

溶鉄のシリコン脱酸反応機構について*

座長 名大工 理博 佐 野 幸 吉

講演：溶鋼のシリコン脱酸反応機構について*

鋼管技研 宮 下 芳 雄

【質問】 住金和歌山 池田 隆果

脱酸剤が添加された場所では脱酸素素濃度が高いため容易に核生成しうると考えておられるようだが、引き続いてその場所で成長が進むことも考えられる。

放射性 Si による実験では脱酸剤は一度均一に溶解しその後で一次脱酸生成物が生成すると仮定されており、この点矛盾するように思うが、いかがか。すなわち実験 B¹⁾で添加した放射性 Si によって生成する 1 次脱酸生成物の放射能は、核生成および成長が脱酸剤の溶解過程で起こる場合は、脱酸剤が一度均一に溶解して希釈された後で生成すると仮定した場合の放射能より大きくなる。(実験 A¹⁾ではいずれの場合も放射能に差はない。)

この場合 (10) 式¹⁾から考えると脱酸反応速度はますます大きなことにはなるが、ただ脱酸剤が均一に溶解した後で脱酸生成物ができるとする仮定に基づいた実験方法に問題はないだろうか。

文 献

1) 宮下：鉄と鋼，52 (1966) 7, p. 1049

【回答】

現実には Si が添加された場所での Si 濃度はかなり高く、もしも Si と O の関係がミクロ的な範囲内においてもほぼ平衡関係を保つように反応が急速に進行するとすれば、筆者が実験で仮定したように放射性 Si がいつたん均一に溶解した後はじめて酸素と反応する場合にくらべると生成される放射性 SiO₂ の量は多く、その差は本実験条件の範囲内において 30% 程度に達する可能性がある。しかしこの場合には溶解酸素濃度を実際よりも高く見積もる結果となり、ご指摘のようにそのために脱酸反応速度をますます大きくするというおそれは全くない。実験方法における仮定と実験の現象の間には確かに不一致がありうるが、実験にさいし比放射能の高い放射性 Si をごく少量使用すれば問題となる誤差を小さくおさえることが容易であるため、本実験方法にとくに本質的な問題があるとは考えられない。

【質問】 関特 理博 泉田 和輝

図 1 (a) は酸素富化された溶鉄に Si を添加したときの酸素の減少経過を示したものである。溶解炉は炭素螺旋抵抗炉であるので、鋼浴の攪拌は微弱である。図から、Si 添加後しばらくの間酸素が減少していない期間があることが明らかである。その期間を経過してから酸素は減少しはじめる。その際の酸素の減少速度は次の (1) 式で表わされる。

$$\ln (C_{xi} - C_e) / (C_{xj} - C_e) = k (t_j - t_i) \dots\dots (1)$$

* 昭和43年4月会本講演大会にて発表
鉄と鋼：54 (1968) 3, S 299~302

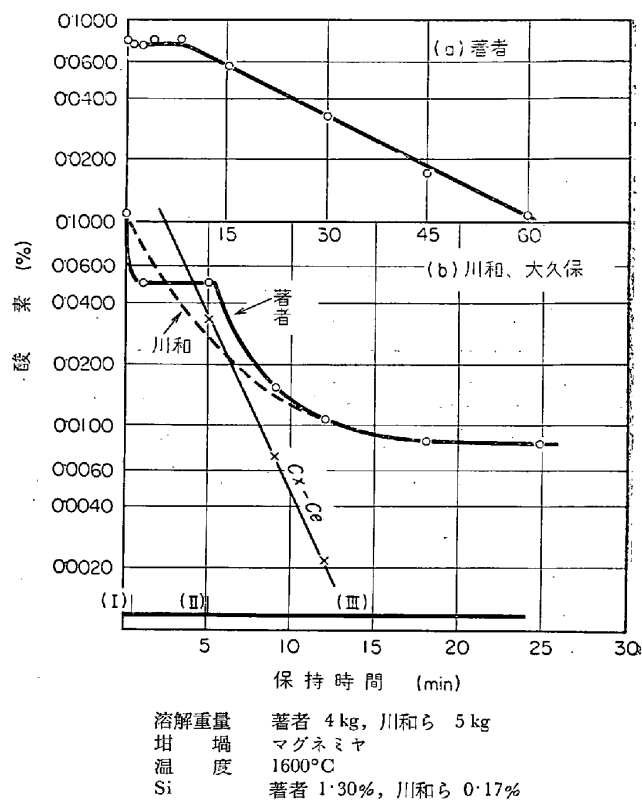


図 1 Si脱酸による酸素の減少経過(炭素螺旋抵抗炉)

ただし、 C_{xi} , C_{xj} はそれぞれの時間 t_i , t_j における酸素濃度、 C_e は酸素の平衡濃度、 k は実験条件によって定まる定数である。

図 1 (b) は川和らの行なった類似の実験の結果であるが²⁾得られた測定点について川和らは酸素の減少傾向を点線のごとく示してあるのを、筆者が測定点に忠実に実線のように書き改めたものである。このように書き改めることによつて、図 1 (a) の場合と同様に酸素が減少しない期間と、それについて (1) 式によつて表わされる酸素の減少を示す期間があることが明らかとなる。(1) 式によつて表わされる酸素の減少は $C_x - C_e$ が直線で示されることによつて容易にわかる。

また川和らの実験では Si 添加直後に、酸素が急激に減少している。

以上のことからこの種類の実験においては、一般に酸素の減少経過は (I) 脱酸剤の添加直後の酸素の急激な減少、(II) 酸素が減少しない期間、(III) 酸素が (1) 式に従つて減少する、の 3 段階に分けられ、それぞれの過程の現われる程度は実験条件の相違によつて異なってくるものと考えられる。

たとえば図 2 は筆者¹⁾および宮下³⁾が Si 脱酸についての類似の実験を高周波炉で行なったものである。II 段階がほとんど認められないか、きわめてかすかになつてゐる。III 段階では高周波によるはげしい攪拌にもかかわ

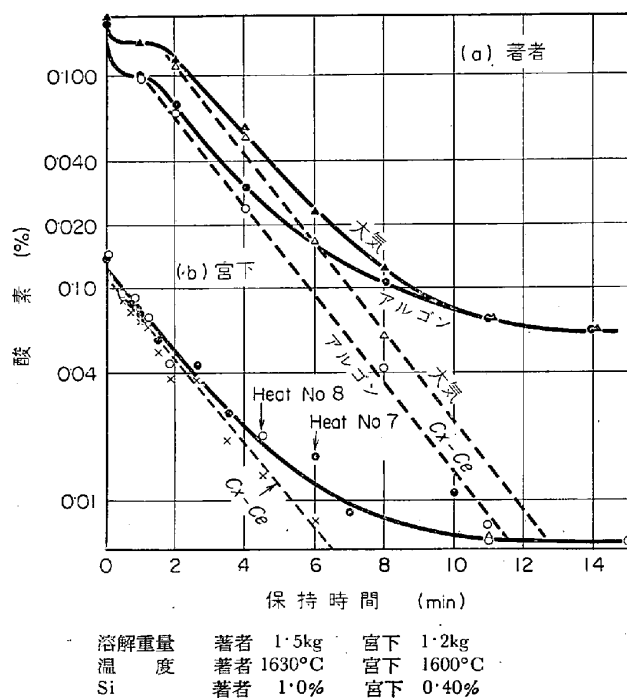


図2 Si脱酸による酸素の減少経過(高周波炉)

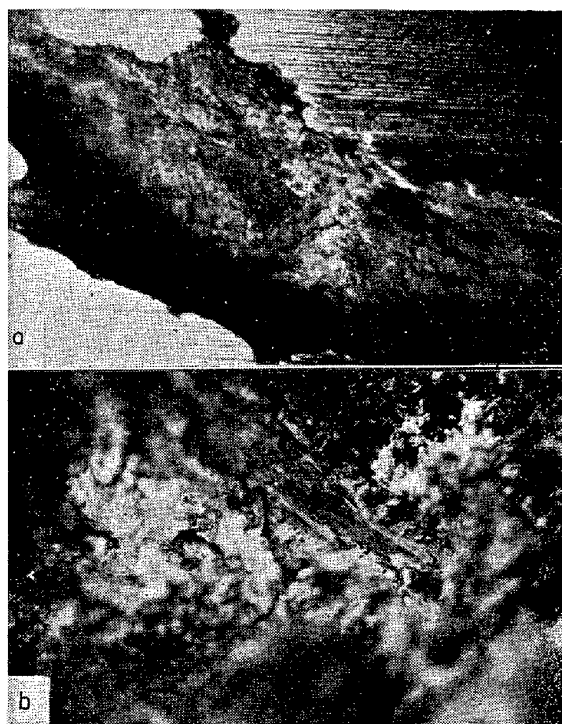
らず、静止浴に近い場合と同様に(1)式に従って酸素が減少している。

以上のごとく、原則的には、脱酸過程においては上述の3段階が存在すべきものであるということが、多くの実験から推察できる。したがって脱酸反応機構に関する実験結果を検討する場合、上記の3つの過程のうちどれに属する部分であるかを認識して論ずる必要がある。

筆者は第Ⅰ過程については脱酸剤投入直後に溶鉄中に酸化物粒を生じ、それが系外に逃出することによる酸素の減少ということで一応説明されうるとし、第Ⅱ過程は壁に吸蔵されたFeOのSiによる還元で、次過程の準備期間、第Ⅲ過程は坩堝壁をnucleation siteとして溶解酸化物がSiO₂相となつて析出することによる酸素の減少と推察した。さてこれらの過程についての両講師のご意見をお伺いしたい。なお坂上らの、図4*, 5*によつて示される実験結果は、1560°Cから1640°Cまでの昇温時間などを考慮すると拡散律速を否定するにはやや無理があるように思われることを付言しておく。

写真1は5kg試験鋼塊の表面を皮削きしたとき出現した皮下気泡を示したものである。この気泡は形態、鋼塊の凝固速度などあらゆる点から考えて凝固のとき析出したものであることは明らかである。写真1に見られるように気泡の内面には白色粉末つまり酸化物と思われるものが析出しているのが見られる。このような経験は決してまれではない。また半透明の介在物が気泡内面に付着していることもある。ラミネーションはこのような気泡が存在する鋼塊が圧延された場合に生ずるものと推察される。また田尻らは気泡内面にランタン酸化物が濃化していることを認めている⁴⁾。これも上述の観察と同一の現象と思われる。

このような現象は溶鋼中に亜酸化物のような蒸気圧の高い酸化物が溶解していた結果、気泡形成のさいに気泡内にも蒸気を生じ、それが後で固体になつたと考えるの



a) : ×6 (3/4)

b) : ×18 (3/4)

写真1 皮下気泡内の酸化物

が最も自然であるように思われる。

また炭素を含んだ溶鋼に酸素富化した結果、猛烈にCOボイルが起こつているところへSiやAlを添加するとボイルは急速におさまる。このことは脱酸剤の添加による活量の変化だけでは説明できない場合でも起こるので、脱酸剤添加直後に脱酸剤と酸素とでなんらかの化学反応が急速に起こつたものと考えられる⁵⁾。

以上単分子をなして溶鋼中に溶解する酸化物の存在に肯定的な2例をあげた。一方坂上らはSiと酸素との化学反応が起こつたときは必ず異相をなすSiO₂を形成するとして考察を進めている。したがってSiO₂粒子の生成を抑止しているような実験事実には遭遇すると、化学反応の進行をも否定してしまつてゐる。しかし上述の例からもSiと酸素との純粋な化学反応と次の異相の形成とを切離して検討を進める必要があるのではないであろうか。そのときは坂上らの実験結果および宮下のそれに矛盾しない反応モデルの設定は容易であると思われる。この場合単分子として溶解している酸化物は溶鉄中のSiと必ず置換反応を起こさなければならないという証拠はないので、単独に存在する、たとえば亜酸化物が不安定であるといつて、溶鉄中に溶解する亜酸化物まで不安定視するのは飛躍であろう。

文 献

- 1) 泉田：鉄と鋼，52 (1966) 13, p. 1834~1844
- 2) 川和，大久保：鉄と鋼，53 (1967) 14, p. 1569 1585
- 3) 宮下：鉄と鋼，52 (1966) 7, p. 1049~1060
- 4) 田尻：学振19委 7810 昭和40年4月
- 5) 泉田：鉄と鋼，51 (1965) 2, p. 187~217

【回答】

泉田氏は脱酸剤添加後の酸素の減少過程として3つの

段階が存在することを本質的なこととして指摘しているが、3段階があるようにみえるのは脱酸剤添加時に攪拌後鉄浴を静かに保ち、なおかつ一定の高さから試料を採取している場合だけに限られることは川和らの実験りからも明らかである。この場合の第1段階は化学反応によって生じた脱酸生成物が溶鉄の運動にたずけられて溶鉄より分離するためにおきると考えられる。なお脱酸初期には特殊な大型介在物が生成されることも酸素を急速に減少させる一因になつていいる可能性がある。その後溶鉄が静止すると脱酸生成物の分離がその浮上だけに依存し、浮上速度が Stokes の法則に近い関係によつて支配されるようになる。したがつて酸素の減少速度は介在物の粒度分布に依存することになり、溶鉄内の一定の高さにおける酸素減少速度がはじめは比較的小さく、後にやや大きくなる場合がおこりうる。酸素が比較的ゆつくり減少する段階の長さは試料の採取位置と介在物の粒度分布によつてきまる。泉田氏の3段階をこのように解釈することは、介在物の粒度分布を求めることにより静止溶鉄中の介在物浮上速度を測定しようとしている一連の研究^{1)~3)}によつて裏づけられていいると考えられる。すなわち第2、第3段階の間に機構上の本質的な違いはない。なお静止浴の場合にも酸素の減少途上に第2段階が存在するという泉田氏の考えは、図2における泉田氏自身の実験結果をも含めたきわめて多くの実験結果⁴⁾⁵⁾に反しているように思われる。

鋼塊表面直下にある気泡の内面に白色粉末が付着していた事実と CO ボイリングがおきている溶鋼に脱酸剤を添加するとボイリングが急速におさまる現象は泉田氏が主張するように単分子酸化物に肯定的な2例とは考えられない。これらは単分子酸化物を想定しなくても十分説明できる現象である。泉田氏が考えていいるような安定した単分子酸化物の存在を理論的に肯定ないし否定することはむずかしいにしても、このような酸化物の概念を導入する場合には、平衡などに関する冶金学の基礎概念を本質的に変える必要のあることを十分覚悟してかからなくてはならない。また静止溶鉄中で酸素が下方より次第に減少していくというきわめて明白で疑う余地のない実験事実^{1)~3)}は、単分子酸化物が安定して存在することを否定する一つの有力な実験的根拠になると考えられる。

文 献

- 1) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569~1585
- 2) 河合, 小林, 米沢, 足立: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 549~551
- 3) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1454~1456
- 4) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601~609
- 5) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19~38

講演: 溶鉄のシリコン脱酸反応機構について*

東北大金研 工博 坂上 六郎・鈴木いせ子
佐藤 圭司・笹井 興士

【意見】 八幡東研 中村 泰

反応の機構は一般的には化学的、物理的実験条件に支配される。このことは、条件によつては瞬間的に脱酸反応(浮上前)が完結し、場合によつては、特に穏やかな条件のもとでは他の因子が支配的になることもありうると思う。この点、坂上氏らの論文は、種々の条件のもとの速度を検討され、機構の解明を進められていいることは意義あることと思う。

(1) 実験1の系列の結果は、必ずしも瞬間的な脱酸反応が完結するとする説を否定する結果だとは思えない。しかし、実験2の結果は、確かに単純な拡散律速では説明できないとしたのは同感である。計算に使用した D (拡散係数)の値は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ で少し大きいと思うが常識的な 10^{-5} のオーダーに直しても、時間の延長を $10^2 \sim 10^3$ にするのは無理のように思う。したがつて、他の機構に原因を求めることになる。もし、純化学反応が律速段階と仮定すると、拡散の場合と非常に類似した次の式を得る。

$$\frac{kt}{r_0} \left(\frac{\text{Co} - C(r)}{\text{Co} - C_e} \right)^{2/3} = \frac{1}{6} \ln \left(\frac{1+u+u^2}{(1-u)^2} \right) + \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \tan^{-1} \left(\frac{2u+1}{\sqrt{3}} \right) \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \right\}$$

この結果から、 $r_0 k \ll D$ (k : 化学反応定数 $1/\text{sec cm}^2$) の範囲、特に Z (核数/ cm^3) が多い場合には、平衡点への到着時間は観測可能な範囲にはいることが考えられる。

(2) しかし、拡散段階が非常に早いとするには、さらに検討する必要があると思う。坂上氏らは、実験3で逆反応 ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{O}$) の速度が拡散律速でないから、正反応 ($\text{Si} + 2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$) も拡散律速でないとして(それでも、Siの同時拡散を無視していることが、図5**のSi濃度依存性を示しているかもしれない)、化学反応が律速の場合には上記の論法には、十分、素反応が解明されていないと誤まりを犯すことになると思う。すなわち、正・逆反応でポテンシャル・バリアーの高さが異なるために、正・逆反応速度は必ずしも一致しない。いい換えれば、逆反応の化学反応が拡散段階より遅くても、正方向の反応の化学反応速度が拡散速度より早くなる可能性は十分にある。したがつて、前節の $r_0 k$ と D の比較は、別の実験や計算が必要と考える。

(3) “るつぽ” との反応は複雑で、いろいろな解釈が可能だと思う。坂上氏らは、脱酸末期に徐々に“るつぽ”界面で反応が進行しているとみなしているのは同感である。多分“るつぽ”に含まれている結合剤のシリカとも関係があると思う。ただし、溶鋼内で発生する介

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表
鉄と鋼: 54 (1968) 3, S 303~306

** 鉄と鋼: 54 (1968) 3, S 305