

(iv) 本実験における熱精算を検討した結果、外熱によつて流動層に入る熱量は外熱用の全燃焼熱量の約10%にすぎなかつた。したがつてこの入熱量を大にするためには伝熱面積を大にすることが重要であるので流動層を多段化することおよび長方形流動炉のすぐれていることを提案した。

終りに本実験の遂行にあたり有益な御助言を下された当試験所木内第二部長、清第2課長に深甚なる謝意を表する。
(昭和37年5月寄稿)

文 献

- 1) A. M. SQUIRES and C. A. JOHNSON: J. Metals, 9 (1957), p. 586~596
- 2) ALEX STEWART and H. K. WORK: J. Metals,

- 10 (1958), p. 460~464
- 3) P. E. CAVANAGH: J. Metals, 10 (1958), p. 804~809
- 4) F. WESTON STARRATT: J. Metals, 11 (1959), p. 315~318
- 5) MERVIN J. UDY and MURRAY C. UDY: J. Metals, 11 (1959), p. 311~314
- 6) F. C. COLLIN and O. A. GRITTING: J. Metals, 8 (1956), p. 1464~1468
- 7) P. E. CAVANAGH: Steel, 128 (1951), p. 92~101
- 8) J. WILLEMS: Stahl u. Eisen, 79 (1959), p. 74~80
- 9) 田中稔, 永野恭一: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1641~1646

起電力測定法による溶鋼酸素の連続定量 および適用性について*

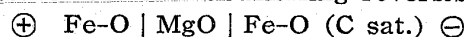
大谷 正康**・三本木貢治**

Continuous Determination of the Oxygen Dissolved in Molten Steel by Electromotiveforce Measurement and Its Application to Several Experiments.

Masayasu OHTANI and Koji SANBONGI

Synopsis:

The oxygen dissolved in molten steel has been directly and continuously determined by the electromotiveforce measurement of the following reversible cell:



That is, a magnesia crucible, in which the carbon-saturated iron and a graphite rod as a lead are inserted, is dipped directly into a molten steel with unknown oxygen content. In this case, the magnesia article serves as an intermediate electrolyte. Then, an electromotive force between the carbon saturated iron and a molten steel is measured at about 1600°C.

E.M.F. in preliminary experiments shows a good reproducibility and a very sensitive correspondence to the change of oxygen potential of atmosphere. Consequently, the constructed cell is considered as a reversible cell and the possibility of the determination of oxygen by this electrochemical method is recognized by the preliminary experiments.

A conversion chart of e.m.f. (mv) to oxygen content determined by vacuum fusion analysis in many iron-carbon alloys was plotted at the vicinity of 1600°C. Furthermore, its application to such experiments as continuous determination of the oxygen with decarburization during the oxygen blowing, deoxidizing power of several elements and so on, was carried out with satisfactory results.

I. 緒 言

鉄鋼製錬反応は酸化、還元反応にほかならない。特に製鋼反応ではリムド、セミキルド、キルド鋼の溶製あるいは鑄鋼品の溶製など製品の如何をとわず、最大の関心事の一つは溶鋼の脱酸度、いいかえれば溶鋼の含有酸素

量の多少にほかならない。酸素ガス分析の迅速化への努力、あるいは日本鋼管¹⁾で開発研究されている酸素計の利用など価値ある1, 2の進展が見られるが、この溶鋼

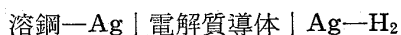
* 昭和37年4月本会講演大会にて発表
選鉱製錬研究所報告第371号

** 東北大学選鉱製錬研究所, 工博

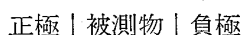
の脱酸度に関し実際操業で精錬工程の酸素量の刻々の変化を短時間に把握するまでにはいたっていない現状である。したがってこの溶鋼中酸素量の直接測定が確立されるならば、この要求に答えることになる。筆者らは電気化学的方法によりこの問題を解決せんと実験を行なってきたがこれまで得た基礎事項をのべ、その応用面に關する2, 3の研究結果を報告する。

II. 従来までの研究成果

電気化学的手段によつて酸化物の解離圧を最初に測定したのは BAUR²⁾, TREADWELL³⁾らで 1916 年その成果を発表した。ここで注目すべき点は一定気圧の下で酸素で飽和された溶銀は分極作用を伴わない酸素電極として作用することを確認したいことである。溶鋼酸素量の直接測定を最初に試みたのは大中⁴⁾で、溶融鋼滓の酸化ポテンシャルの測定につき貴重な成果を発表した。すなわち、



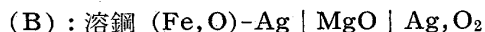
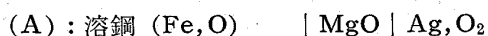
上記のごとき電池を構成し、その間の起電力を測定し⁵⁾、溶鋼中酸素量と測定電位との間に明瞭な関係を得た*。田尻、吉田、森下⁶⁾は溶滓に Pt または Pt-Rh 合金を正極、鉄、マンガンおよび酸化物、炭素などを負極として溶鋼または溶滓中に挿入し、



なる電池を構成し、起電力測定によつて溶鋼、溶滓の各成分を測定した。

III. 構成電池

筆者らは測定にあたり実際操業過程に利用しうることを対象にし、したがって操作の簡便を念頭におき、構成電池が妥当なものか否かをまず検討することにした。



考えられる電池は以上のようなもので、このうち(A)、(B)はすでに遂行したもの³⁾⁴⁾であるが、装置を簡便にし大気中で実験するため銀の消耗が激しく、(A)、(B)による実験は中止し、(C)による構成電池を考案し実験を行なつたり。炭素飽和溶鉄のもつ酸素ポテンシャルはブルドワー平衡から算出すれば近似的に $\text{Po}_2 \approx 10^{-15}$ (atm)⁹⁾ となり、Fe-O-C 飽和系の平衡実験を行なつた場合、万谷⁹⁾によれば本系の酸素量は 0.003% 近傍に収斂している。したがってブルドワー平衡が成立してい

る炭素飽和溶鉄を用いれば、一定の酸素ポテンシャルをもつ標準側として使用しうる可能性がある。中間電解質としては MgO あるいは Al₂O₃ を用いる。実験当初に使用した MgO ルツボは長さ 100mm、外径 25mm、内径 17mm で、この中に電解鉄約 60g を入れる。つぎに実験室で調整した Fe-C 飽和合金約 200g を入れた黒鉛ルツボに浸し、黒鉛の蓋で覆い固定する。加熱は 35kVA 高周波炉で行ない、MgO ルツボ中の電解鉄が溶けた後、極軟鋼でつくつた径 2mm の鉄線を入れ、起電力をポテンシヨメーターで測定する。測定が終れば、石英管で分析試料をとる。この装置は実験当初に採用したものでブルドワー平衡を保持するうえに多少不備な点があり、現在では Fig. 1 に示すような使用簡便且一定ポテンシャルを保持する上に便利な装置を使用している。MgO ルツボと黒鉛はネジにより接合し、MgO ルツボには炭素飽和鉄、カーボン粉末、カーボンブロックなどを入れ、黒鉛棒を挿入し、起電力の一方の導線とする。

測定系全体の概略は Fig. 1 に示す通りで、被検側は MgO あるいは Al₂O₃ ルツボに入れた溶鉄で、この中に標準側を挿入し、両リード間の起電力を電子管式電位差自動記録計によつて自動記録せざる。本実験のような条件下における従来のポテンシヨメーターとの比較は後述する。

IV. 予備実験

1) 各種物質対の熱起電力

測温をはじめるにあたり必要と思われる各種物質対の熱起電力を求めた。graphite*-Mo, G-W, Pt-Fe, G-

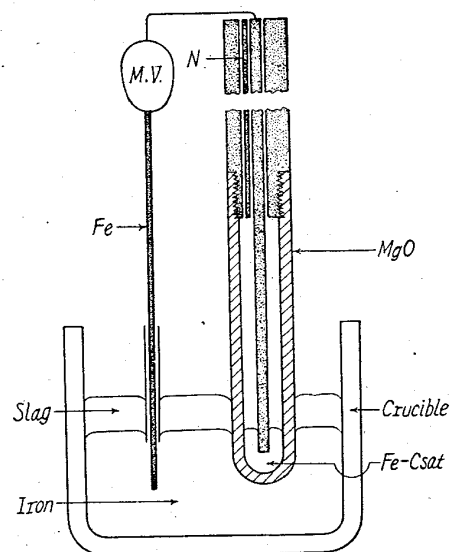


Fig. 1. Cross section of apparatus (Schematic).

* この結果は Fig. 5 O 曲線に示す。

* 以下 G と記す。

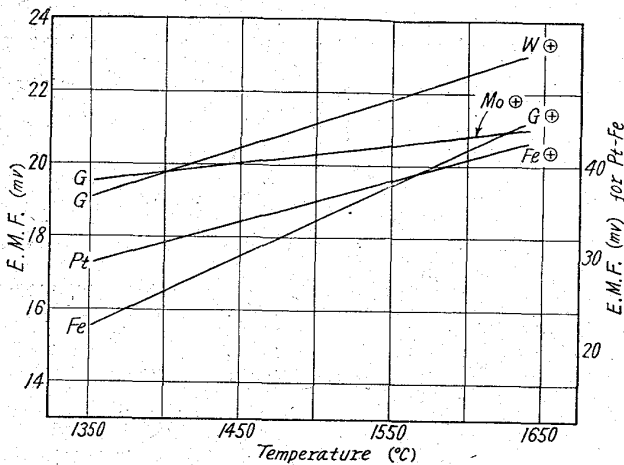


Fig. 2. Thermal electromotive force of several pairs.

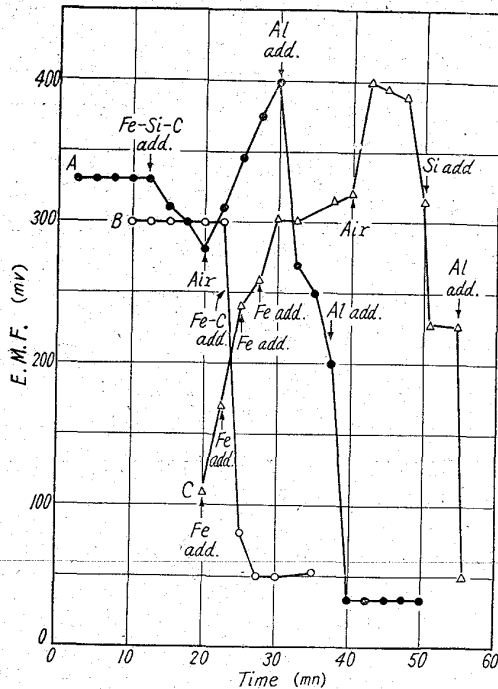


Fig. 3. Changes of electromotive force corresponding to oxygen potential.

Fe 対の 1350~1650°C の温度範囲の結果を Fig. 2 に示す。図中⊕, ⊖は正負側の区別を示すものである。

2) 酸素調節による起電力の対応性

構成電池の起電力が酸素調節に応じてどのような変化を示すかを検討した。Fig. 3 にその例を示す。脱酸剤の添加, Fe₂O₃ の添加あるいは空気吹きこみに応じて起電力は順応していることがわかる。

3) 起電力の温度変化

起電力の温度変化 dE/dT は多少のばらつきはあるが平均 4mV/10°C 位である。本電池が濃淡電池を形成し、酸素分圧の温度による変化を知れば、概略値は計算により求める。

$$2EF = -RT \ln p_{O_2}/P_{O_2} \dots\dots\dots (1)$$

p_{O_2} : 酸素飽和溶鉄と平衡する酸素分圧

P_{O_2} : ブルドワー平衡で定める酸素分圧

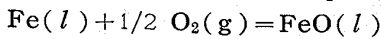
いま、温度 $T_1 (=1923^\circ K)$, $T_2 (=1823^\circ K)$ における両基準状態間の起電力の差 ΔE は、

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$= R/2F(T_1 \ln p'_{O_2}/P'_{O_2} - T_2 \ln p''_{O_2}/P''_{O_2}) \dots (2)$$

$$F(E_2 - E_1) = R/2(T_1 \ln p'_{O_2} - T_2 \ln p''_{O_2})$$

$$+ R/2(T_2 \ln P'_{O_2} - T_1 \ln P'_{O_2})$$



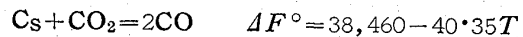
$$\Delta F^\circ = -56,830 + 11 \cdot 94T$$

$$= 1/2 RT \ln P'_{O_2}$$

$$\Delta F^\circ_{T_1} - \Delta F^\circ_{T_2} = R/2(T_1 \ln p'_{O_2} - T_2 \ln p''_{O_2})$$

$$= 11 \cdot 94(T_1 - T_2) = -1,194$$

一方ブルドワー平衡の酸素圧はつぎの反応式を組合せて求められる。



$$\log K = -8,405/T + 8 \cdot 820$$

$$T_1 = 1,923^\circ K$$

$$\log P_{CO}^2/P_{CO_2} = -4 \cdot 371 + 8 \cdot 820$$

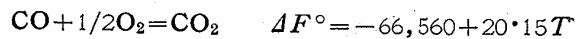
$$\text{したがって, } P_{CO}^2/P_{CO_2} = 28,140$$

$$P_{CO} + P_{CO_2} + P_{O_2} = 1$$

$$P_{CO_2} = P_{CO}^2/28,140, \quad P_{O_2} \approx 0 \quad \text{とおけば,}$$

$$P_{CO}^2 + 28,140P_{CO} - 28,140 = 0$$

$$P_{CO_2} = 0 \cdot 000035, \quad P_{CO} = 0 \cdot 999965$$



$$P_{CO_2}/P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{CO} = 1,453$$

$$\text{したがって, } \ln P_{O_2}^{1/2} = 2 \cdot 303 \log P_{O_2}^{1/2}$$

$$= 2 \cdot 303(\log 2 \cdot 4 - 8)$$

$$= 2 \cdot 303 \times 7 \cdot 62$$

同様に、

$$T_2 = 1 \cdot 823^\circ K \quad \log P_{CO}^2/P_{CO_2} = 4 \cdot 209$$

$$P_{CO}^2/P_{CO_2} = 16,180$$

$$P_{CO_2} = 0 \cdot 000061, \quad P_{CO} = 0 \cdot 999939$$

$$\ln P_{O_2}^{1/2} = 2 \cdot 303 \times 7 \cdot 80$$

ゆえに、

$$F(E_2 - E_1) = -1,194 + R(1923 \times 2 \cdot 303 \times 7 \cdot 62$$

$$- 1823 \times 2 \cdot 303 \times 7 \cdot 80)$$

$$= -1,194 + 2,000 = 806$$

$$\therefore E_2 - E_1 = \Delta E = 0 \cdot 035V$$

すなわち 100°C につき約 35mV の変化を示ることにな

る。これは従来報告された基礎系のデータを利用したごく大ざっぱな計算であるが、予備実験で求めた dE/dT と近似的に合致し、本構成電池の酸素濃度電池による可逆電池構成を裏づけるものと考えられる。

構成電池の起電力はつぎのごとく表わされる*。



$$E = (-RT/nF) \ln p_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2} \dots \dots \dots (3)$$

p_{O_2} : 溶鉄上の酸素ポテンシャル

P_{O_2} : 炭酸飽和溶鉄上の酸素ポテンシャル

n の値であるが、2 電子反応とした場合、4 電子反応とした場合の計算値を Fig. 5 に示したが、本実験結果は、%O < 0.01 では前者によく合致している。予備実験での dE/dT の計算にも $n=2$ として概略値ではあるが、かなり一致していることからこの範囲では、 $n=2$ が妥当ではないかと考えられる。

いま、溶鉄中、炭酸飽和溶鉄中の酸素濃度を $\underline{O}\%$ 、 $\underline{O}'\%$ とし、 $1/2\text{O}_2(\text{g}) = \underline{O}$ 式と組合せると、(3)式から(4)式が誘導される。

$$E = 1.98 \times 10^{-4} T \log \underline{O}\% / \underline{O}'\% \dots \dots \dots (4)$$

1. 標準側のブルドワー平衡設定の良否
2. 試料採取、とくに脱酸剤添加後の起電力測定の遅延

以上の点を改良するならば、溶鉄中の酸素量と起電力との間により明確な関係が得られるものと考えられ、これらを改良して本実験を行なった。Fig. 4 に A 製鉄所で同様な装置を用いて実測した結果を示したが、矢印で

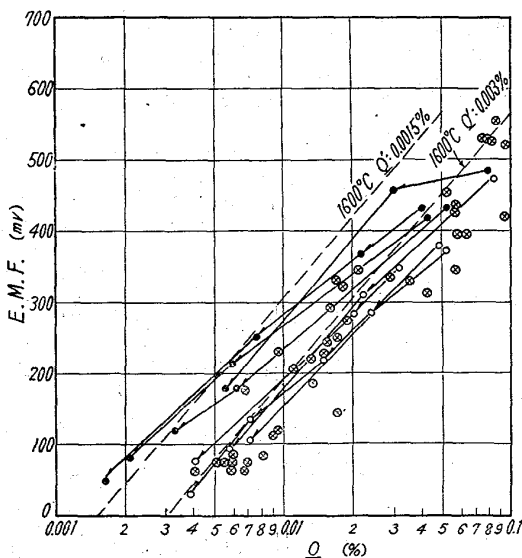


Fig. 4. Relation between e.m.f. and the oxygen in molten iron.

* 起電反応式として $\text{Fe}^{2+} + \text{C} + \text{O}^{2-} = \text{Fe} + \text{CO}$ も考えられるが、その詳細は続報にゆづる。

示すように溶解初期より時間のたつにつれて計算値の方に近づくこと、またことなつた溶解では標準側の変動によつて結果がことなることがわかり、上記 2 点の改良を示唆する。図中点線は標準側の酸素濃度をそれぞれ 0.0015, 0.003% として(4)式より計算しものである。

しかし、以上の予備実験より、上記のごとき種々の点を改良すれば、本構成電池による溶鋼中酸素の測定が可能視される有効な資料をうることができた。

V. 本実験

IV章で触れたごとくばらつきの原因は主として 1, 2 項によるものと判定され、これらを改良して本実験を行なった。

Fig. 1 に示すような標準極を作成し、標準側の酸素ポテンシャルの変動を極力防止した。また標準極を溶鋼中に挿入するにあたり、充分予熱時間をおき、Ar ガスを吹き込むようにした。2 項に関しては、ポテンシオメーターによる追跡が往々にして急激な酸素ポテンシャルの変化におくれるので、島津製 ARP-2 型電子管式自動記録の電位差計を使用することにした。実験操作その他は予備実験と全く同じで、 $1580 \pm 20^\circ\text{C}$ における実験結果より起電力と [%O] (分析値) との関係を図示したものが Fig. 5 中・印のもので、予備実験にくらべて、ばらつきが小さくなつていことが分る。起電力と %O の相関は TT 線で表わされる。A 直線は少数例であるが

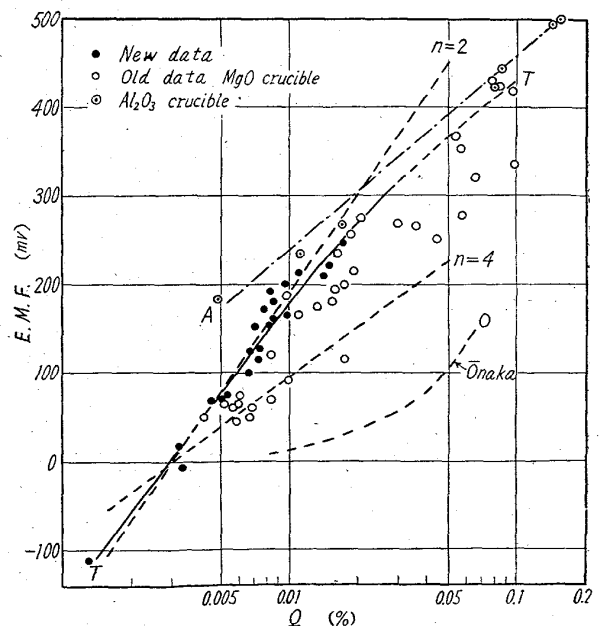


Fig. 5. Relation between oxygen content and electromotive force at about $1580 \pm 20^\circ\text{C}$.

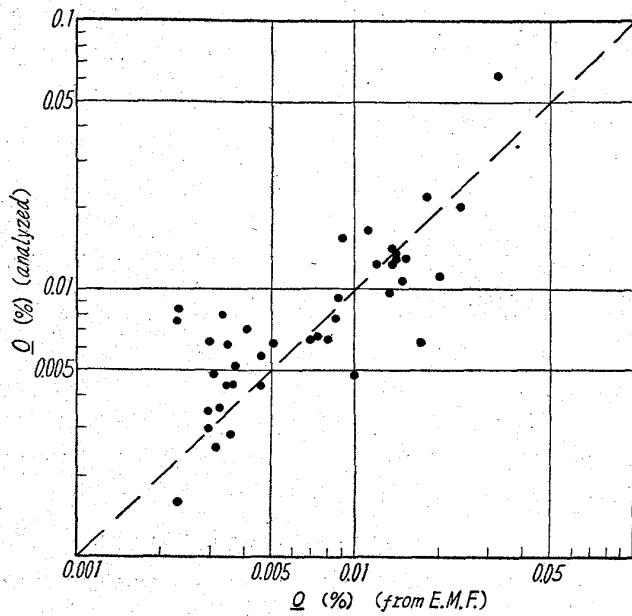


Fig. 6. Comparison between the calculated and analyzed oxygen value.

アルミナルツボを使用した場合の結果、O 曲線は既述の
大中の実験結果を示す。本実験の溶解試料は種々の Fe-
C 合金である。

引き続き、各種元素の脱酸能の比較検討その他の実験
を行い、測定された起電力値から Fig. 5 より算出した
酸素量と分析値の関係を Fig. 6 に示す。45 度の線
の中心にばらつきはあるが存在する。分析値が線上より上
部に位置しているのは非金属介在物を含めた ΣO であ
ることからうなずけることである。

VI. 適用性

溶鋼酸素測定のための標準極の適用性を検討する 2,
3 の実験結果をのべる。

1) 酸素吹き込みによる溶鉄酸素量の変化について
まず最初に酸素ガス吹き込みによる溶鉄酸素量の変化
を測定した。実験方法は、MgO ルツボあるいは、Al₂O₃
ルツボに適量の C あるいは Si を添加した銑鉄を入れ、
高周波炉で溶解する。Al₂O₃, MgO ルツボの破損によ
る溶鉄濁れの防止、また溶解を迅速にするために外側に
黒鉛ルツボを用いた。標準極挿入後大気に触れる溶鉄露
出面積は、大型ルツボで約 30cm², 中型で約 10cm² で
ある。溶鉄が溶解すれば、予熱した標準極を降下させ、
適当時間保持し、全体が同一温度になるのをまち測定
を開始する。同時に、酸素ポンプ→流量計→Al₂O₃ 管
(内径 4mm)を通して、O₂ ガスを溶鉄表面あるいは、
溶鉄中に吹き込む。標準極—Fe 導線間に生ずる起電力
は電子管式電位差計により自動記録させる。石英細管を

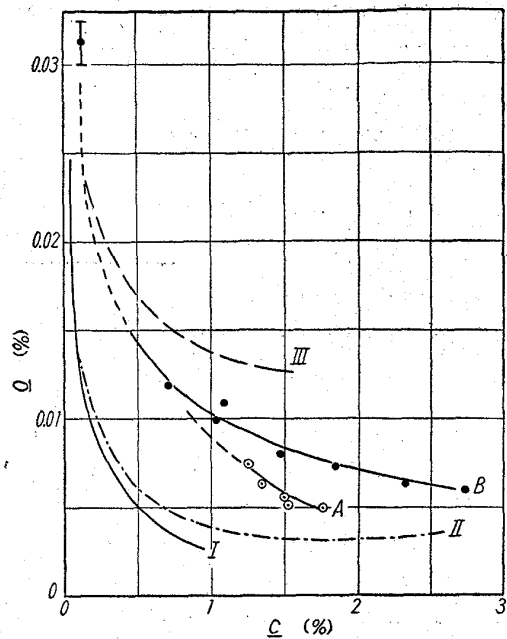


Fig. 7. Carbon v.s. oxygen in steel refining and at equilibrium.

隨時溶鉄中に挿入し、C あるいは Si の分析試料を採取す
る。本実験結果より %C—%O の関係を求めると Fig. 7
の通り。A は途中吹きあげ、柵吊りを生じ以後の溶解は
中止した。図において、酸素量は連続的に記録されてい
るが、C 試料は断続的に採取するのでその採取時の酸素
量を図示してある。同図 I は VACHER & HAMILTON¹⁰⁾ に
よる P_{CO}=1 atm. 1600°C における平衡関係 %C·
%O=0.0025 を示すもので、II は、ELLIOTT¹¹⁾ により
提出された、

$$\log [\%C] \cdot [\%O] = 0.22[\%C] + 0.31[\%O] + \log P_{CO} - 2.643$$

(at 1600°C) (5)

(5)式で P_{CO}=1 atm として概算した結果である。II
はアメリカにおける塩基性平炉の多数のデータ³⁾を基礎
に求めた、

$$[\%C] \cdot [\%O] = 0.0028 + 0.011[\%C] \dots (6)$$

(6)式を表わす曲線で、平衡値よりかなり高い酸素量を
示し、過剰酸素、4O の存在下で精錬が進行しているわ
けである。酸素製鋼法の導入によつても、低炭素域で、
従来の製鋼法による酸素量とはさして差異のないことは
衆知の事実である。筆者らの実験結果をみてもこのよう
な事実を裏づける結果が出ている。今後の実験により低
炭素域でのデータを補足しなければならぬが、傾向と
しては、満足すべきものと考えられる。溶鉄量が最高
1.2kg という特殊な実験条件のため脱酸速度その他の解
析はこの場合考慮外とし、標準極適用性の検討のみにと

どめたが不合理な結果は得られず、この種の研究に充分使用しうるものと考えられる。

2) 純鉄の凝固過程における酸素量の変化

真空溶解純鉄 (%C=0.002~3, %Si=0.006~7, %Mn=0.002, %S=0.010) を溶解し、冷却速度を種々変化させた場合、ならびに Al, Ti などの脱酸剤を添加した場合の冷却過程における酸素変化を求めた。実験方法としては 1) の場合と類似で約 800 g の鉄を MgO あるいは Al₂O₃ ルツボで溶解し、外側はさらに黒鉛ルツボで保護する。所定の温度に達すれば、標準極を溶鉄中に浸漬し、測温と同時に電位差の測定をはじめ。測温は補正した Pt-Pt-Rh 熱電対により、温度は高周波(水銀ギャップ式)の出力を手動によつて調節したので冷却速度は近似的なものである。

δ Fe 領域の凝固速度を近似的に 10, 20, 30, 45°C/mn とした場合の酸素量変化を求めた一例を Fig. 8 上方に示す。実験条件により溶解時間に長短があり、たとえば、DO-8 は 78mn で、他のものは 60mn で溶け落ちており、最初の酸素量に多少の差異が生ずるのはやむを得ない。この実験結果よりいえることは、冷却速度の相違により酸素量はかなりことなつた経過をたどることがわかる。徐冷すれば、酸素量は徐々に減少してゆく。実験個数が少ないので、断定はできないが、 δ 域中の冷却速度が違つても、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態点における酸素量は図中 A, B, C, D で示すように近似的に %O=0.014 附近におちついているようである。 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態における溶解酸素量に関する従来の結果はまちまちであるが、1400°C における GOKCEN, TANKINS の最近の結果は 0.009% である。筆者からの実験は平衡実験ではなく、これらの値より高い値をとることが考えられる。

Fig. 8 下方にいずれも添加%で Al=0.1, 0.2, 0.3%, Ti=0.7% を加えたあとの酸素量の変化状況の一例を示した。

DO-18 は 0.1%Al, 30°C/mn の冷却速度の場合の実験結果でいずれも脱酸後溶融状態で酸化をうけ温度降下と共に酸素量は減少している。DO-2 は %Al=0.3 添加後一定温度 (1580±20°C) に保持した場合で、最低値を示した後漸次空気酸化によつて酸素量は増加している。現在各種元素の脱酸能につき実験を遂行中で詳細は

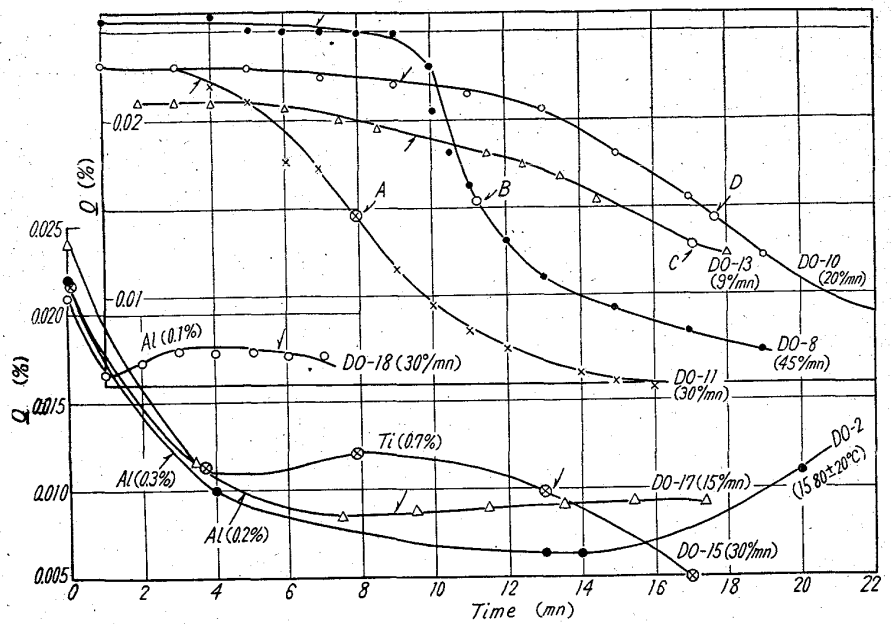


Fig. 8. Change of the oxygen content in iron with different rate of cooling.

続報にゆずるが、いままでの実験結果から脱酸剤とくに Al, Si のような強い脱酸力をもつたものを添加したものの程、溶融状態に保持する時間が長ければ空気酸化は大きいように思われる。この種の実験では温度が下りすぎれば標準側の酸素量も変化し誤差も大きくなることが考えられる。

3) Ca-Si 系の脱酸能測定

つぎに本方法を用いて純鉄、鉄-炭素系合金を溶解し、1600±10°C に保持し、Al, Si などの各種元素を添加し、脱酸能の比較検討を行なつた。その実験の詳細は後報にゆずるが、従来報告されている各種元素の脱酸能力に類似する関係が得られた。ここでは諸元素と顕著な相違を示す Ca-Si 系合金の測定についてのべる。

Al, Si などの脱酸剤は添加直後から酸素量は減少するが、Ca-Si (Si% 57.6, Ca% 25.9), Fe-Ca-Si (Si% 49.5, Ca% 21.95, Fe% 21.15) の Ca-Si 系合金は Fig. 9 に示すように添加元素濃度が低い間は一度酸素量は低下するが、きわめて短時間に復元し、かえつて酸素が増加している。この種合金添加直後濃い赤褐色の fume の発生をともなう。添加量の少ない場合酸素量の増加する原因の詳細は不明であるが、繰返し実験を行なつたが、いずれも同様の結果で、fume 発生による局所的な酸化が原因ではないかと考えられる。0.3~0.5% 添加後初めて増加することなく脱酸の効果が現われる。脱酸元素のわきに示す数字は溶解鉄量に対する添加元素の重量%を示すものである。Ca-Si 系の特異な現象は Ca, Si いずれの成分によるものか判然としないが、そ

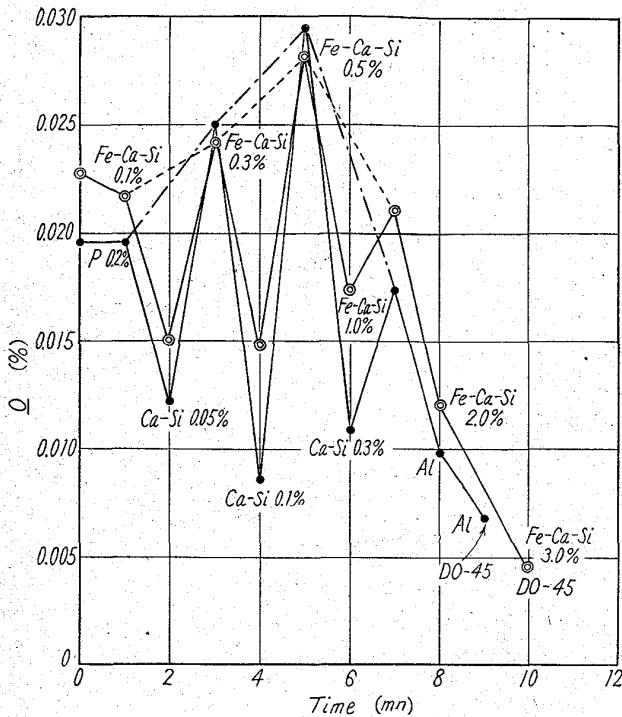


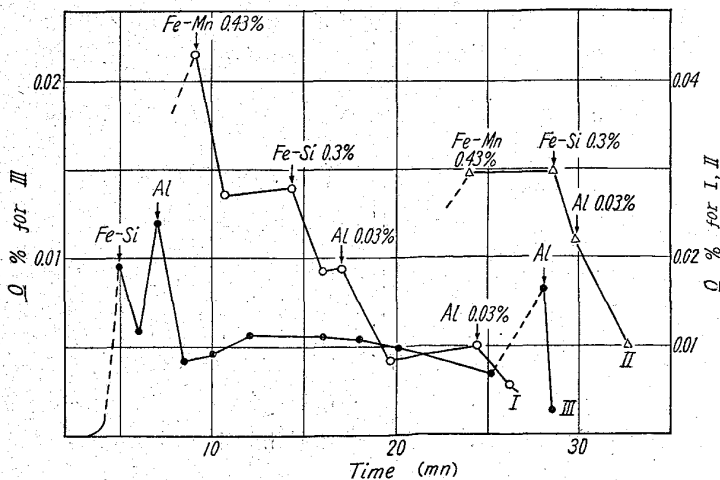
Fig. 9. Change of the oxygen in iron with addition of alloying elements.

の原因を検討するため現在個々の元素について実験中である。

Ca-Si 系合金の特異性にのみ触れたが、本法による脱酸能の検討には十分使用しうることがわかる。なお、脱酸後の試料を真空溶融法より求めた酸素量と、起電力から算出した酸素量との相関性は Fig. 6 に示す通りである。

4) 現場応用について

標準極を現場測定に應用するにあたり、約 100 kg 溶解の高周波炉を用いて数例の実験を行なった。第 1 回目



I: Mild steel II: SK-12 III: SCM3

Fig. 10. Oxygen content corresponding to addition of various deoxidizers.

の実験は MgO ルツボ-黒鉛を接合した標準極を予熱して溶鋼に浸漬したが、わずか数分で MgO ルツボは寸断した。

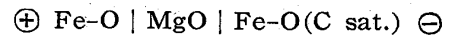
つぎに、MgO ルツボの外側を更に薄肉の黒鉛円筒で包み、これを溶鋼に浸漬する。外側の炭素部分が一部は溶鋼に、一部は酸化されて溶損、消耗しその部分から溶鋼が流れ込み MgO ルツボに直接接触れる。この間 MgO ルツボ内に封入してある炭素飽和溶鉄は十分の予熱を受け、溶鋼とほとんど同一温度となつているものと考えられ、溶鋼の流入とともに漸次起電力を出しはじめる。ほぼ一定になつた頃 Fe-Si あるいは Al などの脱酸剤を添加して起電力の変化を求める。薄肉黒鉛円筒は全量約 300 g でこの全量が溶鋼に入ると仮定すれば、これに起因する炭素の増加量は、 $\Delta C = 0.03\%/t Fe$ となる。100% 溶け込むことはないが、C の増加は止むを得ない。実験例としては約 90 kg 溶解でつぎのように増加している。

	Initial	Final
% C	0.21	0.45
	1.28	1.34

実験結果の数例を Fig. 10 に示すが、少なくとも 35mm 程度までは延長し測定できる。脱酸剤添加による酸素濃度の減少など妥当な経過が記録され、現場使用の可能性がある。しかしながら、一方のリードである Fe 棒の溶損が激しく安定した電位を記録することが困難だとか、存在する溶滓に対する防禦法とか改良すべき点多々ある。

VII. 結 言

つぎのごとき電池を構成し、起電力を測定することによつて溶鋼中に溶解している酸素量を求めた。



多数の予備溶解、本溶解を行ない、種々の諸点を改良し、構成電池が可逆電池として働き、酸素ポテンシャルに応じて鋭敏な対応性を示し、溶鋼酸素量測定の可能性を確認し、さらに各種の適用性に関する実験を遂行した。

本実験は文部省試験研究費(昭和35, 36年)の補助を受けたことを記して謝意を表わし、実験遂行にあたり援助を受けた研究室大森、小泉、松本、佐藤の各位、富士製鉄株式会社釜石製鉄所小池研究員、阿部泰久氏および東北特殊鋼株式会社松本工場長、矢ヶ崎秀世氏に深甚の謝意を表わす。

(昭和37年5月寄稿)

文 献

1) 中村正十, 土田正治: 鉄と鋼, 47 (1961),

- p. 302~304
47 (1961), p. 1379~1381, 48 (1962), p. 531~533
- 2) BAUR, E. PETERSON and G. FÜLLEMANN: Zeit für Elektrochem., 22 (1916), p. 409
- 3) TREADWELL, W. D.: *ibid.*, 22 (1916), p. 414
- 4) 大中都四郎: 鉄と鋼, 30 (1944) No. 12, p. 62
34 (1948) No. 12, p. 9, 36 (1950) No. p. 134
- 5) 大中都四郎: 学振19小委員会, 昭和24年9月25日発表
- 6) 田尻惟一, 吉田秋登, 森下 繁: 特許出願公告, 昭和35—9000
- 7) 大谷正康, 三本木貢治: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 1031
- 8) 三本木貢治, 大谷正康: 選研彙, 11 (1955), p. 220
- 9) 的場幸雄, 万谷志郎: Tech. Repts. Tohoku Univ. XX No.1 (1955), p. 131
- 10) VACHER, H. C. und E. H. HAMILTON: Stahl u. Eisen, 51 (1931), p. 1033
- 11) ELLIOTT, J. F.: The Physical Chemistry of Steelmaking, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1956), 37
- 12) CHIPMAN, J.: Chemistry in the Metallurgy of Iron & Steel, (1957)

砂疵の生因に関する 2, 3 の考察*

(鋼中非金属介在物, とくに砂疵に関する研究—V)

成 田 貴 一**

Some Consideration on the Origin of Sand Marks.

(Studies on nonmetallic inclusions, especially sand marks in steel—V)

Kiichi NARITA

Synopsis:

In a series of the study on the nonmetallic inclusions, especially sand marks in steel, some consideration herein is made towards the origin of sand marks referring to the results of experiment which have been reported in the second to the fourth report on this subject. (Tetsu-to-Hagané 47 (1961) 11, p. 1588; 48 (1962) 7, p. 850; 47 (1961) 7, p. 907)

The main causes which presumably induce occurrence of sand marks are made clear as follows;

- (1) Erosion of refractory materials for steel ingot-making in contact with molten steel;
- (2) Change of molecular species constituting nonmetallic inclusions, and decrease of fluidity of molten steel under different conditions of deoxidation or austenite-grain refining;
- (3) Oxidation of molten steel by open air; and (4) oxidation of aluminium, for instance, as deoxidizer and as austenite-grain refiner, that might occur together with oxidation of molten steel by air.

I. 緒 言

鋼中非金属介在物, とくに砂疵に関する研究の一環として塩基性電弧炉溶製の Cr-Mo 鋼 21 種を対象とし, 砂疵発生傾向におよぼす (1) 造塊法すなわち上注と下注造塊法, (2) 脱酸剤および結晶粒度調整剤, (3) 大気による溶鋼の酸化などの影響について検討をおこない, それらの実験結果に関しては本研究第 II 報~第 IV 報に報告した^{1)~3)}. 本報においてはそれらの実験結果を総括して検討し, さらにその検討結果にもとづいて砂疵の生因に関する 2, 3 の考察をおこなった.

II. 本研究第 II 報~第 IV 報の実験結果の総括および考察

Cr-Mo 鋼 21 種鍛造材および圧延材について砂疵発生傾向におよぼす Al ならびに V の影響を調べた結果を示すと Fig. 1 のとおりである. また Fig. 2 は昭和34年2月より12月にいたる11カ月間にわたり, 10 t 塩基性電弧炉で溶製した約 400 溶解の同鋼種圧延材 622 本につい

* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所 工博