

を向上せしめる条件も Mn と全く同様であり、唯、その影響程度に差異があることになる。之等の点から酸素法が鉍石法に比し、Cr 歩留が大であることは当然考えられるところであり、之は既に衆知の事実として酸素法の特徴の1つと考えられているが、実際操業においては Cr を可及的除去したい場合と残留せしめたい場合とあり、酸素吹精による Cr 酸化と諸因子の関係を明確に把握しておくことは操業上、極めて重要なことである。そこで各因子の Cr 酸化に及ぼす影響を試験及び操業データから整理してその傾向を求めた。即ち Cr 歩留率と各因子 (Mn の場合と同様)、及び吹込終期における $(Cr_2O_3)/[Cr]$ と (CaO) , $(CaO)/(SiO_2)$, $(\sum FeO)$ の関係、及び $(Cr_2O_3)/(\sum FeO)$ と $[Cr]$ の関係を求めた結果を要約すれば次のことがいえる。

(1) Cr 歩留と $(\sum FeO)$ の間には完全な直線関係 (負相関) が認められ、特に $(\sum FeO)$ 20% 位から低下率は急激となる傾向があり 30% 位までは飽和点は認められない。 (CaO) 及び $(CaO)/(SiO_2)$ との関係も $(\sum FeO)$ の各範囲値別にみると明瞭に認められるが、 $(CaO)/(SiO_2)$ については 4.5~5.0 までは殆んど直線的に歩留が低下するがそれ以上になると逆の傾向になる。 (CaO) との関係も 50~55% に同様な点が認められる。之は塩基度との直接の関係ではなく塩基度が大となつたことによる流動性の低下及び鋼滓量の影響と低塩基度で安定なカルシウム・クロマイトが高塩基度となり不安定となるためではなかろうか。併し、この関係も $(\sum FeO)$ の影響力に比べると比較的軽微である。

(2) Cr 歩留と鋼浴温度との関係も明瞭に直線関係 (正相関) が認められ、その傾斜は 1600~1650°C の範囲では比較的緩やかであるが Mn の場合よりは影響度が強くあらわれている。又 Mn の場合と同様酸素法では温度が急激に上昇し最高温度に達する時間が早いということが Cr 歩留の向上に重要な役割を演じていることが考えられる。

(3) Cr 歩留率と酸化末期 $[O]$ との関係についてはこの値が 0.04~0.05% $[O]$ 位までは若干低下傾向にあるが極めて軽微で全般的に見れば不規則といつてよいが之以上になると、稍々低下傾向が大となる。

要するに酸素吹精による Mn 及び Cr 歩留が鉍石法に比し優ることは明らかな事実であるが、その割合は操業条件に大きく左右されることが認められ、脱炭、脱磷の点とも照合して前述の $(\sum FeO)$, $(CaO)/(SiO_2)$ 及び温度等の関係主要因子の諸数値の関連性を常に念頭において操業すべきである。

尚、Mn 及 Cr 歩留と $[C]$, $[Mn]$, 送酸量、吹込時間等の関係の結果については紙面の都合上省略した。

(18) 鹽基性平爐鋼滓中の SiO_2 に就いて

(On the Behaviour of SiO_2 in Basic Open Hearth Furnace Slag)

住友金屬工業株式会社 小倉製鐵所

工 永見勝茂・〇工 神谷 稔・工 渡邊正次郎

塩基性平爐鋼滓中に存在する酸性成分として、我々が実際作業で最も影響を受けるとされる SiO_2 に関して、鋼浴、鋼滓の各成分との関連性を現場作業から調査した結果に就き報告する。試料は 40 t メルツ式平爐に於ける SS41 キルド鋼熔解の際、Fe-Mn 投入直前に採取した。

採取時の鋼浴温度は $1620 \pm 10^\circ C$ 、その C 含有量は 0.06~0.08%。尚銑鉄配合率は熔銑 48% で一定である。

I. Mn 平衡恒數 $K'Mn$ と (SiO_2) との関係

こゝに $K'Mn$ は $K'Mn = (\sum MnO)/(\sum FeO) [Mn]$ 濃度は Wt% とした。試料中の (SiO_2) は 10~22% で、両者の関係は

$$5y = 12.34 - 0.847^{**}x + 0.0546^{**}x^2$$

$$(x: SiO_2\% \quad y: K'Mn) \quad n=33$$

となり、 $K'Mn$ の値は (SiO_2) の増加と共に増し、その極小値は (SiO_2) 7.7% で 1.91 となる。これから推察すると、平爐の実際作業で到達し得る $SiO_2\%$ には 7~8% という小限界があり、而して之以下に下げ得たと仮定しても $K'Mn$ の値は 1.9 で一定値を示すものと考えられる。このことは鋼滓塩基度からも証明される。

II. $K'Mn$ と鹽基度 $(B) = (CaO)/(SiO_2)$ との関係

鋼滓塩基度 B と (SiO_2) とは相対的なものであるから、上の関係は B と $K'Mn$ とからも求められる筈である。

Körber & Oelsen の K_{Mn} の値より鋼浴 Mn の理論量として $[Mn]_{Calc.} = (\sum MnO)/(\sum FeO) K_{Mn}$ を求め、之と実測の鋼浴 Mn 量 $[Mn]_{Obs.}$ との比 $M = [Mn]_{Obs.}/[Mn]_{Calc.}$ を各塩基度につき計算した結果、 B と M との関係につき

$$M = 0.121B + 0.517 \quad n=23 \quad r=0.537^{**}$$

なる式を得た。之より $B=4.3$ のとき $M=1$ となり B

が 4~4.5 以上で理論値と実測値とはよく一致し

$$K_{Mn} \doteq K'_{Mn} \doteq 1.9 \text{ となる.}$$

K'_{Mn} の値としては他に Chipman, Gero & Winkler によれば 2.7 となり, 又 K'_{Mn} と塩基度との関係につき, Darken & Larsen によればモル比 $L = \{(CaO) - 4(P_2O_5)\} / (SiO_2) \geq 2$ 以上に於て $M \geq$ となると云う結果を得ている. 之等と比べても, 我々の得た値は大体近似して居り, 同じ傾向を示していると言えよう.

III. $(\sum MnO) / [Mn]$ と (SiO_2) との関係

Pure Oxide 間に於ては $(\sum MnO) / [Mn]$ は恒温に於て一定値を示すことは分配律から考えて当然のことであるが, 実際には一定とはならない. (SiO_2) の影響を調査した結果, 両者の間に次式の成立することが判つた.

$$y = 0.316x^2 - 12.24x + 149.52 \quad n = 28$$

$$(x: SiO_2\% \quad y: (\sum MnO) / [Mn])$$

即ち (SiO_2) の増加と共に $(\sum MnO) / [Mn]$ は減少し, $(SiO_2) = 19.4\%$ で極小となるが, $(SiO_2) 17\%$ 附近から, その影響は薄くなる様な結果を示した.

IV. $[P]$ と (SiO_2) との関係

(SiO_2) が高く Mn の Backling が起る様な鋼浴に於ては同時に復磷が起ることがよく経験されるので, $[P]$ と (SiO_2) の関係を求めて見た.

$$(SiO_2\%) = 438[P\%] + 4.74 \quad n = 75 \quad r = 0.43^{**}$$

V. $[Mn]$ と $[P]$ との関係

前項同様に Mn の Backling に伴う $[P]$ の増大を求めた結果

$$[Mn\%] = 0.088[P\%] + 0.001 \quad n = 56 \quad r = 0.71^{**}$$

なる関係式を得た. 即ち $[Mn]$ と $[P]$ との間には強い相関のあることが分る. 従つて復磷については別に求めることはしなかつたが, 前二項から復磷の起っている場合が多いと考えられる.

VI. 其他の成分と (SiO_2) との関係

以上の他に (SiO_2) と強い相関を示すものを表示すると次の如くである.

x	y	回 歸 式	r	n
(SiO_2)	$(\sum FeO)$	$y = -1.17x + 33.88$	-0.863**	49
(SiO_2)	$(\sum MnO) / (\sum FeO)$	$y = 0.0309x - 0.061$	0.751**	30
$(CaO) / (SiO_2)$	$(\sum FeO)$	$y = 5.60x - 34.92$	0.832**	26

VII. 歴延鋼材表面疵と (SiO_2) との関係

表面疵の発生原因を成分的な面より追求すべく, 19 mmφ 棒鋼 75 charge につき, 各 charge 別に試験材の縦圧試験 (圧縮率 70%) を行い, 不良率 $P = \{(\text{疵発生本数}) / (\text{試験本数}) \times 100\}$ を求め, 更にこれを Sin 変換して $\text{Sin}^{-1}\sqrt{P}$ と各成分含有量との相関を求めた. 結果は下表の如く, (SiO_2) に就ての相関は認められなかつたが $[P]$ が不良率と有意な逆相関を示し $[P]$ の高い程, 疵の発生が少くなつている.

之は Mn の Backling と之に伴う復磷作用の現われたものであつて $[P]$ そのものの影響ではないと考えられる.

鋼材成分分析値と不良率との関係 $n = 75$

成 分	分析値範囲%	相 關 係 数	有 意 水 準
[C]	0.11 ~ 0.24	-0.06	相 關 な し
[Si]	0.06 ~ 0.12	+0.06	"
[Mn]	0.35 ~ 0.54	-0.06	"
[P]	0.011 ~ 0.041	-0.43	危 險 率 1% 以 下
[S]	0.015 ~ 0.039	+0.12	相 關 な し
(SiO_2)	10 ~ 17	-0.02	"

しかるに Mn, P の Backling は, かゝる現象を起すべき湯温と鋼液組成とが問題であつて, そのためには III, IV, V 各項にみる如く, (SiO_2) の高いことが必要である.

さきに (SiO_2) は相関なしと判定したが, 更に χ^2 検定により不良率との関係を検討して見た.

即ち (SiO_2) を $\leq 12\%$, $12 \sim 15\%$, $\geq 15\%$ の三群に分け, 更に不良率 $\text{Sin}^{-1}\sqrt{P} \leq 30$ を合格, > 30 を不合格として全 75 charge を分類すると次の如くなる.

$(SiO_2)\%$	$\text{Sin}^{-1}\sqrt{P}$		計	合格率 %
	≤ 30 (合格)	> 30 (不合格)		
≤ 12	10	9	19	52.7
12~15	30	7	37	81.2
≥ 15	17	2	19	89.5
計	57	18	75Ch.	

(SiO_2) 三群間の合格率の差を検定するに

$$\chi_0^2 = 7.4 \quad \text{一方} \quad \chi^2(n=2, \alpha=0.05) = 5.99$$

となり (SiO_2) の増加による合格率が向上することが認められる.

VIII. 結 論

イ. (SiO_2) の増加に伴い, (塩基度小), K'_{Mn} は増加し, $(SiO_2) 7.7\%$ 以下又は $(CaO) / (SiO_2) = 4.3$ 以上で一定値 1.9 を示す.

ロ. (SiO_2) の増加に伴い, 分配恒数 $(\sum MnO) / [Mn]$

は減少し、Mn が鋼浴中に戻る様になり、炉内脱酸が促進される。

ハ。(SiO₂) の増加に伴い、鋼材表面疵の発生率は減少する。従つて脱流との関係から (SiO₂) の適量を決定することはできないが、低硫の原料を入手出来れば (SiO₂) の高い方が得策である。

(19) 鋼塊内に於ける氣泡の生成について

(On the Bubble Formation in Ingots)

八幡製鐵株式會社

○理 堀川映二・工 今井純一

I. 緒 言

鋼塊に於ける表面氣泡は、屢々鋼片の欠陥となる事は従来より良く知られているところである。併も、鋼塊中には上述のマクロ的氣泡の他に、顕微鏡によつて認められる様な小氣泡が極めて多数存在する。又、シリコンキルド鋼塊と、アルミキルド鋼塊とでは、前者の方がスキンホール発生の可能性の大なることも経験されて居り、鑄鋼では、アルミキルドにせぬ限り、ピンホールの発生は防げぬとも言われている。

之等の氣泡の発生状況及び分布状況を考究する事は重要なことであり、之については多くの人がある原因を探究する為、氣泡内のガスの分析を行い、その主要成分は H₂ であり、その他に N₂ 及び少量の CO を含むことを認めて居り、又、脱酸前の熔鋼より発生するガスは、圧倒的に CO が多くなる事も良く知られている所である。併し乍ら、氣泡の発生機構について満足すべき回答を与えているものは無い様である。

それ故、我々は氣泡の最小の大きさ(氣泡核)及びその発生、その難易を研究し、熔鋼を鑄型に注いでから、凝固を完了するまでに熔鋼中の反応又は温度変化に伴う熔解度の変化によつて生ずる種々の氣泡の析出についてのべ、併せて、凝縮異相(酸化物)についても、その核について簡単な考察を行つて見た。

II. 計算の原理

異相を析出する時は、析出した量に比例する自由エネルギー変化と析出に依る界面エネルギーの発生とが伴う。前者は、析出した時の異相物質の自由エネルギーを F_{II} とし、熔解している時の自由エネルギーを F_I とすれば

$$\Delta F = F_{II} - F_I$$

にて表わされ、之は析出した量に比例する。後者は析出した事に依り、新しく生ずる表面のエネルギーであつて、之は異相を作るに必要な表面積に比例する。之を S にて表わす。従つて析出することによつて生ずる自由エネルギー変化は、

$$\Delta F + S \dots \dots \dots (1)$$

となる。

先づ簡單の爲に、析出物が凝縮相の場合について説明する。この時析出物の半径を r とすると、S は、

$$4\pi r^2 \dots \dots \dots (2)$$

σ: 熔鋼と析出物との間の界面エネルギー(エルグ)/cm² であり、ΔF は

$$\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{d}{M} (\Delta G) r^3 \dots \dots \dots (3)$$

d: 析出物の密度

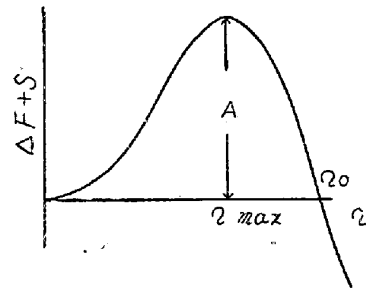
M: 析出物の分子量

ΔG: 1 mol の析出物を生ずる時の自由エネルギー変化

となる。従つて(1)式は、

$$4\pi r^2 + \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{d}{M} (\Delta G) r^3 \dots \dots \dots (4)$$

となる。之を r に対してプロットしたものを第1図に示す。即ち、熔鋼内の溶質原子の動揺で、何らかのはずみ



第 1 圖

に半径 r が r_{max} より小さい析出物が出来たならば、それは不安定で再び熔鋼中に溶け去るであろうし、半径がそれより大きい析出物は どんどん成長するであろう。故に、半径 r_{max} の析出物が最小の析出物である。即ち異相析出の核である。尙 ΔF+S=0 の時の r を r₀ とすれば r_{max} = $\frac{2}{3} r_0$ となる。

次に、單位時間に生成される核の数を計算して見る。今、熔鋼内に於ける各種溶質原子の活動性も亦活動度係数も等しく、純粋状態のもつと変化なきものと仮定すると、その相対頻度 P は

$$P = [X_1]^{C_1} \cdot [X_2]^{C_2} \dots \dots \exp(-A/kT) \dots \dots (5)$$