

## 抄

## 録

## —製鉄原料—

## スエーデンにおける鉄鉱石選鉱の概要

P. G. Kihlstedt. J. Iron & Steel 177 (1954) 5\*63)

スエーデン国内の鉄鉱石資源の 97% 即ち 1,100 万 ton は  $P > 0.3\%$  を含む燐灰鉄鉱石でこれらは手選、磁選、重力選鉱法等により選鉱されている。著者は国内資源を  $P\%$  及び鉄石の種類により直接製錬可能のものと選鉱して使用可能な鉄石について各々産出量及びそれらよりの鉄鋼産量を表示している。

国内鉄鉱石の種類及び貧鉄処理等より選鉱した精鉱の品位を適当に撰ぶことは経済的見地より重要である。このため、コークス用熔鉱炉鉄石について脱流その他造滓の必要からいたづらに鉄品位を上げることは無意味であるから簡単な仮定をおいて精鉱成分によるその価値を計算式で示している。Slag の塩基度  $1.31$ , ash 含量, coke ash 等を仮定し精鉱の “Gangue basicity”  $(CaO + MgO) / SiO_2$ ,  $Fe\%$ , 及びスラッグ量間の関係を図示し, slag 量をきめると, あとの二つは一義的にきまる。次に鉄価格を一定にし上述の三つの関係を利用して次の式で精鉱の価値を算出している。基本式は省略して計算式は

$$V_{conc.} = 1.35Fe + 0.36(CaO + MgO) - 2.44SiO_2 - 8.40$$

$V_{conc.}$  は精鉱価値, 係数  $1.35$  は理論的な “gangue-free” の精鉱の価値,  $0.36(CaO + MgO)$  は脈石中の塩基性成分の和の単価  $2.44 SiO_2$  は石灰, コークス量, 溶解コストが脈石中の  $SiO_2\%$  に比例するとしてそれらのコストの総和,  $8.40$  は輸送費, これらは皆スエーデン貨 Crow/Pig ton で示す。

上の式で  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  の量を “gangue basicity”  $0.25, 0.78, 1.50, 2.06$  になるようにし, スラッグ量を  $450kg, 300kg$  等ときめると  $V_{conc.}$  は  $Fe\%$  に比例して直線的にかわる。然し前述の関係よりこの二つがきまつているから最も適当な  $Fe\%$  はきまり従つてその時の  $V_{conc.}$  も一定になる。この精鉱価値と実際の磁選の際の精鉱価格とを比較して前者が高い程有利である。又夫々の “gangue basicity” に応じて何%迄の原鉄を処理しうるかを図示している。以上の結論からスラッグ量を少くし, 炉外脱流を行えば高度の選鉱も経済的に改善され, 等スラッグ量の際には種々の gangue basicity に対し最適の  $Fe\%$  が存在し gangue basicity が高い程精鉱価値が高い。以上によつてのみ精鉱価値はきまるのでなく, 又  $Mn, P, S, Cu$  等の含量で左右され, 殊に  $P$  について精鉱中の  $P\%$  と  $Fe\%$  との関係を図示し種類により  $P\%$  減少に対し  $Fe\%$  が急激に増加する。S はザンセート浮選等によりよい結果をえている。

最後に “hematite” については浮選の発展についての重要な実験が行われており, 将来技術的可能性が暗示されている。(生野正和)

## —耐火材—

耐火物の寿命 (K. Konopicky: Metal Italiana. 1955 Jan p. 12~14.; J. Iron and Steel Inst. 1955. Nov.abst.)

耐火物の寿命は現行の試験方法では予言出来ない場合が多い。耐火物の浸蝕はその表面が硝子や  $Fe_3O_4$  で濡らされる事から始まる場合が多いがこの現象だけをとつて考えて見ても濡らされる事は耐火物の材令とか作用時間とかが大きければぬらされやすくなる。又  $Al_2O_3$  の%が高いとぬらされ難いと信ぜられてはいるが実はそれよりも耐火物の組織が緻密なほど濡らされにくい。珪石煉瓦に対する  $Fe_3O_4$  の侵入は  $TiO_2$  の%の大きい程大きい。1450°C で単位時間単位面積に侵入する  $Fe_3O_4$  量をはかってみると  $TiO_2$  の%の大きいものは少いものの倍も侵入する。(三輪基治)

アルミナ質耐火物の高温に於ける流れ (Y. Letort: Trans. Brit. Cer. Soc. 1955 Jan. p. 1~p. 31)

仏国産の粘土を原料とした耐火物1350°C に於ける一定荷重下に於ける変形を測定し次の結果を得た。流れ (Flow) は化学成分や気孔率よりも遙に多く焼成温度や製造方法に影響される。(三輪基治)

塩基性蓄熱室格子は粘土質より有利 (C.C. Benton: J. Metal 1955. Oct. p. 1088~1089)

150 t 塩基性平炉の蓄熱室の格子の上5段だけに塩基性煉瓦を用いその下には stiff mud (普通の水量で成形した) 粘土質第1級煉瓦を使用して次の結論を得た。

- (1) 700 回使用しても何等のダストの熔着がない。
- (2) ダストを吹いて掃除しなくてもつまる事がない。
- (3) 上5段に塩基性を用いると下の粘土質迄が保護される結果700回の使用に耐える。
- (4) 熔解量の増大と燃料原単位の引下げが可能。
- (5) 塩基性でもマグネシアの多いものはクラックが多少入つて崩壊したものがあつた。

(6) 煉瓦の寸法は  $9 \times 4\frac{1}{2} \times 2\frac{1}{2}$  で格子の積方は煙突貫通式で孔の断面は  $7\frac{1}{2} \times 7\frac{1}{2}$  であつた。但し使用した煉瓦の品質については格別の記載がなかつた。(三輪基治)

高純度塩化ジルコニウムの製造 (Robert V. Horringer: J. Metal 1955 Oct. p. 1118~1120)

マグネシウム合金の品質向上にこのものは使用される。ZrCl<sub>4</sub>, NaCl, KCl を 500~600°C に熱する事に依つて無水熔融物として簡単に得られる。NaCl-ZrCl<sub>4</sub>, KCl-ZrCl<sub>4</sub> の状態図をも提出している。(三輪基治)

ジルコニウム硼素の製造 (Charles T. Baroch: T. E Evans: J. Metal (1955) Aug. p. 908~911)

ジルコニウム硼素は極めて硬く且つ高耐火性であるので近頃注目せられている。このものは  $ZrO_2, B_4C, B_2O_3$  ランプダラックを電気抵抗式坩堝中で 2000°C に加熱する事に依つて得られる。4~6 封度づつ100封度程つくつたが品質は一定でむらがなく, 遊離の黒鉛や窒化物の含有は殆どなかつた。原料を微粉碎する事と均一且つ緻密

に混合する事が製造のこつである。製造に便利な坩堝を提案し又電力消費率電圧等を詳しく報告している。また原料にする  $B_4C$  の製法についても記している。(三輪基治)

### 一製 銑一

高炉におけるコークスの循環の燃焼過程に及ぼす影響  
(I. P. Bardin, M. Ia. Ostrouhov, L. u. Hodak and L. M. Tulev: Izvestiia A. N. CCCP. O.T.N. No. 1 1955)

高炉羽口前におけるコークスの循環が、燃焼過程に及ぼす影響を調べるため、ノボ・ツーリスク 2 高炉 (内容積  $930m^3$ ) ノボ・リペーツク 1 ( $100m^3$ ) および 2 高炉 ( $1000m^3$ ) スヴァボードスイ・ソコル 1 高炉 ( $700m^3$ ) の酸化帯について、ガス試料採取、温度測定、ガス静圧測定、熔体試料採取を行い、これと併行して、酸化帯の深さを測定した。ガス試料採取、静圧測定及び熔体試料の採取には、径  $41\sim 51mm$  のパイプ (羽口径  $=180mm$  だから、パイプは羽口面積の  $4.6\sim 7.2\%$  を占める)。温度測定にはシリット・タングステン熱電対を使用している。

パイプはコークス循環帯のなかは楽に入るが、その先  $100\sim 200mm$  をすぎると、コークスの固い柱にぶつかって入らないので、これを酸化帯の境界としている。

羽口先からの距離—ガス組成のグラフは、各試料によつて相当変動するが、いくつかの型に分類することができる。炉況が順調な場合は、羽口先から  $100\sim 200mm$  と酸化帯の末端から  $300\sim 400mm$  の二個所に  $CO_2$  max. があらわれ、 $O_2$  はこの中間で  $10\sim 20\%$  に増加した後減少し、 $CO$  は二つ目の  $CO_2$  max. の附近であらわれ始め、 $35\sim 45\%$  まで急激に増大する。

温度測定の結果もこのガス成分変化に対応しており、羽口先から  $300mm$  ぐらいの所で一旦 max. に達した後低下し  $900mm$  付近で再上昇し、酸化帯境界に達するまで続く。

ガス静圧は一般に、酸化帯の末端で急上昇するが、これがこの部分における温度の上昇と  $CO_2\rightarrow CO$  によるガス容積の増加によるものか、送風の運動エネルギーがコークス柱にぶつかつてポテンシャル・エネルギーに変るためかは断定し難い。

熔体試料については、羽口から  $700\sim 1300mm$  で銑滓中の酸化鉄が max. になること。及び銑滓中  $Al_2O_3$  が出滓の  $Al_2O_3$  より著しく高く、ここでコークス灰分が溶解するとみられることが注目をひいた。

以上の結果から、著者らは、羽口前におけるコークスの燃焼は、従来いわれているように、層状燃料の燃焼機構と似たものではなく、コークスは循環によつて送風とコークスが混合状態にある所で、最も烈しく燃焼して  $CO_2$  となり、燃焼の完了即ち  $CO_2\rightarrow CO$  のみが、循環帯と炉芯コークス柱との中間層で行われると主張している。そしてこの実験で求めたガス成分変化グラフが、古典的なそれと違う原因として、古典的なグラフが、羽口面積に比して太い採取管でとられたガス試料にもとづいていることが多いこと、及び古典的グラフが測定値の平均値によつて作成されている場合が多いことの二点をあげ、著者らの主張の正しさを確認している。(館 充)

固体コークスによる酸化鉄の還元機構 (B. G. Baldwin, Journal of the Iron and Steel Institute. Vol. 179. Part 1, p. 30~36)

この研究の目的は、固体コークスと酸化鉄との反応が二段機構 ( $Fe_xO_y + CO \rightarrow Fe_xO_{(y-1)} + CO_2$ ,  $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ ) であるかどうかを解明することである。

実験にはイタベラのヘマタイトと Durham のコークスを用い、サイズは  $8\sim 10$ ,  $10\sim 16$ ,  $20\sim 30$  B. S. S. mesh で銑石とコークスは同一サイズとし、銑石  $5g$ , コークス  $3.5g$  を混合して使用、発生ガスの  $CO$ ,  $CO_2$  を分析検討した。反応管に試料を入れた後真空に引き、更に高速の純窒素を流しながら加熱した。

その結果は、 $N_2$  ガス中でも還元がおきることが示され、 $N_2$  の流速の高い所では還元速度の限界値があつてそれ以上ガス流速を増しても影響されない。ガス流速の低い場合には、初期における還元速度は高速ガスの場合の  $50$  倍も大きい。以上から、コークスによる銑石の還元反応は同時に  $2$  種以上おこつており、一つは銑石・コークスのベツトを通過する不活性ガスの流速によつて著しく影響され、他のものは影響されないといえる。後者は固体反応による“直接還元”と考えられ、前者は直接還元によつて発生した  $CO$  ( $Fe_xO_y + C \rightarrow Fe_xO_{(y-1)} + CO$ ) が酸化鉄を還元して  $CO_2$  となり、この  $CO_2$  がコークスと反応して二分子の  $CO$  となり、更に酸化鉄を還元する“間接還元”(Carbon solution を媒介とする)と考えられる。また  $900^\circ C$  と  $1000^\circ C$  における初期の還元速度がかなり違うのであるが、この温度での  $1/3 CO$ ,  $2/3 N_2$  混合ガスによる還元速度の比は  $3:4$  であまりひどく違わないのであつて、その原因は、 $CO_2$  コークス反応の温度係数がこの温度範囲で著しく変化をすることにより、還元初期においては Carbon solution の速度が還元全体の速度を制御するものと考えられる。

以上から、小さいがしかし明確な量の直接還元が存在することが証明された。(佐藤利雄)

熔銑炉朝顔部における反応 (I. P. Bardin & M. Y. Ostronhob Isves. Acad. Nauk SSSR, Otdel. Tech. Nauk, 1954, 3, pp. 72~82)

内容積  $330m^3$  の熔銑炉朝顔部、羽口上方  $2.45m$  に孔をあけておき、ここから特殊のパイプを挿入して試料採取、温度測定を行う。試料は気体、液体、固体いずれも採取されている。この炉は、鑄物銑吹き、すなわち高温操業と製鋼用銑吹き、すなわち低温操業が行われこの両者について比較研究を行う。

ガス組成：鑄物銑吹きでは、炉壁から中心まで直径方向に沿つて、ガス組成はあまり変化しない。 $0.2\sim 0.3\%$  の  $CO_2$  が存在しているが、これは石灰石の分解によるものである。 $500\sim 1000mm$  の区域で、やや  $CO\%$  が高く、 $38\sim 39\%$  に達しており、還元反応がよく進行していることを示す。朝顔炉壁部の温度は  $1300\sim 1380^\circ C$  であつた。

製鋼用銑では、ガス組成はいちじるしく不安定である。ある時は、炉壁より  $500\sim 1500mm$  の距離に低温区域  $600\sim 1100^\circ C$  が存在し、生降り石灰石の分解が起

るため、 $\text{CO}_2$  が 10% 以上に達することがあつた。この他、ガスが炉壁に沿つて上昇して行く現象も見られ、このような時は、コークス比を高くしても炉は冷え気味となる。

固体試料と液体試料：抽出した試料は、まず磁選する。磁性体は海綿鉄、銑鉄、含鉄スラッグであるが、高温操業では銑鉄のみ。操業温度が下ると (Si が 2% より低い時) 海綿鉄が現われ、製鋼用銑鉄になると海綿鉄と含鉄スラッグが採取される。海綿鉄は煤で覆われ、この煤は炉上部で分解した生成炭素が附着して降下して来たものである。鑄物銑鉄吹きの場合、これらの組成は、ほぼ出銑時に近いが Mn が出銑時より、やや高い。製鋼用銑鉄吹きの場合には、これらの組成は、位置により非常に異なつてゐる。S が高く、まだ脱硫は十分でない。

メタル、スラッグ量は炉壁に近い部分を最も多量に降下して行く。低温操業の時には、炉壁より 500~1500 mm に低温部があり、製錬生成物が少い。

スラッグの量、組成は操業条件によつて影響される。鑄物銑鉄吹きでは、メタル量に比しかなりスラッグ量が多いが、製鋼用銑鉄になると少くなる。組成は荷の分布によつて大きな差異がみられ、製鋼用銑鉄の場合には未消化の石灰が多くみられる。

要するに、朝顔部の反応を特長づける因子は荷の分布と熱的狀態である。(新実稔生)

ソーダによる銑鉄の脱流研究 (O. V. Travin u. L. A. Shvarstzman. Izvestia A. N. CCCP. O. T.N. No. 12 1953)

C を飽和し、Si, Mn を實際上含まない熔鉄中に S のアイソトープを加えて  $[\text{S}] = 0.08 \sim 0.1\%$  とし、これに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の乾粉を少量ずつ加えて、逐次メタル試料をとり、これを 70 メッシュに粉碎した後、放射能測定により  $[\text{S}]$  を算出した。このような実験を 1200~1600 °C 間の種々の温度に一定に保持して行つた。反応中発生した白煙を沈澱させたものが、放射能を示すところから S が硫化物として気化するため、反応に不可逆的に進行するとして、反応速度の式を求めている。

ソーダ量を  $g$ 、加えた時間を  $t$  とすれば、添加が一様であれば  $g = at$  となるから、 $-dc/dy = kC^n$  とし、 $k$  と  $n$  を求めればよい。そこで  $\log \Delta C / \Delta g$  ( $\Delta C$  は  $\Delta g$  に対応する脱硫量) と  $\log \bar{C}$  ( $\bar{C}$  は  $\Delta g$  間中の  $[\text{S}]$  の平均値) を実験値から求めてプロットしたところ、直線関係が認められ、この直線の傾斜からして、 $\log \Delta C / \Delta g = \log k + 2 \log \bar{C}$  となることを見出した。従つて  $-dc/dg = kC^2$  となる。

一方  $-dc/dg = kC^2$  を積分して  $1/C = kg + B$  となるところから  $1/C$  と  $g$  を実験値から求めてプロットして、各温度において  $1/C$  と  $g$  との間に直線関係があることを確認した後、この傾斜から  $k$  の値を求めて、 $\log k$  と  $1/T$  の関係グラフをつくり、再び直線を得たので、この傾斜から  $k = Ae^{70000/KT}$  を見出している。そして後に 70000 Kcal/mol はソーダの気化熱と脱硫反応の活性化熱との差に等しいとしている。

著者らはこの実験から、(1) ソーダによる脱流の式は  $[\text{S}] + (\text{Na}_2\text{CO}_3) + [\text{C}] = \text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{CO}$  でなく、2

$[\text{S}] + (\text{Na}_2\text{CO}_3) + [\text{C}] = \text{Na}_2\text{S}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO}$  であり、(2) 温度上昇に伴つて反応速度が低下するように見えるのは  $k$  の値が実際に小さくなるのではなく、気化速度が大きくなるからであると提唱し、更に文献に発表されているデータを用いて、高炉型鉱滓による脱硫反応にも  $-dc/dt = kC^2$  の式が妥当するとしている。(館 充)

## — 製 鋼 —

鋼の上吹き精錬 (H. Rellermeyer & T. Kootz: Iron & Steel, Vol. 28, No. 11, 486~88)

鋼の精錬に、空気と蒸気の上吹きは古い時代に行われベツセマーのバテントにもその可能性は述べられているので今更驚くべき事ではないが、酸素での鋼の上吹き精錬は、オーストリアで初められ、アメリカでは転炉上吹きに酸素を添加せるものと、せざるものとの双方が実施されている。

上吹き精錬で造られた鋼の性質に関しては、詳細な研究が発表されているに拘らず、行程の冶金的調節に就ては非常に欠いているので之に備える意味で、空気と、酸素に富んだ空気と、純度の高い酸素とで転炉及び平炉の上吹き試験を行つた。その経過は次の通りである。

空気は 4~16 吋の 10 本の水冷パイプで約 140,000 ft<sup>3</sup>/h で吹きつけられた。銑鉄は熔銑炉又は混銑炉から直接にとられた。圧縮空気の限定された供給により、吹き回数は底吹きに較べて 10 回程長く、1.8% C 以下に精錬する時は空気のみでは無理なので酸素を添加した。スクラップの装入は 32% 迄可能である。

ガスと熔鋼との接触面積は底吹きに較べて、ずつと少ないので出口ガスの CO 含有量は低い、吹風中の O 量が増加すれば殆ど底吹きと同じ値になる。上吹き精錬のスラッグは流動性があつて、FeO 含有量は高いが脱炭はガス相を通して行われる。吹風が空気の場合、C の燃焼が速かであるが、脱炭中でさえ FeO の大量が生成される傾向がある。酸素に富んだ空気での上吹きは、脱炭前にスラッグが酸化される。純粋の酸素の上吹き精錬では、スラッグ中の Fe の最小値が 10~20% である。(0.1~0.5% C に対し)。更に精錬をすすめるとオーストリア Turboherd の実験でも確認された様に FeO は増加している。

スラッグの生成と成分は脱炭反応に著しい効果を有し、殊にスラッグ成分によつて精錬過程を伺うことが出来る。C が O と反応しない時、スラッグ中の FeO は 70% 以上に増加し、炉のライニングの  $\text{SiO}_2$  の多くはスラッグ中に入る。併し CO が形成されると、スラッグの成分は FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> の三元状態図の  $\text{SiO}_2$  頂点側へ移動するのである。上吹き精錬中の総ての反応には FeO が伴い、そして脱炭反応で調節されている。

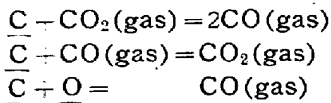
スラッグ成分と同様に熔鋼の成分を考慮に入れる時、上吹き精錬では脱炭が C の還元効果に拘らず可能であるということが考えられる。上吹き精錬では脱炭開始後、P がスラッグ中へ入る事がある。事例では C 1% では脱炭が行われていない。要するに、C, P の関係は、夫々が鉄中の酸素と反応する時に、認められ、P の含有量は C の量で、逆に C の量は P の含有量で決定される。その最高最低の限界は、夫々 CO 気圧の 30 気圧と 1 気圧に

応じた値をとつている。

最後に、Nであるが、上吹精錬中のN含有量の変化は底吹の場合と類似しているが、その量は遙かに少ない。純粋な酸素の代りに空気に富んだ酸素と空気を使用すると、低温度との接触効果に依つてNは増加しない様であるが、何れにしてもN量は極く僅かである。(谷 昌博)

溶鉄中のCとOの平衡について (Pierre Vallet. Revue de Métallurgie 51 (1954) 2.115~128)

本論文は溶鉄中のCとOの平衡に関する Marshall & Chipman の論文 (Trans. A.S.M. (1942), 695~745) のうち 1540°C における実験データについて統計的に批判検討を行ったものである。溶鉄中でCとOの存在では次の反応を仮定する。



上式の各平衡恒数は、 $K_1 = P_{\text{CO}}^2 / a_{\underline{C}} \cdot P_{\text{CO}_2}$ ,  $K_2 = P_{\text{CO}_2} / a_{\underline{C}} \cdot P_{\text{CO}}$ ,  $K_3 = P_{\text{CO}} / a_{\underline{C}} \cdot a_{\underline{O}}$  となり、理想溶液と仮定すれば、活量のかわりに重量%でおきかへられる。Marshall 等は本実験の結果からCとOの活量を考慮に入れなければ平衡恒数は一定にならないとして、CとOの各活量係数を計算している。著者は Marshall 等が適当と認めたデータ数 44 個のうち 36 個のデータが 1540°C で行われた完全なデータであるとして、重量%による平衡恒数を  $K'_1$  とし、 $K'_1$  と %C,  $K'_2$  と %O,  $K'_3$  と %O %C, %C × %O の各々について、これらの間が独立であるか否かをしらべるため 2 × 2 分割表を用いて  $\chi^2$  検定を行つている。その結果すべて有意差はみられない。即ち  $K'_1$  と %C についていえば、%C が %O の存在で  $K'_1$  が %C によつてかわるとは結論できず新しい実験でOの存在でCの 2.27% 迄 (本実験は 2.27% C 迄を含む) のCの活量係数を考慮に入れる必要を示さないかぎり、本データからはCの活量を考慮する必要は示されない。同様のことが、Oについてもいえる。更に正規確率紙を用いて略々正規分布をしていることを図示している。計算の結果  $K'_1$ ,  $K'_2$ ,  $K'_3$  の信頼限界は約 95% の確率で、 $K'_1 = 450 \pm 24$ ,  $K'_2 = 1.05 \pm 0.09$ ,  $K'_3 = 469 \pm 41$  となる。

最後にデータの結果のバラツキの原因について実験が平衡状態で行われた否か、ガス相の分析及び炉内反応について考察している。 $P_{\text{CO}}$  の圧力を  $P_{\text{CO}} = P_{\text{total}} - P_{\text{CO}_2} - P_{\text{N}_2}$  として計算しているが、之は Al で沈澱しているため Al の窒化物をつくることも考えられ  $P_{\text{N}_2}$  の誤差は大きく  $P_{\text{CO}}$  にひびく。このためには  $P_{\text{CO}}$  を直接測定しなければならない。また  $2\text{CO}(\text{gas}) = \text{CO}_2(\text{gas}) + \text{C}(\text{solid})$  の反応が局部的に起りうること、平衡状態でCの存在でOが過剰にはいる場合が報告されているので 0.7% C 以下については更に詳細な研究が必要である。(生野正和)

溶鉄と酸性溶滓間の S, P の分配 (I. A. Tomilin & L. A. Schvartsman Izvest. Acad. Nauk SSSR, Otdel, Tech Nauk 1953, 12, pp. 1797~1803)

酸化鉄とシリカからなる酸性スラッグと溶鉄間の S, P の分配係数を R.I. S<sup>35</sup>, P<sup>32</sup> を用いて測定した。これ

によつて、きわめて微量の S, P の移動を検出できる。酸化性雰囲気中でシリカ坩堝により、酸化鉄シリケートスラッグと Fe-S<sup>35</sup> 系メタル、または Fe-P<sup>32</sup> 系メタルを溶解し、スラッグ、メタル間の S, P の分配平衡を達成せしめる。このスラッグ、メタル試料をそれぞれ粉末にし、両者の放射能を測定し、その相対的計数速度の比をもつて分配係数を表わす。予備実験により、平衡達成時間は 1 分以内できわめて短いことを確かめてある。

S 分配— SiO<sub>2</sub> 濃度は、33~43%wt. である。この範囲では K<sub>S</sub> は SiO<sub>2</sub> の濃度の影響を受けない。熔解温度は 1500~1700°C である。K<sub>S</sub> と 1/T との関係は次式で与えられる。

$$\log K_S = 5500/T - 3.284$$

この式から、S の反応熱は発熱で 25000 cal/g.atom と計算される。

P 分配— S の場合に比べて、スラッグ中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高くなつたが、これが K<sub>P</sub> の値に本質的影響を与えらることは考えられない。K<sub>P</sub> と 1/T の間には次式の関係が求められた。

$$\log K_P = 15200/T - 9.636$$

これから、P の反応熱として 70000 cal/g.atom の発熱量が求められる。

考察— 以上のデータと Badenheuers の酸化鉄スラッグ—溶鉄間の S, P の分配のデータと比較してみる。Q<sub>S</sub>, Q<sub>P</sub> は S, P の反応熱である。

スラッグ

	Q <sub>S</sub> cal/g.atom	K <sub>S</sub>	P <sub>S</sub> cal/g.atom	K <sub>P</sub>
酸性	25000	0.45	70000	0.03
酸化鉄	11000	4	45000	0.3

K<sub>S</sub>, K<sub>P</sub> とともに酸化鉄スラッグの場合に比較し、酸性スラッグでは非常に小さく、反応熱は大きい。すなわち両スラッグ間の反応熱の差は  $4Q_S = 15000$  cal/g.atom  $4Q_P = 25000$  cal/g.atom となる。これは次のようにして説明される。シリケートにおいて SiO<sub>2</sub> の含有量が増せば Si-O 間の結合様式が変り、酸性スラッグ中の O 原子は、酸化鉄スラッグ中の O<sup>=</sup> よりも電気的に陰性となる。こうして、Fe<sup>++</sup> と O 原子間の相互作用が大きくなり、Fe 化合物がスラッグ中に溶け込む際、溶媒化現象による発熱量が大きくなる。メタルよりスラッグに、S は FeS, P は Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の形で移るならば、Fe/S = 1, Fe/P = 1.5 であるから、反応熱のスラッグによる差の比は  $4Q_P/4Q_S = 1.5$  となるはずであり、上記の値の比にほぼ対応している。(新実稔生)

軸承鋼の質の改善 (M. I. Kolosov, I. Ia. Aizenshtok, N. V. Keis & D. B. Koiak: Stal (1955) 5, 431~438) Cheliabinskii 冶金工場における塩基性大型電気炉による軸承鋼の精錬特に非金属介在物に関する多年の研究の結果について述べている。

先ず精錬法の非金属介在物に対する影響に関して沸騰を伴う酸化熔解法と合金鋼スクラップの無酸化再熔解法の 1944~45年に精錬された各約 500 熔解の検査結果を比較した処酸化介在物は再熔解法が多く、硫化介在物は酸化精錬の方が多かつた。圧延不能の原因となるのは主として酸化介在物であるが、中位及び小断面の鋼材に対しては再熔解の方が著しく経済的なので再熔解法を行い

大断面の鋼材に対しては酸化精錬を行うべきである。

再熔解によつて酸化精錬に匹敵する清浄な鋼を得るには特に脱酸法を改良しなければならないが、数種の脱酸剤を用いて投入時期、投入量等の数十通りの組合せについて非金属介在物を試験した結果カーバイド滓及び粉状フェロシリコンによる拡散脱酸がもつともよいと云う結論を得た。しかしこの方法は未だ軸承鋼の質に対する消費者の要求を完全に満たしておらず、これ以上の改良が必要である。

鑄込方法に関しては湯道の耐火物の改良の結果上注ぎよりも下注ぎの方が介在物が少く、下注ぎの際にしばしば採用されている注ぎ足しは介在物をふやすので廃止した方がいい。又最適の温度範囲で精錬し鑄込む為の浸漬型電熱対を使用すべきである。非金属介在物の検査は鋼塊の頭部、底部等の場所別に、又もつとも介在物の多い最後に鑄込んだ鋼塊について行うべきである。最後に軸承鋼の質の向上に対する研究を単一の中心に統合すべきだと云つてゐる。(安倍浩二)

### 一 鉄及び鋼の鑄造一

精密鑄造用モールド被覆材に就て (D. E. Brooks: Iron & Steel, 28, (1955) Oct. 481~482)

精密鑄造によつて、各部が殆ど仕上り寸法に近い大型鑄物が製造されたり、耐熱合金や機械加工の困難な合金を鑄造する事が出来る様になつた事は、確かに鑄物界の大きな躍進である。

この精密鑄造法の発展に伴い予想されるモールド被覆材の不足到来に備えて、アメリカで行われた研究実験の経過並びにその結論として次の事が述べられている。

実験に使用された被覆材の耐火材料には Lake, Albany, Juniata の鑄物砂が撰ばれた。これらは比較的不純ではあるけれども被覆材の耐火材料としては十分なものと予想されたからである。この3種の砂が種々の割合で混合され、夫々適当な結合剤が種々の比率で混入されその鑄造性、空冷硬化性、凝固時間、及び強度が比較された。尙、篩分けにより、Lake, Albany, Juniata の粒度は夫々 50, 70, 100 mesh とされた。

第一の研究分野では、 $Al_2O_3$  ベースセメントの結合剤として可能性が試験され次の成分の被覆材が最も満足なものである事が分つた。No. 1 成分 [5%  $Al_2O_3$  ベースセメント, 95% 耐火材 (Lake:albania:Juniata=1:1:1)] No. 3 成分 [5%  $Al_2O_3$  ベースセメント, 95% 耐火材 (1:1:2)] 第二の分野では化学的結合剤を主として研究し  $NH_4H_2PO_4$  又は  $Ca(H_2PO_4)_2$  の必要量に約 2.5% の MgO を加えたものが被覆材に十分な強度を与えることが分つた。 $NH_4H_2PO_4$  と  $Ca(H_2PO_4)_2$  との相違は、只後の方が固まり方が早いというだけである。実験の結果満足なものとされた成分は、No. 27 成分 [2.3% MgO, 7.1%  $Ca(H_2PO_4)_2$ , 90.6% 耐火材 (1:1:2)], No. 23 成分 [2.3% MgO, 6.5%  $NH_4H_2PO_4$ , 91.2% 耐火材 (1:1:2)], No. 33 成分 [2.6% MgO, 5.1%  $NH_4H_2PO_4$ , 92.3% 耐火材 (1:1:1)] である。第三の分野では高熔融点合金に対しての plaster 結合剤の研究が主として行われた。そしてこの分野の第一実験では、Plaster に bentonite が添加されたものが試験さ

れたが何れも満足な成分は得られなかつた (これは bentonite は tragacanth と同様、被覆材の凝固時間を長くするためである)。第二の実験では plaster に対する  $Al_2O_3$  ベースセメントの化合性が試験され、次の成分のものが満足なものとしてあげられた。No. 52 成分 [15% plaster, 5%  $Al_2O_3$  ベースセメント, 80% 耐火材 (8:1:1)], No. 51 成分 [10% plaster, 5%  $Al_2O_3$  ベースセメント, 85% 耐火材 (8:1:1)], 第三の実験では燐酸塩と plaster との化合性が試験され、その結果無水の水酸化塩が形成されるのでモールドの乾燥を妨げる結果となり何れも満足な成分は得られなかつた。

結論としては次の様に総括される。①精密鑄造の被覆材にはこれらの鑄物砂が耐火材として充分使用可能な事。②燐酸塩の1分子量と化合した約 2.5% の MgO はよき結合剤を作ること、③アルミナシリカで被覆された plaster 結合剤による被覆材は高熔融点の合金に使用出来る事、④アルミナベースセメントと plaster とはよき被覆材を作ること、⑤ bentonite とか tragacanth は被覆材に使用すべきでない事。(谷 昌博)

英国の熱風キューポラー (G. J. Shaw: Iron & Steel, 28 (1955), No. 10, 415~420)

キューポラ作業に於て鑄物コークスの品質が低下してもコークス荷重を減少させ熱効率を増大させることは経済的に見て魅力であることが分り、この方法の一つとして熱風が使用される様になつた。現在英国で使用中の熱風キューポラーの型は大部分独乙で発達したもので、何れも第二次世界大戦中低品位コークスに悩んだ時考えられたものである。

Driscoll は熱風キューポラーの利点を次の如く総括している。即ち、①より高温にある熔解帯が狭いため熔融金属の温度が上昇すること、②より低品位のコークスが使用可能な事、③同じ入熱でも要求されるコークス量の少い事、④コークス量が少く高率の熔解が可能な事、⑤より大きな取鍋添加が出来る事、⑥スラグの流動性、反応性の増加により使用石灰量少く、スラグ容量も少いこと、⑦炭素を充分に回収出来ること、⑧Fe, Si, Mn の酸化損失が少なく、Si, Mn の添加節約が可能な事、⑨S の回収は少ない事、等である。(但し以上の何れも同時に得ることは不可能である。一般に可鍛鑄鉄は高温でSiの回収が起きるので送風温度は350~400°Cが適当とされ、自動車工業用鼠鉄は450~500°Cの熱風が適当とされている。

英国で現在使用中の型には④予熱設備の独立なもの、⑥廃棄ガス燃焼を予熱に利用するもの、⑦キューポラーからの直接熱交換による予熱を利用するもの、がある。この中④の型は白心可鍛鑄鉄に使用されている。この設備では燃焼室で加熱されたガスは管の外側にある複熱装置を通過して可成な熱を管に与えている。冷風は複熱装置の頭部に入り管壁から熱を採つて熱風のメイン管に入る様になつてゐる。熱風温度は200~400°Cで、非常に短時間に得られる。管には塵埃が入らない様になつるのでその寿命は相当長い。⑥の型には Schank 系と, Cupodel 系と冶金学的送風系の3通りがある。Schank 系は対流管複熱装置を使用する典型的なもので、先ず埃がのぞかれた廃棄ガスは燃焼室に入りこみで

燃焼して複熱装置に入る。冷風は複熱装置に入り吸熱管の外側を通つて絶縁された熱風メイン管に入る。燃焼室の温度が必要以上に高くなれば高温計の調節によりバルブが開いて冷風が入る様になっている。塵埃の大部分はダストコレクターで除去されるが一部は管内に附着し熱効率を減ずるので毎日掃除することが必要である。Cupodel 系は Steinmuller によつて設計した複熱装置を使用し最高 950°C 迄操業出来る様になっているが 860°C では一応警報ベルが鳴り、この温度以下に保つのに冷い廃棄ガスの相当量が再循環されている。尙この設備の使用工場では 450°C の送風温度で 1h 15t の生産が計画されている。冶金学的送風系装置では管の塵埃清掃にスエーデンで発達した小さな鋼球を管内に通す方法が採用されている。この特徴は頭部が開かれているので圧力がかかり還元条件で作業出来ることである。③の型では燃焼室も使用せず爆発の危険もおかずに熔解帯直上のガスをひいている。この部分のガスは CO の含有量が少なく (3.7%), CO<sub>2</sub>→CO への還元吸熱反応を持つ健全な熱力学的条件を備えている。そのガスは 700~1,000°C の温度で複熱装置に熱を与え、その複熱装置を通る冷風は 450~500°C の温度で風箱に入る様になっている。管には自動塵埃清掃装置がとりつけてある。

要するに、以上の熱風キューポラーは米国に於て成功し目下英国ではその設備を増大しつつあるものである。

(谷 昌博)

### — 鉄及び鋼の性質・物理冶金 —

層状及び球状化した共析鋼の統計的な疲労の性質について (G. E. Dieter, R. F. Mehl & G. T. Horne, Trans. A.S.M. 47 (1955) 423~439)

共析鋼の疲労の性質に及ぼすセメントタイトの形状の影響を統計的方法を用いて研究した結果を本稿に報告している。セメントタイトの形状としては、層状パーライトと球状化したものについて調べている。その結果を総括すると次の如くである。

(1) 一定サイクルの下における疲労強度と平均の疲労限は、同じ引張強さのものでは、層状パーライトよりも球状化した共析鋼の方が強い。統計的引張強さを調べた場合にはフェライトの平均厚さと関係があるようであるが、このフェライトの平均厚さは疲労の性質を左右する決定的な因子とはなりえない。

(2) 疲労寿命のパラッキは応力が減少するにつれて増加する。疲労試験結果を統計的に処理すると疲労寿命と疲労限のばらつきは、一定応力の下では、球状化組織のものよりも層状組織のものの方が少くないことが、明らかとなった。

(3) 疲労箇所のはらつきはいづれの組織のものでも同じ程度である。

(4) セメントタイトの形状による主たる影響はフェライト中に生ずる部分的応力の集中の程度によつて左右されるのであつて、セメントタイト自身によるものでないと考えられる。

(5) 非金属介在物は鋼の疲労の性質における統計的なばらつきの主要な原因であると考えられる。(上野 学)  
硬化した 4.5% Cr 鋼におけるクリープと焼戻現象

の関係 (E. C. Roberts, N. J. Grant & Morris Cohen: Trans. A.S.M. 47 (1955) 650~663)

3種類の 4.5% Cr 鋼の挙動を焼戻現象と 425°C ~ 705°C の温度範囲のクリープ破断性質との観点より追求して本稿に報告している。焼戻反応における時間の経過と 4.5% Cr 鋼のクリープ性質より得られた結果を考察すると、第4段階の焼戻の時に応力を加えても焼戻反応速度は何等加速されない。これは (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の析出に帰因するものと考えられる。第2段階の焼戻では電気抵抗の増加をきたす。然し第3、第4段階の焼戻では電気抵抗の連続的な減少を伴うのである。これは炭化物の電解分離による結果では、第3段階の焼戻中に形成した (Fe, Cr)<sub>3</sub>C が第4段階の焼戻中に (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> に変化するためである。

クリープ試験において応力を加えても第4段階の焼戻では殆んど影響がなかつた。このことは硬度の測定によつても明らかである。然し 705°C の焼戻の場合は例外で、この場合は応力が加わると著しく硬度が低下する。これは応力下の焼戻では炭化物の凝集が著しいからである。第4段階における応力に対する不感受性はこの段階の焼戻が拡散現象に左右されている事実による、即ち拡散速度は、それに対応する歪速度が一般のクリープの場合よりも可成り高くならなければ、応力によつてそれほど影響されないという事実による。(上野 学)

マルテンサイト組織の鋼の硬度に及ぼす C と N の影響について (A. E. Nehrenberg, Peter Payson & Peter Lillys, Trans. A.S.M. 47 (1955) 785~793)

0.035%~0.15% C を含有する鋼を熱処理して、残留炭化物と残留窒化物が残らないように完全にマルテンサイト組織にした時に得られる最大の硬度は C 量のみならず N 量の函数として明示し得る。即ち、次の様な式によつて得られる硬度と C 量と N 量との関係が示される。又この式は N 量が少ない時には C 量が 0.035~0.50% まで使用出来るし、C 量が 0.05~0.15% のときは N 量が 0.01%~0.30% の範囲のものは適用し得る。

$$\log(\text{ロックウエル C 硬度}) = 2.182 + 0.462(\log C) + 0.108(\log C)^2 + 0.164(\log N) + 0.025(\log N)^2$$

C …… C 量 (重量パーセント)  
N …… N 量 (〃〃〃〃〃〃〃〃〃)

次に、0.035~0.16% C 量の鋼に Cr 量が 0.5% から 15.5% まで変化しても、マルテンサイトの最大硬度にはそれほど影響があるとは考えられない。

(上野 学)

焼入焼戻した延性鑄鉄の 2 次黒鉛化現象 (T. C. Danko & J. F. Libsch: Trans. A. S. M. 47 (1955) 853~868)

焼入焼戻した延性鑄鉄の 2 次黒鉛化機構を金相学的に研究追求して本稿に報告している。

2 次黒鉛化の進行はマルテンサイトが分解して、フェライトと Si の多い炭化物になる、そしてこの Si の多い炭化物は迅速に分解して黒鉛化するために微細な黒鉛化の粒となる。

延性鑄鉄中の Si 量が増加すると、2 次黒鉛化の量が増加して来る。それに反して炭化物形成元系は微細黒鉛

化の量を減少する。(上野 学)

調質した低炭素鋼の歪時効中における種々の機械的性質に及ぼす温度と時間との影響 (F. Garofalo & G. V. Smith: Trans. A.S.M. 47 (1955) 957~983) 調質した3種の低炭素鋼における遷移温度、降伏応力、引張強さ及び硬度に及ぼす時効時間と温度の影響について研究されて、本稿に報告されている。

時効を数年間行い、かつ又時効温度を 20°C~230°C まで変化させた試料についての切欠試験の結果をまとめると、湿式方法で製造した原料を Si と Al で脱酸した鋼と平炉鋼との間における遷移温度の変化の相異はそれほど著しいものではない。然しながらベッセマー鋼は前のものとは異つていて、著しい遷移温度の変化がある。然し歪を受けた鋼を 480°C 或は 650°C で応力を除去すると遷移温度の影響はなくなる。予め圧縮歪をあたえて 25°C~230°C で時効したものと、予め引張歪をあたえて前と同じ温度で時効したものは同じ程度の影響を遷移温度の変化にあたえる。

次に予め引張歪を与えて 25°C で時効させたときの降伏応力と引張強さの変化をみると、湿式方法で製造した原料を Si と Al で脱酸した鋼は平炉鋼やベッセマー鋼に比して時効変化が余り早くなく、その時効量も僅かである。降伏応力の変化は引張応力の変化よりも早い速度で増加する。予め圧縮歪を与えて 25°C で時効させたとき、引張強さの曲線は上方に移動し、硬化の影響を示す、そして不連続の降伏現象を示さない。然し 230°C で時効すると不連続の降伏現象があらわれる。

予め引張歪をあたえて 25°C と 230°C で時効させたときの硬度変化の影響について研究され、2年以上経過しても何等過時効現象を生じない。25°C~260°C の間の熱間硬度の変化及び 95°C、120°C、150°C における温度と時間と硬度変化の関係が研究されて報告されている。又、歪時効の理論及び歪時効中の回復現象が本稿にて論議されている。(上野 学)

— 雑 —

アークキャスト・モリブデンの応用 (N. L. Deuble: Metal Progress 68 (1955) August No. 2)

アークキャスト Mo はガス含有量低く、熔接及び機械加工性良好であるので主として大物に使用されている。現在実用されているのは大容量のマグネトロン部品、ガラス熔解炉用攪拌機、電極等である。ガラス工業用部品は 20~50lb の板、棒で之等の使用によりガラスの生産は増加し品質は向上し、又耐火物の寿命はのびている。近く商業的に利用されるものにはピアサープラグダイキャスト用型、ラムジェット用ノズル、ガスタービン用翼がある。鋼管製造用ピアサープラグとして 2%W の Mo 合金は 4615 鋼 650 本の製管が出来た。又 321, 347 不銹鋼の 10 呎と云う長尺の製管は従来はドリルで穿孔した後でないといふ不可能であつたが、1%V の Mo 合金プラグを使用すると 58 本の穿孔を行つた後も使用可能であつた。又 271 本の 304 不銹鋼の 70<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 吋の製管を手入を行わず成功している。長尺物不銹鋼の製管用プラグとして Mo 合金の使用は標準となつている。

Mo は熱亀裂を生じ難いので銅合金ダイキャスト用型として利用され得る。最良のダイ用鋼で 3000 回の使用で亀裂を生じるが、初期の実験でも Mo のダイは 13000 回使用しても尙割を生じなかつた。純 Mo では高温硬度が低く変形し易いので 0.5% Ti 及び 1%V の Mo 合金のダイが試験されている。Mo 合金のダイ使用により銅合金のダイキャストを他の方法と競争出来る様にするであらう。

2, 3 年前に設計された Mo のラムジェット用ノズルはセラミック製のものと僅か 1/4 の重量であつた、当時は熔接が困難であつたが、現在はその障害はなくなつた。

ガスタービン用翼に Mo 合金を使用することは Mo の性質より考え設計者にとっては大きな関心のあることである。完全な耐酸化被覆の研究が進められているが、この問題が解決されるとガスタービンの使用温度は 300~400°F に向上出来るであらう (長谷川太郎)