

論 文

溶鉄への脱酸剤の溶解過程と酸化物系介在物の
生成機構について*

伊藤公允**・近藤恒次***・前田真人****・佐野幸吉*****

On the Dissolution Process of Deoxidizer into Molten Iron and the
Mechanism of Formation of Oxide Inclusions

Koin ITO, Kanji KONDO, Mahito MAEDA, and Kokichi SANO

Synopsis:

The dissolution of deoxidizer into molten iron was studied. The distribution of added element in the intermediate layer after solidification was greatly varied with the rate of cooling. Owing to the difference of density between inclusions and matrix, inclusions migrated during their formation and also solidification of the melt. Accordingly, the composition of inclusion varied with the change of concentration of deoxidizer in matrix, but was not exactly in equilibrium with that of matrix containing. It is well known that by the addition of solid Al-Fe alloy containing above 0.3%Al, oxide inclusions formed dendrite clusters. On the other hand, by the addition of molten Al-Fe alloy containing below 2%Al at 1600 and 1800°C, inclusions formed ordinary cloud cluster but not dendrite cluster. The formation of dendrite cluster is assumed to be caused by the orientated coagulation of oxide inclusions induced by some factors such as Al concentration gradient or temperature gradient being present in molten iron.

(Received Mar. 22, 1971)

1. 結 言

溶鉄に脱酸剤を投入した場合の酸化物系介在物の生成、成長に関しては多くの研究が報告されているが、その大部分は投入された脱酸剤が溶鉄に均一に溶解した段階からの酸化物粒子の成長、浮上分離について考察している。本研究室ではこの脱酸反応の初期段階として脱酸剤が溶解し、攪拌または拡散によつて溶鉄中へ溶解してゆく際に酸化物粒子がどのように生成し、成長するかについて幾つかの報告を行なつてきたがその機構についてなお疑問の点が多い^{1)~5)}。たとえば小島ら³⁾は溶鉄に脱酸剤としてCrを添加した場合に境界附近のCrの濃度分布について特異な結果を得ており、そのCr濃度と介在物組成との関係から生成機構を推定している。また鰐部ら¹⁾は溶鉄のAl脱酸の研究において層状介在物の成長とAl濃度分布との関係から反応機構を推定している。いずれの場合も境界附近の脱酸剤の濃度分布および介在物の観察位置がその成長時のままであると仮定して

考察が行なわれている。しかし溶鉄を炉冷、凝固させて観察試料を得ているので、凝固過程における境界部分の濃度分布の変化および介在物の移動は考慮してみる必要があると考えられる。ここでは凝固過程におけるそれら変動を調べるために溶解条件、凝固速度などを変えて実験した。

2. 実 験 方 法

脱酸剤の溶解過程を調べるためつぎのような実験を行なつた。1) 電解鉄約250gを多孔質マグネシヤ坩堝に入れ精製Ar気流中で高周波溶解し、水素還元または酸化鉄添加により酸素濃度を0.002~0.10%に調節した

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和46年3月22日受付

** 名古屋大学工学部 工博

*** 川崎製鉄(株)千葉製鉄所

**** 三菱自動車(株)水島工場

***** 名古屋大学名誉教授 理博

鉄浴を 1550~1580°C に保持し、これに脱酸剤約10g を投入し、所定時間後に加熱電源を切り放冷凝固した。
 2) 同様に高周波溶解した鉄浴中に、底から約 30 mm の位置に孔をあけた一端封じの内径 9 mm の石英管に脱酸剤 2~3 g を入れたものを浸して溶鉄約 15 g を流入させ、所定時間後に石英管を取出して水中急冷した。
 3) これらと比較するため電解鉄 90~150 g を微密質アルミナ坩堝でタンマン炉溶解した静止浴に脱酸剤約 10 g を添加し所定時間後に加熱電源を切り、発熱体下端の水冷却部へ坩堝を下げて急速に凝固させた。低融点の脱酸剤を加えるには、下端に小孔をあけた石英管に脱酸剤を入れて溶鉄表面の直上に保持して溶融後流入させた。
 4) Al および Al-Fe 合金を溶融後に溶鉄へ添加する場合には、脱酸剤が精製 Ar 中の残留酸素により表面が酸化される

のでつぎのように実験した。用いた装置の概要を Fig. 1 に示す。下の坩堝中の溶鉄 100 g が所定の温度に達してから上の坩堝を下げ、その底面を溶鉄表面上数 mm に保持して Al-Fe 合金 20 g を急速に溶融し、所定の温度に達したら直ちにストッパー C を上げて脱酸剤を溶鉄中に流入させる。所定時間経過したら、反応管下部の蓋 E を外して静かに下の坩堝を取出し水中急冷した。雰囲気には精製 Ar を使用したが、合金の Al 濃度が高い場合には数% H₂ を加えその表面酸化を防止した。またこの脱酸反応の途中で、先端に Fe 板をつけた Fe 棒により反応層を攪拌して介在物クラスターの凝集状態の変化を調べた。

以上の各実験により得られた試料を鉄・脱酸剤境界面に垂直な方向に切断し、断面を十分に研磨して EPMA により脱酸元素濃度分布と介在物組成を、また顕微鏡観察により介在物分布を調べた。脱酸剤として高純度 Cr, 80%V-Fe, 70%Mn-Fe, 50% Si-Fe, Al および Al-Fe 合金を使用した。

3. 実験結果

クロム脱酸 高周波溶解鉄浴に純クロムを投入した試料の境界部分における Cr 濃度分布の測定結果の一例を Fig. 2 の A に示すこの例では溶鉄の酸素濃度は 0.005% であり介在物は生成しなかつた。未溶融の純 Cr が残つ

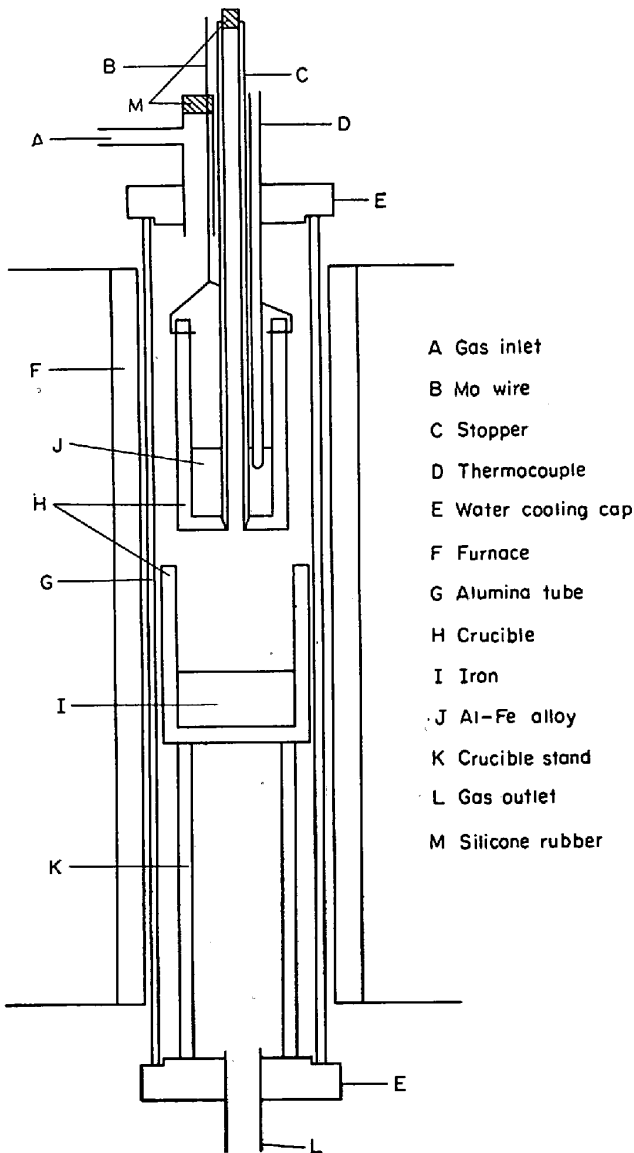
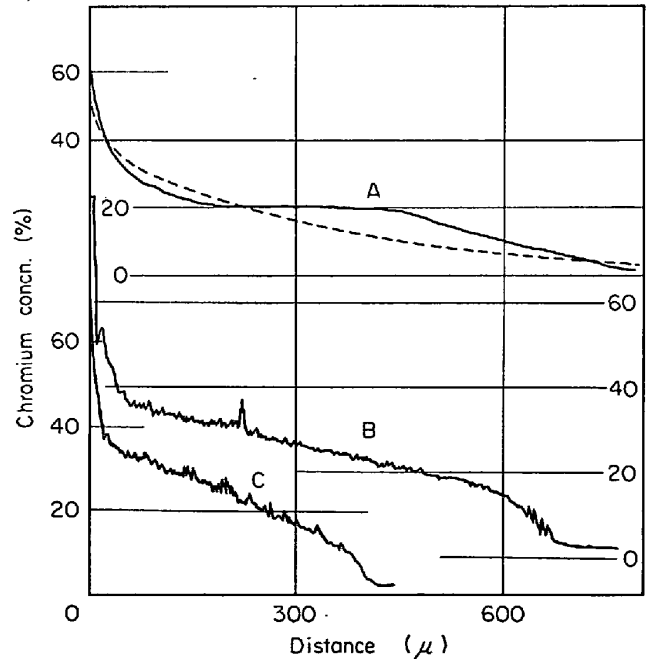


Fig. 1. Apparatus used for adding molten Al-Fe alloy into molten iron.



A : After deoxidation in induction furnace for 30sec.
 B : In Tamman furnace for 30sec.
 C : In quartz tube for 10sec.

Fig. 2. Distribution of chromium in matrix around the added Cr.

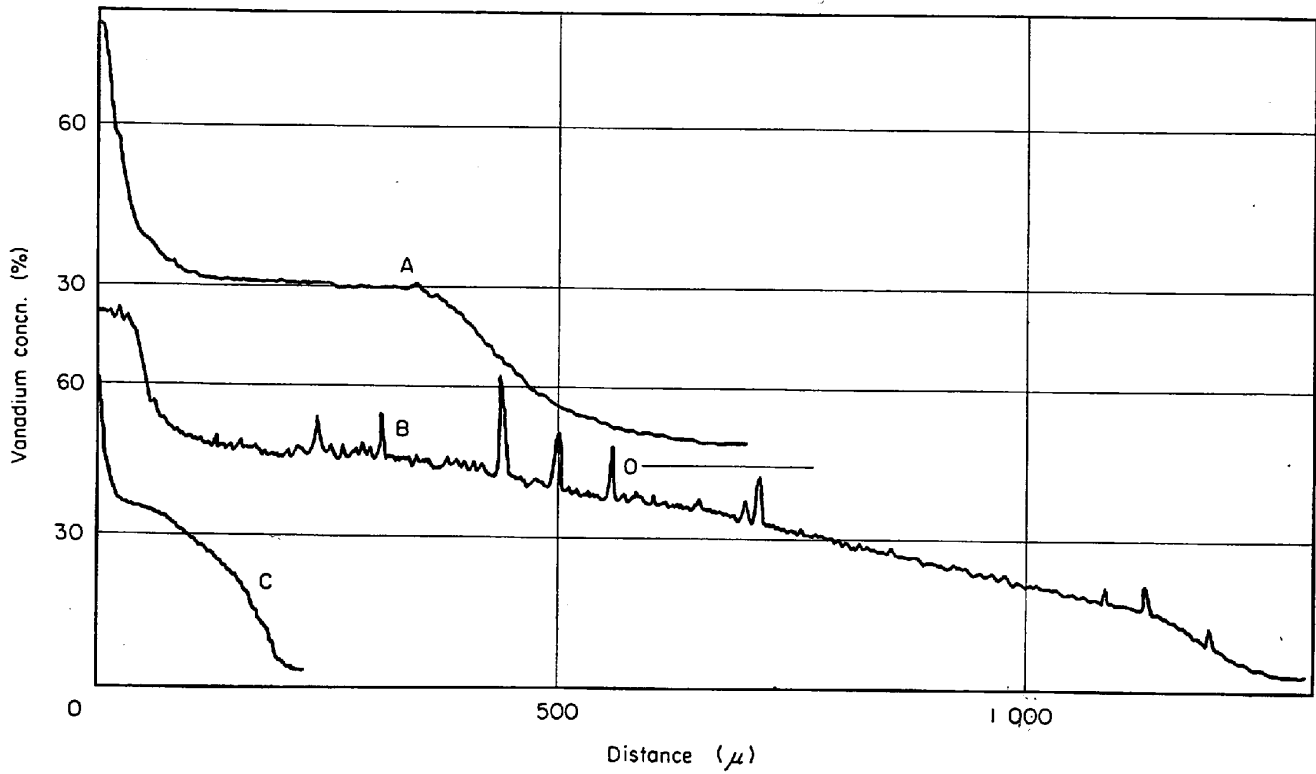


Fig. 3. Distribution of vanadium in matrix around the added 80%V-Fe alloy.
 A : After deoxidation in induction furnace for 30 sec. B : In tamman furnace for 60 sec.
 C : In quartz tube for 9 sec.

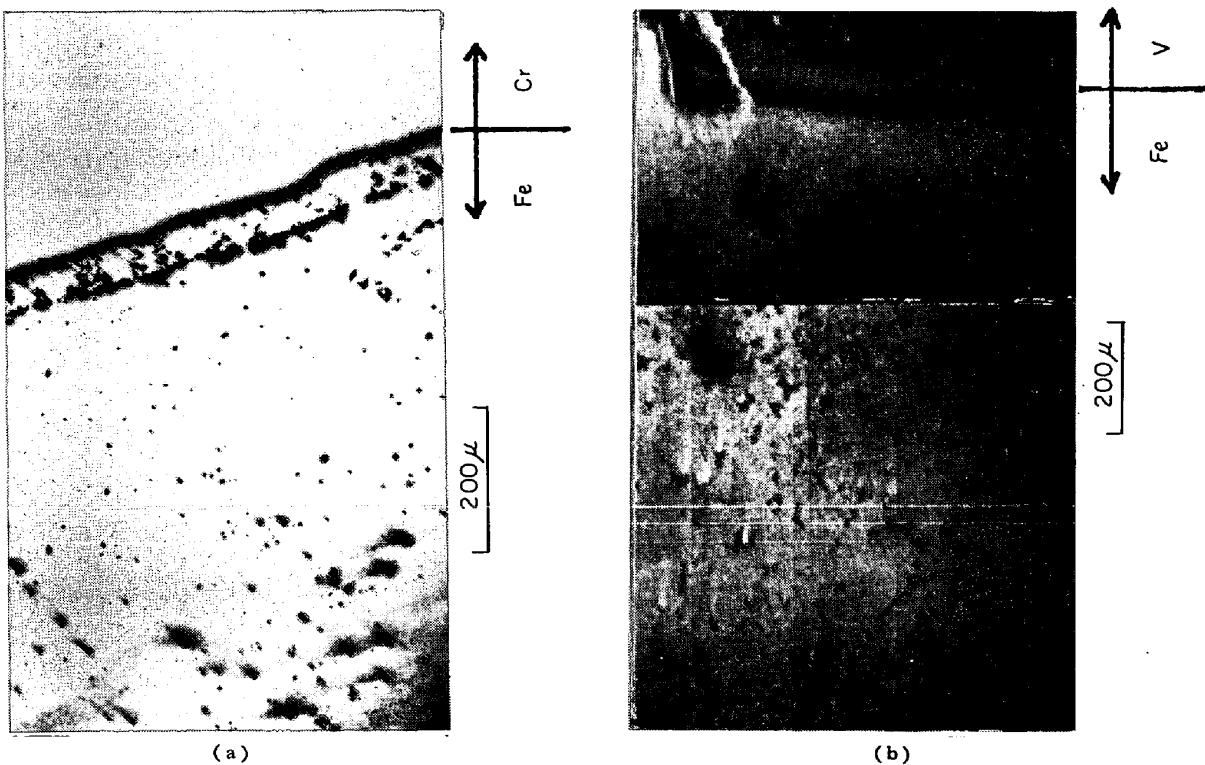


Photo. 1. Oxide inclusions. (a): Cr deoxidation in a quartz tube at 1600°C for 9 sec.
 (b): V deoxidation in a quartz tube at 1600°C for 10 sec. Initial oxygen concentration in iron: 0.10%.

ており、その表面から溶鉄側へ約 60% から 0% までの Cr の濃度変化があり、約 20%Cr の広い平坦部が存在した。溶鉄の酸素濃度が高い場合にはこの境界層における Cr の濃度分布は全く同様に現われて介在物が分布し、先に小島ら³⁾が報告した結果とよく一致していた。石英管流入法により得られた試料の Cr 濃度分布の一例を Fig. 2C に示す。未溶解の純 Cr 表面から溶鉄側へ約 60% から約 10% までのほぼ直線的な濃度変化と、10%以下ではより急な濃度変化が認められた。タンマン炉による実験結果を Fig. 2 の B に示す。境界層の Cr 濃度分布に約 20% Cr の平坦部は明瞭には現われなかった。

各実験において冷却開始から凝固完了までの所要時間は高周波浴では 40~45 sec, 石英管流入法では 5 sec 以下, タンマン炉浴では溶鉄量により 15~25 sec であつた。

バナジウム脱酸 化学的、物理的性質がクロムとよく似ているバナジウムを添加した結果を Fig. 3 に示す。高周波浴での実験結果では、境界層でのバナジウム濃度分布に約 30%V の広い平坦部が現われている。

クロムおよびバナジウム脱酸により生成した介在物を Photo. 1 に示し、これらの EPMA 分析結果を Fig. 4 に示す。酸化物中の Cr, V の割合は脱酸剤側から鉄側へ移るにつれて確かに減少しているが、それぞれのマトリクス中の Cr, V 濃度と平衡すると考えられている酸化物組成より Cr, V が少ないものが多かつた。

シリコン、マンガン脱酸 フェロシリコンあるいはフェロマンガンを高周波炉鉄浴に投入すると、急速に溶融

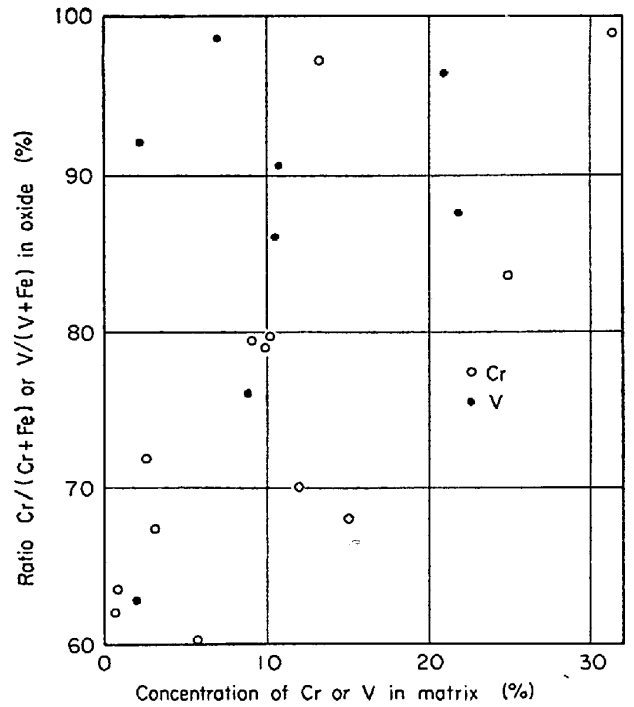


Fig. 4. Relation between the composition of oxide and concentration of deoxidizer in matrix.

混合して数 sec で均一化して溶解の過程を知ることができなかつた。またタンマン炉鉄浴へ低温の固体を投入すると、溶鉄表面がいつたん凝固し再び溶融してから脱酸剤の溶解が進行した。すなわち脱酸剤が溶融した時点で冷却凝固を開始した試料では、凝固中の鉄の収縮により生じた数個の収縮孔に、上層の脱酸剤が流入凝固したと考えられるものが得られた。そこでこれら低融点の脱酸剤はほぼ同じ温度の液体として添加した。得られた試料

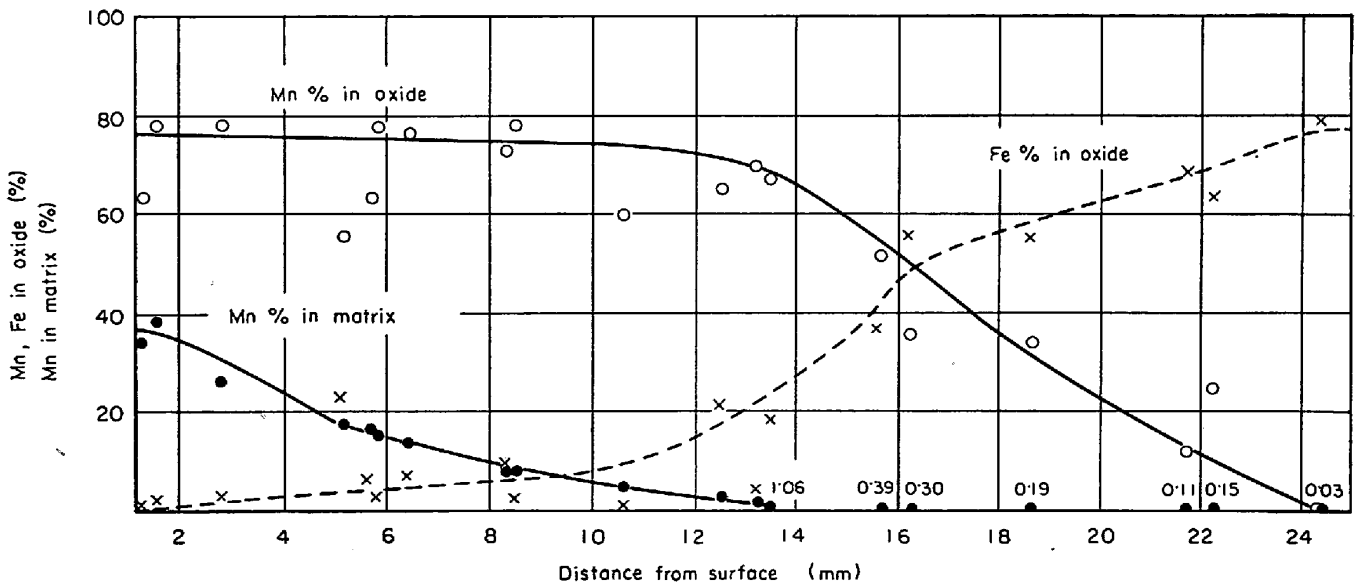


Fig. 5. Distribution of manganese in matrix and change of composition of oxide after deoxidation at 1560°C for 10 min.

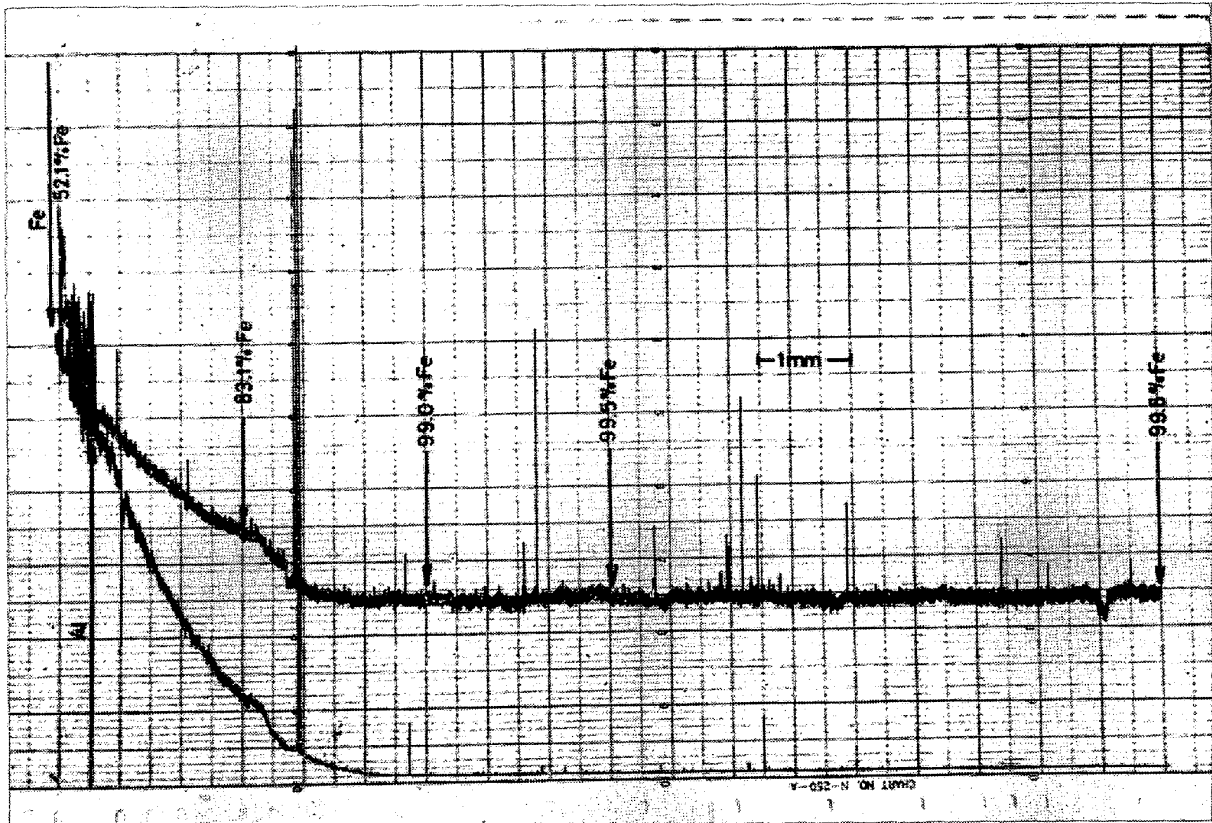


Photo. 2. Distribution of Fe and Al in matrix after Al deoxidation for 10 min at 1600°C.

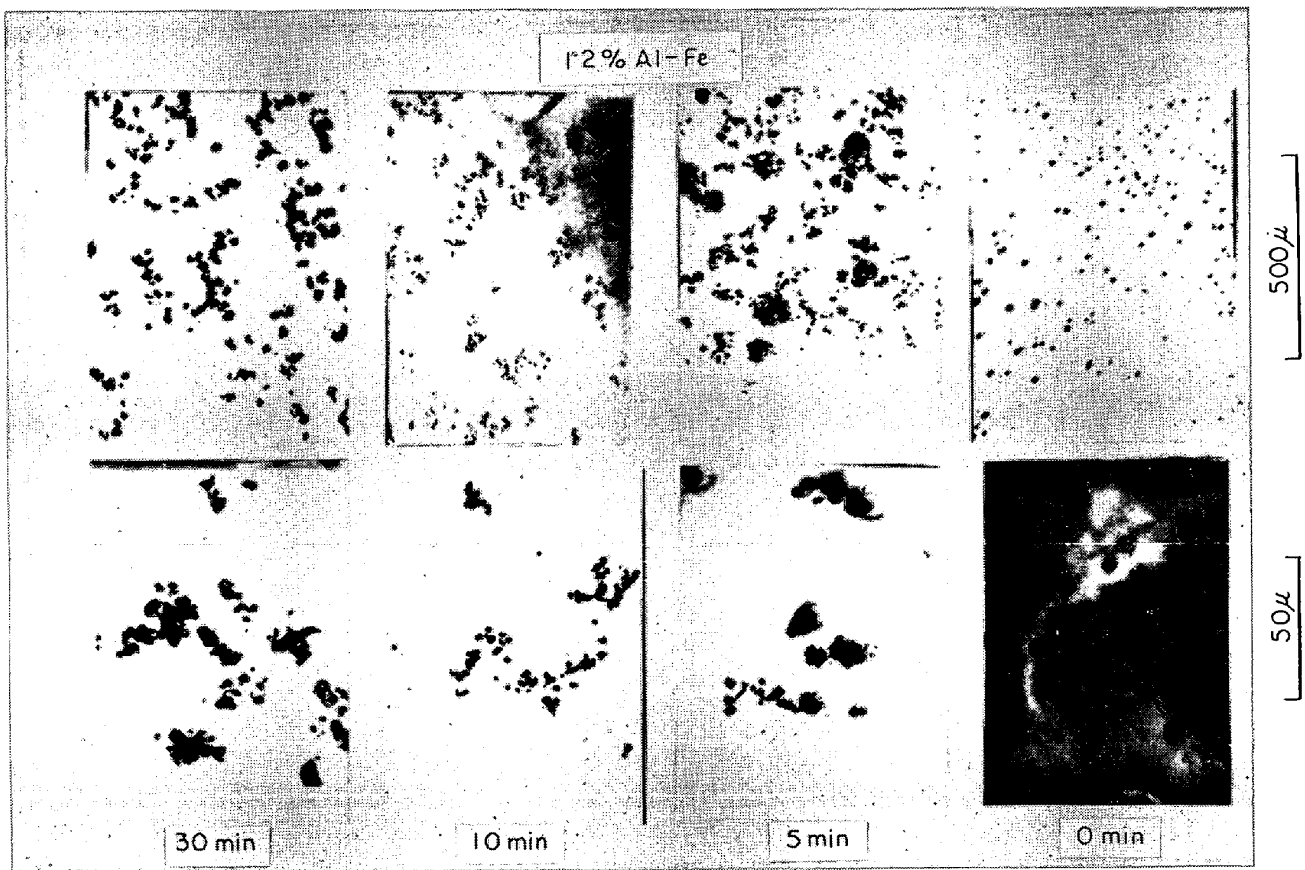


Photo. 3. Change of inclusions with reaction time, where 1.2%Al-Fe alloy was added at 1600°C

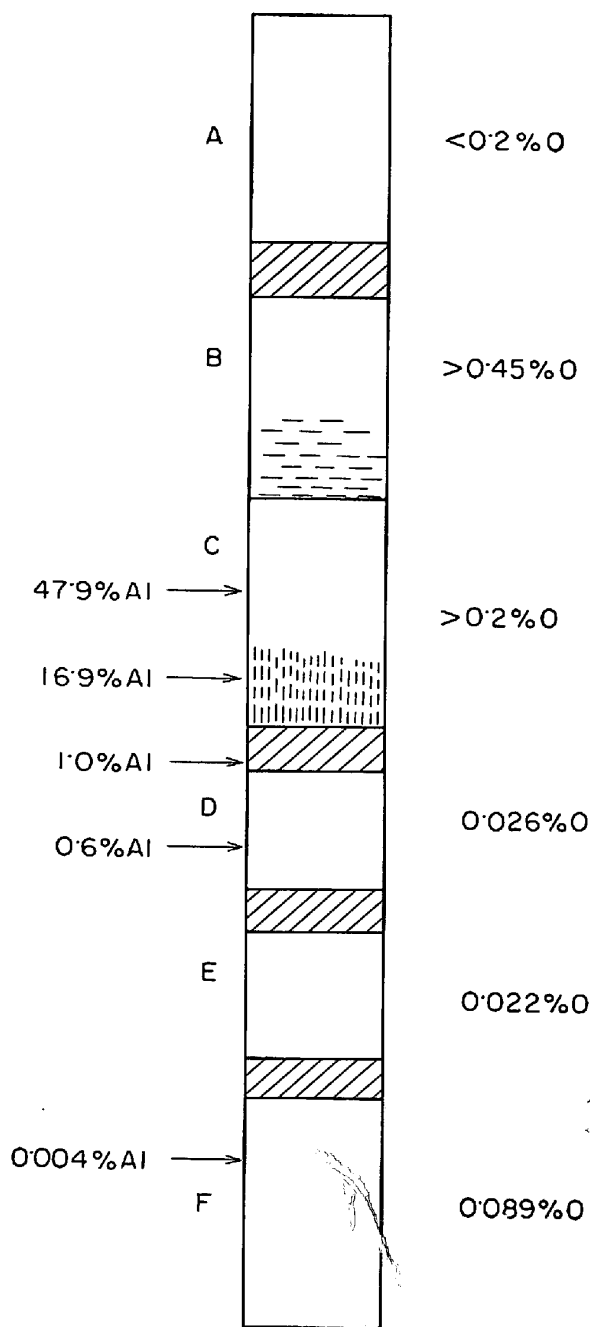


Fig. 6. Results of chemical analysis of the specimen shown in Photo. 2.

の脱酸剤濃度分布と介在物組成変化の一例を Fig. 5 に示す。この場合には 2 液の混合が拡散により進行していると考えられる結果が得られた。

アルミニウム脱酸 純 Al を投入した試料の Al 濃度分布を Photo. 2 に示す。この結果は、先に鋸部らりが内径 6 mm のアルミナ管内で行なった脱酸実験の結果とよく似ている。この試料の各部分の酸素分析結果を Fig. 6 に示す。同図で A, B 部はメタル中に多量の酸化物が入りもろくなっていたので確かに濃度を求められなかった。また下端 F 部の酸素濃度は Al 添加前の溶解

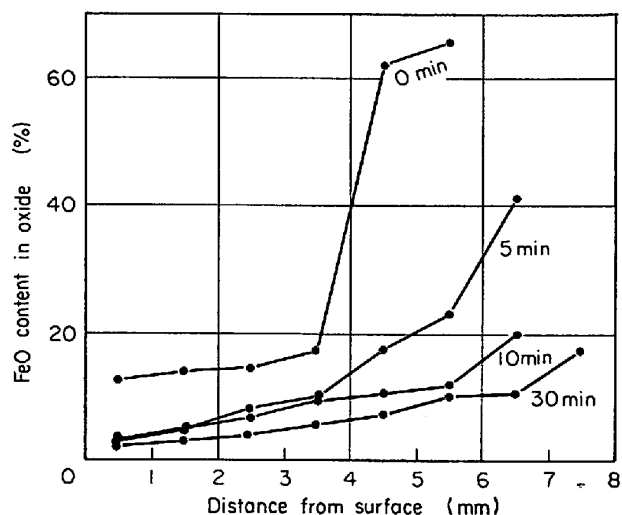


Fig. 7. Change of FeO content in inclusion with the distance from surface.

のそれと一致した。

Photo. 3 に反応時間による介在物の形状変化を示す。介在物は反応初期には分散しているが、時間の経過とともに次第に凝集している。添加合金の Al 濃度が高いほどクラスターが発生しやすくなることが Photo. 4 から推定される。固体合金を添加した場合には 0.3% Al-Fe 合金でも粒子数は少なく明らかに樹枝状クラスターが生じたが、液体合金添加では 3% Al 以上で樹枝状クラスターが、それ以下では雲状クラスターが得られた。溶鉄温度 1800°C の場合にも、Photo. 5 に示すように 1.8% Al-Fe 合金添加で雲状クラスターが現われた。またこれら介在物の組成は、Fig. 7 に示すようにマトリクス中の Al 濃度上昇ともなつて FeO から Al_2O_3 へ次第に変化している。

脱酸反応の途中で境界層を攪拌した試料の一例を Photo. 6 に示す。この例では脱酸剤と溶鉄の密度差が大きく、攪拌が十分有効でなかつたのでまた急速に上下 2 相に分離して、あらためて反応が進行した状態が得られた。しかし脱酸剤の Al 濃度が低い場合には、合金の一部が溶鉄中に小粒となつて入り、その周囲で反応が進み酸化物粒子とクラスターが溶鉄中の広い範囲で生成した。

4. 考 察

脱酸剤が溶鉄中へ溶解してゆく境界層、すなわちもとの脱酸剤と溶鉄との中間層における Si, Mn, Al など濃度分布は、溶解がおもに拡散により進行していると考えて差支えないような単純な曲線で表わされる。これに対して高周波浴での Cr, V 脱酸では、濃度分布は中間に平坦部があり、その両側に大きな濃度勾配があつた。

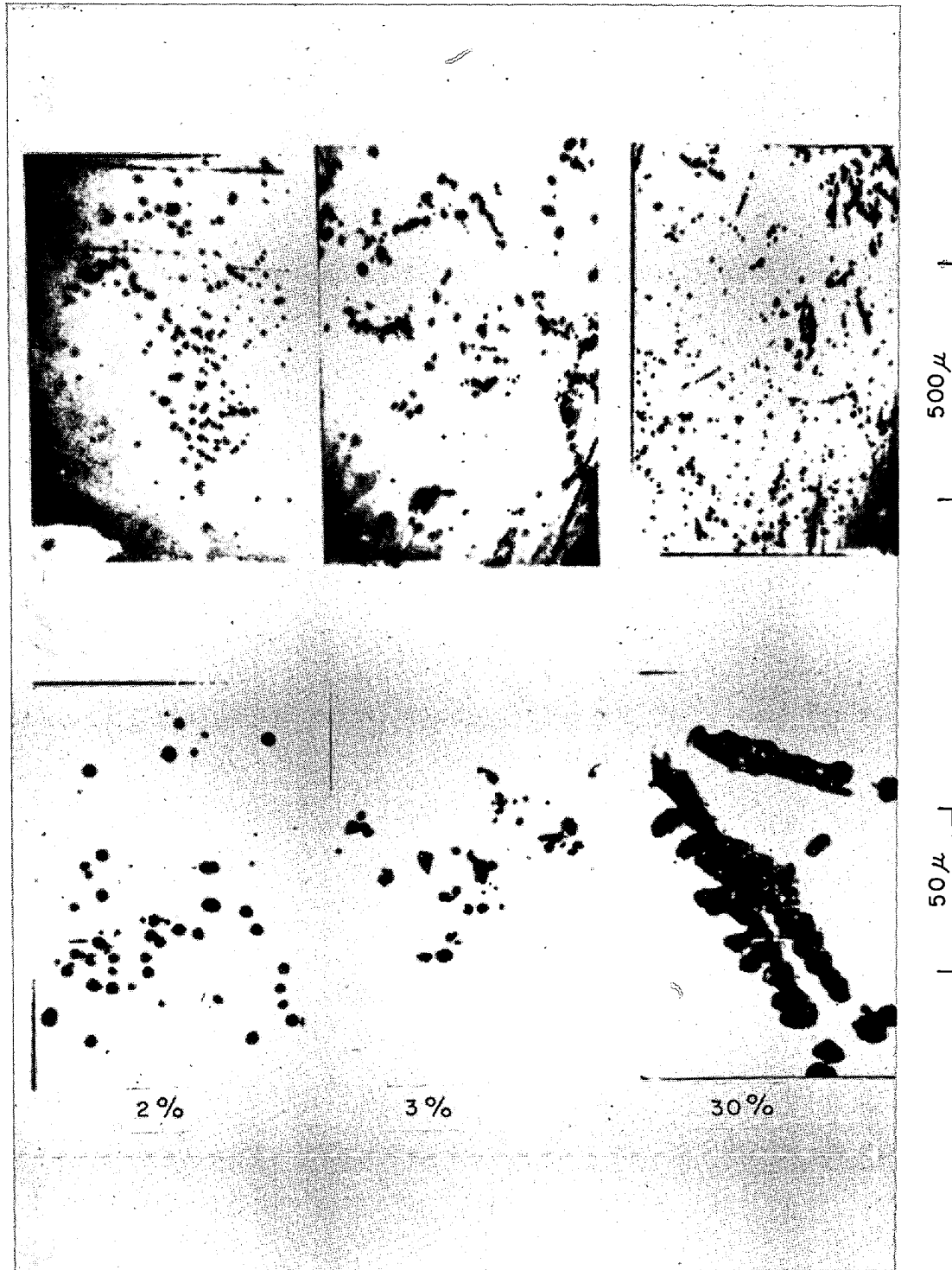


Photo. 4. Inclusions produced by addition of various molten Al-Fe alloys at 1600°C for 5 min.
Initial oxygen concentration in iron: 0.08%.

この境界層厚さは反応時間を変化させてもあまり変化しなかつた。また静止浴での Cr, V 脱酸でも凝固時間をのばすと平坦部が明らかに現われるようになるので、著者らはその原因をつぎのように考えた。Fig. 8 に示す Fe-Cr 二元系状態図から、1600°C では約 60% Cr 以上は固相である。1600°C の溶鉄に純 Cr を添加すると

Cr 表面に 60% Cr 溶液の層が生じ、他の脱酸剤の場合と同様にそこから拡散により溶解が進行し、ある時刻に Fig. 2 の A に破線で示すような濃度分布であつたと仮定する。このときに冷却凝固を開始すると、冷却速度が非常にはやければそのままの濃度分布で全体が同時に凝固するであろうが、冷却速度がおそければ融点の高い部

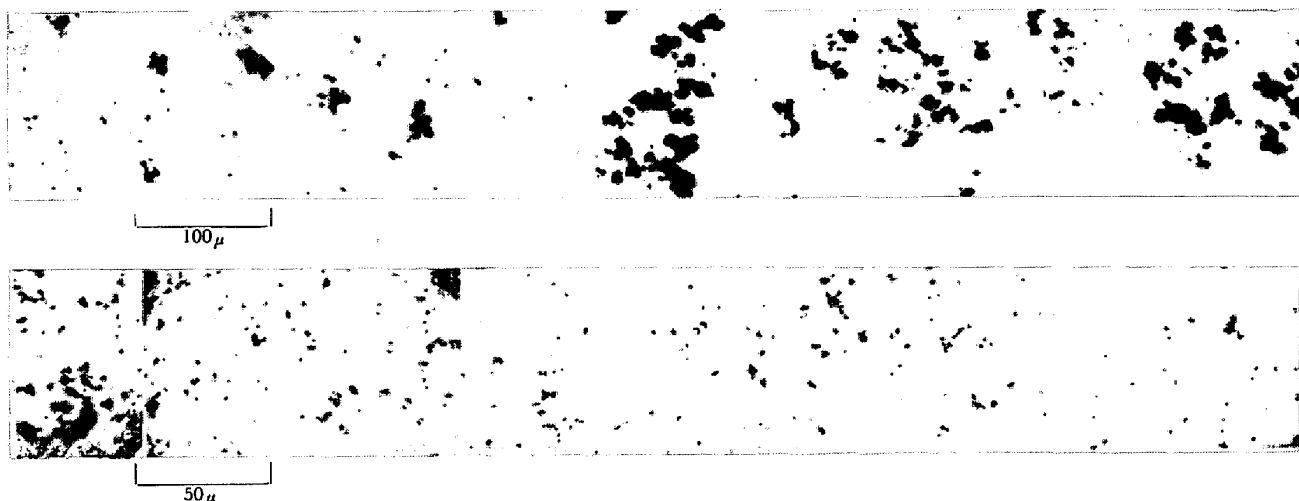


Photo. 5. Inclusions produced by addition of molten 1.8% Al-Fe alloy at 1800°C for 5 min. Initial oxygen concentration in iron: 0.08%.



Photo. 6. Profile of specimen violently stirred at 10 min after addition of molten aluminum at 1600°C. (×4).

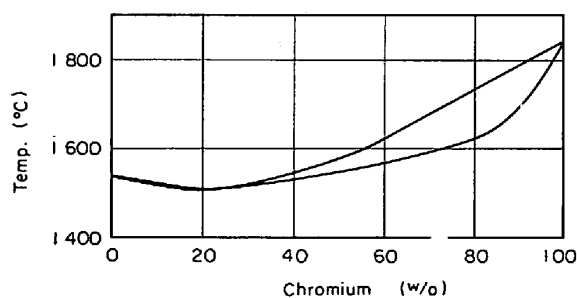


Fig. 8. Phase diagram of Fe-Cr system.

分から順次凝固が始まり最後に共晶組成約 20%Cr の部分が凝固する。この際に凝固面でそれぞれ溶質成分の排出濃化が行なわれるので、凝固速度がおそい試料ほど 20% Cr の平坦部が明りように現われ、凝固速度のはやい石英管流入法の試料では、熔融時の濃度勾配に近い分布が得られたと考えた。全く同じ考え方で Fig. 3 の結果を説明することができる。Fe-V 2元系状態図は Fe-Cr 系と全く似ており、共融点は約 30% V, 1510°C で

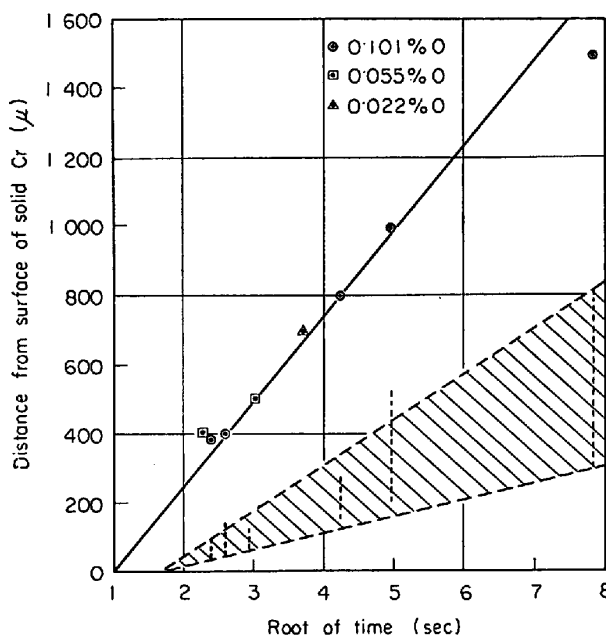


Fig. 9. Relation between the thickness of boundary layer and root of reaction time, given by Cr deoxidation in quartz tube at 1560~1580°C.

Fig. 3 の A の広い平坦部の濃度と一致する。

石英管流入法による Cr 脱酸で、反応時間と境界層厚さとの関係を調べた結果を Fig. 9 に示す。ここで境界層の厚さは純 Cr 表面から 0.05%Cr の点までの距離をとった。また同図に層状酸化物介在物が存在した範囲を斜線部で示した。微小介在物はこの範囲外に、すなわち脱酸素の拡散している境界層全体に認められた。境界層厚さは反応時間 t の境加とともにその平方根に比例して大きくなり、また層状介在物の存在する範囲の広さも同じ傾向を示すことが同図から明らかである。

Fig. 9 から 1560°C の溶鉄中の Cr の拡散係数とし

て $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ が得られた。またフェロバナジン添加の結果から V の拡散係数として $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ が得られた。これらの値はそれぞれ SHURYGIN, SHANTARIN⁶⁾、および MUSIKHIN, ESIN⁷⁾ が炭素飽和溶鉄において求めた結果から計算された値⁸⁾ よりやや小さい程度である。したがって Cr , V の移動は拡散によると考えてよからう。

つぎに Fig. 9 により介在物生成について考えてみた。脱酸剤が溶鉄と接触したとき、すなわち $t = 0$ においては脱酸剤・溶鉄の接触面で最大の過飽和度を示すので、そこで酸化物の生成、介在物が成長が始まる。反応時間の増大とともに、脱酸剤側からの脱酸元素と溶鉄側からの鉄および酸素とが互いに拡散し、その量の大小により最初の接触面のどちら側かに介在物生成層が広がってゆく。したがってある時間 t における純 Cr の境界面は最初の接触面より後退しており、最初の接触面の位置は層状介在物の存在する斜線部の中のどこかであると考えられる。Fig. 9 に示した実験では、反応時間も短く凝固速度もはやいので介在物は生成後にあまり移動していないと考えられるが、粒子が小さいため EPMA で組成を求めることが困難でマトリクスとの組成関係を調べられなかった。

これに対して反応時間または凝固時間が長くなると介在物群の位置は一定せず、上方への移動が認められた。たとえば Cr 添加では介在物群が境界層中の約 20% Cr の部分の高 Cr 側に現われたことも低濃度側に現われたこともある。これは脱酸元素と酸素の移動速度による変化ではなく反応、凝固の際の介在物の上方への浮上による移動の結果と考えられる。介在物の浮上は Fig. 5 に示した Mn 添加の場合にも上部で MnO 含量の低い介在物が存在していることから明らかである。また Al 添加の場合にも Fig. 6 に示したように D , E 部分の酸素量が減少し B , C 部で増加している。これは B , C 部に生成した介在物が集まっていることを示し、鱈部らが介在物抽出により層状介在物群生成層の介在物含量と反応時間の関係を調べた結果 (Table 2⁴⁾) と一致する。したがって凝固後の地鉄中の脱酸剤濃度と介在物の位置とにもとづいて核生成理論を考えることは意味がない。現象を正しく理解するには凝固時における脱酸剤濃度分布の変化、介在物粒子の組成および位置の変化を知らなければならない。

液体 Al 合金の添加と固体合金添加の反応の差は溶解過程の差によるものと考えられる。固体合金を投入した場合には溶鉄上に浮いて溶融し、溶鉄表面から溶解し反応が進行する。これに対して液体合金を流入すると、 Al

濃度が大きい場合には密度差により急速に溶鉄上に浮き、固体合金の場合と同様に溶鉄表面から反応が進行する。液体合金の Al 濃度が低くなると、溶鉄との密度差が少くなり落差による流入時の運動量で合金が溶鉄下部にまで到達し、小粒に分散してそれぞれの境界で溶解と反応が進行するので反応の進行する領域は非常に広くなる。同時に境界における濃度勾配も小さくなる。介在物の成長の経過は Photo. 3 に明らかなようにまず分散した球形に近い粒子が生じ、それらが次第に集合して雲状のクラスターを形成するようになる。合金の Al 濃度が高い場合と固体合金添加の場合には、境界の Al 拡散の方向に平行に主軸をもつた樹枝状クラスターが形成した。この傾向はここで実験した 2 つの温度でほとんど同じであった。 Al 脱酸により生成するアルミナ系介在物がクラスターを形成しやすいことはよく知られており、TORSELL⁹⁾ らはアルミナ粒子が物理的に附着し凝集していると指摘している。これによれば雲状クラスターは溶鉄の攪拌が十分で全体に一樣に生成した介在物粒子が凝集したものであり、樹枝状のクラスターの形成は、溶鉄中のアルミニウム濃度分布あるいは温度分布により粒子の逐次凝集の方向が支配されることによると考えられるが、この点についてはさらに検討しなければならない。

5. 結 言

脱酸剤添加時の介在物生成機構を調べる場合に、その溶解過程と試料採取の際の凝固過程がどのように影響するかについて実験して、つぎの結果が得られた。

1) Cr , V など高融点脱酸剤の場合にも溶鉄への溶解は Mn , Si など低融点脱酸剤と同様に拡散によつて進行するであろう。ただ固体脱酸剤表面に脱酸剤 (飽和) 溶液が生ずる溶解過程が反応の律速に影響しているかもしれない。

2) 反応後の凝固速度は、添加元素の境界における濃度勾配の変化に影響した。また介在物の位置も凝固中に溶鉄との密度差による浮上で変化した。反応時間が 1 min をこえると介在物の成長中の移動もみとめられた。たとえば反応時間を長くすると深部の介在物まで FeO 含量が低下し、脱酸元素濃度と介在物中のその酸化物濃度は平行して変化するが平衡していなかった。したがって有限の凝固速度で得た試料の状態からそのまま核生成を論ずることは正しくないと考えられる。

3) 固体 $Al-Fe$ 合金添加では 0.3% Al 合金でも樹枝状クラスターが生成したのに対して、溶融合金添加では 2% Al 以下では通常の雲状クラスターが生成し、 3

% Al 以上で樹枝状クラスターが生成した。また樹枝状クラスターを成長させてから強く攪拌した場合には雲状クラスターだけが認められた。これは境界部での Al の高濃度または濃度勾配とか温度勾配が、樹枝状クラスター形成のための介在物凝集に影響していることを示すと考えられる。

文 献

- 1) 鰐部, 佐野: 日本金属学会誌, 30(1966) 7, p. 674
- 2) 鰐部, 佐野: 日本金属学会誌, 31(1967) 2, p. 199
- 3) 小島, 高橋, 坂尾, 佐野: 鉄と鋼, 53(1967) 6, p. 589
- 4) 鰐部, 佐野: 日本金属学会誌, 31(1967) 6, p. 795
- 5) 鰐部, 佐野: 日本金属学会誌, 32(1968) 6, p. 493
- 6) P. M. SHURYGIN and V. D. SHANTARIN: Fiz. metal metalloved, 17(1964), p. 471
- 7) V. I. MUSIKHIN and O. A. YESIN: Doklady Akad. Nauk SSSR, 145(1962), p. 360
- 8) 川合: 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会 42 年度シンポジウム資料, p. 57
- 9) K. TORSSELL and OLETTE: Rev. Metall., 66 (1969), p. 813