

## 研究速報

### 溶鋼の脱酸反応機構に関する一考察\*

泉 田 和 輝\*\*

#### Some Consideration on the Mechanism of Deoxidation

#### Reaction of Molten Steel.

Kazuteru SENDA

##### Synopsis:

The mechanism of deoxidation reaction of molten steel was studied. Both macroscopic oxide inclusions in solid steel, which was enriched with oxygen and silicon added, were situated on boundary of cells. The result shows that all of inclusions found in solid steel are precipitated from melt during solidification of the steel, and that there are no suspended deoxidation products in melt. It was observed that deoxidation products were precipitated on the inner surface of crucible during holding in melt. In some case, the deoxidation products were dendritic. From above experimental results, the following conclusions were introduced.

(1) When adding deoxidant in molten steel was enriched with oxygen, dissolved oxygen and deoxidant would react rapidly to produce an oxide dissolved in monomolecule state, but not to be grown to oxide particles.

(2) Dissolved monomolecular oxides in steel would diffuse to inner surface between melt and crucible, and form oxide phase only on the inner surface of crucible. Consequently oxygen content in steel should be decreased slowly.

Rate of oxygen drop after addition of silicon in iron melt enriched with oxygen was measured. The experimental results were consistent with theoretical result introduced by the above model of deoxidation reaction. (Received 29 May 1965)

### 1. 結 言

溶鋼の脱酸反応に関する従来の研究においては、脱酸剤の添加によつて酸化物粒子が急速に生成し、生成した粒子はゆつくりと浮上することによつて鋼浴の酸素が減少し、粒子の浮上が脱酸反応の律速段階であるという前提に基いて考察が進められている。その結果反応速度を定量的に扱うことができないのはもちろん、さまざまな現象の統一的説明に困難や矛盾を生じている。これは従来の脱酸反応機構のモデルに何らかの誤謬があるためと推察される。そこで新しい観点に立つて検討した結果、かなり合理的な反応機構が導出せられたのでここに検討結果の概略を説明して一提案としたい。

### 2. 凝固した鋼に見出される酸化物の生成時期

炭素螺旋抵抗炉によつて（以下の実験でも同炉を使用した）マグネシヤ坩堝で約 1.8 kg の 0.8% C, 1.8% Cr 鋼を溶成した。4 l/min で 3 min 酸素を吹込んで酸素富化し、1% Si を添加してから坩堝を炉外に取出して、まず溶鋼表面を冷し金で急冷し、そのまま全体を凝固させた。このような操作により、溶鋼中で懸濁ないしは浮上過程にある 1 次脱酸生成物も、凝固のとき生成した 2 次脱酸生成物もすべて鋼塊中に封じ込まれているはずである。

鋼の凝固組織と介在物の存在位置との関係を調べると Photo. 1 に示したようにマイクロ介在物もマクロ介在物

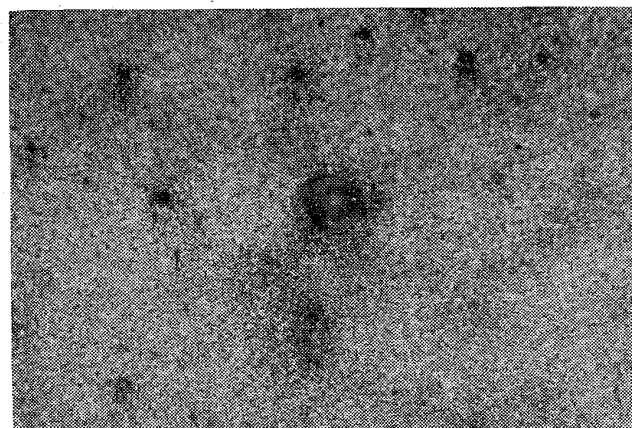


Photo. 1. Oxide inclusions in steel deoxidized with silicon, being preferentially situated on boundary of cells. The specimen was quenched and tempered. Picral etch.  $\times 300(9/10)$

\* 昭和40年5月29日受付

\*\* 関東特殊製鋼株式会社, 理博

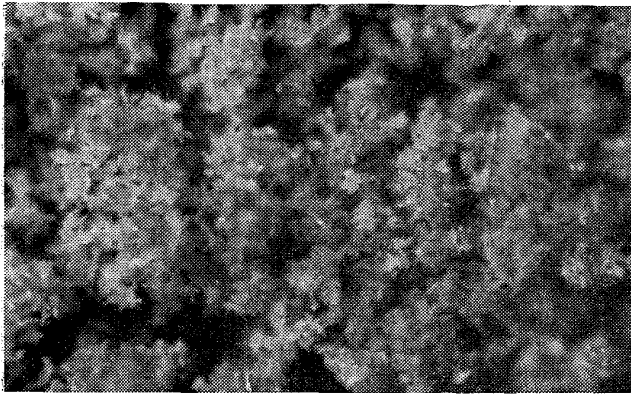


Photo. 2. Dendritic deoxidation products with aluminum, precipitated on the inner surface of alumina crucible.  $\times 20(9/10)$

も、すべての酸化物介在物は cell の境界部に位置していた。そのような関係は鋼塊上部の急冷帯でも底部の緩凝固帯でも同一であつた。このことはほとんどすべての酸化物介在物は鋼が凝固するときはじめて粒子として析出したもので、したがって溶鋼中では酸化物粒子は存在していなかつたことを意味している。

### 3. 溶鋼における脱酸生成物

0.8% C, 1.8% Cr 鋼をアルミナ坩堝中で約 5 kg 溶解し、4 l/min で 1 min 酸素を吹込み酸素富化してから 0.1% Al を添加した。その温度に 10 min 保持後溶鋼を坩堝からあげて、溶鋼と接していた坩堝内面を観察したところ Photo. 2 に認められるような樹枝状の析出物が認められた。析出物は X 線回折、化学分析の結果  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を主成分とした酸化物であつた。樹枝状の外観からこの酸化物は溶鋼中に懸濁していた酸化物粒子が壁面に附着したものではなく、溶鋼から直接に析出したものであると考えられる。このような観察および前項の実験結果から、脱酸生成物相の析出は鋼浴中に粒子としてではなく坩堝の壁面を nucleation site として析出するものと推察される。

### 5. 脱酸反応機構の考察

宮下は放射性同位元素による Si 脱酸の実験で脱酸剤の添加により、急速に脱酸生成物が生成することを示した<sup>2)</sup>。(宮下は酸化物粒子が生成すると述べているが、厳密には粒子を形成したという保証はない) 筆者は先に酸素富化した溶鋼に Al を添加すると、たとえば亜酸化

物のような形で分子状で溶解している酸化物が形成すると考えられることを述べた<sup>1)</sup>。この考え方によると脱酸剤を添加するとまず分子状で溶解する酸化物を生成するものと推測される。これは高温における化学反応であるからきわめて急速に進行する。宮下の実験によると、Si の添加により溶解酸素量は急速に一定となるので、この酸化物の生成反応は不可逆反応と考えられる。生成した溶解酸化物は鋼浴と坩堝の界面に考えられる拡散膜を通つて坩堝の器壁に到達し、ここで初めて有形の酸化物相を形成し、鋼浴の測定酸素量は減少するものと思われる。

### 6. 脱酸速度の定量的解析

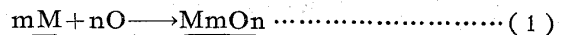
マグネシヤ坩堝中の酸素富化された純鉄に約 1.5% Si を添加し、保持中における酸素と Si の減少速度を測定したところ、Si 量はほぼ一定で、酸素については次の関係式が得られた。

$$-dCx/dt = k(Cx - Ce) \dots \dots \dots (1)$$

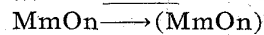
ただし  $t$  は時間、 $Cx$  は任意の時間における酸素量、 $Ce$  は平衡酸素量、 $k$  は恒数である。 $k = DA/Vd$  ( $D$ : 溶解酸化物の拡散係数、 $A$ : 坩堝と溶鋼との接触面積、 $V$ : 溶鋼の全容積、 $d$ : 拡散膜の厚さ) とすると、(1) 式は上記の脱酸反応のモデルに従つて、溶解酸化物が拡散膜を通過する速度によつて反応速度が律速されるとして導出された溶鋼酸素量の変化を現わした式にほかならない。いま溶鋼の密度 7.0、 $D$  は  $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}$ 、 $d$  は  $3.8 \times 10^{-2} \text{ cm}$  とすれば、 $k$  は 0.047 となり実験値と一致した。このことは上記の脱酸反応のモデルが妥当であることを物語つているといえよう。

### 7. 結 言

溶鋼の脱酸反応機構として次のごときモデルを提案し実験結果を説明した。脱酸剤 M の添加により



なる反応が急速に起る。(1) 式の反応は不可逆的で、溶鋼中では反応生成物は異相を形成しない。ゆつくりと器壁に拡散した  $\text{MmOn}$  は器壁を nucleation site として



のごとくはじめて酸化物相を形成し、溶反の酸素は減少する。

### 文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185~217
- 2) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 509~510