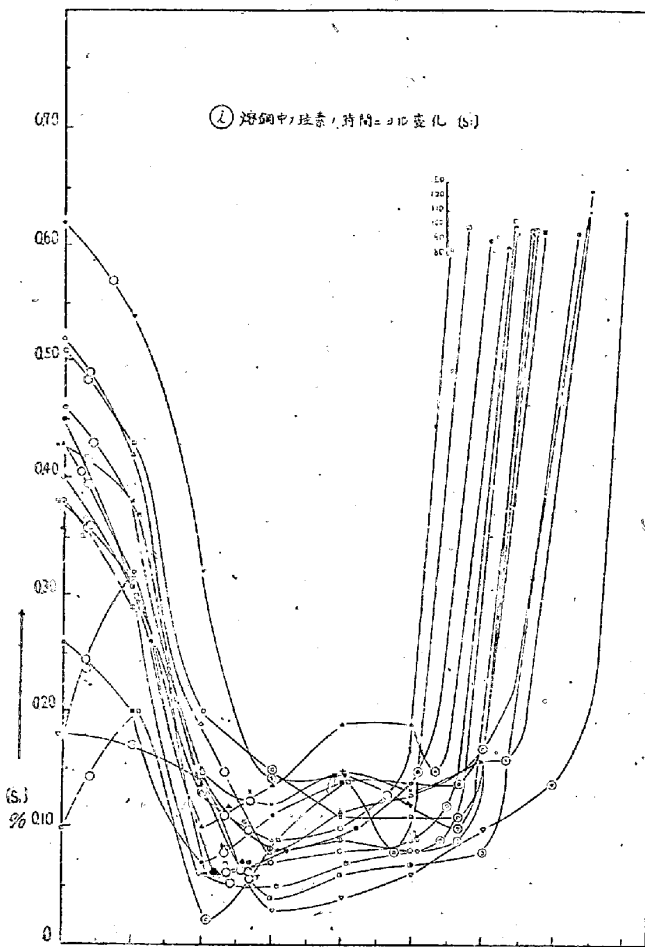
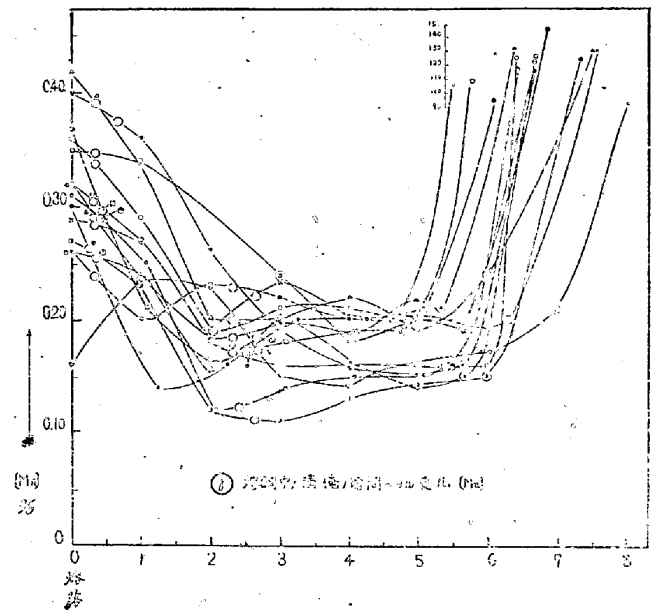


第 2 圖 (i)



第 2 圖 (j)



鹽基性鋼滓とクロムとの反應に就いて (I)

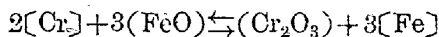
日本鐵鋼協會第 33 回及 34 回講演大會講演 昭 22. 4 於東京
昭 22. 10

齋 藤 泰 一

ON THE REACTION OF CHROMIUM UNDER BASIC SLAG (I)

Taiichi Saito

Synopsis:— The reaction of chromium under basic slag has been experimentally studied in laboratory furnace. In the basic slag ($CaO/SiO_2 > 2$), it was found that the oxide of chromium presents as chromic-oxide, so the reaction of chromium under basic slag should be expressed as follow:—



The author proposed as the temperature coefficient of the equilibrium constant $K_{Cr}^B = \frac{(Cr_2O_3)}{[Cr]^2(FeO)^3}$ of this reaction

$$\log K_{Cr}^B = 15,000/T - 10.0$$

* 扶桑金屬工業株式會社製鋼所研究部

目次

- I 緒言
- II 實驗装置並びに實際操作
- III 實驗結果
 - A.) クロムの反應に及ぼす鋼滓の鹽基度 CaO/SiO_2 の影響
 - B.) 鹽基性鋼滓下に於けるクロムの反應
 - a) 平衡恒数の決定
 - b) 文献との比較
- IV 結言

I. 緒言

製鋼原料中に Cr が存在するときは、非金屬介在物の増加、銅塊割れ等製鋼作業上種々の弊害を伴うことは周知のことである。

故に第 2 次大戦中獨國では Cr 含有量に依る屑鐵の分類を嚴にし、高級特殊鋼を熔製する際には含 Cr 屑鐵を使用することを極度に避けていた由である。唯に高級鋼のみならず一般に優良鋼を熔製する際には、かゝる注意が必要であることは言を俟たない。

然し乍ら多くの特殊鋼には必ず合金元素としての Cr を含んで居り、従つてかゝる特殊鋼の返り屑を製鋼原料として使用せざるを得ない場合が多い。

この場合には熔落後熔鋼中の Cr の酸化除去が熔鋼の精錬にたずさわる者にとつての一つの大きな課題となつて來るのである。

然らば熔鋼中の Cr の除去は如何なる條件の下にて行ふべきであるかと言ふことに就いては、明確な理論的又は實驗的根據を要する譯であるが、この熔鋼中の Cr 舉動に關する研究は餘り見當らない。

勿論酸性鋼滓下に於ける Cr の反應に就いては F. Körber u. W. Oelsen¹⁾ 兩氏の詳細なる研究があり、實際操業の據り所として既に十分であると思われる。併し乍ら鹽基性鋼滓下に於ける Cr の反應を取扱つたものは極めて少いのであつて、僅かに M. Hauck²⁾; G. Rockrohr³⁾, H. Malcor⁴⁾ 及び松浦二郎⁵⁾ の諸氏が鹽基性平爐に於ける現場資料に基く調査を、又 J. Chipman⁶⁾ が熱力學的計算に基く報告をしているに過ぎない。而して鹽基性鋼滓下に於ける Cr の舉動に關する唯一の基礎的概念は M. Hauck 及び G. Rockrohr 兩氏の報文に對する討論⁷⁾ に於いて明かにされている。鹽基性爐の精錬過程に於いて、Cr は Mn と全く同様な變化をすと云ふことである。

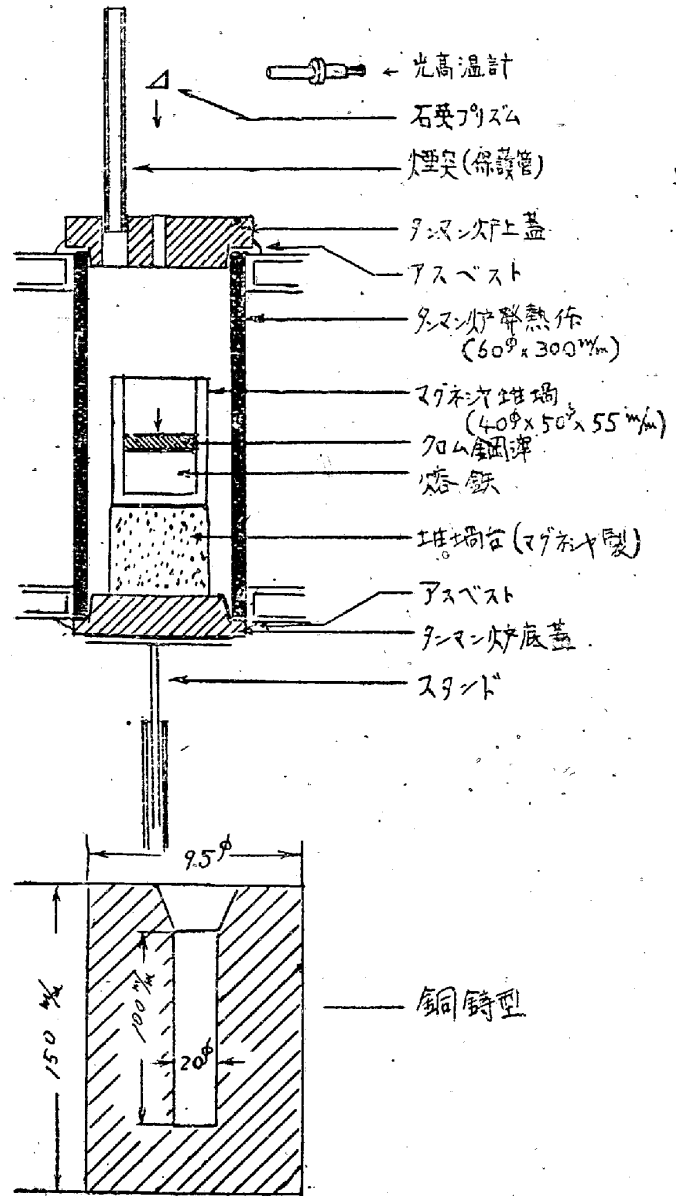
依つてこの鹽基性鋼滓と Cr との反應に就いて多少とも明かにする所があればと思ひ實驗室爐を用いて本實驗を始めたのである。而して鹽基性鋼滓下に於ける

Cr の反應の平衡恒数の溫度關係式を求めたのである。本報に於いてはその結果に就いて報告する。

II 實驗装置並びに實驗操作

第 1 圖は本實驗の實驗装置を示すものである。タンマン爐の中央の均一に加熱される場所にマグネシヤ坩堝中の内容物が來る如くし且つ氣相の條件を常に同一

第 1 圖 實驗装置



にするためにタンマン爐の上蓋の煙突以外は出来る丈氣密にしてある。

第 1 圖の如き準備が完了すれば空坩堝のまま徐々に爐の溫度を上げて 1550°C 前後まで空焼しそこへ純鐵を入れて溶解する。而して實驗溫度に達した後 Cr 及び造滓劑を添加する。

この添加を終れば純鐵棒を以つて坩堝内を十分に攪拌する。而してこの間に坩堝内の溫度は多少降下する

故この温度が再び實驗温度に達した後更に 10~15 分間この實驗温度に保持し再び純鐵棒を以つて攪拌した後第 1 圖に示す如き銅鑄型中に手早く鑄込む。

この場合先ずタンマン爐の底蓋に密着するアスベストを取り除き、スタンドを下げて坩堝を爐外まで下げ坩堝挟みを以つて坩堝を挟み鑄込むのであるが、このスタンドを下げ始めてから銅鑄型に鑄込むまでの時間は 2 秒とはかゝらない。

銅鑄型に急冷した試料は鋼浴と鋼滓とを分離し分析によりそれぞれの成分量を決定する。尙 Cr 鋼滓の試料は全鋼滓を粉碎して十分混合したるものを用いた。

反應温度の調節はタンマン爐のトランスの一次側に更に別に 11 段のタップの附いたトランスを附けこの兩トランスのタップの切換えに依つて自由に且つ一定に温度調節を行うことが出来た。

反應温度の測定は第 1 圖に示す如くタンマン爐の上蓋にあけた小穴を通じて石英プリズム光高温計に依つて行うのであるが、かゝる温度測定法はタンマン爐内の鋼滓表面の温度を計る場合には 1500°C で ±10°C の誤差しか生じないことを白金-白金ロヂウム熱電對により確めてある。又第 1 圖のタンマン爐の上蓋に取付けてある煙突はタンマン爐内の氣相を同一條件にするためにも亦測熱にも必要なものである。

本實驗に用いた純鐵並びにフェロクロムの分析値は第 1 表に示す通りであるが造滓劑として用いた酸化鐵粉、石英粉、無水珪酸粉及び弗化カルシウム粉等はどれも化學用純のものである。

第 1 表 純鐵並びにフェロクロム分析値

	C	Si	Mn	P	S	Cr
純鐵	0.07	0.02	0.02	0.005	0.027	—
フェロクロム	0.16	1.79	0.12	—	—	60.63

尙使用した坩堝は純マグネシヤ坩堝である。

III 實驗結果

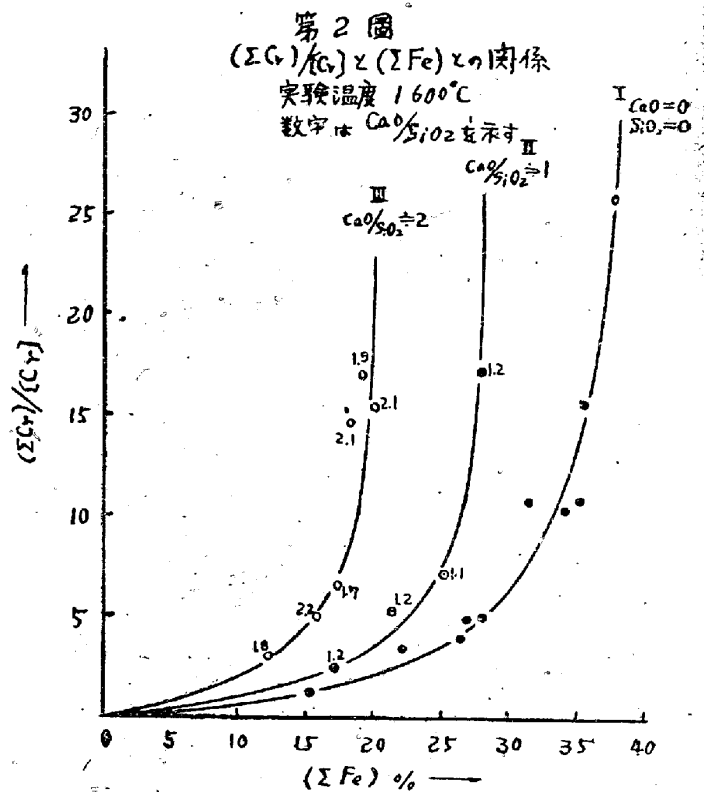
A) クロムの反應に及ぼす鋼滓の鹽基度 CaO/SiO_2 の影響

鹽基性鋼滓と Cr との反應に對して鋼滓の鹽基度 CaO/SiO_2 が如何なる影響を及ぼすかと云うことを先づ識らんとした。

そのため鋼滓の鹽基度 CaO/SiO_2 がそれぞれ%, 1, 2, 以上なる場合に於ける $(\Sigma\text{Cr})/[\text{Cr}]$ と (ΣFe) との關係を 1600°C に於いて實驗に依つて求めてみた。

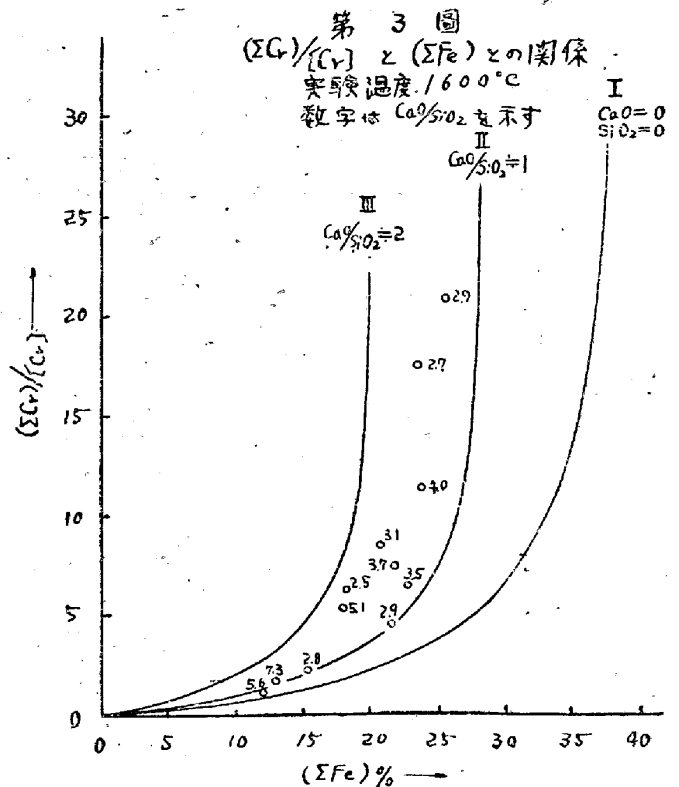
第 2 圖曲線 I, II, III, にその實驗結果を示す。曲線 I は造滓劑として酸化鐵のみを用いた場合、即ち $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = \%$ の場合であり、曲線 II は $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$

第 2 圖



曲線 III は $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ の場合である。本圖に依り $(\Sigma\text{Cr})/[\text{Cr}]$ は (ΣFe) の増加と共に初めは徐々に次いで急激に大となり (ΣFe) がある限度に達した所で曲線は何れも漸近線的となる。而して (ΣFe) の一定値に對して $(\Sigma\text{Cr})/[\text{Cr}]$ は $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ 迄はそ

第 3 圖



の増加と共に大となることが解る。

第2圖は $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$ なる場合の $(\Sigma\text{Cr})/[\text{Cr}]$ と (ΣFe) との關係を示すものであつて、本圖に依り次のことが解る。即ち $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$ なる場合の $(\Sigma\text{Cr})/[\text{Cr}]$ と (ΣFe) との關係は全く不規則ではあるが、すべての點は曲線 II と III との間に入る。

以上に依つて鹽基性鋼滓と Cr との反應の平衡恒數を實驗的に求めるに當り鋼滓の鹽基度 CaO/SiO_2 は常

第2表 生成鋼滓の組成範圍

$\text{Cr}_2\text{O}_3\%$	$\text{FeO}\%$	$\text{CaO}\%$	$\text{SiO}_2\%$	CaO/SiO_2
1~3	3~7	60	30	2

第3表 實驗結果

熔解番號	装入物 gr					溫度 $^{\circ}\text{C}$	鋼浴分析 値 wt % [Cr]	鋼 滓	
	Fe	Fe-Cr	CaO	SiO_2	CaF_2			[FeO]	(Cr_2O_3)
K 18	200	5	26	14	2	1530	1.10	3.63	1.11
K 19	200	5	26	14	2	1530	1.11	3.49	0.96
K 6	200	5	29	16	3	1550	1.21	4.17	2.49
K 20	200	5	26	14	2	1550	1.08	4.05	1.98
K 21	200	5	26	14	2	1550	1.22	3.21	0.86
K 34	200	5	18	10	2	1550	1.31	4.12	1.77
K 17	200	5	26	14	2	1570	1.19	2.65	0.30
K 30	200	5	18	10	1	1590	1.32	6.15	2.53
K 41	200	5	20	10	2	1590	1.47	3.94	1.52
K 45	200	5	20	10	1	1590	1.48	4.43	1.67
K 15	200	5	26	14	2	1600	1.01	7.60	4.80
K 7	200	5	29	16	3	1630	1.20	3.99	0.90
K 8	200	5	26	14	2	1630	1.20	5.26	1.22
K 26	200	5	26	14	2	1630	1.21	6.98	3.81
K 53	200	5	20	10	1	1680	1.41	6.94	0.70
K 54	200	5	20	10	—	1680	1.38	4.82	0.27
K 55	200	5	20	10	1	1680	1.27	5.78	0.54

熔解番號	分析 値 wt %			計 算 値			備 考	
	(CaO)	(SiO_2)	(MgO)	$\text{K}^1/\text{Cr}^{(1)}$	$\text{K}^B/\text{Cr}^{(2)}$	$(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$	放置後ノ 状態 ³⁾	粉末状態 ノ色 ⁽⁴⁾
K 18	60.81	29.96	0.22	0.125	0.0191	2.03	崩壊	淡緑灰
K 19	61.69	29.34	0.95	0.110	0.0183	2.10	"	灰
K 6	63.00	27.04	—	0.220	0.0173	2.32	"	暗黄灰
K 20	60.81	28.52	0.86	0.202	0.0254	2.13	"	灰
K 21	64.18	28.83	0.97	0.098	0.0174	2.22	"	灰
K 34	58.02	32.64	1.98	0.146	0.0146	1.80	"	灰
K 17	62.57	28.58	0.05	0.042	0.0113	2.18	"	緑褐灰
K 30	53.17	28.82	6.91	0.139	0.0063	1.84	崩壊セズ	
K 41	60.43	31.50	—	0.116	0.0115	1.91	"	
K 45	60.83	31.00	—	0.109	0.0088	1.96	"	
K 15	61.80	24.30	0.91	0.279	0.0107	2.50	"	暗 灰
K 7	59.19	29.83	—	0.083	0.0098	1.98	"	暗 灰
K 8	60.24	22.26	—	0.086	0.0058	2.21	"	暗 灰
K 26	62.57	23.10	1.36	0.201	0.0077	2.81	"	暗 灰
K 53	59.78	30.58	0.68	0.031	0.0010	1.95	崩壊	暗 灰
K 54	60.83	32.54	0.66	0.018	0.0013	1.86	"	暗 灰
K 55	60.98	30.42	0.57	0.032	0.0025	2.00	"	暗 灰

(1) $\text{K}^1/\text{Cr} = \frac{(\text{CrO})}{[\text{Cr}](\text{FeO})}$ に成分重量%を挿入して計算した値。(2) $\text{K}^B/\text{Cr} = \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{[\text{Cr}]^2(\text{FeO})^3}$ に成分重量%を挿入して計算した値。(3) 本實驗に依つて得た鋼滓は凝固後常に結晶状態であつた。しかしそのあるものは放置すれば自然に崩壊して粉末状となつた。(4) この色は上述の崩壊後の色である。自然に崩壊しないものについては機械的に粉碎して粉末状にしたものゝ色である。

に 2 なる如くすればよいことが解る。更にこの場合生成鋼滓が多くは固體であるため鋼浴鋼滓間の平衡状態を正確に得ているとは云い難い、故に鋼滓が常に熔融状態にある如くするため適當の融剤を用いなくてはならぬことを知つた。

B) 鹽基性鋼滓下に於けるクロムの反應。

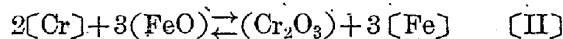
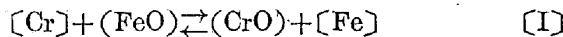
本實驗に於いては鋼滓に融剤として弗化カルシウムの少量を適宜添加して鋼滓が熔融状態を保つ如くし、且つ鋼滓の組成が略々第 2 表の範圍にある如くした。而して鹽基性鋼滓下に於ける Cr の反應の平衡恒数を求めたのである。

第 3 表はこの條件で行つた實驗結果を示すものである。生成した Cr 鋼滓は何れも軟熔融状態のものではあるが、實驗溫度が低下するにつれて粘度が増すことが觀察された。

鋼滓の色は綠灰色から暗綠灰色の間である。實驗溫度 1680°C のものは高溫のため生成した Cr 鋼滓が坩堝に吸收され正確な實驗結果を示すものではないが參考迄に掲げた。尙第 3 表から解かる如く (MgO) は大體 1% 以下で少量なるため計算の場合には考慮しなかつた。

(a) 平衡恒数の決定

鹽基性鋼滓と Cr との反應に就いて討究するに當り (FeO) と (Cr) との反應には次の二式が考えられる。



而してこれら二反應の平衡恒数は

$$K'_{\text{Cr}} = (\text{CrO}) / [\text{Cr}](\text{FeO}) \quad \text{(1)}$$

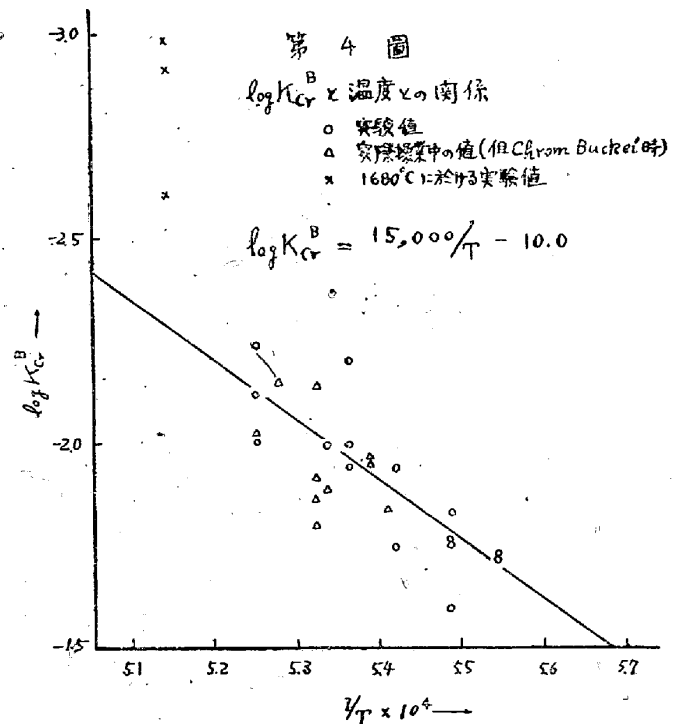
$$K_{\text{Cr}}^{\text{B}} = (\text{Cr}_2\text{O}_3) / [\text{Cr}]^2(\text{FeO})^3 \quad \text{(2)}$$

として示される、こゝに $[\text{Cr}]$, $[\text{CrO}]$, (Cr_2O_3) , (FeO) は各相の成分の重量である。

さて本實驗によつて得た値 (第 3 表参照) を (1) 及び (2) 式に入れて見ると、 K'_{Cr} 及び K_{Cr}^{B} の値は第 3 表に示す如くなる、即ち K'_{Cr} の値は K_{Cr}^{B} の値に比して著しく不規則となる。しかのみならず前述の如く生成した Cr 鋼滓の色が常に綠色を帯びていることは鹽基性鋼滓中に於いては (Cr) は Cr_2O_3 として存在することを示すものである。

依つて鹽基性鋼滓と Cr との反應は [II] 式で、表わし、その平衡恒数も (2) 式で示すべきであることが解る。故に (2) 式の平衡恒数 K_{Cr}^{B} を取り、これと溫度との關係を見ると第 4 圖に示す直線の如くなる。

本圖に於いては $\log K_{\text{Cr}}^{\text{B}}$ と $1/T \times 10^4$ を兩軸に取つ



てある。この直線より K_{Cr}^{B} と溫度との關係の實驗式を求めると、

$$\log K_{\text{Cr}}^{\text{B}} = 15,000/T - 10.0 \quad \text{(3)}$$

となる。

さてこの實驗式から [II] 式の反應熱を算出してみると 68.5 Kcal となる。一方 FeO 及び Cr_2O_3 の常溫に於ける生成熱⁸⁾⁹⁾ から算出した [II] 式の反應熱は 74.2 Kcal である。

即ち本實驗が高溫であること及び Cr の融鐵への溶解熱を考慮に入れれば兩値はよく一致しているのであつて、(3) 式を以つて鹽基性鋼滓下に於ける Cr の反應の平衡關係を示すものとなし得るのである。

尙鹽基性平爐操業中に現われる Cr 隆起點 (Chrom Buckel) に就いては鹽基性鋼滓下に於ける Cr の反應が平衡状態に達していると思ふ例について K_{Cr}^{B} を算出してみるとその値も略々この (2) 式で示される直線上に来る (第 4 表及び第 4 圖参照)

(b) 文献との比較

F. Körber¹⁰⁾ は鹽基性鋼滓に於いては (Cr) は Cr_2O_3 として存在するといつているがこれは本實驗結果と一致するものである。

次に J. Chipman¹¹⁾ は Cr と FeO との反應式として (II) 式を用い、この場合の平衡恒数の溫度關係式を

$$\log K_{\text{Cr}}^{\text{J}} = 41,050/T - 20.4 \quad \text{(4)}$$

と算出している。この (4) 式は本實驗に依つて得た (3)

第4表 實際操業に於ける値¹⁾

例	溫度 t°C	鋼浴分 析値 (Cr)mt %	鋼 滓 分 析 値 wt %						計 算 値	
			(%Fe)	(FeO)	(Cr ₂ O ₃)	(CaO)	(SiO ₂)	(MgO)	K _{Cr} ^B	(CaO)/(SiO ₂)
E × 1	1570	0.46	6.29	8.13	2.03	45.38	19.30	13.27	0.0177	2.35
E × 2	1575	0.34	9.59	12.40	3.16	45.98	14.34	9.18	0.0143	3.20
E × 3	1580	0.40	9.33	12.06	3.05	38.22	19.35	7.15	0.0109	1.97
E × 4	1580	0.67	5.96	7.70	2.19	39.62	19.74	13.14	0.0107	2.00
E × 5	1600	0.27	8.59	11.10	1.30	51.30	14.62	10.18	0.0127	3.50
E × 6	1605	0.45	9.84	12.72	3.00	43.00	16.10	11.00	0.0072	2.67
E × 7	1605	0.45	7.20	9.31	2.59	38.78	12.66	14.88	0.0158	3.06
E × 8	1605	0.38	7.42	9.59	1.73	45.24	16.90	12.64	0.0136	2.63
E × 9	1605	0.37	7.82	10.11	1.70	52.30	15.80	—	0.0120	3.31
E × 10	1620	0.44	10.85	14.03	3.72	47.31	11.62	—	0.0070	4.07
E × 11	1625	0.34	8.79	11.36	1.60	46.35	18.70	4.45	0.0094	2.47
E × 12	1650	0.20	8.47	10.94	0.71	49.32	18.75	9.00	0.0137	2.63

1) 當社鹽基性平爐によつて特殊鋼を熔製したとき操業中に現われたクロム隆起點 (Chrom Buckel) に於ける値である。

式と著しく異なるものである。併し乍らこの(4)式から〔II〕式の反應熱を計算してみると 187.7Kcal となり FeO 及び Cr₂O₃ の常溫に於ける生成熱から計算した〔II〕式の反應熱 74.2Kcal との差が餘りにも大である、又 H. Malcor¹²⁾ は鹽基性平爐に於ける Cr の反應として〔II〕式を採り。

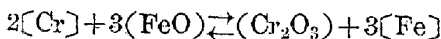
$$[\text{Cr}] = K_{\text{Cr}}^{\text{H}} \cdot (\text{Cr})^{1/2} / (\text{Fe})^{3/2}$$

として、この K_{Cr}^H に 0.069 なる値を與えている。

これに依るときは、例えば鋼浴の〔Cr〕が 0.2% なる時は (Cr)^{1/2} / (Fe)^{3/2} = 3 となつて、(Fe) 1% 以上なる時は (Cr) は尠大な値となり實際操業の値とは全く異つて来る。

IV 結 言

鹽基性鋼滓下に於ける Cr の反應を明かにせんとし、て實驗室爐を用いて實驗した結果 CaO/SiO₂ > 2 なる鹽基性鋼滓下に於いては (Cr) は常に Cr₂O₃ として存在していることを知つた。即ち鹽基性鋼滓と Cr との反應は



を以つて表わさるべきことが解つた。

次にこの反應の平衡恒數の溫度關係式として

$$\log K_{\text{Cr}}^{\text{B}} = 15,000/T - 10.0$$

を提出した、この式は實際操業に於いて得られた結果にもよく一致している。

本研究の遂行に當つては恩師東北大學教授工學博士の場幸雄先生に御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました、こゝに謹んで滿腔の謝意を表し奉ります。

又多大の御援助と御指導を賜つた當社鈴木治光所長工學博士永島菊三郎研究部長、理學博士三井三郎研究課長、理學博士大中都四郎研究課長代理に心から感謝を捧げ奉ります。

(昭 23.8.寄稿)

文 獻

- 1) F. Körber u. W. Oelsen: Mitt. K. W. Inst. Eisenfoerch 17 (1935) S231/245
- 2) M. Hauch: St. u. Ei 61 (1941) S201/202
- 3) G. Rockrohr: St. u. Ei 61 (1941) S203/210
- 4) H. Malcor: Rev. ind. miner 339 (1937) P121/122
Vgl. St. u. Ei. 57 (1937) S950/951
- 5) 松浦二郎: 鐵と鋼 第 29 年 第 6 號 508 頁
- 6) J. Chipman: Trans. A. S. M. 22 (1934) P425/426
- 7) 脚註 3) の討論 S208/209
- 8) W. A. Roth u. F. Wiener; Arch. Eisen hüttenwesen 7 (1934) S459
- 9) W. G. Mixer: Z. anorg Ch. 92 (1915) S. 366
- 10) F. Körber. St. u. Ei. 61 (1941) S209 (討論)
- 11) J. Chipman 脚註 6)
- 12) H. Malcor 脚註 4)