

(106) 純鉄の小型造塊に関する研究  
(純鉄の研究—V)

早稲田大学理工学部 18.6.26.5

工博 草川 隆 次  
○大谷 利 勝

Small Ingot Making of Pure Iron

(Study of pure iron—V) pp. 1815~1818

Dr. Takaji KUSAKAWA, and Toshikatsu OTANI.

I. 緒 言

純鉄を脱酸剤を添加せずに通常の鑄鉄インゴットケースに注入すると、しばしばはげしく吹上げる現象が認められた。またできたインゴットは周辺および中心部にブローホールを有するが、周辺のブローホールはリムド鑄塊の場合と異なり、きわめて外周に近く、内面が酸化しているものが多い。市販の未脱酸純鉄インゴットにも Photo. 1 に示すように多数のブローホールが存在し、周辺部に内面の酸化したものが多く認められた。

純鉄はC量が低いにもかかわらずこのようにブローホールの発生が見られるのは他からCが入るのではないかと考え、C量の高い鑄鉄インゴットケースが純鉄インゴットの健全性におよぼす影響を調べた。

インゴット中のブローホールは主として凝固の際のCO ガス発生によるものであるといわれている。純鉄の場合酸素量を下げてこれを防止しようとする、多量の脱酸剤を必要とし、脱酸生成物、および鉄中に合金化する脱酸剤元素に好ましくない性質のものもある。そこでCに着目しながらなるべく脱酸剤を使用せずに健全な純鉄のインゴットを造ることを検討してみた。

II. 実験方法, 実験結果および考察

供試純鉄として前報と同様純酸素転炉により製造された純鉄を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。

溶解には高周波電気炉を用い、溶解量は 10kg とし



Photo. 1. Cross section of commercial non-deoxidized pure iron ingot.

Table 1. Chemical composition of pure iron. (%)

C	Si	Mn	P	S
0.015	0.006	0.02	0.008	0.013

なっており気孔はほとんどなく中心部にパイプがあるのみである。またこれに脱酸剤を加えても見かけ上ほとんど変化は認められなかった。

真空炉内脱酸における Ti と O の関係を Fig. 1 中に示す。真空溶解の方が Ti の歩留ははるかに高い。これは真空による酸化防止効果と、炉内で添加し、2min 保持した結果、合金化が進んだためと考えられる。また脱酸効果も大気溶解の場合より大で Fig. 1 において酸素量はかなり低い値となっている。1.0%Tiの添加により酸素量は 12ppm となったが、この値はこの炉で国産マグネシアルツボを用いた場合のほぼ最低値と思われる。

Zr 量と酸素量の関係を Fig. 2 中に示す。Zr の場合は真空溶解によつても歩留は低い。脱酸効果は大気溶解の場合より大で、1% Zr の添加によつて酸素量は 12 ppm となった。

2) 非金属介在物

Table 2 中に非金属介在物の測定結果を示す。Ti, Zr いずれの場合も大気溶解に比して非金属介在物は減少し、特に Ti の場合非常に清浄な純鉄が得られた。

以上のように真空脱酸の方が大気脱酸に比して同一分析値に対する酸素量が低く、非金属介在物も少ない。その原因として次のことが考えられる。

- (1) 高周波炉で炉内添加し、2min 保持しているため攪拌、反応時間が十分で脱酸反応が進行している。
- (2) 溶解量が大气溶解の場合より 5kg 大であり、また真空のため冷却速度が遅く、脱酸生成物の浮上が容易である。
- (3) 真空溶解のため脱酸前の酸素量が低い結果、脱酸生成物も少ない。
- (4) 真空中で溶解、鑄造するため、酸化、汚染が少ない。

IV. 結 言

- 1. Ti および Zr は純鉄の脱酸剤として有効であり、健全なインゴットを造ることができる。
- 2. Ti および Zr の大気溶解、取鍋脱酸では酸素量が平衡値よりもはるかに高いものとなったが、真空炉内脱酸の場合はかなり近づけることができた。
- 3. スポンジシリコンを溶鉄中に添加すると歩留は非常に低い。
- 4. 真空 Ti 脱酸により非常に清浄な純鉄が得られた。

文 献

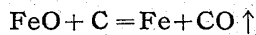
- 1) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 555~557
- 2) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1472~1474
- 3) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 504~507

た。また取鍋はマグネシアライニングしたものを使用し出湯温度は1650°~1670°C、注入温度は1570°~1600°Cとした。

1. インゴットケースの純鉄インゴットの健全性におよぼす影響

転炉により製造された純鉄を、溶剤を使用せずに高周波電気炉を用いて大気中で溶解すると、酸素量は2000 ppm Cは0.01%程度となる。この溶鉄を1) 内面を機械仕上げした新しいインゴットケース、2) 酸化膜が内面にできた旧インゴットケース、3) 酸化膜が内面にできた旧インゴットケースで Fig. 1 に示すように純鉄の板(厚さ約5mm)を定盤の上に敷いたインゴットケースに注入した。これらのインゴットを中心に縦切断し、断面におけるブローホールおよびリミングの状態を調べ、インゴットの上から約1/4、外周より約1/3中心に入った位置より採取した試料についてC分析およびキャピラリードラップ法による酸素分析を行なった。その結果を Photo. 2 に示す。

インゴット中のブローホールは凝固時に発生する酸素、窒素、水素にもよるが、主として凝固によつて残存溶鋼中の酸素濃度が高まりこれがCと反応してできるCO<sub>2</sub>ガスのためといわれている。その反応式を次に示す。



純鉄の場合はCが低く酸素量が高いので、鋼の場合さほど問題とならないような微量のCでも、それが凝固前

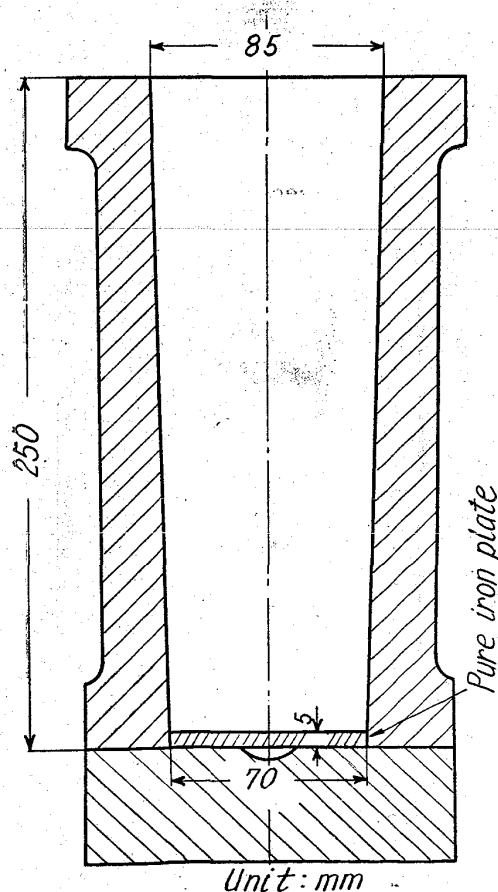


Fig. 1. Schematic diagram of ingot case.

Cross section of ingot			
C (%)	0.011	0.011	0.010
O (ppm)	1110	1680	2060
Remarks	New ingot case	Old ingot case	Ingot case shown in Fig. 1.

Photo. 2. Effect of ingot case on the rimming action of pure iron ingot.

Table 2. Chemical composition of commercial non-deoxidized pure iron.

C	Si	Mn	P	S
0.012	0.002	0.009	0.006	0.007

に入ってくると、この反応によりCOガスとなることが考えられる。

Photo. 2 において新しいインゴットケースに注入したものは最もブローホールが多い。また吹上げがはげしく頭部の皮膜を破つて吹上げた。これの中心および周辺、底部には内面の酸化したブローホールが多い。Photo. 1 に示した市販未脱酸純鉄インゴットの化学組成を Table 2 に示す。新しいインゴットケースの場合はこの市販未脱酸純鉄インゴットとほぼ同程度のブローホールを有している。旧インゴットケースの場合は新しいインゴットケースの場合に比してブローホールは減少しているが、なお周辺底部、中心に存在し、底部には内面の酸化したものが認められる。また頭部はやや吹上げている。純鉄の底板をつけた場合には、周辺のブローホールがほとんど認められず、特に底部には全く存在していない。中心部にブローホールが存在するが、この内面は酸化しておらず光沢を有している。これら三者のCおよび酸素量を比較してみると、C量はほとんど同等であるが、酸素量はかなり異なっており、インゴットケースから入ったCによりC脱酸が行なわれたものと考えられる。このように铸铁インゴットケースからCが入るのは、純鉄が高温で注入されるため铸铁が溶食され易いことと、純鉄が吸炭し易い性質をもっているためと考えられる。定盤の上に純鉄の板を敷いたのは最も溶食され易い定盤を保護し、これによるCの浸入を防止するためである。純鉄の底板により、ブローホールの大部分をなくすることがで

きるのでインゴットケースから入るCの大部分は定盤によると考えてもよからう。またこの方法により定盤が保護され、インゴットケースの寿命は著しく増大する。すなわち、通常の方法では純鉄を注入する場合寿命が 10~20 回であつたものが純鉄の底板をつけることにより 50 回以上となつた。このことからみて鑄鉄インゴットケースは溶鉄の動的な流れには弱い、静かに湯面が上昇する側面のような場合には、かなり耐久性があることがわかつた。

純鉄の底板はインゴットに焼着くので取出後切断した。この場合溶着により底板とインゴットの間には多少の拡散はあると思われるが底板は純鉄であるのでこの影響はほとんど問題にならないと考えられる。

2. 純鉄中の微量Cがインゴットの健全性におよぼす影響

純鉄中の微量Cがインゴットの健全性におよぼす影響を調べるために、溶落後溶鉄の温度が 1650°~1670°C に達してから、原子炉用高純度黒鉛 (約 5mm φ 粒状) を 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 および 0.2% 炉内で添加した。添加後約 2min 保持してから出湯し、これを Fig. 1 に示すインゴットケースに注入した。これらのインゴットについてC量の増加による影響を調べた。インゴットの切断、C, 酸素の分析法は 1. の場合と同様である。その結果を Photo. 3 に示す。純鉄の底板をつけていてもC量が増加するとブローホールの発生が盛んとなり 0.03% 以上Cを添加した場合は頭部の吹上げがみられた。C量の増大につれてブローホールは多くなるが前述の新インゴットケースの場合はほぼ 0.2% C 添加に、また旧インゴットケースの場合は 0.02% C 添加の場合の断面と同程度である。純鉄に溶落後黒鉛を添加すると CO 沸騰がおこり湯面は上昇する。酸素量、C の添加量および分析値からみて脱酸相当量よりも C の損失量が大である。これは高周波電気炉で攪拌が十分行なわれ、溶剤を使用していないので酸化がはげしく、添加直後の CO 沸騰による脱酸の後にも CO ガスの放出が行な

われたためと、添加後合金化する以前に燃焼したためと考えられる。

次にCを下げる目的で真空高周波溶解し、得られた低炭素純鉄をさらに大気中で再溶解して Fig. 1 に示すインゴットケースに注入した。このインゴットについてその健全性を調べた。インゴットの切断、ならびに C, 酸素の分析法は 1. の場合と同様である。その結果を Photo. 4 に示す。真空高周波溶解はマグネシアルツボ

を使用し、溶解量は 15kg とした。転炉により製造された純鉄を真空高周波溶解すると、CO ガスによる沸騰がはげしく、湯面上のルツボ内壁にスプラッシュがとび上り王冠状となる。この沸騰は約 3min で終わりその後は静かになる。その後も約 20 min 約 1600°C, 8~10×10<sup>-3</sup> mm Hg 下で真空処理を続け、純鉄の底板を敷いたインゴットケースに注入した。

真空高周波溶解し、さらにそれを大気中で再溶解したインゴットには Photo. 4 にみられるようにブローホールはほとんどなく、頭部は引けている。一見キルド鋼のように見えるが酸素量は 2360ppm と非常に高い。脱酸剤を全然使用しておらず酸素量は高いがインゴットとしては健全なものといふことができよう。

III. 結言

1. 純鉄の造塊に際してはインゴットケースからのCの浸入に注意すべきで、特に新しいインゴットケースを使用した場合はその影響が著しい。

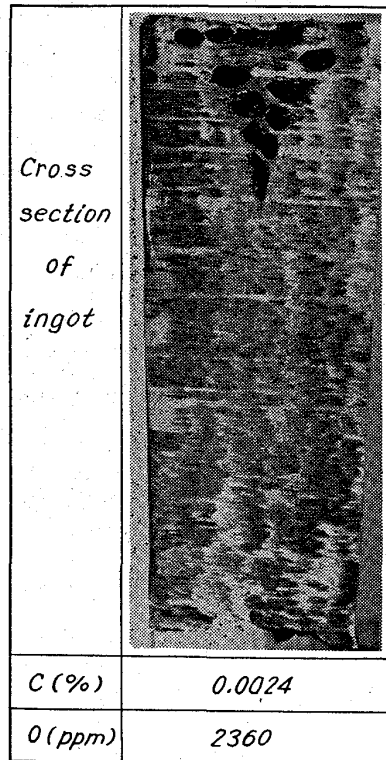


Photo. 4. Cross section of vacuum melted—air melted pure iron ingot.

Cross section of ingot							
C (%)	Added	0.01	0.02	0.03	0.05	0.1	0.2
	Analysts	0.011	0.012	0.012	0.018	0.025	0.062
	O (ppm)	1970	1990	2000	1780	1430	1020

Photo. 3. Effect of carbon on the rimming action of pure iron.

2. 純鉄の造塊に際して純鉄の板を定盤の上に敷くとインゴットのブローホールを減少させ、インゴットケースの寿命を著しく増大させることができる。

3. 転炉により製造された純鉄を大気中で溶解し、純鉄の板を定盤の上に敷いたインゴットケースに注入したところ、脱酸剤を全然使用せずに健全なインゴットが得られた。

4. 転炉により製造された純鉄を真空高周波溶解し、これをさらに大気中で再溶解して純鉄の底板を敷いたインゴットケースに脱酸剤を加えずに注入すると、酸素量が非常に高いにもかかわらずキルド鋼に匹敵し得る健全なインゴットが造られた。

文 献

- 1) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 555~557
- 2) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1472~1474
- 3) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 504~507

546.72 : 546.72-31 : 669.094

(107) 鉄および鉄酸化物の酸化還元速度の測定法について

(高温における酸素濃淡電池の研究—V)

東京大学工学部 No. 64269  
 工博○後藤 和弘・工博 松下 幸雄

On the Measurement of the Oxidation or Reduction Rate of Pure Iron or Iron Oxides.

(Study on the oxygen concentration cells at high temperature—V)

Dr. Kazuhiro GOTO and Dr. Yukio MATSUSHITA.

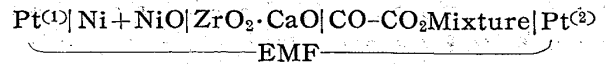
I. 緒言および測定原理

2300°C 以上の高い融点を有する固体電解質,  $ZrO_2 \cdot CaO$  は, この固溶体に含まれる酸素イオンの格子欠陥が移動することによって純粋な酸素アニオン伝導体として使用される。この固体電解質を用い、種々の酸素濃淡電池を作製することにより著者らは既報のごとく、溶融鉛錫合金中の錫の活量の測定<sup>1)</sup>、高温ガス中の酸素分圧の直接測定<sup>2)</sup>、鉄酸化物他各種金属酸化物の標準生成自由エネルギー<sup>3)</sup>、および溶融  $PbO-SiO_2$  スラッグ中における酸素分圧の測定<sup>4)</sup> などの色々な研究を行なってきた。

本報においては  $CO-CO_2$  混合ガスにより鉄を  $FeO$  あるいは  $FeO$  を  $Fe_3O_4$  までに酸化せしめ、または逆に  $Fe_3O_4$  を  $FeO$ 、あるいは  $FeO$  を  $Fe$  までに還元せしめ、その反応後の  $CO-CO_2$  ガス中の酸素分圧を連続的に測定することより各種の反応速度を測定する方法を実験的に示したのでその結果を報告する。

ゆえに本研究の研究目的は鉄、あるいは各種鉄酸化物の酸化あるいは還元の詳細機構を解明せんとするものではなく、酸素濃淡電池が、ある高温反応によりガス相中の酸素分圧が連続的に変化するような高温反応の反応速度を測定することに使用され得るか否かを実験的に研究することにある。

測定原理は下記のごとく、非常に簡単なものである。今、次のごとき酸素濃淡電池を組み立てる。



この電池の可逆平衡起電力は  $E$  次式で示される。

$$E = - \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{(2)}}{P_{O_2}^{(1)}}$$

すなわち左極と右極の酸素分圧の比と温度によつて  $E$  は決まるわけである。

$Ni + NiO$  標準極における酸素分圧は  $Ni + 1/2 O_2 = NiO$  の化学平衡により決り、 $CO-CO_2$  ガス極の酸素分圧は下式のごとく  $CO$  と  $CO_2$  の分圧によつ決る。



ゆえに起電力、 $E$  と温度、 $T$  を測定することにより  $CO-CO_2$  の混合比を測定することができる。(  $Ni + NiO$  極の酸素分圧は既知として)。いいかえれば分析のため  $CO-CO_2$  混合ガスを外部にとりだして冷却させた場合などに避けがたい carbon deposition による組成変化を避けることができ、かつ混合ガスの組成の変化を連続的に測定することができる。

すなわち、既知の組成の  $CO-CO_2$  混合ガスを反応管内に送り、反応を起せしめ、後、高温のまま反応管の出口に近い所で反応後の  $CO-CO_2$  混合ガスの組成を酸素濃淡電池により決定することにより、反応したガスの量がわかり、したがって酸化還元速度がわかるという具合に考えられる。ゆえに反応によりガス中の酸素分圧が変化するような高温反応、例えば鉱石の酸化還元、脱炭反応、ガス脱硫反応など一般の冶金反応速度にも応用ができると考えられる。

II. 実験装置および実験方法

酸素濃淡電池,  $Ni \cdot NiO \cdot Pt | ZrO_2 \cdot CaO | Pt : CO - CO_2$  の製法は既報<sup>2)</sup> に詳しくのべているので本報では省略する。電解質に使用した  $ZrO_2 \cdot CaO$  一端閉管は長さ 450mm, 外径 12mm, 内径 7mm のものでドイツ製のものと同方を用いた。

用いた電気炉はニクロム線抵抗のもので、その中に横型の不透明石英製の反応管を入れた。

反応管はガスの導入側は非常に細くし、急に太くなっている位置に電解鉄を真空処理した薄板の純鉄を固定し、その温度を測定するための熱電対 ( $Pt-13\%Rh-Pt$ ) を純鉄板に接して入れてある。純鉄板の後方数 cm の所に反応後の  $CO-CO_2$  組成測定用の酸素濃淡電池を、そう入し、その先端の温度を測定するためもう一本の熱電対 ( $Pt-13\%Rh-Pt$ ) が入っている。実験には所定の反応管内の位置に鉄サンプル、二本の熱電対、および酸素濃淡電池などを注意深くセットし、アルゴンガスを流し完全に中性雰囲気にしてから、加熱しはじめた。

サンプル温度と熱電対の温度が実験温度に達し安定したときに反応管内に送入しているアルゴンガスを一定の組成の  $CO-CO_2$  混合ガスに切り替え、その後の起電力の変化を時間の経過とともに測定記録する。

$CO, CO_2$  および  $Ar$  ガスなどの清浄系列は前報<sup>4)</sup> に用いたものと同一である。 $CO, CO_2$ 、および  $Ar$  ガスはそれぞれ毛細管流量計により流量を調整し、その毎分あたりの流量を記録する。

酸化、還元反応は  $CO-CO_2$  の混合比を適当に決定す