

鋼の脱酸速度について*

川 和 高 穂**・大久保 益 太**

Kinetic Studies on Deoxidation of Steel

Takaho KAWAWA and Masuta ŌKUBO

Synopsis:

Single- and complex-deoxidations with Mn, Si, and Al are practised in steel baths melted by high-frequency induction furnace and Tammann-oven, respectively. Deoxidation-process are analysed on the stand point of kinetics with an eye to quantitative measurement of the separation-rate of primary inclusion. The results of experiments and evaluation are summarized as follows:

(1) Deoxidation-process in transient time just after the addition of deoxidizers is different from that during the stationary time after the transient time.

(2) In transient time just after the addition of deoxidizers they are in course of reaction with oxygen in iron, and produced inclusions have the tendency to coagulate because of (FeO) or (MnO) in the presence of Mn, in inclusions as a component, whose rapid separation brings about deoxidation of steel.

(3) After the transient time deoxidation-product separates from bath in course of time according to the mathematical form $C=C_0 \exp(-kt)$ (t : time) in the stirred bath.

(4) As the separation-rate coefficients k differ in different kinds of crucibles, rate-determining step of separation of primary inclusion in stirred bath is chemical reaction between crucible materials and deoxidation-products.

(5) Contrary to stirred bath separation-rate of primary inclusion in tranquil steel bath is confirmed to follow the theoretical equation which is introduced for the first time, assuming the validity of Stokes' law.

(6) The above theoretical equation can well explain the separation-rate of inclusion in tranquil steel bath when the mathematical distribution form of inclusion radius, which follows $N=A \exp(-Ar)$ (r : Radius of primary inclusion particles) and bath height are given.

(7) Separation of inclusion in tranquil steel bath as in ladle would be promoted by stirring the steel bath.

(Received 28 Aug. 1967)

1. 緒 言

従来脱酸に関する研究の多くは平衡論的な研究と鋼中非金属介在物の同定に関する研究に大別されそれぞれ成果をおさめてきた。しかし現場では鋼中非金属介在物による鋼の欠陥が常に問題となつている。このような現場的な問題を解決するためには脱酸作業を速度論的に解明し、特に1次介在物の浮上速度を定量化し、同時に浮上分離機構を解明する必要がある。脱酸に関する速度論的研究は数少なく、W. A. FISCHERら¹⁾、松下ら²⁾の研究が目につく程度である。そこで本研究では現場的に使用されている Mn, Si, Al による単独、および共同脱酸を速度論的立場から解明し、特に1次脱酸生成物の浮上分離速度を定量化し、合わせてその浮上分離機構を解明した。

2. 実験方法

現場の脱酸作業は炉内脱酸と取鍋脱酸とに大別される。炉内の鋼浴あるいは出鋼時の取鍋の鋼浴は、攪拌の程度の差はあれ一種の攪拌浴である。一方出鋼後の取鍋は一種の静止浴と見なすことができる。研究室的に得られる攪拌浴のモデルとして周波数 30 KC の高周波炉を選んだ。次に静止浴のモデルとして大型タンマン炉を使用した。ルツボの幾何学的影響を考慮し、共に内径 85 mm φ のルツボを使用した。ルツボ材質は特にことわらないかぎり容易に市販品として得られる MgO を使用した。溶解素材は電解鉄で、溶解量はすべて 5 kg とした。

* 昭和39年10月本会講演大会より発表
昭和42年8月28日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所

溶解中は大気, もしくはCOガスによる酸素, あるいは炭素の鋼浴への溶解を調節するため 3 l/min 以下の Ar ガスを吹き付け, 溶浴後は Ar 5 l/min を鋼浴面に吹き付け, 脱酸後の鋼浴が再酸化するのを防いだ. 脱酸剤は電解マンガン (Mn>99.8%), 金属シリコン (99.4%), Al は純アルミニウムと電解鉄とから溶製したFe-Al(50%)を使用し, 鉄製カプセルに入れ, 溶接用の鉄線に結んで溶鋼に添加し約 5 sec 程度攪拌した. 脱酸剤添加後は所定の時間に 5 mm φ の石英管で鋼浴面から一定深さより約 50 g を採取しただちに水中で急冷した. 後述するがタンマン炉で溶解した静止浴の場合はルツボ内の深さ方向でのおおの異なつた浮上過程を示すので, 試料採取位置には特に注意を払い一定の深さより試料を採取した. 鋼浴温度は石英管で保護した Pt-Pt Rh(13%) で, 2~4 min ごとに測定した. 採取試料は真空溶融法による酸素分析, シリコンについてはモリブデン青による吸光光度法³⁾, アルミニウムはアルミノ法, マンガンは過硫酸アンモン法によりおのおの定量した. また介在物分析については, 適時, 酸法, あるいはヨードアルコール法を用いた. 脱酸剤の組合せは, 基礎的な知識を得るため, まずシリコン単独脱酸, アルミニウム単独脱酸を行ない, 添加量, および鋼浴温度による影響を調べた. 次にマンガンの影響を知るため, マンガンとシリコンによる共同脱酸, およびマンガンとアルミニウムによる共同脱酸を行なつた. 次にマンガンとシリコンとアルミニウムによる3元共同脱酸を行ない添加量と鋼浴温度による影響を調査した. また攪拌浴における1次脱酸生成物の浮上分離機構を明らかにするためルツボの材質が脱酸速度に与える影響を調査した. 最後にこれらの基礎実験による結果を応用し, 清浄鋼を得るための現場的な改善策を提案した.

3. 実験結果

3.1 攪拌浴における脱酸速度について

3.1.1 シリコン脱酸⁴⁾

まずシリコン添加量による影響を見るため, 1600°C の鋼浴に Si 0.15%, 0.3%, 0.6%をおのおの添加して脱酸過程を調べた. 結果を Fig. 1(A), (B), (C), (D) に示した. $\underline{\text{Si}}$ は添加後 0.5 min までに均一に溶解し, その後多少ポーラスな MgO ルツボ壁に吸収されている (FeO) が鋼浴に酸素を供給するため酸化減少する. $\underline{\text{Si}}$ の酸化減少速度を $\text{FeO-MgO}_{\text{sat}}$ スラッグからの酸素の供給速度として計算すると $D=3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ となりスラッグからの酸素の拡散定数として無理のない値が得られた. したがって T[O] の減少は脱酸剤添加によ

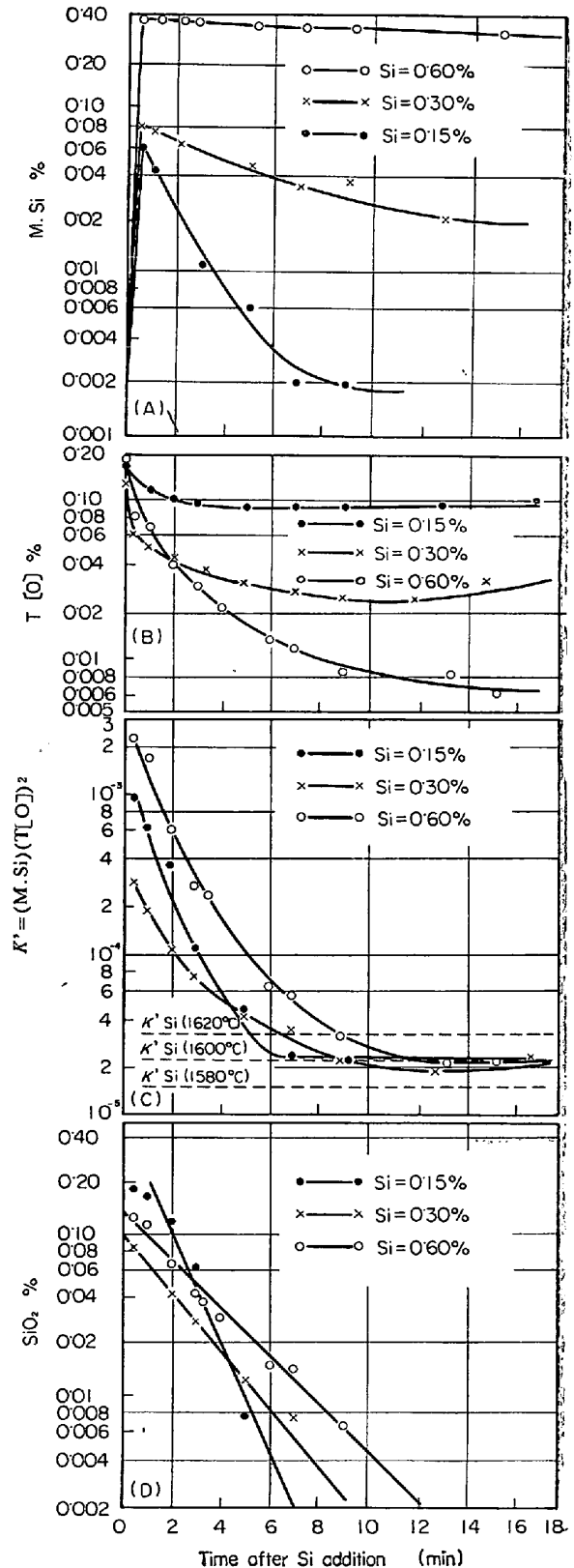
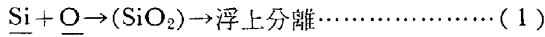


Fig. 1(A), (B), (C), (D). Runs of Si deoxidation as influenced by amount of Si.

つて鋼浴中に生成した SiO_2 介在物の減少によるもので, 均一に溶解した後の $\underline{\text{Si}}$ の酸化減少によつて生成した SiO_2 はルツボとの界面で生成するから, 鋼浴内部の SiO_2

とは無関係である。T[O]は脱酸直後に大きく減少し、その後徐々に減少する。実験中の観察および試料中の介在物顕鏡から、脱酸直後には FeO を多く含み、最大70 μ程度までに凝集成長した1次介在物の浮上分離によつてT[O]は減少する。脱酸約0.5 mm 以後は、浴内の均一反応(1)によつて生じた FeO の少ない SiO₂ 介在物



の浮上分離によつてT[O]が減少する。1次脱酸生成物が浮上分離すれば、 $K' = (M. \text{Si}) (T[\text{O}])^2$ は MATOBA⁵⁾ の Si-O 系平衡値と一致する。この時点はたとえば Si 0.3% の場合8 min である。次に1次脱酸生成物の量的変化は M.Si が溶鋼中の金属シリコンであるから³⁾⁶⁾、(2)式より計算した。

Fig. 1 (D)に示すとおり、脱酸0.5 min 以後は時間に対

$$\text{SiO}_2\% = \left(T[\text{O}] - \sqrt{K'_{\text{Si}}/M. \text{Si}} \right) \times \frac{60}{32} \dots (2)$$

し、対数的に浮上分離する。すなわち $C = C_0 \exp(-kt)$ の形式にしたがつている。ただし t は時間で、k は浮上分離係数である。t を min とすると、

Si 0.15% 脱酸 $\text{SiO}_2(\%) = 0.480 \exp(-0.80 t)$

Si 0.30% 脱酸 $\text{SiO}_2(\%) = 0.105 \exp(-0.43 t)$

Si 0.60% 脱酸 $\text{SiO}_2(\%) = 0.150 \exp(-0.35 t)$

つぎに鋼浴程度の影響を見るため、1560°C と 1650°C の鋼浴で、おのおの Si 0.3% 脱酸を行なつた結果、

1650°C の場合 $\text{SiO}_2(\%) = 0.220 \exp(-0.74 t)$

1560°C の場合 $\text{SiO}_2(\%) = 0.140 \exp(-0.34 t)$

以上の結果 SiO₂ 介在物の浮上分離係数 k は脱酸剤の添加量が少ないほど、また鋼浴温度が高いほど大きくなることわかつた。試料の顕微鏡観察、および X.M.A. による介在物定量分析²⁾⁴⁾の結果脱酸後 0.5 min までは 30 μ 以下の SiO₂ 介在物の他、FeO を 40% 程度含む FeO-SiO₂ 介在物が存在し、最大 70 μ まで凝集成長し、FeO-SiO₂ 系介在物の凝集性がよいことを示していた。脱酸 1 min 以後は通常の SiO₂ 粒子のみであつた。

3.1.2 アルミニウム脱酸⁷⁾

Al による脱酸は工学的に最も重要であるにもかかわらず速度論的研究は皆無である。そこで Si 脱酸にひきつづき全く同様な手法で Al 脱酸の解析を行なつた。予備実験から純アルミニウムは不均一に溶解することがわかり、以下純鉄と純アルミニウムとから溶製した Fe-Al (Al 50%) を使用した。Fig. 2 (A), (B), (C) は Al 0.3% をおのおの 1550°C, 1600°C, 1650°C の鋼浴に添加した時の脱酸過程である。興味ある点は鋼浴温度が高いほど Al の溶鋼への溶解性が劣り、溶解する前に浮上して酸化する。T[O] は Al の歩留りが大きいほど、すなわち鋼浴温度が低いほど迅速に減少している。Al-O

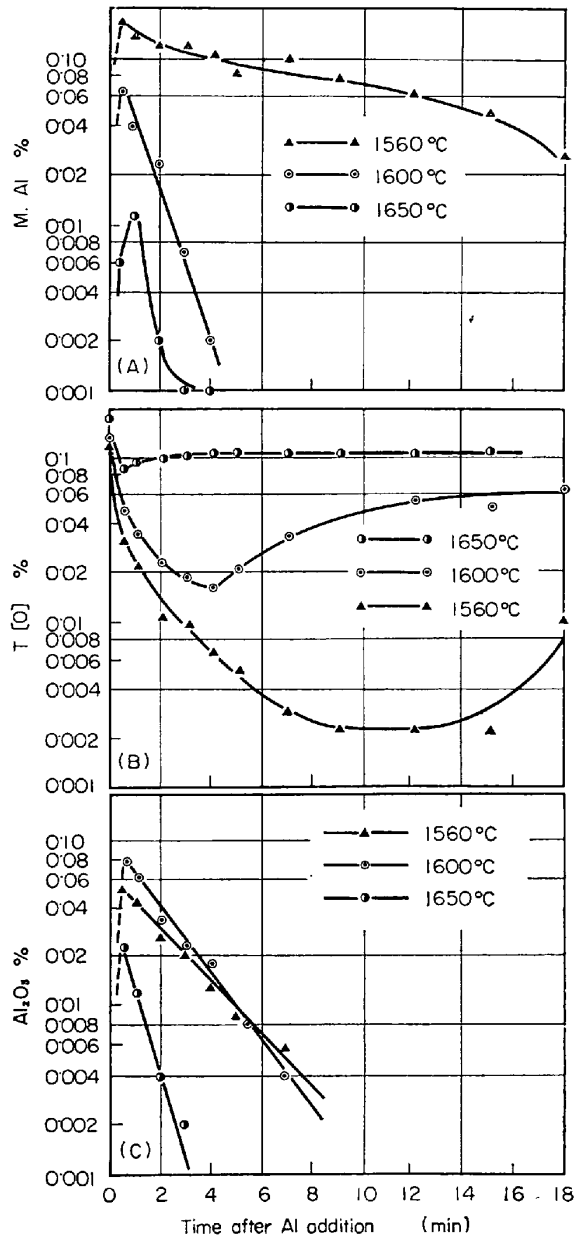


Fig. 2(A), (B), (C). Run of Al deoxidation, as influenced by bath temperature.

系の平衡から考えて $\text{Al} \geq 0.002\%$ 以上存在すれば $\text{O} \leq 0.002\%$ であるから T[O] の減少速度は 1次介在物の減少速度である。しかし 1650°C, 1600°C では M.Al が 0.01% 以下に酸化減少するとルツボ内壁に吸収された FeO によつて再び鋼浴酸素が増加するが、一方では鋼浴内の 1次介在物の減少はひきつづき進行する。M.Al は酸溶解法による分析値で、FeO·Al₂O₃ 介在物は酸に溶解するため、この Al 分をも含んでおり、真の Al より高い点を考慮する必要がある。一方酸溶解法による Al₂O₃ 分析値は溶鋼中の α-Al₂O₃ 粒子の分析値で、FeO·Al₂O₃ 介在物の Al₂O₃ 分を含んでいない。介在物の顕微鏡観察、および X.M.A. による定量分析から、

1560°C の場合は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主体であり, 1600°C, 1650°C では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ が主体であつた. 以上の点を考慮して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみを1次介在物の目安としてその減少傾向を示した. その結果鋼浴温度が高いほど $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の浮上分離速度は大きく, Si 脱酸と同様な傾向があり, 下式によつて表わすことができる.

$$1560^\circ\text{C の場合 } \text{Al}_2\text{O}_3(\%) = 0.062 \exp(-0.33 t)$$

$$1600^\circ\text{C の場合 } \text{Al}_2\text{O}_3(\%) = 0.092 \exp(-0.42 t)$$

$$1650^\circ\text{C の場合 } \text{Al}_2\text{O}_3(\%) = 0.038 \exp(-0.94 t)$$

次に脱酸剤添加量の影響を調べるため 1600°C の鋼浴に Al 0.15%, および Al 0.60% を添加しおのおの脱酸過程を調べた. Al 0.6% 脱酸では Al の鋼浴への溶解熱のため鋼浴温度は 1660°C となり温度の影響が強く現われた. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浮上分離速度は, おのおの下式のとおりであつた.

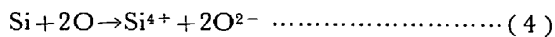
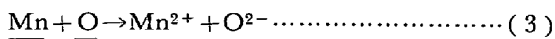
$$\text{Al } 0.15\% \text{ 脱酸 } \text{Al}_2\text{O}_3(\%) = 0.012 \exp(-0.63 t) \quad (1600^\circ\text{C})$$

$$\text{Al } 0.60\% \text{ 脱酸 } \text{Al}_2\text{O}_3(\%) = 0.068 \exp(-0.75 t) \quad (1660^\circ\text{C})$$

介在物の顕微鏡観察では Al 0.6% 脱酸の研磨面で観察される Al 脱酸に共通したクラスター状の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の集団は, ヨードアルコール法による抽出残渣では長さ 20 μ 程度のデンドライト状の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり, 研磨面では 1個 5 μ 程度であるが実際はこれより数倍の大きさであることがわかつた. この事実は M. WAHLSTER⁸⁾, L. V. BOGDANDY⁹⁾も同様に確認している.

3.1.3 マンガンとシリコンによる共同脱酸¹⁰⁾

現場的には Si 単独よりも Mn と共に使用する場合が多い. そこで Si 単独脱酸との比較の意味から Mn 0.5% と Si 0.3%, および Mn 1% と Si 0.3% をおのおの 1600°C の鋼浴に添加し, Si 0.3% 脱酸と比較した. Fig. 3 (A), (B) にその脱酸過程を示した. 紙面の都合上略したが Mn は共に約 95% 歩留りを示したが, M.Si は Mn 添加量が多いほど歩留りがよく, Mn が脱酸反応に関与していることが明らかとなつた. T[O] は Mn が多くなると, 脱酸 0.5 min までに著しく減少する. ここで脱酸反応を考察すると 2つの素反応がある.



Mn-O 系平衡から考えて Mn 0.5% の場合は (4) が先行し, SiO_2 介在物が生成する. この SiO_2 介在物表面は SiO_2 飽和スラッグであるから a_{MnO} は急激に低下し¹¹⁾, (3) 反応が進行する. (3) 反応によつて SiO_2 介在物の表面が (MnO) によつて覆われると a_{SiO_2} も低下するので (4) 反応も再び進行する. Mn 1% の場合は

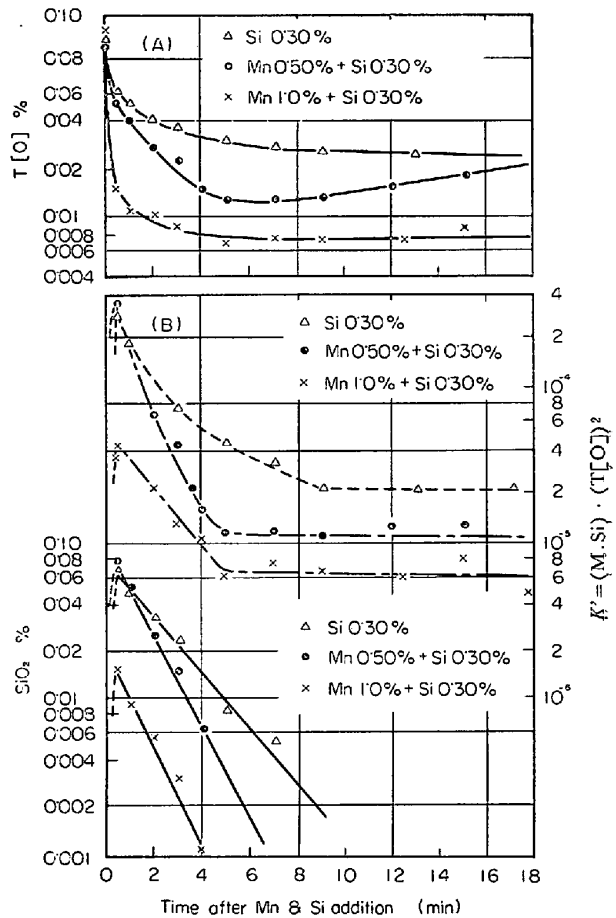
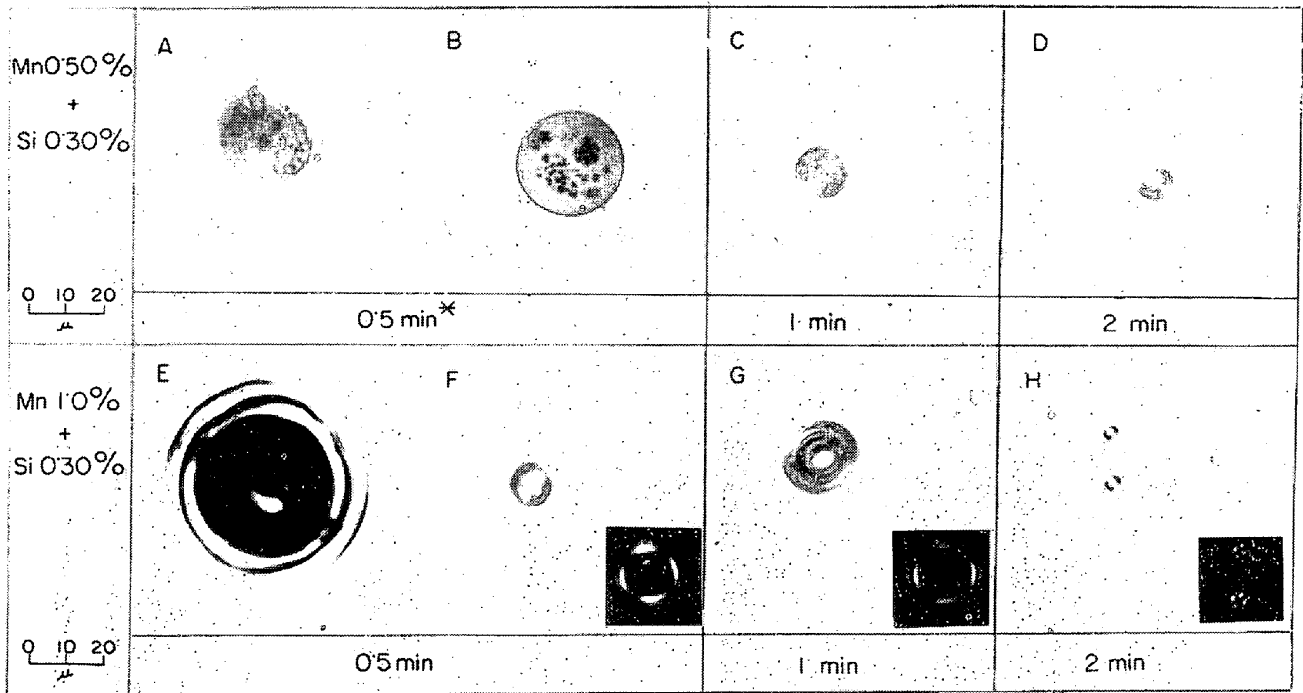


Fig. 3(A), (B). Run of Mn and Si complex-deoxidation.

(3), (4) 反応は同様に進行する. この推論は介在物の X.M.A による定量分析で, Mn 0.5% では中心が SiO_2 飽和で, 外周が液相の MnO-SiO₂ 系介在物であり, Mn 1% の場合は中心も外周も液相の MnO-SiO₂ 系介在物であることから確認された. 介在物の外周組成は KÖRBER, OELSEN¹²⁾らの実験結果と一致していた. $K' = (\text{M.Si})(\text{T}[\text{O}])^2$ は 1次介在物が浮上分離した後は一定値を保ち, $a_{\text{SiO}_2} < 1$ となつて Mn の共同脱酸効果を示す. K' の値から a_{SiO_2} を計算すると Mn 0.5% では $a_{\text{SiO}_2} = 0.50$, Mn 1% では $a_{\text{SiO}_2} = 0.29$ であり, HILTY, CRAFT¹³⁾の実験から RAMACHANDRAN¹⁴⁾が計算した a_{SiO_2} とも一致していた. 1次介在物量の組成は MnO-SiO₂ であるが比較のため SiO_2 と見なして計算した $(\text{T}[\text{O}] - \text{T}[\text{O}]_{\text{eq}}) \times 60/32$ によつてその浮上速度を求めた. ここで $\text{T}[\text{O}]_{\text{eq}}$ は 1次介在物が浮上した時点の酸素量で Fig. 3 の T[O] の最小値である.

$$\text{Mn } 0.5\% + \text{Si } 0.3\% \text{ 脱酸 } \text{SiO}_2(\%) = 0.100 \exp(-0.63 t)$$

$$\text{Mn } 1.0\% + \text{Si } 0.3\% \text{ 脱酸 } \text{SiO}_2(\%) = 0.022 \exp(-0.69 t)$$



(*) Time after deoxidizer addition

Photo. 1. Inclusions produced at Mn and Si complex-deoxidation.

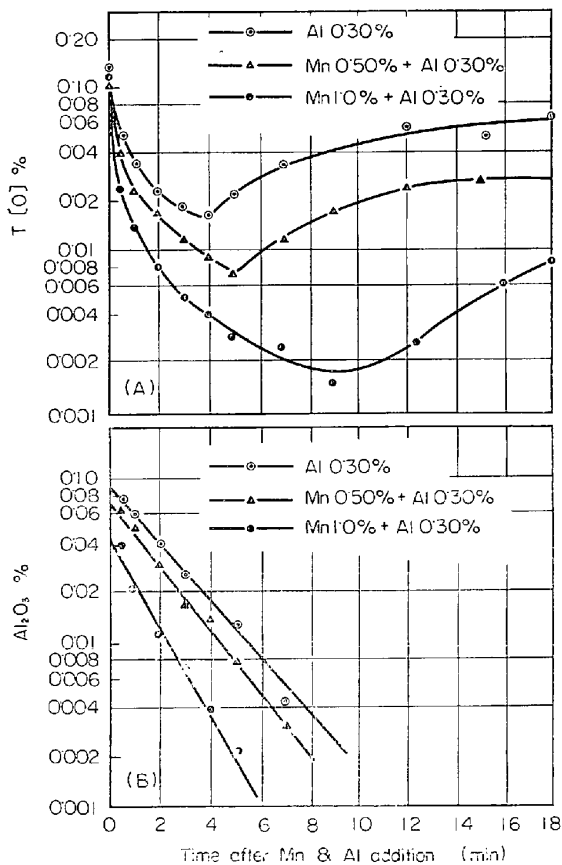


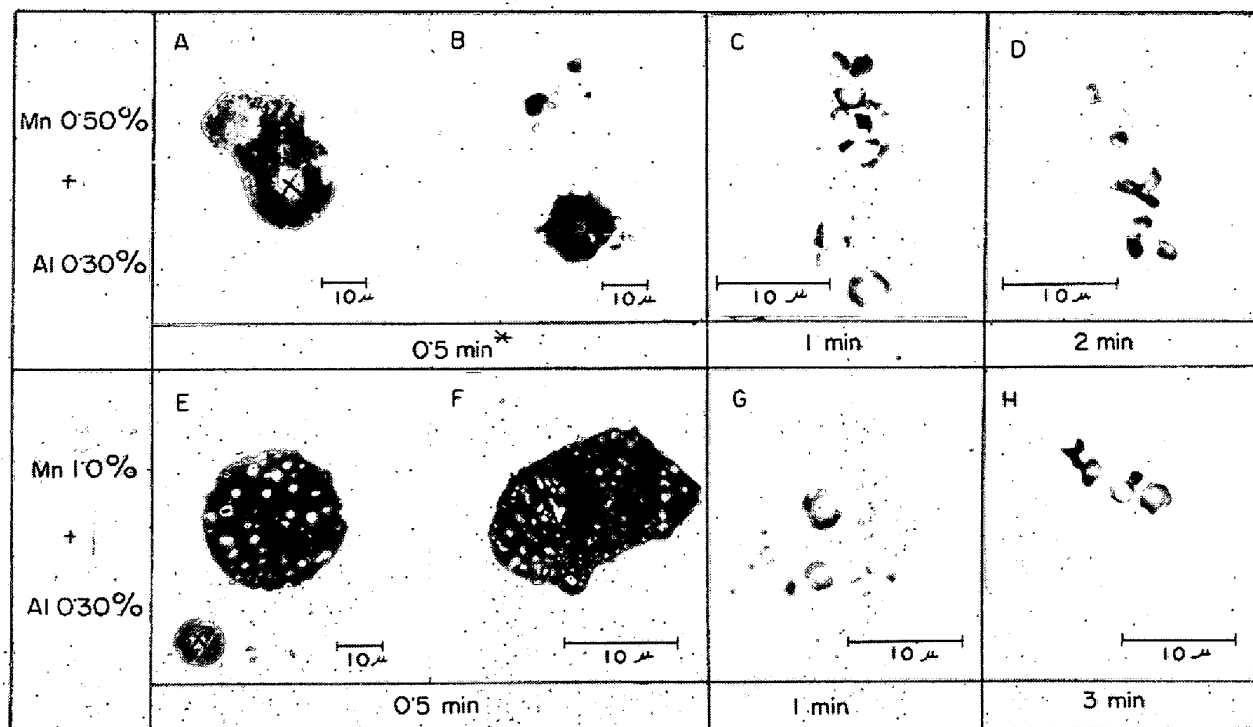
Fig. 4 (A), (B). Runs of Mn and Al complex-deoxidation.

以上のとおり、Mn が共存すると 1 次介在物の浮上速度

も速くなる。介在物の顕微鏡観察では Mn 添加量が多くなると脱酸直後 (0.5 min) の最大粒子径は大きく、0.5 min までの $T[O]$ の減少を説明している (Photo. 1)。しかし 1 min 以後はむしろ Mn 1% の場合が粒子径が小さく浮上分離係数は介在物の大きさにはよらないことが明らかであった。この点については浮上分離の機構から説明する。

3.1.4 マンガンとアルミニウムによる共同脱酸¹⁵⁾

Al 単独脱酸と比較して Mn と Al による共同脱酸の効果をあきらかにするため Mn 0.5% と Al 0.3%、および Mn 1.0% と Al 0.3% の共同脱酸をおのおの 1600 °C の鋼浴で行ない、脱酸過程を調べた。Fig. 4 (A), (B) にその一部を示した。Mn の添加量が多いほど M. Al の歩留りがよく、あきらかに Mn が脱酸反応に関与していることがわかった。脱酸 0.5 min の試料を顕微鏡で観察すると最大 40 μ までの MnO-Al₂O₃ 系介在物が存在し、X.M.A の定量分析では約 40% の MnO を含んでいた (Photo. 2, A, B, E)。このように脱酸初期には MnO を含む凝集成長した 1 次介在物が存在し、これが急激に浮上することが $T[O]$ の急激な減少を説明している。このような介在物は 0.5 min までに浮上し、1 min 以後は Al と平衡する α -Al₂O₃ のみが観察された。そこで酸法によつて抽出した Al₂O₃ を 1 次介在物としてその浮上分離速度を調べた結果、おのおの下式で表わすこ



(*) Time after deoxidizer addition

Photo. 2. Inclusions produced by Mn and Al complex-deoxidation.
(X: analysed spot by X.M.A)

とができる。

Mn 0.5% + Al 0.3% 脱酸

$$Al_2O_3(\%) = 0.078 \exp(-0.52 t)$$

Mn 1.0% + Al 0.3% 脱酸

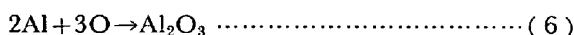
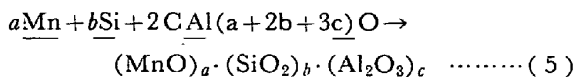
$$Al_2O_3(\%) = 0.050 \exp(-0.63 t)$$

上記のとおり、Mn 添加量が多いほど浮上分離速度は速くなる。しかし介在物の顕微鏡観察では、Mn 添加量にかかわらず 0.5 min 以後は同じ大きさであつた (Photo. 2) 浮上分離はストークス法則によらないことを示していた。また酸法による Al₂O₃ 分析値の 1/2 がほぼ T[O] と一致し、T[O] は同時に Al₂O₃ 介在物によるものであることを確認した。

3.1.5 マンガンとシリコンとアルミニウムによる共同脱酸

通常キルド鋼では取鍋における最終脱酸で Mn と Si と Al による 3 元共同脱酸を行なう。そこで Mn 添加量は 0.5% とし、Si 添加量を 0.15%, 0.30%, 0.60%, Al 添加量を 0.15%, 0.30%, 0.60% としこれを組合せて 1600°C の鋼浴に添加して、Si 添加量を一定とした時の Al 量による影響、および Al 添加量を一定とした時の Si 添加量の影響を調べた。また Mn 0.5% と Si 0.30

%、と Al 0.30% を 1650°C および 1550°C の鋼浴におのおの添加して鋼浴温度の影響を調べた。鋼浴温度の影響を Fig. 5 (A), (B) に示した。ここでも脱酸 0.5 min で脱酸前の T[O] は約 80% 減少、共同脱酸効果が認められた。0.5 min の試料を顕微鏡で観察し、X.M.A によつて定量分析した結果、凝集成長した MnO-SiO₂-Al₂O₃ 介在物と 10 μ 以下の α-Al₂O₃ が混在していた (Photo. 3)。また MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系介在物には Al₂O₃ の多い (>80%) の部分と Al₂O₃ (<30%) の少ない部分とにわかれ、後者が前者を吸着したような形式で存在していた。したがつて脱酸反応は (5) と (6) が同時に進行したと考えられる。



共同脱酸の効果は (5) 反応によつて生じた複合介在物が (6) 反応で生じた α-Al₂O₃ 介在物と凝集し、浮上を促進させる点にある。このような観点からは、脱酸直後の鋼浴の攪拌状態は凝集性を促進する意味で重要である。0.5 min 以後の介在物は顕微鏡観察および X 線回折の結果 α-Al₂O₃ のみであつた。そこでヨードアルコ

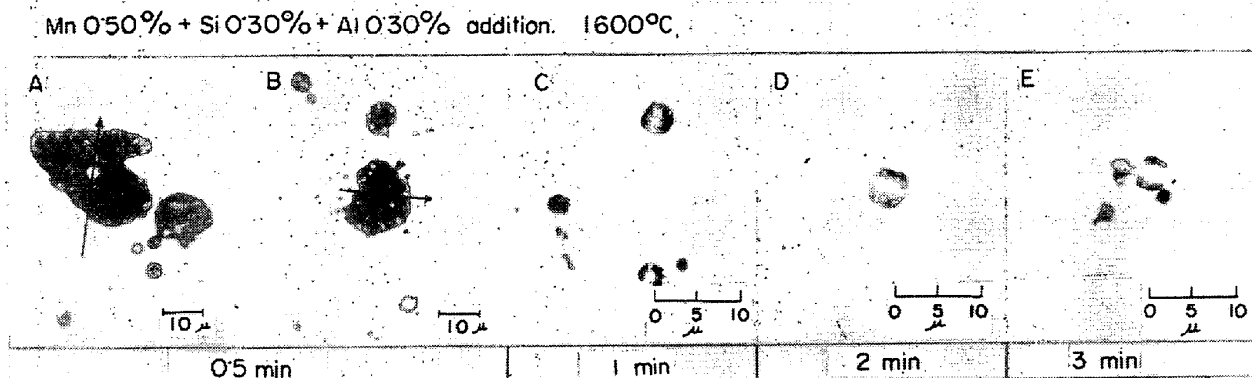


Photo. 3. Inclusions produced by Mn, Si and Al complex-deoxidation. (arrow showing line scanning by X.M.A.)

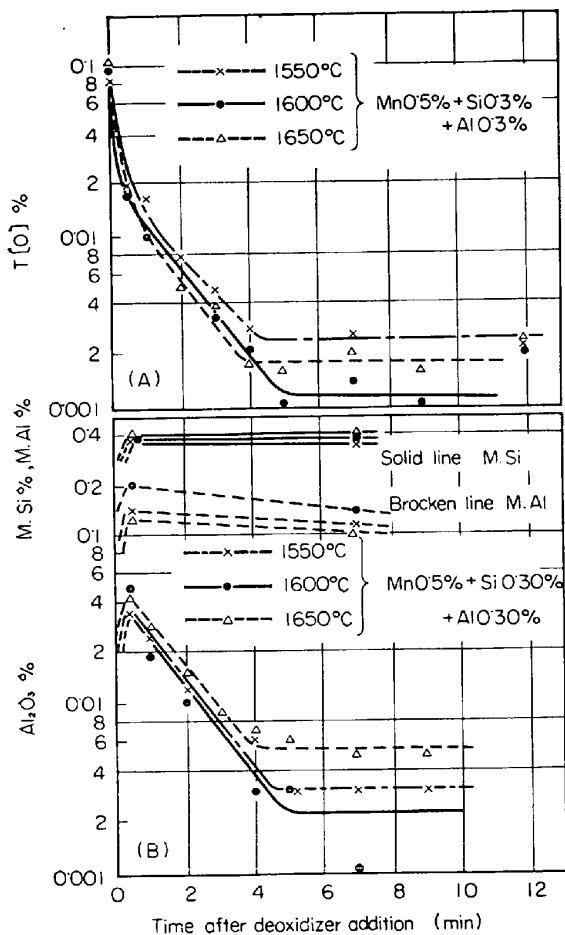


Fig. 5 (A), (B). Run of deoxidation as influenced by the bath temperature.

ール法によつて定量した Al_2O_3 を検討したところ $T[O]$ と化学量論的に一致したのでその浮上速度を調べた (Fig. 5 (B)). 4 min 以後は一定値となるが、これはヨードアルコール法による分析が酸法より微量な Al_2O_3 を検出でき、一方鋼浴面は Ar ガスでシールしても完全でないことを考慮すると浮上する一方では鋼浴面で生成す

る Al_2O_3 が鋼浴に巻き込まれ、見かけ上浮上が中止する。この値まで Al_2O_3 が減少する速度は下式で表わすことができる。

$$C = Co \exp(-0.62 t) \dots\dots\dots (7)$$

このように温度による影響はなかつた。また Al 添加量、および Si 添加量による影響を調べたが、浮上速度はすべて (7) 式で表わすことができ、その影響はなかつた。

3.1.6 ルツボ材が脱酸速度に与える影響¹⁶⁾

これまでの実験で、各種の脱酸における 1 次介在物の浮上分離係数を測定したが、これらの相異は浮上分離機構があきらかになれば説明が付き、 k を大きくする現場的指針も得られる。そこで Si 0.3% および Al 0.3% 脱酸をおのおの SiO_2 ルツボ (不透明石英ルツボ)、 Al_2O_3 ルツボ、実験室的に作成した CaO-CaF₂ (20%) で行ない、これまでの MgO ルツボの実験結果と比較した。各ルツボの幾何学的形状は MgO ルツボと同じである。Fig. 6(A), (B), (C) にその脱酸過程を示した。 $K' = (M.Si)(T[O])^2$ を計算して見ると、MgO と SiO_2 のルツボでは $\underline{Si-O}$ 系の平衡定数 $K'_{Si} = 2.4 \times 10^{-4}$ (1600°C) に達するが、 Al_2O_3 ルツボでは 7 min で $a_{SiO_2} = 0.29$ 、CaO-CaF₂ ルツボでは 5 min で $a_{SiO_2} = 0.015$ に相当する K'_{Si} に到達する。 K'_{Si} が最小値に到達する時点までには 1 次介在物は完全に浮上していることを考慮すると、ルツボによつて浮上分離速度が異なり、攪拌浴における 1 次介在物の浮上分離は物理的浮上でないことが明らかである。ここで脱酸反応を考察すると浴内反応は (1) 式にしたがい SiO_2 粒子が生成し、 $a_{SiO_2} = 1$ である。しかし、たとえば Al_2O_3 ルツボでは $a_{SiO_2} = 0.29$ となるから (8) 式によるルツボ材との界面反応を考慮し

$$Si \rightarrow Si^{4+}, \quad O \rightarrow O^{2-} \dots\dots\dots (8)$$

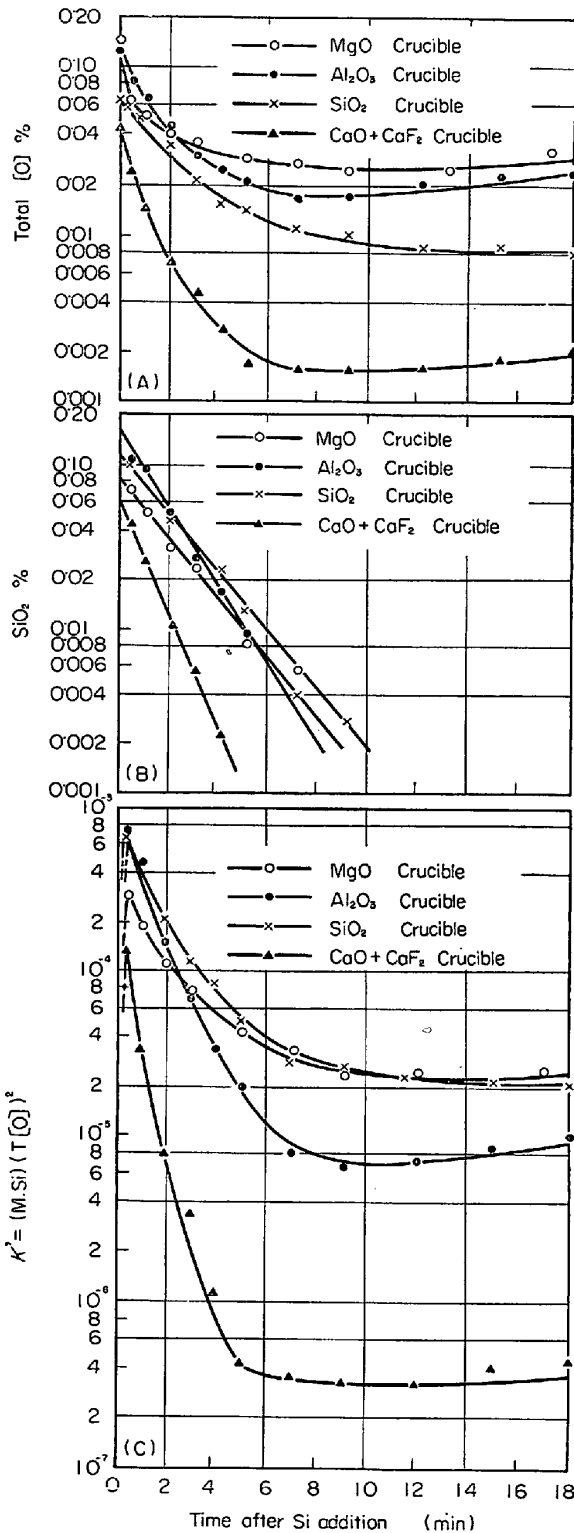


Fig. 6 (A), (B), (C). Run of deoxidation by 0.30% Si in different crucibles.

なければならない。すなわち Al₂O₃ ルツボと CaO-CaF₂ ルツボでは T[O] の減少が 1 次介在物の浮上分離と (8) 式による界面反応にもよっている。(T[O]-T[O]_{eq})60/32 を計算すると MgO, SiO₂ の各ルツボでは 1 次介在物量であり, Al₂O₃, CaO-CaF₂ の各ルツボでは 1 次介

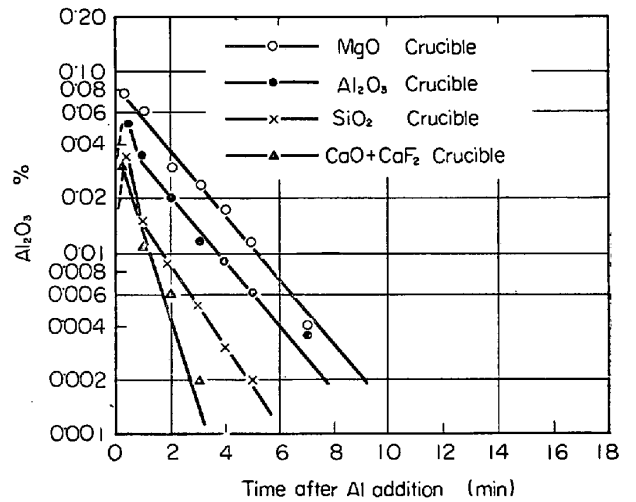


Fig. 7. Run of deoxidation by aluminium in different crucibles.

在物量と拡散脱酸による O の減少量とを含んでいる。界面の拡散脱酸でも $a_{SiO_2} < 1$ の SiO₂ とルツボ材とのスラッグが生成されるから SiO₂ としての浮上分離とみなすことができる。各ルツボにおける SiO₂ の浮上分離速度は下式で表わすことができる。

SiO ₂ ルツボ	$SiO_2(\%) = 0.12 \exp(-0.42 t)$
MgO ルツボ	$SiO_2(\%) = 0.082 \exp(-0.43 t)$
Al ₂ O ₃ ルツボ	$SiO_2(\%) = 0.17 \exp(-0.59 t)$
CaO-CaF ₂ ルツボ	$SiO_2(\%) = 0.080 \exp(-0.93 t)$

介在物の顕微鏡観察から SiO₂ ルツボでは 7 min でまだ 10 μ の SiO₂ が観察されるが, CaO-CaF₂ ルツボでは 1 min で 5 μ 以下の SiO₂ 粒子が観察され, 明らかに CaO-CaF₂ ルツボにおける浮上分離は他のルツボよりも著しく速い。同様な手法で Al 0.3% 脱酸を行なったが, Al₂O₃, MgO, SiO₂, CaO-CaF₂ ルツボの順に Al₂O₃ 介在物の浮上速度が速くなっている (Fig. 7)。これらの結果を総合して考察すると 1 次介在物と化学的親和力強いルツボほど 1 次介在物の浮上分離が速く, 攪拌浴における 1 次介在物の浮上分離は, 脱酸直後の時期を除くとストークス法則などによる物理的浮上ではないことを示している。

3.2 静止浴における脱酸速度について¹⁷⁾

3.2.1 静止浴における 1 次介在物の浮上速度式

まず予備実験として Si 0.3% 脱酸を行ない, T[O] のルツボ深さ方向の変化, 浴内における鋼浴温度分布, 1 次介在物の粒度分布を調べた。Fig. 8 に結果を示した。所定時刻に鋼浴面から 30 mm とルツボ底部より 10 mm の個所より試料を採取した結果, T[O] は深さ方向で異なり, 1 次介在物が徐々に浮上していることがわかった。鋼浴温度は 4 mm φ の石英管に Pt-PtRh を挿

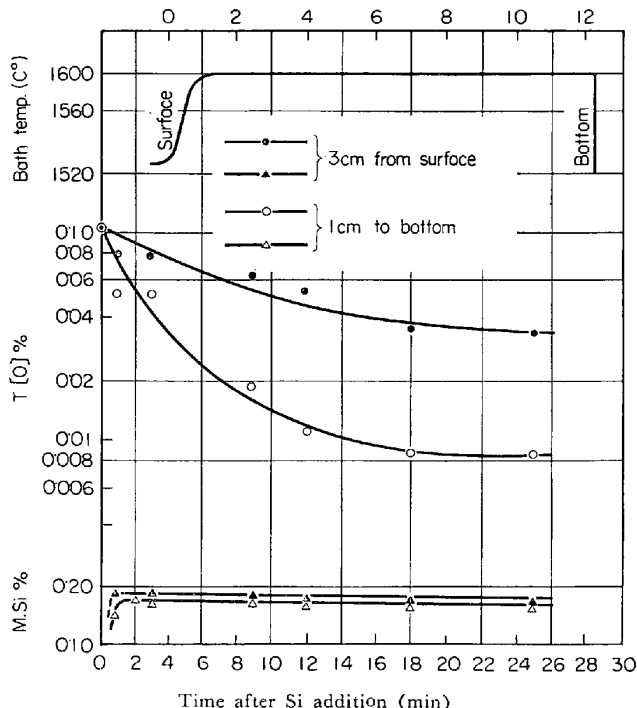


Fig. 8. Run of 0.30% Si deoxidation in tranquil steel bath at 1600°C.

入し、1 mm/sec 程度の速度で鋼浴内に押し込み深さ方向の温度分布を測定した。その結果鋼浴面から約15 mmを除いては温度は均一であり、対流の少ない鋼浴であろうと推定した。以上の点から1次介在物は何らかの物理的浮上を行なうことを想定し、物理的浮上で最も重要な1次介在物の粒度分布を測定するため、脱酸後0.5 minと1 minの試料から、ヨードアルコール法による残渣抽出を行ない、顕微鏡写真を多数とつて粒度測定を行なった。抽出残渣は少量の界面活性剤を加えた水滴で分散させて顕微鏡写真にとつた。約3000個の測定から介在物の粒度分布は下式で表わすことができる。

$$n = n_0 \exp(-Ar) \dots\dots\dots (9)$$

r: 介在物半径, n, n₀: 半径 r および r → 0 の粒子の個数

(9)式を基準化すれば、

$$1 = \int_{r=0}^{r=\infty} n dr = n_0 \int_{r=0}^{r=\infty} \exp(-Ar) dr$$

$$\text{よつて (9) は, } N = A \exp(-Ar) \dots\dots\dots (10)$$

1次介在物の浮上速度を数式化するため次の仮定を立てた。

- (a) 溶鋼は対流の少ない静止浴であり、1次介在物の物理的浮上を妨げない。
- (b) 1次介在物の浮上はストークス法則に従う。
- (c) 脱酸剤添加後ただちに生成する1次介在物は、浮上途中に凝集しない。

これらの仮定の検討は後述するとして浮上速度を数式化する。鋼浴中でルツボ底より h (cm) の面に、半径 r (cm)の介在物が V (cm/sec) の速度を浮上して到達するとき、

$$h = V t \quad t : \text{min} \dots\dots\dots (11)$$

ここでストークス法則より、

$$V = k r^2 \dots\dots\dots (12)$$

ただし $k = 60(2/9)(\rho_{Fe} - \rho_2)g/\eta_{Fe}$, ρ_{Fe} , ρ_2 はおのこの鋼浴および介在物密度 (g/cm³), η_{Fe} は鋼浴の粘性である。

hの位置で t = 0 の1次介在物量を C₀, t min 後のそれを C_t とすれば、(11), (12) 式から決まる半径 r 以上の粒子はすでに浮上している。(10)式を(9)式に代入して1次介在物の体積分布 W(r) を求めると、

$$W(r) dr = (4/3) \pi r^3 A e^{-Ar} dr / \int_0^\infty (4/3) \pi r^3 A e^{-Ar} dr = (A^4/6) r^3 e^{-Ar} dr \dots (13)$$

(13)式から

$$C/C_0 = 1 - \int_0^\infty W(r) dr = 1 - (1/6) e^{-Ar} [(Ar)^3 + 3(Ar)^2 + 6(Ar) + 6] \dots\dots\dots (14)$$

ここで(12)式より $r = h/(kt)^{1/2}$ であるから

$$C/C_0 = 1 - (1/6) e^{-(h/kt)^{1/2}} [A^3(h/kt)^{3/2} + 3A^2(h/kt) + 6A(h/kt)^{1/2} + 6] (15)$$

(15)式がルツボ内高さ h にすける時間 t の1次介在物量である。(15)式は複雑であるからあらかじめ適当な A を入れて計算しておき実験結果と対比することにした。定数とし h = 6 cm, k は、 $\rho_{Fe} = 7.2 \text{ g/cm}^3$, SiO₂ に対し $\rho_2 = 2.2 \text{ (g/cm}^3)$, Al₂O₃ に対し $\rho_2 = 4.0 \text{ (g/cm}^3)$, $\eta_{Fe} = 0.062 \text{ (poise) (1600}^\circ\text{C)}$ として計算した。

3.2.2 シリコン脱酸¹⁷⁾

1550°C, 1600°C, 1650°C の鋼浴をおのおの Si 0.3 %で脱酸し、脱酸過程を調べた。Fig. 9 (A), (B) に1600°C の脱酸過程を詳細に示した。高周波攪拌浴と異なり、T[O]の減少速度は小さく、1次介在物の浮上速度はきわめて遅い。K_{Si} は30 min でも平衡値に到達せず、この時点までに1次介在物の浮上完了していないことを示している。1次介在物の時間的变化は(2)式で計算した。これを Fig. 9(B)に示し、同時に(15)式に適当な粒度分布係数 A を入れて計算した結果も示した。その結果1550°Cの場合は $A = 5 \times 10^3$, 1600°C は $A = 4 \times 10^3$, 1650°C は $A = 4 \times 10^3$ の浮上曲線に乗っている (Fig. 10(A), (B))。そこで脱酸0.5 minの試料からヨードアルコールで残渣抽出を行ない、顕微鏡写真による粒度測定を行なった。これを基準化して Fig. 11 に示した。なお測定数はおのおの約1000個である。Fig.

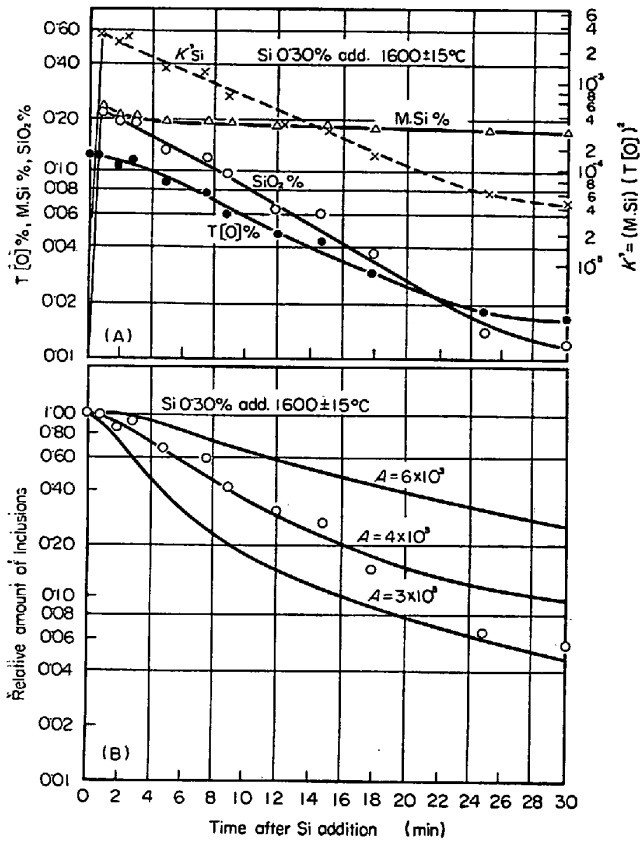


Fig. 9(A), (B). Run of Si deoxidation in tranquil steel bath at 1600°C.

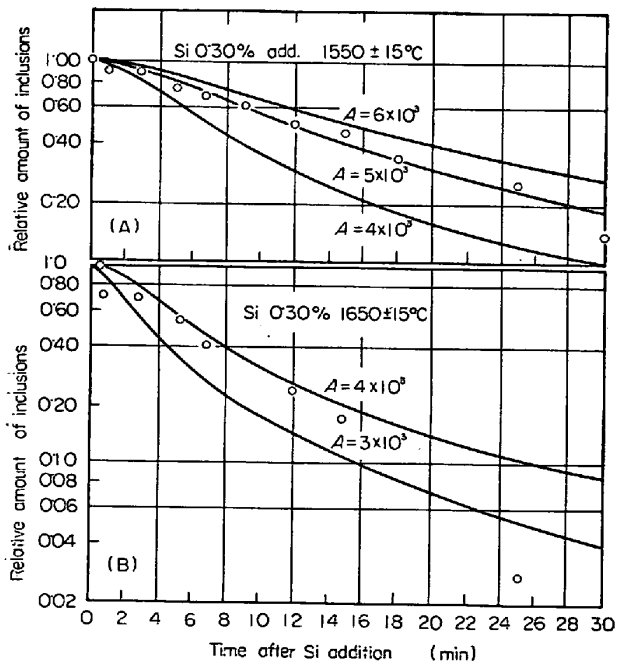


Fig. 10 (A), (B). Run of Si deoxidations in tranquil steel bath at 1550°C and at 1650°C.

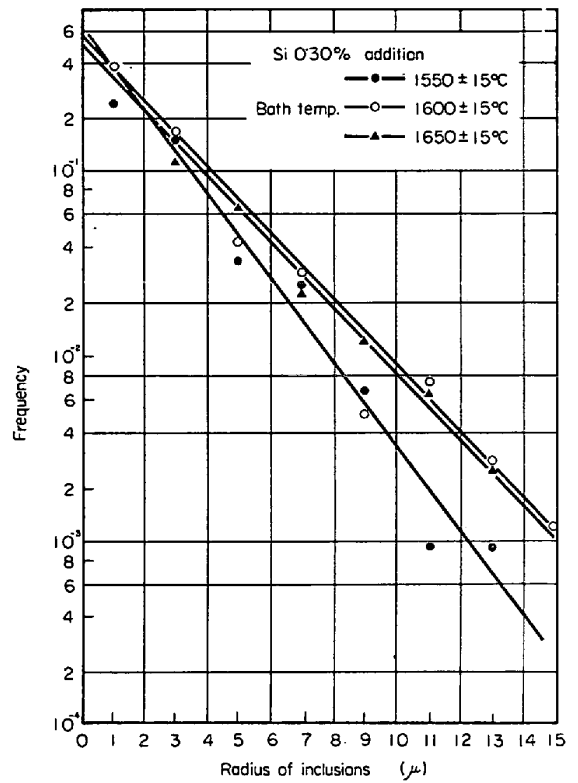


Fig. 11. Distribution of the size of SiO₂ inclusion.

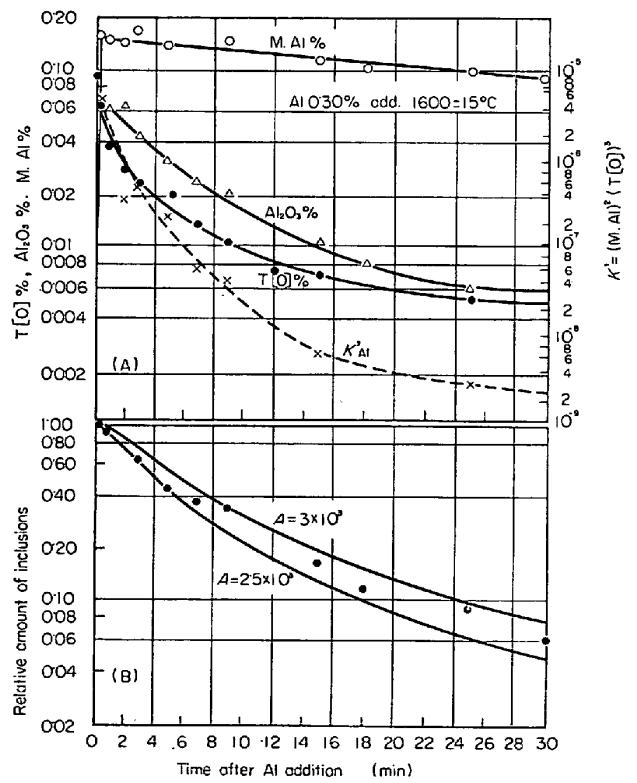


Fig. 12(A), (B). Run of Al deoxidation in tranquil steel bath at 1600°C.

11 から 1550°C では $A=5 \times 10^3$, 1600°C, 1650°C ではおのおの $A=3.9 \times 10^3$ であり, 1次介在物の浮上曲線から推定した粒度分布係数とよく一致した。

3.2.3 アルミニウム脱酸²⁰⁾

Si 脱酸と全く同様な手法で Al 0.3% を 1600°C の鋼浴に添加して脱酸過程を調べた。結果を Fig. 12 に示した。1次介在物として酸法による Al_2O_3 は $T[O]$ の約 2 倍であり, よつて 1次介在物としてよい。0.5 min の Al_2O_3 量を単位としてその変化をみると, $A=2.8 \times 10^3$ 程度の浮上曲線に乗っている。そこで 0.5 min の試料からヨードアルコール法によつて残渣抽出し, その粒度分布を測定した。ヨードアルコール法では Al_2O_3 介在物に含まれている少量の FeO も抽出できるから溶鋼に存在していたままの形状を抽出でき, 物理的浮上が介在物の形状に依存する点を考慮した。抽出した Al_2O_3 介在物は不定形で, どの程度の球とみなすかには問題があったが, 顕微鏡写真(Photo. 4)上で 2 軸平均半径²⁶⁾([短軸径+長軸径]/4) を測定し, 粒度分布係数を決定した。したがつて多少の誤差を予想したが, $A=2.8 \times 10^3$ であり浮上曲線から推定される粒度分布係数とよく一致した (Fig. 13)。

3.2.4 マンガンとシリコンによる共同脱酸

Fig. 14(A), (B) に Mn 0.5% と Si 0.3% による共同脱酸過程を示した。Si 脱酸と異なり, $MnO-SiO_2$ 系介在物は凝集性がよいため, 脱酸直後の $T[O]$ の減少が大きい。1次介在物量は HULTY, CRAFT の $Mn-Si-O$ 系平衡を参照し, 溶解酸素を 0.008% として, $T[O]$ との差を 1次介在物の酸素量とした。Mn と Si による共同脱酸では脱酸直後の凝集が著しく, $T[O]$ の減少速

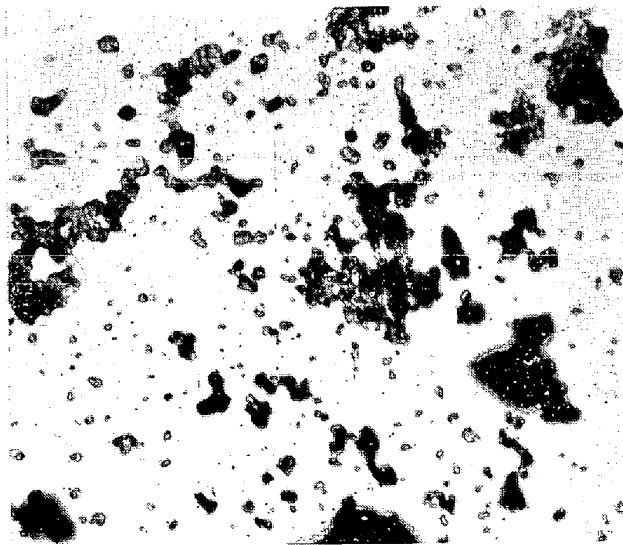


Photo. 4. Inclusion observed at 0.5 min after 0.3 Al additions. $\times 600$ (2/3)

度から考えて 2 min までは凝集が続いていると考えられる。

一方 (15) 式では浮上途中における凝集を仮定していない。そこで 2 min の 1次介在物を基準としてその浮

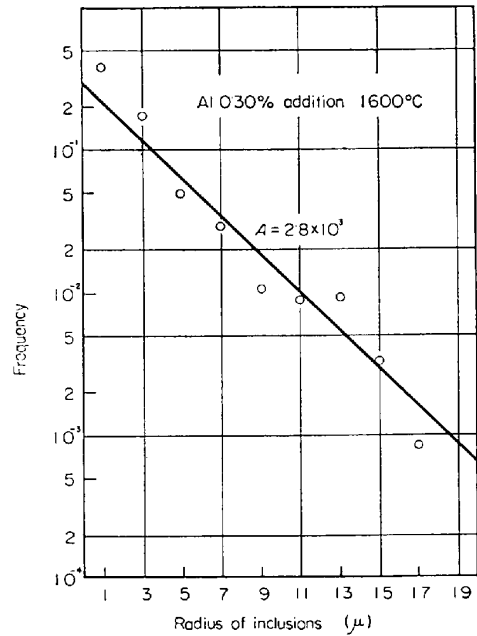


Fig. 13. Distribution of the size of Al_2O_3 inclusion.

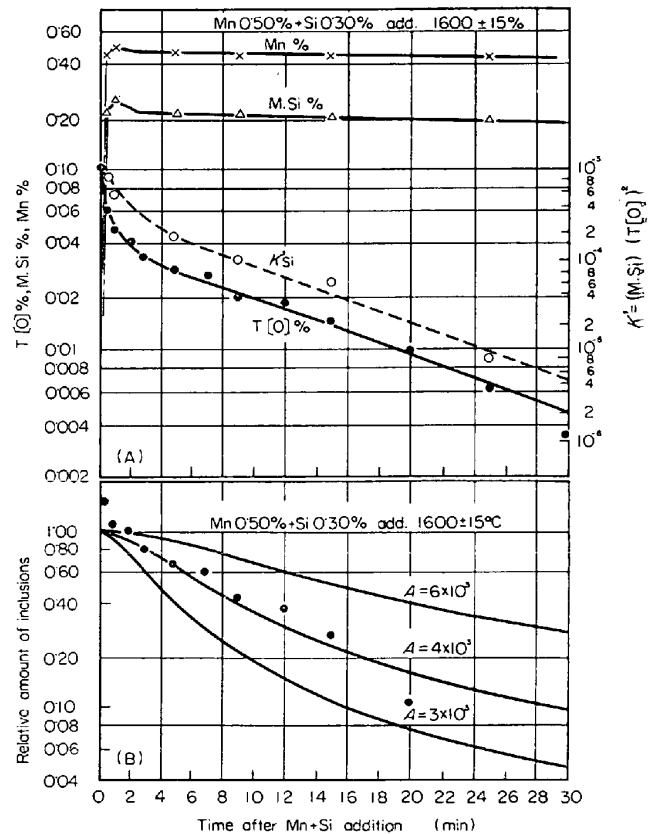


Fig. 14(A), (B). Run of Mn and Si complex-deoxidation.

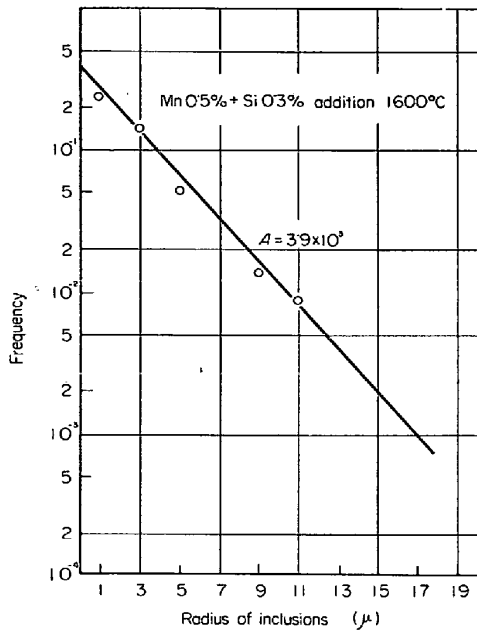


Fig. 15. Distribution of the size of inclusions produced by Mn and Si complex-deoxidation.

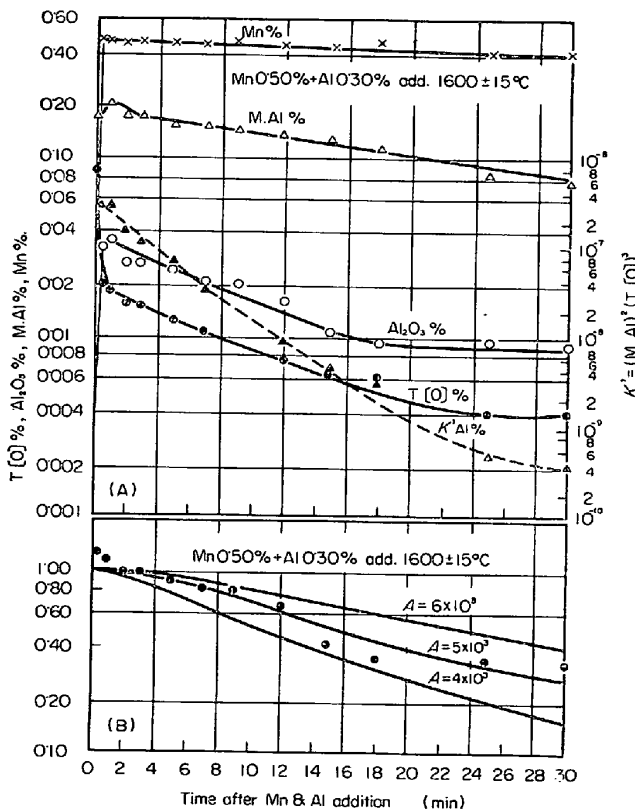


Fig. 16(A), (B). Run of Mn and Al complex-deoxidation in tranquil steel bath.

上傾向を示した。同時に $A=3 \times 10^3$, 4×10^3 における SiO_2 介在物の浮上速度を示した。図から脱酸 2 min から $A=4.1 \times 10^3$ 程度の浮上速度と考えられる。そこで脱酸 2 min の粒度分布を測定したところ $A=3.9 \times 10^3$ となり比較的よく一致した (Fig. 15)。

3.2.5 マンガンとアルミニウムによる共同脱酸²¹⁾

Fig. 16(A), (B) に Mn 0.5% と Al 0.3% による共同脱酸過程を示した。Al 脱酸と異なり、脱酸 0.5 min までに T[O] の急激な減少があり、攪拌浴の場合と同様凝集性のよい MnO-Al₂O₃ 系介在物の浮上によると考えられる。この 1 次介在物が浮上した後は、M.Al から考えて、比較的形の小さな Al₂O₃ が徐々に浮上する。T[O] の約 2 倍が酸法による Al₂O₃ 量と一致している。試料の顕微鏡観察から凝集性のよい MnO-Al₂O₃ 系介在物は 2 min まで存在し、また T[O] も、Al₂O₃ も 2 min 以後よりも減少速度が速い。(15)式は既述のとおり浮上途中における凝集を考慮していないから、凝集の少ない 2 min 以後について理論浮上速度式を適用する。そこで脱酸 2 min の Al₂O₃ を単位としてその後の浮上傾向と、(15)式による浮上曲線を示した。Fig. 16 から $A=5 \times 10^3$ の浮上曲線に乗っていると判断される。一方脱酸後 2 min の試料からヨードアルコール法による残渣抽出を行ない粒度分布係数を測定したところ $A=5.4 \times 10^3$ であつた (Fig. 17)。アルミニウム脱酸の場合と同様 2 軸平均半径の測定には、介在物の形状が不定であり誤差が生じたと考えられるが、比較的よい一致が得られた。

3.2.6 マンガンとシリコンとアルミニウムによる共同脱酸²⁰⁾

Fig. 18 に代表例として Mn 0.5%, Si 0.30%, Al 0.30% を同時に 1600°C の鋼浴に添加した場合の脱酸

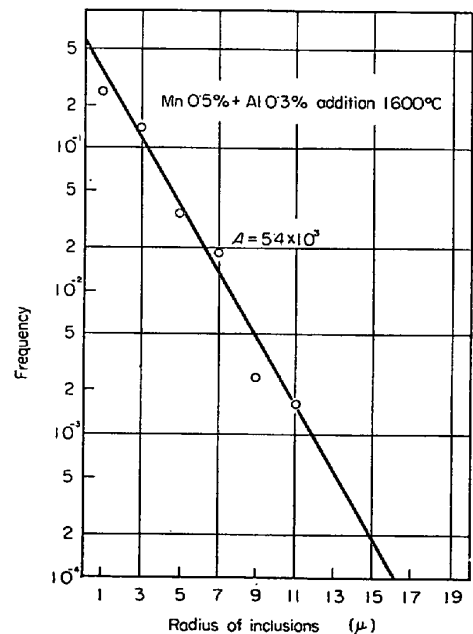


Fig. 17. Distribution of the size of inclusions produced by Mn and Al complex-deoxidation.

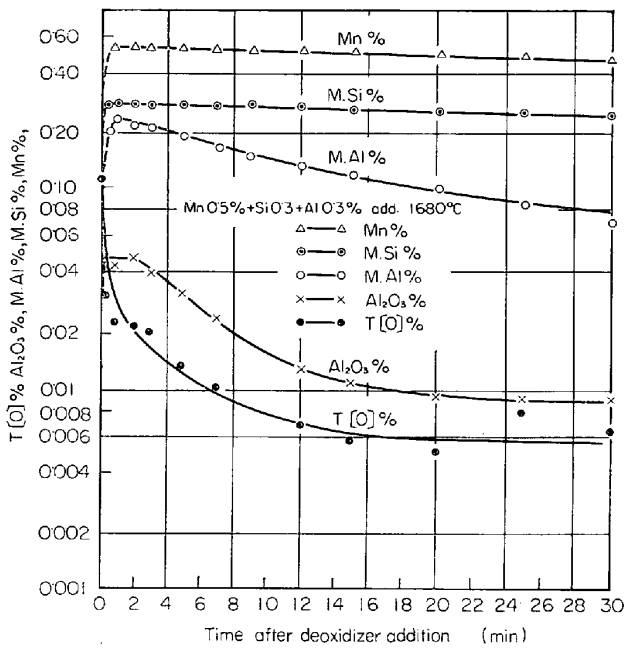


Fig. 18. Run of Mn, Si and Al complex deoxidation.

過程を示した。実験としては、Si と Al をおのおの0.15%、0.30%、0.60% に変え、Si 量を一定とした場合の Al 量による影響、Al 量を一定とした場合の Si 量による影響を 1600°C の鋼浴で調べ、また脱酸剤添加量を一定とし、鋼浴温度を 1550°C、1600°C、1650°C に変えて、鋼浴温度による影響を調べた。Fig. 18 から共同脱酸では脱酸直後に著しい T[O] の減少があり、攪拌浴での実験と同様凝集性のよい MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系介在物の急速な浮上によるものである。マンガンとシリコン、およびマンガンとアルミニウムによる共同脱酸の場合と同様脱酸後 0.5~2 min の Al₂O₃ 量を基準として、その後の Al₂O₃ 量変化を Fig. 19 に示した。同時に Al 添加量、Si 添加量、および鋼浴温度による影響をも示した。Fig. 19 から Si 添加量、および Al 添加量によらず $A=3.5 \times 10^3$ の浮上曲線に乗っている。鋼浴温度による影響では 1650°C の場合のみ $A=4.5 \times 10^3$ の浮上曲線に近い浮上速度を有している。この結果は Al 脱酸と Mn と Al による共同脱酸を比較した場合後者の粒度分布係数が小さかつたと同様な理由によると思われる。すなわち脱酸初期における 1 次介在物の凝集性がよい場合は浮上途中における凝集もあり、凝集した 1 次介在物は迅速に浮上する。一方脱酸初期 (2 min) までに浮上しなかつた介在物は、化学分析の結果純粋な Al₂O₃ であるため形状は小さく、粒度

分布係数は大きいから浮上速度は遅くなる。実際 1600°C と 1650°C の場合について T[O] を比較すると、1650°C の場合は脱酸直後の T[O] の減少量が大きいため、実験の時間内では 1650°C の T[O] が低い。さて 1650°C を除いては $A=3.5 \times 10^3$ 、1650°C では $A=4.5 \times 10^3$ であるから、1600°C と 1650°C の場合について脱酸 2 min の試料をヨードアルコール法で残渣抽出し、(Photo. 5) 粒度分布を測定し、基準化して Fig. 20 に示した。その結果 1600°C の場合が $A=3.6 \times 10^3$ 、1650°C の場合 $A=4.5 \times 10^3$ の粒度分布を示し、おのおの 1 次介在

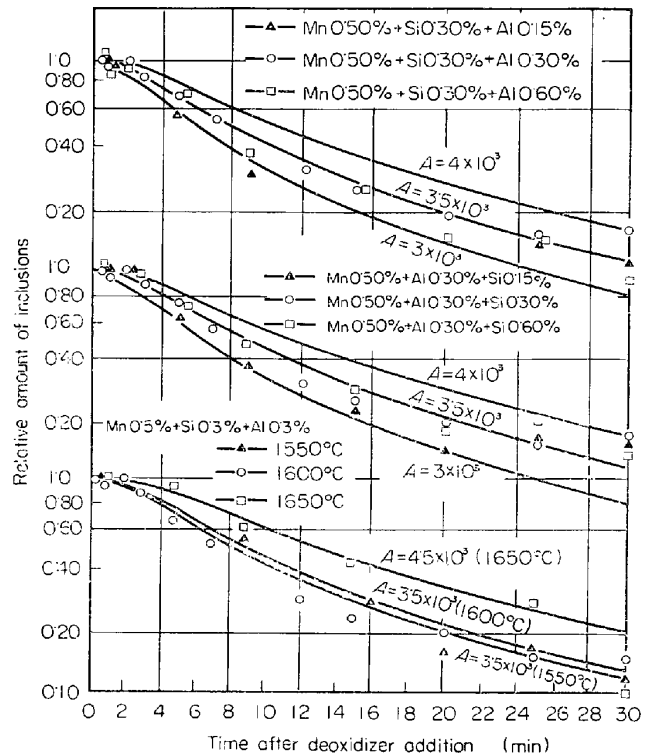


Fig. 19. Rate of rise of inclusions produced by Mn, Si and Al deoxidation.

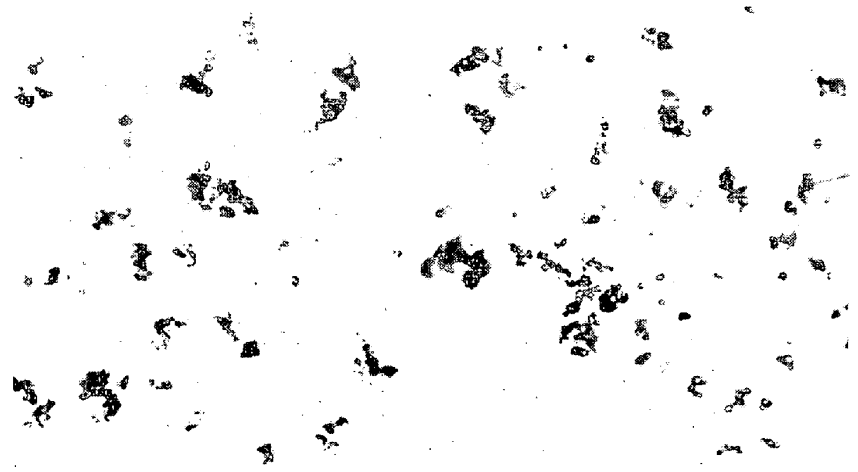


Photo. 5. Inclusion observed at 2 min after 0.5%Mn 0.3%Si and 0.3% Al deoxidation. $\times 600$ (2/3)

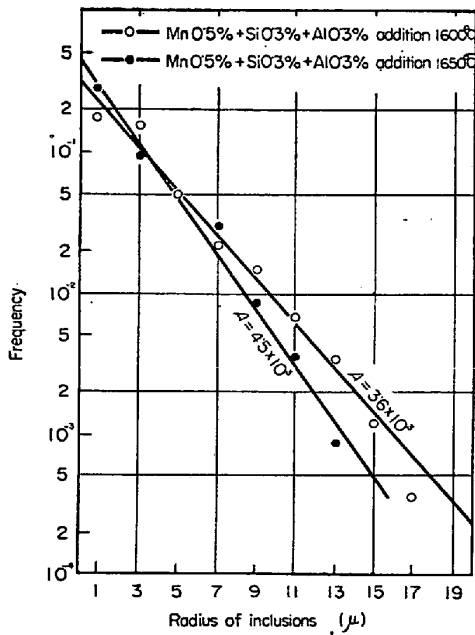


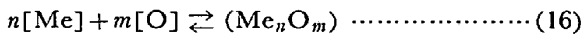
Fig. 20. Distribution of the size of Al_2O_3 inclusions produced by Mn, Si and Al complex-deoxidations.

物の浮上傾向から推定される粒度分布と一致した。

4. 考 察

4.1 脱酸反応における核の生成と成長

脱酸剤が酸素を含む鋼浴に添加され1次介在物が生成する過程から考察を始めると、まず核が生成し、次いでこれが顕微鏡的大きさに成長する。この生成と成長は極めて短時間に行なわれることは実験で証明してきたが、以下理論的に証明する。溶鋼の酸素と脱酸元素は一般的に下記の脱酸反応を行なう。



脱酸生成物が純粋な場合は $a_{Me_nO_m} = 1$ であるから、

$$K_T = (\%Me)^n (\%O)^m \dots\dots\dots (17)$$

核の大きさについて L. V. BOGDANDY²²⁾は GIBBS-THOMSON の式を適用し、下式を導いた。

$$r_k = 2\sigma_{SL} \cdot M / \rho RT \ln (C_T / C_\infty) \dots\dots\dots (18)$$

ここで r : 核の臨界半径 (cm), σ_{SL} : 核と溶鋼間に働く界面張力 (erg/cm²), M : 核物質の分子量 (g/mol), ρ : 核の密度 (g/cm³), $C_T / C_\infty = K_T / a / K_T \equiv (\%Me)_n (\%O)_m / K_T$ であり、 K_T / a は脱酸後ある時点の溶解度積である。(18) 式による計算結果を Fig. 21 に示す。核の大きさは Å 程度であり、これが顕微鏡的大きさに成長する。成長の機構は明らかでないが、理想的な場合を想定し、以下3種のモデルを考えた。

4.1.1 拡散による成長

FICK の第2法則を極座標に展開し、半径 r の核に介

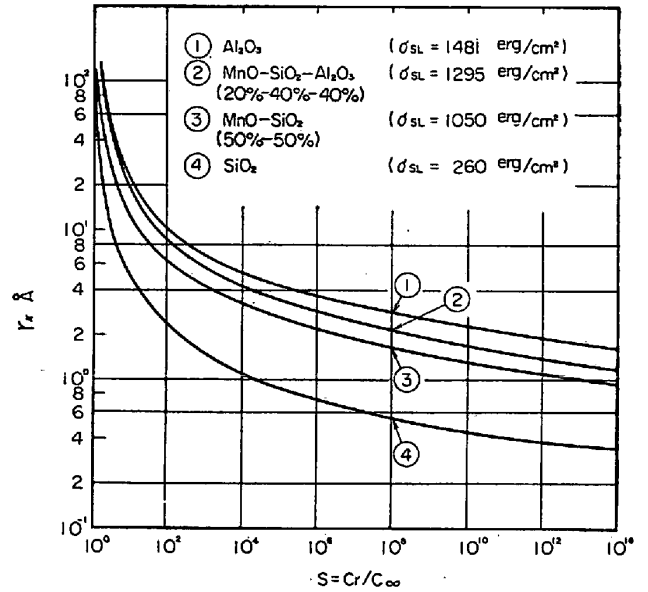


Fig. 21. Relation between nucleus radius and degree of supersaturation.

在物構成原子が拡散するとすれば、拡散原子数を n として

$$dn/dt = 4\pi D r_t (n_0 - n_{eq}) \dots\dots\dots (19)$$

D : 拡散定数 (cm²/sec), r_t : 時間 t における半径, 体積成長速度は、

$$d(4\pi r_t^3/3)/dt = 4\pi D r_t (V/N_0) (n_0 - n_{eq}) \dots\dots (20)$$

N_0 : Avogadro number, V : molar volume, n_0 : 拡散原子の濃度 (個/cm³), n_{eq} : 平衡まで反応したときの拡散原子濃度 (個/cm³), (20) を積分すると、

$$r_t^2 = r_k^2 + 2DV(C_0 - C_{eq})t \dots\dots\dots (21)$$

C_0, C_{eq} は時間 $t = 0$ および平衡後の拡散原子濃度 (mol/cm³)

4.1.2 核同志の衝突による成長

核はその大きさから colloid 粒子とみなせるから、SMOLCHOWSKI²³⁾ の colloid の凝集に関する理論を適用する。同一大きさの核が拡散によつて衝突する回数は、1 sec 当たり

$$Z = 4kTn^2/3\eta \equiv An^2$$

$$\text{ただし } A \equiv 4kT/3\eta \dots\dots\dots (22)$$

n : 核の数/cm³, η : 溶鋼の粘性, k : Boltzman 定数である。脱酸添加時の攪拌など物理的攪拌によつて衝突が促進される場合は攪拌効果を $\alpha \geq 1$ として、

$$-dn_t/dt = \alpha An_t^2 \text{ であるから}$$

$$n_t = n_0 / (1 + \alpha An_0 t) \dots\dots\dots (23)$$

$$\text{よつて } r_t^2 = r_k^2 (1 + \alpha An_0 t) \dots\dots\dots (24)$$

4.1.3 浮上途中における凝集成長

粒子半径が 10^{-4} cm 以上ではストークス法則による浮上を行なうと考えられる。特に大きく成長した粒子に

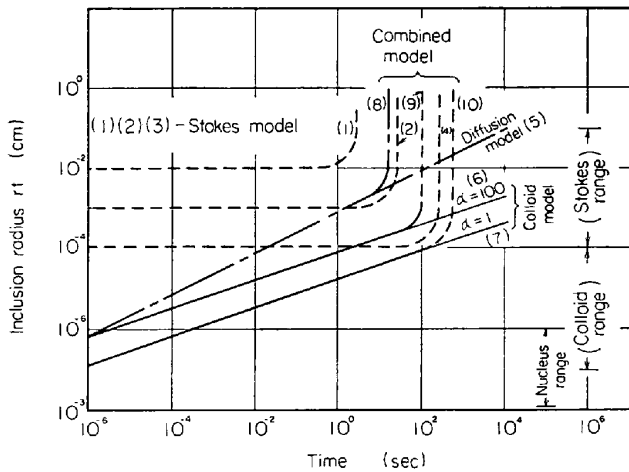


Fig. 22. Growth of inclusions according to three typical models.

については、これが浮上し、他の粒子が静止している場合の浮上途中における凝集を考える。

$$4\pi r_i^2 dr = \pi r_i^2 V_i \alpha dt \quad (25)$$

α : Volume of inclusion/ 1 cm^3 Metal, $V_i = 2gr_i^2 / (\rho_{Fe} - \rho_{in}) / 9\eta$ であるから

$$r_i = r_0 / [1 - g(\rho_{Fe} - \rho_{in})r_0 \alpha t / 18\eta] \quad (26)$$

以上3種のモデルを $C_0 - C_{eq} = 0.1\% \text{ O}$ として、Si 脱酸について計算した結果を Fig. 22 に示した。実際のどのモデルによつて成長するかは確証がないが、実験結果と一致している。これらの結果介在物が顕微鏡的の大きさに成長するには $1 \sim 100 \text{ sec}$ の時間があればよく、脱酸直後に脱酸反応は完了することが説明できた。

4.2 高周波攪拌浴における1次介在物の浮上分離機構

まず高周波攪拌浴における鋼浴の攪拌状態を考察する。高周波炉においては鋼浴は誘導攪拌されている。H. KNÜPPEL²⁴⁾は鋼浴中央における鋼浴面のもり上がり高さ h (cm) は下式に従うことを確認している。

$$h = 31.6 (\mu / Rf)^{1/2} \text{ Ni} / F \rho_{Fe} \quad (27)$$

ここで f : 周波数 (c/sec), ρ_{Fe} : 鋼の密度 (kg/cm^3), μ : 溶鋼の透磁率, R : 溶鋼の比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm} \cdot 10^{-4}$), Ni 誘導電力 (kW), F : 溶鋼の外周面積。よつて中央から外周に向かつての平均流速 \bar{v} (cm/sec) は

$$\bar{v} = (1/2) (2gh)^{1/2} \quad (28)$$

本実験では $f = 30 \times 10^3$ (C/sec), $\text{Ni} \approx 4 \text{ kW}$ である。よつて $\bar{v} = 11.9$ (cm/sec), 16 mm カメラによつて \bar{v} を測定したところ $v_{ob} = 8.7$ (cm/sec) であつた。計算値との差はあるが本実験の鋼浴の攪拌度は大きい。この攪拌浴でストークス法則による物理的浮上が予想されれば鋼浴表面上における表面流れからである。そこで表面流れからストークス法則による浮上を仮定した場合の理論的浮上速度を導いてみた。E. S. MACKLIN²⁵⁾によれば

高周波攪拌浴は、その面で摩擦のない層流をしている。この層流の表面から Δl の深さまでに存在する介在物が中央から外周へ流れる間にストークス法則による浮上を行ない鋼浴から除去されるとする。介在物濃度を C とすれば

$$-dC/dt = (dM/dA)(dA/dt) / \rho V \quad (29)$$

ここで (dM/dA) : 単位表面からの浮上量, (dA/dt) : 表面の湧き出し速度で, $dA/dt = 2\pi R V_R$ (R : ルツボ半径, V_R : 流速) である。流体が中心から外周にいたるまでの時間 t' は、連続の条件 $2\pi \xi V_\xi = 2\pi R V_R$ を考慮すると

$$t' = \int_0^R d\xi / V_\xi = \int_0^R (\xi / V_R R) d\xi = R / 2V_R \quad (30)$$

(30)とストークス法則による浮上速度 v_s を考慮すれば

$$dM/dA = \Delta l \rho C = v_s t' \rho C = v_s R \rho C / 2V_R \quad (31)$$

よつて(29)式を $V = \pi R^2 h$ (h : 鋼浴深さ) を考慮すると

$$-dC/dt = (v_s R \rho C / 2V_R) \cdot 2\pi R V_R / \rho V = v_s C / h \quad (32)$$

1600°C の鋼浴で、平均半径 10μ の SiO_2 介在物を含む鋼浴からの浮上速度は (32) 式より

$$-dC/dt = 1.09 \times 10^{-1} C = kC \quad (33)$$

となる。3.1.1 で述べたとおりSi脱酸では、脱酸直後を除けば平均半径 10μ 以下であるが $k = 0.43$ (min^{-1}) (1600°C) であり、(33)式では $k = 0.109$ (min^{-1}) (1600°C) であるから、理論的浮上速度より実際は速い。また(32)式より鋼浴深さが $h/2$ となれば浮上分離係数は2倍となるはずである。同一ルツボで 5 kg と 2.5 kg の鋼浴をおのおの $\text{Si } 0.30\%$ で脱酸した結果、1次介在物の浮上速度は同一であつた。以上の結果脱酸直後を除くと、高周波攪拌浴では物理的な浮上によつて介在物が浮上するのではないことが明らかであろう。以上の結果を列挙してみると、攪拌浴の介在物浮上に関し

- (1) 浮上分離は $C = C_0 \exp(-kt)$ に従う。
- (2) Si 脱酸の浮上分離係数 k は、鋼浴温度に関し ARRHENIUS の式 $k = A \exp(-Q/RT)$ を満足した。
- (3) k は脱酸剤の量によつて異なる。
- (4) k はルツボによつて異なり、1次介在物と化学的親和力が強いほど、その浮上分離速度が速い。

以上の点を総合して判断すると攪拌浴における1次介在物の浮上分離の律速段階は同一攪拌度の場合1次介在物とルツボ材もしくは表面スラッグとの吸着反応速度である。この際鋼浴の攪拌は1次介在物のルツボ表面への移動速度を促進する。したがつて攪拌度が小さい場合は1次介在物の浮上速度は遅くなる。実際異なつた高周波

Table 1. Separation rate constant (min^{-1}) obtained at different deoxidations of steel bath stirred by high-frequency-induction.

Deoxidation	Added amount		Temp.		0.15%	0.30%	0.60%
	1550°C	1600°C	1650°C	1600°C			
Si	0.30	0.43	0.71		0.8	0.43	0.35
Al	0.33	0.42	0.94		0.63	0.42	0.75
Mn+Si (1600°C)	Mn 0.5%+Si 0.3% 0.63				Mn 1%+Si 0.3% 0.69		
Mn+Al (1600°C)	Mn 0.5%+Al 0.3% 0.52				Mn 1%+Al 0.3% 0.63		
	Temp.	1550°C	1600°C	1650°C	1600°C		
Mn+Si+Al		0.62 (Mn 0.5%+Si 0.3%+Al 0.3%)			0.62 (Mn 0.5%+ Si {0.15%×0.15% 0.30%-0.30% } Al 0.60%×0.60%)		
Crucible		Si 0.3%(1600°C)			Al 0.3%(1600°C)		
SiO ₂		0.42			0.52		
MgO		0.43			0.43		
Al ₂ O ₃		0.59			0.41		
CaO-CaF ₂		>0.93			>1.2		

コイルを使用したときは、1次介在物の浮上速度が遅くなつた。以上の観点からTable 1に示した浮上分離係数を考察すると脱酸剤の種類と量による浮上分離係数の相異は介在物の種類と組成による相異によると考えられ、鋼浴温度による相異は介在物のルツボ材への吸着反応速度に対する温度の影響であると理解できる。

4.3 静止浴における1次介在物の浮上機構

静止浴における脱酸過程を、ストークス法則を仮定した理論的浮上速度式により解析、検討してきた結果、この速度式によりよく説明できることがわかつた。ここで(15)式を導いたときに立てた仮定を検討してみる。Fig. 8に示したT[O]の挙動から定性的ではあるが鋼浴中の1次介在物の浮上をさまたげるほどの対流による攪拌はないと考えられる。次にストークス法則であるが粉体粒度に関する文献²⁶⁾²⁷⁾からも1~1000 μ の粒子についてはすべてストークス法則を適用している。小池²⁸⁾は水銀中に混入させた酸化粒子についても同法則が適用できるとしている。最後に浮上途中における凝集であるが、Mnを含む共同脱酸では凝集性のよいMnO-SiO₂系あるいはMnO-Al₂O₃、更にはMnO-SiO₂-Al₂O₃系介在物が脱酸直後に生成するため、浮上途中における凝集が想定される。実際にも共同脱酸で脱酸0.5minの粒度分布係数を測定してみると、1次介在物の浮上曲線から推

Table 2. Comparison of the distribution of inclusion size among different deoxidations.

Deoxidation	Bath temp. (°C)	A*	A**
Si	1550	5.0×10^3	5.0×10^3
	1600	4.0×10^3	3.9×10^3
	1650	4.0×10^3	3.9×10^3
Al	1550	3.0×10^3	
	1600	2.7×10^3	2.8×10^3
	1650	3.6×10^3	
Mn+Si	1600	4.1×10^3	3.9×10^3
Mn+Al	1600	5.0×10^3	5.4×10^3
Mn+Si+Al	1600	3.5×10^3	3.6×10^3
	1650	4.5×10^3	4.6×10^3

A* : determined by the rate of rise of inclusion

A** : determined by measuring of inclusion size

定される値より小さく、大きな介在物を含んでいることがわかつた。したがって(15)式は浮上途中における凝集の少ない脱酸直後を除いた時期に適用できる。Table 2に本実験で得られた粒度分布係数を一括して示した。

4.4 現場作業への提案

以上基礎的な研究ではあるが現場の脱酸作業に対し重要なヒントが与えられている。現場脱酸作業で重要な取鍋脱酸は再検討され、また十分な注意が払われるべき

であろう。脱酸という点からは、共同脱酸が望ましいので許される範囲内で、Si-Mn, Mn-Al, Si-Mn-Alなどの合金脱酸剤の使用が望ましいであろう。すなわち脱酸初期に凝集性のよい1次介在物の生成が期待できる。更に脱酸剤添加時の鋼浴の攪拌状態は1次介在物の衝突による凝集機会を左右する点で重要である。出鋼の取鍋は静止浴に近いので(15)式を利用すれば取鍋における1次介在物の浮上過程も計算できる。高さ3mの取鍋について計算した結果、取鍋における1次介在物の浮上はほとんど期待できないことがわかった。また30minのレードルキリングを行なった場合についても試算したが、介在物の浮上効果がないと結論された。現実的な清浄鋼対策として著者は取鍋の鋼浴を不活性ガスによつて攪拌する方法を考案し実施したところ著しい清浄化効果を挙げることができた。この点については他の機会に報告する。

5. 結 言

高周波攪拌鋼浴とタンマン炉による静止鋼浴で Mn, Si, Al などの慣用脱酸剤により脱酸し、脱酸過程を定量的立場から解析し、1次介在物の浮上分離速度を定量化するとともに1次介在物の浮上分離機構を明らかにした。

(1) 高周波攪拌浴における脱酸過程は脱酸剤添加直後とそれ以後の時期とでは異なつた浮上過程にしたがう。

(2) 脱酸直後は Si, Al の単独脱酸では FeO-SiO_2 系、もしくは $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ 系の凝集しやすい1次介在物、Mn を含む共同脱酸では MnO-SiO_2 系、 $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系、もしくは $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の凝集した大型介在物が生成し浮上分離することによつて鋼中酸素が減少する。

(3) 上記の脱酸直後を除くと、攪拌浴では $C=C_0 \exp(-kt)$ の形式で1次介在物が浮上分離する。

(4) 浮上分離係数 k は脱酸剤の種類、量、鋼浴温度および特にルツボの種類によつて異なる。

(5) 攪拌浴における1次介在物の浮上分離機構は、脱酸剤添加直後を除けば、1次介在物とルツボ材との吸着反応である。

(6) 静止浴における脱酸過程も攪拌浴の場合と同様

脱酸剤添加直後とそれ以後の時期とで異なつた浮上過程にしたがう。

(7) 脱酸直後は攪拌浴と同様に凝集しやすい1次介在物が生成し、その浮上によつて鋼中酸素が減少する。

(8) 上記の時期を除くと、1次介在物はストークス法則によつて浮上する。

(9) したがつて1次介在物の粒度分布係数が与えられれば浮上速度は理論浮上速度式によつてあらかじめ計算できる。

(10) 取鍋中の鋼浴などの静止鋼浴から1次介在物を浮上分離させるためには攪拌を与えることが重要である。

文 献

- 1) W. A. FISCHER et al.: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601~9
- 2) 松下, 佐野: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 168~170
- 3) 川和, 他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859~1861
- 4) 川和, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 774~777
- 5) MATOBA et al.: Trans. Nat. Reser. Inst. Metals, 3 (1961) 2, p. 81~92
- 6) W. A. FISCHER et al.: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 379~382
- 7) 川和, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 777~780
- 8) Tech. Mitt. Krupp., 18 (1960), p. 65~80
- 9) Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961) p. 387~390
- 10) 川和, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 780~783
- 11) H. SCHENCK et al.: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 567~569
- 12) Mitt. K. WILH. Eisenforsch, 15 (1933), p. 271
- 13) Trans. A.I.M.E., 188 (1956), p. 425~436
- 14) Trans. A.I.M.E., 227 (1963), p. 560~562
- 15) 川和, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 783~785
- 16) 川和, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 528~530
- 17) 川和, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 531~534
- 18) J. A. KITCHNER et al.: J. Iron Steel Inst., (1955), p. 324
- 20) 川和, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1457~1460
- 21) 川和, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1460~1463
- 22) Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 451~461
- 23) Physical Chemistry, Moelwyn Hughes, (1961), p. 1213, Pergamon Press
- 24) Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 729
- 25) Trans. A.I.M.E., 218 (1960), p. 314
- 26) 久保輝一郎編, 粉体, 昭37年, 丸善, p. 108
- 27) 川口, 田村: 粒度, 昭33年, コロナ社
- 28) 小池: 富士製鉄技報, 第3巻, 1号, p. 36