

論 文

UDC 669.186.2 : 666.924.1 : 669.186.554.62 : 669.186.555.85

CaO 坩堝による溶鉄と熔融鉄合金のカルシウム脱酸
およびアルミニウム脱硫*

音谷 登平**・形浦 安治**・出川 通***

Calcium Deoxidation and Aluminium Desulphurization of Liquid
Iron and Liquid Iron Alloy with a Lime Crucible

Tohei OTOTANI, Yasuzi KATAURA, and Toru DEGAWA

Synopsis:

Using a lime crucible and an induction furnace in vacuum as well as at pressure, a study was made to clarify the deoxidation and the desulphurization processes of liquid iron and iron-base alloys by iron clad calcium or aluminium alone.

The experimental results are summarized as follows.

(1) Calcium addition to liquid iron in a magnesia or alumina crucible greatly influenced the rate of deoxidation and the deoxidizing power owing to the reaction of the crucible material with calcium.

(2) The CaO-FeO oxide which was formed for liquid iron in a lime crucible immediately after the calcium addition seemed to grow and to be separated from the melt with time.

(3) At 1600°C in 1 atm argon, the concentration of calcium dissolved in liquid iron was estimated to be 0.024 wt pct. The equilibrium constants were calculated as follows. $\log K_{ca} = \log a_{ca} \cdot a_o = -8.23$ and $K'_{ca} = [\%Ca] \times [\%O] = 2.16 \times 10^{-6}$.

(4) It is presumed that the aluminium desulphurization of liquid iron in a lime crucible is caused by the formation of highly basic reaction product layer such as $3CaO \cdot Al_2O_3$ on the surface of the crucible.

1. 緒 言

金属 Ca は化学的に活性な元素であり、蒸気圧が高いことまた溶鉄に対して溶解度が小さいことなどで、鉄鋼に関する研究の多くは Ca を含む複合金を用いてなされてきたし、最近にみられる Ca 単独脱酸に関する研究も特殊な条件下でなされている¹⁾²⁾。

本研究においては自家製 CaO 坩堝を用い、溶鉄ならびに熔融鉄合金に対して金属 Ca を実用的に近い方法で添加するように工夫し、各種溶湯における脱酸挙動、残留 Ca の調査、介在物の観察などを通じて Ca による脱酸過程の解析および脱酸力の評価を行なわんとした。また坩堝材に用いた CaO は、高温で熱力学的に安定度が高くかつ高塩基性を有するため、溶鉄の脱硫にも好条件であることは容易に推定できることである。したがって

CaO 坩堝による溶鉄に対し、種々の脱酸添加剤のうち特に Al 添加により、脱酸に附随して認められた脱硫作用に関しても 2, 3 の検討を試みた。

2. 実 験 方 法

2.1 鉄被覆 Ca クラッド材および CaO 坩堝の作製

シリコニット炉を用い、粒状金属 Ca (>99%) を鋼坩堝中 Ar 雰囲気下で溶解し 20 mm 丸金型に鑄込んだ。この鑄塊を 17 mm 丸までタップ鍛造後配管用鋼管 (SGP, 3/8B) に挿入し、外径 10 mm 丸まで鍛圧して Fe と Ca の重量比が 8 : 2 のクラッド材を作製した。その形状を Fig. 1 (a) に示したが、使用目的量に応じて切断し、一端を封じて溶鉄中への添加に供した。

溶解には主として Fig. 1 (b) に示した寸法の自家製 CaO 坩堝を用い、このほか市販の Al_2O_3 または MgO

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 49 年 12 月 3 日受付 (Received Dec. 3, 1974)

** 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Katahira-chō, Sendai 980)

*** 東北大学大学院 (現在: 三井造船玉野研究所) (Mitsui Shipbuilding and Engineering Co., Ltd.)

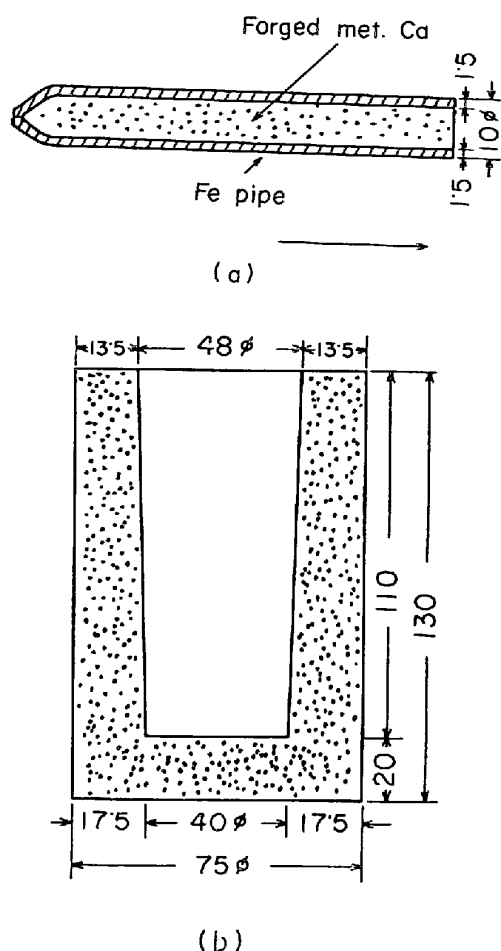


Fig. 1. (a) Dimension of iron clad calcium. (mm)
Arrow shows the direction of the addition to the melt.
(b) Dimension of lime crucible. (mm)

坩堝 (63×53×160 mm) をも使用した。またいずれの場合も外坩堝には 85×75×160 mm のアルミナ質のものをを用いた。CaO 坩堝の作製には一級試薬の酸化カルシウムを原料とし、20メッシュ程度に粉砕後酢酸を 5% 含むメチルアルコールを適量加えてよく混合し、外坩堝内へ入れて成型する。つき固められた内坩堝を焼成後すみやかに使用した。

2.2 溶解方法および試料の作製

脱酸実験について：溶解に際しては出力 15kW, 70kHz の真空兼加圧方式の高周波誘導溶解炉を用いた。溶解原料には電解鉄 (>99.9%), 電解ニッケル (>99.98%) および電解クロム (>99.2%) などを用い、溶鉄, 3~30%Ni および 10~30%Cr の溶融鉄合金の 500 g または 800 g を溶解量とした。脱酸剤の添加にあたっては、真空中で溶落後約 10 min 間 10^{-4} Torr 程度で真空処理をした攪拌浴に対し、1600°C Ar 1 気圧下で 2 mm 丸の軟鉄線の先端にくくりつけた鉄被覆 Ca クラッド材

を浴中に挿入した。

脱硫実験について：脱酸実験と同様な溶解方法で CaO 坩堝を用い、一級試薬の FeS で初期硫黄量を 0.008~0.14% まで調整した主として 500 g の電解鉄溶湯に対し、Ar 1 気圧下で Si, Al, Ca または Ce を添加剤に選んだ。

このような脱酸または脱硫実験において脱酸元素を添加後、所定時間ごとに内径 5 mm 丸の不透明石英管を用い、約 30 g の溶鉄を吸引採取して水中に急冷した。試料採取中は溶湯の温度を Pt/Rh30%-Pt/Rh 6% 熱電対および光高温温度計で観測し 1600°C ± 10°C に保持した。5 mm 丸の吸引採取試料よりガス分析ならびに組成分析試料を削り出し、残部につき光学顕微鏡および E P M A による非金属介在物の観察ならびに同定を行なった。分析方法については、O₂ は不活性ガス溶融電量滴定法、S は燃焼容量法また Al, Ca, Mg 等は原子吸光法によった。なお脱硫実験で使用前後の CaO 坩堝壁より削りとった粉末を X 線回折法または化学分析によつて調査した。

3. 実験結果

3.1 溶鉄の Ca 脱酸におよぼす添加方法の影響

CaO 坩堝を用いて電解鉄を溶解し、FeS を 0.12% 添加した溶鉄を脱酸せずに Ar 1 気圧下で 1600°C ± 10°C に保持しながら試料の吸引採取を 10 min 間続けた。この場合 Fig. 2 に示したごとく、本実験条件では保持時間で溶鉄中の [O] および [S] の変化は認められなかった。次に Ar 1 気圧下で 1600°C の溶鉄に -4~+30 メッシュの粒状金属 Ca を 0.5% 表面添加した場合と、鉄被覆 Ca クラッド材 (0.5% Ca 相当) を浴中に添加した場合の脱酸挙動の比較を脱酸率 $\{([O]_0 - [O]_t) / [O]_0\} \times 100$ で示したのが Fig. 3 である。[O]₀ は初期

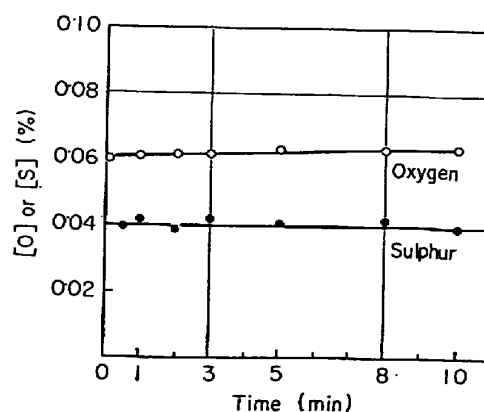


Fig. 2. Change in oxygen and sulphur contents of liquid iron with time.

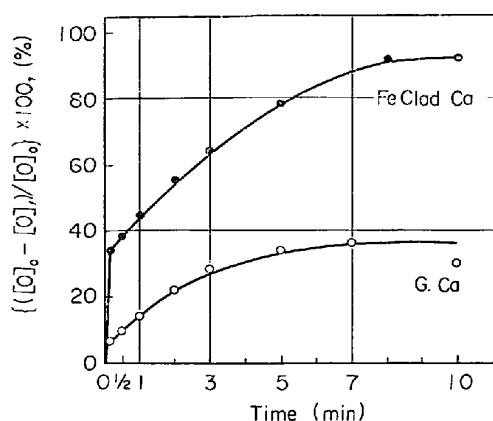


Fig. 3. Comparison of deoxidation degrees in liquid iron after adding 0.5% granular calcium (G. Ca) and iron clad calcium.
 $[O]_0$: Initial oxygen
 $[O]_t$: Oxygen after t min

の全酸素量, $[O]_t$ は脱酸後 t min の全酸素量である。粒状の金属 Ca を表面添加した場合より鉄浴中へクラッド材として Ca を添加した場合には, 脱酸作用が効果的であることが判明した。したがって以下の実験は主として鉄被覆 Ca クラッド材 (以下単に Ca と記す) を用いて金属 Ca の添加を行なった。

3.2 溶鉄の Ca 脱酸におよぼす坩堝材質の影響

Ca のような酸素と親和力の強い元素を脱酸剤に用いる場合, 溶鉄への溶解度が小さくとも用いる坩堝材との反応が予測され, その反応によつて脱酸速度や到達酸素値に影響をおよぼすことが考えられる。そこで CaO 坩堝以外に市販の Al_2O_3 や MgO 坩堝を比較材に選び, Ca を 0.5% 添加してそれぞれの脱酸挙動を調べた。Fig. 4 は坩堝材質による経時変化と $[O]$ との関係を片対数で表示したものである。 $[O]$ は Ca 添加後 10 sec まで瞬間的に減少し, その後ほぼ直線的に低下した後一定となるが, 脱酸限については Al_2O_3 坩堝の場合に最も低くついで CaO, MgO 坩堝の順に高くなっている。この場合 Ca 添加 10 sec 以後においては時間 t と全酸素量との対数 $\ln[O]$ の間には直線関係が成立していることにより次式の関係が得られる。

$$[O]_t = [O]_{10''} \exp(-kt) \dots \dots \dots (1)$$

k : 脱酸速度定数, t : Ca 添加後の経時時間 (min)

$[O]_t$: t min 後の全酸素量 (wt%), $[O]_{10''}$: Ca 添加 10 sec 後の酸素量 (wt%)

ここで脱酸の速度定数 k を見積つたところ Table 1 に示したとおりであり, 坩堝材質により差のあることが判明した。このように脱酸挙動に著しい差が認められることは, 溶鉄温度における坩堝材の Ca による還元反応が

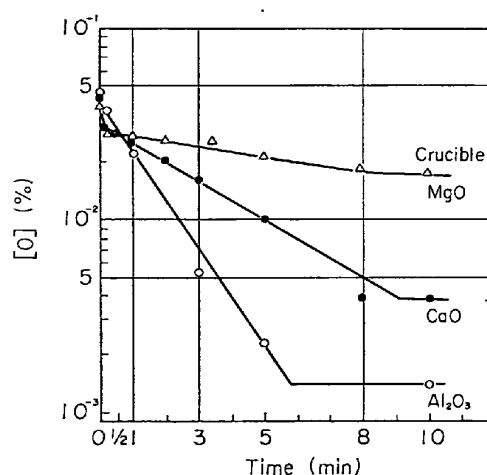
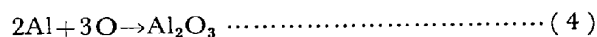
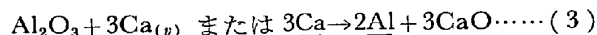
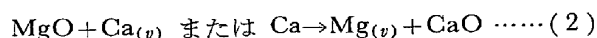


Fig. 4. Change in oxygen content of liquid iron for various crucibles after adding 0.5% calcium.

Table 1. Effect of crucible materials and the amount of calcium addition on the rate of deoxidation.

Crucible	Ca add. (%)	$[O]$ 10 sec	Range of time (sec)	k
MgO	0.5	0.029	10-480	0.06
CaO	0.5	0.030	10-540	0.23
Al_2O_3	0.5	0.037	10-360	1.06
CaO	0.1	0.038	10-30	0.053
	0.3	0.028	10-420	0.08
	0.5	0.030	10-540	0.23
	1.0	0.023	10-600	0.24

考えられる。すなわち各酸化物の安定度の度合は, $\Delta G^\circ (= RT \ln P_{O_2})$ -温度線図から MgO : $\Delta G^\circ_{1600^\circ C} = -164$ kcal, Al_2O_3 : $\Delta G^\circ_{1600^\circ C} = -170$ kcal, CaO : $\Delta G^\circ_{1600^\circ C} = -203$ kcal 程度であると見積られる。したがって



(2), (3) の反応は右へ進むことが予想される。また Al_2O_3 坩堝を使用した場合には式 (3) によつて溶出した $\underline{Al}$ が溶鉄中の $\underline{O}$ と結びつき式 (4) のごとく脱酸に寄与することが十分に考えられる。一方 MgO 坩堝を使用した場合は, 式 (2) により還元で生成する $Mg_{(v)}$ の蒸気圧は $1600^\circ C$ で 23 気圧程度と著しく高く, かつ溶解度も小さいことから $Mg_{(v)} + \underline{O} \rightarrow MgO$ の脱酸反応はほとんど起こり得ず, 添加 Ca の一部は単に MgO 坩堝壁の還元で消費されたにすぎず, このため脱酸限も高かつたゆえんと考えられる。この点を確認するため Ca の添加前後において溶鉄中に残存した $[Al]$, $[Mg]$ ならば

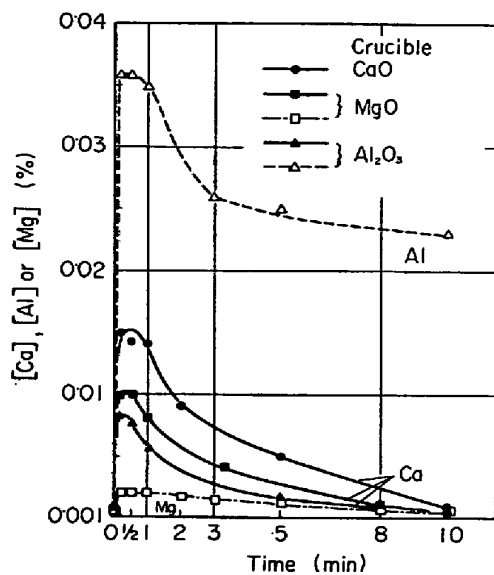


Fig. 5. Changes in residual aluminium, calcium and magnesium of liquid iron for various crucibles after adding 0.5% calcium.

に $[Ca]$ の変化を経時変化とともに示したのが Fig. 5 である。 Al_2O_3 坩堝を使用の場合、 Ca 添加前に溶鉄中の Al は不純物として 0.001% 存在していたが、 Ca 添加 10 sec 後には 0.036% 認められた事実より、 Al_2O_3 坩堝の還元は Ca 添加直後に起こり、時間の経過とともにみられる $[Al]$ の減少は脱酸反応に関与したためと考えられた。一方 MgO 坩堝の還元によると推測される $[Mg]$ の残留量は、 Ca 添加初期においてもその高蒸気圧と低溶解度のため僅か 10ppm の増加が認められたにすぎない。 $[Ca]$ の残留量については Ca の添加後 10~30 sec 間に最大値を示し、 CaO 坩堝の場合に 0.015% と最も高く、ついで MgO 、 Al_2O_3 坩堝の順に低い値を示した。後二者の場合には添加 Ca が坩堝材との反応で消耗された結果によるものと推察される。しかしながら 10 min 後の $[Ca]$ はいずれの場合も 10ppm 程度の残留量を示したにすぎなかった。

3.3 脱酸生成物について

Al_2O_3 坩堝での Ca 添加実験では、 Ca 添加後 1 min 以内に溶湯より採取した試料中には球状介在物以外に群落状のものが多くみられたが 3 min 以後においては観察されずこれらの介在物は系外へ浮上分離したものと考えられる。 Ca 添加 1 min 後の試料に認められた群落状介在物につき EPMA で定性分析を行なった結果を Photo. 1 に示した。これより介在物は Ca と Al を含む $CaO-Al_2O_3$ 系介在物であることが確認され、またほかに観察された球状介在物についても同様な組成であることが判明した。このことは Al_2O_3 坩堝から Ca の還元作用

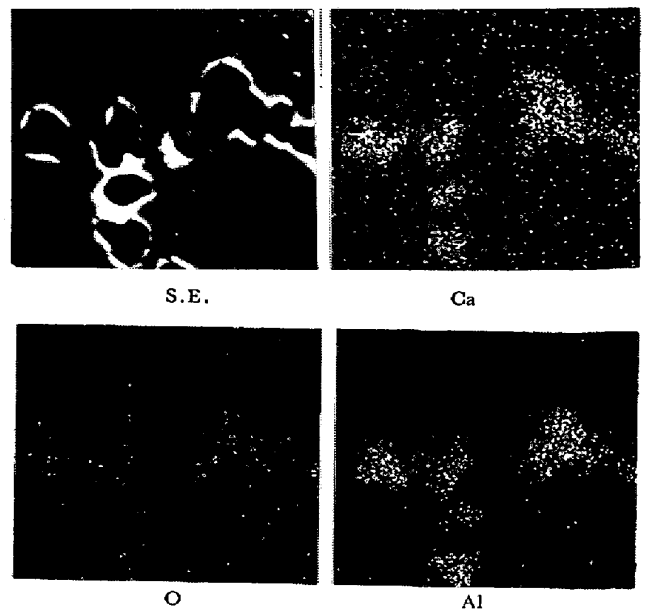


Photo. 1. Electron beam scanning images of oxide inclusions in pen sampling taken from liquid iron in an alumina crucible 1 min after calcium addition. $\times 3000 (5/6)$

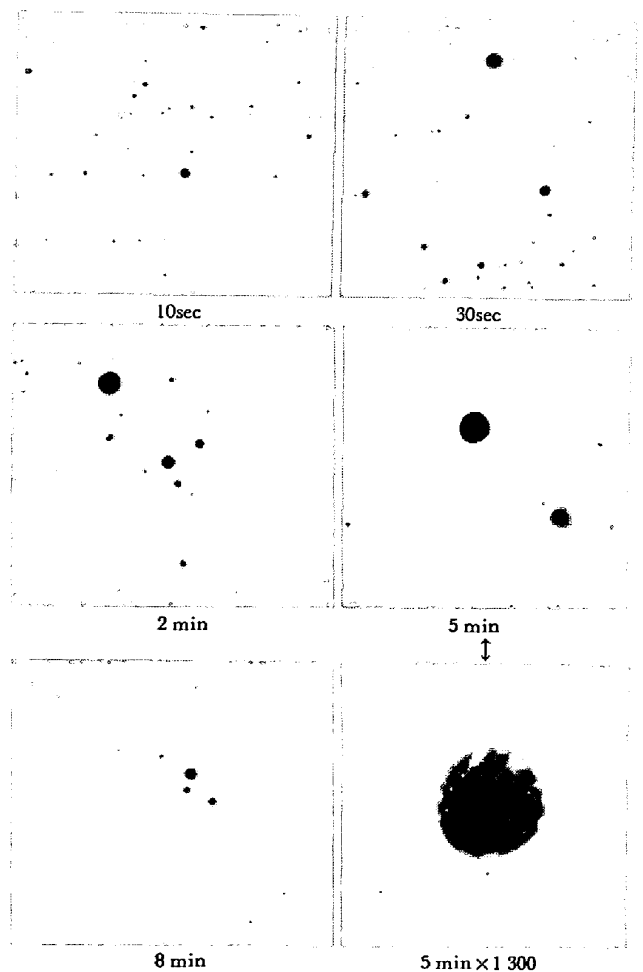


Photo. 2. Growth of oxide inclusions in liquid iron with holding time after 0.5% calcium addition. $\times 360 (9/10)$

によつて一度溶出した Al が Al_2O_3 を主成分とする $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の群落状介在物を生成し、比較的すみやかに系外へ分離する結果、脱酸速度も大きかつたゆえんと考えられる。Photo. 2 は CaO 坩堝で Ca の 0.5% 添加を行なつた場合、経時時間による介在物の変化を示したものである。 Ca 脱酸後 1 min 以内にみとめられた 2μ 程度の微細に分散した球状介在物はしだいに成長し 5 min 後には 12μ 程度に達し、その後このような大きい介在物は観察されなくなる。かりにこれらの介在物組成がすべて CaO 単体であるとする、 CaO 単体では融点が 2572°C ときわめて高く、本実験結果のような成長は起こり得ないと考えられる。 CaO-FeO 2 元状態図からも明らかなごとく、溶鉄温度で CaO は FeO を固溶し得るため CaO-FeO 系介在物のごとき低融点の介在物が生成されるものと推定される。一例として Ca 脱酸 10 sec 後の試料につき EPMA による定性分析を行なつた結果を Photo. 3 に示した。ここで同定された介在物組成は FeO を含む CaO 系介在物であることを確認することができた。さらに Ca 脱酸後 8 min までに観察された介在物組成の定量を試み、経時変化による各介在物中の $\text{CaO}\%$ を求めて Fig. 6 に示した。この結果介在物中の CaO 成分は 20~60%, FeO 成分は 80~40% であり、 CaO 単体あるいは CaO に富んだ介在物は脱酸初期においても認めることはできなかった。

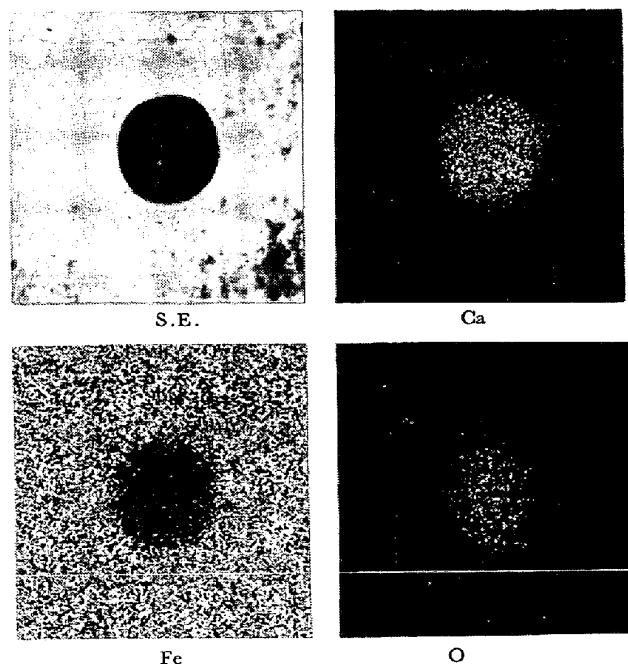


Photo. 3. Electron beam scanning images of oxide inclusions in pen sampling taken from liquid iron in a lime crucible 10 sec after calcium addition. $\times 1500$

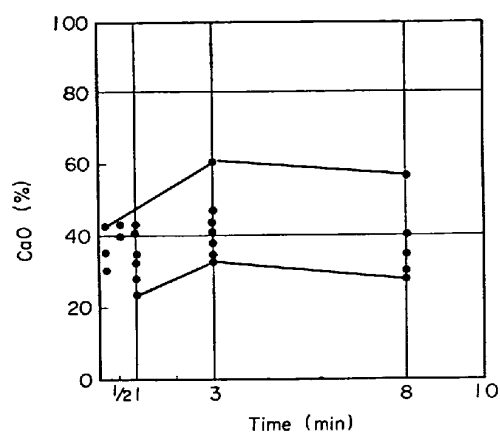


Fig. 6. CaO content of inclusions in pen samplings taken from liquid iron after adding 0.5% calcium.

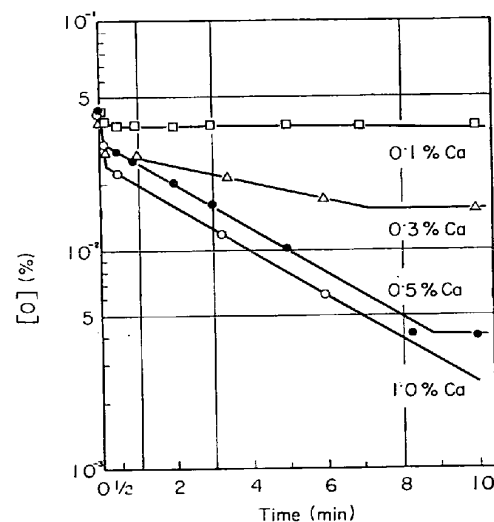


Fig. 7. Effect of the amount of calcium addition on the deoxidation of liquid iron.

3.4 溶鉄の Ca 脱酸におよぼす Ca 添加量の影響

Fig. 7 は Ca 添加量による経時変化と $[\text{O}]$ との関係を片対数で表示したものである。 $[\text{O}]$ は Ca の添加量に応じて 10 sec までの間に急激に減少し、その後はある時間まではほぼ直線的に低下した後一定となる傾向を示している。 Ca 添加 10 sec 以後では時間 t と全酸素量の対数 $\ln [\text{O}]$ の間には直線関係が成立していることにより、前述したごとき式 (1) の関係が得られる。この場合 Ca 添加量ごとに脱酸の速度定数 k を見積り Table 1 に記載した。この過程での脱酸速度や脱酸継続時間は Ca 添加量によつて変化するが、 Ca 0.5% 以上の添加では脱酸速度に変化が認められない。 Ca 添加直後にみられる脱酸は、 Ca を浴中に添加することによつて惹起する急激な反応によるものであり、 Ca 気泡による溶鉄の攪乱作用によるものと考えられる。また図より溶鉄の Ca

脱酸は、みかけ上 Ca 添加直後より 10 sec までの Stage I, 10 sec から酸素量の減少が終了するまでの Stage II, 定常状態にある Stage III の 3 段階に分けられることが判明した。なおこれら各 Stage における脱酸挙動については考察で述べる。

3.5 Ni 系または Cr 系溶融鉄合金の Ca 脱酸

Ca による溶鉄の脱酸過程をよく知るため、Fe-Ni および Fe-Cr 合金を用いて脱酸実験を試みた。この場合溶湯の被脱酸性は合金元素の種類や量によつて異なるゆえ、Ni または Cr 含有量を 30% まで変化した。HANSEN の状態図から Ca は Ni と相互に合金を作りうるし、また SPONSELLER ら²⁾の報告によると溶鉄中への Ni の添加は Ca の活量を下げ溶解度の増加をもたらすことが知られている。Fe-3%Ni, -10%Ni, -20%Ni, および -30%Ni をそれぞれ溶解して 0.5% Ca の添加による経時変化と [O] の関係を Fig. 8 に示した。Fe-3%Ni の脱酸過程は溶鉄の場合に類似しみかけ上 3 段階に分けられるが、10%Ni 以上の場合脱酸過程は 4 段階になっている。Ni 量の多いほどみかけ上初期の脱酸速度は遅いが、脱酸限は 10 min 以降でもなお低下する傾向にある。このように Ni 量による脱酸過程の相違は Ca の溶解度、脱酸生成物の組成やその浮上分離性の差に基因するものではないかと推察される。他方 Cr を含む溶鉄における Ca の活量や溶解度におよぼす影響についての報告はみあたらないが、Cr が酸素と結びつきやすく被脱酸性を低下させる元素であることなどから、Cr は Ca の溶解度を低下させるであろうと推定される。Fe-10%Cr, -20%Cr および -30%Cr 溶融鉄合金の脱酸挙動を Fig. 9 に示した。図から明らかとなおり、溶鉄または Ni を含有した場合と異なつた脱酸挙動がみとめられる。すなわち Ca の沸騰効果による Stage I と比較的短時

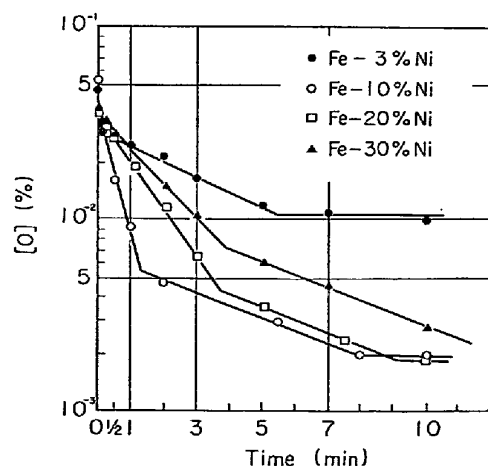


Fig. 8. Change in oxygen content of liquid iron-nickel alloys after adding 0.5% calcium.

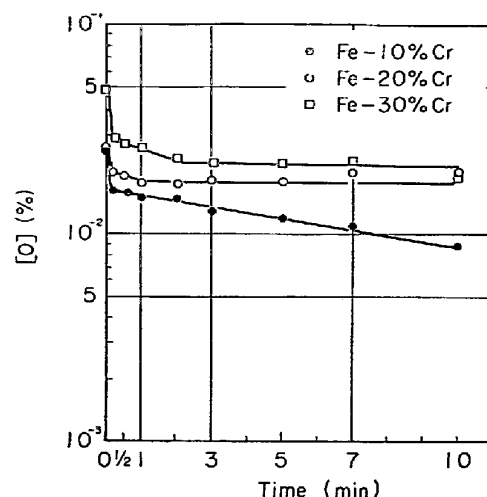


Fig. 9. Change in oxygen content of liquid iron-chromium alloys after adding 0.5% calcium.

間の Stage II との過程で脱酸が終了し、Stage III の定常状態へ移行している。Fe-Cr 合金では後述のごとく Ca の溶解度が低いことと、活量係数 $f_{Ca}^{(Cr)}$ の値が小さいため到達酸素量はかなり高く、Ca 単独添加では溶鉄または Fe-Ni 合金で確認されたような十分な脱酸は期待できない。しかしながら介在物の顕微鏡観察の結果、Ca 添加以前に存在したスピネル型の Cr 酸化物は、Ca の添加後は球状介在物に変化し、介在物の形態と組成を変化するという点で Ca の効果が期待される。

3.6 溶鉄中 Ca の溶解度について

CaO 坩堝を使用し電解鉄を真空溶解した後、Ar 1 気圧下であらかじめ Ca を 1.0% 添加して 10 min 間保持した。この場合 [O] = 50ppm まで低下した [Ca] = 9ppm の溶鉄に対し、再び Ca を 0.5% 添加して直ちに試料の吸引採取を行なつた。その経時変化による [Ca] と [O] について示したのが Fig. 10 である。Ca を再添加した 10 sec 後には、鉄被覆 Ca クラッド材中の酸素が混入したためか溶鉄中の [O] は一時増加するが、すぐに低下した。ここでは溶鉄中における Ca の最大値を次のようにして求めた。

$$Ca = [Ca]_{total} - (Ca)_{comp} \quad \dots \dots \dots (5)$$

(Ca)_{comp} は Ca 化合物中の Ca 量のことと、実際に考えられる化合物は CaO, CaS, CaC₂ などである。これらのうち CaC₂ は SPONSELLER ら²⁾の報告によると、C < 0.87% の場合はほとんど生成し得ないことにより、本実験においても C < 0.01% の溶鉄を使用したためこの化合物の生成を考慮しないことにする。したがって、

$$Ca = [Ca]_{total} - (Ca)_{CaO} - (Ca)_{CaS} \quad \dots \dots \dots (6)$$

として計算することができる。0.5%Ca の再添加 1 min

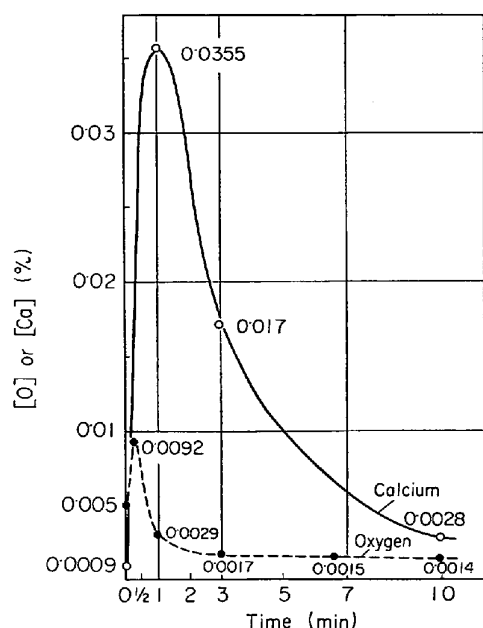


Fig. 10. Change in oxygen and calcium contents of liquid iron treated with (preliminary 1.0% + 0.5%) calcium with holding time.

後においては $[O] = 0.0029\%$, $[S] = 0.003\%$ なるゆえ、かりに溶鉄中の酸素および硫黄がすべて CaO, CaS として存在していたとすると, $(Ca)_{CaO} = 0.0073\%$, $(Ca)_{CaS} = 0.0038\%$ となり、また最大値を示した $[Ca]_{total}$ は 0.00355% であるから式 (6) より $\underline{Ca}$ は 0.024% 溶解していたことが計算される。この値は宮下ら²⁾ の $\underline{Ca} = 0.0103\%$, 草川ら⁴⁾ の $\underline{Ca} < 0.018\%$ より高いが, SPONSELLER ら³⁾ の $\underline{Ca} = 0.032\%$ より低い。

3.7 Ca の脱酸力について

溶鉄中に Ca を添加した場合、Fig. 4 に示したように 0.5% 添加で $[O] = 39\text{ppm}$, また Fig. 10 における Ca 過剰添加の実験では $[O] = 14\text{ppm}$ まで低下した。これは溶鉄中で $[Ca]_{(v)}$ または $\underline{Ca} + \underline{O} \rightarrow (CaO)$ の反応で主として $CaO-FeO$ 介在物として系外へ分離したことが推定される。ここで Ca の脱酸力を求めるため真空加圧溶解炉を用い、Ar 8 気圧の加圧雰囲気下で溶鉄 500 g に対して粒状金属 Ca を 50 g 表面添加し、 1600°C で液相 Ca-溶鉄が十分保たれるようにして 5 min 間保持した。その後約 3 min 間で脱ガスし、Ar 1 気圧下において不透明石英管で溶鉄を所定時間ごとに吸引採取し、経時変化による $[O]$ と $[Ca]$ との関係求めたのが Fig. 11 である。5 min 間の加圧と 3 min 間の脱ガス後においても 0.02% 程度の酸素が残留していたのは、加圧下で Ca が多量に添加されたため、 CaO 成分の多い介在物が凝集浮上しにくいように微細に分散したことに起因

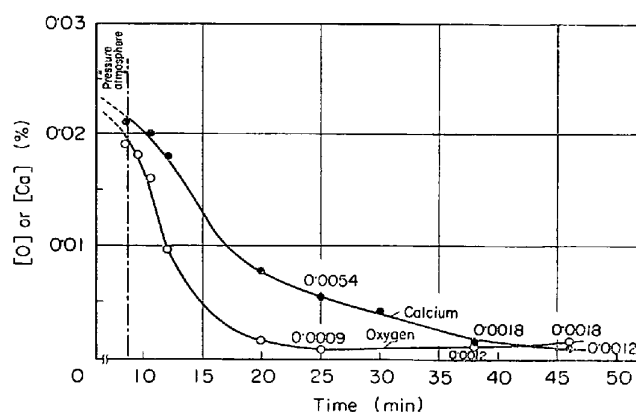
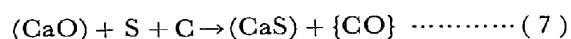


Fig. 11. Change in oxygen and calcium contents of liquid iron at argon 1 atm, 1600°C . The melt was previously treated with 10% granular calcium at argon 8 atm.

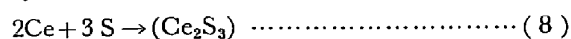
するのではないかと考えられる。25 min 後には最低酸素値として 9 ppm が求められ、その後若干増加の傾向がみとめられた。25 min 以後の各時点に存在した酸素はすべて $\underline{O}$ であると推定されるが、同じ時点での $[Ca]$ を用いてみかけ上の $K'_{Ca} = [Ca\%] \cdot [O\%]$ を求めてみたところ、25 min 後には $K'_{Ca} = 4.86 \times 10^{-6}$, また 38 min 後、46 min 後ではそれぞれ $K'_{Ca} = 2.16 \times 10^{-6}$ と見積られた。

3.8 溶鉄の脱硫について

CaO 坩堝を用いた溶鉄の脱硫は、式 (7) のごとく示された溶鉄または高炭素溶鉄に関する研究^{5,6)} が主であり、 $0.1\%C$ 以下の溶鉄に関する脱硫実験はほとんど見受けられない。



ここでは CaO 坩堝中で溶解した $C = 50\text{ppm}$, $S = 80\text{ppm}$, $O = 500\text{ppm}$ 程度を含む電解鉄溶湯に $Si 0.2\%$, $Al 0.2\%$, $Ce 0.2\%$, $Ca 0.5\%$ をそれぞれ Ar 1 気圧下で単独に添加し、各溶湯の経時変化に対する $[S]$ を調べ Fig. 12 に示した。Si 添加による脱硫は、 CaO および CaF_2 よりなる塩基性坩堝またはそれらを溶鋼滓として使用した炭素鋼溶湯において進行することが認められているが^{6,7)}、本実験条件のごとき比較的初期酸素の高い電解鉄溶湯に対して脱硫は認められなかった。Ce や Ca は S と親和力の強い元素であり、本実験の場合初期 $[O]$ の高いこと、初期 $[S]$ の低いことでいずれも脱硫はごく初期に認められたにすぎない。これらの添加元素は次式に示すごとき $\underline{S}$ との親和力にもとづく直接脱硫反応であり、 MgO または Al_2O_3 坩堝でも起こり得る反応と考えられる。



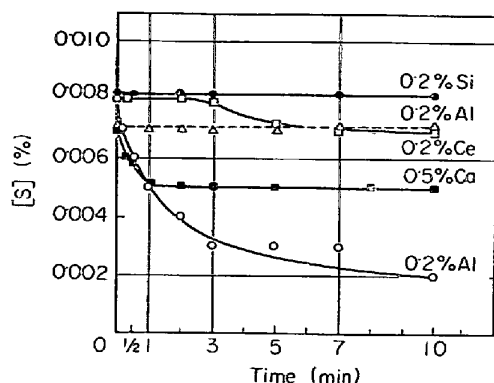
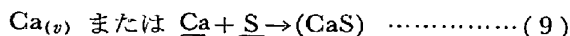


Fig. 12. Change in sulphur content of liquid iron in lime crucible after addition of various deoxidizers. A dotted line shows the effect of aluminium addition in an alumina crucible.



これらに対し Al を添加したところ顕著な脱硫作用が認められた。一般に低炭素溶鉄に対し Al 単独添加の脱硫作用に関する研究はみあたらないが、Al を使用した場合、 Al_2S_3 として脱硫作用を果たすという報告⁸⁾があり、また著者らは前報で $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ 溶滓下で SiMn 脱酸後 Al を添加することで脱硫の起こることを示した⁹⁾。本実験の溶解過程で吸引採取した試料中の介在物組成を EPMA で調べた結果、 Al_2S_3 または硫化物系介在物を検出することはできなかった。また Al_2O_3 坩堝を使用して 0.2% Al を添加した結果をも Fig. 12 に示したが、この場合には脱硫は全く認められなかった。

以上のごとき CaO 坩堝を使用して Al 添加による脱硫作用を詳しく知るため、溶鉄の初期 [O]₀ がほぼ 500 ppm で初期 [S]₀ を 0.014%, 0.023%, 0.14% に変化した 3 チャージにつき、それぞれ Ar 1 気圧下で 0.2% Al を添加した場合の脱酸と脱硫作用を調べた。その結果いずれも同時に脱酸と脱硫の起こる傾向が認められ、10 min 後に [O] はそれぞれ 18, 5, 7ppm に [S] はそれぞれ 30, 20, 50ppm まで減少し、脱硫率は 79%, 91%, 96% を示しいずれも顕著であつた。Fig. 13 は実験結果の一例である。この場合 [O]₀ = 0.042%, [S]₀ = 0.023% の溶鉄であるが、Al 添加直後より同時に脱酸脱硫の傾向が認められ、10 min 後には [O] = 5ppm, [S] = 20ppm まで著しい低減を示した。なお 60 min 経過しても復硫、復酸はほとんどみられない。

このような CaO 坩堝または Al_2O_3 坩堝を使用して Al 添加を行なった場合、経時変化による残留 [Al] を調べたのが Fig. 14 である。いずれの場合も溶鉄中における不純物としての Al 量は 20ppm 以下であつたが、

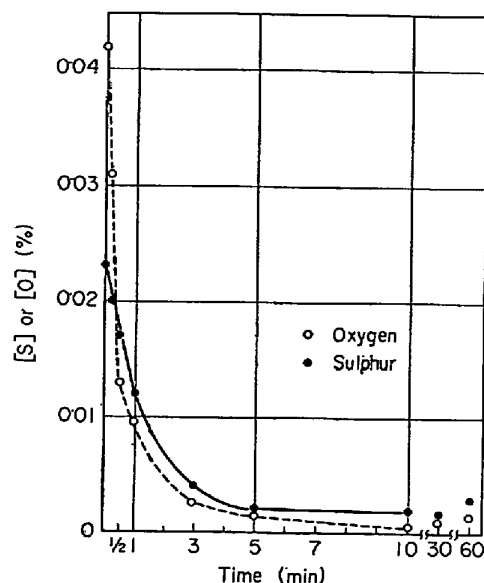


Fig. 13. Change in oxygen and sulphur contents of liquid iron in lime crucible after adding 0.2% aluminium.

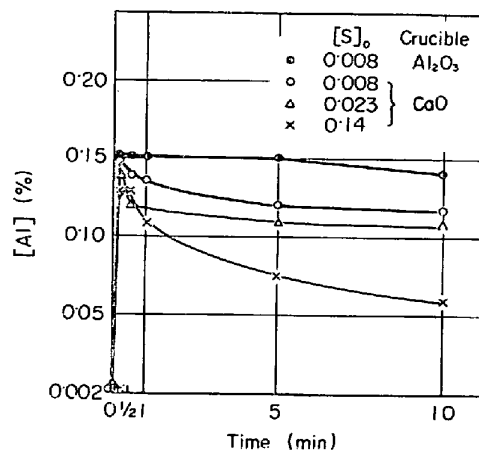


Fig. 14. Change in total aluminium in liquid iron containing various initial sulphur content after adding 0.2% aluminium.

0.2% Al 添加直後の [Al] はほぼ 0.015% 前後となり初期酸素量に見合った Al 量の 0.05% が脱酸に消耗されたことになる。また Al_2O_3 坩堝使用の場合、経時変化による [Al] の変化はほとんど認められなかったのに反し、CaO 坩堝の場合、初期 [S]₀ の高い溶湯ほど Al 添加直後の経時変化において [Al] の減少が顕著であつた。また経時変化による残留 [Ca] を調べたが、いずれの場合も検出されないか、10ppm 以下で CaO 坩堝からの混入を認めることはできなかった。次に初期 [S]₀ = 0.14% を含む溶鉄の Al による脱硫実験に使用した CaO 坩堝壁より溶鉄と接触した表面部分の耐火物を採取し、粉末 X 線回折を試みたがその解析結果を Photo. 4 に示した。Photo. 4(a) は未使用の CaO 坩堝壁より

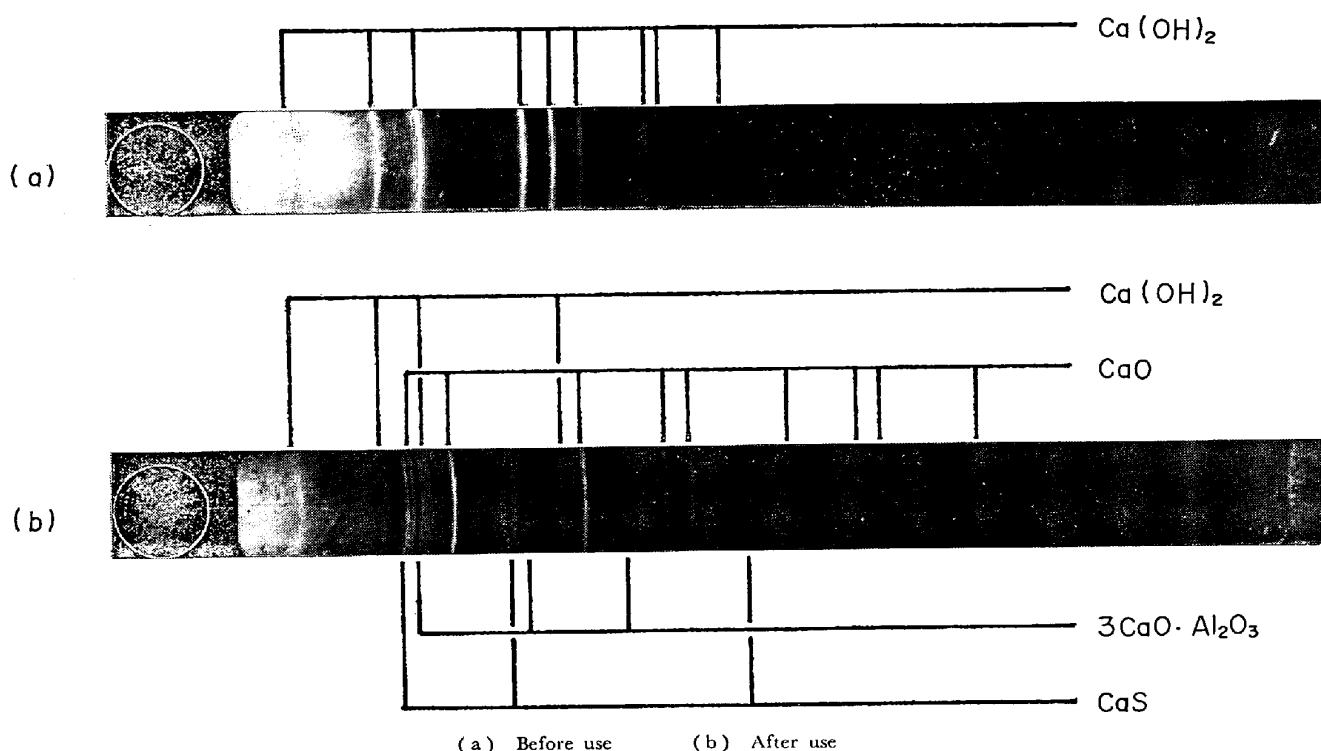


Photo. 4. X-ray diffraction patterns of reacted layers of the lime crucible.

の場合で、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみ検出された。本来は CaO のみであるべきところ試料の調整中 CaO 粉末が大気中の水分を吸収したためと考えられる。これに反し、Photo. 4(b)から明らかなように使用後の坩堝壁には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外に CaO , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ また CaS の存在が確認されるに至った。また坩堝壁表面部分における Al や S 成分の化学分析結果でも未使用の場合、 $\text{Al}=0.005\%$, $\text{S}=0.017\%$ であつたが、使用後の坩堝壁下部および湯境部分の炉壁で $\text{Al}=2.6 \sim 2.8\%$, $\text{S}=1.5 \sim 1.9\%$ にそれぞれ富化していることが判明した。これらの事実より Al 添加による著しい脱硫作用は、 CaO 坩堝壁表面の関与していることがほぼ明らかとなつた。

4. 考 察

4.1 Ca の有効作用効率

ここでは Ca を添加したとき実際に使用された Ca の量を見積り、その値を Ca の有効作用効率 F_{Ca} として次のように定義する。

$$F_{\text{Ca}} = ([\text{Ca}]_w / [\text{Ca}]_a) \times 100 \quad \text{.....(10)}$$

$[\text{Ca}]_a$: 溶鉄に対する Ca 添加量 (wt%)

$[\text{Ca}]_w$: 溶湯中において何らかの形で作用した Ca の溶鉄に対する割合 (wt%)

式(10)で $[\text{Ca}]_w$ を見積らなければならないが、Ca の脱酸過程より次式のごとく仮定する。

Table 2. Contents of oxygen and calcium in molten iron after the addition of 0.5% calcium.

Element	Initial	Time after the Ca addition				
		10 sec	1 min	3 min	5 min	10 min
[O]	0.045	0.030	0.025	0.016	0.010	0.0039
[Ca]	—	0.015	0.014	0.009	0.005	<0.001

$$[\text{Ca}]_w = [\text{Ca}]_{w(i)} + [\text{Ca}]_{w(ii)} \quad \text{.....(11)}$$

$[\text{Ca}]_{w(i)}$: Ca 添加初期の沸騰効果による脱酸と 1 min までの脱酸は、みかけ上溶鉄中の Ca 量の減少がみられない反応であるため、 $\underline{\text{O}}$ はすべて CaO として除去されたものとみなして求められる値である。

$[\text{Ca}]_{w(ii)}$: Ca 添加 1 min 以後 [O] が定常に達するまでの脱酸は、 CaO-FeO 介在物として系外への分離過程であると考えられるので、またこの過程での Ca の蒸発は無視して Ca の減少量より見積られる値である。

以上のように定義した F_{Ca} を 0.5% Ca 添加した溶鉄の場合について求めてみる。この場合、経時変化による [O] と [Ca] の変化は Table 2 に示したとおりである。式(11)より

$$[\text{Ca}]_{w(i)} = (\text{初期酸素量} - \text{Ca 添加 1 min 後の酸素量}) \times 40/16$$

$$= (0.045 - 0.025) \times 40/16 = 0.05$$

$$[\text{Ca}]_{W(ii)} = 0.014 - 0.001 = 0.013$$

$$[\text{Ca}]_W = 0.063(\%)$$

したがって式(10)より, $F_{\text{Ca}} = (0.063/0.5) \times 100 = 12.6(\%)$ と見積られる. $0.2\% \text{Ca}$ を添加した溶鉄の場合, 同様に F_{Ca} を求めてみると, $F_{\text{Ca}} = 20.3\%$ となる. すなわち Ca 添加量の少ない方が効率がよい. ここで $0.5\% \text{Ca}$ 脱酸の場合, Ca 添加 1 min 以後より 10 min までの $[\text{Ca}]$ の減少と $[\text{O}]$ の減少より系外へ分離した介在物の平均組成を推定してみた. 減少した酸素量がすべて CaO として除去されたと仮定すると, $(0.025 - 0.0039) \times 40/16 = 0.0525(\%)$ の Ca の減少がみられなければならない. しかし実際は, $0.014 - 0.001 = 0.013(\%)$ の Ca の減少なので酸素量の減少のうち CaO としての減少は $(0.013/0.0525) \times 100 = 24.8(\%)$ 程度にすぎないと考えられる. このことは系外へ分離した脱酸生成物の組成は, 平均して $25\% \text{CaO} - 75\% \text{FeO}$ 程度のものであったと推定される. この値は 3.3 で述べた EPMA による介在物組成の分析結果とほぼ近似している.

4.2 Ca による溶鉄の脱酸過程

溶鉄, Ni 系および Cr 系溶融鉄合金などの Ca による脱酸実験については, Fig. 7, 8, 9 に示したようにいずれも同一脱酸条件下にもかかわらず溶湯の種類によってみかけ上著しい差が認められた. そこでまず Ca の添加量を変化した溶鉄における経時変化と残留 $[\text{Ca}]$ の関係について示したのが Fig. 15 である. $[\text{Ca}]$ の変化よりわかることは, Ca 添加直後の沸騰攪乱効果による $\text{Ca}_{(v)} \rightarrow \text{Ca}$ の反応は, Ca の添加量や添加方法のいかんによらず約 10 sec までに完了していると考えられるにもかかわらず, 残留 $[\text{Ca}]$ は 1 min 程度までほとんど減

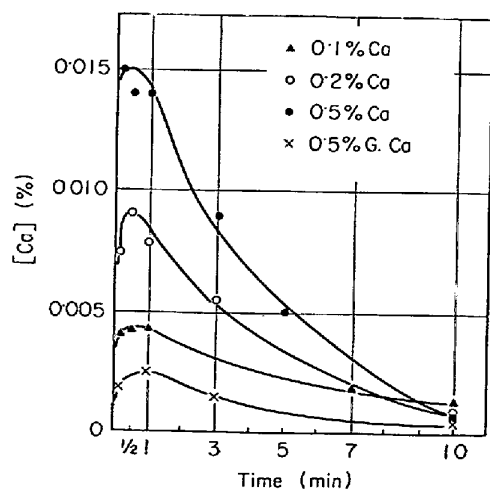


Fig. 15. Change in calcium content of liquid iron after adding various amounts of calcium. G. Ca: Granular calcium

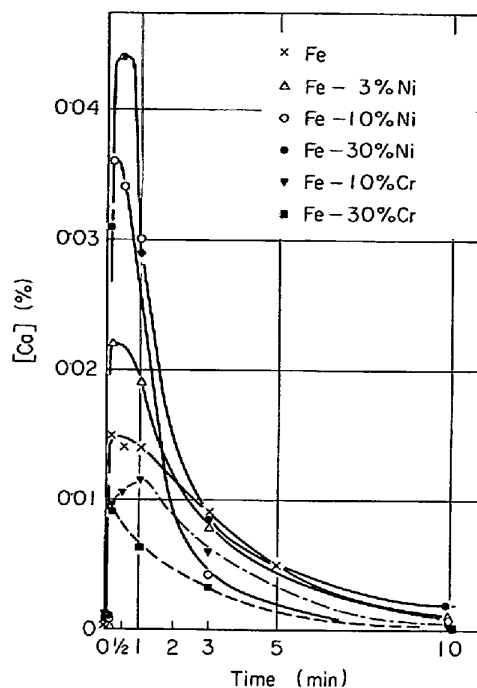


Fig. 16. Change in calcium content of liquid iron and liquid iron alloys after adding 0.5% calcium.

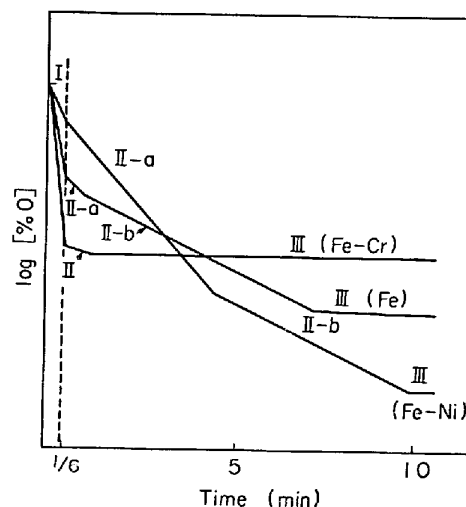


Fig. 17. Schematic representation of the calcium deoxidation process of liquid iron and liquid iron alloys.

少がみられない. また同様な傾向は Fig. 16 に示した Ni 系, Cr 系鉄溶湯の場合にも認められ, Ca 添加後約 1 min 以内に $[\text{Ca}]$ の最大値が得られ, 10 min 後には溶鉄の場合と同様いずれも 20ppm 程度に低下している. 溶鉄の場合に比較して Ni が含まれるとその含有量に応じて $[\text{Ca}]$ の最大残留量は増加するようになり, 他方 Cr を含むようになると逆に低下する傾向が認められ, Ni または Cr を含有することによる Ca の溶解度の相違が明らかである. これらの事実より, Ca の溶鉄への溶解過

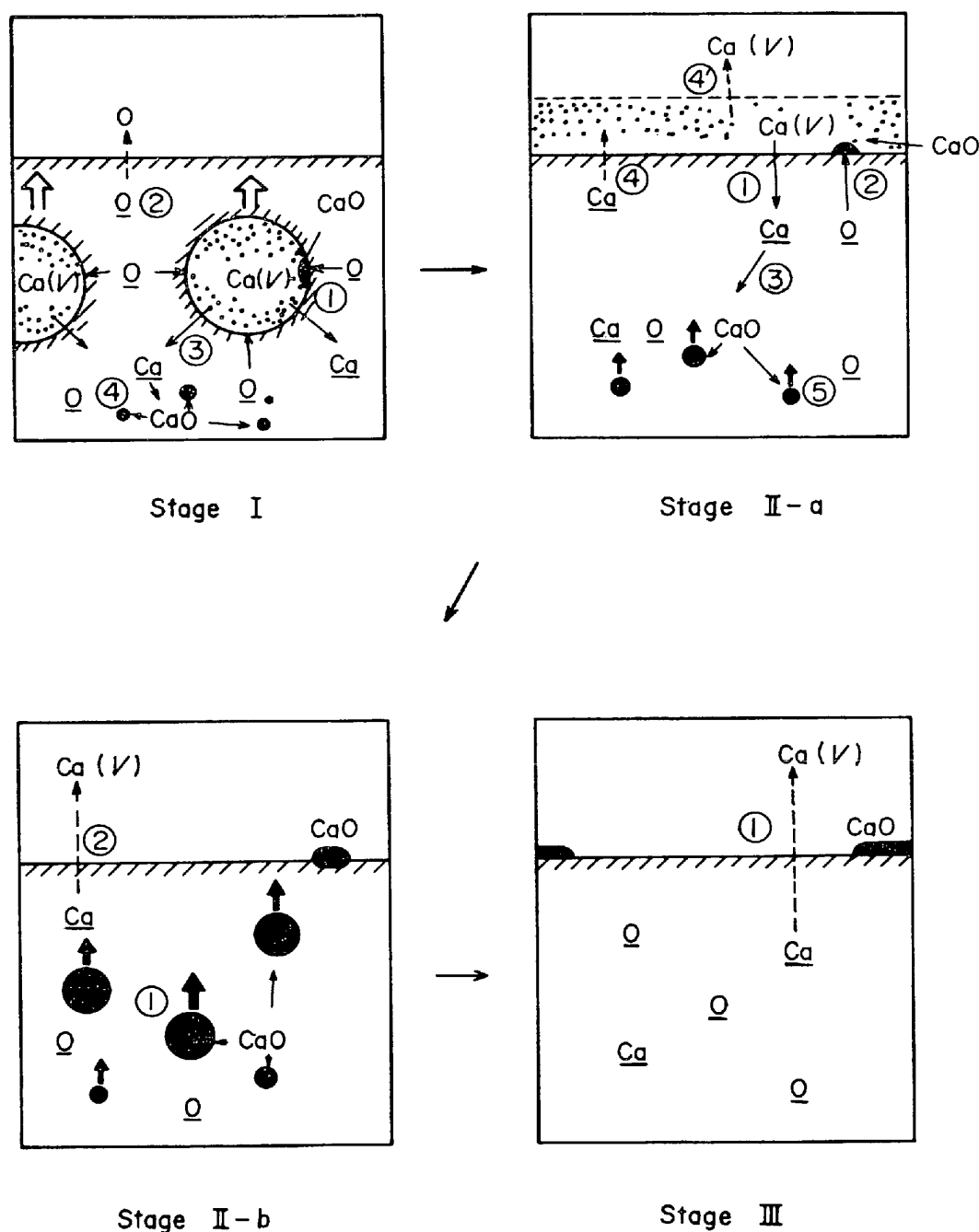


Fig. 18. Schematic illustration of the calcium deoxidation process corresponding to Fig. 17.

程は Ca 添加直後の沸騰段階でのみ完了するのではなく、溶解度の関係で 1 min 間程度は他のなんらかの過程によっても継続していると考えられる。

一方、攪拌溶湯における脱酸速度の変化は、みかけ上溶鉄では 3 段階、Ni 系では 4 段階、Cr 系では 2 段階に分類されることは前述したとおりであるが、これらを Fig. 17, Fig. 18 に略図化し各段階について検討した。

Stage I : この段階は Ca 添加後 10 sec までの脱酸過程であり、Ca 気泡の沸騰攪乱効果による脱酸である。Ca を溶鉄中に添加すると浴温度が Ca の沸点より高いた

めに Ca は急激に気化し Ca 気泡となつて溶湯中を上昇する。この過程で考えられる反応は次のとおりである。

- ① $\text{Ca}_{(v)} + \text{O} \rightarrow \text{CaO}$ この反応は気泡界面で起こり、脱酸生成物は気泡に付着して系外へ除去される。
- ② Ca 気泡の溶湯攪乱にともなう脱ガス作用
- ③ $\text{Ca}_{(v)} \rightarrow \text{Ca}$ ④ $\text{Ca} + \text{O} \rightarrow \text{CaO}$

③は Ca 蒸気の溶鉄中への溶解であり、④は溶解した Ca の脱酸反応であるが、この段階では脱酸生成物の系外への分離はきわめて少ないと考えられる。これらのうち①、②は直接的な脱酸であつて Ca の溶解度と密接な関係が

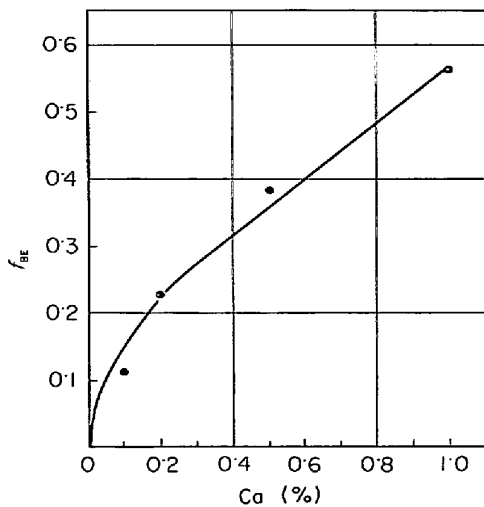


Fig. 19. Deoxidation degree expressed by boiling effect (f_{BE}) for initial 10 seconds after adding various amounts of calcium. $f_{BE} = ([O]_0 - [O]_{10''}) / [O]_0$.

存在し、③の溶解速度によつて著しく左右されるであろうし、①や③の進行にともなつて気泡は減少し、その反応界面積や攪乱作用は低下する。またこの段階で沸騰効果に相当する脱酸度 $f_{B \cdot E}$ (B·E: Boiling Effect) を式(12)のごとく表わし、

$$f_{B \cdot E} = ([O]_0 - [O]_{10''}) / [O]_0 \dots \dots \dots (12)$$

$[O]_0$: 初期酸素量 (wt%) $[O]_{10''}$: Ca 添加 10 sec 後の酸素量 (wt%)

溶鉄における Ca 添加量との関係を求めたところ、Fig. 19 に示したような相関関係の存在することがわかった。また同様に Fig. 20 には Ni や Cr を含む溶鉄について 0.5%Ca 添加による $[Ca]$ の最大残留量と $f_{B \cdot E}$ との関係を示した。以上から溶鉄に対しては Ca 添加量の多いほど、また Ca の溶解度の小さい Fe-Cr 溶湯などが沸騰効果による脱酸度 $f_{B \cdot E}$ は大きいことが判明した。Cr 系の脱酸度はほぼこの Stage I の過程に依存するが、Ni 系の場合は主要な脱酸過程ではないことが Fig. 17 より明らかである。

Stage II -a: この段階は特に Ni 系溶湯に相当するが、Ca の溶解と脱酸生成物の系外への分離が共存して起こる過程と考える。

① $Ca_{(v)} \rightarrow Ca$ 溶湯中の Ca は過飽和に達していないゆえ、浴表面に存在が仮想される Ca 蒸気層から溶鉄表面を通じての溶解

② $Ca_{(v)} + O \rightarrow CaO$ 溶鉄表面で起こる脱酸反応

③ $Ca + O \rightarrow CaO$ 溶解 Ca の脱酸反応

④ $Ca \rightarrow Ca_{(v)}$ 溶解 Ca の蒸発

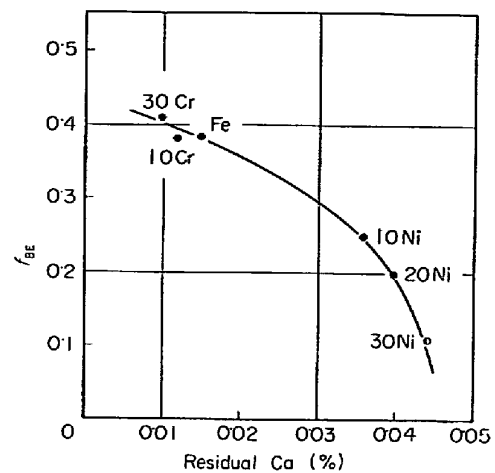


Fig. 20. Relation between the boiling effect (f_{BE}) and the maximum residual calcium content of liquid iron and liquid iron alloys.

⑤ 脱酸生成物の系外への分離などが考えられる。

Stage II -b: この段階は一次脱酸生成物である CaO 系介在物の系外への分離過程である。

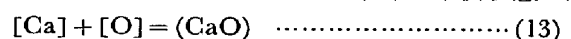
① Stage I の④、Stage II -a の③で生成された CaO 系介在物の分離

② 溶解 Ca の蒸発

Stage III: この段階では脱酸が終了し、残存する Ca が時間とともにしだいに蒸発してゆく過程である。この段階に到達するまでの時間は以上述べた Stage I ~ II までの過程に依存するが、実験結果では Ca の溶解度の大きい Fe-Ni 系では遅く、溶解度が小さい Fe-Cr 系では速いようである。したがつて実用的には Ni 系溶湯に対する Ca 脱酸の場合、添加後の保持時間を長くすること、Cr 系溶湯の場合は短くすることが脱酸効果を十分にする上で重要であると考えられる。

4.3 Ca 脱酸の平衡定数について

一般に金属 Ca を溶鉄類の脱酸剤に用いた場合、Ca の蒸気圧から明らかなごとく Ca の蒸発速度はきわめて大きい。したがつて溶鉄中の CaO が完全に除去され、溶解酸素量のみとみなされる時点では、溶解 Ca はかなり蒸発し減少していると考えられる。現在のところ Ca と O との平衡定数については Ca , O の正確な値を決定する方法がないため正確に求めることはできない。しかしながら本実験の場合の最低の酸素量は、Ca を添加することによつて得られたその時点での Ca と平衡している O の値であると考えてみることにする。成分分析は全分析であるが、 $[Ca]$, $[O]$ は溶鉄中に溶解した形で存在するとみなす。この状態の反応は式(13)が平衡状態に達



したことを意味する. 3.7 の Fig. 11 から 38 min 後には $[O]=0.0012\%$, $[Ca]=0.0018\%$ であった. 反応式 (13) の平衡常数 K_{Ca} を求めてみると,

$\log K_{Ca} = \log [\%Ca][\%O] + \log f_{Ca} + \log f_O$ で表わされる.

$$\log f_{Ca} = e_{Ca}^{(O)}[\%O] + e_{Ca}^{(Ca)}[\%Ca] \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで $e_{Ca}^{(Ca)}[\%Ca]=0$ と仮定する. また

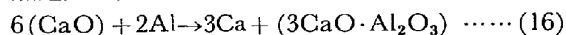
$$\log f_O = e_O^{(O)}[\%O] + e_O^{(Ca)}[\%Ca] \quad \dots\dots\dots (15)$$

f_i は成分 i の活量係数, $e_i^{(j)}$ は成分 i に対する成分 j の相互作用助係数である. 学振の推奨値¹⁰⁾により, $e_O^{(O)} = -0.17$ at 1600°C , 小林氏ら¹⁾より $e_O^{(Ca)} = -535$, $e_{Ca}^{(O)} = -1330$, 式 (13), (14) および (15) に必要な数値を代入すれば,

$\log K_{Ca} = \log a_{Ca} \cdot a_O = -8.23$ (1600°C), $K_{Ca} = 5.9 \times 10^{-9}$ を得る.

4.4 脱硫作用について

本実験のごとく, Ar 1 気圧下で C をほとんど含まぬ溶鉄に対して Al 添加による脱硫反応は次のように考えられる. Fig. 14 から明らかなとおり CaO 坩堝を使用した場合, 初期硫黄量 $[S]_0$ の高い試料ほど経時変化による残留 $[Al]$ の低下減少が顕著であり, 坩堝壁の CaO と添加した Al が何らかの形で脱硫反応に寄与したことが推測される. この場合残留 $[Ca]$ は全く検出されなかったことから, 減圧下的高温で起こるような CaO の Al による熱還元反応, すなわち,



式 (16) で溶出した Ca が脱硫作用を果たすとは考えにくい. 一方化学分析から, 使用した坩堝壁表面における Al や S の富化, また X 線回折の結果から $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ や CaS の存在が確認されたことによつて CaO 坩堝壁が脱硫に関与していることが明らかである. また CaO 坩堝や Al_2O_3 坩堝で Al の添加実験を行なつた場合, Al 添加後の溶湯表面を観察したところ, Al_2O_3 坩堝の場合生成浮上した Al_2O_3 が湯面全体を覆う現象がみられたが, CaO 坩堝の場合生成 Al_2O_3 の浴面被覆は認められず, 保持時間中湯面はきわめて清浄な状態であつた. これらの事実より本実験にみられた脱酸と同時に起こる著しい脱硫作用は, Al 添加後 CaO 坩堝壁に付着した Al_2O_3 が, 低融点の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系化合物として高塩基性の脱硫能力を有する反応生成物層を坩堝壁表面に生成したことに起因するものではないかと推定されるに至つた.

4.5 脱硫過程について

一般にスラグ-メタル間の脱硫反応, 脱硫速度は次式で表わされている.

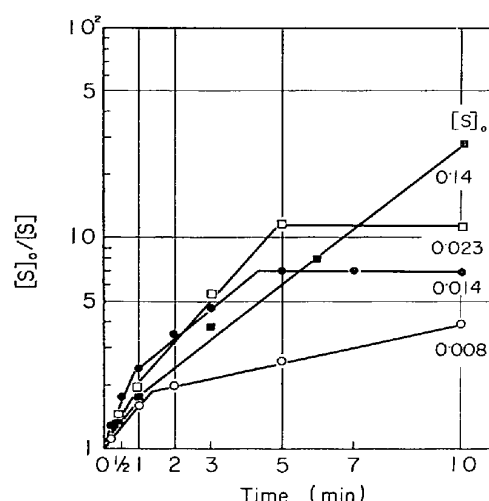
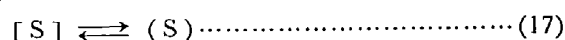


Fig. 21. Relation between $\log [S]_0/[S]$ and holding time after adding 0.2% aluminium.

$$-d[S]dt = k_m[S] - k_s(S) \quad \dots\dots\dots (18)$$

$[S]$: 溶鉄中の硫黄, (S) : スラグ中の硫黄, k_m : メタル→スラグへの硫黄の移動係数, k_s : スラグ→メタルへの硫黄の移動係数, 本実験の場合, 最初からスラグは存在しないゆえ, 反応の初期においてスラグ→メタル中の S の移動の項を無視すると,

$$-d[S]/dt = k_m[S] \quad \dots\dots\dots (19)$$

で表わされ, これを時間に関して積分すると,

$$\log [S]_0/[S] = k_m t \quad \dots\dots\dots (20)$$

となる. このように脱硫反応は溶鉄中の S の坩堝界面への移動および坩堝界面での化学反応が律速となる場合一次式で表わされ, $[S]_0/[S]$ を求めて片対数グラフに表示すると直線関係が成立するはずである. 初期 $[S]_0$ を変化した実験結果について整理したのが Fig. 21 である. この図で脱硫のほぼ 1 min 前後で折線となり, 直線関係が得られなかった. これは上述の素過程が, 本実験における脱硫反応の律速段階となつていないことがうかがえる. すなわち川合氏ら¹¹⁾の報告にもみられるごとく, 溶鉄中の S 濃度が脱硫の進行にともなつて変化するので, CaO 坩堝界面における反応生成物含有層中の S 濃度も変化することが考えられる. したがつて脱酸初期に生成した Al_2O_3 の坩堝壁への付着と同時に脱硫に必要な $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系反応層の形成と成長にともなう反応生成物層を通じての S の移動律速で脱硫が進行したためではないかと推察される.

4.6 脱硫過程における $[O]$ と $[S]$ の関係

溶鉄中の酸素量と脱硫作用とはきわめて密接な相関関係が存在すると推定されたので, この関係を明確にするために Al 添加後の各時点における $[O]$ と $[S]$ の値

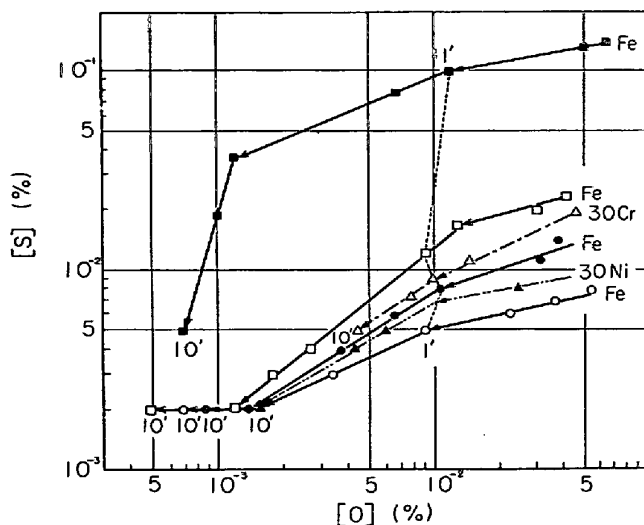


Fig. 22. Relation between the desulphurization and the deoxidation of liquid iron and liquid iron alloys after adding 0.2% aluminium. Dotted line: Isochronal line of 1 min after aluminium addition. 10': 10 min after aluminium addition.

を対数表示したのが Fig. 22 である。初期 $[O]_0$ はほぼ $0.04 \sim 0.05\%$ で初期 $[S]_0$ の異なる試料の脱酸脱硫過程はいずれも 1 本の連続した線で示され、0.2% Al 添加後時間の経過とともに矢印方向に進むことが記されている。 $[O] = 10^{-2}(\%)$ 附近に示した点線が Al 添加後 1 min の等時間線である。すなわち各脱酸脱硫過程とも Al 添加 1 min 後で $[O]$ はいずれも $10^{-2}\%$ 程度まで減少していることがわかる。

この事実は Al 添加で生成する Al_2O_3 の坩堝壁への付着が $[O] = 10^{-2}\%$ 程度では完了し、さらに $3CaO \cdot Al_2O_3$ 系の生成による脱硫反応が促進されるが、同時に $[O] = 10^{-2}\%$ 以下の還元性雰囲気にすることが有効である。脱硫作用は $[O] = 15\text{ppm}$ まで著しく進行し、 $[S]$ の最低値は 20ppm を示した。比較的高硫黄を含む溶鉄 $[S]_0 = 0.14\%$ の場合、 $[O] = 10^{-2}\%$ 程度の脱酸では脱硫は不十分であり、十分な脱硫には $[O] = 10^{-3}\%$ 以下の強還元性雰囲気が必要であることを示しており、脱硫に対する $[O]$ の影響はきわめて大といえる。初期 $[O]_0$ が低い場合は、Al 添加による Al_2O_3 の生成量は少なく、坩堝壁に形成する脱硫に必要な $3CaO \cdot Al_2O_3$ 系反応生成物層も少なくなるため、脱硫は起こり難くならうと考えられるが、これらの点は更に検討を加えなければならない。また Fig. 4 に示したごとく、 Al_2O_3 坩堝を用いた 0.5% の Ca 添加実験では、5 min 後において $[O] = 23\text{ppm}$ まで脱酸され、かつ $[S] = 60\text{ppm}$ まで 25% の脱硫率が認められた。この場合、 Al_2O_3 坩堝が Ca 添加

で還元され、 $a_{CaO} < 1$ の $CaO \cdot Al_2O_3$ 系の生成が脱硫作用に寄与したものと考えられる。以上のごとく CaO 坩堝に Al 添加、 Al_2O_3 坩堝に Ca 添加などで観察された脱硫作用は、いずれも $CaO \cdot Al_2O_3$ 系反応生成物の形成がかなり重要な因子になっているものと推察された。

次に C をほとんど含まぬ 30%Cr や 30%Ni 系溶融鉄合金の脱酸、脱硫に関しても図示してある。Fe-30%Ni の場合、10 min で $[S]$ は 20ppm まで低下するが、Fe-30%Cr の場合は $[S]$ は 50ppm 以下に低減しなかつた。後者の場合 $e_s^{Cr} < 0$ であることとともに脱酸が十分でないために脱硫も進行しなかつたものとみなされる。

5. 結 言

CaO 坩堝による溶鉄または溶融鉄合金の攪拌浴に対し、鉄被覆 Ca クラッド材を用いて Ca 単独添加を行ない、その添加量、坩堝材質などによる脱酸過程を調べ、また Al による脱硫作用を検討した結果、次のことが明らかとなつた。

(1) 溶鉄の Ca 脱酸過程におよぼす坩堝材質の影響を調べたところ、 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 の順に脱酸速度は大となるとともに脱酸限は低下を示した。 MgO や Al_2O_3 坩堝を使用した場合、坩堝壁の Ca による還元作用を無視することのできないことが判明した。Ca の添加量を増加すると到達酸素値は低くなり、脱酸速度は大となるが Ca の有効作用効率は低下する。

(2) CaO 坩堝溶解の際、Ca 脱酸で生成する介在物組成は、 CaO 20~60%、 FeO 80~40% の CaO - FeO 系であり、脱酸後 5 min 前後まで介在物の成長が認められた。

(3) Ca の脱酸過程はみかけ上溶鉄では 3 段階、溶鉄より Ca の溶解度の大きい Fe-Ni 系では 4 段階、溶解度の小さい Fe-Cr 系では 2 段階に分けられる。その程度に大小はあるがすべて次の 4 段階を経る。Stage I: Ca 気泡による脱酸、Stage II-a: 溶湯表面で Ca 蒸気層形成による脱酸 (Ni 系溶鉄の場合)、Stage II-b: 脱酸生成物の系外への分離、Stage III: 定常状態

(4) 溶鉄中 Ca の溶解度は本実験の場合、 $C_a = 0.024\%$ が見積られ、Ca 脱酸のみかけ上の平衡値として $K'_{Ca} = [\%Ca][\%O] = 2.16 \times 10^{-6}$ 、および平衡定数として $K_{Ca} = 5.9 \times 10^{-9}$ の値が得られた。

(5) CaO 坩堝による溶鉄に対し Al 添加でみられた同時脱酸脱硫作用は、CaO 坩堝壁に $3CaO \cdot Al_2O_3$ のとき高塩基性の反応生成物層が形成されることによるものと推定された。この種の脱硫反応は溶鉄中の酸素量と密接な関係を有し、 $[O]$ が $10^{-2}\%$ 以下に脱酸が進行

するにつれて硫黄の顕著な減少が認められた。

本実験を遂行するにあたり、CaO 坩堝の作製に協力された当研究室佐藤敬博士に厚く御礼申し上げます。また分析にご尽力下さった本所武山主郎講師を初めとする共通分析室の関係各位、X線回折また EPMA の測定と同一に便宜を計って下さった本所共通 X 線室の関係各位と東北大学工学部渡辺融助教授に深く感謝の意を表するしだいである。

文 献

- 1) 小林三郎, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 56 (1970)8, p. 998
- 2) 宮下芳雄, 西川勝彦: 鉄と鋼, 57(1971)13, p. 1969
- 3) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans.

AIME, 230(1964)6, p. 876

- 4) 草川隆次, 田川寿俊, 神尾 寛: 鉄と鋼, 58 (1972)11, s. 378
- 5) W. A. FISCHER and T. COHNEN: Arch. Eisenhüttenw., 21(1950)11/12, p. 355
- 6) W. A. FISCHER and H. ENGELBRECHT: Stahl u. Eisen, 75(1955)2, p. 70
- 7) 吉井周雄, 島中和俊: 鉄と鋼, 43(1957)8, p.807
- 8) A. M. SAMARIN: (川合, 大谷訳)鋼の脱酸の物理化学的原理, (1964), p. 65 [日本鉄鋼協会]
- 9) 音谷登平, 形浦安治: 鉄と鋼, 57(1971)12, p. 1753
- 10) 学振第 19 委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 56 [日刊工業新聞社]
- 11) 川合保治, 森 克巳, 三宮好史: 鉄と鋼, 61 (1975)1, p. 29