

鹽基性鋼滓とクロムとの反應に就いて (II)

(昭和 23 年 4 月日本鐵鋼協會講演大會講演)

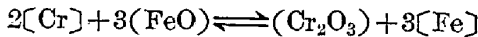
齊 藤 泰 一*

ON THE REACTION OF CHROMIUM UNDER BASIC SLAG(II)

Taiichi. Saito.

Synopsis :—

In the first report, the reaction of chromium under basic slag is represented by the equation



and the temperature coefficient of the equilibrium constant can be expressed by the relation

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

Standing upon this relations, the auther studied the behaviors of chromium under basic slag. As the result, it is quantitatively cleared that the more (FeO) content in slag increases, the (Cr₂O₃) Content in slag decreases, and the reaction temperature is low, the better the removal of chromium from steel bath takes place.

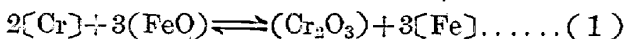
Furthermore, the auther studied which furnace (acid or basic) is more efficient to remove chromium from steel bath.

目 次

- I 緒 言
- II 鹽基性鋼滓下に於けるクロムの舉動
 - A) [Cr] と (Cr₂O₃) との關係
 - B) [Cr] と (FeO) とし關係
 - C) [Cr] と溫度の關係
- III 各種鋼滓下に於けるクロムの除去
 - A) 各種鋼滓下に於ける鋼浴, 鋼滓間のクロム分配の計算
 - B) 脱クロム率と (FeO) との關係
 - C) 脱クロム率と装入クロム量 ΣCr との關係
 - D) 脱クロム率と鋼滓量との關係
 - E) 實際操業との比較
- IV 結 言

I. 緒 言

第 1 報に於いて鹽基性鋼滓下に於けるクロムの反應は



で表わされることを述べ、且つその平衡恒數の溫度關係式として

$$\log K_{Cr}^B = 15,000/T - 10.0 \dots \dots (2)$$

を提出した。

本報告に於ては、この結果に基いて鹽基性鋼滓下に

於ける Cr の舉動を考察し次いで酸性鋼滓下に於ける Cr の舉動とを比較して何れが熔鋼の Cr 除去には有利であるかということ調べた。而してこれらの關係について多少定量的に明かになし得たので、諸賢の御批判を仰ぐ次第である。

II. 鹽基性鋼滓下に於けるクロムの舉動

(1) 式によつて算出される各溫度に於ける平衡恒數を掲げると第 1 表に示す如くである。

これらの値を用いて鹽基性鋼滓下に於ける Cr の舉動について二三の推察を試みる。

第 1 表 各溫度に於ける K_{Cr}^B の値

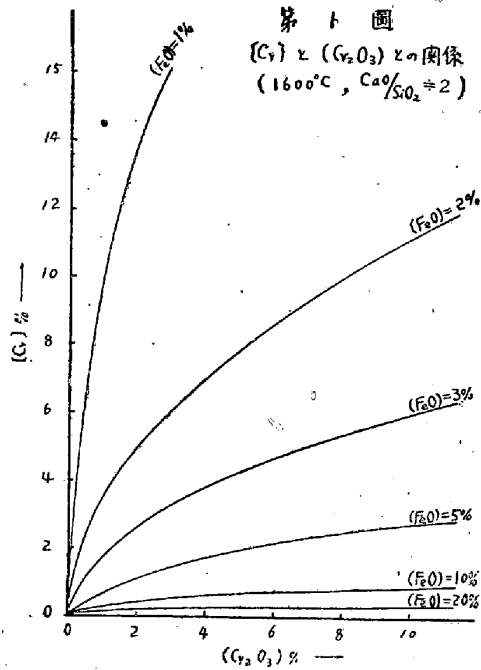
	1550°C	1600°C	1650°C	1700°C
log K _{Cr} ^B	-1.772	-1.992	-2.199	-2.398
K _{Cr} ^B	0.0169	0.0102	0.0063	0.0040

log K_{Cr}^B = 15,000/T - 10.0 より計算したもの

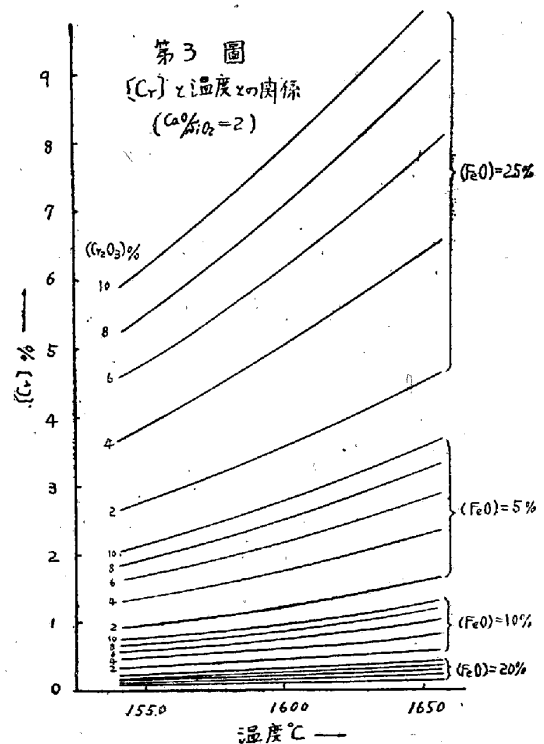
A) [Cr] と (Cr₂O₃) の關係

第 1 圖は [Cr] と (Cr₂O₃) との關係を圖示したもので 1600°C に於ける種々なる [FeO] に就いて示してある、本圖に依り明かな如く [Cr] は (Cr₂O₃) の増加に伴つて大となる。

* 扶桑金屬工業株式會社製鋼所研究部。



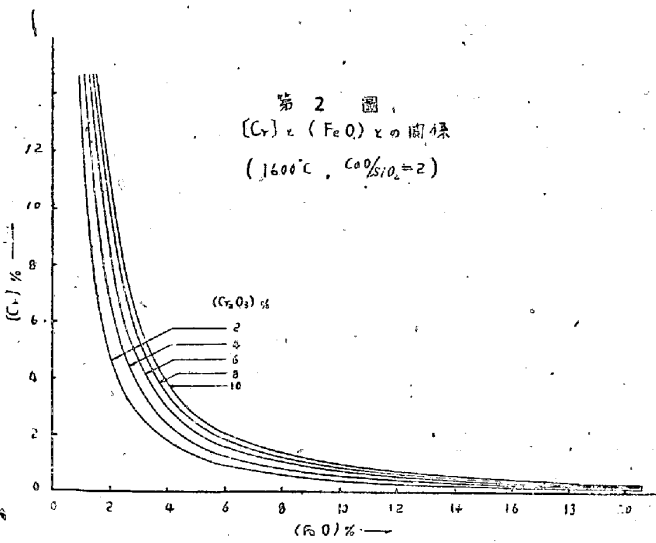
第1圖
[Cr] と (Cr₂O₃) との関係
(1600°C, Ca% / SiO₂ = 2)



第3圖
[Cr] と温度 との関係
(Ca% / SiO₂ = 2)

B) [Cr] と (FeO) との関係

[Cr] は (FeO) の増加に伴つて減少することは第1圖からも明らかであるが、これを更に解り易くしたものが第2圖である。これは 1600°C に於ける [Cr] と



第2圖
[Cr] と (FeO) との関係
(1600°C, Ca% / SiO₂ = 2)

(FeO) との関係を種々なる (Cr₂O₃) に就いて示したものである。

本圖に依つて (FeO) の増加に依る [Cr] の減少の程度は (FeO) の増加と共に始めは著しく急激に後は著しく緩慢になることが解る。このことは第1報に就いて述べたことから考えられることである。

C) [Cr] と温度の関係

次に [Cr] に對する温度の影響を見ると第3圖に示す如くなる。これは種々なる (Cr₂O₃) 及び (FeO) に對する [Cr] と温度との關係を示すものであるが、低温になる程 [Cr] は減少する。而して (FeO) の小なる

程、又 (Cr₂O₃) の大なる程 [Cr] に對する温度の影響は大である。

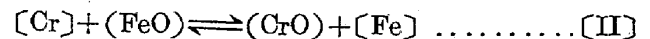
III. 各種鋼滓下に於けるクロムの除去

以上によつて鹽基性鋼滓下に於ける Cr の舉動に就いて定量的推察を行つた。然らば實際操業に於いて、脱 Cr を行う場合酸性の爐と鹽基性の爐とでは Cr の舉動に如何なる差を生じるか、又何れの爐が脱 Cr という面から考えて有効であるか、これらの事が問題になつて來るのである。

依つて F. Körber u. W. Oelsen¹⁾ 兩氏の酸性鋼滓と Cr との反應に就いての實驗結果と著者に依る上述の實驗結果とを用いて酸性鋼滓と鹽基性鋼滓下に於ける Cr の舉動を比較し、しかもみならず中性鋼滓²⁾ 下に於いては Cr は如何に舉動するかと云う事をも併せ考察して見ることにした。

A) 各種鋼滓下に於ける鋼浴、鋼滓間のクロム分配の計算

酸性鋼滓下に於ける (FeO) と [Cr] との反應は F. Körber u. W. Oelsen 兩氏に依ると



で表わされ、その 1600°C に於ける平衡恒數として

$$K_{Cr}^S = (\Sigma Cr) \cdot [Fe] / [Cr] \cdot (FeO) = 34 \dots (2)$$

但し (FeO) < 20%

を定めてゐる。

こゝに [Fe] の濃度を 100% と見れば

$$K_{Cr}^S = (\Sigma Cr) / [Cr] \cdot (FeO) = 0.34 \dots\dots (3)$$

となる。

又鹽基性鋼滓下に於ける (FeO) と [Cr] との反應は I 節の [I] 式で表わされ、その 1600°C に於ける平衡恒数は第 1 表より

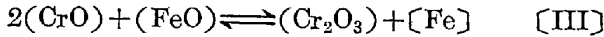
$$K_{Cr}^R = (Cr_2O_3) / [Cr]^2 \cdot (FeO)^3 = 0.0102 \dots (4)$$

となる。

次に中性鋼滓下に於ける Cr の反應は酸性鋼滓下並びに鹽基性鋼滓下に於ける兩反應が同時に行われていると考える。即ち鋼滓中に 2 價の酸化 Cr, (CrO) と 3 價の酸化 Cr, (Cr₂O₃) とが共存してその間に平衡が保たれていると見る。

併し乍らこの反應の平衡關係を實驗的に求めることは Cr⁺⁺ と Cr⁺⁺⁺ とを分離して分析することが殆ど不可能な状態にある今日、全く困難である。

依つて中性鋼滓下に於ける平衡關係としては [I] 式と [II] 式とを組合せ



に依つて表わされるとし、この平衡恒数を求めると、1600°C に於いて

$$K_{Cr}^{II-III} = (Cr_2O_3) / (CrO)^2 (FeO) = 0.0517 \dots (5)$$

となる³⁾。

以上述べた關係は各種鋼滓下に於ける Cr の反應が平衡状態になつた場合の量的關係を示すものである。

依つてこれらの關係を用い 1600°C に於ける脱 Cr 率⁴⁾ を装入 Cr 量 ΣCr 並びに鋼滓量の及ぼす影響をも併せ考へて算出⁵⁾ することとする。

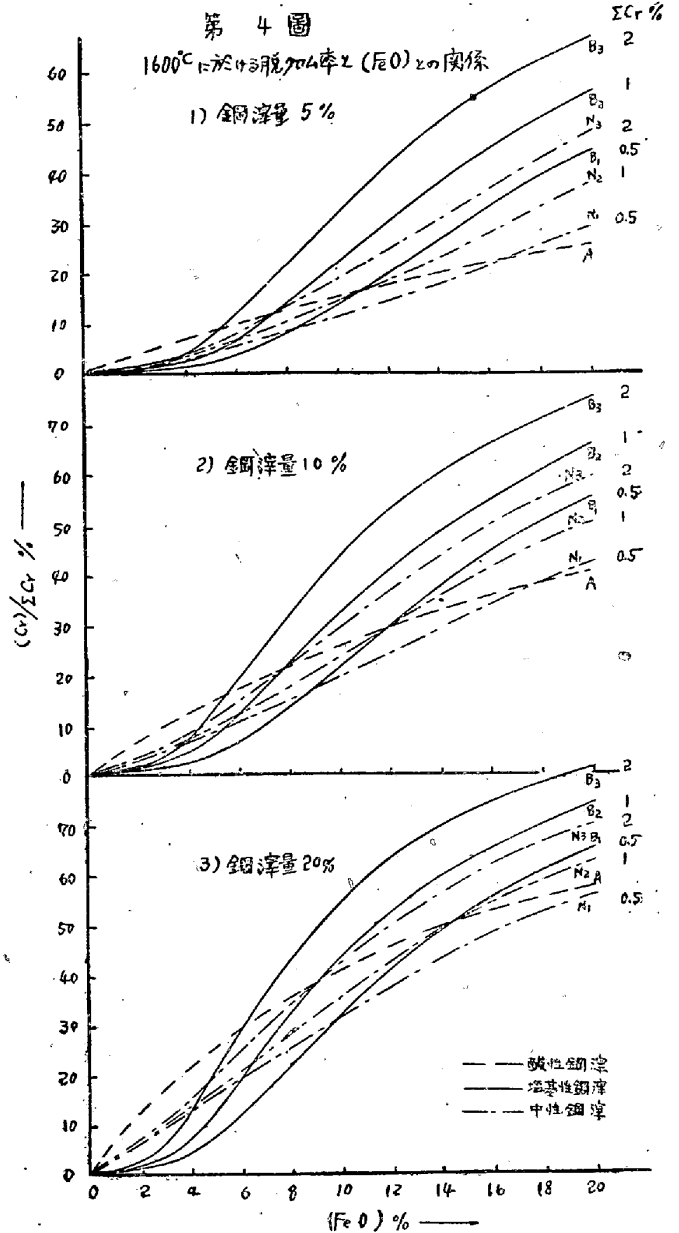
B) 脱クロム率と (FeO) との關係

第 4 圖 (1-3) は鋼滓量をそれぞれ鋼容量の 5, 10, 20, %なる場合の各種鋼滓下に於ける脱 Cr 率と (FeO) との關係を 1600°C に於いて比較して示すものであり装入 Cr 量 ΣCr がそれぞれ 0.5, 1, 2%なる場合に就いて表わしてある。(FeO) の増加と共に脱 Cr 率の上昇することは明かであるが鋼滓の種類によつてその變化の仕方も異つて来る。

酸性鋼滓下に於いては装入 Cr 量 ΣCr には全く無關係であり曲線 A のみで表わされる。(FeO) の變化に依る脱 Cr 率は鋼滓量に依つて左右されるが略 (FeO) の増加に比例することが知られる。

次に鹽基性鋼滓下に於いては、装入 Cr 量 ΣCr に依り異り曲線 B₁B₂B₃ で表わされる。而して (FeO) の小なる間 ((FeO), 2~4%迄) は殆ど Cr の除去は行われぬ。(FeO) 4~10%の間で急激に脱 Cr 率の増加を見、(FeO) 10%以上になると脱 Cr 率の増加はやゝ緩慢となる。

このことは第 1 報に於いて述べたことから云え



る。

更に中性鋼滓下に於いては酸性鋼滓と鹽基性鋼滓との中間の變化をなすことは固より豫想される所ではあるが、その關係は曲線 N₁N₂N₃ で示される。

猶酸性鋼滓下と鹽基性鋼滓下とに於ける脱 Cr 率の良否の比較は第 4 圖に依つて明かである。即ち (FeO) に限界があり、この限界點より (FeO) が小なるときは酸性鋼滓に依る方が脱 Cr 率は高い。限界點以上に (FeO) 大なるときは鹽基性鋼滓に依る方が Cr の除去には有利である。勿論この (FeO) の限界點は装入 Cr 量 ΣCr 並びに鋼滓量に依つて左右されるものである。即ち装入 ΣCr が大になるに従つて (FeO) の小なる方に移り、又鋼滓量が大になるに従つて (FeO) の大なる方に移ることが解る。

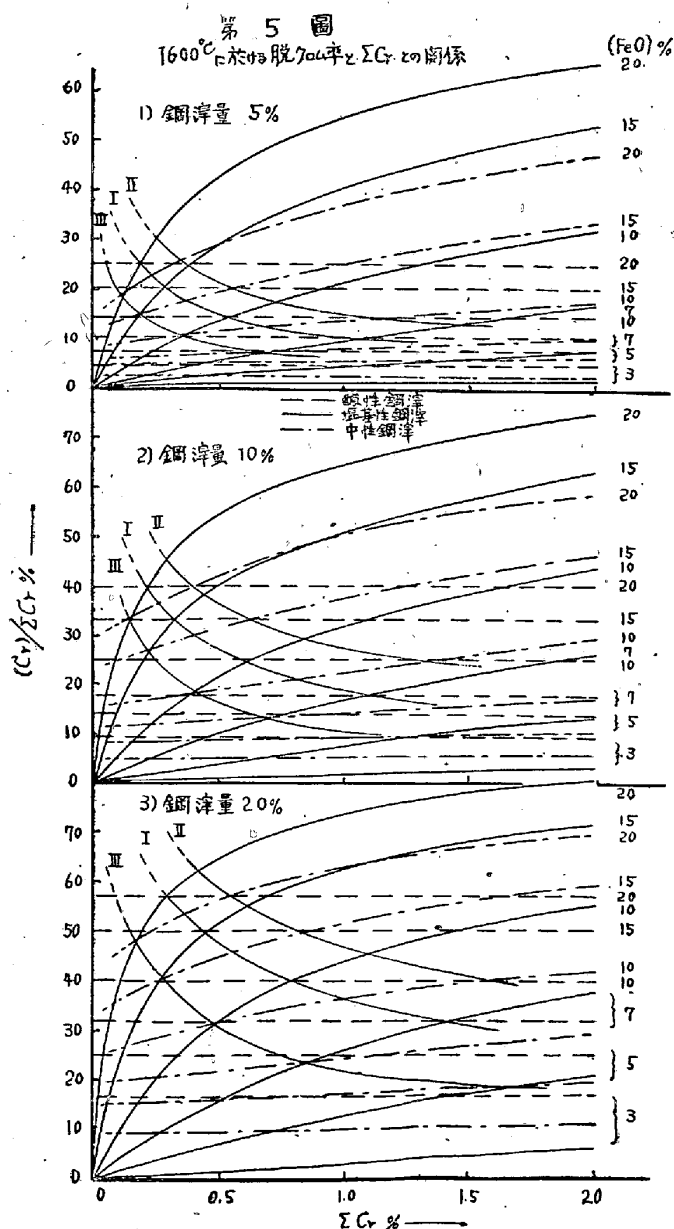
中性鋼滓は酸性鋼滓と鹽基性鋼滓との中間の働きを

する。即ち (FeO) 小なる間は鹽基性鋼滓より Cr の除去は良好であるが酸性鋼滓より低い。更に (FeO) が増すと (FeO) のある範囲内では酸性鋼滓並びに鹽基性鋼滓より低く、この範囲を越すと酸性鋼滓より高く鹽基性鋼滓より低い。而してこの酸性鋼滓並びに鹽基性鋼滓より脱 Cr 率の低い (FeO) の範囲は装入 Cr 量 ΣCr の減少及び鋼滓量の増加と共に (FeO) の大なる方に移り、且又その範囲も擴大される。

C) 脱クロム率と装入クロム量との關係

第5圖 (1-3) は鋼滓量をそれぞれ鋼浴量の 5, 10, 20% なる場合各種鋼滓下に於ける脱 Cr 率と装入 Cr 量 ΣCr との關係を 1600°C に於いて比較して示すものであり、(FeO) それぞれ 3, 5, 7, 10, 15, 20% の場合に就いて表わしてある。

酸性鋼滓下に於いては先に述べた如く装入 Cr 量



ΣCr には無關係なことが各 (FeO) に就いて横軸に水平な直線で示されている。

鹽基性鋼滓下に於いては (FeO) の小なる間 ((FeO) 5~7%迄) は装入 ΣCr の増加に比例して脱 Cr 率も上昇する。(FeO) 10%以上になると装入 ΣCr 0.5~1.0%迄に脱 Cr 率は急激に上昇するが、装入 ΣCr が大になると装入 ΣCr の増加に伴つて徐々に上昇することが解る。

中性鋼滓下に於いては (FeO) 小なる間 ((FeO) 3%迄) は酸性鋼滓下に於けると同様装入 Cr 量 ΣCr には無關係であり横軸に水平な直線で示される。(FeO) が漸次増加するに従つて鹽基性鋼滓の如く装入 ΣCr の増加と共に脱率も増大する。

猶 (FeO) 小なる間、酸性鋼滓は鹽基性鋼滓下に於けるより脱 Cr 率が高いと先に述べたが、(FeO) が大なる場合に於いても装入 ΣCr の小なるときは酸性鋼滓は鹽基性鋼滓下に於けるより脱 Cr 率が高い、而してこの装入 ΣCr による限界は (FeO) が増すにつれて装入 ΣCr の小なる方に移る。これを示したのが曲線 I である、勿論鋼滓量に依つて左右されるものであり、鋼滓量大なる場合にはこの曲線 I は装入 ΣCr の高い方に移る。

同様なことが曲線 II 及び III に就いても云える。曲線 II は酸性鋼滓と中性鋼滓との装入 ΣCr による脱 Cr 率の限界線であり、曲線 III は鹽基性鋼滓と中性鋼滓とのそれである。

D) 脱クロム率と鋼滓量との關係

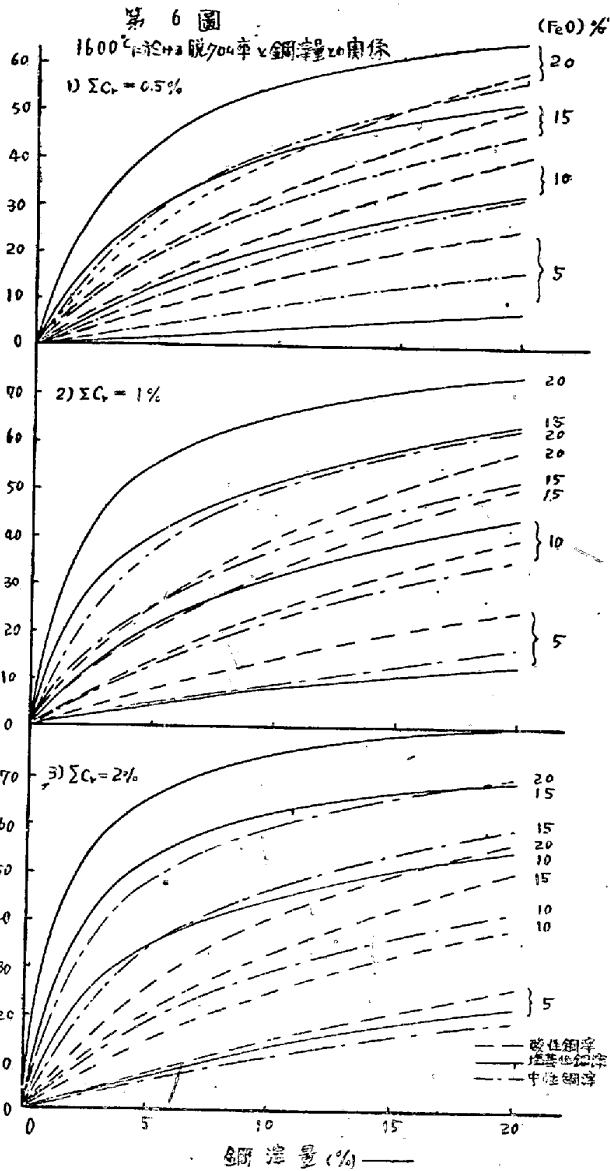
第6圖 (1-3) は装入 Cr 量 ΣCr をそれぞれ 0.5, 1, 2% とした場合各種鋼滓下に於ける脱 Cr 率と鋼滓量との關係を 1600°C に於いて比較して示すものであり。(FeO) それぞれ 5, 10, 15, 20% の場合に就いて表わしてある。

各鋼滓共鋼滓量の大なるに従つて脱 Cr 率は増加することが知られる。

酸性鋼滓下に於いては (FeO) の小なる間は鋼滓量の増加に略比例して脱 Cr 率は上昇する。鹽基性鋼滓下に於いては (FeO) の小なる間 ((FeO) 5%迄) は鋼滓量の増加に比例して脱 Cr 率も上昇するが、(FeO) 10%以上になると、鋼滓量 5%迄は脱 Cr 率は急激に増大し、それ以上の鋼滓量になると脱 Cr 率の上昇は緩慢である。

中性鋼滓下に於いては (FeO) 10%迄は酸性鋼滓と略同様の變化をなし、(FeO) 10%以上になると鹽基性鋼滓と略同様の傾向になる。

E) 實際操業との比較



様の結果を示すものである。

2) 又 Cr の損失に對する鋼滓量の影響をしらべ、鋼滓量 6.5~10% の間に於いて Cr 歩留は鋼滓量の多い程小であることを示しているが、これも第 6 圖と大體一致するものである。

3) 更に $CaO/SiO_2 = 2.0 \sim 2.2$ 以下にすると Cr の還元は行われ難いと云つてゐるが、これは還元期に於ける (FeO) の小なる場合のことが豫想されこの場合には鹽基性鋼滓下に於いては殆んど Cr の除去は行はれないが、酸性並びに中性鋼滓下に於ける場合には Cr の除去が行われるということから考えれば理解されるものである。

IV 結 言

前報に述べた鹽基性鋼滓とクロムとの反應の結果を用いて鋼浴の Cr の舉動に就いて考察した。而して鋼浴の Cr は如何にして除去されるかを明かにした。即ち。

- 1) 鋼滓の (FeO) の大なる程
- 2) 鋼滓の (Cr_2O_3) の小なる程
- 3) 低温に於ける程

鋼浴の Cr 除去は良く行われる。

更に酸性鋼滓、鹽基性鋼滓、中性鋼滓の種類別に依る脱 Cr 率の比較を行つた、而して Cr 除去には何れの鋼滓が有利であるかを明かにした。即ち實際含 Cr 屑鐵を配合して精鍊する場合。

1) 装入 Cr 量 ΣCr の小なるとき ($< 0.3\%$) は酸性爐による方が

2) 装入 Cr 量 ΣCr の大なるときは鹽基性爐による方が Cr を除去するには合理的であり。

3) 中性鋼滓は Cr 除去ということから見れば常に不利であり。

4) 鋼滓量を大にすれば、何れの場合も脱 Cr 率は高くなる。

以上のことに對してこれを定量的に考慮したものである。

本研究の遂行に當つては恩師東北大學教授工學博士的場幸雄先生に御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました。こゝに謹んで満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。

以上計算結果より脱 Cr 率に及ぼす諸因子の影響について述べたが、之を實際操業と比較してみる。

當所酸性電氣爐に於いて装入材料中含 Cr 屑鐵 (Si-n-Cr 鋼 Cr = 1.0%) を 30, 40, 50% 配合して鍊した結果、その大半が除去せられ製品 Cr 含有量ら見て平均 50% の脱 Cr 率を示している。これは述べた装入 Cr 量 ΣCr の少い場合には酸性鋼滓に於ける方が鹽基性鋼滓下に於けるより脱 Cr 率が高いということ、及び酸性鋼滓に於いては脱 Cr 率は ΣCr に無關係なこと、よく一致している。

次に G. Rockrohr⁶⁾ は鹽基性平爐に於ける資料か鋼浴の Cr 歩留と諸因子の影響に就いて述べている。これと鹽基性鋼滓下に於ける計算結果とを比較し見る。

1) G. Rockrohr は平爐に Cr 含有量の高い屑鐵を合装入した場合、Cr の歩留 ($[Cr]/\Sigma Cr$) は装入 Cr ΣCr の高い程低下すると云つてゐるが第 5 圖と同

脚 註

- 1) E. Körber, u. W. Oelsen: Mitt. K. W, Inst Eisenforsch 17 (1935) S231/245
- 2) 鹽基性鋼滓として我々は $CaO/SiO_2 \geq 2$ と考えている. 依つて中性鋼滓として $0 < CaO/SiO_2 < 2$ なる鋼滓を考える.
- 3) この場合中性鋼滓の鹽基度 (CaO/SiO_2) は如何なる値を取るかは不明である.
- 4) 脱 Cr 率 = 鋼滓中の Cr 量 / 装入 Cr 量 = $(Cr)/\Sigma Cr$

- 5) 鋼容量: A, 鋼滓量: $A \times a\%$, 装入 Cr 量 $A \times b\%$ とすれば
 $A \times a/100 \times x/100 + A \times y/100 = A \times b/100 \dots \dots \dots IV$
 (但し x: 鋼滓中 Cr %, y: 鋼浴中 Cr %)
 [IV] 式と (3) 式によれば酸性鋼滓に於ける又
 [IV] 式と (4) 式によれば鹽基性鋼滓に於ける又
 [IV] 式と (3) (4) (5) 式によれば中性鋼滓に於ける又
 關係が算出出来る.
- 6) G. Rockrohr: St u Ei 61 (1941) S203/210

熱 間 工 具 鋼 の 研 究 (II)

(熱間工具鋼 (DC) に於ける炭素の影響に就て)

(昭和 22 年 10 月日本鐵鋼協會講演大會講演)

小 柴 定 雄* 永 島 祐 雄*

STUDY ON THE TOOL STEEL FOR HOT WORKING (II)

(On the Effect of Cr on the Tool Steel "DC" for Hot Working)

Sadao Koshiba & Sukeo Nagashima

Synopsis:—

The authors carried out the experiments of effect of chromium on the tool steel for hot working by the same method as first report. As the results of this investigation, there are ascertained that the moderate quantity of chromium are 2~3 % for tool steel for hot working containing C 0.25~0.30, W 9~11, V 0.3 %.

I. 緒 言

第 1 報¹⁾ に述べたと同様の理由により前述と同様の方法にて C 0.25~0.30 %, W 10 %, V 0.3 % の熱間工具鋼に及ぼす Cr 2~4 % の影響を研究し, Cr の効果を確めた.

II 試 料

本研究に供した試料の化學成分は第 1 表に示した. A 類の試料群は C 0.25%, W 10%, V 0.3% に對し

第 1 表

試 料 分 類 符 號	C	Cr	W	V	
A	D 12	0.25	2.41	9.84	0.31
	13	0.23	2.82	9.87	0.31
	14	0.25	3.73	10.10	0.35
B	D 15	0.29	2.11	10.45	0.27
	16	0.30	2.50	9.96	0.30

Cr を 2.4~4.0% に變化し, 又 C 0.3% に對し Cr を及び 2.5% の 2 種の B 類の試料を調製した. 試料の大きさ及び實驗方法は前に述べたと同様^{1,2)} である.

III 變態點の生起狀況

前述と同様¹⁾ 本多式熱膨脹計を用ひ各試料の爐中

第 2 表

試 料	加熱變態		冷 却 變 態				
	開始	終了	爐 開始	冷 終了	空 開始	冷 終了	
D 12	840	880	825	760	720	—	
	13	855	900	850	785	(720)	21
	14	835	880	805	730	250	20
D 15	820	885	810	735	(620)	24	
	16	835	875	800	720	315	25
					285		

* 日立製作所安來工場