

## 論 文

## カルシウム複合金による溶鋼の脱酸，脱硫について\*

音谷 登平\*\*・形浦 安治\*\*

## Deoxidation and Desulfurization of Liquid Steel with Calcium Complex Alloys

Tohei OTOTANI and Yasuzi KATAURA

## Synopsis:

In order to determine the effect of immediately injected calcium alloy on the oxygen and sulfur contents of liquid steel, the deoxidation of steel with different calcium complex deoxidizers was studied at 1600°C by means of the high frequency induction melting in a magnesia lined crucible, covering unslaked lime to a depth of 10 mm. The results obtained are as follows:

(1) Although 2% of SiMn addition which was done at once or dividingly decreased the oxygen content to 0.004%, the desulfurization was not significantly influenced. The addition of calcium complex deoxidizer containing aluminium, after lowering the oxygen content, decreased the sulfur content considerably below that obtained with CaSi, CaSiMn and CaSiBa additions.

(2) With a constant oxygen content the amount of sulfur was a minimum in the case of steel deoxidized dividingly with the calcium complex deoxidizer containing aluminium; here the  $S/O$  ratio was about from 0.67 to 0.90, while when deoxidizing with CaSi or CaSiMn it was about 2.3.

(3) Electron-probe microanalysis of the non-metallic inclusions in ingots, which were produced with the calcium complex deoxidizer containing aluminium, showed various concentrations of CaO (26 to 46%),  $Al_2O_3$  (40 to 54%), and CaS (to 34%), possibly due to the presence of complex oxy-sulfide inclusions.

(4) From some difference in the yield of silicon and aluminium in ingots and in the ratio of desulfurization to deoxidation, a favorable calcium complex alloy will have to possess the constituent ratio as Al : Ca : Si : Mn : Fe = 1 : 1 : 1 : 1 : 1.

(Received Jan. 29, 1971)

## 1. 緒 言

一般に溶鋼の脱硫度は溶湯の酸化状態やスラグの塩基度などで定められ、脱硫速度はSのスラグ中への拡散速度や、溶湯とスラグ界面での接触面積に依存することが知られている<sup>1)</sup>。また硫化物を生成しやすい元素を直接浴中に添加すると、溶鋼内で脱硫反応が起こり脱硫率が高められる<sup>2)</sup>。これは熱力学的データからも明らかのように、溶鋼中で安定な硫化物は強力な脱酸元素でもあるCe, CaやMgなどによつて生成されるが、実際にこれらの元素は混合物としてか複合金の形で添加され脱硫効果が認められている<sup>3)4)</sup>。したがつて製鋼における脱酸操業の近代的方法は、真空溶解造塊法などのほか、SAMARINも強調しているごとく<sup>5)</sup> Mn, Si, Al, Ca, MgやCeなどの脱酸元素を複合金添加し、清浄なかつ目的

に適合した鋼を得るのが特徴となりつつある。

さてCa複合金脱酸剤による溶鋼の脱酸に関する研究は、古くから注目されていたにもかかわらず未解決な点が多く、またCa複合金脱酸剤の種類としてもCaSi, CaSiMn, CaSiAlやCaSiMgなどが使用されているにすぎない。Ca金属は化学的に非常に活性であり、蒸気圧も高く(1気圧における沸点は1482°C)、溶鉄への溶解度も低い<sup>6)</sup>ことから、その性質を高度に利用できれば溶鋼にとってはむしろ好ましい脱酸、脱硫剤となりうる可能性を有している。しかしながら鉄鋼製錬にCaの効果的作用を期待する場合、Ca金属のみで効果的な作用を求めるとは特殊な溶解法での適用を除いて困難と考えられる<sup>7)</sup>

\* 昭和45年4月本会講演大会にて発表  
昭和46年1月29日受付

\*\* 東北大学金属材料研究所 工博

で、実際には他元素との共存で Ca の作用がより効果的となるような適正組成を有する Ca 複合脱酸剤の使用と、その応用研究が望まれる趨勢にある。著者らが初期に使用した FeCaSi 系 Ca 複合脱酸剤の Si 含有量は 40~50% で、添加後鋼中における Si の歩留が比較的高くなることから、鋼種によつては脱酸剤の添加量が制限をうけるようになる。そこで好ましい脱酸剤として強く望まれる脱酸生成物の良好な分離浮上性という観点から、Si 含有量の低いしかもほかに脱酸元素として Al および Mn、また比重を高める目的で Fe を含んだ Al-Ca-Si-Mn-Fe 系 Ca 複合脱酸剤に着目し、その基本的特性と応用性の研究を進めてきたところ、溶鋼の脱酸と同時に脱硫にも顕著な影響をおよぼすことが判明するにいたつた。この事実から酸化物系、硫化物系非金属介在物の減少とその形状や組成の変化とも関連させて目的に適合した脱酸法を調整することにより、得られた鋼の機械的性質の改善が期待される。しかしながら一般の複合脱酸剤をはじめとし、とくに Ca 複合脱酸剤による溶鉄の脱酸ならびに脱硫機構は非常に複雑であり、本報告もその一端を示唆しているにすぎず究明すべき幾多の問題が今後に残されている。

## 2. 実験方法

35KVA 高周波誘導溶解炉を用い、マグネシヤライニングの黒鉛坩堝中で電解鉄を 2 kg 大気溶解した。S 含有量の高い溶鉄をうるためには溶落後 FeS (一級試薬) をあらかじめ 0.12% 添加し、また FeS を添加しない場合についても溶鉄表面を生石灰粉末で 10m/m 厚さ程度遮蔽した。光高温計による測定値が 1600°C の温度で、3 m/m φ 軟鉄線の先端にくくりつけた純鉄箔に包んだ 1~4 m/m 粒状の Ca 複合脱酸剤を、連続的または一定間隔をおいて 4 ないし 5 回に分割して順次溶鉄中に添加し、脱酸剤添加後の経時変化については 10 sec から 10 min 以内、また脱酸剤添加量を変化した場合には、それぞれの添加後 30 sec または 1 min 後に内径 6 m/m

の不透明石英管で溶鉄を約 60 g 吸引採取した。脱酸剤の添加後試料採取が完了するまで、溶鉄の温度はできるだけ 1600±10°C を保つように高周波の出力を調節した。酸素含有量は Ar ガスキャリアー溶融電量滴定ガス分析法、また硫黄は燃焼容量法により求め、脱酸完了後 35m/m 角金型に鑄込んだ鋼塊は分析試料、介在物の顕鏡ならびに EPMA 用の試料に供した。

## 3. 実験結果および考察

Table 1 に使用した各種 Ca 複合脱酸剤の化学組成、また Table 2 および Table 3 には脱酸して得られた各鋼塊の化学分析値を示した。

### 3.1 複合脱酸剤添加後の経時変化について

FeS を 0.12% 添加し、CaO で遮蔽した無脱酸溶鉄を 1600±10°C に保持しながら試料の採取時間を変化させて溶鉄中の  $\underline{O}$  および  $\underline{S}$  をしらべた結果が Fig. 1 である。CaO 遮蔽下の溶鉄について 10 min 以内における  $\underline{O}$  は 0.10~0.11%、 $\underline{S}$  は 0.044~0.053% で保持時間中はほとんど変化せず、CaO による脱硫や大気溶解による影響が認められなかつたので、本実験では 10 min 以内に各種複合脱酸剤を添加し試料を採取することにした。次に脱酸剤添加後保持時間による影響を知るため、0.5% (0.1%, 0.1%, 0.3% に分割して連続添加)、1.0% (0.1%, 0.1%, 0.3%, 0.5% に分割して連続添加) および 2.0% (0.1%, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1.0% に分割して連続添加) の Ca 合金(3)を添加し、保持時間による  $\underline{O}$  および  $\underline{S}$  の変化をしらべた、その結果が Fig. 2 であり、Table 2 に脱酸後の鋼塊で調査した化学分析値を示した。

Fig. 2-a の  $\underline{O}$  の変化から、Ca 合金の 2% 添加では 10 sec で脱酸が急速に進行し、それ以下の添加量でも添加後 30 sec ないし 1 min で急激な減少が認められ、0.5% 添加では 1 min 後、1% 添加で 2 min 後、2% 添加で 4 min 後にそれぞれの酸素量が 0.047%、0.0079%、0.0042% の最低値を示すようになる。このように Ca 合

Table 1. Chemical composition of deoxidizers (%).

Deoxidizer	Al	Ca	Si	Mn	Fe	Ba
SiMn	—	—	29.0	59.1	—	—
CaSi	0.84	28.95	55.6	—	—	—
CaSiMn	—	12.42	55.70	15.15	—	—
CaSiBa	0.92	14.93	60.00	0.49	5.92	15.70
Ca alloy (1)	20.63	10.77	21.21	17.58	29.30	—
Ca alloy (2)	20.06	23.20	26.90	7.79	18.10	—
Ca alloy (3)	20.35	19.86	22.79	16.52	Bal.	—

Table 2. Chemical composition of ingots and deoxidizer used.

Heat	%	C	Si	Mn	P	S	Total Al	FeS add(%)	Deoxidizer(%)
M-1		0.012	0.002	0.38	0.005	0.031	—	0.12	SiMn 1.0
M-2*		0.023	0.19	1.01	0.006	0.006	0.011	0.12	SiMn 2.0, Al 0.2
L-1		0.006	0.009	0.02	0.002	0.006	0.009	—	Ca alloy(3) 0.5
L-2		0.012	0.010	0.10	0.003	0.024	0.011	0.12	Ca alloy(3) 1.0
L-3		0.023	0.067	0.22	0.004	0.006	0.031	0.12	Ca alloy(3) 2.0

\* Aluminium was added after 6 min from SiMn addition.

Table 3. Chemical composition of ingots and deoxidizer used.

Heat	%	C	Si	Mn	P	S	Total Al	Ca	FeS add(%)	Deoxidizer(%)
1		0.012	0.006	0.04	0.003	0.046	—	—	0.12	—
2		0.104	0.23	0.94	0.006	0.043	—	—	0.12	SiMn 2.0
3		0.057	1.42	0.26	0.004	0.014	0.003	—	0.12	Mn 0.5, Si 0.2, CaSi 2.4
4		0.073	1.20	0.22	0.004	0.014	0.005	0.004	0.12	CaSi 2.4
5		0.044	0.62	0.27	0.006	0.016	0.018	—	0.12	CaSiMn 2.0
6		0.022	0.59	0.44	0.003	0.019	0.020	0.009	0.12	CaSiBa 2.0
7		0.033	0.52	0.40	0.002	0.004	0.13	0.005	—	Ca alloy(1) 2.4
8		0.038	0.55	0.41	0.002	0.007	0.13	0.006	0.12	Ca alloy(1) 2.4
9		0.041	0.62	0.54	0.003	0.005	0.24	0.006	—	Mn 0.5, Si 0.2, Ca alloy(1) 2.4
10		0.030	0.63	0.58	0.003	0.006	0.22	0.008	0.12	Mn 0.5, Si 0.2, Ca alloy(1) 2.4
11		0.047	0.35	0.15	0.004	0.004	0.06	0.014	0.12	Ca alloy(2) 2.0
12		0.024	0.34	0.22	0.003	0.006	0.04	0.009	0.12	Ca alloy(3) 2.0

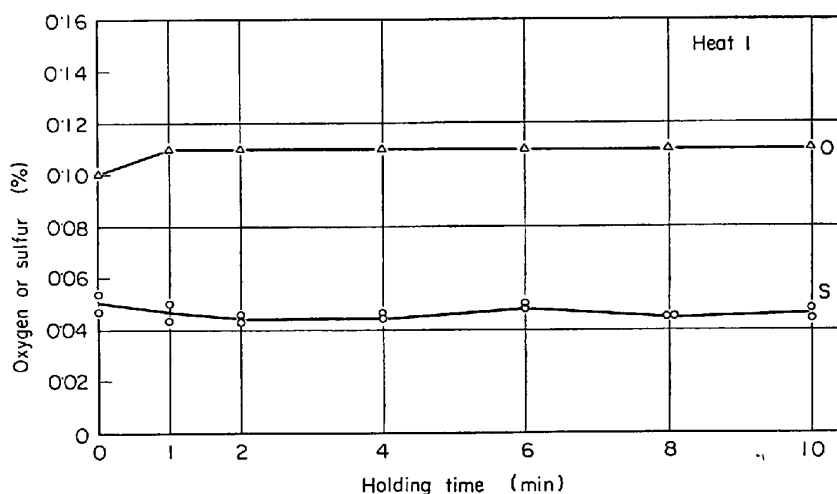


Fig. 1. Changes in oxygen and sulfur contents with time in melting at 1600°C

金の添加量の多いほど  $O$  の低減していることは、鋼塊に、残留した C, Si および Mn の歩留が高くなっていることから予測できる。また SiMn 添加 (全量を 1 回で添加) によつても 1% 添加では 2 min 後、2% 添加では 6 min 後にそれぞれの酸素量が 0.018%, 0.0044% の最低値となり、とくに SiMn を 2% 添加した Heat M-2 では Ca 合金を 2% 添加した Heat L-3 の場合に比

較して、鋼塊に残留した Si は 3 倍、Mn は 5 倍ほど多かつたにもかかわらず同程度の脱酸限を示したことは、Ca 合金中の Ca と Al の効果があらわれた結果と解される。Ca 合金 0.5% の添加では脱酸限が最も高く、1 min 以上の保持時間で再酸化の著しい傾向を示し、1% 添加でも 4 min 以上たつと遂次再酸化する傾向が認められるようになった。さて他方、Fig. 2-b にみられるご

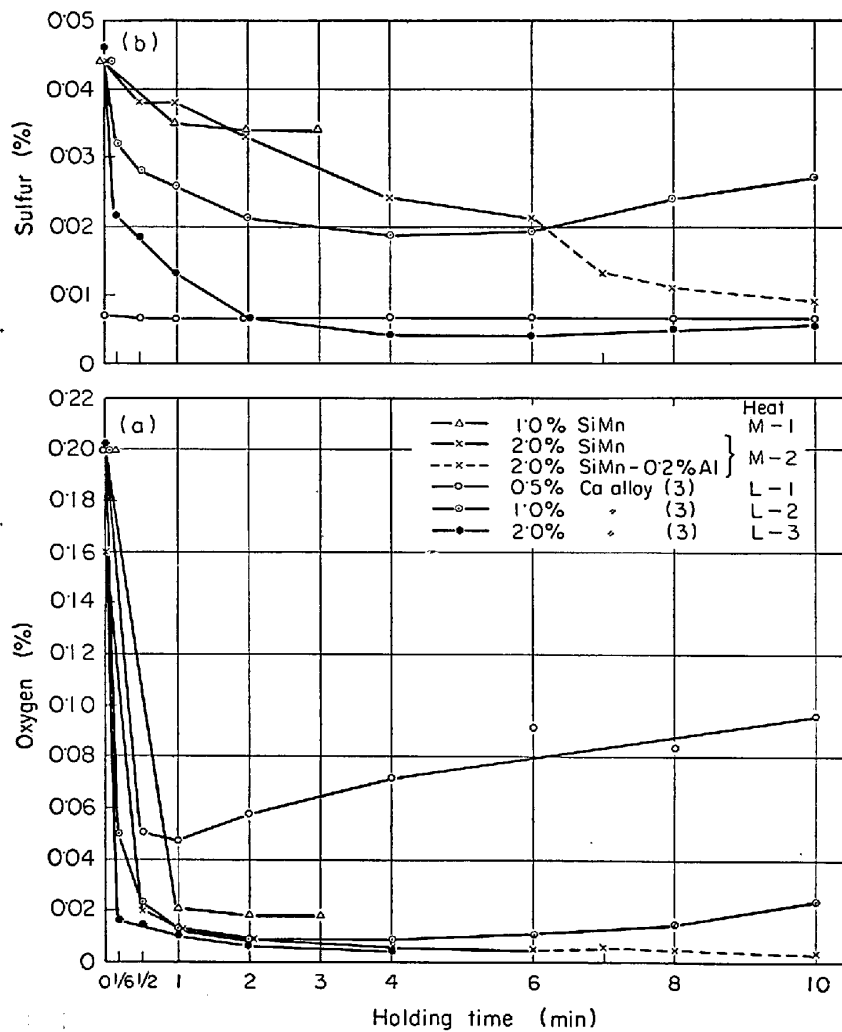


Fig. 2. Changes of oxygen and sulfur contents in liquid steel after SiMn Al or Ca alloy (3) addition.

とく脱硫速度は概して脱酸速度より小さいことがわかり、 $\underline{S}$  の変化については Ca 合金の 2% 添加で脱硫が最もよく進行し、4 min 後に 0.004% の最低値を示したが保持時間 6 min 後より復硫が若干認められるようになった。1% 添加では 4 min 後に 0.018% まで低下したが、脱硫限は高く復硫の程度も大であった。Ca 合金を 0.5% 添加した場合には、FeS を添加しなかつた初期  $\underline{S}$  が 0.007% の低い溶鉄であるが、添加後の時間経過により脱硫はほとんどみられない。これは後述するごとく、たとえば初期  $\underline{S}$  が低くても Ca 合金の添加量が多くなると、脱硫が認められたことから 0.5% の Ca 合金添加では Ca のほとんどが脱酸反応に消費され、脱硫作用までおよばなかつたことによるものと考えられる。SiMn 2% の一時添加によつては、時間経過により 50% 程度の脱硫が認められたが、Ca 合金 1% または 2% 添加の場合に比較して、脱硫速度はおそく脱硫限も高かつた。しかしながら Fig. 2-a-b で点線であらわした部分

に注目すると、また Table 2 に示した Heat M-2 の化学組成から明らかなごとく、SiMn 2% を添加した 6 min 後、さらに Al を 1 min ごとに 0.1% ずつ 0.2% を併用添加した際、0.021% S から鋼塊では 0.006% S に激減したことがわかつた。この現象は他の繰返し実験により再確認できたことから、SiMn で脱酸を十分に行なつた後に Al を添加することによつても脱硫の促進することが判明し、添加 Al 量が多いと Al の一部は、酸素と、残りは硫黄と反応して溶鋼にとけない  $\text{Al}_2\text{S}_3$  の固体粒子ができて浮上した結果によるものではないかと推察された<sup>5)</sup>。

### 3.2 複合脱酸剤の添加量の変化による脱酸、脱硫の変化について

Fig. 3 は、0.157%  $\underline{O}$ 、0.05%  $\underline{S}$  を含む溶鉄に対し、SiMn 2% を 0.1、0.1、0.3、0.5 および 1.0% に分割して 80sec 間隔で浴中に順次添加した場合、SiMn 添加量と  $\underline{O}$ 、 $\underline{S}$  の関係を示したものである。0.5% 添加

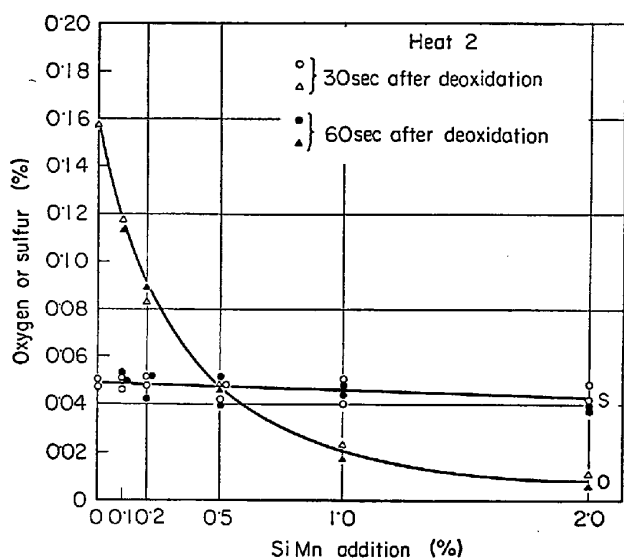


Fig. 3. Effect of SiMn upon oxygen and sulfur residuals in steel.

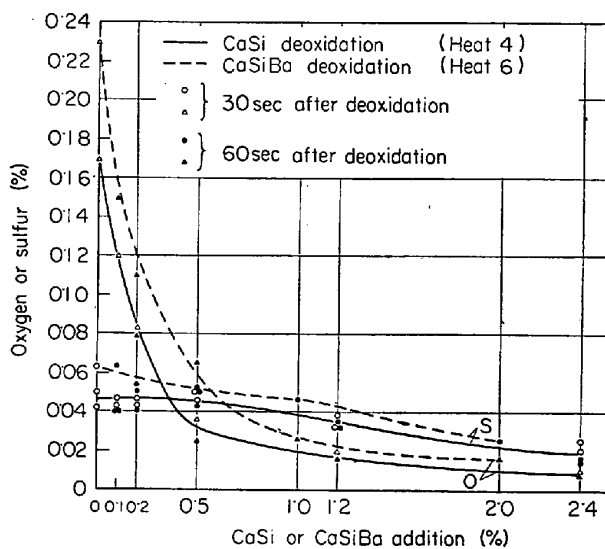


Fig. 5. Effect of CaSi or CaSiBa upon oxygen and sulfur residuals in steel.

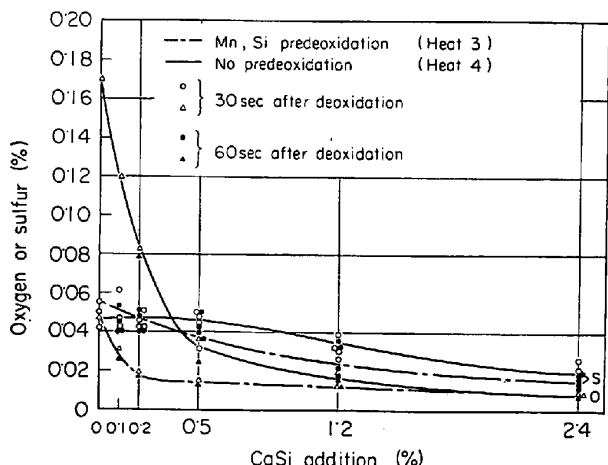


Fig. 4. Effect of CaSi upon oxygen and sulfur residuals in steel.

で  $O$  は約  $1/3$  量まで減少し、 $2\%$  の添加で  $O$  は  $0.006\%$  まで低下して、その後一定値に近づく傾向を示し、Table 3 で明らかなごとく鋼塊における  $C$ 、 $Si$  および  $Mn$  の残留量は、それぞれ  $0.104\%$ 、 $0.23\%$  および  $0.94\%$  であつた。このように脱酸は顕著であるが、脱硫に関しては、 $SiMn$   $2\%$  の添加後には初期  $S$  値より  $20\%$  程度しか低下せず、 $SiMn$   $2\%$  を一時添加した場合 (Fig. 2-b) に比較して脱硫作用の若干劣つてゐることが明らかとなつた。この事實は、分割添加の場合に、脱酸元素である  $Si$  や  $Mn$  の溶鉄中における濃度が添加ごとに徐々に高められて脱酸反応が進行する反面、一時添加の場合、それら両元素の濃度が急激に高められて起こる脱酸反応とともに脱硫反応も生じたことによるものではないかと考えられた。

$Ca$  複合脱酸剤として、最もよく知られている市販の  $CaSi$  を用いてしらべた結果が Fig. 4 である。  $CaSi$  を浴中単独添加した場合、反応が激しく溶鉄の飛散する場合もみられたが、 $0.5\%$  添加で脱酸がかなり進行し、 $2.4\%$  添加では  $O$  が  $0.008\%$  まで低下した。脱硫に関しては脱酸ほど顕著な進行がみられず  $CaSi$   $2.4\%$  の添加では初期  $S$   $0.046\%$  から  $0.019\%$  に  $59\%$  の減少を示したにすぎなかつた。一方予備脱酸として  $Mn$   $0.5\%$ 、 $Si$   $0.2\%$  を用いてから  $CaSi$  と共同脱酸した場合、予備脱酸によつて初期  $O$  は著しく低下し、 $CaSi$  を  $0.2\%$  併用添加したのみで  $O$  は一定値近傍まで減少を示した。その後添加量の増加とともに  $O$  はきわめて緩慢な減少を続け、 $2.4\%$  の添加では予備脱酸しない場合とほぼ同じ一定値を示すにいたり、Table 3 の Heat 3 と 4 に相当する鋼塊中の  $C$ 、 $Si$ 、および  $Mn$  残留量を比較してもほとんど差異は認められなかつた。脱硫に関しては予備脱酸を行なつた場合のほうがやや有利であることがわかり、最終値で  $0.015\%$  の値、すなわち  $73\%$  の脱硫率を示した。次に Table 1 にみられるごとく  $Ca$  と  $Ba$  をそれぞれ等量に含有する  $CaSiBa$  を用いた結果を  $CaSi$  単独添加の場合と対比させて Fig. 5 に示した。  $Ba$  の  $1$  気圧における沸点は  $1628^{\circ}C$  で  $Ca$  の場合より  $150^{\circ}C$  ほど高く、 $CaSi$  に比較して  $CaSiBa$  のほうが溶鉄中の添加にさいし気化が少なくそれだけ反応の安定性、さらに脱酸脱硫効果による鋼質の改善が期待されている<sup>7)</sup>。しかしながら本実験結果では、溶鉄との反応も  $CaSi$  と変わりないほど激しく、合金添加量の変化による脱酸脱硫経過は  $CaSi$  単独脱酸の場合とほとんど同様な傾向が認められ  $CaSi$  以上の効果は得られなかつた。

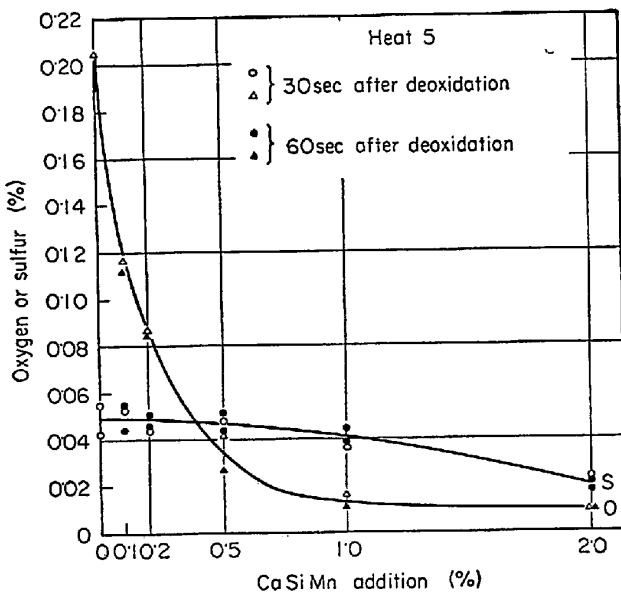


Fig. 6. Effect of CaSiMn upon oxygen and sulfur residuals in steel.

次に市販の CaSiMn を用いて脱酸，脱硫をしらべた結果が Fig. 6 である。やはり浴中追加したさい反応は CaSi の場合と同様に激しく，脱酸，脱硫は Fig. 4 にみられた CaSi 単独添加の場合とほぼ同様であった。合金組成からみれば CaSi に比較して Mn を含んでいるだけ脱酸脱硫には有利であると考えられるが，本実験で使

用した CaSiMn の Ca 含有量が通常のものより低かったことが影響していたためかもしれない。

Ca 複合金として比較的 Ca 含有量の低い Ca 合金 (1) を用い，Mn 0.5%，Si 0.2% の予備脱酸を併用した場合 (Heat 9) と併用しない場合 (Heat 7) についてしらべた結果が Fig. 7 である。この場合，添加時の反応は CaSi，CaSiBa や CaSiMn などの添加より溶鉄の飛散も少なくかなり穏かであることが観察できた。まず Mn，Si で予備脱酸することにより初期  $\underline{O}$  は 0.09% でほぼ半減し，Ca 合金を 1.2% 以上添加することによりいずれも一定の脱酸限に近づく。1.2%，2.4% 添加の場合を図中に一部拡大して示したが， $\underline{O}$  の最終値は予備脱酸しない 0.007% に対し，予備脱酸することにより 0.0045% の低い値が得られたことは，Heat 9 の方が合金元素としての C，Si および Mn が多少高めに残留していたことから予測できることである。一方脱硫については FeS を添加しない初期  $\underline{S}$  (0.01%) の低い溶鉄であつたが，Ca 合金の添加とともに次第に減少し最終  $\underline{S}$  は 0.0045% となつた。このように初期  $\underline{S}$  の低い溶鉄の脱硫過程では Mn，Si による予備脱酸効果はほとんど認められなかつた。これに対し同じ Ca 合金 (1) を使用し，初期  $\underline{S}$  として 0.05% 以上含有する溶鉄に対して Ca 合金添加量の影響をしらべた結果が Fig. 8 である。

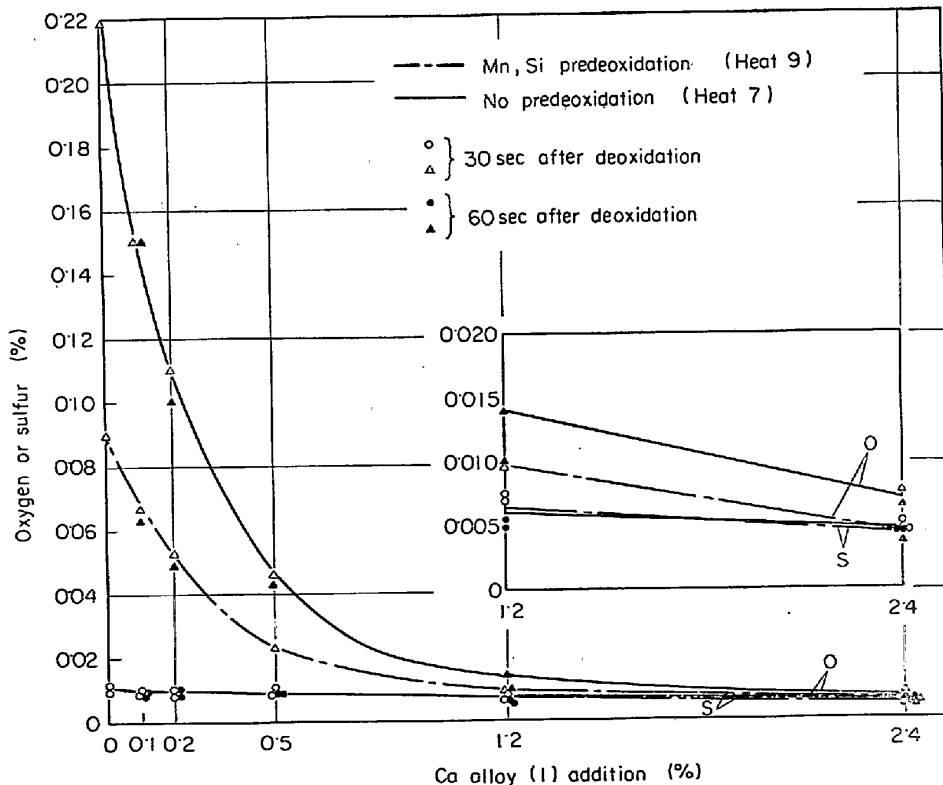


Fig. 7. Effect of Ca alloy (1) upon oxygen and sulfur residuals in steel without FeS addition.

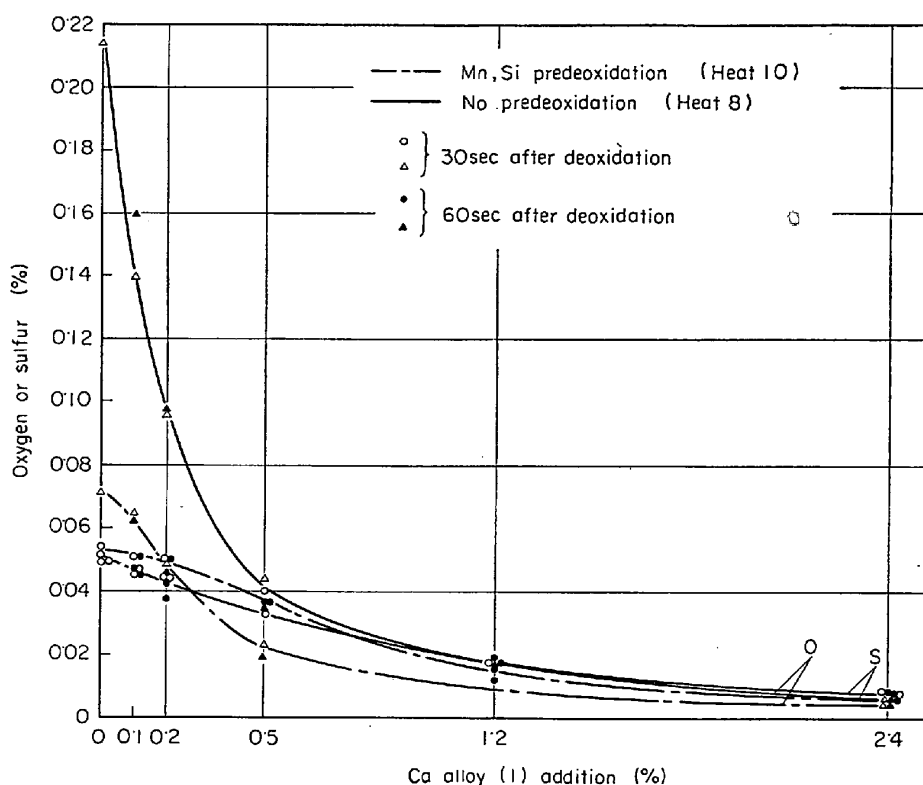


Fig. 8. Effect of Ca alloy(1) upon oxygen and sulfur residuals in steel.

脱酸過程については初期 S の低い溶鉄でしらべた Fig. 7 の結果とほとんど同様な傾向であり, やはり Mn 0.5%, Si 0.2% で予備脱酸を行なった Heat 10 のほうが予備脱酸しない Heat 8 より脱酸限が低くなり最終 O は 0.004% の値を示した. この値は CaSi 脱酸したことで C や Si が 2 倍ほど高く残留した Heat 3 の 0.008% (Fig. 4) より半減しており, Ca 合金(1)のほうがより効果的なことが認められたし, とくに脱硫において顕著な差が見い出された. すなわち Ca 合金(1)の添加により脱酸と同時に脱硫反応も進行していることが認められ, 最終 S として 0.006~0.008% の値を示したことは同一条件下で CaSi, CaSiBa または CaSiMn の添加では到達しえなかつた値である. これはおそらく添加時の反応が比較的穏やかであつたことの反応の安定性ととも, Ca 合金(1)に含まれている Al の大部分が脱酸反応に寄与するものとすれば, それだけ Ca の酸化消耗が少なくなり, 後述するごとく, Ca が直接または間接に脱硫作用に寄与したことが大きな原因ではないかと推察された.

このように高周波溶解と脱酸剤の浴中添加という条件下で, 脱酸剤の添加量を増しながら分割添加してゆくと, 次のような脱酸脱硫反応の起こることが予測される.

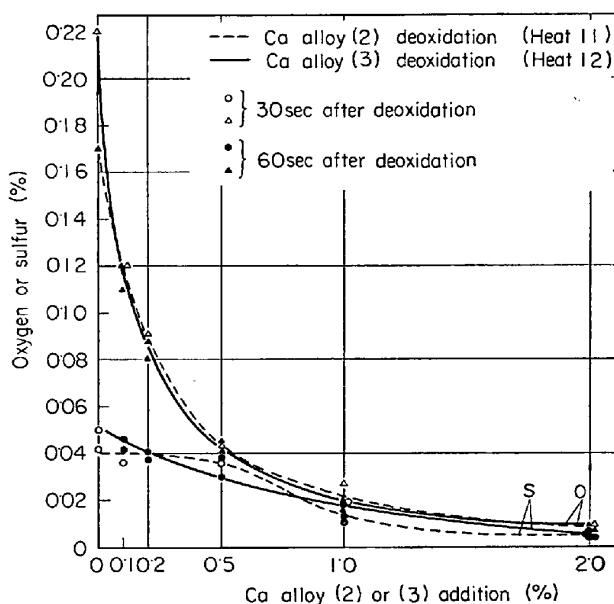
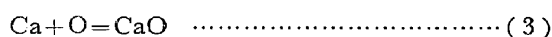
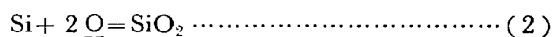
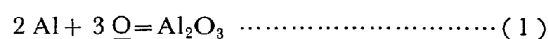
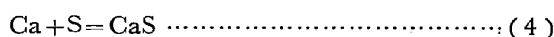


Fig. 9. Effect of Ca alloy(2) or (3) upon oxygen and sulfur residuals in steel.



溶鉄中に分布している酸化物や硫化物は Ca 合金の分割添加ごとに高まる脱酸元素の濃度増加と, 溶湯攪拌の影響をうけて新しく生成した脱酸脱硫生成物と凝集し, 主として溶湯表面に浮上するか坩堝壁にも吸着して除去されるものと考えられる.

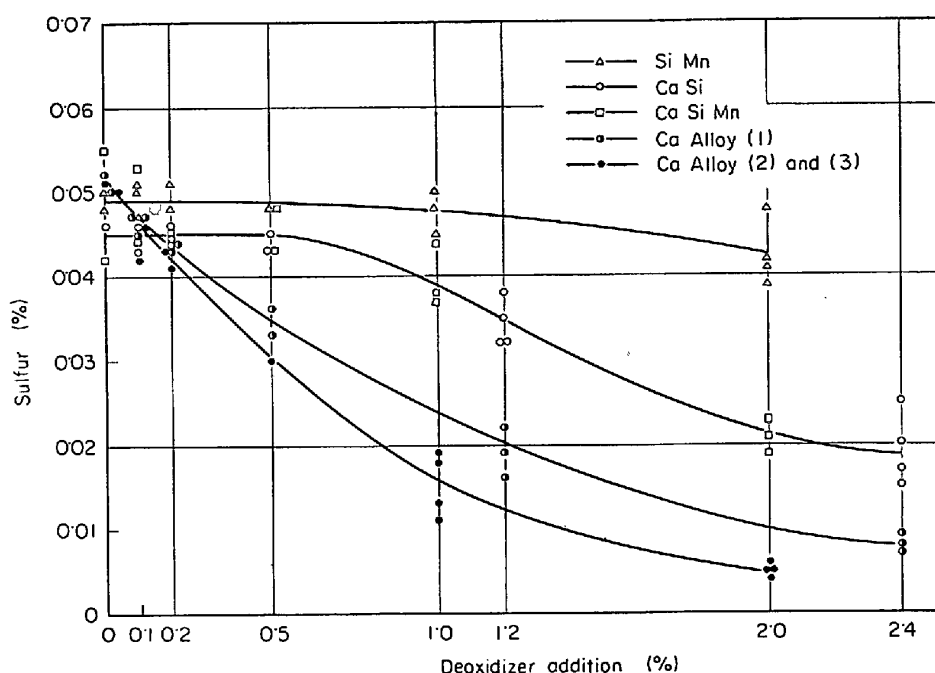


Fig. 10. Effect of various complex deoxidizers upon sulfur residuals in steel.

Fig. 9は Ca 合金(1)より Ca 含有量の比較的高い Ca 合金(2)または(3)を単独で添加して得られた Heats 11 と 12 の結果である。両 Ca 合金の組成は Mn のほか成分的に多少の相違はあるが、Al や Ca がほとんど同程度に含有しているため脱酸過程はほぼ同様であり、脱硫経過に多少の変動がみられるものの最終の 2% 添加においていずれも  $\underline{S}$  は 0.005% の値を示した。またこの脱硫限は Ca 含有量の低い Ca 合金(1)を使用した場合より低い値で脱硫能の高いことが判明した。さてこれまでの実験結果から明らかになったように、SiMn や各種 Ca 複合脱酸剤の添加で脱酸限には合金元素である C, Si, や Mn の歩留の差に応じて多少の変動が認められたものの脱酸過程はほぼ類似の傾向がみられた。しかしながら脱硫過程にはかなりの相異が認められたので、各種脱酸剤による脱硫経過を Fig. 10 に比較した。これから明らかごとく SiMn の分割添加では脱硫がほとんどみられないが、CaSi や CaSiMn では 1% 以上の添加で脱硫が進行するようになり、Ca 合金(1)、(2)または(3)では添加量の増加とともに脱硫作用がより促進され、とくに Ca 合金(2)と(3)の場合に顕著であった。このように Al を含有する Ca 合金の添加量とともに脱酸と同時に著しい脱硫効果が認められた原因として、(1)塩基性ライニング坩堝を使用して溶鉄表面を CaO 粉末で遮蔽し、復硫を防止したこと、(2)脱酸剤添加時には攪拌運動をともなつたこと、(3) Al および Ca を含有する Ca 複合脱酸剤を添加すると、Al が主

として脱酸に寄与して Ca の酸化消費が少なくなり、それだけ CaS の生成を助長するようになるため Ca による脱硫作用が促進されたことによるものではないかと推察された。

### 3.3 実験結果の検討

電解鉄の溶落後 FeS を添加した S の高い溶鉄中に Ca 複合脱酸剤を添加すると、その添加量により脱酸に続いて脱硫の進行することが確認できたが、脱硫効果に関しては脱酸剤の組成によつて差異を生じた。そこで種々の Ca 複合脱酸剤を添加した場合の脱酸脱硫過程における  $\underline{O}$  と  $\underline{S}$  の関係を求めたのが Fig. 11 である。CaO と CaF<sub>2</sub> で作成した坩堝を用いて脱硫実験を行なつた FISCHER<sup>1)</sup>らの結果をも図示したが、この場合  $\underline{S}/\underline{O}=4.0$  となつている。これは従来から知られているように CaO スラグによる脱硫反応の機構にもとづくものである。本実験では初期  $\underline{O}$  が約 0.2%、初期  $\underline{S}$  が約 0.05% の溶鉄を Ca 脱酸することにより、いずれの場合も、最初に、ある臨界値まで  $\underline{O}$  が優先的に低下し、その後  $\underline{S}$  が低下を示すようになる直線関係が求められた。CaSi や CaSiMn を用いた場合には、Mn, Si の予備脱酸のあるなしに関係なく  $\underline{O}$  が 0.022% に低下するまで  $\underline{S}$  の低下は非常に緩慢であり、その後  $\underline{S}/\underline{O}=2.3$  の勾配で S が減少するようになる。Ca 合金(1)、(2)および(3)を用いた場合には、 $\underline{O}$  の比較的高い値から  $\underline{S}$  の減少が認められ、Ca 合金(1)では  $\underline{O}$  0.044% 以下で  $\underline{S}/\underline{O}=0.9$  となり、Ca 合金(2)および(3)では  $\underline{O}$  0.045%



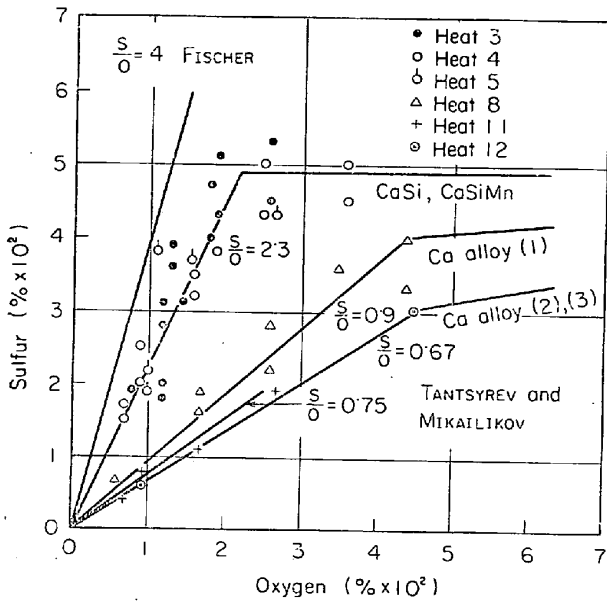
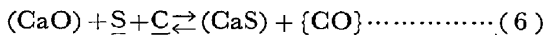


Fig. 11. Dependence of sulfur content on oxygen content in steel when the method of desulfurization is different.

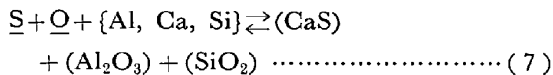
以下で  $S/O=0.67$  の値が得られ脱硫度の最もよいことが確認された。ここでスラッグによる脱硫反応を考えると、脱硫の基本反応は



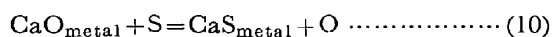
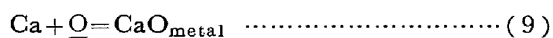
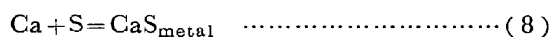
式(5)で生成する  $O$  が還元されることによつて  $(CaS)$  生成の反応が右へ進行する。 $O$  は普通  $C$  による還元で式(6)が、



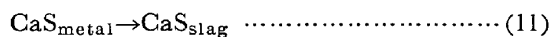
成立する。本実験のごとく塩基性ライニング坩堝を使用し、 $CaO$  溶剤下の還元性雰囲気の下で、 $C$  の低い溶鉄中に  $Ca$  複合金を直接分割添加すると、添加量とともに強制脱酸され、溶鉄中の  $O$ 、 $S$  と脱酸剤から溶けこむ  $Al$ 、 $Ca$ 、 $Si$  との間に次の脱酸脱硫反応が起こる。



特に脱硫反応については、次式のごとく直接あるいは間接に溶鉄中で  $Ca$  が  $S$  と結合するか無秩序に分布しているオキシ硫化物および単なる硫化物が  $Ca$  により還元されるかして脱硫がすみやかに進行するものと考えられる。



式(8)および(10)より



強力な脱酸剤である  $Ca$  は溶鉄中で安定な硫化物をつ

くり、溶鉄にとけないで浮上するか坩堝壁に吸着されるので脱硫が行なわれる。また溶湯表面と大気との遮蔽が不完全であつたり、溶鉄中に  $Ca$  の供給が断たれると溶解雰囲気によつて復硫が起こる。すなわち Fig. 2 の実験結果から、復硫と  $O$  の増加が平行しているとみなされるので式(5)の逆反応が起こるものと考えられる。したがつて溶湯表面を  $CaO$  で遮蔽することは、大気からの酸素の供給を断つことと、浮上してくる  $CaS$  を捕捉して復硫の防止に寄与する。

Fig. 11 から FISCHER<sup>1)</sup>らの  $CaO$  スラッグ反応による静的条件下での脱硫実験では、 $S/O=4.0$  であるが、取鍋中の溶鉄を脱硫溶剤と攪拌すれば  $S/O=1.5$  になることを示した。また TANTSYREV<sup>2)</sup>らは塩基性高周波炉で溶製した  $0.1\%C$ 、 $0.05\%S$  の溶鋼に対し、 $Ca$ 、 $Mg$  を含む複合金を浴中添加し脱硫効果を、検討している。その複合金は、 $20\%Ca$ 、 $12\%Mg$ 、 $42\%Si$ 、 $<2\%Al$ 、 $Bal. Fe$  からなる合成合金であり、チューブ中に充填したものを取鍋底にとどくまですみやかに浸漬させ最終脱酸剤として使用したところ、図中に付記したとおり  $S/O=0.75$  の値を得ている。この場合は  $0.1\%C$  溶鋼における実験であり、著者らの場合より  $C$  が高目であるから  $S$  の活量を高めそれだけ脱硫反応の促進に寄与していることも考慮されねばならない。本実験で  $CaSi$  や  $CaSiMn$  を使用した場合に  $S/O=2.3$  で比較的高い値を示したのは、 $Al$  を含有していないことが大きな原因のように考えられる。要するにスラッグ精錬などに比較して  $Al$  を適量含む  $Ca$  複合金を溶鉄中に直接添加した場合、一定の  $O$  に対して  $S$  が低くなること、すなわち脱硫度の増加することが認められた。さらに脱硫方法によつて同一  $O$  に対する  $S$  が変化する理由の一つとして反応相の接触面積が増加し  $S \rightarrow (S)$  の移動速度がはやくなるためと考えられたが、その機構などについては今後検討されるべきところであろう。

Heat 8, 9 および L-3 で  $Al$ 、 $Ca$ 、 $O$  の最終値 (たとえば L-3,  $0.031\%Al$ 、 $0.005\%Ca$ 、 $0.0042\%O$ ) から  $Al$  脱酸による学振推定値<sup>3)</sup>ならびに小林ら<sup>4)</sup>の値をもとに  $1600^\circ C$  での平衡定数  $K_{ca}$  を求めてみたが低い値が得られた。これは  $a_{CaO}$  や  $e_o^{(Ca)}$  のとりかたに問題はあつても、本実験においては  $Ca$  や  $O$  の分析値が比較的高い値を示していたように、脱酸の定常値が高く、試料中に介在物の存在が認められたことが大きな原因ではないかと考えられた。

次に X 線マイクロアナライザーにより介在物組成の同定を行なつた。測定条件は加速電圧  $15KV$ 、試料電流  $0.01\mu A$ 、相対強度の補正には既知組成の  $FeS_2$ 、 $Al_2O_3$ 、

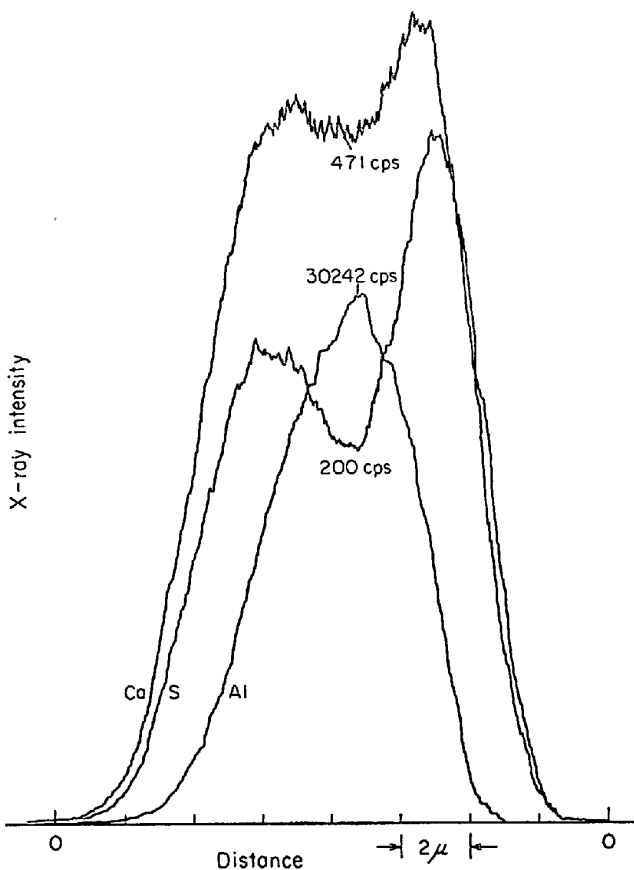


Fig. 12. Line scans of electron-probe microanalysis of  $AlK\alpha$ ,  $CaK\alpha$  and  $SK\alpha$  from the non-metallic inclusion in Heat 8.

$CaO \cdot SiO_2$  および  $SiO_2$  を用いて近似的に計算を試みた。2%のCa合金(1)で脱酸したFeSを添加しないHeat 7の鋼塊内に認められた介在物について線分析し、同定結果を総括したところ介在物組成として $CaO$  42~46%,  $Al_2O_3$  48~54%,  $CaS$  0~10%の値を得た。Fig. 12はあらかじめFeSを0.12%添加し、2%のCa合金(1)で脱酸したHeat 8の鋼塊内に認められた約12 $\mu$ 径の介在物について線分析したものである。この介在物の中心部には $Al_2O_3$ が認められ、周辺はCaSを含んだCa-Al-O-S系のものであり、平均組成として $CaO$  26~35%,  $Al_2O_3$  40~54%,  $CaS$  11~34%の値が得られた。以上のごとく鋼塊内に認められた介在物組成として $CaO$ が高くまた $SiO_2$ が認められなかつたのは、Ca合金の添加量が2%以上であつたため、合金中のAlとCaが介在物生成の主成分的役割を果たした結果によるものと考えられる。

最後にTable 3に挙げた各鋼塊の化学成分に注目してみると、SiMn脱酸の場合にはC, Mnが比較的高く残留し、またCaSi添加ではSiの歩留が90~100%となつている。一方Ca量として10%程度のCa合金

(1)を添加したHeats 7, 8, 9および10に注目してみれば明かなように、Siは100%, Alは30~60%の歩留を示し、Ca量として20%程度のCa合金(2)や(3)を添加したHeats 11および12ではSiは約70%, Alは10~15%の歩留でいずれも低くなり、Ca合金の組成によつて差を生ずる傾向が認められた。この事実からCa合金(2)または(3)のごとき組成を有する複合脱酸剤の添加により、脱酸について脱硫もすみやかに進行し清浄な機械的性質の好ましい鋼を得ることが期待できる。

#### 4. 結 論

マグネシヤライニング坩堝中で電解鉄を2kg大気溶解し、1600°Cで $CaO$ 遮蔽下、SiMnやCa複合脱酸剤を浴中に一時または分割添加して、経時変化ならびに脱酸剤添加量による溶鉄中のOとSの変化を調査した。

(1) SiMn 2%で脱酸した場合、一時または分割添加にかかわらず0.004% Oの低い脱酸限が得られたが、脱硫効果は少ない。CaSi, CaSiMn, CaSiBaの添加では脱酸過程はSiMnと同様な傾向を示し、1%以上の添加で脱硫作用が認められた。Ca合金(1), (2)および(3)を添加したところ溶鉄中のOの減少に続いてSの低下が認められ、脱硫限として0.004~0.007%の値が得られた。

(2) Alを含有するCa合金(1), (2)および(3)を浴中に分割添加した場合、脱酸過程におけるS/Oは0.67~0.9の値を示す直線関係が得られ、脱硫の顕著なことが確認できた。

(3) Ca合金(1)を2%添加した鋼塊における非金属介在物をEPMAで同定した結果、 $CaO$  26~46%,  $Al_2O_3$  40~54%,  $CaS$  0~34%からなるCa-Al-O-S系の組成であることが確認できた。

(4) 本実験条件下では、Ca複合金の組成により脱酸完了後の鋼塊におけるSiやAlの歩留が異なり、脱硫能にも若干の差が見い出されたことから、溶鋼の脱酸脱硫添加剤としてAl:Ca:Si:Mn:Fe=1:1:1:1:1の組成比からなる複合金が有効である。

おわりに分析にご協力下さいました本所共通分析室ならびに東北特殊鋼株式会社分析室の各位、EPMAによる介在物の同定にご援助いただいた東北大学工学部金属加工学科講師渡辺融氏に厚く御礼申し上げます。また校閲に助力下された本所助教授坂上六郎博士に厚く謝意を表します。

## 文 献

- 1) *W. A. FISCHER and T. COHNEN*: Arch. Eisenhüttenw., 21(1950), p. 355
- 2) *V. V. TANTSYREV and S. V. MIKAILIKOV*: Stal, (1968) 2, p.123
- 3) *E. J. DUNN*: Modern Castings, 39(1961), p.90
- 4) *M. WAHLSTER et al.*: Stahl u. Eisen, 90(1970), p. 1013
- 5) *A. M. SAMARIN*: (川合, 大谷訳)鋼の脱酸の物理化学的原理, (1964), p. 40 [日本鉄鋼協会]
- 6) *D. L. SPONSELLER, and R. A. FLINN*: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964) 6, p. 876
- 7) *E. KUDIELKA, R. MITSCHKE, and R. ROSEGGER*: Radex-Rundschau, (1970) 3, p. 176
- 8) 学振第 19 委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968), 日刊工業新聞社
- 9) 小林, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 56(1970)8, p.998