

(90) 高合金鋼のSiによる脱酸に関する研究

名古屋大学工学部 ○鈴木 鼎
東北大学工学部

工博 萬谷志郎・工博 不破 祐
Deoxidation with Silicon in Liquid Iron Alloys
Kanae SUZUKI, Dr. Shiro BAN-YA
and Dr. Tasuku FUWA

1. 結 言

Ni, Cr を多量に含む合金鋼は, 耐熱, 耐蝕材料として重要であり, これら合金元素は溶鋼中の酸素に影響をおよぼす. 本研究はこれら合金鋼の脱酸に関する研究の第一歩として, Siによる脱酸をとりあげ, SiO₂飽和下における Si-O の平衡, Si による脱酸におよぼす坩堝材質の影響, および脱酸速度について実験を行なった.

2. 実験装置および方法

装置は Ar 精製系と高周波溶解装置よりなり, 坩堝は内径 25 mm, 長さ 50 mm の SiO₂, Al₂O₃ および MgO 坩堝を用いた. 試料は電解鉄, Fe-Cr, Fe-Ni の母合金脱酸剤として 99.9% の Si と 58.8% の Fe-Si 合金を用いた. これらを総量で 100 g 配合し, 坩堝に装入後アルゴン気流中で溶解し, 所定温度に保持し Si 投入直前の酸素分析試料を採取する. その後ただちに 0.5%Si と相当するよう Si を投入し, 以後所定時間ごとに試料を採取した.

酸素分析は真空溶融法により行ない, 再現性は ±5 ppm 以内であった.

3. 実験結果および考察

Siによる脱酸におよぼす坩堝材質の影響についてその

結果を Fig. 1 に示す. 図において, Si投入直前の酸素量は一定でないが, 各坩堝ともに, Si投入後 5~10 min に酸素は急激に減少している. 濃度積 $K'_{Si} = [\%Si][\%O]^2$ は SiO₂ 坩堝の場合, 従来の測定値とほぼ一致したが, Al₂O₃, MgO 坩堝の場合にはより低い値を示した. この原因として, SiO₂ 坩堝の場合には脱酸生成物 SiO₂ が純粋であると考えられ $a_{SiO_2} = 1$ とできるが Al₂O₃ 坩堝, MgO 坩堝による溶解では SiO₂ が坩堝と反応し, Al₂O₃ 坩堝では Al₂O₃ と反応した SiO₂, MgO 坩堝では MgO と反応した SiO₂ が生成し, 活量が低下するためと推察される. これらの状態図りと本研究の濃度積より a_{SiO_2} を計算すると $a_{SiO_2} = 0.31$ (Al₂O₃ sat-SiO₂系 1600°C), $a_{SiO_2} = 0.07$ (MgO sat-SiO₂系, 1600°C) となる. SiO₂ の活量についての従来の報告と比較すると, Al₂O₃-SiO₂ 系では Al₂O₃-SiO₂-CaO 系²⁾の測定より $a_{SiO_2} = 0.85 \sim 0.95$ 程度と推定され, MgO-SiO₂ 系では $a_{SiO_2} = 0.4$ と報告されている. 本研究の結果はこれらの値よりかなり低く, 今後さらに検討を要する.

実際操作においても本研究の結果によれば Si 単独の場合よりも, Si-Al, Si-Mg の脱酸剤の使用により, 酸素を低下させることができることが明らかとなった. また合金元素を含む溶鋼中の Si-O の平衡を調べるには $a_{SiO_2} = 1$ の最も単純な系についての測定が必要で, 以下の実験にはすべて SiO₂ 坩堝を用いた.

純鉄, Fe-Cr (C~25% Cr), Fe-Ni (0~20% Ni) 合金の Si による脱酸速度について実験を行なった. その結果 Si 投入後約 10 min で濃度積はほぼ一定値を示した. Fe-Ni 合金においては Ni 濃度の増加とともに平衡酸素は減少し, 濃度積も低下した. 一方 Fe-Cr 合金においては Cr 濃度の増加とともに平衡酸素は増加し, 濃度積も増大した.

Siによる脱酸平衡について

(1) Fe-Si-O 系, Si による溶鋼の脱酸反応は (1) 式で示され, 平衡定数は (2) 式で示される. 本実験で

$$(SiO_2) \rightleftharpoons Si + 2O \dots\dots\dots (1)$$

$$K_{Si} = a_{Si} \cdot a_O^2 / a_{SiO_2} \dots\dots\dots (2)$$

は SiO₂ 坩堝を使用したので $a_{SiO_2} = 1$ で, 実測値より平衡定数を求めると (3) 式となる. これを他の研究者の結果と比較して Fig. 2 に示す.

$$\log K_{Si} = -24,600/T + 8.40$$

$$(1550 \sim 1650^\circ C < 1\% Si, \sigma = 0.043) \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta G^\circ = 113,000 - 38.4T$$

(2) Fe-Cr-Si-O 系 本系の結果を Fig. 3 に実線で示した. 約 20%Cr まで濃度積はほぼ直線的に増加している. ここに 20%Cr まで直線と仮定し実験式を求めると (4) 式となる. 本系の平衡定数 $\log K_{Si}$ を活量係

$$\log K'_{Si} = (-24,600/T + 8.40)$$

$$+ (268/T - 0.063)[\%Cr] < 20\%Cr \dots\dots\dots (4)$$

数と濃度で表わし整理すれば (5) 式となる. (5)式における活量係数については(6)~(7)式に示されるような値を使用することが妥当と考えられ, また $\log f_{Si}^{(Cr)}$ については現在正確な報告がないので $\log f_{Si}^{(Cr)} = 0$ と仮定すれば (5) 式の右辺はすべて計算できる. この値を

$$\log K_{Si} - 2 \log f_O^{(Cr)} = \log K'_{Si} + \log f_{Si}^{(Si)}$$

$$+ \log f_{Si}^{(O)} + \log f_{Si}^{(Cr)} + 2 \log f_O^{(O)} + 2 \log f_O^{(Si)}$$

$$\dots\dots\dots (5)$$

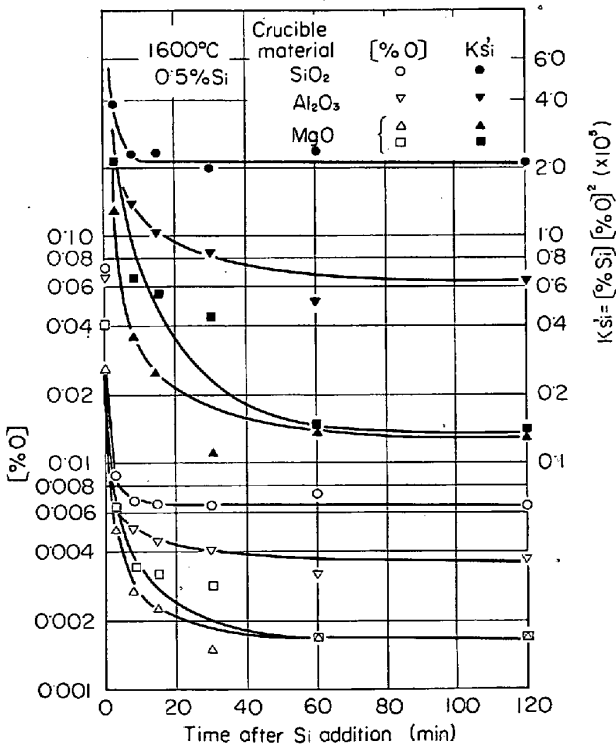


Fig. 1. Effect of crucible materials on the deoxidation constant with silicon.

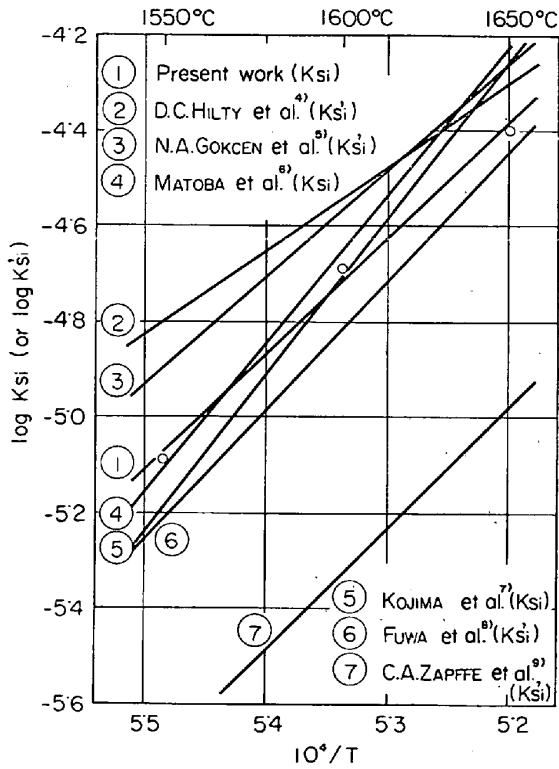


Fig. 2. Relation between $\log K_{Si}$ or $\log K'_{Si}$ and $1/T$.

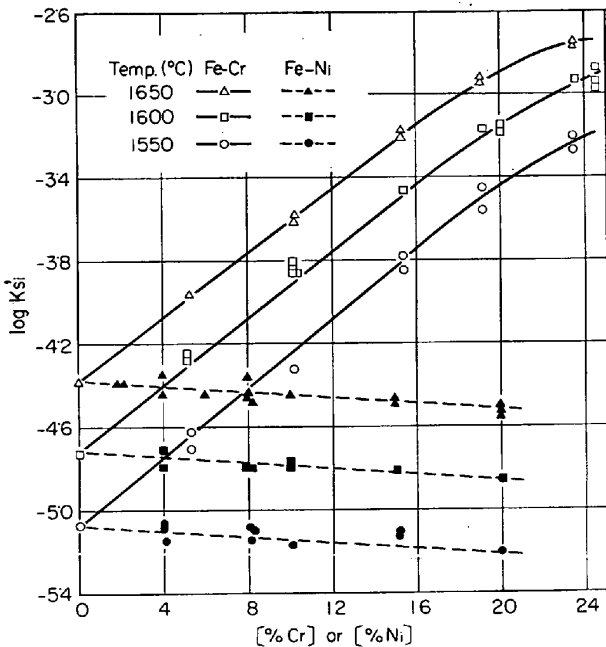


Fig. 3. Relation between $\log K'_{Si}$ and percent chromium or percent nickel.

$$\left. \begin{aligned} \log f_{Si}^{(Si)} &= (3910/T - 1.77) [\%Si] \dots\dots\dots (6) \\ \log f_{Si}^{(O)} &= -0.137 [\%Si] \dots\dots\dots (7) \\ \log f_{Si}^{(O)} &= -0.24 [\%O] \dots\dots\dots (8) \end{aligned} \right\} 1570 \sim 1680^\circ C, 0 \sim 3\% Si \text{ (的場, 郡司, 桑名)}^{(6)}$$

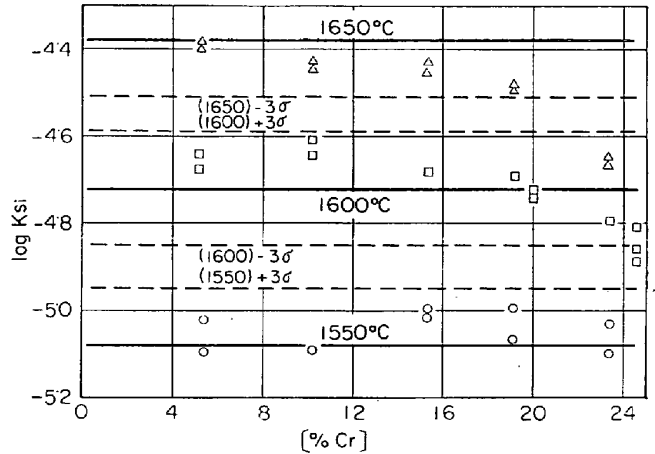


Fig. 4. Relation between $\log K_{Si}$ and percent chromium.

$$\log f_{Si}^{(O)} = (-1750/T + 0.76) [\%O] \quad \text{(坂尾, 佐野)}^{(13)} \dots\dots\dots (9)$$

Cr 濃度に対し図示すると、Cr 濃度が無限稀薄溶液では $\log f_{Si}^{(Cr)} = 0$ となるため、 $[\%Cr] = 0$ における値は本系の平衡定数となり、Cr 濃度とともに増大する項は $-2 \log f_{Si}^{(Cr)}$ となる。このようにして得られた値より (10) 式を得た。本研究の値は従来の報告⁷⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾ とほぼ一致し

$$\log f_{Si}^{(Cr)} = -0.040 [\%Cr] < 20\%Cr \dots\dots\dots (10)$$

た。このようにして得られた $f_{Si}^{(Cr)}$ と先に示した活量係数を用い、本系の平衡定数を計算した結果を Fig. 4 に示す。図において直線は Fe-Si-O 系の平衡定数を示したもので、約 20%Cr まではほぼ直線と一致している。すなわち実験誤差を $\pm 3\sigma = 0.13$ にとれば、約 20%Cr まで WAGNER の式が適用できる。

(3) Fe-Ni-Si-O 系 本系の結果を Fig. 3 に破線で示したが濃度積は 20% Ni まで直線的に減少している。実験式を求めると (11) 式となる。本系の平衡定数の計算には先に示した活量係数の他に (12) 式を用いた。

$$\left. \begin{aligned} \log K'_{Si} &= (-24,600/T + 8.40) - 0.0065 [\%Ni] \\ &< 20\%Ni \dots\dots\dots (11) \end{aligned} \right\}$$

$f_{Si}^{(Ni)}$ を計算した結果、本系では平衡酸素量が真空溶融 $\log f_{Si}^{(Ni)} = 0.005 [\%Ni]$ (J. CHIPMAN)⁽¹⁴⁾ … (12)

法による酸素分析値の再現性に比較して低く、Ni の影響は 20%Ni において $\log f_{Si}^{(Ni)} = 0.1$ 程度であり、実験誤差 $\pm 3\sigma = 0.13$ の範囲に入る値であるため、得られた結果は十分なものとはいえないが、これより (13) 式を推定した。本研究の値は従来の測定値 $\log f_{Si}^{(Ni)} = 0.005$ ^{15), 0.0050^{16), 0.0053^{17), 0.006¹⁸⁾}} とほぼ一致した。}

$$\log f_{Si}^{(Ni)} = 0.005 [\%Ni] < 15\%Ni \dots\dots\dots (13)$$

のようにして得られた $f_{Si}^{(Ni)}$ と先に示した活量係数を用い、本系の平衡定数を計算した結果を Fig. 5 に示す。図において直線は Fe-Si-O 系の平衡定数を示したもので、実験誤差を $\pm 3\sigma = 0.13$ にとれば、約 10%Ni まで直線とほぼ一致している。これより本系における WAGNER の式の適用範囲は約 10% Ni までであることが明らかとなった。

(4) Fe-Cr-Ni-Si-O 系 実際操業において生産されている 18-8 ステンレス鋼における Si-O の平衡を明

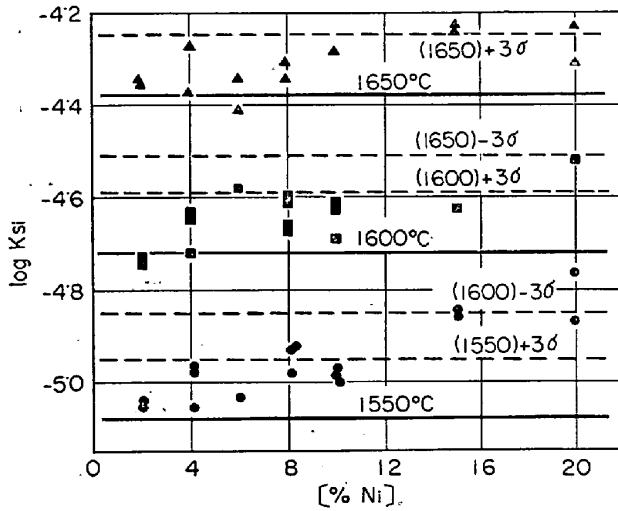


Fig. 5. Relation between $\log K_{Si}$ and percent nickel.

らかにするための一助として Ni, Cr のモル比が 0.42 ($N_{Ni}/N_{Cr}=0.42$) となる Ni-Cr 合金を溶製しこれを適時鉄で稀釈し Fe-Cr-Ni 合金における Si-O の平衡を調べた。この実測値と先に示した活量係数を用い、本系の平衡定数を計算した結果、10% Cr, 5% Ni までは実験誤差 $\pm 3\sigma=0.13$ の範囲で WAGNER の式により計算した値とほぼ一致するが、さらに合金濃度が高い範囲では大きく偏位した。

終りにあたり本実験にご協力下さった西坂博工学士に深謝の意を表します。

文 献

- 1) J. E. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I p. 467, p.471, p.575
- 2) 三本木, 大森: 金属学会誌, 21 (1957), p. 269.
- 3) D. A. KAY and J. TAYLOR: Trans. Faraday Soc., 56 (1960), p. 1372
- 4) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425
- 5) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: *ibid*, 194 (1952), p. 171
- 6) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 7) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 880
- 8) 不破, 萬谷: 未発表
- 9) C. A. ZAPFFE and C. E. SIMS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 192
- 10) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 11) H. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 38(1947), p. 70
- 12) 的場, 桑名: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 163
- 13) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 26 (1962), p. 236
- 14) J. CHIPMAN: Discuss. Faraday Soc., 23 (1948), No. 4
- 15) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 26 (1962), p. 31
- 16) 的場, 萬谷, 後藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1322

17) 的場, 桑名: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1326

18) H. A. WRIEDT and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. and Pet. Eng., 206 (1956), p. 1195

一 討 論

【質問】 日本冶金 鴨田朝雄

Si 脱酸の生成物が、たとえば MgO ルツボの場合、ルツボ材質の影響を受けて pure な SiO_2 でなくなるのはルツボの大きさがどの程度までと考えるべきか。

ルツボの大きさなどの程度以下であれば a_{SiO_2} が unity でなくなるのか。

【回答】

MgO 坩堝について考えると、本研究は内径 25 mm の坩堝に装入された 100 g の溶鋼に対し、0.5%Si を添加したものであり、脱酸生成物の観察は行なっていない。

Si 脱酸におよぼす坩堝材の影響については、FISCHER¹⁾と川和ら²⁾による報告がある。FISCHER らは 4 kg の溶鋼に 0.3%Si を添加した結果、 SiO_2 坩堝の場合よりも濃度積は低くなることを示している。この場合には MgO 飽和の FeO スラグが存在しているため $a_{SiO_2} < 1$ と考えられる。一方、川和らによれば、5 kg の溶鋼に対し、0.3%Si を添加したが、濃度積は SiO_2 坩堝の場合に一致している。この場合には鋼浴上面には脱酸生成物しか存在していない。そのため $a_{SiO_2}=1$ と考えられる。

このように溶解量が同程度であつても生成するスラグによつて脱酸生成物の活量は変化するため、 a_{SiO_2} が unity であるかどうかは、坩堝の大きさよりも存在するスラグの組成と、溶鋼がその組成のスラグと平衡にあるかどうかによって依存するものと考えられる。

文 献

- 1) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Archiv. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601
- 2) 川和, 大久保, 笹島, 郡司: 鉄と鋼, 51(1965), p. 774

(91) 鉄鋼の 1100°C から溶融点に至る温度範囲におけるクリープの測定

横浜国立大学工学部

工博○沖 進・佐藤 一雄

Determination of Creep Rate of Iron and Steel at Temperatures above 1100°C to the Melting Point

Dr. Susumu OKI and Kazuo SATO

1. 緒 言

鉄鋼の 1200°C 付近までの高温における応力、ひずみおよびひずみ速度の間の関係は高温塑性加工における変形抵抗を知るためにかなり研究されている^{1)~3)}。しかし鑄造や溶接における高温割れや寸法不良発生の機構を知るためには融点付近をも含む高温での応力、ひずみおよびひずみ速度の関係を研究することが必要である。この場合には塑性加工の場合に比して、ひずみおよびひずみ速度は幾ケタも小さく、クリープが対象となる。鉄鋼の 1100°C 以上でのクリープデータはほとんど発表さ