

次に軟溶の場合精錬中に窒素が上昇する傾向がみられたが、この場合の窒素源としては、(a) 平炉添加材中の窒素、(b) 吹込 O₂ ガス中の窒素、(c) スラグまたは雰囲気からの窒素などが考えられるが、(a)、(b) だけからでは窒素上昇の全量を説明するには致らない。鋼浴が静止の状態にある場合にはスラグまたは雰囲気からの窒素の吸収は少ないのであるが、軟溶の場合には O₂ ガス吹込により、雰囲気-スラグ-鋼浴間の攪拌が行なわれ、雰囲気またはスラグからの窒素の授与が促進され、これが軟溶の場合の窒素上昇の主因と思われる。

5. 結 言

平炉製鋼過程における窒素の挙動について調査し、脱窒量は初期の窒素量および脱炭量に比例することを確かめ、出鋼時窒素に対して脱炭速度はあまり影響せず、LD 転炉と同様平炉においても溶銑率を高くすれば出鋼時の窒素は低くなり、O₂ 吹込停止後出鋼まで窒素はほとんど変わらないが、軟溶の場合は O₂ 吹込とともに窒素が上昇することがわかった。

文 献

- 1) W. GELLER: Stahl u. Eisen, 64 (1944), p. 10.
- 2) Basic Open Hearth Steel making (1964), p. 704 [AIME].
- 3) J. CHIPMAN etc.: J. Metals, (1957), p. 597.
- 4) BONTHON: Stahl u. Eisen, 58 (1938), p. 350.

(117) 酸素および硫黄を含む溶鉄の窒素吸収速度

(溶鉄の窒素吸収速度に関する研究—Ⅲ)
名古屋大学工学部

○長 隆郎・工博 井上 道雄

The Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron Containing Oxygen and Sulfur.

(Studies on the rate of absorption of nitrogen in liquid iron—Ⅲ)

Takao CHŌ and Dr. Michio INOUE.

1. 緒 言

溶鉄の窒素吸収速度に関してはこれまで相当数の論文が報告され、モデルをあげた動力学の検討もされるようになった。本研究室においても、すでに Fe-C 系、Fe-Si 系、Fe-S 系および Fe-C-S 系²⁾について報告し、炭素、珪素に比較して微量な硫黄が著しく窒素吸収速度を遅らせる現象を示した。この現象はすでに H. SCHENCK³⁾ らや ELLIOTT⁴⁾ らによっても述べられたが、硫黄により溶鉄表面が活性状態となり、表面に集積している硫黄が原因していると考えられた。

今回、これにひきつづき、硫黄と同じく

活性成分である酸素を含む Fe-O 系および両活性成分を含む Fe-O-S 系について検討することにした。

2. 実験装置および実験方法

装置は既発表¹⁾と同様に真空溶解装置をもつ高周波炉、ガス洗滌装置、ガスホルダーからなる。硫黄は電解鉄粉および精製硫黄粉末より合成した Fe-S 合金により添加され、低酸素濃度の溶鉄は黒鉛粉末および電解鉄より合成した Fe-C 合金の少量を電解鉄に加えて真空脱酸を施して得たが、高酸素濃度の溶鉄は直接酸化鉄を加えた。

実験はマグネシアルッポに合計 400 g になるように装入し、低酸素のものは真空脱酸後、必要に応じて硫黄を添加した。その後 N₂ gas を湯面に吹付け吸収実験をした。高酸素のものは Ar 雰囲気中で溶解し、melt down 後硫黄を添加し、その後窒素吸収を開始した。試料は石英管中に吸上げ水中で焼入れ、窒素は水蒸気蒸留法、酸素は真空抽出法、硫黄は硫酸バリウムの重量法により分析した。なお、実験は Fe-O 系では 1600°C、Fe-O-S 系は 1550°C においておこなった。

3. 実験結果および考察

N₂ gas 1 気圧の下での窒素吸収速度は約 60~180 min にわたって測定したが、この吸収速度は melt 内の窒素濃度変化に対応するので次の 1 次速度式を適用する。

$$dc/dt = k(C_s - C) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、C_s は飽和濃度、C は時間 t の濃度、k は速度定数。速度は界面積に比例し体積に反比例するので (1) 式は (2) 式になる。

$$dc/dt = k' \frac{F}{V} (C_s - C) \dots\dots\dots (2)$$

ただし、F = gas-metal の界面積、V = 溶鉄の体積 (2) 式を積分すると

$$\ln(C_s - C_0)/(C_s - C) = k' \cdot F \cdot t / V \dots\dots\dots (3)$$

C₀ は初期濃度を示す。

実験結果から (3) 式の $\ln(C_s - C_0)/(C_s - C)$ を縦軸に、 $F \cdot t / V$ を横軸にとつて k' を求め、ついで速度定数 k を求めた。Fig. 1 は Fe-O 系の結果を示すが、酸素は著しく速度定数 k を小さくする。これは従来の多

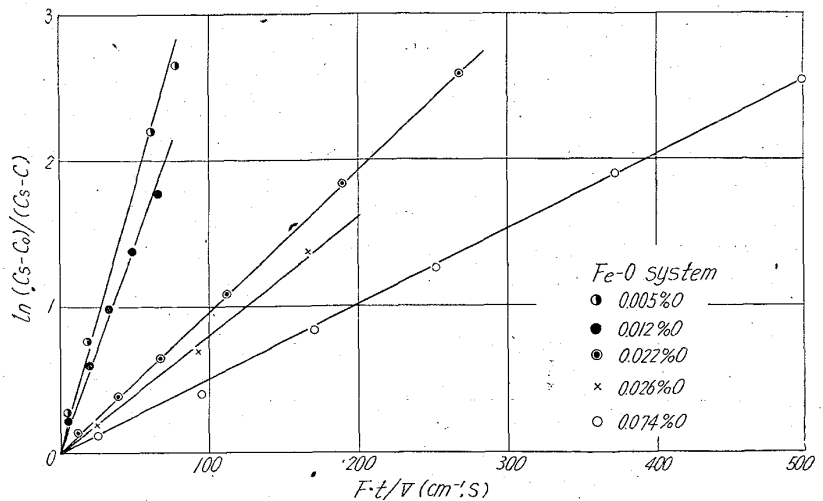


Fig. 1. Relation between $\ln(C_s - C_0)/(C_s - C)$ and $F \cdot t / V$.

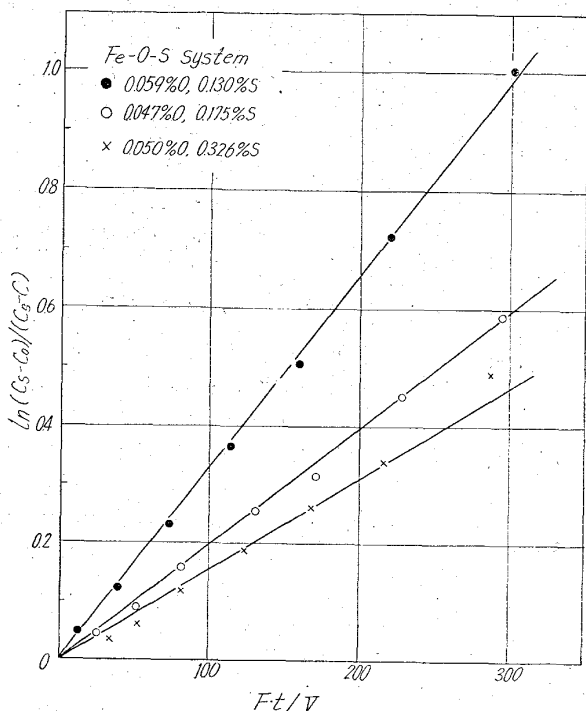


Fig. 2. Relation between $\ln(Cs-Co)/(Cs-C)$ and $F \cdot t/V$.

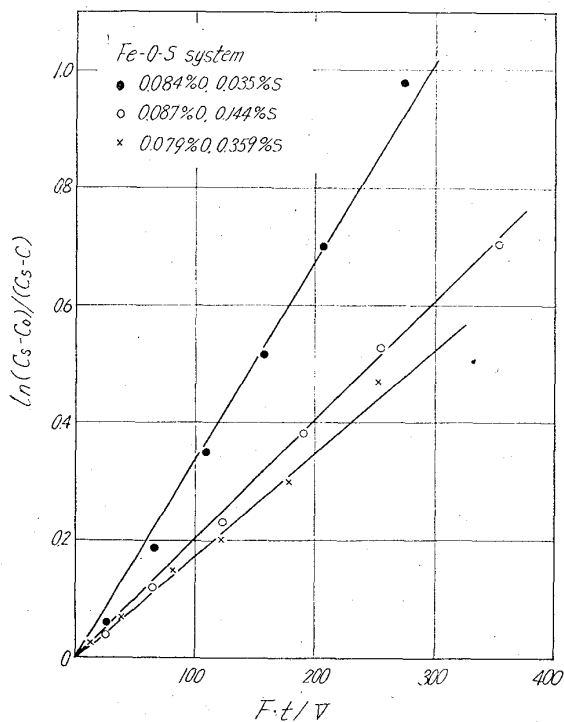


Fig. 3. Relation between $\ln(Cs-Co)/(Cs-C)$ and $F \cdot t/V$.

くの発表の傾向と類似している³⁾。Fig. 2 および Fig. 3 は酸素を 0.047~0.059%O, および 0.079~0.087%O 含む時の硫黄の影響を示し、酸素含量に多少の変動はあるが硫黄の増加につれて k は小さくなる。

Fig. 4 は硫黄を 0.281~0.326%S としたとき、酸素を 0.050~0.142%O と変化した時の結果を示し、酸素の増加は k を小さくする。Fig. 2~Fig. 4 から明らかな

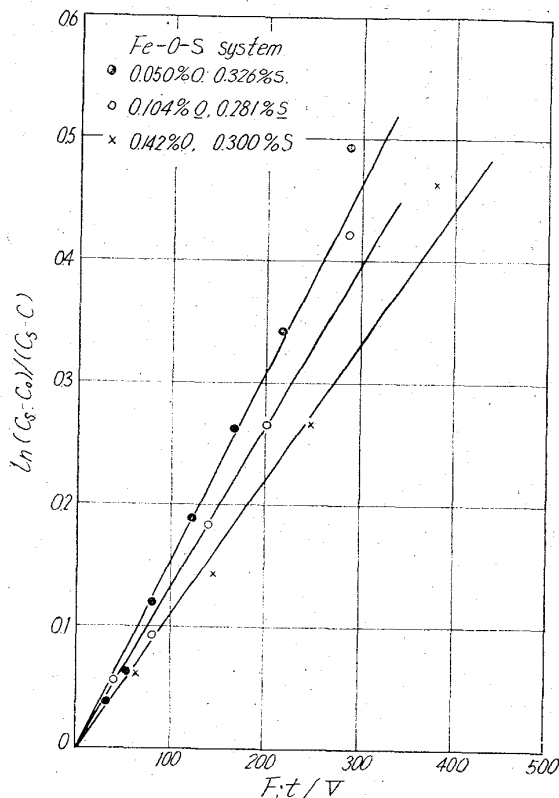


Fig. 4. Relation between $\ln(Cs-Co)/(Cs-C)$ and $F \cdot t/V$.

ようにそれぞれ多少変動はあるにしろ、酸素量一定で硫黄を変化しても逆に硫黄一定で酸素を変化してもそれぞれこれらの含有量の増加にともない k は小さくなる。

以上 Fe-O 系, Fe-O-S 系において酸素, 硫黄は吸収速度を著しく低下させることが見出されたが、これら微量な両成分が溶鉄内部で均一に分布していると仮定するならばこのような著しい速度低下を説明するには不十分と考えられる。しかるに、これら両成分は溶鉄の表面張力を低下し、Gibbs の吸着式にしたがい溶鉄表面に集積して表面活性を引起す。

N_2 gas が metal の内部に溶解する過程で吸着、解離がたとえ急速としても、窒素原子は集積した硫黄、酸素への吸着よりは、硫黄、酸素のない裸の湯面への吸着のほうが溶鉄内部への溶解には容易と考えられる。ゆえに近似的に溶鉄の裸の部分の割合は硫黄含有量、酸素含有量に反比例するとするならば、一般に速度式は次式になる。

$$dc/dt = k(Cs-C) = k'' \cdot 1/\%O \cdot (Cs-C) \dots (4)$$

しかし、J. STAUFF⁵⁾によれば、一般に表面活性成分は界面において何回か集合した結合体を形成し、しかもある濃度以上に達すると一定の大きさになり稠密な球型をなす。酸素、硫黄の濃度が増加すると最初はその球の核が生成されるが、ある濃度からは核の生長過程があると考えられる。この球形をした結合体の成長過程では酸素、硫黄の濃度が倍に増加した時、半径は $n^{1/3}$ 倍になり、直径で切つた断面積は $n^{2/3}$ 倍となる。したがって溶鉄の裸の部分の割合は実際には $S\%, O\%$ に反比例するのではなく $(O\%)^{2/3}, (S\%)^{2/3}$ に反比例

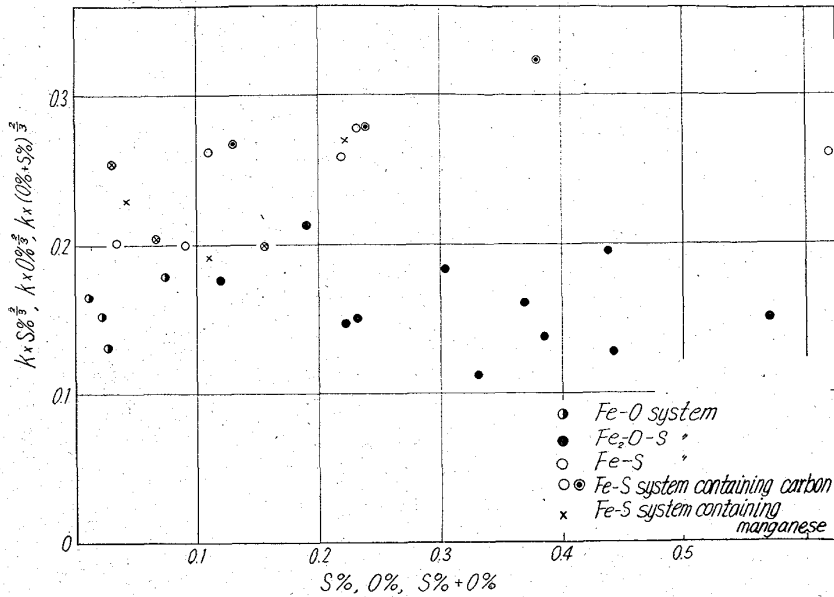


Fig. 5. Effect of concentration to rate constants.

すると考えるのが妥当と思われる。

ゆえに(4)式は(5)式になる。

$$\frac{dc}{dt} = k(C_s - C) = k'' \frac{1}{(O\%)^{2/3}} (C_s - C) \dots (5)$$

これを実験結果にあてはめたのが Fig. 5 であり、少なくとも高い濃度では横軸に平行に各点が分散している。したがって、濃度が増加しても速度定数 k と $(O\%)^{2/3}$ あるいは $(S\%)^{2/3}$ などに反比例の関係があることを示し、結局吸収速度は $(O\%)^{2/3}$, $(S\%)^{2/3}$ に反比例する。ただし、炭素、マンガンを含む Fe-S 系および Fe-S 系は一部既発表²⁾の値を使用した。酸素、硫黄共存の時、それらは単に和の型 $(\%O + \%S)$ についてあてはめたが、Fig. 5 から比較的合理的に説明できると考える。

4. 総括

窒素の吸収速度は表面活性成分の酸素、硫黄により共に著しく遅くなった。その原因は界面に集積した酸素、硫黄と考えられるが、それらは何個か集合して球形をした結合体を形成している。したがって溶鉄の裸の部分の割合は $(O\%)^{2/3}$, $(S\%)^{2/3}$ に反比例し、結局吸収速度が $(O\%)^{2/3}$, $(S\%)^{2/3}$ に反比例すると考えられた。

文 献

- 1) 井上, 長: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 416.
- 2) 井上, 長: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1448.
- 3) H. SCHENCK et. al.: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 593.
- 4) J.F. ELLIOTT et. al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 844.
- 5) J. STAUFF, Z. ELECTROCHEM 50 (1955), p. 245.

(118) スクレイプ法の 実用 鋼塊への応用

(スクレイプ法による鋼塊の凝固に関する研究—I)

日本製鋼所, 室蘭製作所

鹿野 昭一・○福本 勝

理博 中川 義隆

北海道大学工学部

工博萩原 巖・工博高橋 忠義

Application of Scrape Process to the Industrial Steel Ingot.

(Study on solidification of steel ingot by scrape process—I)

Shoichi SHIKANO, Masaru FUKUMOTO,

Dr. Yoshitaka NAKAGAWA,

Dr. Iwao HAGIWARA

and Dr. Tadayoshi TAKAHASHI

1. 緒 言

鋼塊の凝固形態をいろいろ変化させる方法については、すでに多くの試験研究が行なわれている。本報では、鑄込終了後、凝固過程中的の鑄型内の溶鋼を攪拌棒により回転攪拌を行ないつつ凝固させる方法(特許 36-11631; 萩原, 高橋)の実用鋼塊への応用試験結果につ

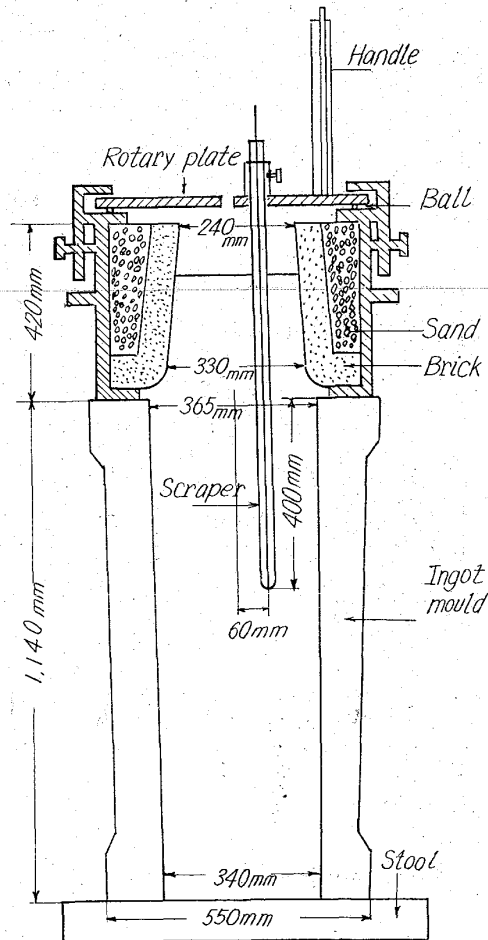


Fig. 1. Apparatus for test.