

Sample C Fe 41.0%, Mn 19.7%, S 39.3% Sample D Fe 29.3%, Mn 34.0%, S 36.7%
 Photo. 2. From of sulfides isolated electrolytically and magnetically.

Table 3. Chemical composition of sulfides isolated electrolytically and magnetically.

Mark	Mn (%)	Fe (%)	S (%)
C	8.7	18.1	17.4
D	26.1	22.5	28.2

硫化物の結晶構造は α -MnS であることがわかった。なお酸化物の分析結果からアルミナとアルミシリケートが酸化物の主体をなしていることがわかったので、セメントタイトを完全に磁気分離し、非磁性側にきたものの中の Mn, Fe, S はすべて硫化物として存在すると考えられる。したがって磁気分離によつてセメントタイトを完全に除去した残渣の化学分析をおこなつた。その結果を Table 3 に示す。なおこの場合抽出分離した量は少く 100 μ g 程度になるのですべて微量分析で調査した。参考までに抽出分離した硫化物の形態を Photo. 2 に示す。

Table 3 より Mn+Fe と S との比率を求めるとほぼ化学量論的な値に等しいことがわかる。以上の結果から鋼中の Mn : S の比率が 10 : 1 以下になると硫化物は (Mn, Fe)S として存在しており、この中の Fe の割合が増加することが II 型硫化物の析出する原因となることがわかる。つぎに参考までに KURT BORN の報文りに準じてこの同じ sample C, D を 850°C で 72h 湿水素処理後、表面層を脱炭し前と同様に電解磁気分離して硫化物を抽出し分析した。その結果はつぎの通りであつた。

Sample: Mn(%) 28.5, Fe(%) 2.2, S(%) 26.4

Sample: Mn(%) 31.9, Fe(%) —, S(%) 31.2

sample C, D いずれも Fe はほとんど認められず、また S と金属元素との比率も化学量論的なものに遠かつた。以上の結果から湿水素処理によつて硫化物がかなり変化することが予想される。したがつてこの方法で硫化物を調査する場合は誤りをきたす恐れがあり今後なお検討する予定である。

III. 考 察

以上の結果から他の成分を一定にし [S] 量を高めていつた本試料では [S] が高くなつて [Mn] : [S] の比率が 10 : 1 以下になると II 型硫化物が析出し、その組成は (Mn, Fe)S であることがわかつた。したがつて II 型硫化物の析出するのは硫化物の組成が異なつてくるからで MnS でなく (Mn, Fe)S となり融点が低下するためと考えられる。なお [Mn] : [S] の比率の小さい sam-

ple D の方が sample C に比較して (Mn, Fe)S の中の Fe 量が少なかつた。この点に関しては現在検討中である。

IV. 結 言

Al(%) 0.07, C(%) 0.17, Mn(%) 0.58 の鋼の量を 0.011~0.078% とかえたものについて硫化物の挙動を調査した。その結果、[S] 量が 0.053, 0.078% となつて鋼中の Mn : S の比率が 10 : 1 以下になると II 型硫化物が主として析出するのが認められた。なおこれらの場合、硫化物は (Mn, Fe)S でこの中の Fe 量の極めて多いことが II 型硫化物の析出原因であることがわかつた。

文 献

- 1) BORN. K: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958)3, s 179~186

620, 192, 45 = 669, 4 : 669, 76 ~~219~~
 (71) 溶鋼への鉛その他の金属の溶解と分散について 63071

(鋼中金属性介在物の研究—I) 421~423

金属材料技術研究所 工博○荒 木 透
 八幡鋼管 小 柳 明
 八幡製鉄 大 場 健 二
 山陽特殊製鋼 大 橋 久 道

Dissolution and Dispersion of Lead and Other Metals in Molten Steel.

(Study on metallic inclusions in steel—I)

Dr. Toru ARAKI, Akira KOYANAGI, Kenji OBA and Hisamichi OHASHI.

I. 結 言

溶鋼に対する鉛の溶解と分散の機構に関しては、前報りにその理論的見解をのべたが、現場現象の解釈上には未だ種々の興味ある問題点を残している。

さらに鋼浴に対して鉛と似た挙動を示す。Bi, Ag などと Pb との比較対照も考証上に一つの鍵をあたえるものと思われる。

ここに実用成分の鋼について溶鋼中の鉛、その他の元素に関する若干の実験結果に基づいて、これら元素の溶解挙動について考察を加えた。もつて一般に鋼に不溶解と見なされている金属元素が鋼中の金属性介在物となる現象とその後の解明への緒としたい。

II. 鋼湯への鉛などの添加実験

10 kW 実験用高周波電気炉 (HF 炉) および 500 g タンマン炉 (T 炉) を用いて実用的純度 (工業用純鉄または高炉—平炉鋼屑を主原料とする) の溶鋼に対する Pb その他の金属添加を実験し、その含有成分変化と急凝固組織の分散確認を行なつた。

- 1) HF 炉による低炭素鋼に関する実験

ライニングはマグネシアスタンプとし 3kg を溶解。測熱は Pt+Rh イマージョン (補助として光高温計) を用い抽出試料はシリカ吸上管を用い水中急冷した。

Fig. 1 はこれらの経過を示す。図中 micro-Pb% は急

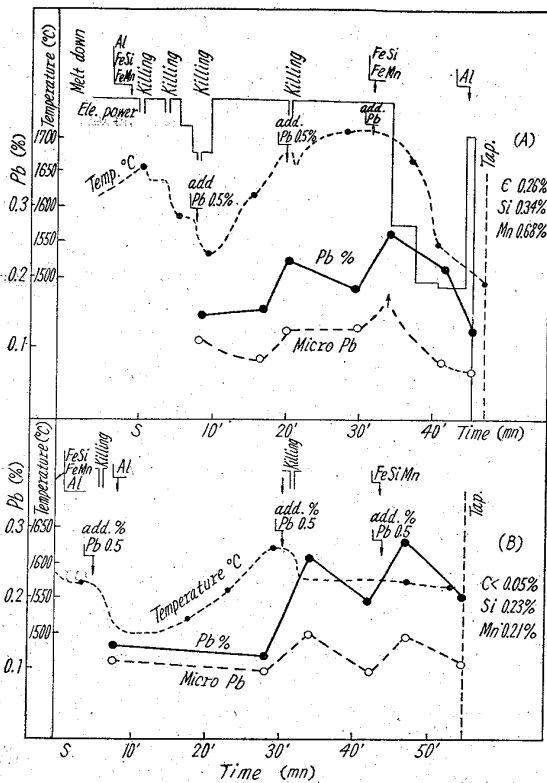


Fig. 1. Operation diagram of experimental high frequency furnace for melting leaded carbon steel.

冷サンプルの顕微鏡観察 (×500) により、丸粒鉛粒のみをカウントし、面積分布より計算した含鉛量の数値である。

(A), (B) 2チャージを通じてスラグカバーを行わず、単に閉雰囲気としたが、表面から $Pb \rightarrow PbO$ の蒸気の発生が盛んなため時間の経過と共に蒸発損失が生じた。

1565°±5°Cにおける鉛添加後の含有量は、 $Pb \sim 0.14\%$ を示し、通電昇温によつて約半量沈澱していた鉛が再溶解するとともに蒸散が同時に行なわれて 1600°C 以上に至つてもあまり含鉛量は増減しない。

この時マイクロの分散鉛は昇温により減少を示し、とくに 4~6 ミクロン以上の粗粒は幾分減少し 1~2 ミクロンの小粒の分布となる。1 ミクロン未満の分散は検鏡が困難のため確認し難い。

最高温度における鉛添加では $Pb = 0.26\%$ を示し、マイクロ的には、主として微粒が増し、時間の経過と共に全量を減ずる。 Pb -(micro Pb) の差は一般に大きくなり過冷を暗示する。

2) HF 炉による高炭素クロム鋼に関する実験

C, Cr の影響をみるため、1) と同様の方案によつて C 1.7%, Cr 14% の湯に対する鉛の添加を行なつた。このチャージ (C) と前記 (A), (B) との鉛含有量の変化をあわせて Fig. 2 に示す。黒心点はいずれも $Pb 0.5\%$ 添加後の分析値である。C, Cr の高含有量によつて、鋼浴中、鉛含有量は A, B に比して著減し、1600°C 以上においても $< 0.10\%$ を示す。

低温添加のときの鉛は沈澱量も多いが以後の昇温と電

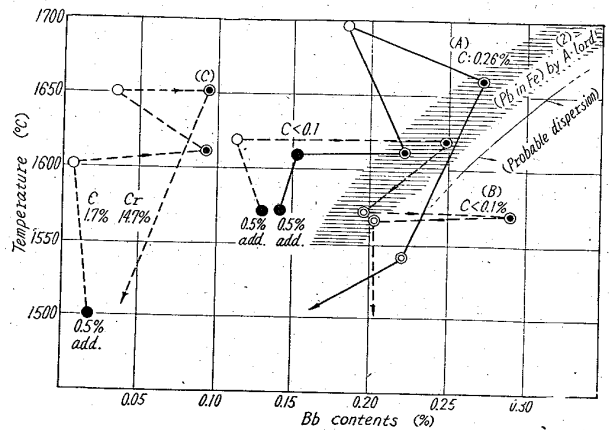


Fig. 2. Temperature vs. Pb contents in steel (Behavior in the process of lead addition into molten steel bath).

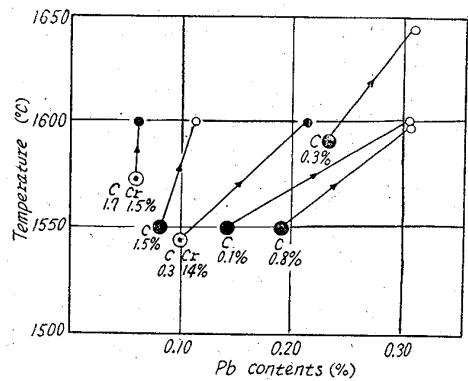


Fig. 3. Pb-contents in relation to temperature of added steel bath (Tammann furnace).

磁的流動作用によつて蒸散もはげしくみられる。同時に再溶解が作用しても図の (C) の白心点にみられるように低下損失の率はきわめて著しい。

3) T 炉によつて 100 g—500 g の鋼試料をマグノスピネルルツボで溶解し、大過剰量の粉状鉛約 2% を徐々に添加して静かに放置 (~2mn) 後シリカ管によりサンプルを汲み出す、保護雰囲気を用い測熱は Pt Rh を使用した。つぎに昇温後は $Pb 0.5\%$ を添加後同様にしてサンプリングを行なつた。

前と同様にして結果を図示すると Fig. 3 の如くである。

分析含鉛量は HF 炉と大差ない傾向を示した。鉛は単に小滴状に沈降する際広い表面積で鋼湯と接触しつつ溶解し、攪拌を伴わずして溶解限の近辺の組成を得ている。残余鉛は沈澱相となり、一部はルツボのポロシティを浸した。

炭素量の影響は 0.9% 以下においてあまり明らかでない。13%以上のクロム量は炭素量とともに溶解限に若干の影響があるとみられる。

急冷試料のマイクロ Pb 分布は何れも 1~2 ミクロンを中心としており、HF 炉と異り粗大分散は観察されなかつた。これは攪拌度が極めて少いことによると考えられる。

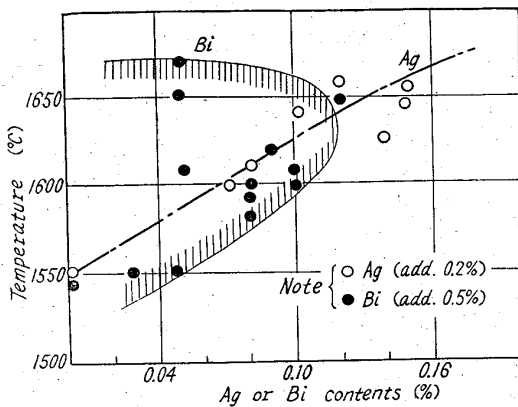


Fig. 4. Ag and Bi contents in relation to temperature of added steel bath (H. F. furnace).

4) HF 炉によるビスマスおよび銀の添加実験
 前述の実験方案に準じて HF 炉により、中炭素鋼に対し細粒の Ag および Bi の添加を行なった。(Fig. 4 参照)

銀は 1550°C 以下では 0.2% の粉添加によつても歩留り零に近く、殆んど溶解せず沈澱してしまふが、図の如く温度上昇とともに、ほぼ比例的に溶解度を増す。常圧下での蒸散は、極めて少いが、若干は炉壁などに散在する。

ビスマスは 0.5% の粒状添加によつて鋼浴中に没入してから溶解するが、1550°C においても可成りの分量が蒸散し去り、溶解度も低く、歩留りは極めて悪い。1600°C 前後に歩留りの折合った処があり、更に温度が上昇すると瞬間的にボイルする現象がみられて、歩留りは著しく低下して不安定となる。

ミクロの Bi は Pb とよく似た分散状態が見られ、造塊品の被削性や機械的性質におよぼす影響もほぼ等価的である。Ag については相似の点が可成りみられた。

III. 溶解度についての考察

Fe に比較して、Ag の原子直径は約 15% 大きく、Pb, Bi などは 35% 以上隔たり、固体においては置換型に固溶しえないが、 γ -Fe に対する固液界面にはそれぞれ粒界に入り込まない範囲において浸潤現象を示す。これらは、鋼の溶融点の直上においては溶解限はきわめて低いが、粘性と界面張力の適合によつて、比較的粗粒のエマルジョン型分散を生じやすい。さらに温度が高くなるといずれの金属も可成りの溶解限を有するようになり、機械的攪拌が激しければ、分散の度(粒の微粒化)も高度となりうる。

Pb と Bi の場合は分散粒子の受ける内圧 P は、(粒子の直径を d , 界面張力を γ , 密度比 ρ , Bulk の圧 P_0 として)

$$P = P_0 + 4\gamma/d (\rho - 1)$$

のごとく高揚されており、これに応じて粒子の近傍の溶質濃度に従つて蒸気圧は高まる。

この場合粒子 1 ミクロン以下としての蒸気圧は大約 1.1 倍のオーダーに高まる。全体として浴面より蒸発と溶解過飽和のバランスによつて状態が保たれると考えられるが、蒸発面近くの拡散膜を考えに入れても単なる溶液

としてよりも蒸散は速かであると考えられる。

鋼中の C, Gr その他の合金ないし不純元素がこれら金属の溶解と分散におよぼす相互作用についてはなお実証検討の必要があるが、原子の外殻電子構造的性質が鍵となつていられる。

文 献

- 1) 荒木 透, 他: 鉄と鋼, 45 (1959) 3, p. 240
- 2) A. E. LORD, N. A. PARLEE, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960) p. 644

666,763:620,193,93:669,046,58

(72) 耐火煉瓦の耐滓性標示法について

名古屋工業技術試験所 63072

小坂岑雄・加藤 誠・工博○藁輪 晋

Indication of the Resistance of Refractories to Molten Slag. 423~425

Mineo KOSAKA, Makoto KATŌ and Dr. Susumu MINOWA.

I. 緒 言

製鉄, 製鋼用耐火物, 特に取鍋煉瓦類の品質に関してはその耐滓性が特に重視されている。このため、耐滓性の試験法およびその標示の方法については、従来多くの研究がなされ、実用されて来ている。しかるに従来の試験法による測定値は一般に耐火物相互の比較に止まり、明確に定められた次元を示されないことが多かつたと考えられる。このため、例えば使用条件下で標準煉瓦一枚の厚さが溶食されるに要する時間などの試算には困難が感ぜられた。そこで筆者らは従来の浸漬法による耐滓性試験装置を用いて取鍋煉瓦試料のスラグへの溶解速度 v を測定し [cm/S] の次元に整理した。耐火物の耐滓性はその逆数 $1/v$ [S/cm] によつて明確な次元と共に標示することができる。同時にこの標示法によるならば各種の試算にも便利であり、耐滓性の理論的取扱いに資するところが大きいと考えられるので以下報告する。

II. 試料およびスラグ

試料としては取鍋煉瓦原料より 3 種, シリマナイト煉瓦原料より 1 種をとり各々、試料 A, B, C, D とした。成型された試料の形状は長さ 20cm, 直径 2cm, 中心に 0.2cm の孔を持つ円柱型である。

スラグは SiO_2 -CaO- Al_2O_3 -MgO 系で $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ の中性スラグを造滓して使用した。

III. 装置および実験操作

Fig. 1 に示す通り黒鉛ルツボ中に溶融したスラグの中へ耐火物を浸漬し所定の時間後引上げて浸漬部の溶食による重量減少を測定しようとするもので従来の浸漬法と呼ばれる試験法の装置と変りはない。測定は 1390°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C の 4 点で行ない、浸漬時間は 20mn, 40mn, 60mn, 80mn とした。Ar ガスのふき込みはスラグの攪拌とルツボの酸化防止を兼ねて行ない、流速は 400 cm^3/mn で一定とした。

IV. 整理の方法

耐火物~スラグの界面を考えると、拡散溶解の理