

技術資料

我國フェロアロイ製造の現況に就て

鹽谷 周三*

I. 緒言

フェロアロイの我國に於ける製造は、1900年釜石製鐵所に於けるフェロマンガ、スピーゲルの高爐吹きに初まるが、現在の如き電氣爐法は 1914 年八幡製鐵所の操業を嚆矢とする。爾來約40年、影の形に副う如く我國製鋼業と盛衰を共にし來つてゐる。殊に終戦後の旺盛な製鋼業の立直りは、直ちにフェロアロイの急激な需要を呼び、フェロアロイ生産額は一途に上昇を續けているが、この推進力の一つとして電氣銑、炭化石灰製造業の存在を無視することは出来ない。これ等の生産設備は容易にフェロアロイの生産に轉換されて、強力なフェロアロイ製造の back ground を形作つてゐる。

さて終戦後、尨大な需要を逼迫した電力事情の下で消化するため、且又戦時中の安易な量産から苛酷な自由競争下の量産のために、先ずフェロアロイ製造業に課せられた大きな命題の一つは電力原単位の切下げであつた。その爲爐構造の改良、電氣設備の刷新、原材料運搬系統の合理化等が競つて行われ來つた。例えば、

1. 爐容量：爐の容量は次第に大きくなり、遂に9000 K.V.A. の、シリコン爐としては類稀な大型爐を生むに至つたが、尙増大の傾向にあり、更に割期的な密閉式廻轉爐の設置されるのも間近いことであらう。

2. 變壓器：従來は例えば 6000V/3000V/100V と多段遞減式であつたものを 6000V/100V と一段遞減に改良して損失の輕減と能率の向上を計り、更に二次側のタップ數を増して爐況に迅速に對應し得る様になつた。

3. 電壓調整器：舊來は手動が多かつたが、交流自動調整器から直流式へ、更に Amplidyne 式へと改良されつゝある。その他 Sandwich 結線方式の採用等多くを擧げることが出来る。

1914 年僅か 100 K.V.A. の小さな搖籃で育つた我

國フェロアロイも今日 9000 K.V.A. の大型爐を持つ迄に生長し來つたのである。以上本文に於て吾國フェロアロイ製造の現況に就て略述してみたい。

II. フェロアロイの種類と主なる用途

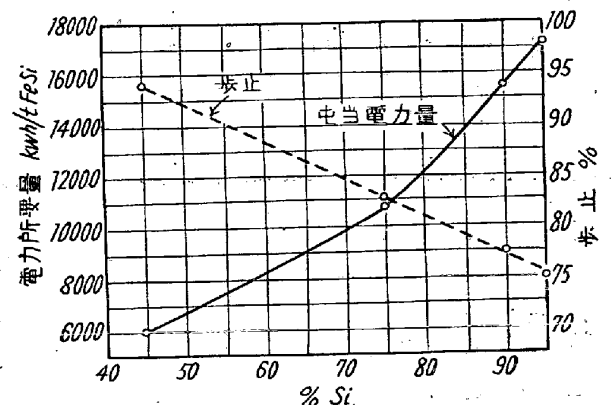
フェロアロイの定義は明確でないが習慣上フェロアロイと稱せられるものゝ種類は極めて多く、我國に於て規格化されたもののみでも 11 品種 34 種類の多きに達している。以下 JIS 規格化されたものに就て、その規格と用途を略述する。

1. フェロシリコン

フェロシリコンはフェロマンガに次いで使用量多く、強力な脱酸劑として、又合金としての Si 添加のために廣く構造用鋼、發條鋼、珪素鋼板用鋼並に鑄鐵に用いられる。

JIS では第 1 表の如く 5 種類が規格化されている。5 號品は特殊な耐酸鑄鐵或は酸性法による高級鋼の製造に使用され、一般には P, S の低いことが要求されるので、不純分の少い白珪石、木炭によつて製造される。微粉として重液選鑄にも用いられる。

75% 又はそれ以上の FSi は熔湯に添加する時發熱し、熔湯を冷却すること無く少量で目的 Si 値を得ることが



第 1 圖

* 日本鋼管、富山電氣製鐵所、工博

第 1 表 フ エ ロ シ リ コ ン

種 類	記 號	化 學 成 分 %				
		Si	C	P	S	
フエロシリコン	1 號	FSi 1	88~93	0.20 以下	0.05 以下	0.05 以下
フエロシリコン	2 號	FSi 2	75~78	0.30 以下	0.05 以下	0.05 以下
フエロシリコン	3 號	FSi 3	43~47	0.50 以下	0.05 以下	0.05 以下
フエロシリコン	4 號	FSi 4	25~30	0.80 以下	0.10 以下	0.10 以下
フエロシリコン	5 號	FSi 5	17~19	1.30 以下	0.08 以下	0.06 以下

第 2 表—(1) フ エ ロ マ ン ガ ン

種 類	記 號	化 學 成 分 %					
		Mn	C	Si	P	S	
高 炭 素 フエロマンガン	特 1 號	FMn H ₀	78~82	6.00~7.50	1.25 以下	0.35 以下	0.05 以下
	2 號	FMn H ₁	73~78	6.00~7.50	1.25 以下	0.40 以下	0.05 以下
	3 號	FMn H ₂	73~78	6.00~7.50	3.00 以下	0.40 以下	0.05 以下
中 炭 素 フエロマンガン	1 號	FMn M ₁	63~67	3.00~5.00	4.00 以下	0.40 以下	0.05 以下
	2 號	FMn M ₂	76~80	1.00~2.00	2.00 以下	0.40 以下	0.05 以下
低 炭 素 フエロマンガン	1 號	FMn L ₁	76~80	2.00~3.00	2.00 以下	0.40 以下	0.05 以下
	1 號	FMn L ₁	76~80	1.00 以下	1.50 以下	0.40 以下	0.05 以下

備考 P含有量の低いものを特に必要とする場合はつぎのように指定することができる。

P含有量% 0.35 以下, 0.30 以下, 0.25 以下, 0.20 以下, 0.15 以下, 0.10 以下。

第 2 表—(2) シ リ コ マ ン ガ ン

種 類	記 號	化 學 成 分 %					
		Mn	Si	C	P	S	
シリコマンガン	1 號	SiMn 1	60~70	20~25	1.00 以下	0.30 以下	0.05 以下
シリコマンガン	2 號	SiMn 2	60~70	16~20	2.00 以下	0.30 以下	0.05 以下
シリコマンガン	3 號	SiMn 3	60~70	14~18	2.50 以下	0.30 以下	0.05 以下
シリコマンガン	4 號	SiMn 4	60~70	12~14	3.00 以下	0.30 以下	0.05 以下

第 2 表—(3) ス ピ ー ゲ ル

種 類	記 號	化 學 成 分 %			
		Mn	C	Si	P
スピーゲル	FSP ₁	20~25	3.50 以上	2.00 以下	0.30 以下

第 3 表 フ エ ロ ク ロ ム

種 類	記 號	化 學 成 分 %				
		Cr	C	Si	P	S
高炭素フェロクロム	FCrH ₁	60~65	5.00~8.00	3.00 以下	0.05 以下	0.05 以下
低炭素フェロクロム	FCrL ₁	60~65	—	1.00 以下	0.05 以下	0.05 以下

備考 低炭素フェロクロムの場合C含有量はつぎのように指定することができる。

C含有量% 2.00 以下, 1.00 以下, 0.50 以下, 0.20 以下, 0.15 以下, 0.10 以下, 0.06 以下, 0.04 以下。

第4表 フェロモリブデン

種類	記号	化学成分%							
		Mo	C	Si	P	S	Al	Cu	
フェロモリブデン	1号	FMo 1	60.00~65.00	0.20以下	3.00以下	0.10以下	0.10以下	2.00以下	0.50以下
フェロモリブデン	2号	FMo 2	55.00~65.00	4.00以下	6.00以下	0.10以下	0.15以下	2.50以下	0.50以下

第5表 フェロタンゲステン

種類	記号	化学成分%											
		W	C	Si	Mn	P	S	Sn	Cu	As	Sb	Bi	
フェロタンゲステン	特号	FW ₀	78.00~82.00	1.00以下	0.50以下	0.75	0.05	0.05	0.10	0.10	0.05	0.05	0.05
フェロタンゲステン	1号	FW ₁	75.00~85.00	1.00以下	1.00	1.00	0.05	0.05					
フェロタンゲステン	2号	FW ₂	70.00~80.00	3.00以下	2.00以下	1.00	0.15	0.15					

第6表 フェロホスホル

種類	記号	P%	
フェロホスホル	1号	FP 1	20~25
フェロホスホル	2号	FP 2	15~20

第8表 カルシウムシリコン

種類	記号	化学成分%		
		Ca	Si	C
カルシウムシリコン	CaSi1	25~30	55~60	1.00以下

第7表 フェロチタン

種類	記号	化学成分%							
		Ti	C	Si	Mn	P	S	Al	
高炭素フェロチタン	1号	FTiH ₁	40~42	5.00~8.00	15.00以下	2.00以下	0.10以下	0.10以下	—
	2号	FTiH ₂	20~23	5.00~8.00	8.00以下	2.00以下	0.10以下	0.10以下	—
低炭素フェロチタン	1号	FTiL ₁	35~38	0.05以下	5.00以下	1.00以下	0.10以下	0.01以下	15.00以下
	2号	FTiL ₂	23~27	0.05以下	4.00以下	1.00以下	0.10以下	0.01以下	10.00以下
	3号	FTiL ₃	20~23	0.05以下	4.00以下	1.00以下	0.10以下	0.01以下	4.00以下

第9表 フェロバナジウム

種類	記号	化学成分%						
		V	C	Si	Mn	P	S	
フェロバナジウム	1号	FV 1	35.00~45.00	0.50以下	1.00以下	1.00以下	0.10以下	0.10以下
フェロバナジウム	2号	FV 2	35.00~45.00	0.50以下	3.00以下	1.00以下	0.10以下	0.10以下

第10表 フェロボロン

種類	記号	化学成分%			
		B	C	Si	Al
A	FB	10.0~14.0	2.0以下	4.0以下	0.50以下
B	FB	14.0~19.0	2.0以下	4.0以下	0.50以下
C	FB	19.0	2.0以下	4.0以下	0.50以下
D	FB	17.5	2.0以下	1.5以下	0.50以下

出来るので、最終 Si 値の如何によつて FSi_2 或は FSi_1 が使用される。

然しながら製造電力原單位は第1圖の示す如く品位によつて甚だしい差異を示し、高品位程原單位電力量の増加するのは當然ながら、純 Si 分當りの所要電力量も高品位程大である。同の例で計算すると

FSi 品位	KWH/t 純 Si
45	13,300
75	14,500
90	17,500

従つて純 Si 分で言えば、低品位 FSi の使用はそれだけ電力の節約を來すことになる。製鋼業者にとつては、低品位 FSi の使用は所要合金の増量から來る熱損失は免れ得ないが、一方比重大なるため容易に熔滓を通過して熔湯に入つて歩留りの向上すること、或は Al 等の不純分の減少等の利益も考えられよう。我國での FSi の生産は殆んど FSi_2 に集中されているが、高珪素鋼の多量の Si 添加を必要とするもの以外は FSi_2 の如き低品位品の使用が望ましい。

我國では未だ製造されていないが、歐米では熔銑爐又は反射爐で鑄鐵に効果的に Si を添加する目的で FSi-Briquette が製造されている。更に一步進んだ合金として Exothermic Ferro-silicon がある。

2. フェロマンガ

製鋼用フェロアロイとしての消費量は最大で、脱酸剤としてはあらゆる鋼種に不可欠で又 Hadfield 鋼として知らるゝ高マンガン鋼を初め各種合金鋼の Mn 添加剤として用いられる。

フェロマンガ系フェロアロイとしては、高炭素、中炭素、低炭素フェロマンガンの外にシリコマンガ、スピゲルもその範疇に入れることが出来よう。JIS 規格は第2表にこれを示す。

高炭素フェロマンガは4種に分類されていて、高炭素フェロマンガ添加によつて増加する Si 値の許容限度の如何によつて使い分けられる。鋼製品の炭素規格が高炭素フェロマンガを使用し得るには低過ぎる場合、その炭素規格の如何によつて中炭素品或は低炭素品が使用される。

シリコマンガは強力な脱酸力を持つ Si, Mn の相乗作用のため強力な脱酸剤で、熔湯をフェロシリコン、高炭素フェロマンガの二つの別々のフェロアロイで脱酸するよりも効果的でしかも経済的である。同様のことは、 $FMnH_0$, $FMnH_1$ に比較しての $FMnH_2$, $FMnH_3$ に就ても言える。 $FMnH_0$, $FMnH_1$ の製造には SiO_2 の

少い高品位のマンガン鐵石を必要とするが、この様な富鐵は我國には少い。これに反して $FMnH_2$, $FMnH_3$ 或は $SiMn$, FSP は我國に多い SiO_2 の高い低品位の鐵石の使用が可能であるので、事情の許す限り $FMnH_0$, $FMnH_1$ の使用を抑えてこれ等品種の利用を計ることは、我國の資源からみて好ましい。

$SiMn$ は更に熔解早く、しかも脱酸生成物は容易に浮上するため清淨鋼が得られ、且つ含有炭素量低いため熔湯添加に際して炭素變動を來すことの少いという利點もある。

歐米では FMn -Briquette, $SiMn$ -Briquette が製造されている。

3. フェロクローム

Cr は最も普遍的な合金元素として強靱鋼、窒化鋼、滲炭鋼、軸受鋼、不銹鋼、耐熱鋼、工具鋼等あらゆる特殊鋼に單獨に、或は他の合金元素と共に添加され、多少の不自由を忍べば、Cr 鋼單獨で一切の特殊鋼の要求を満すと言ふも過言ではない。

JIS では高炭素、低炭素の二種があり、低炭素品は炭素品位によつて多くの種別がなされている。フェロクローム添加によつて増加する炭素の許容限度の如何によつて各種炭素品位のフェロクロームが使い分けられるのであるが、高炭素品の炭化物は分解し難く、往々にして鋼の缺陷の原因となるから、出来る限り低炭素品の使用が望ましい。

歐米ではこの普遍的で用途の廣い合金の性能を充分發揮させ、しかも使用者の便宜を計つた種々な合金が製造されている。二三の例を擧げてみたい。

Si 4~6, Mn 4~6 を含有せしめた FCr: これは普通品種に比して容易に熔解するため、爐中は勿論鍋中にも添加可能で多量の Cr 添加も出来る。この様に熔解時間の短縮のみならず Si, Mn により Cr の酸化が防止されて歩留りの向上も期待できる。

Si を高め更に Zr を含有せしめた鑄鐵用の合金がある。その一例は Cr 45~49, Mn 4~6, Si 18~21, Zr 1.25~1.35, C 3~4.5 でチル層の生成や機械加工の困難性を生ずることなく Cr の利點を鑄鐵に與えることが出来る。

又後述する如く FCr-Briquette, Exothermic FCr や含窒素 FCr も製造されている。

4. フェロモリブデン

Mo は鋼、鑄鐵の機械的性質を向上すると言われ、多くは他の合金元素と共に各種の特殊鋼、特殊鑄鐵に少量

添加される。

5. フェロタングステン

フェロタングstenは工具鋼，ダイス鋼，磁石鋼或は耐蝕耐熱鋼の W 添加に用いられる。熔融點高いため熔融を早めるため小塊に破碎して装入される。比較的酸化し難いのでスクラップと同時装入も可能である。

6. フェロホスホル

鑄鐵鑄物の流動性を改善して鑄肌を美麗にし、且つ凝固時の収縮率を低減するために使用される。

7. フェロチタン

フェロチタンは熔鋼の脱酸，脱窒劑として，又合金としての Ti 添加劑として用いられる。合金としての Ti はオーステナイト系 Ni—Cr 不銹鋼の安定化元素として，又耐蝕性 Cr 鋼の空冷硬化特性の防止の効果を持っている。

8. カルシウムシリコン

Ca, Si 共に強力な脱酸力を持つているので，カルシウムシリコンは有力な脱酸，脱ガス劑として高級鋼の製造に使用される。反應生成物は低い熔融點を持ち容易に浮上して熔湯を淨化する。又熔湯の流動性を改善する。

9. フェロバナジウム

V は高温に於ける組織の安定性を賦與する爲に工具鋼に添加されるのみならず，結晶粒を微細にして靱性を失うことなく抗張力，降伏點，疲勞抵抗を高めるために機械用鋼にも用いられる。又鑄鐵に添加して耐熱性，耐摩耗性を良好にする。

10. フェロボロン

B は微量で鋼の焼入硬化性を著しく改善すると言われ，近年我國でも研究熱は昂まり，B 添加劑としてのフェロボロンも試作され居るが，JIS 規格化される段階には未だ至っていない。第 10 表に A.S.T.M. 規格を挙げた。

以上我國の JIS のフェロアロイに就て述べたが，現在實際に製造されている品種もこの範圍を出ない。

III. フェロアロイの製造方法

1. フェロシリコン (FSi)

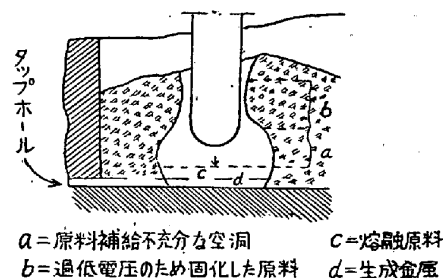
原料：鍍の生成は好ましくないので，主原料珪石は純度 96% 以上の， Al_2O_3 ，CaO 等不純分の少いものを選びられる。 Al_2O_3 等が多量にあると，一部は還元されて FSi 崩壊の一因を作り，又難熔性の鍍を作つて操爐を困

難にする。還元劑は低温ブリーズコークスが用いられ，強粘結性の瀝青炭或はコーライトの一部混用も爐況を順調にするとされる。我國市販品は Al 2~3% を含むのを普通とするが，これは主として還元炭より入るもので，特に低 Al 品を製造するには木炭が使用される。鐵屑は製品品位に應じて適量混合されるが，P の少いものが好ましい。我國に豊富に存在し，しかも純度も高い珪石を主原料とする FSi は，フェロアロイ中輸入鍍を必要としない殆んど唯一のものであろう。

製造法：爐は我國では悉く開放型三相エルー爐で，容量は 2000~4000 KVA のものであるが，一般的には大容量程原單位の低下が得られるので，次第に容量が大きくなる傾向にあり，近年 9000 KVA の大容量のものも設置された。

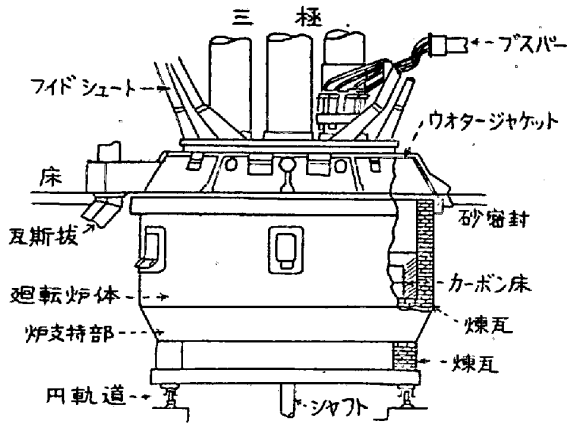
爐壁は carbon lining で，電極は本式 或は簡易式の Söderberg 型が多い。

装入された調合は，適正に操爐される時は均等に絶えず沈下して行くが，ともすれば電極周邊に crust を張り高温の瓦斯を吹上げて操爐を困難にする。その一例は第



第 2 圖

2 圖⁽²⁾の如き状態で，b 部の調合は單に焼結されて粘稠になり，所謂 crust を張り下部に落下しない爲，電極下部に空洞を生ずる。この空洞内は電弧の爲金屬が氣散し，その結果吹上現象を生じて異狀な電力量が浪費される。Elektrokemisk 及び Siemens が Hüttenhydraulik と共同して建設した廻轉式密閉爐は，爐廻轉により容易にこの crust を破壊して調合を均等に沈下せしむるため，この現象を阻止することが出来ると言う。最近炭化石灰工業で建設をみたが，フェロアロイ特に FSi 製造に次第に普及するものと思われる。廻轉爐の構造の大略を第 3 圖⁽³⁾に示す。この爐の今一つの利點は發生瓦斯を回收し得ることである。開放型 FSi 爐の一例では CO 89.9, CO₂ 0.6, O₂ 1.6 で實に 3000 Kcal/Nm³ 近くの多量のカロリー値を有する。この逸脱瓦斯の完全なる回收，利用は今後のフェロアロイ工業の命題の一つで



第 3 圖

あろう。

FSi は連続操爐法で、Tap は 1~2 時間毎に行われ、一般には carbon-bed に鑄込まれる。殆んど鍛を発生しないので湯口から直接鑄床に鑄込まれる。

現在生産されている FSi の殆んどは FSi_2 である。 FSi_2 は状態図からも容易に想像し得る如く甚だしい偏析を伴う。時に上下層で 10% の差異を示すことさえある。鑄塊の種々の厚さに就て偏析例の一つを第 11 表に示す。鑄塊厚さの増大と共に Si 偏析は大きくなるが、Fe はそれに伴つて逆の傾向を示し、P は殆んど偏析を現わさない。注目すべきは Al の挙動で、Si と逆に上層より下層に富み、風化現象に大きな役割を持つ。

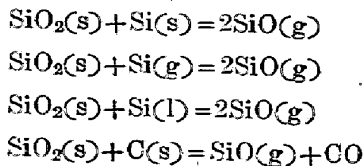
第 11 表 FSi_2 の偏析に及ぼす鑄塊厚さの影響の一例

鑄塊厚 mm	20	50	100	150
位置				
上層部	77.46	78.08	78.50	82.76
下層部	77.00	76.40	73.72	68.18

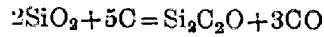
第 12 表 FSi 生産実績表

年 次	昭和21	22	23	24	25	26
生産量(Ton)	4,512	3,692	9,751	13,325	11,112	19,119

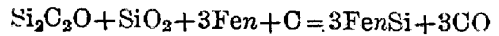
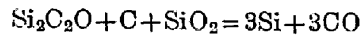
爐内反応：爐内反応は珪石の炭素による還元であるが、その機構に就ては種々の説がある。近年 P. V. Geld⁽⁴⁾ は還元中間體として SiO を想定し、炭素の主な作用はこの SiO の還元作用にあるとしている。即ち爐内最高温部に於て、次式の如く SiO が生成され、



この瓦斯状 SiO が上昇して $SiO(g) + C(s) = Si(s) + CO$ の如く反応、生成した Si を熔融鐵が吸収して FSi が出来るとしている。一方 V. P. Remin⁽⁵⁾ は Siloxicon (Si_2C_2O) なる中間體を想定している。即ち



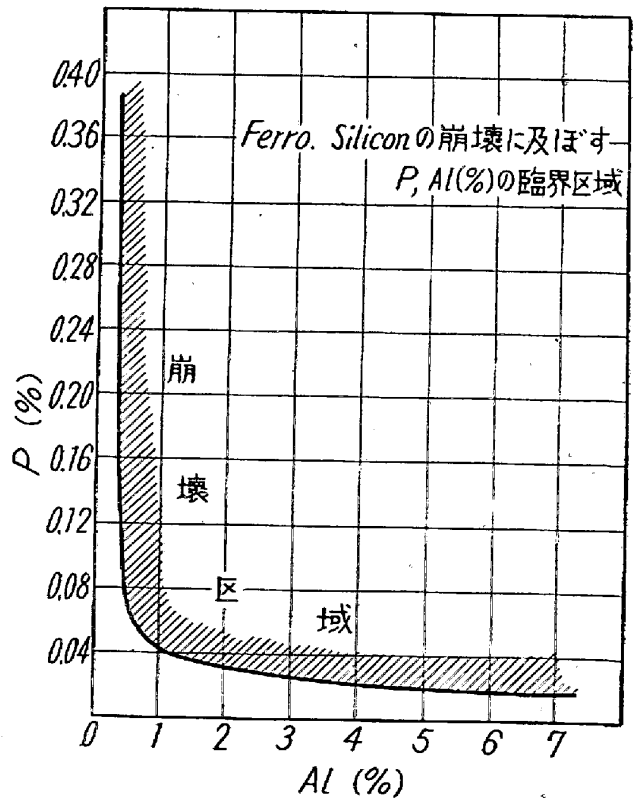
によつて生じた Si_2C_2O 、及び SiC が



及び $SiC + C + SiO_2 = 2Si + 2CO$

の如く反応して FSi を生ずるとする。

崩壊現象：FSi は屢々微粉狀に崩壊し、ために製品價値の低下を來すのみならず、その際有害性、爆發性瓦斯発生のため貯蔵、輸送に危険を生ずることがあるので、従來多く研究が行われ、その發生機構に就ては種々の説が提唱されている。 $FeSi_2$ 相の變態に基くとする説、Ca、Al 等の不純分或は Fe、Si、Al、P の四元固熔體の加水分解によるとするもの等である。然しながら何れも崩壊現象の總ての現象を説明しているものとは思われず、今後の研究に俟つ所が大きい。崩壊現象の機構そのものは不明であるが、筆者等の研究では、崩壊を生ずる爲の必要條件は大氣中の水分であり、充分條件は含有 P、Al% であると考えられる。即ち普通條件では容易に崩壊するものも、水分の遮斷、例えば乾燥空氣中、真空



第 4 圖

中、或は表面塗布等の状態では崩壊しない。又大氣中の水分如何に關せず第4圖の無崩壊區域の P, Al 含有の FSi は崩壊現象を示さない。一般には崩壊現象は P, Al を減少し、薄い鑄塊として偏析を阻止することにより完全に防止し得るものである。

2. フェロマンガ (FMn)

A. 高炭素フェロマンガ (FMnH)

原料：マンガン鑛石は軟マンガ鑛、硬マンガ鑛を初め多種存在するが、我國では菱マンガ鑛、珪酸マンガ鑛が主で、高品位鑛の産出量は少い。FMnH 製造には、一般には 40% 以上の品位が望まれるので、多量に印度、比島より輸入されている。昨年度の實績では、FMn 製造に使用された鑛石の中、輸入鑛は實に 49% を占めている。貧鑛處理は歐米に於ては進歩し、煅燒、浮遊、テーブル、磁選鑛、化學處理等各種の方法が實施され、更に FMn 鑛のみならず平爐滓⁽⁶⁾よりの Mn 回收も行われ、又鑛鐵を轉爐にて滓化して得た Mn 富化滓⁽⁷⁾、含マンガ鑛鐵或は低品位マンガ鑛を高爐にて酸性溶解して得た Mn 富化滓⁽⁸⁾を FMn 製造用原料として利用することも行われている。我國では産額少く、良鑛更に少きにもかゝらず貧鑛處理の問題は全く省られていない。

製造法：爐は三相エルー式開放爐で、大容量のものは無く 1000~4000 KVA 程度が多い。壁は carbon lining が施され、電極は簡易 Söderberg 式が大部分を占めている。

鑛石に、還元剤としてコークス、熔劑として石灰石、これに適量の鐵屑が混合される。鑛組成は、FMnH₁ を例にとれば (ΣSiO₂)~30~、(ΣCaO)~40~ が目標とされる。鑛の CaO/SiO₂ 比は鑛に含まれる (ΣMn) 値を左右し、CaO/SiO₂ を高めれば (ΣMn) が減少し Mn 歩留りが向上するが、一方鑛の粘度が高くなり且つ鑛量を増大するので ~1.3~ が適當とされる。鹽基度を上げしかも流動性を増すために、Dolomite⁽⁹⁾ の一部添加も行われる。

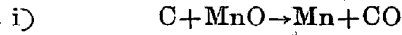
通電により爐内には還元反應が進行し、この際多量の有効熱量を持つ瓦斯が逸出する。同時に調合の微粉、Mn 分の氣散がみられ赤褐色を呈する。これによつて調合 Mn 分の ~8%~ が逃げる。高温操爐は金屬浴、鑛の Mn 氣散を促し、しかも鑛相の Mn 分を多くするので、これを出来るだけ低減するには、電弧通電を避けて低温操業を行うべきである。Tap は 4~6 時間毎に行われ、前爐で金屬浴は熔鑛と分離され、鑛は鑛壺へ、金屬浴は

第 13 表 FMn 生産實績表

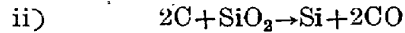
年次	昭和21	22	23	24	25	26
生産量(Ton)	4,779	7,806	24,330	29,884	49,117	70,910

金型鑄床へ流し込まれて平板状に凝固する。鑄塊の偏析は輕微である。

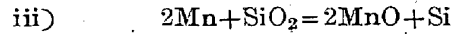
爐内反應：マンガ鑛石或は FMn 鑛より炭素還元によつて FMn を製造する際、先ず次の反應が考えられる。



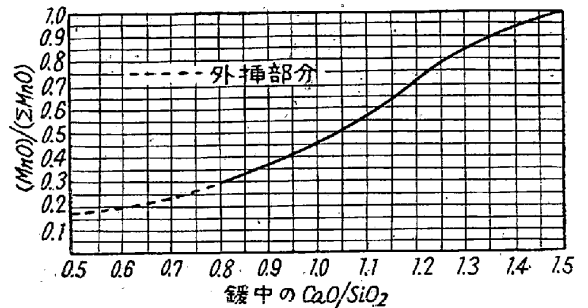
一方 SiO₂ も次式の如く還元される。



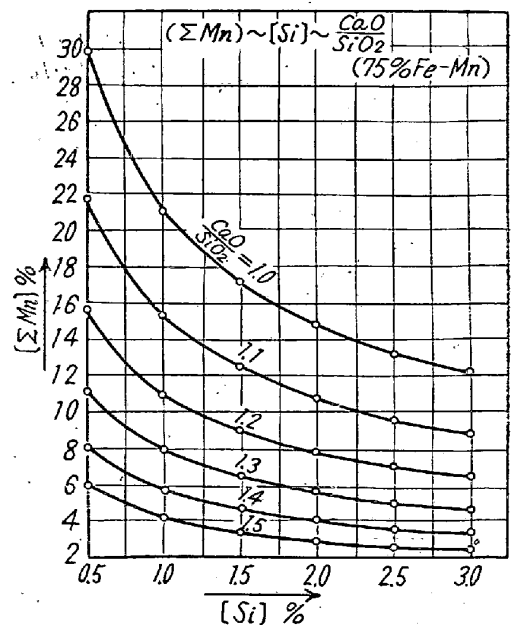
これ等の反應は個々には CO 瓦斯の逸脱のため一方向に進行すべきであるが、反應生成物との二次反應



のため兩反應は自ら抑制される。従つて iii) は兩反應が相互作用のため抑制される機構を示すのみならず、反應進行限度をも示すもので、FMn 製造上の重要な反應



第 5 圖



第 6 圖

と言える。iii) に就ては笹部博士⁽¹⁰⁾の研究があり、

$$iv) \log(\text{MnO})\%[\text{Si}] = -20.663/T + 8.89$$

が與えられている。但し $[\text{Mn}] = 1$, SiO_2 は金屬浴に飽和していると假定し、 $[\text{Si}]$ は重量%, (MnO) は分子率で表わした自由成分で、その値は $(\text{MnO})/(\sum \text{MnO}) = f(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ とし第5圖より與えられる。一方筆者は直接測定し得る $(\sum \text{Mn})$ を用い、一般操爐溫度に於ける $K_{\text{Mn-Si}} = (\sum \text{Mn})\sqrt{[\text{Si}]/[\text{Mn}]}$ を求め、次式を得た。

$$v) \log(\sum \text{Mn})\sqrt{[\text{Si}]/[\text{Mn}]} = -1.388 \text{CaO}/\text{SiO}_2 + 0.838$$

$(\sum \text{Mn})$, $[\text{Si}]$, $[\text{Mn}]$ は重量% である。この式より 75% $[\text{Mn}]$ に於ける $[\text{Si}]$, $(\sum \text{Mn})$ と CaO/SiO_2 の關係を求めたのが第6圖である。

B. シリコマンガ (SiMn)

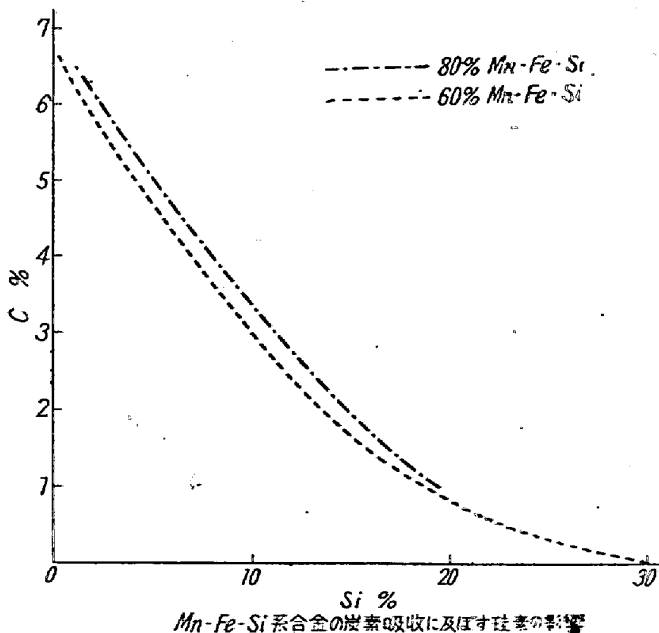
使用爐, 操爐法は FMnH と同様に考えて大差ないが、我國では 1500~2000 KVA の比較的小容量の爐が多い。

調合方式は、

- 1) Mn 鑛石 + 珪石 + 石灰石 + コークス + 鐵屑
- 2) Mn 鑛石 + Mn 錠 + コークス + 鐵屑
- 3) Mn 錠 + コークス + 鐵屑

其の他使用原料の品位によつて種々の方式が考えられるが、一般には FMn 製造時の發生緩の利用を計つた 2) 3) が用いられる。

この合金は SiO_2 の還元のため比較的高溫を必要とすること、及び生成緩の多量のため、所要電力は FMnH



第 7 圖

に比して可成り大である。近年 FMn 錠を hot charge して電力原單位の低下が計られている。

第 14 表 SiMn 生産実績表

年 次	昭和21	22	23	24	25	26
生産量(Ton)	514	41	1,196	6,133	11,735	14,214

周知の如く、FMn は Si の増加と共に C 含有量は次第に低下する。この Mn, Si, C の關係に就ては多くの研究があるが、第7圖⁽¹¹⁾ にその傾向を示す。この様に Mn, Si の調節によつて任意の C 値が得られるので、これを原料として中、低炭素フェロマンガが製造される。

C. 中、低炭素フェロマンガ (FMnM, FMnL)

SiMn を Mn 富鐵で脱珪する珪化法が採られている。第一工程に於ては、製品規格並に脱珪に使用する Mn 鑛石の品位より計算された Si, Mn 値 (従つて C 値) の SiMn を製造する。JIS 規格の中、低炭素品は JIS 規格 SiMn を原料として充分製造し得るが、極低炭素品を得るには Si 45% 以上を必要とするので、かゝる高 Si の SiMn は低炭素フェロクロム製造に於けると全く同様に、二段工程がとられる。

さて以上の様にして得られた SiMn を Mn 富鐵にて脱珪して中、低炭素品が得られるのであるが、Mn 富鐵は脱炭には働かず、あくまで脱珪作用を行うに過ぎない。この脱珪工程に於ける緩は Mn~20%~ に達するので、SiMn 製造の原料として用いられる。爐の lining はマグネシアが用いられ、炭素質の混入しない様注意される。この工程に於ても、原料 SiMn の hot charge は cold charge に比し、原單位上のみならず操爐上有利である。

D. スピーゲル (FSP)

FSPはその破面美麗な鏡面を呈することから名づけられた Mn 約 20% の FMn であつて、使用爐並に操爐法は FMnH と大差はない。鑛石は FMnH 製造に使用されるものより貧鐵でもよく、且つ微粉も使用し得る。緩は一般には SiO_2 ~32~, CaO ~43~ で Mn 6~10 となる。前爐で熔鐵と分離された金屬浴は、一般にはナマコ狀砂型に鑄込まれる。

第 15 表 SP 生産実績表

年 次	昭和21	22	23	24	25	26
生産量(Ton)	935	762	476	914	721	678

3. フェロクローム (FCr)

A. 高炭素フェロクローム (FCrH)

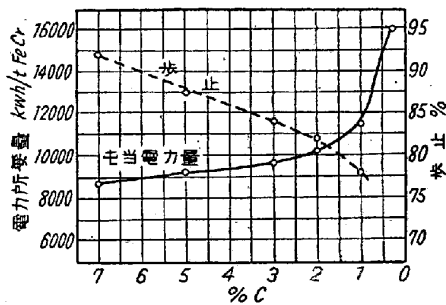
原料: クローム鉱石はスピネル群の鉱石で、純粹には $FeO \cdot Cr_2O_3$ なるも、一部の FeO は CrO , MgO 等により、又 Cr_2O_3 の一部も Al_2O_3 , Fe_2O_3 等により置換されて居り、我國では Cr_2O_3 品位 40~46% 程度のものが多し。

製造法: 爐は FMnH と大差なく、carbon lining も使用されるが、多くの場合 C の低下が望まれるので、マグネシア、ドロマイト或は Cr 鉱石が用いられる。時には Self-lining を形成する如く操爐される。

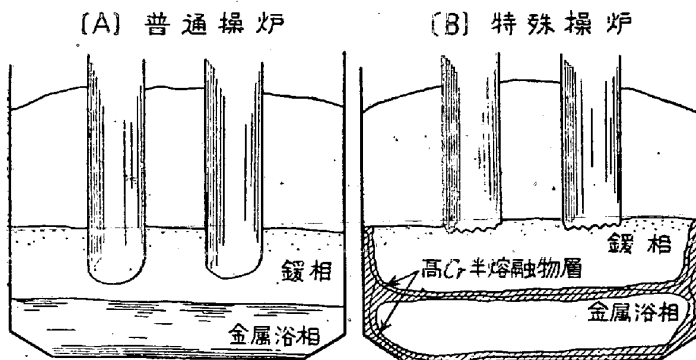
調合は Cr 鉱石に單に還元用コークスを配するに足りるも、鍍の流動性悪く操爐困難な時は、極く少量の石灰石を混合する。鍍の組成は SiO_2 20~30, Al_2O_3 25~35, MgO 30~40, CaO ~5~ が標準とされる。

FCrH は JIS では C 規格 5~8 の一種であるが、更に C の低い製品を得るには、一般には FCrH を再熔解し、最初爐底に敷かれた Cr 鉱石にて脱炭することによつて得られる。Cr と C の結合力は甚だ大きい爲、單に鍍で C の低下を計ることは甚だ困難で、當然 Cr 歩留りの著しい低下を結果する。このことは第 8 圖⁽¹⁾ の C 品位と Cr 歩留りの關係曲線からも容易に理解されるであらう。

この様に FCrH に於て低 C 品を得るには、Cr 歩留



第 8 圖



第 9 圖

りの著しい低下を來すので、これに對して種々の對策が講ぜられるが、次の如き操法もその一例である。

第 9 圖に於て [A] は一般操法の場合であつて、電極は鍍相深く挿入されて、鍍の流動性も良好であるが、今電壓を高め注意深く操爐するときは [B] の如くなる。即ち電極は淺く浮き上り、しかも鍍と金屬浴の境界部及び爐壁に極めて Cr 分に富んだ半熔融狀堆積層が形成される。この層の組成の一例は Cr 29.25, SiO_2 6.88, FeO 9.16, Al_2O_3 22.63, CaO 1.74, MgO 9.69 である。この高 Cr 層は操法を誤る時或は CaO を投入する時直ちに消失する。かかる層の形成の下では、Cr 歩留り、電力原單位の好成績を保ちつゝ、C 3~4% の成品が容易に得られる。

Tap された金屬浴は、前爐で鍍と分離された後砂型鑄床に鑄込まれる。

FCrH は高炭素である程多くの氣泡を内藏するが、これを減少せしむる爲に FSi 粉或は Fe-Si-Al 粉を前床に撒布することにより輕減することが出来る。

第 16 表 FCr 生産実績表

年次	昭和21	22	23	24	25	26
生産量(Ton)	515	15	148	1,073	3,611	3,931

鑄塊の偏析は FMnH 同様に輕微である。

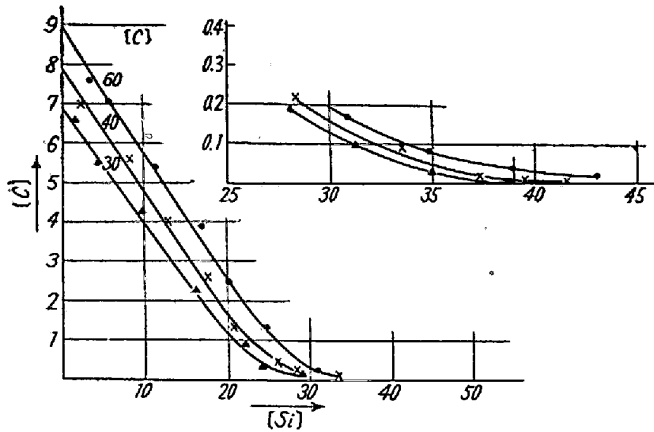
B. 低炭素フェロクローム (FCrL)

珪化法: 我國に於ける FCrL の製造には珪化法が用いられている。珪化法は三工程より成つて居る。

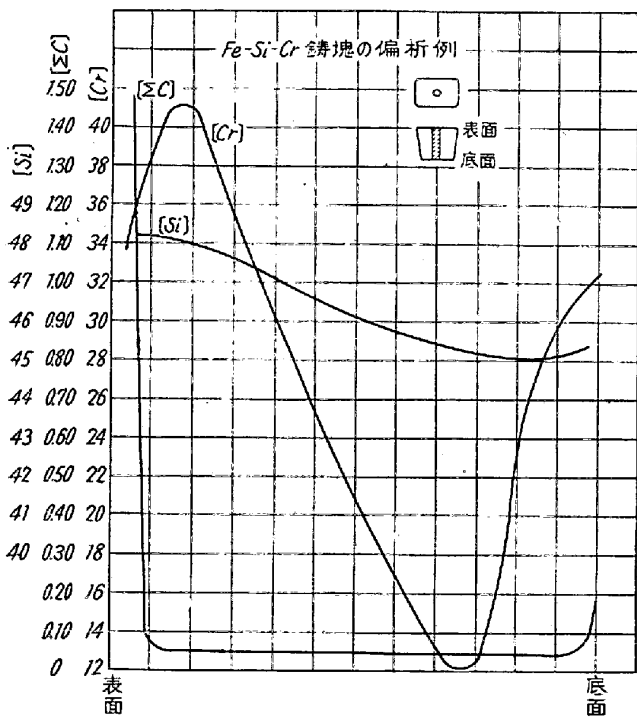
第一工程は高炭素フェロクロームの製造で、Cr 鉱石に多量の還元用コークス及び第三工程に發生した鍍が混合される。鍍組成は大凡 SiO_2 ~30~, CaO ~20~ が標準とされる。従つて鍍内の Cr はよく回收されて 1% 以下となるが、製品の C, Si も FCrH に比し高く、大體 Cr 55, Si 8, C 8 の組成を持つ。爐は carbon lining で、さし抜き法がとられる。

第二工程は第一次工程の製品に珪石、コークスを配合して高珪素クローム鐵を製造するのである。目標組成は Cr ~35~, Si ~47~ である。周知の如く Si の増加と共に FCr の C は減少すること FMn と Si の關係に酷似している。

第 10 圖は、Cr% 60, 40, 30 の原料 FCrH に Si を添加するに従い低下する熔解 C を示したものであるが、實際の熔湯には SiC としての C も可成り懸濁しているので、分厚な鑄塊に鑄込み緩冷して、比重差で SiC を浮上せしめる。従つてこの鑄塊は甚だしい偏析を現わ



第 10 圖



第 11 圖

す。この鑄塊を破碎して極低炭素の部分のみを第三工程に用い、餘は更に吹返す。

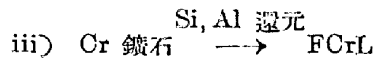
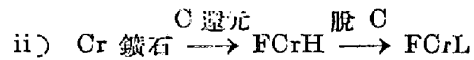
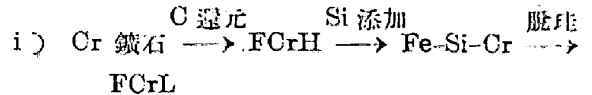
第三工程では第二工程の製品を Cr 鑛石を用いて脱珪するのである。この場合の操作に二通りがある。その一つは FCrL 製品そのものを電極とし、第二次製品+Cr 鑛石+石灰石の調合に通電する方法で、他の一つは第二次製品を破碎し珪酸ソーダその他を粘結剤として電極を作り、通電による電極の熔融物を Cr 鑛石+石灰石で脱珪する方法である。前者の方法が品質安定で有利であると言われる。前者の場合鑛組成は $SiO_2 \sim 30\sim$ 、 $CaO \sim 40\sim$ で (ΣCr) は $\sim 2\sim$ であるに對し後者では甚だしく Cr の高い鑛となる。

脱珪反應の完了した頃 Tap する。一旦前爐で溜めら

れた金屬浴は緩と分離されて金型に鑄込まれる。この場合製品は粒狀品を呈するが、緩被覆のまま緩冷する時は美麗な柱狀品を呈し、しかも他品種に比し極めて多い非金属介在物を減少せしめることが出来るが、一方 Cr 歩留りの低下を來す。

鑄塊の偏析は大きくない。

その他の製造法: ECrL の製造法は枚舉に遑無い程多くの方法が提唱されているが、從來の方法は殆んど次の三方式に分類することが出来る。



i) は上記珪化方式である。

ii) の方式に關しても夥しい報告、特許が見られるが、多くは單なる提案に止つている様であるが、次の二方法は何れも工業化されて優秀な製品を得ていると言われる。一つは液體狀の FCrH を特別に装置された低壓爐で酸素瓦斯を作用せしめて直接脱炭する方法で、Firma Alexander Wacker A. G. に於て成功し、 $C < 0.04$ の製品を得ていると言う。他の一つは固體狀 FCrH を脱炭するもので、Electric Furnace Product Co. の特許である。これは粉碎された C, S の高い FCrH に除去せんとする C と結合するに充分なよりも過剰な酸化劑、例えば酸化クロム等を混合し、この際酸化劑の結合酸素の少くとも 10% は無水珪酸として供給する。この混合物を真空爐に於て $1150 \sim 1400^\circ C$ の熔融温度以下に保持し脱炭せしめるもので、この製品の C は殆んど trace と言われる。

iii) の方法は所謂 Silico, Alumino-Thermit 法と謂われる方式である。

變つた所では、Perrin の特許に立脚した方式がある。即ち熔融した珪素合金と、熔融した鑛石+石灰混合物が、Perrin の特許方式に従い Shaker で一緒に流し込まれる。この Shaker はズボン狀の鐵容器で耐火物の裏張りがされ、平衡軸に沿い傾斜する様に作られている。このズボン狀片脚にある内容物は、傾斜により一方から他方へと所謂 Shaker の様に操作されて、脱珪は瞬時に完了すると言う。

3. 含窒素フェロクロム

近年歐米では添加元素としての窒素の、特殊鋼特に耐蝕、耐熱性高 Cr 鋼に及ぼす物理的、化學的効果が種々

研究され、その窒素添加合金としての含窒素フェロクロームは既に規格化されている現状にある。

窒素は Austenite 系高 Cr 鋼では Austenite の生成を容易にし、結晶粒を微細化して靱性を増し、Ni の代用となり、又 Martensite 系高 Cr 鋼では展延性、靱性、耐蝕性等を損うことなく硬度、抗張力を高めることが出来る。

含窒素フェロクロームの製造法は、窒素を熔湯時に添加する方法と、粉碎品を窒化する方法とがある。後者に就ては破碎品を窒素気流中で高温に長時間保持するか、或は硝石又はその他の窒素を含む物質と混合して焼成する等幾多の方法とられる。

我國に於ても製造法は殆んど完成しているので、製品化は間近のことと思われる。

4. その他のフェロアロイ

A. フェロモリブデン (FMo)

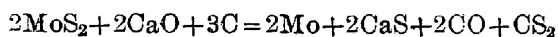
鑛石は Molybdenite (MoS₂) で、原石は低品位のため浮遊選鑛により濃縮された MoS₂ 80% 以上の粉状精鑛が使用される。

電爐法とテルミット法があるが、現在我國での製品は電爐法によるものである。電爐法には酸化物法と硫化物法とがあつて、前者は焙焼して一旦精鑛を酸化物に変えてから還元する方法であるが、多くは硫化物そのままの形で還元する後者の方法が採られる。

精鑛に生石灰、コークス、螢石、鐵屑が配合されるが、精鑛は微粉のため飛散し易いので操爐上特別の工夫と注意が拂われる。

使用爐は一般に小型のジロー爐で、carbon lining が施される。

爐内では次の反應が進行して、鑛組成は大凡 CaO~70~、SiO₂~20~ で鑛中の Mo は ~0.2~ に回收される。



金屬浴は鑛と共に砂型鑄床に Tap され、鑛は凝固後容易に剝離される。

我國の Molybdenite の産額は僅少で、輸入鑛に據る所大である。

第 17 表 FMo 生産実績表

年次	昭和21	22	23	24	25	26
生産量(Ton)	8	0	33	193	150	87

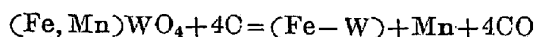
B. フェロタングステン (FW)

鑛石は主として Wolframite(Fe, Mn)WO₄, Scheelite

CaWO₄ で、何れも選鑛して WO₄ 60% 以上の精鑛として使用される。

製造法はテルミット法と電爐法とがあるが、我國では電爐法が専ら行われている。爐は多くは 250~300 KVA の小型ジロー爐で、carbon lining が施されている。

FW 製造に於て他のフェロアロイと全く異なる點は、融點高き爲製品を Tap することが全く不可能で爐中に凝固せしめることである。その爲一操業毎に爐體を分解して製品、鑛を取出さねばならない。その便宜のため上部爐體、下部爐體の二層若しくは三層よりなる Block Furnace が用いられる。還元剤は無煙炭、木炭で、造滓劑としては中性滓が好ましいので粘土が用いられる。Wolframite を原料とした場合の鑛の一例を示すと、Al₂O₃ 52.4%, SiO₂ 28.3, MnO 18.2, WO₃ 1.2 である。爐内では次の反應が行われる。



爐中で凝固した製品は一般には明瞭な上層、下層に分れ、上層品は品位悪しきため破碎選別により除去され再び吹返しされる。

鑛石の産出量はモリブデン同様我國では至つて少い。

第 18 表 FW 生産実績表

年次	昭和21	22	23	24	25	26
生産量(Ton)	61	165	358	461	941	370

C. フェロホスホル (FP)

現在は熔性磷肥或は磷、磷酸製造の副産物として製造されている。

第 19 表 FP 生産実績表

年次	昭和21	22	23	24	25	26
生産量(Ton)	—	1	849	1,555	3,075	1,658

D. フェロチタン (FTi)

電爐法とテルミット法とがあるが、我國では砂鐵の磁選精鑛を原料として専らテルミット法が行われ、低炭素品が製造されている。

第 20 表 FTi 生産実績表

年次	昭和21	22	23	24	25	26
生産量(Ton)	—	—	16	29	85	61

E. カルシウムシリコン (CaSi)

CaSi の製造法には種々の方法が提案されているが、我國では現在次の二つの方法が行われている。

一つは先ず炭化石灰を作り、これで珪石を還元する方法で、調合は炭化石灰+珪石+コークスである。この所謂二段法に對して他の一つは、石灰、珪石をコークスにて還元して一段で製造する方法であつて、操爐は前者に比し困難であるが、原單位的には有利である。

兩法とも使用爐は FSi 爐と大差なく、銀は大凡 CaO ~60~, SiO₂~30~ である。

第 21 表 CaSi 生産実績表

年 次	昭和21	22	23	24	25	26
生産量(Ton)	—	—	—	67	323	541

この外 JIS にはフェロバナジウムが規格されてあるが、今日殆んど生産されていないので省略する。

IV. 歐米に於ける新製品に就て

フェロアロイはその國製鋼業の規模に應じ要求にこたえて發達するもの故、フェロアロイの品種品質の多彩なことは、取りも直さずその國製鋼業の規模の大いさ、要求の苛酷さを物語るものである。既述した如く、歐米では品種が非常に多いのみならず、使用者の便を計り或は合金元來を効果的に添加し得る様工夫された新製品が出來ている。これに就て一二紹介してみたい。

1. Briquetted Ferro-alloy

フェロシリコン、フェロマンガ、シリコマンガ、フェロクロム等についてこの製品が作られている。フェロシリコンの Briquette に就て言えば、粉碎されたフェロシリコンに耐火性の粘着剤で一定形状に固めたもので、一筒は一定の Si 量を含有して、添加 Si 量の計算を容易ならしめる。又粘着剤の保護のため、酸化されることは少く歩留りは良好とのことである。品種別に形状を異にし又特有の色彩で識別される。

2. Exothermic Ferro-alloy

Chrom-X, Chrom-Sil-X 等の商標で知られている。この合金、例えば Chrom-X は、まず Si 約 5%, C 約 8% のフェロクロムの微粉に硝酸ソーダを混合し、一定寸法に成形後硝酸ソーダの融點直下で焼成したもので、熔湯に添加する時直ちに $5Si + 4NaNO_3 = 5SiO_2$

$+2Na_2O + 2N_2$ なる Silicothermit process によつて發熱して急速に熔解し、その爲精煉時間の短縮、歩留りの向上が得られる。更に反應生成物は Sodiumsilicate で流動性良好な爲、介在物の除去に役立つ等幾多の利點があると云われる。

V. 結 言

以上述べた如く我國のフェロアロイは、量産の點からは可成りの發達が見られるのであるが、品質的には舊態依然たるもので、遺憾ながら今日に於ても殆んどみるべきものが無い。

一方歐米に目を轉ずる時、その量産もさることながら品質、品種の多様性に注目しなければならない。品質的には、既述した如く Exothermic Ferro-alloy, Briquetted Ferro-alloy 等の進んだ新製品が製造されて居り、又品種的にはフェロクロム、フェロタンタルム等の稀有元來のフェロアロイの外に、一般元素に於ても Ca-Mn-Si, Cr-Mn-Si-Zr, V-Si-Cr-Mn 等々のフェロアロイが製造されて居て、正に燎亂の花園をうかがうの感を覚えるのである。

我國に於ける今後の發達を期待したい。

摺筆するに當り、種々資料を提供していただいた日本フェロアロイ協會、並に助言をいただいた日本鋼管株式会社、富山電氣製鐵所瀧澤工場長初め各位に感謝の意を表する次第である。(昭和 28 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) H. Werwach: S. u. E. Heft 1/2 1948
- 2) G. Valkert u. V. Bergkamp: S. u. E. Heft 9 1950
- 3) M. O. Sem: Iron Age, August 28, 1952
- 4) Stal 7 (1947) 706
- 5) Stal 7 (1947) 702
- 6) Iron Age, Jan. 19, 1950
- 7) J. Kootz u. J. Willems: S. u. E. Heft 9 1950
- 8) J. Willems u. P. Ischebeck: S. u. E. Heft 23 1949
- 9) H. Reinteld: S. u. E. Heft 3/4 1948
- 10) 笹部誠: 鐵と鋼 23 年 11 號
- 11) 西村, 渡邊: 鐵と鋼 28 年 5 號