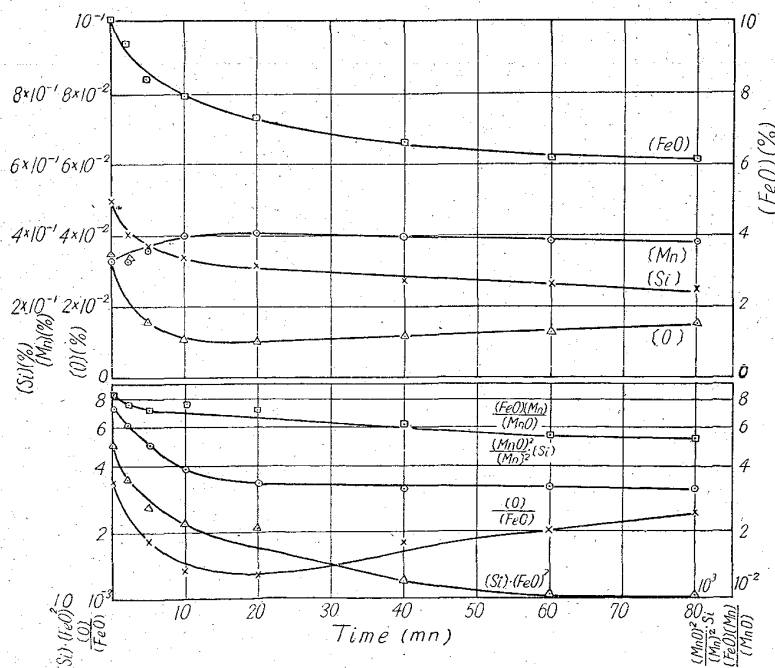


Initial metal composition: Si \approx 0.05%

Initial slag composition: (MnO) \approx 50%, (SiO₂) \approx 50%

Fig. 3. Changes of components and parameters at 1600°C.



Initial metal composition: Si \approx 0.4%, Mn \approx 0.3%

Initial slag composition: (MnO) \approx 39%, (SiO₂) \approx 50%, (FeO) \approx 11%

Fig. 4. Changes of components and parameters at 1600°C

があるが、次の点がほぼ推論される。

- i) 珪酸飽和 MnO-FeO スラッグによる脱酸反応は O の界面への拡散により律速される。
- ii) CaO の添加は Mn の増加速度を大にし、脱酸速度をやや低める。
- iii) 反応当初の Mn の増加反応は Mn²⁺ の界面への拡散による。
- iv) Si の増加は拡散によると断定できない。
- v) 界面素反応間には種々の coupling が見られる。

669.15'26'779-194-154:669.046
 545.2:669.787:541.124

(98) 溶融鉄-燐-クロム合金中の酸素の 活量におよぼす燐の影響

(溶鋼の脱燐に関する研究—II)

東北大学選鉱製錬研究所

工博 三本木貢治・○小泉 秀雄

Effect of Phosphorus on the Activity
 of Oxygen in Liquid Iron-Phosphorus-
 Chromium Alloys. 1442~1444

(Study on dephosphorization of molten steel
 — I)

Kōji SANBONGI and Hideo KOIZUMI

I. 緒 言

製鋼過程における脱燐反応については、従来種々の研究が行なわれているが、最近LD法, Kal-Do 法, Rotor 法など各種の製鋼法が開発され、脱燐に関する問題が重要視されている。

著者らは前報¹⁾において、脱燐反応の基礎として、溶鉄中の酸素の活量におよぼす燐の影響について検討したが、本実験では第三元素としてクロムが存在する系について同様の測定を行なった。

多元系溶融合金におけるある一つの溶質成分の活量係数は一般に次の如く示される。

$$f_2 = f_2' \times f_2^{(3)} \times f_2^{(4)} \dots f_2^{(i)} \dots \dots \dots (1)$$

f_2 は溶質 2 の Henry 基準の活量係数、 f_2' は Fe-2 系の 2 の活量係数、 $f_2^{(3)}$ 、 $f_2^{(4)}$ 、 $f_2^{(i)}$ はそれぞれ溶質 2 に対する溶質 3、4 の i 相互作用係数である。

この関係を Fe-P-Cr-O 系に適用すると、

$$f_0 = f_0' \times f_0^{(P)} \times f_0^{(Cr)} \dots \dots \dots (2)$$

となり、 f_0 は酸素の活量係数、 f_0' は Fe-O 系における酸素の活量係数、 $f_0^{(P)}$ 、 $f_0^{(Cr)}$ はそれぞれ酸素に対する燐およびクロムの相互作用係数である。

$f_0^{(P)}$ については、PEARSON & TURKDOGAN, LEVENETZ & SAMARIN および DUTILLOY & CHIPMAN らの測定があり、著者らも前報において発表した。 $f_0^{(Cr)}$ の値についても CHEN & CHIPMAN, TURKDOGAN および佐野、坂尾らの

測定があり、最近当研究室の大森もこの値を発表している。また f_0' については従来いろいろと論ぜられているが、大森の測定結果によると、測定範囲 ($p_{H_2O}/p_{H_2} = 0 \sim 0.357$) において $f_0' = 1$ で変化しないことが知られており、この結果を適用して問題はないと思われる。したがって f_0 の値は上記の測定結果から計算により求めることができるが、(1) なる関係はあくまでも稀薄溶液に対する近似式から得られたものであり、実際の多元系の場合、特に溶質濃度が高くなった場合、この関係がどの程度まで適用できるかは疑問である。このような点から溶鉄中における磷-酸素間の相互作用が他の溶質成分により受ける影響について検討することにし、不銹鋼耐熱鋼、その他の特殊鋼の添加元素として重要なクロムについて測定を行なった。

II. 実験方法

実験方法は前報¹⁾ とほぼ同様で、水素-水蒸気混合ガスを鉄-磷-クロム系融体と平衡させ、試料を不透明石英管により吸引採取し、磷、クロムおよび酸素の分析を行なった。

実験装置も前報と同様であるが、ただ測温部が前報と異なり、ガス導入管をとおして測温するようにした。これは高クロムの場合、融体からの蒸気により測定が困難なため改良したものである。温度の測定は光高温計を用い、その補正は鉄の融点を 1535°C として、また Pt-Pt-Rh 熱電対を用いて行なった。また水素-水蒸気混合ガスの熱分離効果の防止策としては前報と同様に、アルゴンガスを $\text{H}_2 : \text{Ar} = 1 : 5$ の割合に混合し、ガス導入管を約 1350°C に加熱した。

実験はまずアルミナ坩堝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 96\%$) 中に純鉄、Fe-P 母合金および電解クロムを所定の割合に混合したものの約 100g を入れ、反応管中にセットし、35 kVA 水銀ギャップ式高周波発振装置で加熱、溶融する。試料が溶溶後電解クロムは融体表面に浮遊しているが、水素溶解 (H_2 流速約 200cc/min) を $1600 \sim 1620^\circ\text{C}$ で行なうと 30mn 前後ですべて溶解する。試料が均一になった後あらかじめ所定の条件に調節してある混合ガス調整系からの水素-水蒸気およびアルゴンの混合ガスに切換える。所定の温度に約 2h 保持した後、内径 4~6mm の不透明石英管により試料を吸引採取し、分析に供した。磷およびクロムの分析は化学分析を用い、酸素は真空溶融法を用いて行なった。酸素分析の誤差は本実験における酸素量の範囲 ($0.01 \sim 0.03\%$) では $\pm 0.0005\%$ 以下であった。

III. 実験結果ならびに考察

実験はクロムの濃度がそれぞれ 5, 10 および 18 wt % である三つの系列に分けて行なった。各系列においてはクロムの濃度およびガス相の酸素ポテンシャルを一定にし、磷の濃度を $0 \sim 3 \text{ wt}\%$ の範囲で変えて行ない、酸素量の動きを検討した。融体の温度は三つの系列について同一で 1590°C 、ガス相の酸素分圧は 5% Cr および 10% Cr の場合は $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0.044$ 、18% Cr の場合は $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0.017$ とした。

溶鉄-鉄-磷-クロム合金中の酸素と水素-水蒸気混合ガスとの反応および平衡恒数は次のように表わしうる。

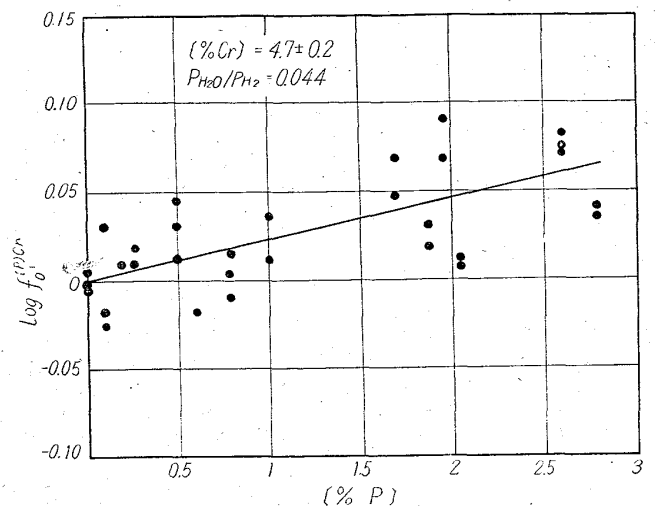


Fig. 1. Relation between [%P] and $\log f_0^{(P)Cr}$ at 1590°C .

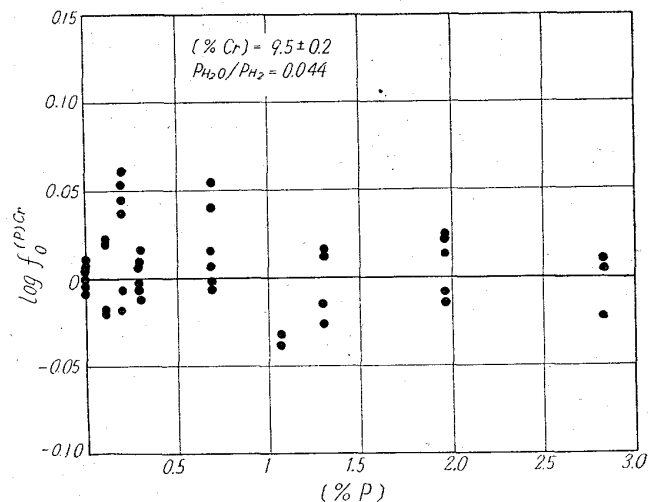


Fig. 2. Relation between [%P] and $\log f_0^{(P)Cr}$ at 1590°C .

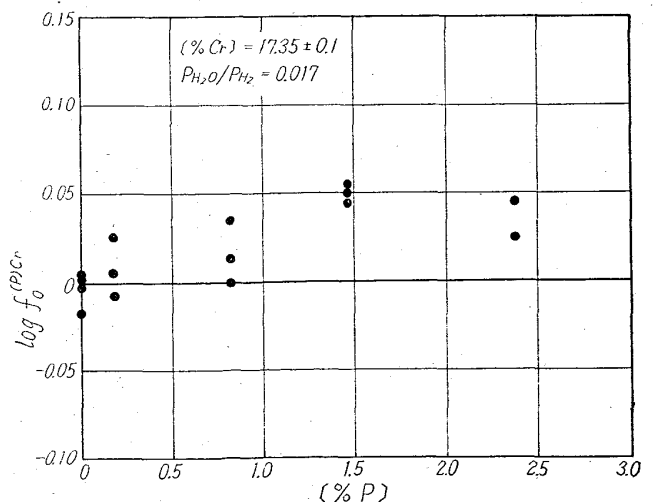
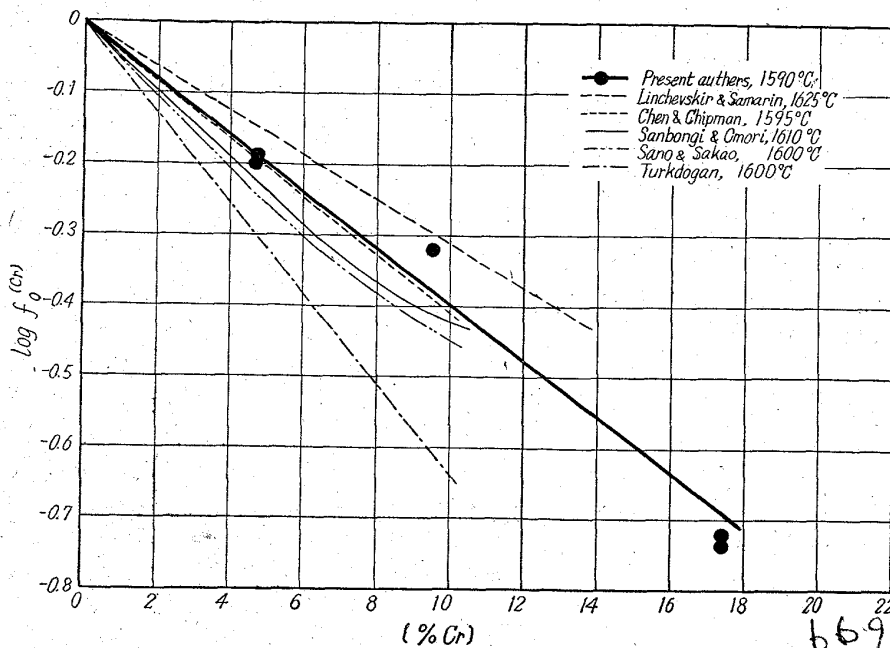
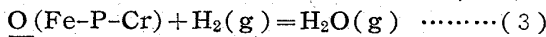


Fig. 3. Relation between [%P] and $\log f_0^{(P)Cr}$ at 1590°C .

Fig. 4. Relation between [%Cr] and $\log f_O^{(Cr)}$ 

$$K'_0 = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}] \quad (4)$$

$$K_0 = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot a_0 \quad (5)$$

酸素の活量 a_0 は無限稀釈溶液を標準にとり、重量百分率 [%O] との関係が次式であらわしうものとする。

$$a_0 = f'_0 \cdot f_0^{(P)Cr} \cdot [\% \text{O}] \quad (6)$$

各系列においてはクロム濃度は一定であるので、その場合の酸素の活量におよぼす燐の影響を仮に $f_0^{(P)Cr}$ と示

した。またこのときの平衡恒数を K_0^{Cr} と仮にあらわすと

$$K_0^{Cr} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot a_0 = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}] \cdot f'_0 \cdot f_0^{(P)Cr} \quad (7)$$

となり f'_0 は前にのべたように 1 であるので (4) および (7) 式から

$$\log f_0^{(P)Cr} = \log K'_0 - \log K_0^{Cr} \quad (8)$$

なる関係が得られる。

(8) 式を用いて $\log f_0^{(P)Cr}$ の値を計算し、各系列ごとと燐濃度との関係を示すと Fig. 1, 2, 3 のごとくなる。

前報¹⁾において鉄-燐系に対して相互作用助係数 $e_0^{(P)} = \partial \log f_0^{(P)} / \partial [\% \text{P}] ([\% \text{P}] \rightarrow 0) = +0.06$ が求められているが、本実験の結果をこれと比較すると総体に $e_0^{(P)}$ の値は小さくつており、5% Cr において $e_0^{(P)} = +0.2$ 、10% Cr ではほぼ 0 に近い値が得られる。

このことについてはクロムが実際に燐-酸素間の相互作用に影響をおよぼしているためであるか、または系が複雑になつたため測定値のばらつきが大きくなり、燐-酸素間の相互作用が表面にあらわれなくなつたものであるか疑問であり、特に 18% Cr の場合は測定値も少なく今後の測定にまたねばならない。

最後に参考として酸素の活量におよぼすクロムの影響

を燐濃度 0 における測定結果から求めると Fig. 4 のごとくなり、CHEN & CHIPMAN あるいは三本木、大森の値にほぼ近い結果が得られた。

文 献

- 1) 三本木貢治, 小泉秀雄: 鉄と鋼, 48(1962), p.1729~1732

669.14.018.8:669.187.45

45:669.046.545.4

(99) ステンレス鋼の溶解における復燐について

大同製鋼研究所

工博 浅田 千秋・酒井条三郎

工博 梶山太郎・○林 竜雄・瀬津行雄

On the Rephosphorization During the Melting of Stainless Steel. 1444~1446

Dr. Chiaki ASADA, Kumesaburo SAKAI,

Dr. Taro SUGIYAMA, TATSUO HAYASHI

and Yukio NETSU.

I. 緒 言

アーク炉においてステンレス鋼のいわゆるリタン溶解を行なう場合、その主原料は

1. ステンレス鋼返り屑
2. 鉄原料およびニッケル原料
3. 高炭素フェロクロム或いはチャージクロム

である。周知のごとくクロム含有量の高い鋼浴を脱燐することは困難であるので上記各主原料は燐含有量の低いものであることが望ましい。勿論造滓剤や炉床材料の燐含有量も抑えなければならない。

ここでは、燐含有量の比較的高い鉄-ニッケル原料を用い塩基性アーク炉によりステンレス鋼のリタン溶解を行なうことを検討した結果の中、特に復燐現象に関して記述する。

II. 2t アーク炉溶解の方法

2t 塩基性アーク炉において 18-8 ステンレス鋼を下記の方法により溶解した。鉄原料 (鉄屑および銑鉄) とニッケル原料 (ferro-Ni あるいは Ni ルッペ) 合計約 1t を石灰石と共に装入して溶解し、溶落後直ちに 9mm 除滓した後更に石灰石を添加し酸素吹精を行なつて [%P] を 0.010 以下に下げ (第 1 酸化期) 完全除滓する。次にステンレス鋼返り屑約 1t と必要量の高炭素 ferro-Cr またはチャージクロムを石灰石と共に追加装入し溶