

Table 1. Values of  $f_0^{(P)}$  and  $\log f_0^{(P)}$  (1582°C,  $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.078$ )

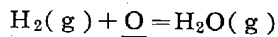
[%P]	[%O]	$f_0^{(P)}$	$\log f_0^{(P)}$	[%P]	[%O]	$f_0^{(P)}$	$\log f_0^{(P)}$
0.13	0.0197	1.015	+0.0065	0.75	0.0182	1.093	+0.039
0.13	0.0188	1.064	+0.027	1.0	0.0220	0.909	-0.041
0.13	0.0183	1.093	+0.039	1.0	0.0214	0.935	-0.029
0.20	0.0210	0.952	-0.021	1.0	0.0208	0.957	-0.019
0.20	0.0193	1.036	+0.015	1.0	0.0204	0.980	-0.009
0.20	0.0192	1.042	+0.018	1.0	0.0196	1.020	+0.009
0.20	0.0187	1.070	+0.029	1.0	0.0189	1.058	+0.024
0.34	0.0192	1.042	+0.018	1.5	0.0223	0.897	-0.047
0.34	0.0191	1.047	+0.019	1.5	0.0213	0.939	-0.027
0.50	0.0209	0.957	-0.019	1.5	0.0210	0.952	-0.021
0.50	0.0202	0.990	-0.004	2.1	0.0194	1.031	+0.013
0.50	0.0194	1.031	+0.013	2.1	0.0189	1.058	+0.024
0.75	0.0192	1.042	+0.018	2.1	0.0182	1.099	+0.041

合 1 時間で十分平衡に達し、その後 2 時間、3 時間、4 時間保持したのもも 同一の値が得られた。

LEVENETZ および SAMARIN によつて報告された、溶鉄中の燐および酸素の飽和溶解度に関する測定結果について、DUTILLOY & CHIPMAN が批判しているが、筆者もこの点について確かめるため  $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.23$  まで行なつたが、[%P]=0~2 までの範囲を通して、鋼滓はまつたく認められなかつた。

度に影響されず、一定とみなすことができる。

つぎに純鉄と水素-水蒸気混合ガス間の反応についてはつぎの式が成立する。



平衡恒数を  $K_0$  とすると

$$K_0 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_0 \quad (1)$$

当研究室の大森の測定結果によると、 $f_0' = 1$  となり、つぎの (2) 式が得られる。

$$K_0' = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O] \quad (2)$$

燐を含んだ系についても同様の関係が成り立ち、平衡恒数を  $K_0$  とすると

$$K_0 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_0 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O] \cdot f_0^{(P)} \quad (3)$$

(2) および (3) 式から、燐の酸素におよぼす活量係数  $f_0^{(P)}$  の値は、溶鉄の温度および  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  の値が一定の場合、純系の酸素量と、燐を含んだ系の酸素量との比によつて求められる。Fig. 1 における酸素量から、 $f_0^{(P)}$  および  $\log f_0^{(P)}$  を求めると Table 1 のごとくなる。

以上の結果から、実験した範囲においては、酸素の活量は燐が存在しても変化しないことがわかつた。

すなわち、 $\log f_0^{(P)} = 0 \cdot [\%P]$   $e_0^{(P)} = 0$  である。

#### IV. 考 察

酸素分析試料の採取法については、DUTILLOY & CHIPMAN が石英管による方法と、溶解試料全体をヘリウム中に急冷する方法について、比較、検討しており、石英管による方法が好ましいとしている。また、他の実験においても、同様の結果が得られているので、本実験においては、すべて石英管による引抜き法によつた。これによれば理想的な酸素分析試料が得られ、同一試料の分析値も満足すべき一致をみた。

平衡到達時間に関しては、溶解方法によつて異なるが溶落後 30 分間、水素溶解(流速約 200cc/mm)した場

なお、実験は、測定結果をさらに確かめるため、酸素ポテンシャル、および溶鉄の温度を変化させた場合について行なつたが、その詳細は省略する。

#### 文 献

- 1) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON and A. J. E. WELCH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 171 (1952), p. 404
- 2) J. PEARSON and E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 176 (1952), p. 19
- 3) N. P. LEVENETZ and A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk SSSR, 101 (1955), p. 1089
- 4) D. DUTILLOY and J. CHIPMAN: TRANS. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 428~430

### (37) Ca 合金による脱酸および脱硫

八幡製鉄所技術研究所

工博 加藤 健・今井純一・○神田光雄

Deoxidation and Desulphurization by Addition of Calcium Alloys.

Dr. Takeshi KATO, Junichi IMAI and Mituo KANDA

#### I. 緒 言

脱酸剤として Ca-Si<sup>2</sup> は古くから使用されているが、取鍋における有効な脱酸剤として Ca-Si-Mn がしばしば使用される。われわれは昭和 27 年頃国内で試作された Ca-Si-Mn の使用試験を行ない、硫化物状況の変化と介在物減少の見込みのあることを認めたが、実用試験ではその結果が必ずしも明確ではなかつた。しかしその効果が期待できると考えて、一部の鋼種に常用してきて

最近 Fe-Ca-Si の使用によつて Ca 添加の効果が、

顕著に認められることが報告されているが、この実験の特長は、合金添加量がきわめて多いことである。すなわち、Ca 合金は取鍋で加える場合、普通は 1.5kg/t 程度であるが、上記実験では、その数倍も添加されている。

この Fe-Ca-Si と一般に使用されている Ca-Si-Mn の効果に、本質的な差異があるとは考えられず、むしろ常識的には後者の方がより効果的ではないかと考えられるので、上述の報告で Ca の大きな効果が認められたのは、Ca の大量添加によるものであらうと考え、大量添加に重点を置き、併せて Fe-Ca-Si と Ca-Si-Mn の比較試験を実施したのでその結果を報告する。

### II. 試験経過

現場的実験に先立ち、小型電気炉にて Fe-Ca-Si, R-Ca-Si などの Ca 合金の添加試験を行なつたが、その結果、脱硫および硫化物系介在物の減少についてはかなり明瞭な効果が認められたが、珪酸塩系介在物および清浄度については、明瞭な傾向は掴み得なかつた。

引続き 60t 固定式塩基性平炉にて熔製したアルミキルド細粒鋼および普通キルド鋼について、Ca 合金の適用試験を行なつた。

アルミキルド細粒鋼の試験は Fe-Ca-Si あるいは Ca-Si-Mn を使用したものと、Ca 合金を使用しない場合とおおの 6ch ずつ試験し、非金属介在物、成品断面の微細割発生率、超音波探傷、結晶粒度、引張試験などについて調査した。なお Ca 合金の投入量は Si% によつて規制され平均 5.2kg/t であり、Al 投入量は基準量から Ca 合金中の Al を差引いた残りを、bar Al として投入し、合計として基準量になるようにした。

普通キルド鋼の試験も上記とほとんど同様の Ca-Si-Mn を使用し、非金属介在物、超音波探傷、引張試験について調査した。普通キルド鋼は細粒化処理をしないといても、普通は若干の Al を用いているが、Ca-Si-Mn を使用した場合は Al を投入せず、Si 源をすべて Ca-Si-Mn に求めた結果、若干の Al が Ca 合金から添加されている。

### III. 試験結果

#### 1. アルミキルド細粒鋼

##### (a) 脱硫

Ca の脱硫効果については、Ca の持ついろいろの特性により賛否両論に分れているが、本試験では Ca-Si-Mn の使用により 0.003~0.005% 程度の脱硫が認められた。なお Fe-Ca-Si の場合はその効果は顕著でなかつた。

##### (b) 非金属介在物

Ca 合金を使用しない場合は Si-Mn を使用しているが、Ca 合金を使用した場合は Fe-Mn を使用せざるを得ず、後者の方が C% が高いので、出鋼前の C% は Ca 合金使用の場合の方が若干低く、介在物の点では不利になつている。取鍋湯口から直接小鑄型に鑄込んだ試料について調査したが、ヨーソアルコール法による分析値では、合金の種類による変化は認められなかつた。Table 1 a, b, に顕微鏡観察結果を示した。Ca 合金の使用の有無あるいは合金の種類によつて、介在物状況に大きな変化があるとは認められないが硫化物および共晶型硫化物は Ca-Si-Mn の使用により減少するようである。これは Ca による脱硫のためであらう。36 $\mu$  以上の大きな介在物は Ca 合金を使用した場合の方が少ない傾向がうかがわれる。

##### (c) 断面微細割発生率および超音波探傷成績

この鋼種は成品断面に微細な小割が、しばしば発生す

Table 1-a Relation between cleanliness of steel and various addition.

×400 128 fields (point counting)

Test marks		Fe-Ca-Si (A)					
Sample No.		1	2	3	4	5	6
Sul-phide	I type	0.021	0.031	0.031	0.021	0.043	0.045
	II type	0.205	0.098	0.102	0.133	0.076	0.094
	III type	0	0	0.002	0	0	0.004
Silicate		0.049	0.063	0.035	0.054	0.045	0.018
Alumina		0.021	0.010	0.029	0.014	0.021	0.039
Cleanliness		0.296	0.202	0.199	0.222	0.185	0.200

Test marks		Ca-Si-Mn (B)					
Sample No.		1	2	3	4	5	6
Sul-phide	I type	0.031	0.027	0.025	0.016	0.047	0.049
	II type	0.096	0.119	0.086	0.105	0.094	0.111
	III type	0.010	0.004	0.002	0.002	0	0.002
Silicate		0.045	0.057	0.075	0.072	0.022	0.027
Alumina		0.029	0.010	0.033	0.035	0.045	0.035
Cleanliness		0.211	0.215	0.221	0.230	0.208	0.224

Test marks		Without Ca addition (C)					
Sample No.		1	2	3	4	5	6
Sul-phide	I type	—	0.023	0.043	0.057	0.088	0.070
	II type	—	0.139	0.154	0.103	0.103	0.143
	III type	—	0.006	0	0	0	0
Silicate		—	0.018	0.049	0.008	0.032	0.014
Alumina		—	0.012	0.016	0.031	0.006	0.035
Cleanliness		—	0.198	0.262	0.199	0.229	0.264

Table 1-b Relation between the number of nonmetallic inclusions  $36\mu$  and various additions.  
×110 384 fields

Test marks		Fe-Ca-Si						Ca-Si-Mn						Without Ca addition														
Sample No.		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6									
Inclusions	Alumina	4	1	2	4	1	2	2.3	1	5	3	7	4	5	4.2													
	Silicate	7	4	15	5	4	6	6.8	0	13	4	4	6	1	4.7													
	Total	11	5	17	9	5	8	9.1	1	18	7	11	10	6	8.9	6	4	1	2	2	3.0	15	6	14	6	3	8.8	5

Table 2-a Relation between cleanliness of steel and various addition.  
×400 125 fields (point counting)

Test marks		Ca addition						non Ca					
Sample No.		1	2	3	4	5	6						
Inclusions	Sulphide	I type	0.098	0.078	0.078	0.074	0.054	0.098	0.088	0.070	0.078	0.040	0.046
		II type	0.032	0.052	0.020	0.032	0.016	0.056	0.030	0.024	0.024	0.208	0.148
	Silicate		0.048	0.076	0.078	0.068	0.088	0.068	0.060	0.072	0.048	0.008	0.010
		Alumina	0.012	0.004	0.008	0.008	0.010	0.018	0.004	0.006	0.012	0.008	0.014
Cleanliness		0.190	0.210	0.184	0.182	0.168	0.240	0.188	0.172	0.162	0.264	0.218	

Table 2-b Relation between the number of nonmetallic inclusion  $36\mu$  and various additions.  
×100 400 fields

Test marks		Ca-Si-Mn addition						non Ca				
Sample No.		1	2	3	4	5	6					
Inclusions	Alumina	9	11	8	3	6	9	2	7	5	15	2
	Silicate	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	Total	9	11	8	3	6	9	2	7	5	15	3

るものであるが、その発生状況は、Ca合金を使用しない場合を100とするとCa-Si-Mnの場合は32、Fe-Ca-Siの場合は124であり、Ca-Si-Mnの使用により激減している。ただしFe-Ca-Si使用のものはその効果が顕著でなかつた。このような欠陥の発生の可能性は超音波探傷によつて察知できるが、これらの探傷結果は図(略)のごとくである。数字の小さいものほど欠陥が少なく、かつその程度も小さいことを示すものであるが、Ca合金の使用、とくにCa-Si-Mn使用の効果が認められる。すなわち評点0を示す割合はFe-Ca-Siが46%、Ca-Si-Mnが62%、Ca使用なしは35%であり、とくにCa-Si-Mnの場合、すべて評点40以下になっている。

## (d) その他

引張試験結果ではとくに問題となる点はなかつたが、伸び、絞りなどについて、LC方向の異方性が若干改善されている。Tab testの結果も、とくに問題となる点

はないが、Ca使用しないものに剝離面積率の高いもの吸収エネルギーの低いものが散見された。なおオーステナイト結晶粒度はいずれの場合も6~7程度でCaの影響はとくに認められない。

## 2. 普通キルド鋼

上述のごとくAlキルド細粒鋼へのCaの大量添加の効果が認められたので、ついで細粒化処理をしない普通キルド鋼への使用試験を行なつた。

## (a) 非金属介在物

Alキルド細粒鋼の場合と同様の試料について行なつた顕微鏡観察結果をTable 2に示す。Ca-Si-Mnの使用により、アルミナ系介在物の減少と珪酸塩系介在物の増加が認められる他、硫化物とくにII型硫化物の減少が顕著であり、介在物合計では減少している。このような硫化物とくにI型の減少はCa-Si-Mnによる脱硫とAl添加量の少ないことによるものであり、アルミナ系介在物と珪酸塩の増減もAl量の相違によるところが大きいと考える。

## (b) 超音波探傷成績および機械試験結果

成品(板厚30~60mm)の超音波探傷成績を欠陥の少ないものからABCDEと級別し、Ca-Si-Mnを使用しなかつたものと比較すると、Ca-Si-Mnを使用したものはA42%、B47%で、D以下は発生していないのに対し、Ca-Si-Mnを使用しないものはA30%、B52%でDEも発生しており、Ca合金の効果は顕著である。

機械試験結果は、引張り試験では異常なく、若干異方形が改善されている。衝撃試験、熱間衝撃曲げ試験、サイドベンド試験でも異常は認められなかつた。

### (38) 珪素およびマンガンの複合脱酸速度について

(鋼の脱酸の速度論的研究—II)

東京大学工学部

○佐野信雄・塩見純雄・工博 松下幸雄

#### On the Rate of Complex Deoxidation by Use of Silicon and Manganese.

(Kinetic study on deoxidation of steel—II)

Nobuo SANO, Sumio SHIOMI  
and Dr. Yukio MATSUSHITA

#### I. 緒 言

前回の報告りでは大気溶解の下に珪素およびマンガンそれぞれ単独添加した場合、とくに珪素脱酸では酸化速度が非常に大きいため、脱酸効果が大して期待できないことを明らかにした。

今回は、平衡論的に考えて脱酸力が非常に強いとされている珪素とマンガンの複合脱酸に注目し、それぞれの元素の割合、添加方法、温度などの影響を調べるとともに、脱酸生成物の様相をも合わせて考察した。

なお Fe-Si-Mo-O 系については、二、三の平衡論的研究があるに過ぎないが、ここでは HILTY および CRAFTS<sup>2)</sup> の実験値を参考にして、脱酸、酸化反応の平衡からのずれを求めた。

#### II. 実験装置および方法

前回の報告とほとんど同様に、一定温度で酸化鉄スラッグにより溶鉄を酸素で飽和させたのち、脱酸剤を添加してその後の各元素の推移を時間的に調べるわけである。複合脱酸剤としては、金属珪素 (99.99%)、金属マンガン (99.9%) を所定量だけ混合してカプセルに入れて添加した。溶解炉、坩堝、試料採取法、分析法などは前回の場合とまったく同じなので省略する。

#### III. 実験結果

つぎに各要因の影響を述べるが、i)~iv) まではいずれも実験温度が 1600°C である。

i) 珪素添加量を一定 (0.2%) にした場合(その 1) 珪素添加量を 0.2% と一定にし、マンガン添加量をいろいろ変えて (0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.4%) 実験したが、その一例 (珪素 0.2%, マンガン 0.8% 添加) を

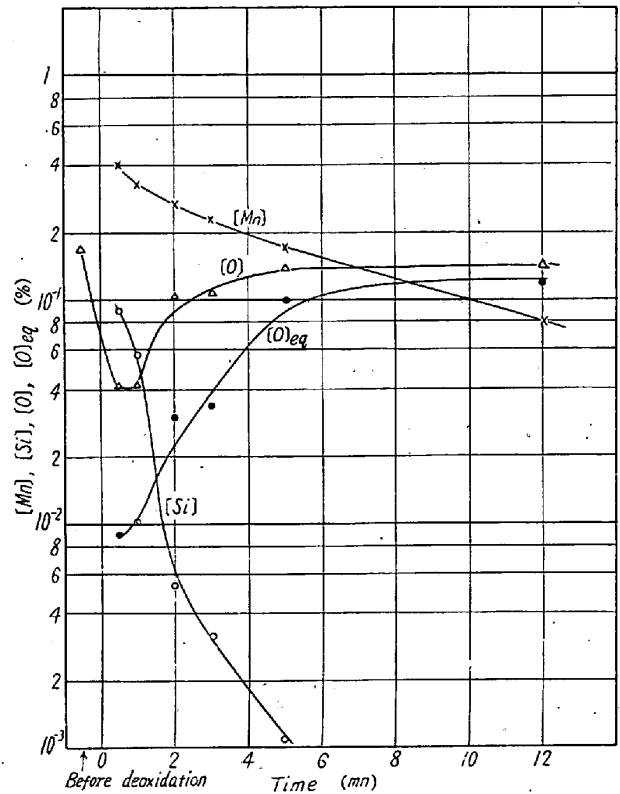


Fig. 1. Run of deoxidation and oxidation after addition of 0.2% silicon and 0.8% manganese at 1600°C.

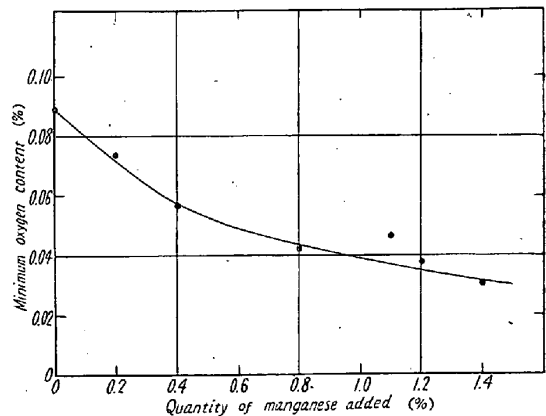


Fig. 2. Influence of manganese quantity added on the minimum oxygen content at 1600°C (silicon addition 0.2%).

Fig. 1 に示す。

マンガンの減少曲線に対数目盛で表示すると、単独添加の場合と同じように、二直線 (屈曲点が現われる) から成り、マンガン添加量の増加とともに、その傾斜は小さくなるが、同一マンガン量の単独の場合と比較すると珪素の影響でその傾斜はやはり小さくなる。

珪素の減少速度は、マンガン量によつて差はなく、いずれの場合も添加直後に急減する。