

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。

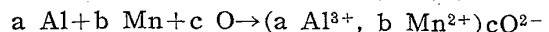
2. 実験方法

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。



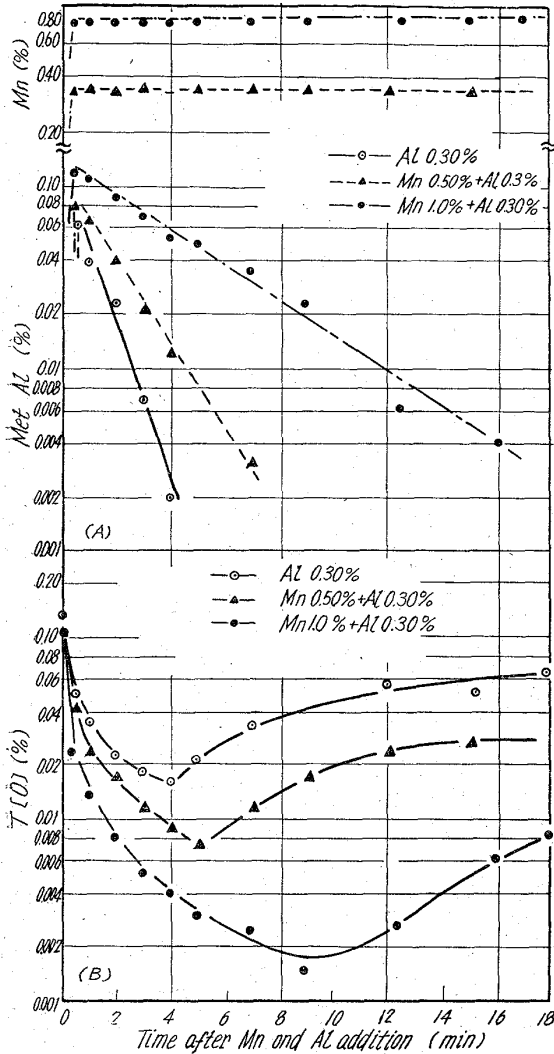


Fig. 1. Run of deoxidation with manganese and aluminium as compared with aluminium only.

Mnが脱酸反応に参加しているかどうかは、後述の通り1次介在物をX.M.A.で定量分析した結果、多量のMnK_aを検出している点から明瞭である。

上述の通りT[O]の減少速度から1次介在物の浮上速度は計算できないので、酸溶解法によつてAl₂O₃を抽出し、これを1次介在物の目安とした。前報¹⁾で述べた通り、酸法によるAl₂O₃は、1次介在物(Al₂O₃)_a·(MnO)_bのAl₂O₃分だけであり、また形状の小さな介在物は溶解して定量されない可能性がある。厳密には1次介在物ではないが、Al₂O₃の浮上分離速度とT[O]の減少速度はよく一致している。これを目安とした。Fig. 2(B)に示す通り、時間に対し、対数的に浮上分離している。3直線はおのおの式で表すことができる。

Al 0.3% 脱酸
 $Al_2O_3\% = 0.096 \exp(-0.42 t)$

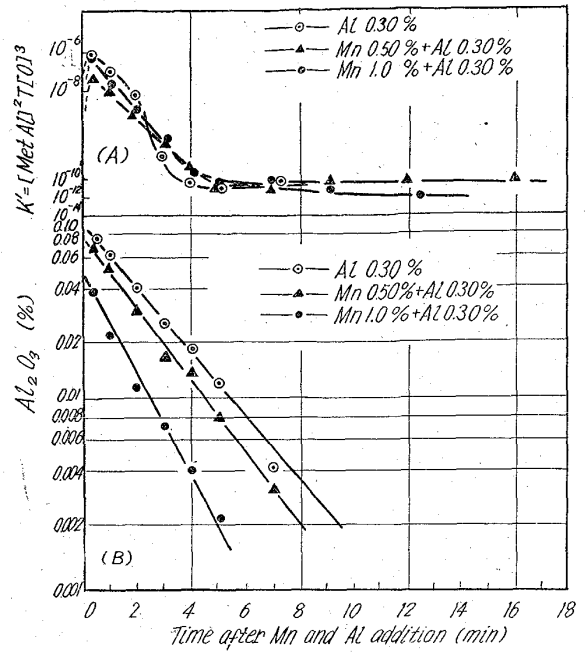


Fig. 2. Run of deoxidation with manganese and aluminium as compared with aluminium only.

Mn 0.5%+Al 0.3% 脱酸
 $Al_2O_3\% = 0.078 \exp(-0.52 t)$

Mn 1.0%+Al 0.3% 脱酸
 $Al_2O_3\% = 0.050 \exp(-0.63 t)$
 ただし t; min

以上のごとく Mn 添加量が多い程浮上分離速度は速くなっている。

3.2 (Mn+Al) 脱酸の脱酸生成物について

Photo. 1 に (Mn+Al) 脱酸の脱酸生成物を示した。脱酸生成物は脱酸直後のみ 10 μ 以上の介在物が存在し、1min 以後は 10 μ 以下の小さな介在物が観察される点から、これらの大きな介在物は脱酸直後 (0.5 min) 以内に浮上し、T[O] の大巾な減少の原因となつていることが判る。

Table 1 に脱酸生成物を X.M.A. によつて定量分

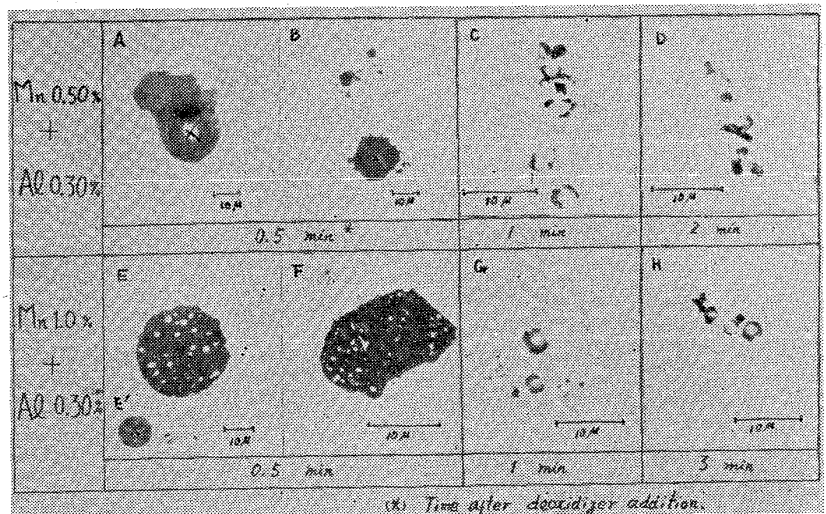


Photo. 1. Inclusions produced by Mn and Al deoxidation.

Table 1. Results of X. M. A. analysis of inclusions (Photo. 1., A, B, E, E') produced by Mn and Al deoxidation.

Sample	Comp.	Al ₂ O ₃ %	MnO %	FeO %	Total %
A		55.6	39.5	12.0	107.1
B		59.5	39.0	10.0	108.5
E		68.2	24.7	1.5	94.4
E'		67.1	40.1	1.0	98.2

析を行なった結果を示した。なお定量分析を行なった介在物は Photo. 1 に示してある A, B, E, E' で、おのおの中心部に電子線を当てた。写真から判るように介在物以内では大きな偏析がない。なおこの点は内部で2点を定量分析して確かめた。MnO-Al₂O₃ 状態図から、これらの介在物は Al₂O₃ と MnO·Al₂O₃ の固溶体で、主体は MnO·Al₂O₃ である。この分析結果から、脱酸直後は Mn が意外に脱酸に効果があることが判る。脱酸 1min 以後の介在物はいずれも 5 μ 以下で、X.M.A. による定量できなかつた。そこでヨードアルコール法で Al₂O₃, MnO, FeO を分析したが、MnO, FeO は少量で 90% 以上は Al₂O₃ が主体であつた。全く同様なことを E. Plöckinger²⁾ は述べて、Al 脱酸における Mn の存在を強調している。以上の点から (Mn+Al) 脱酸の約 0.5min 以後は Al₂O₃ が主体であり、Al₂O₃ を 1 次介在物の目安としてよいことが判る。

4. 考 察

4.1 脱酸速度について

Fig. 2 (B) に示した Al₂O₃ の浮上分離速度から、脱酸前 (t=0 min) の酸素を求めると、実際の (T[O]₀) よりもはるかに低い。したがつて 0.5min までの脱酸速度はそれ以後と異なつてゐることが判る。一方 0.5min 以後は Al₂O₃ の酸素は T[O] の約 80% に相当し、Fig. 2 (B) の Al₂O₃ は真の 1 次介在物からほぼ一定の比をもつて、1 次介在物量を定量していると考えられる。実際 Met. Al が十分 (0.01% 以上) 存在する時点内では、T[O] の減少傾向は Al₂O₃ のそれと一致する。

4.2 (Mn+Si) 脱酸と (Mn+Al) 脱酸との比較

既述の通り脱酸経過は脱酸直後とそれ以後とでは浮上

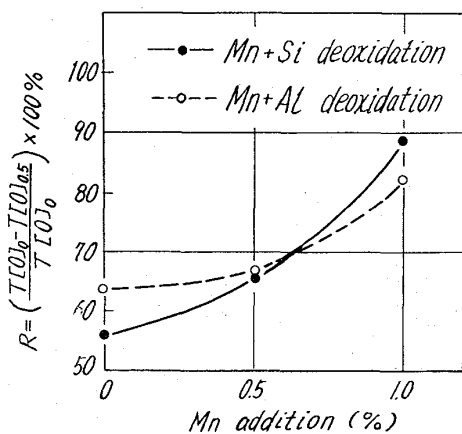


Fig. 3. Deoxidation rate just after the addition of deoxidizer.

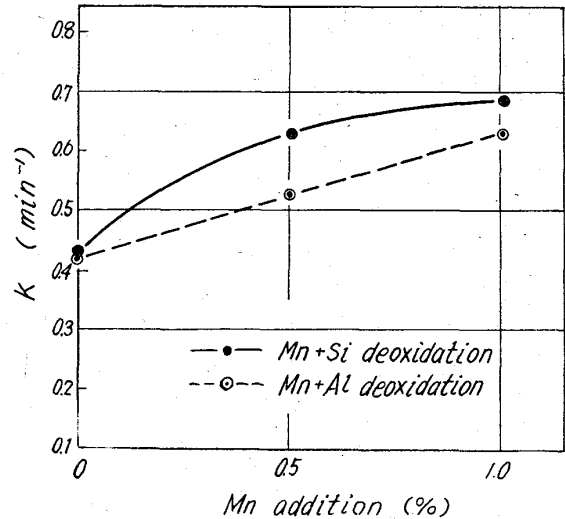


Fig. 4. Separation rate constant of the primary inclusions.

分離の性格が異なるので、2つの時期に分けて考察する。脱酸 0.5min までの脱酸度の指標として、 $R = (T[O]_0 - T[O]_{0.5}) \times 100 / T[O]_0 (\%)$ をとり比較したのが Fig. 3 である。なお T[O]₀ は脱酸前の、T[O]_{0.5} は脱酸 0.5min の全酸素である。R は前報¹⁾でも述べた通り、脱酸剤の酸素への affinity と脱酸生成物の凝集性を表わしていると考えられる。すなわち酸素との affinity が大きい程多量の 1 次介在物が生成し、一方この時期の脱酸が恐らく Stokes law によると考えられる点から、生成した 1 次介在物がどの程度凝集成長し、浮上分離するかが表わされていると考えられる。このような観点から Fig. 3 を見ると Mn 添加によつて、SiO₂ は急激に凝集性がよくなり、R が大きくなる。一方 (Mn+Al) 脱酸でも同様なことがいえるが、Al 自体の脱酸能が大きい点から、Mn が多くないと (Mn 1%) その効果が著しくない。

次に Al₂O₃ は $c = c_0 \exp(-kt)$ の形式で浮上分離すると述べたが、この式の k を浮上分離定数として、(Mn+Si) 脱酸の k と比較したのが Fig. 4 である。Mn+Si 脱酸では Mn 0.5% 添加で急に大きくなり、Mn 1% 添加ではそれ程増加しない。一方 (Mn+Al) 脱酸では Mn 添加量に比例して k は大きくなつてゐる。一般に (Mn+Si) 脱酸の k は (Mn+Al) 脱酸のそれよりも大きい。所で k が Arrhenius の式に従うとすれば、

$$k = A \exp(-Q/RT)$$

A; Frequency factor, Q; Activation energy
Mn の存在による k の変化の原因は Q の変化であろうと推定されるが確証はない。

5. 結 言

高周波による攪拌浴において Mn と Al 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つた脱酸速度を示す。

(2) 脱酸直後の脱酸速度は MnO-Al₂O₃ 系の凝集性のよい介在物を生成し、恐らくは Stokes law による浮上によつて大きな脱酸速度が得られる。

(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次介在物の目安として Al_2O_3 をとれば $c=c_0 \exp(-kt)$ 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, 他: 脱酸速度の研究 [Ⅲ] 本大会発表予定.
- 2) E. PLOCKINGER: J. Iron & Steel. Inst. (U. K), Spe. Rep. 77, p. 64.

(80) 溶鉄中のチタン脱酸について

八幡製鉄, 東京研究所

工博 瀬川 清・理博 常富 栄一

中村 泰・〇千野 博孝

On the Deoxidation with Titanium in Liquid Iron.

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

1. 緒 言

溶鉄中のチタンの脱酸に関しては, 現在まで多くの研究^{1)~5)}が行なわれてきたが, それらの結果は一致するとはいえず, さらに検討すべき点が多い. たとえば脱酸生成物について, WENTTRUP et al.¹⁾ は溶鉄中のチタン濃度の増加にしたがい, $FeO \cdot TiO_2$ (0.02~0.2% Ti), Ti_2O_3 (>0.2% Ti) が生成すると述べ, Evans et al.²⁾ は $FeO \cdot Ti_2O_3$ (低チタン濃度), $FeO \cdot TiO_2$, TiO_2 , Ti_3O_5 (0.1% Ti 前後), 少量の TiO を含む $\alpha-Ti_2O_3$ (>0.2% Ti) になると報告し, HADLEY et al.⁴⁾ は FeO を含む還元された TiO_2 (0.05~1% Ti), Ti_2O_3 (1~5% Ti), TiO (>5%) が生成すると述べている. さらに脱酸平衡値についても実験値, 計算値共に, 報告によりかなりの相違がみられる.

そこで本研究はまず1次脱酸生成物を明らかにし, ついで溶鉄中のチタン量と酸素量との関係, および溶鉄中のチタン量と浮上した1次脱酸生成物との関係を求める目的で行なつた.

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

真空管式高周波炉 (8 kW, 400kC) 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使用した. 用いたルツボはアルミナ製 ($Al_2O_3 > 95\%$, $SiO_2 < 5\%$) である.

2.2 実験方法

溶解はルツボに電解鉄 (約 180 g) を入れ水素で還元しながら行ない, その後規定量のチタン (純度 99.8%) を添加した. さらに水素で還元し酸化膜を完全に消してから, 水蒸気の割合を適当に調整した水素で溶鉄表面の一部に酸化膜 (1次脱酸生成物) をはらせる. ガス流量は水素 200cc/min, アルゴンガス 400cc/min で, 反応温度は 1550°C, 1600°C, 1650°C, 反応時間は 2 時間である.

2.3 測温

温度測定はアルミナ保護管に入れた PR6-30 熱電対を溶鉄中に挿入しその起電力から測定した. 同時にこの熱電対を用いて自動温度制御を行ない, $\pm 2^\circ C$ 程度に温度を調整した. なお熱電対素線への高周波誘導をさけるために, 熱電対はモリブデン製円筒で絶縁した⁶⁾.

2.4 分析試料

分析試料は次に述べる2通りの方法で採取した. 1つは溶鉄を石英管で吸い上げアルゴンガスで急冷してチタンと酸素の分析試料とした (2本吸上げた). その後ルツボごと溶鉄を反応管低温域へ引き下げ, アルゴンガスで急冷し, これより試料を切り出して, チタン, 酸素および他元素の分析に供した. またこの急冷試料の表面より脱酸生成物同定用の試料を採取した. なおチタンおよび酸素量は上記3試料の分析値の平均値を採用した.

2.5 分析方法

チタン分析はクロモトローブ酸法⁷⁾ (<0.1% Ti, 分析誤差 ± 5 ppm) と過酸化水素吸光光度法 (JIS 法 G1223, >0.1% Ti, 精度 $\pm 0.1\%$) で行なつた.

酸素分析は試料を不活性ガス中で融解し, 電気伝導度法で行なつた⁸⁾. 本実験において, 3試料の酸素分析値のばらつきは ± 3 ppm 程度であつた.

2.6 脱酸生成物の同定

浮上した脱酸生成物はX線回折で同定した. X線回折用試料の採取法は電子顕微鏡の抽出レプリカ法を応用したもので, 手法は次の通りである. まずルツボ中で凝固させた鉄塊を表面から 2~3mm の厚さに切りとる. つぎに切りとつた板の脱酸生成物の着いている面を外側に十分に折り曲げて, 酸化物を少しけば立たせておき, そこに酢酸セルローズを酢酸メチルを用いてはりつける. 十分にかわかしてから, 酢酸セルローズをはがすと, 脱酸生成物は鉄面からはくりし酢酸セルローズの面に付着する. この脱酸生成物の着いたセルローズ面にカーボン蒸着を行なつた後, 酢酸セルローズのみを酢酸メチルで溶し去る. 残つた蒸着カーボンと脱酸生成物をガラス棒にまきつけてX線回折を行なう. (Fig. 1 参照) この方法により完全に少量の浮上した1次脱酸生成物が同定し得る.

3. 実験結果および考察

3.1 一次脱酸生成物

上述の抽出レプリカ法を用いて, 鉄中のチタン濃度 0.003% より 6.70% までの1次脱酸生成物を同定した. その結果を Table 1 に示す. 0.16% チタン以下では Ti_3O_5 , 2% 以上では Ti_2O_3 , 5% 以上では TiO が認められた. 同定の詳細は次の通りである.

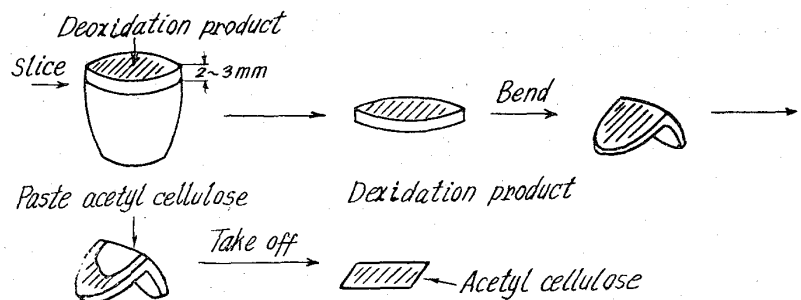


Fig. 1. Extraction replica method.