

討5 複合脱酸剤による脱酸について

新日本製鐵広畑 〇工博 浅野鋼一、中野武人

1. 緒言 製鋼工程において脱酸はきわめて重要な工程であり、その可否が鋼材の性状に大きく影響する。特に清浄な鋼を製造するために、脱酸後の脱酸生成物をいかに除去するかということが、製鋼に携わる者の重要な課題となっている。ここでは Al を含有する複合脱酸剤を用いて脱酸した場合の脱酸挙動について検討を行なった。

2. 脱酸剤 使用した脱酸剤は Al-Ca-Si-Mn, Al-Mg-Si および金属 Al である。それぞれの組成を表1に示す。Al-Ca-Si-Mn および金属 Al は大きさが約 10^{mm} の塊状で、Al-Mg-Si は粉状である。

3. 実験方法 図1に示す高周波電気炉(マグネシアルツボ)を用いて、低炭素鋼 40 kg をアルゴン雰囲気中で溶解し、1600℃で脱酸剤を炉内溶鋼中に添加した。脱酸剤添加時の溶鋼中の炭素量は 0.20% である。

脱酸剤の添加量は溶鋼量に対して Al 量で 0.1% とした。したがって Al-Ca-Si-Mn 量では 0.22%、Al-Mg-Si 量では 0.62% となる。添加方法は、所定量の脱酸剤を金網に包んで鉄棒にくくりつけ、Al-Ca-Si-Mn および金属 Al は 1 回で、Al-Mg-Si は 8 回に分けて次々に溶鋼中に添加した。脱酸剤添加後、所定時間ごとに内径 24^{mm} の鉄製杓を用いて炉内溶鋼を汲み取って急冷し、調査用の試料とした。

4. 実験結果 **4.1. 鋼中全酸素量の経時挙動** 真空溶解法で分析した鋼中全酸素量の経時挙動を図2に示す。脱酸剤添加後の鋼中全酸素量の減少速度は Al-Mg-Si で脱酸した場合がもっとも大きく、Al 脱酸がこれに次ぎ、Al-Ca-Si-Mn 脱酸の場合がもっとも小さい。

4.2. 鋼中脱酸生成物の経時挙動 **4.2.1. 脱酸生成物の形態・組成** 脱酸剤添加後、炉内から採取した鋼試料を研磨して、光学顕微鏡によって脱酸生成物を観察した。これらの形態を写真1に示す。脱酸生成物の形態は、Al-Ca-Si-Mn 脱酸の場合は球状が多く、なかには写真1.a.2に示すように群落がかつたものもみられる。これに対して、Al-Mg-Si 脱酸および Al 脱酸の場合は、大きな群落状の脱酸生成物が多数生成するが、これらは時間とともに急速に姿を消し、写真1.b.2 および写真1.c.2に示すような小粒が

表1 脱酸剤の組成 (wt.%)

脱酸剤	Al	Ca	Mg	Si	Mn	Fe
Al-Ca-Si-Mn	44.9	14.9	—	8.0	29.7	—
Al-Mg-Si	16.1	—	21.1	50.7	—	11.1
金属 Al	99.9	—	—	—	—	—

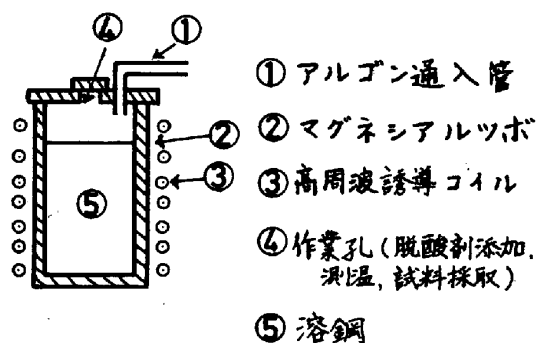


図1 実験炉の概要

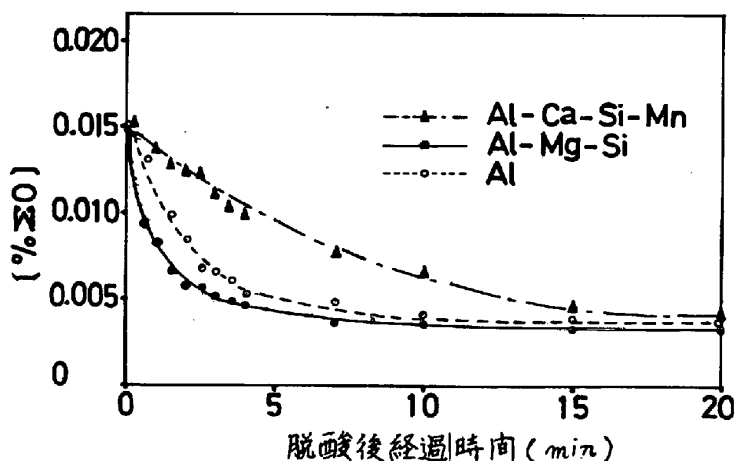


図2 鋼中全酸素量の経時挙動

、なかには写真1.a.2に示すように群落がかつたものもみられる。これに対して、Al-Mg-Si 脱酸および Al 脱酸の場合は、大きな群落状の脱酸生成物が多数生成するが、これらは時間とともに急速に姿を消し、写真1.b.2 および写真1.c.2に示すような小粒が

残留する。脱酸生成物をEPMAで同定した結果、Al-Ca-Si-Mn脱酸時の球状生成物はAl、Caの酸化物であり、Al-Mg-Si脱酸時の群落状生成物はAl、Mgを主とする酸化物であることがわかった。



a.2 (3分後) b.2 (10分後) c.2 (10分後)
 a. Al-Ca-Si-Mn 脱酸 b. Al-Mg-Si 脱酸 c. Al 脱酸
 写真1 脱酸生成物の形態 50μ

4.2.2. 脱酸生成物粒子の大きさおよび数の経時挙動 各試料について、JIS G 0555に定められた格子を用いて400倍で100視野観察して脱酸生成物粒子の大きさと個数を測定した。粒子の大きさ D_p (μ) とその個数 $N(D_p)$ との間には次式が成立することがわかった。

$$N(D_p) = N_0 \cdot \exp(-f \cdot D_p) \quad \text{-----[1]}$$

ただし、 D_p : 粒子の大きさ (μ)、 $N(D_p)$: 大きさ D_p (μ) の粒子の個数、 N_0, f : 定数。個々の粒子の大きさは、いずれの脱酸の場合も 10μ 以下のものが殆んどであり、そのなかでは Al-Ca-Si-Mn脱酸時の脱酸生成物粒子がもっとも大きいことがわかった。

4.2.3. 群落の大きさおよび数の経時挙動 4.2.1.で述べた群落の経時挙動を明確に把握するために、各試料について

24mm 中の研磨面中に存在する全ての群落について、その大きさと数とを測定した。この際、群落の大きさ D_c は図3に示すように検鏡視野内に出現した群落の横方向および縦方向の大きさを測定し、その算術平均値を採用した。測定結果を図4に示す。Al-Mg-Si脱酸およびAl脱酸の場合は、脱酸後しばらくして大きな群落が生成して、時間と共に急速に姿を消していることがわかる。これに対して、Al-Ca-Si-Mn脱酸の場合は球状生成物が主体であるため、このような大きな群落は見当らず、写真1.a.2.に示したような小群落も大きさは 100μ 以下である。

$$D_c = \frac{D_1 + D_2}{2}$$

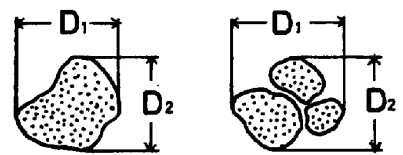


図3 群落の大きさ (D_c) の決定

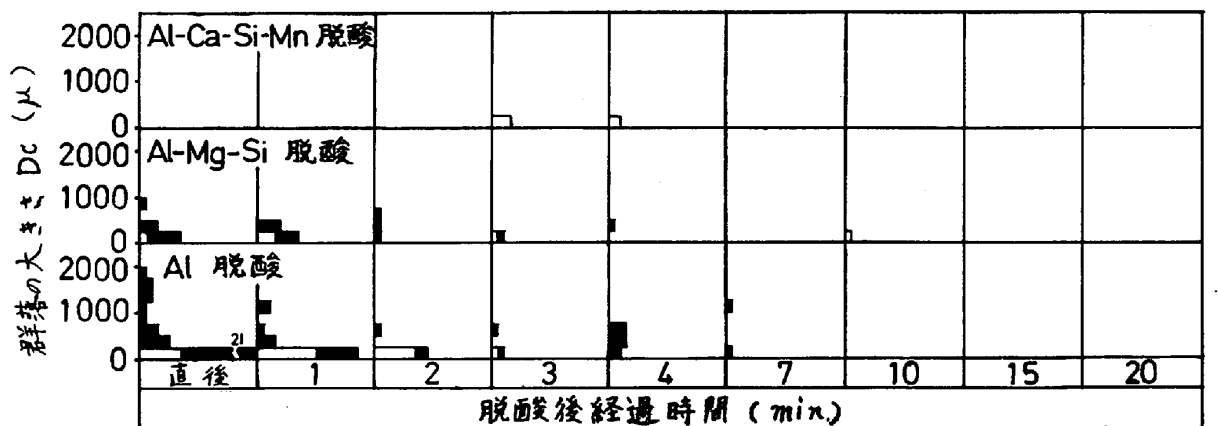
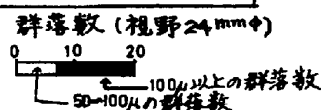


図4 50μ以上の群落の大きさおよび数の経時変化



5. 考察 脱炭素剤添加後の鋼中全炭素量の経時挙動は、図2に示したように、使用した脱炭素剤の種類によって大きく異なる。この事實は、PLOCKINGER¹⁾をはじめとして多くの研究者によって指摘されている。脱炭後の鋼中全炭素量の大部分は脱炭生成物としての炭素量と考えられる²⁾ので、脱炭生成物の種類によって溶鋼中の上浮速度が異なるものと考えられる。既述のように、脱炭生成物の形態は、Al-Ca-Si-Mn脱炭の場合は球状が主体であり、Al-Mg-Si脱炭およびAl脱炭の場合は群落状の生成物が主体となっている。この脱炭生成物の形態と鋼中全炭素量の経時挙動とを組み合わせると図5を得る。これから、群落状の脱炭生成物は群落を構成している個々の粒子の大きさは小さくても、群落として大きな代表径を有して速い速度で上浮するものと考えられる。以下この点に関して検討する。

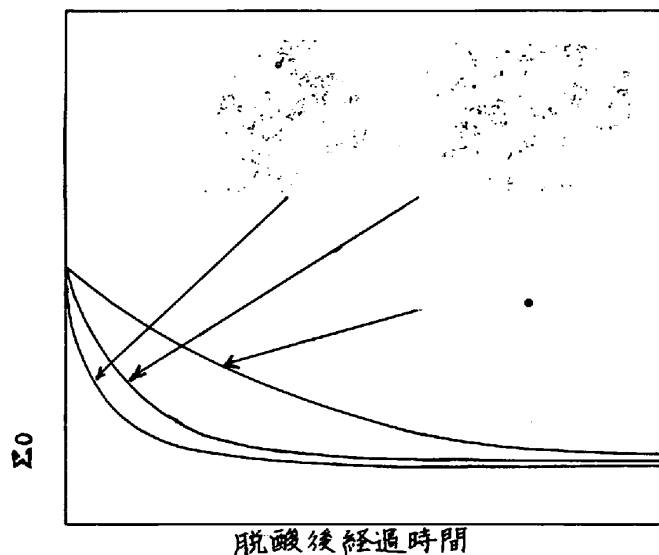


図5 脱炭生成物の形態と全炭素量の挙動

脱炭生成物を球状と仮定すると、静止溶鋼中を上浮する際の上浮速度 v (cm/sec) は次式で示される³⁾。

$$Re \leq 2 \quad (\text{Stokes 域}) : \quad v = \frac{10^8 \cdot g \cdot (\rho - \rho_p) \cdot D_p^2}{18 \mu} \quad \text{-----} [2]$$

$$2 \leq Re \leq 5 \times 10^2 \quad (\text{中間域}) : \quad v = \frac{4 \cdot 10 \times 10^6 \cdot g^{\frac{1}{2}} \cdot (\rho - \rho_p)^{\frac{3}{2}}}{\rho_p^{\frac{1}{2}} \cdot \mu^{\frac{1}{2}}} \cdot D_p^{\frac{3}{2}} \quad \text{-----} [3]$$

$$5 \times 10^2 \leq Re \leq 2 \times 10^5 \quad (\text{Newton 域}) : \quad v = \frac{1.74 \times 10^2 \cdot g^{\frac{1}{2}} \cdot (\rho - \rho_p)^{\frac{1}{2}}}{\rho_p^{\frac{1}{2}}} \cdot D_p^{\frac{1}{2}} \quad \text{-----} [4]$$

ただし、 Re : レイノルズ数、 g : 重力の加速度 ($g/cm \cdot sec^2$)、 ρ : 溶鋼の密度 (g/cm^3)、 ρ_p : 脱炭生成物の密度 (g/cm^3)、 μ : 溶鋼の粘性係数 ($g/cm \cdot sec$)、 D_p : 脱炭生成物の大きさ (μ)。

一方、Stokes域と中間域との境界の D_p 、中間域とNewton域との境界の D_p 、Newton域の上限の D_p をそれぞれ $D_{pSI}(\mu)$ 、 $D_{pIN}(\mu)$ 、 $D_{pNM}(\mu)$ とすると、これらは〔5〕～〔7〕式で表わされる。

$g = 980 \text{ cm/sec}^2$ 、 $\rho = 7.1 \text{ g/cm}^3$ 、 $\mu = 0.05 \text{ g/cm}\cdot\text{sec}$ とすると、例えば密度 3.0 g/cm^3 の脱酸生成物は、その大きさが約 150μ まではStokes域に属することがわかる。

$$D_{pSI} = 3.3 \times 10^4 \left\{ \frac{\mu^2}{g \cdot \rho \cdot (\rho - \rho_p)} \right\}^{\frac{1}{3}} \text{ ---- [5]}$$

$$D_{pIN} = 43.5 \times 10^4 \left\{ \frac{\mu^2}{g \cdot \rho \cdot (\rho - \rho_p)} \right\}^{\frac{1}{3}} \text{ ---- [6]}$$

$$D_{pNM} = 2364 \times 10^4 \left\{ \frac{\mu^2}{g \cdot \rho \cdot (\rho - \rho_p)} \right\}^{\frac{1}{3}} \text{ ---- [7]}$$

Al-Ca-Si-Mn脱酸時の脱酸生成物は既述のように球状が主体で、大きさは

高々 10μ 、主成分はAl、Caの酸化物であった。この生成物の密度は不明であるが、Al-Ca系の酸化物の密度は 3.0 g/cm^3 前後⁴⁾であるので、球状生成物の密度 $\rho_p = 3.0 \text{ g/cm}^3$ 、大きさ $D_p = 10 \mu$ として、群落状生成物と比較する。一方、群落状生成物として代表的な Al_2O_3 群落を考えると、その平均密度 ρ_c は〔8〕式で表わされる。

$$\rho_c = \rho \cdot \epsilon + \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} (1 - \epsilon) \text{ ---- [8]}$$

ただし、 ρ_c : Al_2O_3 群落の密度 (g/cm^3)、 $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: Al_2O_3 粒子の密度 ($= 3.99 \text{ g/cm}^3$)、 ϵ : 群落内で溶鋼の占める割合。

〔5〕～〔7〕式で示される限界径を考慮して、 Al_2O_3 群落の大きさ D_c と、群落と球状生成物との浮上速度比 v_c/v_p (v_c : 群落の浮上速度、 v_p : 球状生成物の浮上速度)との関係を計算すると図6のようになる。1- ϵ の値はおよそ0.03程度であったので、例えば大きさ 500μ の群落の浮上速度は球状生成物のおよそ50倍も速いことがわかる。諸研究者による、各種脱酸生成物に関する研究結果を、以上の観点から整理してみると、群落状生成物を生成するAl、Ti、Zr脱酸時の鋼中全酸素量の減少速度は、球状生成物を生成するSi、Ca等による脱酸時に比較して大きいことがわかり、我々の考えを裏付けている。

6. 結言 高周波電気炉を用いて、Al-Ca-Si-Mn脱酸、Al-Mg-Si脱酸およびAl脱酸時の脱酸挙動を調査した結果、以下のことが判明した。

1. 脱酸生成物の形態は、Al-Ca-Si-Mn脱酸の場合には球状、Al-Mg-Si脱酸およびAl脱酸の場合には群落状である。
2. Al-Mg-Si脱酸およびAl脱酸の場合、Al-Ca-Si-Mn脱酸時に比較して、脱酸後の鋼中全酸素量の減少速度が大きい。これは生成した群落状の脱酸生成物が群落を単位として大きな代表径を有して速い速度で浮上するためである。

7. 参考文献 1) E. PLOCKINGER and M. WAHLSTER : Stahl u. Eisen, 80(1960), P659, 2) K. ASANO, T. SAEKI and T. NAKANO : "Mechanism of Deoxidation of Molten Steel with Aluminum", (1970), {鉄鋼科学技術国際会議提出資料}, 3) J. H. PERRY : "CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK", (1950), {McGraw-Hill Book Co. Inc.}, 4) 成田 : 鉄と鋼, 52(1966), P1098

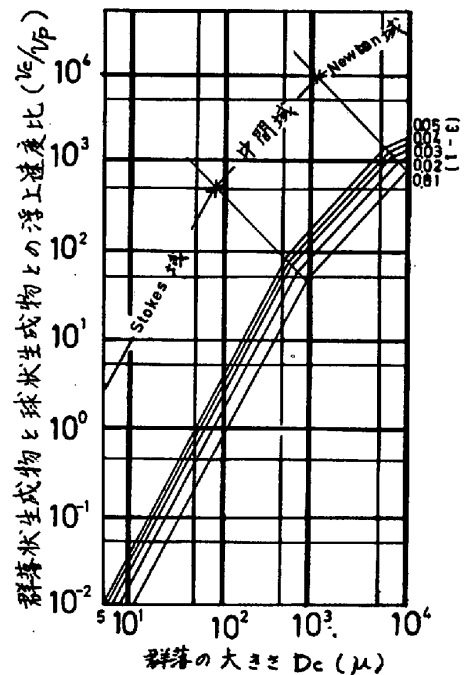


図6 群落状生成物と球状生成物の浮上速度比(球状生成物の密度: 3.0 g/cm^3 , 大きさ: 10μ の場合)