

669.046.558.5:669.71:666.78

攪拌浴脱酸の際の到達酸素量におよぼすルツボ材質の影響*

横 山 栄 一**・大 井 浩***

Influence of Crucible Materials on the Attained Oxygen Content after Deoxidation of Aluminium or Silicon in Stirred Liquid Iron

Eiichi YOKOYAMA and Hiroshi OOI

Synopsis:

The oxygen content after deoxidation by the addition of 0.5% Al or 0.5% Si in molten iron was studied using various oxide crucibles.

The results obtained are as follows:

- 1) Deoxidation proceeded not only by the flotation of oxide inclusions (deoxidation products) but also by the reaction of oxide inclusions with crucible material at the metal-crucible interface.
- 2) The oxygen content decreased with increase of the difference of iron-oxygen attraction force ($I=Z/a^2$) between oxide crucible and deoxidation product.
- 3) X.M.A. line analysis of crucible wallmatter, Al-deoxidation indicated that deoxidation product alumina penetrated remarkably into the crucible wall in the case of CaO crucible, whereas it enriched only at the crucible surface in the case of SiO_2 crucible.

(Received Sept. 14, 1968)

1. 緒 言

キルド鋼の全酸素含有量を 30ppm 以下の低いレベルにすれば、鋼材の非金属介在物に帰因する欠陥発生、すなわち地疵、砂疵、および超音波探傷による欠陥などを大幅に減少させることが可能なことは真空溶解などで広く認められているところである。このような低酸素鋼を工業的に大量生産するには、脱酸した溶鋼を真空脱ガス処理あるいは合成スラグ処理することが効果的である。

とくに後者の方法は大規模の設備を必要とせず、しかも酸化物のみでなく硫化物系介在物も大幅に減少する利点を有している。溶鋼中の脱酸生成物を合成スラグと反応させて除去できるということは興味深い現象であるにかかわらず従来の研究¹⁾²⁾に乏しいので筆者らは実験室的にルツボの材質を種々変化させて脱酸を行ない、脱酸生成物とルツボを構成する固体酸化物間の反応について検討した。

第 1 報は到達酸素量におよぼすルツボ材質の影響および脱酸生成物とルツボ材の反応性についてのべ、第 2 報ではルツボ壁への脱酸生成物の衝突、反応および吸収過程の速度論的考察を行なった。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

使用した実験装置の略図を Fig. 1 に示した。3600Hz・

30 KVA MG 式高周波誘導加熱コイル内をマグネシヤライニングし、その中に内径 85 または 98 mm のルツボを入れ、外周をアルミナセメントでスタンプしている。上部に覗窓を有する石英管を設置しセメントで固定する。

実験に用いたルツボの化学成分および気孔率をまとめて Table 1 に示した。 Al_2O_3 および MgO ルツボは気孔率が大であった。 SiO_2 ルツボは半透明石英製である。内径 85 mm のルツボは 98 mm ϕ の市販ルツボ内にスタンプして希望の成分のものを自製したものである。

溶鉄原料は 80ppm の酸素を含む工業用純鉄 (0.03% C, 0.01% Si, 0.08% Mn) と約 1000ppm の酸素を含む電解鉄をほぼ 4 対 1 の重量比で配合して脱酸前酸素量が 300ppm になるように調節する。溶解重量は 4 または 6 kg である。

2.2 実験方法

実験はつぎのようにして行なった。配合原料を装入したルツボをセットしアルゴンガスを 300 ml/min の流量で流して装置内を不活性ガス雰囲気中に保ち誘導加熱により純鉄を溶解し 1600°C に保持する。脱酸には 40% Al-

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和43年9月14日受付

** 川崎製鉄(株)技術研究所

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博

Table 1. Size, chemical composition and porosity of various crucibles.

Crucibles	Size of crucibles I·D×O·D×length (mm)	Chemical composition (wt%)							Porosity (%)
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	ZrO ₂	
Al ₂ O ₃	98×122×250	97.87	1.38	0.04	0.10	—	0.41	—	31
MgO	"	0.28	0.39	98.23	0.10	—	—	—	23
SiO ₂	"	—	100	—	—	—	—	—	≒0
ZrO ₂	"	0.46	1.59	0.67	0.24	5.93	—	90.98	16.5
CaO	85×98×250	—	—	—	—	90	CaF ₂ 10	—	16.4
SiO ₂ -5%Al ₂ O ₃	98×122×250	4.85	94.25	0.24	0.15	—	K ₂ O 0.64	—	12.7
SiO ₂ -22%Al ₂ O ₃	"	21.75	76.05	0.40	0.58	0.61	1.13	—	15.3
CaO-35%MgO	85×98×250	0.80	0.76	35.37	0.20	61.7	CaF ₂ 3.51	—	17.3
CaO-10%SiO ₂	"	0.34	9.93	0.21	0.12	83.41	CaF ₂ 6.18	—	14.8
CaO-20%SiO ₂	"	0.42	19.32	0.17	0.18	76.82	CaF ₂ 4.25	—	16.2
SiO ₂ -10%CaO	"	3.25	85.5	0.31	0.64	9.1	K ₂ O 0.75	—	13.6
SiO ₂ -20%CaO	"	2.78	76.4	0.18	0.73	18.9	K ₂ O 0.64	—	14.9

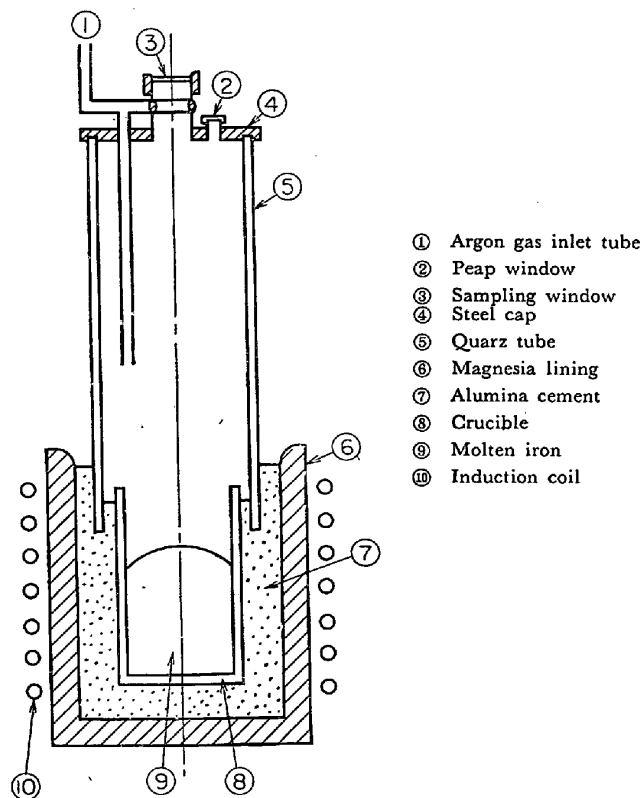


Fig. 1. Experimental apparatus.

Fe 合金または金属けい素をカプセルに入れ溶鉄中に挿入しよく攪拌した。脱酸剤添加量は Al は 0.5%, Si は 0.5% または 0.25% である。

溶鉄温度は 1~2 min おきに熱電対で測定し 1600°±10°C に保持した。溶鉄試料採取は 15 mm 径の石英管の底部を封じ、底部より 30 mm の位置に 3 mm の孔をあけてつくったサンプラーをルツボ底部に達するまで浸

漬して常に底面から 30 mm 高さの一定位置から採取した。

脱酸剤添加後 40 min 間数 min 間隔で合計 8 個の試料採取を行ない実験を終る。試料の O はアルゴン流動—電気伝導度法により酸素用標準試料で検定しつつ分析した。その他 Al または Si の分析を行なった。実験の終わったルツボ内壁の上, 中, 下部および底面中央から試料を採取して X 線マイクロアナライザー (以後 XMA と略す) および化学分析で表層付近の脱酸生成物の吸収状況を調査した。

3. 実験結果

3.1 Al 脱酸

0.5% の Al 脱酸した各種ルツボによる O および Al 含有量の時間的变化を Fig. 2 a, b に示した。脱酸剤添加後 8~15 min で O は減少して一定値に到達し定常状態にあることが観察された。到達 O 量はルツボによって大きな差があり, 1 成分系ルツボでは SiO₂ および CaO が 12~14 ppm というきわめて低い酸素量を示したのに反し, Al₂O₃, ZrO₂ および MgO ルツボは 34~42 ppm と約 3 倍の酸素量であつた。

2 成分系ルツボでは CaO-35%MgO および SiO₂-5%Al₂O₃ が前者に近い低値, そして SiO₂-22%Al₂O₃ が後者に近い高い酸素レベルにあつた。

Al₂O₃ ルツボによる溶解は Al の減少が他のルツボよりやや大であつた。これは気孔率が若干大きいので脱酸前に酸化鉄がルツボ壁に吸収されており, これが溶鉄中の Al と反応したためではないかと思われる。

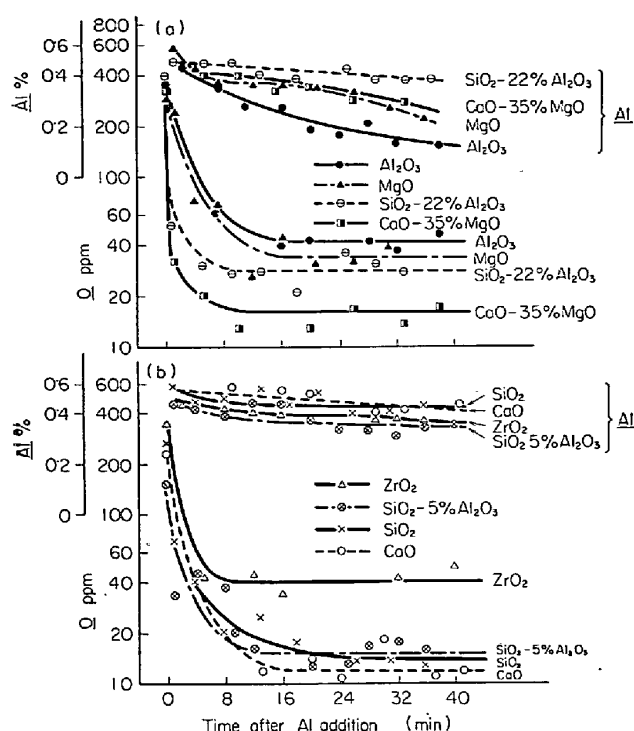


Fig. 2. Change of oxygen and aluminium content in liquid iron after deoxidation by 0.5% Al in the various crucibles at 1600°C.

3.2 Si 脱酸

0.5% および 0.25% Si で脱酸した各種ルツボによる O および Si の時間的変化を Fig. 3-a, b および Fig. 4 に示した。

Al 脱酸の場合と同様に Si 脱酸においても到達 O 量の低いグループと高いグループに分けることができる。

1 成分系 0.5%Si では CaO が 21ppm, MgO が 44ppm と低いグループに属し、一方高いグループは Al_2O_3 , SiO_2 および ZrO_2 で 73~80ppm におよんでいる。

2 成分系ルツボでは CaO-35% MgO が 16ppm と低いが、 SiO_2 分の多い SiO_2 -5% Al_2O_3 , SiO_2 -22% Al_2O_3 は 65~75ppm と高かった。

0.25% Si では CaO と SiO_2 の 2 成分系の成分比を変化させたが、到達 O 量は CaO 含有量が増すほど低くなり、 SiO_2 含有量が増すほど高くなる傾向が明りようであった。到達 O 量をまとめて Table 2 に示した。

本実験の SiO_2 ルツボによる到達 O 量は 1600°C における Si 脱酸の際の平衡 O 量にほぼ等しくなっている。これに対して CaO ルツボは脱酸平衡値の 1/4~1/6 にまで O 含有量を減少させていることになる。Al 脱酸においては平衡 O 量は低く 1600°C

0.5%Al では実験者によつて異なるが数 ppm 以下にすぎないので、O は大部分が Al_2O_3 になっていると考えられる。

3.3 ルツボ肉厚方向の Al_2O_3 の分布

脱酸生成物とルツボ間に反応があればルツボ内面は脱

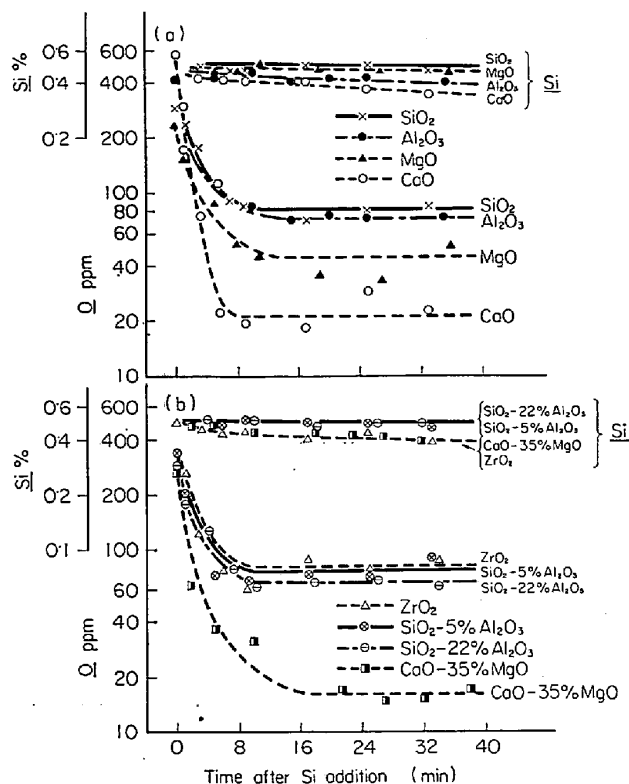


Fig. 3. Change of oxygen and silicon content in liquid iron after deoxidation by 0.5% Si in the various crucibles at 1600°C.

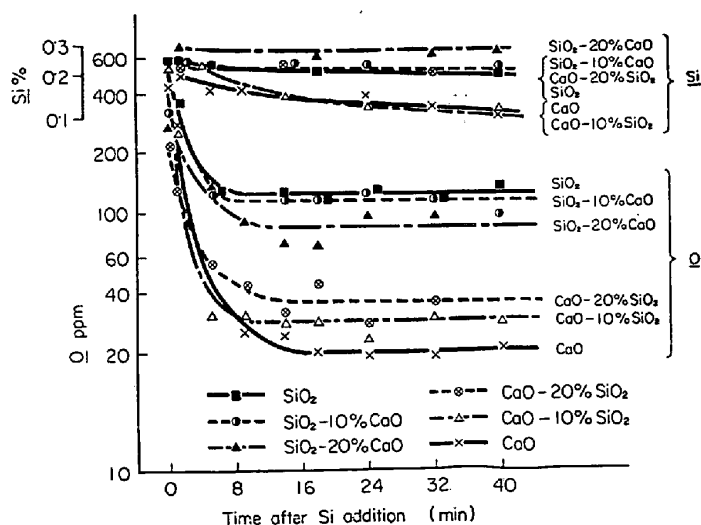


Fig. 4. Change of oxygen and silicon content in liquid iron after deoxidation by 0.25% Si in the lime-silica crucibles of different mixing ratios at 1600°C.

Table 2. Attained oxygen content after deoxidation in the various crucibles (A) and in the lime-silica crucibles (B).

(A)		
Crucibles	O ppm	
	0.5% Al	0.5% Si
CaO	12	21
CaO-35%MgO	16	16
MgO	34	44
ZrO ₂	40	80
Al ₂ O ₃	42	73
SiO ₂ -22%Al ₂ O ₃	28	65
SiO ₂ -5%Al ₂ O ₃	15	75
SiO ₂	14	80

(B)		
Crucibles	O ppm	
	0.25% Si	
SiO ₂	125	
SiO ₂ -10% CaO	114	
SiO ₂ -20% CaO	86	
CaO-20% SiO ₂	36	
CaO-10% SiO ₂	28	
CaO	20	

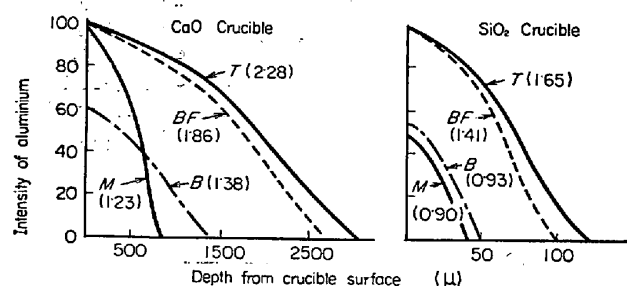

 (): Al₂O₃ wt% in 3mm thickness of crucible wall.

Fig. 5. Concentration distribution of alumina in crucible wall after deoxidation by aluminium by XMA line analysis.

酸生成物を吸収していることが推測される。XMA を用いて Al 脱酸後のルツボ内壁の肉厚方向の Al₂O₃ の浸透状況を調査した。ルツボは 1 成分系の Al₂O₃ を含まない CaO と SiO₂ 製に限定した。XMA line analysis を実施したところ試料表面に気孔があるため分析値は著しい凹凸を示した。

近似的にピークを結んで平滑な曲線にして Fig. 5 に図示した。図の記号 T, M, B, はそれぞれルツボ側壁の上, 中, 下部を BF は底面中央部の意味である。記号のあとの () 内には実験後のルツボの内面を肉厚 3 mm だけ試料採取して Al₂O₃ を化学分析した結果で 0~3 mm 間の平均 Al₂O₃% である。

Al₂O₃ の吸収量は T および BF の位置が最も大であ

り, M と B は比較的小であつた。高周波誘導攪拌浴の flow pattern⁹⁾は第 2 報 Fig. 5 に示すようであり T および BF に溶鉄中の脱酸生成物が衝突する頻度が M および B よりずっと大きいのでこのような差が生じたものと考えられる。この結果から脱酸生成物がルツボ壁に衝突した位置で反応吸収されていることが証明されたものと考えられた。

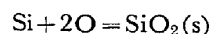
一方 CaO ルツボは Al₂O₃ が 2500 μ まで浸透しているのに対し SiO₂ では 100 μ にすぎず著しい差を示した。SiO₂ ルツボは気孔率がほとんどゼロであること, および Al₂O₃-SiO₂ 化合物の融点が CaO-Al₂O₃ 化合物のそれより高いことが原因ではないかと思われる。

4. 考 察

到達 O 量がルツボの種類によつて Table 2 のように著しく差がある原因を 2, 3 の面から考察してみた。

Al 脱酸においては平衡 O 量が数 ppm であり全酸素量に比べて低いので O は大部分が Al₂O₃ として存在するとみられる。したがつて到達 O 量はルツボの Al₂O₃ 粒子の吸収能力によつて変動するといえる。

Si 脱酸においては Al 脱酸と若干相違がある。すなわち Si は Al より脱酸力が弱いので溶解酸素がかなり存在している。Si による脱酸反応は (1) 式で示される。



$$K = a_{\text{SiO}_2} / a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 \dots\dots\dots (1)$$

0.5% Si 脱酸で SiO₂ ルツボを使用した到達 O 量は (1) 式の平衡値にほぼ等しい 80 ppm に対し, CaO ルツボを使用した到達 O 量は 21 ppm と約 1/4 まで低下しているのは (1) 式の反応によつて生成した SiO₂ の活量 (a_{SiO_2}) が CaO によつて著しく低下したために一定の Si 量に対して O が著しく減少したとみられる。

到達 O 量の変化は平衡の見地からは上記のように説明できるが個々のルツボの挙動の差は反応過程を速度論的に考察する必要がある。本実験の Al 脱酸は次の 3 つのプロセスを経て進行すると考えられる。

- 1) 脱酸生成物の溶鉄よりルツボ壁への輸送
- 2) 脱酸生成物のルツボ壁との反応
- 3) 脱酸生成物のルツボ内部への輸送

ここで 1) のプロセスはルツボ材質による差がないことおよび高周波による強度の攪拌浴であることから除外してよいであろう。ルツボ材質はとくに 2) のプロセスの反応性が問題となる。

4.1 酸化物間化合物の生成自由エネルギーの比較

脱酸生成物とルツボとの反応速度の研究はほとんどないので熱力学的数値による反応性の推定を行なつた。脱

Table 3. Free energies of formation of various compounds between oxides at 1600°C.

No	Reaction between oxides	ΔG° (kcal/mol)
1	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-34.5
2	$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-5.1
3	$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-12.2
4	$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-15.8
5	$\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-4.8
6	$\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	-7.8
7	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-19.5
8	$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-32.5
9	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	-4.0

酸に関係のある酸化物間化合物の 1600°C における生成自由エネルギーをまとめて Table 3 に示した。これによれば ΔG が小で安定な化合物生成の傾向が大の順にならべると $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ である。一方 ΔG が大で安定な化合物を生成する傾向の小なものは $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ である。

Al 脱酸における SiO_2 および CaO ルツボ, Si 脱酸における CaO ルツボの O の低い現象は上記の傾向と一致している。しかし Si 脱酸における Al_2O_3 ルツボが到達 O 量が高い現象の説明は困難である。

4.2 イオン酸素間の attraction force

種々の酸化物の物理的性質を構造的に推測するのに陽イオンと酸素の attraction force (I) が用いられる。これは陽イオンの原子価を Z , イオン酸素間距離を a とすれば Z/a^2 で表わされる量である。関連した酸化物の attraction force を Table 4 に示した。

ここで Al 脱酸では Al_2O_3 , Si 脱酸では SiO_2 の attraction force を基準にとり, これと反応する酸化物の attraction force との差 (ΔI) を酸化物間反応性の比較の尺度としてみた。

2 成分系ルツボの場合は単位モル表面積の相加平均より (2) 式のように計算する。

$$\Delta I = \left| \left\{ \left(\frac{M_1}{\rho_1} Q_1 \right)^{2/3} I_1 + \left(\frac{M_2}{\rho_2} Q_2 \right)^{2/3} I_2 \right\} \right|$$

Table 4. Crystallographic properties of various oxides.

Oxides	Radius of cation (Å)	I	m.p.t (°C)	Coordination number
CaO	0.99	0.33	2570	6
MgO	0.66	0.45	2800	6
ZrO ₂	0.79	0.78	2715	8
Al ₂ O ₃	0.51	0.95	2050	4
SiO ₂	0.42	1.57	1730	4

$I = Z/a$: Iron-oxygen attraction force.

Z : valency of cation. a : interionic distance.

$$\cdot \left\{ \left(\frac{M_1}{\rho_1} Q_1 \right)^{2/3} + \left(\frac{M_2}{\rho_2} Q_2 \right)^{2/3} \right\}^{-1} I_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{or SiO}_2)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Subscript 1, 2: oxide component

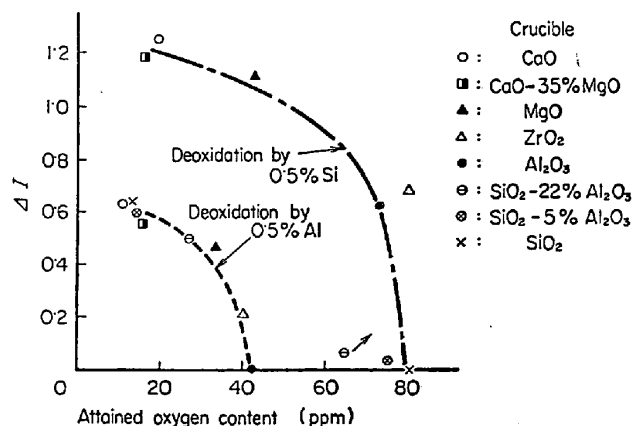
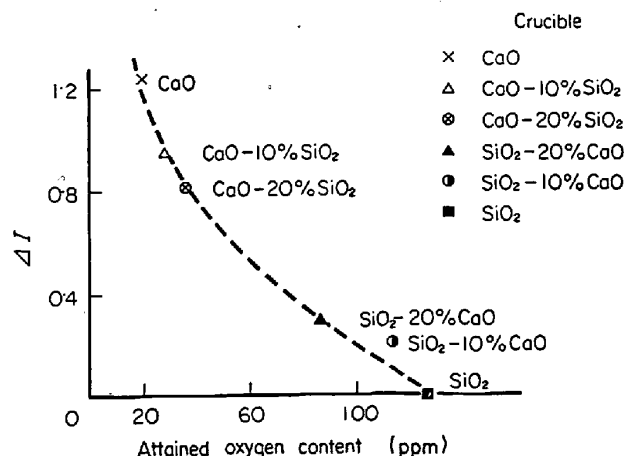
M_1, M_2 : 分子量 Q_1, Q_2 : mol fraction

ρ_1, ρ_2 : 密度 I_1, I_2 : attraction force

このようにして得られた ΔI を到達 O 量に対して plot したのが Fig. 6 および 7 である。Fig. 6 は 0.5% Al または Si 脱酸の場合であり直線的ではないが ΔI の増加に逆比例して到達 O 量は減少する傾向が認められる。Fig. 7 は 0.25% Si 脱酸における $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 2 成分系ルツボによるものでありここでも同様に到達 O 量は ΔI に逆比例して順序よく分布している。このように到達量 O の大小の順位は ΔI を用いて予測できることがわかった。

4.3 酸化物間化合物の融点

前述のように反応性の影響が強いことは明らかになったが, 脱酸の過程で反応生成物がルツボ内面に蓄積して

Fig. 6. Relation between ΔI and attained oxygen content in liquid iron.Fig. 7. Relation between ΔI and attained oxygen content in the lime-silica crucibles of different mixing ratios.

反応速度を低下させることが考えられるので3)のプロセスの検討が必要である。反応生成物が1600°Cで固体であればルツボ内部に拡散によつて移動するが、液体になつた場合は固体よりも著しく移動速度が大になることが予想されるので反応生成物の融点を状態図より調べた。

2成分系で1600°C以下の融点を広い範囲にわたつて示すのはCaO-Al₂O₃およびCaO-SiO₂系のみで前者は36~60% CaO、後者は33~56% CaOの成分範囲では1600°Cで液体である。

MgO-SiO₂およびSiO₂-Al₂O₃系は前者が35~40% MgO、後者が93~94% SiO₂とごく狭い範囲で液体になるだけであり、これ以外のMgO-Al₂O₃、Al₂O₃-ZrO₂、SiO₂-ZrO₂では1600°C以下の融点になる領域は全くない。

融点からみてAl₂O₃ルツボによるSi脱酸はAl₂O₃ rich側に低融点領域がないのでOが減少しないが、SiO₂ルツボによるAl脱酸はSiO₂ rich側に低融点領域があるためにOが減少したと考えられる。

Fig. 5のCaOおよびSiO₂ルツボのT曲線を選び拡散に関するFickの第2法則が適用されると仮定して(3)式を用いて拡散係数を計算した。

$$C/C_0 = 1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \dots\dots\dots (3)$$

C₀: 表面濃度, C: 濃度, x: 距離, D: 拡散係数

t: 時間

Fig. 5からC/C₀とxを求め実験時間t(40 min)を(3)式に代入して得られた拡散係数Dのオーダーは下記のようなのである。

SiO₂ ルツボ 10⁻⁸cm²/sec

CaO ルツボ 10⁻⁵cm²/sec

SiO₂の値は固体内の拡散係数約10⁻¹⁰cm²/secより若干大であつた。HENDERSON, YANG, DERGE⁵⁾によればCaO-SiO₂-10wt%Al₂O₃溶融スラグ中のAlの拡散係数は1600°Cで6.1×10⁻⁶cm²/secでありCaOルツ

ボにおける拡散係数に近い。本実験は拡散の測定を目的としていないので正確なことはいえないがCaOルツボ中へAl₂O₃は溶融スラグ中の拡散係数に近い速度で拡散していることが明らかになつた。

このように反応生成物の融点は脱酸生成物の吸収速度に大きく影響するのでこの点を合わせて考察すれば種々のルツボによる到達O量の差を説明できると思われる。

5. 総 括

種々の材質のルツボを用いてAlおよびSi脱酸を行ない次のような結果が得られた。

1) ルツボの材質により到達O量は大きく変化し、とくにAl脱酸ではCaOおよびSiO₂ルツボ、Si脱酸ではCaOルツボが21ppm以下の著しく低いO量を与えた。

2) 脱酸生成物はルツボ内壁に吸収されていることがXMAによる分析で確認され、吸収量はルツボの底面中央と上部が最も大であつた。

3) 到達O量は脱酸生成物とルツボ材のイオン・酸素attraction forceの差(ΔI)が大きいほど低くなる傾向が認められた。

4) 脱酸生成物とルツボ材の反応生成物の融点が高いほど脱酸生成物のルツボ内の移動速度が大になり脱酸生成物の吸収能力が大であることが明らかになつた。

文 献

- 1) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., (1957), p. 601
- 2) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 528
- 3) H. KNÜPPEL, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 729
- 4) F. D. RICHARDSON, J. H. JEFFES and G. WITHERS: J. Iron Steel Inst., (1950), p. 213
- 5) J. HENDERSON, L. YANG and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 299