

# 溶鉄のチタン脱酸速度

小林三郎\* 大森康男\*

Kinetics of Deoxidation of Liquid Iron with Titanium. By Saburo KOBAYASHI and Yasuo OMORI

The kinetic process of deoxidation of liquid iron with titanium was investigated. Heat experiments were carried out in a graphite resistance furnace. The chemical reaction of deoxidation of titanium proceeded so rapidly that inclusions were stabilized in composition immediately after titanium addition. Inclusions assumed a spherical form at  $[Ti]=0.04\sim 0.05\%$  and aggregated into clusters at  $0.1\% < [Ti] < 0.6\%$  under microscope. By using X-ray diffraction,  $FeO \cdot TiO_2$  and  $Ti_2O_3$  were identified in the former case and  $Ti_2O_3$  in the latter case.

When spherical inclusions precipitated, deoxidation process was determined by floating of inclusions which did not coalesce on the floating way in metal and removal of inclusions was relatively inactive. When inclusions precipitated into clusters, deoxidation runs deviated from ones calculated on the basis of the initial size (Stokes diameter) distributions of inclusions and Stokes law to faster side and removal of inclusions was accelerated. These deviations were considered to be due to coalescence of inclusions on the floating way in metal.

Therefore, the amount of titanium to be added should be decided as inclusions precipitate into clusters. For this purpose, it may be more than two times the stoichiometric amount corresponding to oxygen content in metal, taking titanium oxide as  $Ti_2O_3$ .

(Received Sept. 30, 1971)

## 1 緒 言

Ti-O-Tioxide 系の平衡関係については、従来の研究者間での実験結果の不一致やなお解明すべき点が残されているが、 $[Ti]$  に依存して平衡酸素濃度が変化することは勿論、酸化物も種々の相をとり得ること、チタンの脱酸能はアルミニウムとシリコンの間でチタンは脱酸剤として有効であるとななどが明らかにされている<sup>1)</sup>。

溶鉄の脱酸過程は一般に、i) 脱酸剤の溶鉄中への溶解、ii) 脱酸化学反応、およびiii) 脱酸生成物の溶鉄からの分離、の3過程に分けて考えることができる。チタン脱酸の動的過程については、過程 i) ii) に関しては、チタン単独脱酸の場合過程 i) の進行中に均質反応によってチタン酸化物が雲状に析出することを見出した小島ら<sup>2)</sup>、その均質反応の臨界過飽和度を求めた Hopp<sup>3)</sup>、溶鉄中に予め介在物が存在する場合それらを下地としてチタン酸化物が析出することを観察した Straube ら<sup>4)</sup>、 dendritic 状のチタン酸化物と同時に  $TiO_2-FeO$  の液状巨大介在物の析出を観察した Povolotski ら<sup>5)</sup>、取鍋注入時に巨大な介在物が析出することを示した Plöckinger ら<sup>6)</sup>、また過程 iii) に関しては、高周波誘導炉においては初期の脱酸速度は極めて大きく、非常に短時間の内

選鉄製錬研究所報告 第588号

\* 東北大学選鉄製錬研究所

1) E. Förster & H. Richter: Archiv Eisenhüttenw., **39** (1968), 595.

2) 小島 康, 高橋喜一, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 鉄と鋼, **53** (1967), 589.

3) H. Straube, G. Kühnelt & E. Plöckinger: Archiv Eisenhüttenw., **38** (1967), 607.

4) H.U. Hopp: Archiv Eisenhüttenw., **40** (1969), 265.

5) D.Y. Povolotski, V.E. Roshichin & A.V. Roshikalova: Izvestiya Akad. Nauk. Met., (1969), No. 4, 11.

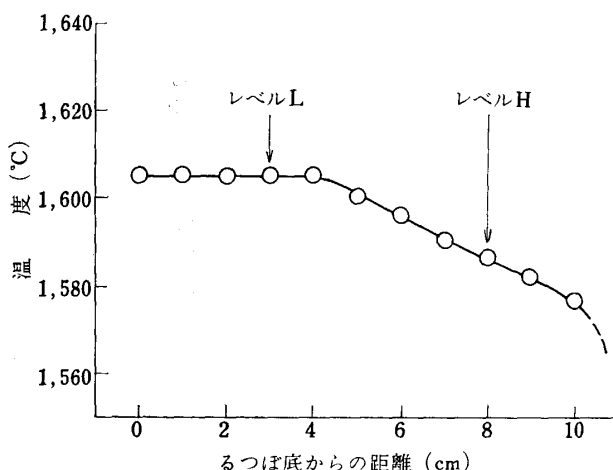
6) E. Plöckinger & M. Wahlster: Stahl u Eisen, **80** (1960), 659.

に脱酸が完了し, Si-Ti 複合脱酸においてはチタンは脱酸の加速剤の役割を果すことを示した坂上ら<sup>7)</sup>, の諸研究がある.

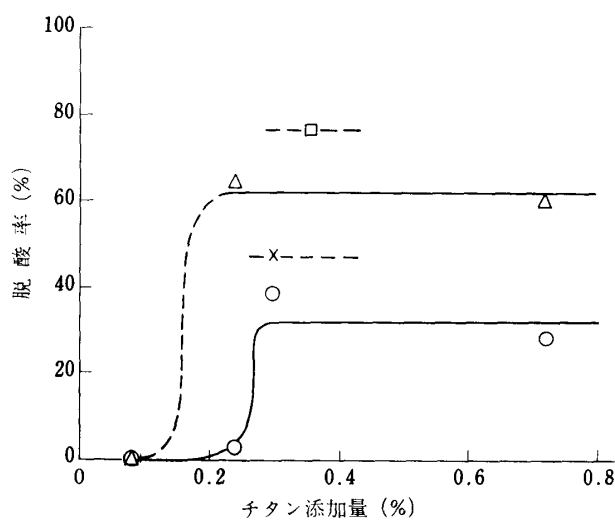
脱酸条件の介在物組成, 介在物の析出形態あるいは粒度におよぼす影響, またこれらの諸要因の脱酸速度におよぼす影響などはチタン脱酸の特性を知る上で重要である. 準静止溶鉄における脱酸挙動におよぼすこれらの諸要因の影響に関する知見を得, 望ましい脱酸条件を見出すことを目的として本研究が行なわれた.

## 2. 実験方法

溶解は黒鉛発熱部が  $60\text{mm}\phi \times 80\text{mm}\phi \times 230\text{mm}$  のタンマン炉で行なわれた. 炉腹部中央に発熱体温度自動調整用熱電対が水平に挿入されている. るつぼ中の溶鉄温度と発熱体温度との対応関係から, 発熱体温度の制御により溶鉄温度を自動調整することができる. 溶解には  $40\text{mm}\phi \times 50\text{mm}\phi \times 150\text{mm}$  のアルミなるつぼを用いた. 実験温度としては  $1600^\circ\text{C}$  を選んだ.  $1600^\circ\text{C}$  における溶鉄の温度分布を第1図に示す. 炉下方から  $2\text{l}/\text{min}$  流入するアルゴンで中性雰囲気中に保たれた炉中



第1図 溶鉄浴の温度分布



第2図 攪拌中の脱酸率

○  $\tau=2$ , ×  $\tau=3$ , △  $\tau=4$ , □  $\tau=5$ ,  $\tau$ : 攪拌時間(sec)

で電解鉄を830g (浴高約 10cm) 溶解し,  $1600^\circ\text{C}$  に保つ. 粉末状の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (試薬) を添加し酸素を富化したのち, 脱酸前の試料を採取する. つぎにスポンジチタンを攪拌用羽根付き石英管の先端につけて溶鉄面直上で十分赤熱したのち, 溶鉄中に迅速に押し込み所定時間 (2~5sec) 上下方向に攪拌する. 攪拌終了後直ちにこの攪拌用石英管で初期試料を採取し, 水中で急冷した. この採取時間を静置時間  $t=0$  と定めた. 試料採取位置はるつぼ底から 3cm (L) と 8cm (H) の2レベルとし, 交互に浴中央部から適時静かに石英管で試料を吸引採取した. 試料採取用石英管は予めアルゴンで置換した.

試料の酸素はアルゴンキャリアークロン滴定法により, 金属元素は原子吸光分析あるいは発光分析により定量した. ガス分析による酸素は以下で  $\text{O}_T$  で表わす. 介在物の粒度分布は光透過法により測定したが, 用いた測定装置はアンドレアゼンピペット法による測定を基準にすれば, 積算ふるい下分率で最大約10%の誤差が見込まれる.

対溶鉄チタン添加量は主として0.08, 0.24および0.72%とし, その他補足的に0.30, 0.36%の場

7) 坂上六郎: 鉄と鋼, 48 (1962), 401, 1290.

合も行なった。チタン添加時の攪拌時間は2および4secとし、その他補足的に3, 5secの場合も行なった。

### 3. 実験結果

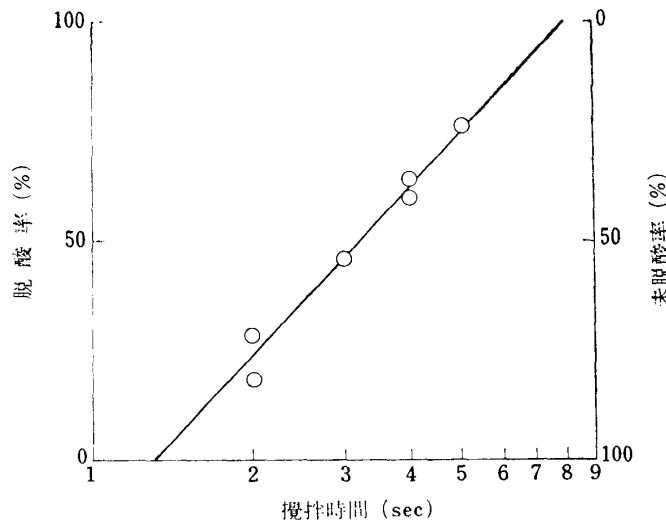
#### 3.1 攪拌浴における脱酸

脱酸条件は第1表に示されている。脱酸前の酸素濃度、初期試料の酸素濃度および初期試料の

第1表 チタン脱酸条件

実験 Heat No	脱酸前酸素濃度 O <sub>Tb</sub> (ppm)	初期酸素濃度 O <sub>To</sub> (ppm)	平衡酸素濃度 [O] <sub>e</sub> (ppm)	Ti添加量 (%)	攪拌時間 τ(sec)	対酸素 Ti 添加比*			同定介在物
						Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO·TiO <sub>2</sub>	
70	295	306	30	0.08	2	1.5	2.0	3.0	FeO·TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>7</sub> O <sub>13</sub>
71	410	400	15	0.24	2	3.0	4.0	6.1	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiN
72	336	244	10	0.72	2	11.0	14.7	22.0	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiN
73	406	418	30	0.08	4	1.1	1.5	2.1	FeO·TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>7</sub> O <sub>13</sub>
74	440	168	15	0.24	4	2.8	3.8	5.6	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiN
76	322	135	10	0.72	4	11.5	15.4	23.1	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiN

\* Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $2Ti + 3O \rightarrow Ti_2O_3$   
 TiO<sub>2</sub>:  $Ti + 2O \rightarrow TiO_2$   
 FeO·TiO<sub>2</sub>:  $Fe + Ti + 3O \rightarrow FeO \cdot TiO_2$



第3図 攪拌中脱酸率

[Ti] に対する平衡酸素濃度<sup>8)</sup>をそれぞれ O<sub>Tb</sub>, O<sub>To</sub>, [O]<sub>e</sub> で表わし、攪拌中脱酸率 (O<sub>Tb</sub> - O<sub>To</sub>) / (O<sub>Tb</sub> - [O]<sub>e</sub>) (%) とチタン添加量との関係を第2図に示した。チタン添加量が0.08%の場合は4 secの攪拌によってさえ脱酸率は零である。チタン添加量が約0.3%以上の場合脱酸率はチタン量には無関係に一定値をとり、その値は攪拌時間τにのみ依存する。この場合について、脱酸率をlog τに対してプロットすると第3図となる。高周波溶解の場合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> 系介在物濃度あるいはアルミニウム脱酸時の酸素濃度は時間の指数関数で表わされ<sup>9)10)</sup>、実際の取鍋におけ

8) 鈴木健一郎, 大森康男, 三本木貢治: 選研彙, **23** (1967), 137.

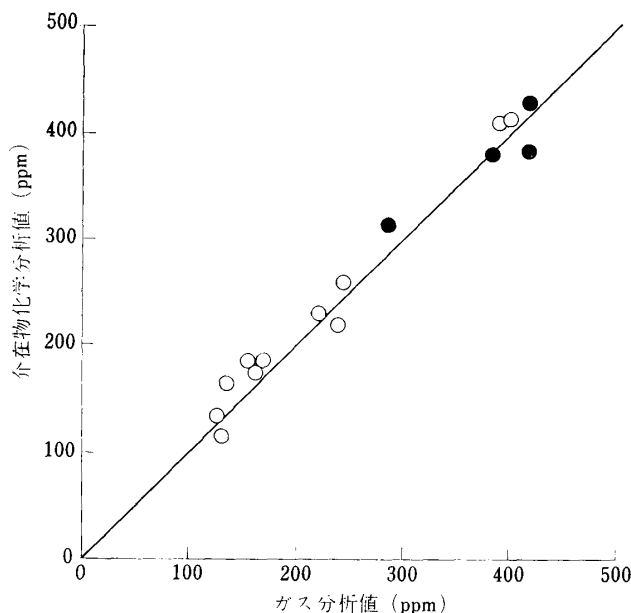
9) 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, **53** (1967), 1569.

10) 中西恭二, 大井 浩: 鉄と鋼, **55** (1969), 460.

るアルミニウム脱酸における酸素濃度も時間の指数関数で表わされているが<sup>11)</sup>, 本実験においては未脱酸率は  $\log \tau$  に対して十分直線で表わし得ることが第3図からわかる.

### 3.2 介在物の組成

初期試料 ( $t=0$ ) からヨードアルコール法により抽出された介在物の X 線回折同定結果が第1表に示されている. チタン添加量が 0.24% 以上の場合は  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  および  $\text{TiN}$  が, 0.08% の場合は  $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  および  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$  が同定された.



第4図 試料のガス分析と介在物化学分析による酸素濃度の対応  
○  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ●  $\text{TiO}_2$

第2表 ヨードアルコール抽出物の化学分析結果

実験 Heat No	保持時間 $t$	[%Ti]	介在物の成分濃度 (ppm)*					ガス分析による 酸素濃度 $\text{O}_T$ (ppm)
			(Ti)	(O) <sub>Ti</sub>	(Fe)	(O) <sub>Fe</sub>	(O) <sub>Ti</sub> + (O) <sub>Fe</sub>	
70	0	0.055	327	218	333	96	314	306
71	0	0.170	614	307	368	105	412	400
71	17sec	0.210	783	392	60.5	18	410	393
71	10min	0.185	344	172	20.5	6	178	161
72	0	0.637	475	237	75	21	258	244
72	20sec	0.640	425	213	17	5	218	240
72	2min	0.607	445	223	20	6	229	222
73	0	0.043	436	290	480	139	429	418
73	2min	0.046	365	243	481	139	382	418
73	10min	0.036	380	253	439	127	380	385
74	0	0.143	338	169	51	15	184	168
74	2min	0.141	339	170	49	14	184	156
76	0	0.560	294	147	65	19	166	135
76	13sec	0.564	219	110	13	4	114	130
76	2min	0.562	267	134	8	2	136	126

\* (O)<sub>Ti</sub> は  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (71, 72, 74, 76) または  $\text{TiO}_2$  (70, 73) として (Ti) から算出  
(O)<sub>Fe</sub> は  $\text{FeO}$  として (Fe) から算出

11) H. Sandberg, T. Engh, J. Anderson & R. Olson: Japan-Sweden Joint Symposium on Ferrous Metallurgy, 1971, Tokyo.

$\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  は湯浴上で弗酸に完全に溶け,  $\text{TiN}$  は僅かしか溶けないことが報告されている<sup>12)</sup>.  $60^\circ\text{C}$  においてヨードアルコールによって抽出された介在物を湯浴上で  $\text{HF}(2+1)$  によって溶解したところ, 検出介在物が  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiN}$  であった場合は  $\text{TiN}$  と思われる黄色の不溶物を微量残して酸に溶解したが,  $\text{TiN}$  が検出されず  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$ ,  $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  のみが検出された場合には褐色の不溶物が残存したので, さらに熔融ピロ硫酸カリで溶解した. 前者の場合は弗酸溶解のみ後者の場合は弗酸, ピロ硫酸溶解物を定量した. 介在物中のチタン (Ti) および鉄 (Fe) から, 前者の場合  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  として, 後者の場合  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$  として算出した介在物中酸素 ( $\text{O}$ )<sub>inc</sub> を第4図に示した. ( $\text{O}$ )<sub>inc</sub> はガス分析による  $\text{O}_T$  とよく一致している. 第2表に  $t=0\sim 10\text{min}$  の試料に関する分析結果を示した.

### 3.3 介在物の形態

チタン添加量が0.08%の場合の介在物は写真1aに示されているように球形で反射光下で僅かに紫色を帯びた灰色を呈した. 初期および中期における試料で観察された介在物は写真1a, bに示されているような単独の球形介在物のみであったが, 後期においては単独介在物とともに写真1cに示されているようないくつかの介在物が凝集したと思われる介在物が僅か見られた. Evans らも  $[\text{Ti}]$  が低いとき球形介在物を観察している<sup>13)</sup>.

チタン添加量が0.24%以上の場合, 写真1dに示されているように個々の介在物は不規則な丸み

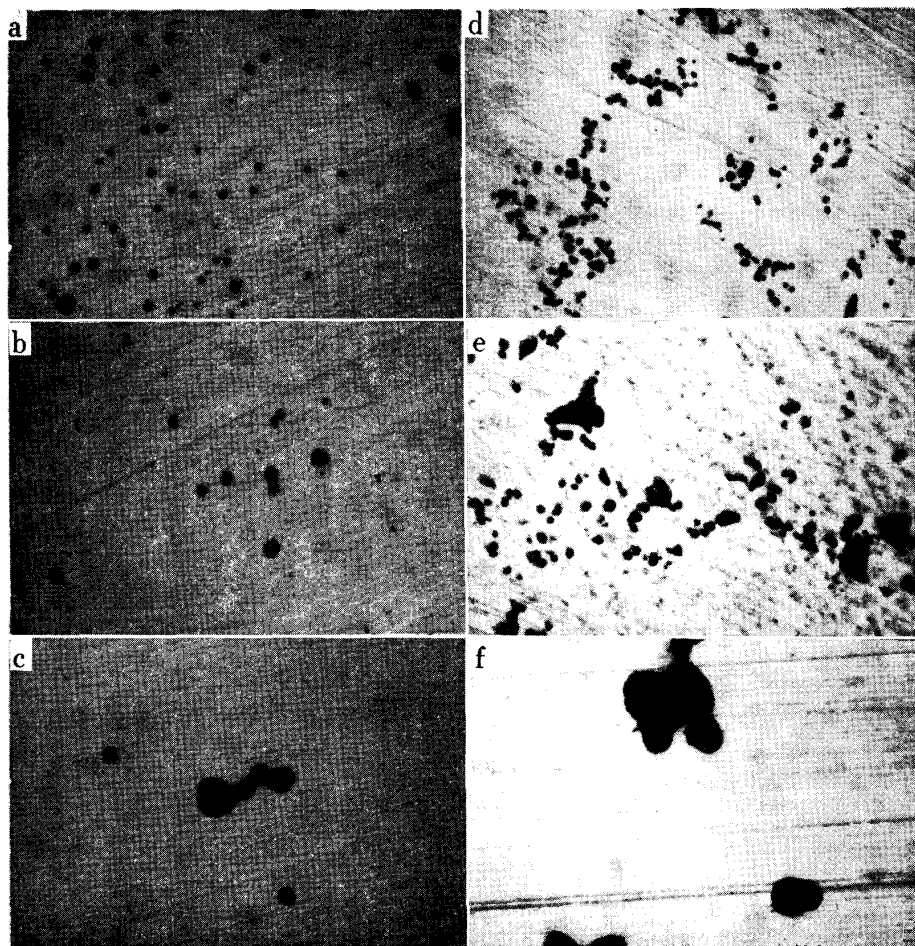


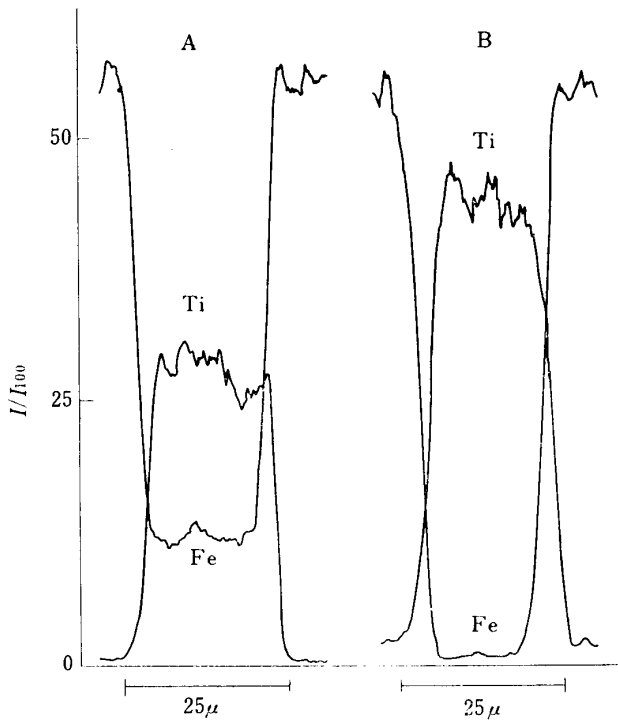
写真1 介在物の顕微鏡写真

$[\text{Ti}]=0.04\%$ : a;  $t=0$ ( $\times 400$ ), b;  $t=5\text{min}$ ( $\times 400$ ), c;  $t=30\text{min}$ ( $\times 400$ )

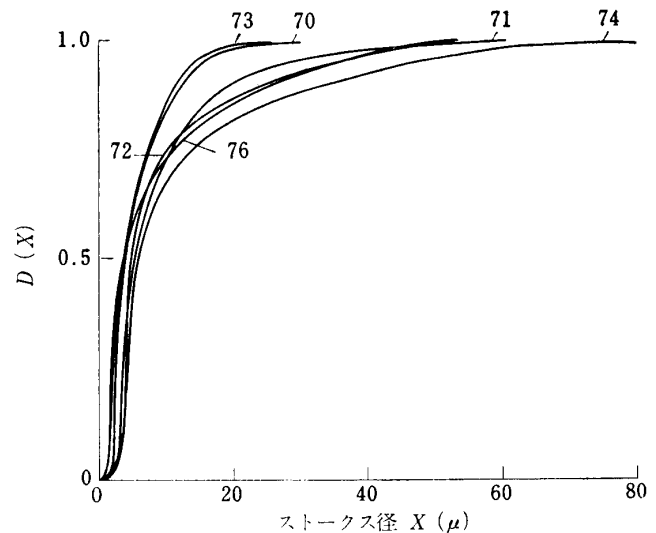
$[\text{Ti}]=0.56\%$ : d;  $t=0$ ( $\times 400$ ), e;  $t=5\text{min}$ ( $\times 400$ ), f;  $t=30\text{min}$ ( $\times 1000$ )

12) 川村和郎, 渡辺四郎, 内田虎男: 鉄と鋼, **57** (1971), 94.

13) E.L.L. Evans & H.A. Sloman: J. Iron Steel Inst., **174** (1953), 318.



第5図 EPMA による介在物中の成分分布  
 A: [Ti]=0.04~0.05%  
 B: [Ti]>0.1%



第6図 介在物の粒度分布 (t=0)  
 D(X): ふるい下積算重量分率

を帯びた形状をしているが、クラスター状に析出し、反射光下で赤紫色を呈した。100 $\mu$  に達するクラスターも見られた。チタン添加量が0.08%の場合とは全く異なった析出形態を示す。この場合時間経過とともに写真1eに示されているように介在物は成長する。30min 以後においてはクラスターはほとんど見られず、あっても小規模のものや写真1fに示されているような不規則な形をした単独の介在物が見られた。しかし単独であっても必ずしも微細でなく、約 10 $\mu$ <sup>p</sup> 程度の介在物も散見された。

EPMA による介在物内部の成分分布の一例を第5図に示す。チタン添加量の多小にかかわらず (Ti), (Fe) の分布は均一であることがわかる。

### 3.4 介在物の粒度分布

初期試料 (t=0) から 60°C においてヨードアルコールにより抽出された介在物の粒度分布を積算ふるい下分率  $D(X)$  で第6図に示した。粒子径  $X$  はストークス径である。懸濁液には分散剤としてヘキサメタリン酸ソーダ 0.1% を含む40%グリセリン水溶液を用いたが、介在物の分散性は良好であった。Heat No. 70 および73の場合、介在物の密度はイルメナイトの密度 4.72g/cm<sup>3</sup><sup>14)</sup>, Heat No. 72, 74 および 76 の場合、第2表からわかるように (FeO) は僅かなので、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の密度 4.585g/cm<sup>3</sup><sup>15)</sup>, Heat No. 71 の場合は (FeO) がかなり高いので、 $N$  をモル分率、 $\rho$  を密度として

$$\rho_{\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{FeO}} = \rho_{\text{Ti}_2\text{O}_3} N_{\text{Ti}_2\text{O}_3} + \rho_{\text{FeO}} N_{\text{FeO}}$$

により計算した密度を用いた。なおここで  $\rho_{\text{FeO}}$  の値としては 5.745g/cm<sup>3</sup> を用いた<sup>14)</sup>。

第6図は球形介在物の分布 (Heat No. 70, 73) とクラスターを含む介在物の分布の相異点と類似点をよく示している。前者の場合顕微鏡観察による介在物の大きさとほぼ一致してストークス径

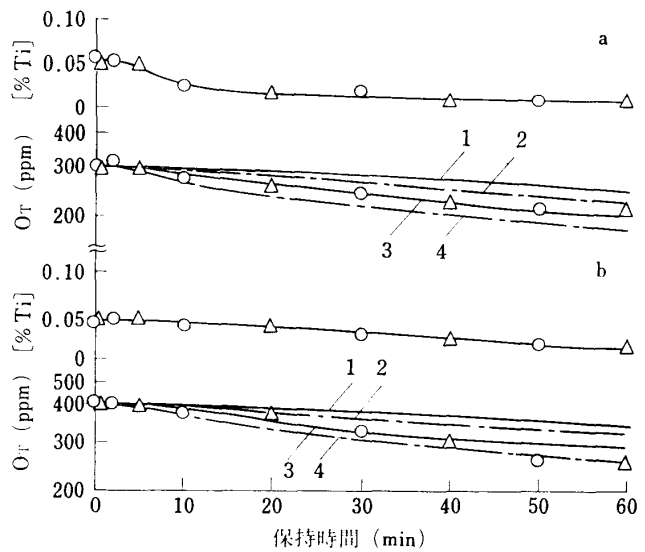
14) C. Palache, H. Berman & C. Frossel: *The System of Mineralogy*, 7th ed., I, (1944), 519, J. Wiley and Sons.

15) ASTM カード No. 10-63.

は  $20\mu$  以下で、それらの分布はほとんど変わらないが、後者の場合ストークス径が数  $10\mu$  の介在物が存在する。しかしともに  $D(X)=0.5$  のときの直径、いわゆる  $1/2$  径は約  $3\sim 4\mu$  であると言う共通性をもっている。クラスターを含む介在物の場合、顕微鏡観察によれば数  $\mu$  以上の個々の介在物は見られなかったにもかかわらず分布測定によれば数  $10\mu$  の介在物が存在する。同一粒子の幾何径と流体径との差がこれほど大きいとは考えられない<sup>16)</sup>。しかしクラスターを構成する個々の微細な介在物の代りにクラスターを粒子単位と考えればこの不一致は説明し得る。すなわち数  $10\mu$  の介在物はクラスターと考えられる。顕微鏡下で観察されるアルミナクラスターが実は1個のデンドライト状介在物であったこと<sup>17)18)</sup>、クラスターを形成するアルミニウム脱酸の  $Al_2O_3$  系介在物のストークス径がかなり大きく測定されたこと<sup>19)20)</sup>、 $Al_2O_3$  クラスターを粒子単位にとれば脱酸速度がよく説明されること<sup>21)</sup>などは上記の推定を支持する。

### 3.5 準静止浴における脱酸

チタン添加量が0.08%の場合の脱酸過程を第7図に、0.24%以上の場合を第8図に示す。両図からわかるように、チタンは  $t=0$  においてすでに十分均一に溶解しており、 $[Ti]$  は上下レベルで一致した走行を示し、時間とともに徐々に減少している。脱酸走行は上下レベルではほぼ一致している。第7図においては初期酸素濃度  $O_{T0}$  が 300ppm (a), 400ppm (b) の場合とも最初  $3\sim 5$ min は  $O_T$  は減少せず、その後減少を開始するが、脱酸の進行は比較的緩慢である。第8-a, 8-b, 8-c, 8-d の各図は  $O_{T0}$  それぞれ 400, 245, 168, 132ppm の場合であるが、 $O_{T0}$  は最初から減少し、その速度は  $O_{T0}$  が高いほど大きい。 $O_{T0}$  が同程度であっても、チタン添加量が0.24%以上の場合の方が0.08%の場合より脱酸速度は相当大きいことがわかる。



第7図 チタン脱酸走行 (チタン添加量0.08%)  
 $\Delta$  レベル H  $\circ$  レベル L  
 1  $C_H(k_s)$  2  $C_H(3k_s/2)$  3  $C_L(k_s)$   
 4  $C_L(3k_s/2)$

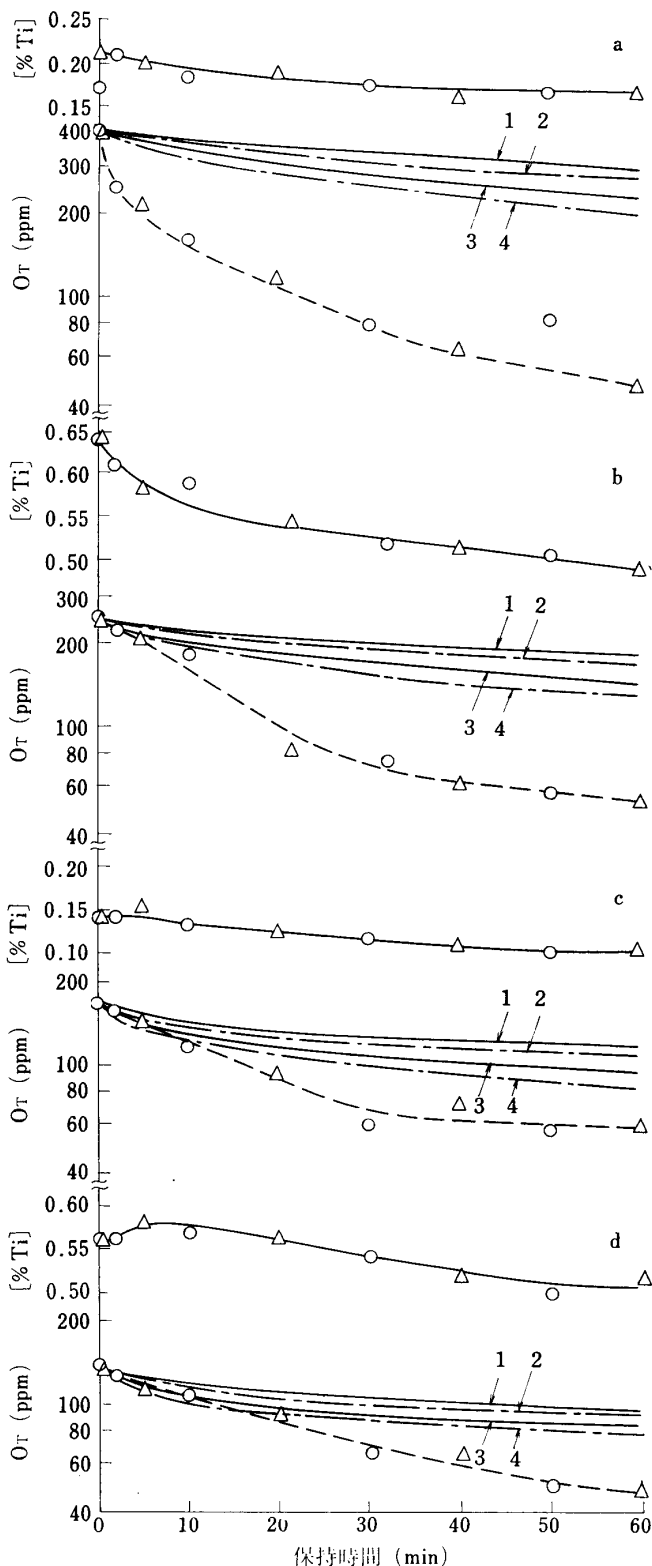
## 4. 考 察

### 4.1 安定介在物の析出

チタン添加量が約 0.3% 以上の場合、すなわち攪拌中における脱酸率がチタン添加量に無関係で攪拌時間  $\tau$  にのみ依存する場合の攪拌中脱酸率  $(O_{Tb}-O_{T0})/(O_{Tb}-[O]_e)$  を  $\tau$  に対してプロットした第3図で直線を脱酸率零および100%に外挿すると、 $\tau$  はそれぞれ約 1 および 8sec となる。脱酸率が零のとき  $\tau=0$  に取れんしないのはチタンの溶解に一定の攪拌時間を要するためであろう。酸素の溶鉄からの除去は一次介在物の析出を前提とするので、析出反応は極めて早いことがわかる。

第9図に介在物中酸素のうち (Ti) と結合していると考えられる酸素 (O)<sub>Ti</sub> の割合 (O)<sub>Ti</sub>/[(O)<sub>Ti</sub>

16) 粉体工学研究会編: 粉体粒度測定法, (1966), 149, 養賢堂.  
 17) R. A. Rege, E. S. Szekeres & W. D. Forgeng: Met. Transaction, **1** (1970), 2652.  
 18) 関根穂弘, 河西悟郎, 大井浩: 鉄と鋼, **57** (1971), S 66.  
 19) 河合正雄, 小林三郎, 米沢広務, 足立義之: 鉄と鋼, **52** (1966), 549.  
 20) 河合正雄, 小林三郎, 米沢広務: 鉄と鋼, **53** (1967), 336.  
 21) 浅野鋼一, 中野武人: 鉄と鋼, **56** (1970), 625.



第8図 チタン脱酸走行 (チタン添加量 $>0.24\%$ )  
 $\Delta$  レベル H  $\circ$  レベル L  
 1  $C_H(k_s)$  2  $C_H(3k_s/2)$  3  $C_L(k_s)$   
 4  $C_L(3k/2)$

+ (O)<sub>Fe</sub> と [Ti] との関係が示され,  $t > 0$  におけるその変化は矢印で示されている. Heat No. 70, 73, 74 の場合  $t \geq 0$  において (O)<sub>Ti</sub> の割合は変化しないので  $t=0$  において, またその他の溶解の場合  $t \geq 15 \sim 20$  sec において (O)<sub>Ti</sub> の割合は変化しないので  $t=15 \sim 20$  sec においてすでに介在物は安定組成に達していることがわかる. [Ti]  $> 0.15\%$  においては安定介在物中の酸素はその96%が (Ti) と結合していることになる. [Ti]  $< 0.15\%$  においては (O)<sub>Ti</sub> の割合は [Ti] の減少とともに減少する.

第10図に本実験で得られた介在物の安定組成を Evans ら<sup>13)</sup>と Hardley ら<sup>22)</sup>のデータと比較した. [Ti]  $> 0.2\%$  においては安定組成は Evans らの平衡組成とほぼ一致しているが, [Ti]  $< 0.2\%$  においては本実験の方が (Fe) が高い.

介在物の組成を (%Ti) と (%Fe) の関係で第11図に示した. 介在物が TiO と FeO から成る場合,  $Ti_2O_3$  と FeO から成る場合および  $TiO_2$  と FeO から成る場合における (%Ti) と (%Fe) の関係は直線で表わされる. 実測に関する (%Ti), (%Fe) を算出するには (O) としては  $O_T$  を用いた. X線回折により  $FeO \cdot TiO_2$ ,  $Ti_7O_{13}$  が固定されたチタン添加量が  $0.08\%$  の場合  $t \geq 0$  において測定値は  $(TiO_2 + FeO)$  直線に一致し, 他方  $Ti_2O_3$  が固定されたチタン添加量が  $0.24\%$  以上の場合  $t \geq 0$  において測定値は  $(Ti_2O_3 + FeO)$  直線に沿って分布する. これらのことから介在物の化学分析結果が X線回折結果を裏付けるとともに, 時間の経過によってもチタンの原子価は変わらずチタン酸化物は安定していると考えられる.

#### 4.2 静止浴における介在物の除去

つぎの条件, すなわち i) 浴は静止状態である, ii)  $t=0$  において介在物の析出反応は完了しており, iii)  $t=0$  において一次介在物は浴中に均一に分散している. および iv) 浮上中介在物は凝集して流体径を変化させない, の下で一次介在物が溶鉄中に浮上することによって酸素が減少していく過程においては,



るつぼ底からの距離が  $h$  のレベルにおける全酸素濃度  $C_h$  は

$$C_h = [O]_e + (O_{T0} - [O]_e) D(X) \dots\dots (1)$$

で表わされる<sup>23)</sup>. 粒子の浮上速度  $v$  は  $Re < 1$  においては

$$v = kX^2 \dots\dots (2)$$

で表わされるので,  $D(X)$  を決める介在物の流体径  $X$  は

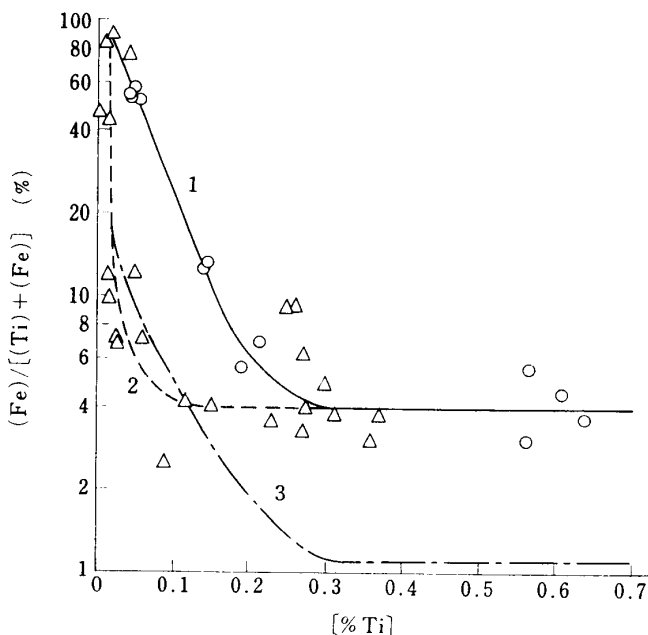
$$X = \sqrt{h/kt} \dots\dots (3)$$

で与えられる. 介在物がストークス則に従う場合の  $k$  を  $k_s$  で表わせば

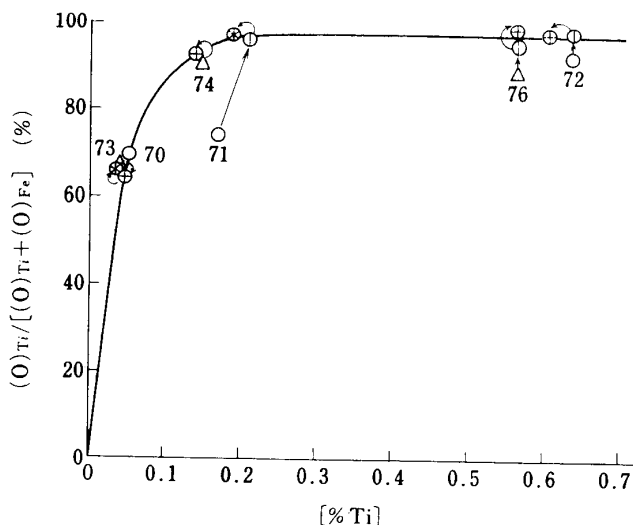
$$k_s = (\rho_m - \rho_p)g/18\eta_m$$

である. 介在物の粘性, 表面活性物質による浮上妨害を考慮に入れる場合の  $k$  を  $k_1$  で表わせば

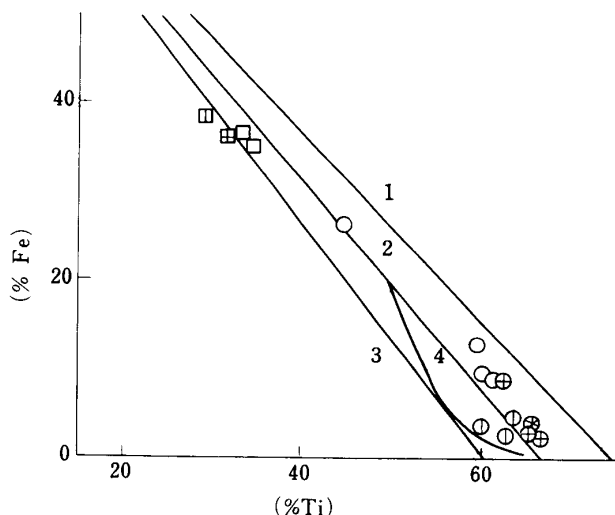
$$k_1 = (\rho_m - \rho_p) (\eta_m + \eta_p + \gamma)g/6 (2\eta_m + 3\eta_p + 3\gamma) \eta_m$$



第10図 介在物中の鉄含有量  
1 本実験 (○) 2 Evans<sup>13)</sup> (△) 3 Hardley<sup>22)</sup>



第9図 介在物中酸素に対する Ti 結合酸素の比(%)  
○  $t=0$ : 攪拌時間 2sec, △  $t=0$ : 攪拌時間 4sec  
⊙  $t=15\sim 20$ sec, ⊕  $t=2$ min, ⊗  $t=10$ min



第11図 介在物中の Ti, Fe の含有量  
1 (TiO+FeO) 2 (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO)  
3 (TiO<sub>2</sub>+FeO) 4 Hardley<sup>22)</sup>  
[%Ti] > 0.1: ○  $t=0$  ⊙  $t=15\sim 20$ sec ⊕  $t=2$ min  
⊗  $t=10$ min  
[%Ti] ≈ 0.5: □  $t=0$  ▢  $t=2$ min ▣  $t=10$ min

である<sup>24)</sup>. ここで  $\rho_m, \eta_m$  はそれぞれ溶鉄の密度, 粘性係数,  $\rho_p, \eta_p$  はそれぞれ介在物の密度, 粘性係数,  $g$  は重力加速度,  $\gamma$  は介在物表面における吸着活性物質の不均一分布(粒子の運動前面と背面)に起因する粒子表面での表面張力の不均一によって生ずる粒子の浮上妨害を表わす係数で, 活性物質の吸着量, 吸着速度などに関係し, 正値をとる.  $(\eta_p + \gamma) \rightarrow 0$  のとき  $k_1/k_s = 3/2$ ,  $(\eta_p + \gamma) \rightarrow \infty$  のとき  $k_1/k_s = 1$  で  $1 \leq k_1/k_s \leq 3/2$  である.  $\eta_p$  が十分大きいとき, すなわち介在物が固体のとき粒子と溶鉄との摩擦を考慮に入れる場合の  $k$  を  $k_2$  で表わせば

23) 河合正雄, 小林三郎: 鉄と鋼, 52 (1966), 546.

24) V. Levich: *Physicochemical Hydrodynamics*, translated by Scripta Technica, (1962), 420, Prentice-Hall.

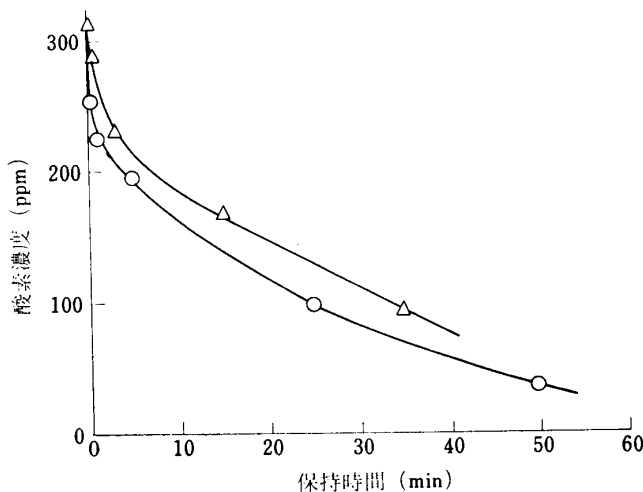
$$k_2 = (\rho_m - \rho_f) (3\eta_m + \beta X/2) g / 18\eta (2\eta_m + \beta X/2)$$

である。βは摩擦係数で、粒子が滑る場合はβ=0で、滑らない場合はβ=∞である<sup>25)</sup>。β=0のときk<sub>2</sub>/k<sub>s</sub>=3/2, β=∞のときk<sub>2</sub>/k<sub>s</sub>=1で、1≤k<sub>2</sub>/k<sub>s</sub>≤3/2である。以上のことからRe<1の場合kは

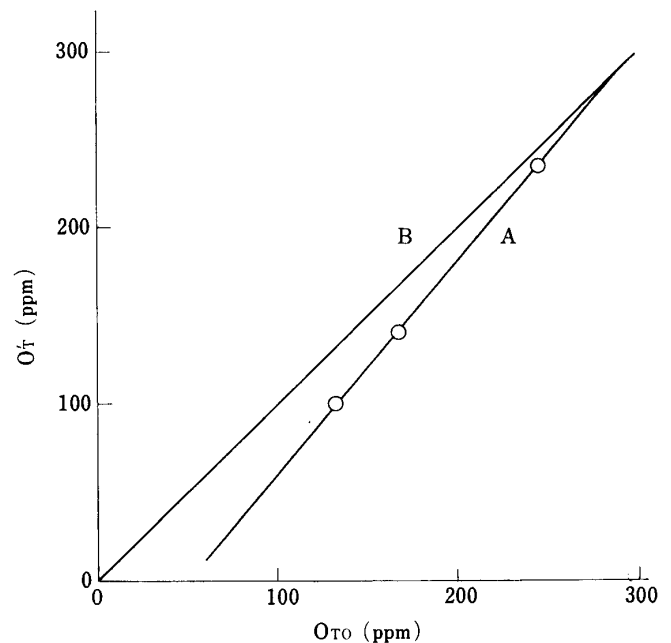
$$k_s \leq k \leq 3k_s/2$$

である。

(3)から求まるXに対応するD(X)の値を(1)に代入すれば、レベルhにおける時間tのときのC<sub>h</sub>が求まる。D(X)はXの単調増加関数なので、同一時間においてはh<sub>H</sub>>h<sub>L</sub>の2レベルに関してはX<sub>H</sub>>X<sub>L</sub>であるので、C<sub>H</sub>>C<sub>L</sub>となる。すなわちるつぼ底から距離が大きい方のレベルに関するC<sub>h</sub>曲線は低いレベルに関するそれより高濃度側に位置する。条件i)~iv)が満足されると仮定してk=k<sub>s</sub>およびk=3k<sub>s</sub>/2の場合を(1),(3)により計算したC<sub>h</sub>を第7および第8図に描いた。計算においてρ<sub>m</sub>=7.16g/cm<sup>3</sup>, η<sub>m</sub>=0.06poise<sup>26)</sup>を、また介在物の密度については高温における測定値がないので、3.4で用いた値を使用した。



第12図 AIによる脱酸走行  
△ レベル H ○ レベル L



第13図 ストークス則を適用できる酸素濃度  
O'Tと初期酸素濃度 O'TOの関係  
A: 実験 B: O'T=O'TO

第1図から溶鉄の温度分布はるつぼ底から約4cmまでの部分においては均一であるが、5cm以上の部分においては、とくに表面付近においては不均一であることがわかる。第12図に示されているアルミニウム脱酸の場合、上レベル(8cm)における脱酸曲線は下レベル(3cm)におけるより高濃度側に位置し、前述のC<sub>H</sub>>C<sub>L</sub>を満しているが、このことは浴に自然対流があってもそれは浴を均一化してしまうほど強力ではないことを示している。したがって浴の1/2以上の部分における自然対流は無視し得ないとしても、下方1/2の部分、とくにるつぼ底からレベルL(3cm)までの部分はほぼ静止状態にあると考えられ、レベルLについてのデータに関しては条件i)は満足されて

25) R. B. Bird, W. E. Stewart & E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, (1960), 513, Wiley International Ed.

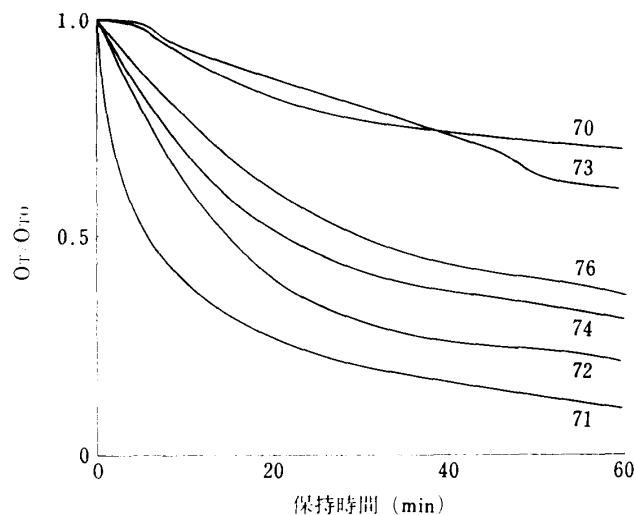
26) J. F. Elliott, M. Gleiser & V. Ramakrishna: *Thermochemistry for Steelmaking*, (1963), 626, 640, Addison-Wesley

いると考えられる。

Heat No. 70, 73, 74 の場合 4・1 で述べたように  $t=0$  において介在物は安定組成に達しているため、一次介在物の析出反応はすでに完了しており、また Heat No. 72, 76 の場合も  $t=0$  において介在物は安定組成に非常に近い組成に達しているため、 $t=0$  において一次介在物の析出反応はほぼ完了していると推定される。したがって Heat No. 70, 72, 73, 74 および 76 の場合条件 ii) はほぼ満足されているとしてよい。この場合 Ti-O 反応の平衡酸素濃度は第 1 表に示されているように  $O_{T0}$  に比べてかなり低いので、抽出介在物中に占める二次介在物量は僅かである。したがってこれらの溶解については測定された介在物の粒度分布は  $1600^{\circ}\text{C}$  における一次介在物のそれと表わしていると考えられる。条件 iii) は第 7 図および第 8 図からわかるように満足されている。

第 7 図においてレベル L に関しては  $O_{T0}$  の大小にはかかわらず、 $O_T$  走行は  $C_L$  走行 ( $k_s \leq k \leq 3k_s/2$ ) とよく一致している。他方顕微鏡観察によればレベル L に関しては写真 1c に示されている凝集を思わせる形態の介在物は極めて少なかったため、るつぼ底からレベル L までは条件 iv) は満足されていたと思われる。したがって介在物はストークス速度ないしその  $3/2$  の速度で浮上すると考えられる。

第 8 図のレベル L に関しては約 230 (b), 130 (c), 100 ppm (d) まで  $O_T$  は  $C_L$  曲線 ( $k_s \leq k \leq 3k_s/2$ ) と一致しているが、その後は低濃度側に偏倚していく。これらの 3 溶解の場合  $O_T$  が  $C_L$  曲線と一致する限界酸素濃度  $O'_T$  を  $O_{T0}$  に対してプロットすると、第 13 図に示されているように直線 (A) 関係が成立する。このことは介在物の浮上速度がストークス則 (またその  $3/2$ ) に従うとすると、偏倚をもたらす介在物の凝集は溶鉄中介在物濃度に関係していることを示している。直線 A は勾配  $45^{\circ}$  の直線 B と約 300 ppm で交差する。すなわち  $O_{T0}$  が 300 ppm 以上では  $O_T$  は最初から  $C_L$  曲線から偏倚し凝集効果は顕著であると考えられる。それに対して  $O'_T$  を平衡濃度  $[O]_e = 10 \sim 15 \text{ ppm}$  に外挿すると  $O_{T0} = 60 \text{ ppm}$  を得る。すなわち  $O_{T0}$  が 60 ppm 以下では  $O_T$  は  $[O]_e$  に達するまで  $C_L$  曲線に一致し、凝集効果は無視し得る。



第14図 静置状態における脱炭走行 ( $t > 0$ )  
 $\tau = 2 \text{ sec}$ : 70, 71, 72     $\tau = 4 \text{ sec}$ : 73, 74, 76

第 14 図に基準化された脱炭走行が示されている。粒度の小さい球形介在物が析出した Heat No. 70, 73 の場合介在物の浮上中における凝集効果はほとんどなく脱炭走行はストークス則により律せられ、脱炭は緩慢である。かなり大きいクラスターが析出した Heat No. 72, 74, 76 の場合ストークス則により律せられる領域においても粒度が大きいために脱炭速度は比較的大きく、介在物の凝集による流体径増大のために脱炭は加速される。 $t=0$  において析出反応が完了していないと考え

られた Heat No. 71 の場合初期における脱酸速度は極めて大きい, これは脱酸反応熱による浴の流動<sup>27)</sup>あるいは  $O_{To} > 300\text{ppm}$  であるので介在物の凝集効果が大きいと思われる。

## 5. 結 言

酸素濃度が 300~400ppm の溶鉄に対するチタン添加量が 0.08, 0.24および0.72%の場合の脱酸挙動を調べた。

- 1 チタンの脱酸化学反応は極めて迅速で, 約 8sec 以内に介在物は安定組成に達する。
- 2 チタン添加量が 0.3%以上の場合の攪拌浴における脱酸は極めて迅速である。
- 3 チタン添加量が0.08および0.24%以上の場合におけるチタン酸化物はそれぞれ  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$ , および  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  であった。介在物の形態は前者の場合球形, 後者の場合クラスターであった。なおクラスターは粒子単位と考えられる。
- 4 介在物の浮上速度はストークスの速度ないしその 3/2 で表わし得る。
- 5 静止浴においては, 微細な球形介在物が生成したチタン添加量0.08%の場合の脱酸挙動はストークス則 (ないしその 3/2) により律せられるが, クラスターが生成したチタン添加量0.24%以上の場合の脱酸走行はストークス則 (ないしその 3/2) による走行から低酸素濃度側に偏倚した。この偏倚は介在物濃度の高いほど顕著で, 介在物の浮上途上での凝集による流体径増大のためと考えられる。
- 6 介在物がクラスター状に析出するようチタン添加量を選定することが望ましい。そのためには, 介在物を  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  として対酸素チタン添加量はほぼ 2 以上であればよいと考えられる。

終わりに実験遂行上種々の便宜を賜った北越メタル株式会社取締役長岡工場長松本雄次氏並びに実験に協力された同社藤山正行氏に厚く御礼を申し述べる。

27) S. I. Popeli & A. A. Deryabin: Izvestiya Vusshi, (1965), No. 4, 25