

- 2) 丹羽: 学振製鋼第19委報告 6199 (昭和36年)
- 3) J. B. BOOKEY, F. D. RICARDSON and A. J. E. WELCH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 171(1952), p. 404
- 4) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 5) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 17

## カルシウムシリコン脱酸時における介在物の成長について\*

(複合脱酸剤の挙動に関する研究—Ⅰ)

早稲田大学理工学部

渡辺 靖夫・工博 草川 隆次

On the Growth of Inclusions During the Deoxidation with Calcium-Silicide

(Study on the behaviour of complex deoxidizers—Ⅰ)

Yasuo WATANABE and Dr. Takaji KUSAKAWA

### 1. 緒 言

従来、鋼の脱酸の研究は数多く、特に脱酸平衡に関しては多くの報告がなされてきた。近年、脱酸過程とは脱酸反応、介在物核生成、成長、浮上分離といった一連の段階が総合されたものであるとの観点から、松下<sup>1)</sup>、佐野<sup>2)</sup>、川和<sup>3)</sup>、宮下<sup>4)</sup>らによつて介在物の成長、浮上機構について種々の検討が行なわれている。それによると脱酸生成物が生ずるまでの速度はきわめて大きく、いわゆる脱酸速度を支配するものは生成された介在物が系外に分離する速度であることが明らかになつている。すなわち、均質相内で介在物核が生成し、その核が何らかの方法で成長し、系外に分離する全体の速度が問題となつてくる。

著者らは前報<sup>5)</sup>にひき続き複合脱酸剤カルシウムシリコン(以下 Ca-Si と記す)を用い、生成介在物の成長機構について検討してみた。

### 2. 実験方法

高周波誘導炉を用い、アルミナルツボ ( $Al_2O_3 > 98\%$ ) 中にて電解鉄約 1 kg を溶解する。溶鉄の搅拌による運動を避け、なるべく静止浴に近い状態で試料採取を行なうとともに、試料の温度分布を均一にするために Fig. 1 に示すような実験方法を用いた。すなわち一端を閉じた石英管(内径 6 mm)の底部より 40 mm の位置に 4 mm φ の孔をあけ試料採取管とする。この石英管下部にあらかじめ脱酸剤を装入しておき、溶鉄内に浸漬することにより上部の孔から溶鉄を注入し、脱酸反応を起こさせた。溶鉄は  $1600 \pm 10^\circ C$  にて所定時間保持後水中急冷し検鏡および分析用試料とした。使用した電解鉄ならびに脱酸剤の化学組成を Table 1, Table 2 に示す。

介在物粒径の測定は試料下部より 20 mm の位置とし 400 倍顕微鏡下にて各 50 視野につき実測を行なつた。なお酸素分析はアルゴンキャリアートラップ法にて行なつた。

### 3. 実験結果および考察

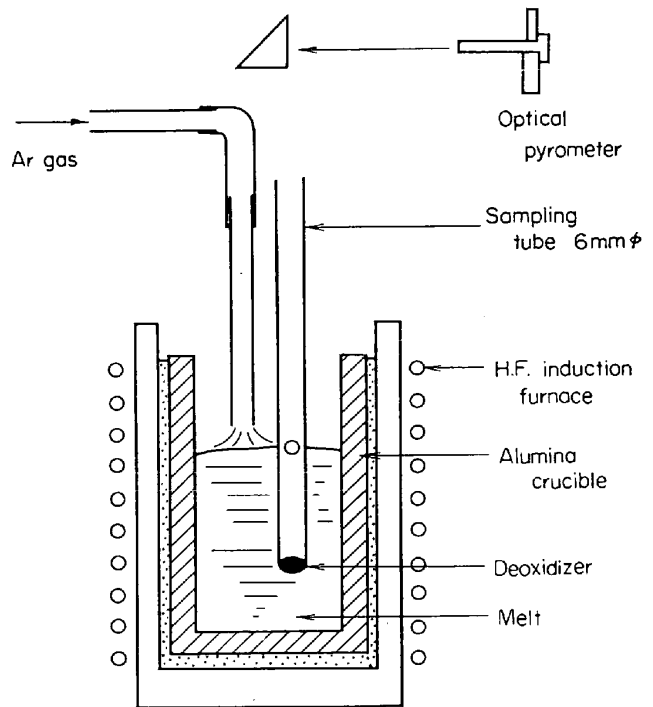


Fig. 1. Schema of experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of electrolytic iron. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.005	0.006	0.006	0.003	0.005	0.004

Table 2. Chemical composition of deoxidizer. (%)

	Si	Ca	C	Al	Fe	P	Mn
Metallic Si	99.26	0.15	0.015	0.050	0.22	0.005	0.002
Ca-Si	58.27	33.79	0.42	—	—	—	—

Ca-Si および金属 Si で脱酸した場合、反応後の保持時間が溶鉄中酸素量に及ぼす影響をおよぼすかを調べた。Fig. 2 に脱酸剤添加量 0.5% と 1.0% の場合の酸素量の変化を示した。Ca-Si 脱酸では反応開始後 10~15 sec で溶鉄酸素は急激に減少し、30 sec 以後はほとんど変化がない。一方、金属 Si 脱酸の場合は反応開始時から 10 sec 位までの酸素減少量は小さく、以後連続的に時間の経過とともに減少している。

この両者の脱酸形態の差は脱酸剤そのものの性質に起因するところが大きい。複合脱酸剤 Ca-Si では溶鉄と接触した瞬間に反応し、Ca の一部が気体となつて散逸すると同時に急速に脱酸生成物を形成し、以後反応にあずかることが少ないと考えられる。金属 Si は徐々に溶鉄中に拡散し、酸素と結合して非金属介在物を形成して浮上除去されるために酸素量の減少が Ca-Si の場合よりも遅くしかも持続すると思われる。

また、添加量を増した場合はいずれも曲線は短時間側にずれており、到達酸素量も低い値を示している。これ

\* 第73回講演大会にて発表 講演番号65 昭和42年5月10日受付

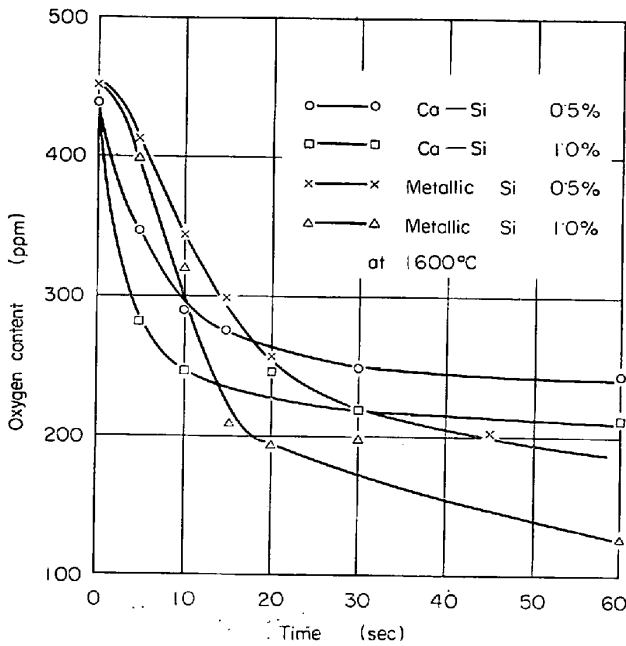


Fig. 2. Relation between time after deoxidation and oxygen in liquid iron.

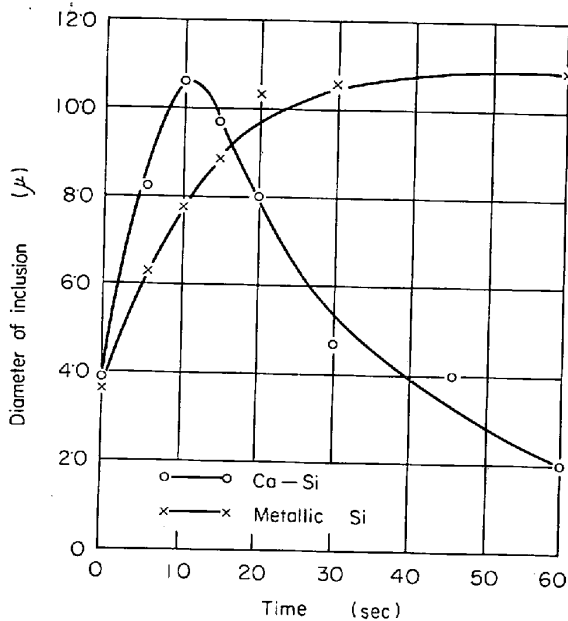


Fig. 3. Relation between time after deoxidation and inclusion size.

は反応界面積の増大に伴う当然の結果であるが、Ca-Si脱酸の場合はばらつきが大きく、Si単独の場合ほど顕著に添加量による差はあらわれていない。

このように酸素量の減少速度が反応 site の数、介在物の成長、浮上速度に関係があるとの観点から、脱酸生成物の粒径を測定し、その成長をとりあげて検討してみる。

添加量 0.5% の場合の粒径変化を Fig. 3 に示した。Ca-Si 脱酸では反応後約 10sec までの介在物の成長は著しいが以後の成長は見られず、成長速度よりも浮上速度の方が大きくなるために測定位置における粒径は次第に小さくなっている。金属 Si 脱酸では初期の成長はCa-Si の場合ほど著しくはないが、反応開始から 60sec まで

で成長が続いていることがわかる。

溶鉄中の脱酸生成物の成長過程については、大別して拡散による成長と浮上時の凝集成長とが考えられており当然その両者が同時に起こる場合も考えられている。本報では便宜上、拡散と浮上成長のおのおのが独立して起こると考えて測定値を検討してみた。

球形の介在物が脱酸元素および酸素の定常拡散によって成長すると考えると、 $t=0$  において  $r=r_0$  とした場合  $t$ sec 後の粒径  $r_t$  について次式が得られている。

$$r_t^2 = r_0^2 + \frac{2D(C_0 - D_{eq})\rho_M M_S}{100\rho_S M_M} \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

$$= r_0^2 + 2a \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

ここに  $D$  : 脱酸剤元素の拡散恒数

$M_M, M_S$  : 脱酸剤元素および生成物の分子量

$\rho_M, \rho_S$  : 脱酸剤元素および生成物の密度

また、STOKES の法則にしたがつて浮上し始めた粒子がその径路にある周囲の小粒子を吸収しながら大きくなると考えた場合の成長速度が次式に示すものである。

$$r_t = \frac{r_0}{1 - \frac{g(\rho_e - \rho_s)r_0 \cdot \alpha \cdot t}{18\eta}} \dots\dots\dots (3)$$

$$= \frac{r_0}{1 - C \cdot r_0 \cdot t}$$

$$\therefore \frac{1}{r_t} = \frac{1}{r_0} - Ct \dots\dots\dots (4)$$

ここに  $\eta$  : 液体の粘性係数

$\alpha$  : 溶鉄単位体積に存在する粒子の体積

$g$  : 重力の加速度

$\rho_e, \rho_s$  : 溶鉄および介在物粒子の密度

(1)式、(3)式の定数項をそれぞれ  $a, c$  とおくと拡散による成長速度式は(2)式のごとく簡単に粒径の二乗と時間の間に一次関係が求まり、浮上時の成長は(3)式

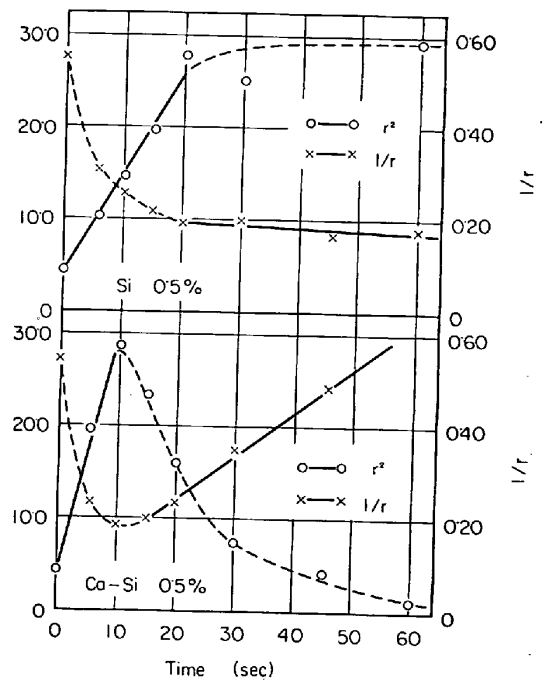


Fig. 4. Relation between time after deoxidation and  $r^2, 1/r$ .

のごとく粒径の逆数に比例する関係が得られる。

実測値より  $r^2$ ,  $1/r$  と時間  $t$  の関係を求めて図示したのが Fig. 4 である。金属 Si 脱酸の場合、反応開始後 20sec 位までは  $r^2$  と  $t$  が直線関係にあり、ほぼ定常拡散によつて介在物が成長していることがわかる。20sec 以後は拡散による成長から大きく負に偏位し、 $1/r$  と  $t$  の間に一次関係が認められるがその勾配は非常に小さい。本実験のように溶鉄量が少なく(約10g)しかも浴の深さが 20 mm と小さいため、一定大きさになった介在物は成長速度よりも浮上速度の方が大きくなり、浮上途中における成長が観察されにくいものと考えられる。

Ca-Si 脱酸の場合、介在物の成長は約 10sec までしか認められず、測定点も少ないため明確なことは不明であるが、反応初期はほぼ拡散成長に近い形で成長しているものと考えられる。

測定値より定数  $2a$  の値を求めると 0.5% Si の場合 1.09~1.21, 1.0% Si で 1.34~1.79 であり、Ca-Si 脱酸では 0.5% 添加で 2.52, 1.0% 添加の場合 2.64 という値が得られた。

(1)式に本実験条件を代入して計算値を求めてみると Si 脱酸では 0.5% 添加で 2.01, 1.0% で 3.04 となり、いずれの場合も実験値より大きく、実際の介在物成長速度の方が遅いことを示している。これは脱酸剤の局部的な濃度の不均一によつて生じるものと考えられる。

一方、Ca の場合は拡散恒数が不明であるが、carrier として Si を考えてその値を用いると 1.84~2.46 となり、実験値の方が大きい値が得られた。その原因としては、拡散速度として Si の値を代入したこと、Ca のような反応の激しい元素が含まれている脱酸剤に対して定常拡散を仮定したことなどに無理があると思われるが、このような複合脱酸剤では、反応の瞬間に生成した微細な粒子が凝集などにより急速に成長し、以後ほとんど脱酸反応を起さず介在物の成長も少なくなるものと考えられる。

#### 4. 結 言

複合脱酸剤 Ca-Si を用いて静止浴における生成介在物の成長について検討した。

1) Ca-Si で脱酸した場合、溶鉄中の酸素は急激に減少し、反応開始後 10~15sec で酸素量は約 1/2 になるが、それ以後ほとんど変化がない。これは溶鉄と反応した瞬間に Ca が消費されて以後の反応に関与しないためと思われる。

2) 介在物粒径の測定から、その成長速度は Si 単独脱酸に較べて Ca-Si 脱酸の場合の方が 2 倍位大きいことがわかった。

介在物の成長は Si 脱酸の場合は拡散による成長が主であることがわかったが、Ca-Si の場合には定常拡散による成長機構をあてはめるのは無理があると思われる。

#### 文 献

- 1) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1825
- 2) 小島, 三輪, 佐野: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1463
- 3) 川和, 大久保, 笹島: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1457
- 4) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966) 7, p. 1049
- 5) 渡辺, 草川: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 787

## CO<sub>2</sub>-Ar ガスによる溶鉄の脱炭について\*

名古屋大学工学部

理博 佐野 幸吉・工博 伊藤 公允  
有野 俊介・竹之内朋夫

### Decarburization of Molten Iron with CO<sub>2</sub>-Ar Gas Mixtures

Dr. Kōkichi SANO, Dr. Kōin ITO,

Shunsuke ARINO and Tomoo TAKENOUCI

#### 1. 緒 言

本実験は転炉における製鋼反応を調べるための基礎実験として行なつた。CO<sub>2</sub> ガスは前回報告<sup>1)</sup>した水蒸気—アルゴンの実験に較べて、より高い酸素解離圧が得られるから、水蒸気の場合と較べて表面における溶鉄中の各成分の酸化状況が変わるのではないかと思われる。

転炉内では酸素流速が速いため、溶鉄中の炭素は直接酸素で、または表面に生じた酸化物で脱炭されている。一方従来脱炭反応の速度および機構を調べるために、研究室で行なわれてきた酸素または酸素—アルゴン混合ガスによる脱炭速度の測定では、ガス流速が極端に遅いため溶鉄界面では発生した CO と O<sub>2</sub> とにより生成した CO<sub>2</sub> ガスによる脱炭が主として進行しているのではないかと思われる。

これらを検討するために CO<sub>2</sub> ガスで脱炭反応を測定した。

#### 2. 実験方法

実験装置は前報<sup>2)</sup>の装置に CO<sub>2</sub> ガス精製系を付け加えたものを使用した。CO<sub>2</sub> ガスは市販ボンベから得た。

300 g の電解鉄を内径 38 mm の MgO ルツボにとり、高周波誘導炉で Ar 気流中で溶解させる。次に水素—Ar 混合ガスで約 30 min 間溶鉄の脱酸を行なう。脱酸後 Ar 気流中で溶鉄を約 1600°C に保ち、所定量の炭素珪素を投入し溶解する。次に所定の CO<sub>2</sub> 分圧をもつた CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガス(全量 1700cc/min)を吹き付け反応せしめる。反応温度は主として 1600°C で行なつた。反応中適当時間ごとに内径 3 mm の石英管で溶鉄を吸い上げ水中冷却し、炭素および珪素分析の試料とする。なお試料は炭素については燃焼法、珪素については重量法で分析しその濃度を求めた。

#### 3. 実験結果

CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスを(CO<sub>2</sub>=100cc/min, Ar=1600cc/min)から(CO<sub>2</sub>=1700cc/min, Ar=0cc/min)まで種々変化させた時の脱炭曲線を Fig. 1 に示す。図から直線部の勾配は CO<sub>2</sub> 分圧が増加するにもなつてきつくなつていく。なお図において実線部は溶鉄面に酸化物が生成していないとみられる範囲であり、破線部において溶鉄面に酸化物が発生して、徐々に増加して行く範囲を示している。

次に溶鉄中に約 1% のシリコンが存在する時の脱炭曲線を Fig. 2 に示す。CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスは(CO<sub>2</sub>=300cc/min, Ar=1400cc/min)から(CO<sub>2</sub>=1700cc/min, Ar=0cc/min)まで種々変化させた。図において実線部、破線部は Fig. 1 と同じ意味である。溶鉄にシリコンを加えた場合、実線部の直線勾配は Fig. 1 のシリコ

\* 第73回講演大会にて発表 講演番号66 昭和42年5月10日受付