

Fig. 5. Relations between Cr% and P% at the end of oxygen-blowing.

III. 結 言

Shaking converter を用いて粗フェロニッケルの酸化精錬を行う場合脱珪期の脱 Cr 率を上げるためには脱珪期に高速回転をし、酸化末期の Cr および P 含有量を確実に低下するためには酸化末期に高速回転しながら低圧吹精することが有効であり、また廻転条件を種々変化させて Cr や P の優先酸化度を調節できることを明らかにした。

669,046,55:549,514,51
= 669,782

(74) Si による脱酸生成物としての Quartz の生成について

愛知製鋼

63074

岩越忠和・小田昭午・久利登一

Quartz Formation in Steel Deoxidised by Silicon.

427~429
Tadakazu IWAKOSHI, Shogo ODA and Norikazu KURI.

I. 結 言

キルド鋼製造の場合、溶鋼中に含有される酸素を除去する目的で Fe-Si, Si-Mn などの Si 系脱酸剤が一般に使用される。この場合得られた鋼に残存する非金属介在物、特に氧化物型介在物を抽出分離して X 線回折などでその組成を調べると quartz が認められた。しかしこの quartz は Si 系脱酸剤による脱酸に由来するものか、または耐火物中に存在する quartz に由来するものか判明しなかつた。一般に Si 系脱酸剤は脱酸の結果、metallic Fe と SiO₂ になるが、この場合常圧であるならば脱酸が行なわれると思われるような高温では cristobalite が安定領域である。しかし鋼中に存在する非金属介在物の受ける圧力は勿論 1 気圧とは限らない。

このため従来その存在を認めてきた quartz が耐火物に由来するものか、若しくは Si 系脱酸剤に由来するものかを確認するために、供試材の溶製に際して quartz および quartz を生成する原因となるものの存在しない原材料および坩堝を用いて Fe-Si による quartz の生成を検討した。

II. 実験要領

1. 供試材の溶製について

実験に使用した供試材の溶製は 35 kVA 高周波電気炉を使用して高 Al₂O₃ 質坩堝中に電解鉄 3 kg, 黒鉛 12 g を装入し温度 1600°C になった時 Fe-Si 17 g を添加した。

2. 装置および実験条件

X 線回折実験に際して全て理学電機製 X 線回折計を使用し、試料は標準 Al 製 holder につめて回折した。Cu 対陰極, Ni filter による Cu K_α 線を使用し、管球電圧および電流は 30 kV, 15 mA で X 線検出器としては Geiger-Müller counter を使用し, scale factor: 8, multiplier: 1, time constant: 4 s, goniometer の走査速度: 1/2°/mn, 記録紙の送り速度は 1/2 cm/mn であった。

反射電子線回折実験は日立製 HU-11 型電子顕微鏡を使用し、試料は 5mm 角のものを探取し, matrix を 15% Nitral で 1mm 腐食して介在物をうき上がらせた。電子加速電圧は全て 100 kV とし回折にあたっては試料表面の charge-up をのぞくため、低速電子銃で表面を spray しながら行なつた。

3. 実験方法

供試材溶製原材料および供試材の非金属介在物組成について供試材を溶製するに先立つて、使用する材料中の SiO₂, 介在物および高 Al₂O₃ 質坩堝中の SiO₂ の存在を X 線回折した。また、溶製された供試材については鑄込のままの試料の一部分で光学顕微鏡による供試材中の非金属介在物の観察および光学顕微鏡で認められた介在物の反射電子線回折を行なつた。上述の試験をした残りの供試材を 15mm φ に鍛造後、学振の温硫酸法により非金属介在物を分離し、抽出分離した介在物を真空乾燥して X 線回折により結晶構造を調べた。さらに鑄込のままの介在物が加熱あるいは加工によつていかに変態するかもあわせて調査した。

III. 実験結果および考察

1. 供試材溶製原料および坩堝の X 線回折結果

供試材の溶製に使用した原料中に含まれる非金属介在物および溶解に使用した高 Al₂O₃ 質坩堝の組成、特に quartz の存在を X 線回折により調べた結果、供試材溶製原材料および坩堝には quartz 並びに変態によつて quartz を生成すると思われるものは認められなかつた。

2. 供試材の介在物について

鑄込のままの供試材に存在した介在物を光学顕微鏡で観察した結果、Photo. 1(a) の如きガラス質球状の介在物が全介在物中の 70~75% 認められた。これらの介在物について反射電子線回折を行なつた。その回折像を

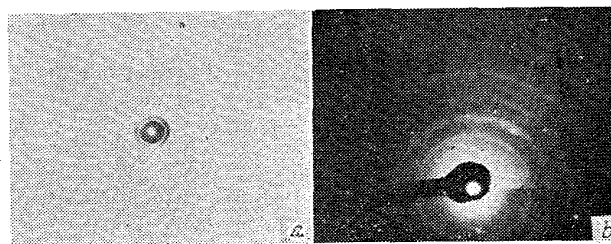
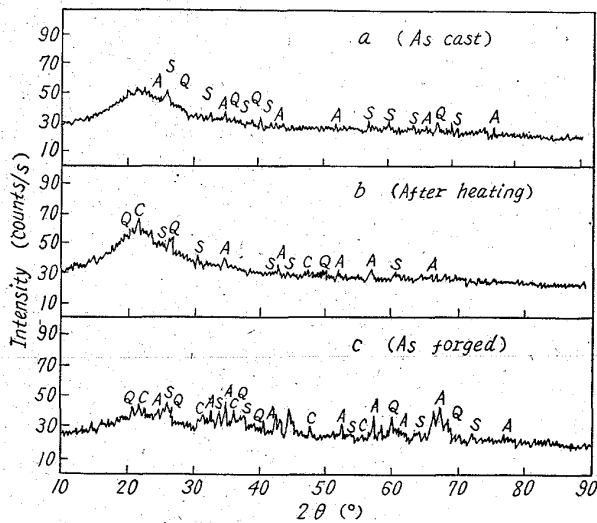


Photo. 1. Electron diffraction of nonmetallic inclusions.

Table 1. Lattice spacings of inclusions showed in photo 1.

Lattice spacings of nonmetallic inclusions in specimens	Materials						
	α -quartz	α -cristobalite	α -tridymite	α -Al ₂ O ₃	Fe ₃ C	α -Fe	FeO
3.30 (s)	3.343(100)		3.21 (1) 2.96 (7)				
2.51 (sb)	2.458 (12)	2.489 (18) 2.478 (6)	2.49 (27)	2.55 (92)	2.54 (5)		2.486 (80)
1.97 (m)	1.980 (6) 1.817 (17)	2.024 (3) 1.932 (4)	1.84 (3)	1.0851(100)	1.97 (55)	2.02(100)	
1.74 (f)		1.756 (1) 1.736 (1)		1.740 (43)	1.76 (15)		
1.55 (m)	1.541 (15)	1.574 (1)	1.60 (4) 1.53 (5)	1.546 (3) 1.510 (7)	1.61 (7) 1.58 (20)		1.523 (60)
1.40 (mb)	1.418 (<1) 1.382 (7) 1.375 (11)	1.423 (1) 1.401 (1)	1.44 (3) 1.40 (7)	1.404 (32) 1.374 (48)		1.43 (30)	
1.26 (fb)	1.372 (9) 1.288 (3) 1.256 (4) 1.228 (2)		1.25 (5)	1.276 (6) 1.239 (16)	1.203 (35)		1.299 (25)



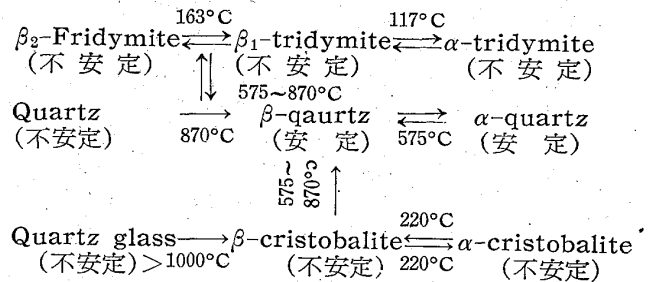
(A: α -Al₂O₃, Q: Quartz, S: Mullite, C: Cristobalite, T: Tridymite)

Fig. 1. X-Ray diffraction powder patterns of nonmetallic inclusions in specimens.

Photo. 1(b)に示した. またこの回折像から測定された格子面間隔と供試材中に存在の予想される物質の格子面間隔を Table 1 に示した. 供試材の介在物の格子面間隔と予想される物質のそれを比較すると供試材に存在する介在物は α -quartz であると断定できる.

3. 供試材より抽出分離した介在物について
 鋳込のままの供試材を学振の温硫酸法に基づいて存在する介在物を抽出分離し, 真空乾燥したものをX線回折した結果を Fig. 1 a に示した. さらに介在物が加熱, 加工などにより如何に変態するかを調査するため, 残りの試料を 1100°C × 5 h 加熱したものおよび熱間鍛造に

より鍛圧比 20 に加工したものについても同様に介在物を抽出分離してX線回折を行なった. Fig. 1 b は加熱のみ, Fig. 1 c は熱間鍛造したもののX線回折結果である. Fig. 1 a の回折結果に示されたように供試材から抽出された介在物には α -Al₂O₃, mullite, quartzの回折線が認められた. Fig. 1 b, 1 c の回折結果は Fig. 1 a と同様な回折線が得られているが cristobalite の回折線が明瞭となつている. すなわち Fe-Si 脱酸により生成する脱酸生成物は cristobalite, quartz, tridymite quartz glass などが考えられ, この内加熱 (1100°C × 5 h) および熱間鍛造により緩変化ではあるが次の変化が生ずると考えられる.



従つて鋳込のままの供試材中に存在が認められなかつた cristobalite の回折線が加熱および熱間鍛造により明瞭となつた点については明確ではないが, 鋳込のままの供試材中に含まれていると考えられる quartz glass が熱および加工エネルギーによつて結晶質化されたためX線回折にあらわれるようになったと考えられる.

IV. 結 言

Fe-Si を用いて脱酸した結果, 供試材中に脱酸生成物としての α -quartz の存在することが反射電子線回折およびX線回折から認められた. quartz や cristobalite を含む耐火物を製鋼作業において使用した場合, 当然耐

火物の溶損による quartz, cristobalite が鋼中に介在物として混入することは起り得る。しかし Si 系脱酸剤を使用した場合常圧であるならば脱酸が進行するような高温では quartz glass または cristobalite が安定であるが、鋼塊製造時および鋼塊加工時の鋼内部の非金属介在物は高圧下に存在することがあると考えられるので quartz の安定領域が存在し²⁾、この環境下におかれるならば quartz が生成し得る³⁾。また鋼塊加工時も同様に介在物は高圧を受けており、さらに熱および加工エネルギーによつて緩変化ではあるが tridymite および cristobalite から quartz に変態が進行し得ると考えている。

文 献

- 1) FENNER, C. N: Am. J. Sci., 36 (1913) 331~384
FENNER, C. N: Trans. Eng. Ceram. Soc., 12 (1921) 258
- 2) E. M. LEVIN, H. F. MURDIE, F. P. HALL, "Phase Diagrams for Ceramists" Fig. 2 (1956) Am Ceram, Soc.
- 3) 武内, 深沢, 小田: 工業化学雑誌, 64 (1961) 86~92

669.046.552:669.782:669.74

(75) 静止鉄浴における珪素およびマンガン
の脱酸過程について

(鋼の脱酸の速度論的研究-V)

東京大学工学部

○佐野信雄・塩見純雄・工博 松下幸雄

Deoxidation Processes with Silicon and Manganese in the Static Iron Melt.

(Kinetic study on deoxidation of steel-V)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI and Dr. Yukio MATSUSHITA.

I. 緒 言 429~431

これまでに報告した実験では、高周波溶解炉(周波数 26kC)を使用していたために、脱酸生成物の浮上分離が、鉄浴の攪拌運動に相当影響されていたと考えられるので、脱酸生成物の分離性質そのものが正確に捉えられなかつた感みがある。従つて今回は、外熱式の抵抗炉を用いて極力鉄浴を静止せしめ、本来の浮上分離速度を求めことにし、同時に複合脱酸における脱酸剤の添加順序と生成物の分離性質との関係を検討した。

II. 実験方法

均熱範囲約 100mm 程度の黒鉛スパイラルを抵抗体とした溶解炉(最大溶解量 3kg, 有効溶解部分の径 100mm)を製作し、鉄浴の対流をできるだけ防ぐように考慮した。この炉に洗浄したアルゴンを流しながら、約 1.2kg の電解鉄を内径 53mm, 高さ 100mm の MgO 坩堝中で溶解した後 Fe₂O₃ を適当量加え、溶鉄中の酸素量を 0.06~0.08% 程度にした。温度を 1600°±10°C に保持しながら、脱酸剤を鉄カプセルに入れて添加し、更に必要最小限の時間として約 5 s 鉄浴を攪拌して脱酸剤を均

一に溶解した。その後は、所定の間隔を置いて、石英管により試料を採取し水中急冷した。試料採取、测温、分析方法はこれまでの報告と同様であるが、今回は、特に試料の研磨面を詳細に観察して脱酸生成物の浮上分離性を調べた。

III. 実験結果

1. 珪素脱酸

Si 0.4% を添加した場合の結果を、高周波炉の場合と比較して Fig. 1 に示した。この図から明らかなように、浴が静止している場合は、酸素の減少が極めて遅く 16mn 後の酸素量は高周波炉の約 3 倍になつている。また $K'_{Si}(=Si \times O^2)$ の値も同様の傾向があり、平衡値に比べ著しく大きい。検鏡結果によれば、珪素添加 30 s 後から微細な 2μ~10μ のガラス状シリカが生じ、1mn で最大(約 30μ)のものが生じた後 16mn まで約 7μ 程度のものが多数見られる。ただし極く微細なものの数は漸次減少している。

これらの事実から、珪素脱酸生成物たるガラス状シリカは、本来非常に浮上分離しにくいことが確認された。

2. マンガン脱酸

マンガンをも 0.8% 添加した場合の結果を Fig. 2 に示した。同図に併示した高周波炉の結果は、石灰坩堝を使用しているので、直接の比較は必ずしもできないが、酸素の減少挙動には殆んど差がない。ただし、高周波炉の場合は、スラッグからの酸化のために、脱酸後期には酸素が回復している。(これと関連して浴内での脱酸速度は図示したものよりも幾分大きい)のに反し、抵抗炉では、一定酸素量を保つている。浴が静止した場合の特徴は、マンガンの蒸発による減少がほとんど見られない点で、これが脱酸化過程の挙動が両者で異なる原因と考え

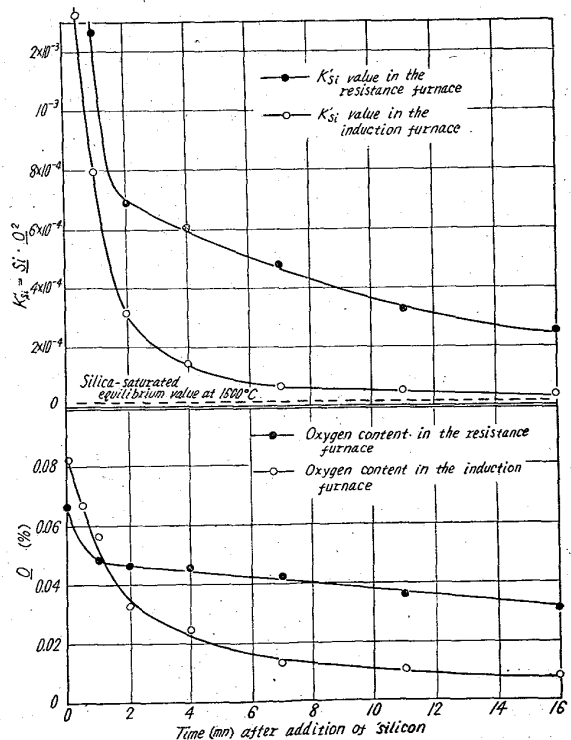


Fig. 1. Run of deoxidation after addition of 0.4% silicon.