

第 5 会 場 (製 鋼)

(80) 溶鉄中珪素-酸素の平衡におよぼすマンガン影響

名古屋大学工学部

○小島 康・理博 佐野 幸吉

The Effect of Manganese on the Equilibrium between Silicon and Oxygen in the Liquid Iron Alloy.

Yasushi KOJIMA and Kokichi SANO.

I. 緒 言

製鋼反応において珪素およびマンガンは重要な脱酸剤である。これらによる脱酸反応の平衡関係については、従来多くの研究者^{1)~4)}によつて報告されてきたが、その結果は必ずしも一致していない。さらに珪素、マンガによる共同脱酸についての研究は極めて少ない。

KORBER¹⁾らはシリカ飽和スラグと溶鉄とを平衡に達せしめることによつて、珪素マンガンの共同脱酸について研究を行なつた。また、HILTY²⁾らは回転炉を使用してルツボとスラグとの反応を防ぎながら、未飽和 Fe-Mn-Silicate スラグと溶鉄との反応を研究し、珪素マンガンの共同脱酸について、報告を行なつている。

著者らは先に Fe-Cr 合金、および 18-8 ステンレス鋼中における珪素-酸素の平衡関係⁵⁾を明らかにした。そしていろいろの相互作用係数の検討を行なつた結果、珪素の活量係数におよぼすマンガの影響 ($f_{Si}^{(Mn)}$) については明確な数値がなかつた。

本研究では SiO₂ 飽和スラグと溶鉄とを平衡に達せしめることによつて、珪素マンガンの脱酸平衡を求めた。同時に $f_{Si}^{(Mn)}$ を求めた結果を報告する。

II. 実験装置および方法

実験装置および方法についてはすでに発表⁶⁾したものと同一である。水銀間隙火花式高周波炉とガス洗浄装置からなつている。使用したルツボはシリカルツボである。シリカルツボをアルミナ保護ルツボの中へシリカ粉

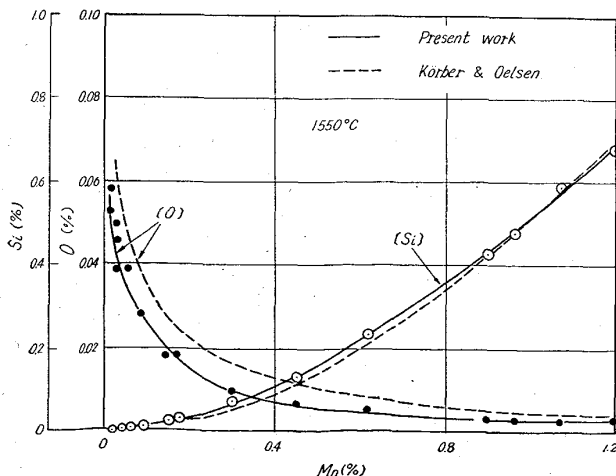


Fig. 1.

でスタンプし、この中へ、Fe₂O₃, MnO₂, SiO₂ を総量で 20 g, 電解鉄, 電解マンガおよび、鉄-珪素(72%)合金を全量で約 150 g 秤量し、ともに挿入した。これをアルゴンガス雰囲気中で、1550°, 1600°, 1650°C に反応系を 1 時間保持し、スラグ-メタル反応を平衡に達せしめた。温度の測定には PtRh(5%) - PtRh(20%) 熱電対を用いた。

溶鉄を 3mm の石英管で吸上げ水中で急冷し、試料を採取した。スラグは炉内で自然放冷を行ない冷却後取り出し、細く砕き分析試料とした。

III. 実験結果

各温度の溶鋼中の成分の濃度関係を Fig. 1, 2, 3 に示した。スラグの分析結果は実験温度いずれの場合も次の濃度範囲になつた。

SiO₂; 50%, FeO; 45%~5%, MnO; 5~45%, 溶

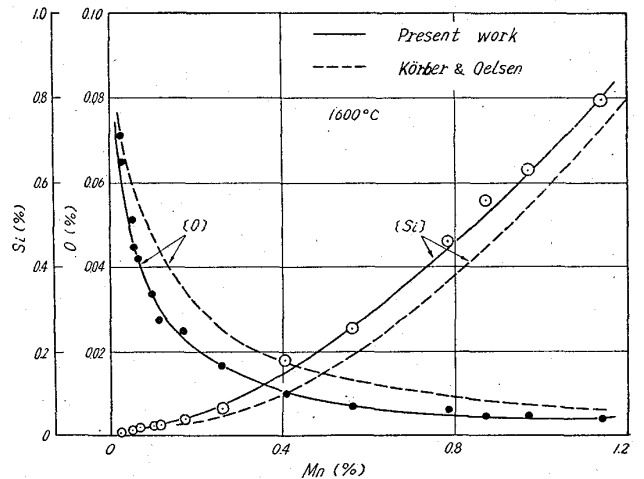


Fig. 2.

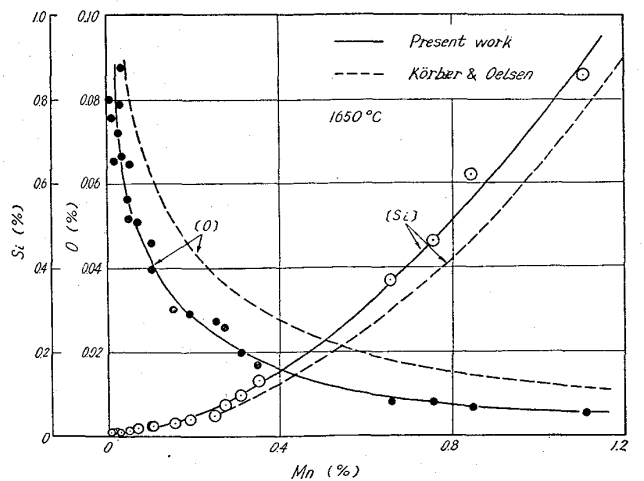


Fig. 3.

Figs. 1, 2, and 3. The effect of manganese on the solubilities of oxygen and silicon in the liquid iron equilibrated with an acidic slag saturated with silica at 1550°, 1600° and 1650°C respectively.

鋼中 Mn 濃度に対応してスラッグ中 MnO は急激に増大し Mn 濃度 0.4% 以上になると増加はゆるやかになる。

マンガン濃度が高くなるにつれて、スラッグとの反応によつて、ルツボ壁は激しく浸食されて、長時間の溶解保持は困難であつた。また温度が、1650°C 以上になるとルツボが浸されて溶解はほとんど不可能であつた。

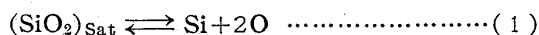
珪素-マンガン、酸素-マンガンの濃度関係は Körber¹⁾らによつて報告されているが、彼らの場合は溶解時間が極めて短かく、また試料採取にも難点があり分析精度においても疑問の余地がある。

マンガン濃度が 0.2% 以下になると珪素濃度は、各温度いずれの場合も 0.05% 以下になつた。珪素の分析はモリブデン酸アンモンによる青色の吸光光度法による比色分析によつたがこの濃度範囲における精度は、Fe⁺⁺⁺の有色イオンや、検量線の数値の減少によつて、相対誤差が急激に増加し、10%~50% になつた。

IV. 考 察

i) 珪素-酸素の平衡

珪素による脱酸反応の平衡は次式によつて表わされる。



$$K_{Si} = a_{Si} \cdot a_0 / a_{SiO_2} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 a_{Si} , a_0 はそれぞれ Si および O の重量% で表わした無限稀薄溶鉄を基準とした活量である。また a_{SiO_2} は SiO_2 の純粋状態を基準とした活量である。したがつて、珪素、酸素の活量はそれぞれ次式によつて示される。

$$a_{Si} = f_{Si} [\%Si] = f_{Si}^{\prime} \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot f_{Si}^{(Mn)} \cdot [\%Si] \dots\dots (3)$$

$$a_0 = f_0 [\%O] = f_0^{\prime} \cdot f_0^{(Si)} \cdot f_0^{(Mn)} \cdot [\%O] \dots\dots (4)$$

また本研究においては、 SiO_2 飽和スラッグであるので $a_{SiO_2} = 1$ である。したがつて (2) 式は次式によつて表わすことができる。

$$K_{Si} = a_{Si} \cdot a_0 = f_{Si}^{\prime} \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot f_{Si}^{(Mn)} \{ f_0^{\prime} \cdot f_0^{(Si)} \cdot f_0^{(Mn)} \}^2 \cdot K_{\prime Si} \dots\dots (5)$$

ただし、

$$K_{\prime Si} = [\%Si] \cdot [\%O]^2 \dots\dots\dots (6)$$

$K_{\prime Si}$ と Mn の関係を実験各温度につき求め、Fig. 4 に示した。 $K_{\prime Si}$ は Mn の増加に伴ない減少する傾向がみられるが、温度の上昇につれてこの傾向は大きくなる。

ii) 珪素の活量におよぼす Mn の影響

(5) 式に用いたいろいろの相互作用係数はすでに多くの研究者によつて報告されている。それらの代表的な数値を、次に記す。

$$\log f_{Si}^{\prime} = (3910/T - 1.77) [\%Si] \dots\dots\dots \text{坂尾}^2) \text{ら} \dots\dots (7)$$

$$= 0.029 [\%Si] \dots\dots \text{J. Chipman}^7) \dots (8)$$

$$\log f_{Si}^{(O)} = -0.24 [\%O] \dots\dots \text{坂尾}^2) \text{ら} \dots\dots (9)$$

$$= \{ 0.21 - 0.33 [\%Si]^{-0.5} \} [\%O] \dots\dots \text{Gokcen}^3) \text{ら} \dots\dots (10)$$

$$\log f_0^{\prime} = (-1750/T + 0.76) [\%O]$$

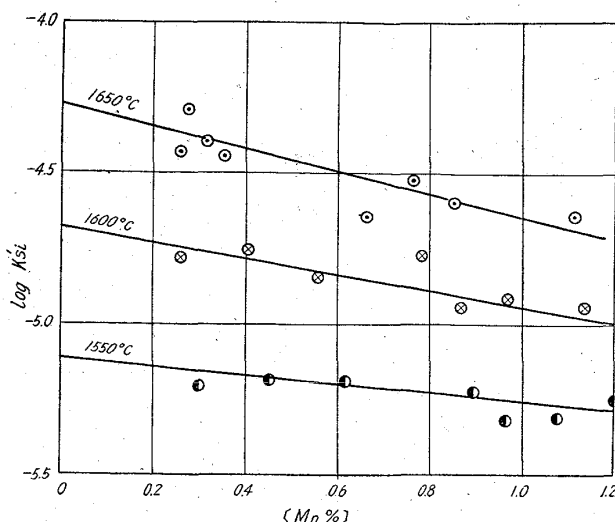


Fig. 4. Relation between K'_{Si} and manganese.

$$\dots\dots\dots \text{坂尾}^2) \text{ら} \dots\dots\dots (11)$$

$$\log f_0^{(Si)} = -0.137 [\%Si] \dots\dots\dots \text{的場}^4) \text{ら} \dots\dots\dots (12)$$

$$= 0.12 [\%Si] - 0.38 [\%Si]^{0.5} \dots\dots\dots \text{Gokcen}^3) \text{ら} \dots\dots (13)$$

$$\log f_0^{(Mn)} = 0 \dots\dots\dots \text{Chipman}^7), \text{および郡司}^9) \text{ら} \dots\dots (14)$$

第 (5) 式を変形して、

$$\log f_{Si}^{(Mn)} = \log K_{Si} - \log f_{Si}^{\prime} \cdot f_{Si}^{(O)} \times \{ f_0^{\prime} \cdot f_0^{(Si)} \cdot f_0^{(Mn)} \}^2 \cdot K_{\prime Si} \dots\dots\dots (15)$$

(7), (9), (11), (12), (14), 式のそれぞれの相互作用係数を代入して計算すると、(15) 式の右辺第 2 項は Mn 濃度 0 において、 $\log K_{Si}$ と等しくなる。このようにして求めた K_{Si} は的場らによつて報告されている K_{Si} とよく一致した。

$f_{Si}^{(Mn)}$ と、マンガンとの関係を実験各温度につき求めて図示したのが、Fig. 5 である。マンガンの濃度により、 $f_{Si}^{(Mn)}$ は増加することを示している。この勾配から、 $\log f_{Si}^{(Mn)}$ がマンガンの濃度関数として求められる。

$$\log f_{Si}^{(Mn)} = 0.13 [\%Mn] \dots\dots\dots 1550^\circ C$$

$$= 0.30 [\%Mn] \dots\dots\dots 1600^\circ C$$

$$= 0.50 [\%Mn] \dots\dots\dots 1650^\circ C$$

温度が高くなるほど $f_{Si}^{(Mn)}$ が大きくなることは、他の相互作用係数と異なつた傾向を示している。計算に用いた。他の相互作用係数に原因するのか。あるいは $f_{Si}^{(Mn)}$ にそのような性質があるのか。さらに将来正確な測定をする必要がある。

V. 結 言

i) SiO_2 飽和スラッグと溶鋼とを平衡にさせ、珪素-酸素の平衡恒数を求めた結果、的場らによつて報告されている従来の結果とよく一致した。

ii) $f_{Si}^{(Mn)}$ を求めた結果、1550°, 1600°, 1650°C の各温度につき、次の結果が得られた。

$$\log f_{Si}^{(Mn)} = 0.13 [\%Mn] \dots\dots\dots 1550^\circ C$$

$$= 0.30 [\%Mn] \dots\dots\dots 1600^\circ C$$

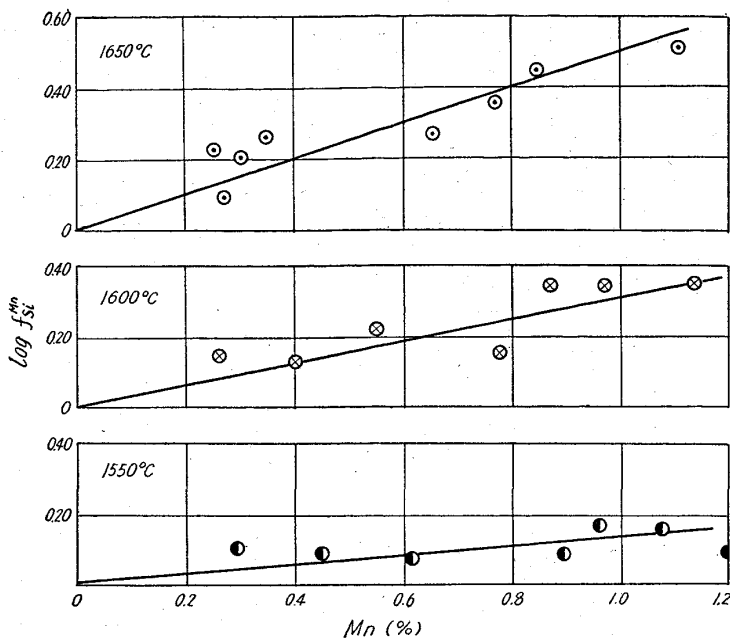


Fig. 5. The effect of the temperature on the values of for the concentration of manganese less than 1.2%.

$$=0.50[\%Mn] \dots\dots\dots 1650^{\circ}C$$

文 献

- 1) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst., 15 (1933) p. 271
- 2) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950) p. 425
- 3) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 192(1952), p. 171
- 4) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼 45 (1959), p. 1328
- 5) 小島, 佐野: 鉄と鋼 (38年9月18日受付) 投稿中.
- 6) 小島, 佐野: 鉄と鋼 (39年1月号の予定, 38年6月15日受付)
- 7) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel. Inst. (U. K), 180 (1955), p. 97
- 8) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 9) 郡司, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 758

(81) 溶鉄と塩基性スラッグ間のマンガン移動速度について

(鋼の脱酸の速度論的研究—VII)

東京大学工学部 ○佐野 信雄
 “ 塩見 純雄
 “ 工博 松下 幸雄

On the Manganese Transfer Rate between Molten Iron and Basic Slag.

(Kinetic study on the deoxidation of steel—VII)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI and Dr. Yukio MATSUSHITA.

I. 結 言

前報の酸性スラッグによる拡散脱酸の研究に引き続き、実際の利用度が高い塩基性スラッグと溶鉄間の反応速度を扱うことにした。この方面の研究は、若干の平衡論的なものがある上、現場的な速度論的研究も枚挙に暇がないが、実験室的な厳密な意味での反応機構を解明したものは少ないように思われる。これは、スラッグと溶鉄を同時に溶かせるような坩堝が入手できなかったことに帰因すると考えられるが、たまたま当研究室においてこの条件を満たす石灰坩堝が製作できたので、この坩堝を使用して前記の研究目的に沿った実験が可能になった。しかし、坩堝の製作条件がまだ十分とはいえないので、本報では比較的实验の容易なマンガン溶鉄-スラッグ間の移動に焦点を合わせざるをえなかった。

II. 石灰坩堝の製作

H. VOM ENDE²⁾の石灰坩堝製作法にヒントを得て70%CaO, 30%TiO₂の混合物粉で予め坩堝状に成型した後、CaO-TiO₂系の共晶温度(約1690°C)以上に一定時間加熱して一部液相を出す。この処理によつて、坩堝は相当収縮するが後で温度を下げた時に表面が非常に緻密になり、スラッグを浸透する恐れがなくなった。われわれの実験条件では、炭素抵抗炉を用いたために、石灰の一部がカーバイドになる結果、後で鉄を溶かした時に炭素が若干(0.02%~0.05%)混入したが、炉の選択次第では十分良好な石灰坩堝が製作できると期待される。

III. 実験方法

前記の処理をした坩堝を1600°Cに下げた後、電解鉄300gを溶解した。つぎに所定成分に配合したスラッグを鉄製カプセルに入れ、溶鉄直上で予熱半溶融してから、カプセルの底を溶鉄に接触させてスラッグを溶鉄上にのせた。この後は、前報とまったく同じ方法で、溶鉄とスラッグの試料を採取し、分析に供した。塩基性スラッグでは、Fe³⁺が問題になるが、便宜上ΣFeとして分析した。

なお、石灰坩堝と比較する意味で、市販の高級MgO坩堝を用いて、2, 3の実験を行なった。

IV. 実験結果と考察

1. 高酸素溶鉄とスラッグとの反応