

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

SiO₂ 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. KÖRBER¹⁾らや D. C. HILTY²⁾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

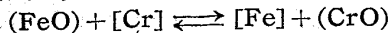
実験装置および方法については既に鉄鋼協会東海支部大会で、その詳細を報告したのでここでは概略を記すことにする³⁾。

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 Cr₂O₃+SiO₂+Fe₂O₃ 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³⁾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ゐることを明らかにした。



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

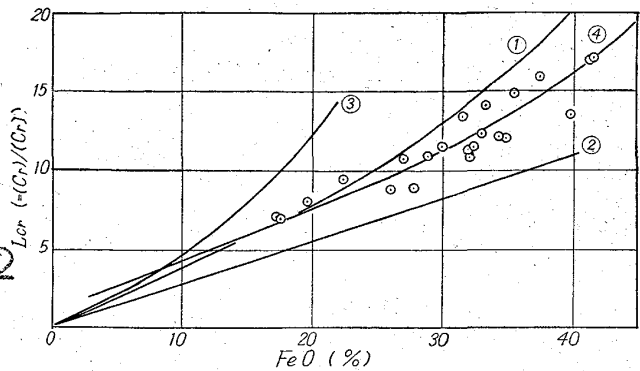


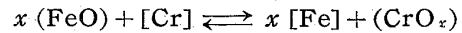
Fig. 1. Relation between the distribution of chromium and FeO at silica saturated acidic slag.

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

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)/(Cr₂O₃) > 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ッ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 Cr₂O₃ 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_{Cr} (= (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。



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

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

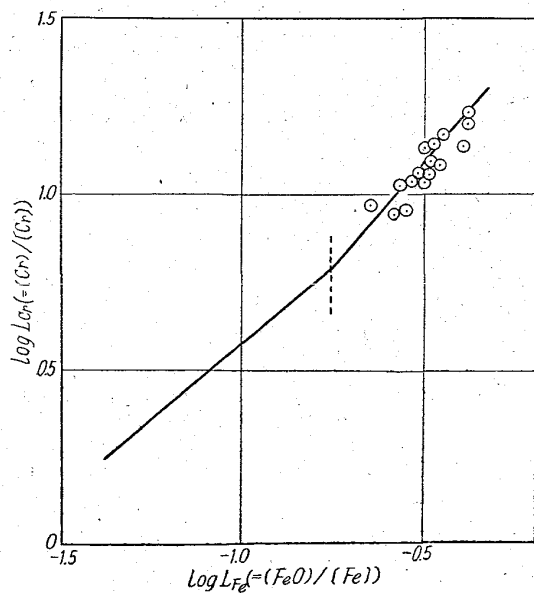
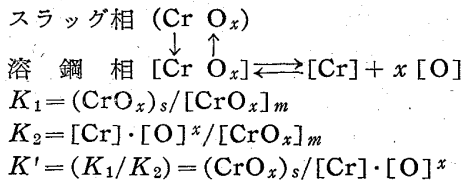


Fig. 2. The reaction (CrO_x) + x[Fe] ⇌ [Cr] + x(FeO) for the silica saturated acidic slag at various temperatures.

x を決定するために $\log L_{Fe}$ と $\log L_{Cr}$ の関係を求めると Fig. 2 になる. 直線の勾配から $x=1.33$ が得られクロムの酸化物は Cr_3O_4 に近い化学組成を持つと考えられる.

2. 溶鋼中 [Cr] とスラグ中 (Cr) の関係

スラグ相と溶鋼にクロムの濃度が小さい場合, クロムの溶解に Nernst の分配が成立すると仮定するならば両相のクロム濃度 (Cr) と [Cr] の関係は一次関係になる. しかし実験結果から明らかなように (Cr) と [Cr] の関係は Fig. 3 のように一次関係は成立しない. それ故スラグ相と溶鋼の反応は次のように進行すると仮定する.



溶鋼中の Cr 濃度が 3% 以下において, それに平衡に

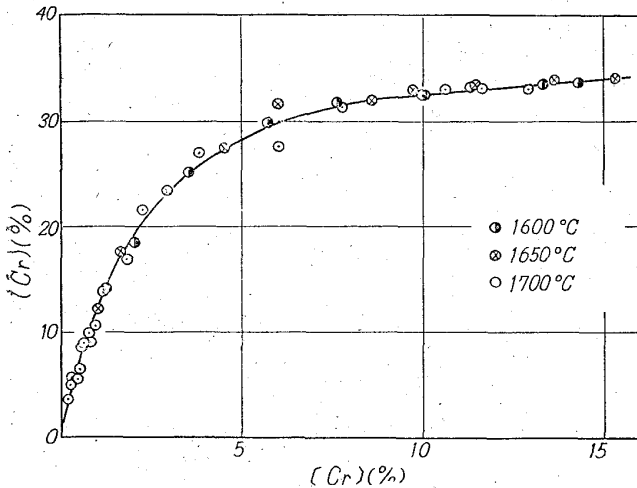


Fig. 3. Distributions of chromium in the liquid iron-chromium alloy and acidic slag.

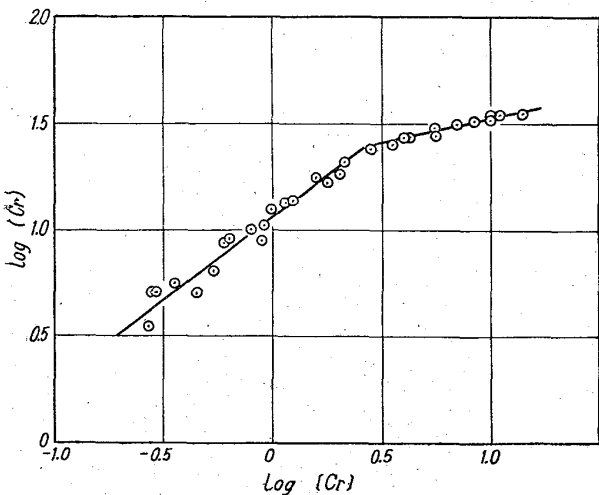


Fig. 4. The distribution of chromium for the liquid iron and the silica saturated acidic slag at various temperatures.
 $\log(Cr) = 0.7243 \log [Cr] + 1.060$

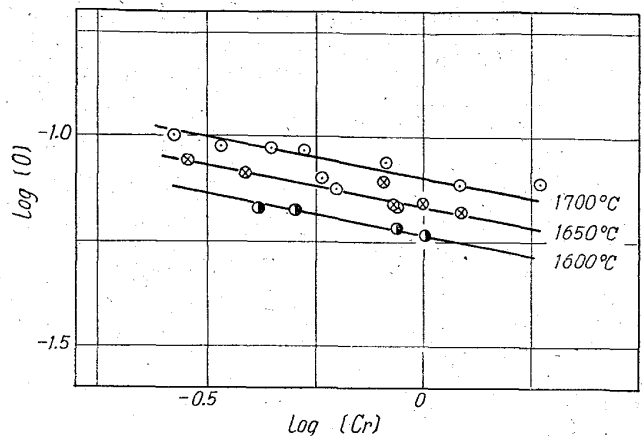


Fig. 5. Relation between the solubility of oxygen and the concentration of chromium in the liquid iron-chromium alloy at various temperatures.

ある酸化物相中の $Cr O_x$ は常に一定の組成を持つ. すなわち x の値は一定であるとすれば $(Cr O_x)$ の濃度は (Cr) すなわちスラグ中のクロム濃度で代用し得る. 従つてクロム両相における (Cr) と [Cr] の関係を対数目盛を使用して図示すると Fig. 4 になつた.

これらの実験値を最小二乗法を用いて (Cr) と [Cr] の関係式を求めた.

$$\log(Cr) = 0.7243 \log [Cr] + 1.060$$

この関係式を K に代入すると

$$-0.2757 \log [Cr] = x \log [O] + C$$

ここで再び $\log [Cr]$ と $\log [O]$ の実験値から関係を求めてみると Fig. 5 になる. 1600°C, 1650°C, 1700°C の各温度における [O] 濃度と [Cr] の関係は平行な直線になり $(Cr O_x)$ は実験温度に関係なく一定の化学組成を持つと結論される.

1. に求めた $x=1.33$ を代入すると

$$\log [Cr] = -0.207 \log [O] + C$$

という関係式を得, 実験結果とよく一致した.

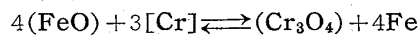
以上の結果から K' を求めると次のようになる.

K'	695	552	458
T	1600°C	1650°C	1700°C
$\log K'$	$= 6679/T - 0.724$		

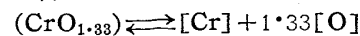
IV. 結 言

低クロム鋼とシリカ飽和スラグの反応を調べ次の結果を得た.

(1) $3\% > [Cr]$ でクロムと鉄の酸化還元反応は次式によつて表わされる.



(2) クロムの両相への分配および酸素溶解度から次の結果を得た.



$$K' = [Cr] \cdot [O]^{1.33} / (CrO_{1.33})$$

$$\log K' = 6679/T - 0.724$$

文 献

- 1) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst., 17 (1935), p. 231
- 2) D. C. HILTY, W. D. FORGENG and W. CRAFTS:

Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253

- 3) K. TESCHE: Archiv. für das Eisenhüttenwes., 32 (1961), p. 437
- 4) W. J. LAPITZKI: Chem. Abstr. 32 (1938), p. 465
- 5) 小島 康・佐野幸吉: 鉄と鋼, (投稿中)

I. 結 言

既に前回発表¹⁾したごとく、高周波炉において溶解した溶鉄の窒素吸収速度を測定した結果、それは気相-液相界面の溶鉄側にある境界層内における窒素の拡散速度によつて律速されるという考え方が妥当と思われ、また、炭素も珪素も共に窒素の溶解度を減少させるが吸収速度に対しては、しいて言えば炭素は窒素吸収速度を低下し、珪素は上昇させる傾向が見られた。

今回、同じように高周波炉で溶解された溶鉄の窒素吸収速度におよぼす硫黄の影響について検討することにした。

II. 実験装置および実験方法

実験に使用する実験装置は既発表¹⁾のものと同じく、真空溶解装置をつけた高周波炉とガス洗浄装置、ガスホルダーから成り使用ルツボは同じくマグネシアルッポである。

硫黄添加用には電解鉄粉と精製硫黄粉末とから合成した約 36% S の Fe-S 合金を使用し、また炭素添加用の Fe-C 合金には電解鉄と黒鉛より合成したものを使用した。なお実験温度は 1550°C を選び硫黄分析には硫酸バリウムによる重量法を採用した。

III. 実験結果ならびに考察

1550°C, 1 気圧の窒素ガス雰囲気の下における

溶鉄の窒素吸収速度の測定は約 60~90mn 行なつたがこのうち最初の約 15mn 間の測定値を Fig. 1 および Fig. 2 に図示した。Fig. 1 は溶鉄の窒素吸収速度におよぼす硫黄の影響を示すが、硫黄の添加量の増加と共に窒素吸収速度が著しく低下しているのが見られる。また、Fig. 2 は約 3% の炭素を含む溶鉄の窒素吸収速度におよぼす硫黄の影響を示すが、この場合にも硫黄の添加量の増加と共に窒素吸収速度は低下している。

これらの実験結果を $\ln(C_s - C_o)/(C_s - C)$ を縦軸に $F \cdot t/V$ を横軸にとりプロットすると Fig. 3 および Fig. 4 のごとくなる。ただし $\ln(C_s - C_o)/(C_s - C) = (D \cdot F / \delta \cdot V) \cdot t$ において、 C_s : 窒素飽和濃度、 C_o : 初濃度、 C : 時間 t の N 濃度、 D : 拡散恒数、 F : gas-metal 界面積、 V : 溶鉄の体積、 δ : 境界層の厚さ、とする。

Fig. 3 は硫黄のみを添加した場合を示すが、いずれの測定値も飽和溶解度に達するまでの約 80% までは直線上にあり、本系においても窒素吸収の速度は一応溶鉄側の境界層内における窒素の拡散速度により律速されるとみなすことができる。

しかしながら Fig. 3 の直線の勾配 D/δ の値を純鉄の D/δ の値と比較してみると、わずかに 0.034% S で、既に D/δ の値は純鉄の約 2/5 に低下し、0.62% S になると約 1/14 になる。これは C や Si が添加された時の D/δ の値と比較して著しい特徴である。

また Fig. 4 は約 3% を含む溶鉄に硫黄を

669.11-154:669.786, 541.123,
28:669.775

(101) 溶鉄の窒素吸収速度におよぼす硫黄の影響 6329/

(溶鉄の窒素吸収速度に関する研究-II)

名古屋大学工学部 工博 井上道雄

○長 隆 郎

Effect of Sulphur on the Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron.

(Studies on the rate of absorption of nitrogen in liquid iron-I)

Dr. Michio INOUE and Takao CHŌ.

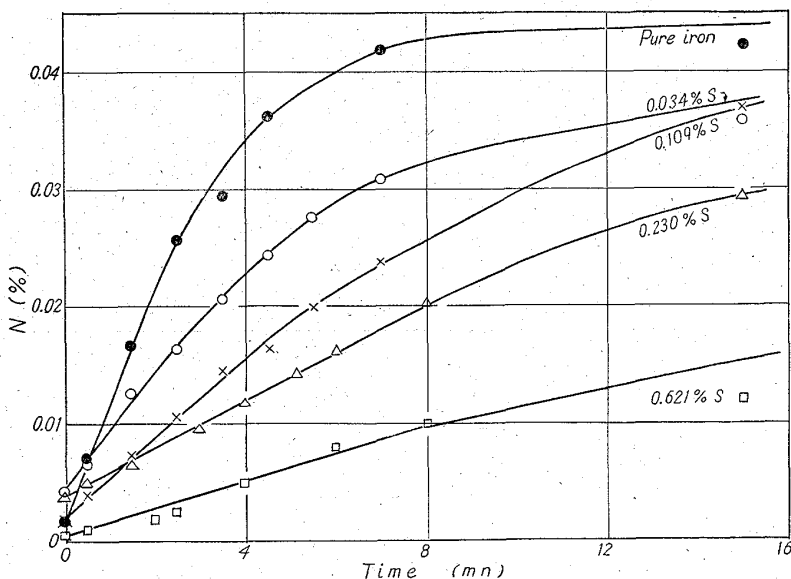


Fig. 1. Rate of absorption of nitrogen in liquid iron.

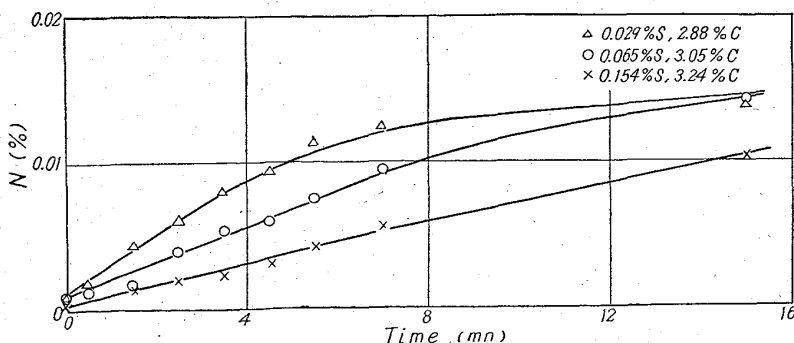


Fig. 2. Rate of absorption of nitrogen in liquid iron.