

抄 録

—銑鐵及鐵合金の製造—

粉状燒石灰による銑鐵の脱硫 (B. Kalling, C. Danielsson, O. Dragge: J. of Metals, 3 (1951) No. 9, 732)

石灰による脱硫反応は、銑鐵がC以外の他の合金元素を含まぬとすれば、 $\text{FeS} + \text{CaO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CaS} + \text{CO}$ なる吸熱反応で表わされる。然るに銑鐵中にはSiが含有されることが一般であつて、この場合、 $2\text{FeS} + 4\text{CaO} + \text{Si} = 2\text{Fe} + 2\text{CaS} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ なる發熱反応が起る。この反応は 1300°C に於て僅かに0.05% SiのSi含量に於ても起る。この脱硫に於て不必要なSiの酸化を出来るだけ避けねばならない。生じた SiO_2 はCaOと結んで Ca_2SiO_4 を作ることによつて脱硫作用を妨げるのみならず、この Ca_2SiO_4 が未使用の石灰粒に附着して石灰が銑鐵と直接に接觸することを妨げる。従つてこの脱硫では強い還元性の條件が必要となる。未燃焼のCOガスも銑鐵中のSiに對しては強い酸化作用を及ぼすから存在してはならない。最良の結果は密閉した爐中で酸素を含まぬガス中で得られる。SwedenのDomnarfvet鐵鋼工場に於て1947年以來上記反応による脱硫を3tの廻轉爐で試験した。この爐は圓筒状で中心軸に沿つて兩端から炭素電極を挿入して加熱出来るようになっていた。石灰は熔鐵との接觸面積を十分廣くする爲に出来るだけ細かく砕いて置かねばならない。處理中に礫粒の石灰がBallを形成する傾向を避ける爲に熔鐵の温度は餘り高くしてはならない。石灰と共に適量のコークス粉を混ぜるのが安全な作業である。急速な反應を起させるには石灰と熔鐵とを強く攪亂することが絶対に必要である。處理時間を短くすることは時間の節約に必要であるのみならず處理中の不必要な熱損失を避ける爲にも必要で、出来れば外部よりの加熱は行いたくない。爐の廻轉速度を他の冶金的目的の廻轉爐の何れよりも大なる20~40rpmにすることが必要である。かくして熔鐵は粉状の燒石灰と密に接觸して攪亂される。温度を $1350\sim 1400^\circ\text{C}$ 以下に保つこと及び石灰にコークス粉の適量を混ぜることによつて反應中石灰を常に微粉状に保つことが出来る。かくして數分乃至十數分の間に0.1% S程度のもを0.01% S程度に落すことが出来る。石灰とコークスの使用量は例えば熔鐵2.4tに對して夫々40kg, 20kgの如くであ

る。爐の内張りは耐火粘土を用いてよいがMagnesite, Tar-dolomite 或はCarbonの内張りが一層よい。鋼滓は熔融状態にならないから爐や取鍋の内張りを侵かす恐れがない。出湯中の銑鐵は容易に石灰と分離出来るし操作中に何等危険な發煙を見ない。又處理時間が短く必要とする石灰等の添加量が少いから處理中の温度降下が少く、外部より加熱する必要はないことがわかつた。この方法を工業化した最初の工場がSwedenのSurahammarに建設されて目下操業中である。(岡本正三)

Surahammar 工場における

Kalling-Domnarfvet 法

S. Fornander: J. of Metals, 3 (1951), 9, 739

本誌に發表されているKalling等がDomnarfvet工場(スウェーデン)で行つた溶銑の脱硫を、18t容量の廻轉爐で實施した結果を述べた。これはSurahammar Bruks AB工場(スウェーデン)で行つた生産規模のもので、現に低S鑄型を作るために用いている。ここでは溶銑に對しCaO 2%, コークス粉 0.5% を使用し、34rpmの廻轉で30分程處理した。300回の實驗の平均を見ると、

	C	Si	Mn	P	S
處理前	3.7~4.1	0.8~1.8	0.4~0.8	0.025~ 0.030	0.060~ 0.200
處理後	3.6~4.0	0.7~1.7	0.4~0.8	0.025~ 0.030	0.002~ 0.020

(數字は重量%を示す)

このように90%脱硫は比較的容易に行われた。この脱硫に影響を及ぼす効果として、石灰粉の性質、酸化及び爐の裏張について調べた。石灰粉は SiO_2 5%を超えないようなものとし、 CO_2 , H_2O を吸うことも好ましくなかつた。又爐は密閉して酸化を防止する必要があり、さもないと8'程の石灰の球が出来てしまい、同時に溶銑爐スラッグの混入も石灰球を作るから注意を要する。爐の裏張も耐火煉瓦で十分であつて、炭素や鹽基性のものを必要としなかつた。一般に溶銑爐のランナーで 1400°C , 10t取鍋に取つた時が 1340°C , 廻轉爐の處理前が 1320°C であり、30分の處理後に 1250°C になつたが、廻轉爐を溶銑爐に近づければ温度損失は $70\sim 80^\circ\text{C}$ にすることが出来よう。脱硫の様態を表示すれば、

処理前		処理後	
S%	処理数	S%	処理数
0.020~0.050	51	0.002~0.010	216
0.051~0.100	127	0.011~0.020	60
0.101~0.150	87	0.021~0.030	21
0.151~0.200	25	0.031~0.040	3
>0.201	10		
(平均 0.095) 計 300)		(平均 0.009) 計 300	

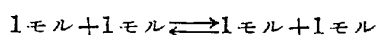
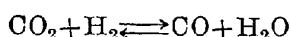
この外3日連続操業のデータも示しているが、脱硫率は83.8~95.6%で大變好成績である。(松下幸雄)

溶鑛爐のための補正した CO/CO₂ 比

S. T. Killian: J. of Metals, 3 (1951), 9, 742

一般に溶鑛爐でコークスの還元能を表わすには爐頂ガスの CO/CO₂ 比を用いているが、H. F. Dobscha も報告した通り、1000 t 爐で普通鑛と精製鑛(サイジングして焼結したメサビ鑛石)を別々に使った所、後者によつて生産は21.2%増し、コークス使用量は15.3%減少したが、CO/CO₂ 比の減少は1.2%に過ぎなかつたので、何か補正を加えないと餘り敏感な量でないから價値に乏しい。

そこで二段の補正を行つて見た。その第一は H₂ 量に關する項を除くことである。即ち



この反應式に従つて H₂ の増大は同一モルの CO₂ の増加、CO の減少を意味し、H₂ の減少は同一モルの CO₂ の減少、CO の増加に相當するから、(CO+H₂)/(CO₂-H₂) 比を計算することにした。第二の補正は T. L. Joseph 博士の暗示によるもので、溶劑から發生する CO₂ を考慮することである。従つてその兩者を合せて (CO+H₂)/(CO₂-H₂-CO₂(溶劑)) となる。これを Dobscha 工場における實例について見ると、鑛石のみを變え他は一切同一條件の時に下表の如くなつた。

	普通鑛	精製鑛	
1日の生産量 ton	1324	1605	
コークス lb/ton	1782	1510	
Si (銑鐵) %	0.91	0.87	
S (銑鐵) %	0.030	0.030	
ガス分析 (%)	CO	26.57	26.17
	CO ₂	12.33	12.40
	H ₂	2.30	1.60
	CH ₄	0.13	0.13
	N ₂	58.67	59.70
補正 CO/CO ₂	2.1549	2.1105	
補正 CO/CO ₂	4.066	3.293	

これから判るように CO/CO₂ 比を補正したら甚だ敏

感に兩者の差が現われ、且つ生産量×補正 CO/CO₂=const. の關係が得られた。CH₄ に對しても同一の補正が考えられよう。(松下幸雄)

— 鋼及鍊鐵の製造 —

トーマス法の最終段階における O₂-CO₂ の使用

(B. Kalling, F. Johansson, L. Lindskog: J. of the Iron & Steel Inst. 168 (1951), 337)

Domnarfvet 製鐵所の 14t の鹽基性轉爐に於ける多數の試験的吹製の結果について述べてある。同所では製品の N₂ 含量を減少せしめる爲に裝入物の脱磷を空氣を使用しないで O₂-CO₂ によつて行つてゐる。一般の空氣吹製法によるときは N₂ の含量は約 0.012% であるのに對してこの方法によるときは生成鋼中の N₂ は約 0.006% まで減少した。これを更に 0.003~0.004% まで減少せしめることが豫備的な吹製期に於て酸素富化空氣を使用することによつて可能であることがわかつた。O₂ と CO₂ とを等量に使用するときは空氣吹製と略々同溫度を得ることが出來た。しかし吹製時間は僅かに短縮された。轉爐の底部には殆んど認むべき程の侵蝕の増加はなかつた。ガスの消費量は銑鐵 1t 當り約 1200cu. ft. であつた。1000cu. ft. あたりの價格を 2s. とすれば 1t 當り 2.4s. を要することになる。ガス混合物中に約 50% 以上の O₂ を含有せしめることによつて吹製中の Scrap の再熔解量を増すことが出來た。最後の吹製に CO₂ のみを使用するときは鑛滓中への鐵の損失を減少することが出来る。(岡本正三)

製鋼容量増大の鍵となる平爐の裝入鑛石

(L. B. Lindemuth: Journal of Metals, 3 (1951), 8, 592)

アメリカの 1953 年度計畫によれば 117,000,000 t の鋼塊を得るために製鋼爐に於て 135,000,000 t の金屬裝入を必要とするが、その頃は購入屑鐵の減少することを豫想し、屑鐵に代る鐵鑛石を検討している。平爐用鐵鑛石として必要な性質は溶鑛爐鑛石と異り、(1) 鑛石の大きさが 25 mm 以上のものであること、(2) 鑛石は出来るだけ結合水を含むことの少いこと、(3) 鑛石は見掛比重 3.5 以上のものであること等である。これらの條件は鑛石の回收率に密接な關係をもつている。平爐に使用される鑛石として要求される凡ての物理的及び化學的條件を満足する如き鑛石を得るために Hanna Fce. Corp. に於て試験工場がつけられた。その製法と製品は下方吸引式の焼結やペレット製造と異るところから、これらの

ものと區別して、製品に Fused ore と云う言葉を用いている。微粉鐵、硫酸燒鐵、煙塵等を使用して半ば還元を進めると同時に比重や大きさを自由に調整するもので、成品の組織は金屬の素地に酸化鐵の混在する状態になっている。この試験工場の能力は鐵石を1晝夜に100t處理する程度である。Taconite 精鐵を取扱ふことが出来ること、Zn 分を除去出来ること等が明らかとなつた。見掛比重は3.5~4.5であつて、大きな塊ほど比重が大きい。不規則塊状をなし直徑8~10"のものが多い。鐵石を完全に熔融することも出来る。このときは鐵石は液状をなして爐から流出しコンベア上の型の形をとつて排出される。この方法は今次大戰前既にフランスで行われた Follsoin 法を改良したもので、二種類の直徑をもつ二つの Kiln を一つに連絡使用する。各斷面部分は獨立に異なる速度で廻るようになってゐる。燃料はコークス粉或は無煙炭粉でこれを鐵石と混合して Kiln の裝入端より入れ、第1斷面部分で十分に豫熱し、第2の大きな斷面部分で、排出端近く下方に向つて鐵石と燃料の中え1200~1500°F に豫熱された衝風を入れる。こゝで鐵石を軟化させて大きくする。第2の Kiln の速度を遅くすれば大きさは大となる。又、これを小さくすれば小となる。(岡本正三)

— 鐵及鋼の性質 —

不銹鋼の σ 相 (G. V. Smith: Iron Age, 166 (1950) 63, 127)

σ 相の範圍は42~48% Cr に亘り、 $\alpha+\sigma$ の二相範圍は25% Cr 以下まで Fe 側に擴つてゐる。X 線廻折によれば σ は正方晶の複雑な構造であるが、 τ 或は α から直接に形成され、18-8 及び 15-35 以外の完全オーステナイト鋼のほとんど凡てに認められてゐる。C が増加すると σ 相の形成傾向は減じ、Si, Mo, Nb, Ti, Zr, Al 等は σ の析出を促進する。次に σ 相生成の機構及び速度を論じてゐる。又炭化物と σ とはシアン化第二鐵のアルカリ溶液を用いれば炭化物だけが着色する故に區別出来る。550~700°C に於ては σ は抗張力、降伏點を増加し、變形速度の比較的早い場合のクリープを増加するが、變形速度のおそい時のクリープは低くなる。 σ はオーステナイト鋼の耐蝕性を悪化する。又 σ は熱處理して δ -フェライトに變えて無害にできるが、これは結晶粒の粗大化を起すこともある。(篠田 暉)

4% Si を含む Si-Fe 合金の組織に及ぼす C の影響に就て (E. D. Harry: J. Iron and Steel Inst.,

167 (1951) 3, 241~246)

この論文は次の二つの部分に分けられている。

(1) 變壓機用板として用いられる 4% Si を含む Si-Fe 合金に C の存在する様子について

變壓機用板として用いられる Si-Fe 合金の組成は一般に Si 3.8~4.2%, S 0.010~0.015%, P 0.010~0.03%, Mn 0.070~0.15% で C が最も重要な影響をもつ不純物である。シートバーは一般に C 0.005~0.10% を含み主として粒界に糸状もしくは羽毛状のパーライトとして存在するが往々にして粒界に膜状のカーバイドを少量伴う。ロールしたまゝの状態では C 0.020% 以上のときは長い糸状のパーライトと粒界の薄い膜状のカーバイドとよりなり、C 0.020% 以下ではパーライトは存在しないでカーバイドが粒状もしくは膜状として粒界に現われるが粒が大きいと粒内に針状として析出し易い。燃焼した town gas 中で 700°~800°C の低温焼鈍を行つた場合に C は粒状もしくは膜状として粒界に析出するカーバイドか、或は黒鉛の形で認められる。水素又は水素と窒素の混合氣體中で 1150°~1200°C の高温焼鈍の場合には粒が粗大化する。この處理では C 量によつてカーバイドの模様異なる。

次に板の表面に C が偏析する傾向が著しく、真空中(水銀柱約 1cm)で 1100°C にて板を焼鈍すると表面にパーライトが多くなる。この原因は加熱爐の雰囲気酸が幾分酸化性であるため表面の Si は C より先に酸化し表面にシリカのスケールをつくる。このため表面部は Si 濃度低くなり C は Si 濃度の高い部より低い表面部に擴散するからである。又酸洗した状態の 4% Si-Fe 合金は焼鈍中周囲の雰囲気から C を取り易い。

(2) カーバイド相の構成

C 0.03% を含む Si-Fe 合金を高温焼鈍(約 1100°C)すると粒が粗大化し、カーバイドは大きく粒界に膜状又は粒内に粒状として現われるが、着色操作を行うとこれらのカーバイドは全て同程度に着色せず大部分は濃く着色し、小部分が少し着色される。この濃く着色される部分は Fe_3C でいくらか着色された部分は Fe_3C とシリコカーバイドとの共晶部である。C が 0.012% 以下では共晶状のものとシリコカーバイドとからなり 0.012% 以上では Fe_3C と共晶相とが存在する。熱蝕以外にピクリン酸ソーダでの電解腐蝕によつても同様な區別が認められた。次に約 800°C での低温焼鈍を行うと C 約 0.012% 以下ではカーバイドが現われ、このカーバイドの大部分は熱蝕により着色され、小部分は殆んど着色されない。着色された部分を擴大して檢鏡すると共晶状を示してい

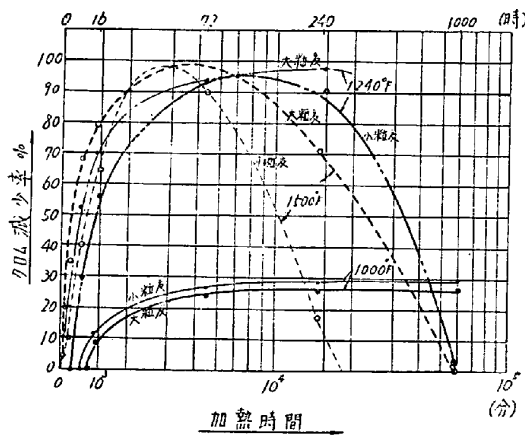
た、熱蝕され難い結晶は Fe_3C とシリコカーバイドとの固溶体である。この二つのカーバイドは高温で固溶し焼鈍後冷却速度が比較的速いと共晶反応を阻止され固溶体として現われ、徐冷されると共晶相として現われる。この共晶点は約 $400^{\circ}C$ 、 $C0.012\%$ にあるらしい。又この固溶体は著しく不安定で容易に黒鉛化する。

(鳥取友治郎)

18-8 不銹鋼の粒間腐蝕に及ぼす加熱温度及時間の影響 (R. N. Gillmor. The Iron Age, Aug. 2. 1951, 81~85)

此の實驗に用いた試験片は $0.14C$, $18.67 Cr$, $9.08 Ni$ 及 $0.046N$ の化学成分を有する 18-8 不銹鋼の板で其の寸法は厚 0.031 吋幅 3 吋及長さ 5 吋である。試験片の半数は壓延のままのもので $1900^{\circ}F$ に於て焼鈍し、酸洗した後軽くロールを掛けたものであり、他の半数は $2300^{\circ}F$ で水焼入れをしたものである。前者は No. 7 の粒度を有し後者は No. 3 の粒度である。

兩粒度の試験片を 750° , 1000° , 1240° , $1500^{\circ}F$ の各温度に於て加熱し兩粒度のものを 1 對づつ, $1/2$, 1, 4,



16, 72, 240, 1000, 1500 時間の各時間毎に爐より取り出して 10% の硝酸アルコール溶液で腐蝕し検鏡を行った。但し各對の試験片からは Strauss test 用としての試験片も採取した。検鏡の結果加熱温度、加熱時間及クロム減少率の關係は圖に示す様なものであることが判つた。此の實驗に於て $750^{\circ}F$ で加熱したものは炭化クロムが全く析出しなかつたので圖には省略した。然し強度の冷間加工したものは $750^{\circ}F$ に於ても 240 時間加熱すると若干の粒間腐蝕を生じた。

圖に示す様に $1000^{\circ}F$ に加熱したものは兩粒度共腐蝕の程度及傾向に同様な結果を示した。此の温度に於ては加熱時間を増加してもクロムはあまり減少しないが 1000 時間加熱してもクロムの減少した部分に對するクロムの

擴散は行われぬ。 $1240^{\circ}F$ に加熱するとクロムの減少が著しくなり粒度の影響が現われて来る。即ち小粒度のものは 1 乃至 4 時間後に粒間腐蝕が現われるに反し大粒度のものは即時に腐蝕を生ずる。而して小粒度のものは 1000 時間加熱の後クロム量が再び之の状態にまで回復する。又大粒度のものは 240 時間に於てクロムが殆んど完全に消失する。 $1500^{\circ}F$ に加熱する時は更に短時間にクロムの消失が行われ 1000 時間又はそれ以内に於てクロム量の回復が行われる。 $1240^{\circ}F$ 及 $1500^{\circ}F$ の場合共に小粒度のものは大粒度のものより遅くクロムが消失し且つ早く回復する。 $1500^{\circ}F$ の温度に於て 72 時間加熱したものを 10% 硝酸アルコール溶液に依つて腐蝕して見ると大粒度のものは僅か 20 秒にして粒間腐蝕を現わすが小粒度のものは同程度の粒間腐蝕を現わすのに 2 分間を要した。本實驗の要點は上記の如くであるが腐蝕の状況を多くの顯微鏡寫眞に依つて示して居る。

(板井 清)

構造用及び滲炭用硼素鋼 (P. R. Wary: Metal Progress (1951) Jul., 52)

米國に於て硼素鋼は第二次世界大戰に於ける國家非常用鋼であり種々のものが取上げられたが結局 A. I. S. I. が 1951 年 2 月に報ずる様に 80Bxx 及び 81Bxx の 2 種に歸着した。硼素は鋼に十分な硬化能を與ふる爲に必要な Ni, Cr, Mo, 其の他の合金元素の適當量に代用する事が出来るので、前記 2 種類の鋼も 86xx 或は 87xx 系列の鋼中の之等元素の約半分を硼素で置き變えたものとなつて居る。

この他に硼素鋼は利點として、熱間及冷間加工性の改善、焼鈍作業の短縮、切削加工性の上昇等がある外、滲炭用鋼に對しては更に残留オーステナイトや未溶解炭化物の少ない滲炭部の得られる特徴がある。

一方硼素鋼は (1) 硬化能が大きいからマルテンサイトにはなり易いが若し他の組織が得られる様な處理であつたとすると其の機械的性質は一般の合金鋼より廣範圍に害される (2) 温度上昇に伴う軟化阻止には殆んど役立たないし、結局十分な抗張力と硬度とを保持するには低い焼戻温度を利用する事になる (3) 炭素量の上昇に伴つて効果が減少する爲に滲炭部分の硬化能は良くない (4) 焼入に先立つて約 $850^{\circ}C$ 迄徐冷する焼入方法又は普通の重複焼入は効果があるが直接焼入に引續いた方法は芯の部分の焼入硬化能を減少する、等の事の爲に選擇と取扱上注意をする必要がある鋼である。

(内山道良)

超硬度をもつ不銹鋼 (Westinghouse Engineer, 11 (1951), 61)

Crane Co. 研究所で不銹鋼の基礎研究中、液體窒素 (-300°F) の中で衝撃試験を行つたのであるが、その試料を再び室温に戻した處、その破面の近くで非常に強い磁性を示すことが知られた。又この時の硬度も鑄放しのものに比較して約 2~3 倍高い硬度 (約 400 P. V. N.) になつている。このような性質は衝撃試験による著しい塑性變形と低温という 2 つの総合結果である。このことから、Crane Co. の Ziegler と Westinghouse 研究所の P. H. Brace の研究が引続き行われ、sub-zero 温度における壓延の効果が明らかになつた。この結果によると、 2100°F に短時間加熱して水焼入れし、次で -300°F

下に迄冷却し、 $1/4''$ から $1/16''$ 厚み迄壓延し、次で 750°F 下に數時間時効加熱する方法が最もよい結果を與える。この方法によつて得られた製品は、従來の方法によるものに比較して抗張力、降伏點、硬度何れも高く、特に興味のある點は比例限の高くなることである。比例限は普通壓延法のものに比較して約 2 倍以上となり、又振り降伏應力と疲勞強度は何れも約 1.5 倍になる。この様な壓延方法は Zerolling と呼ばれる。従來の不銹鋼は耐摩耗性の劣つてゐるのが普通であるが、この Zerolling 法によつたのものであると、Co-Cr 系の耐摩耗合金に十分匹敵するか、又はそれ以上の性能をもつてゐる。又このような優れた性質は繰返し一定なものが得られる可能性が大である。

(川口寅之輔)

昭和 27 年 4 月 號 論 說 豫 告

2 月號に豫告したる 4 月號掲載論說豫告の内三ヶ島秀雄氏論說「特殊鑄鋼の研究(XI)」を除き他は全部 3 月號に追加せる爲め、下記の如く變更す。但し技術資料その他の入手如何により若干の變更あるべし。

1. 釜石及び高の倉鑛石の酸化焙燒に關する研究 佐々木茂式
2. 熔鋼中の非金屬介在物に及ぼすクロムの作用に就て(IV) .. 石塚 寛
3. 鐵鋼中の氣泡に關する研究(I) 藤井 毅彦
4. 特殊鑄鋼の研究(XI) 三ヶ島秀雄
5. 耐熱鋼の加熱による性質の變化に就て 多賀谷正義・伊佐重輝