

第 4 会 場 (製鋼反応・エレクトロスラグ溶解・非金属介在物・分析)

(76) Si による脱酸速度について

(脱酸速度の研究—Ⅱ)

日本鋼管, 技術研究所

○川和 高穂・大久保益太・笹島 保敏

金属材料技術研究所 工博 郡 司 好 喜

On the Rate of Deoxidation by Silicon.

(Kinetic research of deoxidation of steel—Ⅱ)

Takaho KAWAWA, Masuta ŌKUBO,

Yasutoshi SASAJIMA and Dr. Kōki GUNJI

1. 緒 言

一般に脱酸作業では脱酸剤の種類, 量, 温度, 鋼浴の流体力学的条件が重要な問題であることは衆知である。本報告は前報¹⁾に引き続き, 電解鉄を Si 脱酸し, Si 添加量および鋼浴温度が脱酸生成物の浮上分離速度, 脱酸生成物の組成に与える影響を調査した。

2. 実験方法

実験装置は前報¹⁾と全く同様, Ar 雰囲気の高周波炉 (30kC) を用いた。Si 添加量の影響を見るため, 5kg の鋼浴に対し 0.15%, 0.30%, 0.60% をおのおの 1600°C の鋼浴に添加した。次に鋼浴温度の影響を見るため 1550°C, 1600°C, 1650°C の鋼浴におのおの Si 0.30% を添加した。脱酸剤添加直前, およびその後所定の時間間隔において 5 mm φ の石英管で試料を採取し, M[Si] 分析, 全酸素分析, さらに顕微鏡による介在物観察, E.P.M.A. による定量分析を行なった。鋼浴温度は熱電対を用いて 2~4min 毎測定した。脱酸剤添加前の鋼浴酸素 ($T[O]_0$) は溶解の条件を一定にして, $T[O]_0 = 0.14 \sim 0.17\%$ とした。またすべて MgO ルッポを用いた。

3. 実験結果

3.1 Si 添加量を変化させた場合の脱酸速度

1600°C の鋼浴に Si 0.15%, 0.30%, 0.60% をおのおの添加した時の脱酸経過を Fig. 1 (A), (B), (C), (D) に示した。脱酸 0.5min で Si は均一に溶解し, その後, MgO ルッポ内に吸収されている FeO が鋼浴に酸素を供給し, Si は徐々に酸化減少する。12min までの M[Si] の減少量はほぼ一定で 0.06% である。M[Si] の酸化減少速度を $FeO-MgO_{sat}$ スラッグからの酸素の供給速度として計算すると $D = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ となり, スラッグからの酸素の供給速度として無理のない値が得られた²⁾。T[O] の挙動は Si 添加後 0.5 min 以内とそれ以後とは異なっている。0.5min までに T[O] は, Si 0.15% の場合 24%, Si 0.30%, および Si 0.60% 添加の場合, おのおの約 60% 減少している。このような大巾な T[O] の減少は実験の観察から脱酸直後浮上分離する脱酸生成物によるものと考えられる。介在物の顕微鏡観察から, 脱酸 0.5min の介在物は FeO を多量に含んでおり, $FeO-SiO_2$ 状態³⁾からも液相を含み, 凝集性がよいので 50~70 μ 程度にも成長して, 確証はないが stokes law による浮上分離を行

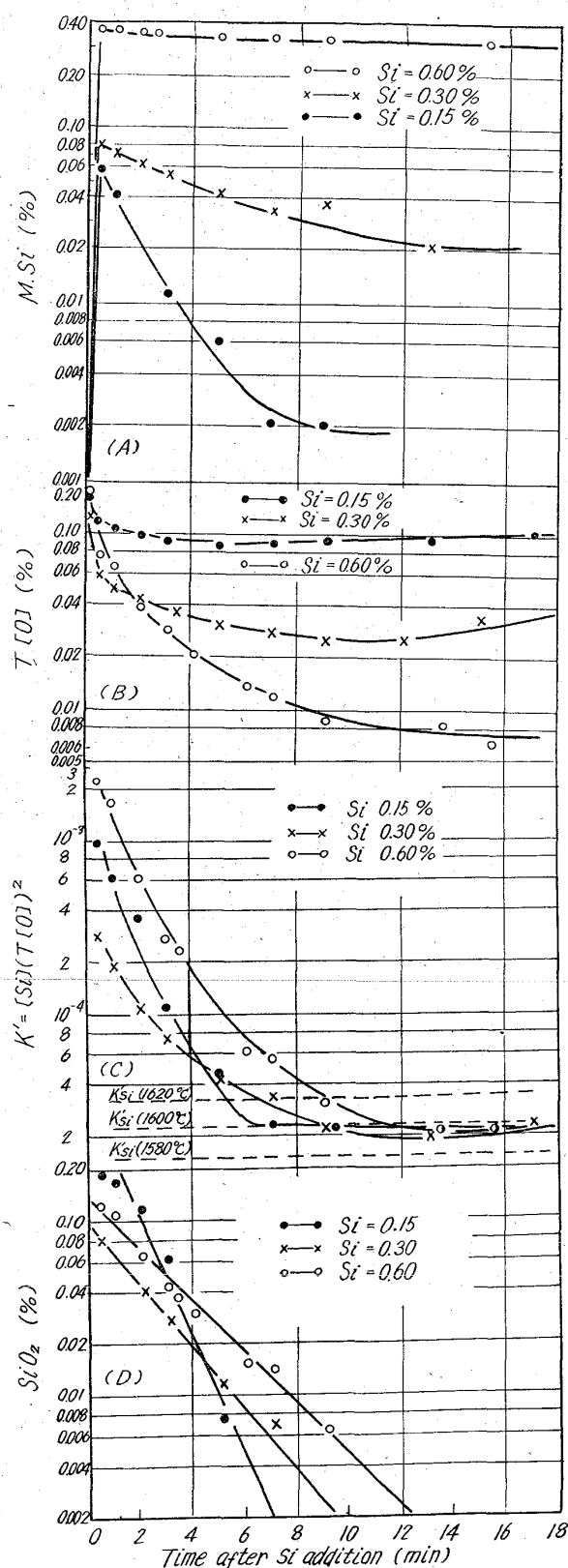
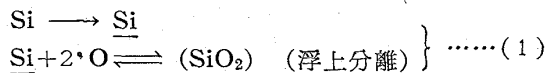


Fig. 1. Run of deoxidation with 0.15~0.6% Si at $(1600 \pm 15)^\circ\text{C}$.

なうと考えられる。M[Si] の挙動から、鋼浴内の脱酸反応 (Eq. (1))



は約 0.5min で完了し、その後の T[O] は 1 次脱酸生成物の浮上分離によって徐々に減少する。0.5min 以後の浮上分離についての本質については、ここで問わないことにする。Fig. 1 (C) に示した $K' = (\text{M}[\text{Si}]) \cdot (\text{T}[\text{O}])^2$ は、1 次脱酸生成物が浮上分離すると MATOBA, GUNJI, KUWANA³⁾ の Si-O 系平衡定数と一致する。この時点は Si 0.15% の場合 6min, Si 0.30% の場合 8min, Si 0.60% の場合 11min 程度と判断される。

次に脱酸 0.5min 以後の 1 次脱酸生成物量は前報¹⁾で明らかにした通り下式 (Eq. (2)) を用いて計算した。

$$\text{SiO}_2\% = (\text{T}[\text{O}] - \sqrt{K_{\text{Si}}/\text{M}[\text{Si}]}) \times 60/32 \cdots (2)$$

Fig. 1 (D) に 1 次脱酸生成物の量的変化を示した。1 次介在物は時間に対し対数的に浮上分離していることが判る。Fig. (D) の 3 直線を延長し、時間 $t = 0$ min との交点が示す SiO₂ の酸素量は脱酸剤添加直前の T[O]₀ と大きく異なっている点からも、0.5min 以前と以後とは酸素の減少速度が性質を異にしていると考えられる。0.5min 以後の浮上分離速度の本質についてはより多数のデータの集積を待つて解析したいので、不問にし、ここでは Si 添加量が増加すると、1 次脱酸生成物の浮上分離速度が遅くなることに注目したい。

Fig. 1 (D) の 3 直線は、全て $C = C_0 \exp(-kt)$ の形式で表わすことができる。ただし t は時間である。

$$\text{Si } 0.15\% \text{ 添加 } \text{SiO}_2\% = 0.480 \exp(-0.80 t)$$

$$\text{Si } 0.30\% \text{ 添加 } \text{SiO}_2\% = 0.105 \exp(-0.43 t)$$

$$\text{Si } 0.60\% \text{ 添加 } \text{SiO}_2\% = 0.150 \exp(-0.35 t)$$

ただし $t = \text{min.}$

3.2 鋼浴温度を変化させた場合の脱酸速度

Si 添加量を 0.3% に一定とし、鋼浴温度を 1550°C, 1600°C, 1650°C に保ち、おのその温度に保持した場合の脱酸経過を Fig. 2 (A), (B), (C), (D) に示した。鋼浴温度調節は高周波入力に行なうため多少の遅れがあり、1650°C, 1600°C の場合、実際の測定温度は ±15°C 間で変動し、脱酸初期は目標温度より高目に、脱酸後期は低目になった。鋼浴温度が変化しても M.[Si] と T[O] の挙動には大きな差がない。Fig. 2 (C) に示した $K' = (\text{M}[\text{Si}]) (\text{T}[\text{O}])^2$ の傾向から、1 次脱酸生成物が完全に浮上分離する時点は 1650°C の場合 6min, 1600°C の場合 8min 1560°C の場合 12min 程度であるとのおの判断される。なお鋼浴温度を 1550°C に目標を置いた溶解は脱酸剤添加後は平均 1560°C であったので、この温度を用いた。上述の K' が平衡値に到達する時点は介在物の顕微鏡観察からも再確認をした。

次にのおのの場合の 1 次脱酸生成物量は、Eq. (2) によって計算し、その結果を Fig. 2 (D) に示した。Fig. 2 (D) の 3 直線は、おのの下式で表わすことができる。

鋼浴温度 1650°C の場合;

$$\text{SiO}_2\% = 0.220 \exp(-0.74 t)$$

鋼浴温度 1600°C の場合;

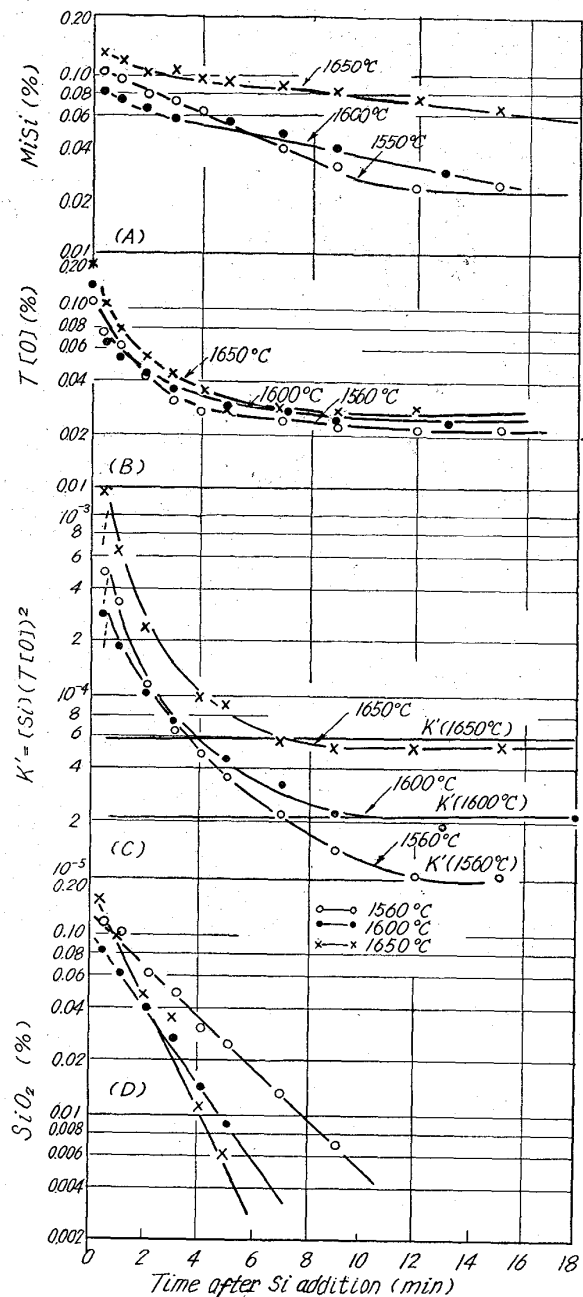


Fig. 2. Run of deoxidation with 0.3% Si between 1560 and 1650°C.

$$\text{SiO}_2\% = 0.105 \exp(-0.47 t)$$

鋼浴温度 1560°C の場合;

$$\text{SiO}_2\% = 0.140 \exp(-0.34 t)$$

ただし $t = \text{min.}$

以上の結果から鋼浴温度が高い程 SiO₂ 介在物の浮上分離性がよいことが判る。

3.3 Si 脱酸における脱酸生成物の観察

5mm φ の研磨面上で脱酸生成物を顕微鏡で観察した。Si 0.15% 脱酸では、直交ニコル下での輝度が弱く、FeO を多量に固溶していた。X線マイクロアナライザーによって定量分析を行なった所、脱酸直後では FeO を 40% 以下含んでおり、一般に 2 相に分れ FeO Rich 部分と SiO₂ Rich な部分とから成っていた。4min では

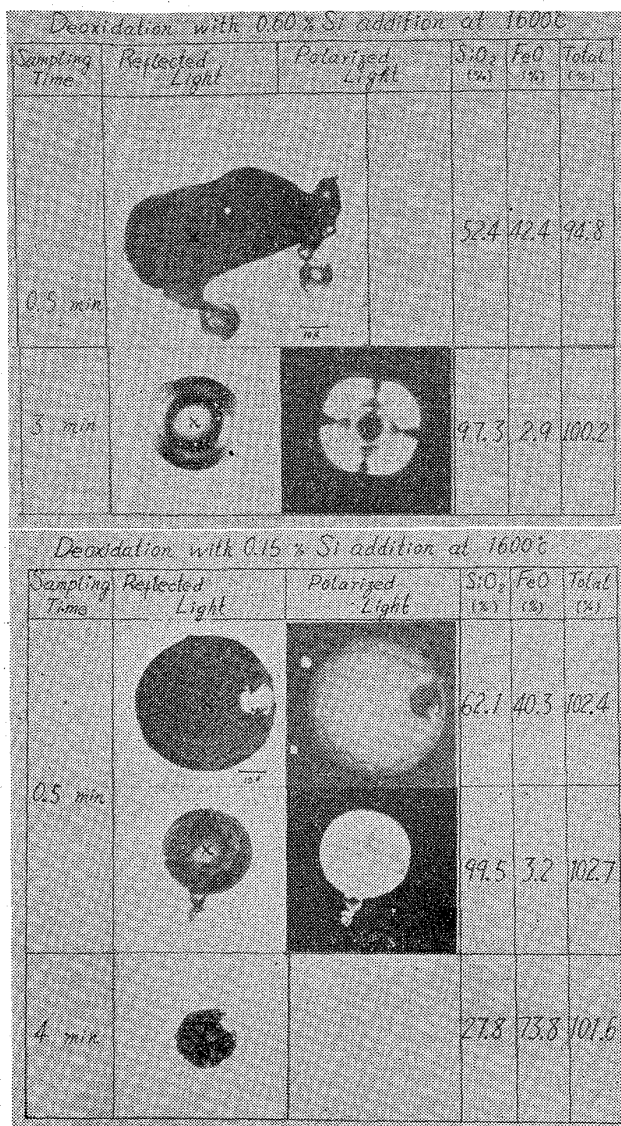


Photo. 1. Results of E.P.M.A.-analysis on the composition of inclusions.

FeO-SiO₂ の初晶が析出した FeO 介在物が主体である。

Si 0.3% および Si 0.6% 脱酸の場合は脱酸 0.5min で FeO を 40% 程度を含んで、凝集によつて成長した 40~60μ の巨大な介在物と SiO₂ 主体のより小さい介在物が存在した。1min 以後は 40μ 以下で、FeO が 10% 以下の SiO₂ 介在物が存在している。これらの結果から脱酸直後の大巾な T[O] の減少は、大きく凝集、成長した FeO-SiO₂ 介在物の Stokes law による浮上分離によるものと解釈することができる。

4. 考 察

以上の結果から全ての場合について 1 次脱酸生成物は $C = C_0 \exp(-kt)$ (ただし t : time) の形式にしたがつて浮上分離することが判つた。そこで上式の k を仮りに浮上分離速度定数と呼び、 k の変化を考察する。Fig. 3 とに示した通り k は、鋼浴温度が一定の場合は Si 添加量のみに原因する。Si 添加量が何を本質的に変え、 k の変化の原因となるかは浮上分離の機構がつかまらなかつた時に明らかとなる。Si 添加量による k の変化傾

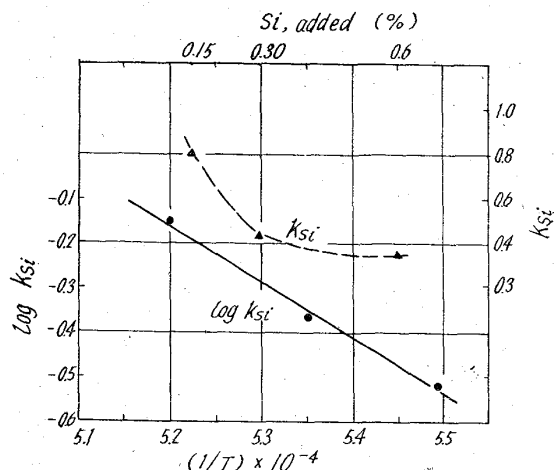


Fig. 3. Dependence of separation-rate constant (k_{Si}) on Si added and temperature.

向から見て、また Si 0.15% の場合の 1 次介在物がほかの場合よりも著しく凝集性が良好である点から、恐らく 1 次介在物の物性、特にその凝集性が原因であろうと推定されるが確証はない。次に脱酸剤の添加量を一定にし、鋼浴温度を変化させた場合の k の変化を考察して見る。 k を反応速度論的に考察するため $\log k$ と $(1/T)$ と関係づけて見ると、ほぼ直線関係が満足された。したがって k は ARRHENIUS^3 の式に従うことが予想される。すなわち、

$$k = A \exp(-Q/RT)$$

A : Frequency factor

Q : Activation Energy

Fig. 3 から活性化エネルギー θ を求めて見ると;

$$\theta = 50 \text{ kcal/mol}$$

すでに述べた通り、 Q の意味づけは浮上分離機構が明らかになつた場合可能であるが、目下の所は不明である。この点に関してはさらに研究を続行中である。

現場の脱酸作業においても、鋼浴が攪拌されている場合、例えば Magnetic stirrer によつて攪拌されているとき、あるいは取鍋中へ出鋼し同時に強制脱酸を行なう場合等は程度の差はあれ、一種の攪拌状態であり、本実験の結果を考え方として適応できるのではなかろうか。本実験の結果は傾向として、W. A. FISCHER⁴ の結果と全く一致していた。

5. 結 言

MgO ルツボ中で、高周波により純鉄を溶解し、Si 脱酸を行なつて、脱酸過程を研究した。

(1) Si 脱酸では脱酸直後 (約 0.5min 以内) とそれ以後とでは脱酸速度が異なる。

(2) 脱酸剤添加直後はまた脱酸反応が不均に進行し、FeO を多く含んだ凝集性のよい 1 次脱酸生成物が生成され、恐らくは Stokes law による浮上分離によつて、大きな脱酸速度が得られる。

(3) 脱酸剤添加約 0.5min 以後は脱酸の均一反応が完了し T[O] は 1 次介在物の浮上分離によつて減少する。この 1 次脱酸生成物は、理由はまた明らかでないがすべての場合 $c = c_0 \exp(-kt)$ の形式で浮上分離する。

(4) k は鋼浴温度が一定の場合、添加量が大きくな

ると小さくなる。

(5) k は Si 添加量が一定の場合、鋼浴温度が高いほど大きくなる。

(6) k の温度による変化から、活性化エネルギー Q は、 $Q=54 \text{ kcal/mol}$ であった。

文 献

- 1) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼 50 (1964) p. 1859.
- 2) Eisenhütt. (1961), p. 149.
- 3) Moelwyn-Hughes: Physical Chemistry (1961) Pergamon Press.
- 4) W. A. FISCHER, M. WAHLSTER, Arch. Eisenhütt. 28 (1957), p. 601.

(77) Al による脱酸速度について

(脱酸速度の研究—Ⅲ)

日本鋼管, 技術研究所

○川和 高穂・大久保益太・笹島 保敏

金属材料技術研究所 工博 郡 司 好 喜

On the Rate of Deoxidation by Aluminium.

(Kinetic research of deoxidation of steel—Ⅲ)

Takaho KAWAWA, Masuta ŌKUBO,

Yasutoshi SASAJIMA and Dr. Kōki GUNJI

1. 結 言

アルミニウムによる脱酸は工学的に最も重要であるにもかかわらず、平衡論的研究のみで、速度論的研究はほとんど皆無である。あるとすれば 3 t の取鍋で Al を添加し全酸素の時間的変化を調べた。E. PLÖCKINGER らの実験のみであろう。本報告は前報^{2),3)}に引き続いて、電解鉄を Al 脱酸し、脱酸剤の量、および鋼浴温度が脱酸生成物の浮上分離速度、脱酸生成物の組成などに与える影響を研究した。

2. 実験方法

実験装置は前報に述べた通りなので詳細は省略する。高周波 (30kC) を用い、MgO ルツボ中で電解鉄を溶解し、洗浄した Ar ガスを鋼浴面に吹付けながら脱酸した。前報では純アルミニウムを用いたが、この場合 Met. Al がかなり不均一な溶解性を有することを述べた。さらに実験を行なったところ、純アルミニウムの線を溶接線に巻きつけて鋼浴内に添加攪拌しても、1600°C 以上の鋼浴にはほとんど溶解せず、溶鋼内から浮上し、恐らく MgO ルツボ材を還元するためか、鋼浴は脱酸されなかった。この理由は Al の鋼浴への溶解と脱酸反応がエンタルピーの高い発熱反応であるから、均一に鋼浴に溶解する前に浮上するためと考えた。そこで Fe-Al 合金を考え、破碎の便から金属間化合物が望ましいので FeAl_2 を選んだ。そこで純鉄と純アルミニウムを Ar 雰囲気の高周波炉を用いてこれを製造した。これを 5~3 mm の粒状に碎き、鉄製カプセルに入れ、鋼浴に添加し石英管で約 5sec 強力に攪拌した。Al 添加量は Fe-Al (50% Al) 中の Al 分として 0.15%, 0.30%, 0.60% をおのの 1600°C の鋼浴に添加した。以下文中で Al 添加量はすべて Fe-Al 中の Al 分で示す。次に鋼浴温度を

1550°C, 1600°C, 1650°C に変化させ、おのの Al 0.3% を添加した。各溶解において Al 添加後得られた温度は目標より高目で、脱酸後期は低目である。温度変化は $\pm 15^\circ\text{C}$ の範囲であつた。鋼中の金属アルミニウム [Met. Al], および酸に不溶なアルミナ (Al_2O_3) はアルミノン法による分析、必要に応じてヨードアルコール

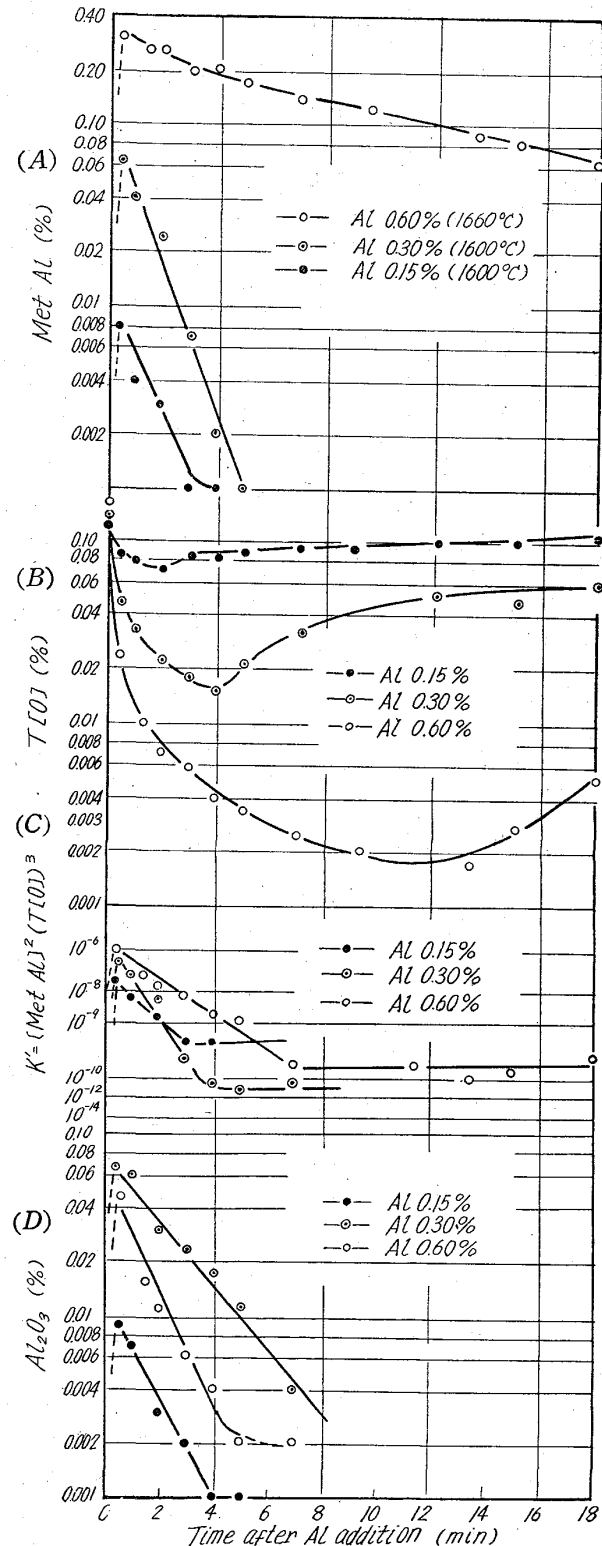


Fig. 1. Run of deoxidation with 0.15~0.6% Al at 1600°C.