

本文第8圖の實況

鋼とスラッグの迅速判定

製鋼作業の科學化をめざして

松下 幸雄

はしがき

生産工場に必要な素材の中で、鐵鋼材料の占める地位は久しい間、高級用から雑物にいたるまでを合わせて王者の觀があつた。最近のこれに対する再検討、もしくは代替の問題はともかくとして、あるきまつた材料を正しく使うことが忘れてならない不變の眞理である。すなわち規定の素材を正しく熱処理して使用するということになる。このためには、例えば C 0.3% と銘打つてあつても、異材混入の恐れがないか、或は有害な特殊元素の% はどの位かなどの判定をまつさきにつけておかないと大變な失敗をひきおこす。これに對して種々の迅速判定法が實施されており、同時に製品の検査にも新しい有能な諸法が頭をもたげている。冶金技術者の作るものは大變きびしい調べにさらされているわけで、こうなるとわれわれとしては一步さかのぼつて、鐵鋼素材の「メルト」の状態に歸らねばならなくなる。「生れ」の思いもはいくら處理しても「育たない」のがわれわれの常識になつているから。この稿では鉄鐵を鋼に変える製鋼の操作を中心にこの「メルト」の良否を判定する諸方法にふれたい。

熔鋼の迅速判定

これは平爐、電弧爐或は轉爐等で製鋼中に一體鋼の成分はどうなつているかを早く知るのである。まず C, Si および Mn の三元素が規格におさまるようになったかどうかを知りたい。きまつた短時間内に機械にそれらの推移をおさえないと、いわゆる過酸化といつて酸素の大變多い使いものにならぬ鋼になる。うまく成分の調整が取れない時でも何時間もじつくり構えることはできないのである。この際スラッグを調節して P, S のような不純物を < 0.03% 位におさえることはもちろん必要であるが、特殊元素を添加するような鋼では Si, Mn, Ni, Cr, W, Mo 或は Al 等も急いで適確に知らねばならない。この方法を逐次書いてみる。

(1) 迅速化學分析 これは普通の精密な化學分析の精度を多少ぎせいにし、大體の order を 5~10 分内に求めようとするもので、もつぱら現場で應用されている。しかし何といつても迂遠な方法には違いない。

(2) 呈色反應による分析 これは前に述べた鋼種の判定に好都合であつて、荒木氏(神戸製鋼所)が系統的に

研究され、Ni, Cr, Mo, Mn, Si, Cu, W, V, Co および Al について發表している。試料をやすり又は炭化タングステン系チップで 100 mg 位割り取り、酸や王水に溶解して磁製反應皿に移しさまざまな試薬の点滴反應で着色の状態から定性乃至定量するもので大變簡便である。製鋼中の試料にも用いられよう。

(3) 發光分光分析 これは特にくしくは觸れないが比較的新しい分野で、實驗室からまだ餘り進出してない。従つて鋼材の成分分析や、成分偏析の判定には有効だが、まだ現場で湯の状況を「コントロール」するまでには到つていない。

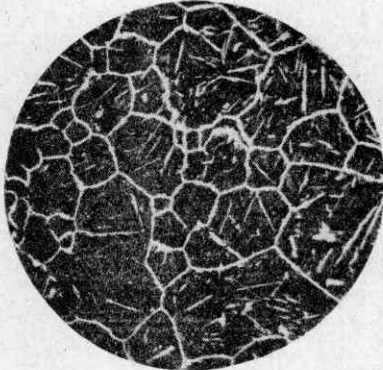
(4) その他の方法 いろいろのものがあると思うが、氣のついたものをあげると遠心管を改良した遠心比重計による Si 分析を當所、武藤助教が研究された。この外物理的な分析法が數多くあるが迅速分析の域には達していない。最近アメリカから輸入されたものにカーボメーターがある。これは C% 對磁束のつよさの關係から、C% を推定するもので、現在製鋼工場の爐前にセットして使われている。第3元素の影響のため必ずしもフラックスが C% に直結しないこととか、その他のトラブルのためまだ充分生かされてはいない。

(5) 溶鋼中の酸素分析 ここでわれわれは酸を犬にしてこの課題に入りたい。成分分析はもちろん重要なことであり、分析技術者や化學、物理學の知識に期待するところが大きい。鋼の中のガスに特に神經質になつていただきたい。凝固鋼の O_2 , H_2 , N_2 分析は大變むつかしい煩雜な操作を要するが、随分精密な分析ができる。しかし製鍊中に O_2 がどの位ふくまれているかはどうしたら見當がつくだろう。 O_2 が 0.03% を上廻りすぎると一般に鋼の結晶粒には粗大なものが多くなり、混粒鋼の原因になるといわれている。第1圖に示す整粒の健全なものにくらべて、第2圖のように全く不揃いになる。この O_2 の分析を少し考えてみる。

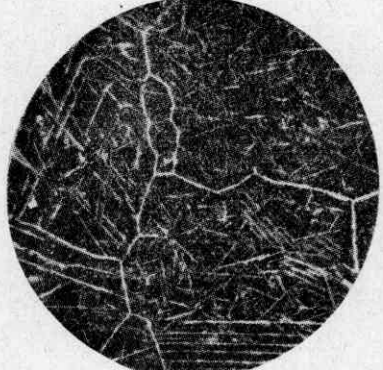
(a) 簡便法 たとえば汲み取つて凝固後の表面状況から判定したり、Al を加えて Al_2O_3 として酸素を求めると。

(b) 酸素ガス電極を用いる方法 これは熔融スラッグのイオン性を利用して、 \ominus 溶鐵—溶融 Ag | 溶融スラッグ | 溶融 $Ag-O_2$ or H_2 \oplus の形の可逆電池をつくり、

この起電力の値が溶鐵中の O_2 のますとともにゆるやかに上昇し、たとえば $O_2=0.0000\% \sim 0.0650\%$ に従つて、 $0\text{ mV} \sim 160\text{ mV}$ と一定の關係を示すというのである。新扶桑金屬大申氏の研究によるもので、將來現場的に應用される計畫と聞いている。



第 1 圖 整粒鋼の一例 $\times 20$
(日本鋼管技研提供)



第 2 圖 混粒鋼の一例 $\times 20$
(日本鋼管技研提供)

(c) 多數の溶解例の統計的整理による方法 これは分析のわずらわしい O_2 を別の比較的容易にきめられる若干の變數の函數として表わしておき、數式或は圖表計算で O_2 を知ろうとするものである。アメリカで極めて數多くの溶解実績から下式のような計算式を誘導しており、東北大の場教授や三本木教授が紹介しておられる。

$$[\text{FeO}] = \{0.0124/[\text{C}] + 0.060\} \dots \dots \dots (1)$$

$$[\text{FeO}] = \{0.0092/[\text{C}] + 0.115\} \dots \dots \dots (2)$$

$$[\text{O}_2] = \left\{ \frac{d}{dt} [\text{C}] + 0.005 \right\} / 1.9 [\text{C}] \dots \dots \dots (3)$$

$$[\text{FeO}] = (\sum \text{FeO}) / 107, (\sum \text{FeO}) = (\text{FeO}) + 1.35(\text{Fe}_2\text{O}_3) \dots \dots \dots (4)$$

$$[\text{FeO}] = (\text{FeO}) / 77 \dots \dots \dots (5)$$

$$[\text{FeO}] = \{f/[\text{C}] + g(\sum \text{FeO}) + h\} \dots \dots \dots (6)$$

ここに $[\text{FeO}]$ は溶鋼中の酸素の假設的な形を示し、 $[\text{C}]$ 、 (C) 内は溶鋼およびスラグ中の成分である。

(3) 式の $\frac{d}{dt} [\text{C}]$ は脱炭速度、 $[\text{C}]$ はその時の $\text{C}\%$ である。(6) 式の f, g, h は $[\text{C}] = 0.02 \sim 0.31\%$ に對して、

$R = (\text{CaO}) / \{(\text{SiO}_2) + 0.634 (\text{P}_2\text{O}_5)\}$ の或る範圍内できまつた數である。この R はスラグの鹽基度を意味しているが、これについては再びふれよう。この (c) 項は後に溶滓の判定に關連して今一度立戻る。この外 H_2, N_2 についても、殊に特殊鋼に對しては重要な意義を持つてゐるが、くわしくは述べない。

溶滓の迅速判定

今まで溶鋼を中心に話を進めたが、それを包んで界面の反應によつて鋼の不純物やガスを除くスラグについても、全く同様主要な $\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{FeO}, \text{MnO}$ 等の成分分析が必要である。これにも迅速化學分析、分光分析、X線分析等が主體をなしている。たとえば CaO は決して遊離した分子として働くのではなく、珪酸鹽として固定した Ca^{++} は化學反應にあずからないと考えているから、殘餘の「フリー」な CaO が知れば好都合で、このため試料を採取して急冷したもの Debye-Scherrer リングを直ぐフォトメーターに掛けて遊離 CaO を定量することがイギリスで試みられ、 $5 \sim 10$ 分を要するのみであるといつてゐる。X線撮影技術の向上によつてますます開拓される分野である。しかしながら、各成分を單獨に求めても餘り意味ないのであつて、それ等の總合された鹽基度の方がより大切である。すなわちスラグの成分には、 $\text{CaO}, \text{FeO}, \text{MnO}, \text{MgO}$ 等の鹽基、 $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の酸、および両性と見られる Al_2O_3 等があるが、それ等が全體としてどのような鹽基のつよさ、或は酸のつよさをもつかを知らねばならない。俗には CaO/SiO_2 や前記 R 等を慣用しているが、その本質にメスを加えたものではない。しかし暫くこの問題は後にゆづつて、この CaO/SiO_2 は確かに經驗上有效であり、製鍊中にこの値を調節していわゆる『スラグ・コントロール』を行う。この迅速な判定を本稿の主要ポイントとしても決して行き過ぎでないほど重要な因子となつてゐる。

(a) **パンケーキの肉眼検査** もつとも單純な判定法であるが、溶滓を杓子に汲み取つて型に流し込み、固まつたスラグの色、模様、形態、光澤、破面狀況等を調べて經驗的に、各自の工場特有な判定に従う。これは裝入物や溶劑の相違がかなり効くので普遍的なものでない。

(b) **スラグ粉末の色による方法** これは CaO/SiO_2 比が $2:1$ 前後で暗褐色から非常に明るい褐色に變わる點を利用して、ある標準色試料とくらべることが試みられた。筆者も本誌 (2(1950)7, 29) に發表したように、ブロック又は粉末について Taylor 反射計によつて表面反射率を測つてやや定量的に扱つた。

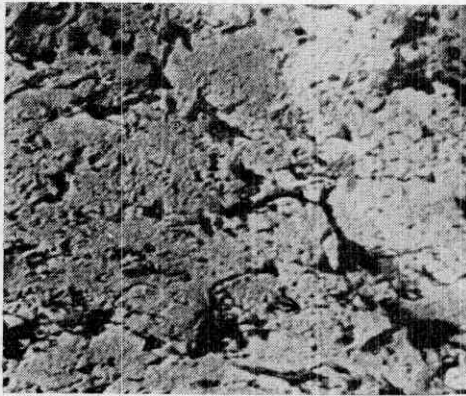
(c) **粘度測定** 簡単な粘度計によつて、溶滓の流れの良否から判定するものである。

(d) **比重と組成の關係を利用する方法** ガラスの比重がその組成に對して加算性の關係にあることがよく知ら

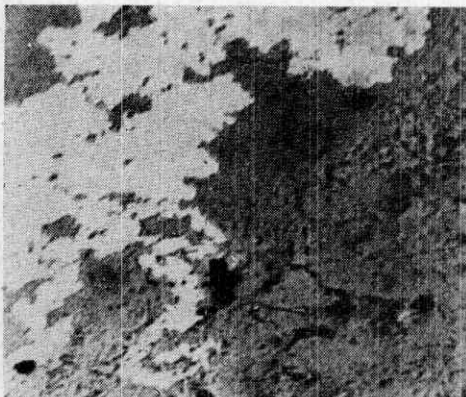
れているが、スラッグ粉末についてもこの傾向がある。筆者も多少試みたが餘り敏感ではない。

(e) 岩石學的試験 これはスラッグの薄片(プレパラート)を作製して、鏡物顯微鏡や偏光顯微鏡によつて組織を調べる。

(f) 反射顯微鏡を用いる方法 前項では薄片を作るのにかなり手間が取れるので、小片を研磨してそのままか或は僅かに腐蝕して反射法で組織を見る。或は鋼にも應用しているが、試薬で着色組織を出すこともできる。従つて金屬顯微鏡がそのまま利用できる長所がある。芥川助教授(東大工學部)や新持氏(日立製作所安來工場)等が廣く研究しておられ、CaO/SiO₂が1.5~3.3と變るにつれ、針狀結晶(CaO·RO·SiO₂、ここにはRはMn, Fe, Mg及びCa等を表わす)から2CaO·SiO₂晶、更に3CaO·SiO₂晶への變移から判別可能である。この外迅速法には向かないが、この方法を掘り下げるために電子顯微鏡によつて組織をくわしく調べる事ができるが、東大綜合試験所で撮つていただいた一例を第3、4圖に示した。



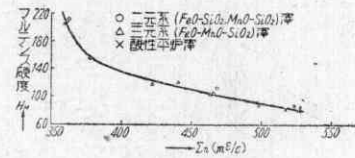
第3圖 スラッグの電子顯微鏡寫眞(轉爐滓)×10,000



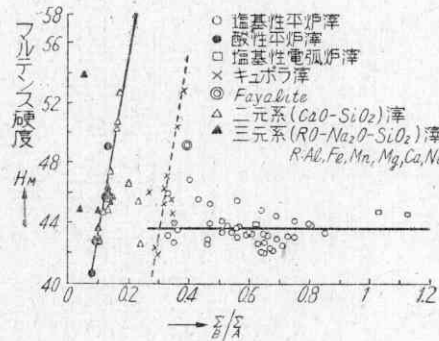
第4圖 スラッグの電子顯微鏡寫眞(溶鐵爐滓)×10,000

(g) スラッグ處理溶液の物理的、化學的試験 これはアメリカにおいて多くの研究があり、CaO/SiO₂比の簡易判定のため、スラッグを酸で處理して水溶液とし、その水素イオン濃度 pH や電導度を測るとおおよそCaO/SiO₂が知れるというわけである。

(h) スラッグ小片の硬度 これについては本誌に若干筆者も發表した。⁽¹⁾ この硬さには金屬材料のようにブリネルやビッカース、ロックウエル式は適用されないから、マルテンス硬度で表面引掻硬度を測る。一方スラッグをイオン性結晶として扱ひ構造論的に鹽基度を研究して、 $\sum n(m\epsilon/c)$ 又は $\frac{\sum_B n(m\epsilon/c)}{\sum_A n(m\epsilon/c)}$ を求める。このねらいは單に CaO/SiO₂ や R でなく、スラッグの全成分の受持つ「パート」を織りこむことにあつて、これを計算するには、まず構成單位としての Ca⁺⁺, Fe⁺⁺, Mn⁺⁺ や SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻, AlO₃³⁻ の濃度比率をきわめた上で、酸化物のモル分率 n, 結合エネルギー ε, 金屬原子の O 原子に對する相對數 m および O 原子の配位數 c から、 $\sum n(m\epsilon/c)$ を作り、又は鹽基のみの $\frac{\sum_B}{\sum_A}$ と酸のみの $\frac{\sum_A}{\sum_B}$ の比から $\frac{\sum_B n(m\epsilon/c)}{\sum_A n(m\epsilon/c)}$ が求められる。これらは溶滓の酸化や還元的能力をよく説明できるので便利であり、硬度とはたとえば第5、第6、7圖のような關係がある。これからもわかるが、 \sum と $\frac{\sum}{\sum}$ は相互



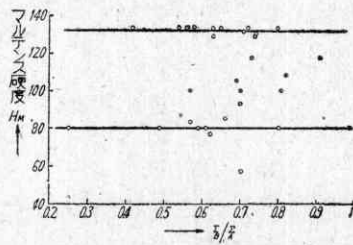
第5圖 スラッグの鹽基度と硬度の關係(その1)



第6圖 スラッグの鹽基度と硬度の關係(その2)

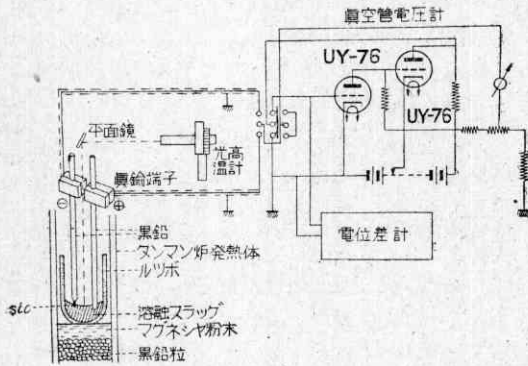
に共軌關係にあるが、いわゆる鹽基度という概念上は後者の方が直觀的に理解しやすいが、絶對量としては前者の方が構造敏感である。これらの計算はかなりわずらわしいものであるが、簡便な圖計算も可能と思われるのでスラッグの判定にも適用できよう。しかし強鹽基滓につ

いては第 6, 7 圖のように硬度と一義的には結ばれない。これはむしろスラッグのミクロ的な不均一性と硬さという量のあいまいさに原因するらしい。更に前にふれた [O₂] の統計式的變數として R の代りに \sum や $\frac{\sum B}{\sum A}$ をおき換えて本邦独自の計算式を作ることが望ましい。



第 7 圖 スラッグの鹽基度と硬度の関係(その 3)

(i) 起電力測定による方法 筆者の研究室では \ominus SiC | 溶融スラッグ | C \oplus の型の可逆電池を作り、その起電力から單純なスラッグ系について成分の活量を求めているが、⁽²⁾ これを實際の溶滓に第 8 圖のように適用してみると、鹽基性平爐滓 15 mV (1520°C)、酸性平爐



第 8 圖 溶滓の特性を判定する試験装置

滓 89 mV (1400°C), 溶鐵爐滓 39 mV (1380°C), のようにおのおのの特性が mV として表わされ、大變好都合である。このような電氣化學的な方法にはいろいろ技術的な困難も伴い、本質的なゆらぎも見逃せないが溶滓をそのまま試験するには最も望ましいものの一つであろう。

高温度の測定

さいごに是非ふれなくてはならないことは、溶鋼や溶滓更には爐内雰囲気や耐火材の温度を正確に求める必要性である。これは爐内反應の「コントロール」に爐の維持補修に極めて大切なことであり、 $\pm 5 \sim 10^\circ\text{C}$ 前後で 1550 ~ 1700°C を測らねばならない。これがいい加減では到底健全な鋼塊を作ることはできない。バスの温度を知るには Pt-Pt-Rh 熱電對、光高温計、W-Mo 又は W-Fe 熱電對をそのまま浸漬するか保護管に包む型等が用いられる外、Blow pipe といつて壓縮空氣でバス内に空洞を作つてこの内腔を輻射高温計で測るか或は單に光高温計でのぞいて見るなどの方法もあり、この外「テスト・バー」を使う簡便法もある。いずれにしてもはなはだしく消耗を伴う高價なものから簡便安價で且つ精度も充分な方法に研究が向けられ、常温や低温度の精密測定に見られない苦勞がつきまどつている。

むすび

以上に述べたことは大變雑ばくな展望で、深く問題をつきつめていないが、鐵鋼の製鍊は冶金技術者ばかりのつとめでなく、むしろ鐵鋼材料を消費する全部の技術者の課題であることを強調して、熱精算の問題に計器の試作に化學反應の物理化學的解析にちえを絞つていただいで、もつと科學的に作業を進め、貧弱な原材料から少しでも立派な鋼のできることを希望して筆をおく。

文 献

- (1) 本誌 1, 2, p. 11 (1949) 2, 3, p. 12 (1950) 2, 4, p. 51 (1950)
- (2) 本誌 1, 3, p. 15 (1949) 2, 1, p. 25 (1950) 2, 3, p. 24 (1950)

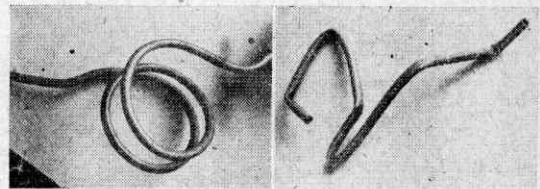
速報 22

可熔合金の新用途

河村正彌・古川 浩

薄肉の管をナマさずに曲げる時は當然屈傷や龜裂皺等が生ずる。従來は樹脂、タール、砂、鉛などを管内につめてその補強に用いてきたが砂や樹脂ではその曲げ得る曲率におのずから限度があり、曲げた後で内部の充填物を完全に取り出すことも困難が伴う結果、彎曲部にはこれら異物の微量が附着して使用に際し支障をきたす原因となることが多い。又鉛をつめると剛體の棒として相當な曲率まで自由に曲げることができるが、鉛の熔融點は比較的高いためにこれを取り出す時、管の材料によつてはその物理的性質に有害な影響を與えるおそれがある。このような缺點を除くため米國では以前からベンダロイという低融點合金 (melting point 71.1°C) を使用してすこぶる満足すべき結果を得ているが、今回當研究室においても鉛 27.3, 錫 13.1, 蒼鉛 49.5 カドミウム 10.1 の比率からなる四元共晶 (凝固點 69°C 融點 70.5°C) を作成し、曲げを行う曲率や管の材質、徑などをいろいろと變えて實驗を行つた結果、銅、眞鍮、ジュラルミン、鋼、不銹鋼の管に對して、(1) 使用操作の簡單な點、(2) 同じ條件のパイプでは約 30% 大きい曲率に曲げられる等、従來使われてきた補強材にくらべて優秀な結果を得ることができた。寫眞は壁の厚さ 0.9 耗内徑も耗の全く同一な二本のアルミ製パイプでコイルを作るうとし、一方 (a) には可熔合金をつめ、他方 (b) はそのままで施工した時の結果である。前者では容易に目的が達せられ後者は數ヶ所でつぶれている。又クロームやニッケル

鍍金をした管も可熔合金を利用すればそれらがはげることなしに曲げられ、0.3 耗の薄い管壁のパイプでも徐々に力を加えて上手に曲げを行うことができた。



(a) (b)

この合金は湯流れがよいためすこし壓力をかければどんな細隙にも浸透し、施工後は加工物を湯や蒸汽の中に入れることによつて簡単に全部回収されるから何回でも繰り返して使用することができる。従つて經濟的にも採算がとれ、機械加工性も良好であるから従來細工に困難を覺えていた複雑な中空部を有する精密器具もこの合金を利用して自由に加工成形できることと思う。又常温における硬度も相當あり (Vickers 硬度 11.7) 表面に生ずる酸化被膜によつて大氣中では非常に安定であるから、可熔合金本來の用途たる消火裝置蒸汽罐の融け栓、フェーズ、木の葉や動物器管の模型製作、硝子陶磁器の接合劑、航空機用の複雑なタンクの製造等にはもちろん、今後精密治具や繊細な模様を有する物體の型取りなどに使用して大いに役立つことが期待される。なお合金の性質に関する詳細は追つて別紙に報告の豫定である。