

Fig. 2. Relation between residual C and O of vacuum-melted Si-free AISI-304 and 316 stainless steels.

のである。

すなわちこれらの関係より誘導式真空溶解における炭素による脱酸到達限での P_{CO} が求められる。実験結果では純鉄の高炭素濃度側の場合を除いて純鉄およびステンレス鋼組成の場合もほぼ一定の P_{CO} 値が得られ、マグネシヤ・ルツボの場合 P_{CO} は約 10mmHg, アルミナ・ルツボの場合これよりやや低い値が得られた。純鉄の高炭素濃度側

P_{CO} 値が逸脱したことは、酸素分析精度の下限値の検出限度に起因するものと考えられる。

3. 珪素を含有する組成の脱酸平衡について

Fig. 3 に珪素を含有する組成の AISI-304, 316 について真空中で炭素添加による脱酸を行なわしめた後の残留炭素と酸素との関係を示した。この場合珪素を含有しない組成のものより到達酸素値は低くなる傾向がある。これらを珪素量で整理すると Fig. 4のごとくなる。

すなわち鋼浴中の珪素と酸素は SiO_2

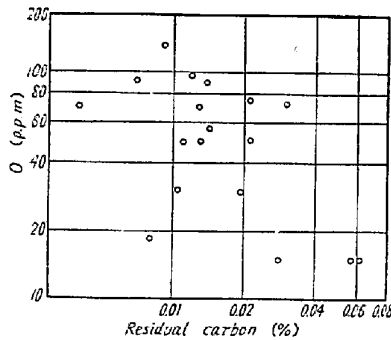


Fig. 3. Relationship between C and O of vacuum-melted AISI-304 and 316 stainless steels containing Si.

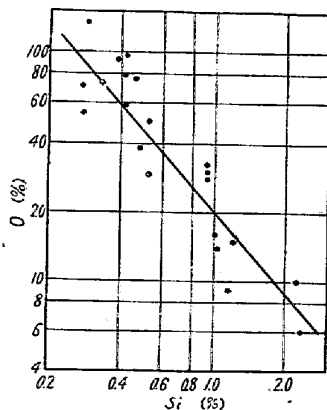
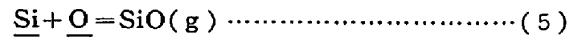


Fig. 4. Effect of Si content on deoxidation in vacuum induction melting.

の析出をみない低酸素側で (5) 式の Suboxide gas 生成の生成による脱酸平衡が成立し、



そしてこの脱酸反応の熱力学的なポテンシャルは炭素の場合のそれに匹敵するものと考察される。

III. 結 言

誘導式真空溶解における炭素による脱酸時の平衡諸条件につき、主として 18% Cr-Fe 組成につき実験を行ない、次の諸結果をえた。

(1) 炭素による脱酸過程においては、C-O 反応による脱酸反応は比較的早く、精錬段階の初期において、真空溶解での到達限に近づき、その後はルツボとの反応が支配的になるものと考察される。

(2) 炭素による脱酸での到達酸素量はほぼ残留炭素との関連下で整理されうる。珪素を含有する組成のものは含有しないものに比較し到達酸素値は低くなる。

文 献

- 1) 川畑, 横田, 渡辺: 鉄と鋼, 45 (1959), No. 9
- 2) G. H. J. BENNETT et al: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), June (1960)
- 3) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), June (1955)

(73) シリコンおよびマンガンによる脱酸速度について

(鋼の脱酸の速度論的研究—I)

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 Deoxidation by Silicon and Manganese.

(Kinetic study on the deoxidation of steel—I)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI and Dr. Yukio MATSUSHITA.

I. 結 言

脱酸反応については、従来より平衡論的立場から数多くの研究がなされているが、その速度論的な考察は、介在物の成因にも関係して工業的にも重要な問題にもかかわらず数少く、Fischer らの報告が目立つ程度である。

本実験では、その問題解明の第一歩として、脱酸剤として最もよく利用されているシリコンとマンガンの単独添加を取り上げ、大気溶解により、酸素飽和状態からの脱酸、酸化過程を時間と共に試料採取して追求し、複合脱酸速度の研究の予備実験とした。

II. 実験装置および方法

約 1.5 kg の電解鉄 (>99.9%) を手製のマグネシアでスタンプしたルツボ (径 70mm) で 15 kW, 430 kC の真空管発振式高周波誘導炉で溶解し, 所定温度 (1590°C) に到達後約 10 分保持して FeO スラッグ下で酸素を飽和させた. 次いで鉄製カプセルに入れた脱酸剤 (Si 99.99%, および Mn 99.9%) を鉄浴に添加した. この場合シリコンは 1.5, 0.8, 0.4, 0.2%, マンガンは 2.0, 1.2, 0.8% の添加量とした. 脱酸剤投入後は 0.5, 1, 2, 3, 5, 8, 12 分後に内径 9mm で下から約 25mm の所に穴のあいた石英管を浴中に浸し, 成るべく一定の深さから試料を採取した後 (約 20g) 水中で急冷した. 測温は補正した光高温計を使用した.

採取試料については, 真空溶融法により酸素量を, 比色法によりシリコン (モリブデン青法) マンガン (過マンガン酸カリ法) 量を定量して, 各元素の変化の様子を見ると共に, 代表的なものについては光学顕微鏡により介在物の形態を調べた.

なお 0.4% Si については, 温度が 1540°C の場合および, 大気からの酸素の浸入を防ぐ意味で, 外径 60 mm, 内径 25mm のマグネシア製リングを浴上に浮かせて同様の実験を行ない比較した.

III. 実験結果とその考察

マグネシアルツボを使用した場合, MgO 飽和スラッグはほとんどが FeO からなり, その浴中の飽和酸素量は 1590°C で 0.22% とされている. したがってこの酸素量から脱酸過程をマンガンとシリコンに分けて考察する.

(i) マンガンによる脱酸

マンガンの脱酸, 酸化機構としては次の三つが考えられる.

- 1) $\text{Mn} + \text{O} \rightarrow (\text{MnO})$
- 2) $\text{Mn} + (\text{FeO}) \rightarrow (\text{MnO}) + \text{Fe}$
- 3) (a) $2(\text{FeO}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow (\text{Fe}_2\text{O}_3),$
 $(\text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{Fe} \rightarrow 3(\text{FeO})$
 (b) $3(\text{FeO}) \rightarrow 3\text{Fe} + 3\text{O}$

この場合, 脱酸反応はメタルとスラッグの界面反応が重要な点がシリコンと異なる. (2) の反応式はスラッグが液相の場合と固相の場合と異り, 本実験に関係のある後者をとれば,

$$K_{\text{Mn}} = [\text{Mn}](\text{FeO})_s / (\text{MnO})_s,$$

$$K_{\text{Mn}} = 6.0 (1590^\circ\text{C})$$

が成立するので, (3), (b) の分配率 $L = [\text{O}] / (\text{FeO})_s = 0.225$ と組み合わせて, $K'_{\text{Mn}} = L - [\text{O}] / [\text{Mn}][\text{O}]$

を考えて脱酸, 酸化反応の進行度の目安とした.

Fig. 1 は代表的な例として, マンガン 2% 添加の $[\text{Mn}]$, $[\text{O}]$, および $[\text{Mn}]$ と $[\text{O}]$ から上述の式にて計算した K'_{Mn} の値の推移を示している. この図から明らかなように, $[\text{Mn}]$ は約 3 分のところに屈折点を持つ二つの線に分けられる. 一方, K'_{Mn} もこの付近でほぼ水平になつている.

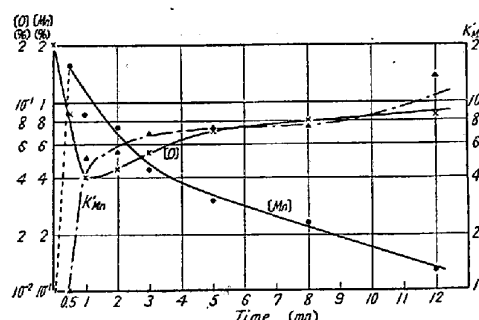


Fig. 1. Run of deoxidation after addition of 2% manganese at 1590°C.

したがって, この現象を前述の機構にしたがつて説明すれば, 最初は, 1) の均一反応の速度が大きいために, $[\text{O}]$ は 1 分で最低値に達し, 3 分まで 1), 2) の反応が進んで, 平衡に達する. この後は, (a) の FeO の酸化速度が律速となつて Mn の拡散速度と釣合つて, 2) が準平衡を保ちながら進行, さらに長時間 (12 分) では 3), b) の拡散速度が, 2) による Mn の減少速度に比べて小さくて釣合わなくなるために, 見掛けの平衡恒数 K'_{Mn} は大きくなると思われる. 酸素は, 最低値後スラッグの (FeO) からの拡散で急激に回復するが, 2) が平衡に達した後は (FeO) の酸化速度および, 拡散速度が遅いために増加速度が減退する.

同様な結果が, 添加量が異つた場合にも得られており, また 1550°C での結果によれば, 平衡到達時間は 6 分程度であるが, 速度はあまり変化がないことが確かめられた.

なお, $[\text{Mn}]$ の変化が直線のことから, これらの反応が見掛け上一次反応すなわち, $-\frac{d[\text{Mn}]}{dt} = k[\text{Mn}]$, $k = 1.5 \times 10^{-1} / \text{mn} (1590^\circ\text{C}, 3 \text{分まで})$, $k_2 = 0.6 \times 10^{-1} (1590^\circ\text{C}, 3 \text{分後})$ であることが認められるが, 高周波の誘導作用の影響で界面反応が相当促進されているので, はつきりした結論は下せない.

ii) シリコンによる脱酸

シリコンの場合は, 前者とことなり脱酸反応は $\text{Si} + \text{O} \rightarrow (\text{SiO}_2)_s$ なる均一反応が主と考えられるので, 反応速度が相当大きいと思われる.

Fig. 2 は一例として、0.4% 添加の場合の、 $[Si]$ 、 $[O]$ 、 $K'_{Si} = [Si][O]^2$ の推移を示すものである。ここで、シリコンの歩留がよくないのはスラッグの FeO と添加時に反応して消費したためである。ここで K'_{Si} の平衡値は $1,590^{\circ}C$ で 2.6×10^{-5} とされているが、本実験のようにマグネシアルツボを使用した場合には、 $a_{SiO_2} > 1$ になるので、さらに低い値を基準にとつて、平衡到達時間を決めなければならない。

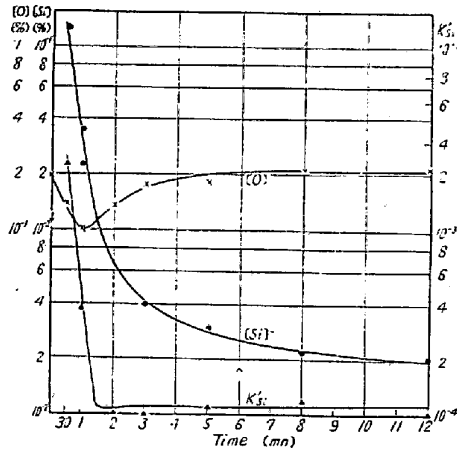


Fig. 2. Run of deoxidation after addition of 0.4% silicon at $1950^{\circ}C$.

図の示す通り、 $[Si]$ は 3 分まで急減し、後ゆるやかに減少する一方、 $[O]$ は 1 分で最低値に達した後、増大する。ただし、 K'_{Si} の値が、Fischer らの実験に反して、 1×10^{-4} 付近で一定になつており、恐らくその原因は分析誤差にあると思われる。したがつて、 $K'_{Si} = 1 \times 10^{-4}$ になる 3 分が平衡到達、介在物浮上時間と考えることにすれば、それ以後は、酸化スラッグから拡散する酸素と浴中のシリコンが平衡を保ちながら、徐々に脱酸剤添加前の状態に戻ろうとすることになる。(6分で既に戻る)。

なお、リングを浮かした場合も、大気溶解に関する限り、ほとんど差は見られなかつた。(図省略)

IV. 総括

脱酸速度の研究の予備実験として、シリコン、マンガ単独添加による大気溶解鋼の酸素の挙動を調べたところ、ともに攪拌作用のためか、平衡到達、酸化のいずれもが非常に速く、したがつて介在物浮上速度が速いことが確認された。またとくに、このような小さな炉では脱酸剤を最も有効に利用する時期を見極めることが重要で、しかも理論到達酸素量の数倍にしか達しないことから、複合脱酸剤の使用が望ましいことがわかる。

(74) 脱炭速度の遅れについて

(製鋼反応の速度論的研究-III)

東北大学金属材料研究所 坂上六郎

On the Lag of the Decarbonization Rate.

(Kinetic studies of the steelmaking reaction - III)

Rokuro SAKAGAMI.

I. 緒言

溶鉄の表面に $A-O_2$ 混合ガスを吹きつけて脱炭を行なわせるときに、供給酸素がほぼ完全に C と反応して、脱炭速度に遅れのない状態で反応の進行する場合と、供給酸素が過剰となつて結果的には脱炭速度の遅れあるいは低下をとまなう場合と二通りあることが明らかとなつた。底吹き転炉での脱炭は前者の典型的な例と考えることができるし、また上吹き法の場合には脱炭速度の遅れという現象が附随し、これが例えば脱磷反応のようなその他の反応の進行と密接な関連をもつことがすでに種々論議されている。

脱炭速度に遅れのないような状況のもとでは、溶鉄表面への酸素の供給が反応の律速段階であることを既報において明らかにしたのであるが、今回は脱炭速度の遅れという現象をまず検討し、さらにそのさいの反応機構を明らかにする目的で実験を行なつた。

II. 実験方法

実験装置および実験方法は既報に述べた通りである。電解鉄を溶解して A 雰囲気のもとで加炭し、第 1 回目の試料採取後あらかじめ調製してある $A-O_2$ 混合ガスをアルミナ管(内径 $5.5 \text{ mm } \phi$)を通して溶鉄表面に吹きつけて酸化を行なう。一定時間ごとに約 5 g の試料を石英管によつて汲上げて水中急冷し、これらの試料の C 、 O の分析を行なつて脱炭の経過を追求した。

III. 実験結果および考察

アルミナ管の先端と溶鉄表面の距離を $25 \sim 30 \text{ mm}$ とし、全ガス流量 280 cc/min の条件で酸素濃度を変えた場合には、脱炭速度は酸素濃度 (O_2 80%) とともに直線的に増大することが分つた。つぎにこの距離を $125 \sim 130 \text{ mm}$ として同様な実験を行なつてみた。Fig. 1 にその結果を示したが、これを脱炭速度と酸素濃度の関係にプロットすると、Fig. 2 のような関係がえられる。破線で示したものは 25 mm の場合のものであり、距離をはなした場合には図のように著しく脱炭速度の低下する範囲が存在する。このさい興味あることは、かかる範囲の酸素濃度のもとでは、 25 mm の場合には肉眼的に