

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. GOKCEN 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 を石英サンプラーに入れ、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 を溶解し、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ちに水中急冷した。

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 のみを溶解し、これに所定量の Al 線を投入しただち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

Table 1. Concentration of Si and Al in the composition of deoxidation products.

Samples	Si%	Al%	Deoxidation product	
			Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %
1	0.38	0.0070	23.0	76.8
2	0.41	0.009 ₇	26.2	74.5
3	1.92	0.009 ₉	36.0	67.0
4	0.38	0.014 ₉	45.7	54.0
5	1.57	0.016 ₃	54.7	45.0
6	1.50	0.022 ₈	79.5	21.4
7	0.56	0.284	80.5	20.7
8	0.56	0.041 ₅	100	trace

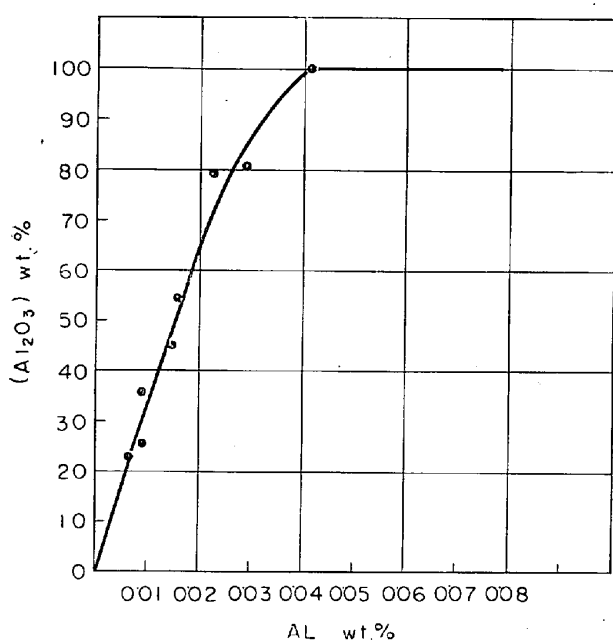


Fig. 1. The relation between Al₂O₃% of the deoxidation-products and Al% in the samples.

鉄の酸素値とよく一致し脱酸生成物はサンプリングの過程においてほとんど浮上していないと考えられる。

試料の Al, Si の濃度とこれに対応する脱酸生成物の組成を Table 1 に示した。

脱酸生成物中の Al₂O₃ と試料の Al の関係をプロットすると Fig. 1 のようになり、Table 1 の結果と総合してみると Al₂O₃% は試料の Si% にほとんど影響されないように思われる。

また Al の添加量が臨界値を越えると脱酸生成物は Al₂O₃ のみになる。

3.2 Si-V 脱酸

この場合も同様に脱酸生成物はサンプリングの過程においてほとんど浮上していないことが確認された。

脱酸生成物中の V₂O₃ と試料の V の関係をプロットすると Fig. 2 のようなほぼ直線関係のあることが分つた。

この場合も脱酸生成物の V₂O₃% は添加した Si% に影響されていないように思われる。

4. 考 察

$\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$, $2\text{V} + 3\text{O} = \text{V}_2\text{O}_3$ なる脱酸反応を考

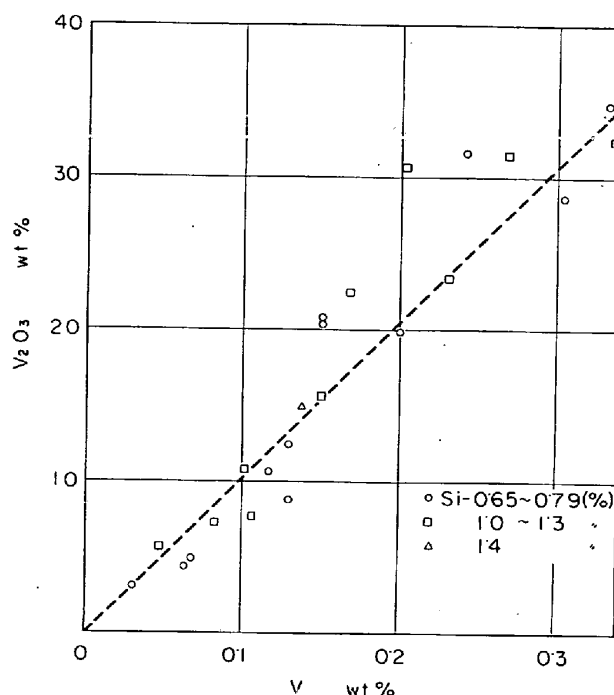
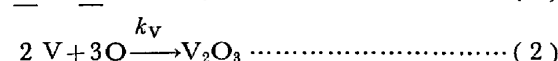
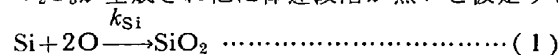


Fig. 2. The relation between V₂O₃% of the deoxidation-products and V% of the samples.

えると最終の反応生成物は途中いくつかの素反応を通過して、はじめて生成されるであろうことが推察される。

従つて脱酸生成物の生成機構を速度論的に論ずるときには、これらのうち律速段階になっている素反応を知る必要が生じてくる。

しかしながら溶鉄中における脱酸元素と酸素間の反応機構は現在まったく不明であるので、次の反応によつて、SiO₂, V₂O₃ が生成され他に律速段階が無いと仮定する。



反応速度式として次式が導かれる。

$$dC_{\text{SiO}_2}/dt = k_{\text{Si}}(f_{\text{Si}}C_{\text{Si}})(f_{\text{O}}C_{\text{O}})^2 \dots\dots\dots (3)$$

$$dC_{\text{V}_2\text{O}_3}/dt = k_{\text{V}}(f_{\text{V}}C_{\text{V}})^2(f_{\text{O}}C_{\text{O}})^3 \dots\dots\dots (4)$$

$$\therefore dC_{\text{V}_2\text{O}_3}/dC_{\text{SiO}_2} = k_{\text{V}}/k_{\text{Si}} \cdot C_{\text{V}}^2/C_{\text{Si}} \cdot f_{\text{V}}^2/f_{\text{Si}} \cdot f_{\text{O}}C_{\text{O}} \dots\dots\dots (5)$$

C_{SiO₂}, C_{V₂O₃}, C_{Si}, C_V, C_O; 溶鉄中の V₂O₃, SiO₂, Si, V, O の重量%

f_{Si}, f_V, f_O; 溶鉄中の Si, V, O の活量係数

ここで活量係数の効果を見無視すると (5) 式は

$$dC_{\text{V}_2\text{O}_3}/dC_{\text{SiO}_2} = k_{\text{V}}/k_{\text{Si}} \cdot C_{\text{V}}^2/C_{\text{Si}} \cdot C_{\text{O}} \dots\dots (6)$$

いま C_V, C_{Si} を十分大きくとれば脱酸反応の進行によつてこれらの値は変化しないと考えてよい。

このとき物質バランスは酸素についてのみ考えればよいから

$$C_{\text{O}} = C_{\text{O}}^0 - \alpha C_{\text{SiO}_2} - \beta C_{\text{V}_2\text{O}_3} \dots\dots\dots (7)$$

C_O⁰: 初期酸素濃度

$$\alpha = 32/60 \quad \beta = 48/150$$

(7) 式を (6) 式に代入して

$$dC_{\text{V}_2\text{O}_3}/dC_{\text{SiO}_2} = k_{\text{V}}/k_{\text{Si}} \cdot C_{\text{V}}^2/C_{\text{Si}}$$

$$\cdot (C_0^o - \alpha C_{SiO_2} - \beta C_{V_2O_3}) \dots\dots\dots (8)$$

$$C_V^2 / C_{Si} \text{ を一定として (8) 式を解くと,}$$

$$\ln(\beta C_0^o \cdot k_V^2 / k_{Si}^2 \cdot C_V^4 / C_{Si}^4 + k_V / k_{Si} \cdot C_V^2 / C_{Si} \cdot \alpha$$

$$- \beta^2 \cdot k_V^2 / k_{Si}^2 \cdot C_V^4 / C_{Si}^4 \cdot C_{V_2O_3}$$

$$- \alpha \beta \cdot k_V^2 / k_{Si}^2 \cdot C_V^4 / C_{Si}^4 \cdot C_{SiO_2})$$

$$= -\beta \cdot k_V / k_{Si} \cdot C_V^2 / C_{Si} \cdot C_{SiO_2} + C^1 \dots\dots\dots (9)$$

C¹: 積分定数

t = 0 で C_{V₂O₃} = C_{SiO₂} = 0 であるから, これより C を決定し(9)式を整理すると

$$C_0^o + k_{Si} / k_V \cdot C_{Si} / C_V^2 \cdot \alpha / \beta - \beta \cdot C_{V_2O_3} - \alpha C_{SiO_2}$$

$$- \beta \cdot k_V / k_{Si} \cdot C_V^2 / C_{Si} \cdot C_{SiO_2}$$

$$= (C_0^o / k_{Si} / k_V \cdot C_{Si} / C_V^2 \cdot \alpha / \beta) e$$

$$\dots\dots\dots (10)$$

(10) 式によつて25組のデータから k_V/k_{Si} を近似的に求めると, 1, 2 の例外を除いて大部分が 10²~10³ の範囲にあることが分つた。

すなわち V と酸素の反応速度が, Si と酸素のそれよりもずつと大きいことになる。このことは Si の脱酸能が V よりも大きいという平衡測定の結果から判断すると, 矛盾した結論のように思われる。

さて Al-Si 脱酸では, すでに述べたように Al がある臨界量を超えた場合, Si を Al より多量に添加しても SiO₂ の生成を認めなかつたことから, Al と酸素の反応速度は Si より遙かに大きいと考えられ, これは脱酸能の知識とも矛盾しないが, もし k_V/k_{Si} についての見積りが妥当なものであれば, 例えば Al-V 脱酸では Al-Si 脱酸とは異なり, V₂O₃ の生成される可能性が予想される。この予想にもとづいて 2, 3 補足実験した結果 Al 0.1%, V 0.05% 複合脱酸では, やく 5% の V₂O₃ が生成されることを確認した。

この事実は, 一見異常な k_V/k_{Si} の計算値が決してでたらめな推定ではないことを物語っている。またこの値が, すべて 10²~10³ の範囲で一致した事実と合わせる

と, 逆に最初たてた (1), (2) の反応モデルが適正であったことを暗示しているとも解釈することができよう。

現段階では, 最も単純な冶金反応についてさえ, 反応機構の知られていないことを述べたが, 本報では溶鉄内部における脱酸反応に着目し, この問題を定量的に取り扱えるような実験方法によつてえられたデータに基づいてまず解析を試みたわけである。こんど種々の脱酸元素の組合せについて実験を行ない, データの蓄積をまつて, 明確な反応モデル, 速度常数を導き, さらにそれらの知識を足がかりとして, 複合脱酸のさいの脱酸生成物組成を予知できるような基礎を確立したい。

Al-Si 脱酸では, 少量の Al 添加でも Al₂O₃ が生成するため, C を定数とすることができず, V-Si 脱酸で行なつたような単純な取扱いが不可能である。しかしながら, 脱酸によつて脱酸元素の濃度が変化する一般ケースの一例と考えられるので, この場合の解析も残された課題として検討して行きたい。

5. 結 言

脱酸剤がすみやかに溶鉄に均一溶解するような条件下で生成される脱酸生成物の組成を, V-Si, Al-Si 複合脱酸について実験的に決定した。その結果 V-Si 脱酸では介在物中の V₂O₃% が V の添加量にほぼ比例して増大すること, また Al-Si 脱酸では, Al が臨界量を超えると Al₂O₃ のみが生成し, Si の添加量は Al₂O₃ の生成にほとんど影響しないことが分つた。

V-Si 脱酸については, $Si + 2O \xrightarrow{k_{Si}} SiO_2, 2V + 3O \xrightarrow{k_V} V_2O_3$ なる反応を仮定して反応速度式を導き, これを解析して k_V/k_{Si} が 10²~10³ の範囲にあることを明らかにした。

文 献

- 1) 大岩: 反応速度計算法
- 2) 広田: 反応速度