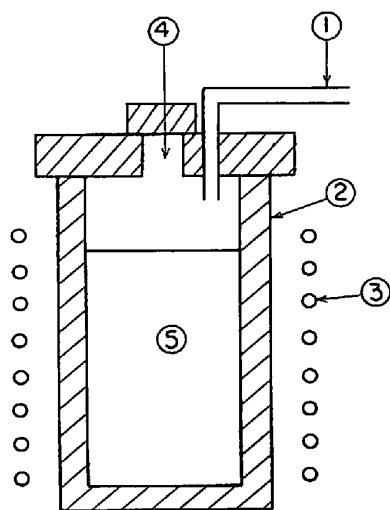


Photo. 1. Deoxidizers.



- ① Argon inlet tube
- ② Magnesia crucible
- ③ High frequency induction coil
- ④ Handling hole for addition of deoxidizer, sampling and temperature measurement
- ⑤ Molten steel

Fig. 1. Schematic drawing of experimental furnace.

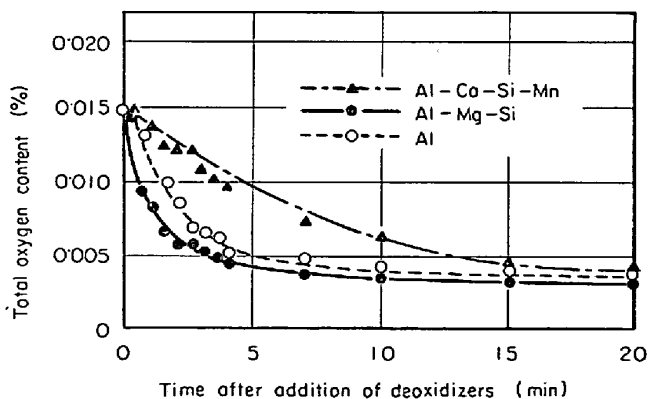


Fig. 2. Change of total oxygen content in molten steel after addition of deoxidizers.

学顕微鏡によつて脱酸生成物を観察した。これらの形態を Photo. 2 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 Photo. 2 a 2 に示

Table 1. Chemical composition of deoxidizers (wt%).

Deoxidizers	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
Al	99.9	—	—	—	—	—

すような小群落もみられる。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初期には多数生成しているが、これらは時間とともに急速に姿を消し、Photo. 2 b 2 および Photo. 2 c 2 に示すような小粒が残留する。

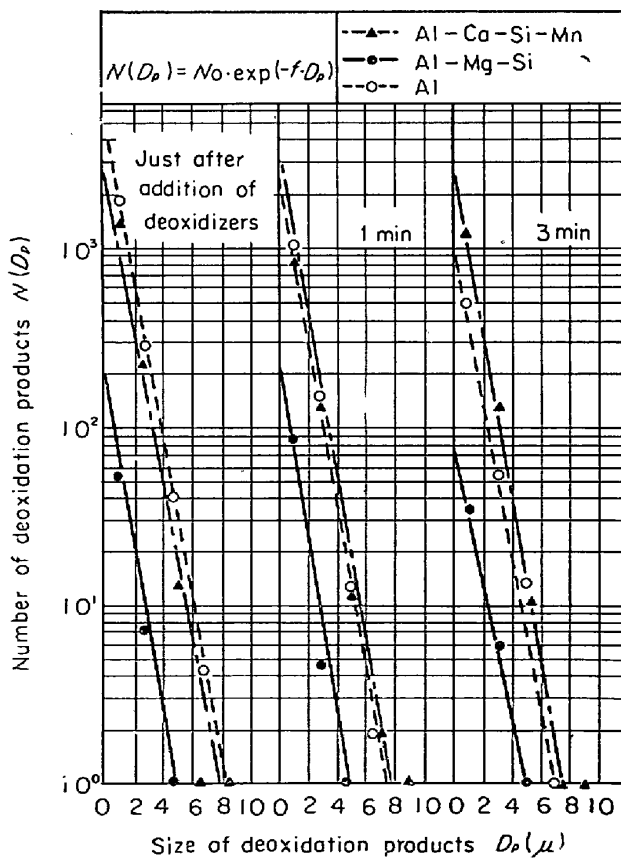


Fig. 3. Size distribution of deoxidation products.

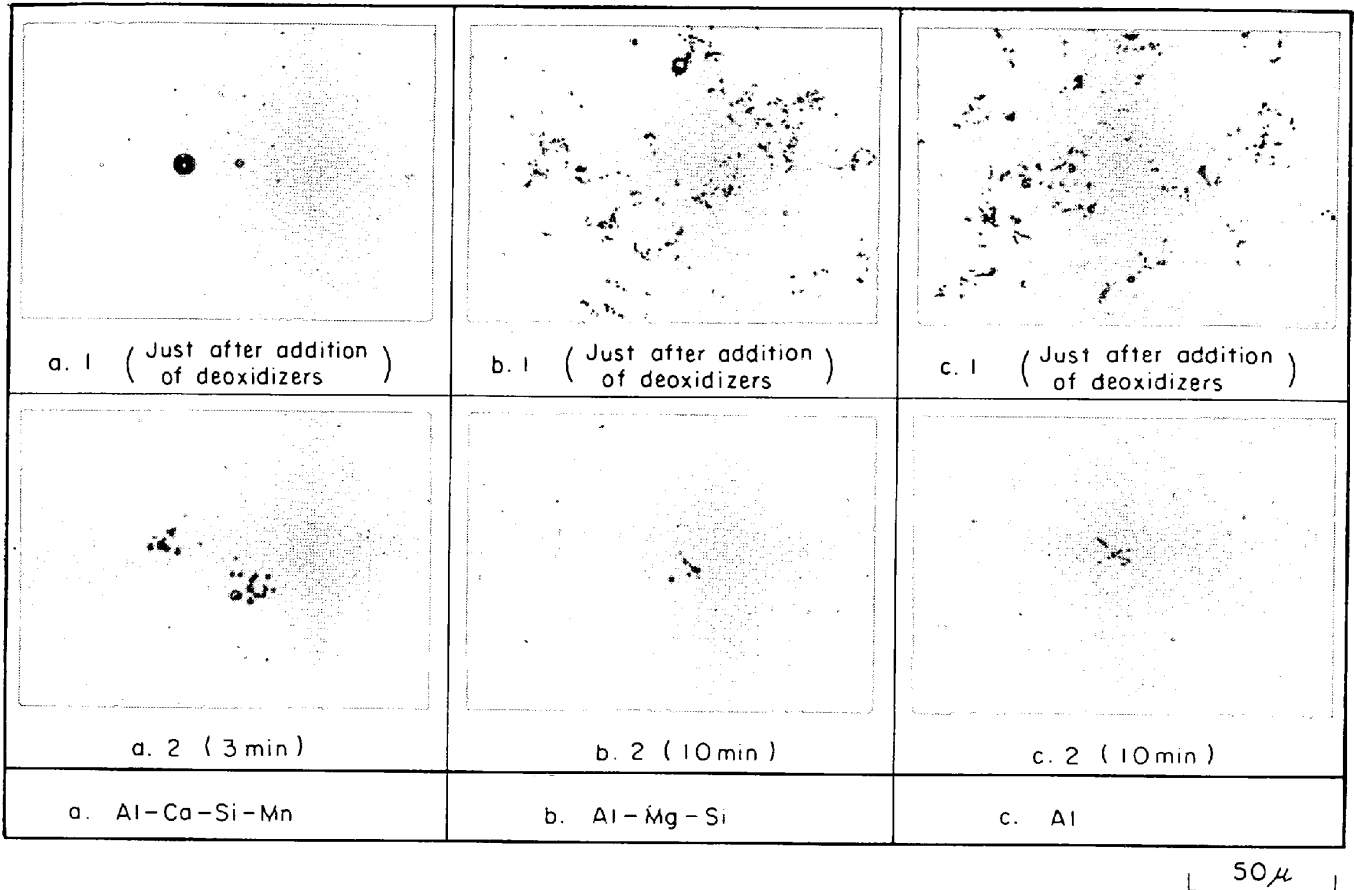


Photo. 2. Shape of deoxidation products.

脱酸生成物を EPMA で同定した結果の例を Photo. 3 に示す. 群落状生成物は研磨面に現われた粒子の大きさが小さいので特性 X 線像で示した. これより 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.

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 040 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. 測定結果の一例を Fig. 3 に示す.

この結果から粒子の大きさ  $D_p(\mu)$  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.

$$N(D_p) = N_0 \cdot \exp(-f \cdot D_p) \dots\dots\dots (1)$$

ただし  $D_p$ : 粒子の大きさ ( $\mu$ )

$N(D_p)$ : 大きさ  $D_p(\mu)$  の粒子の個数

$N_0, f$ : 定数

$N_0$  は Fig. 3 の縦軸の切片値である.

個々の粒子の大きさは, いずれの脱酸の場合も  $10\mu$  以下のものがほとんどであり, そのなかでは Al-Ca-Si-Mn 脱酸時の脱酸生成物粒子がもつ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各試料について  $24\text{ mm } \phi$  の研磨面中に存在するすべ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 Fig. 4 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 Fig. 5 に示す.

Al-Mg-Si 脱酸および Al 脱酸の場合は, 脱酸後きわめて大きな群落が生じ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たらず, Photo. 2 a 2 に示したような小群

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

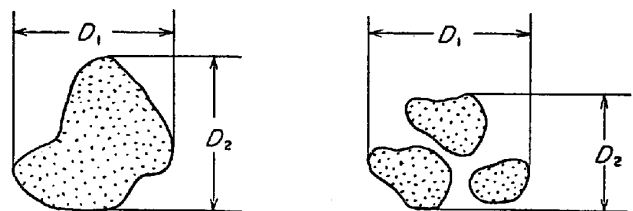


Fig. 4. Decision of cluster size ( $D_c$ ).

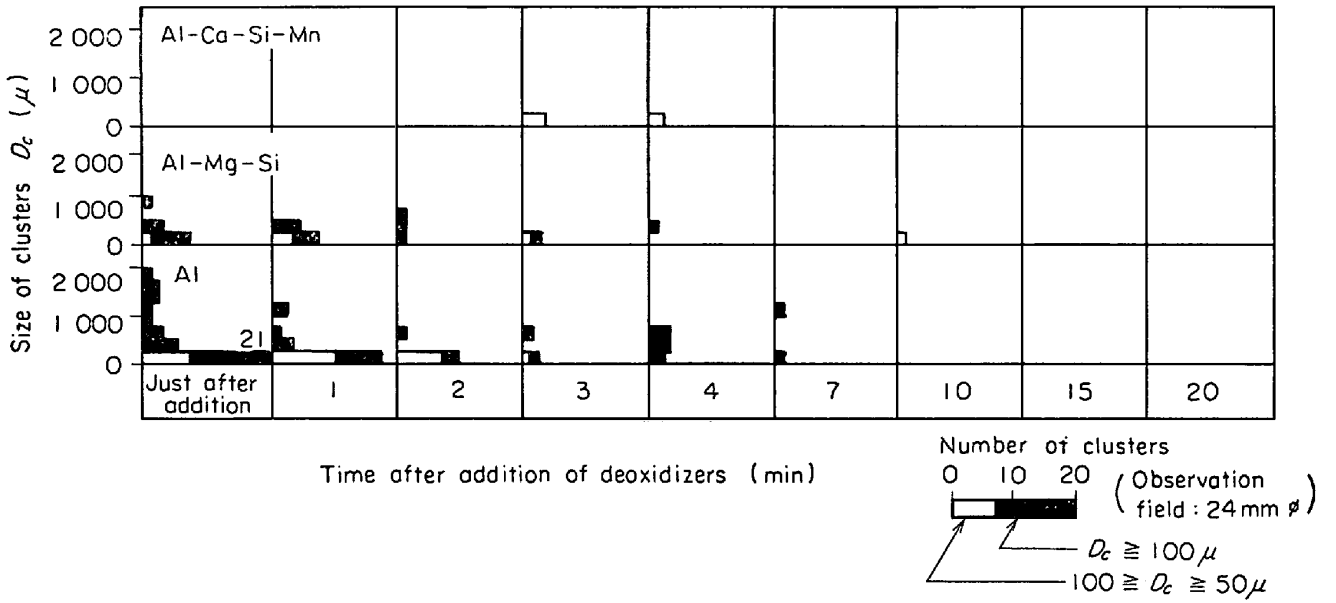


Fig. 5. Change of size and number of clusters over 50 microns after addition of deoxidizers.



Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO
59.0	21.3	14.5

(wt%)

a. Al-Ca-Si-Mn deoxidation product



b1. Optical



b2. B. S. E.

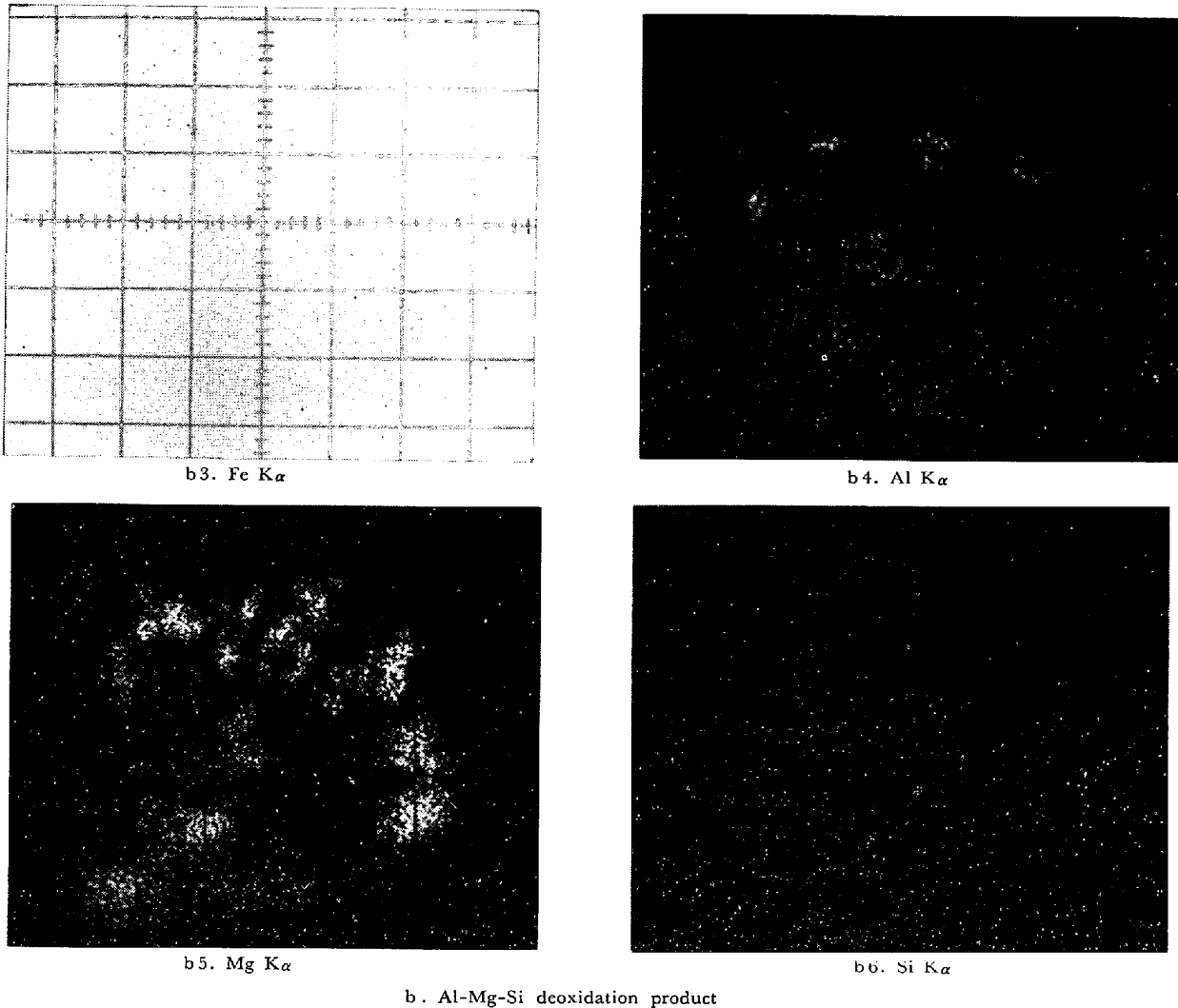


Photo. 3. Identification of deoxidation products by EPMA.

落も大きさは  $100\mu$  以下である。

## 5. 考 察

### 5.1 群落状生成物の溶鋼中における浮上速度

脱酸剤添加後の鋼中全酸素量の経時挙動は Fig. 2 に示したように使用した脱酸剤の種類によつて大きく異なる。この事実は E. PLÖKINGER<sup>1)2)</sup>らをはじめとして多くの研究者<sup>3)~6)</sup>によつて指摘されている。すでに報告したように、溶鋼中の溶解酸素量は脱酸剤の添加によつて急速に減少し (Fig. 6), 脱酸後の鋼中全酸素量の大部分は脱酸生成物としての酸素量と考えられる<sup>7)</sup>。したがつて、添加した脱酸剤の種類によつて鋼中全酸素量の経時挙動が異なるという Fig. 2 の結果は、脱酸生成物の種類によつて溶鋼中の浮上速度が異なることを示しているものと考えられる。

既述のように脱酸生成物の形態は Al-Ca-Si-Mn 脱酸の場合は球状が主体であり、Al-Mg-Si 脱酸およびAl脱

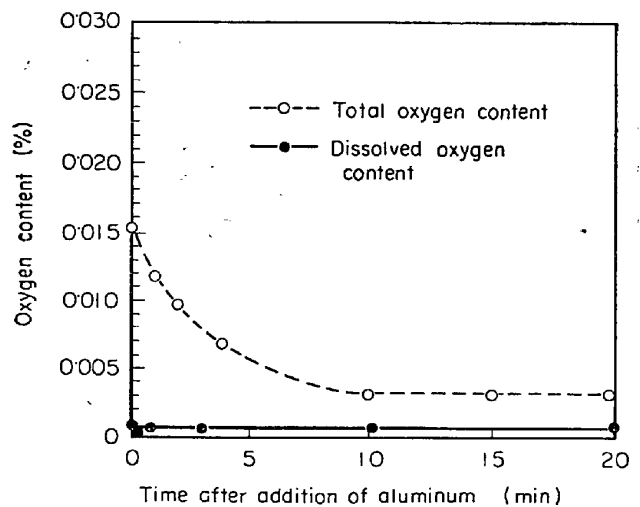


Fig. 6. Change of dissolved oxygen and total oxygen contents in molten steel after addition of 0.3% aluminum<sup>7)</sup>.

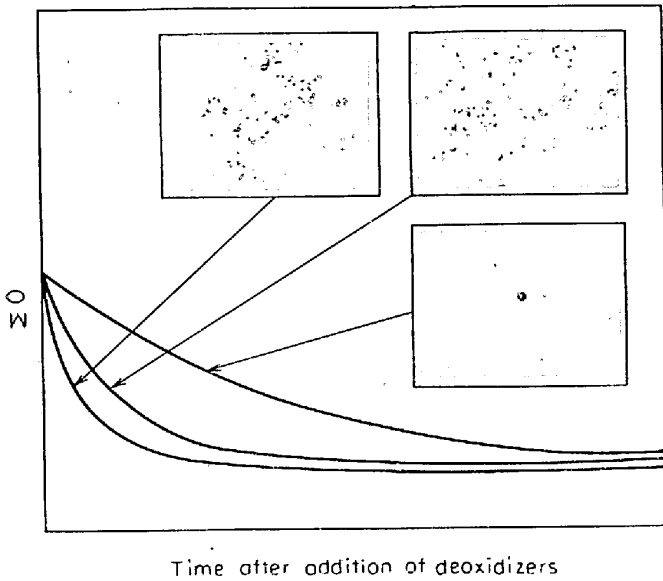


Fig. 7. Shape of deoxidation products and change of total oxygen content in molten steel after addition of deoxidizers.

酸の場合は群落状の生成物が主体となっている。

この脱酸生成物の形態と鋼中全酸素量の経時挙動とを組み合わせると Fig. 7 を得る。これから、群落状の脱酸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いにもかかわらず、群落として大きな径を有し速い速度で浮上するものと考えられる。以下この点に関して検討する。

脱酸生成物を球状と仮定すると、静止溶鋼中を浮上する際の浮上速度  $v$  は次式\*で示される<sup>8)</sup>。

$$Re \leq 2 : v = \frac{10^{-8} \cdot g \cdot (\rho - \rho_p)}{18 \cdot \mu} \cdot D_p^2 \dots\dots\dots (2)$$

(Stokes 域)

$$2 \leq Re \leq 5 \times 10^2 : v = \frac{4 \cdot 10 \times 10^{-6} \cdot g^{5/7} \cdot (\rho - \rho_p)^{5/7}}{\rho^{2/7} \cdot \mu^{3/7}} \cdot D_p^{3/7} \dots\dots\dots (3)$$

(中間域)

$$5 \times 10^2 \leq Re \leq 2 \times 10^5 :$$

(Newton 域)

$$v = \frac{1.74 \times 10^{-2} \cdot g^{1/2} \cdot (\rho - \rho_p)^{1/2}}{\rho^{1/2}} \cdot D_p^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

- ただし、 $Re$  : レイノルズ数 ( $= \rho v D_p / \mu \times 10^4$ )  
 $v$  : 脱酸生成物の浮上速度 (cm/sec)  
 $g$  : 重力の加速度 (cm/sec<sup>2</sup>)  
 $\rho$  : 溶鋼の密度 (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\rho_p$  : 脱酸生成物の密度 (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\mu$  : 溶鋼の粘性係数 (g/cm·sec)  
 $D_p$  : 脱酸生成物の大きさ ( $\mu$ )

\*  $D_p$  の単位をミクロンとして係数を補正した。

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  $D_f$ 、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。

$$D_{PSI} = 3.3 \times 10^4 \left\{ \frac{\mu^2}{g \cdot \rho \cdot (\rho - \rho_p)} \right\}^{1/3} \dots\dots\dots (5)$$

$$D_{PIN} = 43.5 \times 10^4 \left\{ \frac{\mu^2}{g \cdot \rho \cdot (\rho - \rho_p)} \right\}^{1/3} \dots\dots\dots (6)$$

$$D_{PNM} = 2364 \times 10^4 \left\{ \frac{\mu^2}{g \cdot \rho \cdot (\rho - \rho_p)} \right\}^{1/3} \dots\dots\dots (7)$$

$g = 980$  cm/sec<sup>2</sup>,  $\rho = 7.1$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.05$  g/cm·sec<sup>9)</sup> として  $\rho_p$  と  $D_{PSI}$ 、 $D_{PIN}$ 、 $D_{PNM}$  との関係を求めて図示すると Fig. 8 のようになる。これよりたとえば密度  $\rho_p = 3.0$  g/cm<sup>3</sup> の脱酸生成物は、その大きさが約 150 $\mu$  までは Stokes 域に属することがわかる。

(5)~(7) 式で示される限界粒径を考慮して (2)~

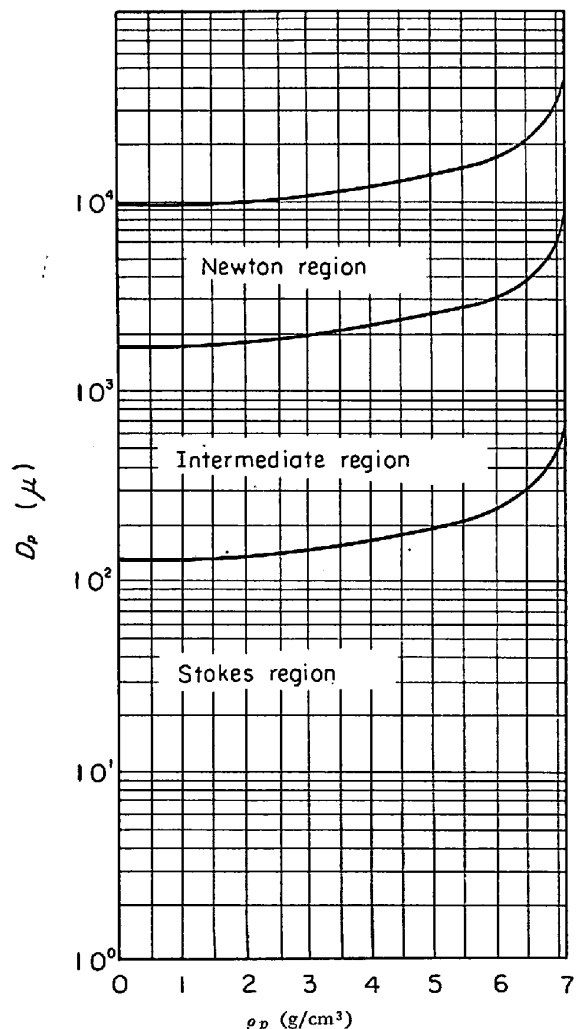


Fig. 8. Boundaries of Stokes, intermediate and Newton regions calculated from density ( $\rho_p$ ) and size ( $D_p$ ) of deoxidation products.

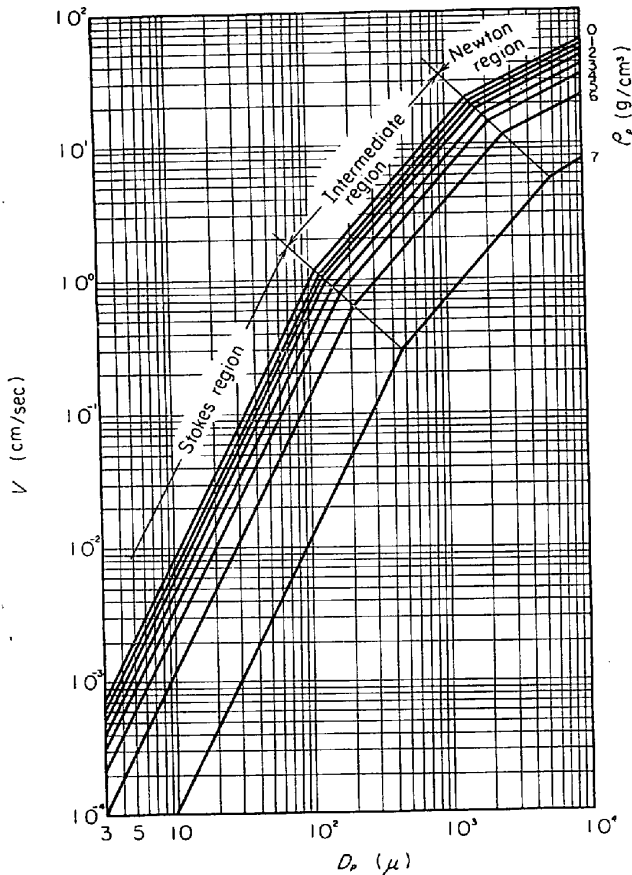
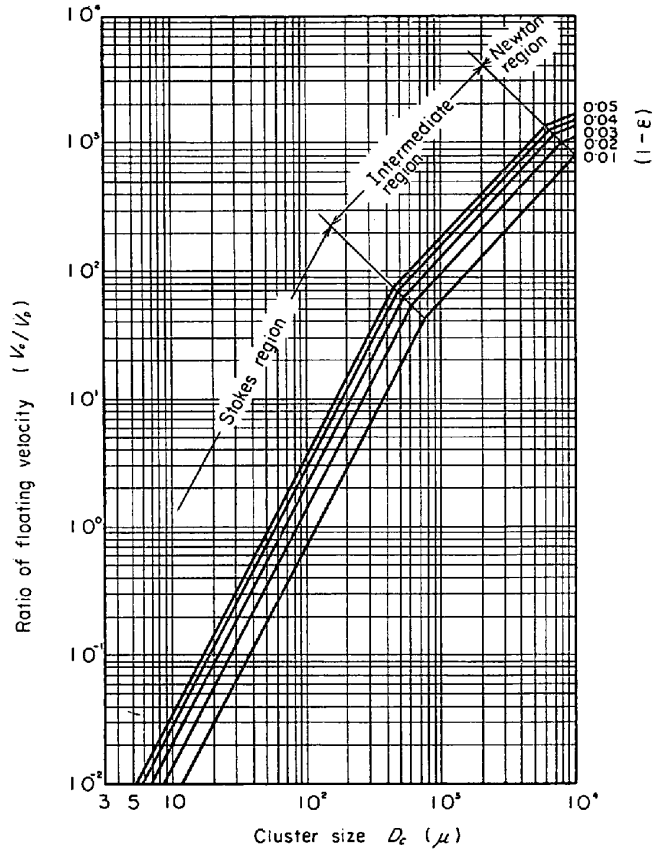


Fig. 9. Floating velocity ( $V$ ) of deoxidation products as a function of their density ( $\rho_p$ ) and size ( $D_p$ ).

(4)式によつて脱酸生成物の密度および大きさ別の浮上速度を求めると Fig. 9 のようになる。これより粒子の密度  $\rho_p$  が多少大きくても脱酸生成物の大きさ  $D_p$  が大きくなるとその浮上速度  $v$  は急激に大きくなるのがわかり、脱酸生成物が群落として大きな径を有して浮上する場合は、その浮上速度がきわめて大きいと考えられる。実際の場合は、高周波電気炉に特有の溶鋼の運動が存在する<sup>10)</sup>。したがつて静止溶鋼の場合に比較して脱酸生成物の浮上速度は大きい<sup>5)11)</sup>と考えられるが、絶対的な浮上速度を把握することは困難であること、および本実験の場合は同一条件下で行なわれたことを考慮すると、(2)~(4)式を用いても、群落状生成物と球状生成物の浮上速度を比較するという目的は達せられるものと考えられる。

Al-Ca-Si-Mn 脱酸時の脱酸生成物はすでに述べたように球状が主体で、大きさは高々  $10\mu$ 、主成分は Al, Ca の酸化物であつた。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  $3.0 \text{ g/cm}^3$  前後<sup>12)</sup>であるので、球状生成物の密度  $\rho_p = 3.0 \text{ g/cm}^3$ 、大きさ  $D_p =$



Density of globular deoxidation product:  $\rho_p = 3.0 \text{ g/cm}^3$   
 Size of globular deoxidation product:  $D_p = 10\mu$   
 Density of clusters:  $\rho_c = \rho \cdot \epsilon + \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot (1 - \epsilon)$

Fig. 10. Ratio of floating velocity of clusters ( $V_c$ ) to that of globular deoxidation product ( $V_p$ ).

$10\mu$  として群落状生成物と比較する。この場合、球状生成物の浮上挙動は Stokes 域に属する。一方、群落状生成物として代表的な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  群落を考えるとその平均密度  $\rho_c$  は次式で表わされる。

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

ただし、 $\rho_c$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  群落の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の密度 (=  $3.99 \text{ g/cm}^3$ )<sup>12)</sup>

$\epsilon$ : 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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  群落の大きさ  $D_c$  と、群落状生成物と球状生成物との浮上速度比  $v_c/v_p$  ( $v_c$ : 群落状生成物の浮上速度,  $v_p$ : 球状生成物の浮上速度) との関係进行計算すると Fig. 10 のようになる。

$1 - \epsilon$  の値は非金属介在物自動測定装置<sup>13)</sup>を用いて測定した結果、およそ  $0.03$  であつた。

一方、すでに述べたように Al-Ca-Si-Mn で脱酸を行なつた際に生じた生成物は主として球状生成物で、その大きさは高々  $10\mu$  であつた。これに対して Al-Mg-Si あるいは Al で脱酸を行なつた場合にはきわめて大きな

群落状生成物が生成し、 $500\mu$  を超える群落状生成物も多数存在した。そこで Fig. 10 において  $1-\epsilon=0.03$  とし、一例として群落状生成物の大きさを  $D_c=500\mu$  とし、(球状生成物の大きさは  $D_p=10\mu$ )、群落状生成物の浮上速度と球状生成物の浮上速度とを比較すると、前者は後者のおよそ 50 倍も速く浮上することがわかる。したがって脱酸後の生成物が巨大な群落状を呈する場合は、その浮上が速いことによつて、鋼中全酸素量の低下も速い、と結論することができる。

### 5.2 群落状生成物の3次元的構造

すでに述べたように、脱酸生成物が群落状を呈する場合は、脱酸生成物の溶鋼中における浮上は群落内の個々の粒子がそれぞれ独立で浮上するのではなく、群落を単位として大きな径を有して浮上することが推定された。そこでこの推定の妥当性を確認するために次の実験を行なった。

#### 5.2.1 群落状生成物の段削り観察<sup>14)</sup>

光学顕微鏡によつてあらかじめ群落状生成物を観察し

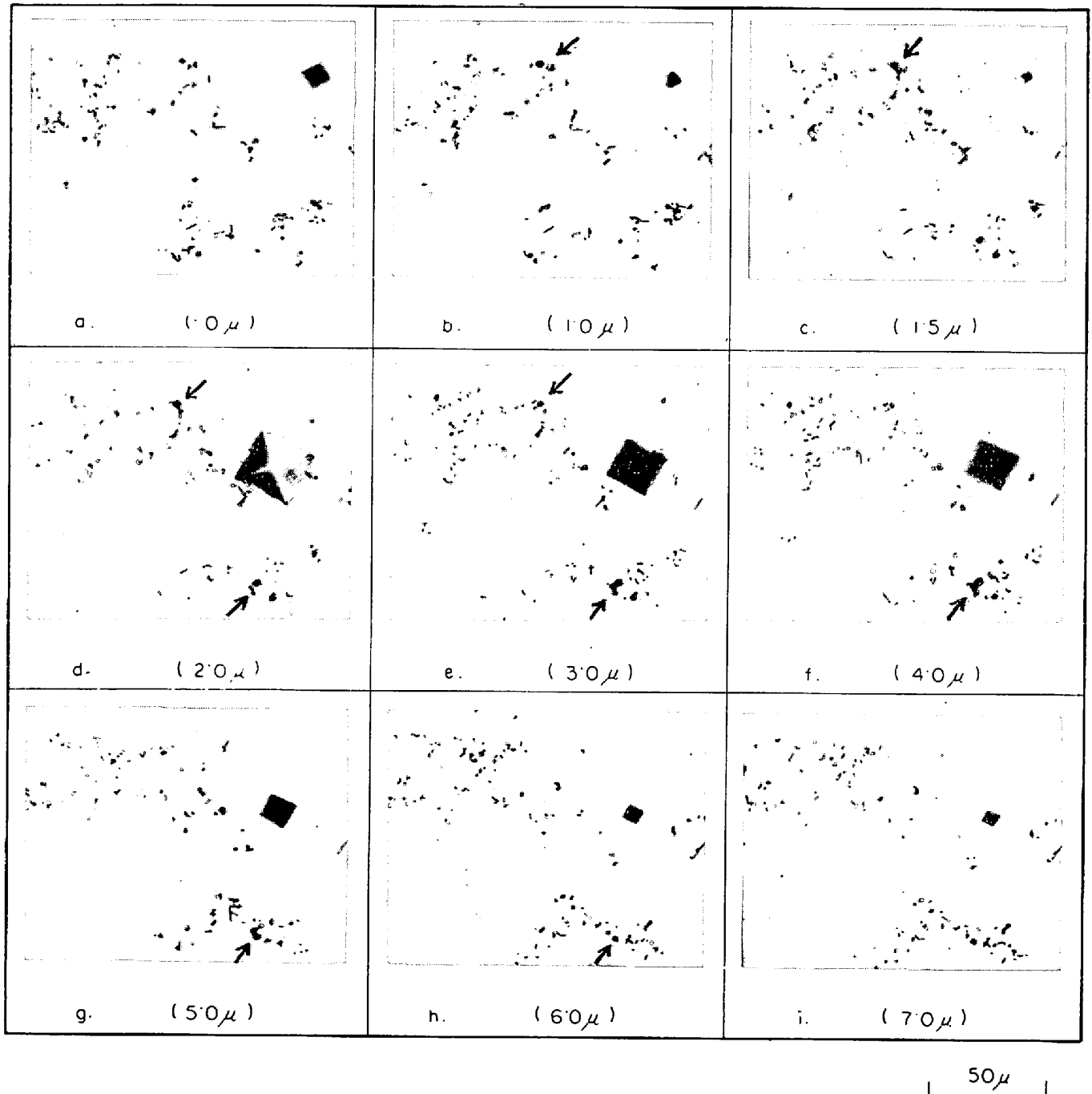


Photo. 4. Optical microphotographs of cluster type deoxidation products. Numbers in parenthesis show positions of each observed plane as distance from original plane.



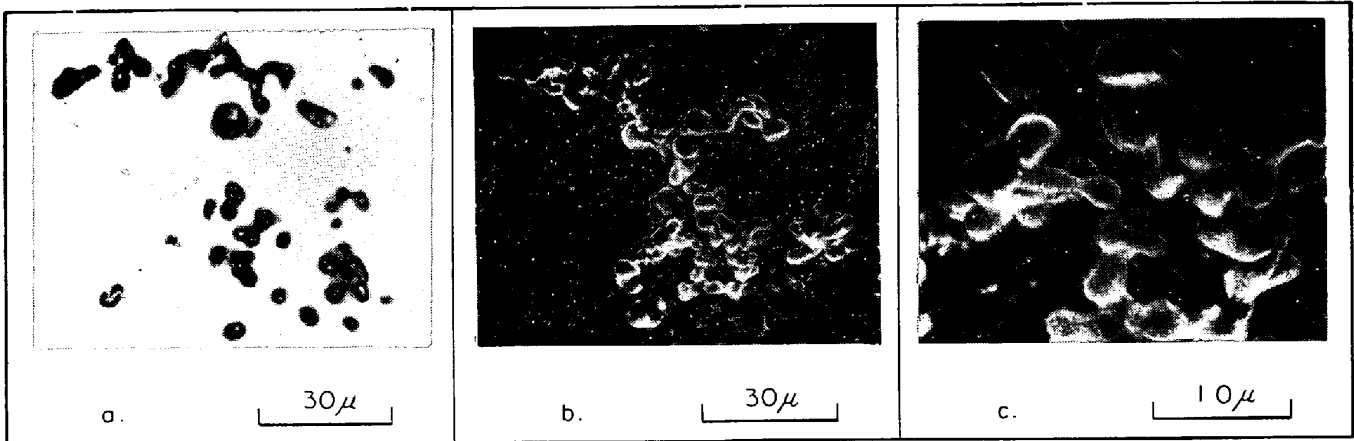


Photo. 5. Microphotographs of cluster type deoxidation product  
 a: Optical microphotograph.  
 b. and c.: Scanning electron microphotograph.

ておき、ついで研磨によつて観察面を $0.5$ ないし $1\mu$ 平行に削り落した後、同じ群落状生成物を新しい観察面で観察する。その後再び同様に研磨した後、同様に観察を行なう。このように光学顕微鏡による観察→研磨による削り落とし→光学顕微鏡による観察→研磨による削り落とし→…を繰り返し行なつて、同じ群落状生成物について3次的にその変化を追求した。研磨による1回の削り量は $0.5$ ないし $1\mu$ とし、マイクロピカースの圧痕径の減少量を測定して計算によつて確認した。結果の一例を Photo. 4 に示す。これから、たとえば Photo. 4 の矢印部でみるように、群落内の粒子は2次的な観察では一見独立しているようにみえても、3次的には独立した粒子ではなく互いに連なっていることがわかる。

5.2.2 群落状生成物の走査型電子顕微鏡による観察  
 走査型電子顕微鏡は日本電子(株)製 JSM-U2 型および U3 型を用い、観察に供した試料は前述した高周波電気炉内から採取した試料に加えて低炭素アルミキルド鋼および 50 キロ級の実用鋼塊から採取した試料である。各試料を研磨して光学顕微鏡によつて群落状生成物の存在を確認した後、20%硝酸液によつて群落状生成物を取り囲む地鉄を除去し、前述の走査型電子顕微鏡で群落の3次的構造を観察した。

結果の一例を Photo. 5 に示す。

これから明らかなように、光学顕微鏡による2次的な観察では一見独立しているように見える群落状生成物の各粒子は、3次的には互いに連なつており一体の生成物を形成していることがわかる。

以上の結果から、群落状生成物は溶鋼中を上浮する際は群落内の個々の粒子がそれぞれ独立で上浮するのでは

なく、群落を単位として上浮するという前述の推定は妥当であると結論することができる。

諸研究者<sup>1)~6)</sup>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 などによる脱酸時に比較して大きいことがわかり、われわれ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, 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 脱酸の場合は球状, Al-Mg-Si 脱酸および Al 脱酸の場合は群落状である。

2. 群落状生成物は、2次的には独立した粒子の集合体のようにみえるが、3次的な連なりをもつた一体構造をなしている。

3. 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径を有して速い速度で上浮するためである。

## 謝 辞

本研究において群落状生成物の走査型電子顕微鏡による観察を行なうにあたり種々ご指導ご協力を賜つた新日本製鉄㈱製品技術研究所堀籠健男博士ならびに河野六郎氏、若林正邦氏に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) E. PLÖCKINGER and R. ROSEGGER: Stahl u. Eisen, 77(1957), p. 701
- 2) E. PLÖCKINGER and M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80(1960), p. 659
- 3) K. BORN: Stahl u. Eisen, 80(1960), p. 669
- 4) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1569
- 5) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28(1957), p. 601
- 6) 坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 550
- 7) K. ASANO, T. SAEKI, and T. NAKANO: "Mechanism of Aluminum Deoxidation in Molten Steel", (1970), [鉄鋼科学技術国際会議資料]
- 8) J. H. PERRY: "Chemical Engineers' Handbook", (1950), [McGraw-Hill Book Co. Inc./Kogakusha, Tokyo]
- 9) 中西, 斎藤, 白石: 日本金属学会誌, 7(1967), p. 881
- 10) H. KNÜPPEL and F. OETER: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 729
- 11) 宮下: "非金属介在物の生成と分離", (1968) [日本鉄鋼協会, 第2回西山記念講座]
- 12) 成田: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1098
- 13) C. FISHER and M. COLE: The Microscope, 16(1968), p. 81
- 14) K. TORSELL and M. OLETTE: Rev. Metall., 66(1969), p. 813