

669.18.046.552:669.046.558  
珪素およびマンガンによる強制脱酸\* :669.782:669.74

(鋼の脱酸の速度論的研究—I)

佐野信雄\*\*・塩見純雄\*\*\*・松下幸雄\*\*

## Precipitating Deoxidation by Silicon and Manganese.

(Kinetic study on the deoxidation of steel—I)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI and Yukio MATSUSHITA

### Synopsis:

Deoxidation problems of non-metallic inclusions being formed as reaction products were dealt with from the kinetic viewpoint on the example of silicon and/or manganese deoxidation. The experimental results are as follows:

1) Silica particles, deoxidation products of silicon addition, are very hard to separate from molten iron because of their poor ability to coalesce.

2) Manganese oxide particles in case of much manganese addition consist of two phases which suggest that liquid and solid phases get together without any difficulty. Thus they grow to rather large particles and are separated in a short time.

3) Even in complex deoxidation of silicon and manganese where solid silica particles are expected to be produced according to equilibrium theory, large and globular particles of iron and manganese silicate were observed.

4) The property of liquid silicate particle to coalesce and be separated from molten steel easily is confirmed.

5) The motion of iron bath by induction stirring increased the growth rate of all kinds of deoxidation products and proved effective for their removal from molten iron.

6) Crucible materials influenced not on the deoxidation but on the reoxidation behavior as a result of reactions at the metal-crucible interface.

7) The experiment under oxidizing atmosphere showed that the rate of reoxidation is very large and in contradiction to the above-mentioned the addition of only silicon gave desirable results because a viscous film formed prevented the penetration of oxygen into iron bath from atmosphere or slag.

The nucleus size and nucleation rate were calculated and the latter proved so large that this step could not be a rate-determining one of deoxidation. The following supposed mechanisms of the growth of deoxidation products were applied to the discussions of the experimental results. These are:

1) Coalescence by Brownian movement,

2) growth by diffusion of oxygen or deoxidizer atom to the surface of particle, and

3) coalescence during floating up.

Finally the maximum particle size to be observed under experimental conditions was calculated; it was in good agreement with measured one.

These experimental results were applied to the explanation of those obtained in the industrial open hearth deoxidation.

(Received 1 June 1964)

## 1. 緒 言

製鉄、製鋼反応の基礎的研究は従来より活発に行なわれているが、実際の複雑な炉内反応にこれらの結果を適用して一段と進歩した製鉄・製鋼法あるいは作業法を開発する所まではいっていないように思われる。基礎反応の機構を明らかにすることにより究極的には新しい反応

装置が設計できるようにすることが最も望ましいと考えられるので、この意味で反応速度論的研究を行なうこと

\* 昭和36年4月, 10月, 昭和37年10月, 昭和38年4月  
月本会講演大会にて発表

昭和39年6月1日受付

\*\* 東京大学工学部 工博

\*\*\* 東京大学工学部

は非常に重要かつ有益なことである。

本論文では、最近の酸素製鋼法の目ざましい発展に伴ない問題点の多くなってきた脱酸反応を取り上げて前記の目的に向って問題を解明しようと努めたものである。

脱酸方法にはつぎに挙げるように2つの根本的に異なる方法が従来より工業的に利用されているが、本篇では代表的脱酸剤としての珪素およびマンガンによる強制脱酸反応を問題にした。これらの元素の脱酸平衡は多くの人により測定されており、実際の反応機構についても KÖRBER and OELSEN<sup>1)</sup> は平衡論的推察を行なっているが詳しいミクロ的考察は非常に少ないように見受けられる。

したがってここでは強制脱酸反応速度におよぼすしじゆの要因の影響、例えば鉄浴の攪拌の有無、雰囲気、坩堝材料、脱酸剤の添加方法などの影響について考察すると同時に、脱酸生成物の浮上分離性やその生成機構について若干の推察を試みた。

## 2. 実験装置および方法

実験のあらまは、一定量の電解鉄をしじゆの坩堝に入れて溶解し、所定温度に保持したまま最初酸化鉄で酸素を飽和させてから、珪素またはマンガンを添加し、以後一定時間毎に試料を採取して、酸素および各脱酸元素量の変化および脱酸生成物の生成浮上の様子を調べる

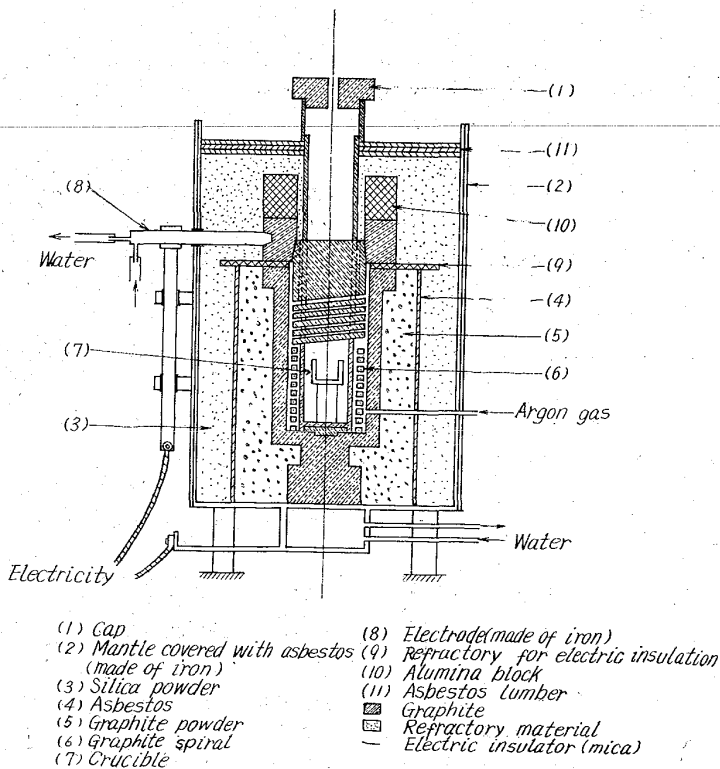


Fig. 1. Graphite spiral resistance furnace (scale 1:20)

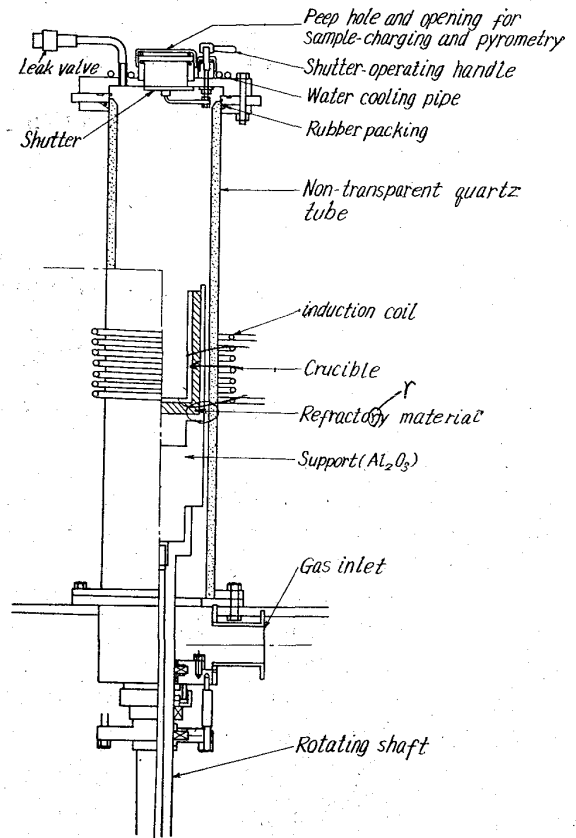


Fig. 2. High-frequency induction furnace.

ものである。

溶解設備は後述するような各実験目的に沿って次の2種類を利用した。すなわち溶鉄の運動がない状態での脱酸生成物の分離性質そのものを調べるためには Fig. 1 の抵抗炉を用いた。図に示したように、発熱体は黒鉛スパイラル (外径 160 mm) で、一方の電極は底自身、他方は鉄製パイプでいずれも内部を水冷している。発熱体の内側に黒鉛の円筒 (内径 100 mm) を入れたのは、①均熱範囲を拡げ、②鉄が漏れた時に発熱体の破損を防ぐ、③発熱体の大気による損耗を防ぐためである。発熱体下部の横からアルゴンガスを通すことにより、黒鉛部分の消耗を防ぐほかに、雰囲気の中性に溶鉄が酸化しないようにした。なおトランスは電流 0~400 A、電圧 0~200 V 容量 60kVA のものを用いたが、1600°C に保持するには出力 12kW で十分だった。

この炉によって最高温度は約 1900°C、1600°C での均熱範囲は 100 mm となり、鉄浴の運動もわずかな対流を残すだけになったので、目的に沿った実験が行なえたと考えられる。

次に溶鉄の運動の影響を調べるためには、Fig. 2 の外熱式高周波溶解炉を用いた。この炉も下からアルゴンを通して雰囲気の中性にできる。試料採取、

測温時以外は上部の蓋を閉じたままにした。なお発振器の最大出力は 15 kW, で周波数は白金熱電対が利用できるように 26 kC にした。また大気からの酸化を伴う脱酸の実験には, 便宜上最大出力 10 kW, 周波数 460 kC の同じく真空管式高周波炉を用いた。

坩堝は市販のマグネシア質のもの(内径 53 mm, 高さ 100 mm) か自家製のものを用いた。後者の場合, 珪酸質のものは天然珪砂( $\text{SiO}_2 > 98\%$ ), 石灰質のものは化学薬品の生石灰( $\text{CaO} > 95\%$ ) アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 96\%$ ) マグネシア( $\text{MgO} \approx 91\%$ ) はアメリカの Norton 社製の耐火物用セメントを使用した。その製法は石灰坩堝を除き珪酸ソーダの飽和水溶液をバインダーとしてよく混練した後, 鉄型を用いて成型し約  $80^\circ\text{C}$  に 1 昼夜乾燥してから, 高温での膨張を押さえるためにアスベストリボンでよく周りを縛り, さらに保護用のアルミナ製円筒に入れて使用に供した。また石灰坩堝の場合, バインダーとしてメチルアルコールを用い, 消化を防ぐために直ちに加熱して使用した。

このようにして得た坩堝に電解鉄 1.5 kg を溶融した後前述したような手順で脱酸の実験を行なった。脱酸剤としての珪素は 99.99%, マンガンは 99.9% のものを用い, 鉄製のカプセルに入れて溶鉄に浸漬溶解した。静止浴の実験では必要最小限の時間として約 5 秒間攪拌して溶解および均一化をすすめた。この後所定の間隔において, 石英管(内径 6 mm) により注射器で吸引するか石英管(内径 9 mm) の一端を封じ横に約 7 mm の穴をあけて浴に浸漬するかして試料を 5~10g 採取した。

実験中はトランスまたは発振器の出力を調節して温度が一定になるようにコントロールした。 $(\pm 10^\circ\text{C})$  測温は主に異種白金ロジウム(6% Rh, 30% Rh) 熱電対を不透明石英管の先を封じた保護管に入れて溶鉄中に適宜浸漬する方法を採った。この方法で, 消耗が激し過ぎる時は, 保護管の浸漬部分を脱着容易な構造とし, 先端を封じた長さ 100 mm の不透明石英管(内径 5 mm) を使って適宜新しいものに取り換えた。

採取した試料は酸素および脱酸剤元素の分析に供したほか, 代表的なものは切断研磨して顕微鏡観察を行なった。また一部の試料は電解分離(クエン酸ソーダ法)して脱酸生成物の組成および量的変化を調べた。

分析法については, 酸素は真空溶融法, 珪素, マンガンは光電比色法によった。珪素の分析の際は, 脱酸生成物として存在する珪素は検出されないと考えられる。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 静止鉄浴における脱酸過程

工業的規模での脱酸作業は取鍋, 炉内脱酸を問わず常にスラッグまたは大気からの酸化が併発しているが, 取鍋内での鎮静時のように浴の運動が比較的わずかな上, スラッグとの界面積が小さい場合は, 前述の酸化の影響が少ないと考えられる。したがってこのような条件下での現場の脱酸過程を研究室的規模の実験で把握するためには, 当然雰囲気を中性にした上, 鉄浴の運動を極力無くするようにしなければならない。同時にこの実験では条件が非常に簡単化されているために, 強制脱酸の機構が, 的確に促えられると思われる。

次に, アルゴンを通しながら抵抗炉を用いて行なった実験結果について述べることにする。

#### 3.1.1 珪素による脱酸の結果

珪素 0.8% を 0.07% O の溶鉄に添加した時の結果を Fig. 3 に示した。この図には比較のために 2. で述べる高周波炉の結果を併示したが, 図から明らかなように静止浴では酸素は最初の 1 min 間に急減した後ゆっくり減

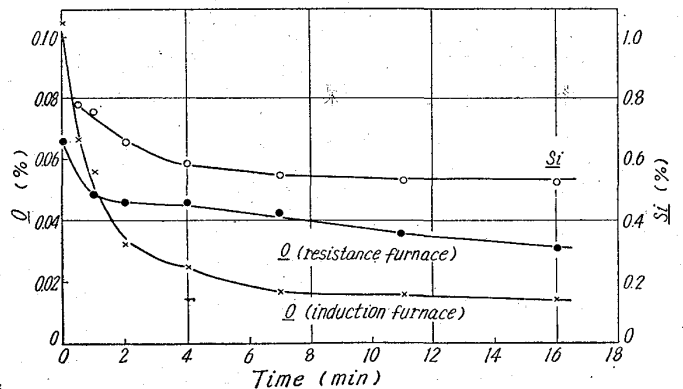


Fig. 3. Run of deoxidation after addition of 0.4% silicon.

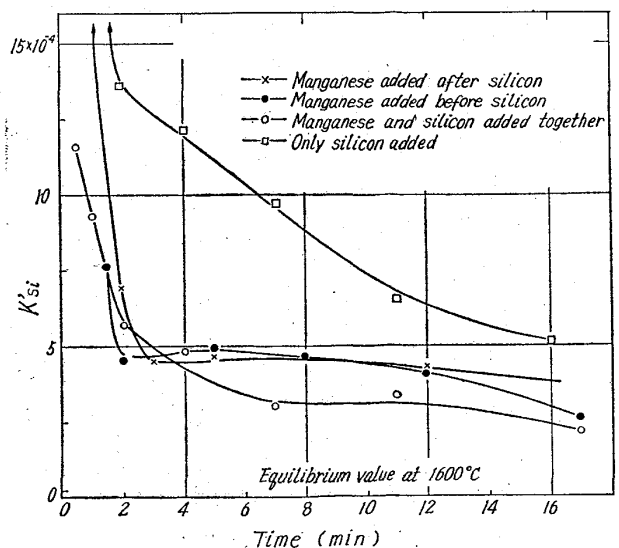


Fig. 4.  $K'_{\text{Si}}$  value change after the addition of 0.4% manganese and 0.4% silicon.

少している。16min後の酸素量は高周波炉の場合の約3倍を示し、Fig. 4の $K'_{Si}(=Si \cdot O^2)$ の値も平衡値の約10倍になっている。これから、 $Si+2O \rightarrow SiO_2$ の反応が平衡に達していないのか、生成した $SiO_2$ が完全に除去されていないかが示唆される。

検鏡結果によれば、添加30sec後から4~10 $\mu$ の微細なガラス状シリカ(Photo. 1-a)が生じ、1minで最大約40 $\mu$ のものが見えた後(Photo. 1-b)16min後まで絶えず6~8 $\mu$ 程度のものが多数見られる。写真によれば顕著な凝集は観察されない。M. WAHLSTER, E. PLÖCKINGER<sup>2)</sup>は同様な実験を取鍋で行ない、1min後に $SiO_2$ の大きさが最大で30 $\mu$ 、その後だんだん小さくなり10min後に10 $\mu$ という結果を報告している。この結果は取鍋と坩堝の高さを考慮した後出の式から判断すると、本実験の結果とよく一致する。

### 3.1.2 マンガンによる脱酸の結果

マンガンを0.8%添加した場合の結果を抵抗炉、高周波炉実験についてFig. 5に示した。脱酸直後の酸素減少速度は両者にほとんど差がない。ただし高周波炉の場合はスラッグからの酸化により、脱酸後期に酸素が回復している。 $Fe-Mn-O$ の平衡からいえば、比較的早い時期に反応が平衡に達していると考えられる。

脱酸生成物は1minまで約30 $\mu$ の角または棒状の $MnO$ が見られるほかに、最初から球状の巨大で凝集したことがはっきり判る二相状介在物が存在する(Photo. 2)、その数および大きさは時間とともに減少して16

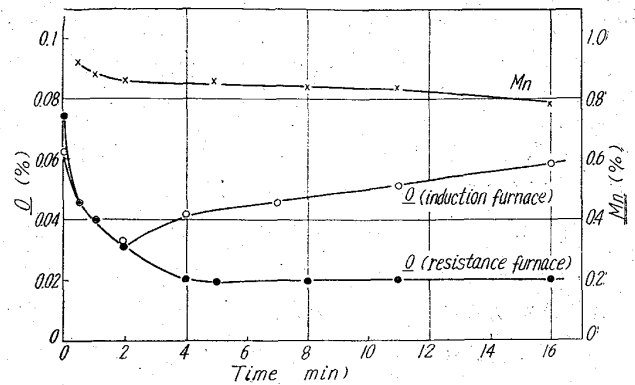
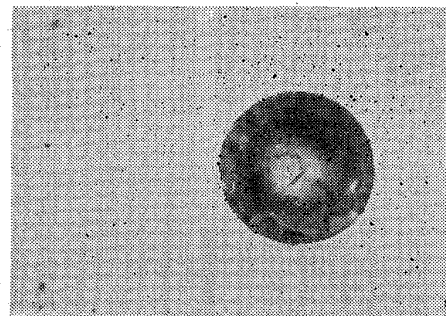


Fig. 5. Run of deoxidation after addition of 0.8% manganese.



×500, 30sec (2/3)

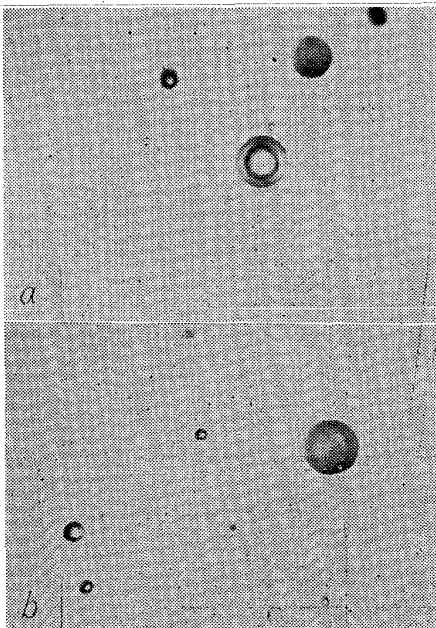
Photo. 2. Deoxidation products after addition of 0.8% manganese (static bath)

min後には全く見られなくなる。このようにマンガン脱酸の場合は脱酸生成物の $MnO$ が固体の時も比較的よく凝集する結果上浮分離しやすくなる上、反応自身も平衡に達していることを考えると、マンガン自身の脱酸力が弱いことを除けば、マンガンは優れた脱酸剤と見なすことができる。

### 3.1.3 マンガンと珪素の複合脱酸の結果

一般に脱酸生成物が液体の場合は固体のものに比べ球状に凝集しやすいために、上浮分離性がよいといわれている。したがってここでは、平衡論的にいって脱酸生成物が固体 $SiO_2$ になる場合と液体珪酸塩になる場合に分けてその分離挙動を調べるとともに、添加順序を変えた時の影響についても検討した。

i) 脱酸生成物が固体の場合 ( $Si$  0.4%,  $Mn$  0.4% 添加) Fig. 6は① $Si$ と $Mn$ を同時に添加した場合の各元素の挙動を示したもので、脱酸速度はFig. 3の $Si$ 単添加の場合よりもかなり大きい、高周波炉の値よりはかなり小さい。②マンガンを先に入れて1min後に珪素を添加した場合は、Fig. 7に示すように $Si$ の添加で脱酸速度が急増するのに反し、③添加順序を逆にした場合はマンガンを加えても脱酸速度に変化がない。Fig. 4の $K'_{Si}$ の変化から見れば、前記3つの場合とも実験



a) ×500, 30sec b) ×500, 2min (2/3)

Photo. 1. Deoxidation products after addition of 0.4% silicon (static bath)

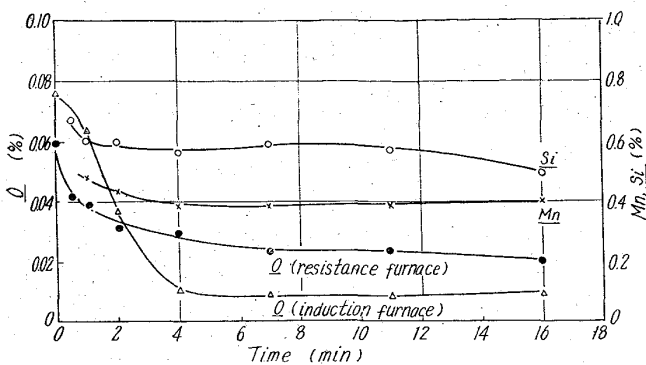


Fig. 6. Run of deoxidation after addition of 0.4% manganese and 0.4% silicon.

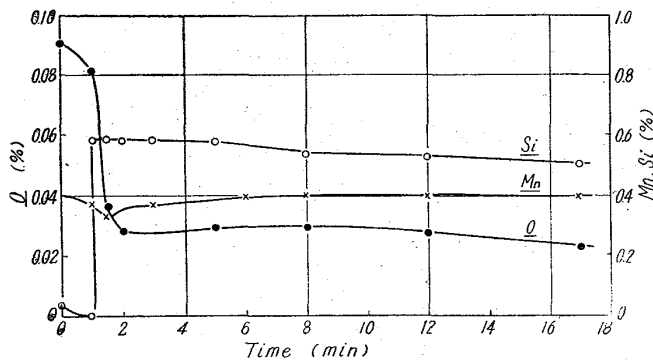
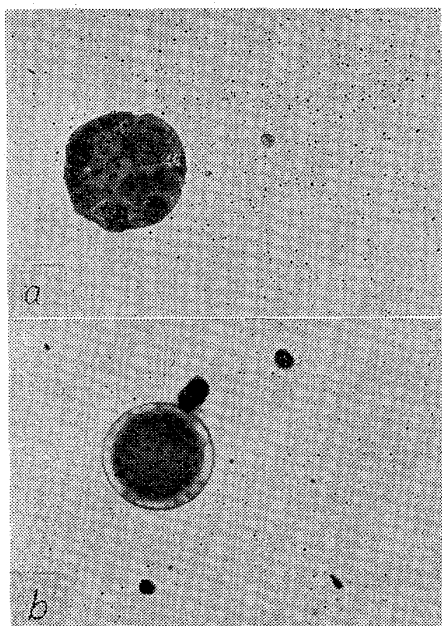


Fig. 7. Run of deoxidation in case of 0.4% manganese added before 0.4% silicon.



a)  $\times 200$  1min, b)  $\times 200$  2min (2/3)

Photo. 3. Deoxidation products in the case of 0.4% manganese added before 0.4% silicon (static bath).

時間内には平衡に達していないが、珪素単独の場合よりは平衡に近いと考えられる。

検鏡結果によれば、①の同時添加では脱酸直後から 2 min 後に最大の約  $80\mu$  まで成長したガラス状  $\text{SiO}_2$  が最後まで残存している。ただし  $80\mu$  という大きさは珪素単独の場合よりも約 3 倍大きい。②の場合は、マンガンを加えた後でできていた約  $140\mu$  の角状  $\text{MnO}$  (Photo. 3-a) が珪素の添加により周囲を還元されて球状に近いマンガン rich の珪酸塩になるほか (Photo. 3-b) 微細の  $\text{SiO}_2$  がわずかながら見られる。③の場合は、最初できていた  $\text{SiO}_2$  が後でマンガンを加えたことによりだんだん大きくなり、約 3 min で最大の約  $40\mu$  に達している。

このような事実から、①では Si, Mn とも脱酸作用をし、②の場合は、懸濁していた一部の  $\text{MnO}$  の周囲が Si に還元されて液状になるために凝縮し易くなり (Mn が一時的に増加する。Fig. 7) ③ではマンガンが脱酸反応にほとんど寄与していないことがわかる。

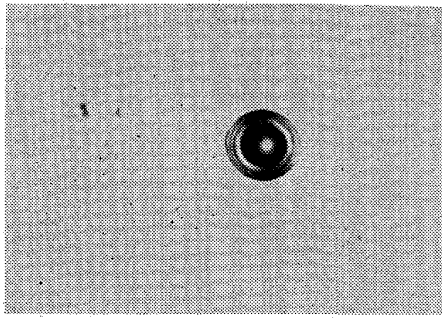
ii) 脱酸生成物が液体の場合 (Si 0.2%, Mn 0.8%)

①同時添加の場合は酸素が 1min の間に急激に下っており、併示した高周波炉の場合よりも脱酸速度は大きい。(Fig. 12) ②のマンガンを先に加えた場合も酸素の挙動は①とあまり差がないが、③の珪素を先に入れた時はマンガンを加えても珪素単独の脱酸速度をそのまま持続して、ややゆっくり脱酸される。 $K'_{\text{Si}}$  の値は Fig. 4 に示すように①、②で  $a_{\text{SiO}_2} = 1$  の平衡恒数以下になり、液体珪酸塩の生成を示唆しているのに反し、③の場合は固体  $\text{SiO}_2$  が生成しているように思われる。RAMACHANDRAN<sup>3)</sup> の計算結果を利用すれば本実験の場合  $a_{\text{SiO}_2} \approx 0.4$  なので①、②の結果は  $K_{\text{Si}} \cdot a_{\text{SiO}_2} = 1.1 \times 10^{-5}$  (at  $1600^\circ\text{C}$ ) の値、すなわち平衡に達していることがわかる。

マンガン、珪素の動きを見ると、①、②の場合とも両元素が減少していることから脱酸に関与していることがわかるが、③の場合は生成懸濁していた  $\text{SiO}_2$  がマンガンの添加で一部還元されるために、珪素が一度増加して最大値を通った後再び減少している。

顕微鏡観察によれば、①では 30sec から 1 min にかけて  $80\mu$  程度の黒い珪酸塩が見られ、②の場合はマンガンの後珪素を添加することにより  $80 \sim 200\mu$  の珪酸塩が瞬間的に生成して直ちに消失してしまう (Photo. 4)。一方③の場合は珪素の添加で  $10\mu$  程度のガラス状シリカができていた所にマンガンを加えると、 $\text{SiO}_2$  が還元されて約  $100\mu$  の大きな珪酸塩に凝集しているのが観察されたが (おそらく  $\text{SiO}_2$  飽和と考えられる)、17min 後にもわずかながら細い脱酸生成物が見られた。

以上の結果を説明するために、若干の計算を行なって



×200 1.5 min (2/3)

Photo. 4. Deoxidation products in the case of 0.8% manganese added before 0.2% silicon (static bath)

実験値と比較してみることにする。

強制脱酸のごとく均一相(溶鉄)中にほかの凝縮相(脱酸生成物)が生成する時には最初に核が生成した後生長する。本実験の場合には生長した脱酸生成物粒子が絶えず上浮分離するために、脱酸の機構を説明するには1)核の生成, 2)生長, 3)上浮の三段階に分けて考察する必要がある。ここでは脱酸剤の溶解速度はきわめて速いと仮定して各段階毎に適当なモデルを考えて、脱酸生成物の半径と経過時間との関係を導出し、合わせて実験結果を検討してみる。

(1) 核の生成

臨界核の大きさ  $r^*$  は L. von BOGDANDY<sup>4)</sup>の与えている次式によって計算される。

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln(C/C_s)} \dots\dots\dots (1)$$

$r^*$ : 臨界核の大きさ  $\sigma$ : 溶鉄と酸化物の界面張力

$\rho$ : 密度  $T$ : 絶対温度

$M$ : 分子量  $C/C_s$ : 過飽和度

この式を用いて求めた  $r^*$  の値を各種の脱酸生成物毎に Table 1 に示した。これによれば  $C/C_s=100$  の  $SiO_2$  の場合1つの臨界核は約 40 分子によることがわかる。

次に HOLLOMAN<sup>5)</sup>の式を適用して POPELI<sup>6)</sup> が計算し

た核の生成速度  $I$  (nucleus/cm<sup>3</sup>·sec) とともに (FeO-SiO<sub>2</sub>-MnO 系)  $SiO_2$ , MnO についての計算結果を Table 1 に加えた。

すなわち

$$I = A \cdot e^{-G^*/kT} \dots\dots\dots (2)$$

$$A = n' \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^{1/2} \left( \frac{2V}{9\pi} \right)^{1/3} n \frac{kT}{h} \dots\dots\dots (3)$$

$\Delta G^* \left( = \frac{4\pi r^{*2}}{3} \sigma \right)$ : 核生成の活性化エネルギー

$n'$ : 臨界核の表面の原子数

$n$ : 溶鉄 1 cm<sup>3</sup> の原子数

$h$ : Planck の常数

この表は脱酸生成物の生成機構にとって極めて興味のあるもので、本実験のように

珪素脱酸の場合  $C/C_s=100$

マンガン脱酸の場合  $C/C_s=5$

複合脱酸(液体生成物)  $C/C_s=100$

なので、いずれの場合も  $I > 10^{20}$  nucleus/cm<sup>3</sup>·sec という非常に大きな核生成速度が得られる。これから脱酸剤が溶解して行く途中で、瞬間的に核が生成すると考えられる。

このように核の生成速度が極めて大きいことがわかったが、核の生成がどのぐらい続くかを計算することも意義があるように思われる。

BOGDANDY<sup>7)</sup> が酸化鉄ヒュームの核生成を計算した式を利用すれば

$$N_0 - N(t_k) = 0.1 N_0 \\ = \frac{1}{2} I_0 \int_0^{t_k} \int_0^{t_k} W(N) dt dr \dots\dots\dots (4)$$

すなわち、核の生成速度は 0 から  $t_k$  まで一定とし、その後は 0 と考え  $t=t_k$  には、核の生長によって濃度は最初の濃度の 90% まで減少していると仮定している。

この仮定

$$t = 0 \sim t_k \quad I = I_0 (0.95 N_0) = I_0$$

$$t > t_k \quad I = 0$$

Table 1. Calculated nucleus sizes and nucleation rates.

| Species                      | Interfacial energy $\sigma$ | Nucleus size & nucleation rate | $C/C_s$ supersaturation degree |                          |                            |                          |                          |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                              |                             |                                | 1.5                            | 3                        | 5                          | 10                       | 100                      |
| $SiO_2$                      | 420                         | $r^*$<br>$I$                   | 59<br>$10^{-760}$              | 22<br>$10^{-102}$        | 16<br>$3 \cdot 10^{-37}$   | 11<br>$2 \cdot 10^2$     | 7.4<br>$10^{21}$         |
| MnO                          | 620                         | $r^*$<br>$I$                   | 24<br>$5 \cdot 10^{-196}$      | 9.1<br>50                | 6.1<br>$7 \cdot 10^{20}$   | 4.6<br>$2 \cdot 10^{27}$ | 3.1<br>$3 \cdot 10^{32}$ |
| FeO-MnO<br>-SiO <sub>2</sub> | 700                         | $r^*$<br>$I$                   | 42<br>$10^{-820}$              | 16<br>$3 \cdot 10^{-79}$ | 71<br>$1.2 \cdot 10^{-16}$ | 7.5<br>$2 \cdot 10^{10}$ | 5.0<br>$2 \cdot 10^{25}$ |

$r^*$  in Å,  $I$  in nuclei/cm<sup>3</sup>, sec,  $\sigma$  in erg/cm<sup>2</sup>

$$t = t_k \quad N(t_k) = 0.9N_0$$

$N$ は濃度,  $t_k$  は核生成持続時間

は Table 1 に示したように  $C/C_s$  が減少すると  $I$  が著しく小さくなることから妥当と考えられる. 核の生長速度は後述するように

$$W = \frac{1}{v} \frac{dV}{dt} = \frac{4\pi d}{3V} \frac{d}{dt} (\gamma^{*2} + 2at)^{3/2} \dots (5)$$

$v$ : 介在物 1 分子の体積

$V$ : 介在物の体積

$a$ : 常数

$W$ を(4)式に代入して積分すれば, 核生成時間  $t_k$  が計算される.

$\text{SiO}_2$  の場合について計算すると,  $t_k \approx 1.9 \times 10^{-6}$  sec となり非常に短時間に核生成が終了することがわかる.

なおここで使った数値は

$a = 1.6 \times 10^{-7}$  (後出),  $N_0(C-C_0)\rho \cdot N/1600 = 1.6 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup> ( $C-C_0$  は存在  $\text{Si}\%$  と平衡  $\text{Si}\%$  との差で 0.06% と仮定,  $N$  はアボガドロ数)  $I_0 = 10^{21}$ nucleus/cm<sup>3</sup>·sec,  $v = 4/3\pi\gamma^{*3}$  である.

(2) 脱酸生成物の生長機構

a) Brown 運動による凝集

コロイドの凝集を Brown 運動の理論に従って求めた SMOLUCHOWSKI の計算結果<sup>8)9)</sup>を脱酸生成物の凝集・生長に適用してみる. この場合非常に細い粒子を問題にするので浮上は考えないことにする. 最初均一な大きさの粒子 (臨界核) が濃度  $C_0$  で存在すると考える. 一つの粒子の作用半径  $\sigma$  内にほかの粒子が Brown 運動で入ってきた時に凝集すると考えると各時間での  $k$  個粒子の数  $V_k$  は

$$V_k = V_0 \frac{(\alpha V_0 t)^{k-1}}{(1 + \alpha V_0 t)^{k+1}} \dots (6)$$

$$\frac{dV_k}{dt} = 0 \text{ とおき, } V_k \text{ が最大値をとる時間 } t_{\max} \text{ を}$$

求めると

$$t_{\max} = \frac{k-1}{2\alpha V_0} \dots (7)$$

したがって  $t_{\max}$  は  $k$  個粒子が最も多く見られる時間を意味するので, この時間を介在物が  $k$  個粒子に生長した時間と考えれば

$$k \frac{4\pi\gamma^{*3}}{3} = \frac{4\pi}{3} \gamma^3 \dots (8)$$

$k$  を消去すれば

$$\gamma^3 = k\gamma^{*3} = (2\alpha V_0 t + 1)\gamma^{*3} = 3bt + \gamma^{*3} \dots (9)$$

定義から  $\alpha = 4\pi D\sigma$   $\dots (10)$

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta\gamma} \text{ (Einstein の法則)} \dots (11)$$

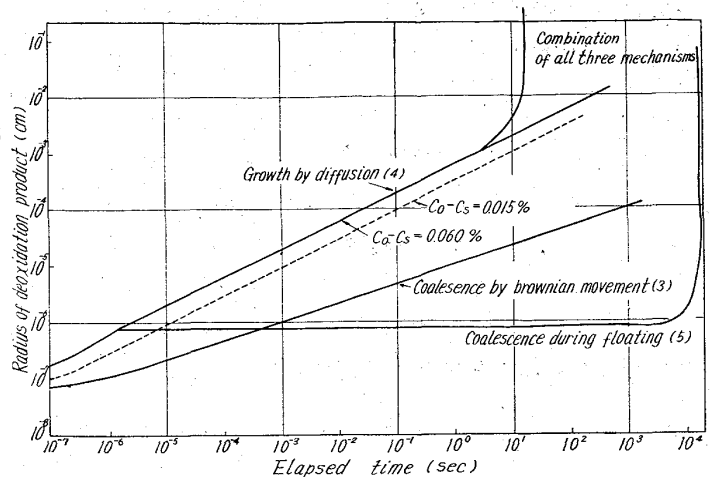


Fig. 8. Relations between the radius of deoxidation products and the elapsed time after the addition of deoxidizers based on some supposed mechanisms. This figure is concerned with the growth of silica.

$D$ : 拡散恒数,  $\eta$ : 粘性 (1600°C の溶鉄では 0.01 poise)  $V_0$ : 凝集前の核の数,  $V$ : 溶鉄の体積 (170cm<sup>3</sup>)

$$V_0 = C_0 \cdot V$$

$$C_0 = I_0 t_k = 1.9 \times 10^{15} \text{コ/cm}^3$$

$$\gamma^* = 7.5 \times 10^{-8} \text{cm}$$

また  $\sigma = 3\gamma$  と仮定して  $\text{SiO}_2$  粒子の凝集を計算すれば,

$$\gamma = 10^{-15} \cdot t^{1/3} + 7.5 \times 10^{-8} \dots (12)$$

になる. この式をグラフに示すと Fig. 8 のように 100 sec 後の粒の大きさが最大 0.5  $\mu$  となるので, 実測値の 30  $\mu$  という値を説明するには十分でないと考えられる.

b) 拡散による生長

球状の介在物が脱酸剤元素および酸素の定常拡散によって生長すると考えれば

$$\gamma^2 = \gamma^{*2} + \frac{2D(C_0 - C_s)\rho_M M_S}{100\rho_S \cdot M_M} = \gamma^{*2} + 2at \dots (13)$$

と計算される<sup>4)20)</sup>.

ここで  $D$ : 脱酸剤元素の拡散恒数 ( $D_{\text{Si}} = 0.4 \times 10^{-4}$ )

$M_M, M_S$ : 脱酸剤元素および生成物の分子量

$\rho_M, \rho_S$ : 上記それぞれの密度

$C_0 - C_s = 0.06\%$  と考え,  $\text{SiO}_2$  の生長に適用すれば,

$a = 1.6 \times 10^{-7}$  になるので

$$\gamma = 6.3 \times 10^{-4} t^{1/2} + 7.5 \times 10^{-8} \dots (14)$$

この結果も Fig. 8 に示したが, 十分  $t$  が大きい時には拡散による生長がかなり支配的であると考えられる.

c) 浮上による生長

宮下<sup>11)</sup>は浮上し始めた大粒子がその径路にある周囲の小粒子を吸収して, さらに大きくなると考えて粒子の生長速度を計算している.

これについて概説すれば次のようになる。

今粒子が Stokes の法則にしたがって浮上するとすれば

$$v = \frac{2}{9} \frac{g \gamma^2}{\eta} (\rho_M - \rho_S) = k \gamma^2 \dots (15)$$

$v$ : 浮上速度,  $\gamma$ : 粒子の半径,  $k$ : 常数

$\Delta t$  sec に粒子が通過する体積は

$$\pi \gamma^2 v \Delta t$$

その間に吸収する粒子の体積は

$$\pi \gamma^2 v \Delta t \cdot \alpha \quad (\alpha \text{ は溶鉄単位体積に存在する粒子の体積})$$

$$\therefore \frac{4}{3} \pi (\gamma + \Delta \gamma)^3 - \frac{4}{3} \pi \gamma^3 = \pi \gamma^2 v \Delta t \cdot \alpha$$

左辺の  $(\Delta \gamma)^2$  以降を省略すれば

$$\Delta \gamma = \frac{v \alpha \Delta t}{4}$$

$$\frac{d \gamma}{d t} = \frac{v \alpha}{4} = C \gamma^2 \quad \left( C = \frac{k \alpha}{4} \right) \dots (16)$$

積分して  $t=0$  で  $\gamma = \gamma_0^*$  の条件を入れれば

$$\gamma = \frac{\gamma_0^*}{1 - C \gamma_0^* t} \dots (17)$$

SiO<sub>2</sub> 粒子の場合には

$$\gamma = \frac{7.9 \cdot 10^{-7}}{1 - 3.3 \times 10^{-5} t} \dots (18)$$

と計算される。(Fig. 8) ここで  $t=0$  として核生成の終了  $hr t_k$  を選び, その時の粒子体積を  $\alpha$  と考えた。

Fig. 8 に示したように  $t=3 \times 10^4$  sec の所で急に立ち上る曲線になっているので, 浮上過程の凝集だけで粒子の生長を論ずることはできないと考えられる。

d) 拡散と浮上凝集を組み合わせた生長機構

$dt$  時間に増加する半径  $dr$  は両過程が独立に起るとすれば両者の和と考えられるので

$$dr = C r^2 \cdot dt + \frac{a}{Y} dt \dots (19)$$

浮上中での凝集 拡散による生長

この式を積分すれば

$$(ac^2)^{-1/3} \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \frac{2(c/a)^{1/3} \gamma - 1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{6} \right.$$

$$\left. \log \left[ 1 + \frac{3(c/a)^{2/3} \gamma^2 + 3(c/a)^{1/3} \gamma}{1 + c/a \gamma^3} \right] + \frac{\pi}{6\sqrt{3}} \right\} = t \dots (20)$$

この式は  $t = (ac^2)^{-1/3} \frac{2\sqrt{3}\pi}{9}$  で立ち上った曲線になる。

(Fig. 8)

e) 検出できる介在物の大きさ

1.) 拡散だけによって生長し, Stokes の法則に従って浮上するもの

浮上距離を  $h$  とすれば

$$h = \int V dt = \int k \gamma^2 dt = \int k (\gamma^{*2} + 2at) dt = k \gamma^{*2} t + a k t^2 \dots (21)$$

右辺第 1 項を無視すれば

$$t = \sqrt{\frac{h}{a k}} \dots (22)$$

$$\gamma = \sqrt{2} \left( \frac{h a}{k} \right)^{1/4} \dots (23)$$

もし SiO<sub>2</sub> の生長がこの仮定にしたがうとすれば,  $h$  を坩堝の深さ,  $t, \gamma$  をそれぞれ放出時間, 半径として

$$h = 7.4 \text{ cm}$$

$$t = 21 \text{ sec}$$

$$\gamma = 2.7 \times 10^{-3} \text{ cm} = 27 \mu$$

と計算される。すなわち, 坩堝の底から生長し始めたとしても, 浮上し終るのに 21sec かかりその間に 27  $\mu$  まで生長しているということである。同様に MnO について計算した所,  $t=33$ sec,  $\gamma 35 \mu$  という値が得られた。

(2) Stokes の法則にしたがって浮上しながら凝集すると同時に, 拡散によっても生長するもの

前出の式 (20) を使えば

$$h = \int v dt = \frac{k}{\sqrt{3}} (ac^2)^{-1/3} \left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{c}{a} \right)^{-2/3} \tan^{-1} \left[ \frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{c}{a} \right)^{1/3} \gamma - \frac{1}{\sqrt{3}} \right] + \frac{\gamma \sqrt{3}}{2} \left( \frac{c}{a} \right)^{-2/3} \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{3}}{4} \left( \frac{c}{a} \right)^{-2/3} \ln \left[ \left( \gamma - \frac{1}{2} \left( \frac{c}{a} \right)^{-1/3} \right) + \frac{3}{4} \left( \frac{c}{a} \right)^{-2/3} \right] + k_1 \right\} \dots (24)$$

$k_1$  は積分常数で,  $h=0$  で  $\gamma = \gamma^*$  とすれば決まる値である。この式を用いて近似計算をすれば

$$\left. \begin{matrix} t = 18 \text{ sec} \\ \gamma = 62 \mu \end{matrix} \right\} \text{SiO}_2 \text{ 粒子}$$

$$\left. \begin{matrix} t = 32 \text{ sec} \\ \gamma = 50 \mu \end{matrix} \right\} \text{MnO 粒子}$$

という放出時間と半径が計算される。

以上のような計算結果と実験結果とを比較して若干の考察を試みることにする。

珪素脱酸の場合には,  $2 \times 10^{-6}$  sec に  $2 \times 10^{15}$  個/cm<sup>3</sup> という多数の核が生成することがわかったので, 核生成の速度はほとんど問題にならない。したがってその後の生長速度が脱酸速度を支配するわけだが, 前述したように浮上中の凝集を無視して単に拡散だけによって SiO<sub>2</sub> が生長すると考えれば, 20sec 後に 30  $\mu$  の大きさに生長しこれ以上のものは観察されないと計算され, 実際の検鏡結果とよく一致している。従って SiO<sub>2</sub> の浮上に Stokes の法則を適用してもほぼさしつかえないと考えられる。このために SiO<sub>2</sub> 粉 (-200 メッシュ) を溶鉄中



に懸濁させた所、4 min後には 5 $\mu$ 程度以上のものは殆んど消失していた。実験結果でいつまでも小粒子が見られたのは、前述したように浮上途中での凝集が起らないことに帰因すると思われる。

マンガン脱酸の場合は、これに反して浮上途中での凝集を考えれば、計算値と実測値がよく一致する。これからMnO粒子が互いに凝集し易いと考えられるわけだが、実験温度の 1600°Cで固体状態の MnO が凝集する機構は次のように想像される。すなわち、金属マンガンが溶解して行く過程では、溶解速度がかなり遅いためマンガン粒子から遠い溶鉄部分のマンガン濃度はかなり低いために平衡論的に液体の FeO-MnO が生成すると考えられ、逆に粒子に近い所では固溶体のFeO-MnO が生成する。したがって液相部分が固体介在物を凝集させるバインダーの働きをするために、凝集を促進し、Photo. 2のごとき二相の脱酸生成物を作ると思われる。

複合脱酸で液体珪酸塩ができる場合は、当然浮上途中での凝集が圧倒的に効いている。一方固体珪酸が平衡論的にできる場合でも、マンガン脱酸同様、脱酸剤の溶解過程で液相の生成する機会があるためにかなり凝集し易くなっている。マンガンを先に加えた後珪素を加える場合は、生成していた MnO の周囲が Si で還元されて珪酸塩になるために凝集し易くなっているのに反し、逆の添加順序では SiO<sub>2</sub> を Mn で還元する反応が起りにくいため凝集速度も小さくなると考えられる。

このように、どのような種類とも脱酸生成物相互の凝集、特に浮上過程での凝集がその生長速度を支配すると結論される。

### 3.2 運動鉄浴における脱酸過程

前節の考察によれば、浴が運動している時には脱酸生成物の浮上速度が増大すると同時に介在物が凝縮し易くなる結果分離性質がかなり向上すると期待される。このために本節では高周波炉を用いて前節と同様の実験を行ない鉄浴の運動の影響を調べるとともに(前節参照)、補助的な意味で温度、坩堝材料、複合脱酸時の配合比の影響について検討を試みた。

#### 3.2.1 珪素脱酸の結果

Fig. 9 は 1600°Cで 0.4% の Si を添加した時の酸素の挙動を各坩堝毎に示したものである。脱酸速度は図に示す通り脱酸前の酸素量の多いものほど大きい。すなわち MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub> 坩堝の順に小さくなっている。脱酸前の酸素量は坩堝材酸化物で飽和した FeO スラッグとの平衡値によって決まるので、次に示す通り坩堝によってかなり異なっている。

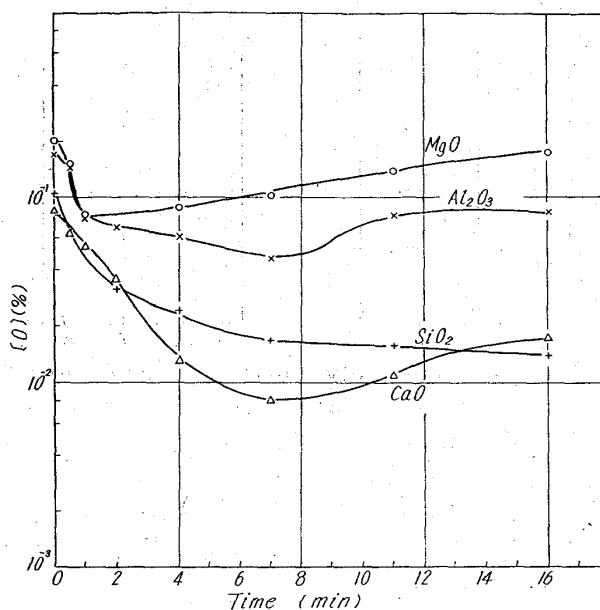


Fig. 9. Effects of crucible materials on the behaviour of oxygen at deoxidation by 0.4% silicon at 1600°C.

SiO<sub>2</sub>: 0.08% O (60% FeO, 40% SiO<sub>2</sub>)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.17% O (78% FeO, 22% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

MgO: 0.23% O (95% FeO, 5% MgO)

CaO: 0.09% O (64% FeO, 36% CaO) at 1600°C

また、MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝では脱酸後期に再酸化の現象が見られる。珪素の減少速度の順序も脱酸速度の場合同様、MgO 坩堝が最大で SiO<sub>2</sub> 坩堝が最も小さい。生成

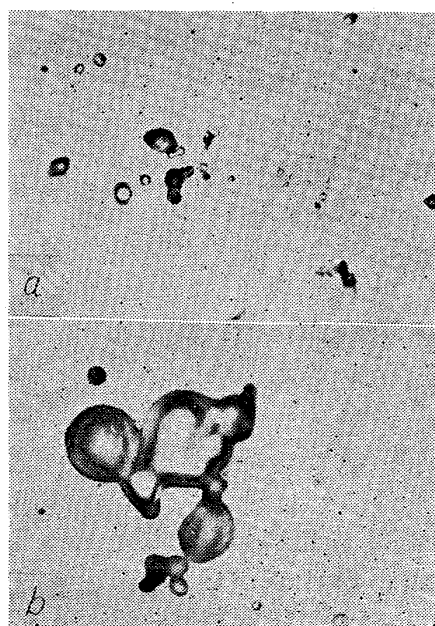


Photo. 5. Deoxidation products after addition of 0.4% silicon (stirred bath).  
a) SiO<sub>2</sub> crucible ×500 0.5min  
b) MgO crucible ×500 1min ×(2/3)

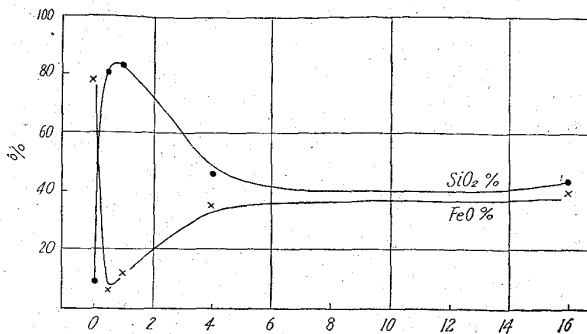


Fig. 10. Electrolytically isolated inclusion due to deoxidation by addition of 0.4% silicon.

する  $\text{SiO}_2$  の大きさもこれに対応して  $\text{MgO}$  坩堝の場合が最大だが (Photo. 5), 同じ坩堝の実験で抵抗炉の場合と比較すると大差はないように観察された。ただし粒子の数は静止浴に比べて短時間に相当減少していた。

Fig. 10 は  $\text{SiO}_2$  坩堝の場合の脱酸生成物の抽出結果を示したものである。これによれば珪素添加直後の組成は  $\text{SiO}_2\%$  が圧倒的に多いが、時間とともにその割合が減少しているのがわかる。

添加珪素量を変えて同一坩堝につき実験を行なった所 0.4% Si までは珪素量の増加とともに脱酸速度は大きくなったが、この値を越すとほぼ一定になった。また脱酸生成物の大きさには差がなかった。一方  $\text{Si}$  の減少速度は添加量の多いものほど大きかった。これからも  $\text{Si}$  は脱酸生成物の生成ばかりでなく  $\text{FeO}$  スラッグとの界面反応によっても消耗することがわかる。

温度を  $1600^\circ\text{C}$  から  $1660^\circ\text{C}$  に上昇したところ、添加直後の脱酸速度には変化がなかったが、4min 後の速度がかなり大きくなった。したがって高温では脱酸生成物の生長自身はあまり影響を受けないが、分離性質がかなり向上すると考えられる<sup>12)</sup>。

### 3.2.2 マンガン脱酸の結果

Fig. 11 はマンガンをも 0.8% 添加した時の酸素量の変化におよぼす坩堝材料の影響を示したものである。珪素脱酸同様脱酸前の酸素量の多いものほど、初期の脱酸速度は大きい。いずれの場合もある時間において酸素量は再び増加しているが、その速度は坩堝によってあまり差がない。

$\text{Mn}$  の値は、浴表面に固体生成物ができる  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  坩堝で一時的に減少速度が小さくなったが、一般的にこのような固体が見られない  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  坩堝の場合よりも減少速度が小さかった。

脱酸生成物は液体珪酸塩の生成する  $\text{SiO}_2$  坩堝を除き灰色と黒色の大きな二相状 ( $150\mu$ ) をしている。この介

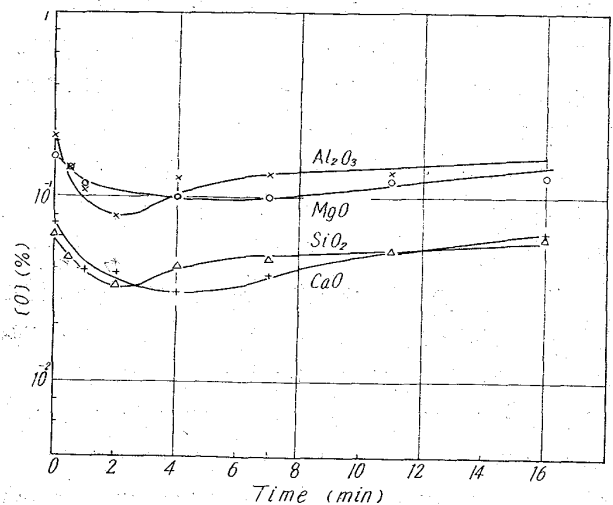


Fig. 11. Effects of crucible materials on the behaviour of oxygen at deoxidation by 0.8% manganese at  $1600^\circ\text{C}$ .

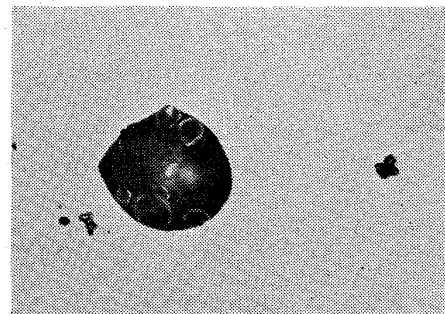


Photo. 6. Deoxidation products after addition of 0.8% manganese (stirred bath)  $\text{CaO}$  crucible.  $\times 200$ , 1min  $\times (2/3)$

在物の形状から前述したように液体と固体粒子が凝集してできたと推定される。(Photo. 6)

Fig. 5 は静止浴の結果と比較したものであるが、酸素の減少速度および生成物の生長程度も大した相違はなかった。

次いで  $\text{SiO}_2$  坩堝を用いてマンガン添加量の影響を調べた。これによれば、マンガン添加量の多いものほど脱酸速度が大きく、酸素の回復速度は小さかった。 $\text{Mn}$  は添加量の多いものの方が初期の減少速度が大きいが、その後の減少速度にはあまり差が現われなかった。

$\text{SiO}_2$  坩堝を用いたために、一時的に  $\text{Si}$  が上昇するが、その後の  $\text{Mn}$  の減少に対応して再び減少し出した。このように、反応後期の  $\text{Si}$ ,  $\text{O}$  の挙動は  $\text{Mn}$  の動きに支配されると考えられる。(マンガンの蒸発)

$1670^\circ\text{C}$  の実験では、介在物の分離性質が改善されたが、回復過程はやや活発になった。

次にマンガンの蒸発の影響を調べる目的でシリカ製リング(内径20mm)を浴の表面に浮かべて表面積を 1/4 に

し、マンガン0.8%添加した。この結果反応後期のマンガンの減少速度はちょうど1/4になり、これに応じて珪素の減少、酸素の回復もほとんど見られなかった。これからもマンガンの蒸発が全反応に決定的影響をおよぼしていることがわかる。

3.2.3 珪素およびマンガンによる複合脱酸

平衡論的に液体の脱酸生成物が生成すると考えられる Mn 0.8%, Si 0.2% 添加の場合について坩堝材料の影響を調べたところ、Qの減少速度は前と同様脱酸前の酸素量の多いものほど大きく、Siは塩基性の坩堝ほど速かに減少した。このような事実から、浴内での脱酸生成物生成反応ばかりでなく、スラッグまたは坩堝壁と溶鉄間に反応が起っていることが推察される。

脱酸生成物はいずれの場合も大きな球状珪酸塩(100~200 μ)が脱酸当初に観察されたが、短時間に消失した。従って脱酸生成物が生成する速度は浴の運動によらないほど大きい(Fig.12)到達最低酸素量、マンガン、珪素量の変化、酸素の回復挙動は界面反応の影響のために、坩堝材質によってかなり異なる。

次に SiO<sub>2</sub> 坩堝を用いて Si と Mn の配合比の影響を調べた。

i) 珪素添加量≈0.2%

マンガン添加量を 0, 0.2, 0.8, 1.2% と変えて実験を行なった。その一例として Mn≈1.2% の結果をFig. 13 に示した。脱酸速度はマンガン添加量とともに増大するが、0.8%以上では反応後期に酸素が回復している。また Mn 0.8%, 1.2% の時に限り、坩堝からの還元で一時的に Siが増加し、最大値が途中で観察される。マンガンの減少速度はマンガン添加量によって顕著な差がない。

Photo. 7 a~d はそれぞれの場合の脱酸生成物を示したもので、マンガン添加量の増大とともに、シリカからマンガンの多い珪酸塩に移って行く。

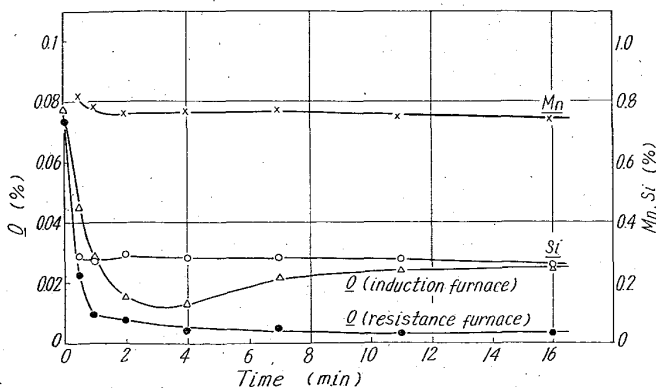


Fig. 12. Run of deoxidation after addition of 0.8% manganese and 0.2% silicon.

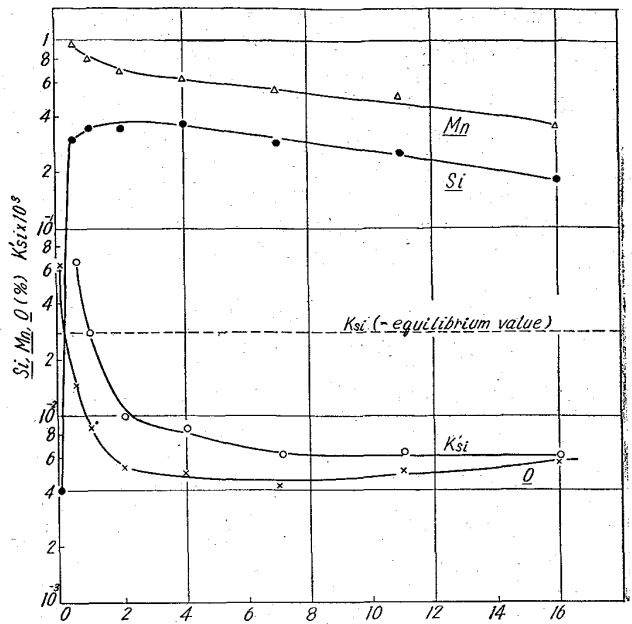
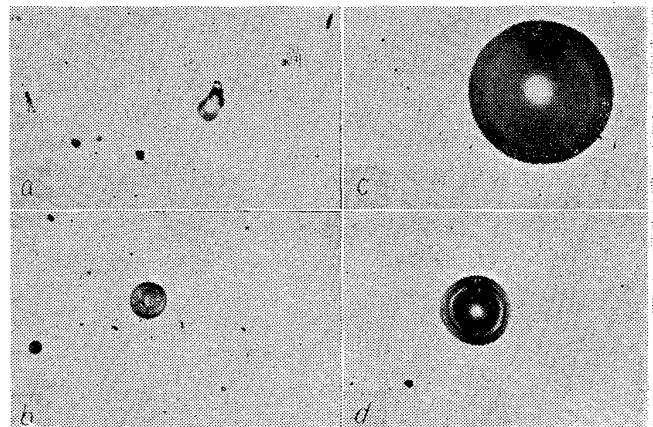


Fig. 13. Run of deoxidation after addition of 1.2% manganese and 0.2% silicon at 1600°C.



a) %Mn≈0, %Si≈0.2 ×500 0.5min  
 b) %Mn≈0.4, %Si≈0.2 ×500 2min  
 c) %Mn≈0.8, %Si≈0.2 ×200 0.5min  
 d) %Mn≈1.2, %Si≈0.2 ×200 1min (1/2)

Photo. 7. Deoxidation production with complex deoxidation. Influence of increasing the amount of manganese at constant silicon addition is shown.

ii) 珪素添加量≈0.4%

マンガン添加量を 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2%に変えたが 1.2% の場合を除き脱酸速度に大差はなく、浴表面に SiO<sub>2</sub> の薄膜が生成するためマンガンの蒸発損失速度が著しく低下した。脱酸生成物は 0.2% Mn まで微細なシリカ(約20 μ)だが、0.4% Mn 以上ではかなり大きな珪酸塩(i)の場合よりは小さい)に変化している。

iii) 珪素添加量≈0.8%

0.2% Mn で実験を行なったが、全ての挙動にマンガ

ンの影響は現われず、マンガン自身も変動しなかった。このほか温度、添加方法の影響を運動浴についても調べたが、その結果は静止浴の場合と差がないので省略する。なお、Si 0.4%、Mn 0.4% (固体SiO<sub>2</sub>の生成域) と Si 0.2%、Mn 0.8% (液体珪酸塩の生成域) の場合につき、あらかじめ作った合金の形で脱酸したところ、前者では混合物で加えた場合よりも脱酸速度がかなり増大したが、後者の場合は脱酸剤の形の影響が見られなかった。この結果から液体珪酸塩はどんな条件でも非常に生成し易くその組成変動が小さいのに反し、平衡論で固体珪酸の出る場合は条件次第でマンガンのかかり多い珪酸塩から純粋の SiO<sub>2</sub> までいろいろの組成の介在物の生成する可能性があると思われる。

以上の実験結果を説明するために若干の計算を行なった。

3.2.4 浴の運動と脱酸生成物の生長速度

静止浴の項で述べたように、大粒子が浮上途中で周りの小粒子を吸収しながら生長する過程が大きな要因と考えれば、当然浴の運動による粒子の浮上速度の増大がその生長速度をさらに大きくすると考えられる。

まず脱酸生成物が拡散だけで生長しながら浮上すると考える。(21)式を書き換えれば

$$h = \int V dt = \int (k\gamma^2 + V_0) dt = akt^2 + V_0 t \dots\dots (25)$$

ここで V<sub>0</sub> は溶鉄流の上昇速度 (cm/sec) である。第1項は第2項に較べて無視できるので、h を坩堝の高さ、t を核生成から浮上し終るまでの時間とすれば

$$t = \frac{h}{V_0}$$

V<sub>0</sub> は KNÜPPL<sup>13)</sup>らの計算に従えば一定温度で

$$V_0 = \sqrt{2gH} \dots\dots (26)$$

$$H = \frac{a Ni}{\sqrt{f A}} \dots\dots (27)$$

ここで H は誘導攪拌による浴の盛り上り高さ、f は周波数、A は浴の表面積、Ni は高周波出力、a は常数である。本実験の条件 (f = 26 kC, Ni = 10 kW, A = 30 cm<sup>2</sup>, h = 7.0 cm) を代入すれば

$$V_0 = 70 \text{ cm/sec}, t = 0.10 \text{ sec}$$

この間の拡散による生長程度は SiO<sub>2</sub> の場合

$$\gamma = \sqrt{2at} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

すなわち、0.1 sec かかり約 2 μ に生長したところで浮上し終ることになるが、この大きさは実際の値に比して相当小さい。したがって静止浴でほとんど凝集しないと考えられていた SiO<sub>2</sub> も含めてあらゆる脱酸生成物が浴の運動のために不規則運動する結果、凝集する機会が

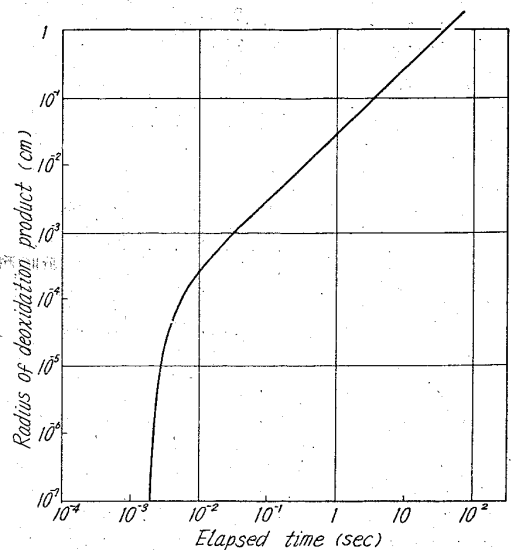


Fig. 14. Relation between elapsed time and the size of deoxidation product according to the supposed mechanism.

増すと考えられる。

次に(28)式のように浮上途中で凝集を考慮すると

$$d\gamma = \alpha V_0 dt + \frac{a}{\gamma} dt \dots\dots (28)$$

積分して

$$t = \int \frac{d\gamma}{\alpha V_0 + a/\gamma} = \frac{\gamma}{\alpha V_0} - \frac{a}{(\alpha V_0)^2} \ln\left(\gamma + \frac{a}{V_0 \alpha}\right) + K \quad (K: \text{常数}) \dots\dots (29)$$

$$= 33 \gamma - 4.1 \times 10^{-4} \log\left(\gamma + 5.3 \times 10^{-6}\right)$$

となり Fig. 14 に示すような t と γ の関係が得られた。

これから脱酸生成物の放出半径を求めると

$$h = V_0 t = \frac{\gamma}{\alpha} - \frac{a}{\alpha^2 V_0} \ln\left(\gamma + \frac{a}{\alpha V_0}\right) \dots\dots (30)$$

$$\gamma = h\alpha = 29 \mu \text{ (SiO}_2\text{)} \dots\dots (31)$$

すなわち 0.1 sec の間に 29 μ に生長していることになり、この計算には、脱酸生成物が垂直に浮上するという仮定が含まれているが、実際の浴の運動は非常に不規則なので脱酸生成がらせん状など水平方向の運動をする可能性が十分考えられる<sup>14)</sup>。この効果を考慮すれば、浴内の滞在時間が長くなるために上記の計算よりもさらに大きく生長したものが観察されるわけである。したがって SiO<sub>2</sub> の場合に凝集を考えた計算結果が実測と割によく一致するのは衝突時の凝集効果が小さいことと、滞在時間の延長効果とが相殺したためと考えられる一方、MnO や液体珪酸塩の場合は後者の効果が著しく大きく凝集効果が 1 (衝突したものが全て凝集する) に近いために計算値よりも実測値の方が大きいと想像される。

このように静止浴と運動浴とで観察される粒子の大き

さには大差がないが、計算結果によれば検出される大きさまでの生長時間は運動浴の場合 1/10~1/30 に短縮される。

3.2.5 生長速度と坩堝材料等の関係

1. で述べたように、検出される粒子の大きさは単位体積の溶鉄に存在する脱酸生成物の体積  $\alpha$  にほぼ比例すると考えられるので、初期の脱酸剤元素量と平衡脱酸剤元素量との差 ( $C_0 - C_s$ ) の大きい  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  坩堝の方が  $SiO_2$  や  $CaO$  坩堝に較べて大きな脱酸生成物が検出されると推測され(13)式、珪素脱酸の場合には事実とよく一致している。

珪素脱酸の場合粒子の大きさが添加量によってあまり変化がなかったが、これについては  $Fe-Si-O$  系での平衡酸素量が珪素量に殆んどよらないために、 $\alpha$  の値が添加量によって変わらないことから説明される。

温度の影響については、浴の運動や脱酸生成物の核生成および拡散による生長が活発になるほかに、凝集性質(粘性、表面張力など)も向上するので、浮上分離には好作用をおよぼすと考えられる。

3.2.6 脱酸生成物の種類

i) 珪素脱酸

$Fe-Si-O$  の平衡図によれば、 $Si > 0.003\%$  の溶鉄と平衡する酸化物相は固体  $SiO_2$  に限られるので、珪素粒子が溶解して行く過程でも  $SiO_2$  のみしか析出しないと考えられる。さらに  $SiO_2$  の核生成速度が  $Si$  の非常に低い所では  $O$  に近いと計算されているので (Table 1) 溶解速度の大きい珪素を加えた時は  $SiO_2$  以外の相が現出する機会はほとんどなさそうである。

ii) マンガン脱酸

前節で詳述したので省略する。

iii) 複合脱酸

平衡論的に固体  $SiO_2$  が現われる範囲でもマンガン添加量が高い時には相当大きな珪酸塩が観察された。

KÖRBER and OELSEN によれば、Fig. 15 の直線 a 上にマンガンと珪素の比があれば、溶解最終点 p が固体  $SiO_2$  と平衡するとしても脱酸剤の溶解途中では液体珪酸塩が現われる可能性がある。一方、脱酸剤の配合比が b 上にある時には常に  $SiO_2$  だけが析出することになる。

このような傾向は合金の形で添加した時に最も顕著と考えられるが、混合物の形で加えてもマンガン粒子の近くには液相が平衡するのである程度このような考えが適用されよう。なお合金添加の場合に脱酸速度が大きくなった事実も、凝集しやすい液相が一時的に現われたことから説明される。

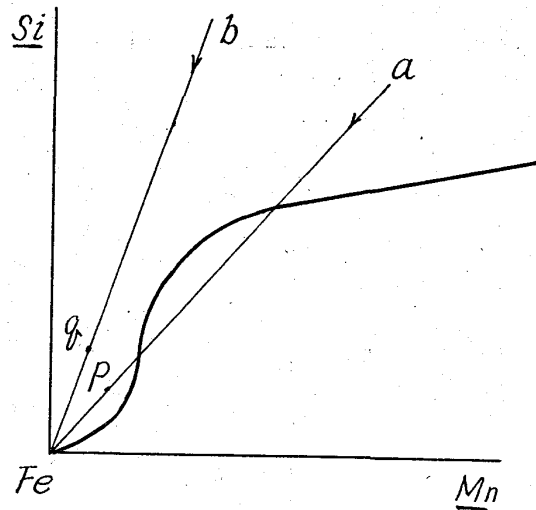


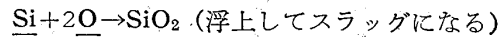
Fig. 15. Relation between manganese and silicon contents of silica-saturated slag.

3.2.7 反応速度論的考察

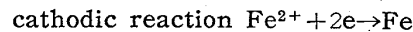
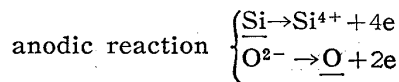
i) 珪素脱酸

この場合の反応機構は次のように考えられる。

① 溶鉄内部での介在物生成反応



② メタル・スラッグ界面反応



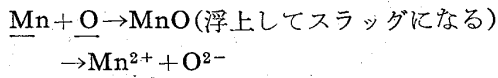
このように浴内での脱酸生成物のできる反応のほかに、あらかじめ  $FeO-MeO_{sat}$  スラッグが共存していたために ② のような界面反応を考慮しなければならない。後者の反応速度はスラッグの物理的性質や  $SiO_2$  の活量  $a_{SiO_2}$  に影響される。

$SiO_2$  坩堝では  $a_{SiO_2} = 1$  の固体珪酸スラッグなので界面反応がほとんど無視されるのに反し、 $CaO$ ,  $MgO$  坩堝の場合は  $a_{SiO_2} \ll 1$  である上スラッグの粘性が小さく珪酸イオンの形も簡単な  $SiO_4^{4-}$  と考えられさらに  $MgO$  の場合は初期の  $Fe^{2+}$  も高いので  $Si \rightarrow Si^{4+} + 4e$  の反応はかなり速い。またこれらの坩堝では反応後期の  $Si$  が非常に小さいので  $O^{2-} \rightarrow O + 2e$ ,  $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$  の反応がもっぱら進行する結果  $(Fe^{2+})_{in}$  の高いことも手伝って酸素の回復速度が大きい。 $K'_{Si}$  の値は  $K_{Si}$  よりもかなり大きく時間的に増加する傾向すら見られたので、 $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ ,  $O^{2-} \rightarrow O + 2e$  の反応が  $Si \rightarrow Si^{4+} + 4e$  とは独立に進み、後者の反応は自身の中に律速段階があると推定される。これについて T. B. KING<sup>15)</sup> は複雑な珪酸イオンの生成の場合は化学反応速度が律速すると考えている。

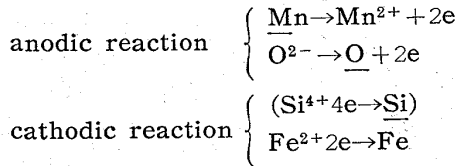
ii) マンガン脱酸

反応初期

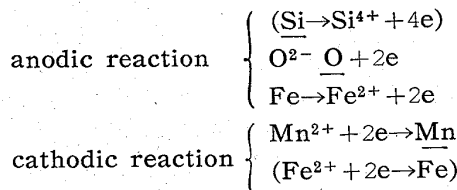
① 浴内の介在物生成反応



② メタル・スラッグ界面反応



反応後期



反応初期の挙動は珪素脱酸と類似しているが、後期にはマンガンの蒸発のために特徴的な現象が見られる。すなわち①でいったんスラッグに移った  $\underline{\text{Mn}}$  が再び浴に戻りこれに伴って  $\underline{\text{O}}$  および  $\text{Fe}^{2+}$  が増加する。従って  $\underline{\text{Mn}}$  の蒸発損失の程度がほかの界面反応すべてを支配することになる。

塩基性酸化物と  $\text{MnO}$  のスラッグは  $1600^\circ\text{C}$  で固相なので  $\underline{\text{Mn}}$  の蒸発が一時的にとまるが、一般にスラッグの  $\alpha_{\text{MnO}}$  が大きいので浴の平衡  $\underline{\text{Mn}}$  量も大きくこのために  $\underline{\text{Mn}}$  の減少速度はかなり遅くなっている。

$\text{SiO}_2$  坩堝の場合は上式の括弧に示したように坩堝から  $\underline{\text{Si}}$  が還元され一時的に増加するが、反応後期にはマンガンの蒸発に対応して減少し始める。ただしその間の  $\underline{\text{Si}}$  は存在  $\underline{\text{Mn}}$  と平衡する値よりも高いので、 $\underline{\text{Si}} \rightarrow \text{Si}^{4+} + 4e$  の反応がかなり遅いことがわかる。

最後に反応後期のマンガンの蒸発速度について考察することにする。R. G. WARD<sup>16)</sup>は本実験のようなアルゴン1気圧の下ではガス・液相界面のガス側の拡散が律速するとしているが、本実験の減少速度は著しく大きくむしろ溶鉄側の  $\underline{\text{Mn}}$  の拡散を考えた方がよいように思われる。すなわち Fick の第一法則から

$$\frac{d(\% \text{Mn})}{dt} = -\frac{kA}{V}(\% \text{Mn})$$

A: 表面積,  $\delta$ : 拡散膜の厚さ

V: 体積

$$k = \frac{D_{\text{Mn}}}{\delta}$$

ここで  $\frac{A}{V} = h = 7.0 \text{cm}$ ,  $D_{\text{Mn}} = 1.2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ ,

$\delta = 0.004 \text{cm}$  とすれば、半減期は  $6.3 \text{min}$  と計算され

実測の  $6.6 \text{min}$  ( $0.4\%$  添加)  $6.2 \text{min}$  ( $0.8\%$  添加) とよく一致するが、 $8 \text{min}$  ( $1.5\%$  添加) や  $3.0\%$  の値に較べてはずっと小さい。これから考えるとマンガンの蒸発量が多くなると、浴内ばかりでなくガス側の拡散抵抗が無視できなくなる。

iii) 複合脱酸

この場合の反応挙動は単独の場合と大差がない。マンガンの蒸発が酸素、珪素の挙動を支配する限り、 $\underline{\text{Si}}$  の添加量が多く浴表面に固体  $\text{SiO}_2$  が生成する時は全体の反応が緩慢になるのに反し、マンガンの配合が多かったり  $\text{SiO}_2$  以外の坩堝で浴面が露出する時はマンガンが蒸発し易く、従って酸素の回復も著しい。

3.3 大気からの酸化を伴う脱酸過程

中性雰囲気下での静止および運動浴における脱酸の実験に引き続き条件をさらに複雑にして外部から絶えず酸素が供給されているような場合(大気溶解)について論ずることにした。このような条件は実際の炉内脱酸に適用されるもので  $\text{FeO}$  の高いスラッグが共存しているために脱酸剤を投入した後一時的に酸素が下がるが直ちに再酸化現象が見られる。W. A. FISCHER<sup>17)</sup>は珪素脱酸をこのような条件下で詳細な実験を行なっているが、ここではこれをマンガンおよび複合脱酸に拡張しようと試みた。

3.3.1 珪素脱酸の結果

$\text{MgO}$  坩堝を用いたので脱酸前の酸素量は  $0.22\%$  ( $1600^\circ\text{C}$ ) だった。従ってこの値から酸素が低下し始め再びもとの値まで回復する過程を調べたわけである。

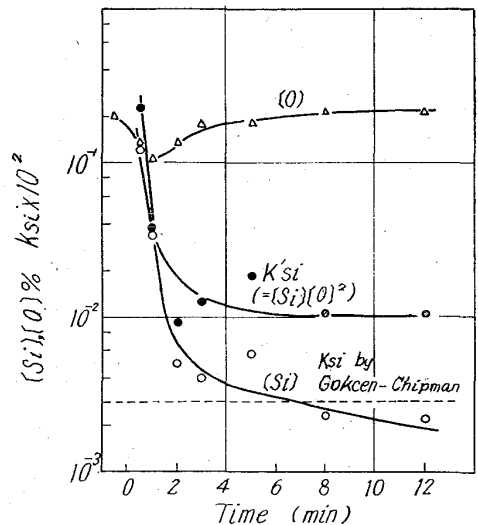


Fig. 16. Run of deoxidation after the addition of  $0.4\%$  silicon at  $1600^\circ\text{C}$  (The oxidation accompanied)

Si 0.2, 0.4, 0.8, 2.0%について実験したが Fig.16 はその一例として 0.4% 添加の結果を示したものである。酸素は 1min で 1/2 に急減した後ゆっくり回復している。最低値の 0.10% は中性雰囲気(Fig.9)の0.08%に較べてやや高い。Si は 3min までに急減している。K<sub>Si</sub>'の値は FISCHER らの値が a<sub>SiO<sub>2</sub></sub>=1 の K<sub>Si</sub> (=2.8 × 10<sup>-5</sup> at 1600°C) のあたりで一定になっているのに反し、これよりやや高い値で一定値を示している。珪素の添加量が増大するにつれて酸素の最低値が下り、その到達時間は長くなり同時に酸素の回復速度も非常に小さくなる。また Si も添加直後に低下するだけでほぼ一定値をとるようになる。K<sub>Si</sub>'も当然一定になるわけだが、Si の添加量の多いものほど一定 K<sub>Si</sub>'値は大きい。

脱酸生成物は 0.8% Si 添加の場合 3min までガラス状シリカが見られたがその後は fayalite と wüstite の共晶が観察された。酸素量の変化をも考慮すると、最低酸素量に到達した時間が脱酸生成物の浮上完了時間に対応し、その後で観察される介在物は凝固時に生成したと考えられる<sup>17)</sup>。

温度を 1550°C にして同様の実験を行なったが、あまり差は見られなかった。またスラッグからの酸化速度の影響を調べるためにマグネシアのリングを溶鉄上に浮かべ表面積を 1/4 にしたところ。(Si 0.4% 添加) 初期の脱酸速度はあまり変化がなかったが、酸素の回復および珪素の減少速度はやや小さくなった。

### 3.3.2 マンガン脱酸

マンガン添加量を 0.8, 1.0, 2.0%にして実験を行なった。Fig. 17 は 1.0% 添加時の結果を示すもので、図中 [O]<sub>eq</sub> と書いたのは次式に従って存在 Mn と平衡すべき O の値を意味する。すなわち Fe-Mn-O の平衡から

$$\left. \begin{aligned} \text{Mn} > 0.23\% \text{ (固体 FeO-MnO)} \\ \text{O}_{eq} &= \frac{0.315}{1+6.01 \text{ Mn}} \text{ (1600}^\circ\text{C)} \\ \text{Mn} < 0.23\% \text{ (液体 Fe-MnO)} \\ \text{O}_{ep} &= \frac{0.227}{1+3.08 \text{ Mn}} \text{ (1600}^\circ\text{C)} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (32)$$

マンガン添加量と酸素の挙動との関係は珪素脱酸の場合と同様なので省略する。O<sub>eq</sub> の変化から全体の反応の平衡からのずれを推察すると、最低酸素量に到達する時間で O と O<sub>eq</sub> が等しくなり平衡に到達しているのがわかる。その後は外部からの酸素の供給がマンガンの減少速度よりも遅いので、O < O<sub>eq</sub> が成立し、(O<sub>eq</sub> - O) の値はマンガン添加量の多いほど大きい時間がともに再び小さくなる傾向がある。

一方 Mn の減少挙動は特異的で Fig. 17 に示したよ

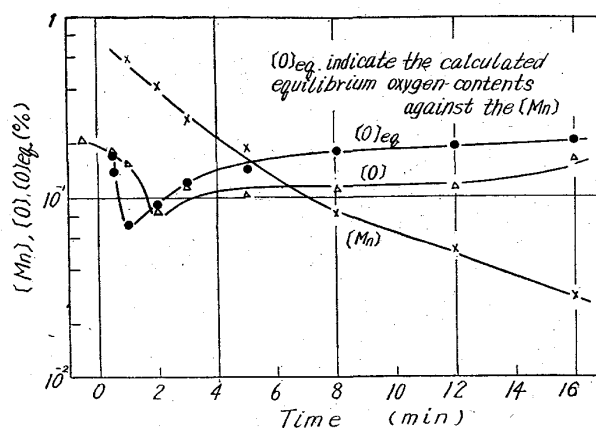


Fig. 17. Run of deoxidation after addition of 1.0% manganese at 1600°C.

うに対数プロットでは途中に屈折点をもった二直線が見られるが、屈折点の時間はマンガン添加量によらず 4 min 程度である。図から求めた各直線の勾配は次の通りである。

第一直線 (1/min) (反応初期)      第二直線 (1/min) (反応後期)

|         |      |       |
|---------|------|-------|
| 0.8% 添加 | 0.13 | 0.030 |
| 1.2% 添加 | 0.15 | 0.064 |
| 2.0% 添加 | 0.20 | 0.054 |

1.0 Mn 添加の検鏡結果によれば 2min まで不規則な MnO が見られたがその後は wüstite だけで、マンガン脱酸の時も最低酸素到達時間と MnO 消失時間とが対応した。

### 3.3.3 複合脱酸

#### i) 珪素添加量 ≈ 0.2%

マンガンの添加量を 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.4% と変えて実験した。Fig. 18 は Si 0.2%, Mn 0.8% の結果だが、酸素は 30sec で最低値に達した後、中性雰囲気の場合より急激に回復している。マンガン、珪素の減少速度も中性の場合と較べて 2 倍以上である。Fig. 19 は Si 0.2% の時のマンガン添加量と最低酸素量との関係を示したもので、Mn > 0.8% では最低酸素量はほぼ直線状になる。同図にはその時の O<sub>eq</sub> を併示したが (O<sub>min</sub> - O<sub>eq</sub>) はマンガン添加量の多いものほど小さい。

#### ii) 珪素添加量 ≈ 0.4%

代表例として Fig. 20 に Si 0.4%, Mn 0.8% の結果を示した。酸素の最低値到達時間は何れの場合も 30 sec ~ 1min だった。脱酸生成物は 1min まで巨大な球状珪酸塩が現われ、それ以後 3min まではスラッグからの酸素と溶鉄中 Si とが反応して生長したと思われる SiO<sub>2</sub> が見られ、さらにその後は二次生成物の fayalite, wüstite が検出された。

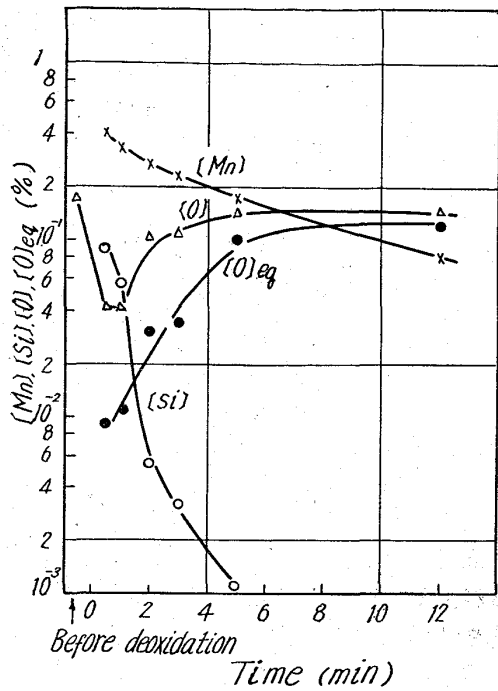


Fig. 18. Run of deoxidation and oxidation after addition of 0.2% silicon and 0.8% manganese at 1600°C.

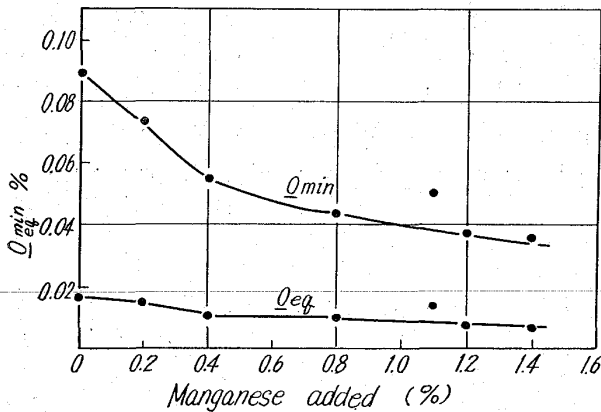


Fig. 19. Influence of manganese quantity added on the minimum oxygen content at 1600°C constant silicon addition  $\approx 0.2\%$ .

複合脱酸の結論としては、単独の場合に較べ相当の脱酸効果があったが、スラッグによる酸化作用が圧倒的な影響をおよぼすので、珪素の添加量を多くしてスラッグの粘性を高めて不活性にした後で、液体珪酸塩が析出するような配合比で複合脱酸するのが最も効果的と考えられる。このような実験事実を2, 3の点から考察してみることにする。

3.4 反応機構の説明

大気溶解では、浴内での脱酸生成物生成反応により酸素が低下している一方で、酸化鉄スラッグ

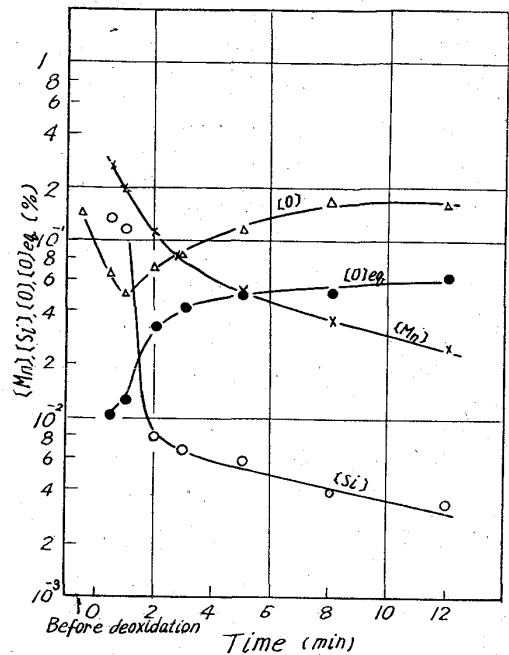
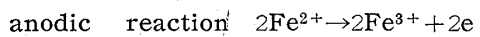
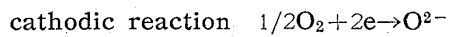


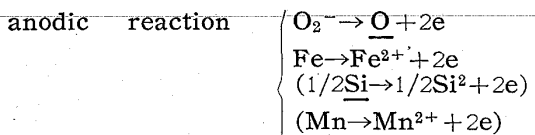
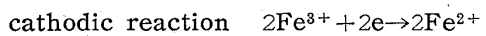
Fig. 20. Run of deoxidation and oxidation after addition of 0.4% silicon and 0.8% manganese at 1600°C.

より絶えず酸素の供給が起っている。酸化の機構はFig.

21 に示すように、空気とスラッグとの界面で



の反応が進行し、生成した  $O^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$  は拡散によってスラッグ・メタル界面に運ばれる。ここでは



の反応が進行し、溶鉄中の酸素は次第に増加する。溶鉄中に Si, Mn が含まれていれば括弧に示した反応が加

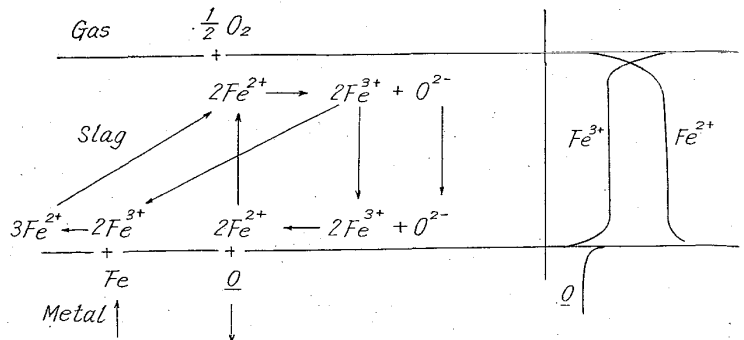


Fig. 21. Schematic mechanism of the oxidation of molten iron by the atmosphere and concentration distribution of ferrous, ferric ion and dissolved oxygen.



わかることになる。これらの素反応の律速段階はいろいろのものが考えられるが、本実験のような酸化鉄スラッグの場合は Si の酸化が著しく速く進むのに反し、Mn の酸化はスラッグの性質にかなり敏感で例えば共存する Si の酸化でスラッグの粘性が高くなるとかなり緩慢になる。

O の溶解反応は浴内の O が脱酸で低くなっており、スラッグの  $O^{2-}$  も高いために非常に速かに進行する。従って bulk 中で溶解してきた O と Si, Mn とが反応 (counter flow が起っている) して脱酸生成物を作る可能性があり、中性雰囲気と比べてかなり長時間で認められた  $SiO_2$  もこのようにして生成したのではないかと思われる。

各 anodic reaction 間の関係はスラッグの性質、脱酸剤元素、Si と Mn の配合比などによって決まるが、実験事実からいえば、 $O^{2-} \rightarrow O + 2e$  と  $(1/2)Si \rightarrow 1/2Si^{4+} + 2e$ ,  $Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e$  との反応は、平衡を保持しながら進行することはない。Mn と Si とが共存する時は Si が選択的に酸化され Mn と Si との間には平衡が成立しない。

このような事実を定性的に分極曲線から説明してみよう (Fig. 22)。

マンガン脱酸の後期では平衡電位  $E_M < E_O$  であるが複合電位  $E_m$  では  $i_o < i_{Mn}$  となり酸素の回復速度がマンガンの減少速度を上まわる。O が時間とともに増加して  $E_O$  の値が  $E_{Fe}$  に達し反応は停止する。一方  $E_{Mn}$

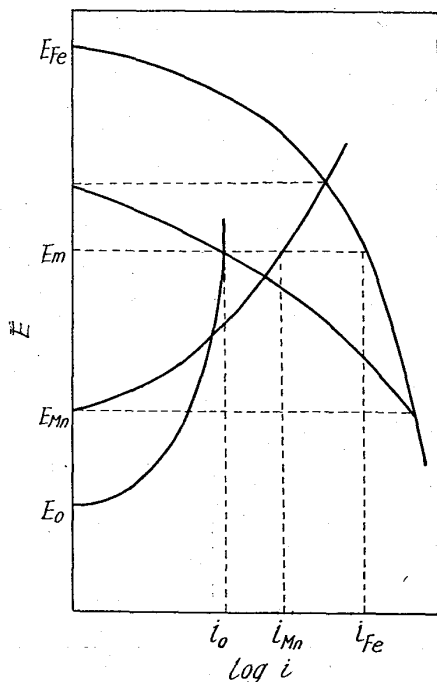


Fig. 22. Polarization curves for the explanation of manganese-deoxidation.

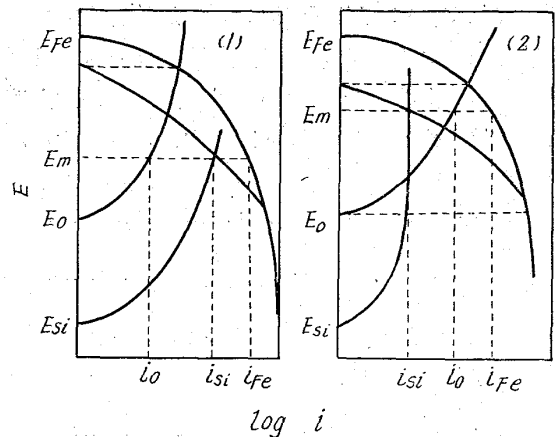


Fig. 23. Polarization curves for explanation of silicon-deoxidation.

も Mn の減少に対応して  $E_{Fe}$  に近づき最終的には  $E_O = E_{Mn} = E_{Fe}$  となる。この図で  $E_O$  が一定のまま  $E_{Mn}$  が低ければ (Mn 添加量が多いことに対応)  $i_o$  は小さく、 $i_{Mn}$  は大きくなる。すなわちマンガンの減少速度が大きく、酸素の回復速度が小さくなる。酸素の分極曲線が縦軸に垂直で拡散限界電流を示すならば、 $i_{Mn}, i_o$  はマンガンの添加量によらなくなる。

珪素脱酸の反応後期は Fig. 23 (1) に示す通り  $E_{Si} < E_O$ ,  $i_o < i_{Si}$  となり、酸素の回復速度が珪素の減少速度よりも小さいが同図の (2) のように  $i_o > i_{Si}$  の事態も当然起り得る。いずれにしても  $E_{Si} < E_O$  の当然の帰結として  $K'_{Si} > K_{Si}$  である。

3.3.5 反応速度式の算出

i) マンガン, 珪素の減少速度

減少の機構を①浴内での脱酸生成物の生成反応, ②界面反応による減少の2つに分けて考えることにする。

①の速度は

$$\frac{dC}{dt} = -k_1(C - C_0) \dots \dots \dots (33)$$

$C_0$ : 平衡濃度,  $k_1$ : 速度恒数

$C_1$  を初期濃度とすれば

$$\frac{dC}{dt} = k_1(C_0 - C_1)e^{-k_1 t} \dots \dots \dots (34)$$

②の速度が  $\frac{dC}{dt} = -k_2 C$  で表わされるとすれば各段階が独立として全体の減少速度は

$$\frac{dC}{dt} = k_1(C_0 - C_1)e^{-k_1 t} - k_2 C \dots \dots \dots (35)$$

積分すれば

$$C = \frac{C_0 k_1 - C_1 k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_1(C_1 - C_0)}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \dots (36)$$

この式から明らかのように  $t \rightarrow \infty$  で  $C \rightarrow O$  また  $k_1 > k_2$

$t \gg 0$  の時は第 1 項だけ残るので、対数目盛でプロットした時の直線の勾配は  $k_2$  (第二直線) ということになる。

次に乱流の物質移動について熱伝達<sup>18)19)</sup>の式を適用して  $k_2$  の値を求め、実験値と比較することにする。

すなわち

$$Nu = Re^{0.8} \cdot Sc^{0.3} \dots\dots\dots (37)$$

$$k = \frac{DNu}{D} = D^{0.7} u^{0.8} D^{-0.2} \mu^{-0.5} \dots\dots\dots (38)$$

ここで  $Nu$  は Nusselt 数,  $Re$  は Reynold 数,  $Sc$  は Schmidt 数を表わし,

$$Nu = \frac{kD}{CD}, \quad Re = \frac{Du}{\mu}, \quad Sc = \frac{\mu}{D} \dots\dots\dots (39)$$

$k$ : 単位面積当りの物質移動係数

$D$ : 規準の長さ

$C$ : 濃度

$u$ : 浴の運動速度

$\mu$ : 動粘性係数

浴の速度は(26)式より得られるので,  $D = r$  (坩堝半径) とし  $V$  を溶鉄の体積とすれば, 全表面積当りの移動恒数  $K$  は

$$K \propto D^{0.7} \mu^{-0.5} Ni^{0.4} f^{-0.2} \gamma^3 V^{-1} \dots\dots\dots (40)$$

したがって本節と前節の周波数, 坩堝の大きさの違いを考慮して前節のマンガン減少速度から本節の減少速度を計算すると  $0.057/\text{min}$  となり実験結果とかなりよく一致する。

Machlin の非定常拡散浸透説<sup>20)</sup>によれば

$$k_2 = 2(2Du/\pi\gamma h^2)^{1/2} \dots\dots\dots (41)$$

これを修正した Th. KRAUS の式は

$$k_2 = \left(\frac{D}{\mu}\right)^{1/6} (2DV/\pi\gamma h^2)^{1/2} \dots\dots\dots (42)$$

ここで  $D_{Mn} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $\mu = 0.021 \text{ poise}$  を入れて計算すると, 溶鉄面の摩擦がないとした前者の式の方 ( $0.0021 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) が実際に近い。

ii) 酸素の増加・減少速度

脱酸による酸素の減少速度を

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \dots\dots\dots (43)$$

とすれば

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C_0 e^{-k_1 t} \dots\dots\dots (44)$$

$C_0$ : 初期濃度(酸素飽和濃度)

スラッグからの酸素の供給速度は

$$\frac{dC}{dt} = k_2(C_1 - C) \dots\dots\dots (45)$$

$C_1$ : スラッグメタル界面での平衡濃度

両式を加えて積分すると

$$k_1 \neq k_2$$

$$C = C_1 - \frac{\{(C_0 - C_1)k_2 + C_1k_1\}}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{C_0k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \dots\dots\dots (46)$$

$$t_{\min} = \ln \frac{x^2}{1 - y + xy} \dots\dots\dots (47)$$

$$\frac{C_{\min}}{C_0} = y - \left[ \frac{x^{1+x}}{(1-y+xy)^x} \right]^{1/1-x} \dots\dots\dots (48)$$

$$k_1 = k_2$$

$$C = C_1 + (C_0 - C_1)e^{-k_1 t} - C_0k_1te^{-k_2 t} \dots\dots\dots (49)$$

$$t_{\min} = \frac{2-y}{k_1} \dots\dots\dots (50)$$

$$\frac{C_{\min}}{C_0} = y - e^{y-2} \dots\dots\dots (51)$$

ここで  $x = \frac{k_1}{k_2}$ ,  $y = \frac{C_1}{C_0}$  を表わす。

Fig. 24 は  $k_1 = 0.5/\text{min}$ ,  $k_2 = 0.25/\text{min}$ ,  $C_0 = C_1$  の時の  $C$  の挙動, Fig. 25 は  $C_0 = C_1$  の時の  $k_1/k_2$  と  $C_{\min}/C_0$  との関係を表わしたものである。  $C$  は一旦最低値に達した後再びもとの酸素飽和値まで回復している。また  $C_{\min}/C_0$  の値は Fig. 19 の実験結果とよい一致をして

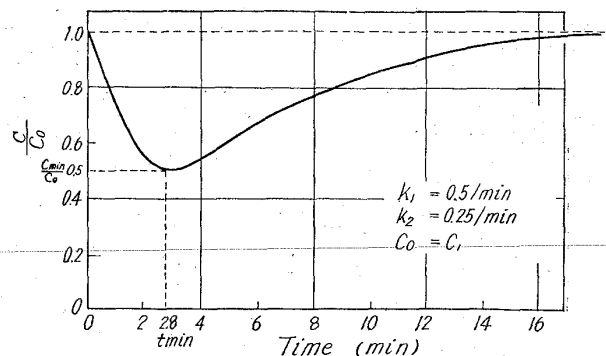


Fig. 24. Calculated behaviour of oxygen contents.

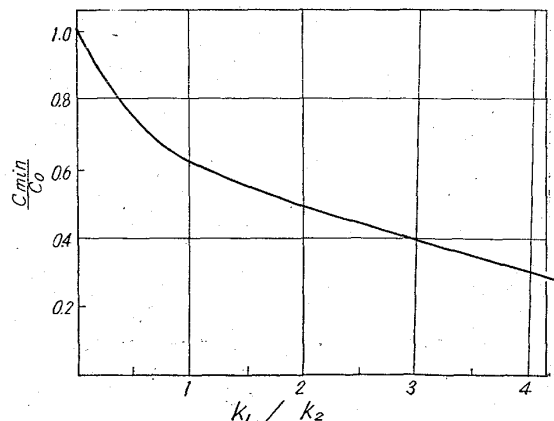


Fig. 25. Minimum oxygen content versus  $K_1/K_2$  value.

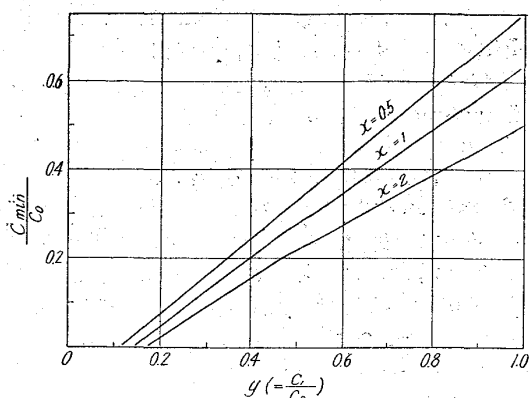


Fig. 26. Calculated minimum oxygen content related to  $C_1/C_0$ ,  $k_1/k_2$  values.

いる。Fig. 26 は  $C_{min}/C_0$  と  $x$ ,  $y$  の関係を示したもので、脱酸剤の添加量が多く  $y$  が小さくなるにつれ、 $C_{min}/C_0$  の値は小さく、 $k_1/k_2$  に無関係になる。

最後にこれまで述べた実験事実から得た法則性を基礎に現場の炉内脱酸の試験結果を考察することにする。ここでは、日本鋼管(株)から提出された資料が手近に得られたので現場の代表例として採り上げることにした。すなわち固定式塩基性平炉 (150 t) で低炭素キルド鋼を溶製する際に炉内脱酸剤として Fe-Si, Fe-Mn, Si-Mn, を添加した結果を報告したものである。

Fig. 27 は Si-Mn (20:70) の形で Mn 0.50%, Si 0.14% を添加した場合と Fe-Mn の形で Mn 0.57% を添加した場合の  $\underline{O}$  と T.Fe% とを添加前の値を 100 として表わしたものである。 $\underline{O}$  は Si-Mn の方が速かに減少するが、後で回復現象が見られる。T.Fe は Fe-Mn の場合  $\underline{O}$  とともに減少しているのに反し、Si-Mn の場合は  $\underline{O}$  が下って初めて減少し出す。Fe-Si の形で Si を添加した時には脱酸速度が前二者の中間で、反応後期にやはり回復現象が認められる。

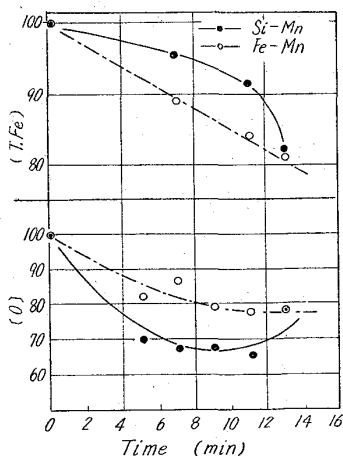
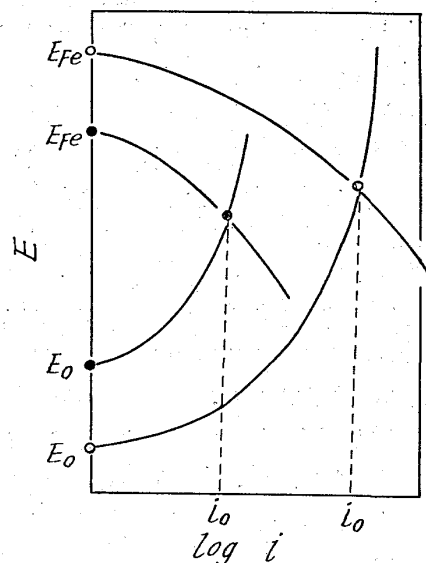


Fig. 27. Changes of T.Fe &  $\underline{O}$  contents after addition of deoxidizers.

このような結果を考察すると、Si-Mn の添加では浴内の脱酸生成物生成反応が速く Si, Mn はもっぱらこれに消費されて脱酸が進んだ後、スラッグとの界面反応により T.Fe が減り  $\underline{O}$  が急激に増加し出す。すなわち (48) 式の  $k_1/k_2$  の値が大きいために最低酸素量および



● Fe-Mn ○ Si-Mn

Fig. 28. Polarization curves for explanation of difference between the behaviors of Fe-Mn & Si-Mn deoxidation.

その到達時間の値が小さい。これに反し Fe-Mn の脱酸では  $k_1/k_2$  が小さいことに対応して  $\underline{O}$  の侵入程度はあまり著しくない。

界面反応による酸素の溶解速度の大きさを分極曲線で説明すれば Fig. 28 の通りである。すなわち反応後期の同一時刻での分極曲線を比較すれば Si-Mn では Fe-Mn よりも  $Fe^{2+}$  が高く従って平衡電位  $E_{Fe^{2+}/Fe}$  が高いうえに  $\underline{O}$  が低く  $E_{O/O^{2-}}$  が下にあるので、当然酸素の溶解速度  $i_0$  は大きい。Fe-Si 脱酸の時はすべての挙動が両者の中間にある。

#### 4. 結 言

最近の酸素製鋼法の発展に伴ない、迅速かつ有効な脱酸作業を行なう必要がある。本論文では珪素およびマンガンによる強制脱酸の機構を解明することを目標としていろいろの要因の影響について検討を加えた。これらの結果を総括すれば次のようになる。

最も単純な場合として静止鉄浴で脱酸を行なったところ Si では生成  $SiO_2$  が細く浮上しにくかったのに反し Mn 脱酸では固・液相の共存した比較的大きな脱酸生成物が観察されたのに対応して脱酸速度はかなり速かった。また液体珪酸塩の生成する複合脱酸では顕著な凝集が見られ、このために浮上分離が良好だった。

このような事実を説明するために脱酸生成物の核生成および 2, 3 の凝集生長機構を仮定して生長速度を計算しよ一致を見た。

溶鉄浴が運動している時にはどの種の脱酸生成物も浮上分離性が向上したが、検出される粒子の大きさは静止浴とあまり差がないことが判明した。

坩堝材質の差は初期酸素量の相違として作用したために脱酸速度は  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$  の順に小さくなった。マンガンを使用する脱酸の場合は、反応後期のマンガンの蒸発に対応して酸素の回復が見られた。一般にマンガンと珪素の比が大きいものほど巨大な液体珪酸塩が生成して脱酸速度が大きかったが、平衡論的に固体珪酸が析出する配合比でも比較的大きな珪酸塩が生成するために脱酸速度が向上した。

強制脱酸の最も複雑な場合として大気からの酸化を伴う脱酸の実験を行なった。この結果によれば酸化が著しく、極く短時間に酸素が戻るが、珪素を多量に含む脱酸の場合はスラッグの粘性が高くなるために酸素の回復をかなり阻止することができる。このような条件下で、若干のモデルを考え、最低酸素量とその到達時間を計算し実験値と比較した。珪素、マンガンの減少速度についても同様の計算を行なった。

最後に本実験の結果を基に、現場の炉内脱酸の結果について考察した。

#### 文 献

- 1) F. KÖRBER, W. OELSEN: Mitt. K-W. Inst. Eisenforschung, 15 (1933) p. 271
- 2) M. WAHLSTER, E. PLÖCKINGER: Techn. Mitt. Krupp 18 (1960) 2, p. 64
- 3) R. A. WALSH, S. RAMACHANDRAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 560
- 4) L. von BOGDANDY, W. MEYER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961) 7, p. 451
- 5) Progress in Metal Physics, 4 (1953), p. 343 Pergamon Press
- 6) С. И. Попель: Из ВУЗ (Чернал Металлургия) 4 (1962), p. 5
- 7) L. von BOGDANDY: Arch. Eisenhüttenwes., 32 (1961) 5, p. 287
- 8) 桂井富之助: コロイドの理論, p. 68 河出書房
- 9) V. G. LEVICH: Physicochemical Hydrodynamics, p. 207 Prentice-Hall
- 10) R. B. BIRD, W. E. STEWART, E. N. LIGHTFOOD: Transport Phenomena (1960), p. 527 John Wiley & Sons
- 11) 宮下秀雄: Private communication
- 12) 坂上六郎: 博士論文
- 13) H. KNÜPPEL, F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 11, p. 729
- 14) F. HARTMANN: Stahl u. Eisen, 65 (1945) 3/4 p. 29
- 15) C. E. SIMS: Electric Furnace Steelmaking, I (1963), Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.,
- 16) R. G. WARD: J. Iron & Steel (U.K.), (1963) Part 1, p. 11
- 17) W. A. FISCHER, M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenwes., 28 (1957) 10, p. 601
- 18) E.R.G. ECKERT: Heat and Mass Transfer, (1959) McGraw-Hill p. 211
- 19) W. VIELSTICH: Z. Elektrochemie, 57 (1953) 9, p. 646
- 20) E. S. MACHLIN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 314