

論 文

UDC 669.14.018.8-404:669.15'24'26-194-404:669.046.558.3:669.046.584.2:541.127

ステンレス鋼浴におけるシリコンの脱酸能に関する研究*

渡 辺 哲 弥**・峠 竹 弥***

Study of the Deoxidation Ability of Silicon in the Molten Stainless Steel

Tetsuya WATANABE and Takeya TOHOGE

Synopsis:

Silicon is a prime deoxidizing element for stainless steel. It can be considered that the deoxidizing ability of silicon may be increased by reducing a_{SiO_2} under the basic slag. This effect, however, has not been understood clearly.

Standing on this viewpoints, the study has been made of the SiO equilibrium for 18Cr-8Ni melt, and also of the effect of crucible materials and that of slag composition on the deoxidation power of silicon.

The results are summarized as follows:

(1) The experimental equations for Si-O deoxidation equilibrium for 18Cr-8Ni stainless melt are given as follows.

$$\log K_{\text{Si}} = 19\,690/T + 5.914 \pm 0.041 \quad \dots\dots\dots (1)$$

(using $\log f_{\text{O}}^{\text{r}} = -0.040 [\% \text{Cr}]$)

$$\log K_{\text{Si}} = -31\,740/T + 12.347 \pm 0.041 \quad \dots\dots\dots (2)$$

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

The value of $\log K_{\text{Si}}$ at 1 600°C accords well with that of the equation for Fe-Si-O system recommended by GAKUSHIN (Japan Society for the Promotion of Science, 19th Committee).

(2) As to the effect of crucible materials on the deoxidation power of silicon, it is increased by the use of the CaO and CaO-SiO₂ crucible, and the effect of Al₂O₃ crucible is considerably small. The effect of MgO and ZrO₂ crucibles is larger than that of Al₂O₃ crucible but smaller than that of CaO crucible.

(3) The deoxidation equilibrium of silicon under the CaO-SiO₂-Al₂O₃ (sat.) slag has been measured at 1 600°C, and the relation between the (%CaO)/(%SiO₂) and a_{SiO_2} has been determined. The result indicates that the oxygen value by silicon deoxidation is greatly influenced by the basicity of co-existing slag and that the observed values of a_{SiO_2} are larger than the ones estimated from the slag composition.

(4) From the above mentioned results, it can be concluded that the deoxidation power of silicon in the actual stainless steel melt is increased by using the basic slag. However, it seems to be difficult to attain the equilibrium oxygen value that accords with the value of a_{SiO_2} expected from the slag composition.

(Received Jan. 23, 1974)

1. 結 言

ステンレス鋼の製鋼操業で脱酸は一般に Si, Al, Ti, Ca 等の元素が単独に, あるいは複合脱酸剤として使用されているが, 特に Si が一般的である. Si は塩基性スラグの併用とあいまって脱酸能が増加することが知られている. ステンレス鋼の製鋼操業は, 一般に塩基性炉で行なわれ, 精錬末期の脱酸工程は塩基性スラグのもとで行なわれる. また出鋼作業にあたっては塩基性スラグとともに取鍋に移湯され, このときのスラグ・メタルの良好なミキシング効果もあり, Si の脱酸能に及ぼすス

ラグの影響は無視しえないと考えられる. しかしながら従来これに関しては研究実績がなく, 塩基性スラグが Si の脱酸能にどのような効果があるのか不明の点が多い. RAMACHANDRAN¹⁾ らはスラグは雰囲気の影響を大きく受けるものとし, スラグよりも介在物との脱酸平衡を考えている.

以上の観点から本研究はまずステンレス鋼の Si の脱

* 昭和 48 年 11 月本会講演大会にて発表
昭和 49 年 1 月 23 日受付

** 日本冶金工業(株)川崎製造所 工博

*** 日本冶金工業(株)川崎製造所

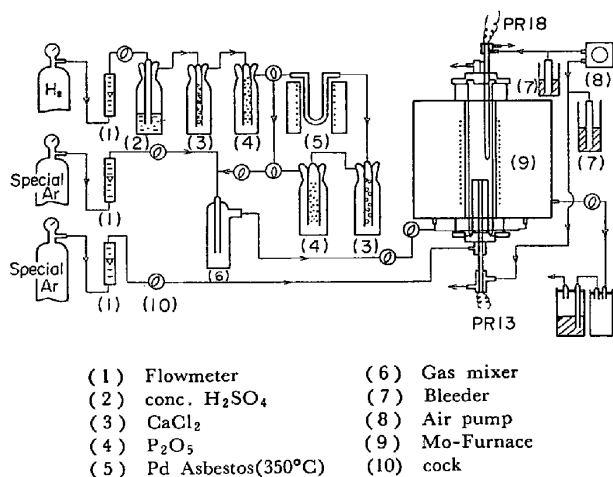


Fig. 1. Schematic diagrams of the apparatus.

酸平衡を測定し、更にこれに及ぼす溶解るつぼ材質、CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグと共に溶解した場合の影響を検討し、ステンレス製鋼操業におけるスラグの役割を明確にすることを目的とした研究を実施した。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

実験装置図を Fig. 1 に示す。大別してガス洗浄系(H₂)と Mo 抵抗炉からなっている。ガスは市販の Special Ar, H₂ ガスも市販ボンベ詰を使用した。

Mo 抵抗炉は、2mmφ の Mo 線を外径 80mm の炉心管(アルミナ C-C 管)に約 18m 巻き、この抵抗熱によつて加熱する。負荷電源は単相 200V、炉の電気容量(トランス容量)は 8kVA である。反応管は Degussa 製アルミナ管(50ID×60OD×700H)を用いた。

炉の温度調節は、SCR 電圧調整器を用いて、電流出力形 PID 調節計によつて行なつた。(実験では 1580±1°C にコントロールできた。)

なお、この制御装置の熱電対は PR 18(Pt. 6%Rh-Pt. 30%Rh)熱電対を用いた。温度をより正確に読み取るために Fig. 2 に示すように炉体下部より PR 13(Pt.-Pt. 13%Rh)熱電対を反応管内に差込みるつぼ底に接して測温した。また 5 heat ごとに Pd 点で、Wire method により補正した。

反応管内の温度分布を Fig. 2 に示す。均熱帯は、1587±2°C で 60mm、1585±4°C で、100mm で、温度が低い程、均熱帯は広がる。

使用するつぼの寸法は Table 1 に示す。

2.2 実験方法

電解クロム、電解ニッケル、電解鉄を 18Cr-8Ni 組成に配合して真空誘導炉で溶解鑄造し、27~18mmφ に鍛造、黒皮を研削して 25~15mmφ (一部 15φ) の供

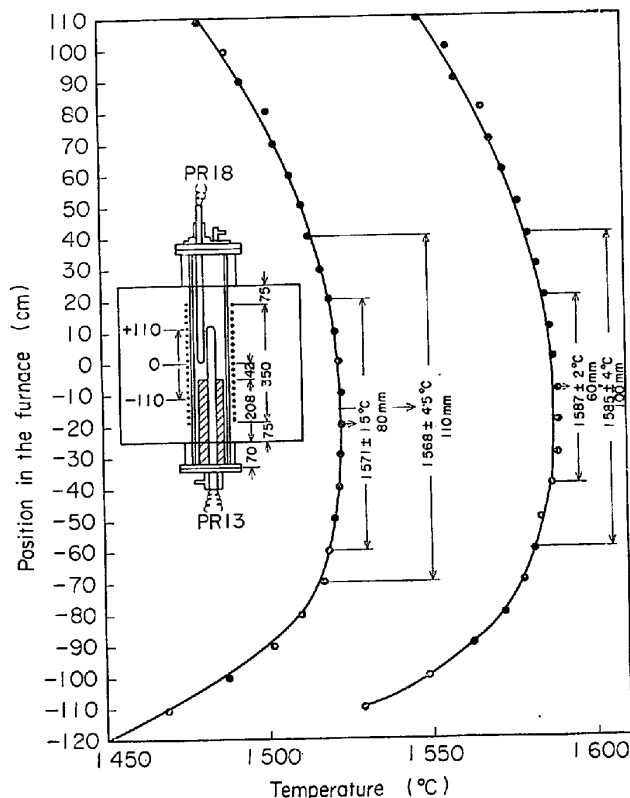


Fig. 2. Temperature distribution in the Mo furnace.

Table 1. Crucible dimension.

Crucible		Dimension
SiO ₂	quartz glass	33OD×30ID×60H
Al ₂ O ₃	SSA-H	30 × 23 × 150
	TODA SA-(II)	35 × 28 × 150
MgO	TODA F.G	30 × 24 × 50
ZrO ₂	TODA ZRP	34 × 28 × 120
CaO	home-made	27 × 16 × 28

試材をつくつた。Cr 量が低い母合金の場合は、電解クロムを添加してほぼ 18Cr-8Ni の組成になるよう調整して使用した。

なお調整した母合金の組成はおよそ次のようなものである。

C	Si	Mn	P	Ni	Cr	N	Al (%)
0.03	0.10	0.05	0.010	8	18	0.010	0.010

Si 脱酸平衡実験：この母合金と酸化第二鉄一級試薬(450 ppm O 相当量)を各種るつぼに装入し、Ar 気流中で溶解する。所定の温度に達して 15 min 保持してからフェロシリコン(市販：64.1%Si)を添加し、これを実験開始点とする。

所定温度で所定時間保持した後、内部を Ar で置換した石英管(内径 5 mm)で吸上げ水中にて急冷し、分析試料とする。

Table 2. Interaction parameter.

i	C	Si	Ni	Cr	O
e_{Si}^i e_O^i	0.24 ⁷⁾ -0.421 ⁴⁾	(3910/T - 1.77) ⁷⁾ -0.137 ⁴⁾	0.005 ⁷⁾ 0.005 ³⁾	0 ³⁾ *	-0.24 ⁴⁾ (-1750/T + 0.76) ⁴⁾

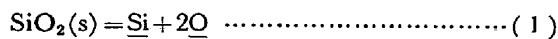
[N.B] * $\log f_{Si}^O = -0.040 [\%Cr]^{3)}$
 $\log f_{Si}^O = -(369/T - 0.137) [\%Cr] + 0.0024 [\%Cr]^{1.75^2)}$

平衡時間は、各種るつぼについて、あらかじめ、フェロ・シリコン添加後の Si, O の経時変化をみて、O 値、 $[\%Si] \times [\%O]^2$ が一定になる時間を測定し、それより 1hr ないし 1.5hr 延長したものを平衡時間とした。

分析試料は、O, N 以外は切粉にし、JIS 法によつて化学分析した。

3. 実験結果および考察

ステンレス鋼における Si の脱酸平衡は (1) 式で与えられる。



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

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液を基準とした活量であり、また a_{SiO_2} は固体 SiO_2 を基準にとつた活量である。

次に a_{Si} , a_O はそれぞれ WAGNER による次の式から求められるものとする。

$$a_{Si} = f_{Si}^O \cdot f_{Si}^{Ni} \cdot f_{Si}^{Cr} \cdot f_{Si}^O \cdot [\%Si] \dots (3)$$

$$a_O = f_O^O \cdot f_O^{Ni} \cdot f_O^{Cr} \cdot f_O^O \cdot [\%O] \dots\dots (4)$$

Table 2 に示す相互作用助係数を使用して (5) 式を整理すると、

$$\log K_{Si} (= a_{Si} \cdot a_O^2 / a_{SiO_2}) = (3910/T - 2.044) [\%Si] - 0.602 [\%C] + 0.015 [\%Ni] - 0.08 [\%Cr] + (-3500/T + 1.28) [\%O] + \log [\%Si][\%O]^2 \dots\dots\dots (2)$$

(ここでは $e_{Si}^O = -0.040$ を使用)

ここで、 K_{Si} は (1) 式の平衡定数である。Fe-Si-O 系では従来から多くの研究がなされ、学振 19 委では次式⁴⁾を推奨している。

$$\log K_{Si} (= a_{Si} \cdot a_O^2 / a_{SiO_2}) = -30720/T + 11.76 \dots\dots\dots (6)$$

ステンレス鋼組成 (18Cr-8Ni) において、(3), (4) 式が成立つとすれば、(5) 式で求めた K_{Si} は、(6) 式に一致するはずである。

これについて、不破ら³⁾ は、10%Cr, 5%Ni までなら³⁾⁴⁾式が適用できるとし、瀬川⁵⁾ は 18%Cr, 8%Ni でも、同式が成立すると報告している。

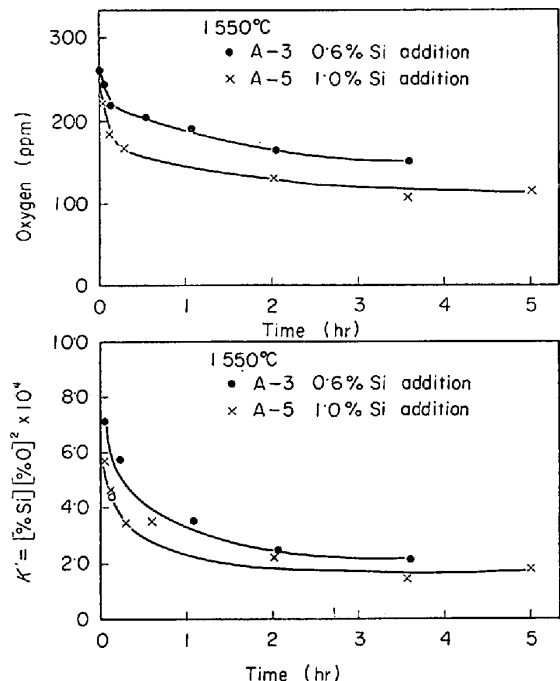


Fig. 3. Deoxidation curves with silicon in silice crucibles for 18Cr-8Ni melts at 1550°C.

そこで本実験では、まずステンレス鋼組成における Si の脱酸平衡をシリカルつぼを用いて測定し K_{Si} を求め、これを基にして更にシリカ以外の他のるつぼ材質 (ライム、マグネシヤ、アルミナ、ジルコニヤなど) 中で溶解し、更にアルミナるつぼ中において塩基度を変化させたスラグを共存させた溶解を行い同組成メタルと平衡する a_{SiO_2} の値を検討し、ステンレス鋼浴に対する Si の脱酸能に対し総合的な検討を行なうことにした。

3.1 ステンレス鋼における Si の脱酸平衡

18-8 組成での Si の脱酸平衡式を求めるために、予め真空溶解後鍛造して丸棒にした供試材を約 200g と、 Fe_2O_3 0.3g をシリカルつぼ (透明石英管の一端を封じたもの) に入れ、Mo 抵抗炉で溶解し、所定温度 (1510, 1550, 1575, 1600°C) になつてからフェロシリコンを添加して (Si 添加量 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%), 脱酸平衡実験を行なつた。Fig. 3 に示すようにフェロシリコン添加後約 3hr で平衡に達したが安全を期して、5hr

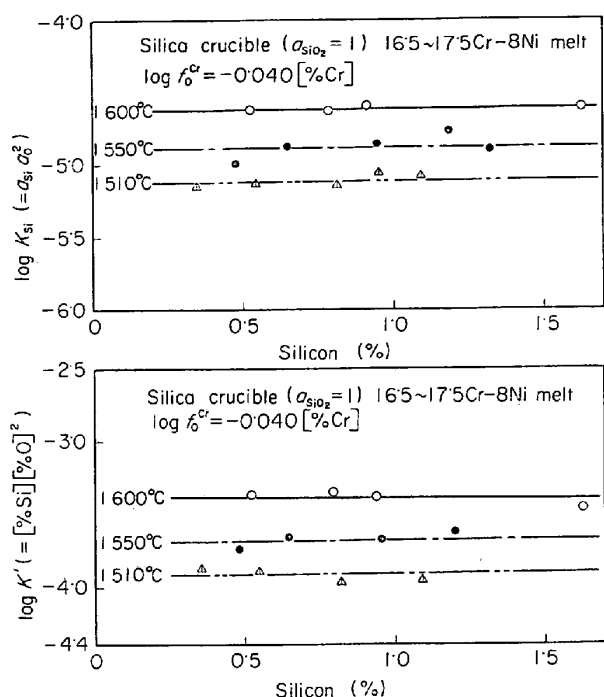


Fig. 4. The effect of silicon content on the equilibrium constant, K_{Si} and the product, K'_{Si} for 16.5~17.5Cr-8Ni melt with silica crucibles.

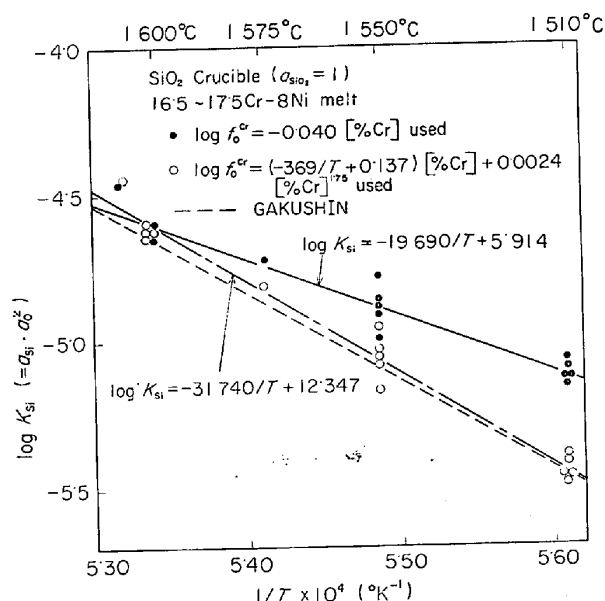


Fig. 5. Comparison of the results for $\log K_{Si}$ ($=a_{Si} \cdot a_{Si}^0$) calculated with various thermochemical data and GAKUSHIN's data.

の平衡時間を与えた。分析試料は、フェロシリコン添加後 4.5hr と 5hr 後に内部を Ar で置換した石英管で吸引採取し、水中に急冷した。

実験結果について、以下に述べる。

Fig. 4 は Si 濃度に対して $\log K_{Si}$ および $\log K'_{Si}$ を示したもので、Si 濃度 0.3~1.6% の領域で一定であ

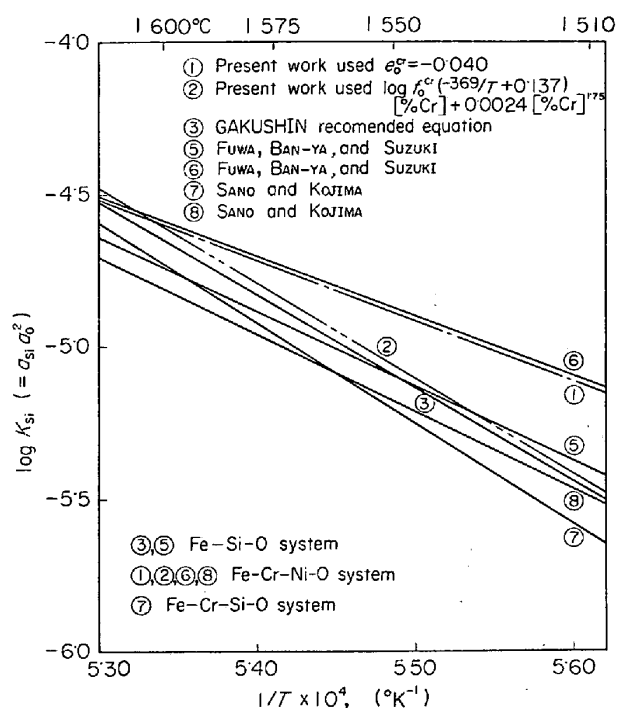


Fig. 6. The effect of temperature on the equilibrium constant, $K_{Si} = a_{Si} \cdot a_{O}^2$.

る。Fig. 5 に $\log K_{Si}$ と $1/T$ の関係を示す。ステンレス鋼は Cr 濃度が高いので、 $\log f_0^{Cr}$ の値いかんで $\log K_{Si}$ が大きく異なる。それで温度勾配のある小島、佐野のデータ²⁾、 $\log f_0^{Cr} = (-369/T + 0.137)[\%Cr] + 0.024$ [%Cr]^{1.75} (ただし、このデータの測定温度範囲は 1600~1700°C) と、鈴木、万谷、不破のデータ³⁾、 $\log f_0^{Cr} = -0.040$ [%Cr] (1550~1650°C の測定温度範囲では、 $\log f_0^{Cr}$ の温度依存性はない) を使用して計算した本実験の $\log K_{Si}$ をそれぞれ $1/T$ に対しプロットした。最小自乗法で整理すると、それぞれ次のようになる。

$\log f_0^{Cr} = -0.040$ [%Cr] を使用すると

$$\log K_{Si} (=a_{Si} \cdot a_{Si}^0 / a_{SiO_2}) = -19690/T + 5.914 \pm 0.041 \dots\dots\dots (7)$$

$$r^{**} = -0.9724$$

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

$$\log K_{Si} (=a_{Si} \cdot a_{Si}^0 / a_{SiO_2}) = -31740/T + 12.347 \pm 0.041 \dots\dots\dots (8)$$

$$r^{**} = -0.9906$$

1600°C ではどちらを使用しても全く一致しているが (それぞれ $\log K_{Si} = -4.6272, -4.6253$)、それ以外の温度では 1600°C から上下に離れる程、両者の差が大きくなる。

このようにして求めた $\log K_{Si}$ を従来の研究と比較すると、Fig. 6 のようになる。この図において $\log f_0^{Cr} =$

Table 3. Comparison of $\log k_{Si}$ at 1600°C.

	e_{O}^{Cr} or $\log f_{O}^{Cr}$	$\log k_{Si}$	Metal composition
Present study	$e_{O}^{Cr} = -0.040^{3)}$	-4.627 ± 0.014	(17-17.5)Cr-8Ni
	Kojima et al's $\log f_{O}^{Cr2)}$	-4.625 ± 0.014	
SEGAWA et al ⁵⁾ SANO et al ²⁾ FUWA et al ³⁾	$e_{O}^{Cr} = -0.039^{6)}$ Kojima et al's $\log f_{O}^{Cr}$ $e_{O}^{Cr} = -0.040$	-4.64 ± 0.02 -4.80 -4.55	18Cr-8Ni 18Cr-9Ni 17Cr-8Ni
GAKUSHIN ⁴⁾	—	-4.64	Fe-Si-O system

-0.040 [%Cr] を使用した場合、 $\log K_{Si}$ は、不破らのデータ³⁾ (参考文献³⁾ の Fig. 10 より本実験と同一組成における 1550, 1600, 1650°C の3点の実験値を最小自乗法で整理した式) と非常によく一致し、一方、佐野ら²⁾ の $\log f_{O}^{Cr}$ を使用すると、学振推奨値 (ただし、Fe-Si-O 系)⁴⁾ によく一致している。

前述したように、ステンレス鋼は他の合金元素よりほかに Cr 濃度が高いので、他の相互作用よりも、 $\log f_{O}^{Cr}$ が本系の平衡定数におよぼす影響は著しい。それで、従来からこの値について検討されており、1600°C においては各研究者の値は、ほぼ一致している。

ちなみに 1600°C におけるステンレス鋼 (18Cr-8Ni 組成) の $\log K_{Si}$ を種々の測定者の e_{O}^{Cr} 値を用いて計算した結果を Table 3 に示す。本実験結果を含めてこれらの値を比較してみると 1600°C においてはほとんど一致した値となり、本実験結果、瀬川ら⁵⁾ の実験で得た $\log K_{Si}$ (at 1600°C) は実験誤差範囲内で Fe-Si-O 系の学振推奨値によく一致しており、この組成まで (3)、(4) 式が適用できると言える。

1600°C における $\log f_{O}^{Cr}$ は各研究者の間でほぼ一致した値を見ている²⁾ が、これ以外の温度については、その値はまちまちで、 $\log f_{O}^{Cr}$ に温度依存性があるためなのかどうか、例えば、前述したごとく小島ら²⁾ は 1600~1700°C の範囲で温度依存性を加味した $\log f_{O}^{Cr}$ を出しており (ただし、Cr<14%)、CHIPMAN ら⁷⁾ も Cr=25~40% の高クロム濃度領域で、1550~1650°C で温度依存性があるグラフを発表している。また、中村ら⁸⁾ も温度依存性のある値を出している。本実験においても、佐野らの温度依存性のある $\log f_{O}^{Cr}$ を使用すると、 $\log K_{Si}$ は学振推奨値によく一致するようになる。しかしいずれにせよ、1600°C 以外での $\log f_{O}^{Cr}$ のは少ないので、どれが最も妥当な値なのかわからない。一方、ステンレス鋼精錬においては、酸素吹精後には鋼浴温度は、2000°C を越えることもあり、浴鋼は 1500~2000°C の温度範囲で精錬が行なわれているので、この全温

度領域における正確な $\log f_{O}^{Cr}$ のデータが望まれる。

3.2 Si の脱酸平衡に及ぼするつば材の影響

Si の脱酸平衡に及ぼするつば材質の影響について、Fe-Si-O 系ではすでに知られている⁹⁾¹⁰⁾。

本実験では、18-8 組成のステンレス鋼浴で、るつば材質の影響を調べた。材質は CaO, CaO-SiO₂ (80/20), CaO-CaF₂ (10~15%CaF₂), Al₂O₃, MgO, ZrO₂ の6種で、その寸法等については、Table 1 に示した。

実験方法は、SiO₂ るつばの場合と同じである。保持時間は、フェロシリコン添加後の O の経時変化を調べたところ、添加後 4hr~4.5hr でほぼ一定値になったので、5~6hr とした。脱酸平衡実験は、1510, 1550, 1600°C で行ない、次の (9) 式より SiO₂ の活量を求めた。

$$\log a_{SiO_2} = \log a_{Si} \cdot a_{O}^2 - \log K_{Si} \dots\dots\dots (9)$$

(ここで $\log K_{Si}$ は (7) 式を用いた)

その結果を Table 4 に一括して示す。CaO および CaO 系のるつばにおいて a_{SiO_2} が最も低く、Al₂O₃ るつばの場合は最も高い。MgO, ZrO₂ るつばはその中間に位置する。

これらの結果から、るつば材質によつて Si の脱酸力が著しい影響を受けることがわかる。この現象については、これまで脱酸生成物である SiO₂ がるつば壁に衝突し、そこで反応吸収されるために、SiO₂ の活量が減少し、Si の脱酸能力が増すという考え方が一般的である⁹⁾。

Table 4 に示した本実験データにおいても各種るつばによる Si の脱酸力の差異については、従来の考え方で説明されよう。

Table 4 に示すように同じ材質のるつばにおいても、温度、Si% によつて a_{SiO_2} が若干異なっている。温度が低くなるにつれ、 a_{SiO_2} が大きくなる傾向があり、また、Si% が高いと a_{SiO_2} が大になる傾向がある。これも速度論的な因子を考えればうなずけることで、温度が低いと、脱酸生成物である SiO₂ とるつばの反応速度が遅く、また、フェロシリコン添加前の酸素含有量は、等

Table 4. Activities of silica for various crucibles.

Crucible materials	a_{SiO_2} (Si % in melt)		
	1 600°C	1 550°C	1 510°C
CaO	0.002 ₀ (0.42) 0.004 ₀ (0.55)	0.005 ₅ (0.63)	0.008 ₆ (0.26) 0.007 ₅ (0.77)
CaO-SiO ₂ CaO/SiO=80/20	0.005 ₅ (0.23) 0.008 ₅ (0.23)	0.003 ₆ (0.20) 0.022 ₄ (0.47) 0.016 ₁ (0.69)	0.008 ₀ (0.36)
CaO-CaF ₂ (85CaO-10CaF ₂)		0.007 ₂ (0.14) 0.010 ₃ (0.36) 0.019 ₃ (0.37)	
CaO-CaF ₂ (77CaO-15CaF ₂)		0.027 ₇ (0.60)	
Al ₂ O ₃	0.12 ₄ (0.42) 0.41 ₆ (1.26)	0.24 ₁ (0.42) 0.24 ₁ (0.51) 0.55 ₇ (1.05) 0.20 ₄ (1.29)	0.25 ₀ (0.49) 0.51 ₄ (1.40)
MgO	0.027 ₈ (0.38) 0.17 ₅ (1.02)	0.022 ₆ (0.37) 0.038 ₆ (0.41)	0.085 ₃ (0.33) 0.11 ₄ (0.92)
ZrO ₂	0.051 ₂ (1.03)	0.041 ₆ (0.43) 0.088 ₆ (1.09)	0.033 ₅ (0.54)

Table 5. Synthetic slag composition used for present work.

	Experimental series	% CaO	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% C
①	B-1~B-3	30.1	8.5	57.6	0.040
②	B-4~B-6	26.8	12.8	56.7	0.024
③	B-7~B-9	24.6	18.0	54.0	0.026
④	B-10~B-12	22.8	24.4	48.5	0.023
⑤	B-13~B-15	21.0	31.7	44.6	0.018
⑥	B-16~B-18	14.5	37.9	43.8	0.022

しいので、Si 添加量の多いヒートほど SiO₂ の生成量が多く、それだけのつばに反応吸収される速度が遅くなるため、平衡時間として与えた 5~6hr 内では、まだ完全に平衡まで達していないものと思われる。

3.3 ステンレス鋼浴の Si 脱酸平衡におよぼすスラグ組成の影響

ステンレスの脱酸平衡に及ぼすスラグ組成の影響を調べるため、まず予備実験として、50CaO-50SiO₂ スラグをとりあげ、ZrO₂ るつば、MgO るつばにて母合金と共に溶解し、1 600°C で Si を添加し、脱酸平衡を行なった。しかし、ZrO₂、MgO るつば共、スラグに冒され、1hr ともたず失敗した。それで、スラグを CaO-SiO₂-

Al₂O₃ (sat) 系とし、Al₂O₃ るつばを用いて、CaO/SiO₂ を変えたスラグ存在下の Si の脱酸能について調べることとした。

合成滓は市販の CaCO₃、Al₂O₃、SiO₂ 試薬を黒鉛るつばの中で高周波炉にて溶解し、鑄型に注ぎ鉄鉢で粉碎してつくった。その合成滓の組成を Table 5 に示す。

実験は上記のようにして作った合成滓 75g と母合金 200g、Fe₂O₃ 0.3g を Al₂O₃ るつばに入れ、Mo 抵抗炉で、Ar 気流中にて溶解し、1 600°C で 5~10 min 保持してから、フェロシリコンを添加した。ついで石英棒で約 30 秒間攪拌した。このとき、スラグの粘性は非常に高く、また石英棒はスラグにほとんど溶解しなかつた。

保持時間として、2種類のスラグについて、メタル中のOの経時変化を調べたところ、Fig. 7に示すようにほぼ3hrでO量は一定になり、平衡に達したものと推定されたので、以下の実験はすべて5hrの保持時間で行なつ

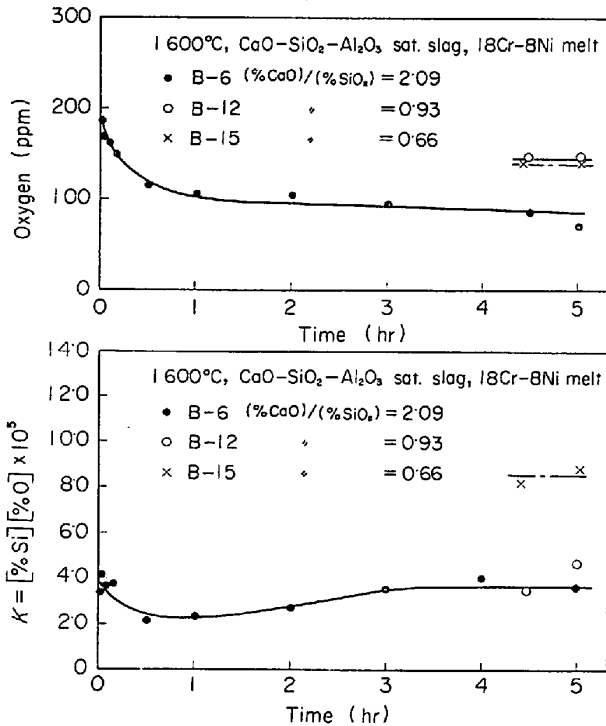


Fig. 7. Deoxidation curves with silicon in alumina crucible covered with CaO-SiO₂-Al₂O₃ sat. slag at 1600°C.

Table 6. Silica activities for various composition of CaO-SiO₂-Al₂O₃ sat. slag as 1600°C.

Heat No	$V = \frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)}$	a_{SiO_2}		n
		\bar{x}	σ	
B-3	3.54	0.038 ₆		1
B-4~B-6	2.09	0.057 ₉	0.009 ₅	3
B-7~B-9	1.37	0.118 ₅	0.019 ₀	3
B-11, 12	0.93	0.180 ₆	0.020 ₄	2
B-13~B-15	0.66	0.199 ₀	0.024 ₀	3
B-16~B-18	0.38	0.487 ₃	0.058 ₆	3

Table 7. SiO₂ activities for CaO-SiO₂-Al₂O₃ sat. slag and slag composition after deoxidation equilibrium experiment.

Heat No	a_{SiO_2}	Slag composition, wt %				
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Cr ₂ O ₃
B-3'	0.049 ₂	27.7	9.0	59.3	0.2	0.6
B-6'	0.068 ₀	23.3	10.0	64.4	0.3	0.4
B-9'	0.12 ₈	10.4	6.4	78.0	0.7	1.0
B-12'	0.21 ₆	10.1	13.4	72.1	0.9	1.1
B-15'	0.30 ₄	11.1	20.0	63.8	0.6	1.6
B-16'	0.49 ₉	8.5	21.4	67.0	0.5	1.4
B-20'	0.0038	34.2	1.9	61.7	0.3	0.3

た。また同一組成のスラグに対し、それぞれ Si% でメタル量の 0.2, 0.5, 0.8% 相当量のフェロシリコンを添加して、計3ヒートずつ平衡実験を行なつた。実験結果は、各組成のスラグについて、(9)式によつて計算した a_{SiO_2} と標準偏差を Table 6 に示す。この時使用した $\log K_{Si}$ は本実験で求めた (7) 式であり、 $\log f_{Si}^0 = -0.040[\%Cr]^3$ を用いて計算した。

Fig. 8 に a_{SiO_2} と $(\%CaO)/(\%SiO_2)$ の関係を示す。 a_{SiO_2} は $(\%CaO)/(\%SiO_2)$ が増加するにつれ減少する。

上記の実験は、母合金、スラグおよび少量の Fe₂O₃ を装入して溶解し、1600°C に達してからフェロシリコンをスラグの上から添加する方法によつて行なつたものだが次に追試として初めからフェロシリコンを装入して溶解し平衡実験を行なつた。その結果を実験終了後のスラグの分析値とともに Table 7 に示す。また先の Fig. 8 に合せて図示する。この図で追試の a_{SiO_2} は若干高い傾向にあるが、先の実験の場合の標準偏差内にありかなりよい一致を示しているものと言える。

さらに CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ下での Si の脱酸

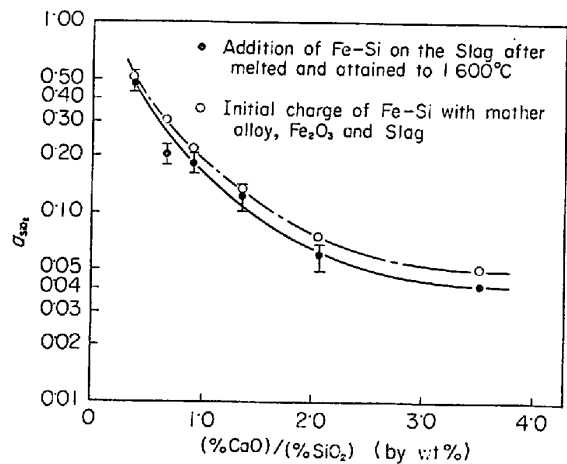


Fig. 8. The effect of the basicity of CaO-SiO₂-Al₂O₃ (sat.) slag equilibrated with liquid stainless steel on the activity of silica.

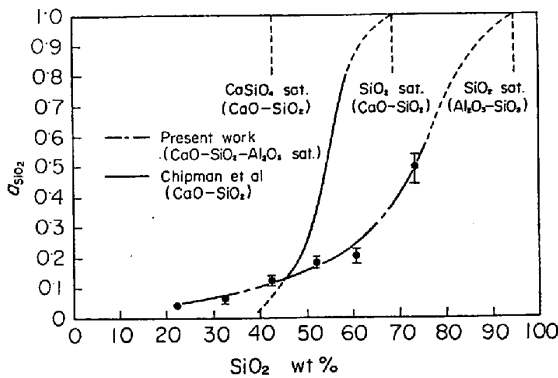


Fig. 9. SiO₂ activities at 1600°C.

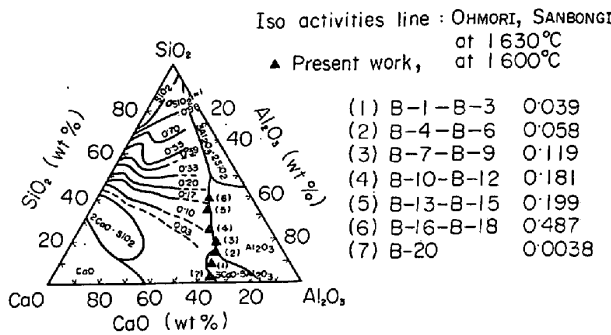


Fig. 10. SiO₂ activities on the system CaO-SiO₂-Al₂O₃.

能の限界を調べるべく、CaO-Al₂O₃ (37-63) 合成滓をつくり追試と同じ方法で脱酸平衡実験を行なった (B-20')。なおこのときの Si 添加量はメタル量の 0.8% である。a_{SiO₂} として 0.0038 を得た。実験後のスラグの分析値は Table 7 に示す。

次に本実験結果を他研究者の結果と比較する。

Fig. 9 は、CHIPMAN ら⁷⁾ の CaO-SiO₂ 系における a_{SiO₂} と比較したものである。本実験は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3 元系なので直接比較するのはあまり意味がないと思われるが、参考として、本実験の、スラグ系における (%CaO) と (%SiO₂) を (%CaO) + (%SiO₂) = 100% として計算した (%SiO₂) に対して、a_{SiO₂} をプロットしたものを同図に示す。

本実験結果は、45%SiO₂ で、CHIPMAN ら⁷⁾ の曲線と交叉し、これより塩基性側では、a_{SiO₂} は高くなり、これより酸性側では、a_{SiO₂} は CHIPMAN らのそれより著しく低い。この図から CaO-SiO₂ 2 元系スラグに、Al₂O₃ を flux として添加した場合のスラグ中の a_{SiO₂} の挙動がわかる。すなわち、Al₂O₃ の両性的挙動が端的にあらわれ、塩基性側では a_{SiO₂} を高め、酸性側では a_{SiO₂} を低くする働きをなすものと推察される。

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの SiO₂ の活量に関しては三本木、大森¹¹⁾ による複電池の起電力の測定から得た研

究結果と、J. CHIPMAN⁷⁾ らの上記スラグ系と炭素飽和溶鉄間の Si の分配平衡から求めた研究がある。両者の測定値は CaO-SiO₂ 二元領域では比較的一致しているが本実験組成である Al₂O₃ 飽和領域では一致せず三本木らの測定値は高い値を報告している。Fig. 10 に三本木らの測定結果の a_{SiO₂} の等括実線を示しこれに本実験結果を合せて図示した。本実験の Si の脱酸平衡から求めた a_{SiO₂} は三本木らの値と比較すると (%CaO)/(%SiO₂) > 1.37 の塩基性側ではほぼ一致するが酸性側では本実験で得た値は大きく、特に (%CaO)/(%SiO₂) = 0.38 では大きく偏移した。又 CHIPMAN らのデータと比較すると一桁大きい値である。本実験の目的はスラグの a_{SiO₂} そのものを測定することを企図したものではないが、このように鋼浴中の酸素量からそれに対応するスラグの a_{SiO₂} を概想した場合同一組成の a_{SiO₂} スラグ組成の a_{SiO₂} の従来の測定値より大きく偏移することは、本実験条件の終末点においても平衡に到達していないとみなされる。佐野²⁾ らはシリカをつぼを用い、SiO₂ 飽和酸性スラグと共存したクロム鋼の平衡実験を行い

$$(\text{CrO}_{2x}) + x[\text{Si}] \rightleftharpoons (\text{SiO}_2) + [\text{Cr}] \quad \dots\dots\dots (10)$$

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

ここで [] は溶鋼中の () はスラグ中の濃度を示す。(10) 式から求めた [Si]-[Cr] および [O]-[Cr] の関係からシリカ飽和酸性スラグと平衡する Fe-Cr 系溶液における [Si] と [O] の平衡関係を求めている。この場合 log K_{Si} は前項 3.1 にてあきらかにしたごとく、シリカをつぼを用いてスラグを使用しないでシリカの飽和条件を設定した著者らの測定結果を含めて Fe-Si-O 系の平衡値に一致したことを考えると、本シリーズのアルミナをつぼ中でスラグと共存させて溶解した場合、アルミナをつぼを用いたことがスラグの a_{SiO₂} に見合う平衡値までの脱酸平衡が達せられなかつた理由とも考えられる。たとえばつぼメルト界面において酸化クロムなどが析出吸着し、局部的にスラグメルトの平衡達成を妨害する要因が存在し、事実上スラグ組成に見合う a_{SiO₂} 値までの平衡到達を不可能にしているのかもしれない。このことに関しては 3.2 項の各種つぼ中での溶衡実験結果で述べたごとく、つぼ壁の界面現象が速度論的な要因から平衡条件の達成に影響をあたえることを示唆した。

以上のことからステンレス鋼の Si 脱酸にあたっては、鋼浴と共存する塩基性スラグによりその脱酸力はいちじるしく強化されるが、その脱酸能はスラグ組成に見合う a_{SiO₂} までの酸素量まで到達することは速度論的要因から期待しえないと考えられる。最後に実操業の観測結果

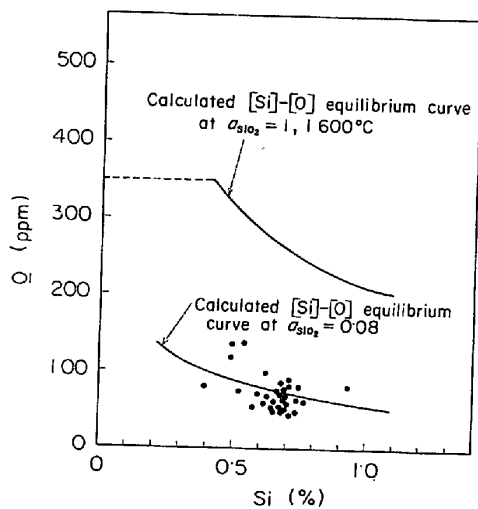


Fig. 11. Relation between oxygen and silicon content of 18Cr-8Ni melt in ladle.

(10 Φ Basic Arc Furnace
Slag composition CaO 40~50%, SiO₂ 20%)

と比較すると Fig. 11 に 10 Φ 塩基性電炉 (マグネシヤライニング) の 18Cr-8Ni 鋼浴の Si 脱酸による精錬完了時の取鍋中の [Si]-[O] の関係を示した。この場合の鋼浴温度は 1550°C~1600°C の範囲であるが図中に 1600°C おける $a_{\text{SiO}_2}=1$ および $a_{\text{SiO}_2}=0.08$ における [Si]-[O] の平衡曲線を併記した。これからあきらかなごとく実操業の場合のスラグは (% CaO)/(% SiO₂) ≥ 2 付近にあるので、従来測定された CaO-SiO₂ 二元系スラグの a_{SiO_2} の値をとると $a_{\text{SiO}_2} < 0.02$ であり、実操業における [Si]-[O] の関係も塩基性スラグの影響を強くうけるが平衡論的にみた場合の脱酸限には到達していないことが示される。

4. 結 論

ステンレス鋼 (18Cr-8Ni) における Si 脱酸平衡を SiO₂ のるつぼを用いて測定し、さらに Si 脱酸平衡におよぼするつぼ材質の影響、CaO-SiO₂-Al₂O₃ (sat.) スラグの影響について実験を行ない次の結果を得た。

(1) ステンレス鋼における Si の脱酸平衡の実験式は次のように示される。

$$\log K_{\text{Si}} = -19690/T + 5.914 \pm 0.041 \quad \dots (a)$$

(ただし $\log f_{\text{Si}}^{\text{O}} = -0.040[\% \text{Cr}]$)

$$\log K_{\text{Si}} = -31740/T + 12.347 \pm 0.041 \quad \dots (b)$$

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

1600°C では $\log K_{\text{Si}}$ は (a), (b) 両式とも全く同じ値になり、Fe-Si-O 系の学振推奨式の値に実験誤差内で一致する。したがって 18Cr-8Ni 組成まで次式は適用できるものと思われる。なお、(b) 式は学振推奨式に

よく一致した。

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

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

(2) CaO, CaO-SiO₂, CaO-CaF₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂ など各種のるつぼを用いて Si の脱酸力を比較した。

CaO および CaO 系るつぼは、 a_{SiO_2} を著しく減少させるが、Al₂O₃ るつぼの影響は比較的小さい。MgO, ZrO₂ るつぼの影響は、これらの中に位置する。また同じ材質のるつぼでも、温度、Si 添加量によつてその影響は異なつたがこれは 5~7hr の反応時間では完全に平衡に達していないためと思われる。

(3) ステンレス鋼における Si の脱酸平衡におよぼす溶鋼と共存する CaO-SiO₂-Al₂O₃ (sat.) 系のスラグ組成の影響についてアルミナ・るつぼを用い 1600°C で実験を行ない a_{SiO_2} と (%CaO)/(%SiO₂) の関係を求めた。

その結果 [O] はスラグの塩基度の上昇と共に低下するがスラグ組成に見合う a_{SiO_2} 値までの平衡条件まで到達しないことが確認された。この理由としてはたとえはるつぼ壁面でスラグメルト間の平衡達成を妨害する要因の存在を示唆した。

(4) 以上のことからステンレス鋼の塩基性製鋼操業における Si の脱酸力は共存する塩基性スラグにより強化されその影響は無視できないが、スラグメルト反応から期待される酸素値までの平衡条件は達成しえないものと結論される。

終わりに臨み、本研究の実施中有益な討論・ご教示をいただきました Union Carbide 社, Ferroalloy Division, Dr. D. C. HILTY, 名古屋大学教授坂尾弘博士に深く謝意を表します。

文 献

- 1) R. A. WALSH, S. RAMACHANDRAN, and J. C. FULTON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1380
- 2) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 888
- 3) 鈴木, 万谷, 不破: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20
- 4) 学振 19 委編: 製鋼反応の推奨平衡値 (日刊工業新聞社), (1968)
- 5) 千野, 中村, 常富, 瀬川: 学振 19 委 8376(S 42. 2.14)
- 6) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 7) J. F. ELLIOTT, et al.: Thermochemistry for Steelmaking (I) AIME (1963), p.551
- 8) Proc. ICSTIS, (1971), p. 456 suppl. Trans. ISIJ
- 9) 横山, 大井: 鉄と鋼, 55 (1969) p. 454
- 10) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967) p. 1569
- 11) 三本木, 大森: 日本金属学会誌, 21 (1957) p. 296