

技 術 資 料

複合脱酸剤の応用とその製造について (I)

田 辺 伊 佐 雄*

On the Application and the Production of Complex Deoxidizers (I)

Isao TANABE

I. 緒 言

第1表 SiMn JIS 規格 [G 2304-1956] (1959 確認)

脱酸用合金鉄として二種もしくは二種以上の脱酸能力を有する元素を含有せしめ、しかもその脱酸元素の組合せを目的とする脱酸作用に適することはもちろん、脱酸生成物が易溶性銹滓を生成するように考慮し、脱酸効果の向上と非金属介在物の低下をはかろうとする試みは比較的古くからなされており、その効果についても古くから検討¹⁾されている。

このような二種もしくは二種以上の脱酸元素を含有する脱酸用合金鉄は、一般に複合脱酸剤と呼ばれ漸次実用化されてきたが、製鋼などの発展とともに鋼質が一般に高級化し、特殊鋼を中心として鋼種のいちじるしい増加とともに脱酸剤に対する要求もしだいに高度となり、一般の脱酸剤のみの使用によつては目的の達成が困難な場合も多く、多くの複合脱酸剤が提案され、利用される傾向にある。

この傾向に対し批判的な意見²⁾もあり、その効果に過度の期待をもつことも危険であるが、多くの特徴と利点が考慮されるので、その利用と製造の現況について概要を紹介する。

なお本資料の用途の項については、純然たる脱酸剤としての用途に限定せず、一般に複合脱酸剤の範疇に入る合金鉄の用途の全般に関して概括的に述べた。また合金の名称は煩雑をさけるため、含有脱酸元素の元素記号をもつて示した。本資料においては Si.Mn 系、Ca 系および R (稀土類元素) 系複合脱酸剤について述べる。

II. Si.Mn ならびに Si.Mn 系合金鉄

1. JIS 規格並びに Si.Mn 系合金鉄

Si.Mn (シリコマンガ) の JIS 規格を示せば、第1表のとおりであり、Si Mn 0~Si Mn 3 の4種が制定されている。

JIS 規格品以外の最近の製品としては、低炭素品、発

種類	記号	化 学 成 分 (%)				
		Mn	Si	C	P	S
特号	SiMn 0	65~70	20~25	1.5以下	0.30以下	0.05以下
1号	SiMn 1	65~70	16~20	2.0 "	0.30 "	0.03 "
2号	SiMn 2	60~65	16~20	2.0 "	0.30 "	0.03 "
3号	SiMn 3	60~65	14~18	2.5 "	0.30 "	0.03以下

備考: P 含有量を次のように指定することができる。
P 含有量%: 0.20以下, 0.15以下, 0.1以下。

熱性 Si.Mn およびブリケット製品³⁾があげられる。これらの代表的な組成を第2表に示す。

2. 沿革

Si.Mn はもつとも古くから使用されている複合脱酸剤であり、その製造の起源は明らかでないが、1908年の欧州における生産量は約 1500 t であり、5年後の 1913年にはすでに 3500 t の生産が行なわれ⁴⁾製鋼用として供給されている。その後 1919年に COUTAGNE⁵⁾によつて、Si.Mn に Mn 鉱石並びに石灰を加えて脱珪し、今日の M.C.Mn (中炭素) 並びに L.C.Mn (低炭素フェロマンガ) の製造法が確立され、この方法が普及されてからは、Si.Mn は直接製鋼に供せられる以外に、これらの Fe.Mn 合金の中間原料としても生産が行なわれ、今日におよんでいる。

わが国における Si.Mn 生産の起源も明らかでないが、昭和9年には日本製鉄(株)釜石製錬所において生産が行なわれており、これに前後して各フェロアロイメーカーにおいて生産が開始され、製鋼並びに M.C および L.C.Mn の需要増加と、わが国では原料的に SiO₂ が高く、Mn 品位が比較的低い Si.Mn 用鉱石に比較的

* 東化工株式会社研究所長兼企画部長代理

第 2 表 Si.Mn 系 新 製 品 組 成 例

種 別	化 学 成 分 (%)					備 考
	Mn	Si	C	P	S	
低炭素シリコマンガ	60~65	20~25	1.0 以下	0.30 以下	0.03 以下	有効発熱量: 180kcal/kg 重量 1 コ 3 ¹ / ₂ lb
極低炭素シリコマンガ*	58~64	30~37	0.10 "	0.10 "	0.01 "	
発熱性シリコマンガ	55~60	15~20	2.0 "	0.30 "	0.05 "	
シリコマンガブリケット	57.2	14.3	—	—	—	

備考: 発熱性 Si.Mn ならびに Si.Mn ブリケットの Si は配合させた発熱剤およびバインダー中の無効 Si 分を除外した有効 Si 量を示す。

Si Mnブリケット 1 コは 2lb の Mn と 1/2lb の Si を含有する。

* P は 0.05 以下とすることができる。

めぐまれているところから、量的にも円滑な発展を見て、昭和 34 年には 82,381 t に達し、一部輸出も行なわれている状況である。参考までに 1951 年以降のわが国における普通鋼塊生産高、H.C.Mn および Si.Mn の鉄鋼への消費量を示すと第 1 図のとおりであり、Si.Mn の消費は普通鋼塊生産量にほぼ比例的に増加し、H.C.Mn (高炭素フェロマンガ) に比し、消費の伸びも大きいことが認められる。このことは Si.Mn の価値が最近とくに認識されてきた結果であるとみなされる。

なお昭和 15 年より昭和 24 年までの生産高並びに昭和 25 年以降の国内生産量、製鋼用消費量並びに輸出高を第 3 表に示す。(昭和 20 年より 25 年までの生産が減少しているのは、終戦に伴うわが国鉄鋼業の衰退に起因するものである。)

3. 性 質

Si.Mn は Mn に富んだ Fe.Mn.Si 固溶体と、Fe に富んだ Fe.Mn.Si 固溶体が共晶のごとく混在した組織⁹⁾を有する比較的脆い合金鉄であり、クラッシャーにて容易に粉砕することも可能である。

JIS 規格範囲の Si.Mn の融点は、1250°C 前後で H.C.Mn に近似しており、比重は H.C.Mn に比し若干小でほぼ 6.2~6.4¹⁰⁾の範囲にある。筆者の測定結果によれば Si.Mn は一般に 2~6cc/100g の H₂ を含有するが、ほぼ 300°C に加熱することにより、含有 H₂ はほ

第 3 表 わが国におけるシリコマンガ供給の推移 (t)

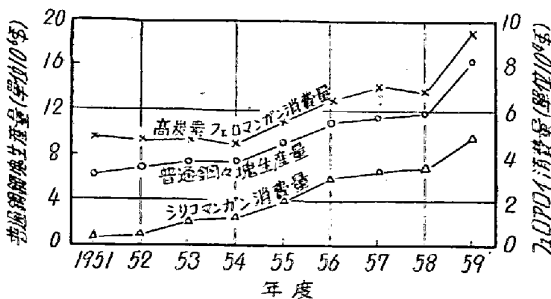
年次	生産量	年次	生産量	国内製鋼消費量	輸出	原料用
昭和15	10,440	昭和25	11,734	—	700	—
16	17,230	26	14,214	4,510	960	—
17	18,823	27	22,174	5,806	1,229	—
18	7,864	28	22,155	10,874	3,055	8,120
19	12,684	29	31,167	12,923	6,588	9,081
20	3,784	30	45,112	20,872	5,477	18,454
21	514	31	63,691	29,920	6,366	25,783
22	41	32	72,942	32,758	17,945	15,816
23	1,196	33	89,740	34,623	21,623	27,933
24	6,133	34	82,381	49,346	4,235	28,613

備考: フェロアロイ統計月報による。一印は資料不詳

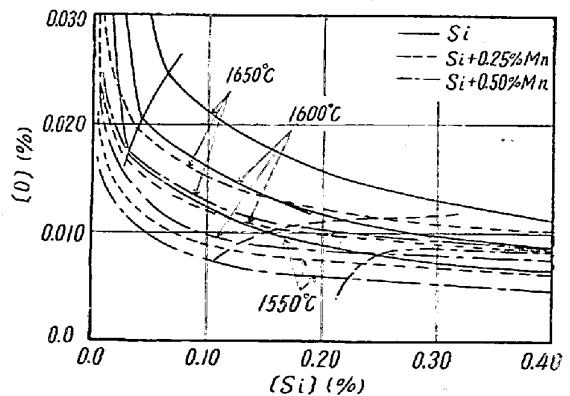
とんど放出される⁹⁾。水分に対しても比較的安定であり、Si 含有率が 20% 以下の製品は屋外貯蔵も可能である。

4. 用途並びに応用

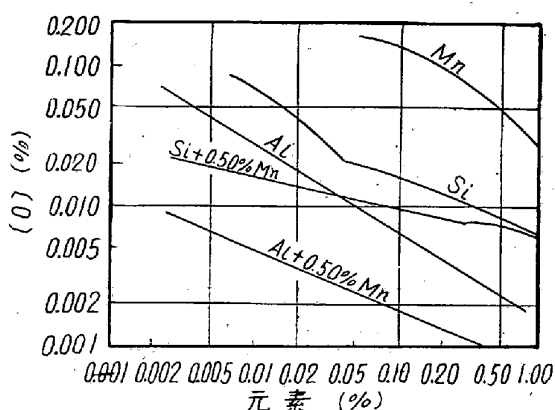
(a) 鉄鋼への作用とその応用 Si.Mn はもつとも古くから生産されている合金鉄の一つであり、古くから鎮静、脱酸並びに Mn もしくは Mn と Si の同時添加剤として使用されている。Si と Mn の相乗作用による脱酸効果のすぐれていることは、第 2 図並びに第 3 図に示す [Si] および [Mn] と溶鉄の [O] の関係についての HILTY および CRAFT⁹⁾等の研究結果に明瞭に示さ



第 1 図 普通鋼塊生産量と SiMn および H.C.Mn 消費量 (1951~1959)



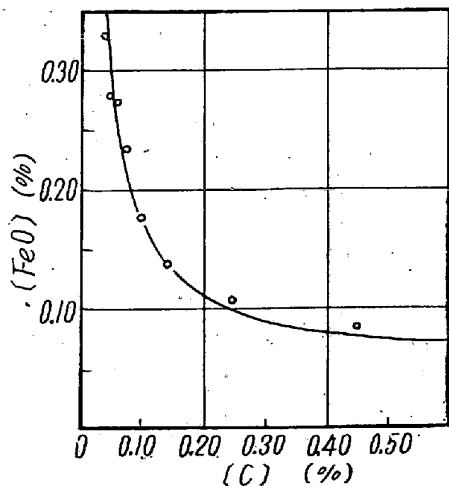
第 2 図 Si による脱酸時の温度の影響と Mn 共存効果(HILTY & CRAFT)⁹⁾



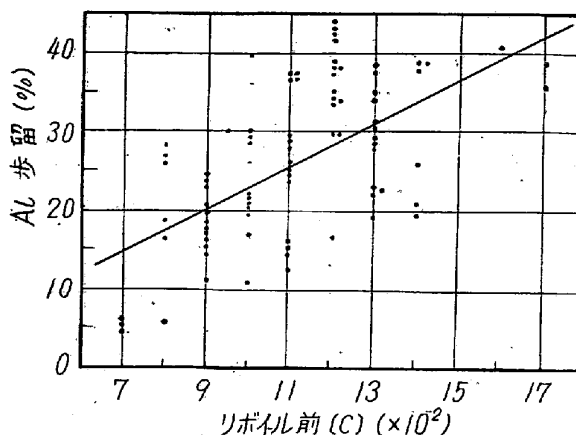
第3図 Si および Al 脱酸時の Mn 共存効果 (HILTY & CRAFT)⁹⁾

れているが、Si・Mn の複合脱酸剤として非金属介在物の低下に有効であることについても多くの報告^{10)~14)}がある。

さらに Si・Mn の特徴は H・C・Mn に比し C 含有率の低いこと、並びにわが国の業界の特殊事情から Si・Mn が比較的安価でコスト的に比較的有利な点である。このため従来 H・C・Mn 並びに M・C・Mn の使用されていた分野は、可能な範囲で Si・Mn におきかえて行くことが製鋼上の傾向となつている。例えば低炭素キルド鋼並びにセミキルド鋼においては、H・C・Mn 並びに Fe・Si を可及的に Si・Mn におきかえて行く傾向にある。杉野¹⁵⁾は低炭素キルド鋼についての Si・Mn の効用について塩基性 60t 平炉にて検討し、Si・Mn の使用によりコスト高な M・C・Mn を使用しなくても最終鋼浴の C 含有率 [C] を高くとることが可能となり、したがつて第4図¹⁶⁾に明らかなように鋼浴の [FeO] を低く維持できることを指摘し、このため第5図に示すように、Al 収率の向上が可能であり、また [Al] を一定として考慮した場合、B系介在物にはほとんど変化は認められない



第4図 [C] と [FeO] の関係 (FETTERS, FORSYTH)¹⁶⁾



第5図 リボイル前鋼浴中 [C] と Al 歩留(杉野)¹⁵⁾

が、A系並びにC系介在物はかなり低下し、Si 並びに Mn の歩留には差は認められないが、Si・Mn の価格並びに Al 原単位の低下によつてコスト的にかなりの成果が見られると述べている。

[C] を高く取り得ることは、当然炉の寿命に対しても好結果が考えられる。なお SILLIMAN および FORSYTH⁷⁾ は Si・Mn 脱酸の効果として表面欠陥の改善と圧延歩留の向上について報告し、TENENBAUM¹⁸⁾ は経済性について述べている。

第2表に示す C 1.0 以下の低炭素品並びに C 0.10 以下の極低炭素品は、低炭素を必要とする鋼種に利用される。とくに C 0.10 以下の製品は、高 Mn 系ステンレス鋼製錬時の鉍滓の還元剤兼 Mn 添加剤、Cr・Ni 系ステンレス鋼および 200 番合のステンレス鋼の Mn および Si の調節と脱酸への利用が推奨され、この利用によるコストの切下げが報¹⁹⁾ぜられている。発熱性 Si・Mn は最近発熱アロイの一種として発熱性フェロクロム、発熱性フェロマンガンなどとともに国内生産が始められ、成分規格の巾の狭い Mn 系高張力鋼などへの利用が試みられている²⁰⁾。発熱性フェロアロイについては最近概括的な報告^{21)~23)}がなされているが、自己発熱するため合金の添加による温度降下が防止され取鍋に多量の合金添加が可能となり、添加元素の収率も高く、品位のばらつきを減少して成分的中率を向上し、溶解分散性がすぐれ取鍋内での偏析を生じないなどの利点があげられ、平炉による低合金鋼生産時の取鍋添加合金として適当と考えられている。使用に当つて配合された発熱剤とは発熱反応の後無害な鉍滓を生成して浮上し、鋼浴に害をおよぼすことはない。

Si・Mn ブリケット³⁾は、他のブリケットアロイと同様、キューボラによる鑄鉄の溶解作業時の添加合金として考察されたものであり、後述するように耐熱性のパイ

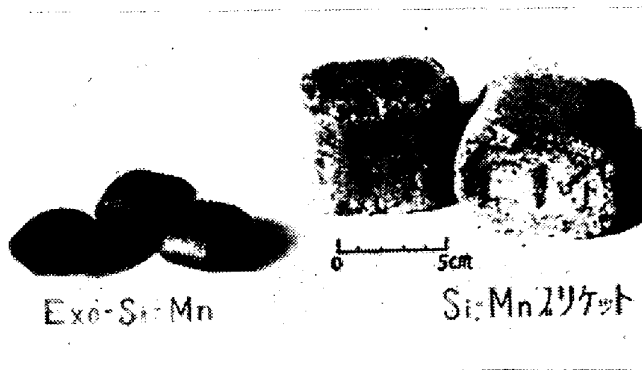


写真1 発熱性シリコマンガンおよび
シリコマンガブリケット

ンダーによつて保護されているので、酸化を受けることなく溶解帯に達するため、普通アロイに比して収率も高く²⁴⁾一定するとされている。ブリケットアロイは一般に1個に含有されている合金元素量を規定し、また形状、色彩も合金の種別によつて区別されるのが普通であり、作業管理を簡易化する利点をもっている。写真1に発熱性 Si.Mn 並びに Si.Mn ブリケットを示す。

(b) M.C.Mn および L.C.Mn への利用 Si.Mn の用途としては、上述のような直接鉄鋼に利用されるほかに、M.C.Mn 並びに L.C.Mn の中間原料として利用される。原料 Si.Mn の C 含有率と得られる L.C.Mn の C 含有率はほぼ同程度の値を示すため、目標とする C 含有率に応じて Si.Mn の品位を選択することが必要である。ただし C 0.10% 以下の L.C.Mn を製造する場合は、目標とする C 含有率よりもかなり C 含有率の低い Si.Mn を使用することが必要である。

5. 製造法

(a) 製造設備並びに操業法 Si.Mn は H.C.Mn と異なり、高炉による製錬が困難であるため、生産はほとんど三相エルー式開放型電気炉によつて行なわれる。JIS 規格製品製造時の使用電気炉の型式は H.C.Mn と大差はないが、H.C.Mn に比し製錬所要熱量が比較的大きく、Si 還元の見地から考慮して製錬温度も比較的高いことが望ましいことから、H.C.Mn の場合に比較して電力密度をやや大とし、電圧は若干低目とし²⁵⁾、炉容量としては比較的大型炉が望ましく、小型炉は電力原単位より考慮して不利である²⁶⁾。操業温度は、タッピング時のメタル並びに鋅滓温度から考慮して、1450°C もしくはこれ以上と見做れる。

わが国で使用されている炉容量は一般に 1500~7500 kVA 範囲にあり、炉容量についての統一的な傾向は見られないが、最近 15000 kVA 容量の大型炉の操業も行なわれ、漸次大型炉が採用される傾向にある。

操業方法は H.C.Mn とほぼ同一であるが、Si.Mn は一般に成分偏析を起しやすく、Si 含有率の高いほどこの傾向がいちじるしいため、Si 18% 以上の製品では急冷することが望ましい。製品のサイジングは従来手割によつて行なわれていたが最近機械化される傾向にある。

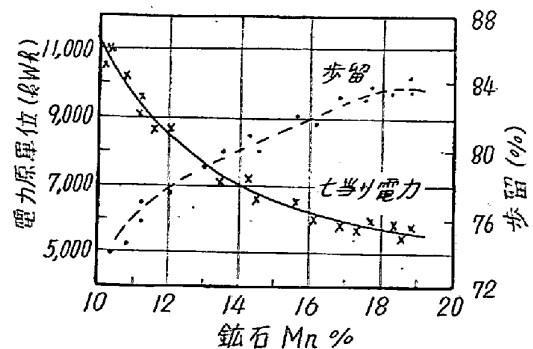
(b) JIS 規格品製造時の配合並びに原単位 Si.Mn 原料の配合方式としては、下記の三方式があげられる。

- i) Mn 鋳石 + 珪石 + 石灰石 + コークス + 鉄源
- ii) Mn 鋳石 + Mn 鋳滓 + コークス + 鉄源
- iii) Mn 鋳滓 + 珪石 + コークス + 鉄源

しかしながら一般には、L.C.Mn 並びに M.C.Mn 製造時の副成鋳滓および H.C.Mn 鋳滓よりの Mn の回収と、鋳滓の含有 CaO を造滓剤として活用する見地から (b) の方式が採用され、鋳滓を含めた原料鋳石の平均品位としては、Mn 22~30, SiO₂ 25~35% の配合が行なわれている。原料鋳石としては、わが国に比較的豊富に産出される Mn 22~35% の比較的低位品位で SiO₂ に富んだいわゆる珪酸マンガン鋳を主として使用しており、比較的 P 含有量の低い鋳石にめぐまれ、このため低燐品の生産が容易なことがわが国の Si.Mn の特長とされている。Si.Mn 用低位品位 Mn 鋳の少ないヨーロッパにおいては、富鋳に珪石を配合して使用するのが実情である²⁶⁾。

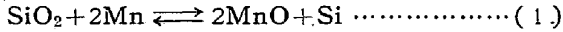
(c) の方式は原料原単位並びに鋳滓生成率がきわめて大となり、このため所要電力原単位が過大となるため一般に採用されない。鋳滓を含む使用鋳石の平均品位と電力原単位の関係について、菊地²⁵⁾によつて示された第6図より明らかなように平均鋳石品位によつて電力原単位並びに Mn 収率は大中に影響される。また Si 品位の高いほど電力原単位は大きくなる。

Si.Mn 製錬時の Si 並びに Mn の還元については、



第6図 Si-Mn 製造時の鋳石平均品位と電力原単位および Mn 収率の関係 (菊地)²⁵⁾

H. C. Mn と同様鋅滓とメタル間には見掛の平衡関係²⁷⁾²⁸⁾が認められ、生産用炉の鋅滓塩基度と [Mn] および (ΣMn) との関係については、塩谷²⁸⁾による (2) 式が近似的に成立する。



$$\log(\Sigma Mn) \sqrt{[Si]} / [Mn] = -1.388 CaO/SiO_2 + 0.838 \dots\dots\dots (2)$$

このため Si.Mn 製錬時の塩基度は、Si 含有率並びに Mn 収率を考慮する上にも重要であり、一般に Si 含有率並びに使用電気炉の特性に応じて塩基度を 0.8~1.1 の範囲に選択する。鋅滓の Mn 含有率は一般に 2.5~7 % 範囲である。

第 4~6 表に原料品位、鋅石配合、原単位並びに製品と鋅滓の組成例を示す。第 5 表は第 4 表の鋅石配合により Si 含有率 16% の JIS Si.Mn 3 を目標として生産した場合の原単位であり、第 6 表はそのさいの製品並びに鋅滓の平均品位である。

第 4 表 鋅石配合比と鋅石組成 (%)

	配合比	Mn	SiO ₂	Fe	CaO	P
Mn 鋅石 A	37%	35.6	12.0	13.1	—	0.06
Mn 鋅石 B	6	31.0	30.0	3.0	—	0.08
Mn 鋅石 C	40	25.6	39.0	3.0	—	0.07
H.C. Mn 滓	16	11.0	30.0	0.5	40.5	0.05
ミルスケール	1	—	—	70.0	—	0.04
平均値	(100)	27.03	26.64	7.01	6.48	0.063

第 5 表 原料原単位表ならびに操業成績

種 別	原単位	種 別	原単位
Mn 鋅石 A	1,003	粉 コークス	465
Mn 鋅石 B	163	未選コークス	55
Mn 鋅石 C	1,084	石 灰 石	314
H.C. Mn 滓	434	ペ ー ス ト	43
ミルスケール	27	(小 計)	(877)
(小 計)	2,711	(合 計)	(3,588)

操業成績: Mn 収率 86%, 電力原単位 4780kWh/t

第 6 表 製品および鋅滓の平均組成

製品の平均組成		鋅滓の平均組成	
成 分	%	成 分	%
Mn	63.0	Mn	6.1
Si	16.7	SiO ₂	39.0
C	1.9	CaO	35.9
P	0.15	MgO	1.8
S	0.01	Al ₂ O ₃	9.1
		FeO	0.8
備考: 鋅滓量/製品量 = 1.0		(CaO+MgO)/SiO ₂	0.97

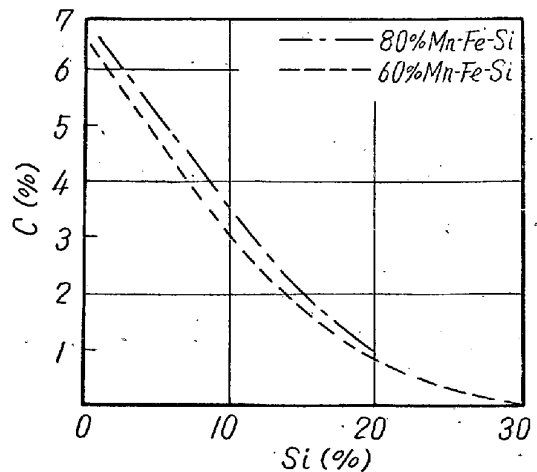
なお Si.Mn の製錬に直接関係を有する最近の研究としては、HEYVET および WILLEN²⁹⁾の鋅滓の Al₂O₃ 含有率を調節することによる高炉での Si.Mn 製錬に関する研究、並びに筆者らの MnO-CaO-(MgO)-SiO₂-Al₂O₃ 系鋅滓の電気伝導度³⁰⁾、並びに粘性の測定³¹⁾³²⁾、および Si の還元に関する見掛の平衡³³⁾³⁴⁾についての鋅滓組成および温度の影響に関する実験室的な検討などがあげられる。

(c) 低炭素品の製造 西村³⁵⁾により研究された Mn-Fe-Si 系の炭素吸収率と Si 含有率の関係を示せば第 7 図のとおりであり C 含有率は Si の上昇によつて低下する。

また前述のように Si が 18% をこえると、溶湯中に SiC を生成して凝固のさい偏析を起しやすい。例えば菊地²⁹⁾によれば Mn 62, Si 19, C 1.2% の溶湯を 150 mm の鑄塊とした場合、鑄塊の表面より約 20mm の層は Mn 約 58, Si 22, C 3.6% となり、下層は Mn 63, Si 19, C 0.9% となつて、両者の境界は肉眼的にも判別可能である。このような偏析は溶湯を薄く流し、急冷することによつて防止できるが、逆に低炭素品の選別に適用することも可能である。

このため低炭素品の製造は目標 Si を定め、偏析による C の分離の方法を必要に応じて実施する。

実際には、C 含有率 0.1% 前後の製品を得る場合、Si は 26~30% に調節され²⁶⁾、0.05% 程度の製品を得る場合は 30~35% 程度に調節する。このように Si 含有率の高い Si.Mn は、普通品と同様に鋅石からの直接還元によつてももちろん製造は可能であるが、Si.Cr と同様に適当な中間合金をまず製造し、中間合金を粉碎後珪石を配合して還元する方法も採用される。



第 7 図 Mn-Fe-Si 系合金の炭素吸収に及ぼす Si の影響 (西村)¹⁵⁾

(d) 発熱性 Si.Mn 並びに Si.Mn ブリケット
 発熱性 Si.Mn は、他の発熱性フェロアロイと同様⁸⁶⁾⁸⁷⁾ Si.Mn 粉末に、発熱剤を配合して製造される。発熱剤としては一般に硝酸ソーダ NaNO_3 に Al もしくは Fe. Si, Ca.Si, その他可燃物質の粉末を配合して製造される。発熱剤の配合によつて、有効発熱量を調節することは当然可能であり、一般には合金粉末と発熱剤が分離しないように工夫される。製品はブリケット状とするかあるいは粉末のまま缶もしくは紙袋入として市販され、使用規模によつては缶または紙袋に入つたまま取鍋に添加する方法がとられる。

Si.Mn ブリケットは他のブリケットアロイ²⁵⁾と同様適当に破碎した Si.Mn に耐熱性のバインダーを配合し成型して製造される。1個のブリケットは常に一定の Mn 並びに Si を含有するように考慮され、他のブリケットアロイとの色別が容易なごとく、形状、色彩が工夫されるのが普通である。

III. Ca.Si 並びに Ca 系複合脱酸剤

1. 種別並びに品位

Ca.Si (カルシウムシリコン) をはじめとする Ca 系複合脱酸剤はきわめて多彩である。Ca.Si の JIS 規格は第7表のとおりであり、参考までにソ連の Ca.Si の規格を示すと第8表のようである。

米国並びにヨーロッパにおいては一般に Ca 30~33, Si 60~65% 品が標準となつている。最近 Ca.Si ブリケットの生産も行なわれている。Ca.Si ブリケットの一例を示すと Ca 10~12, Si 37~43% 品位 (ただし Ca. Si として含有される Ca 並びに Si 品位) にて1個の重量は 1 kg である⁸⁹⁾。

Ca 系複合脱酸剤としては、Ca.Si.Mn³⁾ (カルシウム

第7表 Ca.Si JIS 規格 [G 2314-1953] 1959確認

種 類	記 号	化 学 組 成			
		Ca	Si	C	
カルシウム シリコン	1号	Ca Si 1	30~35	55~65	1.0 以下
	2号	Ca Si 2	25~30	55~65	〃
	3号	Ca Si 3	25~30	50~55	〃

第8表 ソ連の Ca Si 規格

記 号	化 学 組 成 %				
	Ca	Ca+Si	Al	S	P
Ka CH0	31.0 ≤	90.0 ≤	1.50 ≥	0.04 ≥	0.05 ≥
Ka CH1	28.0 ≤	90.0 ≤	2.50 ≥	0.04 ≥	0.05 ≥
Ka CH2	23.0 ≤	85.0 ≤	3.00 ≥	0.04 ≥	0.05 ≥

シリコンマンガンを)をはじめ Ca.Si.Al³⁹⁾ (カルシリアルミ) 並びに音谷⁴⁰⁾によつて提案された Fe(Mn)Ca.Si (フェロカルシウムシリコン) などがあげられる。これらの標準的な組成を一括して第9表に示す。

Ca.Si.Al については S.K.W. (南独石灰窒素工業) 製のものと国産品の間には若干品位が異なるが、ほぼ近似しているので国産のものを示した。

Ca 系複合脱酸剤としては、このほか R.Ca.Si⁴¹⁾, Ca.Si.Mg⁴²⁾, Ca.Si.Cr⁴³⁾, Ca.Si.Zr.Al⁴⁴⁾, Ca.Si.Fe.Zr.Al.B⁴⁵⁾, Ca.Cr.Ni⁴⁵⁾, Ca.Ba.Si 合金⁴⁶⁾などもあげられる。R.Ca.Si, Ca.Si.Mg および Ca.Si.Zr.Al などについてはそれぞれ R系, Mg 系および Zr 系合金の項で述べる。

2. 沿革

Ca.Si は 1863 年 F. WÖHLER⁴⁷⁾ により CaCl_2 と Na_2SiF_6 の混合物を Na によつて還元してはじめて得

第9表 Ca Si を除く Ca 系複合脱酸剤

種 別	No.	化 学 組 成							
		Ca	Si	Mn	Al	Fe	C	P	S
Ca.Si.Mn		16~20	53~59	14~18			1.0 ≥		
Fe.(Mn).Ca.Si	1	20~25	40~50		2 ≥	20~30	1.0 ≥ or 0.2 ≥ *		
	2	20~25	35~50	5~15	2 ≥	10~20	1.0 ≥ or 0.2 ≥ *		
	3	18~25	35~50	5~15	4~10	10~20	1.0 ≥ or 0.2 ≥ *		
	4	18~25	35~50		2 ≥	25~40	1.0 ≥ or 0.2 ≥ *		
Ca.Si.Al	1	26~31	48~53		10~13		1.0 ≥	0.05 ≥	0.03 ≥
	2	23~28	42~47		20~23		0.8 ≥	0.05 ≥	0.03 ≥
	3	20~25	37~42		30~33		0.5 ≥	0.03 ≥	0.03 ≥
	4	16~20	32~37		40~43		0.5 ≥	0.03 ≥	0.03 ≥
	5	13~17	25~30		50~53		0.3 ≥	0.03 ≥	0.03 ≥

* Fe.Ca.Si は C 1.0 以下のものを普通品とし、C 0.2% 以下のものを低炭素品として区別している。

られた合金である。この製造については 1896 年に CHALMOT⁴⁸⁾ により CaO と SiO₂ 混合物の C による還元が試みられたが、少量の合金を得たのみで研究は中止され 1902 年には MOISSEN および PILTHEY⁴⁹⁾ によつて CaO の Si による還元が試みられている。

しかしながらこれらはいずれも実験室的検討の範囲を出ず、1907 年 BozOL および WILSON⁵⁰⁾らによつて、SiO₂ の CaC₂ 並びに C による還元法、すなわちカーバイト法が発見されて、工業的な生産方法が確立された。その後製鉄用電気炉の発達とともに CHALMOT によつて試みられたいわゆる直接法も工業化され、カーバイト法は漸次直接法におきかわつて行く傾向にある。

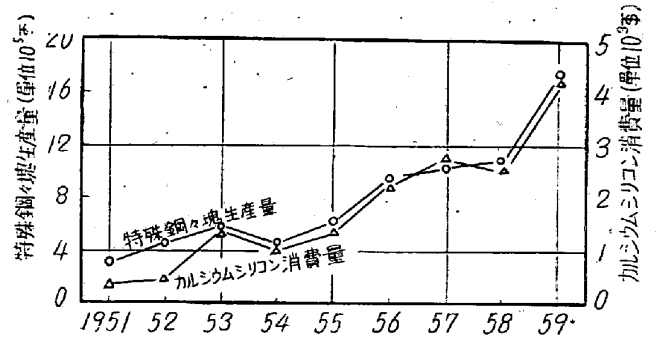
Ca.Si の最初の用途は、テルミット用還元剤であつたが、1908 年 GOLDSCHMIDT により脱酸力としての使用が提案⁵¹⁾され、その後の製鋼法の発達とともに脱酸並びに清淨剤、造滓剤および押湯保温剤などの用途が開拓され、鑄鉄用イノキュラント並びに非鉄合金脱酸剤としても使用され今日に到つている。Ca.Si 系のさらに複合度を高めた姉妹合金である Ca.Si.Mn は比較的早くから生産されているが、最近においては、Ca.Si.Al, Fe (Mn)Ca.Si などの新合金の生産並びに使用が行なわれている。このほか Ca.Si.Cr⁴⁴⁾, Ca.Cr.Ni⁴⁵⁾ および Ca.Ba.Si⁴⁶⁾ などの提案もなされているが、工業的な生産並びに利用は行なわれていない模様である。

わが国における Ca.Si の使用は昭和 12~13 年頃にさかのぼると推定され、ドイツから輸入品により利用が検討されたと伝えられている。国内での工業的生産は、日本電気化学(株)により昭和 15 年に開始され、戦時中かなりの生産が行なわれた。戦後は一時生産は中止されたが、昭和 24 年信越化学(株)、において生産が開始され、ついで東化工(株)、電気化学(株)も生産に参加し、特殊鋼生産の回復とその伸長に伴つて生産量も増加し、昭和 34 年の生産は 4400 t に達している。なお Ca.Si.

第10表 Ca.Si の国内生産量と鉄鋼用消費量

年次	生産量 (t)	鉄鋼用消費量 (t)
昭和 24 年	67	—
25	323	—
26	541	360
27	1,494	413
28	2,029	1,424
29	1,457	1,035
30	2,053	1,321
31	2,970	2,311
32	3,183	2,694
33	3,535	2,518
34	4,400	4,272

註: フェロアロイ統計月報による。



第8図 特殊鋼々塊生産量とカルシウムシリコンの消費量の推移 (1951~1959年)

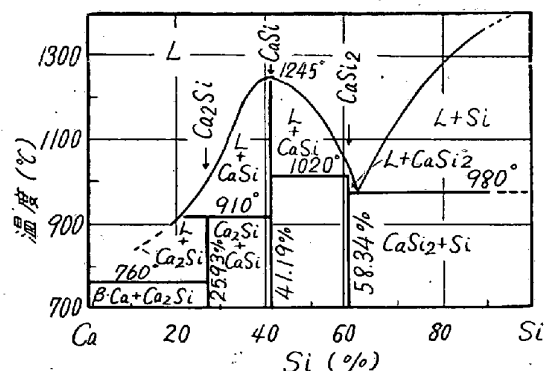
Mn も昭和 28 年頃より国内生産がはじめられ、最近に到つて Ca.Si.Al, Fe(Mn)Ca.Si の生産並びに応用研究が行なわれるなど、わが国における Ca 系複合脱酸剤の研究は比較的盛んである。

3. 性質

Ca.Si は Ca Si₂ と遊離 Si および Fe Si₂ の共融混合物であり、第9図に示す Ca.Si 系二元状態図⁵²⁾より明らかなように融点はきわめて低く、市販 Ca.Si の融点は一一般に 970~1000°C 範囲にあり、比重は Fe 含有率によつても異なるが一般に 2.5~2.8 の範囲である。

大気中では充分安定であり、長期の保存にも耐えるが、水分と接触した場合は徐々に H₂ を発生して崩壊する。塩水ではこの傾向がいちじるしい。このために Ca.Si の輸送並びに保存については、水並びに湿気との接触をさけることが必要で、海上輸送にはとくに注意を要する。また Ca.Si は一般に微量の鉍滓を夾雑しているが、鉍滓の含有率が多い粗悪品は、鉍滓の空气中湿分との反応膨張により、保存中に崩壊する傾向⁵³⁾がある。また Ca.Si は比較的脆く、粉碎も容易であるが Ca.Si 粉末は強い衝撃などにより粉塵爆発などを起すこともあるため、粉碎並びに粉末の取扱には注意が必要である。

Ca.Si.Mn 並びに Fe.(Mn).Ca.Si は Mn 並びに Fe を含有するため、比重は Ca.Si および一般の製鋼鉍滓



第9図 Ca-Si 系二元状態図⁵²⁾

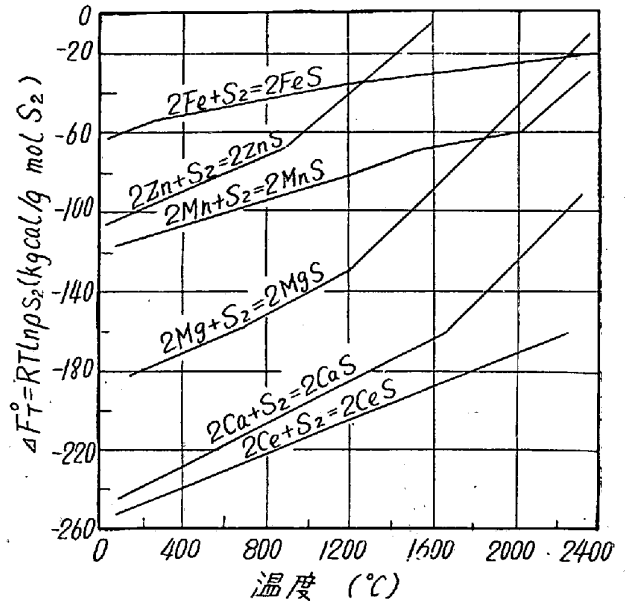
よりも大でそれぞれ 3.2~3.7 並びに 3.3~4.7 の範囲にあり、融点は 1000~1100°C および 1000~1200°C 範囲である。Mn 並びに Fe 含有率の高いほど比重は大きく、融点も上昇する。Ca.Si.Al の比重は 2.5~2.6 程度で、融点は 800~980°C で範囲を示し、Al 含有率の高いほど融点は低い。Ca.Si.Mn, Fe. (Mn).Ca.Si および Ca.Si.Al の保存性並びに粉碎性は、Ca.Si とほぼ同様である。

4. 用途並びに応用

(a) Ca 系複合脱酸剤の鋼に対する作用 Ca の O, S および N と結合するさいの標準遊離エネルギー ΔF_T^0 を一般に鉄鋼の脱酸脱硫, 脱ガスの目的で使用する考慮される他の元素と比較して示すと第 10 図~第 12 図のとおりであり, Ca は O, S および N ときわめて強い親和力をもっている。

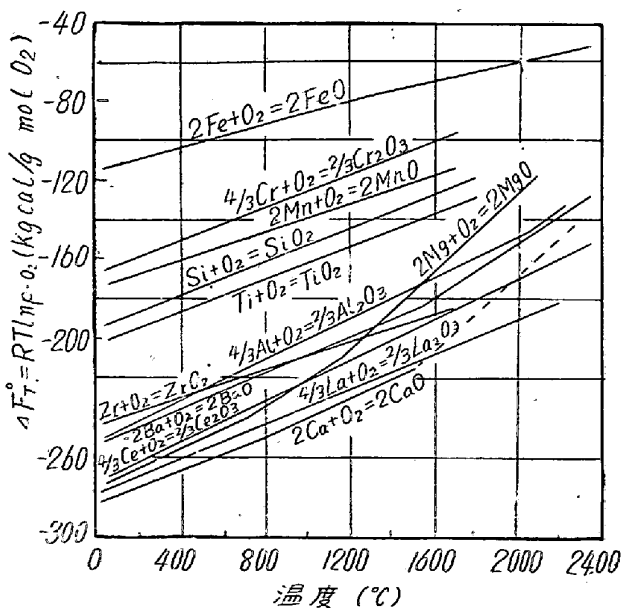
また Ca.Si および Ca.Si.Mn を脱酸に使用した場合の脱酸生成物としては、常識的に易溶性の CaO-SiO₂ 系および CaO-MnO-SiO₂ 系が考慮され, Al, Si および Mn などの他の脱酸剤に比して、脱酸生成物の浮上性の改善することが予想される。このため 1908 年 GOLDSCHMIDT⁵¹⁾ によつて、はじめて Ca.Si の鉄鋼の脱酸としての利用が提案されてのち、Ca.Si 並びにこの類似合金による脱酸, 脱硫および清浄効果についてはきわめて多くの研究が行なわれている。

しかしながらこれらの研究結果については SHORITSLIEVE および HILTY⁵⁴⁾ によつて紹介されているように、Ca.Si は脱酸剤としてきわめて効果的であり、脱酸生成

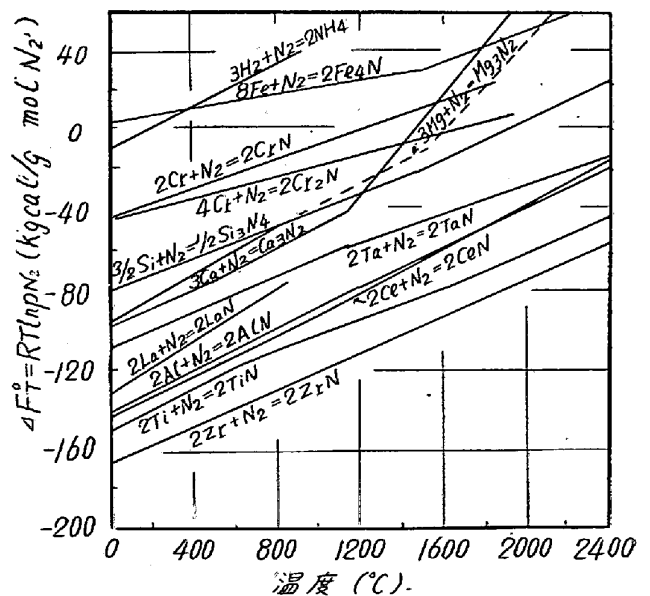


第11図 各種元素の硫化物生成時の標準遊離エネルギー ΔF_T^0

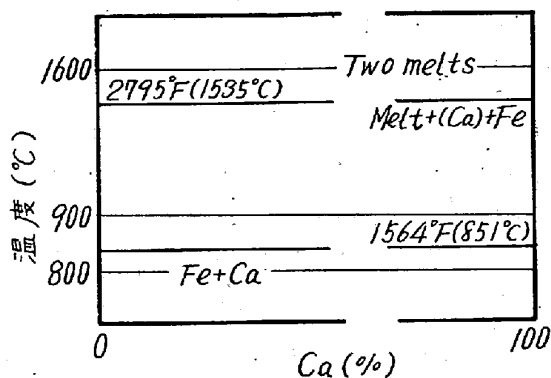
物も浮上しやすいとする ANDERSON⁵⁵⁾ 並びに LUDWIG⁵⁶⁾ その他^{57)~59)} の報告と, SIMS⁶⁰⁾ その他⁶¹⁾ の, Ca.Si による脱酸は実際的には Si に比較してとくに効果は認められないとする意見にわかれている。この点は脱硫効果についても同様であり, ESPANA⁵⁷⁾ 並びに WYUM⁶²⁾ は効果的と述べ, KROLL⁶³⁾ はその効果の薄いことを指摘して一致を欠いているが、脱酸脱硫ともに第 10 図並びに第 11 図の ΔF_T^0 の値から期待される適格な効果の得にくいことは明らかである。これらの原因は KROLL⁶³⁾ の指摘しているように、第 13 図の Ca-Fe 系平衡状態図より考慮して Ca は Fe に溶解度をもたないことか



第10図 各種元素の酸化物生成時の標準遊離エネルギー ΔF_T^0



第12図 各種元素の窒化物生成時の標準遊離エネルギー ΔF_T^0



第13図 鉄-カルシウム系合金状態図 (SACHS & VAN HORN)⁶⁴⁾

ら、Ca 合金は添加後ただちに Ca を遊離し、遊離した金属 Ca は第 11 表に示すように蒸気圧がきわめて高い処から鋼浴中でガス化し、Ca と鋼浴の反応は、気-液系の反応となつて、反応が一部しか進まないまま Ca 蒸気は空気中に逸散して酸化し、平衡もしくは平衡に近い関係が得られにくいことに原因があると考えられる。

第 13 図に Ca-Fe 系平衡状態図⁶⁴⁾を示し、第 11 表に Ca の温度と蒸気圧の関係を示す。Ca.Si. および Ca.Si.Mn の脱酸並びに脱硫効果を示す例として、LUDWIG⁵⁶⁾ の高周波炉による Ca および Ca.Si.Mn と Fe.Si の比較結果、並びに WYMAN⁶²⁾ の Ca.Si.Mn 添加量と、S 含有率の関係についての検討結果を第 12 表および第 14 図に示す。

このように Ca 系合金の脱酸効果は実際的には、他の脱酸剤に比しとくにすぐれたものでなく、また脱酸それ自体は Al 並びに Si およびその他の元素により目的を達することができる処から、Ca 系複合脱酸剤を純粋な意味での脱酸および脱硫に使用することは比較的まれであり、むしろ Al および Si もしくは他の元素と併用して、これらの元素によつて処理した場合の非金属介在物の低下、もしくは非金属介在物のタイプの改善に使用されるのが現状である。

すなわち Al と Ca.Si の併用により、一般に Al 脱酸の障害として認められている Al₂O₃ の糸状もしくは

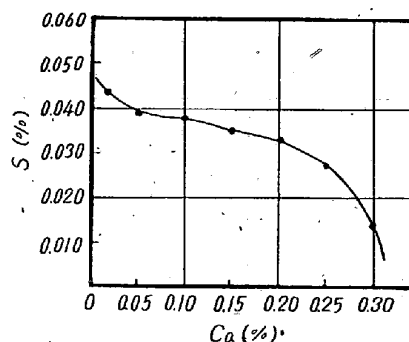
第11表 Ca.Si の蒸気圧⁵⁴⁾

温度 (°C)	計算値 (atm.)
600	1.2 × 10 ⁻⁵
800	9.9 × 10 ⁻⁴
1000	1.7 × 10 ⁻²
1200	0.14
1400	0.58
1600	1.98
1800	4.80

第12表 Ca.Si と Ca.Si.Mn の脱酸効果についての Fe.Si との比較. (LUDWIG)⁵⁶⁾

鋼の区別	鋼種	測定温度	酸素 (%)	
			脱酸剤 50% Fe.Si	脱酸剤 Ca.Si
粗粒鋼 (Al 添加せず)	1030	冷熱	0.027	0.012
	1030	冷熱	0.029	0.016
	1330	冷熱	0.010	0.006
	1330	冷熱	0.009	0.007
	0.80C	冷熱	0.006	0.004
微粒鋼 (2 lb Al/t 鋼添加)	0.80C	冷熱	0.004	0.003
	1030	冷熱	0.017	0.009
	1030	冷熱	0.015	0.010
	1330	冷熱	0.009	0.002
	1330	冷熱	0.013	0.006
粗粒鋼 (Al 添加せず)	0.80C	冷熱	0.007	0.003
	0.80C	冷熱	0.009	0.004
	1030	冷熱	0.028	0.015*
	1030	冷熱	0.030	0.023*

* Ca.Si.Mn を使用.



第14図 鋼のイオウ含量について Ca-Si-Mn として Ca を添加した場合 (WYMAN)⁶²⁾

網状に点在して発達する共晶型介在物は、併用された強力な硫化物生成元素である Ca の作用によつて peritectic 反応を起こし、球状に集合して分散し、清浄度も向上して機械的性質が向上することが GAGNEBIN⁶⁵⁾、CRAFT⁶⁶⁾ および LUDWIG⁵⁶⁾ らによつて明らかにされ、この結果が一般に応用されて効果⁶⁷⁾⁵⁴⁾をあげている。

CRAFT⁶⁶⁾ らによる中炭素鋼に関する Al と Ca.Si の併用効果の例を示すと第 13 表のようである。また LUDWIG⁵⁶⁾ によつて報告された Fe.Si と Al 脱酸による場合と、脱酸後 0.06% の Ca を Ca.Si として加え

第13表 機械的性質におよぼす Ca.Si の効果 (CRAFT)⁶⁶⁾

脱酸添加		抗張力 psi	降伏点 psi	伸び 2 in %	絞り %
Al	Ca				
0.10	—	75,750	50,000	27.5	30.4
0.10	0.10	82,000	49,500	30.0	50.0

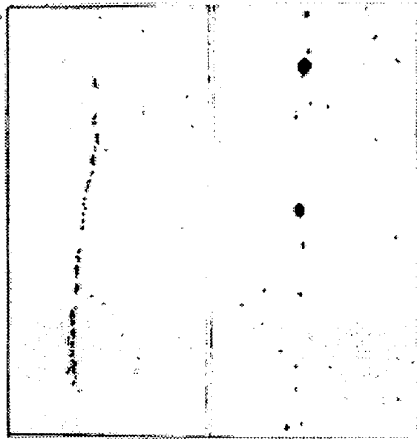


写真2 Fe-Si および Al 脱酸時の介在物と Ca-Si 併用時の介在物比較 (Ludwig)⁵⁶⁾

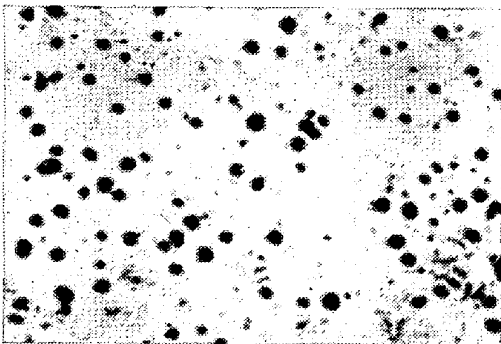


写真3 球状黒鉛鋼顕微鏡組織 (音谷, 師岡)

た場合の介在物のタイプを比較した結果を写真2に示す。

音谷, 師岡⁶⁵⁾は, このような Ca の作用をさらにつよめるものとして, Ca 系複合脱酸剤として上述の Fe. (Mn).Ca.Si の使用を提案し⁴⁰⁾, Mn, Si および Al で脱酸後 Fe. (Mn).Ca.Si 処理を行なう方法は B 系および A 系介在物の低下にとくに効果的であり, Al の使用量を減じて結晶粒度の微細化が充分可能で, 熱処理時の結晶粒の粗大化の防止にも有効で, さらに機械的性質および歪時効性も改善されると報告している。また音谷および師岡⁶⁶⁾は, C 0.7~1.7%, Si 1.2% 近辺の高炭素鋼について Fe. (Mn).Ca.Si の作用を検討し, 鑄放で球状黒鉛の析出を見出し, 球状黒鉛鋼と名付け, その機械的性質および黒鉛の析出に関する他元素の影響などについて報告し, 鋼中の Ca 残留量が黒鉛化と密接な関係にあることについて述べている。写真3に球状黒鉛鋼の組織を示す。なお Ca の鋼に対する効果として, 一般に流動性を向上, 鑄造性並びに鑄肌を改善する効果があげられる⁵⁴⁾。この機構の詳細は明らかでないが ANDERSON⁵⁵⁾ は Ca 添加時の発熱反応による昇温に起因することを推定し, PEEDER および WHITE⁷⁰⁾ は発熱

影響はわずかであり, 表面張力の低下によると推定している。Ca 系合金添加時のボイリングが H のとくに問題となる S.A.E. 4300 および 4600 などの処理にあたって, H の除去に有効であることも指摘⁵⁴⁾されている。また Ca.Si は鋅滓の還元と拡散脱酸作用をもち, 造滓剤としてもすぐれていることはよく知られている。第13図より考慮される脱窒作用についての報告はきわめて乏しい。

(b) 鋼に対する使用と合金の選択 Ca.Si および Ca 系複合脱酸剤は上述のように非金属介在物の低下並びに調節に有効であり, 脱酸, 脱硫および脱ガス作用を有し, 溶鋼の流動性を改善する処からキルド鋼全般に比較的広く使用されている。

しかしながら, その使用原単位並びに使用金の選択は鋼種, 製錬方法および使用条件によつてかなりの相違が認められる。

一般に塩基性平炉並びに塩基性電気炉による細粒鋼に対しては, 介在物の低下並びにタイプの調節による機械的性質に見られる異方性の改善, および表面欠陥の減少を目的として, 一般に溶鋼 t 当り 0.5~1 kg の Al に 1~4 kg の Ca.Si が併用される。⁵⁴⁾このさい同量の Ca.Si.Mn を使用しても同等の効果があると考えられている⁵⁴⁾。Electro Metallurgical Co. で検討された Ca.Si.Mn による 0.30% C, 2.5% Cr, 1% Ni, 0.5% Mo 鋼に対する横方向の機械的性質の改善例を第 14 表に示す。

また塩基性溶解による粗粒鋼については, 表面欠陥を低下するとともに機械的性質を改善し, 工具の寿命を改善できるといわれている⁵⁴⁾。また S A E 4300 並びに 4600 系統のように H がとくに問題となる鋼種については, Ca のボイリング効果による脱ガスが有効なことも知られている⁵⁴⁾。

塩基性電気炉における造滓剤兼拡散脱酸剤としては, 粒小状の Ca.Si が効果的であり³⁾, Ca.Si.Mn は適当とは考えられない。

ステンレス鋼に対しては, 非金属介在物並びに表面欠

第14表 鍛造微粒鋼の切断性におよぼす Ca.Si.Mn の影響 (Electro. Met. Co.)⁵⁴⁾

脱酸剤 鋼 t 当り		抗張力 psi	降伏点 psi	伸 び 2 in %	絞 り %
Al	Ca.Si. Mn				
2 lb	—	134,000	116,000	17.5	33.8
—	2 lb	128,000	112,000	17.0	44.0
4 lb	4 lb	131,000	115,000	19.0	56.8

陥の低下、流動性熱間加工性の改善の目的で、一般に溶鋼t当り1~2kgのCa.Siが取鍋もしくは炉中で使用される。またAISI 321には約2.5kgのCa.Siの添加が、酸化物および窒化物などの介在物の偏析を軽減することに有効であり、330, 310 およびテムケン(16% Cr, 25% Ni, 6% Mo) および同系統のステンレス鋼の熱間加工性の改善には、1.5~2.5kgのCa.Siを除滓後溶鋼中に直接加えることがとくに有効であるといわれている⁵⁴⁾。酸性平炉および酸性電気炉による細粒鋼においては、もつとも問題となるSによる障害の改善、とくに横方向の機械的性質の改良および表面欠陥の低下にt当り1.5~2kgのCa.Siを少量のAlと併用することが有効とされているが⁵⁴⁾、酸性溶解鋼に対しては効果が低いという意見もある⁷¹⁾。

塩基性転炉鋼については、脱酸条件の詳細は明らかでないが、第16表に示す使用脱酸剤と非金属介在物量および組成の関係の検討結果が紹介⁷²⁾されており、Ca.Si.Alが非金属介在物の低下に有効であることが知られている。Ca.Si.Alの使用についてはAlとCa.Siを併用する場合と同様に、AlとCaおよびSiの比率を充分考慮して使用合金を選ぶことが必要である。試験鋼種の組成は第15表のようである。

鋳鋼については、とくに合金鋳鋼および炭素鋼の機械的性質並びに鋳造時の流動性および鋳肌の改善とhot tearの防止を目的として、一般に溶鋼t当り1~1.2kgのAlに1.5~2kgのCa.SiまたはCa.Si.Mnが併

用される。鋳鋼に対する効果について、Ca.Si.MnがCa含有率が低いにもかかわらず同一原単位で多くの場合Ca.Siに比してより有効であり、とくに出鋼温度の高い低炭素鋼に対してこの傾向が強く、Ca.Siはその作用が激し過ぎて、かえつて効果があがりにくく、高炭素鋼および特殊鋼については、Ca.Siもすぐれた効果を示すという意見もある⁷³⁾⁵⁴⁾。なおCa.Si.MnおよびFe.(Mn).Ca.Siなどはその比重がCa.Si並びに一般の鋳滓より大で、鋳滓上に浮上する可能性が小であることも注目すべきことと考えられる。

なお音谷、師岡⁸⁵⁾⁶⁹⁾は、球状黒鉛鋼については第9表のNo.1および2もしくはNo.4が適当であり、細粒清浄鋼についてはNo.3もしくは4が望ましいとしている。Ca.Si.Ba, Ca.Cr.Ni, Ca.Si.Crなどについては、経済的な見地より考慮しても実用性が乏しいのではないかと思われる。

(C) 鋳鉄に関する効果と応用 Caが強力な黒鉛化促進剤であることは、FORTI⁷⁴⁾ および HARVEY⁷⁵⁾、丸山⁷⁶⁾らによつて明らかである。したがつてCa.Siは、Caの脱酸および脱硫作用、並びにそのSiの含有とともにきわめてすぐれた接種剤とされている。

第17表はHILTY⁵⁴⁾らによつて紹介されたCa.SiとFe.Si、並びに接種合金の含有率と接種効果の比較結果であるが、Ca含有率の大きいほど接種効果はすぐれている傾向が認められ、Fe.Siに比しCa.Siが明らかに効果的であることが示されている。

またCa.Siは溶銑の流動性を向上して鋳造性を改善し、鋳肌をきれいにすることも現象的によく知られている。このようなCa.Siの効果を有効に活用した例がMEEHAN⁷⁷⁾によるいわゆるメーハナイト鋳鉄である。メーハナイト鋳鉄は、一般に50~60%の鋼屑を使用して高温溶解を行ない、本来は白銑もしくは斑銑となるべき低炭素低珪素銑に、溶銑t当り2.5~3.5kgのCa.Siを添加して得られる強靱鋳鉄である。

さらにCa.Siの用途として、Caノジュラー鋳鉄が

第15表 試験鋼の化学組成⁷²⁾

No.	脱酸剤	化学組成					
		C	Si	Mn	P	S	Cr
1	Fe Si	0.42	0.24	0.54	0.02	0.02	0.1
2	Al	0.13	0.00	0.55	0.08	0.08	—
3	A.M.S*	0.09	0.14	0.65	0.022	0.026	—
4	FeSi+0.01Al	0.03	0.23	0.56	0.02	0.031	—
5	Ca Si Al	0.10	0.18	0.75	0.023	0.038	—
6	Ca Si	0.11	0.12	0.33	0.028	0.023	—

* A.M.S=Al Mn Si

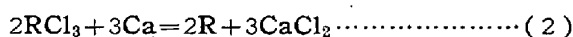
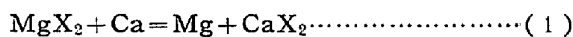
第16表 塩基性転炉鋼に対する使用脱酸剤と非金属介在物の関係⁷²⁾

No.	介在物量 %	介在物組成 %			珪酸塩組成 %					
		Fe ₃ O ₄	Al ₂ O ₃	珪酸塩	SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1	0.020	12.8	14.6	71.0	71.0	4.8	16.1	4.6	2.2	trace
2	0.050	24.0	73.0	—	—	—	—	—	—	—
3	0.036	14.0	36.0	50.0	42.0	trace	14.0	36.0	4.5	trace
4	0.028	5.8	70.0	21.0	55.0	6.0	11.0	28.0	trace	—
5	0.016	7.0	—	78.0	42.0	5.0	12.0	31.0	5.6	—
6	0.020	12.0	16.6	70.0	58.0	10.0	15.0	trace	15.0	—

第17表 鑄鉄にシリコン合金を加える場合のカルシウムの影響⁵⁴⁾

No.	添加合金の Ca 含量%	取鍋の合金添加 量 %		鑄鉄の分析値 %			抗張力 psi	変 形 性			チルの深さ in
		Si	Ca	T.C	G.C	Si		荷 重 lb	撓 み in	B·H	
1	0.25	0.75	0.002	3.06	—	1.90	35.6	2200	0.235	207	1.2
2	0.91	0.75	0.006	3.02	0.78	1.78	38.2	2200	0.235	217	1.2
3	3.07	0.75	0.025	2.95	0.53	1.87	36.0	2400	0.260	212	1.25
4	5.72	0.75	0.050	3.00	0.65	1.86	36.5	2150	0.235	217	1.0
5	5.72	0.75	0.050	3.04	—	1.95	36.4	2300	0.210	217	0.63
6	16.58	0.75	0.150	3.04	0.73	1.77	41.8	2500	0.290	217	0.20
7	34.50	0.75	0.425	2.90	0.67	1.77	41.8	2900	0.390	207	0.30

あげられる。COLLETTE および DESY⁷⁹⁾⁷⁹⁾ により、Ca によつて球状黒鉛鑄鉄が得られることが明らかにされて以後、Ca によるノジュラー鑄鉄の研究は比較的盛んである。しかしながら Ca は Mg に比し球状黒鉛化能力は Mg に劣るため、Ca.Si 単独によつても溶解条件、溶湯成分に留意すれば溶銑に対し 3% 程度の添加により球状化するといわれているが、一般に Ce, La などの稀土類元素もしくは Mg を併用する考案が多い。すなわち IHRIG⁸⁰⁾ は Ca.Si と Mg または R のハロゲナイトとの混合物を低硫銑に取鍋添加し、取鍋内で Mg または R の一部を例えば (1) または (2) 式に示すように還元せし



め、Ca とこれら球状化元素の相乗作用によつて良好な球状化を得ている。草川⁸¹⁾によつて提案された O.Z 添力剤⁸¹⁾は、Ca.Si と RCl_3 物を主成分としている。また丸山⁸²⁾は Ca.Si と Mg F_2 を併用することを提案している。なお Ca.Si の使用にあつては、表面に生成する CaO により被覆されて Ca の効果を減ずる傾向があるため、 Ca F_2 などにより CaO 被膜を破壊して易溶性鉍滓とし、Ca の溶解分散を助けることも必要⁸⁴⁾である。Ca.Si 系の球状黒鉛化剤としての欠点は、S に対する感度が高く S 含有率を一般に 0.03% 以下としなければならないこと、並びに過共晶もしくは共晶領域に限定され⁸⁶⁾、亜共晶銑は球状化が困難なことであるが、添加時の安全性および製品の性質⁸¹⁾についてすぐれた特長をもっている。

また Ca.Si プリケットは炉頂より材料ともに挿入し、脱硫並びに溶湯の性質を改善の目的で使用される。Ca.Si.Cr⁴¹⁾並びに Fe.Ca.Si.Mn⁸⁷⁾は強靱鑄鉄用として提案されたものである。Ca.Si.Mn も接種用合金として有効である。

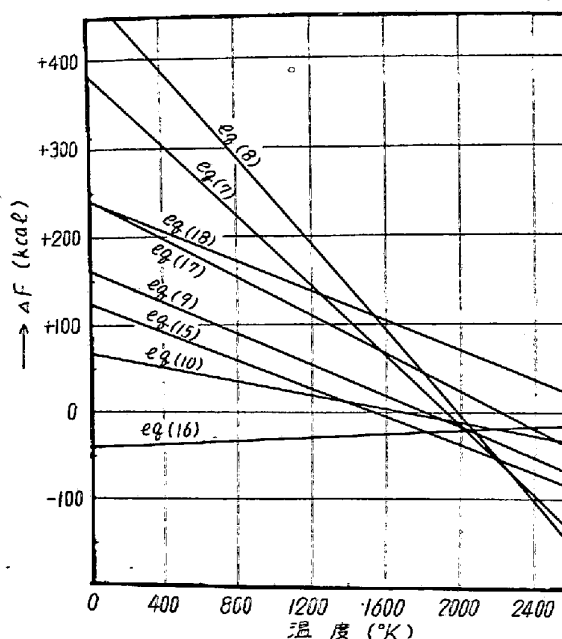
(d) 押湯保温剤およびテルミット用還元剤 Ca.Si は押湯保温剤として広く使用されている。配合例としては山本⁸⁸⁾らの報告がある。なお Ca.Si 並びに Ca.

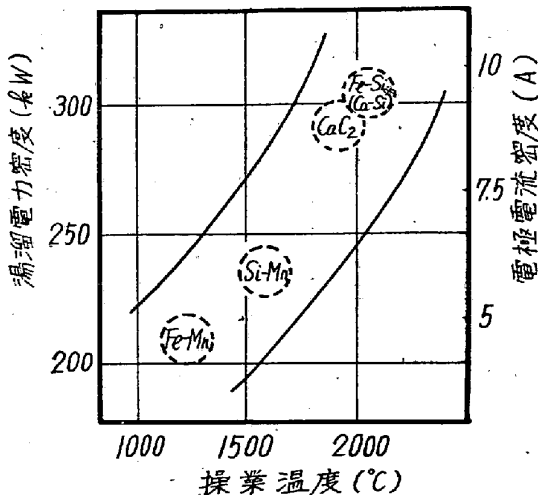
Si.Al はテルミット用還元剤としても使用され、とくに Ca.Si.Al の Al 含有率の高いものは、Al に比し粉砕性の良好な点に価値があると思われる。

5. 製造法

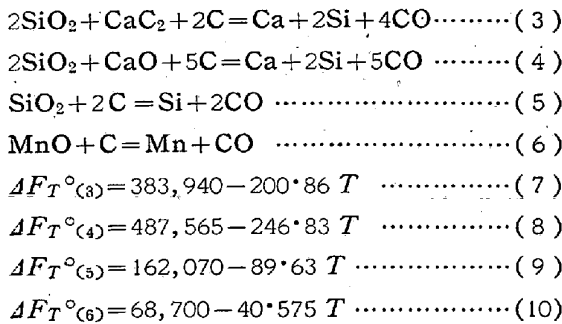
(a) Ca.Si 並びに Ca.Si.Mn の製鍊反応と製鍊設備および操業法 Ca.Si の工業的製鍊方法としては、現在カーバイト法⁵⁰⁾並びに生石灰法⁴⁹⁾の両法が採用され Ca.Si.Mn の製鍊は Ca.Si に準じ原料中に Mn 鉍石を配合して行なわれる。

Ca.Si の製鍊反応は (3) 式並びに (4) 式で示され、合金中の遊離 Si および Ca.Si.Mn 中の Mn は (5) 式および (6) 式によつて行なわれる。これらの反応の標準遊離エネルギー ΔF_T° は (7)~(10) 式で示され、(7) 式および (8) 式および第 15 図から、(3) および (4) 式の反応開始温度はそれぞれ 1638°C および 1702°C であり、カーバイト法並びに直接法ともにかなり高温を要するのが特徴である。

第15図 CaSi 製鍊関係反応の ΔF_T°



第16図 フェロアロイ品位と湯溜電力密度および炉内温度の関係⁸⁹⁾(*は筆者の外挿)

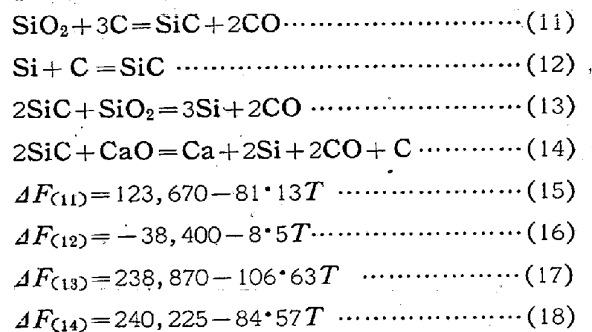


このため製錬用電気炉としては、一般に三相開放型エール炉が採用されるが、炉構造としては湯溜電力密度をきわめて大とすることが特徴であり、炉構造としては Fe.Si に準じたものが採用される。

江原⁸⁹⁾によるフェロアロイの品種と、湯溜電力密度と操業温度の関係を示せば第 16 図のようであり、同図に外挿したように Ca.Si の操業温度は一般に 2000°C もしくはこれ以上とみなされる。したがって炉容量としては小型のものは電力原単位が比較的大で不利となるが、とくに大型のものも操炉が困難なため、一般に 1500~7500 kVA 程度の炉が採用される。Ca.Si 並びに Ca.Si.Mn は理論的には全還元して鉍滓も副成しない方法も考慮されるが、一般には 2CaO-SiO₂ および 3CaO-SiO₂ など⁵³⁾のシリケートの副成をさけることができず、かなりの鉍滓を副成する。

一方 Ca.Si の比重は Fe 含有率によっても異なるが 2.5~2.8 近辺であり、一般に鉍滓の比重よりも小であるため、生成メタルは鉍滓上に浮上し、Ca.Si.Mn の場合は鉍滓の下層となる。Ca.Si 並びに Ca.Si.Mn ともにメタルと鉍滓との比重差が小であるため、鉍滓の分離にはとくに注意が払われる。なお製錬にあたってとくに問題となるのは、SiC の副成の問題である、SiC は(11)

式並びに (12) 式によつて生成するが、これらの反応の標準遊離エネルギー ΔF_T は (15) 式並びに (16) 式および第 15 図に示すとおりであり、Ca.Si の生成反応よりも比較的低温において起こると見做れる。また Ca.Si の操業については生成メタルが鉍滓上にあるため、生成メタルと原料中の C と接触することはさけることができず、(12) 式の反応はある程度さけることはできないと思われる。この生成 SiC は炉内温度が充分高温であれば、当然共存する SiO₂ もしくは CaO と (13) 式および (14) 式にしたがつて反応し、Si を生成すると考えられるが、(13) 式および (14) 式の反応開始温度は、(17) 式並びに (18) 式および第 15 図に示す ΔF_T° より考慮して比較的高温を必要と思われる。



したがって炉内温度が低下した場合は、SiC の生成反応が促進されるかわら SiC 分解反応は抑制され、さらに CaSi₂ の生成反応も進みにくく、SiC は炉内に蓄積されて炉底の上昇を来し、操炉上の障害となることが多い。また還元剤の過剰の配合は SiC 生成を助長するため注意が必要である。

筆者⁵³⁾の検討結果によれば鉍滓は比較的多量の SiC を含有しているのが普通であり、SiC の円滑な分解と未分解 SiC の鉍滓への分散並びに炉外への排出がとくに重要である。なお鉍滓は一般に若干の副成 CaC₂ を含有している。

Ca.Si.Mn 製錬においては、炉温が不安定となつた場合、易還元性の Mn の還元が先行し、生成メタルの Mn と Ca 品位の調節が困難となる傾向が強い。なお筆者⁹⁰⁾らが物質収支を検討した結果では、Ca 揮散損失に比しむしろ Si の揮散損失が大なことが認められた。

このことは Ca.Si₂ が高温においても比較的安定で、Ca の解離圧が高温においても比較的低いことに原因があると思われる。

直接法、カーバイド法および Ca.Si.Mn ともに操業方法は Fe.Si に準じて実施される。

b) Ca.Si 並びに Ca.Si.Mn の製造原単位 Durrer および Volkert⁹¹⁾によつて示されたカーバイド

第18表 Ca Si の製造成績と原単位

		カーバイド法		生石灰法	Ca Si Mn 生石灰法	
		A	B			
原料 原 単 位	珪 低品位 Mn カーバイド 生石 灰 木 コ ー ク コ ー ク 電 極	1,650 — 600 — 170 580 110~120	2,100 — 1,020 — 515 565 記載なし	~1,800~ — — 800~1,200 — 1050~ 950 190	~1370~ ~ 830~ — 600~800 — 1050~950 200	
	電力原単位 (kWh/t)	12,000~13,000		~12,600~	~13,500~	
	電気炉容量 (kVA)	8000		5,000	2,000	
	製 品 成 分 (%)	Si	60~62	60~62	~55.7~	~56~
		Ca	38~32	30~32	~32~	~18~
Mn		—	—	—	~16~	
C		0.15~1	0.15~1	~0.5~	0.5	
収 率 (%)	Si	80~83	63~65	~68~	~70~	
	Ca	79~85	47~50	61~40	55~34	
	Mn	—	—	—	85	
鉍滓量/製品量		0.24	1.07	0.65~1.02	0.60~0.87	

収率および鉍滓生成率は推算値である。

第19表 Ca Si の鉍滓組成例 (%)

	No.	SiO ₂	SiC	CaO	CaC ₂	Free-C	CaO/SiO ₂
カーバイド法	1	24.72	12.37	47.08	4.70	1.32	1.90
	2	18.67	15.72	52.77	6.24	0.42	2.82
生石灰法	3	16.94	18.87	53.04	2.06	0.48	3.13
	4	21.15	11.50	50.64	6.23	0.82	2.39
Ca Si Mn	5	22.13	8.96	44.55	4.14	0.55	2.01
	6	22.10	6.53	51.01	6.28	1.14	2.30

ド法による Ca.Si の製造時原単位、並びに国内における直接法による Ca.Si 並びに Ca.Si.Mn 原単位の概略を示せば第 16 表のとおりである。なおカーバイド法と直接法の理論所要電力については、かなりの差異が認められる。しかしながら実際操業においては、その原因は明らかでないが、理論上考慮されるような大巾な差異は認められない。

第 18 表に明らかのように Si 並びに Ca の収率は操業法により大巾な差異があり、鉍滓生成率にもかなりの差異が認められる。物質収支を検討した結果では Si の揮散損失は比較的大でほぼ 8% に達し、Ca の揮散損失 2~4% に比して比較的大である。なお Ca.Si 並びに Ca.Si.Mn 製造時の鉍滓組成の若干例を示せば第 19 表のとおりである。また Ca.Si 関係の研究としては、山口並びに早川¹⁰⁾の SiC 並びに Si CO と CaO の反応に関する基礎研究があげられる。

(c) その他の Ca 系複合脱酸剤 Ca.Si を母合金とし、対象となる金属元素を添加溶解する方法と、Ca.Si.Mn と同様に、Ca.Si 製造時の原料中に対象金属の酸化物などを配合して還元する二方法がある。しかしながら Ca と合金をつくりにくい金属が合金中に多量含有された場合は、高温における Ca Si₂ の解離圧が大となり、電気炉による直接製造法では目的とする Ca 品位が得られにくい場合が多い。

IV. R(稀土類元素)系複合脱酸剤

1. 種別並びに品位と性質

Rの使用形態としては、一般にミッシュメタル、ランセルランプなどの R 金属並びに酸化物および弗化物が使用されているが⁹⁾、最近 R.Ca.Si としての使用の提案¹¹⁾がなされ、その使用も検討されている。その品位の概要は第 20 表のとおりであり、比重および融点はそれ

第20表 R.Ca.Si の種別と品位*

種別	R	Ca	Si	C	P	S
1	10	24	55	0.2	0.03	0.02
2	15	22	52	0.2	0.03	0.02
3	20	18	50	0.2	0.03	0.02

* 種別の標準的な品位を示す。Rの構成は Ce 45~55, La 22~30, Nd 10~15, Pr~5~その他約 2% であり、必要に応じてその割合を増減し得る。

ぞれ 2.9~3.4 および 1090°C~1140°C で、R 含有率の大であるほど比重は大となり融点も上昇する。

2. 鉄鋼への作用と応用

Rは第 10~12 図より明かなように O, S および N と きわめて強い親和性をもっている。Rの鋼に対する効果としては、すでに長谷川および佐久間⁹²⁾により比較的紹介されているが、脱酸、脱硫および脱窒作用のほかに R の添加効果としてはつぎの事項があげられる。

i) 溶鋼の流動性を改善し造塊性(良質鋼塊歩留)を向上する⁹³⁾⁹⁴⁾。ii) 炭素鋼並びに 306, 310, 317 並びに Cr-Mn 系ステンレス鋼の赤熱脆性を改善し、熱間加工性を向上する⁹⁵⁾⁹⁶⁾。とくに大型鋼塊に有効である。また Cr-Mn 系オーステナイト鋼の靱性を高める⁹⁵⁾⁹⁷⁾。iii) Mo 系耐熱性ステンレス鋼の酸化防止に有効であり 1900 °F での効果がいちじるしい。iv) 電熱線の寿命および珪素鋼の電気特性を改善する⁹⁸⁾⁹⁹⁾。しかしながら一般に R 添加の欠点とは、R 特有の非金属介在物を生じ、清浄度の改善には期待がもてず、とくに鋼塊表面近くに不純物が凝集して清浄後を損う場合の多い点である⁹²⁾。この原因は第 21 表に示すように、脱酸および脱硫生成物である R の酸化物並びに硫化物の融点、並びに比重がいずれもきわめて高いことと関係があると思われる。R.Ca.Si ではこの欠点が改善され、さらに A 系 B 系介在物の低下に効果的なことが現場的に認められる。この原因は脱酸生成物が CaO-R₂O₃-SiO₂系となつて浮上しやすくなり、上記の欠点が緩和される結果と考えられる。また HENBE および LULA⁹⁵⁾はオーステナイト系ステンレス鋼の熱間加工性について、Ce 残留量が 0.036~0.040% の場合もつとも有効であるとしているが、筆者らは R.Ca.Si

第21表 主要Rの酸化物および硫化物の特性

酸化物	比重	融点 °C	硫化物	比重	融点 °C
La ₂ O ₃	6.51	2300	La ₂ S ₃	6.51	2100~2150
Ce ₂ O ₃	6.9~7.0	1690	Ce ₂ S ₃	5.02	1930
Nd ₂ O ₃	7.24	1900	Nd ₂ S ₃	5.18	2200
Sm ₂ O ₃	6.88	—	Sm ₂ S ₃	—	1900

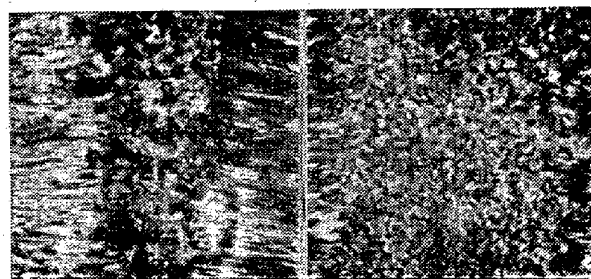


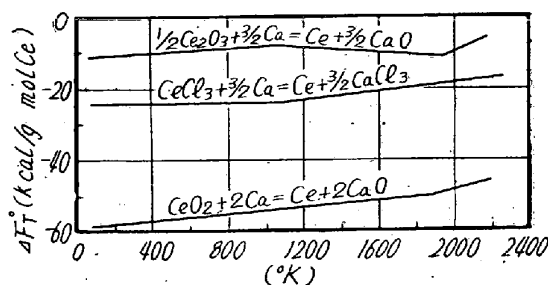
写真4 R-Ca-Si によるマクロ組織の微細化
小実験例(鋼種 25Cr-20Ni耐熱鋼 SEH-5)⁹⁹⁾

ではこのように高い残留量を有しなくとも好結果が得られることを認めており、前述の Ca の効果と関連があると考えられる。また写真4に小実験の例を示すように⁹⁹⁾、R.Ca.Si の添加により鋼塊のマクロ組織は一般に微細化する傾向が認められ、Cr.Ni 系耐熱鋼においては高温における結晶粒の粗大化の抑制効果が認められる。

なお R.Ca.Si 使用時の R 収率は Ca の共存のため金属 R よりも一般に高いことが認められ¹⁰⁰⁾、予備脱酸終了後第 20 表 3 もしくは 2 の品位のもので溶鋼 t 当り 3~5 kg 程度の添加が行なわれる。また R.Ca.Si は鑄鉄の球状化添加剤としても有効であり、球状化添加剤としても利用される。また Mg 系添加剤に比較的小量併用が Mg 添加量の切下げ、並びに不純物の影響緩和⁹⁶⁾に効果的であることは一般の R 系添加剤と同様である。鑄鉄への応用については筆者らの報告¹⁰⁰⁾がある。鑄鉄には第 20 表の 2 もしくは 1 の品位のものが使用される。

3. 製造法

R 塩化物または酸化物と Ca.Si の反応によつて製造される。Ca と R 塩化物並びに R 酸化物の標準遊離エネルギー ΔF_T° を示せば、第 17 図のようであり、還元は比較的容易であり、含有率によつても異なるが一般に R 収率は 85~95% 範囲である。なお電気炉による直接製錬も考慮される。(以下続報) (昭和35年12月寄稿)



第17図 稀土類還元に関する標準遊離エネルギーと温度の関係

文 献

- 1) C. H. HERTY, C. F. CHRISTOPHER, M. W. LIGHTTNER, H. FREEMANN: "Deoxidation of Open-Hearth Steel with Manganese-Silicon Alloy" U. S. Bur. of Mines Carnegie Tech. and Met. Advisory Boards. Coop. Bull. 58, 1932
- 2) H. SCHENCK: *Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse* 2 (1934) 221
- 3) Union Carbide Metals Co. 製品カタログ
- 4) R. DURRER, G. VOLKERT: *Die Metallurgie der Ferrolegerungen* 251, (1953)
- 5) COUTAGNE: F. R. 505506 (1919)
- 6) 武井, 小島, 成友: 電熱化学工業, 127 (1960)
- 7) 松井: 金属 21 (1951) 860
- 8) 田辺, 増山: 金属学会昭和 34 年秋期大会講演
- 9) D. C. HILTY and W. CRAFTS: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng.*, 188 (1950)
- 10) C. H. HERTY: *Allgemeine Übersicht, vgl. Stahl u. Eisen* 50 (1930) 1782f
- 11) H. SCHENCK: *Stahl u. Eisen*, 77 (1957) Heft 21, 23
- 12) *Basic Open-Hearth Steel Making* (1950)
- 13) F. KÖRBER, W. OELSEN: *Mitt. K. W. Inst.* 15(1933)
- 14) M. TENENBAUM, C. BROWN: *Amer. Inst. Min. Eng.*, 162, (1945) 685~705
- 15) 杉野(八幡製鉄): 昭和34年3月 フェロアロイ技術講演会資料
- 16) K. L. FETTERS, J. MEMAER, J. CHIPMAN: T. P. 1164 in *Metals Technology*, Feb.(1940)
- 17) L. R. SILLIMAN, H. F. FORSYTH: *Open-hearth Proceedings*: 32 (1949) 218~224
- 18) M. TENENBAUM: *Open-Hearth Proceedings*. 28 (1945) 349~352
- 19) A. M. M. July 4 (1958)
- 20) 未発表
- 21) W. R. LEWIS: *J. Metals* 611 (1958)
- 22) R. L. RIMBERLY: *ibid* 612 (1958)
- 23) T. V. WAINWRIGHT: *ibid* 614 (1958)
- 24) 菊地: 製鉄製鋼法, 146 (1959 鉄鋼協会編)
- 25) 菊地: 製鉄製鋼法, 180 (1959 鉄鋼協会編)
- 26) R. DURRER, G. VOLBART: *Die Metallurgie der Ferrolegerungen* 252 (1953)
- 27) 笹部: 鉄と鋼, 28 (1942) 1145
- 28) 塩谷: フェロアロイ技術資料, No. 1, 3 (1952)
- 29) G. GERHARD, J. WILLEMS: *Stahl u. Eisen*, 77 (1957) 1717
- 30) 田辺, 奥, 渡辺: 日本金属学会誌, 22 (1958) 114
- 31) 田辺, 奥, 本多: 電気化学, 28 No. 11 掲載の予定
- 32) 田辺, 奥, 本多: 電気化学, 28 No. 12 掲載の予定
- 33) 田辺, 齊藤, 西田, 上坂: 日本金属学会誌, 20, (1956) 188
- 34) 田辺, 齊藤, 西田, 奥: 日本金属学会誌, 20 (1956) 593
- 35) 西村, 渡辺: 鉄と鋼, 28 (1942) 527
- 36) M. J. UDY: U. S. P. 2243786 (1941), Brit. P. 520331 (1940), Brit. P. 554533 (1942)
- 37) 菊地: フェロアロイ 66(1959 鉄鋼と金属社発行)
- 38) 筆者調査結果…イタリーにて Olivo process に使用
- 39) ANON: *Electrochem. Met. Ind.*, 2 131 (1909)
- 40) 音谷, 師岡, 形浦: 特許公告, 昭 34-855(1959)
- 41) 富岡, 小林: 特許公告, 昭 35-16405 (1960), 昭 33-10759 (1958)
- 42) 信越化学(株): 特許公告, 昭 28-2207 (1953)
- 43) 日下: 特許公告, 32-6105 (1957)
- 44) 長谷川: 金属, 24, 98 (1954)
- 45) D. P. MOORE: U. S. P. 2,026,243 (1935)
- 46) A. B. KINGEL: U. S. P. 2,266,122 (1941), 2,266,123 (1941)
- 47) F. WOHLER: *Ann*, 125 (1863)
- 48) G. de CHALMOT: *Am. Chem., J.* 18 (1896) 314, 8, *Elekchem* 3 31 (1896)
- 49) M. M. H. MOISSAN, W. DILTHEY: *Ann. Chim. Phys* 26 (1902) [7]
- 50) BOZAL: *Fr. P.* 388,730 (1908), WILSON: *Fr. P.* 403,606 (1909)
- 51) H. GOLDSCHMIT: *Z. Elektrochemie* 14, 558 (1908), *Iron age* 82 (1908) 232
- 52) 岩瀬, 岡本: 二元合金の標準状態図, (1953) 182
- 53) 田辺(旧姓中本), 齊藤: 鉄と鋼, 41 (1955) 224
- 54) E. J. SHORTSLEEVE, D. C. HILTY: Boron, Calcium, and Zirconium in Iron and Steel, 61~101 (1957)
- 55) ANDERSON, W. S.: *Raw Material* 4 (1921) 51
- 56) LUDWIG, J. N.: *Proc. Electric Furnace Steel Conference, AIME*, 6 208 (1948)
- 57) ESPANA, I. M.: *Rass. Min. Met. e Chim*, 66, 55 (1927)
- 58) ZIEHLER, W.: *Arch. Eisenhüttenw.*, 5 (1931)
- 59) SCHWARY, C.: *Stahl u. Eisen* 53 (1933) 1000
- 60) SIM S, C. E., F. B. DAHLE: *Trans. Am. Foundrymen's Assoc.* 46, (1938) 65
- 61) SIM S, C. E., H. A. SALLER & F. W. BOULGER: *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng.*, 185 (1949) 814
- 62) WYMAN, C.: *Proc. Electric Furnace Steel Conference, AIME*, 8 (1950) 159
- 63) KROLL, W.: [Discussion], *Trans. Electrochem. Soc.*, 46 (1934) 81
- 64) SACHS, G., K. R. VAN HORN: *Amer. Soc. Metals, Cleveland*, 206, (1940) 517
- 65) GAGNEBIN, A. P.: *Trans. Am. Foundrymen's Assoc.*, 46 (1938) 133
- 66) CRAFTS, W., J. J. EGAN & W. D. FORGENG: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met.*

- & Pet. Eng., 140 (1940) 233
- 67) SIMS, C. E., F. B. DAHLE: Trans. Am. Foundrymen's Assoc., 46 (1938) 65
- 68) 音谷, 師岡, 形浦: 金属学会 1958 年春期大会要旨 65, 同 1960 春期大会要旨 56, 同 1960 秋期大会要旨 50,
- 69) 音谷, 師岡: 日本金属学会 1957 年秋期大会要旨 62; 1958 春期大会要旨 66; 同 1959 春期要旨 45; 同年秋期要旨 43; 1960 年秋期要旨 51
- 70) REEDER, D. B., W. H. WHITE: Proc. Open-Hearth Conference, AIME 24 (1941) 217
- 71) C. E. SIMS & C. W. BRIGGS: J. Metals, (1959) 815
- 72) J. T. LAKASCHEWITSCH-DUWANAWA: Schlackeneinschlüsse in Eisen und Stahl, 126 (1955)
- 73) CRAFT, W.: Proc. Electric Furnace Steel Conference, A.I.M.E. 1 235 (1943)
- 74) F. FORTI: Industria Meccanica, 23 (1941) 335
- 75) H. L. WOMACHEL & D. J. HARVEY: " Progress Report on the Relative Effectiveness of Inoculations for Grey Cast iron., a Lecture given at the Michigan State College at the Foundry Conference, Dec. 1950 (Mineographed)
- 76) 丸山, 千田: 鑄物 30 (1958) 1
- 77) A. F. MEEHAN: U. S. P 1499, 068 (1924); 1,683, 086 (1928); 1,683,087 (1928) 1,731, 346 (1929); 1,790, 552 (1931)
- 78) COLLATTE, R., A. DE SY: Foundry Trade J., 89 (1950) 495
- 79) DE SY, A. L: Metal Progress, 58 (1950)357
- 80) H. K. IHRIG: Trans. Amer. Soc. Metal 49 (1957) 232
- 81) 草川: 鑄物, 31 (1959) 509
- 82) 東京化金(株)カタログ
- 83) 丸山, 千田, 川本: 鑄物 31 (1959) 901
- 84) 田辺, 高瀬, 水牧, 渡辺: 鑄物 31 (1959) 411
- 85) 田辺, 高瀬, 渡辺, 井波: 鑄物 31 (1959) 900
- 86) 日下: 特許公告 32-6104 (1957)
- 87) 山本, 村上, 野口: 鉄と鋼, 40 (1954) 420
- 88) 江原: 日本鋼管技報 No. 2 (1955) 7
- 89) 田辺: 未発表
- 90) R. DURRER, G. VOLKERT: Die Metallurgie der Ferrolegerungen, 313 (1952)
- 91) 長谷川, 佐久間: 鉄と鋼, 42 (1956) 503
- 92) W. E. KNEEP, W. T. BOLKCOM: Steel, March (1954) 15
- 93) J. Y. RUSSEL: J. Metals 6 (1954) 438
- 94) R. H. HENKE, R. A. LULA: J. Metals. (1954) 883
- 95) H. EVANS: Iron & Steel, 27 (1954) 561
- 96) C. B. POST, D. G. SCHOFFSTALL & H. O. BEAVEY: J. Metals, No. 3 (1951)
- 97) H. O. BEOVER: Metals Progress, (1954) Oct. 115
- 98) W. E. KEEP & W. T. BALLKEOM: Iron Age 169 (1952) 126; 169 (1952) 140
- 99) 田辺, 奥: 鉄鋼協会 1960 年北陸地方秋期大会発表
- 100) 田辺, 高瀬, 渡辺: 鑄物 31 (1959) 410
- 101) 山口, 早川: 電気化学 9 (1941) 291

第4回日本アイソトープ会議論文募集

日本原子力産業会議, 日本放射性同位元素協会では今秋 10 月, 第4回日本アイソトープ会議を開催するにあたり下記要領で論文を募集しております。ご希望の方はお申込み下さい。

記

1. 期 日 昭和36年10月10日(火)より3日間
2. 場 所 京都会館, 岡崎公会堂(いずれも京都市)
3. 論文の部門
と 内 容 1) 部門 工学, 放射線化学, 理学, 農業, 医学(放射線障害を含む)生物学, 測定および安全取扱技術の8部門
2) 内容 a. 上記各部門に属し研究が完成され, かつ結果が明瞭であつて未発表(一部分既発表を含んでも可)のもの。 b. 民間産業界関係においては, 産業利用における研究経験に関するものに重点を置く。
4. 申込要領 希望者は部門, 論文題名, 所属, 住所, 筆者(共同執筆の時は発表予定者に○印をつける)明記のうえ5月1日(月)までにハガキにて申込むこと。
5. 申 込 先 東京都港区芝田村町 1-1 日本原子力産業会議内
第4回日本アイソトープ会議事務局 Tel (591) 6121~4 (代)
なお詳細については事務局にお問合わせ下さい。