

669,18,046,558,3:669,18,046,558,6:669,782
 (45) 溶鉄の脱酸について

(製鋼反応の速度論的研究—V) 62225

東北大学金属材料研究所 工博 坂上 六郎

On the Deoxidation of Molten Iron.
 (Kinetic studies on the steelmaking reaction—V)

Dr. Rokuro SAKAGAMI.

I. 緒言

前報告で溶鉄を Si で脱酸した場合、 $Si > 0.3\%$ 、 $1630^\circ C$ の条件では、溶鋼酸素値は Si 添加後 12~13 分後に、きわめて浮上しにくい微細な球状ガラス質介在物(実験終了後のルツボ試料をクリンガー・コツホ法によつて分析すると、かかる介在物は $SiO_2 > 90\%$ の組成をもつ)を残存した状態で一定となること、また実験温度を $1690^\circ C$ に上げると、かかる介在物の凝集、浮上が可能となり、その結果 O 値は一定とならず、時間とともに減少するようになることを明らかにした。 SiO_2 を主体にしたこのようなガラス状の脱酸生成物の浮上性を改善するために、これにいかなる性質を与えたらよいかという問題については、現在まだ十分な理論的説明もしくは実験的根拠が与えられていない。Si 脱酸に関連して、このような脱酸生成物の浮上性の問題を考察することは、実際の面からも興味のあることである。そこで本報告においては、まづ Si ベースの種々の複合脱酸剤を添加したさいの脱酸の挙動を追求し、Si 脱酸、とくに脱酸末期に残存する SiO_2 rich の脱酸生成物におよぼす同時添加元素の影響を検討し、あわせてその浮上性の問題を考察することにした。

II. 実験方法

前報と同一なので詳細は省略するが、高周波炉で約 500 g の電解鉄を水素気流中で溶解し、脱ガス後炉内に酸素ガスを導入して、所定量の酸素を溶鉄に吸収させる。Ar ガスを溶鉄表面に吹きつけて酸化を防止しながら、Taylor sampler によつて第 1 回目の試料を採取したのち、脱酸剤を投入し、以後 1~5mn 間隔で sampling を行ない、試料の O 値、添加成分分析値、顕微鏡観察などから脱酸の過程を追跡した。

脱酸剤としては、あらかじめ所定の配合に溶製した合金か、あるいは所定の割合に混合したままのものを用いた。予備実験で両者を比較した結果、溶鋼の O 曲線は全く同一の形をとり、ほとんど相違の認められないことを確認した。

III. 実験結果

まず低融点の Fe·Mn 珪酸塩を生成し脱酸生成物の浮上性がきわめて良好と考えられる Si-Mn 脱酸と、前報において明らかになった Ti 脱酸の特異性を考慮して、Si-Ti 脱酸をとりあげて実験を行なつた。Fig. 1 に Si/Mn, Si/Ti 比と溶鋼 O 曲線の関係を示した。Si-Mn 脱酸についてみると、Si/Mn 比 2.5 の場合には、 O 曲線は Si 脱酸のそれと全く同様な形をとり、添加後 12~13 分で O 値は一定となる。

また Taylor sample の顕微鏡観察によつて、最終試料においても依然としてガラス状介在物の残存していることが確かめられた。 $(1690^\circ C)$ では、 O 値が次第に低下するようになるのも、Si 脱酸の場合と全く同様である)。すなわち Si-Mn 脱酸の場合には、このような比率の Si 分の高い合金を添加しても、脱酸末期の状況はほとんど Si 脱酸のときと変わらず、したがつて Mn の同時添加はとくに効果的ではないと考えられる。Si/Mn 比が 1 になると、 O 曲線は時間とともに低下するようになり、Mn がこの程度共存すると、漸く SiO_2 を主体にしたガラス質介在物の組成あるいは物性に顕著な変化が起こり、凝集・浮上の可能性の生じてくることを物語っている。

これに対して Si-Ti 脱酸の場合には、図から明らかのように Si/Ti 比が 5 の場合、 O 曲線は時間とともに低下する形をとり、Mn に比べてはるかに少量の添加によつても、凝集・浮上の可能性が与えられることを示している。

また Si 脱酸の場合には、添加量が増大すると次第に浮上しにくく介在物が残存するようになり、 $Si > 0.3\%$ の範囲ではほとんど浮上しないようになるが、Si-Ti 脱酸 (Si/Ti=2.5) の場合には、Fig. 2 に示したように添加量が増加しても、 O 曲線が時間とともに低下してゆく傾向は変わらない。一般に添加量が増大すると、脱酸生成物の浮上性は劣化すると考えられるのであるが、Ti の共存はこのような状況においてもなお強力な作用をおよぼしていることが明らかになった。

Si に対して少量の Ti の共存、あるいは SiO_2 に対して少量の TiO_2 の共存が、なぜに脱酸生成物としての SiO_2 の浮上性をこのようにいちじるしく改善するかという問題については、検討の余地が残されている。すなわち、脱酸生成物の融点あるいは流動性の良否のみに

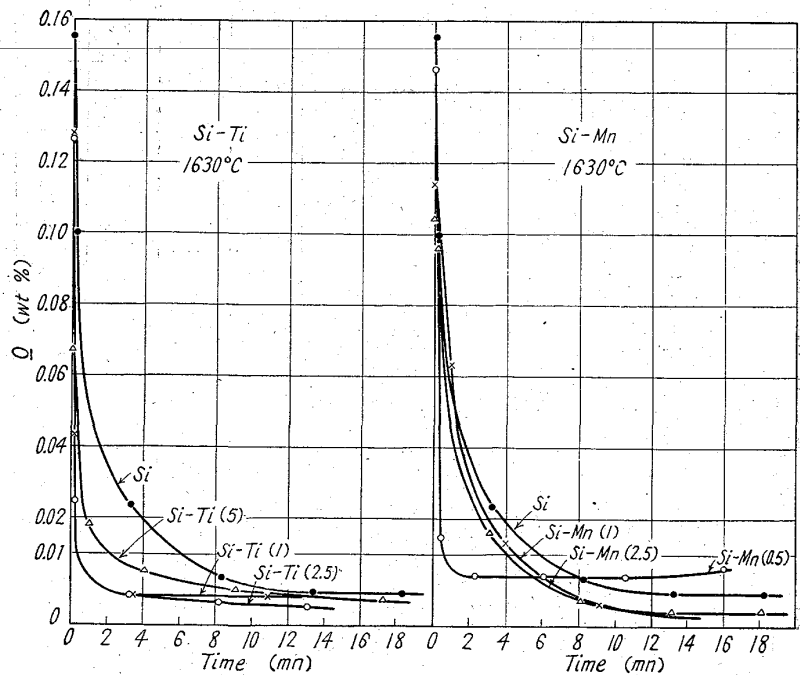


Fig. 1 Relationship between the O content after deoxidation by Si-Mn, Si-Ti and the Si/Mn, Si/Ti ratio.

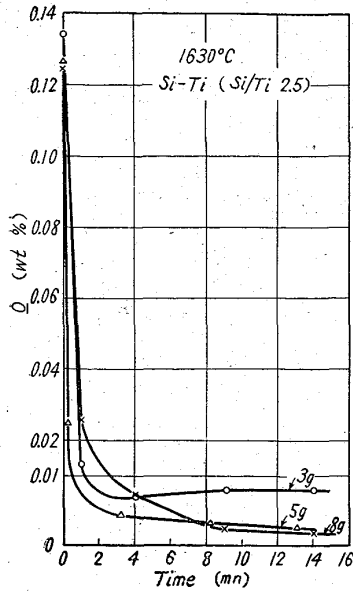


Fig. 2. Effect of the additional amount of Si-Ti deoxidizer on deoxidation.

いぢるしく良好になるということもないと考えられる。このようにここでもまた上述の推論を裏付ける結果がえられたわけである。

これらの実験結果を総合してみると、MnO のような二価の酸化物よりも、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃ のようなイオン価の高い酸化物の共存した場合の方が、少量でも SiO₂ の浮上性をいぢるしく改善するのではないかということが考えられる。介在物の抽出、分析を行ない、かかる酸化物の共存によつて SiO₂ の物性にどのような変化が与えられ、それがまた浮上性といかなる関連をもっているかについて検討する必要がある。

つぎに Si-Mn 脱酸と Si-Ti 脱酸について、Si, Mn;

よつて、その浮上の難易を論ずることが妥当かどうかということである。

そこでさらに Si-Al (Si/Al=3), Si-Zr (Si/Zr=2.5) 脱酸について実験を行なつた。結果は Fig. 3 に一括して示したように、両者とも Si-Ti 脱酸と同様な挙動を示すことが分つた。ここで例えば Si-Zr 脱酸を考えると、SiO₂ に対して ZrO₂ を添加しても、とくに融点の低下のみられないことが状態図から明らかであり、したがつてまたその流動性が

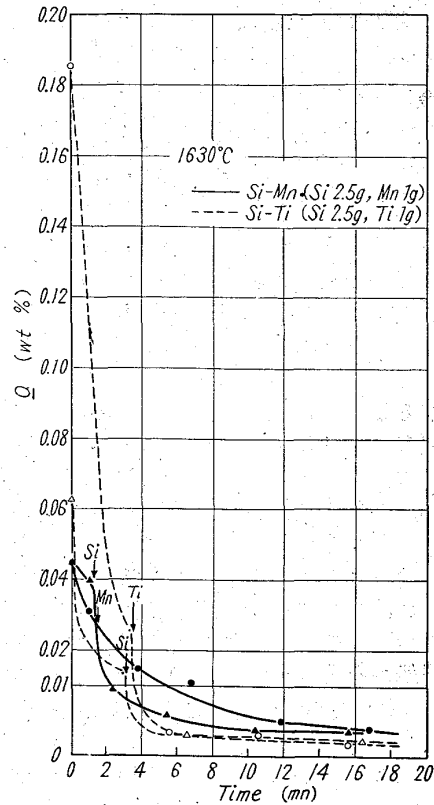


Fig. 4. Effect of the order of addition of deoxidizing elements on Si-Mn and Si-Ti deoxidation.

Si, Ti の添加順序の影響を検討した。Fig. 4 から明らかのように、Si-Mn 脱酸では、Mn を Si 添加後 1 分で添加した場合には、脱酸曲線は Si 脱酸のそれと類似しており、Mn の存在はほとんど効果をもっていないのに対し、Mn 添加が先になると、脱酸生成物の浮上が容易に行なわれることが明らかである。また Si-Ti 脱酸の場合には、添加の順序を問わず、いづれも Ti の存在によつて、Si 脱酸の挙動がいぢるしく改善されることが分つた。

IV. 結 言

Si 脱酸後溶鉄中に存在するきわめて浮上しにくい SiO₂ rich の脱酸生成物に着目し、その浮上性がいかなる因子によつて左右されるかを検討するために、種々の Si ベース複合脱酸剤を添加した際の脱酸の挙動を追求した。その結果、Ti, Zr, Al などの同時添加が有効なことを明らかにした。

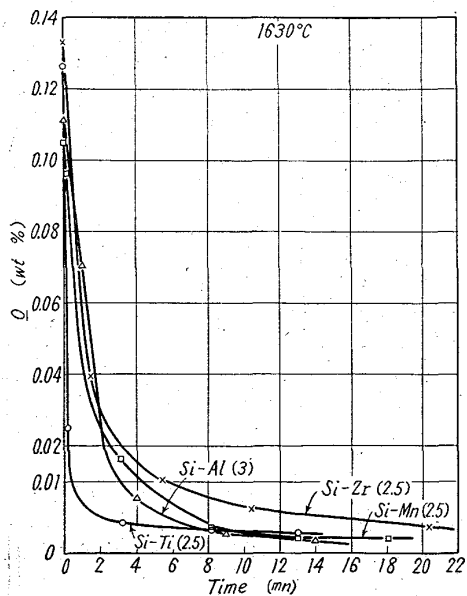


Fig. 3. The effect of the simultaneous addition of various elements on the Si deoxidation.