

論 文

UDC 669.046.558.3 : 669.891 : 541.127

カルシウム・シリコンによる溶鉄の脱酸*

草川 隆次**・渡辺 靖夫***
奥村 宏道****・武部 貴文****

Deoxidation with Calcium-silicide in Liquid Iron

Takaji KUSAKAWA, Yasuo WATANABE,
Hiromichi OKUMURA, and Takafumi TAKEBE

Synopsis:

Complex deoxidation with calcium-silicide was made in pure iron melted with a high frequency furnace. Kinetics of the deoxidation process was analyzed to evaluate the growth rate and the separation rate of the primary inclusion. The compositions of the deoxidation products were determined by X-ray micro-analyzer.

The experimental results are as follows:

- 1) Calcium-silicide reacts effectively as the deoxidizer when the atmospheric pressure on the melt is kept higher than the vapour pressure of calcium.
- 2) In the initial stage of deoxidation with calcium-silicide, the content of oxygen in liquid iron is remarkably decreased by the formation and the floating up of such primary inclusions as FeO-SiO₂ and CaO-SiO₂.
- 3) There after a number of fine silica particles remain in liquid iron without separation. Consequently the rate of deoxidation becomes smaller with the lapse of time.
- 4) The deoxidation behaviour caused by calcium silicide is clarified in relation to the change in the content of oxygen in liquid iron and the change in the size of inclusion.
- 5) Oxide inclusions formed in liquid iron are classified into the following four types, e.g. FeO-SiO₂, CaO-SiO₂ containing a large amount of FeO, CaO-SiO₂ including a small amount of FeO and fine SiO₂.

(Received May 14, 1973)

1. 緒 言

カルシウム・シリコンによる溶鉄の脱酸は近年カルシウム快削鋼の研究¹⁾²⁾が進むとともに活発に行なわれるようになってきた。カルシウムは酸素との親和力が大きいことは知られているが、溶鉄中の溶解度が小さく³⁾、しかも沸点が低いために溶鉄温度では蒸発が激しい。このためこれを単独に用いるには特別な技術を必要とする。そこで製造も容易であり、安定な合金であるカルシウム・シリコンが一般に用いられるが、これに対しても添加方法、溶解雰囲気などを適当に選べば、有効な脱酸剤として利用が期待できる。本研究においては複合脱酸剤としてカルシウム・シリコンをとりあげ、その脱酸挙動について検討を行なった。

近年、鋼の脱酸について速度論的研究が多く行なわれ、脱酸過程を脱酸剤の溶解過程、脱酸反応、脱酸生成物の核生成、成長、浮上分離といった各段階に分けて種

々の検討が行なわれている^{4)~6)}。それらによると脱酸生成物が形成されるまでの速度はきわめて大きく、いわゆる脱酸速度を支配するものは、生成された介在物が系外に分離除去される速度であることが明らかになっている。すなわち介在物核が生成し、その核が何らかの方法で成長して、系外に分離される全体の速度が問題となってくる。とくに複合脱酸のように介在物の凝集を促進し、脱酸速度の増大をはかる場合には、脱酸生成物の挙動を動力学的な見地から解析することが必要である。

本研究では複合脱酸剤カルシウム・シリコン(以下Ca-Siと書く)を用いて脱酸を行なった場合の脱酸効果、溶解雰囲気の影響、脱酸初期の挙動、脱酸生成物の挙動について検討を行なった。

* 昭和48年5月14日受付

** 早稲田大学理工学部 工博

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博

**** (株)神戸製鋼所

2. カルシウム・シリコンによる脱酸効果

脱酸効果は脱酸剤の種類、添加量、炉の大きさ、ルツボ材質の種類、溶解温度、溶解雰囲気、溶鋼の種類などいろいろな条件によつて変わつてくることが知られている。脱酸剤として Ca-Si を取り扱う場合、その特性から脱酸効果に対して脱酸剤添加量および溶解雰囲気の影響が重要であると考えられる。以下、この2点について検討を行なつた。

2.1 脱酸速度におよぼす脱酸剤添加量 および 溶鉄の初期酸素量の影響

外熱式高周波誘導真空溶解装置を用い、アルミナルツボ ($Al_2O_3 > 99\%$) 中にて電解鉄約 1 kg を溶解した。1600±10°C において脱酸剤の添加を行ない、所定時間保持した後にルツボを発熱コイルの位置よりすみやかに移動させ、冷却凝固を行なわせ、分析用試料とした。溶解雰囲気は真空中 (10^{-3} atm) とした。使用した電解鉄ならびに脱酸剤の化学組成を Table 1, Table 2 に示す。

Fig. 1 に Ca-Si および金属 Si を用いて溶鉄を脱酸した結果を示す。Si 単独で脱酸した場合に溶鉄中酸素量は、Si 約 1% の添加で一定値に近づく。このとき $[Si] + 2[O] = SiO_2$ 反応の濃度積 $[\%Si] \times [\%O]^2$ は、 6.3×10^{-5} (1600°C における平衡値 GOKCEN, Chipman⁹⁾ 2.8×10^{-5} , KORBER, OELSEN¹⁰⁾ 3.6×10^{-5} , HILTY, CRAFTS¹¹⁾ 3.0×10^{-5}) となり脱酸が十分行なわれたことがわかる。本実験条件において、脱酸剤として Ca-Si を用いた場合、添加量が少なきときには Si 単独にくらべて脱酸効果は劣つてゐるが、添加量が多くなると Ca-Si の方がよい結果が得られた。これは脱酸剤を表面添加したために、添加量が少なき場合には、添加時に Ca が溶鉄表面で急激に沸騰して飛散し未反応のまま系外に散逸するためあまり脱酸に寄与しなかつたものと考えられる。

Table 1. Chemical composition of electrolytic iron (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.005	0.006	0.006	0.003	0.005	0.004

Table 2. Chemical composition of deoxidizer (%).

Deoxidizer	Si	Ca	C	Al	Fe	P	Mn
Ca-Si	58.27	33.79	0.42	—	—	—	—
Metallic Si	99.26	0.15	0.015	0.050	0.22	0.005	0.002

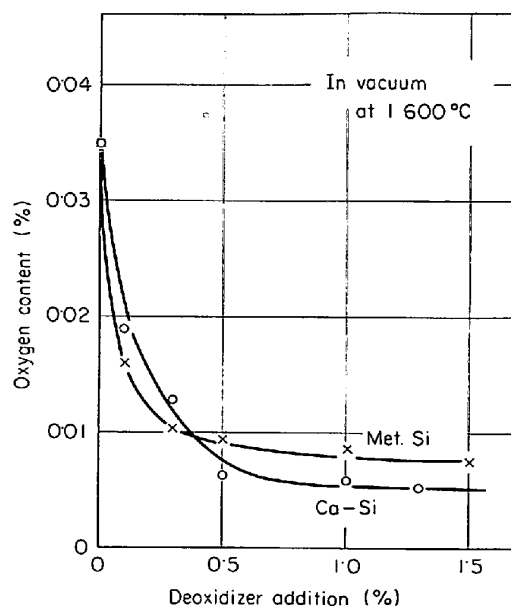


Fig. 1. Relation between the amount of deoxidizer and the content of oxygen (holding time 3 min).

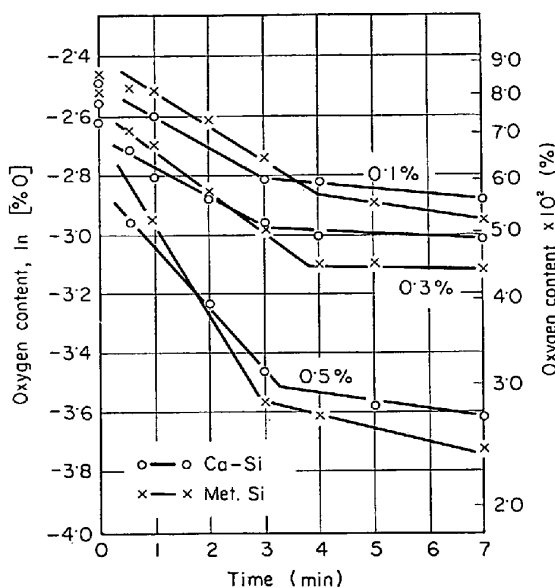


Fig. 2. Relation between the holding time after deoxidation and the content of oxygen at stirring liquid iron.

Fig. 2 に溶鉄保持時間と酸素量の関係を縦軸左側は自然対数で、右側は常用対数で示した。反応後 30 sec から 3 min 位までは酸素量はほぼ直線的に減少している。すなわち、時間 t と酸素量の対数 $\ln[O]$ の間に直線関係が成立していることから次式の関係が得られる。

$$[O]_t = [O]_0 \cdot \exp(-kt) \dots \dots \dots (1)$$

ここに、

$[O]_t$: t min 後の酸素量

$[O]_0$: 初期酸素量

k : 脱酸速度定数

これによつて脱酸速度を比較することができる。各添加量における k の値を求めると、Ca-Si 0.1% 添加で $k=0.102$, 0.3% 添加で $k=0.097$, 0.5% 添加で $k=0.240$ となり、添加量が少ない場合には脱酸速度はあまり差がないことがわかつた。

溶鉄の脱酸速度を検討する場合、初期酸素量の影響が強いと考えられる。そこで Ca-Si 脱酸速度と初期酸素量の関係を求め Fig. 3 に示した。Ca-Si 添加量はすべて 0.5% とし、初期酸素量を 0.085%, 0.070%, 0.060%, 0.050% と 4 段階に変化された。この図より、初期酸素量が高い場合は到達酸素量が高く、有効脱酸時間は短いことがわかる。前述の関係にしたがつて初期酸素量と初期脱酸速度の関係をまとめると次のようになる。ただし、時間は t min とする、

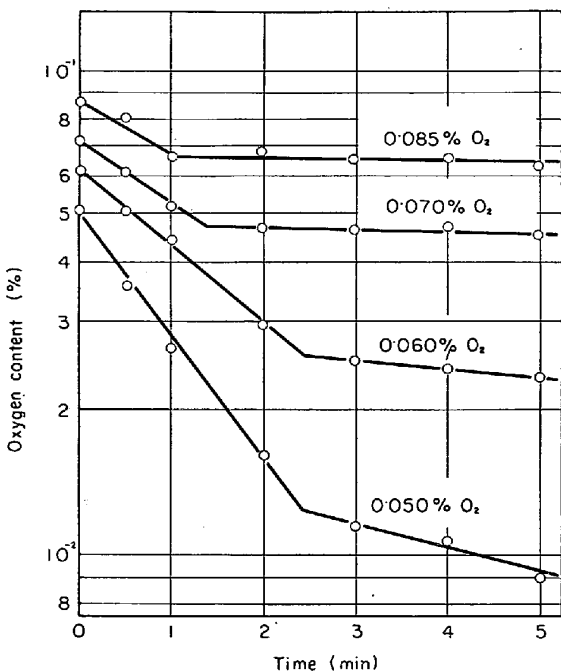


Fig. 3. Effects of the content of initial oxygen for the rate of deoxidation with calcium-silicide. (Ca-Si 0.5% add)

$$0.085\% \text{ O}_2; [O]_t(\%) = 0.0853 \exp(-0.270 t)$$

$$0.070\% \text{ O}_2; [O]_t(\%) = 0.0708 \exp(-0.315 t)$$

$$0.060\% \text{ O}_2; [O]_t(\%) = 0.0613 \exp(-0.369 t)$$

$$0.050\% \text{ O}_2; [O]_t(\%) = 0.0508 \exp(-0.575 t)$$

この結果、同一 Ca-Si 添加量に対しては初期酸素量が低下するにつれ脱酸速度は増加し、初期酸素量が 0.085% から 0.50% に減少すると脱酸速度はほぼ 2 倍になることがわかつた。

2.2 溶解雰囲気の影響

Ca のように酸素との親和力が強く、しかも沸点 (1483°C) の低い元素を含む脱酸剤は溶解雰囲気の影響によつてその脱酸力は大きく異なるものと考えられる。そこで前節と同じ操作により、溶解雰囲気を大気中、Ar 表面吹き付け、精製 Ar 1 atm 中および真空中 (10⁻³ atm) のように三種類に分け実験を行なつた、

Fig. 4 に示したようにいずれの添加量においても精製 Ar 1 atm 雰囲気中の場合、最も脱酸が進行し、ついで真空中、大気中、Ar 表面吹き付けの順となつている。この結果、Ca-Si 脱酸では溶解雰囲気中の酸素分圧の多少が脱酸に影響するだけでなく、圧力の影響も大きいことがわかる、

以上の結果、Ca-Si 脱酸においては溶解雰囲気の影響が認められたのでさらに Ca の効果をあげるため Fig. 5 に示した加圧溶解装置を用いアルゴン加圧下における脱酸効果を調べた。電解鉄約 500 g をアルミナルツボ中に

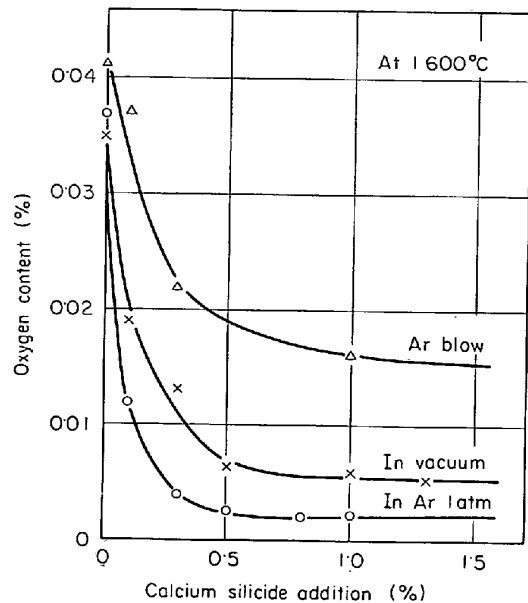


Fig. 4. Relation between the amount of calcium silicide addition and the content of oxygen in liquid iron under the various atmosphere (holding time 3 min).

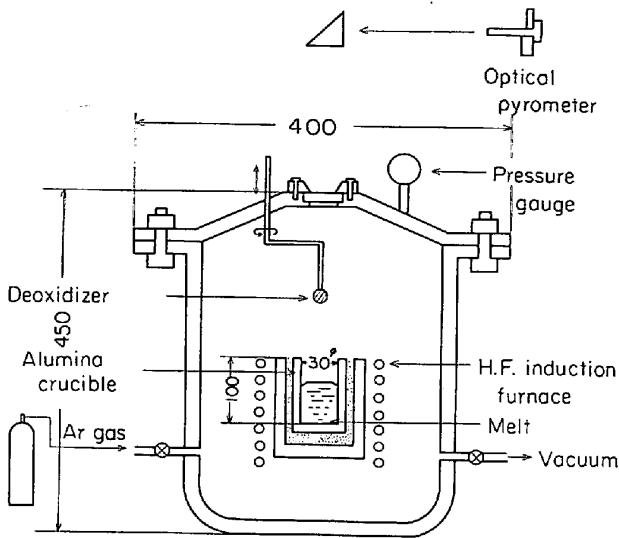


Fig. 5. Schema of experimental apparatus.

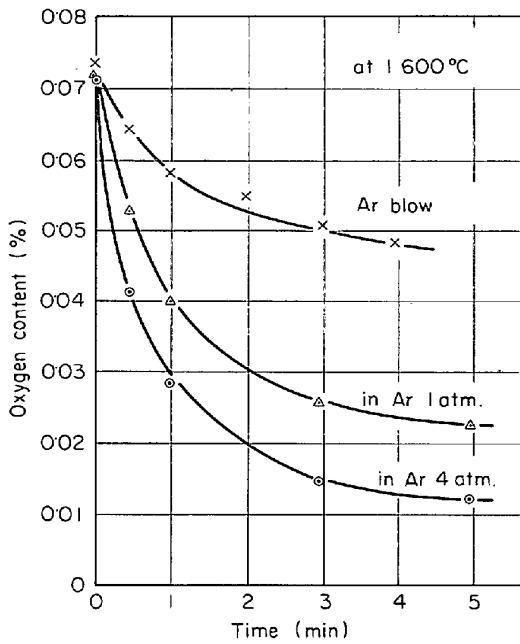


Fig. 6. Relation between the holding time after the deoxidation and the content of oxygen in liquid iron. (Ca-Si 0.3% add)

て溶解したのち、Arで加圧(1~7 atm)し、 $1600 \pm 10^\circ\text{C}$ において脱酸剤0.3%を溶鉄表面に添加した。脱酸剤添加後所定時間保持した後、ルツボ中にて急冷凝固し分析用試料とした。なお試料中FeO, SiO₂, CaOはヨースメタノール法で抽出したのち、それぞれにつき化学分析した。

Fig. 6はArの圧力の異なる場合につき、溶鉄保持時間と酸素量の関係を示したもので明らかに加圧の効果がみられる。Fig. 7はArの圧力を変化させた場合の酸素量変化を示しており、Ca-Si添加後の溶鉄保持時間に

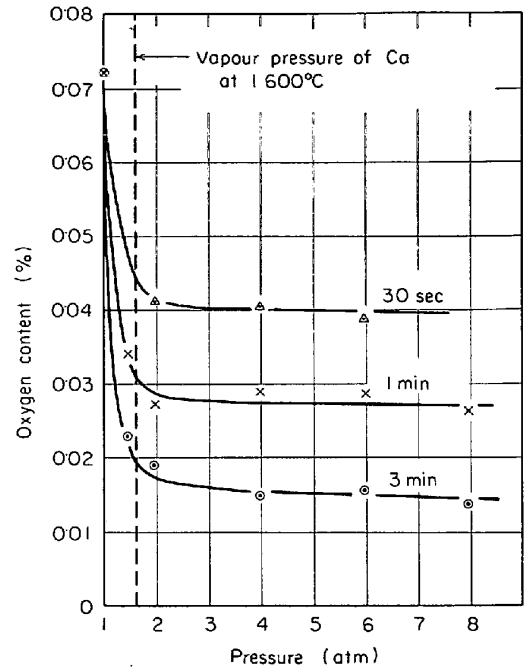


Fig. 7. Relation between the pressure and the content of oxygen in liquid iron. (Ca-Si 0.3% add)

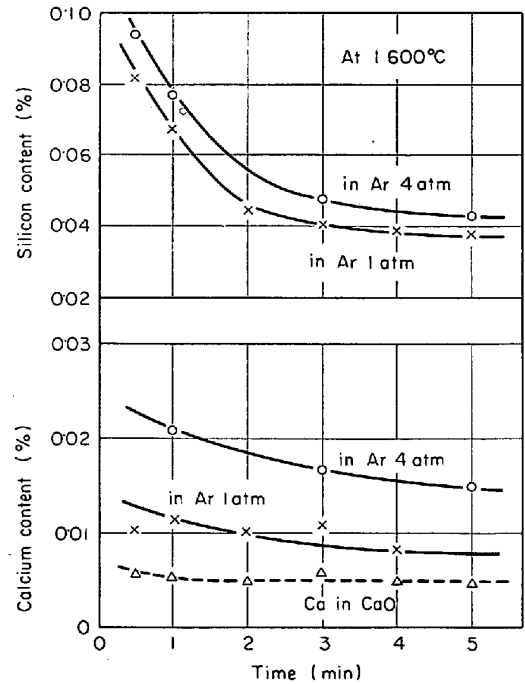


Fig. 8. Relation between the holding time after deoxidation and the content of silicon or the content of calcium in liquid iron (Ca-Si 0.3% add).

いて図示した。図中に破線で示したのは金属Caの 1600°C における蒸気圧の計算値である。溶鉄の保持時間が長くなれば、酸素量は減少する。圧力2 atmまでは急激に酸素量が減少するが、それ以上圧力を増しても

溶鉄中の酸素量はほぼ一定となりあまり差が現われない。すなわち、溶解雰囲気圧力をCaの蒸気圧より高くすれば加圧の効果が顕著に現われることが明らかとなった。

つぎに溶鉄中に残留するCa, Siの量を圧力1 atmと4 atmについて比較してFig. 8に示した。残留Si量はほとんど圧力の影響を受けないが、幾分圧力が高い場合の方が多くなり反応時の飛散が防がれていることがわかった。一方、Ca量は溶解圧力の影響を受け、Ar 4 atm中の場合には1 atm中のほぼ2倍の残留値を示し、加圧の効果が明りように現われている。しかし、残渣分析の結果、いずれの場合も酸化物としてのCaO量は0.005%位であった。したがってCaO量はほぼ一定であり、残りは他の形態で溶鉄中に残留しているものと考えられるが、分析精度の点からみてCaの存在形態を知ることはできなかった。

3. カルシウム・シリコン脱酸の初期挙動

前述2「カルシウム・シリコンによる脱酸効果」の項で述べたように複合脱酸剤としてのCa-Siは金属Siのような溶鉄に溶解度ももち反応の穏やかな元素とは脱酸挙動が明らかに異なっている。そこでとくに脱酸剤添加後初期の挙動を調べるためつぎのような実験を行なった。

高周波誘導炉を用い、アルミナルツボにて電解鉄約1 kgを溶解した。溶鉄の攪拌による影響をさけ、なるべ

く静止浴に近い状態で試料採取を行なうとともに、試料の温度分布を均一にするためにFig. 9に示したような実験方法を用いた、すなわち一端を閉じた石英管(内径6 mm)の底部より60 mmの位置に4 mmφの孔をあけ、この石英管下部にあらかじめ脱酸剤を装入しておき、溶鉄内に浸漬することにより上部の孔から溶鉄を注入し、脱酸反応を起こさせた。Fig. 9における実験で問題となるのは、溶鉄の注入時および脱酸反応にともなう溶鉄の乱れであるが、1600°Cにおいて溶鉄の密度は7.0 g/cm³であり、また粘性係数は5.0 cp¹²⁾であり、さらに石英管内径が6 mmという点を考慮すると脱酸反応などにより溶鉄の攪乱が瞬間的に生じてても、石英管内の溶鉄は、すみやかに静止浴に近い状態にもどると考えられる。溶鉄は1600±10°Cにて所定時間保持後急冷し、検鏡および分析用試料とした。

Fig. 10にCa-Siおよび金属Siで脱酸した場合の溶鉄中酸素量変化を示した。この図よりCa-Si脱酸では反応開始後10~15 secで溶鉄中酸素は急激に減少し、30 sec以後はあまり変化のないことがわかる。一方、金属Si脱酸の場合には反応開始に遅れがみられ、初期の5 sec位は酸素の減少が少ない。その後時間の経過とともに連続的に減少を続けている。この両者の脱酸過程の差は脱酸剤そのものの性質に起因するものと考えられる。

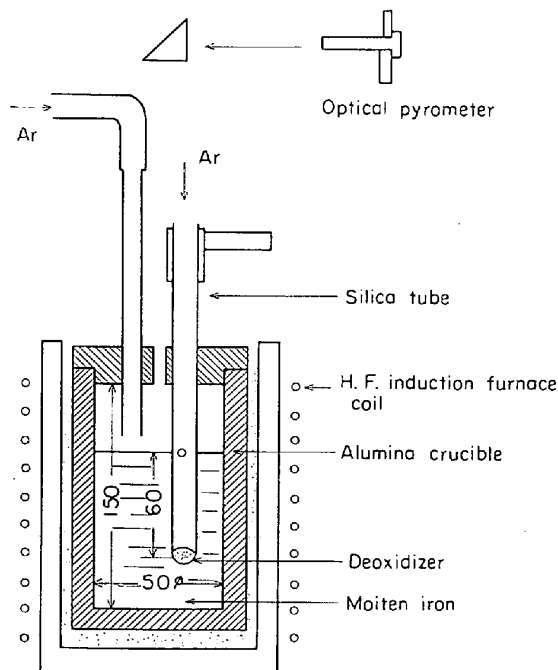


Fig. 9. Experimental apparatus for sampling.

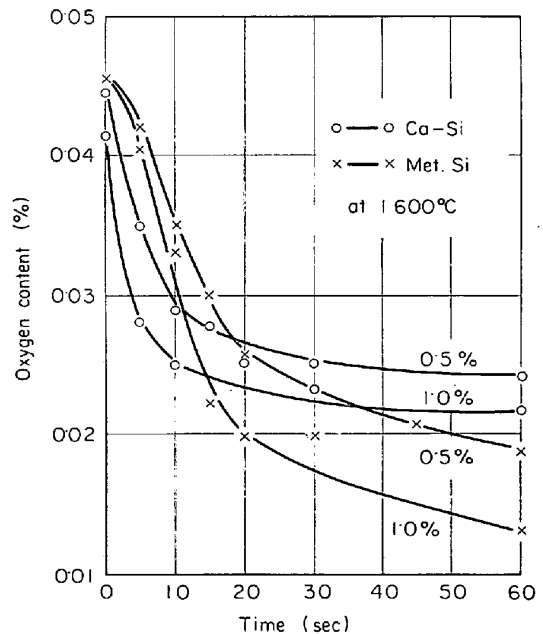


Fig. 10. Relation between the holding time after deoxidation and the content of oxygen in liquid iron.

4. カルシウム・シリコン脱酸生成物の挙動

前述 (2) カルシウム・シリコンの脱酸効果の項で Ca-Si 脱酸と金属 Si 単独脱酸との比較により、両者の脱酸過程の差が示された。そこで本項では、まず脱酸生成物組成の同定を行ない、次に脱酸過程について脱酸生成物の生成、成長および系外への分離に分けて検討してみた。

4.1 カルシウム・シリコン脱酸生成物の同定

前項の実験によつて得られた試料について検鏡および X線マイクロアナライザーによる検出を行ない、脱酸生成物組成の経時的変化について検討した。

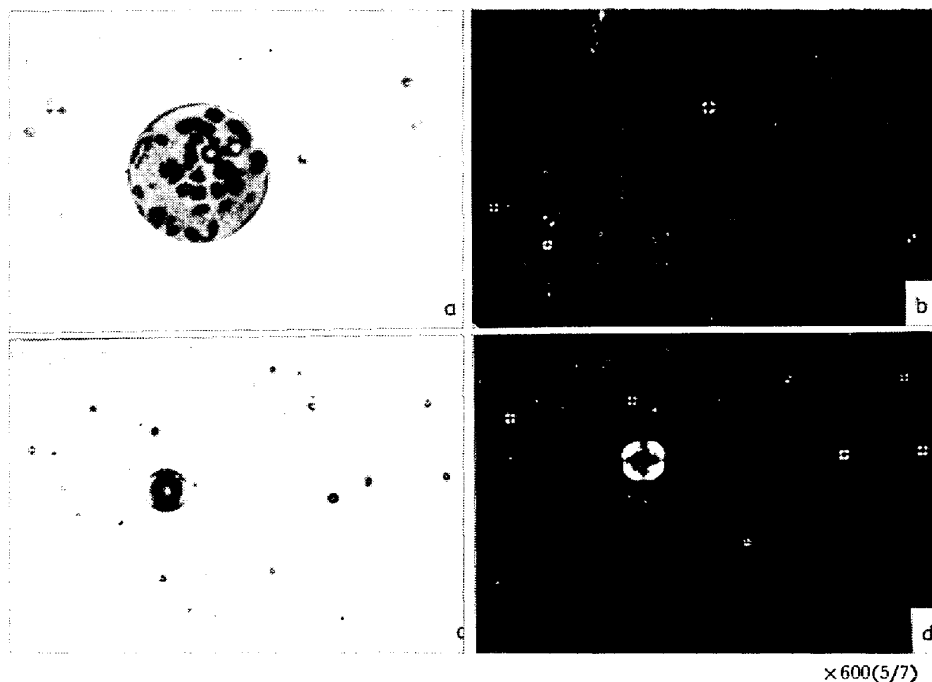
Ca-Si 脱酸生成物の組成同定にあたりまず光学顕微鏡により観察を行なつた。Photo. 1-a) は Ca-Si 0.5% 添加, 15 sec 保持した試料の顕微鏡写真であり, b) は同じ介在物を偏光下で観察した写真である。小型介在物は十字型に光り SiO₂ であることがわかる。中央の大型介在物は FeO 含有量の多い fayalite 系介在物で脱酸初期に形成されたものと考えられる。同じ試料で保持時間を 30 sec と長くした試料中に観察された介在物の写真が Fig. 11-c), d) である。粒径 10 μ 位の幾分大きいものも存在するが数が少なく、ほとんどが微細な粒子であり偏光下ではいずれも十字型に光り, silicate 系介在物であることがわかる。

Ca は silicate に含まれているものと推定されるが、

Ca を含む介在物を顕微鏡観察によつて識別することは困難であつた。そこで X線マイクロアナライザーを用いて種々の介在物を観察するとともに組成同定を行なつた。

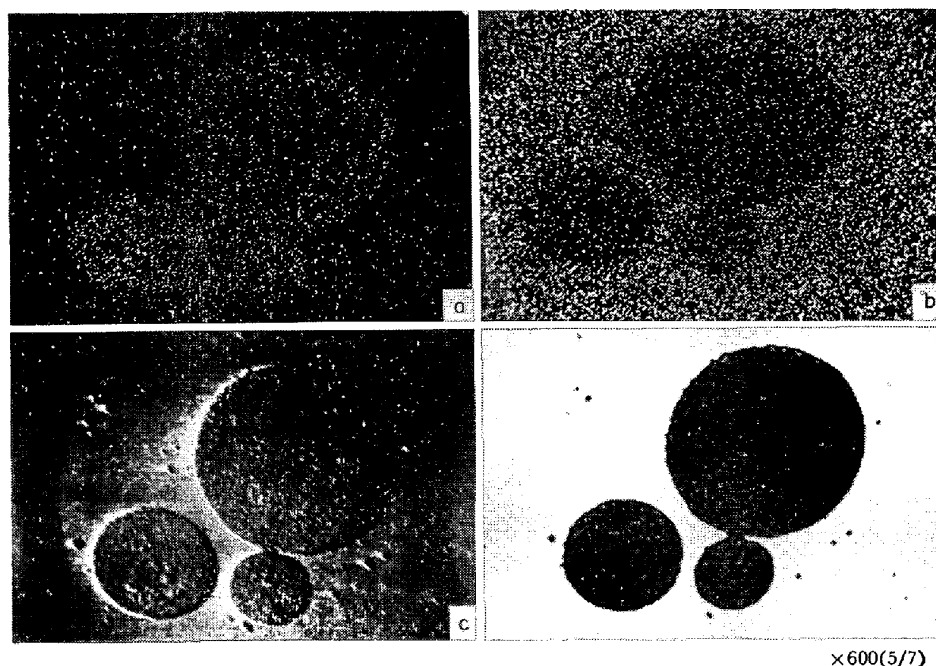
Photo. 2 は Photo. 1-a), b) に示したものと同一脱酸初期に観察された大型介在物であり, 特性 X線像と吸収電子線像を光学顕微鏡写真と対応して示している。この介在物は地が 2FeO · SiO₂, 内部の黒い斑点が凝集した SiO₂ と考えられるが, 分析精度に限度があり, それぞれの相の識別はできなかつた。線分析の結果 FeO 約 50%, SiO₂ 約 45%, CaO 約 3% の組成をもつことがわかつた。

FeO を含まない silicate 系介在物はいずれも粒子が小さく 5 μ 以下のものが多いため X線マイクロアナライザーにて検出が困難であつた。比較的大きいものを選んで特性 X線像を撮影し, Photo. 3 に示した。この介在物中に Fe は含まれておらず, Si と Ca のみが存在している。また Photo. 4 の顕微鏡写真にみられるように、介在物は二相から成つており, 内部に 0.5~1.0 μ 以下の細かい黒色斑点が多数存在している。この黒色部は凝集した SiO₂ (cristobalite), 地が 2CaO · SiO₂ (calcium ortho silicate) と考えられるが, 電子線ビーム径より小さいため写真像として判別は出来なかつた。この Ca を含む silicate 内数ヶ所について定点分析した値を Table 3 に示す。いずれの位置においても組成の大部分を SiO₂

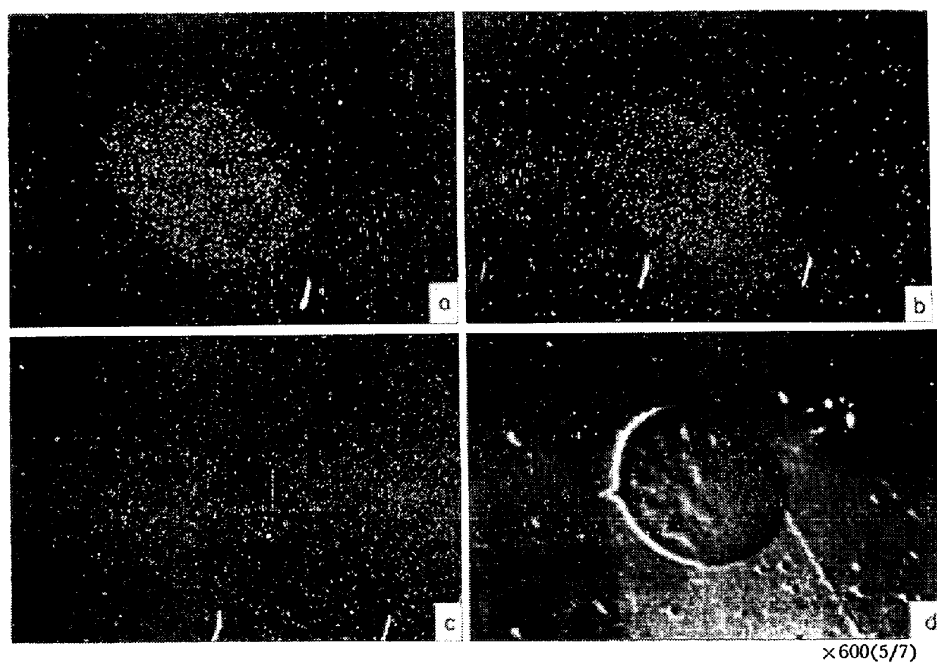


a) Ca-Si 0.5% added, 15sec kept. b) the same, polarized
c) Ca-Si 0.5% added, 30sec kept. d) the same, polarized

Photo. 1. Microstructure of oxide inclusions.



a) Si $K\alpha$, b) Fe $K\alpha$, c) Electron image, d) Microstructure
 Photo. 2. Characteristic X-ray images of fayalite inclusion.



a) Si $K\alpha$, b) Ca $K\alpha$, c) Fe $K\alpha$, d) Electron image
 Photo. 3. Characteristic X-ray images of silicate inclusion.

が占めることがわかったが、測定位置によつて CaO 量がいちじるしく異なつている。顕微鏡組織からもわかるように、この介在物は二相をなしているため、1~3 は黒色斑点部に相当する位置を測定したものと推定され凝集した SiO_2 と考えられる。4~6 はマトリックスを測定したために Ca 濃度が高くあらわれて、1~3 とは CaO

量に差を生じたものと思う。

溶鉄保持時間が 1 min 以上になると脱酸生成物の粒径は 5μ 以下、平均 3μ 位の微細な粒子ばかりとなるため個々の介在物について組成変化を知ることは困難となる。これらの微細介在物についてはヨーソメタノール法で残渣抽出を行ない、化学分析によつて平均組成を求め

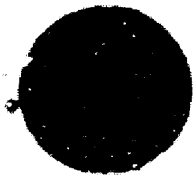


Photo. 4. Microstructure of silicate inclusion ×600

Table 3. Chemical composition of silicate inclusion (%).

Position	SiO ₂	CaO	Total
1	93.00	2.00	95.00
2	92.13	3.60	95.73
3	86.66	2.53	89.19
4	78.40	21.16	99.56
5	82.80	14.44	97.24
6	76.35	17.77	94.12

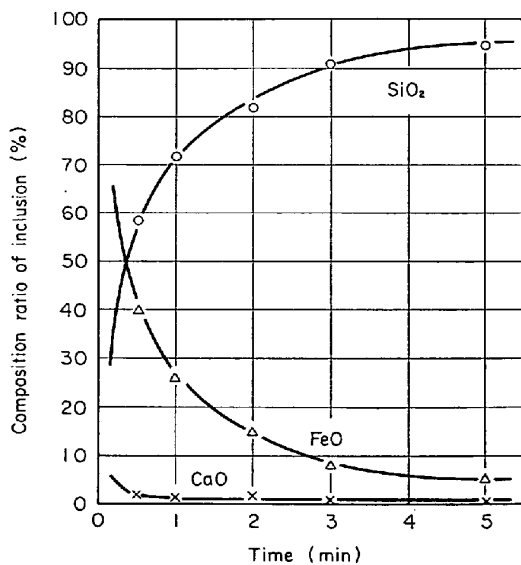


Fig. 11. Relation between the holding time after deoxidation and the composition ratio (Ca-Si 0.5% add) of inclusion.

てみた。Fig. 11 に示すように脱酸剤添加 1/2~1 min 以後は介在物はほとんど SiO₂ によつて占められており、CaO は微量であつて脱酸初期に幾分多くみられる。

Fig. 12 に溶鉄保持時間と Ca-Si 脱酸生成物組成の関係を FeO-SiO₂-CaO 三元系状態図にプロットして示した。脱酸剤 Ca-Si を添加した直後においては FeO 含有量の多い大型介在物が存在し、30 sec 以後の介在物組成

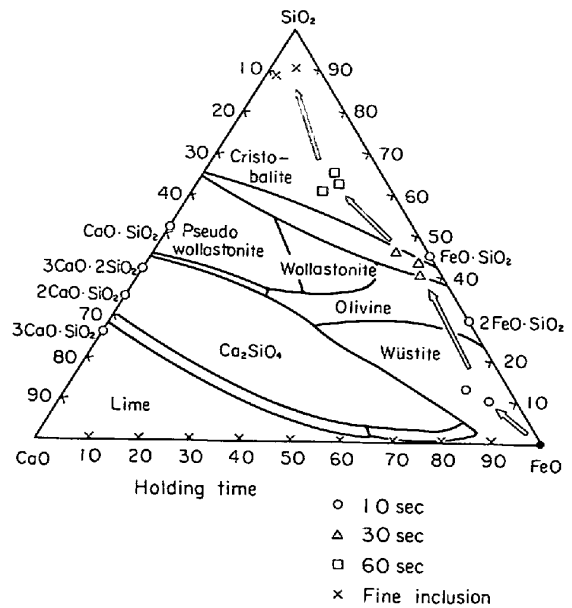


Fig. 12. Relation between the chemical composition of deoxidizing products and the holding time at FeO-SiO₂-CaO diagram (Ca-Si 1.0% add).

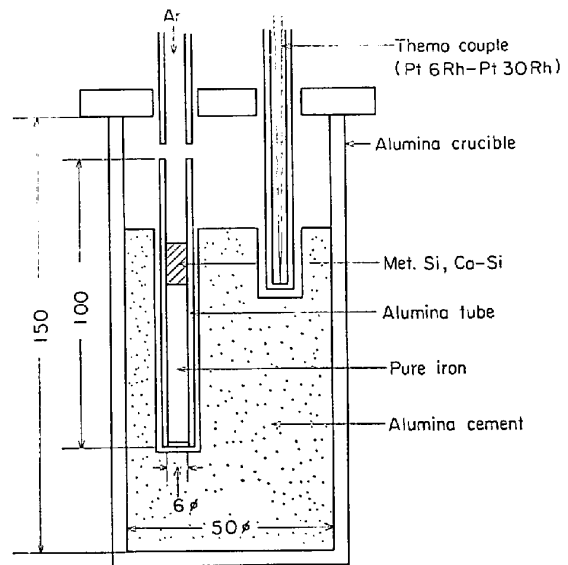


Fig. 13. Schema of experimental apparatus.

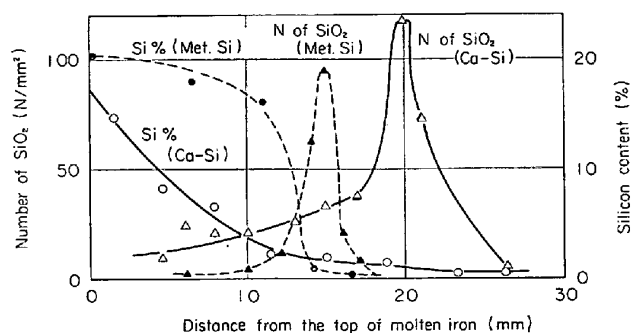
は FeO · SiO₂ に変化する。すなわち、Ca-Si 脱酸生成物の組成は溶鉄保持時間が増すにつれて、FeO 含有量の多い介在物から FeO · SiO₂ を経て、cristobalite 系介在物へと変化し、いずれも CaO が 5~10% 含まれていることが明らかとなつた。

4.2 脱酸生成物の生成について

Fig. 10 に示したように Ca-Si 脱酸と金属 Si 脱酸を比較すると脱酸初期においては Ca-Si 脱酸の方が脱酸速度が大きく複合脱酸の効果があらわれていることがわ

Table 4. Chemical composition of pure iron (%).

O	C	Si	S	Al
0.0381	<0.0031	<0.0040	0.0050	0.0040

Fig. 14. Relation between number of SiO_2 , silicon content and distance from the top of molten iron (holding time 15 sec)

かる。そこで次のような実験から脱酸剤添加直後の挙動について調べ、脱酸生成物の生成について金属 Si の場合と比較検討した。

Fig. 13 に示したように溶解装置としてタンマン炉を用い、熱的対流の防止のため内径 6 mm の気密質アルミナ管中にて日本鉄鋼協会純鉄部会共通試料 955 番約 10 g を Ar 雰囲気中で溶解した。溶鉄保持温度 1600°C にて直径 4 mm の棒状型脱酸剤約 0.5 g を溶鉄表面へ静かに添加し、15sec 保持後急冷し、分析した。日本鉄鋼協会純鉄部会共通試料 955 番の化学組成を Table 4 に示す。

Ca-Si および金属 Si を溶鉄上面に添加した試料の Si 濃度の分布を Fig. 14 に示した。Ca-Si 脱酸の場合、Si の初期濃度が低いにもかかわらず、金属 Si 単独の場合以上に溶鉄内へ Si が移動していることがわかる。これは Ca が溶鉄と接触して急激なガス化および体積膨脹を生じ、その圧力で溶鉄内部へ Si が分散したものと考えられる。また Fig. 14 から両者には、偏光下で十字型に光る SiO_2 の生成位置、粒子数に差が認められる。すなわち Ca-Si 脱酸では接触界面から金属 Si 単独の場合以上に隔たつた位置まで SiO_2 がみられ、しかもその粒子数は多い。したがって Ca-Si 脱酸の場合、脱酸剤が細かく分散し、それだけ反応 site 数を増し、ごく短時間のうちに多数の酸化物を形成したと考えられる。

4.3 脱酸生成物の成長について

前述 (3) カルシウム・シリコン脱酸の初期挙動の項における実験で得られた試料中の介在物の粒径を測定することにより脱酸生成物の成長について考察を行なった。なお、脱酸生成物の粒径測定は 400 倍顕微鏡下にお

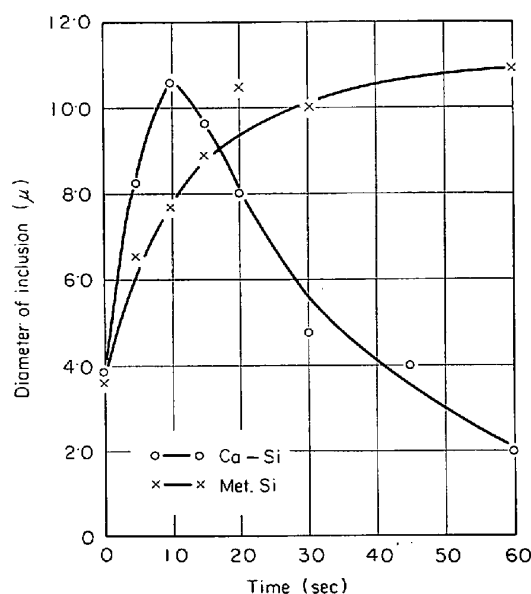


Fig. 15. Relation between the holding time and the diameter of inclusions.

いて無作意に 50 視野について実測した。

Fig. 15 は 0.5% 添加した場合の平均粒径変化を示している。Ca-Si 脱酸では反応後約 10 sec までの介在物粒径変化がいちじるしく、その間急速に成長していることが認められるが、それ以後の成長はみとめられず測定位置における粒径は次第に小さくなっている。金属 Si 脱酸では初期の成長は Ca-Si の場合ほどいちじるしくないが、反応開始から 60 sec まで成長が続いており、Fig. 14 で示したようにそれぞれの脱酸剤の反応、酸化物生成形態の異なることが認められた。

一般に脱酸生成物の成長機構については種々の検討がなされ、つぎのようなモデルが考えられている。

- (1) Brown 運動による凝集成長モデル¹³⁾
- (2) 拡散による介在物粒子の成長¹⁴⁾
- (3) 浮上時の介在物粒子の凝集成長¹⁵⁾
- (4) 拡散と浮上凝集を組み合わせた成長¹³⁾
- (5) 拡散凝集による成長¹⁶⁾

Photo. 5 に示した 3 枚の顕微鏡写真はいずれも Ca-Si 脱酸初期の試料に観察された介在物である。(a) は大粒子介在物の周囲に小粒子が多数凝集して大粒子に吸収されてゆくようすが認められ浮上時の凝集成長モデルを考慮する必要のあることがわかる。(b) は二つの介在物粒子が近接して存在している例であり、二つの粒子の間の融合が生じていることが認められる。(c) は二つの介在物が一体化して一つの球形介在物へと移行していく過程を示すものと考えられる。

溶鉄中の脱酸生成物の成長過程については、上述のごとく種々のモデルが考えられているが、実験的に観察可



Photo. 5. Coaguration process of oxide particles on the deoxidation with calcium-silicide.

ρ_M, ρ_S : 脱酸元素および生成物の密度

(2) 式の定数項をとおくと 拡散による 成長速度式は

$$r_t^2 = r_0^2 + 2\alpha t \dots\dots\dots (2')$$

となり, 粒径の 2 乗と時間の間に直線関係が求まる.

また, Stokes の法則にしたがつて浮上しはじめた粒子がその径路にある周囲の小粒子を吸収しながら大きくなると考えた場合の成長速度は次式で示される¹⁵⁾.

$$r_t = \frac{r_0}{1 - \frac{g(\rho_e - \rho_s) r_0 \cdot at}{18 \eta}} \dots\dots\dots (3)$$

ここに

η : 溶鉄の粘性係数

a : 溶鉄単位体積に存在する粒子の体積

g : 重力加速度

ρ_e, ρ_s : 溶鉄および介在物粒子の密度

(3) 式の定数項を β とおいて整理すると浮上時の成長速度式は

$$\frac{1}{r_t} = \frac{1}{r_0} - \beta t \dots\dots\dots (3')$$

となり, 粒径の逆数に比例する関係が得られる.

粒径変化の実測値より $r^2, 1/r$ と時間 t の関係を求めて図示したのが Fig. 16 である. 金属 Si 脱酸の場合, 反応開始後 20 sec 位までは r^2 と t が直線関係にあり, ほぼ定常拡散によつて介在物が成長していることがわかる. 20 sec 以後は拡散による成長から大きく負に偏倚し, $1/r$ と t の間に一次関係が認められるが, その勾配は非常に小さい. 本実験では溶鉄量が少なく, しかも鉄浴の深さが小さいため浮上途中における成長が観察されにく

能な大きさの粒子径における成長は拡散による成長と浮上時の凝集成長の二つが考えられる. もちろん, その両者が同時に起こる場合も考えられるが, 取り扱う上から拡散と浮上成長おのおのが独立して生ずるものとし, Ca-Si の急激なガス化による分散は瞬間のうちに完了するという仮定のもとに測定値を検討してみた.

球形の介在物が脱酸元素および酸素の定常拡散によつて成長すると考えると, $t=0$ において $r=r_0$ とした場合, t sec 後の粒径 r_t について次式が得られる¹⁴⁾

$$r_t^2 = r_0^2 + \frac{2D(Co - Ceq) \rho_M M_S}{100 \rho_S M_M} \times t \dots\dots\dots (2)$$

ここに

Co : 初期酸素濃度

Ceq : 平衡酸素濃度

D : 脱酸元素の拡散定数

M_M, M_S : 脱酸元素および生成物の分子量

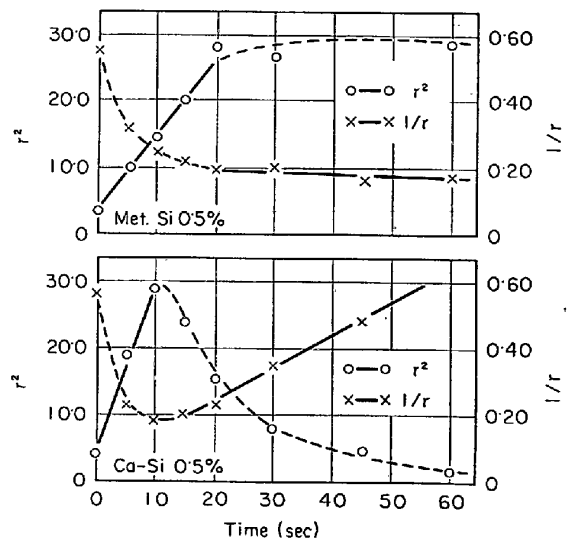


Fig. 16. Relation between the holding time of liquid iron and r^2 or $1/r$ (Si 0.5% add Ca-Si 0.5% add).

いものと考える。

Ca-Si 脱酸の場合、介在物の成長は約 10 sec までしか認められず、測定点の数も少ないため明確なことは不明であるが、拡散成長を仮定した場合に金属 Si 脱酸よりも 2 倍位大きく、しかも (2) 式より求めた計算値よりも大きくなる。したがって Ca-Si 脱酸においては生成介在物の拡散成長を考えるよりも、むしろ Fig. 14 にもみられたように添加時に生成した微細な粒子が凝集などにより急速に成長するものと考えた方が妥当と思われる。

4.4 脱酸生成物の系外への分離

一般に静止浴において脱酸生成物の系外への分離を検討する場合、Stokes の式にしたがった浮上速度より、考察が行なわれている。しかし、鉄浴に運動のある場合には、Stokes の式による浮上よりも、浴の運動の影響の方が大きいと考えられるので、介在物の移動速度を予測することはできない。そこで 2 章で行なつた実験試料から溶鉄中に存在した脱酸生成物の抽出を行ないその重量変化より分離速度を検討してみた。

溶鉄中の酸素量を全酸素分析および残渣分析から酸化物中の酸素 $[O]_i$ と溶解酸素 $[O]$ において溶鉄保持時間との関係を示したのが Fig. 17 である。溶解酸素は Ca-Si 添加後 1 min でほぼ一定値に減少し、溶鉄中の酸素量は酸化物の減少速度に依存していることがわかる。

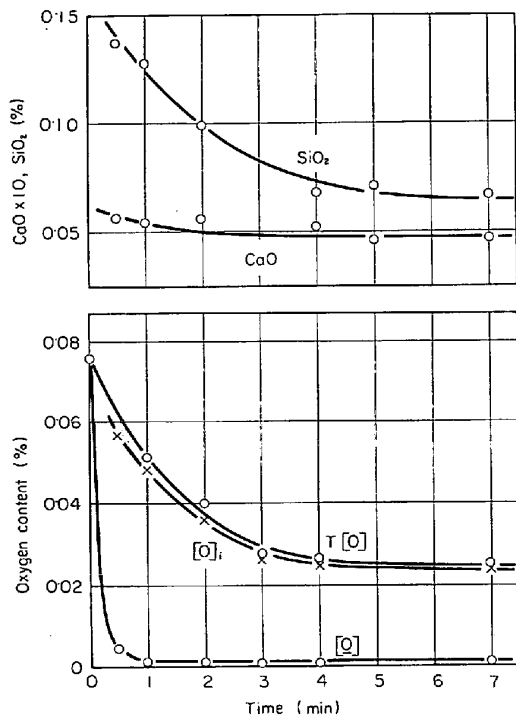


Fig. 17. Relation between the holding time and the content of SiO_2 , CaO and oxygen (Ca-Si 0.5% add).

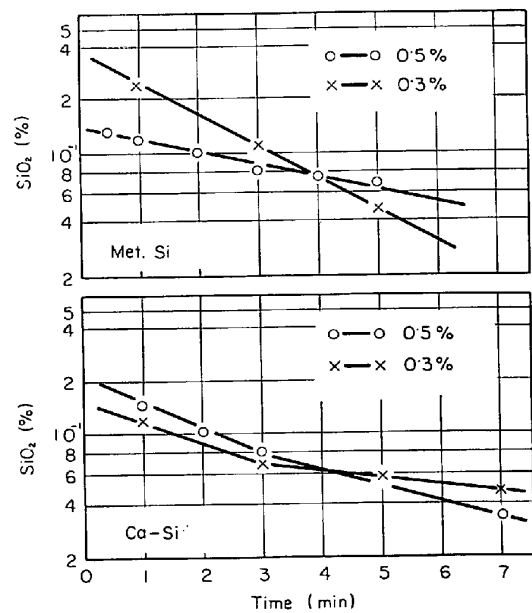


Fig. 18. Relation between the holding time after the deoxidation and the content of SiO_2 .

Ca-Si 脱酸により形成された SiO_2 (%) と CaO (%) の経時変化をみると、 CaO は量も少なくしかもほとんど変化がない。したがって酸素の減少速度は生成した SiO_2 の溶鉄からの浮上分離速度によつて支配されると考えられる。 SiO_2 量の経時変化を求めたのが Fig. 18 であり、金属 Si 単独添加の場合と比較してみた。Ca-Si 脱酸では 3 min 位までの減少が速いにもかかわらず、それ以後 SiO_2 の浮上分離が悪くなつてきている。これは Fig. 2, Fig. 3 に示した脱酸曲線の傾向とよく一致しており、Ca-Si 脱酸の特徴となつている。

5. カルシウム・シリコン脱酸機構の検討

Ca-Si 脱酸について溶鉄中酸素量変化と脱酸生成物の挙動とを対応させて考察した結果、溶鉄中の酸素量は脱酸初期に急激に減少するが、それ以後の減少量は少なく生成介在物の鉄浴からの分離が律速になつていくことがわかつた。

溶鉄中の酸素量変化を脱酸過程すなわち、(I) 反応、酸化物形成期、(II) 介在物成長期、(III) 浮上分離期に対応させて脱酸生成物の粒径変化とともにまとめたのが Fig. 19 である。脱酸反応、酸化物形成期はごく短く 1 sec 以内と考えられている¹⁶⁾。介在物の成長期は 60 sec 以内、大体 20~30 sec までが最も重要な期間となる。この時期に拡散あるいは凝集により粒子の成長が進行し、大型介在物が形成され浮上が始まり、溶鉄中の酸素量は急激に減少する。1 min 以後は介在物の浮上分離期と考

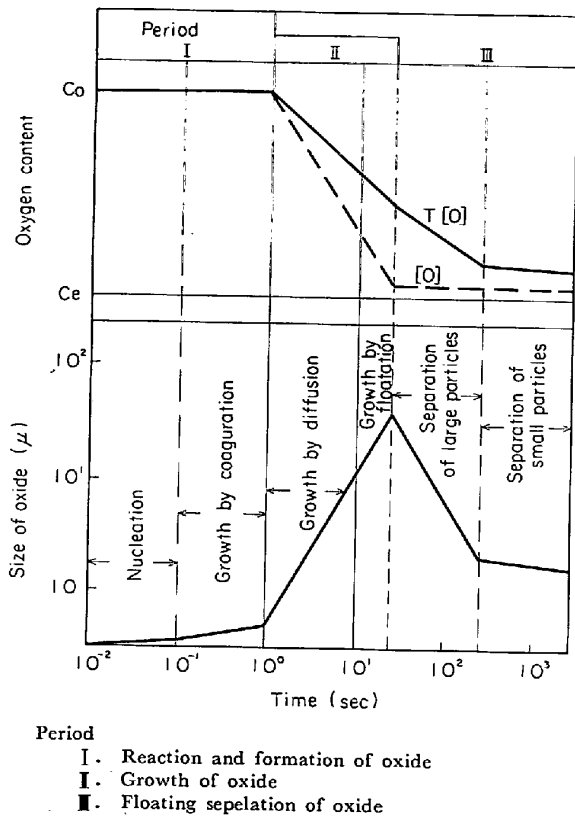


Fig. 19. Schematic diagram of the deoxidation with calcium-silicide.

えられ介在物が成長して粒径が大きくなり浮上速度も大となつて浮上分離される。

Ca-Si 脱酸の場合、脱酸生成物は大粒子のほかにあまり成長していない微細粒子が多数混在しているために、浮上分離期は二つに分かれる。すなわち2~3 minまでが前期で大粒子の分離期となつており、溶鉄中の酸素は比較的速く減少する。それ以後は酸素の減少速度が非常に遅くなり、介在物の浮上性が悪くなつていくことがわかる。清浄度測定、顕微鏡観察の結果からもこの時期までに脱酸生成物がすべて浮上を終了したのではなく、酸化物粒子が非常に微細に分散、懸濁しているために浮上速度が遅く除去されにくいことが認められた。

6. 結 言

複合脱酸剤 Ca-Si を用いて溶鉄の脱酸を行ない、脱酸効果、脱酸速度、脱酸生成物の挙動について検討を加えたとともに、生成介在物の組成を同定し、Ca-Si による脱酸機構の解明を行なつた。得られた結果をまとめる。

1) Ca-Si の脱酸効果は溶解雰囲気の種類によつて異なり、酸素分圧が低くしかも圧力の高い雰囲気が望ましい。添加方法は溶鉄内部への強制添加が有効であり。

表面添加を行なつた場合は溶鉄表面での飛散が激しく歩留りが悪い。

2) Ca-Si の構成元素である Ca は溶鉄温度でガス状になるため、その蒸発を阻止する目的で、加圧下で添加を行なつたところ良い脱酸結果が得られた。1600°Cにおいて溶解雰囲気が Ar 2 atm 以上になると Ca も脱酸に有効に寄与していることがわかつた。

3) Ca-Si は金属 Si のような単独脱酸剤とは反応形態が異なり、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始まる。

4) したがつて反応初期の脱酸速度が大きく複合脱酸の効果であらわしているが、有効脱酸時間が短く、到達酸素量は金属 Si 脱酸の場合よりも高い。

5) 脱酸過程を脱酸反応・酸化物形成期、介在物成長期、浮上分離期の三つに分けると、Ca-Si 脱酸の反応・酸化物形成期は 1 sec 以内、介在物の成長期は 20~30 sec までとなる。

6) 介在物の浮上分離期は2つに分かれ、初期に形成された大粒子が浮上して溶鉄中の酸素量が比較的早く減少する 2~3 min までと、微細粒子が残留、懸濁して酸素の減少速度が遅くなる微細介在物の浮上期である。Ca-Si 脱酸ではこれらの微細介在物が除去されにくいことに特徴がある。

7) Ca-Si 脱酸を行なつた場合に生成される酸化物は、溶鉄保持時間が増すにつれて FeO 含有量の多い大型 fayalite 系介在物から FeO · SiO₂ をへて cristbalite 系介在物へと変化し、いずれも CaO が 5~10% 含まれていることが明らかとなつた。

8) 保持時間 3 min 以後の試料中に存在する介在物組成は 90% 以上が SiO₂ であり、微量の CaO を含んでいる。したがつて Ca-Si 脱酸を行なつた場合に溶鉄中に残留する微細な介在物は SiO₂ が主であることがわかつた。

文 献

- 1) H. OPTIS and W. KÖNIG: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 12, p. 831
- 2) A. WICHER and R. PAPE: Stahl u. Eisen, 87 (1967), p. 1169
- 3) D. L. SPONSELLER and R. FLINN: Trans. AIME, 230 (1964), p. 876
- 4) E. T. TURKDOGAN: J. of Metals, 19 (1967) 1, p. 38
- 5) 後藤, 松下: 鉄と鋼 51 (1965) 10, p. 1825
- 6) 小島, 三輪, 佐野: 鉄と鋼 52(1966) 9, p. 1463
- 7) 川和, 大久保, 笹島: 鉄と鋼 52(1966) 9, p. 1457
- 8) 宮下: 鉄と鋼 52 (1966) 9, p. 1454

-
- 9) *N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN*: *Trans. AIME*, 192 (1952), p. 171
- 10) *F. KORBER and W. OELSEN*: *Mitt. K. W. Inst.*, 15 (1933), p. 271
- 11) *D.C. HILTY and W. CRAFT*: *Trans. AIME*, 188 (1950), p. 425
- 12) 溶鉄・溶滓の物性値便覧: 日本鉄鋼協会溶鉄溶滓部会 (1971) p. 7, p. 37
- 13) 松下, 佐野, 塩見: 鉄と鋼 51 (1965), p. 19
- 14) *L. BOGDANDY and W. MAYER*: *Arch. Eisenhüttenw.*, 32 (1961) 7, p. 451
- 15) 宮下: 日本鋼管技報 4 (1965), p. 41
- 16) *V. LINDBOAG and K. TORSSELL*: *Trans. AIME*, 242 (1968), p. 94
-