

(72) 熔融 Fe-Cr-C 合金の Cr 及び C の活量について

(On Activities of Cr and C in Molten Fe-Ce-C Alloys)

Masayasu Ohtani.

東北大学選鉱製錬研究所 工 大 谷 正 康

I. 緒 言

熔鉄中の Cr-O, Cr-C の関係は不銹鋼製錬の基礎系で Cr 鋼の脱酸, 或は脱炭現象を考察する上に不可欠のもので数多くの研究が行われ, 特に Hilty により詳細な考察が加えられ, 不銹鋼溶解作業に重要な指針を与えている。

然し乍ら此等考察の基礎となる本三元系の Cr, C の挙動に関する研究は少く, わづかに C に及ぼす Cr の影響が Richardson, Dennis により, 又 C 飽和系の Cr の活量が Esin, Batolin により研究されているに過ぎず, Cr, C 濃度の広範囲に亘る研究はなく, Cr-C, Cr-O 等の関係について推測の域を出ない現況である。

著者は熔鉄中諸元素の活量変化を明らかにせんと, 従来既に報告した一連の研究と同一手法で本系の Cr, C の活量を Cr 約 30%, C 飽和濃度の範囲に亘り, 1540°C を中心に測定し, 定量的関係を与えた。

II. 実験装置及び操作

既報と類似したもので詳細は省略する。本実験の構成電池は次の通り。Fe, Cr (約 32%) | SiO<sub>2</sub>, CaO, Cr-Oxide, MgO | Fe, Cr, C 標準極として Cr 32% を含む Fe-Cr 合金を, 他極として種々組成の Cr, C を含む三元合金を, 中間電解質として Cr 酸化物を含む SiO<sub>2</sub> 47%, CaO 40%, MgO 12%, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.85 の酸性鉍滓を用いた。熔滓中の Cr 酸化物の形が問題で詳細な説明は省略するが, 本実験の如き黒鉛坩堝内での熔解即ち強力な還元雰囲気中で Po<sub>2</sub> の極めて低い条件と且酸性鉍滓という 2 点を考える時, CrO 即ち Cr<sup>3+</sup> として存在する事は確実であり, 実験結果からも, 又その色調からも裏付ける結果を得ている。実験温度は 1540°C を中心に行い, 測温は Pt-Pt-Rh 熱電対, 光高温計を併用した。熔解坩堝内の詳細な説明は省略する。

III. 実験結果

合金極側の Cr, C 濃度を種々変化せしめ, それに対応する起電力 E を求め, (1) 式より Cr の活量 a<sub>cr</sub> を

$$E = -RT/nF \cdot \ln a_{cr} = -0.0001 T \log a_{cr} \dots (1)$$

求めると Fig. 1 の如し。図中の数字は N<sub>c</sub> を示し, Fe-Cr 二元系は Raoult's law に従うが C 濃度の増加につれ, 偏差は大きくなり a<sub>cr</sub> は減少する。

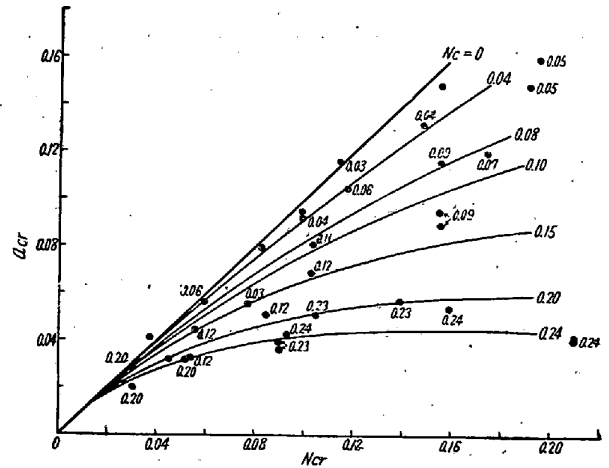


Fig. 1. Relation among a<sub>cr</sub>, N<sub>cr</sub> and N<sub>c</sub>

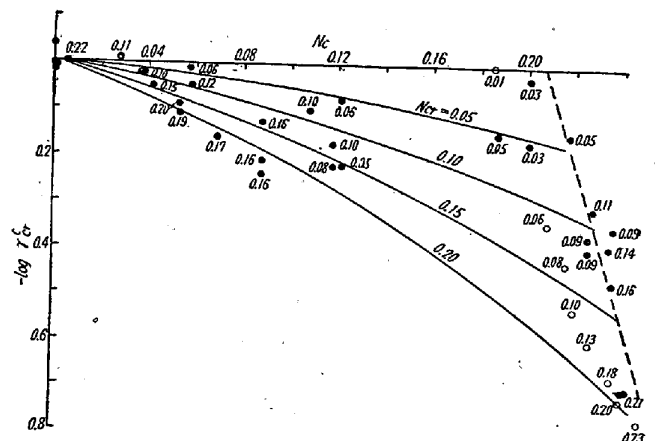


Fig. 2. Relation between  $-\log r'_{cr}$  and N<sub>c</sub>

Fe-Cr-C 三元溶液の Cr の活量係数を r<sub>cr</sub>, Fe-Cr 2 元溶液のそれを r'<sub>cr</sub> とし, r<sub>cr</sub> = r/r'<sub>cr</sub> で Cr に及ぼす C の影響を知る事が出来る。log r<sub>cr</sub> と N<sub>c</sub> の関係を実測結果より求めると Fig. 2 の通り。添字の数字は N<sub>cr</sub> を示す。同図より log r<sub>cr</sub> は溶質元素の C, Cr の函数であり, 一定 C 濃度でも Cr 濃度に従い log r<sub>cr</sub> は変化する事を知る。今この関係を示す実験式として (2) 式を与え, N<sub>cr</sub> = 0.05, 0.10, 0.20 を代入して求めた結果を同図実線で示し, かなりよく実験値を代表する。同図に於て右側点線で示したものは Fe-Cr-C 系の C 飽和溶解度より求めたもので, ○印は 1,460°C に於て C 飽和系につき Esin, Batolin の実測結果で, その傾向は本実験結果とよく一致している。(2) 式より

$$\log r'_{cr} = -9 N_{cr} \frac{N_c}{(1-N_c)^2} \dots (2)$$

(3) 式が導かれ

$$a_{Cr} = N_{Cr} \cdot e^{-2.3 \times 9 N_{Cr} \cdot N_C / (1 - N_C)^2} \dots\dots (3)$$

本式より  $a_{Cr}$  と  $N_{Cr}$  の関係を求めると Fig. 1 実線となる。同図には  $N_C = 0.04, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20, 0.24$  の結果を示したが、これより  $a_{Cr}-N_{Cr}-N_C$  の3者の関係を定量的に知る事が出来る。即ち Fe-Cr 2元溶液にCが添加されるにつれ Raoult's law よりの偏差は大となり、極限として  $N_C = 0.24$  で示す程度まで変る。C濃度が低い間はCrがかなり高濃度まで Raoult's law からの偏差は少い事も判る。

次にCの活量に及ぼすCrの影響についても同様に  $r_C^{Cr} = r_C / r'_C$  を求める事が出来る。別報Cr添加によるC飽和溶解度変化、並びに平衡測定を行つた Richardson, Dennis の結果等を組合せ、Cの活量を求め、等活量線を Fe-Cr-C 3元図上に示すと Fig. 3 点線の如き結果を得る。図中  $a_C = 0.05$  で示す実線は Richardson, Dennis の結果で可成り一致した傾向を示している。尚

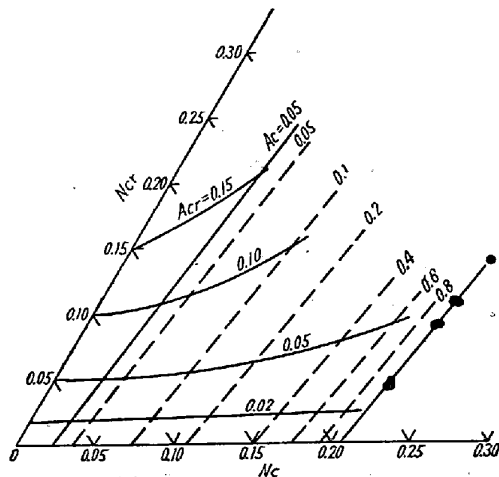


Fig. 3. Iso activity lines of Cr and C in Fe-Cr-C alloys, at 1,540°C.

同図上にCrの等活量線を実線で示した。本図よりCr, Cの共存下に於ける両元素の挙動を窺う事が出来る。

以上の実験結果より不銹鋼溶解時に於ける脱炭の困難性はCr添加によりCの活量減少に基く事、或は又Cr-C-Tの関係をj知るために  $a_{Cr}, a_C$  を用いなくとも、C濃度の低い場合には  $N_{Cr}, N_C$  そのまゝを使用しても大した誤りはない。が然しCr濃度が或る程度大となると偏差は大となり、活量を用いなければならぬ事を知る。

(73) 銑鉄に及ぼす Zn の影響について  
(The Effect of Zn on Pig Iron)

Isao Aoki, et alius.

富士製鉄K.K. 釜石製鉄所研究所

○青木猪三雄・鳥取友治郎

I. 緒言

主として平炉銑吹製の場合のみであるが熔銑炉の出銑に際し、時折白煙をとまうことがあり、これら白煙を分析した結果主成分はZnの酸化物であることが明らかである。現在これら白煙の発生は高炉の炉況と重大な関係があり種々調査研究がなされている。それには熔銑中におけるZnの挙動及びその影響等についても研究することが必要になつて来た。さきに前川氏はZn添加による延性銑鉄製造を研究し銑鉄に及ぼすZnの影響を相当詳しく調査した。著者等の研究では前川氏の研究と幾分異なる結果も生じ、かつ前川氏は熔銑中でのZnの挙動等については明確にされてないので、これらについて検討しあはせて含亜鉛銑鉄を使用した場合の銑鉄に及ぼす影響について研究した。

II. 熔銑中の Zn 及びその影響について

(1) 熔銑中の Zn について

低温度でのFeに対するZnの固溶度についてはすでに明らかにされているが、熔融温度範囲のものについては明確にされてないようである。しかし高炉出銑時にみられる白煙の発生等の点から考えて熔銑中には或る程度のZn量が溶解し得るものと想像されるので、まず熔銑にZnを添加した場合の残留Zn量について簡単に検討してみた。原料銑としてC 4.19%, Si 0.83%, Mn 0.97%, P 0.14%, S 0.032%, Cu 0.14%, Zn 0.02%なる組成の平炉銑を用いZn添加はCu-Zn(約21% Zn)合金によつた。タンマン炉にて銑鉄100gを溶解し1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C及び1500°Cの各温度にて0.5%及び1%のZn添加攪拌後直ちに水冷し、又比較のためにZn 0.5%添加後約1分間それぞれの温度で保持した後水冷したものについてZnを分析した。これらのZn分析値と温度の関係をFig. 1に示す。

当然予想される通りであるがZn 0.5%添加のものに較べて1%添加せるものは残留Zn量多く、又温度が低い程歩留大である。添加後1分間保持せるものは保持期間中に白煙の発生がみられZn量は0.03~0.07%の値を示している。又1500°Cの場合には添加量の多少及び保持時間の長短に余り関係せず約0.04%の値を示す。尚實際熔銑炉にて白煙を伴う場合、出銑直後湯溜部附近で熔銑を採取せるものと湯道の未部にて採取したものと