

669,046, 558,5:669,782=669.74
 (42) 珪素およびマンガンの脱酸速度 666.78
 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)

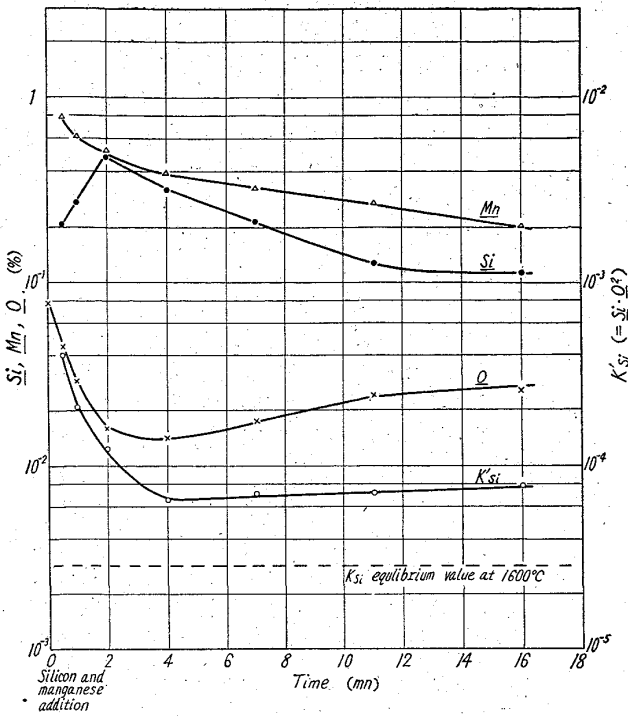


Fig. 3. Run of deoxidation after addition of 0.2% silicon and 0.8% manganese at 1600°C.

素の回復速度は非常に小さくなった。

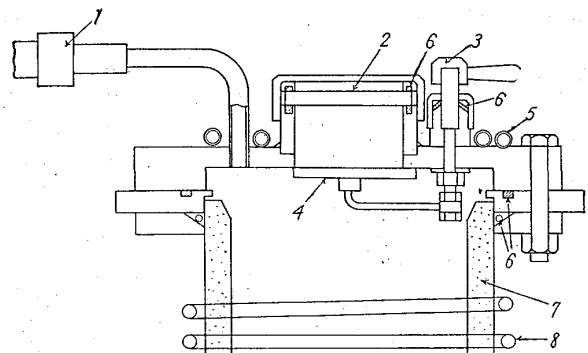
3. 珪素およびマンガンによる複合脱酸

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.

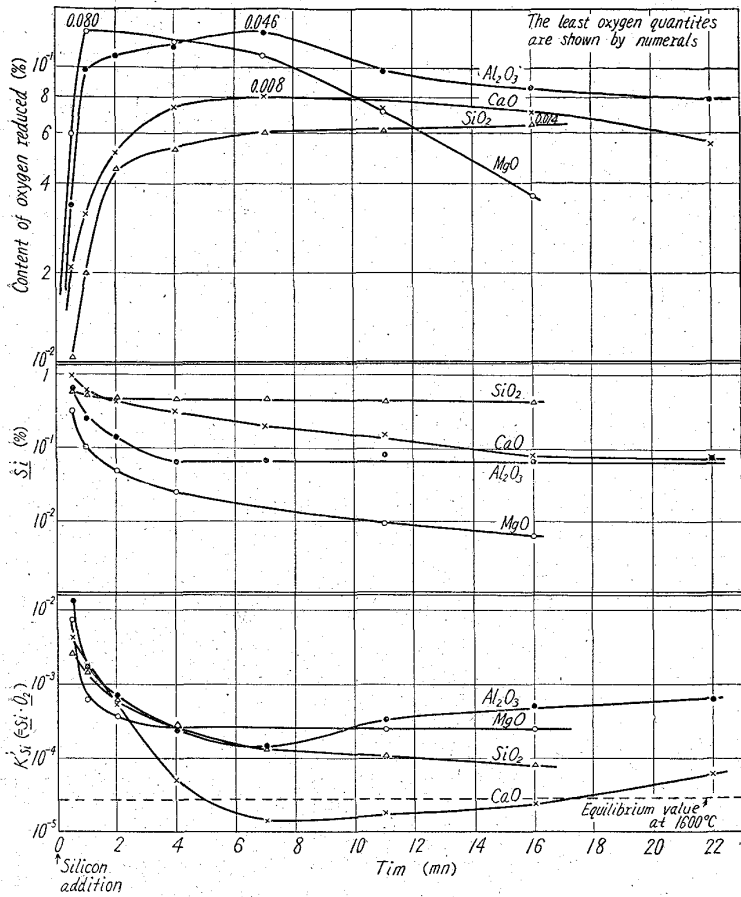


Fig. 2. Effects of crucible materials on deoxidation by use of 0.4% silicon at 1600°C.

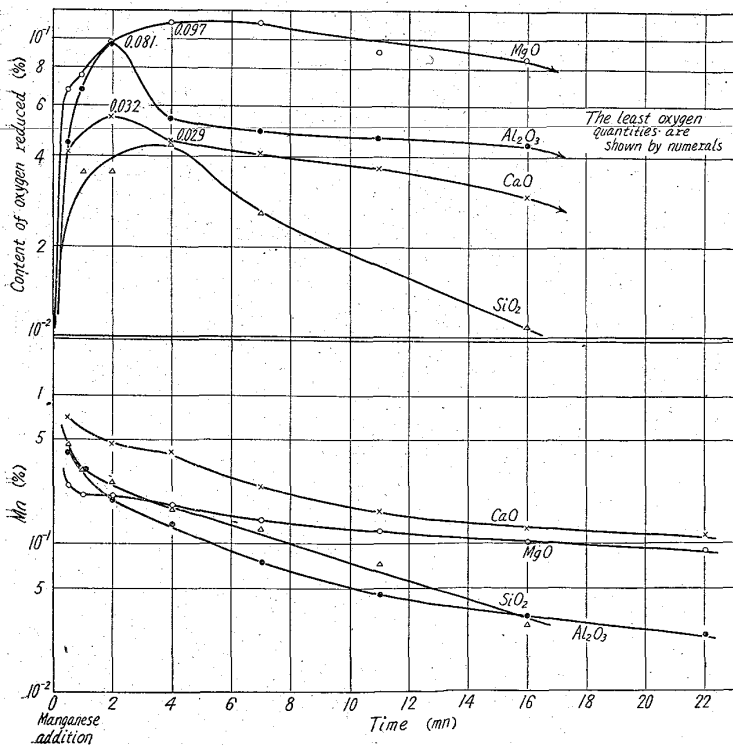


Fig. 3. Effects of crucible materials on deoxidation by use of 0.8% manganese at 1600°C.

とされているので、同量の脱酸剤を添加しても、その到達酸素量は当然異なるはずで、結果の考察には、この点を考慮に入れる必要がある。

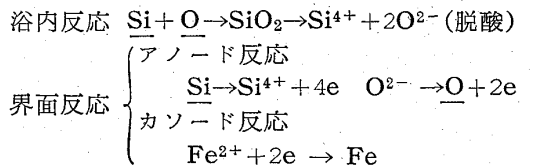
1. 珪素脱酸

珪素を0.4%添加した時の酸素減少量、珪素、 $K'si (=Si \cdot O^2)$ の時間的変化を Fig. 2 に示す。図から分る通り、 SiO_2 、 Al_2O_3 での珪素はやや急減した後、ほぼ一定値をとるが、 CaO では、最初急減した後、対数目盛で直線的に減少し、 MgO でも、これとほぼ似た傾向がある。

酸素については脱酸前の酸素量の多い順に、脱酸速度と酸素回復速度が上昇する。 SiO_2 の場合は、再酸化が起つていないが、 MgO 、 Al_2O_3 ではその程度がいちじるしく、したがって最低到達酸素量は、 SiO_2 、 CaO に比べ相当大きい。

$K'si$ の値は、坩堝によつて全く様子が違い、 SiO_2 では一定値に近づいており、 CaO では珪酸飽和の平衡値の1/2近くで一定値を、 MgO ではその10倍程度で同じく一定値をとつているのに反し、 Al_2O_3 では、一旦最低値に達した後、酸素の回復のためにだんだん増加している。

以上の結果を、既報と同じ機構にしたがつて考察してみる。



前にも述べた通り、脱酸初期は浴内反応が主なので、浮上途中の脱酸生成物に酸素が拡散する速度が律速と考えれば、 MgO 、 Al_2O_3 のように、脱酸前の酸素量の多いものほど、脱酸速度も珪素の減少速度も大きいはずである。しかし、 CaO と SiO_2 では脱酸前の酸素量がほぼ同じなのに、初期の脱酸速度は、 CaO の方が大きいのは、 $Si \rightarrow Si^{4+} + 2e$ の反応が非常に速く、界面の、 $O^{2-} \rightarrow O + 2e$ 反応を抑制しているためと思われる。

一方脱酸後期では、すでに脱酸生成物も浮上し終り、界面反応が支配的なので、スラッグから浴内に脱酸が溶け込んで来る。この速度も、前と同様拡散によるので、脱酸前の (FeO) の多い坩堝ほど、回復速度も大きい。

珪素の界面反応に関してはその反応生成物たる Si^{4+} の活量の小さな CaO 、 MgO (塩基性)では、珪素の減少速度が非常に大きい。この場合、 Si^{4+} のスラッグ内における拡散が支配的と思われる。

$K'si$ が MgO や特に Al_2O_3 で、非常に大きいのは、 $O^{2-} \rightarrow O + 2e$ の界面反応が、他の反応とは独立に速く進む一方、 $Si \rightarrow Si^{4+} + 4e$ の反応が遅いのが原因である。したがってこれらの坩堝では、珪素と酸素の関係は平衡か

ら相当遠いが、CaO では、 $Si \rightarrow Si^{4+} + 4e$ の反応が速いので、平衡に近く、 K'_{Si} は $a_{SiO_2} < 1$ から珪酸飽和の平衡値 ($= 2.8 \times 10^{-5}$ at $1600^\circ C$) よりも低くなっている。

以上の結果から、MgO, Al_2O_3 では脱酸生成物が生成浮上する速度も、酸素の回復速度も速く、CaO では、脱酸生成物の生成速度は SiO_2 と大差ないが、珪素が反応し易いために、最低酸素量が低くなることが結論される。

2. マンガン脱酸

Fig. 3 は、マンガン を 0.8% 添加した時の坩堝材料の影響を示したものである。

マンガンは最初急減した後、直線状に下つているが、この勾配は MgO, CaO, Al_2O_3 , SiO_2 の順に大きくなっている。

酸素の挙動は、珪素脱酸の場合と同様で、脱酸前の酸素量の多い MgO 特に Al_2O_3 の方が、初期の脱酸速度は大きい、珪素脱酸の速度に比べれば、何れの坩堝も相当遅くなっている。

脱酸初期の機構は、珪素脱酸の場合と同じであるが、マンガンとの平衡酸素量は、珪素の場合よりも高いので、濃度勾配、したがって脱酸速度が珪素脱酸よりも小さくなる。脱酸前の酸素量が多いものも、同じく濃度勾配が大きい理由で、脱酸速度が大きい。

マンガンの減少については、初期の浴内反応が速いものほど、最初急減するが、塩基性酸化物と MnO のスラッグは実験温度で固体であること、または MnO の活量が小さいことにより、マンガンの蒸発が妨げられるほか $Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2e$ の反応が SiO_2 , Al_2O_3 に比べ左にずれているので、脱酸後期の減少速度が小さくなるものと考えられる。

3. 珪素およびマンガンによる複合脱酸

珪素 0.2%, マンガン 0.8% 添加の場合につき、坩堝の影響を調べた。(Fig. 4) これによれば、マンガンの減少速度は、初期ではマンガン単独の場合よりも大きい、後期では、 SiO_2 を除きほとんど変化がない。これは、初期ではマンガンが浴内反応でマンガン珪酸塩を作り、後期では SiO_2 坩堝を除き、 SiO_2 の薄膜でマンガンの蒸発が妨げられることがないのが原因である。

一方、珪素の挙動は坩堝によつて全く異り、MgO では 4 mn で 1/20 以下に下るのをはじめ、CaO ではほぼ直線的に、また Al_2O_3 では最初急減した後、ゆつくり下つている。これに反し、 SiO_2 では坩堝の還元で、一度最大値を通過する。一般に、最初の減少速度は珪素単独の場合よりも大きい。酸素については、 SiO_2 以外、珪素、マンガン各単独の場合よりも、脱酸速度が非常に大きくなり、最低酸素量も相当低くなっているが、同時に再酸化速度も大きい。

このように、鉄マンガン珪酸塩の生成する複合脱酸では、脱酸生成物の浮上分離が非常に速いが、この傾向は

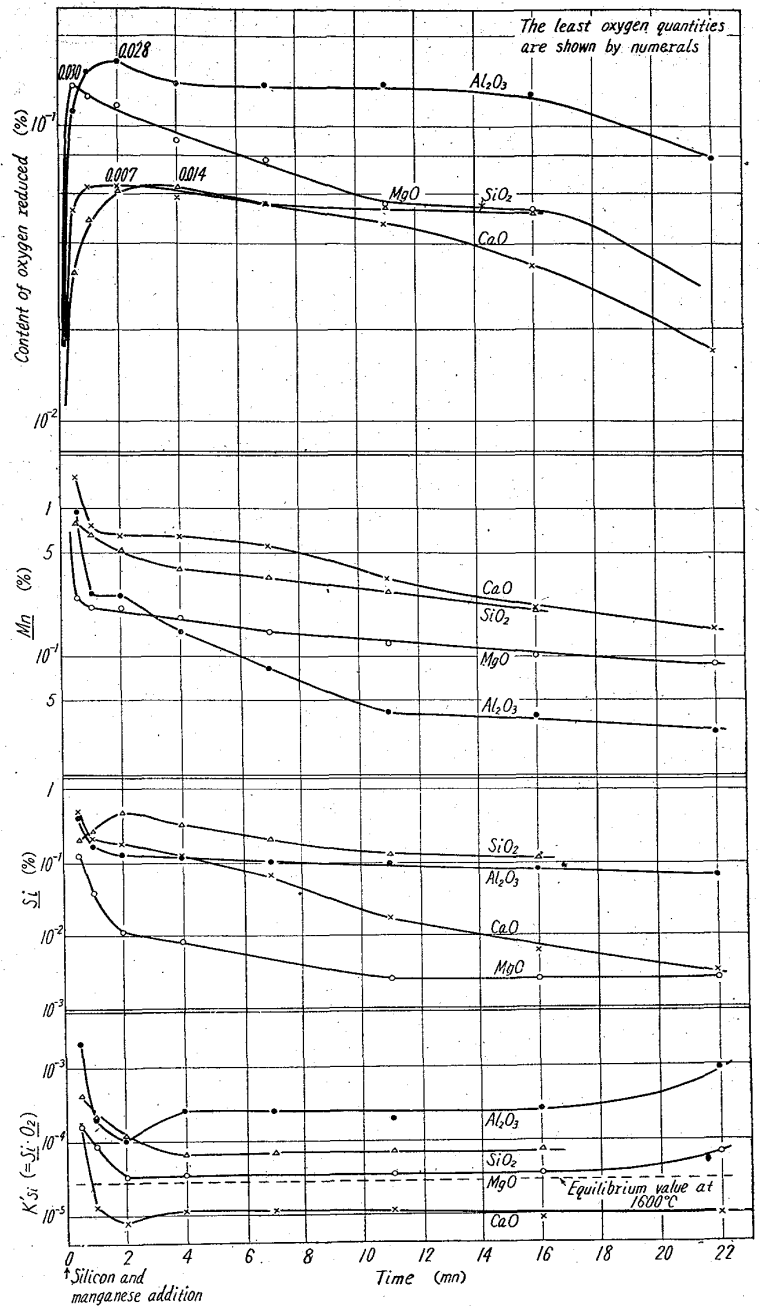


Fig. 4. Effects of crucible materials on deoxidation by use of 0.8% manganese and 0.2% silicon at $1600^\circ C$.

CaO, MgO, Al_2O_3 とも、 SiO_2 に比べいちじるしく大きい。