

Fig. 2. Relation between OH, OH---O, OH--O% and ion-oxygen attraction force of cation added to CaO-SiO₂ system.

が増すと赤外線不透過になるので FeO xide 5.4mol% までしか測定出来なかつたが、Table 1 で試料 O と F-3 を比較して判るように CaO-SiO₂系と大差なく、OH---O が若干増加しているに過ぎなかつた。

以上鋼滓中に水素は OH⁻として存在することを確かめその結合状態が鋼滓組成により変化する様子を明らかにした。

文 献

- 1) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 364~368
- 2) SCHOLZE: Glasstechn. Ber., 32) 1959) s. 81~88, s. 142~152
- 3) 今井, 中山, 大井, 江見: 鉄と鋼, 45 (1959) 9, p. 1080~1082

(43) 脱炭速度におよぼす炭素, 酸素の到達速度の影響

(脱炭反応の速度論的研究—VI)

住友金属工業和歌山製鉄所

理博○藤井 毅彦・浦 知

Effect of Arriving Velocities of C and O on the Rate of Decarbonization in Liquid Iron.

(Kinetics of decarbonization in molten steel—VI)

Dr. Takehiko FUJII and Satoru URA.

I. 緒 言

さきに第1報~第5報^{1)~5)}において脱炭反応を速度論的にとりあつかい、塩基性平炉ならびに高周波炉の実験結果を解析することにより、脱炭反応においては溶鋼中の炭素Cと酸素Oと一酸化炭素CO間の平衡反応C+O⇌COは非常に速く、むしろ鋼滓-溶鋼の界面と気相-溶鉄の界面とを通じて反応物質および生成物が移動する速度ならびに界面付近の拡散速度が重要であることを明

BaO で置換したN-3, B-3 は Table 1 のごとく結合の存在率はほとんど変化しないが band 2 が長波長側にずれており BaO 置換より Na₂O 置換による方が大きい。これは OH---O の O---O 距離が添加金属陽イオンのイオン半径が大きいくほど短くなることを示している。

なお、鋼滓基本系の CaO-SiO₂-FeO xide 系は FeO xide

らかにした。すなわち鋼滓が存在しない高周波炉の脱炭反応は、主として自由表面において、気相から侵入した酸素がCと反応して、直ちにCOとしてふたたび気相に帰ることにあり、Cの到達速度が大なるときは、脱炭速度は気相酸素の到達速度で決まり、Cの到達速度が小なるときは、速度はCの到達速度で決まる。また100t塩基性平炉の脱炭速度を測定した結果、C>0.30%では脱炭速度が炭素濃度に無関係に一定である相当に広い炭素濃度の領域が存在するが、C<0.30%になると脱炭速度の減少は炭素濃度と直線の関係にあることが判明した。

この点は脱炭反応の機構を解明する上に最も重要な問題であり、また現在の塩基性平炉に大量の気体酸素を使用して製鋼能率を増進する製鋼法、さらに直接純酸素のみで精錬を行なう上吹転炉法においてはこの問題が現場的にも重要な段階となる。したがつてわれわれは100, 200t塩基性平炉、実験用高周波炉の実験結果をもとにして、さらにこの点について考察を加えた。

II. 脱炭速度におよぼす溶鋼攪拌の影響

1. 実験装置 この溶解炉は第3報の溶解炉が真空管式10kW高周波発振機(周波数450KC)を使用した溶解重量1.4kgの小型高周波炉であるのに対し、水銀火花式50kW高周波発振機(周波数15~30KC)を使用した溶解重量最大約20kgの大型実験用高周波溶解炉である。そして溶解の際に一定の雰囲気の下で溶解できるように、要所にパッキングを使用した鉄製円筒(640φ×730)内で溶解を行なうものである。溶解には純マグネシアのつぼを使用し、溶解重量は14kgであり、温度の測定は光高温計で行なつたが、常にPt-Pr熱電対で補正して正確を期した。実験方法は第3報と同じく、溶鋼温度を1600°Cに一定にし、所定濃度の酸素を含有した窒素雰囲気(鉄製円筒に入る前の流量7l/mn)中の脱炭速度を測定した。

2. 実験結果

a) 高炭素領域 C; 0.60~1.00%の高炭素領域の気相の酸素濃度がそれぞれ0, 2, 5, 8, 10%の場合の実験の結果は、気相の酸素濃度が一定の場合には、全炭素量は時間とともに直線的に減少し、しかもその直線の傾斜には再現性がある。これは第3報³⁾においても述べたように、脱炭反応は気相酸素濃度が一定の場合には、溶鋼炭素濃度にかかわりなく、一定速度で進行することを示している。また実験結果より気相酸素との反応による脱炭速度を計算するとTable 1に示すように小型炉に比較して約10倍の脱炭速度を示し、この値は酸素分圧にかかわらずほぼ一定であることが判明した。さらにC-O関係も両実験炉の間では著しい差は認められない。

b) 低炭素領域 雰囲気の酸素含有量が5%, C<0.15%での低炭素領域における実験結果より脱炭速度を計算し、脱炭速度とC含有量との関係を示すとFig. 1のとおり、C含有量が極度に減少した場合(約0.02%)の脱炭速度は大型炉は小型炉の約10倍であるが、それよりもC含有量の高い場合(約0.03~0.15%)は大型炉の脱炭速度は小型炉の10倍以上である。例えばC; 0.10%のときの脱炭速度を比較すると約20倍である。またC-O関係は高炭素領域と同様に両実験炉の間には差異は認められない。

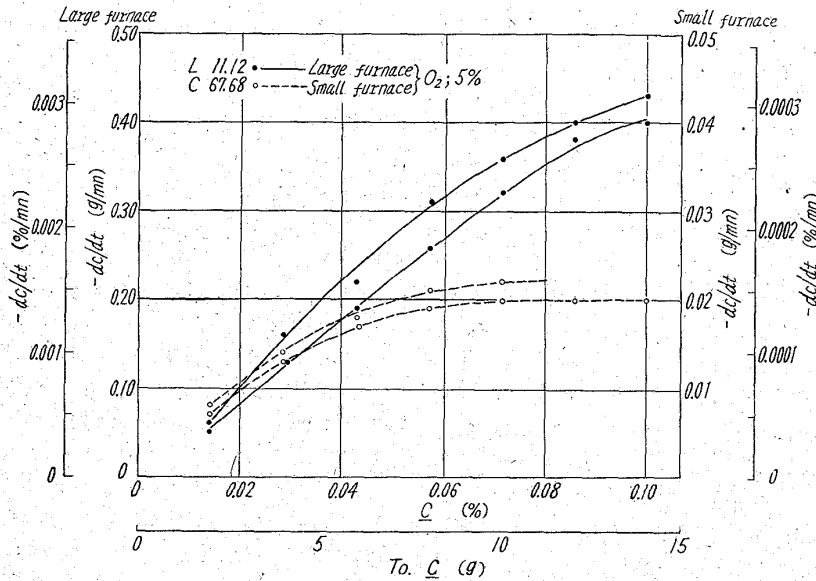


Fig. 1. Total rate of decarbonization by gaseous oxygen vs. C in large and small high-frequency induction furnaces. (Atmosphere: oxygen 5%+nitrogen 95%, 1600°C) -Low carbon range-

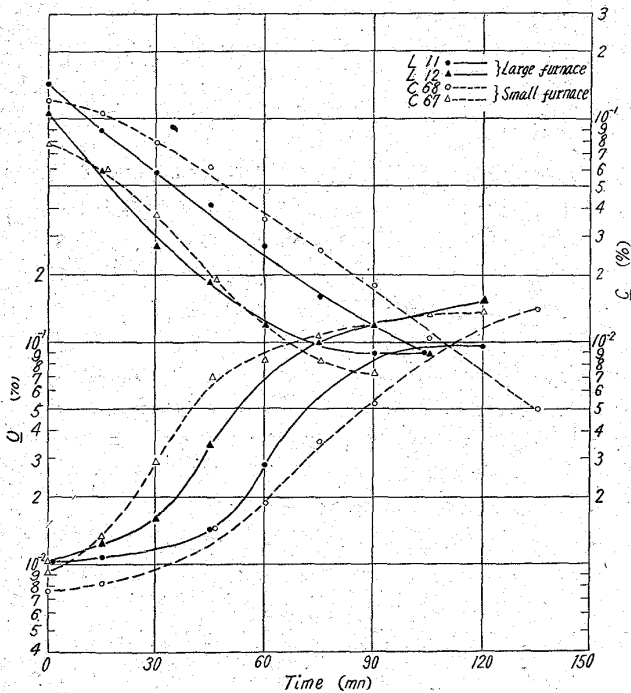


Fig. 2. Carbon removal and oxidation of metal vs. time in large and small high-frequency induction furnaces. (O_2 : 5%, 1600°C) -Low carbon range-

c) 低炭素領域における溶鋼の酸化 低炭素領域における溶鋼の酸化と脱炭との関係を示すと Fig. 2 のようになる。脱炭が早く行なわれると溶鋼も早く酸化し、脱炭と酸化が同一速度で行なわれることを示しており、溶鋼中の $C-O$ が一定の関係を保持しながら脱炭、酸化が進行することがわかる。

3. 結果の考察 これらの小型炉と大型炉の差異の原因について考察を加えてみると、実験装置においても述べたように大型炉の周波数は小型炉に比較して低い。

したがって溶鋼のるつぽ内における攪拌は小型炉に比較して、周波数の低い大型炉の方が大きい。

鋼滓が存在しない高周波炉の脱炭反応は第5報においても述べたように主としてガス相と溶鋼が接触している自由表面において、気相から侵入した酸素が C と反応して直ちに CO としてふたたび気相に帰ることにある。そして自由表面直下には、表面に沿って流れている溶鋼内の C が気相酸素と結合して次第に減少し、薄い酸化鉄皮膜が生成し、さらに自由表面直上には $Fe-O$ 反応が存在し、これらが溶鋼への酸素の侵入に対して一つの障壁となる。

大型実験炉のるつぽの内径は 150φ であり、小型炉のるつぽの内径は 60φ であるから、自由表面積の比は 6.25 である。そして溶鋼中の $C-O$ 関係が変わらないにもかかわらず高炭素領域で小型炉の約 10 倍の脱炭速度を示すことを説明するには大型炉は周波数が低いために溶鋼の攪拌が大きく

自由表面直下の酸化膜の厚さが薄くなり、また自由表面直下の $Fe-O$ 反応相も何らかの変化を示し、気相酸素が到達し易くなったと考えなければならない。つぎに低炭素領域 ($C < 0.15\%$) では溶鋼炭素の到達速度が小さくなり、脱炭速度は溶鋼炭素の到達速度によって決まるから、大型炉の方が溶鋼の攪拌がはげしく、溶鋼炭素の到達速度が増大することにより、脱炭速度 (C : 0.10% で 20 倍) が増大することは容易に説明し得る。また脱炭反応中の $C-O$ 関係が大型炉と小型炉で大差ないことは、脱炭反応が主として自由表面でおこり、気相中の酸素と溶鋼中の炭素が直接反応して脱炭反応が進行することを立証するものである。

III. 塩基性平炉による酸素製鋼の脱炭速度

Fig. 3 に当所の 100 t, 200 t 塩基性平炉において大量の酸素吹精を行なった際の脱炭曲線より計算した脱炭速度と C との関係を示す。吹精酸素量が増加するとともに脱炭速度が大になり、また脱炭速度が C 濃度にかかわらず一定である領域より、 C 濃度に比例して減少する領域に移行する変更点の C 濃度は高くなる。すなわち塩基性平炉においても脱炭速度は反応にあずかる酸素、炭素の到達速度によって決定されるが、吹精酸素量が増加し到達酸素量が増加すると当然それと反応にあずかる溶鋼炭素量は多量を要するようになり、高炭素領域で到達する酸素と溶鋼炭素がバランスし、このような現象がおこるものと考えられる。つぎに 200 t 平炉の脱炭速度は吹精酸素量が同一でも 100 t 平炉に比較して小さい。これは炉容量の差によるものである。

IV. 結 言

脱炭速度におよぼす炭素、酸素の到達速度の影響を実験用高周波炉と塩基性平炉により明らかにし、高周波炉においては溶鋼の攪拌が大きくなると脱炭速度が大きくなり、とくに溶鋼 C の到達速度が脱炭速度を決定する低炭素領域での増大が大きく、また塩基性平炉では吹精酸素量の増加とともに脱炭速度が増大するのは勿論である

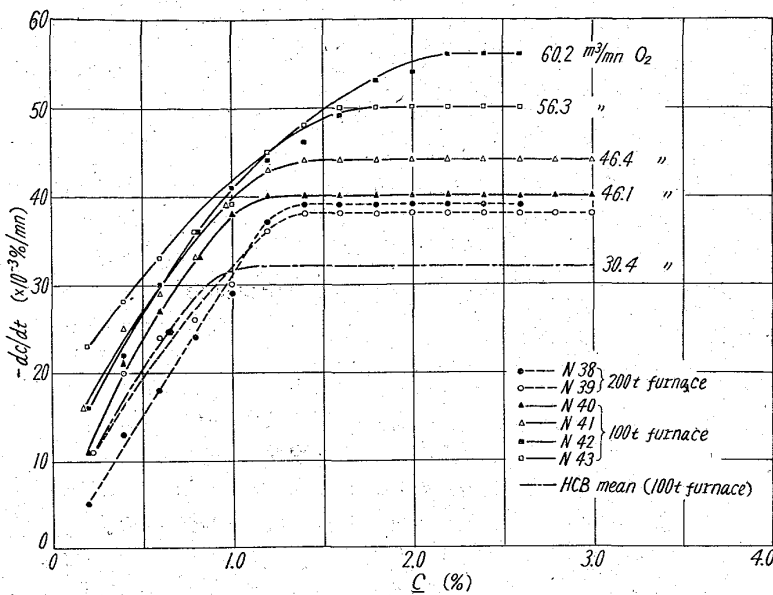


Fig. 3. Rate of decarbonization vs. C in a basic open hearth furnace.

が、脱炭速度が到達酸素量によつて決定される領域より到達溶鋼炭素量により決定される領域に移行する変更点のC濃度が高くなることが判明した。

文 献

- 1) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 45 (1959), 788
- 2) " : " , 45 (1959), 1135
- 3) " : " , 45 (1959), 1248
- 4) " : " , 46 (1960), 12
- 5) " : " , 46 (1960), 473

(44) 脱酸生成物の集合について

日立金属工業安来工場 一安六夫

Gathering Property of Deoxidation Products.

Rokuo ICHIYASU.

I. 緒 言

鋼中非金属介在物は単独で分散している場合と数個が群生している場合と両方あり、強アルミキルド鋼々塊にはしばしば群生集合した介在物が認められる。古くからこの現象は知られているが機構その他についてはあまり知られておらず1種の偏析と考えられているようである。この群生集合介在物は相互に接触しておらず数μ程度隔たつてゐることは興味深い。溶鋼中で懸濁状態の介在物が凝集する場合は当然接触する筈であり、この集合(以下集合と略称)の原因は凝固過程にあるように考えられる。

著者はこの介在物の集合性と脱酸剤の種類、冷却速度、液相固相共存相における介在物の移動などについて調査し、これらの関係を知つた。さらにこの結論と鋼塊内の集合介在物の分布とを対比して吟味した。

II. 実験方法

まず脱酸生成物の種類と冷却速度、介在物の集合につ

いて調べた。Table 1 に示す組成の試料 300~500 g. をタンマン炉で溶解し Fe₂O₃ を酸素として 140~160ppm 添加十分攪拌後 1520~1530°C で Al, Fe-Si, Fe-Si+Al, Ti など脱酸し、Pt-Pt-Rh 熱電対を鋼浴中に挿入し温度を測定しながら冷却した。凝固後別な炉 (900°C に保持) 中に 30mn 保持後空冷した。

この試料の頭部、底部を切り取り清浄度、集合状態、一次晶の大きさをしらべた。集合状態は 0.3mm の直径の視野を 350 倍で観察し、200 視野中に存在する 15μ 以上の介在物を対称とし、構成粒子の個数をしらべた。この際間隙 5~6μ 以内のものを 1 個とした。一次結晶粒度は学振結晶粒度判定図の 1/10 のものと対比して大きさをきめた。清浄度は学振第 3 法によつた。なお溶解ルツボは高アルミナのもので (90% Al₂O₃) ある。

III. 実験結果

Table 1. Chemical composition. (%)

Sample	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cleanliness
SUS 22	0.14	0.39	0.27	0.25	12.71	0.05

予備実験でルツボ材の溶損による生成介在物の集合に対する影響はほとんどないことを確めた。実験結果を一括して Table 2 に示す。集合介在物の数は大きさと構成粒子の数により分類したが、ここでは便宜上 11 個以上集合している。もの数を記して比較資料とした。

1. Al による脱酸生成物の集合

使用 Al は 99% 以上のリボン状のもので、鋼浴中に突込脱酸した。結果は冷却速度が遅いと集合が進み、結晶粒度は粗くなる傾向にある。生成物は角ばつた粒子である。

2. Si による脱酸生成物の集合

Fe-Si (Si 79%) を Table 2 に示す条件で添加、攪拌後冷却し前述の方法で集合度をしらべた。この場合は脱酸生成物は球状の glassy のもので、冷却速度のいかにかわらず集合しない。結晶粒も Al 脱酸に比して粗い。

3. Si+Al 共同脱酸による生成物の集合

Fe-Si 添加したのちさらに Al を突込み脱酸した。この場合は Al 単独脱酸のときと類似して幾分集合しているが Al 単独脱酸に比して少ない。結晶粒も Si 脱酸の場合よりも細かい。

4. Ti による脱酸生成物の集合

Ti (99% 以上) を突込み脱酸した結果では、集合が進行するが、Al 単独脱酸に比して劣る。

以上の 4 者を比較し、冷却速度と対比すると、集合性は Al 脱酸, Ti 脱酸, Si+Al 脱酸, Si 脱酸の順となる。

IV. 固相液相共存相における介在物の移動

センターアルミナルツボ中で試料 2.5 kg を溶解し、