

其他特に低硫、低珪素等の特徴を夫々極力活かし、或は又木炭銑類似の性質等の特性を充分發揮する方向に利用すると云う事が本法の將來に對して極めて重要な事である。

紫銑のみならず一般粉銑も勿論使用出来るのであるが、特にアルミナの高い銑石はクリンカーの性質其他に對し種々の影響を及ぼすものであるからその使用に當ては原料の配合其他に就て充分考慮を拂ふ必要がある。

其他砂鐵の如きもの、又は南洋方面其他の特殊成分を含む粉銑を本法で製鍊すれば夫々特徴ある成分を有する銑鐵が生産されるのであつて、これ等の點は吾國の鐵原料問題と關聯して極めて重要且つ興味あることと言はねばならぬ。

尙この方法で使用する還元劑或は燃料は何れも粉でよいのであり、且つ硫黃の多少高い事は差支がないのであるから、熔銑爐製鍊に於て要求する如き強粘結性の石炭其他嚴格な規定の必要は無い爲、吾國の燃料問題に對しても洵に好都合と言はねばならぬ。

次に副生セメントに就ても種々の問題があるが之は夫々専門の方に一任して製鐵の側から見た經濟問題に就て一寸觸れて置かう。

生産費其他詳しいことに就てはこゝに發表する自由を持たないが、然し今日迄の所では普通の熔銑爐製鍊の場合よりもずっと割高になつて居ることは事實であつて、將來は次第に低下はするが當分は熔銑爐銑よりも割高であると云

う傾向は同じであらうと考へられる。

故に本製銑法では行く行くは特殊銑を目標として其品質を向上せしむると共に、他方作業に充分の熟鍊と改善とを積み以て生産費を低下せしめる。この兩者相俟て經濟上の問題も自然解決されることと信ずる。

VI 結 論

現在引續き試験中であつて尙これから解決せねばならぬ問題が多數残て居るのであるが大體の結論を述べると次の如くである。

1. 裝置上の不備の點は1日も早く設備し本製銑法試験の完全なる成果を收めること。
2. 回轉爐製銑鐵の特殊性を極力研究利用すること。
3. 現在セメント工場に於ける多數の遊休回轉爐を漸次活用し吾國現下の最も不足資材である銑鐵の増産を期すること。

終りに望み本製銑法試験に當り直接に絶大なる御援助と御協力を下さつた商工省當局、科學審議會委員日鐵鶴瀨技師長、日鐵本社景山常務、同井村技術部長、秋父會社大友社長、同小柳技師長、大阪窯業會社臼杵專務、同松島課長、淺野會社加藤支配人、日立 宮下技師の諸氏竝に酒井滿三郎、永沼行雄の兩君に對し深甚の謝意を表す。(終り)

熔鋼脱酸の檢定方法に就て

(日本鐵鋼協會第 19 回講演大會講演昭和 13 年 10 月)

梅澤光三郎*

ON SOME MEASURING METHODS FOR DETECTING OXYGEN IN MOLTEN STEEL.

M. Umezawa.

SYNOPSIS:—In the present paper, the author proposes some useful methods for detecting oxygen in molten steels. The methods are based on the following computations.

- 1) The change of oxygen in molten steel of acid open-hearth melt may be known by the change of $CaO\%$ in the slag.
- 2) The change of oxygen in molten steel may be calculated by the change of deoxidizing elements, such as C , Si and Mn .
- 3) Accurate computation for the boundary conditions such as oxygen before deoxidation, oxidation by flame and bed, amount of oxygen in solidified steels, etc.

前報告に於て著者は化學平衡に關する新説を紹介した。本報告はその續報で、讀者にはその前報告の觀念を先づ以

て準備せられんことを希望する次第である。熔鋼脱酸の檢定方法とは、要するに講演大要に示した如く熔鋼の C , Si 及 Mn は酸化物としてのみ鋼より出入出来ることより計算

* 神戸製鋼所

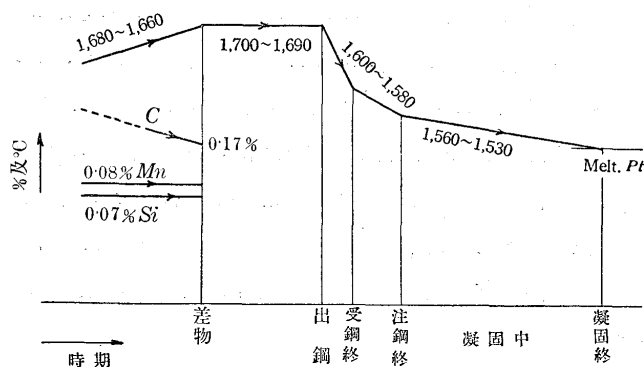
して酸素の變化を求めると或は滓内の成分の中で熔鋼に溶けざるもの例へば CaO の變動に注意して滓の酸素含有量の變化を求めるといふ2種の方法を適宜運用することに他ならない。併し乍ら吾々はその運用をなすに當り豫め取扱はれる製鋼法の特徴、變化を求めるときの基準、考ふべき變動範圍並にその範圍の外部條件等に關し充分なる考察を遂げて置かなければならないのである。

尙本著に於ては酸性平爐法に依る $Ni \cdot Cr$ 鋼の熔解を取扱ふものとする。

I 酸性平爐製鋼法に於る熔鋼の状態

第1圖は酸性平爐に依る $Ni \cdot Cr$ 鋼の熔解作業に於る各階段に於て熔鋼の状態が變化する狀況を圖示したもので、多數の實例の平均を示す。而してこの平均よりの偏差は一

第 1 圖



般に少いものであることに關しては既に前報告に於て詳説した。

圖示の如く温度は差物前既に $1,690 \sim 1,700^\circ C$ の略一定値に達し、差物中は顯著な變化なく、出鋼後は取鍋に熱を奪はれて約 $100^\circ C$ 温度が降り、注鋼中取鍋ノズルに於ては約 $1,600 \sim 1,500^\circ C$ になる。掛堰通過中熔鋼の温度は一層低下しそのノズルに於ては $1,560 \sim 1,530^\circ C$ となり、鑄型に注入せられると極めて急速に freezing point に近い温度迄下り、そこから凝固が始まるが遂に melting point を經て固鋼となるのである。

以上は熔鋼の温度のことであるが、次に化學成分に就て説明しやふ。化學成分に就ては前報告に於て説明せる如く Si 及 Mn は差物前には大抵の場合夫々 $0.06 \sim 0.09\%$ 及 $0.06 \sim 0.010\%$ で、このとき C は約 0.17% になすものである。又熔鋼の全含炭量は $0.1 \sim 0.3\%$ 程度と推測された。

尙爐滓に石灰石を添加する Lime method では $CaCO_3$

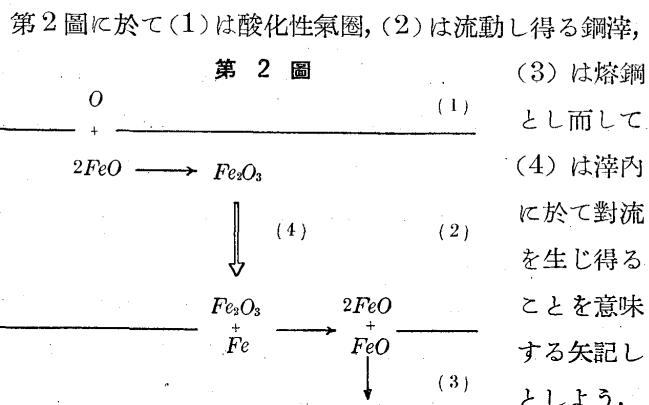
の投入は之を差物開始の約1時間前に打ち切り、その後決して之を行ふことはないから、差物開始以後滓内の CaO の重量は不變であると見ることが出来る。

II 滓に覆はれたる熔鋼の酸化現象

吾々は次に外部條件の一つとして滓に覆はれたる熔鋼の酸化現象に就て考へて置かふ、

鋼滓に於る氣體の溶解は極めて稀薄であるのが普通である。従て鋼を滓を以て覆ふときは、鋼は氣圈より隔離せられて保護されることとなる。然るに實際には爐内熔鋼は滓により充分覆はれてゐるにも不拘氣圈中の酸化性ガスのため酸化せられ、たとへ鐵礦石を滓に少しも添加せざる場合にありても可成り激しく熔鋼の脱炭が起るものである。

期くの如く鋼滓を通して氣圈が鋼を酸化させる作用は主として次の如き機構に従ふものと考へられる。



滓中に存在する不飽和性酸化物例へば遊離 FeO は氣圈中の酸化性ガスに接觸すると Fe_2O_3 に酸化される。この Fe_2O_3 は周知の如く鋼滓によく熔けるから、滓の對流(4)に伴はれて鋼の上面に至り鋼と接觸するに至るのである。比重が滓より大なる酸化物は滓に熔けなくとも鋼に接觸し得ることは言ふ迄もない。

兎に角斯して Fe_2O_3 は熔鐵に接觸し還元せられ、そこには FeO を生じ、更にこの FeO は鋼に溶けて行くのである。即ち氣圈中の酸素或は酸化物は鋼中の鐵を酸化したことになる。

上の機構に於ては氣圈より酸素を鋼に運ぶ作用を有する酸化物は不飽和性なること、その更に酸化せられて生ずる酸化物は鋼に接觸し得ること並びにその酸化物は更に Fe に還元せられることを必要とすることが判る。

従て SiO_2 や Al_2O_3 の如く飽和性酸化物は上の如き酸素運搬作用を有せず、又固滓の如く流動せざる滓に覆はれたる鋼は例へ滓の表面が酸化して赤褐色を呈するに至り

ても酸せられることはない。又氣圈のため酸化して生成する酸化物の量が少いか或は其の溶解限が低い場合又或は FeO に還元され難い等の場合には氣圈の酸化性ガスは鋼の中に入り難いと考へてよからふ。

前記の考察結果を酸性平爐熔解の場合に適用してみるに酸性鋼滓は可成り硬くて流動性の少いものであるが、差物前に於ては Boiling による騒亂甚しく従て對流は相當盛であると見做すべきである。この時期にありては滓内の遊離 FeO は相當多量で前報告によれば 2.5% に達する、故に氣圈の酸化性ガスは盛に熔鋼を酸化するわけである。然るに差物期に入り脱酸が進めば boiling が靜になり従て滓の對流が靜まつて來る、一方酸化鐵も大いに減ずるから氣圈の熔鋼酸化作用は漸次減退し遂に殆んど停止するに至るであらふと想像される。鹽基性平爐鋼滓ではその中の遊離 FeO が多量であるから氣圈による熔鋼酸化は極めて著しいとなすべきである。

次に鍋中に於る滓であるが、受鋼後滓は取鍋の中に於て冷却しその表面は相當速に固化する。故に滓の表面が空氣に酸化せられるとしても生成する酸化物は熔鋼に接觸するやふなことはない。即ち鍋中の熔鋼は氣圈のために酸化されることはない。

最後に注型乃至凝固過程であるが、凝固過程に於ては押湯鋼滓が熔鋼の上面を覆ふてゐる、多數の實例に徴するにこの押湯鋼滓の組成は略次の如くであつて FeO が甚だ低い。之に對し MnO が高いが遊離の MnO としては相當少い筈である。従て斯くの如き組成の鋼滓は酸素の運搬能を殆ど持てゐない。即ち型内の熔鋼は押湯鋼滓のために大氣の酸化作用より充分に保護せられる。

第 1 表 押湯滓の組成 (%)

FeO	MnO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Cr_2O_3
1.5	25	55	2	1	15	0.3

注鋼中熔鋼の上面は通例露出のまゝであるから空氣のため熔鋼は酸化せられる筈であるが、熔鋼の露出時間が短いこと、空氣の流動が著しくはないこと、並に熔鋼よりガス (CO 及 H_2) を放出しつゝあるために、この間の酸化は輕少であらふと考へられる。而してこの事柄はこの種の酸化とは無關係に爐中脱酸の如何が鋼の缺點と密接なる關係を結ぶといふ事實に依て裏書された。

III 凝固した鋼の含酸量

1) 著者の研究に依れば、鋼の凝固に際して起る偏析は成

分が微量である場合にはその成分の固液兩相に對する溶解量の比並に炭素量の定むる凝固量對溫度との關係とに依て定まるものであつて、上の比の値が大なれば大なる程偏析の割合は益々大きい FeO としての酸素 ($OFeO$) の γ 鋼に對する溶解量に就ては上の比の値は約 4 で炭素の 2.5 よりは大きいから $OFeO$ の偏析率は C の偏析率よりも遙に大きい。尙 Fe に對する $OFeO$ の溶解量に就ては前報告に於て詳説せる通りで、例へば γFe に對し $OFeO$ の溶解限は約 0.04% である。即ち鋼を約 1,000°C に加熱し H_2 を通じて求められる $OFeO$ の値がこの約 0.04% 以下であるならばその鋼は酸素に依る赤熱脆性を帯びないと見てよからふ。

次に脱酸性成分を有する鋼の場合であるが、もし凝固が緩徐であるならば最初の含酸量に關せず脱酸進行のため $OFeO$ の固溶量は化學平衡値の定める或る一定値となつてしまふものであるが、もし凝固が速であるときは脱酸剤の效く時間が足りないため平衡條件の定める一定値よりも多量の $OFeO$ が固凝することになる。而して脱酸により FeO が減る他方に於て増加析出したる酸化物は凝固と共に一部分鋼に残留し、その他の大部分は熔鋼中を浮上するなり、滲み出すなり、吹き出すなり、或は一方向より進行し來る固鋼壁に押し寄せられるなりして鋼外に出てしまふものである。

鋼塊が spoon 試料の如くに小さくして、凝固が速かなる場合には前記の如く脱酸成分の作用は顯著ではないから熔鋼の溶解酸素は FeO として固鋼中に多量存在し Si, Mn 及 C のために生ずる SiO_2, MnO 及 CO は比較的少量であるけれども CO 氣泡の發生は如何にしても免れ得ないのである。

然し乍ら普通の鋼塊に於る如く長きは 10 時間も費して凝固を終る場合を考へてみれば、反應は常に殆ど平衡に近く、大部分の析出物は鋼外に排除されると考へてよい。この様な場合即ち大鋼塊の凝固に就ては次の如き計算を行ひ得ることになるのである。

脱酸成分 M の脱酸生成物を $M_x O_y$ とし、熔鋼及固鋼に於ける M の溶解量を夫々 M_1 及 M_2 而して分析試料を採りたる點に於る偏析量を ΔM とおけば

$$O_1 - O_2 = \sum \frac{16y}{Ax} (M_1 + \Delta M - M_2) \dots \dots (1)$$

茲に O_1 及 O_2 は夫々熔鋼及鋼塊に於ける溶解酸素量で

O_1-O_2 は熔鋼の凝固に際して吐き出された酸素量、亦 A は M の原子量である。

2) 次に鋼重量の約 1% の Al を熔鋼に添加して熔鋼試料を凝固せしむる場合に就て考へて置かふ。普通鋼に於ては Si が 0.3% 以下であることより想像して見るに、 Al 1% は相當顯著な脱酸作用を有する筈である。含酸熔鋼に充分多量の Al が溶解してゐる場合には鋼の FeO は相當速に減少するので C の造泡反應は停止するに至るものである。併し差物前熔鋼の含酸量は可成り高いため餘程よく Al が作用しなければ矢張り試料は少し吹く。試料がその凝固に際して吹く現象を精細に觀察するには眼鏡を用ひることなしに側方より試料を眺めるのがよい。 Al の作用を充分發揮させるため鋼を長く熔態に保てば Al_2O_3 , SiO_2 或は MnO 等の脱酸生成物は析出後浮上して鋼外に出てしまふ。縦令鋼外に浮き出る迄に至らない迄も試料の上部に集る傾向を有するため不規則な偏析を起したのと同一結果を導くこととなるであらう。爐内熔鋼は過熱度が高いから稍大なる spoon に之を汲み取り Al を添加し直ちに之を鐵線を以て充分攪拌し温度が適當に低下したとき別に準備し置きたる小さい金型に注入して凝固せしむるならば理想的である。この様にすれば Al は FeO をよく還元し、析出物の浮出少く、凝固に際して試料の吹くこと少く、且 Al_2O_3 以外の析出物も浮出し難くなる筈であるが、實際の效果は尙疑問として置かなければならない。

次に出鋼後の熔鋼には FeO 少く且つ Si 及 Mn 等の脱酸性成分の含量高く、温度は左程高くなく、又試料を採るのに試料の表面に slag を載せ得る場合は少い。この様な場合に鐵製の spoon を以て試料を汲み取ると、 Al を添加する迄に試料の約半分は凝固し、之に Al を加へると殘部熔鋼は急冷されて凝固し Al の分布は不均一となる。この様な試料の分析値には次の様な補正を行ふ必要がある。

$$\left. \begin{aligned} M &= \rho M_A / \rho_A \\ \rho &= 7.85 \\ \rho_A &= 7.85 - 5.17 Al / 100 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

但し、 M = 眞分析値、 M_A = Al 入試料分析値、 ρ = 鋼の密度、 ρ_A = Al 入試料中分析個所の密度、 Al = 分析に表はれた Al 含量。

尙 Al より入り来る Al_2O_3 , Si 及 Mn 等は市販 Al 線を用ひることによれば問題にならない程少い。

3) 熔鋼の上表面を滓を以て被覆したるものを便宜上被

滓熔鋼と稱へることとし、其の凝固現象に就て考へて置かふ。

熔解作業中爐内より採りたる被滓熔鋼は spoon 中に之を凝固せしむるときガスを殆ど吹かないものである。酸性平爐鋼滓は熔解作業が仕上に近付くにつれ硬く且つ粘くなるものであるが、熔鋼が冷却し或は凝固する際に熔鋼に溶けて居る CO はその壓力を増し得るため析出を免れ、従て吹かないのであらふ。このとき熔鋼中の Si 及 Mn は凝固中脱酸作用を爲すけれども、前記の如く Al を相當多量含有する場合に於てさへ被滓せざる熔鋼は相當吹くことより Si 及 Mn の作用もガスを吹かせなくする程の効果があるとは考へられない。斯而鋼中の FeO は大部分そのまゝ鋼及滓の中に含有せられ、脱酸性成分より受ける影響は少いこの現象は次の如くに説明さるべきものではあるまいか？

凝固する前に熔鋼は先づ冷へ、溶解度線の制限を受けて FeO が析出し、この FeO は鋼よりも軽いので浮上して滓に入り、遊離 SiO_2 と化合して安定となり、その結果滓内の溶解遊離 FeO は餘り増加しない。そして凝固の始まる迄に鋼の FeO は約 0.2% 迄低下し、そこからは凝固と共に偏析が起るが、この間熔鋼の FeO は 0.2% 級で、固鋼の FeO は約 0.04% となる。この様にして凝固した鋼の固溶 $OFeO$ は約 0.04% で、この他 FeO としては析出物が少し混在し、他の FeO は大部分滓に溶け込んでしまふのである。而して $OFeO$ が熔鋼中に 0.2% も溶けて居ると脱炭が起る筈であるが滓が相當硬いため吹き出し得ないのであらふ。則ち、凝固中吹くこともなく Si も Mn も減少せず。熔鋼中では含量が高いが固鋼では低いのは $OFeO$ が滓に溶け込むためと考へられる。

4) 以上は主として理論的考察であるが、固鋼を分析することに依り熔鋼酸素測定上重要な數値を求めることも出来る。

普通の脱酸鋼に於る固溶 $OFeO$ は鋼塊分析の結果を統計して見ると略第 2 表に示すが如く、不良熔鋼の場合に於て

第 2 表

白點無きもの			白點顯出せるもの		
材番	$O_2\%$	固滓%	材番	$O_2\%$	固滓%
1	0.012	0.025	5	0.010	0.017
2	0.010	0.033	6	0.013	0.032
3	0.012	0.026	7	0.012	0.033
4	0.009	0.022	8	0.011	0.024
平均	0.011	—	平均	0.012	—

小林氏の結果を轉載

も鋼塊の $OFeO$ は約 0.01% で、 γ 鋼に對するその固溶限

0.04% よりも遙に少い。OMnO と OSO₂ とを集計しても全固溶酸素は0.02%位のものである。又普通鋼の包含物は之を酸素に換算して表はすと鋼塊に於て約0.02%級のものであつて、0.02%を超過するが如き事は稀らしい(E. W. Colbeck; C. W. Craven; W. Murray, J. I. S. I. 1936, II. 255 によると Sonims の量は分析法によりて差異が著しい。茲に掲げた數値は Dickenson 法に依る)。

最後に、溶けてゐない即ち異相として熔鋼中に懸濁して居る異物であるが、之は次の如く甚だ微量であることの推論をなすことが出来る。熔鋼に長く懸濁し居りたる異物は微粒のものでなければならぬ。従て凝固するときの如く冷へると熔鋼の粘性が増加し、又結晶の晶出が起ると結晶は粒子の浮上を妨げるから凝固中(試料の)異物粒は鋼外に逸出出来ない。然るに固鋼を分析して得らるゝ包含物は殆ど悉く球狀の脱酸生成物であつて、その量は僅なものである。則ち熔鋼は特別の場合の外懸濁異物を殆ど含有しないと言ふことが出来る。

IV 鋼滓の酸素含有量とその變化

滓内に一樣に分布せる成分のうち鋼に溶解せざるもの例へば CaO 或は鋼に溶解する能はざる状態にある酸化物の滓分析値に於る變動に注意すれば滓量の變化、従て滓と鋼との間に於る酸素の移動を計測することが出来る。

今 Wkg の CaO を滓に添加して暫く時間を待ち、それが溶けて充分一樣になれる時滓より試料を採取し、化學分析によりその酸化物を定量して之を%で表はすものとしよう。このとき定量すべき酸化物の種類は CaO は勿論とし變動多きもの例へば 爐内に於ては FeO, MnO, 及 SiO₂ とすればよく、又鋼塊凝固の際押湯に浮いて來る滓に就ては MnO, SiO₂ 及 Al₂O₃ とすればよい。

元素 M の酸化物の化學式を M_xO_y; その M の原子量を A と置かふ。然るときは

滓 1kg の含酸量

$$= \frac{1}{100} \times \sum \frac{16y}{A_x + 16y} (M_x O_y \%) \text{ kg}$$

亦滓の重量 = 100W / CaO% (3)

故に全滓の含酸量 O_s は次のよふになる

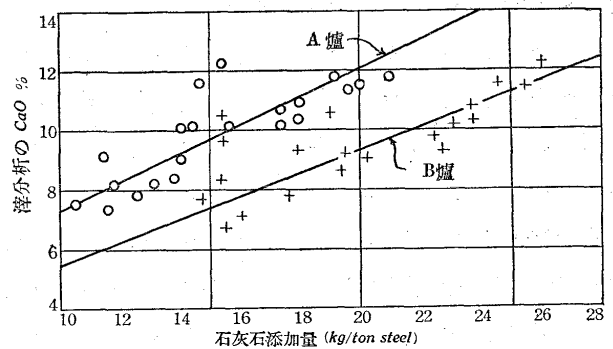
$$O_s = \frac{W}{CaO\%} \sum \frac{16y}{A_x + 16y} (M_x O_y) \text{ kg} \dots (4)$$

扱て上の三式の中 W は之を全投入量を實測して求めることが出来る譯であるが、熔解作業の調査に於ては滓の全

重量を單位として比較を行てもよろしい。石灰量は熔解毎に相當著しく變動するものであるが鋼滓總重量は餘り變動しないからである。酸性平爐熔解の仕上期鋼滓量を求めてみたるに室蘭製鋼所では次のよふであつた。

石灰石の投入量と滓の CaO 含量との關係を爐別、熔解別に圖示して第3圖の如き關係を得た。

第 3 圖



餘り判然した關係ではないが、之は石灰石投入量を scop 數で見積たことと、滓の重量も實際一定でないために判然しないのであらふ。併し今この關係を假に直線的であると見做せば鋼1噸當り CaCO₃ 1kg につき A 爐は 0.5%, B 爐は 0.4% の CaO% の増加を來してゐることとなる。故に CaCO₃ の CaO 含有量を 50% と假定すれば鋼の重量に對して滓の重量は差物期に於て

$$\begin{aligned} \text{A 爐: } & 100 \times \frac{\text{鋼 1t 當投入 CaO 量}}{\text{滓の CaO 含量}} \\ & = 100 \times \frac{0.5/1,000}{0.5/100} = 10\% \end{aligned}$$

$$\text{B 爐: 同様にして } 12.5\%$$

小林佐三郎氏(學振報告 IV) の報告に酸性平爐熔解に於る滓量の測定結果があるが、それは(3)式によりて求めたものである。

最後に含酸量の變化であるが、二つの時期の間に行はれた酸素の移動は兩時期に於る滓の含酸量 O_{s1} 及 O_{s2} の差を以て與へらることは説明する迄もない。而して滓量を單位として求めた變化を鋼量單位に更むるにはその變化を表はす數に約 1/10 を乗すればよい。

V 爐床より入る Si

熔鋼の酸素に關係ある要素の中に爐床より入る酸素がある。酸性爐床の SiO₂ が Fe に還元されて Si + 2FeO となり熔鋼に溶け込むのである。このとき注意すべきことは爐床の SiO₂ は通常熔鋼の中に溶け込まないことである。斯く

の如くにして熔鋼に入る酸素或は Si 並に氣圈より入る酸素とを求める方法の案を紹介したいと思ふ。實驗を行ふ機會に恵まれなかつたため資料を持ち合せないのは遺憾である。

今或る時刻に於て鋼の量が m kg, 之を覆へる滓が s kg, そして或る成分例へば Si の含有率が 鋼に於て A , 滓に於て B , このとき鋼と滓との含有する全 Si の量 x kg は

$$x = mA + sB$$

このことを或る異なる二つの時刻に於て考へるとしよう
初めの時期を 1, 後の時期を 2, として區別すれば

$$x_1 = m_1 A_1 + s_1 B_1$$

$$x_2 = m_2 A_2 + s_2 B_2$$

この兩期に於ける Si の増加量を δx とおけば

$$\delta x = x_2 - x_1 = m_2 A_2 - m_1 A_1 + s_2 B_2 - s_1 B_1$$

酸性平爐熔解に於て爐床より入る Si は悉く $SiO_2 + 2Fe \rightarrow Si + 2FeO$ なる反應に依るものであることは前述の如くで鋼の増量は SiO_2 に相當する。尙熔鋼の FeO と爐床の SiO_2 とが反應して $FeO \cdot SiO_2$ を生じ之が粒となりて滓に浮く場合を考へても“滓+鋼”の増加量は同じく SiO_2 である。今斯く bed より入る Si の量を $(\delta x)_b$ とする。氣圈よりは Si の入らないことは明である。天井煉瓦の熔けて滓に入る SiO_2 は天井の壽命より考へてみるに一熔解當に就ては甚だ微量で省略することが出来る。

併し Si は之を附加劑として外部より添加する場合がある。之を $(\delta x)_0$ と置かふ。然るときは

$$\delta x = (\delta x)_0 + (\delta x)_b$$

$$\therefore (\delta x)_b = m_2 A_2 - m_1 A_1 + s_2 B_2 - s_1 B_1 - (\delta x)_0 \quad \dots (a)$$

今 $m_2 = m_1 + \delta m$ と置けば, δm は鋼の増加量であるから之を次のようにして求めることが出来る。

鋼の中では Fe, Si, Mn 及 C 等に變化が起るが此等は夫れ夫れ FeO, SiO_2, MnO 及 CO として移動するものであつて, 單體のまま移動することは出来ないものである。單體或は金屬状態で移動するのは外部より入る附加劑だけである。従て鋼より滓に移動した量は滓の増加量に等しい。

斯く考へて見ると δm は爐床より入りたる SiO_2 氣圈より入りたる酸素及外部より加へた附加劑との和より滓に移動したもの及脱酸に因る減量との和を差引いたものに等しくなる。即ち

$$\delta m = \frac{60}{28} (\delta x)_b + \delta y + p - (s_2 - s_1 + \frac{28}{12} \delta c) \quad \dots (b)$$

但し p = 附加劑の量 (kg), δc は脱炭量 (kg), δy は氣

圈より入りたる酸素である。(a) に (b) を入れて整頓すれば

$$\frac{(\delta x)_b}{m_1} = \frac{\left\{ 1 + \frac{\delta y}{m_1} + \frac{p}{m_1} - \frac{(s_2 - s_1 + \frac{28}{12} \delta c)}{m_1} \right\}}{1 - \frac{60}{28} A_2} \cdot \frac{A_2 - A_1 + \frac{s_2 B_2 - s_1 B_1}{m_1} - \frac{(\delta x)_0}{m_1}}{\dots} \quad \dots (5)$$

m_1 としては出鋼量より附加劑の重量を差引いたものを用ひればよろしい。 p 及 $(\delta x)_0$ は外部より入るものであるから着貫出来る。亦 s_2, s_1 等は CaO に注意すれば前節の如くにして求まり $\delta c, A_2, B_2, B_1$ 等は分析及計算とより判るものである。斯くして未知數は δy のみとなる。

次に氣圈より入りたる酸素 (δy) は定常状態では總て鋼中に入ると考へてよからう。

今外部より酸素を加へない即ち鐵礦石を添加せぬ期間を探て考へることにすれば, Si の場合と同様にして;

$$\delta y = m_2 A_2' - m_1 A_1' + s_2 B_2' - s_1 B_1'$$

$$m_2 = m_1 + \delta m$$

$$\delta m = \frac{60}{28} (\delta x)_b + \delta y + p - (s_2 - s_1 + \frac{28}{12} \delta c)$$

但し $A_2', A_1'; B_2', B_1'$ 等は Si でなくして酸素の含有率である。これより。

$$\frac{\delta y}{m_1} = \frac{\left\{ 1 + \frac{60}{28} \frac{(\delta x)_b}{m_1} + \frac{p}{m_1} - \frac{(s_2 - s_1 + \frac{28}{12} \delta c)}{m_1} \right\}}{1 - \frac{60}{28} \frac{(\delta x)_b}{m_1} A_2'}$$

$$A_2' - A_1' + \frac{s_2 B_2' - s_1 B_1'}{m_1} \quad \dots (6)$$

(5) と (6) とを聯立するとして $\delta y/m_1$ 及 $(\delta x)_b/m_1$ とを求めることが出来るわけであるが, (6) 式の A_2' 及 A_1' を分析によつて定めることは今日尙困難とされてゐる。而して今日一般に用ひられて居る分析法に依るよりは寧ろ著者の方法即ち酸性平爐熔解では Mn を分析しその Mn に對し平衡すべき FeO を計出して之を FeO とし, この FeO の値を用ひて SiO_2, MnO 等鋼に溶解せるものを求め各の酸素の和を求めて A' とするのがよからうとおもふ。鹽基性熔解の場合には Si を精密に分析しそれにより FeO を算定せねばならぬ。

最後に一言注意し度い事がある。もし上の如くにして求めた酸素が殆ど零である場合或は上の如くにしては求まら

ない程爐床より入る酸素や氣圈より入る酸素が少ない場合には、その様な現象を問題とする必要がないことである。次回の稿に於て述べる豫定であるが、鋼の缺點と關係を結ぶ酸素は0.1%といふ様に重量分析に現はれる程度のもので、あつて、今日屢々發表を見る如く0.01%以下のものではないからである。

VI 熔鋼の溶解酸素の檢定法

以上説明し來れる所を綜合すれば熔鋼の酸素に關し各種の計算を行ふことが出来る。本節に於ては之を1) 含酸量を決定せんとする方法 2) 脱酸量を求める方法及 3) 酸の相對的多寡を知る簡便法なる3種に別けて説明することとする。

1) 含酸量を決定せんとする方法

i) 鋼の含酸量を直接求めるには鋼の中に全酸素が包含せられる如くにして熔鋼試料を凝固せしめねばならない。Al入試料は略々この條件に適ふものと考へられる。則ちAl入試料を採取し、その一部分に就き H_2 還元法によりFeO, MnO及 Cr_2O_3 等として存在する酸素 O_H を求め、次にその殘骸を酸に溶かし Al_2O_3 及 SiO_2 として存在する酸素 O_W を定量し、 $O_H + O_W$ を求めれば全酸素量を得るわけである。この方法の缺點は操作が簡單ならざることと、試料採取に際し脱酸成分の一部を失ふ恐れがあることである。

ii) 次に一熔鋼の含酸量を求めるのに脱酸のため脱酸性成分の含量が變化するとして求める方法がある。この方法は(3)節に述べたる方法の特段なる場合で、Al入試料とAlの入らざる試料を採り、その中Al入試料は脱酸成分を失はざる如くし、之に對し後の普通試料では酸素のため脱酸成分が遺憾なく鋼外に排出される様に鋼を凝固せしめ、又Al入試料の分析は酸に溶した後包含物を濾過し殘液に就て行ふのである。斯くしてAl入及Alの入らざるものの脱酸性成分の分析結果を夫々 M_1 及 M_2 とし、分析試料を採りたる位置に於る偏析を ΔM とすればその熔鋼の含酸量は(1)式によつて計算される。式中 ΔM はこの場合省略することが出来、又 O_2 即ちAlの入らざる試料の酸素固溶量は約0.02%と見做してもよい。

2) 脱酸量を決定する方法

i) 滓分析による方法

被滓熔鋼の脱酸は鋼外に逃出した酸化物中の酸素を計算することに依りて求めることが出来る。則ち異なる二つ

の時期に於る滓の含酸量の差と脱炭量を酸素に換算したる値とを加ふれば全脱酸量が求まる理である。次表は酸性平爐熔解法に於る差物開始以後出鋼迄に起りたる滓の含酸量の變化を計算する方法を例示したものである。

第3表 爐中脱酸計算實例

分析%		CaO	SiO ₂	FeO	MnO
出鋼前	分 / CaO (a)	9.07 1.00	62.02 6.4	11.85 1.34	10.75 1.19
	分 / CaO (b)	9.80 1.00	62.08 6.34	13.16 1.34	9.96 1.02
(a) - (b)		×	0.50	0.00	0.17
係 數			0.542	0.225	0.222
脱酸量(c)			0.27	0.00	0.04
脱 酸 量 計		Σ(c)	0.31 of CaO		
		CaO(b) Σ(c)	3.0% of slag(b)		

爐滓には尙 Al_2O_3 , Cr_2O_3 等熔鋼に溶け得る酸化物が存在してゐるけれども、Alを脱酸剤として使用せざる場合には Al_2O_3 を考慮する必要はなく、又 Cr_2O_3 の量は殆ど變化しない。この方法の缺點としてはCaOを充分精密に分析する必要あることと爐床材料が浮いて滓に加はる惧れあることである。實際には爐床材料が浮くと直ちに之を掻き出すことにして居るが、不測の誤差を招く一因ともならふ。

ii) 鋼分析に依る方法

次に鋼分析結果を用ひる脱酸量の計算法を述べよう。

熔鋼の脱酸性成分が鋼外に逸出せざる如く、凝固せしめたる試料の脱酸成分を分析して最初 M_1 後に M_2 そしてその兩期間に ΔM だけ外部より脱酸性成分を加へた(例へば差物として)とすれば、この兩期間に行はれた脱酸量は(1)式に依りて求まる $O_1 - O_2$ よりFeOとして滓より鋼に移りたる酸素を減すれば求まる。

脱酸性成分を鋼外に失はざる如く試料を凝固せしむるには熔鋼にAlを加ふるもよく、或は熔鋼の上面を被滓してもよい。分析の際には包含物を濾過せず定量せねばならないが、注型より鋼塊凝固迄の脱酸量を求める場合には鋼塊試料の分析に於て包含物を濾過して定量すべきである。この後の場合は前記(6)1)ii)の一例と見做し得るから若しこの濾過を行はなければ計算値は實際値よりも小さい。尙(1)式により脱酸量を求める場合に ΔM は爐中脱酸の場合には差物より加はる脱酸性成分であるが、鋼塊凝固の場合には或特定點に於る偏析量と思へばよい。尙注意すべきは差物が爐滓に懸吊されてしまつて鋼に溶け込まないものがあり得ることである。この場合計算値は實際の脱酸量

よりも小さく出る。

次表はこの方法による爐中脱酸量の計算の一實例を示す

第4表 爐中脱酸計算實例

差物分析%			差物及計算	差物量%			
C	Si	Mn	成分%	装入%	C	Si	Mn
4.0	2.2	0.7	Hematite Pig	1.0	0.04	0.02	0.01
2.5	8.0	1.4	High. Si P	1.5	0.037	0.12	0.02
0.8	2.2	57.0	Si-Mn	0.4	0.4	0.09	0.23
6.5		80.0	Fe-Mn	0.6	0.039		0.48
5.0			Fe-Cr	1.0	0.05		
差物計				+	0.166	0.23	0.74
差物前				+	0.16	0.18	0.18
出鋼前				-	0.326	0.41	0.92
差					0.28	0.28	0.72
					0.05	0.13	0.20
係脱酸				×	1.33	1.14	0.29
酸					0.06	0.148	0.06
全脱酸					0.27% as Oxygen		

又この差物期間に被滓より鋼に加はりたる酸素量は滓の變化より算出して見るに $-0.01\% \sim 0.04\%$ でその平均は 0.02% となる。

尙鋼塊凝固に於る偏析量は同大同種の鋼塊を同一寸法の鑄型に鑄込むときは不變であるために、鋼塊中相等しき位置より分析試料を採ることにすれば單に比較を目的とする場合には偏析の影響を無視してもよろしい。而して鋼中に固溶してゐる全酸素量は約 0.02% である。

$$\text{故に 脱酸} = \sum \frac{16y}{A_x} (M_1 - M_2) \dots \dots (7)$$

により鋼塊脱酸を比較することが出来る。而して押湯鋼滓は一般に量少きを以て鋼より滓に FeO として移動する酸素は之を省略してもよろしい。

3) 簡易検定法 單に酸素の相對的多寡を知るのみにても熔鋼の良否を判定することは出来る。この目的に副ふ簡易検定法として含砂量を見るもの、熔鋼凝固の状況を見るもの等がある。

例へば掛堰に於て熔鋼試料を汲みとつて固めると、

寫眞 1

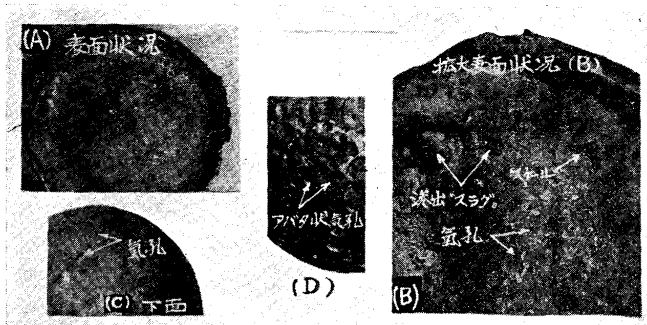
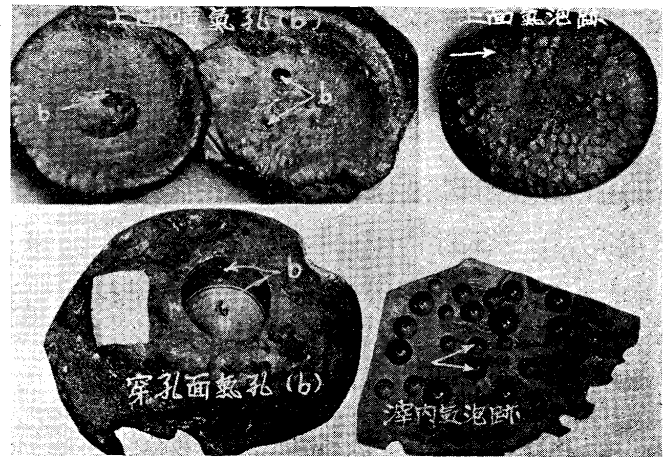


Photo 1. に示す如く表面 (A) の上面には (B) に示す如く滲出鋼滓及氣孔の現はれることがあり、之等は孰れも熔鋼が不良なる程多い、併し氣孔が現れない場合にありても凝固中試料を横から眺めるとガスを吹くのをよく認めることが出来る。又試料の下面には (C) に示す如き氣泡現はれ尙 spoon の下面に凝結する鋼の下面は (D) に示す如くアバタ状を呈するものである。このアバタは堰内熔鋼に於て spoon の下面に氣泡が抑止されるため生ずるものであつて (C) の下面の氣泡と同様に熔鋼が不良なる場合に多い。

又凝固過程に於て鋼塊の押湯より熔鋼を汲みとる場合には滓が鋼の試料を覆ふてしまふ場合が多い。このとき熔鋼がガスを吹けば寫眞 2 に示す如く試料の上面に噴氣孔を生

寫眞 2



ずることがあり、或は氣泡跡を遺し、或は試料に穿孔すると氣孔が現はれ、又或は滓に球狀の氣孔を多數遺すことがある。試料が健全なほど熔鋼の酸素が少いことは言ふ迄もない。

VII 總括

以上説明したる方法の要旨は之を約するに、

- i 酸性平爐法に於て
 - ii 鋼の缺點と密接なる關係を結ぶ酸素は
 - iii 爐内熔鋼に關し(1)式又は第4表の方法
 - iv 爐内熔滓に關し(4)式又は第3表の方法
 - v 鋼塊の凝固中熔鋼の吐出する酸素に關し(7)式
 - vi 掛堰試料或は押湯熔鋼試料等の觀察
- 等によりて窺知することが出来るといふ事である。

- 尙 i 差物前熔鋼の含酸量の變動は比較的少く
- ii 鋼塊の含酸量は略不變と見るも差支へなく
- iii 差物開始後氣圈及爐床より入る酸素は(5)式及(6)式とを解くことによりて求まり

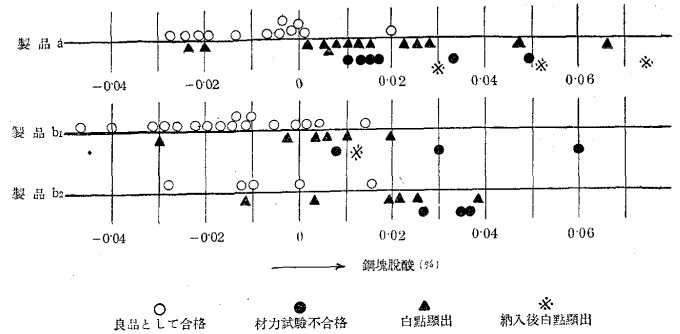
iv 出鋼後熔鋼が大氣中の酸素に酸化せらるゝことは問題とすべき程大きいものではない。

この暗示を述べた。著者は次稿に於て熔鋼の酸素と鋼の缺點との關係に就て説明する豫定であるが、茲にその關係の一例を示せば次の如くである。

製品(a)(b)共長い中空圓筒で、使用せる鋼塊の單重は夫々 90t 及 60t、鍛鍊方案は各製品とも個別には變てゐない。製品の成績はこの場合(a)も(b)も良好ではなく靱性不足或は白點現出等のため材力試験不合格のもの、白點の顯出せるもの或は納入後試験の際割疵を生じて廢却となりたるもの等が多數あつた。鋼材の缺陷なるものが全国的に有名になつて來たのは實に空氣に於る此の大失敗に端を發するものであると著者は考へてゐる。第4圖は此の製品の成績と鋼塊脱酸(式(7))によりて計算)との關係を圖示したものであるが、鋼塊が固るとき、熔鋼の吐出す酸素と鋼の缺陷とが不分離の關係にあることを諒解せしめるであらふ。

尙本稿に説述した方法は酸素の間接的定量法であつて、滓の分析、或は鋼中の C, Si 及 Mn 等の分析値が判て居

第 4 表



ればそれにより酸素を求め鋼の缺點に關する古い、經驗に再検討を加へてみることも出来る。

本研究に關しては九州帝大井上先生並に日本製鋼所の水谷博士の御指導と御鞭撻とを忝ふした。未筆乍ら記して、感謝の微意を表はす次第である。

不硬化耐高溫高壓合金鋼 (特許明細書)

(特許第 131812 號 昭和 14 年 8 月 24 日 發明者 大倉幸雄 權者 住友金屬工業會社)

發明の性質及目的の要領 本發明は C 0.25% 以下、Si 0.1~1.5%、Mn 0.2~5.0%、Cu 0.05~4.5%、Cr 5.0~18.0%、Ti 1~10.0% 殘部鐵及不純物を含有することを特徴とする不硬化耐高溫高壓合金鋼に係り其の目的とする處は如何なる熱處理を受くも硬化並に脆化を起さず然かも優秀なる耐高溫高壓性を有し鋼管製造用として最適なる合金鋼を得んとするにあり。

發明の詳細なる説明 本發明は C 0.25% 以下、Si 0.1~1.5%、Mn 0.2~5.0%、Cu 0.05~4.5%、Cr 5.0~18.0%、Ti 0.1~10.0% 殘部鐵及不純物を含有することを特徴とする合金鋼に係るものにして場合によりては更らに Nb 10.0% 以下、Ni 5.0% 以下、Mo 2.0% 以下、W, V, Co, Al を夫々 1.0% 以下の範圍に於て一種又は二種以上を含有するも本合金鋼の特性を阻害することなきのみならず該合金鋼の特質を幾分向上せしむるものとす

Cr 18.0% 以下の Cr 鋼は一般に良好なる耐蝕性を有するも變態點以上の溫度より空中冷却する場合に硬化脆性を起すが故に鋼管製造は甚しく困難を感ぜられ又高溫高壓用鋼管としての使用に際しては著しく粘性を阻害せられて高溫高壓に耐へざるに至るの缺點あり。

然るに本發明に係る不硬化耐高溫高壓合金鋼は斯る Cr 鋼の缺點を排除し空冷により硬化することなく又加工後の燒鈍を必要とせず常に一定の硬度、粘性を示すが故に鋼管の製造容易なるのみならず又石炭の液化、アンモニヤの合成等高溫高壓を使用する鋼管に使用して甚だ良好なる成績を擧ぐるものとす。

本發明合金成分中 Ti は炭素と容易に炭化物を作り鋼の硬化性を著しく減少せしむると共に高溫耐酸化性、耐蝕性及加工性を増大せしむ又 Mu の適量は本合金の加工を容易ならしむると共に粘性と耐摩耗性を増加す鋼は本合金の耐蝕性を一層大ならしめ且つ其の加工を容易ならしむるものなり更らに本發明合金中に不純物として P 0.2% 以下、硫黄 0.1 以下を含有するも本發明合金の性質に何等の影

響なきものとす。

一例を擧ぐれば C 0.14%、Si 0.53%、Mn 0.93%、Cu 0.06%、Cr 13.0%、Ti 0.53% 殘部鐵及不純物を含有する鋼は如何なる溫度より空冷するも其の硬度はブリネル約 150 附近、抗張力 42~45 kg/mm²、耐力 22~25 kg/mm²、伸 35~40% にして之れを C 0.15%、Cr 3.0% を含む不銹鋼のブリネル硬度 350~450 に比すれば遙かに硬度小にして然かも高溫高壓下の水素ガス、アンモニアガス等脱炭性ガスに對しても著しく安定なる性質を示せり。

本發明の實施に當り例へば C 0.2%、Si 0.5%、Mn 1.0%、Cu 0.1%、Cr 13.0%、Ti 0.5%、P, S 微量、殘部鐵より成る不硬化耐高溫高壓合金鋼を得んとするに際しては先づアームコ鐵、電解鐵或は之れと同等の不純物少き軟鐵を高周波誘導電氣爐中に熔解し置き之を金屬 Mg にて充分脱酸したる後低炭素 FeCr, FeMn, Cu, FeSi, FeTi 等の計算量を順次加へ全體が均一に合金せらるるに及更らに Mg にて充分に脱酸したる後直ちに注型す鋼塊より鋼管を得んとする時は之れを丸棒に高溫鍛造しマンネスマン式穿孔機にて穿孔し然る後常溫引抜により目的寸法の鋼管を得るものとす。

特許請求の範圍 本文所載の目的を達せんが爲め本文に詳記する如く C 0.25% 以下、Si 0.1~1.5%、Mn 0.2~5.0%、Cu 0.05~4.5%、Cr 5.0~18.0%、Ti 0.1~10.0%、殘部鐵及不純物を含有することを特徴とする不硬化耐高溫高壓合金鋼。

附 記

一 本文所載の目的を達せんが爲め本文に詳記する如く Nb 10.0%、以下、Mo 2.0% 以下、Ni 5.0% 以下、Ti, V, Co, Al を各 1.0% 以下に於て一種又は二種以上を含有する特許請求の範圍記載の不硬化耐高溫高壓合金鋼。

二 本文所載の目的を達せんが爲め本文に詳記せる如く不純物として P 0.2% 以下及 S 0.1% 以下を含有する特許請求の範圍及前項記載の不硬化耐高溫高壓合金鋼。