

66.9.18.046.552.66.9.18.046.558.7
 酸性および塩基性スラッグによる拡散脱酸と

これに付随する素反応について*

(鋼の脱酸の速度論的研究—II)

佐野信雄**・塩見純雄***・松下幸雄**

The Deoxidation by Metal-(Acidic or Basic) Slag Reactions.

(Kinetic study on the deoxidation of steel—II)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

The mechanisms of deoxidation utilizing the potential difference of oxygen between metal and acidic or basic slag and of other accompanying reactions were intended to be solved.

At first oxygen, manganese and silicon transfer rates between iron bath and MnO-FeO-SiO₂ ternary slag saturated with silica were measured. Then the reactions between such slags and iron bath which previously contained manganese and silicon to confirm the existence of quasi-equilibrium states were investigated.

The obtained results were discussed with the unsteady diffusion equations and rate determining steps were worked out by experimental results and calculations.

The conclusions are as follows:

- 1) The deoxidation rate would be mainly controlled by the transfer rate of oxygen from iron bulk to the interface but the resistance of slag to the diffusion of oxygen could not be neglected.
- 2) The dissolution rate of manganese oxide might be controlled by the diffusion of manganese from the interface to iron bulk.
- 3) Addition of lime to those ternary slags increased the dissolution rate of manganese oxide but decreased the deoxidation rate.
- 4) Quasi-equilibrium states, in other words, minimum or maximum values of some components were observed.

For the experiments using basic slags the authors developed lime crucibles utilizing appropriate amount of titanium oxide as binder in order to keep both phases, slag and metal. Because of some failures in making crucibles, attention was mainly paid to the transfer rate of manganese between metal and slag.

According to the obtained results:

- 1) The deoxidation is a little faster than in case of acidic slag because of difference of slag constitutions.
- 2) The dissolution rate of manganese oxide would be controlled by the diffusion of manganese ion.
- 3) Silicon in iron bath increases the dissolution rate of manganese oxide.
- 4) The rate of elimination of manganese in iron bath by iron oxide of slag could be controlled by the diffusion of manganese in iron bath.
- 5) Manganese transfer between iron bath and magnesium oxide bearing slag is much slower than in case of lime bearing slag.

(Received 1 June 1964)

1. 緒 言

酸素を多量に含む溶鉄と酸素の化学ポテンシャルの低いスラッグとを接触させれば、当然化学ポテンシャルの差によつて酸素は溶鉄からスラッグへ移動する。拡散脱酸と呼ばれるこの方法は電気炉の還元期などで副次的に

用いられてはいるが、一次脱酸生成物の残存する恐れが

* 昭和38年10月, 昭和39年4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

ないために、反応機構を解明して簡単に反応速度を高める方法が開発されれば清浄な鋼を得る上にきわめて有効な脱酸法と考えられる。

このような意味で界面反応としての拡散反応の機構を明らかにするために、反応速度におよぼすいろいろの要因の影響を調べることにした。実験のあらましは抵抗炉で溶解した電解鉄に(FeO)の異なるスラグを接触させた後、メタルスラグ両相から試料を採取して分析するものである。

2. 実験方法

2.1 酸性スラグの実験

第1篇の実験に用いた黒鉛スパイラル抵抗炉を用いて電解鉄 500 g を珪酸坩堝 (内径 55 mm, 高さ 70 mm, 厚さ 8 mm で、市販不透明石英管を封じたもの) に溶解した後 1600°C に保持しながら Fe₂O₃ 約 2 g を加えて酸素を飽和させた。(O ≈ 0.09%) ついで径 45 mm 高さ 50 mm の肉薄の鉄カプセルに入れた珪酸飽和の所定スラグ 100 g を溶鉄直上で半熔融し、カプセルの底を溶鉄につけてスラグを溶鉄上に静かにのせた。この後所定時間毎に溶鉄は約 5 g を内径 6 mm の石英管に吸い上げ、スラグは径 3 mm の鉄棒に付着させて約 1 g 採取した。温度は石英管製保護管に入れた異種白金ロジウム熱電対を適宜浸漬して測定した。

スラグは石英管を粉末にした珪酸、特級炭酸マンガンを 1100°C の水素気流中で分解して得た酸化マンガンを、特級蓚酸第一鉄を 700°C で真空分解した後急冷して得た酸化第一鉄をあらかじめ鉄坩堝で熔融してから使用に供した。なおスラグに石灰を含む場合は炭酸カルシウムを分解して得た石灰を用いた。

スラグの分析法は高木らの方法¹⁾によった。すなわち試料をアルカリ溶解した後、分液し、マンガンを、全鉄をそれぞれ EDTA 法で滴定するものである。メタルの分析は第1篇の方法と全く同様なので省略する。

2.2 塩基性スラグの実験

従来より塩基性スラグと溶鉄との反応を扱った実験が比較的少ないのは、これら両相を同時に溶解できる坩堝が得にくかったことに起因すると考えられる。したがって前記酸性スラグの実験を塩基性スラグに拡張するには、このような要求を満足する坩堝を製作する必要があった。

ここでは H. vom ENDE の石灰坩堝の製法²⁾にヒントを得て表面が緻密な坩堝を作るように心掛けた。その原理は CaO と他の酸化物を混練成型後二元系の共晶温度以上に温度をあげて、一部液相を現出させてから実験

温度まで冷却するものである。H. vom ENDE らは酸化物として Cr₂O₃ を 10% 用い 1950°C 以上まで加熱しているが、このような高温に保つ炉が手近に得られなかったので、TiO₂ を 30% 加え、市販の CaO (-28メッシュ) とよく混合し、メチルアルコールをバインダーとして保護坩堝 MgO 質坩堝の中に成型し、加熱した。炉は既述の黒鉛スパイラル炉を用い CaO-TiO₂ 系共晶温度(1695°C)³⁾以上の 1750°C に 30min 保持してから実験温度の 1600°C まで冷却し、以後の操作は珪酸坩堝の実験と全く同様に行なつた。なお鉄、スラグの重量はそれぞれ 300 g, 60 g である。

ここで問題になるのは、炉が黒鉛質のために坩堝製作中 CaO の一部が CaC₂ になり、後で鉄を溶かしたときに炭素が 0.02~0.05% 浸入することである。このため石灰坩堝での実験は主に炭素の影響が小さいと考えられるマンガンの移動に焦点を合わせることにした。

しかしながらこのような方法で製作した坩堝の中では十分メタル、スラグ両相が共存できるので、加熱炉次第では本来の脱酸の実験が可能と期待している。

このほか市販の MgO 坩堝を用いて同様の実験 (2 MgO·SiO₂ 飽和スラグ) を若干行なつた。

なおスラグの分析法の中、塩基性スラグで問題になる Fe³⁺ については一応全鉄として定量した。

3. 実験結果と考察

3.1 酸性スラグの実験

3.1.1 スラグの%(FeO)の影響

スラグの反応初期の %(FeO) を約 0, 10, 20, 30, 35% にした場合の %O の変化を Fig. 1 に示した。ここで用いたスラグは MnO-FeO-SiO_{2sat} 三元系なので、状態図⁴⁾から (MnO) + (FeO) ≈ 50% である。したがってスラグの重量パーセントはこの条件を満足するように分析値を補正して求めた。この図から明らかのように %(FeO) の少ないものほど脱酸速度が大きいが、平衡到達時間も長くなっている。減少の挙動は $\ln(C-Co)/Ci-Co = -kt$ 型にしたがっている。(Co, Ci はそれぞれ平衡および初期濃度を示し、Ci はスラグの種類によらない) Fig. 2 は (FeO)% ≈ 0 の場合の各成分変化、Fig. 3 は反応の進行度の目安として $L (= O/(FeO))$ $K_{Mn} (= \frac{Mn}{(FeO)} / (MnO))$, $K_{Si} (= \frac{Si}{(FeO)^2})$, $K_{MnSi} (= \{ \frac{MnO}{Mn} \}^2 \cdot Si)$ 各パラメーターの変化を図示したものである。この図で K_{MnSi} が反応当初からほぼ一定の値を保持しているのに反し、他のパラメーターが絶えず変化していることから次のような推測が下される。すなわち反応機構として

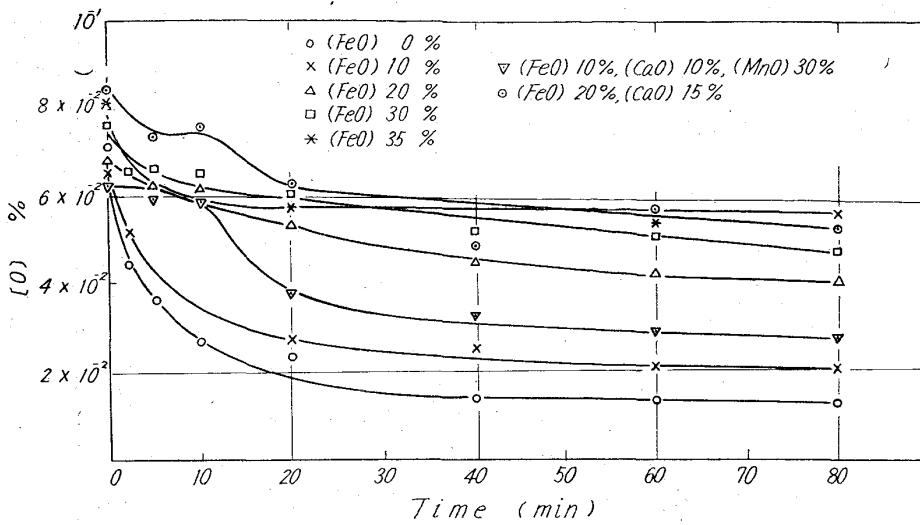


Fig. 1. Influence of slag composition on the rate of deoxidation at 1600°C.

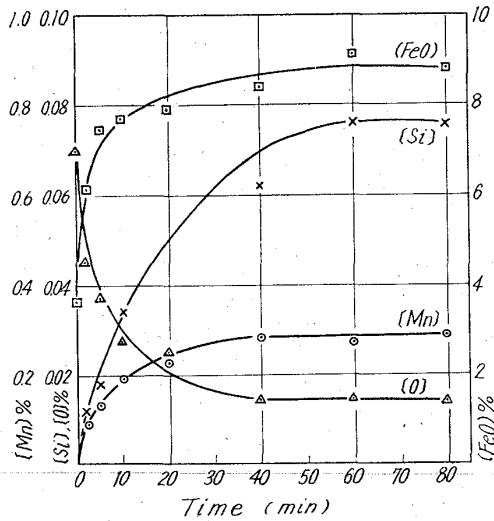
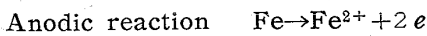
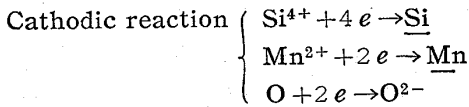


Fig. 2. Changes of some components at 1600°C Initial slag composition (MnO) ≈ 50% (SiO₂) ≈ 50%.



が考えられ、この中 Si と Mn の各 cathodic reaction は互いに擬平衡を保ちながら進行していると考えられる。

Fig. 4 は Fig. 1 の場合に対応する $\underline{\text{Mn}}$ の変化を示したもので、初期の $\underline{\text{Mn}}$ の増加速度は (MnO) の多いものほど大きいが比例するわけではなく (MnO) の増加で著しく大きくなる。 K_{Mn} の最終値は (MnO) の多いものほど大きく (%(MnO) ≈ 50 で 0.06, ≈ 15 で 0.02) γ_{MnO} が (MnO) とともに大きくなることを示唆してい

る。同じく L の値から a_{FeO} が理想溶液から負に偏倚し、また $\underline{\text{Si}} \cdot \text{O}^2$ の値が (MnO) の多いほど小さくなることが判明したが、これらの平衡論的結果は定性的に SCHENCK らの測定⁵⁾ とよく一致している。

3.1.2 界面積の影響

界面反応の全反応量は当然界面積の大きさに比例するので、この点を確認するために界面積を 1/2 にした坩堝を用いて % (FeO) ≈ 0 のスラッグにつき同様の実験を行なった。この結果によればいずれの素反応量もほぼ 1/2 になり実験時間の 80min 以内には平衡に達

していなかった。

3.1.3 CaO 添加の影響

i) (%MnO) ≈ 30, % (FeO) ≈ 10, % (CaO) ≈ 10 SiO₂

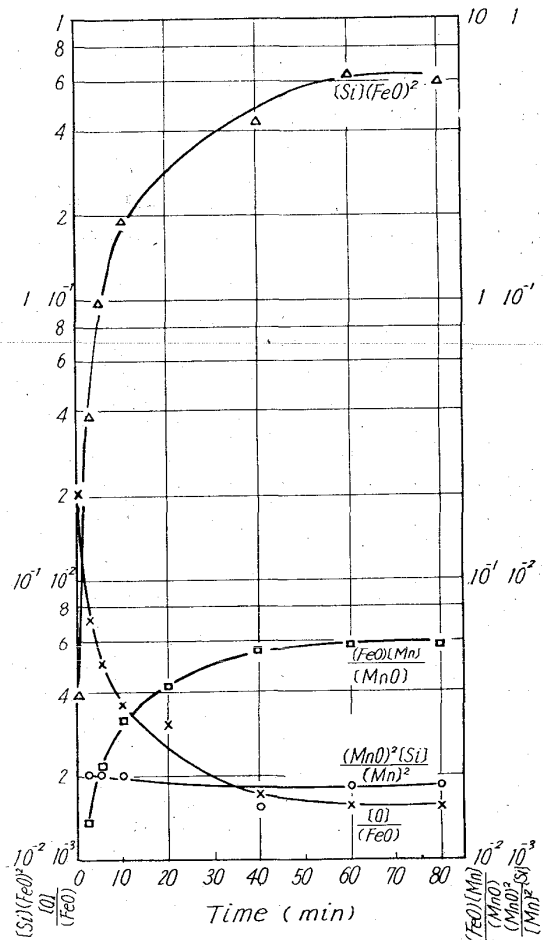


Fig. 3. Changes of some parameters at 1600°C Initial slag composition : (MnO) ≈ 50%, (SiO₂) ≈ 50%.

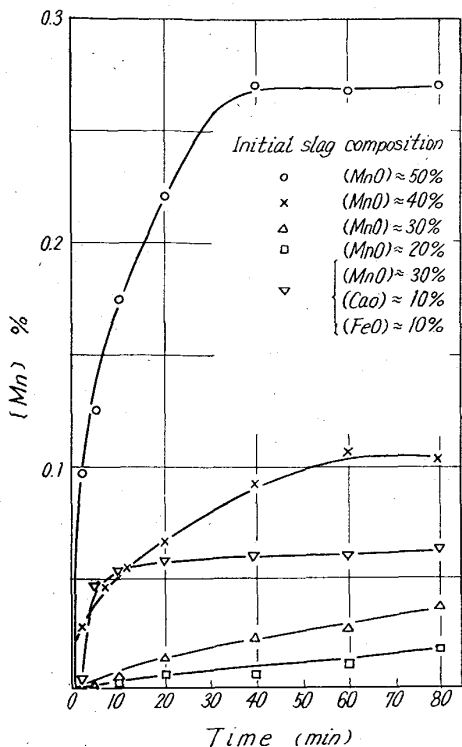


Fig. 4. Change of manganese during deoxidation.

飽和スラッグ

Fig. 1 の $\%(\text{MnO}) \approx 40$ のスラッグのうち $(\text{MnO}) 10\%$ を CaO に置換した場合の $\underline{\text{O}}$ の挙動を Fig. 1 に併示した. 平衡論的には CaO の共存で a_{FeO} が増加する影響が現われると考えられるが, この図から明らかなように最初の 5min はほとんど減小せず, その後 (CaO) を含まない $\%(\text{FeO}) \approx 10$ の場合よりかなり高い $\underline{\text{O}}$ 値まで減少している. $\underline{\text{Mn}}$ は Fig. 4 に記入したように $\underline{\text{O}}$ の挙動に対応して最初の 5min は変化しないがその後で急増している. 最終値は (CaO) を含まない $\%(\text{MnO}) \approx 30$ の値に較べて約 2 倍に達している. パラメーターの計算結果によれば CaO の添加で a_{MnO} が減少し a_{FeO} が増加する傾向がある.

ii) $\%(\text{FeO}) \approx 20$, $\%(\text{CaO}) \approx 15$ SiO_2 飽和スラッグ

CaO を含まない $\%(\text{FeO}) \approx 20$ の場合と比較したとき反応当初 $\underline{\text{O}}$, $\%(\text{FeO})$ がほとんど変化しない. $\underline{\text{Si}}$ の増加の挙動は CaO の有無にあまり影響されないようである.

3.1.4 含珪素, マンガン溶鉄とスラッグとを反応させた場合

珪素または珪素, マンガンを含む溶鉄と SiO_2 坩堝が平衡しているところへいろいろの成分のスラッグを反応させたときの各素反応の挙動を調べ, 各進行度間の関係を検討した. 実験条件は次の通りである.

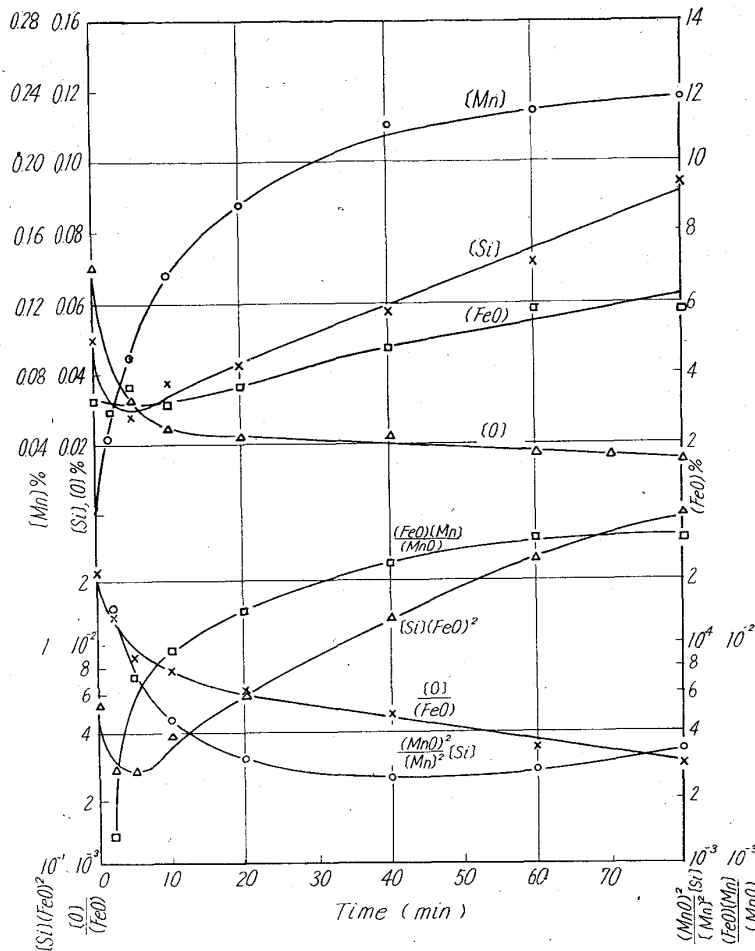
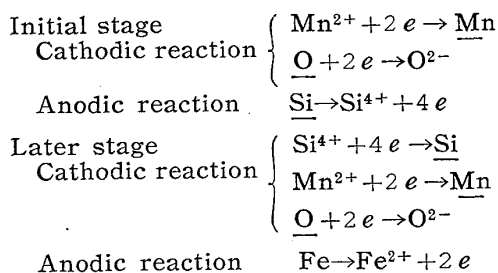


Fig. 5. Changes of some components and parameters at 1600°C. Initial metal composition: $[\text{Si}] \approx 0.05\%$ Initial slag composition: $(\text{MnO}) \approx 50\%$.

- 1) $\% \underline{\text{Si}} \approx 0.05$, $\%(\text{MnO}) \approx 50$
- 2) $\% \underline{\text{Si}} \approx 0.4$, $\%(\text{MnO}) \approx 50$
- 3) $\% \underline{\text{Si}} \approx 0.1$, $\% \underline{\text{Mn}} \approx 0.4$, $\%(\text{MnO}) \approx 50$
- 4) $\% \underline{\text{Si}} \approx 0.4$, $\% \underline{\text{Mn}} \approx 0.3$, $\%(\text{MnO}) \approx 39$
- 5) $\% \underline{\text{Si}} \approx 0.4$, $\% \underline{\text{Mn}} \approx 0.3$, $\%(\text{MnO}) \approx 47$
- 6) $\% \underline{\text{Si}} \approx 0.4$ $\approx (\text{MnO}) \approx 15$

Fig. 5 は 1) の場合の各元素, パラメーターの変化を示したもので, $\underline{\text{Si}}$ がいつたん減少した後増加しているのが注目される. この反応の進行挙動は次のように表わされる. ここで $\underline{\text{Mn}}$ の増加速度 (Fig. 4) $\underline{\text{O}}$ の減少速度は $\underline{\text{Si}}$ をあらかじめ含まない場合と大差がない.



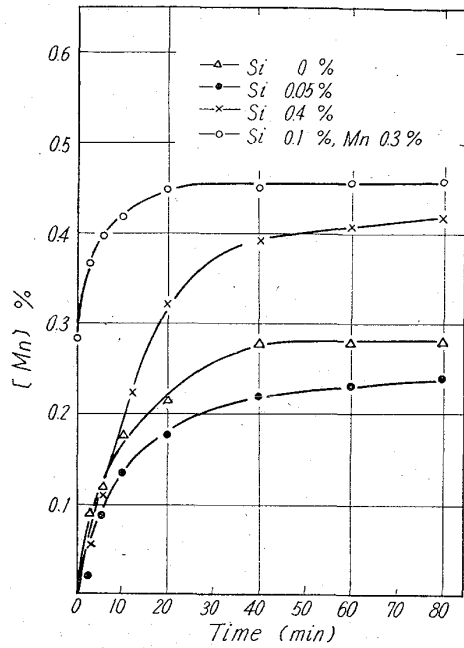


Fig. 6. Changes of manganese contents after the addition of slag containing 50% (MnO) to various silicon content iron melts.

1) と同じスラッグを %Si≈0.4 の溶鉄と反応させた
2) の実験では次のような反応が一方的に進み, Mn の増加速度は Si をあらかじめ含まない場合よりもやや小さい。

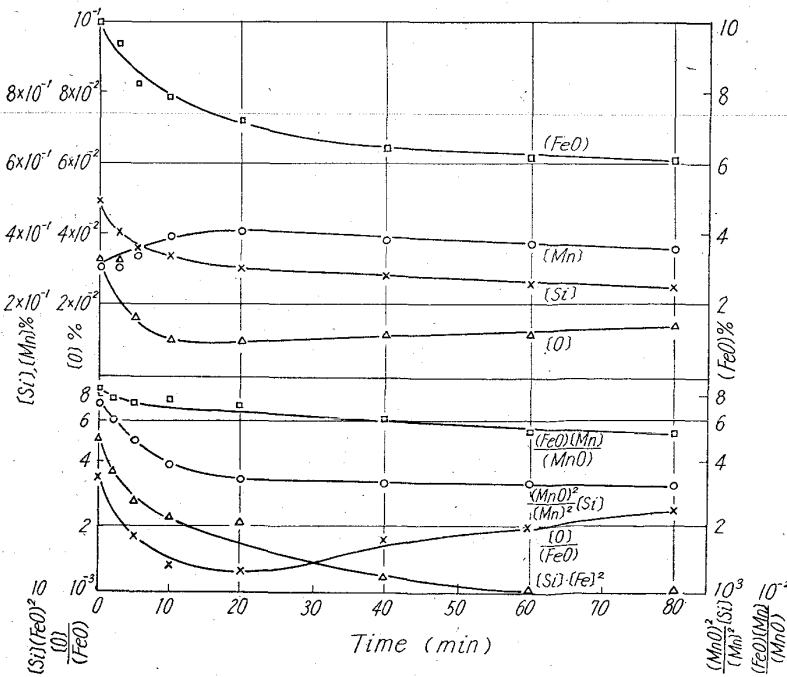
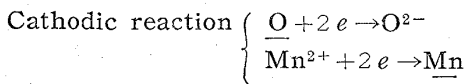


Fig. 7. Changes of components and parameters at 1600°C
Initial metal composition: [Si]≈0.4%, [Mn]≈0.3%
Initial slag composition: (MnO)≈30%, (SiO₂)≈50%, (FeO)≈11%.

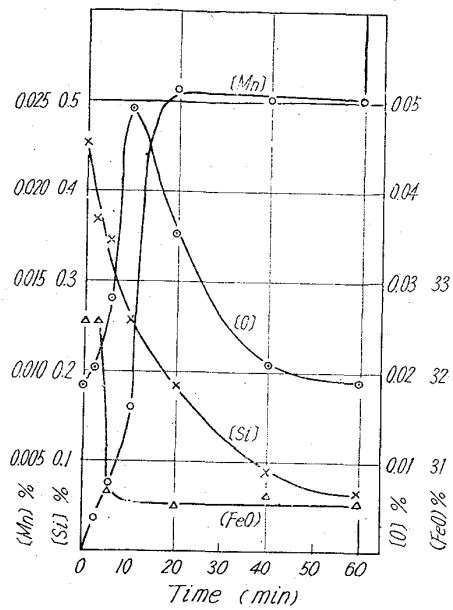
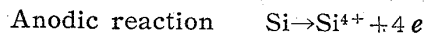


Fig. 8. Changes of some components.
Initial slag composition: (MnO)≈15%, (FeO)≈35%
Initial iron composition: [Si]≈0.4%.



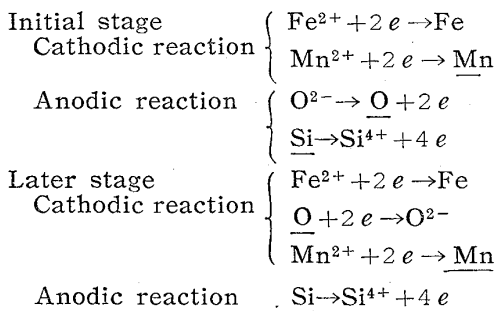
この場合は準平衡状態が観察されなかった。

3) の実験で %Mn≈0.4, %Si≈0.1 をあらかじめ溶鉄に加えたのは, 溶鉄と珪酸飽和スラッグとを平衡させておくためである。この溶鉄に所定のスラッグを接触させると Mn, Si の増加速度は Fig. 6 に示す通りこれらの元素を前もって加えない場合と差はなかった。K_{MnSi} の値が終始変化しなかったことから, Si⁴⁺ + 4e → Si と Mn²⁺ + 2e → Mn の反応が擬平衡を保ちながら進行したことがわかる。この関係は, O と Si の関与する反応間にもみられた。

次に平衡論的にいつて反応前後の Si だけが変化しないような溶鉄, スラッグ成分を KÖRBER u. OELSEN の平衡図⁴⁾ から求めて反応させた。(実験(4)) また Mn だけが変化しないような実験として(5)の組成を選んだ。この実験の目的は反応前後の値が同じでも途中に最大または最小値が現われるかどうかを調べることである。(4)の場合には Fig. 7 に示すように Mn の最大値が認められ, Mn と Si の反応間に coupling 現象が観察される。これに反し(5)の場合には Si が常に一定値を示し, Mn だけが増加し続けたことから両者の反応間には co-

upling が認められない。

(6)の実験は % (FeO) の多いスラッグを加えて含珪素溶鉄を酸化させたものであるが、特徴的な現象がみられたので Fig. 8 に図示した。すなわち $\underline{\text{O}}$ が 10min まで急増した後、初期の値よりは高いがある値まで再び減少している点である。この間 $\underline{\text{Mn}}$ は 10min を境にして急増している。このように (FeO) の高いスラッグと溶鉄とが接触すると $\underline{\text{O}}$ が増加しだすが、 $\underline{\text{Si}}$ による (FeO) の還元で % (FeO) が下りだすとこれにつれて $\underline{\text{O}}$ も再び低下するのである。この反応式は次のように表わされる。ここで注意しなければならないのは、酸素のこのような移動の挙動が各瞬時の化学ポテンシャルの勾配に逆って進行しているわけではないことである。



3.1.5 実験結果の考察

i) 反応速度および律速段階

界面反応をいくつかの素段階に分ければ

- 1) 反応物質のバルクから界面への移動
- 2) 界面での化学反応
- 3) 生成物質の界面からバルクへの移動

が考えられるが、2) の化学反応速度が 1) 3) の移動速度に較べて著しく大きければ、簡単な拡散モデルにしたがつて速度を算出することができる。しかしながら本実験で取り扱った各素反応は電気化学的中性を保つ条件から相互に影響をおよぼし合っているために、必ずしもその計算は簡単ではない。界面での化学平衡の成立が疑問であつたり、どのような平衡状態にあるかが的確に把握できないので、以下に述べる計算では本実験の中でも最も簡単な反応のみを対象にした。

非定常拡散機構によつて物質 A がメタル相からスラッグ相に拡散すると考える、ここで 1) A の濃度は Fick の第 2 法則が適用できるぐらい十分薄い、2) 界面では分配平衡が成立している、3) 界面での物質の蓄積はない、4) 各相は運動しないという仮定をする。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} \quad -\infty < Z < 0 \dots\dots (1)$$

$$\frac{\partial C_{A'}}{\partial t} = D_{A'} \frac{\partial^2 C_{A'}}{\partial Z^2} \quad 0 < Z < \infty \dots\dots (2)$$

ここでメタル中の A の濃度を C_A (mol/cm³) また拡散恒数を D_A (cm²/sec) と書き、スラッグ中の各対応する値はダッシュをつけた。また Z は界面を 0 とした界面からの距離 (cm) である。

境界、初期条件は

$$t = 0 \quad C_A = C_A^0 \quad (-\infty < Z < 0)$$

$$C_{A'} = C_{A'}^0 \quad (0 < Z < \infty)$$

$$Z = 0 \quad C_{A'} = m C_A \quad (t > 0)$$

$$-D_A \frac{\partial C_A}{\partial Z} = -D_{A'} \frac{\partial C_{A'}}{\partial Z} \quad (t > 0)$$

$$Z = -\infty \quad C_A = C_A^0 \quad (t > 0)$$

$$Z = \infty \quad C_{A'} = C_{A'}^0 \quad (t > 0)$$

この偏微分方程式を Laplace 変換を利用して解けば

$$\frac{C_A - C_A^0}{C_{A'} - C_{A'}^0} = \frac{1 + \text{erf} Z / \sqrt{4D_A t}}{m + \sqrt{D_A/D_{A'}}} \dots\dots (3)$$

$$\frac{C_{A'} - C_{A'}^0}{C_A - (1/m)C_{A'}^0} = \frac{1 - \text{erf} Z / \sqrt{4D_A t}}{(1/m) + \sqrt{D_A/D_{A'}}} \dots\dots (4)$$

$$-D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial Z} \right)_{Z=0} = \frac{m C_{A'}^0 - C_{A'}^0}{m \sqrt{D_{A'}} + \sqrt{D_A}} \sqrt{\frac{D_A D_{A'}}{\pi t}} \dots\dots (5)$$

ここで物質移動の penetration theory を適用すれば、単位面積当りの t 秒間に移動するモル量 dM/dA は

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dA} &= \int_0^t -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial Z} \right)_{Z=0} dt \\ &= \frac{2(m C_{A'}^0 - C_{A'}^0)}{m \sqrt{D_{A'}} + \sqrt{D_A}} \sqrt{\frac{D_A D_{A'} t}{\pi}} \dots\dots (6) \end{aligned}$$

次にメタルとスラッグが接触を保ちながら坩堝の中心から周辺に向つて運動し、t sec 後には周辺に達してそれぞれのバルクに消えるために接触が終了すると考えれば

$$\frac{dC_A^0}{dt} = \frac{dM}{dA} \cdot \frac{dA}{dt} \cdot \frac{1}{V} \dots\dots (7)$$

$\frac{dA}{dt}$ は接触面積の増加速度で E. S. MACKLIN⁶⁾によれば

$$\frac{dA}{dt} = 2\pi r v \dots\dots (8)$$

$$t = \frac{r}{2v} \dots\dots (9)$$

$$V = \pi r^2 h, \quad V' = \pi r'^2 h' \dots\dots (10)$$

v は両相が同一速度で運動した時の坩堝壁での速さ、r, h, h', V, V' は各相の半径と深さおよび体積を表わす。

これらの式を総括すると

$$\frac{dC_A^0}{dt} = 2 \left(\frac{2v D_A D_{A'}}{\pi r h^2} \right)^{1/2} \frac{(m C_{A'}^0 - C_{A'}^0)}{\sqrt{D_A} + m \sqrt{D_{A'}}} \dots\dots (11)$$

$$\frac{d C_A^{10}}{d t} = - 2 \left(\frac{2 v D_A D_A'}{\pi \gamma h^2} \right)^{1/2} \frac{(m C_A^0 - C_A^{10})}{\sqrt{D_A} + m \sqrt{D_A'}} \dots\dots\dots (12)$$

これが浸透説に基く各相の物質移動速度である。

$\frac{d M}{d A}$ の値は分母の $m \sqrt{D_A'}$ と $\sqrt{D_A}$ の大小関係によつ

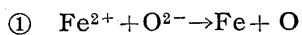
て次のように簡単化される。

$$D_A \gg m^2 D_A' \quad \frac{d M}{d A} = 2 \sqrt{\frac{D_A' t}{\pi}} (m C_A^0 - C_A^{10}) \dots\dots\dots (13)$$

$$D_A \ll m^2 D_A' \quad \frac{d M}{d A} = 2 \sqrt{\frac{D_A t}{\pi}} \left(C_A^0 - \frac{C_A^{10}}{m} \right) \dots\dots\dots (14)$$

この中(13)式はスラッグが単独に存在する時の式と一致してスラッグ側の拡散が律速段階であることを示し、逆に(14)式はメタル側の拡散支配を意味している。

次にこの計算を利用して実験結果を考察してみることにする。計算はすべて 1600°C についてである。

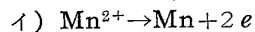
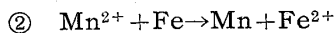


$$m = 56, \quad D_O = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}, \\ D_{O^{2-}} = 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}^{7)}$$

ただし D については正確なデータが見当たらない。

$$D_O = 3 \times 10^{-4} \ll 8 \times 10^{-5} \times 56^2 = m^2 D_A'$$

したがって O の拡散が支配的である。



$$m = 5 \cdot 4 \times 10^8 C_{Fe^{2+}}$$

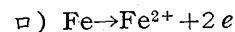
$$D_{Mn} = 1 \cdot 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}, \quad D_{Mn^{2+}} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{Mn} \gg 5 \cdot 4^2 \times 10^8 \times C_{Fe^{2+}} \times 10^{-5} = m^2 D_{Mn^{2+}}$$

(for $C_{Fe^{2+}} \ll 6 \cdot 4 \times 10^{-4}$, $\% (FeO) \ll 0 \cdot 66$)

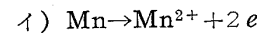
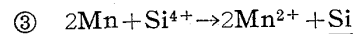
$$D_{Mn} \ll m^2 D_{Mn^{2+}} \quad (\text{for } C_{Fe^{2+}} \gg 6 \cdot 4 \times 10^{-4})$$

したがって大抵の場合は Mn の拡散が支配する。



この場合は Fe^{2+} の拡散が圧倒的に遅い。

実際にはイ), ロ) の律速段階のうち遅い方が全反応を支配することになる。

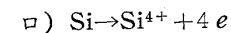


$$m = \frac{0 \cdot 76}{\sqrt{C_{Si}}}$$

$$D_{Mn} \ll \frac{0 \cdot 76^2 \times 10^{-5}}{C_{Si}} = m^2 D_{Mn^{2+}}$$

for $C_{Si} \ll 4 \cdot 9 \times 10^{-2}$ ($\approx 20\%$)

本実験の条件では Mn の拡散が律速する。



$$m = 5 \cdot 8 \times 10^{-2} \left(\frac{C_{Mn^{2+}}}{C_{Mn}} \right)^2$$

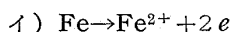
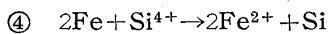
$$D_{Si} = 0 \cdot 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{Si^{4+}} = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

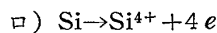
$$D_{Si} = 0 \cdot 4 \times 10^{-4} \ll 3 \cdot 3 \times 10^{-4} \left(\frac{C_{Mn^{2+}}}{C_{Mn}} \right) 10^{-6}$$

$$= m D_{Si^{4+}} \text{ for } C_{Mn^{2+}}/C_{Mn} \gg 10$$

この場合は Si の拡散支配、逆の場合は Si^{4+} の拡散支配と考えられるが、 Si の反応の場合は後述するように界面での化学平衡が疑問視される。



Fe^{2+} の拡散の方が遙かに遅い。



$$m = \frac{5 \cdot 3 \times 10^{-5}}{C_{Fe^{2+}}}$$

$C_{Fe^{2+}} \approx 0$ でないかぎり

$$D_{Si} \gg m^2 D_{Si^{4+}}$$

したがって Si^{4+} の拡散が律速する。

なお上記の計算ではメタル、スラッグの密度をそれぞれ 7 g/cm^3 , 4 g/cm^3 とし、 m の算出には KÖRBER u.

OELSEN の測定値⁴⁾ を利用した。すなわち 1600°C で

$$\frac{(MnO)}{(FeO) \cdot Mn} = 12 \quad (FeO)_{Si} = 8 \cdot 2$$

$$\frac{(MnO)^2 Si}{Mn^2} = 1180$$

① の反応による脱酸反応は O の拡散に支配されると結論されたが、実際には界面でのスラッグ成分たる O^{2-} の量は O や Fe^{2+} だけによつて決まるものではなく、したがって本実験のごとき酸性スラッグの CO_2 は非常に小さいためにスラッグの O^{2-} の拡散抵抗がかなり影響すると考えられる。ここでは一応 O の拡散だけで律速されると考えることにして実験結果を解析した。

$$\frac{d C_O}{d t} = 2 \left(\frac{2 D_O v}{\pi \gamma h^2} \right)^{1/2} \left(C_O^0 - \frac{C_O^{2-}}{m} \right) \dots\dots\dots (15)$$

最初の FeO の異なるスラッグで脱酸したときの反応当初の速度は次のような比に計算され、実測とかなりよく一致している。

Table 1. Comparison of calculated and analysed oxygen contents.

Initial (FeO)%	(O - O ²⁻ /m) % (A)	Decrease in 5 min (Measured) O% (B)	0.034 · (A) / 0.81 (Calculated)
0	0.81	0.034	—
10	0.65	0.026	0.027
20	0.43	0.015	0.018
30	0.28	0.010	0.012
40	0.19	0.008	0.008

この場合のマンガンの増加については②のイ) により $\%(\text{FeO}) \geq 1$ の場合は Mn の拡散が律速すると考えられるので、

$$\frac{dC_{\text{Mn}}}{dt} = -2 \left(\frac{2D_{\text{Mn}}v}{\pi \gamma h^2} \right)^{1/2} \left(C_{\text{Mn}} - \frac{C_{\text{Mn}^{2+}}}{m} \right) \dots \dots \dots (16)$$

$$m = 5.4 \times 10^3 \times C_{\text{Fe}^{2+}}$$

初期条件として $C_{\text{Mn}} = 0$ とすれば

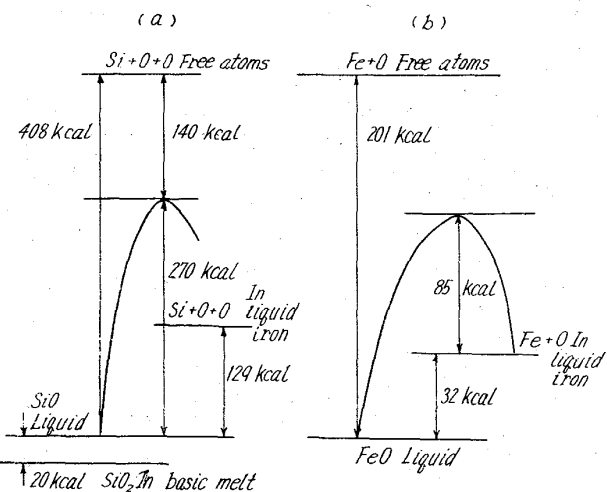
$$\frac{dC_{\text{Mn}}}{dt} \propto \frac{C_{\text{Mn}^{2+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

したがって実測値と計算値とを比較すると下記の表に示す通り両者はよく一致するところから、 Mn の拡散が律速段階と考えられる。反応当初の Fe^{2+} の濃度が非常に小さいときは C. WAGNER⁸⁾ の述べているごとく Mn^{2+} の拡散がかなり効いてくる。

このように鉄、マンガン、酸素の関与する反応は移動速度の大小で大部分が説明がつくが、 SiO_2 の解離反応は Fig. 9 に示す通り前者の反応に較べて活性化エネルギーがかなり大きいために (SiO_4^{4-} , $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ の Si-O bond を切る必要がある) 化学反応律速であるといわれている。この点については J. C. FULTON⁹⁾ の炭素飽和溶鉄によるスラッグの SiO_2 解離反応の研究やその他の脱硫

Table 2. Comparison of calculated and analysed manganese contents.

Initial (FeO) %	$C_{\text{Mn}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{2+}}$ (A)	Mn% (B) after 5 min	$0.125 \times (A)/13$ (C)
0	13	0.125	—
10	4.6	0.045	0.044
20	1.8	0.013	0.017
30	0.65	0.007	0.006
35	0.41	—	—



a) Silica b) Iron oxide

Fig. 9. Schematic representation of energy levels.

反応の研究において指摘されている。したがってここでは Si の増減を拡散で説明することを避けた。反応自身の速度論は C. WAGNER⁸⁾ その他の電気化学的計算法が提起されているが、データ不足のためにまだ十分な解析ができる段階に到っていない。

ii) 素反応の相互関係と凝平衡

森¹⁰⁾によれば炭素飽和溶鉄でスラッグの MnO , SiO_2 を還元する際、反応開始まもなく $\left\{ \frac{(\text{MnO})^2}{\text{Mn}} \cdot \frac{\text{Si}}{(\text{SiO}_2)} \right\}$ の値が一定となり凝平衡状態が成立しながら反応が進行する。(古典的な非可逆過程の熱力学ではこれを coupled reactions と呼んでいる¹¹⁾¹²⁾このような凝平衡が存在する限り、最終状態との化学ポテンシャル差に逆って反応が進行することも有り得る。ただし各瞬時のポテンシャル差に逆うわけではない。本実験でも各種の素反応詳しくは cathodic reaction または anodic reaction 相互の間に凝平衡状態が観察された。個々についてはすでに実験結果の項で概述したので省略するが、どの素反応同志が凝平衡を保つかという問題についてはなお今後の課題と考えられる。一般に正逆両方向の活性化エネルギーが同じように低いことが前提であろう。

実験時間内に十分平衡に達していると考えられる試料につき各成分間の関係をプロットしてみた。(Fig. 10) これによれば KÖRBER らの平衡図に較べて同一 Mn 量に対する Si , (MnO) の値が高く, O はやや低目になっている。

3.2 塩基性スラッグの実験

3.2.1 マンガンおよび珪素を含まない高酸素溶鉄と

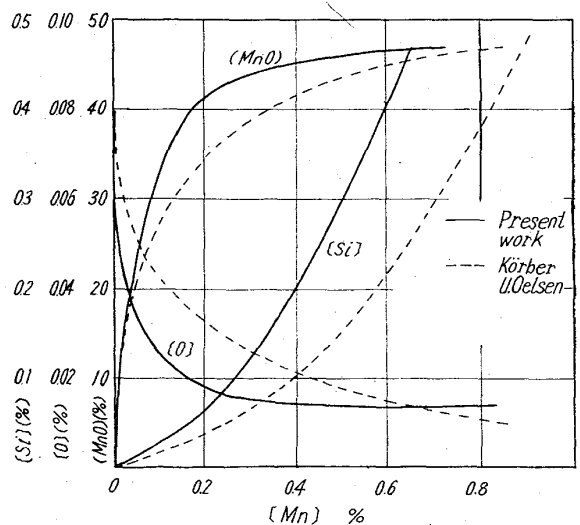


Fig. 10. Relations between $[\text{Mn}]$, $[\text{Si}]$, $[\text{O}]$ and (MnO) contents according to the present work compared with Körber's results.

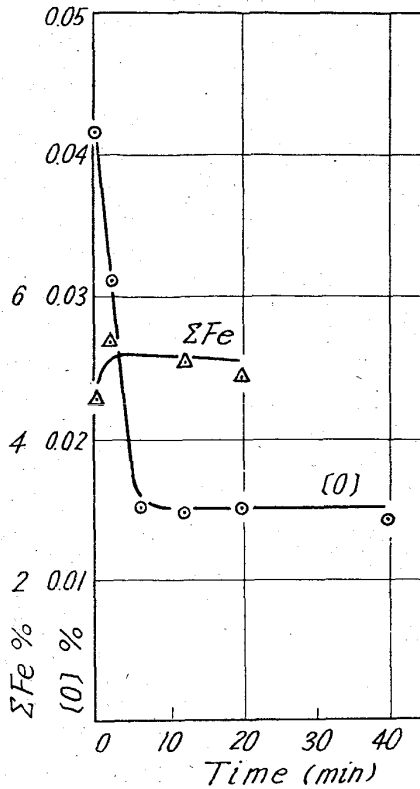
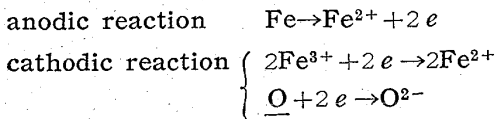


Fig. 11. [O] and ΣFe content versus time
Initial condition: $\Sigma Fe \approx 5\%$.

スラッグとの反応

Fig. 11 は $\Sigma Fe \approx 5\%$ の石灰飽和スラッグ (厳密には $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和, $CaO \approx 53\%$, $SiO_2 \approx 41\%$) を約 $0.04\% O$ の比較的酸素の高い溶鉄と反応させた結果である。これによれば反応は非常に速く, 5min 後にはすでに平衡に達している。この反応速度は酸性スラッグの場合 (Fig. 1) よりもかなり大きい。同様に $\Sigma Fe \approx 20\%$ のスラッグの場合も 10min 後から平衡状態を保ち, これに対応して ΣFe の値も急増した後一定になった。

このような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実験条件の不備から溶鉄に反応させる前にスラッグの Fe^{3+} , Fe^{2+} がカプセルの Fe と十分平衡に達していなかったことを考慮したためである。ただしこの場合は ΣFe の値に変化がない上, Fe^{3+} の量がよほど多くない限りその反応量はわずかである。(平衡の $Fe^{3+}/\Sigma Fe < 0.04$)

次に $\Sigma Fe \approx 11\%$ のスラッグに Mn^{2+} を加えた場合の影響を調べた。Fig. 12 は $Mn^{2+} \approx 12\%$, $\Sigma Fe \approx 11\%$, $CaO \approx 40\%$, $SiO_2 \approx 34\%$ のスラッグを添加した場合の結果で, 脱酸が急速に進むと同時に MnO の解離が

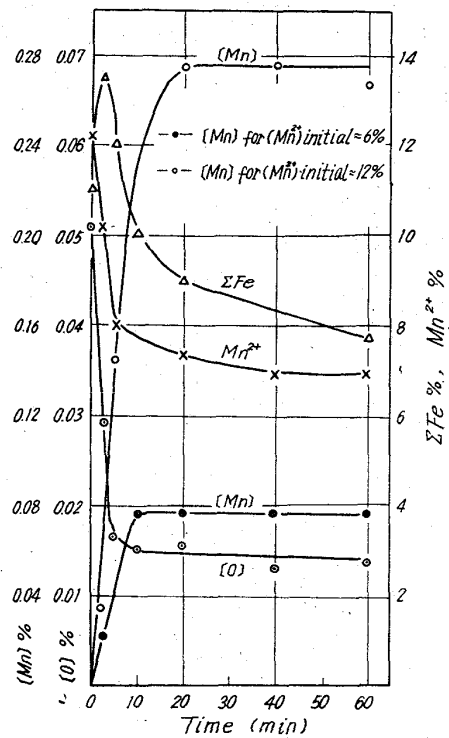
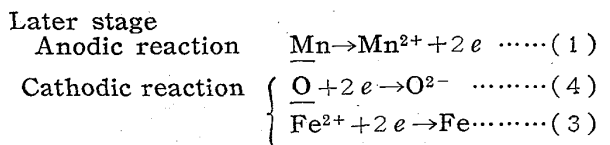
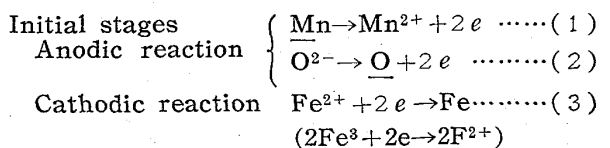


Fig. 12. [Mn], [O], ΣFe and Mn^{2+} contents versus time
Initial condition: ΣFe 11%, Mn^{2+} 12%.

徐々に進んでいる。同じ条件で $Mn^{2+} \approx 6\%$ の場合の Mn の増加速度は前者の $1/2$ になった。この場合の反応は MnO を含まない前述のスラッグの場合に cathodic reaction として $Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$ が加わるに過ぎない。酸素の移動速度は $O_{initial}$ だけに依存し, スラッグ中に MnO を含むか否かにかかわらないことがわかったので, 溶鉄中の酸素の拡散に支配されると推測される。 $Mn^{2+} \rightarrow Mn$ については $(MnO)/Mn \cdot (FeO) = K_{Mn}$ の値が塩基性の場合には酸性の場合よりも非常に小さいので, Mn^{2+} の界面への移動速度が大きな影響をおよぼすと考えられる。

3.2.2 含マンガン溶鉄とスラッグとの反応

Fig. 13 は Mn 0.2% を含む溶鉄と $\Sigma Fe \approx 17\%$ の $FeO-CaO-SiO_2$ スラッグを反応させた結果で, この場合の著しい特徴として O が一旦上昇した後再び減少している一方で, Mn が急減している。すなわち反応式としては



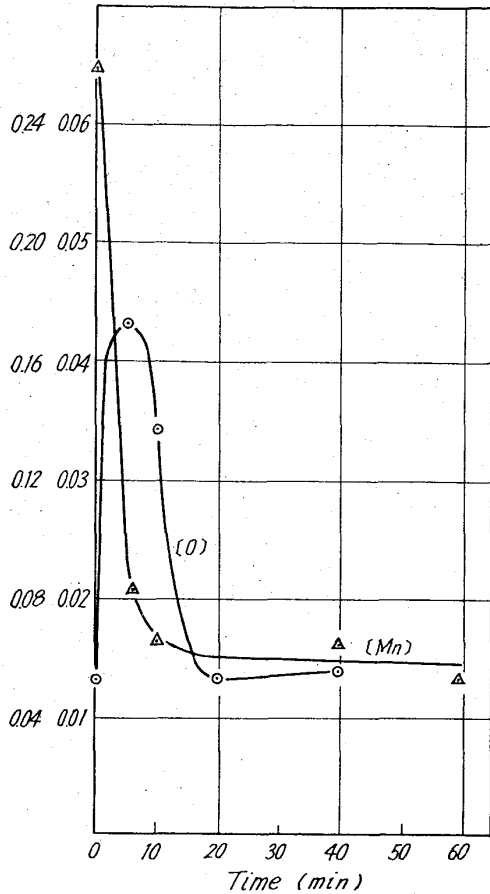
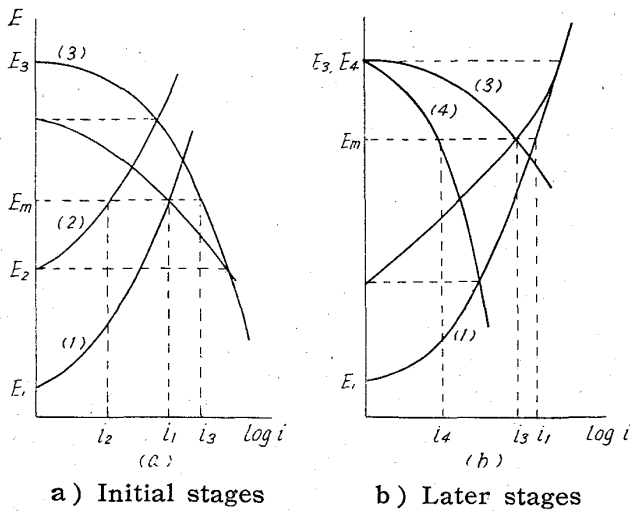


Fig. 13. [Mn] and [O] content versus time
Initial condition: [Mn] 0.2%, ΣFe 17%.



a) Initial stages b) Later stages

Fig. 14. Interpretation of experimental results of Fig. 13 by the polarization curves.

この様子を分極曲線で電気化学的に説明すれば次のようになる (Fig. 14). (2) は最初 anode 反応として進行する. その平衡電位が複合電極電位に一致したところで酸素の極大が現われた後, 逆に cathode 反応 (4) として進行しながら上昇しつつある (3) の平衡電位と一致した所で (4), (3) 反応がともに準平衡を保ちながら ca-

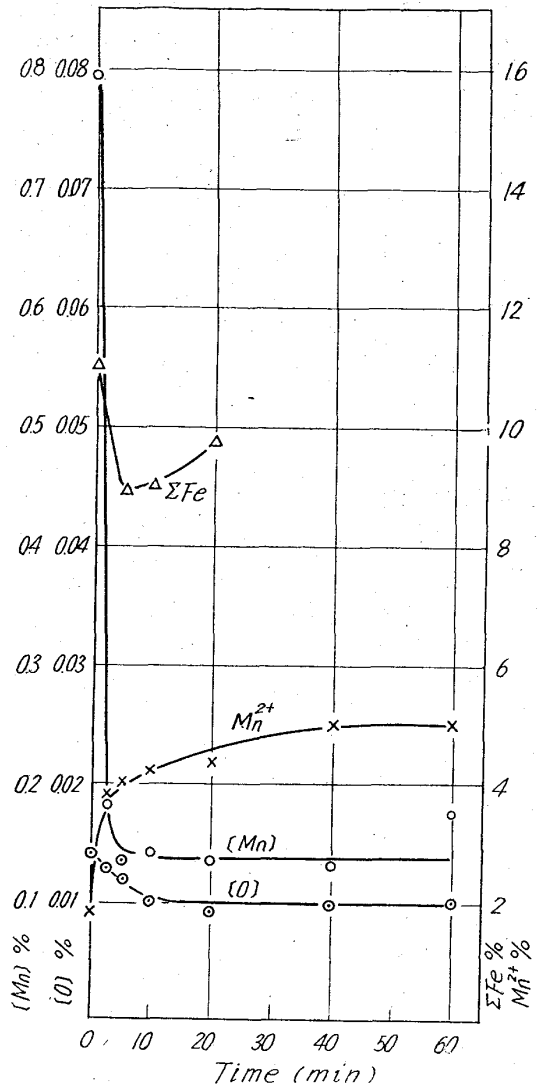


Fig. 15. [Mn], [O], ΣFe and Mn^{2+} contents versus time
Initial conditions: [Mn] 0.8%, ΣFe 11%.

thode 反応として進み, 最終的には (1), (4), (3) の平衡電位が一致したところで反応は停止する. この事実から推測すれば $O + Fe^{2+} \rightarrow O^{2-} + Fe$ の反応の活性化エネルギーは比較的小さく, また $O^{2-} \rightleftharpoons O + 2e$ の素反応は左右いずれの側にも動き易いと考えられる. すなわち酸素はメタルおよびスラグの両相にまたがって自由に移動し易いと推測される.

Fig. 15 は $Mn \approx 0.8\%$ の溶鉄と $\Sigma Fe \approx 11\%$, $CaO \approx 49\%$, $SiO_2 \approx 36\%$ のスラグとの反応を示すものである. Mn は Fig. 14 に較べて速かに減少する一方, 酸素値にはほとんど変動がない. すなわち

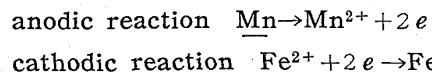


Fig. 15 と同一の Mn 量に対し ΣFe を増加させて約 27% にしても Mn の減少速度にはあまり変化が現われな

かつたが、Oの値には前述したような最大値が現われた。

次にスラッグにあらかじめ MnO を加えた場合の影響を調べることにした。 $Mn \approx 0.2\%$ の溶鉄に $\Sigma Fe \approx 13\%$ 、 $Mn^{2+} \approx 8\%$ のスラッグを反応させたときの Mn の減少速度には Mn^{2+} 添加の影響が見られなかつた。 ΣFe をそのままにして $Mn^{2+} \approx 14\%$ に増加すると (Fig. 16) Mn は一度やや低下してから急増し、その増加速度は Mn をあらかじめ含まない場合とほとんど等しくなっている。酸素については前者で最大値が現われたのに反し、後者の実験ではほとんど変化しなかつた。同様に $Mn \approx 0.8\%$ の溶鉄に $\Sigma Fe \approx 4\%$ 、 $Mn^{2+} \approx 9\%$ のスラッグを反応させたところ、 Mn は急減し、酸素に最大値が現われた。

3.2.3 含珪素溶鉄と Mn^{2+} を含むスラッグとの反応
Fig. 17 は $Mn^{2+} \approx 7 \sim 8\%$ のスラッグと $Si \approx 0.5$,

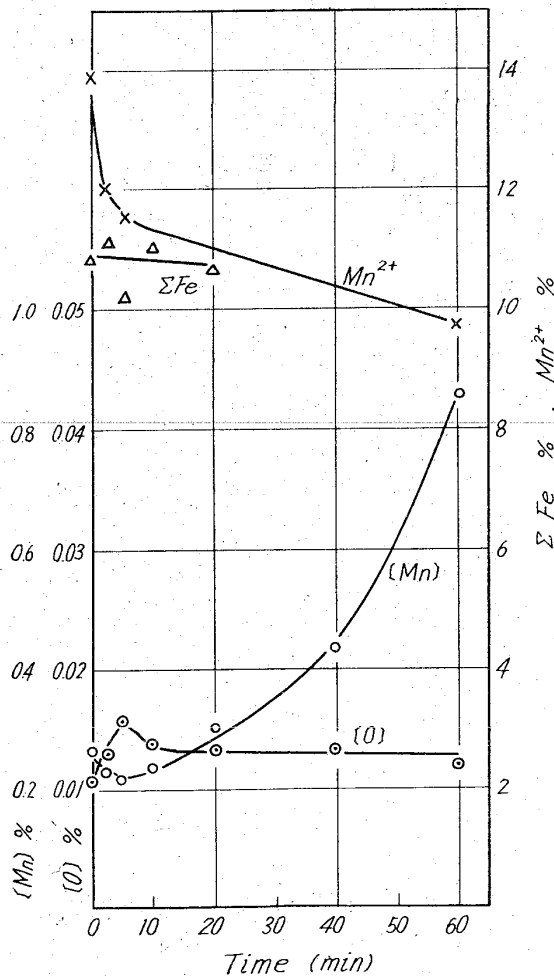


Fig. 16. $[Mn]$, $[O]$, ΣFe and Mn^{2+} contents versus time
Initial conditions: $[Mn]$ 0.2% , ΣFe 11% , Mn^{2+} 14% .

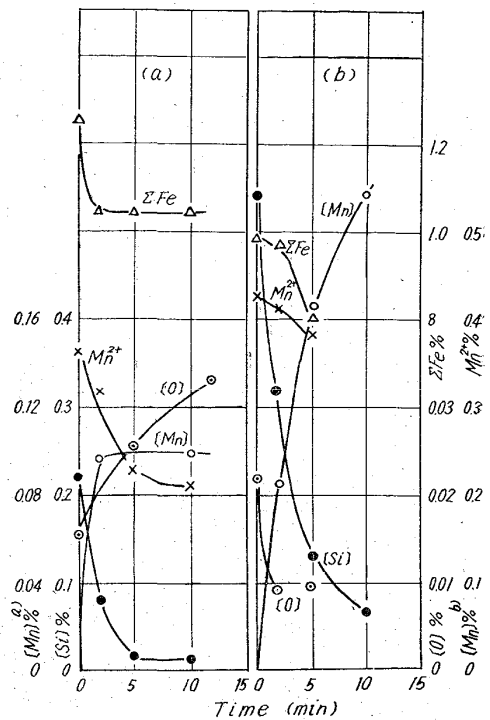


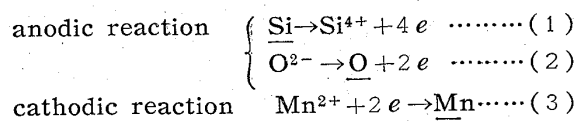
Fig. 17. $[Mn]$, $[O]$, $[Si]$, ΣFe and Mn^{2+} contents versus time.

Initial condition

a) $[Si]$ 0.2% , ΣFe 12% , Mn^{2+} 7%

b) $[Si]$ 0.5% , ΣFe 10% , Mn^{2+} 9%

$Si \approx 0.2\%$ を含む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 も急増している。後者の速度は Si を含まない場合の Fig. 12 に比べてかなり大きいほか、最初の珪素量にほぼ比例している。これを反応式で書けば



$Si \approx 0.5\%$ の時は当初瞬間的に (1) と (3) の反応が進行して暫くした後 (2) と (3) で O が増加するのに対し、 $Si \approx 0.2\%$ では最初から (2) の反応が進行する。

3.2.4 MgO 飽和スラッグと溶鉄との反応

Fig. 18 は $Mn^{2+} \approx 17\%$ 、 $\Sigma Fe \approx 15\%$ の $2MgO \cdot SiO_2$ 飽和スラッグを高酸素溶鉄と反応させた結果である。 Mn は CaO 質スラッグの場合に比較してほとんど増加せず、 O の値に最大値が見られるが、あとの点については明らかでない。

Fig. 19 は $Mn \approx 0.8\%$ の溶鉄と $\Sigma Fe \approx 19\%$ の MgO 質スラッグとの反応で、石灰スラッグの場合と比較して Mn の減少速度は相当小さい。このように MgO スラッグの場合はマンガンの移動が緩慢である。

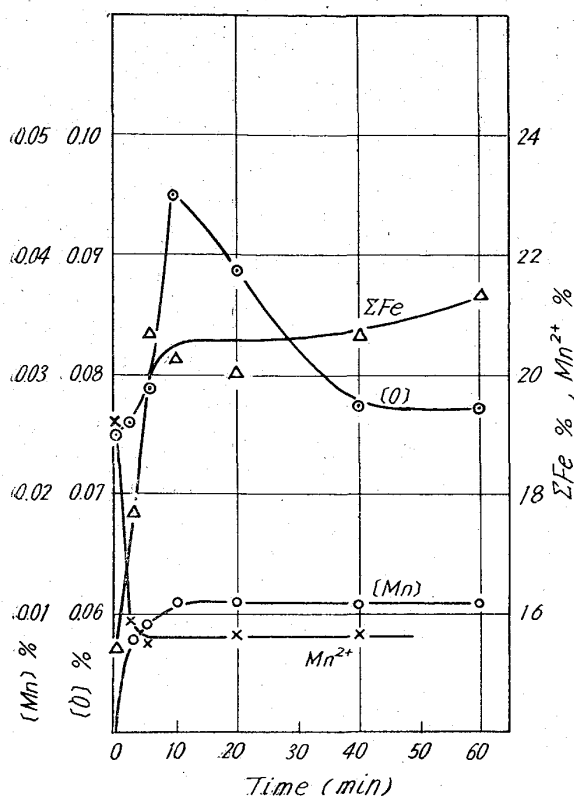


Fig. 18. [Mn], [O], ΣFe and Mn^{2+} contents versus time (magnesia crucible)
Initial conditions: ΣFe 15%, Mn^{2+} 17%

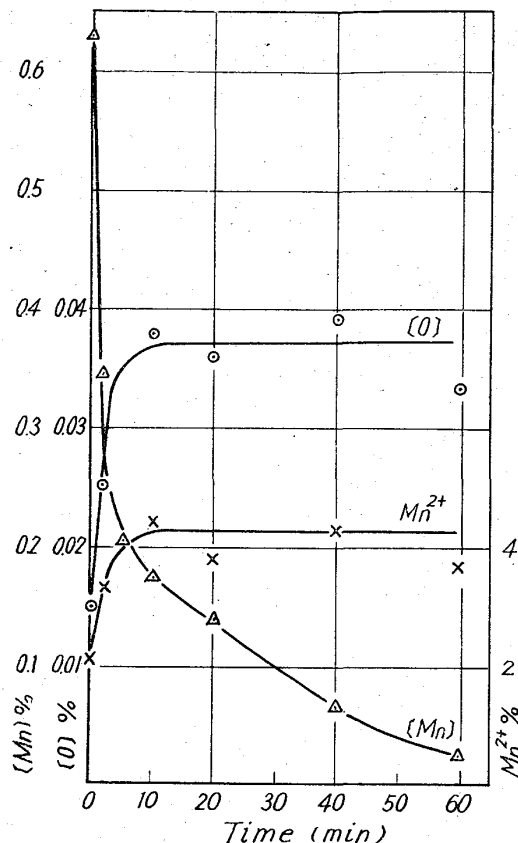


Fig. 19. [Mn], [O] and Mn^{2+} content versus time (MgO crucible)
Initial conditions: [Mn] 0.8%, ΣFe 19%

3.2.5 実験結果の考察

i) 平衡論的考察

本実験での反応速度は非常に大きかったので、最終状態の結果から平衡論的考察が十分可能であると期待される。

(イ) 飽和石灰量

CaO-SiO₂-FeO-MgO 系のスラグは平衡状態図¹³⁾¹⁴⁾より 2CaO·SiO₂ 飽和になるように初期成分を調整したが、ほとんどの場合ある値までCaOの値が増加した。この一定値は H. vom ENDE らの求めた塩基性平炉スラグの飽和石灰量と純粋系の値の間にあることから、この場合の飽和物質が彼らのいうように 3CaO·SiO₂ とは断言できない。

(ロ) O/ΣFe, Mn·Fe²⁺/Mn²⁺ 値

O/ΣFe の実験値からスラグの a_{FeO} が計算できるが、その値は ΣFe が高くなるにつれて H. vom ENDE らの平衡値から低目にずれてきた。すなわち O の値が ΣFe に依存しなくなった。

Mn·Fe²⁺/Mn²⁺ の測定値は 0.2~0.4 で、彼らの平衡値によく一致した。

ii) 速度論的考察

酸性スラグの実験の項で既述したように

$A' + B \rightarrow A + B'$ (ダッシュのつかないものは溶鉄中、ついたものはスラグ中の成分)

- ① A' のスラグ bulk から界面への移動速度
- ② B のメタル bulk から界面への移動速度
- ③ 界面での化学反応速度
- ④ A の界面からメタル bulk への移動速度
- ⑤ B' の界面からスラグ bulk への移動速度

の5つの速度に依存する。この節では①, ②, ④, ⑤の移動速度に全反応速度が支配されると仮定して、定常拡散の式を適用することにした。

単位界面積当りの物質移動速度 \dot{n} (mole/sec) は全化学種とも等しいので、

$$\begin{aligned} \dot{n} &= k_A(A^* - A) = k_{B'}(B'^* - B') \\ &= k_{A'}(A' - A'^*) = k_B(B - B^*) \end{aligned}$$

ここで k は速度恒数(cm/sec), * 印は界面での濃度 (mole/cm³) * 印のないものは bulk 濃度 (mole/cm³) を表わす。

境界膜説に従えば、物質移動の抵抗は便宜的に界面近くの膜のみに存在する濃度勾配によつて決まり、膜より外側の部分は流体自身の乱流による拡散で濃度が均一に

なつていると考える。したがつて境界膜の厚さ δ (cm) は流体の運動条件や物理的性質に支配されるわけである。ここでは $k = \frac{D}{\delta}$ と一般に考えられている所を後述するように乱流拡散の実験式を用い、実質上流体の運動の δ におよぼす影響を考慮に入れた。界面での化学平衡を仮定すれば (③が非常に速いと考へている)

$$K = \frac{A^* \cdot B'^*}{A'^* \cdot B^*} \quad K \text{ は平衡恒数}$$

上式から界面濃度を消去すれば

$$\dot{n} = \frac{k(a'+b)+a+b'-\sqrt{(k(a'+b)+a+b')^2-4(k-1)(ka'b-ab')}}{2(k-1)}$$

$$(k \approx 1) \dots\dots\dots (17)$$

$$\dot{n} = \frac{kab'-ab'}{k(a'+b)+a+b'} \quad (k=1) \dots\dots\dots (18)$$

ここで $a = Ak_A$, $b = Bk_B$, $a' = A'k_{A'}$, $b' = B'k_{B'}$,

$$k = k \cdot \frac{k_A \cdot k_{B'}}{k_{A'} \cdot k_B}$$

この式は非常に複雑でこれから簡単に

律速段階を決めることができないので、一般には次に述べる簡単な式が用いられている⁸⁾。ここで注意しなければならないのは(17)(18)式より明らかな通り一般の物質移動速度は全段階の速度によつて決まるもので、律速段階と呼ばれる唯一の段階だけで決まるものではない点である。簡単な場合として $a=b'=0$, $k \gg 1$ とすれば

$$a' > b \quad \dot{n} = b = k_B B$$

$$a' < b \quad \dot{n} = a' = k_{A'} A'$$

となり、それぞれ B または A' の拡散が全反応を律速することになるが、このような条件は一般に成立するものではない。

次に便宜上 $\dot{n}_A = \dot{n}_{A'}$ という条件だけを考慮すれば、

$$\begin{aligned} \dot{n}_{A'} &= k_{A'}(A' - A'^*) \\ &= \frac{1}{\frac{1}{k_{A'}} + \frac{1}{k_A} \frac{B'}{KB}} \left(A' - \frac{AB'}{BK} \right) \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{n} &= k_A(A^* - A) \\ &= \frac{1}{\frac{1}{k_A} + \frac{BK}{k_{A'}B'}} \left(\frac{A'BK}{B'} - A \right) = \dot{n}_{A'} \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

ここで $A'^* = \frac{A^*B'^*}{B^*K} = \frac{AB'}{BK}$ などを仮定した。

同様に

$$\begin{aligned} \dot{n}_B &= k_B(B - B^*) \\ &= \frac{1}{\frac{1}{k_B} + \frac{1}{k_{B'}} \frac{A}{A'K}} \left(B - \frac{B'A}{A'K} \right) \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

$$\dot{n}_{B'} = k_{B'}(B'^* - B')$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{k_{B'}} + \frac{A'K}{k_B A}} \left(\frac{BA'K}{A} - B' \right) = \dot{n}_B \dots\dots\dots (22)$$

ここで $A' \rightarrow A$ につき $\frac{1}{k_{A'}} \gg \frac{1}{k_A} \frac{B'}{KB}$ では

$$\dot{n}_A = \dot{n}_{A'} = k_{A'} \left(A' - \frac{AB'}{BK} \right) \dots\dots\dots (23)$$

$\frac{1}{k_{A'}} \ll \frac{1}{k_A} \frac{B'}{KB}$ では

$$\dot{n}_A = \dot{n}_{A'} = k_A \left(\frac{A'BK}{B'} - A \right) \dots\dots\dots (24)$$

となりそれぞれ A' および A の拡散が律速段階ということになる。

k については前に述べたように¹⁵⁾¹⁶⁾、乱流の物質移動式から

$$Nu = Re^{0.8} \cdot Sc^{0.3} \dots\dots\dots (25)$$

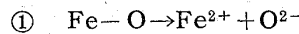
したがつて

$$k \propto D^{0.7} \left(\frac{\eta}{\rho} \right)^{-0.5} \dots\dots\dots (26)$$

η : 粘性係数, ρ : 密度

を利用することにする。

これらの式を適用して個々の実験結果について計算と比較検討すれば次のようになる。



この反応は置換型ではないが³⁾, $Fe \rightarrow A'$, $Fe^{2+} \rightarrow A$, $O \rightarrow B$, $O^{2-} \rightarrow B'$ と考え上記の式を適用してみる。

$Fe \rightarrow Fe^{2+}$ については

$$\frac{k_{Fe}}{k_{Fe^{2+}}} = \left(\frac{D_{Fe}}{D_{Fe^{2+}}} \right)^{0.7} \left(\frac{\rho_M}{\rho_S} \cdot \frac{\eta_S}{\eta_M} \right)^{0.5}$$

1600°C で $D_{Fe} = 1.3 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$, $D_{Fe^{2+}} = 1.6 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$, $\eta_S = 1.0 \text{poise}$, $\eta_M = 0.015 \text{poise}$, $\rho^M = 7.0 \text{g/cm}^3$, $\rho_S = 4.0 \text{g/cm}^3$ を代入すれば

$$\frac{k_{Fe}}{k_{Fe^{2+}}} \approx 10$$

$$K = \frac{Fe^{2+} \cdot O^{2-}}{Fe \cdot O} = 13$$

$$\frac{1}{k_{Fe}} / \frac{1}{k_{Fe^{2+}}} \frac{O^{2-}}{KO} = 1.3 \frac{O}{O^{2-}} \ll 1$$

が成立するので

$$\therefore \dot{n}_{Fe} = \dot{n}_{Fe^{2+}} = \left(\frac{Fe \cdot O \cdot K}{O^{2-}} - Fe^{2+} \right)$$

$O \rightarrow O^{2-}$ については

$$\frac{k_O}{k_{O^{2-}}} = 30 \quad (D_O = 3 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec},$$

$$D_{O^{2-}} = 8 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}^{17)})$$

$$\frac{1}{k_O} / \frac{Fe^{2+}}{k_{O^{2-}} \cdot Fe \cdot K} = 0.4 \frac{Fe}{Fe^{2+}} \gg 1$$

$$\therefore \dot{n}_O = \dot{n}_{O^{2-}} = k_O \left(\frac{O}{\delta} - \frac{O^{2-} \cdot Fe^{2+}}{Fe \cdot K} \right)$$

ここで得られた \dot{n}_O は $Fe^* = Fe$, $Fe^{2+*} = Fe^{2+}$, $O^{2-*} = O^{2-}$ という仮定を置いて求めた最高速度とみなされる。 $\dot{n}_{Fe^{2+}}$ についても同じことがいえるので、両者を比較すればどちらの過程が律速しているかがわかる。

$Fe^{2+} \approx 0$ のときは

$$\frac{\dot{n}_{Fe}}{\dot{n}_O} = \frac{k_{Fe^{2+}}}{k_O} \cdot \frac{FeK}{O^{2-}} = \frac{10Fe}{O^{2-}} \gg 1$$

$$\therefore \dot{n}_O \ll \dot{n}_{Fe^{2+}}$$

したがって実際の \dot{n} は上述の \dot{n}_O に近い値をとる。すなわち O の界面への拡散が大きな影響すると結論される。実験結果によれば塩基性スラッグの速度の方が酸性の値よりも相当大きかったが、その相違はスラッグ側の抵抗が後者では無視できないこと。すなわち $D_{O^{2-}}$ が酸性スラッグでは非常に小さく実質的には $Si_2O_5^{2-}$, $Si_3O_8^{2-}$ として存在するのに反し、塩基性スラッグではフリーな O^{2-} が存在するため $D_{O^{2-}}$ がかなり高いと想像されることから説明できる。ただし $D_{O^{2-}}$ がいろいろのスラッグ成分について測定されていない現状なので¹⁷⁾ 定量的解析は今のところ不可能である。

前述の結論に従えば

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \dot{n}_O = k_O \cdot \frac{O}{\delta} \\ &= \frac{D_O}{\delta} \cdot \frac{O}{h} \end{aligned}$$

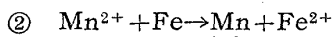
$$\frac{d(\%O)}{dt} = \frac{D_O}{\delta h} \cdot (\%O) = 0.15(\%O) \%/min$$

ここで $D_O = 3 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$, $\delta = 0.03 \text{cm}$, $h = 4 \text{cm}$ (溶鉄浴の深さ)

Fig. 11 の $O_{\text{initial}} = 0.041\%$ とすれば

$$\frac{d(\%O)}{dt} = 0.15 \times 0.041 = 0.006 \%/min$$

となり、同図当初の $\frac{d(\%O)}{dt} = 0.005 \%/min$ とよく一致する。 $\Sigma Fe \approx 20\%$ のときはさきの式からわかるように \dot{n}_O は $Fe^{2+} = 0$ の場合よりも小さくなる。



$Mn^{2+} \rightarrow \underline{Mn}$ については

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_{Mn^{2+}}} / \frac{1}{k_{Mn}} \cdot \frac{Fe^{2+}}{K \cdot Fe} &= \frac{k_{Mn} K}{k_{Mn^{2+}}} \cdot \frac{Fe}{Fe^{2+}} \\ &= \frac{60}{200} \cdot \frac{Fe}{Fe^{2+}} \gg 1 \end{aligned}$$

ここで $\frac{k_{Mn}}{k_{Mn^{2+}}} = \left(\frac{1.2 \times 10^{-4}}{10^{-5}} \right)^{0.7} \times 10 = 60$, $K = \frac{12}{200}$

したがって

$$\dot{n}_{Mn^{2+}} = \dot{n}_{\underline{Mn}} = k_{Mn^{2+}} \left(Mn^{2+} - \frac{Mn \cdot Fe^{2+}}{Fe \cdot K} \right)$$

$Fe \rightarrow Fe^{2+}$ については前と同様に

$$\dot{n}_{Fe^{2+}} = \dot{n}_{Fe} = k_{Fe^{2+}} \left(\frac{FeMn^{2+}K}{Mn} - Fe^{2+} \right)$$

$\underline{Mn} \approx 0$ のときは

$$\dot{n}_{Fe} \gg \dot{n}_{Mn^{2+}}$$

Mn^{2+} の界面への拡散が支配的になる。すなわち

$$\dot{n} = k_{Mn^{2+}} \cdot Mn^{2+}$$

$$\frac{d(\%Mn)}{dt} = k_{Mn^{2+}} \cdot \frac{3}{7.2 \times 4}$$

$$(\%Mn^{2+}) = 2 \times 10^{-3} \cdot (\%Mn^{2+})$$

ここで $k_{Mn^{2+}}$ は $k_{Mn^{2+}} = \frac{D_{Mn}}{\delta}$ から求めた。(cf. (26)式)

実験結果と対応させると、計算から予想される速度は Fig. 12 で $\%Mn^{2+} = 6$

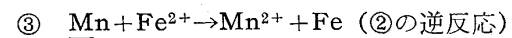
$$\frac{d(\%Mn)}{dt} = 1.2 \times 10^{-2} (\%/min)$$

$$\%Mn^{2+} = 12 \quad \frac{d(\%Mn)}{dt} = 2.4 \times 10^{-2} (\%/min)$$

実測された速度はそれぞれ

$$1.1 \times 10^{-2} (\%/min), 1.8 \times 10^{-2} (\%/min)$$

このように Mn^{2+} の増加とともに溶鉄側の \underline{Mn} の拡散の影響が現われるが、ほぼ両者は一致する。



$\underline{Mn} \rightarrow Mn^{2+}$ について

$$\frac{1}{k_{Mn^{2+}}} / \frac{1}{k_{Mn}} \cdot \frac{KFe^{2+}}{Fe} = \frac{60}{200} \frac{Fe}{Fe^{2+}}$$

この値は $(\%Fe^{2+}) < 70$ では 1 以上になる。したがって \underline{Mn} または Mn^{2+} のいずれが律速するかは一概に決められないが、 \underline{Mn} の拡散が支配すると考えれば

$$\dot{n}_{\underline{Mn}} = k_{Mn} \left(\underline{Mn} - \frac{Mn^{2+} \cdot Fe}{Fe^{2+} \cdot K} \right)$$

$Mn^{2+} \approx 0$ の時は

$$\dot{n}_{\underline{Mn}} = k_{Mn} \cdot \underline{Mn}$$

マンガン減少速度は \underline{Mn} に比例し Fe^{2+} によらないことになる。この結論は WAGNER⁹⁾ の述べているものと一致するが、実験結果と比較してみると次のようになりによく一致する。

$$\frac{d(\%Mn)}{dt} = 0.30 \times (\%Mn) (\%/min)$$

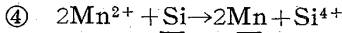
ただし $D_{\underline{Mn}} = 1.2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$

$$\%Mn = 0.2 \quad \text{の時は} \quad \frac{d(\%Mn)}{dt} = 0.06 \%/min$$

$$\%Mn = 0.8 \quad \frac{d(\%Mn)}{dt} = 0.24 \%/min$$

と計算され、実測の $0.09 \%/min$, $0.27 \%/min$ と対応する。

同じく $\%Mn=0.8$ で ΣFe の異なるときも $\frac{d(\%Mn)}{dt}$
 $=0.30\%/min$ という値が実測されたことから、この計
 算の仮定から推測される通り $\%Fe^{2+}$ に依らないことが
 判明した。



$Mn^{2+} \rightarrow \underline{Mn}$ については

$$\frac{1}{k_{Mn^{2+}}} / \frac{1}{k_{Mn}} \left(\frac{Si^{4+}}{KSi} \right)^{1/2} = 60 \times 1.2 \times \left(\frac{Si}{Si^{4+}} \right)^{1/2} > 1$$

ただし $K=1.4$

この場合は Mn^{2+} の移動が律速する。

$$\therefore \dot{n}_{Mn^{2+}} = \dot{n}_{\underline{Mn}} = k_{Mn^{2+}} \left[Mn^{2+} - \left(\frac{KSi^{4+}}{Si} \right)^{1/2} \underline{Mn} \right]$$

一方、 $\underline{Si} \rightarrow Si^{4+}$ については

$$\frac{1}{k_{Si}} / \frac{K}{k_{Si^{4+}}} \left(\frac{Mn}{Mn^{2+}} \right) = 1.4 \left(\frac{Mn^{2+}}{Mn} \right) > 1$$

から \underline{Si} の移動が律速する。

$$\therefore \dot{n}_{\underline{Si}} = \dot{n}_{Si^{4+}} = k_{Si} \left[\underline{Si} - KSi^{4+} \left(\frac{Mn}{Mn^{2+}} \right)^2 \right]$$

$\underline{Mn} \approx 0$ の時は $2\dot{n}_{Mn^{2+}} = 2k_{Mn^{2+}}Mn^{2+}$ と $\dot{n}_{\underline{Si}} = k_{Si}$
 \underline{Si} のうち小さい方が全反応を律速することになる。

$$\frac{k_{Si} \cdot \underline{Si}}{2k_{Mn^{2+}}Mn^{2+}} = \left(\frac{0.4 \cdot 10^{-4}}{10^{-5}} \right)^{0.7} \frac{10}{2}$$

$$\cdot \frac{Si}{Mn^{2+}} = 55 \cdot \frac{(\%Si)}{(\%Mn^{2+})} \leq 1$$

このように初期条件次第でどちらの段階も律速し得るが
 本実験では < 1 なので、 \underline{Si} の拡散が全反応を律速すると
 考えることにする。

$$\therefore \dot{n}_{\underline{Mn}} = 2\dot{n}_{\underline{Si}} = 2k_{Si} \cdot \underline{Si}$$

$$\frac{d(\%Mn)}{dt} = \frac{2 \cdot 0.4 \cdot 10^{-4}}{0.01 \cdot 4} \cdot \frac{55}{28} (\%Si)$$

$$= 0.24 (\%Si) (\%/min)$$

Fig. 17 で $\%Si=0.4$ では

$$\frac{d(\%Mn)}{dt} = 0.1 (\%/min)$$

$$\%Si=0.2 \quad \frac{d(\%Mn)}{dt} = 0.05 (\%/min)$$

と計算され、実測の $0.11\%/min$, $0.05\%/min$ と非常
 によく一致していることから、 $\%Mn^{2+}$ によらず $\%Si$
 に比例する前述の式の妥当なことが確かめられた。しかし
 ここでは $\underline{Si} \rightarrow Si^{4+}$ の化学反応が非常に速いと仮定した
 が、T. B. KING¹³⁾ の指摘するように珪素の反応を $\underline{Si} +$
 $4O^{2-} \rightarrow SiO_4^{4-} + 4e$ とすれば SiO_4^{4-} の正四面体構造を作
 る反応自身が律速段階となることも考え得る。

マグネシア坩堝での反応速度は一般に石灰坩堝の場合
 よりも遅かった。MgO-SiO₂-FeO(-MnO)スラッグと
 溶鉄間の平衡値がないので上述のような計算はできない
 が、MgO が CaO よりも酸性側に近いことから、MnO

の活量および Mn^{2+} の拡散係数が小さいと想像される
 ので、たとえば \underline{Mn} の減少速度が小さいのもスラッグ側
 の抵抗がかなりの役割を果していると考えられる。

4. 結 言

酸性および塩基性スラッグと高酸素溶鉄とを反応させ
 て脱酸するいわゆる拡散脱酸の速度を測定するとともに
 これを伴う各素反応の速度および機構をメタル・スラ
 ッグ反応の一例として検討した。

SiO₂sat-FeO-MnO(-CaO)スラッグと酸素飽和溶鉄
 との反応速度の結果から、脱酸速度は溶鉄中の酸素が界
 面へ移動する速度でかなり支配されることが判明した。
 同時に進行する MnO の解離速度は溶鉄中マンガンの界
 面からの離脱速度によつて決まると推測された。このス
 ラッグに CaO を添加するとマンガンの増加速度は大き
 くなり、脱酸速度は減少した。ついでマンガン、珪素を
 あらかじめ含有する溶鉄とスラッグを反応させ、各素反
 応の進行の挙動を調べた。これによれば 2, 3 の素反応
 の間に凝平衡が観察され、このためにある種の成分は最
 大ないし最小値をとつた。これらの反応のうち簡単なも
 のについて非定常状態の拡散速度式を求め、律速段階を
 推測した。

ついで上記のスラッグを塩基性に拡張するために、ス
 ラッグを浸透しない石灰坩堝を開発し、酸性スラッグと
 同一の実験を 2CaO-SiO₂ および 2MgO-SiO₂ 飽和ス
 ラッグについて行なつた。ただし坩堝の製作条件が必ず
 しも良好でなかつたので、マンガンの移動速度に主眼を
 置いた。

実験結果によれば、脱酸速度は酸性の場合よりもかな
 り速かに進行したが、これは酸性スラッグではスラッグ
 側の O²⁻ または珪酸イオンの移動に対する拡散抵抗が
 無視できないのに反し、塩基性スラッグではこの抵抗は
 ほとんど考慮する必要がないためと考えられる。MnO
 の解離は酸性とは逆に Mn^{2+} の拡散が支配的であるが、
 溶鉄中に珪素が含まれるときは、珪素の界面への移動が
 大きく支配した。含マンガン溶鉄の(FeO)による減少速
 度は溶鉄中マンガンの拡散によることが判明した。また
 2MgO-SiO₂ 飽和スラッグの場合はマンガンの挙動が石
 灰スラッグの場合よりも緩慢であつた。これらの反応の
 解析には定常拡散の式を適用した。

本論文では、第 1, 2 篇を通じ現在最も広く利用され
 ている珪素とマンガンに関連した脱酸に問題を絞つたが
 これら強制、拡散脱酸の機構は他の元素の場合にもかな
 り適用できるのではないかと考えられる。

本研究の一部は日本鉄鋼協会、石原奨励金の援助を受

けて遂行されたことを付記し、厚く感謝する次第である。

また実験に協力された日本鋼管株式会社黒田浩二、新宮悠、八幡製鉄株式会社徳永正昭の三君にお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 遠藤, 高木: 学振19委 No. 6004
- 2) H. von ENDE, F. BARDENHEUER, E. SCHÜR-MANN: *Stahl u. Eisen*, **82** (1962) 15, p. 1027
- 3) R. C. DEVRIES, R. ROY, E. F. OSBORN: *J. Phys. Chem.*, **58** (1954), p. 1027
- 4) F. KÖRBER, W. OELSEN: *Mitt. K-W. Inst. Eisenforschung*, **15** (1933), p. 271
- 5) H. SCHENCK, G. WIESNER: *Arch. Eisenhüttenw.*, **27** (1956), p. 1
- 6) E. S. MACKLIN: *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, **218** (1960), p. 314
- 7) B. A. Грмчорян, X. Лмюн, E. МмхалМК: И.А.Н. ОН, **2** (1962), p. 36
- 8) J. F. ELLIOTT ed: *Physical Chemistry of Steelmaking*, (1958), p. 237 John Wiley & Sons
- 9) J. C. FULTON, J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, **215** (1959), p. 888
- 10) 森一美: *鉄と鋼*, **47** (1961) 9, p. 85
- 11) I. PRIGOGINE: *Thermodynamics of Irreversible Processes* (1955) Charles C. THOMAS
- 12) F. O. KOENIG, F. H. HORNE, D. M. MOHILNER: *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961), p. 1029
- 13) C. E. SIMS ed: *Electric Furnace Steel-making, vol. II* (1963) Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., John Wiley & Sons
- 14) E. P. GLASSER: *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1962) 2, p. 2422
- 15) E.R.G. ECKERT: *Heat and Mass Transfer*, (1959) McGraw-Hill p. 211
- 16) F. D. RICHARDSON: *Iron and Coal*, **24** (1961) 11, p. 1105
- 17) P. J. KOROS, T. B. KING: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, **224** (1962), p. 300

669.15'26-194:630.192.45

高炭素クロム鋼中の非金属介在物の挙動に関する研究*

泉 田 和 輝**

Study on the Behavior of Nonmetallic Inclusions in High Carbon Chromium Steel.

Kazuteru SENDA

Synopsis:

Nonmetallic inclusions formed in high carbon chromium steel were classified into microscopic and macroscopic ones. The behavior of their formation was studied.

The results are summarized as follows:

1. During solidification of steel, oxides and sulfides which have been dissolved in melt as oxygen and sulfur, are almost precipitated, forming microscopic inclusions. Inclusions produced in melt float up and are excluded rapidly.
2. In solid steel, oxygen can not virtually be dissolved and remains as oxide. Consequently the amount of oxide inclusions increases approximately in proportion to the oxygen content in steel.
3. Although the amount of sulfide inclusions increases according to the total amount of sulfur, they can be partially dissolved in steel. Therefore the amount of sulfide inclusions is also dependent on the amount of sulfur dissolved in solid steel. Sulfur content in steel is very effective for the cleanliness of steel.
4. When microsegregation degree of steel is decreased, the amount of sulfur dissolved in solid steel is increased. Therefore the amount of sulfide inclusion is decreased.

* 昭和38年4月, 10月, 39年4月本会講演大会にて発表 昭和39年2月10日受付

** 関東特殊製鋼株式会社 理博