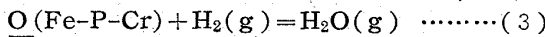


Fig. 4. Relation between [%Cr] and  $\log f_0^{(Cr)}$



$K_0' = p_{H_2O} / p_{H_2} \cdot [\%O] \dots\dots (4)$

$K_0 = p_{H_2O} / p_{H_2} \cdot a_0 \dots\dots (5)$

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。

$a_0 = f_0' \cdot f_0^{(P)Cr} \cdot [\%O] \dots\dots (6)$

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

$K_0^{Cr} = p_{H_2O} / p_{H_2} \cdot a_0 = p_{H_2O} / p_{H_2} \cdot [\%O] \cdot f_0' \cdot f_0^{(P)Cr} \dots\dots (7)$

となり  $f_0'$  は前のべたように1であるので(4)および(7)式から

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

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<sup>1)</sup>において鉄-燐系に対して相互作用助係数  $e_0^{(P)} = \partial \log f_0^{(P)} / \partial [\%P] ([\%P] \rightarrow 0) = +0.06$  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  $e_0^{(P)}$  の値は小さくおぼやかり、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、大森の値には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

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 相山太郎・林 竜雄・瀬津行雄

On the Rephosphorization During the Melting of Stainless Steel.

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

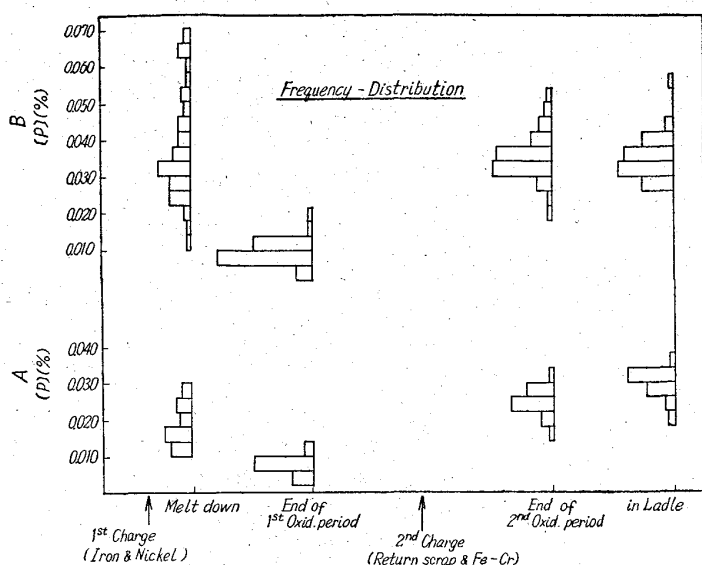
1. ステンレス鋼返り屑
2. 鉄原料およびニッケル原料
3. 高炭素フェロクロム或いはチャーシクロム

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 またはチャーシクロムを石灰石と共に追加装入し溶



A : When phosphorus content in 1st charge is low (28 heats)  
 B : When phosphorus content in 1st charge is high (56 heats)

Fig. 1. Behavior of phosphorus in liquid steel during the melting of 18-8 stainless steel.

解した後酸素吹精を行なつて [%C] を 0.05 まで下げ (第2酸化期), 続いて ferro-Si 添加により鋼滓中の酸化クロムを還元してから除滓する。最後に造滓剤を添加して仕上還元精錬を行ない出鋼する。

この溶解方法は鉄-ニッケル原料の P% が相当大であつてもそれを予め大部分滓化除去した後はじめてステンレス鋼返り屑を添加することにより製出鋼の P% を高くしないようにすることを狙つたものである。

### III. 2t アーク炉溶解における復焼

鉄-ニッケル原料の配合 P% を比較的低くした (約 0.03%) 28 溶解と, それを比較的高くした (約 0.08%) 56 溶解について, 溶解過程における [%P] の挙動を比較して Fig. 1 に示す。後者では溶落の [%P] も高目であり, 且ばらつきが大きい, 溶落後の酸化精錬によつて脱焼される結果, 第1酸化期末においては前者と大差のない値 (約 0.008%) を示すに至る。しかし, 後者の場合にはその直後完全除滓するにも拘らず, 続いてステンレス鋼返り屑および ferro-Cr を装入溶解し酸化脱炭する間に [%P] が著しく増大する傾向を示す。その増加量は平均約 0.025% である。前者の場合にも増大するがその程度は比較的小さく, 平均約 0.015% であつ

Table 1. Actual increase of phosphorus content ([%P]) and calculated increase of phosphorus content which was reduced from (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in the slag during 2nd-oxidizing period.

Heat No.	Increased phosphorus content (%)	Phosphorus increase (by Calculation) (%)
Z 3148	0.009	0.0002
Z 4145	0.009	0.0000
Z 3147	0.009	0.0003
Z 2122	0.009	0.0002
Z 4144	0.011	0.0040

て, この増加の大部分はステンレス鋼返り屑および ferro-Cr の含有する P が鋼浴の中に入つたために生じたと考えて差支えない。第2酸化期終了後出鋼までの [%P] の上昇は何れの場合にも比較的僅少である。

鉄-ニッケル原料の配合 P% が高い場合に追加装入材の溶解期から第2酸化期にかけて異常な [%P] の増大が起り易いということの原因を探るために, そのような溶解の第2酸化期の初めと終りにおいて鋼浴および鋼滓試料を採取して成分分析を行ない, 更に鋼浴鋼滓重量を推定して, 第2酸化期初期の鋼滓中に存在した P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が第2酸化期の間どれだけ還元されて鋼浴に入つたかを算出した (Table 1)。Table 1 には第2酸化期の間における実際の [%P] の増加も記入してあるが, その値すなわち約 0.01% に比して酸化期初期鋼滓中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の還元量は無視し得る程小さい。一方, 追加装入材が溶落した後の現象であるから, 勿論この実際の [%P] の増大は追加装入材の含有する P が侵入することによつて生じたものではない。

従つて, 第2酸化期において [%P] が約 0.01% 増大する原因は, その期間において鋼浴-鋼滓系の外部から系内に P が侵入したことであるに違いない。この径路を明らかにすれば前述した異常な [%P] の上昇すなわち異常復焼の原因は明らかになる筈である。

### IV. 200kg アーク炉による復焼実験

鋼浴-鋼滓系の外部からの P の侵入径路を考える場合鋼浴と接触しているマグネシウム炉床からの復焼の可能性を検討することがまず必要になる。故に 200 kg 塩基性アーク炉により次の溶解試験を行なつた。

第1回溶解 P を約 0.25% 配合して炭素鋼を溶解し塩基性鋼滓の下で酸化精錬を行なつた後, 含磷滓を除滓してから出鋼する。

第2回溶解 第1回溶解の出鋼後低磷高クロム鋼を溶解し塩基性鋼滓下で酸化精錬を行なつて鋼浴鋼滓中の P の挙動を調べる。第2回溶解のスラグラインは第1回溶解のそれよりも下方に位置させてほぼ純粋に炉床からの復焼を調査し得るようにした。

第2回溶解の [%P] の挙動の例を次に示す。

配合 [%P]	溶落 [%P]	出鋼 [%P]
0.021	0.048	0.072
0.014	0.052	0.118

鋼浴および鋼滓中の P の全重量も溶解の進行と共に漸次増大した。

この結果は, 第1回溶解に際し炉床表面に含有された P が第2回溶解の間に漸次鋼浴-鋼滓系中に放出されたことを示すものであり, 炉床からの復焼の可能性が存在することが判明した。

### V. 結 言

ステンレス鋼の塩基性アーク炉によるリタン溶解に際し, 磷含有量の多い鉄原料およびニッケル原料をまず溶解し酸化精錬を行なつて脱焼してから完全除滓し, その鋼浴にステンレス鋼あるいは高炭素フェロクロムを追加装入する方法を試みたところ, 追加装入材の溶解およびそれに続く酸化脱炭期に異常に大きな復焼が生ずること

があつた。これは、その時期において鋼浴-鋼滓系に外部から磷が侵入することによつて生ずるものであることを認めた。また、溶解の最初高磷原料を処理する間にマグネシア炉床表面層部に磷が侵入し、それが異常復磷の根源になるということもあり得ることを知つた。

669.14-154:669.046.582.2:  
669.046.584.2:669.26:541.127.2

(100) 低クロム濃度におけるクロムの分配について 63290

(シリカ飽和酸性スラグと溶鋼とのクロムの分配-II)

名古屋大学工学部 1446~1448

○小島 康・理博 佐野 幸吉

For the Distribution of Chromium at the Low-Chromium Concentration.

(Distribution of chromium between silica-saturated acidic slag and liquid iron alloy-I)

Yasushi KOJIMA and Dr. Kōkichi SANO.

I. 緒言

SiO<sub>2</sub> 飽和酸化相と溶鋼とのクロムの分配については、多くの研究が行なわれており、F. KÖRBER<sup>1)</sup>らや D. C. HILTY<sup>2)</sup>らの研究によれば、クロム濃度の低い場合と高い場合とでは酸化クロムの化学的組成に相異があると報告されている。従つて反応も異なつた形態が考えられる。

既に著者らは溶鋼中のクロムの濃度が3%以上については Cr の酸化物は CrO に近い組成を持つていることを明らかにした。平衡実験から低クロム鋼の場合に共存するクロムの酸化物の化学的組成を求めようとした。

II. 実験装置および方法

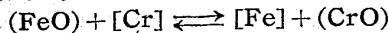
実験装置および方法については既に鉄鋼協会東海支部大会で、その詳細を報告したのでここでは概略を記すことにする<sup>3)</sup>。

シリカルッポをアルミナ保護ルッポの中へシリカ粉でスタンプし、このルッポの中へ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を総量で 20g および電解鉄、電解クロムおよび本実験室で溶製した鉄-珪素合金を全量で約 150g 秤量し、共に挿入した。これをアルゴンガス雰囲気中で水銀間隙火花高周波発振器を用いて溶解した。実験温度は 1600°C, 1650°C, 1700°C で、これらの温度に反応系を 1 h 保持し、スラッグ-メタル反応を平衡に達せしめた。

溶融鉄クロム合金を 3mm の石英管で吸上げ水中で急冷し試料を採取し、またスラッグは炉内で自然放冷を行ない、冷却後取り出し、細く砕き分析試料に用いた。

III. 実験結果および考察

1. 前の報告<sup>3)</sup>では [Cr] の濃度が 3% 以上すなわち (FeO) 濃度が 17% 以下ではクロムと鉄の酸化還元平衡が次式に従つていることを明らかにした。



$$K' = [Fe](CrO) / (FeO)[Cr]$$

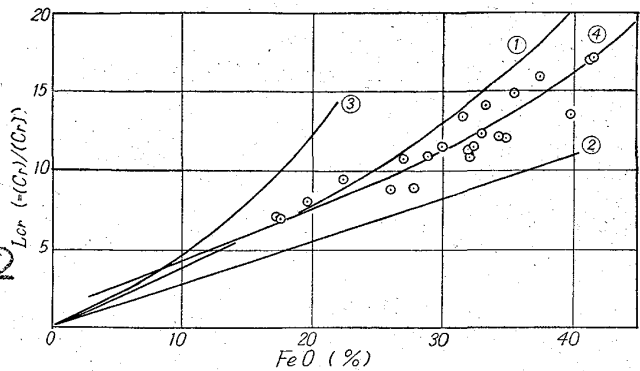


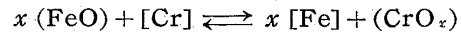
Fig. 1. Relation between the distribution of chromium and FeO at silica saturated acidic slag.

$$K' = 43 \quad (FeO < 17\%)$$

本研究では (FeO) 濃度が 17% 以上の場合について行なつた。(FeO) が 17% 以上になれば (FeO)/(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) > 1 になり、遊離の (FeO) が多くなる。従つて酸化相中の FeO が増加するにつれて、これらの濃度範囲の酸性スラグは状態図からも明らかかなように融点が下る。溶鋼中の [Cr] 濃度減少により Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元は起りにくくなるが粘性は [Cr] の濃度減少と共に結果として小さくなる。

L<sub>Cr</sub> (= (Cr)/[Cr]) と (FeO) の関係を示したのが Fig. 1 である。他の研究者により求められたこの関係も同時に併記した。

(FeO) 濃度が 17% 以上の場合、クロム酸化状態を決定するために、次の反応式を仮定する。



$$K' = [Fe]^x \cdot (CrO_x) / (FeO)^x \cdot [Cr]$$

$$\begin{aligned} \text{ゆえに} \quad & x \log L_{Fe} (= (FeO)/[Fe]) \\ & = \log L_{Cr} (= (CrO_x)/[Cr]) - \log K' \end{aligned}$$

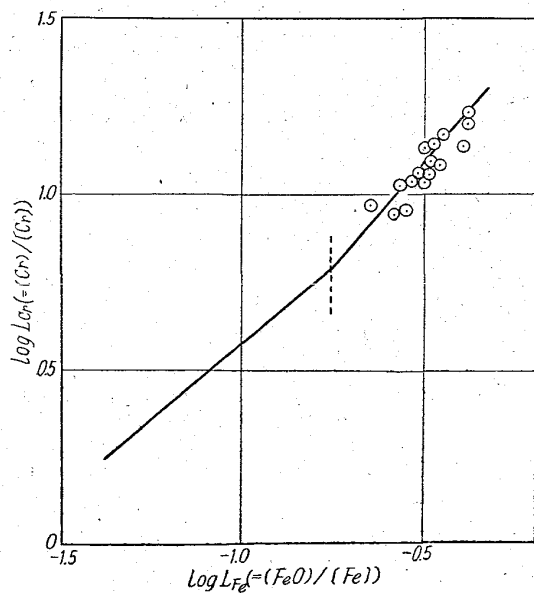


Fig. 2. The reaction (CrO<sub>x</sub>) + x[Fe] ⇌ [Cr] + x(FeO) for the silica saturated acidic slag at various temperatures.