time for appearance of oxide layer, t_f , with the partial pressure of steam in atmosphere, P_{H_2O} .

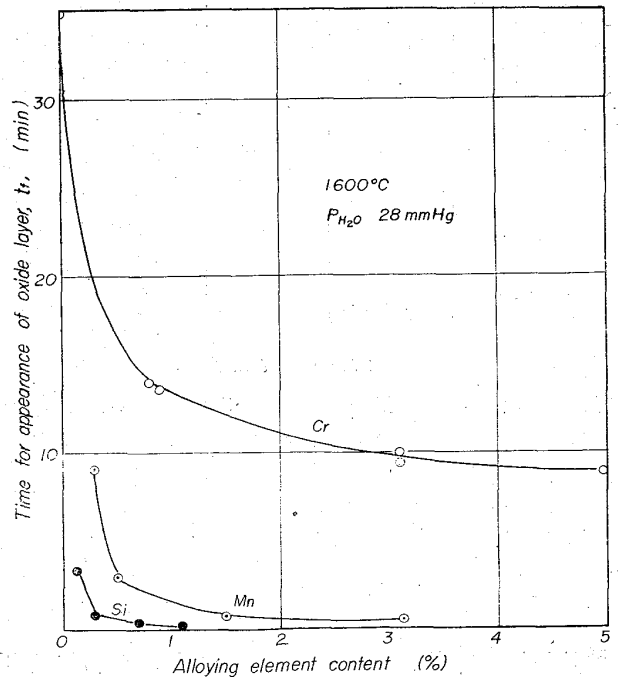


Fig. 6. Effects of alloying elements on the time for appearance of oxide layer, t_f .

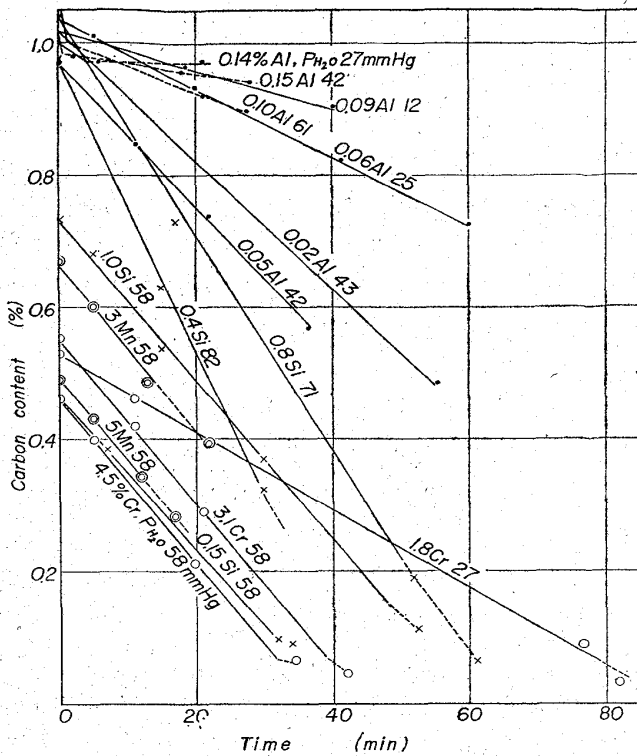


Fig. 7. Effects of alloying elements on the decarburization of iron with various H₂O-Ar mixtures at 1600~1610°C.

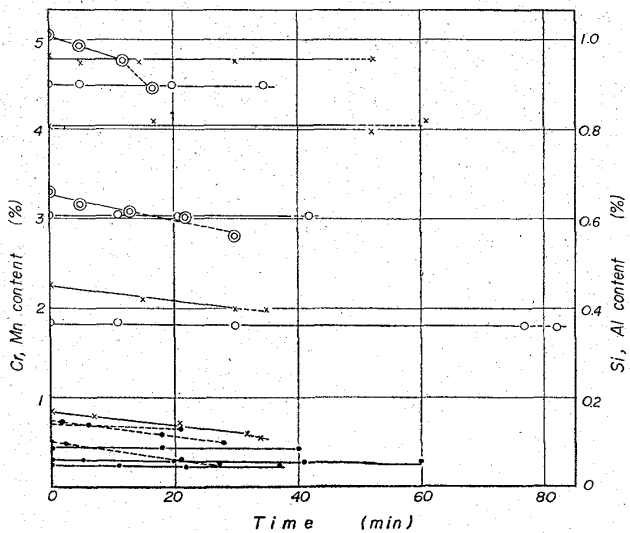


Fig. 8. Change of the concentrations of alloying elements in the decarburization reactions shown in Fig. 7.

にみえるが、水蒸気の送込を中止すると酸化膜は急速に消失した。

Mn-Fe-C 合金の場合にも同じ速度で脱炭反応が進行し、比較的高い炭素濃度において、酸化物が溶鉄表面を流れ始めるが脱炭速度はあまりおそくならなかった。この場合には、溶鉄表面からの Mn の蒸発による濃い煙の

ために溶鉄表面を十分に観察できなかつたが、酸化物は固体粒子が流れるのを認めたが、膜を確認することはできなかつた。

Al-Fe-C 合金の場合には、約 0.1% Al 以上、P_{H₂O} 27 mmHg 以上であれば反応を開始すると間もなく溶鉄表面に固体酸化物の膜ができて脱炭速度が大幅に低下したが、それ以下では、Fe-C 合金の場合とほとんど同じ勾配の脱炭曲線が得られ、酸化物は認められなかつた。酸化膜ができてからしばらく反応を継続した後に、冷却固化した合金表面は酸化物層に覆われ、その上に相当量の白色粉末があつた。この粉末は主として Al₂O₃ であると思われるが、灰色になつていることもあり、FeO を含むかもしれない。酸化膜には多数の細孔が見られ、酸化膜生成の数分後に水蒸気の供給を中止した場合には、酸化膜の消失に 30~50min を要した。

4. 考 察

ガス中の水蒸気から溶鉄中へ酸素が溶解する場合には第 1 報¹⁾において指摘したように、溶鉄内部の酸素濃度が飽和値 [O]_{sat} に達する以前に溶鉄表面に酸化膜が現われた。たとえば 1600°C の電解鉄の場合には、P_{H₂O} 58 mmHg であれば約 0.18% O において酸化膜ができ、P_{H₂O} が増すにしたがつてより低い酸素濃度において酸化膜が現われるようになった。酸化膜ができるまでの酸素溶解速度は、P_{H₂O} を atm, [O] を溶鉄 1g 中の酸素 g 数で現わすと

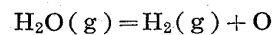
$$\frac{d[O]}{dt} = \frac{D_m F M}{\delta_G V \rho} (P_{H_2O} - P_{H_2O_i}) \dots\dots\dots (1)$$

$$= \frac{D_0 F}{\delta_L V} ([O]_i - [O]) \dots\dots\dots (2)$$

により表わされる。ガス・溶鉄界面における水蒸気分圧 P_{H₂O_i} および酸素濃度 [O]_i は、反応時間とともに変化し測定できない量であるが、溶鉄表面に酸化物が生成し始める時間 t_f には [O]_i = [O]_{sat} であると考えられる。この時の溶鉄内部の酸素濃度を [O]_f で表わす。反応の条件によつて [O]_f は変化するが、1610°C の溶鉄についてその一例を示すと、Fig. 9 のように P_{H₂O} によつても変化することがわかる。同図に実線で示した直線関係があるとなれば次式が得られる。

$$[\%O]_f = 0.23 - 0.55 P_{H_2O} \dots\dots\dots (3)$$

ここで [%O]_f = 100[O]_f である。次にこの関係を考察してみた。ガス・溶鉄界面において反応



が常に平衡に達していると仮定する。平衡恒数を K とすると界面の水素分圧を P_{H₂} で表わすと

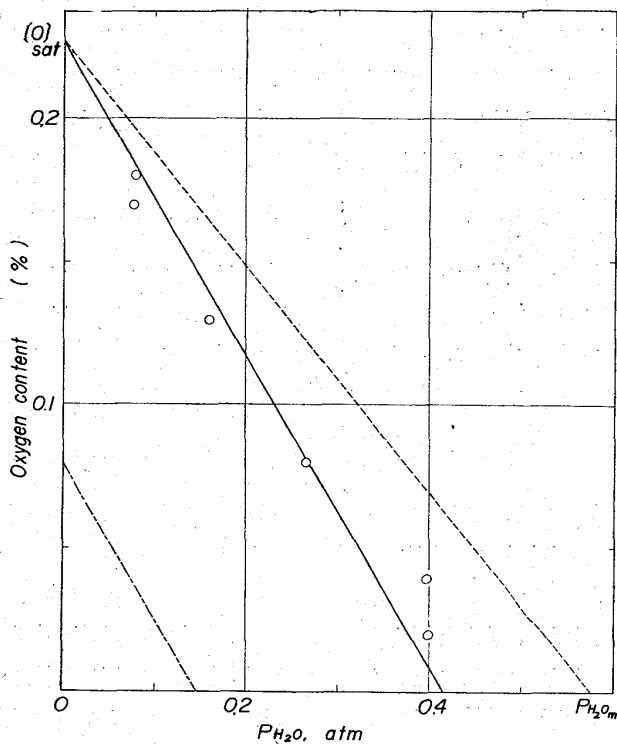


Fig. 9. Effect of P_{H_2O} in atmospheres on the oxygen content, $[O]_f$, when an oxide layer appears on the surface of molten iron at $1610^\circ C$.

$$K = P_{H_2i} [O]_i / P_{H_2O i}$$

であるから、時間 t_f においては

$$\frac{P_{H_2O i}}{P_{H_2i}} = \frac{[O]_{sat}}{K} \dots \dots \dots (4)$$

である。 $[O]_{sat}/K$ は一定温度では一定であるからこれを k_f で表わし、さらに

$$P_{H_2i} = P_{H_2O} - P_{H_2O i}$$

であるとする(1)および(2)から

$$\frac{D_m / \delta_G \cdot M / \rho}{D_o / \delta_L} \cdot \frac{1}{1 + k_f} P_{H_2O} = [O]_{sat} - [O]_f \dots \dots \dots (5)$$

が得られる。(5)の左辺 P_{H_2O} の係数は一定温度ではすべて定数であるから、これを k で表わすと

$$[O]_f = [O]_{sat} - k P_{H_2O} \dots \dots \dots (6)$$

が得られ、これは(3)と同じ形である。試みに $D_m / \delta_G = 5 \times 10^{-5} \text{ mole cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, $D_o / \delta_L = 2 \times 10^{-2} \text{ cm sec}^{-1}$, $[O]_{sat} = 0.23\% O$ を(5)に代入すると

$$[\%O]_f = 0.23 - 0.40 P_{H_2O} \dots \dots \dots (7)$$

となり、Fig. 9 に点線で示した直線が得られた。 D_m / δ_G および D_o / δ_L が正確ではないから、 k の値は正確ではないが、これによつて同図の $[O]_f$ と P_{H_2O} との間に直線関係があることを説明することができる。すなわち P_{H_2O} が大きくなるにしたがつて、酸化物は酸素濃度の

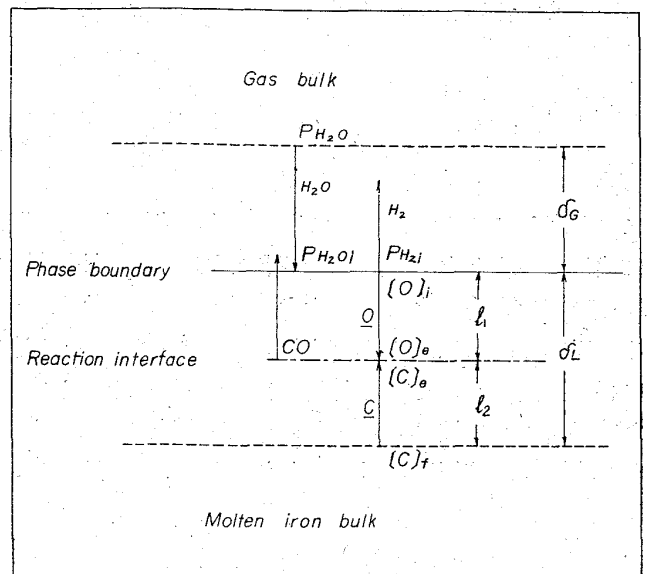


Fig. 10. Schematic pattern of concentrations in decarburization reaction at the time when an oxide appears on the surface of molten iron.

低い点で現われるようになり、同図の $P_{H_2O m}$ 以上になると溶鉄内部の酸素濃度が零であつても酸化物が溶鉄表面に生成することが、(6)から考えられる。

次に溶融鉄合金に対して(6)を適用してみると、合金元素の脱酸力が強くなるにしたがつて溶鉄の場合に較べて $[O]_{sat}$ が小さくなり、また k_f が小さくなるから k が大きくなる。したがつてその傾向を Fig. 9 に破線で示したように、溶鉄の場合に較べて低くなるとともに勾配が急になる。Al-Fe合金の場合には、その一例をFig. 3に示したように、常にほとんど反応開始の直後から溶鉄表面に酸化物の膜を生じたことを定性的に説明することができる。

Fe-C合金の雰囲気による表面酸化物発生に対しては、(5)をそのまま適用することができない。水蒸気による溶鉄の脱炭反応の機構についての1つの考え方を第3報³⁾において述べたが、それにしたがつて溶鉄面に酸化物が生成し始める時期の状況を図示すると、Fig. 10のようになる。すなわちガス・溶鉄界面への水蒸気の到達速度が、 C の到達速度より大きくなると、反応界面が相界面から溶鉄内へ移動して相界面における水蒸気分圧 $P_{H_2O i}$ および $[O]_i$ が増大し、さらに相界面から反応界面へ O が移動する速度が水蒸気の到達速度より小さくなると、相界面に O が蓄積されて $[O]_i$ が $[O]_{sat}$ に達する。この時期の脱炭速度は、計算の便宜上炭素濃度 $[C]$ も $[O]$ も mole/cm^3 とすると

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{D_m F}{\delta_G V} (P_{H_2O} - P_{H_2O_i}) \dots\dots\dots (8)$$

$$= \frac{D_0 F}{l_1 V} ([O]_{sat} - [O]_e) \dots\dots\dots (9)$$

$$= \frac{D_c F}{l_2 V} ([C]_f - [C]_e) \dots\dots\dots (10)$$

により表わされる。相界面において酸素溶解反応が平衡に達しているとすれば、(4)が成立する。 C の拡散係数 D_c は O の拡散係数 D_0 と大きな差はないと考えられる。反応界面においては、反応、 $C + O = CO(g)$ が常に平衡に達していると仮定すると、 $[C]_e$ の値はわからないが $[C]_f$ に較べて無視することは十分に可能であろう。次に非乱流領域の厚さが変化しないと仮定すれば、 $l_1 + l_2 = \delta_L$ である。(8)と(10)から

$$\frac{D_m / \delta_G}{D_c / l_2} \frac{1}{1 + k'_f} P_{H_2O} = [C]_f \dots\dots\dots (11)$$

が得られる。ここで k'_f は前出の k_f と濃度の単位が変わっているだけで、濃度を重量濃度に変えれば

$$\frac{D_m / \delta_G \cdot M' / \rho}{D_c / l_2} \frac{1}{1 + k'_f} P_{H_2O} = [C]_f \dots\dots\dots (12)$$

M' は C の原子量 12 である。 l_2 は時間とともに変化するはずであるが、溶鉄表面に酸化物が生成し始めるまでは $l_2 \cong \delta_L$ と考えると、左辺 P_{H_2O} の係数は定数とみなすことができる。これを k' で表わすと

$$k' P_{H_2O} = [C]_f \dots\dots\dots (13)$$

になる。(13)から P_{H_2O} とそれにより表面に酸化物を生ずるときの炭素濃度がほぼ比例すると考えられる。したがって P_{H_2O} を高くすれば、一般的には酸化性ガスの分圧を増せば炭素濃度の高い点で表面酸化物を生ずるようになる。これは第3報に述べた結果の傾向と一致する。試みに前と同様の諸数値を(12)に入れてみると

$$0.30 P_{H_2O} = [\%C]_f \dots\dots\dots (14)$$

ここで $[\%C]_f = 100[C]_f$ であるが、実験結果からは k' は約 0.6 になる。

Fe-C 合金に脱酸性合金元素が加わっている場合には、 $[O]_{sat}$ が低下するから k_f が小さくなり、したがって k' が大きくなるから、合金元素を加えない場合に較べて同じ P_{H_2O} の送入ガスによつてより高い炭素濃度において表面酸化物ができるようになり、合金元素の脱酸力が強くなるにしたがつて高い炭素濃度において酸化物ができることが(12)から明らかであるからこの式により Fig. 7 に示した測定結果を定性的に説明することができる。

雰囲気酸化により溶鉄表面に酸化物が生ずるまでの時間 t_f は、溶解酸素の初濃度 $[O]_0$ から $[O]_f$ まで(1)

を、あるいは C の初濃度 $[C]_0$ から $[C]_f$ まで(8)を積分すれば求められる。この間の $P_{H_2O_i}$ は時間 t の函数で、時間とともに変化するが、脱炭反応の場合には酸化物ができ始めるまで十分に $P_{H_2O_i} \cong 0$ と近似することができるからこれを用いて

$$[C]_0 - [C]_f = \frac{D_m F M'}{\delta_G V \rho} P_{H_2O} t_f \dots\dots\dots (15)$$

により t_f が求められる。 $[C]_f$ に較べて $[C]_0$ が十分に高ければ t_f と P_{H_2O} とは反比例する。これに対して酸素溶解反応の場合には、 $P_{H_2O_i} \cong 0$ とする近似はあまりよいとはいえないがこれを用いると同形の

$$[O]_f - [O]_0 = \frac{D_m F M}{\delta_G V \rho} P_{H_2O} t_f \dots\dots\dots (16)$$

が得られる。これによつて Fig. 5 に示した P_{H_2O} と t_f との関係は定性的に説明される。しかし同図の 1600 °C, $P_{H_2O} 0.076$ atm 以上の t_f の値は(5)を考慮すると大きすぎると思われるが、これは溶鉄の酸素の初濃度が大きかったこと、およびガス置換のため反応開始時間に若干の誤差はいることによる。また Fig. 6 に示した合金元素の濃度と t_f との関係も、合金元素が加わると $[O]_f$ が小さくなり(16)により説明されよう。

5. 検 討

造塊過程において溶鋼がうける空気酸化は、鋼材の非金属介在物生成の一つの原因になる可能性がある⁴⁾。たとえば、梶山ら⁵⁾は 18-8 ステンレス鋼および 13 Cr 鋼に 0.1% Al を加えた場合と加えない場合について、溶鋼の大気酸化による介在物の現われ方を研究した。その結果 Al を加えた場合には空気酸化により大型の介在物が生成し、Al を加えない場合には、溶解酸素が増加したことを報告している。これに対して、小田ら⁶⁾は肌焼鋼 SCr 22 に 0.05% Al を添加した溶鋼を用いて造塊過程中的雰囲気による介在物生成の変化を調べて、空気酸化がほとんど影響しないと述べている。本研究の結果に基いてこれらを比較してみると、ステンレス鋼は炭素濃度がきわめて低いため、空気酸化の結果として急速に溶鋼中の酸素濃度が増大し、Al 添加の場合には、溶鋼素面で酸化物を生じて巨大な介在物が生成する原因となる。これに対して、SCr 22 では約 0.2% C であり、Al 濃度も十分小さいと考えられるから、短時間の空気酸化によつては分析により検知されない程度に炭素濃度が低下するだけで、酸素濃度が増加しあるいは表面酸化物が生成するにはいたらないのであろう。しかし炭素濃度が 0.2% 以上であつても、強脱酸性合金元素が十分に添加されている溶鋼では大気による表面酸化物の生成も考慮

しなければならぬ。結局、炭素濃度がきわめて低い溶鋼では、造塊過程において大気酸化を防止するために雰囲気を調整することが必要であるが、炭素濃度がある程度以上であれば Al などの強脱酸性元素が十分に添加されていなければ、雰囲気調整は酸化防止には必要でないかもしれない。

6. 結 言

本研究では、酸化性ガスとして水蒸気を含む Ar を用いて溶融鉄合金を酸化することにより、溶鋼の雰囲気による表面酸化物生成についての基礎実験と考察を試みた。ここで得られた結果を要約すると次の通りである。

1) C を含まない溶鉄が、ガスに触れて表面酸化物が生成するときの溶鉄の酸素濃度 $[O]_f$ は、(5)により与えられる。同式から次のことが考えられる。ガスの酸化性が増すにしたがつて $[O]_f$ は減少し、酸化性がある値 ($P_{H_2O_m}$ に相当する) 以上になると、溶鉄中の酸素濃度が零であつても表面酸化物を生ずるようになる。すなわちそのガスに接触すれば直ちに表面に酸化物ができる。溶鉄中の合金元素の脱酸性が強くなるにしたがつて溶鉄の酸素溶解度 $[O]_{sat}$ が減少するが、それ以上の割合で $[O]_f$ も減少する。また上述の $P_{H_2O_m}$ に相当する値も、合金元素の脱酸性が増すにしたがつて小さくなる。

2) 溶鉄が C を含んでいて、その他の合金元素の脱酸性が C のそれに較べて無視できるほど小さい場合には、溶鉄表面に酸化物ができ始めるときの炭素濃度 $[C]_f$ と

ガスの酸化性との間には、(12)の関係が成立する。すなわちガスの酸化性が増すにしたがつて、 $[C]_f$ の値は大きくなり、また共存する合金元素の脱酸性が増すにしたがつても $[C]_f$ は大きくなる。

3) したがつて水素または炭素によりあらかじめ十分に脱酸された溶鉄を酸化性ガスに触れさせた場合に、溶鉄表面に酸化物が生ずるまでの時間 t_f は(16)あるいは(15)により近似的に計算することができる。

4) 今回の実験結果は、いずれも上述の各式によつて定性的には十分満足に説明することができた。しかし反応速度論的データが不十分であるため、定量的には確かめることができなかった。

5) 造塊過程において溶鋼がうける空気酸化に関する他の研究者の実験結果を、本研究の結果に基づいて解析し大体満足に説明することができた。

文 献

- 1) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1652~1658
- 2) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 236~240
- 3) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964) 6, p. 873~877
- 4) 高尾, 成田, 神田, 宮本: 鉄と鋼, 47 (1961) 9, p. 1156~1162
- 5) 相山, 加藤: 電気製鋼, 33 (1962) 2, p. 129~138
- 6) 小田, 堀, 森, 加藤: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1841~1842