

の結合が弱くなり、CaO の量が増すと SiO₂ の網目構造は切断されて、CaO 30~60% では小型の discrete iron となつているため活性化エネルギーが小さいと説明している。SiO₂ の還元ということは、Si から O を引きはなすことゆえ、このような Bockris の考え方を引用すると、珪酸より CaO-SiO₂ 溶体は著しく還元しやすくなり、前記のような活性化エネルギーの低下を示すこと、および Fig. 3 のように還元速度がこの実験の範囲の塩基度の鉄滓では同じ値を示すことは妥当と考えられる。

4. 総括

1. 炭素飽和溶鉄による塩基度 0.6~1.4 の CaO-SiO₂ 系鉄滓の SiO₂ の還元実験を、Ar ガス気流中で、温度 1550~1710°C の範囲で行なつた。

2. CaO/SiO₂=0.6 および 0.8 では、SiO₂ 還元による鉄滓中の Si 増加量は時間とともに直線的に増加する。

3. 各温度について、反応速度と鉄滓中の SiO₂ のモル分率の間には、直線関係を示すので

$$(SiO_2) + C = Si + CO \dots\dots\dots(1)$$

なる反応においては

$$d[Si]/dt = k(SiO_2) \dots\dots\dots(2)$$

なる速度式が SiO₂ の還元に適用され、この速度恒数より見掛けの活性化エネルギーを求めると、46 kcal/mole となつた。

4. この値は Bockris などの CaO-SiO₂ 系鉄滓の粘性における活性化エネルギーの解釈を引用すると、この SiO₂ の還元の値は妥当なものと考えられる。

文 献

- 1) J. TAYLOR: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), p. 67.
J. TAYLOR: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 202 (1964), p. 420.
- 2) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 1265.
- 3) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 370.
- 4) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1345.
- 5) 吉井, 勝藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 274.
- 6) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 888
- 7) R. G. WARD: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 198 (1960), p. 393.
- 8) J. O'M. BOCKRIS: Trans. Faraday Soc., 51 (1955), p. 1734.

(98) CaO-Al₂O₃ 系スラグの還元精錬作用とその効果

(高級鋼溶製におけるスラグの役割について-I)

大同製鋼, 中央研究所

○加藤 剛志

Reducing Action of CaO-Al₂O₃ Slag Upon the Molten Steel and Its Effect on the Steel Quality.

(On the role of slags in melting of high grade steels-I)

Kōsī KATO

1. 緒言

非金属介在物の数, 大きさ, 種類などを調整することによって高級鋼の品質向上を図ることを目標とし、その溶製過程において慣用スラグよりも精錬効果の大きな特殊スラグを利用することについて検討を始めた。

本報告には CaO-Al₂O₃(-CaF₂-Na₂CO₃)¹⁾ を基本配合とする 2, 3 の造滓剤を各種の坩堝の中の溶鋼に添加し、このような特殊スラグのいわゆる還元精錬的な作用、すなわち、溶鋼に対する脱硫および脱酸作用について追跡し、また、それが鋼中非金属介在物の存在状態その他におよぼす影響について調べた実験の結果を述べる。

2. 実験方法

Table 1 に示すような溶解母材をそれぞれ、約 4kg 用いて実験用高周波大気誘導炉 (500 kC, 10kW) により、大気中で溶解し、溶け落ちてから、それぞれ、表に示すような組成をもつ特殊スラグを 300~500g ずつ溶鋼表面に添加し、湯面を完全にカバーして約 20min 間保持してから切電してそのまま、坩堝内凝固させた。その間、適宜、一端にスポイトを取り付けた内径約 6mm の不透明石英管でもつてその先端がスラグ層を通過して溶鋼表面から約 5cm の深さに達するまでスポイトを押えながら排気し、スラグを周囲に排除しつつ吸上試料を採取した。また、サンプリングの前後に白金熱電対により溶鋼温度を測定した。Table 1 に溶製した材料および

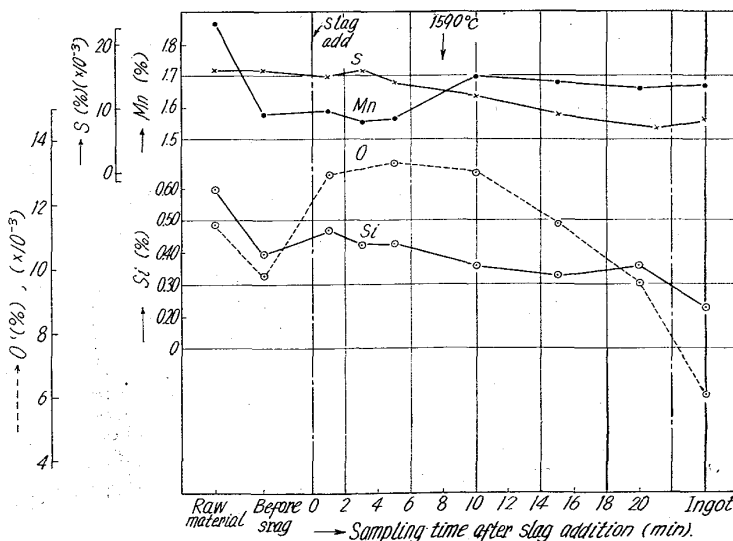


Fig. 1. Change of chemical composition during CaO-Al₂O₃ slag treatment in MgO crucible.

Table 1. Composition of specimens and slag.

Type of steels	Mark	Type of crucibles	Chemical composition (%)											Slag composition prepared (%)					Slag composition resulted (%)					
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	ΣAl	O	CaO	Al ₂ O ₃	CaF ₂ +Na ₂ CO ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO			
SUS27	Raw material	—	0.04	0.30	1.73	0.010	0.014	10.11	21.46	<0.002	0.011	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A-2(*1)	MgO	0.04	0.89	1.49	0.013	0.005	10.18	19.10	<0.002	0.004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A-3(*1)	MgO	0.03	0.69	1.82	0.008	0.013	9.80	20.54	<0.002	0.010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A-4(*1)	Al ₂ O ₃	0.04	0.80	2.08	0.009	0.007	9.80	20.34	0.003	0.008	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A-5(*1)	Al ₂ O ₃	0.04	0.71	1.97	0.010	0.007	9.80	20.86	0.003	0.007	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A-6(*1)	Al ₂ O ₃	0.03	1.04	2.17	0.008	0.011	9.51	21.31	<0.002	0.008	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A-7(*1)	MgO	0.03	1.08	2.20	0.010	0.005	9.80	20.61	<0.002	0.006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SUS27	Raw material	—	0.05	0.60	1.87	0.020	0.016	9.75	19.15	0.004	0.011	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B-3 B-11	MgO Schamotte	0.05 0.05	0.23 1.60	1.63 0.52	0.021 0.024	0.015 0.019	9.60 9.72	19.04 16.96	<0.002 <0.002	0.021 0.029	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S15CK	Raw material	—	0.13	0.24	0.46	0.013	0.015	0.03	0.12	<0.002	0.009	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	V-1(*2)	MgO	0.17	0.24	0.50	0.013	0.006	0.05	0.10	<0.002	0.0019	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	V-2(*3)	MgO	0.15	0.21	0.45	0.013	0.005	0.04	0.10	Ti	<0.002	0.0024	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	V-8(*4)	Schamotte	0.17	0.51	0.16	0.014	0.012	0.04	0.11	Nb	0.19	0.013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
SUS27	Raw material	—	0.05	0.60	1.87	0.020	0.016	9.75	19.15	0.004	0.011	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B-21	MgO	0.05	0.23	1.67	0.021	0.008	9.59	19.09	0.004	0.006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B-22	MgO	0.04	0.29	1.73	0.022	0.005	9.56	19.16	0.004	0.006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B-23 B-24	MgO MgO	0.05 0.04	0.34 0.36	1.71 1.66	0.022 0.021	0.012 0.018	9.52 9.46	19.04 19.14	0.003 <0.002	0.013 0.013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Remarks; (*1), Si 1%, Mn 1.5% were added.

(*2), C 0.05, Si 0.15, Mn 0.1 and Al 0.05% were added.

(*3), C 0.05, Si 0.15, Mn 0.1 and Ti 0.12% were added.

(*4), Nb 0.15%

びスラグの組成などを一括して示した。

なお、実験に用いた MgO 坩堝の組成は MgO 96.5, Al₂O₃ 0.5, SiO₂ 1.2, Fe₂O₃ 0.1, CaO 1.4% であり、Al₂O₃ 坩堝のそれは Al₂O₃ 97.0, SiO₂ 2.0, TiO₂ 0.3, Fe₂O₃ 0.3, Na₂O 0.2% である。また、シャモット坩堝は Al₂O₃ 43.0, SiO₂ 35.0, TiO₂ 2.0, Fe₂O₃ 1.0, ZrO₂ 19.0% である。

3. 実験結果

特殊スラグを溶鋼精錬に利用するにあたり、適当なスラグの組成、溶鋼と接触する坩堝、対象とする溶鋼組成などについて適当な条件を選定するためにこれらについてしゆじゆの条件を組合わせて基礎的な検討を行なった。

3.1 坩堝の種類が脱硫、脱酸におよぼす影響

Table 1 において A-2, A-5 および A-7 の SUS 27 の 4 溶解において MgO 坩堝と Al₂O₃ 坩堝の違いによる脱硫、脱酸への影響はかなり大きい。(スラグに MgO を配合した A-3, A-6 についてはあとでふれる。) Al₂O₃ 坩堝よりも MgO 坩堝を利用した方が脱硫、脱酸がよく進むことがわかる。

また、B-11 にみられるようにシャモット坩堝はとくに好ましくないことが認められる。すなわち、溶製された材料における S および O の含有量が異常に大きくなり易い。(S 0.019, O 0.029%) このことは S15CK の V-8 においても同じである。(S 0.012, O 0.013%)。

これらの結果と関連し、実験中に観察したスラグの挙動についてとくに目立った特徴は MgO 坩堝を用いた実験ではスラグの流動性がきわめてよいと感ぜられたことである。これに対し Al₂O₃ 坩堝ではあまりよくなかった。CaO-Al₂O₃ に MgO が若干入るとその溶融点が低下し、また、粘性が低下することが知られているが、CaO-Al₂O₃ で Al₂O₃ が多くなつてくると以上の逆の傾向があらわれる。しかし、MgO についてもスラグ中にその量が多くなり過ぎると脱硫、脱酸は全くみられなくなる。(A-3, A-6, B-3) これについてはあとで述べる。

シャモット坩堝の場合はスラグ中に SiO₂ が増加し、鋼に Si がふえて、しかも脱硫、脱酸ともに期待できな

Table 2. Change of non-metallic inclusions by slag treatments.

Type of steels	Mark	Non-metallic inclusion					Corrosion loss of weight (gr/m ² /hr, 5% H ₂ SO ₄)
		No. of fields	d	dA	dB	dC	
SUS27	Raw material	60	0.15	0.11	0	0.04	278.8
	A-2	//	0.01	0	0	0.01	163.9
	A-3	//	0.22	0.02	0	0.20	363.1
	A-4	//	0.10	0.04	0	0.06	281.5
	A-5	//	0.09	0.01	0	0.08	204.3
	A-6	//	0.16	0.08	0	0.08	207.9
	A-7	//	0.10	0.01	0	0.09	263.4
SUS27	Raw material	//	0.10	0.01	0	0.09	272.2, 240.9
	B-3	//	0.17	0.01	0	0.16	271.4, 286.4
	B-11	//	0.12	0.06	0	0.06	275.5, 281.4
S15CK	Raw material	//	0.08	0	0	0.08	—
	V-1	//	0.01	0	0	0.01	—
	V-2	//	0.06	0	0	0.06	—
	V-3	//	0.18	0	0	0.18	—
SUS27	Raw material	//	0.10	0.01	0	0.09	272.2, 240.9
	B-21	//	0.07	0	0	0.07	110.2, 107.7
	B-22	//	0.07	0	0	0.07	64.8, 48.6
	B-23	//	0.10	0.01	0	0.09	301.4, 305.6
	B-24	//	0.21	0.06	0	0.15	300.0, 293.4

い。(B-11, V-8)

この場合、スラグの流動性は必ずしも悪くない。したがって原因は化学反応にあると考えられる。塩基性スラグ中の SiO₂ 量が増大するとスラグの脱硫能が低下することはよく知られている。

3.2 スラグ中 MgO, SiO₂ が脱硫, 脱酸におよぼす影響

スラグ中に MgO を配合した SUS 27 の A-3, A-6 について得られた材料の成分は S および O 含有量ともに他とくらべてかなり多い。(A-3; S 0.013, O 0.010, A-6; S 0.011, O 0.008%) これらの溶解ではスラグは殆んど動かず、また、スラグの上層は殆んど溶融しなかつた。これはスラグの融点が高く、流動性が著しく低いことが主な原因と考えられる。CaO-MgO 系のスラグ配合した B-3 についても同様の結果である。

シャモット坩堝を用いるとスラグ中に SiO₂ 量が増大し、脱硫, 脱酸ともに期待できないことは上述した。これは SiO₂ による CaO-Al₂O₃ 系スラグの汚染であるということが出来る。したがって、実際問題としてはスラグ原料, 炉材などから混入する SiO₂ の量をできるだけ少なくすることが大切である。

そこで、どの程度の SiO₂ が CaO-Al₂O₃ 系スラグ中に存在すると脱硫, 脱酸の効果がみられなくなるかについて実験したのが Table 1 に示す B-21~B-24 である。すなわち、SiO₂ 10~15% 程度まではスラグによる脱硫, 脱酸の効果が認められる。しかし、20% にもなると効果はなくなる。溶製後のスラグ組成でも同じことがいえる。したがって、実際に CaO-Al₂O₃ 系スラグに脱硫, 脱酸を期待するにはス

ラグ中 SiO₂ の量はできるだけ少なくすべきであり、多くても 5 ないし 10% 以下に止めることが必要である。

3.3 CaO-Al₂O₃ 系スラグ精錬の効果

上述のごとく、CaO-Al₂O₃ 系スラグにより、溶鋼の脱硫, 脱酸が進行することが認められたが、その効果について主として、非金属介在物の面から、また、一部ステンレス鋼について耐食性につき検討した結果について述べる。

CaO-Al₂O₃ 系スラグによる脱硫脱酸の進行の様子は Table 1 の B-21 を例にとり、Fig. 1 に示す。スラグと溶鋼の接触後、時間とともに S あるいは O が低下してゆく有様がわかる。この場合、Si の減少がともなつ

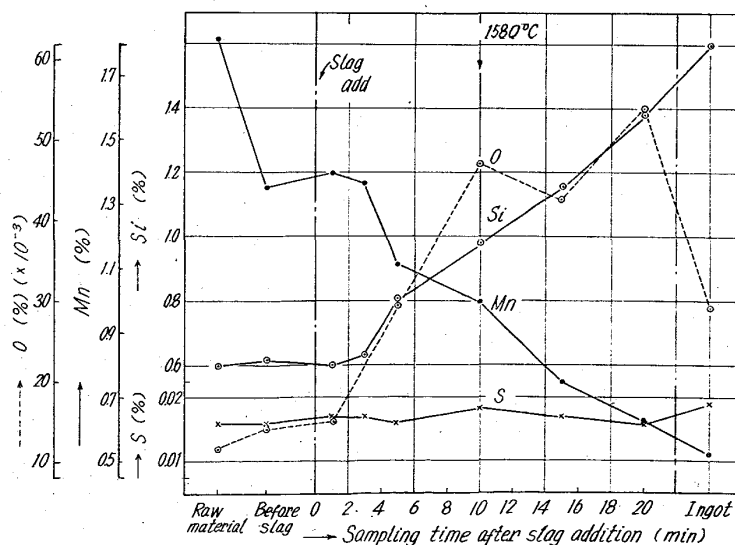
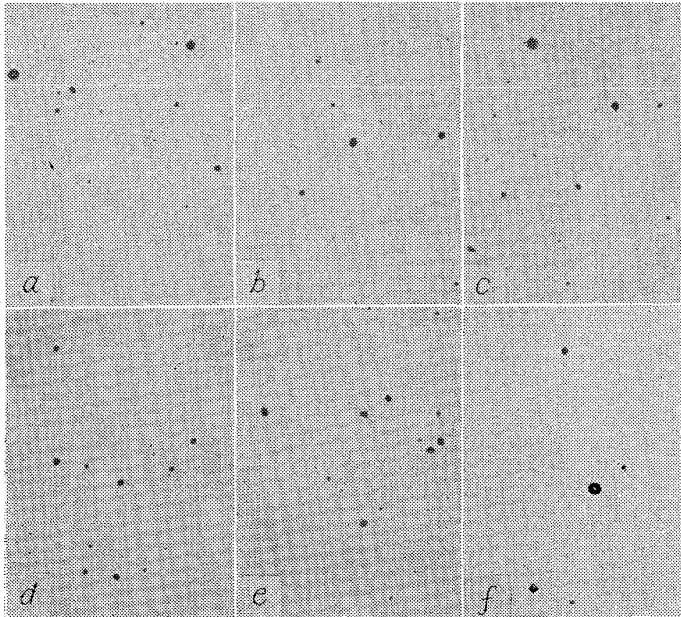
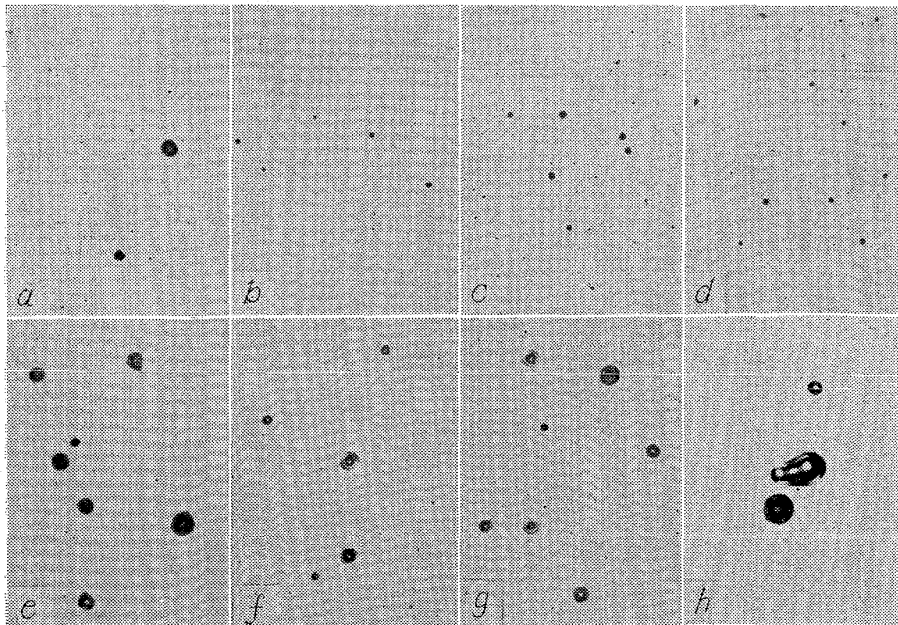


Fig. 2. Change of chemical composition during CaO-Al₂O₃ slag treatment in schamotte crucible.

ている。また、坩堝がシャモットで脱硫、脱酸の認められなかつた場合の例として Fig. 2 に B-11 の結果を示す。この場合は、B-21 と逆に時間とともに S および O は増加してゆく。これらの成分の変化と対応して鋼中介在物も変化してゆく、その様子を Photo. 1 および 2 に示す。介在物の変化は S および O とくに後者の変化によく対応している。すなわち、介在物は $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグによる脱硫、脱酸の進行にともなつてその量および大きさが変化してゆくことがわかる。この問題を定量的に調査した結果が Fig. 3 の例であり、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$



a) Before slag addition b) After 1min c) 3min
d) 10min e) 15min f) Ingot B-21 (Mag. 540)
Photo. 1. Change of inclusions during $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ slag treatment in MgO crucible.



a) Before slag addition b) After 1min c) 3min d) 5min
e) 10min f) 15min g) 20min h) Ingot B-11 (Mag. 540)
Photo. 2. Change of inclusions during $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ slag treatment in Schamotte crucible.

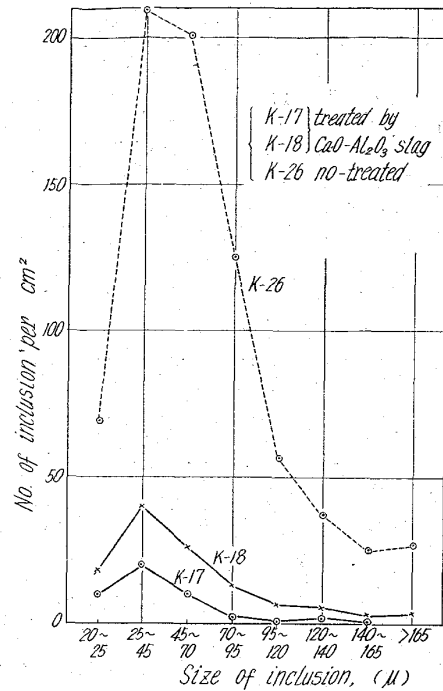


Fig. 3. Size distribution of inclusions in steels treated and no-treated by $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ slag.

系スラグによる溶鋼精錬の効果は坩堝内凝固鋼塊における介在物の大きさと数(量)の減少となつてあらわれている。さらに Table 2 に示すように JIS 法による非金属介在物測定結果においても脱硫、脱酸の著しかつた A-2, A-7, V-1, V-2, B-21, B-22 などの清浄度は非常によい。つぎにステンレス鋼の耐食性については各鋼塊を鍛造して、(加工比8) 1000°C で1時間加熱して溶体化処理を施したのち、水冷して試験片を作成し、5% 沸騰硫酸による腐食減量試験を行なつた。その結果は Table 2 にみる A-2, B-21, B-22 のように $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系のスラグ精錬により介在物の著しく減少したものの耐食性はかなり向上することがわかつた。

4. 結 言

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-(\text{CaF}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3)$ を基本配合とする各種造滓剤と MgO , Al_2O_3 およびシャモット各坩堝を用いて低炭素キルド鋼および 18-8 ステンレス鋼々浴にスラグを作用させたのち、坩堝内で凝固させた。この実験から下記の結果を得た。(1). $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグは脱酸および脱硫作用(精錬作用)を有する。(2), $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグがある程度の MgO を含有すると流動性が良くなり、精錬作用が促進される。その点において MgO 坩堝の使用は有効であつた。ただし、スラグが流動性を失うほど多量の MgO

669. 788: 669. 11-154: 669. 214: 6
 : 669. 292: 669. 293: 669. 295: 669. 3

含有すると精錬作用は消失する。(3), シャモット坩堝の使用その他の原因で $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグが SiO_2 により汚染されると流動性は良くても精錬作用は低下, 消失する。(4), $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグによる精錬作用の進行にともない, 介在物の数(量)と大きさが減少し, 清浄度が向上する。(5), ステンレス鋼の場合, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグによる精錬作用が十分進行して清浄度の良好な場合には耐食性も良好である。

したがって, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの還元精錬効果を十分, 利用するためにはこれらの点に留意せねばならぬ。

文 献

- 1) S. G. VOINOV., A. G. SHALIMOV: *Stal in English* (1960), p. 735.

(99) 溶融鉄の水素溶解度におよぼすバナジウム, ニオブ, チタンおよび銅の影響について

(溶融鉄合金の水素吸収に関する研究—Ⅲ)

東北大学工学部

工博 ○萬谷 志郎・工博 不破 祐
 日立製作所, 日立研究所 工博 小野 健二
 Effect of Vanadium, Niobium, Titanium and Copper on the Solubility of Hydrogen in Liquid Iron.

(The solubility of hydrogen in liquid iron alloys—Ⅲ)

Dr. Shiro BAN-YA, Dr. Tasuku FUWA, and Dr. Kenji ONO

1. 緒 言

製鋼過程において溶鋼中に溶解した水素は, その鋼材の性質にいろいろの有害な影響をあたえるため, 水素量を低減せしめようとする多くの努力が払われている。併しこれらの関係を解明する基礎資料となる溶融鉄合金中の水素の挙動に関しては十分な研究はなく, また最近 2, 3 の報告が提出されているが, その結果は必ずしも十分な一致をみていない。

本研究は, Sieverts の測定法を改良し, 水素気圧下における, 溶融鉄合金の水素溶解度を測定して, 溶鉄中水素の活量におよぼす合金元素の影響を求めようとするものである。既に第 I 報¹⁾ および第 II 報²⁾ において, Sieverts の測定法上の問題点を検討し, さらに溶鉄および数種の鉄合金系の測定結果につき報告したが, その後引き続き測定を行なった, 鉄-バナジウム, 鉄-ニオブ, 鉄-チタン系合金の結果につき報告する。

2. 実験方法

実験装置, 実験方法および本装置の特性については, 前回報告第 I 報¹⁾, 第 II 報²⁾ にて詳細に述べた故, ここではその概略を記述することとする。

2.1 実験装置

実験装置は反応管, ガス量測定装置, ガス精製装置および真空排気装置よりなる。反応管は外径 50mm φ の透明石英製で, 水冷式二重壁になっており, 冷却水出口

の水温を $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ になるよう水量を調節する。また実験温度における反応管内実容積 (hot volume) を小さくするため反応管上部を細く絞り, 溶解試料を入れた坩堝は, さらに石英製保護坩堝に入れ, その間を溶化マグネシウム粒 (20~30 Mesh), アルミナ製円板, ベリリア製円板などを用いて充填する。溶解用加熱炉は真空管式高周波炉を使用し, 温度測定は反応管上部小孔より光高温計により行なう, 試料装置時における本装置の反応管内実容積は, 実温にて 80~85cc, 測定温度 1450~1670°C の範囲では 45~50cc である。

2.2 使用材料

実験温度における反応管内実容積 (hot volume) 測定用の不活性ガスとしては, 熱伝導度が水素に最も近いヘリウムを, また水素は電解水素を用い, 各々十分精製してガス中不純物を除去したものを使用する。

坩堝は内径 16mm φ, 高さ 50mm であり, 実験室にて作製した純粋なライム坩堝を使用した。

溶解試料としては, 鉄分には電解鉄を予め真空溶解製造し, 15mm φ に鍛造した丸棒を, 合金元素は市販の純金属 (純度, V>99.7%, Nb>99.6%, Cu>99.98%, Ti>99.99%) を使用した。これらの添加元素は, 適宜電解鉄棒に配合し, 水素気流中で 2~4hr 溶解して, 試料中酸素を十分除去し, その約 50g を一回の溶解試料とした。

2.3 実験操作

前述試料約 50g を反応管内に装置し, まず 1~2 hr 水素気流中にて溶解する。その間 1~2 回反応管内を真空に排気して, 反応管内を水素にて十分に置換洗滌する。次いでガスが出なくなるまで 15~20min 間真空に排気後 (反応管内最終真空度 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mmHg), ヘリウム

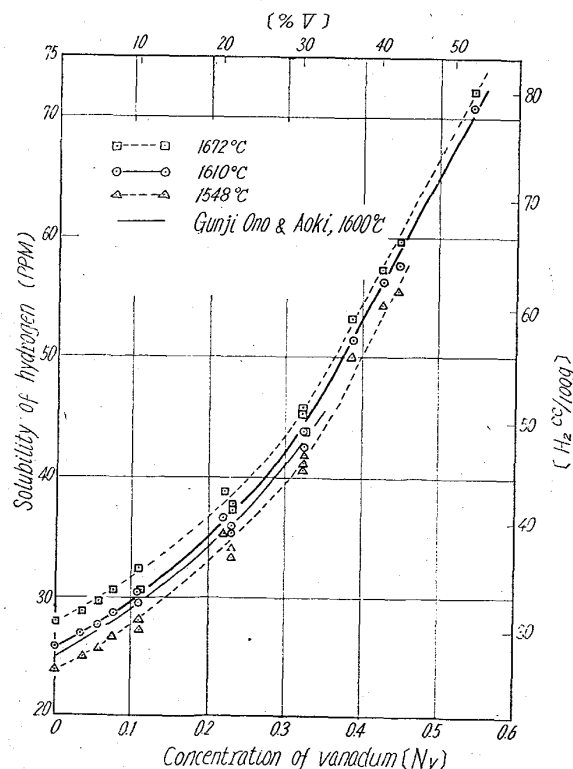


Fig. 1. Solubility of hydrogen in liquid iron-vanadium alloys.