

(討8) 溶鉄のシリコン脱酸反応機構について

東北大 金 研

○土反上太郎, 鈴木いせ子
佐藤圭司, 雄井典士

緒 言

脱酸反応の機構については多くの研究が報告されているが、その内容にはまだ不明の点が多々残されている。このような問題を明らかにするため、本報ではSi脱酸について種々の実験を行い、反応の進行を考察した。

実 験 方 法

(1) Si脱酸

高周波炉、タンマン炉を用いてアルゴン気流下で電解鉄を溶解し、純鉄浴に包んだ所定量のSiを添加し、2,3秒攪拌後一定時間ごとにサンプリングを行い、試料のSi, O分析値および抽出介在物の分析、顕微鏡観察から脱酸経過を追跡した。

(2) Si脱酸

先端から~60 mmの位置に小孔をあけた一端封じの石英管(内径~15 mmφ)にSiを装入しておき、アルゴン気流下でこれを溶鉄中(タンマン炉溶解)に30 mmまで浸漬し、Siの溶けたところでさらに浸漬して小孔より~20 gの溶鉄を採取し、採取直後および所定時間保持してから水中急冷した。

(3) 逆反応

A気流中で溶解した密肉高周波炉内の溶鉄にSi添加後、表面の皮膜を除去し、1560℃に~1時間保持してから急激に昇温する。所定温度に到達したらサンプリングを開始し、試料のSi, O濃度変化を追跡した。

このような3種の実験を行ったが、以下にこれを実験(1), (2), (3)と略称する。

実 験 結 果

実験(1) (a) Si濃度の影響

図1は内径~35 mmφの不透明石英ルツボに電解鉄を~450 g溶解し、1600℃でSi添加量を表えたときの脱酸素曲線を示した。Siが高くと平衡酸素値は低くなるが、平衡値への到達時間は、0.07%では~7,8分、1.5%の場合には~20分とSi濃度によって明らかに差があり、とくに0.07%のときに短時間で平衡に到達するのが顕著に認められる。同様な傾向はFischerも報告しているが、Si濃度とともに溶鉄の粘度が増大し、SiO₂粒子の浮上速度が小さくなるためという後算の説明は当を得ていない。

実験(1) (b) ルツボ材質の影響

図2はSi~0.07%の脱酸経過に及ぼすルツボ材質の影響を示したが、SSAルツボを使用すると平衡酸素値も低下するが、それと同時に到達時間もSiO₂ルツボの~7分から~15分と長くなる。ことが明らかとなった。この両者はルツボ材質が異なるだけで、溶解量, Si添加量, ルツボ形状, 高周波の加熱パワーなどの条件がほとんど同一であり、また脱酸生成物の組成とが粒子基の変化にも差が認められない。したがって同じSiO₂が同一条件で浮上してゆくと考えられるので、到達値の大小はともかく、到達時間は同程度になってよいことが期待されるが、事實は期待に反した。これに対してルツボ材質のSiO₂粒子の吸着速度の相違を考慮することとできるが、SiO₂, SSA, CP, MgOルツボでSi~0.3%脱酸を検討した結果

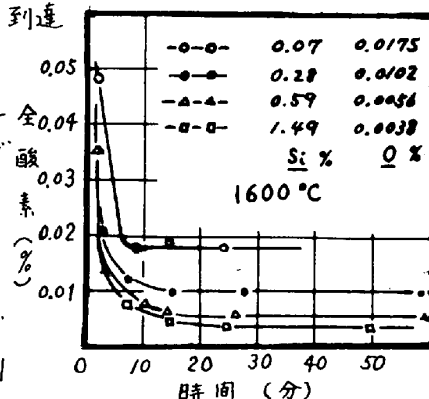


図 1

S304

、到達時間はいずれも～15分で、材質による差は認められず、図2の結果は吸着速度の相違といったものに基ずくものではないことが判明した。

実験 (1) (c)

Si ～0.2% と～0.6% の二系列について、SiO₂ ルツボも使用したときの脱酸過程に及ぼす温度の影響を検討した。～0.6% の場合には1650℃に昇温しても到達時間に差が認められないが、～0.2% のときには1600℃の～15分から～7分で平衡値に到達することが分った。温度上昇によってSiO₂ 粒子が浮上しやすくなるという見解をとると、～0.6% Si のときの結果を説明することができない。

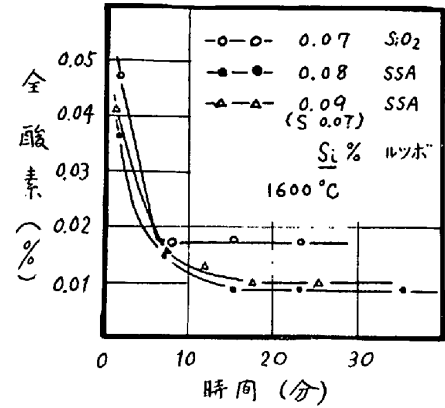


図 2

以上述べた実験(1)の諸結果は、Si 添加時にSiO₂ 粒子の生成が終了それが徐々に浮上すると考えると、いずれも説明困難な事実といわなければならぬが、さらにこれを裏付けるものとして

実験 (2)

溶鉄を採取後最高5分まで一定温度に保持したが、SiO₂ の粒子を採取直後に急冷したときの～1μから、保持時間中徐々に成長を続け、5分では～5, 6μに達する。粒子は球形のもものがほとんどで、瓢箪形のもものは少く、また粒子径はほぼ均一であった。一方Al-Si脱酸では5分間の保持で2μでいまだ成長しなかった。Si脱酸の粒子径が、凝集によるものであれば、Al-Si脱酸でも同程度の粒子が存在してよいはずであるし、粒子がほとんど球形であることから、この成長は粒子界面での反応によるものであり、これが少くとも5分間も続いていると見なければならぬ。すなわちSiがすみやかに溶鉄に均一溶解するような条件下でも、反応は短時間には終わらないことが明らかになった。

以上、SiO₂ の生成が短時間にはほぼ完結するという見方を否定する種々の実験事実を説明したが、反応進行の違い理由としては次のような諸説があげられよう。

- [I] { (1) 拡散生長 (反応界面では local equilibrium が成立する) が遅い。
(2) 界面における反応が遅い。

[II] SiO₂ の核生成が抑制される。

まず拡散生長に時間がかかるという見方であるが、実験(2)の結果は粒子径が凝集によらないこと、保持時間中全酸素値がほぼ一定ことから生成粒子は浮上してないと考えてよいこと、さらに粒子径が均一なことから、溶鉄採取時に生成核が溶鉄中にほぼ均一に分散すると見られることなどから、Turkdogan の粒子径の取扱いの初期条件を大体満足していると考えられる。

次式によって計算した粒子径を図示すると、図3のようになるが、

$$\frac{Dt}{r_0^2} \left(\frac{C_0 - C_e}{C_s} \right)^{1/3} = \frac{1}{6} \ln \frac{u^2 + u + 1}{(u-1)^2} - \frac{1}{3} \tan^{-1} \frac{2u+1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$u = \left(\frac{C_0 - C_m}{C_0 - C_e} \right)^{1/3}$$

C₀, C_e : 溶鉄中の初酸素および平衡酸素濃度

C_s : 介在物中の酸素濃度 C_m : 溶鉄中の酸素濃度

実験結果では5分間も成長を続けるので、図を参照すると、これは核の数が多い場合に対応している。ところがこのような場合には～70μまで成長するはずであり、これは6μという事実と著しく相違している。

このことは local equilibrium を前提とした拡散生長モデルが適当では無いことを暗示しているように思われるが、次に実験(3)を説明しよう。

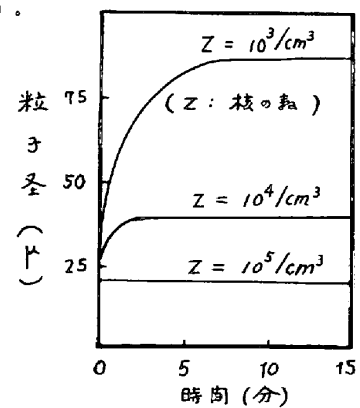


図 3

実験 (3) 逆反応の挙動 $\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{O}$

脱酸反応の進行を定量化するとき、反応がどこで進行するかという事がまず問題となり、またこの界面積を見積ることとを兼ねて困難である。これに対して逆反応の進行の取扱いには、このような不明の点は少なく、反応の解析については脱酸機構の解明に役立つものと考えられる。

図4は SiO_2 ルツボで $\sim 420\text{g}$ の電解鉄を溶解し、所定量の Si を添加してから 1560°C に保持後、 1640°C に昇温してからの O の変化を示したものである。図から明らかのように、昇温後お分て平衡値に到達するが、到達時間については脱酸のときと全く同様な傾向を示すことが確認された。すなわち Si 濃度の低いときは ~ 3 分、高いときは ~ 5 分でほぼ平衡に到達する。いま O の増加が拡散律速と考えると式が成立する。

$$\frac{dC_o}{dt} = \frac{2F}{V} \cdot k \cdot (C_o^E - C_o)$$

$$\ln \frac{C_o^E - C_o^{in}}{C_o^E - C_o} = \frac{2F}{V} \cdot k \cdot t$$

C_o^E : ルツボ-溶鉄界面の酸素濃度 C_o : 溶鉄の酸素濃度

C_o^{in} : 溶鉄の初酸素濃度 V : 溶鉄の体積

F : ルツボ-溶鉄界面積

したがって $\ln \frac{C_o^E - C_o^{in}}{C_o^E - C_o}$ と t の関係は、直線とならなければならないが、

実際は図5に示したような結果となった。すなわち $\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{O}$ 反応の進行は、酸素の拡散によって律速されるものではないことが立証されたが、この事実を、逆に $\text{Si} + 2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2$ 反応もまた拡散支配ではないことを物語っている。

以上の2点から、反応機構として [I] の (1) は除外できるように思われる。したがって残された反応と核生成が律速段階として浮かび上がってくる。現在この両者について検討中であるが、その問題点を一、二列挙すると

反応進行の場所

Al_2O_3 , MgO ルツボを使用しても、脱酸生成物の組成は、 SiO_2 ルツボのときと同様ほぼ 100% SiO_2 であることを述べたが、(浮上した皮膜も除去後分析した結果は、同様 SiO_2 である) 反応が SiO_2 粒子の界面のみで起るとすると、これらのルツボでも平衡酸素値は、 SiO_2 sat. の平衡値ととならなければならない。しかしながらこの場合明らかに到達値は異なっており、これはルツボと溶鉄間の相互反応が、最終値を決めることに関係しているためと考えられる。またルツボ-溶鉄界面が反応進行の場所であることの明らかな逆反応の場合と、平衡値への到達という点で全く同傾向に出たことも、脱酸反応がとくに脱酸末期は主としてルツボ界面で進行していることを示唆しているように思われる。

核生成

前項とも関連するが、ルツボ界面で不均一核生成は起らず、もっぱら溶鉄内部で核が生成されるという見方をすると、図1, 2で酸素濃度が高いときに到達時間が短かかったのは、この場合界面エネルギーが小さいため、均一核生成が容易に行われるからと解釋することもできる。ところが図2に示したように、 Si を $\sim 0.07\%$ 添加して溶鉄の表面張力を下げた場合にも、 Al_2O_3 ルツボでは ~ 15 分で、到達時間

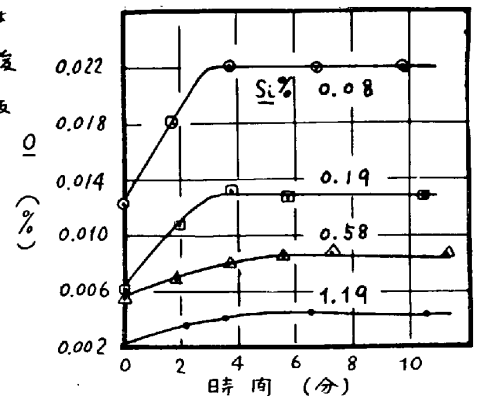


図 4

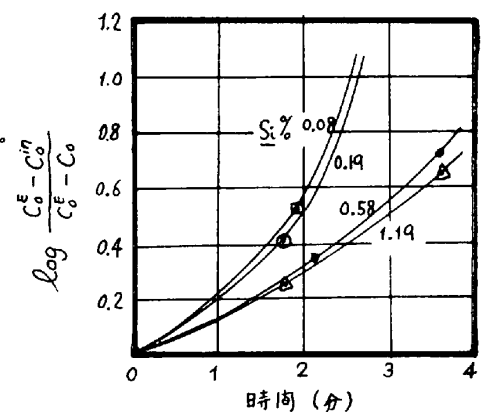


図 5

はとくに短縮されなかった。このことから均一核生成は、Si 添加時一時的に高Si濃度が形成され、著しく大きい過飽和度を生じた時臭でほぼ完了し、その後均一核生成によって、徐々に溶鉄内部に SiO_2 が生成されることはないように思われる。ただ核生成の過程には不明の臭が多く、例えば添加時の攪拌の度合などによって、かなりの影響をうけることもありうるを考える。

以上Si脱酸の挙動を研究した結果、次のような結論に達したが、

(1) SiO_2 の生成が短時間に終るとはありえない

(2) 脱酸の進行は、拡散律速とは考えられない

正反応と逆反応では、平衡到達時間にずれがあること、またSi濃度によっても差のあることなど、本を検討を要する問題も残されており、これらの諸臭も含めてSi脱酸の機構を報告したい。

脱酸過程における介在物の挙動

脱酸生成物は、ヨードアルコール法および電解法によって抽出した。Si 添加直後は $\sim 10\mu$ から $\sim 0.5\mu$ までの大きささまざまな粒子が存在しているが、時間がたつと次第に大粒子は減少してゆき、平衡酸素値に到達する時臭では、 $\sim 2\mu$ 程度の粒子が大半を占めるようになる。しかしながら大きな粒子も多少認められ、粒子径の不均一がまだ残っている。ここからさらに1時間も保持すると、粒子径は非常に均一となる。このように長時間保持した試料からの介在物を観察すると、平衡酸素値の低いほど、また急冷試料の方が粒子径は小さくなることが分った。また電子顕微鏡で観察した結果、球形ないし瓢箪形の介在物のみではなく、樹枝状の微細な介在物の存在が確認された。このような介在物は酸素濃度の高いときに多量に認められる。