

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。

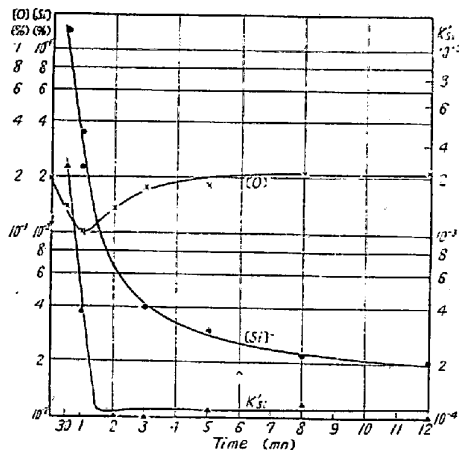


Fig. 2. Run of deoxidation after addition of 0.4% silicon at $1950^{\circ}C$.

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

認められなかつた褐色の fume が盛んに発生しておるのが観察されたことである。

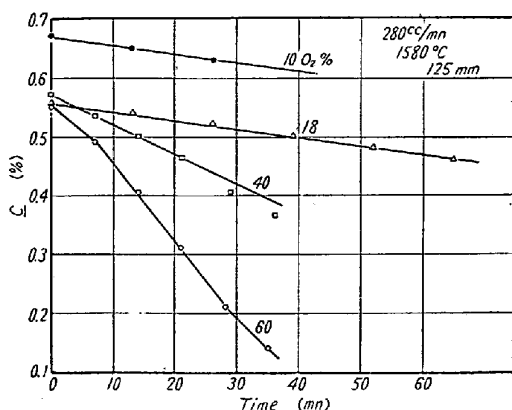


Fig. 1. The effect of the oxygen concentration on the decarbonization.

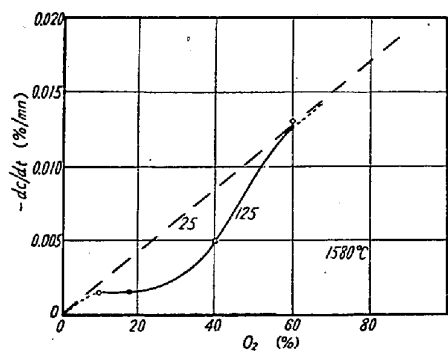


Fig. 2. Relation between the decarbonization rate and the oxygen concentration.

つぎにこの兩者について、脱炭速度におよぼす温度の影響を調べた。その結果を Fig. 3 に示した。図から明らかなように、いづれの場合も温度の低下とともに脱炭速度は増大している。とくに 125 mm のときは、温度が低下すると前述の fume の発生は全く認められなくなり、脱炭速度は著しく増大している。

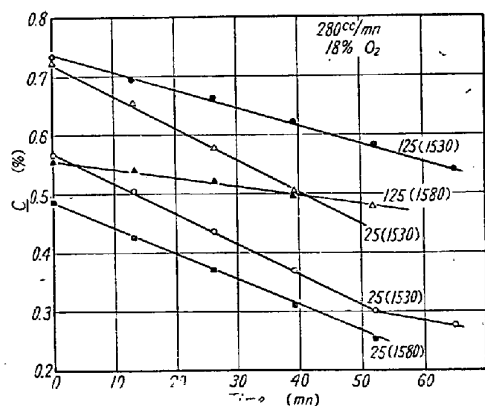


Fig. 3. The effect of temperature on the decarbonization.

このような実験事実から、fume の発生と脱炭速度の低下とは相互に関連のある現象であり、また鉄の蒸気圧もしくは蒸発速度が反応の進行に重要な意味を持つてゐることを推察することができる。

Fume の発生原因あるいはその処理の問題は、古くから議論の対象となつてきたところであるが、それが反応の進行と密接な関係を持つてゐるという事実は、例えば底吹き法と上吹き法の反応進行の特性を明らかにする場合、一つの手がかりになるものと考えられる。

以上述べた実験結果は、溶鉄表面に到達した酸素分子はすべて C と反応すると考えられる場合であるが、(O は増加せず、ほとんど一定) 25 mm, 280 cc/mn, O₂ 18% の条件でも、C が 0.1% 以下に低下した場合、あるいは O₂ 60, 80% の高濃度の場合には、C 0.3% 以下のところから、脱炭速度の低下がみられることは、すでに述べた通りである。このような場合には溶鉄表面に酸化鉄皮膜の生成があり、また溶鉄中の酸素も反応の進行とともに増加しており、溶鉄表面に過剰な酸素が供給されていることが明らかである。したがつてかかる状況のもとでは C の溶鉄表面への拡散が反応の律速段階であると考えるのが、きわめて妥当のようであるが、このさいの実験観察によれば、脱炭速度の低下の始るところからとくに fume の発生が著しく、また溶鉄への酸素の溶解量も急増してくる。したがつてさきの実験結果から、かかる場合には溶鉄表面への酸素の到達量の少ないことがまづ考えられ、また到達した酸素の相当部分は溶鉄中に溶解することを考えると、かかる状況における脱炭反応の律速段階が C の拡散にあると断定するには、まだ検討の余地があるように思われる。そこで C < 0.1% の場合について、280 cc/mn O₂ 18% の条件でさらに詳しく実験を行なつた。その結果の一例を Fig. 4 と Fig. 5 に示した。Fig. 4 は脱炭の状況を示したものであり、Fig. 5 は溶鉄中の酸素の挙動を示したものである。図から明らかなように 1580 °C の場合には脱炭曲線上に明瞭なクニックが現れ、これと全く対応して酸素曲線上にもこのクニックが認められる。この位置はさきに述べたように、fume が盛んに発生する所に相当している。また 1620 °C の場合には、このクニックが明瞭にでてこない。これは 1580 °C の場合のようにある所から急激に fume が発生し始めるのではなく、高温のために反応初期から fume の発生があることに起因すると考えられ、脱炭速度も 25, 125 mm いづれについてみてもむしろ低下している。また 1580 °C のさいに現われるクニックの位置を 25 mm と 125 mm について比較すると両者で明瞭

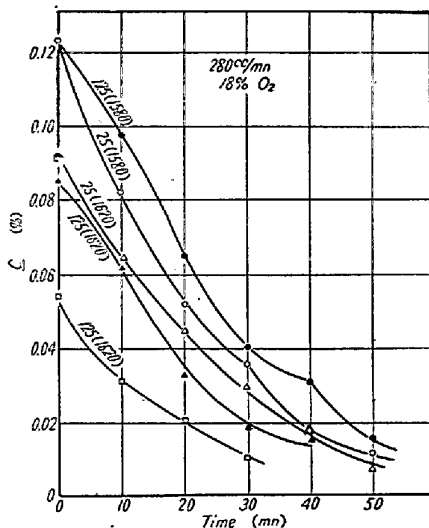


Fig. 4. The effect of temperature and distance from the surface on the decarbonization.

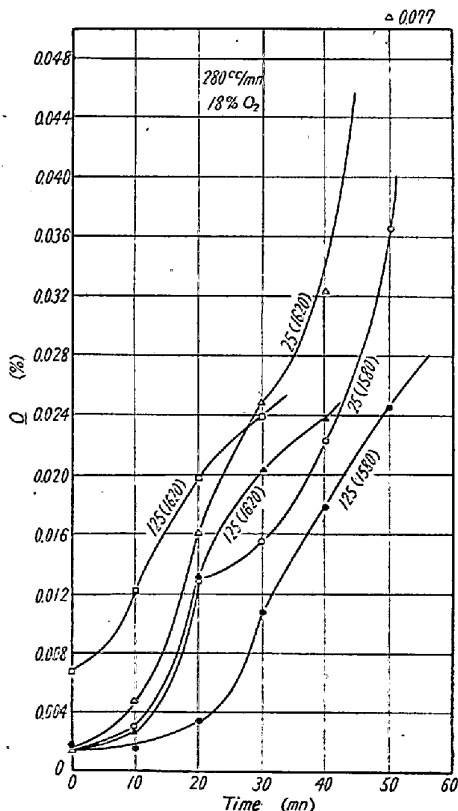


Fig. 5. The behavior of the oxygen in molten iron following the decarbonization.

にズレのあることがわかる。

かように供給酸素が過剰と考えられる範囲においても、依然として酸素の供給によつて脱炭反応が支配されているとみられる実験結果がえられた

このような結果が本実験の条件に特有なものかどうか問題があるが、脱炭速度の遅れは製鋼炉内の冶金反応と密接な関係を持っており、さらに検討、考察を加えて報

告したい。

III. 結 言

脱炭反応の進行に、fume の発生が重要な関連をもつことを認め、脱炭速度の遅れについて検討した。

(75) 鋼中の残留水素について

東北大学工学部

工博 的場 幸雄・○不破 祐

Residual Hydrogen in Steel.

Dr. Sachio MATOBA and Tasuku FUWA.

I. 結 言

鋼中の水素は造塊の過程で健全なる鋼塊の歩留を低下させ、加工の過程に白点その他損傷の主な原因の一つに考えられている。近時工業的にも真空造塊を行ない、脱水素にも効果をあげているが、すべて真空処理を行なうことは実際的ではない。したがつて水素がいかなる経路により鋼中に含まれるかを知り、放出しやすい水素がいかなる要因に影響されて残留するかを知り得るならば、実際作業上きわめて有益なことと思われる。

鋼中に水素浸入の経路としては次の様な過程が考えられる。

- i 製鋼原料、造滓剤、脱炭剤などの中に含まれている水素または水分から入つて来るもの。
- ii 炉床、懸堰、取鍋などの炉材または鑄型中の水分から侵入するもの。
- iii 製鋼炉内の水蒸気が鋼滓を通じて侵入するもの。
- iv 出鋼または造塊中に熔鋼が大気中の水蒸気と反応して侵入するもの。

以上の中 i と iii については殊に多くの人々¹⁻¹²⁾の関心を集め、熔鋼中の水素量が季節により変動があることはすでに多くの人々により指摘され、とくに小林氏⁵⁾⁶⁾は年間にわたる同一鋼種の鑄込み前の鋼中の水素量と大気中の湿度との相関性をあきらかにした。一方沢氏¹³⁾や J. Walsh 氏¹⁴⁾は鋼滓の水素量と鋼滓と平衡する水素または水素水蒸気との関係を研究し、熔鋼中への水素浸入につき示唆多い結果をあきらかにした。

本研究は前記 iv の過程を検討する目的で行なつたもので、熔鋼が大気中を落下するかわりに、熔鋼上を一定圧の水蒸気を通過させた。凝固後の鋼塊に残留する水素量と大気中の湿度との関係をあきらかにし、また鋼中の二三の共存元素が残留水素におよぼす影響を検討した。

II. 実験方法

約 35 g の試料をマグネシア坩堝中で純窒素気流中で