

抄 録

—製 鋼—

轉爐に純酸素を使用した場合の銑から鋼への變化 Heinrich Helbrügge: Stahl u. Eisen (1950) 70, No 26., 1208/11)

轉爐製鋼法では熱源の點から熔銑の成分は極めて限定されている。送風に酸素を富化すれば廢瓦斯中の窒素が持去る熱量を減少し得て熔銑成分の制限は殆んど除かれる。然し乍ら 35% 以上に迄酸素を高めると爐底の消耗が甚しく、水冷した爐底を使用する事も實驗されているがこれでは熱經濟の目的は達せられない。それで純酸素を用いようとすれば従來の底吹と併用し酸素を上から吹きつける他はない。

スイス・ゲルラアフィンゲンの L. von Rollschen 工場では R. Durrer の指導を受け 2.5t の小轉爐でこの方針により試験を始めた。粘土砂でスタンプした場合には水冷羽口を使用し 6~8 氣壓の酸素で吹いて何等の支障を起さず最高屑鐵添加量は熔銑の約 58% に迄増加した。酸素消費量は熔銑 t 當り約 50m³ であつた。タールドロマイトでスタンプした爐では羽口上部の轉爐の背が 10~12 回で駄目になつたが、羽口の形狀を改良して後は支障なく作業出來た。先づ平爐銑の吹鍊を試みたが熔銑は銅層から小型電氣爐で熔製したので成分溫度共に變動が多く、又轉爐爐體も冷えている事が多かつたので一定の結果は得られなかつた。更に憐鐵を用いてトーマス銑を熔製吹鍊したがこの場合には屑鐵添加量 40~50%、鋼中の窒素含量は平均 0.006% であつた。試験熔解は 800 kg の鋼塊に鑄込み壓延したが壓延性は良好であり鋼質は平爐鋼に劣らなかつた。(耳野 享)

溶鐵と FeO 低濃度のスラグ間の S の分配

R. Rocca, N. J. Grant, J. Chipman: J. of Metals 3 (1951) 4. 319

極めて FeO 濃度の低い高爐滓と、FeO 濃度の高い鹽基性平爐滓の場合では、各々脱硫の機構が違ふと考えられるが、こゝでは FeO の濃度から云つて、兩者の間にある電氣爐還元期に於ける脱硫の機構を研究している。

實驗方法としては、高周波爐で豫備溶解をした溶鐵に FeS 及び Si を添加し、之に合成スラグを投入して約 30 分後、平衡に達してからサンプルを採集して分析を

行つている。この場合の投入スラグの FeO 濃度は 0.08~15%、鹽基度は 1~4 である。鹽基度としては $b = (\text{CaO}) + (\text{MgO}) / (\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$ をとり、 $b > 1$ を鹽基性、 $b < 1$ を酸性スラグとして取扱つた。結果の考察は主として $1 < b < 2.3$ のスラグに就いて行つている。

すべての FeO 濃度に亘つて、脱硫は次の反應を基にして説明される。 $\text{FeS} \rightleftharpoons (\text{FeS})$ [1] $(\text{FeS}) + (\text{CaO}) \rightleftharpoons (\text{CaS}) + (\text{FeO})$ [2] $\text{FeS} + (\text{CaO}) \rightleftharpoons (\text{CaS}) + (\text{FeO})$ [3] $k = a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{CaS}} / a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{S}}$ [4] 本實驗に於いて $(\text{FeO}) < 2\%$ のような高度の還元スラグ(高爐滓も同様)では、脱硫は主として [2] 式によつて支配され、脱硫比は (FeO) が減少するにつれて、急激に増大する。FeO をこれより多く含有しているスラグでは、[1] の反應が次第に重要な位置を占めて來る。これは (FeO) が増加するにつれて (CaS) が急激に減少するからである。更に $(\text{FeO}) > 10\%$ になると、 (CaS) は全く無視できて、[1] 式の分配のみが、支配因子となる。斯かる領域では、脱硫比は (FeO) の濃度には無關係である。

脱硫に對する CaO の影響として、 $(\text{FeO}) < 10\%$ のスラグに對しては、Grant の方法によつて計算される“excess CaO”の値も又、 (FeO) の濃度と並んで支配因子である。脱硫比は“excess CaO”の増加につれて、大きくなる。

(MgO) は一般的に殆んど脱硫にはあづからず、唯スラグの鹽基度を高めると云う點で、間接的に寄與するのみである。

更に以上の考察は全く分子論的な立場からなされたものであるが、イオン性溶液の見地から二、三の現象を説明している。(坂上 六郎)

炭素飽和鐵と CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの間における S の移動の機構 G. Derge, W. O. Philbrook and Kenneth M. Goldman; J. Metals, 188 (1950) No. 8. 11

脱硫反應の速度を支配する因子が如何なるものであるかを知ることが實際上大切な問題であつて、このためには脱硫の機構そのものを深く掘り下げなければならぬ。熔鐵の脱硫反應は結局いくつかの段階から成り立っているものであつて、今までこれらの段階について斷片

的な考察は加えられていたが詳細な定量的な実験は殆んど行われていなかったのである。本論文は C で飽和した鉄と CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラッグの間で S がどのような機構に依つて移動するものであるかを種々の方面から考察したものである。

先づ熔鐵とスラッグの間の界面の大きさと脱硫速度との関係を調べるために先に Chang 及び Goldman の行つたような実験を繰返してみた。その結果熔鐵からスラッグへの S の移動速度は熔鐵中の S の濃度と界面の面積に比例するものであり、本質的に“interface-controlled reaction”であることが確かめられた。

スラッグ中の S 及び Fe の濃度が時間と共に如何に変化してゆくものであるかを調べてみた。S の濃度は初めは急に大きくなるが次第に或る定常値に近づいてゆく。Fe は初期においては S と同じように増加してゆくが或る時間で最大になつてその後は少し減少するような傾向を示す。このような S と Fe の濃度の變化は脱硫反応が S と共に Fe が移動することに依つて行はれるものであることを示している。

脱硫反応に用いた S を含むスラッグを黒鉛坩堝中で再熔融すると Fe の小滴が生成されるが、BeO, SiO₂, CaO 又は Pt 坩堝中で熔融する場合は生成されない。又 CO ガスの発生が認められ、その発生量は温度の高い程、又熔鐵中の S の濃度の高い程大であつて、脱硫反応と関係あることが暗示される。

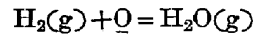
以上の実験事実を総合してみると脱硫反応は結局次の三つの段階から成り立っていることが結論される。

1. $\text{FeS}_{(\text{Fe})} \rightleftharpoons \text{FeS}_{(\text{slag})}$
2. $\text{FeS}_{(\text{slag})} + \text{CaO}_{(\text{slag})} \rightleftharpoons \text{CaS}_{(\text{slag})} + \text{FeO}_{(\text{slag})}$
3. $\text{FeO}_{(\text{slag})} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_{(\text{gas})}$ (森 一美)

溶鐵中のバナヂウム—酸素平衡

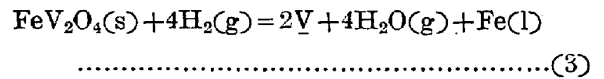
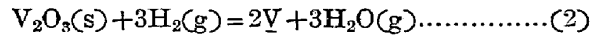
J. Chipman & M. N. Dastur: Journal of Metals 191 (1951) 2. 111

溶鐵-O₂, 溶鐵-Si-Mn-O₂, 溶鐵-C-O₂ 及び諸脱酸反応について数多くの文献をあげ、Chen 及び Chipman による溶鐵中の O₂ 活量に及ぼす Cr の影響の研究を引用し、V の脱酸を実験して Si と Cr の中間のつよさであり、V と O₂ の間に一方がたかくても他方の残留する限度があることを述べた。アランダム或はアルミナ製ルツボに電解鐵とフェロバナヂウム (20% V) 計およそ 70gr をとかし、1600°C に於て、水素、水蒸氣の混合氣を流した。脱酸生成物を X 線前方反射で調べて、V > 0.35% の時は V₂O₃, V = 0.10% の時に FeV₂O₄ ときめた。

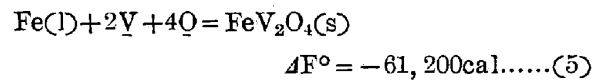


$$K_1 = p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}} \dots\dots\dots(1)$$

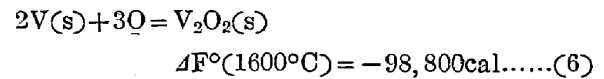
この式の 1600°C における K₁ = 3.95 であるから、Henry 則を假定して V 存在における f_O (酸素の活量係数) を求めることができる。log f_O-V% は直線になり、Cr より O₂ 活量を低下する効果大きい。



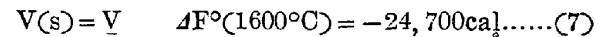
この二式と (1) を組合せて



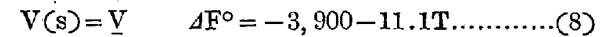
次に文献から、2V(s) + 3/2 O₂(g) = V₂O₃(s) の自由エネルギーを計算し、既報の 3/2 O₂(g) = 3O と組合せて



この (4), (6) の二式から



一方この (7) の ΔF° を計算から見積ると -16,700 cal となるから、この差の -8,000 cal は Fe-V 溶液が Raoult 則からふれる程度を表はし、RT ln γ° に等しくおいて γ(V の活量係数) = 0.12 となるが、0.25 より小さいと考えるのが安全である。従つて



のように温度函数が求められる。これから

$$\begin{aligned} \text{V}_2\text{O}_3 &= 2\text{V} + 3\text{O} \\ \Delta F^\circ &= 195,900 - 78.2T \\ \log K &= -42,800/T + 17.10 \end{aligned}$$

O は少ないから V 活量に及ぼす影響を無視して %V に對して、%O 及び a_O を畫くと、何れも 0.17%V の附近で折れる直線又は曲線になり、その前半及び後半が V₂O₃ と FeV₂O₃ に相當するわけである。

(松下 幸雄)

冶金スラッグとその反應 E. Eyt; Les Laitiers Métallurgiques at Leurs Réactions (1949) Dunod, Paris

本書は著者の學位論文として執筆されたもので、約 100 頁の小冊子、全體が三部に分れており、第一部は一般論、第二部、酸性スラッグの構造、第三部は鹽基性スラッグの構造となつている。こゝではその各々に就いて抄録をとつた。

第一部、一般論

最初に本書で取扱う熱力學的な記號の説明をし、次に簡単に活量の熱力學的な定義に就いて述べ、溶鐵中の C 及び Si の活量係数を計算によつて求めている。

(I) 溶鐵中の C の活量係数

稀薄溶液に於ては、溶媒 (こゝでは、Fe) の氷點降下 θ と溶質 (こゝでは、C) の活量係数 r_c との間に次式が成立する。

$$\log r_c = \int_0^m -j d(\log m) - j + \int_0^m 2B\theta \frac{d\theta}{m} \dots\dots(1)$$

$$B = 1/R\theta^2 \cdot \left(\frac{L_0}{\theta} - \frac{\Delta C}{2} \right) \quad j = 1 - \theta/\lambda m \quad \lambda = R\theta^2/L_0$$

θ ; Fe の融點 L_0 ; 融點に於ける Fe の溶融熱

ΔC ; 固體の Fe と液體の Fe との比熱の差

m ; Fe 1000gr 中に溶解している C のモル數

こゝで、(1) 式に於ける m を、Fe-C 系状態圖に於ける液相線と固相線間の濃度の差 $m' - m''$ で置き換へても成立すると假定すると、上式の第二項は状態圖より、第一項は状態圖と面積積分によつて求まる。更に最後の積分項は、 $10^{-2}(m' - m'')$ で與えられるから、右邊の各項は全部きまり、 r_c が計算される。斯様にして求めた r_c は C 1.5% 迄は、殆んど 1 に近い値を取り、この二元系は理想溶液と考えられる。

(II) 溶鐵中の Si の活量係数

この二元溶液は、Fe 中への Si の溶解熱が非常に高い事からも理想溶液とは考えられず、安定な化合物が存在するものと考えなければならない。今この溶液を regular solution と假定すると、Hildebrand の方法により、Si の活量係数 r_{si} は次式で與えられる。(原文中 regular solution の考え方に誤りがある。)

$$RT \log r_{si} = -(n_1 V_1 / n_1 V_1 + n_2 V_2)^2 V_2$$

$$\left(\sqrt{E^\circ_{Fe} / V_1} - \sqrt{E^\circ_{Si} / V_2} \right)^2$$

$E^\circ_{Fe}, E^\circ_{Si}$; Fe 及び Si の蒸發熱

n_1, n_2 ; Fe 及び Si のモル數

V_1, V_2 ; Fe 及び Si の分子容

r_{si} は 1600°C でほぼ 0.1 となる。その他溶鐵中の Mn の活量係数は 1 に等しいと考えられる事、及び FeO の活量係数も Chipman の測定によつて比較的濃度では 1 と與えられている事が述べられている。

(III) 脱炭反應

$FeO + C \rightarrow Fe + CO$ の平衡恒數 K を $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ なる二反應を組合せて求めている。

$$\log K = -8570/T - 2.15 \log T + 0.53 \cdot 10^{-3} T - 0.16 \cdot 10^{-6} T^2 + 14.59$$

更に $\alpha = [FeO] \times [C]$ に對しては

$$\alpha = 2880/K \times \Sigma_{FeO}$$

こゝで Σ_{FeO} はモル分率で與えた FeO の飽和濃度である。

一括して表に示すと

Température	K	Σ_{FeO}	α calculé	α mesuré
1580	2.73×10^7	0.0092	0.0097	0.0102
1650	3.15×10^7	0.0127	0.0110	0.011
1700	3.775×10^7	0.016	0.0115	0.0122

以上 (坂上 六郎)

—鐵及鋼の性質—

大形構造用鋼の熔接性について脆性破壊敏感性の意義 (Walter Grotz, St. u. Ei. 70 (1950) Ht. 26-1193~1204)

構造用鋼の脆性の試験には熔接した試験片の引張りや屈曲試験で十分であると考えられていたが、斯る方法では熔接が上手く出来ているかどうかは判定出来る。然し多方向の應力を受ける大形構造用鋼の適性試験としては不適當である。最近は數多くの試験法が研究され、實用されているが中でも A. B. Kinzel の熔接曲げ試験, M. Schnadt の衝撃試験法は特に優れている様に思われる。

主として之等の試験法により、平爐鋼 St 37, St 52, 轉爐鋼 St 37 について鋼の脆性破壊敏感性を試験した。Kinzel 及び Schnadt の方法による試験結果はいづれもよく一致した。

平爐鋼 St 52 の試験の結果は、鋼の精鍊經過、脱酸状態及び化學組成が良好である場合は脆性破壊に對して敏感でない事が確められた。St 52 では脱酸不良のものは脆性を有する事が知られたが、St 37 では熔接曲げ試験の結果、リム鋼は寧ろキルド鋼より優秀な値を示した。然しリム部の厚さは一定に保つ事が困難であり、之の點常に危険を伴うがキルド鋼は確實に安全である。之れに對してセミキルドはリムが薄く、脆性破壊を防ぐ程脱酸されていないから本質的に不利である。トーマス鋼 St 37 について試験した結果は、普通のトーマス鋼は脆性破壊に敏感であるが、非金屬介在物の少い、P 0.05% >, Al 0.02% < を含んだキルド鋼は良好な結果を収め、十分實用性のある事が確められた。(耳野 亨)

炭素鋼の焼入及び焼戻に對する電子顯微鏡による研究 J. Trotter et D. Mclean, J. Iron Steel Inst. 1949, CLXIII, Part 1, 9~13

焼戻しに伴う焼入マルテンサイトの分解を電子顕微鏡(20,000倍)を用いて研究した。試料は0.6%炭素鋼で、腐蝕液は、1%硝酸アルコール溶液、セチルトリメチルアムモニウムの臭化物0.3%を含み水で飽和したピクリン酸エーテル溶液、15~20%のクロム酸溶液中の陽極腐蝕の三つを用いた。これら三つの腐蝕液は夫々特徴があり、硝酸アルコールは析出物より地を先に腐蝕し、腐蝕速度は方向に影響され、ピクリン酸は同傾向であるが、方向性は敏感でない。クロム酸陽極腐蝕はマルテンサイト結晶粒界を現はし、地よりも析出物を速やかに腐蝕する。これらの腐蝕液を用いて行つた各焼戻過程の電子顕微鏡寫眞を示し、それを詳しく解析している。

焼戻しに伴う鋼の組織の變化は次の様に考えられる。オーステナイトを焼入れると、結晶粒は細かく分裂し、種々の方向を有する鋭い角のマルテンサイト結晶粒を生ずる。170°Cに焼戻しても結晶粒及び針は共にその形を保持するが、250°Cでは結晶粒はそのまま残るが針は消える。細粒の組織が450°C焼戻して現はれ、700°Cでは等軸結晶粒となるが、その大きさは不変で、最初のマルテンサイト結晶粒より来たものであることが認められる。その結晶粒の大きさは小さく約2ミクロンで、普通の光學顯微鏡では認められない。

170°Cに1時間焼戻すことによつて、炭素は100~400原子の核となり、250°Cで400~1,000原子の明瞭な薄板状となる。170°Cの焼戻しで得られる晶状の組織は明瞭でない核の生成の準備段階を示すものである。450°CまではX線的にセメンタイトの存在は認められず、又250~450°Cでこの薄板状の部分なくなるので、これはセメンタイトでない相を形成しているものと想像し得る。(牧野 昇)

鐵及び鋼の時効現象 J. D. Fast, *Revue de Metallurgie*, 47 (1950), 10. 779~786

少量の他元素を含む工業用鐵鋼特に軟鋼に於ては、焼入後又は加工後に不安定な状態を有し、常温又はこれより稍や高い温度に放置すると、硬度が上昇し靱性が減少する。前者を焼入時効、後者を歪時効と稱する。この時効に關係ある元素としては炭素、硫黄、磷、酸素又は窒素があげられているが、未だ明確なる結果が得られていない。著者は之等諸元素の時効に對する影響を別々に單獨に考察するため、真空熔解(10⁻⁶氣壓)により極めて純粹な鐵(例えば炭素量10⁻⁴%の程度)を製造し、これに一又はそれ以上の元素を添加して、ヴィカース硬度及び内部摩擦より時効を検討した。添加量は各々C

0.04%, O₂ 0.03%, N₂ 0.02% であり、又これに更に第二元素としてMn 0.5% 或は其の他の元素を加えた。

先ず焼入時効であるがCがこれに對し著しい影響のあることは従來から認められていたが、N₂も又著しく時効を促進することが判つた。然しO₂は殆んど効果ない。Mnの存在はCを含む鋼の時効には却つて助長する傾向があるが、N₂による時効が殆んど無くなつてしまふ點は注目に價する。

次に歪時効に對してはO₂が大きな影響を有すると従來考えられていたが、この實驗によると殆んど効果なくしかもC、Mn又はSiを含んでいると酸素溶解度は減るので一層少なくなる。著者によると歪時効の主要な原因は窒素であると言う。N₂ 0.001%程度であつても、又Mnが存在していても最大の時効を得るに十分である。Cは常温の歪時効の存在を促進しないが、少し温度が上ると硬度を高める。CとN₂の影響の間の主な相違は溶解度の相違による。(牧野 昇)

工具鋼の硬度に對する焼戻し時間の影響

Anton Pomp, Alfred Krisch, *Archiv Eisenhüttenw* 20 (1949) 7~8, 255~62

種々の工具鋼(高炭素鋼, Cr鋼, Cr-Si鋼, Cr-Mn鋼, Cr-V鋼, Cr-W鋼, Mn-V鋼, Cr-Ni-Mo鋼, 高速度鋼)の硬度(Vickers硬度)に對する焼戻し時間の影響を調べた。焼戻温度は50~100°Cの各温度、焼戻時間は1000時間までである。同じ試片で硬度が可成りばらつくことがある(場合によつては50~100程度)。これは軟點のみによるとは思はれぬ。先ず焼戻温度の影響であるが、焼戻時間を1分程度に取つても既に軟化は認められる。しかし時間の正確を期することは難しいので、1時間を取つた。その硬度-温度曲線を圖示してあるが、初硬度としては試料のばらつきをふせぐため50°C焼戻しの値を用いている。焼戻温度曲線はすべての鋼種に對して90°C以上では硬度が連続的に低下して行くが、120°C附近及び210~240°Cで硬度上昇の認められる場合がある。硬度の低下は最初の1時間が大きくその後は少ない。次に1時間焼戻しを行つた試料を用いて、焼戻し時間の硬度に及ぼす影響を調べた。それによると時間に伴う硬度低下の最も著しいのは120~150°Cの温度であるのは注目すべき點である。この時間曲線の形は次の式により表わされる。

$$H_1 - H_2 = A \log (Z - 1) + C$$

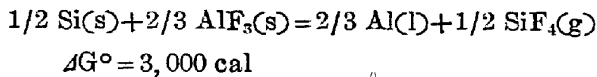
H₁, H₂ は1時間及びZ時間後の硬度, A, Cは常數。Aは120~150°C附近が最大で、180~210°C附近が最小であつた。(牧野 昇)

— 雜 —

弗化物の冶金反應 H. H. Kellogg; Journal of metals 191 (1951) 2, 137

弗化炭素 (CF₄) の生産技術が進歩して弗素や腐蝕性弗化物の製造コストの下つたことがよく知られている。メタルの抽出に弗素法が単價を切り下げる上に見過せない力をもっている。このため弗化物の自由エネルギーを表及び圖に示し、引用文献をあげた。1000°C において ±1 Kcal の誤差はさげがたく、あるものは ±3 Kcal もあるが、不確實さは多くエントロピーのデータに起因する。

この應用として弗化物相互の置換反應や H₂ による弗化物の還元を論じた。C, S, Se や Te は弗化物の還元劑に適しないが、Mg は TiF₄, ZrF₄, SiF₄ を還元できる。もし ΔG° > 0 でも、標準状態をかえてやれば還元可能になる。例えば

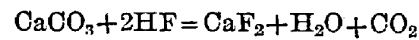


$$K_{700^\circ\text{C}} = 0.212$$

$$p_{\text{SiF}_4} \approx 0.045 \text{ atm} = 34 \text{ mm Hg}$$

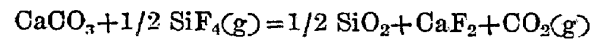
故にざつと言つて 34 mm Hg 以下で操作すればよい。更に前の ΔG° の圖中に、電解に必要な分解電壓を示した。3NaF · AlF₃ のような複弗化物のできる時は、その安定度に比例して、個々の弗化物の活量を下げる。次に F₂ 又は弗化物による酸化物、硫化物、鹽化物の處理を述べた。

磷酸鹽礮から溶三磷酸石灰を作る時、F₂ は HF として逃げるのであるが、床の CaCO₃ と反應して回収できる。



$$\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} = -28,100 \text{ cal} < 0$$

更に高次の磷酸石灰ならば F₂ は SiF₄ になっているが、次式によつて捕えることができる。



$$\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} = -20,200 \text{ cal} < 0$$

(松下 幸雄)

(47 頁よりつゞく)

その結果、見掛けの熱損失は大となるが、單位時間當生産量の増加によつて補ひ得る。

(a) 羽口の調整

ガス羽口バーナーノズルを數種準備し、燃料の併給狀況に應じて取換え、バーナーの突込み、角度等、平爐の特徴燃料の特性に應じて調整する。又一方、バーナー關係の手入を絶えず綿密に實施する。

(b) 製鋼作業の段階によつて、燃料の使い分けをする。裝入開始より山が下る迄は、コークス瓦斯のみを多量に用い、傳導により熱を供給する。熔解後期には、液體燃料を最も多く使用し、耐火材の狀況許す限り瓦斯を通入し輻射による熱量の授受に注意し、精鍊期に於て、Slag の沸點が減少したら、再び瓦斯を増して、火焰を長くする。

(c) 第一次空氣の壓力を極力高くする。

— 以下次號え續く —

(内川 悟記)