

た。しかし(3)が律速段階であることは1次介在物が浮上分離することの十分条件ではあるが、必要条件であるかどうかはなを問題である。すなわち前報で行なったすべての実験において、(3)が律速段階であるかどうかについてなお多少の実験を行なって明らかにする予定である。

文 献

- 1) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859
- 2) 川和, 大久保, 他: 鉄と鋼, 51(1965), p. 774
- 3) 川和, 大久保, 他: ibid, p. 777
- 4) 川和, 大久保, 他: ibid, p. 780
- 5) 川和, 大久保, 他: ibid, p. 783
- 6) 川和, 大久保, 他: ibid, 次大会発表予定
- 7) W. A. FISCHER, W. WAHLSTER: Arch Eisenh., 28(1957), p. 601

(106) 静止浴における脱酸速度について  
(脱酸速度の研究—VII)

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 with Silicon in  
Tranquil Steel Bath.

(Kinetic research on deoxidation of steel—VII)

Takaho KAWAWA, Masuta OKUBO,  
Yasutoshi SASAJIMA and Dr. Yoshiki GUNJI.

1. 結 言

前報<sup>1)~6)</sup>までは高周波攪拌浴における脱酸速度を論じてきたが、例えば出鋼後の取鍋における1次介在物の浮上がどのような原理に基づいているかを解明するために、タンマン炉で静止鋼浴を再現し、ここで脱酸過程を速度論的に考察する必要がある。取鍋のレードルキリング等については従来単に Stokes law が定性的にいわれるだけで、その実験的証明はなされていらない。本報告はその第1歩としてタンマン炉で溶解した電解鉄を Si 脱酸し、予備実験を行ない、Stokes law が適用されると仮定した場合の1次介在物の浮上速度式を導いた。この式に基づいて、1550°C, 1600°C, 1650°C の鋼浴をおのおの Si 脱酸した結果を解析し、浮上速度式の有効性を証明した。

2. 実験方法

本実験のために設計製作したタンマン炉は、黒鉛スパイラル加熱体による加熱炉で、均熱帯は 150 mm φ × 400 程度である。ルツボは MgO で、寸法は内径 85 mm φ 長さ 190 mm であり、これを黒鉛外ルツボ内に入れて、ルツボを均一に加熱するよう考慮した。このルツボで電解鉄を 5kg 溶解すると、溶落ちの T[O]=0.04% となるので、脱酸直前に酸素ガスを鋼浴面に吹きつけて、脱酸前の T[O]=0.1% とした。試料採取は 5 mm φ の石英管を用い、特に本実験ではルツボ内における位置によって脱酸過程が異なるため、石英管にマーキングして常に一定位置から試料採取を行なった。温度測定は Pt-Pt

Rh(13%)を使用した。また化学分析法は従来通り<sup>7)</sup>である。

3. 実験結果

3.1 予備実験の結果

予備実験の目的は (1) T[O] の変化はルツボ内の鋼浴の深さ方向でどのようになっているか (2) 鋼浴温度は浴内で均一であるか (3) 1次介在物の粒度分布はどのようになっているか等である。そこで 1600°C で Si 0.3%

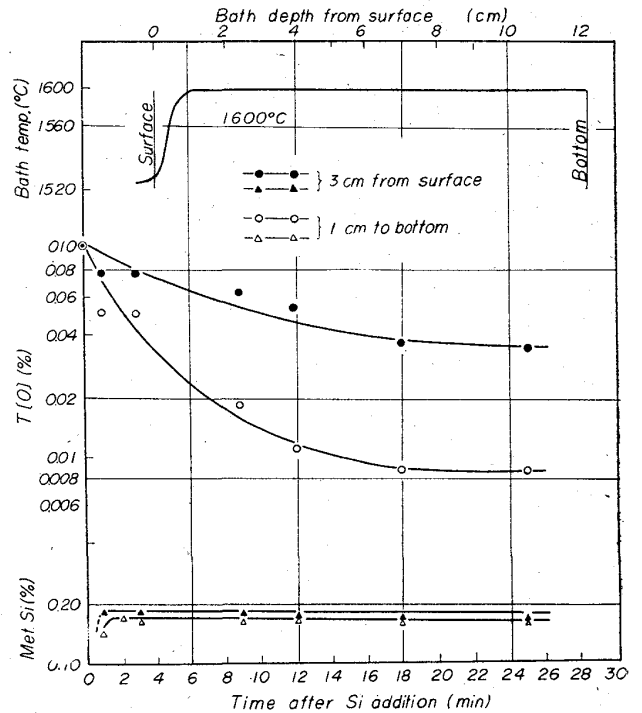


Fig. 1. Runs of Si deoxidation with 0.3% Si addition.

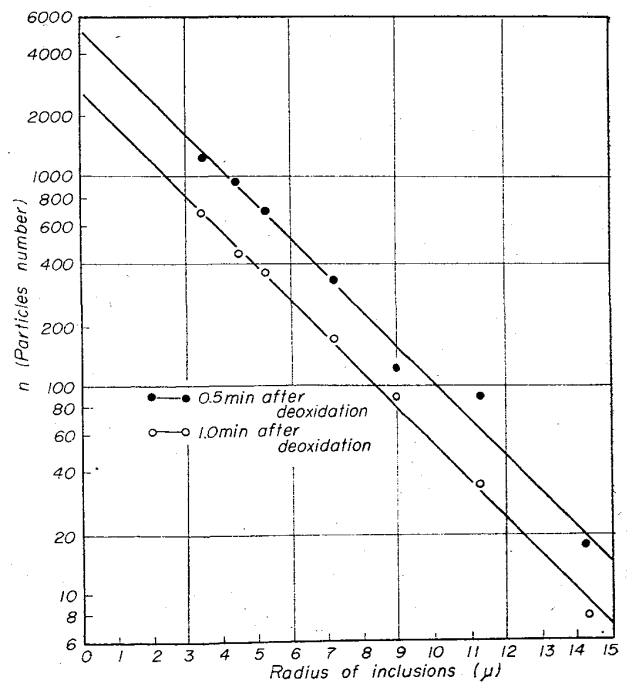


Fig. 2. Distribution of inclusion size at silicon deoxidation at 1600°C.

脱酸し、予備実験とした。Fig. 1, Fig. 2にその結果を示した。所定時刻に鋼浴表面より 3cm と、ルツボ底部より 1cm の所から同時に試料採取し、T[O] と M. Si の時間変化を調べた。M. Si は脱酸剤添加時に 5sec 程度攪拌すれば十分均一に溶解している。T[O] は深さ方向で大きく差があり、脱酸生成物が徐々に浮上していることがわかる。なお鋼浴の深さは 125mm である。今後の実験は試料採取位置を常に一定にする必要がある。試料採取後、熱電対を外径 4mm φ、内径 3mm φ の石英管に入れ、鋼浴表面より 1mm/sec 程度の速度で鋼浴深さ方向の温度を記録した。その結果鋼浴表面下約 15mm を除いては、ほとんど温度差がなく、極めて対流の少ない静止浴であろうと推定した。最後に顕微鏡による介在物観察からも、ルツボ上部は脱酸後 3min で最大半径 13μ、下部は 4μ、と深さ方向で SiO<sub>2</sub> 粒子の大きさが異なっており、炉内の対流は 1次介在物の浮上をさまたげない程度であることを確認した。さて 1次介在物が何らかの物理的浮上をしているとすれば、介在物の大きさが問題となる。そこで脱酸後 0.5min と 1min の試料から、ヨードアルコール法で残渣抽出し、顕微鏡写真を多数とって粒度測定を行なった。なを抽出残渣はガラスプレート上におせ、少量の界面活性剤を添加した水滴中に分散させてから写真にとった。Fig. 2の測定数は 1000~2500 個である。その結果介在物の粒度分布は下式で表わすことができる。

$$n = n_0 \exp(-A\gamma) \quad \gamma: \text{介在物半径} \dots\dots\dots (1)$$

(1)式を基準化すれば

$$1 = \int_0^\infty n d\gamma = n_0 \int_0^\infty \exp(-A\gamma) d\gamma = 1$$

$$\therefore (n_0 = A) \dots\dots\dots (2)$$

3.2 静止浴における 1次介在物の浮上速度式

1次介在物の浮上速度を一般的に数式化できれば、工学的応用も可能である。そこで以下の仮定を立てた。

- (1) 溶鋼は対流が少ない静止浴であり、1次脱酸生成物の浮上をさまたげない。
- (2) 1次介在物の浮上は Stokes 法則に従う。
- (3) 脱酸剤が均一に溶解したら、ただちに生成される 1次脱酸生成物は、浮上途中で凝集しない。

上の仮定の検討は後述することにして、浮上速度を数式化する。鋼浴中で h (cm)の高さを考え、半径 γ (cm) がルツボの底から V cm/min の速度で浮上し、h まで達する時、

$$h = V t \dots\dots\dots (3)$$

t: time (min)

ここで Stokes 法則より

$$V = k \gamma^2 \dots\dots\dots (4)$$

ただし  $k = 60(2/9)(\rho_1 - \rho_2) g / n$  である。

h の位置で、t = 0 の 1次脱酸生成物量を C<sub>0</sub>、t min 後のそれを C とすれば、(3)、(4)式から決まる半径 γ 以上の粒子はすでに浮上している。

(2)式を(1)に代入し、体積分布 V(γ)を求めると、

$$V(\gamma) d\gamma = (4/3) \pi \gamma^3 A e^{-A\gamma} d\gamma / \int_0^\infty (4/3) \pi \gamma^3 A e^{-A\gamma} d\gamma = (A^4/6) \gamma^3 e^{-A\gamma} \dots\dots\dots (5)$$

$$C/C_0 = 1 - \int_0^\infty V(\gamma) d\gamma = 1$$

$$- (e^{-A\gamma}/6) [(A\gamma)^3 + 3(A\gamma)^2 + 6(A\gamma) + 6] \dots\dots (6)$$

ここで  $\gamma = (h/kt)^{1/2}$  であるから

$$C/C_0 = 1 - [1/6e^{-h/(kt)^{1/2}}] [A^3(h/kt)^{3/2} + 3A^2(h/kt) + 6A(h/kt)^{1/2} + 6] \dots\dots\dots (7)$$

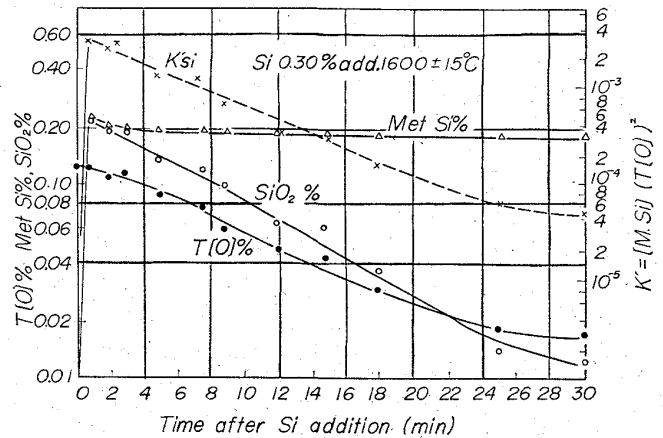


Fig. 3. Runs of deoxidation with 0.30% silicon in tranquil steel bath at 1600°C.

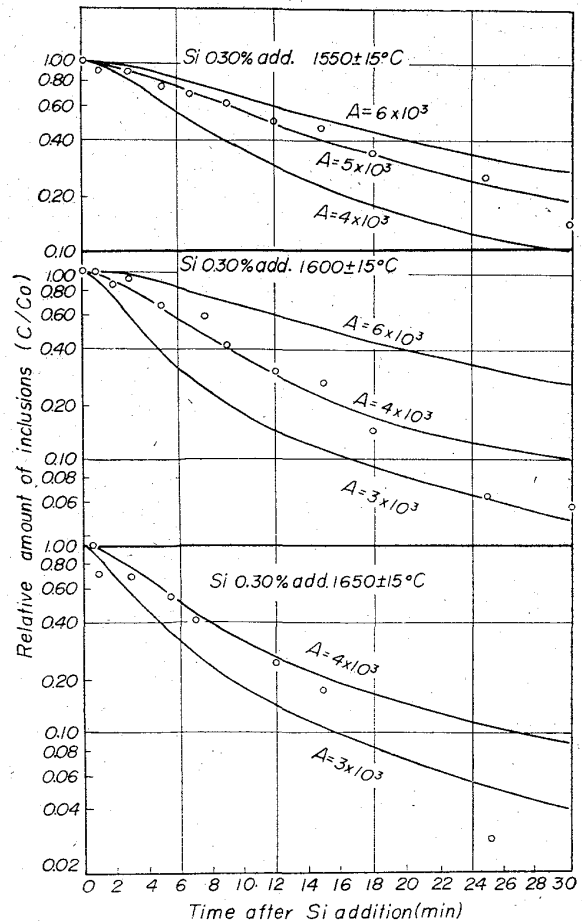


Fig. 4. Observed rate of rise of inclusion produced by silicon deoxidation compared with the calculated value.

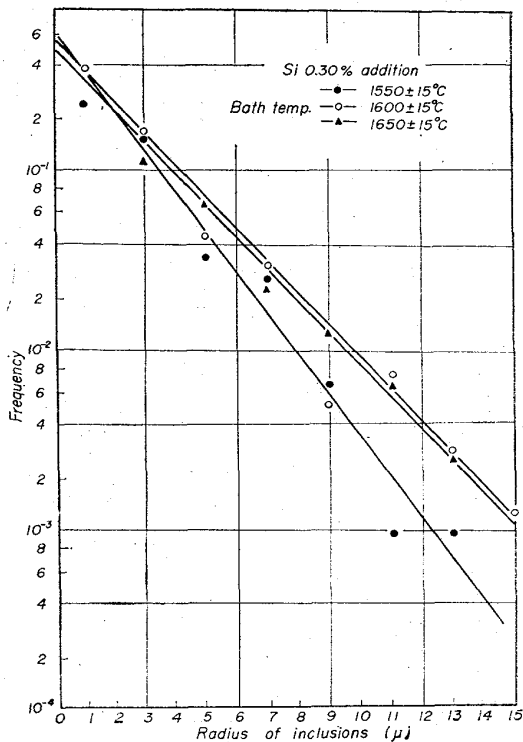


Fig. 5 Distribution of the inclusion size at Si deoxidation.

Table 1 Comparison of experimental distribution of inclusion size with that of expectation from the rate of rise.

	A*	A**
1550°C	≈ 5 × 10 <sup>3</sup>	5.0 × 10 <sup>3</sup>
1600°C	≈ 4 × 10 <sup>3</sup>	3.9 × 10 <sup>3</sup>
1650°C	≈ 4 × 10 <sup>3</sup>	3.9 × 10 <sup>3</sup>

\* comparison with (7)

\*\* by grain size measurement

(7)式がルツボ内の高さ  $h$  における、時間  $t$  の1次介在物量である。(7)式は複雑であるから、あらかじめ適当な数値を入れて計算し、実験結果と対比することにした。定数として、 $h=6\text{cm}$ ,  $k$  は  $\rho_1=7.2(\text{g}/\text{cm}^3)$ ,  $\rho_2=2.2(\text{g}/\text{cm}^3)$  ( $\text{SiO}_2$ ),  $\rho_3=4.0(\text{g}/\text{cm}^3)$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\eta=0.062$  (poise) ( $1600^\circ\text{C}$ )<sup>7)</sup> として計算した。

### 3.3 Si 脱酸の結果

1550°C, 1600°C, 1650°C の鋼浴をおのおの Si 0.3% 脱酸し、その脱酸過程を解析した結果を Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 に示した。Fig. 3 は 1600°C の実験結果を詳細に示した。高周波炉における脱酸と異なり、 $T[\text{O}]$  は極めて徐々にしか減少しない。 $K_{\text{Si}}$  の変化は脱酸後 30 min でも平衡値に到達せず、1次介在物の浮上が遅いことがわかった。1次介在物の浮上傾向は、 $M_{\text{Si}}$  と平衡する酸素を  $[\text{O}]_{\text{eq}}$  とすれば(8)式で求められる。

$$\text{SiO}_2\% = (T[\text{O}] - [\text{O}]_{\text{eq}}) 60/B_2 \dots \dots \dots (8)$$

(8)式の結果を Fig. 4 に示した。同時に(7)式にあらかじめ撰んだ粒度分布定数  $A$  を入れて、電子計算機にかけた結果も示した。実験による1次介在物の浮上速度と(7)式の計算結果を比較して、1次介在物の粒度分布

を Table 1 の左側に示した。さて浮上途中における凝集がないとすれば(7)式との比較によって決定される粒度分布は、脱酸直後の粒度分布と一致するはずである。そこで脱酸 0.5min の試料からヨードアルコール法で残渣抽出し、顕微鏡写真によって粒度測定を行ない、その結果を Fig. 5 に示した。Fig. 5 測定数が 800~1000 個であるが、これを基準化して示してある。Fig. 5 の粒度分布定数  $A$  を(7)式との比較から決定される  $A$  と比較すれば、よく一致していることがわかる。

### 4. 考 察

(7)式は仮定 [1]~[3] の上に成立している。本実験結果は、仮定には多少の問題があるにしても、脱酸反応が終了した時点の1次介在物の粒度分布がわかれば、1次介在物の浮上速度が(7)式によって求められていることを意味している。そこで上述の仮定を若干検討してみる。仮定 [1] については、温水によるモデル実験で、完全な静止浴でないことは推察された。しかし(7)式の取扱いは介在物量をマクロ的に処理するから、ルツボ内溶鋼に部分的対流があつても、マクロ的に見て、1次介在物の浮上に対して静止浴であればよい。Fig. 1 に示した  $T[\text{O}]$  の挙動から、定性的ではあるが、かなりの静止浴であることは疑問の余地がない。次に仮定 [2] であるが一般的な粉体粒度測定に関する文献<sup>8)9)</sup>からも、1~1000  $\mu$  程度の粒子についてはすべて Stokes 法則を適用している。小池<sup>10)</sup>は水銀中に混入させた酸化物粒子についても同法則が適用できるとしている。仮定 [3] は試料の顕微鏡観察からも、確かに浮上途中で凝集したと推定される粒子もある。しかしその凝集は完全でなく、粒子同志がその一部のみ焼結した状態が多い。とすれば Stokes 法則を導くときに抵抗係数  $\psi=3\pi (R=\psi(2\gamma) \eta v; R$ : 浮上に対する抵抗<sup>9)</sup>)とするが、粒子が球状でないときは  $\psi \geq 3\pi$  と考えられるから、浮上途中における凝集効果を相殺するように作用する。介在物の顕微鏡観察からは脱酸 0.5~2min までは凝集過程中の  $\text{SiO}_2$  粒子が多いがそれ以後は少ないようである。以上の理由によつて、(7)式による計算結果は本実験における1次脱酸生成物の浮上速度を説明できるのであろう。実用的な見地からは脱酸直後生成する1次脱酸生成物の粒度分布がわかれば、(7)式によつて浮上速度が計算できるので有効である。最後に鋼浴温度による脱酸過程の相異を見ると、特に1550°C では粒度分布が、粒子径の小さいほうにかたよつている。恐らく鋼浴温度が低いことによつて脱酸直後の凝集が少ないと推定される。

### 5. 結 言

- (1) タンマン炉で溶解した鋼浴は攪拌の少ない鋼浴である。
- (2) 脱酸反応が終了した時点の1次脱酸生成物の粒度分布は  $N=A \exp(-A r)$  と表わされる。
- (3) Stokes の法則を仮定して、1次脱酸生成物の浮上速度式を導いた。
- (4) 浮上速度式によつて、Si脱酸過程を解析した結果、仮定には多少の問題があるとしても、脱酸反応終了後の1次介在物の粒度分布がわかれば、導いた浮上速度式によつて、1次介在物の浮上速度を計算できる。

### 文 献

- 1) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1859
- 2) 川和, 大久保, 他: 鉄と鋼, 51(1965), p. 774
- 3) 川和, 大久保, 他: ibid // p. 777
- 4) 川和, 大久保, 他: ibid // p. 780
- 5) 川和, 大久保, 他: ibid // p. 783
- 6) 川和, 大久保, 郡司: 鉄と鋼, 本大会発表予定
- 7) J. A. KITCHNER & AL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1955), p. 324
- 8) 久保輝一郎他共編: 粉体, 昭37年, 丸善, p. 108
- 9) 川口, 田村: 粒度, 昭33年, コロナ社
- 10) 小池: 富士製鉄技報, 第3巻1号, p. 36

## (107) 高炭素鋼線材の材質におよぼす脱酸方式の影響

八幡製鉄, 光製鉄所 ○岡本一生  
Influence of Deoxidation Formula on the Properties of High Carbon Steel Wire Rod.

Kazuo OKAMOTO.

### 1. 緒 言

先に高炭素鋼線材の材質におよぼす配合主原料の影響を調べ、主原料の種類により線材に含まれる不純元素の量に差を生じ、これが伸線加工時の歪硬化係数に影響するので鋼線の引張強さなどは多少差を生ずるが、その他の機械的性質、組織などはほとんど影響されないことを調べた。

本報では脱酸方式を2, 3変えたものおよび真空脱ガス(DH)した高級高炭素鋼線材の材質特に冷間伸線時における非金属介在物の挙動に注目し試験を行なった結果についてのべる。

### 2. 実験試料

実験試料はすべて SWRS2A または S3A 成分の高炭素鋼線材で八幡製鉄所第5製鋼で溶製した電炉鋼である。Table 1に化学成分を示し、試料Aは拡散脱酸したもの、試料B, Cは除滓後 Si-Mn を添加し取鍋で Ca-Si および Al 投入を行なった半強制脱酸したもの、試料D, Eは除滓後 Al 添加し還元期末に炉内で Si, Al を投入し出鋼した準強制脱酸のもの、試料F, G, Hは拡散脱酸後真空脱ガス(DH処理)したもので、いずれも通常の製造工程を経て7または8mmφ線材に圧延した。なお、試料Iは比較のため用いたスウェーデン線材である。線材は二次加工試験設備を利用し、最初の径、5および2.6mmφでそれぞれパテンチング熱処理し1mm

φ線に伸線加工しそれぞれの段階で試料を採取し、機械的性質、組織、非金属介在物などを調べた。

## 3. 実験結果

### 3.1 化学成分

C以下の5元素では試料D, EのSが最も低い。これは除滓後 Al 添加し脱硫を効果的にしたためと思われる。Cu その他の tramp elements は各試料とも差はなかつた。試料F, G, HはDH処理のためO, Nガスが低い。

### 3.2 オーステナイト結晶粒度

オーステナイト粒は整粒で均一に成長しかつ大きいことが望まれるが、925°C×6hr 浸炭粒度は試料D, Eを除きすべて3.0~3.5の粗粒、試料D, Eは6.5~7.0の細粒であつた。加熱による粒成長特性を調べた結果、D, Eを除き、徐々に粒の成長を生じ、試料間で特別な差はなく、1000°Cで約2前後になる。D, Eは1000°Cで著しい混粒となつた。

### 3.3 機械的性質

伸線加工に伴う引張強さ、伸び、絞り、捻回値、屈曲値について検討した結果、いずれも脱酸方式別に特別な差はなかつた。また、歪硬化係数にも差はないようである。

1mmφ線の回転曲げ疲労強度は47.5~57kg/mm<sup>2</sup>で、C%が高いものほど、強度が高い傾向がみられるが脱酸方式ごとに比較すると明確な差はないようである。またσ<sub>0.2</sub>の50~100%応力でRelaxation試験したが大差なかつた。

### 3.4 非金属介在物

圧延まま線材の非金属介在物をPhoto. 1に示す。ほとんどの介在物は熱間圧延により長手方向に延伸されているが、写真から判るように、延伸の少ないものもある。試料A, B, Cではほとんど Mn-Silicate であるが、試料B, Cでは Silicate 内に Spinel 介在物を含むことが多く、Klinger-Koch 電解法分析でも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合がやや多い。写真には見えないが、Sulphide も多少存在する。試料D, Eは Sulphide がきわめて少なく、また角張つた Silicate 介在物で圧延によりあまり伸びてない。試料F, G, HはDH処理鋼の特長がよくあらわれ Silicate が減少し、A系介在物は Sulphide が主体である。写真は Sulphide とごく少量の Silicate をもつ duplex 介在物を示す。試料Iはスウェーデン製ピアノ線材の代表的なもので、細く伸びた Sulphide が大部分をしめ、Silicate は存在するが少なく、またよく延伸して

Table 1. Chemical analysis of samples.

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	O	N
A	0.89	0.25	0.53	0.007	0.007	0.02	—	0.0034	0.0075
B	0.89	0.28	0.51	0.007	0.010	0.02	—	—	—
C	0.82	0.27	0.52	0.007	0.011	0.02	0.004/4	0.0033/33	0.0089
D	0.83	0.24	0.48	0.008	0.006	0.01	0.005/7	0.0016/18	0.0092/96
E	0.81	0.26	0.53	0.010	0.006	0.01	0.005/6	0.0020/21	0.0084/88
F	0.85	0.21	0.52	0.009	0.010	0.02	0.003/4	0.0014	0.0047
G	0.90	0.22	0.52	0.010	0.009	0.01	0.003/5	0.0015/16	0.0040
H	0.88	0.24	0.51	0.007	0.009	0.01	0.004/5	0.0012/12	0.0046
I	0.91	0.17	0.49	0.020	0.011	0.02	—	0.0014	0.0037