

18-8 ステンレス鋼における珪素と酸素の 平衡についての考察*

小 島 康**・佐 野 幸 吉***

Consideration on the Equilibrium between Silicon and Oxygen in the Liquid 18-8 Stainless Steel.

Yasushi KOJIMA and Kokichi SANO

Synopsis:

At several steps of stainless-steelmaking, the most important thing is the relation between chemical compositions of various elements, which are determined by the thermodynamic data. Practically, many elements dissolve from raw materials, fuel, and refractory, into liquid steel and the actual composition is different from the composition in the melt prepared in laboratory.

It needs complicated calculations to know the equilibrium constants. Presence of too many elements in the liquid steel and the uncertainty of their activity coefficients make the results of the calculations not always satisfactory.

Silicon is one of the important elements for the deoxidation in 18-8 stainless-steelmaking practice. Concerning the equilibrium relation between silicon and oxygen, the present authors obtained the following results.

1) The effect of chromium concentration on the activity of dissolved oxygen, $f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$, the temperature dependence of which has not yet been measured, is calculated by the solubilities of oxygen and silicon in the system Fe-Cr solution equilibrated with acidic slag saturated with silica.

The value of $f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ obtained is in good agreement at 1600°C with that reported by SAKAO and SANO.

The effects of both the concentration of chromium and the temperature on $f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ are expressed by the following empirical formula:

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = -(369/T - 0.137)[\% \text{Cr}] + 0.0024[\% \text{Cr}]^{1.75}$$

2) The equilibrium constant between silicon and oxygen in the liquid Fe-Cr system is calculated at 1600°C, 1650°C and 1700°C. The relationship between the equilibrium constant K_{Si} and the temperature is as follows:

$$\log K_{\text{Si}} = -33210/T + 13.01$$

3) By using $f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ given above, the equilibrium constant K_{Si} is calculated for the liquid 18-8 stainless steel, which is practically produced in the steelmaking.

The result agrees relatively well with that of K_{Si} in the Fe-Cr system.

(Received 18 Sept. 1963)

I. 緒 言

ステンレス製鋼の各種過程において、いろいろの成分の濃度関係を熱力学的諸データを使用して求めることは非常に重要である。しかし、実際操業の場合には実験室的溶解と異なり、各種の元素が原料、燃料、耐火材料などから、溶鋼中に混入する。それ故平衡恒数のみを考えなくても、非常に複雑な熱力学的計算が要求される。しかも熱力学的諸数値を組み合せて計算を行なつても、溶鋼中

の共存元素が多いため、相互作用係数や、それらの温度との関係が不明確であつたりして必ずしも良い結果が得られるとは限らない。

著者らは 18% Cr, 8% Ni ステンレス鋼において、脱酸に重要な元素である珪素を取り上げ、現在最も多く

* 昭和38年5月東海支部講演大会にて発表

昭和38年9月18日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部, 理博

検討されている珪素-酸素の平衡関係の考察を試みた。

珪素-酸素の平衡はすでに多くの研究がなされているが、純溶鉄中においてすら一致した結果は得られていない。この系における正確な平衡恒数を得ることは、より複雑な多元系溶液における珪素-酸素の平衡恒数を取り扱う場合に最も基礎的のデータとなり、重要であり必要である。先に著者らは SiO_2 飽和酸性スラッグとクロムの平衡について報告した。その報告の中で珪素および酸素のクロム鋼への溶解度についてクロムのいろいろな濃度との関係を明らかにした。

本報告では、前報告の実験値を用い、温度との関係が明らかでなかつた酸素の活量におよぼすクロムの相互作用係数を 1600°C 、 1650°C 、 1700°C について求めた。さらにこの相互作用係数およびすでに得られたいろいろの相互作用係数についての検討を行なつて使用し、珪素-酸素の平衡恒数を鉄クロム系溶液において得た。

さらに実際操業で生産された 18% Cr, 8% Ni ステンレス鋼を用い実験室でアルゴンガス雰囲気でシリカルツボにて再溶解を行ない、珪素-酸素を平衡に達せしめ実験値と計算値との比較を行なつたのでその結果を報告する。

II. 実験装置および方法

実験装置については、すでに前報 SiO_2 飽和酸性スラッグとクロム鋼の平衡¹⁾で、その詳細を報告したので、ここにその概略を示す。

i) 電解鉄, 電解クロム, 本実験室で溶解し得た鉄-珪素合金を全量で約 150 g およびこれらの酸化物 Cr_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 を総量で 20 g 秤量し, アルミナ保護ルツボ中に, シリカ粉でスタンプしたシリカルツボ中へともに挿入した。これを十分洗浄した市販アルゴンガス雰囲気中で, 水銀間隙火花式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 hr 保持し, スラッグ-メタル反応を平衡に達せしめた。 1700°C の場合は溶融鉄クロム合金を 3mm の石英管で吸上げ水中にて急冷し, 試料を採取し, 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, 分析試料とした。

1600°C , 1650°C の場合には, スラッグの粘性が大きいため 3mm の石英管にて吸上げによる試料の採取はできなかつたので, 炉内からルツボごと取り出し, スラッグ, 溶融クロム合金ともに多量の水の中にて急冷し分析試料とした。

温度は PtRh 5%-PtRh 20% 熱電対にて測定した。

ii) 実際操業で得られた 18% Cr, 8% Ni ステンレス鋼を愛知製鋼から試料として譲り受けた。

1 回の溶解には 33mm 径, 40mm 高さの鋼塊約 270 gr を用いた。これをアルゴンガス雰囲気中一定温度で 2~5 hr 溶解し, 平衡に達せしめた。

溶落後過剰の酸化物が浮遊し, スラッグを形成したので, 溶解の途中水素ガスをアルゴンガスに混入し, 還元を試みたが酸化物はシリカルツボに溶着し, 液状であつたが完全に還元はできなかつた。

このスラッグを冷却後取り出し, 化学分析を行なつた結果次の値を得た。

SiO_2 ; 42~45%, Cr_2O_3 ; 36~37%, Fe_2O_3 ; 12%, MnO ; 5~6% 溶解中随時溶鉄を 3mm の石英管で吸上げ分析試料とした。

温度測定は, Pt-PtRh 13% で補正した光高温計により行なつた。

使用した 18% Cr, 8% Ni ステンレス鋼の化学成分を Table 1 に示した。

Table 1. Chemical composition of 18%Cr, 8%Ni stainless steel.

Elements	C	Si	Mn	P
Weight %	0.052	0.49	0.73	0.038
Elements	S	Cu	Ni	Cr
Weight %	0.006	0.10	8.94	18.70

III. 実験結果

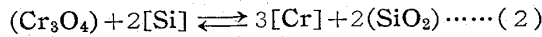
i) 著者らはすでに SiO_2 飽和酸性スラッグとクロム鋼に関し, 前報でいろいろの反応についての報告を行なつた。鉄-クロム溶鋼中の Si 溶解度とクロムの平衡・および・酸素溶解度とクロムの関係についても報告を行なつた。前報においては, 珪素-酸素の平衡については全く触れていなかつたので, 本報告の中で特にこの関係について触れる。

溶鋼中の珪素とクロム濃度との関係はすでに多くの研究者により求められており, D. C. HILTY²⁾らは近似的に次の平衡式を用いて珪素とクロムの平衡を求めている。

$$K = [\%Cr] \cdot a_{\text{SiO}_2}^2 / [\%Si]^{1.75} \cdot a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \dots \dots (1)$$

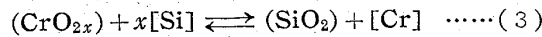
ただし $[\%Cr] > 10$, ここで $[\%X]$ は溶鋼中 X 元素の重量パーセント, a_r は Y 分子の純粋状態を基準とした活量を示す。

また、佐野、坂尾⁵⁾は、学振-19 委で計算により求めた関係を報告している。



彼等は(2)式により [%Si] と [%Cr] の関係を求めたが、しかしこの計算においては Cr_3O_4 が固体であるという条件があるので本研究の場合とは異なる。

ここで下記の反応式を考え活量の代りにそれぞれの濃度を用いて近似的に平衡恒数を求めた。



$$K' = [\% \text{Cr}] / [\% \text{Si}]^x \cdot (\% \text{Cr}) \dots\dots (4)$$

ここで [] は溶鋼中の () はスラッグの濃度を示す。

$\log [\% \text{Cr}] / (\% \text{Cr})$ と $\log [\% \text{Si}]$ の関係から実測値を用い x を求めたところ 1600°C 、 1650°C 、 1700°C の各温度につき [%Cr] が 3% 以上になれば $x = 0.538$ となり K' としては次の結果を得た。

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

$$\log K' = 5780/T - 3.18 \dots\dots (5)$$

3% 以下のクロム濃度については、前報告以後クロムの酸化物は Cr_3O_4 の化学式を持っていることが明らかになつた。この場合 $x = 0.67$ [%Cr] < 3%

クロム濃度と珪素の溶解度との関係を Fig. 1 に示した。

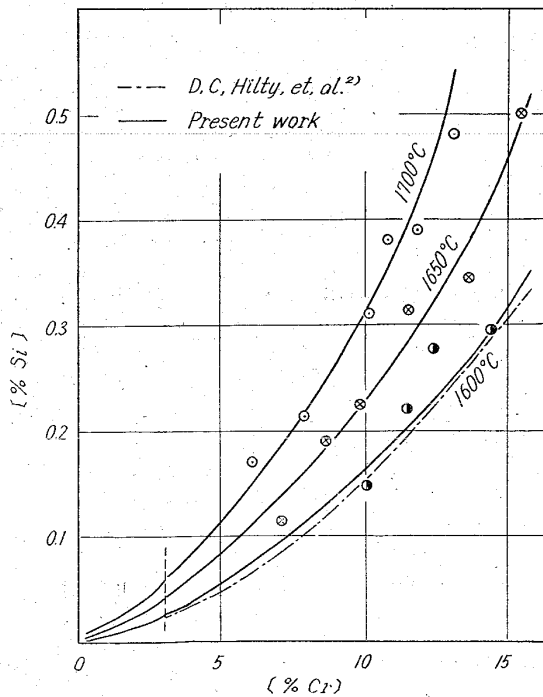


Fig. 1. Relation between the solubility of silicon and chromium as calculated from equation (4).

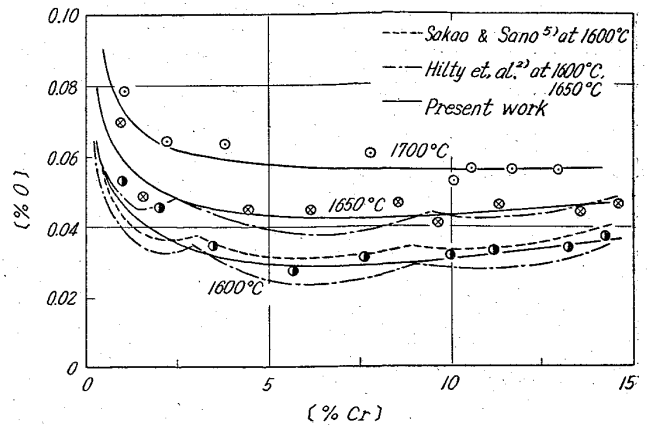


Fig. 2. Solubility of oxygen in liquid Fe-Cr alloy equilibrated with silica saturated slag.

ii) 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⁵⁾によつて酸化物の性質と関連して研究され、発表された。また D. C. HILTY⁶⁾らは SiO_2 で飽和した酸化物相と平衡に達した酸素の溶解度を実験により求めた。彼等によると SiO_2 が飽和した酸性スラッグでも鉄-クロムの酸化物でも溶鋼中のクロム濃度が 13% 以内では酸素の溶解度は変らなかつた。

本研究で求めた酸素の溶解度と、クロムの関係を他の研究結果と比較した。クロム濃度が 3% 以上において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 3% 以下の濃度では酸素の溶解度が高くなつた。

酸素の溶解度とクロム濃度の関係を Fig. 2 に示した。

iii) 18% Cr, 8% Ni ステンレス鋼を再溶解し、Ar ガス雰囲気中で各成分元素を平衡に達せしめ試料を採取し、分析結果を Table 2 に示した。実験温度が高くなるほどまた、溶解継続時間が長くなればなるほど、クロムの蒸発や、シリカルツボ壁との反応などでクロムの濃度のわずかな減少が生じた。

Table 2. Chemical components of 18%, 8% Ni stainless steel after remelting in silica crucible with purified argon atmosphere.

Temperature	1530°C	1535°C	1585°C	1630°C	1690°C
Cr%	18.13	18.25	18.14	17.65	17.87
Si%	0.838	0.716	0.945	1.13	1.45
O%	0.0174	0.0185	0.0193	0.0239	0.0294

IV. 考 察

このようにして求めた [Si]-[Cr]、および [O]-[Cr]

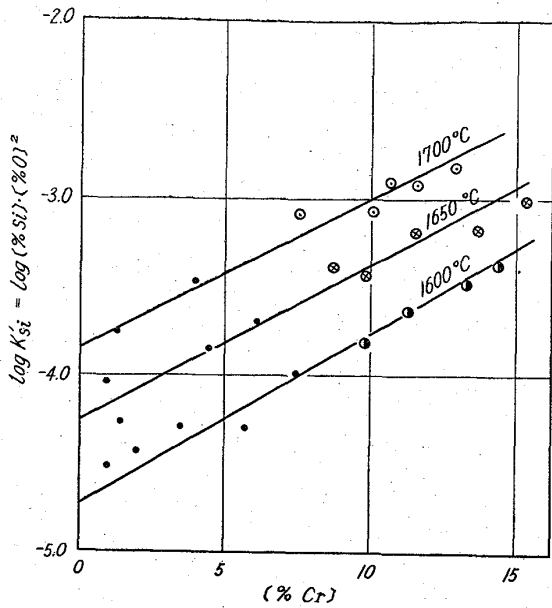


Fig. 3. The effect of chromium concentration on K'_{Si} black dots are calculated from the concentration of silicon using not any experimental data, but the line in Fig. 1, and oxygen concentration.

の関係からシリカ飽和酸性スラッグと平衡にあるFe-Cr系溶液における [Si] と [O] の平衡関係を求めた。

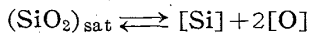
低クロム濃度の場合は(4)式の関係で $x = 0.75$ を用いて、またクロムの濃度が3%以上の場合には $x = 0.537$ を用い、計算によつて求めた [Si] 濃度を使用した。また酸素は、直接実験値を用いて、見かけの平衡定数 K'_{Si} を求めた。その結果を Fig. 3 に示した。

$$\text{ここで } K'_{Si} = [\%Si] \cdot [\%O]^2 \dots \dots \dots (6)$$

1) 珪素による脱酸反応の平衡について

i) いろいろの活量係数についての検討

珪素による脱酸反応は次式によつて示される。



$$K_{Si} = a_{Si} \cdot a_{\text{O}}^2 / a_{\text{SiO}_2} \dots \dots \dots (7)$$

ただし、 a_{Si} 、 a_{O} はそれぞれ Si および O の重量%で表わした無限希薄溶鉄を基準とした活量であり、また a_{SiO_2} は SiO_2 が純粋状態を基準とした活量であるので本研究では SiO_2 が飽和したスラッグでの反応であるので $a_{\text{SiO}_2} = 1$ となる。したがつて(7)式は(7')式になる。

$$K_{Si} = a_{Si} \cdot a_{\text{O}}^2 \dots \dots \dots (7')$$

Si および O の活量はそれぞれ次式によつて求めることができる。

$$a_{Si} = f'_{Si} \cdot f_{Si}^{(O)} \cdot f_{Si}^{(Cr)} \cdot [\%Si] \dots \dots \dots (8)$$

$$a_{\text{O}} = f'_{\text{O}} \cdot f_{\text{O}}^{(Si)} \cdot f_{\text{O}}^{(Cr)} \cdot [\%O] \dots \dots \dots (9)$$

ここで $f_X^{(Y)}$ は、X元素の活量におよぼすY元素の相互作用係数を表わすものとする。

(8)式、(9)式における相互作用係数は次のごとくいろいろの報告の中に見られる。

f'_{Si} については、的場ら⁷⁾の研究により、その温度との関係において次式によつて表わされる。

$$\log f'_{Si} = (3910/T - 1.77) [\%Si], \quad (1570^\circ \sim 1680^\circ\text{C}, 0 \sim 3\%) \dots \dots \dots (10)$$

また I. CHIPMAN⁸⁾が求めた $\epsilon'_{Si} = +3.4$, ($\epsilon'_{Si} = \partial \ln f'_{Si} / \partial N_{Si}$) より次のごとく計算される。

$$\log f'_{Si} = 0.029 [\%Si] \dots \dots \dots (10')$$

(10') 式は、その温度依存性は明らかでない。

本実験の場合、1700°C で Si = 0.5% が最大 Si 濃度でありこの場合に(10)式を使用すれば、 $\log f'_{Si} = 0.105$

(10')式を使用すると、 $\log f'_{Si} = 0.052$ となりかなり大きな誤差が認められる。一般的には、温度依存性も明らかであるし、実験精度の点からの場らの式を用いるのが妥当であろう。

$f_{\text{O}}^{(Si)}$ 、 $f_{Si}^{(O)}$ については GOKCEN-CHIPMAN⁹⁾は0.5% Si 以下の濃度範囲について、次のごとき実験式を求めた。

$$\log f_{\text{O}}^{(Si)} = 0.12 [\%Si] - 0.38 [\%Si]^{0.5} \dots \dots \dots (11)$$

$$\log f_{Si}^{(O)} = (0.21 - 0.33 [\%Si]^{-0.5}) [\%O] \dots \dots \dots (12)$$

また、的場⁷⁾らは f'_{Si} を求めた場合と同じ条件のもとに次式を求めた。

$$\log f_{\text{O}}^{(Si)} = -0.137 [\%Si] \dots \dots \dots (11')$$

$$\log f_{Si}^{(O)} = -0.24 [\%O] \dots \dots \dots (12')$$

(11)、(12)式あるいは(11')、(12') 式いずれを使用しても、酸素濃度が低い場合は、大きな誤差はない。また $f_{Si}^{(O)}$ は他の相互作用係数に比べて小さいので近似的には1として差支えない。

f'_{O} については当研究室において、坂尾、佐野¹⁰⁾によつて求められており次の式を与えた。

$$\log f'_{\text{O}} = (-1750/T + 76) [\%O], \quad (1550^\circ \sim 1650^\circ\text{C}) \dots \dots \dots (13)$$

(13)式からも明らかのように f'_{O} は他の相互作用係数に比べて非常に小さいので近似的には $f_{Si}^{(O)}$ と同様に1として誤差は少ない。

$f_{Si}^{(Cr)}$ については、D. C. HILTY⁶⁾らの報告から計算によつて求めた。

$$\log f_{Si}^{(Cr)} = -0.003 [\%Cr] \dots \dots \dots (14)$$

$f_0^{(Cr)}$ については、坂尾⁵⁾らによつて与えられているが、1600°C のデータのみでその温度依存性は明らかでない。

1600°C については次式によつて示される。

$$\log f_0^{(Cr)} = -8.01 \cdot N_{Cr} + 5.82 N_{Cr}^{1.2}$$

$$N_{Cr} < 0.3 \dots \dots \dots (15)$$

$f_0^{(Cr)}$ は f_{Si}^{\prime} , $f_{Si}^{(Cr)}$ らに比べて、対数で約一桁大きい。

したがつて $f_0^{(Cr)}$ の温度依存性がもしかなり大きい場合には、他の相互作用係数をいかに正確に求めても、平衡恒数 K_{Si} に大きな誤差が生ずることになる。

CHEN & CHIPMAN¹⁰⁾らは 1595°C で $f_0^{(Cr)}$ を求め報告している。そしてさらに CHIPMAN⁹⁾は、再度この値を報告し次の関係式を示した。

$$\log f_0^{(Cr)} = -0.041 [\%Cr], \quad 1595^\circ C \dots \dots \dots (16)$$

この値は坂尾らの値に比べるとかなり大きい。また TURKDOGAN¹¹⁾ は、アルミナルツボに鉄クロム合金を溶解し、1565~1660°C の温度範囲で $f_0^{(Cr)}$ を求めた。彼は、 $f_0^{(Cr)}$ との温度との関係については、不明確であり平均値として次式を得た。

$$\log f_0^{(Cr)} = -0.064 [\%Cr] \dots \dots \dots (17)$$

この式は 1600°C の坂尾らの値と低クロム濃度範囲では比較的良好一致しているが、クロムの濃度が高くなるにしたがつて TURKDOGAN の値は、坂尾らの値より小さくなり、その差は増大する。

このように $f_0^{(Cr)}$ については 1600°C についても三者の間にかかなり大きな差異が認められるので、クロム鋼における珪素-酸素の平衡恒数を計算するよりさきに $f_0^{(Cr)}$ について、クロム濃度との関係および温度との関係を明らかにしなければならない。

ii) $f_0^{(Cr)}$ について

1600°C においてはさきに記述したごとく坂尾、佐野によつて H₂/H₂O 混合ガス雰囲気によつて溶クロム鋼中の酸素濃度を制御する方法で $f_0^{(Cr)}$ を求めた。本研究においては SiO₂ 飽和スラッグと平衡にある珪素および酸素の濃度を直接測定した。したがつて $f_0^{(Cr)}$ を求めるに次の計算を行なつた。

(7') 式の中で $f_0^{(Cr)}$ を除いた他の項を全て計算することによつて、 $K_{Si}/(f_0^{(Cr)})^2$ が得られる。

とによつて、 $K_{Si}/(f_0^{(Cr)})^2$ が得られる。

{ $\log K_{Si} - 2 \log f_0^{(Cr)}$ } と [Cr] との関係を各温度につき図示すると Fig. 4 のごとくである。したがつて [Cr] の濃度が無限希薄のとき $f_0^{(Cr)} = 1$ となるので、[Cr] = 0 の値は K_{Si} になる。それゆゑ、 $\log K_{Si} - 2 \log f_0^{(Cr)}$ で [Cr] の濃度が増加するにつれて、増大する項は $-\log f_0^{(Cr)}$ である。

このようにして求めた $f_0^{(Cr)}$ を [Cr] の濃度および温度との関係を Table 3 に示した。Table 3 から明らかのように 1650°, 1700°C における $f_0^{(Cr)}$ は 1600°C に比して温度の上昇とともにいちじるしく減少することを示している。すなわち温度の上昇とともに溶鋼中のクロムと酸素の相互作用は減少する。

$f_0^{(Cr)}$ をクロム濃度と温度との関数に示すと次式が得られた。

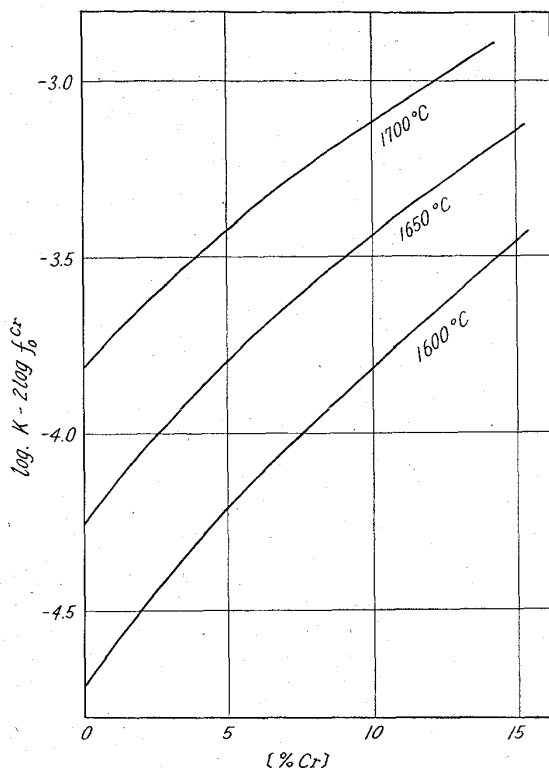


Fig. 4. The effect of chromium concentration on $\log K'_{Si}$ at 1600°, 1650° and 1700°C.

Table 3. The values of $f_0^{(Cr)}$ at various chromium concentrations and temperatures.

[%Cr]	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	12.0	14.0	
-log $f_0^{(Cr)}$	0.06	0.11	0.16	0.21	0.26	0.30	0.34	0.38	0.42	0.46	0.53	0.60	1600°C
	0.06	0.10	0.15	0.19	0.24	0.27	0.31	0.34	0.38	0.41	0.47	0.53	1650°C
	0.05	0.09	0.13	0.17	0.21	0.24	0.27	0.30	0.33	0.36	0.41	0.46	1700°C

$$= \log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = (369/T - 0.137) [\% \text{Cr}] - 0.0024 [\% \text{Cr}]^{1.75} \dots \dots \dots (18)$$

この値は、さきに坂尾, 佐野によつて求められた(15)式と 1600°C でよく一致した。

2) 珪素-酸素の平衡恒数の決定

i) さきに検討を行なつたいろいろの相互作用係数や新しく求めた $f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ の値を(7')式に代入することにより純鉄溶液の場合と同様に, 鉄-クロム系溶液における珪素-酸素の平衡恒数が計算しうる。

その結果次の値を得た。

温度	1600°C	1650°C	1700°C
log K_{Si}	-4.72	-4.26	-3.82

$$\log K_{\text{Si}} = -33210/T + 13.01 \dots \dots \dots (19)$$

log K_{Si} と温度との関係を, 代表的な他の研究結果⁷⁾とともに Fig. 5 に示した。

H₂/H₂O 混合ガスを使用した。他の研究結果と, SiO₂

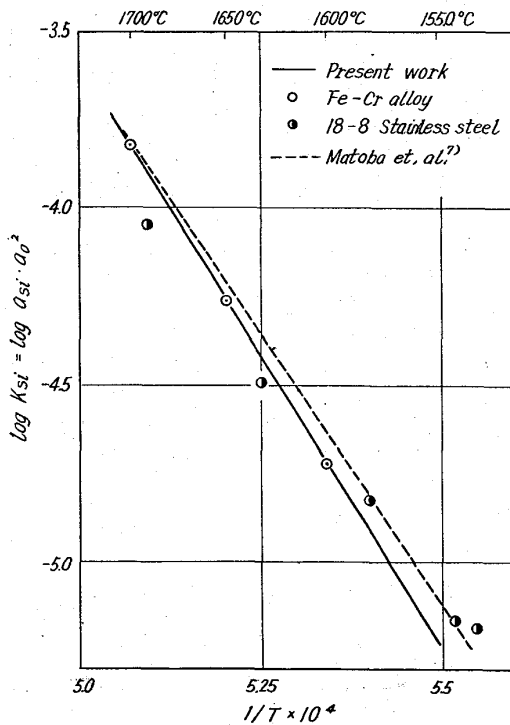


Fig. 5. Relation between equilibrium constant K_{Si} and temperature, calculated from the equations (7') and (17).

Table 4. K'_{Si} and log K_{Si} calculated from equations (6) and (7') for the remelted 18-8 stainless steel at various temperatures.

Temperature	1530°C	1535°C	1585°C	1630°C	1690°C
K'_{Si}	2.54×10^{-4}	2.47×10^{-4}	3.45×10^{-4}	6.59×10^{-4}	1.25×10^{-3}
log K_{Si}	-5.18	-5.16	-5.40	-4.49	-4.05

飽和スラッグと平衡することにより得られた本研究結果とは, 研究方法の相異や多成分系であることを考慮すれば, 実験誤差内でよい一致を得たとみなすことができる。

ii) 18% Cr, 8% Ni ステンレス鋼における珪素-酸素の平衡について

18% Cr, 8% Ni ステンレス鋼中の主な共存元素は, 珪素, 酸素以外に, クロム, ニッケル, マンガンと考えられる。したがつて平衡恒数を計算する場合, これら5種の元素の相互作用係数を考えて, 平衡恒数は次式によつて計算し得る。

$$K_{\text{Si}} = a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 \dots \dots \dots (7')$$

ただし,

$$a_{\text{Si}} = f_{\text{Si}}' \cdot f_{\text{Si}}^{(\text{O})} \cdot f_{\text{Si}}^{(\text{Cr})} \cdot f_{\text{Si}}^{(\text{Ni})} \cdot f_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} \cdot [\% \text{Si}] \dots \dots \dots (20)$$

$$a_{\text{O}} = f_{\text{O}}' \cdot f_{\text{O}}^{(\text{Si})} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{Ni})} \cdot f_{\text{O}}^{(\text{Mn})} \cdot [\% \text{O}] \dots \dots \dots (20')$$

さきに検討した活量にさらに4コの相互作用係数が計算に新しく加つている。

$f_{\text{Si}}^{(\text{Ni})}$ については, 斎藤ら¹²⁾によつて求められている。

$$\log f_{\text{Si}}^{(\text{Ni})} = e_{\text{Si}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}] \dots \dots \dots (21)$$

ただし,

$$e_{\text{Si}}^{\text{Ni}} = \left(\frac{0.2425}{M_{\text{Ni}}} \right) \cdot \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Ni}}, \quad \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Ni}} = 1.7$$

また $f_{\text{O}}^{(\text{Ni})}$ については CHIPMAN⁸⁾によつて求められた。

Ni=8% において

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{Ni})} = 0.03 \text{ (Ni=8\%)} \dots \dots \dots (22)$$

$f_{\text{O}}^{(\text{Mn})}$ については CHIPMAN らによると1としてさしつかえない。さらに $f_{\text{Si}}^{(\text{Mn})}$ については, 正確な値がなかつたので, これを無視して K_{Si} を求めた。その結果を Table 4 に示した。

この結果 18% Cr, 8% Ni ステンレス鋼における珪素-酸素の平衡恒数は, 鉄-クロム系で求めた値と一致せず温度の上昇とともに低くなる。この原因についてはさらに Mn による相互作用係数の検討やその他の元素の影響がこのような結果を与えたものと考えられる。

V. 結 言

文 献

1) 温度による影響が不明確であつた $f_0^{(Cr)}$ を SiO_2 飽和スラッグと平衡にある鉄クロム系溶液における珪素および酸素の溶解度から実験的に求めた。

その結果, 1600°C における $f_0^{(Cr)}$ の値はすでに求められていた坂尾らの値とよく一致した。その温度依存性は次の実験式によつて示される。

$$\log f_0^{(Cr)} = -(369/T - 0.137) [\%Cr] + 0.0024 [\%Cr]^{1.75}$$

2) Fe-Cr 系溶液における珪素と酸素の平衡恒数を 1600°, 1650°, 1700°C において求めた。

平衡恒数 K_{Si} と温度との関係は次の式であらわされる。

$$\log K_{Si} = -33210/T + 13.01$$

3) $f_0^{(Cr)}$ を用い, その他の相互作用係数を用い 18% Cr, 8% Ni ステンレス鋼における珪素と酸素の平衡恒数を求めた。その結果さきに求めた平衡恒数と比較的に近い値を得た。

- 1) 小島, 佐野:
- 2) D. C. HILTY, H. P. RASSBACH and W. CRAFTS; J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 116
- 3) 佐野, 坂尾: 学振19委-3996 (1955)
- 4) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 49 (1963), p.1446
- 5) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 26 (1962), p.236
- 6) D. C. HILTY, W. D. FORGENG and R. L. FOLKMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253
- 7) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 43 (1959) p. 1328
- 8) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97
- 9) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 192 (1952), p. 171
- 10) H. M. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70
- 11) E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 178 (1954), p. 278
- 12) 齋藤, 和田: 日本金属学会誌, 25 (1961), p.159
- 13) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959) p. 671

扁平リムド鋼塊の S の偏析におよぼす 造塊条件の影響および濃厚偏析の生因について*

(大型扁平リムド鋼塊の偏析の研究—II)

森永孝三**・北川一智***・佐藤 進****

泉 総一***・星野 彰***

Influence of the Ingot-Making Condition on Segregation of S and Mechanism of High Segregation in Rimmed Steel Slab Ingot.

(Study on segregation in large rimmed steel slab ingots—II)

Kozō MORINAGA, Kazutomo KITAGAWA, Susumu SATO

Sōichi IZUMI and Akira HOSHINO

Synopsis:

In order to establish the adequate method to reduce high segregation at the top center of rimmed steel ingot, the effect of the ingot dimension was investigated in the 1st report. In this paper, the effect of the capping method, the track time and sulphur content in the ladle which are connected with segregation during solidification are investigated; moreover, origins of the high segregation at the top center of the ingot and inverse U typed streak

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表 昭和38年9月16日受付

** 富士製鉄室蘭製鉄所研究所(現)富士製鉄広畑製鉄所技術管理部 *** 富士製鉄室蘭製鉄所研究所

**** 富士製鉄室蘭製鉄所研究所, 工博