

Photo. 2 Microstructure of transformed zone in Tar Magnesite Brick.

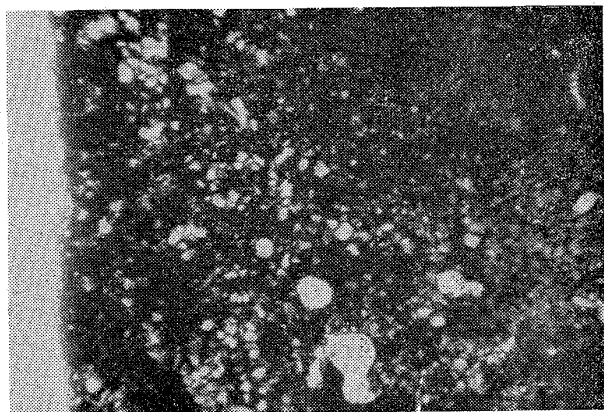


Photo. 3. Microstructure of transformed zone in Tar Dolomite Brick.

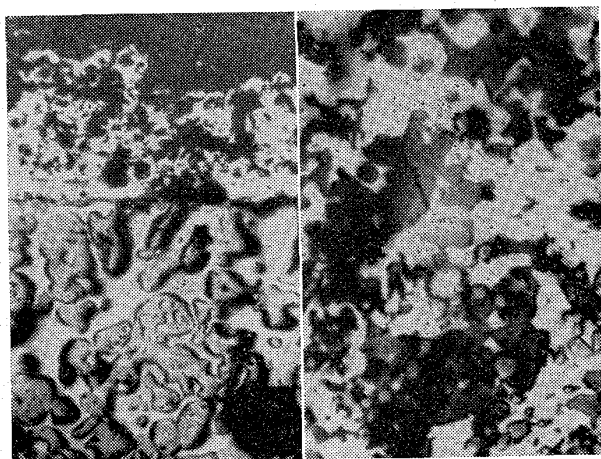


Photo. 4 Microstructure of transformed zone

Table 3. Results of bricks after service.

	Tar magnesite brick	Tar dolomite brick
Thickness of transformed zone	6~4mm	2~1mm
Pore	Rich	Poor
Coarse clinker	Decomposed	Not decomposed
Mineralegical constitution	MgO spinel	MgO CaO 2CaOFe ₂ O ₃
Silicate distribution	Assemblage	Uniformity

ニ) 変質層での存在鉱物: Photo. 4 にてみられるごとく, タールマグネシア煉瓦にてはおもに Mgo spinel が存在し, タールドロマイト煉瓦にては MgO CaO

2CaOFe₂O₃ が存在している.

ホ) 気孔部付近での Silicate の存在: Photo. 2 および Photo. 3 にてみられるごとく, タールマグネシア煉瓦は気孔部の手前で Silicate の集結がみられ, タールドロマイト煉瓦の Silicate は変質層で均一に分散している.

以上, 各煉瓦の相違点をまとめると Table 3 のごとくなる.

V. 内張煉瓦の損傷機構について

各煉瓦の使用後の変質層を観察すると, タールマグネシア煉瓦の場合は, 変質層が厚く, 加熱面から Spinel, 2CaOFe₂O₃, MgO からなる層, Mgo Silicate からなる層ができ, このため操業時変質層の剝落をおこして損耗していくものと思われる. 一方タールドロマイト煉瓦の場合では加熱面での変質層は 2CaOFe₂O₃ MgO CaO Silicat からなる均一層で操業時均一な溶損状況になるものと思われる.

VI. 結 言

以上 2 種類の内張煉瓦の使用時の状況と使用後の変化を比較した結果を報告したが, これらの諸結果にもとずき現在ではタールドロマイト煉瓦のみを使用し好結果を得ている.

(66) 溶鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす Ni-Cr, Cr-Mn, Co-Ni の影響

九州大学工学部

工博 八木貞之助・小野 陽一
○森 克巳

Effects of Ni-Cr, Cr-Mn and Co-Ni on the Solubility of Carbon in Liquid Iron.

Dr. Teinosuke YAGI, Yôichi ONO and Katsumi MORI

I. 緒 言

溶鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす合金元素の影響に關しては, 従来多くの研究が行われているが, それらはおもに, Fe-C-J 3 元系についてのものであつた. 然るに, 実際製錬においては, このような基本系でなく, 多くの合金元素や不純物として混入してくる元素を含む複雑な多成分系が対象となつてくる.

そこで, 本研究では, Cr, Mn, Co, Ni といった周期律表で Fe に近い元素について, まず 3 元系における個々の合金元素の炭素飽和溶解度に対する影響を調べ, これに基づいて, 上記元素中 2 元素を同時に含む 4

元系において、炭素飽和溶解度に対し、添加した 2 元素間に相互作用があるか否かを調べた。

II. 実験方法

i) 実験装置

実験装置としては、著者ら¹⁾が前に行つたと同様の装置を用いた。

ii) 試料

鉄源としては、電解鉄を用いた。その分析例はつぎのようである。

Fe C S P Si Mn Cn

>99.95 0.005 0.005 0.003 0.008 0.007 0.003 (%)

添加する合金元素としては、電解クロム (Cr 99.41%), 電解マンガン (99.9% Mn), 電解コバルト (99.3% Co), 電解ニッケル (Ni+Co>99.5%, Co<0.03%) を用いた。

iii) 操作

約 15g~20g の Fe-C 母合金 (電解鉄をあらかじめ黒鉛ルツボで溶解し金型に鑄込んで白銑となしたものの), または電解鉄と所要量の合金元素を黒鉛ルツボ (20φ×30mm) に入れて、これを反応管に入れて管内を Ar で置換後、少量の Ar を流しながら、1450°C まで昇温する。この温度で、Ni, Co の場合 1 時間、それ以外では 2~3 時間保持した後、石英細管で熔融鉄合金を吸い上げ、水中に投じて急冷し、これを砕いて炭素および添加元素の分析試料となす。

iv) 分析

- C JIS G-1211-2 (燃焼重量法)
- Cr JIS G-1217-2 (過マンガン酸カリウム法)
or " -3 (過硫酸アンモニウム法)
- Mn JIS G-1213-4 (吸光々度法)
or " -別法 I (FeSO₄-KMnO₄ 滴定法)
- Co JIS G-1222-2 (重量法)
- Ni JIS G-1216-2 (重量法)

なお Fe-Ni-Co-C 系では、Ni が共沈して Co の分析結果が高くなる。しかし、Fe-Ni-C, Fe-Co-C 系の実験結果および Co, Ni を同時に含む系の Ni の分析結果によれば、加えられた Co, Ni は 100% 試料中に溶けているので、この系に限り Ni, Co の濃度は計算値を採用した。

III. 実験結果および考察

III-1 Fe-C-j 3 元系

まず、溶鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす第 3 成分 j の影響を Cr, Mn, Co, Ni について測定し、その結果を Fig. 1 に示す。

これより直線の勾配 m を求め、さらに $\omega_C^{(j)} = -(\partial \ln x_C^{(j)} / \partial x_j) a_C = 1 - m_j / x_C'$, および $\epsilon_C^{(j)} = (\partial \ln \gamma_C / \partial x_j)_{x_i \rightarrow 0, x_C \rightarrow x_C'}$ を求めて、従来の研究者による測定値とともに第 1 表に記入した。なお $\epsilon_C^{(j)}$ は不破-Chipman²⁾および盛ら³⁾による次式で計算した。

$$\epsilon_C^{(j)} = - \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial \ln x_C} \right)_{x_C \rightarrow x_C'} \right\} \left(\frac{d \ln x_C^{(j)}}{dx_j} \right)_{x_j \rightarrow 0} \dots \dots \dots (1)$$

表にみるように本研究の測定値は従来の値とよく一致している。

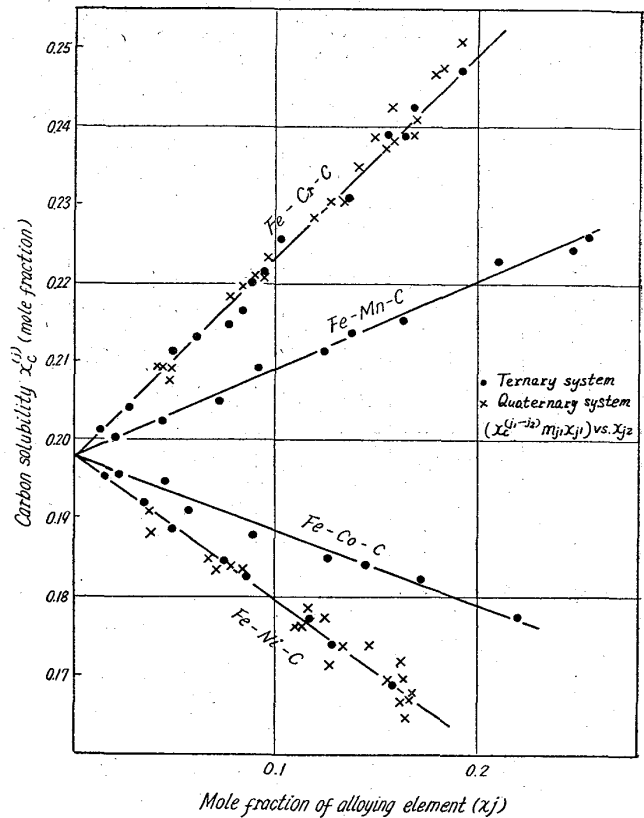


Fig. 1. Effects of alloying elements on the solubility of carbon in liquid iron at 1450°C

つぎに、八木、小野¹⁾が統計力学的に導びいた(2), (3)式

$$\epsilon_C^{(j)} = \Delta U_{FejC} (1 - x_C') / RT$$

$$\epsilon_C^{(j)} = \Delta U_{FejC} / RT$$

を用いて無限稀薄溶液における相互作用母係数 $\epsilon_C^{(j)}$ を本研究の測定値を用いて計算すると第 1 表 8 列のごとくなり、9 列の不破-Chipman²⁾が CO-CO₂ 混合ガスとの平衡実験によつて求めた値と、Co の場合を除いてよく一致した。

III-2 Fe-C-j₁-j₂ 4 元系

Fe-C-j₁-j₂ 4 元系において、炭素飽和溶解度は、一般に次式で表わすことができる。

$$x_C^{(j_1-j_2)} = x_C' + m_{j_1} x_{j_1} + m_{j_2} x_{j_2} + \alpha x_{j_1}^2 + \beta x_{j_2}^2 + \gamma x_{j_1} \cdot x_{j_2} \dots \dots \dots (4)$$

ただし $x_C^{(j_1-j_2)}$: j₁, j₂ を同時に含む 4 元系での飽和炭素のモル分率

Fig. 1 で、直線関係の成立する範囲内の合金元素濃度であれば、 $x_{j_1}^2$, $x_{j_2}^2$ の項は無視できるから

$$x_C^{(j_1-j_2)} - m_{j_1} x_{j_1} - m_{j_2} x_{j_2} = x_C' + \gamma x_{j_1} \cdot x_{j_2} \dots \dots (5)$$

とかける。

さきに 3 元系について求めた m の値を用いて、4 元系の測定結果より (5) 式の左辺の値を計算する。この値が (5) 式で示されるように、 $x_{j_1} \cdot x_{j_2}$ と直線関係が成立すると仮定し、1 次回帰係数 γ を F 分布を用いて検定し、 γ の有意性より、j₁-j₂ 間の相互作用の有無を判定する。

Table 1. Interaction parameter.

	Carbon saturated solution						Dilute solution	
	m	$\omega_c^{(j)}$	$\varepsilon_c^{(j)}$	x_j	Temp. °C	Ref.	Calculated $\varepsilon_c^{(j)}$	Experimental ²⁾ $\varepsilon_c^{(j)}$
Cr	0.262	-1.33 -1.25	-3.95 -3.55	<0.2 <0.04	1450 1545±10	Authors 4)	-4.9	-4.9
Mn	0.112	-0.57 -0.58 -0.54	-1.67 -1.67 -1.51	<0.25 <0.3 <0.15	1450 1290 1500±10	Authors 5) 4)	-2.11	(-2.4)*
Co	-0.094	+0.48 +0.60 +0.60	+1.42 +1.67 +1.7	<0.22 <0.5	1450 1350 1450	Authors 6) 7)	+1.77	+2.9
Ni	-0.183	+0.92 +1.24 +0.95 +0.74	+2.76 +3.5 +2.7 +2.09	<0.2 <0.5 <0.46 <0.2	1450 1450 1550±10 1550	Authors 7) 8) 6)	+3.44	+2.9

溶鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす合金元素の影響に合金元素の添加量が増せば、溶解度も増加する Positive な性質の場合と、それとは反対に、合金元素の増加につれて溶解度の減少する negative な性質の場合があることは周知の通りである。上記4元素中 Mn, Cr は前者に、Ni, Co は後者に属する。そこで j_1 と j_2 の選択は、positive-negative, positive-positive, negative-negative の組み合わせ方で、すなわち Cr-Ni, Cr-Mn, Ni-Co 系について実験を行なった。

(5)式の関係を使って結果を図示すると Fig. 2, 3 のようになる。これをF分布を用いて検定すると、Ni-Cr 系では、有意水準1%で有意、Mn-Cr, Ni-Co 系では、有意水準5%で有意でないと判定される。すなわち、Ni-Cr 間には相互作用があるが、Cr-Mn, Ni-Co 間には相互作用は認められない。したがって Ni-Cr 系では(4)式の関係は

$$x_C^{(Ni-Cr)} x_C' + 0.262x_{Cr} - 0.183x_{Ni} + 0.14x_{Cr} \cdot x_{Ni}$$

となる。

また(5)式より

$$\begin{aligned} x_C^{(j_1-j_2)} - m_{j_1}x_{j_1} &= x_C' + m_{j_2}x_{j_2} + \gamma x_{j_1}x_{j_2} \\ &= x_C^{(j_2)} + \gamma x_{j_1} \cdot x_{j_2} \end{aligned}$$

となる。すなわち、4元素について得られたデータから、一方の合金元素 j_1 の主効果を除き、他方の合金元素 j_2 のモル分率 x_{j_2} に対してプロットすると、Fig. 1 のようになり、同時に記入した3元素についての実験値からのへだたりはほとんど認められない、それゆえ、Ni-Cr を同時に含む系で、さきの検定で相互作用は認められたが、その効果は小さく、実際問題としては、

$$\gamma x_{j_1} \cdot x_{j_2} = 0$$

としてもさしつかえない。

IV. 結 言

Fe-C-j 3元素において、溶鉄中の炭素飽和溶解度におよぼす Cr, Mn, Co, Ni の影響を調べた。この結果は従来の研究者達のそれとよく一致した。

また、Fe-C- j_1 - j_2 4元素において、炭素溶解度に対し

1) Ni-Cr 間には相互作用が認められた。

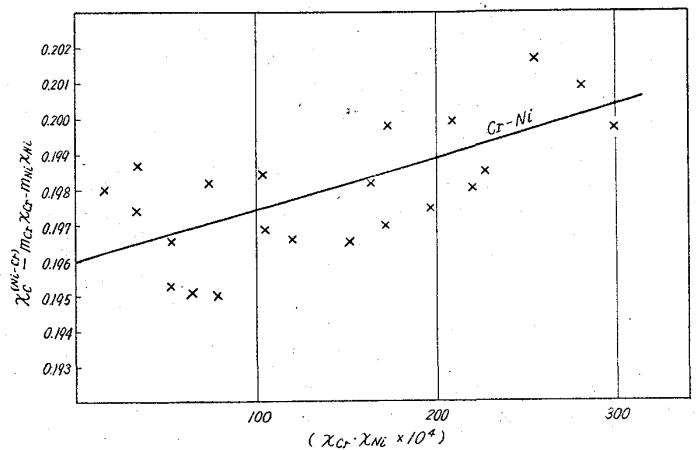


Fig. 2. The interaction of Ni-Cr giving the influence on the solubility of carbon in liquid iron at 1450°C.

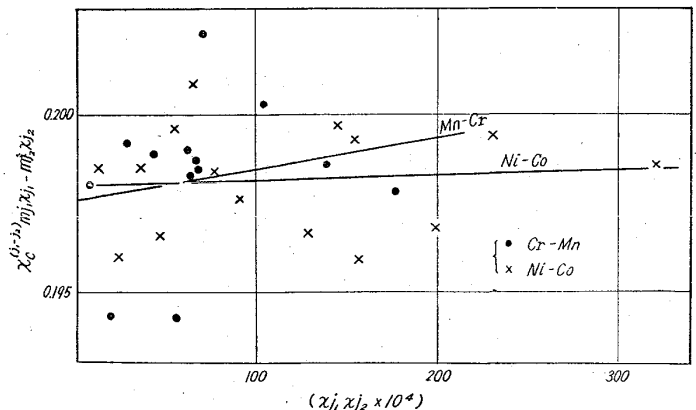


Fig. 3. The interaction of Mn-Cr and Ni-Co giving the influence on the solubility of carbon in liquid iron at 1450°C.

2) しかし、Mn-Cr, Ni-Co 間には相互作用は認められなかった。

3) Ni-Cr の場合、相互作用は認められたが、小さいので、実際問題では無視することができる。

文 献

- 1) 八木貞之助, 小野陽一: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 660~665.
- 2) T. FUWA. & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959). p. 708~716.
- 3) 盛 利貞, 明田 莞, 尾野 均, 杉田 宏: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1429~1437.
- 4) 三本木貢治, 大谷正康, 戸板公志: 選研彙報, 12 (1956) 2, p. 97~106.
- 5) J. CHIPMAN et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 1215~1230.
- 6) E. T. TURKDOGAN et al.: J. Iron Steel Inst. (U. K.), 183 (1956), p. 69~72.
- 7) 不破 祐, 藤倉正国, 的場幸雄: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 235~237, 学振 19 委 5430 (1959, 4. 5).
- 8) 盛 利貞, 小笠原武司, 長谷川宏, 畠山卓三, 山田武弘: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1147~1150.

Table 1. Chemical composition of slags examined

Specimen	Check analysis (mol%)				
	CaO	SiO ₂	FeO _t	CaF ₂	CaO/SiO ₂
CFA	34.6	65.4	—	—	0.53
CFB	44.9	55.1	—	—	0.82
CFC	49.8	50.2	—	—	0.99
CFD	56.4	43.6	—	—	1.29
10Fe0.5	31.4	58.3	10.3	—	0.54
30Fe0.5	23.7	45.9	30.4	—	0.52
30Fe2.5	51.3	19.7	29.0	—	2.60
30Fe5	59.5	11.5	29.0	—	5.17
CFA-8F*	31.9	60.4	—	7.7	0.53
CFA-16F*	29.1	55.1	—	15.9	0.53
CFA-MgF ₂ *	29.1	55.0	(MgF ₂)	→15.9	0.53
CFA-BaF ₂ *	29.1	55.1	(BaF ₂)	→15.8	0.53
CFB-16F*	37.8	46.4	—	15.8	0.81
CFC-16F*	41.9	42.3	—	15.8	0.99
CFD-16F*	41.6	36.7	—	15.7	1.30
10Fe0.5-16F*	26.3	48.8	8.6	16.3	0.54
30Fe0.5-16F*	19.7	38.0	25.2	17.1	0.52
30Fe2.5-16F*	42.6	16.3	24.1	17.0	2.61
30Fe5-16F*	49.3	9.6	24.1	17.1	5.14

* Calculated values on the mixtures of fluorides and CFA~30Fe5.

(67) 溶融鋼滓の脱水素におよぼす弗化物の影響

(鋼滓中の水素に関する研究-V)

川崎製鉄, 技術研究所

工博 今井 光雄・工博 大井 浩
○江見 俊彦

Effects of Fluorides on Removal of Hydrogen from Molten Slags.

(A study on hydrogen in steelmaking Slags-V)

Dr. Mitso IMAI, Dr. Hiroshi Ooi and Toshihiko EMI

I. 緒 言

低水素鋼の溶製には真空脱ガス法, 鋼浴中への不活性ガスの吹込などが成果を上げているが鋼滓の脱水素によるのも 1 つの方法と考えられる。すでに T. BAAR¹⁾ は CaF₂ が鋼滓中の水素の除去に有効なことを示唆しているが, 脱水素効果についての測定はほとんどなく, 脱水素機構についても D. KUMAR²⁾ が水蒸気と溶滓中の F の間には H₂O+2F⁻=2HF+O²⁻ なる反応が起こることを報告している程度である。

われわれは鋼滓中の水素についてすでに 2, 3 報告したが³⁾本報では CaO-SiO₂, CaO-SiO₂-Fe oxide 系合成滓に CaF₂ などの弗化物を添加し, 脱水素の速度, 機構を検討した。

II. 実 験 方 法

弗化物を加えた鋼滓の Ar 雰囲気下における脱水素実験および Ar+H₂O 雰囲気下における水素吸収実験を行なった。

(イ) 装置: Ar 洗浄-水蒸気分圧調節装置, 反応炉(発熱体炭化珪素), Pt 坩堝などは前報³⁾と同一のものをを用いた。

(ロ) 試料の調製: 試薬級の原料を処理した CaO,

SiO₂, Fe₂O₃ を配合し大気中 1600°C で CaO-SiO₂, CaO-SiO₂-Fe oxide 系合成滓を溶製し, 急冷後 1~3 mm φ に砕いたものを母鋼滓とした。組成は FeO_t 0~30 mol%, 塩基度 0.5~5 の範囲に選んだ。高水素母鋼滓は母鋼滓を Ar+H₂O 気流中 1585°C に保ち水素を吸収させた後急冷破碎して作った。弗化物は試薬級の CaF₂, MgF₂, BaF₂ を Ar 気流中融点+50°C で 30min 融解し, 急冷後 1~2 mm φ に砕いて準備した。溶解にはすべて Pt 坩堝を使用し不純物の混入を防いだ。

脱水素実験には高水素母鋼滓と弗化物を, 水素吸収実験には母鋼滓と弗化物をそれぞれ所定の組成に混合して用いた。母鋼滓の分析値および実験に用いた母鋼滓と弗化物の混合試料の計算で求めた組成を Table 1 に示した。

(ハ) 操作: 脱水素実験操作は次の通りである。試料 2.70g を入れた Pt 坩堝を実験温度に保った反応炉下端に装入し反応管をシールする。管内のガスを Ar で置換した後, Pt 線で坩堝を炉の均熱帯にあるガス導入管開口部の直下 5mm の位置に吊上げる。Ar 気流 (150 ml/min) 中で所定時間保持後坩堝を吊下げ反応管下端で坩堝底部を水冷する。吊上げ吊下げ急冷は迅速に行なつた。

水素吸収実験は雰囲気 Ar+H₂O (P_{H₂O} 341 mmHg, 150 ml/min) を用い脱水素実験と全く同一の操作で実施した。

実験はすべて 1585°C で行い吊上げ終了を 0-time とした。

試料は冷却後重量減少量を精秤した後, 真空溶融抽出