

製鋼作業に於ける脱酸及び脱硫に就て

(大正十四年十月十八日 日本鐵鋼協會第十週年記念大會講演)

大 石 源 治

第一章 序 説

鋼は普通の分析に出て居る成分以外に水素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、酸素等の瓦斯を含んで居る。之等の瓦斯は遊離の状態で気泡や収縮孔又は結晶の間隙等に含まれて居るのもあり又は固溶體として存在して居るのもあり或は酸化物、窒化物等の化合物を造り介在して居るのもあるが現在では分析が完全でないので異なる鋼に含む瓦斯量を信頼すべき方法で定量的に比較し鋼の性質を論じ得る程度に達して居ない(註一)。鋼の含む瓦斯は重量は僅かであるが容積にすると相當にある。色々異なる値が出て居るが真空中で鋼を加熱して得た瓦斯量は鋼の容積の數倍(註二)乃至十數倍(註三)もある。鋼を加熱加工する時は膨脹に依り瓦斯の容積も増すし又還元し易い酸化物を多く含めば炭化物との反應で瓦斯を生ずる事もあるので瓦斯の影響が相當に大きい。冷塊に錐で孔をあけても瓦斯が出る位であるから冷間又は熱間加工の際に瓦斯が絞り出されて減少する事もあるであらう。(註四)。

坩堝鋼、電氣鋼、平爐鋼、轉爐鋼より鋼質がよいのは瓦斯の少いのも主なる原因であらうといはれて居るが瓦斯分析の結果で論ずるので無いから之を吟味するには製鋼法及び加工の際の現象迄立ち入つて審査し。想像する外は無い。即ち精鍊の操作、脱酸剤の効果、気泡の状況、加工の難易、鋼の物理性等から想像して瓦斯の影響を假定するのである。他日學術的研究が進んで假定が修正さる時機があるかも知れぬが今では此假定を考慮に入れて鋼質改良の一手段として居る。勿論之には鋼滓、湯の溫度、造塊法等も深い關係がある。

分析にあらはれて居る成分の鋼質に及ぼす影響に就ては色々研究もあるが本文では脱酸と最も關係の深い硫黄の害を除く事に就き論ずる事にした。脱酸剤は同時に脱硫剤となるもの多々あり又硫黄の害と酸素の害とが重なれば鋼質は益々悪くなるので兩者を併せ考ふる事は便利であると思ふ。

鋼の精鍊とは鉄鐵其他の原料に含む不必要物を除去し之れに必要な要素を加へる事である。不純物の主なるものは炭素、滿俺、珪素、磷、硫黄(又は銅)等である。之を鋼にするには炭素、珪素等を或程度迄除去し磷、硫黄等を成る可く減するのである(銅は除けない)。之れには酸化作用を應用して居る。酸化と云へば鐵は常溫でも錆びるが鎔融状態では一層酸化作用をよく受ける。夫れで精鍊に當り鐵の酸化を成る可く防ぎ他の不純物を除去したいのである。不純物の除去には之れを瓦斯として逃がすか又は鋼滓として鎔鋼とは異相の液體にする。

元素の中には鋼の鎔製中に鐵より比較的早く酸化するものと遅れて酸化するものがある。Mathe

sius⁽¹⁾ の説に依ると次表に於て

元素の週期系

元素の週期系
(Stairmillen-Nernst)

H 1	He 4	Li 7	Be 9.1	B 11	C 12																	N 14	O 16	F 19
	Ne 20	Na 23	Mg 24.4	Al 27.1	Si 28.4																	P 31.0	S 31.1	Cl 35.5
	A 40	K 39.1	Ca 40.1	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.2	Cr 52.1	Mn 55.0	Fe 56	Ni 58.7	Co 59	Cu 63.6	Zn 65.4	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79.2	Br 80.0						
	Kr 82	Rb 85.4	Sr 87.6	Y 89	Zr 90.6	Nb 94	Mo 96.0		Ru 102	Rh 103	Pd 106	Ag 107.9	Cd 112	In 114	Sn 119	Sb 120	Te 127	J 126.9						
	X 128	Cs 133	Ba 137.4	La 139	Ce 140																			
				Yb 173		Ta 183	W 184		Os 191	Ir 193	Pt 195	Au 197.2	Hg 200.3	Tl 204	Pb 206.9	Bi 208								
					Th 232		U 238.5																	

鐵より左にある元素は概して鐵より酸化し易く右にある元素は酸化し難いと云ふ。此中で鐵冶金によく出る元素を太き字で示して居る。(1)

即ち Ni, Co, Cu 等は鐵の鎔融點で鐵によく溶けて居り且鐵より酸化し難い。反之 Mn, Cr, Mo, W, V, Ti, Si, Al 等は鐵より比較的早く酸化する。従つて精鍊の際に之

等の酸化物が多量に出來て鐵に溶け無いで浮遊分離する。故に是等の元素の多くは脱酸劑となる譯である。

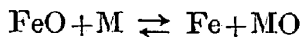
鎔鋼と鎔滓との間に或平衡が成立する時に此兩者に分布する諸元素の割合は鐵より酸化し易い元素が比較的少量に(主として酸化物として)鋼滓中に行く譯であり大體さうなつて居る鋼滓の含む酸化物は相互に化合物を造つて居るのか、或は酸化物が單に溶け合つて居るのか、又は此兩者が共存するのか今尙明瞭で無いので鎔鋼と鎔滓間の諸元素の分布の割合を理論的に數字で出す譯には行かない。又精鍊作業では常に爐熱及び爐中の圍氣が多少變化し且裝入物の數量も時々變化して行くので滓と鋼とが平衡に達する充分の時間が無い様である故に製鋼作業に起る化學反應を分析から歸納して見ても理論的に取扱ひ得る數値が中々出難い。従つて此方面には學者の手をそめぬ不可解の謎が澤山ある然るに製鋼作業の巧拙は鋼材の運命の大半を決するのであるから其化學反應の研究は最も重要な項目であるので學者に見離されて居ても技術者は經驗に基いて色々考へて仕事をして居る。然し製鋼法にも轉爐、平爐、電氣爐、坩堝爐、攪鍊爐或は又此等の中で酸性、鹽基性と云ふ風に色々あるので一々手がまはりかね技術者は各製鋼法を相互に比較し實地研究をする機會が無いが多種の製鋼法があつても各等しく鐵の化學反應に深い關係を持つて居る。尤も其現象は中々複雑であつて私も八幡製鐵所に御世話になつて居た時から平爐に就て研究し多數の分析もあり他日發表したいと思つて居るが謎は未だ澤山残つて居る。然し眞理は普遍の筈であるから諸種の製鋼法を概括して論じて見たならば複雑なファクターに織り込まれた謎の幾分でも解く手段にはなるまいか。東北帝國大學に轉任して以來斯様に考へ初めたので少し無理かもしれぬが製鋼作業を一括して論じる様な試みを初めた。頭目の論文は其一端である。諸先輩は此位の事は充分御承知であるがデータの出し難い所もあつて自重して發表を

(1) W. Mathesius, *Phy. u. Cho. Grundlagen d. Eisenhüttenwesens*, 1916, p. 75,

控へて居られるのであると思ひますがいつ迄も此大切の問題をむし込んで置いて日本の學者に研究してもらふ機會を失するのは甚だ遺憾と思ひますので甚だ大膽であるが缺點の多い意見を公開し一つは江湖の叱正と學者の將來の研究を俟ち併せて學校で研究出來ぬ事は工場で援助せられ且該方面より成る可く多くのデータを供給せられて研究上の便宜を計られん事を望む次第であります。

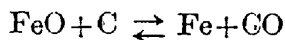
第二章 脱酸に就て

銻鋼中にも酸素が相當に熔ける。S. Tritton 及び D. Hanson の研究 (1) に依れば純鐵中に1530°Cで酸素の最大可容量が0.21%であると云ふ。今鋼の中に酸素が相當に熔けて居るとして之れに精鍊溫度で鐵より酸化し易い元素がはいると次式の如き平衡が其溫度に應じて成立する。



M = Mn, Cr, W, V, Ti, Si, Al 等。

此内MOの鐵に對する熔解度は至つて少いらしいので其大部分は滓化する。故にMが相當に鋼の中にあれば鋼に溶解する。酸素量が激減する。炭素も亦脱酸劑となるが此場合は次式の如き平衡が生し餘分のCO瓦斯は逃げる。



此式が左より右に進むのは吸熱反應であるから熱を上げる程よく進行する。

金屬で脱酸を行つたものは脱酸成生物が鋼の凝固後或程度迄其中に介在する。炭素で脱酸してもCO瓦斯が鋼の凝固迄に早く逃げないと氣泡を増す事もある。孰れも鋼質を害する。良鋼を製するには此氣泡及び固體の介在物を成可く少くせねばならぬ。低炭素鋼では鍛接し得る程度の氣泡ならば其出場所が悪くなければ多少残つて居て差支ないが高炭素鋼及び特殊鋼では氣泡が鍛接せないからあつては困る。固體の介在物は孰れにしても鋼質を脆くする。それが餘り多いと鋼を加工する際に疵を生ずる。故に脱酸劑を充分に使用して氣泡を無くしてもその脱酸成生物が除去されぬ時は鋼質を害する。

精鍊は積極的に酸素を與へて装入物中に含む鐵よりも酸化し易い Si, Mn 等を除去する事で脱酸と同じ機構に基く。従つて前述の如く鋼滓は主として精鍊溫度に於て鐵より酸化し易いものから出來て居る。例へば炭素鋼を造る時の鋼滓であると FeO 以外に MnO, Al₂O₃, SiO₂, CaO 等がある。

精鍊を徐々に行はゞ鋼と滓とを平衡に近づける事が出来るから銻鋼に過度の酸素を與へる程度が少なくてよい。然るに實作業では時間を短縮する爲めに常に過度の酸素を與へ急激に酸化作用を行はすので不純物が除去されて後に過度に酸素が含まれる事になる。従つて仕上げの時に脱酸劑を多量に用ゐる必要がある。夫れ故に精鍊の初めから注意して作業の終り頃に可る可く過度の酸素を残さぬ様にすれば後に加ふる脱酸劑が少くてすむ譯である。即ち初めは酸化鋼滓を造つてよいが不純物の減するに従ひ之れを中性鋼滓に變ずる様にしたい。然るに銻鋼中に不純物が微量になる程其除去が次第に困難になる。故に時間を急ぐ時は終りに近づく程酸素を餘計に與へる氣味になる。例へば極軟鋼を作る

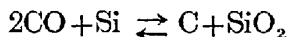
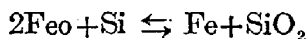
(1) Journ. Iron and Steel Inst. 1924, II, p. 120.

ときは酸化鐵の多い鋼滓を造り勝ちで、純鐵に近いアームコを鹽基性平爐で造る時は鋼滓中に FeO が 45% 内外もある (註五)。事實アームコ鐵中には可成り酸化物が含まれて居るのが多い (例へば寫真第一)

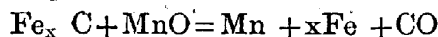
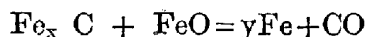
鋼が豫定の成分になると通常之れに相當量の脱酸劑を加へ過量の酸素を除去する。此際脱酸成生物が鎔鋼から分離すれば都合がよいが平爐や轉爐の如きは脱酸劑を加へると直ちに出鋼するから充分其暇がない。此點に於て電氣爐では酸化鋼滓を一度除去して後に中性鋼滓を作り脱酸劑を早くから爐中に置く事が出来るから脱酸成生物を鎔鋼からよく分離し得る。但鹽基性の平爐及び轉爐では鋼滓のある内に脱酸劑を早くから入れると復燐する事があるので注意を要する(1)。又轉爐では脱酸劑を入れて永く放置すれば爐熱がさめるし平爐ではさめない様に瓦斯で加熱する事は出来るが其瓦斯が酸化性を帯びて居るから脱酸の效能が減じて来る。坩堝爐では初めから酸化作用をやらす又瓦斯を吸収する機會も少く單に鎔解だけやるのであるから原料を精選すれば最も優良なものが出る。

酸性平爐で酸化滿俺の多い鋼滓で鋼を被ひ最初に少量の鑛石を使用しても後に豫定の成分に近づいたら其加入をやめ長時間かけて燃焼瓦斯だけで酸化を行はせ豫定の成分をえた後脱酸劑の加入量を極めて少量にして鋼を造れば優良なものが出るであらう。或は此爲めには一晝夜も精鍊に要するかも知れない。此時は瓦斯から硫黄の入る恐れがあるから鎔鋼は鎔滓で或厚さ常に被ひ發生爐瓦斯の石炭を精選するとか又は硫黄の少い油を燃料にする様な注意が必要であらう。

酸性平爐鋼や坩堝鋼の如く作業の終りに近付き硅素が鋼滓から還元する様になれば鎔鋼中の過度の酸化物を除去する事になるので脱酸劑を節約して良鋼を造る事が出来る。例へば



鎔鋼凝固の際に瓦斯の溶解力が急に減ずるのは注鋼の際に盛んに此期間に瓦斯の出るので想像出来る。故に鎔鋼の頂部を永く鎔融状態に保つ様にすれば此際噴出する瓦斯を大部分逃がす事が出来る。流れのよい湯 (註六) も瓦斯を逃がすに都合がよい。炭素鋼で還元し易い酸化物を多く含むものは鎔鋼凝固中及び凝固後も酸化物と炭化物とが反應して CO 瓦斯を成生し氣泡を造る (註七)。

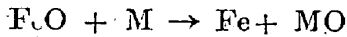


SiO₂ や Al₂O₃ は此分解をあまり起さぬ。Si や Al を多く用ゐると氣泡を減ずる。脱酸劑として通常用ゐるものは滿俺鐵、硅素鐵、アルミニウム、チタニウム等である。炭素は與炭劑として入れるのであるが前述の如く或程度迄脱酸作用をする。今數種の脱酸劑が單位重量の酸素と結合する量を比較すれば

(1) 大石、鋼の良否と加工 (金屬の研究II, p. 952.)

	重量					
満 俺	3.5	→ MnO	アルミニウム	1.1	→ Al ₂ O ₃	
ジルコニウム	2.8	→ ZrO ₂	硅 素	0.9	→ SiO ₂	
クロミウム	2.2	→ Cr ₂ O ₃	炭 素	0.75	→ CO	
チタニウム	1.5	→ TiO ₂				

前記の諸元素 (次式にてM)が



の如き反応を起す時は炭素を除くの外皆發熱反應である事は次表でわかる。

反 應 式	發熱量(カロリー)	酸素1瓦原子(16瓦)に對する發熱量	出 所 Landolt頁
[C]無定形 + 1/2 O ₂ = CO	29.0	29.0	1497
Fe + 1/2 O ₂ = FeO	(A) 65.7 } (B) 64.3 } 平均 65	65.0	1527
Zr + O ₂ = Zr O ₂	177.4	88.7	1542
2Cr + 1 1/2 O ₂ = Cr ₂ O ₃ 結晶	267.8	89.3	1524
Mn + 1/2 O ₂ = MnO	90.8	90.8	1525
[Si] 結晶 + O ₂ = SiO ₂	191.	95.5	1498
Ti + O ₂ = TiO ₂	215.	108.	1542
2Al + 1 1/2 O ₂ = Al ₂ O ₃	380.2	126.7	1523

(Landolt - Phy. Che. Tabellen II, 1923)

反 應 式	カ ロ リ -
FeO + C = CO + Fe	-65 + 29.0 = - 36 K, Cal
FeO + Mn = MnO + Fe	-65 + 90.8 = 25.8 "
2FeO + Si = Si O ₂ + 2Fe	-65 × 2 + 191 = 61 "
2FeO + Ti = TiO ₂ + 2Fe	-65 × 2 + 215 = 85 "
3FeO + 2Al = Al ₂ O ₃ + 3Fe	-65 × 3 + 380.2 = 185.2

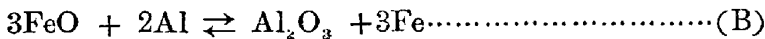
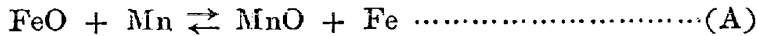
是等の脱酸劑を銑鋼に加へる量は製する鋼塊の氣泡を除去する程度に依つて加減する然るに之を前記の酸素に對する當量の比に入れても各脱酸劑が同様の効果を示さない。酸素に對する當量でいへばアルミニウムを 1.1 加へる所に Mn なら 3-5 加へればよい事になるが實際は満俺はアルミニウムの 100 倍以上も加へる。Brinell 氏(1) が自己の製鋼工場に於ける。實驗として述ぶる所に依れば鋼に對して加へる脱酸劑の量を T%とすれば

$$Mn + 5.2 \times Si = T\%$$

に於て T=2.05%以上の時は氣泡が全く無くなつたが收縮管が大きくなつた。然るに T=1.65%の時は收縮管が減じ有害ならざる程度に氣泡が減じた。而して後者に相當する結果をアルミニウムで得んとすれば之れを 0.0184%加へたらよかつたと云ふ。

(1) Staughton, Met. of Iron and Steel, 1923, p. 207.

此理由の一としては氣泡を生ずるには酸化金屬が炭素と反應して生ずる一酸化炭素の他に鎔鋼が初めから吸収して居た一酸化炭素、炭酸瓦斯、水素、窒素等にも關係があつて諸種の脱酸劑に於て是等の瓦斯を除去し若しくは鋼に固熔せしむる能力に相違がありアルミニウムは此能力が滿俺よりも遙かに強いと考へられる。又他の理由として鎔鋼中に於て次の如き平衡を考へると。



鎔鋼中に於ける MnO の熔解度は Al₂O₃ の熔解度よりも大きいと考へられる、従て(A)及(B)式を左方より右方に進行させるには Mn は Al に比し多量に加へねばならぬ。故に此假定を許せば實作業に於て見る如く Mn ならば鐵に多量に残らねば脱酸の効力が薄い、Al ならば分析では殆んど鐵に出ない位でも氣泡が無くなると云ふ現象を説明することが出来る。

脱酸成生物の凝固した鋼に介在する状態は其耐火度(註八)と大いに關係がある様である。Al₂O₃ の如き耐火度の高いものは鎔鋼中で凝集が遅いが MnO の如く鎔鋼に近い鎔融温度を有するものは鎔鋼中で粘りがあつてよく凝集し(之れが SiO₂ と結合すればなほ鎔融點が下る)浮遊して分離し易くなる様である。

炭素が脱酸劑に利用せられる時は脱酸成生物が一酸化炭素瓦斯である。此瓦斯が鎔鋼凝固前迄に出てしまへば他の脱酸劑を使用し脱酸成生物の介在量を増すよりも都合がよい。炭素が FeO に働きて CO を生ずる反應は吸熱作用であるから熱を上げねば進行が遅い。炭素を加へる時は脱酸される酸化物に比し炭素量が多い時(即ち炭素を多く加へた時又は熱の不足の時)は與炭する事になる。

平爐や轉爐で脱酸劑を加へる時機は爐熱の充分上つて居る最後の湯であるから脱酸劑を早くきかせ且其脱酸成生物を少しでも多く浮上らせるためには多くの脱酸劑は加熱して入れた方がよい。今鎔鋼の温度を 1600°C にして之れに冷劑を加入する時と鎔かしたものを入れる時とで如何に鎔鋼の温度に影響するかと云ふ事を見るに次ぎの如くなる(註九)。

材 料	成分%			鎔鋼に對する 脱酸劑加入量%	鎔鋼 1600°C. ± 0°	
	C	Si	Mn		冷 劑 加 入	鎔劑(1600°C) 加入
銑 鐵	4	2	1	各 1 %	-16	- 3
スピーゲル	4	—	20		-14	0
滿 俺 鐵	7	1	70		- 9	+ 8
珪 素 鐵	—	50	—		+19	+35
アルミニウム	Al	100		各 0.1%	+10	—
チタニウム	Ti	25			0	—

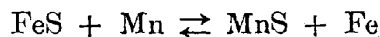
即ち珪素鐵アルミニウム等は冷劑に入れても鎔鋼の熱が上がる、銑鐵、スピーゲル、滿俺鐵は冷劑を用ゐれば熱を下げる。スピーゲルの如きは與炭劑として多量に用ゐるから鎔かして加へるのが普

通である。満俺鐵も加熱して入れた方がよい。

脱酸劑を早くきかせるには其鎔融溫度の低い方がよい。純粹の満俺の鎔融點は 1250°C. 附近(1)であつて満俺鐵の合金は満俺の多い程鎔融點が下る。純粹のチタニウムは 1800°C. 前後(2)で鎔けるが J. Lamort 氏の研究(3)に依れば Ti-Fe. 合金では共晶點が Ti 13.2% の所にあつて其鎔融點は 1298°C. である。珪素の鎔融點は 1420°C. 附近(4)であるが村上氏の研究(5)に依れば珪素鐵合金は 45% の所で $FeSi_2$ と $FeSi$ とが共晶をつくり其溫度は 1220°C. で化合物 $FeSi_2$ (50.4%Si) の晶出溫度は 1225°C. である。それで大略 Si 45~50% 附近が最も鎔融點が低い。

第三章 脱硫に就て

硫黄は鐵と化合して FeS となる、其鎔融點は Loebe の測定に依れば 1193°C である Loebe 及び Becker の定めた $FeS-Fe$ の平衡曲線に依ると FeS は 15% Fe と共晶を造り共晶溫度は 985°C である(1)。鐵又は炭素鋼に硫黄がある時は鐵-硫化鐵の共晶が初晶の周圍に出る、寫眞第二圖から第四圖迄は之れを示す(2)。之れは各硫黄 0.5% 内外を含む、鐵-硫化鐵の共晶が膜になつて初晶の周圍を包む。炭素鋼では初晶の外周のフェライト又はセメンタイトの所に出でて居る。硫黄があると赤脆性を呈するのは此の共晶が鐵の加工溫度で鎔融點に達するので結晶間の凝結力が弱り疵を生ずるのである。通常工業用の鋼は斯様に多量の硫黄は含まない 0.02—0.1% 位の所が多い寫眞第五圖は炭素 0.38%、硫黄 0.023% 満俺 0.12% を含む試料である、満俺は硫黄の五倍に當る、此れでも鐵-硫化鐵の共晶が初晶の外周に少量出て居る。鐵-硫化鐵の共晶は頗る脆弱であるから其の量が微量でも衝擊に脆い、然るに工業用の鋼は少量の硫黄のあるのは止むを得ないから硫黄を有害ならざる形に變形させる必要がある其れには通常満俺を利用して居る、満俺が多量にあれば鎔鋼中に



なる反應が起り MnS の鐵に對する溶解度は FeS よりも少いらしい其れで過飽和になつた MnS が分離すると此れは鐵よりも比重が軽い故浮上る溫度が下ると MnS の溶解度は一層減するらしく満俺に依る除硫の効果が著しくなる。鎔鑪から出た鎔鉄に満俺を多く含む時は此れを混鉄鑪送る途中及び混鉄鑪に貯藏中に脱硫作用の起る事は周知の事である。

鋼に多量に満俺が残る様にすれば鋼の硫黄は硫化満俺に富む滓となつて析出する。寫眞第六圖は満

(1) Laudolt 1923, p. 320,

(2) 同 p. 328

(3) E. Mueller, Das Eisen, 1917, p. 482.

(4) Laudolt 1923, p. 327.

(5) 金屬の研究II, p. 777.

(1) Mueller; Das Eisen, p. 496. 1917.

(2) 本年八月金屬工學科にてタンマン鑪にて試製(硫黄を加ふるは硫化鐵を用ひた)

俺 0.026% 滿俺 0.44% を含む鋼で滿俺は硫黄の 18 倍に當る、此鋼には初晶の外周に鐵一硫化鐵共晶らしいものが出てない、小さい點々はあるが此れは滿俺に富む滓である。滿俺の加入量の少い時は初晶の周圍に滓が膜狀になつて多少出る。硫黄の鋼に對する熱脆性を除くには滿俺を硫黄の數倍加へねばならぬ寫眞第七圖は第二圖の鐵に滿俺を 0.5% 入れたもので分析の結果は硫黄 0.35%、Mn 0.062% 初晶の外周を包む膜は減少したが滿俺が少いので全くなくなつた譯ではない。

Cain の實驗に依れば純鐵中に硫黄と共に酸素があれば鋼の脆性が一層ひどくなる、なほ純鐵中に硫黄と酸素とが共に多い時は鋼質を甚だしく害すると云ふ事を實驗して居る。(註十)

炭素鋼に於ても酸化物と硫化物が共に多量にあれば鋼質は一層悪くなる故に鋼の含む硫黄量は等しいとしても轉爐鋼は平爐鋼より平爐鋼は坩堝鋼より多量の滿俺を要する、但し精鍊の初期から滿俺を多量に加へて仕事したものは湯が左程あれないから仕上た鋼に滿俺が左程残らぬとも鋼質のよい事もあるので單に分析の示す滿俺量のみで鋼質の判斷をするのが當を得ない事もある。

製鋼法に除硫の出来るものと出来ぬものがある。坩堝鋼及び酸性鋼は除硫出来ぬから初めから硫黄の少量のものを装入する。坩堝鋼では骸炭から硫黄がはいる、Sheffield の例によると上等の骸炭(S. 1%)を用ひる時は硫黄が 0.01~0.015%増し劣等の骸炭(S. 1.5~2%)を用ひる時は硫黄が 0.02~0.03%増すと云ふ。瓦斯で坩堝を加熱する時は此れ程増さない(我國の例では殆んど増さぬ)、平爐では瓦斯に硫黄を含む(註十二)から酸性平爐鋼の如きは装入當時よりも硫黄の増加する事が多い例へば。

酸性平爐の例 (私研 10133) (製出鋼量16佛噸)

記號	装入開始 より經過 せる時間	鋼					滓									
		S%	C%	Mn%	Si%	P%	S%	SiO ₂ %	CaO%	MgO%	Al ₂ O ₃	FeO%	Fe ₂ O ₃ %	MnO%	P ₂ O ₅ %	
A	4h~35'	0.013	0.78	0.16	0.085	0.029	0.013	50.22	2.00	0.58	2.85	29.00	4.64	11.25	痕跡	
B	6h~55'	0.031	0.37	0.14	0.032	0.040	0.005	55.72	3.09	0.95	1.38	24.13	3.61	12.14	痕跡	

此れでも少量ながら硫黄が滓の中にある。

鹽基性法では或程度迄除硫出来る例へば。

鹽基性平爐 (私研 I の 10457) (製鋼量29佛噸)

記號	装入開始 より經過 せる時間	溫度 (攝氏)	鋼					滓									
			S%	C%	Mn%	Si%	P%	S%	SiO ₂ %	CaO%	MgO %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	P ₂ O ₅ %	
C	8h~25'	1680	0.057	0.50	0.35	0.02	0.04	0.086	29.96	38.89	8.52	2.53	6.76	2.01	10.36	0.87	
D	10h~0'	1600	0.021	0.06	0.32	0.03	0.02	0.087	26.32	40.75	9.30	2.49	8.98	3.41	8.28	1.00	

(1) 金屬の研究II 945 頁

(1) 本年八月金屬工學科教室にて試製

鹽基性平爐 (私研IIの10165)(製出鋼量50佛噸)

記號	装入開始 より経過 せる時間	鋼					鋼					滓			
		S%	C%	Mn%	Si%	P%	S%	SiO ₂ %	CaO%	MgO%	Al ₂ O ₃ %	FeO%	Fe ₂ O ₃ %	MnO%	P ₂ O ₅ %
E	7h~3'	0.038	1.33	0.55	0.02	0.07	0.099	30.40	46.87	7.31	2.53	2.99	1.70	7.02	0.77
F	11h~1'	0.032	0.28	0.48	0.02	0.03	0.143	23.06	48.88	7.63	2.31	6.10	3.76	7.35	0.90

鹽基性エルー式電氣爐 (3451) (製出鋼 2½ 佛噸)

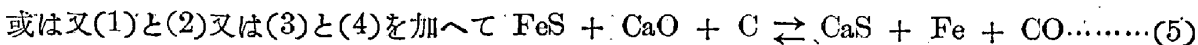
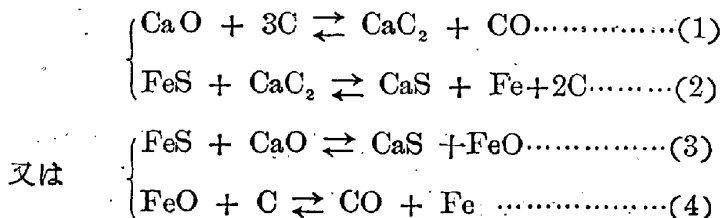
記號	送電開始より経過せる時間	温度(攝氏)	鋼					鋼					滓				TC	
			S%	C%	Mn%	Si%	P%	CaS%	(S%)	SiO ₂ %	CaO%	MgO%	Al ₂ O ₃ %	FeO%	Fe ₂ O ₃ %	MnO%		P ₂ O ₅ %
G	4h~10'	1610°	0.043	0.86	0.52	0.10	0.04	0.535	(0.238)	32.20	48.71 (49.13)	8.49	4.88	3.23	0.41	2.40	0.13	痕跡
H	8h~0'	1560°	0.015	1.28	0.49	0.18	0.03	1.048	(0.466)	26.04	68.39 (69.22)	3.02	4.18	0.90	痕跡	0.80	0.06	0.96

(注意 G より H に至る途中鋼滓掻出し石灰滿俺鐵骸炭加入等の操作があつた)

硫黄の總量が多い時は鋼にも鋼滓にも硫黄が増加するが此總量を一定として鋼と鋼滓とに硫黄の分布する關係は鋼滓の成分に關係がある、前掲の諸表から此關係を摘録すれば次表の如くなる。

製鋼法	記號	鋼		鋼		滓					温度攝氏	
		C%	S% (S ₁)	S% (S ₂)	CaO+MgO%	C%	FeO%	Fe ₂ O ₃ %	MnO%	SiO ₂ %		S ₂ /S ₁
酸性平爐	A	0.78	0.013	0.013	2.58	—	23.00	4.64	11.25	50.22	1.00	—
	B	0.37	0.031	0.005	4.04	—	24.13	3.61	12.14	55.72	0.16	—
鹽基性平爐	C	0.50	0.057	0.086	47.41	—	6.76	2.01	10.36	29.96	1.51	1680°
	D	0.06	0.021	0.087	50.05	—	8.98	3.41	8.28	26.32	4.14	1600°
	E	1.33	0.038	0.099	51.18	—	2.99	1.70	7.02	30.40	2.61	—
	F	0.28	0.032	0.143	56.51	—	6.10	3.76	7.35	23.06	4.47	—
鹽基性電氣爐	G	0.86	0.043	0.238	57.62	—	3.23	0.41	2.40	32.20	5.53	1610°
	H	1.28	0.015	0.466	72.23	0.96	0.90	痕跡	0.08	26.04	31.07	1560°

大體に於て鋼滓中に CaO + MgO が多くなる程脱硫が能く行はれて居り此れと共に爐中の圍氣に關係がある電氣爐のH試料の如く鋼滓中に炭素がある様になつて居ると脱硫が一層よく行はれる。故に脱硫作用には次の様な諸反應を考へ得る。



とすることが出来る。

此れには爐内の温度の關係もあるが大體 1600°C 位とし鋼滓が CaO + MgO に富み酸化作用をなす時は炭素は其のため一部消費せられて反應にあづかる炭素の濃度小となり反應はよく右方に進ま

ぬため充分脱硫し得ざるに反し鋼滓が還元作用をなす時は此等の濃度は比較的大となるため反應はよく右方に進み脱硫作用が行はれるのである。鋼滓が $\text{CaO} + \text{MgO}$ に富んでも流れが悪くては脱硫作用が充分進まぬ其のため、平爐内では螢石などを用ひ滓の流れをよくする。鋼滓中の硫黄は CaS の他に滿俺が多い時は MnS も少しは出来て居るのであらう。爐中の圍氣が還元性である時に脱硫作用が増進すると云ふよい例は骸炭鑄鐵爐である製鐵所第六鑄鐵爐の一例(大正十年六月十四日午前九時)を示す。

鉄鐵分析

黒鉛%	化合炭素%	Si%	Mn%	P%	Ti%	S%
3.33	0.51	3.99	2.28	0.11	0.23	0.03

鑄滓分析

$\text{SiO}_2\%$	$\text{CaO}\%$	$\text{MgO}\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{FeO}\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	MnO%	$\text{P}_2\text{O}_5\%$	$\text{TiO}_2\%$	C%	S%
34.82	40.67	1.63	14.99	1.22	1.54	14.82	痕跡	1.13	0.09	1.72

即ち鑄滓は $\text{CaO} + \text{MgO} = 42.3\%$ で前表中の鹽基性平爐の鋼滓中のものより少いが鑄滓中の硫黄の鐵中の硫黄に對する比は $1.72/0.03 = 57$ で前表電氣爐 H 試料よりも大きいこれは鑄鐵爐では還元性の圍氣であるからである(註十一)。鑄物用鑄鐵爐に於ては鑄鐵爐と似て装入物が爐内で骸炭と接觸して居るが其鐵滓は鑄鐵爐程硫黄を取り得ない其の理由は鐵滓が鑄鐵爐鑄滓よりも酸性に富み酸化鐵を多く含むからである。米國の鑄鐵爐作業の一例を示せば次の様なものがある。

鑄鐵爐より出でし鑄鐵分析(%)

	C	Si	Mn	P	S
鑄鐵	3.60	1.86	0.55	0.64	0.089
(装入物配合)	3.60	1.95	0.65	0.63	0.06)

鐵滓分析(%)

SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	MnO	アルカリ	S
44.46	24.91	—	14.27	11.53	3.16	1.26	0.82

鐵滓中の硫黄の鐵中の硫黄に對する比

$$0.82/0.089 = 9$$

に過ぎない。

(註一)

Cain は次の様に述べて居る。例へば常溫で錐で採つた試料は鋼の含む瓦斯の一部分しか出さぬので定性的の意義にしかならぬ。又 Ledebur 法で酸素及び酸化物を水素で還元して水にして秤量して酸素を定むる方法は FeO , CO_2 其他特殊の酸化物の酸素を示すに止まり MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 等の酸素は出て來ない。 FeO でも珪酸鹽と化合して居るのは出來ない、又鋼には水素以外に還元劑として炭化物もあるので其作用から來る誤差もあらう。又或人は鑄融溫度以下で眞空中で加熱して瓦斯を抽出して居るが之れは長時間加熱せねば充分瓦斯が出でず且加熱溫度に依り出る瓦斯の量

が異り又加熱する内に鋼の含む酸化物と炭化物との間に反応が起ると云ふ様な有様である其他鋼を真空中で熔融して瓦斯を抽出するものもあるが完全に瓦斯を出す迄長時間もてる容器に困る。(J. R. Cain, Determining Gases in Steel and the Deoxidation of Steel; Trans. Am. Min. and Met. Eng., LXII, 1920, pp. 188. 189.)

(註二)

P. Oberhoffen 及び E. Piwowarsky の研究に依るとトーマス鋼を(甲)の方法で加熱して抽出した瓦斯量は試料 100 瓦につき 40.99 立方糎あつたのが同じ試料を(乙)の方法で冷間抽出した瓦斯量は 9.23 立方糎に過ぎなかつたと云ふ。(Stahl u. Eisen 1922, p. 803)。

(甲) 鋼の削屑4瓦に瓦斯を除去した Sb と Sn との半々の合金を 8 瓦加へ熔融點 1050°C の Fe-Sb-Sn 合金になる様に配合し之れを真空中で熔融して瓦斯を抽出する。

(乙) 10~20 瓦の試料に 7~8 倍の Hg Cl₂ を 100~150 c.c. の蒸溜水に溶かしたものを加へ零度で真空中で瓦斯を抽出する。(又は10瓦の鐵に 15°C で比重 2.98 になる様な Br を 12.8 c.c. 加へ食鹽寒劑で冷却しながら真空中で瓦斯を抽出する。)

(註三)

J. W. Donaldson の研究に依れば特殊鋼を 880° C. 迄加熱して得た瓦斯量は試料1瓦に就き次の通りであつた(單位立方糎)。

ニッケル鋼	珪素鋼	クロム鋼	滿 俺 鋼
C 0.21%; Ni 3.2%	C 0.21%; Si 3.46%	C 0.43%; Cr 3.2%	C 0.08%; Mn 3.5%
2.46	1.39	1.05	0.74

(Journ. Iron & Steel Inst., Carneg. Sch. Men., 1916, p. 50)

(註四)

Goerens 及び Paquet は金屬を壓延すると瓦斯の減する事を定量的に實驗したと云ふ。(Tran. Am. Inst. Min. and Met. Eng., 1920, p. 190)

(註五)

アームコ (Armco) 鐵を鑄製する時の最終鋼滓の一例を示さば。

鋼の分析%				鋼滓の分析%						
C	Mn	P	S	SiO ₂	FeO	CaO	MgO	MnO	S	P ₂ O ₅
0.011	0.020	0.006	0.027	9.10	45.07	29.26	6.81	3.48	0.14	0.79

(Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng., Vol. LXX, 1924, p. 179)

(註六)

特殊の用途しかないが例へば磷の多い鋼の如きもの。

(註七)

CO 瓦斯は鋼の冷却中に



の如き反應で CO₂ 瓦斯をも生ずるらしい。

(註八)

脱酸成生物の比重及び耐火度を Oberhoffer (Das Technische Eisen, 1925, p. 177)

に次表の如く記してある。

化合物	比 重	熔融温度
(FeO	—	1390)
MnO	5.09	>1550
SiO ₂	2.02	1600
Al ₂ O ₃	3.85	2020
TiO ₂	3.84—4.26	1560
Cr ₂ O ₃	5.04	2000

(註九)

脱酸劑による銻鋼温度の昇降

反應熱表 (本文中にあり)

比 熱 表

	比 熱			潜 熱		0°~1600°Cに 加熱するに要する全 熱量	
	参 考 温 度°C	と した 比 熱	る 測 定 値 出 所	測 定 値 潜 熱	計 算 に 用 ひ し 潜 熱	一 瓦 に き つ	一 瓦 分 子 又 は 一 五 原 子 に つ き
CO	0~1600	.263	partington Specific heat			K. Cal	K. Cal
FeO	{ Fe ₂ O ₃ 16~19	.1742	of gas, p 204	0.26		0.416	11.6
	{ Fe ₃ O ₄ 24~99	.1678	Landolt II				
MnO	{ MnO ₂ 17~48	.1562	P. 1253	0.20		0.320	23.0
	{ Mn ₂ O ₃ 15~99	.1620	"	0.20		0.32	22.8
SiO ₂	{ Quartz glass 0~1400	.261	"	0.27		0.432	26.0
Al ₂ O ₃	20~2030	.279	p. 1252	0.26		0.416	42.5
TiO ₂	0~440	.1919	p. 1254	0.24		0.384	30.7
Fe	{ Electrolytic	.1939	p. 1243	0.194	Pure iron Landolt 49.4 p. 1467 49.4	0.360	20.2
	{ Iron 0~1600	.1044	"				
O	0°C	.1045	"			0.712	8.6
Mn						0.470	26.3
Si						0.560	15.7
Al						0.550	14.9
Ti						0.160	7.8

純鐵の 1600°C 附近に於ける比熱は 0°C の比熱及び 0°~1600° C の平均比熱より次式に依り算定して 0.28 となる。

$$S_{0\sim 1600} = \frac{S_0 + S^{1310}}{2}$$

1600°C を基準としての反応熱

1600°Cの脱酸剤と FeO とが作用して 1600°Cの Fe と酸化物とになる際に起る熱量の吸収又は發生は上記の 0° C 吸収に於ける反応熱及び反應にあづかる物質の 0°~1600° C 間の熱量より算出する事を得べし。

FeO + C = CO + Fe には

消失する FeO 及び C の有する熱量、 $23.0 + 8.6 = 31.6 \text{ K.Cal}$

新しく生ずる CO 及び Fe を 1600°Cにて加熱するには $-(11.6+20.2) = -31.8 \text{ K.Cal.}$

反応熱、(0° C) -36 K.Cal.

計

-36.2 K.Cal.

同様に

FeO + Mn = MnO + Fe

$23.0 + 26.3 - 22.8 - 20.2 + 25.8 = 32.1$

2 FeO + Si = SiO₂ + 2Fe

$2 \times 23.0 + 15.7 - 26.0 - 2 \times 20.2 + 61 = 55.7$

2FeO + Ti = TiO₂ + 2Fe

$2 \times 23.0 + 7.8 - 30.7 - 2 \times 20.2 + 85 = 67.7$

3 FeO + 2Al = Al₂O₃ + 3Fe

$3 \times 23.0 + 2 \times 14.9 - 42.5 - 3 \times 20.2 + 185.2 = 180.9$

従つて脱酸剤 1 瓦について生ずべき熱量の變化は次の如し。

C $-36.2 \div 12 = -3.01 \text{ K. Cal.}$

Mn $32.1 \div 54.9 = .585 \text{ "}$

Si $55.7 \div 28.3 = 2.01 \text{ "}$

Ti $66.4 \div 48.3 = 1.37 \text{ "}$

Al $180.9 \div 2 \times 26.7 = 3.39 \text{ "}$

I. 鉄 鐵

100 疋の鎔鋼に對し C 4% Si 2% Mn 1% Fe 93% なる成分の鉄鐵 1% 即ち 1 疋を加へたるものとして計算する。

鉄鐵中の C, Si, Mn がすべて鋼中の FeO と作用して脱酸を完成せるものと假定す (實際は鹽基性爐にて Mn 50%位鋼中に入る)

一疋の鉄鐵中に含む C Si Mn は夫々 40.20. 及び 10 瓦なるを以てその脱酸作用に際して生ずる熱の變化は 1600°Cに於て

C により $-3.01 \times 40 = -120.4 \text{ K.Cal}$

Si により $2.01 \times 20 = 40.2 \text{ "}$

Mn により	$.585 \times 10 =$	5.9	"
	計	-74.3	"

(A) 1600°C の鎔鋼に 1600°C の鎔鉄を加へたる場合。

脱酸に依る熱量の變化は反應熱 -74.3 K. Cal だけであり温度の降下は
 $-74.3 \div (.28 \times 101) = -2.6^\circ\text{C}$

(B) 1600°C の鎔鋼に冷鉄鐵を加へたる場合

上記の反應熱 -74.3 K. Cal の他鉄鐵を 0°. より 1600°C まで加熱を要す。鉄鐵中の Fe, C, Mn, Si を 1600°C まで加熱する熱量は

$$\begin{aligned}
 &-(.712 \times 40 + .470 \times 10 + .560 \times 20 + .360 \times 930) \\
 &= -379.2 \\
 &\text{計} \qquad \qquad \qquad -453.5
 \end{aligned}$$

温度の降下は

$$-453.5 \div (.28 \times 101) = -16.0^\circ\text{C}$$

同様の計算により満俺鐵、スピーゲル、硅素鐵、アルミニウム、チタニウム鐵を加へたる時の温度の變化は次の如し。

II. 満俺鐵

100 瓦の鎔鋼に對し C 7% Mn 70% Si 1% の満俺鐵を1瓦加へたるものとす。

	C	Mn	Si	Fe
重量瓦	70	700	10	220

(A) 1600°C 満俺鐵を加へたる場合

温度の上昇 7.7°C

(B) 冷満俺鐵を加へたる場合

温度の變化 -8.7°C

III スピーゲル

スピーゲル 1% を加入せるものとす

	C	Mn	Fe
分析	4	20	
1瓦中(瓦)	40	200	760

(A) 1600°C のスピーゲルを加へたる場合。

-1°C

(B) 冷劑を加へたる場合。

温度の變化 -14.1°C

IV. 硅素鐵

1%硅素鐵を加へたるものとす。

	Si	Fe
分析	50%	
1 坩中(瓦)	500	500

(A) 1600°C に加熱して加へたる場合

温度の變化 35.4°C

(B) 冷劑を加へたる場合。

温度の變化 19.1°C

V. アルミニウム

100 坩の鉛鋼に 0.1% 即ち 0.1坩のアルミニウムを加へたるものとす。

温度の昇降 10°C

VI. チタニウム鐵。

100 坩の鉛鋼に 0.1% 即ち 100 瓦のチタニウム鐵を加へたるものとす。

	Ti	Fe
分析	25%	
重量	25	75
温度の變化		.1°C

(註十) Cain の研究に依ると純鐵中に酸素 0.2% 位あつても硫黄が 0.005% 位の時は熱脆性を呈しない然し硫黄が 0.014% あれば酸素は 0.036% でも熱脆性を呈する、然るに硫黄が 0.016% あつても銅が 0.045% あれば熱脆性を呈せぬ、又硫黄が 0.015% あつても酸素が 0.030% 位で滿俺が硫黄の 2.2 倍ある時或は硫黄が 0.034% あつても酸素が 0.027% 位で滿俺が硫黄の 3.5 倍ある時は熱脆性を呈せぬ折れた試料は下記の如き成分であつた

使用する原料	C	Si	Mn	Cu	S	O ₂	Mn/S
電 解 鐵	0.025	0.02	0.006	0.003	0.014	0.036	0.4
	0.045	0.02	0.004	0.002	0.022	0.036	0.2
Armeo 鐵	0.010	0.01	0.030	0.040	0.023	0.085	3.9
	0.010	0.00	0.160	0.037	0.050	0.109	3.2

即ち酸素が少くとも硫黄が多くして滿俺の少い時又は滿俺は硫黄の數倍あつても同時に酸素の多い時は熱脆性を呈する。試験した試料は炭素抵抗真空爐又は高周波誘導電氣爐で鑄製したもので平均 900 瓦の鋼塊を 1/2 吋の丸棒に鍛練したものを瓦斯又は骸炭火床に入れ 1.100 に加熱して速かに取出しハンマーでアンピルの鋭角で 180°に前後幾回も折り曲げ 500°C 位になつてやめる折れないものは屈曲回数約 12 回位であつたと云ふ。酸素は Ledebur 法に依り分析した(J. R. Cain; Influence of Sulphur,

Oxygen, Copper and Manganese on the Red-Shortness of Iron, Technologic Papers of the Bureau of Standards. No. 261, July. 3. 1924. Washington.)

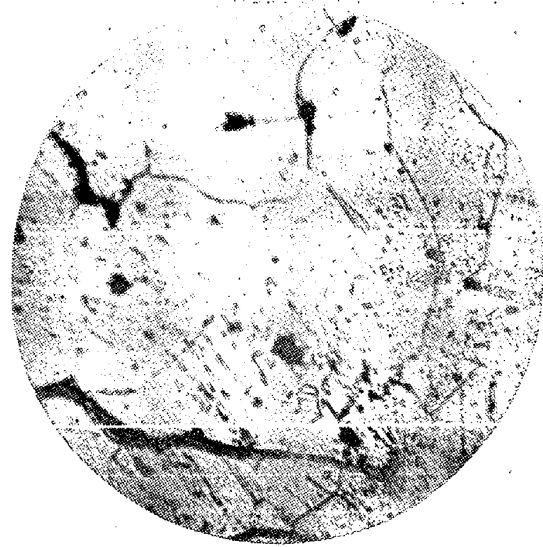
(註十一) 私が某所で大正九年に試験した所に依ると發生爐に使用した石炭中に全硫黄量 0.33% あつて石炭1疋の發生する瓦斯量は3立方米で發生爐瓦斯一立方米中に 0.74 瓦の硫黄を含んで居た瓦斯や石炭の分析から計算して見て石炭の全硫黄の 67% が瓦斯に入つた事になつたし此の時の鋼一佛噸に對する石炭消費量は 310 疋であつた。

第一圖



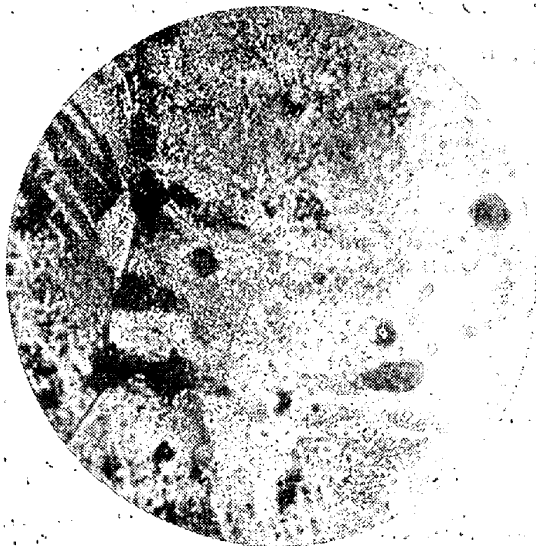
S = 0.022 %
Mn = 0.008 %
X 250

第二圖



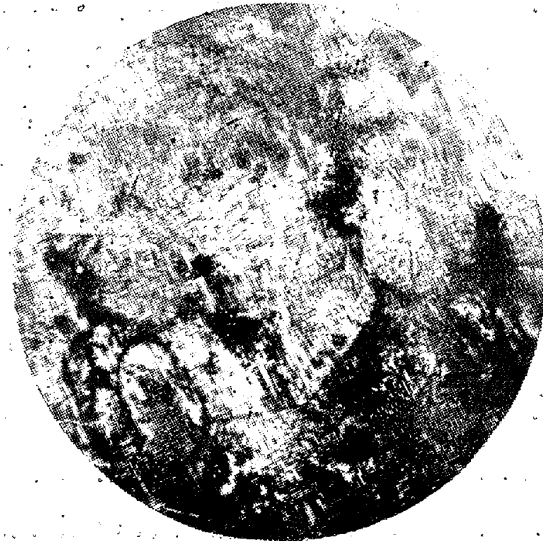
S 0.475 %
Mn = 7.4 %
X 250

第三圖



C = 0.51 %
S = 0.501 %
Mn = 7.4 %
X 250

第四圖



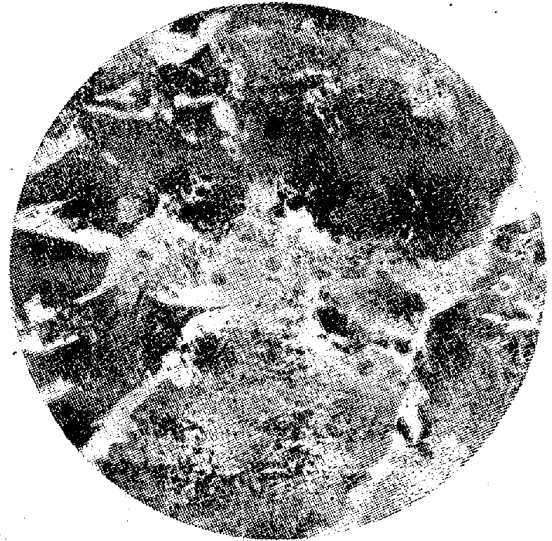
C = 1.21 %
S = 0.411 %
Mn = 7.4 %
X 250

第五圖



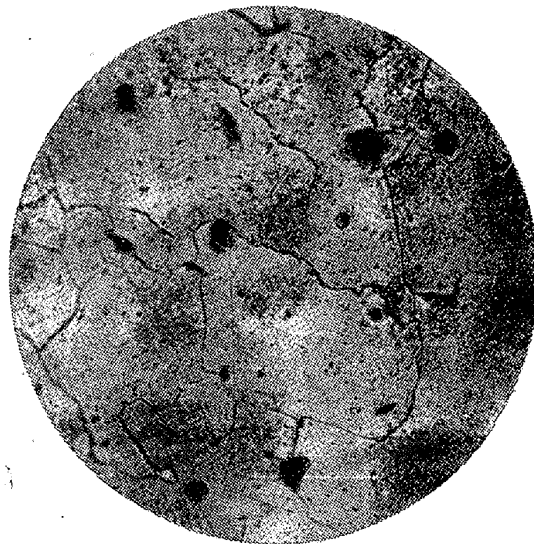
C=0.38 %
S=0.023 %
Mn=0.12 %
× 250

第六圖



C=0.52 %
S=0.026 %
Mn=0.44 %
× 250

第七圖



S = 0.349 %
Mn = 0.063 %
× 250