

(114) Si 脱酸時における脱酸生成物の浮上性について

(脱酸生成物の浮上性に関する研究—I)

日本鋼管, 技術研究所

宮下 芳雄・西川 勝彦

On the Rise of Deoxidation Products in the Process of Silicon Deoxidation.

(Study on the rise of deoxidation products—I)

Yoshio MIYASHITA and Katsuhiko NISHIKAWA.

1. 緒言

溶鉄の脱酸については多くの研究があり, 特に最近では動力学的な見地から興味ある結果も得られている^{1)~3)} これらの研究はいずれも脱酸剤添加後の全酸素または酸化物として酸素の時間に対する減少を問題にしており, この減少率に影響を与える各種要因をマクロ的に取り扱っているが, 個々の介在物粒子の浮上性を直接問題にするミクロ的取り扱いはなされていない. 介在物の浮上を問題にする場合, 静止した溶鉄中における浮上速度を正しく把握することが必要である. 溶鉄中の介在物粒子の浮上速度を直接測定しようとする研究は, その実験技術のむずかしさのために全く試みられておらず, 浮上速度を問題にする場合, Stokesの法則が唯一の理論的根拠となっている. しかしこの法則は粒子の界面においてすべりのないことなどを前提にして成立しており, 溶鉄中の介在物粒子の浮上速度をこの法則によつて正しく評価することには疑問の余地が残されている.

筆者らは溶鉄中に Si を添加すると, その直後に直径 20~30 μ の FeO-SiO₂ 系脱酸生成物が生成されることを確認したが⁴⁾, 特殊な方法により静止した溶鉄の下部へ Si を添加することによつて, 生成され浮上していく大きな FeO-SiO₂ 系脱酸生成物をそれぞれの浮上途上で直接観察することにより, その浮上性を検討しようとした.

2. 実験方法

2.1 Si 添加直後の脱酸生成物組成に関する実験

シリコニット炉を用い, アルミナ坩堝(内径 7mm)にて電解鉄 20g を溶解し, 1580°C に保ち金属 Si 0.02g を溶鉄の上面に静かに添加し, ただちに坩堝のまま水冷した⁴⁾. 急冷した試料について, Si, O を分析するとともに, 介在物の観察を行なった.

2.2 浮上性に関する実験

Fig. 1 に示すように接続された底のないアルミナ管(内径 5mm, 外径 8mm)を挿入してあるアルミナ坩堝(内径 20mm)にて, 電解鉄 170g をタンマン炉を用い溶解し, 1580°C に保つた. アルゴンガスを流しながら水中のガラス管の高さを調整することにより, アルミナ管内における溶鉄の高さを管の底より 5mm の位置でおさえ, アルゴンガス系内に封入してある金属 Si 0.1g をアルミナ管を通じ, 溶鉄の下部へ添加した. Si を添加してから一定の時間後にアルミナ管を坩堝に固定したまま炉より坩堝をとりだし, そのままの状態ですぐに水冷した. Si 添加から冷却までの時間を 15, 30, 60, 90 sec と変えた 4 ヒートの溶解を行なった. 急冷した試料について, Si, O を分析するとともに, 介在物の存在

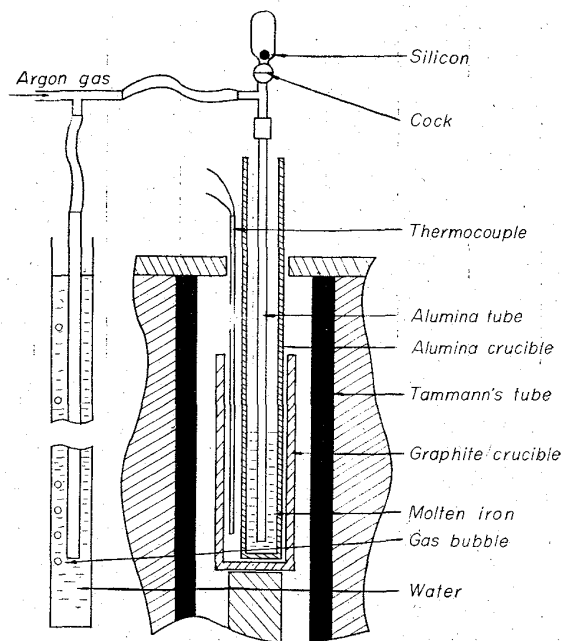


Fig. 1. Experimental apparatus.

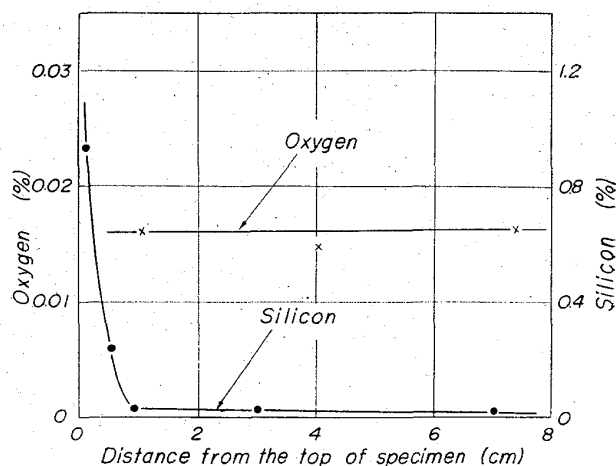


Fig. 2. Change of silicon and oxygen contents.

位置, 組成などについて検討した.

3. 実験結果

3.1 Si 添加直後の脱酸生成物組成について

Si を溶鉄上面に添加した試料の上下方向の各位置での Si, O の値をそれぞれ分光分析, アルゴン送気法により求めて Fig. 2 に示す. これよりわかるように Si は上部にのみ存在し, O については上下方向による濃度変化が認められない.

光学顕微鏡による観察の結果, 上端より約 10mm の範囲には直径 20~30 μ の FeO-SiO₂ 系介在物とともに, 直径 2~3 μ の SiO₂ 系介在物が多量に存在していたが, それ以下の範囲にはこのような介在物は全く認められなかった. この上部に存在する介在物を Photo. 1 に示す. またこれら FeO-SiO₂ 系介在物の代表的な数個について, XMA により求めた組成を Table 1 に示す.

すなわち Si 添加直後に存在するこれら介在物は約 50 wt% の FeO を含む FeO-SiO₂ 系介在物であり, Photo. 1 (a) からわかるように多数存在しており, これ

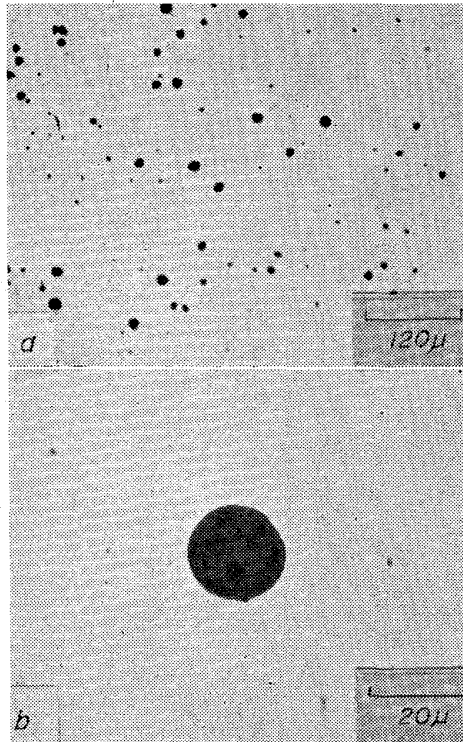


Photo. 1. Typical FeO-SiO₂ inclusions found in the top of specimen. (×100(a)(5/6); ×600(b)(5/6))

Table 1. Chemical composition of FeO-SiO₂ inclusions.

No.	FeO(wt%)	SiO ₂ (wt%)
1	49.5	49.1
2	40.7	60.7
3	44.1	57.5
4	51.0	49.5

ら介在物のしめる酸素が全酸素に対してかなりの割合に達していることが推定される。

3.2 脱酸生成物の浮上性について

金属 Si 0.1 g を溶鉄の下部へ添加し 30 sec 後に冷却した試料の Si, O の値をそれぞれ化学分析, アルゴン送気法により求めて Fig. 3 に示す。これによると Si は下部に圧倒的に多く存在するが中部にもやや広がっており, O は上部から下部へいくにしたがつて, やや低くなる傾向がみられる。Si を添加してから冷却するまでの時間を変えたその他のヒートの試料についても Si, O の分析値はほぼ同じ傾向にあつた。

光学顕微鏡による観察の結果, いずれの試料についても直径 20~30μ の FeO-SiO₂ 系介在物と直径 2~3μ の SiO₂ 系介在物が認められたが, FeO-SiO₂ 系介在物はほとんど上部付近にのみ多数存在した。ただし Si 添加 15 sec 後に冷却した試料では上部よりむしろ中部に多く, 90 sec の試料では上部にもほとんど存在しなかつた。また直径 2~3μ の SiO₂ 系介在物は下部と中部に圧倒的に多く存在したが, 上部にもわずかながら認められた。30 sec の試料のそれぞれの位置にみられる介在物を Photo. 2 に示す。また上部にみられる直径 20~30μ

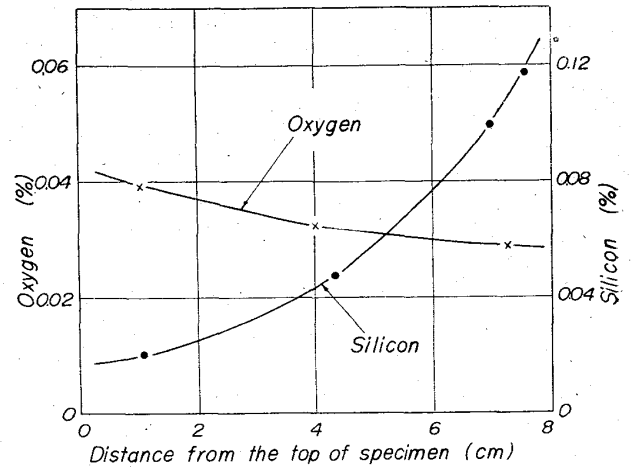


Fig. 3. Change of silicon and oxygen contents 30 sec after silicon addition.

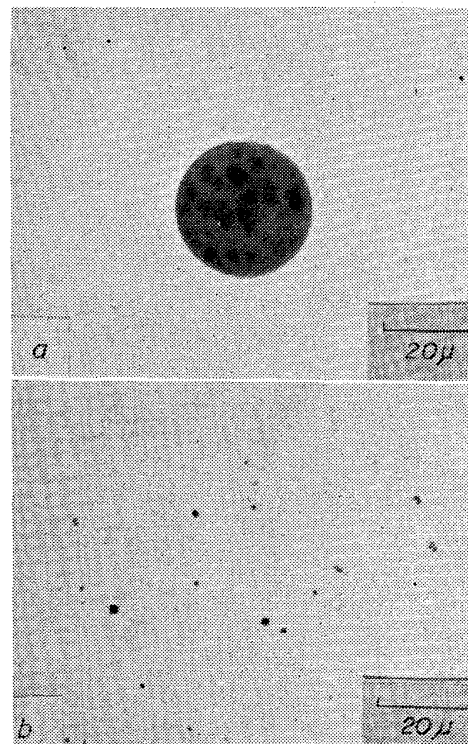


Photo. 2. Typical FeO-SiO₂ inclusions found in the top of specimen(a); SiO₂ inclusions found in the middle and bottom of specimen (b).

Table 2 Chemical composition of FeO-SiO₂ inclusions.

No.	FeO(wt%)	SiO ₂ (wt%)
1	51.0	49.3
2	56.0	43.7
3	51.3	48.7
4	56.7	44.1

の FeO-SiO₂ 系介在物の組成を XMA により分析して Table 2 に示す。

すなわち上部にみられる FeO-SiO₂ 系介在物は FeO

を約 50 wt% 含み、前述した Si を上面に添加して直ちに急冷した試料にみられる FeO-SiO₂ 系介在物と大きさも組成もほぼ同じであると認められる。

4. 考 察

溶鉄に Si を添加して直ちに冷却すると、Photo. 1 にみられるように直径 2~3 μ の SiO₂ 系介在物とともに、直径 20~30 μ の FeO-SiO₂ 系介在物が多数生成されていることがわかる。FeO を 50 wt% 含む FeO-SiO₂ 2 元系の液相線の温度は状態図から求めると約 1630 °C であり、本研究の実験温度である 1580 °C においては固体の SiO₂ が析出しはじめる組成に相当している。D. C. HILTY らの研究⁹⁾によると、このような組成の酸化相と平衡関係にある溶鉄の Si 濃度は約 0.04% になる。すなわち Si を下部に添加して冷却した試料中にみられる FeO-SiO₂ 系介在物は添加された Si が溶鉄に溶解し、広がっていく過程において Si 濃度が 0.04% 程度の比較的低い領域で生成され、きわめて急速に(1~2 sec) で直径 20~30 μ に成長した 1 次脱酸生成物であり、それが浮上する途中で冷却により観察位置に留められたものと考えられる。Si 添加 90 sec 後に冷却した試料の上部の Si 濃度は 0.04% に近かったが、この位置に問題にしている介在物がほとんど存在しなかつたことから、この介在物は冷却過程で生成された 2 次脱酸生成物でないことがわかる。

Fig. 3 において、下部のみならず中部の Si 濃度もかなり高い値に達していることは、溶鉄中の拡散だけによつて Si が移動したのではなく、何んらかの対流が存在したことを示している。しかし同様な条件で実験をしながら Si が上下方向にほぼ完全に混合してしまつているヒートの試料についても、大きな FeO-SiO₂ 系脱酸生成物は常に上部のみに多く存在したことなどからも、坩堝中に存在した対流にもとづく溶鉄の速度は、この脱酸生成物の浮上速度に影響を与えるほど大きくなかつたと考えられる。

脱酸生成物の浮上性に関する実験で、脱酸生成物が生成された位置と時刻について一義的に決めることができず、ある幅をもつて考えなくてはならない。したがつて本実験から浮上速度を定量的に求めることは困難であるが、Si 添加 30 sec 後に試料の上部に存在した直径 20~30 μ の FeO-SiO₂ 系脱酸生成物が Si 添加直後に溶鉄の下部で生成されたものとすれば、試料の高さは約 7cm であるから、浮上速度として 0.23 cm/sec を得る。

一方粒子の浮上速度 V に関する Stokes の法則は次式によつてあらわされる。

$$V = \frac{2gr^2(\rho_0 - \rho)}{9\eta}$$

ただし、 g は重力の加速度、 r は粒子の半径、 ρ_0 と ρ はそれぞれ溶鉄と粒子の密度、 η は溶鉄の粘性係数である。直径 25 μ の FeO-SiO₂ 系脱酸生成物について、 $\rho_0 = 7.0 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho = 3.4 \text{ g/cm}^3$ 、 $\eta = 0.05 \text{ poise}$ として計算すると浮上速度 V は 0.025 cm/sec になる。さきに求められた実測値はこの計算値の約 10 倍の値になっている。

Stokes の法則は脱酸生成物粒子と溶鉄との界面ですべりが無いという条件のもとに導かれているが、この条件

は介在物と溶鉄の界面の性質に依存し、これが満たされない場合には介在物の浮上速度は Stokes の法則で与えられるよりも大きな値をもつことになる。E. P. LÖCKINGER からも介在物と溶鉄の界面の性質が介在物の浮上性に大きく影響することを指摘している⁶⁾。

本研究では実験の誤差もあり、またもともと定量的に測定値を求めにくい性質上、はつきり数値に表現することは困難であるが、介在物の浮上速度が Stokes の法則から計算される値よりも大きくなる傾向は FeO-SiO₂ 系以外の介在物についても共通していると考えられる。しかしこれらについてはあらためて検討する必要がある。いずれにしても、Stokes の法則を介在物の浮上計算にそのままの形で使用することは危険をともなうおそれがある。

5. 結 言

静止溶鉄中での介在物の浮上性を評価するために特殊な方法により溶鉄の下部へ Si を添加し、そこに生成される直径 20~30 μ の FeO-SiO₂ 系 1 次脱酸生成物の浮上性を直接観察することができた。その結果、浮上速度に関する実測値は Stokes の法則から計算される値より大きかつた。これは脱酸生成物と溶鉄間のすべりなどの現象にもとづくものと考えられる。

文 献

- 1) W. A. FISCHER and M. WALSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601
- 2) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 3) 川和, 大久保, 笹島, 郡司: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 774
- 4) 宮下, 西川: 学振 19 委 7831, (1965)
- 5) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425
- 6) E. PLÖCKINGER und M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 659

(115) Fe-Si-Mn-O 系非金属介在物について

(脱酸生成物に関する研究—Ⅲ)

八幡製鉄, 技術研究所

工博 田尻 惟一・工博 武井 格道
工博 渡辺 司郎・○長野 裕
原口 博

Nonmetallic Inclusions in Fe-Si-Mn-O System.

(Study of deoxidation products—Ⅲ)

Dr. Ichi TAJIRI, Dr. Tadamichi TAKEI,
Dr. Sirō WATANABE, Yutaka NAGANO,
and Hiroshi HARAGUCHI.

1. 緒 言

鋼中に存在する氧化物系介在物は鋼材の機械的性質や表面清浄に悪影響を与えるため最近その体系的な研究が求められつつある。本研究は脱酸生成物に関する基礎的な資料を得ることを目的として、実験室規模で酸素を含む