

Table 2. Analytical value of soluble aluminium, insoluble aluminium and austenite grain-size.

Sample No.	O ₂ % before Al addition	Σ Al	Soluble Al	Insoluble Al	Austenite grain-size
1	0.008	0.015	0.006	0.009	4.6
2	0.005	0.017	0.006	0.011	4.5
3	0.006	0.016	0.008	0.008	3.5
4	0.006	0.017	0.008	0.009	4.0
5	0.005	0.020	0.010	0.010	4.3
6	0.007	0.015	0.006	0.009	4.2
7	0.009	0.017	0.009	0.008	4.2
8	0.005	0.015	0.009	0.006	3.5
9	0.009	0.016	0.009	0.007	5.7
10	0.009	0.023	0.010	0.013	6.5
11	0.006	0.021	0.014	0.007	6.0
12	0.012	0.023	0.012	0.011	5.7

傾向を示し、鑄込中の粒度は逆に鋼中酸素量の多かつたものの方が細粒になる傾向がある。この原因は出鋼後、造塊までの過程を検討しなければ解明できず今回の試験では不明である。

5) 鑄込中のオーステナイト粒度と可溶性 Al と不溶性 Al.

今回の試験では全アルミニウムを可溶性 Al と不溶性 Al にだけ分けて粒度との関係を調査した。分析結果は Table 2 に示す。その結果、可溶性 Al の場合は、各鋼種別では関係は認められない。これに対して不溶性 Al の場合は一般的傾向として、不溶性 Al の増加とともに粒度は微細化するようである。

IV. 結 言

1) 精錬過程におけるオーステナイト結晶粒度の変化、ならびに清浄度の変化について調査した結果、溶落から酸化末期までは両者は逆の傾向を、酸化末期から造塊までは同一の傾向を示している。特に出鋼後注入まで両者は大きく変化する。

2) 出鋼直前の鋼浴温度と鑄込どきのオーステナイト結晶粒度については高温で出鋼したものが粗粒になる傾向がある。

3) 鑄込どきのオーステナイト結晶粒度と可溶性 Al および不溶性 Al との関係は、不溶性 Al が A, B 両鋼種を通じて粒度と関連があり、可溶性 Al との関係は認められなかつた。

669.18.096.55-669.782-669.74
(41) 中性雰囲気における珪素およびマンガンの脱酸速度について

(鋼の脱酸の速度論的研究—Ⅲ)

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 Use of Silicon and Manganese in Inert Atmosphere.

(Kinetic study on deoxidation of steel—Ⅲ)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI and Dr. Yukio MATSUSHITA.

I. 結 言

これまでの報告では、大気雰囲気下の脱酸を扱つたために、大気による酸化が激しく、脱酸効果がいちじるしく損われることが判つた。したがつて今回は、中性雰囲気下で同じ脱酸剤を添加した時の純脱酸速度だけを求めることにした。坩堝としては、従来より平衡値が比較的よく知られている珪酸を利用し、酸素飽和状態で珪素とマンガン各々単独または複合添加した時の、各脱酸元素、酸素、脱酸生成物の時間的変化を追求した。

II. 実験装置および方法

珪酸スタンプの坩堝(内径 50~55mm)に電解鉄 1.5 kg を入れ、外熱式高周波溶解炉(周波数 20 kc, 出力 15 kW)で真空溶解した後、水分、炭酸ガス、酸素を除いたアルゴンを流量 1 l/mn で流し始めるとともに、Fe₂O₃を加えて酸素を飽和させる。(飽和値は 0.08% O) 所定の温度に 10 分程度保持してから、最初の試料を採取し、直ちに脱酸剤を鉄カプセルに入れて添加した。脱酸剤は従来通り、金属珪素(99.99%)、金属マンガン(99.99%)を用いている。添加後所定の時間毎に 16 分まで、なるべく一定の深さから、試料を約 10 g 採取した。採取法としては、内径 6mm の石英管に注射器を結いで吸上げるとともに、水中で急冷している。

温度は、異種白金ロジウム熱電対(Rh 6%, 30%)を石英保護管に入れて浸漬、測定し、発振器陽極電圧の調整により、±10°C にコントロールした。

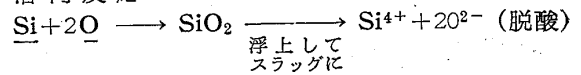
試料の分析法、その他は、既報と全く同様なので、省略する。

III. 実験結果とその考察

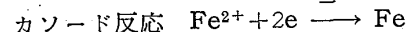
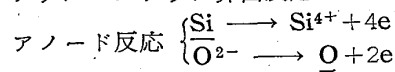
1. 珪素脱酸

珪素脱酸の機構としては、次のように考えられる。すなわち、

i) 浴内反応



ii) メタル・スラッグ界面反応



大気溶解に比べ酸化が少ないことから、界面のカソード反応としては、主に Fe²⁺ の放電だけを考えると、珪素脱酸では、i) の浴内反応と界面の Fe²⁺ と Si⁴⁺ の置換反応が起こる。i) の反応のみが脱酸反応とした場合、その律速段階として、イ) 化学反応速度、ロ) 脱酸生成物の核生成速度、ハ) 浮上速度が考えられるが、イ) については絶対反応速度論から非常に大きいことが判つているので、ロ)、ハ) だけが残る。L. v. Bogdandy などによれば、脱酸剤添加直後に、その時に過飽和度に応じた大きさの核が生成し、その核の浮上途上に、Si, O が拡散して生長することによって脱酸が進行する。本実験の場合に適用すると珪素の添加量によって臨界核の大きさがほとんど変わらないので、添加量の多い方が、濃度勾配が大きいため、拡散したがつて脱酸速度が上昇する。また温度が下ると、平衡定数が減少するため、濃度勾配が大きくなり、同じような結果が得られる。

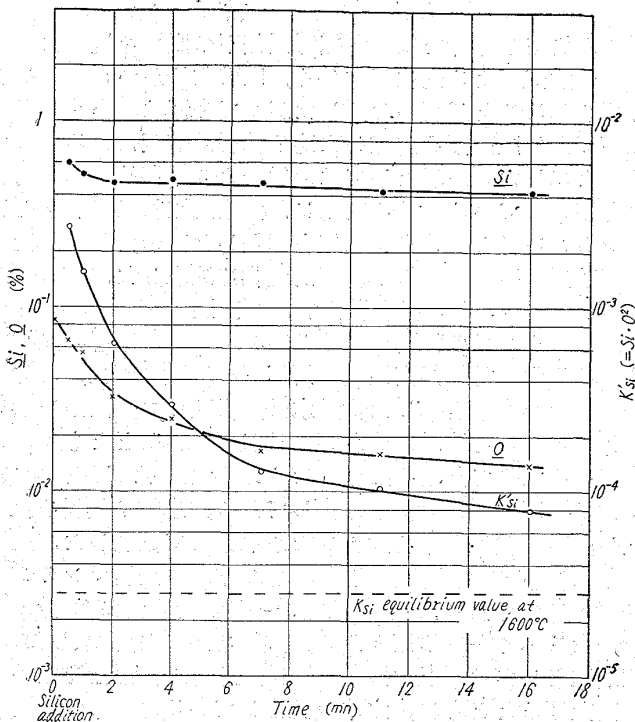


Fig. 1. Run of deoxidation after addition of 0.4% silicon at 1600°C.

このように、脱酸素速度には、浴内の浮上中の生成物への酸素の拡散と、介在物間の凝集が決定的である。

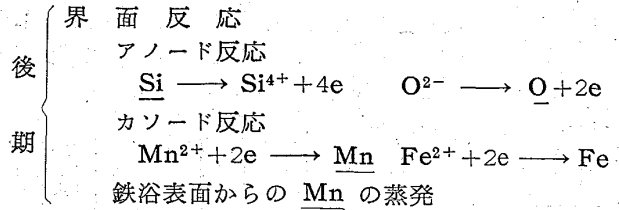
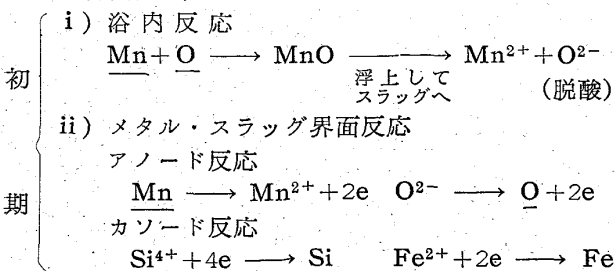
実験結果の一例として、珪素添加量 0.4%, 1600°C における挙動を Fig. 1 に示す。Si は添加直後やや下がるが、その後は、非常にゆっくり減少している。酸素(浮上中の脱酸生成物の酸素を含む)は 7 分まで急減した後は非常にゆっくり下つている。この傾向は、K'si (= Si · O²) についてもいえるが、実験時間内では、平衡値に到達していない。この結果と脱酸生成物の顕微鏡観察や電解抽出の結果を合わせて考えると、7 分程度までに脱酸生成物は完全に浮上分離することが分る。

珪素添加量が増加すると、前に述べた通り、脱酸素速度は上昇し、珪素の減少は遅くなる。

温度を 1660°C にしても、脱酸素速度にはほとんど影響がなかったが、平衡到達速度、したがって生成物の浮上速度がいちじるしく上昇した。(7 分で平衡到達) このように、温度が上がると、溶解酸素の減少速度は下がるが、浴の粘性が下がるために、生成物が凝集、浮上し易いことが判る。

2. マンガン脱酸

この場合機構は、



このように、マンガン添加直後は、Mn と O の浴内反応による脱酸の他、Mn による (SiO₂) の還元で Si が増加するが、Mn が絶えず蒸発しているために、一度スラッグに入った Mn²⁺ も逆に還元され、それとともに、O が増加し、Si が減少し始める。

このような観点により、マンガン添加量 1.5%, 1600°C の時の結果を見ると (Fig. 2) その挙動がよく説明される。すなわち、Mn は添加直後急減してからは直線的 (対数目盛で) に減少する。この勾配は、蒸発速度が拡散によるとして計算した速度恒数と一致する。酸素は 2 分で最低値に達した後、漸次増加している。K'si, Si には、途中で最大値がある点が注目される。K'si が比較的短時間で一定値 (Mn の存在により珪素単独の値よりも低い) をとることは、生成物の浮上が速いことを示唆している。顕微鏡観察によれば、脱酸生成物として、球状の巨大な (50 μ 程度) 鉄、マンガン珪酸塩が 30 s ~ 2mn まで見えた後は、ほとんど何も認められない。

マンガン添加量の増大とともに、珪素還元量も増すので Si → Si⁴⁺ による Mn の補給量が増し、後期のマンガン減少速度、酸素の回復速度も遅くなる。

温度の影響はあまり認められなかったが、1660°C では酸素の回復がやや速い。

マンガンの蒸発が、酸素の挙動を支配すると考え、浴上に珪酸製のリング (内径 20 mm) を浮かせて同様の実験を行なったところ、予想通り、マンガンの減少、酸

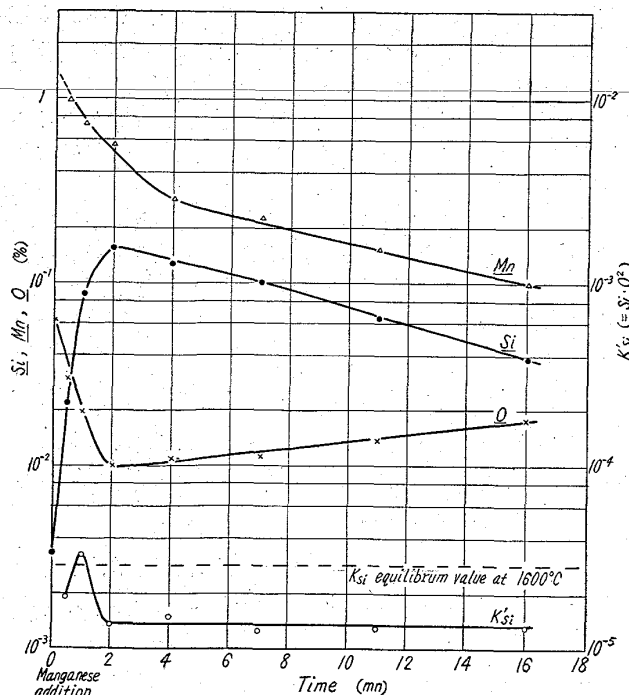


Fig. 2. Run of deoxidation after addition of 1.5% manganese at 1600°C.

669,046, 558,5:669,782=669.74
 (42) 珪素およびマンガンの脱酸速度
におよぼす坩堝材料の影響につ
いて 62222

(鋼の脱酸の速度論的研究—IV)

東京大学工学部

1283~1285

○塩見純雄・佐野信雄・工博 松下幸雄

Effects of Crucible Materials on the Rate of Deoxidation by Use of Silicon and Manganese.

(Kinetic study on deoxidation of steel—IV)

Sumio SHIOMI, Nobuo SANO and Dr. Yukio MATSUSHITA

I 緒 言

珪酸坩堝を用いて珪素脱酸する時は、脱酸生成物 SiO_2 の活量 (a_{SiO_2}) が最終的には 1 になるので、坩堝材料の影響を調べるためにアルミナ、マグネシア、石灰坩堝を用い、 a_{SiO_2} の値を 1 以下にすることにより、脱酸効果がさらに良くなることを期待した。同時に、マンガン単独および珪素とマンガンの複合脱酸を行なつて、坩堝材料による影響を比較した。

II, 実験装置および方法

Fig. 1 の溶解装置を利用して 1.5 kg の電解鉄を溶かし 1600°C で各坩堝の酸化物で飽和した $\text{FeO}-(\text{MeO})_{\text{sat}}$ スラッグ (Me は Ca, Al, Mg, Si) と平衡させた後、脱酸剤を添加し、各元素の時間的变化を求めた。

坩堝材料としての珪酸 (99%)、アルミナ (96%)、マグネシア (91%)、石灰 (約 90%) 粉は、それぞれ坩堝の形にスタンプし、十分乾燥した後、耐火物の筒をかぶせ、周りをアスベストのテープで固く縛つて使用した。

测温、試料採取法などは、既報と全く同様である。

III. 実験結果とその考察

坩堝によつて脱酸前の酸素量が異り 1600°C では、

- SiO_2 : 0.08% O (60%FeO, 40%SiO₂)
- Al_2O_3 : 0.17% O (78%FeO, 22%Al₂O₃)
- MgO : 0.23% O (95%FeO, 5%MgO)
- CaO : 0.09% O (64%FeO, 36%CaO)

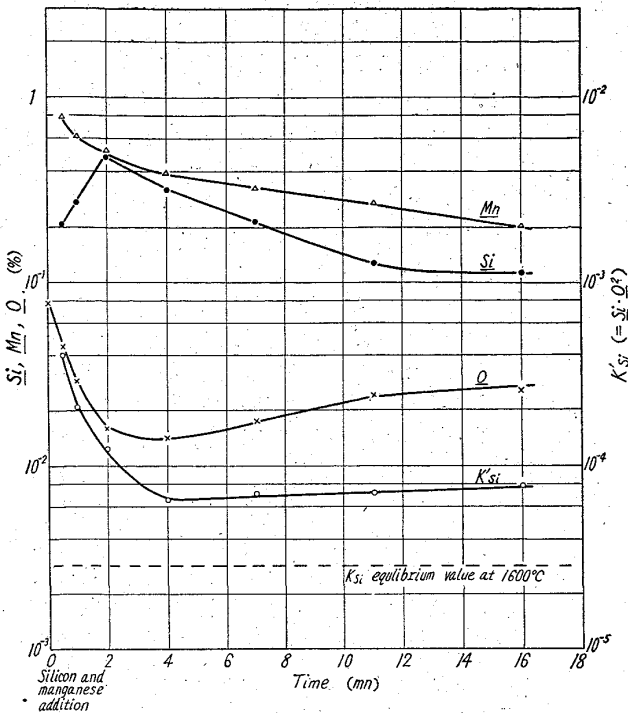


Fig. 3. Run of deoxidation after addition of 0.2% silicon and 0.8% manganese at 1600°C.

素の回復速度は非常に小さくなった。

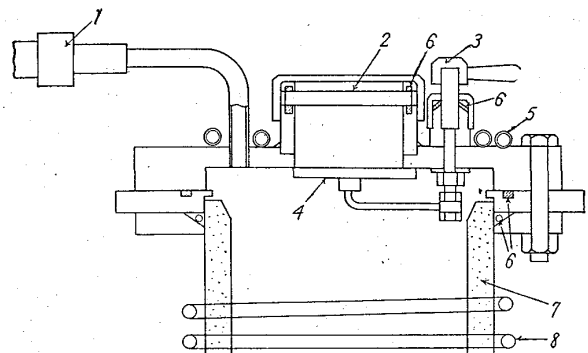
3. 珪素およびマンガンによる複合脱酸

脱酸機構は、マンガン単独の場合とほとんど同じで、ただ珪素添加量が多い場合は、最初から $\text{Si} \rightarrow 4e + \text{Si}^{4+}$ が起こる。Fig. 3 は、Mn 0.8%, Si 0.2% 添加の挙動を示したもので、酸素の減少は、マンガン単独の時と同じく非常に速いが、やはり回復している。生成物としては、4mnまで、大きな珪酸塩が出ている。(1mnで最大)

Si 0.2% と一定にして、Mn 量を増して行くと、Mn 減少速度は変わらないが、0.8% 以上で Si に最大値が現われ、脱酸速度は大きくなる。K'si の値が平衡値より大きく、Si が Mn と平衡すべき値よりも高いことから、 $\text{Si} \rightarrow \text{Si}^{4+} + 4e$ が遅くて Mn の蒸発に追いつかないことが判る。

Si 0.4% と一定の場合は、Si の挙動は 1.2% までマンガンによらず、マンガンも浴上に SiO_2 の薄膜ができるためにほとんど蒸発しない。脱酸速度は 0.8% Mn まで一定で、それ以上ではやや速い。また同一 Mn 量では、珪素を増加すると脱酸速度は遅くなる。

以上の結果から、鉄・マンガン珪酸塩の生成する範囲の添加組成の時は、脱酸速度が非常に大きいことが確認された。添加方法、温度などの影響は省略する。



1. Leak valve.
2. Peep hole and opening for sample-charging and pyrometry.
3. Shutter-operating handle.
4. Shutter.
5. Water-cooling pipe.
6. Rubber packing.
7. Non-transparent quartz tube.
8. Coil.

Fig. 1. Melting furnace for experiment.