

Fig. 5. Reaction rate plotted against the driving force. (II)

応管内に入れ、所定の温度になり次第浴の攪拌を始める。ついでメタル中 2 mol% に相当する量の Cd を投入して時間の原点とし以後約 30 sec ごとに塩の試料をとり約 10min 間実験する。温度は 550°C とした。

Fig. 3 は rpm 100, 150, 200, 300 で、反応速度におよぼす回転数の影響をみたものである。明らかに回転数の増加とともに反応速度は高くなっており、物質移動律速の一つの証拠を得た。

つぎに rpm 150 において実験をくり返した。反応の driving force として

$$(2) \text{式から } C'_{Cd} - C''_{Cd} / m C''_{Pb}$$

$$(3) \text{式から } m C'_{Cd} C''_{Pb} - C''_{Cd}$$

をとり、それと速度の関係を Fig. 4, 5 に示した。反応がもしも Cd または Cd<sup>2+</sup> の一成分だけの律速であるとすれば(2)式または(3)式からみて Fig. 4 または Fig. 5 の関係が 45° の傾きをもつ一つの直線で表わされるはずである。両方の図を比較してみると、Fig. 5 がこの条件を満足しているようである。これから本系は Cd<sup>2+</sup> の塩中の移動が律速であると考えられる。なお、driving force が小さくなるとメタル中 Cd の律速の影響がはいつてくるものと思われるがこれについては今後の検討が必要である。

## 6. 結 言

1) KCl+LiCl 90%, PbCl<sub>2</sub>+CdCl<sub>2</sub> 10% をふくむ溶解塩と Pb+Cd (<10 mol%) 合金の反応系につき 500, 550 および 600°C において平衡実験を行ない、その結果(13)式の平衡指数を得た。

2) つぎに、メタル中 Cd の酸化方向への速度実験を行ない、攪拌の強さが反応速度にかなりの影響をもち、物質移動律速が検証された。律速段階は Cd<sup>2+</sup> の塩中の移動であることが推定された。

## 文 献

- 1) 森, 大野: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 796
- 2) N. W. TAYLOR: J. Amer. Chem. Soc., 45 (1923) 12, p. 2865
- 3) J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Trans. Faraday Soc., 47 (1951), p. 138
- 4) 幸塚, 森山: 日本鉱業会誌, 80 (1964) 9, p. 887

## (105) 脱酸速度におよぼすルツボ材の影響について

(脱酸速度の研究—VI)

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

Effects of Crucibles Materials on the Rate of Deoxidation.

(Kinetic research on deoxidation of steel—VI)

Takaho KAWAWA, Masuta OKUBO,

Yasutoshi SASAJIMA and Dr. Yoshiki GUNJI.

## 1. 緒 言

前報<sup>1)~6)</sup>までに工学的に利用されている単独脱酸, および複合脱酸の脱酸剤の配合, および鋼浴温度による影響を研究してきたが, さらに 1 次介在物の浮上分離機構が明らかとなれば, 清浄な鋼の製造方法も自から示されるわけである。前報までの実験において 1 次介在物の組成が異なると, その浮上分離定数が異なり, しかも例えば Mn と Si による共同脱酸では脱酸 1min 以後の 1 次介在物が, 同じ時期の Si 脱酸に比較して小さいにもかかわらず速い浮上分離を示すこと, さらに W.A. FISCHER<sup>7)</sup>からも CaO-CaF<sub>2</sub> ルツボでは SiO<sub>2</sub> ルツボにおけるよりも Si 脱酸速度が速いことを述べていることを等を考慮すると, 1 次介在物の浮上分離が単に物理的な浮上だけでは説明がつかないと考えられる。そこで本実験は特に 1 次介在物の浮上分離機構を明らかにする一端として, 従来使用してきた MgO ルツボの他に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO-CaF<sub>2</sub> の各ルツボを用いて, Si 単独脱酸, および Al 単独脱酸を行なつて脱酸過程を調べた。その結果 1 次介在物の浮上分離機構の一端を明らかにすることができた。

## 2. 実験方法

実験装置は前報で用いた 30 kC の高周波炉である。溶解ルツボとして, 従来の MgO ルツボの他に, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO-CaF<sub>2</sub> (20%) を撰んだ。ルツボの寸法はすべて一定で, 内径 85 mm φ で深さ 250 mm である。MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ルツボは市販のもので, おおの MgO >97%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >98% である。SiO<sub>2</sub> ルツボは不透明石英 (SiO<sub>2</sub> >98%) である。CaO-CaF<sub>2</sub> (20%) は試薬一級の焼石灰 CaO とホタル石 CaF<sub>2</sub> をおのおの 1 mm φ 以下に破碎し, CaO 80%, CaF<sub>2</sub> 20% を混合, 1600°C × 1hr 空焼成し, 少量のエチルシリケートをバインダーとしてルツボに成形後再び 1600°C × 1hr 焼成してルツボに成形した。各ルツボにおいて電解鉄を大気溶解

Table 1. Equilibrium oxygen content in different crucibles at 1600°C  
(M. Wahlster, W. A. Fischer).

Crucible	Slag	Max. Oxygen %
SiO <sub>2</sub>	FeO 60% SiO <sub>2</sub> 40%	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O 80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%	0.17
MgO	FeO 95% MgO 5%	0.23
CaO-CaF <sub>2</sub> (CaF <sub>2</sub> 15~20%)	FeO 35% CaO 56% CaF <sub>2</sub> 5% SiO <sub>2</sub> 4%	0.075

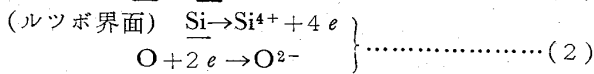
した場合、ルツボ材で飽和した FeO スラッグにおける  $a_{FeO}$  によつて溶鋼の酸素量が決定される。これを Table 1 に示したり。

Table 1 の通り MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ルツボでは特に酸素量が多過ぎるから、溶落ち後から従来通り洗浄した Ar ガスを鋼浴面に吹きつけて、脱酸前の酸素量を整えた。鋼浴温度はすべて 1600°C を目標とし、Pt-PtRh (13%) を用いて测温し、調節した。鋼浴温度は目標温度に対し、±15°C の範囲に制御できた。脱酸剤はすべて、鋼浴 5 kg に対し、0.3% Si、もしくは Fe-Al の Al として 0.3% を添加した。試料採取法、分析法は従来と全く同様である。

### 3. 実験結果

3.1 Fig. 1 (A), (B), (C), (D) に Si 脱酸の脱酸経過を示した。M. Si は 0.5 min で均一に溶解しているが、その後 SiO<sub>2</sub>, CaO-CaF<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に酸化減少量が大きくなるが、この順にルツボが多孔質で、FeO スラッグをルツボ内壁により多く吸収しているからである<sup>1)2)</sup>。T[O] の挙動は、特に CaO-CaF<sub>2</sub> で著しく減少速度が速い。T[O] の最低値は、CaO-CaF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO の各ルツボの順に約 4min, 10min, 8min で、おのおの少なくともこの時点までには 1 次介在物が浮上分離しているから、1 次介在物の浮上分離速度がルツボによつて異なっていることは明らかである。次に

$K'_{Si}$  は T[O] が最低値に達した時点以後一定となるが MgO, SiO<sub>2</sub> ルツボでは  $K'_{Si}$  が  $\frac{Si}{O}$  系平衡定数と一致し、従がつて  $a_{SiO_2}=1$  であり、T[O] の減少は 1 次介在物の浮上分離のみによる。一方 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-CaF<sub>2</sub> ルツボでは、前者が 7min で  $a_{SiO_2}=0.29$ , 後者が 5min で  $a_{SiO_2}=0.015$  に相当する  $K'_{Si}$  に到達する。ここで脱酸を考えると浴内では (1) 式の反応のみで、SiO<sub>2</sub>, MgO (浴内)  $\frac{Si}{O} + 2O \rightarrow (SiO_2) - \text{浮上分離} \dots\dots (1)$



ルツボにおける脱酸を示している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-CaF<sub>2</sub> ルツボで  $a_{SiO_2} < 1$  であることから、浴内における脱酸反応の他に (2) 式によるルツボ界面における拡散脱酸を考えねばならない。この理由は脱酸前には、酸素量からも鋼浴面にはスラッグはなく、また脱酸後も 1 次脱酸生

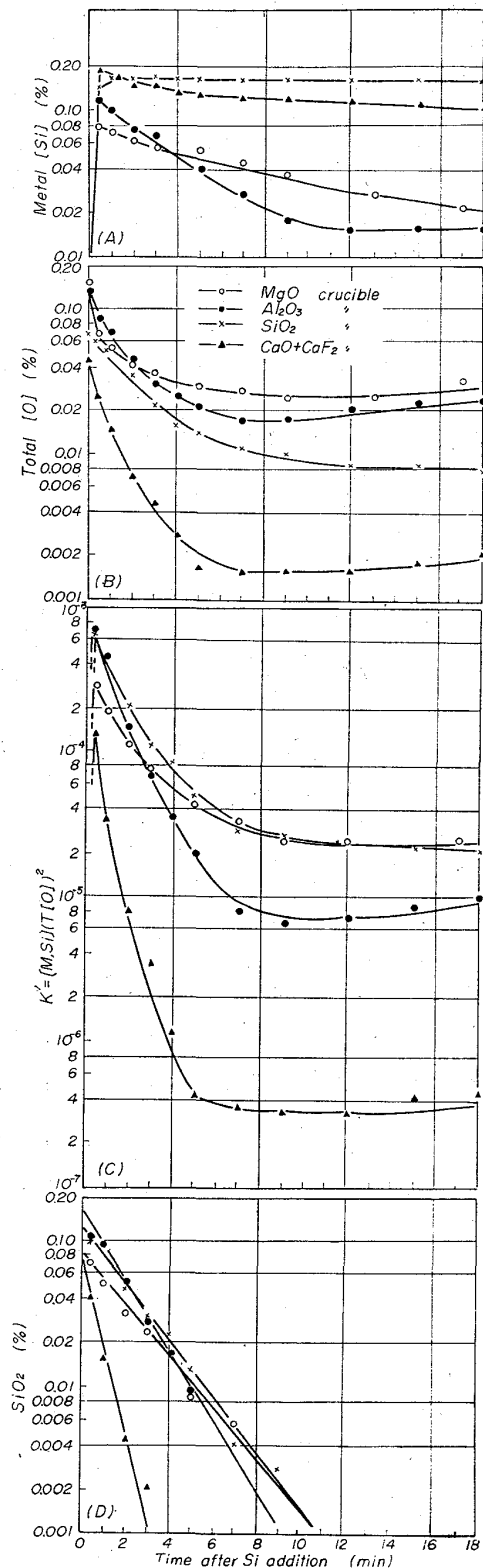


Fig. 1. (A), (B), (C), (D) Runs of deoxidation by Si in different crucibles at 1600°C.

成物が鋼浴面に浮くが 3~5 min 後には鋼浴面にはスラッグが浮いていないからである。以上の点を考慮すると浴内の脱酸反応によつて生じた SiO<sub>2</sub> が、浴内の攪拌運動によつてルツボ内面に到し、ここで例へばルツボ材と反応すれば、 $a_{SiO_2}$  が低下すると説明できる。以上の点か

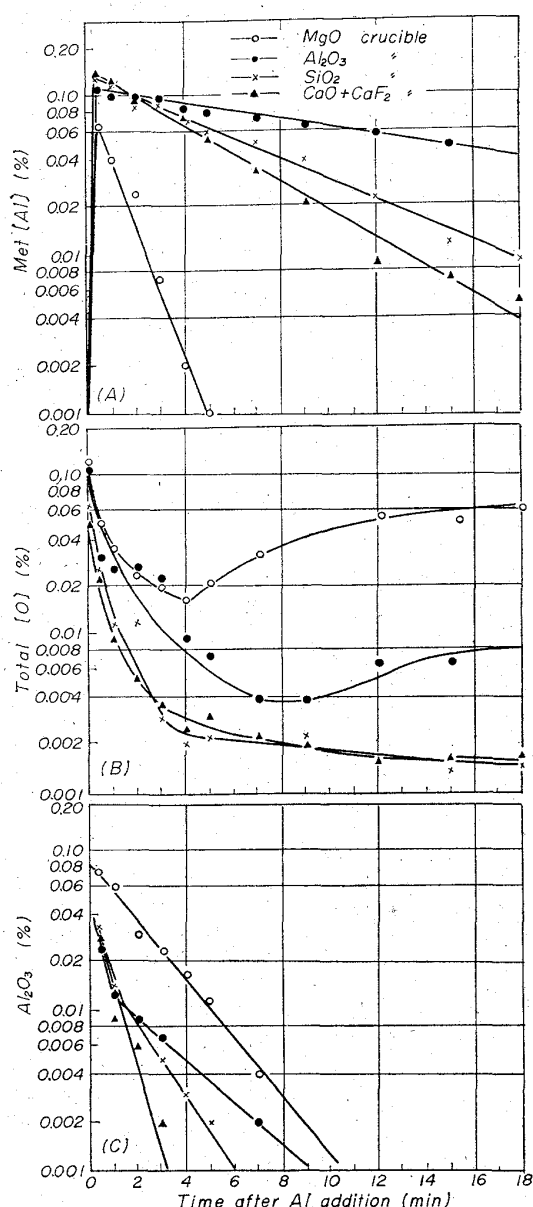


Fig. 2. (A), (B), (C) Runs of deoxidation by Al in the different crucibles at 1600°C.

ら  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-CaF}_2$  ルツボにおける  $\text{T}[\text{O}]$  の減少は 1 次介在物の浮上分離と、ルツボ界面における拡散脱酸によるが、 $K_{\text{Si}}$  が一定値に到達するまでには少なくとも 1 次介在物が完全に浮上分離していることは明らかである。1 次介在物の浮上分離傾向のみを見るため、研磨面上で顕微鏡によつて介在物を観察したところ、特に  $\text{CaO-CaF}_2$  ルツボでは脱酸 0.5min で、存在する介在物の直径は  $10\mu$  以下で、1min では  $5\mu$  以下の  $\text{SiO}_2$  粒子が少量観察された。一方脱酸前の酸素が同じ程度の  $\text{SiO}_2$  ルツボでは、7~9min まで直径  $10\mu$  程度の  $\text{SiO}_2$  粒子が観察され、 $\text{SiO}_2$  ルツボと  $\text{CaO-CaF}_2$  ルツボの間には明瞭な浮上分離速度の差があつた。このようにルツボの種類によつて 1 次介在物の浮上分離速度が異なることは、浮上分離は物理的に解釈できないことを意味している。この点については再び後述したい。さて今迄の実験においては、脱酸速度は 1 次介在物の浮上分離速度であ

つたが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-CaF}_2$  ルツボでは  $\text{T}[\text{O}]$  の減少が 1 次介在物の浮上分離と拡散脱酸によつている。しかし  $\text{T}[\text{O}]$  の減少という点では同じである。そこで脱酸速度の目安として、(3) 式を考慮すると、 $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  ルツボ

$$C = (\text{T}[\text{O}] - \text{T}[\text{O}]_{\text{min}})^{60/32} \dots\dots\dots (3)$$

については 1 次介在物の量である。Fig. 1 (D) に示した (3) 式の結果はおのこの式で表わすことができる。

$\text{SiO}_2$  ルツボ:  $C = 0.12 \exp(-0.42 t)$   $t$ : min

$\text{MgO}$  ルツボ:  $C = 0.082 \exp(-0.43 t)$

$\text{Al}_2\text{O}_3$  ルツボ:  $C = 0.17 \exp(-0.59 t)$

$\text{CaO-CaF}_2$  ルツボ:  $C = 0.080 \exp(-0.93 t)$

3.2 Al 脱酸の結果を Fig. 2 (A), (B), (C) に示した。 $\text{MgO}$  ルツボを除いては  $\text{M. Al}$  が十分 (0.01% 以上) に存在しているから、 $\text{MgO}$  ルツボを除いた  $\text{T}[\text{O}]$  の減少は 1 次介在物の減少速度と見なすことができる。Si 脱酸の場合と異なり、 $\text{CaO-CaF}_2$ , および  $\text{SiO}_2$  ルツボでは明らかに他のルツボより脱酸速度が速い。紙面の都合上  $K_{\text{Al}}$  の変化を省略したが、明らかに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ルツボの  $K_{\text{Al}}$  の減少傾向は他のルツボの  $K_{\text{Al}}$  よりも遅い。さらに酸に不溶な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の減少傾向を見ると  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO-CaF}_2$  ルツボの順に速くなつており、この順に 1 次介在物の浮上分離が速くなつている。 $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ルツボの場合脱酸 1min までとそれ以後は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物の減少速度が異なつているが、これは脱酸直後の凝集成長した 1 次介在物の浮上がこの時点まで時間を要したのであろう。

#### 4. 考 察

まず Si 脱酸の場合 1 次介在物の浮上分離速度が  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-CaF}_2$  ルツボの順に速くなり、Al 脱酸の場合  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO-CaF}_2$  ルツボの順に速くなつていることを考慮すると、1 次介在物  $\text{SiO}_2$ , もしくは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と化学的親和力のあるルツボにおいては浮上分離が速くなつていると結論される。実験中の観察から、例えば Si 脱酸の場合  $\text{SiO}_2$  ルツボでは浴面に浮上したスラッグが、脱酸後 15min 程度まで存在するが、 $\text{CaO-CaF}_2$  ルツボでは脱酸後 1min 程度までに浮上したスラッグが浴面から消えてしまう。すなわちルツボ材と反応し、ルツボ内壁に化学的に反応し付着する。Al 脱酸でも全く同様である。以上の点をまとめて見ると本実験で使用した高周波攪拌浴では、1 次介在物の浮上分離の律速段階は、少なくとも本実験の範囲では 1 次介在物とルツボ材との化学的反應速度であると考えることができる。前報と本実験を通じて、1 次介在物の浮上分離速度を

- (1) 脱酸反應速度
- (2) 脱酸生成物の鋼浴界面への移動速度
- (3) 鋼浴界面におけるルツボ材との反應速度

一般的に上記 3 段階に分けて考察してみると、本実験では上記の通り (3) が律速段階であると考えられる。

(1) の脱酸反應速度は前報<sup>1)</sup>でも述べた通り、鋼浴内における化学反應速度は十分速いから問題とならない。

(2) の鋼浴界面への移動速度は鋼浴の電磁流体力学的な攪拌によるものと介在物自体の物理的な浮上とを含んでいる。本実験ではルツボの形状が一定であり、従つて攪拌条件も同一であると考えて、(3) を律速段階と判断し

た。しかし(3)が律速段階であることは1次介在物が浮上分離することの十分条件ではあるが、必要条件であるかどうかはなを問題である。すなわち前報で行なったすべての実験において、(3)が律速段階であるかどうかについてなお多少の実験を行なって明らかにする予定である。

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: 鉄と鋼, 51(1965), p. 774
- 3) 川和, 大久保, 他: ibid, p. 777
- 4) 川和, 大久保, 他: ibid, p. 780
- 5) 川和, 大久保, 他: ibid, p. 783
- 6) 川和, 大久保, 他: ibid, 次大会発表予定
- 7) W. A. FISCHER, W. WAHLSTER: Arch Eisenh., 28(1957), p. 601

(106) 静止浴における脱酸速度について  
(脱酸速度の研究—VII)

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 with Silicon in  
Tranquil Steel Bath.

(Kinetic research on deoxidation of steel—VII)

Takaho KAWAWA, Masuta OKUBO,  
Yasutoshi SASAJIMA and Dr. Yoshiki GUNJI.

1. 結 言

前報<sup>1)~6)</sup>までは高周波攪拌浴における脱酸速度を論じてきたが、例えば出鋼後の取鍋における1次介在物の浮上がどのような原理に基づいているかを解明するために、タンマン炉で静止鋼浴を再現し、ここで脱酸過程を速度論的に考察する必要がある。取鍋のレードルキリング等については従来単に Stokes law が定性的にいわれるだけで、その実験的証明はなされてない。本報告はその第1歩としてタンマン炉で溶解した電解鉄を Si 脱酸し、予備実験を行ない、Stokes law が適用されると仮定した場合の1次介在物の浮上速度式を導いた。この式に基づいて、1550°C, 1600°C, 1650°C の鋼浴をおのおの Si 脱酸した結果を解析し、浮上速度式の有効性を証明した。

2. 実験方法

本実験のために設計製作したタンマン炉は、黒鉛スパイラル加熱体による加熱炉で、均熱帯は 150 mm φ × 400 程度である。ルツボは MgO で、寸法は内径 85 mm φ 長さ 190 mm であり、これを黒鉛外ルツボ内に入れて、ルツボを均一に加熱するよう考慮した。このルツボで電解鉄を 5kg 溶解すると、溶落ちの T[O]=0.04% となるので、脱酸直前に酸素ガスを鋼浴面に吹きつけて、脱酸前の T[O]=0.1% とした。試料採取は 5 mm φ の石英管を用い、特に本実験ではルツボ内における位置によって脱酸過程が異なるため、石英管にマーキングして常に一定位置から試料採取を行なった。温度測定は Pt-Pt

Rh(13%)を使用した。また化学分析法は従来通り<sup>7)</sup>である。

3. 実験結果

3.1 予備実験の結果

予備実験の目的は (1) T[O] の変化はルツボ内の鋼浴の深さ方向でどのようになっているか (2) 鋼浴温度は浴内で均一であるか (3) 1次介在物の粒度分布はどのようになっているか等である。そこで 1600°C で Si 0.3%

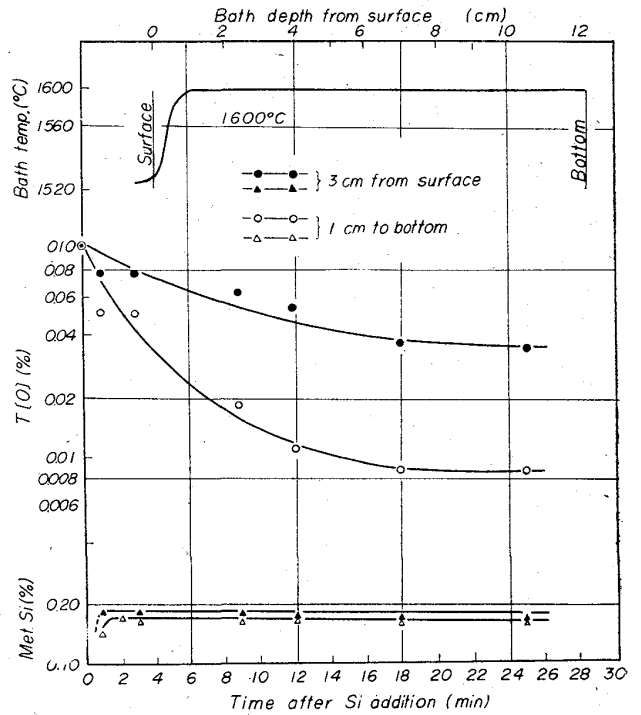


Fig. 1. Runs of Si deoxidation with 0.3% Si addition.

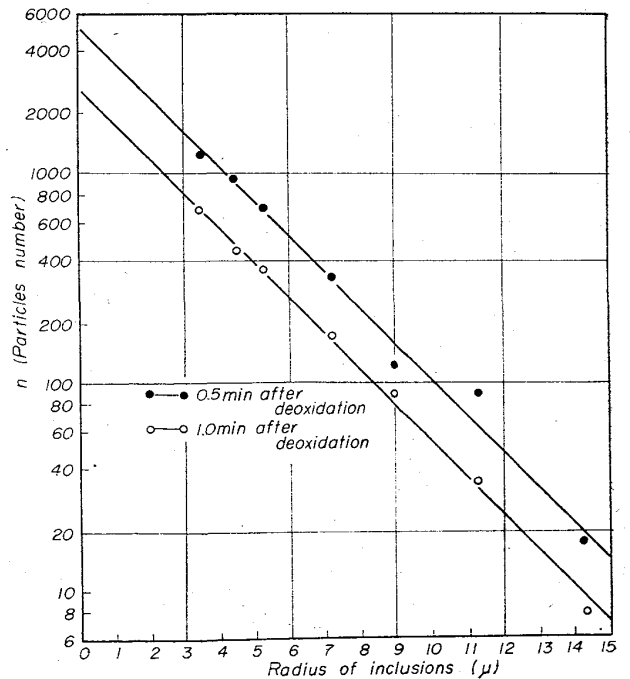


Fig. 2. Distribution of inclusion size at silicon deoxidation at 1600°C.