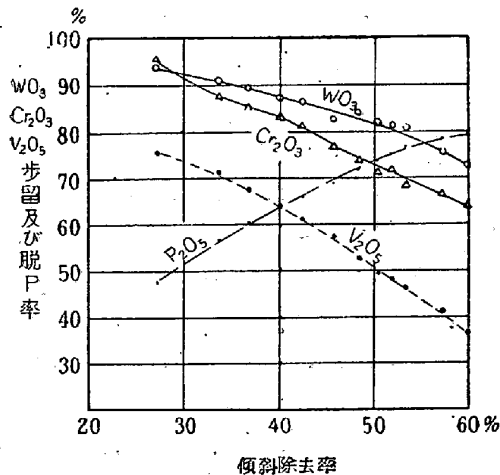


第1圖 HCl 添加量と有用金屬歩留及び脱 P 率との關係



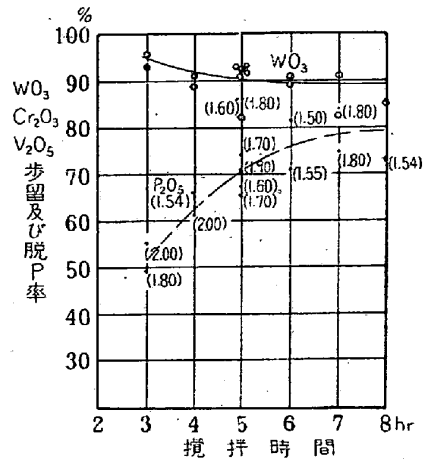
第2圖 傾斜除去せる場合の有用金屬歩留と脱 P 率との關係

r.p.m. の攪拌器を備え攪拌を充分ならしめた。装入原料は 1 回 100 メッシュ以下の微粉とした鋼滓 200kg で先ず水 200kg にて充分混合した上、35% 工業用 HCl 210kg を除々に加えて攪拌すると、HCl 濃度は 0.3~0.4N、温度は 60~70°C に達するので、温度の下降を待ち更に HCl を 150~200kg 追加して最後濃度を 1.5~2N とし、攪拌の程度に依る脱 P 率の關係を調査した。この残存 HCl は次回の予備酸洗に利用出来るので HCl は鋼滓 200kg 当り 210kg で最終濃度は 1.5N 程度に達する事が出来る。(第 3 圖)

### III. 結 論

(1) 酸化期鋼滓の脱 P 処理はその構成状態より、シーライトの脱 P 処理より困難であるが、HCl を増加して適当な処理を施せば操業的にも可能である。

(2) 所要 HCl は実験室では脱 P 率 70% を得る為



第3圖 攪拌時間と WO<sub>3</sub> 歩留及び脱 P 率との關係 ( ) 内 HCl 最終濃度 (N)

に、鋼滓 g 当 2cc を要したが、操業的には残存 HCl を利用して予備酸洗を行い且、攪拌を充分に行えば 1cc で目的を達し、WO<sub>3</sub> 歩留は 90% であった。

(3) 使用 HCl は濃 HCl より 6~7N に稀釈して加えた方が効果的であるが最終濃度は 1.5N 以上でないとい (CaO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の分解困難で脱 P 率は低下する。

(4) 脱 P の困難な原因の一つとして、H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 及び H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 等に対する P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の吸着現象が考えられる。

(5) 鋼滓の粒度は 100 メッシュ以下、攪拌は 5hr 以上必要である。

(6) 処理温度の影響は未だ研究不充分であるが、温度上昇すれば  $K = \frac{[CaHPC_4]^2 [Ca_3(PO_4)_2] [H_3PO_4]^6}{[Ca(H_2PO_4)_2]^5}$  は小となり従つて、溶解すべき H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> は少くなる事が推定せられる。併し其の反面反応速度は促進せられるので結果的には判らない。

(7) HCl 処理の経費は、脱 P 鋼滓 t 当、HCl 費、人件費及び作業費を含めて 25,000 円である。

## (22) リムド鋼に関する研究 (I)

(Research on the Rimmed Steel. I)

富士製鐵釜石製鐵所 ○小 池 與 作  
野 田 左 兵 衛

### I. 緒 言

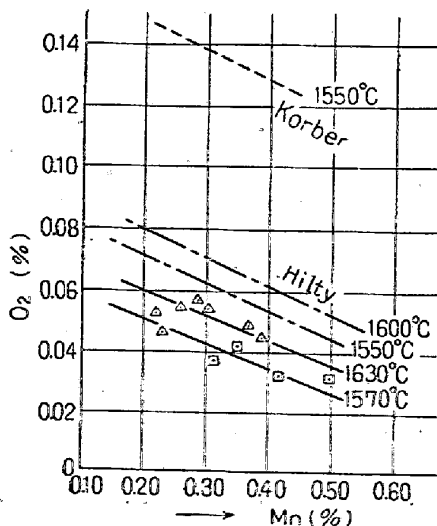
リムド鋼の凝固に関しては Chipman, Hultgren 両氏及び下川博士その他多くの研究者により貴重な資料が発表されている。Chipman, Hultgren 氏等は主に C 0.08% 以下のリムド鋼につき Fe-C-O 状態図等を基礎とするリムド鋼の凝固過程、リムド鋼の凝固速度、凝固途上の放出ガス及び成分変化等を又下川氏は C 0.1~

0.2% の稍高炭素のリムド鋼につき凝固速度、凝固途上の成分変化、浮滓、凝固途上に於ける放出ガス等を研究し報告している。

低炭素リムド鋼に於ける注型後温度低下と共に  $O_2$  は  $CO$  として多量に放出されるが同時に  $Fe-Mn-O$  の関係より  $MnO$ ,  $FeO$  又はその固溶体等の熔融鋼滓相として熔鋼中の酸素は除去される理である。ここでは主としてこれ等熔融鋼滓相を対称として  $C 0.10 \sim 0.11\%$ ,  $Si 0.01 \sim 0.02\%$  のリムド鋼につき熔鋼中の酸素、浮滓組成、ブルームの鋼塊頭部に相当する部分に時折発見される大形の酸化物介在物、更に又リムド鋼圧延材に於ける肉眼的及び顕微鏡的非金属介在物等につき行つた研究結果につき報告する。

## II. リムド鋼に於ける熔鋼中の $Mn$ と $O_2$

塩基性平炉により  $C 0.10 \sim 0.11\%$ ,  $Si 0.01 \sim 0.02\%$ ,  $Mn 0.30 \sim 0.47\%$ ,  $P 0.009 \sim 0.020\%$ ,  $S 0.019 \sim 0.029\%$ ,  $Cu 0.16 \sim 0.20\%$  のリムド鋼を製造し出鋼前及び取鍋内に於ける  $O_2$  と  $Mn$  の関係を求めた 1 例を第 1 図に示した。酸素は *herty* 法により分析したので最初から熔鋼中であつた  $Al_2O_3$  につき分析を行つたが実用上無視し得る程度のものであつた。この図に於いて  $1630^\circ C$  は平炉内に於ける  $Mn$  と  $O_2$  との関係であり、 $1570^\circ C$  は取鍋中に於ける  $Mn$  と  $O_2$  との関係である。又  $Mn$  を含む熔鋼中の酸素の溶解度についての *D.C. Hilty* の研究結果は、*Körber*, *Oelsen* 等のそれに比し相当高く第 1 図の点線に示す (略図) ものである。*D.C. Hilty* 及び *Körber*, *Oelsen* 氏等の実験では  $C, Si$  その他の元素は何れも極めて微量であるからこの調査の値を直ちに平炉操業に於ける平衡よりのずれと考えることは



第 1 図

出来ないが凝固過程に於ける浮滓の生成、非金属介在物の発生等の条件を考察し又は実際現象より *Hilty*, *Körber* 両氏の実験結果を検討することが出来よう。即ち  $1550^\circ C$  に於て  $C 0.1\%$ ,  $O_2 0.038\%$  とすれば温度低下に伴い  $CO$  を盛んに放出してリミングアクションが起る。浮滓の 1 部分は空気中の酸素の侵入によるものと考えられるが大部分は脱酸生成物と後に述べる耐火物によるものと考えられるからこの  $CO$  発生と同時に多量の浮滓を生ずることは、同時に  $Mn$  と  $O_2$ ,  $FeO$  と  $O_2$  も反応しているものであろう。

*Körber* の実験結果の如くであれば、熔鋼中の酸素が著しく増加しない限り浮滓の生成は起らないことになり *Hilty* 氏等の実験結果がこの場合妥当であるように思われる。

## III. 鑄型内の浮滓及びブルームの鋼塊頭部に

に相當する部分に残る酸化物の組成について

リムド鋼造塊の際に生ずる浮滓の組成の 1 例は第 1 表の如くで、下注法に於いては  $SiO_2$  は 6~10%,  $Al_2O_3$  は 3~6% であるが上注法に於いては  $SiO_2$  1~5%,  $Al_2O_3$  1~5% で湯道より  $SiO_2$  や  $Al_2O_3$  が流入していることが明らかである。即ち浮滓は鑄型内に於ける脱酸生成物、耐火物より流入したもの及び 1 部分は熔鋼の対流により空気中より浸入した酸素による酸化物であらう。脱酸生成物がリムド鋼塊の頭部に残り、これが場合によつては鋼塊頭部に相當する鋼材の 1 部分に発見される。この大型の酸化物は第 1 表の如く上注法のリムド鋼の鑄型内に発生する浮滓と殆んど同様の成分であり、 $MnO$  と  $FeO$  とが大部分を占めている。 $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  等が僅か存在するがこれは取鍋中にて混入し又はノズルが溶けてまき込まれたものと考えられる。*Rimming action* の進行と共に脱酸生成物  $FeO, MnO$  その他の非金属介在物が上昇してくるのであるが、熔鋼中の介在物が減少するためには此の酸化物粒が適当な方法で *coagulate* し再び湯の中にまき込まれないことが必要である。又この大型酸化物の分析値に於いても上注法によるものは下注法によるもの比して  $SiO_2, Al_2O_3$  が明らかに低い。

## IV. ブルームの鋼塊頭部に相當する部分に現われる大形酸化物と鋼材の肉眼的及び顕微鏡的非金属介在物との關係

リムド鋼に於ける脱酸生成物はその大部分が  $MnO$ ,  $FeO$  であるため鋼材中の非金属介在物を温硝酸法等に

第 1 表

熔解番號	浮 滓					鋼塊頭部に相當する bloom に發見される大形の酸化物					記 事
	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
A	9.04	31.64	2.61	5.58	47.43						上注法
B	5.34	31.64	2.41	4.32	51.21						
C	3.10	31.95	2.13	2.40							
K-1	9.22	28.57	2.61	6.00	47.68						
K-2	5.34	32.54	1.61	5.26	46.41						
D	9.12	30.74	1.81	7.00	45.64	4.44	56.66	15.5	8.52	1.14	
E	9.74	30.74	2.21	5.76	45.13						
F-1											
F-2	1.26	43.49	—	1.20	52.97	2.06	46.23	25.3	6.3	0.44	
G-1											
G-2	5.80	32.36	4.02	2.88	49.58	6.12					
H-1							58.0	17.4	10.90	1.9	
H-2	6.08	38.87	3.62	2.80	42.88						

第 2 表

熔解番號	清 淨 度		平均厚 (μ)		段 削 試 験
	A	B	A	B	
52	0.95	1.59	3.26	5.58	
59	0.76	3.46	6.98	6.10	
62	1.61	2.44	3.21	4.12	
33	0.78	2.05	4.24	5.59	① 表面より 2.5mm まで砂疵なし ② 2.5 より 6.5mm まで各切削面に砂疵あり ③ 6.5mm より 20mm まで切削面の約 50% に比較的大型の砂疵あり ④ 20mm 以内未調査
9-1 (Chill)	0.61	4.55	3.60	4.41	殆んど上と同様
9-2 (rim)	0.80	2.57	2.98	4.79	
9-3 (Core)	0.80	2.25	3.95	5.66	
2-1 (rim)	1.61	2.44	3.21	4.62	① 表面より約 3mm まで砂疵なし ② 3mm より 6mm まで 2.3 の断面に僅かの砂疵あり ③ 6mm より 15mm まで砂疵なし ④ 15mm より 16mm まで砂疵僅かにあり ⑤ 16mm より 20mm までなし
2-3 (Core)	0.64	2.71	5.63	6.97	
55					殆んど上と同様

記事 2-1, 2-3, 55 は上注法による。その他は下注法による。

より分析することが困難であるため不完全な方法ではあるが清浄度調査並段削による砂疵検査を採用した。清浄度は学振法により又段削試験は鋼材の表面即ち鋼塊の chill 層の表面よりシェバーにより 0.5mm づつ逐次切削し疵を検査した。この場合の砂疵は仕上面に辛じて肉眼で検出出来る程度のもので圧延方向と直角な断面に於いては検出出来ないものであり、一般圧延用鋼材に於いては従来殆んど問題とならなかつたものである。又ブルーム頭部の酸化物介在物は鋼材よりドリルにて削り出し化学分析を行った。更に又これを顕微鏡により検査し成分組成と顕微鏡像との関係を明らかにした。

(i) 顕微鏡試験

ブルーム頭部の大形酸化物の顕微鏡試験の結果を化学

分析と対照して明るい灰色の FeO とやゝ暗い灰色の FeO, MnO の固溶体及び両者の eutectic が大部分を占めこれに微量の sulphide, その他の酸化物を混じていることが分る。次に rimmed 鋼の core 及び rim 層に現われる段削による肉眼的砂疵の部分に適當に研磨して顕微鏡試験を行った結果は core 部に現われる砂疵はブルーム頭部に見られる大型酸化物と全く同一のものである。又 rim 部に現われる砂疵についてはその 1 部分は core のものと同一であるが、これに破壊しやすい他の酸化物を附着しているように見え全体の外觀は相当異なるものであつた。

次に鋼材に於ける顕微鏡的非金属介在物の清浄度につき調査した結果を第 2 表に示した。chill 層, rim 層,

core 部の三者を比較すると清浄度には大差がないが平均厚さは core 部がやゝ大であつた。

又上注法と下注法とを比較すると、清浄度も平均厚さも共に上注法の方がやゝ良好である。

(ii) 段削試験

リムド鋼圧延鋼材の chill 層、rim 層及び core 部に於ける肉眼的砂疵発生率を調査した結果は第 2 表の通り chill 層及び chill 層より僅か内方即ち鋼材表面より 2~3mm の深さまでは砂疵は全然発生していない。次に鋼塊の管状気泡に相当する部分に入ると砂疵数は相当増加するが、その厚さは一般に小さい。更に切削面が core 部に入ると、即ち鋼材表面より chill 層を含んで 10~12mm の深さに達すると砂疵は遙かに減少しているがその厚さはやゝ大きくなる。

又上注法による鋼材と下注法による鋼材とを比較すると下注法のもの疵発生率が可成り高い。

(iii) 考 察

リムド鋼の chill 層は酸化物についても最も健全である。此の様に砂疵がないのは rimming action により熔鋼が可成りの速さで上昇し酸化物を移動して上部の浮滓に接触させ coagulate することによるものである。次々管状気泡の部分になると気泡が発生して移動しないものがあるためこの気泡の表面に附着した酸化物はそのまゝ凝固し砂疵となる。リムド鋼塊の縦断面を見ると管状気泡の内側に、又 core 部に於いても気泡の周辺に sulphur print の最も濃い部分が現われるがこれも硫化物が特殊の条件で気泡の表面に附着することが一つの原因と考えられる。

(23) 製鋼反應の速度論的研究 (VII)

(脱炭反應の不均一性に關する一實驗)

(Study on the Velocity of Steelmaking Reactions. VII.)

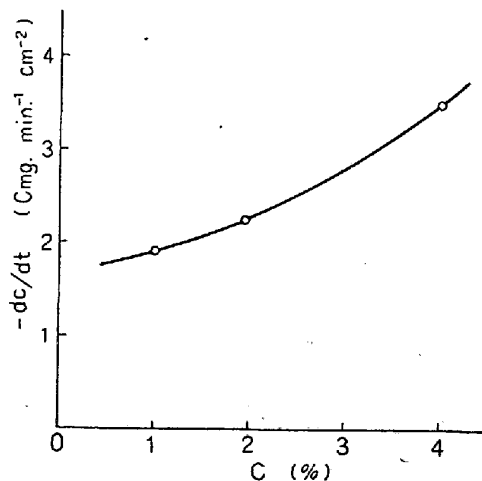
北海道大學 理 〇勝 藤 昌 伸  
" " 理博 丹 羽 貴知藏

前報において熔融した鉄炭素合金の酸素ガスによる脱炭反應を研究して、気相と熔鉄相の間におこる反應の機構を検討した。その中で酸素圧と脱炭速度との關係、各酸素圧の下における脱炭過程の溶解酸素量及熔鉄と気相との接する界面積と脱炭量との關係などから、この種脱炭反應は異相間における界面反應であることが確められた。この事實から考えて熔鉄中の炭素と酸素の間の反應はおこりにくく種々の条件下においても脱炭反應は不均一反應として起るものと思われる。

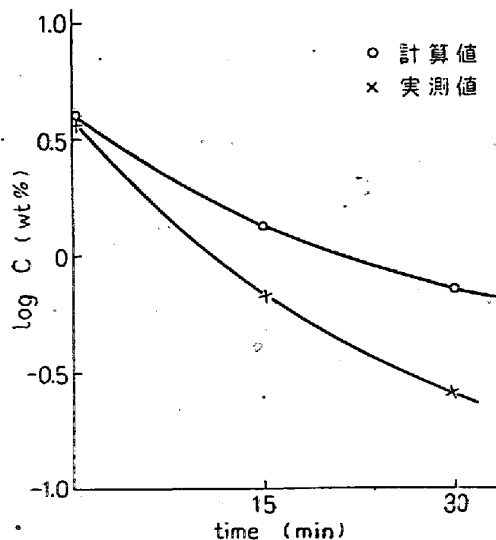
本報告では固体鉄(電解鉄)を用いてこれを熔融鉄と接触せしめて固体鉄の熔融過程における脱炭反應の不均一性を確めるために以下に述べるような簡単な実験を行った。

実験方法は 4% C を含む鉄合金 30g を内径 20mm のアルミナ製タマン管に入れ空气中で高周波誘導電氣炉により加熱熔解する。反應温度を 1550°C 附近にして細片にした電解鉄(一片の重量約 2~3g) を坩堝上部より適當の間隔で落下せしめる。融解に際して若干温度降下するので所定の温度にまでなつたら次の細片を投入する。このような操作で 90g の電解鉄を 20~30 分間に投入し終るごとくする。

この割合で鉄と炭素の混合された試料は気相の空気による脱炭反應が起つているので実際には 1% C 以下になる。空気を気相雰囲気として熔解した場合の脱炭量と熔鉄中の炭素濃度との關係は第 1 図のごとくなる。



第 1 圖



第 2 圖