

つて容積を増加し混和ガス $1Nm^3$ 當りの熱量は増加する。

2) 混和ガス中の水分及び外部からの侵入空気が著しく潜熱を減少せしめるから充分注意しなければならぬ。

3) 混和ガスは豫熱されて $1200^{\circ}C$ にて $8g/m^3$, $1300^{\circ}C$ にて $15g/m^3$ の遊離炭素を生成し火焰の輻射能は増加するが浮力も増す。

4) 豫熱ガス中の C は豫熱温度が高くても發生爐ガスの $1/3$ に過ぎない。従つて輻射能が少く作業に不便を感ずる。

5) 蓄熱室温度は $1250\sim 1300^{\circ}C$ を適當とす。

6) 火焰温度は蓄熱室温度が上昇するに従ひ熱量の大きいガス程高くなるが $950^{\circ}C$ 以下では熱量の大小は影響しない。

7) 装入時間が $3h$ 以上になると製鋼時間は急激に延長する。

8) 半銑温度が高く装入鑛石量の少いのが良いのであるが、平爐作業には半銑温度の影響の方が大きい。従つて装入鑛石量を少なくする爲に温度を犠牲にして迄半銑の炭素を下げる事は不利である。

9) 製鋼時間を左右する決定的要素は装入時間の短縮にある。

10) 半銑温度の高い事は熔解を順調にし不活動性鋼滓の生成を防止し作業を容易ならしめ爐體の損傷を少なくする。

本試験の結果から理想とする作業条件を次に示す。

装入時間	熔解時間	精鍊時間	製鋼時間
h mn	h mn	h mn	h mn
3 00以内	4 00~4 30	2 00	8 30~9 00

半銑温度 $1300^{\circ}C$ 以上 ガス蓄熱室温度 $1250\sim 1300^{\circ}C$

ガス熱量 $2.100kcal/Nm^3$ 空氣蓄熱室温度 $1150\sim 1250^{\circ}C$

ガス使用量 $7500m^3/h$ 良塊噸當り熱量 $0.820 \times 10^6 kcal$

空氣使用量 $17000m^3/h$ $1h$ 當り良塊噸數 20.0 噸

排ガス中の O_2 4.5%

本研究を行ふに當り種々御指導を賜はりたる小池製鋼課長殿、野口製鋼課長殿、研究所、藤田守太郎殿、又種々御援助下さつた熱管理課、信澤寅雄氏、佐々木專一氏、岡勇氏に深甚なる謝意を表す。又試験期間中平爐作業の指導に當られた木下正氏の勞を多とす。

熔鋼の脱酸に関する二三の研究

(日本鐵鋼協會第 25 回講演大會講演 昭 16. 4. 東京)

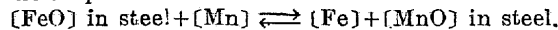
小林 佐三郎*

ON THE STUDY OF THE DEOXIDATION OF STEEL

Sasaburō Kobayasi, Kōgakuhakushi

SYNOPSIS:—(1) Direct deoxidation of molten steel by manganese was experimented, obtaining the following formula for the solubility of MnO , in which the sample had been skimmed from the molten steel with a specially designed quartz apparatus and quenched immediately in mercury, and the MnO and FeO in the steel had been analysed by the alcoholic iodine method:—

Solubility of MnO (%) = $1.5 \times 10^{-4} t^2 - 0.198$. For instance about 0.05% MnO dissolves at $1650^{\circ}C$ and the following deoxidation equilibrium:



(2) In case where silicon was added to the molten steel, an acidic SiO_2 evolves, absorbs MnO and floats off. Therefore the abovementioned equilibrium disjoins, causing the reaction to the right alone. In other words, in case of the coexistence of silicon even the small quantity of the manganese content participates in deoxidation, being effective to the elimination of SiO_2 . In practice, a sample was taken with a vacuum sampling vessel from the molten steel at the deoxidation period in the acid open hearth refining, the analysis of which yield an extremely slight quantity of SiO_2 as the deoxidation product.

(3) A considerable amount of $Fe-Si$ or $Si-Mn$ was added to about 2kg of the molten steel with 0.2% Mn and solidified within some minutes. From the results of a number of such experiments, it was found that steels with above 0.35% Si contain below half amount of the silicate inclusion when compared with those with about 0.20% Si . Similar results were obtained in the melting test on a larger scale.

(4) It is presumed therefore that, the deoxidation degree of the molten steel may be improved and the silicate inclusion of ingots may be lessened by suitably utilizing the method of adding considerable amount of silicon to the molten steel with above 0.2% Mn .

I. 緒 言

熔鋼の精鍊法を改良進歩させるには實地作業と物理化學

的研究とが緊密に調和協力しなければならぬことは今更
言を要しないところであるが、後者の物理化學即ち化學冶
金的的研究は一般に高温度であるから實驗装置や測定法が極

* 日本製鋼所室蘭製作所

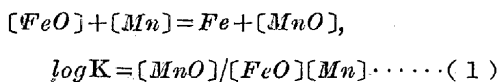
めて困難なる爲にその發達は不充分で今後の開拓に俟つべきものが甚だ多い。例へば最も普遍的な脱酸劑であるマンガンを珪素を熔鑛に加へたときも MnO や SiO_2 の溶解度が判明してゐないから、實際の場合の脱酸機構を究めたり脱酸生成物の除去即ち砂疵減少の重要問題などを満足に處理することが出来ない。又爐内熔鑛に實在する非金屬介在物は如何なるものであるかも従來の試料採取法が不適當なる爲に誤れる判断を下し易く、勢ひ製鋼作業法を正當に發達させる途を塞ぎ勝である。

依つて先づ熔鐵をマンガンを脱酸する實驗を行ひ熔鐵中には稍々多量の MnO を溶解することを測定して熔鋼内に於けるマンガンの直接脱酸に関する新しい資料が得られた。次に爐内熔鋼に實在する介在物を特別の試料採取法で試験したところ、従來の測定法に比して SiO_2 の含量は甚だ僅少なことを確め、その原因が熔鋼内に共存する少量の Mn が MnO を生成して SiO_2 を豫想以上に浮揚せしめて居ることが判つた。

以上の事柄により適量の Mn を含む熔鋼に稍々多量の Si を加入すれば脱酸は良好に行はれると共に熔解 MnO の生成を誘起してその生成物も速に浮揚し SiO_2 の少き鋼塊を得られることを推論してこれを實際の試験で確め、進んで強制脱酸法を適切に活用することが今後熔解法を進歩させる一手段なることを知つたので茲にそれ等の經過を報告する次第である。

II. MnO の溶解度とマンガンによる脱酸

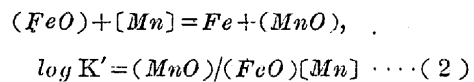
マンガンは熔鋼の精鍊に最も多く利用されてゐるので、その基礎となるべき脱酸平衡に就ては多數の人が研究してゐる。而してマンガンの脱酸の第一義的反應は(1)式の如き直接脱酸であるが、この平衡は測定の大困難なる爲に従來の實驗では信頼し得る結果を得てゐない¹⁾。



茲に [] 内は熔鋼中の含量を % で示す。

従て Mn の脱酸により MnO と FeO とより成る混合滓が分離し結局に於てこの熔滓と熔鋼とが平衡をなすものとして、(2)式の反應を多數の人々が實驗室的に或は平爐作業の實績等から研究した。但この場合滓中の遊離 FeO 並に MnO は熔鋼中の FeO , MnO と夫々分配率に従て平衡し

てゐるものとする。又 () 内の酸化物は滓中の含量を示す。

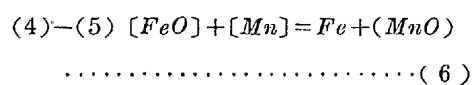
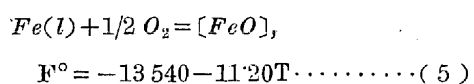
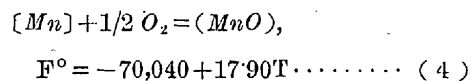


(2) 式の測定値は多くの人が殆ど一致した結果を示してゐるので J. Chipman²⁾ はその平均値として(3)式を導いた。

$$\log K' = 6,595 \cdot 8 / T - 3 \cdot 16,$$

$$F^\circ = -30,200 + 14 \cdot 46 T \dots (3)$$

H. Schenck³⁾ はこの(3)式の値と分配率の式を組合せて夫々の Mn 量に對する鋼中の FeO を算出したが J. Chipman は自分が測定した(4),(5)式を組合せて(6)式の平衡恆數を導き(2)式と(6)式の値を使用して熔鋼中の一定 Mn 量に對する鋼滓中の MnO 並に鋼中の FeO を計算して Mn の脱酸限を定めた。

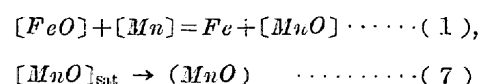


$$F^\circ = -56,500 + 29 \cdot 10 T,$$

$$\log K'' = 12,340 / T - 6 \cdot 35$$

佐野博士⁴⁾ は化學熱力學的數値のみを用ひて理論的に Mn の脱酸限を求めたところ Chipman の實驗的數値を極めて良く一致することを確め Mn の脱酸に関する従來の研究を手際良く纏めてゐる⁵⁾。

以上が現在迄に行はれた Mn 脱酸限の研究であるが、これは結局熔鋼と熔滓との二相平衡が成立した場合であつてこの平衡に達する以前に於て(1)式の如く均一相内に於ける脱酸が起り、次で MnO がその條件に於ける熔解限を越して後に(7)式の如き MnO 含有滓が異相として析出し遂に平衡に達するものと考へられる。



特に強制脱酸を行ふ場合は異相平衡に達し難いので(1)式の脱酸反應を考慮しなければならぬが實際問題として、

²⁾ Chipman, J.: Trans. A. S. M. 22 (1934) 385

³⁾ Schenck, H.: Phy. Chem. Eisenhüttenproz., Bd II (1934) 203

⁴⁾ 佐野幸吉: 日本金屬學會誌 2 (1938) 431

⁵⁾ 佐野幸吉: 日本金屬學會誌 4 (1940) 講義 14

¹⁾ Oberhoffer, P. and H. Schenck: Stahl u. Eisen 47 (1927) 1526

どの程度重要視すべきであるか否かは MnO の溶解度の大小に左右されるのである。 MnO の溶解度が極めて微量で無視し得るものならば Mn の脱酸により直に異相としての MnO が生ずるものとして従来の脱酸平衡を利用し得るが、若し MnO が相当量溶解し得るときは溶鋼内に於ける (1) 式の脱酸平衡を知らなければならぬし且溶解してある MnO の挙動に深甚なる注目を拂ふ必要を生ずる。

然るに今迄 MnO の溶解度を実験した文獻が見當らぬのは必ずしも MnO の溶解度を無視してゐるのでは無くて實驗が困難である爲と思はれる。而してこの實驗を行ふには鋼中の MnO を正確に分析する方法を得ると共に熔鋼の冷却過程に於て新に生成される MnO を出来るだけ阻止する實驗法を採ることが必須條件である。筆者はこの二點に就て種々の工夫を行ひ大體に於て満足し得る方法を得たので次に述ぶる如き實驗を行つたのである。

1. 實驗方法

1. 電解鐵試料 實驗すべき熔鐵中には酸素と反應を起し易い C, Si, P, Cr 等は出来るだけ微量であり又 MnO の分析に影響を及ぼす P, S 等も僅少でなければならぬ。その爲には市販の純鐵と稱するものは不満足であつたので特に海綿鐵製の精製鋼を陽極としてクロライド法による電気分解を行ひ次の如き純鐵を作つて試料とした。

C = 痕跡, Mn = 痕跡, $P = 0.003$ 以下

$S = 0.002$ 以下

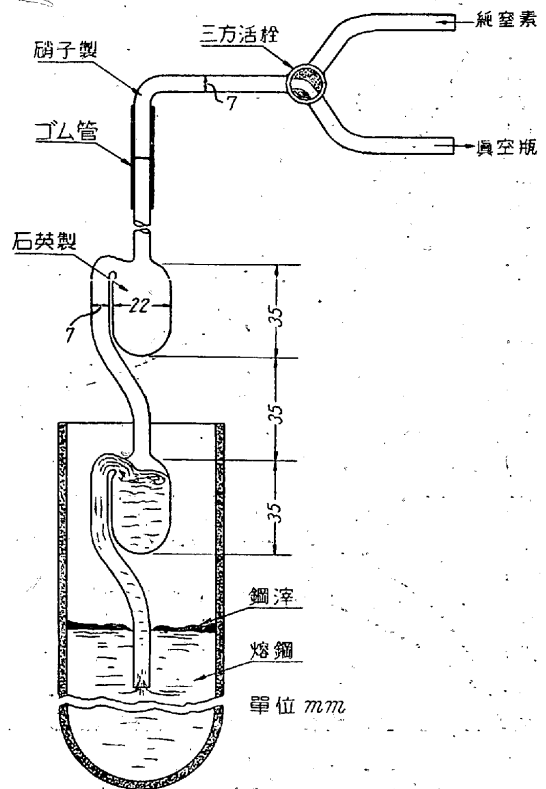
2. 熔解法 徑 50 mm, 高さ 200 mm の東京電氣製のマグネシアルツボをタンマン爐に入れ豫め 1700°C 以上に數時間加熱して充分に焼成、緻密になしたる後試験溫度附近に下げ電解鐵試料約 600 g を少量の酸化鐵と共に装入し空氣を送入しながら酸化性雰囲気中で熔融する。熔解後約 20 min 経過したる後溫度を光高溫計で測定し直に第一回の試料を次記の方法で採取する。

次に少量の金屬マンガンを投入して能く攪拌し 5~10 min 同一の溫度に保持したる後第二回の試料を採取する。この方法を繰り返して Mn 含量を 1% 以上に至らしめ、その間に約 6 回の試料を採取してその溫度に於ける一組の脱酸試驗としたのであるから、熔解の諸條件は略一定に保つて唯 Mn 含量のみを變化せしめ得たのである。

3. 試料採取法 試料採取法はこの種の實驗に於ける最も重要なる操作であつて、試験溫度に於ける熔鋼中の FeO と MnO がそのまま變化せずに分析試料とならねばならぬ。その爲に採取熔鋼が空氣に接觸せずに急冷される

やうに留意した。

即ち第 1 圖の如く透明石英を以て盲腸式の容器數箇を連結して作り上端を三方コックで窒素瓶及び真空瓶に連なるやうにした。試料採取に際しては豫め酸素を除去したる窒素ガスを導入して空氣を追ひ出し、引續き少量の窒素を送つて空氣の侵入を防ぎ乍ら容器の先端を熔鋼面に達せしめる。次に窒素の導入を中止して、そのまま石英先端を熔鋼の中心部に達せしめたる後コックを廻して徐々に真空瓶に接続し器内を減壓する。器内を減壓するに従ひ熔鋼は石英



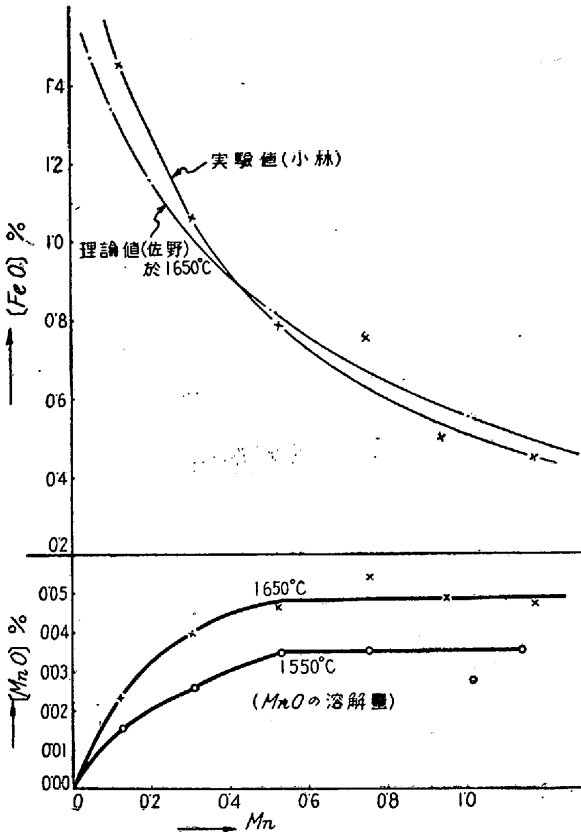
第 1 圖 試料採取容器

管より吸ひ上げられて盲腸部を満たすので、再び窒素を送り乍ら熔鋼から引上げ別に準備したる水銀槽（水銀量約 10 kg）中に手早く没入させて急冷する。冷後盲腸部の上部細管を切断し盲腸部を破碎して試料を採り出すもので一回の試料採取量は約 60 g である。

4. 分析方法 採取試料に就ては C, P, S 等を普通の化學分析法で分析し又別にヨードアルコール法で FeO と MnO を分離定量した。このヨードアルコール法に依れば MnO も略完全に定量出来ることを確めたがアルコールの純度、空氣中の酸素及び水分等の混入防止に細心の注意を要し且鐵中の共存成分に就ても考慮しなければならぬ。依て本法の詳細に關しては別に發表する。(9)

2. 實驗成績

一貫した実験としては 1550°C と 1650°C の二つの場合に就て酸素多き熔鐵にマンガンを加へて行くのを實施し又別に飛び飛びに検索試験を行つた。Mn 多き熔鐵へ酸化鐵を加へる実験は條件が厄介なので不定値を得易いが大體の傾向は同程度であつた。温度は學振制定の補正法を施した光高温計で注意深く測定し實際的に略一定に保ち得たが尙士 10°C 位の偏差はあるものと考へる。鐵中の C は次第に増すが 0.05% を越したものは無い。



第2圖 Mn 脱酸の實驗値

實驗結果の要點を圖示すれば第2圖の如くである。

3. MnO の溶解度とマンガンの脱酸に就て

第2圖に示す如くかゝる實驗が困難なる割合に比較的良好なる成績を得て居る。鋼中の FeO は略理論値に近似してゐるがこの場合特に注目すべきは MnO であつて熔鋼には無視出来ない量の MnO を溶解することが判つた。

即ち熔鋼中の MnO 溶解量は初め Mn 含量の増すに従ひ次第に増大するが Mn 約 0.4% 以上に於ては略一定値となり温度が上昇して初めて溶解量も増加する。この一定値になつた點を MnO の最大溶解量とすればこれは直に溶解度を示すものである。

MnO 溶解度… 0.035% (1550°C), 0.050% (1650°C)

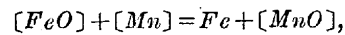
この溶解度が製鋼温度範圍では温度に對して直線關係の

ものと假定すれば一般に (8) 式を以て表すことが出来る。

$$MnO \text{ 溶解度, } (\%) = 1.5 \times 10^{-4} t^{\circ} - 0.198 \dots (8)$$

以上が MnO の溶解度に関する最初の實驗値と考へるが最近梅澤氏⁷⁾ はこれを推定して居り、結果に於て本質測値に近いのは注目すべきである。

次に第2圖に示す如く Mn 0.4% 以下に於ては MnO の溶解量は Mn 含量に比例してゐるのでこの範圍に於ては熔鋼内に (1) 式の平衡が成立すべきことになり、その恒數を概算すれば次の如くなる。



$$K = [MnO] / ([FeO][Mn]) \dots (1)$$

K の値 0.18 (1650°C), 0.14 (1550°C)

但この値は實驗回数も少く [FeO] も從來の理論値を用ひたものであるから概略値として利用すべきものである。更に Mn が 0.4% 以上になれば熔鋼中の MnO は飽和値に達するから [FeO][Mn] = k となり酸素量は單に Mn 量のみ比例すべき筈である。

何れにしても熔鋼は稍多量の MnO を溶解する能力を有し (1) 式の反應平衡を保たんとするものであるから、若し適當の方法でこの溶解 MnO を除去すれば反應は常に右行となり平衡に達することは無い。つまり多少なりとも Mn が存在する間はその含量に關係無く脱酸が進行することになる。

例へば Mn を含む熔鋼へ Si²⁺ を添加して SiO₂ を生成せしめれば、強酸性たる SiO₂ は MnO を吸収して析出するので熔鋼相内の MnO を減じ、これを補給せんとして新に Mn の脱酸が起て来る。然し Si の脱酸が止んで MnO を吸収すべき活性 SiO₂ が消失すれば Mn の脱酸も休止することになるから、この場合の Mn 脱酸限は全く Si の脱酸力と MnO 吸収力即ち珪酸マンガンの解離力に支配されることになる。從來單に Mn と Si の脱酸力の比較から鋼中に附加すべき Si と Mn の比率を定めんとする傾きもあるが上記の反應を考慮するときは餘り妥當なものとは見られない。介在物除去の目的から言へば脱酸の結果析出する SiO₂ がどの程度の MnO を吸収すれば容易に浮揚するかが重要である。この意味から Mn 脱酸の實用的作用を検討するには爐内熔鋼に實在する介在物並に Si との共同脱酸による生成物の浮揚狀況を知ることが緊要である。

III. 熔鋼中の非金属介在物

⁷⁾ 日本金屬學會第 10 回講演大會講演 (昭和 16 年 11 月)

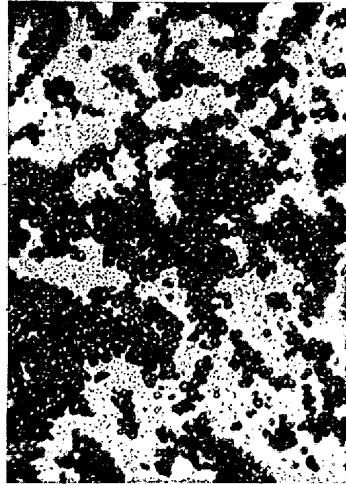
⁷⁾ 梅澤光三郎, 鐵と鋼 25 (昭 14) 639

A: 差物期の鋼浴試料より抽出した
介在物
{ 無定形介在物
球状介在物



×150

B: 差物直前の試料より抽出した球
状介在物のみを示す



×450

C: 差物前の試料に球状介在物の含
有されてゐる状態



×850

第3圖 普通採取法による熔鋼の介在物

脱酸とは熔鋼中に主として含有される FeO を除去することであるが、その手段としては一般に鋼に溶け難い他の酸化物に変化させて除去する方法が多く採られてゐる。かかる酸化物中 SiO_2 又は Al_2O_3 を主成分とする非金属介在物が最も問題となるので、近年特に製鋼過程の鋼中に含まれてゐるこれ等の介在物を測定してその消長を考究することが盛んに行はれてゐる。然るに Mn, Si, Al 等の脱酸剤は温度の降下する程その脱酸率が向上するものであるから若しこれ等の脱酸剤を含有する熔鋼をそのまま凝固させるときはその冷却過程に於て新に SiO_2, Al_2O_3 等の酸化物が生成してその一部が固鋼中に含有されるから、この試料に就て介在物を測定しても實際に爐内熔鋼が含有してゐた介在物を知ることは出来ない。

従つて熔鋼に實在する介在物のみを測定するには特別の試料採取法を考案する必要があるが、實際問題として相當厄介なことであるから今迄本件に關して見るべき報告がなされてゐない。筆者も未だ簡易なる良法を見出すに至らないが検索的方法を採用することにより熔鋼の眞の介在物と従來法による介在物との定性的検討を行ひ、以て當面の脱酸問題を進める指針を得たのでその概要を述べてみる。但本實驗は酸性平爐熔鋼に就て行つたものであるから Si を含有しない鹽基性鋼の場合には多少趣きを異にするであらう。

1. 普通採取法による熔鋼の介在物

鋼中の介在物を測定する方法に就ては數多く研究されてゐるが最も廣く實用されてゐるのは硝酸法による珪酸鹽定

量法である。この方法は固鋼に對する分析法であるから、適當なる固鋼試料にする必要があるので通常は熔鋼の一部を試料匙で汲み取り小型のケースに鑄込んで凝固せしめた後小片に切斷して分析に供してゐる。筆者も永年この方法で精錬中に於ける非金属介在物の消長を研究し特に酸性平爐に於ては稍詳約なる報告を發表してゐる⁸⁾。

扱つかゝる方法で分析した介在物がどのやうな形のものであるかを示せば第3圖Aの如くで、不定形の稍大なる介在物と微細なる球状介在物とが混合したもので球状は脱酸生成物が熔鋼から析出したものと觀られる。而して球状介在物の主成分は SiO_2 であつて酸性平爐熔解に於ては差物直前が最も多く含まれてゐる。第3圖Bは球状のものを集めた圖でありCはそれが鋼試料中に夾雜されてゐる状況を例示したものである。

上述の如く球状介在物は差物前に最も多く含まれ、その形も直径 0.005 mm 内外の微細であるから、これを熔鋼から浮揚させるには相當の時間を要する筈であるが實際には珪素、マンガン等の強制脱酸剤が附加された差物後期の熔鋼に於ては急激に減少して行くものである。従つてこの微細なる球状介在物が減少する方法を考究することは脱酸遂行並に砂疵輕減の基になるのであるが、最近に至りこの球状介在物の大部分は爐内熔鋼に實在してゐたものではないことが推定されるに至つたのでその概要を述べよう。

先づ熔鋼の酸素(主として FeO)を測定する方法として

⁸⁾ 小林佐三郎：鐵と鋼 22 (昭 11) 9 號, 686

アルミニウム法が多く採用されてゐるのは周知の通りである。つまり熔鋼を汲み採りこれにアルミニウムの多量を附加して $FeO + Al \rightarrow Al_2O_3$ なる反應を起させて凝固せしめたる後鋼中の Al_2O_3 を分析して熔鋼中の FeO を逆算するのである。このアルミニウムは脱酸力強大であるから介在物としての SiO_2 も還元し得るではあらうが、極く短時間で異相として存在する SiO_2 を全部還元することは至難である。然るにアルミニウム法を施した試料中の SiO_2 は通常極めて微量で 0.008% 以下である。普通法により介在物としての SiO_2 が 0.040% 以上もある場合も、或は 0.015% の如き低き場合も、これ等をアルミニウム法で試料採取を行へば等しく 0.008% 以下の SiO_2 を含むに過ぎない。従て熔鋼中には果して普通法で測定される程の SiO_2 を含有するであらうかとの疑問を生ずる。

次に同じ差物前の熔鋼でも一般に C 少く FeO の多い熔鋼は、然らざる熔鋼に比し常に普通法による介在物分析値(主として SiO_2) が大きくなつてゐる。その適例は第 1 表の通りである。

第 1 表 差物前介在物量比較

熔解符號	C	Si	Mn	[FeO]	普通法による介在物分析値(%)
A	0.18	0.08	0.09	0.090	0.034
B	0.34	0.08	0.09	0.065	0.016

球状介在物は SiO_2 が主成分であるから若し酸素多き熔鋼ならば鹽基性たる FeO と結合し凝集浮揚して介在物は減少すべき筈であるが実際には常にその逆である。尙鹽基性平爐の差物前の如く Si を含まぬ熔鋼は FeO が多量でも球状介在物は殆ど分析に現れて來ない。つまり FeO と同時に Si をも含有する熔鋼の場合だけが多量の球状介在物を示し而もその形が微細で揃つてゐるところを觀れば、或る特定の時期即ち試料凝固の時期に急に生成するものではなからうかと思はれる。

かくの如く熔鋼試料に多量に含有される球状の介在物が爐内熔鋼に實在したもので無くて採取試料が凝固する際に生成するものとすればその凝固の遅速により介在物含量が相違する筈である。依て熔鋼試料を汲み出し一部を 20×100 mm の丸型銅ケースに注入して急冷し残りを 80×120 mm の丸型鐵ケースで稍緩徐に凝固せしめて兩者の介在物量を分析したところ、多くの場合に銅ケースで急冷したものは鐵ケースに比して僅少を示し、凝固法の遅速が介在物含量に顯著なる影響を與へることが判明した。その一例は第 2 表の如くである。

第 2 表 凝固法の相違による介在物量の差異

試料採取時期 (酸性平爐)	凝固用ケース	介在物分析値 (%)
差物前	20 mm 銅ケース	0.0208
	80 mm 鐵ケース	0.0345
出鋼前	20 mm 銅ケース	0.0093
	80 mm 鐵ケース	0.0118

第 2 表と同様の實驗を種々の試料採取法で試みるとその度毎に介在物含量が相違することが知られたので、これ等を總括して、我々が今迄測定してゐた爐内熔鋼の介在物は眞に實在してゐるもののみを擷んでゐたのではないと推定される。

2. 爐内熔鋼に實在する介在物

前項の實驗により熔鋼試料に就て從來測定してゐた介在物中には熔鋼が凝固する迄の間に急に出來たものが多量に含まれてゐることを知つた。つまり FeO と Si を含有する熔鋼を爐外に汲み出せば、温度の降下するに従つて珪素による脱酸率が向上して $FeO + Si \rightarrow SiO_2$ なる反應が進行して新に微細なる介在物が作られ、その大部分は浮揚せず鋼中に残留して見掛上熔鋼中に含まれてゐた介在物として測定される。

Si の脱酸平衡に對する温度函数⁹⁾ は大きな値であるから高温の熔鋼と低温の熔鋼とでは珪素による脱酸率が著しく異なる。従つて FeO と Si を共存する高温熔鋼は特別の凝固法を考案しない限り $FeO + Si \rightarrow SiO_2$ なる反應を完全に阻止することは出來ない。この反應が阻止されなければ爐内熔鋼に實在する介在物のみを認知することは不可能である。

$FeO + Si \rightarrow SiO_2$ なる反應を阻止する一方法としては鋼中の FeO を Si で脱酸され難い他の形に變化させることである。筆者等が曩に考案した真空採取器¹⁰⁾はこの酸素の一部を $FeO + C \rightarrow CO$ なる形に變化させるので、本目的にも有望なる一方法であるが未だ完全に FeO を CO に變化させ得ない憾みがある。依つてこの採取器を次第に大型にして行つたところ略目的を達し得るに至つたが石英管が不足したので結局 Hare, Peterson 及び Soler¹¹⁾ が考案した鐵製真空採取器を実施することにより $FeO + C \rightarrow CO$ なる反應を實際上完結させることが出來た。装置の概要は第 4 圖の如くである。

第 4 圖は管の内徑や密封法等に於て Hare 等の方法と多

⁹⁾ 柴田善一、田尻惟一：鐵鋼協會講演大會(昭 16-4 月)講演

¹⁰⁾ 小林佐三郎、木村熊太郎：鐵と鋼 25(昭 14) 3 號, 202

¹¹⁾ Hare, W., L. Peterson, G. Soler: Trans. A.S.M. 1939, 889



第4圖 真空採取器

少異なるが試料採取要領は殆ど同様である。即ち約4kgの熔鋼を試料匙で汲み出し熔滓を拂ひ除けて直に銅板で密封せる鐵管の先端部を没入させて真空管内に熔鋼を吸引す

る。管内の真空容積は大きい(約2l)から吸引された熔鋼は常に減壓状態で冷却、凝固を了ることになりその間に $FeO + C \rightarrow CO$ なる反應が能く進行して FeO が Si と反應する機會を實際上阻止することが出来た。

本法を酸性平爐の差物直前の熔鋼に適用した實例は次の通りである。

熔鋼成分 $C=0.18$ $Si=0.08$ $Mn=0.09$

真空試料採取量……………約 1.17 kg

CO ガス析出量…………… 310 cc

CO ガスを FeO に換算すれば……………0.084%

別にアルミニウム法で測定せる FeO

…………… 0.091%

即ちアルミニウム法に依る FeO が略正しいものとするればその殆ど全部が CO として析出したことになる。従つて FeO は凝固の際に Si と反應して SiO_2 を作る虞は防止されたのである。依つてこの真空採取試料に就て珪酸鹽介在物を分析しその結果を従來の普通法試料と比較したところ次の如く顯著なる差異がある。

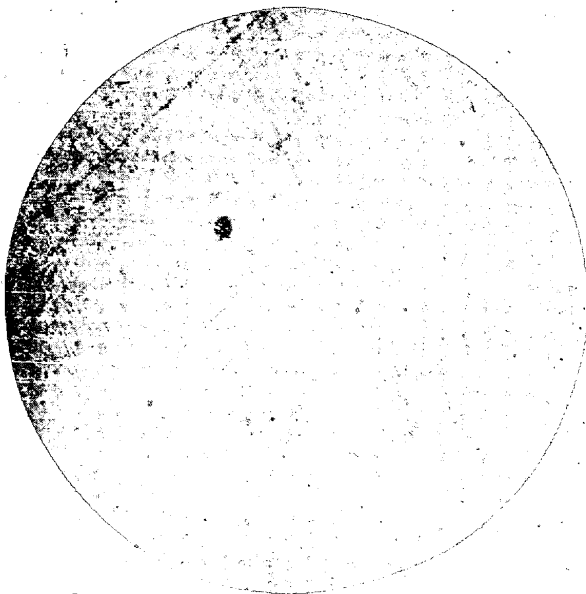
真空試料の介在物含量 0.009%

普通法試料 " " 0.036%

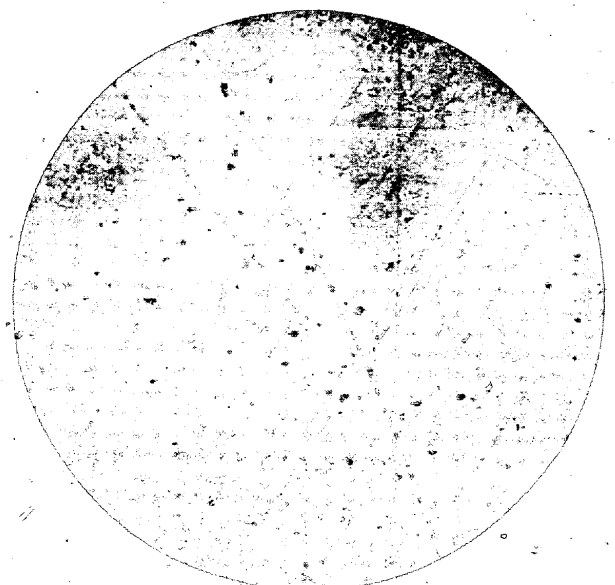
摘出した介在物を檢鏡するに前者は主として不定形介在物より成るに反し後者はその外に多數の微粒介在物を含有してゐる。鋼試料の介在物をそのまま顯微鏡で比較しても第5圖の如く真空試料の清淨なことが判然してゐる。

以上の實驗により爐内熔鋼中に實在する介在物は今迄の

A: 真空試料



B: 普通試料



第5圖 固鋼試料の檢鏡比較

測定で推定してゐた程多量に存在しないことが明かになつた。即ち爐内熔鋼に實在する介在物の主なるものは爐床、装入材料等より混入した不定形介在物や Al_2O_3 系のもので脱酸生成物としての SiO_2 は微量である。従來の測定法で認知されてゐた球狀 SiO_2 は試料凝固の際に FeO が共存する Si と反應して急に生成されたものであることが判明した。熔鋼に實在する介在物が少いことは脱酸生成物としての SiO_2 が豫想以上に浮揚し易いことを意味するものでその原因は MnO の共存即ち Mn の共同脱酸の効果に因るのである。

3. 介在物の減少法

前項の試験により従來の方法で熔鋼試料を採取して測定してゐた介在物中には、凝固の際に急に出來たものが多量に含まれてゐて眞に爐内熔鋼に實在してゐたものは不定形介在物を主體としたものであることが推論されるから、熔鋼の介在物減少の目標は次の如くなる。

イ) 装入材料、爐床その他より混入する固形介在物の除去。

ロ) 熔鋼中の FeO 含量を豫め出來るだけ減少せしめて凝固温度附近で脱酸の起らぬやうにすること。

このうち本報に於ては(ロ)を考究してみよう。

先づ差物前の熔鋼に就て考へるに酸性平爐では普通 0.08% の Si を含有する。熔鋼中にはこの Si と平衡する FeO を含有するものと假定して、その含量を Chipman の算出した遊離エネルギー式から 1680°C の場合に就て計算すれば約 0.10% となる。この値は低炭素熔鋼に就てアルミニウム法で實測した値と極めて近似してゐる。

扱てこの熔鋼を汲み出して凝固させたとすれば凝固温度たる 1530°C 附近に於ける珪素の脱酸限迄 FeO が減少する筈でその値は Si 0.08% と假定すれば 0.02% である。つまり $0.10 - 0.02 = 0.08\%$ の FeO が凝固迄の間に脱酸されなければならぬ。脱酸生成物が全部 SiO_2 とみれば 0.08% の FeO は 0.033% の SiO_2 に相當し、これがそのまま鋼中に残留すれば凝固した鋼中の全介在物は

$$\text{熔鋼に實在せるもの} (<0.01\%) + 0.033\% \approx 0.040\%$$

となる。従來の測定法による分析例も 0.030% 前後が通例であるから上記の如く凝固の際に生成される SiO_2 が著しい原因をなしてゐる。

次に出鋼直前の熔鋼の場合は Si が 0.2% 前後であるからこれと平衡すべき FeO 含量は約 0.06% と計算されアルミニウム法による實測値もこの附近である。この熔鋼を

汲み出して凝固させれば 1530°C 附近に於ける珪素の脱酸限即ち 0.015% 迄 FeO が減少すべき筈である。つまり $0.06 - 0.015 = 0.045\%$ の FeO が減少すべきでこれを全部 SiO_2 とみれば 0.019% となる。實際の分析値も普通 0.01~0.02% であるからこの場合にも熔鋼中の FeO が凝固迄の間に SiO_2 に變化して固鋼中の介在物の主要なる根源になることが判る。

以上のことから推論すれば、鋼塊中の介在物含量は明らかに熔鋼の酸素含量に支配されるから鑄込前迄に極力 FeO 含量を低下させることが緊要である。換言すれば熔鋼の脱酸と鋼塊の介在物減少とは殆ど同一の問題である。

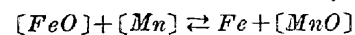
IV. 強制脱酸による介在物の減少

前節の試験により鑄込前迄に熔鋼中の酸素を減じて置くことが鋼塊の介在物軽減に密接な關係を有することが明らかにされたが、従來も略同一の觀念で精鍊法の改善が行はれて來たことは言を俟たない。例へば精鍊末期の鋼滓の酸化性を減するやうに努めたり、 C や Mn の過度に低下することを防止したりするのもその重要な手段である。更に珪素及びマンガン等を投入して仕上脱酸を行ふことも緊要なことであつて、これ等を適切に行ふことが介在物減少のみならず一般に優良鋼塊を得る道である。

然るに一步進めて脱酸を良好ならしめようとするには従來と違つた方法も考究する必要がある。例へば取鍋熔鋼の酸素量は主要脱酸劑たる Si の含量に左右され易いが、その Si 量が普通の如く 0.2% 前後ならばその脱酸限に應ずる酸素量以下にすることは困難である。そこで脱酸劑の多量添加を研究することも一方法となる。

扱て強制脱酸劑として先づ注目されるのは珪酸であるがこれを多量に含有させれば、酸素含量は減少しても浮揚し難い硝子狀の珪酸鹽が出來るから却て介在物を増すと云ふ考へが今迄一般に信じられてゐる。然るに本研究で判明した如く爐内熔鋼中には脱酸生成物たる SiO_2 は極めて微量なることを強調認識すべきであるから先づその理由を説明しよう。

既述の如く熔鋼には相當の MnO を溶解し得る能力を有し Mn を含有する熔鋼内に於ては次の反應平衡が成立せんとして必ず多少の MnO が溶けてゐる。



若しこのとき Mn の脱酸限に相當する以上の Si が共存すれば SiO_2 が生成されてこれが異相として析出する。

SiO₂は強酸性であるから微量に溶存するMnOを吸着して融点の低いものになつて比較的容易に浮揚し去ることが出来る。従つてSiO₂が生成する間はMnOが吸着除去されるから上記のマンガン反応式は常に右行反応である。換言すればSiの爲にMnは誘導脱酸を起すので少量のマンガンでも脱酸に參與する譯である。

もとより誘導脱酸で生ずるMnOはSiO₂に比較すれば微量であつてMnO・SiO₂又は(MnO)₂SiO₂を満足させる程の量では無いが、熔鋼内のSiO₂は少量のMnOを吸収すれば容易に浮揚するものと観られる。即ち熔鋼試料を急冷させたり或は真空採取して介在物を分析した實例によればMnOの含量は介在物全量に對して0~3%の如く微量であるからそれ以上にMnOを含むものは浮揚し去つてゐる筈である。但脱酸生成物に非ざる不定形の珪酸はこのやうに簡単には浮揚しない。

要するに少量のMnを含む熔鋼に多量のSiを添加すれば、酸素溶解量を減ずると共に脱酸生成物たるSiO₂は豫想以上に浮揚し去つて清淨な熔鋼となるであらう。

1. 小鋼塊に就ての實驗

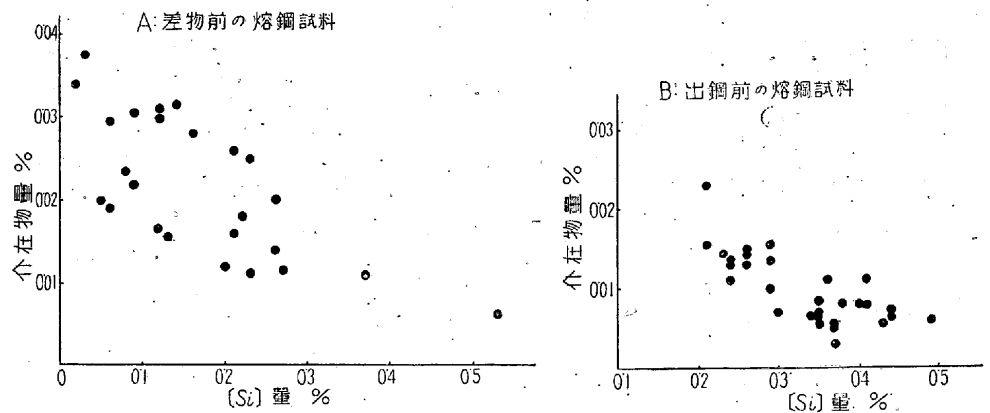
前述の如くMnを含む熔鋼に珪素を多量添加すれば鋼塊の介在物が減少する筈であるが、介在物の浮揚には多かれ少なかれ時間を要するのでその時期や手段には特別の留意が必要である。然し茲では極端な例として酸性平爐熔解の一定時期に於て試料匙を用ひて約2kgの熔鋼

を數回汲み出し、鋼滓を拂ひ除けて夫々フェロシリコン、シリコンマンガン、カルシウムシリサイド及びアルミニウムの一定量を軟鋼棒の先端に銕んで攪拌しながら添加し、そのまま靜に小型の金型に鑄込み各鋼塊に就て介在物量を分析して、その結果を添加せざる普通の場合と比較してみた。その一例は第3表の如くである。

第3表の成績によれば、珪素、シリコンマンガン、カルシウムシリサイドを多量に加へた場合は何れも添加せざるものに比し顯著に介在物量を減ずることが證明された。鋼浴の高さは50mm内外ではあるが、添加から凝固迄の間が僅に30s以内であるから脱酸生成物の浮揚が意外に早いことが判る。アルミニウムは脱酸生成物が中性に近いのでMnOやCaOと結合し難いから殆ど浮揚してゐない。

同様の實驗を酸性平爐熔鋼に就て多數實施しSi含量と介在物量との關係を圖示すれば第6圖の通りで、フェロシリコン又はシリコンマンガンをSiとして0.35%以上になるやうに添加すれば顯著に鋼塊の介在物が減少してゐる。

第6圖の實驗はMn 0.05~0.95%の範圍で試験したものと



第6圖 Si含量と介在物量との關係

第3表 熔鋼試料に脱酸剤を多量添加したる結果

熔解 番號	鋼種及び 採取時期	添加脱酸剤の種類	介在物分 析値(%)	顯微鏡的 清淨度	介在物組成(%)				試料成分(%)		
					SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃ その他	C	Si	Mn
800	(差物初期)	其儘凝固	0.0308	B 2.6 4μ	82	5	5	8	22	18	17
		フェロシリコン投入	0.071	B 1.7 7μ	80	8	1	11	21	38	10
		シリコンマンガン	0.0157	—	50	10	9	31	23	36	46
		カルシウムシリサイド	0.0139	—	54	2	1	43	22	36	15
		アルミニウム	0.0264	B 1.9 7μ	14	痕跡	痕跡	86	21	20	18
561	(出鋼前)	其儘凝固	0.0246	B 4.2 4μ	58	1	9	32	28	21	50
		フェロシリコン投入	0.0074	B 2.0 2μ	19	2	痕跡	79	28	38	56
		シリコンマンガン	0.0085	~	29	6	9	56	31	37	78
		カルシウムシリサイド	0.007	—	—	—	—	—	29	43	57
		アルミニウム	0.0153	B 2.2 3μ	6	1	痕跡	93	30	22	52

で、 Mn 含量の効果は 0.2% 迄顯著であるがそれ以上になれば目立つた影響が観られない。故に Mn 0.2% 以上を含有する熔鋼へ Si を 0.35% 以上含有せしむれば鋼塊の介在物が甚だ減少するのである。 Si を 0.2% から 0.35% に増した爲にどの位鋼塊の介在物量が減少するかを推定したところ少くも 20% 以上減少する。若し混入介在物を除外して脱酸生成物のみを就て計算すれば約 50% 軽減される筈である。

2. 實際の熔解への適用

珪素の多量添加法を酸性平爐熔解に適用するにはその時期と手段に就て能く試験する必要がある。然し小實驗から得た介在物浮揚時間から推定して出鋼前 10~20 mm に添加するのが適當と思はれる。餘り早期に過量添加すれば一旦脱酸された熔鋼が再び鋼滓の爲に酸化され且完全鎮靜期が長引く爲に水素が増加する虞が多い。又取鍋に添加すれば熔鋼の高さが大となるから介在物が浮揚し切れぬ心配がある。

依つて炭素鋼の大型鋼塊製造に際し出鋼前約 15 mm に従来よりも多量のシリコンマンガンを入力して Si 0.35%, Mn 0.54% としたるに取鍋熔鋼の介在物量は 0.005%, 鋼塊に於ては 0.008~0.017% で、この種の普通熔解に比し一般に 30% 以上も輕微であつた。又製品の間並に完成検査に於ても極めて優良な成績を収めたがそれ等の詳細は省略する。尙カルシウムシリサイドの取鍋添加はその量と添加方法に細心の注意を拂はねばならぬ。即ちカルシウムシリサイドは激烈な反應劑であるから不適當な添加を行へば取鍋裏付材料、鋼浴面の空氣及び鋼滓等と反應して却つて鋼浴を汚損する場合さへある。

鹽基性平爐や電氣爐精鍊に於ても Mn の共存に於ける珪素の多量添加を適當に施行すれば、介在物の軽減に有效なばかりでなく精鍊作業も容易に且短時間に行ひ得る場合が多いと信ずる。今迄餘りに強制脱酸による介在物増加を恐れて間接脱酸にのみ頼り過ぎた傾向がありはしないかと思はれる。但強制脱酸後に鋼滓や空氣で再酸化されぬやうに注意することが肝要で、この意味からも従來の通り精鍊末期の鋼滓を弱酸化性乃至は還元性にするには緊要であ

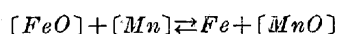
る。又強制脱酸開始後出鋼迄の時間を長引かせて水素を激増させることのないやうに注意することも必要である。

V. 結 論

1) 熔鐵をマンガンで直接脱酸する實驗を行ひ FeO と共に鐵中の MnO をも分析して熔鐵に於ける MnO の溶解度として大體次の如き數値が得られた。

$$MnO \text{ 溶解度}(\%) = 1.5 \times 10^{-4} t^{\circ} - 0.198$$

即ち 1650°C では約 0.05% の MnO を溶解し得るから熔鐵中に於ける Mn の次式反應を重要視する必要がある。但〔 〕内は熔鐵中に溶解してゐる量を%で示す。



本式の存在は Si との共同脱酸の場合に重要であつて SiO_2 が溶解 MnO を吸収する爲に少量の Mn でも右行反應を起して脱酸に參與する。

2) 事實酸性平爐の熔解に就て眞の介在物を測定したところ脱酸生成物としての SiO_2 は溶存 MnO の爲に容易に浮び去つてゐることが判つた。従來の試料採取法で測定してゐた熔鋼の介在物は凝固の際に熔鋼中の FeO と Si とが反應して新に生成した SiO_2 が大部分である。

3) 以上を綜合すれば Mn の少量を含む熔鋼に強制脱酸劑としての珪素を多量に添加すれば FeO が SiO_2 になると共に誘導脱酸で生成される MnO を吸収して浮揚し去るから鋼塊の介在物を減少することが推論される。つまり適當の條件で珪素による強制脱酸を行ふことが有益であつて決して砂疵増加の原因にならぬことを示してゐる。

4) 依つて熔鋼試料に多量のフェロシリコン又はシリコンマンガンを追加して凝固せしむる實驗を多數行つたところ Mn 0.2% 以上、 Si 0.35% 以上のものは何れも鋼塊の介在物が輕微となつた。同様の成績が大量の熔解試驗からも得られた。従つて強制脱酸を積極的に利用することは酸性平爐のみならず電氣爐その他の熔解法を進歩させる有力なる手段である。

終りに本研究の發表を許可された日本製鋼所に敬意を表すると共に實驗を援助された木村熊太郎、金森祥一、越谷粕藏その他の諸氏に深甚なる謝意を表す。