

特 別 講 演

「熱力学的原理の現場への応用」と題する会議に出席して*

(F. C. Langenberg 博士による発表論文を中心に)

不 破 祐**

Conference for Application of the Fundamental Principles of Thermodynamics to Metallurgical Process.

(Based on "Application of thermochemical data during stainless steel making" by F.C. Langenberg)

Tasuku FUWA

『熱力学的原理の現場への応用』と題する会議が、パネル討論を主として計画されました。その会の成り立ちを、最初にご報告したいと思います。

ピッツバーグに University of Pittsburgh という大学がありますが、そこに a Center for the Study of the Thermodynamic Properties of Materials という研究センターができました。その設立を記念致しまして、この会議が持たれました。

先程三島先生のお話にも出ました英国の Teddington にあります、National Physical Laboratory が主催して 1958 年だつたと思いますが、The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds に関するシンポジウムが開かれました。北大の丹羽教授や、東北大学の選鉱製錬研究所の三本木先生がご出席になつています。このシンポジウムの開催の中心になつた一人の National Physical Laboratory の O. KUBASCHEWSKI 博士がピッツバーグ大学に新しくできた研究センターに客員教授として招かれ、同氏の示唆により、この機会にピッツバーグでこの種の会が計画されたようであります。

University of Pittsburgh については詳しいことは全然存じませんでしたけれども、今お話した会議への招きの手紙の内容を見ますと、原理の現場作業への応用ということに、非常に重点をおいてありました。それで私自身は製鉄製鋼の基礎反応については、いくらか的場先生のところで勉強させていただいておりましたけれども日本の業界というものに対しては、不勉強のために非常に認識不足でありますので、私がそういうものに出まし

ても、十分な寄与ができるかどうか、非常に疑わしく思ひまして、ご辞退していた次第でございます。しかしこの招待状を見ますと、非常に魅力的なものもございまして、と申します点は、非常に制限された少人数でパネル討論をするということを強調していたからでありました。

一般に、アメリカで少人数というような、出席者を制限しまして。こういう会議をやります場合には、大体、40人、どんなに多くても80人以下というのが普通でございます。それだけに互いに親しくして、いろいろなことができますので、いよいよ出席するとなると、非常に期待をしていたのでありますけれども、会議初日に驚いたことには、実は会議の準備の最後の段階に、どういうことからか主催者側が方針を変え、340人も集めました。そういう点では人数が多すぎて、十分な討議をしかねた点もあつたと思います。

少人数の会議と申しますと、たとえば 1956 年に M. I.T. でやりました、製鋼の物理化学に関する国際会議、日本からの場先生がご出席になりましたが、これも非常に出席者の制限された会でありました。

1959 年だつたと思いますが、AIME が主催致しまして、Physical Chemistry of Process Metallurgy に関する国際会議を開いております。これは比較的大きな会議で。その際、日本から沢山の論文をお出しになつて

* 昭和40年2月18日大和証券ホールにて講演

昭和40年5月7日受付

** 東北大学工学部 工博

おりますが、現にご出席になりましたのは、東北大学の亀田教授や大谷教授、富士製鉄の中央研究所の前田博士らであつたと記憶しております。

1962年に、チップマン教授のMIT冶金科長退職の記念に、AIMEその他の団体が共催致しました会議も、製鋼化学および新しい製鋼技術に関する少人数の討論を中心としたもので、非常に有益だつたと思います。それにもつ場先生がご出席になりました。以上のように、1956年以来会議の大きさに大小はあつても、製鉄製鋼の基礎反応を含む会議は4回を数えられますが、大体この4つの会議の線にそつて、今回の会議を持つというのが前ぶれでした。

本論に入る前に、この際アメリカで有名な少人数の会議で、Gordon Conferenceというものをご紹介したいと存じます。以前からこんな会が日本にも欲しいと願つていたのでございます。

このゴードン・コンファレンス自身も、この10年間に非常に変貌致しましたが、10年位前までは、このゴードン・コンファレンスは、アメリカの学界およびその原理をもとにした技術開発に非常に大きな役割を果しました。

それは議長が1人おまして、主題を選ぶわけですが、参加者を厳選致しまして、10年前までは、大体40人位から、多くても60人、例外的に80人位の会もありましたが、最近では参加者を公募して人数がさらに遙かに増加しています。

会期は月曜日の朝から始めまして、金曜日の夕方まで終る5日間1カ所に寝泊まりをしてやるわけですが、ニューハンプシャー州とかメイン州とかいう、普通避暑に行くような、森林の中にある湖の畔で、そういう会をやります。毎日午前中は数少ない人が発題を致しまして、発題を中心に自由討論を行ない、午後は全く自由で、船遊びをする人もいるし、泳ぐ人もいるし、散歩する者、自由討論する人もいる。夕食後はまた予定したプログラムによつて討論をやるわけですが、主題毎に毎週一つ宛夏中行なつています。この会には1つのルールがありまして、そのルールも現在大分こわれているようですが、以前には発題にはスライドなどを使いますが、参加者は絶対に筆記しないということです。つまり自由勝手に討論が行なわれる。このようなやり方というのは、記録に残らないという点で、非常に気軽にいろいろな思ひつきで自由な討論ができて、学会だけでなく、直接間接に業界にも非常に貢献をしたと聞いております。

製鉄関係の主題でゴードン・コンファレンスが開かれたことは少ないのですが、腐食関係は毎年開かれ、日本

からもゴードン・コンファレンスに比較的多数出ておられます関係上、腐食関係の方々の間では、夏に北海道なんかでそういう会合が行なわれているのも、その流れではないかと思ひます。

実は今回の会議も初めにきた案内状から、そういうことを期待したのでありますが、今申し上げましたように意外にも340人といた大きなグループで失望もし、主催者の良識にも不審を抱きました。

ご承知のように熱力学は、ある反応の終着駅みたいなもの、あるいは反応の可能性を示し、実際の現場は、大部分がむしろ、平衡への反応過程の状態で、作業が行なわれておりますのに、熱力学的原理が、現場にどういふふうに応用されているかということについて認識を深めることは、私個人にとりましては非常に興味があることでありましたけれども、また一面に、アメリカでそういう研究がこの10年以来どの程度の比重で行なわれているかということを知ることに、興味があつたわけでございます。

国際会議は通常、事前に講演の予稿を配布致しましてそして十分に予稿によつて勉強して、討論に参加できるようになつておりますし、私自身も10月1日までに、その原稿を送るように言われたので、送つたわけでございますけれども、会議前にも会議後にも予稿を一枚も渡さないわけなのです。これは非常に不親切な無計画なわけでありまして、発題者は午前午後各数人宛、スライドを使いまして、発題講演を致します。大体一人30分位やります。それに続いて、話の途中に渡された紙に聴衆が質問を書き、座長がそれを集めます。その質問を、座長がそれぞれの発題者に渡しますと、それぞれの発題者が質問をすべて読みまして聴衆に伝え、それを適当に分類致しまして、順序よくその質問に対して答えます。それに対してパネルメンバー、および一般の聴衆の間に活発な討論が展開されるといつた風の形式で会議が行なわれました。

したがつてパネル討論そのもののやり方というのは初め予告された通りでありますけれども、参集者が非常に膨大な人数になつて、全員が討論に参加することは不可能で、めんくらつたということは事実でございます。

それから、一枚の予稿もないような、そういう会議の運営の仕方というものも、外国においては非常に珍らしいやり方でした。そういう点で、いざこの会議の報告をすることになりますと、すべて私の聴取力と理解力にかかることになります。発題および討論は、できるだけ誠実に聞いてきたつもりですけれども、なにぶん聴取力にも制限がありますし、十分聞きとれたかどうかは疑わし

と思います。特に発題や討論の内容が広汎な分野にわたっていますので、そういう点、十分なお使いができたかどうかは疑わしく思います。

どういう問題が論じられたかと申しますと、大体、大きく3つに分けることができると思います。

第1番目は、現在の熱力学的なデータというものが、十分かどうかということ、さらにどんなデータが必要かということ、Berkley の加州大学の R. HULTGREN と申しますと本なんかでご承知かと思いますが、それから KUBASCHEWSKI が述べられ、次に MIT の CHIPMAN, ロンドン大学の ALCOCK が溶鉄中の低濃度の元素の活量について発題。それからアメリカで、こういうデータを最も忠実に、そして万遍無く配布しております U. S. National Bureau of Standards の E. V. JOHNSON が、熱力学的資料が現在どういうふうなまとめ方をし、皆さんに通知され、利用されているかということ述べ、2, 3 の協議がありました。

それから第2に応用部門といった問題で、熱化学的数値の不銹鋼溶製過程への応用とか、高温減圧下の材料の熱力学的解析、溶融塩電解の電極反応、それから溶融塩と溶融金属間の金属の分配、その他、タングステンのカーボニルに水素-水蒸気を作用させまして、タングステンを得る問題、それから非鉄関係の焙焼に関する硫酸塩の安定性、そういう問題を、実際、熱力学的にどういうふうに解析し、応用したかというような問題が発題され、討論されたわけであります。

第3番目の部門は、それでは将来、どんなことに熱力学的な原理が応用できるかという問題を、宇宙工学材料の立場、それからアルミウム工業、非金属工業、それから Basic Oxygen Steel Making すなわち純酸素上吹き転炉の立場から、あるいは溶鋼の Vacuum degassing 真空脱ガス、それから三島先生からお話が あつた連続鑄造、そういう立場で語られ、さらに現在どういう問題をもっているか、そして熱力学という言葉を使っていますが、これはむしろ物理化学とか、あるいは熱化学とか、そういうような巾の広い意味にとつていただいた方が、いいのではないかという印象を受けました。たとえば、熱伝達だとか、fluid flow すなわち熱だとか物の流れ、それから単に平衡論的なものだけではなくて、物理化学的な解明の仕方、反応速度論的な研究で、どういう問題がなお解決されて欲しいのかという問題が、議論されたわけでございます。

時間の関係で今日は、鉄鋼協会からご指示がありました題目、この会を通じまして、発題者中最も応用という点で評判も良く強く印象づけた、The Crucible Steel

Compavy of America の Fred LANGENBERG という人の発題をご紹介します。この人は不銹鋼について、自分のところの溶解に、どういう風に熱力学的数値を応用したかということ述べました。これは、先程申しましたように、30分位に渡つて講演があり、それに対して30分近い討論がございましたけれども、そういう質疑応答の形式のものを、どういうふうにご報告するか、それに非常に困難を感じましたので、LANGENBERG 博士の使いました大部分の式と、それから図面というものを利用致しまして、不銹鋼の溶解を、リニアプログラムで、どういうふうにコントロールしているか、そういう問題の基礎になった、いろいろな応用の事例についてご紹介してみたいと思います。

先程も申し上げましたように、スライドでどんどん論じられていきますし、日本の学会みたいに、写真機でそういうものをとっている人がおられませんでしたものですから、私も論旨のメモをとるのが精一杯で、一部書きとつたデータにいろいろ不十分な点があるという恐れもありますが、幸いに LANGENBERG に頼みまして、ぜひ必要だと思ひました図面も送つてもらいました。以下の図面と表は、LANGENBERG が使われましたものでございます。

もう一つお断りしておきたいことは、先程も申し上げましたように、私自身が不勉強で、日本の不銹鋼の溶解ということで、どういうことが問題なのか、Vacuum degassing ということによりは、現在は Vacuum de-oxidation といつておりますが、減圧処理を脱酸という目的で考えているわけでありましたが、そういうことが、現在どういう点が問題になつているか、連続鑄造は、どの過程が問題になつて、どの点をはつきり質問して聞いて帰つたらいいかという点で、現状の不勉強のために、そういう役割も十分できなかつたことをお詫び致しますが、一応順序を追ひまして、非常に解説的なところから出発させていただきたいと思ひます。

ご承知のように、不銹鋼はクロムを12%から30%含みます鉄をベースにした合金であります。この不銹鋼は、普通オーステナイト系のものの、それからフェライト系のもの、マルテンサイト系のものに分類されるわけですが、その大部分のものは、ニッケルで安定化したオーステナイト系のもので、これはアメリカで300台のシリーズで表しておりますし、それからニッケルが全然含まないものから、あるいは最高2.5%まで入れましたものを、400台のシリーズで表しておりますしニッケルの一部分を、マンガンと窒素で置きかえたものを、200台のシリーズで表しております。大部分は先程

申しましたような 300 台のものでありますが、不銹鋼の炭素含有量は、通常 0.12% 以下で、大部分のものは 0.07% 以下のものが普通でありますし、シリコンは最高 1% までで、そのほか合金鋼として、モリブデンとか、ニオブだとか、チタンとか銅とかアルミニウムが含まれていることは、ご承知の通りだと思います。

LANGENBERG の話を基礎に致しましたので、いろいろなことが、アメリカの現状を引用しますこととお断りしますが、1964 年にアメリカで大体 140 万トン以上の不銹鋼のインゴットがつくられると予想されておりましたが、これらのインゴットをつくるのに使われますクロムの量は、アメリカで使われますクロムの 3 分の 2 以上になりますし、不銹鋼に使われるニッケルも、これはニッケルの使用目的では、最も大きな需要であります。

不銹鋼は、ほとんど例外無しに電気炉で溶製され、最も普通の溶解法というものは、酸素で酸化させて、つまり脱炭剤として酸素を使うわけですが、その酸化期について還元精錬を行なう方法であることは、ご承知の通りだと思います。

最も普通の装入物は、不銹鋼のスクラップ、あるいは普通鋼のスクラップ、それから適当な鉄合金を加えているわけですが、装入物が大部分溶けたとき、あるいは完全に溶けた時に、酸素を入れて精錬して、炭素の除去、つまり脱炭反応を起こさせるわけであります。しかし炭素の酸化と同時に、シリコンやクロムやマンガンや鉄の酸化が起きますので、これらの金属の酸化物が鋼滓の一部になるわけです。クロムだとかそのほかの元素が、あるいはマンガンが鋼滓のなかに入りますので、それを還元期の除滓前にシリコンで還元して、そしてクロムやマンガンを回収することが非常に経済的に大事であることは、普通知られている通りであります。

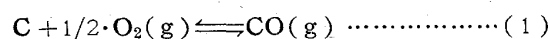
除滓を致します前に、あるいは日本ではあまりやっていないそうありますが、一度シリコンで還元したものを取鍋にとり、さらに炉内に返しますと (reladling), よく混合して反応が進みまして、その歩留りが非常によくなるわけであります。つまりクロムのスラグから溶鋼への回収が、非常によくなるわけですが、とくに HILTY らの実験を見ましても、溶鋼の中のシリコンが 0.5% 以下になりますと、そういう reladling とか、あるいはそのほかの機械的な振動による混合が、非常に効果があることが報告されております。そういう reladling 後あるいは除滓後、アメリカでは第二のスラグのもとで仕上げを致します。そして出鋼ということになるわけです。

このダブルスラグによる不銹鋼溶製について、酸化期と還元期に、どういう要因が一番、あるいはどういう条件が一番影響するかということについては、非常に沢山の報告が出されておりますが、とくに Union Carbide Metals Company の HILTY, Rassbach, Crafts が 1955 年に出しております報告が、不銹鋼についていろいろな示唆を得るのに、最も有効なこともご承知の通りだと思います。

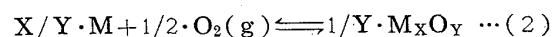
この LANGENBERG の発題は、そういうものの繰り返しではなくて、thermochemical なデータを、工業的にどういうふうに応用したかということについて論じたわけであります。

酸化期についてお話致しますと、この不銹鋼の溶解を酸化期で、つまり酸素を使うわけですが、溶鋼中の炭素とか、あるいは鉄に溶けております酸化しやすい元素、それから溶鋼の温度との間の熱力学的な関係は、経済上非常に重要な問題であります。この関係は、炉内の装入物の組成にもある程度の規定を致しますし、あるいは酸化にともなつて、温度が上昇致しますので温度にも関係し、また炉内温度というものは、ご承知のように炉の寿命に関係しますから、酸化による温度上昇にも制限がありますが、そういう制限の範囲内で、有効に酸素を使わなければならない。ですから装入物の組成に対する指針を与えますと同時に、酸素をどのように使用するかについても、ある指針を与えます。

それで酸化期のことを論じますと、第一に溶鉄中の炭素を除いて、ある炭素の濃度にするのが酸化期の第一の反応で、(1)式により表わされます。



同時にまた、ほかの金属元素 M も酸化されて鋼滓の成分となります。



これらの 2 つの反応につき活量を a , 分圧を P で表わしますと、平衡定数 K は

$$K_1 = P_{CO} / a_C P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

$$K_2 = a_{M_X O_Y}^{1/Y} / a_M^{X/Y} P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

となります。

ご承知のように、活量は、活量係数 f とその元素の濃度 [% j] の積で表わされるわけですから、(3)式、(4)式は、(5)式、(6)式となります。

$$K_1 = P_{CO} / [\% C] f_C P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

$$K_2 = a_{(M_X O_Y)}^{1/Y} / [\% M]^{X/Y} f_M^{X/Y} P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

(1)式と(2)式の反応を見ますと、高温で純粋な酸素

が溶鉄にぶつかりますので、 M_xO_y という酸化物は、一応純粋な酸化物ができるものと考えられますので、この活量 $a_{M_xO_y} \cong 1$ になります。それから、同じ炉で両反応が起りますので、(1)式と(2)式の酸素分圧 P_{O_2} は同じだと仮定できます。(1)式の反応にはご承知のように、少量の CO_2 も考えなければなりませんけれども、こういう状態におきましては、非常に少量でありますから無視して、一応 $P_{CO} = 1$ 気圧と仮定しても差支えないわけでありす。したがって、(5)式を(6)式で割りますと丁度(7)式のような一般式で表わされます。

$$[\%M]^{X/Y}/[\%C] = K_1/K_2 \cdot f_C/f_M^{X/Y} \dots (7)$$

そこでこの(7)式は(8)式のように表わすことができます。

$$\ln([\%M]^{X/Y}/[\%C]) = \ln K_1 - \ln K_2 + \ln(f_C/f_M^{X/Y}) \dots (8)$$

しかしながら

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K$$

したがって

$$\ln([\%M]^{X/Y}/[\%C]) = (\Delta F_2^\circ - \Delta F_1^\circ)/RT + \ln(f_C/f_M^{X/Y}) \dots (9)$$

あるいは

$$\begin{aligned} \ln([\%M]^{X/Y}/[\%C]) &= (\Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ)/RT \\ &+ (\Delta S_2^\circ - \Delta S_1^\circ)R + \ln(f_C^{(C)} f_C^{(M)} f_C^{(O)}) \\ &- X/Y \cdot \ln(f_M^{(M)} f_M^{(C)} f_M^{(O)}) \dots (10) \end{aligned}$$

それで今考えていますこういう不銹鋼の濃度範囲では、これらの活量係数またはその比が大体一定であると仮定いたしますと、この(10)式の右辺は温度に関係をもった定数1と、二項、三項、四項は一つにまとめられ、つまり(11)式のように定数2にまとめられるわけでありす。

$$\log([\%M]^{X/Y}/[\%C]) = (\text{Constant})_1/T + (\text{Constant})_2 \dots (11)$$

この式は炭素・クロム・温度の間の関係につきまして最初に出された形でありまして、つまり(12)式は有名な HILTY らによるオリジナルな式であります。

$$\log([\%Cr]/[\%C]) = -13800/T + 8.76 \dots (12)$$

この(12)式の中には、炭素の活量におよぼす酸素だとかメタル、ここではクロムの影響だとか、それから炭素自身の影響、あるいはクロムの活量におよぼすクロム自身の、あるいは炭素や酸素の影響、こういうものが全部一体となつて、実験上決められた定数の形になつたわけでありす。ここまではよく普通の論文に見られるところでございす。この(12)式の温度 T は絶対温度で表わしてあります。もともと(12)式はニッケルを含まない。プレ

ンクロム鋼について、実験から得られた式であります。しかしながらアメリカではこの式が、ニッケルを含みす不銹鋼にも従来使われていたようでありす。

英国の RICHARDSON はニッケルが高いと炭素の活量が増加するということを推測しておりましたが、その後 CHIPMAN らの実験や、的場先生と万谷・後藤博士らの研究によりまして、結果が出ております。ニッケルは炭素の活量を増加するわけでありす。

それで LANGENBERG らは、ニッケルを含む不銹鋼の場合にも従来通りに(12)式が使えるかどうかを、実際にいろいろな溶解実験をやつて検討しております。そのデータはスライドでたくさん示されましたが、ここに持ちあわせがございせんけれども、大急ぎで写したのを見ますと、炭素の濃度は 0.4% ぐらいのものが一つありますけれども、大部分は 0.24% ぐらいから、0.12% ないし 0.07% までさがつております。この鋼のクロムは大体 10% それからニッケルは全然含まないものから 20% まで含むものを実際に溶解し比較しております。

そこで先ほどの(12)式にこれらのクロムと炭素の値を代入しますと、温度が算出できるわけす。Table 1 の T_c というのがこの(12)式から計算した値で、 T_m というのは炭素やクロムの試料をとつた時の溶鋼の温度を実測したもので、実測値は大体 1590°C から 1640°C にわたつています。この表を見て頂いても判りますように、この(12)式から計算しました値と実測値との差は、ニッケル含量の増大に伴ないまして大きくなつています。つまり実験式から計算しました温度は、実際の鋼浴の温度より、ニッケル含量の増加とともにより高くなつています。

これがどこに原因があるかと申しますと、前にも申しましたように、(12)式には炭素の活量におよぼします酸素やクロムの影響、あるいはクロムの活量におよぼします炭素や酸素の影響というものは一体となつて含まれてあります。そこで考えられるのは異なる量でニッケルが共 Table 1. Average difference between calculated and measured temperatures for the C-Cr-Ni system.

Average [%Ni]	Average [$T_m - T_c$] (°K)		
	Eq. (12)	Eq. (13)	Eq. (15)
0	2	2	2
4.18	-4	9	13
8.47	-32	-3	5
12.36	-42	-1	12
16.51	-73	-18	0
20.27	-89	-16	2

存していることです。それでニッケルの影響を考えなければなりません。

先ほど申しましたように、炭素の活量におよぼすニッケルの影響は CHIPMAN らの値は $\log f_{\text{C}}^{(\text{Ni})} = 0.012[\% \text{Ni}]$ で、30% ぐらいまで適用できます。この値を (12) 式に加えますと (13) 式になります。

$$\log([\% \text{Cr}]/[\% \text{C}]) = -13800/T + 8.76 + 0.012[\% \text{Ni}] \dots \dots \dots (13)$$

(13) 式による温度の計算値を比較しますと、第1表に示しますように少なくともニッケル 12% ぐらいまでは非常によく一致していますが、ニッケル 12% 以上になりますとある程度の差がでてきているわけです。これはニッケルの高配合によりクロムの活量におよぼすニッケルの影響のためではないかと考えたわけでありました。このことを考慮して (10) 式を次のように書くことができます。

$$\log([\% \text{Cr}]/[\% \text{C}]) = -13800/T + 8.76 + 0.012[\% \text{Ni}] - X/Y \cdot \log f_{\text{Cr}}^{(\text{Ni})} \dots (14)$$

溶解実験データから算出した $\log([\% \text{Cr}]/[\% \text{C}])$ の値と、(13) 式から算出した値との差 $\Delta \log([\% \text{Cr}]/[\% \text{C}])$ は $-X/Y \cdot \log f_{\text{Cr}}^{(\text{Ni})}$ に相当します。この値と $[\% \text{Ni}]$ を座標にとりまると、 $[\% \text{Ni}]$ に対する勾配から Fig. 1 に示されるように $X/Y \cdot e_{\text{Cr}}^{(\text{Ni})} = -0.004$ となります。但し $e_{\text{Cr}}^{(\text{Ni})} = \partial \log f_{\text{Cr}}^{(\text{Ni})} / \partial [\% \text{Ni}]$ 。Fig. 1 は非常にバラついておりますけれども LANGENBERG が必要だったのは 12% から 20% のところですから、この辺を重視しますと一応こういう勾配になり、 -0.004 という値になります。HILTY らはクロムの酸化物の研究の中で大体この値が -0.005 という値を提出しております。

従つて (14) 式は次のようになります。

$$\log([\% \text{Cr}]/[\% \text{C}]) = -13800/T + 8.76 + 0.016[\% \text{Ni}] \dots \dots \dots (15)$$

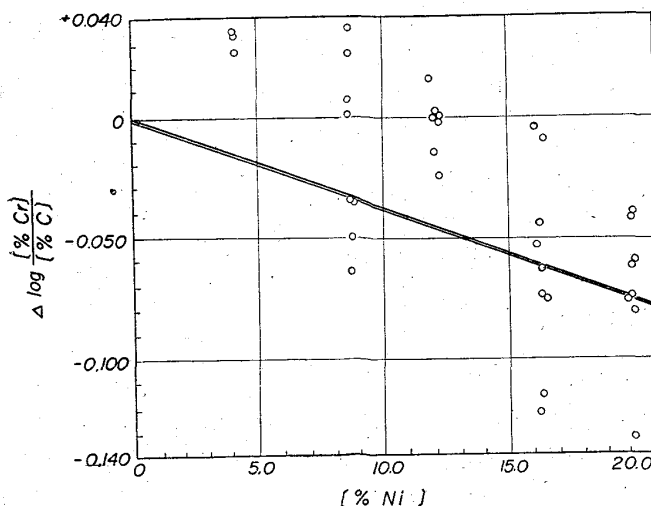


Fig. 1. Relation between $\log f_{\text{Cr}}^{(\text{Ni})}$ and $[\% \text{Ni}]$.

(15) 式による温度の計算値と実測値を比較しますと Table 1 のようになります。(15) 式の方がかえつて 12% 以下のところは差が多少大きくなつたところもありますが、16~20% のところではこの差が小さくなつております。一応これで満足することにいたします。

つぎにニッケルの増加によりまして温度が変つていきますので、ニッケル 1% 増加に伴う温度の補正ができるわけでありまして、つまりニッケル 1% 添加されることによりまして、この実験範囲の温度では大体 4.21° の温度上昇がありますので、これにニッケルの濃度を入れますと (16) 式が得られます。これが後に申しますコントロールに使われるわけでありまして。

$$\log([\% \text{Cr}]/[\% \text{C}]) = -13800/(T + 4.21[\% \text{Ni}]) + 8.76 \dots \dots \dots (16)$$

以上は HILTY らがやりましたニッケルを含まない不銹鋼の溶解から提出されたオリジナルワークの値を、実際ニッケルを含む不銹鋼につきいくつかの試験溶解をいたしまして、補正して温度を適確に推定できるということを示しているわけです。

そこで LANGENBERG は同様な実験を Mn-C 系、さらにニッケルを入れた Mn-Ni-C 系について温度との関係を明かにしています。これは先ほど申しましたようにアメリカでは 200 台のシリーズの不銹鋼にあたるわけでありまして、酸化期にマンガンが炭素と一所に酸化されます。

実験室でマグネシア坩堝を用い、試料 15kg を高周波炉でときます。溶解試料は電解鉄、マンガン、ニッケル、それに黒鉛を使つております。それで炭素含量を大体 1% まで、マンガン含量を 12% までにしまして、いろいろな炭素含量とマンガン含量を組み合わせまして一連の溶解をしております。次にマンガンと炭素の組合わせを適当にえらびまして、ニッケル含量を 6% までいろいろ変化した場合の他の一連の溶解をしております。温度は Pt-Pt10%Rh 熱電対で測りましたので、その精度は $\pm 7^\circ \text{C}$ 。各溶解方法は装入物を溶融し、温度を大体 30min 一定に保持し、この 30min 間にスラグ-メタル間の平衡が達したものとして、次に酸素を 3"/8 径の石英管を通じて、大体 4 psi の圧力で約 10sec 間吹きこんでやります。そうしますと溶鋼の温度は酸化によつて上昇しますが、少なくとも 15min 間は上昇したままの温度に保持できると申しております。そのためには 15min の間に、2 min 毎に温度を測定して高周波誘導加熱用の電力を少し調整することによつて、少なくとも 15min 間は一定温度に保つています。その間に温度を計ると同時に、アスピレータを使いまして溶鋼を石英管中に吸上げ、分析試料と

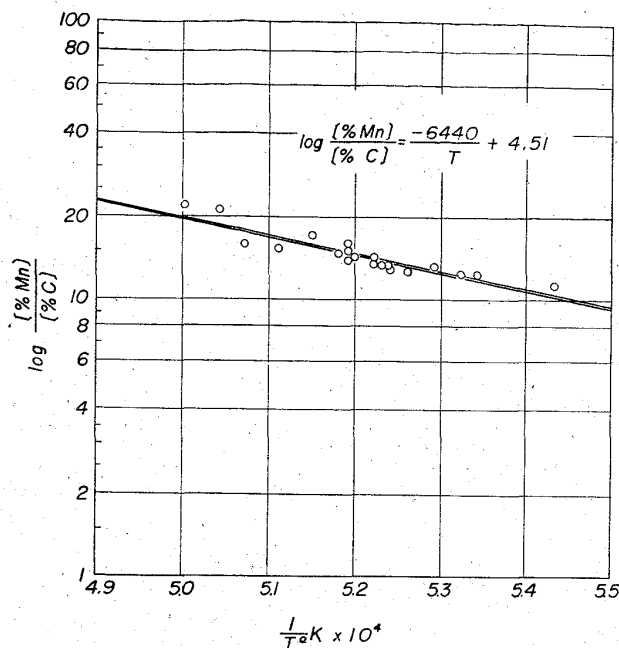


Fig. 2. Relation between $\log [\% \text{Mn}]/[\% \text{C}]$ and $1/T$ for the C-Mn system.

し、炭素、マンガン、ニッケルの含有量を定量しているわけでありす。Fig. 2は MnO が酸化物として生成する Mn-C 系の結果を示しております。温度は 1590°C から 1650°C ぐらいの範囲であります。それで(11)式にしたがつて誘導して得ましたものが(17)式であります。

$$\log ([\% \text{Mn}]/[\% \text{C}]) = -6440/T + 4.51 \dots (17)$$

実際に温度を測定しておりますので、今度は炭素含量とマンガン含量を定量して、この(17)式から算出した温度と実測値とを、先ほどと同じように示しています。これは私のノートによりますと、試料を少なくとも3回とっておりますので、その平均を比較しましても、大体 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ から $\pm 7^{\circ}\text{C}$ 、 0°C というのがありますし、Fig. 2のように非常にきれいにカーブにつております。したがってニッケルを含まない場合は、先ほどの(17)式で十分なわけす。2番目のシリーズとして、ニッケルが入った場合はどうなるかということと同じように実験しております。

Table 2にマンガン含量と炭素含量を(17)式に代入して算出した温度と、実測した温度との差を示しています

Table 2. Average difference between calculated and measured temperatures for the C-Mn-Ni system.

Average [%Ni]	Average $[T_m - T_c] (^{\circ}\text{K})$	
	Eq. (17)	Eq. (18)
2.16	-19	-4
3.94	-28	+1
6.18	-38	+3

す。この場合ニッケルが含まれていますので、この差もニッケルの高配合につれ増大しています。

この場合も炭素の活量におよぼしますニッケルの影響を考えて、前と同じように $\log f_{\text{C}}^{(\text{Ni})} = 0.012[\% \text{Ni}]$ を入れて補正致しますと(18)式になり、(18)式によつて計算いたしますと、Table 2に示す程度になります。

$$\log ([\% \text{Mn}]/[\% \text{C}]) = -6440/T$$

$$+ 4.51 + 0.012[\% \text{Ni}] \dots \dots \dots (18)$$

ここでもニッケル1%添加によつて温度が上昇しておりますから、その温度の影響をまとめますと、(19)式になるわけでありす。

$$\log ([\% \text{Mn}]/[\% \text{C}]) = -6440/$$

$$(T + 6.82[\% \text{Ni}]) + 4.51 \dots \dots \dots (19)$$

マンガンを含む系をやりますと、気がつかれることでありますが、マンガンは蒸発しやすいのであります。さらにマンガンの活量におよぼすニッケルの影響 $f_{\text{Mn}}^{(\text{Ni})}$ も考えなければなりません。しかし $f_{\text{Mn}}^{(\text{Ni})}$ は信頼できる値がありませんし、またマンガンの蒸発もありますので、(18)式、(19)式は(15)式、(16)式(17)式と同じ精度は期待できないのであります。溶鋼中のマンガン含量が減少する機構はこの種の不銹鋼溶製上重要なことであります。この機構は正確に把握できていませんが、それにもかかわらず、この種の15kgの溶解実験で、この程度の再現性のよい結果が得られるということは、注目に値すると思います。

アメリカで200台で表わしている不銹鋼の溶解では、マンガンの歩留りが問題になりますので、マンガンの回収にはスラグの塩基度が2.5以上必要ですが、このような高塩基性のスラグは多くの欠点があります。高マンガンのスクラップをどこで装入するかということは大事なことで、これは実際おやりになつた方はご承知だと思いますけれども、酸化が終つたところで、冷却剤として添加すると最も有効に利用できます。これはスラグが極端に塩基性ではなくともマンガンのlossが少ないからであります。

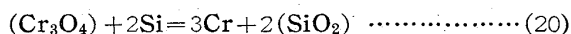
次に還元期および仕上げ期にうつりますが、この不銹鋼の溶解の還元期と仕上げ期には、2つのタイプのスラグ・メタル系が存在しますことは先程申しました。

第1は、酸化期にできましたスラグを還元して、有効なメタルを回収をしなければならない。還元にはシリコンとか鉄・シリコン・クロム・合金などを加えますが、この還元剤添加後の、除滓まで、あるいは取鍋にとつて再び炉にかえすまでのスラグ・メタル系と、それから第2は出鋼までの仕上げ期に存在する、スラグ・メタル系

の2つに分けられます。スラグ中にクロムが沢山入っているわけですが、それを回収しなければならぬ。このクロムのスラグ・メタル分配平衡以外は、不銹鋼のこういう溶解に利用できるような、基礎的な実験研究は、ほとんどされておりません。そこで、いろいろな工夫をしなければならぬわけでありす。酸化期を通じて生成致しましたスラグを除滓する前に、クロムを少しでもよけいに回収するというのが、経済的にどうしても必要になるわけでありす。そのクロムの酸化物をシリコン添加によつて還元しますが、いろいろな濃度のシリコンやクロムを含む合金が加えられているようでありす。

このシリコン添加に関しては、いろいろな実験がされておりますけれども、注目すべきことは、小さなスケールの実験室的な炉で行なつても、それから大きな製産用の炉で行なつても同様で、スラグからクロムを還元します場合に、何が影響するかという要因は、温度とか、スラグの塩基度、粘性とか、それからメタルの中のクロムやあるいはシリコンの濃度、先程申しましたように、reladlingとか、特殊な機械的に攪拌してやる混合であります。そういうものが影響するわけでありすが、それではどういう形で、クロムがスラグの中に含まれているかということを知る必要があります。HILTYらは実際に不銹鋼を溶製する元素の濃度や温度範囲では、スラグ中のクロムは Cr_2O_3 より Cr_3O_4 か $\text{Fe}_x\text{Cr}_{(3-x)}\text{O}_4$ の方がより安定であるということを見出しております。

したがつて



$$K = a_{\text{Cr}}^3 a_{\text{SiO}_2}^2 / a_{\text{Si}}^2 a_{\text{Cr}_3\text{O}_4} \quad \dots\dots\dots (21)$$

さらにHILTYらはいろいろな実験をしておりますが、これは現場の実験ではなくて、純粹に実験室的に石英坩堝中でクロムの酸化物で飽和した鉄合金中のクロムとシリコンの関係をしらべています。この場合 HILTY によりますと、メタルの中に 10% 以上のクロムを含む場合には、むしろ(21)式は(22)式で表わされるという報告がございます。

$$K = [\% \text{Cr}]^3 a_{\text{SiO}_2}^2 / [\% \text{Si}]^{1.75} a_{\text{Cr}_3\text{O}_4} \quad \dots\dots\dots (22)$$

(20)式の反応は、溶鉄中のシリコンの増加と、塩基性炉では CaO による SiO_2 の中和によつて右辺に進みます。また CRAFTS らは MgO が CaO と等価に塩基度に参与することを示していますので塩基度を

$$V = \{(\% \text{CaO}) + (\% \text{MgO})\} / (\% \text{SiO}_2) \quad \dots\dots\dots (23)$$

で表わします。さらに少し飛躍がありますが、スラグ中の SiO_2 の活量が塩基度と次のような比例関係にあると仮定しています。

$$a_{\text{SiO}_2} \propto (1/V)^2 \quad \dots\dots\dots (24)$$

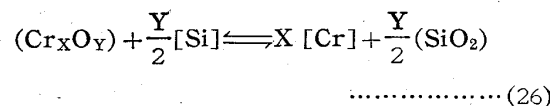
スラグ中の Cr_3O_4 の活量 $a_{\text{Cr}_3\text{O}_4}$ のパラメーターとしてスラグ中のクロムの濃度 ($\% \text{Cr}$) を考えますと、(22)式から

$$(\% \text{Cr}) \propto [\% \text{Cr}]^3 / [\% \text{Si}]^{1.75} V^4 \quad \dots\dots\dots (25)$$

(25)式は還元後にスラグ中に残るメタルをコントロールするには、塩基度が最も重要であることを示しています。次に溶鋼中のクロムの濃度が大切で、それから溶鋼中のシリコンが関係します。温度を上げれば(25)式に大きく影響します。これは温度を高くしますと、スラグの粘性は小さくなりますし、またスラグの均一性も増加しますので、還元反応は非常に進むわけす。後で申しますが、実験室の小さな炉では還元が進むのに対し、現場の大きな炉で得た値が小さな炉の結果と何故大きなへだたりがあるかと申しますと、そのスラグの均一性を欠き、攪拌が不十分なために反応が十分進まないためです。そこでアメリカでは reladling が日常作業になつていっているわけでありす。このいい例は、大きな工業用の炉で低めの温度で作業しますと限られた時間には還元が完了しません。そのままとその限られた時間では歩留りが悪い。この場合には、温度をさらに上げて機械的に攪拌してやるが必要だということは良く認められていることです。

さらにスラグ・メタル平衡に関して LANGENBERG は次の実験をしております。まず実験室的研究をして平衡にあるスラグ中の ($\% \text{Cr}$) が温度や塩基度、溶鋼中の $[\% \text{Si}]$ や $[\% \text{Cr}]$ によつて、どんな影響を受けるかということ、低炭素の不銹鋼溶製の還元期に応用できるような条件で行なつております。

スラグ中のクロムの酸化物の形にとらわれないで、Siの還元を一般式で次のように書くことができます。



(26)式の平衡定数は

$$K_1 = a_{[\text{Cr}]}^X a_{(\text{SiO}_2)}^{Y/2} / a_{(\text{Cr}_x\text{O}_y)} a_{[\text{Si}]}^{Y/2} \quad \dots\dots\dots (27)$$

ここに若し第1にこの研究をした濃度範囲を通じて、溶鉄中のクロムとシリコンの活量係数が一定である、第2にクロムの酸化物の活量係数もまた一定、第3に $\log a_{(\text{SiO}_2)}$ がスラグの塩基度と直線的に変化すると仮定しますと、スラグ中のクロムの重量百分率 ($\% \text{Cr}$) は次式で表わされます。

$$\log (\% \text{Cr}) = A + B/T + C \log [\% \text{Cr}] + D \log [\% \text{Si}] + E \log V \quad \dots\dots\dots (28)$$

そこで(28)式に必要な定数を入れるに必要なスラグ・メ

タル平衡実験を行ないました。スラグと耐火物との反応をさせて坩堝を回転させて遂行しました。炭素は0.06%に一定に保ち、クロムは11~18%, シリコンは0.10~0.80%, CaO/SiO_2 は0.3~0.9, ただし常に15%の Al_2O_3 を添加して $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ の三元系スラグを用いた。平衡温度は1530°Cから1730°Cの間で行なつた。いろいろな濃度を組み合わせて実験を行なつております。平衡には両側から近づけて行なつています。得られた結果を統計的手法で処理しますとスラグ中に平衡する $\log(\% \text{Cr})$ は(29)式のように示されます。

$$\log(\% \text{Cr}) = 4.887 - 8866/T + 0.340 \log[\% \text{Cr}] \\ - 0.178 \log[\% \text{Si}] - 1.721 \log V \dots\dots\dots (29)$$

この(29)式の右辺に必要なデータは実験で得られますので、(29)式からスラグ中のクロムの濃度が計算できるわけですが、このクロムの計算値と実際分析で得られた値とを比較しますと Fig. 3 に示すようによく一致しています。ここに使っている塩基度は0.4から0.9の間で、実際クロムの歩留りという点からは塩基度が1.0より高いものを使つておりますのに、どうしてむしろ酸性のスラグを使つたのでしょうか。その点は質問するのを忘れましたけれども、通常はご承知のように、もう少し塩基度の高いスラグを用いてやられるわけです。そこで平衡実験で(29)式を出しましたけれども、これが実際の炉で、もつと $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ みたいなスラグでなしに、普通の複雑なスラグのもとで、塩基度もさらに高いスラグのもとで、電気炉溶解作業したデータに、どの程度適用できるかということを検討するために、80tの電気炉で、Type 430の不銹鋼の溶解をしております。そしてその時に用いました仕上げ期のスラグのデータを用いてこれをチェックしております。もちろんこのスラグは工業的なものですから MgO , MnO , CaF_2 , FeO が CaO ,

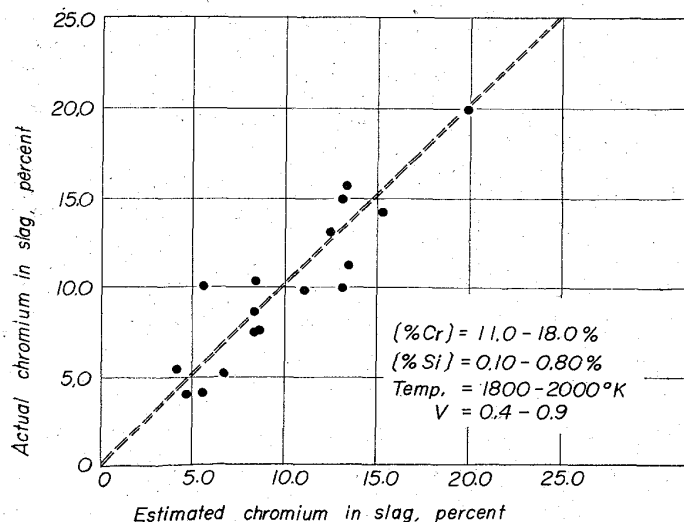


Fig. 3. Estimated and actual chromium in slag.

Table 3. Estimated versus actual chromium in tap slags for 80-ton electric-furnace heats.

Temp. (°K)	Metal		Slag		Estimated (%Cr) from Eq. (29)
	%Cr	%Si	V	%Cr	
1824	17.62	0.24	1.73	1.89	1.41
1834	16.50	0.39	1.81	1.90	1.25
1830	17.65	0.18	1.90	2.30	1.82
1806	17.50	0.38	1.68	2.98	1.23
1806	17.15	0.42	1.78	2.16	1.08
1812	17.59	0.45	1.59	3.00	1.35
1829	18.60	0.42	1.59	2.70	1.64
1817	18.62	0.50	1.48	2.30	1.59

SiO_2 , Al_2O_3 の他に含まれています。しかし塩基度の計算には MgO を(23)式のように CaO と等価にあつかいます。その時の溶鋼の組成、および出鋼温度、スラグの塩基度とスラグの化学分析で得たクロムの濃度を Table 3 に示します。スラグの濃度は(29)式からも計算されますので、スラグの分析値と比較できます。ここに(29)式で計算しました値が、この80t電気炉による実際のスラグの分析から得た($\% \text{Cr}$)より常に低くなつていきます。これは実際の炉では攪拌もあり、スラグ・メタルの相接する時間も長く、出鋼中はスラグ・メタル間の混合も起りますのでもつと平衡に近づいているように期待しましたが、なお平衡に達するに必要な充分な時間と攪拌を与えていないことを示しています。

次の段階では、今度80t炉で、実験室的平衡実験と同様な条件をそろえて、不銹鋼を溶製し、12溶解の除滓時の実測データを、前と同様な統計的手法でまとめますと次式が得られます。

$$\log(\% \text{Cr}) = 1.118 + 949/T - 0.550 \log[\% \text{Cr}] \\ - 0.154 \log[\% \text{Si}] - 0.508 \log V \dots\dots\dots (30)$$

それでこれから注意していただきたいことは、(29)式と(30)式を比較してわかりますように、スラグのクロム濃度におよぼす温度の影響と溶鋼中のクロムの傾向が明かに逆になつていくということでもあります。

溶鋼中の $[\% \text{Cr}] = 15$, $[\% \text{Si}] = 0.40$, 平均温度を1650°Cとして、(29)式と(30)式により求めたスラグ中の($\% \text{Cr}$)と塩基度の関係を Fig. 4 に示します。実際作業の値は散在していますが斜線内に入ります。これからわかる通り、実際作業の値は平衡実験の値より、はるかに上にあり、クロムの歩留りが悪くなつていきます。これがどういう所に原因するか、そしてこの差を縮めることがクロムの歩留りをよくする上に、非常に大事なことになるわけです。

それで考えられますことは、実際のものは事実こういう状態を示しているが、それでは実際に平衡からど

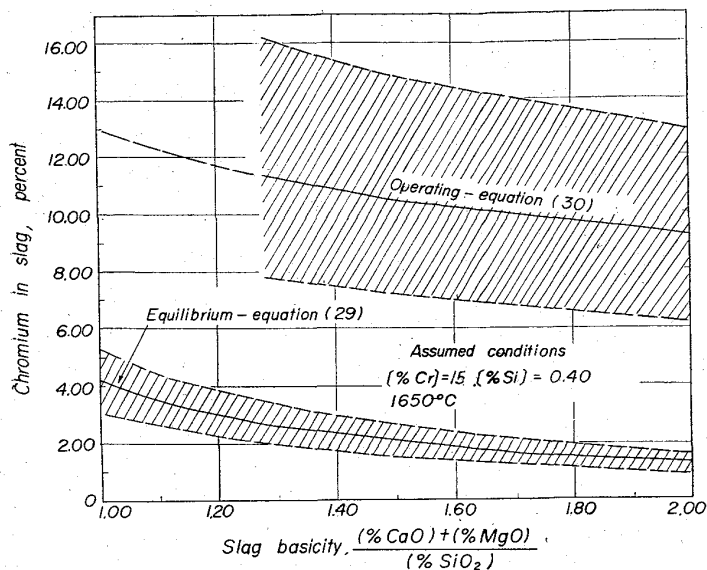


Fig. 4. Basicity and chromium in slag based on equations (29) and (30).

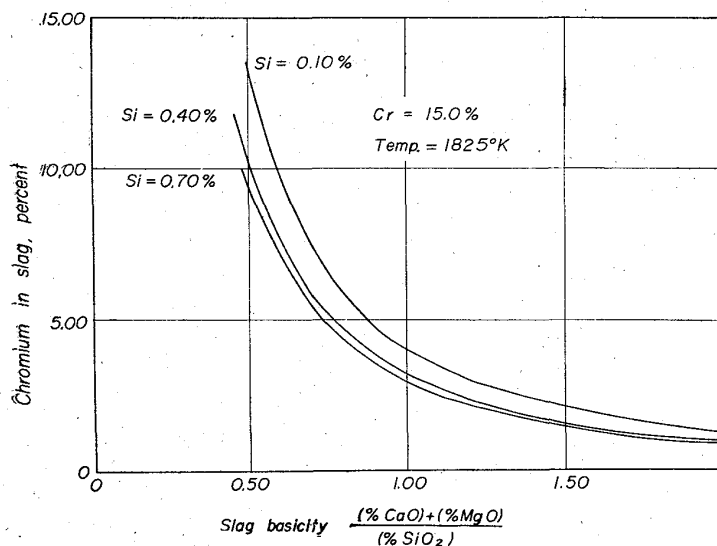


Fig. 5. Basicity and chromium in slag from equation (29).

れ位ずれているかということを推定できないかという議論もありましたけれども、これは大した実りのない、そして内容もありませんでした。ただ平衡に近づけるような方法は何か。これはスラグとメタルをよく混合することが一番大事な問題で、単に reladling だけでなく更に効果的にするためには、何か機械的混合法を考えると、もう少し平衡に近づくのではないか。そういう結論に終わったようであります。

次にクロム 15%，それから温度が 1825°K（約1550°C）で溶鋼中の [%Si] が 0.10, 0.40, 0.70 の場合のスラグ中の (%Cr) と塩基度との関係を(29)式から計算して図示すると Fig. 5 のようになります。同じ塩基度

では、メタル中のシリコンが高い方が、歩留りがよくなりますし、それから同じシリコンレベルでは、塩基度が高いほどクロムの回収はよくなり、これは普通に認められている通りであります。

ただ、あとの脱硫というようなことを考えますと、塩基度が高い方がいいわけですが、低炭素の不銹鋼をつくる場合、塩基度が1.5を越えますと、carbon pick-up の恐れがありますので、そういうことを考慮しなければなりません。

硫黄と窒素の問題が残るわけではありますが、仕上げ期に化学反応として他に興味がありますことは、溶鋼からの脱硫と、それから窒素を含む合金をどうやって加えるかということでございます。普通の不銹鋼の場合、free-machining stainless grade の数例を除いては、硫黄は割合に低いわけです。それで硫黄を除くということは重要なことですが、特に非常に脱硫をしたい場合には、これは塩基度を高めて、そして流動性のよい特別な仕上げのスラグを用いることが望ましいわけでありまして。先ほども申し上げましたように、塩基度を上げますと、スラグの流動性をよくするために温度を上げなければならない。そうしますと炉のライニングの問題があります。

それから先ほど申しました、塩基度を1.5以上に致しますと、そこに今度はカーボン・ピックアップの問題が起りますので、脱硫の問題と炭素の問題を考えねばなりません。この種の不銹鋼仕上げ期のスラグに関する硫黄の分配につきましては、参考になるような基礎的データは直接ありません。ただクロムが硫黄の活量にどういう影響をするかという、これは大体 $\log f_S^{(Cr)} = -0.019 [\%Cr]$ という値で表わせることになっております。この式はクロムが 20% 位までは成り立つということがいわれておりますので、例えば16%を

含みます溶鋼中では、硫黄の活量はクロムが全然含まれていない場合の、同じ濃度の硫黄の活量の約半分になるわけでありまして。そういう注意が必要なわけです。

窒素に関しましては、これは意識的に特に窒素を添加しないような場合にはほとんど問題にならないわけですが、合金元素として特に窒素を加えてやるというような場合、窒素はオーステナイトを安定化しますから窒素の溶解度に関するデータは非常に重要で、考慮に入れる必要があります。また窒素については、特に加えてやる合金鉄や装人物としてのスクラップが既に窒素を含んでいますので、これらの窒素が溶解過程にいかにか回収されるか。窒素の溶解度におよぼす各元素の色々な影響

について調べられておりますので、そういうものを考慮に入れてやる必要があります。それから現在窒素の溶解度に関する色々な元素の影響については、非常に沢山人から報告されております。これらの結果は、窒素を含んだ新しい不銹鋼の開発に有益であると考えられます。

時間が参りましたが、熱化学的なデーターをいくつか使用して、不銹鋼の溶解や精錬につき完全にリニア・プログラム・モデルを得ようという最近の試みについて、簡単に申し上げてみたいと思います。

そこで不銹鋼溶製に関するリニア・プログラムにつきましても、既に 1959 年に HILTY が色々報告しておりますが、そのモデルの心臓部というべきものは、これは既に HILTY や HEALY によつて明らかにされた、酸素による脱炭に関するエネルギー・バランスに基づいています。(31)式が、彼らが示した非常に単純化したエネルギー・バランスの式でございます。

$$\begin{aligned} & A(C_1 - C_2) + B(Cr_1 - Cr_2) \\ & + C(Si_1 - Si_2) + E - 70M \\ & = Cp'(T_2 - T_1) + G_0t + DV_a t \dots\dots\dots (31) \end{aligned}$$

この式の左の項は、炉の入力を表わしております。A, B, C の係数は、装入物 t 当り溶鋼中の炭素、クロム、シリコンがそれぞれ 1% 酸化します時の酸化に伴う生成熱。括弧内は濃度変化を重量百分率で表わしたものの。E は、この場合は酸素を吹入れしております間、電気的なエネルギーをどれくらいに加えたか、その量。それから係数の 70 というのは、鋼 t 当り溶融するのに必要な熱を考えているわけです。M というものが酸化期に酸素を吹入れしようとする時に、なお固体としてスクラップがどれくらい残っているか。その固体として残っている分についての係数を M と致します。

式の右側の方は同じ系の出力を表わしているわけですが、Cp' は t 当りの溶鋼のみかけの熱容量と炉の熱容量を加えたもの。それから酸化による温度変化は T₁ から T₂ に変わるわけで、この差で表わされる。その T₂ は先程説明しました数値からわかるわけです。

それから G₀ は定常状態と仮定して単位時間当り冷却水や周囲に炉から失われる熱量。t は酸素を吹込む時の全体の時間。D は空気として一緒に入ってきます窒素のある単位当りの熱容量。それから V_a は、炉内の装入物 t 当り単位時間に空気がどれだけ洩れてくるか、その量であります。Crucible Steel Company のリニアプログラム・モデルの数字的な値は、もちろん発表しないわけですが、リニアプログラムのモデルは大体物理的および化学的バランスについて、24 個の式と約 60 の変数からなっております。この 60 の変数の中約半数が

原料に関するもので、残りがスラグの重量、組成、溶鋼の重量などに関するものだと申します。

これ以上数値的なものは発表しませんが、こんな手法によつてどういう利益があるかということを広汎に調査していますが、実際の 80 t の電気炉に適用比較して、これらの式が非常に信頼性があることを示しています。そして経済的基盤で、新らしく原料を変化する時の評価に、また製造法をかえる時どんな影響があるか、それを見積ることに適用されているようであります。

また、すでに不銹鋼の 302, 304, 430, 434, 201 という鋼種は、操業に関する溶解法が確立し、プログラムによりコントロールされているようであります。

その一例をデモンストレーションとして、酸素を使つて炭酸を除く場合、もし慣習的に酸素の吹込みを中止する炭素のレベルより遙かに高いレベルで酸素の吹込みを中止しますとどれだけの材料が節約できるかということを見積ることに適用されていると Fig. 6 に示しています。

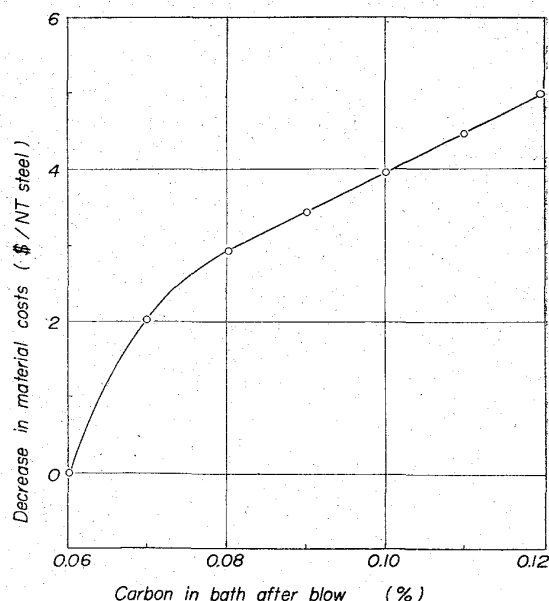


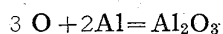
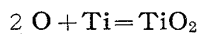
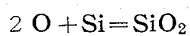
Fig. 6. Decrease in material costs.

最後に脱炭のことについて申します。脱炭は製品の質に直接影響致しますので非常に大きな問題になります。多くの論文が不銹鋼の脱炭の方法、また、この方法と鋼塊の質との関係について出されています。脱炭剤を加える時、溶鋼の酸素が低ければ低いほど、きれいな不銹鋼が得られるわけです。この脱炭剤を加える前の酸素量を知らることが大事であります。不銹鋼の酸素含有量を算出するために熱力学のモデルを考え、基礎的データを最も有効に実用に使つたのは FULTON であります。発表しましたので (1963 年 12 号の TAIME), で既にご承知と思いますが、FULTON が、いかに基礎的なデーターを

実用炉に適用されるかという良い論文を出しております。LANGENBERGがこの方法に依つていますので、大急ぎで申し上げます。

実際に実験した結果、色々なことで最後の溶鋼中の酸素というものをコントロールしたいわけですが、平衡に達しているかどうかということを、まず調べる必要があつたわけです。実際、還元末期に、仕上げの時期にどの程度還元が進んでいるか、平衡とどういう関係にあるかということを見たわけです。FULTON らが大体 304 というタイプの 16 溶解を致しまして、溶鋼中の酸素の値をとつても、非金属介在物の値をとつても、一定値に近付いて、特に最後のフェロシリコン添加の直後から出鋼までの時間と、非金属介在物または酸素の間に、明かに相互関係があることを発見したわけです。

しかしながらスラグの組成と溶鋼中の酸素の間には、あまり明かな関係は見出されませんでした。このことは溶鋼中の酸素はスラグと平衡していないが、脱酸生成物と平衡またはそれに近いと解釈できます。このためには脱酸生成物の、つまり非金属介在物の形や性質を確める必要があります。この確認は難しいことです。ブroom・メタノール法によつて分析していますが、製鋼温度における形を示しているとは限りませんが参考になります。スラグの分析の結果は SiO_2 と Al_2O_3 を含んで、純粋な酸化物ではないことが明らかでありました。従つて次に望ましいのは、酸化物の活量を知りたいわけですが、これは不明です。スラグの組成から推定する方法もありますが、スラグの分析にはいろいろ問題があります。従つて次の方法をとつています。先ず仮に純粋な酸化物が生成物として出ると仮定しますと、次式の反応生成物の酸化物の活量は 1 になります。



このそれぞれの反応においては実験室的な平衡実験値がありますので、どの程度脱酸が進んでいるかということを見ますためには、これらの平衡実験の式から、実験の温度で酸化物の活量を 1 と仮定しまして計算した溶鋼中の酸素と、真空溶融法によつて定量した値とを比較すればよいのです。その結果は、このアルミニウムによる脱酸の実測値は、平衡値から出ました酸素の値の 1/4 から半分です。ですから、酸素はアルミナとは恐らく平衡していないだろうと思われまふ。次に Ti と Si について同様の計算をしますと、これはむしろ、酸素の真空溶融法による実測値が、こういう計算値よりも遙かに高い酸素が得られておりますから、 TiO_2 、 SiO_2 はそれぞれ活

量が 1 ではないということです。そういうことを考えているわけです。

それからもう 1 つ、FULTON の実験からわかりましたことは、仕上げ期のスラグというものは、脱酸剤添加後の溶鋼中の酸素とはほとんど関係がないのです。つまりこの期のスラグというのは、メタルにとっては二義的な役割で、酸化を防いで後の脱酸とか、そういうものの反応を容易にするものと考えます。従つて酸素についてはメタルとスラグとの反応ではなくして、メタルを脱酸しますためにできます脱酸生成物とメタルとの間の平衡をとればいいのだと、こういう風に考えたわけです。

そこで、これはご承知のように、溶鋼中のチタンというのは非常に低いわけです。0.02% 以下です。スラグ中にも TiO_2 として 3% 以下です。シリコンは少なくとも 0.15% 大抵の鋼に入つております。そこで先にのべたブroom・メタノール法による介在物分析からは、ほとんどの介在物は、大体 SiO_2 と Al_2O_3 からなり、 SiO_2 が大体 20% から 80% というデータを出しておりますので、そういう点からメタルにも殆んど入つていないようなチタンを扱うよりは、シリコンとシリカを扱つた方が誤差が少ない結果が得られるわけです。安全なわけです。そこで、シリカのインクルージョンの中のシリカの活量というものを考えたわけです。それで要するにシリカの不純な、純粋なシリカではなくて不純なシリカを含んだインクルージョンを考えれば一番調整しやすいということで、(32) 式みたいな式を出しているわけです。



こういう符号は、複雑な介在物の中でいろいろな活量をもつた不純な SiO_2 、そういう意味であります。

そこで不銹鋼溶解の仕上げ期の過程で平衡酸素量は、溶鋼の組成、温度、インクルージョンの組成によつて変化するということである。

それで今申しましたように、仕上げ期のスラグの役目はあくまで炉内の雰囲気から溶鋼を保護し、実際の (32 式の) 反応が平衡に達するよう助けるものであり、従つて平衡式は (33) 式のように表わされます。

$$K = a_{\text{SiO}_2} / a_{\text{Si}} a_{\text{O}}^2 = a_{\text{SiO}_2} / f_{\text{Si}} [\% \text{Si}] f_{\text{O}}^2 [\% \text{O}]^2 \dots\dots\dots (33)$$

この式でシリコンの活量におよぼす各元素の影響は、相互作用係数として得られておりますので、鋼の組成から a_{Si} を求めることができます。次に a_{SiO_2} をきめるには FULTON らの研究論文にあるように、スラグ中の SiO_2 の活量は溶鉄中のマンガンの活量 a_{Mn} とシリコンの活量 a_{Si} の比 $a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}$ の関数で表わされます。この関数は温度によつて変わりますが、温度が 1450°C から 1650°C

の間で、こういうチャートで与えられています。同様に、 a_{SiO_2} はアルミウムの活量係数 a_{Al} と a_{Si} の比 $a_{\text{Al}}/a_{\text{Si}}$ 、チタンの活量 a_{Ti} と a_{Si} の比 $a_{\text{Ti}}/a_{\text{Si}}$ の関数で表わされます。

従つてこういう考え方から、脱酸力の弱いものから、例えば $a_{\text{Mn}}/a_{\text{Si}}$ に対する a_{SiO_2} をある温度、例えば 1600°C で求め、次に $a_{\text{Al}}/a_{\text{Si}}$ に対する a_{SiO_2} を同一温度で求め両者を加算したものに、 $a_{\text{Ti}}/a_{\text{Si}}$ に対する a_{SiO_2} の同一温度の値を加えますと、最後に、この温度における a_{SiO_2} が求められます。従つて (33) 式から、 K はわかっていますので酸素の活量 a_o が計算できます。

そこで次に、酸素の活量係数 f_o は、溶鋼の組成と相互作用係数から求められますので、溶鋼中の酸素の濃度というものが計算できるわけです。これは非常に面倒な計算であります。コンピュータを使いますと簡単に得られます。こういう風にして溶鋼中の酸素と、溶鋼中の酸素を実際に定量した値とを求めて Fig. 7 に示しますと、ほとんど真空溶融法による酸素の定量法の誤差の範囲内で一致しているわけです。こういう溶鋼中の濃度を十分知るといことが、必要以上の脱酸剤を加えないということ、きれいな鋼が得られ、歩留りが上がったということを申しております。

この他にもいろいろございましたが、要するに、不銹鋼の溶解をできるだけ合理的にするために、不銹鋼の中には 1 ポンド 12 セントから数ドルする合金元素を 12% から 30% も含んでいますので、そういうものの良塊歩留りを出来るだけ改良していくのにどう努力をしたか、その努力のあとや失敗の経路などが忌憚なく話されました。

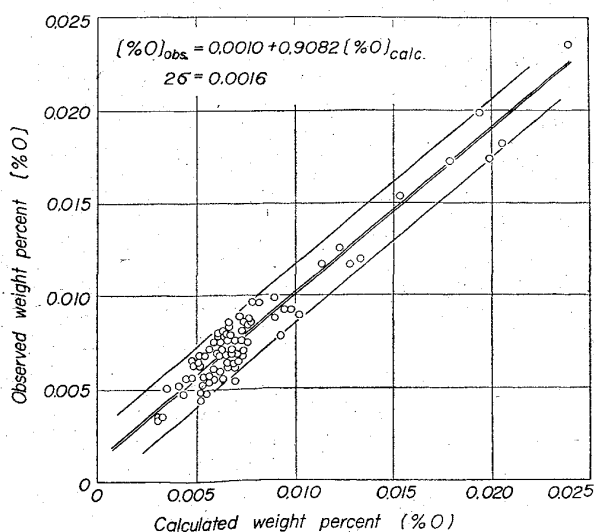


Fig. 7. Calculated weight percent, [%O]

けれども、これからもわかりますように、基礎的データをいくつか利用してありますけれども、すべてモデルを考え、そしてそのモデルに実際必要なデータを欠く場合には、小さな炉で溶解実験をやりながら、こういうものをつくっておりますけれども、実際はもつと複雑な系の基礎的実験データを欲しいということが盛んに強調されました。

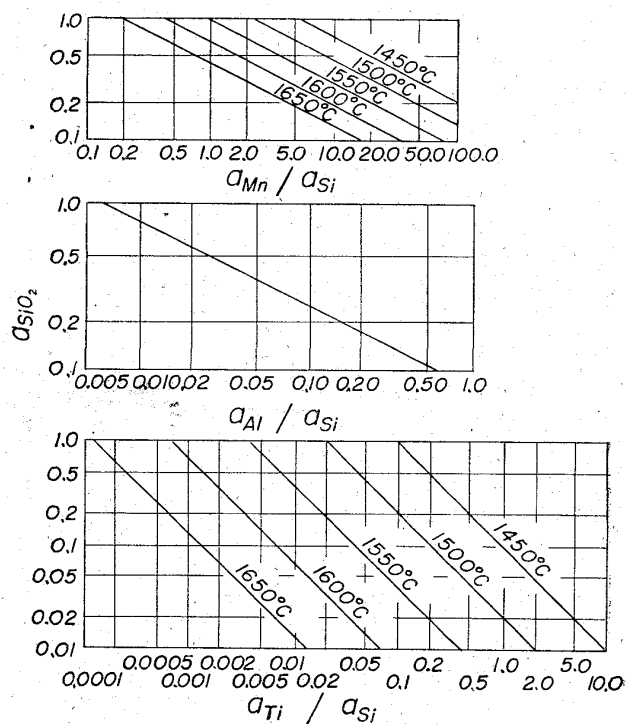


Fig. 8. Relation between the activity of SiO_2 in deoxidation product and the ratio of a_j/a_{Si} (j : Si or Al or Ti) (by R. A. WALSH, S. Rama CHANDRAR & J. C. FULTON)

今日申し上げましたことは、最適のデータではないが、とにかく得られるデータとか、必要な平衡の実験の結果を使つて、どちらかと申しますと、むしろ経験的な、コンスタントを求めたような結果になっておりますけれども、これがもつと基本的な、熱力学的なデータあるいは熱伝達とか、先程申しました物の流れ、そういうもので信頼できる実験室的な基礎データがあり安心して使えるようになれば、もつと頼りになるモデルが確立され、こういうものにも、さらに大きな発展が期待できるというのが結論であつたわけでありす。

大変長い時間をいただきまして恐縮であります。熱力学的原理の現場への応用に関する会議に出ました時のお話を、不銹鋼の溶解にしぼつて御報告させていただいたわけでありす。

私はこの前後に、6つの大学と9つの会社の研究所を

まわりましたが、特に驚威を感じましたことは、どの大学も5年振りに見学した3年前よりは、2年振りに見た今回の方が、化学冶金関係の研究設備が非常に改善されているということです。物理冶金関係の設備は5年前にすでに揃っていて今回はそれ程感じませんでした。

日本の大学の研究設備が不十分だということは戦後きまり文句のようにいわれました。しかし日本の大学の研究所にはすでにアメリカやカナダでは見られないほどの豊かな設備をもった研究所がいくつもございます。しかし私がここに強調したいのは教育にたづさわる学部の教育研究設備の貧困さであります。

3年前までは例えば先方でレコーダーに自動記録させたものを、当方では従来通り努力で対抗できる程度の設備の差であつたように思います。しかし今回感じましたことは同じ考えでより努力しても、その設備がないばかりに不正確な測定とか、質的に制限ある結果しか得られないという類の設備が驚くほど充実していたということです。

例えばスラグ・メタルの反応を研究するにも、従来の坩堝を使って溶融する方法ではスラグと坩堝の反応がメタルとスラグの反応と同時に起きて正確度を欠いたり、実験条件を非常に限定したり致します。これにレヴィティションの炉を使つてスラグとメタルを浮揚させて両反

応の研究を遂行しています。私たちが毎年文部省に申請しながら得られないものを、私がMITにいた頃学生だった連中が、2台も3台も自由に使つて研究をやっております。これはほんの一例でございます。

そういう現状をみまして、せつかく先輩の方々が築いて下さつた今までの日本の大学の研究のレベルというのが、何かこのままだと外国に抜かれてしまうというようなことを感じながら帰つて参りました。

また何といつてもアメリカの大学の者は、年はいくつになつても大学にいる限りは研究ができる。雑用などにとられる時間も少ない環境にありますので、私どもはよほど努力しないと、設備の点をぬきにしても、そのことだけでも追い越されると、そういう脅威を感じました。

教育研究用の設備の点も、私は単に1つの研究室という立場で申上げているのではなくて、これはもつと大きな観点から、教育は将来の技術や研究のにない手を育てるという意味で、大学の教育は研究と不可分のものである意味で、もつと大きな国家的立場から、日本の教育研究を使命とする工学部とか理学部というものをお考え願えたら非常にありがたいと思います。

こういうことを、こういう席でお願いするのはどうかと思いますが、一言つけ加えさせていただいて、私の講演を終わります。