

- 4) 川和, 大久保, 笹島: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1457
 5) 宮下: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1454
 6) 渡辺, 草川: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 787
 7) 渡辺, 草川: 鉄と鋼, 53 (1967) 11, p. 1191

— 討 論 —

〔質問〕 日鋼室蘭 広瀬嘉道

(1) ΣO , Si の挙動からみてかなりの大気酸化が予想されるが, Ar 雰囲気は完全だったのか.

(2) Ca-Si の場合に特に微細粒子の浮上性が悪いのか.

〔回答〕

(1) ルツボの内径が 50 mm ϕ のため完全に大気酸化を防止することには困難があるが, Fig. 2における Ca-Si 脱酸 0.5% 添加の場合を例にとると, 試料採取前の鉄浴の酸素量は 522 ppm であり, 所定数 8 試料のサンプリングが終了した約 6 min 後の鉄浴の酸素量は 540 ppm であつた. この間約 20 ppm の酸素増加が認められるが, その増加割合はおおよそ 3ppm/min となり, 本実験における試料保持時間からみて大気酸化の影響はほとんど無視できると思う.

(2) 介在物粒度分布, 清浄度, 介在物濃度分布からみて, Ca-Si で脱酸を行なった場合, 10 μ 以下の微細粒子は清浄度を改善せず, しかも大粒子に比較して保持時

間が長くなつても, その濃度減少が小さいため, 浮上性が悪いことが考えられる.

〔質問〕 日鋼室蘭 福本 勝

保持時間, 測定位置によつて異なると思うが, 各測定面の max inclusion size はどの程度か.

〔回答〕 保持時間, 測定位置だけでなく脱酸剤添加量によつても介在物粒径は変化してくるが, 0.3% 添加の場合について各保持時間, 測定位置における最大粒径の測定値は下表のとおりである. 本実験では保持時間が短く, 試料が小さいため測定位置と溶湯底部の距離が小さく, そのため 100 μ 以上の介在物はほとんど見当たらなかった.

Table Relation between holding time and maximum inclusion size of each position.

Holding time (sec)	Deoxidized by Ca-Si			Deoxidized by metallic Si		
	Distance from bottom			Distance from bottom		
	15mm	30mm	45mm	15mm	30mm	45mm
5	48.8 μ	48.8 μ	71.5 μ	61.7 μ	113.7 μ	37.4 μ
15	52.0 μ	65.0 μ	68.3 μ	71.5 μ	78.0 μ	60.1 μ
20	48.8 μ	78.0 μ	94.3 μ	81.3 μ	97.5 μ	107.3 μ
30	—	—	—	52.0 μ	35.8 μ	113.8 μ
40	32.5 μ	43.9 μ	55.3 μ	—	—	—
50	35.8 μ	45.5 μ	87.8 μ	48.8 μ	42.3 μ	126.8 μ

純鉄の溶製における炭素脱酸中のけい素の挙動*

栗山良員**・福井浣一***・塩田倬雄***

Behavior of Silicon during Carbon Deoxidation in Pure Iron Melting

Yoshikazu KURIYAMA, Kan-ichi FUKUI and Takuo SHIODA

Synopsis:

During carbon deoxidation of pure iron in vacuum melting furnace with MgO crucible, it has been observed that silicon contents of the melts increases usually. This has been thought owing to reduction of silica in crucible by carbon added for deoxidation. So far, no quantitative data has been published in literatures. In order to confirm the decrease of silica in crucible, we examined the change of crucible composition before and after carbon deoxidation by chemical analysis.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

最近鉄鋼の機械的性質におよぼす合金元素, 化合物の単独の影響などの研究のため, 合金元素添加前の純鉄の純度の要求がいよいよ厳密になつてきた. われわれは普

通の MgO ルツボを使用した前報¹⁾, および高純度 MgO

* 昭和42年10月 2 日本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日 受付

** 石川島播磨重工業(株)技術研究所 工博

*** 石川島播磨重工業(株)技術研究所

ルツボを使用した前報²⁾にひきつづいて、真空溶解によってこれらを満足するにたる純鉄の溶製について試験してきた。ところが前報¹⁾においては、かなりの量の Si が溶鋼中に侵入し、この Si が鋭敏に機械的性質に影響をあたえ、目的とする試験に支障をきたした。

この侵入 Si は普通の MgO ルツボに 2% 程度、不純物として含有している SiO₂ が、脱酸を目的として添加した C によつて還元され、Si となつて溶鋼中に侵入するためであるといわれている。

今回の試験においては普通および高純度の 2 種類の MgO ルツボを使用して、上記ルツボ中 SiO₂ をあらかじめ取り除いて、その後の純鉄溶製における Si の侵入を防止するための、C による還元洗滌試験をおこなつた。さらに C 脱酸前後のルツボ各部を分析比較することによつてルツボ内面層の SiO₂ の減少を確認し、溶鋼への Si の侵入源を明らかにしようとするものである。

2. 実験装置および方法

100 kg, 100kW, 3kC 高周波誘導真空溶解炉に 50 kg, 20 kg, 15 kg 溶解用の炉体を取りつけ、Table 1 に示す普通の電解鉄を溶解、C 脱酸した。

前報¹⁾においてルツボの補修用粘結剤として水ガラスを使用したところ、Fig. 1 に示すごとく 0.04% をこす Si の侵入の例もあつたので、今回の試験においては操業に留意することによりルツボの補修は行なわないようにした。

Table 1. Chemical compositions of electrolytic iron. (%)

C	Si	Mn	P	S	O
0.005	0.007	0.006	0.003	0.004	0.030 ~0.060

Table 2. Change of silicon in melts during washing by carbon addition.
(20 kg MgO crucible used.)

Washing times by carbon addition	Sampling	Usual MgO crucible		High purity MgO crucible	
		C%	Si%	C%	Si%
1st	Melt down (0.1%C-addition)	0.003	0.004	0.002	0.004
	60 min after 0.1%C-addition	0.027	0.022	0.013	0.004
	(0.05%C-addition)				
	90 min after first C-addition	>0.045	0.028	0.040	0.005
	120 min after first C-addition	>0.045	0.028	0.035	0.008
2nd	120 min after first C-addition	0.036	0.012	0.041	0.006
3rd	120 min after first C-addition	0.034	0.012	0.041	0.005

C-treatments of 2nd, 3rd were the same of 1st.

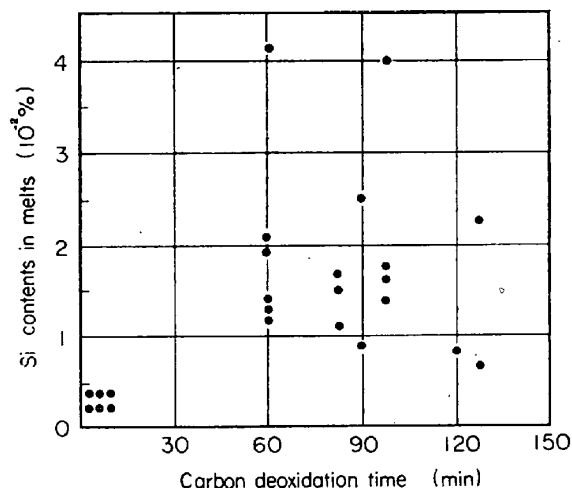


Fig. 1. Increase of silicon in melts in the case of crucible repaired with binder of water glass.

ルツボ内面層の SiO₂ の減少の確認方法としては、使用前の同種のものおよび使用後のルツボの各部の組成変化を化学分析によつて比較した。ただし 20 kg 普通 MgO ルツボのみは実際に使用前の同種のものについて分析を行なつたが、その他のルツボについては高価でもあり、また上端部の溶鋼とまったく接触しない部分は、組成変化はほとんどないと考えたので、この部分を分析試料に選び、使用前のルツボについての分析は行なわなかつた。

3. 実験結果および考察

3.1 C による還元洗滌試験

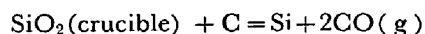
C 洗滌溶解というのは C 脱酸に先立つて、ルツボ内面層の SiO₂ を C によつて還元洗滌せしめて、その後の C 脱酸における溶鋼中への Si の侵入をある程度防止しようとしたものである。そのため通常の C 脱酸より若干多目の 0.10% の C を添加して、1650°C で 1hr 沸騰せし

め、さらに 0.05% の C を追加して洗滌した。通常この洗滌溶解を 2～3 回繰返して本溶解に移った。

Table 2 に洗滌溶解における Si の挙動を示すが、この溶解に使用したルツボの組成の一部は、Table 3 の 20 kg 普通 MgO ルツボおよび 20 kg 高純度 MgO ルツボの上端の分析値と同程度と考えてよい。

Table 2 において洗滌用の C はいずれも 0.15% 添加したのに対して、溶落後 120 min の C 分析値にかなりの差を生じた。これはおそらくは溶落時の酸素量に変動があつたため、溶落時の酸素量が多い場合は C の減少も多く、したがって C 分析値は低い値を示すようになる。またこの溶解における溶落時の Si はいずれも 0.004% であるから普通 MgO ルツボを使用の場合は 3 回洗滌後にもかなりの Si の侵入の恐れがあるが、高純度 MgO ルツボを使用する場合は洗滌後の Si の侵入はきわめて少ないといえることができる。

SiO₂ の C による還元反応については P. S. SCHAFER³⁾が SiO₂ ルツボを使用した実験によりつぎのような反応式および諸値を求めている。



$$\Delta F^\circ = -6,580 \text{ cal}$$

$$K_{1600} = \{a_{\text{Si}} \cdot (P_{\text{CO}})^2\} / a_{\text{C}} = 5.88$$

C = 0.40% において Si の活量が Si の重量%に一致すると、0.25% の Si が溶鋼中に入った場合

$$P_{\text{CO}} = \sqrt{\{(5.88)(0.40)^2\} / (0.25)} = 1.95 \text{ atm}$$

われわれが実験に使用したルツボは前述のごとく、MgO ルツボであるが 100 μHg 内外で真空溶解を行なつたので、上記と同様な反応が不純物として含まれる少量の SiO₂ と溶鋼中 C との間になおかつ起こつたものと考えられる。

3.2 C 洗滌後の C 脱酸試験

3.1 に示したように 3 回 C によつてルツボを洗滌した後 C 脱酸試験を行なつたが、これら本溶解の C 脱酸中の Si の侵入の状態を示す例として、両ルツボの使用回数がいずれも 7 および 8 回目の C 脱酸における Si の侵入状態を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 中・印で示した普通 MgO ルツボについては依然として 0.01% 程度の Si が存在して洗滌の目的を達するに至らなかつた。しかし○印で示した高純度 MgO ルツボを使用した場合は 0.005% 程度におさえることができたので、溶落時の Si が 0.04% であることから考えてほとんど侵入をおさえることができた。

Fig. 2 中の両ルツボにおいて操作時間が著しく異なつたのは、両ルツボとも併行して C 脱酸により純鉄を溶製しようとしたため、C が 0.004% を割る時間に大きな

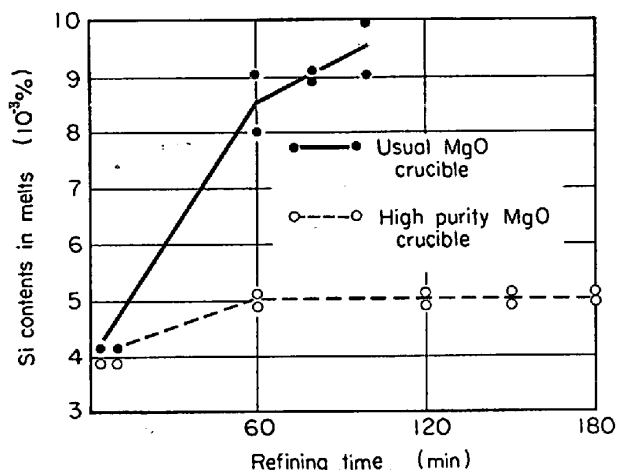


Fig. 2. Change of silicon in melts after carbon deoxidation. (Crucible was washed 3 times by carbon and used 3 times for carbon deoxidation. These data were the results of 7th and 8th charge.)

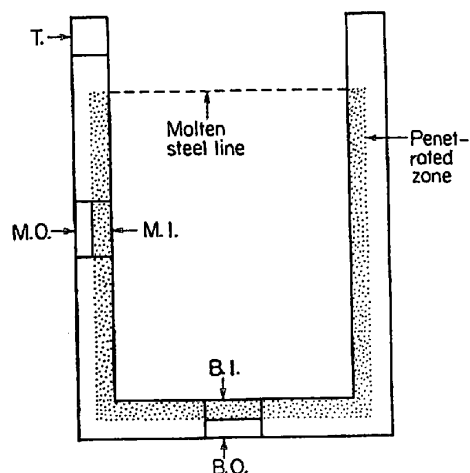


Fig. 3. Sampling positions of crucible after carbon deoxidation.

差を生じたためである。これは前報²⁾において述べたごとく、C 脱酸中のルツボよりの酸素の供給が普通 MgO ルツボのほうが著しく多く、したがって脱炭速度が大きいことに帰因するものと考えられる。

3.3 C 脱酸前後のルツボの組成変化

C 脱酸前後のルツボから Fig. 3 に示すように試料採取して、分析した結果を Table 3 に示す。

Table 3 の 20 kg 普通 MgO ルツボの使用前の分析値は、上、中、下の位置によつては多少の SiO₂ の変動はあるが、同位置では内側、外側の差はほとんどない。ところがわずかに 4 回 C 脱酸した 50 kg 普通 MgO ルツボおよび 12 回 C 脱酸した 20 kg 高純度 MgO ルツボにおいては、明らかに内側の SiO₂ の減少が認められる。

Table 3. Change of chemical compositions of crucible before and after carbon deoxidation.

Crucible	Position	SiO ₂ %	Fe%
20 kg Usual MgO (new crucible)	T.	2.09	0.13
	M. I.	1.92	0.12
	M. O.	2.02	0.13
	B. I.	1.94	0.13
	B. O.	1.91	0.10
50 kg Usual MgO (After 4 times carbon deoxidation)	T.	2.59	0.07
	M. I.	2.03	1.15
	M. O.	2.63	0.18
	B. I.	1.63	1.04
	B. O.	2.79	0.11
20 kg High purity MgO (After 12 times carbon deoxidation)	T.	0.22	0.09
	M. I.	0.11	5.59
	M. O.	0.20	0.26
	B. I.	0.13	13.04
	B. O.	0.17	0.13

そしてこの減少 SiO₂ が Si となつて溶鋼中に入ると考えられる。

3.4 ルツボの SiO₂ 減少量と鋼中 Si の増加量との関係

3.1~3 に示した試験においては溶解の都合により鋼中 Si 分析を行なつたルツボと使用後分析したルツボとが同一のものでなかつた。そこでここでは 5 回の C 処理を行なつて各溶解中の溶鋼の Si を分析すると同時に、使用後そのルツボを分析して、侵入 Si と減少 SiO₂ との関係を比較した。ただし Table 4 にも示したようにこの試験においても他実験の都合により途中電解鉄を 4 溶解行なつたが、C を全く添加しなかつたので支障ないものとする。

この溶解には 15 kg 普通 MgO ルツボを使用し、15.5 kg 溶解として、C は Si の多量の侵入を期待して 0.30 % とかなり多くを添加した。ただしルツボ上部に沸騰地金が付着するとルツボの分析試料採取に都合が悪いので溶解温度は前述の 3.1~3 の場合より 20~30°C 低く保持した。処理した真空度は 100 μ Hg 内外、処理時間は 90 min とした。

Fig. 4 にこの実験における使用後のルツボの分析試料採取の位置を示し、Table 4 にこの溶解における溶鋼中の Si、Table 5 にそれにとまう使用後のルツボの分析値を示す。

Table 4 に示したごとく鋼中 Si は予想に反して前述のものよりも少なかつたが、これは処理温度が若干前述のものより低かつたことが原因と考えられる。またこの試験後のルツボは使用 C が多かつたためか、外側まで全部変色していた。

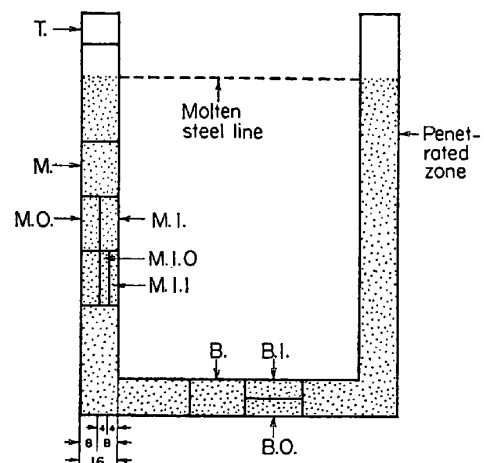


Fig. 4. Sampling positions of crucible after carbon treatments showed in the Table 4.

Table 4. Silicon contents in melts after carbon treatment.

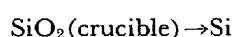
Charge No.	Carbon treatment	Si%
1	Added 0.30% carbon. Furnace was kept in vacuum after tapping.	0.016
2		0.013
3~6	Not added carbon. Melted only electrolytic iron.	
7	Added 0.30% carbon. Furnace was kept in vacuum after tapping.	0.014
8		0.012
9		0.010

Table 5. Change of chemical compositions of crucible after carbon treatments showed in the Table 4. (15 kg Usual MgO crucible used.)

Sampling position		SiO ₂ %	Fe%
T.		2.19	0.15
M.		1.67	2.27
B.		1.67	1.81
M.	M. I.	1.23	2.64
	M. I. I.	1.16	—
	M. I. O.	1.25	—
	M. O.	2.14	0.27
B.	B. I.	1.23	5.50
	B. O.	2.04	0.29

この試験における使用後のルツボの分析試料採取位置、寸法は前述のごとく Fig. 4 に示してある。このルツボの使用前の SiO_2 は溶鋼と全く接触のない上 (T) の分析値すなわち Table 5 に示す約 2.2% と考えてよい。中の外 (M.O.) および底の外 (B.O.) の SiO_2 も約 2% であるから、これらルツボの外側半分はほとんど反応していないことがわかる。ところが中の内 (M.I.) および底の内 (B.I.) の溶鋼に接した内側半分の SiO_2 はいずれも約 1.2% で使用前の半分近くに減少している。

つぎにルツボから減少した SiO_2 量と溶鋼中に侵入した Si 量との関係を知るため、Table 4 および 5 の分析値を使用して下記反応式より次の概算をこころみた。



この試験に使用した 15 kg 普通 MgO ルツボの重量は使用前 5.5 kg であったので、溶鋼に接する面以下の全重量は約 4.5 kg と計算される。

したがってルツボから減少した Si 量は Table 5 の (T.) (M.) (B.) の値より

$$4500(\text{g}) \times \frac{(2.19 - 1.67)}{100} \times \frac{28}{60} = 10.9(\text{g}) \quad \dots (1)$$

と計算される。一方溶鋼中に侵入した Si は、溶落時 Si が Table 2 にも示すごとく 0.004% としてよいので Table 4 より

$$\text{No. 1} \quad 155000(\text{g}) \times \frac{(0.016 - 0.004)}{100} = 1.86(\text{g})$$

以下同様に No. 2 1.39(g)

No. 7 1.55(g)

No. 8 1.24(g)

No. 9 0.93(g)

これらの合計は

$$1.86 + 1.39 + 1.55 + 1.24 + 0.93 = 6.97(\text{g}) \quad \dots (2)$$

と計算される。

したがってルツボより減少した SiO_2 中、溶鋼に入つたものの割合は (2)/(1) = 63.7% となる。この計算はかなりの概算をこころみたもので、溶解重量、分析精度、溶落 Si 量の設定、など種々の問題があるが、いずれにしてもルツボより減少した SiO_2 中、かなりのものが溶鋼中に残留するといえることができる。

3.5 使用後のルツボの顕微鏡写真

Photo. 1 に 20 kg 高純度 MgO ルツボを 16 回 C 脱酸した場合の比較的内側に近い部分の断面の顕微鏡写真を示す。写真中白色網状に見える部分は浸透した鉄であり、これらの溶解がすべて出鋼後炉が冷却するまで開放しなかつたので、鉄は酸化せず白く見えている。灰色の部分は MgO で、その中に小さく黒く配列しているのは MgO 中の気孔と思われる。また暗黒色の部分は単なる空間部である。

4. 総 括

1) 純鉄の溶製を目的として、ルツボを 3 回 C により洗滌した後 C 脱酸を行なつたが、 SiO_2 を 0.5% 以下しか含有しない高純度 MgO ルツボを使用した場合は、溶鋼中への Si の侵入をほとんどおさえることができた。

ところが SiO_2 を 2~2.5% 含有する普通 MgO ルツボ

を使用した場合は C による洗滌後も依然として溶鋼中の Si が 0.010% 程度になつて、C による洗滌溶解の目的を達するに至らなかつた。

2) C 脱酸前後のルツボ中の SiO_2 を、かなり多数の例について化学分析して比較した結果、C 脱酸後のルツボの内面層に明らかな SiO_2 の減少を認めたので、溶鋼中への Si の侵入源は MgO ルツボ中に不純物として存在する SiO_2 にあることを確認した。

文 献

- 1) 中村, 田知本, 栗山, 恒久
福井: 鉄と鋼, 52 (1966)
3, p. 206
- 2) 中村, 田知本, 栗山, 恒久

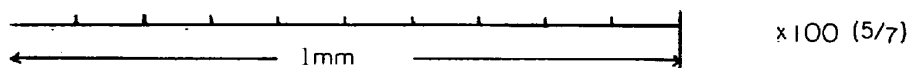
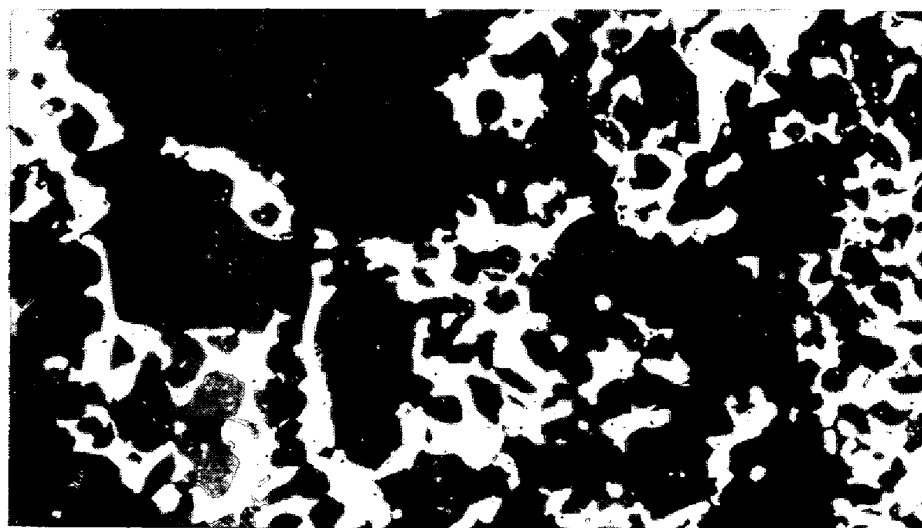


Photo. 1. Corroded feature of 20 kg high purity MgO crucible section, after 16 charges deoxidation with carbon.

福井: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 202
 3) P. S. SCHAFFER: Theoretical and practical aspect of vacuum induction melting of high

strength steel, (1960), p. 7~8
 (United state department of commerce)

固体グラファイトの酸化速度と溶鉄の脱炭反応速度について*

川上正博**・後藤和弘***・染野 檀****

On Oxidation Rate of Solid Graphite and Decarburization Rate of Liquid Iron

Masahiro KAWAKAMI, Kazuhiro GOTO and Mayumi SOMENO

Synopsis:

A critical experiment was carried out on the gaseous diffusion mechanism in the decarburization from liquid iron in a crucible by oxidizing gas. The solid graphite or the liquid iron-carbon alloy both in a crucible with the same size was oxidized by the gas mixture of carbon monoxide and dioxide.

The results are as follows;

- (1) The apparent rates of oxidation of carbon were same both for the cases of graphite and a high carbon content iron alloy.
- (2) The apparent rate of graphite oxidation increased with the temperature.
- (3) The rate increased with the increase of carbon dioxide content in the reactant gas mixture.
- (4) The rate increased with the increase of the flow rate of the gas mixture.
- (5) From the observation of the surface after the reaction, it was found that the reaction does not take place uniformly all over the surface.
- (6) The fraction of carbon dioxide reacted is more than 70% at 1550°C.

From the close checks of the above experimental results, it seems that the reaction hardly takes place in steady state with the rate-determining step of gaseous diffusion in the present experimental conditions.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

製鋼反応は、溶鉄中の諸元素 (C, Si, S, P など) を酸化除去する複雑な同時反応である。本研究では、そのうちの1つの反応である脱炭反応、とくにガス-ナタル間反応による脱炭反応の機構を、速度論的な立場から調べようとするものである。脱炭反応の速度論的な研究は数多く行なわれてはいるが^{1)~12)}、十分解明されているとは考えられない。従来の取り扱いでは、反応は定常状態で進行し、その律速段階としては、①ガス側境界層中の拡散、② melt 表面における化学反応、③ melt 内の炭素または酸素の拡散を考えている。さらに、高炭素域での溶鉄の脱炭速度は、①のガス側境界層中の拡散によって支配されていると考えているものが多い。しかしながら、溶融鉄-炭素2元合金に酸化性ガスを吹きつけた場合、i) 反応が定常状態で進行するか、ii) もし定常状態で進行するとしても、高炭素域について従来いわれてい

るように、ガス側境界層内の拡散律速であるかについては疑問がある。以上の疑問点を解明するためには、広い範囲にわたつての i) 温度、ii) ガス組成、iii) 流速の影響を調べる必要がある。また、もしガス拡散律速を仮定すれば、溶融鉄-炭素合金中の炭素、およびグラファイトの酸化速度は、形状、反応条件が同一であれば等しいと考えられる。本研究では、主にグラファイトの CO-CO₂ 混合ガスによる酸化速度を測定し、上記の2つの疑問点について検討を行なった。

2. 実験方法

実験装置の概略は、Fig. 1 のとおりである。また反応

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
 昭和42年12月15日受付

** 東京工業大学

*** 東京工業大学 工博 Ph.D.

**** 東京工業大学 工博