

Fig. 5. The effect of the temperature on the values of $\log f_{Si}$ for the concentration of manganese less than 1.2%.

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

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

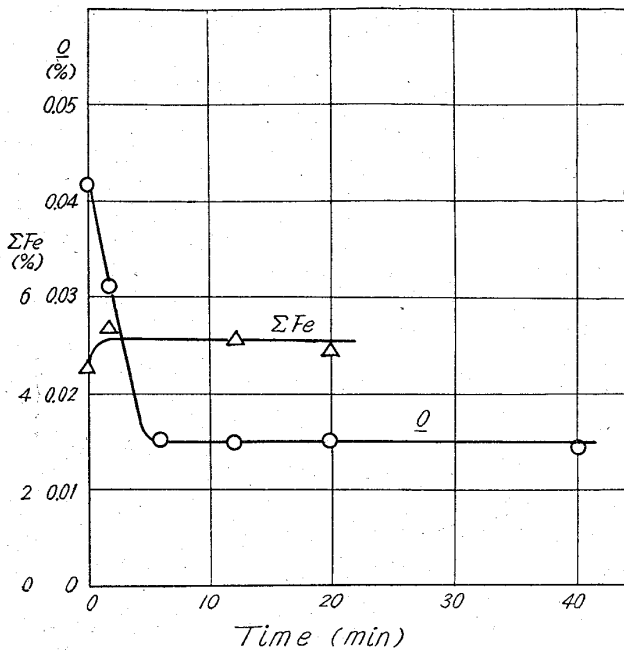
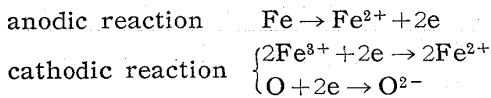


Fig. 1. \underline{O} and ΣFe contents versus time, initial conditions: $\Sigma Fe \approx 5\%$.

Fig. 1 は、約 0.04% \underline{O} を含む溶鉄と $\Sigma Fe \approx 5\%$ の石灰飽和 (厳密には $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和 CaO 53%, SiO_2 41%) スラッグとを反応させた結果である。これによれば、反応は非常に速く、5分後からすでに平衡に到達している。この反応速度は、同じ ΣFe 量の珪酸飽和スラッグの場合に比べてかなり大きい。 $\Sigma Fe \approx 20\%$ のスラッグと 0.10% \underline{O} の溶鉄の場合は、脱酸速度が Fig. 1 よりもさらに大きくなっている一方、 ΣFe も急増している。

この場合の反応式は次のように書き表わされる。



この式で $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ の反応を加えたのは、溶鉄と反応する前のスラッグの Fe^{3+} , Fe^{2+} とカプセルの Fe とが十分平衡していなかったことを考慮したためである。ただし、この反応が起つても、 ΣFe の値には影響がないので、本実験結果からは検出が困難であるが、 Fe^{3+} 量がよほど多くない限り、その反応量はわずかであろう。

本実験結果によれば、脱酸速度は初期酸素量にほぼ比例して、 ΣFe には依存しないので、Wagner³⁾ の拡散支配による反応式を適用すれば、溶鉄バルクから鉄・スラッグ界面への酸素の移動が全反応を律速すると推定される。したがって石灰飽和スラッグの場合は、スラッグ中の O^{2-} がフリーであるために、フリーの O^{2-} が存在しない珪酸飽和スラッグに比べてスラッグ側の拡散抵抗が無視できる結果、脱酸速度が大きくなると考えられる。

2. 含マンガンスラッグと溶鉄との反応

次に、 Mn^{2+} を含むスラッグと溶鉄とを反応させて、スラッグから溶鉄にマンガンを移動させた。Fig. 2 は

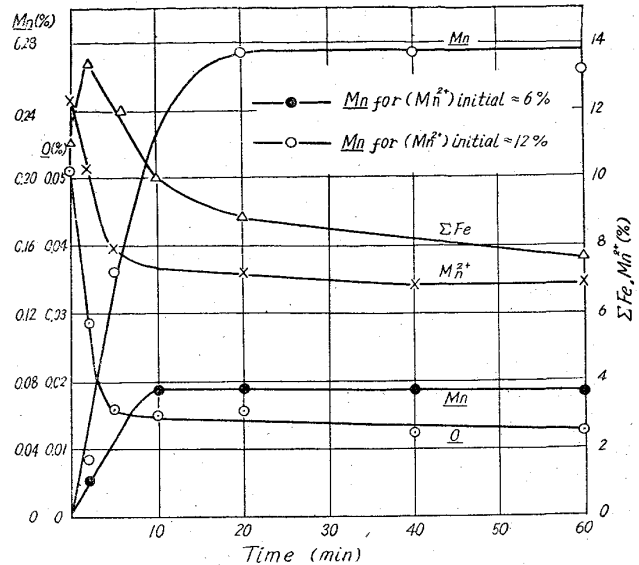
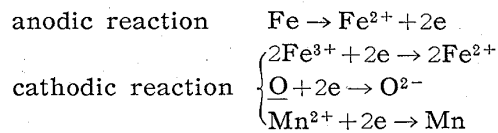


Fig. 2. \underline{Mn} , \underline{O} , ΣFe and Mn^{2+} contents versus time, initial condition: ΣFe 11%, Mn^{2+} 12%.

$Mn^{2+} \approx 12\%$, ΣFe 11% のスラッグと溶鉄との反応結果を示すもので、 $Mn^{2+} \approx 6\%$, ΣFe 11% スラッグの場合の \underline{Mn} 量の変化も併示した。Fig. 1 の場合と同様、酸素が急激に減少している一方、マンガン反応も徐々に進んでいる。マンガンの増加速度は、上記 $Mn^{2+} \approx 12\%$ の場合の方が、 $Mn^{2+} \approx 6\%$ の場合の約 2 倍になっている。

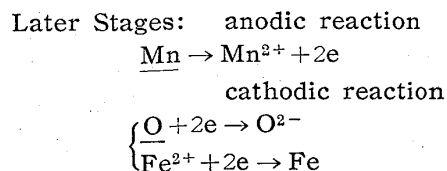
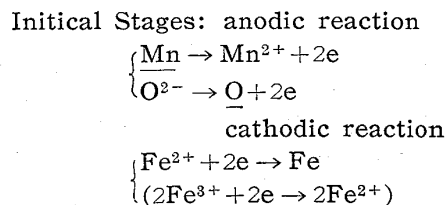
これらの反応を式で表わせば、



前項と同様な考察から、脱酸速度は、溶鉄バルクから溶鉄・スラッグ界面への酸素の移動速度、マンガンの増加速度はスラッグバルクから界面へのマンガンイオンの移動速度に支配されていることが推測される。

3. 含マンガン溶鉄とスラッグとの反応

Fig. 3 はマンガン 0.2% を含む溶鉄と $\Sigma Fe \approx 17\%$ の $CaO_{sat} - SiO_2 - FeO_n$ スラッグとの反応結果である。この場合の特徴は、溶鉄中の酸素が一旦増加した後、再び減少することである。すなわち、 ΣFe の多いスラッグと接触した当初は、



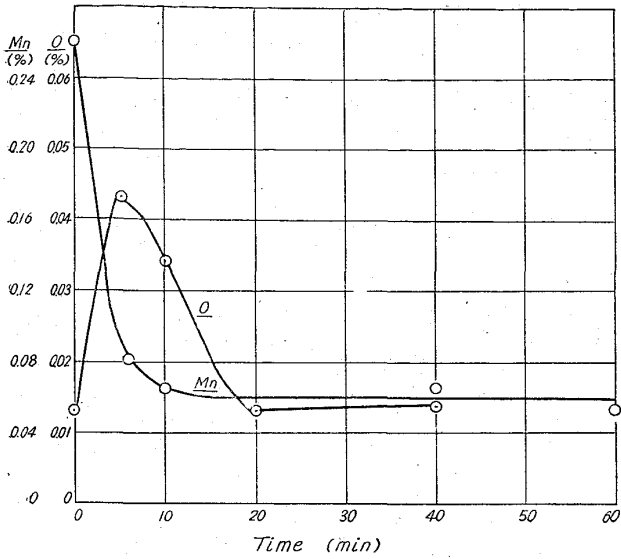


Fig. 3. Mn and O contents versus time, initial conditions: Mn 0.2%, Σ Fe 17%.

溶鉄中の酸素が増加するが、 Σ Fe と O とが平衡に到達した後は、 Σ Fe が減少するにつれて酸素量も減少するもので、この間の反応式は、前記のように書き表わされる。

Fig. 3 の場合と対照的に Mn ≈ 0.8% の溶鉄と Σ Fe ≈ 11% の反応の場合は、このような酸素の特異性は現われず、酸素量にはほとんど変動がない。マンガンの移動速度は、Fig. 3 の場合よりも大きく、一般に (Mn%) initial に比例するようである。

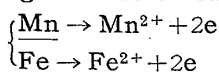
すなわち、Mn を 0.8% と一定にして Σ Fe を 27% にした場合も、マンガンの移動速度には変化がないが、酸素の上述のような最大値が現われた。

このような実験結果から推察すると、 $\text{Mn} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}$ の反応は、溶鉄中マンガンのバルクから界面への移動が律速段階である。

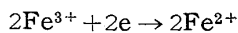
4. 含マンガン溶鉄と含マンガンスラグとの反応

3. のスラグに Mn^{2+} を加えた場合の影響を調べた。Fig. 4 は Mn 0.2% の溶鉄に Σ Fe ≈ 13%, Mn^{2+} ≈ 8% の $\text{CaO}_{\text{sat}}\text{-SiO}_2\text{-MnO-FeO}$ スラグを反応させたもので、溶鉄のマンガンの減少速度は、 Mn^{2+} を含まないスラグの場合と比べてやや小さいが大差はない。酸素量には、前にも述べたような最大値が見受けられる。 Σ Fe をそのままにして、 Mn^{2+} ≈ 14% にすると、Mn は一度短時間ではあるがやや減少してから、急速に増加した。この増加速度は、Mn を予め含まない場合 (Fig. 2) とほとんど等しくなっている。なお、酸素量にはほとんど変動がない。この反応を示せば次のようになる。

Initial Stages: anodic reaction



cathodic reaction



Later Stages: anodic reaction

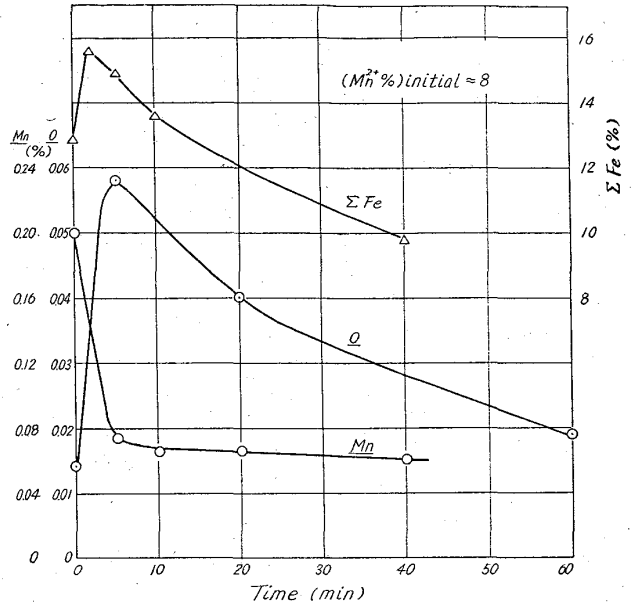
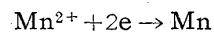


Fig. 4. Mn, O, and Σ Fe contents versus time, initial conditions: Mn 0.2%, Σ Fe 13%.

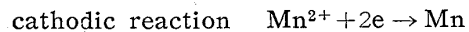
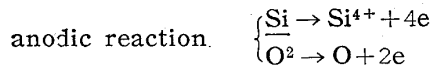
cathodic reaction



Mn 0.8% の溶鉄と Σ Fe ≈ 4, Mn^{2+} ≈ 12% の $\text{CaO}_{\text{sat}}\text{-SiO}_2\text{-MnO-FeO}$ スラグとの反応では、Mn が急激に減少した。

5. 含珪素溶鉄と含マンガンスラグとの反応

Fig. 5a) は Mn^{2+} 7% のスラグと Si 0.2% の溶鉄、Fig. 5b) は Mn^{2+} 9% のスラグと Si 0.5% の溶鉄との反応結果である。いずれの場合も、Si が急減しているのに対応して、Mn が急増しており、この速度は Si を含まない場合よりもかなり大きい。この反応は、次のように考えられる。



Si が多い Fig. 5b) の場合は、最初のうち酸素量が変化しないが、Fig. 5a) の Si が少ない場合は、最初から酸素が増加している。

マンガンの増加速度が、(Si %) initial に比例する実験結果を前記 Wagner 式に適用すれば、Si の溶鉄バルクから二相界面への拡散が律速すると考えられる。しかし、この結論は界面での反応自身が非常に速いことを仮定しているの、この点については、T. B. KING⁴⁾ の指摘するような SiO_4^{4-} の生成反応速度の程度を検討する必要がある。

6. 溶鉄とマグネシア飽和スラグとの反応

同じ塩基性ではあるが、マグネシア飽和スラグは石灰飽和スラグとかなり性質を異にするようである。

酸素量の多い溶鉄と Mn^{2+} ≈ 17%, Σ Fe ≈ 15% のマグネシア飽和スラグとの反応結果によれば、Mn がほとんど増加しないのに対応して酸素量もほとんど変らな

