

SiO<sub>2</sub> 飽和酸性スラッグとクロム鋼の平衡\*

小 島 康\*\*・佐 野 幸 吉\*\*\*

## Equilibrium between Liquid Iron-chromium Alloy and Silica-saturated Slag.

Yasushi KOJIMA and Kokichi SANO

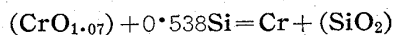
## Synopsis:

Recently, physico-chemical researches have been done by many laboratories for stainless steel making practice. Chromium and silicon are the most important elements in acidic steel making but it is not well known how they react each other. So long as the structures of slag are not fully understood physically and chemically, the various reactions between the acidic slag and the liquid iron-chromium alloy will not be solved definitely. However, the authors tried to observe accurately these various reactions and to obtain fundamental data for acidic steel making practice.

Although generally chromic oxide is dissolved in ionic state in the silica saturated slag, and chromium ion could not be measured directly in the present work its reactivity, character and component were examined from experimental data, and compared with the results of other works.

The relation between the distribution of chromium in two phases and FeO in slag shows that the oxide of chromium in the slag was dissolved, with its component nearly equal to that of CrO.

The equilibrium data for silicon and chromium with acidic slag showed that the following chemical reaction occurred in two phases,



$$K' = \frac{[\text{Cr}]}{[\text{Si}]^{0.538} \cdot (\text{CrO})}$$

$$\log K' = -5738/T - 3.179$$

In the range of above 5 weight per cent chromium, the experimental data agreed with the values, calculated values using the equilibrium formula, but under 5 weight per cent, the experimental data were smaller than the calculated.

The solubility of oxygen showed a good agreement with the previous data in the range above 3 per cent chromium but under that the experimental value was higher than in the other reports.

(Received 15 June 1963)

## I. 緒 言

溶鋼中のクロム、珪素、酸素の相互の反応については従来多くの研究が行なわれ、平衡定数や活量などが求められてきた。本研究は酸性スラッグにおける溶鋼と酸化物相との間の種々の反応を明らかにしようとした。

SiO<sub>2</sub> 飽和の酸化物相と共存するクロム鋼中の種々の元素については、その溶解度や反応の様式も古くから研究されている。しかし、酸化物相の状態は SiO<sub>2</sub> 飽和スラッグで FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との三元素に限定しても、各成分の濃度によって、どのような化学成分を持った構造組成をしているか明確でない。

F. KÖRBER と W. OELSEN<sup>1)</sup>が抵抗炉を用いこの種の実験を行なったが、反応保持時間も短かく攪拌も不充分

であると考えられるので、反応が平衡に到達していたかどうかは疑問である。また D. C. HILTY<sup>11)</sup>らはクロム鋼中の介在物を X 線により構造解析を行ない、酸化物の構造を研究した。しかし反応にあずかる酸化物相にはほとんど触れていない。この種の実験はその他の研究者によつても多く行なわれているが、一致した結果は得られていない。その理由としては次のことが考えられる。酸化物相と溶鋼との反応は複離でかつ酸化物相の粘性が大きいため攪拌が不完全であつたり、またこれにともなう反応保持時間の選択の問題や反応系の温度分布などの技

\* 昭和38年5月本会講演大会にて発表  
昭和38年6月15日受付

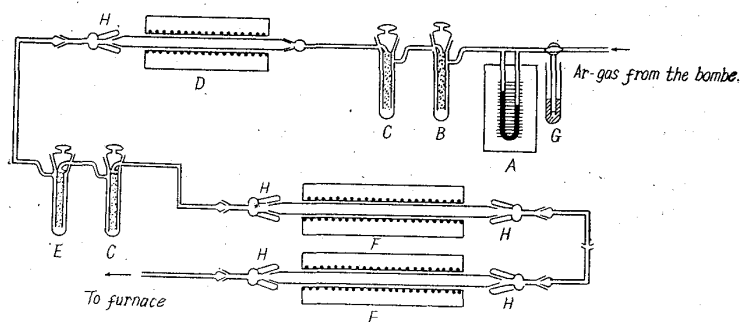
\*\* 名古屋大学工学部

\*\*\* 名古屋大学工学部 理博

術的困難さとともに試料採取時の相異によるデータの偏差および酸化物の分析時の難溶性にともなう分析上の誤差などによる反応に関する基礎的データの誤差にもよるが、さらにデータの処理方法に大きな相異が認められる。すなわち、溶鋼と反応にあずかる酸化物相の化学的あるいは物理的な構造を明らかにしない限り、相互の反応を明確にすることはできない。

熔融酸化物の研究も多く行なわれ、粘度、電離度、イオン易動度<sup>7)~9)</sup>などの基礎的データも得られつつありまた状態図の解明も行なわれているが、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO系についてはまだ明らかにされていない。

著者らは酸性酸化物相がどのような組成を持ち、性質を持っているのか、また溶鋼中のクロムの濃度によって酸化物相がどう変化するかを明らかにするために、最初にクロムの反応を定量的にとらえてみた。



A. Gas flow meter. B. Silica gel. C. Natronasbest.  
D. Cu-Net furnace. E. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. F. Mg-Tip furnace.  
G. Hg-overflow bulb. H. Water cooling jacket.  
Fig. 1. Apparatus used for gas purification.

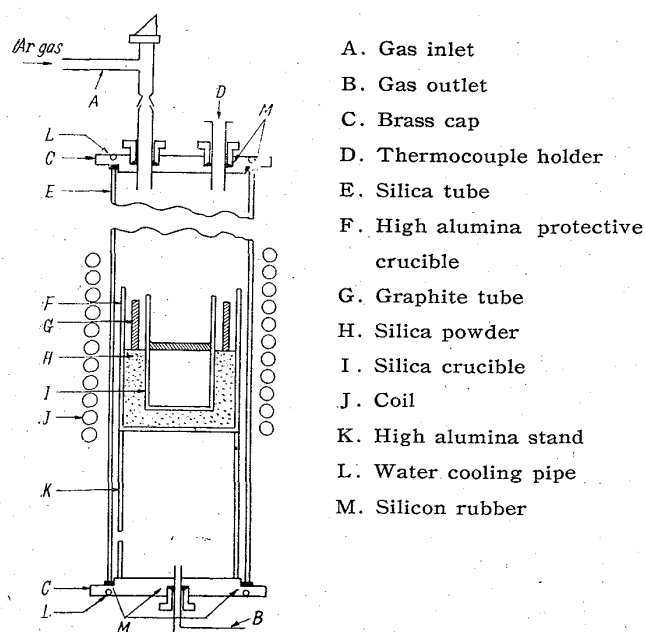


Fig. 2. Furnace used for equilibrium experiment.

## II. 実験装置

Fig. 1 は本研究に使用したガス洗浄部の装置図である。アルゴンガスは水銀安全トラップを通し、流速計で流量を測定し、その値を一定に保つた。シリカゲル、ナトロンカルク吸収管で洗浄したアルゴンガスを 400°C に熱した銅網炉を通過させその後、五酸化リン、アスカライト吸収管で不純ガスを除去し 600°C に熱した金属マグネシウムチップ炉内を通し、反応炉に導入した。廃気ガス管の先端部を水中 50~60mm に沈め反応炉内のガス圧を 3~4mm Hg 大気圧より高く保つた。

溶解実験に使用した反応炉の断面図を Fig. 2 に示した。反応炉の外管は 78(外径)×60(内径)×600mm(高さ)の不透明石英管を用いその上部、下部に真鍮製キャップを取り付け、シリコンラバーでパッキングした。上部キャップにはガス導入口とともに温度測定に用いる熱電対を挿入する口が取付けてある。

平衡実験に使用した石英ルツボは平底で 44×38×50mm の大きさである。高温のために変形したり破損する恐れがあるので 58×54×70mm の高アルミナ質保護ルツボに化学用石英粉でスタンプして用いた。このため溶解中石英粉がルツボに溶着し、保護したのでシリカルツボは変形したが、破損することはなかった。

ルツボ内の温度分布は高周波誘導炉であるので溶鋼と酸化物相を均一に保持するために、石英粉をあらかじめ熔融金属の表面と一致する高さまでスタンプし、その上部すなわち石英ルツボと保護ルツボの間に 52×48×30mm のグラフアイト製管を挿入した。また酸化物相の厚みをできるだけ薄くすることによって温度の均一化をはかった酸化物相の厚み 3~4mm で溶解を行なった結果、酸化物相上の温度は溶鋼内と実験誤差内で一致した。

溶解には水銀間隙、火花式高周波誘導炉を用いた。

## III. 実験方法

実験に使用した各種成分の純度を次に示す。

電解鉄; 99.7% 以上

電解クロム; 99.7% 以上

鉄-珪素合金; 珪素 99.9% 以上を電解鉄とともに石英ルツボで溶解した。Si=33%

無水珪酸; 化学用特級 99.9% 以上

酸化第二クロム; 化学用特級 99.6% 以上

酸化第一鉄; 化学用特級修酸と硫第一鉄アンモニウム (化学用特級) から修酸第一鉄

を合成し、120°Cで脱水し、真空中で900°Cで分解して得た。99%以上

酸化第二鉄；化学用1級 99% 以上

電解鉄、電解クロム、鉄-珪素、無水珪酸、酸化第一鉄あるいは酸化第二鉄および酸化クロムを Table 1 に示したように秤量し、石英ルツボ内に入れ、炉内を40min間500cc/min のアルゴンガスで置換した後溶解した。

溶落後ルツボ内のスラッグ面が静止した後（所要時間約15min）Pt Rh(5%)—Pt Rh(20%) の熱電対を8mm肉厚の石英管で外部を被覆し、溶鉄中へ入れ、1h 実験温度を測定して溶解を継続した後、熱電対を取り出し、1700°Cの場合は3mmの石英管の先端を封じ、先端より6mmの所に約1.2mmの穴を2カ所あけたのを用い溶鉄を吸い上げ水中で急冷した。この試料採取用石英管を用いると、試料中にスラッグの混入は認められなかった。溶鋼中のクロム濃度が9%以下では1650°C、1600

°C の場合にはスラッグの粘性が非常に大きいので吸上げによる試料の採取は不可能であった。そこで反応炉の下部のキャップを外し、ルツボを保護ルツボごと取り出し、水中にて急冷した。炉内から水中までの所要時間は平均8secであった。

使用した PtRh(5%)—PtRh(20%)熱電対の補正は溶鉄の凝固用における起電力による補正および溶鉄面の光高温計の測定値との比較により、その起電力持続時間を調べた。1700°Cで石英管被覆によつて、連続1hrではその起電力はよく一致した結果を得た。しかし、一度使用し溶鉄面に浸透された熱電対の先端は溶融石英により汚染されたり、また破損されたので測温ごとに切断し新しい先端を使用した。1650°C以下の測温では十数時間使用できるが破損の状態から判断してこのようにして使用した。

分析試料は1700°Cの場合は吸上げた試料を切断して

Table 1.  
1600°C

Sample No.	Weight of metals and oxides (g)						Analyses of metals and slags (weight %)							
	Fe	Cr	Fe-Si	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	[O]	[Cr]	[Si]	(SiO <sub>2</sub> )	(FeO)	(Cr)	L <sub>Cr</sub>	
62-21	150	2	1	8	4	8	0.0533	1.12	0.001>	49.90	34.5	13.8	12.3	
-22	150	4	1	8	4	8	0.0458	2.08	0.003	46.60	26.1	18.4	8.85	
-23	150	6	1	5	5	10	0.0343	3.53	0.018	49.71	17.6	25.2	7.13	
-24	150	10	1.5	4	8	8	0.0270	5.77	0.033	46.64	11.9	29.7	5.15	
-25	150	15	2	4	8	8	0.0305	7.66	0.078	47.4	8.8	31.7	4.14	
-26	150	19	2	4	8	8		9.97	0.143	47.6	6.7	52.5	3.26	
-27	140	21	2	1	10	8	0.0321	11.30	0.228	48.4	6.2	33.0	2.92	
-28	140	25	2	2	10	8	0.0335	13.31	0.285	47.7	4.5	33.6	2.52	
-29	130	26	2	1	10	8	0.0373	14.33	0.295	48.0	4.4	33.7	2.35	
-30	150	0	0	0	10	8	0.0605	1.31	0.001>	48.5	28.9	14.4	11.0	
1650°C														
62-41	150	3	0.5	8	2	8	0.0704	1.00	0.001>	48.4	35.0	12.1	12.1	
-42	150	4	0.5	8	2	8	0.0476	1.65	0.001>	49.4	26.8	17.8	10.8	
-43	150	6	1	7	3	8		2.91	0.001>	49.3	19.6	23.4	8.04	
-44	150	10	1	6	4	8	0.0450	4.51	0.020	49.5	15.7	27.4	6.08	
-45	140	15	1.5	6	6	8	0.0365	6.99	0.115	49.0	9.01	31.6	4.52	
-46	140	19	1.5	5	7	8	0.0469	8.61	0.195	48.9	8.10	32.0	3.72	
-47	140	21	2	3	7	8	0.0402	9.78	0.227	50.2	4.37	33.0	3.44	
-48	140	25	2	2	8	10	0.0451	11.46	0.319	51.1	5.02	33.4	2.92	
-49	130	27	2	1	9	10	0.0429	13.66	0.347	51.1	3.6	34.0	2.49	
-50	130	30	2	0	10	10	0.0419	15.37	0.500	50.6	4.63	34.1	2.20	
1700°C														
(FeO)														
62-1	150	1.5	1	4	4	8	0.0794	1.22	0.009	47.4	32.1	14.0	11.4	
-2	150	3	1	6	6	10	0.0789	1.88	0.016	48.7	27.7	16.8	8.94	
-3	150	3	1	2	8	10	0.0642	2.29	0.016	49.2	22.4	21.6	9.43	
-4	150	8	1.5	6	6	10	0.0641	3.81	0.038	47.6	17.0	27.1	7.11	
-5	150	12	2	4	8	8	0.0706	6.06	0.175	49.3	15.1	27.2	4.49	
-6	150	16	2	4	8	8	0.0608	7.75	0.216	48.5	10.5	31.4	4.05	
-7	150	21	2	4	8	8	0.0521	10.05	0.309	49.8	7.83	32.4	3.22	
-8	150	23	2	0	10	10	0.0557	11.68	0.391	50.1	6.64	33.1	2.83	
-9	150	23	2	4	8	8	0.0558	10.59	0.384	49.8	6.97	33.0	3.12	
-10	150	30	2	4	8	8	0.0554	12.21	0.481	53.6	4.93	33.0	2.54	

使用し、スラグは炉内で徐冷した後に取り出して用いた。1650°C, 1600°C の場合はルツボごと急冷したのでスラグを分離し、クロム鋼を切断あるいは粉碎し分析試料とした。

本研究に行なった分析方法は次の通りである。

#### 合金の分析

- (1) クロム; 過塩素酸により溶解酸化し、硫酸第一鉄アンモンおよび過マンガン酸カリによる適定
- (2) 珪素; 硫酸にて溶解した溶液をモリブデン酸アンモンにより青色に発色させ 660 m $\mu$  の波長にて光電比色分析を行なった
- (3) 酸素; 真空抽出法により定容測圧法および水銀滴下捕集によりオルザット分析を行なった。

#### スラグの分析

- (4) SiO<sub>2</sub>; スラグを粉碎し、KHSO<sub>4</sub> にて溶融抽出後残渣を Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で溶融抽出し、試料を酸性で完全に溶解後、蒸発乾固した後 SiO<sub>2</sub> を分離し HF にて処理し重量分析を行なった。
- (5) クロム鉄; 前記蒸発乾固し、塩酸により溶解し SiO<sub>2</sub> を分離除去した抽出液を使用し Fe; Reinhardt-Zimmermann 法にて定量  
Cr; 過硫酸アンモニウムにて酸化後硫酸第一鉄アンモンおよび過マンガン酸カリにて適定して定量
- (6) スラグを微粉にして対陰極に W を用いて蛍光 X 線による二次 X 線の強度と化学分析による濃度から定量分析を試みたが可能であった。  
SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合粉末試料および上記の化学分析値との比較は実験誤差内でよく一致した。

#### IV. 実験結果および考察

1600°C, 1650°C, 1700°C 各温度の試料分析結果を Table 1 に示した。

平衡到達までの継続溶解時間はスラグの粘度が大きくまた少量であるので、随時試料を採取することができなかつた。したがって反応速度から平衡に達したがどうか判定はできなかつた。酸化物の混合の割合を種々変えて例えば溶解試料 No. 62-8 と 62-9, あるいは 62-41 と 62-50 など各成分の分析結果からその平衡値への接近状態を判断して 1hr で平衡に達しているものと考え

た。

スラグは溶落直後に熔融金属と激しく反応して気泡の発生や、溶液から浮遊する酸化物のためと熔融金属の攪拌にともなつて激しく流動し、粘性は小さいが両相の反応および酸化物相互の反応が進行するにしたがい流動はゆるやかになると同時にスラグの粘性も増大する。約 15min 間でスラグの激しい反応は静まりこの時から温度の測定を開始した。

#### (1) クロムの分配 $L_{Cr}$ と FeO

SiO<sub>2</sub>-FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 3 元状態がなかつたので SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の状態図を Fig. 3 に示した。SiO<sub>2</sub> に溶解する Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は本実験温度においては全くない。分析結果から明らかなように溶鋼中のクロム濃度が 10% 以上になれば共存する FeO の濃度は僅か数%に過ぎない。したがって状態図から判断する限り、この酸化物相は固溶体ないし固体と考えなければならない。しかし溶解実験においてこの濃度範囲では酸化物相は液体であり、クロムの濃度が大きくなればなる程すなわち FeO の濃度が小さいほどこの液体の粘性は小さくなる。このように状態図と実験の矛盾は従来 SiO<sub>2</sub> 溶媒中での Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は溶鋼中の Cr によつて還元されその結果 CrO になり、クロムの濃度が増加するにしたがい (CrO) は酸化物相の融点を下げると説明されている。したがって酸化物のみでは [Cr] が存在しないので Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を還元しない。それゆえ、液体にはなり得ず、状態図をそのまま適用することは誤りである。

溶鋼と平衡に達した酸化物相の各種成分を直接本実験では測定しなかつたが Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶融状態で溶解し、何らかの形で反応したのか、あるいは遊離して固体のまま存在したかを調べる一つの方法として酸化物相の薄片を作り、顕微鏡により観察した結果を写真により示した。

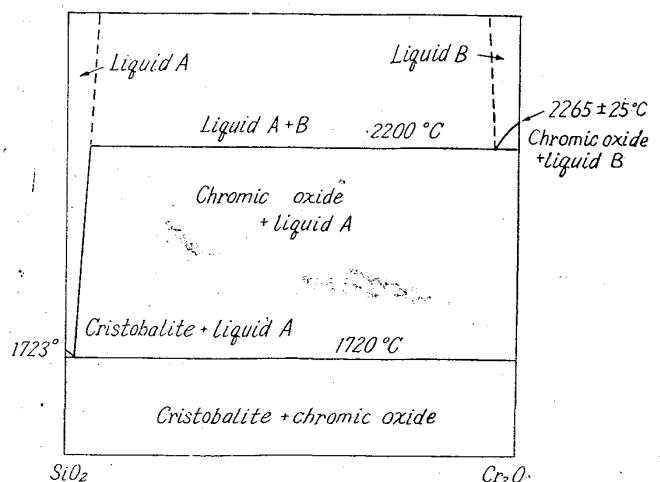
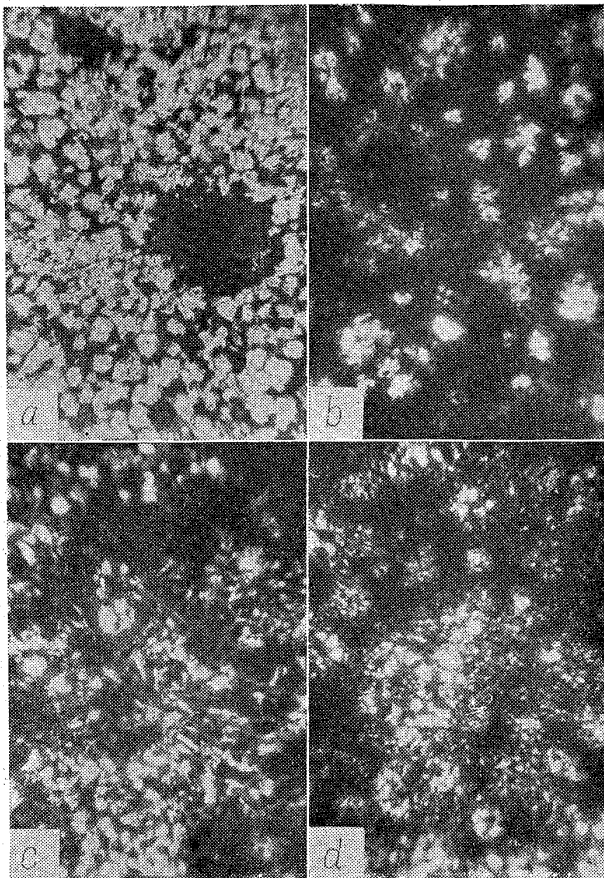


Fig. 3. Binary system: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

No. 62-1 のみは 100 倍, 他はいずれも 400 倍である。



- a) melting No. 62-1. ( $\times 100$ ),  
(Silica, Fayalite, Chromite and Wüstite).  
b) melting No. 62-3. ( $\times 400$ ),  
(Silica Chromite and chromic Oxide).  
c) melting No. 62-6. ( $\times 400$ ),  
(Silica and Chromic Oxide).  
d) melting No. 62-8. ( $\times 400$ ).  
(Silica and Chromic Oxide)

Photo. 1. Aspect of slags under microscope.

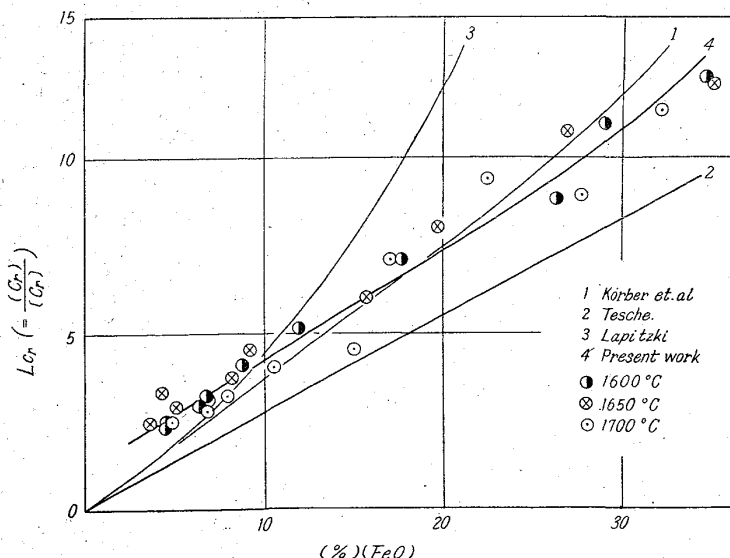


Fig. 4. Relation between chromium distribution and (FeO) at silica saturated acidic slag.

酸化クロムの濃度に応じてスラグ中に順次遊離酸化クロムが多くなるが炉内で冷却したスラグの再結晶化が一樣に起こっていることからみて, 酸化クロムは実験条件において溶融し, 従来からの説明が誤りでないことがわかった。

Fig. 4 にスラグ中の Cr 濃度と溶鋼中の Cr 濃度を重要パーセント比すなわちクロムの分配係数  $L_{Cr}$  とスラグ中 FeO の濃度の関係を示した.  $L_{Cr}$  と FeO の関係は 1600°C, 1650°C, 1700°C の温度範囲では温度は関係しない. 従来多くの研究者によつて求められた. その代表的研究を併記した.

W. J. LOPITZKI<sup>3)</sup>は分配係数と FeO の関係を次式により示した.

$$(\text{Cr})/[\text{Cr}] = 0.136\sqrt{(\text{FeO})^3}$$

ここで ( ) は氧化物相中の濃度を示し [ ] は溶鋼中の濃度を示し, 以後これにしたがう.

K. TESCHE<sup>4)</sup>はクロム鋼の酸素による脱炭反応中の段階でのデータであるので本実験とは直接に比較はできないが次式を得た.

$$(\text{Cr})/[\text{Cr}] = 0.75(\text{FeO})$$

F. KÖRBER と W. OELSEN<sup>1)</sup>は (FeO) が 20% 以下で次式を与えた.

$$(\text{Cr})[\text{Fe}]/[\text{Cr}](\text{FeO}) = 34$$

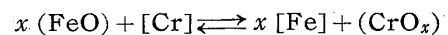
本研究においては  $4\% < (\text{FeO}) < 17\%$  の範囲で

$$(\text{Cr})/[\text{Cr}] = 0.260(\text{FeO}) + 1.4$$

$$17\% < (\text{FeO})$$

$$(\text{Cr})/[\text{Cr}] = 0.390(\text{FeO}) \text{ の実験式を得た}$$

ここでクロムと鉄の酸化還元反応を次式にしたがって進行すると仮定する.



$$K' = [\text{Fe}]^x \cdot (\text{Cr}) / (\text{FeO})^x \cdot [\text{Cr}] \quad K' = 43$$

クロムの氧化物が [Cr] の濃度によつて  $x$  は種々の値をとる.

W. J. LAPITZKI は, 塩基性スラグの実験であり, 酸性スラグにおいても彼の実験式(反応式)が成立すれば, 高クロム濃度でも, クロム氧化物は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の組成を持たねばならず, このような氧化物は考えられない. 本研究は  $\text{FeO} > 17\%$  の場合のデータも少なく, 誤差も Cr の濃度の減少により, 大きくなるのでさらに研究を進めているが, ここでは  $\text{FeO} < 17\%$  でデータの検討を行ないたい.

$x$  の値を求めるために, 上記の  $K'$  を次式に変形した.

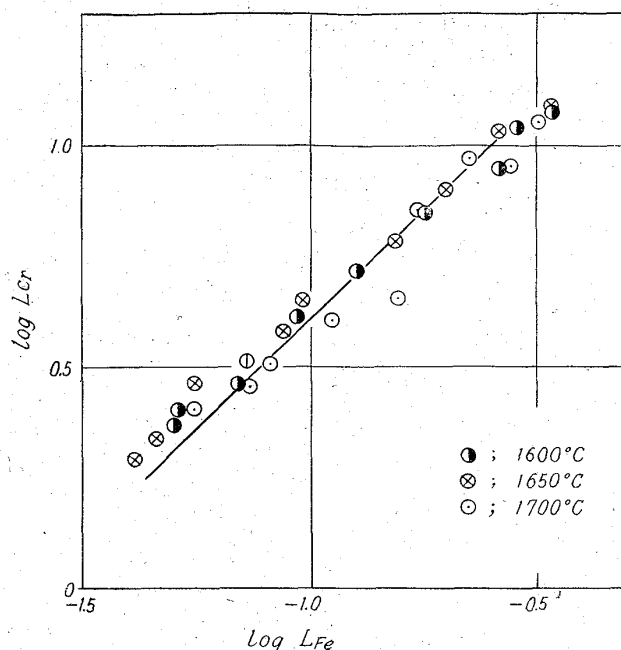


Fig. 5. Relation between  $\log L_{Cr}(=(Cr)/[Cr])$  and  $\log L_{Fe}(=(FeO)/[Fe])$ .

$$\log L_{Cr}(=(Cr)/[Cr]) = x \log L_{Fe}(=(Fe)/[Fe]) + \log K'$$

ここで  $\log L_{Cr}$  と  $\log L_{Fe}$  の関係を示したのが Fig. 5 である。この勾配から直接  $x$  を求めると  $x=1.0$  になるが、これまでの計算には (FeO), (Cr) などの活量を求め得なかつたので、すべての成分の活量係数を 1 と仮定し、単純に濃度を直接計算式に挿入した。それゆえ Cr の酸化物は CrO と結論できないが、クロムの酸化物が CrO に近い組成を持つて酸化物相中に存在すると考えるのが妥当であろう。

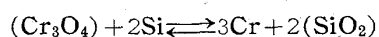
## (2) [Si] と [Cr]

溶鋼中の Si と Cr の関係はすでに多くの研究者により求められている。

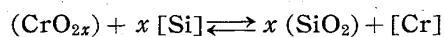
D. C. HILTY<sup>11)</sup> らは近似的に次の平衡式を用いて Si と Cr の関係を求めている。

$$K = [\%Cr] a_{SiO_2}^2 / [\%Si]^{1.75} a_{Cr_3O_4} [\%Cr] > 10$$

また佐野, 坂尾<sup>10)</sup>は



上記の反応式から [%Si] と [%Cr] の関係を求めた。しかしこの計算は Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が固体であるという条件があるので、固体物質を考えることは本研究の場合には不適當である。ここで下記の反応式を考え、活量の代りに濃度を用いて、近似的に平衡恒数を求めた。



$$K' = [Cr] / [Si]^x \cdot (Cr)$$

前項で計算したように  $\log L_{Cr}^{-1}$  と  $\log [Si]$  の関係から実測値を用い  $x$  を求めると各温度につき、[Cr] の

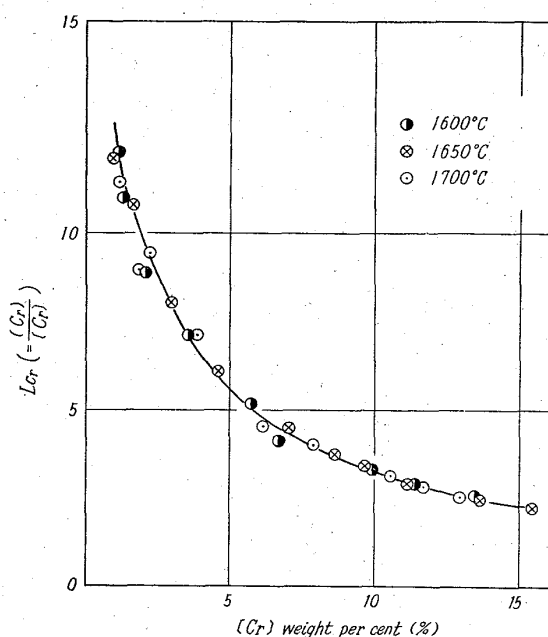


Fig. 6. Relation between the chromium in the liquid iron alloy and the distribution of chromium with asturated acidic slag at various temperatures.

濃度が 5% 以上になれば  $x=0.538$  となつた。さらに [Cr] と [Si] の関係を得るために [Cr] の濃度に対応して  $L_{Cr}$  を求めなければならない。[Cr] と [Si] の関係を図示したのが Fig. 6 である。この図からも明らかなように分配係数は温度とは関係なく、ただ [Cr] の濃度に依存する。各 [Cr] の濃度に対応する  $L_{Cr}$  を求め、上式に代入し、[Si] および [Cr] の計算値を求めた。

Fig. 7 に D. C. HILTY<sup>11)</sup> らの実験値, 佐野, 坂尾<sup>10)</sup> の計算値および本研究の実測値並びに計算値を示した。

[Cr] の濃度が 5% 以下になると、先に求めた計算値と、実測値は一致しなくなる。この傾向は温度が下がるにしたがい大きくなつている。(Cr) の酸化物が [Cr] の濃度にともなつて、順次酸素ポテンシャルが高くなり、Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に近づけば、 $x=0.665$  となり、さらに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であれば  $x=0.750$  に近づくことになる。平衡恒数の値が酸化物の組成変化にともなつて急激に変わり、その結果 [Si] の濃度が減少するのがあるいは 0.1% 以下の [Si] の分析法が比色法では不正確なのか、または試料採取の時に Si が SiO<sub>2</sub> になつてしまつているならば、分析法を変えなければならないが、現段階ではいずれも決めがたい。

Cr 濃度が 5% 以上で  $K'$  の値を求めた結果を次に示す。

温度	1600°C	1650°C	1700°C
$K'$	0.810	0.688	0.565

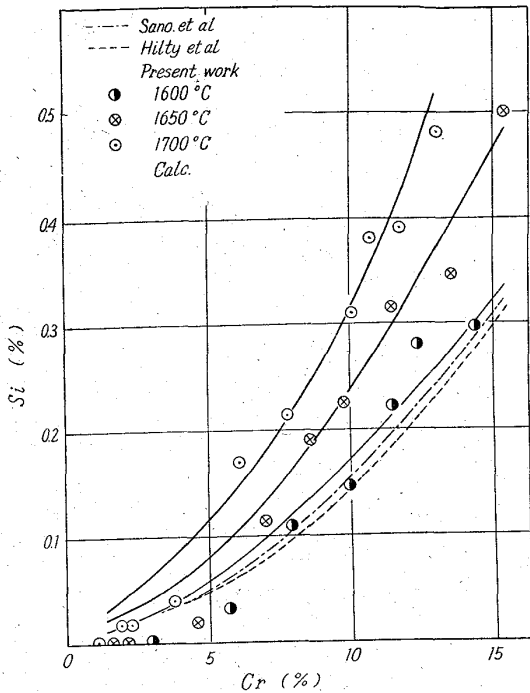


Fig. 7. Solubility of silicon in liquid iron-chromium alloy equilibrated with silica-saturated acidic slag at various temperatures and calculated value derived from the equilibrium formula  $K' = [\text{Cr}]/[\text{Si}]^{0.538}(\text{Cr})$ .

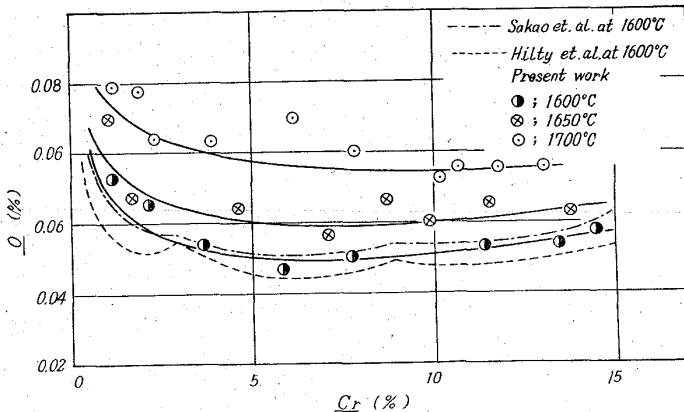


Fig. 8. Solubility of oxygen in iron-chromium alloy equilibrated with silica saturated acidic slag at various temperatures.

したがって  $K'$  の温度依存性は

$$\log K' = 5783/T - 3.179$$

### (3) [Cr] と [O]

酸素の溶解度におよぼすクロムの影響については、すでに多くの研究が行なわれており、本研究室においても坂尾、佐野<sup>6)</sup>により、酸化物の性質と関連して研究され発表された。また D. C. HILTY<sup>5)11)</sup> は  $\text{SiO}_2$  で飽和した酸化物相と平衡に達した溶鋼中の酸素の溶解度を実験により求めた。彼らによると  $\text{SiO}_2$  が飽和した酸性スラグでも鉄クロムのみの酸化物でも溶鋼中の Cr の濃度

が 13% 以内では酸素の溶解度は変らなかつた。

Fig. 8 に本研究で求めた酸素溶解度と [Cr] の関係を他の研究結果と併記した。[Cr] 濃度 3% 以上では他の研究者達によつて求められた結果とよく一致したが、[Cr] < 3% では酸素の溶解度が他の結果より高くなつた。

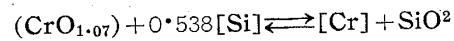
[Cr]-[Si] の項でも述べたように Si 濃度が低クロム鋼の場合に他の研究より低いことと関連して従来考えられている Cr と Fe のそれぞれの酸化物が酸性スラグ中において異つた構造、性質があるのではないかと推定されるが不明確であり、今後さらに追求したい。

## V. 結 言

シリカ飽和酸性スラグとクロム鋼の種々の反応を実験値をもとに考察した。

1)  $L_{\text{Cr}}$  と  $L_{\text{Fe}}$  の関係からスラグ中のクロムは  $\text{CrO}$  に近い組成で溶解している。

2) [Cr] と [Si] の反応を上記酸化物存在下においては次式の反応を示す。



$$K' = \frac{[\text{Cr}]}{[\text{Si}]^{0.538}(\text{Cr})}, \quad 5\% < [\text{Cr}]$$

[Cr] > 5% では実験値とよく一致するが [Cr] < 5% では、この関係式は成立しなくなる。

$$\log K' = \frac{5783}{T} - 3.179$$

3) 酸素の溶解度は Si の場合と同様に [Cr] > 3% では従来の結果とよく一致したが 3% > [Cr] では高い値を得た。

Si および O の濃度は [Cr] 濃度が低い場合に従来の結果と一致しなくなる。この原因が何に起因するかを明らかにするために今後さらに研究を進めたい。

## 文 献

- 1) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais-Wilh. Inst., 17 (1935), p. 231
- 2) E. N. BUNTING: J. Research, Natl. Bur. Standards, 5 (2), p. 325~27, (1930); "Phase Diagrams for Ceramists" 122, The American Ceramists. Soc.
- 3) W. J. LAPITZKI: Chem. Abstr. 32 (1938), p. 465
- 4) K. TESCHE: Archiv. für das Eisenhüttenwes., 32 (1961), p. 437
- 5) D. C. HILTY, W. D. FORGANG and R. L. FOLKMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst.

- Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253
- 6) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 26 (1962), p. 236
- 7) W. R. DICKSON, and E. B. DISMUKUS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 505
- 8) M. T. SIMMNAD, G. DERGE and I. GEORGE: Trans. Met. Soc. Amer. Ins Min., Met. & Pet. Eng., 200 (1954), p. 1386
- 9) D. A. DUKELOW and G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1955), p. 136
- 10) 佐野, 坂尾: 学振19委-3996, (1955)
- 11) D. C. HILTY, H. P. RASSBACH and W. CRAFTS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 180 (1955), p. 116

## 高炭素鋼鋼塊の加熱過程における内部亀裂の発生について\*

(鋼塊の熱応力亀裂に関する研究—IV)

原 隆 啓\*\*

### On the Formation of Internal Cracks in Heating Process of High Carbon Steel Ingots.

(Study of thermal stress cracks in steel ingots—IV)

Takahiro HARA

#### Synopsis:

Through a series of experiments and theoretical calculations we discovered that 1.4 t circular ingots (400mm  $\phi$   $\times$  1,500mm) and 1.7 t square ingots (400mm  $\phi$   $\times$  1,500mm) of high-carbon-chromium steel suffer cracking due to thermal stress when heated to the rolling temperature in a reheating furnace.

The results obtained are as follows:

- (1) To find out the period and the surface-center temperature difference at which the internal cracking may take place, we heated the ingots at various heating speeds in a Batch type furnace. Cracks developed only in the ingots in which transformation had been completed, and whose surface-center temperature difference at the completion of transformation was over 230°C~240°C in calculated value. And this critical temperature difference was identical with both of the circular and the square ingots.
- (2) From the inspection of many of the ingots of the above two types which had undergone cracking after heating in a continuous reheating furnace, we could find again that cracking took place only in the ingots whose core had completed transformation with surface-center temperature difference of more than about 240°C. Thus we can say that the continuous furnace of this type must have the heating capacity smaller than 30 t/h to prevent cracking.
- (3) With several typical examples of heating curves of ingots in the continuous furnace, we made calculations of the thermal stress which occurs inside the ingots and found that elastic-plastic stress and plastic strain increase violently at the core of the ingot when the core completes the transformation. But in all the calculations of rapid heating the maximum thermal stress value remains in this case constant at 9.1 kg/mm<sup>2</sup> with the exception of the increase of plastic strain.

On the other hand, if the increase of plastic flow delays in proportion to the increase of plastic strain and strain rate because the plastic flow is retarded by the triaxial tension stresses of the core part, the increase of the stress in the flow state becomes greater than the

\* 昭和37年10月本会講演大会にて発表 昭和37年11月5日受付 \*\* 山陽特殊製鋼株式会社