

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 behaviour of oxygen in melt, when deoxidizer was added into molten steel, was studied. Both macroscopic and microscopic oxide inclusions in solid steel, which was enriched with oxygen and contained silicon or aluminum, were disposed inside interdendritic spaces. 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 cases, the deoxidation products were dendritic. From above experimental results, the following conclusions were introduced.

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

(2) Dissolved monomolecular oxides in steel diffuse through diffusion layer on the boundary between melt and crucible, and form oxide phase only on the inner surface of crucible. Consequently oxygen content in steel is 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.

When a deoxidant is added into the melt containing a great amount of oxygen, then deoxidation occurs according to different reaction mechanism from the above mentioned. The reaction comes rapidly to an end. It is observed that some calcium can dissolve in molten steel.

(Received 26 Oct. 1965)

1. 緒 言

溶鋼の脱酸反応は製鋼反応の中でも最も重要な化学反応で、これについては多数の研究があるが、最近では動力学的見地からも興味ある現象が見出されている。それらの研究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づいている。その結果反応速度を定量的ないしは半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さえも生じている。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、新しい観点に立つて反応機構を検討する必要があると思われる。

筆者はさきに Al による脱酸反応機構を検討し従来と異なつた見解を述べた¹⁾。その後さらに実験を進めた結

果溶鋼の脱酸反応機構について、(1) 脱酸元素の添加によつても脱酸生成物の粒子が鋼浴内部に析出するようなことはない。(2) 凝固した鋼中に見出されるすべての脱酸生成物は溶解していた酸素が鋼の凝固の際に酸化物粒子として析出したものである。(3) 時間の経過による溶鋼酸素の減少は溶鋼と他相との界面、たとえば坩堝の内壁などを nucleation site としてここではじめて脱酸生成物相を析出することによることなどが明らかになつた。以下にこれらの検討結果について説明し、脱酸反応機構に関する一提案とする。

2. 脱酸反応機構のモデルの考察

最近脱酸反応についての速度論的な、または反応機構

* 昭和40年10月本会講演大会にて発表
昭和40年10月26日受付

** 関東特殊製鋼(株)

についての解析的研究は少なくない。それらの実験によつて見出された重要な現象として、以下に示すような事実を挙げることができる。

- 1) 脱酸生成物の浮上速度は粒子の大きさに必ずしも依存しない²⁾³⁾⁴⁾。
- 2) 溶鋼の運動は脱酸を促進する²⁾⁵⁾。
- 3) 静止浴では脱酸反応は進行しにくい。酸素は著しく過飽和の状態に溶解し得る¹⁾⁶⁾⁷⁾。
- 4) その場合に生成した比較的大きな樹枝状のアルミナ介在物は鋼浴中で 5 hr 保持されてもほとんど浮上しない⁶⁾。

このような諸現象を緒言で述べたような粒子の浮上に基づいた脱酸反応機構——便宜上粒子浮上説と呼ぶこととする——によつて矛盾なく説明することは困難である。鋼浴中の介在物粒子の浮上については少なくとも定性的にはストークスの法則に従うことが実験的に推察されているが⁸⁾、このような法則を持出すまでもなく軽くて大きな粒子はより急速に浮上するはずである。1) の事実はこのような常識的な物理感覚に矛盾する。この矛盾は介在物粒子の表面の凸凹などを考慮に入れてもなお認めなければならないように思われる。4) の事実はこの矛盾の極端な場合である。PLÖCKINGER はこのような矛盾に対してストークスの法則によつて表わされない粒子の浮上速度のもう一つの支配因子として粒子の界面特性を挙げているが⁹⁾、たとえ定性的にしるそれによつてこの矛盾を具体的に説明し得た訳ではなく、むしろこの問題の苦悶を物語っているに過ぎないともいえる。

2) は粒子浮上説によつても一応の説明は可能である。溶鋼から系外に出た介在物がふたたび溶鋼中に巻込まれることがないという仮定をすれば、溶鋼の運動によつて介在物粒子は溶鋼表面に到達し離脱する機会が多くなる⁹⁾。また介在物粒子間の衝突の機会が増加し、介在物が凝集肥大するという考えによつても説明できる¹⁰⁾。介在物粒子が衝突によつて凝集する機構については

KNÜPPEL らが巧妙な説明を行なつている¹¹⁾。

3) の事実も説明困難である。静止浴そのものが化学反応を阻止するという積極的理由は見当たらない。このように脱酸に関する各種の現象を粒子浮上説で説明することは困難なように考えられる。

そこで脱酸反応は次のような機構によつて進行すると仮定してみる。

- (a) 溶鋼内部では脱酸元素と酸素との化学反応は進行しない。溶鋼中で酸素は過飽和に溶解している。
- (b) 脱酸反応は溶鋼と器壁との界面において進行し脱酸生成物は器壁に析出する。
- (c) 凝固した鋼に存在するすべての脱酸生成物は鋼が凝固するとき析出したものである。

脱酸反応機構に関するこの新しいモデルによつて上記の4項目の現象は矛盾なく説明することができる。溶鋼の運動が脱酸反応を促進するのは溶鋼の運動によつて反応物質が器壁に到達する機会が多くなるので、器壁で起きる脱酸反応は当然促進されるとして容易に説明され、完全な静止浴では内部の反応元素が器壁に到達する機会がほとんどないので反応が進行しないのは当然である。また粒子の浮上に関する1)の事項は本来溶鋼中には介在物粒子が存在していないのであるからストークスの法則と矛盾する訳ではない。1)は鋼の凝固のとき生成した介在物から溶鋼における状態を推定した誤つた観察結果にほかならないということになる。この新しい脱酸反応機構は——便宜上界面反応説と呼ぶこととする——従来から知られている実験事実を自然に説明することができた。このことはとりもなおさず界面反応説が正しいことを物語っていると考えられるが、このような見解が妥当であることをいつそう明らかにするために以下に示す実験的検討を加えた。

3. 凝固した鋼に見出される酸化物の生成時期

Table 1. Examples of chemical composition of the test ingot.

Chemical composition (%)	Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	O
Aim of chemical composition before oxygen blowing	A	0.80	0.30	0.30	—	—	—	1.80	0.02*	—
	B	0.60	0	0.10	—	—	—	0.80	—	—
Examples of chemical composition of the ingot	A**	0.65	0.82	0.13	0.012	0.011	0.16	1.65	tr	0.0115
	B***	0.24	0.03	0.05	0.010	0.011	0.02	0.53	0.095	0.0237

* Spontaneously introduced from raw materials
 ** Example of silicon deoxidation
 *** Example of aluminum deoxidation

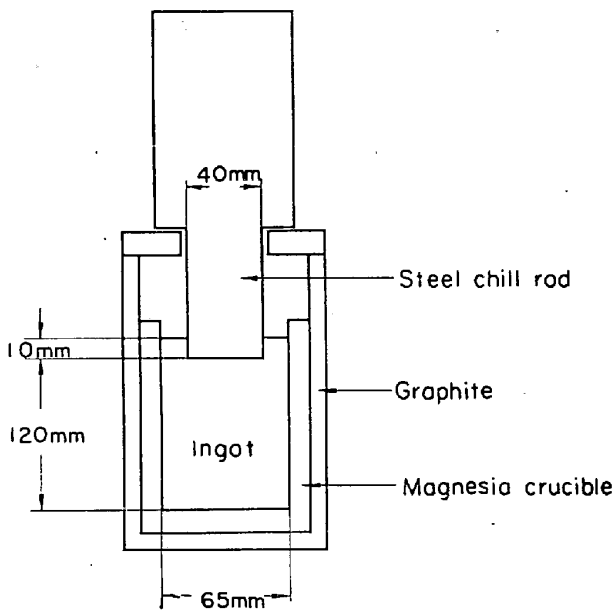


Fig. 1. The schematic explanation for solidification of the test ingot.

3.1 酸化物の生成時期の実験方法

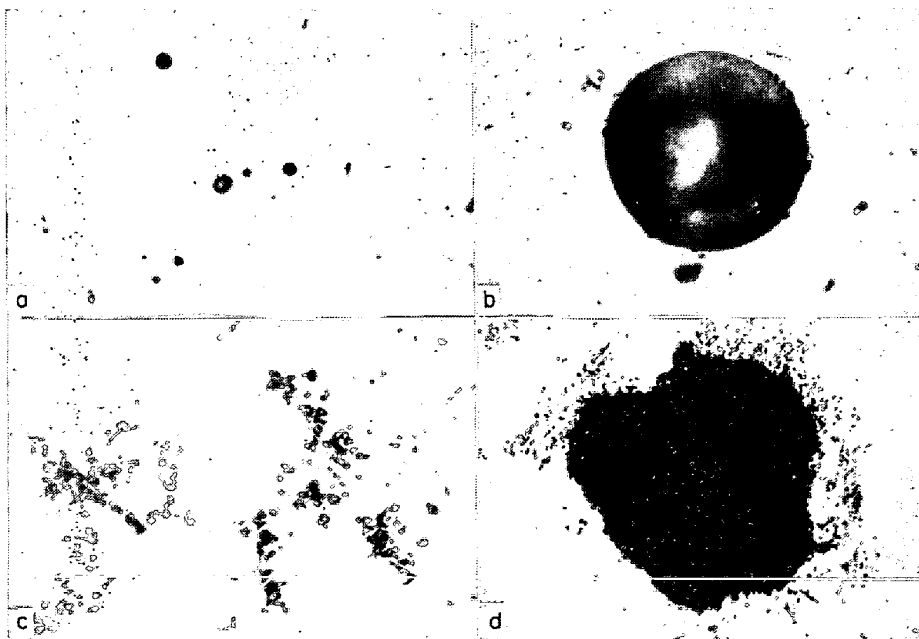
溶解は炭素螺旋抵抗炉によって行なつた。以後の実験においてもとくに断わりのない限り溶解は同炉によつたものである。溶解用坩堝には黒鉛坩堝に挿入したマグネシヤ坩堝を使用した。1回の溶解重量は1.8kgである。Table 1 に示したA (0.8% C, 1.8% Cr 鋼) およびB (0.6% C, 0.8% Cr 鋼) の鋼種を溶解した。Aは再溶解, Bは電解鉄を原料としたものである。溶鋼の温度が1540~1580°C になつたら, 石英管によつて酸素を4 l/minの割合で3 min 間吹込んで酸素を富化した。測温に

は白金・白金ロジウム熱電対を使用した。

酸素富化後 0.1% に相当する Al 線または 1% に相当する金属 Si を溶鋼中に押込んで鎮静した。ついで石英管によつて吸上げ酸素分析試料を採取し, ただちに坩堝を炉外に取出して Fig. 1 に示したように上部から冷し金で急冷し, そのまま凝固させた。おもに, 得られた鋼塊の底面から 30 mm および急冷面から 10 mm の横断面について非金属介在物と凝固組織との関係を検討した。分析試料は底部から 30 mm の横断面を中心にして採取した。鋼塊の組成の1例は Table 1 に示した。

3.2 酸化物の生成時期の実験結果

鋼塊中に見出される介在物の例を Photo. 1 に示した。Si で鎮静したものは珪酸系の多数のマイクロ介在物と少数のマクロ介在物が, 鋼塊の位置にかかわらず認められる。Al 鎮静したものではマクロ介在物は Si 鎮静の場合と同様に鋼塊の位置にかかわらず認められた。マイクロ介在物については上部表面を急冷して急凝固したところでは雲状介在物が認められたが, 緩凝固した底部では顕微鏡的な小集団をなした介在物が存在していた。このような雲状介在物の生成の有無は, 鋼塊における位置の差のみではなくて, 凝固速度に影響されることは先端が平らな 42 mm φ の丸棒で先端より 40 mm よりあとは 25 mm φ にくびらしてある鋼製の棒を, 底部から 30 mm のところまで押し込み底部を急凝固させると, 底部にも雲状介在物が生成することによつても明らかである。このように雲状介在物の生成の有無は凝固の条件に影響されるのは既報の場合と同一である。



(a)(b): Silicon deoxidation (c)(d): Aluminum deoxidation
(a)(b)(c): $\times 600$ (d): $\times 300$ (2/3)

Photo. 1. Deoxidation products with silicon or aluminum.

凝固組織とこれらの介在物の存在位置との関係を検討した。試料は焼入れ後変態点直下で焼戻しして球状炭化物組織とするか, または Cr が含まれているのを利用して α , γ およびセメタイトとの3相共存域より低温焼入れを行なつて cell* を現出させた。後者の熱処理では cell の境界部分は各種元素の濃化により A_1 変態点が中央部より上昇しているのので, α と γ との共存温度域より焼入れすると

* ここでいう cell とはデンドライトなどと対比して使用する教科書的にいう cell とは意味を異にしている。文献 1) 介在物の分類の項参照

cell の中央部では γ に変態して焼きが入るが境界部分は未変態で焼きが入らないので, cell の内部と境界が区別され cell が可視的となる. 変態部分と未変態部分との区別は微小硬度の差によつてはつきりと認識できた. α および γ がしめる範囲は相対的なもので加熱温度に依存し, かつ生じた微小偏析のほかに cell より大きい order での偏析も加味して変化しているように思われる. その結果後者の cell の現出法では cell の境界部分とそれ以外

の部分とが必ずしもすべて忠実に区別される訳ではない.

Photo. 2 はこのようにして現出した介在物と cell との関係を示したものである. 写真に示したように Si, Al いずれで鎮静しても, マクロ介在物でもミクロ介在物でも, どの介在物も cell の境界に存在している. このような傾向は鋼塊底部, 上部急冷帯のいかんを問わず, また所定の検鏡面以外の断面においても同様であつた. この

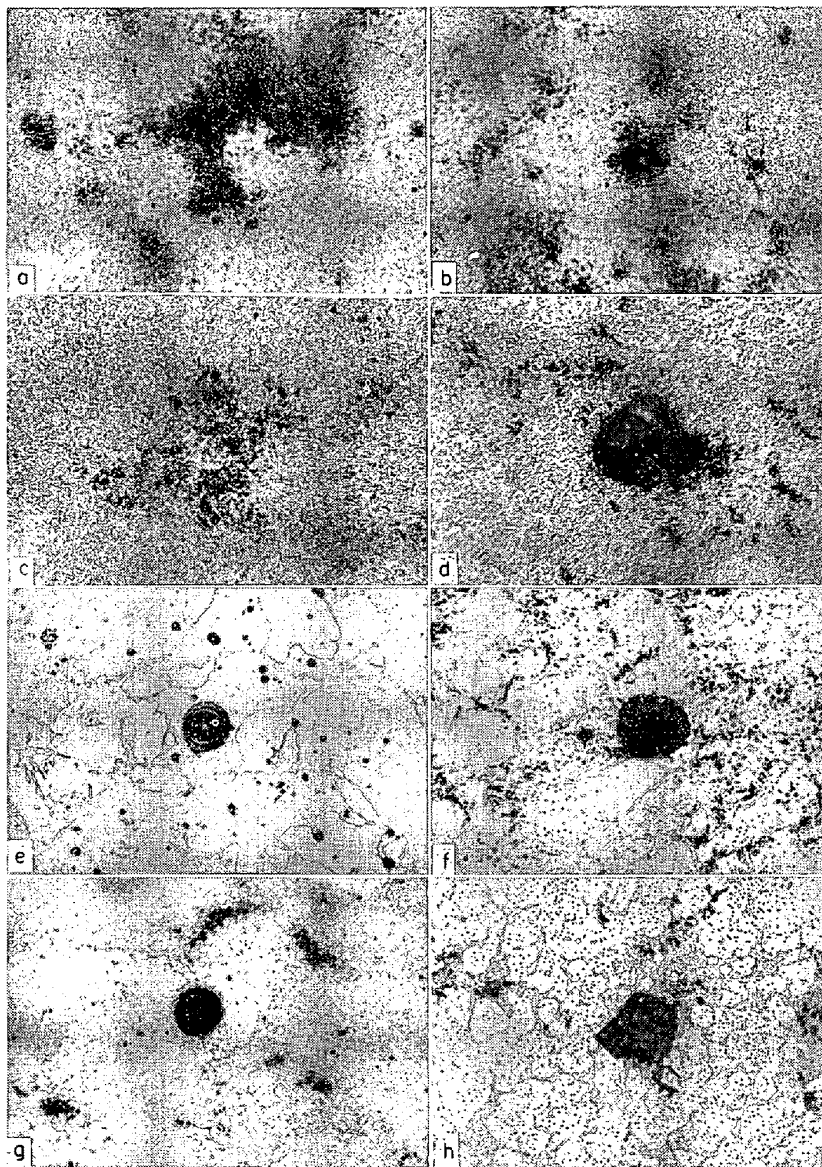
ように cell の境界部分に選択的に位置している介在物をさきに樹間濃縮型介在物と名づけたが, 鋼塊にあらわれたすべての介在物は樹間濃縮型であるということがわかつた. いかなる場合に, 1 回の試みで必ずこのような傾向が把握できるとはかぎらないが, cell の現出方法を工夫することによつてほとんどすべての場合に介在物は樹間濃縮型であつた.

Fig. 2 は底部から 30 mm と上部急冷面から 10 mm との両切断面に現われた 10μ 以上の介在物の数を比較した結果である. 同一の実験を 2 回づつ繰返して行なつた. 鋼種が A の場合には位置の差は (または凝固速度の差) 認められなかつたが, B の場合にはマクロ介在物は上部の急凝固面が底部よりかなり多くなつてゐる. しかし B の場合でも上部急冷面にブローホールとが生成すると (所定の横断面に直径約 15 mm 程度のブローホールが 1 個認められるだけである) マクロ介在物は減少し底部と同様の数になつてゐる. このように, 鋼塊内の位置の相違によるマクロ介在物の生成傾向の差は必ずしも一定の傾向が得られないが, この他の予備実験などから概して上部の急冷面ではマクロ介在物が多くなるという傾向を示す鋼種が多いように見受けられた.

3.3 酸化物の生成時期の考察

以上の実験においては十分の酸素と脱酸元素を含んだ溶鋼においてまず上部が急凝固され, いかなる形にせよすべての酸素は鋼塊中に封じ込まれたはずである. その鋼塊中における脱酸生成物について,

- 1) ほとんどすべての酸化物が樹間濃縮型であつた.
- 2) 気泡の生成とマクロ介在物の生成傾向との関係, 雲状介在物の生成の有



	Steel	Heat treatment	Deoxidation	Magnification
a	A	P	Si	300
b	A	P	Si	300
c	A	P	Al	300
d	A	P	Al	400
e	A	Q	Si	200
f	A	Q	Al	300
g	B	Q	Si	300
h	B	Q	Al	300

P: Quenched and tempered Q: Quenched from a temperature range in which both α and γ phase existed together Picral etch

Photo. 2. Relation between deoxidation products and cells.

無と凝固速度との関係のごとく酸素の存在形態が鋼の凝固条件によつて左右される。

などの事実によつて巨視的なものも微視的なものも鋼塊に見出されるほとんどすべての脱酸生成物は鋼が凝固したときに析出したもので、したがつて溶鋼であつたときには酸化物粒子は存在していなかつたと推察される¹¹⁾。気泡の生成によつてマクロ介在物の生成が減少するのは鋼の凝固の際にマクロ介在物として析出すべき溶解酸素が気泡として析出したためと考えられる。(気泡は冷し金端面またはその近辺から生長してきたもので、鋼塊底部には全然生成しない)

樹間濃縮型介在物は鋼の凝固の末期に析出した介在物

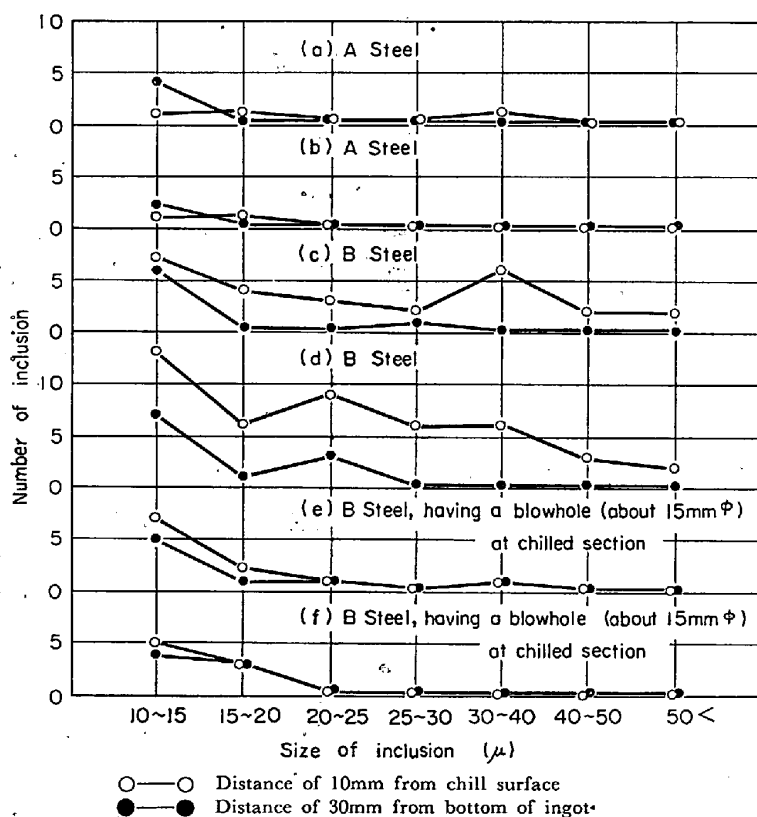


Fig. 2. Effect of position in the ingot or solidification rate of the ingot and blowhole formation on the occurrence tendency of macroscopic inclusions.

Table 2. Chemical composition of the melts used for observation of deoxidation products precipitated on the inner surface of crucible.

	Deoxidation	%									
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	O*	O
R-1	Al	0.78	0.29	0.28	0.013	0.015	0.13	1.79	0.078	0.0184	0.0113
R-2	〃	0.81	0.22	0.24	0.012	0.015	0.13	1.73	0.050	0.0168	0.0085
R-3	Si	0.70	1.19	0.30	0.009	0.030	0.09	1.70	0.009	0.0199	0.0134
S-1	Al	0.37	0.26	0.55	0.009	0.016	0.07	0.23	0.053	0.0173	0.0074
S-2	〃	0.38	0.21	0.49	0.009	0.017	0.11	0.20	0.040	0.0291	0.0070

* Just after addition of deoxidant

であることは既報において詳細に論述したが¹¹⁾、そのような推論が妥当であることを表わしていると思われる現象を以下に付け加えて示す。脱酸剤として Al を添加した際に生成するクラスター状に観察されるアルミナ系介在物は実は樹枝状に析出した 1 個の介在物であることが知られている¹²⁾。したがつて個々の粒子が集まつてきてクラスターを形成したものではない。この種の介在物もまた樹間濃縮型であつた。もしも樹間濃縮型介在物が cell の形成過程で鋼の凝固面に押された結果 cell の境界に位置したとすると、介在物は樹枝の形をしたまま押されて移動したことになる。この場合介在物と鋼の凝固面との接触の初期においては、樹枝全体の大きさに比して

きわめて小さな接触点において樹枝状介在物全体が移動し得るに足るエネルギーを生じたことになり、いかにも不自然な説明であるように思われる。鋼の凝固末期に cell の境界部分ではじめて樹枝状に析出したと考えるのがやはり妥当であろう。研磨面にクラスターをなして見出されるアルミナ系介在物の個々の粒子は相互にある程度の間隔を保ちつつして全部の介在物が接触し一体とならないで、かつ樹間濃縮型であることなどが上述の説明によつて容易に理解できる。

従来ミクロ介在物に対して不連続的に大きなマクロ介在物は溶鋼中ですでに生成していたいわゆる 1 次脱酸生成物と考えられていたが¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾このような介在物も樹間濃縮型で鋼の凝固のときに生成したいわゆる 2 次脱酸生成物であるのは注目に値する。同じく鋼の凝固のとき生成する介在物でありながら、なにゆえ不連続的な大きさの 2 種類の介在物にわかれるのかは興味ある問題であるが、これについての考察は別報で述べる¹⁶⁾。

4. 溶鋼における脱酸生成物

4.1 溶鋼における脱酸生成物の実験方法および実験結果

溶鋼中での脱酸反応が溶鋼と器壁との界面でおこるといふ具体的な例を示すために次のような実験を行なった。約 5 kg の鋼種 A (Table 1 参照) を黒鉛にライニングしたアルミナ坩堝を使用して溶解した。溶鋼の温度が 1540~1580°C になったら、酸素富化のために石英管で 4 l/min の割合で 1 min 間酸素を吹込んだ。ついで 0.1% に相当する Al または 1% に相当する金属 Si を添加し、ただちに石英管による酸素試料を採取してから 10 min 間その温度に保持し、溶鋼を鑄型に注入した。そのときの溶鋼の組成を Table 2 に示した。

溶解用坩堝の内表面には析出物が認められた。Photo. 3 に示したように析出物は樹枝状に生長している。実体顕微鏡下で坩堝内壁に生成した析出物だけを注意して採取し、X線回折について化学分析を行なった。結果を Fig. 3 および Table 3 に示した。析出物は鋼 R における Al 鎮静の場合には主成分と推定される α - Al_2O_3 のほかに $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, β $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ が認められた。Si 鎮静の場合には析出物は Al 鎮静の場合と比較

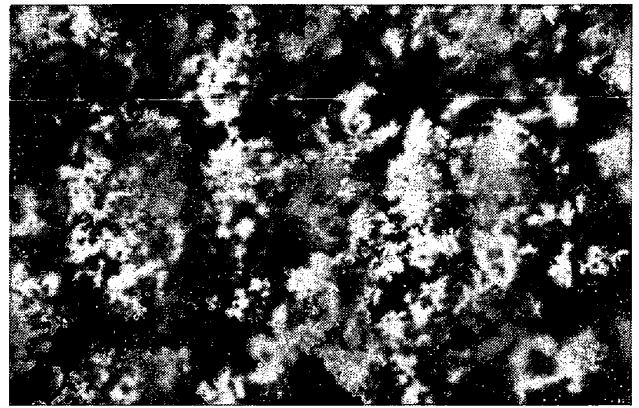


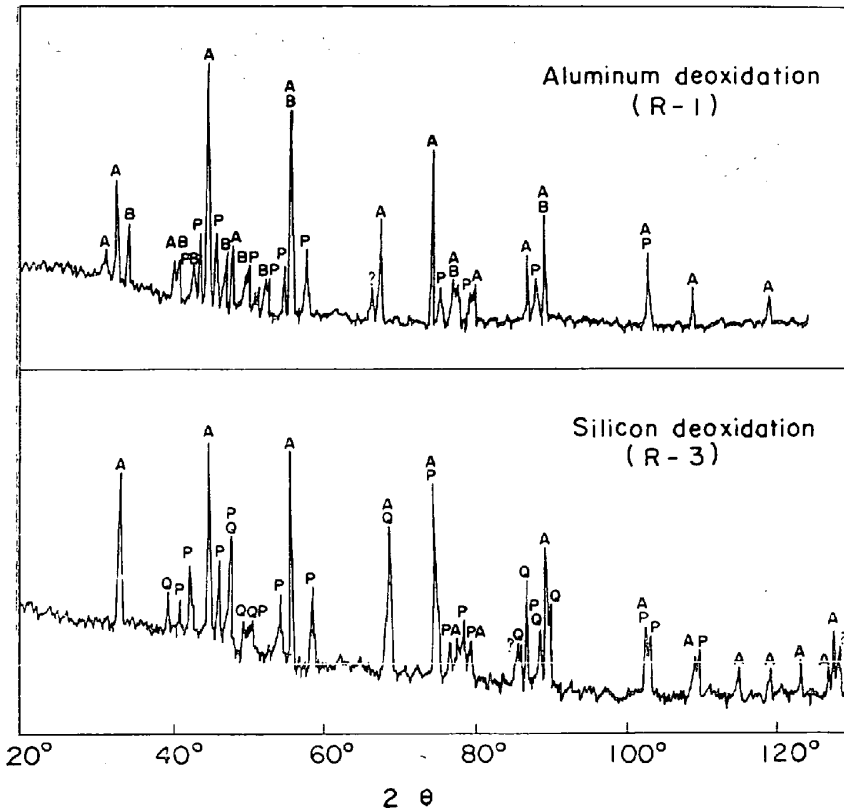
Photo. 3. Dendritic deoxidation products with aluminum, precipitated on the inner surface of alumina crucible. $\times 20$ (9/10)

してX線的にはたいして変りばえがせず、主成分と思われる α - Al_2O_3 のほかに $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, かなり少量と思われる $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ と推定される物質などが認められた。また鋼 S の Al 鎮静の場合には α - Al_2O_3 が検出された。Al を添加しないにもかかわらず析出物に Al_2O_3 がかなり多いのは溶鋼中に Al が含まれていたためと考えられる。析出物の量は保持中における酸素の減少量におおよそ対応していた。

4.2 溶鋼における脱酸生成物の考察

Photo. 3 に示したように坩堝内面の酸化物は外観が樹枝状であることから判断して、溶鋼に溶解していた酸素が坩堝の内表面に脱酸反応生成物として析出したものと推察される。溶鋼中で脱酸反応が起こり、生成した粒子が坩堝の内表面に附着したと考えると、写真のような樹枝状的形態を説明するのは困難である。このような析出物は本来 1 個づつ独立したもので、それが存在しない所は坩堝の表面が露出している。このような析出物の不連続的な生成は析出物の生成が比較的疎である場合にはきわめて明瞭である。

また酸素富化し脱酸剤を添加した溶鋼にあらかじめ 1600°C に予熱した 10 mm 角の直方体の高アルミナ耐火物を約 50 mm 溶鋼中に浸すと、耐火物の表面には坩堝の内壁面の場合と同様に酸化物が析出する。ところが脱酸がさかんに行なわれる最初の 1 min 間とある程度時間が経過して不活発になつた



A, α - Al_2O_3 B, β $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ P, $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ Q, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Fig. 3. X-ray diffraction of deoxidation products precipitated on the inner surface of crucible.

Table 3. Chemical composition and X-ray diffraction of deoxidation products precipitated on the inner surface of crucible.

	Deoxidation	%							X-ray diffraction
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	Total	
R-1	Al	13.5	69.0	9.4	6.1	0.8	0.2	99.0	α -Al ₂ O ₃ , 6Al ₂ O ₃ ·CaO β -2CaO·SiO ₂
R-2	Al	15.2	64.5	10.0	6.4	0.7	0.1	96.9	α -Al ₂ O ₃ , 6Al ₂ O ₃ ·CaO 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂
R-3	Si	31.5	53.0	2.2	9.0	0.8	0.8	97.3	α -Al ₂ O ₃ , 6Al ₂ O ₃ ·CaO 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂
S-1	Al	19.8	59.5	8.1	5.0	1.6	0.7	94.7	α -Al ₂ O ₃
S-2	Al	20.2	64.0	7.1	6.1	1.4	0.1	98.9	α -Al ₂ O ₃

9 min 後の 1 min 間とは析出物の量に明瞭な相違が認められた。

上述のような析出物の不連続的な生成状態や、析出物量が溶鋼保持中の脱酸量におおよそ対応することなどもこの酸化物が溶鋼から析出した脱酸生成物であることを物語っているといえる。

溶鋼に接した耐火物に酸化物が堆積した例はすでに VLACK らによつても認められており¹⁷⁾¹⁸⁾、この実験に現われた現象がことさら異常なものであるとは思われない。

以上に示した溶鋼と耐火物との接触面における酸化物析出物の観察結果および前項で述べた脱酸生成物の生成時期の検討の項で示した実験結果とから、溶鋼での脱酸生成物相の生成は鋼浴中に粒子としてではなく、坩堝の壁面などの他相を nucleation site として析出し、その結果鋼浴の酸素は減少するものと推察される。

従来 Ca は溶鋼にはほとんど溶解し得ないとされる場合が多かつたが¹⁹⁾、SPONSELLER らはある程度溶解することを示した²⁰⁾。この実験の場合に析出物中にはつきり

と Ca 酸化物が認められた。これらの Ca 酸化物も溶鋼から析出したと考えられるのであるから、このことはある程度の Ca が溶鋼に溶解していたことを示すもので、注目に値する。

5. 脱酸速度の定量的解析

脱酸反応速度の定量的な解析は、今までに明快になされた例はないように思われる²¹⁾。それは脱酸反応の機構そのものが複雑なためではなくて、間違つたモデルである粒子浮上説に基づいているためと考え、上述の界面反応説によつて脱酸反応速度を定量的に解析することを試みた。以下に Si 脱酸における検討結果を示す。

5.1 脱酸速度の解析の実験方法

マグネシヤ坩堝を使用して約 4 kg の電解鉄を溶解し、次いで Si を添加後 1600°C に 150 min 間保持して、保持中における溶鋼酸素量の変化を測定した。溶解炉内の概要を Fig. 4 (a) に示した。マグネシヤ坩堝は黒鉛坩堝中に挿入して保護した。マグネシヤ坩堝の内径は 78 mm、鋼浴深さは 120 mm であつた。実験の全過程を通

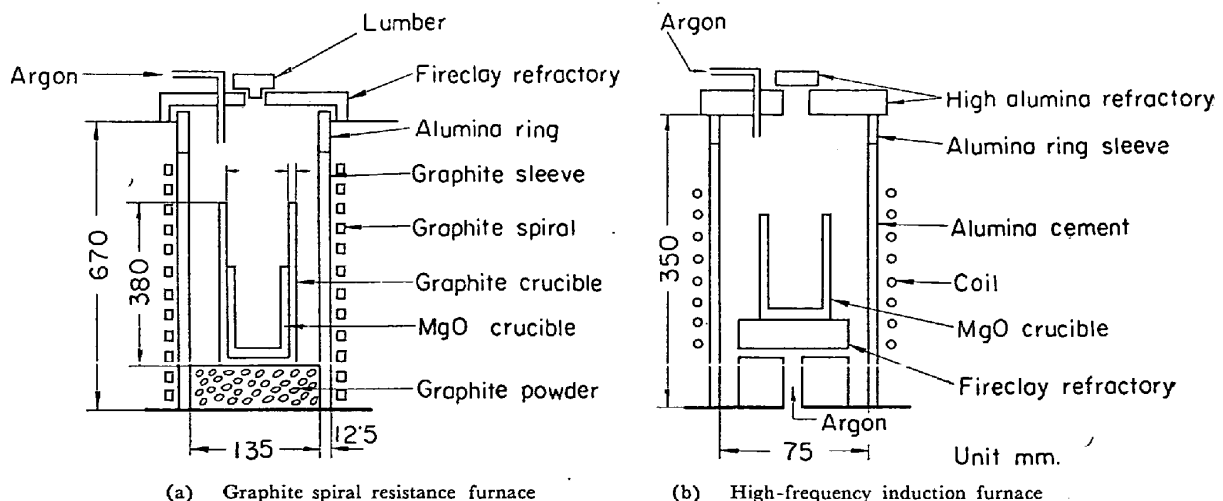


Fig. 4. Schematic explanation of melting method for experiments of deoxidation rate.

じて炉内に 20 l/min の割合でアルゴンを吹込んで CO ガスの生成により溶鋼が加炭されることと、脱酸素素が酸化されるのを防いだ。その結果溶鋼の C 含有量は 0.01 % 以下であった。炉内雰囲気のごときものである。電解鉄の全量が溶解するまでに適宜酸素を吹きつけて溶鋼の酸素富化を行なった。Si は金属 Si を使用し、添加量は 1.5% である。Si 添加後所定の時間に石英管で酸素分析用吸上げ試料を採取し、保持中における酸素量の変化を調べた。

測温は白金・白金ロジウム熱電対で行ない、Si 添加後の溶鋼の温度を $1600 \pm 5^\circ\text{C}$ に保つた。保持中における Si 量の変化は酸素の変化を知るための実験とは別に同一の実験を行ない、保持中の所定の時間に溶鋼を汲出して分析した結果、脱酸に消費された以外はほとんど変化しないことを確かめた。しかも添加した Si は 1.5% と高く近似的には保持中の Si は一定と見なされるので、保持終了後の Si 含有量 1.30% を以て保持中の溶鋼の Si 量とみなした。

脱酸速度におよぼす雰囲気の影響を調べるために、別に高周波炉によつて実験を行なった。マグネシヤ坩堝で電解鉄を溶解し、1.5% の Si を添加後、溶鋼の保持中における酸素量の変化を調べた。その際 Fig. 4(b) に示したようにアランダムセメント製のスリーブ中で溶解し、スリーブ内の雰囲気を空気のままアルゴン雰囲気にした場合と 2 通りの実験を行なつて、溶鋼酸素の変化を比較した。

溶解重量は 1.5 kg で、坩堝の内径は 54 mm、鋼浴深さはおよそ 95 mm であつた。温度は白金・白金ロジウム熱電対で測定し、Si 添加後の溶鋼の温度を $1630 \pm 10^\circ\text{C}$ に保つた。アルゴン雰囲気での実験では上から 2 l/min 下から 4 l/min の割合で上下同時にアルゴンを通した。アルゴンを通した場合の炉内雰囲気の 1 例は 0.3% H_2 , 0.2% O_2 , 1.8% N_2 でほかはアルゴンである。所定の時間に酸素および Si 分析試料を石英管によつて吸上げた。この実験の場合にも雰囲気のかんにかかわらず保持中における Si の変化量はわずかで、実質的にはほぼ一定とみなされた。

5.2 脱酸速度の解析の実験結果

炭素螺旋抵抗炉における実験結果を Fig. 5 に示した。およそ 150 min で酸素の減少は止つているが、そのときの酸素量を平衡値 C_e とみなし、それぞれの時点における酸素量 C_x と平衡値との差 $C_x - C_e$ を時間軸に対して目盛ると、図中の点線で示したように直線が得られる。高周波炉で行なつた実験結果を Fig. 6 に示した。こ

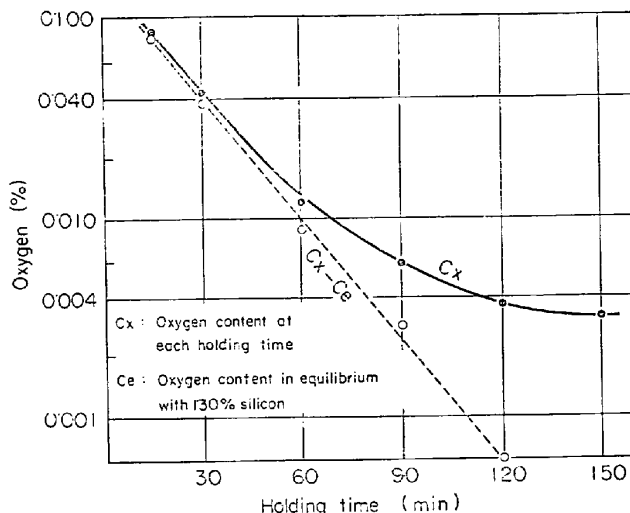


Fig. 5. Run of deoxidation after addition of 1.5% silicon in argon atmosphere. (Graphite spiral resistance furnace)

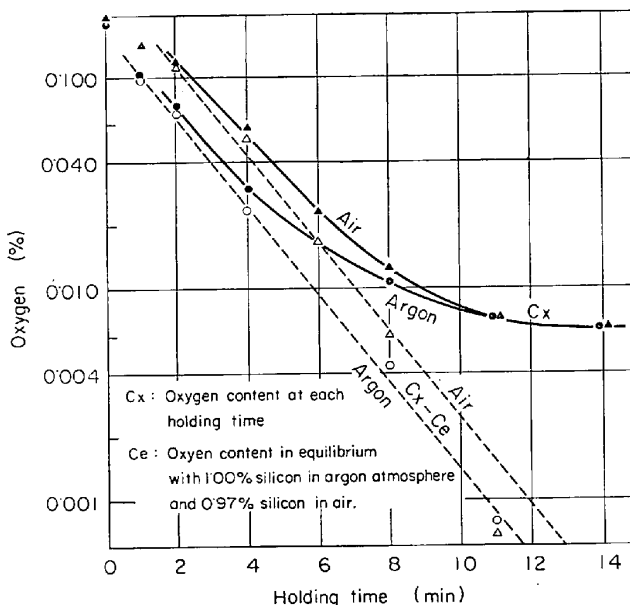


Fig. 6. Run of deoxidation after addition of 1.5% silicon in air and argon atmosphere. (High frequency induction furnace)

の場合にも同様の手続きをすることによつて、雰囲気のかんにかかわらず直線が得られ、かつ直線の傾斜もほぼ同一であつた。

5.3 脱酸速度の解析の考察

脱酸反応が坩堝と溶鋼との界面で起こるとすると、器壁で起こる純粋な化学反応はきわめて速いと考えられるので、溶鋼酸素の減少は坩堝と溶鋼との界面に考えられる拡散層を反応元素が通過して器壁に到達する速度によつて律速されると考えられる。この実験では酸素に比較して Si は十分多量にあり、反応の律速段階は坩堝の壁面への酸素の供給速度であると考えられる。また溶鋼中

の Si 濃度は高くかつ溶鋼保持での変化は少ないので、器壁面で Si と平衡する酸素濃度も近似的には一定と見なし得る。bulk の溶質成分は電氣的、熱的攪拌によつて均一であると仮定すると、溶鋼の酸素濃度の変化は次の式で表わされる。

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

ただし Cx: bulk の酸素濃度

Ce: 酸素の平衡濃度

D: 酸素の拡散係数

A: 坩堝と溶鋼との接触面積

V: 溶鋼の全容積

d: 拡散層の厚さ

(1)式は

$$\ln(Cx_i - Ce) / (Cx_j - Ce) = k(t_j - t_i) \dots\dots\dots (2)$$

となる。ただし

Cx_i: 時間 t_i における酸素濃度

Cx_j: 時間 t_j における酸素濃度

また $k = DA/Vd \dots\dots\dots (3)$

いま 1600°C における溶鋼の密度 7.0²²⁾, D は 3×10⁻³ cm²/min²³⁾, d として炭素螺旋抵抗炉による実験では 3.8×10⁻² cm, 高周波炉による実験では 5.3×10⁻³ cm と現実的と思われる値を (3) 式に代入すると²⁴⁾ k の値は 0.047 (炭素螺旋抵抗炉) および 0.47 (高周波炉) となり、これは実測値より得られた k の値すなわち Fig. 5, 6 に点線で示した直線の傾斜と完全に一致する。このような一致は界面反応説の信憑性が大きいことを物語っていると考えられる。なお宮下²⁵⁾, 川和¹²⁾が行なつた類似の実験においても、上記の取扱いによつて Fig. 5, 6 に示したような Cx-Ce と時間の間の直線関係が得られる。

Fig. 6 に示したように中性雰囲気でも、酸化性雰囲気の中のいずれの場合でも、図中の直線の傾斜すなわち k が一定なのであるから、この実験では雰囲気の影響はなく、雰囲気からの酸素の侵入は考慮する必要がないと考えられる。炭素螺旋抵抗炉で行なつた実験で、鋼浴の攪拌の程度を知るために先の実験と同一条件で 0.5% C, 1% Cr 鋼を溶成し、約 0.2% に相当するイオウを鋼浴表面に添加したところ添加後 25 sec ですでに均一に溶解していた。それゆえ炭素螺旋抵抗炉の場合でも溶鋼はかなり攪拌されており、鋼浴中で溶質元素は均一になっているという先の仮定は妥当であると思われる。

Fig. 7 は炭素螺旋抵抗炉によつて先に行なつた Si 脱酸の実験を繰返して行ない、Si 添加後の保持時間の短い期間の酸素の変化を検討した結果を示したものである。保持時間が約 10 min 以内の期間では酸素が減少していない。したがつて溶鋼酸素の時間の経過による変化は、

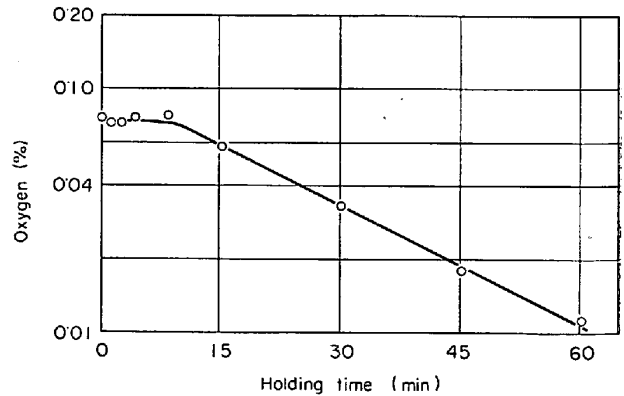


Fig. 7. Short run of deoxidation after addition of 1.5% silicon in argon atmosphere. (Graphite spiral resistance furnace. Final results Si : 1.28%)

脱酸剤添加後のしばらくの間のほとんど変化しない期間と先の(2)式にしたがつて減少する期間とがあることがわかる。最初の 10 min 程度酸素が減少しないのは溶鋼に接する坩堝の内表面に FeO が富化し、内表面が脱酸反応の nucleation site になり得ないで反応が阻止されたためと考えられる。時間が経過して FeO が溶鋼中の Si と反応してある程度 SiO₂ となると、坩堝の器壁で反応が起こるようになり (2) 式にしたがつて脱酸が進むものと推測される。

炭素螺旋抵抗炉では溶鋼の攪拌作用が微弱なので反応が緩慢におこり脱酸速度の 2 段の変化が明瞭に認められるが、高周波溶解の場合でも Si 添加後 1 min 程度は脱酸が進まない時期が認められるようである。

溶鋼酸素の減少速度を示した Fig. 6 の保持時間 0 のところの点は脱酸剤添加直前の酸素量を示したものであるが、脱酸剤添加後 1 min の点と比較すると不連続的に高い値を示している。このような現象はすでに川和によつて認められているが¹⁶⁾、脱酸剤添加後は例外的に界面反応説とは異なつた機構によつて反応が起こつたことを示している。しかしこの例外的な反応機構による脱酸は脱酸剤添加時だけであることは、次の段階ではこの不連続的な酸素の減少が起こっていないことによつて明らかである。おそらくきわめて大量の酸素が存在するとき脱酸剤を添加する場合におこる例外的な現象と推察される。Fig. 7 に見られるように酸素量が少ない炭素螺旋抵抗炉の場合には、このような酸素の不連続的な減少はおきていない。

Fig. 8 は高周波炉での Si 脱酸に使用した坩堝を実験終了後 1300°C に 30 min 保持してから徐冷し、坩堝と溶鋼との接触界面に生成した薄膜状の堆積物の X 線回折の結果を示したものである。(試料採取の際少量の坩堝

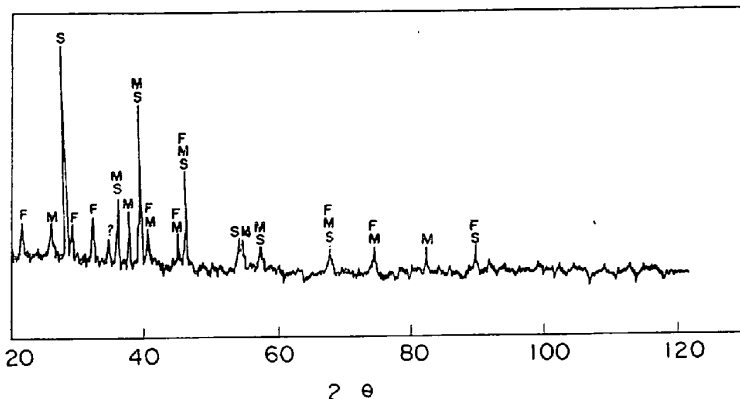


Fig. 8. X-ray-diffraction of deoxidation products precipitated on the surface of the magnesia crucible which were held at 1300°C for 30 min on the way of cooling.
S: α -cristobalite M: $Mg\ SiO_3$ F: $2(Fe_{0.59}Mg_{0.41}O \cdot SiO_2)$

Table 4. Chemical composition of deoxidation products precipitated on the inner surface of magnesia crucible. (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
79.2	4.2	1.6	13.8	98.8

材も混入したと推定される) Table 4 には堆積物の化学組成を示した. α -クリストバライトが大量に生成し, そのほかに $MgO \cdot SiO_2$ などが検出された. しかし 1300°C に保持しない坩堝では α -クリストバライトの線はまったく認められない. おそらく脱酸反応の進行過程では坩堝表面にガラス状の SiO_2 がまず析出し, ガラス状の SiO_2 の一部は MgO と反応して $MgO \cdot SiO_2$ などを形成したものであろう. したがって使用済みの坩堝そのままでは脱酸生成物である SiO_2 はガラス状のため X 線回折では検出されないが, 1300°C に 30 min 保持することによって α -クリストバライトになり X 線の的にも検出されたものと考えられる.

なお前項の実験で溶鋼からの酸化物相の析出が, 坩堝の器壁でおこることの明瞭な証拠を示したが, それはすべての脱酸反応が器壁で起こったという証明にはならない. しかし溶鋼との器壁界面のみで酸化物相が形成するとして脱酸速度の定量的解析が可能であった. また凝固した鋼に見出される介在物はほとんどすべて樹間濃縮型であった. これらのことから特殊な場合である脱酸の初期段階を除いては, 脱酸反応によって析出する全部の酸化物相は器壁に析出し, 界面反応説で述べた反応機構は脱酸反応のすべてであると推察される.

6. 葉状介在物の生成機構

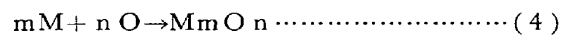
筆者は先に溶鋼中に適当な発生核が存在すると, cell

の形成末期に生成するマイクロ介在物に比して早期に脱酸反応が生じ, その結果マクロ介在物が生成し得るとする一つの証拠として, 小型鋼塊の鑄込みの際に溶鋼中に巻込まれた半焼けの葉を中心として巨大な地疵が生成した例を示したり. この現象はとりもなおさず坩堝の器壁の代りに葉が nucleation site となつて脱酸反応が進行したもので, 界面反応説の正当性を支援する一つの積極的証拠と考えられる.

7. 中間脱酸生成物に関する考察とモデルの修正

宮下は放射性同位元素を使用して Si による脱酸反応機構の解明を試み酸素富化された溶鋼中に Si を添加するとかなり急速に脱酸反応が進行するが, 脱酸生成物である SiO_2 の粒子はゆつくりと浮上することを述べた²⁵⁾. これは実験結果を粒子浮上説にしたがって解釈したものであるが, 最小限この実験の意味するところとして, Si の添加によつて急速になんらかの化学反応が起こり, かつこの化学反応とは非平行的にゆつくりと酸素が減少している事実を否定できない. しかし脱酸元素の添加によつて脱酸反応が生起しても必ずしも脱酸生成物の粒子が生成したとは限らない. 筆者は Al による脱酸反応において, Al の添加によつて酸化物粒子がただちに生成しないで鋼に溶解した単分子の亜酸化物の形成が考えられることをすでに述べたり. また小島らは Cr による脱酸の実験で, 最初に Cr 酸化物の単分子が生成し, それが可視的な大きさの粒子となるのにある程度の時間が必要であることを述べている²⁶⁾. これらの事実は今後さらに詳細に検討しなければならないであろうが, 現在までのところ脱酸剤の添加により単分子の脱酸生成物が急速に形成されると考えたほうが妥当のように思われる.

したがつて脱酸反応機構に関する界面反応説を次のように修正する. 脱酸剤 M の添加により



なる反応が急速に起こる. 脱酸生成物は単分子として溶鋼に溶解しているが, Sims²⁷⁾ が提唱したように単純な酸化物である亜酸化物を考えたほうが合理的かもしれない. ゆつくりと器壁に拡散した単分子の脱酸生成物は $MmOn \rightarrow (MmOn) \dots\dots\dots (5)$ のごとくはじめて酸化物相を形成する.

(4) 式の逆反応は起こらないと仮定すると, 溶鋼酸素量の減少速度を示す (1) 式の C_x-C_e は溶解酸化物である $MmOn$ の濃度を表わすことになるが, このよう

なモデルの修正によつても(1)式はそのまま脱酸速度を表わす式であることには変りはない。宮下の行なつた実験によると溶解酸素は脱酸過程で一定なので²⁵⁾、(4)式の逆反応は起こらないという仮定は妥当のように思われる。

8. 総 括

Si または Al を脱酸剤として添加した際の鋼中の酸素の挙動を追求し、次のような事実が明らかになつた。

1) 凝固した鋼に見出される脱酸生成物は巨視的なものも微視的なものも、いずれも cell の境界部分に選択的に位置していた。またその酸化物介在物の存在形態は凝固条件によつて相違する場合があることを2, 3の例によつて示した。

2) 溶鋼の脱酸がすすむと、溶解用坩堝の溶鋼との接触面に脱酸生成物が析出した。その脱酸生成物は樹枝状である場合がある。

3) 上記の実験事実のほかにすでに知られている脱酸に関する諸現象を総括的に説明し得る溶鋼の脱酸反応機構に関する一つの新しい見解を提案した。すなわち

(i) 脱酸剤を添加すると単分子をなして溶解する酸化物が急速に生成する。溶鋼中に酸化物粒子が生成することはない。

(ii) 単分子の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、ここではじめて酸化物相を形成し、鋼浴中の酸素は減少する。

(iii) 鋼浴中の酸素は鋼の凝固のときはじめて酸化物粒子として析出する。

4) 酸素富化した溶鉄に Si を添加したときの溶鉄中の酸素の減少速度は、上述の脱酸反応機構のモデルに基づいて導出された計算結果と完全に一致した。

5) いちじりしく大量の酸素を含んだ溶鋼に脱酸剤を加えた直後には、上記の反応機構とは異なつた脱酸が起こるが急速に終熄する。

6) Ca は溶鋼にある程度溶解し得る。

終りに本論文の発表を許可された株式会社関東特殊製鋼穴沢尚男常務取締役、終止熱心に実験に協力された同社栗田洋君をはじめ本研究に協力いただいた関係者各位に感謝申し上げる。

文 献

1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185~217

- 2) E. PLÖCKINGER and M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960) 10, p. 659~669
- 3) E. PLÖCKINGER and R. ROSEGGER: Stahl u. Eisen, 77 (1957) 11, p. 701~714
- 4) E. PLÖCKINGER: Stahl u. Eisen, 76 (1956) 12, p. 739~748
- 5) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 10, p. 601~629
- 6) L. BOGDANDY, W. MEYER and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 4, p. 235~241
- 7) L. BOGDANDY, W. MEYER and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961) 7, p. 451~460
- 8) 小池: 鉄と鋼, 33 (1948) 1~3, p. 12~18
- 9) 宮下: 学振19小委 7697 昭和39年12月
- 10) F. HARTMANN: Stahl u. Eisen, 65 (1945) 3~4, p. 29~36
- 11) H. KNÜPPEL, K. BROTZMANN and N.W. FÖRSTER: Stahl u. Eisen, 85 (1965) 11, p. 675~688
- 12) 川和: 鉄と鋼, 50 (1965) 4, p. 774~777, p. 777~780
- 13) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 7, p. 379~382
- 14) E. PLÖCKINGER: Stahl u. Eisen, 76 (1956) 13, p. 810~824
- 15) N. BORN and H. WITTSTRUCK: Stahl u. Eisen, 78 (1958) 22, p. 1514~1525
- 16) 泉田: 鉄と鋼, 投稿予定
- 17) L. H. Van VLACK and R. A. FILINN: Amer. Foundrym. Soc., 68 (1960), p. 136~144
- 18) L. H. Van VLACK, J. E. BROCKLOFF and R. A. FILINN: Amer. Foundrym. Soc., 18 (1961), p. 198~207
- 19) R. A. GRANGE, et al.: Boron, Calcium, Columbium and Zirconium in Iron & Steel, (1957), p. 502, John Willey & Sons, Inc.
- 20) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 4, p. 876~888
- 21) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965) 1, p. 19~38
- 22) M. G. FROHBERG and R. WEBER: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964) 9, p. 877~883
- 23) Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), AIME p. 672
- 24) L. S. DARKEN: The Physical Chemistry of Steelmaking, (1956), p. 101~108
- 25) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 509~510
- 26) 小島, 高橋, 坂尾, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 287~288
- 27) C. E. SIMS, H. A. SALLER and W. BOULGER: J. Metals, 185 (1949) 12, p. 814~825

討

論

〔質問〕 堀川一男, 大久保益太 (鋼管技研)

(1) 宮下の実験を引用し, 溶解酸素は脱酸後急速に減少することを認めながらも酸化物粒子はただちに生成されずに単分子状の脱酸生成物が形成されるとしている。しかし宮下の実験 (鉄と鋼, 52 (1966), p. 1049) で重要なことは溶鋼中で溶解酸素以外の酸素と結びついている Si と metallic Si は実験期間中置換していないことである。CaO-SiO₂ スラグと溶鉄間で Si がかなり置換する現象 (宮下, 西川: 鉄と鋼, 第72講演大会投稿中) から Si 脱酸時に全酸素と溶解酸素の差の酸素は Si とかなり強固に結合しており, 単分子という不安定な状態で存在しているものでないと考えますがどうでしょうか。

またこのような単分子脱酸生成物が器壁へ拡散してゆき, はじめて酸化物相を形成するとしているが, ここで酸化物相に衝突した単分子は付着するという前提に立っている。溶鋼中でもこれら単分子同志が衝突する確率はきわめて高いわけであるから, そのさいに界面張力の関係からも付着して大きな粒子を作るとは考えられないでしょうか。またすべての介在物は比較的均一な冷却条件を受けているからほとんど同一の大きさとなり, 現実の実験結果と異なるがどう考えられますか。

(2) 酸化物生成時期が凝固時であると主張する論拠として (i) 酸化物が樹間濃縮型であること, (ii) 酸化物の存在形態が凝固条件によることの2点を挙げられています。以下の理由によつて, ほとんどすべての酸化物が凝固時に生成した論拠とは云えないと考えられます。まず酸化物が樹間濃縮型であるという論拠は酸化物が Cell の境界部に存在するという事実から出発している。しかしかりに溶鋼ですでに酸化物が存在していた場合, なぜ Cell の境界に存在してはならないのか不明であります。すなわち凝固に際して多結晶が初晶として析出した場合, 溶鋼中で存在していた酸化物は, 初晶としての多結晶の境界部に存在し, この境界部には C, Cr, O などの不純物が濃化するから, 後の熱処理によつて Cell の境界部になると考えることもできます。以上の点から, Cell の境界部に存在する酸化物がすべて凝固による濃化によつて生成したと判断するのは問題があります。第2の論拠は Al 脱酸について認めるにしても, Si 脱酸についての実験事実はありません。また今かりに酸化物のほとんどが凝固時に生成すると云う考え方を認めた場合, 川和ら²⁾が実験事実として報告 (鉄と鋼, 52 (1966) p. 531~33) した静止鋼浴中における高さ方向の介在物分布は, どのように説明するかお伺いたします。すなわち静止鋼浴を脱酸した場合, 分子状の酸化物が存在するとしたら, 脱酸後のある時点で深さ方向で酸素が異なることは考えられないであろう。しかし, 溶鋼中で酸化物が存在し, 浮上過程にあるとした場合にのみルツボの深い所より高い所の方が酸素量が多いことを説明できるのではないのでしょうか。

「溶鋼の脱酸反応機構に関する一考察」に対する討論です。

〔回答〕 泉田和輝

(1) i) Si による脱酸生成物が単分子として準安定状態で存在するという事実と, その単分子中の Si が置換しないということが矛盾するという保証はないように思います。むしろ CaO-SiO₂ スラグと溶鉄との間では Si の置換が起つているが, 溶鉄中の酸化物では置換が起つていないことから, スラグと溶鉄とは酸化物の存在状態が異なること, つまり溶鉄中では単分子になっていることを暗示しているのではないのでしょうか。

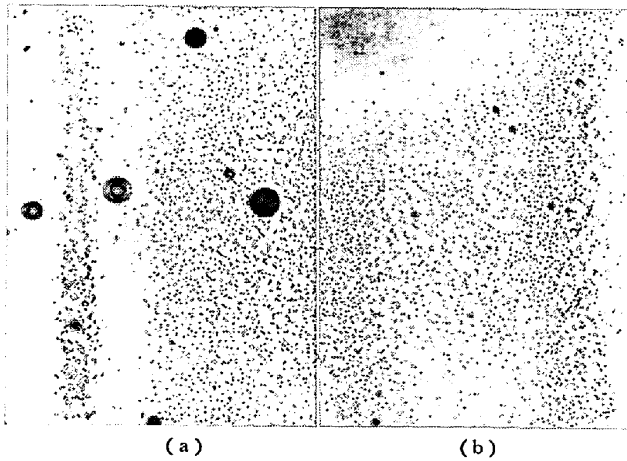
ii) 鋼浴中で単分子同志が衝突し, 酸化物粒子となるのは均質核生成に基づくのに反して, 器壁に析出するのは不均質核生成に基づくもので, 一般に後者のほうが起こりやすいと考えられています。したがつて脱酸生成物が器壁にのみ優先的に析出するのはきわめて自然なことと思われまふ。

iii) 鋼はデンドライトを形成しつつ凝固するので, デンドライトの内と外との相違, 周囲のデンドライトとの関係などや, あるいはもつと複雑な原因が関与して均一には凝固しません。したがつて介在物の大きさも不均一になります。鋼塊に存在する珪酸介在物の粒子の大きさの分布を求めた宮下¹⁾や川和²⁾の実験によると, 脱酸過程での介在物粒子の分布型は平衡に達した時と相似形でありました。これより溶解酸化物の析出はいわゆる2次脱酸生成物の場合と同程度の不均一さであつて, すべての介在物はいわゆる2次脱酸生成物のように凝固の時析出するという考えにとつては, 大へん自然な分布であることがわかります。すなわちこのような現象は脱酸過程のいかなる時点でも凝固した鋼に見出される介在物はいわゆる2次脱酸生成物と同じような生成機構, つまり凝固のとき析出したものであることを暗示しているように思われまふ。

(2) i) 介在物粒子があらかじめ樹間濃縮部分に集合していなければならない理由が全く見当りません。

ii) Si 脱酸の場合に限りますが, 凝固速度によつて酸化物の大きさが異なることが知られています³⁾⁴⁾。一般にゆつくりと凝固したほうが介在物は大きくなりますが, かならずしも単調でなく, 複雑な一面があるようです⁵⁾。Photo. 1 は明らかに酸素が飽和量以上含まれた, 1.5 kg の溶鋼を鋼製吸上げ試料採取管によつて吸上げて急凝固した試料と, 残りを坩堝中でそのまま凝固した鋼塊とにおける介在物の大きさを比較したもので, この場合には急凝固した試料の介在物は緩凝固したものと比較して小さくなつています。これは Si 脱酸の場合でも凝固条件によつて介在物の形態が異なる好例かと考えられます。

iii) 別報⁶⁾における鑄込みの実験での溶解炉における坩堝内では, 上部 10~20 mm は下部より負に偏析していました。上記の例とか, 川和²⁾, 宮下¹⁾の実験例のように鋼浴上部で正あるいは負に酸素が偏析する例が認められます。この現象に対する両氏の解釈にもいろいろ矛盾があるようです。



(a) solidified in the crucible
(b) sucked into the steel sampling tube

Photo. 1. Effect of solidifying condition of steel on the size of inclusion (0.25% C, 0.70% Si, 0.27% Mn, 1.32% Cr, 0.029% O₂) × 500

まず負に偏析する場合は粒子浮上説では全く説明ができません。

川和の実験では酸素は上部より 10 mm の所で約 400 ppm, 30 mm の所で約 90 ppm で平衡しています。浮上説ならばたとえ見掛け上にせよ, 異なつた酸素量の所で平衡になるはずはありません。筆者は後述の理由により, むしろ緩慢なる搅拌浴中で (同氏の実験は静止浴とは認め難い) 鋼浴上部に見掛け上の 2 つの平衡点が認められたことに注目します。ほぼ類似の実験における筆者の実験では, このような偏析はほとんど認められませんが, 僅少な実験条件の差によつて偏析が生じなくなる。つまり粒子が浮上しなくなる (または飛躍的に急速になる) のはどうした訳でしょうか。

宮下¹⁾は介在物粒子の大きさの分布を調べ, 粒子浮上説によつて上部の偏析を巧妙に説明していますが, 粒子の大きさは Photo. 1 にも示したように凝固条件によつて相違するのですから, 凝固後の介在物粒子の大きさを測定することにはいかなる意味があるのでしょうか。なお Al 脱酸では Si 脱酸の場合とは逆に時間の経過と共に粒子の径はかえつて大きくなります。(同一凝固条件では) これはどう説明したらよいのでしょうか。

以上のような理由で鋼浴上部での酸素の偏析が粒子の浮上に基づくものとは解釈しかねます。しかし筆者の考え方によつても説明できないのはご指摘のとおりです。一つの試案として熱分離効果が考えられます。この場合酸素が脱酸元素と平衡に達していたのでは時間的に説明

がつかねますが, 平衡量以上の酸素を含んでいるので必ずしも否定できないように思われます。こういった意味でさきに述べた川和の偏析酸素の推移は興味があります。宮下の実験の場合には凝固後の偏析を調べたもので必ずしも鋼浴で偏析していたとは限りません。Al 脱酸では酸素が凝固のときに偏析することはすでに述べました³⁾。(瀬川への解答参照) Si 脱酸で類似の現象が起こつたのかもわかりません。

文 献

- 1) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1454~1456
- 2) 川和: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 531~534
- 3) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185~217
- 4) C. E. SIMS and G. A. LILLIEQVIST: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 100 (1932), p. 154~175
- 5) 小田, 堀, 久利: 学振19委 7712, 介在 128 昭和 39年12月
- 6) 泉田: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, 掲載予定
鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1965~1967

〔質問〕 盛 利貞 (京大工)

溶鋼の脱酸反応機構に関する一連の貴論文¹⁾²⁾は一貫して非金属介在物はかなり大型のものも大部分 2 次脱酸生成物で, 樹間濃縮型であるということ強調され, 溶鋼は脱酸用金属元素と酸素とをきわめて過飽和に溶解し得ると述べておられますがこれらについて少々見解を述べます。

1) 「酸素はいちじるしく過飽和の状態で溶鋼中に溶解し得る」という実験事実として貴論文¹⁾と BOGDANDY らの論文³⁾⁴⁾とを参照しておられます。BOGDANDY らは見掛けの平衡濃度積を $K_{Ta(Zr)} = [\%Zr][\%O]^2$ あるいは $K_{Ta(Al)} = [\%Al]^2[\%O]^3$ として計算し, これらの値と真の平衡定数 $K_{T(Zr)} = 1 \times 10^{-10}$ あるいは $K_{T(Al)} = 1.7 \times 10^{-16}$ とを比較して過飽和であると述べています。しかしながら過飽和であるかどうかは理論的には活量で計算しなければなりません。とくに濃度の大きな場合はそうしなければ無意味であります。ところが計算に必要な相互作用助係数 $e^{(Zr)}$ (または $e^{(O)}$) は未知であり, Zr-O 平衡については平衡濃度積を活量で計算することは現在不可能です。しかし Zr は強力な脱酸剤ですから Al-O 平衡と傾向的には類似していると推定されます。さて Al-O 平衡は現在学振の推奨値⁵⁾が決定していますから, とりあえずこれを使用しますと BOGDANDY らの実験値⁴⁾を用いて見掛けの平衡濃度積を計算することができ, その結果は表 A のとおりです。

表 A BOGDANDY らの第 3 表⁴⁾を活量値で再計算して求めた見掛け平衡濃度積⁶⁾

	%O	%Al	log f_O	log f_{Al}	3 log a_O	2 log a_{Al}	log K_{Ta}	log K_T
a	0.03	9	-9.28	0.39	-32.40	2.69	-29.7	
b	0.15	7	-7.24	0.08	-24.19	1.85	-22.3	
c	0.15	3	-3.12	-0.11	-11.83	0.73	-11.1	
d	0.04	1.5	-1.55	0.004	-8.85	0.36	-8.5	-14.97 ⁶⁾
e	0.12	10	-10.72	0.28	-34.94	2.56	-34.9	
					平均		-21.3	

ここに f_O, f_{Al} は次式で計算⁵⁾しました.

$$\log f_O = -0.20[\%O] - 1.03[\%Al] \dots \dots (1)$$

$$\log f_{Al} = -1.74[\%O] + 0.049[\%Al] \dots \dots (2)$$

同表からわかるとおり、c, d は過飽和となつていますが、a, b, e は未飽和であり平均値も未飽和であります。ただし $e_{O_1}^{(A)} = -1.03$, $e_{Al_1}^{(O)} = -1.74$ なる値は Al が 1% 以下であてはまり、Al 含有量が高い濃度範囲では変化すると考えられますので同表の計算結果が正しいとはいえませんが、BOGDANDY らのように単に重量%で計算して過飽和であると勿論いえません。BOGDANDY らは Al_2O_3 の析出した場所で分光分析によつて Al 含有量を求めているようですが、この方法で果して Al が求められるかどうかについても問題があると思われます。(なお BOGDANDY らの第 3 表の $K_{Ta} = [\%Al]^2 [\%O]^3$ の欄は $[\%Al]^2 [\%O]^2$ に誤算されています。)

つぎに貴論文⁷⁾の Fig. 7 および Fig. 9 に示された Al, O の重量%の平均値を目算し、同様の方法で見掛けの平衡濃度積を活量値で計算しますとすべて $\log K_{Ta} \approx -10$ 程度になります。この場合には Cr の影響を考慮し $e_{O_1}^{(Cr)} = -0.041$ をも用いて計算しました。したがつて貴実験値では一応過飽和ということになりますが、その原因としては CHIPMAN⁷⁾の提案した機構も考えられます。筆者は CHIPMAN と同様に懸濁した一次脱酸生成物が存在すると考えますので、貴論文の吸上試料の分析結果が高 Al, 高 O 濃度を示し $\log K_{Ta} \approx -10$ 程度になつてもよいと思います。同様の方法で実験した WENTRUP & HIEBER⁸⁾ および HILTY & CRAFTS⁹⁾ の K_{Ta} 値と貴実験値とはよく一致しています。鋼浴中の過剰酸素の概念から考えますとある程度の O の過飽和が存在するであろうことは筆者も同意見ですが、1 次脱酸ののちもいちじるしく過飽和に O が溶解しているという実験的事実はいまだ確認不十分と考えます。CHIPMAN の提案を支持する実験事実については貴続報に対する討論内容をご参照下さい。

2) 「樹枝状の Al_2O_3 介在物は溶鋼中で 5hr 保持されてもほとんど浮上しない²⁾」という BOGDANDY ら⁴⁾の実験結果から粒子浮上説による説明が困難と指摘しておられますが、彼らの場合は生成した Al_2O_3 の樹枝状晶が 6mm φ のアルミナ管を一杯にふさいだ状態で、いわば管が介在物で詰つた状態ですから浮上しないのは当然であり、ストークスの法則に従がわない例にはならないと思います。Al と O とが互に逆方向に拡散して行く拡散層のある部分に一旦 Al_2O_3 の核を生成すると急速に結晶が発達してその拡散面附近全体に拡がる現象は十分起こり得ると思います。BOGDANDY らの写真 3 に見られる下部の黒い層はこの一例かと想像しています。彼らの写真 3, 4, 6, 7 に示された樹枝状晶は互いにかみ合つて、しかもその集団の外周部がアルミナの管壁に接していると考えられ、したがつて浮上しないのではないのでしょうか。

文 献

1) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185~217
 2) 泉田: 鉄と鋼, 52 (1966) 13, p. 1834~1844
 3) L. BOGDANDY, W. MEYER and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961) 7,

p. 451~460

4) L. BOGDANDY, W. MEYER and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 4, p. 235~241
 5) 学振, 19委 3 分科会, 製鋼反応協議会: $Al_2O_3(s) = 2Al + 3O$ 反応の平衡に関する推奨値, 昭 39 年 7 月
 6) 学振, 第 19 委員会: 鉄鋼と合金元素, p. 42 昭 41 年 2 月
 7) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962) 6, p. 1288~1289
 8) H. WENTRUP and G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939, 1940), p. 15~20
 9) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 414~424

〔回答〕 泉田和輝

(1) ご指摘のように、活量を用いていない BOGDANDY らの論文に問題はあります。しかし活量を用いて計算してもご質問の A 表中の c, d の場合には過飽和に相当する平衡濃度積になつているという事実は、Al の分析の精度を考慮に入れてもお認めざるを得ないように思います。この場合 a~e の $\log K_{Ta}$ の平均値を以てこの実験結果の一般的傾向として論ずるのは、実験の性格から考えて妥当でないと思います。

BOGDANDY の実験における過飽和か否かの問題を、たとえば a を例として現象論的に考察してみます。いま仮に $Al + O \rightarrow Al_2O_3$ の逆反応が起こらないと仮定します。介在物層が最初に形成される点では、時間の経過につれて次第に Al が高くなるのですから、一度は必ず過飽和の時を経過しているはずで、しかしその時に介在物層が形成されないで、Al 濃度が 9% になつてはじめて Al_2O_3 を析出したのですから、BOGDANDY が計算した過飽和度をそのまま受入れられないとしても、定性的にはかなりの過飽和になつてやつと Al_2O_3 を析出するに致つたと考えるべきではないでしょうか。次に Al_2O_3 が分解する。つまり逆反応が起こり得る場合ですが、その場合には Al が次第に増加する過程で、一度析出した Al_2O_3 は Al の濃度がある値以上高くなると酸素の活量が小さくなり、逆に溶解してしまいます。実際には Al_2O_3 は存在しているのですから過飽和のはずです。また我々が観察しているのはいわゆる 2 次脱酸生成物であるというのなら、Al が 9% になつてはじめて介在物層を析出する理由が見当りません。それゆえいずれにしろかなり高い過飽和に到達してはじめて Al_2O_3 が生成したと考えられます。

Al と酸素の平衡濃度積の測定が測定者によつてひどくばらつていることなどから、このような現象論的な評価も許されることのように思います。BOGDANDY が述べているように、デンドライト状の Al_2O_3 の生成も上記の推論を支持していると考えるのは適切ではないでしょうか。

(2) BOGDANDY の実験では、酸素量は 0.04~0.15% ですが、そのとき生成する Al_2O_3 の体積率は、仮に酸素が全部 Al_2O_3 として析出するとしても、溶鉄に対

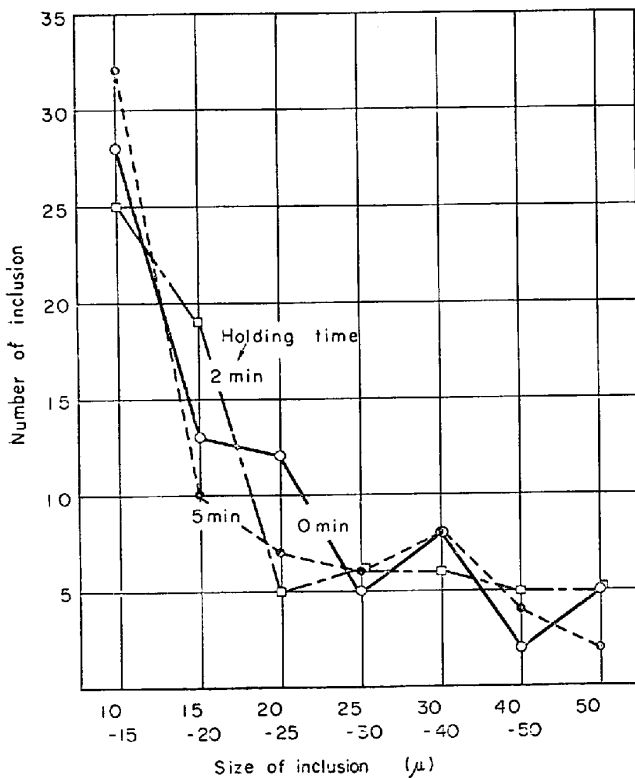


Fig. 1. Effect of holding time after teeming on the occurrence tendency of macroscopic inclusions. (0.4% carbon steel containing 0.1% Al)

して占める割合は 0.1~0.5% にしか過ぎません。他の部分から拡散してきた酸素を考慮に入れても、ご指摘のような填つた状態とはややほど遠いように思われます。

介在物はすべて凝固のとき析出するものとすれば、溶鋼の化学的状态に変化が起こらなければ介在物の浮上と呼ばれる現象は起こらないはずです。Fig. 1 は故意にマクロ介在物を生成させるという先に報告した実験と同様な方法で鑄込みを行なつて、鑄込み終了後の溶湯保持によるマクロ介在物量の増減を示したものです。すなわち鑄型用坩堝に鑄込まれた溶湯を溶解炉中に移して 1495~1500°C に 2~5 min 保持し、保持後炉外に取出してそのまま凝固させた鋼塊と保持を行なわなかつた鋼塊とのマクロ介在物量を比較しました。Fig. 1 の結果もいわゆるマクロ介在物が浮上しなかつた例と考えられます。

文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, 掲載予定
鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1965~1967

〔質問〕 小池与作 (富士中研)

(1) 脱酸速度の定量的な解析で (3) 式より求めた k と実験結果より求めた k は一致している。しかしこの場合 D の値として代入したのは酸素の拡散係数であり両者の値の一致より少なくとも表現しうことは律速にあづかるものは酸素原子である。単分子の溶解酸化物が器壁に拡散到達するという考えはこの式からすれば飛躍している。

また、速度論的に解析していくのであれば、反応の全段階について律速になつているか否かを検討する必要がある。

ある。

溶鉄中では単分子の酸化物がルツボ壁へ移動しているが、一方脱酸速度の解析では、ルツボ壁の拡散層を反応元素が通過して器壁に到達する速度によつて律速され、酸素に比較し Si 云々となつている。この点生成された単分子酸化物の移動を考えるのであれば、ここで酸素原子、Si 原子と個々に分けて考えるのは如何なる理由であろうか。

(2) 泉田説では溶鋼内部では脱酸元素と酸素との化学反応は進行しない。溶鋼中で酸素は過飽和に溶解しているとあるが、泉田も引用しているごとく、RI を用い溶鉄中の溶解酸素と介在物中の酸素を区別定量した宮下の実験結果によると、溶解酸素と [Si] とはほぼ平衡関係を保っている。

また同様な結果を FISCHER, WAHLSTER²⁾ も報告している。

(3) 酸素を含んだ溶鉄に Si, Al などを添加した場合、ただちに溶鉄表面に酸化物が生成浮上してくることは通常認められる所であり、これは泉田説のごとく、特に多量の酸素を含有するなど特別の場合のものとは認められない。従つてルツボ壁のみでの反応説では説明困難と考えられる。

文 献

- 1) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966), P. 1049
- 2) W. A. FISCHER, M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 10, p. 601~609

〔回答〕 泉田和輝

本論文においては説明の順序として、最初に「脱酸反応機構のモデルの考察」において脱酸反応機構のモデルの一応の仮定をもうけ、このモデルに基づいて「脱酸反応速度の定量的解析」を説明しました。しかしおわりに反応モデルについて若干の修正を行ないました。それにとともに脱酸速度の解析などについて部分的に記述の変更をしなければならないところですが、繁雑を避けるために省略し、読者の類推に頼りました。小池の質問の多くはこのような省略に関連したもので、記述が不分明であつたことをお詫び致します。

(1) 時間の経過につれて溶鉄中の酸素が減少するという現象を、溶鉄中での Si と酸素との化学反応による溶解酸化物の生成、溶解酸化物の器壁への移動、器壁面における酸化物相の析出の 3 段階に分け、このような反応モデルを仮定するときは溶解酸化物の器壁への移動が脱酸速度を律速するはずであるとして溶鉄中の酸素の減少速度を計算したところ、実測値とよく一致しました。したがつて上述のような反応モデルの仮定は正しいに違いない、というのが脱酸反応速度の定量的解析に用いた手法であり、このような手法は一般的なものと考えられます。

k を計算するためには溶解酸化物の拡散恒数 D のほかに δ , d の値を知らねばなりません。この種の計算では D , δ , d について今まで知られている常識的な値を (3) 式に代入して得た k の値が実測値と一致すれば、それで両者の k は一致したとみなしてよいと思います。ここで溶解酸化物の D の値は不明ですが、一応酸素の D を以て代用したところで常識的な値の範囲をそう逸脱して

いるようには思われません。

このようにして知られた律速段階は溶鉄中の酸素の減少速度が(1)式で表わされる範囲、つまり Si 添加直後のしばらくの間を除いては、全反応の律速段階であることは明らかであります

Si, 酸素を別々に分けて考えていたのは反応モデル修正以前の論議で、修正後は(1)式に示すように以前過飽和に溶解してたと見なされていた酸素、つまり溶解酸化物だけが問題になり、一度生成した溶解酸化物は分解しないのですから、すでに平衡に達している Si, 酸素は問題になりません。

(2) 本文で述べたように、脱酸剤を添加したとき、酸素はそれに対して過飽和に溶解しているのではなくて、単分子の酸化物となつて溶解すると反応モデルを修正致しました。したがって宮下の実験結果を決して否定していることにはなりません。ただ脱酸剤の添加により宮下は急速に酸化物粒子が生成されたと仮定し、筆者は溶解酸化物が生成したと仮定したまでであつて、宮下の実験からはそのいずれであるという解答が得られないことは本文において述べたとおりです。

FISHER, WAHLSTER 実験からは溶解酸素に関するミのクロ的な提示は何も得られません。

(3) 確かに Si, Al を添加したとき一見脱酸生成物が浮上したような現象が認められます。これは脱酸剤の溶鋼への溶解にともなつて、溶鋼表面で脱酸剤が雰囲気によつて酸化され、生じた酸化生成物があたかも浮上した脱酸生成物のように見えるのではないのでしょうか。この場合もし急激に酸素が減少したのであれば、その急激な酸素の減少量に相当する分は界面反応によらない反応機構、おそらく粒子の浮上による脱酸が進んだと考えられます。それが起こるか否か、どの程度起こるかは脱酸剤や溶鋼の化学組成によつて異なるでしょう。Al-Mn 複合脱酸剤の場合にはかなり容易にかつ大量に例外的な反応が起こるようすが、急速に終熄し全反応過程に対して本文で述べた一般法則が完全にあてはまることは変わりありません。

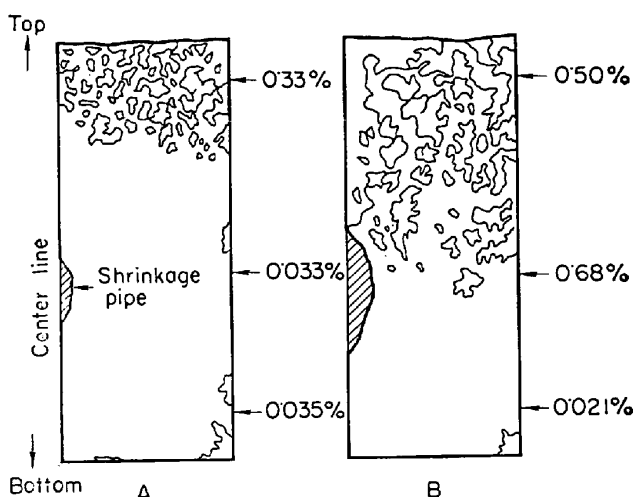
文 献

- 1) 川和, ほか: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1457~1460

〔質問〕 瀬川 清 (八幡東研)

初めに、広い範囲の実験結果から多くの貴重な結論を導いた本論文に敬意を表します。とくに、脱酸生成物が炉壁で析出する可能性は条件によつては十分あり得ると私も考えます。しかし、一般的には脱酸生成物は溶鉄内でも炉壁でも析出することはできるが、普通実験できる溶鉄状態では前者の方が起こりやすいであろうと考えます。以下に当所で行なつたアルミナ・クラスターに関する結果の一部を報告し、討論資料としたいと思います。

アルゴン雰囲気中でマグネシヤ・るつぼ(内径80 mm)を用いて 5 kg 電解鉄を高周波誘導炉で溶解し(溶鉄高さ約 100 mm) 1600°C に保持、鉄板でカプセルした金属 Al を溶鉄に鉄棒で挿入し、攪拌する。さらに 1600°C で鎮静しつつけた後ただちに電源を切り、るつぼ内で冷却、凝固せしめた(冷却速度; 20°C/min)。予備実験から鎮静後約 5 min で、酸素は 0.12% から 0.005



A 20min holding time at 1600°C after Al is added (3g/kg)
 B 5min holding time at 1600°C after Al is added (4g/kg)
 Figures represent the concentration of Al

Fig. 1. Distributions of aluminum cluster.

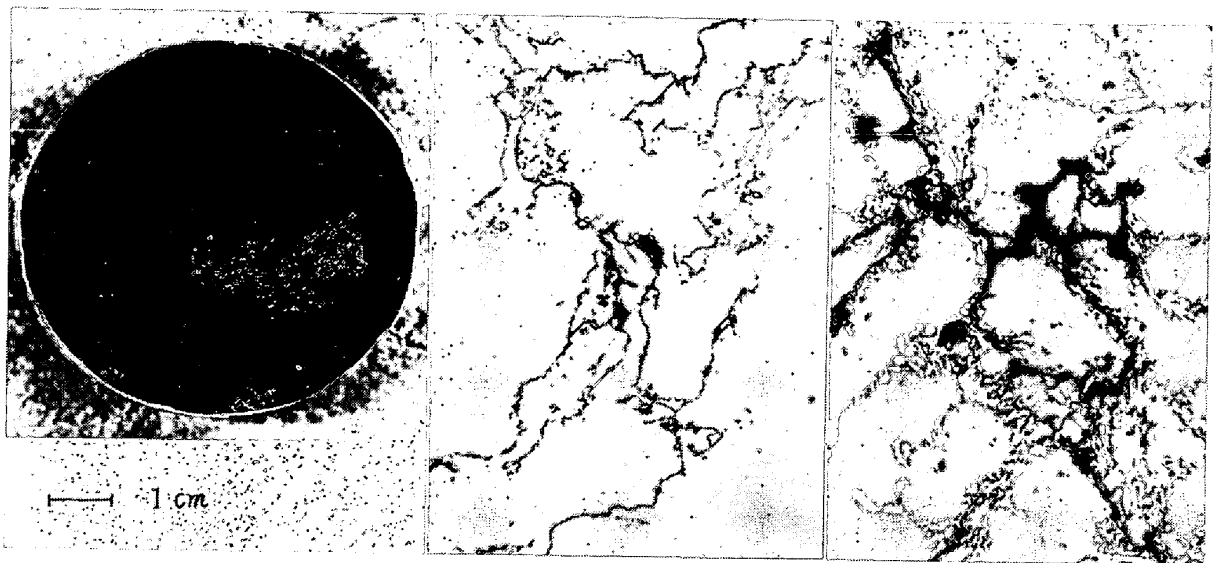
%まで急速に減少し、以後ゆつくり減少し、20 min で 0.002%になつた。得られた鋼塊は縦方向に切断し、クラスターの分布状況を観察し、1600°C での鎮静時間の影響を調べた。Fig. 1 に示したように、20 min 間鎮静した場合はクラスターは頭部に集中しているが、5 min 間の場合は中央部から頭部にかけて一様に分布している。この結果は、脱酸反応の初期を除いて、微小なアルミナ(5μ以下)が溶鋼内で多数発生し、それがゆつくり浮上しているためと解釈できる。この場合、溶鋼内で単分子が偏在していると考えるのは不自然であろう。また、液-固相界面、たとえば樹脂状結晶間で発生したとも考えられない(成長は除く)。なぜなら鎮静時間の差が冷却、凝固の条件を変化させる程の影響力はなんら推定できないからである。したがって、脱酸生成物発生機構は、実施した実験の条件によつて左右され、浮上説が全面的に否定されるべき説とは考え難い。

以上につきご意見をお伺いしたいと存じます。

(回答) 泉田和輝

示された実験結果に対する瀬川のご説明には、次のような矛盾が指摘できます。1) 図に示されたようなアルミナの偏析は、高周波による鋼浴の攪拌にもかかわらず、溶湯中でアルミナが徐々に浮上していたことを意味する。このようにアルミナが攪拌流に影響されずに、まざらないで徐々に浮上してゆくのはおかしい。2) また溶湯保持中に均一にまざっていたアルミナが、凝固過程で浮上したもならば、なぜ溶湯保持中に容易に分離してしまわなかつたのか。

そこで次のような同種の実験を行ないました。溶解炉は炭素螺旋抵抗炉、溶解重量は 1.5 kg で、そのほかは瀬川の実験条件と同一です。Al 添加後溶湯を 5 min 保持し、そのまま凝固した鋼塊、アルゴンを 3 l/min の割合で 20 sec 吹込んだもの、1400°C に加熱してあつた別の坩堝にあげかえたものなど 3 本の鋼塊を縦割りしました。それぞれの鋼塊は脱酸の進行の程度に応じて雲状のアルミナ介在物の量に多寡はあつても、いずれも Fig. 1 に示されたと同様に鋼塊上部に偏析してしま



(a) Network inclusions produced in the top chilled zone of an ingot, 0.4% C-1% Cr steel.
 (b) Same inclusions as Photo. 1 (a) at high magnification. $\times 100$
 (c) Same type inclusions as Photo. 1 (b) in 2% C-12% Cr steel. $\times 300$

た. このことは懸濁していたアルミナが攪拌によつておおよそ均一に分布したと思われる状態から凝固させてもアルミナは忽ち浮上することを示しています. つまり凝固のときは溶湯保持に比較してアルミナの浮上が飛躍的に早いという矛盾が確認できました.

以上のことから粒子浮上説によつても瀬川によつて示された実験結果は説明できないように思われます. ご指摘のように単分子の酸化物が偏析しなければならぬ理由は現在のところ考えられませんが, 粒子浮上説でも矛盾があるとすれば, むしろ単分子の酸化物が何らかの理由で偏析したものとして考えてみようというのが筆者の立場です.

ところがそのような溶解酸素または酸化物の偏析が実際にも起こっているとしか考えられない現象があります. 別報において示したように¹⁾, 故意にマクロ介在物を生成させる実験において, 0.1% Al を添加した場合に鋼塊上部の急冷面に著しく大量のマクロ酸化物が生成しましたが, 1% も Al を加えたときは Photo. 1 (a) に示したように肉眼的には雲状に, 顕微鏡的には Photo. 1 (b) のように network 状になつて生成します. Photo. 1 (c) は 2% C, 12% Cr 鋼における場合を示しまし

た. 写真から介在物は樹間濃縮型であることは明らかです. 何れの場合にも, 鋼塊上部における大量の酸化物の生成にもかかわらず, 底部ではマクロ介在物はほとんど皆無でした.

このように, あたかも下から浮上してきたかのごとき上部の大量の介在物も network 状で, かつ樹間濃縮型であることから, それらの介在物は凝固のとき析出したものと考えられます. 鑄込後の凝固前の鋼塊の底部 30 mm のところと, 上部急冷面から 10 mm のところとから試料を採取しましたが, 酸素の偏析は認められませんでした.

したがつて上部の偏析は凝固の際のかなり短い時間に起こつたものと思われま

す. なお凝固の際のかなり短い時間に, 上記のようにマクロ的に偏析が起こるもう一つの例として雲状介在物に関する実験があげられますが, 既報²⁾ p. 194 をご参照下さい.

文 献

- 1) 泉田: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, 掲載予定
鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1965~1967
- 2) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 185~217