

液體状態においてイオン電導をするものである。固體状態では半導體として電子電導も考えなければならない。

2. 一般に比電導度—温度曲線には二つの異常點が現われる。これは初相析出の温度と凝固温度であり、後者ではそれが顯著に現われる。

3.  $\log \kappa$  と SiO<sub>2</sub> mol% は直線關係にある。

4.  $\log \kappa - 1/T$  の關係は二本の直線で表わされる。これは電導に關與するものに Fe<sup>++</sup> の他に陰イオンもあることを示す。但し Fayalite 化合物のところは例外であり、こゝでは液體状態でも特異な構造を持つてゐるものである。

5. FeO-SiO<sub>2</sub>, MnO-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub> 系の電導度及び粘性の大小を比較し、これがイオン半径の大小の順序に對應し、このイオン半径がスラッグの構造に大きな影響を持つものである。

6. FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系の電導度は六體 SiO<sub>2</sub> mol% の増加と共に大きくなつてゐる。唯 SiO<sub>2</sub> が高いところでは SiO<sub>2</sub> mol% 一定でも FeO を MnO で置換した場合電導度はかなり減少する。

本研究は舊東京大學第二工學部冶金學教室及び現東京大學生産技術研究所第4部において行われたものである。實驗遂行に際して當時の學生川井昂君、上野利夫君の助力に依るところが大きい。記して謝意を表す。

(昭和 26 年 10 月寄稿)

## 文 献

- 1) 森, 松下: 昭和 24 年 10 月本會講演大會にて講演,
- 2) W. A. Fischer, H. von Ende: Arch. Eisenh. 21 (1950) 217
- 3) N. L. Bowen, J. E. Schairer: Amer. J. Sci., 24 (1932) 177
- 4) 松川: 鐵と鋼, 19 (1934) 990
- 5) P. Kozakevitch: Rev. Mét. 46 (1949) 505, 572
- 6) A. K. Schellinger, R. P. Olsen: J. Metals, 1 (1949) 984
- 7) A. Ya. Kuznetsov, I. G. Melnikova: C. A. 45 (1951) June 25; Zhur. Fiz. Khim. 24 (1950) 1204
- 8) C. Wagner, E. Koch: Z. Phy. Chem. (B), 32 (1936) 439
- 9) 昭和 26 年 3 月東京大學第二工學部冶金學科學生卒業論文實驗
- 10) A. E. Martin, G. Derge: AIME, 154 (1943) 105
- 11) K. Endell, H. Hellhrügge: Angew. Chem., 53 (1940) 271
- 12) McCaffery etc.; AIME, 100 (1932) 86

## 酸性平爐操業と非金屬介在物との關係に就て (II)

(昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演)

石 塚 寛\*

### EFFECT ON THE NON-METALLIC INCLUSION OF THE SMELTING PROCESS IN THE ACID OPEN-HEARTH FURNACE (II)

Hiroshi Ishizuka

The synopsis of this study was already given in that of preceding report in the Journal of May 1952

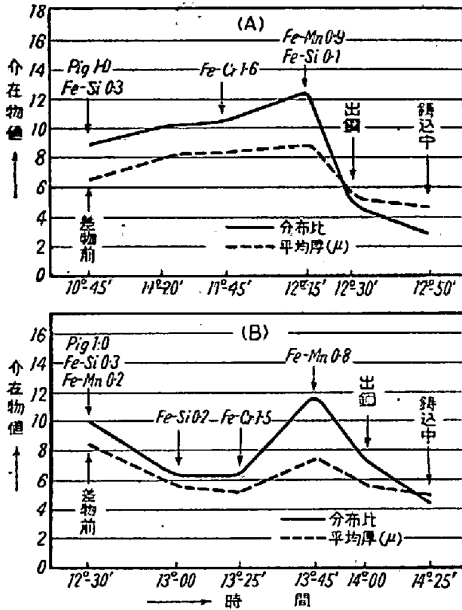
(5月號より續く)

#### C. 差物開始より鑄込迄の介在物の變化

既に第1圖に示した様に差物としての脱酸劑を添加し始めてより鑄込迄の間に介在物は減少するが、脱酸劑の添加方法に依て介在物量の變化を著しくする。第13圖は此の一例を示したものである。同圖(A)はピツキン

グの際豫備脱酸劑として Fe-Si のみを添加したものであつて、この場合には SiO<sub>2</sub> 含量の多い換言すれば浮き上り難い介在物が生成し、脱酸に依て介在物はむしろ増加するが同圖(B)の様に Fe-Si と Fe-Mn を同時に

\* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

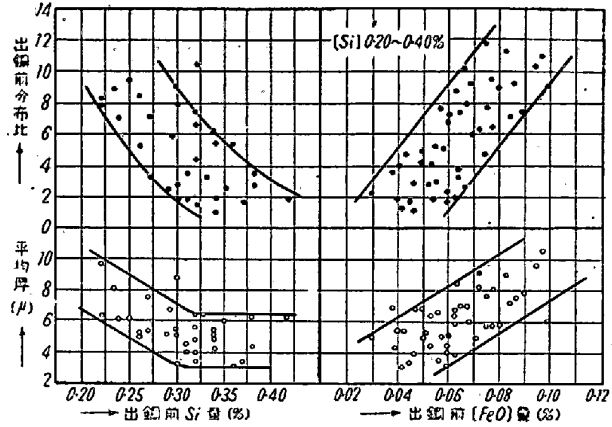


第 13 圖 差物開始後の介在物量の變化

添加せる場合には凝集浮揚の容易な珪酸マンガ生成し、介在物は急激に減少する。随て脱酸劑の添加方法としては後者を撰ぶべきであるが、更に酸性平爐の差物に於て特に注意すべき事は、Fe-Cr の投入に依て介在物は一般に増加し易い事である<sup>9)</sup>。即ち Fe-Cr の投入に依て主として  $SiO_2-Cr_2O_3$  系介在物が生成されるが、酸性平爐で生成するこの介在物は  $SiO_2$  固溶度が大きなる爲に浮揚し難く、且 Fe-Cr 投入に依る介在物の増加率は鋼浴中の Si 量の高い程一般に大となり易い<sup>10)11)</sup>。随て Fe-Cr 投入前に多量の Fe-Si を添加する事はなるべく避ける様にし、仕上脱酸として Fe-Si を加える場合には Fe-Cr 投入後 Fe-Mn と同時に添加する事が望ましい。

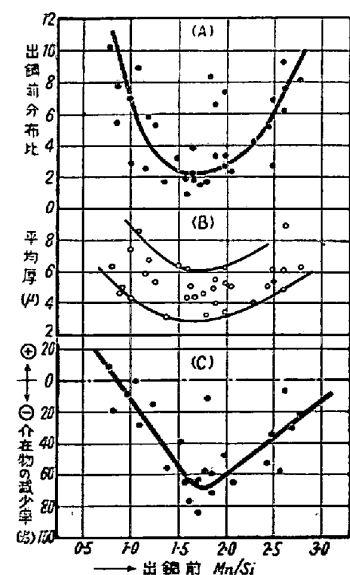
差物以降の介在物量は鋼浴成分に影響される事は論を俟たないのであるが、次に出鋼前介在物量と鋼浴成分との關係に就て述べる。第 14 圖は Si 量の影響を圖示したものであるが、Fe-Si を Si として約 0.33% 以上になる様に添加すれば出鋼前の介在物は大体輕減される。随て [FeO] 量とも密接なる關係を有するのであつて、第 15 圖に示す様に介在物を輕減せしむるには要するに鋼浴中の酸素量を適當に減少せしめるにある事は言うまでもない。尙 Si 及び [FeO] の含有量は、分布比のみならず平均厚にも比較的顯著な影響を與える事は圖に示す通りである。

次に Mn の影響であるが、第 13 圖から判る様に仕上末期に Fe-Mn を投入すると介在物は一般に急激に減少する。これは Si との共同脱酸による影響の爲であるから、Mn の影響を見る場合には必然的に Si 量を考慮に入れる必要がある。Si 及び Mn が共存する場合、



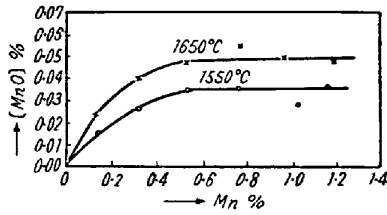
第 14 圖 出鋼前 Si 量と介在物量との關係  
 第 15 圖 出鋼前 [FeO] 量と介在物量との關係

H. Schenck<sup>12)</sup> は實際操業より、Körber 及び Oelsen<sup>13)</sup> は實驗的に共同脱酸に依る脱酸の經過 ( $SiO_2-MnO-FeO$  系にて) を提示し、浮揚し易い液狀珪酸マンガ介在物を生ずべき Si 及び Mn の關係を明らかにしている。これに就て Herty, Fitterer<sup>14)</sup> 及び田崎氏<sup>15)</sup> は  $Mn/Si = 4/1 \sim 7/1$  の時清淨なる鋼となる事を報告して居り、又小林博士<sup>16)</sup> 及び越谷氏<sup>17)</sup> は Mn の適量 (0.2% 以上) の共存に於て Si 0.3% 以上含有させるとサンドは輕減され、多量の Mn を要しない事を確められている。これに就て筆者は第 16 圖の結果を得た。即ち同圖 (A) に示す様に、Mn が Si の 1.5~2.0 倍存在する時介在物は急激に減少し、更に Mn の多量は反つて介在物を多くする。又介在物粒の大きさも同圖 (B) の様に、分布

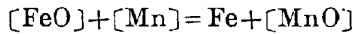


第 16 圖 出鋼前 Mn/Si 比と介在物量との關係  
 比の變化と同じ傾向を示している。今この關係を判り易

く説明する爲に、Fe-Mn 投入に依る介在物の減少率  $(b/a \times 100)$ 、但し  $a$ : Fe-Mn 投入直前の介在物量、 $b$ : Fe-Mn 投入による減少量) に就て見るに、同圖 (C) の様に、 $Mn-Si < 約 1.0$  の時には介在物は減少し難いが、約  $1.5 \sim 2.0$  になれば約  $60 \sim 80\%$  減少する。更に兩濃度比が大となると其の減少率は小となるが、この事實は既往の文献と大いに其の傾向を異にするものである。以下これに就て少しく考察を加える。小林博士<sup>3)</sup> は熔鐵への  $MnO$  の溶解度を研究されて第 17 圖を得、その平衡恒数は次式で示される事を明らかにしている。

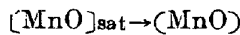


第 17 圖  $MnO$  の溶解量 (小林博士に依る<sup>3)</sup>)

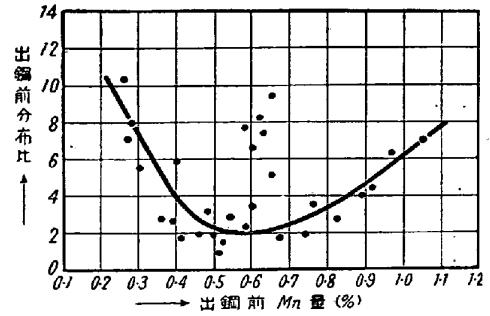


$$K = [MnO] / ([FeO] \cdot [Mn]) = 0.18 (1650^\circ C)$$

即ち熔鋼中には無視出来ない程の  $MnO$  が溶解しているのであつて、若しこの時  $Mn$  の脱酸限以上の  $Si$  が共存すれば  $SiO_2$  が生成されて異相として析出し、これが微量に溶存せる  $MnO$  を吸着して融點の低いものになり比較的容易に浮揚し去る事が出来る。こゝで介在物除去の見地から  $SiO_2$  がどの程度の  $MnO$  を吸収すれば容易に浮揚するか問題となるわけであるが、筆者の試験結果に依れば上記の様に  $Mn$  が  $Si$  の  $1.5 \sim 2.0$  倍存在する時充分にこの目的を達する事が出来る。然しながら一定量の  $Si$  に對して  $Mn$  が多量に共存する場合には  $MnO$  固溶度の異なる介在物が生成し、 $H. Mn$  の増加と共に



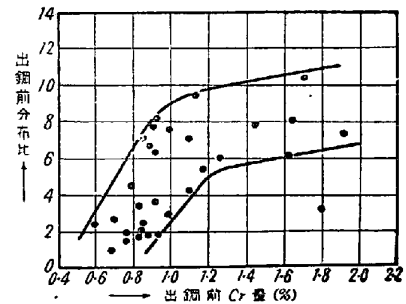
に依り溶解限を越して異相として析出する  $MnO$  含有率が多量に生ずるものと考え。然して  $MnO$  に富む介在物は比較的浮上速度が遅い爲に<sup>16)</sup> 介在物の減少は僅少となるであらうし、更に  $Si$  に對して多量の  $Mn$  が存在する時には介在物はむしろ増加するのではなからうかと考える。即ち第 16 圖に掲げた關係圖はこれを裏付けるものであるが、尙  $Mn$  量單獨の影響を見ても第 18 圖に示す様に、 $MnO$  の溶解量が飽和値に達する約  $0.6\%$  迄は介在物量は  $MnO$  の溶解量に反比例して減少するが (第 17 圖参照)、 $Mn$  がこれ以上含有する時には介在物は徐々に増加している。要するに従來單に  $Si$  と  $Mn$  の



第 18 圖 出鋼前  $Mn$  量と介在物量との關係

脱酸力の見地から介在物を軽減せしむるには  $Si$  の 4 倍以上の  $Mn$  を必要とする様に考えられていたが、必ずしも斯様に多量の  $Mn$  を必要とするものではない。むしろ  $Mn$  の多量は介在物軽減上反つて不利となる。

本試験の供試々料は何れも  $Cr$  合金鋼であつて、出鋼時には稍多量の  $Cr$  を含有する。装入材料中に含まれる  $Cr$  の影響に就ては既に述べたが、出鋼前に於る關係も全く同様なる傾向を示し、 $Cr$  量の異なる時一般に多量の介在物を含み易い。第 19 圖はこの關係を示したものであるが、特に約  $1.2\%$  迄の介在物の増加は極めて著しい。 $Cr$  の脱酸生成物に就ての詳細なる研究結果は既



第 19 圖 出鋼前  $Cr$  量と介在物量との關係

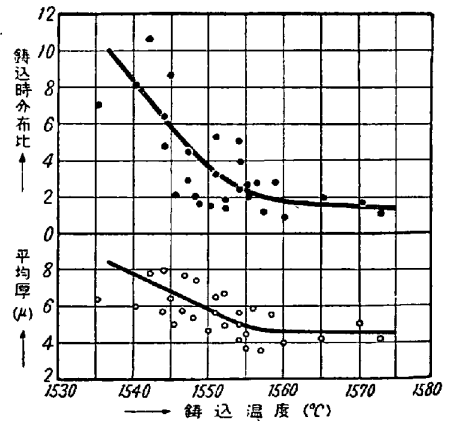


圖 20 第 鋼浴温度と介在物量との關係

に報告済みであるが<sup>10)</sup>、要するに  $Si$  及び  $Mn$  を共存する時、 $Cr$  の酸化物は  $SiO_2-Cr_2O_3$  系並に  $SiO_2-MnO-Cr_2O_3$  系として存在する。これ等の介在物は製鋼法に依て其の組成は勿論、形態をも異にするのであつて、酸

性爐熔解では  $\text{SiO}_2$  固溶度の比較的大なる換言すれば比較的浮揚し難い上記介在物が生成する。尙酸性鋼中には  $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  系介在物の方が最も多く存在する。

熔鋼中の介在物は鋼浴温度の影響を受ける事は周知の事であつて、温度高き時は [C] に依る脱酸率が大きとなつて酸素の減少を來すと共に熔鋼の粘性が小となり、介在物は軟化して凝集浮揚し易くなる。第 20 圖には鑄込温度と介在物量との關係を示したが、温度高き時介在物は著しく輕減され且粒子も細くなる。

#### D. 鋼滓成分との關係

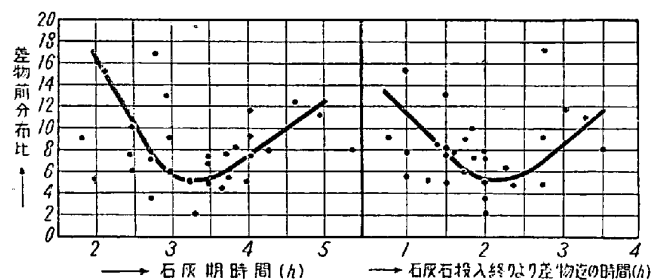
酸性平爐精錬はもとより一般に鋼滓成分と介在物量との關係を論じた報告は從來あまり見受けない。唯三井博士等<sup>2)</sup>は鋼滓中の  $\text{MnO}:\text{SiO}_2$  の大なる程サンドは少いと報告しているが、これは冶金學に特別意味のある事とは考えられない。筆者は總ゆる角度から鋼滓成分と介在物量との關係に就て調べたのであるが、(FeO) 量即ち鋼滓の酸化力が間接的に影響する外、特に目新しい關係は見られなかつた。今鋼滓の酸化力を便宜上  $(\text{FeO})/(\text{SiO}_2)-(\text{MnO}+\text{CaO})$  を以て表わし、介在物量との關係を差物直前に就て見るに、酸化力の低下と共に介在物は緩慢ではあるが減少の傾向を示している。然しながら酸化力の小なる場合には Si の還元反應が起り、その還元量が本試験熔解の様に比較的少量の時には浮揚し難い不飽和の  $\text{SiO}_2$  が生成し易い爲に、介在物は反つて増加しているものもあつた。隨て多量の Si が還元される様な場合、換言すれば鋼滓中の遊離 (FeO) が極めて少いか或は  $(\text{SiO}_2)$  量が比較的多く、鋼滓の酸化力がより小なる状況にある時には、介在物は輕減されると考えられるのであつて、これ等の關係は第 10 圖に示した Si の還元量との關係と相關連性を有するものである。尙 Si の還元と共に Mn をも適量還元せしめる爲に、(MnO) を (FeO) に比して成るべく多くする事も介在物輕減上有利ではなからうかと考える。又仕上期に於る脱酸劑及び合金元素の添加方法並に出鋼前に於る Si と Mn の量的關係等に就ては先に述べた通りであるが、それには熔鋼が鋼滓に依て酸化されないと云う條件が必要である。即ち鋼滓が遊離の (FeO) を多く含まず不活性である事である。

要するに鋼滓は直接介在物量に影響を及ぼすものではないが、差物以降粘調で遊離の (FeO) の少き事を強調するものである。

#### E. 精錬時間との關係

精錬時間の影響に就ては從來あまり報告されて居らない様であるが、筆者の試験結果に依れば或る程度の關係

が認められた。先ず鑄石期時間に就ては、時間の長引くに従い介在物は僅か増加する傾向を示す様であるが、明瞭なる關係は示して居らない。これに反して石灰期時間は第 21 圖に示す様に、多少の撒つきが見られるが比較的明瞭なる傾向を示し、凡そ 3 時間 30 分位が適當の様である。熔落より差物直前迄の時間に就ては、鑄石期の時間が不明瞭な爲に其の増減傾向はあまり顯著ではないが約 7 時間～7 時間 30 分の時介在物は減少する傾向を示している。次に差物開始より出鋼迄の時間に就ては、差物に依る影響の爲に何等の關係をも認められず、隨て全精錬時間とも無關係であつた。尙最後の差物より出鋼迄



第21圖 石灰期時間と差物前介在物量との關係

第22圖 石灰石投入終りより差物迄の時間と差物前介在物量との關係

の時間を或る程度長くせしむれば介在物を輕減する事が出来るが、静置時間をあまり長引かせると一旦脱酸された熔鋼が再び鋼滓の爲に酸化され且水素が増加する虞れがあるから最後の差物より出鋼迄は 20 分位が適當である。斯様に精錬時間と介在物量との間には特に著しい關係は認められないのであるが、筆者は更に精錬の細部に亘て再検討を加えた結果、石灰石投入終りより差物直前迄の時間が介在物含量に極めて影響する事が分つた。第 22 圖にこの結果を示す。即ち脱炭作用を効果的ならしめ且過剰酸素を化學平衡に出来るだけ廣く接近させる爲にも一定時間保つ事が必要であつて、介在物の増加を防止し、引いては浮揚滓化を促進せしむる爲には約 2 時間の保持時間が必要である。

以上の諸結果より精錬時間に就ては

(a) 鑄石期時間を約 3 時間 30 分～4 時間とする。

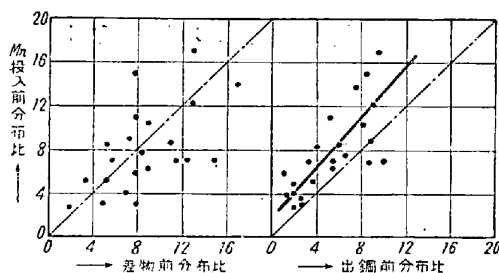
(b) 石灰期時間は約 3 時間 30 分とするが、其の中石灰石の投入は初めの 1 時間 30 分位の間に行い、爾後熔鋼を約 2 時間保持して差物を開始する。

(c) 脱酸劑添加後熔鋼を適當時間鎮靜させて微細な介在物を浮き上らしめ、その後の差物は前項の要領で行い最後の差物より出鋼迄は約 20 分とする。

を目標とすべきである。

## IV. 總 括

前項に於て精鍊の諸條件が介在物含量に如何なる影響を及ぼすかに就て、熔落より出鋼迄の各時期に亘り、それ等の關係を詳細に述べ、併せて介在物を輕減せしむる爲の精鍊途中の介在物量が假令大であるにせよ實際製品の清淨度の良き事を望むわけである。第 23 圖(省略)には出鋼時と鑄込時との熔鋼中に含まれている介在物の量的關係を示したが、同圖から、出鋼に依て介在物は一般に減少するが、出鋼時と鑄込時とでは全く相對關係にある事が分る。これは要するに出鋼時の介在物量は製品の清淨度の標準となる事を意味するものである。然して今差物期中の一定時期(便宜上 Fe-Mn 投入前とする)に含まれる介在物量と出鋼時のそれとの量的關係を見ると第 25 圖の様に、兩時期の含有量は略相對關係に在る事が認められ、更に Fe-Mn 投入前と差物直前とでも第 24 圖の様に、これ亦對角線上に接近して居り、Fe-Mn



第24圖

第25圖

第 24 圖 差物前介在物量と Mn 投入前介在物量との相對關係

第 25 圖 Mn 投入前介在物量と出鋼前介在物量との相對關係

投入前の介在物量は、大體に於て差物前の含量に依存している事が分る。即ち此等の事から出鋼時に含まれる介在物量は、脱酸劑及び差物として添加されるフェロアロイの添加方法並に量等に依て左右される事は勿論であるが、或る程度差物直前の含有量に依存する事が窺われるわけである。

要するに製品の清淨度を高めるには、差物開始以降の精鍊に充分留意すべき事は勿論であるが、差物以前に於て可及的増加せしめざる様、強いては減少せしめる如き操業法を實施する事が大切である。以上の目的を達する爲には次の點に注意すべきである。即ち

(1) 鑄石投入量は約 25~30kg/t、石灰石投入量は約 7~10kg/t が適當である。

(2) 平均脱炭速度は約 0.0024~0.0028 C%/min の範圍が最も望ましい。

(3) 鑄石期の脱炭量と介在物量との間には明確なる傾向は認められなかつたが、石灰期では脱炭量 0.5% 位の時介在物は最も少い。次に熔落より差物直前迄の脱炭量に就ては約 1.1~1.2% の時減少する傾向を示している。隨て鑄石期での脱炭量は約 0.6~0.7% を目標にする事。尙熔落の C 量は製品の指定 C 量と上記の脱炭量を考慮に入れて定むべきである。

(4) 精鍊時間と介在物量との間には特に著しい關係は認められないが、熔落より差物迄は 7 時間位、其中石灰期の時間は 3 時間 30 分位が適當の様である。尙石灰石の投入終りより差物迄の時間が極めて著しい影響を與える。石灰石の投入は初めの 1 時間 30 分位の間に進行し爾後鋼浴を約 2 時間位保持して差物を開始する事。又最後の差物より出鋼迄は、凡そ 20 分靜置する事が望ましい。

(5) 熔落時鋼浴中の Si 及び Mn は共に約 0.4% となる様、装入時に Fe-Si 及び Fe-Mn の適當量を加える事。又装入材料の含 Cr 率に就ては充分注意し、熔落の Cr 量を極力少くする事。

(6) 石灰期に於る Si の還元量が比較的少い時には不飽和の微細な SiO<sub>2</sub> が多量に生成する。故に差物前の介在物を輕減せしめるには、Si の還元量をせいぜい 0.02% 位に抑えるか、さもなければ或る程度多量還元せしめて酸素を減ずる如き操業法を講ずべきである。

(7) ピッキングの際豫備脱酸劑として Fe-Si のみを添加するよりも、Fe-Si と Fe-Mn を同時に添加した方が甚だ有利である。尙 Fe-Cr の投入に依て介在物は一般に増加し易く、且其の増加率は Si 量の高い程大となるから、Fe-Cr 投入以前に多量の Fe-Si を添加する事はなるべく避ける様にし、仕上脱酸として Fe-Si を加える場合には Fe-Cr 投入後 Fe-Mn と同時に添加する事が望ましい。

(8) 酸性平爐の精鍊中に生成する介在物は主として SiO<sub>2</sub> より成るものであつて、これは脱酸の問題と密接なる關係を有する。介在物を輕減せしむるには差物以降鋼浴の酸素量を適當に減少させる事が緊要である。と共に出鋼時の Si 量が約 0.33~0.40% になる様に Fe-Si を添加すれば介在物を減少せしめ得られる。尙介在物除去に必要な鋼浴中の Si と Mn の比は 1.0:1.5~2.0 で充分である。

(9) 出鋼時 Cr 量の大きなる時介在物は一般に増加し易い。

(10) 鋼滓は直接介在物量に影響を及ぼすものではないが、差物以降鋼滓が粘稠で遊離の (FeO) 少く、不活性である事が大切である。

(11) 鑄込温度高き時介在物は輕減される。

(12) 本報告では主として鋼浴内で生成される酸化介在物のみを取扱つたが、此の外、外部より混入する介在物を極力防止しなければならぬ事は言を俟たない。爐床を堅固に構築すると共に取鍋の裏付材料、造塊作業に使用する耐火材料等に注意を拂う事が大切である。

## V. 結 言

本報告は酸性平爐操業が鋼中の非金属介在物に如何なる影響を及ぼすかを述べ、併せて清淨鋼を得る爲の精鍊方法に就て述べたのであつて、非金属介在物の測定には從來あまり利用されて居らない顯微鏡的方法に依つた。本試験は低炭素から高炭素に亘る低 Cr 合金鋼に就て行つたものであるが、C 量の如何に拘らず本試験結果を適用し得る事は勿論である。又普通鋼の熔解に對しても適用し得るものであつて、介在物の輕減法に一指針を與える結果になるものと思ひ報告した次第である。

終りに臨み本研究の發表を許可され且御指導を賜つた日本製鋼所常務取締役小林佐三郎博士に深厚なる謝意を表すると共に、種々有益なる御教示を頂いた熱管理課

長越谷和藏氏並に終始御鞭撻と助力を與えられた研究部長代理下田秀夫博士に深く感謝の意を表する次第である。(昭 26. 10 月寄稿)

## 文 獻

- 9) 筆者:「熔鋼中の非金属介在物に及ぼすクロムの作用に就て」(第 2 報), 鐵と鋼, 第 37 年第 3 號 19
- 10) 筆者: 同上 (第 3 報), 鐵と鋼, 第 38 年第 3 號 33
- 11) 筆者: 同上 (第 4 報), 鐵と鋼, 第 38 年第 4 號 8
- 12) H. Schenck: *Physikalische Chemie der Eisenbüthenprozesse*, Bd II (1934), 218
- 13) Körber u. Oelsen: *Stahl und Eisen*, 54 (16 34), S 535
- 14) C. H. Herty & Fitterer: *U. S. Bureau of Mines Invest.* (1930), No 3054 (1931), No. 3081
- 15) 田崎正浩: 鑄研報告, 1 號, 昭和 16 年, 12 月, 112
- 16) 福島政治: 金屬の研究, 12 卷(昭和 16 年)89

## 鑄鐵に及ぼす Ca の影響に就いて (I)

(昭和 26 年 4 月本會講演大會に發表)

草 川 隆 次\*

### EFFECTS OF CALCIUM SILICIDE ON CAST IRON (I)

*Takaji Kusakawa*

#### Synopsis;

The following studies were made to ascertain the effects of calcium silicide on the microstructure and chemical properties of nickel cast iron (Ni 5-50%, C 3.57%, Si 1.15%, Mn trace, P 0.035%, S 0.013%) and hypereutectic cast iron. Through the result of these studies, the following facts were found:

1) In the case of nickel cast iron containing more than 25% of Ni, the spheroidal graphite was made by adding 3% of calcium silicide.

But those with more than 10 per cent of Ni change into the spheroidal graphite by adding 5% of calcium silicide.

2) In the case of hypereutectic cast iron with no Ni, the spheroidal graphite cast iron was formed by addition of 5 to 10% of calcium silicide. The spheroidal graphite cast iron having the following chemical composition and mechanical properties was made when 9% of calcium

\* 早稻田大學鑄物研究所, 助教授