

Fig. 5. Variation of sulphur content in various molten iron alloys.

加, 圧力低下によるガス分子の平均自由行程の増加によつて蒸発速度が増加することを示すものであろう。

Fig. 5 には S の蒸発速度におよぼす Cr, Si, C, O の影響を示した。図から Cr は蒸発速度を減じ, C, Si および O は蒸発速度を増加することが解る。Cr および O は溶鉄中の S の活量を減ずるので Cr が S の蒸発速度を低下せしむることは (2) 式から解る。しかし O が蒸発速度を増すのは, SO ガスの生成によるものと推定される。C は S の活量を増加し, C: 1.7% のときに  $f_S^C = 2 \cdot 4^3$  となり, C: 1.7% を含む溶鉄の S の蒸発速度恒数: K が, Fe-S のそれの 2 倍になることから, C が S の蒸発速度を増すのは S の活量を増すためと思われる。

一方 Si: 1% の溶鉄中の  $f_S^{Si} = 1 \cdot 2^3$  であり, Si を含むときの S の蒸発速度恒数: K が Si を含まないときの 4.5 倍になることを説明することはできない。したがつて Si が S の蒸発速度を増加せしむるのは高温で十分高い蒸気圧を有する SiS または SiS<sub>2</sub> の生成によるものと推定される。

文 献

- 1) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1809
- 2) Thermochemistry for Steelmaking
- 3) Electric Furnace Steelmaking
- 4) W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 1
- 5) H. SCHENCK & H. H. DOMALSKI: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 753
- 6) M. OLETTE: International Symposium on Physical Chemistry of Process Metallurgy (1954)
- 7) R. G. WARD: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), p. 11
- 8) V. D. SEHGAL and A. MITCHELL: J. Iron &

Steel Inst. (U. K.), 202 (1964), p. 216

- 9) E. S. MACHLIN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 314
- 10) 佐野, 伊藤: 学振 19 委 No. 7268 (昭和 38 年)
- 11) 大野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 489, 493
- 12) J. P. MORRIS and G. R. ZELLARS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1956), p. 1090

(60) 溶鉄中のシリコン脱酸におよぼすバナジウムの影響

八幡製鉄, 東京研究所 工博 瀬川 清  
理博 常富栄一・理博 中村 泰・O 千野博孝  
Effect of Vanadium on the Deoxidation with Silicon in Liquid Iron.

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Dr. Eiichi TSUNETOMI,  
Dr. Yasushi NAKAMURA and Hirotaka CHINO.

1. 緒 言

各種の添加元素と鋼中の酸素含有量との関係を明らかにしてゆく研究の一環として, 先に溶鉄中のチタン濃度と酸素濃度との関係を求めたが<sup>1)</sup>, 今回は溶鉄中のシリコン脱酸におよぼすバナジウムの影響を調べた。すなわち本研究は, まずバナジウムが一次脱酸生成物にどのような影響をおよぼすかを検討し, ついで溶鉄中のシリコン量, バナジウム量と酸素量との関係を明らかにした。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

真空管式高周波炉と水素-水蒸気調整装置 およびガス精製装置を組み合わせて使用した<sup>1)</sup>。使用したルツボは不透明石英管より作成したシリカルツボである。

2.2 実験方法

電解鉄を水素-アルゴンガス中で溶解, 冷却した試料を約 180g シリカルツボに入れて水素-アルゴンガス中で溶解する。溶鉄を所定温度にした後, シリコン (純度 99.9%) とバナジウム (純度 99.8%) を添加する。次に水素-水蒸気-アルゴンガスを導入し, 表面に酸化物が始まる水素-水蒸気圧比とした後ですぐに反応温度を所定温度より約 80°C 上昇させ, 表面に酸化膜が生じない状態にする。その温度で 2 hr 保持した後, 反応温度を最初の所定温度に戻しさらに 2 hr 保持する。ガス流量は水素は 150cc~200cc/min, アルゴンガスは 300cc/min であつた。測温は前報<sup>1)</sup>と同じく熱電対を使用した。分析試料も前報<sup>1)</sup>と同じく, 石英管吸上げおよびアルゴンガス急冷の 2 通りの方法で行なつた。

2.3 分析方法

シリコン分析は吸光光度法 (<0.6% Si, 分析誤差 ±0.001%) と重量法 (>0.6% Si, 分析誤差 ±0.01%) で行ない, バナジウム分析は吸光光度法 (分析誤差 ±0.001%) で行なつた。

酸素分析は不活性ガス溶融法 (分析誤差 ±5 ppm) で行なつた。

2.4 脱酸生成物の分析

Table 1. Deoxidation products.

Content of elements in liquid iron			Crucible	Deoxidation products which are on the surface of quenched ingot (Emission spectrochemical analysis)	Oxides of I <sub>2</sub> -MeOH isolation (%)			
[%Si]	[%V]	[%O]			SiO <sub>2</sub>	FeO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.070	1.00	0.027	Alumina	Si †, V †	0.015	0.003	<0.000	0.001
0.100	1.00	0.025	Alumina	Si ‡, Fe †, Al †, V †	0.022	0.004	<0.000	0.002
0.130	1.00	0.021	Silica	Si †, V †	0.032	0.003	<0.000	—
0.360	1.00	0.014	Silica	—	0.021	0.004	<0.000	—
0.90	1.10	0.0085	Silica	Si †, V †	0.016	0.003	<0.000	—

Emission spectrochemical analysis - : Scarcely recognizable, † < ‡ < † < ‡ < † < ‡

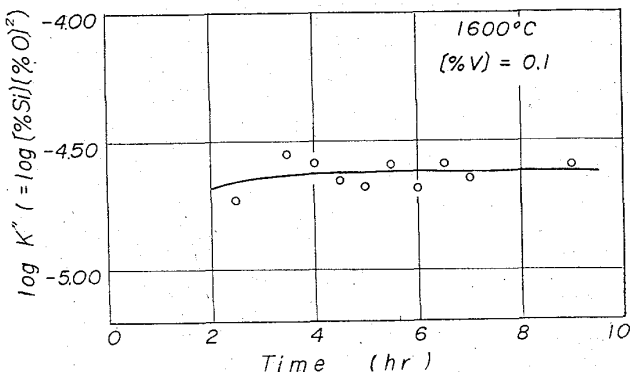


Fig. 1. Relation between log K' and time.

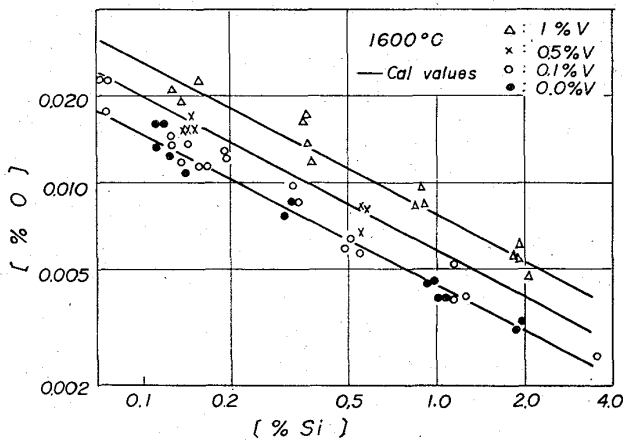


Fig. 2. Experimental results.

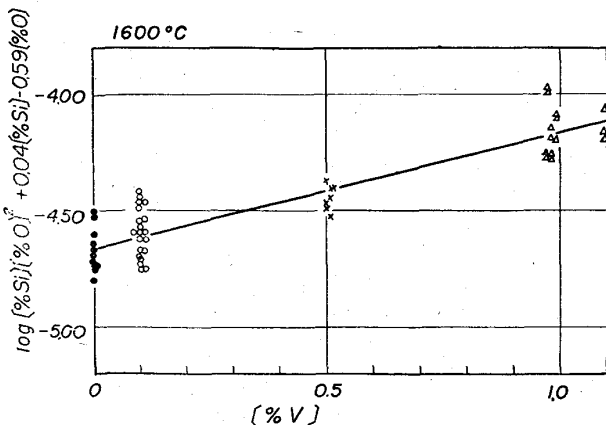


Fig. 3. Relation between  $\log [\%Si][\%O]^2 + 0.04[\%Si] - 0.59[\%O]$  and  $[\%V]$ .

前報<sup>1)</sup>と同じく急冷鉄塊表面より抽出レプリカ法により試料を採取し、カーボン棒上にて発光分光分析により解析した。さらに同鉄塊中より介在物をヨウ素アルコール法で抽出し分析した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 平衡到達時間

本実験においては水素-水蒸気と溶鉄との平衡は一応考慮せず、ルッボと平衡させることをねらった。ガス相より酸素が溶解する速度は遅いため実験時間はかなり長いものとなる。前述の実験方法は、この欠点を除くための方法で、できるだけ短時間にルッボと溶鉄が平衡になるように工夫した。その結果は Fig. 1 に示した通りである。これからわかる通り、温度を上げて 2 hr 保持してから所定温度にし、その後 1 1/2 hr 半または 2 hr でほぼ平衡に達している。

#### 3.2 脱酸生成物

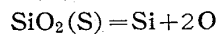
まず急冷鉄塊の表面に浮いていた一次脱酸生成物を抽出レプリカ法で採取し、発光分光分析でバナジウムが混入しているかどうかを調べた。次にヨウ素アルコール法で鉄塊中より分離した介在物も分析した。後者は厳密には一次脱酸生成物とはいえないが、一応参考になると考えられる。脱酸生成物の分析結果は Table 1 に示した。

これより、アルミナルツボを使用しても脱酸生成物中にはほとんどバナジウムは含まれないとみられる。したがって溶鉄中のシリコン濃度が 0.07% 以上、バナジウムが 1.0% 以下の範囲では、一次脱酸生成物はシリカまたは少なくともシリカ飽和である。この結果より、本実験ではシリカルツボを用いて溶鉄とルッボを平衡させた。したがって、この範囲のバナジウムは脱酸に対して、シリコン、酸素の活量に影響するだけであると考えられる。

#### 3.3 平衡実験

本実験では、Si=0.07~3%, V=0~1% の範囲で、1550°C と 1600°C で行なった。1600°C における結果を Fig. 2 に示す。

ここで溶鉄中にバナジウムが共存する場合のシリコン脱酸は次式で表わされる。



$$K = a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 \quad (\text{シリカ飽和であるから, } a_{\text{SiO}_2} = 1)$$

$$a_{\text{Si}} = f_{\text{Si}} \cdot [\%Si] = f_{\text{Si}}^{(\text{Si})} \cdot f_{\text{Si}}^{(\text{O})} \cdot f_{\text{Si}}^{(\text{V})} \cdot [\%Si]$$

$$a_{\text{O}} = f_{\text{O}} \cdot [\%O] = f_{\text{O}}^{(\text{Si})} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{O})} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{V})} \cdot [\%O]$$

$$\log f_{\text{Si}} = e_{\text{Si}}^{(\text{Si})} [\%Si] + e_{\text{Si}}^{(\text{O})} [\%O] + e_{\text{Si}}^{(\text{V})} [\%V]$$



(2)  $\text{SiO}_2(\text{S}) = \text{Si} + 2\text{O}$  の脱酸平衡恒数は

$$\log K = \log a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 = -31,720/T + 12 \cdot 28$$

と表わされ、学振推奨値とよく一致する。

(3) 1550°C, 1600°C の [%Si], [%V], [%O]

の関係は次のように表わされる。

$$1550^\circ\text{C}: -5 \cdot 12 = \log [\% \text{Si}] + 2 \log [\% \text{O}] + 0 \cdot 09 [\% \text{Si}] - 0 \cdot 65 [\% \text{O}] - 0 \cdot 52 [\% \text{V}]$$

$$1600^\circ\text{C}: -4 \cdot 66 = \log [\% \text{Si}] + 2 \log [\% \text{O}] + 0 \cdot 04 [\% \text{Si}] - 0 \cdot 59 [\% \text{O}] - 0 \cdot 49 [\% \text{V}]$$

これよりバナジウムは溶鉄中のシリコンの脱酸力を減少させることがわかる。

(4) 上記(3)の結果より、 $e_{\text{O}}^{(\text{V})}$  の値として成田の値を採用すると  $e_{\text{Si}}^{(\text{V})}$  は 1550°C で 0.20, 1600°C で 0.15 となる。

### 文 献

- 1) 瀬川, 常富, 中村, 千野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 786
- 2) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 3) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23(1959), p. 667
- 4) 成田: 日本化学会誌, 79 (1958), p. 866
- 5) 学振資料, 19 委 7607, (1964)
- 6) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: J. Metals, 4 (1952), p. 171
- 7) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: J. Metals, 5 (1953), p. 1074
- 8) J. CHIPMAN and T. C. M. PILLAY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 1277

## (61) 溶鉄の Si 脱酸について

東北大学, 金属材料研究所

○坂上六郎・鈴木いせ子・佐藤圭司

### Study on the Si-Deoxidation of the Molten Iron.

Rokuro SAKAGAMI, Isako SUZUKI and Keiji SATO.

#### 1. 緒 言

溶鉄に脱酸剤を添加し、これが均一に溶解してから所定時間ごとに sampling を行なつて脱酸過程を追跡する方法で最も問題になるのは、最初どのような脱酸生成物ができたかということ、あるいは第1サンプルを採取する以前にいかなる脱酸生成物が浮上したかということを確認できないことである。例えば Si 脱酸と Si-Mn 脱酸を比較すると、Mn を Si の倍量程度共存させた場合脱酸速度が著しく改善されるが、脱酸剤添加直後(5~10 min 後)に採取した試料の抽出介在物は、いずれもほぼ 100%  $\text{SiO}_2$  であり、この結果からは Si 脱酸におよぼす Mn の効果を定量的に説明することはできず、MnO リッチな脱酸生成物がきわめて短時間に浮上したことを推測しうるにすぎない。

脱酸過程とか脱酸剤と溶鉄、酸素間の反応を議論する場合には、sampling 時においてすでに浮上したものと、溶鉄中に残存している両者を考慮に入れることが必要不

可欠と考えられる。

本報告では、このような問題点を解決するために、脱酸に伴う物質バランスを求めることとし、その適用性を検討するため Si 脱酸について行なつた 2, 3 の実験結果について述べる。

### 2. 実験結果

$\text{O}_0\%$  の溶解酸素を含む溶鉄に  $\text{Si}_0\%$  に相当する金属 Si を添加したとき、時刻  $t_1$  で溶解酸素、全酸素が  $\text{O}_1\%$ ,  $\text{TO}_1\%$ , また溶解 Si, 全 Si がそれぞれ  $\text{Si}_1\%$ ,  $\text{TSi}_1\%$  になつたとすると、Si バランスについては

$$\text{Si}_0 - \text{Si}_1 = \frac{28}{60} \text{SiO}_2(\text{I}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{TSi}_1 - \text{Si}_1 = \frac{28}{60} \text{SiO}_2(\text{II}) \dots\dots\dots (2)$$

$$\therefore \text{Si}_0 - \text{TSi}_1 = \frac{28}{60} \{\text{SiO}_2(\text{I}) - \text{SiO}_2(\text{II})\}$$

$$= \frac{28}{60} \text{SiO}_2(\text{III}) \dots\dots\dots (3)$$

ここで

- $\text{SiO}_2(\text{I})$ : 時刻  $t_0$  から  $t_1$  までに生成した一次  $\text{SiO}_2\%$
- $\text{SiO}_2(\text{II})$ : 時刻  $t_1$  で採取した試料中の一次  $\text{SiO}_2\%$
- $\text{SiO}_2(\text{III})$ : 時刻  $t_1$  までに浮上した一次  $\text{SiO}_2\%$

また O バランスについては、脱酸生成物として Si の溶解拡散過程あるいは添加量の少ない場合に、FeO の生成する可能性があるため、つぎのような関係が成立する。

$$\text{O}_0 - \text{O}_1 = \frac{16}{72} \text{FeO}(\text{I}) + \frac{28}{60} \text{SiO}_2(\text{I}) \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{TO}_1 - \text{O}_1 = \frac{16}{72} \text{FeO}(\text{II}) + \frac{28}{60} \text{SiO}_2(\text{II}) \dots\dots\dots (5)$$

$$\therefore \text{O}_0 - \text{TO}_1 = \frac{16}{72} \{\text{FeO}(\text{I}) - \text{FeO}(\text{II})\}$$

$$+ \frac{28}{60} \text{SiO}_2(\text{III}) \dots\dots\dots (6)$$

ここで

- FeO(I): 時刻  $t_0$  から  $t_1$  までに生成した一次 FeO%
  - FeO(II): 時刻  $t_1$  で採取した試料中の一次 FeO%
- 本実験では、いかなる場合にも FeO(II) は微量であつたので、これを無視すると

$$\text{O}_0 - \text{TO}_1 = \frac{16}{72} \text{FeO}(\text{I}) + \frac{28}{60} \text{SiO}_2(\text{III}) \dots\dots\dots (7)$$

(3), (7) 式より既知の分析値を使つて、時刻  $t_1$  までに浮上した FeO,  $\text{SiO}_2$  量を求めることができる。全く同様な計算によつて任意の時刻までに浮上した量を知ることが可能である。

実験方法としては、Fig. 1 に示したような蓋付きタンマン炉によつて加熱を行ない、溶落後酸素試料を採取してから純鉄製カプセルに入れた Si を添加し、やく 20 min 攪拌し、以後所定時に 20~30 g の試料を石英サンブラー 1 にて採取した。この間空気酸化を完全に防止するため、環状石英管の小孔から Ar ガスを噴出させ(常時 6 l/min, 脱酸剤添加時 10 l/min), また测温には Pt-Rh (6:13) 熱電対を使用した。炉内雰囲気からの C, ルッポからの Al の溶解また Si の蒸発ロスはきわめて微量である。