

V. 考 察

以上調査に基づくと砂疵は Mn および Si と関係があり, Mn-Si isothermal curve による液状珪酸塩析出範囲にあると不良が出やすい, かかる組成にある熔鋼は耐火物の浸食を起しやすいが, 反面介在物は凝集し浮上分離することも容易で, かえって砂疵は減少するはずとの報告もある. しかし無酸化雰囲気中で鑄造した鋼塊には砂疵が激減する事実(鉄鋼協会昭和 33 年春季講演会報告)からは, 砂疵の主体は注型中の空中酸化に基づくものと推定できる. すなわち注型時の酸化および脱酸に起因する介在物が, 延性の少ない細粒となつて分散するか, 圧延とともに長く伸びる珪酸塩を主体として出現するかによつて, 砂疵検査上に差異を生ずると考える. 液状珪酸塩析出範囲で砂疵発生が多くなるのはこのためである. 注型作業が良好で酸化が少なく, かつ母体の酸素が低くければ, 介在物の生成は減少するはずであり, また充分の温度があれば分離浮上も可能となる. 砂疵はこれら条件のもつとも悪いときに発生するもので, 関係図上の点の分散が説明されるばかりでなく, 砂疵防止の方策もたてられてくる.

VI. 結 言

構造用合金鋼とくに肌焼鋼と軸受鋼合計約 600 熔解の集計から, 鋼材の組成とくに Mn Si と砂疵発生率との関係を求めた. 砂疵表示方法などにやや不備の点もあり, また現在の砂疵が Mn Si のみに関係するものでないが Mn/Si の比と一応の関連性を認めてよいと思われる.

(78) Si の酸化反応について

(製鋼反応の速度論的研究—I)

東北大学金属材料研究所 坂 上 六 郎

On the Oxidation of Silicon in Molten Iron.

(Kinetic studies on the steelmaking reaction—I)

Rokuro Sakagami.

I. 緒 言

鉄鋼中の Si の製鋼過程における酸化の機構は, 従来ほとんど問題としてとり上げられなかつたが, 反応生成物がスラッグであるという特性をもっている元素の酸化反応の一つとして, その機構の解明はきわめて興味のあるところであり, 酸性平炉溶解法の特異性というような問題を論ずる場合にも有力な示唆を与えてくれる. また

反応生成物がガスである脱炭反応と対比させて考察することは, これら反応の機構をより深く理解するうえに必要不可欠と考えられる. そこで雰囲気調節可能な反応炉を組立て, いろいろな酸素分圧のもとにおける酸化の状況を, 一定時間ごとに試料を採取して追求した.

II. 実験装置および実験方法

約 500 g の電解鉄をいれた坩堝 (アルミナ, 内径 40 mm ϕ) を図のごとく設置し, 炉内を真空にしたのち, 水素雰囲気に切り換えてから昇温し (10kW 真空管式高周波発振器を使用), 水素雰囲気中で溶解する. ついで徐々に真空に引き, 30 分ていど保持してから A ガスを導入する. つぎにバケットにいれてある所定量の Si を添加し, 一定温度に保持する. かように最初の溶鉄はできるだけ酸素の低い状態にしておき, 第 1 回目の試料を採取する. ここであらかじめ一定酸素圧に調製した A-O₂ 混合ガスを炉内に導入し, 一定時間ごとに試料を採取し, 溶鉄中の酸素の増加, Si の酸化の状況, 介在物を調べた. 試料の採取は, 内部に少量の A ガスを流してある石英管 (内径 4 mm ϕ) を図のように挿入口のキャップのとりかえによつて炉内に挿入して行つた. このさいの外気による汚染の危険は無視してよく, 健全な試料をうることができた. 温度の測定には光高温計を用いたが, 溶鉄表面の酸化皮膜が厚くなると不正確になるので, 随時 Pt-PtRh 熱電対を使用した.

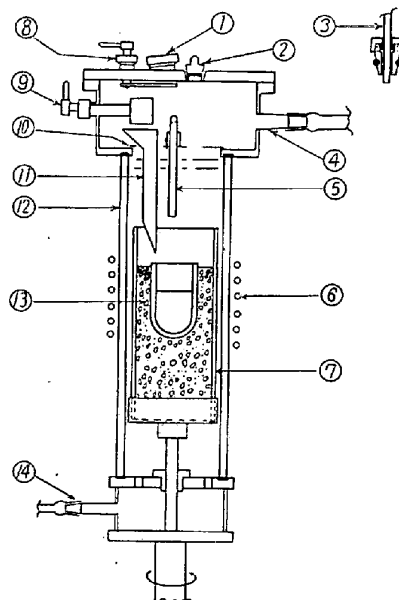


Fig. 1. Induction furnace.

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| ① Sight hole for temp. measurment | ② Sampling hole |
| ③ Silica tube | ④ To vacuum pump |
| ⑤ Gas inlet | ⑥ Induction coil |
| ⑦ Alumina tube | ⑧ Shield for the sight hole |
| ⑨ Bucket | ⑩ Shield |
| ⑪ Tube for addition | ⑫ Silica tube |
| ⑬ Fragment of alumina | ⑭ Gas outlet |

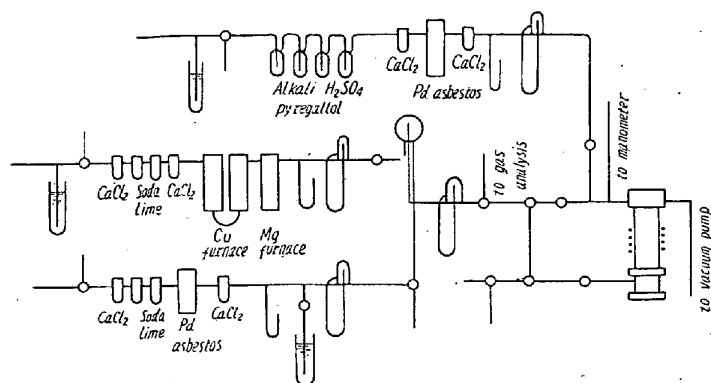


Fig. 2. Apparatus.

III. 実験結果

Fig. 3 は、Si 量の異なる溶鉄を Po_2 137 mmHg, ガス流量 280cc/mn, 温度 1580°C の条件で酸化したときの、Si の酸化状況を示したものである。図から明らかなように、Si 0.1%前後の場合を除いて、この酸素圧、ガス流量のもとでは、ほとんど酸化反応は進行せず、ガス-メタル相間に存在する大きな酸素ポテンシャルの勾配にかかわらず、溶鉄中の酸素も増加していない。

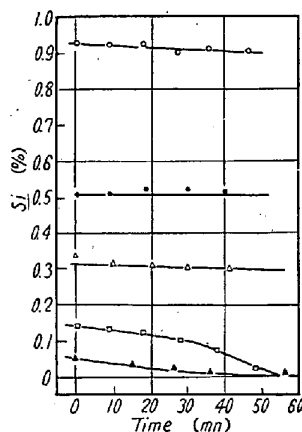


Fig. 3. Effect of Si on the oxidation.

そこでつぎのような実験をおこなった。

(I) 流量 50, 100cc/mnの純酸素ガスを導入した場合

(II) Po_2 137 mmHg, 280cc/mnの A-O_2 混合ガスを導入して酸化開始後、溶鉄表面のスラッグを除去する。

この目的のために、皮膜生成後溶鉄表面に CaO-CaF_2 などの合成スラッグをバケツより投入した。これによつて表面のスラッグはきわめて流動性のよい状態となり、高周波の誘導攪拌によつて、坩堝の周辺におしやられ、実験中たえず溶鉄表面の裸出した状態を実現することができた。

以上(I), (II)の場合とも、酸化反応は進行せず、溶鉄中の酸素も増加しなかつた。ただし(II)の場合、裸出した表面には、きわめて薄い皮膜と認められるものが全面に浮遊しており、採取した試料の顕微鏡による介在物の判定などから、このものを SiO_2 の薄膜と推定した。

このような実験事実から、酸素供給量少なく、Si の高い場合にほとんど酸化反応が進行しないのは、この薄膜によつて、ガス相からの酸素の拡散ないしは Si の拡散が抑制せられるためと考えられる。この薄膜は溶湯中に Si が存在しているあいだは、たとえガス-メタルという形態で酸化反応が行なわれる転炉のような場合にも、境界膜としてつねに存在するはずであり、またこれがガス相からの酸素の進入を抑制しているという事実は注目してよいと考えられる。Fig. 4, 5 は純酸素 200cc/mnの条件での酸化の進行を示したもの

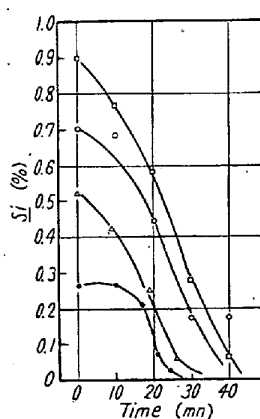


Fig. 4. Relationship between Si % versus time.

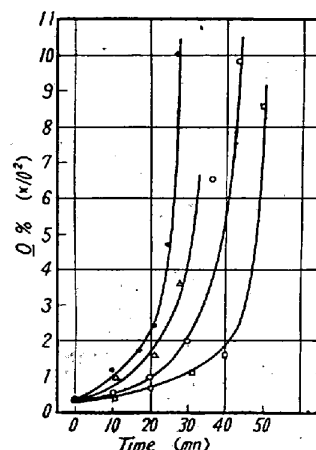


Fig. 5. Relationship between O% versus time.

である。図から明らかなように、供給酸素量が増加すると、酸化反応も活発になる。このような場合には、Siと同時に Fe の酸化も起きるようになり、表面に生成する皮膜の組成も変つてくるものと解せられる。しかしながら、これが依然として酸素の進入を抑制している事実が明瞭に認められる。

IV. 総括

雰囲気調節可能な反応炉を組立て、溶鉄中の Si の酸化反応の機構を研究し、この場合、ガス-メタル境界面に生成せられる酸化薄膜が、この反応の進行を抑制していることを確めた。