

論 文

Si 脱酸に及ぼす坩堝材質の影響*

笹井興士**・坂上六郎***・音谷登平***

Influence of Crucible Material on the Deoxidation of Liquid Iron with Si

Takashi SASAI, Rokuro SAKAGAMI, and Tohei OTOTANI

Synopsis:

In order to investigate the influence of the crucible material on the Si-deoxidation, the following experiments were carried out.

Experiment A; The change of concentration of oxygen, silicon and aluminium in liquid iron in an Al_2O_3 crucible after addition of metallic silicon was studied at $1635^\circ C$.

Experiment B; The process of the dissolution of the Al_2O_3 crucible into liquid iron deoxidized with various amount of silicon was investigated, by rapidly raising the temperature of the melt from $1550^\circ C$ to $1635^\circ C$ and by measuring the change of the concentration of oxygen, silicon and aluminium at $1635^\circ C$.

The solubility product $[\%Si][\%O]^2$ at steady state in the experiment A agreed with that in the experiment B, but it varied with the concentration of silicon in liquid iron and there was a maximum at about 0.5% silicon.

It depends also on such an experimental condition as the size of the crucible.

The solubility product is affected not only by the activity of SiO_2 which was adsorbed on the inner wall of the crucible after deoxidation, but also on the heterogeneity of absorption and the concentrations of silicon and aluminium in liquid iron and of oxygen adsorbed at the interface between the crucible and the melt.

(Received Mar. 17, 1971)

1. 緒 言

Si 脱酸や Al 脱酸では、坩堝材質によつて定常状態における溶解度積 $[\%Si][\%O]^2$, $[\%Al]^2[\%O]^3$ の変化することが報告されている。ところで鋼中の非金属介在物を減少させるためには、酸素をできるだけ低減させることが必要であるが、坩堝材質によつて溶解度積が変化する現象は、実際の脱酸作業においてもきわめて重要な問題となる。

また脱酸平衡の研究において、坩堝材質が脱酸元素の酸化物でない場合には、Si, Al 脱酸の場合と同様、当然測定結果も影響をうけると考えられ、この点からも脱酸に及ぼす坩堝材質の影響は興味ある研究課題といえる。

従来坩堝材質によつて溶解度積が変化する現象は、Si 脱酸については、生成した SiO_2 が坩堝と付着反応し、 SiO_2 の活量が低下するからと説明されているが、坩堝内壁が不均一なのはほぼ明らかことから、活量の変化だけに着目した解釈には検討の余地が残されていると思

われる。

そこで本研究は、坩堝材質としてアルミナを選び、Si 濃度を変化させて、Si 脱酸実験、および定常値への諸成分の変化と、それと関連して定常値を考察できる昇温実験を行ない、Si 脱酸に及ぼす坩堝材質の影響を検討した。

2. 坩堝材質の影響についての
従来の研究結果

2.1 Si 脱酸

FISCHER¹⁾および川和²⁾らは CaO , $CaO-CaF_2$, Al_2O_3 坩堝で溶鉄を Si 脱酸した場合、 SiO_2 坩堝より短時間で定常に到達し、また小さな溶解度積のえられることを報告しているが、これらの現象を、脱酸生成物であ

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表
昭和46年3月17日受付

** 東北大学金属材料技術研究所

*** 東北大学金属材料技術研究所 工博

る SiO_2 が坩堝と反応するために分離速度の早くなることと、坩堝壁に付着した SiO_2 の活量が低下するという観点から説明している。なお川和らは、脱酸生成物と化学親和力のある坩堝を使用した場合、浮上分離速度が早いことから、分離速度は脱酸生成物と坩堝材との反応速度が律速と判断し、さらに a_{SiO_2} が低下することによって、坩堝界面で拡散脱酸 ($\text{Si} \rightarrow \text{Si}^{4+} + 4\bar{e}$, $\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{O}^{--}$) も進行すると考えている。

横山、大井⁴⁾は到達酸素値の変化を平衡論的には a_{SiO_2} によつて解釈しているが、さらに後述の Al 脱酸と同様に、生成した SiO_2 との反応性が大きく、また付着した SiO_2 の移動性のよい坩堝を使用した場合に到達酸素値は低くなると述べている。

鈴木、万谷、不破⁵⁾は Al_2O_3 、 MgO 坩堝では Si 投入後短時間に SiO_2 坩堝の濃度積以下となり、漸次減少してやく 60 min で一定値となることを報告し、濃度積が低下するのは、坩堝材と SiO_2 が反応し、平衡相として Al_2O_3 、 MgO 飽和の silicate が生成するからと考えている。しかし一定となつた濃度積から計算した a_{SiO_2} は、 Al_2O_3 、 MgO で飽和した silicate 中の a_{SiO_2} の推定値および測定値よりかなり低くなお検討の余地があると指摘している。

2.2 Al 脱酸

Al 脱酸では一般に平衡値より高い溶解度積がえられているが、その理由として、生成した Al_2O_3 が浮上せず、溶鉄中に残存しているからと解釈している論文が多い。

横山、大井⁶⁾は大部分の酸素が Al_2O_3 として存在しているという考えのもとに、坩堝材質による到達酸素値の変動は、坩堝の Al_2O_3 吸収能力によると解釈し、坩堝の aluminat 生成自由エネルギー (ΔG°) の大きい場合また反応性の尺度として坩堝、 Al_2O_3 それぞれのイオン、酸素間引力の差 (ΔI) の大きい場合に到達酸素値が低くなること、また生成する aluminat の融点の影響も考慮する必要のあることを述べている。

同様に中西、大井⁷⁾は SiO_2 片をはりつけた Al_2O_3 坩堝中で Al 脱酸を行ない、溶鉄- SiO_2 の界面積が大きいほど到達酸素値が下ることから、浮上と SiO_2 面での吸収による Al_2O_3 の減少速度と、坩堝や気相からの酸化による Al_2O_3 の生成速度が等しくなつたときに、定常の酸素値に到達すると考えている。

一方溶鉄中の酸素は Al_2O_3 としてではなく、過飽和に溶解しているという考え方がある。

SCHENCK⁸⁾らは、 Al_2O_3 坩堝で Al 脱酸したとき平衡値よりも実際の溶解度積が高いのは、生成した Al_2O_3 が

すみやかに浮上する一方、過飽和度が低下しているため Al_2O_3 の均一核生成は起こらず、脱酸反応がそれ以上進行しえなくなるためと解釈している。

このような考え方は、TURKDOGAN⁹⁾ や FÖRSTER¹⁰⁾ らの考察と軌を一にしているが、長時間保持しても Al_2O_3 の浮上分離しない状態を想定するよりは、むしろ酸素が平衡値よりは過飽和に溶解していると理解するほうが自然であろう。

3. 実験方法

前報と同様、精製した Ar 雰囲気中でアルミナ坩堝に ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$, 内径 $\sim 33 \text{ mm } \phi$) やく 400 g の市販電解鉄を溶解しつぎの 2 種類の実験を行なつた。

a) 昇温実験: 所定量の Si を投入してから、1550°C でやく 1 hr 保持後、1635°C に急激に昇温する。この温度に到達直後第一試料を採取し、以後温度を一定に保ちながら数分おきに試料を吸引採取し、酸素、Si、Al 濃度変化を追跡した。

また坩堝-溶鉄間の界面積、坩堝の形状の影響をみるために、内径 24 mm ϕ のアルミナ坩堝を使用し、溶解量やく 300 g の場合についても同様な実験を行なつた。

b) 脱酸実験: 1635°C に保持した溶鉄に Si を投入し、以後の酸素、Al 濃度の変化を追跡した。

両実験とも測温は Pt-Rh 熱電対により、このさい保護管としてアルミナ管を用いた。また加熱溶解には高周波炉を使用した。

なお酸素は真空溶融法、Si は重量法および吸光光度法、Al は吸光光度法によつて定量した。

4. 実験結果

a) 昇温実験

33 mm ϕ 坩堝を使用した場合の、昇温実験における溶鉄酸素濃度の変化を Fig. 1 に示した。図中に記入されている Si 濃度は実験終了時の分析結果である。特徴を要約すると、

初期速度は、初酸素濃度が $\sim 50 \text{ ppm}$ までは増加し、 $\sim 50 \text{ ppm}$ 以上ではほぼ一定となる。定常に到達する時間は、定常酸素値が $\sim 90 \text{ ppm}$ 以下ではほぼ 10 min であるが、90 ppm 付近ではやく 6 min と短時間になり、それ以上になると再び 10 min と長時間を要するようになる。

このような酸素増加に対応する Si、Al 濃度の変化を検討したが、Fig. 2 に酸素濃度変化と対比させて Si の増加過程の一例を、また Table 1 に初期および定常状態における全 Al 濃度の分析値を示した。

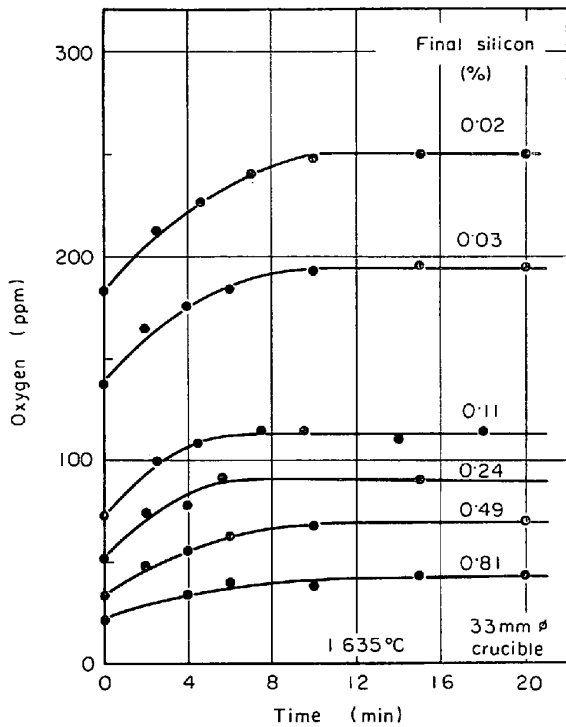


Fig. 1. Variation of oxygen contents in liquid iron in alumina crucible.

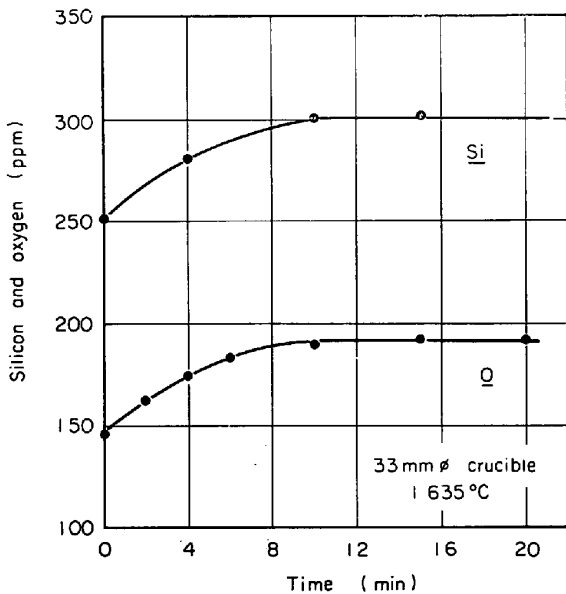


Fig. 2. Variation of silicon and oxygen contents in liquid iron in alumina crucible.

Fig. 2 から明らかなように、Si と酸素は同じ傾向で増加し、ほとんど同時刻に定常状態に到達している。また定常酸素値との差 ΔO は ~ 55 ppm であり、一方 ΔSi は ~ 50 ppm であることから、両者はほぼ SiO_2 の化学量論比を保ちながら増加していることがわかる。このことはまた、Si 添加時に生成して坩堝壁に付着した SiO_2 が分解していることを物語っている。

Table 1. Changes of concentration of aluminium during experiment.

| Concentration of Si at steady state (%) | Concentration of Al (ppm) | |
|---|---------------------------|------------|
| | Beginning | Steady St. |
| 0.03 | 2 | 5 |
| 0.11 | 3 | 6 |
| 0.24 | 2 | 6 |
| 0.49 | 2 | 6 |
| 0.81 | 2 | 6 |

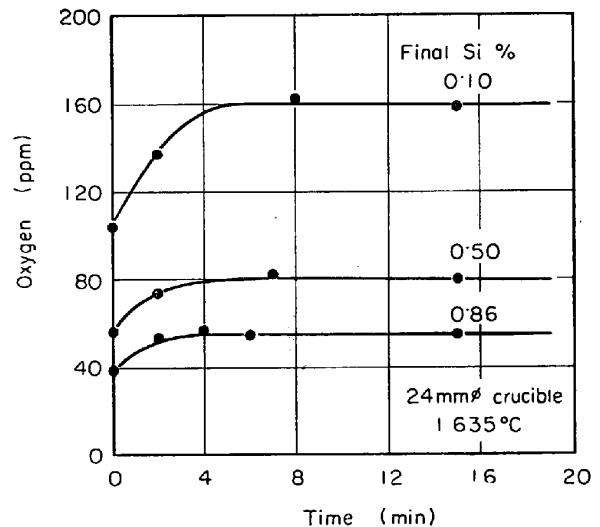


Fig. 3. Variation of oxygen contents in liquid iron in alumina crucible.

また Si, 酸素の増加とともに、Al も ~ 3 ppm から ~ 6 ppm へと増加する。ただ Si 濃度による影響は顕著に認められなかった。

Fig. 3 は 24 mm ϕ 坩堝を使用したときの結果であるが、初期速度は Fig. 1 と異なり、初酸素濃度が ~ 50 ppm 以上になつても一定とならず、また等 Si 濃度について 33 mm ϕ 坩堝の場合と比較すると、 F/V にほぼ比例した大きさになつており、定常に到達する時間も 33 mm ϕ の場合より早い。

b) 脱酸実験

Fig. 4 に Si 脱酸時の全酸素、全 Al 濃度変化を示した。酸素、Al ともやく 15 min で定常に達し、また定常状態における Al 濃度は、昇温実験のさいのそれと一致する。

昇温 (Fig. 1) および脱酸 (Fig. 4) 両実験の結果から、定常状態における溶解度積 $[\% Si] [O]^2$ を Si 濃度に対してプロットしたところ、Fig. 5 のような関係がえられた。すなわち両実験の溶解度積はほぼ一致するが Si 濃度に対して一定でなく、0.5% Si 近傍で極大値のある変化をしている。また Fig. 6 の曲線は、24 mm ϕ

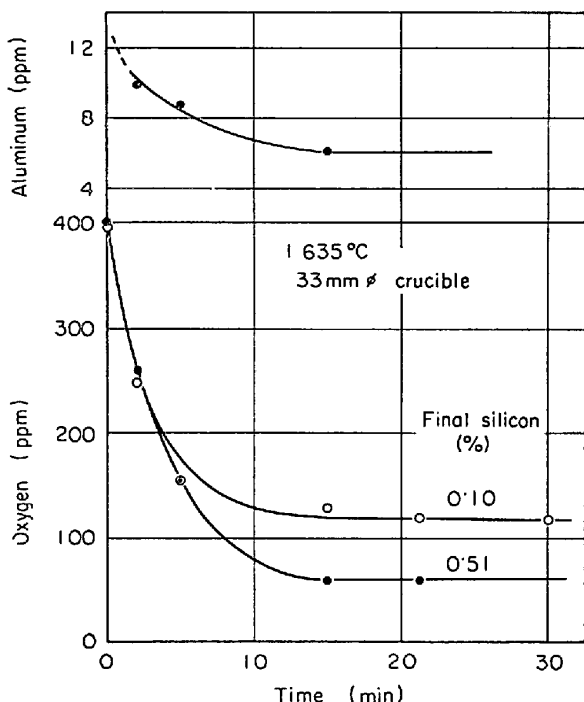


Fig. 4. Change of oxygen and aluminium concentrations in liquid iron in alumina crucible after addition of silicon.

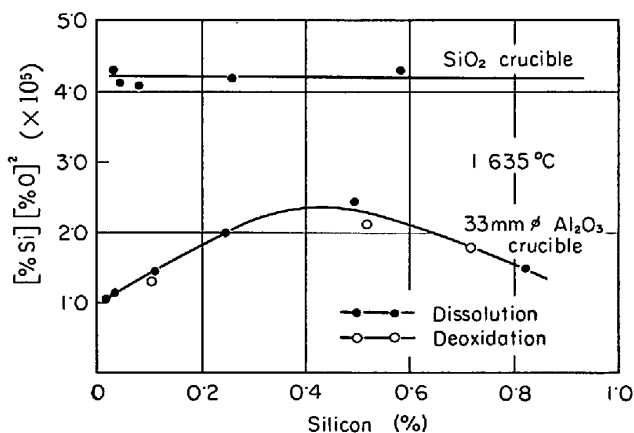


Fig. 5. Variation of solubility product with the silicon concentration in liquid iron.

坩堝を使用した昇温実験の結果であるが、33 mmφ坩堝の場合より溶解度積は大きい。ただ 33 mmφ の場合と同様 Si 濃度によつて変化し、極大値の存在することが推察される。また 1550°C についても類似の傾向が認められた。

5. 考 察

5.1 平衡論的考察

脱酸時に生成して付着した SiO₂ と Al₂O₃ が完全に均一となる真の平衡状態に到達するには、きわめて長時

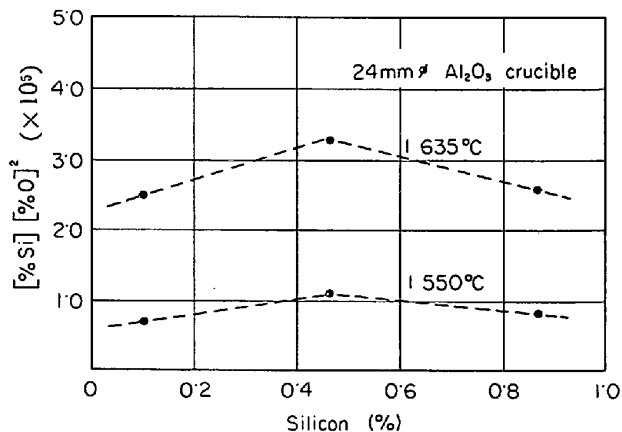


Fig. 6. Variation of solubility product with the silicon concentration in liquid iron.

間を要すると思われるので、Si、酸素の濃度が一定になった状態は、擬平衡状態であるという立場から実験結果を考えてみる。

本実験では $f_{Si} \cdot f_O^2 = 1$ とおけるので、 $SiO_2 = Si + 2O$, $K'_{Si} = a_{Si} \cdot a_O^2 / a_{SiO_2}$ の関係から、Fig. 5 の結果は a_{SiO_2} が Si 濃度に対して一定ではなく、溶解度積と同様な変化をしていることを意味している。

ところで a_{SiO_2} が 1 より小さいのは、坩堝壁に付着した SiO₂ が silicate になるからと解釈されるわけであるが、このような silicate の a_{SiO_2} が、Si 濃度によつて極大値のある変化をすることを説明するためには、SiO₂ の付着量や付着した SiO₂ の silicate 生成機構が、Si 濃度によつて特異な変化をしなければならない。

たとえば付着量については、Si 濃度の増加とともに多量の SiO₂ が生成されるはずであるから a_{SiO_2} が増加することは一応理解できるが、0.5%Si 以上で a_{SiO_2} が低下するのは、このさい SiO₂ の浮上速度が早くなり坩堝壁への付着量が減少するからとせざるをえない。しかしながら Si が 0.5% 以上の場合に、SiO₂ の浮上速度あるいは浮上性がよくなるとは考えられない¹⁰⁾。

また silicate 生成機構に関連して説明しようとするとなれば silicate の生成自由エネルギーの変化によつて 0.5%Si 付近で silicate がもつとも生成しにくいとか、あるいはこの組成の近傍で silicate の融点が高くなる、SiO₂ が坩堝材質中に移動しにくくなるような状況を想定しなければならない。

このような解釈はきわめて不自然であり、Fig. 5 のような結果を、すなわち坩堝材質の影響を SiO₂ の活量のみに着目して説明することに根本的な問題があると考えられたので、次節で速度論的な立場から考察することにした。

5.2 速度論的考察

まず Fig. 1 に示した酸素増加過程が拡散律速かどうかを検討する. 定常酸素値を C_0^s , 物質移行係数を k とすると, 拡散律速の場合には,

$$dC_0/dt = \frac{F}{V} (k C_0^s - C_0) \dots\dots\dots (1)$$

したがって $\log \frac{C_0^s - C_0^{in}}{C_0^s - C_0}$ と t の関係をプロットすると $F/V \cdot k$ を勾配とする直線がえられるはずであるが, Fig. 7 に示したように Si 濃度によつて異なる曲線となつた. このような著しい矛盾の生ずることから, Fig. 1 の酸素増加過程は少なくとも拡散律速的ではないと結論することができる. そこでつぎに反応律速の立場から考察する.

実験終了後坩堝内壁をはぎとつてその組成を分析したが, Table 2 に示したように坩堝底部は上部よりも SiO_2 濃度が高い. また横山, 大井は Al 脱酸後の CaO , SiO_2 坩堝を EPMA によつて分析し, 坩堝底面中央部と上部で最も Al 濃度の高いことを確認している. これらの事

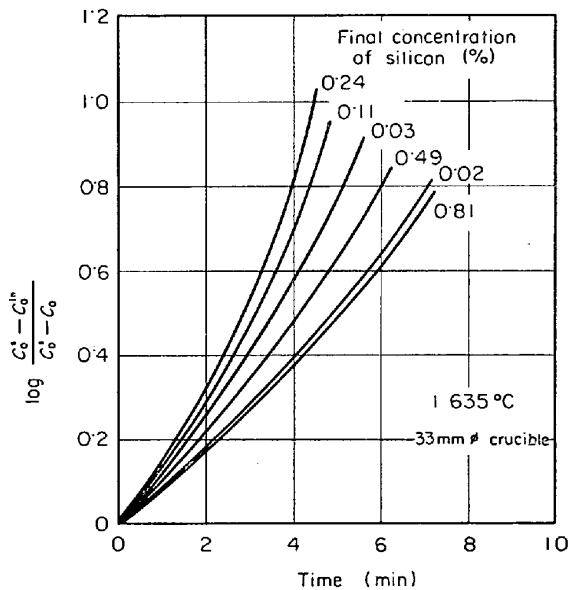


Fig. 7. Plots of $\log \frac{C_0^s - C_0^{in}}{C_0^s - C_0}$ versus time.

Table 2. SiO_2 contents in the crucible material and in the surface layer of crucible.

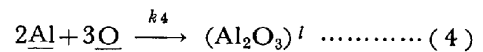
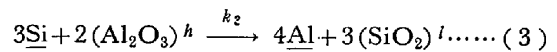
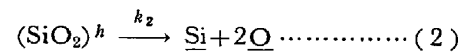
| | $\text{SiO}_2\%$ |
|----------------------------|------------------|
| Crucible material | 0.35 |
| Top surface of crucible | 0.51 |
| Bottom surface of crucible | 1.45 |

実から脱酸時に生成した SiO_2 が坩堝壁に不均一に付着していることは明らかといえよう.

すなわち坩堝内壁には, 場所によつて SiO_2 濃度もしくは a_{SiO_2} の異なる silicate が付着しているとみるべきであり, このような不均一さの存在することが, 坩堝材質の影響の本質に関係していると考えられる.

さらに昇温実験で, 強力な脱酸元素である Al が 3 ppm から 6 ppm へと増加しており, 実験に反応進行に関与していることから, Al の影響を無視することはできないと思われる.

このような 2 つの事柄を考察の出発点として種々検討した結果, つぎのような一方向に進行する同時反応 (2) (3), (4) 式を導びいた.



坩堝壁は場所によつてそれぞれ a_{SiO_2} の異なる silicate が付着しているわけであるが, 簡単のため a_{SiO_2} が高く $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の低い silicate と, a_{SiO_2} が低く $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の高い silicate の占める 2 つの部分から成り立っていると仮定した. ここで F_s は溶鉄と a_{SiO_2} の高い silicate との界面積, F_A は a_{SiO_2} の小さい silicate との界面積を表わしており, また肩書きの h, l は $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ の活量の高低を表わす記号である.

さて上記の反応モデルは, (2) 式で SiO_2 が分解して Si, 酸素が溶鉄に溶解する一方, Si は Al_2O_3 活量の高い silicate と反応して Al を生成し, これが (4) 式で Al_2O_3 活量の小さい silicate になるので, 酸素や Si は (2) 式でたえず供給されるが, (3), (4) 式で消失する機構となつている.

また Si は (3) 反応によつて SiO_2 に酸化されるわけであるが, 反応場所として, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の高い silicate 面で反応しただちにその silicate の成分となる. またこのさい生成する Al は, 同様に a_{SiO_2} の高い silicate 面で酸素と反応して silicate 中の Al_2O_3 となることを想定している.

定常状態は, 3 反応の進行時に酸素, Si, Al の生成消失速度が等しくなつたとき実現され, それぞれの濃度は一定となる.

(2), (3), (4) 式からつぎのような速度式がえられる.

$$V dC_0/dt = 2k_2 F_s a_S^h - 3k_4 F_s C_{A1}^2 \cdot C_0^3 \dots\dots\dots (5)$$

$$V dC_{A1}/dt = 4k_3 F_A (a_A^h)^2 C_{Si}^3 - 2k_4 F_s C_{A1}^2 C_0^3 \dots\dots (6)$$

$$V dC_{Si}/dt = k_2 F_s a_S^h - 3k_3 F_A (a_A^h)^2 C_{Si}^3 \dots\dots\dots (7)$$

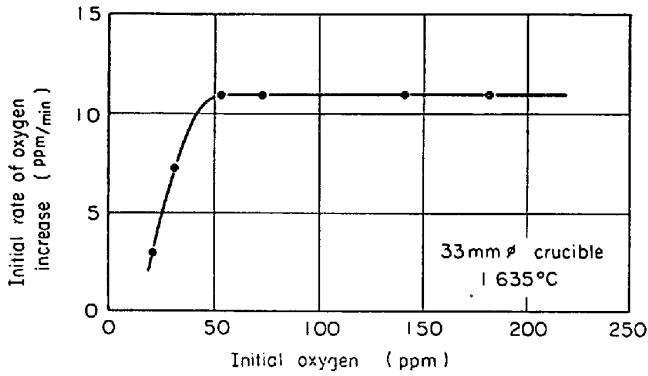


Fig. 8. The relation between initial rate of oxygen increase and initial oxygen in liquid iron.

k_2, k_3, k_4 : (2), (3), (4) 反応の速度定数

a_S, a_A : silicate 中の SiO_2, Al_2O_3 の活量

定常状態では $dC_O/dt = dC_{Al}/dt = dC_{Si}/dt = 0$ であるから、定常状態における溶解度積は(5), (6), (7)式より

$$C_O^3 = \frac{2k_3 F_A C_{Si}^3 (a_A^h)^2}{k_4 F_S C_{Al}^2} \dots\dots\dots (8)$$

$$C_{Si}^3 = \frac{k_2 F_S a_S^h}{3k_3 F_A (a_A^h)^2} \dots\dots\dots (9)$$

$$C_{Si} \cdot C_O^2 = \sqrt[3]{\frac{4k_3 k_2 F_A \cdot C_{Si}^6 \cdot (a_A^h)^2}{3k_4^2 \cdot F_S \cdot C_{Al}^4}} \dots\dots\dots (10)$$

なお次報で、 $(SiO_2) \rightleftharpoons Si + 2O$ 反応の進行には吸着酸素が関与していることを報告するが、初期速度と初酸素濃度の関係を示した Fig. 8 の曲線は、前報と同様吸着等温線の形に類似している。このことから(2), (3), (4)反応にも吸着酸素が関与していることを予想してよいが、ここでは省略した。

(10) 式によれば、定常状態の溶解度積 $C_{Si} \cdot C_O^2$ は、silicate-溶鉄の界面積、silicate 中の SiO_2, Al_2O_3 の活量、溶鉄の Al, Si 濃度などの関数として表わされる。定量的議論をすることはできないが、溶解度積が Fig. 5 のように変化する現象は、上記変数の大きさの相対的関

係を考慮して説明されるべきものと考え、溶解度積がこのように複雑な内容をもっていることから、定常状態における酸素値あるいは溶解度積は、脱酸条件によつて多彩な変化をすることが推察される。

6. 結 言

Si 脱酸に及ぼす坩埚材質の影響を検討するため、アルミナ坩埚中で Si 脱酸実験と昇温実験を行なった。両実験の定常状態における溶解度積 $[\%Si][\%O]^2$ はほぼ一致するが、Si 濃度によつて変化し、Si 0.5% の近傍に極大値のあること、また坩埚径などの実験条件が異なると溶解度積の値も変化することなどを確認した。

このような結果を速度論的立場から考察し、溶解度積は坩埚壁に付着した SiO_2 の活量ばかりではなく、その他 SiO_2 の付着状態や溶鉄の Si, Al 濃度、溶鉄-坩埚界面の吸着酸素量などによつても影響されることを考察した。

文 献

- 1) W. A. FISCHER and H. ENGELBRECHT: Stahl u. Eisen, 75(1955), p. 70
- 2) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28(1957), p. 601
- 3) 川和, 大久保, 笹島, 郡司: 鉄と鋼, 52(1966), p. 32
- 4) 横山, 大井: 鉄と鋼, 55(1969), p. 454
- 5) 鈴木, 万谷, 不破: 鉄と鋼, 56(1970), p. 20
- 6) 中西, 大井: 鉄と鋼, 55(1969), p. 460
- 7) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and K. MEHTA: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), p. 131
- 8) E. T. TURKDOGAN: JISI, 204(1966), p. 914
- 9) E. FÖRSTER and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 595
- 10) 坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 550