

.....
論 文
.....

UDC 669.046.558.6 : 669'715'782 : 620.192.45 : 669.12

溶鉄の Al-Si 脱酸における Si の挙動*

草川隆次**・吉田千里***

Behavior of Si in the Deoxidation of Molten Iron with Al-Si Alloys

Takaji KUSAKAWA and Chisato YOSHIDA

Synopsis:

The deoxidation process of Al-Si alloys, which was consisted of 5 stages, was obtained through the experimental results in stirring and quasistatic liquid iron. The behavior of Si at the addition period of deoxidizer, formation period of Al_2O_3 inclusion, and reoxidation period was especially important.

So these complex deoxidation effects were investigated by further experiments.

The experimental results are summarized as follows.

(1) At the addition period of deoxidizer, the dispersion and transfer of Al-Si alloy into molten iron is better than that of Al or Si deoxidizer. This is due to the effect of Si in the deoxidizer and its first stage behavior is the same as that of Ca-Si alloy.

(2) The formation of Al_2O_3 cluster is retarded considerably when Si is remained in molten iron as soluble Si. This behavior is discussed through the measurement of the interfacial energy between molten iron and Al_2O_3 inclusion.

(3) On the reoxidation period, the total oxygen content is kept low for a long time while soluble Si is remained in molten iron.

(Received July 3, 1973)

1. 緒 言

溶鉄を Al 脱酸するとアルミナクラスターが生成し、これが鋼材の表面および内部欠陥の原因になると考えられ、従来より種々の検討^{1)~3)}が行なわれている。しかし前報⁴⁾における攪拌浴での研究では、介在物に関して明確な結果が得られなかった。そこでタンマン炉を使用し、比較的静止浴に近い状態のもとで、Al および Al-Si 脱酸を行ない、それらの介在物の形状などにつき比較した。

また Al-Si 脱酸過程での Si の挙動に着目し、脱酸剤添加初期、 Al_2O_3 系介在物生成時期および再酸化時期におけるそれぞれの Si の挙動について検討を行ない、複合脱酸における複合効果について考察を行なった。一方それらの結果を当研究室で従来より行なっている Ca-Si 脱酸⁵⁾⁶⁾とも比較し、複合脱酸解明の一手段とした。

2. Al-Si 脱酸過程

2.1 攪拌浴での脱酸過程

前報⁴⁾において高周波誘導溶解炉を使用し、電解鉄を 1 kg 大気溶解し、Al および Al-Si 合金による脱酸につ

いて報告した。その結果は次の 3 点である。

(1) 大気中での実験では Al は有効に作用せず、数分で再酸化現象がみられた。一方 Ar 雰囲気では、全 O 量の減少に関しては [Al-Si 脱酸よりも効果があり、Al 脱酸の場合は、添加時の雰囲気が重要な因子であることがわかった。

(2) Al-Si 脱酸は大気中において、添加量で大の場合は、脱酸初期に Al が優先的に作用し、急激に Al は消費される。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 SiO_2 となり浮上し、再酸化を防止する。Si が消費された時点で全 O 量の上昇がみられる。

(3) Al-Si 合金は Si の初晶 α が大きく板状に晶出し、その間に Al-Si 共晶が存在しているが、このため共晶の Al が直接に高温の大気に晒されることなく溶鉄内に分散する。したがって、脱酸剤添加直後における Al

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表
昭和48年7月3日受付

** 早稲田大学理工学部 工博

*** 早稲田大学 鋳物研究所

Table 1. Chemical composition of deoxidizer (%).

Element	Al	Si	Fe	C	Ti
Deoxidizer					
AS 3-1	61.3	34.8	1.6	0.063	0.03
AS 4-1	34.5	62.2	1.6	0.041	0.03
AL	99.8	0.07	0.13		

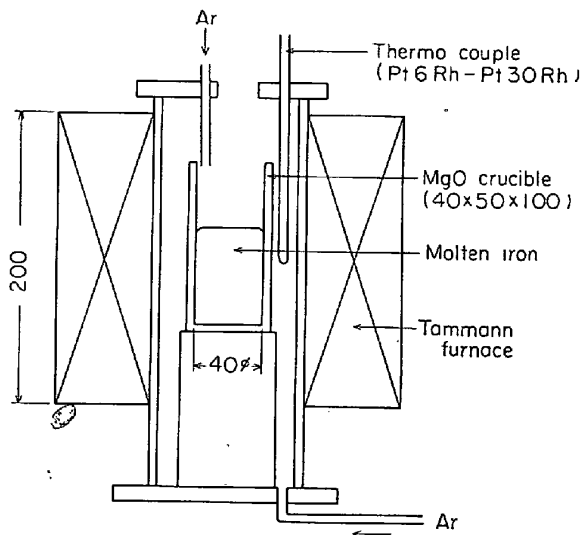


Fig. 1. Schema of experimental apparatus.

の歩留の向上が考えられる。

2.2 準静止浴での脱酸過程

2.2.1 実験方法

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、タンマン炉を使用し、Ar 雰囲気のもとで、MgO ルツボ (40×50×100 mm) に電解鉄を 500 g 溶解した。Fig. 1 が実験装置である。Fe₂O₃ 試薬を加えて初期O量を 0.08~0.1% にそろえ、1600°C で溶鉄を所定時間保持した後、脱酸剤を上部より静かに添加した。Table 1 は脱酸剤の組成である。AL は Al, また AS は Al-Si 脱酸剤を表示することにする。添加後、石英管中への吸引によりサンプリングを行ない、水中急冷して試料を得た。主として介在物の形状を顕微鏡, XMA により観察した。酸素分析は Ar キャリア法, 全Si量および全 Al 量の分析はそれぞれ JIS 重量法, 原子吸光法によった。残渣分析はサンプリング重量が少ないため、行なうことはできなかった。

2.2.2 実験結果

Fig. 2 は、本実験における全O量の経時変化である。添加量は Al 量としてで 0.1, 0.2, 0.3% がある。脱酸剤の種類別にみれば、到達O量には若干の差があるが、全体的な酸素量の変化に関しては大きな相違はない。Fig. 3 は Al と Al-Si 合金の脱酸挙動を比較するため、AL,

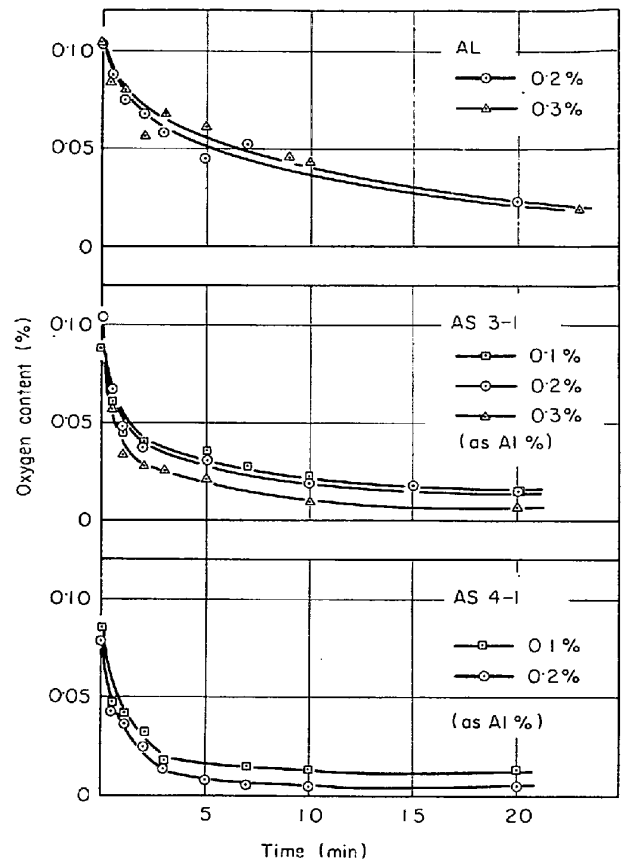
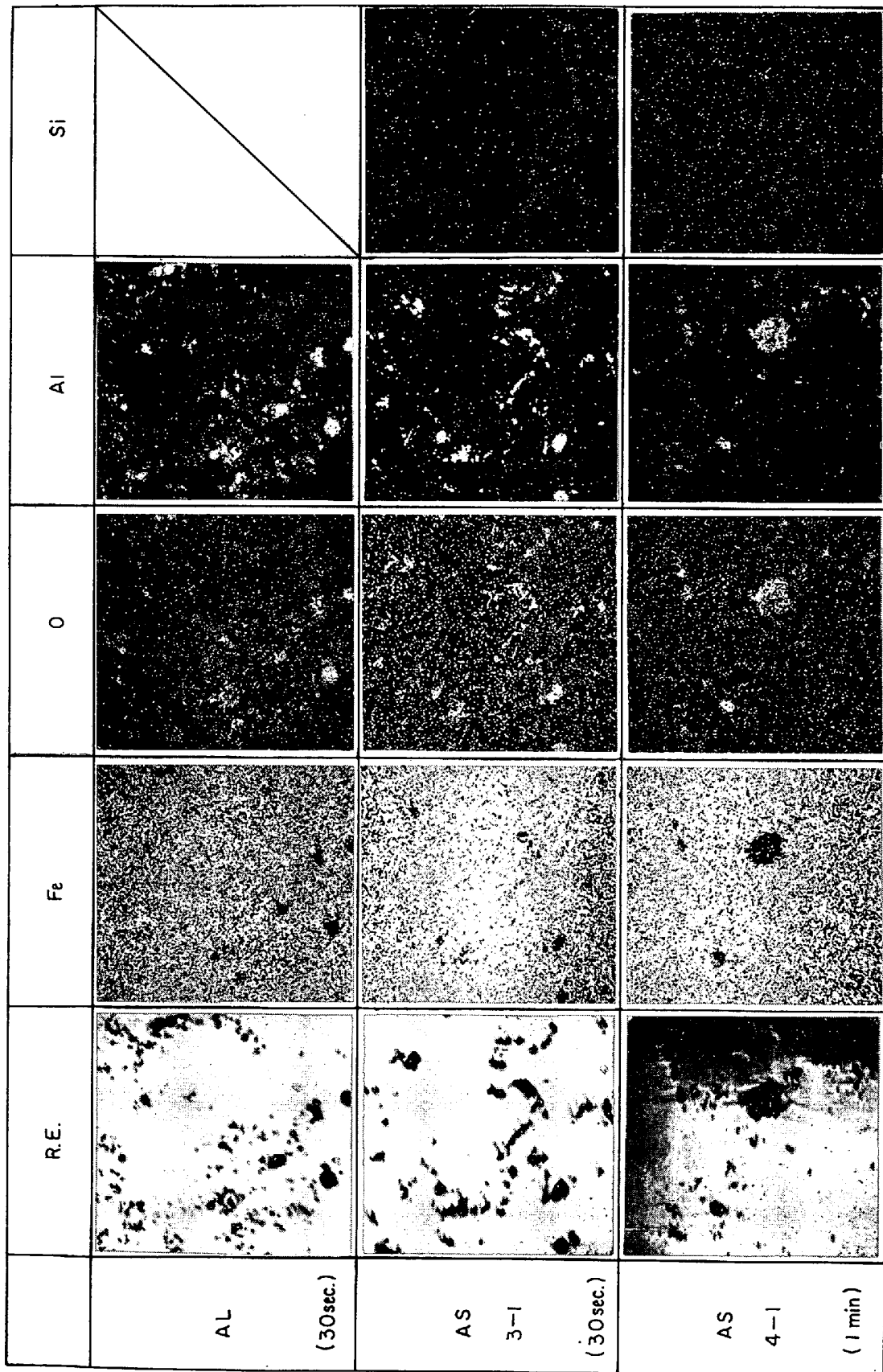


Fig. 2. Variation of total oxygen content in quasi-static liquid iron (1600°C, Ar).

AS 3-1, AS 4-1 を用いた。実験結果を同一図面にまとめたものである。縦軸は添加後 t 分における酸素量の初期酸素に対する割合で示してある。この添加量はすべて Al 量基準であるので、Si も含めた総添加量を計算するとすべて 0.3% となる。Fig. 2 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 と Al-Si 脱酸挙動には大きな差がみられるが、介在物に関しても相違がある。Al 脱酸では数 μ の Al₂O₃ からなるクラスター状 (全体としては数百 μ の大きさ) 介在物が生成されるが、AS 3-1 では小クラスターと単体の介在物からなっている。AS 4-1 では一部に小クラスターがあり大部分は単体の Al₂O₃ および SiO₂ 介在物である。それらの介在物の組成を明らかにするために XMA 観察した結果が Photo. 1 である。R.E. は反射



70μ

Photo. 1. Identification of deoxidation products by XMA.

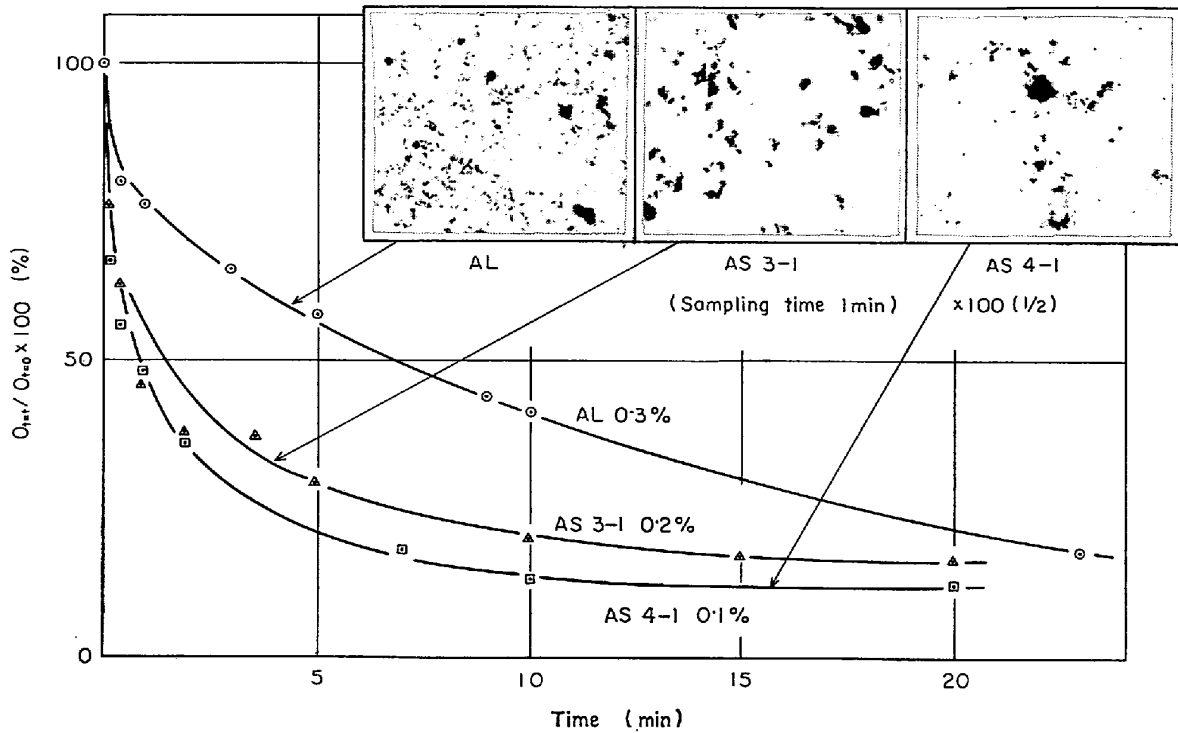
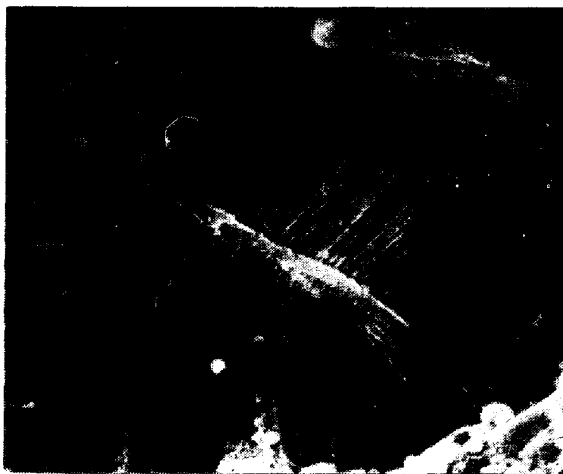


Fig. 3. Variation of total oxygen content in quasi-static liquid iron (1600°C, Ar),



AL AS 4-1
Photo. 2. Al₂O₃ inclusion in static liquid iron.

電子線像で、ほかは特性X線像である。ALは添加後30 secの試料で Al₂O₃ であることは明らかである。AS 3-1は Al₂O₃ 主体の介在物であるが Si の存在が不明である。AS4-1 の試料では Al₂O₃ と SiO₂ 系の介在物がみられた。Photo. 1は脱酸剤添加後 1 min の試料で Al₂O₃ が主体の場合を示しており AS 3-1 と同様に、Si の存在形態はやはり不明であった。Photo. 2は AL と AS 4-1 における介在物の三次元的写真である。まず、顕微鏡で介在物の存在を確認した後、試料のマトリックスを klinger-Koch の装置を用いて深く電解腐食した。電解液

は 15%Na-citrate+1.2%KBr+0.1%KI¹⁷⁾で、電流密度は 10mA/cm² で、電解時間は 30 min である。電解後 XMA にて Al, Si の存在を調べ、走査電子顕微鏡で介在物を観察した。デンドライト状に成長した介在物であることは明らかであるが、形状の差異および生成機構については現在のところ不明である。

Fig. 4は準静止浴における脱酸の全 Al 量, 全 Si 量の挙動を示している。全 Al 量は急激に減少するが、Si は溶鉄内に残留しており、酸素量との関係からそれらは溶解 Si として存在しているものと考えられる。また Al

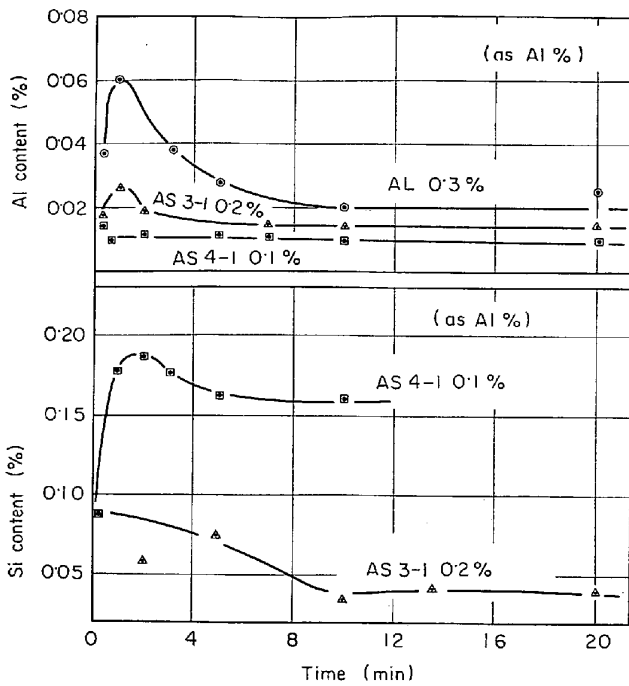


Fig. 4. Variation of total Al, and Si content in quasi-static liquid iron (1600°C, Ar).

は溶鉄内で優先的に酸化、消費され、攪拌浴の場合と同様な結果が得られた

Fig. 5 は溶鉄の攪拌状態に対する酸素量の減少速度の比較である。

—○— は静止浴に近い状態での実験結果

—△— は攪拌浴での実験結果

—□— は静止浴に近い実験条件であるが、脱酸剤添加後 20sec 間の攪拌を加えた場合

Fig. 5 から Al 脱酸では攪拌を与えた場合と、静止浴に近い状態での脱酸挙動に大きな差が生じることがわかった。しかし Al-Si 合金は溶鉄の攪拌状態には影響を受けず、静止浴に近い状態でも溶鉄内に広く分散することが推定できる。この結果は、Fig. 3 において Al-Si 脱酸の初期の脱酸速度が大きいことを裏づけている。

2.3 Al-Si 脱酸過程の検討

Al-Si による脱酸過程を 5 段階からなると考え、Fig. 6 に示した。実線で示しているのが大気中での脱酸過程、点線で示しているのが Ar 雰囲気中での脱酸過程の場合である。5 段階の各段階を説明すれば次のようになる。

- (I) 脱酸剤の溶鉄内の分散および拡散をともなつた溶解過程
- (II) 第 1 反応期 (Al₂O₃ 生成反応)
- (III) 第 2 反応期 (SiO₂ 生成反応)
- (IV) 再酸化防止期
- (V) 再酸化期

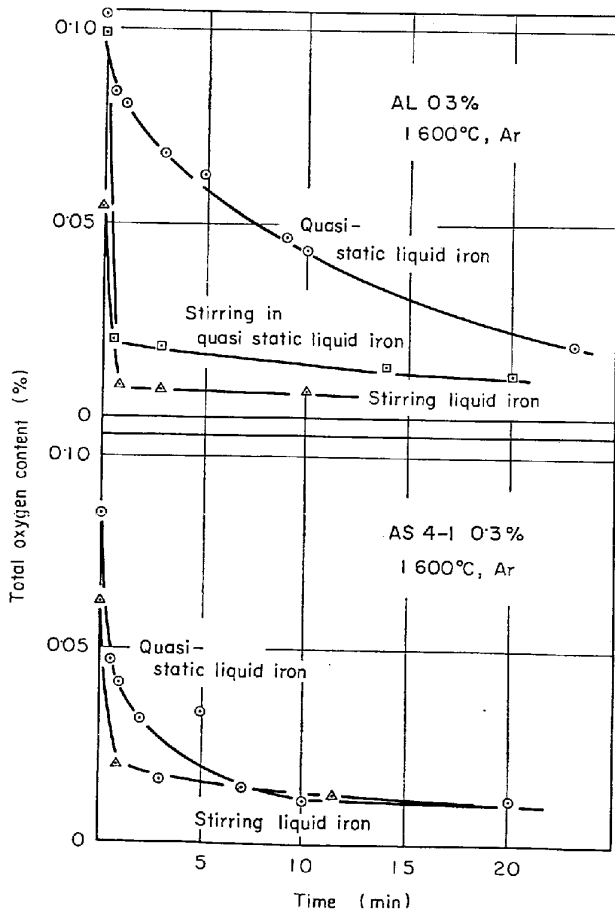
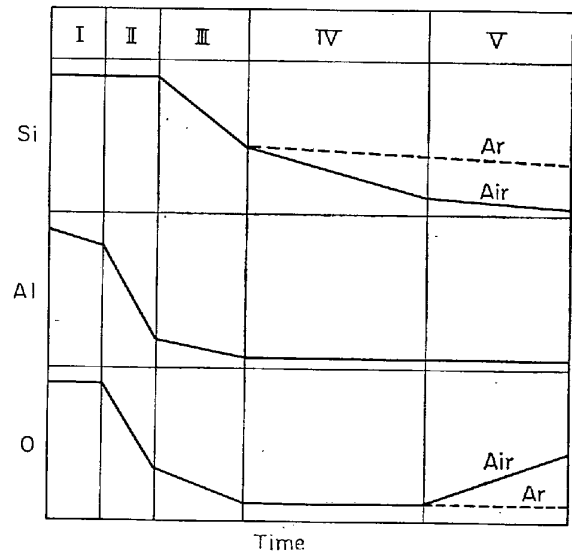


Fig. 5. Deoxidation behaviour depended on the stirring condition of molten iron.



- I Addition period of deoxidizer
- II Formation period of Al₂O₃ inclusion
- III Formation period of SiO₂ inclusion
- IV Protection period to the reoxidation
- V Reoxidation period

Fig. 6. Variation of Si, Al and O with time on the deoxidation process with Al-Si alloy.

I と II 段階は、それぞれ Al_2O_3 、 SiO_2 生成反応が主体であるが、この時期にはそれぞれの介在物の生成、生長、浮上分離も伴う。

ここでは Si の挙動に着眼し、脱酸過程の I、II および IV 段階での Si の役割より複合脱酸を考えた。Fig. 6 に示すように、I、II、IV 段階の Si の挙動は次のようになる。

- (I) 脱酸剤添加時の Si の挙動
- (II) Al_2O_3 介在物生成時の Si の挙動
- (IV) 再酸化時の Si の挙動

つぎにこれら 3 点につき、さらに若干の実験を行ない、考察を加えることにする。

3. 脱酸剤添加初期の Si の挙動

攪拌浴では、Si の役割として脱酸剤添加直後における Al の歩留の向上が認められた。これは、脱酸剤を合金として用いる効果の一つである⁴⁾。

また Diffusion couple 法による Al、Si および Al-Si 合金の溶鉄への拡散係数の測定ならびに、準静止浴での脱酸剤の添加初期での活動距離などの測定結果から、準静止浴においても、脱酸剤の溶解過程では、拡散は大きな影響をもたないことが判明した⁴⁾。ここでは、以下に述べる方法により、Fig. 6 の脱酸プロセスの I 段階の脱酸剤添加時の各元素の挙動について考察を行なった。

3.1 実験方法

Fig. 7 に示すように、溶解装置としてタンマン炉を用いた。内径 12 mm のタンマン管にて Ar 雰囲気中で電解鉄を 400 g 溶解した。酸素量は約 0.1% に調整した。温度測定は Pt6Rh-Pt30Rh 熱電対を用い、溶鉄保持温度を 1600°C とした。脱酸剤約 2 g を溶鉄上面に静かに添加し、20 および 150 sec 保持した後、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約 15 sec 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。

3.2 実験結果

Fig. 8 は、タンマン管での試料上部からの距離と酸素量との関係である。AL の場合は試料上部より 10 mm から 15 mm にかけて帯状にクラスター状介在物がみられた。この介在物は溶鉄が静止浴に近い状態にあるので Photo. 2 と同様、デンドライト状であった。酸素量は試料上部において、0.02% 減少しているが、それ以下では酸素量の減少は認められなかった。150 sec 保持した場合も 20 sec と同様の結果であった。これは Al_2O_3 生成反

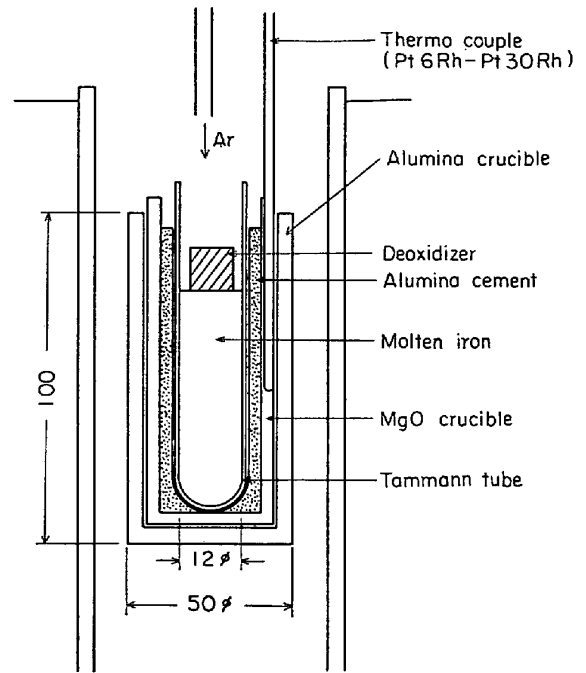


Fig. 7. Schema of experimental apparatus.

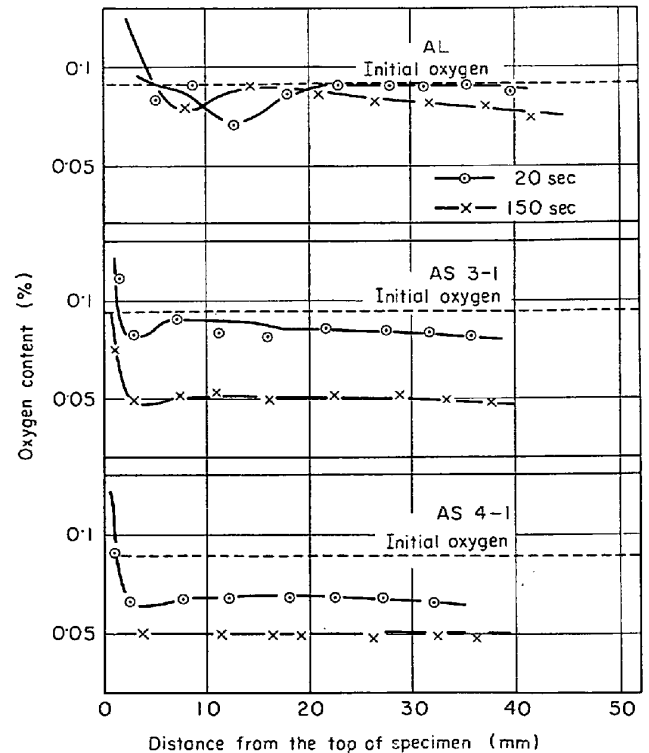


Fig. 8. Relation between oxygen content and distance from the top of specimen in quasi-static liquid iron (1600°C, Ar).

応により介在物が生成され、 Al_2O_3 介在物が溶解 Al の溶鉄内の移動、拡散をさまたげる傾向が原因ではないだろうか。

AS 3-1 脱酸剤の 20 sec 保持では AL の場合と同様

に、クラスター状介在物がみられた。しかし酸素量は AL の場合と異なり、試料下部まで約 0.02% 減少している。150 sec 保持の場合はさらにその傾向が大である。これは脱酸剤添加時に Al の脱酸反応が進行し、タンマン管壁または試料上部に介在物が分離されたものと考えられ、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ものと推定される。

AS 4-1 では、介在物は単体の Al_2O_3 および SiO_2 系の介在物であった。酸素量の減少に関しては AS 3-1 と同様である。AS 3-1 と AS 4-1 の結果は Fig. 5 から Al と Si を合金として用いることの効果と考えられる。

Al-Si 脱酸の場合、短時間で溶鉄内部まで脱酸が進行する原因としては次の 2 点が考えられる。

- (i) Al-Si 合金の溶鉄内部への分散
- (ii) 脱酸剤周囲での Al_2O_3 介在物生成の防止

脱酸剤の密度は、Al も Al-Si 合金も大差なく、脱酸剤の分散の原因としては密度は考えられない。脱酸剤の融点は AL は 660°C, AS 3-1 は 890°C, AS 4-1 は 1200°C で、Al-Si 合金は融点が高く、溶鉄内で固体状態を保つ時間が長くなり、VERTMAN[®]らも主張するように、急熱による脱酸剤の内部ガス膨張などによる分散により、溶鉄内に広い範囲に分布されたと考えられる。その際 Al-Si 合金は合金中の Si の効果により、高温の大気に曝されることなく効果的に添加されたと思える。さらに Al-Si 合金は Al と異なり、脱酸剤周囲に強固な Al_2O_3 を生成せず、すみやかに脱酸剤は移動拡散し、介在物を生成して分離されたと思われる。

脱酸剤の溶鉄内での初期挙動に関し、Ca-Si 合金について同様な実験を行ない、Al-Si 合金と比較したのが Fig. 9 である。脱酸剤中の Si 量はどちらも約 60% である。Ca-Si (CS と表示する) 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 30 mm 付近まで 0.02% 均一濃度を示している。Ca の蒸発による分散作用および CaO 生成反応により、試料上部から 30 mm まで急激に酸素量が減少したものである。Al-Si の場合は、Ca のような爆発による分散を伴った挙動はなく、前述した理由により、溶鉄下部まで酸素量が減少している。溶鉄内での脱酸剤の初期挙動には不明の点が多いが Fig. 9 から Ca-Si と Al-Si 合金は異なつた分散機構で溶鉄内に分散され脱酸反応をおこすものと思える。ただし初期に生成される介在物は、Ca-Si では CaO, Al-Si では Al_2O_3 が優先的である。これを Photo. 3 に示す。

また Al および Si 脱酸で介在物がそれぞれ Al_2O_3 ,

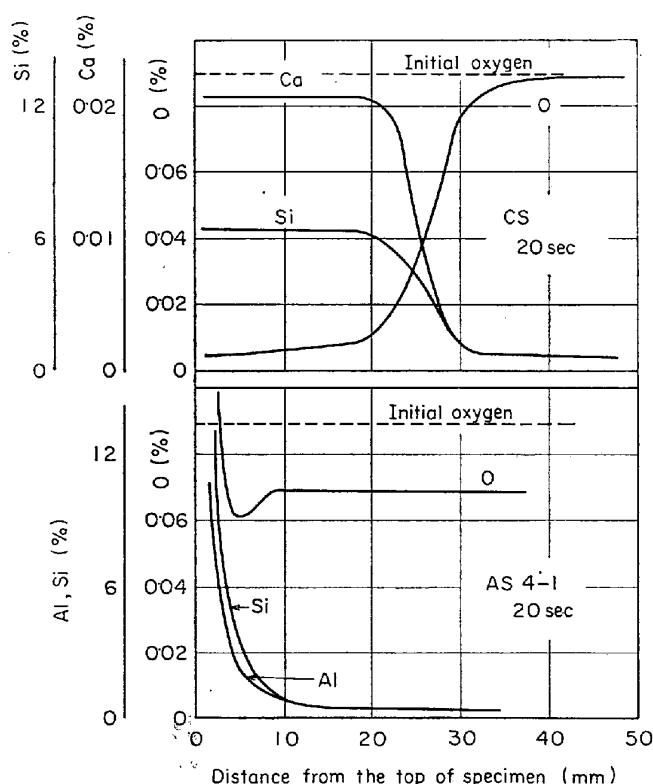


Fig. 9. Relation between chemical elements (Al, Si, Ca, O) and distance from the top of specimen.

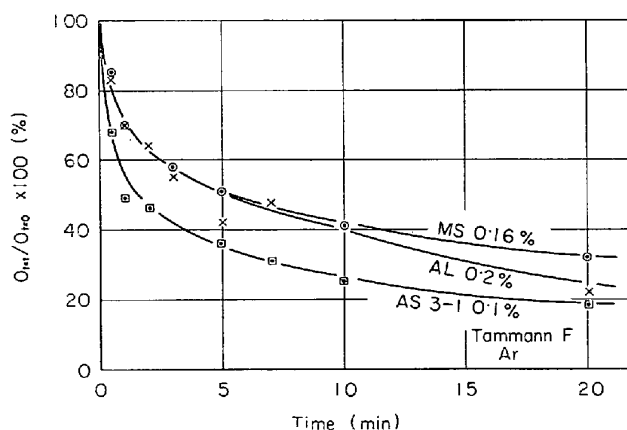


Fig. 10. Variation of oxygen content in (same) Si equivalent.

SiO_2 のみが生成されたとの仮定のもとで、化学量論比から Si 当量を考えた。つぎにそれを示す。

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

Fig. 10 はタンマン炉を使用し、Ar 雰囲気で行なつた実験結果である。Al の 0.2% と Si (MS と表示する) の 0.16% は同一 Si 当量で、脱酸挙動もほぼ同様である。AS 3-1 の Si 当量は 0.13% となる。AS 3-1 の Si 当量は Al や Si 脱酸の場合より低いが、初期の脱酸速度は逆にそれらより大である。この現象からも Al-Si 脱酸

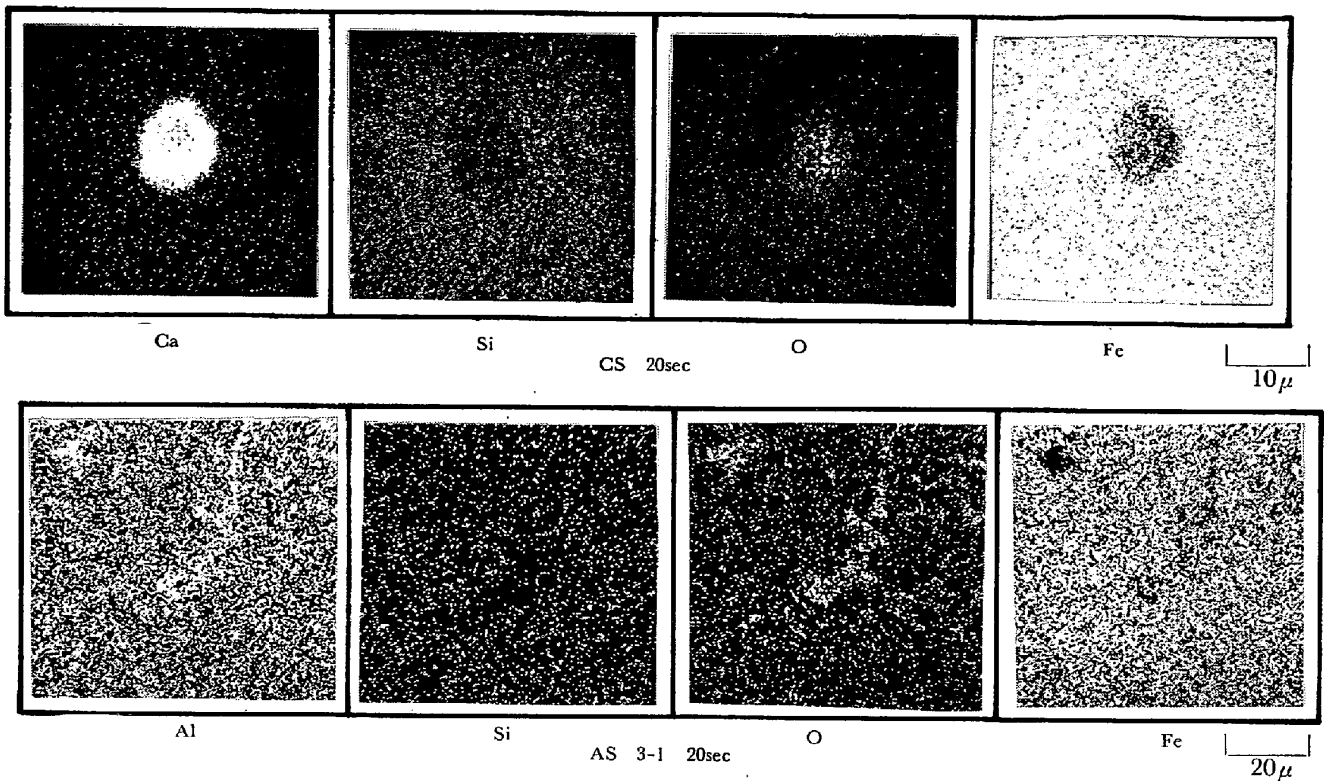


Photo. 3. Identification of deoxidation product by XMA.

における添加時の複合効果が考えられる。

4. Al_2O_3 介在物生成時の Si の挙動

Fig. 6 の脱酸プロセスでの第 2 段階の Al_2O_3 系介在物の生成時における Si の役割について検討した。

攪拌浴および静止浴に近い状態における実験結果から Al-Si 合金による溶鉄の脱酸初期において Al_2O_3 系介在物の生成が優先的で、 Al_2O_3 生成後 Si が溶解 Si として存在することが確認された。 Al_2O_3 介在物の生成機構に関しては 2, 3 の報告^{9)~11)}がなされているが、まだ問題点も残されている。当研究室でも、静止浴において dendrite 状に成長した介在物を観察したが、攪拌浴では、はつきりした形状が認められず、攪拌浴における Al_2O_3 のクラスター状介在物の生成機構に関しては不明な点が多い。そこで本論文では、攪拌浴において、 Al_2O_3 粒子は均一あるいは不均一核生成により溶鉄内に析出し、おもに粒子間の接触による凝集により生成すると仮定し、溶鉄- Al_2O_3 介在物界面のぬれ性について検討した。

4.1 実験方法

現在多くの研究者により各種実験装置で表面張力^{12)~15)}などの研究が行なわれているが、測定精度については一長一短があるといわれている。本実験では、接触角、表面張力を同時に測定することができ、簡便な方法の一

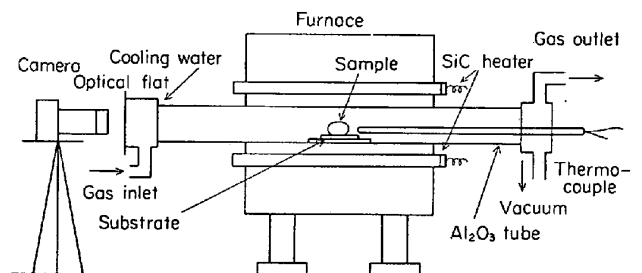


Fig. 11. Schematic diagram of experimental apparatus.

つである静滴法を使用した。測定値は BASHFORTH と ADAMS¹⁶⁾の表により計算した。装置は Fig. 11 に示すように加熱炉と溶滴撮影のための光学系から成っている。加熱炉は SiC 発熱体を用いた抵抗炉で、炉芯管は Al_2O_3 (内径 20 mm, 全長 600 mm) である。雰囲気酸素分圧は表面張力の値に重要な影響をおよぼすので、Ar の場合は Ti 系合金、また H_2 の場合はパラジウム管を使用し、ガスの精製を行なった。炉内温度は Pt6Rh-Pt30 Rh 熱電対を試料の近傍に設置し測定した。試料は純鉄と Fe-Si 合金を用いた。前者は日本鉄鋼協会純鉄部会試料 960 番をゾーン精製¹⁷⁾したもので、後者は真空溶解により C 脱酸した 2.5%, 6%, 11% Si の Fe-Si 合金である。

Substrate は市販の半溶融アルミナを使用し、エメリ

一紙、ダイヤモンドペーストで研磨した。塩酸および蒸留水で煮沸した後 900~1000°C で空焼した。

4.2 実験結果

Al₂O₃ substrate と溶鉄の界面エネルギーは次式であらわされる。

$$\gamma_{s,l} = \gamma_s - \gamma_l \cdot \cos\theta$$

$\gamma_{s,l}$: 固・液界面エネルギー (erg/cm²)

γ_s : 固体の表面エネルギー (erg/cm²)

γ_l : 液体の表面エネルギー (erg/cm²)

θ : 接触角 (°)

クラスタの成長を溶鉄中に存在する Al₂O₃ 粒子の結合と仮定しているので、その際の表面自由エネルギー変化 ΔG は次式となる。

$$\Delta G = \gamma_{ss} - 2\gamma_{s,l}$$

γ_{ss} : 固・固界面エネルギー

Al₂O₃ 介在物の凝集は、固液界面が消失して固固界面があらわれることである。 ΔG が負になると Al₂O₃ 粒子の結合の方向に進行する。また $\gamma_{ss} = 1/2 \gamma_s$ の関係から、 γ_s と $\gamma_{s,l}$ の大小関係を検討した。Al₂O₃ の表面エネルギー γ_s は KINGERY¹³⁾ によると 1600°C で 930 erg/cm² である。

Fig. 12 は溶鉄中の Si 量と $\gamma_{s,l}$ の関係である。溶鉄純鉄と Al₂O₃ の $\gamma_{s,l}$ は 2200 erg/cm² で、溶鉄中の Si の増加により低下する。これは KINGERY の結果とも同様な傾向を示している。 γ_s の値は一定であるので、Si の増加により ΔG の絶対値が減少する。

前述の脱酸実験および界面エネルギーの検討から Al₂O₃ 介在物の周辺に Si が rich に存在すると、溶鉄-Al₂O₃ 界面エネルギーが低下し、Al₂O₃ 介在物の結合すなわち大型クラスタ化を防止する傾向があらわれると推定できる。

5. 再酸化現象における Si の挙動

前報⁴⁾において、攪拌浴での酸素と Si の経時変化より、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、再酸化が起こらないことから、再酸化と溶鉄内の Si は密接な関係があることがわかった。これは Fig. 6 に示した脱酸プロセスの第4段階として、脱酸過程のなかで重要な一過程である。そこでそれらの現象を Ca-Si 合金を用いた脱酸実験結果とも比較し、検討を行なった。

5.1 実験方法

高周波誘導溶解炉を使用し、電解鉄を 1 kg 大気溶解した。Fig. 13 に示すように、るつぼは内径 50 mm のマグネシアルツボである。溶鉄温度は 1600°C で 10~

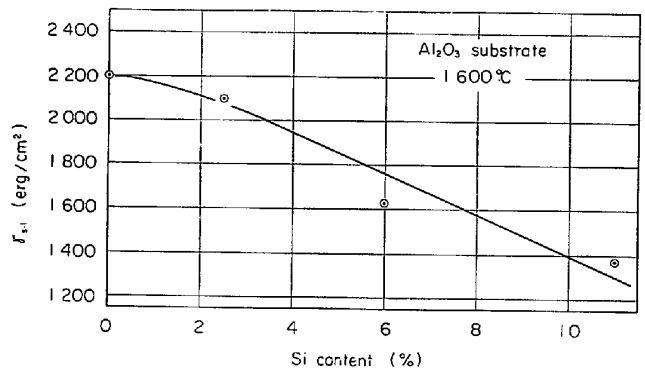


Fig. 12. Relation between interfacial energy and Si content in molten iron.

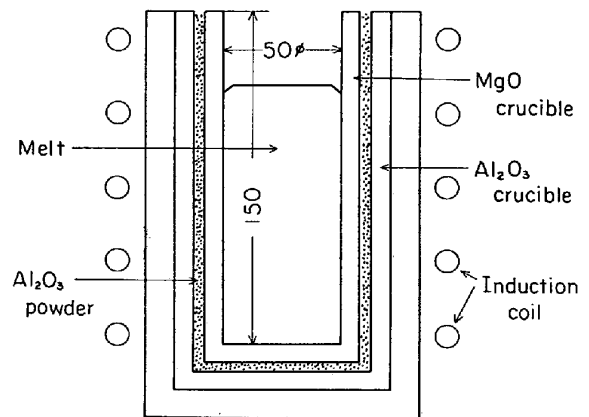


Fig. 13. Schema of experimental apparatus under air.

20 min 保持した後、大気中で脱酸剤 Al-Si または Ca-Si 合金を上部より表面に添加した。添加量はすべて 1.0% である。脱酸剤添加後、石英管 (内径 5 mm) で試料を吸上げサンプリングし水中急冷した。酸素分析は Ar キャリア法、Si 分析は JIS 重量法 1212 により行なった。

5.2 実験結果

Fig. 14 が再酸化の実験結果である。AS 3-1 では添加後 5 min から 10 min にかけて再酸化が起こるが、その時点で Si 量は 0.15% から 0.05% に徐々に減少している。AS 4-1 は初期に Si 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、再酸化は起こっていない。一方 Ca-Si 合金の場合は、2~3 min で全O量は急激に増加している。Fig. 14 で CS が Ca-Si を示す。そのときの Si は Ca-Si 合金のかなりの量が、添加時に系外に飛散したため、2~3 min で 0.05% 以下となり、溶鉄に大気から供給される酸素に対し、再酸化防止効果をもたない。Ca-Si 脱酸での再酸化防止を効果的にするには脱酸剤の歩留を向上させる添加法が必要である

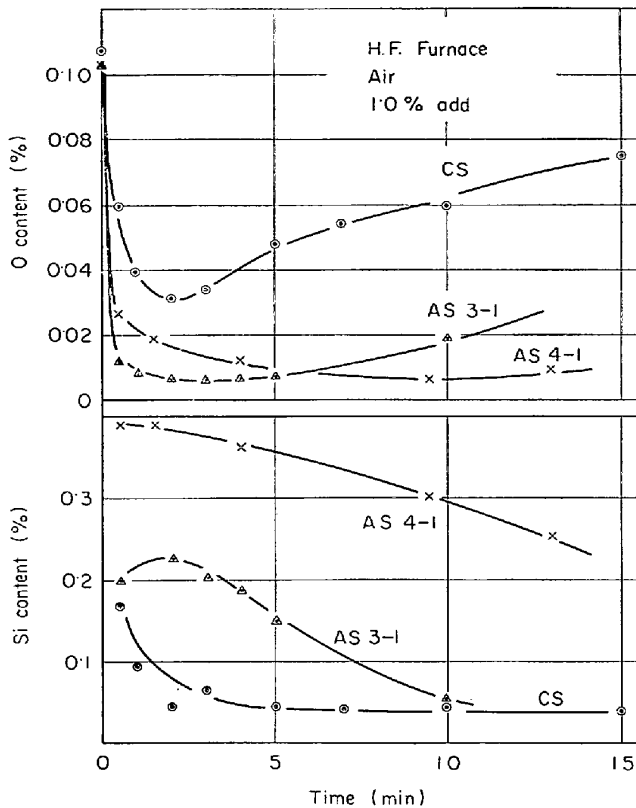


Fig. 14. Variation of Si and O content.

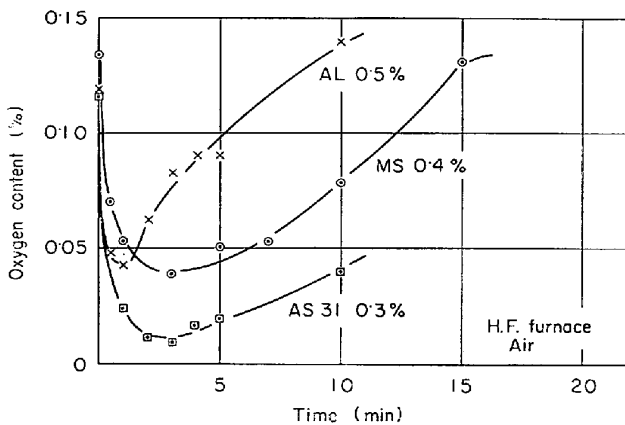


Fig. 15. Variation of oxygen content in same Si equivalent.

う。Al-Si 脱酸ならびに Ca-Si 脱酸において Si が再酸化に対し重要な影響をおよぼすことが推定できる。

Si 当量による攪拌浴での再酸化の検討を Fig. 15 で行なった。Al の 0.5% 添加は Si 当量に修正すると、0.4% である。AS 3-1 の添加量は Al 量として 0.3% で、Si 当量としては 0.38% となる。Al および Si 脱酸では、再酸化が起こっているが、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。Fig. 15 から再酸化の面での Al-Si 合金による複合効果が説明できる。

最後に、Ca-Si 脱酸と Al-Si 脱酸の比較を行なうと、次の 3 点からそれらの脱酸過程の類似性で認められる。

(i) Ca-Si の場合は Ca と O の反応が Al-Si の場合は Al と O の反応が優先的に脱酸に寄与する。

(ii) 溶鉄内での脱酸剤の分散機構は異なるが、どちらも初期の分散性は良好である。

(iii) Al-Si 脱酸では Si が再酸化防止に有効である。Ca-Si 脱酸では、添加時の系外への飛散が多いため、再酸化が起こる場合が多いが、添加法の改善により Si による再酸化防止が考えられる。表面添加法では Al-Si 脱酸は Ca-Si 脱酸に比べて、より効果的に脱酸が進行すると結論できる。

6. 結 言

前報⁴⁾における攪拌浴での実験結果および本論文のタンマン炉を用いた準静止浴での実験結果から、Al-Si 合金による脱酸を Si の挙動に着目し、5 段階からなる脱酸プロセスとして考えた。とくに第 1 段階における添加初期挙動、第 2 段階でのクラスター状介在物生成時の挙動および 4 段階の再酸化挙動が重要と思われる。したがってそれら 3 点について、さらに実験検討を行ない、また Si を含む脱酸剤として Ca-Si 合金からも複合脱酸効果を考えた。

Al-Si 脱酸は、脱酸剤添加後 Al-Si 合金自体は Si の初晶 α により、Al-Si 共晶が直接高温の大気に晒されることなく、溶鉄内で広い範囲に分散する。Al-Si 合金は Al や Si 単独の場合よりも溶鉄内への分散移動が良好である。その後 Al_2O_3 介在物の生成期に Si が溶解 Si として存在するとクラスター状介在物の防止効果がある。これは溶鉄と介在物の界面エネルギーの検討から推定できる。さらに脱酸過程が進行すると、再酸化が起こるが、溶鉄内に溶解 Si が残留している間、再酸化を防止する。また一見、脱酸挙動が異なると思える Ca-Si のような飛散性を伴う脱酸過程も Si の挙動を中心として考えれば、Al-Si 脱酸における 5 段階のプロセスが適当である。Si を含む脱酸での複合効果は Si 挙動から検討するのが妥当であろう。

最後に本研究に協力された小野創君、塩原融君、狩野武紀君に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 550
- 2) 浅野, 中野: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1943
- 3) K. TORSELL, M. OLETTE: Rev. Mét., 66(1969) p. 813
- 4) 草川, 吉田, 田村, 小野: 鉄と鋼, 59(1973),

- p. 395
- 5) 草川, 渡辺: 鉄と鋼, 54(1968), p. 75
 - 6) 渡辺: 学位論文「複合脱酸剤カルシウムシリコンによる鋼の脱酸に関する研究」
 - 7) 瀬川, 島田: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1562
 - 8) A. A. VERTMAN: 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集
 - 9) 大井, 関根, 河西: 学振19委3分科会介在物協議会資料 (1971)
 - 10) 大井, 関根, 河西: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1078
 - 11) 鈴木, 谷口, 竹之内: 学振19委3分科会介在物協議会資料 (1971)
 - 12) 向井, 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 923
 - 13) W. D. KINGERY: J. Amer. Ceram. Soc. 37 (1954), p. 42
 - 14) J. E. McDONALD, J. G. EBERHART: Trans. AIME, 233(1965), p. 512
 - 15) 中野, 大谷: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 562
 - 16) F. BASHFORTH, S. C. ADAMS: An Attempt to Test the theories of Capillarity Cambridge Univ. Press (1883)
 - 17) 草川, 鷺崎, 吉田: 鉄と鋼, 57(1971), p. 965