

機械試験結果は、引張り試験では異常なく、若干異方形が改善されている。衝撃試験、熱間衝撃曲げ試験、サイドベンド試験でも異常は認められなかつた。

### (38) 珪素およびマンガンの複合脱酸速度について

(鋼の脱酸の速度論的研究—II)

東京大学工学部

○佐野信雄・塩見純雄・工博 松下幸雄

#### On the Rate of Complex Deoxidation by Use of Silicon and Manganese.

(Kinetic study on deoxidation of steel—II)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI  
and Dr. Yukio MATSUSHITA

#### I. 緒 言

前回の報告りでは大気溶解の下に珪素およびマンガンそれぞれ単独添加した場合、とくに珪素脱酸では酸化速度が非常に大きいため、脱酸効果が大して期待できないことを明らかにした。

今回は、平衡論的に考えて脱酸力が非常に強いとされている珪素とマンガンの複合脱酸に注目し、それぞれの元素の割合、添加方法、温度などの影響を調べるとともに、脱酸生成物の様相をも合わせて考察した。

なお Fe-Si-Mo-O 系については、二、三の平衡論的研究があるに過ぎないが、ここでは HILTY および CRAFTS<sup>2)</sup> の実験値を参考にして、脱酸、酸化反応の平衡からのずれを求めた。

#### II. 実験装置および方法

前回の報告とほとんど同様に、一定温度で酸化鉄スラッグにより溶鉄を酸素で飽和させたのち、脱酸剤を添加してその後の各元素の推移を時間的に調べるわけである。複合脱酸剤としては、金属珪素 (99.99%)、金属マンガン (99.9%) を所定量だけ混合してカプセルに入れて添加した。溶解炉、坩堝、試料採取法、分析法などは前回の場合とまったく同じなので省略する。

#### III. 実験結果

つぎに各要因の影響を述べるが、i)~iv) まではいずれも実験温度が 1600°C である。

i) 珪素添加量を一定 (0.2%) にした場合(その 1) 珪素添加量を 0.2% と一定にし、マンガン添加量をいろいろ変えて (0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.4%) 実験したが、その一例 (珪素 0.2%, マンガン 0.8% 添加) を

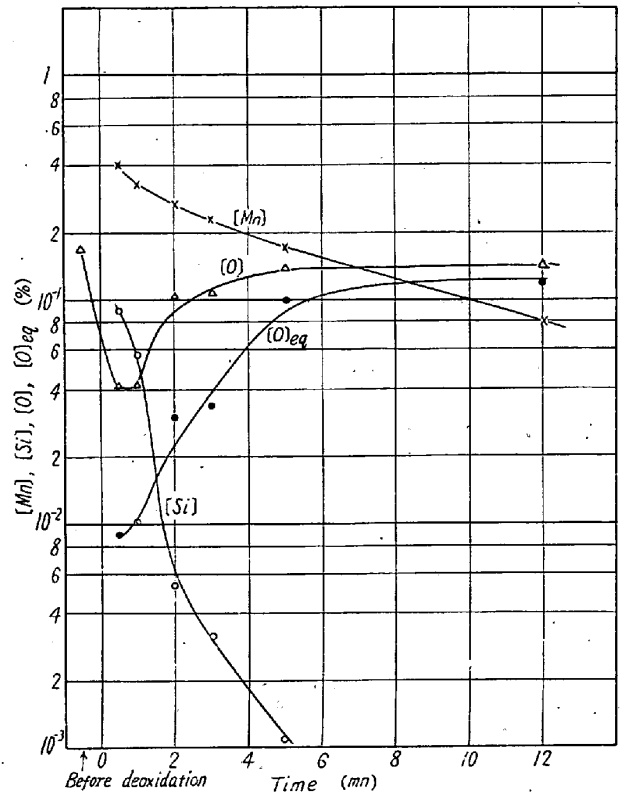


Fig. 1. Run of deoxidation and oxidation after addition of 0.2% silicon and 0.8% manganese at 1600°C.

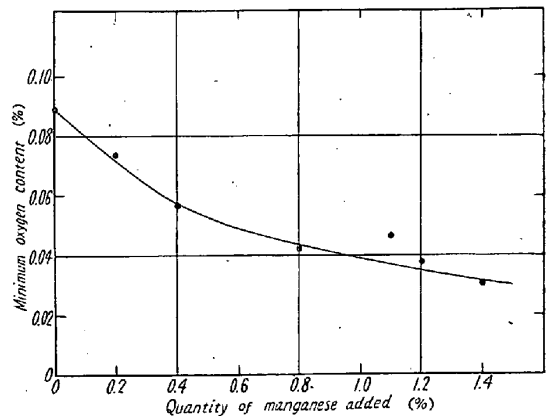


Fig. 2. Influence of manganese quantity added on the minimum oxygen content at 1600°C (silicon addition 0.2%).

Fig. 1 に示す。

マンガンの減少曲線を対数目盛で表示すると、単独添加の場合と同じように、二直線 (屈曲点が現われる) から成り、マンガン添加量の増加とともに、その傾斜は小さくなるが、同一マンガン量の単独の場合と比較すると珪素の影響でその傾斜はやはり小さくなる。

珪素の減少速度は、マンガン量によつて差はなく、いずれの場合も添加直後に急減する。

また最低酸素量は Fig. 2 のように当然マンガン添加量の増加とともに減少するが 0.8% Mn 添加以上ではほとんど一定値を示す。その到達時間は、いずれの場合にも 30 秒～1 分で、これらのことから脱酸元素の溶解と同時に脱酸反応が急速に進んだのち、ずきに外部から酸化され、実験時間の 12 分以内に元の酸素飽和値近くまで回復していることが観察される。

Fig. 1 には、時間ごとの存在珪素、マンガン量に平衡すべき酸素量を  $[O_{eq}]$  として HILTY および CRAFTS の値から求めて記入してあるが、この値と実際の分析酸素量  $[O]$  との差によつて、反応の平衡からのずれの目安とすれば、マンガン添加量の多いものほど、平衡から遠く、また実験時間内では平衡に到達しない。またこのずれの値は、単独マンガン、珪素添加の場合の中間にある。

ii) 珪素添加量を一定(0.4%)にした場合 (その2)

i) と同じく珪素添加量を一定にし (0.4%)、マンガン添加量を 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 2.0% にして実験した。この結果の一例 (Si 0.4%, Mn 0.8%) を Fig. 3 に示す。

マンガンの挙動は i) の場合と同じであるが、i) に比べその減少速度が低マンガン添加量で小さく、高マン

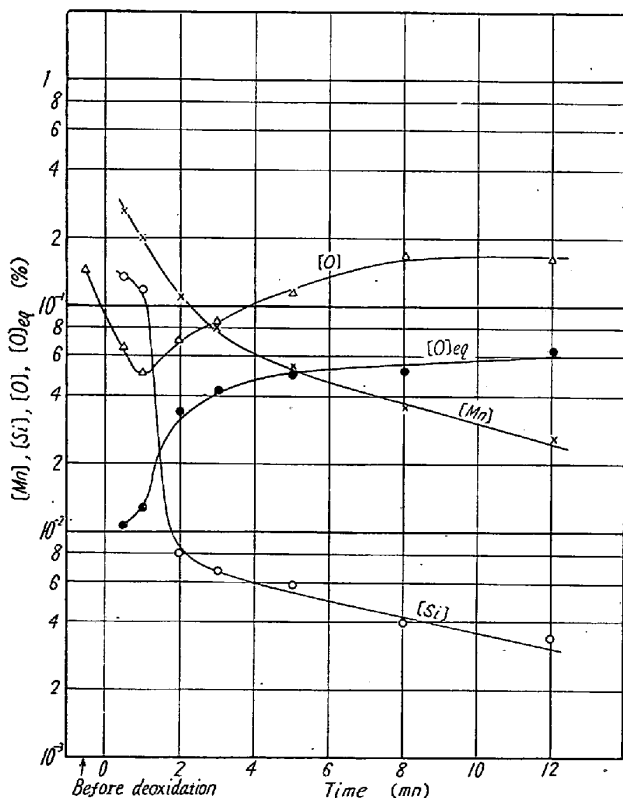


Fig. 3. Run of deoxidation and oxidation after addition of 0.4% silicon and 0.8% manganese at 1600°C.

ガン添加量で大きな傾向がある。

珪素の減少速度は、マンガン添加量 2.0% の場合に相当小さくなったのを除き、単独の場合とあまり差がない。また最低酸素到達時間は、いずれの場合も i と同じく 30 秒～1 分で、非常に早く、その値も珪素添加量 0.2% の場合とほとんど変化がない。ただしマンガン 2.0% 添加の場合は相当小さく (0.009%) なっている点が注目される。しかしながら、上記の場合を除き、これらの値が平衡酸素量の最大 5～6 倍に達することもあり、脱酸元素を有効に利用していないことがわかる。

iii) その他の珪素、マンガン添加量の場合

その他に、1) Mn 0.8%, Si 0.4%, 2) Mn 0.4%, Si 0.8%, 3) Mn 0.4%, Si 1.0% 添加の場合についても同種の実験をしたが、詳細は省略する。

iv) 添加方法の影響

マンガン 2.0%, 珪素 0.4% 添加の場合につき、いずれか一方をさきに加え、それが十分に溶解したと思われる 30 秒後に他方を加えて実験し、同時添加の場合と比較した。

マンガンについては、マンガンをさきに加えた場合はつぎの珪素の添加で減少速度が小さくなるが、ほぼ同時添加の場合と同じ挙動をする。一方、珪素をさきに加えると、最初 3 分程度はマンガンの減少はほとんど見られない。

珪素については、三者の差はほとんどないといつてよい。また最低酸素量についても、まったく差が現われずその到達時間は、むしろマンガンをさきに加えた方がわずかに遅くなっている。

したがって、この結果からは酸素量自体には添加方法の影響はないが、さきにマンガンを添加した場合は、反応が速やかで脱酸元素が比較的短時間に減少しているために、外部からの酸素の供給が大きく、脱酸効果が薄れやすいと考えられる。ただし、実際には脱酸生成物の浮上にも関連するので、この場合速かに凝固させれば、マンガンをさきに添加した方がよいとも思われる。

v) 温度の影響、その他

iv) と同じ添加量の場合に、1570°C, 1650°C で実験したが、温度による影響はほとんど見られなかつた。

また、外部からの酸素の供給を押さえる目的で、マグネシア製のリングを浴上に浮かせて実験した。

代表的なもの (マンガン 1.2%, 珪素 0.4% 添加) についての生成物の検鏡結果を考えると、添加後 1 分程度までは巨大な球状のマンガン珪酸塩 (灰黒色) が析出しながら脱酸反応が進み、それ以後は浴内では、外部からの

酸素と珪素が専ら反応し、マンガンは界面反応をするために3分程度まで介在物はガラス状珪酸となり、さらにその後は、浴内の珪素が少なくなるので Fayalite と Wüstite の共晶、ついで Wüstite のみとなることが理解される。

IV. 結 言

以上のように、複合脱酸では、単独の場合に比べ相当の脱酸効果があるが、本実験のごとき小規模のものではその反応速度が非常に大きいとともに外部からの酸素の供給速度も大きいために、その脱酸効果が相当薄れることがわかった。

文 献

- 1) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 47 (1961) p. 358
- 2) D. C. HILTY & W. CRAFTS: J. Metals, Feb, (1950), p. 426~436

(39) CO-H<sub>2</sub> 混合ガスによる酸化鉄の還元と析出炭素についての研究

名古屋工業大学 ○平 尾 次 郎  
北海道大学工学部 工博 吉 井 周 雄

Ferric Oxide Reduction by Mixed Gas of CO and H<sub>2</sub> and the Phenomenon on Carbon Deposition.

Jiro HIRAO and Dr. Chikao YOSHII

I. 緒 言

近時炭化水素の分解ガスによる鉄鉱石の還元が各所で行なわれるようになった。また高炉の熱風に水蒸気の添加も行なわれ、高炉ガス中に CO 以外に H<sub>2</sub> が含まれている。著者の一人はかつて鉄鉱石を水性ガスで還元を行なう基礎実験を熱天秤にて行なつたさいに析出炭素量に H<sub>2</sub> が影響していることを知つた。然し CO による還元並びに炭素析出におよぼす H<sub>2</sub> の影響を正確に知るために実験を行なつた。

II. 実 験 装 置

実験に用いた還元炉は Fig. 1 に示した。反応管は磁製管を用い、坩堝は底に多くの 1~2mm の小孔を有するものを作り、その底に小片試料 0.5g を重り合わないように入れた。この坩堝は下部のキャップに支えられた磁製管中にはめこまれてある。かくして上部キャップより入ったガスは試料中を通つて下部キャップより出る。還元により生成したガスを速かに完全に捕集するために、排出管は細いニクロム線を巻いて保温し、ガス中に含まれる H<sub>2</sub>O および CO<sub>2</sub> を -140~160°C に冷却したト

ラップ中に凝縮した。

試料は化学用最純の酸化鉄粉末を加圧成形して 1200°C に 30 分間焼成して 14 mm φ × 12mm の塊とした。この見掛比重は 4.11 で、分析により完全に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることを確かめた。これを 1~2mm に破砕したものを試料とし、1 回 0.5g を用いた。

実験操作は装置中に試料を挿入後 Ar を 200cc/mn にて通気しつつ、20°C / mn にて昇温する。所定温度となつてさらに 20 分保持して恒温を確かめたのち還元ガスに切り換え 200cc/

mn にて 30 分間還元した。還元終了後 Ar ガス気流とし、炉を上部に移動して速かに冷却し、40分後に試料を取り出した。液体窒素で冷却したトラップ中に凝縮した H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> は五酸化燐とソーダライムの U 字管に吸収せしめ秤量した。

還元試料は粉砕して良く混合し、金属鉄、FeO、全鉄量、析出炭素量をそれぞれ定量した。

析出炭素は粉末試料 0.1g をあらかじめ 850°C に焼いたアスベストとともにボート中に入れ白金アスベストを含む炉中で酸素気流中にて 850°C、20分間燃焼して CO<sub>2</sub> としてソーダライムに吸収定量した。

実験は 500°C、600°C、700°C、にて 30 分間行なつた。また時間的变化を調べるために 500°C、600°C でそれぞれ 10、20、30 分間行なつた。還元ガスはつぎのような組成のものを用いた。

|                  |     |    |    |    |    |     |
|------------------|-----|----|----|----|----|-----|
| CO%              | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 0   |
| H <sub>2</sub> % | 0   | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |

III. 実験結果と考察

(1) 還元温度については 500°C、600°C、700°C、30分間還元したものである。

500°C の結果を図示すると Fig. 2 のようになる。そして析出炭素量より換算した CO<sub>2</sub> を差し引いて、CO および H<sub>2</sub> による還元率を示すと図中の CO、H<sub>2</sub> と記した線となる。そして CO より H<sub>2</sub> の方が混合割合に比して多くの還元をしていることがわかる、また H<sub>2</sub> が混入

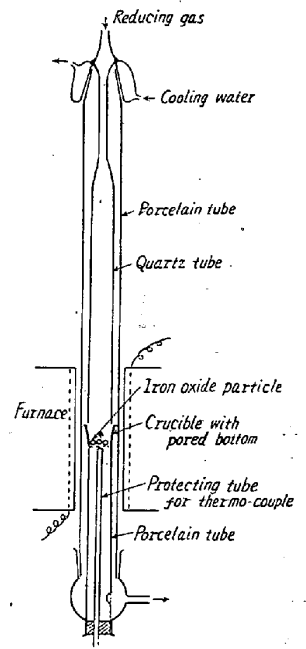


Fig. 1. Reduction tube.