

# 鹽基性電氣爐操業法の基礎的研究 (第 1 報)

## 並に熔鋼中酸素分析試料採取法の研究

(日本鐵鋼協會第 26 回講演大會講演 昭 16. 10. 東京)

俵 信 次・安 田 洋 一\*

### FUNDAMENTAL STUDY OF THE BASIC ELECTRIC FURNACE OPERATION (FIRST REPORT) AND STUDY OF EXTRACTING SAMPLES FOR OXYGEN ANALYSIS IN THE STEEL MELT

Sinzi Tawara, Yōiti Yasuda and Noboru Satō

**SYNOPSIS:**—The present study was made for obtaining a process manufacturing excellent steels following the fundamental investigation of the basic electric furnace operation. The 500-ton electric furnace of Héroult type was used in melting. Changes of compositions of the steel melt, slag, and furnaces atmosphere were determined in the melting process according to different kinds of the operation.

#### 目 次

- I. 緒 言
- II. 實 験 方 法
- III. 實 験 結 果
- IV. 結 果 に 對 する 考 察
- V. 結 論

#### I. 緒 言

高級特殊鋼の諸性質は其の熔解並に鑄造法に依ること極めて大であるので近年これに關する基礎的研究が大に行はれるに至つた。日本學術振興會第 19 小委員會に於てこれが綜合的研究を實施されて居るが、同一電氣爐にて裝入物等可及的同一情況のもとに系統的に行へる實驗は未だ少いので著者等は設備及技術の不十分をも顧みず敢へて本實驗に著手した次第である。本論文は連続 10 回の熔解に於ける實驗結果を取纏め、検討せるものであつて、参考迄に熔解中の各種成分分析試料採取方法並に分析方法をも附記した。然るに實驗回数の僅少並に製鋼技術及分析操作等未熱の爲豫備試験の域を脱せず未だ満足し得るものではないがこれにより熔解法の各種成分變化に及ぼす影響を或る程度迄知り得たので今後の研究上多少とも裨益する處あるものと思ふ。この研究は更に續行中であるから何れ其の後の實驗結果を第二報として取纏め報告したいと考へて居る。終りに本實驗は熔解過程に於ける諸成分の變化にのみ着目し製品の検討迄及んで居ないことを御斷りして置く。

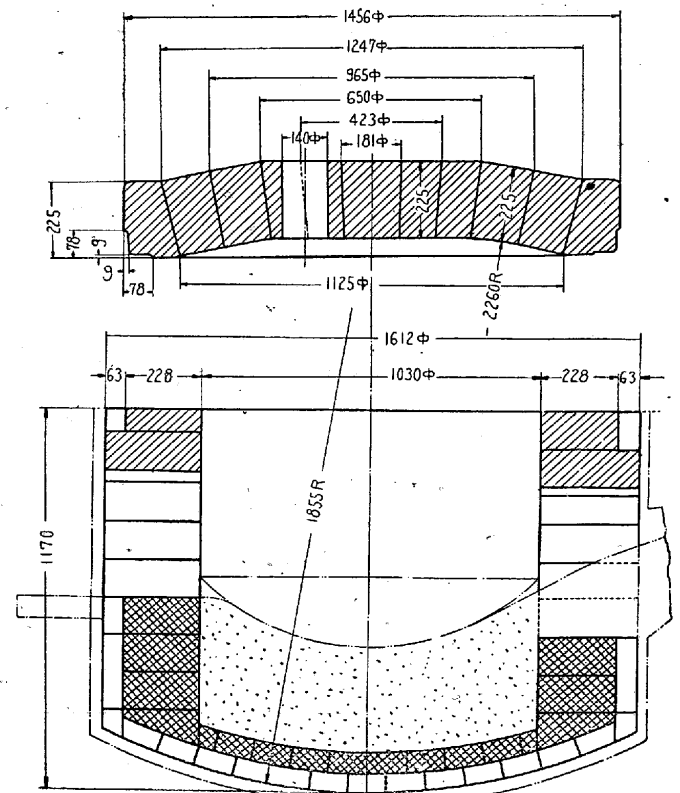
\* 海軍技術研究所材料研究部

#### II. 實 験 方 法

本實驗方法は(1)電氣爐の熔解及(2)試料採取並に分析の二作業に分け得るので次にこれ等の各々に就て述べる。

##### 1. 電氣爐熔解作業

使用した電氣爐は容量 500 kg エルー型鹽基性爐であつて爐體寸法は第 1 圖に示す如く鑄浴面直徑 1 m, 鑄浴面よ



第 1 圖 電氣爐體寸法

り天井迄の高さ0.59mである。電極は日本カーボン會社製直徑5 inのものを使用した。爐床裏付にはマグネシアクリンカーにコールタールを混じたるものを搗固めて用ひ爐壁はマグネシアパイプを使用した。尙天井には珪石煉瓦を用ひたが本實驗に於ける熔解は連續作業に非ず毎回冷却させたので壽命極めて短くこれが對策として實驗終期に至り鹽基性のアレックス煉瓦(川崎窯業製)を使用し極めて優秀なる成績を得た。

次に變壓器は容量 100kV 三基を裝備した。二次電壓は 110, 100 及 90V の三段に變更し得るものであつて、電壓調整は自動裝置により行つた。本爐に依る熔解は大體毎月 2~3 回行ひ各種試料を採取し検討した。實驗に先立ち操業方案を定め熔解前日これに従ひ裝入材料を準備し裝入する。當日は先づ送電を開始し 4~5h にて熔落完了、後方案に従ひ酸化期及還元期の操業を行ひ約 3h にて、湯を出し鑄込作業をなす。翌日採取試料の整理及分析試料の削方を行ひ直に分析に着手する。又熔解記録も詳細に整理して分析成績と共に實驗結果の考察に供するのである。尙裝爐材料

第 1 表 裝爐材料, 附加材料, 化學組成

成分 類別	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Ni %	Cr %	Mo %	Al %	Fe %
炭素鋼屑	0.45	0.25	0.50	0.025	0.005	—	—	0.20	—	—
Ni-Cr-Mo 屑鋼	0.30	0.25	0.50	<0.03	<0.03	3.0	0.60	0.30	—	—
Ni-Cr鋼屑 鉄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe-Mo	3.23	2.7	0.23	—	—	—	64.5	—	29.24	—
Fe-Mn	6.78	0.32	70.5	0.10	0.083	—	—	0.09	9.29	—
Fe-Si 鐵	0.26	62.52	痕跡	0.040	0.05	—	—	0.54	36.43	—
鐵	—	1.23	—	0.023	0.097	—	—	0.35	—	—
石 灰	—	—	—	0.066	—	—	—	—	—	—
螢 石	—	—	—	0.008	0.012	—	—	—	—	—

は可及的一定にするため豫め多量準備しこれを毎回同一割合に裝入して使用した。この他鐵合金及造滓劑の如き附加材料も同様全實驗を通じて變りなき様豫め用意した。尙これ等の化學組成は第 1 表に示す如きものである。

2. 試驗採取並に分析作業

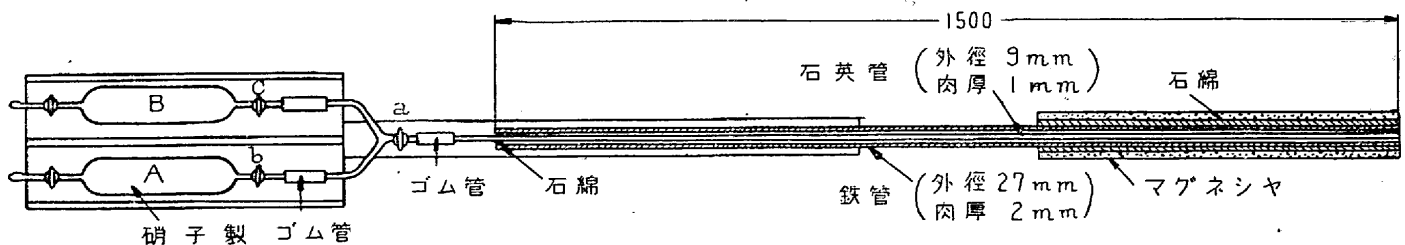
試料採取は裝入物熔解後直に始め以後 30~40mn 毎に行ひ、大體酸化期 2~3 回、還元期 3~4 回である。尙一回の採取試料は下記 5 種類にしてこれを可及的速かに 5mn 以内に行ふ様練習させた。

- (1) 爐内雰圍氣分析試料
- (2) 爐中分析試料
- (3) 熔解中ガス成分分析試料(水素及酸素)
- (4) 一般元素分析試料(窒素及非金属介在物を含む)及顯微鏡に依る鋼品位判定試料
- (5) 鋼滓分析試料

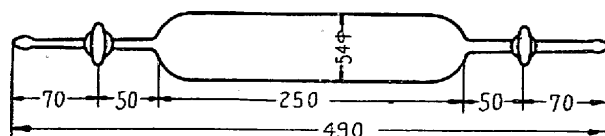
以下順次これ等試料採取並に分析方法に就て詳述する。

(1) 爐内雰圍氣分析試料 爐内雰圍氣捕集器は第 2 圖に示す様な二個のコック付ガラス製ガス捕集管 A, B を並列にし尖端を石棉, マグネシア等の耐火材にて保護せる鐵管(外徑 27 mm)に肉厚ゴム管にて連絡せるものである。使用に當り二箇のガス捕集管内を油廻轉ポンプにて真空となし爐扉の小孔より鐵管の尖端を入れコック a 及 b を開き鐵管内の空氣を A 管の方に集めたる後 b を閉じ e コックを開き爐内ガスを B 管に集める。次に e を閉じ B 管を取外し分析室に送付しオルザットガス分析裝置にて CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub> を分析する。水分の分析は設備の関係上行はなかつた。

(2) 爐中分析試料 熔鋼を柄杓にて汲出し Al 棒を挿入



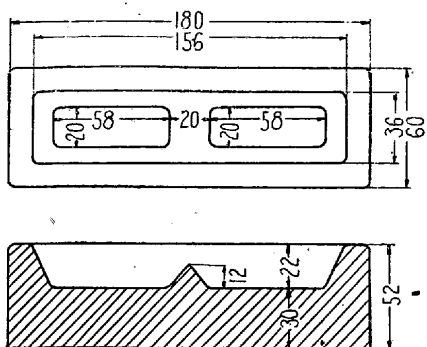
(a) 全体圖



(b) ガス捕集容器

表 2 圖 爐内雰圍氣捕集器

して脱酸鎮静せしめたる後第 3 圖の如き金型に注入凝固せしめ水冷後中央ノッチ部分より破斷して其の破面に依りて炭素含有量を推定し別に表面を研磨穿孔し其の削屑を分析



第 3 圖 爐中分析試料用金型

室に送付して C, Mn 及 Si の分析を行ふ。

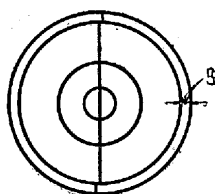
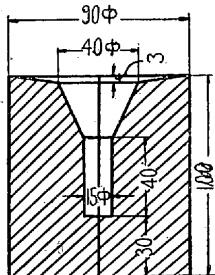
C は Ströhlein の装置に依り直接 燃燒容量法にて行ひ, Mn は蒼鉛酸ソーダで酸化し  $KMnO_4$  として滴

定す。又 Si は學振第 1 の小委員會にて目下審議中の迅速分析法にて行ふ。

3. 熔鋼中ガス成分分析試料(水素及酸素)

(i) 試料採取法

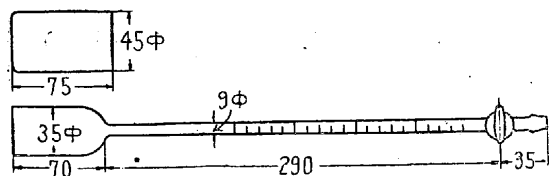
熔鋼と柄杓にて汲出し速かに鋼滓を除き徑 5mm の Al 棒を挿入し棒の先端が常に鋼浴面の下約 20 mm 位に在る様に保持して溶解させる。使用 Al 棒は柄杓該熔鋼の重量約 1.5 kg に對し 1% の 15g であつて、該量に相當する部分に折目を附し、其處迄溶解すれば操作上便利である。鎮静せる熔鋼は次の二個の金型(第 4 圖及第 8 圖に示す)に注入する。



第 4 表 水素分析試料用金型

(ii) 水素分析法(學振 19 小委第 4 號鐵及鋼水素分析方法に準ずる方法に依る)。第 4 圖は銅製の

合せ鑄型で試料は凝固後直ちに水中に投入して急冷し、表面約 1mm を十分水冷し乍ら研磨し表面の酸化物を除き頸部より破斷し下部を水素分析用に供する。但し水素は常溫にて極めて擴散逃だし失はれ易いものであるから水洗、アルコール洗を爲し乾燥せる後第 5 圖に示す水銀入硝子鐘内に保存す。



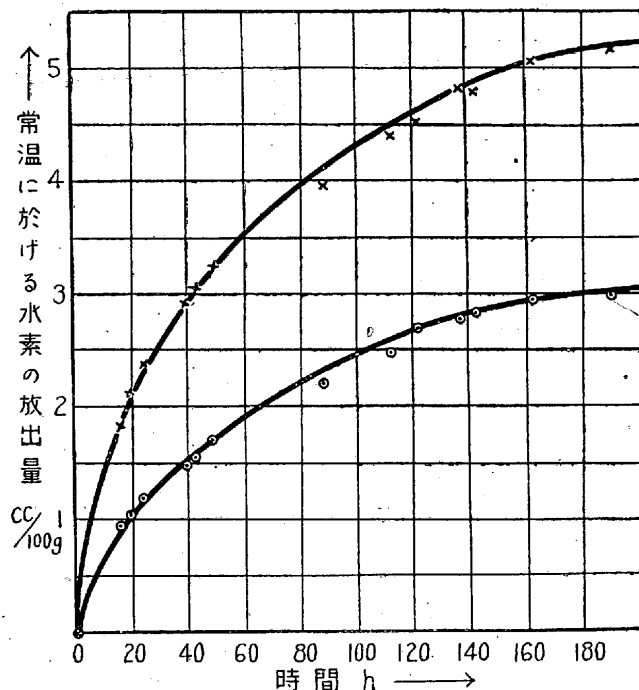
第 5 圖 水素分析試料保存容器

常溫にて放出される水素ガスは第 2 表に示す様に相當多量であり水素放出率は 50~80% なるを以て、採取後直に分析しない場合、この處置が是非必要である。

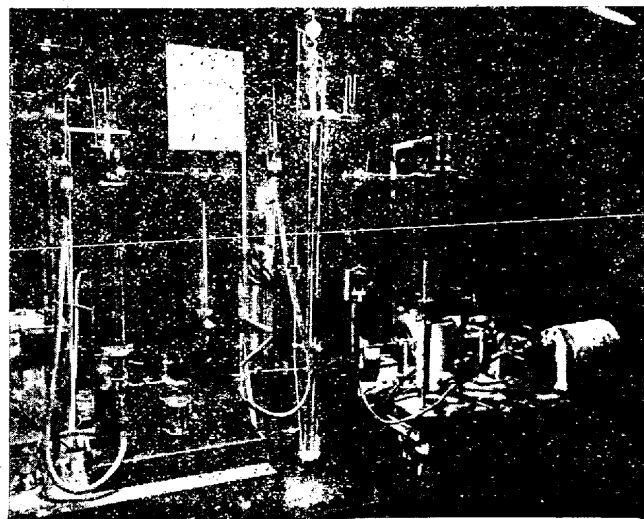
第 2 表 常溫に於ける水素放出率(放出日數 15 日以上)

試料 g	全水素量 cc	水素含有量 %	常溫放出水素量 cc	高溫放出水素量 cc	常溫放出率 %
47.01	1.92	0.000332	1.26	0.66	65.6
53.12	2.20	0.000341	1.37	0.83	62.3
54.16	3.00	0.000452	2.07	0.93	69.0
48.95	2.94	0.000477	2.30	0.64	78.2
44.98	1.48	0.000269	0.72	0.76	48.6
33.36	1.72	0.000420	0.93	0.73	54.0

第 6 圖は常溫に於ける水素の放出狀況を示す。(この問題は尙詳細研究中である)。



第 6 圖 常溫に於ける鋼中水素の放出狀況

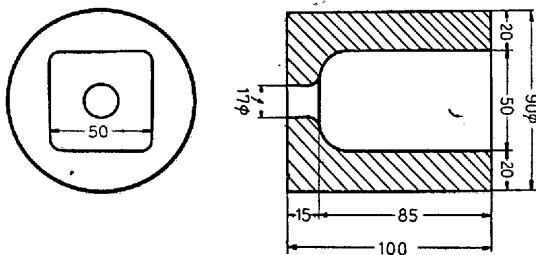


第 7 圖 熔鋼中水素採取装置

採取後鐘内で放出される水素ガスは上部の目盛管にて其の容積を讀取り得るが正確を期する爲多くの場合はこれをオルザット微量ガス分析装置に移し、爆發法によつて水素量を求めた。其の場合放出ガスの大部分は水素であり他に一酸化炭素約2%程度含有して居る。次に試料は第7圖に示す横型水素分析装置にて真空加熱抽出法で分析する。

擴散ポンプ、滴下ポンプ及オルザット微量ガス分析装置は學振の標準法と同様なるも試料加熱爐を横型に改造し圖の様に2箇並列に取付け交互に使用出来る様にし分析に要する時間の短縮を行つた。

(iii) 酸素分析法 第8圖は酸素分析試料採取用金型



第8圖 酸素分析試料用金型

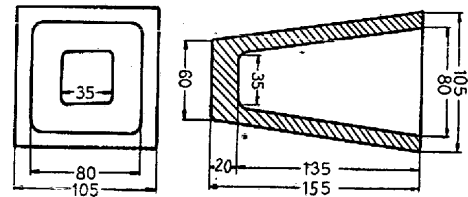
である。其の中央部より稍下部の可双的一定の箇所より錐(3/4φ)にてスケール等の混入せぬ様に注意し乍ら細片試料を削取る。其の分析法<sup>1)</sup>はハーテイ法を改良したもので次の様に行ふ。試料約4gを500ccピーカーに秤取しこれに過硫酸アンモニウム10~15gを混じり硝酸(30%)約60ccを注意して加へ激しき反應稍終る頃濃鹽約10ccを加へ溶解を完成させる。尙溶液中に不溶性残渣を認むる時は強力な磁石を溶液中に挿入してこれを除去する。次に溶液を遠心分離機にかけてアルミナの沈澱を分離させ上澄液を注意して棄て、これを無灰濾紙にて吸引濾別し混鹽酸(1:1)にて洗滌して更に混酸(鹽酸1, 弗化水素1, 水8)にて3回洗滌後温鹽酸(1:1)にて鐵イオンの無くなる迄洗滌す、残渣は濾紙と共に豫め秤量してある白金ルツボに移し灼熱灰化せしめ、乾燥器中に漸時靜置して秤量し次式に依つて試料の酸素量を求める。

$$\frac{\text{残渣量}(g) \times 0.47}{\text{試料}} \times 100 = \text{酸素}(\%)$$

尙本方法の分析値精度は著者前論文に示す如く工業分析法として十分なるものと思ふも試料採取方法に遺憾の點あり前述の方法にて行へる結果を見ると同要領にて同時に採取せる試料の分析値に可成の偏差を認むる次第である。殊に酸素含有量少なる電氣爐鋼に於ては誤差百分率極めて大きく、本方法にては爐内熔鋼中の酸素量を正確に定量す

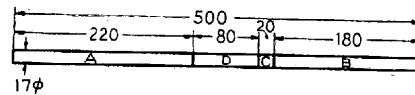
ること不可能と思はれるに至つた。仍て著者等は誤差少ない熔鋼試料採取方法を求める爲實驗を行ひ優秀なる成績を得たので其の詳細を卷末に記載することにした。尙本報告の成績は前述方法にて採取せる結果であつて新方法は第二報以後の實驗の際行つた。

(4) 一般元素分析試料及顯微鏡に依る鋼品位判定試料 柄杓で汲取つた熔鋼を第9圖の如き金型に徐々に注入して



第9圖 普通試料用金型

鋼塊となす。非金屬介物の定量に供する爲 Al 或は Fe-Si の様な脱酸劑の使用は許されない爲酸化末期の如く多量の



第10圖 鍛鍊試料

ガスを含む場合は氣孔パイプが生じ易く注入の際注意して徐々に行ふ必要がある。これは型より抜き高熱の儘直に鍛造し徑17mmの丸棒に仕上げる。尙其の際の鍛造比は10である。これを第10圖の如く切斷しA, B, C, 及Dの四片にする。

(i) 一般成分分析試料 Mn, Si, P, S, Ni, Cr, Mo, 及 N の分析に充當し、これ等元素の分析法は概ね商工省制定の日本標準規格分析方法に依り行つた。

尙以下分析方法の概略を記す。

Mn: 一蒼鉛酸ソーダ(NaBiO<sub>3</sub>)に依る容量法

Si: 一混酸にて試料を處理し Si を SiO<sub>2</sub> とし弗化水素酸を用ひて定量する。

P: 一試料を硝酸に溶解し P を H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> となしモリブデン酸アンモンを加へて P を分離しアルカリ滴定法に依て定量する。

S: 一試料を鹽化銅アンモンに溶解し S を CuS として分離し Br と鹽酸にて硫酸に酸化し BaCl<sub>2</sub> を加へ BaSO<sub>4</sub> として定量する。

Ni: 一ヂメチルグリオキシム法。

Cr: 一試料を硫酸にて溶解し過マンガン酸カリにて Cr を Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> となし硫酸第一鐵アンモニウムにて還元過剰の還元劑を過マンガン酸カリ規定液にて滴定する。

Mo: 一試料を酸にて處理し苛性ソーダにて Mo を分離後 PbMoO<sub>4</sub> として定量す。

N:—學振 19 小委第 1 號鐵及鋼窒素分析方法に依る。

(ii) 硝酸法に依る非金屬介在物分析試料 鋼中非金屬介在物の完全分析法未だ無く硝酸法, 電解法, 鹽素法及沃度法等各其の特徴とする所はあるが現在の所何れの方法に依るも日常作業として容易に鋼中に存する全介在物を捕捉し得ないし又高クロム鋼に應用出来ない等の缺點がある。斯る次第であるから一方法の分析結果だけでは十分とは云へないが常に一定の分析法によれば相對的數値が得られ無意味ではないと考へたので次に示す硝酸法を採用した。

(イ) 硝酸法に依る介在物分析法 本法は小林佐三郎博士提案の硝酸法<sup>2)</sup>と大體同一であるが, 操作法に於て多少異つてゐる。

操作法:—試料約 70g を 3,000 cc ビーカーに秤取し之に硝酸 (1:3) 1,500 cc を入れドラフト内に靜置すると分解の進行すると共に液温上昇し約 60°C に達す。尙此の際特に加熱は行はない。約 60mn にて試料全部溶解せば溶液にアンモニア水 (1:3) 約 50cc を攪拌しつつ徐々に加へ過剩酸の大部分を中和し更に水約 1,000cc を加へ攪拌して一晝夜放置する。翌日上澄液をサイフォンにて注意し乍ら棄て殘渣と溶解液の一部を 500cc ビーカーに洗ひ移し液量約 150cc と爲しスケール等の混入してゐる場合は磁石で分離する。これに濃硝酸約 100cc を加へ更に飽和過マンガン酸カリ液約 30cc を加へて約 80°C に 15~20mn 加熱する。斯くして炭化物を分解した後過酸化水素水を加へて酸化マンガン分解し (著しく炭化物殘存する場合は上記操作を繰返す)。無灰濾紙にて濾過する。濾過終了後沈澱物を包み込みたる濾紙を細片としてビーカーに移し水を加へて約 150cc となし約 80°C に加熱して濃鹽酸 15cc を加へ 15mn 其の温度に保ち無灰濾紙にて濾紙片共に濾過する。殘渣濾紙片と共に洗瓶にてビーカーに洗移し, 炭酸ソーダ液 (約 10%) を少し過剩に加へてアルカリ性となし水酸化鐵の沈澱を作り約 80°C に 10mn 保ちシリカゲルを溶解し濾過洗滌する。次に再び濾紙片殘渣をビーカーに洗ひ移し濃鹽酸 10cc 約 15mn 加熱水酸化鐵を溶解せる後水 150cc を加へ前と同を加へじ濾紙にて濾過する。之を温水, 温鹽酸 (1:4) 及温水の順序に洗滌し約 120°C の空氣中にて乾燥後, 白金ルツボに入れ灰化低温にて灼き秤量する。

註 1) 試料は可及的 60g 以上を溶解せしむ。

2) 試料の Cr 含有量が増加すると硝酸に溶解し難いから此の場合は温硫酸にて溶解するを可とする。

(ロ) 非金屬介在物組成決定法 上記の分析法で定量

せられるのは酸に溶解しない殘渣にして此れは Mn, Al, Cr, Fe 及 Ti 等の高珪酸鹽なりと想像される。從て此の殘渣の組成を決定するには通常珪酸鹽分析法を適用し得る譯であるが前記試料約 70g の場合得られる殘渣全量は極めて微量である。本方法で分析を行ふときは少くとも介在物として分離される量が 10mg 即ち最初の試料は 100~200g を必要とするので溶解及其後の處理に甚だ長時間を要する。仍て本研究にては殘渣の組成分析に柳澤七郎及三井三郎兩氏の提案<sup>3)</sup>せる光度計を使用する比色法を採用した。分析操作の概要を次に記す。

重量既知の非金屬介在物に 3g の純炭酸ソーダを加へ白金ルツボ中にて熔融する。(此の際熔融物が青色を呈する時は  $MnO_4''$  の存在を示す)。次に熔融物を温水にて浸解し  $MnO_4''$  の青色の強弱に依りアンモニア水 (1:1) 5~10 滴を加へアンモニアの臭が消失する迄弱く煮沸する。冷却後豫めアンモニア水及蒸溜水にて洗滌せし濾紙を用ひて 50cc のメスフラスコ中に濾過し濾紙を數回温水にて洗滌す。

(a) 濾液の處理 ( $CrO_4''$ ,  $SiO_3''$ ,  $AlO_2''$  の Na 鹽溶液である)

1)  $Cr_2O_3$ :—速かに冷却後蒸溜水をメスフラスコの標線迄充し  $CrO_4''$  を比色する。比較液は蒸溜水を用ひ, フィルター S 43. セル 50mm を使ふ。

2)  $SiO_2$ :—Cr の比色終りたる液を正確に二分して, ビーカーに移し pH 試験紙を用ひ鹽酸 (1:1) にて中和す。此れを煮沸して  $CO_2$  を除去し, 更に鹽酸 (1:1) 2cc を加へる。各々を 100cc のメスフラスコに移し冷却後一方の液には  $(NH_4)_2 MoO_4$  (10%) 10cc 及蒸溜水を加へて正確に 100cc とし他方の液には蒸溜水のみを加へて 100cc とし比較液に充てる。 $(NH_4)_2 MoO_4$  を加へて 10mn 後モリブデン酸醋鹽の黄色液をフィルター S 43 セル 50mm を用ひて比色する。

3)  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  の比較液とせる鹽酸性溶液を  $Al_2O_3$  含有量の多少に依り, 一定量秤取しビーカーに移しこれにアラビヤゴム液 (0.5%) 20cc を加へ, フェノールフタレインを指示薬として苛性ソーダ液 (1%) で中和後鹽酸 (0.5%) 10cc を加ふ (pH は大體 4.5 なり) 更に 0.5% アリザリン S 2cc を加へ 2mn 煮沸し此れを冷却後 100cc のメスフラスコに移し標線迄水を充す。比較液としては Cr を含有しない時は蒸溜水を用ひ, 含有する場合には唯アリザリン S を加へず他は全く上述の如く處理せる溶液を比較液とする。フィルターは 53 セル 20mm を用ふる。

(b) 沈澱の處理 [ $MnO(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Na_2TiO_3$  を含む]

沈澱を濾紙と共に灰化後酸性硫酸カリ約 1g を加へて熔融す。熔融物は熱湯で抽出し 100cc のメスフラスコに濾入蒸留水を加へて正確に 100cc とし此れを 40cc と 60cc に二分する。

4)  $MnO$ :— 40cc の液に濃硝酸 8cc を加へ更に蒼鉛酸ソーダ約 0.5g を加へよく振盪し静置後ガラス濾斗 (1G<sup>3</sup>) で濾過する。洗液が無色となる迄硝酸 (2:100) にて洗滌し更に 1~2 回洗滌の上 100cc のメスフラスコを用ひ、蒸留水を標線迄充し正確に 100cc とする。過マンガン酸の紫色溶液を蒸留水と比色する。フィルターは S 53 セルは 50mm を用ひる。

5)  $TiO_2$ :— 二分した 60cc 液にアンモニア水 (1:1) を加へてアルカリ性となし、アンモニアの臭が消失する迄煮沸する。生じた沈澱を濾過し温水で數回洗滌沈澱を鹽酸 (1:1) 10cc に溶解し、濾紙は温湯で數回洗滌し 50cc のメスフラスコを用ひて蒸留水を標線迄充す。此れを二分し一方には過酸化水素 (15%) 1cc 及蒸留水を加へて 50cc と爲し残り 25cc にも蒸留水を加へて 50cc とし兩液を比色する。フィルターは S 43 セルは 30mm である。

6)  $FeO$ :— 先に比較液として用ひたる 50cc の液を 100cc のメスフラスコに移し過酸化水素水 (3%) 2~3 滴及ロダンカリ液 (40%) 1cc を加へてよく振盪したる後水を加へて正確に 100cc と爲し  $Fe(SCN)_3$  の赤色溶液を蒸留水と比色する。フィルター S 47 セル 10mm を使用する。

#### (ハ) 顯微鏡に依る鋼品位判定用試料

非金屬介在物の完全なる分離定量が不可能なる現狀に於ては鋼品位判定の一有力手段として顯微鏡により清淨度を求むる方法が用ひられる。此れは學振 19 小委第 5 號非金屬介在物に依る鋼品位判定法に依つて行つた。上記の採取試料も此の方法に従つたものである。但し此の方法は未熟練の内は人的誤差相當あるため同一人をして永く練習せしめ其の結果を採用することにした。

(ニ) 電解法に依る非金屬介在物分析試料 非金屬介在物の分析法として電解法も又主要な方法である。目下之が研究を實施中である。

#### 5. 鋼滓分析試料

(i) 試料採取法 柄杓にて汲み出したる鋼滓を暫時放置し冷却後ブリキ製罐に入れて密閉し濕氣の吸収に依る風化分解を可及的に防止する。還元期鋼滓は多くの場合カルシウムカーバイドを含有し極めて分解し易き爲特に少量

を別の罐に入れ直に分析室に送りカーバイドの分析をする。

#### (ii) 分析方法

1)  $SiO_2$ :— 試料 0.5g に硝酸 5cc を加へ煮沸後過鹽素酸 (60%) 20cc を加へ白煙を發生せしめ冷却後温水約 50cc 及ゼラチン (1%) 5cc を加へ煮沸し濾過温鹽酸 (1:10) にて洗滌乾燥し磁製ルツボにて灼熱す。

2)  $Fe_2O_3$ :—  $SiO_2$  の濾液をアンモニア性となし水酸化鐵を沈澱せしめ、濾過後温水にて洗滌し沈澱を少量の鹽酸 (1:1) に溶解し金屬亞鉛粒を加へて還元す。次に硫酸 (1:10) 約 10cc を加へ液量約 100cc と爲し、ガラス濾過器にて濾過水洗し規定過マンガン酸カリ液 (N/30) で滴定し全鐵量を求める。別に  $FeO$  を定量し全鐵量より  $FeO$  の量を減ずれば  $Fe_2O_3$  が求められる。

3)  $FeO$ :— 試料約 0.5g に約 80°C に加熱し置きたる硫酸 (1:5) 100cc を加へ 5mn 煮沸溶解せしめ直に過マンガン酸カリ (N/10) に依り滴定し  $FeO$  を求む。

4)  $MgO$ :—  $Fe_2O_3$  定量の際水酸化第二鐵の沈澱を除きたる濾液に飽和蓆酸アンモニウム液を加へ 5mn 加熱し濾過水洗す。濾液を少し温めつゝ第二磷酸アンモニア溶液 (10%) を加へ  $(NH_4)_2MgPO_4 \cdot 6H_2O$  を沈澱せしめアンモニア水 (1:20) にて十分洗滌し白金ルツボにて灼熱  $Mg_2P_2O_7$  として秤量する。

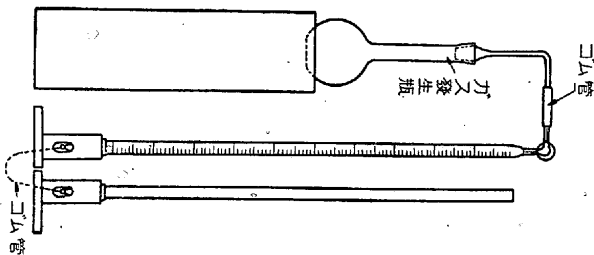
5)  $CaO$ :— 試料 0.2~0.5g をピーカーに秤取し一滴の水にて潤し此に 20cc の氷醋酸を加へて蒸發乾涸す。次に約 50cc の温水を加へ濾過水洗す。濾液に少量の鹽化アンモニウムを加へアンモニア水にて、アルカリ性となし加温し沈澱があれば濾過す。濾液に飽和蓆酸アンモニウム液を加へ 5mn 加温濾過水洗す。此の沈澱を稀鹽酸に溶解し直に規定過マンガン酸カリ溶液にて滴定する。

6)  $CaF_2$ :—  $MgO$  定量の際飽和蓆酸アンモニウム液を加へて生じたる沈澱は鋼滓中の全カルシウム量に相當する蓆酸カルシウムなるを以て、これを稀硫酸に溶解、規定過マンガン酸カリ液にて滴定して、全カルシウム量を求め上記の  $CaO$  としてのカルシウム量を差引けば  $CaF_2$  としてのカルシウム量を求むることが出来る。

7)  $MnO$ :— 試料 0.5g に硝酸 (1:1) 50cc を加へ煮沸溶解して亞硝酸を追ひ出し、此れを 500cc のメスフラスコに入れその 10~50cc を採り、此れに 15cc の硝酸銀(硝酸銀 1.33g を 1,000cc の蒸留水に溶解したもの)を加へ更に過硫酸アンモニウム液 (5%) 20cc を加へて 5mn 加熱冷

水にて冷却後 5cc の食鹽水 (0.2%) を加へ規定亞硫酸ソーダ液で滴定する。

8)  $CaC_2$  (迅速定量法) 上記の如く別罐に封入し熱き儘分析室に送附した鋼滓試料につき次の様にして  $CaC_2$  の分析を行ふ。装置は第 11 圖に示せる如きガスビュレット及容量 300cc の共口瓶を使用す。先づビュレット及アセチレンガス發生瓶の各々にアセチレン飽和液を 50cc 宛入れ試料を速かに鐵乳鉢にて粉碎し 2g を秤量しセロフアンにて包みガス發生瓶中に投入しビュレットに連結の上 1mm 振盪し、アセチレンガスの量を檢るす。尙 1mm 振盪し、容積に變化無い場合は完了せるものと見做し (10mm 以内に定量せられる)。アセチレンのガス容積を  $CaC_2$  に換算し  $CaC_2$  百分率を求める。通常の状態に於ては温度及壓力に



第 11 圖 カーバイド分析装置

關する補正は實驗誤差範圍内であるから無視した。

尙本方法は未だ不十分なので目下更に優れた分析方法の實驗中である。第 2 報に之が成果を述べる積りである。

### III. 實驗結果

1. 方針、一般に鋼溶解作業は毎回種々の狀況に依り爐況に變化を來し、一定目標で操業しても決して同一には行ひ得ぬものである。依て本實驗に於ても其の都度方策を定める事をせず大體の方案を學振第 19 小委員會第 3 分科會に於て制定せる標準作業案に倣つて作製し、此れに従つて溶解したのであるが、その結果は各溶解毎に爐況著しく相異して全く異なる方案に依る場合と同様になつた。本作業案の詳細は第 3 表に示す。

第 3 表 作業方法

1. 熔落時の鋼浴成分(%)	C 0.30%	Mn 0.30%
2. 除滓前の鋼浴成分(%)	C 0.10%	前後 Mn 0.20%
3. 酸化期の時間	60mn	
4. 平均脱炭速度	0.003% C/mn	
5. 除滓の程度	完全除滓	
6. 除滓より出鋼迄の時間	120mn	
7. 差物(Fe-Mn, Fe-Si)	出鋼 30mn 前に加入する。	

但し 10 回の溶解中 No.1 は殊に熔落炭素量を低く、No.10

は高く目指し、又還元期の脱酸法は下記の三方法に従つて行ひそれ等の影響を求めた。

- (1) 除滓直後 Fe-Si 投入 (強制脱酸) No. 2, 3, 4, 7
- (2) 還元中期 Fe-Mn 投入 (中間脱酸) No. 8, 9, 10
- (3) 出鋼 30mn 前に Fe-Si, Fe-Mn 投入 No. 1, 5, 6 斯くして 10 回の溶解實驗に於ける各成分の化學變化を求め後述する如く種々の考察を行つたのである。

2. 操業記録 各溶解の裝爐材料は第 4 表に示す。前述の如く同一材料を使用し大體に於て一定であるが、No. 8 は熔落炭素量を低くする爲に銑鐵及 Fe-Mn を加へず。又 No. 10 は高くする點銑鐵を多量に裝入した。

第 4 表 裝爐材料裝入量 (kg)

裝爐材料	溶解番號									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
炭素鋼塊	170	170	170	170	170	200	170	100	170	170
Ni-Cr 鋼	30	30	30	30	30	30	30	50	30	30
鋼屑	155	155	155	155	155	155	155	250	155	155
Ni-Cr-Mo 鋼屑	130	130	130	130	130	150	130	100	130	130
銑鐵	16	16	16	16	16	16	17	—	16	40
Fe-Mn	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	—	1.4	1.4
Ni	—	11.5	—	—	—	—	—	—	—	—
石灰	10	10	10	10	—	10	10	10	10	10
螢石	3	3	3	3	—	3	3	1	3	3

附加材料の使用量は操業方法に依り多少相異し第 5 表に示す如くである。

第 5 表 附加材料裝入量 (kg)

溶解番號	鑛石	石灰			螢石	混合造滓劑*	Fe-Si	Fe-Mn	Fe-Cr	Fe-Mo	炭粉	備考
		熔解期	酸化期	還元期								
1	13.5	30	3	15	5	15	後 1.2 初 0.8	後 0.7	—	—	—	銑鐵 6
2	15	18	—	15	8	16	初 1.4 後 0.7	後 1.4	5.2	2.1	—	
3	27	—	—	20	5	15	初 1.4 後 0.7	後 1.4	—	—	2	
4	15	13	—	20	5	23.5	初 1.4 後 1.4	後 1.4	—	—	1	
5	10	9	—	15	7	35	後 0.7 初 0.7	後 1.4	—	—	—	
6	5	6	—	25	7	31	初 0.7 後 0.7	後 1.4	4.7	3.7	—	
7	5	—	5	45	6	32	初 0.7 後 0.7	後 1.4	6	4	—	
8	—	20	—	29	9.5	20	後 0.7 中 2.1 後 2.1	—	—	—	2	
9	5	14	8	26	4	11	後 0.7 中 1.4	—	—	—	—	
10	25	16	20	28	4	7	—	中 1.4	—	—	—	Fe-Ti 0.5

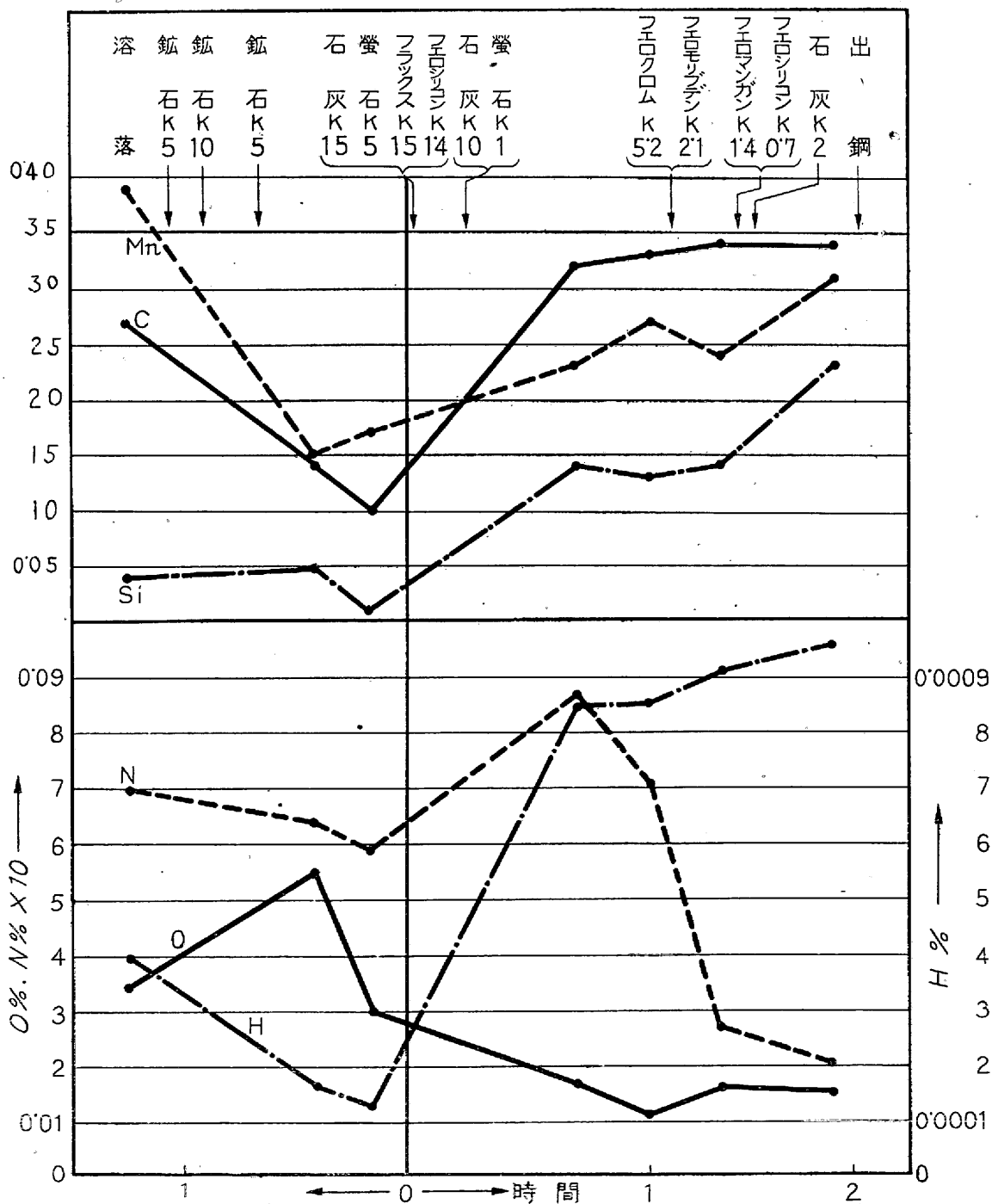
\* 混合造滓劑は石灰、炭粉及螢石の混合比 6:6:1 である。

又本溶解の所要時間及簡単な爐況觀測事項を第 6 表に示す。

本溶解の電力消費量は平均 2,000 kWh/t に達し一般溶解例に比し著しく大であるが此れは本爐の容量小なること及連續操業でない爲であつて已むを得ぬ次第である。又爐

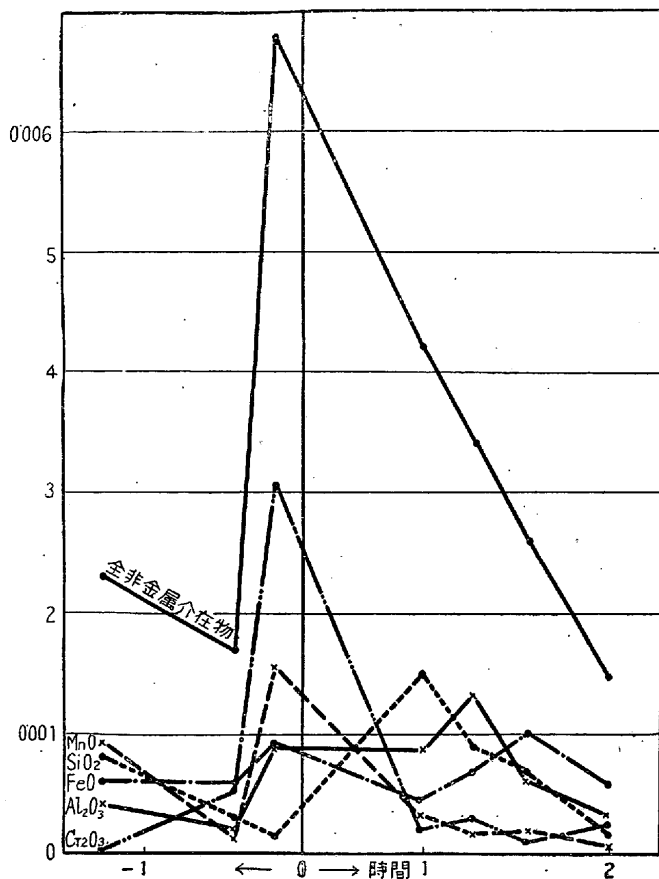
第6表 所要時間及爐況

熔解番號	天候	時間				計	爐況觀測事項概要
		熔解期 h mn	酸化期 h mn	還元期 h mn	計 h mn		
1	晴	4 20	1 00	2 10	7 30		
2	晴	4 40	1 10	2 05	7 55	熔落後鑛石附加迄相當長く放置せり、還元期鋼滓中の (SiO <sub>2</sub> ) 含有量大となる。	
3	雨	4 40	1 20	2 00	8 00	鑛石を多量投入し除滓前の炭素量を 0.03% 迄下げたり。爐内雰囲気水素多し。	
4	曇	5 00	1 00	2 10	8 05	脱炭速度極めて大なり、濕氣多きため水分の混入を極力防止せり。	
5	晴	4 10	50	2 00	8 00	還元期石灰 20kg 炭粉 15kg を7回に分け、5mn 毎に投入す。扉口より炭粉を盛んに吹出し熔鋼中に炭素量著しく増加せり。	
6	晴	4 50	1 00	2 00	7 50	除滓前炭素量高し。	
7	晴	4 30	45	2 15	7 30	熔落炭素量低きため鑛石投入1回とす。本熔解に於ては還元期鋼滓 (SiO <sub>2</sub> ) 量を 30% 以下に止む。Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Mo は豫熱して水素の入るを防ぐ。	
8	晴	4 45	50	1 55	7 30	鑛石を加へざるため熱上昇悪し。還元期炭素量著しく上昇す。脱酸試験試料相當吹く。	
9	晴	4 45	50	2 00	7 35	順調なり。脱酸試験試料僅かに吹く。	
10	晴	4 15	1 15	1 55	7 25	熔落炭素量極めて高く、酸化時間長し。除滓時炭素量著しく高く本熔解は異例なり。	

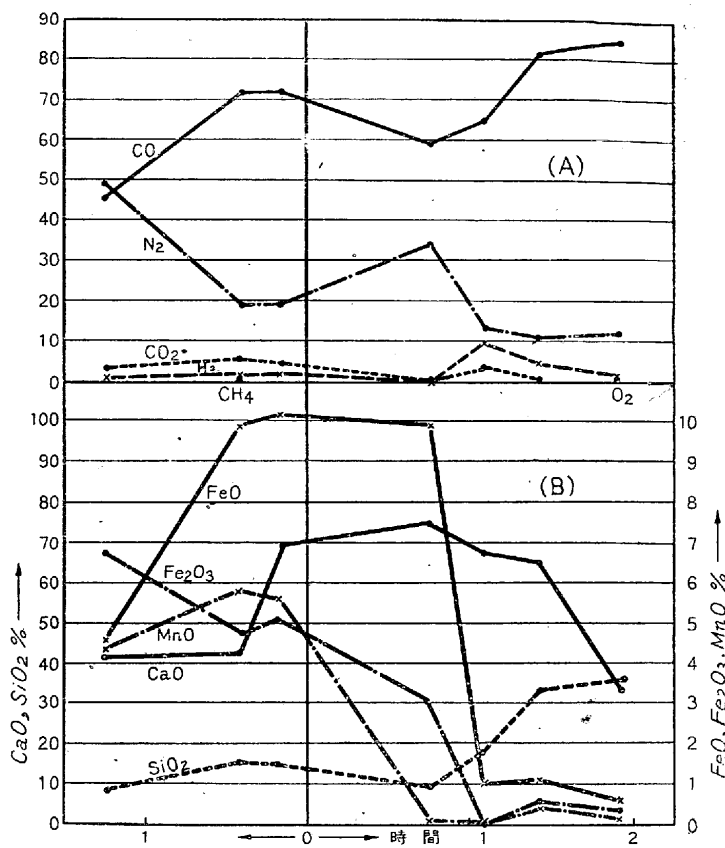


第12圖(1)  
熔解番號 No. 2.  
熔鋼諸成分の變化





第 12 圖 (2) 溶解番號 No. 2 非金属介在物諸成分の變化



第 12 圖 (3) 溶解番號 No. 2 爐内雰囲気諸成分の變化 (A)  
鋼滓諸成分の變化 (B)

況に就ては本實驗全般を通じ次の共通點が見出される。

- i) 酸化期熔鋼中  $Mn$  の減少率著しく速く常に  $C$  よりも先に減少する事
- ii) 還元末期に至れば天井煉瓦等より鋼滓中の  $SiO_2$  含有量増加し鋼滓の調節頗る困難となる事

此れは何れも電氣爐の容量小なる爲酸化期は熱上昇遅く、還元期には煉瓦の加熱過大となる爲であらう。

各溶解過程に於て前述せる方法に依つて熔鋼、鋼滓、爐内雰囲気試料を採取、分析を行ひ各實驗毎に其の成分の變化狀況を圖表に作製して考察したが此の本論文に其の全部を掲げる事は煩に堪へないから一例を擧ぐることとした。

第 12 圖は溶解 No. 2 の一例にして (1) は熔鋼諸成分の變化、(2) は鋼中非金属介在物諸成分の變化、(3) は爐内雰囲気及鋼滓諸成分の變化を示す。尙圖中横軸時間の正負の内正に除滓後負は前の時間  $mn$  を示す。

#### IV. 實驗結果の考察

##### 1. 酸化期

1) 脱炭速度 酸化期に於ける脱炭速度は嚴密には炭素

含有量の變化曲線の切線の正切値を以て表はさるべきものであるが、斯る測定は脱炭狀況を極めて精密に知り得た場合にのみ可能な事である。仍て普通脱炭速度と稱して居るのは熔落時炭素含有量と除滓前炭素含有量の差より求めた脱炭量を時間で除した平均値である。斯様にして求めた本實驗各溶解の平均脱炭速度を第 7 表に示す。然しながら一般に酸化期の脱炭は主として熔落直後の鑛石投入に依り、急速に行はれるものであるから眞に脱炭開始の時刻は最初の鑛石投入時刻に大體一致するのであるが、尙熔落後裝爐材料中の酸化鐵、爐内雰囲気等の酸化作用に依ても多少の脱炭は進行すると考へられるから第一回の炭素量を鑛石投入時刻 5mm 前の値と見做して脱炭時間を求め、此れより平均脱炭速度を計算することとした。但し No. 2 及 3 の實驗は操業記録より考察するに鑛石投入以前の脱炭は殆んど行はれてゐない様であるから、鑛石投入時刻を脱炭開始時刻とした。第 7 表中には此の補正を施せる脱炭速度を併せ掲げた。今後脱炭速度といふのは補正せる値を示すものとする。

次に脱炭狀況並に理論より推察し得る如く、脱炭速度は酸化前期に大きく、酸化の進行に伴ひ次第に減少するもの

第7表 脱炭速度

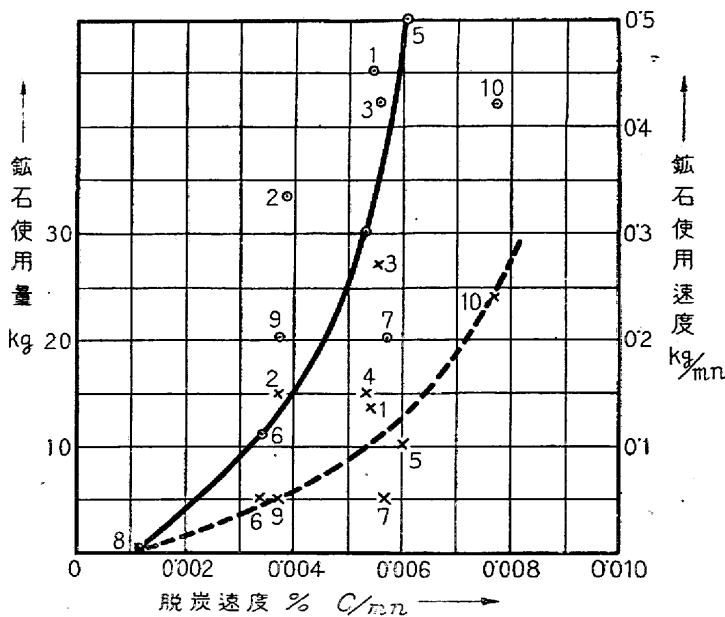
熔解 番號	酸化 時間 mn	熔落 炭素 量%	除滓前 炭素 量%	脱炭 量%	脱炭 時間 mn	脱炭速 度% C/mn	補正せる 脱炭時間 mn	補正脱炭 速度% C/mn
1	60	0.32	0.13	0.19	35	0.0054	35	0.0054
2	70	0.27	0.10	0.17	65	0.0026	45	0.0038
3	85	0.39	0.03	0.36	75	0.0048	65	0.0055
4	70	0.32	0.03	0.29	55	0.0053	55	0.0053
5	50	0.23	0.05	0.18	30	0.0060	30	0.0060
6	60	0.28	0.11	0.17	50	0.0034	50	0.0034
7	45	0.24	0.07	0.17	30	0.0057	30	0.0057
8	55	0.10	0.05	0.05	45	0.0011	45	0.0011
9	45	0.23	0.12	0.11	30	0.0037	30	0.0037
10	80	0.75	0.21	0.54	70	0.0077	70	0.0077

である。酸化期の試料を3回以上採取せるものに就きて各採取期間の平均脱炭速度を求めた所第8表の如く、酸化前期の脱炭速度  $V_1$  は後期の脱炭速度  $V_2$  に比し著しく大きく平均値  $\bar{V}_1$  は  $\bar{V}_2$  の2倍に近い値を示す。

第8表 酸化前期及後期の脱炭速度

熔解 番號	前 期		後 期			
	脱炭量 %	時間 mn	脱炭速度 $V_1$ %C/mn	脱炭量 %	時間 mn	脱炭速度 $V_2$ %C/mn
1	0.12	25	0.0048	0.07	10	0.0070
2	0.13	30	0.0043	0.04	15	0.0027
3	0.35	35	0.0100	0.01	30	0.0003
4	0.27	40	0.0068	0.02	15	0.0013
6	0.18	30	0.0044	0.06	25	0.0024
10	0.19	25	0.0076	0.34	45	0.0078
			$\bar{V}_1 = 0.0063$			$\bar{V}_2 = 0.0036$

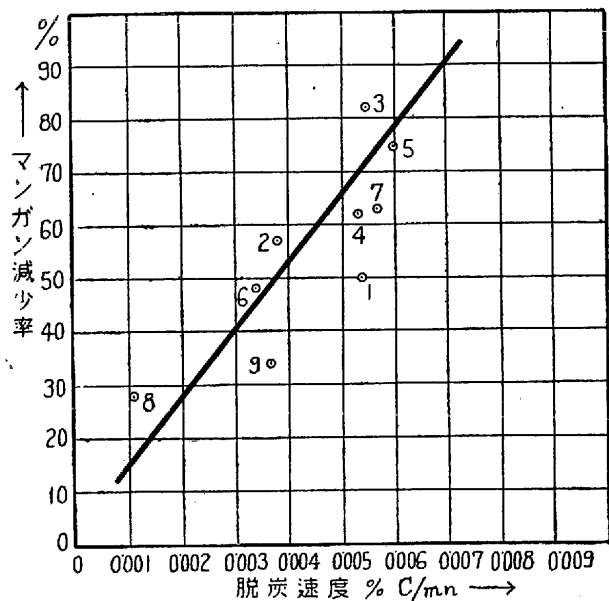
2) 鑛石使用状況—脱炭速度 酸化期の脱炭は熔落後鑛石を投入する事に依りて始めて活発化する、鑛石投入に依り鋼滓中の酸化鐵含有量が急激に増加し此れが鋼浴中に擴散して脱炭反應を起すものであるから初期の脱炭速度 ( $V_1$ ) は鑛石使用量と密接な關係を有すべきである。第13圖中



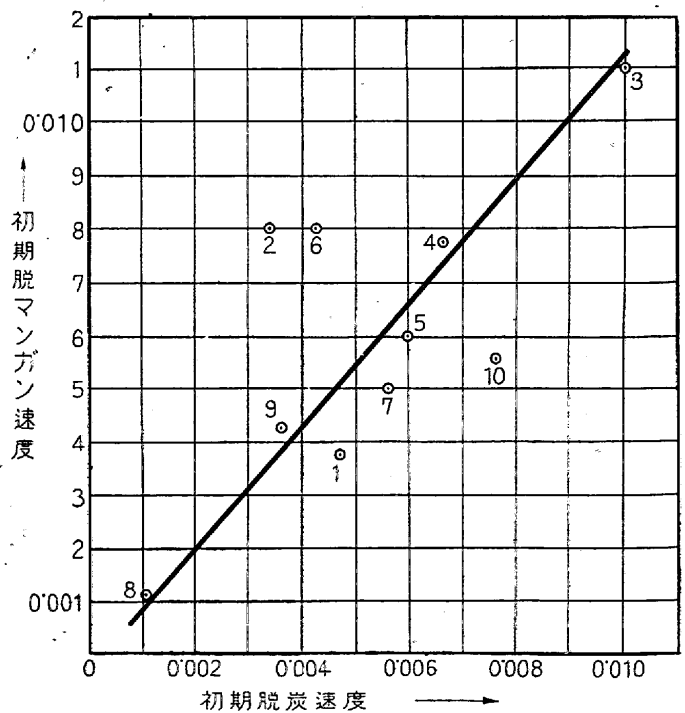
第13圖 脱炭速度と鑛石使用状況

×印は此れを示す。(圖中各點に附せる數字は其の熔解番號である。以下是に準ず)。即ち初期脱炭速度は略投入鑛石の量に比例するが鑛石量大なる所では比較的脱炭速度小となるは、鑛石の全部が脱炭に使用されるものでなく一部は熔鋼中の  $Mn, P,$  及  $Si$  等の酸化に或は鋼滓中の酸化鐵含有量の増加等に用ひられる爲であらう。

次に鑛石使用速度と脱炭速度(酸化期平均値)との關係を同圖に●印を以て示した。此處に謂ふ鑛石使用速度は熔落後始めて鑛石を投入せる時刻より除滓前試料採取時迄を鑛石の脱炭に有效なる時間と考へ鑛石使用時間として計算



第14圖 脱炭速度とマンガン減少率の關係



第15圖 初期脱炭速度と初期脱マンガン速度との關係

したものである。大體に於て前者と同様な関係を見出す事が出来る。

3) 熔鋼含有マンガン—脱炭速度 熔鋼中の Mn も亦鑛石の酸化作用を受ける。脱炭速度が大きく酸化作用が激烈なる程 Mn 減少著るしきは當然であり第 14 圖は其の間の消息を示す。

又本熔解實驗に於ては前述の如く酸化初期に炭素量低下よりも Mn 低下が著しく、Mn は酸化初期に於て其の大部分が酸化せられ、酸化後期に於ては殆んど減少せぬか或は逆に若干の増加を示すこともある (No. 2) 此の初期の脱マンガン速度と脱炭速度を比較せるものが第 15 圖であるが所期の如く比例的関係にある。

酸化後期に於て Mn の減少が停止し或は逆に増加する事のあるのは所謂マンガン鑛石の酸化作用と同じく、初期に生成せる MnO が Fe 又は熔鋼中炭素により還元せられる爲である。マンガン鑛石の酸化作用は鋼浴中 Mn が少なく且高温でなければ行はれにくいものであるから酸化後期には沸騰の結果鋼浴温度が十分に高められ、上記の變化の起り得る状態に到達するのであらう。

4) 熔鋼含有水素—脱炭速度 本實驗に於ては酸化期全體を通じて水素含有量の變化は減少の場合と増加の場合が相半して居る。種々の文獻に依れば電氣爐及酸性平爐に於ける酸化期の水素含有量の變化は平均脱炭速度と関係を有するものであり。或る脱炭速度を境としてそれより大なる時は水素含有量減少し、小なる時は増加すると報告せられ其の限界値として N. Chuiks<sup>4</sup> は 0.0017% C/mn 室井嘉治

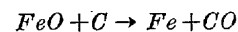
馬氏<sup>5)</sup>は 0.003% C/mn 石川薫, 山本利道兩氏<sup>6)</sup>は 0.0045% C/mn と發表してゐる。第 16 圖は本實驗に於ける脱炭速度と水素含有量増減の關係を示す。

本圖中の各點は甚だ散在して一定の傾向を捕捉し難いが No. 2 及 7 等を例外と考へ圖の如き線 (不確實なる爲特に點線を用ひた) を引けば上述の限界脱炭速度は 0.0045% C/mn となる。前述の水素含有量の變化は酸化期全體を通じての變化であるが、酸化期にて 3 回以上水素含有量を測定せる 6 熔解に就きて變化の狀況を稍詳細に見れば其の内 5 熔解の中間測定値は熔落時より低下してゐる。即ち脱炭沸騰現象の激烈なる酸化初期に於ては脱水素が良く進行し沸騰酸化の稍衰へるに及んで、狀況に依り或は急激な水素浸入を來すのではないかと想像せられる。酸化期の水素の斯様な舉動に關しては其の後に施行せる多數の熔解例に於ても可成り判然と認められ、水素を減少せしめ白點防止を目的とする酸化沸騰操作を行ふ場合には、此の酸化末期乃至除滓後の水素含量の増加を如何に防止すると云ふ點を考慮せねばならぬと思はれる。

前記の 5 熔解に就て酸化末期に水素の増加を示せるものと示さざるものがあり、水素含有量の變化は酸化作用に依るものではなく寧ろ沸騰現象に伴ふ物理的作用が脱水素の眞の機構ではないかと思はれる。

5) 熔鋼含有窒素—脱炭速度 窒素含有量の變化は酸化期に於ては概して減少の傾向にある。室井氏の報告(上述)に依れば窒素含有量の増減は熔落窒素量に關係し熔落時 0.006% N より小なる時は増加する由であるが本實驗の結果では必ずしもさうなつて居ないやうである、窒素も水素の如く一樣に減少せる場合あり途中に極大極小値を示す場合もあり區々であるが全體としての窒素の舉動は酸素や水素に比し緩慢であつて最も減少せる場合 No. 6 も 39% に過ぎない。

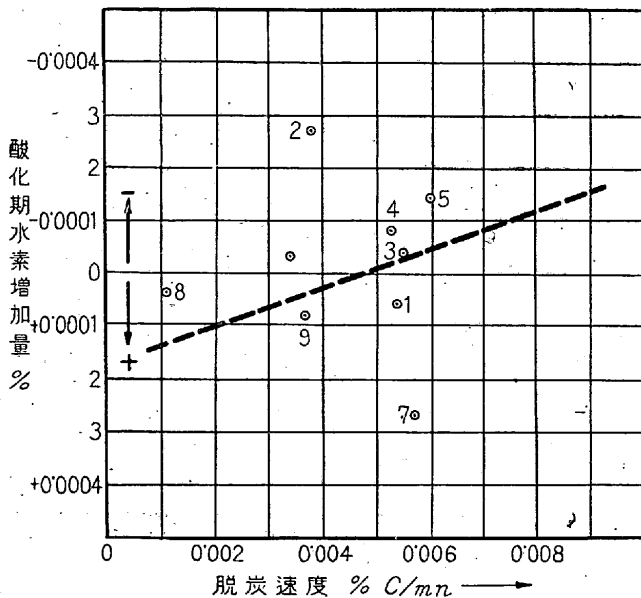
6) 熔鋼含有酸素—脱炭速度 熔鋼中の脱炭反應は一般に次式にて示される。



脱炭反應を鋼浴中の均一系反應と考へ此れに質量作用の法則を適用すれば脱炭速度 V は

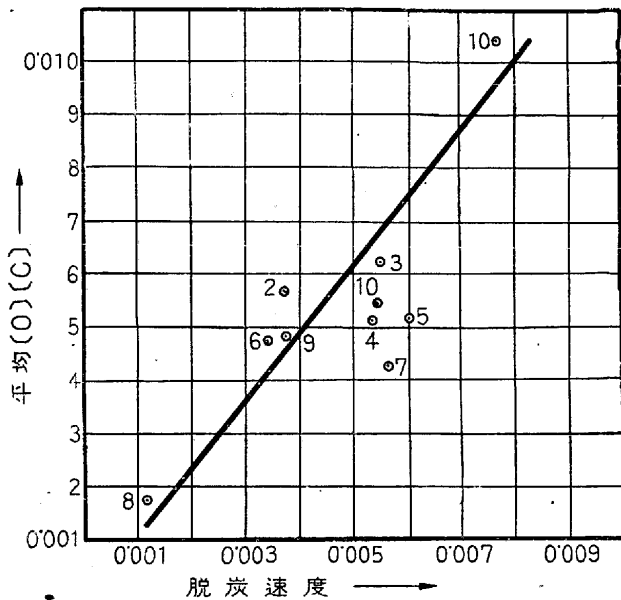
$$V = k_1 [FeO][C] - k_2 p_{CO} \quad (\text{但し } k_1, k_2 \text{ は速度恒數})$$

なる式にてあたへられる。p<sub>CO</sub> は熔鋼中の一酸化炭素の分壓であつて H. Schenck<sup>7)</sup> 其他の人々に依れば平爐或は電氣爐に於ては大體 p<sub>CO</sub> = 1.1 atm で一定である、從て脱炭速度は [FeO][C] に比例すべきであるが各瞬間の脱炭速



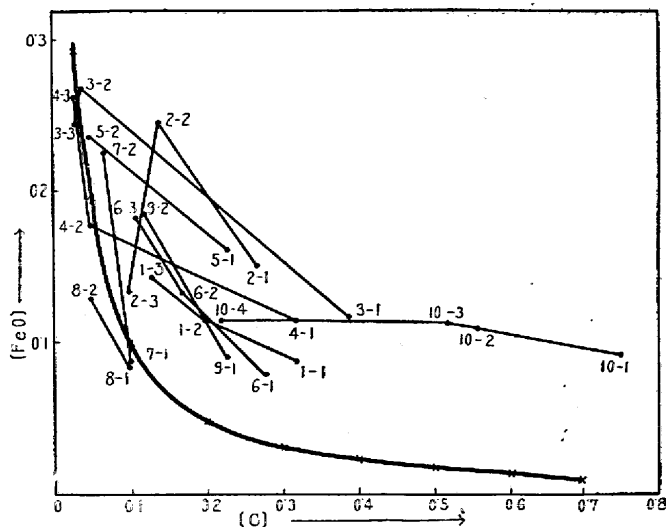
第 16 圖 脱炭速度と酸化期水素含有量變化との關係

度を知る事が出来ぬから、熔落時及除滓時の試料に付き  $[O][C]$  の値を求め、各回毎其の平均値を平均脱炭速度と比較して第 17 圖を得た。此の圖の直線の傾きから上式の  $k_1$  の値を求めると  $k_1=0.271$  となり、従来文献中<sup>8)</sup>に掲げられたる數値と良く一致する。



第 17 圖 脱炭速度と平均  $[O][C]$  の關係

第 18 圖は各實驗の  $[FeO]$  と  $[C]$  の相對的變化を示したものである。1,650 C に於ける平衡恒數を  $k_{co}=108.4$ ,  $p_{co}=1.1 \text{ atm}$  として平衡位置を求めると圖中の双曲線が得られる。本圖に依れば各點の位置は何れも極めて酸化側にあり、No. 3, No. 4 の 2, 3, 及 No. 8 の 1, 2 が平衡位置に達せるのみである。No. 3, No. 4 に於ては脱炭は殆んど酸化前期に完了し、No. 8 は最初から殆んど脱炭せぬのであるから、本圖の結果と良く一致してゐる。



第 18 圖  $[C]$  と  $[FeO]$  相對的變化

第 19 圖は熔落炭素量と初期脱炭速度の關係を求めたものであるが可成り明瞭な比例關係が存在する。此れは前記の式に於て  $[FeO]$  が脱炭速度に餘り影響せざる事を示すものである。酸化初期には鑛石投入の爲、鋼滓中の  $(FeO)$  が急激に増加し、此れが熔鋼中に擴散する結果脱炭反應が起るのであるが、温度低き爲、熔鋼中の酸化鐵溶解度も擴散速度も小さいから脱炭反應に依る  $[FeO]$  の消耗に比して鋼滓よりの供給十分ならざる爲  $[FeO]$  は餘り變化せず脱炭速度は専ら炭素量に支配されるものであらう、

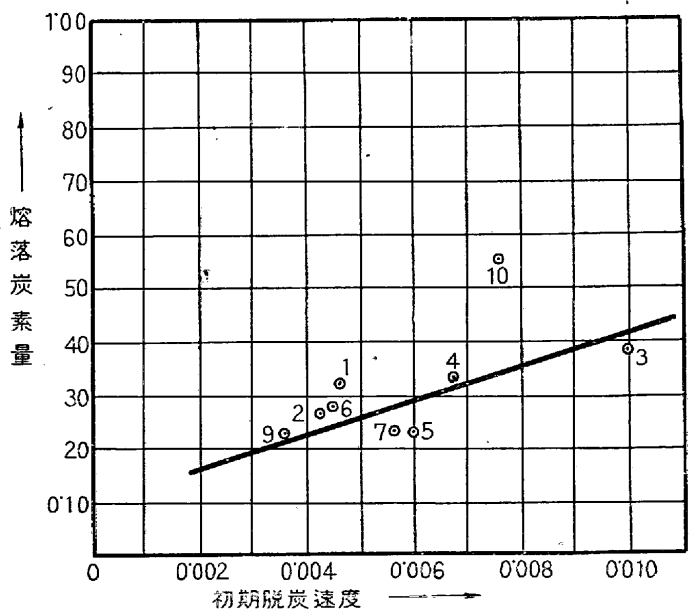
脱炭が進行するに伴ひ沸騰現象に依つて鋼浴温度が上昇し、鋼滓—熔鋼の接觸面積が増せば擴散速度も増大し  $[FeO]$  の供給量は消耗量を凌いで蓄積される結果、熔鋼含有酸素が増加するのである。

最近酸化期の脱炭機構に関しては各所に於て詳細な研究が進められつゝある。殊に上述の  $(FeO) \rightarrow [FeO]$  の擴散速度と脱炭反應の生成物たる  $CO$  ガスの逸出速度とは熔鋼中の脱炭反應に重要な役割を演ずる事漸次明かになつて來た。此等の問題の解決の爲には確實な觀測値がもつと豊富に必要である。第二報に於ては此の問題を更に詳細に考慮する豫定である。

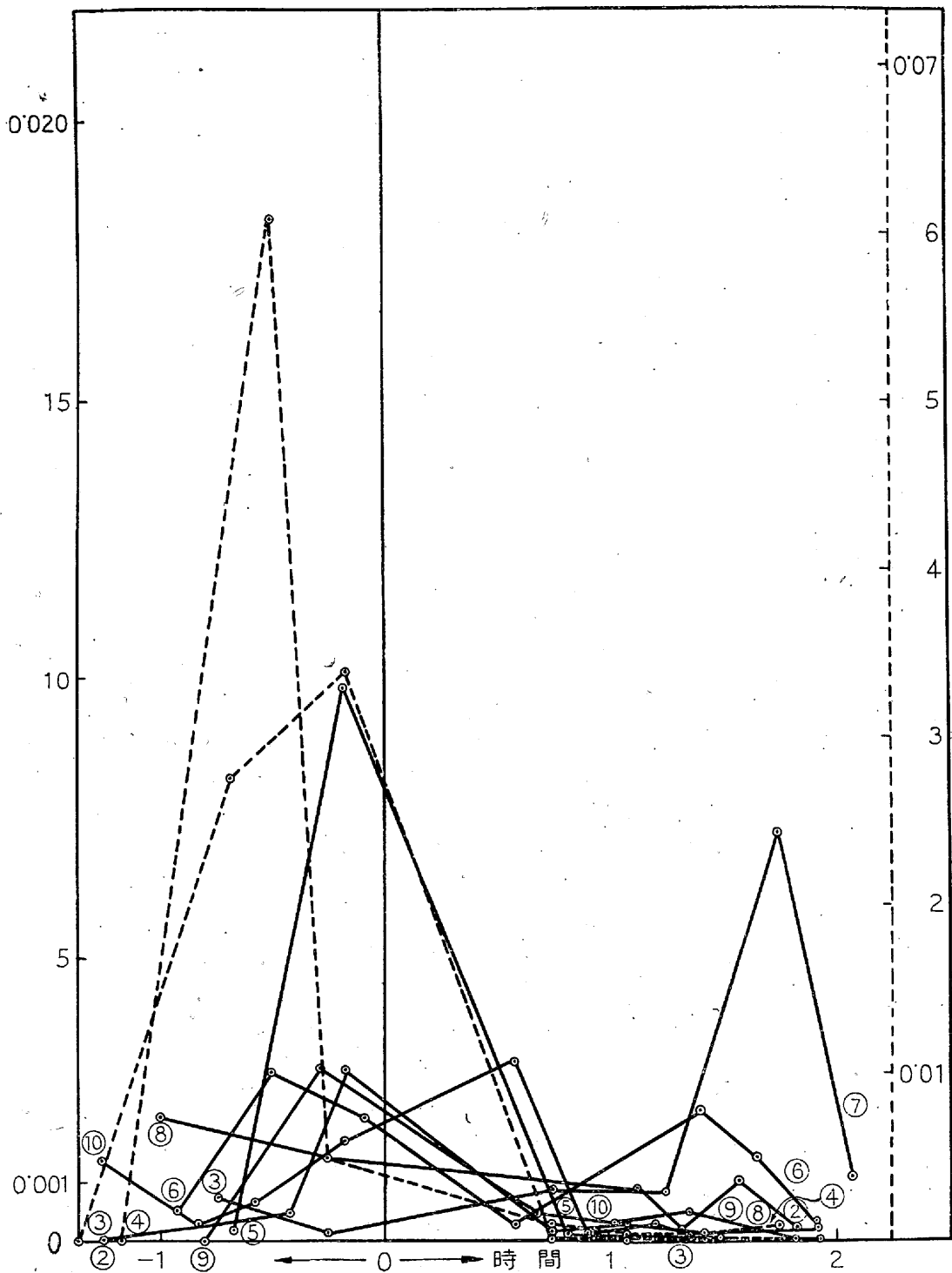
7) 熔鋼含有酸素—鋼滓含有酸素 平衡状態にある熔鋼及鋼滓中の酸化鐵の濃度間には所謂分配の法則

$$L_{eo} = [FeO] / (FeO)$$

が成立し  $[FeO]$  と  $(FeO)$  間には比例關係が存在する。此處に  $(FeO)$  は鋼滓中の遊離酸化鐵濃度であるが鹽基性鋼



第 19 圖 初期脱炭速度と熔落炭素量の關係



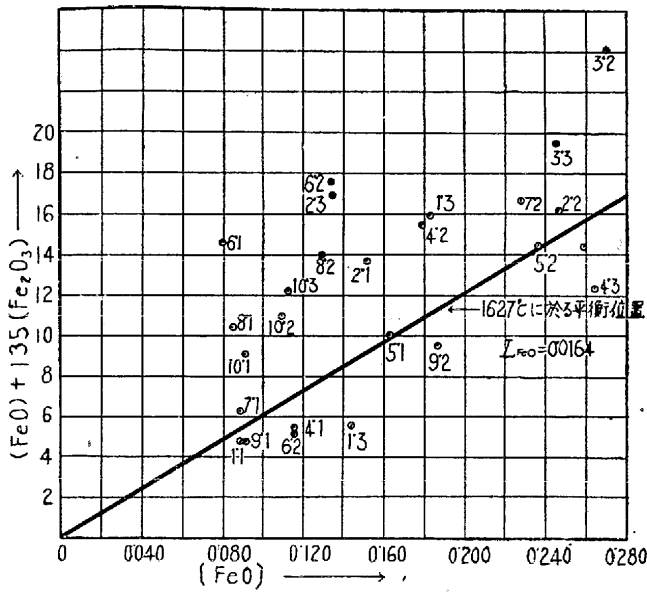
第 21 圖 非金屬介在物中の  $Cr_2O_3$  の變化

滓に於ては  $(FeO) = (\sum FeO)$  と考へて差支へない、此の他鋼滓中には  $Fe_2O_3$  を含むが酸化作用の點より見れば  $Fe_2O_3$  1 モル (159.7g) は  $FeO$  3 モル (71.84×3=215.5g) に相當する。そこで本實驗の酸化期に於て測定された  $[FeO]$  と  $\{(FeO) + 1.35(Fe_2O_3)\}$  との關係を圖示すれば第 20 圖の如くなり、各點は可成り散在するが大體の傾向を窺ふ事は出来る。圖中の直線は Körber 等の測定値<sup>9)</sup>  $L_{FeO}$

= 0.016 (1,627°C) を用ひて引いたものであるが多くの點は此の上方に存在し從て鋼滓は熔鋼との平衡状態よりも  $FeO$  過剰である場合が多い。

8) 非金屬介在物變化量—脱炭速度 酸化期に於ける非金屬介在物の變化狀況は次の二群に分ける事が出来る。即ち

介在物が全體として増加の傾向を示すもの



第 20 圖 酸化期に於ける熔鋼と鋼滓間の酸素の分配状況

..... No.2, 3, 4, 5, 5, 7, ..... A 群

介在物...減少..... No. 1, 8, 9, 10...B 群

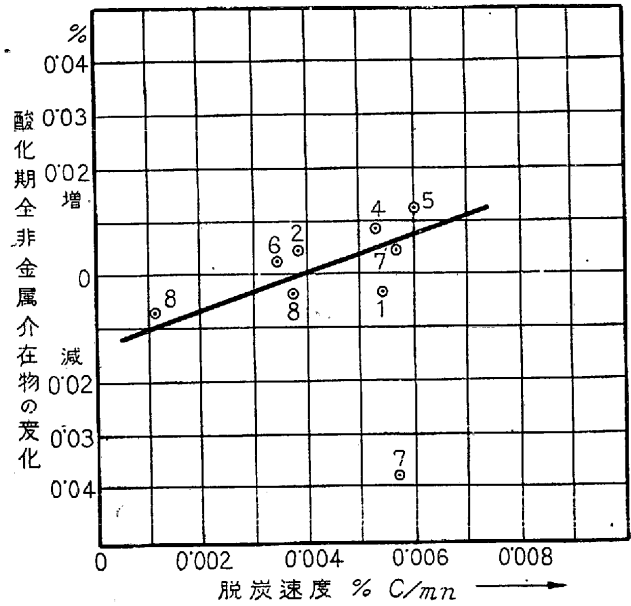
但し No. 7 は實際は減少してゐるのであるが、此れは熔落時介在物中の  $Al_2O_3$  が著しく多い爲であつて此れを何かの理由による例外と見做し  $Al_2O_3$  の量として他の 9 回の平均値を採用すれば之も同様酸化期増加の傾向にありと考へ得る。

酸化期介在物變化の内最も著しき事實は  $Cr_2O_3$  の激増である。第 21 圖は介在物中の  $Cr_2O_3$  の變化を集めたものであるが酸化期に於て No. 2, 3, 4, 5, 6, 7 及 9 は増加し No. 8 及 9 が減少してゐる。殊に No. 2, 3, 4 及 5 の如きは酸化期介在物の激増の主因は全く  $Cr_2O_3$  の増加に依るものと考へられ全介在物中の 50% 以上に達する。尙全介在物に對する  $Cr_2O_3$  の百分率を見れば No. 10 を除き他は全部増加する。No. 10 は種々の點に於て例外的なる事を考慮すれば酸化期に於ける  $Cr_2O_3$  介在物の増加は確定的と認めて良い。此れは勿論裝入物中の  $Cr$  の酸化せられる爲であり  $[Cr]$  の値を見れば酸化進行に伴ひ甚だ減少してゐる。斯くの如く裝爐材料中の  $Cr$  は酸化期に酸化せられて非金属介在物を激増せしむる主因となるを以て沸騰精鍊を盛んに行ふ熔解操業の際は  $Cr$  鋼スクラップの使用を避ける方が良いと思はれる。

$FeO$  は最も増加が少く No. 2 及 4 が稍増加せるに過ぎない。一般に酸化期に於ては鋼滓中にも鋼浴中にも  $FeO$  の濃度が激増するから分配律の支配する所に依り介在物中の  $FeO$  百分率は當然増加すべきであるのに本結果に依れ

ば  $FeO$  百分率の増減は區々にして決して増加の傾向にあると言ひ難いのは  $FeO$  は  $SiO_2$ ,  $MnO$  等と結合して融點の著しく低い鋼滓 ( $(MnO)_2FeO \cdot SiO_2 + FeO$  と考へられる) を形成する結果速かに凝集上昇するか或は分析の際失はれる爲であらう。尙  $SiO_2$  は全般的に減少の傾向にあり  $MnO$  は A 群中にては増加し B 群中にては減少する。

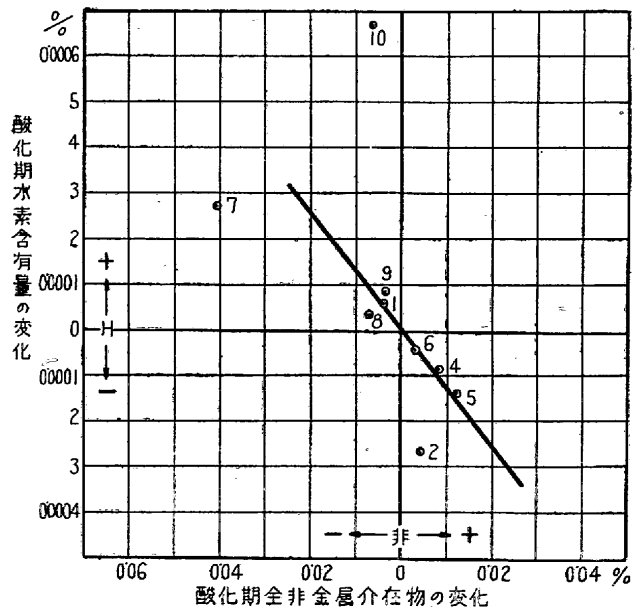
第 22 圖は酸化期に於ける全非金属介在物増減の限界脱炭速度を示す。No. 7 及 No. 10 を除き大略脱炭速度と比



第 22 圖 脱炭速度と酸化期に於る全非金属介在物の變化

例的傾向にあり、増減の限界脱炭速度は  $0.0037\%C/mn$  である。No. 7 には前述の如き補正を施せば 7 と記せる位置に来る。

次に全非金属介在物と水素含有量の増減に注目すれば第



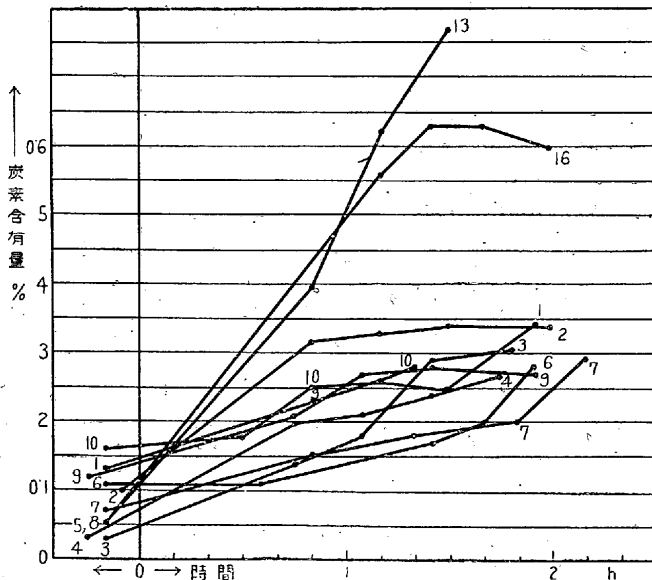
第 23 圖 酸化期水素及全非金属介在物増減の關係

23 圖の如く水素含有量の増加せる No. 1, 7, 9 及 10 は何れも介在物減少し Cr の酸化著しからざる場合であつて, No. 2, 4, 5 及 6 は此れと反対になる. 水素は酸化沸騰の最も著しき酸化初期には減少するが酸化の稍衰へたる頃には再び増加せんとする傾向がある事は前述の通であるが非金屬介在物は酸化初期に著しく増加し後期には減少の傾向にある. 斯くの如く水素と非金屬介在物の増減が全く相反する事は酸化作用に依る事は勿論であるが, 元來電氣爐に依る特殊鋼熔製作業の目標が, 酸化期に於ては熔鋼含有ガス成分と非金屬介在物の適切なる處理にある事を思へば, 此の問題は更に注目の必要があらう.

9) 總括 上述せる所は酸化期に於ける各種成分の變化及此れと脱炭速度の關係を比較検討せるものであるが此等を通觀すれば大體に於て全體を二群に分つことが出来る. 即ち第一群は No. 2, 4, 6 及 8 にして脱炭速度を横軸に取つた各圖に於て限界線より左上部に位置する事が多く, 此れに對し第二群の No. 1, 5, 7 は概ね右下部に存する. No. 3, 9 は兩群の中間にある様であり, No. 10 のみは甚だ例外的である. 斯様な傾向を生ずる原因として第一に考へられるのは温度であるが今回の實驗では殆んど測熱を行はなかつたのは遺憾千萬である. 元來酸化期は熔鋼が劇しく沸騰する結果光高温計に依る測定が極めて困難であるから, 此れに代る簡易な測熱方法の案出を切望する次第である.

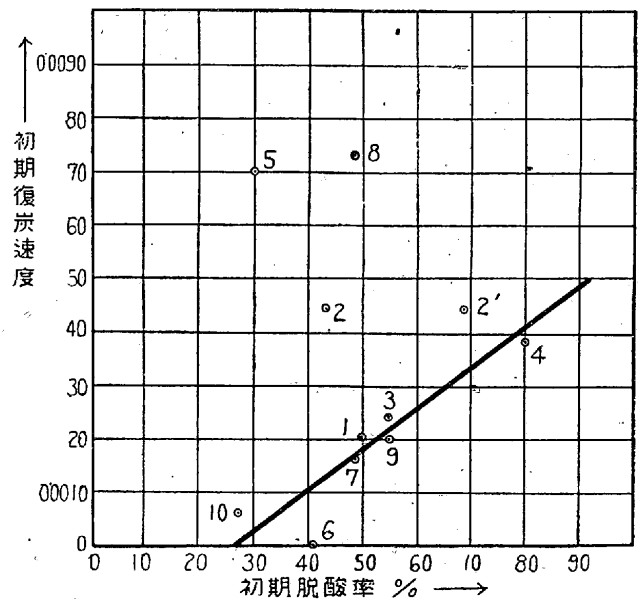
2. 還元期

1) 炭素含有量の變化 還元期に於ける炭素含有量の變化を一括して第 24 圖に示した. No. 5 及 8 を除いた他は出鋼前炭素含有量が 0.25~0.35% の間に入る様に操業し



第 24 圖 還元期復炭狀況

て居る. 復炭狀況は No. 2 の如く初め急激に上昇して其の後出鋼迄變化の少ないもの No. 6 の如く初め徐々に増加し出鋼に近づいてから急に増加するもの No. 3 の如く稍階段的に増加して行くもの等がある. 斯様な初期の復炭狀況が何に支配されるかと云ふ事は今日の所明瞭にされて居ないが, 結局復炭とは還元性鋼滓中に含まれる固形炭素が熔鋼中に吸収せられる事であり, 其の爲には熔鋼中の酸素量が減少する事が第一條件である. 此の見解に従て, 除滓後より還元期第一回目の試料採取迄の間の脱炭率と復炭速度を比較すると第 25 圖の如くなる. No. 5, No. 8 は操業條



第 25 圖 初期復炭速度と初期脱炭率との關係

件(炭粉の加入法及温度等)を異にする爲例外とせば No. 2 を除いて概ね比例的傾向にある様である. No. 2 は酸化期除滓前に著しく酸素含有量が低下してゐるのであるが, 除滓前脱炭が尙進行中で, 酸化最も旺盛なる時期の斯る酸素量の低下は有得べからざることであり, 且酸化最も激烈なる時は, 試料採取の際鎮靜不十分の爲酸素の急減を見る事も屢あるから, 此れは或は分析の誤と見るが妥當であらう. 除滓前酸素量を酸化中期の酸素量と同一と見なして補正せば 2' と記せる位置に來り所期の結果を示す.

2) 珪素含有量の變化 除滓時に於ける Si 含有量は甚だ低く No. 4 の 0.05% を除いては他は何れも 0.03% 以下である. 還元期に至つて No. 2 のみは速かに増加し, 除滓後第 1 回試料に於て既に 0.74% に達して居るが他は全部 0.7% 以下である. 除滓後直に Fe-Si を投入して強制脱炭を圖つた No. 2, 3, 4 及 7 の内 No. 2 を除けば, 此の Fe-Si に依る還元初期の Si 含有量増加は殆んど認められ

ない。従て此の  $Fe-Si$  は主として鋼滓の脱酸に消費せられ、一部鋼浴に吸収せられた  $Si$  も脱酸に消費せられる爲、鋼浴中の  $Si$  含有量増加に殆んど寄與しなかつたものであらう。No. 2 に於ては偶々  $Fe-Si$  は其の殆んど全部が鋼浴中に熔解し熔鋼の脱酸に消費され而も鋼滓の還元には與らなかつた爲大部分の  $Si$  が其の儘残存したものであらう。更に鋼滓成分を見れば No. 3, 4 及 7 に於ては除滓後第 1 回の鋼滓試料中の  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  は除滓前の値に比して激減してゐるに拘はらず。獨り No. 2 のみは  $FeO$  9.90%  $Fe_2O_3$  3.09% の高値を示せる事及非金属介在物中の  $SiO_2$  の著しい増加等は良く上述の説明を立證せるものである。又  $Fe-Si$  に依る強制脱酸が No. 2 に於て特に有効であつた事は其の復炭状況と良く一致し前項に述べた脱酸率の補正の妥當なることを示してゐる。

No. 4 及 8 の如き例外があるが熔鋼中  $Si$  含有量は多く除滓後約 1h 項より急激に増加し始める。此れは此の頃漸く還元性鋼滓が完成し、電極附近にてカーバイドが盛んに生成せられ、鋼滓中の  $SiO_2$  が還元せられて熔鋼中に擴散する事及末期に於て脱酸用として投入せられた  $Fe-Si$  が此の際は鋼滓の脱酸に消費せられる事が殆んど無い爲直に熔鋼に吸収せられる事に依るものである。

3) マンガン含有量の變化 除滓時の  $Mn$  含有量は 0.06% より 0.25% の廣範圍に分布する。操業上の經驗に依れば酸化期の酸化が激しく  $Mn$  含有量が著しく低下する時は還元期に於て熔鋼の脱酸が困難となり、荒湯となる事が多いから最低 0.75% に留むるのが有利である。還元初期に於ける  $Mn$  含有量は除滓直後に  $Fe-Mn$  を投入した No. 1 は若干増加してゐるが、全體としては變化少く No. 3, 4, 5 及 7 の如きは却て減少してゐる。還元中期(除滓後第 1 回と第 3 回試料採取期間とす)に至つて中間脱酸法を行つた No. 8, 9 及 10 の  $Mn$  含有量は急激に増加し、脱酸用として投入された  $Fe-Mn$  が完全に鋼浴に吸収せられた事を示してゐる。 $Fe-Mn$  の品位を 70% とすると此の際の  $Mn$  増加量は計算値と全く一致する。還元末期に於て  $Fe-Mn$  を投入せるものは何れも急増し特に No. 5, 6 及 7 に於ては投入せる  $Fe-Mn$  の量よりも遙かに大なる増加を示す。

室井嘉治馬氏<sup>10)</sup>は還元期に於ける  $Si$  の舉動は  $Si$  の添加状況と良く一致するが  $Mn$  は還元初期に於て既に鋼滓より還元せられる爲其の添加状況と一致しないと報告せられてゐるが本實驗の結果では寧ろ逆であり  $Mn$  は其の添加状況と良く一致して變化するが、 $Si$  は鋼滓の還元或は擴散等

を伴ひ、其の増加状況は必ずしも添加の時期と一致しない様である。

3) 酸素含有量の變化 酸化期の沸騰精錬の結果、上昇した除滓前酸素含有量は還元期に入ると共に次第に減少し、一、二の例外を除けば第 1 回の試料採取期に於て既に 0.01~0.02% となり除滓前の値の約半量に近く、大體の脱酸を完了する。爾後は徐々に減少するか又は No. 4, 7 及 8 の如く若干の増減を示すものもある。従て熔鋼中酸素含有量減少の點より考へるならば脱酸方法に依る差異は殆んどなく  $Fe-Si$ ,  $Fe-Mn$  等に依る強制脱酸もカーバイド滓の擴散脱酸も同一であると見る事が出来る。熔鋼中酸素量と重要な關係にある鋼滓中の酸化鐵含有量  $\{ (FeO) + 1.35 (Fe_2O_3) \}$  を見れば此れも還元期に於て著しく減少する。酸化期に於けると同じく  $[FeO] - (FeO) + 1.35 (Fe_2O_3)$  の關係圖を作り Körber 及 Oelsen の與へた平衡線を引いて見ると(圖省略)酸化期に於ては第 20 圖に示せる如く鋼滓側が酸素に富めるに對し還元期は逆に熔鋼側の酸素が平衡よりも遙かに過剰にある様である。即ち「酸化期に於ては熔鋼より鋼滓に對して酸化が良く効き、還元期に於ては熔鋼より鋼滓に對して脱酸が良く効く」と云ふ室井氏の意見<sup>11)</sup>と同一になり、 $FeO$  の擴散は酸化期に於ても還元期に於てもあまり迅速に行はれぬことが判る。

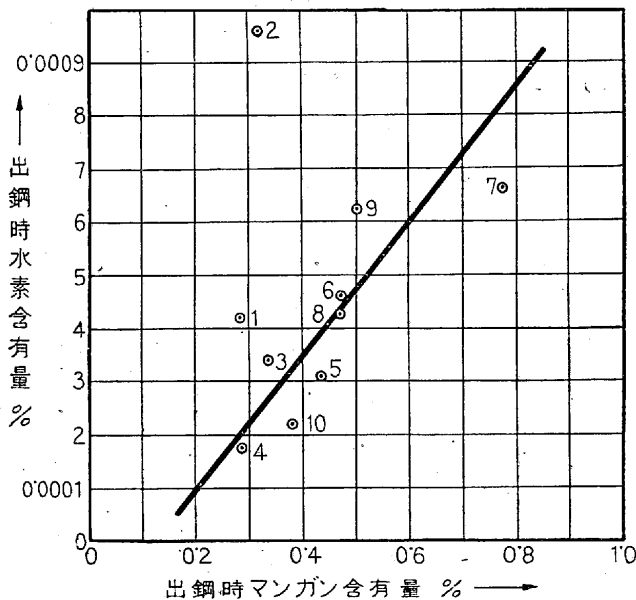
5) 水素含有量の變化 熔鋼の水素含有量は還元期の造滓期間中に 0.005~0.0002% 程度増加する (No. 7 を除く) 此れは除滓後に多量投入せられた造滓劑特に燒石灰及炭素質原料に含まれる水分に基因するもので造滓劑の水分に關しては十分注意せねばならぬことが判る。還元中期に於て注目されるのは No. 2, 3, 4 及 7 の 4 者が他の平均値よりも相當に高い事である。此の事は此の 4 熔解が還元初期に  $Fe-Si$  を以て強制脱酸を行つたものである爲に特に興味がある。 $Fe-Si$  は元來多孔質である爲、種々の氣體を吸着し易く、眞空加熱法で測定せる水素含有量も 0.0015% の多量である。又珪素は極めて不安定であるが種々の水素化合物<sup>12)</sup>を生成する事も知られてゐる。此等が  $Fe-Si$  中に深く吸藏せられた場合には 800°C 附近の加熱では完全抽出不可能であらうと思はれ眞空熔融法等で此等の水素を全部抽出すれば從來の測定値を遙かに凌駕する値を示すかも知れぬ。従て此れが水素原となり熔融中に吸収せられる爲一時的に極めて不安定な増加を示すものと想像する事が出来る。上述の事は單なる憶測に過ぎないのであるが、從來製鋼の現場で『還元初期に  $Fe-Si$  を使用すれば白點を生



じ易いと稱せられて居ること及近時の白點水素説を考慮する時は何等かの聯關性がある様であり、目下詳細な研究を行ひつつある。強制脱酸を行はなない他の熔解に於ては還元期の水素含有量の變化は少く、多少の増減を示すに留まつてゐる。

還元末期では *Fe-Cr*, *Fe-Mo* 等の差物を加へた No. 2, 5, 6 及 7 は水素含有量の増加が著しく他はあまり増減しない。

出鋼前水素含有量は白點に最も關係あるべきであるからこれと除滓時炭素含有量, 出鋼時酸素含有量, 出鋼時マンガ含有量との關係を調べて見たが, 第 26 圖の如く出鋼時マンガ含有量とは略比例的關係にある様であるが他の



第 26 圖 出鋼時水素含有量とマンガ含有量の關係

2 者に就ては明確な關係を認め得なかつた。酸化期に於ても還元期に於ても水素含有量が熔鋼中の酸素含有量と餘り直接の關係が無い事は既に多くの人々に認められてゐる所<sup>13)</sup>である。本實驗に於ても熔解期間を通じて水素を減少せしめ得るは酸化期の脱炭沸騰最も激しき時のみで、酸化末期より還元期にかけて熔鋼は常に水素を吸収し得る状態にある様であり、適當な水素原があれば直にこれを吸収するものと思はれる。酸化期の激しい沸騰精鍊に依つて含有水素を極力減少せしめた上還元期に於て造滓劑, 差物等より浸入する水分又は水素を出来るだけ防止すれば、酸素, 水素共に少き優良鋼の製造が可能である筈である。

6) 窒素含有量の變化 還元期の窒素含有量の變化は酸化期よりも更に緩慢であつて多少の増減はあるが概して一樣の速度を以て増加するもの様である。室井嘉治馬氏の

報告に依れば<sup>9)</sup>還元期の窒素増加の原因は差物の合金鐵とされてゐるが本實驗の結果では差物の加入に依る窒素含有量の増加は水素の場合の様に明瞭では無かつた。

7) 非金属介在物の變化 除滓後 *Fe-Si* を投入して強制脱酸を行つた No. 2, 3, 4 及 7 の内 No. 7 は *Fe-Si* の量も他のものの半量で、酸化期の狀況も異なつてゐるので兎角例外的であるが No. 2, 3 及 4 は良く一致した傾向を示す。即ち、除滓後第 1 回目の試料中の全介在物は減少し特に  $Cr_2O_3$  の減少が著しく殆んど皆無に近くなる。これに反し  $SiO_2$  は激増し、全介在物に對する  $SiO_2$  の百分率は 50% に達する。No. 7 は除滓後第 1 回目の試料に於ては未だこの傾向あらはれぬが第 2 回目の試料に於て漸く  $SiO_2$  が増加し全介在物の 45.8% を占めるに至つてゐる。前述の如く No. 2 を除き No. 3, 4 及 7 に於ては *Fe-Si* は主として鋼滓中の  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  の還元消費せられるのであるが一部は熔鋼中に入つて脱酸を爲す結果、珪酸介在物の増加を見るのである。但しこの  $SiO_2$  は還元進行に伴ひその生成速度が減少するので凝集上昇の結果次第に減少する。*MnO* は除滓前よりも減少し還元が進むに伴て更に減少する。*Fe-Mn* の投入は介在物中の *MnO* を増加せしめぬばかりでなく却て一般に介在物減少に効果がある様であり殊に  $SiO_2$ , *MnO* が相伴つて減少する點から見ると  $\{(MnO)_2, SiO_2 + MnO \cdot SiO_2\}$  の如き低融點介在物を生成する爲であらう。尙 *Fe-Cr*, *Fe-Mo* 等は介在物を増加せしめる。

普通脱酸法を行つた No. 5 及 6 に於ても除滓後の  $SiO_2$  は増加してゐる。この場合は鋼滓中の  $SiO_2$  が還元せられて  $Si$  となり熔鋼に擴散移行し、此處で再び脱酸作用をなして  $SiO_2$  となる爲であらう。H. Schenck に依ればカーバイドは直接脱酸に關與するものではなく、爐況の還元性を指示する“Indicator”であるから<sup>14)</sup> No. 5 の如くカーバイド 1.17% にも達する様な場合には鋼滓中の  $SiO_2$  の還元が盛んで熔鋼中の珪素含有量も痕跡より 0.07% に増加しこの一部が脱酸に消費せられて多量の珪酸介在物となつたものと考へられる。No. 6 は No. 5 に比して強還元性ではないがその傾向を認める事は出来る。斯様に還元性となつてゐるのであるから  $Cr_2O_3$  は當然激減する。

中間脱酸を行つた No. 8, 9 及 10 は何れもカーバイドは餘り強くなく従つて強還元性でないから除滓後介在物中に  $SiO_2$  が激増する現象は認められない。この三者は酸化期に  $Cr_2O_3$  が餘り増加せぬから介在物全量に於ても殆んど變化が無い。還元中期に *Fe-Mn* を投入して *MnO* の増加

する事は當然であるがこれに伴つて  $SiO_2$  も増加してゐる。これは恐らく  $Fe-Mn$  中に多少含有せられる珪素や珪酸の爲であらう。

## V. 結 論

本研究の主なる實驗結果を總括すれば次の如くである。

- 1) 鹽基性電氣爐の熔解過程に於ける熔鋼、銅滓及爐内雰圍氣等各種成分の分析試料採取方法を實驗した。
- 2) 鋼中含有非金属介在物の組成分析方法を完成した。
- 3) 電氣爐操業法が熔解過程の各種成分變化に及ぼす影響に關して研究し多くの成果を得たが其の主なるものは次の如くである。
  - (1) 酸化初期の脱マンガン速度は脱炭速度に比例する。
  - (2) 水素は酸化期に於て沸騰變化の激烈なる時のみは減少するが、熔鋼が鎮靜してからは造滓材等の水分を吸収して増加し易い。従つて水素を減少せしむるには酸化期に於て十分沸騰精練を行ふと共に還元性造滓材差物等の水分除去に十分注意せねばならぬ。
  - (3) 窒素含有量の變化は酸化期、還元期を通じてあまり顯著ではない。
  - (4) 初期脱炭速度は熔落炭素量に支配せられる。
  - (5) 銅滓は熔鋼よりも酸化期に於ては酸化され易く、還元期に於ては脱酸され易い。
  - (6) 酸化期脱炭速度が大なる程非金属介在物が増加する其内  $Cr_2O_3$  の増加が殊に著しいから沸騰精練を盛に行ふ熔解には  $Cr$  鋼屑の使用は介在物増加の點より惡影響を示すものと思はれる。
  - (7) 酸化期に於ける水素と非金属介在物は増減相反する。

- 8) 還元初期の復炭速度は脱酸率に比例する。
- 9) 還元期に於て  $[Mn]$  の増加は  $Fe-Mn$  添加と良く一致するが珪素の舉動は酸化、還元、擴散等の爲  $Fe-Si$  の添加と一致しない。

本研究は未だ實施中途であり、本報告は實驗諸準備及十熔解の結果を取纏めたものである。故に實驗回数極めて少なく、結論中第三項各種成分變化に關しては未だ十分正確を期し得ないが大體の傾向を知るには十分であらう。尙現在引續き實驗繼續中であるから更にこれ等結果を取纏め第2回報告を提出の豫定である。

終りに臨み本實驗に際し終始援助された海軍技師小山武夫氏並に海軍技手佐藤昇氏に對し深く感謝の意を表する次第である。

## 文 獻

- 1) 著者：鐵と鋼 26 (昭和 15 年) 693
- 2) 小林佐三郎・金森祥一・越谷粕藏：鐵と鋼 25 (昭和 14 年) 1074.
- 3) 柳澤七郎・三井三郎・柳澤三郎，學振 19 小委 448, 550.
- 4) Chniks: N. Metals and Alloys March (1939) p. 142.
- 5) 室井嘉治馬：鹽基性電氣爐に依る特殊鋼熔製操業法の比較—學振 19 小委報告 X. p. 118.
- 6) 石川薫，山本利道：電氣爐操業中のガス成分の舉動に就て (第1報)—横廠造機部工研第 32 號.
- 7) Schenck, H.: Physik. Chemie d. Eisenhüttenprozess Bd. II. 49.  
Herty: Trans. Inst. Min. Met. Eng. 73 (1926) 1122.
- 8) Schenck, H.: W. Riep & E. O. Brüggemann: Z. Elektrochemie 38 (1932) 563.
- 9) Körber, F.: St. u. Eis. 52 (1932) 135.
- 10) 11) 室井氏 9) 参照.
- 12) 柴田雄次著：無機化學 I (非金属) p. 156 (岩波全書)
- 13) 小林佐三郎，室井嘉治馬：學振 19 小委報告 X p 135, 205,
- 14) Schenck, H.: Physik. Chemie. d Eisenhüttenprozess Bd. II. S. 200.

# 附 熔鋼中酸素分析試料採取法の研究

俵 信次・安田洋一・佐藤 昇\*

## I. 従來の方法の検討

柄杓に汲出せる熔鋼に Al を挿入熔解せしむる従來の方法にて採取せる試料の分析値不同の原因として次の二點が擧げられる。

- (1) 柄杓にて汲取りたる後鑄込迄に鋼滓中及大氣中の酸素に依て熔鋼が酸化されること。
- (2) Al を挿入する際鋼滓中の酸化鐵或は大氣中の酸素と Al が反應する爲  $Al_2O_3$  を生ずること。

以上の内先づ(1)の原因を除く爲 Al 挿入は可及的同一人に行はせ條件の均等化をはかりたるも尙結果不満足なるを以て(2)の原因を試験する爲 Al 挿入法を種々變化して實驗した。即ち三本の柄杓を準備し可及的速かに順次試料を汲取り第一の柄杓には最も理想的と思はるゝ方法を行つた。これは鋼滓を除去し直に熔鋼中に Al を入れ常に其の先端が熔鋼面下 20mm にある如く保ちつゝ熔解せしめた。第二の柄杓は熔鋼を被ひたる鋼滓の上部より Al を突き入れ第三の柄杓は鋼滓を除去し Al の先端が柄杓の底に達する程度に強く挿入した。斯くして得られた三試料を同一方法にて分析した。第1表Aは3回の熔解に於て酸化期、還元期各一回宛採取したる合計6個の實驗結果である。尙表中採取時間 (mn) の正負の内正は除滓後、負は除滓前を示

す。これ等各回の試料採取は可及的速かに行ひたるも多少時間の差があるので、反應激しき酸化期に於ける第一回及第三回採取の間には酸素量の相違あるのは當然であるが今これを僅少と見做し無視することとする。理論的には第一の理想的採取法最少値を與へるべきであるが、本結果は全く不同であつて三回の實驗値の偏差は、相當著しくこれにより Al 裝入法の影響を求むるは不可能なることが認められた。尙偏差は最大 0.011%, 最少 0.007% にして、本數値は分析値に匹敵する程度である。次に B に示す實驗は Al 線の太さに依る熔解速度の變化の影響を見るべく、現用 Al 線と、これを三本束ねて使用した場合との使用結果にして、偏差は幾分小なる様なるも尙相當認められる。C に示すものは三回共同一理想的方法にて採取せる場合如何なる程度に偏差するかを實驗せるものであつて、本結果に於ても著しく相違し偏差は 0.011% に達した。

之を要するに従來の方法にては Al 線の挿入法の如何に關せず常に 0.01% 程度の偏差免かれざるものゝ如く、從て酸素含有量少なる電氣爐鋼の場合には到底信頼し得べき分析値が得られないのである。

## II. 新採取法の研究

上述の理由より、酸素分析試料は可及的鋼滓及大氣の影響を避けて熔鋼を直接脱酸鎮靜せしむることが必要である

第1表 試料採取方法實驗結果

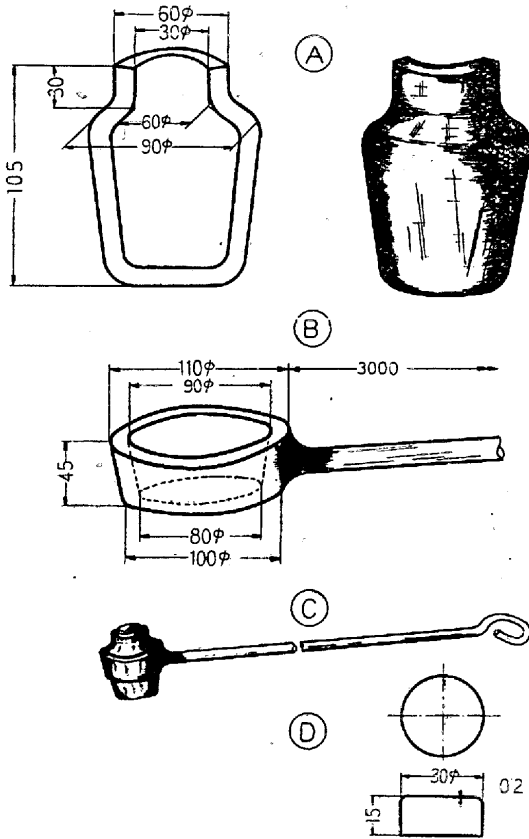
實驗符號	熔解番號	採取時間	理想的採取	鋼滓附着	底突き	平均値	偏差	[C]	[Mn]	
		mn	%	%	%	%	%	%	%	
A	No. 22	- 30	0.026	0.036	0.025	0.029	0.011	0.20	—	
	"	+ 60	0.028	0.021	0.022	0.024	0.007	0.22	—	
	No. 23	- 25	0.043	0.045	0.052	0.047	0.009	0.14	—	
	"	+ 55	0.007	0.011	0.016	0.011	0.009	0.27	—	
	No. 24	- 80	0.018	0.017	0.027	0.021	0.010	0.33	0.44	
	"	+ 60	0.015	0.012	0.019	0.015	0.007	0.27	0.16	
		—	—	—	—	平均偏差	0.009	—	—	
B	No. 24	- 55	Al線1本にて 採取せるもの 0.034	Al線3本にて 採取せるもの 0.031	—	0.033	0.003	0.28	0.23	
	"	- 8	0.025	0.032	—	0.029	0.007	0.13	0.16	
		—	—	—	—	平均偏差	0.005	—	—	
C	No. 25	- 55	全く同一方法にて三回採取せるもの			0.019	0.024	0.030	0.024	0.11
		—	—	—	—	—	—	—	0.29	0.25
		—	—	—	—	全平均偏差	0.008	—	—	

と思はれる。これは Schenek<sup>1)</sup> 等により夙に提唱された所であるが K. C. McCutcheon 及 L. J. Rautio も斯る見地より新採取法を提案したので著者等はこれに倣ひ次の如き方法を実施、實驗した。

1) 採取法

第1圖 A に示す鑄鐵製割金型を合せコイル状に巻きたる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10g を入れ厚さ 0.2mm の薄鐵板にて作れる蓋 D を被す。これを第1圖 C の如く杵に入れ柄杓の如くなす。金型に熔鋼の附着するを防ぐ爲外部に粘土の裏付をなし蓋部附近には特に純マグネシヤを苦汁に溶きたる裏付をした。

これは使用の際熔鋼中に、粘土中に普通含有される Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混入するを防ぐ爲である。又この際蓋鐵板上部には



第1圖 熔鋼中酸素試料採取装置

マグネシヤの塗布を避けたことは當然である。使用に當り爐内熔鋼を攪拌して一樣になし豫め加熱乾燥せる柄杓(C)を爐中に入れ 10~20s 豫備加熱したる後溶滓を通して熔鋼中に突入れる。蓋の鐵板は直に熔け熔鋼が金型内に浸入すれば柄杓は熔鋼面に浮かんとする傾向を失ふを以て、其の時期を見計ひ取出すのである。

採取所要時間は、鐵板の厚さ及鋼浴溫度等に依り異なるも大體酸化期に於ては 5~10s 還元期には 3~7s 程度なり。採取要領は或る程度の熟練を必要とするも若干の練習にて

容易に採取し得るに至る。爐外に取出し暫時放置し熔鋼凝固せる頃強打して杵を外し割型より鋼塊を取出す。これに直に試料番號の刻印を施し灰中に徐冷せしめ、冷却後中央の稍下部にて錐を用ひ分析試料を採取し前記分析操作にて定量す。尙現場分析を行ふ場合は徐冷せしめず直に冷却し迅速に採取を行ふ。

2) 實驗結果

數回の熔解に於て本方法により採取せる試料の分析結果を第2表に示す。

第2表 新採取法實驗結果

熔解番號	採取時期	第1回試料	第2回試料	第3回試料	平均値	偏差	普通試料	[C]	[Mn]
28	+ 55	0.013	0.008	0.013	0.011	0.005	0.009	0.27	0.23
"	+ 95	0.013	0.008	0.013	0.011	0.005	0.012	0.25	0.23
"	+ 120	0.007	0.011	0.011	0.009	0.004	0.013	0.29	0.56
30	- 35	0.024	0.025	0.026	0.025	0.002	—	0.10	—
"	- 20	0.036	0.038	0.036	0.036	0.002	—	0.19	—
"	+ 80	0.014	0.012	0.013	0.013	0.002	—	0.30	—
32	+ 50	0.010	0.010	0.014	0.011	0.004	0.013	0.28	0.24
"	+ 70	0.010	0.010	0.011	0.010	0.001	0.010	0.32	0.44
33	- 5	0.035	0.040	0.037	0.037	0.005	0.052	0.11	0.13
"	+ 50	0.021	0.022	0.021	0.021	0.001	0.017	0.17	0.26
"	+ 80	0.018	0.014	0.012	0.015	0.006	0.014	0.23	0.42
"	+ 117	0.014	0.017	0.012	0.014	0.005	0.014	0.27	0.44
34	- 55	0.010	0.014	0.015	0.013	0.005	0.022	0.31	0.50
"	+ 50	0.011	0.012	0.012	0.012	0.001	0.017	0.24	0.26
"	+ 105	0.010	0.012	0.010	0.010	0.002	0.010	0.26	0.45
35	- 45	0.029	0.029	0.030	0.029	0.001	—	0.20	0.10
"	- 15	0.044	0.043	0.042	0.043	0.002	—	0.09	0.11
"	+ 55	0.014	0.017	0.013	0.015	0.004	—	0.28	0.45
"	+ 105	0.011	0.012	0.008	0.010	0.004	—	0.32	0.41
36	- 45	0.011	0.012	—	0.012	0.001	—	0.23	0.26
"	- 15	0.041	0.041	—	0.041	0.000	—	0.08	0.10
"	+ 45	0.009	0.009	—	0.009	0.000	—	0.19	0.28
總平均偏差							0.003		

本實驗は可及的同時に 2~3 個採取し本方法の再現性實驗に重點を置いた。本表に示す分析値は何れも二回以上の成績の平均値なり。第1表と同じく、同一時期に採取せる一組の成績の偏差を求めこれにより採取法の再現性を示すこととした。本結果に依れば、從來の採取法の平均偏差 0.008% に比し新採取法は 0.003% にして後者の優秀なること明かであるが新方法は操作未だ不馴れの爲更に回を重ね採取法に熟達すれば益々偏差を減少せしめ得るものと思ふ。

3. 結果に対する考察

1) 偏折試驗 本方法にて採取せる鋼塊の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 偏析の有無を確むる爲中心線に沿ひ四ヶ所より試料を採取し分析を行ひたり。其の結果は第3表に示す如く最大偏差 0.002% で分析誤差範圍内なるを以て、本鋼塊中には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 偏

析無きことを認めたり。

試料	1	2	3	4	平均値	偏差
25 N <sub>1</sub>	0.038%	0.037%	0.036%	0.037%	0.037%	0.002%
25 N <sub>2</sub>	0.019	0.019	0.020	0.018	0.019	0.002

2) 裏付マグネシヤに関する試験 蓋部附近に塗布せるマグネシヤが熔鋼に混入し金型中に流入し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と共に定量せらるゝ虞あるを以て次の試験を行ひたり。先づ基本實驗として塗布せる純マグネシヤ粉末を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分析の際溶解に用ひたる酸に浸漬せるに全部溶解せり。次にこれを 1,700°C に灼熱して同様浸漬したる處 5% の不溶性部分を残存した。仍て熔鋼に接したマグネシヤ裏付が不溶性残

渣として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と共に定量せられる炭があるので Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 残渣中のマグネシヤを検出せるに分光分析にて明かに認められたが化學分析にては求め得なかつた。故に裏付よりマグネシヤは試料中に混入されるが極く微量であるから分析値に影響を及ぼすとは考へられないが可及的混入しない様注意して塗布する必要がある。

文 献

- 1) Schenck, H: physik. Chemie d. Eisenhüttenprozess Bd. II. S.
- 2) McCutcheon, K. C. & L. J. Rautio
- 3) American Institute of Mining And Metallurgical Engineers Iron & Steel Division 140 (1940) 133.

# 錨鎖用鋼材の研究

谷 山 巖\*

## INVESTIGATION OF THE ANCHOR CHAIN MATERIAL.

Iwawo Taniyama.

SYNOPSIS:— For producing anchor chains the use of wrought iron has been exclusively adopted and no other material has been introduced in this field.

However, the existing situation, so far as the material supply is concerned, has made the wrought iron gradually scarce and this proved worse in the case of Hingley Bars, which had been considered the most suitable for this purpose and recently become quite unobtainable.

Under the circumstances the necessity for looking into another suitable substitute material is keenly felt and has become a matter of great importance. Furthermore, in manufacturing anchor chains many processes have been taken into practice, among which the "welding" by hand hammering is most widely adopted at present.

Therefore the material for this purpose should accord with the aforementioned process. The author manufactured three kinds of steel, assimilated-wrought-iron, non-killed steel, and killed steel, by basic open-hearth furnace and rolled them down to 75~25mmφ round bars. After the careful testing, he was led to a conclusion that the following low-carbon killed steel is the most suitable for the purpose; C 0.08~0.12%, Si 0.10~0.20%, Mn 0.35~0.45%, P 0.05% maximum, and S 0.05% maximum.

### 目 次

- 1. 緒 言
- 2. 錨鎖製作法
- 3. 錨鎖用材料としての鍊鐵
- 4. 錨鎖用材料としての軟鋼
  - A. 概説 B. 軟鋼材に對する錨鎖製作者の意見 C. 結論
- 5. 錨鎖用軟鋼材の製造
  - A. 概説 B. 鍊鐵類似鋼の製造 C. 無鎖靜鋼の製造
  - D. 鎮靜鋼の製造 a. 普通製鋼法 b. 特殊製鋼法 E. 結論
- 6. 總 括

### I. 緒 言

從來錨鎖用材料は専ら鍊鐵が使用されて居て其の他の材

料は殆んど用ひられて居なかつた。これは從來錨鎖を製作するには専ら鍛接法が行はれて居る爲であつて、それには鍊鐵が最も適したからである。即ち佐々川氏<sup>1)</sup>の説の如くこれは鍊鐵の鍛接性が良好なる爲に錨鎖の形を造るに便利で極めて容易なるを以て金屬工業の發達せる時代に於ても久しく鍊鐵が用ひられて居るのである。

然るに鍊鐵は次第に拂底して其の供給が困難となり、殊に最も優秀なるヒングレー材は入手不可能となつた爲に、一時鍊鐵製古車軸を購入して漸く間に合せて居た場合もあつたが、それも至難となつた。

次に船舶用錨鎖の價格は造船費の實に 2% に相當する故に少からぬ費用である。それ故にこのヒングレー材を初め

\* 丸富特殊鋼會社

<sup>1)</sup> 佐々川清 鐵と鋼 18 第 8 號