

鐵合金製造の基礎的研究(第1報)

フェロマンガンに関する研究

(日本鐵鋼協會第 25 回講演大會講演 昭 16. 4. 東京)

西村秀雄^{*}・渡邊 曉^{*}

A FUNDAMENTAL STUDY OF THE MANUFACTURE OF FERRO-ALLOYS (I) ON FERRO-MANGANESE

Hideo Nisimura Kōgakuha-kusi & Satoshi Watanabe

SYNOPSIS:— 1) The carbon absorption by Mn-Si, Fe-Si, Mn-Fe and Mn-Fe-Si alloys had been investigated, and the results were summarized as follows:

The carbon absorption by liquid Mn-Si alloys increases progressively from practically nil at about 30% Si to a high value as the silicon content decreases. It also increases with the rise of the absorption temperature. The speed of the absorption is such that the alloys are saturated with carbon relatively in a short time.

The carbon absorption by the liquid Fe-Si alloys decreases with the increase of silicon and becomes insignificant when this element in the alloy exceeds 20%.

The carbon absorption by the liquid Mn-Fe alloys is considerable on the manganese side but gradually decreases with the increase of the iron content. In the Mn-Fe-Si alloys, the higher the manganese content the more the carbon absorption, provided the silicon content remaining constant.

2) The reaction between Mn-Si alloys and MnO-SiO₂ and MnO-CaO-SiO₂ slags had been studied and the results were summarized as follows:

The reaction between the alloys and the slags proceeds slowly so the reduction of MnO by Si increases with the time. Higher temperature favors the reaction between them.

The alloy-slag ratio that yields the maximum reduction of MnO varies with the acidity of the slag.

An addition of CaO to the MnO-SiO₂ slag promotes the reaction between the alloys and the slags.

I. 緒 言

フェロマンガ、フェロクロム、フェロツケル等の所謂フェロアロイの製造に関しては、是迄學術的研究が餘り行はれて居なかつた爲に殆ど見るべき文献がない。従つてフェロアロイ製造法には研究により改良されるべき點が多分に殘されて居るものと考へられるのであるが、據るべき理論的基礎が發表せられて居ない。又工場では研究せられて居ても製造上の機密として公表されて居ない。何れにしても本研究は是等フェロアロイ製造に関する基礎的問題を考究し、その製造に對して指針となるべき論據を供せんことを目的として始められたものである。その第一歩として先づフェロマンガンの製造に関する問題を研究した。普通のフェロマンガンは 5~7%の炭素を含有し Mn-Fe-C 系合金であるべきであるが、常に多少の珪素を不純物として含むものであるから、之は Mn-Fe-Si-C 系合金として考へるべきものである。従つて本研究に於ては、之を Mn-Fe-Si-C として取扱い研究を進めて行つた。即ち第一に Mn-

Fe-Si 系合金の炭素吸収を調べるために、先づ Mn-Si 系、Fe-Si 系、Mn-Fe 系の二元系合金の炭素吸収に就て、次に Mn-Fe-Si 系合金の炭素吸収に就て研究した。之は低炭素フェロマンガ製造の場合、合金の含有する珪素量とその吸収する炭素量との間に如何なる關係があるかを知らんがためである。第二に MnO-SiO₂ 系及び MnO-CaO-SiO₂ 系鑛滓の成分の異なるものを造り、是等を Mn-Si 系合金と反應せしめ、反應に依り合金の成分が如何に變化するかを調べ、大體の方向を知り得たのでこゝに報告する次第である。本研究は未完成で繼續中のものであるから本報告はその第一報と考へて頂きたい。

II. マンガン-珪素系合金の炭素吸収

1. 試料調製

1. 材料 Mn-Si 系合金試料の調製には中央電氣工業株式會社田口工場製の金屬マンガ及び日本電氣冶金株式會社製の金屬珪素を用ひた。その成分はそれぞれ第 1 及び第 2 表に示した。

2. 合金の熔製 試料は上記の材料を 15kVA 高周波誘

* 京都帝國大學

第 1 表

番 號	成 分 (%)			
	Mn	Si	Fe	C
Mn-1	96.87	0.22	0.87	0.40
Mn-2	97.17	0.36	0.97	0.037
Mn-3	96.24	1.00	1.58	0.03

第 2 表

番 號	成分 (%)		備 考
	Fe	Si	
Si-A	0.15	残り	酸處理せるもの
Si-B	0.32	残り	"
Si-C	—	<99	

導電氣爐によりタンマン管を用ひて熔製した。

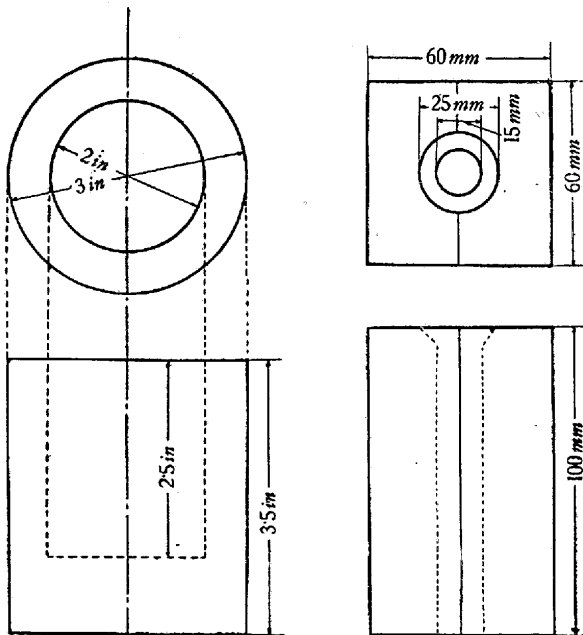
2. 炭素吸収實驗

1, 實驗方法 炭素吸収實驗には、容器として第1圖の如き人造黒鉛電極より造れるルツボを用ひた。このルツボ

第 3 表

水分 (%)	揮發分及可燃物質 (%)	灰分 (%)	灰分の成分 (%)			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO	その他
0.82	87.13	12.05	97.14	1.44	0.63	0.79

の成分は第3表の通りである。爐にはクリプトル爐を使用した。實驗方法を簡単に述べれば次の如し。爐中に前記黒鉛ルツボを装入して通電、爐温を所要の點に達せしめ、しかる後試料約 100g をルツボの中に入れ、ルツボと同質の黒鉛粉末を加へ直ちに蓋をし、試料の迅速溶解を計り、試



第 1 圖 炭素吸収實驗に使用せる黒鉛ルツボ

第 2 圖 炭素吸収實驗に使用せる鑄製金型

料が全く溶解せば炭素細棒にてよく攪拌した。これと同時に光高温計を用ひ爐蓋に穿ちたる孔を通じて温度測定を 10mm 毎に行つた。このやうにして一定時間炭素を吸収せ

しめた後、黒鉛ルツボを爐外に取出し、第2圖の如き鐵製金型へ鑄込んだ。

2. 實驗結果

(i) 炭素吸収量に及ぼす温度の影響 Mn-Si系合金中、マンガン含有量の高いものの炭素吸収量は、温度の上昇と共に増加するであらうと言ふことは容易に考へられることではあるが、一應その程度をを知つておくため第4表中に

第 4 表

番 號	成分 (%)		
	Mn	Si	C
Mn-Si-A	87.09	11.63	0.25
Mn-Si-B	86.71	11.99	0.044

第 5 表

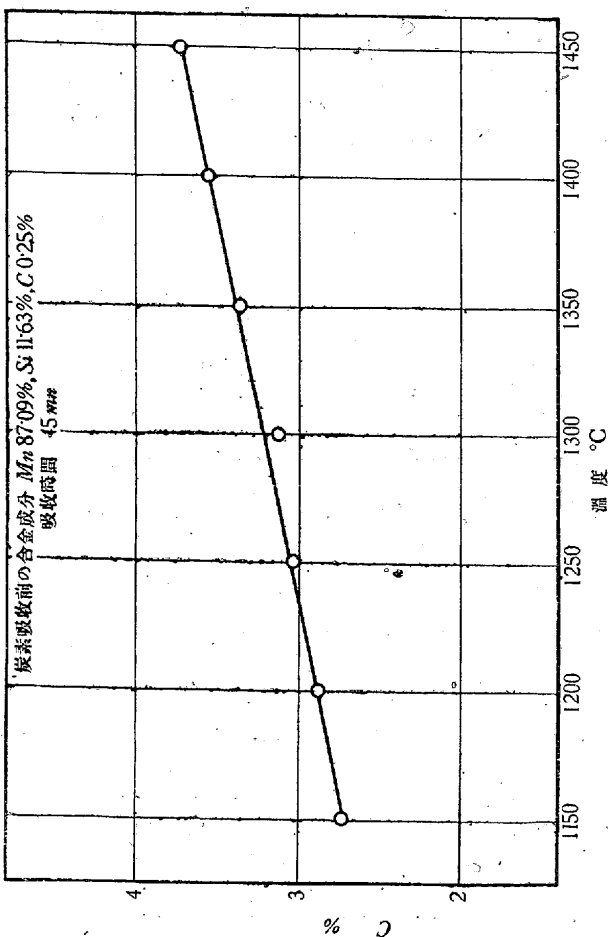
番 號	吸収温度 (°C)	成分 (%)		
		Mn	Si	C
Mn-Si-A	—	87.09	11.63	0.25
A-1	1,150	84.91	11.39	2.74
A-2	1,200	84.76	11.07	2.87
A-3	1,250	84.48	11.30	3.08
A-5	1,300	84.53	11.36	3.12
A-6	1,350	83.70	11.91	3.39
A-7	1,400	84.14	11.08	3.55
A-8	1,450	83.51	11.36	3.72

示す如き Mn-Si-A の成分の試料を用ひ、温度を 1,150°C から 1,450°C の範圍で 50°C づゝ變へ、吸収時間を 45mn に一定して實驗を行ひ第5表及び第3圖の如き結果を得た。尙本合金の熔融温度は約 1,040°C であつた。是等の結果より本合金の炭素吸収量は比較的低温に於ても極めて迅速で 1,150°C-45mn でもその炭素量は 0.25% より一躍 2.74% となり、温度が上昇すればその量も漸次増加し、1,450°C となると 3.72% となることが明かになつた。

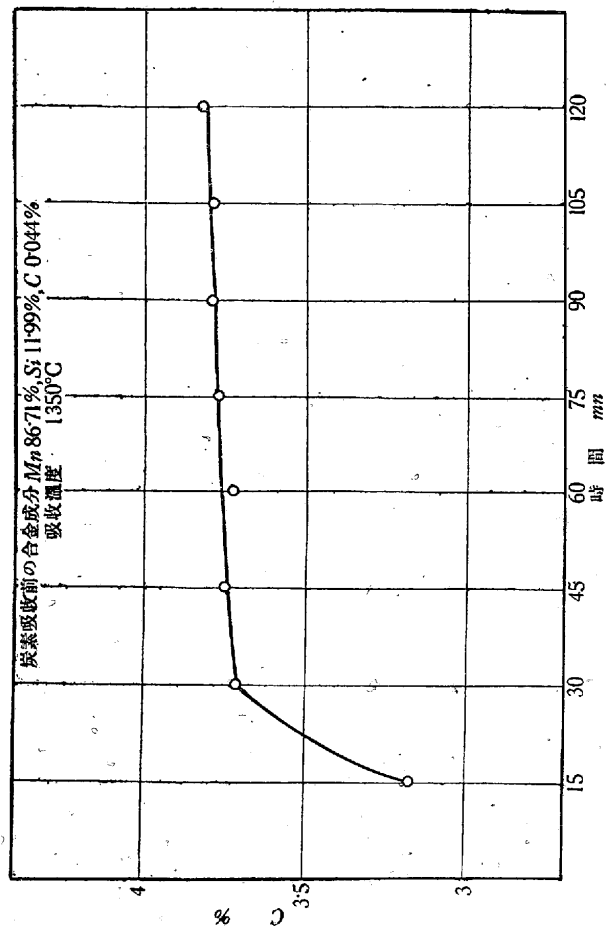
(ii) 炭素吸収量に及ぼす時間の影響 Mn-Si 系合金の炭素吸収と温度の關係は明かとなつたが、時間との關係をも知つておく要がある。このため第4表中の Mn-Si-B の成分を試料とし、温度を 1,350°C に一定し、吸収時間を 15mn から 120mn の範圍で 15mn づゝ變へ、炭素吸収速度

第 6 表

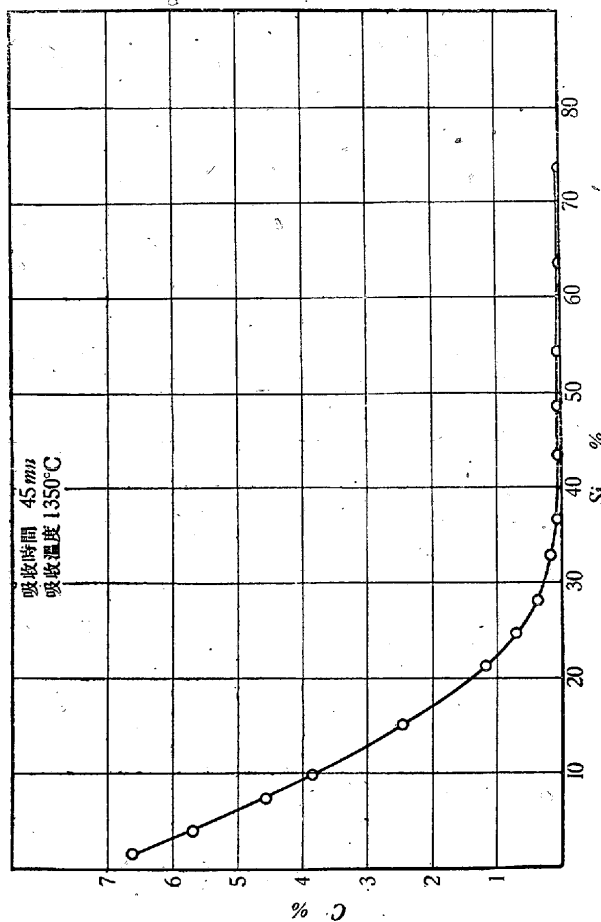
番 號	吸収時間 mn	成分 (%)		
		Mn	Si	C
Mn-Si-B	—	86.71	11.99	0.044
B-1	15	84.57	11.15	3.18
B-2	30	84.36	11.01	3.71
B-4	45	84.59	10.35	3.75
B-5	60	84.44	10.68	3.72
B-6	75	84.53	10.83	3.77
B-8	90	84.49	10.18	3.79
B-9	105	84.48	10.99	3.78
B-10	120	84.45	10.46	3.81



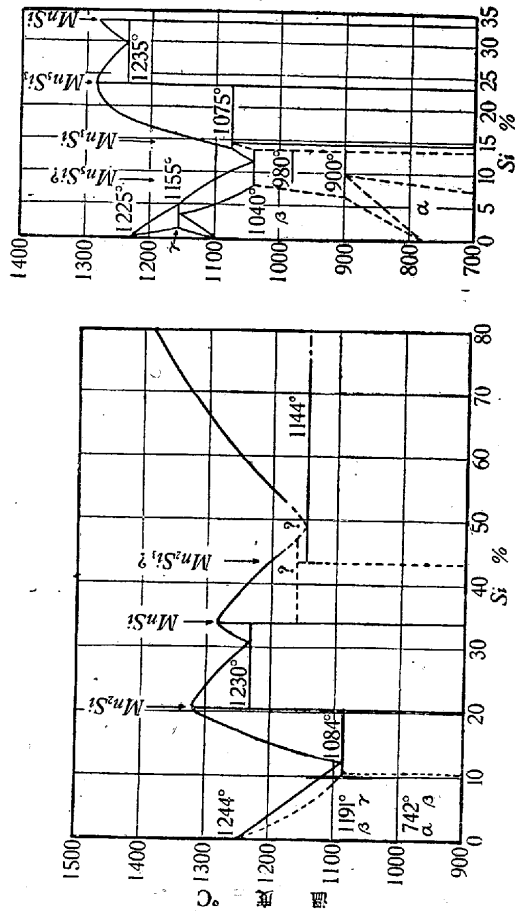
第3圖 マンガン・珪素系合金の炭素吸収に及ぼす温度の影響



第4圖 マンガン・珪素系合金の炭素吸収に及ぼす時間の影響



第5圖 マンガン・珪素系合金の炭素吸収に及ぼす珪素量の影響



第6圖 マンガン・珪素系合金の平衡状態図

を調べ、第6表及び第4圖に示す結果を得た。これ等の結果から本合金の炭素吸収は急速に進行し、初め 0.044% C から 15mn で 3.18% C となり、30mn で 3.71% C となつて殆ど飽和點近くに達することが知られる。即ち炭素量は約 30mn で殆ど最高となり、75mn で 3.77%、120mn で 3.81% と殆ど差がなく、時間を増しても吸収量に著しい増加は認められなかつた。従つて上記の 45mn での實驗は大體飽和點に達して居るものと考へてよい。

(iii) 炭素吸収量に及ぼす珪素量の影響 次には炭素吸収量と最も密接なる關係を有する珪素の影響を明かにする爲に珪素の量を 1~75% の範圍で含む 15 試料を造り、溫度を 1,350°C に、時間を 45mn に一定し前述通りに實驗を行つた。第7表及び第5圖がその結果である。是等より

第 7 表

番號	成分(%)			番號	成分(%)		
	Mn	Si	C		Mn	Si	C
C-1	26.15	73.16	0.006	C-11	75.12	23.74	0.61
C-3	35.94	63.55	0.013	C-12	77.35	20.84	1.14
C-4	44.43	54.75	0.016	C-15	82.06	14.62	2.47
C-5	50.86	48.63	0.017	C-16	85.58	9.83	3.87
C-6	56.08	43.15	0.026	C-17	87.08	7.48	4.53
C-8	62.45	36.94	0.041	C-18	89.85	3.66	5.73
C-9	66.67	32.68	0.103	C-19	91.38	1.16	6.67
C-10	71.48	27.26	0.362				

Mn-Si 系合金の炭素吸収量は Si が 1.16% の時 6.67% であるが、Si の含有量が増すにつれて漸次減じ、Si 20.84% で 1.14% C となり、23.74% で 0.61% C、Si 32.68% で 0.103% C となり、Si 35% 以上となれば炭素吸収量は極めて少なくなつて Si 73.16% では 0.006% C となつた。以上の結果を要約すると Mn-Si 合金は溫度が高くなる程炭素吸収量が増し、同一溫度では約 30mn でその飽和點に達する。又 Mn に Si が多く含まれて來るにつれて炭素吸収量が減じて Si 30% 以上となると極めて少くなる事を知つたのである。第5圖に示す Mn-Si 系合金の 1,350°C に於ける炭素吸収量は要するに Mn-Si-C 系合金の 1,350°C に於ける液態の C の飽和曲線である。而して第6圖¹⁾には Mn-Si 系合金の状態圖を示してあるが、之と第5圖とを比較して見るに Si 20% 以上を含む合金の炭素吸収量が著しく少くなることは恰度 Mn₂Si の化合物を境界として炭素の吸収量が少くなる事と考へられる。

¹⁾ Doerinckel, F.: Z. anorg. allg. chem. 50 (1906) S. 117/22
Vogel, R.u.H. Bedarff, Arch. Eisenhüttenwes. 7 (1933/34)
S. 423/25

III. 鐵-珪素系合金の炭素吸収*

1. 試料調製

炭素吸収實驗用 Fe-Si 系合金試料の調製には材料として 0.05% C スエーデン鋼と、第2表の金屬珪素を使用し兩者を高周波爐により合金し、成分の異なるもの 10 種を用意した。

2. 炭素吸収實驗

Fe-Si 系合金の状態圖²⁾より、鐵に珪素を添加する事によりその熔融溫度は下ることが知られるが Si 5% で約 1,460°C で Mn-Si 系合金の熔融溫度に比して高い。従つて本實驗に於ては溫度を 1,500°C、時間を 60mn に一定し、Mn-Si 系合金の炭素吸収實驗と同じ方法にて炭素を吸収せしめた。實驗結果は第8表及び第7圖に示す通りである。

第 8 表

番號	成分(%)			番號	成分(%)		
	Fe	Si	C		Fe	Si	C
D ₁	92.24	3.67	3.89	D ₆	75.51	24.25	0.07
D ₂	90.56	5.96	3.37	D ₇	71.64	28.02	0.027
D ₃	87.26	10.76	1.70	D ₈	66.35	33.36	0.021
D ₄	83.80	15.03	0.99	D ₉	60.72	39.13	0.009
D ₅	77.76	21.47	0.31				

第7圖より、本系合金の炭素吸収量-珪素量曲線の傾向は第5圖の Si 3.67% で 3.89% C と吸収したが Si 10.76% となると 1.70% C となり、Si 15.03% で 0.99% C となる曲線に類似して居り、Si 24.25% では 0.07% C で炭素吸収が殆ど無くなる。又 Mn-Si 系合金の場合より本系合金に於ける珪素の影響が大であることも明かになつた。上記の結果と第8圖に示す Fe-Si 系合金の状態圖²⁾とを對照して考へて見ると、1,500°C に於ける炭素吸収量は Si 約 20% を境界として著しく炭素吸収量が減じることは Si 20% が (FeSi) と (Fe) との共晶點に相當したるものであるから恐らく化合物 (FeSi) が C を殆ど熔解せざる結果かゝる炭素吸収曲線が與へられるのではないかと考へる。

IV. マンガン-鐵系合金の炭素吸収**

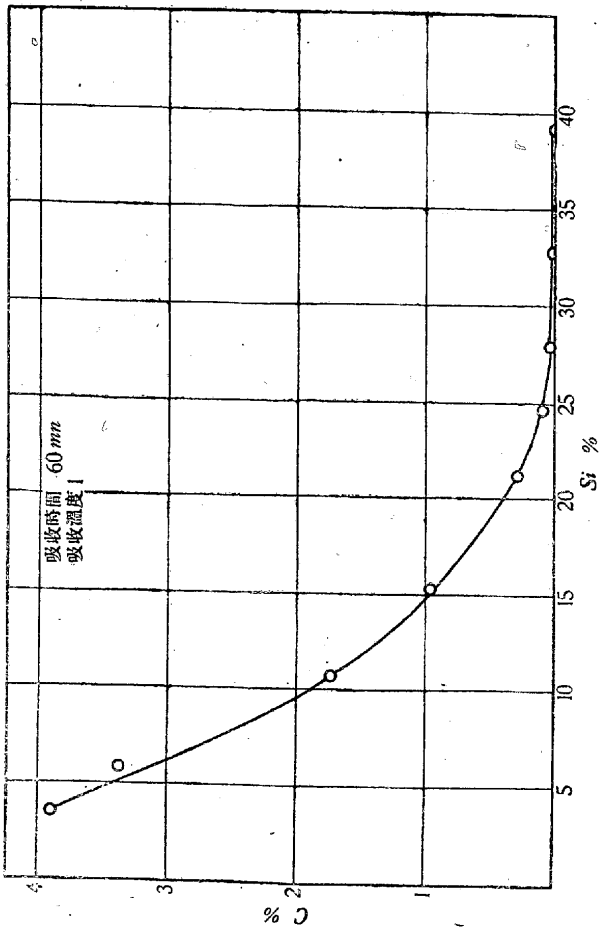
1. 試料調製

實驗試料として 0.3% C の炭素鋼と第1表の成分の金屬

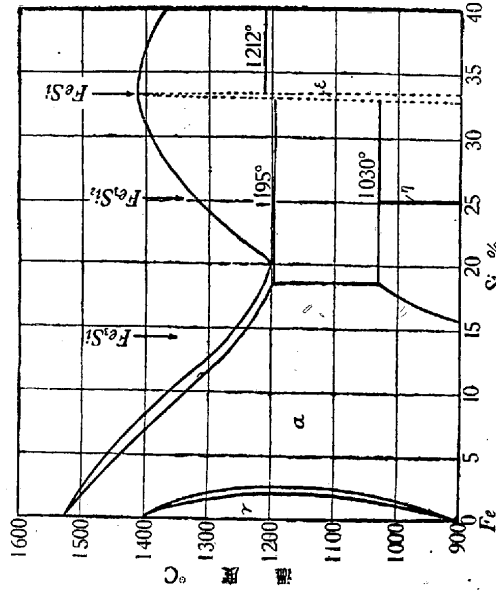
* Fe-Si 系合金の炭素吸収に關しては實驗の途中にあるので更に次に報告する。

²⁾ Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen (1936) S. 734

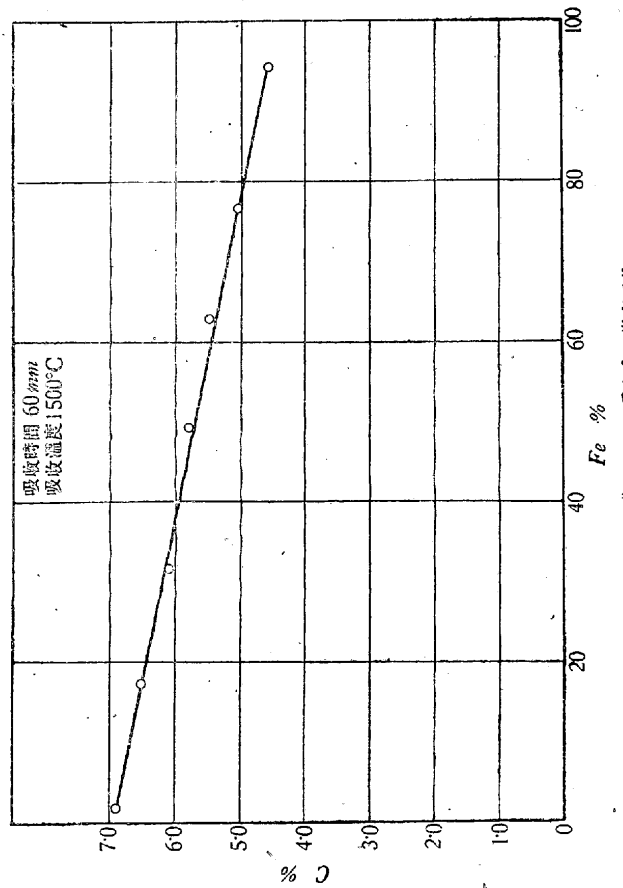
** 純マンガンの炭素吸収に關しては實驗の途中にあるので之は次に報告する。



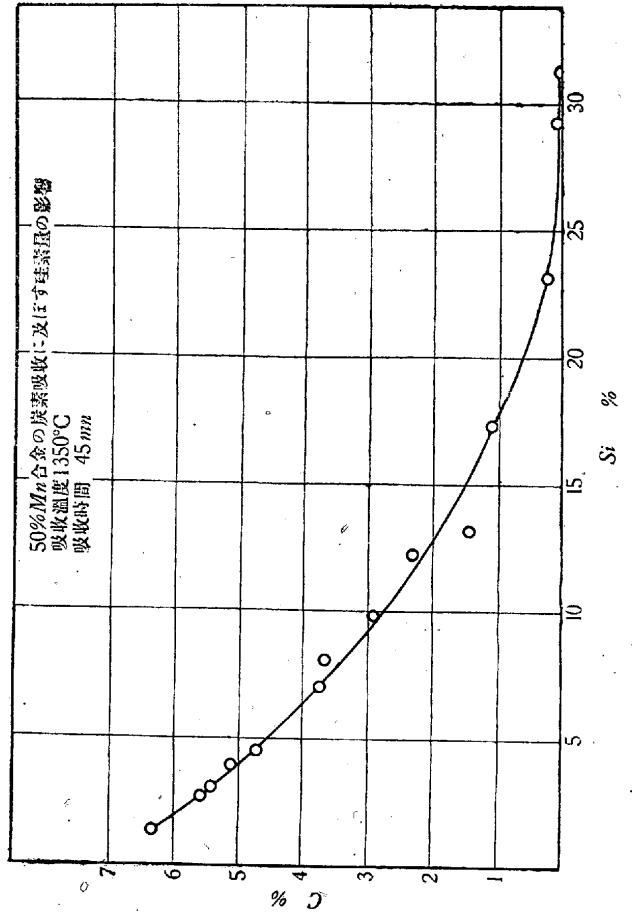
第7圖 鐵・珪系合金の炭素吸収量に及ぼす珪含量の影響



第8圖 鐵・珪系合金の平衡状態図



第9圖 鐵・マンガン系合金の炭素吸収



第10圖 マンガン・鐵・珪系合金の炭素吸収

マンガンを高周波爐にて合金し、1 試料約 100g のもの 7 種を造り實驗に供した。

2. 炭素吸収實驗

本實驗に於ては鐵側の試料の熔融點が高いため吸収溫度を 1,500°C とし、時間を 60 mn に一定し、前述せる方法により炭素を吸収せしめた。第 9 表及び第 9 圖はその結果

第 9 表

番 號	成 分 (%)			C
	Mn	Fe	Si	
E ₁	90.64	1.50	0.75	6.99
E ₂	75.86	16.47	0.71	6.66
E ₃	61.31	31.65	0.74	6.14
E ₄	45.11	48.05	0.57	5.85
E ₅	30.99	62.77	0.45	5.50
E ₆	16.38	77.66	0.53	5.03
E ₇	0.50	93.86	0.39	4.67

を示して居る。是等より Mn-Fe 系合金の炭素吸収量は Mn 側に於て特に著しく、Mn 90.64% で 6.99% C であつたが、Mn 16.38% で 5.03% C となり、Mn 0.50% では 4.67% C となり、鐵量の増加と共に漸減することが明かになつた。

V. マンガン-鐵-珪素系合金の炭素吸収

1. 試料調製及び炭素吸収實驗

既述の實驗結果より Mn-Si 系及び Fe-Si 系合金の炭素吸収量と珪素の關係を明かにする事を得たが、フェロマンガンは或はシリコマンガンの如き Mn-Fe-Si 系合金の珪素量と炭素吸収量との關係をも知るため更にこの實驗を行つた。第 5, 第 7, 第 9 圖の曲線より、本系合金の炭素吸収量に及ぼす珪素量曲線の傾向は Mn-Si 系或は Fe-Si 系合金の場合と大體同じであり、しかも兩曲線の間にあることは略推知される。従つて之を確定的ならしめるため

第 10 表

番 號	成 分 (%)			C
	Mn	Fe	Si	
F-1	49.98	42.17	1.23	6.31
F-2	50.36	40.93	2.74	5.54
F-3	48.69	42.60	2.85	5.45
F-4	50.36	40.03	3.82	5.23
F-5	51.05	39.57	4.48	4.70
F-6	50.23	38.58	7.10	3.80
F-8	51.35	36.58	7.71	3.71
F-9	47.89	39.13	9.81	2.94
F-10	50.77	34.39	12.36	2.33
F-11	54.84	27.95	15.31	1.43
F-12	50.48	30.42	17.75	1.04
F-13	50.16	25.29	23.83	0.291
F-14	51.00	19.36	29.12	0.141
F-15	51.80	16.20	31.64	0.0134

第 1 表の成分の金屬マンガン、第 2 表の成分の金屬珪素及び 0.3% C の炭素鋼を材料として高周波爐で、珪素量の異つた Mn 50% のもの 14 種、Mn 60% のもの 12 種及び Mn 80% のもの 9 種を試料として造り、溫度を 1,350°C に又時間を 45mn に一定し、前述と同じ方法にて炭素吸収實驗を行つた。第 10 表及び第 10 圖より見ると Mn 50% の場合 Si が 1.23% のとき C を 6.31% 吸収するが、Si が増すにつれて C の吸収量は少くなり、Si が 17.75% にて C は 1.04% となつて其以上になると益々 C 吸収量少くなり、Si 31.64% で C 0.0134% となつた。次に第 11 表及び第 11 圖より見ると、Mn 60% の場合では Si 1.42% で C 6.10

第 11 表

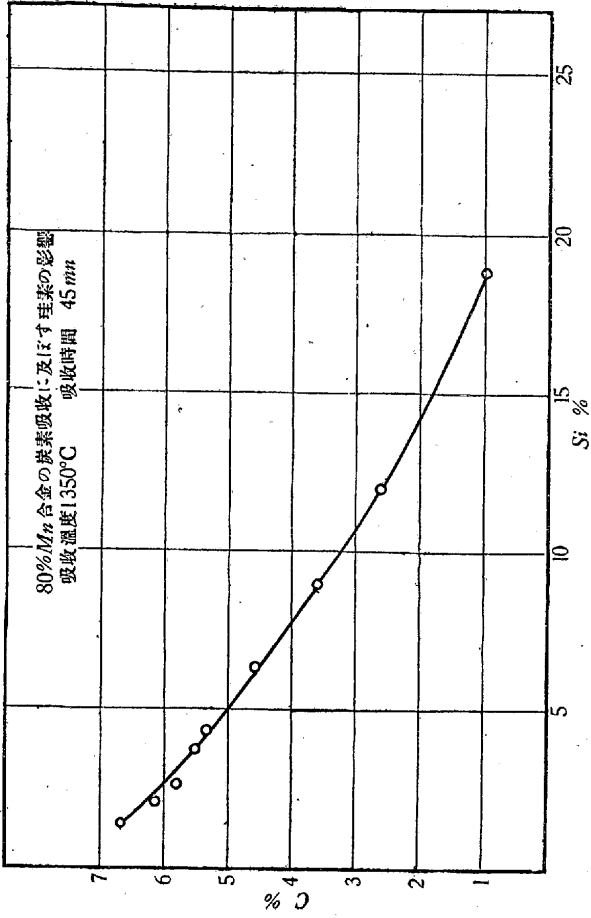
番 號	成 分 (%)			C
	Mn	Fe	Si	
G-1	61.26	30.88	1.42	6.10
G-2	59.73	30.96	4.25	4.75
G-3	59.13	30.18	5.53	4.57
G-4	58.79	29.75	6.93	4.00
G-5	59.03	28.48	8.75	3.50
G-6	59.20	26.28	11.58	2.63
G-7	59.51	25.23	12.58	2.26
G-8	58.59	23.43	20.98	1.48
G-9	59.11	18.97	20.98	0.82
G-10	60.00	15.67	23.24	0.412
G-11	60.12	11.32	27.94	0.161
G-12	60.61	6.39	32.39	0.083

% 吸収してゐるが Si 20.98% で C 0.62% となり、Si 32.39% で C 0.083% となつて、Mn 50% に比して僅かに C を多く吸収する傾向を示した。又第 12 表及び第 12 圖より見ると Mn 80% のときは Si 1.16% で C 6.66% を吸収

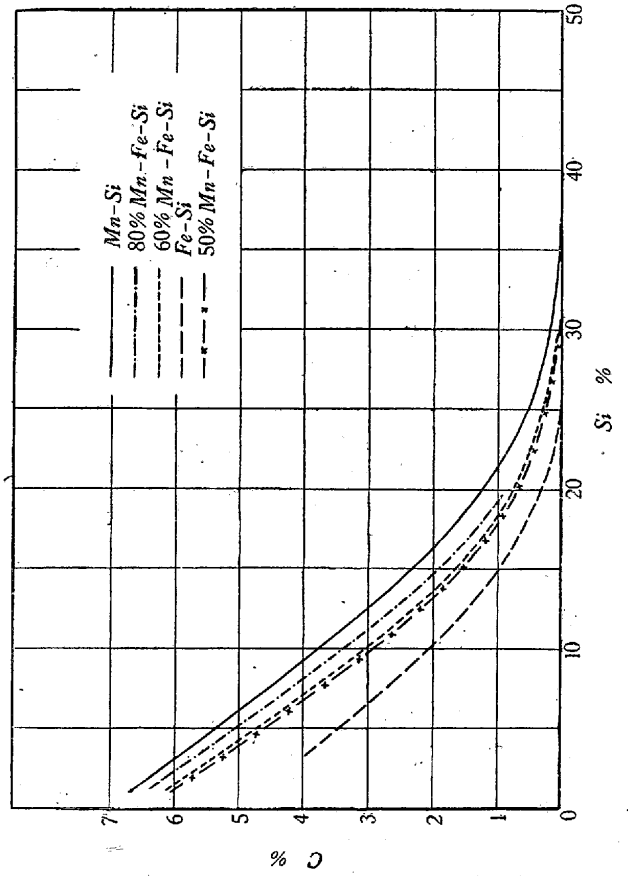
第 12 表

番 號	成 分 (%)			C
	Mn	Fe	Si	
H-1	80.95	10.80	1.16	6.66
H-2	79.93	11.43	2.01	6.12
H-3	80.36	10.60	2.63	5.79
H-4	81.13	9.26	3.75	5.49
H-5	80.09	9.76	4.29	5.31
H-6	79.13	9.83	6.24	4.52
H-8	78.98	8.13	8.97	3.57
H-9	80.36	3.80	12.89	2.55
H-10	78.69	0.70	19.57	0.96

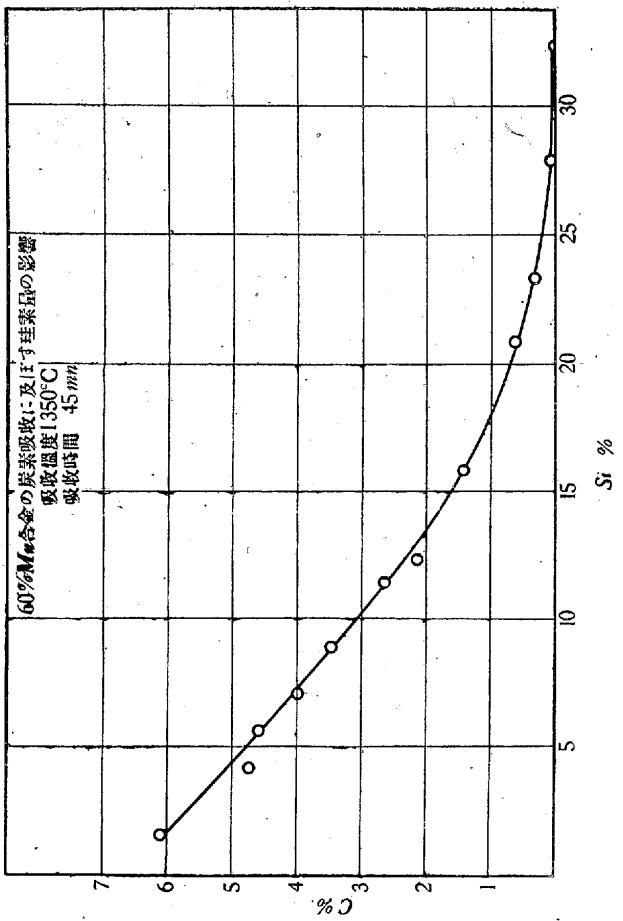
したるが、Si 19.57% で 0.96% となり、一層 C の吸収量が増す傾向を示した。即ち第 13 圖より Mn-Fe-Si 系合金では Si が一定の場合に Fe-Si 系合金から Mn-Si 系合金に近づくにつれて C 吸収量が増して行くことが明かになつた。



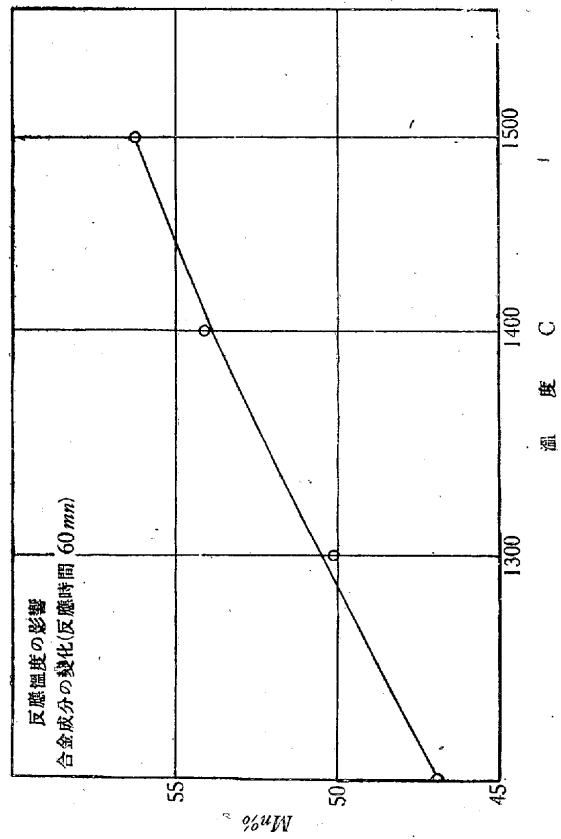
第12圖 Mn-Fe-Si系合金の炭素吸収



第13圖 Mn-Si系 Fe-Si系 Mn-Fe-Si系合金の炭素吸収に及ぼす珪素の影響



第11圖 マンガン・鉄・珪素系合金の炭素吸収



第15圖 マンガン・珪素合金と錳の反応

VI. マンガン-珪素系合金と鑛滓との反應

フェロアロイの製造に於ては鑛石より金屬が還元せられると同時に鑛滓が出来るから、鑛滓と金屬との間に於ける反應を考慮せねばならない。實際の場合には平衡反應迄進まないと考えられるが、それが如何に進行するものなりやを知ることが實際の操業上必要である。その目的には金屬と鑛滓との反應を調べねばならない。本實驗はかかる目的で Mn-Si 系合金と MnO-SiO₂ 系及び MnO-CaO-SiO₂ 系鑛滓との反應について研究を行つたものである。このためには第1及び第2表に示す成分の金屬マンガン及び金屬珪素を材料とし、第13表に示す成分の Mn-Si 合金7種を

第 13 表

番 號	成 分 (%)			
	Mn	Si	C	Fe
Mn-Si 1	48.98	50.09	—	0.85
Mn-Si 2	46.99	51.90	—	0.73
Mn-Si 3	64.34	34.57	—	0.70
Mn-Si 4	63.34	35.41	—	0.83
Mn-Si 5	66.27	32.44	0.18	0.63
Mn-Si 6	77.90	20.60	0.41	0.75
Mn-Si 7	86.39	11.80	0.84	0.78

高周波爐にて熔製して合金試料とした。又鑛滓としては第14, 15, 16表に示す成分の二酸化マンガ、無水珪酸及び燒石灰を原料とし、第21表中 SA-1 の成分のもの、第24表中 SB-1 の成分のもの及び第27表と第29表の如き成分

第 14 表

番 號	成 分 (%)						備 考
	H ₂ O	MnO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
MnO ₂ -1	—	99.31	—	—	—	—	Mn(NO ₃) ₂ より製せるもの
MnO ₂ -2	—	99.56	—	—	—	—	電解によるもの
MnO ₂ -3	3.12	81.45	9.14	1.46	0.34	0.10	
MnO ₂ -4	2.55	84.25	7.92	1.57	0.19	0.04	

第 15 表

番 號	成 分 (%)					備 考
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	
SiO ₂ -1	0.04	0.34	0.13	0.10	—	残り
SiO ₂ -2	0.04	0.17	0.55	—	—	残り

第 16 表

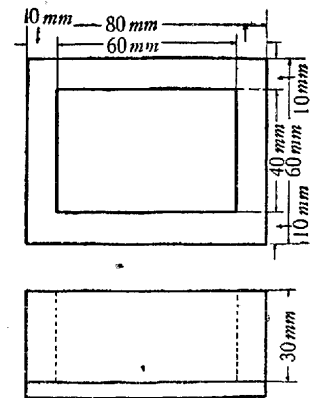
番 號	成 分 (%)					備 考
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	SiO ₂	燒 減	
CaO-1	84.78	2.02	1.72	4.39	6.48	
CaO-2	88.93	1.32	1.46	2.03	5.78	

のものをクロマイトにて裏付せる黒鉛ルツボを用ひてクリプトル爐中で造り、實驗に使用した。

1. 實驗方法

實驗は總て容器として第1圖に示せる如き黒鉛電極より

製せるルツボを用ひ、クリプトル爐で行つた。本實驗に先立ち後述の如く豫備實驗を行ひ、その結果より爐にルツボを装入し爐温を所要の温度に達せしめたる後一定量の塊状合金試料及び鑛滓をルツボ中に入れて蓋をし攪拌することなく合金と鑛滓を一定時間反應せしめたる後、爐外に取出し、第14圖の金型に鑄込んだ。



第14圖 マンガン-珪素系合金と鑛滓の反應實驗に使用せる鑄製金型

2. 豫備實驗

1. 黒鉛ルツボによる MnO₂ の還元 炭素による MnO₂

の還元は約 1,100°C より始まるから、酸化マンガが黒鉛ルツボの如き容器により金屬マンガに還元される可能性があるので、先づその有無を調べた。そのためには第14表の MnO₂-4 を 50g づゝ採り黒鉛ルツボに入れ、60mn, 1,200°, 1,300°, 1,400° 及び 1,500°C に保てる爐に入れて、MnO₂ の還元されるや否やを調べ、第17表の結果を得た。

第 17 表

番 號	温度(°C)	時間(mn)	還元の有無	備 考
MnO ₂ -4	1,200	60	なし	
"	1,300	"	なし	
"	1,400	"	なし	
"	1,500	"	極く少量の金屬細粒あり	50gの MnO ₂ につき約 1g (86.01% Mn, 9.36% Fe)

表より明かなる如く、特に炭素を還元剤として使用せざれば 1,400°C 以下では還元は認められなかつた。1,500°C に於ても僅かに還元金屬を得た程度であることが明かになつた。

2. 黒鉛ルツボに依る鑛滓の還元 本實驗に於ては Mn-Si 系合金と鑛滓の反應による Mn-Si 合金の成分變化を調べるのが目的であるから黒鉛ルツボが鑛滓を還元するやうなことがあつては、本實驗に黒鉛容器の使用は不適當である。そのために第18表に示す如き成分の

第 18 表

番 號	成 分 (%)					還元の有無	備 考
	SiO ₂	MnO	CaO	FeO	其他		
SQ-1	27.57	68.96	—	1.06	2.41	なし	1,400°C-60mn
SP-2	26.74	63.52	4.94	1.29	3.51	"	"
SP-4	29.31	53.09	12.52	0.94	4.14	"	"
SP-7	30.39	37.65	27.59	0.57	3.80	"	"

鑛滓各 50g を試料として黒鉛ルツボに入れ 1,400°C に保てる爐中に 60mn 放置し、同表に示す通り、容器

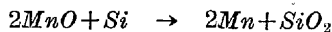
により鑛滓は還元されない事を確め得た。

3. マンガン-珪素合金と鑛滓の反應 以上二實驗により、上記黒鉛容器の使用に支障なきことは明かとなつたが Mn-Si 合金と鑛滓は反應するものなるか、又その程度は如何なるものかをも確めることが必要である。そのため第 28 表中 SQ-4 の鑛滓 50g と第 13 表の Mn-Si 1 50g を一は兩者を塊状のまま、一は兩者を細粉としてよく混合したるものを 1,400°C の爐内に 60mn 放置し、然る後 Mn-Si 合金の成分を検べた。その結果が第 19 表で、之より鑛滓と Mn-Si 合金の間には反應に依り成分の變化があることが知られ、兩者を細粉となしよく混合すれば反應も著しく

第 19 表

番 號	成分(%)				備 考
	Mn	Si	Fe	C	
K-1 (Mn-Si 1)	48.98	50.09	0.85	—	
K-2	69.75	28.75	1.13	—	1,400°C-60mn, 合金及び鑛滓を細粉としよく混合せるもの
K-3	60.54	37.23	1.86	0.02	1,400°C-60mn, 塊状のものを用ひ混合せざりしもの

Mn-Si 合金の Mn 成分増加が大であることが明かになつた。然しこの場合



なる反應により、鑛滓の珪酸度が高くなり、その粘性が増大し、そのため無数の粒状合金が鑛滓中に點在して塊状のものを得ることが困難であつた。それで本實驗に於ては總て塊状合金及び鑛滓試料を用ひることとした。

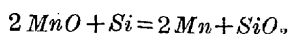
3. 本實驗及びその結果

1. 反應温度の影響 上記豫備實驗結果より先づ反應温度の影響を調べる事とした。このためには第 13 表の(Mn-Si 2) の合金、即ち Si 50.09%, Mn 48.98% のものを 50g と第 21 表(SA-1)鑛滓、即ち MnO 約 50% を含むもの 50g を上記黒鉛ルツボに入れ、1,300°, 1,400°, 1,500°C の爐中で 60mn 兩者を反應せしめた。その結果は第 20 表、第 21 表、第 15 圖及び第 16 圖に示す通りで Mn-Si 合金中の

第 20 表

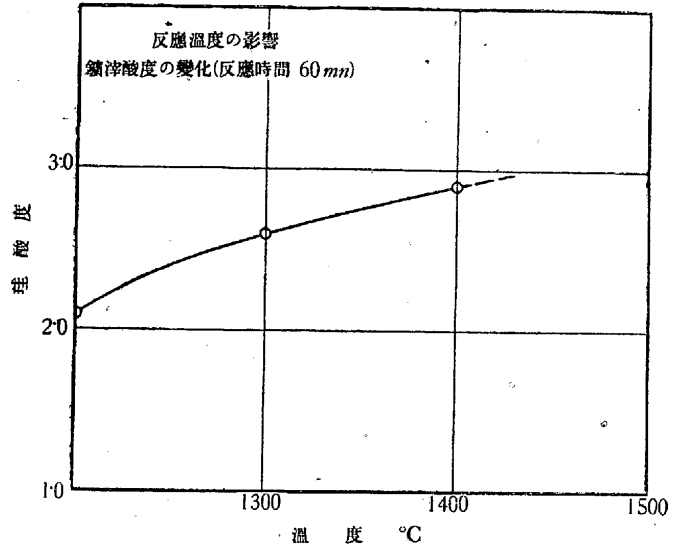
番 號	温度(°C)	時間(mn)	成分(%)		
			Mn	Si	Fe
L-1 (Mn-Si 2)	—	—	46.99	51.90	0.73
L-2	1,300	60	50.06	48.42	0.98
L-3	1,400	"	54.10	44.16	1.32
L-4	1,500	"	57.19	41.12	1.10

Si による



第 21 表

番 號	温度(°C)	時間(mn)	成分(%)			珪酸度
			SiO ₂	MnO	FeO	
SL-1 (SA-1)	—	—	46.52	49.57	1.82	2.1
SL-2	1,300	60	50.97	45.07	1.42	2.6
SL-3	1,400	"	53.47	42.69	1.17	2.9
SL-4	1,500	"	—	—	—	—



第 16 圖 マンガン-珪素合金と鑛滓の反應

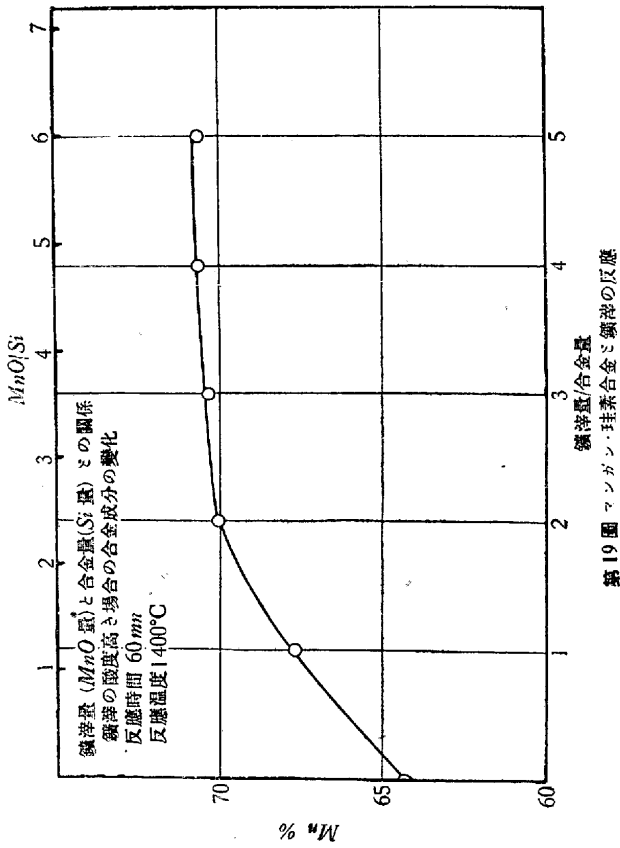
にて MnO は還元され、1,300°C では Mn 50.06% となり温度の高い程多くなつて 1,500°C では Mn 57.19% となつた。又鑛滓は第 21 表の如く反應温度が高い程珪酸度を増して來たが、これは反應生成物たる SiO₂ の増加によるばかりでなく MnO の揮發による SiO₂ の成分増加にもよるものであつた。

2. 反應時間の影響 次には反應時間の影響を調べるため、上記實驗同様に (Mn-Si 2) 合金及び (SA-1) 鑛滓各 50g を黒鉛容器に入れ、反應温度を 1,400°C に一定し、時間を 30mn から 120mn の範圍で 15mn づゝ増し兩者を反應せしめ、第 22 表及び第 23 表並に第 17 圖及び第 18 圖に示す如き結果を得た。是等の結果より、Mn-Si 合金と

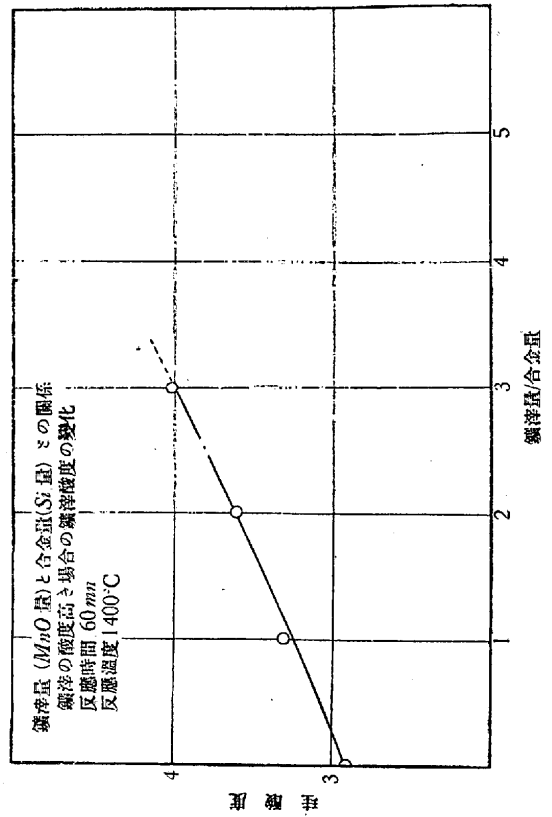
第 22 表

番 號	温度(°C)	時間(mn)	成分(%)		
			Mn	Si	Fe
M-1 (Mn-Si 2)	—	—	46.99	51.90	0.73
M-2	1,400	30	50.02	48.36	1.20
M-3	"	60	54.10	4.16	1.32
M-4	"	90	57.41	40.71	1.36
M-5	"	120	60.70	37.39	1.18

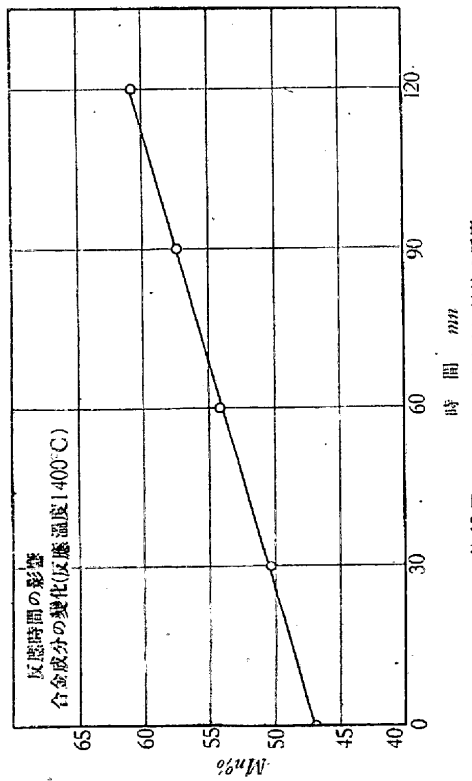
鑛滓の反應は徐々に進行し、始め Mn 46.99% のものが 30mn で 50.02% Mn となり、120mn では 60.70% Mn となつた。即ち時間が経過すると共に MnO の Si による還



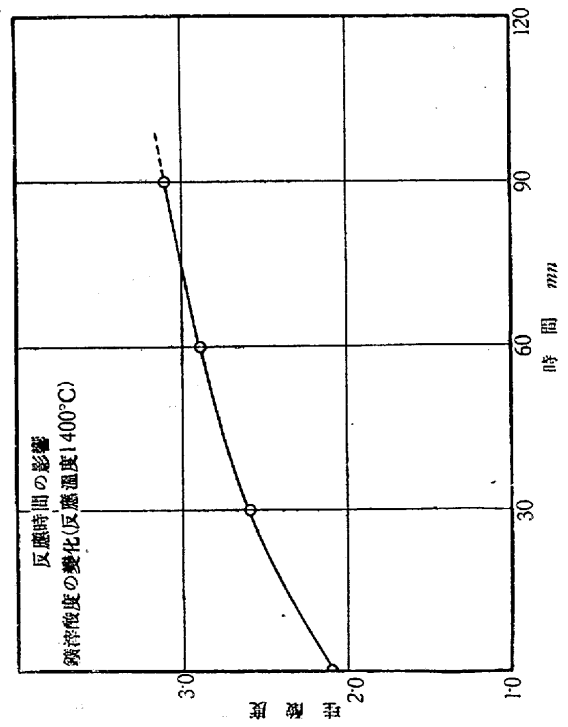
第19圖 マンガン・珪素合金と鋼渣の反應



第20圖 マンガン・珪素合金と鋼渣の反應



第17圖 マンガン・珪素合金と鋼渣の反應



第18圖 マンガン・珪素合金と鋼渣の反應

第 23 表

番 號	溫度 (°C)	時間 (mn)	成分(%)			珪酸度
			SiO ₂	MnO	FeO	
SM-1 (SA-1)	—	—	46.52	49.57	1.82	2.1
SM-2	1,400	30	50.75	44.04	1.58	2.6
SM-3	"	60	53.47	42.69	1.17	2.9
SM-4	"	90	55.65	40.53	0.81	3.1
SM-5	"	120	—	—	—	—

元量が増すことが知られた。又鑄滓は第 23 表の如く MnO が 49.57% から 40.53% に減じ、SiO₂ が 46.52% から 55.65% に増した。

3. 鑄滓量 (MnO 量) と合金量 (Si 量) との関係

Mn-Si 合金と鑄滓の反應に於ける溫度及び時間の影響を明かにする事が出来たので更に鑄滓中の MnO 量と Mn-Si 合金中の Si 量の関係を、高酸性、酸性及び鹽基性鑄滓の 3 場合に就て調べて見た。

(i) 鑄滓の酸性高き場合 鑄滓試料は第 25 表中(SB-1)の成分即ち SiO₂ 52.88%, MnO 41.90%, FeO 1.62% のもので珪酸度が 3 のものである。合金試料は第 13 表中(Mn-Si 3) 即ち Mn 64.34%, Si 34.57% のものを約 30g 採り、之に 1~5 倍量の鑄滓を加へ、60mn 1,400°C の爐中で反應させ、第 24 及び第 25 表、第 19 及び第 20 圖の如

第 24 表

番 號	鑄滓量 合金量	MnO Si	成分(%)		
			Mn	Si	Fe
N-1 (Mn-Si 3)	—	—	64.34	34.57	0.70
N-2	1	1.2	67.70	30.65	1.22
N-3	2	2.4	70.00	28.38	1.16
N-4	3	3.6	70.29	27.80	1.39
N-5	4	4.9	70.61	27.71	1.31
N-6	5	6.1	70.54	27.40	1.58

き結果を得た。第 24 表に見る如く鑄滓量と合金量の比が 1 の時 Mn が 67.70% になり、以上鑄滓量が増し 2.5 倍以上となるも Mn 70% 程度となりて餘り變化がなかつた。即ち高酸性鑄滓と Mn-Si 合金の反應に於ては Si に対し、MnO が 2.5 倍以上存在する時 Mn-Si 合金の Mn 成分が大體一定となつた。一方鑄滓成分の變化を見ると、鑄滓の量を増す程反應後の珪酸度が高くなつて居るが、これは反

第 25 表

番 號	鑄滓量 合金量	成分(%)			珪酸度
		SiO ₂	MnO	FeO	
SN-1 (SB-1)	—	52.88	41.90	1.62	2.9
SN-2	1	55.90	39.27	0.61	3.3
SN-3	2	58.49	37.78	0.78	3.6
SN-4	3	60.32	34.26	1.01	4.0
SN-5	4	—	—	—	—
SN-6	5	—	—	—	—

應の如何に拘らず MnO が盛に揮發するためと思はれた。

(ii) 鑄滓の酸性低き場合 次には鑄滓として第 23 表(SA-1)のもの、即ち珪酸度が略 2 のものを用ひ、合金試料は第 13 表の(Mn-Si 4) 即ち Mn 63.34%, Si 35.41% のものを用ひて同様に 1,400°C に於て 60mn 反應せしめ、第 26 表及び第 21 圖の結果を得た。即ちこの場合、合金中

第 26 表

番 號	鑄滓量 合金量	MnO Si	成分(%)		
			Mn	Si	Fe
O-1 (Mn-Si 4)	—	—	63.34	35.41	0.83
O-2	1	1.40	66.83	31.78	1.01
O-3	2	2.80	68.98	29.26	1.18
O-4	3	4.20	69.78	28.63	1.20
O-5	4	5.60	70.81	27.78	1.00
O-6	5	7.00	70.74	27.80	1.08
O-7	6	8.40	70.63	27.60	1.24

の Si に対し MnO が増すにつれて Mn も増して來たが略 5.5 倍以上存在する時 Mn 約 70% となつて變化なく、酸性高き場合と大體同様の結果となつた。

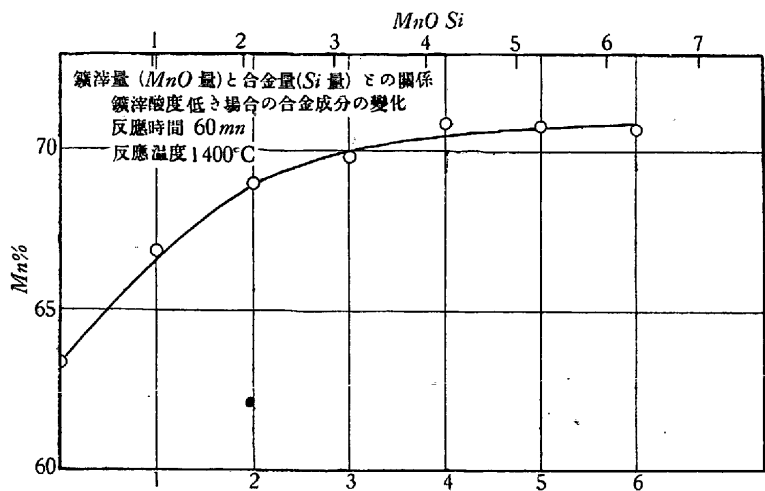
(iii) 鑄滓が鹽基性的の場合 鑄滓が鹽基性的の場合、即ちその MnO 成分が高い場合に就て調べて見た。このためには第 13 表中の Mn 48.98% を含む(Mn-Si 1)を合金試料とし、鑄滓としては第 28 表中の(SQ-1) 即ち SiO₂ 23.12%, MnO 72.27%, FeO 1.42% で珪酸度が約 0.7 のものを同じく 1,400°C で 60mn 反應せしめ、得たる結果は

第 27 表

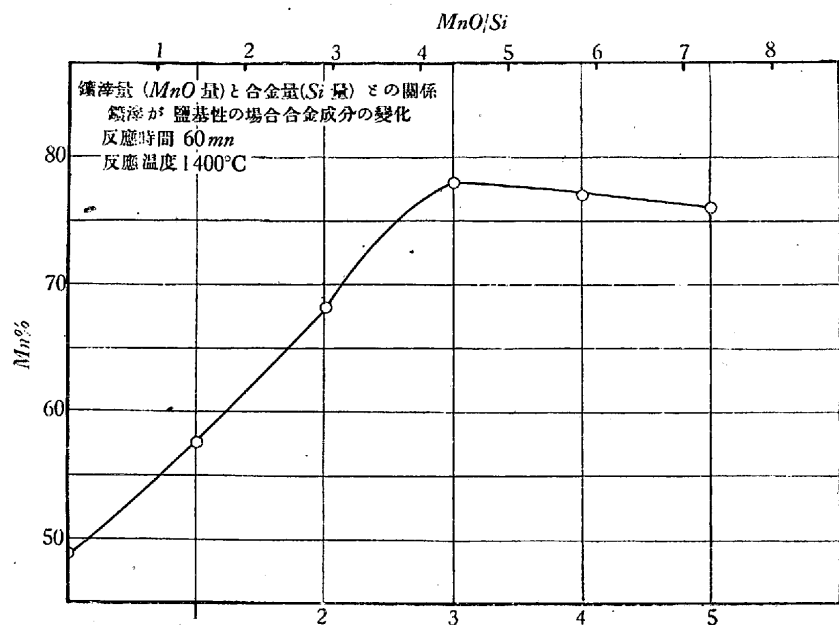
番 號	鑄滓量 合金量	MnO Si	成分(%)		
			Mn	Si	Fe
P-1 (Mn-Si 1)	—	—	48.98	50.09	0.85
P-2	1	1.44	57.46	40.96	1.20
P-3	2	2.88	67.99	30.08	1.48
P-4	3	4.33	77.93	20.48	1.19
P-5	4	5.77	76.83	21.25	1.37
P-6	5	7.21	75.59	22.54	1.26

第 27 表及び第 22 圖に示すやうである。この場合は鑄滓量 = 3 の時に Mn 77.93% で最高であつてそれより鑄滓が増すと Mn が減少して來て居る。

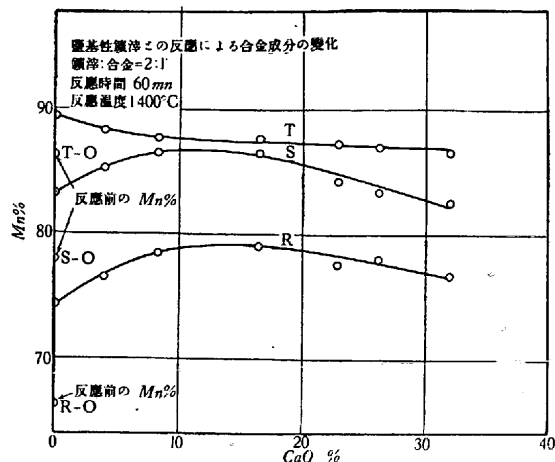
(iv) MnO-SiO₂ 鑄滓に対する CaO の影響 以上に引續き鑄滓中の MnO の一部を CaO で置換したる場合、そのために反應による合金成分變化、はいかなるものかについて實驗を行つた。第 28 表に示す成分の鑄滓と第 13 表(Mn-Si 1)の成分の合金とを鑄滓 2 に對し合金 1 の割合にて黒鉛容器に入れ 1,400°C に於て 60mn 反應せしめ第 29 表及び第 23 圖の結果を得た。之を見ると CaO が多くな



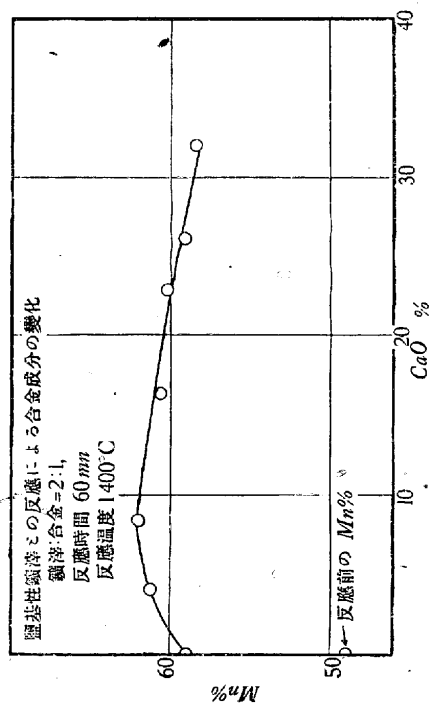
第21圖 マンガン・珪素合金と脱滓の反應



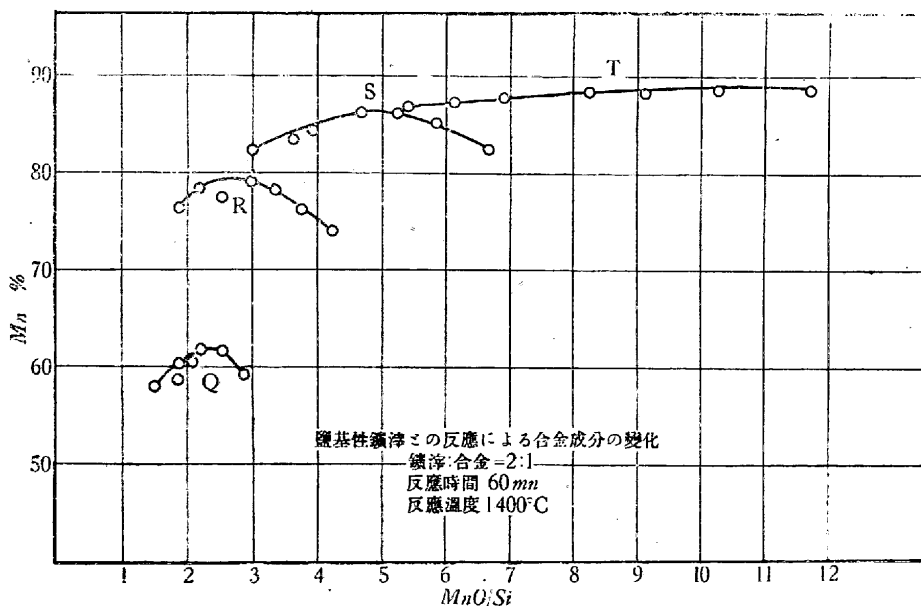
第22圖 マンガン・珪素系合金と脱滓の反應



第24圖 MnO-SiO₂ 脱滓に對する CaO の影響



第23圖 MnO-SiO₂ 脱滓に對する CaO の影響



第25圖 MnO-SiO₂ 脱滓に對する CaO の影響

第 28 表

番 號	成 分 (%)				珪酸度
	SiO ₂	MnO	CaO	FeO	
SQ-1	23.12	72.27	—	1.42	0.7
SQ-2	26.74	63.52	4.94	1.29	0.9
SQ-3	29.59	54.32	11.47	0.97	1.0
SQ-4	29.31	53.09	12.52	0.94	1.0
SQ-5	28.62	49.18	18.26	0.79	0.9
SQ-6	26.36	46.92	22.87	0.42	0.8
SQ-7	30.39	37.65	27.59	0.57	1.0

第 29 表

番 號	鑄滓量 合金量	MnO Si	成 分 (%)		
			Mn	Si	Fe
Q-0 (Mn-Si 1)	—	—	48.98	50.09	0.85
Q-1	2	2.89	58.99	39.28	1.38
Q-2	"	2.54	61.19	37.14	1.16
Q-3	"	2.17	61.77	36.46	1.36
Q-4	"	2.12	60.54	37.82	1.09
Q-5	"	1.96	60.11	38.60	0.93
Q-6	"	1.87	59.02	39.15	1.28
Q-7	"	1.50	58.36	39.99	1.04

第 30 表

番 號	成 分 (%)				珪酸度
	SiO ₂	MnO	CaO	FeO	
SR-1	27.57	68.96	—	1.06	0.9
SR-2	31.08	60.45	3.96	1.23	1.1
SR-3	33.14	54.06	8.27	0.92	1.2
SR-4	30.48	48.69	16.43	0.76	1.0
SR-5	31.94	41.11	22.80	0.83	1.1
SR-6	33.06	36.19	26.11	0.71	1.1
SR-7	32.58	31.28	32.03	0.81	1.0

るにつれて多少 MnO の還元が増し, CaO が 11.47% で最高 Mn% となつた。それ以上 CaO が増すと, 鑄滓中の MnO が減じる結果として MnO の還元も多少減じたがその割合は少なかつた。要するに CaO は MnO の還元を助けると考へられる。更に第 30 表に示す成分の鑄滓 2 に對し第 13 表中 (Mn-Si 5), (Mn-Si 6) 及び (Mn-Si 7) の成分の合金をそれぞれ 1 の割合に黒鉛容器に入れ, 同じ條件の下に反應せしめ, 第 31 表, 第 32 表, 第 33 表及び第 24 圖に示す結果を得た。第 31 表の結果から鑄滓に CaO が

第 31 表

番 號	鑄滓量 合金量	MnO Si	成 分 (%)			
			Mn	Si	C	Fe
R-0 (Mn-Si 5)	—	—	66.27	32.44	0.18	0.63
R-1	2	4.25	74.38	23.47	0.42	1.27
R-2	"	3.73	76.52	21.32	0.75	0.99
R-3	"	3.33	78.58	18.71	1.20	1.01
R-4	"	3.00	79.02	18.10	1.24	1.37
R-5	"	2.53	77.49	19.83	1.03	1.26
R-6	"	2.23	78.03	20.18	0.76	1.03
R-7	"	1.93	76.68	21.17	0.74	0.98

第 32 表

番 號	鑄滓量 合金量	MnO Si	成 分 (%)			
			Mn	Si	C	Fe
S-0 (Mn-Si 6)	—	—	77.90	20.60	0.41	0.75
S-1	2	6.70	83.27	13.63	1.87	0.93
S-2	"	5.87	85.23	11.23	2.17	0.81
S-3	"	5.25	86.48	10.13	2.08	1.02
S-4	"	4.73	86.53	9.76	2.31	0.98
S-5	"	3.99	84.30	13.17	1.83	1.20
S-6	"	3.76	83.41	13.38	1.93	0.76
S-7	"	3.04	82.57	15.09	1.36	0.87

第 33 表

番 號	鑄滓量 合金量	MnO Si	成 分 (%)			
			Mn	Si	C	Fe
T-0 (Mn-Si 7)	—	—	86.39	11.80	0.84	0.78
T-1	2	11.69	89.43	5.22	4.34	0.87
T-2	"	10.25	88.33	6.75	3.72	0.92
T-3	"	9.16	87.70	7.70	3.48	0.80
T-4	"	8.25	87.71	7.66	3.60	0.72
T-5	"	6.97	87.30	8.13	3.44	0.70
T-6	"	6.13	87.01	8.24	3.52	0.86
T-7	"	5.30	86.52	8.92	3.46	0.75

含まれると MnO の還元が著しく助長されることを見る。而して CaO が 16.43% の時が MnO が最も多く還元せられて来たことを見た。併し尙 CaO が増すも, 亦 MnO の還元割合は鑄滓中の MnO の量に比して還元は多く生じて同様の結果となつた。第 32 表は同様の結果であつたが第 33 表の如き Mn-Si 系合金中反應にあづかる Si の含有が少ない場合には CaO のない鑄滓の方が MnO の還元されることが多かつた。尙以上の四つの結果をまとめて第 25 圖に示した。

VII. 總 括

Mn-Si 系, Fe-Si 系, Mn-Fe 系, Mn-Fe-Si 系各合金の炭素吸収量に就て研究を行ひ, 更に Mn-Si 系合金と MnO-SiO₂ 系及び MnO-CaO-SiO₂ 系鑄滓との反應に依り合金成分が如何に變化するか調べた。實驗結果を要約すれば次のやうである。

1. 熔融状態に於ける Mn-Si 系合金炭素吸収量は Si 含有量が少いときは温度が高い程大である。Si 含有量多きものの炭素吸収量は温度の高低如何に拘らず僅少である。
2. Mn-Si 系合金の炭素吸収は極めて迅速であり, 短時間で飽和状態に達する。
3. Mn-Si 系合金の炭素吸収量は Si 含有量の増加と共に減少し, Si 20% 以上となれば著しく僅少となり, Si 35% 以上となれば殆ど皆無となる。即ち Mn₂Si (Si 20.35%)

或はこれより *Si* 含有量大なる合金は僅かに炭素を吸収するが *MnSi* (*Si* 33.81%) 或はこれより以上のものは炭素を吸収しない。

4. *Fe-Si* 系合金の熔融状態に於ける炭素吸収量は *Si* 含有量の増加と共に減少し、*Si* 20% 以上となれば炭素の吸収は殆ど起らない。

5. *Mn-Fe* 系合金の炭素吸収量は *Mn* 側に於て著しく、*Fe* 含有量が増すに従ひ漸減し、*Mn-C* 系から *Fe-C* 系へと移行する。

6. *Mn-Fe-Si* 系合金の熔融状態に於ける炭素吸収量は *Si* 含有量が一定の場合、*Mn* 含有量が増すにつれ増加し、*Fe-Si* 系より *Mn-Si* 系の炭素吸収量の関係に移る。

7. *Mn-Si* 合金と *MnO-SiO₂* 系及び *MnO-CaO-SiO₂* 系鑛滓との反応は反応温度の高い程盛んにして、*MnO* の還元が大である。

8. *Mn-Si* 合金と鑛滓の反応は徐々に進行する。従つて

MnO の *Si* に依る還元は時間の経過と共に増して来る。

9. *Mn-Si* 合金と鑛滓の反応に於て鑛滓の酸度高き場合、*Si* に對し *MnO* が 2.5 倍以上ある時合金中の *Mn* 成分が略一定となる。鑛滓の酸度が低い場合は *Si* に對し *MnO* が約 5.5 倍存在する時合金中の *Mn* 成分が最高となり且略一定となる。鑛滓が鹽基性の時は *MnO* が *Si* の 4~4.5 倍存在する時反応に依る *Mn* 成分の増加が最大であるが、それより鑛滓量が増すと *Mn* が減少して来る。

10. 鑛滓中の *CaO* は *Mn-Si* 合金と鑛滓の反応を促進させる。*CaO* の量が著しく多くなれば *MnO* の減じる結果として多少 *MnO* の還元が減じるがその割合は小である。*Si* 量の少ない *Mn-Si* 合金との反応に於ては *CaO* の無い方が *MnO* の還元が大である。

終りに臨み本研究は文部省科學研究費を以て行ひたることを記して感謝の意を表します。

直接製鋼の方式(I)

(日本鐵鋼協會第 25 回講演大會講演 昭 16. 4. 東京)*

筋 益 太 郎*

ON A NEW DIRECT METHOD OF RAW IRON PRODUCTION

Masutarō Azami

SYNOPSIS:—The direct method of producing iron and steel was introduced, in which the iron ores, especially powdered hematite or magnetite mixed with carbon, were reduced in a long, shallow electric furnace by means of low or high frequency alternate current at high voltage.

This method has been already known as "KOSYUHA DENGKEI Method" and is supposed to be superior to the other kinds of smeltings in the following points:

1. The iron ore charged in the furnace was reduced in a short interval of about 8~15 min., supplying high voltage source to the ends of the furnace, and therefore the impurities included in the steel thus made is perhaps very little.

2. The powdered ores, especially powdered magnetite are more suitable for this method.

3. The reduced agglomerates are taken off from the furnace as soon as the reduction is over, and the other unreduced mixture lies still in the furnace which awaits for the next similar process. Thus the mixture protect the furnace from the thermal corrosion.

In the present paper the theoretical investigation of the aforementioned method was first reported from the aspect of chemical metallurgy.

As any other basic oxides were not added, the reaction was usually operated in the presence of an acidic slag (*MnO-SiO-FeO* system) and therefore phosphorous and sulphur contents of the raw iron were rather high (0.1~0.37% each).

For the purpose of slag formation, other basic oxides as *CaO*, *MnO* were added, and (K_{Mn}), and reaction temperature were calculated according to the Körber and Ölsen's formula of acidic slag.

目 次

I. 緒 言 操作方法について

II. 基礎研究の部

實際條件

(A) からみについて

(1) からみ重量と還元劑量 (2) からみの滓部

(B) 塊鐵について

(1) 塊鐵と還元劑 (2) 塊鐵と鑛石の種類 (3) 塊鐵の形状及び品位について (4) 見掛けの還元率について

(C) 爐中に於ける滓の構成について

(1) *CaO* 添加による還元反應 (2) *MnO* 添加による還元反應 Free Oxides について *MnO* 添加による塊鐵品位の變化 (3) *CaO-MnO-SiO₂-FeO* 系滓の生成

III. 結 言

* 筆者の都合により講演は取止めとなりたり

** 日本高周波重工業城津研究所