

ることに成功した。

また保全対策としては、損傷状況による警報設定を 1100°C とすることも決定し得た。

(71) 真空熔解中の鋼におよぼす坩堝材の影響

大阪大学工学部

工博足立 彰・〇水川 清・松宮淳平

Effect of Crucible on the Steel during Vacuum-Melting.

Dr. Akira Adachi, Kiyoshi Mizukawa
and Junpei Matumiya.

I. 緒 言

最近真空熔解の技術が発達し、電磁材料、不銹鋼、耐熱金などに応用されているが、鉄鋼の真空熔解精錬の基礎については、なお研究を要する問題が多く残されている。

真空熔解における脱ガス反応は重要で、とくに脱酸については、酸素は熔湯の炭素と反応して CO となつて除去されるので減少して行くが、熔解に使用する耐火物が酸化物であるため、熔湯との反応や解離によつてふたたび酸素の増加する傾向がある。いずれにしても真空熔解においては、坩堝材の熔湯におよぼす影響を無視することはできない。そこでいろいろの坩堝を用いて軟鋼を真空熔解した結果について考察した。

II. 実験方法

Table 1 に記した組成の軟鋼 50 g を半熔融アルミナ坩堝、純マグネシア坩堝およびジルコニア坩堝を用い、高周波炉により 1550° と 1650°C で熔解して 5~120mn 保持した結果について考察した。なお熔け落ち後の炉内圧は約 10^{-3} mmHg 程度であつた。

Table 1. Chemical composition of the material melted. (%)

C	Si	Mn	P	S
0.04	0.18	0.23	0.005	0.007
Cu	Al	O	N	H
0.16	0.52	0.0040	0.0065	0.00006

III. 実験結果および考察

真空熔解にともなう酸素、炭素、アルミニウムおよび珪素含有量の変化を示すと Fig. 1 のようになる。

i) 付随元素量の変化

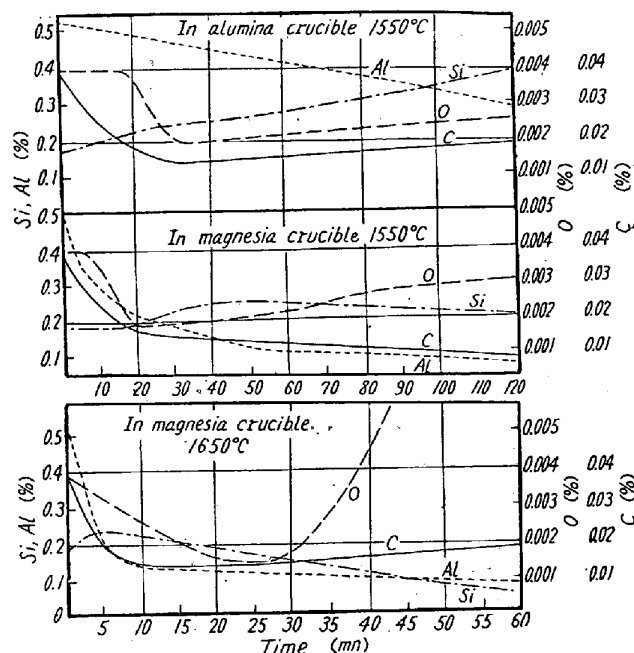


Fig. 1. The change of chemical composition during vacuum-melting.

酸素は最初減少しないが、その後急に 0.002% 以下に減少し、以後ふたたび増加する。

炭素量は酸素量の約 10 倍で、マグネシア坩堝 2 h のときのみ 0.006% に減少しているが、その他の場合は 0.01~0.02% の間で一定している。

Al はいずれの場合も保持時間とともに減少しているが、アルミナ坩堝の場合の方がその減少割合は小さい。

Si はアルミナ坩堝では 2 h まで一様に増加している。マグネシア坩堝では 1550°C 1 h までは増加し以後は減少しているが、1650°C では最初は増加し、5 mn 以後では一様に減少している。

Al および Si の蒸発除去の可能性をその蒸気圧、熔鉄中における活量係数の値および熔解による熔鉄の蒸発減少量より計算してみると、Al は 0.52% から 1550°C 2 h で 0.5%, 1650°C 1 h で 0.497% に減少するのみである。Si は SiO ガスとして除去されるのを考えない場合は 0.18% から 1550°C 2 h で 0.25%, 1650°C 1 h で 0.27% と増加することになる。したがってこれらの元素の減少は坩堝材との反応によつたものと考えられる。

ii) 坩堝材と熔湯の反応

a) アルミナ坩堝

Al_2O_3 の解離の平衡恒数は FISCHER²⁾ によると

$$K_{1600^\circ C} = [\%Al]^2 [\%O]^3 = 1 \times 10^{-12} \dots \dots (1)$$

また FAST³⁾ はこれに対して 1×10^{-13} を与えている。1550°C においてもこれと大差ないとみて、0.004% 酸素に平衡する [%Al] を計算すると [%Al] = 0.004%,

0.002% 酸素に平衡する $[\%Al] = 0.011\%$ となる。この実験の場合にはこれらの $[\%Al]$ の値よりも多くの Al を含有しているので、 Al_2O_3 の解離は起っていないと思われる。また Al が平衡値より多いために減少しているのであるが、これはさきに述べたごとく Al の蒸発による減少速度はきわめて遅いから Al_2O として除去されたものと考えられる。

Fig. 1 に見られるように、保持時間とともに Si が増加している。FISCHER²⁾ によると熔鉄が多量の C を含んでいる場合には、坩堝材に不純物として含まれている Si が C により還元されて Si 量が増加している。本実験においては C 量は少なく、また C 量に変化なき場合、すなわち C 量が一定となつたのちも Si が増加している。これよりアルミナ坩堝中に不純物として含まれている SiO_2 (約 2.3%) が Al により還元されたか、あるいは Al が存在するために SiO_2 の解離が盛んになると考えられる。すなわち $SiO_2 = Si + 2O$ と解離し、この O と Al が反応して Al_2O , AlO ガスとして蒸発あるいは Al_2O_3 として熔湯に残るために SiO_2 の解離が盛んになると考えられる。

SiO_2 の解離の自由エネルギー変化は

$$SiO_2 = Si + 2O, \Delta F_2^\circ = 129,440 - 48.44T^\circ \quad (2)$$

$$1550^\circ C \text{ で } \log [Si] = -4.933 - 2\log [O]$$

$$[O] = 0.004\% \text{ で } [Si] = 0.729\%$$

$$[O] = 0.02\% \text{ で } [Si] = 2.917\%$$

$$1650^\circ C \text{ で } \log [Si] = -4.1249 - 2\log [O]$$

$$[O] = 0.002\% \text{ で } [Si] = 18.7\%$$

$$[O] = 0.03\% \text{ で } [Si] = 0.0129\%$$

直接 Al により SiO_2 が還元されたとすると

$$SiO_2 + 4/3 Al = Si + 2/3 Al_2O_3, \Delta F_3^\circ = -69,666 + 17.84T^\circ \quad (3)$$

$$1550^\circ C [Al] = 1 \times 10^{-3}\% \text{ で } [Si] = 2.8\%$$

$$1650^\circ C [Al] = 1 \times 10^{-3}\% \text{ で } [Si] = 1.05\%$$

Al が多い間は (3) の反応はいちじるしく右に進む。またこのようにして生じた Al_2O_3 が O% を高めると考えられる。

したがってアルミナ坩堝と熔湯の反応としては、坩堝材中に不純物として含まれている SiO_2 が Al によつて還元あるいは Al によつて解離が促進される反応が起り、 Al_2O_3 の解離は $1550^\circ C$ で 2 h 保持した範囲では、熔湯中の Al% が高いので起っていないと思われる。したがって熔湯の酸素の増加は SiO_2 の解離による酸素あるいは SiO_2 を還元するさいにできる Al_2O_3 によると

考えられる。

b) マグネシア坩堝

マグネシアの解離の自由エネルギー変化は

$$MgO_{(s)} = Mg_{(g)} + 1/2 O_2, \Delta F_4^\circ = 179,880 - 51.3T^\circ \quad (4)$$

$1550^\circ C$ では $P_{O_2} = 9.3 \times 10^{-8} atm$ となる。したがって $[O] = 0.608\%$ すなわち、酸素飽和となる。同様にして $1650^\circ C$ では $P_{O_2} = 9.26 \times 10^{-7} atm$ $[O] = 1.66\%$ すなわち酸素飽和となる。しかしこれらの値は平衡に達した場合のことで、実際の場合には酸素含有量の変化は MgO の解離による酸素の吸収と、C, Al, Si などによる脱酸速度、蒸発、排気と釣合つて変化する。

Fig. 1 をみると $1550^\circ C$ では 30~60mn の間で酸素含有量が増加し、Al が減少した Si も減少し始めていることから、坩堝材と熔湯の反応が激しく起つていことがわかる。アルミナ坩堝の場合と異なっていることは、Al の減少割合が小さく、Si が一度増加しその後減少していることである。これは Al が多い間はマグネシア坩堝中に不純物として含まれている SiO_2 の Al による還元が激しいため、Si が SiO として除去されるよりも還元される量が多かつたためと思われる。また Si は MgO と、

$$MgO + Si = SiO_{(g)} + Mg_{(g)}, \Delta F_5^\circ = 144,900 + 46.0T^\circ \quad (5)$$

のごとく反応するため、アルミナ坩堝の場合と異なり減少すると考えられる。

$1650^\circ C$ においても $1550^\circ C$ の場合と同様で、30~60 mn の間で再酸化が起り、 $1550^\circ C$ の場合より非常に激しい。

このほかマグネシア坩堝と熔湯の反応としては

$$MgO + C = Mg_{(g)} + CO_{(g)}, \Delta F_6^\circ = 146,640 - 61.04T^\circ \quad (6)$$

なる反応が考えられ、 $P_{Mg} = P_{Co}$ とすると、 $1550^\circ C$ では $[C] = 0.02\%$ で $P_{Co} = 1.03 \times 10^{-3} atm$ となる。炉内圧は $10^{-6} atm$ であつたから MgO が熔鉄中の C により還元される可能性はあるけれども、C 量の変化が認められていない。

したがってマグネシア坩堝と熔湯の反応は MgO の解離による熔湯の再酸化、 MgO が熔湯の Si に還元される反応と、 SiO_2 が Al により還元される反応が考えられる。

c) シルコニア坩堝

$ZrO_2 = Zr + 2O$ の平衡恒数は CHIPMAN⁴⁾ によると

$$\log K = -\frac{4,130}{T} + 12.07 \quad [7]$$

また Fischer²⁾ によると

$$K = [\%Zr][\%O]^2 < 1 \sim 4 \cdot 10^{-10} \dots \dots \dots (8)$$

となつてゐる。これらの式より計算すると $[O] = 0.0035\%$ において $[Zr] < 2 \times 10^{-5}\%$ となる。

熔鉄の C 量が高い場合には Zr や Si 量の増加が認められてゐる²⁾ が、本実験においては低炭素にもかかわらず Zr および Si 量は増加しているが、1 熔解のみの実験しか行なわなかつたので、明確な結論を得ることはできない。

IV. 結 言

アルミナ、マグネシアおよびジルコニアの 3 種類の坩堝を用い、1550°C と 1650°C で 5~120mn 軟鋼を熔解した結果つぎの結論が得られた。

アルミナ坩堝では、坩堝材の不純物 SiO_2 が Al により解離が促進されたかあるいは Al により直接還元された。そして Si は一様に増加し、Al は一様に減少した。その減少割合はマグネシア坩堝の場合より小さく、2 h 保持後 0.28% であつた。熔湯の再酸化はわずかに起つてゐるが、これは SiO_2 の解離および熔湯の Al 量が多かつたため、その酸化による Al_2O_3 の増加によるものと思われる。したがつて坩堝の Al_2O_3 の解離は起つてゐると思われる。

マグネシア坩堝も不純物として含まれてゐる SiO_2 が熔湯中の Al により還元され、最高 0.24% まで増加した後減少した。これは Al の減少がアルミナ坩堝の場合よりも速く、Al 量が低くなつたことと、 $MgO + Si = SiO(g) + Mg(g)$ なる反応によるためと思われる。再酸化は 1550°C では 30mn 以上の保持でゆるやかに起り、1650°C では 30~60mn の間で激しく起つてゐる。したがつて MgO の解離は進行している。

ジルコニア坩堝では Si は増加し、また Zr も 0.066% と増加した。したがつて坩堝材と熔湯との反応は激しいと思われる。

文 献

- 1) M. OLETTE: International Symposium on the Physical Chemistry of Process Metallurgy, Preprint (1959, April)
- 2) W. A. FISCHER, A. HOFFMANN: Arch, Eisenhüttenw, 29 (1958), 333
- 3) J. D. FAST: Stahl u. Eisen 73 (1953), 1484
- 4) Basic Open Hearth Steelmaking AIME (1951)
- 5) F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 160 (1948), 261
- 6) 斎藤恒三, 川合保治: 学振 19 委報告 5862

(72) セミキルド大型鋼塊の特性について

八幡製鉄所技術研究所

加藤 健・今井純一・〇梶岡博幸

Features of Large Semikilled Ingots.

Takeshi Kato, Junichi Imai

and Hiroyuki Kajioka.

I. 緒 言

成品の大型化や圧延工場の合理化にともない、近時圧延用鋼塊も大型化されてきたが、その内部性状に関する報告は少ないようである。

セミキルド鋼塊は気泡、パイプ、偏析などの欠陥を有し、これらは成品歩留や材質に直接関係しているため、セミキルド鋼塊を製造する場合、欠陥の許容限度が問題とされている。これらの欠陥は脱酸状況、注入条件、鑄型形状によつて左右されるので、鋼塊の大型化にともない、鋼塊の内部性状が異なることは想像される。すなわち、鋼塊重量によつて製造条件を変更する必要があると思われる。

6 t 鋼塊を製造する場合には鑄型に Al を投入し脱酸を調整するような状態の熔鋼でも、16 t 鋼塊では鑄型での Al を使用できず、しかも分塊でのパイプ切捨が大きくなることを大型鋼塊の使用によつて経験した。そこで大型化と脱酸度の関係を明らかにするため、16 t および 20 t セミキルド鋼塊を切断し、内部調査を行ない大型鋼塊の特徴について考察を加えた。

II. 供試鋼塊および調査方法

Table 1. Ladle analysis and degree of deoxidation of ingots tested.

Weight of ingots	Added in a ladle (%)		Ladle analysis (%)			Pouring rate mm/s
	Si	Al	C	Si	Mn	
16 t	0.13	0.008	0.22	0.10	0.56	11.5
20 t	0.10	—	0.13	0.07	0.90	8.6

試験鋼塊はいずれも塩基性平炉で熔製した厚板用扁平鋼塊であり、鋼塊性状に関係ある製造記録や取鍋分析は Table 1 に示すとおりである。鋼塊は切断し、気泡の分布状況、パイプ量、偏析などを調査した。比較のために 20 t 鋼塊と同一取鍋の熔鋼を 4 t 鑄型に注入し、その鋼塊の切断調査も行なつた。

脱酸度の検討に当つては、すでに報告した脱酸剤投入量と管状気泡発生圈の関係より、管状気泡発生圈を推定し、実測値との比較を行なつた。しかし、推定に使用