

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

$\equiv 0.50[\% \text{Mn}]$ 1650°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) 溶鉄と塩基性スラグ間のマングンの移動速度について

(鋼の脱酸の速度論的研究—VII)

東京大學工學部

○佐野 信雄

11

海昌 紹雄

11

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. 緒 言

前報¹⁾の酸性スラッジ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ジと溶鉄間の反応速度を扱うことにした。この方面的研究は、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と思われる。これは、スラッジと溶鉄とを同時に溶するような坩堝が入手できなかつたことに帰因するとられるが、たまたま当研究室においてこの条件を満たす灰坩堝が製作できたので、この坩堝を使用して前報研究目的に沿つた実験が可能になつた。しかし、坩堝製作条件がまだ十分とはいえないで、本報では比実験の容易なマンガンの溶鉄-スラッジ間の移動に合わせざるをえなかつた。

II. 石灰堆塙の製作

H. VON ENDE ら²⁾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。この処理によって、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 300 g を溶解した。つぎに所定成分に配合したスラッジ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ジを溶鉄上にのせた。この後は、前報とまつたく同じ方法で、溶鉄とスラッジの試料を採取し、分析に供した。塩基性スラッジでは、 Fe^{3+} 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 の実験を行なつた。

IV. 實驗結果と考察

1. 高酸素溶鉄とスラッグとの反応

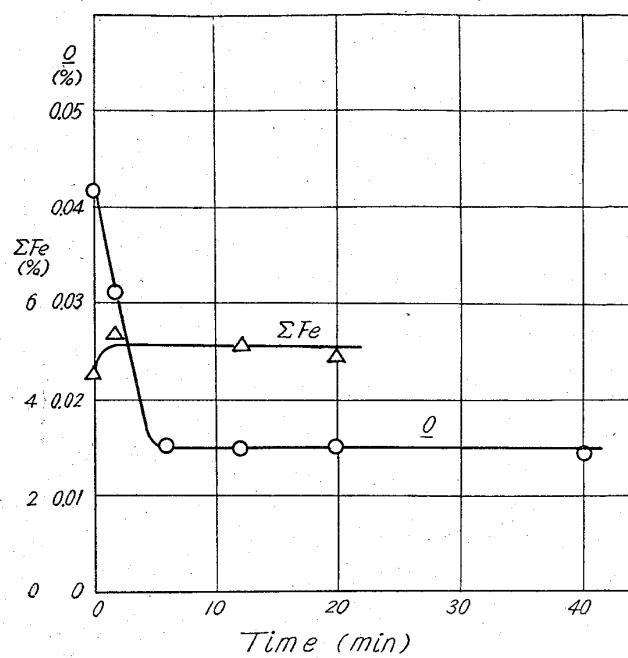
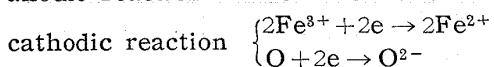


Fig. 1. O and Σ Fe contents versus time, initial conditions: Σ Fe = 5%.

Fig. 1 は、約 0.04% O を含む溶鉄と Σ Fe = 5% の石灰飽和（厳密には $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 鮫和 CaO 53%, SiO₂ 41%）スラッガ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 Σ Fe 量の珪酸飽和スラッガの場合に比べてかなり大きい。 Σ Fe = 20% のスラッガと 0.10% 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、 Σ Fe 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 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の反応を加えたのは、溶鉄と反応する前のスラッガの Fe^{3+} , Fe^{2+} とカプセルの Fe とが十分平衡していなかつ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、 Σ Fe 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、 Σ Fe 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・スラッガ界面への酸素の移動が全反応を律速すると推定される。したがつて石灰飽和スラッガの場合は、スラッガ中の 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ガに比べてスラッガ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. 含マンガンスラッガと溶鉄との反応

次に、Mn²⁺ を含むスラッガと溶鉄とを反応させて、スラッガから溶鉄にマンガンを移動させた。Fig. 2 は

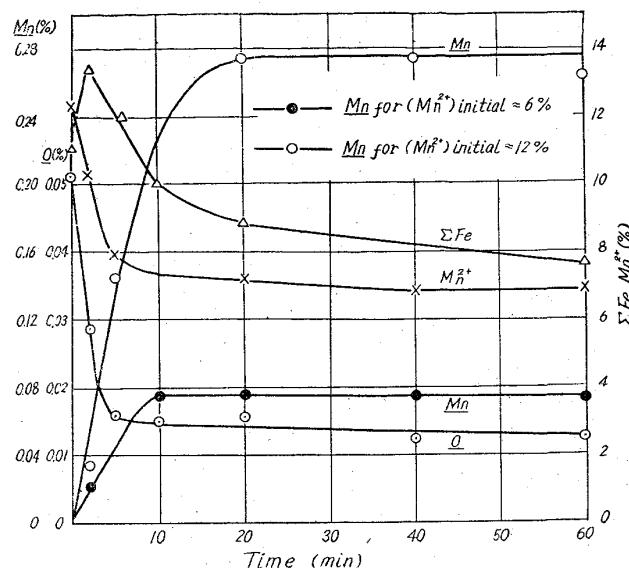
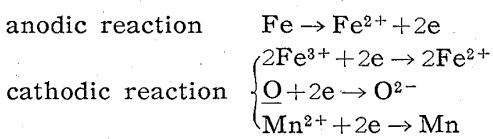


Fig. 2. Mn, O, Σ Fe and Mn²⁺ contents versus time, initial condition: Σ Fe 11%, Mn²⁺ 12%.

Mn²⁺ ≈ 12%, Σ Fe 11% のスラッガと溶鉄との反応結果を示すもので、Mn²⁺ ≈ 6%, Σ Fe 11% スラッガの場合の 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、マンガンの反応も徐々に進んでいる。マンガンの増加速度は、上記 Mn²⁺ ≈ 12% の場合の方が、Mn²⁺ ≈ 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、

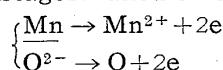


前項と同様な考察から、脱酸速度は、溶鉄バルクから溶鉄・スラッガ界面への酸素の移動速度、マンガンの増加速度はスラッガバルクから界面へのマンガニイオンの移動速度に支配されていることが推測される。

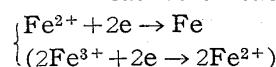
3. 含マンガン溶鉄とスラッガとの反応

Fig. 3 はマンガン 0.2% を含む溶鉄と Σ Fe ≈ 17% の CaO_{sat}-SiO₂-FeOn スラッガ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、 Σ Fe の多いスラッガと接触した当初は、

Initial Stages: anodic reaction



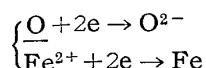
cathodic reaction



Later Stages: anodic reaction



cathodic reaction



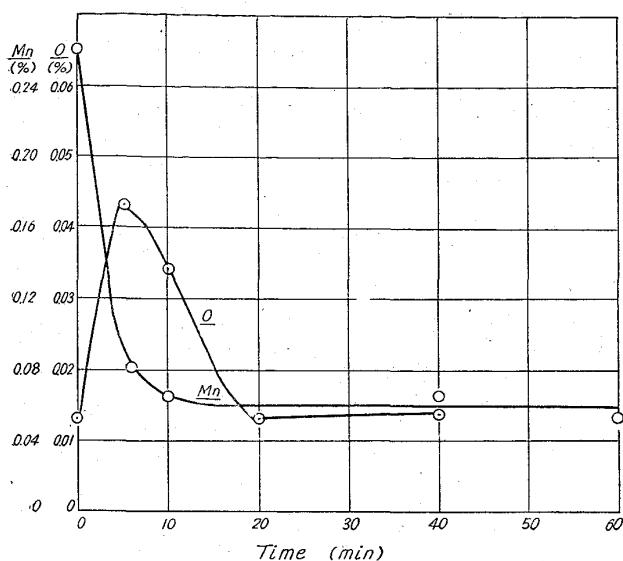


Fig. 3. Mn and O contents versus time, initial conditions: Mn 0.2%, Σ Fe 17%.

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。

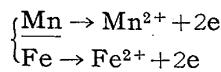
すなわち、Mn を 0.8% と一定にして Σ Fe を 27% にした場合も、マンガンの移動速度には変化がないが、酸素の上述のような最大値が現われた。

このような実験結果から推察すると、 $Mn + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe$ 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。

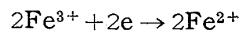
4. 含マンガン溶鉄と含マンガスラッガとの反応

3. のスラッガに 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%, $Mn^{2+} \approx 8\%$ の $CaO_{sat}-SiO_2-MnO-FeOn$ スラッガを反応させたもので、溶鉄のマンガンの減少速度は、Mn²⁺ を含まないスラッガ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、 $Mn^{2+} \approx 14\%$ 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

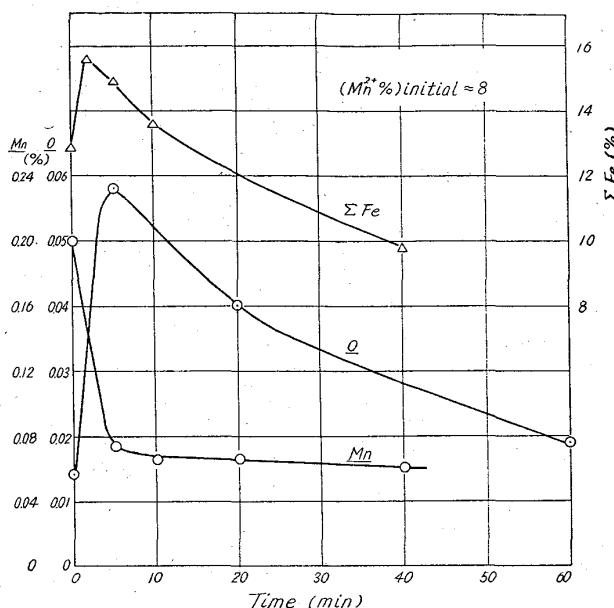
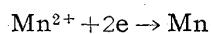


Fig. 4. Mn, O, and Σ Fe contents versus time, initial conditions: Mn 0.2%, Σ Fe 13%.

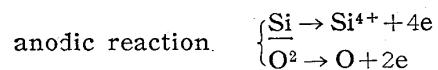
cathodic reaction



Mn 0.8% の溶鉄と Σ Fe ≈ 4, $Mn^{2+} \approx 12\%$ の $CaO_{sat}-SiO_2-MnO-FeOn$ スラッガとの反応では、Mn が急激に減少した。

5. 含珪素溶鉄と含マンガスラッガとの反応

Fig. 5a) は $Mn^{2+} 7\%$ のスラッガと Si 0.2% の溶鉄、Fig. 5b) は $Mn^{2+} 9\%$ のスラッガと 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で、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ッガとの反応

同じ塩基性ではあるが、マグネシア飽和スラッガは石灰飽和スラッガ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 $Mn^{2+} \approx 17\%$, Σ Fe ≈ 15% のマグネシア飽和スラッガ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わら

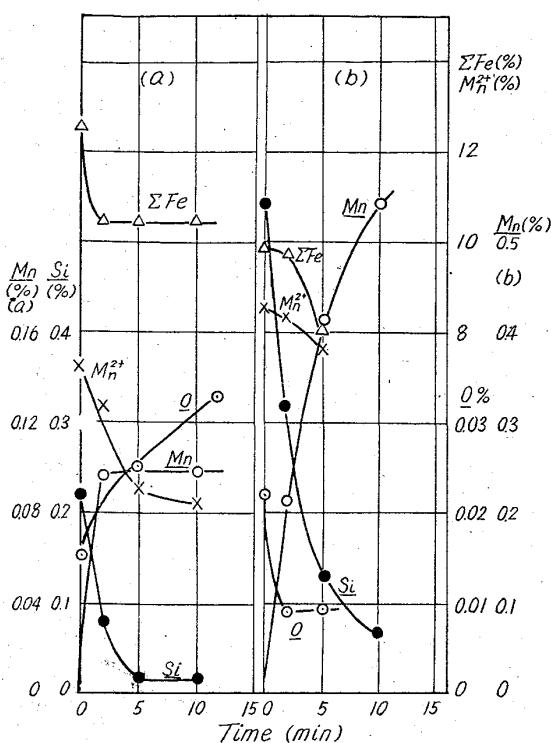


Fig. 5. Mn, O, Si, Σ Fe and Mn^{2+} contents versus time initial conditions.

- a) Si 0.2%, Σ Fe 12%, Mn^{2+} 7%.
 b) Si 0.5%, Σ Fe 10%, Mn^{2+} 9%.

い。

また、Mn 0.8% の溶鉄と Σ Fe 19% の MgO_{sat} - SiO_2 -FeOn スラグの反応では、石灰スラグの場合よりも Mn の減少速度が相当小さい。

このように、マグネシア・スラグの場合は、一般にマンガンの移動が緩慢である。これは、マグネシアスラグ中の MnO の活量が石灰スラグの場合よりも小さいこと、したがつてマンガニイオンの拡散係数が小さいことに帰因すると推測されるが、確証はない。

V. 結 言

- 石灰坩堝の製作に成功したので、これを用い主としてスラグ・溶鉄間のマンガンの移動速度を調べた。
- 脱酸速度は、珪酸スラグの場合よりも大きく、Oの溶鉄バルクから両相界面への移動がこの速度を支配する。
- MnO の解離速度は、 Mn^{2+} の界面への拡散に支配される。
- Mn の Fe^{2+} による酸化速度は、Mn の界面への移動が律速する。
- Mn^{2+} と Si の反応は、Si の界面への移動速度が大きな要因であるが、反応律速である可能性もある。
- マグネシア飽和スラグの場合は、マンガンの動きが緩慢である。

文 献

- 佐野、塩見、松下：鉄と鋼、49(1963)10, p. 1440~1442
- H. vom ENDE et alii.: Stahl u. Eisen, 82

(1962) 15, p. 1027~1035

- J. F. ELLIOTT: The physical chemistry of steelmaking 1958 p. 237
- C. E. SIMS: Electric furnace steelmaking 2 (1963), p. 317

(82) 純鉄の取鍋脱酸におよぼす Al, Si, Mn, V の影響

(純鉄の研究—III)

早稲田大学理工学部

工博 草川 隆次

○大谷 利勝

Effect of Al, Si, Mn and V on the Ladle Deoxidation of Pure Iron.

(Study of pure iron—III)

Dr. Takaji KUSAKAWA and Toshikatsu OTANI.

I. 緒 言

純鉄を大気溶解すると多量の酸素を含有しやすく、そのままで造塊すると健全なインゴットが得られないことが多い。そこで各種の脱酸剤を使用してその脱酸効果を比較検討した。

鋼の脱酸剤としては各種のものが用いられているがこれを次のように分類することができる。

1. 単一脱酸剤

Ferro-alloy はこれに含まれる。

1) 鉄と溶解度をもつもの

i) 比較的合金化しやすいもの。

Al, Si, Mn, Ferro-Si, Ferro-Mn Ferro-V など。

ii) Oとのaffinity が大でまた比較的合金化しにくいもの。

Ti, Zr など。

2) 鉄と溶解度をもたないもの。

Ca, Mg, Li など。

2. 複合脱酸剤

Ca-Si, Si-Mn, Si-Mn-Zr, misch metal など。

今回はその中から鉄と溶解度をもち比較的合金化しやすい Al, Si, Mn, V についてそれらの純鉄におよぼす脱酸効果を調べた。

II. 実験方法および実験結果

1. 供 試 材

純鉄には第1報(各種純鉄の諸性質)でのべたように各種のものがある。その中から供試素材として酸素製鋼によりCを下げてつくつた転炉純鉄を用いた。その化学組成をTable 1に示す。

Table 1. Chemical composition of pure iron manufactured in converter (%)

C	Si	Mn	P	S
0.014	0.009	0.02	0.008	0.012