

ると小さくなる。

(5)  $k$  は Si 添加量が一定の場合、鋼浴温度が高いほど大きくなる。

(6)  $k$  の温度による変化から、活性化エネルギー  $Q$  は、 $Q=54 \text{ kcal/mol}$  であつた。

文 献

- 1) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼 50 (1964) p. 1859.
- 2) Eisenhütt. (1961), p. 149.
- 3) Moelwyn-Hughes: Physical Chemistry (1961) Pergamon Press.
- 4) W. A. FISCHER, M. WAHLSTER, Arch. Eisenhütt. 28 (1957), p. 601.

(77) Al による脱酸速度について

(脱酸速度の研究—III)

日本鋼管, 技術研究所

○川和 高穂・大久保益太・笹島 保敏

金属材料技術研究所 工博 郡 司 好 喜

On the Rate of Deoxidation by Aluminium.

(Kinetic research of deoxidation of steel—III)

Takaho KAWAWA, Masuta ŌKUBO,  
Yasutoshi SASAJIMA and Dr. Kōki GUNJI

1. 緒 言

アルミニウムによる脱酸は工学的に最も重要であるにもかかわらず、平衡論的研究のみで、速度論的研究はほとんど皆無である。あるとすれば 3 t の取鋼で Al を添加し全酸素の時間的変化を調べた。E. PLÖCKINGER らの実験のみであろう。本報告は前報<sup>2),3)</sup>に引き続いて、電解鉄を Al 脱酸し、脱酸剤の量、および鋼浴温度が脱酸生成物の浮上分離速度、脱酸生成物の組成などに与える影響を研究した。

2. 実験方法

実験装置は前報に述べた通りなので詳細は省略する。高周波 (30kC) を用い、MgO ルツボ中で電解鉄を溶解し、洗浄した Ar ガスを鋼浴面に吹付けながら脱酸した。前報では純アルミニウムを用いたが、この場合 Met. Al がかなり不均一な溶解性を有することを述べた。さらに実験を行なつたところ、純アルミニウムの線を溶接線に巻きつけて鋼浴内に添加攪拌しても、1600°C 以上の鋼浴にはほとんど溶解せず、溶鋼内から浮上し、恐らく MgO ルツボ材を還元するためか、鋼浴は脱酸されなかつた。この理由は Al の鋼浴への溶解と脱酸反応がエンタルピーの高い発熱反応であるから、均一に鋼浴に溶解する前に浮上するためと考えた。そこで Fe-Al 合金を考え、破碎の便から金属間化合物が望ましいので  $\text{FeAl}_2$  を撰んだ。そこで純鉄と純アルミニウムを Ar 雰囲気の高周波炉を用いてこれを製造した。これを 5~3 mm の粒状に碎き、鉄製カプセルに入れ、鋼浴に添加し石英管で約 5sec 強力に攪拌した。Al 添加量は Fe-Al (50% Al) 中の Al 分として 0.15%, 0.30%, 0.6% をおのこの 1600°C の鋼浴に添加した。以下文中で Al 添加量はすべて Fe-Al 中の Al 分で示す。次に鋼浴温度を

1550°C, 1600°C, 1650°C に変化させ、おのこの Al 0.3% を添加した。各溶解において Al 添加後得られた温度は目標より高目で、脱酸後期は低目である。温度変化は  $\pm 15^\circ\text{C}$  の範囲であつた。鋼中の金属アルミニウム [Met. Al], および酸に不溶なアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) はアルミノン法による分析、必要に応じてヨードアルコール

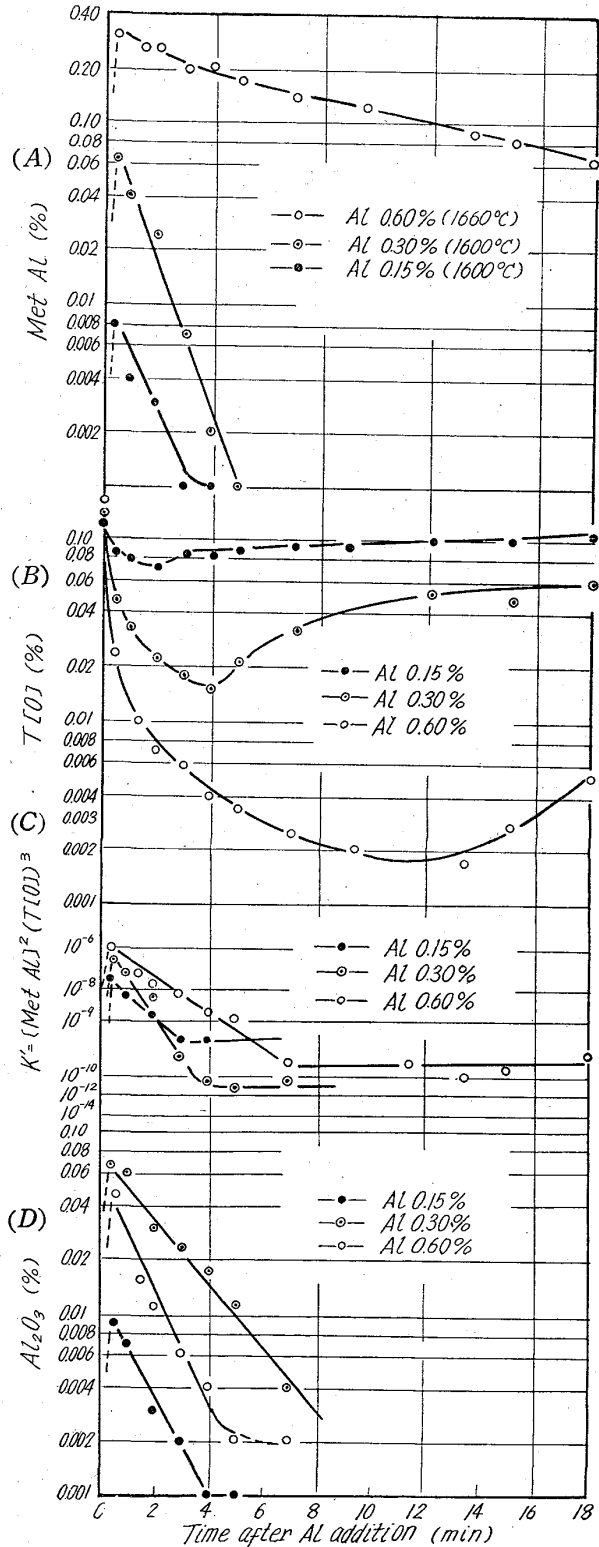


Fig. 1. Run of deoxidation with 0.15~0.6% Al at 1600°C.

法による介在物分析, 研磨面上で脱酸生成物の観察, 抽出残渣についてX線回折を行なった. 鋼浴温度, その他は前報と全く同様である.

### 3. 実験結果

1600°Cの鋼浴に Al 0.15%, 0.3%, 0.6% をおのおの添加したときの Met.Al, T[O],  $K'(\text{Met.Al})^2(\text{T[O]})^3$ , 稀硫酸に不溶な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の変化を Fig. 1(A), (B), (C), (D), に示した. Al 0.15%, 0.3% の場合は鋼浴温度が (1600±15)°C の範囲におさまったが, Al 0.6% の場合は急激な温度上昇を生じ, (1650±10)°C の範囲となった. Met. Al の酸化減少速度は M. Si の酸化速度に比較して著るしく速く, ルツボ内壁に吸収されている FeO からの O の供給速度よりも速く, 恐らく MgO ルツボ材の還元も進行すると考えられる<sup>4)</sup>. T[O] の挙動から Al 添加量が多いほど, 添加直後の脱酸速度が大きい. Al 添加で T[O] は, Al 0.3% の場合 1/3, Al 0.6% の場合は 1/6 に減少する. Si 脱酸では同一時間で約 1/2 に減少する点と比較して, 脱酸速度が速い. Al 実験中の観測から, Al 添加直後脱酸生成物と考えられるスラックが浮上してくる. J. CHIPMAN<sup>5)</sup> が述べているように, 添加直後溶融した Al の表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の膜が発生し, 発熱反応による対流の発生, 比重差によつて浮上性がよいため, 脱酸速度が速いのであろう. 0.5min 以後は T[O] が 1 次脱酸生成物の浮上分離によつて減少する. Met. Al が酸化消費すると T[O] はルツボ内壁からの O の供給によつて回復するが, Met. Al の酸化速度が速いため, T[O] が回復し始めても 1 次介在物の浮上分離が続いているため, T[O] の変化からは 1 次介在物の浮上分離速度を計算できない. そこでほぼ 1 次介在物と見なすことができる酸には不溶な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の浮上分離傾向を Fig. 1 (D) に示した. この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をほぼ 1 次介在物と見なしてもよいことは前報<sup>2)</sup> で述べたが, 考察をなす検討する.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の浮上分離速度はおのおの下式で表すことができる.

Al 0.15% 添加の場合;

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = 0.120 \exp(-0.63 t) \dots\dots (1)$$

Al 0.30% 添加の場合;

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = 0.096 \exp(-0.42 t) \dots\dots (2)$$

Al 0.60% 添加の場合;

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = 0.068 \exp(-0.75 t) \dots\dots (3)$$

ただし  $t = \text{min}$ .

Al 0.6% 脱酸の時は鋼浴温度が高くなつているので, 添加量のみによる影響は調べられなかつたが, 鋼浴温度が一定 (1600°C) であれば, 脱酸剤添加量が多くなると, Si 脱酸の場合と同様, 浮上分離が遅くなると考えられる.

#### 3.1. 鋼浴温度を変化させた場合の脱酸速度

1560°C, 1600°C, 1650°C の鋼浴におのおの Al 0.3% 添加した時の脱酸経過を Fig. 2 (A), (B), (C), (D) に示した. Si 脱酸と異なる点は鋼浴温度が高いほど Al が溶解せず, 浮上することである. Met. Al の溶解性と関係して, T[O] の減少も鋼浴温度が高いほど少ない. 脱酸 0.5min で T[O] は 1560°C の場合 80%, 1600°C の場合は 65%, 1650°C では 50% おのおの減少する.

$K' = (\text{Met. Al})^2(\text{T[O]})^3$  は 1650°C のとき, 他の場

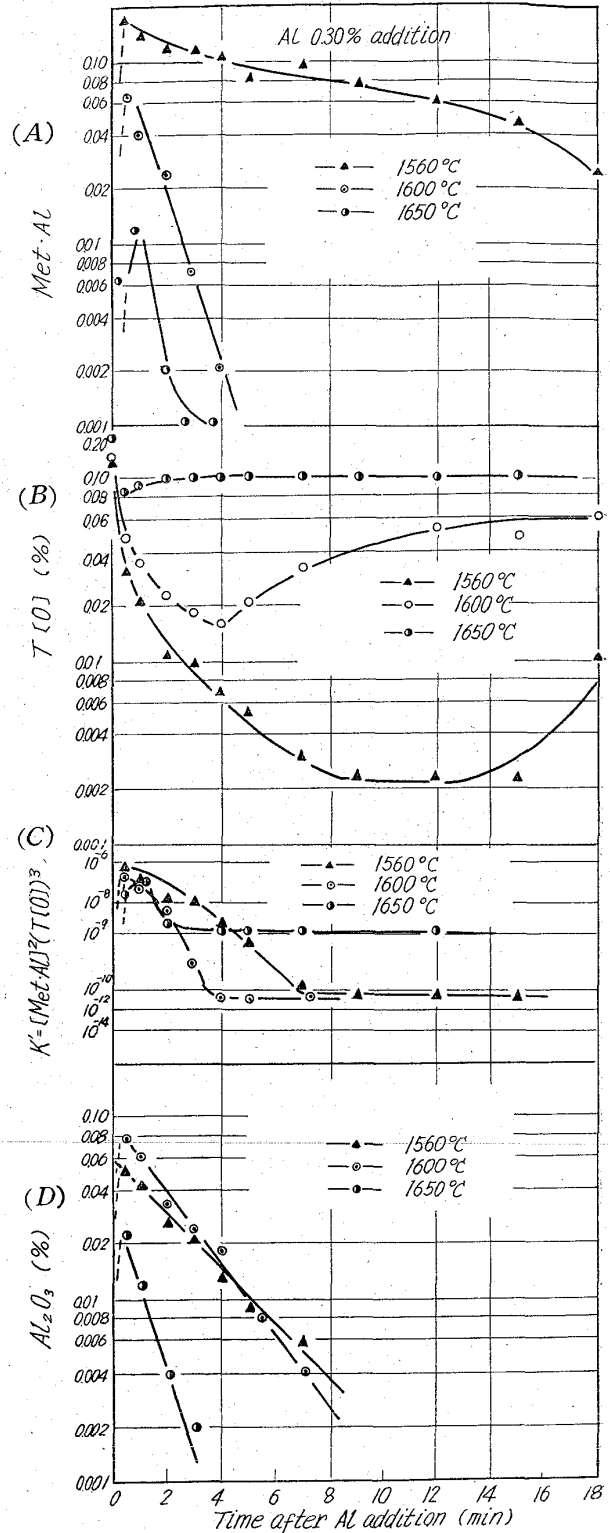


Fig. 2. Run of deoxidation with 0.3% Al between 1560 and 1650°C.

合よりも高い平衡値をとつているが, 鋼浴温度の影響ではなく, Al 0.15% 脱酸の時と同じく, Met. Al の分析値が真の値よりも高目になつているので, その原因と考えられる. なをこの点は考察の所で詳述する. 酸に不溶な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 1 次脱酸生成物の目安としてその減少傾向を Fig. 2 (D) に示した. 3 直線はおのおの下式で表

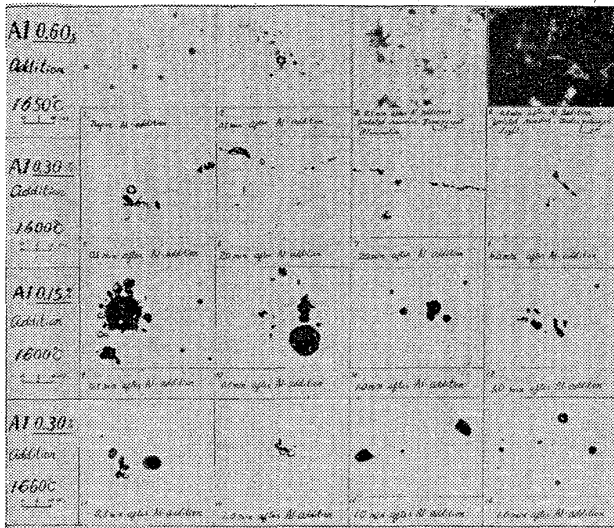


Photo. 1. Various type of inclusions produced by 0.15~0.6% Al addition.

すことができる。

1560°C の場合;  $Al_2O_3\% = 0.062 \exp(-0.34 t)$

[1600°C の場合;  $Al_2O_3\% = 0.096 \exp(-0.42 t)$ ]

1650°C の場合;  $Al_2O_3\% = 0.038 \exp(-1.0 t)$

3.2 Al 脱酸による脱酸生成物

Al 脱酸時に生成する脱酸生成物については H. A. SLOMAN, E. L. EVANS<sup>9)</sup>, R. E. LISMER, F. B. PICKERING<sup>7)</sup> らが脱酸度の異なつた場合に生成するいろいろの脱酸生成物を顕微鏡, X線回折, 電子回折などを利用して詳細に研究している。これらの結果によれば, 脱酸度に応じて生成する介在物は大略2種類に分類できる。

- (1) 脱酸度が高い場合 (Met. Al > 0.01% の場合)  
 $\alpha-Al_2O_3$  主体の脱酸生成物
- (2) 脱酸度が低い場合 (Met. Al < 0.01% の場合)

Al 0.6% の場合は  $\alpha-Al_2O_3$  が主体である。脱酸 0.5 min の試料をヨードアルコール法で残渣抽出して観察すると樹枝状に発達した  $\alpha-Al_2O_3$  が見られる。一方研磨面ではクラスター状に存在する粒状  $\alpha-Al_2O_3$  が主体である。その他棒状のも見られる。従つてこの様にクラスター状の  $Al_2O_3$  は恐らく立体的に成長した樹枝状  $Al_2O_3$  が面で切断されたときの外観であろう。この試料のX線回折結果は  $\alpha-Al_2O_3$  と少量の  $FeO \cdot Al_2O_3$  を検出した。Al 0.3%, および Al 0.15% 脱酸の場合, 前者は  $\alpha-Al_2O_3$  と  $FeO \cdot Al_2O_3$ , 後者は  $FeO \cdot Al_2O_3$ , と FeO がおのおのX線回折で検出された。

4. 考察および結言

4.1  $Al_2O_3$  分析法の検討

本実験では1次介在物の目安として酸法による  $Al_2O_3$  を用いたが, 分析法の検討のため, 同一試料をヨードアルコール法で FeO と  $Al_2O_3$  を分析した。Fig. 3 には 1600°C において Al 0.15%, 0.30%, 0.60% でおおの脱酸した溶解について脱酸後 0.5~2min の試料を酸法とヨードアルコール法でおおの分析した結果をまとめたものである。酸法による  $Al_2O_3$  はヨードアルコールによる  $Al_2O_3$  よりもいずれの場合も低い。とくに脱

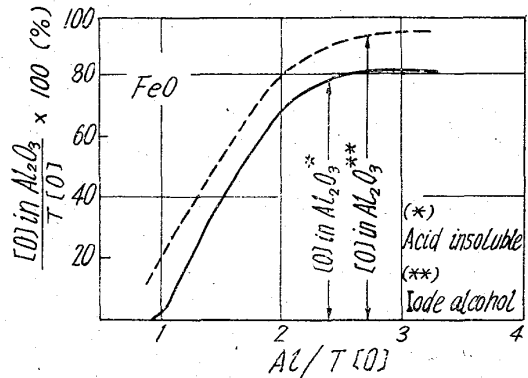


Fig. 3. Difference of  $Al_2O_3$  analysis according to analysis methods.

酸度が低い場合はそうである。脱酸生成物の顕微鏡観察, X線回折結果などを総合して判断すると,  $FeO \cdot Al_2O_3$  は少量, FeO 中に固溶, あるいは折出した  $FeO \cdot Al_2O_3$  は相当量酸に溶解すると考えられる。酸に溶解したこれらの介在物に存在する Al は Met. Al として定量されるから, 脱酸度が低い場合の Met. Al 分析値は真の値よりも高目に分析される。分析法として簡便なので酸法による  $Al_2O_3$  を本実験では用いた。厳密には1次脱酸生成物ではないが Al 0.15% 脱酸の場合を除いては, 酸法の  $Al_2O_3$  が T[O]<sub>V</sub> (Vaccum Fusion) の約 80% に到し, また T[O] の減少傾向と酸法の  $Al_2O_3$  のそれとはよく一致しているの, これを目安とした。

4.2 1次脱酸生成物の浮上分離速度

前報<sup>2)</sup>で予想した通り, Al 脱酸においても, ほぼ1次介在物と見なすことができる酸法による  $Al_2O_3$  は1次反応速度的に浮上分離する。そこで浮上分離速度定数  $k_{Al}$  を考えると, 1次介在物は下式に従つて浮上分離する。

$$-(dc/dt) = kc$$

$$\therefore c = c_0 \exp(-kt) \text{ ただし } t: \text{time}$$

そこで  $k_{Al}$  を中心に考察する。Fig. 4 に示した通り,  $k_{Al}$  は  $k_{Si}$  と同様, 鋼浴温度が一定の場合, Al 添加量によつて変化する。ただし Al 0.6% 添加の場合は鋼浴

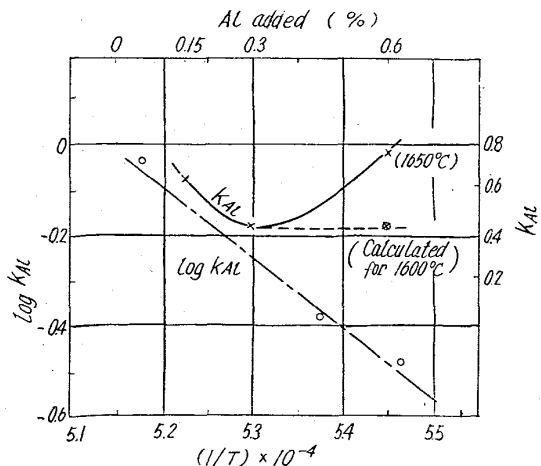


Fig. 4. Dependence of separation rate constant ( $k_{Al}$ ) on Al added and temperature.

669.046.552; 669.046.553; 669.74  
669.782

温度が 1650°C に上昇したので、脱酸剤添加量のみによる  $k_{Al}$  の変化は不明であるが、Si 脱酸における  $k_{Si}$  の傾向と同様、鋼浴温度が一定ならば、 $k_{Al}$  は Al 添加量が大きくなると小さくなると推定されるが確証はない。次に脱酸剤の添加量を一定にし、鋼浴温度を変化させた時の  $k$  の変化は、反応速度論的考察をするため  $\log k$  を  $(1/T)$  に関係づけて見た。Si 脱酸の場合と同様ほぼ直線関係を満足しているので Arrhenius の式を満足すると仮定できる。すなわち  $k = A \exp(-Q/RT)$  とおけば Fig. 4 より  $Q = 74 \text{ kcal/mol}$  となった。ここで  $A$  は Frequency factor,  $Q$  は Activation Energy である。Arrhenius の式を仮定すれば脱酸剤の添加量は  $A$  を左右する。Al 0.6% 脱酸が 1600°C で行なわれたと仮定すると  $k_{Al} = 0.41$  と計算できる。

4.3 Si 脱酸と Al 脱酸との比較

ここで 1 次介在物の 浮上分離速度定数  $k$  について Si 脱酸と Al 脱酸を比較して見る。

鋼浴温度が 1600°C の場合、Si および Al 添加量が 0.15%, 0.3% では  $k_{Si} \approx k_{Al}$  である。添加量が 0.6% の場合は、Al 脱酸では鋼浴温度の上昇を伴うので  $k_{Al} > k_{Si}$  である。しかし  $k$  が Arrhenius の式に従うとして、鋼浴温度が上昇せず 1600°C で脱酸されたとすれば、脱酸剤の量にかかわらず  $k_{Al} \approx k_{Si}$  である。

次に脱酸剤の量を一定として鋼浴温度による  $k$  の変化を比較すると、約 1570°C を境とし、高温側では  $k_{Al} > k_{Si}$ 、低温側では  $k_{Al} < k_{Si}$  である。したがって現場の造塊作業の温度すなわち 1550°C 付近では  $Al_2O_3$  の浮上性は  $SiO_2$  のそれにやや劣ると考えられる。逆に Al 脱酸は鋼浴温度が高い場合に望ましいと考えられる。

文 献

- 1) Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 659.
- 2) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859.
- 3) 川和, 大久保, 他: ibid, 本大会発表予定,
- 4) R. E. BUNSHAH: Vacuum Metallurgy, (1958), Reinhold Pub. Corp.
- 5) Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 1238.
- 6) J. Iron and Steel Inst. (U. K.), 165 (1960), p. 81.
- 7) ibid, 172 (1952), p. 381.

(78) Mn と Si による共同脱酸の脱酸速度について

(脱酸速度の研究—IV)

日本鋼管, 技術研究所

○川和 高穂・大久保益太  
笹島 保敏・徳永 寿巳

On the Rate of Dioxidation by Manganese and Silicon Complex-Deoxidation. (Kinetic research of deoxidation of steel—IV)

Takaho KAWAWA, Masuta ŌKUBO, Yasutoshi SASAJIMA and Hisami TOKUNAGA

1. 緒 言

前報<sup>1)2)3)</sup>で Si および Al の単独脱酸速度について報告した。現場の脱酸作業では、これらの脱酸剤と Mn をともに用いる場合が多い。本報告では引き続き Mn と Si による共同脱酸過程において Mn 添加量が脱酸反応機構、脱酸速度、脱酸生成物の組成などに与える影響を検討した。

2. 実験方法

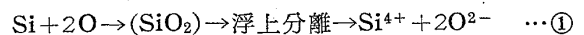
実験方法は前報<sup>1)</sup>と全く同様なので簡単に述べる。30 kC の高周波炉を用い、MgO ルツボ中で電解鉄 5kg を溶解し、洗浄した Ar ガスを鋼浴面に吹付けながら、金属 Mn (98.8%) と金属 Si (99.4%) をおのおの鉄製カプセルに入れ溶接線に結び、同時に添加し 5sec 攪拌した。溶解は Si 0.3%, Mn 0.5% + Si 0.3%, Mn 1.0% + Si 0.3% の 3 種である。実験はすべて 1600°C の鋼浴温度を目標にし、(1600±15)°C を得た。分析試料は従来通り 5mm φ の石英管を用い、所定時刻に約 50g の試料を吸上げ直ちに水中で急冷した。試料は真空溶融法による全酸素分析。鋼中 Mn は過硫酸アンモンによる吸光光度分析、鋼中 Si は前報<sup>1)</sup>で用いたモリブデン青による吸光光度法を使用した。5mm φ の研磨面上で顕微鏡による介在物観察、E. P. M. A. による介在物の定量分析を行なった。

3. 実験結果

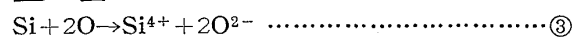
3.1 (Mn+Si) 脱酸の脱酸速度

Fig. 1 (A), (B), (C) に脱酸経過を示した。M.Si は Mn 添加量が多いほど歩留りがよい点から、Mn が明らかに脱酸反応に参加していることが判る。T[O] を脱酸直後 (0.5min) 以内とそれ以後とに分けて見ると、とくに Mn 1% の場合、T[O] は 0.5min で著しく減少している。

ここで脱酸反応機構を考察すると、Si 単独脱酸では均一反応①のみである。



(Mn+Si) 脱酸では 2 つの素反応が考えられる。



Mn 0.5% + Si 0.3% 脱酸では、J. CHIPMAN<sup>4)</sup> らの Mn-O 系平衡値から考えて、Mn 添加直後は②反応がほとんど進行しない。よつて③反応が先行する。ここで  $SiO_2$  介在物が生成すると  $SiO_2$  飽和スラッグとして作用すると考えられる。たとへば 5kg の溶鋼中に 0.1%