

(72) 誘導式真空溶解での炭素による脱酸平衡についての一考察

日本冶金工業川崎製造所

横田孝三・佐藤洋太・渡辺哲弥

A Consideration on Deoxidation Equilibrium Caused by Carbon in Vacuum Induction Melting.

Kozo YOKOTA, Yōta SATO and Tetsuya WATANABE.

I. 緒 言

前報¹⁾において筆者は誘導式真空溶解での炭素による脱ガス精錬に際し到達しうる脱酸限は平衡式すなわち、 $K = P_{CO}/a_C \cdot a_O$ の P_{CO} に炉内圧力を与えた平衡を想定して求めた酸素量を著しく逸脱することを示し、このことより誘導式真空溶解での精錬条件は単に平衡論的観点の考察のみならず CO 気泡の生成過程、ルツボ反応等速度論的観点からも考察されねばならないことを指摘した。

筆者は以上の観点にたち主として 18% Cr-Fe のステンレス鋼の組成について誘導式真空溶解における平衡条件を支配する要因として、脱酸過程または平衡状態に到達したと考えられた条件下での最終到達酸素量に対する CO 圧力の値、ルツボとの反応過程等の諸条件について補足的な実験および前報の結果を再処理して考察を行なった。

II. 実験結果および考察

使用溶解装置、配合原料、溶解量、ルツボ条件等は前報¹⁾の場合と同様なので省略する。

1. 炭素による脱酸過程での P_{CO} の変化

Fig. 1 は 18% Cr-Fe の組成についてマグネシヤルツボ中で 1~10 μ Hg の真空中で約 90 分炭素による脱酸過程を行われしめ、その間定期的に試料を採取し酸素および炭素の濃度変化を調査したものである。

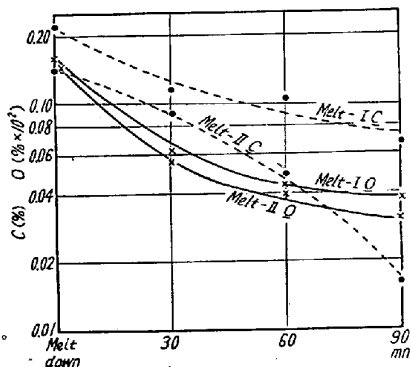


Fig. 1. Change in C, O content during vacuum induction melting.

これより溶解過程での P_{CO} の変化を計算してみる。

クロム鋼の炭素による脱酸平衡は次式で示される。

$$K_1 = P_{CO}/a_C \cdot a_O = P_{CO}/[\%C] \cdot$$

$$f_C^O \cdot f_O^C \cdot f_{Cr}^O \cdot [\%O] f_O^C \cdot f_C^O \cdot f_{Cr}^O \dots \dots (1)$$

(1) 式中の活量係数は BENNETT らの論文の引用数値および f_O^C は同じく彼等が真空溶解での平衡実験から求めた数値²⁾、 f_{Cr}^O 、 f_O^{Cr} は CHIPMAN³⁾ の値を用いる。

$$\left. \begin{aligned} \log f_C^O &= 0.195[\%C] \\ \log f_O^C &= -0.36[\%O] \\ \log f_{Cr}^O &= -0.020[\%Cr] \\ \log f_O^{Cr} &= -0.67[\%C] \\ \log f_O^O &= -0.20[\%O] \\ \log f_{Cr}^O &= -0.041[\%Cr] \end{aligned} \right\} \dots \dots (2)$$

1600°C における平衡恒数 $K_1=432$ より Fig. 1 に示した $[\%C]$ 、 $[\%O]$ の活量を求め (1)、(2) 式より P_{CO} が求められる。これによると溶解初期の沸騰期 30 分程度は P_{CO} も高い値を示し、酸素、炭素の濃度低下につれ急速に P_{CO} を低下する。沸騰現象の鎮静後は炭素濃度の減少傾向は認められるが酸素はほぼ一定値で平衡する。

Benett らの考察によれば真空溶解での炭素による脱酸過程で CO 気泡の内圧 P_{CO} が鋼浴静圧および CO 気泡表面エネルギーなどの気泡生成を抑制する諸因子の総和より大きいことが必要であるとしている。

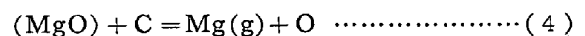
すなわち、

$$P_{CO} > P_{Fe} + 2\sigma/r \dots \dots (3)$$

P_{Fe} は鋼浴の静圧、 σ は CO 気泡の表面エネルギーであり、 r は CO 気泡径である。CO 気泡生成のきつかけはルツボの rough surface であるので、この場合 r はルツボの凹凸径に一致するはずのものである。

すなわち溶解初期においては P_{CO} が高いので沸騰は活潑に行われるが、脱酸の進行にともない、 P_{CO} は低下するのみならず、溶鋼の滲透現象も進行し r も小さい値となり、CO 気泡の生成は漸次鎮静することになる。

鎮静後の炭素および酸素の濃度の減少は、両者間で化学量論的な進行を示さない。これは鋼浴中の酸素濃度の減少に伴つて、この段階においては炭素とルツボ耐火材間との反応 (4) 式が主体的に行なわれるためと考えられる。



2. 炭素による脱酸平衡について。

Fig. 2 は珪素を含有しない AISI-304、316 および純鉄について真空中で約 60~90 分間炭素添加による脱酸を行なわしめた後の残留炭素と酸素の関係を示したも

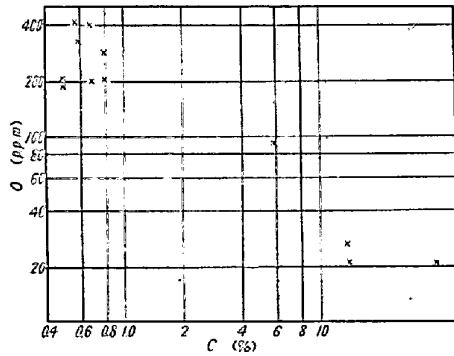


Fig. 2. Relation between residual C and O of vacuum-melted Si-free AISI-304 and 316 stainless steels.

のである。

すなわちこれらの関係より誘導式真空溶解における炭素による脱酸到達限での P_{CO} が求められる。実験結果では純鉄の高炭素濃度側の場合を除いて純鉄およびステンレス鋼組成の場合もほぼ一定の P_{CO} 値が得られ、マグネシヤ・ルツボの場合 P_{CO} は約 10mmHg, アルミナ・ルツボの場合これよりやや低い値が得られた。純鉄の高炭素濃度側

P_{CO} 値が逸脱したことは、酸素分析精度の下限値の検出限度に起因するものと考えられる。

3. 珪素を含有する組成の脱酸平衡について

Fig. 3 に珪素を含有する組成の AISI-304, 316 について真空中で炭素添加による脱酸を行なわしめた後の残留炭素と酸素との関係を示した。この場合珪素を含有しない組成のものより到達酸素値は低くなる傾向がある。これらを珪素量で整理すると Fig. 4のごとくなる。

すなわち鋼浴中の珪素と酸素は SiO_2

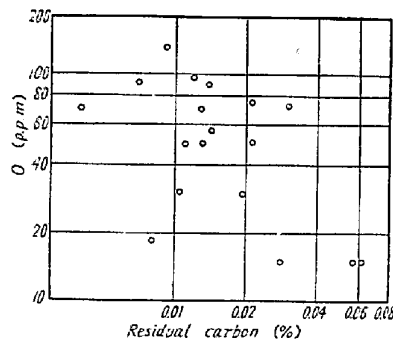


Fig. 3. Relationship between C and O of vacuum-melted AISI-304 and 316 stainless steels containing Si.

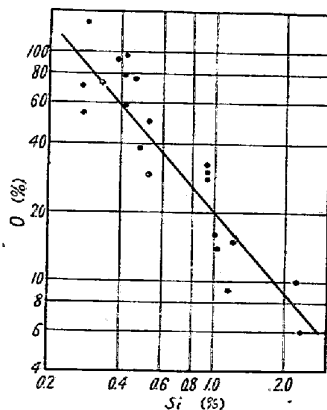
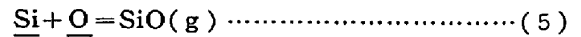


Fig. 4. Effect of Si content on deoxidation in vacuum induction melting.

の析出をみない低酸素側で (5) 式の Suboxide gas 生成の生成による脱酸平衡が成立し、



そしてこの脱酸反応の熱力学的なポテンシャルは炭素の場合のそれに匹敵するものと考察される。

III. 結 言

誘導式真空溶解における炭素による脱酸時の平衡諸条件につき、主として 18% Cr-Fe 組成につき実験を行ない、次の諸結果をえた。

(1) 炭素による脱酸過程においては、C-O 反応による脱酸反応は比較的早く、精錬段階の初期において、真空溶解での到達限に近づき、その後はルツボとの反応が支配的になるものと考察される。

(2) 炭素による脱酸での到達酸素量はほぼ残留炭素との関連下で整理されうる。珪素を含有する組成のものは含有しないものに比較し到達酸素値は低くなる。

文 献

- 1) 川畑, 横田, 渡辺: 鉄と鋼, 45 (1959), No. 9
- 2) G. H. J. BENNETT et al: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), June (1960)
- 3) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), June (1955)

(73) シリコンおよびマンガンによる脱酸速度について

(鋼の脱酸の速度論的研究—I)

東京大学工学部

○佐野信雄・塩見純雄・工博 松下幸雄

On the Rate of Deoxidation by Silicon and Manganese.

(Kinetic study on the deoxidation of steel—I)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI and Dr. Yukio MATSUSHITA.

I. 結 言

脱酸反応については、従来より平衡論的立場から数多くの研究がなされているが、その速度論的な考察は、介在物の成因にも関係して工業的にも重要な問題にもかかわらず数少く、Fischer らの報告が目立つ程度である。

本実験では、その問題解明の第一歩として、脱酸剤として最もよく利用されているシリコンとマンガンの単独添加を取り上げ、大気溶解により、酸素飽和状態からの脱酸、酸化過程を時間と共に試料採取して追求し、複合脱酸速度の研究の予備実験とした。