

抄 録

2) 耐火材並に燃料及び驗熱

マグネシア煉瓦並びにクロムマグネシア煉瓦の性質 (Chesters J. H. and Lee. L. Trans. Ceram. Soc. July, 1937.) 鹽基性平爐の操業温度と天井用珪石煉瓦の融點との差が極めて小なるため従來鹽基性耐火物を天井に使用したことはあつたが殆んど失敗に終て居る。然し最近平爐天井に適當な鹽基性耐火物が得られこの問題も解決さるゝに至た。

過去數年間に互り英國及び歐洲のマグネシア煉瓦及びクロムマグネシア煉瓦の性質に著しい改良進歩が加へられスポーリング抵抗性の大なる特殊の耐火物が數多く製造される様になつた。本文は平爐天井の問題に關聯してこれら各種のマグネシア煉瓦及びクロムマグネシア煉瓦の性質を論じたものである。

マグネシア煉瓦の性質：一試験せる數種のマグネシア煉瓦の化學成分は次の如きものであり、これ等のマグネシア煉瓦及びクロムマグネシア煉瓦、珪石煉瓦に就て試験せる物理的性質は第1表に示した。

煉 瓦	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
埃太利 マグネシア A	88	4	4	4	1
" " B	87	8	2	2	1
英 國 " A	86	7	3	3	2
" " B	90	4	3	0	3

物理的性質として氣孔度の小なることは極めて必要であるとせられて居たが特殊の個所例へば電氣製鋼爐の天井の如きは氣孔度の大なる煉瓦が好成绩を示して居る。これは鋼滓が天井煉瓦に吸収されるのは毛細管現象に依るもので孔が大なるときは硝子化する面の深さは小となり熱膨張の差異に依るスポーリングの傾向が減少するためである。後壁ではこれに反して埃太利製の如き緻密な煉瓦がよい。眞比重は煉瓦焼成の程度によるのみならず鐵分含有量に依ても變化する。電氣熔融せるマグネシアは眞比重 3.58 であるが埃太利マグネシア煉瓦のそれは 3.61 である。これは熱處理の程度は遙かに少いのであるが鐵分含有量が 8% にも達するためである。

第1表 マグネシア煉瓦、クロムマグネシア煉瓦及び珪石煉瓦の性質

煉 瓦	埃太利 マグネ シアA	埃太利 マグネ シアB	英 國 マグネ シアA	英 國 マグネ シアB	歐 洲 マグネ シアA	英 國 珪石A
物理的性質						
氣 孔 率 %	16.7	19.2	26.7	25.2	26.0	26.8
假 比 重 gr/cm ³	2.96	2.92	2.62	2.65	2.90	1.70
眞 比 重	3.56	3.61	3.57	3.56	3.92	2.32
通氣率 (C.G.S.單位)	0.012	0.047	0.034	0.086	0.030	0.154
耐 壓 強 度 lbs/in ²	8,300	8,300	8,300	5,350	2,120	4,680
殘 存 收 縮 % 1,500°C 2 hrs	0.1	0.6	0.7	0.0	-0.3	0.0
荷重軟化點 50lbs/in ²						
軟化始發點°C	1,300	1,430	1,350	1,360	1,400	1,640
急速軟化點°C	1,540	1,490	1,470	1,480	1,520	1,690
軟化破壞點°C	1,620	1,590	1,525	1,550	1,705	1,690
熱膨張率 % 200°C-1,000°C	1.38	—	—	—	0.88	1.15

マグネシア煉瓦の耐壓強度は極めて大なるものであるがクロム

マグネシア煉瓦に於ては可成り小さいものもあり、このためにその使用に大きな障害となつて居るものもある。

最近マグネシア煉瓦の品質は一般に向上したけれどもその荷重軟化點は良質の珪石煉瓦に比して尙低い。ある種のクロムマグネシア煉瓦に於ては珪石煉瓦よりも荷重軟化點が高いが之れは結合劑としてフォルステライトが生成するためである。クロム鑛石に通常不純物として存在する蛇紋岩は高温に於て過剰のマグネシアと接觸してフォルステライトを生成する。荷重軟化點の高いことはクロムマグネシア煉瓦が平爐天井煉瓦として使用し得る一要素である。

殘存收縮は本試験の結果、最大 0.8% であるが、更に高温の試験に於ては收縮は尙増大し、天井煉瓦として使用するには不適當である。クロムマグネシア煉瓦は焼成中膨張することが屢あるが之れは融點の低い珪酸マグネシウムがマグネシアと反應してフォルステライトを造り、容積が増加するためである。若しこの作用が繼續するものとなれば收縮による天井崩壊の障害はなくなる譯である。天井の收縮による低下を防止することは極めて肝要であるが現在使用せられて居る珪石煉瓦には平爐天井に使用せる場合殘存收縮を受けるものがある。これはトリデーマイトよりクリストパライトへの變化が幾分起て容積を減少せしめるためである。

顯微鏡試験は前記の煉瓦より薄片を製作して行たものであるが埃太利マグネシア煉瓦Aはマグネシア粒子が圓形のペリクレーズの結晶をなして居るのが判然と見られるが埃太利マグネシア煉瓦Bはペリクレーズの結晶が結合劑として存在する珪酸鹽のために分離せられて鋼滓侵蝕を容易ならしめて居る。クロムマグネシア煉瓦は粗大なクロマイトと微細なマグネサイト及びこれを結合せる結晶性の珪酸鹽より成て居る。

マグネシア煉瓦の粒子の最大の大き及び結晶の大きは次の如くである。

マグネシア煉瓦	埃太利 A	" B	英國 A	" B
最大粒の大き(mm)	2.0	2.0	1.5	2.0
平均の結晶の大き(mm)	0.04	0.08	0.08	0.05

マグネシア煉瓦のスポーリングは熱膨張の大なるためと考へられ易いがこれのみに因るものではなく弾性率の大なることも又その原因である。従てスポーリング抵抗性の大なるマグネシア煉瓦を製造するには弾性率の變化を利用すべきである。マグネシアとその結合劑との熱膨張の相違も又考慮すべき事柄である。スポーリングを減少せしめるためにマグネシア煉瓦に少量の Al₂O₃ を添加する埃太利の特許や鹽基性鋼滓を約 10% 添加する露西亞の方法は何れもその結合劑の膨脹を加減するものである。

マグネシア煉瓦は又内面に鋼滓が飽和すれば熱膨脹の異なる二層を生じてその境界面に大なる歪を生じて破壊する。

スポーリング試験は 2cm² の大きより並煉瓦の大きに至る迄の試験片を使用し 900°C の温度に保持した Hirsch 式の電氣爐に 10 分間おいた後引出して 10 分間冷却し再び爐に入れ、此の操作を繰り反したものであるが 3"×2"×2" の試験片に就て得られた結果は次の如くである。

煉 瓦	スポーリング抵抗性 (龜裂面を生ずる迄の急熱急冷回数)
埃太利マグネシア A	5
〃 〃 B	8
英 國 〃 A	3
〃 〃 B	3
歐洲クロムマグネシア A	30+
英 國 珪 石 A (900°C)	0
〃 〃 〃 (450°C)	8

上表の如くクロムマグネシア煉瓦は極めてスポーリングに對する抵抗大きく、この點ではシヤモット煉瓦よりも優れて居る。

鋼滓侵蝕抵抗を見るために埃太利マグネシア煉瓦、Aと鹽基性鋼滓とを混合して圓錐形の錐をつくり、其の熔融點を測定せる結果は次表の如くこの混合物は他の耐火物—鋼滓混合物と異り鋼滓の熔融點以下の溫度では熔融しない。之れがマグネシア煉瓦が鋼滓侵蝕性の大なる所以であつて表面に吸収された鋼滓はマグネシアを熔して後固て空洞を塞ぎ更に鋼滓の侵蝕することを防止するのである。

埃太利マグネシア煉瓦%	0	10	20	30	40
鹽 基 性 鋼 滓 %	100	90	80	70	60
熔 融 點 °C	1,470	1,470	1,470	1,500	1,640

クロムマグネシア煉瓦の性質：— 第2表に6種のクロムマグネシア煉瓦の性質をあげた。この中最も重要なことは英國A及び歐洲Bがスポーリング抵抗性の大なること及び荷重軟化點の高いことであるがスポーリング抵抗性に就ての原因は不明である。

第2表 クロムマグネシア煉瓦の性質

煉 瓦	英國 A	英國 B	英國 C	英國 D	歐洲 A	歐洲 B
物理的性質						
氣 孔 度 %	19.4	28.7	21.6	28.4	26.0	23.6
假 比 重 gr/cm^3	3.18	2.77	3.02	2.84	2.90	2.99
眞 比 重	3.93	3.88	3.87	3.97	3.90	3.91
通氣率 (C.G.S單位)	0.020	0.110	0.038	0.175	0.030	0.145
耐 壓 強 度 lbs/in^2	3,540	1,425	4,660	2,840	2,120	3,860
殘 存 收 縮 % 1500°C 2hrs	0.0	-0.6	0.4	0.2	-0.3	-0.1
荷 重 軟 化 點						
軌 化 始 發 點 °C	1,500	1,400	1,450	1,300	1,400	1,520
急 速 軟 化 點 °C	1,640	1,540	1,560	1,350	1,520	1,590
軟 化 破 壞 點 °C	1,740	1,605	1,620	1,380	1,705	1,640
スポーリング抵抗性	30+	15	3	10	30+	5

クロムマグネシア煉瓦の品質は最も慎重に考慮すべき問題である範囲内に制限する必要があるのみならず粒子の存在状態もマグネシアは微粒子としクロマイトは粗粒としなければならぬ。

クロムマグネシア煉瓦に於て、その他と結合剤との熱膨脹の相違は可成り重大なことであるが歐洲クロムマグネシア煉瓦の熱膨脹がフォルステライトと同程度であることも又重要なことと思はれる。(T. H.)

平爐用新耐火材料 (Federico Giolitti, Metal Progress, Oct. 1937.) 歐洲に於ては主として珪石煉瓦とダイナス煉瓦が使用されて居る以前ダイナス煉瓦は主にドイツ、チエッコスロバキヤのボルツァイトからつくられたが最近はフランス、イタリー、スペインの沙岩から製造されて居り特に黑色ダイナス煉瓦がよく使用される様になつたが、此の煉瓦の製造法には種々あり CaO 1.2~2% 鐵滓 1~2% 木炭又は粉炭 1.25~1.60% である。黑色ダイナス煉瓦は多少熔融點は低いが爐の操業初めに注意すれば壽命長く良好な結果を示す。北スペインでは酸化鐵を少量含む SiO₂ 即ち瑪瑙に類似した化學成分をもつ原料から製

造した處の Agata といふ品名の新しい珪石煉瓦を出してゐる。この煉瓦の質は普通の珪石煉瓦に比べて遙かに優秀である、軟化點は 1,750°C 以上で比重は 2.35 以下熱傳導係数は普通の珪石煉瓦より低い。

歐洲ではマグネサイト煉瓦は普通 爐底 爐壁の下部 鑛滓面以下の部分等に用ひてゐる。特に焼かぬものがよい。マグネサイトクロム煉瓦は餘り歐洲では用ひて居らぬが、此の反對にクロマイト又はクロマイト・マグネサイト煉瓦が屢々用ひられる。クロマイト・マグネサイト煉瓦の新しいものではシーメンジツトといふものが出来て居り、ハグランド法で低炭素クロム鐵を造た時の熔融鑛滓から製造するものである。

原料はクロマイト マグネサイト ポーキサイトの三つである。成分は Cr₂O₃ 35%, MgO 25%, Al₂O₃ 35% である。尙この煉瓦は熔融點非常に高く 2,000°C 以上に達し酸性及び鹽基性鋼滓に極めて強い。散炭爐瓦斯で加熱して居る平爐に用ひて非常に良結果を得た。デルコン煉瓦は性質は優秀であるが稀にしか用ひぬ、それは鋼滓に對して化學的に侵され易い爲である。(K)

獨逸國民經濟に對する石炭低溫乾溜の意義 (ハー・イニエーゲル Gas und Wasserfach. 80, 1937, 168~175)

[I] 石炭低溫乾溜の基礎 褐炭の低溫乾溜は既に工業的に解決し、現に大規模に稼行されてゐるが石炭の低溫乾溜は漸く其緒に就いた所である、其原因は石炭の低溫乾溜が技術的及び經濟的に褐炭の場合と根本的に異なるによる。

褐炭の低溫乾溜に於ては含水量 50% の原料炭に對し低溫タール 6~10% 半成コークス 25~30% を生ずる。低溫ガスは熱面法 Heitzflächenverfahren (ガイセン爐) では利用されるが、一般には之を回収しても CO₂ 及び H₂S の洗滌を採算的に行ひ得ない。ベンゼンの回収に就いても略々同じ事が云へる、つまり褐炭低溫乾溜の採算は低溫タールが負擔するのであつて、半成コークスは收量が僅少で問題にならぬ。從て此場合は低溫タールの收量が可及的だて且つ價格が第1表より判る様に 70 RM/t 以上の時に經濟的に成立する。

次に石炭の低溫乾溜に於ては低溫タール略々 8%, 半成コークス 75~80%, 低溫ガス 40~140 m³ (此ガス量は乾溜熱源が低溫ガスか又は發生爐ガスかによつて異なる) を生ずる。此低溫ガスは良質であつてベンゼンの他に多量 (略々 15%) の重炭化水素を含む。此場合の採算は半成コークスが負擔し、低溫タールは從屬的である、從

第1表 低溫タールの生産費

	褐		炭		石 炭			
	洗 氣 法		熱 面 法		煉 炭 法		熱 面 法	
	kg	RM	kg	RM	kg	RM	kg	RM
1. 原料炭價額	1,000	3.00	1,000	3.00	1,000	7.70	1,000	19.00
2. 加 熱 費	130	1.00	60 ⁷³	—	164	1.26	70 ⁷³	—
3. 作 業 費	—	3.00	—	3.00	—	3.00	—	3.00
4. 資 本 償 却	—	2.00	—	2.00	—	2.00	—	2.00
以上支出合計	—	9.00	—	8.00	—	13.96	—	24.00
1. 半成コークス	298	1.85	250	1.66	365	3.50	780	14.80
2. ベ ン ゼ ン	6.6	1.19	2.8	0.50	12	2.16	10	2.00
3. ガ ソ ー ル	—	—	—	—	—	—	15	3.00
4. 低 溫 ガ ス	—	—	—	—	—	—	40	1.20
以上收入合計	—	3.04	—	2.16	—	5.66	—	21.00
5. 低溫タール原價	93.2	5.96	100	5.84	120	8.30	80	3.00
ル原價	—	64.00	—	58.40	—	69.20	—	37.50

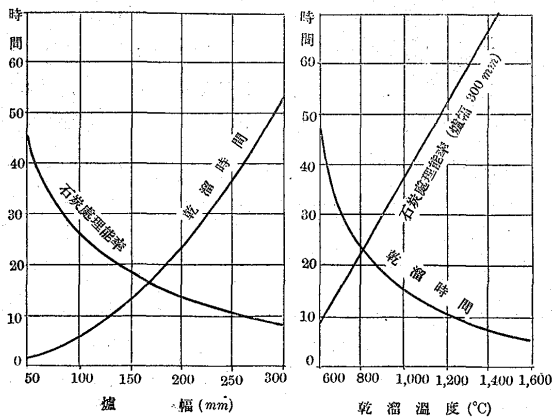
て硬質塊状の市場性のある半成コークスを原料炭の価格以下で製造し得る時にのみ経済的に成立する。つまり代用燃料たる半成コークスが代用される燃料よりも高價なる事は許されない。従て半成コークスの價額は常に原炭の價額で定まる。尙炭價が $19 RM/t$ の時は(第1表) 低溫タールは $37.50 RM/t$ となる。低溫ガスが第1表の記載よりも更に高價に處分出来る時には低溫タールのコストは更に低下する。

要するに石炭低溫乾溜の要諦は硬質塊状の市場性ある半成コークスの製産にある。石炭の特性上此の要件を實現するには次の注意が必要である。

1. 石炭は褐炭と異り $350\sim 450^{\circ}C$ に於て塑性状態を呈しその粘結性の爲に膨脹する。従てドラム中等で乾溜し自由膨脹を許す場合は多孔性の軟質コークスを生ずる(1)。故に硬質の半成コークスを得る爲には高溫乾溜に於ける如く固定せる壁間に於て乾溜せねばならぬ。

2. 爐の乾溜時間(第1圖)は温度が低い程増加し同じ温度では爐幅の二乗に比例する。高溫乾溜のチェンバー爐を低溫乾溜に應用出来ないのは爐幅が廣過ぎて時間を要し石炭處理能率の低下する爲である。又温度を高めてコツバス爐の中溫乾溜(3)の如く $750\sim 800^{\circ}C$ で乾溜する時はコークス收量が低下し且つ生成物は高溫乾溜のものに接近する。従て低溫乾溜を經濟的に行ふには爐幅 $100mm$ 以下とせられてゐる。斯の如き狭い爐幅を耐火煉瓦で築造することは困難であるから必然的に鋼材を以てせざるを得ないことになる。

第1圖 乾溜時間と乾溜温度及び爐幅の關係

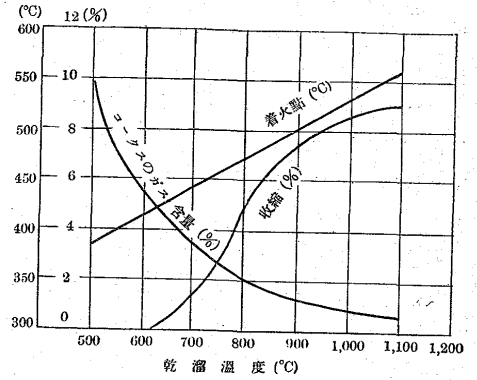


3. ザール及び上シレジヤのガス炭及びガス炭はピチューメン含有量が大なるに拘らず粘結性の弱い石炭である。之は乾溜中にピチューメンの大部分が逸出してコークス形成に與らない爲であるから此種の石炭より硬塊の半成コークスを得る爲には爐幅を極狭くして $50mm$ 以下とし乾溜速度を大にして、コークス形成に危険な區域を速かに通過せしめてピチューメンの逸出を防止する如くする。或は又此種の不粘結或は弱粘結炭には良質の粘結炭を混合するとか更に石炭を搗固する必要も起る。又爐室の全表面積に互て同時的に乾溜せねばならぬ。之は平行壁面を有する爐室に於てのみ可能であつて圓錐形爐室に於ては乾溜速度が不均一である。

4. 爐室よりコークスを排炭する問題も大切である。元來塑性状態中には石炭實質が發生ガスの壓力に依て膨脹し爐室中に充滿するが $600\sim 700^{\circ}C$ 以上に於てコークスは收縮して爐室との間が弛んで來る(第2圖)のであつて輻射熱によつて爐を加熱するコーライト法(4)に於ては圓錐形のレット中にて最高 $650\sim 700^{\circ}C$ に乾溜してコークスを充分に收縮せしめて排炭せしめる。他方循環ガスに依

る加熱方式では乾溜温度は $600^{\circ}C$ 以下であつて、此の場合圓錐爐室を用ひるクルップ・ルギ法の如き場合(5)はその爐室高が $2m$ 以下の時のみ自力排炭が可能である。又平行爐室面の爐室を用ひコークスを機械的に押出す C. T. G. 法(6)の如きものもあるが此の場合は押出機の損傷が限定條件となる。然し B. T. 法(7)の如く室爐を擴げ得るやうにすれば排炭の問題はない。

第2圖 コークスの性質に對する乾溜温度の影響



5. 洗氣式低溫乾溜法 Apülgasverfahren (8)は褐炭に於て大工業的に行はれてゐるが又石炭に對しても多方面より解決策と見做される。然し此の方法は不粘結塊炭或は煉炭に對してのみが應用可能である。蓋し粘結炭の呈する塑性状態は洗氣 Spülgas の通過を妨害するからである。又不粘結塊炭の低溫乾溜は半成コークスの硬度を問題にせぬ汽罐燃料等と關聯してのみ成立する。尙不粘結粉炭を煉炭化して乾溜する時は原料炭價に於て $2\sim 3 RM/t$ 程度の負擔増加となるが洗氣式の設備費は他法より著しく少額であるから之の不利を償ひ得る。

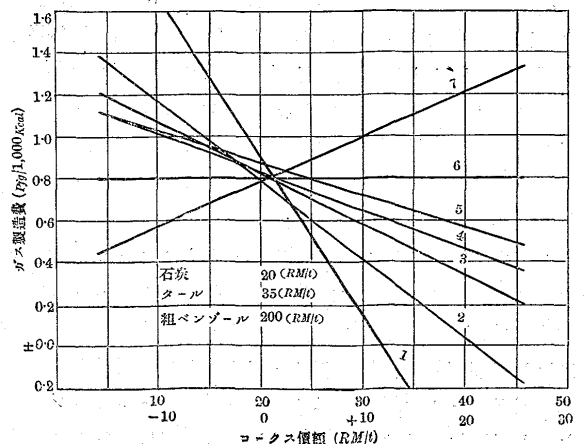
半成コークス ドラウエ教授(9)は次の如く論じてゐる。

「固體燃料の理想的性質は均一塊状で燃焼にその塊状を保持し液状成分の含有量特にタール分を含有せず、燃焼し易く灰分少く且つ難熔融性なることである。之等の要求を充す唯一のものは木炭を製司コークス及びガスコークスが之に次ぐものであるが、唯熱焼し難い事が缺點である。褐炭半成コークスは燃焼性の點で木炭に劣らな

第2表 燃料の着火温度及び發熱量

燃料	着火温度 $^{\circ}C$	發熱量 kcal/kg
木炭	250	7,800~8,000
褐炭 煉炭	300~320	4,800~5,000
褐炭半成コークス(水分5%)	150~250	5,600~6,100
石炭半成コークス	380~400	7,200~7,400
無煙炭	460	7,300~7,500
中溫コークス	450	7,000~7,300
ガスコークス	520~540	6,500~7,200
製司コークス	620~640	6,800~7,200

第3圖 ガス製造費



いが小塊状であり、且つ灰分及び水分含有量が大きである。然し最近
は低温乾溜により木炭類似の燃料を製造する問題も解決された」

褐炭半成コークスは極めて着火し易く着火點は 150~250°C (第
2 表) で従て自然發火を避ける爲に 20~30% の水分を與へてある
から發熱量も極めて低く眞發熱量は 3,800~4,800 kcal である。褐
炭煉炭は灰分量多く (20% 程度) 爲に發熱量も 5,700~6,100 kcal
程度である。高温コークスは極度に乾溜する爲却て石炭よりも發
熱量は少い。然るに石炭半成コークスはガス含有量 (水素) 大なる
爲に眞發熱量 7,100~7,500 kcal を示し而も高温コークスに比して
反應性は極めて高く着火點は 380~400°C で、即ち褐炭煉炭の 320°C
と無煙炭の 400°C の間にある。この様に石炭半成コークスはその
高發熱量、易燃乃至無煙燃焼等の特性を持つから家庭燃焼爐、中央
加熱、蒸氣罐汽車、其の他一般商工業燃料として優秀なことが實驗
的に示されてゐる。例へばモイト博士 (10) は「種々の家庭用爐に
就いて半成コークスを使用した結果は極めて良好であつた。新しい
低温乾溜装置で得た硬塊、易燃性の半成コークスは長時間持續的に
燃焼し、又迅速に多量の熱を發生し、或はクリンカーを認め得ない
完全な残渣灰分を與へた。之等の點について中央加熱汽罐で比較試
験の結果高温コークスに優ることを示した」と報告し、尙ウエルテ
ンベルグ熱經濟同盟 (10) が蒸氣罐について行つた結果も或場合には
20% の能力上昇を示してゐる。

半成コークスは又燃料以外に發生爐ガス或は水性ガスの原料とし
て工業用熱源、固定又は交通用内燃機燃料とし或は化學工業原料とし
て多方面への利用がある。その高度の反應性により装置の能力は
著しく増大する。水性ガス發生爐に於てはガス化温度を低下し得ら
れ従て $CO_2:CO$ の比をベンゼン合成の要求する 1:2 なる方向に
移動せしむることが出来る。而もガス化原料として木材、褐炭煉炭
石炭、無煙炭等を用ひる場合に反して、半成コークスを用ひた時の
廢水はタール及びフェノールを含まず都市下水管に直接排出し得
る。其の他冶金操作に於ても高價な木炭の代用として半成コークス
の意義大なるものがあり特に高爐方面への利用を無視することは出
來ない (11)。

低温タール 褐炭低温タールが約 10~11% の H_2 を含有する
に反し、石炭低温タールは 8~9% の H_2 を含有するに過ぎず、而
も酸素化合物即ちフェノール類の含量は極めて大である。このフェ
ノール含有量は石炭の揮發分含有量とともに増加し低温タール組成
の 30~50% を占める。其の低沸點部分 (200°C 迄) は爆薬及び人
造樹脂原料に利用されるが高沸點フェノールは H_2 添加に際して
 H_2 を消費してその O_2 量に相當する水を生ずる、即ち褐炭低温ター
ルの H_2 添加に於てベンゼン 1 吨につき 1,000 m^3 の H_2 を要す
るとすれば、石炭低温タールの場合は 1,500 m^3 の H_2 を必要とす。
従て水素添加原料としての價値は褐炭低温タールが 70 RM/t ならば
石炭低温タールは H_2 の價額により 50~60 RM/t となる。水素化で
得たベンゼンの特徴は芳香族物質の高含量 (40~50%) にある。故
にアンチノック性が大きで比重はベンゼン及びベンゾール間に在て
0.78~0.8 である。

オート式機關が着火し難い輕油を要求するに反し、ディーゼル
機關は着火容易なる中油を必要とする。故にウインター氏の報告
(12) の示す如く石炭低温タールのディーゼル油溜分は褐炭低温ター
ルに比して不適當で、従てディーゼル油及び潤滑油を特に目的と
する褐炭低温タールの場合と異り、石炭低温タールはベンゼンを目
的とする水素添加、或は直接加熱用として適當してゐる。加熱用油

としての低温タールの價額は 60~80 RM/t にも達する。タール蒸溜
は現在行はれてゐないが其理由はピッチ (30~40% 程度出來
る) の販路がない爲である。

低温ガス 石炭低温乾溜で生じたガスは重炭化水素及メタンを
多量に含有する結果 7,000~8,000 kcal の熱量を有する。此の重
炭化水素はリンデ法に依る深冷、加壓洗滌或は活性炭法に依てベン
ゼンと共にガスから回収し液化ガス (ガソール) として自動車用又
は都市隣接地帯へのガス原料として供給する。液化ガスを回収し
た殘餘の永久ガス部分はそのメタン含有量大なる爲に尙ほ約 6,000
kcal の熱量を有し動力用ガスとして普通の都市ガスよりも適當
してゐる。然し普通の都市ガスとしては燃焼速度が小なる爲め、其
のままでは使用出來ない。従て水性ガスを混合して燃焼速度を増大
し熱量を今日の規格に下げればよい。又比重も 0.51~0.52 を有し規
格よりも甚だ高いが此の種の混合ガスを自家用とする場合は問題と
ならぬ。

第 3 表 ガスの組成

	低温ガス 35%	分解ガス 31%	水性ガス 34%	都市ガス DVGW
CO_2	3.3	1.3	4.0	2.9
C_mH_n	4.4	1.7	—	2.0
O_2	0.2	0.3	—	0.3
CO	3.9	21.7	40.0	21.7
H_2	33.4	73.9	50.0	51.6
CH_4	51.1	—	—	17.9
N_2	3.2	1.3	6.0	3.6
總發熱量 kcal/ m^3	6,600	3,220	2,750	4,240
眞發熱量 kcal/ m^3	6,000	2,810	2,550	3,770
r kg/ m^3	0.609	0.405	0.697	0.577
比重 d	0.471	0.313	0.539	0.446

之を規格に適合した都市ガスとするにはメタンの一部分を灼熱せ
るコークス上で水蒸氣を以て分解せしめる必要がある。その際は次
の式 $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ に従て 50% のメタンを含む低温ガス
1 m^3 から約 2.5 m^3 の分解ガスを得る。若し重炭化水素を除いてな
い時は分解ガスの量は更に多くなる。今 35% の低温ガス、31%
の分解ガス、34% の水性ガスを混合すれば、獨逸ガス水道協會
(DVGW) の規格に相當する都市ガス (第 3 表) となる。此場合 1
 m^3 の都市ガスを製造する爲には $0.35 + \frac{0.31}{2.5} = 0.474 m^3$ の低温ガ
スを要し。即ち低温ガス 1 m^3 から 2.11 m^3 の都市ガスが出来る。
上記の變換反應並びに水性ガス發生に所要の半成コークス量は原料
石炭重量の 7~8% である。

此種の低温ガス工場の設備は現在設備の過半でよい。即ち低温ガ
スは先づタールを除去し次でリンデ法或は加壓洗滌法を用ひて 5~
10 氣壓に壓縮し次で冷却器に於てアンモニア及び H_2S の一部を水
に吸収分離せしめた後、ベンゼン及びガソール回収装置へ導く。
更に脱硫器を通じた後直ちに動力ガスとして使用し或は變換装置
たる水性ガス發生爐又は直立レトルトへ導いて分解せしめる。即ち約
1/4 量の低温ガスが水性ガス發生爐中の水蒸氣により或は直立レ
トルト中に於て分解され同時に水性ガスが生成する。最後に個々のガ
スを混合した後硫化水素を除去して都市ガスとして供給すればよ
い。

[II] ガス工場に對する石炭低温乾溜の意義 ガス工場に於ける
石炭低温乾溜は次の如き意義がある。

1. カス製造費の低下
2. 脂肪炭 Fettkohle 及びガス炭 Gas-
kohle よりガス燐炭 Gasflammkohle 迄原料炭の擴張可能
3. 優良な動力用ガスの生産
4. 都市隣接地方の安價なガスとして液化
ガスの供給。

1. 高温乾溜に於ては爐の加熱をリッチガスで行ふか或は發生爐ガスであるか又は添加ガスとして煙道ガス或は水性ガスを用ひるか等によつて原料炭 1t につき總發熱量 4,200kcal の都市ガスを製造し得る。之に對して低温乾溜に於ては石炭 1t より 100~300^m のガスを得る。従て低温乾溜は産氣量の點で不利であると云ふ見解が多いが、之は却てガス製造費の低減を意味するのである。第3圖はガス製造費と高温コークス價額の關係である。曲線7は水性ガス製造(總發熱量 2,700kcal)の場合でコークス價額の上昇と共にガス製造費が増加する。曲線1は都市ガス製造(産氣量 250^m/t, 總發熱量 4,200kcal, リッチガス加熱, 煙道ガス添加)の場合であつてコークス價額及びガス 1^m 當りのコークス收量が大きなる程ガス製造費を低下する。此場合ガス 1^m 當り 2.5~3.0kg の販賣用コークスが出来るとすれば、發生爐ガス加熱を行ひ煙道ガスを添加(曲線2)する場合には販賣用コークス量は 1.5kg/^m に低下し、水性ガスを添加する場合(曲線3)は 1.0kg/^m に低下する。ガス炭原料として水性ガスを添加し(曲線4)乃至はベンゾールを回収しない場合(曲線5)は産氣量は 600^m/t 以上に達し、コークス生産は供給ガス ^m 當り約 0.65kg 迄低下する。コークスの全量を水性ガスにして石炭ガスに混ざる時(曲線6)はガス製造費はコークス價額に無關係となり石炭 1kg 當り總發熱量 3,500kcal のガス 1,300^m を得る。然し此の種の二重ガス(石炭水性ガス)は都市ガスとして使用出来ない。

コークス價額は一般に炭價より上位に在る故ガス製造費は産氣量が増すとともに割高となる。第3圖は原料石炭を 20RM/t として算出したものであるが、ガス製造費を炭價とコークス價額との差額で與へる時は炭價の異なる場合にも略々適用出来る。但し實際には石炭とコークスと價額比率が一定の時石炭が安價な程ガス製造費も安くなる。今 0.7Ppf/1,000kcal (約 3.0Ppf/^m) のガスを得る爲に必要なコークス収入を第3圖より求めるとリッチガス加熱の場合には 22.70RM/t (コークスと石炭の差額は 2.70RM/t), 發生爐ガス加熱, 水性ガス添加の場合には 25.0RM/t (差額 5RM/t), ベンゾールを回収しない時は 31.0RM/t (差額 11RM/t) を必要とする。即ち高温乾溜により 3.0Ppf/t のガス(總發熱量 4,200kcal)を 20RM/t なる石炭より得んとすればコークス収入は 22.7RM/t 以上でなければならない。

然るに石炭の低温乾溜を發生爐ガス加熱で行ふ場合は第4圖より明なる如く半成コークスは 20RM/t であり。但し第4圖は 894t/24h の裝炭容量及び 200,000^m³/24h の産氣能力の場合について計算したものである。

此場合リッチガスで加熱すれば同じ裝炭容量について産氣量 1,000^m³/h となり、半成コークスの價額も(石炭を 20RM/t として) 21.6RM/t となる。之を前述の發生爐ガス加熱の場合と同一の産氣量に換算すると點線の示す如く僅かに高價となる。勿論半成コークス及び低温タールは更に高價に處分する可能性があるから高温乾溜よりも低温乾溜の方がガス發生費が安價となるのは明である。

鑛山方面に於ては低温乾溜ガスの水蒸氣による變換は無用でその

まま冶金又は動力用に用ひられる。ガス収入を僅かに 2.0RM/t (總發熱量 6,000kcal) と置くと 10RM/t の炭價に對する半成コークス價額は同額となる(第4圖, 點A)。

2. ガス製造用石炭としては従來英國産ガス炭と共に特に上シレジャのガス炭が使用されてきたのであるがガスコークスの消化難の爲にガス工場が漸次コークス工場化したためにコークス用炭就中ルール地用の脂肪炭濫掘が盛になつた、然るにガス工場で低温乾溜を採用すれば上シレジャ及ザール炭の使用が出来るのである。

3. 動力用として都市ガスを瓶詰した壓縮ガスは發熱量が低い(眞發熱量 3,500kcal)のが缺點である。之に反して低温ガスは重炭化水素を分離せる後でも尙眞發熱量 5,500~6,000kcal を有する。従て一定の壘容積にて運轉される自動車の走續距離を増加し又は一定の走續距離に必要な高壓壘の数が減少する。且つその熱能率に比して壓縮費が極めて安價である。

4. 都市近接地區のガス供給は入費の大なる導管の埋設に依て行ふより液化ガスに依る方が實際に安價である。

III. 鑛山に對する石炭低温乾溜の意義 石炭低温乾溜は鑛山方面に於て次の意義がある。

1. 粉炭問題の解決,
2. 炭種問題の解決,
3. 石炭需要増大,
4. 石炭の經濟的地位(褐炭に對する)の強化,

第4表 水素添加費(水素價額 4.0 Ppf/^m)

	褐炭	石炭	低温タール	
			褐炭	石炭
原料(t)	5.0	1.8	1.25	1.3
水素所要量(^m)	2,500	2,500	1,000	1,500
燃料費(RM)	10.00	14.40	87.50	12.00
水素費(RM)	100.00	100.00	40.00	60.00
原料費(RM)	100.00	114.40	127.50	112.00
作業費(RM)	60.00	60.00	50.00	50.00
資本償却(RM)	60.00	60.00	50.00	50.00
ベンゼン(RM/t)	230.00	234.40	227.50	212.00

1. 機械的採炭の普及と共に粉炭の生成が増加したが石炭低温乾溜は粉狀のガス炭及びガス燐炭に對する理想的煉炭化法である、

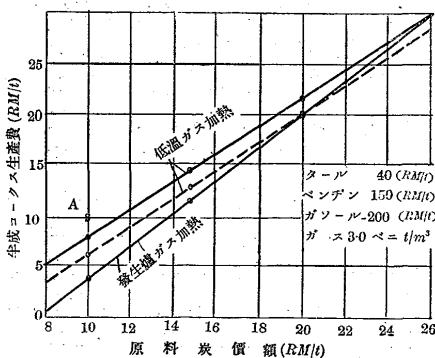
2. 石炭低温乾溜はガス及びガス燐炭の需要を増加せしめ貴重なる脂肪炭の濫掘を制限する可能性がある。

3. 石炭の低温乾溜に依て石炭中のピチューメンを回収して國家の動力源として利用し得る。石炭から之等のエネルギーを

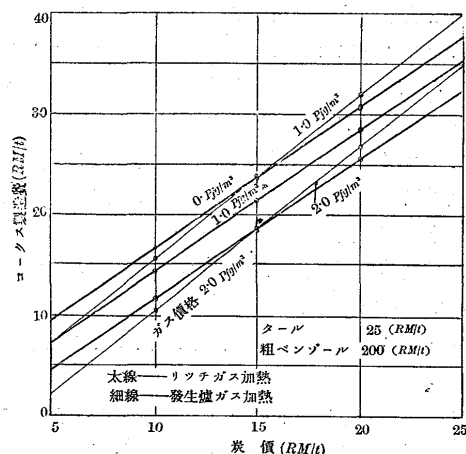
抽出したために一方に於て收率が 60~75% の間に在る半成コークスを以て石炭用途に當てるとすれば石炭の需要が増大する理である。即ち一の石炭を代用すべき半成コークスを得るには 1.3~1.7t の石炭を必要とする。

4. フィッシャー・トロプッシュユに依るベンゼン合成は高温コークスの價額が 10RM/t 以下に於てのみ褐炭に對抗し得る(水性ガスの價額から計算)(13)。10RM/t なる炭價及び 1.0Ppf/^m なるガス収入

第4圖 半成コークス生産費



第5圖 高温コークス製造費



に對して鑛山に於けるコークス生産費は約 14~15 RM/t となる (第 5 圖参照)。之に對し半成コークスでは同様の假定の下に 10 RM/t で製造し得る (第 4 圖, A 點)。即ちベンゼン合成装置と低温乾溜工場と連結して初めて石炭が褐炭に對抗し得る様になつたのである。斯の如くして 1 t の石炭に就きベンゼン 145 kg, デイゼル油 30 kg 液化ガス 25 kg, 總計約 200 kg の液體燃料を得, 同時に低温ガス 100 m³ を副生する。尙低温タールは燃料油としての直接に使用することも出来る。然しガス工場ではフィッシャー法を併用せず高價なる半成コークスを目的とすべきである。

要するに石炭低温乾溜工業は石炭の位置を獨逸燃料經濟界に於て強化したのであつて之はガス工場及び鑛山の私經濟的關係以上に國民經濟的意義を持てる。

IV. 獨逸國民經濟に對する石炭低温乾溜の意義

1. 石炭低温乾溜はその生成物を悉く利用し得る故液體燃料の人造法としては最も安價な方法である。その低温タールは特別の加工を施すことなく安價な燃料油となり, 又水素添加をすればアンチノック性ベンゼンとなる。半成コークスの價額を決定するに當り低温タールは 40 RM/t と置かれこの基礎條件の下でタールの水素添下を行ふ時は水素の價額を 3~5 Pf/g/m³ とすればベンゼンの價格は 20~22.7 Pf/g/kg となる。

2. 低温乾溜は脂肪炭の如き特殊炭に限らず全炭種について行ひ得るからシレジャ, ザールの如き危機にある鑛區を救ひ, 又ルール鑛區等の濫掘を防止し又ガス工場を石炭の性質に無關係とする。

3. 石炭の直接燃焼に於てはピチューメンが破壊され煤煙となつて工業地方並びに都市に蓄積する。然るに低温乾溜では液體燃料として之を回収することが出来る。從て石炭及び褐炭を燃焼前に低温乾溜を行ふならば獨逸の動力經濟は全く外國より獨立することが出来る。

4. 低温乾溜は石炭需要の増加を不可避ならしめるから現在の鑛山は設備増大せねばならぬ。特にザールやシェレジャの鑛山技術者は再び労働とパンを發見する。且つ低温乾溜事業は種々の工業部門及び國民に對して繼續的な利潤を意味する。獨逸の如く人口過剩の國は地中に資源を出来る限り廣く利用し労働及び利潤の可能性を創造することによつてのみ國民生活を營むことが出来る。

5. 工業地方及び大都市上は厚い煤煙層があり非衛生で (14) あり且つロンドンに於ける如き霧生成の原因となる。而も煤煙の生成はガス炭及びガス燐炭の焚焼に於て甚しい。故に無煙燃焼を行ふ炭種を以て家庭用に代用せしめることが焦眉の急である (15)。

今日石炭低温乾溜は實際的に解決され價値大なる低温タールと共に易燃性無煙の低温コークスを供給する。之を都市衛生上石炭に代用することは命令的に強行されるのである。市場性ある安價な低温コークスはその優れた燃焼性に依て自ら販路を見出すであらう。

(T. R. Y. F.)

- (1) G. Cantieny, Der gegenwärtige Stand der Steinkohlenschwelung in Deutschland. Entgasen und Vergasen. VDI-Verlag G. m. b. H., Berlin 1926.
- (2) H. Täger, Die wärmetechnischen Grundlagen des Koksofens. GWF 1935, S. 332.
- (3) H. Koppers, Die grozindustrielle Destillation der Steinkohle bei mittleren Temperaturen. Öl und Kohle 1934, S. 264.
- (4) H. Schröder, Das Coalite-Schwelverfahren der Low-Temperature-Carbonisation Ltd. Öl und Kohle 1934, S. 247.
- (5) A. Thau, Die Steinkohlenschwelung in Verbindung mit

Gaswerken. GWF 1936, S. 885.

- (6) H. Ihlder, Deutsche Steinkohlenschwelöfen in England. Öl und Kohle 1934, S. 249.
- (7) F. Puening, Steinkohlenschwelung nach dem B. T. Verfahren. Öl und Kohle 1934, S. 256.
- (8) B. Hilliger, Die Trocknung und Schwelung der Braunkohle dwch Spülgase.—J. Springer, Berlin 1926.
- (9) R. Drawe, Künstliche Brennstoffe und ihre Erzeugung. Berichte XIV. Kongress Heizung und Lüftung. R. Oldenbourg, München 1935.
- (10) H. Meuth, Versuche mit Schwelkoks. Arch Wärmewirtschaft, 1935, S. 141. Schwelkoks als Brennstoff für dem Hausbrand. Heizung und Lüftung 1936, S. 99.
- (11) F. Müller, Tieftemperaturverkokung (Schwelung) von Steinkohle. Öl und Kohle 1936, S. 543.
- (12) H. Winter, G. Free, H. Mönning, Versuche über die Hydrierung des Schweißteeres unter verschiedenen Beotingungen. Öl und Kohle 1936, S. 934.
- (13) W. Allner, Braunkohle als Rohstoff für Stadtgas und Synthesegas. Braunkohle 1936, S. 495 u. 886.
- (14) J. Lorenz, Die Rauchgasfrage und das Gasfach. GWF 1936, S. 869.
- (15) W. Gollmer, Kokung und Schwelung der Saarkohlen. Z. Berg-Hütten-Salinenwesen 1936, S. 197.

3) 銑鐵及び合金鐵の製造

新鑄銑機 (日本製鐵參考資料第 4 卷第 6 號)

本年 8 月, オハイヨ州 スチューベンビル のホイーリングスチール会社の 2 基の熔鑄爐用に, 新設計の鑄銑機が建設された。該機は複列式で, 1 基よく舊式の複列式鑄銑機 2 基に代用し得た。今までの實際作業の結果該機により大いに鑄銑費が節約せらるることが判た。

此の機械の生産能力は 1 日重量 100 tons 銑鐵 2,000 噸餘で, 従かに舊設備 2 基以上の能力を有つ。最大能力に於て鑄銑費は 1 噸當り 9~10 仙ですみ, 舊設備の約 45 仙に比べ著しい節約である。運動部分の摩擦を出来るだけ少くするやうに設計され, 作業開始以來 1 回の修繕も無く, 又最近の調べによれば今後も暫く修繕の必要なきことが判た。該機のも一つの長所は屑銑の出來高が非常に少いことである。最近の或代表的な作業日に於ては良鑄銑 1,457 噸に對し屑銑の出來高は 4 噸弱である。

從來の鑄銑機同様此の新らしい鑄銑機も長いコンベヤー型である舊式の機械では, 軌條の上に乗る車がチェーンと共に動くので, 車とピンとの間に摩擦がおこつた。新らしい鑄銑機では車は止て居てチェーンが車の上を動く。舊式の鑄銑機では車とピンとの間にいつも十分に潤滑剤を與へておくことが出来なかつたが, 新らしい鑄銑機では車は舊式のものやうに熱をもつことが無いし, 又車は動かないので, 常に充分潤滑剤をほどこしたコロ軸受の上に乗る事となるし, 軸受其者も熱い鑄型から最も離れた位置に位するやうに設計してある。加ふるに車は直径が大きくとつてあつて, 回轉數を少くすると同時に熱の放散に便ならしめてある。

新鑄銑機は兩端の鎖齒車の中心距離が 145 ft である。各列共長さ 328 ft の 2 箇のチェーンを有する。銑鐵出し口の高さが充分になるやうに, 鑄型列は 1 ft に付 1 7/8' の割合で傾斜して居る。冷却用水噴射の範圍は各列とも 70 ft の長さにわたつて居る。リンクの長さは 2 ft, 舊鑄銑機のリンクの 2 倍の長さであつてチェーンの運動部分が半減して居る。之等のリンクは頑丈な設計で, 材質は熱處理を施したマンガン・モリブデン合金鋼の鑄物である。ブッシュは

12~14%マンガン鋼で、リンクとブッシュとの間に摩擦がおこらないやうにリンクの一端にキーでとめてある。ピンも高マンガン鋼の鑄物で、之も廻轉しないやうにリンクの他端にある出張りにあてがはれる四角な部分をもつ。斯の如くして摩擦は全くピンとブッシュとの間に限られ、而も此の両者は容易に取りかへが出来るやうになつて居る。

最近調べた處によれば、ピンとブッシュとの間の摩擦は云ふに足らぬほどのものであることが判た。之には多くの理由がある。ブッシュの中のピンはチェーンが眞直ぐに動いて居る間は少しも動かず、唯兩端の鎖齒車の上にあるときだけ動く、各リンクの角は鎖齒車の上をまはるときは18°である。此の18°角まはりには各サイクルで4°おこり、全部で72°であるから5サイクルで360°の完全1回轉が行はれる割合である。舊鑄銑機では22'動く毎に車は1回轉をしたので、リンク、車、ピンは屢々取りかへなければならなかつた。

車は個々獨立の鑄鐵製の受臺に乗て居て、コロ軸受軸の一端は回轉も軸方向の動きもおこらないやうに咬込めてある。軸は兩端にグリースのとりに口がつけてある。實際作業として軸受にはグリースガンがつけてあり一週に一度グリースをつめるが、全機械をつめ終るには約1時間を要する。

兩端の鎖齒車は鑄鋼製、直徑6'~6"で二重齒式である。此の設計ではスプロケットはリングを結ぶピンとかみ合ふのであつて、リンクは兩齒間に支へられる。此の設計によつてチェーンが鎖齒車の上をまはるときに、チェーンの方向がわきにふれることが防がれる。チェーンは又各リンクピンを通して居る間隔棒で正しい位置に適合するやうになつて居る。鎖齒車は非常に大きい受臺の上に乗て居て軸も太いものが使用してある。驅動装置は落し口側の端にあつて、減速齒車附の20馬力直流分捲式原動機で各列毎に別の原動機がついて居る。速度は毎分10~54ftの間自由にかへられる尾端のスプロケットの所に大きなチェーンの取外し装置があつて、之が2ft動くので、各チェーンのリンクは必要なときに取外し差入れが出来る。

此の装置の鑄銑は約65噸の容量のある取瓶で行ふ。取瓶は鑄銑室に引かれ、取瓶傾斜装置により熔銑を連続的に鑄銑箱に注ぐ。熔銑の流れは熔銑樋で分けられて左右兩列の鑄型に注入される。全能作業即ち兩列とも毎分50ftの割合で作業するときには65噸の注入時間は13分20秒である。作業員の居る場所は取瓶、注入軸、送銑室までの鑄型列、此の機械から出て行く銑鐵受け貨車等で凡べてがよく見える處に位置する。此の機械には3人の従業員が居て、1人は職場で作業一般を監督し、1人は實際に機械を動かす、もう1人は鑄型内面の被覆や貨車の出入を見まはる。

鑄型支持器はマンガンモリブデン鋼鑄物で、要石形をなして居て支持器が廻はらないやうに、各リンクに凹所できりつけてある。此の支持器は、飛沫から保護してあつて、しかも容易にとり外せる1本のボルトで支へられて居る。此の機械が出来たとき鑄型は鑄鐵製のものとして鑄鋼製のものともつくられた。實際使用の結果、鑄鋼製の鑄型が鑄鐵製の鑄型より3倍乃至5倍壽命が長いことが判たので今では鑄鋼製の鑄型を使用するのが標準となつて居る。行き道の床はコンクリート造りで歸り道の鑄型列が水や熔銑飛沫やごみなどを受けないやうに保護して居る。鑄型は歸り道の所でコークス瓦斯で加熱される。實際作業としては、機械を動かすとき豫熱しておいてそれから鑄型内面の被覆が10分に乾くやうに加熱しつづける

のである。此の被覆には普通焼いたドロマイトが使用せられる。
(“Steel” Oct. 18, 1937. P. 52)

4) 鋼及び鍊鐵の製造

電弧爐に於ける熔解費 (Smith, A. J. G. Iron and Steel Industry, Nov. 1937) Demag-Elektrostahl G. m. b. H の3tの鹽基性電氣爐の24時間1日の操業費を次に示す。

第 1 表

屑鐵の量		£.	s.	d.	
618t	自製品屑				
927t	購入屑鐵				
計 1545t	R.M. 30/100kg	22	15	0	
合金鐵及び脱酸劑の量					
80% Mn 60kg	R.M. 30/100kg	17	9		
45% Si 97.5kg	R.M. 22.5/100kg	1	1	6	
Al 1.5kg	R.M. 1.5/1kg	2	3		
裏付用材其他					
300kg 燒石灰	R.M. 14/100kg	4	3		
75kg 螢石	R.M. 25/100kg	1	10		
60kg ミルスケール	R.M. 13/100kg		10		
100kg 骸炭	R.M. 18/100kg	1	10		
225kg ドロマイト	R.M. 31/100kg	6	10		
5kg コールター	R.M. 13/100kg		8		
天井修繕費		11	9		
冷却水及び潤滑劑		6	5		
附屬機械及び電氣的設備に關する費用		3	10	0	
電極 57kg					
賃銀	電氣爐關係者	1	12	5	
	裝入用助手		6	1	
電力費	725 ^{kWh} /ton R.M. 0.025	13	14	0	
計		£	45	17	6

次に種々の容量の爐に於ける電氣量を示すと次の如し。

第 2 表

公稱噸數	最小通電量	24h 熔解電力量	t 當り電力量
½	200 ^{kVA}	7	900 ^{kWh}
1	350	6	800
3	600	5½	775
6	1,100	5	750
10	1,700	4½	700

熔鋼 t 當りの電力量は屑鐵の性質製品に要求する純度、成分、鑄込温度等によつて變化する。従て6t 爐では實際には600^{kWh}から800^{kWh}位迄變る。

出力を増大する爲めにデマークではバスケットによる裝入法を採用してゐるこの方法によると屑鐵其他の添加物が爐底上に一樣に裝入され爐壁も傷めず熔解も順調に出来るし大型のスクラップも其儘利用出来る。出力もこの裝入法によると15~20%増加出来る。従て小型の爐の1日の出鋼量も相當増加する。(N)

銑鐵及び鋼の脱硫 (Colclough T. P. The Iron Age, Nov. 18, 1937.) 鐵及び鋼の精鍊に當て最も重要な事の一つは脱硫である。熔銑爐より取鍋に熔銑を受ける際に炭酸ソーダを添加すると極めてよく脱硫し且つ材質を改善し尙この方法に依ると種々の成分の原料が使用出来る事になる。

炭酸ソーダの脱硫作用は相當複雑して居るが大體次の様に考へられる銑鐵中の S は主に FeS 及び MnS として存在して居る。Na₂CO₃ はこれ等の硫化物と反應して CO₂ 瓦斯及び Na₂S FeO MnO を生ずる反應式を示せば Na₂CO₃ + FeS(MnS) = Na₂S + CO₂ + FeO(MnO) となる。取鍋中の高温の熔銑によつて CO₂ の一部は分解し O₂ を生じ FeO を生ずる反應式は CO₂ + Fe = FeO + CO である。

の CO は熔銑より逃出す。次に第二段の反應により Fe 及び Mn の珪酸鹽を生じ鑛滓面上に浮び上る反應式は $2FeO + Si = Fe + SiO_2$ 、 $FeO + Mn = MnO + Fe$ 、 $2(FeO \cdot MnO) + SiO_2 = 2(FeO \cdot MnO)SiO_2$ 、これ等の反應は CO₂ 瓦斯の沸騰作用により一層激しく行はれこの爲めに脱酸作用及び非金属内存在物の減少を促す。Na₂S は熔銑中に溶込まず鑛滓化し大氣に觸れると同時に S の一部分は燃焼し空氣中の O₂ と結合し酸化ナトリウム及び亜硫酸瓦斯として大氣中に逃げる。Na₂CO₃ による脱硫率は鐵中の S の含有量、酸化能力、鐵中の Si の還元等によつて變化する。Mn の影響は殆んどない。C 及び P の量には變化を生じない。Na₂CO₃ による脱硫の試験結果の一例を第 1 表に示しこの際出來た鑛滓の代表的例を第 2 表に示す。

尙これ等の試験に用ひた熔銑の量は 50t で脱硫は極めて強く行はれたものである。

第 1 表 炭酸ソーダによる銑鐵の脱硫試験結果

脱 硫 前			脱 硫 後			脱硫率
Si	S	Mn	Si	S	Mn	
0.50	0.466	0.42	0.42	0.156	0.42	66.5
0.78	0.386	0.57	0.54	0.127	0.49	67.1
0.82	0.307	0.99	0.59	0.079	0.91	74.3
0.78	0.289	1.04	0.49	0.055	0.92	81.0
0.83	0.257	1.23	0.53	0.057	1.10	77.8

第 2 表 取鍋中の鑛滓組成

	(1) %		(2) %			(1) %		(2) %			
	SiO ₂	MnO	FeO	Al ₂ O ₃		TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ S	Na ₂ O	Na ₂ CO ₃
SiO ₂	36.30	40.00					0.58	0.60			
MnO	13.95	7.17					9.68	11.04			
FeO	3.09	3.22					19.87	16.43			
Al ₂ O ₃	4.28	4.37					5.72	10.80			
TiO ₂	4.36	4.42					0.08	痕跡			
CaO	1.60	1.78									

容量の大なる爐では石灰、螢石等を炭酸ソーダと混合して脱硫に使用する方が適當で且つ經濟的である。

炭酸ソーダを使用して出來た鑛滓は混銑爐又は製鋼爐の裏付或は取鍋の煉瓦を熔滓化する作用を有す。これを避ける爲には出銑又は出鋼前に充分鑛滓を除去する必要がある。炭酸ソーダのみを使用して出來た残滓は極めて流動性に富み精鍊の初期には多少の石灰を入れて鑛滓を適當の厚みにして熔銑と鑛滓を完全に分離せねばならぬ。

第 3 表 銑鐵の脱硫試験

供試脱硫劑：(a) 一取鍋につき炭酸ソーダ 1,120lb
(b) 一取鍋につき炭酸ソーダ 560lb 螢石 560lb 石灰 1,500lb

脱 硫 劑	試 I		試 II		試 III	
	炭酸ソーダのみ	混合劑	炭酸ソーダのみ	混合劑	炭酸ソーダのみ	混合劑
取鍋中の熔銑の重量 lb	98,000	108,800	116,600	104,800	113,900	140,000
脱硫前の組成						
Si	1.000	0.80	0.50	0.46	1.04	1.12
S	0.158	0.160	0.322	0.300	0.452	0.462
Mn	1.56	1.24	0.43	0.40	0.39	0.39
脱硫後の組成						
Si	0.68	0.58	0.28	0.30	0.80	0.84
S	0.050	0.040	0.200	0.144	0.188	0.200
Mn	1.31	1.16	0.24	0.29	0.29	0.35
熔銑中の S 量 lb	156	174	375	314	515	526
脱硫量 lb	107	130	142	163	301	298
100lb の炭酸ソーダによる脱硫量 lb	9.5	23.3	12.7	29.1	26.9	53.2
脱硫率	69	75	38	52	58	57

本試験によると炭酸ソーダと共に他の脱硫劑を混合して用ひた方が脱硫作用のみならず煉瓦の侵蝕を減少し熔銑と鑛滓の分離を完全ならしめる。炭酸ソーダを 1lb 使用すると S が約 1lb 除去出来る。

炭酸ソーダ 25%、螢石 25%、石灰石 50% の混合劑を使用した際に最も脱硫に良い結果を得た。燒石灰の代りに石灰石を使用すると銑鐵の温度を降下するが石灰石は分解して CO₂ を生ずる爲攪拌作用をとみなふ利益がある、この混合脱硫劑を使用する時は炭酸ソーダのみの場合の約倍の鑛滓量となるが容量の大なる高爐用取鍋の場合は鑛滓の冷却等は問題にならぬ。

取鍋に炭酸ソーダのみを入れた場合と混合劑を用ひた場合の比較試験の結果を第 3 表に示す。

試験 I の脱硫劑は理論量より過剰に添加したものであり炭酸ソーダ及び混合劑の何れの場合も脱硫後の S% は鹽基性爐銑鐵の規格内にあり脱硫率は 69% 及び 75% を示す。試験 II, III に於ては銑鐵の S% は試験 I の 2 倍及び 3 倍あり脱硫率は何れも低い。何れの場合も相當の脱硫率を得、尙熔銑中の S 量が増加する程脱硫率は上昇する。

第 3 表に示す如く螢石及び石灰を添加した方が脱硫作用は改善されて居る。現在は英國及び諸外國に於てこの脱硫方法を採用して居り製鋼爐に熔銑を装入する前に熔銑中の S を充分低下せしめて居る。炭酸ソーダ 石灰 螢石の混合脱硫劑を使用試験した結果を第 4 表に示す。この際出來た鑛滓の組成を第 5 表に示す。

第 4 表 銑鐵の脱硫試験

一取鍋に對する脱硫劑 (A) 炭酸ソーダ 3cwt 石灰 1,200lb
螢石 3cwt = 1,872lb; (B) 炭酸ソーダ 4cwt 石灰 1,200lb
螢石 4cwt = 2,096lb; (C) 炭酸ソーダ 5cwt 石灰 1,500lb
螢石 5cwt = 2,620lb

銑鐵の重量 lb	使用混合劑	S %		銑鐵の S 量 lb		脱硫率 %		
		脱硫前	脱硫後	脱硫前	脱硫後	100lb ソーダに對し	100lb ソーダ及び石灰に對し	100lb ソーダ及び石灰に對し
115,200	A	0.380	0.158	438	182	58	76.2	16.7
125,600	A	0.326	0.150	409	188	54	65.7	14.4
82,400	B	0.584	0.290	481	239	50	54.0	14.7
102,000	B	0.426	0.160	434	163	62	60.5	16.4
112,400	B	0.360	0.130	405	146	64	57.6	15.7
115,600	B	0.348	0.076	402	88	78	70.1	19.0
100,800	B	0.300	0.096	302	97	68	45.7	12.4
100,400	B	0.262	0.060	263	60	77	45.3	12.3
102,000	B	0.124	0.054	124	54	57	15.6	4.2
118,000	C	0.662	0.288	781	340	56	78.7	21.4
118,800	C	0.473	0.192	562	228	59	59.6	16.2
104,400	C	0.416	0.194	434	202	53	41.4	11.3
112,400	C	0.364	0.162	445	198	55	44.1	12.4
67,200	C	0.330	0.110	222	74	67	26.4	7.2
111,600	C	0.220	0.098	245	109	55	24.3	6.6
108,800	C	0.160	0.040	174	43	75	23.4	6.4
49,000	C	0.118	0.060	58	29	49	5.2	1.4
110,800	C	0.076	0.052	84	58	32	4.8	1.3

第 5 表 高爐取鍋中の鑛滓組成

	%	%	%	%
金屬鐵	1.44	0.8	CaS	—
SiO ₂	33.15	25.25	MnO	7.95
TiO ₂	2.50	2.50	MgO	0.75
FeO	7.31	6.86	Na ₂ S	18.37
CaO	16.63	22.98	Na ₂ O	2.94
CaF ₂	4.06	5.65		0

脱硫率は熔銑の温度が上昇する程高くなる S 0.100% 以下のもの

表 7 第 銑 鐵 よ り 鋼 迄 の 脱 硫 試 験

	高爐よりの銑鐵 %			混銑爐へ装入せる銑鐵 %			混銑爐より出せるもの %			ベツセマー轉爐 へ装入せるもの %	鋼塊中の S %		
	Si	S	Mn	Si	S	Mn	Si	S	Mn	S	最大量	最小量	平均
A	0.98	0.410	0.75	0.78	0.194	0.62	0.75	0.111	0.59	0.084	0.054	0.030	0.042
B	0.79	0.382	0.60	0.63	0.161	0.52	0.62	0.130	0.52	0.065	0.054	0.030	0.042
C	0.97	0.331	0.78	0.78	0.130	0.74	0.70	0.075	0.90	0.075	0.052	0.023	0.035
D	0.99	0.273	1.02	0.69	0.090	0.91	0.66	0.085	0.85	0.075	0.049	0.027	0.036
E	0.73	0.256	0.85	0.58	0.091	0.81	0.48	0.091	0.66	0.087	0.050	0.031	0.041
F	0.92	0.255	0.82	0.72	0.095	0.79	0.64	0.073	0.80	0.056	0.050	0.027	0.037
G	1.03	0.217	0.82	0.85	0.079	0.74	0.65	0.073	0.66	0.066	0.050	0.025	0.038

でも脱硫は出来るが熔銑中の S が低くなると脱硫は相當困難になる、尙脱硫は二段に行た方が能率が上る。米國及び歐洲大陸諸國では混銑爐では別に精鍊しないが英國ではこれを行て居る所が多く Mn 0.6~0.7% の熔銑を脱硫して居る。Mn の低い熔銑は主に S は FeS として存在し熔銑中に溶込んで居り脱硫困難である。MnS は熔銑に不溶解で取鍋中及び混銑爐中で次第に浮び上り鍍滓化し脱硫されるが混銑爐の鍍滓に硫化物が飽和すると脱硫作用は減少するわけであるがこの際鍍滓面上を空氣又は酸化性瓦斯が通過すると MnS は MnO に酸化し S は SO₂ となつて大氣中に逃げる爲め 50% 程度脱硫される。

1 日 1,100₂ の熔銑を装入する非豫備精鍊式の混銑爐に於ける脱硫試驗結果を第 6 表に示す。

第 6 表		混銑爐中に於ける脱硫					
混銑爐へ装入せる銑鐵			混銑爐より出せる銑鐵			脱硫率 %	
Si %	S %	Mn %	Si %	S %	Mn %	實際の脱硫量	脱硫率
0.55	0.195	0.54	0.56	0.140	0.42	0.055	27
0.78	0.194	0.62	0.75	0.111	0.59	0.083	40
0.78	0.130	0.74	0.70	0.075	0.90	0.055	42
0.79	0.090	0.91	0.66	0.085	0.85	0.006	7
0.78	0.089	0.26	0.77	0.076	0.99	0.013	15

此際出来た鍍滓の組成は SiO₂ 39.6%, Al₂O₃ 0.86%, FeO 2.3%, MnO 30.31%, CaO 12.6%, MgO 1.88%, TiO₂ 3.7%, Na₂O 6.17%, Si 15%, P 痕跡, F 痕跡

最近脱硫は四段に行て居るものもある。即ち先づ高爐から出銑して取鍋に受けこの取鍋中の熔銑へ適當量の炭酸曹達及び其他の脱硫混合剤を入れ混銑爐へ装入する迄に第一段の脱硫を行ふ。この際 50~70% の S が除去出来る。次に混銑爐へ入れる際は湯面上の鍍滓を取除き裏付の侵蝕を防ぐ、混銑爐へ装入後は酸化性雰囲気にする尙必要に應じフェロマンガンを投入し Mn 量を増す。混銑爐に熔銑の保持される時間の長短により S は 10~40% 除去出来る。爐中よりは時々試料を採取し分析し若し S が規格より高い時或は又製品たる鋼の S が特に低きを望む時は混銑爐より製鋼爐へ移す

第 8 表 脱硫の各段階に於ける脱硫率

	高爐取鍋 於てに %		混銑爐に 於てに %		混銑爐取 鍋に於てに %		製鋼爐に 於てに %	
	累計		累計		累計		累計	
A	52.7	—	42.7	72.9	24.3	79.5	50.0	89.7
B	57.8	—	19.2	65.9	50.0	83.0	35.3	89.0
C	60.7	—	42.3	77.3	0	77.3	53.3	89.1
D	67.0	—	5.5	68.8	11.7	72.5	52.0	86.8
E	64.4	—	0	64.4	4.4	66.0	52.8	83.9
F	62.7	—	22.1	71.3	23.3	78.0	33.9	85.4
G	63.6	—	7.6	66.4	9.6	70.0	42.4	82.4

取鍋中へ再び脱硫剤を入れ脱硫する。これにより残りの S の 50% 迄は除去出来る。

最後に又製鋼に於て脱硫する。これ等の方法を採用して脱硫した結果を第 7 表に示し各段階に於ける脱硫率を第 8 表に示す。

表に示す如く原料の銑鐵中の S の如何によらず何れも規格の S 迄脱硫されて居る。

この方法によると生産量を増すのみならず如何なる原料も使用出来る事になり極めて便利で且つ有利である。(M)

6) 鐵及び鋼の加工

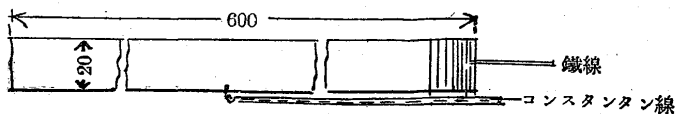
種々の壓延条件下の炭素鋼、高合金鋼の熱間壓延試験

(Anton Pomp, Georg Weddige. Kais-Wilh.-Inst. Eisenforsch. XIX, 1937, Lieferung 5) Bergakademie Clausthal の實驗室のロールを使用して諸實驗を行た。ロールの直徑は 180 mm であつた。加熱はガスツフル爐を使用した。これは移動が容易である故壓延時は出来る限りロールに近づけた。

回轉能率の決定にはシーメンの電氣的トルク計を用ひた。之は計器中に相對立せるコンデンサー板の一方に力を加へるとコンデンサー全體の容量が變化する。この容量の變化によつてトルクを計るのである。オッシログラフでトルクの變化を記録し又ロールの 1 回轉毎に 4 回トルク計の電流回路を開くとオッシログラフでトルクの大さ、時刻並びに回轉速度を知ることが出来る。

壓延温度の決定は甚だ困難であつたが著者は次の如くして決定した。即ち爐からロールに達するまでに輻射による温度降下及び冷いロール面に接したために生じた温度降下を理論的に計算した。次に圖に示す如く試料の右端に鐵線を熔着し更に試料の側面に穴をあけ之れにコンスタン挿入熔着しこの鐵とコンスタンを組合して熱電對となし温度降下を實際に測定した。爐とロール間で 36° 壓延時には 95°C の降下を示した。これは大體理論とよく一致し理論では 10% の壓延で 96°C 40% で 125°C であつた。

實驗結果を述べる前に試験片の化學成分を次表に示す。



%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	W	Al
A	0.11	0.22	0.50	0.020	0.018	—	—	—	—
B	0.88	0.18	0.63	0.014	0.016	—	—	—	—
C	0.06	1.19	0.29	0.010	0.002	22.5	0.14	—	2.23
D	0.11	0.63	0.64	0.015	0.026	18.4	9.1	—	—
E	0.14	1.90	0.69	0.015	0.010	25.0	20.5	—	—
F	0.47	1.98	0.85	0.015	0.010	15.4	13.7	1.95	—

著者は、ずれ (advance)、變形抵抗、力の能率、壓延速度、變形速度等を測定してゐる。大體の試験結果は高炭素鋼は 900°C まで大體低炭素鋼と高合金鋼との中間の變形抵抗及び回轉能率を示す。更に高い温度では低炭素鋼より小なる變形抵抗をもつ。フェライト地の Si・Cr・Al 鋼も同様である。高 Ni 高 Cr 高 Ni オーステナイト鋼は最高温度に於て尙低炭素鋼の數倍の變形抵抗をもつ、然しずれは比較的高温に於ては炭素鋼では極く僅かしか變らないが高合金鋼に於ては著しく降下する。壓延による幅の増加は化學組成、壓延温度とも何等關係がない。組織は 875°C 壓延試料が最良好である。高合金鋼は最高温度に於ても纖維狀組織を示した。結晶の成長はこの際甚だしく大であつた。(茨木)

鋼材製造の一傾向 (日本製鐵參考資料第 4 卷第 6 號)

過去 10 年間に於ける製鐵工業の發達は殆どストリップに集中されたかたちであつた。ストリップ工業は更に擴張を期待さるべきものであるが、製鐵工業に必要な欠くべからざるものかと云ふことは、過年 10 年間で、後の 5 年の間は全く投機に屬する問題であつた。最初いくつかの熱間ストリップ壓延機、冷間ストリップ壓延機が出來た時には、舊式の二重式薄板壓延機を分を生産するには其のうちの僅か一部分しか必要でないと思はれたが、ストリップの製法は發達し、ストリップの利用は擴大されて新しい需要が開拓された。言葉をかへていへば、需要の方面が擴大されて、我國(米國)の全能力をあげて生産してもいゝだけの需要がひらけ、更に新しい壓延設備が計畫されるに至つたのである。

現在でも、更に壓延機を増設することが必要か否かについて思惑が行はれて居るが、熱間、冷間何れのストリップ壓延機も現在殆ど全能力をあげて作業が行はれて居て、幅のせまいストリップも幅の廣いストリップも更に發達の傾向にあつて、薄板と言へない厚さの板までも侵入して行く傾向にあるのである。

生産費並に販賣費がやすいので、ストリップの使用範圍は更に擴大されて來て、壓延機其の者の發達と共に冶金方面も發達したので製造方法が更に進んだのである。

現在の發達の方向は主として、ブリキ或は薄物の板製造工業にあるやうであつて、過去數年間に於ける主な發達は逆轉式、或は連續式の冷間壓延機による薄物板の生産であつた。

ブリキ用の冷間壓延ストリップの發達は主として、大規模の製造業者によつて行はれたのであつて、小規模の製造業者の大部分は依然二重式の壓延機で、或は手で、或は簡単な送込送出の装置のついたもので操作して居たのである。之等の小規模の製造業者が、冷間壓延方法で優秀な製品をつくる大規模製造業者を相手にして、どう進むべきかと云ふ問題を研究しなければならぬのは理の當然である。連續式熱間ストリップ壓延機を建設するとなると、莫大な資本を要するし、又之等小規模の會社にとつては製品が必要以上に餘計出來すぎてしまふ。冷間壓延のやうな優秀な製品をつくり得て、しかも費用が餘りかゝらず、其の上之等の小規模會社が望む程度の數量を生産する壓延機が出來ないものかと數年間研究された。結局、冷間壓延機並にスキンプラス壓延機をそなへた逆轉式熱間ストリップ壓延機が、以上の要求にかなふものと考へられるに至つた。此の型式のものがシカゴ地方で數年間成功裡に作業されて居るし、又カナダにも此の型式のものが一つ建設されたのである。

最近の發達は冷間スキンプラス壓延機をそなへた完全連續式熱間ストリップ壓延機と、前記の逆轉式壓延機の中間を行くもので、此の型式のものが一基來年作業を開始しようとして居る。

熱間ストリップ壓延方法の中間段階として、ユニバーサル式粗延機と、4基、5基或は6基の四重式仕上機とからなる半連續式壓延機なるものがある。此の種の壓延機は熱間壓延機で出來たものを更に加工する爲に冷間壓延機をそなへつけることが必要である。それには金がかゝるから、之を打開する爲に、生産高のそう多くない所では、四重式熱間壓延機を又冷間壓延機として使用する方法が考へられて居る。それには次の如くして行ふ。

壓延機は半連續式熱間ストリップ壓延機として組立て、數日間作業して、熱間壓延コイルを製造する。それから中ロールは鑄物製のものに變へ、ガイド並に最初のスタンド前及最後のスタンド後のテーブルをとつてしまつて、装入側にはコイル箱、出口側には引張り捲取機及ベルト捲取機を据える。尤も後者は熱間壓延の場合も其のまま置きといて差支へない。之等はいつともすぐに冷間壓延作業に使用できるように保て、充分に捲取しておく。二つのテーブルは起重機で運んで、次に使用する時まで便利な所にしまつておく。

此の種の壓延機に關しておける質問は、熱間壓延機冷間壓延機として、使用出来るほどきれいに保て置くことが出来るかと云ふことである。併し、それは作業者が其のつもりで居れば熱間壓延機でもきれいに保て置くことが出来るのであり、又壓延機は熱間壓延と冷間壓延機と交代に使用するのであるから、きれいに保つことはさう難しいことではない。

四重式仕上機が冷間壓延機として使用されて居る間は、ユニバーサル壓延機は中鋼板其の他を壓延するのに使用される。

酸洗装置、剪斷装置、平滑壓延装置、焼鈍装置等の必要な装置は壓延機の冷間壓延能力を基として、或は各會社の要求生産額を基として設備をつくる。

以上の方法に依て生産額の少い場合は、比較的少い設備費ですますことが出来るのであつて、若しストリップ壓延機を連續的に熱間壓延機として作業するのが得策と考へられる場合には、熱間壓延を冷間壓延に變更する爲に必要な諸設備は、どの場合でも標準となつて居る設備であるから、冷間壓延設備をつくるのに利用出来るのであつて、又取換も出来るのである。勿論此の場合は前の場合より能力は増加する。

アメリカでは生産高も多いし、共同出資で大規模設備が可能だがカナダ其の他の外國では小さな會社でストリップを始めようと研究して居るところが澤山ある。以上の新しいやり方によれば、以上の如き會社でも最新式のストリップ壓延機を設備出來ようかと考へられるのであつて、此の方法はストリップ壓延の上に全く新しい分野を開拓することになるのである。

前にも書いたやうに最近 10 ケ年に於ける發達は、主としてストリップの製造に關するものであつて、他の製品はいきさか、おいて行かれたかたちである。ところが昨年はそれが變て來て、現在に於ては、これからの數年間は他の製品につき大なる考慮が拂はれるであらうと云ふことが感知される。小形棒鋼壓延機用の最新のコロ軸受の發達は、他の機械類の發達と共に進み、自然實效があらはれるであらうから、此の装置をつけた壓延機がいくつか計畫されて居る。之は繼目無鋼管、型钢、軌條、分塊の壓延機にもいへることである。

過去數年間に於ては壓延機の發達の他に連續酸洗装置、回轉コイル酸洗機、電氣清淨装置、連續式剪斷装置の如き加工装置、搬送装置も非常に進歩したのであつて、現在はストリップのまま電氣鍍金をする方法を進めつゝあり、これからの 2 ケ年に於ては此の方面

に於ける發達が最も期待されるのである。

現在、壓延機或は次の加工装置の作業速度は全く製品取扱装置の能力にかゝて居る。機械製造業者並に壓延業者によつて、材料を取扱ふのに更に速度の高い精密な機械類並に装置を求めて、現在研究が行はれて居て、漸次發達しつつある。

(“Steel” Sept. 20, 1937. P. 108)

7) 鐵及び鋼の性質並に物理冶金

高 Cr-Fe 合金に就いて (John Sissener, Metal Progress, Oct. 1937.) 1933 年に筆者は製紙用に徑 8_{ri} 斷面積 1/2 × 2 1/2" の大型の車輪を高 Cr-Fe 合金で製造する事に成功したのである。爐はレナーフェルトの型で天井はクロムマグネサイト煉瓦で爐壁はドロマイトでスタンプした。

天井は二重で外側は厚さ 2 1/2" の普通の耐火煉瓦を使用し夜間は作業せずに冷却した爲め石綿で保温した處極めて成功し作業中止後 16h 經過後尙相當の熱を保持してゐたのである。本爐によると 30% Cr, 2.5% Ni, 0.7% C のクロム鋼が 4h で約 1 1/2 t 製造出来る。現在最も多く製造して居るものは Cr 28~30%, Ni 2.5%, C 0.7%, Si 0.7%, Mo 0.3~1.0% でこの外結晶粒調節剤として Ti 及び N₂ を多少含有するものである。この種の鑄物は米國より歐洲に於て盛んに製造されて居る様に見受けられる。

Cr-Fe 合金は 18~8 より安く出来然かも炭素量が高く流動性がよく熱處理不要である。只問題なのは耐蝕性の點に於て 18~8 に匹敵するや否やである。筆者の研究によると次の如し。1,000 cc に對し 1~2.5 g の稀鹽酸で 0.06~0.09 g の遊離鹽素を含有するものに浸漬して試験した。6ヶ月後に於て 18~8 は 50 g/m²/year であつたがこの耐蝕性を 1 として比較すると 18~8...1, 28% Cr, 2% Ni, 1% C...2, 青銅...8, 眞鍮...10 極く純粹なる軟鐵...30, 普通鑄鐵...200 になつたのである。3ヶ月間の鹽類噴霧試験に於てはクロム鑄物も 18~8 も殆んど差異を認めず水滴試験に於ても同様である。

耐蝕性の點に於てはノルウェーの製品の方が不純物少きを優れて居る様である。尙この種の Cr-Fe 鑄物の耐蝕性は Mo の含有量、製造法、熱處理法によつても多少異なる事は勿論である。

次に耐熱鑄物として Cr 約 34%, C 1.5% の Cr-Fe 鑄物を製造したが鑄鐵の方が鑄鋼より機械的性質の點で優れて居る事が見受けられた。此處に各種の試験材の高温抗張力を示す。

	930°F	1,650°F
0.45% C 炭素鋼	38,000	—
25 Cr 20 Ni	58,000	18,000
21 Cr 7 Ni	62,000	10,000
34 Cr 1.5 C	52,000	6,000

被切削性は次表の如し。

供試材	ロツクウェル硬度	切削速度 ft/min タングステン炭化物工具鋼	高速度鋼
18 Cr 8 Ni		90~105	30~45
27 Cr 2.5 Ni 0.25 C	C-15~17	75~90	24~30
27.5 Cr 2.0 Ni 0.75 C	C-20~25	60~75	24
鼠鑄鐵		450~540	80

以前この種のクロム鑄物は結晶粒が粗大な爲問題になつて居たが現在は N₂ を多少添加すれば結晶粒が改良され尙又 Ti を少量添加すると組織を大に改良する事が判明したのである。1% C, 30% Cr のものに Ti 0.04% 程度がよい。

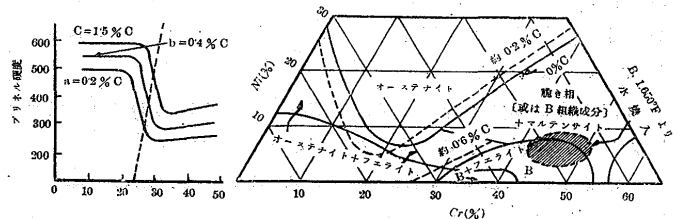
次に Ti を含有する高クロム鑄物の物理的性質を示す。

Ti < 0.10%				屈曲試験		撓み	抗張力	ロツクウェル硬度
C	Cr	Si	Ni	全荷重	psi			
1.15	30.0	0.80	3.0	3,500 lb	13,800	0.80"		C-29.5
0.70	30.0	0.50	2.5	4,150	16,300	0.87	60,500	C-29
0.80	30.0	0.65	3.2	4,200	16,350	0.9		C-33
0.80	27.5	0.50	2.0	4,300	16,600	1.12		C-32
0.75	31.0	0.64	2.5	3,650	14,000	0.70	96,000	C-35

屈曲試験は長さ 24" 徑 1~1.8" の丸棒に中間に荷重して試験し抗張試験片は徑 0.59" の丸棒である。クロム鑄鐵には Mg 及び Al の脱酸剤がよい。Mg は熔湯中で激しく反應し脱酸する。脱酸生成物たる MgO は少量の磷鋼で處理する。この磷鋼は緻密な鑄物をつくる上に有效なものである。Mn と Cu は共に強度を増し Cu は稀鹽酸に對する耐酸性を増加する。普通鑄鐵の C 量で Ni 2.5~4.0 のものに於ては Cr は 28% を越してはならぬ。Mo を 1.0% 迄添加すると加熱による脆性を防止する。Cr, C 硬度の關係を第 1 圖に示す。この圖により C 1.5% の鑄物で被切削性良好なる範圍で最高の Cr 含有量を知る事が出来る。C 1.5%, Cr 25% でロツクウェル硬度 C-35 を示し Cr 34% のものでも切削可能である。第 2 圖に Cr-Ni-Fe 系の長時間焼鈍後の組織を示す。これにより高温より水焼入したものがどの點でマルテンサイト組織が消失しフェライト系にうつるか明瞭にわかる。

第 1 圖

第 2 圖



Ni 或は Mn が高くなるとこれ等の合金はオーステナイト組織になる。Ni はこの種の合金の強度を増す上に有効であるが高炭素高クロムのものに多量に入れると切削困難になる。最近米國に於ては餘り高クロムの鑄物をつくらぬ様であるがニエダストと同様高クロム鑄鐵も耐蝕性の點では中々優秀なもので後者は酸性の鑄水に特に優れて居る。Mo 3% を含む 18~8 は米國に於て高壓の下で硫酸性の溶液に強いと云はれて居るが點蝕が起きる憂がある。29-9-0.3 C の合金は各種の酸に強く又製造もし易い。然し高温抗張力の大きなるものを要求する場合は高 Ni 合金が望ましく高温衝擊にも耐へ酸化も少なく高温で長時間試験する場合は組織が多少變化するが伸びは 5~6 ヶ月一定であつた。高 Ni 合金は熔融アルカリにも強い。

米國に於ては電氣爐は各種の型を使用して居るが大多数は鹽基性であり内 2, 3 酸性爐及び高周波電氣爐を使用して居る。又重油爐 1 個所、デトロイト可動爐を 2 個所で用ひて居る。筆者の考では規格の嚴格なクロム鋼にはエルー型電氣爐がよく低炭素の 18~8 を大量生産するには高周波電氣爐がよい。

次に熔解精錬作業で注意すべきは C を含む熔湯の酸化を防止する事である。装入材料は完全に乾燥して居らねばならずさもないと H₂ が熔鋼の中に入り一度 H₂ が浸入すると脱水素するのは困難である。Si が過量で過度に白色の鑄滓が出来るのも避けねばならず所によつてはセメントを使用して居る。現在の主なる操業法は良質のスクラップに約 1% の鑄石を入れて多少沸騰精錬し熔解直後に

0.10~0.12% Mn を添加する、40~45 分沸騰せしめて C は約 0.03 % 位の減少である。C 量が規格に入たら 鑄滓を除き C 量が高い時は更に鑄石を加へてやり次に少量の低炭素フェロマンガ及び 0.15% Si を加へ白色鑄滓をつくり爐を堅く閉じ湯が鎮静したら豫熱せる低珪素材を少量入れて 3,000°F 位で出鋼する。尙容量の小さい爐には鐵及び鋼のスクラップを装入熔解し少量の石灰と乾燥せる砂を 3:1 の割合で入れ鑄石を入れ沸騰せしめ大部分の鑄滓を除き Si 及び 0.015% Zr を添加する。Ca-Si 合金を用ひて鑄滓を黒色から褐色に變へるのである。

次に 0.2% Mn を加へる鐵及び鋼のスクラップを入れて鑄滓を暗綠色にし更に Si-Zr を加へ明綠色にする。フェロクロムを加へ熔鋼を 2,850°F に加熱し暫くおいて適當の温度で出す。若し結晶粒調整の爲めに Ti を用ひる時は 25% フェロチタンを 0.2~0.3% 以上加へぬ様にするさもないと過度に沸騰せしめ氣孔多き不健全な鑄物が出來易い。これは恐らく合金鐵中の C と鋼浴中の酸化物又は酸素との反應で CO が出来る爲めである。

不銹鋼又は其他の鋼のスクラップと共にフェロクロムを入れ一鑄滓で済ませるのは健全なる鑄物をつくる上に安全な方法である。

若し高窒素のフェロクロムを使用するなら初めは遊離窒素の遊離を來すであらうが温度を低く保つと脱出し N₂ の良い影響が現れる。

高クロム鑄物 100lb 製造するに原料としては約鋼のスクラップ 20lb 鑄物の返し 40lb 不銹鋼のスクラップ 20lb, フェロクロム 20lb を要する。加熱による割れは鑄物の均一性によるものであるが Mo はこれを防止するに役立つ。

取鋼中の鑄滓は注意して取除き熔湯の上に少量の乾燥せる砂をかけると厚い酸性の糊状のものが出來鑄込の際は後に下り湯に入らぬ。さもないと厚い耐火性のクロムの酸化物の膜が出來て鑄型の中に巻込まれ鑄物の隅の所等に缺陷が生ずる憂がある。

酸洗は米國ではあまり行はぬ様であるが普通 10% 硝酸、3% 鹽酸 2%, フォルムアルデヒドを使用する。然し清淨機があれば必しも酸洗は必要ないがクロム鑄物の様に耐蝕性のものは硝酸及び水で洗ふと鑄物は特に奇麗になる。

(K)

各種不銹鋼の特殊用途に就いて (Thum, E. E. Metal Progress Oct. 1937.) 現在不銹鋼の種類は多々あるが適所適材ならざる事多し、此處に經濟的に最適の材料について述べる。從來高温耐蝕性を必要とする製油工場に於ては 18~8 を主に使用して居たが高價な點から代用品として 4~6% Cr のクロム鋼に Si 及び Mo を入れて耐酸化性及び高温強度を増加せしめたものを使用する様になつた。4~6% Cr 鋼の管は 800~1,100°F で長時間使用すると特殊の缺陷がおきる即ち高温では相當延びがあるが冬季温度が下ると屢々折れる恐がある。然るに Mo を添加したものはクリープ強度高くなる事は起きぬ。Ni を含むものは 1,000°F で長時間焼鈍した Mo を含まぬ Cr 鋼より衝撃値高く長時間加熱後の脆化はこの種の合金の鐵の地に溶け込む炭化物の溶解度の變化によるもので低及び中クロム鋼の空冷硬化及び焼戻脆性に影響する。空冷硬化は炭化物を強く生成する元素を入れる事により防止出来る。即ち Ti の如く C を不溶解の炭化物となす如きものである。尙 Russell Franks はコロンビウムの炭化物はフェライト及びオーステナイトに不溶解で極く微量でも溶け込まず高温及び室温の何れに於ても絶対に溶解しないと云て居る。

4~6% Cr 鋼に於て C の約 6~10 倍の Cb があると 1,400°F 位

迄の各温度に於て長時間保持し室温及び -40°F に冷却した後も初めの靱性を失はずアイゾットで 100ft-lb 位ある。

4~6% Cr 鋼では使用温度は約 1,000°F 位が先づ最高で 18~8 では 1,600°F である。9% Cr, 1.5% Mo の Cr-Mo 鋼は 1,250°F 位迄使用出來クリープ強度も充分で C が 0.15% 以下の時は長時間加熱後も充分役に立ち冷却後も脆くならぬ。

次に Cr 鋼の鍛造性に及ぶ C の影響をくらべた。Cr 17~18~25% 鋼は高温に於ける耐酸化性極めて大であるが熱處理により結晶粒を調整出來ぬ大なる缺點がある。結晶粒の粗大なる鋼塊は高温加工する場合大に注意を要する、冷却の際に極めて大なる結晶粒となり従て衝撃値は減少する。此種の鋼は各温度で α 鐵即ちフェライト組織であり變態點或は炭化物の溶解度の變化がなく熱處理により再結晶可能であり加熱する程粒は粗大化する。これを防止する適當のものとしては N₂ がよい N₂ を含む 25% Cr 鋼は薄板、厚板管等にして高温化學工業用に盛んに使用されて居り此種の合金は殆んど熔點附近迄耐酸化性である。クロム窒化物としての N₂ は 13~14% Cr 鋼の延性及び靱性を減少せしめず強度を増し C 量が高くなつても耐蝕性は減少しない。

英國に於て使用せる 18% Cr 鋼はフェライト組織で硬化せず Ni を 2% 加へるとマルテンサイト組織に變り硬化するこの合金は海水に特に強い。ドイツに於ては Ni-Cr 鋼より Cr 鋼の方が盛んに代用品として使はれて居る。これは特許の問題と同時に Ni の經濟になる爲である。最近はこの爲め Mo を含む 18% Cr 鋼が硝酸使用の部分に Al 又は Si を含む Cr 鋼は耐熱部分に用ひられて居る。

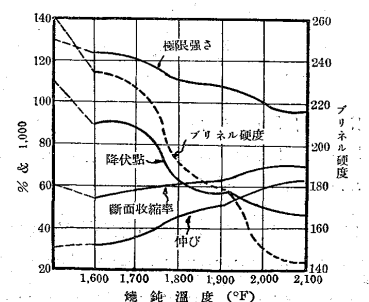
フランスでは低炭素 18% Cr 鋼を平なもの及び家庭用具に廣く用ひて居る。

Cr 鋼に Al, Si を入れると耐酸化性、耐硫化性其他化學的耐蝕性を増大する。Ni は靱性を増し粒を微細化しクリープ強度を増大するもので勿論各種の目的に廣く適するものは矢張り 18~8 で C は 0.07~0.08 で C が高いと強きは増してくる。18~8 の缺點は熔接部分に於て特に速かに腐蝕される事である。英國では Si を 6% 加へてこれを防止して居る。18~8 は 800~1,500°F で加熱を繰返すとオーステナイトの結晶粒間に Cr に富む炭化物は析出してこまる従て米獨何れに於ても C を 0.07% 以下に下げて之を防ぎ尚強く炭化物を形成する Ti, Ta, Nb 等を加へて居る。

又一度炭化物が析出した熔接箇所を約 2,000°F に加熱して炭化物を再び熔解せしめ急冷するのもよい。18~8 は 1,500~1,600°C 迄使用出來るが高温にしたものは表面光澤を失ふ 400°F 位の低温でも褐色に變るがこの酸化膜が極めて強くこれ以上酸化を進行とせぬ。

この外高温用材としては次の 2 種がある、即ち Cr 22~26% Ni 10~14% の所謂 24~12 合金で 1,850°F 迄耐蝕性雰囲気強い、高温高压でクリープ強度大なるものは Cr 20~25%, Ni 20~22% の Ni-Cr 鋼がよい。何れも焼鈍後及び 2,000°F より急冷後に於て優秀

第 1 圖



な物理的性質を示す。第1圖にみる如く降伏強 100,000 *psi* で断面収縮率 60% ブリネル硬度 150 アイゾット衝撃値 100 *ft-lb* 以上を示す。

C は兩者共 18~8 より高くても良好なオーステナイト組織を示す。

衝撃値を高く保つ爲には *C* は 0.15% が最大量である、耐蝕性大なるを望むなら *C* は 0.07~0.08% である。

18~8 は海水に浸漬する時又は弱腐蝕性溶液に長時間つける時は屢々點蝕現象を起す。點蝕は他の金属又は非金属に接觸する場合に多い。點蝕は實驗室では種々の鹽類溶液即ち鐵、アムモニウム、カルシウム、カリウム等の鹽類溶液に於て起る。空氣にふれてゐる海水は H_2 イオン濃度 7.5 位で新しい海水を沸騰し 2~3 日放置すると鹽基性反應から酸性反應に變り H_2 イオン濃度は下る、此の變化は腐蝕性にも變化を及す 18~8 は鹽基性の海水には耐蝕性大である。

Mo を 2~4% 加へると點蝕防止にかなり効果がある。*Cu* も多少効果がある。冷間加工して強度を増した 18~8 は艦板、高速度の客車、トラックの車體等に盛んに用ひられてゐる。

Ni-Cr 鋼は從來航空機用材には餘り使用されぬが之れは強度と重量の比の問題の爲である。超デュラルミンは鋼の約 $\frac{1}{3}$ の重さで若し不銹鋼を之れと競争するには約 3 倍の降伏強を要するわけである。然るに航空機に於ける故障の 9 割迄は過度の應力が加ふる爲の疲労による破壊でありこの點からみて強度より寧ろ耐久度と重さの比をとる可きである。

冷間壓延した 18~8 はこの見地から見て非常に軽くてすむものである、18~8 の冷間壓延したもので抗張力 175,000 *psi* 程度のもは靱性低く *C* が高いとオーステナイト組織からマルテンサイト組織に變化し易く脆くなる恐れがある、従て抗張力は 150,000 *psi* 程度で相當の衝撃値と加工性を保たしめ耐久限界は 65,000 *psi* 位にする方がよい。因にデュラルミン 24ST の耐久限界は 20,000 *psi* 以下である。次に 18~8 及す諸元素の影響をのべる。

C が増すと強度は増加するが耐蝕性、高温に於ける安定性が低下する然し耐酸化性には變化なし。

Si が増すと堅い酸化膜をつくり酸化進行を防止するが 1,100~1,700°F の間でオーステナイトからフェライトに變態して脆くなる傾向がある。

適當量の *Si* は熔接性を良好ならしめ稀い鹽化物溶液、熱稀硫酸に對する耐蝕性を増すが硝酸に對しては弱くなる。

W はクリープ抵抗、耐酸化性、硬度、耐摩耗性を増す只一層 18~8 を高價にする缺點がある。

Mo は *W* とほぼ同様の影響を及す 2~4% *Mo* は點蝕及び硫化物溶液及び各濃度の醋酸等に對して強くする。然し δ 相を出し易くなり高温加工性を害する。これは *Mo* の約 2 倍の *Ni* を添加し *Mn* を増し *Si* を減少すれば防止出来る。

Mo はクリープ抵抗及び高温に於ける短時間抗張力を著しく増加す *Ti* は *C* と結び合てこれを安定化し濕潤雰囲気中の耐蝕性を増す。*Ti* は又オーステナイトを安定化し脆化を防ぐ、然し種々の酸に對してやゝ弱くなる傾向がある。*Ti* を含む鋼には *Ni* は普通程度を必要とす。高 *Ti* 鋼が却て航空機製造工業に使用されたが此の際組織はやゝマルテン組織に變り自硬性が出たのである。従て熱處理による効果を示し高く安定な弾性限界及び弾性係数を示した。

コロンビウムは現在 1 *lb* 2.5\$ もするが非常に有効な元素である。

之れを入れても 18~8 の耐蝕性も減少せず物理的性質も低下しない。*C* の約 10 倍 *Cb* を加へると 600~1,550°F に於ける粒間腐蝕に強くなる。*C* が 0.1% 最大量であるから *Cb* は 1% が最大量である。尙この種の鋼は 1,200°F で長時間加熱しても靱性に變化なく衝撃値は 100 *ft-lb* 以上を示す。

Cb を含有する 18~8 はフェライト組織を形成せしめぬ様に *Ni* を 10% 以上添加するを要する。

熔解によつて 90% の歩留として *Cb* を含むスクラップは $\frac{1}{2}$ の歩留となる。

セレンウムは鋼の切削性を良好ならしめる。

Cr-Mn 鋼は 1912 年に製造されはじめ *Cr* 25%, *Mn* 12~13% の透磁率大なるもので、電極把持器に適當なるものが特許となつた。其後次第に改良され耐蝕性大にして加工性よきものになつた。*Mn* と *Ni* は何れもオーステナイトを形式する元素であるが、この點に關しては *Mn* は *Ni* の約半分位の能力しかない。*Mn* のみを使用するとオーステナイト又はフェライト中に脆い組織成分をつくり出す傾向がある。最もよく知られて居る適當なる成分の割合は *Cr* 18%, *Mn* 9%, *C* < 0.10% である。この種の合金は 1,850°F から水焼入しても完全にオーステナイトにはならぬ、然し非常に熔接し易くユリクセン値高くロックウエル硬度 B-80 衝撃値は 100 *ft-lb* 以上で極限強 110,000 *psi* を示す優秀な材料である、尙單なる *Cr* 鋼より高温加工し易い、適當に焼鈍し加熱せる 2% *HCl*, 7% *HNO*₃ でスケールを取除けば 18% *Cr* 鋼より大氣中の腐蝕に強く一般の腐蝕に對しては 18~8 程は強くないが無機酸、有機酸に對しても中程度の濃度のものには優秀な耐蝕性を示す。特に熱硫酸化合物に強い。クリープ抵抗は 18~8 程大でなく粒間腐蝕も起き易い、高温に使用しては 18~8 程強くないが 1,650°F 程度では殆んど安定で延性も變化せぬ。

Cr-Mn-Fe オーステナイト鋼の安定性は *Cu*, *Ni* を加へると増加する、然し *Cu* は赤熱脆性の點からみて自ら限度がある。*Cu* 1% 加へると延性は最高に達する。*Ni* はオーステナイトを安定化しあらゆる範圍で合金する、従てドイツでは 18% *Cr*, 9% *Mn*, 1.5% *Ni* の成分のものを盛んに使用して居る。*Ni* が 5% になつたら *Mn* は 5% に下げねばならぬ、結局 18% *Cr*, 5% *Ni*, 5% *Mn* となりこの種の合金は加工性では 18~8 に匹敵する。

Cu は 1% 入ても加工性は充分である、尙最近ドイツでは 16% *Mn* 9% *Cr*, 1% *Mo* のものが耐蝕性の家庭用具に用ひられてゐる。(K)

***Cr* 鋼及び *Ni-Cr* 鋼に及す *Cb* の影響に就いて** (Wilkinson W. D., Metal Progress, Nov. 1937.) コロンビウムの鑽石は最近合衆國、アフリカ、オーストラリア等の國々より相當多量に産出される。金属 *Cb* は 1866 年に初めて Blomstrand により鹽化物を水素で還元して製造された。

これより 20 年後 Marignac は K_2CbOF_6 なる複雑せる鹽類を *Al* で還元したが此の際出來た合金は *Cb-Al* 合金であつた、1900 年頃 Henri Moissan は電氣爐で酸化物を炭素で還元して金属コロンビウムを製造した、Moissan の方法は米國に産出されるコロンバイトを *C* と共に短時間に高電流を通して熔融するのであるがこの方法によると大部分の *Mn*, *Fe*, *Si* が除ける、尙この際出來る合金は多少の結合炭素を含む *Cb*, *Ta* 合金である。次に此の *Ta* を分離するのであるが先づ一度酸化物にして電氣爐で *C* と還元する。出來たものは *C* の高い主に *Cb* 炭化物である。

現在は *Cb* 及び *Ta* の酸化物を弗化水素酸中に入れて溶解せしめ *K* を含んだ複弗化物とする。然る後 *Cb* と *Ta* の溶解度の差を利用して熔融電解する。*Cb* は現在主に低炭素の *Cb* 50~60% の合金鐵として出されて居る。

Cb は鍊鐵の硬度に等しく比重 8.57 程度の可鍛性のものである。點熔接可能で酸化して居らぬ微粉なれば高温に於て壓縮して燒結出来る。*Cb* は *V, W, Cr, Mo* 等と同様鋼の靱性及び硬度を大に増加するものである。高速度鋼に使用する場合は *Cb* 6~12% で 12~20% *W* に代用出来る。少量の *Ta* 及び *W* を含むものに 2% の *Cb* を加へると特に良い性質を示す。

1933 年に Becket 及び Franks の兩氏は *Cr* 鋼及び高 *Cr* 鋼に及す *Cb* の影響を研究發表した。*Cr* 鋼は周知の如く非常に自硬性がありマルテンサイト組織となり硬度高く脆い傾向があるが *Cb* を入れることにより此の自硬性を適當に調節出来るわけである。4~6% *Cr* 鋼の熔接個所のロックウェル硬度に及す *Cb* の影響を次に示す。

	<i>Cr</i> 鋼	<i>Cb</i> を含む <i>Cr</i> 鋼
母 體	B-75, 76	B-76, 77
熔接個所に近い部分	B-80	B-77
熔接個所に接觸せる部分	B-110	B-85
熔 接 個 所	B-87, 85	B-87, 87
熔接個所に接觸せる部分	B-111	B-83
熔接個所に近い部分	B-85	B-77
母 體	B-76, 75	B-76, 76

使用せし熔接棒は *Cr* 24%, *Ni* 12% の *Ni-Cr* 鋼である。高 *Cr* 鋼に *Cb* を入れると燒鈍時間を短縮する、特に延性を與へる場合に於てである。*Cb* を含む *Cr* 鋼は燒鈍しなくても燒鈍した *Cr* 鋼より延性大である。従て熔接又は瓦斯切斷の場合に適する。

Becket & Franks の實驗によると *Cr* 12% 以下の *Cr* 鋼に *Cb* を入れると耐酸化性及び耐蝕性を増大する、高温に於ける耐酸化性を増す、この理由は *Cb* は *Cr* より *C* との親和力大で容易に結合する爲めであつて従て高温に於て *Cr* 炭化物の生成を防止し耐蝕性に變化を生ぜしめぬ。

尙兩氏は多年 *Ni-Cr* オーステナイト鋼に及す *Cb* の影響を研究したが *Cb* は耐蝕性を増加する事を見出した。

普通この種の *Ni-Cr* オーステン鋼は種々の腐蝕剤に非常に強いのであるが普通の炭素量のものでは 400~900°C に加熱すると耐蝕性を減少するもので特に結晶粒界に沿ふて腐蝕が起きる。熔接せし鋼の耐蝕性は 1,150°C に再加熱し焼入すれば恢復出来るが實際的な方法でない此處に於て *Cb* を使用すれば *C* を安定し耐蝕性を増す事がうなづかれる。*Cb* を含むものと含まぬ各種の不銹鋼に就いて粒間腐蝕を試験した。腐蝕剤は 65% *HNO*₃ (比重 1.4) 10% *H*₂*SO*₄ (比重 1.07) 6% *Cu SO*₄ 溶液を使用し試験時間は 1h から 5 ヶ月にわたり然る後 2,000h 沸騰せしめた。試験温度は 900°C から 300°C の間の各温度である。この結果 *Cb* を含む *Ni-Cr* オーステン鋼は 300~900°C の間で長時間試験した後も粒間腐蝕は殆んど起らなかつた。尙 *Ni* を含まぬ *Cr* 鋼に於ても同様の結果を得た。

熔接後も耐蝕性に變化がない。*Cb* 以外の種々の炭化物安定剤を入れて試験したが何れも *Cb* 程のものは発見されなかつた。

18~8 に必要な *Cb* の量は *C* 量によつて變化し若し 300°C 以下で使用するなら *C* 量の約 6 倍の *Cb* があればよい。高温で用ひるなら *C* の 10 倍を必要とする。この程度の *Cb* が入居れば熔接後再加熱、焼入等を要しない。

熔接棒に *Cb* を入れる事は早くから行はれて居り熔接金に殆んど

Cb の損失がない。

Cb は他の種の鋼に入れても良好な結果をもたらすもので低級合金鋼及び炭素鋼に於て然りである。

Cb を鋼に入れるのは他の酸化し易い金屬を入れるのと同様で酸化による消耗を出来るだけ減少せねばならず完全に脱酸した後フェロコロンビウムを加へる様に添加後出来るだけ速かに出鋼するを要す。優秀な爐では *Cb* は 80~85% の歩留を示させる事が出来るのである。(K)

水溶液中に於ける鋼の貫粒割れに就いて (Schroeder W. C., Metal Progress. Nov. 1937) 従來貫粒割れは主に *NaOH* 中に於て起たが本實驗によつて貫粒割れは 250°C に於て *NaOH* 中の極く微量の珪酸ソーダによる事が判明したがこの外に鋼の表面状態其他種々の要素によつて變化するものである。先づ *NaOH* 中に於ける試験結果を述べる。試験温度は 250°C で試料はボイラーフランジ用鋼の丸棒を使用した。酸化チタニウム、酸化ゲルマニウム、アンチモンの鹽類を含む *NaOH* 溶液中で試験した結果を第 1 表に示す。

第 1 表 *TiO*₂, *GeO*₂, *Sb*₂*O*₃, *SbCl*₃ を含む *NaOH* 溶液中に於ける引張試験結果

荷重 lb/in ²	g/100g H ₂ O				破壊迄の時間	破壊せぬ日數
	<i>NaOH</i>	<i>NaCl</i>	添加化合物	濃度		
70,000	25	—	<i>TiO</i> ₂	1	96	—
60,000	25	0.5	<i>TiO</i> ₂	1	176	—
55,000	25	0.5	<i>TiO</i> ₂	0.5	186	—
50,000	25	0.3	<i>TiO</i> ₂	0.5	—	31
60,000	25	0.3	<i>GeO</i> ₂	0.32	—	15
65,000	25	0.3	<i>Sb</i> ₂ <i>O</i> ₃	0.32	81	—
60,000	25	4.8	<i>SbCl</i> ₃	2.0	—	10

*TiO*₂ は *Na*₂*SiO*₃ と殆んど同程度に試片の荷重を減じ *Sb*₂*O*₃ の時は 65,000 lb/in² で破壊したが *GeO*₂ の時は破壊しなかつた、*TiO*₂ の *NaOH* 中への溶解度は極めて小さいと思はれるが荷重を減ずるには充分の濃度を有するものであらう。この *TiO*₂ をスペクトルで分析したが *SiO*₂ は殆んどなかつた。100g の *H*₂*O* 中に *NaOH* 25g, *Na*₂*SiO*₃ 0.32g, *NaCl* 0.3g のものと *NaOH* 25g, *SbCl*₃ 2.0g *NaCl* 4.8g のものを入れて比較試験した結果何れも非常に深く腐蝕され貫粒割れの場所が明瞭にわかる程度になつた。割れの状態は粒界に沿ふてゐるものもあり又パーライトからフェライトの結晶粒を貫通してゐるものもある。割れの程度は多少異つたがこれは小部分を見た場合に全體から見れば殆んど兩者差異なく若しこの場合差異が出来てもそれは荷重の掛け方の機械的差異によるもので化學的作用によるものでない。次に硝酸ソーダ中に於ける貫粒腐蝕を述べる貫粒腐蝕は *NaOH* 中と同時に *NaNO*₃ 中でも行はれるといふ事は以前より知られて居つた事實である、ドイツでは *NaNO*₃ の熱溶液中では極めて著しく貫粒腐蝕が起きると發表されて居るが未だ充分研究したものはない。

*NaNO*₃ の 250°C の溶液中で 4 回引張試験を行たが一向に破壊しなかつた、此の結果を第 2 表に示す。

第 2 表 *NaNO*₃ 溶液中の引張試験結果 (試験温度 250°C, 試料はボイラーフランジ用鋼)

荷重 lb/in ²	g/100g H ₂ O		破壊せぬ迄の日數
	<i>NaNO</i> ₃	<i>NaCl</i>	
70,000	34	0.5	10
60,000	34	0.5	10
60,000	50	0.5	10
60,000	120	0.5	10

第 3 表 (試験温度 100~110°C
試料は S.A.E.1020 鋼を冷間圧延せしもの)

g/100g H ₂ O			g/100g H ₂ O		
NaNO ₃	破壊せぬ迄の日数		NaNO ₃	破壊せぬ迄の日数	
60 C.P.(a)	3		過剰の Solid Chile	3	
100 C.P.	3		100 Grasselli (c)	3	
120 C.P.	3		120 Grasselli	3	
120 Chile(b)	3				

- (a) ベーカーの化学的純粹の硝酸ソーダ
(b) 智利硝石
(c) Grasselli Nitratl

NaCl は作用を促進せしめる爲めに添加した。

沸騰せる NaNO₃ 溶液中に於ける U 字型に曲た試験片の抵抗を試験したがこの場合も割れを生じなかつた。この結果を第 3 表に示す。U 字型のこの試料は S. A. E. 10-20 鋼を冷間圧延したもので 1/4" × 1/2" の平板で径 2 1/4" 迄曲げ出来るだけ弾性應力をかけたものである。溶液は大氣中で沸騰せしめこの間約 12 時間で水分の損失は 0~5% であり減少した水分は 1 日に 2 度蒸留水を補充してやつた。成分は 100g の水に對して NaNH 25, 50, 100g の 3 種で沸騰點はそれぞれ 109, 120, 146°C である。尙この試験中 bomb の一つが割れを生じこの割れは 13/32" 程度の深であつた。沸騰せる濃い珪酸ソーダの溶液に硫酸第一鐵、醋酸ウラニウム、酸化セリウム、クロム酸ソーダ、硫酸銅等を加へて U 字型試験片で試験したが何れの場合も割れを生じなかつた。硫酸マンガンの痕跡でもあり 5~6 時間後に各所で割れを生ずる。割れを明瞭に生ぜしめる爲に NaNO₃ 溶液に MnSO₄, MnCl₂, KMnO₄ 等を加へて試験した、此の結果を第 4 表に示す。

第 4 表

g/100g H ₂ O				破壊迄の日数
NaNO ₃	NaCl	Mn 鹽	濃 度	
120	—	MnSO ₄	微量	1/4
120	1.0	MnSO ₄	0.4	1
120	1.0	MnSO ₄	0.4	1
120	—	MnSO ₄	0.4	1
120	1.0	MnSO ₄	0.4	1
120	1.0	MnSO ₄	0.4	1
120	1.0	MnSO ₄	0.4	1
120	—	MnCl ₂	0.4	1
50	—	MnCl ₂	0.2	3
25	0.3	MnCl ₂	0.3	破壊せず
25	0.3	MnCl ₂	3.0	破壊せず
50	—	KMnO ₄	0.25	1
120	—	MnCl ₂	0.02	9

水 100g に NaNO₃ 50g 加へたものでは割れを生じたが 25g では生じなかつた。水 100g に MnCl₂ を 0.02g 含むものは破壊迄 9 日間かかつた。貫粒割れは外部から加へる應力が降伏強以上にならなくても生ずるもので冷間加工又は他の處理によつて出来た内部應力に大に原因するものである。この實驗に使用した NaNO₃ 溶液は一向變色しなかつたし又試験鋼の表面色も變らなかつたが 1 日後に 5~6ヶ所に 1/4~5/16" の割れを生じたのである。尙 Mn を含む硝酸鹽の溶液は鋼の表面に多少 Mn の含有量を増加するものであるが Mn の化合物が NaNO₃ 溶液中で割れを生ぜしめる唯一のものではない。

この貫粒割れの現状に關聯して疲勞又は腐蝕疲勞を考慮する必要がある。S.A.E 1020 鋼の冷間圧延せる 1/2 × 1/4" の棒を径 2 1/2" の U 字型のものにし端を約 1" 引抜きこの試料を二つ NaNO₃ 120g, MnCl₂ 0.2g, 水 100g 入れた 300cc のビーカーに入れビーカーの

上部をゴムで堅く溶液に觸れぬ程度に栓をしてコンデナーに連結しておき溶液を靜かに加熱沸騰せしめると 48h 後に各所で割れを生ずる。

NaOH と Na₂SiO₃ の溶液中に於ける U 字型試験片の試験結果を第 5 表に示すが何れも割れを生じなかつた。

第 5 表

g/100g H ₂ O		破壊せぬ日数	g/100g H ₂ O		破壊せぬ日数
NaOH	Na ₂ SiO ₃		NaOH	Na ₂ SiO ₃	
5	—	7	50	0.5	6
25	—	7	50	1.5	6
50	—	7	50	5.0	6
100	—	7	50	15.0	6
25	0.5	7	100	1.0	7
50	0.2	6	100	5.0	7

第 6 表

g/100g H ₂ O	NaOH	MnCl ₂	Na ₂ S	Na ₂ SiO ₃	破壊せぬ日数			
					25	50	50	100
25	50	50	50	100	100	100	100	100
0.1	0.2	1.0	0.2	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0
—	—	—	0.2	0.2	—	1.0	—	—
—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
破壊せぬ日数	9	9	9	9	9	9	9	9

1921 年に Tones 氏は KOH 溶液中で完全に貫粒割れを生じたと報告して居るが其後諸氏により同様な結果が報告されて居る。この實驗に使用された溶液の純度は不明であるが第 5 表に示す處によると若し不純物があつたなら Na₂SiO₃ 以外のものでなければならぬ事になる。扱て MnCl₂ は硝酸溶液中の作用に於て重要なものであるが第 6 表に示す如くアルカリ溶液に加へた場合は何れも割れを生ぜしめぬ、水酸化マンガンの沸騰せるアルカリ溶液に對する溶解度は次の如し。

g NaOH / 100g H ₂ O	g MnCl ₂ / 100g H ₂ O
50	0.2
100	1.0

これによると若し Mn が硝酸鹽に對する作用と同様の作用があれば充分何か影響を及さねばならぬ。KMnO₄ を含む NaOH 溶液中では U 字型試験片は 7 日で割れを生じた。

第 7 表は KMnO₄ を含む 100g の水に對して 50g の純粹の NaOH の溶液に於ける割れの發生を示す。

第 7 表

g/100g H ₂ O	NaOH	KMnO ₄	Na ₂ SiO ₃	破壊迄の日数				破壊せぬ迄の日数	
				25	50	50	50	7	7
25	50	50	50	50	50	50	50	100	100
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
0.2	—	—	0.05	0.2	0.2	0.5	0.2	—	—
破壊迄の日数	—	7	7	7	7	—	—	—	—
破壊せぬ迄の日数	7	—	—	—	—	7	7	—	—

これにより Na₂SiO₃ が増し NaOH が減少するか増加すると割れは發生しなくなる。KMnO₄ は Mn の影響及び酸化能力に影響を及すものである。NaNO₃ 溶液に KMnO₄ を少し入れて弱い酸化

第 8 表

g/100g H ₂ O	NaOH	NaNO ₃	Na ₂ SiO ₃	MnCl ₂	破壊迄の日数	破壊せぬ日数
50	0.2	—	—	—	3	—
50	0.2	—	—	—	8	—
50	0.2	0.2	—	—	7	—
50	0.2	0.2	—	—	6	—
50	0.5	0.2	—	—	7	—
50	0.2	0.5	—	—	—	7
40	0.02	0.2	> 0.01	—	—	6
40	0.2	0.2	> 0.01	—	4	—
50	0.2	0.2	0.01	—	—	7
50	0.2	0.2	0.10	—	—	7
100	0.2	0.4	—	—	—	7

能力を與へても貫粒割れは 3~7 日で容易に出来る。

沸騰せる NaOH , NaNO_3 溶液中の U 字型試験片の割れの發生を第 8 表に示す。

Na_2SiO_3 多く MnCl_2 が相當にあると割れは出来ない。

第 9 表は水 100g に 0.2~1.0g の NaNO_3 を入れた溶液が水 100g に NaOH 50g の溶液中に於ける貫粒割れに最も影響大である事を示す。

第 9 表

g/100g H_2O	第 9 表							
	NaOH	50	50	50	50	25	25	25
NaNO_3	0.05	0.2	1.0	5.0	0.05	0.2	0.5	
NaCl	—	—	0.5	—	—	—	—	
破壊迄の日數	—	3	5	—	—	—	—	
破壊せぬ日數	7	—	—	7	7	7	7	

不安定な酸化物例へば過酸ナトリウム等を NaOH 溶液に加へても割れは起さない。クロム酸ソーダの少量を NaOH 溶液の中に入れて割れを生ずる。 NaOH 溶液に酸化鉛の少量を加へると大に割れを生ぜしめる。第 10 表にこれを示す。

第 10 表

g/100g H_2O	第 10 表									
	NaOH	25	25	50	50	50	50	50	50	100
NaCl	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PbO	0.2	0.5	0.005	0.05	0.2	0.2	0.2	0.5	1.0	
破壊迄の日數	—	—	—	—	2	2	1	6	2	
破壊せぬ日數	6	7	7	7	—	—	—	—	—	

これ等の試片は 1~2 日でひどく侵されたが NaOH - NaNO_3 溶液中では 3~7 日を要した。 NaOH - PbO 溶液中の割れの發生状態は NaNO_3 - MnCl_2 溶液の場合とはほぼ同様であるが見方によつては寧ろ激しい。

Berk & Schroeder 氏の説によると貫粒割れは保護膜が不連続的に出来る爲めでこの保護膜が陽極の結晶粒界に陰極に働き爲めに電氣化學的に貫粒割れを促進せしめるものである。 NaOH - Na_2SiO_3 溶液では SiO_2 が 250°C で鋼の表面に析出して居るのを見る。

この温度で貫粒割れを生ぜしめる溶液は必しも他の温度で同じ結果をもたらすものとは云へぬ。何となれば Na_2SiO_3 が温度によつて保護膜の形成状態が變り又 NaOH の腐蝕條件が變るからである。124°C に沸騰して割れを生ずる様な NaOH - NaNO_3 溶液又は他のアルカリ溶液の場合には 250°C に加熱する必要はない。

硝酸鹽溶液に於て温度の差で貫粒割れの作用の違ふのは鋼の表面に及ぶ酸化能力の差によるものである。

若し貫粒割れが腐蝕作用によつて出来る膜に影響するものとするれば當然酸による作用を考へねばならぬ。

第 11 表は MnCl_2 を含む極く稀い硝酸中に於ける試験結果を示す。

第 11 表

g/100g H_2O		破壊迄の日數	g/100g H_2O		破壊迄の日數
HNO_3	MnCl_2		HNO_3	MnCl_2	
0.9	0.05	9	0.2	0.02	15
0.4	0.05	9	0.2	0.02	12

試験は U 字型でピーカーは時計皿で蔽はれ 70~80°C の板の上に乗せ溶液の加熱による減少は蒸留水で補充した。

第 11 表に示せるは試験開始の際の酸の濃度であり反應の進むに従ひ次第に濃度が減少し最後に pH の値は 3~4 に下る。貫粒割れは試験の終りに酸の濃度が稀くなつた時に起る若し貫粒割れが pH 7 以下の場合に起るとすれば pH が 8~13 の様に高い時に割れが

起るかどうか。アルカリ溶液は酸より腐蝕力小であるが NaNO_3 - MnCl_2 の混合溶液は急速に割れを生ぜしめるが鋼の表面は全然侵さぬもので割れを生ぜしめる爲には必しも表面の腐蝕が起るとは限らぬ。稀いアルカリ溶液中に於ける割れの發生には同時に含まれる不純物の影響を考慮するを要し實際上ボイラー用の鋼は屢々ボイラー中の水に含まれる種々の不純物によつて貫粒割れを生ずるのである。

扱て貫粒割れを防止するにはどうしても適當の保護剤が必要でこれが増々複雑なものになつてくる傾向がある。既に貫粒割れをよく生ずる稀いアルカリ溶液に對する保護剤の作用は研究されて居る。

(K)

熱處理に於ける困難の原因 (Chubb, W. F. Metallurgia, October 1937) Case-hardening を行ふ焼入工場に於て恐らく一番面倒な困難は滲炭焼入された材料の遊離セメントイトに依り惹起されるものであらう。此の對策としては遊離セメントイトの生成温度よりも更に高温に加熱して再び吸収させる方法が行はれて居る。換言すれば總べての困難の原因であるセメントイトの網目狀組織を除く爲に滲炭温度にまで再加熱するのが唯一の方法と考へられた。然し此れに依れば若し水中への焼入の行はれる時焼割を生ぜしめる。それで或る所では第 1 次の焼入を油中に行て居る。此の焼入は溶解せる鐵炭化物を溶解の儘止めて置くのには遅過ぎるし共析%以上の過剰の炭化物は全部又は 1 部分析出してしまふであらう。かくの如き場合は止むなく焼割を生ずる危険を省みず前述の水焼入が行はれる。且つ又此の處理は低炭素の心部を不満足な状態の下に置くのである。如何とならば例へば肌が 930~950°C の滲炭温度で形成されたとすれば過剰の炭化物を溶解し去るには少くとも此の温度に再加熱せねばならない。材料軟鋼の心部は 880~900°C 以上に高められてはならぬから 70°C 程の心部の過熱を起す事になる。材料軟鋼の或るものは此の過熱に堪へ得るものもあるが良好な成績を與へるものは決して言へない。此の處理の他の不利益は普通 760°C で行はれる滲炭面の其の後の硬化に於て心部の refining は起らない。

其れで處理を終へた後の鋼は其の最良の物理的性質を持たず機械的性質は勿論悪い。破面を見てもわかるし Izod の衝撃試験によつても明らかである。だが最初の加熱を 950°C にして過剰のセメントイトを吸収させ、次いで普通の 900°C と 760°C の 2 段の加熱を行ふ事に依り以上の悪結果を避け得る。かくの如き處理の不利益は餘分の加熱に依り表面脱炭が増加すると共に歪を起す危険のある事である。

他には Hanson 及び Hurst の方法がある。此れは出来るだけ炭化物の網目狀組織を除去する爲に滲炭の後に焼鈍を行ふのである。其の爲には材料を入れた箱は數時間徐々に爐中で冷却される。而して温度は此れに依り滲炭温度から肌を硬化する爲の焼入温度と Ar_1 の中間まで降下する。實際に於て此の處理は材料が Ac_1 より少し高い温度に數時間保たれオーステナイトの状態に置くもので、温度としては 740~780°C が用ひられる。此の處理の大切な點は鋼が Ar_1 以下の温度に冷却される事に依り其のフェライト-パーライト構造に戻らぬ所にある。

適當に行はれば良結果を與へる此の處理は次の事實に基礎を置いて居る。即ち滲炭温度からの爐内冷却に依りオーステナイトに對する鐵炭化物の溶解度は段々と低められ斯くして外部肌の炭素含量は減少し、遊離セメントイトの存在を防止せられるのである。然し此の事は炭化物の擴散が完全に終る迄に必要な時間が與へられた時

にのみ可能で、此の時間は滲炭作業時間を著しく延長する。

著者は以上の如き考察の下に新らしき熱処理法を案出した。此の方法の目的はセメンタイトの球状化にある。材料を入れた箱は炭素の變化點以下に下げられる。冷却法は Hanson 及び Hurst のその如く徐々である必要はない。事實箱は直ちに爐から引出されて宜しいのである。次いで 650°C~690°C に保たれて居る爐中に入れられ材料の大きさ、過滲炭の程度等に依り適当な時間放置される。材料は直接に滲炭爐から soaking 爐に運ばれ又は第 2 の爐に入れらる前に空中で冷却されてもよい。若し後者の方法がとられるならば soaking 爐に入れられる前暗赤色までの冷却で充分である。此の処理はセメンタイト網目状組織を破壊し、soaking の処理が充分長ければ網目状組織は消失して球状セメンタイトとなる。其れと同時に炭化物の擴散も起る。其後の冷却は普通に行はれるのと變りが無い。かくして表面には滲炭された層があり此の層中には極めて少量のセメンタイトの網目状組織の他に球状のものが残る。球状になった時肌は更に容易に硬化され材料は焼割等の憂が無い。

以上を概括して次の利益を數へる事が出来る。

- (1) 尙滲炭温度——これは操作を早め、且つ材料に對して危険少し。
- (2) 滲炭中の滲炭温度の動搖の影響は soaking の時に充分除去される。
- (3) 滲炭層の炭素含量は各材料に對し soaking の時間を適當に選ぶ事に依り調節出来る。
- (4) 肌の炭素含量が調節されるから、仕上げられた材料の硬度も調節出来る。
- (5) セメンタイトの網目状組織の除去に依り研磨機にかけた時、割れる危険は多くなる。
- (6) 球状のセメンタイトが硬化層中に存在する事は磨耗に對する性質を改良する。

著者は此の方法を既に 3 年以上も前から實施して良結果を得て居る。

(S. O.)

8) 非鐵金屬及び合金

常溫加工を受けた Ni の焼鈍に依る恢復に就て (Erich Fess. Rev. de Métallurgie No.9, 1937.) 常溫加工を受けた Ni の軟化温度を決定する爲に多くの研究が行はれ其れに依れば常溫加工を受けた Ni の硬度は 600°~700°C で焼鈍をする事に依り原狀に復する事が見出された。然し著者は純度高き Ni を用ひ軟化温度は 410°~430°C である事を見出した。

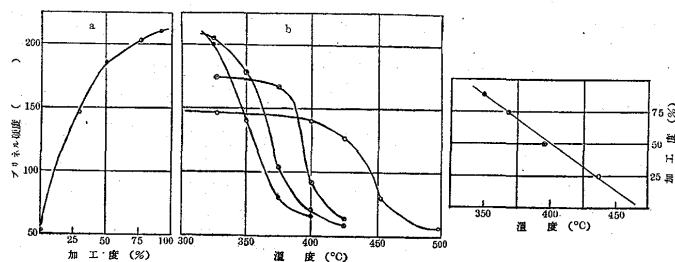
英國の研究者は純度高い Ni の恢復温度は 0.07% Mg, 2.33% Fe 又は 0.34% Mn に依り 410°C からそれぞれ 620°C, 550°C 及び 550°C に高められる事を見出した。例へて定性的に組成の影響が定められたとしても何故 0.07% Mg が 99.62% Ni の軟化温度を 620°C に迄高めるかを理解する事は難しい。

99.98% と言ふ最も純粋な Ni は Kahlbaum の化學的に純粋な鹽化ニッケルから電氣分解に依り得られた。それと同時にニッケルカルボニルより製造せられた Mond Ni をも用ひた。然し Mond Ni は商品としては粉末状にあるので此れより可塑的變形を與へるに適當な堅固な金屬板を得る豫備實驗をなした。

硬度は標準 Rockwell の R_B 又は R_S で定められた。又表を用ひて Brinell 硬度も R_B 又は R_S より求めた。

實驗 A: Mond Ni を壓縮、加熱、壓延の操作を経て再結晶な

さしめたる板の恢復 Mond Ni 粉末を 50 t/in² の水壓で固め 1,300°C で 10 分加熱し常溫加工に依り 21.7% の壓延をなした。硬度は 61 R_B (108 Brinell) である。此れを 1,000°C で水素氣流中で 6 時間加熱し徐冷せしめた所が硬度は 28 R_B (71 Brinell) に降下した。再結晶した試料は 25, 50, 75, 90% の常溫加工を施した。此れを 30 分間種々の温度で焼鈍された。最初に 502°C で處理したが總べての試料は完全に軟化した。それで更に低い温度で調べた。其の結果は圖の如くである。a 圖の可塑的變形の函數としての常溫加工に依る硬化、b 圖は温度と加工度の函數としての恢復、c 圖は b 圖の屈曲點を示すものである。



此處に驚くべき事は 90% 常溫加工の Ni は Mond Ni より得られた場合 283°C で軟化を始めると言ふ事である。此の温度は純 Ni に關し今迄見出された温度よりも 130°C も低いし、市販の普通の純 Ni の其れよりも 300~400°C 低い。且つ 25, 10 又は 5% の壓延を受けた試料さへも今迄觀察された温度より遙か低温で軟化する。此處で問題は此の軟化温度の低下は金屬の純度に依るものか又は Mond Ni の如き粉末を固めたのに依るかと言ふ事になる。其の爲に次の實驗をなした。

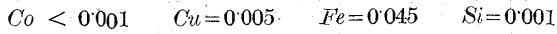
實驗 B: 熔解せる Mond Ni の恢復 100 gr. の Mond Ni 粉末を 50 t/in² の水壓で固め、水素氣流中で加熱し此れを 4 片に分けて各々を Alundum 坩堝中に入れ高周波爐で速かに溶解した。得た試料は極めて柔軟である。表面を削り取ってから加工を施した。1 つの試料は 30% の壓延を受け硬度は 37 から 75.6 R_B (Brinell) では 70 から 138) まで増加した。90 時間 1030°C で水素氣流中で焼鈍後密度は 8.75 であつた。試料は次いで 40% の壓延を受け、同試料の一部は 94.6% の壓延を與へた。此れは次の實驗に用ふる。40% 壓延の試料は 5 時間 500°C で水素氣流中で再結晶させられた。硬度は 74 R_B (170 Brinell) から 52 R_S 15 T (約 52 Brinell) に降た。試料は最後に 25, 50, 75 及び 90% の壓延を受け種々の温度で 30 分間焼鈍された。其の結果 a, b 及び c 圖と同様な曲線が得られたが熔解する事に依り恢復温度は 100°C 上昇し 10% 壓延の増加により恢復温度は 12.3°C 下る事を知た。

實驗 C: Mond Ni を壓縮、加熱、激しい常溫加工の操作を経て 3 度再結晶をさしめたる板の恢復 試料の作製は實驗 B と同様である。水壓で固めた後の加熱温度は 1,350°C まで上げられた。此れを 90 時間水素氣流中で 1,030°C で焼鈍された。此の處理に依り金屬は完全に軟化し 60 と 56.8 Brinell 硬度を與へた。此の試料から實驗 E の爲に一部分を切取つて 97% の壓延をなし、殘部は 40% の壓延をなした。此の時硬度は 70 R_S 30 T (152 Brinell) にしか増加しなかつた。1,000°C で 100 時間水素氣流中で焼鈍すると硬度は 55 R_S 15 T (55 Brinell) に下り密度は 8.66 に達した。

更に 3 回目の 50% 常溫加工をなした。平均硬度は 73.5 R_S 30 T (165 Brinell) で密度は 8.89 即ち普通の Ni のそれになつた。

水素が Ni の恢復に何等かの影響を與へはせぬかを調べる爲に試

料を2片に切り1片は真空中で焼鈍した。他は 500°C, 5h 水素氣流中に放置した。密度を更に調べたが何等の變化なく硬度は 57 Rs 30T (57 Brinell) に下た。此處で試料の分析をなし



なる事を見た。

結局 25, 50, 75 及び 90% の壓延をなした試料が實驗 A 及び B と同様を得られ、軟化温度範圍は Mond Ni を熔解したものとその粉末を固めて1度再結晶させたものとの中間にある事を知た。90% と 10% の加工を受けた試料は各々 350°C 及び 450°C で恢復する。10% 加工を増す毎に軟化温度は 12.7% 降下するのである。

實驗 D: 前實驗と同様の處理をなしたる後真空中にて焼鈍せられた試料の恢復 常溫加工を施した Ni の恢復に對し水素が何等かの影響を與へはせぬかと考へて此に實驗を行た。25 から 90% までの最後の壓延をなす前に水素氣流中で焼鈍する代りに真空中で行た。

硬度はかくする事により 72 Brinell (Rs 15T) に上たが密度は真空中で處理した爲に 8.87 にまで下た、恢復温度範圍は真空中で非常に擴がる。最も激しい常溫加工を受けた試料が 300°C で軟化始めるが、35% 以下の加工を受けたものゝ軟化が 500°C 以上にならなければ開始されないのである。

實驗 E: 97% の常溫加工、1回の再結晶を受けた粉末 Ni の軟化 本實驗は激しい常溫加工を受けた金屬の最初の厚みの影響を決定する爲に行はれた。試料は實驗 C より由來せるものである。此れより加工度は必ずしも激しい常溫加工を受けた金屬の場合に絶對的な値の標準とはなり得ぬ事がわかつた。

實驗 F: 94.6% の常溫加工を受けた熔解 Mond Ni の軟化 此の豫備處理は實驗 D に述べた壓延の状態に於て密度が 8.92 と言ふ可成り異常な値を見出した。試料は 300°C で軟化を始めるけれどもその範圍は極めて廣い恢復曲線の屈曲點は 368°C で熔解 Ni について觀測された最低値である。此の實驗から同様の處理を受けた試料でもその最初の厚みが異なるが軟化温度の異なる事が確定された。

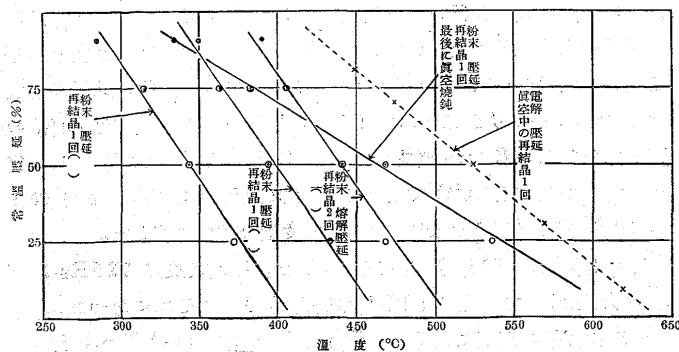
以上を總括すれば純度高き Ni に於て其の恢復温度は 400~500°C でなく 300~400°C である事、不純物は軟化温度を 600°C 又は其れ以上に迄高める等である。軟化特性曲線は次の如くである。重要な結果としては 25~90% の壓延を受ける前に水素氣流中で加熱された3個の試料は同様な恢復をする。即ち恢復が狭い温度範圍で行はれる。且つ 10% の加工度上昇につれて

12.9°C——粉末 Mond Ni 再結晶 1回

12.7°C——Mond Ni 激しい常溫加工, 再結晶 3回

12.3°C——熔解 Mond Ni

以上の類似に對して真空中で加熱されたものは極めて廣い温度範圍



圍で恢復する。且つ 10% の加工度の上昇は加工度—温度曲線を 3°C だけずらすに過ぎない。(S. O.)

Al-Mg 合金の顯微鏡組織 (Möckel, E. Metallurgia, October 1937) Al-Mg 合金で最も普通のもの Mg が 3~9% のものである。Schmid と Siebel の状態圖に依れば Al 結晶は 15.3% の Mg を 448°C, 5% を 300°C 及び 3% を 150°C に於て吸収する、Al に吸収されなかつた Mg は β 結晶 Mg_2Al_3 となる。然し Al-Mg 合金は其の他に少量の Mn を含有し抗張力を高め且つ耐腐蝕性を増す。Si と Fe は不純物として含まれる。

顯微鏡用の試料は普通の方法に限り作られた。各種の腐蝕剤が用ひられたがいづれも完全なる結果が得られなかつた。10% NaOH 溶液は Al-Mg 合金を過度に腐蝕する。10% クロム酸と 10~20% 硝酸は鑄造組織における β 結晶を明瞭に現はすが焼戻しの時極めて微細な形にある α 偏析には無力である。クロム酸と硝酸の混合物は此の點に宜しいが温度に敏感で腐蝕の過度又は不足が容易に起る。最良の腐蝕剤は磷酸の 9% 水溶液である事が最後に見出された。比較研究の爲に腐蝕の時間を一定に保つ事が必要で液の濃度にも注意せねばならぬ。以上の腐蝕剤で Mg_2Al_3 は明瞭に見られ Al-Fe-Mn 化合物の輪割は明瞭に現はれる。 Mg_2Si は暗く見える。

鑄造組織 最初に 7.64% Mg, 0.33% Mn, 0.11% Si, 0.28% Fe 殘部 Al なる合金を調べた。試料は鑄物の頂部からとられ、此の點は冷却が緩徐だから底部よりも粒子が大きい。基金屬は Al-Mg 結晶で粒子境界面に Al- Al_3Mg_2 なる假共晶が粒子熔離により生成される。 Al_3Fe と Mn の偏析も見られる。長時間の焼鈍に依り Mg_2Al_3 なる偏析 β 結晶を完全に溶解し去る事が出来る。其の後は Mg_2Si と Al-Fe-Mn 合金が残る。

Al 合金中 Fe のある場合 Mn は新しい組織を作る。その正確な組成は未だ研究されて居ない。然し其れには Fe や Mn よりも Al の含量の多い事は確かである。Fe や Mn 含量少なき合金に於てきへも、Al に溶けず焼鈍に依り消失せぬ Al-Fe-Mn 化合物の粗大な結晶に遭遇するのは以上の理由に依るのである。であるから此の粗大な化合物を避ける爲に Mn を 0.3~0.4% 以上にせぬ事及び Fe 含量を出来るだけ少くする事が必要である。

7% Al-Mg 合金中の Al-Fe-Mn 結晶は不規則な形をなし、鑄造の儘では角ばつたものが多い。腐蝕されぬ面では青色の結晶として微かに認められ、9% H_3PO_4 の腐蝕で明らかに現はれる。

Al-Mg 合金の Mg % のより高いものでは全 Si は Mg_2Si の形で Mg と結合し、それで Hanson 及び Gayer に従へば 8% の存在で Mg_2Si の Al に對する溶解度は無くなる。 Mg_2Si が過度になれば Al-Mg 合金の加工性は非常に悪化するから Si 含量は出来るだけ低くしなければならぬ。それで出来るだけ純度の高い Al を最初に求めねばならぬ。鑄造の儘の時 Mg_2Si は漢字の様な形に現はれる。Magnesia 微粉末で研磨した後なら青色である事から腐蝕せずとも認められる。20% HNO_3 及び 9% H_3PO_4 で腐蝕すればそれは褐色又は黒色に變る。

壓延組織 Al-Mg 合金鑄塊は Mg 含量の高い時に加工し難く、中途で屢々焼鈍をせねばならぬ。最適の温度は 350~380°C である。

壓延板の構造としては Mg_2Al_3 結晶が結晶境界に析出して居る。壓延方向は此の Mg_2Al_3 の並び方により知る事が出来る。溶解度線より上の焼鈍と其後の焼入れて全 Mg_2Al_3 は基 Al 中に溶解して止まる。それで顯微鏡組織は全體として均一なものとなる。此の時 8% Mg の存在に依り Mg_2Si 結晶と Al-Fe-Mn 化合物は溶解せ

ずに残る。均一になつた時 *Al-Mg* 合金の耐蝕性は最良となる。

Al-Cu-Mg 合金と同様に過熱現象は *Al-Mg* 合金に於ても過度の焼鈍温度と伴て来る。7% 及び 9% *Mg* の試片に於て高 *Mg* 含量の合金は過熱に對して低含量のよりも感受性が強い。535°C の焼鈍温度で 7% *Mg* 合金には燃焼現象が認められないが、9% 合金では 565°C で影響は明らかである。これは抗張力等を非常に害し如何なる處理によつても醫す事は不可能である。

焼戻効果 *Al* 中の *Mg* の溶解度は常温で 25% 以上ではあり得ない。だから *Mg* がこれよりも高い合金では常温で過飽和の状態に在る。若し此の合金が原子の運動度が過飽和合金を分解するに充分な程の温度で加熱せられるとすれば偏析が生ずる。7% と 9% *Mg* の試片を常温で時効した後偏析は決して起らぬ。例へば 70°C で 27 日間の焼戻しの時には β 結晶が粒子境界に析出されて来る。9% の *Mg-Al* 合金を 4 日間の均一化の後に焼戻しされたものは纖維狀の偏析を起し結晶間腐蝕を惹起させる。温度を上げ、焼戻時間を延長する事に依り β 結晶の偏析は更に増加する。300°C では Mg_2Al_3 結晶はより粗大なる偏析となる。7~9% *Mg-Al* 含量は均一焼鈍處理の直後に 300°C に下げる事に依り、及び β 偏析が出来る迄温度を保つ事に依り所謂眞珠狀纖維が發達する。その纖維組織は 100°C で焼戻す事に依り腐蝕に對する性質を改良する。常温で加工され均一化の後に焼戻しをされた試片は常温で加工された普通の板よりも焼戻しに對して敏感である。(S. O.)

9) 化學分析

バナジウム定量法 (Wright E. R. & Mellon, M. G. Ind. & Eng. Chem. Analytical Edition. 1937, 375.) *V* に對する最も普通の比色法は酸性溶液中に於ける 5 價の *V* と過酸化水素との反應に依り赤褐色の成生を利用するものである。此の色は HVO_4 なる形と考へられてゐる。

著者は比色反應の一般の性質と色に影響する重大なる因子の研究の爲に分光光度計法を用ひ、*V* に對する過酸化水素法の研究を行てゐる。

Mallinckrodt U. S. P. 3% H_2O_2 を使用した。

酸の影響として色の強きの最大になる點は酸の濃度が約 0.6N に達してからである。酸の濃度が 6N 迄は餘り變化は無いが 9N になると色は褪せし初める。若し高濃度の H_2O_2 を使用すると、酸の最大濃度は 1.5N にしないと最強の色は得られない。用ふる酸の種類はいくらか色には關係するが著しくは無い。

過酸化水素の濃度の影響としては、最強の色を出す爲には少しの H_2O_2 を使用する必要があるそれは一方には過剰は色を弱める傾向がある。最も良い H_2O_2 の量は 3% のを 0.2~3cc 用ふる事である。

他のイオンの影響としては次のものが前述の濃度では何等の支障が無かつた。10gr の $NaNO_3$, 500mg の Bi^{+++} , Zn^{++} , Cd^{++} , As (H_3AsO_4 として), Th^{++++} , Hg^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Pb^{++} , Al^{+++} , $C_2H_3O_2^-$, $C_4H_4O_6^-$, ClO_3^- , $P_2O_5[(NH_4)_2HPO_4$ として], 250mg の Li^+ , Be^{++} , B_2O_3 ($Na_2B_4O_7$ として), 100mg の Sb^{+++} , Zr^{++++} , 50mg の SiO_2 (Na_2SiO_3 として), 100mg の Ag^+ 。

反應を妨げる主なるものは *Mo*, *Ti*, *W* であつて、試薬に依り著色してしまふ。*Ti* は最悪で、0.05mg あつても標準曲線から 2% も偏する。*Mo* と *W* は共に黄色の生成に依り妨げるか *Ti* 程鋭敏で無い。*Mo* の時は peroxy acid が生成し、*W* は黄色の heteropoly compound である。

液の安定度は推奨する状態ではガラス瓶に入れ、栓をしておけば

2 日であるが過酸化水素を過剰に入れる事に依り安定度を増す。

(T. M.)

フェロクロム中の Cr の決定 (Frederick Smith G. & Getz G. A. Ind. & Eng. Chem. Analy. Edition. 1937, 378.) フェロクロム中の *Cr* の定量は一般に過酸化ソーダで熔融して溶液となして行ふものである。試料は *Cr* の酸化に依り、6 價の形と成り第二鐵酸化物、珪酸ソーダ、炭素の酸化物を生ずる。

熔融された試料は水に浸漬され、濾過水洗し、濾液は酸性とし、6 價の *Cr* は標準 $FeSO_4$ 液で滴定する。此の過酸化ソーダで熔融したり、面倒な濾過、洗滌を滴定前に行ふ事は満足なものとは云へない。

低炭素、高炭素の何れのフェロクロムも、磷酸に 8~10 分間で 180°~250°C の温度で溶解する。一部分の *Si* は絮狀の珪酸とし又少量の炭素も残留する。鐵とクロムの磷酸鹽は濃い磷酸に易溶である。若し磷酸が存在する時 *Cr* の酸化が都合よく行はれたら、此方法は分析時間を早めて非常にフェロクロムの分析上好都合のものである。

熱い濃厚な磷酸はフェロクロムに對する優秀な溶媒である。即ち水素を發生し大部分の *Si* をも溶解する。炭素は炭化水素として發散し反應は 160°~170°C で最も激煎で酸の濃度は 85% で反應は 220°~250°C で完了する。

定 量 法

1. 過マンガン酸法 100mg の試料を取り 500cc 容量のエレンマイヤーフラスコに入れる。5cc の 85% 磷酸を加へ Anschütz 温度計を白金線て吊して内部の温度を測る。加熱は Rodger ring burner の改良したものをを用ひ 250°C にフラスコ内を保たせる。

最初に加熱に依り水分は磷酸から蒸發し 160°C で水素と炭化水素の激しい發生がある。8~10 分でフラスコ内が 250°C に達すると總ての試料は溶解し、明るい緑の液と成りその内に少しの SiO_2 と炭素を沈澱するのみと成る。

此の溶解の完成した事は、部分的の瓦斯發生が無くなつた事で解る。次に 15cc の過鹽素酸と硫酸との混液 (同容量の 72% 過鹽素酸と 80% 硫酸) を加へる。これで液の温度は 160°C に下るから又加熱すると 200°C 附近で試料は速かに酸化し始める。5 分間 210°C に加熱し次に 205°C に下げておく。35~40mg の微粉碎した $KMnO_4$ を加へフラスコを揺りながら水中で急冷し、直ちに水を 100cc 加へる。寒暖計を除き 10cc の 1:4 の HCl を入れ液を 5 分間沸騰し流水で冷却し 20cc の 1:1 H_2SO_4 を加へ 0.05 N の $FeSO_4$ で滴定する。液が 90% 滴定された時に色は明るい黄から黄緑に變る。其處へ 3 滴の 0.025 mol の o-phenanthroline ferrousion (ferroin) を加へる。すると残りの 6 價の *Cr* は指示薬を殆んど無色に酸化する。指示薬は始めと終りと同じ形で残るから補正を要しない。

1cc の 0.05 N の $FeSO_4$ は、8.666mg の *Cr* に相當する。以上は分析法であるが操作中注意すべきは急速な冷却と $KMnO_4$ を加へてからの稀釋であつて之に 11 秒以上要すると結果は低く出る又フラスコを破損し易いから注意を要する。

2. 過硫酸法 過マンガン酸法と酸化された液が冷却され稀釋される迄は同様である。此の法では液の冷却と、稀釋はもつと遅くて差支へ無い。液を 15~20 秒冷却し 100cc の水を加へ次に Cl を追ひ出す爲に沸騰する。1cc の 0.1N $AgNO_3$ と 2.5gr 過硫酸アンモンを加へ 300cc に温水で稀釋し、10 分間沸騰し過硫酸を分解する。10cc の 1:4 の HCl を加へ、5 分沸騰し、次に冷却し 20cc の 1:1 H_2SO_4 を加へる。之を 0.05 N $FeSO_4$ で 90% 迄滴定し、3 滴の 0.025 mol の ferroin 指示薬を加へ液を桃色に成る迄滴定する。

此の法は前法より 10~15 分餘計にかかるが操作は容易である。

(T. M.)