

抽出残査によつて測定した結果であり、よく一致していることはすでに述べたとおりである。注目されることは Si と Al の各単独脱酸において、 SiO_2 よりも Al_2O_3 のほうが浮上しやすい分布になつてゐる。Mn との共同脱酸で、単独脱酸よりも A が大きくなつてゐるが、脱酸直後 (2 min まで) の 1 次介在物が単独脱酸より凝集性がよく、また生成初期でかなり大きいため、浮上途中において加速的に大きくなり (Fig. 3), 脱酸 2 min までに浮上してしまう。したがつてこの時点までに浮上しなかつた粒子は比較的小さく、浮上途中における凝集確率も少ない。すでに述べたとおり (27) 式は浮上途中における凝集を仮定していないから、共同脱酸については、脱酸後 2 min からの浮上速度は (27) 式によつて説明できるわけである。

文 献

- 1) 川和, 他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859
- 2) 川和, 他: " 51 (1965), p. 774
- 3) 川和, 他: " " , p. 777
- 4) 川和, 他: " " , p. 780
- 5) 川和, 他: " " , p. 783
- 6) 川和, 他: " 52 (1966), p. 528
- 7) 川和, 他: " " , p. 531
- 8) 川和, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1457
- 9) Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 451
- 10) Physical Chemistry, Moelwyn Hughes, (1961) p. 1213, Pergamon Press
- 11) Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 729
- 12) Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 218 (1960), p. 314

(108) 複合脱酸による介在物の組成について

名古屋大学, 工学部

○小島 康・三輪光司・理博 佐野幸吉

On the Composition of the Inclusion Formed on Codeoxidation.

Yasushi KOJIMA, Kōji MIWA
and Dr. Kōkichi SANO.

1. 緒 言

単一の脱酸剤により脱酸した場合に、介在物の生成状況については、その脱酸剤の溶解過程とともにすでに報告¹⁾した、前報では、また脱酸剤の過飽和度と介在物の生成場所の関係についても考察した。単一の脱酸剤を添加した場合にはほとんど固体の介在物が生成し、このような介在物を生成するためには、非常に大きな過飽和度を必要とした。溶鋼中で homogeneous nucleation をできるだけ容易にするためには、過飽和度が小さくても核の生成が行ないうる介在物を作ることが重要である。このように核生成の観点からすれば、生成される介在物の界面エネルギーが小さければ過飽和度が 5~10 ですでに核が生成し得る。一般的に固体の介在物より液体の介在物のほうが界面エネルギーも低く、核生成は容易である。

また、成長速度も大きく、浮上分離も容易であるので溶鋼外へすばやく除去されることは古くからよく知られてきた現象である。

本研究では、このような観点から脱酸剤の組合せと生成される介在物の関係を明らかにせんとした。

2. 実験方法

実験装置および方法については、前報告と同様であるのでここでは省略する。

脱酸剤の添加順序および溶解継続時間を一括して、Table 1 に示した。

実際操作で用いられる複合脱酸剤を添加した場合の実験条件を Table 2 に示した。実験はいずれの場合も、1600°C で溶鉄 200 g を用いた。

3. 実験結果および考察

Al, Si あるいは Al, Mn の組み合わせによる脱酸の場合は状態図からも推定されるように、生成する介在物が相互に反応して複合酸化物を容易に生成しないので、先の単一脱酸剤の場合に非常によく似た傾向を示した。しかし、Si, Mn の場合は、それらの酸化物が相互に反応し融点を下げ実験温度範囲では液体となる。ここでは紙面が限られているので生成した介在物が FeO-MnO-SiO₂ 系にかぎり記すことにする。

Mn, Si の順に脱酸した場合 Mn により先に溶鉄中の酸素は脱酸される。Mn と酸素が完全に平衡に達していたものとする、後から Si 添加によつて生ずる最大の過飽和度は約 10 である。(Mn 濃度が均一とすると約 2.2%) このような低い過飽和度で SiO₂ の核は homogeneous nucleation によつては生じない。しかし Mn によつて MnO が生成しているの、これらの酸化物を核として MnO-SiO₂ を生成するならば過飽和度は 10 以下²⁾でも可能である。

介在物の生成場所を X 線マイクロアナライザーにより分析した結果、Mn 濃度 10%, Si 濃度は 1% 以下であつた。このことは Mn 投入後溶解時間が短いので溶鋼中の Mn 濃度は均一でないことを示している。

また介在物の内部は完全に均一でなく、比較的 MnO 濃度の高い部分と低い部分が不規則に現われた。川和³⁾が先に報告したような SiO₂ と MnO 濃度が交互に高い規則的な濃度分布をした介在物は認められなかつた。

Fe-Si 投入後 Fe-Mn で脱酸したがこの場合 Fe-Mn は完全に溶落せず未溶解の Fe-Mn が溶鉄表面に残つてしまつた。しかし溶落した部分の Fe-Mn は溶鉄内部に Mn 濃度を低下しながら溶解していた。

この Fe-Mn の種々な Mn 濃度の場所で FeO-MnO-SiO₂ 系介在物が観察された。また Mn 濃度零の場所ではもちろん SiO₂ 介在物が観察された。

Mn 濃度が低くなるのに対応して介在物中の MnO 濃度が低下した。このことは先に生成していた SiO₂ 介在物の周辺に Mn が到達し SiO₂ と反応して FeO-MnO-SiO₂ 系介在物に変化したのか、あるいは溶鋼中に存在した単分子の SiO₂ が MnO と反応してこの場所で FeO-MnO-SiO₂ 系介在物に成長したのかいずれとも決めがたい。たずねにせよ、溶鋼組成に介在物の組成がすばやく対応するものと考えられる。

Table 1. The order of addition of two deoxidizers.

Sample No.	Initial oxygen content	First deoxidizer	Weight (g)	Holding time (sec)	Second deoxidizer	Weight (g)	Holding time (sec)
1	0.119	Mn	7.0	10	Al	6	2
2	—	Al	3.0	10	Mn	13.0	10
3	0.109	Si	2.0	10	Al	5.5	2
4	0.092	Al	3.5	10	Si	6.0	2
5	0.089	Mn	8.5	20	Si	2.5	7
6	0.085	Si	2.5	10	Mn	12.0	10

Si; Si, 72% (Fe · Si), Mn; Mn, 50% (Fe · Mn), Al; Al, 99.7%.

Table 2. Initial condition of deoxidation with commercial deoxidizer.

Sample No.	Initial Oxygen Content	Alloy	Weight (g)	Holding time (sec)
7	0.115	Si, Mn	16.0	15
8	0.090	Ca, Si, Mn	9.0	3
9	0.079	Al, Si	9.0	4

Si-Mn; Si; 15.6% Mn, 62.4% C; 1.81%
 Ca-Si-Mn; Ca, 18.56% Si; 54.15% Mn; 17.29%
 C; 0.78%, Al-Si; 19.50% Si; 39.55%, C; 1.17%

市販の Si, Mn 合金で脱酸した場合、この合金が完全に均一に溶解していないにもかかわらず、非常に大きな介在物が Mn 濃度 2% 付近の先端部に観察された。Si, Mn の最先端部 (濃度が稀薄) においても 1μ 以下の介在物の生成が認められた。Si, Mn の濃度が増加するにつれて介在物が大きくなっていく傾向があるが、規則性は認められなかった。

また、Ca, Si, Mn 合金で脱酸した場合溶鉄に投入した直後から Ca が蒸発し、炉内がこの煙でおおわれて、溶鉄表面が見えなくなったので溶解を非常に早く打ち切ったにもかかわらず溶鋼内には大きな介在物が成長したのが観察された。

HERTY⁴⁾は Mn/Si の比が約 4 の時に生成される介在物の成長速度が最も大きいことを報告している。Ca, Si, Mn 合金の Mn/Si の比は約 0.3 であるからこの値からすれば、この介在物の成長速度は先の Si, Mn 合金に比して大きくないものと考えられるが、実験結果によれば非常に大きい。このことは Ca が溶鉄中で介在物の成長速度に何らかの影響を与えているものと考えられるが詳しいことは現在の段階ではわからない。

以上のように脱酸剤の添加順序を変えたり、あるいは合金で同時に脱酸した場合に、生成した介在物の組成とその生成場所の濃度との関係を調べた。

Fig. 1 に介在物中の MnO 濃度とその生成場所 (Si < 1%) の Mn 濃度の関係を示した。

脱酸剤の添加方法の差異や、脱酸剤の投入から試料採取までの時間がきわめて短いことにもかかわらず溶鋼中の Mn と介在物中の MnO 濃度との間には一定の関係が成立しているのは興味ある現象である。なおこの介在物中の FeO 濃度はいずれも 3% 以下であった。

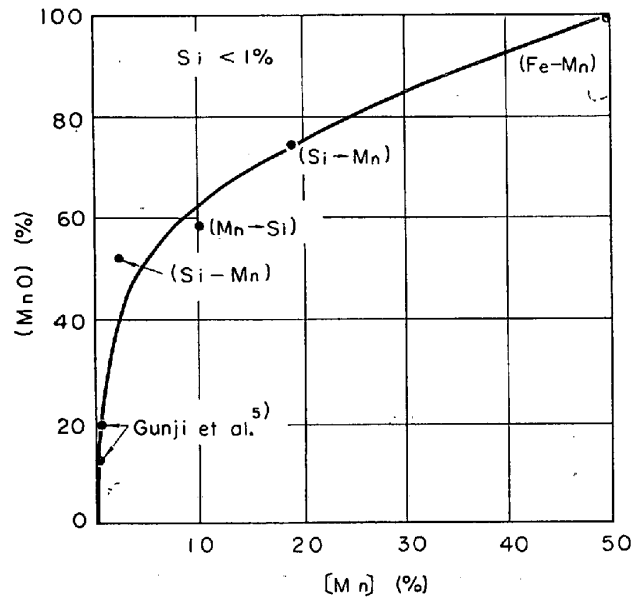


Fig. 1. Relation between the concentration of manganese in the metal and the concentration of manganese oxide in the inclusion.

Si, Mn 共同脱酸におけるスラグと溶鋼との平衡関係は Si, Mn の濃度が数パーセント以下においては、すでに報告⁶⁾されているがそれ以上においては不明である。

ここで、Si, Mn 合金で脱酸した場合 Mn 2%, Si 0.5% における介在物中の (FeO) 濃度を求めてみる。

RAMACHANDRAN⁵⁾らによれば不飽和 SiO₂ スラグ中の SiO₂ の活量は a_{Si} と a_{Mn} の比から求められることを示した。すなわち、

$$\log a_{SiO_2} = -6.85 + 12700/T - 0.5 \log (a_{Mn}/a_{Si}) \dots\dots\dots (1)$$

a_{SiO₂} はそれぞれの活量を用いることによつて 1600°C の値を計算すると 0.67 となる。

また、Si と O の平衡恒数は

$$\log K_{SiO_2} = a_{Si} \cdot a_{Si}^2 / a_{SiO_2} = -23100/T + 7.59 \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式に 1600°C, a_{SiO₂}, a_{Si} を代入することによつて a_O を求めることができる。また、

$$\log a_{FeO} = \log a_O - \log a_{O(sat)} \dots\dots\dots (3)$$

の関係式に a_O を (2) 式から求めた a_{O(sat)} に Taylor

と CHIPMAN¹⁰⁾の値を代入することにより a_{FeO} を求めると、 $a_{FeO}=0.023$ となる。

また TURKDOGAN¹¹⁾らによつて FeO-MnO-SiO₂ 3 元系スラッグにおける a_{FeO} とそれらの濃度との関係が報告されているのでこの関係を用いると FeO 濃度は 3% 以下となる。この値は先の分析結果とよく一致している。

4. 結 言

脱酸剤投入直後の複合脱酸により生成される介在物の組成について調べた結果を得た。

(1) 複合脱酸により生成される介在物の組成が化合物を容易に作らない。例えば Al₂O₃ と MnO の場合などは、脱酸初期の介在物は単独脱酸の単なる組み合わせと同様に考えられる。

(2) 生成される介在物の組成が化合物を容易に作り液体のような場合 (MnO-SiO₂) については、溶鋼組成と介在物の組成が非常に短時間の場合でも平衡に近い濃度関係を示す。

(3) 介在物の生成場所の Si, Mn 濃度から介在物中の FeO 濃度を計算した結果、分析値とよく一致した。

文 献

- 1) 小島, 高橋, 坂尾, 佐野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 557
- 2) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 3) 川和, 大久保, 笹島, 徳永: 鉄と鋼, 51 (1965), P. 780
- 4) C. H. HERTY: The Deoxidation of Steel, p. 29 Mining & Metallurgical Advisory Boards, Pittsburgh, (1934)
- 5) 郡司, 大久保, 榎井, 徳永: 鉄と鋼, 50(1964), p. 485
- 6) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met., & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425
- 7) H. B. Bell: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), P. 116
- 8) R. A. WALSH and S. RAMACHANDRAN: Trans. Met. Soc., Amer. Int. Min., Met, & Pet. Eng., 227 (1963), p. 560
- 9) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 10) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met., & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228
- 11) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 173 (1953), p. 217

(110) 溶融 Fe-Cr 合金と平衡する酸化物組成について

名古屋大学, 工学部

○高橋 喜一・小島 康

工博 坂尾 弘・理博 佐野 幸吉

On the Composition of Oxides in Equilibrium with Liquid Iron-Chromium-Oxygen Alloys.

Kiichi TAKAHASHI, Yasushi KOJIMA,
Dr. Hiroshi SAKAO and Dr. Kōkichi SANO.

1. 結 言

溶融 Fe-Cr 合金と平衡する酸化物の形態については、Fe-Cr-oxide-H₂-H₂O 系反応の平衡測定を行なうことにより種々検討されてきた^{1)~4)}。また溶融合金を急冷して凝固試料中の介在物を抽出し、酸化物の組成、構造について検討した報告も少なくない^{5)~7)}。

溶融 Fe-Cr 合金と平衡する酸化物の酸素ポテンシャルを正確に測定し、これらの平衡定数から酸化物の組成を決定することは不可能ではないが、溶鉄中の Cr の活量は現在なお検討の余地があるため、この実験の結果のみから、ただちに酸化物の組成を決定するには不安が伴うことになる。

また一方凝固した鋼塊に存在する酸化物は溶融合金中に存在した 1 次酸化物と温度降下時に生成した 2 次酸化物の 2 種類からなるものと考えられる。冷却がかりに中性雰囲気中においてかなり急速に行なわれ、しかも最適の方法により抽出された介在物でも、それが溶融合金と平衡状態にあつた酸化物であるという保証はない。したがつて抽出酸化物についての検討結果から、ただちに溶融合金と平衡した酸化物としてその組成、構造を決定することにも疑問の余地がある。

著者らは溶融合金と平衡にある酸化物の組成をできるだけ変えないような方法で酸化物試料を採取し、その組成を XMA により決定しようと試みた。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

実験装置は著者らが従来平衡実験に使用したガス洗浄装置ならびに水銀ギャップ式高周波加熱による反応炉を用いた。高純度アルミナルツボ内に電解鉄約 200 g を入れ、H₂-A 混合ガス気流中にて溶解した。溶融後電解クロムを所定の濃度になるよう投入し、溶鋼表面に酸化物が存在しなくなるまで還元した後、混合ガスに H₂O(g) を混入し溶鋼表面を完全に酸化物でおおう。そのときの温度より約 20°C 溶鋼温度を上昇したときに酸化物が消失し、またその温度に再び降下した場合に酸化物が再び以前の状態になるよう酸化、還元をくりかえして酸化物の量を調節した。このようにして酸化物の量を一定にした後約 20 min 間そのままの温度に保持した。これは酸素飽和溶解度の実験において、このような温度の昇降によつて酸素濃度は約 15 min 間で一定になることが実験的に明らかになつているからである。この後一端を木綿糸に結びつけた直径 18 mm 重さ約 150 g の 13% Cr 鋼を上部から溶鋼中に浸漬し、ただちに電流を切り、A ガス雰囲気中で炉中放冷する。かくして溶鋼表面をおおつ