

鋼に生成する介在物が、 FeCrO_4 と $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ の固溶体から成り立っていると考えれば高温X線回折結果をも良く説明できる。このことも、溶鋼中に溶存する酸素量が、クロム添加量の少ない場合、増大する事実と一致し溶鋼と平衡する酸素分圧が高くなることから、介在物構成鉄元素の原子価変化を考えると3価の鉄イオンが増加し、 Cr_2O_3 と sesquioxide 固溶体を作ると見なし得る。そして、多量の FeCr_2O_4 と固溶体を作るものと考えられる。

逆に添加クロム量が、8%以上になると、溶鋼溶酸素量は増加するが、生成する Fe^{+++} 量は少量で $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ の構成鉄量は少ない。介在物を構成する、 FeCr_2O_4 と $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ の固溶体はその結果、標準 $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{FeO}/\text{Cr}_2\text{O}_3=32.3/67.7)$ よりも構成 Cr_2O_3 量が高くなる。

クロム添加剤として、電解クロムをもちいた場合は、すでにのべたように²⁾、正方晶 iron chromite とともに Cr_2O_3 ならびに FeCr_2O_4 が生成されることから、介在物構成 Cr_2O_3 量が高いような結果をあたえる。

5%クロム鋼抽出残渣(電解クロム添加)の高温X線回折結果を Photo. 1 にあたえる。この結果から、700°C に 3hr 保持することにより、 FeCr_2O_4 と $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ に分解することが判明した。18%クロム鋼抽出残渣についても同じ結果をしめした。

さらに、700°C 以下の高温X線回折試験が必要であるが、鉄-クロム-酸素系鋼に生成する iron chromite の正方晶化には Jahn-Teller 効果が働いている可能性が少ないと見なしえた。

3. 結 言

鉄-クロム-酸素系鋼に生成する一次介在物の生成機構を知る目的から、クロム含有量の異なる急冷鋼からの抽出介在物を放射化し、構成 Cr_2O_3 量を計算した。

その結果明らかになった事項として

1) 溶鋼と平衡する酸素分圧に生成介在物の構成成分は依存する。酸素分圧が低い場合には、介在物を構成する鉄イオンの原子価が2価の状態から金属鉄を析出するようになり、その結果介在物の構成 Cr_2O_3 が極端に大となる。

2) 介在物の放射化分析結果は、クロム含有量をかえるに従って溶鋼中の溶存酸素量が増加する傾向を良く説明できる。

生成介在物としての iron chromite の正方晶化に Jahn-Teller 効果が働いているかどうかを高温X線回折した結果、

3) 5%ならびに 18% クロム鋼の抽出残渣とともに、700°C 以上の高温に保持することにより、 FeCr_2O_4 と Cr_2O_3 になることが明らかになり、Jahn-Teller 効果の寄与はないものと考えられた。

文 献

- 1) C. E. SIMS: 「Electric Furnace Steelmaking」
II John Wiley & Sons. N.Y. (1963)
- 2) D. C. HILTY, W. G. FORGANG and R. L. FOLMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253
- 3) B. V. LINCHEUSKII and A. M. SAMARIN: Izve-

stiya Akademii Nenk SSSR Otdel Teklm Neuk, (1953), p. 691

- 4) たとえば宮原: 物性, 6 (1965), p. 99
- 5) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2302
- 6) 木村: 「放射線データブック」地人書館, 東京 (1960)
- 7) D. F. COVELL: Anal. Chem., 31(1959), p.1785
- 8) 足立, 岩本, 上田: 鉄と鋼, 50(1964), p. 337

(113) 溶鉄の Al, V 脱酸について

東北大学, 金属材料研究所

工博○坂上六郎・鈴木いせ子・佐藤圭司

Kinetic Study on the Al and V Deoxidation of Liquid Iron.

Dr. Rokuro SAKAGAMI, Iseko Suzuki and Keiji SATO.

1. 緒 言

前報¹⁾で Si 脱酸については、溶鉄中における $\text{Si}+2\text{O}\rightarrow\text{SiO}_2$ の反応速度はきわめて大きく、Si が均一に溶解した添加後 1, 2sec の時点において、すでに溶解 Si, 溶解 O は平衡状態にあることを知った。

溶鉄内部で単一脱酸剤がどの程度の速度で、溶鉄酸素と反応するかは、複合脱酸したときの脱酸生成物組成を考察するさい、重要な基礎資料になると考えられるので本報告においては、さらにこの点を Al 脱酸について検討し、また V 脱酸の挙動を調査した結果について述べる。

2. 実験方法

底からやく 50 mm の位置に小孔をあけた一端封じの不透明石英管に、所定量の Al 細線または V 箔を装入しアルゴンガス気流下で予熱してから、これを溶鉄中に浸漬して、小孔よりやく 20 g の試料を採取し、ただちに水中急冷した。試料は電解法によって介在物を抽出したのち、残部を脱酸成分の定量に供した。電解・塩化条件は次のとおりである。なお塩化処理は V 脱酸については行なわなかった。

5% クエン酸ソーダ+2%KBr+0.5%硫酸ヒドラジン
定電流電解, 電流密度 $\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$

塩化温度 250°C, 昇華温度 850°C

溶解には蓋つきタンマン炉を使用し、測温は Pt-Rh 熱電対によつた。なお実験中アルミナ坩堝内の溶鉄表面に乾燥アルゴンガスを吹きつけ、酸化を防止した

3. 実験結果

3.1 Al 脱酸

採取試料の上, 中, 下部から削り屑をとつて分析した結果, 分析誤差内で一致した値をえた。このことから脱酸剤は、小孔から落下する溶鉄の攪拌作用によつて、採取後水中冷却するまでの 1, 2sec の短時間にほぼ均一に溶解することが確認された。

いま冷却直前の試料の全アルミ, 溶解アルミ濃度をそれぞれ $T\cdot\text{Al}$, $\text{Al}\%$ とすると、つぎの関係が成立する。

$$\beta(T\cdot\text{Al}-\text{Al})=\text{Al}_2\text{O}_3(\text{primary}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\beta: 102/54$$

Al₂O₃(primary) は、脱酸反応によつて生成した 1 次の Al₂O₃ を表わしており、未知の量である。しかしながら多量の酸素を含む溶鉄を、充分量の Al で脱酸した場合 1 次の Al₂O₃ に比べて冷却過程で析出する 2 次の Al₂O₃ 量が無視できると仮定すると、電解抽出した Al₂O₃ (1 次と 2 次 Al₂O₃ を含む) によつて Al₂O₃(primary) を近似的に代用することが可能となり、したがつて T·Al が分析で求められれば、(1) の関係から溶解アルミ濃度 \underline{Al} を算出することができる。

さて O₀% の酸素を含む溶鉄に、Al₀% のアルミを添加後、平衡状態に到達したときの平衡酸素、アルミの濃度を O_{eq}, Al_{eq}% とすると、平衡相が Al₂O₃ であれば物質バランスから次式が導かれる。

$$(Al_0 - Al_{eq}) = \alpha (O_0 - O_{eq}) \quad \alpha: 54/48 \dots (2)$$

$$(Al_0 - \alpha O_0) = Al_{eq} - \alpha O_{eq} \dots (3)$$

Al_{ep} と O_{eq} との間には、つぎの関係があるから

$$K = a_{Al_{eq}}^2 \cdot a_{O_{eq}}^3 = f_{Al}^2 \cdot Al_{eq}^2 \cdot f_o^3 \cdot O_{eq}^3 \dots (4)$$

これを (3) に代入すると

$$(Al_0 - \alpha O_0) = Al_{eq} - \alpha \cdot K^{1/3} \cdot f_{Al}^{-2/3} \cdot Al_{eq}^{2/3} \cdot f_o^{-1} \dots (5)$$

いま $f_{Al} = f_{Al}^1 \cdot f_{Al}^0$; $f_o = f_o^0 \cdot f_o^1$ において、 f_{Al}^1 , f_o^0 を 1, f_{Al}^0 もほとんど 1 に等しいと考えると、(5)

$$\begin{aligned} \text{は } (Al_0 - \alpha O_0) &= Al_{eq} - \alpha \cdot K^{1/3} \cdot Al_{eq}^{-2/3} \cdot f_o^{Al-1} \\ &= Al_{eq} - \alpha K^{1/3} \cdot Al_{eq}^{-2/3} \cdot 10^{-e_{Al}^1} \cdot Al_{eq} \dots (6) \end{aligned}$$

ここで (Al₀ - αO₀), K, e_{Al}¹ が既知であれば、(6) から Al_{eq} の近似根を電子計算機によつて求めることができる。

Table 1 に溶鉄酸素および添加 Al 量を種々変化させた場合について、(1), (6) より計算した溶解アルミと

平衡アルミ濃度を示した。なお平衡アルミを求めるさいの K, e_{Al}¹ としては、それぞれ 2.05 × 10⁻¹⁴, -12²⁰ を採用した。

表から明らかなように、 \underline{Al} と Al_{eq} は良く一致している。このことはアルミ添加後、少くともそれが均一に溶解した 1, 2sec の中には、溶解アルミと溶解酸素が平衡状態にあることを意味している。従来同位元素技術²⁾あるいは電気化学的方法⁴⁾を利用して、溶解酸素を求める試みがなされているが、それらの結果では溶解酸素が平衡値に低下するまでに分の order の時間が経過している。しかしながら本実験の結果からすると、もし脱酸元素が瞬間的に均一溶解した場合には、溶解酸素はほぼその瞬間に平衡値に達するとして差し支えない。

すでに Si 脱酸についても同様な結論をえており、これらを総合して、溶鉄内部における脱酸反応の反応速度は、脱酸生成物という異相の晶出も含めて、きわめて高速で進行することを結論してよからう。

なお Table 1 で Al₀ 0.383%, 0.280% のときは Al_{eq} の近似根を求めることができなかつた。これは活量係数に対して行なつたさきの仮定が、高アルミ域では成立しなくなるためと解される。また抽出した Al₂O₃ 粒子は、酸素濃度、添加アルミ量のいかんにかかわらず、いずれも 1μ 程度であり、かつその大きさは均一であつた。

3.2 V脱酸

V脱酸についても同様な方法によつて実験した。この場合は平衡酸素値がかなり高いので、抽出した V oxide を一次の脱酸生成物とみなすことができないので、溶解バナヂウムを求めることはできなかつたが、えられた結果を総括して Table 2 にかかげた。

まず V やく 1% まで、脱酸生成物には FeO が含まれているが、FeO 濃度は V 添加量が増加するにつれて減少

Table 1. Dissolved aluminium and equilibrium aluminium calculated from the material balance.

Initial aluminium	Al ₀ %	0.047 ₄	0.066 ₂	0.071 ₅	0.097 ₅	0.156 ₅	0.182	0.135	0.179 ₅	0.187	0.134	0.383	0.280
Initial oxygen	O ₀ %	0.039 ₅	0.039 ₅	0.047 ₃	0.047 ₃	0.047 ₃	0.100 ₅	0.100 ₅	0.100 ₇	0.117 ₇	0.100 ₅	0.049 ₇	0.047 ₃
Dissolved aluminium	\underline{Al} %	0.004 ₁	0.022 ₀	0.017 ₀	0.044 ₆	0.101 ₀	0.073 ₈	0.073 ₈	0.061 ₁	0.050 ₄	0.018 ₀	0.321 ₇	0.233 ₇
Equilibrium aluminium	Al _{eq} %	0.004 ₃	0.022 ₅	0.019 ₀	0.045 ₁	0.105 ₈	0.070 ₁	0.070 ₁	0.067 ₄	0.055 ₆	0.021 ₄	—	—

Table 2. Composition of the inclusion after V-deoxidation.

Added vanadium	%	0.159	0.395	0.424	0.597	0.704	0.806	0.925
Initial oxygen	%	0.103 ₀	0.103 ₀	0.107 ₈	0.107 ₈	0.107 ₈	0.107 ₈	0.100 ₇
Composition of inclusion V ₂ O ₃	%	58.1	89.25	87.0	96.55	96.58	97.28	96.58
Composition of inclusion FeO	%	41.9	10.75	13.0	3.45	3.42	2.72	3.42

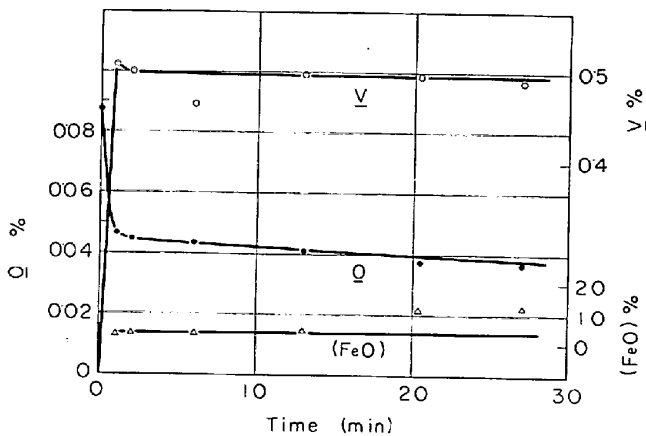


Fig. 1. Change of \underline{V} , \underline{O} , FeO concentration after V-deoxidation of liquid iron.

する。X線解析の結果によると、 $V < \sim 0.25\%$ では Fe_3O_4 、 $\sim 0.25\% < V < \sim 0.4\%$ の範囲では Fe_3O_4 と V_2O_5 の混在、 $V > \sim 0.4\%$ では V_2O_5 の存在が確認された。抽出された介在物には、Si, Al 脱酸のときと異なり、2次析出物と考えられる $1\sim 2\mu$ 程度のものの外に、 5μ 程度の大きさの介在物が存在していた。Si, Al 脱酸では1次、2次を含めていずれも $1\sim 2\mu$ 程度であったことから、V脱酸でこの 5μ のものが脱酸時に晶出したとは考えられず、晶出後冷却までの間に凝集したものと解される。すなわち FeO が共存しているために、生成物の凝集性がよいことを物語っている。

Fig. 1 は約 700 g の溶鉄に $\sim 0.5\%$ の V を添加したときの脱酸過程を示したものであるが、添加 1 sec 後の時点で溶鉄酸素は平衡値に近いところまで低下しており Si 脱酸のときと比べると、介在物の凝集、浮上がかなり速やかに行なわれていることをうかがうことができる。

4. 結 言

脱酸元素がすみやかに均一溶解するような方法によつて、脱酸試料を採取し、これに物質バランスを適用することによつて、Al 脱酸のさいの溶解アルミ、平衡アルミ濃度を算出した。これら両者が実験条件のいかんにかかわらず、よく一致することから、一般に溶鉄内部における脱酸反応の反応速度はきわめて大きいことを結論した。

また V 脱酸についても同様な実験を行ない、脱酸生成物の組成を求め、この場合には Si, Al 脱酸と異なり FeO が存在すること、およびこれが浮上性の向上に寄与していることを明らかにした。

文 献

- 1) 坂上, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1869
- 2) N. A. GOKGEN and J. CHIPMAN: J. of Metals, 197 (1953), p. 173
- 3) 宮下: 学振資料, (1964)
- 4) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 827

(114) Si-V, Si-Al, 複合脱酸のさいの脱酸生成物組成

東北大学, 金属材料研究所 工博 坂上 六郎
 " , 大学院 ○川崎 千歳
 東北大学, 金属材料研究所

鈴木いせ子・佐藤 圭司

On the Composition of Deoxidation Product after Addition of Si-V and Si-Al into Liquid Iron.

Dr. Rokuro SAKAGAMI, Chitoshi KAWASAKI,
 Iseko SUZUKI and Keiji SATO.

1. 結 言

前報(溶鉄の Al, V 脱酸について)のような脱酸方法をとることによつて、溶鉄に複合脱酸剤がきわめて短時間に均一に溶解したとすると、それまでに時間のかかる場合とことなり、溶鉄に均一に溶解している脱酸元素と酸素が反応したときの仮想的な反応生成物組成にほぼ近い脱酸生成物が生ずるとしてよい。

このとき生成する脱酸生成物の組成は、複合脱酸を種々の脱酸元素と酸素間の同時反応とするとこれら諸反応の反応速度によつて支配されると考えられる。

さてこの場合、reactant である溶鉄酸素、脱酸元素、また product としての各酸化物の濃度は化学分析によつて求められるので、溶鉄内における反応の進行を定量的に取扱うことができるわけであり、同時反応進行の機構をかなり単純化した形で考察する可能性が生れてくる。

さらにこのような解析が発展すれば、ある与えられた脱酸条件のもとにおいて生成される脱酸生成物組成を予想することができることになり、実用面でも興味ある研究課題と考えられる。

本研究ではこのような見地からまず Si-V, Si-Al 脱酸をとりあげ、このさい生成する脱酸生成物の組成を実験的に確立し、さらにその生成機構について速度論的な考察を試みた。

2. 実験方法

Si-V 脱酸の場合は所定量の Si, V を石英サンプラーえ入れ、このサンプラーの先端 3 cm 位を 30 sec 程度溶鉄中につけてアルゴンガス気流下で Si, V を溶融し、つぎにサンプラーを溶鉄中に瞬間的に挿入し、小孔から溶鉄をサンプラー中へ流入させただけに水中急冷した。

Si-Al 脱酸の場合は Al によるシリカの還元を防止するためサンプラー中で Si のみを溶融し、これに所定量の Al 線を投入しただけにサンプリングした。

使用した溶解装置、溶解方法、測温方法は前記前報と同一である。

上記の方法によつてえられた試量の重量は $15\sim 25$ g の範囲にあつた。

この試料から電解法で脱酸生成物を抽出し、光度法によつて各酸化物成分を定量した。

3. 実験結果

3.1 Si-Al 脱酸

試料中の脱酸生成物は均一に分布しており脱酸元素の濃度も誤差の範囲で一様であつた。

得られた脱酸生成物から換算した酸素値は脱酸前の溶