

製鋼過程に於ける Cr の挙動に就いての 二三の考察

渡部 秋行* 伊達山 静雄** 鈴木 禎一***
岡本 暎夫****

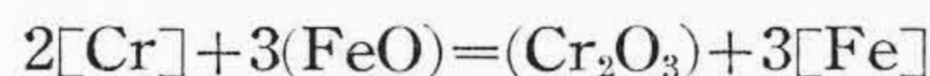
Some Considerations on the Behaviours of Chromium in the Steelmaking Process

By Toshiyuki Watanabe, Shizuo Dateyama, Teiichi Suzumoto
and Akio Okamoto
Yasugi Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The behaviours of chromium in steel molten under the existence of basic slag in the electric arc furnace were studied, and the results obtained are as summarized below.

1. The chromium reaction under the basic slag appeared to be:



The effect of temperature on the relation was derived and could be defined by the equation:

$$\log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{C}]^3}{[\text{Cr}]^2} = \frac{62500}{T} - 34.57$$

2. The relation between the oxidation ratio of chromium contained in the charging materials and the carbon content at melt-down was made evident from the above chromium reaction.

3. The new refining method without oxidation of chromium in the oxidizing period was tested and good results were obtained.

In addition, it was found that the chromium reaction between acidic slag and molten steel was related to the basicity of slag.

〔I〕 緒 言

特殊鋼にとって Cr は極めて重要な合金元素であつて、多くの特殊鋼に含まれている。特殊鋼熔製に当つては含 Cr 循環鋼を製鋼原料として使用せざるを得ない場合が多い。

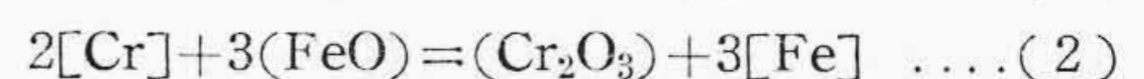
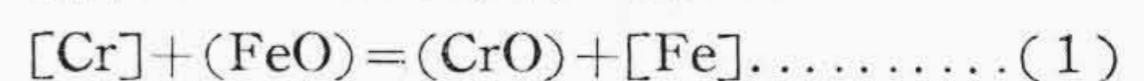
石塚氏⁽¹⁾によると塩基性電気炉に於ては、Cr が装入原料中、酸化期或は還元精錬期に存在する場合鋼中の非金属介在物は少いという結果を得ている。然し乍ら製鋼原料中に Cr が存在する場合は、熔落時の熔鋼の Cr 含有量も高く酸化精錬を妨害し脱磷、脱ガス不十分で非全属介

在物の増加、白点の生成等の悪影響があるので一般に装入原料中の Cr 量には制限が加えられていた⁽²⁾。

著者等は製鋼過程に於ける製鋼原料中に存在する Cr の挙動に就て考察し、或程度の含 Cr 循環鋼使用の可能性を見出し得たのでその結果について報告する。

〔II〕 塩基性滓下の Cr の平衡

熔鋼、熔滓間の Cr 平衡関係に就いては



(1), (2) 式の二つの反応が考えられる。一般には塩基性滓下では(2)式に従うといわれている。この Cr の反応

* ** *** **** 日立製作所安来工場

に就いては M. Hauk⁽³⁾, G. Rockrohr⁽⁴⁾, H. Malcor⁽⁵⁾, W.B. Lawrie⁽⁶⁾, P. Bremer⁽⁷⁾, 松浦氏⁽⁸⁾ 等によつて報告されているが断片的なものである。

平衡恒数の温度函数については Chipman⁽⁹⁾ は酸化クロムの還元平衡の測定結果から

$$\log \frac{1}{[\text{FeO}]^3[\text{Cr}]^2} = \frac{41050}{T} - 6.21$$

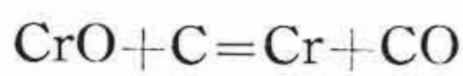
を求め、斎藤氏⁽¹⁰⁾ は実験室的に

$$\log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{[\text{Cr}]^2(\text{FeO})^3} = \frac{15000}{T} - 10.0$$

を得ている。E. Plöckinger⁽¹¹⁾ も同じく

$$\log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{Fe}]^3}{[\text{Cr}]^2(\text{FeO})^3} = \frac{19550}{T} - 6.21$$

を求めている、唯 D.C. Hilty⁽¹²⁾ のみは



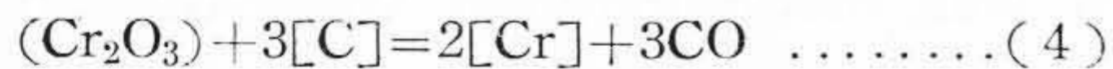
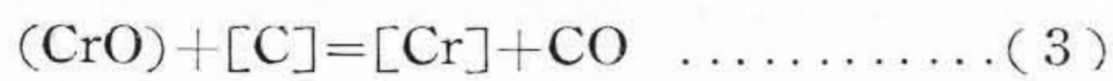
に従うものとし

$$\log \frac{\% \text{Cr}}{\% \text{C}} = -\frac{15200}{T} + 9.46$$

なる関係があると報告している。

熔鋼中の [Cr] と反応する熔滓中の (FeO) は分析結果から得られたものでなくその温度に於ける遊離状態の FeO とした方が妥当であつて、遊離の FeO は成分分析結果から河合氏の方法⁽¹³⁾、Schenck の方法⁽¹⁴⁾ 等によつて計算する方法があるが信頼度が問題であり、又熔鋼中の酸素分析についても種々分析法があるがその精度の点に疑問の余地がある。

熔滓中の (FeO) は熔鋼中の [C] とも平衡関係にあるので (1), (2) 式は (3), (4) 式の如く考えてよい。



製鋼過程に於て可成りの量の Cr を含み Si, Mn 等の含有量少い場合、熔滓中の (FeO) は熔鋼の [Cr] 或は [C] とは異相であるため、平衡状態に達し難いが [Cr]—[C] については或る程度の平衡関係が認められると考える。

装入原料中 Cr 量 0.45%~1.68%, C 量 0.50~1.00% の自動車用鋼、肌焼鋼、強靱鋼熔製時に於ける熔落、熔落除滓前、酸化末期より熔鋼、熔滓を 84 試料採取し、成分分析を行つて

$$\log \frac{(\text{CrO})[\text{C}]}{[\text{Cr}]}, \quad \log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{C}]^3}{[\text{Cr}]^2}$$

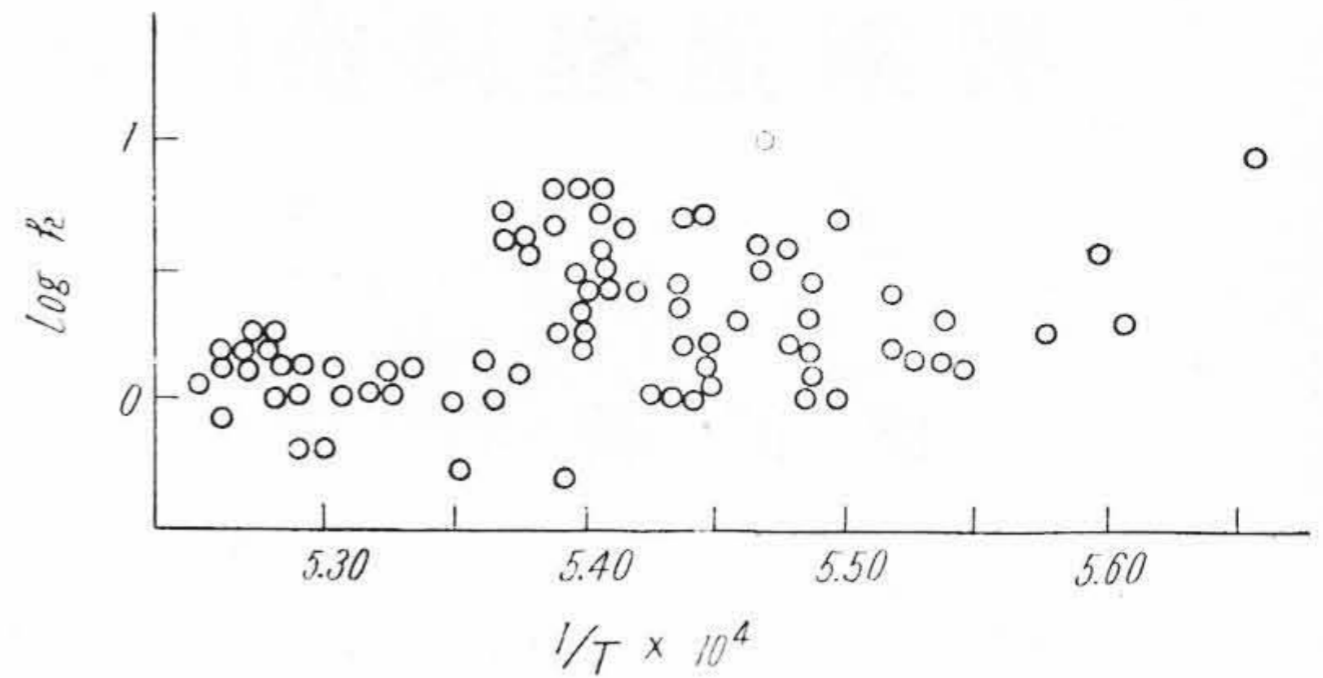
を求め光高温計で測定した $\frac{1}{T}^\circ\text{K}$ との関係を図 1, 2 図に示す。

図より明らかな如く

$$\log \frac{(\text{CrO})[\text{C}]}{[\text{Cr}]}$$

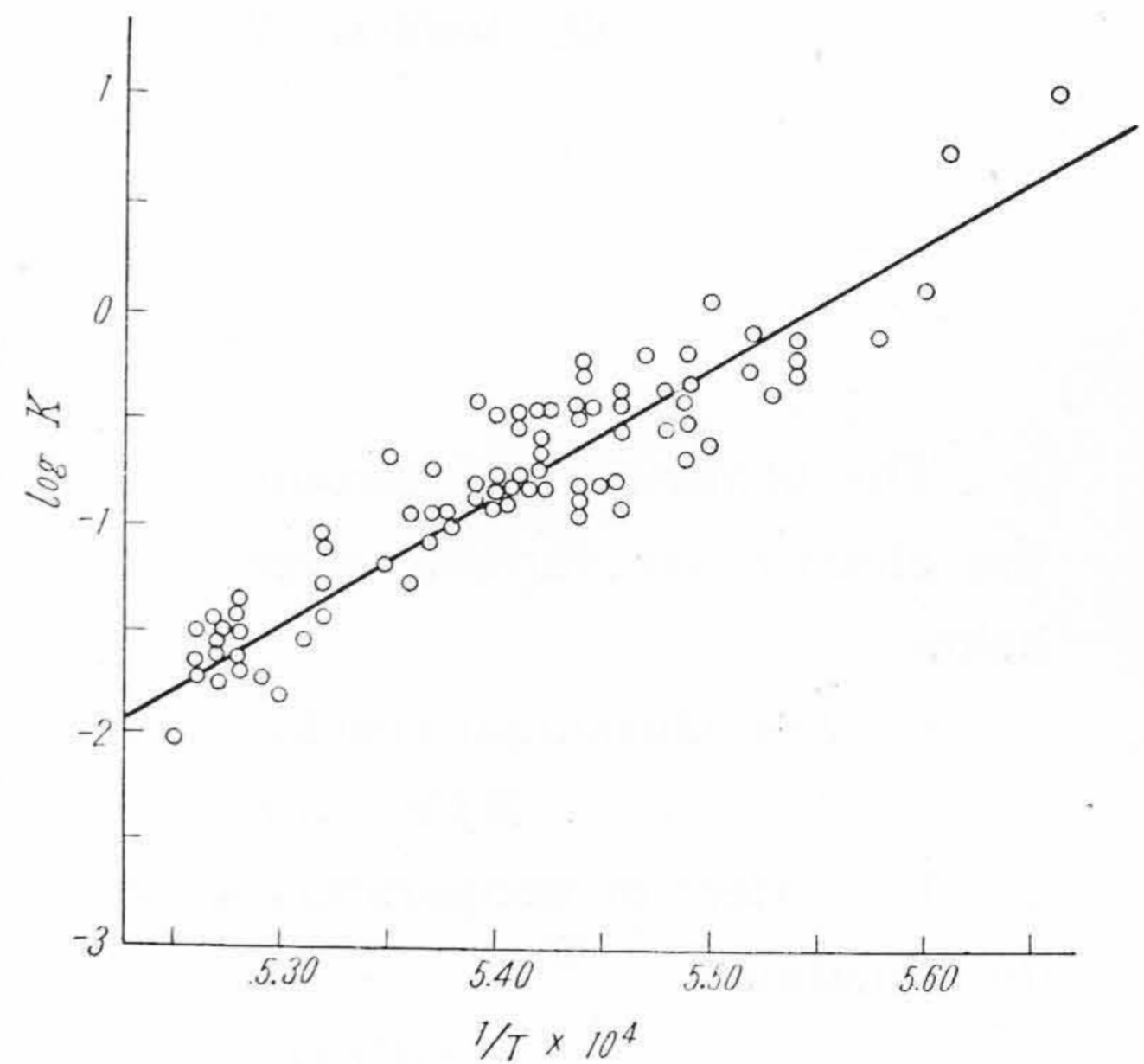
については関係が認められないが、

$$\log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{C}]^3}{[\text{Cr}]^2}$$



第 1 図 log k と 温度 と の 関 係

Fig. 1. Relation between log k and the Reaction Temperature



第 2 図 log K と 温度 と の 関 係

Fig. 2. Relation between log K and the Reaction Temperature

については $\frac{1}{T}^\circ\text{K}$ との間に或る関係がある。即ち塩基性滓下に於て Cr は (4) 式即ち (2) 式に従うものとした方が妥当である。

$$\log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{C}]^3}{[\text{Cr}]^2}$$

の温度函数を求めると次の如くである。

$$\log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{C}]^3}{[\text{Cr}]^2} = \frac{62500}{T} - 34.57 \pm 0.2$$

但し ± 0.2 は信頼限界 95% の値である。

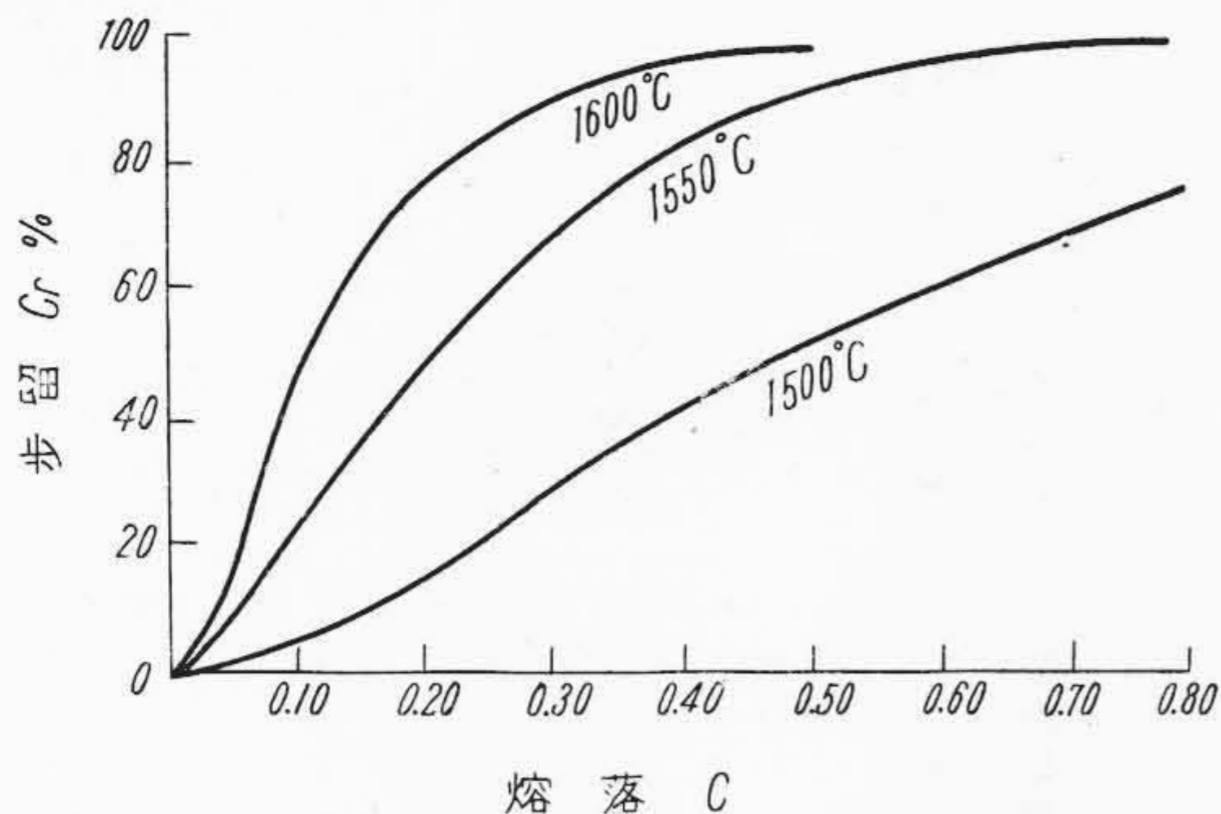
〔III〕 熔解期に於ける Cr 歩留

装入原料中の Cr 含有量 = A kg, 熔鋼量 = M kg, 熔滓量 = S kg, $\frac{152}{104} = \alpha$, $\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{C}]^3}{[\text{Cr}]^2} = K$, 熔落時の装入原料中の Cr 歩留 = y とすると次の関係がある。

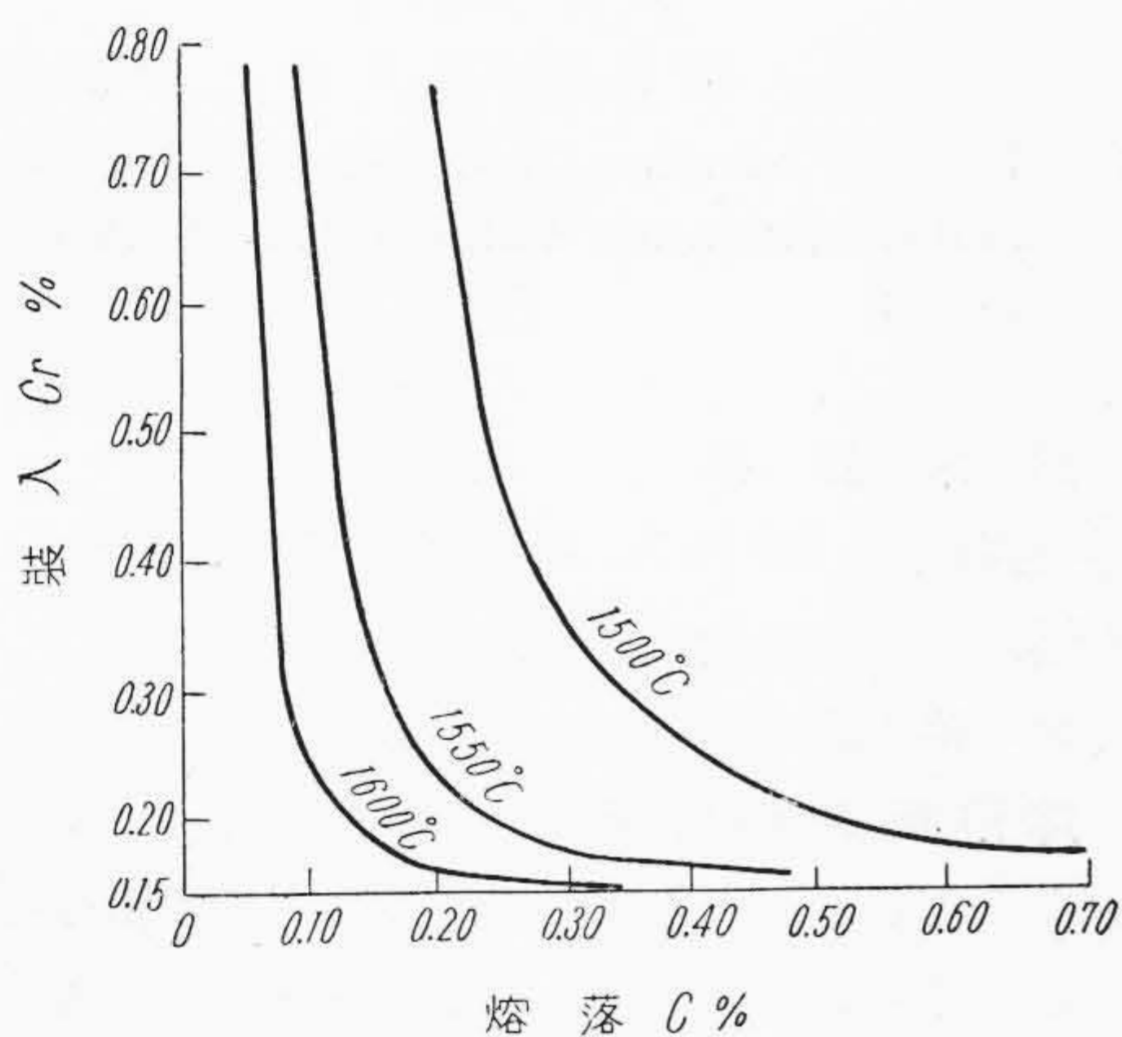
$$K = \frac{100\alpha(1-y)A/S \times [\text{C}]^3}{(100yA/M)^2}$$

$$100ASKy^2 + \alpha M^2 C^3 y - \alpha M^2 C^3 = 0$$

実際操業に即して 熔鋼量 M = 6,000 kg, 熔滓量 S =



第3図 熔落 C による熔解期 Cr 歩留
Fig. 3. The Influence of Melt-down C Content on Cr Oxidation Ratio at the Melting Period



第4図 熔落 Cr 0.15% となる装入 Cr 量
Fig. 4. Charged Cr Content which is Oxidized to 0.15% Cr at Melt-down

400 kg, 装入原料中 Cr 1%, 即ち $A=60$ kg の際の 1,500, 1,550, 1,600°C の各温度に於ける熔落 [C] 量による Cr 歩留の関係を計算すると第3図の如くであつて実際例によく合致する。上記関係式から熔解期の Cr 歩留を向上せしめる条件は

1. 温度を高くすること
2. 装入原料中の Cr 含有量を小さくすること
3. 熔滓量を小さくすること
4. 熔落 C を高くすることである。

実際操業に於ては熔落 Cr 量が 0.15% 以下となることが望ましい。余り多いと酸化精錬を妨害するといわれている⁽²⁾。第4図に熔落 Cr 量が 0.15% となる装入原料中の Cr 量と熔落 C 量との関係を示す。普通操業に於ては熔落 C 量は少くとも 0.25% は必要である。熔落時熔鋼温度が 1500°C の時装入原料中 Cr が 0.45% あつても 0.15% となるが、熔落 C が 0.50% 以上の時は装入原料中の Cr 量は 0.20% 以上としない方がよいことになる。

要するに低炭素鋼熔製の場合を除いては 0.20% 以上の Cr の装入は避けなければならない。低炭素鋼の場合も Cr 含有量 0.45% 以上は不適當である。

[IV] 酸化精錬時の Cr の挙動

酸化精錬時の Cr の存在は酸化沸騰精錬を妨害するといわれているがどの程度の Cr 含有量迄は悪影響を与えないか具体的な結果は判明していない。この場合酸化精錬時に Cr の酸化が行われず脱炭反応のみ行われ、その沸騰精錬によつて熔落時迄に生成した非金属介在物も除去出来れば Cr を含む製鋼原料の使用も問題はなくなると考えられる。

前述の如く塩基性滓下では

$$\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{C}]^3}{[\text{Cr}]^2} = K$$

なる関係がある。こゝで熔落除滓時の熔鋼中の Cr 量 = A kg, 熔滓中の Cr 量 = B kg, 熔鋼量 = M kg, 熔滓量 = S kg とすると次の如くなる。

$$\frac{100\alpha B/S}{(100A/M)^2} = \frac{K}{[\text{C}]^3}$$

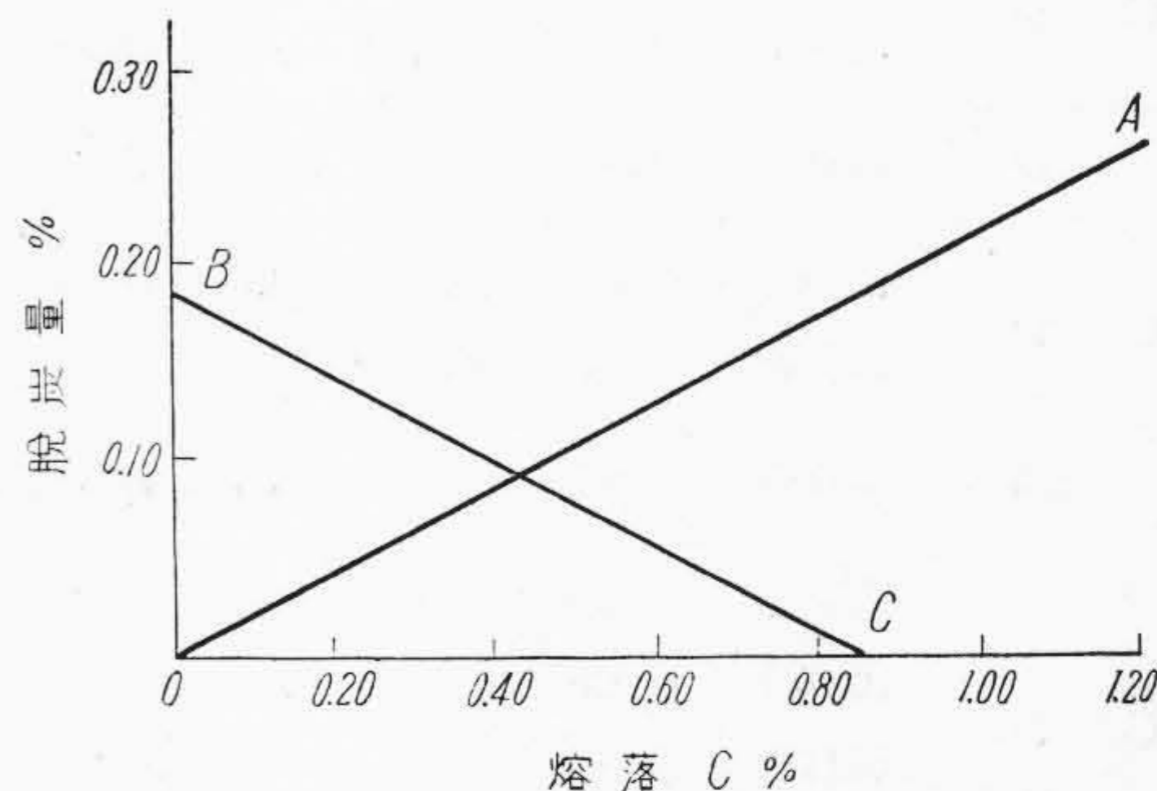
熔落除滓時以降の酸化精錬に於て全然熔鋼中の $[\text{Cr}]$ が酸化されない理想的な場合について考えると、酸化末期の熔鋼中の Cr 量は熔落除滓時の熔鋼中の Cr 量即ち A kg でなければならない。又この場合に於ける熔滓中の Cr 量は熔落除滓率を X とすると $(1-X)B$ kg となる。酸化末期温度に於ける Cr の平衡値を K' , 熔滓量を S' , C 量を $[\text{C}']$ とすると

$$\frac{100\alpha(1-X)B/S'}{(100A/M)^2} = \frac{K'}{[\text{C}]'^3}$$

となる。両式より次の如くなる。

$$\frac{S'}{(1-X)S} = \frac{K[\text{C}]^3}{K'[\text{C}]'^3}$$

熔落除滓時温度 1,550°C, 酸化精錬末期温度 1,600°C, 熔落除滓率 80% の場合の熔落 C 量による Cr の酸化



第5図 Cr の酸化を伴わぬ脱炭量と熔落 C との関係
Fig. 5. Relation between Melt-down C Content and Decarbonization Degree without Cr Oxidation

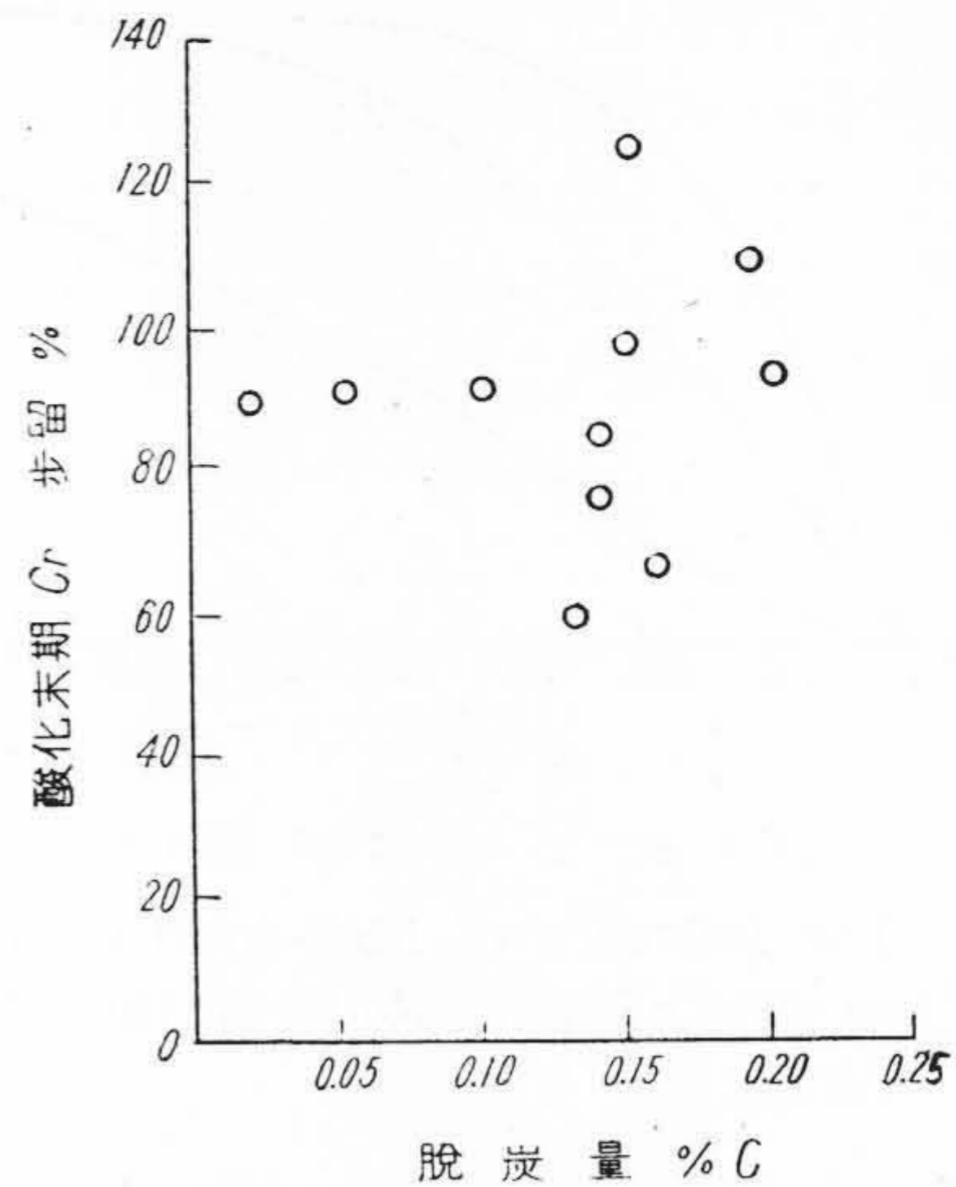
をとみなわなない脱炭量を上式より求めると第 5 図 OA 線に示す如くである。例えば 0.60% C の熔落の場合の脱炭量は 0.13% である。即ち 0.47% C となる迄脱炭を行つても熔鋼中の [Cr] は酸化しないことを示す。普通操業に於ては酸化精錬時間は約 60 min であつて、平均脱炭速度は約 0.003% C/min である。この場合には約 0.18% C の脱炭量が必要になつて来る。第 5 図によると Cr の酸化をとみなわなない酸化精錬を行うには、熔落 C 0.84% 以下のものに対してはその不足 C 量だけ即ち第 5 図の BC 線に相当するだけの C 量を追加して、しかる後酸化精錬を脱炭量 0.18% となるように操業を行えば理論的には Cr の酸化を伴わずに酸化精錬を行いうる。

この方法で操業すれば含 Cr 循環鋼の使用は一応無制限に可能となつて来る。然しながら実際操業に於ては絶えず製鋼反応は反応過程にあつて、その反応温度も連続的であり、鉍石、媒熔剤の投入等によつて鋼浴温度低下をもたらす等色々の問題が残つて来る。

〔V〕 酸化精錬期の Cr の酸化を防止する試験熔解

(1) 熔解方法

6t エル-式塩基性電気炉で装入原料中の Cr 含有量を約 1% とし、熔落除滓時迄に約 1,550°C の低温で脱炭反応を行わせず脱磷、脱 Cr を行い第 1 回除滓し理論的考察で得た不足 C 量だけ加炭を迅速に行い、約 1,600°C に温度上昇後鉍石を投入して脱 Cr 反応を起さしめず脱炭反応を行わせしめて酸化精錬を行つた。



第 6 図 脱炭量と酸化期 Cr 歩留との関係
Fig. 6. Relation between Decarbonization Degree and Cr Oxidation Ratio in the Oxidizing Period

(2) 熔解結果

試験熔解鋼種は SH 80 A, SH 100, SNC 80, SNC 90 の計 12 熔解で総て低炭素鋼である。

熔解結果は第 1 表に示す如くである。

(3) 熔解結果の考察

酸化期に於ける熔鋼中の Cr の歩留りと脱炭量の関係を図示すると第 6 図の如くで、可成り脱炭しても Cr は殆ど酸化されず平均約 88% の歩留を示し、概ね所期の目的を達した。表に示す如く酸化精錬期に可成りの量の

第 1 表 熔解試験結果

Table 1. Results of Melting Test

鋼種	熔番	装入	熔落		加炭前	加炭後		酸化末期		Cr 熔落歩留 (%)	脱炭量 (%)	Cr 酸化率	鉍石量使用 (kg)
		Cr (%)	C (%)	Cr (%)	C (%)	C (%)	Cr (%)	C (%)	Cr (%)				
SNC 90	52014	1.03	0.15	0.38	—	0.21	0.25	0.07	0.21	37	0.14	0.84	80
	52015	1.03	0.13	0.41	0.08	—	0.26	0.07	0.23	40	—	0.89	60
SH 100	52016	1.03	0.18	0.42	0.12	0.23	0.26	0.08	0.25	41	0.15	0.96	110
SNC 90	52107	1.03	0.21	0.68	0.14	0.27	0.68	0.11	0.44	66	0.16	0.65	70
	52108	1.03	0.25	0.56	0.22	0.24	0.49	0.11	0.29	54	0.13	0.59	80
SH 100	52019	0.91	0.17	0.37	0.08	0.20	0.20	0.10	0.18	41	0.10	0.90	35
SNC 80	52020	1.06	0.14	0.41	0.05	0.25	0.24	0.06	0.26	39	0.19	1.08	100
	52021	1.06	0.15	0.61	0.07	0.09	0.33	0.07	0.29	58	0.02	0.88	100
	52022	1.06	—	—	0.07	0.11	0.30	0.06	0.27	—	0.05	0.90	50
	52023	1.06	—	—	0.19	0.27	0.26	0.07	0.24	—	0.20	0.92	120
SH 80A	52024	1.00	0.18	0.56	0.09	0.23	0.22	0.08	0.27	56	0.15	1.23	80
	52025	1.00	0.16	0.47	0.14	0.20	0.32	0.06	0.24	47	0.14	0.75	80

鉄鉱石を使用して沸騰精錬を行つても Cr の酸化を殆ど伴わない酸化精錬の可能性を知つた。又脱Crを必要とする場合は熔落後低温で鉄石を使用してやれば容易に装入原料中 Cr 量の 75% は酸化除去出来ることが判明した。

(4) 操業実績

製鋼原料中に Cr が存在しても酸化精錬に悪影響を及ぼさない方法が得られたので、大中に含 Cr 循環鋼を製鋼原料としての使用が可能となつた。装入製鋼原料中 Cr 量 1~3% のもの 91 熔解の熔製結果は酸化期 Cr 量が酸化減少せず反つて増加した熔解が 47 に達し、平均して僅か 0.014% の Cr 量が酸化された程度であつて、白点の生成は認められなかつた。

[VI] 塩基性高周波炉に於ける 13 Cr 不銹鋼熔製時の Cr の挙動

(1) Cr の平衡関係

成分規格第 2 表の如き 13 Cr 不銹鋼をマグネシア裏付けの 1 t 高周波誘導電気炉で熔製した場合の仕上げ滓と熔鋼試料を 14 熔解より採取し、成分分析を行つた。その結果を第 3 表に示す。

第 2 表 13 Cr 不銹鋼成分範囲

Table 2. Chemical Composition Range of 13 Cr Stainless Steel

C	Si	Mn	P	S	Cr
<0.20	<0.60	<0.50	<0.03	<0.03	12~15

第 3 表 熔鋼、熔滓成分分析結果

Table 3. Results of Chemical Analysis of Molten Steel and Slag

熔番	熔鋼成分 (%)							熔滓成分 (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	ΣFeO
1938	0.12	0.36	0.25	0.013	0.010	0.22	13.73	34.00	19.33	12.33	13.70	3.94	13.36	3.24
1939	0.11	0.47	0.32	0.008	0.009	0.13	13.90	35.45	31.06	11.15	15.18	2.08	3.65	1.41
1940	0.14	0.55	0.29	0.010	0.008	0.16	13.67	34.00	27.02	11.41	17.08	2.65	6.51	1.31
1942	0.14	0.40	0.35	0.010	0.010	0.30	13.20	34.30	24.55	13.24	17.22	3.01	5.41	1.96
1943	0.15	0.34	0.31	0.007	0.009	0.17	13.50	34.48	25.28	9.92	17.38	3.24	7.64	2.07
1944	0.17	0.44	0.33	0.007	0.010	0.13	13.80	29.58	17.85	11.75	18.10	4.54	8.06	2.01
1945	0.17	0.32	0.25	0.018	0.009	0.21	13.70	34.40	11.03	16.80	20.02	4.14	12.26	1.36
1946	0.13	0.39	0.30	0.014	0.009	0.16	14.47	30.56	14.47	11.20	20.08	11.21	9.22	3.20
1947	0.16	0.41	0.30	0.015	0.010	0.15	13.93	38.10	11.23	12.11	19.92	4.63	11.38	2.60
1948	0.17	0.54	0.26	0.018	0.009	0.17	12.83	38.00	15.40	11.22	18.02	5.71	10.06	1.57
1949	0.18	0.53	0.51	0.011	0.008	0.17	13.57	34.94	25.34	8.16	16.60	6.36	6.49	1.09
1950	0.18	0.46	0.28	0.008	0.009	0.13	13.67	34.74	10.16	16.45	19.26	5.18	13.21	0.99
1951	0.16	0.36	0.23	0.010	0.010	0.14	12.97	41.06	10.28	11.84	18.00	6.06	12.25	1.56
1952	0.30	0.40	0.29	0.008	0.008	0.15	13.43	34.20	20.34	7.60	22.78	6.13	6.95	1.87

試料採取時の温度は光高温計によつて測定した。その結果は 1,580±30°C であつて、今これを 1,577°C 即ち 1,850°K と考えて熔滓の遊離成分を河合氏の方法⁽¹³⁾で計算すると第 4 表(次頁参照)に示す如くである。表には [Cr] と (FeO) の関係即ち

$$K = \frac{(\text{CrO})}{[\text{Cr}](\Sigma\text{FeO})}, \quad K' = \frac{(\text{CrO})}{[\text{Cr}](\text{FeO})},$$

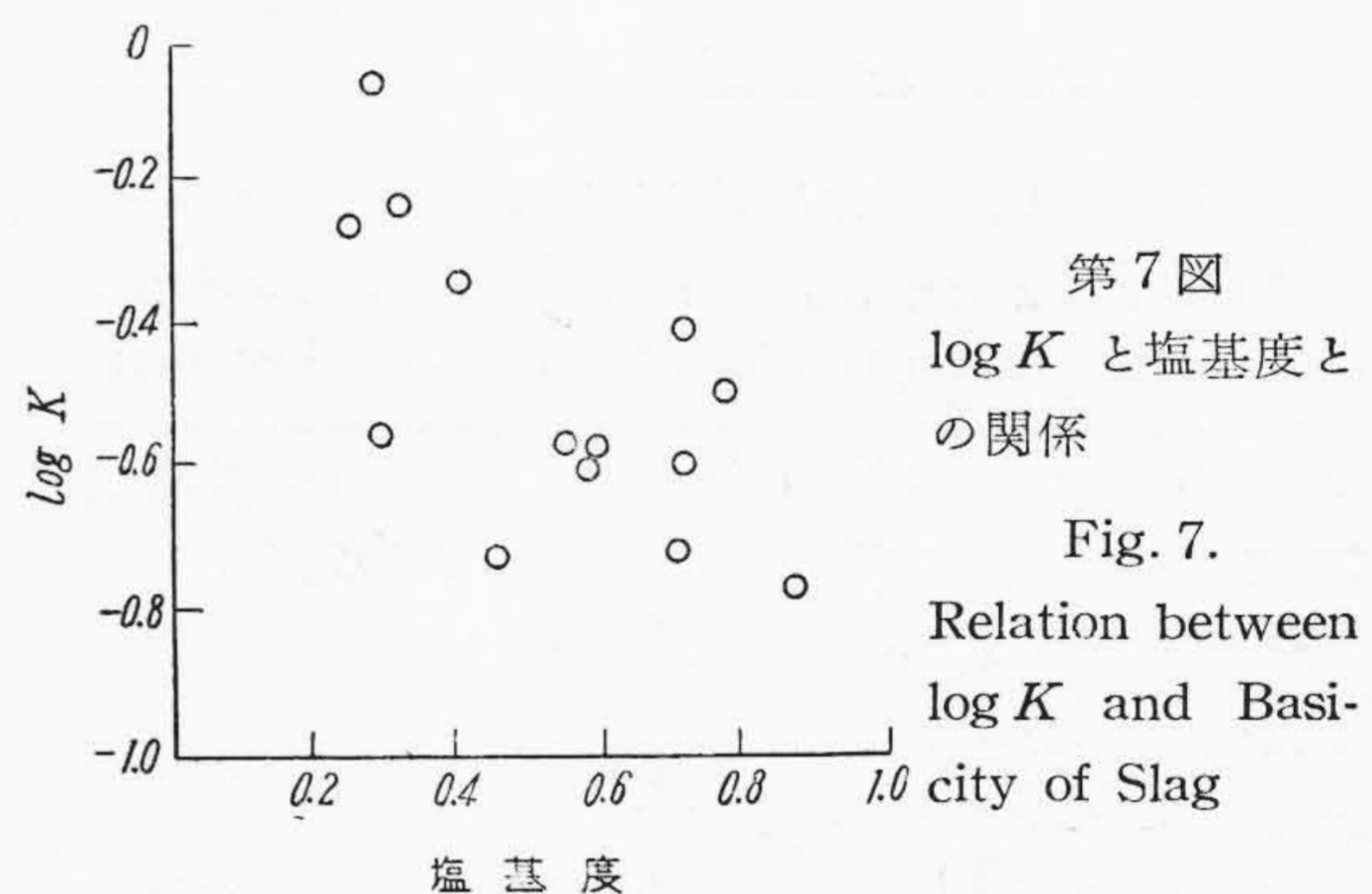
$$k = \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{[\text{Cr}]^2(\Sigma\text{FeO})^3}, \quad k' = \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{[\text{Cr}]^2(\text{FeO})^3}$$

及び Cr 酸化度 = $\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3\%}{\text{Cr}\%}$

をも示してある。

平衡恒数は温度一定の時は一一定値を示すものであるが 14 熔解の K, K', k, k' の平均値及び標準偏差は第 5 表(次頁参照)の如くで、それぞれ標準偏差は大きく一定値を示さない。

塩基度との関係を見ると第 7~10 図の如くで K' が他



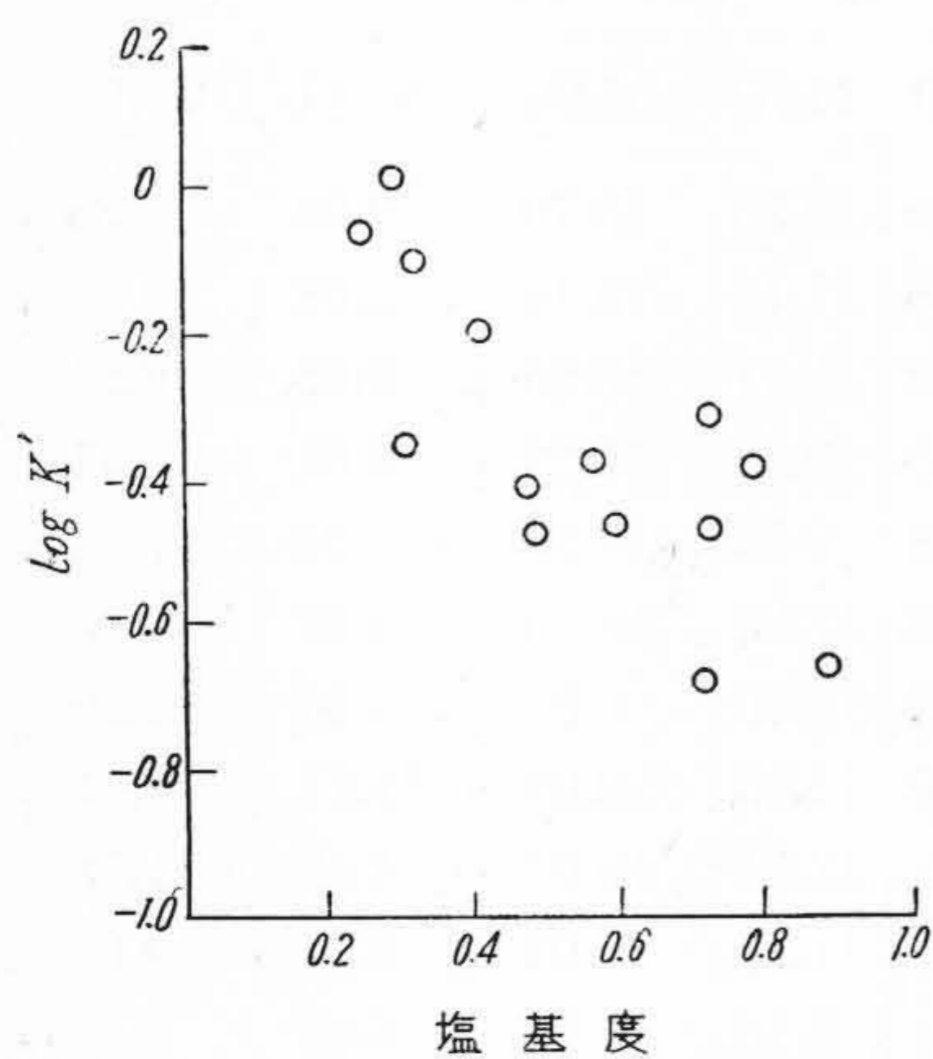
第 4 表 熔 滓 遊 離 成 分 及 び Cr 平 衡 値

Table 4. Free State Composition of Molten Slag and Equilibrium Value of Cr Reaction

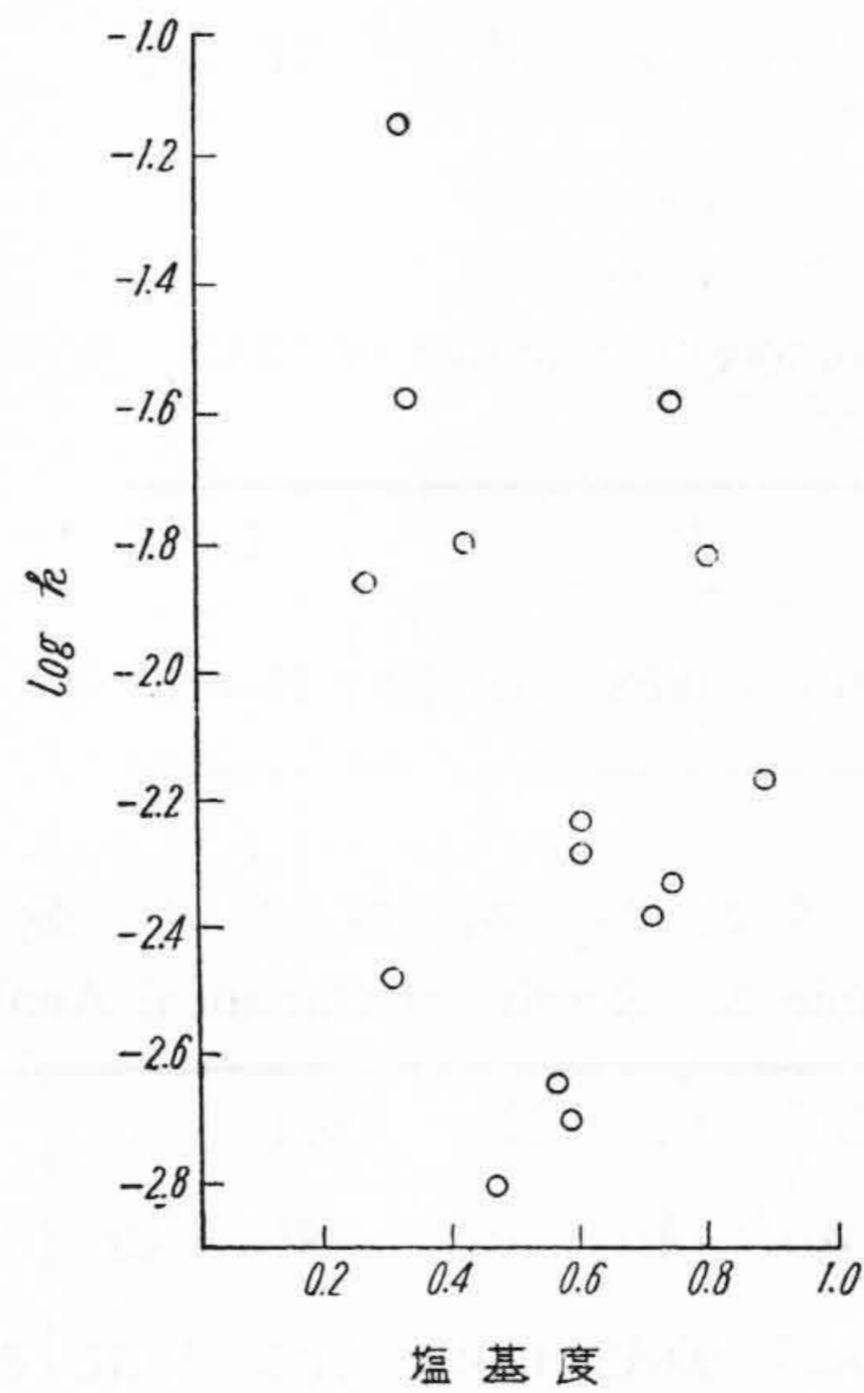
熔 番	遊 離 成 分 (%)				塩 基 度 $\Sigma\text{CaO}/\Sigma\text{SiO}$	平 衡 値				Cr 酸化度 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$
	(SiO ₂)	(CaO)	(MnO)	(FeO)		K	K'	k	k'	
1938	17.6	13.3	0.89	2.04	0.57	0.27	0.42	0.0021	0.0083	0.97
1939	14.4	22.2	0.65	0.11	0.88	0.17	0.22	0.0068	0.0038	0.26
1940	14.9	16.8	0.75	1.04	0.79	0.32	0.41	0.0155	0.0310	0.48
1942	15.8	17.8	0.80	1.42	0.72	0.19	0.26	0.0043	0.0108	0.41
1943	15.6	18.0	0.84	1.49	0.73	0.25	0.34	0.0047	0.0127	0.57
1944	15.5	12.7	1.03	1.48	0.60	0.26	0.35	0.0052	0.0131	0.58
1945	22.7	6.8	0.85	1.01	0.32	0.59	0.80	0.0260	0.0635	0.90
1946	16.3	10.2	1.65	1.58	0.47	0.19	0.39	0.0016	0.0129	0.96
1947	25.2	6.8	0.86	1.65	0.30	0.28	0.45	0.0033	0.0131	0.82
1948	22.2	9.8	1.01	1.12	0.41	0.45	0.63	0.0158	0.0435	0.78
1949	15.5	17.9	1.24	0.88	0.73	0.49	0.48	0.0272	0.0517	0.48
1950	23.4	6.3	0.95	0.78	0.29	0.88	1.11	0.0729	0.1491	0.97
1951	28.0	6.0	0.95	1.07	0.25	0.55	0.80	0.0139	0.0603	0.95
1952	17.1	14.1	1.11	1.35	0.59	0.25	0.34	0.0059	0.0157	0.52

第 5 表 Cr 平衡値の平均値及び標準偏差
Table 5. Mean Value and Standard Deviation of Equilibrium Value of Cr Reaction

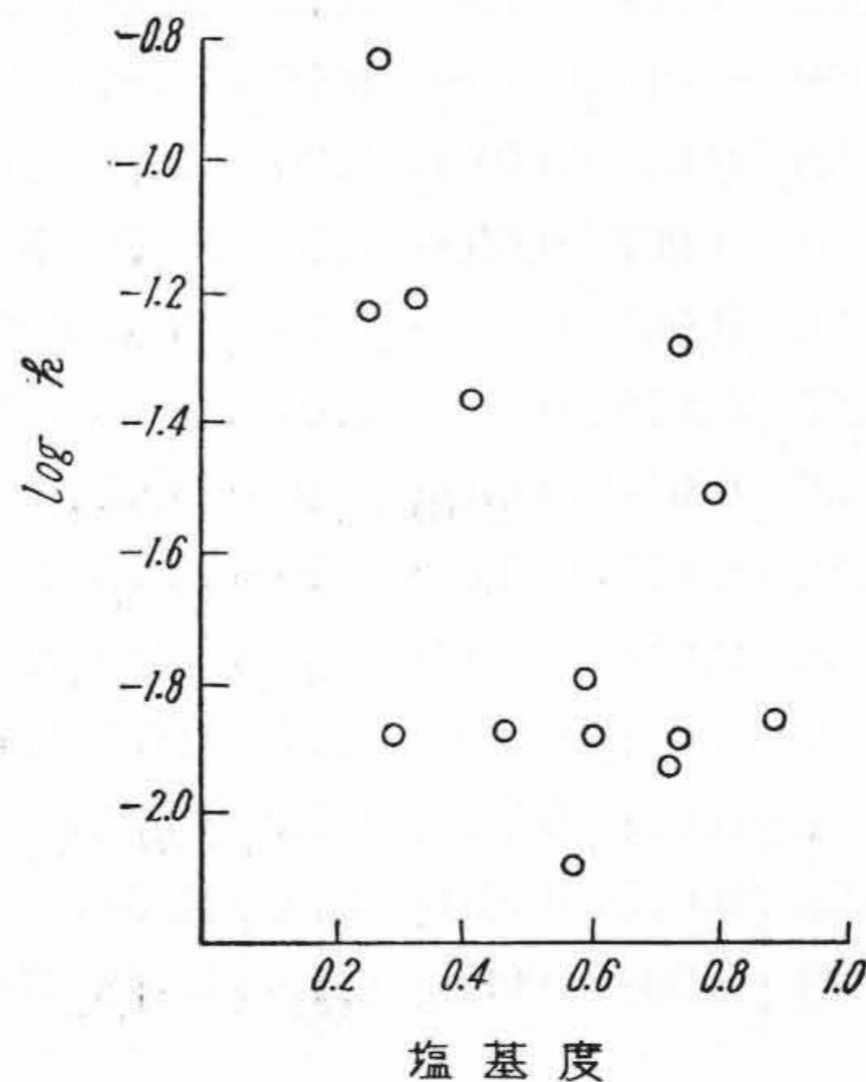
平 衡 値	平 均 値	標 準 偏 差
$K = \frac{(\text{CrO})}{[\text{Cr}](\Sigma\text{FeO})}$	0.3600	0.720
$K' = \frac{(\text{CrO})}{[\text{Cr}](\text{FeO})}$	0.5000	0.900
$k = \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{[\text{Cr}]^2(\Sigma\text{FeO})^2}$	0.0146	0.068
$k' = \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{[\text{Cr}]^2(\text{FeO})^2}$	0.0357	0.119



第 8 図 $\log K'$ と 塩 基 度 と の 関 係
Fig. 8. Relation between $\log K'$ and Basicity of Slag

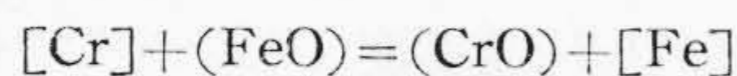


第 9 図
 $\log k$ と 塩 基 度 と の 関 係
Fig. 9.
Relation between $\log k$ and Basicity of Slag



第 10 図
 $\log k'$ と 塩 基 度 と の 関 係
Fig. 10.
Relation between $\log k'$ and Basicity of Slag

のものに比して最も関連性が認められる。即ち酸性滓下では



なる式に従うと考えた方が妥当である。

$\log K'$ と塩基度の関係を求めると次式の如くである。

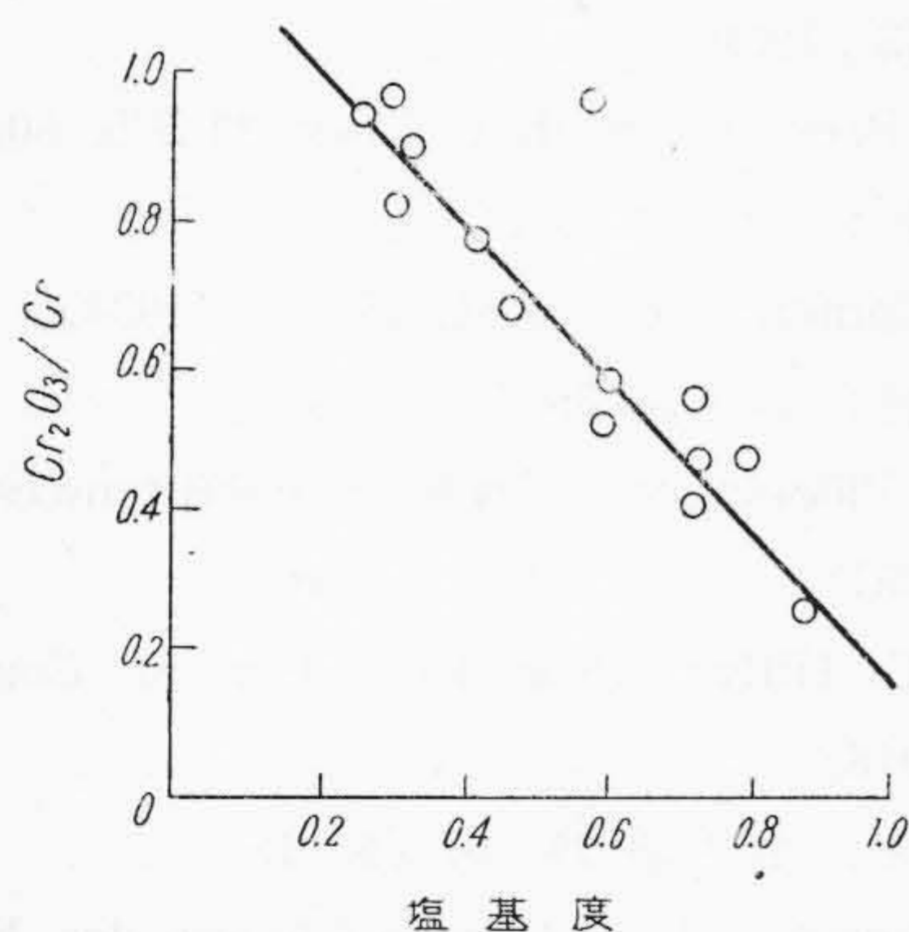
$$\log \frac{(\text{CrO})}{[\text{Cr}](\text{FeO})} = 0.2 - \frac{\Sigma \text{CaO}}{\Sigma \text{SiO}_2}$$

(2) Cr 酸化度と塩基度

Cr の挙動は酸性滓と塩基性滓とで異なる形を採るようである。

$$\text{Cr 酸化度} = \frac{\text{Cr}_2\text{O}_3\%}{\text{Cr}\%}$$

と塩基度の関係を図示すると第11図の如くである。図より明らかな如く塩基度の増大と共に酸化度は減少する。即ち塩基度が低い場合 Cr は酸化し易い。両者の相関係数を求めると、 -0.88 であつて自由度 $n = N - 2 = 12$ の場合の危険率 0.1% の時の相関係数は 0.78 である。よつて両者間には危険率 0.1% 以下で相関があるといふ得る。



第11図 Cr 酸化度と塩基度との関係

Fig. 11. Relation between Cr Oxidation Degree and Basicity of Slag

関係式を求めると次の如くである。

$$\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{[\text{Cr}]} = 1.2 - \frac{\Sigma \text{CaO}}{\Sigma \text{SiO}_2}$$

塩基度によつて Cr の酸化度が左右されるというのは直接的には CaO 或は SiO_2 によつて影響されるものと考えられる。第6表に熔滓の各成分と Cr 酸化度の相関々係を示す。

第6表の如く危険率 0.1% 以下で出鋼前熔滓中の Cr_2O_3 含有量を多くするといふ得る因子は

1. 塩基度を小さくする
2. $(\text{SiO}_2)\%$ を少なくする
3. $(\text{SiO}_2)\text{CaO}\%$ を小にする
4. $\Sigma \text{CaO}\%$ を小にする
5. $(\text{CaO})\%$ を小にする

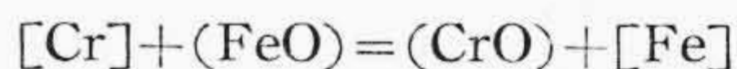
ことであつて、これらは総て $(\text{SiO}_2)\%$ を大にする要素であつて $(\text{SiO}_2)\%$ を大とすれば Cr 酸化度は大となると要約することが出来る。普通

$$\Sigma \text{SiO}_2 = (\text{SiO}_2) + (\text{SiO}_2)\text{CaO} + (\text{SiO}_2)\text{MnO} + (\text{SiO})\text{FeO}$$

の形で、熔滓中に存在すると考えられている。 ΣFeO , ΣSiO_2 に無関係で (SiO_2) 量に比例して Cr_2O_3 が増加するというのは熔滓中で SiO_2 と一部化合物を形成するのではないかと考えられる。

(3) 塩基度と Cr の平衡関係

上述の如く酸性滓下では



に従うものとした方が妥当であり、 $1,580^\circ\text{C}$ に於て

$$\log \frac{(\text{CrO})}{[\text{Cr}](\text{FeO})} = 0.2 - \frac{\Sigma \text{CaO}}{\Sigma \text{SiO}_2}$$

が得られた。塩基性滓下では

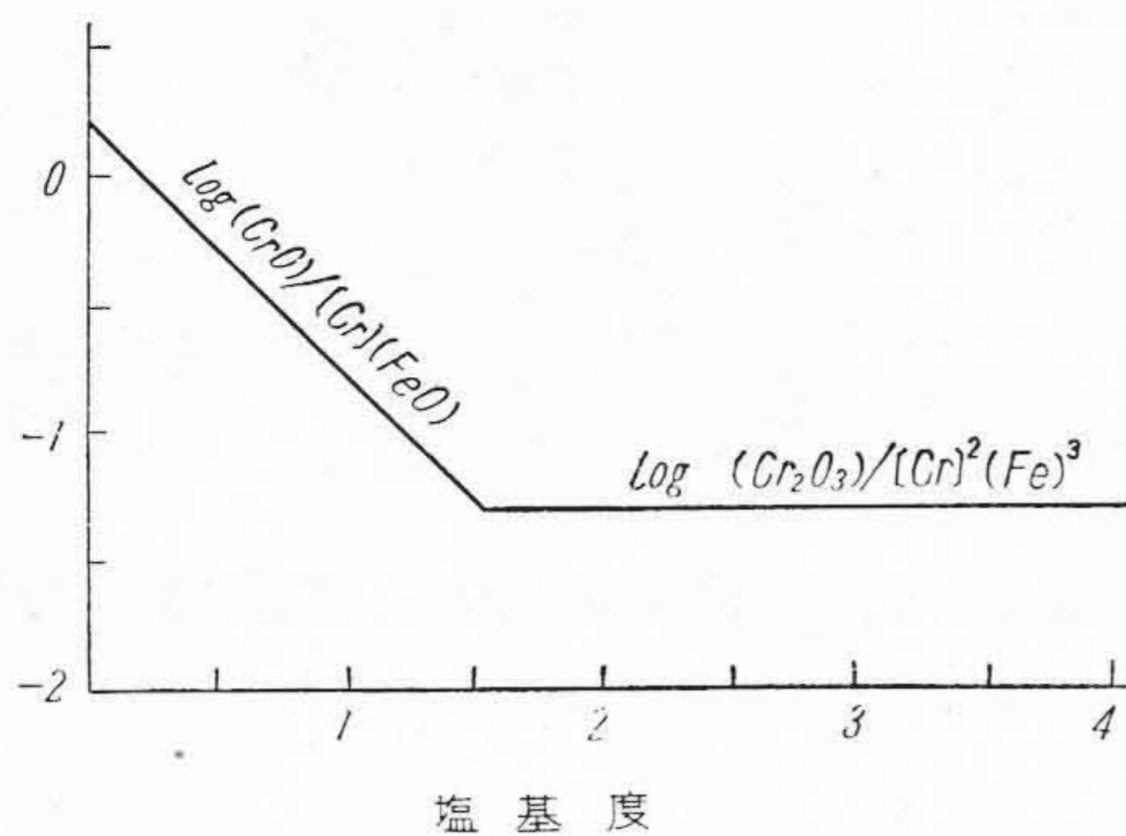
$$\log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{C}]^3}{[\text{Cr}]^2} = \frac{62500}{T} - 34.57$$

が得られた。柴田、田尻氏⁽¹⁵⁾及び矢島氏⁽¹⁶⁾の平衡恒数

第6表 Cr 酸化度の相関

Table 6. Correlation of Cr Oxidation Degree

項 目	相 関 係 数	危 険 率	関 係 式
$(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$	-0.86	$<0.1\%$	$(\text{Cr}_2\text{O}_3)/[\text{Cr}] = 1 - 0.5(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$
$\Sigma \text{SiO}_2\%$	—	—	—
$(\text{SiO}_2)\%$	0.79	$<0.1\%$	$(\text{Cr}_2\text{O}_3)/[\text{Cr}] = 0.052(\text{SiO}_2) - 0.31$
$(\text{SiO})\text{CaO}$	-0.82	$<0.1\%$	$(\text{Cr}_2\text{O}_3)/[\text{Cr}] = 1.62 - 0.067(\text{SiO}_2)\text{CaO}$
ΣCaO	0.87	$<0.1\%$	$(\text{Cr}_2\text{O}_3)/[\text{Cr}] = 1.2 - 0.031\Sigma \text{CaO}$
$(\text{CaO})\%$	0.88	$<0.1\%$	$(\text{Cr}_2\text{O}_3)/[\text{Cr}] = 1.2 - 0.044(\text{CaO})$
$\Sigma \text{MnO}\%$	—	—	—
$(\text{MnO})\%$	—	—	—
$(\text{MnO})\text{SiO}_2\%$	0.51	$10\sim5\%$	—
$\Sigma \text{MnO}/[\text{Mn}]$	0.49	$10\sim5\%$	—



第 12 図 Cr 平衡に及ぼす塩基度の影響
Fig. 12. The Influence of Basicity on the Cr Equilibrium

より 1,580°C の値を代入すると

$$\log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{C}]^3}{[\text{Cr}]^2} = -1.3$$

となる。1,580°C に於ける塩基度と平衡値関係を図示すれば第 12 図の如くであつて、塩基度の低い所即ち SiO₂ が多くなると SiO₂ に影響される。

〔VII〕 結 言

製鋼過程に於ける Cr の挙動に就いて考察し次の諸点を明らかとした。

(1) 塩基性滓下では Cr は
 $2[\text{Cr}] + 3(\text{FeO}) = (\text{Cr}_2\text{O}_3) + 3[\text{Fe}]$

に従い

$$\log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_3)[\text{C}]^3}{[\text{Cr}]^2} = \frac{62500}{T} - 34.57$$

なる関係のあることを認めた。

(2) 塩基性炉の熔落時の Cr 歩留を求めた。

(3) 塩基性炉の酸化期に Cr の酸化を伴わない酸化精錬方式の試験熔解を行い、概ね所期の目的を達し或る程度の含 Cr 循環鋼活用の途が開けた。

(4) 13Cr 不銹鋼熔製時の Cr の酸化は熔滓中の SiO₂ 量に左右され

Cr 酸化度 = 1.2 - 塩基度

で表わされる。

熔滓中の Cr の存在状態その他本質的な面については今後の研究に俟たなければならぬけれども、一応含 Cr 循環鋼を或る程度使用せざるを得ない特殊鋼熔製時に於ける Cr の挙動を明らかにし、実際操業上の一指針を得た。

終りに臨み、終始御指導と御援助を賜つた日立製作所安来工場多賀谷製鋼課長に対し深甚なる感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) 石塚：鉄と鋼 38 33 (昭 27-3)
- (2) 例えば 谷山巖：特殊鋼熔製法 82 (昭 17)
- (3) M. Hauck：Stahl u. Eisen 61 201 (1941)
- (4) G. Rockrohr：Stahl u. Eisen 61 203 (1941)
- (5) H. Malcor：Rev. ind. Miner 389 121 (1937)
- (6) W.B. Lawrie：Blast Furnace and Steel Plant 1043 (1939)
- (7) P. Bremer：Stahl u. Eisen 71 575, 605 (1951)
- (8) 松浦：鉄と鋼 29 508 (昭 18)
- (9) Chipmen：T.A.S.M. 22 425 (1934)
- (10) 斎藤：鉄と鋼 35 5 (昭 24-4)
- (11) E. Plöckinger：Arch. Eisenhüttenwes. 22 283 (1951)
- (12) D.C. Hitly：Proc. Elec. Fur. St. Conf. 6 104 (1948)
- (13) 河合：鉄と鋼 29 807 (昭 18)
- (14) Schenck：Physikalische Chemie der Eisenhüttenwesen Bd. II 32 (1934)
- (15) 柴田、田尻：未発表
- (16) 矢島：鉄と鋼 30 80 (1944)

