

その結果を Table 2 に示した。

Table 2 の結果の如く①の王水溶解の場合は却つてクロムカーバイドの残存が多く不適であつた。②の硫酸のみによる白煙発生迄加熱を継続する高加熱溶解法は相当効力はあつたが未だ完全なものでなかつた。③の硫酸溶解後磷酸添加白煙発生の高加熱溶解法は更に残存量が多く不適当である。④の磷酸のみによる高加熱溶解法においても不溶残渣を生じ、その上残渣は粘張であつて濾別が不可能であつた。⑤の硫酸溶解後硝酸酸化更に磷酸を添加して白煙発生の高加熱溶解法は最も優れた溶解力を有して殆んど不溶残渣を認めなかつたが、磷酸を存在させているので $KMnO_4$ 酸化法の J. I. S. 法による時は定量が不可能であつた。(MnO₂ の生成困難) かくの如く従来使用されている溶解法ではクロムカーバイドに対する完全な合理的な溶解法は見当らなかつた。

IV. 結 言

Cr-Mo 鋼中の Cr を定量する場合、鋼の前歴としての熱処理条件に関連してクロムカーバイドを残存して低値をとる場合のあることを知つた。又このことは顕微鏡組織観察硬度測定時の金相的手段による観察結果と傾向的によく一致し密接な関連のあることがわかつた。このクロムカーバイドの合理的な溶解法は従来使用されている方法の中には見出されなかつた。定量法としては残渣を $HClO_4$ にて分解して残渣中の Cr 量を定量して濾液中の Cr 量と合して全 Cr 定量値とするのが最も合理的な方法であつた。今後の問題としてはクロムカーバイドの合理的な溶解法の確立が第 1 であるので現在これの検討を継続中である。

尙これらの鋼は試料採取前に 1000°C 以上に熱処理すればこれらの問題は未然に防止出来ることを結論的に認め、本研究は分析と熱処理との関係において、新しい一面を持ち今後化学分析分野の金相技術者との密接な協同

研究を必要とする性質を持ち、ひいては金相的分析として鋼質を判定する上に非常に重要な役割りを果たすこととなり、耐熱鋼等に特に必要となつた昨今、その方針に向つたものである。

(121) 熔鋼酸素採取法の検討

(Study on the Sampling Methods of Molten Steel)

Takaaki Shimose, Lecturer, et alius.

K. K. 神戸製鋼所研究部 ○工下 瀬 高 明
垣 内 勝 美

I. 緒 言

鉄鋼の諸性質に酸素が重大な影響を及ぼす事に就いては説明の必要もない所である。然るに熔鋼酸素試料採取法としては古来種々の方法が考案されているにも拘らず何れも一長一短が有る。本報告では非金属介在物試料採取法として之等の方法を比較検討し、不透明石英管を使用し炉前杓中の熔鋼を吸上げる吸上法が最適なる事を示すと共に全酸素試料採取法としての Herty 法に就いて若干検討を行つた結果に就いて報告する。

II. 実 験 結 果

(i) 非金属介在物: 非金属介在物を分類すれば吸上法と鑄込法となる。非金属介在物試料を採取する為には熔滓の混入及び空気に依る酸化を極力少くし高温の熔鋼を可及的急冷し冷却時に於ける非金属介在物の変化即ち炭素の脱酸反応 $C+Fe \rightleftharpoons CO+Fe$ の進行による活性酸素の減少定温時に於ける珪素の脱酸反応 $Si+2FeO \rightleftharpoons SiO_2+2Fe$ の進行による活性酸素の減少及び不活性酸素の増加を防止しなければならぬ。之の点を検討する為不透明石英管 (9φ×11φ×150mm) を長さ約 1m の不透鋼管の先端部に接続して炉前杓中の熔鋼を吸上げ

Table 1. Wedge-type-Cu-mould sampling method used for basic open hearth practice.

Heat No.	Sampling period	C%	Wedge type Cu mould sampling method					Herty method
			[O] _{Feo}	[O] _{Mno}	[O] _{SiO₂}	[O] _{Al₂O₃}	Σ[O]	
E 944	Melt down Before tapping	0.40	0.0030	0.0012	0.0063	0.0018	0.0120	0.010
		0.10	0.0022	tr.	0.0017	0.0010	0.0049	0.040
Z 1844	Melt down Before tapping	0.20	0.0133	tr.	0.0014	0.0015	0.0162	0.024
		0.10	0.0019	0.0001	0.0022	0.0005	0.0047	0.051
Z 1940	Melt down O ₂ -blowing period Before tapping	0.25	0.0054	0.0004	0.0088	0.0016	0.0162	0.020
		0.15	0.0015	tr.	0.0048	0.0005	0.0068	0.028
		0.12	0.0012	tr.	0.0041	0.0010	0.0063	0.053

Table 2. The comparison of wedge type cu sampling mould and common type one used in acid open hearth practice.

Heat No.	Sampling period	C	Mn	Si	Wedge type cu sampling mould			Common type sampling mould			Herty method		
					[O]SiO ₂	[O]Al ₂ O ₃	[O]v.f.	[O]SiO ₂	[O]Al ₂ O ₃	[O]v.f.	[O]SiO ₂	[O]Al ₂ O ₃	[O]v.f.
TE 243	End of oring	0.86	0.06	0.03	0.0085	tr	—	0.0122	tr	0.0176	tr	0.0048	0.0061
	The middle period of lime adding	0.51	0.12	0.07	0.0125	tr	—	0.0123	tr	0.0332	tr	0.0074	0.0174
	End of lime adding	0.43	0.18	0.09	0.0079	tr	—	0.0137	tr	0.0337	tr	0.0076	0.0111
	Before alloying	0.29	0.17	0.11	0.0147	tr	—	0.0215	tr	0.0296	tr	0.0100	0.0126
	Before tapping	0.29	0.63	—	0.0047	tr	—	0.0042	tr	0.0127	tr	0.0092	0.0200

Table 3. The comparison of wedge-type-Cu-sampling mould & silica-suckup tube used in acid open hearth practice

Heat No.	Sampling period	C %	Mn %	Si %	Wedge type Cu sampling mould method			Silica suckup tube method			Herty method		
					[O]SiO ₂	[O]Al ₂ O ₃	[O]v.f.	[O]SiO ₂	[O]Al ₂ O ₃	[O]v.f.	[O]SiO ₂	[O]Al ₂ O ₃	[O]v.f.
TE 278	End of lime adding	0.56	0.10	0.08	0.0175	tr	—	0.0075	tr	0.0083	tr	0.0078	0.0070
	"	0.49	0.14	0.10	0.0195	tr	—	0.0063 0.0065 0.0061 0.0060	tr tr tr tr	0.0083	tr	0.0078	0.0075
	Finishing period	0.40	0.12	0.10	0.0106	tr	—	0.0075 0.0081 0.0066 0.0069	tr tr tr tr	0.0092	tr	0.0083	0.0127
	Before alloying	0.37	0.12	0.08	0.0195	tr	—	0.0080 0.0079 0.0069 0.0071	tr tr tr tr	0.0094 0.0065	tr	0.0081	0.0077
	Before tapping	0.39	0.78	0.27	0.0023	tr	—	0.0022 0.0016 0.0020 0.0018	tr tr tr tr	0.0062	tr	0.0069	0.0057

による銅製楔型金型による鑄込法とを比較した。Table 1 に塩基性平炉熔鋼に就いて銅製楔型金型を検討した結果を示す。Table 1 から明らかなる如く炭素の脱炭反応 $C+FeO \rightleftharpoons CO+Fe$ の進行が充分防止されない事が分る。更に熔鋼中に珪素が含有される酸性平炉に於いて銅製楔型金型、炉前熔鋼熔滓試料採取用金型を比較検討した結果を Table 2 に示す。Table 2 から明らかなる如く酸性平炉の如く珪素含有量の相当高い場合熔鋼が空気に依り酸化されていることが分る。次に銅製楔型金型、前記の不透明石英管による吸上試料採取法を比較検討した結果を Table 3 に示す。Table 3 より銅製楔型金型の場合熔鋼が空気に依り酸化されていることを再確認すると共に前記の如き不透明石英管による吸上試料採取法

る吸上法と炉前熔鋼熔滓試料採取用金型及び G. Derge⁹ が最も良好なる試料採取法で有ることが分る。

(ii) Herty 法: 製鋼過程に於ける熔鋼中酸素を迅速に定量する為所謂 Herty 法が多く現場に於いて採用されている。即ち Fig. 1 (a) の如き金型に薄鉄板で蓋をしたものを普通使用している。斯る金型は塩基性電気炉平炉及び酸性平炉鉄石期に於いては良好な結果を示すも酸性平炉石灰期の如く鋼滓の粘性が低下した場合には試料採取時鋼滓の混入を伴い酸素分析値を高くする危険がある。D. J. Girardi, D. C. Hilty 両氏及び G. F. Huff, G. R. Bailey 及び J. H. Richards 三氏は Fig. 1 (c) の如き木製蓋をした試料採取法を試みているが之を検討した所木製蓋が早く鋼滓上に浮過ぎ (a)

Table 4. The effect of added Al amount on silicate.

Heat No.	Sampling period	Bath composition %			Al added (g)	Herty method [O]	vacuum fusion method [O]	Warm H ₂ SO ₄ method			Reduction rate [O] _{Al₂O₃} / Σ[O]	
		C	Mn	Si				Σ[O]	[O] _{Al₂O₃}	[O] _{SiO₂}		
TE135 F-5	The middle period of lime adding	0.73	0.10	0.10	10 0	0.007	—	0.0068 0.0061	0.0057 tr.	0.0011 0.0061	83.8 0	
	Before tapping	0.35	0.13	0.19	10 0	0.012	—	0.0130 0.0085	0.0130 0.0010	tr. 0.0075	92.3 11.8	
TE136 F-5	The middle period of oring	0.99	0.13	—	10	0.008	0.0054	0.0063	0.0050	0.0013	79.4	
	Oring end	0.90	0.12	—	10	0.009	0.0046	0.0080	0.0057	0.0023	71.3	
	The middle period of lime adding	0.60	0.10	—	10	0.009	0.0052	0.0069	0.0064	0.0005	92.8	
	Finishing period	0.39	0.15	—	10	0.011	0.0059	0.0078	0.0073	0.0005	93.6	
	Before alloying					10 5 2 0	0.011 0.012 — —	0.0070 0.0085 0.0089 —	0.0108 0.0115 0.0103 0.0104	0.0103 0.0115 0.0073 tr.	0.0005 tr. 0.0028 0.0104	95.4 100.0 70.9 0
		Before tapping	0.32	0.12	0.16	10	0.010	0.0089	0.0103	0.0103	tr.	100.0
5						0.012	0.0053	0.0103	0.0098	0.0005	95.1	
				2	0.010	0.0081	0.0108	0.0088	0.0020	81.0		
				0	—	—	0.0042	tr.	0.0042	0		

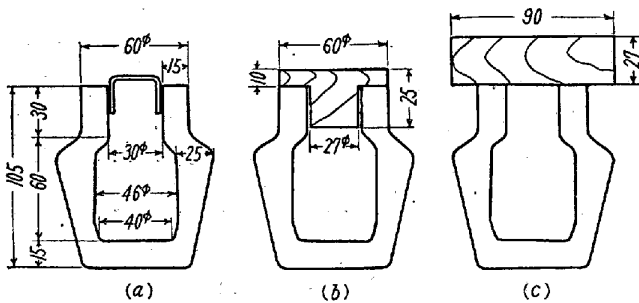


Fig. 1 Herty sampling method.

ムと接触すれば理論的には充分還元されるのであるが実
 〇如き試料採取法を試みた所鋼滓の混入を伴わない健全
 と大差が無かつた。乃で更に之を改良して Fig. 1 (b)
 なる試料採取が可能である事を知つた。酸性操業の如く
 精錬期に熔鋼中に相当量の珪酸塩が存在する場合、所謂
 Herty 法を用いて熔鋼中の酸化物をアルミニウムで還
 元する場合之等の珪酸塩が果して還元されるかどうかと
 いう点に就いては現在迄殆んど報告されていない。珪酸
 塩が 1550°~1650°C の高温に於いて長時間アルミニウ

際の場合両者の接触する時間が比較的短時間である為果
 して充分還元されるかどうか不明である。之の点を検討
 した結果を Table 4 に示す。表より明らかなる如く熔
 鋼中珪酸塩は 3~10 秒の短時間でも充分還元せられるこ
 とが明らかとなつた。

III. 結 論

- 1) 熔鋼中非金属介在物試料採取法として従来の方法
 を操作簡便、試料採取確実、費用低廉の三点より比較検
 討し熔湯の空気による酸化を防止し且つ之を急冷する為
 には吸上試料採取法が最良なることを知つた。
- 2) 熔鋼中全酸素試料採取法としての Herty 法を特
 に酸性平炉石灰期に就いて検討し D. J. Girardi 氏等
 の方法を改良した木蓋法が良好なることを知つた。
- 3) 熔鋼中珪酸塩はアルミニウム添加量が約 1% の
 Herty 法の場合に約 10 秒前後の短時間で充分還元さ
 れていることを知つた。