

(107) 溶鉄のカルシウム・シリコン脱酸について

(複合脱酸剤の挙動に関する研究—I)

早稲田大学大学院 渡辺靖夫

早稲田大学理工学部 工博○草川隆次

On the Deoxidation with Calcium-Silicide in Liquid Iron.

(Study on the behaviour of complex deoxidizers—I)

Yasuo WATANABE and Dr. Takaji KUSAKAWA

1. 緒言

溶鉄中で脱酸剤がどのような速度で、溶解酸素と反応するかを知ることは、複合脱酸を行なう場合の反応および生成介在物組成を検討するに際し重要な問題となる。溶解酸素の挙動を速度論的に取り扱った報告として、たとえば宮下¹⁾は Si 脱酸時における溶解酸素は溶鉄中の金属 Si と平衡を保ちながら減少し、1次脱酸生成物の浮上速度によつて鉄中の全酸素量に変化することを示している。また、後藤²⁾らは固体電解質を用いることにより電気化学的に測定を行ない、溶解酸素は脱酸剤投入後急速に減少することを示した。さらに小林³⁾らは1次脱酸生成物の酸素と溶解酸素とを区別することにより、 Al_2O_3 粒子の浮上速度と STOKES の法則との関係を求めている。溶鉄の Al-Mn⁴⁾、Al-Si⁵⁾、Si-Mn⁶⁾ などによる共同脱酸についても多くの報告がみられる。

本研究においては、上記の元素とは異なり溶鉄とほとんど溶解度をもたず、しかも溶鉄温度においてはガス状であると考えられる Ca を含む複合脱酸剤カルシウム・シリコン (以下 Ca-Si と記す) をとりあげ、その共同脱酸の効果を調べ、Si 単独脱酸の場合と比較検討してみた。

2. 実験方法

高周波誘導真空炉を用い、アルミナ坩堝 ($Al_2O_3 > 98.2$) 中にて電解鉄 800 g を溶解した。1600±10°C において脱酸剤の表面添加を行ない、所定時間保持後金型 (25 mm φ × 200 mm L) に鑄込み検鏡および分析用試料とした。溶解雰囲気は大気による脱酸剤の酸化損耗を防ぐために、真空中 (10⁻³atm) および Ar 1 atm 中を行なった。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。溶鉄保持時間は予備実

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	—	—	—	—

験において、同一溶鉄について試料採取時間を変化させて検討した結果、脱酸剤添加後 3 min 以後は溶鉄中酸素量がほとんど一定であつたので、本実験の場合 3 min 保持とした。また、インゴット縦断面各部について介在物の大きさ、数を測定したところ、試料の冷却が速いため、凝固時に介在物の生長、浮上はほとんど見られないことがわかつた。

生成介在物の同定には X 線マイクロアナライザーを用い、酸素分析はアルゴンキャリヤートラップ法にて行なつた。

3. 実験結果および考察

3.1 Si 単独と Ca-Si 複合脱酸の比較

真空中において、Si および Ca-Si で脱酸した結果を Fig. 1 に示した。Si 単独で脱酸した場合、溶鉄中酸素量は [Si] 約 1.0% でほぼ一定値に近づく。このとき $[Si] + 2[O] = SiO_2$ 反応の濃度積 $[\%Si][\%O]^2 = 6.3 \times 10^{-5}$ となり、脱酸が十分行なわれたことがわかる。脱酸剤として Ca-Si を用いた場合、添加量が少ない時には Si 単独に較べて脱酸効果が悪い。本実験においては添加量約 0.35% で Si 単独とほぼ同等の脱酸量を示している。これは脱酸剤を表面添加したために、添加時に Ca が急激に騰沸して飛散し、あまり脱酸に寄与しなかつたためと考えられる。しかし、Ca-Si 添加量 0.3% における残留 Si 量は 0.05% であつて、これは Si 単独 0.13% 添加の場合の残留量に相当する。この時の鋼中酸素量は

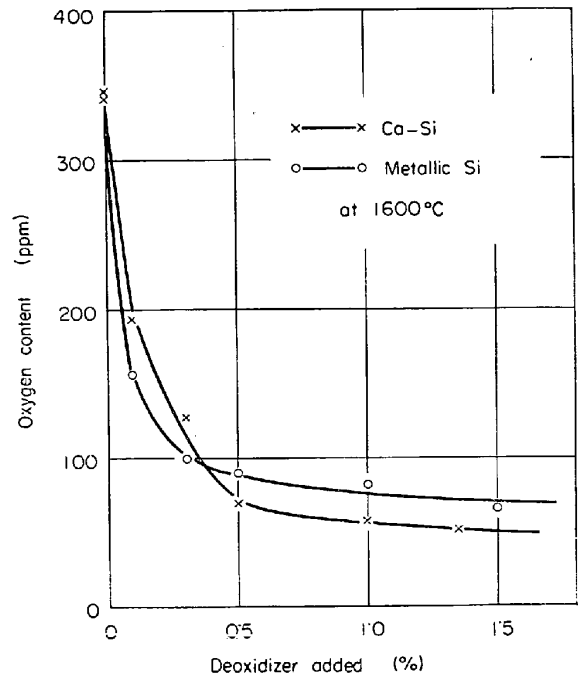


Fig. 1. Relation between deoxidizer added and oxygen in liquid iron.

Si 0.15% 添加に相当することから、残留 Si 量の面からみると Si 単独よりも幾分すぐれており、Ca も脱酸

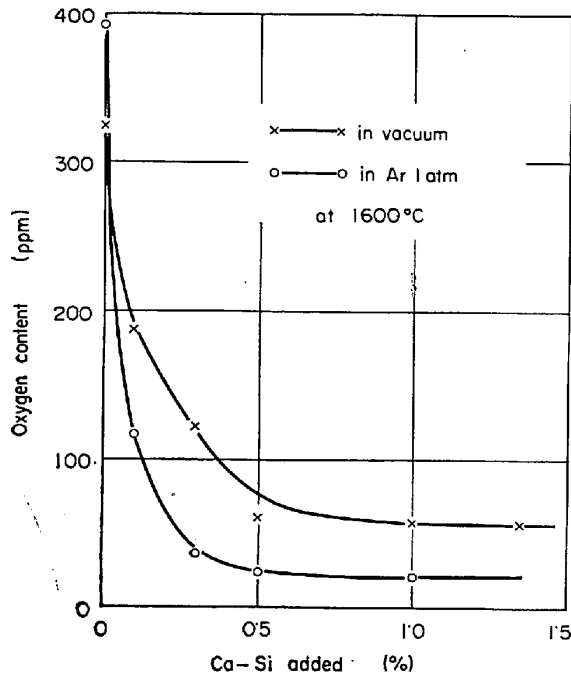


Fig. 2. Effect of atmosphere on the oxygen content in liquid iron.

に働いたことがわかる。この点で、添加量が多くとも残留量を少なくして脱酸効果を増大させる目的でCa-Siを脱酸剤として用いるのは有効であると考えられる。

3.2 溶解雰囲気の影響

Ar 1 atm 中で脱酸した場合、添加量 0.1% で Si 単独の場合 [O]=168 ppm, Ca-Si は 118 ppm とすでに Ca-Si の方がすぐれた脱酸力を示し、溶解雰囲気の影響が大きいことがわかった。真空および Ar 中で添加した結果を比較して図示すると Fig. 2 のごとくなる。この図から明らかなように、Ca のような蒸気圧の高い元素を含む脱酸剤を用いるには溶解雰囲気の性質、圧力に留意しなければならない。添加量 0.5% をみると、残留 Si 量は真空中 0.17%, Ar 中は 0.20% とほとんど同じであるにもかかわらず酸素量は半分以下に減少している。いま、Ca-Si 中の Si も Si 単独の場合と同様に脱酸に働くことと仮定すると、先に求めた濃度積 [%Si][%O]² = 6.3 × 10⁻⁵ よりこれらの Si 量に相当する酸素量を求めると 175~170 ppm となる。この結果、分析値の上からは Ca は微量のため検出されなかつたが脱酸には有効に作用しており、溶解雰囲気が真空から Ar 1 atm と変化するにつれ約 1.5 倍酸素量が減少したことがわかる。上のことから雰囲気の圧力を増していくと一層脱酸剤として有効になるものと予想されるが、この問題についてはさらに検討を加えていく予定である。

3.3 生成非金属介在物の組成

X線マイクロアナライザーにより生成介在物の同定を

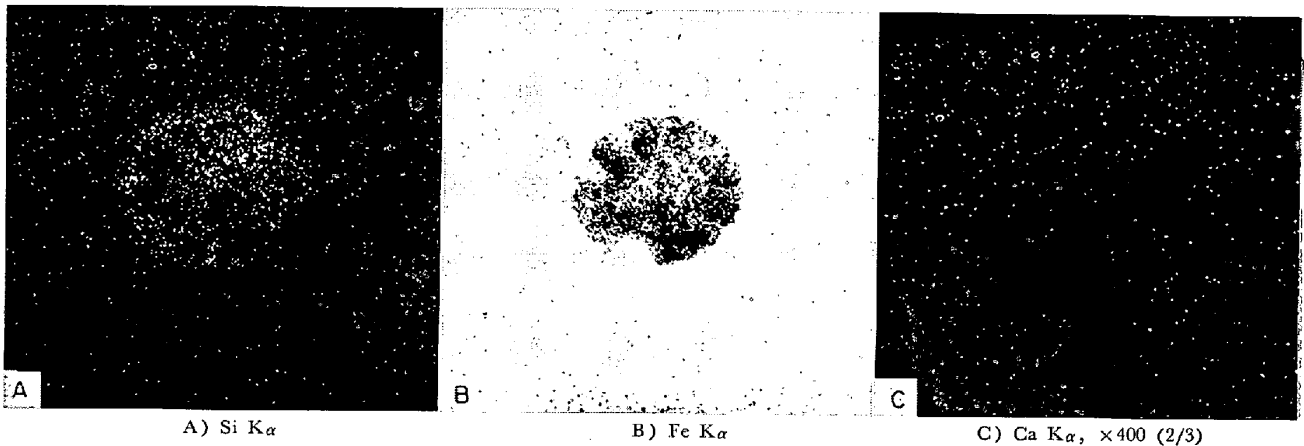


Photo. 1. Characteristic X-ray images of inclusion. (Ca-Si 0.3%, in vacuum)

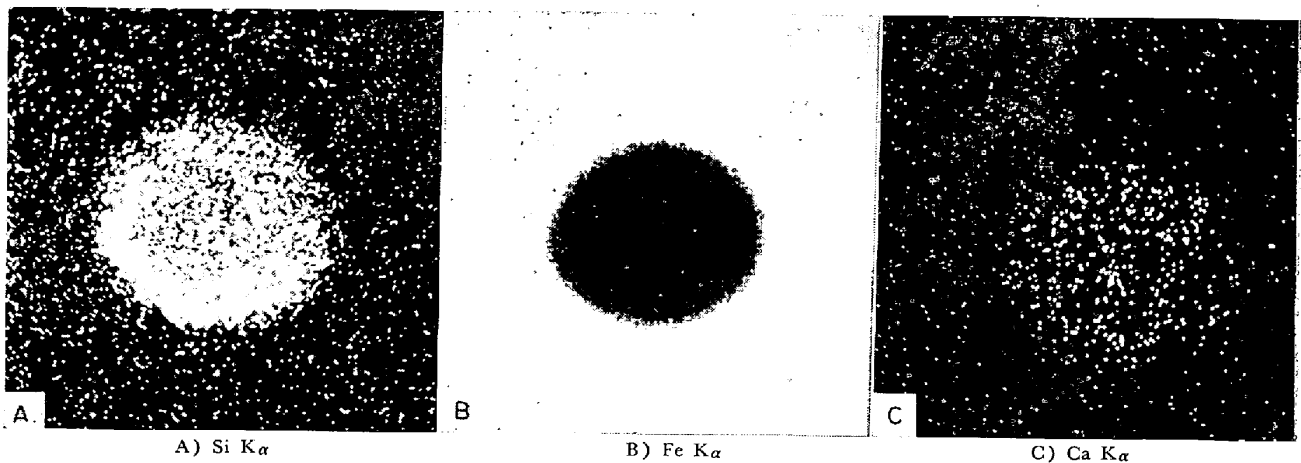


Photo. 2. Characteristic X-ray images of inclusion. (Ca-Si 0.3%, in Ar 1 atm)

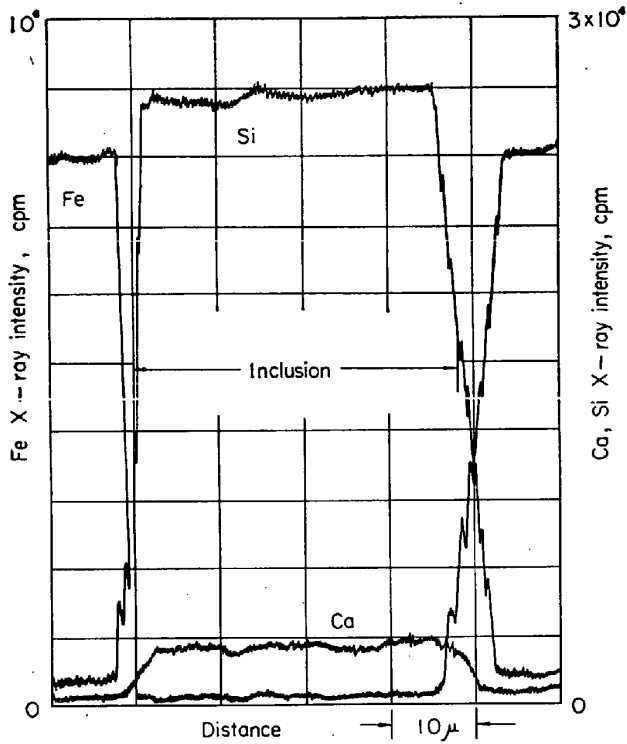


Fig. 3. Line scans of X-ray intensity of Fe K_{α} , Si K_{α} and Ca K_{α} from the inclusion.

行ない、Ca-Si 添加量と介在物組成の関係を調べた。Photo. 1 に示したのは真空中で Ca-Si 0.3% 添加した試料中にみられる介在物の特性 X 線像である。前述したように、添加量の少ない試料中では、Ca はあまり脱酸に関与しておらず、介在物は FeO と SiO₂ から成ることがわかる。しかし、同じ添加量でも Photo. 2 に示すように Ar 中で添加したものは、介在物中に FeO は検出されず SiO₂ と CaO から構成されている。Ca 添加量約 0.1% の試料にみられる介在物について走査した結果を Fig. 3 に示した。BIRKS の近似式を用いて補正を行なったところ、この介在物は SiO₂ 76.5%, CaO 10.4% であった。

介在物の組成は Fig. 1 の 2 つの曲線の交点の濃度を境にして大別でき、添加量の少ない側では FeO+SiO₂、交点付近では主として SiO₂(SiO₂ 92.0%, CaO 2.3%), それ以上添加量が増すと FeO はみられず、SiO₂ 34.6%+CaO 17.4%, SiO₂ 7.5%+CaO 63.0% と次第に CaO の量が増すことがわかった。

3.4 清浄度および介在物の大きさ

真空溶解試料の清浄度測定結果は $d_{60 \times 400} = 0.005 \sim 0.038$ の範囲にあつて、Table 3 に示した Ar 溶解の試料に比較するとかなり良好である。しかし、介在物の平均粒径が 10 μ 以上であつたことから、添加時の脱酸剤の分散が一様でなく脱酸生成物が均一に存在せず局部的に大きな介在物が成長したのではないかと考えられる。

Ar 中で脱酸した場合には、Table 3 にみられるように、Si 単独では 0.5% 付近、Ca-Si では 0.3% 付近が最も清浄度がよい。これは Fig. 2 の酸素量の曲線からみても最も効率の良い添加量であることがわかる。また介在物の平均粒径も最小値を示しているが、脱酸剤添加

Table 3. Cleanliness of specimens and diameter of inclusions (Melted in Ar 1 atm).

added %	Residual Si %		d _{30×400}		Diameter of inclusion, μ
	Si	Ca-Si	Si	Ca-Si	
0	—	—	0.340	0.340	—
0.1	0.08	0.02	0.300	0.186	6.3
0.3	0.29	0.12	0.200	0.096	6.0
0.5	0.45	0.20	0.150	0.225	6.9
1.0	0.91	0.52	0.258	0.216	7.0
3.0	2.95	—	0.317	—	—

量、清浄度、介在物の大きさなどの関係についてはその成長速度の問題とともに今後の実験で検討する予定である。

4. 結 言

複合脱酸剤 Ca-Si をとりあげ、その脱酸能の測定、生成介在物の同定を行ない、Si 単独脱酸と比較検討した。

(1) 真空中で Ca-Si 脱酸した場合、添加量が少ない時は Si 単独に較べて脱酸効果が悪い。これは添加時に Ca が急激に沸騰して飛散するためであり、添加法に工夫を加えるか、添加量、溶解雰囲気を選ばせることによつて、Ca-Si を有効な脱酸剤として利用できることがわかつた。

(2) 溶解雰囲気を Ar 1 atm にすると鋼中酸素量は著しく減少し、脱酸剤として Ca が大きな役割を果すようになる。

(3) Ca-Si 添加量と生成介在物組成の間には顕著な関係があり、一定量以上 Ca を添加しないと残留介在物中に CaO は認められない。

(4) Ar 溶解は真空溶解より清浄度が悪いが、介在物の大きさとの関係もあるため一概に良否の判定はできない。

文 献

- 1) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966) 7, p. 1049
- 2) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1825
- 3) 河合, 小林, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 549
- 4) 川和, 大久保, 笹島: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1457
- 5) 小島, 三輪, 佐野: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1463
- 6) 坂上, 川崎, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1472
- 7) 長野, 田尻, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 554