

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

Table 2. Chemical composition of deoxidizer (%)

Element	Chemical composition (%)						Remarks
Al	Al > 99.99						Metallic aluminium
Si	Si > 98						Metallic silicon
Mn	Mn > 99.9						Electrolytic manganese
V	V 51.65	C 0.088	Si 0.67	P 0.032	S 0.018	Al 0.48	Fe-V

脱酸剤として使用した Al, Si, Mn, V の化学組成を Table 2 に示す。表に示すように Al, Si, Mn は純金属のものを、V は Fe-V' を用いた。

2. 試料調製

溶解は高周波電気炉を用い、マグネシアルツボ中で行なつた。溶解量は 10kg とした。溶湯をマグネシアライニングした取鍋に受け、この中で脱酸剤を添加した後、インゴットケースに注入して約 10kg のインゴットを調製した。出湯温度は 1650~1670°C, 注入温度は 1560~1590°C である。なお取鍋のライニングは一回限りとし、前回の脱酸元素の影響がおよばないようにした。

3. 脱酸効果

脱酸剤の添加量は各元素とも 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0% とした。インゴットの上から約 1/4, 表面から約 1/3 中心に入った位置より分析試料を探取した。添加量と分析結果の関係を Table 3 に示す。

小型試料であるためと、取鍋内で添加したため、また凝固温度が高いために全般に歩留は低くなっている。

同じ位置より採取し、キャピラリートラップ法で分析

Table 3. Result of chemical analysis of deoxidizing elements in pure iron. (%)

Added Element (%)	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
Al	0.01	0.01	0.04	0.11	0.51
Si	0.04	0.08	0.15	0.30	0.77
Mn	0.04	0.08	0.10	0.14	0.39
V	tr	0.009	0.04	0.27	0.40

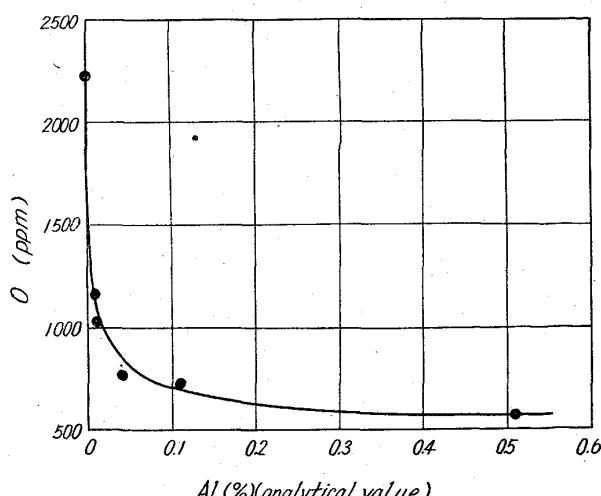


Fig. 1. Relation between aluminium and oxygen in pure iron.

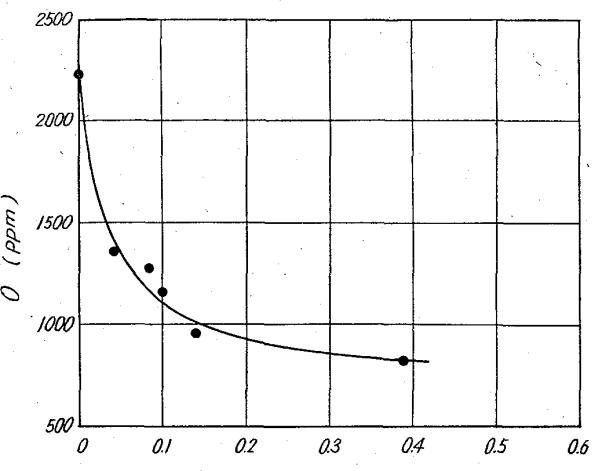


Fig. 2. Relation between manganese and oxygen in pure iron.

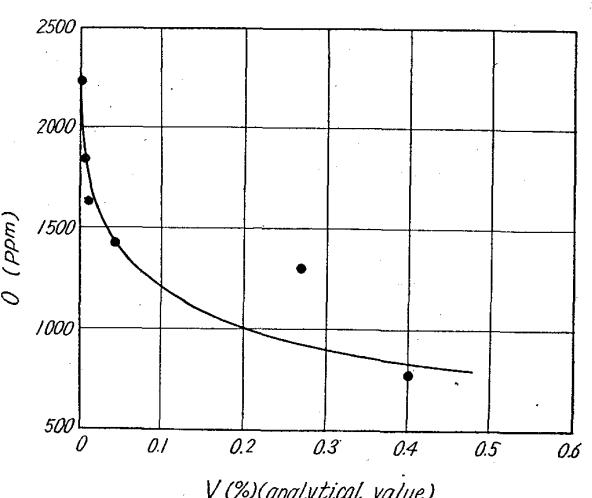
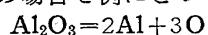


Fig. 3. Relation between vanadium and oxygen in pure iron.

した酸素量と脱酸元素との関係を Fig. 1~3 に示す。またインゴットを上から約 1/4 のところで切断し、断面におけるリミングアクションの様子を調べた。その一例を Photo. 1 に示す。

酸素量と脱酸元素の関係をみると酸素量が全般に理論平衡値よりは勿論、他の平衡に関する実測値より高い値をとつている。

Al の場合を例にとってみると次のようになる。



$$K_{\text{Al}} = [\% \text{Al}]^2 \cdot [\% \text{O}]^3$$

Chipman の計算によると K_{Al} は次式で表わされる。

Cross section of the ingot							
Si(%)	Added	0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
Analysis		0.009	0.04	0.08	0.15	0.30	0.77
O (ppm)	2230	1900	1550	1520	1210	557	

Photo. 1. Effect of silicon on the deoxidation of pure iron.

$$\log K_{\text{Ai}} = -64,000/T + 20.48$$

すなわち 1600°C において 0.1% Al に対して O は約 1.3 ppm となり Fig. 1 の値が約 700 ppm であるからはるかに大である。これは Si, Mn, V についても同様である。

この理由としては次のことが考えられる。

- 実際にインゴットを造ることを目的としたため、実験方法、試料採取などに平衡値に近づくための特別の配慮をしていない。
- 脱酸剤を取鍋で添加しており小容量であるため添加後注入までの時間が短く反応が十分進行しない。
- インゴットが小型のため介在物の浮上する時間が短く、後述のように非金属介在物特に酸化物が多い。
- 前回の脱酸剤の影響を防ぐために取鍋のライニングは新しいものを使用している。

また最もよく脱酸されている Al, Si の場合でもなお 550 ppm 程度の酸素を含有している。これ以下に酸素量を下げるためにさらに脱酸剤の量を増すと純鉄の純度を下げるのみならず脱酸元素の合金としての影響を考慮しなくてはならない。

インゴットの断面を調べた結果では Photo. 1 に見られる Si の場合に比較して Al の場合は添加量 0.1%

Table 4. Nonmetallic inclusion in deoxidized pure iron. (JIS)

Deoxidized element	%	$dA_{400 \times 60}$	$dB_{400 \times 60}$	$dC_{400 \times 60}$
Al	0.01	0.028	0.002	1.656
	0.01	0.016	0.152	0.924
	0.04	0.020	0.164	0.960
	0.11	0.012	0.132	0.324
	0.51	0.016	0.200	0.132
Si	0.04	0.096	0.008	1.124
	0.08	0.402	0.008	1.032
	0.15	0.104	0.008	0.244
	0.30	0.104	0.004	0.312
	0.77	0.108	0.004	0.104
Mn	0.04	0.084	0.004	1.224
	0.08	0.020	0.000	1.324
	0.10	0.012	0.004	1.636
	0.14	0.004	0.008	1.928
	0.39	0.004	0.008	1.032
V	tr	0.012	0.004	1.116
	0.009	0.008	0.008	1.024
	0.04	0.008	1.004	0.816
	0.27	0.008	1.116	0.428
	0.40	0.004	0.216	0.716

のものがややリミングアクションが大で 0.2% , 0.3% のものは Si の場合より少ない。添加量 1.0% では Si の場合と同様中心部にパイプを残すのみとなっている。Si の場合は Photo.

1 に見られるように 0.1% 添加で相当効果が現れており添加量 1.0% となると中心部のパイプと周辺にわずかにブローホールを残すのみとなる。Mn の場合は脱酸の効果が少なく Si の場合の添加量 0.2% と Mn の添加量 1.0% がほぼ同程度であった。V の場合も脱酸効果が少なく、添加量 1.0% においても Al, Si のように中心にパイプを残すのみのキルドされた状態にはならなかつた。

4. 非金属介在物

全試料を $24\text{mm} \phi$ に鍛造した後 (鍛造比約 1/10) JIS 法に基いて非金属介在物検査を行なつた。その結果を Table 4 に示す。

これによると脱酸された純鉄には非金属介在物が非常に多い。これは炭素鋼の場合より脱酸前の O が多量であること、反応時間が短く、小型インゴットで凝固温度が高いために非金属介在物が浮上する時間が短いことなどのためと考えられる。

各脱酸剤による非金属介在物の代表的例を Photo. 2 に示す。

Al の場合は脱酸量を増すにつれて B 系 (アルミニウム) が増加し、C 系は減少する。Si の場合は A 系が増加して C 系が減少する。Mn では C 系が多くなり V では

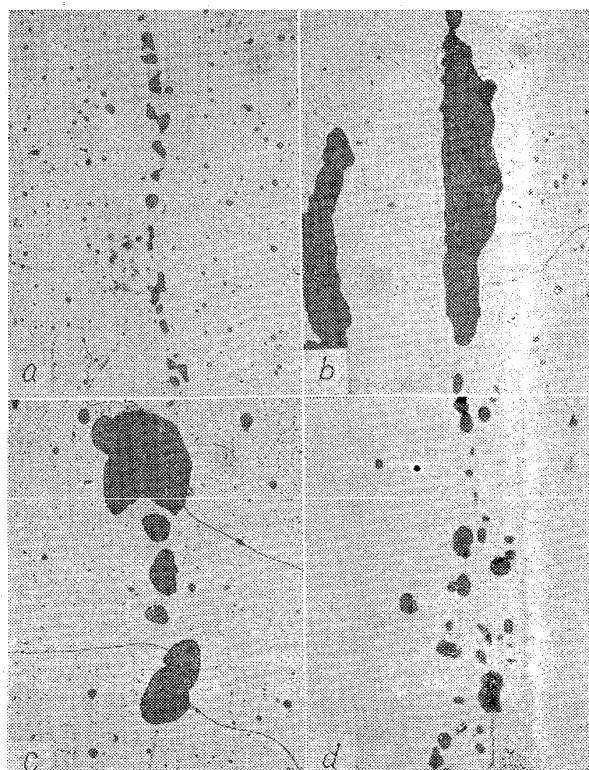


Photo. 2. Typical nonmetallic inclusion in pure iron deoxidized by (a) Al, (b) Si, (c) Mn and (d) V.
 $\times 400$ (2/3)

Photo. 2a に見られるような B 系介在物が中心部に多数検出された。

III. 結 言

溶解量 10 kg の純鉄の Al, Si, Mn, V による脱酸を行なつた結果を要約すると次のようになる。

1. 取鍋脱酸では小容量のため脱酸後の酸素量が平衡値よりはるかに高いものとなつた。
2. Al, Si は純鉄の脱酸に有効であり健全なインゴットが得られた。酸素量は 1.0% 添加によつても 550 ppm 程度にしか下らなかつた。
3. Mn, V は脱酸効果が Al, Si に比して少なく、1.0% まで添加しても健全なインゴットは得られなかつた。
4. Al, Si, Mn, V で脱酸された純鉄には多量の非金属介在物が検出された。これらの脱酸剤は FeO を少なくし、それらの酸化物の非金属介在物を増加させる傾向がある。

文 献

- 1) W. G. PFANN: Ultra-High Purity Metals
- 2) O. KUBASCHEWSKI: Metallurgical thermochemistry
- 3) W. ANTON: Stahl und Eisen. Heft 22 (1962), p. 1541~1552
- 4) 成田: 日本金属学会報 1 (1962) 2, p. 121~128
- 5) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 555~557
- 6) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1472~1474

(83) シリコン脱酸時における溶解酸素の求め方について

(脱酸時における溶解酸素に関する研究—I)

日本钢管, 技術研究所 ○宮下芳雄
Method for Determining Dissolved Oxygen After Addition of Silicon for Deoxidation.

(Study on dissolved oxygen after addition of deoxidizer—I)

Yoshio MIYASHITA.

I. 緒 言

脱酸反応については従来より平衡論的立場から数多くの研究がなされていて、反応速度論的取り扱いは少ない。脱酸生成物の生成、凝集、浮上の各過程の解析のためにには反応速度論的方法が特に要求され、その際に溶鉄中の溶解酸素を酸化物の酸素と区別して取り扱うことが絶対必要である。従来多く取り扱われている酸素の形態は全酸素または固体状態における酸化物としての酸素であり、脱酸時における溶鉄中の溶解酸素を取り扱つたものとしては平衡論的立場による方法および脱酸 1 次生成物と 2 次生成物を化学的に区別しようとする方法の 2 つがあつた。しかし前者はあくまで間接的方法であつて反応進行時にこれを適用することには問題が残されており、後者はその方法に本質的困難な点があるため、いずれもいまだ満足すべき方法でなく、脱酸時における溶鉄中の溶解酸素の挙動を知るための信頼性ある方法はいま

だ確立されていない。

本報告では放射性同位元素を使用するとある条件のもとにおいては酸化物が存在する溶鉄中の溶解酸素を直接的に求めることができるという全く新しい考え方にもとづいて、シリコン脱酸時における溶鉄中の溶解酸素の挙動を追求する方法を明らかにすることを目的とした。

II. 溶解酸素の求め方

1. 原 理

シリコン添加後、溶解酸素を求めるために放射性シリコンである ^{31}Si を添加し、これが溶解して完全に混合してから試料を採取し、そこに含まれる SiO_2 の放射能を測定することにより溶解酸素を求める。

2. 満たされるべき条件

本方法を可能にするためには次の条件が満たされていなくてはならない。

(1) ^{31}Si は通常のシリコン (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) と全く同様にふるまう。

(2) 添加された ^{31}Si は直ちに均一に混合される。

(3) 溶鉄中で金属状シリコンとなつた ^{31}Si はすでに存在している SiO_2 の Si と置換しない。

(4) ^{31}Si を添加してから放射能測定のための試料を採取するまでの間に、浮上して溶鉄より除去される、放射能を含んだ SiO_2 の量は無視できる。

(5) 溶解酸素が反応する相手はすべて溶鉄中の金属状シリコンであり、その反応の結果 SiO_2 ができる。また溶鉄が固体になると同時に溶解酸素はすべて SiO_2 の形になる。

(6) 固体になつた鉄中にある SiO_2 を完全に抽出することができる。

3. 考え方および方法

Fig. 1 において、A 曲線は時刻 t_1 に $m_1\%$ のシリコンを添加した場合の溶解酸素の時間に対する減少を示し、B 曲線は t_1 に $m_1\%$, t_2 に $m_2\%$ のシリコンを添加した場合の溶解酸素の減少を示す。時刻 t_2 における溶解酸素を求めるために、2 つのチャージにわたる実験を行ない、それぞれ Table 1 に示すようにシリコンを添加し、いずれも時刻 t_3 において試料を採取する。

説明を簡単にするため次の略記号を使用する。

*Si: ^{31}Si を含むシリコン

a_A : A 実験に使用する *Si 1 g がもつ放射能の量

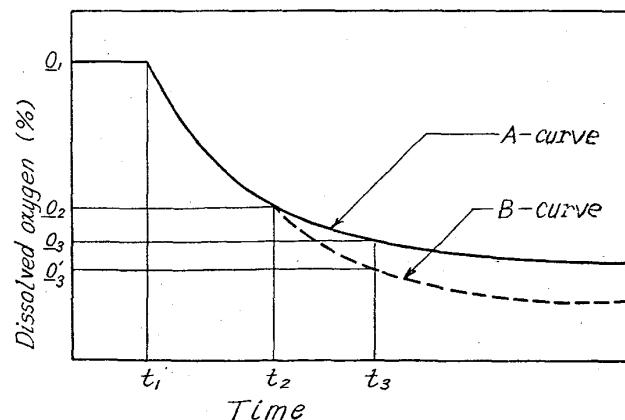


Fig. 1. Behavior of dissolved oxygen after addition of silicon.