

(討 5) Al-SiおよびCa-Si合金による鋼の複合脱酸について

早稲田大学 理工学部

工博 革川隆次
○吉田千里

1. 緒言

本研究は、攪拌浴および静止浴に近い状態において、Al, Al-Si脱酸を行い、それらの脱酸過程の比較検討を行った。また脱酸剤添加時、介在物生成時および再酸化時の各元素の挙動をAl-Si, Ca-Si合金を用いた実験から検討し、複合脱酸効果を考察した。さらにDiffusion couple法による拡散実験、また静滴法による溶鉄-介在物界面エネルギー測定から、これら現象の説明を行った。

以上の実験より、Siの挙動をとおして、脱酸剤添加初期、才1反応期、才2反応期、再酸化防止期、再酸化期からなる脱酸プロセスを考え、複合脱酸機構解明の一手段とした。

2. 脱酸剤および分析手法

Table 1. Chemical composition (%)

	Al	Si	Ca	C	Fe	Ti
CS		58.27	33.79	0.42		
AS 3-1	61.3	34.8		0.063	1.6	0.03
AS 4-1	34.5	62.2		0.041	1.6	0.03
AL	99.8	0.07			0.13	
MS	0.05	99.3	0.15	0.015		

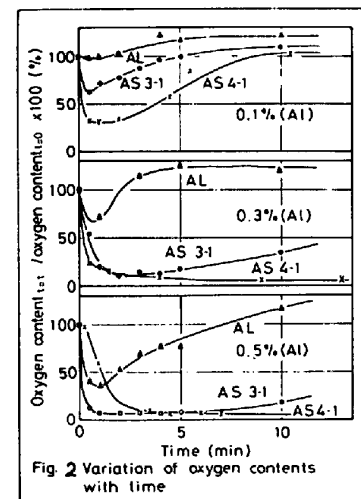
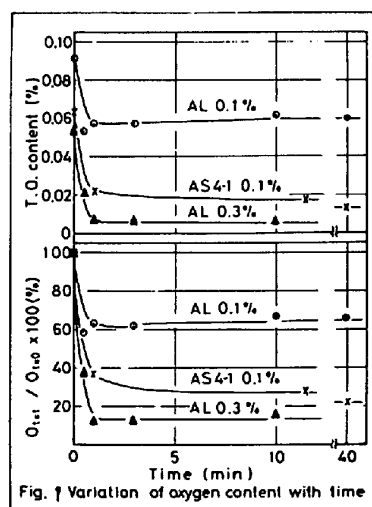
脱酸剤はTable 1に示すとおり、Al (以後ALと表示)、Al-Si合金(ASと表示)、Ca-Si合金(CSと表示)を使用した。Al-Siの組成はAl:Siが2:1の場合と1:2の場合である。(AS 3-1, 4-1)酸素分析はArキャリアトラップ法、Si分析はJIS規格重量法G1212とG1312を併用し、Al分析とCa分析は原子吸光法による。残渣分析はヨ-ソアルコール法で抽出し、原子吸光法で分析した。

3. Al-Si脱酸過程

3.1 攪拌浴での脱酸過程

Ar雰囲気気密容器内にある高周波誘導溶解炉を使用し、電解鉄を200g溶解した。るっぽはマグネシウム(30×40×100mm)である。溶鉄温度は1600℃で、脱酸剤は石英管をとおして、上部より溶鉄表面に添加された。Ar流量は、3L/min.で圧力は1気圧である。

Fig. 1がその結果である。添加量はAl量で表示し、AS 4-1の0.1%添加は、総添加量で、約0.3%となり、Al脱酸の場合と同である。上半分の図面は、全O量の絶対値で、下半分は初期値をそろえるため $O_{t=t} / O_{t=0} \times 100 (\%)$ で表示した。 $O_{t=0}$ は、脱酸剤添加直前の酸素量で、 $O_{t=t}$ は添加後t分における酸素量である。本実験結果から、Ar雰囲気では、Al-Si脱酸より、Al脱酸の方が有効であることがわかる。次に大気中での脱酸実験のため、高周波誘導溶解炉を使用し、電解鉄を1kg溶解した。溶鉄温度は1600℃で10~20分保持後、大気中で脱酸剤を表面添加した。添加量は、Al量として0.1, 0.3, 0.5%である。Fig. 2が実験結果である。Al脱酸は、Ar雰囲気の場合



合と異り、有効に作用せず、数分で再酸化がみられた。Al脱酸は添加時の雰囲気が重要な因子である。またAl, Si, O分析の結果から、大気中において添加量が大きい場合は、Al-Si脱酸では、脱酸初期にAlが優先的に作用し、急激にAlは消費されることが認められた。しかしSiはその時点で、溶解Siとして十分に存在し、以後大気から溶鉄に供給された酸素に対してSiO₂となり浮上し、再酸化を防止する。Siが消費した時点で全O量の上昇がみられた。

3.2 準静止浴での脱酸過程

静止浴に近い状態での脱酸過程および介在物の挙動を調べるために、タンマン炉を使用し、Ar雰囲気のもとでマグネシウム(40×50×100 mm)に電解鉄を500g溶解した。初期O量を0.08~0.1%にそろえ、1600℃で脱酸剤を上部より静かに添加した。

AlとAl-Si合金の脱酸挙動を比較するため、AL, AS 3-1, AS 4-1の結果をFig.3にまとめた。縦軸は、 $O_{t=t}/O_{t=0} \times 100(\%)$ である。この添加量はすべてAl量基準であるので、Siを含めた総添加量を計算すると、すべて0.3%となる。Fig.3から酸素量の減少速度は、Al-Si脱酸の方がすぐれていることが判明した。

Al脱酸では、クラスター状のAl₂O₃介在物が生成される。しかしAS 3-1では、小クラスターと単体の介在物から成り、AS 4-1では一部に小クラスターがあるが、大部分は単体の介在物である。XMA観察の結果、AS 3-1, AS 4-1とも介在物はAl₂O₃が主体であった。

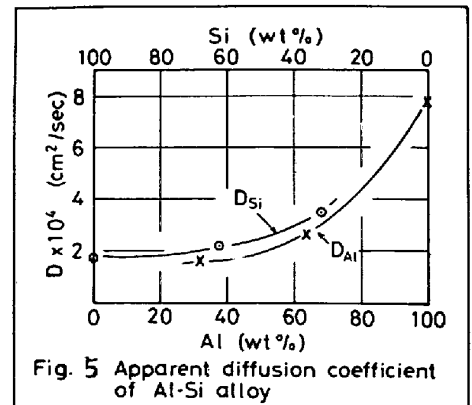
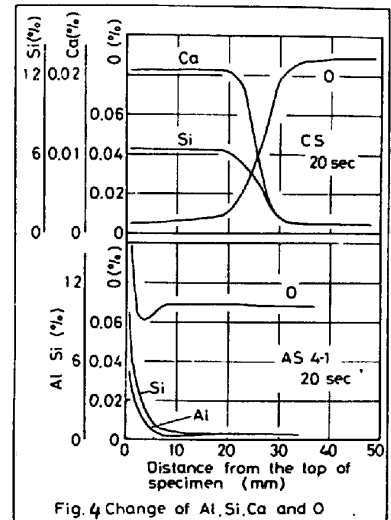
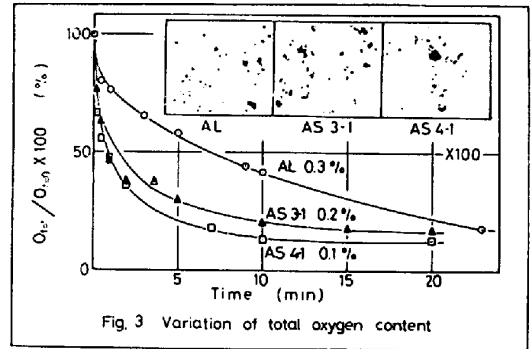
以上の攪拌浴、準静止浴の実験から、脱酸剤添加初期、介在物生成期、再酸化期の各元素の挙動が特に重要と考えられるので、それらについてCa-Si, Al-Si合金を用いて、若干の実験を行い複合効果について検討した。

4. 脱酸剤添加初期の挙動

4.1 脱酸剤の溶解過程

内径12mmのタンマン管を用い、Ar雰囲気中で電解鉄を40g溶解した。酸素量を0.1%に調整後、Al, Al-Si, Ca-Si合金を約2g、溶鉄上面に静かに添加し、所定時間(20秒および150秒)保持し、炉よりすみやかに取り出し空中放冷した。凝固までに要した時間は15秒であった。試料はタンマン管より取り出し、縦割し、一方を顕微鏡およびXMA観察用に、他方を各元素の分析用に供した。

Alは試料に帯状にクラスター状介在物がみられた。酸素量は試料上部では、0.02%減少しているが、それ以下では酸素量の減少が認められなかった。これは、Al₂O₃介在物が生成された後、介在物が溶鉄Alの溶鉄力への移動、拡散を怠らせたものと推定される。AS 3-1, AS 4-1では、

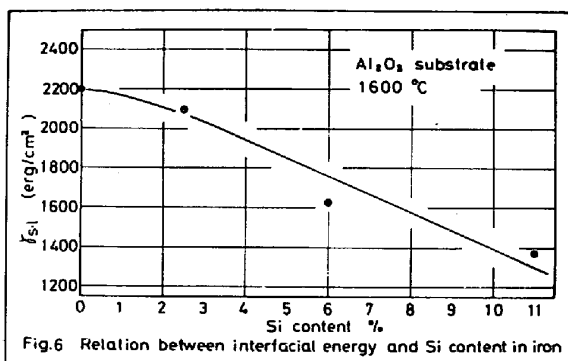


脱酸剤のSiにより脱酸剤自体が、溶鉄内部にすみやかに分散した後、Alの脱酸反応が進行し、介在物が分離されたものと考えられる。Ca-SiとAl-Si合金の初期挙動を比較したのが、Fig.4である。Ca-Siの場合、酸素は試料上部では、0.005%まで減少し、CaはSiと同様の挙動で上面より30mm付近まで、0.02%均一濃度を示している。Caの蒸発による飛散作用およびCaによるCaO生成反応により、試料上部から30mmまで急激に脱酸されたものである。Al-Siの場合は、Caの様な飛散性を伴った挙動はないが、溶鉄内部まで、酸素量が減少していることから、Al-Si合金は、Ca-Si合金と類似した現象、例えば、脱酸剤の添加時による脱酸剤自体の急激な温度変化による微細化作用により、溶鉄内部に分散し、Alの脱酸反応を起したものと思える。

またAl-Si脱酸における興味ある現象として、脱酸剤添加直後のAlの歩留の向上がある。これは、Al-Si脱酸剤が過共晶であり、板状の初晶のみがAl-Si共晶を保護して溶鉄内に入るからである。

4.2 Al, Si, Al-Si合金の溶鉄煉鉄への拡散

Diffusion couple法により、Al, SiおよびAl-Si合金のみかけの拡散係数を測定した。拡散温度は1600℃とし、上方に脱酸剤、下方に純鉄を配置して、溶融拡散時の密度差により生ずる自然対流を防止した。Fig.5がその実験結果である。図中、横軸で35Al wt%の部分がAS 4-1で、61Al wt%の部分がAS 3-1の脱酸剤のAlとSiのそれぞれのみかけの拡散係数である。Alの拡散係数は $7.78 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ でSiは $1.97 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ にくらべて4倍大きな値である。しかし、脱酸剤添加初期の挙動と比較すると、拡散による移動距離と、実際の場合とは大きな差があり、溶解過程においては、拡散は大きな因子でないことがわかる。



5. 介在物について

5.1 Al-Si, Ca-Si脱酸における介在物

Ca-SiはSiの様な単独脱酸剤とは反応が異なり、溶鉄と接触した瞬間に溶鉄内の広い範囲に分散して短時間のうちに脱酸生成物を形成し浮上分離がはじまる。初期には、Caによる急激な脱酸反応が起るが、これは局部的効果にとどまることもある。その後主としてSiによる脱酸反応が起るが、その時のCaの効果は明らかではない。介在物の浮上分離期は2つに分れ、初期に形成された介在物が浮上して溶鉄中の酸素量が比較的早く減少する時期と、微細介在物が残留、懸濁して酸素の減少速度が遅くなる時期がある。Ca-Si脱酸では、これら微細介在物が除去されにくいことに特徴があり、この現象は快削剤として利用されている。Al-Si脱酸では、Al₂O₃介在物の生成が優先的で、Al₂O₃生成後Siが溶解Siとして存在することが確認された。静置浴では、デンドライト状に成長した介在物(Photo.1)を観察したが、攪拌浴では、明らかな形状が認められなかった。そこで本論文では、攪拌浴において、Al₂O₃粒子が溶鉄内に析出し、主に粒子間の接触による凝集により生成すると仮定し、次のモデル実験を行った。

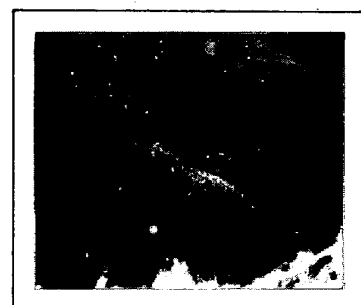


Photo.1 Al₂O₃ inclusion

5.2 溶鉄とAl₂O₃ 介在物界面におけるぬれ性

静滴法により、溶鉄-Al₂O₃ 界面エネルギーを測定した。試料は純鉄とFe-Si合金である。その結果は、Fig. 6に示すように溶鉄中のSi量の増加により、溶鉄-介在物界面エネルギー σ_{SL} が低下している。すなわち、Al₂O₃ 介在物の周辺にSiがrichに存在すると、界面エネルギーが低下し、Al₂O₃ 介在物の結合すなわちフラスタ化を防止する傾向があらわれると推定される。

6. 再酸化現象について

攪拌浴での再酸化による全O量の上昇時期と溶解Siの減少した時期が一致し、またAl-Si合金の添加量の多い場合は再酸化が起らないことから、再酸化と溶鉄内のSiは密接な関係があることが推定できる。そこでこれらの現象をCa-Si合金を用いた結果とも比較し、検討した。実験装置は前述の高周波誘導溶解炉で電解鉄を1kg大気溶解し、添加量はすべて1.0%とした。Fig. 7がその実験結果である。AS3-1は5分から10分にかけて再酸化が起るが、その時点でSiは0.15%から0.05%に徐々に減少している。AS4-1は初期には溶鉄内に0.4%残留し、Alが脱酸反応で減少した後もSiは十分に溶鉄内に存在している。全O量は0.01%以下で、再酸化は起っていない。一方Ca-Si合金では、2~3分で全O量は急激に増加している。その時のSiは2~3分で、0.05%以下となり、大気から供給される酸素に対し再酸化防止効果はもたない。

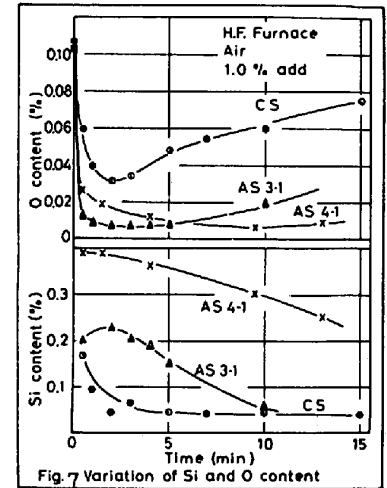


Fig. 7 Variation of Si and O content

化学量論的に次式からなるSi当量を考え、Si当量により再酸化における複合効果を検討した。

$$Si \text{ 当量} = Al\% \times 0.78 + Si\%$$

同-Si当量でもAlおよびSi脱酸では再酸化が起るが、Al-Si脱酸ではAlとSiの複合効果により再酸化が防止されている。この結果をFig. 8に示す。

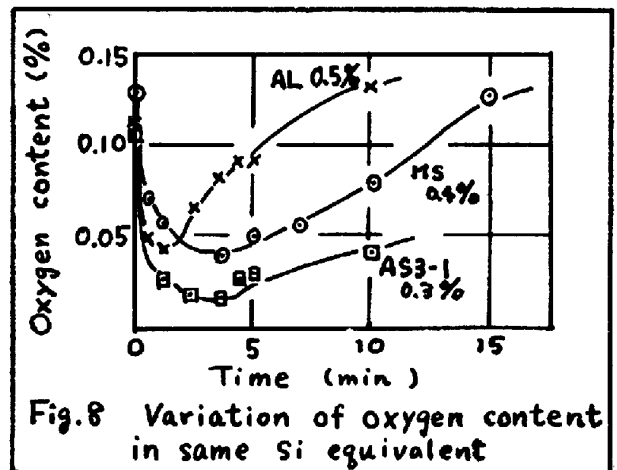


Fig. 8 Variation of oxygen content in same Si equivalent

7. 結言

攪拌浴および準静止浴での実験から、Al-SiおよびCa-Si脱酸でのSiの挙動に着目し、Fig. 9に示すように、5段階からなる脱酸プロセスを考えた。各プロセスは次の(1)~(5)である。

- (1) 脱酸剤の溶鉄内の分散および拡散をともなつた過程
- (2) 才1 反応期
- (3) 才2 反応期
- (4) 再酸化防止期
- (5) 再酸化期

特に、才1段階における初期挙動、才2段階での介在物生成時の挙動、才4段階での再酸化挙動が重要と思われる。Ca-Si脱酸では、才1、才2期が急速であるため、才4の防止期が明確にあらわれないことが多い。再酸化を防止するには、初期におけるCa-Siの挙動を向上させる添加法が重要である。一見脱酸挙動がかなり果ると思えるCa-Siの様な脱酸性を伴う脱酸過程も、Al-Si脱酸と類似した現象が認められ、Siを含む脱酸での複合効果は、Siの挙動から検討するものが妥当であろう。

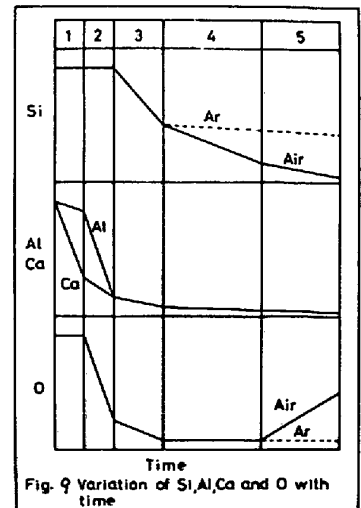


Fig. 9 Variation of Si, Al, Ca and O with time