

論 文

UDC 669.15'26-198 : 669.046.52 : 669.721 : 669.891

低炭素フェクロムの極低窒素化と、それを用いた
高純度ステンレス鋼の溶製について*

片山 裕之**・木村 重広**・梶岡 博幸***・井藤三千寿****

Productions of Ultra Low Nitrogen Ferrochromium and of
High Purity Stainless Steel with It

Hiroyuki KATAYAMA, Shigehiro KIMURA, Hiroyuki KAJIOKA, and Michihisa ITOH

Synopsis:

The process of denitriding of low carbon ferrochromium and vacuum melting of high purity stainless steel with the denitrided ferrochromium were investigated.

(1) A pile of granular ferrochromium can be denitrided uniformly with Mg-MgCl₂ flux of more than 70~90 kg/t without mechanical stirring.

(2) Under the condition that the terminal nitrogen content of ferrochromium is independent of its size, the influences of temperature, amount of flux, and initial nitrogen content can be explained thermodynamically as the equilibrium state is reached.

(3) The optimum size of ferrochromium is 1~5 mmφ.

(4) In VIF, if solid oxide is mixed in granular ferrochromium, the prevention of nitrogen absorption is possible owing to decarburization during melting. The denitrided granular ferrochromium is a suitable chromium source for the high purity, especially ultra low nitrogen, stainless steel.

1. 緒 言

フェライト系ステンレス鋼において、炭素および窒素含有量を著しく低いレベルにすれば、耐食性、靱性などの材質特性が格段に向上することが明らかにされ^{1)~4)}、いわゆる「高純度フェライト系ステンレス鋼」の溶製を目的とした特殊精錬法の研究が広く行われるようになった。その結果、種々の方法において炭素は 20ppm 以下にできることがわかった^{5)~10)}。一方、脱窒素については脱炭との同時反応を利用する¹⁰⁾¹¹⁾以外に有効な方法が確立されておらず、通常入手できるクロム源（高炭素フェクロム、低炭素フェクロム、金属クロム）を用いる限り、窒素 30ppm 以下の高クロムステンレス鋼 (Cr≥25%) を溶製することは困難である。

[C]+[N]<50ppm ([N]<30ppm) の高クロムステンレス鋼を溶製する方法として、低炭素フェクロムを極低窒素化処理し、これをクロム源として真空誘導溶解

することを考えた。原料として低炭素フェクロムを選んだのは、高炭素フェクロムに比べて真空溶解の負担（脱炭、脱硫）を小さくできるため、また金属クロムに比べると安価なためである。

低炭素フェクロムを極低窒素化する原理としては、すでに、Ca-CaCl₂ あるいは Mg-MgCl₂ フラックスで粒状物を処理する方法が報告されている¹²⁾。本報告では、この原理を実用化するために行つた諸試験結果、特に反応が見かけの平衡に達した状態での、フラックス組成、量、処理温度などの影響を調べた結果を述べる。また、極低窒素化処理した粒状フェクロムを原料として、吸窒を抑制しながら効率的に極低炭素化するための真空溶解条件についても検討した。

2. 実 験 方 法

極低窒素化工程を Table 1 に、主要な試験項目を Table 2 に示す。被処理物は市販の低炭素フェクロム

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 12 月 26 日受付 (Received Dec. 26, 1977)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Procedure of experiment.

Materials		1st Stage	2nd Stage	Product	VIM
- Granular ferrochromium - Metallic magnesium - Anhydrous magnesium chloride	Aim	Denitridding	Separation of ferrochromium and flux	Extremely low nitrogen ferrochromium	Melting of 25% Cr-4% Mo steel
	Condition	- Ar atmosphere - Temperature : 900~1000°C	Soaking in water		
	Reaction	$2N + 3(Mg) \rightarrow (Mg_3N_2)$	$Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$ $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$ $MgCl_2 \rightarrow MgCl_2(aq.)$	By-product - Aqueous magnesium chloride - Magnesium hydroxide	

Table 2. Experimental conditions.

	Item	Experimental condition	
Materials	Low carbon ferrochromium	Size	0.15 ~ 6.0 mmφ
		Initial N	190 ~ 830 ppm
	Anhydrous chloride	MgCl ₂ , CaCl ₂ , NaCl	
1st Stage	Amount of flux	Mg	5 ~ 55 kg/t-ferrochromium
		Anhydrous chloride	25 ~ 550 kg/t-ferrochromium
	Addition to flux	MgO, CaF ₂ , H ₂ O	
	Temperature	940 ~ 1030 °C	
	Holding time	60 ~ 300 min	
2nd Stage	Temperature of water	15 ~ 20 °C, 50 ~ 70 °C	

を機械粉砕して得られた粒状物である。フラックスは金属マグネシウムと無水塩化物（主として MgCl₂ を用いたが、CaCl₂, NaCl も比較のために用いた）である。諸原料の分析値を Table 3 に示す。

ステンレス鋼製容器に約 30 kg のフェロクロムとフラックス（添加量は Table 2 に示す）を、下からマグネシウム、フェロクロム粒、塩化物の順に層状に装入する。ついで、Fig. 1 に示すように密閉できる容器内におさめる。加熱は低周波誘導加熱炉内で容器の誘導発熱により行う。密閉した容器内には Ar ガスを供給するが、その量は加熱初期は発生する水蒸気を系外に持ち出すためにやや多く（約 50 l/min）、以後は容器内を正圧に保てる程度に少なくした（2 l/min 以下）。

温度は発熱体をかねる密閉容器の最高温部と、被処理物の中心の 2 点を CA 熱電対で測定した。所定の反応

Table 3. Chemical composition of materials.

(a) Granular ferrochromium

	Cr	N	C	Si	S	P	Total O
A	61.0%	190 ppm	0.009%	0.75%	0.007%	0.020%	0.12%
B	62.0	230	0.009	0.83	0.006	0.017	0.20
C	61.0	830	0.028	0.46	0.006	0.032	0.29

(b) Metallic magnesium

Mg	Fe	Si	Zn	Mn	Al
>99.90%	<0.01%	<0.01%	<0.05%	<0.01%	<0.01%

(c) Anhydrous chloride

	Chloride	Free acid (HCl)	H ₂ O*)
MgCl ₂	>99.0%		<2%
CaCl ₂	>95.0	0.008%	10 ~ 15
NaCl	>95.5	<0.004	<2

*) assumed value from ignition loss

温度に到達後は電流のオン-オフ操作により、各々の温度指示値の時間的変動が ±30 °C 以内、両者の平均温度の差が ±20 °C 以内になるように調整した。なお、被処理物層の強制攪拌は行っていない。

所定時間の加熱を行い、ついで 200 °C 以下までそのままの状態で炉冷した後、ステンレス鋼製容器を大気中に取り出す。この容器ごと反応物を水に浸漬し、粒状フェロクロムとフラックスの分離を行う (Table 1 の第 2

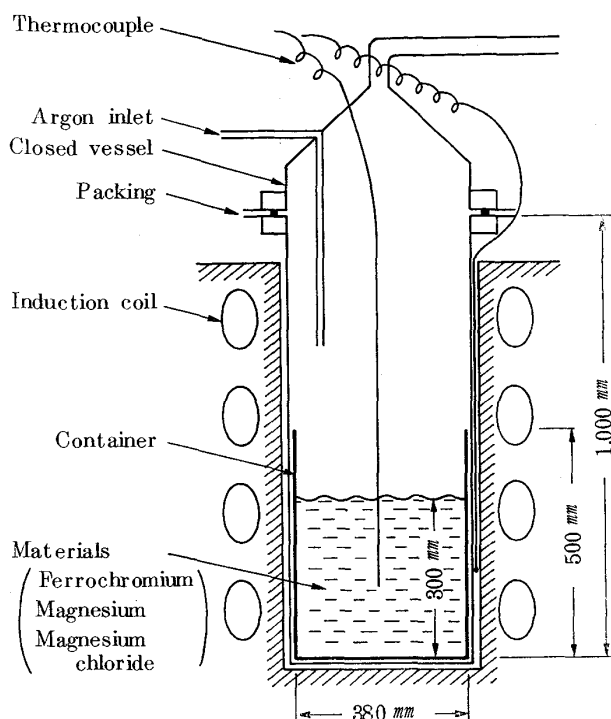


Fig. 1. Schematic drawing of the experiment of 1st stage.

工程). 分離されたフェロクロムは洗浄・乾燥後, JIS 1 228 号により窒素を分析した. 分析精度は $\pm 5\text{ppm}$, (sol. N: $\pm 2\text{ppm}$, insol. N: $\pm 3\text{ppm}$) である.

極低窒素化したフェロクロム粒は 10 kg 真空誘導溶解炉 (VIF) において鉄源 (電解鉄, リムド鋼スクラップ) とともに溶解して 25% Cr-4% Mo 鋼を溶製した. 溶製条件としては真空度のほかに, 酸化鉄粉 (Fe_2O_3) の添加量を変化させ, 溶鋼中の窒素, 炭素の挙動を調べた. 分析試料は溶鋼から石英管で汲み取ったもので, 炭素は燃焼・赤外吸収法, 窒素は前記の化学分析法で定量した.

3. 実験結果

3.1 フェロクロム粒の脱窒素処理工程

第1工程終りの塊状物を破碎して, フェロクロム粒とフラックスの混合状況を観察した. フェロクロム層 (空隙率約 50%) を浸すには計算上約 300 kg/t の塩化物が必要である. しかし, 実際には塩化物を 70 kg/t 程度加えると, ほぼフェロクロム層全体にフラックスがゆきわたった状態になっている. その場合にはフェロクロム粒表面はフラックスに濡れたようになっており, 気孔が多数存在している. なお, 気孔の内面には微細な Mg 粒が付着していることから, 反応温度においてはフラックス層に溶込めない過剰の Mg は気泡あるいは微細な液滴として分散して存在していたことを伺わせる.

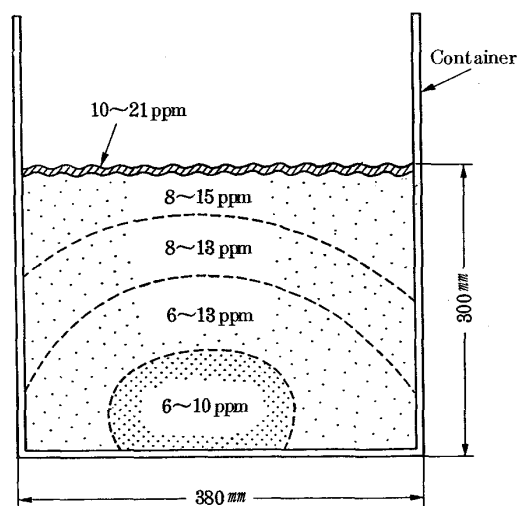


Fig. 2. Distribution of the nitrogen content of ferrochromium in the container.

{ Initial N : 230ppm
MgCl₂ : 200 kg/t
Mg : 20 kg/t
Temp. : 980°C

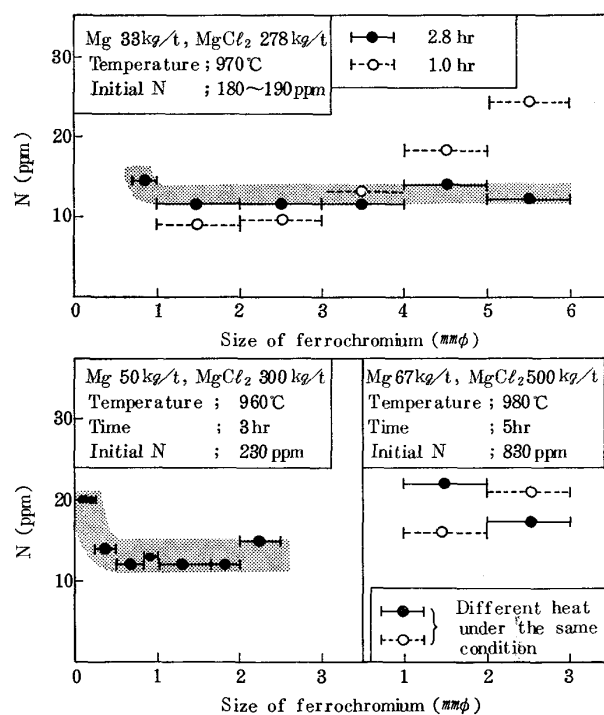


Fig. 3. Influence of the size of ferrochromium on the nitrogen content after denitriding.

Fig. 2 は容器内各場所のフェロクロム粒の窒素分析値の 1 例を示す. ごく表層部がやや高いことを除くと, 各場所の窒素含有量は分析誤差の範囲内にある. したがって, 以後は各ヒートの処理後窒素含有量は, 全体を混合してから採取した 3 個以上の試料の分析値の平均であらわすことにする.

Fig. 3 は処理後のフェロクロム粒を粒度別に分析した結果を示す。保持時間が短いと、粒径が大きいほど窒素量は高くなるという傾向がみられる。しかし、例えば 970°C で 2.8 h 保定すると、窒素量は $6\text{ mm}\phi$ まで粒径に依存しなくなる。なお、 $0.3\text{ mm}\phi$ 以下で窒素量が高くなっているが、これはフェロクロム粒の脱窒素が進んでいないのではなく、フラックスの分離が不完全になるためである。脱窒素反応の律速段階はフェロクロム粒内の窒素拡散過程である¹²⁾から、処理後窒素量が粒径に依存しないという条件では反応はみかけ上平衡に達しているとみなされる。以後の試験は主として、窒素量が粒径の影響を受けない条件（粒度、温度、保持時間の組合せによつて決る）で行った。

Fig. 4 はフラックス添加量の影響を示す。マグネシウムは 20 kg/t 以上では処理後窒素量への影響は認められない。一方、 MgCl_2 は添加量が多いほど窒素量は低くなる。なお、 50 kg/t 以下ではフラックスがフェロクロム層全体にゆきわたらないため、場所による窒素量の

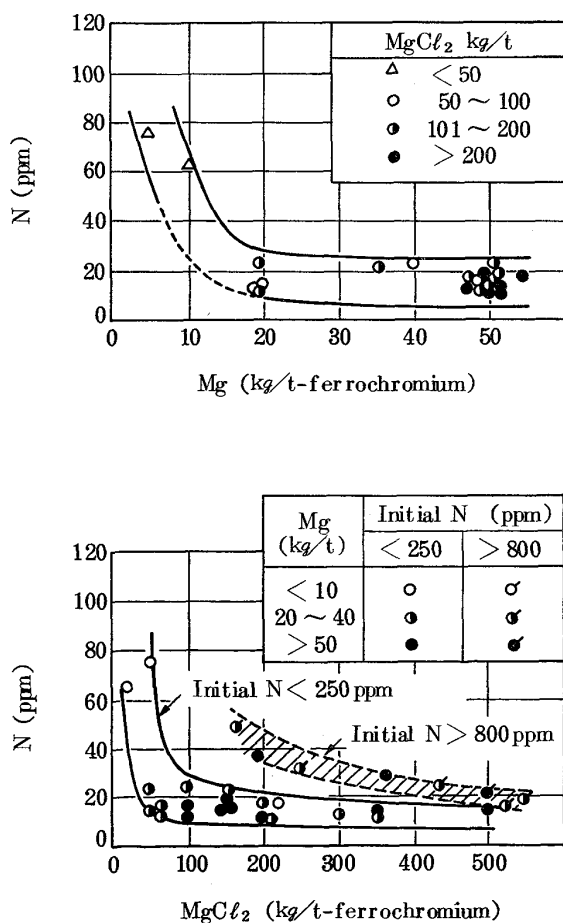


Fig. 4. Influence of the amount of Mg and MgCl_2 on the nitrogen content of ferrochromium after denitriding. (Temp.: $960\sim 980^{\circ}\text{C}$)

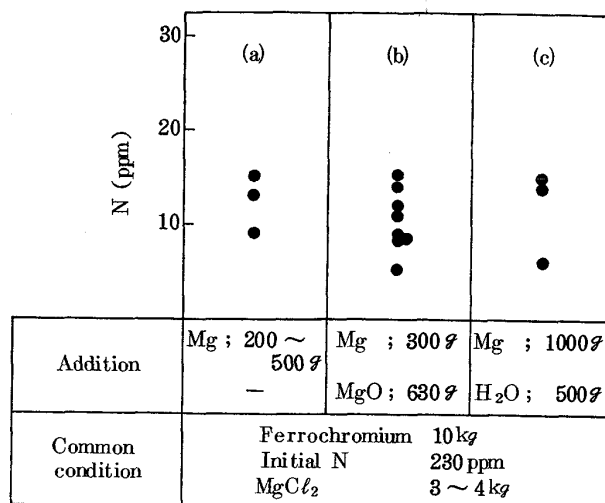
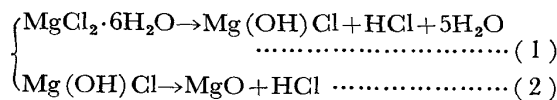


Fig. 5. Influence of addition to flux on the nitrogen content of ferrochromium after denitriding.

バラツキが著しく大になり、平均値も高くなっている。

無水塩化物は吸湿しやすいので、不可避免的にある量の水分を伴う。この水分は加熱時に蒸発し、マグネシウムやフェロクロム粒を酸化するおそれがある。また生成した MgO が脱窒素反応の進行に悪影響を及ぼすことも考えられる。そこで、フラックスに故意に MgO 、水分を添加する試験を行つた (Fig. 5)。(a) は通常の場合、(b) はフラックスに約 20% の MgO を加えた場合の結果であるが、窒素量には差は認められない。また、(c) に示すように、水分を添加してもマグネシウム量をふやしておけば、やはりほぼ同一レベルまで窒素は低下している。したがって、この処理で唯一の不安定要因である無水塩化物の吸湿の問題は、マグネシウム添加量を考慮することによつて解決できる。ただし、水分含有量が多いと、加熱中に



により塩酸が発生するので、容器の腐食などの点から好ましいことではない。

Fig. 6 は反応温度の影響を示す。各温度に対応する保持時間は反応がみかけの平衡に達するように選定した (970°C 以上: $1\sim 3\text{ h}$, $940\sim 960^{\circ}\text{C}$: $4\sim 6\text{ h}$)。反応温度が低いほど、同一のフラックス条件で処理後の窒素量は低くなっている。

Fig. 7 は MgCl_2 のかわりに、 CaCl_2 あるいは NaCl を用いた時の結果を示す。本試験に用いた CaCl_2 は水分含有量が高いため (Table 3)、処理後の窒素量はかな

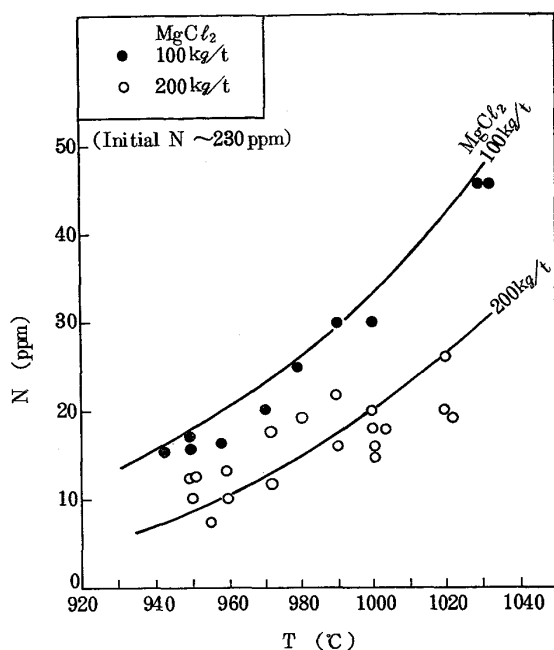


Fig. 6. Influence of temperature on the nitrogen content of ferrochromium after denitriding. (Solid line : calculated from eq. (12))

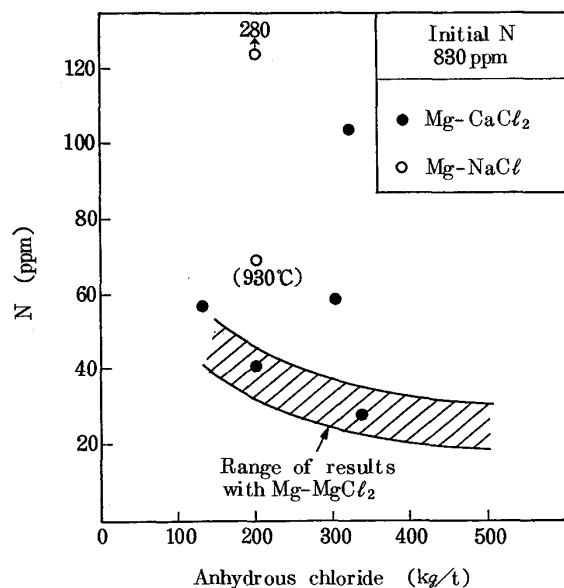


Fig. 7. Results of denitriding with different fluxes. (Temp. : 960~980°C except the heat shown in ())

りばらっている。しかし、マグネシウム添加量をふやすと、Mg-CaCl₂系もMg-MgCl₂系と同等の脱窒素がみられる。一方、Mg-NaCl系では935°Cの実験ではある程度の脱窒素反応が進んでいる（みかけの平衡に達するほどの保定は行っていない）のに対し、980°Cでは脱窒素率がきわめて小さい。後者の場合、冷却後密閉容器を開いた時、容器内面の蒸着物が発火したこと、また

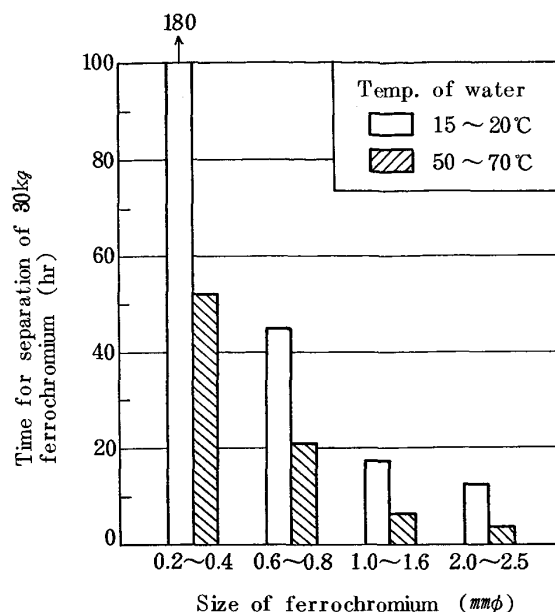


Fig. 8. Influence of the size of ferrochromium and temperature of water on the time required for separation of ferrochromium and flux.

フラックスを水に浸漬してもH₂ガスが発生しなかったことから、加熱中に(3)式の反応が進行してMgが消耗したためと考えられる。



このようにCaCl₂はMgCl₂のかわりに用いることができるが、NaClを用いることには問題がある。

3.2 フェクロム粒とフラックスの分離工程

Fig. 8は約30kgの塊状物が水と反応してフェクロムが分離するに要する時間を示す。特にフェクロム粒径の影響が顕著である。水に浸漬した塊状物を途中で取り出して破碎し断面を観察すると、水が浸透しているのは表層部の5mm程度である。したがって、この工程の律速段階は塊への水の浸透にあることが伺える。フェクロム粒径が大きくなると間隙への水の浸透がおこりやすくなりフェクロムの分離が促進されるのであろう。

なお、フラックスとしては塩化物のほかに弗化物も考えられるが、CaF₂を加えた場合、例えばCaF₂/MgCl₂≈1ではフラックスが水にほとんど溶けなくなり、フェクロム粒の分離に問題を生ずる。

この工程で発生するガスはほとんど水素のみである。フラックス中に固定されていた窒素は水と反応するとNH₃になるが、すぐに水に吸収される。その他の好ましくないガス、例えばPH₃の発生は、フェクロムの粒度をFig. 9に示すように、脱リン反応が進行しないような粒度範囲に選定しておけば、防止することができる。

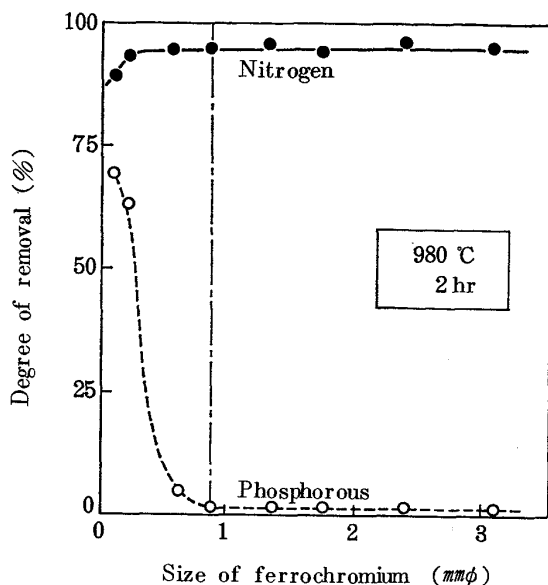


Fig. 9. Influence of the size of ferrochromium on the nitrogen and phosphorous removal.

3.3 高純度ステンレス鋼の真空溶解法

前記のようにして極低窒素化したフェロクロム粒を効率的に高純度フェライト系ステンレス鋼の溶製に結びつけるには溶解時の吸窒防止と極低炭素化を行わせる条件を見出すことが重要である。

鉄源として電解鉄を用いても、溶落ち炭素量は目標とする成品炭素量に比べて高く、溶落ち後の脱炭処理に時間を要する。また、雰囲気圧力が 10^{-3} Torr 以上では原料の平均窒素量に比べて $10 \sim 30$ ppm の吸窒がおこる。一方、 10^{-3} Torr 以下ではクロム分の蒸発ロスが顕著になる。

そこで、溶落ちまでの間に目標とするレベルまで極低炭素化することを目的として、粉状フェロクロムに酸化鉄粉を混合して溶解する試験を行つた。Fig. 10 は溶落

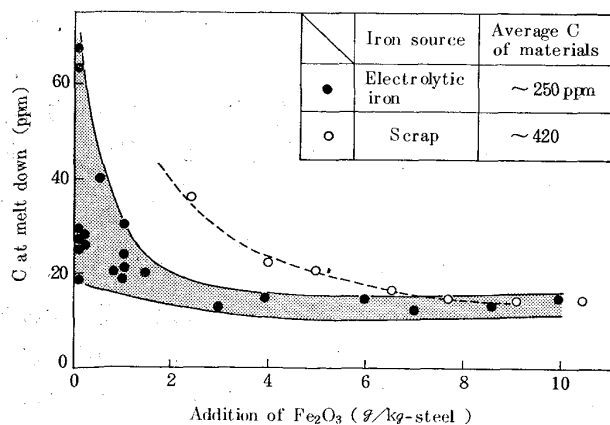


Fig. 10. Influence of the addition of Fe_2O_3 on carbon content of 25% Cr-4% Mo steel at melt down.

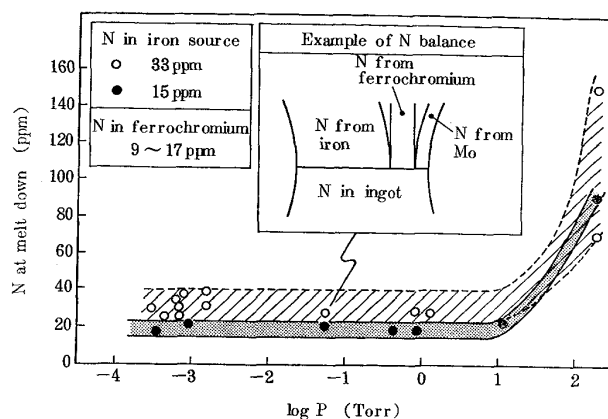


Fig. 11. Influence of the pressure on the nitrogen content of 25% Cr-4% Mo steel at melt down.

ち炭素量に及ぼす酸化鉄添加量の影響を示す。6 g / kg-steel 以上の酸化鉄を混合しておけば、配合炭素量 420 ppm の場合 (鉄源としてリムド鋼スクラップ使用) でも溶落ち炭素量を 20 ppm 以下にできる。なお、溶落ち後、いつたん 1650°C 以上に昇温すれば、スラグはほとんど鋼中の炭素によつて還元され、クロムの酸化損失はほとんどない。また、出鋼・造塊時にも支障とならない。

Fig. 11 は溶解時の真空度と溶落ち窒素量の関係を示すが、10 Torr 以下では真空度の影響は認められない。この場合の窒素バランスをとると、同図に示すように、溶落ち窒素量は原料の平均窒素含有量とほぼ一致しており、溶解途中の吸窒はほとんどなかったことがわかる。このように高真空にしくても吸窒が防止できたのは、脱炭反応に伴う CO ガス発生により、被溶解物近傍の窒素分圧が低くなつたためと考えられる。

以上のように、粒状フェロクロムは酸化鉄を混合して溶解すれば、溶落ちまでに極低炭素化と吸窒抑制を同時に行うことができるので、高純度ステンレス鋼の溶製原料として適している。

4. 考 察

4.1 脱窒素反応の熱力学的検討

Fig. 12 は Mg および Ca の種々の化合物の生成自由エネルギー変化 (ΔG_f°) と温度の関係¹³⁾を示す。窒化物の $|\Delta G_f^\circ|$ の値は、硫化物や酸化物のそれに比べて小さく、脱窒処理に利用できる温度範囲は約 1470°C 以下に限定される。特に Mg の場合、Ca に比べて蒸気圧も高いので、効率的に脱窒素を行うには、反応が十分に進行するという条件内で、極力、低い温度を選ぶことが重要である。

Mg による脱窒素反応が平衡に達しているとすれば、

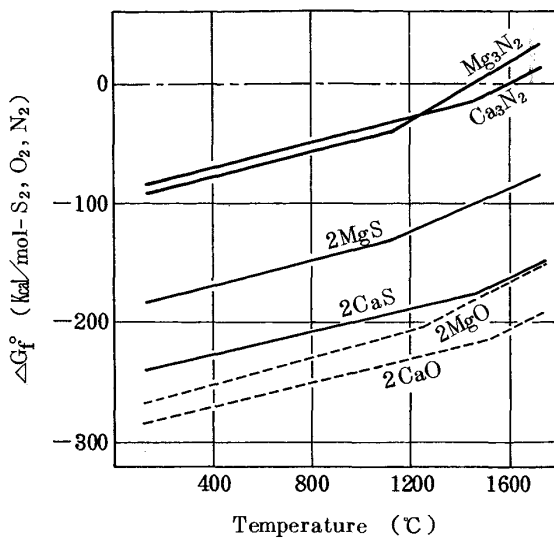
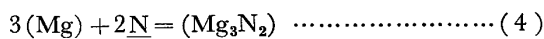


Fig. 12. Influence of temperature on ΔG° of various compounds of calcium and magnesium.



$$K = \frac{(a_{\text{Mg}_3\text{N}_2})}{(a_{\text{Mg}})^3 \cdot (a_{\text{N}})^2} = e^{-\frac{\Delta G_{(4)}^\circ}{RT}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

が成立する。ここで、 $a_{\text{Mg}_3\text{N}_2}$ 、 a_{Mg} はそれぞれフラックス中の Mg_3N_2 、 Mg の活量、 a_{N} はフェロクロム中の窒素の活量である。なお、第1工程終りの塊状物をX線回折することにより、少なくとも凝固後ではフラックス中の窒素は Mg_3N_2 として存在していることを確認している。

各温度での $\Delta G_{(1)}^\circ$ の値は、Fig. 12 に示した ΔG° と (7) 式によつて定められる $\Delta G_{(8)}^\circ$ を用いて (6) 式で表される。

$$\Delta G_{(1)}^\circ = \Delta G^\circ - \Delta G_{(8)}^\circ \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta G_{(8)}^\circ = 5160 + 10.04 T \quad \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 $\Delta G_{(8)}^\circ$ ¹⁴⁾ は

$$\text{N}_2(\text{g}) = 2\text{N}(\%) \quad \dots\dots\dots (8)$$

の標準自由エネルギー変化で、製鋼温度範囲での値であるが、ここでは低温側に外挿して用いることにする。

a_{Mg} とフラックスの Mg 含有量との間には Fig. 13-a のような関係が仮定される。図中の S_{M} 点はフラックス中の Mg 溶解度を示す。塩化物中の Mg 溶解度は、 $\text{Mg}-\text{MgCl}_2$ 系では 1000°C で $0.7 \text{ mol}\%$ 、 $\text{Mg}-\text{CaCl}_2$ 系では 1100°C で $0.05 \text{ mol}\%$ 以下と報告されている¹⁵⁾。本試験で安定して脱窒素が進んだヒートでは、フラックス中に数%以上の Mg が存在していたこと(分析例: 4.5% 、 22.8%)、および肉眼的にも Mg 粒の存在が認められたことより、

$$a_{\text{Mg}} = 1 \quad \dots\dots\dots (9)$$

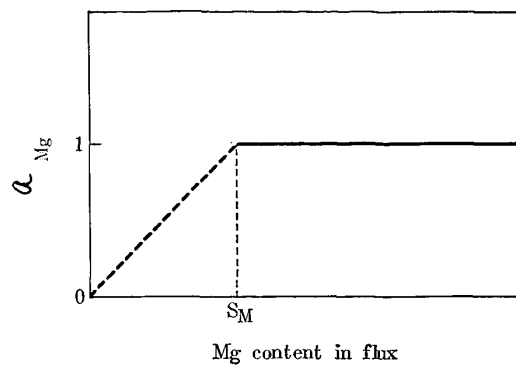


Fig. 13-a. Assumed relationship between activity of magnesium and magnesium content in flux.

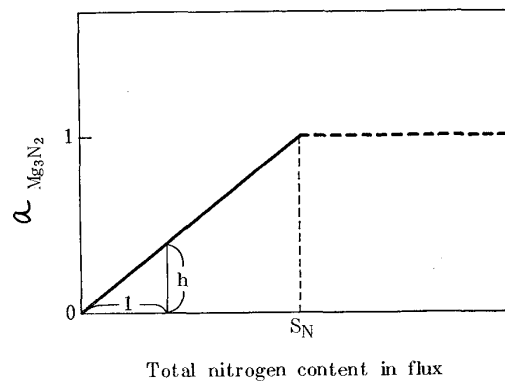


Fig. 13-b. Assumed relationship between activity of magnesium nitride and nitrogen content in flux.

と考えられる。また、

$$a_{\text{N}} = f_{\text{N}} \cdot 10^{-4} \cdot [\text{処理後フェロクロム中の窒素量 (ppm)}] \quad \dots\dots\dots (10)$$

とおく。 f_{N} はフェロクロム中の窒素の活量係数であり、係数 10^{-4} は ppm と % の単位換算のために用いた。

$a_{\text{Mg}_3\text{N}_2}$ とフラックス中の全窒素量との間にも Fig. 13-b のような関係を仮定する。 S_{N} 点(フラックス中の窒素溶解度)については報告例はないが、本試験の範囲ではフラックス中の窒素量が低い(分析例: $\text{Mg}_3\text{N}_2 = 0.06 \sim 1.2\%$)ので、Fig. 13-b の実線部の領域にあると考えられる。この勾配を h とすれば、

$$\begin{aligned} a_{\text{Mg}_3\text{N}_2} &= h [\text{フラックス中の N}(\%)] \\ &\approx \frac{h}{10} \cdot \frac{[\text{処理前フェロクロム中の窒素量 (ppm)}]}{[\text{フラックス量 (kg/t)}]} \\ &\quad - [\text{処理後フェロクロム中の窒素量 (mm)}] \\ &\approx \frac{h}{10} \cdot \frac{[\text{処理前フェロクロム中の窒素量 (ppm)}]}{[\text{塩化物量 (kg/t)}]} \quad \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

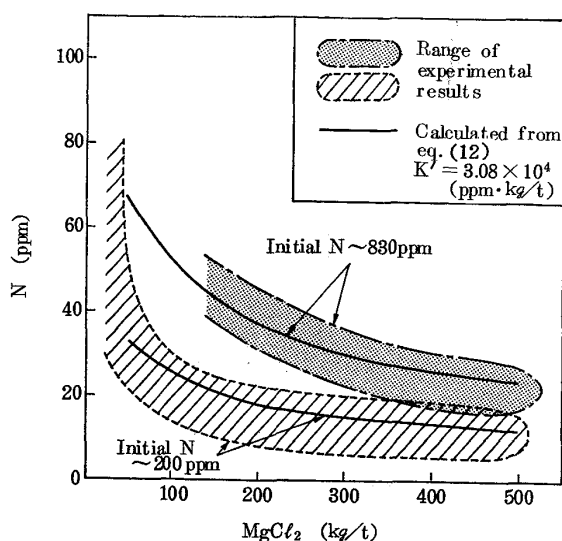


Fig. 14. Comparison of calculated value from eq. (12) with experimental data. (Temp.: 960~980°C)

と表せる。(9), (10), (11)式を(5)式に代入して整理すると,

$$\frac{[\text{処理後フェロクロム中の窒素量 (ppm)}]^2}{K'} \approx \frac{10^7 [\text{処理前フェロクロム中の窒素量 (ppm)}]}{[\text{塩化物量 (kg/t)}]} \quad \dots\dots (12)$$

となる。ただし,

$$K' = K \cdot (f_N)^2 / h = e^{-\frac{4G_{(4)}}{RT}} \cdot (f_N)^2 / h \quad \dots\dots (13)$$

である。 $K' = 3.08 \times 10^4 (\text{ppm} \cdot \text{kg/t})$ とおくと, (12)式による計算結果と, 960~980°C で処理前窒素量, フラックス量を変えた時の試験結果をほぼ一致させることができる (Fig. 14)。

反応温度の影響については, 各温度での K の値から, $(f_N)^2/h$ を一定として ($(f_N)^2/h = 3.31 \times 10^{-6}$) K' を求め, (12)式によつて計算した結果を Fig. 6 に書き込んでいる。940~1020°C の範囲で, 計算結果と試験結果はよく一致している。

以上のように, 本試験の結果はほぼ平衡論的に説明できる。

4.2 粒状フェロクロムと溶融フラックスの接触状況

脱窒素処理の第一工程において, フェロクロム粒とフラックスの接触促進のために強制攪拌を行うことは実際には困難である。攪拌を行わなくてもほぼ均一な脱窒素反応を行わせるに必要なフラックス量を推定するために, 次のようなモデル実験を行つた。すなわち, 各粒径別のフェロクロム層を水に浸したのち, 容器を傾けて水を流出させ, フェロクロム層に付着残留した水分量を測

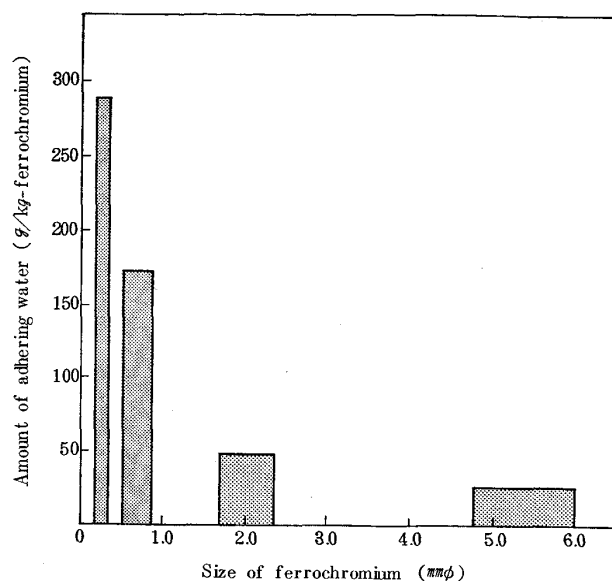


Fig. 15. Relationship between the size of ferrochromium and the amount of adhering water.

定した (Fig. 15)。脱窒素処理において無水塩化物はフェロクロム層の上に置いて加熱しているので, 溶融した塩化物がフェロクロム層を上部から順に濡らしながら滴下すると考えられる。したがって, フェロクロム層全体を濡らすに必要なフラックス量は, モデル実験においてフェロクロム層に付着残留する水分量と対応する付着するものが水から溶融フラックスに変つた場合には, 付着量は(14)式により¹⁶⁾, 表面張力(γ_e) および接触角(θ) を考慮すればよいと考えられる。

$$\text{付着量} \propto \gamma_e (1 + \cos \theta) \quad \dots\dots (14)$$

γ_e は水の場合約 $72 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるのに対し, 溶融塩化物 (NaCl, KCl, BaCl₂, RbCl, CsCl) の場合は $80 \sim 180 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ である¹⁷⁾。接触角の測定値はないが, 水, フラックスとも 30°C 以下と考えられるので, $(1 + \cos \theta)$ の値は大差はないとみなせる。したがって, Mg-MgCl₂ 系溶融フラックスの場合には水の場合の2倍前後, すなわちフェロクロム粒径 $1 \sim 5 \text{ mm}$ とすると約 80 kg/t が付着すると推定される。Fig. 4 に示したように塩化物が 50 kg/t 以下ではフラックスがゆきわたらないことによるバラツキが認められており, 限界フラックス量の推定値は, ほぼ実際と一致している。なお, 反応温度においては, 温度分布に応じてフラックス成分の蒸発, 凝縮, 滴下がくり返されることにより, 一種の攪拌効果を生じていることも推定される。

5. ま と め

(1) Mg-MgCl₂ 溶融フラックスによる粒状フェロ

クロムの脱窒素処理において、フェロクロム層の空隙を埋めるに要するフラックスの 1/3 以下 (約 80 kg/t) で、フェロクロム層全部を濡らし、攪拌を行わなくても均一な反応をおこさせることができる。

(2) 処理後窒素がフェロクロム粒径の影響を受けない条件下では、処理後窒素に及ぼす諸条件の影響を平衡論的に説明することができる。

(3) フェロクロム粒径としては 1~5 mm 程度が最適である。

(4) 極低窒素化処理した粒状フェロクロムは、真空炉で酸化物を混合して溶解すれば極低炭素化と吸窒防止を両立させることができ、高純度ステンレス鋼の溶製原料として適している。

文 献

- 1) M. A. STREICHER: Corrosion, 30 (1974) 3, p. 77
- 2) O. H. JARLEBORG, J. M. SAWHILL, and R. F. STEIGERWALD: Stahl u. Eisen, 97 (1977) 1, p. 29
- 3) 吉岡啓一, 岡 裕, 木下 昇, 竹田元彦, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 9, '77-A135
- 4) 小川洋之, 片山裕之, 中沢崇徳, 中村 泰: 鉄と鋼, 63 (1977) 9, '77-A139
- 5) T. H. HARRINGTON and P. B. PALMER: Electric Furn. Proceedings, (1970), p. 34
- 6) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 62 (1976) 1, p. 43
- 7) 手塚廣吉, 藤根道彦: 電気製鋼, 47 (1976) 1, p. 17
- 8) Y. NAKAMURA, H. ISHIKAWA, T. OHNO, and M. KUWABARA: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 286
- 9) 岩岡昭二, 大谷尚史, 垣生博之, 江島彬夫, 小口 征男, 矢野修也: 鉄と鋼, 63 (1977) 2, '77-A1
- 10) R. M. VISOKLY, G. P. BERNSMANN, and A. MCLEAN: Met. Trans., 3 (1972), p. 1163
- 11) H. KATAYAMA and H. KAJIOKA: The 4-th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, (1973), p. 156
- 12) Y. NAKAMURA, M. ITOH, and M. UCHIMURA: Trans. ISIJ (投稿中)
- 13) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RANAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol. I, p. 217, 258 [Addison-Wesley]
- 14) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧, (1973), p. 2
- 15) P. S. ROGES, J. W. TOMLINSON, and F. D. RICHARDSON: Metallurgical Society Conf. vol. 8, Physical Chemistry of Process Metallurgy-Part II, p. 909
- 16) 日本化学会編: 実験化学講座 7, 界面化学, (1956), p. 61 [丸善]
- 17) 日本化学会編: 化学便覧, 基礎編 II, (1975), p. 607 [丸善]