

れる Nb の脱酸反応の ΔG° および $\log K_3$ の温度による変化を求めるとそれぞれ(18), (19)式となる.

$$\Delta G^\circ = -4,200 - 10 \cdot 2T \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\Delta G^\circ = 137,000 - 56 \cdot 2T \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\log K_3 = -29,800/T + 12 \cdot 3 \quad \dots\dots\dots (19)$$

(19)式により表わされる $\log K_3$ は脱酸平衡がやや低酸素側に移行している点を除いてほぼ従来の報告と一致するが、本系では以下に述べるような実験上の問題点があり、溶鋼中のニオブ、酸素間の平衡についてはさらに検討を加えなければならない.

すなわち本実験では $[\%Nb] < 0 \cdot 8$ における脱酸生成物の析出状況は $[\%Nb] > 0 \cdot 89$ の場合と異なり、前者の濃度範囲においては飽和点の確認が事実上不可能であった. この点について M. ELLE らはアルミナるつぽが不活性な反応容器として不適当であるとして石英るつぽを用いたのに反し、小山らは $[\%Nb] = 0 \cdot 4 \sim 2 \cdot 2$ における測定をアルミナるつぽにより行なうなど従来の研究者の見解は一致していない. したがって本実験において認められた現象が本質的なものか、反応容器としてのアルミナるつぽに起因するのかという問題は未解決であり、早急に解明する必要がある.

4. 結 言

溶鋼中におけるニオブの挙動を解明するための基的礎

な実験を行ない、つぎの結果を得た.

(1) 溶鋼中のニオブの酸素の活量係数に対する影響は比較的小さく、Cr, Si の中間に位置する.

(2) $[\%Nb] = 0 \cdot 89 \sim 2 \cdot 2$ における脱酸生成物は $NbO_2(s)$ と推定され、脱酸力は V とほぼ同等である.

本研究の費用の一部は鉄鋼協会微量元素部会により援助されたものであり、著者らはここに感謝の意を表する.

文 献

- 1) M. ELLE and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 221 (1961), p. 701
- 2) 小山, 成田: 鉄と鋼, 53 (1967), s. 478
- 3) 小山, 成田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 788
- 4) 大森, 鈴木, 荒谷, 三本木: 選研集, 23(1967)2, 投稿中
- 5) JIS G 1231
- 6) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 667, 674
- 7) J. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 549
- 8) 三本木, 大森: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1292
- 9) 的場, 郡司, 桑名: 金材技報, 3 (1961), p. 18
- 10) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 786
- 11) J. P. COUGHLIN: U.S. Bur. Mines, Bull, No. 542 (1954)
- 12) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking. Addison Wesley Publ. Co, Reading, Mass., (1960)

カルシウムシリコン脱酸生成物の浮上性について*

渡 辺 靖 夫**・草 川 隆 次***

On the Floatation of Deoxidation Products by Calcium-Silicide addition

Yasuo WATANABE and Takaji KUSAKAWA

Synopsis:

The floatation of oxide inclusions in static liquid iron was studied using the complex deoxidizer, calcium-silicide.

The obtained results are as follows;

- 1) At the initial stage of reaction, oxygen content in liquid iron decreases rapidly, but at the next stage of reaction decreases slowly, when the melt was deoxidized by calcium-silicide addition.
- 2) Deoxidation products become large during short time but the rate of floatation of fine particles are so slow that the cleanliness of liquid iron is not good.
- 3) The rate of floatation of large oxide particles is greater than that of deoxidation products by metallic silicon.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 結 言

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反応, 介在物核生成, 成長, 浮上分離といった各段階にわけて種々の検討が行なわれている^{1)~5)}.

それによると脱酸生成物が生ずるまでの速度はきわめて

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年12月15日受付

** 早稲田大学理工学部

*** 早稲田大学理工学部 工博

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する速度であることが明らかになっている。

著者らは前報⁶⁾にひき続き複合脱酸剤カルシウムシリコン（以下 Ca-Si と記す）を用い、生成介在物の粒度分布を調べるとともに、その浮上性について検討してみた。

2. 実験方法

高周波誘導炉を用い、アルミナルツボ ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$) 中にて電解鉄約 1.2 kg を溶解する。前報と同様 Fig. 1 に示すような実験方法を用いて、浴の運動の影響を避けて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、試料の温度分布が均一になるようにして、加工石英管によるサンプリングを行なった。試料採取管は一端を閉じた石英管（内径 6 mm）の底部より 60 mm の位置に $\phi 4$ mm の孔をあけた。この石英管下部にあらかじめ脱酸剤を装入しておき、上部の孔から溶鉄を注入し脱酸反応を起こさせた。溶鉄は $1600 \pm 10^\circ\text{C}$ にて所定時

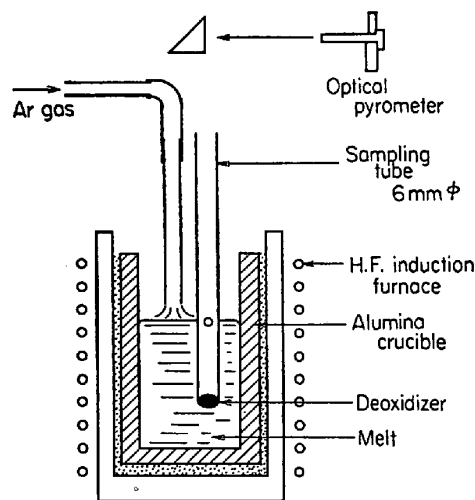


Fig. 1. Schema of experimental apparatus.

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. (%)

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

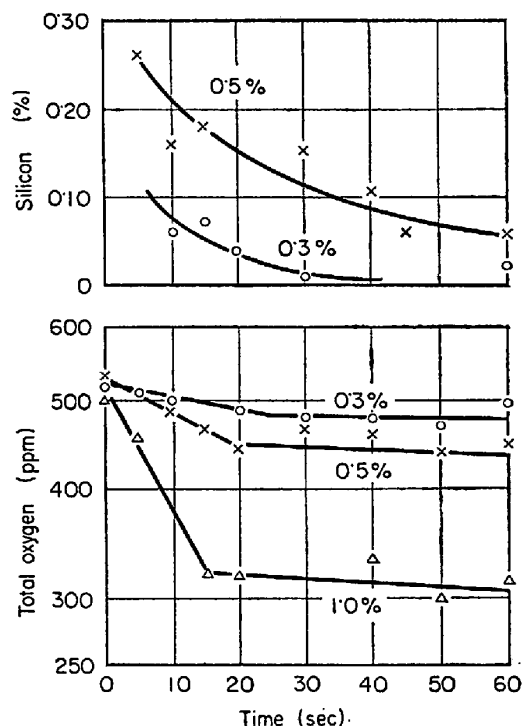


Fig. 2. Relation between holding time after deoxidation and oxygen, silicon in liquid iron.

間保持後水中急冷し、検鏡および分析用試料とした。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。

介在物粒径および面積率の測定は試料下部より 15 mm 30 mm, 45 mm の 3 点とし、400 倍顕微鏡下に各 50 視野につき実測を行なった。なお、残渣分析はヨウ素メタノール法、酸素分析はアルゴンキャリヤートラップ法にて行なった。

3. 実験結果および考察

静止浴において Ca-Si 脱酸した場合の反応後保持時間と溶鉄中全酸素量、Si 量の関係を Fig. 2 に示す。分析位置は試料最下部とし、脱酸剤添加量は 0.3%, 0.5%, 1.0% である。いずれの場合も反応開始後 15~20 sec までは溶鉄中の酸素量は直線的に減少しているが、それ以後の変化は小さいことがわかる。また、同じ位置における Si 量の変化をみても、反応初期の減少がいちじるしく、時間の経過にしたがって減少量は小さくなっている。複合脱酸剤 Ca-Si は、その構成元素である Ca の融点・沸点が低いため溶鉄に接触した瞬間に反応して Ca の一部が気体となつて散逸するとともに、急速に脱酸生成物を形成し、以後の反応にあずかる部分が少なくなると推定される。しかし、溶鉄中の残留 Si 量、全酸素量が高いことから、反応初期に形成された大型の脱酸

生成物が短時間のうちに浮上分離した後も溶鉄内には浮上しにくい介在物が存在しているものと考えられる。

添加量を増すにつれ初期脱酸速度は大きくなり、到達酸素量も低い値を示している。これは反応界面積の増加に伴う当然の結果であるが、Ca-Si は反応性が激しいため多量に添加した場合は、はなはだしく溶鉄を乱し、介在物の分布が正規分布をとらず測定値にばらつきが出ることがわかった。

このように脱酸速度が脱酸剤濃度、介在物の成長、浮上速度に支配されることから、脱酸生成物の粒径、粒度分布、介在物面積率を測定し、その浮上性について検討してみた。

3.1 生成介在物の粒径変化

溶鉄中の酸素量がほぼ一定になる時間、すなわち Fig. 2 からみて反応開始後 20sec において試料上部に観察された介在物の最大のものは Ca-Si 脱酸で直径 89.4μ 金属 Si で 71.5μ であった。いま、粒子が STOKES の式に従って浮上すると仮定して、移動距離 h と時間 t を与えると一定位置を通過する最大粒径 $r_{\max}$ は次式のよう表わせる。

$$r_{\max} = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho')} \cdot \frac{h}{t}}$$

ここに η : 液体の粘性係数

ρ : 液体の密度

ρ' : 粒子の密度

脱酸生成物が Si 脱酸では FeO に富む SiO_2 、Ca-Si 脱酸では $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が主であるとして、 $\eta = 0.062 \text{ poise}$ $\rho_{\text{Fe}} = 7.0 \text{ gr/cm}^3$ 、 $\rho'_{2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2} = 4.3 \text{ gr/cm}^3$ 、 $\rho'_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2} = 2.9 \text{ gr/cm}^3$ および本実験条件を上式に代入して計算すると、20sec 後には試料上部における最大粒径が Ca-Si 脱酸で 78μ 、Si 脱酸で 96μ となる。この結果、Si 脱酸では実測値の方が幾分小さく、Ca-Si 脱酸はほぼ同

じで測定値の方がやや大きいことがわかる。すなわち Si 単独脱酸生成物の方が浮上速度は遅く、Ca が加わると成長速度が大きくなって浮上性がよくなるものと考えられる。

脱酸剤添加量 0.5% の試料において生成した介在物の平均粒径変化を求め、Si 単独脱酸の場合と比較して Fig. 3 に示した。試料上部における平均粒径はどちらもほぼ同じ大きさが認められ、20sec 後に約 25μ に達している。試料中央部では両者にかなりの差がみられ Ca-Si 脱酸の方が 5μ 位大きい。これは反応時に脱酸剤が溶鉄中に分散し、試料底部だけでなく比較的上部でも核生成・成長が起こり、下部から浮上してくる介在物がその途中で小さい粒子を凝集・吸収して大きくなりながら浮上する結果、試料中央部において Si 脱酸とくらべて幾分大きい介在物が検出されるものと考えられる。

試料底部においては Si 脱酸の場合は 20~30sec 以後は連続的に粒径が小さくなり、大粒から順次浮上してゆくことを示しているが、Ca-Si 脱酸の場合は後述するように小粒子の割合が増し浮上が困難になり、粒径の変化が小さくなっている。

3.2 介在物の粒度分布および清浄度

次に各試料の底部 (15 mm)、中央部 (30 mm)、上部 (45 mm) における粒度を便宜上 10μ おきに 4 段階にかけて測定しその割合を求めてみた。Fig. 4 に Ca-Si 0.5% 脱酸、Fig. 5 に金属 Si 0.5% で脱酸した場合の粒度分布を示す。保持時間が短い場合には両者の粒度分布状態に大きな相異が認められ、金属 Si 脱酸では粒径 20μ 以上のものは底部、中央部、上部いずれにおいても非常に少なく細粒ばかりである。しかし Ca-Si 脱酸では粒度分布にばらつきが認められ、反応初期においてもすでにかなり大きい介在物が形成されていることがわかる。これは前に述べたように両脱酸剤の性質の差による

もので、金属 Si は徐々に溶鉄中にとけて拡散し介在物を形成するのに対し、Ca-Si は瞬時に反応して介在物の成長が促進される結果と考えられる。

保持時間が長くなると大型の介在物から先に浮上するために、底部では小粒の占める割合が次第に大きくなり、50sec 以後では 30μ 以上の粒子はほとんどみられなくなる。また、中央部、上部における大粒の占める割合が 30sec、50sec と大体同一なことから、ある時間以後は大きい粒子はほぼ定常的に成長・浮上を続けると考えられる。

ここで保持時間の長い場合の粒度分布の形態

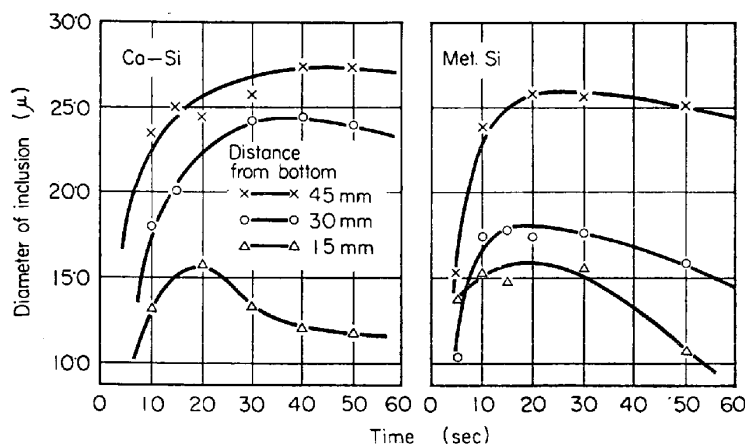


Fig. 3. Relation between holding time after deoxidation and inclusion size. (0.5% added)

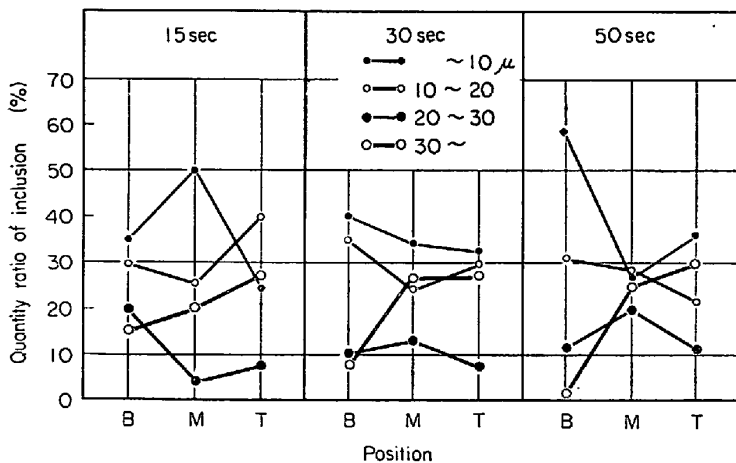


Fig. 4. Relation between sampling position and quantity ratio of inclusion size. (Ca-Si 0.5%)
(Distance from bottom; B: 15 mm, M: 30 mm, T: 45 mm)

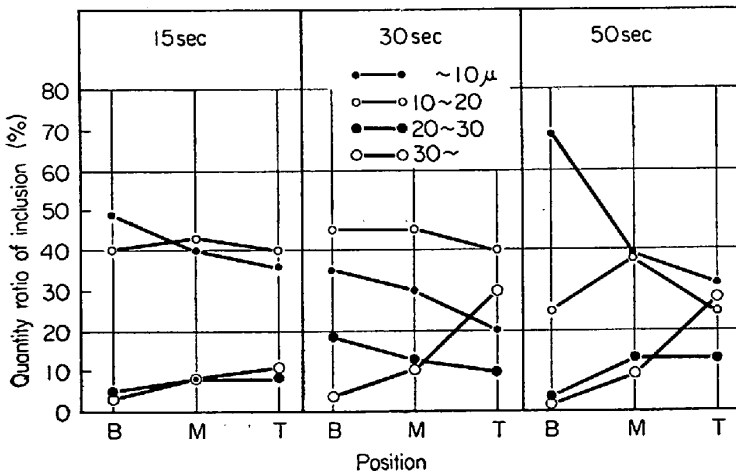


Fig. 5. Relation between sampling position and quantity ratio of inclusion size. (Si 0.5%)
(Distance from bottom; B: 15 mm, M: 30 mm, T: 45 mm)

Table 3. Relation between holding time and cleanliness, $d_{30 \times 400}$, of each position.

Holding time (sec)	Ca-Si			Metallic Si		
	Distance from bottom			Distance from bottom		
	15mm	30mm	45mm	15mm	30mm	45mm
10	0.091	0.108	0.125	0.075	0.058	0.216
15	0.066	0.167	0.167	0.050	—	0.225
20	0.083	0.141	0.200	0.025	0.100	0.241
30	0.083	0.100	0.225	0.075	0.167	0.216
40	0.117	0.125	0.175	0.083	0.125	—
50	0.067	0.108	0.125	0.042	0.092	0.200
60	0.083	0.050	0.083	0.066	0.100	0.167

は、Ca-Si、金属 Si とともにほぼ同様な傾向を示しているが、介在物の量には大きな差があることが観察された。

そこで各試料の清浄度を測定し比較してみた。Table 3 に各位置について各々 30 視野測定した結果を示す。

この表より上部では Ca-Si 脱酸のほうが清浄度がすぐれ介在物が少ないにもかかわらず、底部においては Si 脱酸より介在物が多いことがわかる。この介在物は Fig. 4 にみられるように 10 μm 以下のものが大半を占めていることから、小粒に比べて大粒のほうがはるかに浮上速度が大きく、小粒は浮上にいくく溶鉄中に懸濁しているものと思われる。このような観点から Fig. 2 に示した脱酸曲線を見ると、Si 脱酸にくらべて Ca-Si 脱酸では酸素量がある一定値以下にさがりにくいことがわかる。これら微細な介在物の存在は鋼材の機械的性質にもかなり影響をおよぼすものと考えられるが、本報においてはこの問題は取り扱わないことにする。

3.3 非金属介在物の濃度変化

本実験のように小さい試料内における介在物の濃度変化を知るために、種々の位置における微小部分をそれぞれ定量分析して、その介在物重量を求めることは困難である。そこで各断面における介在物面積率を測定し、重量分率を求めることにした。

試料内の任意の位置における介在物の占める面積の割合を S_f とすると、その面を含む微小厚さ dd 内にある介在物の重量分率 W_f は、 $W_f = S_f \times \rho' / \rho$ で表わせる。そこで同じ位置において非金属介在物の面積率を測定し、 W_f の時間変化を求めることによって介在物濃度の変化を知ることができる。

Fig. 6 に重量分率の時間変化を示した。脱酸剤添加量はいずれも 0.5% である。上部では Ca-Si、金属 Si とともに 20~30 sec までは増加しているが、それ以後ほぼ直線的に減少し、生成介在物の浮上・分離を示している。ここで時間に対する減少率を求めてみると

Ca-Si 0.5% : 上部 $1.96 \times 10^{-3} / \text{sec}$

中央部 $1.07 \times 10^{-3} / \text{sec}$

金属 Si 0.5% : 上部 $1.14 \times 10^{-3} / \text{sec}$

となり、試料上部においては平均粒径がほぼ同じであつたにもかかわらず Ca-Si 脱酸生成物のほうがおよそ 2 倍の速度で減少することがわかつた。

底部、中央部の介在物は大粒、小粒が混在しているため測定誤差が大きくなり、ばらつきが生じていると思われるが底部の重量分率は Ca-Si のほうが幾分大きく、

時間の経過によつてあまり変化がみられない。これは前に述べた浮上速度の遅い微細粒子が多数溶鉄内に浮遊しているという考え方と一致している。

つぎに、脱酸剤添加量の影響を調べる目的で、脱酸剤を0.3%に減少して介在物濃度変化を測定し Fig. 7 に示した。金属 Si 単独脱酸においては添加量の影響はさほど認められず、介在物重量変化は類似した形態を示している。しかし、Ca-Si 脱酸では顕著な相異があることがわかる。この場合の濃度減少率を求めてみると下記の値が得られた。

Ca-Si 0.3% : 上部	$8.47 \times 10^{-3}/\text{sec}$
中央部	$2.77 \times 10^{-3}/\text{sec}$
金属Si 0.3% : 上部	$1.24 \times 10^{-3}/\text{sec}$
中央部	$1.44 \times 10^{-3}/\text{sec}$

ここで金属 Si 脱酸では、0.3% 添加の場合の値も0.5% 添加の場合の値もよく一致しており、介在物の減少率が一定なことがわかる。一方、Ca-Si 脱酸では添加量が少ないほうが介在物の初期減少速度は大きくなっているが、これは溶鉄中の介在物数と関連をもつものと考えられる、しかし、0.3% 添加の場合も30sec 位から介在物濃度の時間変化がほとんどなくなり、0.5% 添加の場合とほぼ同じ値を示し、それ以後の浮上減少は非常に遅いことがわかる。

以上述べたように、粒径がほぼ同じ介在物において、Ca-Si 脱酸生成物のほうが金属 Si 単独脱酸生成物よりも減少速度が約2倍近く大きいことがわかった。生成介在物が STOKES の式 $V = 2gr(\rho - \rho')/9\eta$ に従つて浮上するものと仮定すれば、 r が等しい場合には、その浮上速度は $(\rho - \rho')$ すなわち溶鉄と介在物粒子の密度の差に比例することになる。ところが生成介在物を Si 単独脱酸で $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (4.3 gr/cm^3) あるいは SiO_2 (2.3 gr/cm^3)、Ca-Si 脱酸で $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (2.9 gr/cm^3) または CaO (3.3 gr/cm^3) と考えると $(\rho - \rho')$ の値は前者で $2.7 \sim 4.7$ 、後者で $3.7 \sim 4.1$ となる。したがつて Ca-Si 脱酸生成物の浮上速度は Si 単独脱酸の場合の $0.8 \sim 1.5$ 倍にすぎないことがわかり、測定値のほうが大きい、また、添加量の差によつて介在物濃度の変化量が異なることから、Ca-Si のように反応の激しい脱酸剤を用いた場合は、その脱酸生成物の粒度、分布、凝集性などが浮上分離に大きく影響するものと考えられる。

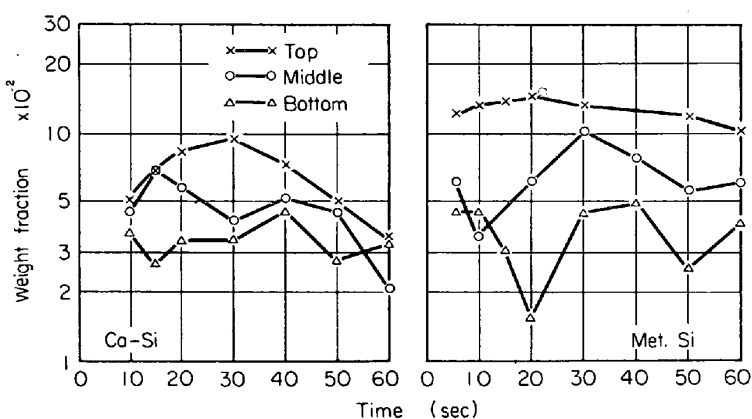


Fig. 6. Relation between holding time after deoxidation and weight fraction of inclusion. (0.5% added)

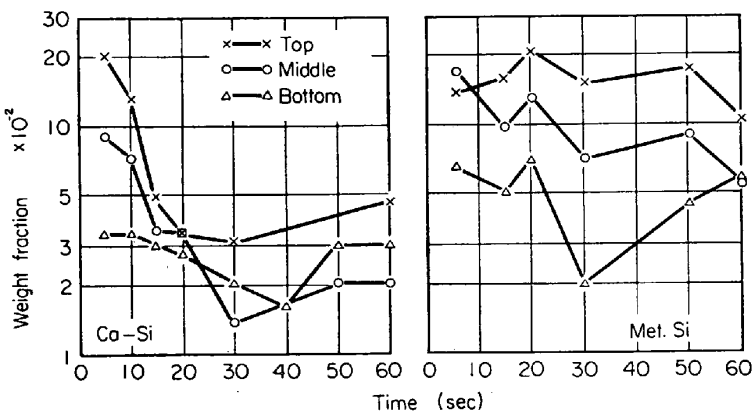


Fig. 7. Relation between holding time after deoxidation and weight fraction of inclusion. (0.3% added)

4. 結 言

複合脱酸剤 Ca-Si を用いて静止浴における生成介在物の浮上性について検討した。

1) Ca-Si 脱酸を行なうと、反応初期は急速に鋼中酸素量が減少するが、以後の変化はわずかである。これは生成介在物の粒径、浮上速度との関連が大きい。

2) Ca-Si 脱酸では比較的短時間のうちにかなり大きい介在物が生成するが、微細粒子の浮上性が悪いために試料下部においては清浄度はあまりよくならない。

3) 面積率変化より介在物濃度の変化を求めたところ大粒子はかなり減少速度が大きく、浮上性のよいことがわかったが、微細粒子は非常に分離しにくく脱酸速度に大きく影響することが明らかになった。

文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN: J. of Metals, 19 (1967) 1, p. 38
- 2) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1825
- 3) 小島, 三輪, 佐野: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1463

- 4) 川和, 大久保, 笹島: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1457
 5) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1454
 6) 渡辺, 草川: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 787
 7) 渡辺, 草川: 鉄と鋼, 53 (1967) 11, p. 1191

— 討 論 —

〔質問〕 日鋼室蘭 広瀬嘉道

(1) ΣO , Si の挙動からみてかなりの大気酸化が予想されるが, Ar 雰囲気は完全だったのか。

(2) Ca-Si の場合に特に微細粒子の浮上性が悪いのか。

〔回答〕

(1) ルツボの内径が 50 mm ϕ のため完全に大気酸化を防止することには困難があるが, Fig. 2における Ca-Si 脱酸 0.5% 添加の場合を例にとると, 試料採取前の鉄浴の酸素量は 522 ppm であり, 所定数 8 試料のサンプリングが終了した約 6 min 後の鉄浴の酸素量は 540 ppm であつた。この間約 20 ppm の酸素増加が認められるが, その増加割合はおおよそ 3ppm/min となり, 本実験における試料保持時間からみて大気酸化の影響はほとんど無視できると思う。

(2) 介在物粒度分布, 清浄度, 介在物濃度分布からみて, Ca-Si で脱酸を行なった場合, 10 μ 以下の微細粒子は清浄度を改善せず, しかも大粒子に比較して保持時

間が長くなつても, その濃度減少が小さいため, 浮上性が悪いことが考えられる。

〔質問〕 日鋼室蘭 福本 勝

保持時間, 測定位置によつて異なると思うが, 各測定面の max inclusion size はどの程度か。

〔回答〕 保持時間, 測定位置だけでなく脱酸剤添加量によつても介在物粒径は変化してくるが, 0.3% 添加の場合について各保持時間, 測定位置における最大粒径の測定値は下表のとおりである。本実験では保持時間が短く, 試料が小さいため測定位置と溶湯底部の距離が小さく, そのため 100 μ 以上の介在物はほとんど見当たらなかった。

Table Relation between holding time and maximum inclusion size of each position.

Holding time (sec)	Deoxidized by Ca-Si			Deoxidized by metallic Si		
	Distance from bottom			Distance from bottom		
	15mm	30mm	45mm	15mm	30mm	45mm
5	48.8 μ	48.8 μ	71.5 μ	61.7 μ	113.7 μ	37.4 μ
15	52.0 μ	65.0 μ	68.3 μ	71.5 μ	78.0 μ	60.1 μ
20	48.8 μ	78.0 μ	94.3 μ	81.3 μ	97.5 μ	107.3 μ
30	—	—	—	52.0 μ	35.8 μ	113.8 μ
40	32.5 μ	43.9 μ	55.3 μ	—	—	—
50	35.8 μ	45.5 μ	87.8 μ	48.8 μ	42.3 μ	126.8 μ

純鉄の溶製における炭素脱酸中のけい素の挙動*

栗山良員**・福井浣一***・塩田倬雄***

Behavior of Silicon during Carbon Deoxidation in Pure Iron Melting

Yoshikazu KURIYAMA, Kan-ichi FUKUI and Takuo SHIODA

Synopsis:

During carbon deoxidation of pure iron in vacuum melting furnace with MgO crucible, it has been observed that silicon contents of the melts increases usually. This has been thought owing to reduction of silica in crucible by carbon added for deoxidation. So far, no quantitative data has been published in literatures. In order to confirm the decrease of silica in crucible, we examined the change of crucible composition before and after carbon deoxidation by chemical analysis.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

最近鉄鋼の機械的性質におよぼす合金元素, 化合物の単独の影響などの研究のため, 合金元素添加前の純鉄の純度の要求がいよいよ厳密になつてきた。われわれは普

通の MgO ルツボを使用した前報¹⁾, および高純度 MgO

* 昭和42年10月2日本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日受付

** 石川島播磨重工業(株)技術研究所 工博

*** 石川島播磨重工業(株)技術研究所