

高合金鋼の珪素による脱酸について*

70523

鈴木 鼎**萬谷 志郎***不破 祐***

Deoxidation with Silicon in Liquid Iron Alloys

Kanae SUZUKI, Shiro BAN-YA, and Tasuku FUWA

Synopsis:

The reaction of dissolved oxygen with silicon in liquid iron was studied by using silica, alumina and magnesia crucibles to know the effect of the contamination of reaction product with refractory materials on the deoxidation constant. The concentration product $[\%Si] \cdot [\%O]^2$ in liquid iron held in silica crucibles is expressed by the following equation and agrees well with previous studies:

$$\log [\%Si] \cdot [\%O]^2 = 24\,600/T + 8.40 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta G^\circ = 113\,000 - 38.4T \quad \dots\dots\dots (1')$$

The deoxidation constant with silicon was $0.5 \sim 0.6 \times 10^{-5}$ in alumina crucibles and $0.13 \sim 0.14 \times 10^{-5}$ in magnesia crucibles at 1600°C .

Silicon is one of the important elements for the deoxidation in 18-8 stainless-steelmaking practice.

The detailed studies of deoxidation with silicon have been carried out in iron-nickel, iron-chromium and iron-nickel-chromium systems at the temperature of 1550° , 1600° and 1650°C . Chromium increases the deoxidation constant while nickel decreases it. The results obtained are represented by the following two equations empirically:

$$\log K'_{\text{Si}} = (-24\,600/T + 8.40) + (268/T - 0.63) [\%Cr] \quad \dots\dots\dots (2)$$

$1\,550^\circ \sim 1\,650^\circ\text{C} \quad \%Cr < 20$

$$\log K'_{\text{Si}} = (-24\,600/T + 8.40) + 0.0056 [\%Ni] \quad \dots\dots\dots (3)$$

$1\,550^\circ \sim 1\,650^\circ\text{C} \quad \%Ni < 10$

From these results the following parameters were given:

$$\log f_0^{(\text{Cr})} = -0.040 [\%Cr] \quad \dots\dots\dots (4)$$

$1\,550^\circ \sim 1\,650^\circ\text{C} \quad \%Cr < 20$

$$\log f_0^{(\text{Ni})} = 0.005 [\%Ni] \quad \dots\dots\dots (5)$$

$1\,550^\circ \sim 1\,650^\circ\text{C} \quad \%Ni < 10$

The deoxidation constant with silicon in 18-8 stainless steel was fairly good consistent with the value calculated from the summation of activity coefficients of each element dissolved in the liquid alloys.

(Received Apr. 21, 1969)

1. 結 言

ニッケル、クロムを多量に含む合金鋼は、耐熱、耐食材料として重要であり、酸素はこれら合金の製錬過程において、必然的に入ってくるが、その含有量が高くなると機械的、化学的性質を劣化させるため脱酸の操作は重要となってくる。

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、脱酸に重要な珪素をとりあげ、珪酸飽和下における珪素-酸素の平衡関係を明らかにすることを目的として、 1550° 、 1600° 、 1650°C の各温度において実験を行なった。

また本研究においては、珪素による脱酸におよぼす坩堝材の影響と、純鉄あるいは上記合金鋼の珪素による脱

酸速度についても 1600°C において実験を行ない考察を試みた。

2. 珪素による脱酸におよぼす坩堝材質の影響ならびに脱酸速度について

2.1 実験装置

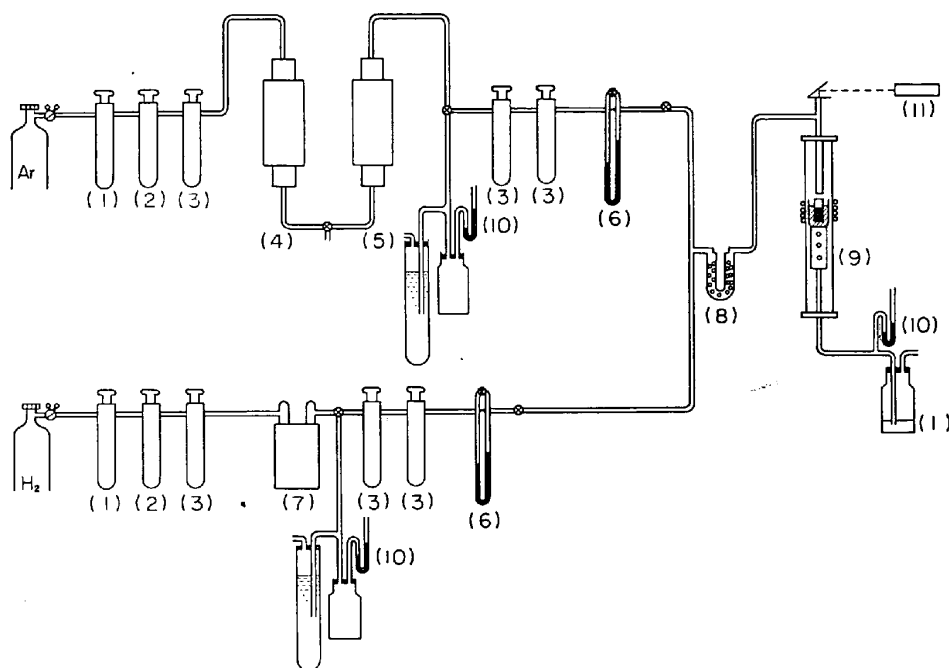
装置はガス精製装置と溶解装置よりなり、その概略を Fig. 1 に示す。アルゴン、水素は市販のボンベを使用し、十分精製した後、毛管流量計により流量を調整し、

* 昭和41年10月本会講演大会にて発表

昭和44年4月21日受付

** 名古屋大学工学部

*** 東北大学工学部 工博



- | | | |
|--|-------------------------------|------------------------|
| (1) Conc. H ₂ SO ₄ | (5) Magnesium heated at 550°C | (9) Reaction tube |
| (2) CaCl ₂ | (6) Flomometer | (10) Manometer |
| (3) P ₂ O ₅ | (7) Pd-Asbestos (350°C) | (11) Optical pyrometer |
| (4) Copper heated at 750°C | (8) Gas mixer | |

Fig. 1. Schematic diagrams of the apparatus.

毎分 100 ml を流した。反応管は内径 50 mm, 長さ 500 mm の不透明石英管を使用し, 坩堝は内径 25 mm, 長さ 50 mm の石英坩堝, アルミナ坩堝, および実験室で製作したマグネシア坩堝を使用した。

溶解試料は電解鉄および実験室で溶製した鉄-クロム, 鉄-ニッケル母合金を使用した。また脱酸剤としては, 99.9% の珪素と, 実験室で溶製した 58.8% 珪素の鉄-珪素合金を使用した。

測温は純鉄の融点と, 鉄-炭素系合金の共晶点とで補正した光高温計により行ない, その測温誤差はほぼ ±5 °C 以内であった。

2.2 実験方法

電解鉄, 母合金, 少量の酸化鉄 (Fe₂O₃) を総量で 100 g 配合し, 坩堝に装入し, 反応管内をアルゴンで置換した後, 20 kVA 水銀間隙式高周波炉で溶融して, 1600°C に 10min 保持する。次に内径 3~4 mm の石英製試料採取器で脱酸剤投入直前における酸素分析試料を採取する。その後直ちに溶鉄中珪素量が 0.5% Si となるよう脱酸剤を投入し, 以後所定時間ごとに試料を吸引採取し, 水中急冷した。溶解実験は脱酸剤投入後 2 hr をもつて終了した。

採取した試料の酸素定量は真空溶融法により行ない, その再現性はほぼ ±5 ppm 以内であった。また珪素とニッケルは JIS 重量法, クロムは JIS 容量法により定量

した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 珪素による脱酸におよぼす坩堝材質の影響

珪素による脱酸におよぼす坩堝材質の影響について検討した結果を Fig. 2 a, b に示す。これより明らかなように, 使用坩堝の材質により測定結果にかなりの相違がみられる。

脱酸剤投入直前の酸素量は, 溶解条件により一定ではないが, 各坩堝ともに脱酸剤投入後 5~10 min に酸素は急激に減少し, 以後変化量は漸次減少して一定値を示すが, その変化の過程および最終の平衡値にはかなりの相違がある。すなわち濃度積 $K'_{Si} = [\%Si][\%O]^2$ は石英坩堝の場合, 脱酸剤投入後約 10 min で一定値に達し, この値は的場, 郡司, 桑名¹⁾ の 1600°C における平衡値に近い値が得られた。しかしアルミナ坩堝, マグネシア坩堝による場合には, 脱酸剤投入後短時間ですでにこの値より低い値を示しており, 以後漸次低下し, 60 min 後に一定値を示した。この点に関しては W. A. FISCHER²⁾ からもマグネシア, アルミナ, ライム坩堝において, 濃度積が低下することを報告している。

この原因については次のごとく推察される。すなわち, 石英坩堝の場合には, 脱酸生成物は純粋な固体 SiO₂ と考えられ, その活量は 1 とすることができるが, アルミナ坩堝, マグネシア坩堝の場合には脱酸生成物 SiO₂

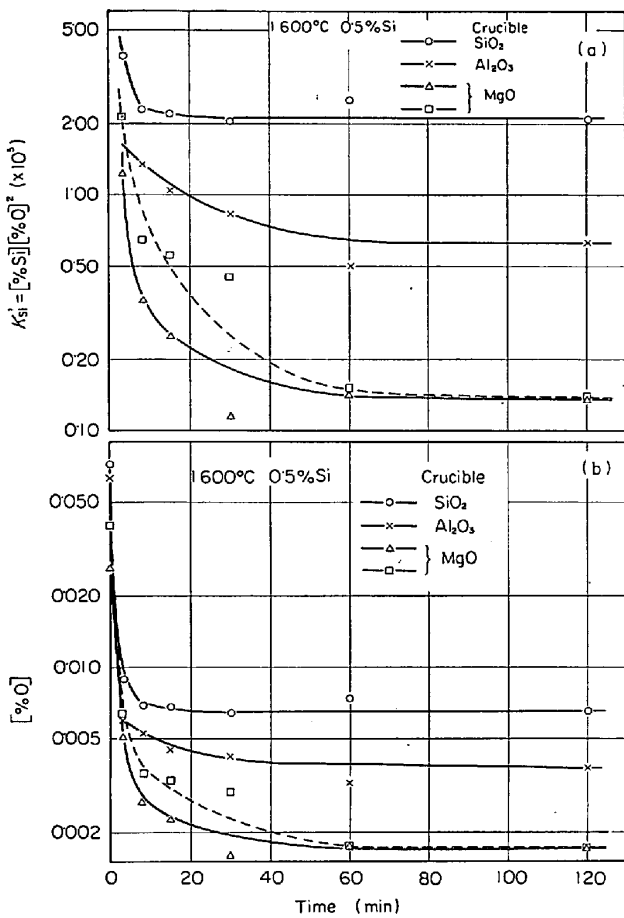


Fig. 2. Deoxidation curves with silicon in silica, alumina and magnesia crucibles at 1600°C.

が坩堝と反応して、その活量が低下するためと思われる。

本実験においては、溶解時間は 2 hr であり、脱酸反応としては比較的長い時間保持していたので、 $Al_2O_3-SiO_2$ 系、 $MgO-SiO_2$ 系において安定な相、すなわち、アルミナ坩堝使用では $Al_2O_3-SiO_2$ 系状態図における Al_2O_3 飽和の SiO_2 、また MgO 坩堝使用では MgO 飽和の SiO_2 が生成したものと考えられる。

これらの平衡状態図²⁾によれば 1600°C における SiO_2 の溶解度は、 Al_2O_3 系において約 84% SiO_2 、 $MgO-SiO_2$ 系においては約 60% SiO_2 である。本研究における脱酸積の値より SiO_2 の活量を計算すると次のようになる。

$$a_{SiO_2} = 0.31 (Al_2O_3 \text{ sat} - SiO_2 \text{ 系 } 1600^\circ C)$$

$$a_{SiO_2} = 0.07 (MgO \text{ sat} - SiO_2 \text{ 系 } 1600^\circ C)$$

SiO_2 の活量についての従来の報告をみてもこのような単純な二元系に関するものは少ない。 $Al_2O_3-SiO_2$ 系についてはその報告がみあたらず、 $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ 系の測定²⁸⁾²⁹⁾より推測すれば $a_{SiO_2} = 0.85 \sim 0.95$ 程度の値と思われ、また $MgO-SiO_2$ 系については ELLIOTT⁴⁾ら

により $MgO_{sat}-SiO_2$ 系の 1600°C における値は $a_{SiO_2} = 0.4$ と報告されている。脱酸平衡より計算した本研究の値はこの値よりかなり低くこの点に関しては今後さらに検討を要する。

ニッケルおよびクロムを含む鉄合金中の珪素-酸素の平衡関係を明らかにするにはまず第一に SiO_2 の活量 1 である最も単純な系について測定することが必要であるので以下の実験にはすべて石英坩堝を使用した。

2.3.2 珪素による脱酸速度について

純鉄の珪素による脱酸速度に関する研究は、古くは W. A. FISCHER²⁾ らにより行なわれ、最近佐野・塩見・松下³⁾、川和・大久保・笹島・郡司⁴⁾および後藤・松下⁵⁾ によつて行なわれているが、合金鋼の脱酸速度についてはほとんど行なわれていない。

本実験における純鉄、鉄-クロム、鉄-ニッケル合金の珪素による脱酸速度について、その結果を Fig. 3, Fig. 4 に示した。

脱酸剤投入後約 10 min で、いずれの場合も濃度積はほぼ一定値を示した。鉄-ニッケル合金においては、平衡酸素量はニッケル濃度の増加量とともに低下し、溶鉄中珪素と酸素の濃度積も低下する。また鉄-クロム合金においては、平衡酸素量はクロム濃度の増加とともに増加

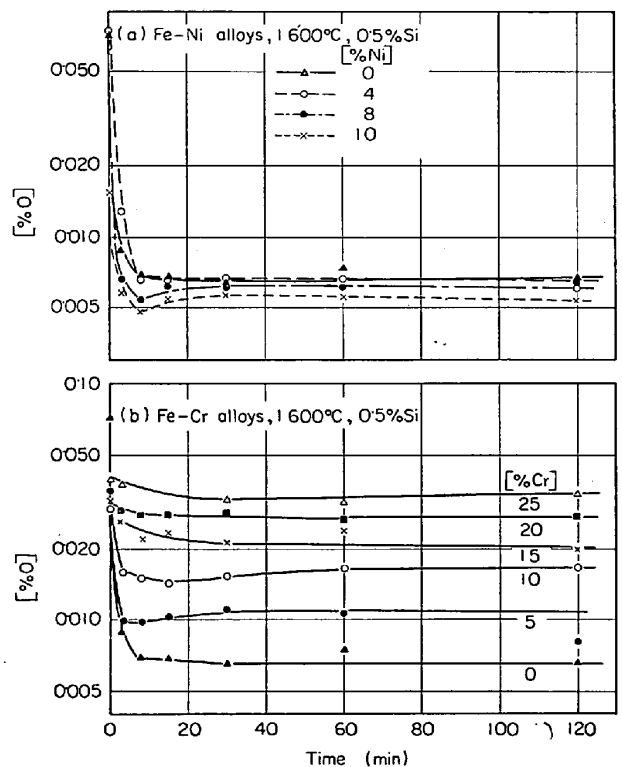


Fig. 3. Deoxidation curves with silicon in iron-nickel and iron-chromium alloys at 1600°C.

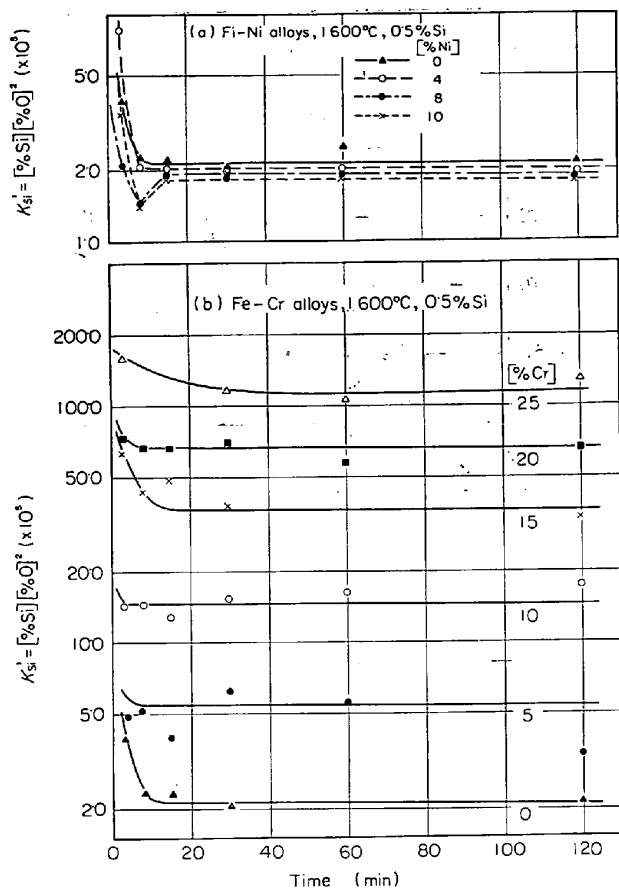


Fig. 4. Deoxidation constants of silicon and oxygen in iron-nickel and iron-chromium alloys at 1600°C.

し、濃度積も増加する。鉄-ニッケル、鉄-クロムいずれの合金においても、2, 3の溶解実験では酸素が一時低下し、その後再び増加するような酸素の回復現象がみられたが、この原因の詳細については明らかでない。

3. 珪素による脱酸平衡について

溶鋼の珪素による脱酸に関する研究は、 $H_2 \cdot H_2O$ 混合ガスあるいは $CO-CO_2$ 混合ガスと溶鋼中の珪素-酸素の平衡実験により古くから行なわれてきているが、そのほとんどが合金成分を含まない鉄-珪素-酸素系についてである。

本研究は珪酸飽和のもとにおいて純鉄、鉄-クロム、鉄-ニッケル、鉄-ニッケル-クロム合金中の珪素-酸素の平衡関係をクロム酸化物を生成しない範囲で、1550°, 1600°, 1650°Cの各温度で測定した。

3.1 実験装置

実験装置は2.1と全く同様である。坩堝は内径25 mm 高さ 50 mm の石英坩堝を使用した。

3.2 実験方法

実験条件は前述2.2と同様であり、試料溶解後 1550

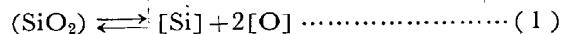
°C に昇温し、温度が安定した後脱酸剤を投入しさらにその後 30 min と 60 min に分析試料を採取した。平衡到達時間は前述における測定より 10~20 min で十分であることがわかっているが、安全のため 60 min 保持した。その後さらに 1600°C, 1650°C と順次昇温し、各温度で温度が安定した後、酸化鉄 (Fe_2O_3) を加え、おのの 30 min と 60 min に分析試料を採取して、実験を終了した。採取した試料の分析法は2.2と同様である。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 鉄-珪素-酸素系

本系は珪素による脱酸反応の基本系であり古くより多くの報告がある。

珪素による溶鋼の脱酸反応は(1)式で示され、その平衡定数は(2)式で示される。



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

ただし a_{Si} , a_O はおのおの珪素と酸素濃度を重量百分率で表わし、活量の基準を無限希薄溶液にとり、また a_{SiO_2} は固体 SiO_2 を活量の基準にとつた。本実験では石英坩堝を使用したので、 $a_{SiO_2} = 1$ とすれば(2)式は(3)式となり、珪素による脱酸の濃度積は(4)式で示される。

$$K_{Si} = a_{Si} \cdot a_O^2 \dots\dots\dots (3)$$

$$K'_{Si} = [%Si][%O]^2 \dots\dots\dots (4)$$

Fig. 5 は Fe-Si-O 系における酸素と珪素の濃度積と珪素濃度の関係を示したもので、1% Si まではほぼ濃度積は各温度において一定値を示しており、 $K_{Si} = K'_{Si}$ が成立する。各温度における測定値の算術平均は 1550°C $\log K'_{Si} = -5.905$, 1600°C $\log K'_{Si} = -4.687$, 1650

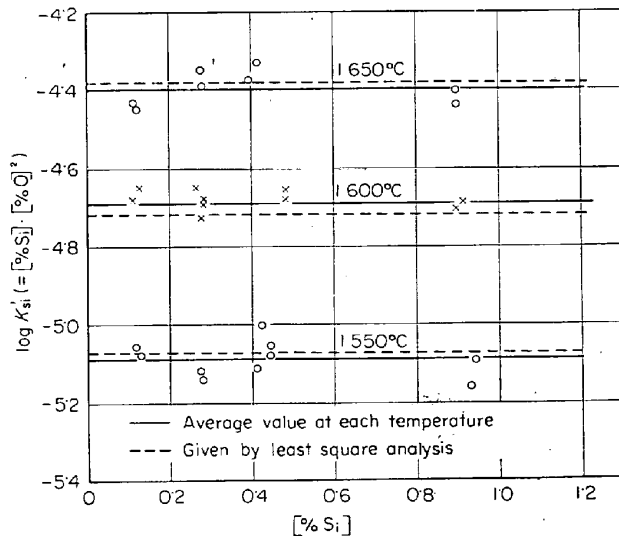


Fig. 5. Effect of silicon on the apparent equilibrium constant, $\log K'_{Si}$.

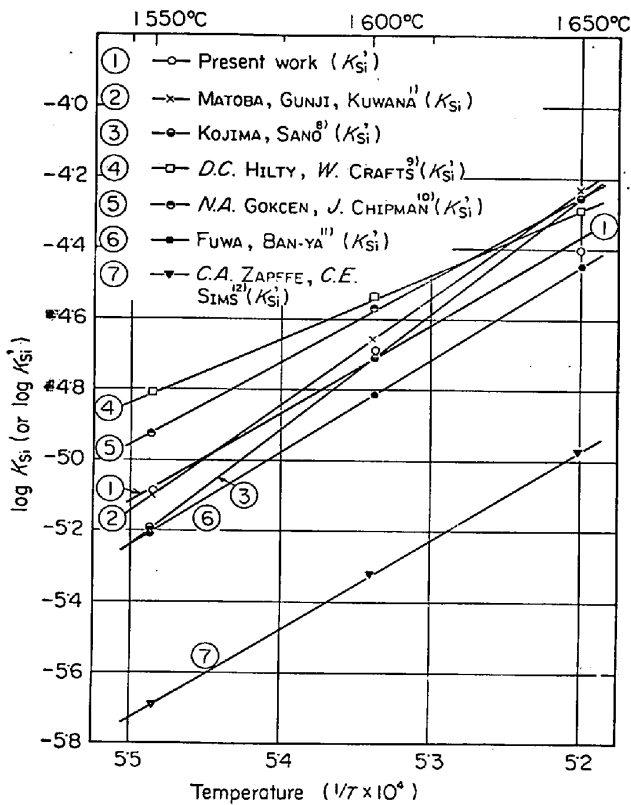


Fig. 6. Comparison of the results for $\log K_{Si}$.

$^{\circ}C \log K'_{Si} = -4.399$, 標準偏差は $\sigma = 0.043$ であり, 全測定値について, 最小自乗法により計算すれば(4)式の平衡定数は(5)式のようになる. これを他の研究者の結果と比較すれば Fig. 6 のようになる.

$$\log K_{Si} = -24\,600/T + 8.40 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta G^{\circ} = 113\,000 - 38.4T \quad \dots\dots\dots (5')$$

Fig. 6 において, ②④⑤⑦は H_2-H_2O 混合ガスを使用し, また⑥は $CO-CO_2$ 混合ガスを使用して, 溶鉄中の珪素-酸素あるいは, 珪素-炭素-酸素の平衡測定より得られた結果であり, ①③はアルゴン雰囲気中で珪酸飽和下における珪素-酸素の脱酸平衡実験より得られた結果である.

3.3.2 鉄-クロム-珪素-酸素系

鉄-クロム合金の珪素による脱酸反応に関する研究は, F. KÖRBER と W. OELSEN¹³⁾, 小島・佐野⁹⁾によつても行なわれているが, クロム濃度は最高 15% である. 著者らはクロム濃度が最高 25% までの鉄-クロム合金を溶解し, 珪素-酸素の平衡関係を明らかにした. その結果を Fig. 7 に示したが, 珪素による脱酸における濃度積は約 20%Cr までほぼ直線的に増加している. 今 20% Cr まで直線と仮定し実験式を求めると (6) 式となる.

$$\log K'_{Si} = (-24\,600/T + 8.40) + (268/T - 0.063)[\%Cr] \dots < 20\%Cr \quad \dots\dots (6)$$

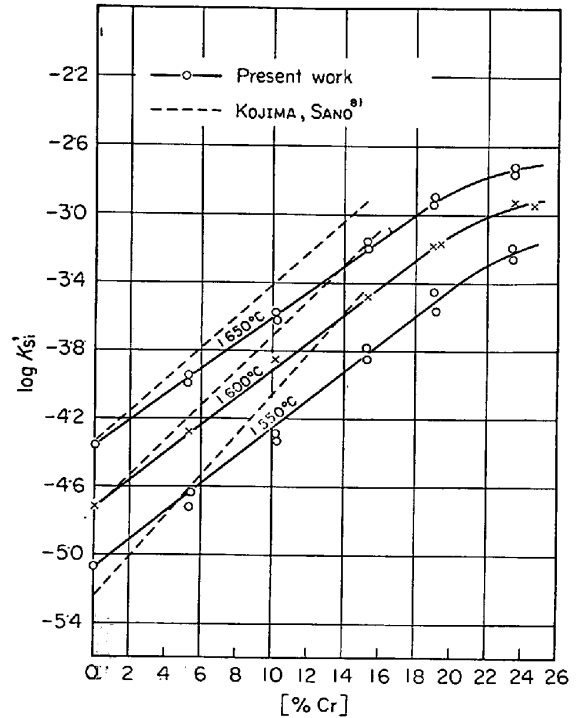


Fig. 7. Effect of chromium on the deoxidation constant with silicon at $1600^{\circ}C$.

本系の平衡定数 $\log K_{Si}$ は, 活量を活量係数と濃度で表わし整理すれば(7)式となる.

$$\log K_{Si} = \log K'_{Si} + \log f_{Si}^{(S1)} + \log f_{Si}^{(O)} + \log f_{Si}^{(Cr)} + 2 \log f_{O}^{(O)} + 2 \log f_{O}^{(S1)} + 2 \log f_{O}^{(Cr)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

以下(7)式における相互作用係数の検討を行なう.

$f_{Si}^{(S1)}$ 是の場合, 郡司, 桑名¹⁾あるいは J. CHIPMAN¹⁴⁾により(8), (9)式で示される報告がある. (8), (9)式の間には

的場・郡司・桑名¹⁾

$$\log f_{Si}^{(S1)} = (3910/T - 1.77)[\%Si] \quad \dots\dots (8) \quad 1570^{\circ} \sim 1680^{\circ}C \quad 0 \sim 3\%Si$$

J. CHIPMAN¹⁴⁾

$$\log f_{Si}^{(S1)} = 0.029[\%Si] \quad \dots\dots\dots (9)$$

かなりの差があるが本実験では珪素濃度が最高 1% であり, 広い珪素濃度範囲にわたり測定を行ない, その温度係数の明らかな (8) 式を使用するのが妥当と考えられる. $f_{Si}^{(O)}$, $f_{O}^{(S1)}$ については的場・郡司・桑名¹⁾あるいは N. A. GOKCEN と J. CHIPMAN¹⁰⁾により (10), (11) 式で示される報告があるが, $f_{Si}^{(S1)}$ の場合と同様に(10)式を使用する.

的場・郡司・桑名¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \log f_{O}^{(S1)} &= -0.137[\%Si] \\ \log f_{Si}^{(O)} &= -0.24[\%O] \end{aligned} \right\}$$

$$1570 \sim 1680^\circ\text{C} \quad 0 \sim 3\% \text{Si} \quad \dots\dots\dots (10)$$

N. A. GOKCEN · J. CHIPMAN¹⁰⁾

$$\left. \begin{aligned} \log f_{\text{O}}^{(\text{Si})} &= 0.12[\% \text{Si}] - 0.38[\% \text{Si}]^{0.5} \\ \log f_{\text{Si}}^{(\text{O})} &= (0.21 - 0.33[\% \text{Si}]^{-0.5})[\% \text{O}] \end{aligned} \right\} \\ 1600^\circ\text{C} < 0.5\% \text{Si} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$f_{\text{O}}^{(\text{O})}$ については坂尾・佐野¹⁵⁾の結果を使用する。

坂尾・佐野¹⁵⁾

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{O})} = (1750/T + 0.76)[\% \text{O}] \quad \dots\dots\dots (12)$$

さらに $f_{\text{Si}}^{(\text{Cr})}$ と $f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ が必要となるが、 $f_{\text{Si}}^{(\text{Cr})}$ については現在正確なる測定値が報告されていないので、 $\log f_{\text{Si}}^{(\text{Cr})} = 0$ と仮定した。また $\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ については各研究者により次のような結果が報告されている。

坂尾・佐野¹⁶⁾

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = -0.01N_{\text{Cr}} + 5.82N_{\text{Cr}}^2 \quad \dots\dots\dots (13) \\ (N_{\text{Cr}} < 0.3, 1600^\circ\text{C})$$

H. M. CHEN · J. CHIPMAN¹⁴⁾

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = -0.041[\% \text{Cr}] \quad \dots\dots\dots (14) \\ (1595^\circ\text{C})$$

E. T. TURKDOGAN¹⁸⁾

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = -0.064[\% \text{Cr}] \quad \dots\dots\dots (15) \\ (1565^\circ \sim 1660^\circ\text{C})$$

的場・桑名¹⁹⁾

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = -0.0370[\% \text{Cr}] \quad \dots\dots\dots (16) \\ (1550^\circ \sim 1650^\circ\text{C}, < 12\% \text{Cr})$$

小島・佐野⁸⁾

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = -(369/T - 0.137)[\% \text{Cr}] \\ + 0.0024[\% \text{Cr}]^{1.75} \quad \dots\dots\dots (17)$$

上記のように各研究者間にかかなりの相違がみられる。 $\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ は他の相互作用係数よりもクロム濃度の増加とともに、本系の平衡定数におよぼす影響が大きいので以下、 $\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ の計算を行なつてみる。

(7)式を整理すれば(18)式となるが、この式の右辺はすべて既知項であり $\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ の値を計算できる。

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = 1/2[\log K_{\text{Si}} - (\log K'_{\text{Si}} + 2\log f_{\text{O}}^{(\text{O})} \\ + 2\log f_{\text{Si}}^{(\text{Si})} + \log f_{\text{Si}}^{(\text{O})} + \log f_{\text{Si}}^{(\text{Cr})})] \quad \dots\dots\dots (18)$$

このようにして得られた $\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$ の値を他の研究者の結果と比較して Fig. 8 に示した。

$$\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})} = -0.040[\% \text{Cr}] \quad \dots < 20\% \text{Cr} \quad \dots\dots\dots (19)$$

著者らの値は H. M. CHEN と J. CHIPMAN¹⁴⁾、小島・佐野⁸⁾、的場・桑名¹⁴⁾、坂尾・佐野¹⁶⁾ の結果とほぼ一致した。

以上の結果より、鉄-クロム系合金中において珪素の脱酸反応は、実験誤差を $\pm 3\sigma = \pm 0.13$ にとれば約 20%

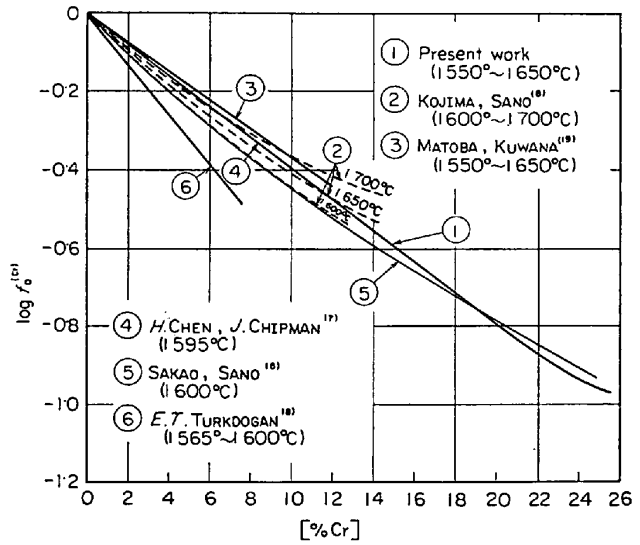


Fig. 8. Comparison of interaction coefficient, $\log f_{\text{O}}^{(\text{Cr})}$.

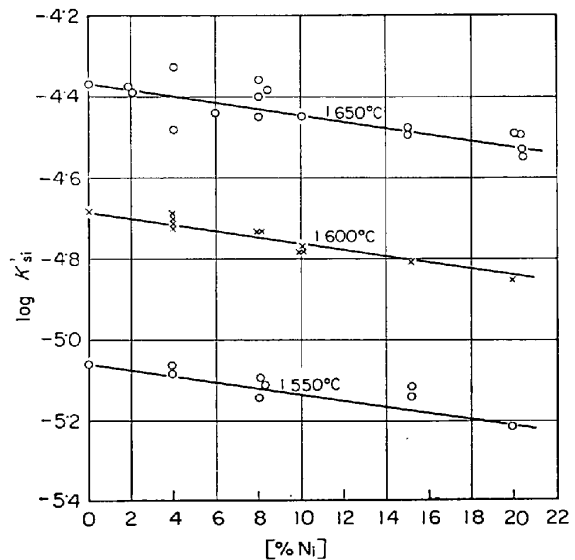


Fig. 9. Effect of nickel on the deoxidation constant with silicon at 1600°C.

Cr まで WAGNER の式が適用できることを確認した。

3.3.3 鉄-ニッケル-珪素-酸素系

本系の結果を Fig. 9 に示したが、珪素による脱酸の濃度積はニッケル濃度の増加とともに直線的に減少している。この直線の実験式を求めると (20) 式を得る。

$$\log K'_{\text{Si}} = -24600/T + 8.40 - 0.0056[\% \text{Ni}] \dots \\ < 20\% \text{Ni} \quad \dots\dots\dots (20)$$

本系に関する計算では、先に検討を加えた相互作用係数のほかに $f_{\text{Si}}^{(\text{Ni})}$ と $f_{\text{O}}^{(\text{Ni})}$ が必要になる。 $f_{\text{Si}}^{(\text{Ni})}$ については齋藤²⁰⁾らにより $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{Ni})} = 1.7$ が報告されている。これより計算すると(21)式が得られ、また J. CHIPMAN²¹⁾、F. KÖRBER²²⁾により (22) 式が報告されている。

$$\begin{aligned} \text{斎藤ら}^{20)} \quad \log f_{\text{Si}}^{\{\text{Ni}\}} &= \epsilon_{\text{Si}}^{\{\text{Ni}\}} [\% \text{Ni}] \\ &= (0.24/M_{\text{Ni}}) \epsilon_{\text{Si}}^{\{\text{Ni}\}} [\% \text{Ni}] \\ &= 0.007 [\% \text{Ni}] \end{aligned}$$

ただし M_{Ni} はNiの原子量 (21)

J. CHIPMAN²¹⁾ と F. KÖRBER²²⁾

$$\log f_{\text{Si}}^{\{\text{Ni}\}} = 0.005 [\% \text{Ni}] \quad \text{..... (22)}$$

いま、(22)式を使用し、鉄-クロム-珪素-酸素系の場合と全く同様にして、 $f_{\text{O}}^{\{\text{Ni}\}}$ を求める。Fe-Ni-Si-O系では平衡酸素含有量が酸素分析の再現性に比較して低くニッケルの影響は20% Niにて $\log f_{\text{O}}^{\{\text{Ni}\}} = 0.1$ 程度であり、 $\pm 3\sigma = 0.13$ 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(23)式の値を推測した。

$$\log f_{\text{O}}^{\{\text{Ni}\}} = 0.005 [\% \text{Ni}] \quad \text{.....} < 16\% \text{Ni} \quad \text{..... (23)}$$

$f_{\text{O}}^{\{\text{Ni}\}}$ については従来次に示されるような値が報告されており、著者らの値とほぼ一致している。

H. A. WRIEDT · J. CHIPMAN²³⁾

$$\log f_{\text{O}}^{\{\text{Ni}\}} = 0.006 [\% \text{Ni}] \quad \text{..... (24)}$$

的場 · 桑名²⁴⁾

$$\log f_{\text{O}}^{\{\text{Ni}\}} = 0.0053 [\% \text{Ni}] \quad \text{..... (25)}$$

的場 · 萬谷 · 後藤²⁵⁾

$$\log f_{\text{O}}^{\{\text{Ni}\}} = 0.0050 [\% \text{Ni}] \quad \text{..... (26)}$$

坂尾 · 佐野²⁶⁾

$$\log f_{\text{O}}^{\{\text{Ni}\}} = 0.005 [\% \text{Ni}] \quad \text{..... (27)}$$

これより鉄-ニッケル系における鉄-珪素-酸素系の平衡関係は前述と同様実験誤差を $\pm 3\sigma = \pm 0.13$ にとれば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。

3.3.4 鉄-ニッケル-クロム-珪素-酸素系

次に実際操業において生産されている18Cr-8Ni不銹鋼における珪素-酸素の平衡関係を明らかにするための一助として、ニッケル、クロムのモル比 $N_{\text{Ni}}/N_{\text{Cr}}$ が0.42)となるようなニッケル-クロム合金を溶製し、これを適当量の鉄で稀釈し、鉄-ニッケル-クロム合金における珪素-酸素の平衡関係を調べた。

これらの実測値と、先に検討を加えた相互作用係数を用い、本系の平衡定数を計算し、クロム濃度に対し図示すると、Fig. 10となる。この図において、直線は鉄-珪素-酸素系の平衡定数を示したものであり、Fe-Cr-Ni系合金中における珪素-酸素の平衡関係は10% Cr, 5% Ni程度までは実験誤差 $\pm 3\sigma$ の範囲でWAGNERの式より計算した値と一致するが、さらに合金濃度の高い範囲では偏位の程度が大きくなり、使用したデータの精度および合金系への適用法についてさらに今後の検討が

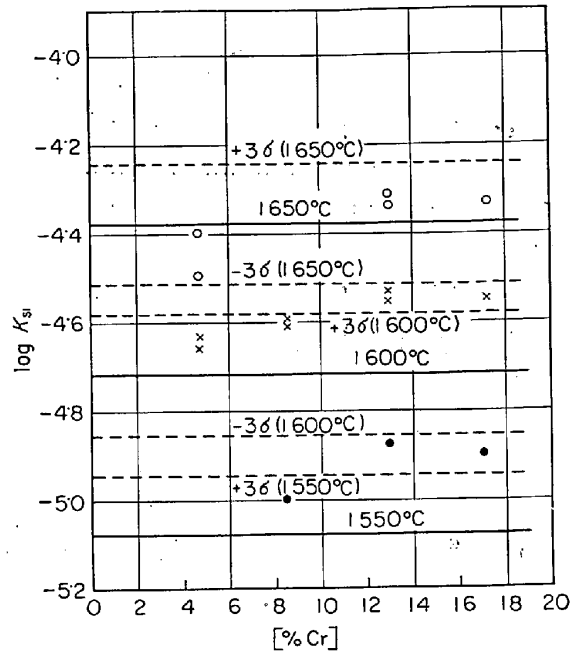


Fig. 10. Relation between chromium contents and corrected values of $\log K'_{\text{Si}}$ in iron-nickel-chromium alloys. The solid lines are the values of $\log K_{\text{Si}}$ in iron-silicon alloys.

必要である。

4. 結 言

代表的な脱酸剤の一つである珪素をりりあげ、珪素による脱酸におよぼす坩堝材質の影響と、鉄-クロム、鉄-ニッケル合金の珪素による脱酸速度について、1600°Cで実験を行ない、さらに1500°, 1600°, 1650°Cにおいて、純鉄、鉄-クロム、鉄-ニッケル合金の珪素による脱酸平衡実験を行ない次のような結果を得た。

(1) 珪素による脱酸におよぼす坩堝材質の影響として、石英坩堝、アルミナ坩堝、マグネシア坩堝の順に濃度積 $K'_{\text{Si}} = [\% \text{Si}] [\% \text{O}]^2$ が低下した。この原因としてアルミナ坩堝、マグネシア坩堝の場合には脱酸生成物である SiO_2 が坩堝と反応し、MgO飽和の SiO_2 あるいは Al_2O_3 飽和の SiO_2 が生成するものと推察された。これより SiO_2 の活量を計算すると、1600°Cにおいて、

$$a_{\text{SiO}_2} = 0.31 (\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sat}} - \text{SiO}_2 \text{系}),$$

$$a_{\text{SiO}_2} = 0.07 (\text{MgO}_{\text{sat}} - \text{SiO}_2 \text{系})$$

なる値を得た。これを従来の測定値と比較すると $\text{MgO}_{\text{sat}} - \text{SiO}_2$ 系においては著者らの値はかなり低く、今後さらに検討を要する。

(2) 鉄-クロム、鉄-ニッケル合金の珪素による脱酸平衡については、クロムの添加により濃度積は増加し、ニッケルの添加により低下した。これらの実験式は次の

ように示される.

$$\log K_{Si} = -24600/T + 8.40$$

$$\log K'_{Si} = (-24600/T + 8.40)$$

$$+ (268/T - 0.063) [\%Cr]$$

$$(1550^\circ \sim 1650^\circ C, < 20\%Cr)$$

$$\log K'_{Si} = (-24600/T + 8.40) - 0.0056[\%Ni]$$

$$(1550^\circ \sim 1650^\circ C, < 20\%Ni)$$

(3) 各研究者間で相違のあつた $f_O^{(Cr)}$ を鉄-クロム合金の珪素による脱酸平衡実験より求め、その結果は次式で示され、 $1600^\circ C$ において坂尾・佐野¹⁶⁾、*H. M. CHEN* と *J. CHIPMAN*¹⁷⁾の結果とよく一致した。また、 $f_O^{(Ni)}$ についても次式で示されるような結果を得、従来の測定値とほぼ一致した。

$$\log f_O^{(Cr)} = -0.040[\%Cr]$$

$$(1550^\circ \sim 1650^\circ C, < 20\%Cr)$$

$$\log f_O^{(Ni)} = 0.005[\%Ni]$$

$$(1550^\circ \sim 1650^\circ C, < 10\%Ni)$$

終わりに当たり、本研究遂行にご協力いただいた八幡製鉄西阪博司修士および有益なご討論をいただきました日立製作所日立研究所所長小野健二博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45(1959), p. 1328
- 2) *W. A. FISCHER* and *M. WAHLSTER*: Arch. Eisenhüttenw., 28(1957), p. 601
- 3) *J. F. ELLIOTT*, *M. GLEISER*, and *V. RAMAKRISHNA*: Terhmochemistry for Steelmaking Vol. II, p. 467, 471
- 4) 同 上: p. 575

- 5) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51(1965), p. 19
- 6) 川和, 大久保, 笹島, 郡司: 鉄と鋼, 51(1965), p. 774
- 7) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1825
- 8) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50(1964), p. 888
- 9) *D. C. HILTY* and *W. CRAFTS*: Trans. AIME, 188(1950), p. 425
- 10) *N. A. GOKCEN* and *J. CHIPMAN*: Trans. AIME, 194(1952), p. 171
- 11) 不破, 萬谷: 未発表
- 12) *C. A. ZAPFFE* and *C. E. SIMS*: Trans. AIME, 154(1943), p. 192
- 13) *F. KÖRBER* and *W. OELSEN*: Mitt. K.W.I., 17(1935), p. 231
- 14) *J. CHIPMAN*: J. Iron Steel Inst., 180(1955), p. 97
- 15) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23(1959), p. 671
- 16) 坂尾, 佐野: 同 上, 26(1962), p. 236
- 17) *H. M. CHEN* and *J. CHIPMAN*: Trans. AIME, 38(1947), p. 70
- 18) *E. T. TURKDOGAN*: J. Iron Steel Inst., 178(1954)
- 19) 的場, 桑名: 鉄と鋼, 51(1965), p. 163
- 20) 齋藤, 和田: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 159
- 21) *J. CHIPMAN*: Discuss Farady Soc., No 4 23(1948)
- 22) *F. KÖRBER*: Stahl u. Eisen, 57(1937), p. 1349
- 23) *H. A. WRIEDT* and *J. CHIPMAN*: Trans. AIME, 206(1956), p. 1195
- 24) 的場, 桑名: 鉄と鋼: 47(1961), p. 1326
- 25) 的場, 萬谷, 後藤: 鉄と鋼, (1961), p. 1322
- 26) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 31
- 27) 三本木, 大森: 日本金属学会誌, 21(1957), p. 296
- 28) *D.A.R. KAY* and *J. TAYLAR*: Trans. Farad. Soc., 56(1960), p. 1372