

論 文

UDC 669.14-404 : 669.046.55 : 669.046.558

脱酸剤の静止溶鉄中への溶解と移動現象*

草川 隆次**・塩原 融***・大堀 学***

Dissolution and Transport Phenomena of Deoxidizing Elements into Quiescent Molten Iron

Takaji KUSAKAWA, Yuh SHIOHARA, and Manabu OOHORI

Synopsis:

This work was carried out to obtain the knowledge of dissolution and the transport phenomena of deoxidizing elements into quiescent liquid iron.

Deoxidizers were added as block state or as liquid state on the surface of liquid iron melted in a tammann furnace. Changes of the temperature near the surface of the liquid iron were measured with thermocouples. After a predetermined holding time in the furnace, each heat was rapidly quenched into water. Concentration contours of deoxidizing elements were obtained on the surface by XMA point analyses.

The results obtained are summarised as follows.

(1) When deoxidizer was added as liquid state, the deoxidizing elements were transferred into liquid iron by diffusion. The diffusion co-efficient of aluminum in liquid iron was obtained as $1.12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

(2) When deoxidizer was added as block state, the temperature near the surface went down. Owing to this temperature-drop, convection in the liquid iron occurred and deoxidizing elements were transferred with convection. This convection in the case of solid aluminum with dense and tight oxide film was stronger than that of silicon without a tight oxide film.

(3) When aluminum was transferred with convection, it produced high concentration regions. These regions floated up without reaction and diffusion. Owing to this phenomena, the yield of aluminum was scattered.

1. 緒 言

溶鉄の脱酸に関する研究は、平衡論的にも、速度論的にも従来から数多く報告されている¹⁾。しかし、溶鉄へ脱酸剤を添加した直後の脱酸生成物の核生成、成長に關しての報告²⁾は数少なく、そのほとんどが脱酸剤が均一に溶鉄中へ溶解した段階から理論を組み立てている。また、脱酸剤の添加直後の溶鉄内への移動に關しての研究^{3)~13)}は、それらの研究に付随して報告されている程度である。

近年、実操業において問題となつてゐる脱酸剤元素の歩留りに影響する諸因子としては、従来から、溶鉄中の酸素との平衡論的な検討が行なわれている¹⁴⁾¹⁵⁾。しかし脱酸剤元素の歩留りは、脱酸剤の溶鉄表面上での溶解過程も考慮に入れる必要がある。そこで、本研究は、溶鉄の脱酸機構を速度論的に解明するにあたり、まず脱酸剤

が溶鉄中へ溶解移動して行く過程に着目した。

脱酸剤が溶鉄表面に添加されると、溶解し、拡散、対流、ならびに浴の攪拌により、移動して行くと考えられ、これらの諸因子に及ぼす脱酸剤の種類、添加方法、添加後保持時間、溶鉄初期酸素量の影響を解明することを目的とした。

2. 実験方法

脱酸剤の溶解移動過程を検討するために次のような実験を行なつた。Fig. 1 に示すようなシリコニット炉あるいはタンマン炉内の均熱帯部に高アルミナ質のタンマン管 ($20\phi \times 120 \text{ mm}$) を設置し、市販電解鉄を溶解した。 $1600 \pm 5^\circ \text{C}$ で、約 20 min 間保持し、溶鉄内酸素量を均一にした後、内径 $3 \text{ mm}\phi$ の石英管を用い、吸引採取し、水中急冷後、分析用試料に供した。初期酸素量を低くするために、あらかじめ、電解鉄を真空カーボン脱酸処理

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 12 月 21 日受付 (Received Dec. 21, 1977)

** 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

*** 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku Tokyo 160)

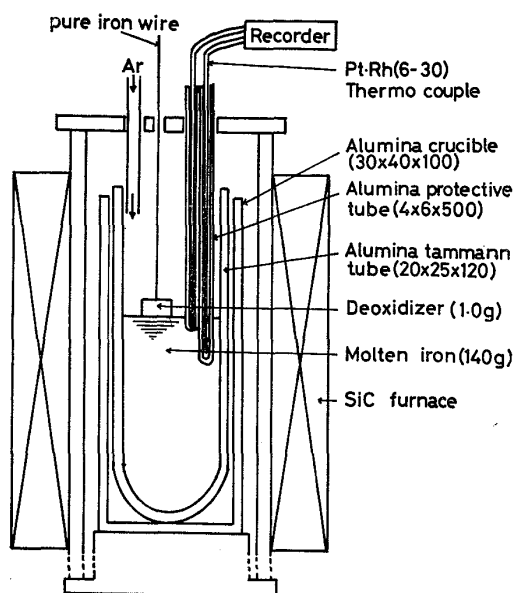


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus for thermal analyses just after addition of each solid block form deoxidizer.

Table 1. Chemical composition of each deoxidizer. (wt%)

	Al	Si	Fe	C	Ca	Ti	Cu
Al	99.992	0.003	0.003	—	—	—	0.002
Si	—	99.999	—	—	—	—	—
Al-Si(1)	61.3	34.8	1.6	0.063	—	0.03	—
Al-Si(2)	34.5	62.2	1.6	0.041	—	0.03	—
Fe-Al	49.97	0.04	49.29	—	—	—	—
Ca-Si	—	58.27	—	0.42	33.79	—	—

を行なった母材も使用した。脱酸剤添加直後の溶鉄表面近傍の温度変化を測定するため、図に示すように、Pt・6%Rh-Pt・30%Rh 熱電対を設置し、その後、Table 1 に示す組成の塊状脱酸剤 1.0 g を静かに溶鉄表面に添加した。また、対流の影響が顕著に認められたアルミニウム添加に関しては、Al を溶鉄表面直上の黒沿ルツボ内で溶解し、ストッパーを抜き、液体状態で溶鉄表面に添加した実験も行なった。所定時間経過後、速やかに炉外に取り出し、空冷凝固を行なった。この時の冷却速度は 100~150°C/sec であった。

このようにして得られた試料の縦断面の数多くの場所で XMA 点分析を行ない、脱酸剤元素の等濃度分布図を作製した。また、原子吸光分析による、sol. Al, insol. Al の分析も行なった。実験は、1.0 l/min の純アルゴン気流中で行なった。

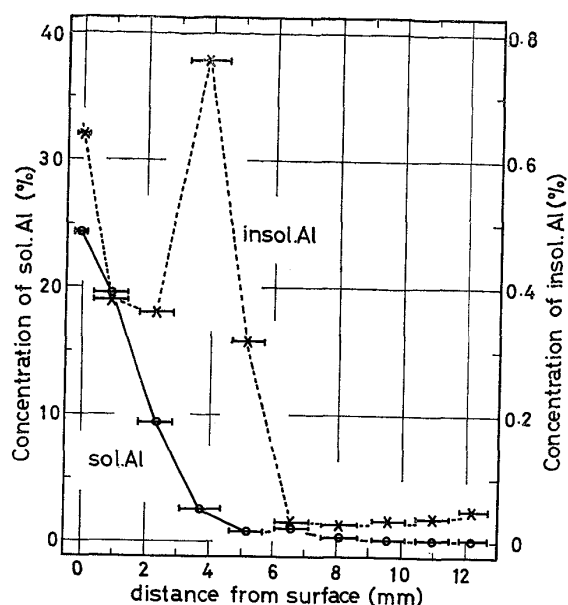


Fig. 2. Relation between distance from the surface and concentration of sol. Al and insol. Al in the specimen quenched at 5 minutes after addition of Aluminum. (Analyzed by atomic absorption method).

3. 実験結果

3.1 脱酸剤元素濃度の分析

試料縦方向の sol. Al, insol. Al 濃度を原子吸光法により分析した濃度距離曲線を Fig. 2 に示す。この結果より、マクロ的な濃度勾配は、sol. Al が支配的であることがわかる。試料縦断面の等濃度分布図の作製に使用した XMA による点分析においては、介在物の存在する点を除外して試料中溶解 Al, 溶解 Si 濃度を分析した。

3.2 脱酸剤添加直後の溶鉄表面近傍の温度変化

各種脱酸剤を溶鉄表面に静かに添加した直後の溶鉄表面近傍の温度変化を測定し、Fig. 3~5 に示すような結果が得られた。すなわち、塊状の Al, Fe-Al, Al-Si 合金を添加した場合は、添加直後に顕著な温度降下が認められた。

これは、脱酸剤の溶解潜熱等の熱量を溶鉄側から急激に吸収したためと考えられる。その後、バルク側からの熱伝導、脱酸反応熱ならびに、脱酸剤元素の溶鉄内への移動に伴う混合熱等により温度上昇すると考えられる。このような添加直後の温度降下は、純 Al の塊状添加の場合に特に顕著に認められ、塊状 Si, カルシウム-シリコンならびに液体状態での Al-Si 合金の添加においては、温度降下はほとんど認められず、添加直後から急激な温度上昇が認められた。初期溶鉄酸素量は主として、0.05~0.07 wt% で行なったものである。

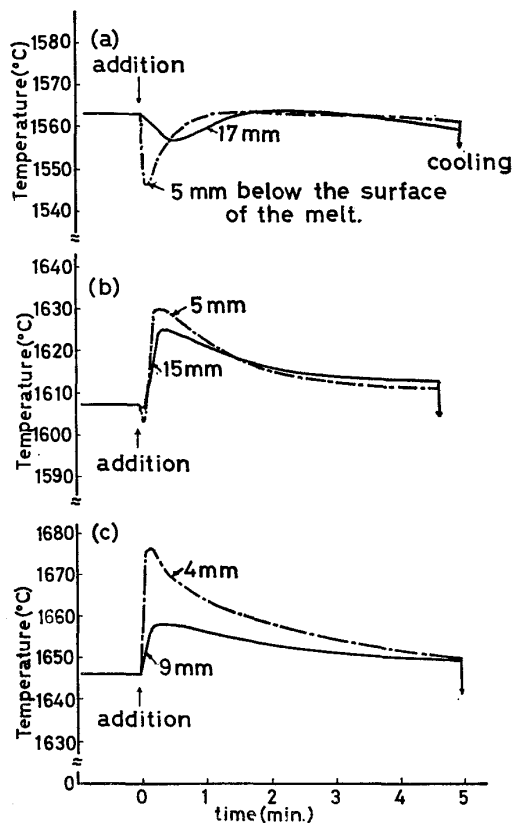


Fig. 3. Changes of the temperature with time in the molten iron near the surface after addition of a solid block form Al (a), Si (b) and Ca-Si alloy (c).

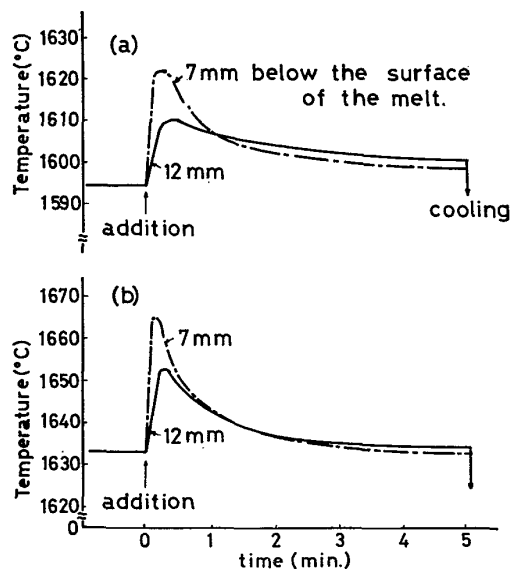


Fig. 5. Changes of the temperature with time in the molten iron near the surface after addition of liquid Al (a), and liquid Al-62.2% Si alloy (b).

3.3 試料内脱酸剤元素の等濃度分布図

3.3.1 固体塊状脱酸剤添加

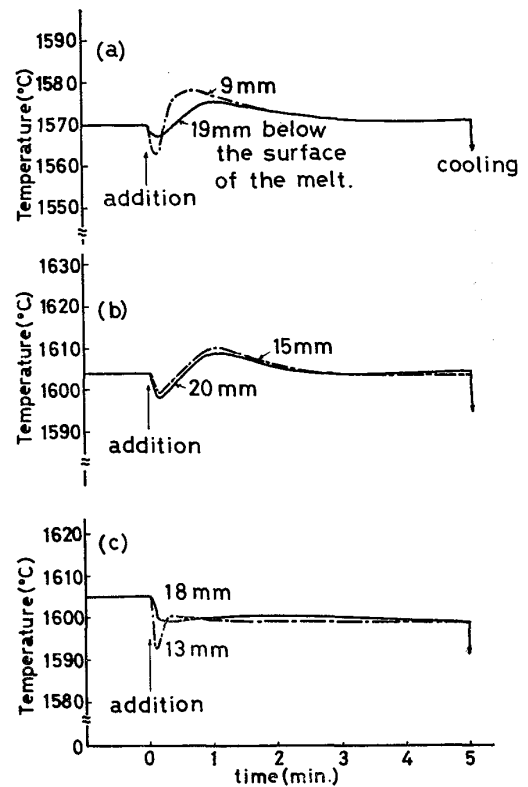


Fig. 4. Changes of the temperature with time in the molten iron near the surface after addition of a solid block form Al-34.8% Si alloy (a), Al-62.2% Si alloy (b) and Fe-50% Al alloy (c).

Alを固体塊状で1.0g 静止溶鉄表面に添加した後5 min 保持した試料の縦断面の Al の等濃度分布図を Fig. 6-1 に示す。また、同様に Si を固体塊状で1.0 g 添加したものを、Fig. 6-2 に示す。ここで (a), (b) は初期酸素量を変化させた結果であり、図中数字は、標準試料との特性X線相対強度比から算出した脱酸剤元素濃度を示している。2 種類の Al-Si 合金を固体塊状で添加したものを Fig. 7 に示す。これらの結果より、試料中心部に高濃度域が顕著に認められるのは、Al を固体塊状で添加した場合であり、次いで、Al-62.2%Si, Al-34.8%Si 合金添加の場合である。Si を固体塊状で添加した場合は、それほど中心部に高濃度域は認められない。これらの結果は、前項の溶鉄表面近傍の温度降下が大きく認められる順に対応し、この温度降下による自然対流の発生により中心部に深く移動するものと推測できる。

3.3.2 固体塊状 Al 添加後の等濃度分布図の経時変化

固体塊状 Al を溶鉄表面に静かに添加した後、18 sec, 5 min, 60 min, 保持した後急冷凝固させた試料内の Al の等濃度分布図を Fig. 8 に示す。脱酸剤添加初期において、対流の影響が顕著に認められるが、60 min 保持

においては、ほとんど、横方向の濃度勾配は認められない。これは、添加初期において、対流の影響で溶鉄内に移動した Al は、温度上昇に伴う自然対流の駆動力の消滅、ならびに Al 高濃度域の比重の低いことによる浮力の影響で浮上し、保持時間が長くなると、ほぼ見かけ上、拡散移動に近いような結果が得られる。

3.3.3 液体状脱酸剤添加

アルミニウムを液体状態で添加した場合の等濃度分布図を Fig. 9-a) に示す。前述の溶鉄表面近傍の温度変化測定の結果において、脱酸剤添加直後の温度降下が認められないことから、溶鉄の密度上昇に伴う対流はなく脱酸剤元素の移動は、拡散によるものと考えられる。

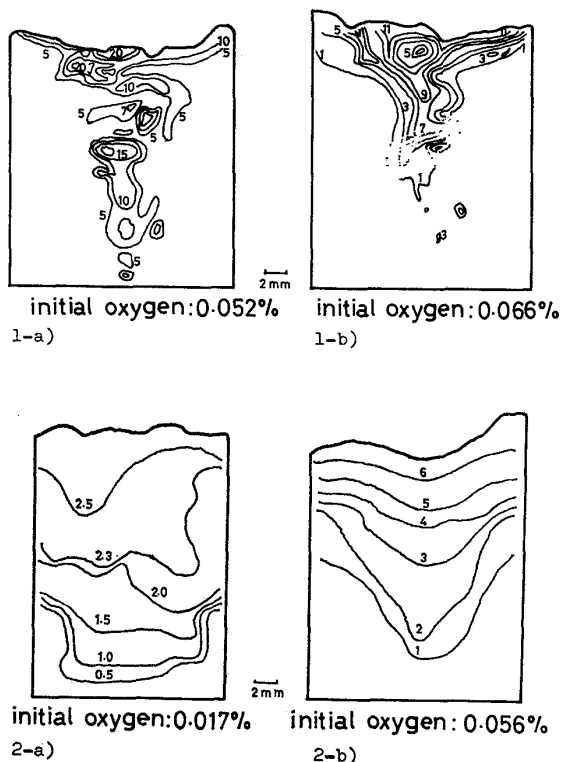


Fig. 6. Concentration contours of Al and Si in the specimen quenched into water at 5 min after addition of a solid block form Al (1-a, 1-b) and Si (2-a, 2-b) for different initial oxygen contents.

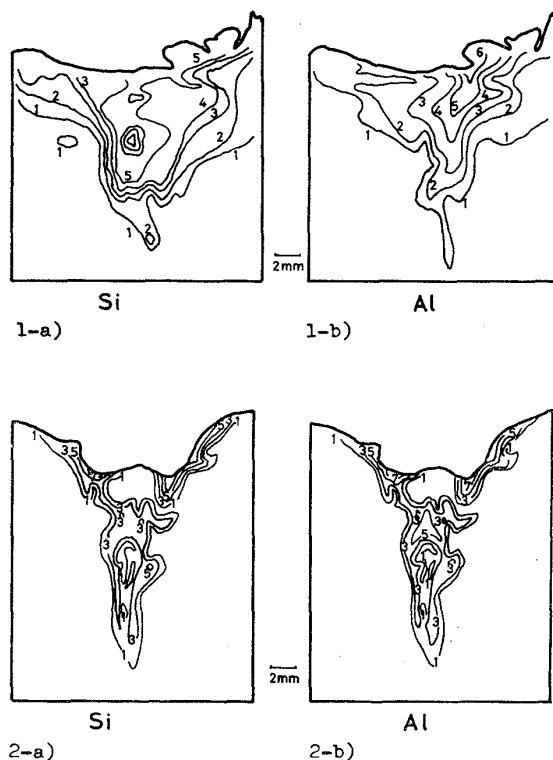


Fig. 7. Concentration contours of Al and Si in the specimen quenched into water at 5 min after addition of a solid block form Al-34.8%Si alloy (1-a, 1-b) and Al-62.2%Si alloy (2-a, 2-b).

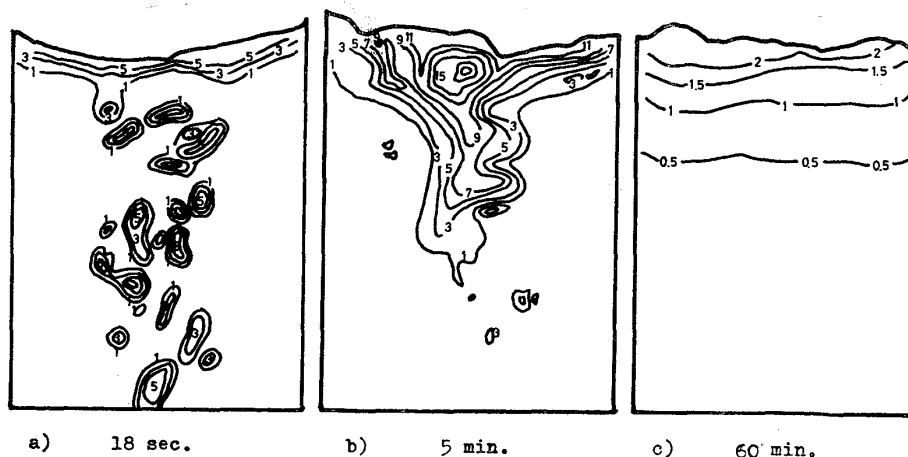


Fig. 8. Concentration contours of Al in the specimens quenched into water at different holding times after addition of a solid block form Al.
a) 18 sec, b) 5 min, c) 60 min

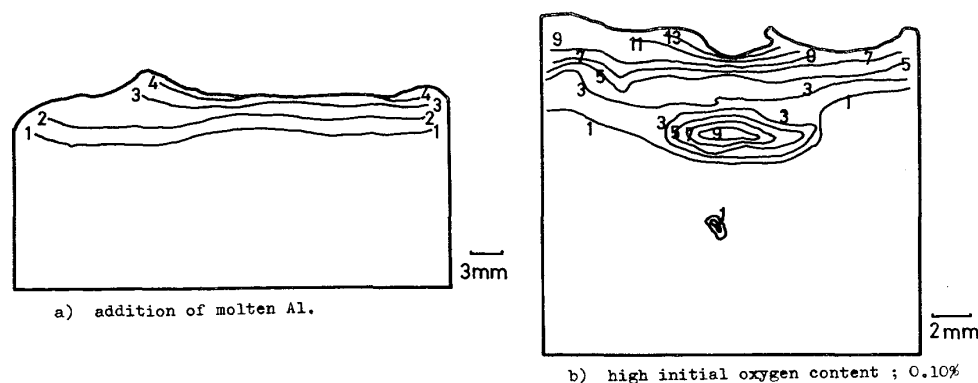


Fig. 9. Concentration contours of Al in the specimens quenched into water at 5 min after addition of liquid Al(a) and a solid block form Al(b). (b); high initial oxygen contents.

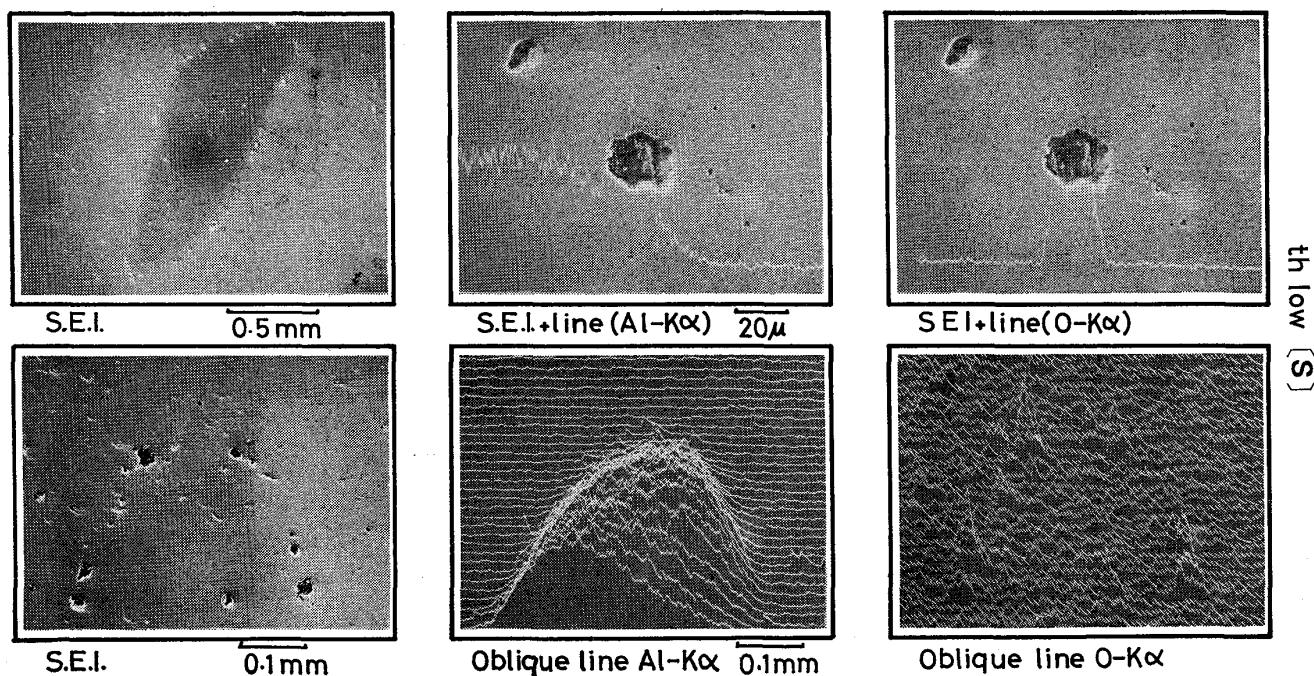


Photo. 1. Secondary electron images and oblique scanning lines of high Al concentration regions and inclusions reacted at its Al/Fe interface.

Holding for 30sec after addition of a solid block form Al.

3.3.4 溶鉄初期酸素量の影響

Fig. 6 に示したように Al, Si の固体塊状添加における脱酸剤元素の等濃度分布図中, Si 添加において, (a), (b) を比較すると, 初期酸素量の高い 2-b) の方に, 中心部高濃度域が認められる. これは, るつば壁近傍において, 添加初期に脱酸反応が起こり, その反応熱による温度上昇にともなう上昇流の発生によるものと考えれば妥当である. この上昇流の発生は, Al 添加においては Fig. 6 に示してある初期酸素量の範囲では, その影響は認められなかった. しかし, 酸化第二鉄 (Fe_2O_3) 試薬を添加することにより, 溶鉄初期酸素量を約 0.1% に富化した後, 固体塊状 Al を添加した試料の等濃度分

布図を Fig. 9-6) に示す. 溶鉄表面下 2~3 mm に層状アルミナ群が生成し, Al の移動が阻害されているように認められる²⁴⁾. すなわち, 溶鉄中初期酸素量が非常に高くなると, 反応熱も非常に大きくなり, 添加初期の下降流を発生させる駆動力は打ち消され, Al の対流による溶鉄内の移動はない.

3.4 高 Al 濃度域の確認

Fig. 6-1 に示したように, Al を塊状で添加した場合試料中心部に高 Al 濃度域が認められた. このような現象には, CHIPMAN¹⁶⁾により提唱された理論があてはめられる. また, 緻密な Al_2O_3 酸化皮膜が, 内部の Al の溶解拡散を阻害する現象は, 長谷川, 盛¹⁷⁾の大気中にお

ける Al のレビテーション溶解の実験で確認されている程度である。ここで、本実験で得られた試料中の高 Al 濃度域を XMA により観察した結果を Photo. 1 に示す。この写真から高 Al 濃度域の周囲を囲むように、 Al_2O_3 が観察され、CHIPMAN 提唱の理論は十分溶鉄中でも支持できると考えられる。

4. 考 察

4.1 従来の研究の展望

脱酸剤元素の移動過程を考慮した研究は BOGDANDY¹⁰⁾¹¹⁾ による脱酸生成物の核生成、成長に関する研究に代表される。同様に鰐部、佐野^{3)~9)} も数多く報告している。それらの報告においては、主として固体状態の Fe-Al 合金を静止溶鉄表面に接触させ、Al の移動が拡散であると仮定し、濃度勾配を測定、計算し、 Al_2O_3 等の脱酸生成物の核生成のための過飽和度、成長方向等を考察している。しかし本研究において明らかになったが、Al を固体状態で静止溶鉄表面に接触させると、溶鉄表面近傍の温度降下による自然対流が発生し、添加直後において、試料中心部に Al の高濃度域を、生ずる可能性がある。このような温度降下による自然対流の発生の可能性は、 $0.1^\circ\text{C}/\text{cm}$ 程度での温度勾配下で起こると考えられており、その効果も、るつぼ（毛細管）径の3乗に比例するなどが一般的に認められている¹⁸⁾。BOGDANDY¹⁰⁾

¹¹⁾らの使用した毛細管内径 6 mm では拡散実験（主として、diffusion couple method, capillary reservoir method）において、一般的に使用されている毛細管径（2~4 mm）よりも太く、対流の発生は避けられないものと考えられる。

対流の影響は、次式で定義されているグラスホッフ数 Gr で評価することができる。

$$Gr = \frac{L^3 \rho^2 g \delta \Delta x}{\eta^2}$$

ここで、 L は代表寸法、 ρ は密度、 g は重力の加速度、 η は粘性係数、 $\delta \Delta x$ は中心部と壁面の密度差の関数で表現されている。（ただし $\delta = -1/\rho (\partial \rho / \partial x)_T$ ）

拡散実験で使用されている毛細管径を 2 mm とし、BOGDANDY¹⁰⁾ らの使用した毛細管径 6 mm とを比較すると、グラスホッフ数中の毛細管径以外の項を定数と考えると、グラスホッフ数は毛細管径 6 mm の場合には、2 mm の場合の 27 倍と大きくなることから、自然対流の発生は避けられないと考えられる。

また、Al 系脱酸剤による溶鉄の脱酸時の脱酸生成物は、一般に製鋼温度が高温であることから、添加後直ちに、核生成、成長すると考えられている。そこで、脱酸速度の律速段階を考えるにあたり、宮下¹⁹⁾は、溶解酸素の減少に関しては、脱酸剤元素の移動速度に律速され、全酸素量の減少に関しては脱酸生成物の浮上速度に律速されると報告している²⁰⁾。

4.2 脱酸剤元素の移動に関する非定常拡散解

一次元非定常拡散解の一般式である Fick の第2法則をあてはめてみると、本研究のように脱酸剤の量を少なくした場合は、薄膜法の初期条件、境界条件のもとで解いた解をあてはめるのが妥当である。その一例として本実験結果を検討したものを Fig. 10 に示す。Al を液体状態で少量添加した場合における溶鉄表面からの距離と Al の濃度曲線を XMA の点分析を直線的に行なうこと

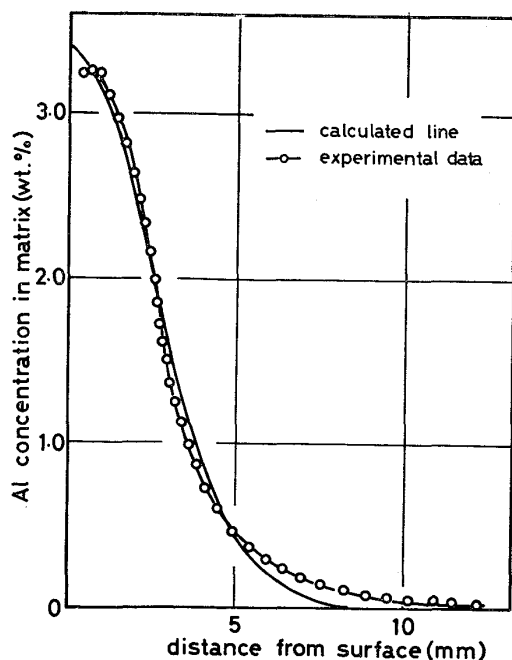


Fig. 10. Relation between the distance from the surface and Al concentration in the matrix of the specimen quenched into water at 5 min after addition of liquid Al.

Table 2. Inter diffusion co-efficient of aluminum in the molten iron (1600°C), $D_{\text{Fe-Al}}$ (cm^2/sec).

Investigator	Diffusion Coefficient (cm^2/sec)
Palinov ²¹⁾	$D_{\text{Fe-Al}} = 15.7 \times 10^{-5}$
Förster, Richter ²²⁾	$D_{\text{Fe-Al}} = 3.5 \times 10^{-5}$
Schenck, Steinmetz Mehta ²³⁾	$D_{\text{Fe-Al}} = 2.5 \times 10^{-5}$
This work	$D_{\text{Fe-Al}} = 11.2 \times 10^{-5}$

より、求めた実測値と、薄膜法より求めた理論曲線とを
図示したものである。このように、液体状態で Al を静
止溶鉄表面に添加した場合の試料内の Al の濃度距離曲
線は、拡散移動と仮定した理論曲線とよく一致する。本
実験結果より求められた Al の溶鉄中 1600°C において
の拡散係数は $1.12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、Table 2 に
示す文献値^{(21)~(23)} の範囲内で得られた。

以上のことより、液体状態で脱酸剤を添加した時の溶
鉄表面からの距離 X における脱酸剤元素濃度 C_X は次式
のようにまとめられる。

$$C_X = \frac{100M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{X^2}{4Dt}\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 t は保持時間、 D は脱酸剤元素の拡散係数、
 M は、 $M\pi r^2$ = 添加有効 Al 量 (ただし、 r はルツボ内
半径) で表わされる定数である。

4.3 脱酸剤添加時の溶鉄表面近傍の温度変化、ならび に自然対流発生の駆動力

脱酸剤添加後の溶鉄表面近傍の温度降下因子、ならび
に上昇因子としては、次のような素因子が考えられる。

◎温度降下因子

(1) 脱酸剤を 25°C 固体状態から、1600°C 溶体状
態に変化させるのに必要な熱量

(2) 脱酸剤添加時の雰囲気中の温度の乱れに伴う、
放散熱量

◎温度上昇因子

(1) 脱酸剤と、雰囲気中微量酸素ガス成分との高温
酸化反応熱

(2) 脱酸剤添加直後からの溶鉄内溶解酸素との酸化
反応 (脱酸反応) 熱

(3) 脱酸剤元素の移動に伴う混合熱

(4) 恒温制御方式にもとづく電気炉からの熱供給
(ただし、温度降下後の温度上昇に関する)

脱酸剤として Al、ならびに Si を固体状態で添加し
た場合の温度降下因子として上述 (1) の温度を外挿し
て計算すると次のような結果が得られる⁽²⁵⁾。

$$Q_{P-Al}(s: 25^\circ\text{C} \rightarrow l: 1600^\circ\text{C}) = 495.7 \text{ cal/g} \dots\dots\dots (2)$$

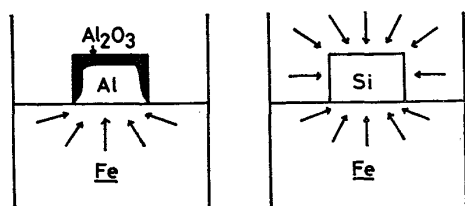


Fig. 11. Schematic heat flux for fusion of deoxidizer after addition on the quiescent molten iron.

$$Q_{P-Si}(s: 25^\circ\text{C} \rightarrow l: 1600^\circ\text{C}) = 773.0 \text{ cal/g} \dots\dots\dots (3)$$

注) 溶解潜熱 Al: $25 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$,
Si: $12.1 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$

また、温度降下因子 (2) に関しては、Al、Si などの
形状がほぼ同じであることから、脱酸剤の差による影響
はないと考えられる。

対流の駆動力となる温度降下因子の平衡熱収支の計算
からだけでは、Al よりも Si を固体状態で添加した場合
に温度降下が顕著になると予測される。このことは、本
実験結果 (Fig. 3(a), (b)) と矛盾する。そこで、速度
論的に固体塊状脱酸剤の溶解過程を考慮するために、熱
流束方向等に影響を及ぼすと考えられる脱酸剤の酸化皮
膜の緻密性ならびに強度を Al、Si の固体において比較
を行なった。炉内雰囲気から脱酸剤側への熱移動量は、
脱酸剤の酸化皮膜が緻密で、強固な場合には多少阻害さ
れ、逆に多孔質あるいは、割れが生じるような酸化皮膜
生成の場合は、雰囲気からも大きく熱供給される。この
関係を模式図で表現すると Fig. 11 のようになる。この
ことより、脱酸剤/溶鉄接触界面における単位時間あた
りの、溶鉄側から脱酸剤側への熱移動量は、酸化皮膜が
緻密な場合に大きくなることが推定され、それだけ、脱
酸剤添加直後の溶鉄表面近傍の温度降下率が大きくな
ると考えられる。この現象は、固体脱酸剤の熱伝導の差か
らも考えられる。すなわち、Al は Si よりも熱伝導率が
大きく、脱酸剤/溶鉄界面における脱酸剤側の温度は Al
の場合において Si の場合よりも低下し、溶鉄バルク温
度 T_b と脱酸剤/溶鉄界面における温度 T_s との差、 T_b
 $-T_s$ が大になり、それだけ、単位時間あたりの溶鉄内
熱伝導が促進されることが考えられる。

高温酸化皮膜の緻密性ならびにその強度については、
古典的理論ではあるが、Pilling Bedworth 比⁽²⁶⁾ で単純
な比較ができる。

Pilling Bedworth 比は次のように表現される。

$$\begin{aligned} \text{P.B.比}(\varphi) &= \frac{\text{酸化物中の金属イオン当りの容積}}{\text{金属中の金属原子当りの容積}} \\ &= \frac{Md}{X_m D} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ここで、 M と m は、それぞれ酸化物の分子量と金
属の原子量、 d と D は、金属と酸化物の密度、 X は
酸化物 Me_xO_y の化学量論係数である。

P.B.比 が 1 より大きいことは、酸化物になつて体積
増加が起こることを意味し、したがって金属からの拘束
を受ける時、酸化物内に圧縮応力が生じる。つまり緻密
な酸化皮膜を作る。しかし、P.B.比 が 1.8 以上になる

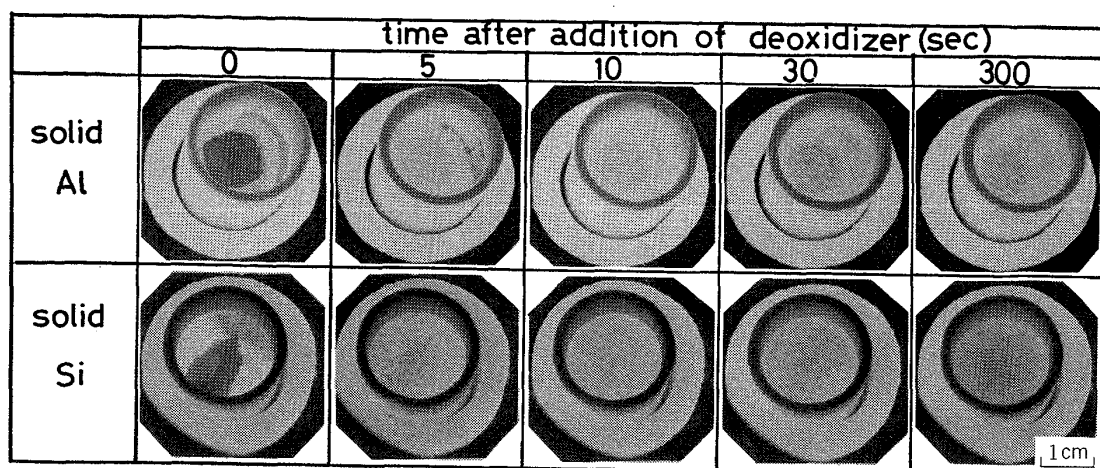


Photo. 2. Transition of a solid block form deoxidizer with time after addition on the surface of the quiescent molten iron, for different deoxidizers.

Table 3. Pilling bedworth ratio of each deoxidizer.

metal	φ	deoxidizer	φ
Al	1.28	Al-34.8%Si	1.57
Si	2.27	Al-62.2%Si	1.85
Fe	1.77	Fe-50.0%Al	1.50
Ca	0.65	Ca-58.3%Si	1.54

と酸化皮膜内部における内部応力が大きくなり、その酸化皮膜自体に割れを生じるため、かえって強固な酸化皮膜を作ることはない。

ここで、Al, Si における P.B. 比を求めると Table 3 に示すように、Al は 1.28, Si は 2.27 の値が求められた。つまり、Al を塊状で添加すると、その表面は緻密で強固な皮膜に覆われ、Si 添加においては、P.B. 比が非常に大きく、生成する酸化皮膜に割れが生じると考えられる。

この現象を観察したストリークの写真を Photo. 2 に示す。Al においては、液鉄表面に添加後 5 sec を経過してはじめて、溶鉄表面に液相が広がる様子が観察され、添加後 5 min を過ぎても、溶鉄表面上に塊状の形態を呈し続けており、Si においては、添加後 5 sec においてすでに溶鉄表面上で液相化しており、塊状の形態は消滅しているのが観察され、前述の考察とよく一致する。

以上のことより、脱酸剤添加直後に対流が生じるのは脱酸剤の高温酸化皮膜が緻密で強固な場合であり、添加直後に溶鉄側に温度降下を生じ、それに伴う溶鉄自体の密度上昇により、自然対流が発生する。

4.4 自然対流を伴う脱酸剤元素の移動

脱酸剤添加直後に生ずる対流は、溶鉄表面の温度降下

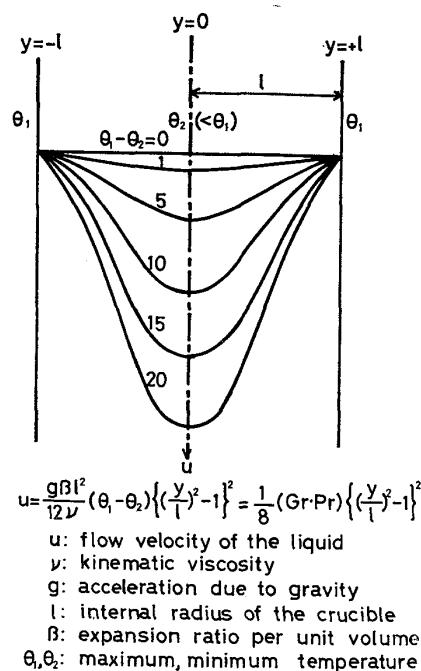


Fig. 12. Relation between the rates of convection and the difference of temperature in the molten iron.

に伴う密度上昇に起因すると仮定し、その温度降下が維持された定常状態における対流速度と比較すると Fig. 12 のように与えられる²⁷⁾。この図で縦軸は垂直方向の対流速度、横軸は試料内径を示しており、パラメーターとして、中心部における温度降下量 ΔT をとった。

このような対流を伴う物質移動に関しては、一般的に拡散項と対流項の和で表わされ、その簡単な表現式は次式で与えられている²⁸⁾。物質移動流速 $j(x)$ ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) は溶質濃度 C と、 x 方向の流速 u_x 、拡散係数 D で与えられる。

$$j(x) = -D(\partial C/\partial x) + Cu_x \dots\dots\dots (5)$$

このように (5) 式右辺第一項は拡散移動項であり、第二項は対流移動項である。ここで対流速度が大きく、拡散項よりも、物質移動に及ぼす影響が大きい場合は、試料内物質移動により求まる等濃度分布図は、ほぼ対流速度分布に対応する²⁹⁾。

4.5 自然対流の経時変化

Fig. 9 に示した実験結果から認められるように、脱酸剤添加初期の対流の影響は時間が経過するにつれて、前述の温度上昇の因子の影響ならびに、Al の移動に伴う高 Al 濃度域の浮力の影響により、下降流は消滅すると考えられる。熱力学データ²⁵⁾に基づく温度上昇因子としては、脱酸反応熱によるミクロ的な温度上昇が最も大きい。浮上に及ぼす上昇流に関しては、CHIPMAN¹⁶⁾の提唱した溶鉄内高 Al 濃度域との界面における緻密な Al_2O_3 の生成による Al の拡散の阻害の影響で、長時間 Al 高濃度域が維持され、その大きな密度差に伴う浮力が著しく影響すると考えられる。この高 Al 濃度域は本実験結果において Photo. 1 のように認められた。

この高 Al 濃度域が未反応、未拡散で浮上する現象は Al の添加量と歩留りととの相関をばらつかせる一原因となることが予測できる。従来より、Al の歩留りに関しては次のように損失 Al 量を求めている¹⁴⁾¹⁵⁾。

$$\text{損失 Al 量} = \text{Al 添加量} - \text{sol. Al} - \text{脱酸 Al 量}$$

この損失 Al 量は、Al 弾投射法などの強制添加法を用いて、Al を添加することにより軽減されているが、リムド鋼等の酸素レベル調整のように、溶鉄中酸素濃度が高いと、前述の高 Al 濃度域の未反応未拡散で浮上する現象は、強制添加法を用いても、軽減できない損失 Al 量の一因子となる。

4.6 脱酸剤の種類の影響

本実験で使用した Al-Si 合金は Table 1 に示すように、過共晶組成であり、その組織には Al-Si 共晶と初晶板状 Si が認められる³⁰⁾。また、マクロ的な P.B 比は、合金の組成比で配分すると十分その酸化皮膜の緻密性ならびに強度の目安となる。

Al-Si 合金、Fe-Al 合金は Table 3 に示すように、緻密で強固な酸化膜形成となる。しかし、Al-Si 合金の場合、初晶板状 Si の酸化に伴う割れの発生により、溶鉄表面上への液相となる速度は、Al 塊状添加よりも速くなり、溶鉄表面近傍の温度変化の実験結果をよく説明できる。

また、カルシウム-シリコンを固体状態で溶鉄表面に接触させると、カルシウムの蒸発にともなう爆発にともなう爆発効果により、脱酸剤元素の移動が促進され³¹⁾³²⁾、

添加直後から短時間で、ほぼ均一に移動し、溶鉄中ほぼ均一濃度となる。

5. 結 言

溶鉄の脱酸を速度論的に解明するにあたり、その第一段階である脱酸剤の溶解ならびにその移動過程を検討して次のような結論が得られた。

(1) 静止溶鉄表面に液体の脱酸剤を静かに添加した後の脱酸剤元素の分布は拡散移動律速で説明でき、Al の拡散係数としては、 $1.12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ が得られた。

(2) 固体状態で静止溶鉄表面に脱酸剤を接触添加すると溶鉄表面近傍において温度降下が生じ、それに伴う自然対流が発生し、脱酸剤添加直下溶鉄内で下降流に伴う高濃度域を作る。この対流は、脱酸剤の酸化皮膜が緻密で強固なもの程顕著に認められる。すなわち、Al を塊状で添加すると、添加直後に溶鉄内で対流が発生し、Si 添加においては認められない。

(3) 脱酸剤添加直後に対流で溶鉄内に移動した Al は溶鉄内で高 Al 濃度域を作り、CHIPMAN 提唱の理論を実験的に支持できることが確認できた。また、この高 Al 濃度域は未反応未拡散のまま浮上し、Al 添加時の歩留りのばらつきの原因となることが予測できる。

(4) 溶鉄の脱酸の速度論的素過程である核生成、成長を考察するにあたり、脱酸剤元素の濃度勾配を決定する際には、脱酸剤添加直後の対流を伴う移動を考慮する必要がある。

最後に本研究において XMA 分析に御協力下さった早稲田大学鑄物研究所鈴木俊二、鈴木 勝両氏に感謝いたします。

また、本研究発表時、多くの御討論、御助言を下された名古屋大学坂尾弘氏はじめ学術振興会第 19 委員会の委員の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) 坂尾 弘, 伊藤公允, 鰐部吉基: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1863
- 2) 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1570
- 3) 鰐部吉基, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 674
- 4) 鰐部吉基, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 199
- 5) 小島 康, 高橋喜一, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 589
- 6) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会, 11 (1968), p. 1143
- 7) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会, 11 (1968), p. 1149

- 8) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会, 11 (1968), p. 1155
- 9) 伊藤公允, 近藤恒次, 前田真人, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1933
- 10) L. V. BOGDANDY and W. MEYER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 451
- 11) L. V. BOGDANDY and W. MEYER: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 235
- 12) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and K. MEHTA: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 132
- 13) H. U. HOPP: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 266
- 14) 青木健郎, 松本充雄, 佐藤光信, 人見康雄, 上田信也: 鉄と鋼, 63 (1977), S 537
- 15) 飯田義治, 江本 寛, 難波明彦, 黒田健三, 日名英司: 鉄と鋼, 63 (1977), S 538
- 16) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 1288
- 17) M. HASEGAWA and T. MORI: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 61
- 18) 溶鋼・溶滓部会, 日本鉄鋼協会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, p. 77
- 19) 宮下芳雄: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1050
- 20) 浅野鋼一, 中野武人: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1943
- 21) PALINOV: Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved. Chervdy Mat (1968), 8, p. 18
- 22) E. FÖRSTER and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 595
- 23) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and K. MEHTA: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 131
- 24) 草川隆次, 塩原 融, 小泉 裕: 早大鉄研報告 No. 32 (1978), p. 1
- 25) O. KUBASCHEWSKI and E. L. L. EVANS: Metallurgical Thermochemistry Pergamon. Pres. Ltd., p. 306
- 26) 本間禎一: 日本金属学会会報, 15 (1976) No. 12 p. 763
- 27) 草川隆次, 塩原 融, 大堀 学: 日本学術振興会製鋼 19 妥-10039, 反応-432
- 28) K. NATESAN and W. O. PHILBROOK: "Kinetics of Metallurgical Processes in Steel Making". Verlag Stahleisen M.B.H. Düsseldorf (1975) p. 98
- 29) F. OETERS: "Kinetics of Metallurgical Processes in Steel Making". Verlag Stahleisen M.B.H. Düsseldorf (1975), p. 116
- 30) 草川隆次, 吉田千里, 田村芳昭, 小野 創: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 395
- 31) 草川隆次, 吉田千里, 徳山幸夫, 西山節夫: 鉄と鋼, 59 (1973), S 71
- 32) 草川隆次, 渡辺靖夫: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 75