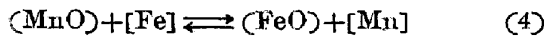


の反應に關與するか否かによるものと考えられる。一方生成鋼滓中の (MnO) はすべて煉瓦の侵蝕と熔鋼中の [Mn] が空氣の酸化によつて生じ、又 (FeO) はこの他に煉瓦組成中の酸化鐵の影響を受ける。今煉瓦中の酸化鐵を控除して、侵蝕反應によつて生成せる酸化鐵及び空氣によつて直接酸化せられた酸化鐵の和 (ΔFeO) と略記す) と計算し窒素氣流中の實驗より煉瓦との反應のみによつて生成せる (MnO) 及び (FeO) 並に熔鋼の直接酸化による (FeO) 及び (MnO) の生成程度を求めると第3圖 a, b に示す如く可成り酸化される事が判る。酸化によつて生成せる (MnO) 及び (FeO) は全部 (3) 式の反應に與るとは考えられないが、少くともこの反應を助長することは上述の諸結果からも明らかである。然し (MnO) の場合は空氣による酸化が左程著しくない様である。

次に熔鋼と生成鋼滓組成との關係をそれぞれ第3圖 c, d, e に示す。(FeO) と [Si] 並に (MnO) と (FeO) 及び [Mn] の3者間にはそれぞれ密接な關聯性があつて、前者は (2) 式の反應の強いことが判り、又 (MnO) は [Mn] 及び (FeO) によつて決定されて



なる反應の行われることが現われ、侵蝕は [Mn] に強く影響されると共に (FeO) にも左右される。更に (MnO)

は圖の如く残留 [Mn] 量と略々比例的關係にあつて残留 [Mn] 量が高い間はこれと平衡し得る鋼滓中の (MnO) 濃度が大で (SiO_2) 及び (FeO) の生成が少い (2) 及び (4) 式の反應が活潑でない) が残留 [Mn] 量が低くなると平衡鋼滓中の (MnO) は急激に減少すると共に (FeO) が増大し、侵蝕が激しくなる。この場合 Körber & Oelsen によれば (SiO_2) は大體 50% で一定で (2) 或は (4) 式の反應が活潑に行われる。

V. 結 言

以上のことを括約すると

(イ) 熔鋼によるシャモット煉瓦の侵蝕はそのときの雰囲気によつて強く影響を受け酸化性の場合に侵蝕が助長される。然しこのときの [Mn] 減少量は大差なく主として生成せる酸化鐵によつて侵蝕が促進されるものと考えられる。

(ロ) 侵蝕は熔鋼中の [Si], [Mn] 等による共同脱酸の理論によつて一應説明し得る。然し従來 [Mn] 或は [MnO] による侵蝕のみが強調せられているが熔鋼自體或は [FeO] による影響も可成り強く、特に [Mn] 量の低い場合に著しい。

従つてこれらの點より造塊時に於る耐火煉瓦侵蝕低減のためには可及的に空氣との接觸を少くすることが望ましいと考えられる。

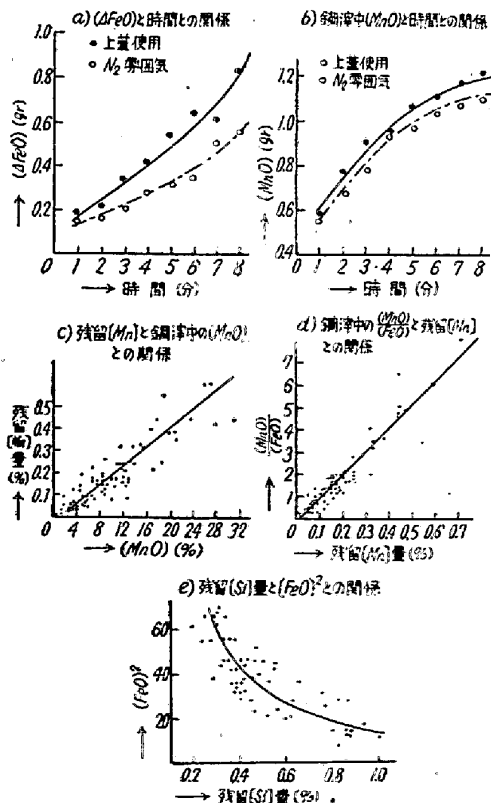
(75) 製鋼反應理論の進展と現場作業への寄與

東京大學助教授生産技術研究所

工 松 下 幸 雄

I. 緒 言

製鋼作業に密接な關係をもつと思われる化學反應の内容は大變複雑である。従つて、これまでその中味を細かく分析して、できるだけ單純な系に分離して吟味されてきた。すなわち、これ等の成果を總合して現場作業への寄與が行われている。この際、とくにスラッグの關與する諸反應では、その内部構造をあるていど正確に涵んでおかないと行詰る恐れなしとしない。このため、スラッグと熔鋼の界面反應を正しく理解するには、できるだけ眞の姿に近いスラッグの構成を打ち樹ておきたいものである。そこで、今日までに提出されている澤山の考え方をなるべく公平に比較検討して、その根本の思想をできるだけ忠實に紹介し、お互いに關連を保たせながら



第 3 圖

整理しておきたいと思う。ついでに著者の一つのトライアルを紹介し、次節以下に簡単にまとめておきたい。

II. スラッグ鹽基度

これに關してはすでに、「製鋼における鋼滓のイオンの舉動について」の表題によつて、會誌¹⁾に發表している。そこでこゝでは、計算の具體的方法を分り易く説明するにとどめる。あるスラッグの i 成分の wt.% を x_i 、その分子量を M_i とし下式によつてモル分率 n_i を求める。

$$n_i = (x_i / M_i) / (\sum_i x_i / M_i) \times \sum_i x_i / 100 \quad (1)$$

次に鹽基性成分の放つ O^{--} の總計 $\sum_B (O^{--})_{g-ion} / Mol$ を求め、次式によつて $R_1 = O/Si$ を計算する。

$$R_1 = \left[\sum_B (O^{--}) \times \{ 3110n_{Si} / (3110n_{Si} + 9316n_P + 3616n_{Al} + 3514n_{Fe} + 3456n_{Cr} + 3382n_V + 2882n_{Ti}) \} + 2n_{Si} \right] / n_{Si} \quad (2)$$

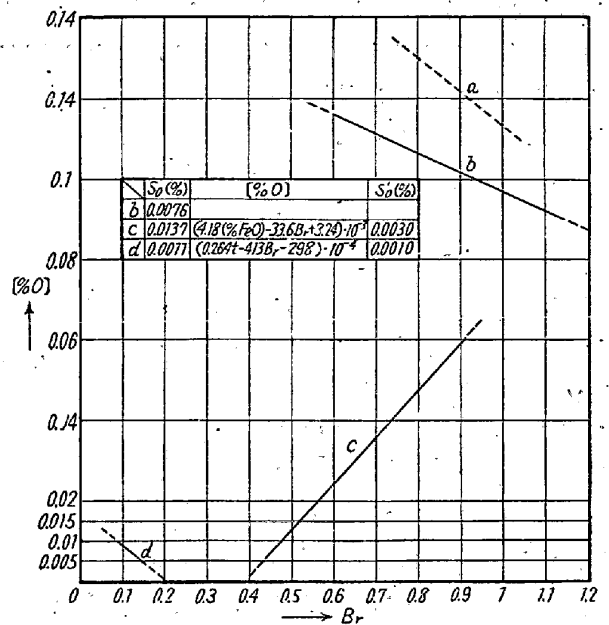
こゝに n_{Si} , n_P , ... は、それぞれ SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 及び TiO_2 の n_i である。同様にして O/P , O/Al 等も求められる。第 1 表 (a) の $\sum (O^{--})$ の欄を集計すれば酸性成分に消費された O^{--} となるから、遊離の O^{--} は

$$(O^{--}) = \sum_B (O^{--}) - \sum_A (O^{--}) \quad (3)$$

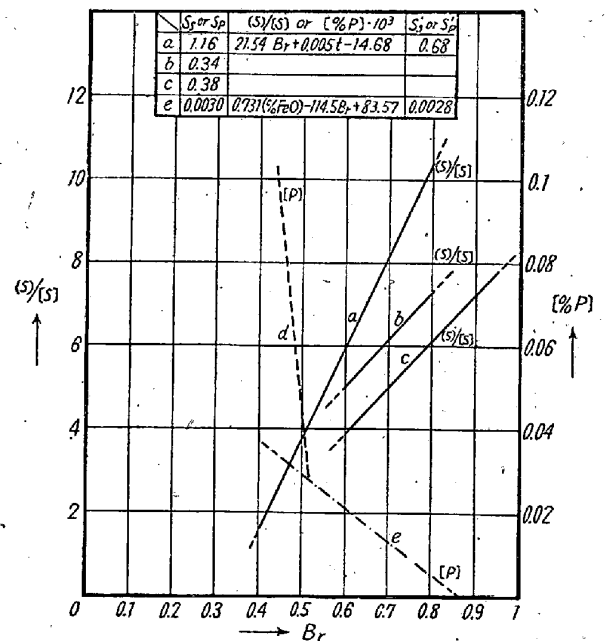
このようにして各イオンの $g-ion$ 数が分れば、 (O^{--}) の fraction No^{--} も計算できる。かくして第 1 表 (a) 及び (b) から (紙面の都合により省略)、それぞれ $\sum_A n(me/c)$ と $\sum_B n(me/c)$ を求め、 $B_r = \sum_B / \sum_A$ を得ることができる。

III. 溶鋼中酸素

まず K. L. Fetters & J. Chipman²⁾ の鹽基性平爐データから、 $[C] 0.066 \sim 0.085\%$ の群について B_r と $[\% O]$ (酸素分子の wt.% である) の關係を圖示すると第 1 圖 a, b のようになる。a, b の平均 (FeO) はおのおの 22.8, 17.2% である。 S_0 は $[\% O]$ の標準誤差を示している。次に P. Herasymenko & G. E. Speight³⁾ 及び M. Tenenbaum & C. C. Brown⁴⁾ の同じ鹽基性平爐データによつては c のようになる。この (FeO) は 4.0~23.0% にわたつてゐるから、 $(\% FeO)$ と B_r から $[\% O]$ を推定する代數式を與えている。 S_0' はその際の標準誤差である。第三に P. Herasymenko⁵⁾ の酸性平爐データによつて d を得る。 $(FeO) 5.5 \sim 9.0\%$ はであつて、 $1480 \sim 1635^\circ C$ の範圍内で温度 $t(^\circ C)$ と B_r から $[\% O]$ を推定する式を圖中に示した。



第 1 圖 スラッグ鹽基度 B_r と鋼中酸素量



第 2 圖 スラッグ鹽基度 B_r と脱硫比ならびに残留燐量

IV. 脱硫及び脱磷

まず脱硫については、L. S. Darken & B. M. Larten⁶⁾ の鹽基性平爐データから第 2 圖 a, b 及び c を得る。 S_0 は脱硫比 $(S)/[S]$ (何れも wt.% である) の標準誤差であり、 (FeO) は a, b, c がそれぞれ 5~15%, 15.5~17.5%, 19~24% である。a については $1530 \sim 1595^\circ C$ の範圍内で温度と B_r から $(S)/[S]$ を推定することができる。次に前記 (3), (4) の文献から B_r と鋼中に残留する $[\% P]$ の關係をみると d, e のように

なる。\$S_p\$ は [% P] の標準誤差を示し、(FeO) は \$d\$ が 4.0~6.5%, \$e\$ が 7.5~23.0% である。これも同じようにして、\$e\$ について (% FeO) と \$B_p\$ から [% P] を推定する式を與えている。

V. 結 論

(1) 製鋼作業の中、爐内の溶融スラッグが關與する諸反應を充分理解して作業管理に寄與するためには、そのスラッグのミクロ的な構成になるべく忠實なモデルを作り上げる努力を繰返さねばならない。

(2) このため、これまで提案されている數多くの近似的な扱いを充分理解し、その内容を消化した上で相互の勝れた着想を生かしたい。

(3) 一つの試みとして、たとえば \$\sum \text{CaO} / \sum \text{SiO}_2\$ のような在來の鹽基度にかわる \$B_p\$ というスラッグのある特性値を提出した。

(4) \$B_p\$ の増減に伴う (FeO) の活量の變化によつて、溶鋼中酸素量の舉動を説明できると思われる。ある一例に對して、溫度式は (% FeO) と \$B_p\$ の組合わせによつて [% O] を推定すると、71~79% はそれ等二因子だけで解釋できる。

(5) \$B_p\$ はスラッグの脱硫及び脱磷能ときわめて緊密な關係を持つている。従つてある例については、溫度或は (% FeO) と \$B_p\$ を組にし、それ等二因子によつて 81~92% の割合で (S)/[S] 或は [% P] の動きを捕えることができる。

(6) その他の諸反應についても、逐次有効な因子の組合せによつて理解を深めてゆきたい。

文 献

- (1) 松下: 鐵と鋼, 37 (1951) 11, 11.
- (2) K. L. Fetters & J. Chipman: Trans. A. I. M. E., Iron & Steel Div., 140 (1940) 170.
- (2) P. Herasymenko & G. E. Ppeight: J. Iron & Steel Inst., 166 (1950) 11, 169 & 12, 289.
- (4) M. Tenenbaum & C. C. Brown: Trans. A. I. M. E., Iron & Steel Div., 162 (1945) 685.
- (5) P. Herasymenko: J. Iron & Steel Inst., 157 (1947) 12, 515.
- (6) L. S. Darken & B. M. Larsen: Trans. A. I. M. E., Iron & Steel Div., 150 (1942) 87.

(76) 製鋼反應の速度論的研究 (V)

酸素壓と脱炭反應の活性化熱との關係

北海道大學理學部無機化學教室

北海道大學講師 理 勝 藤 昌 伸

前報に於ては酸素瓦斯による脱炭反應の機構を檢討するために熔鐵に溶解した炭素の脱炭速度に及ぼす酸素分壓の影響を吟味した。即ち熔鐵中の炭素の濃度を一定に保ち氣相の酸素分壓を増してゆく脱炭量は酸素壓と共に増加してゆく。兩者の間の定量的な關係を求めめるために次式の如く導出された速度恒數 \$k_1\$ の値を酸素分壓 20, 40, 60, % (容量) の場合に就て測定した。即ちこの系の脱炭速度式として次式を與える。

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 [\text{O}] [\text{C}] \quad (1)$$

こゝで [O] を一定とみなすと

$$k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{C_{t1}}{C_{t2}} \quad (2)$$

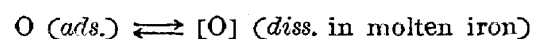
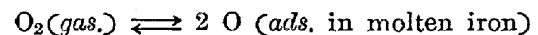
但し \$k_1 = k [\text{O}]\$

(2) 式で \$C_{t1}\$, \$C_{t2}\$ は夫々反應時間 \$t\$ 前後に於ける熔鐵中の炭素濃度を表わす。

上記の酸素壓下で脱炭反應を行い流動法により、夫々の脱炭速度を測定して \$C_{t1}\$ 及 \$C_{t2}\$ を求め (2) 式により \$k_1\$ を測定した結果次の如き比例關係が成立することが示された。

$$k_1 \propto \sqrt{p_{\text{O}_2}}$$

此の事實から氣相酸素が脱炭反應に關與する過程は次の如く考えられた。即ち氣相の酸素が先づ熔鐵上に解離し吸収されて炭素と反應する。然も熔鐵相の酸素の濃度は夫々の酸素壓に應じて氣相と平衡状態にあるもので次式の如く表わされる。



前述の様に \$k_1\$ は \$\sqrt{p_{\text{O}_2}}\$ に略々比例するが嚴密には酸素壓の低下と共に \$k_1\$ は稍々減少する傾向を示し、又逆に酸素壓が高くなると上向に増加する傾向があるのでこの點を明らかにするために更に低い酸素壓の下で實驗した結果に就いて報告する。

實驗方法は前報と略々同様である。炭素濃度 4% の鐵炭素合金を用い之を 40 gr とつて試料とする。酸素壓の調節は低壓側は窒素ポンペより精製した瓦斯に所定量の酸素を混ぜ又高壓側は酸素ポンペから精製して用いた。之らの瓦斯はピロガロール入の瓦斯ピペットにより豫め