

なかつた。

しかしながら、溶融スラグ中に黒鉛粉を添加した場合にはその効果は大きく、比較的溫度の高いところでは粘性を顕著に低下し粘性流動の活性化エネルギーを増大せしめる。したがって、黒鉛材料を粘性測定実験において検出部材料として使用することは、スラグ中に carbon が混入するような系に対しては適当とはいえない。

文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS: Ceramic Bulletin, 39 (1960) 11, p. 682
- 2) J. O'M. BOCKRIS and D. C. LOWE: Proc. Roy. Soc. A., 226 (1954), p. 423
- 3) 川田: 粘度, (1961), p. 77, [コロナ社]
- 4) 加藤, 裴輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1846

(95) 高クロム鋼の酸素溶解度

八幡製鉄・東京研究所 千野博孝

○中村 泰・常富栄一・瀬川 清

Oxygen Solubility in Molten High Chromium Iron Alloy

Hiroataka CHINO, Yasushi NAKAMURA

Eiichi TSUNETOMI and Kiyoshi SEGAWA

1. 緒 言

高クロム溶融合金鋼は比較的酸素溶解度が高く、有効な脱酸方法、添加方法が要求される。この点から各種添加元素の脱酸力を知ることは基本的な資料として興味ある問題である。しかし、従来の脱酸平衡の研究は Si 脱酸に関する報告^{1)~3)}がある程度で、十分掌握されていない。そこで、本研究は 1600°C における 18-8 ステンレス鋼について各種添加元素の酸素溶解度におよぼす影響を知るために、Ti, Si, Si-Mn, Al の量と酸素量の関係および脱酸生成物の関係を求めた。

2. 実 験

2.1 実験装置

純鉄の Ti, Si-V 脱酸の実験で使用したのと同一装置で⁴⁾⁵⁾、真空管式高周波発振器、水蒸気飽和装置、ガス精製装置および反応炉体よりなり立っている。温度測定も前報と同様に Mo 管で保護した熱電対で行ない、同時に温度自動調整を行なった。

2.2 試 料

真空溶解であらかじめ 18Cr-8Ni 成分の鋼を溶製し、圧延後 10×10×30 mm 角材に切り出したものを母材として使用した。母材の原料は高純度電解 Fe, Ni, Cr である。添加元素, Ti, Si, Mn, Al は市販の高純度金属を使用した。

2.3 実験方法

2.3.1 Ti, Si 添加の実験

約 180 g の母材を溶解し、1600°C に保持する。反応ガス (H₂-Ar) 中の H₂O 分圧を調整し、溶鋼表面に脱酸生成物を生成させる。反応終了後、石英管で少量の溶鋼を吸い上げ分析試料とする。他方、残りの溶鋼はアルゴンガスで急冷し、表面に生成した脱酸生成物の分析、同定の試料とした。実験方法の詳細については既報の報

告を参照されたい⁴⁾⁵⁾。

2.3.2 Si-Mn 添加の実験

Si 添加の実験と同様であるが、るつぼはアルミナを使用した。

2.3.3 Al 添加の実験

アルミナ・るつぼ中で母材で溶解し、溶鋼温度を 1550°C に保持して Si と Mn を添加する。反応ガス中の H₂O 分圧を調整し、1.5 hr 保持する。ついでアルゴン雰囲気へ切り換え、温度を 1650°C にし、Al を添加する。その後、1600°C に溶鋼温度を下げ、さらに 1 hr 保持して、分析試料を採取した。

3. 実験結果および考察

3.1 Ti 添加の実験結果

溶鋼中の Ti 量と酸素量との関係は Fig. 1 に示すような結果になった。Ti 量が 0.01% 以下では酸素はほぼ一定で、この範囲の脱酸生成物は X-線回折の結果 Cr₂O₃ であることがわかった。発光分析の結果によると Cr₂O₃ 中には若干の Ti, Fe が含まれるが、この範囲では Cr 脱酸が支配的と考えられる。Ti が 0.01% 以上になると、酸素量は Ti 量の増加とともにしだいに減少する。脱酸生成物は 2 種類あり、Ti 量が 0.01 から 0.2% の範囲では Ti₃O₅、0.2% から 2% の範囲では Ti₂O₃ であつた。この結果は既報の脱酸生成物の同定の結果と一致する⁴⁾。

18-8 ステンレスのような多成分系、高濃度の場合でも WAGNER の近似が許されると仮定して、本実験結果から平衡定数を求める試みを行なった。他の研究者によつて報告されている相互作用係数^{6)~9)}の値を使用し、かつ e_{Ti}^{Cr} , e_{Ti}^{Ni} の値をゼロと仮定すると、平衡定数 K_i は次のように表わされる。

$$[\%Ti] < 0.01\% \quad Cr_2O_3 = 2Cr + 3O$$

$$\log K_1 = \log [\%Cr]^2 \cdot [\%O]^3 - 0.12[\%Cr]$$

$$- 0.56[\%Ti] - 0.76[\%O]$$

$$[\%Ti] 0.01\% \sim 0.2\% \quad Ti_3O_5 = 3Ti + 5O$$

$$\log K_2 = \log [\%Ti]^3 \cdot [\%O]^5 - 0.20[\%Cr]$$

$$+ 0.025[\%Ni] - 0.83[\%Ti] - 2.53[\%O]$$

$$[\%Ti] > 0.2\% \quad Ti_2O_3 = 2Ti + 3O$$

$$\log K_3 = \log [\%Ti]^2 \cdot [\%O]^3 - 0.12[\%Cr]$$

$$+ 0.015[\%Ni] - 0.49[\%Ti] - 1.63[\%O]$$

この式に実験結果を代入した各実験ごとの K_i を求め、

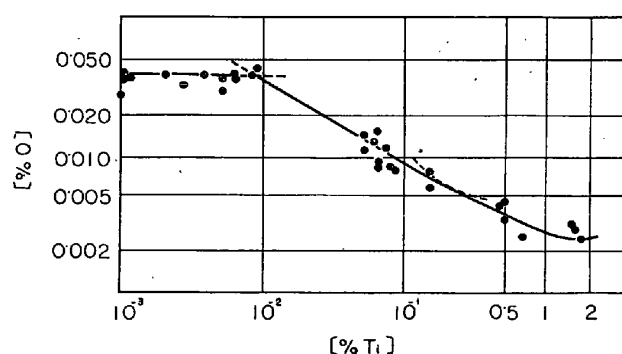


Fig. 1. Relation between oxygen and titanium content in molten 18Cr-8Ni-Fe alloy.

Table 1. Deoxidation products and equilibrium constant.

| Element | Range | Deoxidation product | Equilibrium constant at 1600°C | |
|---------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| | | | Present experiment | Value reported |
| Ti | $<0.01\%$ $0.01\sim 0.2\%$ $>0.2\%$ | Cr_2O_3 Ti_3O_5 Ti_2O_3 | -3.95 ± 0.03 | -4.13^* |
| | | | -16.75 ± 0.12 | $-18.71^{(4)}$ |
| | | | -10.12 ± 0.08 | -11.53^* |
| Si | $<0.4\%$ $>0.4\%$ | Cr_2O_3 SiO_2 | -4.18 ± 0.03 | -4.13^* |
| | | | -4.64 ± 0.02 | $-4.64^{(10)}$ |
| Si-Mn | $\frac{\%Mn}{a_{Si}} > 0.4$ $\frac{\%Mn}{a_{Si}} < 0.4$ | $(CrMn)_3O_4$ Mn-Silicate SiO_2 | -5.0 ± 0.1 | $-4.61^{(13)}$ |
| | | | A, -0.23 ; B, -0.55 | -0.07 ; $-0.51^{(12)}$ |
| Al | $<(0.1\%)$ | Al_2O_3 | -4.65 ± 0.07 | $-4.64^{(10)}$ |
| | | | -12.76 ± 0.45 | $-13.97^{(11)}$ |

* Thermodynamical calculation

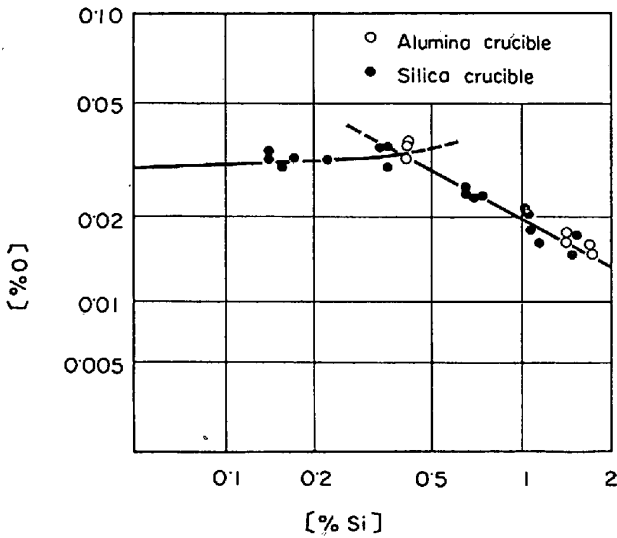


Fig. 2. Relation between oxygen and silicon content in molten 18Cr-8Ni-Fe alloy.

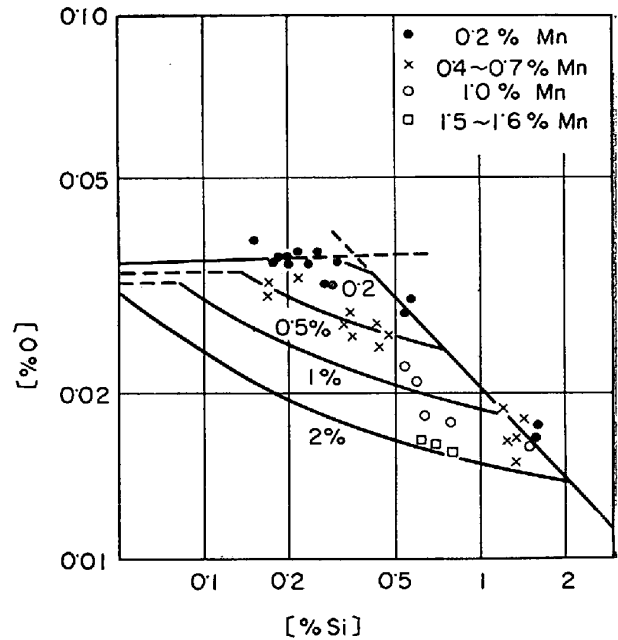


Fig. 3. Relation among oxygen, silicon and manganese.

平均した値は Table 1 に示したようになった。得られた K_1 の値は熱力学的に求めた値とよく一致したが、 K_2 の値は著者らの結果との一致は十分でなかった。 $e_{Ti}^{Cr} \approx e_{Ti}^{Ni} \approx 0.025$ と仮定すると、この差はなくなる。しかし、値はやや大きく、検討が必要である。

3.2 Si 添加の実験結果

溶鋼中の Si 量が 0.4% 以下では Fig.2 に示したように酸素量は一定である。脱酸生成物は X-線回折によつて Ti 添加の場合と同様に Cr_2O_3 である。Si が 0.4% 以上では、Si の増加とともに酸素量は減少し、Si 脱酸の領域と考えられる。脱酸生成物の同定は行なえなかつたが、2次脱酸生成物の分析結果から SiO_2 と判定した。

Ti の場合と同様に脱酸平衡定数を求めると、次のようになる。(使用した相互作用係数は文献6)~10) 参照)

$$\begin{aligned}
 & [\%Si] < 0.4\% \quad Cr_2O_3 = 2Cr + 3O \\
 & \log K_1 = \log [\%Cr]^2 \cdot [\%O]^3 - 0.12[\%Cr] \\
 & \quad \quad \quad - 0.43[\%Si] - 0.764[\%O] \\
 & [\%Si] > 0.4\% \quad SiO_2 = Si + 2O
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \log K_4 = & \log [\%Si] \cdot [\%O]^2 - 0.08[\%Cr] \\
 & + 0.02[\%Ni] + 0.04[\%Si] - 0.58[\%O]
 \end{aligned}$$

この関係式より求められた K_4 の値は Table 1 に示した。 K_1 の値は、Ti の場合に求められた K_1 の値とほぼ一致している。 K_4 の値は、著者らの報告値に非常によく一致した。これらの結果は、ある程度 WAGNER の近似で高クロム鋼の脱酸平衡値は表わされることを意味する。

なお、Fig.2 の実線は上記の結果から計算した値である。

3.3 Si-Mn 添加の実験結果

溶鋼中の Si 量と酸素量の関係は Fig.3 に示すような結果が得られた。図中の実線は後にのべる計算法で得た値である。酸素量が Si 量に関係なくほぼ一定の範囲では、1次脱酸生成物は、X-線回折の結果 $FeO \cdot Cr_2O_3$ のパターンとよく一致した。発光分析の結果によると、脱

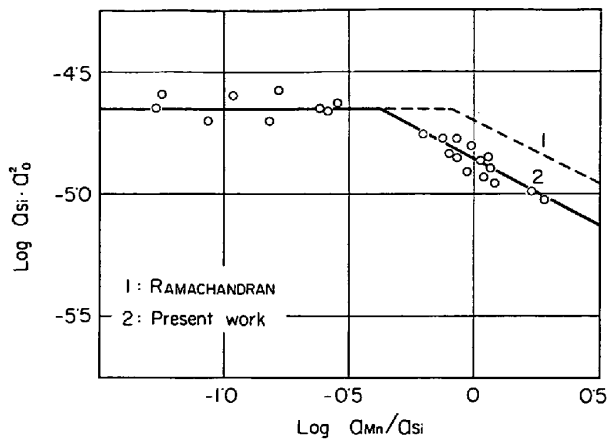
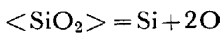


Fig. 4. The relation between $\log a_{\text{Si}} \cdot a_0^2$ and $\log a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}$.

酸生成物は比較的少量の Mn を含んでいる。Ti, Si 単独添加の場合 Cr_2O_3 であつたが、本系では Mn の固溶で安定なスピネル結晶 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ になると考えられる。

Si 量が増加すると、脱酸生成物は液状になるのが観察されたが、同定、分析はできなかつた。しかし、Fig. 3 に示したように、Si 量がある程度高くなると酸素量は Si 単独脱酸の場合とほぼ一致すること、中間状態では Mn 量によつて異なるので、液状生成物はマンガン・シリケートと考えられる。

Si-Mn 脱酸が支配する範囲では平衡定数は次のように表わされる。



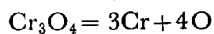
$$\log K_6 = \log a_{\text{Si}} \cdot a_0^2 - \log a_{\text{SiO}_2}$$

ここで $\langle \text{SiO}_2 \rangle$ はスラグ中の SiO_2 , a は活量を表わす。 $\log a_{\text{SiO}_2}$ は RAMACHANDRAN らにしたがつて次のように表わされると仮定する。

$$\log a_{\text{SiO}_2} = A + B \log a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}$$

前章で使用した相互作用係数と $e_{\text{O}}^{\text{Mn}} = 0^8)$, $e_{\text{Si}}^{\text{Mn}} = 0$ (仮定) の値を使用して、 $\log a_{\text{Si}} \cdot a_0^2$ と $\log a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}$ の関係をプロットしたのが Fig. 4 である。これより $\log a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}} < -0.4$ の範囲は純 Si 脱酸を表わし、 K_6 は Table 1 に示したように K_4 の値と一致した。 $\log a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}} > -0.4$ の範囲はマンガン・シリケートが生成する範囲である。最小自乗法で求めた A, B の値は、Table 1 に示したように、勾配 B は RAMACHANDRAN らの結果¹²⁾ に近いが、 A の値は小さい。これは本実験の結果の方が酸素溶解度を低く評価することになるが、両者の差の原因は不明である。

クロム酸化物が生成する範囲についても、マンガン・シリケートの場合と同様に、脱酸生成物の活量を考慮する必要があると考えられる。しかし、本報告の結果のみでは十分な検討が行なえないので、下記のように反応を仮定して平衡定数を求めてみた。



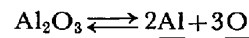
$$\log K_5 = \log a_{\text{Cr}}^3 \cdot a_0^4$$

得られた K_5 の値は Table 1 に示したが、CHIPMAN らの結果に近い値になつた¹³⁾。

3.4 Al 添加の実験結果

実験結果の詳細は省略する。

測定した溶鋼中の Al 量が 0.01 から 0.2% の範囲について調べた結果、反応は次のように表わされることがわかつた。



脱酸平衡定数 K_7 は他の例でのべたと同様の方法で求めた。結果は Table 1 に示した。ただし、 $e_{\text{Al}}^{\text{Ni}}$, $e_{\text{Al}}^{\text{Cr}}$ の値は 0.005 と仮定して計算した。(他の e_{X}^{Y} は文献(11)参照)

4. 結 言

1600°C における 18Cr-8Ni-溶融合金に Ti, Si, Si-Mn, Al を添加した時の酸素溶解度の測定ならびに脱酸生成物の同定を行なつた。その結果、次の結論を得た。

(1) 脱酸生成物は Table 1 に示したような結果を得た。これより添加元素量によつて Cr の脱酸力が支配する範囲と添加元素の脱酸力が支配する範囲とに明確に分けられることがわかつた。

(2) 添加元素量と酸素溶解度の関係は Fig. 1, 2, 3 に示した。

(3) 知られている相互作用係数を使用して、実験値から平衡定数を求めた結果、Si, Cr 脱酸の場合は単純系で研究された値にほぼ一致するが、Ti, Al 添加の場合は不明な相互作用係数があるために十分な結果は得られなかつた。

文 献

- 1) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1960), p. 888
- 2) S. RAMACHANDRAN, et al.: J. Metal, (1961), p. 912
- 3) 鈴木, 万谷, 不破: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, S. 39
- 4) 千野, 中村, 常富, 瀬川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 959
- 5) 千野, 中村, 常富, 瀬川: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1866
- 6) 坂尾: 学位論文
- 7) 斎藤, 和田: 金属学会誌, 25 (1961), p. 159
- 8) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97
- 9) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 767
- 10) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 11) 学振資料, 19 委 7608 (1964)
- 12) R. A. WALSH and S. RAMACHANDRAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 560
- 13) Basic Openhearth Steelmaking AIME, (1964)