

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¹⁾²⁾³⁾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

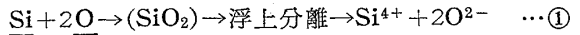
実験方法は前報¹⁾と全く同様なので簡単に述べる。30 kC の高周波炉を用い、MgO ルツボ中で電解鉄 5kg を溶解し、洗浄した Ar ガスを鋼浴面に吹付けながら、金属 Mn (98.8%) と金属 Si (99.4%) をおのおの鉄製カプセルに入れ溶接線に結び、同時に添加し 5sec 攪拌した。溶解は Si 0.3%, Mn 0.5% + Si 0.3%, Mn 1.0% + Si 0.3% の 3 種である。実験はすべて 1600°C の鋼浴温度を目標にし、(1600±15)°C を得た。分析試料は従来通り 5mm φ の石英管を用い、所定時刻に約 50g の試料を吸上げ直ちに水中で急冷した。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¹⁾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

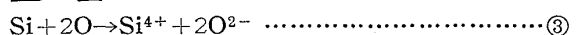
3.1 (Mn+Si) 脱酸の脱酸速度

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. CHIPMAN⁴⁾ 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%

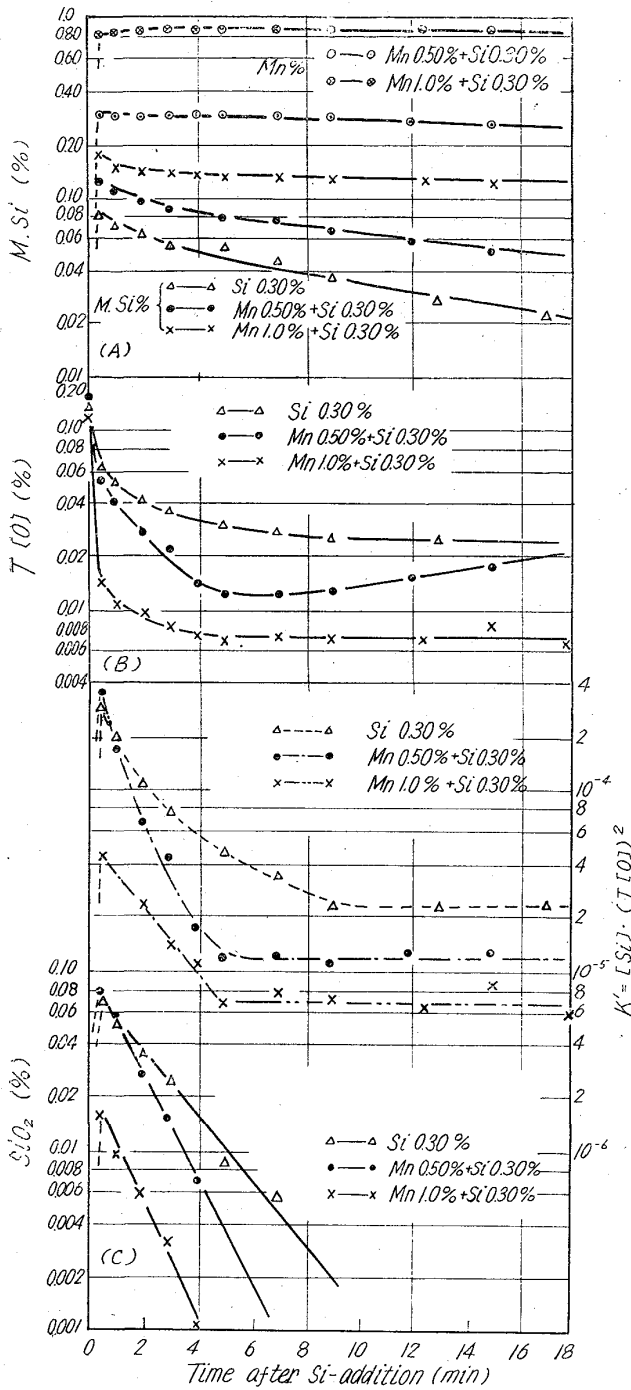


Fig. 1. Run of deoxidation with Mn and Si, as compared with Si only.

の SiO_2 が存在し、その平均半径を 5μ とすれば、その総表面積は $4 \times 10^8 \text{ cm}^2$ である。 SiO_2 飽和スラグ界面では、Fig. 2 に示す通り a_{MnO} が急激に低下するため②反応が進行する。②反応の進行で SiO_2 介在物表面が (MnO) で覆られると、 $a_{\text{SiO}_2} < 1$ となつて再び③反応が進行する。Mn 1%+Si 0.3% 脱酸では Mn-O 系平衡値から考えて、②反応と③反応が同時に進行する。その後は上の場合と同様、 a_{SiO_2} と a_{MnO} がたがいに他を低下させて反応が進行すると考えられる。以上のごとく反応機構を推論したが、この推論は次に示す E. P. M. A. による 1 次介在物の定量分析結果で裏づけ

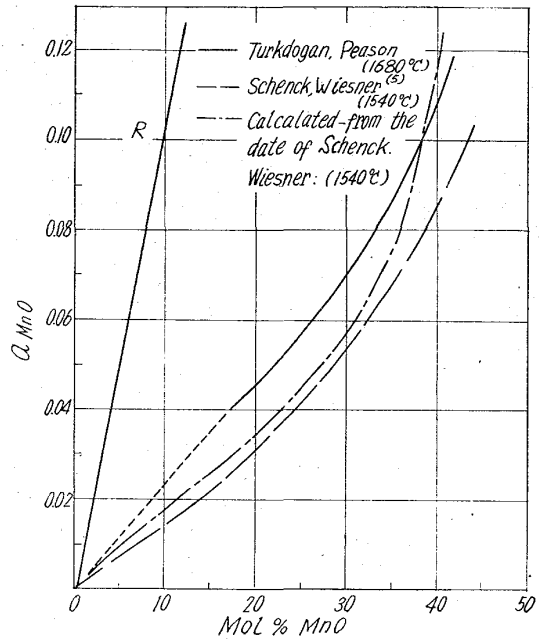


Fig. 2. Activity of MnO in SiO_2 saturated slag.

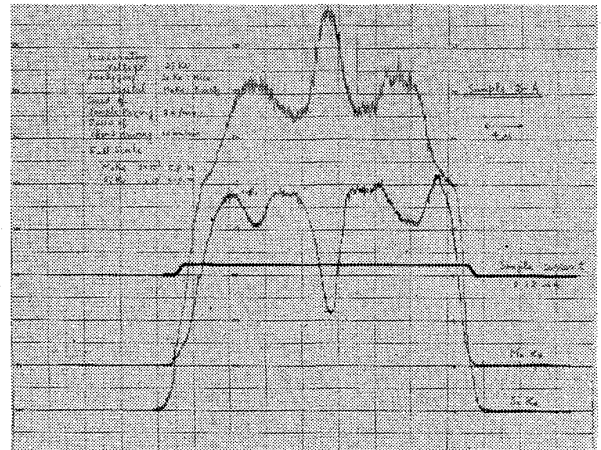


Photo. 1. Line-scanning image of SiK_α and Mn K_α from the inclusion (A) in Photo. 3.

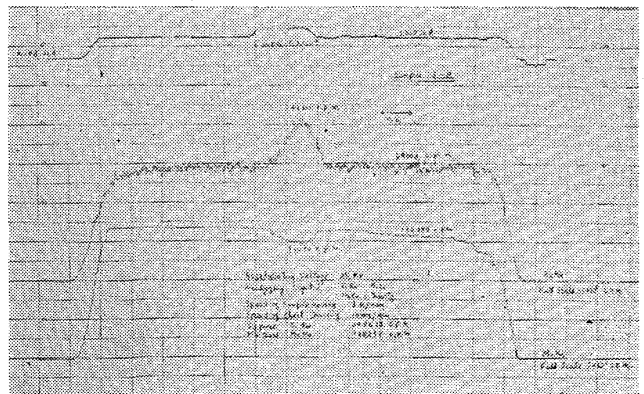


Photo. 2. Line-scanning image of SiK_α and MnK_α from the inclusion (E) in Photo. 3.

Table 1. Results of E. P. M. A. analysis of the primary inclusions
(Values in parentheses being not analyzed values.)

Inclusion Spot	wt. %	Inclusion A in Photo. 3				Inclusion E in Photo. 3			
		SiO ₂	MnO	FeO	Total	SiO ₂	MnO	FeO	Total
a	65.9	16.8	(17.3)	(100)	57.8	41.6	(0.6)	(100)	
b	49.3	44.7	(6.0)	(100)	47.1	49.2	(3.7)	(100)	

られる。Photo. 1 は Mn 0.5%+Si 0.3% 脱酸後 0.5 min の試料中に観察される 1 次脱酸生成物 (Photo. 3, A) を Line scanning して MnK_α, SiK_α の強度を記録した結果である。介在物の中心 (a) は SiO₂ が多く, MnO が少ない。試料は水中で急冷したから, 介在物は溶鋼中でこの様な構造をしていたと考えられる。したがって上述の反応機構を裏づけていると考えられる。溶鋼と接する介在物周辺 (b) は, MnO-SiO₂ 系状態図から, 液相が析出しており, したがって $a_{\text{SiO}_2} < 1$ である。Photo. 2 は Mn 1%+Si 0.3% 脱酸後 0.5 min の 1 次介在物 (Photo. 3, E) を Line scanning した結果である。介在物の中心は $a_{\text{SiO}_2} = 1$ であるが, 周辺は $a_{\text{SiO}_2} < 1$ で, 介在物全体を平均して考えると, 全体は液相である。Photo. 1, 2 の介在物の中心部 (a) と周辺部を定量分析した結果をおのおの Table 1 に示した。

KÖRBER, OELSEN は Si-Mn 合金による共同脱酸で生成する介在物は Si/Mn 比によつて異なるとしている⁴⁾。本実験の Si/Mn 比を適用すると, Mn 0.5%+Si 0.3% 脱酸では固体珪酸塩, Mn 1%+Si 0.3% 脱酸では液体珪酸塩が生成することになる。本実験結果と一致している。以上の点から Mn 1%+Si 0.3% 脱酸で, 0.5 min での著しい T[O] の減少は, 液体の SiO₂-MnO-FeO 系の良好な浮上分離性によると解釈される。

次に $K' = (M \cdot [\text{Si}]) (\text{T}[\text{O}])^2$ は 1 次脱酸生成物の浮上後は, 1.2×10^{-5} (Mn 0.5%), 7.0×10^{-6} (Mn 1%) で一定値を保っている。この K' の低下の原因は, $f_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} = 1$ とすれば⁵⁾, a_{SiO_2} の低下による。

(Mn 0.5%+Si 0.3%) 脱酸 $a_{\text{SiO}_2} = 0.50$

(Mn 1.0%+Si 0.3%) 脱酸

$a_{\text{SiO}_2} = 0.29$

ここで HILTY, CRAFTS⁶⁾ の Mn+Si 脱酸実験から RAMACHANDRAN⁷⁾ が計算して求めた a_{SiO_2} を参照する。本実験の結果とよく一致している。

最後に 1 次脱酸生成物量であるが, 前報¹⁾ で述べた通り M.Si が大きく変化しない場合は $(\text{T}[\text{O}] - \text{T}[\text{O}]_{\text{eq}}) \times 60/32$ によつて計算できる。脱酸 0.5 min の介在物の溶鋼と接する外周部のスラッグ組成から考えて⁸⁾, $a_{\text{SiO}_2} = 0.3 \sim 0.5$ であるから, この時点以後の溶解酸素は, M.Si の減少による O の変化を無視すれば, 1 次介在物が浮上した時の全酸素, $\text{T}[\text{O}]_{\text{ep}}$ と一致する。したがって上式によつて 1 次介在物を計算できる。計算結

果を Fig. 1(C) に示した。図の 3 直線はおのおの下式で表現できる。なを 1 次介在物は SiO₂ として計算した。

Si 0.3% 脱酸 $\text{SiO}_2\% = 0.082 \exp(-0.43 t)$

Mn 0.5%+Si 0.3% 脱酸

$\text{SiO}_2\% = 0.100 \exp(-0.63 t)$

Mn 1.0%+Si 0.3% 脱酸

$\text{SiO}_2\% = 0.022 \exp(-0.69 t)$

ただし t; min

以上のごとく Mn が共存することにより, 1 次介在物の浮上分離速度は大きくなっている。

3.2 (Mn+Si) 脱酸の脱酸生成物について

Si 0.3% 脱酸の脱酸生成物については前報¹⁾ で報告したから, ここでは (Mn+Si) 脱酸のみについて述べる。Photo. 3 に脱酸生成物の時間的変化を示した。研磨面上を顕微鏡で観察すると, 脱酸初期には内部に凝固時点で析出したと推定される細かい SiO₂ を外部から液相の MnO(FeO)-SiO₂ 系スラッグ相がかこんで, 大きく凝集, 成長した介在物が観察される。時間の経過とともに介在物の大きさが減少して行くが, 介在物の構造はほぼ同様であることが Photo. 3 で判る。Mn 1%+Si 0.3% 脱酸では, 脱酸 0.5 min ですでに介在物は数が少く, 2 min 程度では 5 μ 以下の介在物のみ存在しており, T[O] の傾向と一致している。介在物の顕微鏡観察では, 外周部と内部ではやや構造が異なるように観察される。E. P. M. A. による分析結果から, 外周部は内部よりやや MnO の多い MnO-SiO₂ 系スラッグ相であると判断される。

4. 考 察

(Mn+Si) 脱酸の 1 次介在物の浮上分離速度から時間

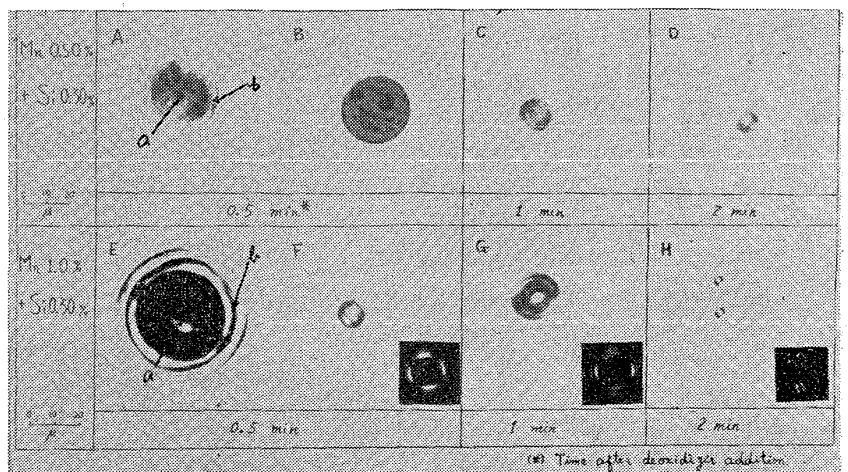


Photo. 3. Typical inclusions produced by Mn and Si complex-deoxidation.

零 ($t=0$) の 1 次介在物量を推定し、脱酸直前の酸素 ($T[O]_0$) と比較すると大きな差があり、したがって脱酸 0.5min 以内の脱酸速度はそれ以後とは浮上分離の性質が異なっている。脱酸 0.5 min における全酸素 ($T[O]_{0.5}$) から、脱酸度を $R=(T[O]_0-T[O]_{0.5}) \times 100/T[O]_0$ (%) として表わして比較すると;

Si 0.3% 脱酸; $R=56\%$
Mn 0.5%+Si 0.3% 脱酸; $R=65\%$
Mn 1.0%+Si 0.3% 脱酸; $R=89\%$

このように Mn 1.0% 添加では R が大きく、この理由は既述のごとく、脱酸生成物が液体で、その凝集性よい結果、大きく成長して、恐らくは Stokes law によって浮上分離されるのであろう。

脱酸 0.5 min 以後の 1 次介在物の浮上分離は、今までと同様 $c=c_0 \exp(-kt)$ の形式 (t ; time) に従って浮上分離する。 k の値は Mn の存在で大きくなる。 k が Arrhenius の式 ($k=A \exp(-Q/RT)$, A ; Frequency factor, Q ; Activation Energy) に従うと仮定すれば、Mn の添加は恐らく Q に影響すると推定されるが、正確なことは浮上分離のメカニズムが明らかにされない、確言できない。

5. 結 言

高周波による攪拌浴において Mn と Si を同時に添加し、共同脱酸速度に与える Mn の影響を研究した。その結果、

(1) 脱酸剤添加直後 (0.5min 以内) とそれ以後では異なった脱酸速度を有する。

(2) 脱酸直後の脱酸速度は、MnO-SiO₂ 系の液相介在物の生成によつて、介在物の凝集性がよく、大きく成長し、恐らくは Stokes law による浮上によつて、大きな脱酸度が得られる。

(3) 脱酸 0.5min 以後は、 $T[O]$ が 1 次介在物の浮上分離によつて減少する。 1 次介在物の減少速度は $c=c_0 \exp(-kt)$ に従い、 k は Mn の存在によつて大きくなる。

文 献

- 1) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859.
- 2) 川和, 大久保, 他: *ibid*, 本大会発表予定.
- 3) 川和, 大久保, 他: *ibid*, 本大会発表予定.
- 4) Mitt. K. Wilh. Eisenforsch.: 15 (1933)p.271.
- 5) J. ELLIOT et al.: Thermochemistry of Steel making, Vol. II, p. 564.
- 6) Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425.
- 7) Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 560.
- 8) H. SCHENCK, G. WIESNER: Arch. Eisenhütt., 27 (1956), p. 1.

(79) Mn と Al による共同脱酸の脱酸速度について

(脱酸速度の研究—V)

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 Deoxidation by Manganese and Aluminium Complex-Deoxidation.

(Kinetic research of deoxidation of steel—V)

Takaho KAWAWA, Masuta ŌKUBO,

Yasutoshi SASAJIMA and Hisami TOKUNAGA

1. 緒 言

前報¹⁾で Al による単独脱酸速度について報告した。現場作業では、一般に Mn と共に Al を用いる場合が多い。引き続き、本報では Mn と Al による共同脱酸過程において、Mn 添加量が、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¹⁾と全く同様なので簡単に述べる。周波数 30kC 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 (99.8%) と、電解鉄と純アルミニウムから溶製した Fe-Al (Al 50w%) をおのおの鉄製カプセルに入れ、溶接線に結び、同時に添加して 5sec 攪拌した。溶解は Al (Fe-Al 中の Al 分として、以下同様) 0.3%, (Mn 0.5%+Al 0.3%), (Mn 1.0%+Si 0.3%) の 3 種である。実験はすべて 1600°C の鋼浴温度を目標とし、実際は (1600±15)°C を得た。分析試料は従来通り 5φ 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 Al はアルミノン法を使用した。研磨面上では顕微鏡観察、X.M.A. による介在物定量分析を行なった。

3. 実験結果

3.1 (Mn+Al) 脱酸の脱酸速度

Fig. 1 (A), (B), Fig. 2 (A), (B) に経過を示した。鋼中アルミニウム (Met.Al) の酸化速度は Mn 添加量が多い程小さいから、Mn が明らかに脱酸反応に参加していることが判る。Mn は添加 0.5min 以後一定値を保っているから、0.5min で均一に溶解している。 $T[O]$ は、まず脱酸直後大巾に減少し、その後徐々に減少し、Met.Al が 0.01% 以下になると徐々に回復する。Si 脱酸の場合は M.Si が酸化消費するまでは、1 次介在物が浮上分離しているの、 $T[O]$ の減少速度が 1 次介在物の浮上分離速度であるが、本実験の場合は、Met.Al の酸化速度が速く、1 次介在物の浮上分離が遅いため、 $T[O]$ がルツボ内壁の FeO によつて回復しながら、一方では 1 次介在物の浮上分離が進行することになる。ここで $T[O]$ の挙動に対する Mn の影響を考えて見ると、Met.Al の歩留りとその後の酸化速度を抑制している点から、脱酸反応に参加していると考えられる。すなわち脱酸反応の式は次の通りである。

