

される。即ち熔融鉄液中の Fe イオンは  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  の共存, Mn の場合は  $Mn^{2+}$  として存在しているものと考えられる。

b) Fe-Ni, Fe-Co 二元溶液系

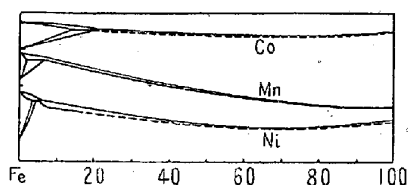
Ni, Co が Fe に溶け込む際の遊離エネルギー変化は次の如き値として報告されている。

$$Ni (l) = \underline{Ni} \quad \Delta F^\circ = -9.21T$$

$$Co (l) = \underline{Co} \quad \Delta F^\circ = -9.26T$$

尙 Mn に関しては  $Mn (l) = \underline{Mn} \quad \Delta F^\circ = -9.11T$

勿論これらの値は計算値でこれのみに頼るは早計であるが一応の目安は与えるものであり、互いに近似の値を示し、又第 3 図に示した此等諸系の二元状態図も大体類似の傾向を持ち、従つて Fe-Mn 系の測定結果から此等諸系の挙動を推察しても大きな誤りはないものと思われる。その他の資料により此等諸系を Fe-Mn 系と同時に取扱つた。



第 3 図 Fe-Mn, Fe-Ni, Fe-Co 二元状態図

V. 結 語

- a) Fe-Mn 二元溶液は近似的に Raoult の法則に従う。
- b) Fe-Ni, Fe-Co 二元溶液も同様に考えても差支えないと考えられる。

(62) 熔鉄中に於ける Al-N 系平衡の検討

(Study on Equilibrium between Al & N in Molten Iron & Steel)

K.K. 神戸製鋼所研究部 工〇下 瀬 高 明  
理 成 田 貴 一

I. 緒 言

鋼材に及ぼす窒素の影響については古来多くの研究がなされている。筆者の一人は既にチタニウムジルコニウム及びバナジウムによる熔鉄の脱窒反応に就て検討し之等の元素の窒素固定作用は極めて強く可溶性窒素及び全窒素量を著しく低減せしめる事を認めた、週期律表からも判る様にアルミニウムの化学的性質はチタニウムジル

コニウムに比較的によく似ており窒素に対する親和力も大きいと考えられる。

筆者等は先に鉄鋼中微量アルミニウムが金属アルミニウムアルミナ窒化アルミニウムの形で存在すると考え之等の分析方法を検討し既に其の一部は報告した。この分析方法に基き熔鉄中に於ける Al-N 系平衡を検討したので以下報告する。

II. 實 験 方 法

IIa 溶解方法: 電解鉄をシスターマグネシア坩堝を使用しアルゴン雰囲気中で溶解し内径 7mm の石英管にて熔鉄を吸上げ急冷し分析試料を採取した。次に純金属アルミニウムを添加純鉄棒で攪拌しアルミニウム添加 5 分後に上記と同様の方法で分析試料を採取した。1650 ± 10°C で 5 回 1600 ± 10°C で 6 回 1580 ± 10°C で 6 回アルミニウム添加量を変化させて実験を行つた。

IIb 分析方法: 無水の臭素-醋酸メチルエステル溶液は地鉄のみを溶解し窒化アルミニウムには殆んど作用しない。従つて鉄鋼試料をこの臭素醋酸メチルエステル溶液で処理すると鉄鋼中に侵入型に入っている窒素は臭素により酸化された鉄の溶解と共に反応系外に逸散し窒化アルミニウムは酸化アルミニウムと共に残渣中に残留する。従つてこの残渣中から Kjeldahl 法により定量される窒素はアルミニウムと結合している窒素と考えてよい。尙鋼中では窒化アルミニウムは AlN として存在しているものと思われるからこの臭素醋酸メチルエステル溶液で処理した残渣中の窒素の定量値から直ちに AlN が知られる。筆者等は別に臭素醋酸メチルエステル溶液で処理して得た残渣を稀硫酸で処理し AlN を分解して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型のアルミニウムを定量した。斯くする事に依り残渣中のアルミニウムを AlN 型及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型に分別定量した。又非金属元素と結合していないアルミニウム即ち金属状アルミニウム含有量は全アルミ含有量から臭素エステル法で得た残渣中のアルミニウム含有量 (AlN 型及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型等の化合物型アルミニウム含有量の和) を差引いて計算した。同様にアルミニウムと結合していない窒素即ち地鉄中に侵入型として入っている可溶性窒素含有量を差引いて求めた。

III. 實 験 結 果

前記 [II] 項 a に示した如き溶解法で溶解せる試料を b に示した如き分析方法で分析せる結果を第 1 表に示す。第 1 表より明らかなる如くアルミニウム添加量が増大するに従つて可溶性窒素含有量は著るしく減少

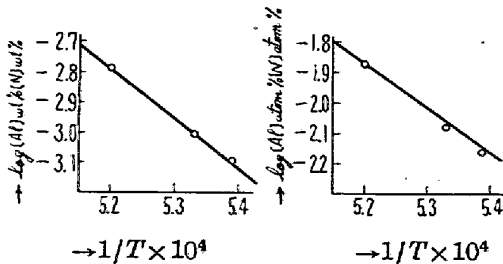
第 1 表

		Al added	Σ Al	Al in Br <sub>2</sub> -Ester Residue	Oxide Type Al	Nitride Type Al	Σ N	(N) in Br <sub>2</sub> -Ester Residue
1650°C	1	0.11	0.104	0.0052	0.0014	0.0038	0.0180	0.0018
	2	0.14	0.134	0.0091	0.0015	0.0076	0.0165	0.0039
	3	0.21	0.204	0.0083	0.0018	0.0065	0.0115	0.0034
	4	0.28	0.278	0.0097	0.0016	0.0081	0.0100	0.0041
	5	0.31	0.308	0.0078	0.0015	0.0063	0.0086	0.0032
1600°C	1	0.07	0.066	0.0058	0.0018	0.0040	0.0182	0.0020
	2	0.18	0.176	0.0221	0.0020	0.0201	0.0167	0.0104
	3	0.20	0.197	0.0179	0.0022	0.0157	0.0134	0.0077
	4	0.38	0.371	0.0209	0.0017	0.0192	0.0126	0.0093
	5	0.40	0.400	0.0129	0.0018	0.0111	0.0081	0.0055
	6	0.22	0.215	0.0186	0.0020	0.0166	0.0134	0.0085
1580°C	1	0.10	0.084	0.0112	0.0021	0.0091	0.0160	0.0047
	2	0.15	0.147	0.0156	0.0025	0.0131	0.0130	0.0066
	3	0.20	0.191	0.0166	0.0022	0.0144	0.0111	0.0075
	4	0.28	0.274	0.0154	0.0020	0.0134	0.0099	0.0067
	5	0.40	0.390	0.0177	0.0020	0.0157	0.0101	0.0077
	6	0.42	0.403	0.0159	0.0024	0.0135	0.0092	0.0070

する事が判る。全窒素含有量も可成り減少しているがチタニウム、ジルコニウムの場合程著しくない。又臭素エステル処理残渣中窒素含有量及びアルミニウム含有量に及ぼす添加アルミニウム量の影響を見れば両者の量的変化に同様な傾向が認められる事から熔鉄中に窒化アルミニウムの生成されている事が想像される。次にアルミニウムと窒素の平衡関係を調べる為に金屬状アルミニウム含有量と可溶性窒素含有量との関係より 1580 ± 10°C, 1600 ± 10°C, 1658 ± 10°C に於ける平衡濃度積を求めると第 2 表の如き結果が得られた。平衡濃度積の

第 2 表

温 度 (°C)	[Al] wt % [N] wt %	[Al] atom % [N] atom %
1580 ± 10°C	0.00082	0.00708
1600 ± 10°C	0.00099	0.00849
1650 ± 10°C	0.00161	0.01320



第 1 圖 [Al]wt% [N]wt% 及び [Al]atom% [N]atom% と温度との關係

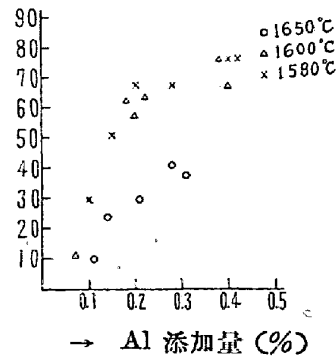
温度函数を求めれば次式の如くなる。

$$\log [Al] \text{ wt } \% [N] \text{ wt } \% = -\frac{15789}{T} + 5.42$$

$$\log [Al] \text{ atom } \% [N] \text{ atom } \% = -\frac{14386}{T} + 5.61$$

IV. 鋼中の窒化アルミニウムに就て

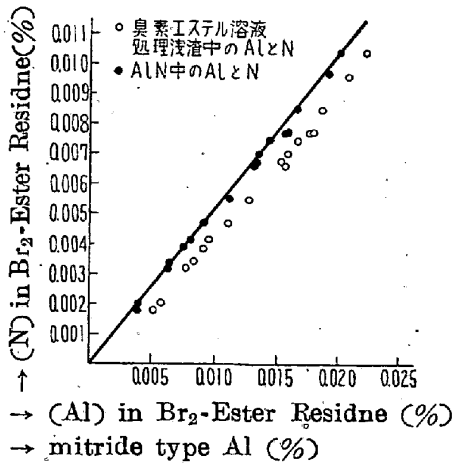
前述の如く臭素-エステル溶液処理残渣中窒素含有量及びアルミニウム含有量に及ぼす添加アルミニウム量の影響を見れば両者の間の变化に同様な傾向が認められる事から熔鉄中に窒化アルミニウムが生成されている事を想像したが更に窒素固定率 (N)/ΣN × 100 (%) はアルミニウム添加量の増大と共に大となる事実 (第 2 図)



第 2 圖 アルミニウム添加量の窒素固定率に及ぼす影響

及び臭素エステル溶液処理残渣中アルミニウム含有量及び窒素含有量の關係 (第 3 図中○印) 及び臭素エステル溶液処理残渣中には酸化アルミニウムが介在すると考え残渣を更に (1+6) 硫酸で加熱処理して放冷后濾紙パルプを充填した Gooch 坩堝で濾過し不溶性残渣を充分洗滌した。そして残渣を濾紙パルプと共に白坩堝に移し低温で灰化して后酸性硫酸カリウムを加えて熔融し常温迄

放冷し少量の硫酸を含む蒸留水で融塊を溶解抽出してアルミニウムをアルミノンにて比色定量した。かくして求めた酸化アルミニウム型のアルミニウム含有量を前記化合物型アルミニウム含有量から差引き求めたる窒化物型アルミニウム含有量と窒素含有量の関係(第3図中○印)が実験誤差範囲内で大体 AlN の組成に該当する線に近い値を示している。一方 H. F. Beegbly は臭素-エステル処理に依り鋼中より抽出した窒化アルミニウムを X 線廻析に依り調査した所実験室的に合成した AlN と全く同じであると結論している。従つてアルミニウムに依る窒素の固定は AlN なる窒化物の形成に依るものと考えて差支えない様である。



第3圖 臭素エステル溶液処理残渣中アルミニウム含有量及び窒化物型アルミニウム含有量と窒素含有量との關係

V. 結 言

以上の実験結果を要約すると次の如くである。熔鋼にアルミニウムを添加する事に依り鋼中の全窒素含有量並びに可溶性窒素含有量は共に減少するがチタニウム、ジルコニウムの場合程著しくはない。之の事は窒化アルミニウム (AlN) の比重は 3.03 で熔鋼よりも可成り軽い、が微細な粒子であるため密集し難く熔鋼よりの浮上分離が不完全であると推論される。アルミニウム添加量の増加と共に臭素エステル処理残渣中の窒素並びにアルミニウム量は互に同一の傾向をもつて増加する。平衡実験の結果及び臭素エステル処理残渣中の窒素とアルミニウム量の分析結果から熔鉄中でのアルミニウムと窒素との反応は  $Al + N \rightleftharpoons AlN$  の如く現われ且つ熔鉄中に於けるアルミニウムと窒素の平衡関係は次の如き実験式で現わされる事が認められた。

$$\log [Al] \text{ wt } \% [N] \% = -\frac{15789}{T} + 5.42$$

$$\log [Al] \text{ atom } \% [N] \text{ atom } \% = -\frac{14386}{T} + 5.61$$

(63) 平爐ガス・ノーズ用水冷套の使用成績について

(An Experience of the Water-Cooling Jacket for Gas-Nose of Open Hearth Furnaces)

K. K. 日本製鋼所室蘭製作所

製鋼部 工 守川平四郎

研究部 工〇小野寺眞作

I. 緒 言

発生炉ガス焚平炉では燃焼効率の低下及び炉体の損傷の二点よりガス・ノーズの形状の狂わぬことが生命である。Venturi 型平炉のガス・ポートは炉内に突出して、作業中に修理が出来ぬから特に重要であるが、煉瓦造りでは形状がくずれて了うため一般に水冷パイプ又は水冷套で保護するが一長一短があるようである。

筆者らの工場では Venturi 型平炉に熔接鋼板製水冷套を使用して過去4年間の作業を行い、途中若干の曲折を経て現在では略々実用に耐える状態に達したので、茲にその経過を中心として報告する。

II. 冷却套の漏水記録

冷却套の形状の一例を第1図に示す。厚さ12~14mm の 0.1~0.15% 炭素鋼板を用い、最初は隅角部で熔接したが、後隅角部は熱間曲げによつて成形し隅角部から若干入った箇所を熔接することとした(第2図)

冷却套使用上の問題点は第1図に示す如き隅角部に亀裂を生じ、之による漏水のために作業及びポストの面に大きな損害を受けることである。昭和24年暮以来の記録を概観すると。

昭和24年末~昭和26年末:

初期に於ける若干の漏水を除けば事故なし。淡水にて冷却す。

昭和27年初頭~同年夏:

冷却水を海水に切替えた所急激に増加。

昭和27年夏~昭和28年初頭:

隅角部熔接を避けることにより漏水は殆んど皆無となる。冷却水は依然海水。

昭和28年春:

長期間使用したものに若干漏水生ず。

III. 亀裂部の観察