

## 論 說

### 熔融状態に於ける熔銑爐鑛滓の粘性に就て

(日本鐵鋼協會第 11 回講演大會講演)

松 川 達 夫\*

ON THE VISCOSITY OF SLAGS FROM CUPOLA FURNACES IN MOLTEN STATE.

Tatsuo Matsukawa

**SYNOPSIS:**—Since little is known quantitatively about the effect of limestone on the viscosity of cupola furnace slags, the writer experienced this important problem. The viscosity of molten slag was measured with a viscometer based on rotating cylinder method. As any refractory material is attacked by molten slag, he used a rotating cylinder covered with platinum and a platinum crucible, and the temperature of the slag was measured with a Pt-Pt. Rh thermocouple steeping in it directly.

He melted iron in cupola furnaces adding limestone 0-10% of the former, and found that slags which were made using limestone 1% in 0.1 ton cupola and 4% in 1 ton cupola have the smallest viscosity and the lowest melting temperature. Cast iron made in this manner also shows the better chemical and mechanical properties.

This is probably due to the reason why slags which have smaller viscosity and lower melting temperature cover well over the upper surface of glowing cokes protecting cast iron from its bad influence, and the chemical reaction between molten slag and iron easily performed.

## I. 緒 言

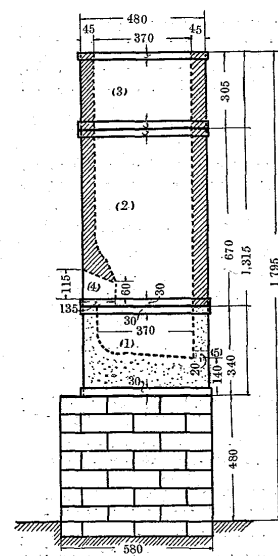
熔銑爐が單に鑄鐵を熔解するのみの働きに止まるならば爐内の反應は甚だ簡單であるが優秀な鑄物を造る爲に避くべき地金の酸化、加炭或は硫黃の吸收等種々複雑な化學變化を伴ふ。是等の有害な作用を防止する爲に今迄多くの人々により色々研究が行はれ、爐の構造、送風量、操業方法等に改善が加へられ鑄鐵鑄物の進歩は近年特に著しいものがある。

平爐製鋼に於て鋼滓の成分性質が直接製鍊に關係する如く、熔銑爐に於ても熔鐵が滴下する際或は爐床に於て絶えず熔滓と接觸し酸化の防止、脱硫等の有益な反應が行はれるので平爐に於ける如く熔滓の性質は等閑に附することが出来ない。

適當な性質を持つ鑛滓を造る爲に熔劑として主に石灰石其他鐵滓、白雲石<sup>1)</sup> 螢石<sup>2)</sup> 及び鹽化カルシウム<sup>3)</sup> 等が使用

されて居るが石灰石以外はその値段が高い爲、又は操業が困難であるとか或は特殊の技術を必要とする等の理由により餘り行はれて居ない。普通一般に使用せられて居る石灰石も各工場によりその使用量は區々で我國でも0.4%より

第 1 圖 實驗用熔銑爐



最高 6% (銑鐵に對し) に及び 3~5% が最多數を占めて<sup>4)</sup> 居る。

著者は先づ石灰石量による熔滓成分の變化がその粘性並びに出來た鑄物の性質に如何なる影響を與へるかを知り、石灰石の適當量を求め實際操業の指針たらしめんとするものである。

## II. 實驗用熔銑爐による研究

熔銑爐は第 1 圖に示す如く簡

\* 大阪帝國工學部

1) A. H. Dierker: Foundry T. J. 47 (1932) 372.

2) J. W. Bolton: Foundry 49 (1921) 675.

3)

4) 齋藤大吉: 鐵と鋼 12 (昭 4) 1097.

單な圓筒で外側は 3mm の鐵板で圍まれ使用の度毎に爐床の修理を行ふので取外しの便宜上 爐床(1) 爐腹(2) 爐頂(3) の 3 部分とし、爐腹及び爐頂は耐火煉瓦で内面を裏付けし、爐床は鑄物砂を搗固めて造る。羽口(4) は 1 個で爐腹の下部にあり圓形で約 15 度下向きに造る。羽口の正反對で爐床の下部に注出口(5) を設ける。爐の各部の寸法は總て圖面に記載の通りで各數字は cm である。送風機はロータリーブローワーで 5 馬力の電動機により廻轉せしめる。

第 1 表 使用材料(實驗用熔銑爐)

銑鐵(輪西 3 號) T.C. 3.40 Si 1.87 Mn 0.97 P 0.30 S 0.008  
 骸炭(廣島瓦斯電氣松 1 號) [Ash 6.52 F.C. 90.10 V.M. 3.06  
 Moisture 0.33 P 0.087 S 0.574  
 石灰石 SiO<sub>2</sub> 1.85 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.09 CaCO<sub>3</sub> 96.74 MgCO<sub>3</sub>  
 1.36 S 0.05

使用材料：一使用した銑鐵骸炭及び石灰石の成分は第 1 表に示す。

石灰石使用量の多少による鑄鐵成分の變化を明確に知る爲に、屑鐵を混入すると装入成分が一定となり難いので屑鐵は一切使用せず銑鐵のみを熔解した。

熔解：一爐床の底部は保温の爲に骸炭粉を敷き其上に薄く及び周圍を鑄物砂で搗固め、更に其等の表面を粘土水で塗り爐床を形造る。炭火を入れて乾かし大體乾燥が終ると、爐腹及び爐頂の部分に積重ね、赤熱木炭上に豫め握拳大に碎いた 25kg の骸炭を装入し、焰がその表面から上昇する程度に火が廻ると所要量の石灰石と 40kg の銑鐵を装入し其上を更に 5kg の骸炭で覆ふ。これで全く準備が出来たので送風を開始する。

約 20 分で熔解し始め更に約 20 分で熔解が終る。注出口を開き、取鍋に湯を取り、抗張試驗用の試驗棒を造る爲に乾燥砂型に鑄造し爐内で凝固した鑄滓は冷却後取出し粘性測定に供す。

石灰石の影響を求めて居るので、石灰石量のみを變じ他は常に同じ條件とする必要がある、従つて熔解は各々一回限りとし冷却後爐を分解し残る骸炭及び鑄滓を取出し次の熔解には又新しく爐床を造る。

鑄滓の化學成分及び粘性測定：一各熔解で得た鑄滓は 80 目篩に碎き磁石で混入して居る鐵粒を除去し化學分析及び粘性測定を試料とする。化學分析結果は第 2 表に示す。

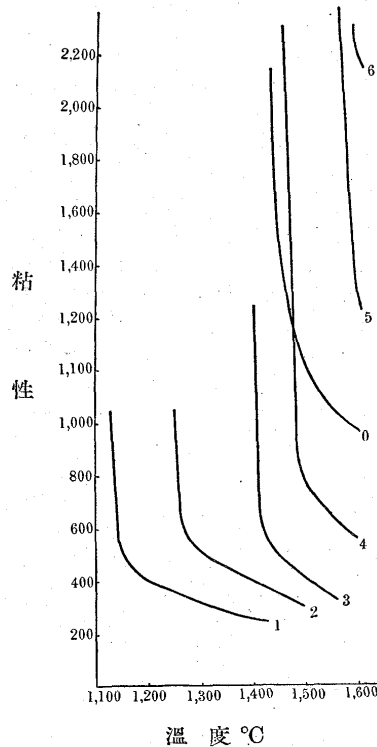
粘性測定は著者が既に熔融状態に於ける鑄造用輕合金、銅合金、鑄鐵<sup>5)</sup> 並びに酸性及び鹽基性平爐鑄滓<sup>6)</sup> の粘性研究に用ひた圓筒廻轉法による熔融物粘度測定装置で熔滓の

容器は白金製タンマン管でこれが外部圓筒となり、白金被覆せられた磁製棒が廻轉圓筒で内部圓筒となる。電氣爐はエレマ電熱體 4 本使用のもので、熔滓の溫度はよく補正した白金白金ロヂウム熱電對を直接浸漬して測定した。粘性

第 2 表 鑄滓分析表(實驗用熔銑爐)

	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P
0	52.65	6.72	4.82	13.42	12.46	4.49	4.96	0.159	0.286
1	36.06	15.73	1.70	12.02	13.27	3.81	16.62	0.139	0.166
2	33.80	25.36	1.35	9.70	8.66	4.22	16.51	0.136	0.144
3	25.77	35.90	1.00	7.28	6.11	3.88	19.18	0.118	0.229
4	19.94	47.25	0.95	6.06	4.49	3.27	17.28	0.133	0.452
5	14.30	51.07	0.92	5.62	3.99	3.58	20.22	0.191	0.343
6	12.74	57.49	0.85	4.66	3.86	3.31	16.64	0.127	0.115
8	10.64	60.32	0.61	3.36	3.33	3.28	16.52	0.138	0.188
10	8.82	63.55	0.74	2.78	2.93	3.37	19.81	0.145	0.119

第 2 圖 粘性溫度曲線(實驗用熔銑爐)



は内部圓筒の廻轉が定常状態になつた時の 1 廻轉に要する時間で表はされ、1,200 はその時間が 1.2 秒であつたことを示し、従つて此數値の大なるものは其粘度が大きいこととなる。

装置、測定方法及び其他詳細は既に前論文<sup>5) 6)</sup> に記述してあるので此處では省略する。粘性測定結果は第 2 圖に示す。

0, 1, 2, 3—等は試料の番號を表はすと同時に添加した石灰石量が装入した銑鐵に對する割合%を示す。

0 即ち石灰石を加へないものは珪酸が甚だ多く恰も酸性平爐鑄滓の如き成分を持ち粘性大且熔融溫度も高い。

1% 石灰石を添加するとその熔融溫度が約 300°C 降下し且粘性は著しく小となつて居る。これは珪酸の減少と石灰増加による鹽基度の増大及び之が爲による酸化鐵の増加によるものである。2%, 3% と石灰石が増すに従ひ珪酸の減少と石灰の増加が著しく、粘性及び熔融溫度共に増して居る。

<sup>5)</sup> 齋藤大吉、著者：鐵と鋼 5(昭 6)502.

<sup>6)</sup> 著者：鐵と鋼 12(昭 8)990.

以上の結果より見ると此実験用小熔銑爐では石灰石 1% 添加の場合が鑄滓の粘性及び熔融温度が最小で石灰石を加へないもの及び多く加へたものは是等が大であることが判る。

鑄鐵の化學成分：一添加石灰石量の相違による鑄鐵成分の變化は第3表に示す。熔銑爐が小さい爲に實際工場に使

第3表 鑄鐵の化學成分(實驗用熔銑爐)

	C	Si	Mn	P	S
0	3.72	1.60	0.95	0.24	0.047
1	3.76	1.52	0.94	0.23	0.042
2	3.63	1.59	0.94	0.23	0.036
3	3.92	1.62	0.96	0.25	0.034
4	3.86	1.52	0.92	0.25	0.034
5	3.96	1.47	0.91	0.25	0.040
6	3.74	1.41	0.91	0.25	0.035
8	3.64	1.59	0.90	0.23	0.038
10	3.79	1.39	0.86	0.22	0.030

用されるものに比し爐内温度低く従つて熔鐵が爐内最高温度帯を通過して 1,400°C 程度に熱せられても爐底で保持せられる間に次第に冷却し流出時には 1,350°C 或はそれ以下となる。故に此の熔融鑄鐵と相接觸して互に化學反應を行ふ爲には熔滓は是等の温度で相當良い流動性を持つ必要がある。此実験に於て得た結果によると 1% 及び 2% 石灰石を添加したもの、鑄滓はその条件に適するも、それ以上石灰石を用いたもの及び全く用ひないものはその熔融温度が餘り高過ぎるので熔鐵と接觸するも充分化學反應を行ひ得ないものと考へられる。

硫黄-原料の銑は 0.008% S であるが石灰石を使用せずには熔解すると散炭から吸収し 0.047% と云ふ多くの硫黄を含有して居る。石灰石を用ひると此吸収率が著しく減少し石灰石 1% で S 0.042%, 2% で S 0.036% 更に 3% で S 0.034% となつて居る。

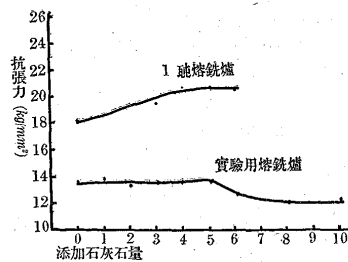
炭素-加炭し易く普通の操業方法では 3% 以下にすることは甚だ困難<sup>7)</sup>とされて居る。此実験では銑鐵のみを熔解し屑鐵は一切使用しなかつたので、炭素は始めから 3.40% を含有して居るので加炭は餘り著しくない。しかし鑄滓の鹽基度の増加と共に多少増して居る。

珪素及び磷 Bessemerization によつて多少の減少を示して居るが石灰石量による差は餘り認められない。

マンガン-これも Bessemerization による減少を示し且石灰石増加により多少減少して行く。

鑄鐵の抗張力試験：一乾燥砂型に鑄込んだ丸棒から標點距離 100 mm 直徑 20 mm の試験片を造り抗張力を求める。

第3圖 抗張力試験結果



第3圖は各3本の試験片の平均を取つたものである。石灰石量 5% 迄は比較的良好的であるが 6~10% のものは其等より劣つて居る。

鑄造操作に不熟練な爲に鑄型の状態がいつも同一ではなく、石灰石量よりも此の方が機械的試験には大きな影響を與へると考へられる、故に得た試験片から石灰石量の影響を十分に確かむることは出来なかつた。

結言：一熔銑爐熔解に於て熔劑として添加する石灰石が熔滓の化學成分及び粘性並びに出來た鑄物の物理的、化學的性質に如何なる影響を與ふるかを出來るだけ正確に知る爲に實驗用熔銑爐を造り、装入鐵の成分不同を避ける爲に特に鋼屑及び鑄屑を用ひず一種類の銑鐵のみを熔解して鑄鐵及び鑄滓の試料を採取した。此熔解に於てはいつも同じ条件で行ひ得る便はあつたが爐が過小の爲に爐内温度低

第4表 使用材料(1 融熔銑爐)

銑鐵(兼二浦3號)	T.C. 3.40	Si 3.08	Mn 1.26	P 0.203	S 0.023
散炭(含密鐵管鑄造用)	Ash 9.72	F.C. 88.00	V.M. 1.11	Moisture 0.30	P 0.04
		S 0.83			
石灰石	SiO <sub>2</sub> 1.85	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> & Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.085	CaCO <sub>3</sub> 96.74	MgCO <sub>3</sub> 1.36	S 0.052

く且毎一回の熔解に過ぎないので爐内壁の煉瓦は殆んど侵蝕せられず爲に得られた鑄滓に含有する珪酸量が少く、その成分は實際工場で得らるゝものと非常に相違して居る。従つて此結果を以て直ちに實際の場合に適合することが出來ないので、更めて工場で使用中の熔銑爐に就て同様の實驗を行ふこととした。

### III. 1 融熔銑爐による實驗

小實驗爐では充分な結果が得られなかつたので栗本鐵工所の御好意により同所の 1 融熔銑爐を用ひて同様の實驗を行つた。此熔銑爐は内徑 24" 羽口は長方形 (7" × 2'5") で6個あり、且前床を有して居る。

熔解：一始め爐床に薪を積み其上に初込散炭 150 kg を装入し更に計算量の石灰石及び銑鐵 1,125 kg 鋼屑 150 kg と鑄物屑 225 kg 即ち合計 1,500 kg の鐵材を装入す。用ひた散炭銑鐵及び石灰石の分析を示すと第4表となる。送風量の變化を避けるために風壓は常に 8.2" 水柱に保たし

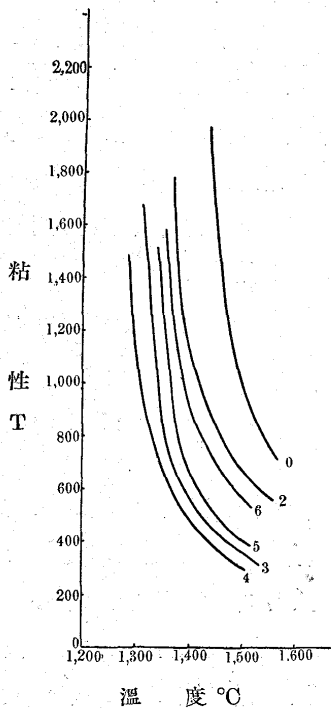
<sup>7)</sup> Dr Stead: Foundry T. J. 32 (1925) 306.

第5表 鑛滓の化學成分(1 融熔銑爐)

	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S
0	58.12	7.34	1.84	4.91	18.56	7.38	1.84	0.396	0.069
2	50.40	14.79	2.21	4.07	11.48	13.66	2.71	0.240	0.150
3	44.88	13.41	3.48	3.97	10.00	20.72	3.88	0.669	0.151
4	42.70	13.47	3.49	3.82	10.25	26.38	3.66	0.613	0.161
5	40.51	13.03	3.04	3.90	10.52	29.21	3.23	0.608	0.124
6	38.28	11.64	4.50	3.56	10.32	31.50	2.86	0.424	0.118

めて置いた。前の實驗用小熔銑爐と異り 爐内の温度高く従つて 1,350~1,400°C の流出温度を持ち、取鍋で約 1,320°C に降下せしめて試験棒製作の砂型に鑄造した。

此實驗の目的が石灰石量の影響を確かむるにあるので、石灰石量以外の諸條件は出来るだけ同一に保つ必要がある。然るに工場に於ては毎日製品が異り何時も同じ配合で且必

第4圖 粘性温度曲線  
(1 融熔銑爐)

要量以外の石灰石を使用して終日溶解をつづけることが出来ない。特に初掛のみを毎日同じ配合で装入し、石灰石量をその度毎に變へて必要な鑛滓及び鑄鐵の試料を造つた。

鑛滓の化學成分及び粘性測定：—

鑛滓の化學成分を第5表に、粘性測定結果を第4圖に示す。

0 は石灰石を添加しないもので粘性、熔融温度共に大である。SiO<sub>2</sub> が 58.12% で CaO, FeO

等少し前の實驗用爐で得たと同じく酸性平爐鋼滓成分と類似し粘性の大なることは此分析結果からも推知出来る。

石灰石量が 2%、3% 及び 4% と増すに従ひ粘性及熔融温度を減じ 4% から 5%、6% となるに及び此の傾向が正反對となる。即 4% 石灰石添加の鑛滓が粘性及び熔融温度の最小限度を示して居る。

今 CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系の平衡状態圖<sup>8)</sup>を見ると CaO·SiO<sub>2</sub> なる化合物 (1,540°±2°C) と SiO<sub>2</sub> の間に SiO<sub>2</sub> 約 63% (1,436°±5°C) の共晶點がある、此二成分と鑛滓中の他の諸成分とで共晶を造り 4% 石灰石の鑛滓が一番此の共晶點に近い爲に最も熔融温度が低く、之より石灰石を増

減するに従ひ其共晶點を遠ざかり熔融温度が上昇するものと考へられる。

鑄鐵の化學成分：— 鑄鐵の分析結果を示すと第6表となる。

硫黄-0 即ち石灰石を用ひない場合はその吸收甚だしく 0.115% S の多量を含有して居る。石灰石 4% 迄その減少著しく 4% 以上 5%、6% と石灰石を増すも硫黄の吸收率は餘り變化しない。

炭素-0 は 3.54% であるが其他は何れも 3.3% に近く鹽基度の増加による加炭は此場合認められなかつた。石灰石を使用しなかつたものゝ特に炭素含有量が多いのは熔滓の量が少く且粘性が大で骸炭及び燃燒瓦斯と熔鐵との接觸を充分隔離することが出来なかつた爲であらう。

第6表 鑄鐵の化學成分(1 融熔銑爐)

	C	Si	Mn	P	S
0	3.54	1.76	0.87	0.237	0.115
2	3.26	1.72	0.96	0.174	0.019
3	3.28	1.78	1.03	0.168	0.057
4	3.32	1.58	1.16	0.204	0.031
5	3.28	1.78	1.06	0.199	0.027
6	3.29	1.79	1.01	0.197	0.029

珪素及び磷-多少増減はあるが鑛滓の鹽基度との關係は見られなかつた。

マンガン-石灰石の増加と共に増し石灰石 0% より 4% となるに及び 0.87% より 1.16% となり、それより石灰石の増加により多少減量を示し 6% 石灰石で 1.01% となつて居る。これは適度の流動性を持つ熔滓で熔鐵が被覆せられ Bessemerization による焼失を防止せられたものと考へられる。

鑄鐵の抗張力試験：— 約 1,350~1,400°C で熔銑爐から注出した熔鐵は取鍋中で温度降下を待ち約 1,320°C で抗張試験片を造る爲に生砂型に鑄込み直径 1" 長さ 14" の丸棒 3 本を造る。第3圖は 3 本の試験結果平均である。石灰石を用ひないものが一番悪く石灰石 4% 迄次第に抗張力を増し 4%、5%、6% は大體似た結果を得て居る。

2 の特に良好を示したのは含有する炭素量が最も少なかった爲でこれは恐らく装入する材料の配合不同に依るものと考へられる。

結言：— 融熔銑爐内に於ける熔鐵の温度は大體 1,450°C 以下であるから、熔滓と接觸して圓滑に製鍊反應を行ふ爲には前に述べた如くその温度に於て適度の流動性を持つて居ることが必要である。

粘性曲線より見ると此程度の温度で良好な粘性を示すものは石灰石量が 3.4.5% のもので、鑄鐵を見るも此の程度のもので硫黄の含有少く、Mn の焼失も亦小で良好な性質を示して居る。石灰石が 4% より多くなるも少くなるも共に熔滓の粘性の増加及び熔融温度の上昇を示し、化學反應はそれだけ不活潑となることとなり、鑄鐵も石灰石

<sup>8)</sup> International critical Table, 4 (1928) 86.

が少ないものは硫黄の含有量及び Mn の損失共に多くその性質が劣つて居る、従つて此熔解に於ては石灰石を 3~5% 使用するのが最適である。

總 括

熔銑爐熔解に於て熔劑として添加する石灰石の量により如何なる性質の熔滓を造るか、又それが鑄鐵に如何なる影響を與ふるかを見る爲に實驗用小熔銑爐及び1 吨熔銑爐を使用して實驗を行つた。

實驗用小熔銑爐では石灰石量が銑鐵の 1%, 1 吨熔銑爐では 4% 添加の場合に出來た熔滓が最小の粘性と最低の熔融温度を示し、且その時に得られた鑄鐵が最良の化學成分を有し機械的性質も亦良好であつた。これは造る熔滓がそ

の粘性小さく熔融温度が低い爲に白熱した骸炭の上部表面をよく被覆し、熔鐵が骸炭から受ける悪影響を減じ、且熔鐵と化學反應を行ふのに好都合であつた爲と考へられる。

換言すれば熔銑爐熔解に於て熔劑として使用する石灰石の量は各爐及び使用材料によつて適當な一定量があつてそれより多くても少くても共に熔滓の粘性と熔融温度を増加し、その効果は減ぜられる。

終りに臨み御懇篤な御指導を賜つた齋藤博士に御禮を申上げ、又實驗の便宜を與へられた栗本鐵工所及び實驗分析の手傳ひをせられた赤田三郎、戸田佐太郎兩君に感謝する次第である。

本研究費の一部は日本學術振興會の御援助によるもので此處に記して感謝の意を表す。

熔鋼に於ける炭素と酸素との平衡  
並に水素還元依る鋼中の酸素定量法

的 場 幸 雄\*

EQUILIBRIUM OF CARBON AND OXYGEN IN MOLTEN IRON.

S. Matoba.

SYNOPSIS:—In the main part, author treats the equilibrium of Fe-C-O<sub>2</sub>-system at steel making temperatures by melting carbon and oxygen bearing iron in the gas stream of carbon mono-oxide and dioxide mixture. As the results of his experiment, it was proved that the oxygen content of the molten steel in equilibrium with the gas phase, is proportional to the ratio  $p_{CO_2}/p_{CO}$ , and carbon content to  $p^2_{CO}/p_{CO_2}$ . On these accounts, he proposed that the two equilibriums,  $FeO_{(Fe)} + CO = Fe + CO_2$  and  $C_{(Fe)} + CO_2 = 2CO$ , should be considered simultaneously as the carbon-oxygen equilibrium in steel making process instead of  $FeO_{(Fe)} + C_{(Fe)} = Fe + CO$  as was usually accepted. Further he constructed also the equilibrium diagram of Fe-C-O<sub>2</sub>-system qualitatively in the region of molten steel.

As an appendix of his main paper, he described the hydrogen reduction method of oxygen determination in iron and steel. Some remarkable points of his method of determination are in the treatment of reduction products, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CO. Here H<sub>2</sub>O was absorbed by P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CO<sub>2</sub> by soda lime as usually, CO is oxidized by I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to CO<sub>2</sub> selectively and after retaining free iodine with metallic copper chips, secondary formed CO<sub>2</sub> absorbed by soda lime and weighed. (Sept., 1934.)

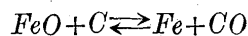
熔鋼に於ける炭素と酸素との平衡

I. 緒 説

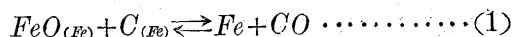
製鋼爐内での化學變化は高温度であり且つ複雑なる爲め真相の捕捉が容易でないが近年其の中の特殊な反應を取り擧げ物理化學的解説を試みる事が盛んに行はれ既に見るべき業績の發表も少くない<sup>1)</sup>。就中熔融せる鋼中の炭素と酸

素との關係は製鋼理論の基礎の一つで甚だ重要である。

從來製鋼中に於ての炭素と酸素との反應として廣く普通に考へられて居るものは



である。此處に注意すべきは式中の FeO と C とは各々別相をなして存在するものとは限らず夫々熔鐵中に溶解して居るものをも指して居るのであるから寧ろ



\* 東北帝國大學工學部金屬工學科  
1) F. Sauerwald u. W. Hummitzsh, Archiv für das Eisenhüttenwesen, Bd. V, 1931/32 S. 355.  
R. Durrer, "Metallurgie des Eisens", Verlag Chemie, Berlin, 1934.