

抄 録

— 製 鉄 —

炭素飽和熔鉄における Ti の溶解度および活量

(F. D. Dolve; Trans. Meta. Soc. AIME 212 (1958) pp. 183~185)

76φの黒鉛円柱の円周に沿って、19φ×82mmの孔6個をあけ、この孔に黒鉛タンマン管を入れ、電解鉄と種々の量の Ti 粉末とを装入して高周波加熱し、1500、1600°C に1h保持したのち、試料を吸引採取またはタンマン管を水冷した。加熱雰囲気は N₂, A, CO の3種類である。なお一部の試験では7% TiO₂ スラッグで熔鉄表面をおおい、スラッグから Ti を熔鉄中に還元溶解させた。試料の ΣTi, (1:9)H₂SO₄ 可溶性 Ti を分析した結果が合計24試料について表示されているが ΣTi は1500°C において0.24~1.10%, 1600°C において0.90~3.0% の範囲にばらつき一定しない。一方酸可溶性 Ti は雰囲気によつて異なり、N₂ 雰囲気の場合は0.15%, A および CO の場合は0.28% であつた。これらの酸可溶性 Ti は保持温度において溶体として存在した Ti と考えられる。酸不溶性 Ti をX線廻折で調査した結果、A および CO 雰囲気で生成したものは TiC であり、N₂ 雰囲気で生成したものは、その格子常数が TiC と TiN の中間になるので、これらの固溶体と思われる。Vegard の法則によつて計算すると、この固溶体は約40% TiN, 60% TiC からなる。1500°C において TiC, 黒鉛と平衡する Ti 量は N_{Ti}=0.0028 (0.28 wt%) となり、これと Ti(s)+C(gra)=TiC(s) に関する自由エネルギー式 ΔF°=-44600+3.16T とから Ti(s) の活量を1とすると、 $a_{Ti}=1.6 \times 10^{-5}$, $\gamma_{Ti}=5.6 \times 10^{-3}$ を得る。1600°C においても、Ti の溶解限度は変化が認められず、N_{Ti}=0.0028 であり、したがつて $a_{Ti}=7.0 \times 10^{-5}$, $\gamma_{Ti}=2.5 \times 10^{-2}$ となる。(訳者註: Ti の溶解に基づく C 飽和溶解度の変化は示されていない。また本論文の γ_{Ti} は N_{Ti}=0.0028 における $\gamma'_{Ti} \times \gamma_{Ti}^{(C)}$ の値を示すもので、 γ_{Ti} ではない。)

(盛 利貞)

CaCN₂ 取鋼脱硫 (G. G. Hatch, G. E. Wagner & M. Trotter; Open Hearth Proceedings 39 (1956) p. 184~188)

Quebec Iron and Titanium Corp. で Ti slag の製造を主目的とした電気炉によつて生産される鉄は S 0.6%, C 1% であり、これを60tの塩基性電気炉で更に脱硫を行つてから銑鉄にしていた。しかしこれでは cost 高となる。それで種々取鋼脱硫剤を用いて試験しその内 CaCN₂ による結果について詳細記述している。

CaCN₂ は強力脱硫剤であり有害なガスを出さない上最も良い点は2450°F で N₂ を発生し新しい CaCN₂ の分解物と熔鉄を密接に接触せしむる。

CaCN₂ による工場試験は1954年1月より North American Cyanamid Co と共同ではじめられた。

最も効果的で簡単な方法は一定量の CaCN₂ を鑄込用取鍋の中に置きこの上に出鋼用取鍋から熔鉄を注ぎ込む方法である。処理後の S 量を0.035% 以下にするために必要な CaCN₂ の量は処理前 S 0.020% で約40lbs 0.60% で約70lbs (但し40t容量) であり所要時間は約5分間である。

CaCN₂ 処理によつて、0.15%~0.60% S, 1~2% C の熔鉄から S 0.035% 以下のものは容易に得られそのときの条件としては単に熔鉄の温度が取鍋内固着物生成を防止出来る程度であればよいということのみである。

CaCN₂ による脱硫で熔鉄は CaCN₂ 中の C および N₂ によつて、C は0.2~0.4% 高くなり N₂ は飽和する。しかし例えば0.035% の N₂ は、製鋼過程の酸化沸騰で0.009% 位まで容易に除去出来る。

Ti slag は CaCN₂ の取鍋脱硫には勿論有害である。出鋼せる熔鉄中に僅かな量の slag を含んでいると、脱硫に先立つて取鍋内固着物が出来るから、Ti slag を吸収する作用のある石灰を少量脱硫取鍋に加える。

(日本製鋼・室蘭・下田秀夫)

— 製 鋼 —

高磷銑より酸素と石灰とを用いて精鍊する IRSID の新しい方法 (B. Trentini et M. Allard, Rev de Mét 55 (1958) No. 1, 67~74)

IRSID の研究所では P の高い銑鉄特に塩基性ペッセマー銑鉄を純酸素で精鍊して優良な鋼を作ることに成功を収めた。

この方法の特徴は酸素噴射管の保持機構の改良と酸素気流中に熔鉄中の Si に応じた適当量の石灰粉を懸濁せしめ得ることにある。

IRSID では300kgの熔鉄を用いて予備試験を行い、3tの転炉を用いて一連の試験を行つた。転炉の内容積は1.5m³で普通の転炉の内容積(1~1.5m³ 1t)に比して非常に小さい。石灰粉を酸素気流中に混合する石灰分配器は精鍊中に約400kgの石灰を噴射することが出来るものである。試験に供された熔鉄成分は次の成分範囲である。

C	Si	P	Mn	S
3.0~	0.15~	1.7~	0.3~	0.008
3.9%	1.0%	2.0%	0.7%	0.120%

精鍊は2段に行われ1次精鍊は12~15分で使用酸素量の2/3と熔鉄の Si に応じて必要な石灰とが使用されその結果 $C=1~1.5%$, $P=0.2~0.4%$ (P_2O_5)=20% 鋼浴温度は1,600°C に達する。そこで排滓が行われ鋼浴温度に応じて必要な鉄鉍石を添加して約10分間の2次精鍊が行われる。その間に P を0.025% 以下にすることは困難ではない。

精鍊中の成分変化の一例を示すと次のとおりである。

	C	Si	Mn	P	S	N ₂
熔 銑	3.57	0.40	0.37	1.80	0.053	
1次精鍊後	1.45			0.18	0.023	

2次 " 0.04 0.016 0.018 0.001
 なお鉄鉄 t 当り 65m³ 酸素, 140kg 石灰, 40kg 鉄鉍石を使用している。

この方法では精錬の初期における脱炭反応と共に脱燐反応が進行する。従つて軟鋼や極軟鋼のみならず高炭素鋼でも P や S を非常に低くすることができ、又熔銑の Si の変動に対しても容易に操業を調節することができ、N₂ も 99.5% 酸素を使用すれば 0.001% 程度となり、今後の発展が期待されている。(富士・広畑・高橋愛和)

大型鍛造用鋼塊の真空鑄造 (J. H. Stoll: Blast Furnace and Steel Plant. 46 (1958) No. 6 p. 595 ~605)

大型鍛造品は現在さらに大型の、高度の品質を有するものが要求されている。電力関係、原子力関係に使用する使用条件の厳しい大型鍛造品用の健全な鋼塊を得ることには相当の困難があつた。

大型鍛造品用の鋼塊は合金鋼の場合径 120", 重量 50,000 lb, 炭素鋼の場合径 134", 重量 70,000 lb におよぶ。この種大型鋼塊についての問題は多いが内部の健全性が最も面倒な問題である。凝固時の諸欠陥を改善するため鍛造その他の加工を行つた後の試験時に韌性が不足することがあるが、これは水素が原因である白点によることが多い。熱処理方法その他では将来完全には防止し得ぬ大きさに達すると思われる。

水素は添加物、押湯、鑄型などの水分によるほか、空気中から吸収される。溶解、鑄造時に空気との接触がなければ吸収は少いが、大型鋼塊を真空溶解により製造することは不可能で真空鑄造を行うのが良い方法である。

Bethlehem Steel では 1956 年に実験用 7 t 真空鑄造設備を設置した。この実験で水素は 60% 除去され白点に対する感受性の激減することが知られ、また鑄造時の溶鋼の挙動に関する知識が得られた。この経験に基づいて、1957 年にはスチーム・エヂエクターを使用する 250 t 用大型設備を設置した。鑄造タンクは内高 27' + 9 1/2" 内径 15' + 6 1/4" で二つの部分より成りその上部には小型取鍋を定置する。取鍋一容器間ならびに容器本体分割部はネオプレンリングでシールしてありリングを保護するため水冷にしてある。スチーム・エヂエクターは四段全部が作動すれば 300~400 μ の圧力になる。テレビカメラ、高速カメラが取付てあつて、状況の観察、記録が可能である。容器内に入れる鑄型、押湯は十分に乾燥しておかねばならない。

この装置の使用時には、十分な真空度に上げておいて上部取鍋に溶鋼を注入する。その後は溶鋼がシールの役割をはたす。ストッパーを上げれば溶鋼はアルミシールを溶かし鑄造が始まる。開始時には圧力は一時上昇しその後の鑄造時は大体一定になる。鑄造末期のストッパー開閉にともない圧力は再び変動する。終了後は排気系を閉じ、上部取鍋その他の附属設備を取りはずす。鑄造時溶鋼流は流滴状に飛散し効果的に脱ガスされる。脱ガスされて出てくるガスは H₂, N, CO で大体同量である。一例を示すと H₂ 31%, N 36%, CO 29%, で残り 4% が CO₂ および O₂ であつた。H₂ に比べ他の N, O₂ におよぼす効果は明瞭でない。H₂ の場合に平均すれば 60

%程度除去される。上部取鍋における含有量が等しければ真空度が変化しても脱水素にはあまり影響はない。

鋼塊中の水素含有量を比較してみる。鑄造前 3.2 p.p.m であつたものが鑄造後 1.2 p.p.m 程度であるが、鍛造後の表面で 0.5 p.p.m 程度、氣中鑄造したもので 1.5 p.p.m 程度である。中心部での差は大きく氣中鑄造のものでは押湯鑄造時と大体等しいが、真空鑄造したものでは鍛造後の表面と同程度である。

水素脆性を示すものに時効処理せるものとせぬものとを比較する試験がある。氣中鑄造のものは時効すれば伸縮が改善されるが、真空鑄造のものではほとんど変化がない。氣中鑄造と真空鑄造を比較すると、伸は氣中鑄造時効せぬもので 12%, 時効したもので 15%, 真空鑄造のものは時効による差はなく 20% 位である。絞は同じ順に 20, 30, 50% になつている。

このことは清浄度の改善にもよるものと思われる。両者の非金属介在物の差ははげしい。偏析に関してはあまり差を認めていない。

以上の調査の結果最も重要な点は白点に関する感受性が非常に低下したことである。種々の冷却方法をとつた大型鍛造品について超音波探傷した結果では全く白点が認められなかつた。鍛造後に空冷することのみで白点は生ずるものではない。

コストの点では確かに多少高くなる。操業費、設備費の他に耐火物、鑄造時の失敗などにも注意せねばならない。現在までの試験ではクリープ、ストレスラプチャー熱間強度、疲労限などについての影響は調査していないが、現在進行中である。将来真空鑄造法の範囲はさらに拡大されるものと思われる。

(日立金属・安来・河合重徳)

製鉄製鋼における脱硫への理論的原理の応用

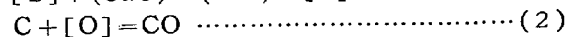
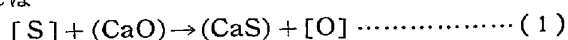
(J. F. Elliott: Open Hearth Proceedings 39 (1956) p. 171~180)

Slag-metal 系の基本的脱硫力は先ず metal の組成と slag の塩基度、その系の酸化程度によつて決定される。

S の活動度が C, Si, P の存在によつて増大するので Bath 中の C, Si, P の濃度の高い場合は脱硫が助長せられる。例えば C 4.4% の場合脱硫は 4 倍も容易になる。slag の塩基度が高いということは本質的に脱硫が良好となる。又 slag 中の MnO は脱硫に有効である。slag の脱硫力はその中の FeO の高いときは FeO 量による影響は余り顕著にあらはれないが FeO が 2 mol% 以下では slag の脱硫力はその酸化程度と過剰 CaO の影響を強く受ける。しかし過剰 MgO は脱硫には関与しない。

高炉における脱硫はその slag 本来の脱硫力より良くない。そしてその理由はよく判らない。

これは



の反応に際して炉内 slag の酸化程度が実際に (2) の平衡値以上になつていることに明らかに関連性がある。平炉の (%S')/(%S) の値は高炉の 1/5 又は 1/15 であり、この理由は高炉の Bath 中の C, Si や P 量が

高く、slag 中の FeO の低いのに対し、平炉はそれらの成分が低く slag 中の FeO も常に 10% 以上であることによる。又平炉は燃料中よりの侵入も多いためである。

最近焼石灰、CaC₂、CaCN₂ 等を用いて鑄鉄や熔鉄を取鍋中で脱硫を行つているが、脱硫剤と metal が直接接触すること、系の酸化程度が低く保たれること等によつて非常に有効である。(日本製鋼・室蘭 下田秀夫)

熔鉄と CaO-SiO₂-(FeO)_t 系スラッグの平衡

(H. L. Bishop, Jr. N. J. Grant, and J. Chipman: Trans. Meta. Soc. AIME 212 (1958) No. 2 Apr. pp. 185~192)

マグネシヤるつばを CaO でライニングした高周波炉で 22.5 ~ 25 kg の Fe を溶解した一連の実験と、5.4 kg の Fe を CaO スタンプのるつばで溶解した実験、および 2 CaO·SiO₂ スタンプのるつばを用いた実験を行ない、真空溶解または H₂ ガスで熔鉄を 0.01% C 以下に脱炭したのち種々の成分の合成スラッグを添加し、不活性ガス雰囲気中で熔鉄とスラッグとを一定温度に 45mn 以上保持して、S と O との平衡関係を調べた。

CaO で飽和した酸化鉄スラッグと平衡する熔鉄の O 溶解度は

$$\log[\% O] = -5200/T + 1.742 \dots\dots\dots (1)$$

で与えられ、O 溶解度に及ぼすスラッグ中の MgO の影響、ならびに $\bar{S} = 0.005 \sim 0.1\%$ の範囲において S の影響は認められない。次に CaO で飽和したスラッグ中の FeO の活量は 1530°C で 0.422, 1700°C で 0.375 となり温度が高くなるにつれてやや低下する。また $a_{(FeO)}$ を $N_{(FeO)t}$ に対してプロットすると負の偏移を示し、MgO 含有量が増加すると a_{FeO} は増大する。CaO または 2 CaO·SiO₂ で飽和した CaO-SiO₂-(FeO)_t スラッグ中の a_{FeO} については、これをモル比 (CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃+P₂O₅) に対してプロットすると、モル比 1.6 附近で極大を示す。モル比が 2 以上の場合は MgO を含まない場合は、これを含む場合に比較して a_{FeO} は 15~30% 低下する。CaO で飽和した酸化鉄スラッグと熔鉄間の S の分配については、 $(\% S)/[\% S]$ は 1530°C で 11, 温度が上るとやや低下し、1700°C で 10 になる。MgO は 10 モル% 以下であれば影響はない。CaO で飽和した酸化鉄スラッグと熔鉄間の S と O との平衡は $O^{2-} + \bar{S} = \bar{O} + S^{2-}$ で示され

$$\log \frac{(\% S)}{[\% S]} [\% O] = -\frac{3750}{T} + 1.996 \dots\dots\dots (2)$$

を得た。またスラッグ中 SiO₂ その他の酸性成分が増加すると $\{(\% S)[\% O]\}/[\% S]$ の値はいちぢるしく低下するが、その関係を 1600°C に換算して図示した。 $a_{O^{2-}}/f_{S^{2-}}$ の比は酸性成分が増加すると低下する。酸化鉄に対する CaO の溶解度は次式で与えられる。

$$\log(\text{mol}\% \text{ CaO}) = -1070/T + 2.19 \dots\dots\dots (3)$$

CaO で飽和した酸化鉄スラッグ中の Fe₂O₃ 含有量におよぼす温度の影響は、温度が上昇するほど Fe₂O₃ 含有量は低下し、1530°C で 5.4, 1700°C で 3.5 となる。MgO は Fe₂O₃ の含有量に影響しない。次に CaO および 2CaO·SiO₂ で飽和した FeO-SiO₂ 擬 3 元系ス

ラッグの 1400, 1500, 1600°C における等温液相線を決定し図示した。1400, 1500°C の結果は、Allen and Snow のデータによく一致したが、SiO₂ が 10% 以下の部分はかなりことなる結果を得た。(京大・盛 利貞)

全塩基性平炉 (Metal Progress 73 (1958) No. 6, 85 Staff Report)

数カ日前 Cleveland で開催された AIME Open hearth and Blast Furnace Conference の中、全塩基性平炉に関する部分の要約。

代表的な報告は 10¹/₂ 年の経験を有する U. S. Steel の The South Works (Chicago) から提出されたもので、14 Campaigns の操業結果、T/H は全塩基性平炉が他の炉に比べて 10~20% 高い。(Fig. 1 省略) また天井寿命は 2~3 倍に延長される。(Fig. 2 省略)

Republic Steel では 1956 年末に全塩基性平炉の研究に着手した。当所の経験では煉瓦の膨脹が最大の問題であることを強調している。

英国からの報告の中で United Steel の報告では、最初の経験で失敗し、全塩基性平炉に対する関心が薄れた。その後米国における発展に応じて再般識されようとしているが、現在の一般の空気としては、例えば迅速装入、高速加熱等の設備と呼応してのみ塩基性天井の存在価値があると考えている。

要するに、全塩基性平炉は silica 天井炉に比べて高速溶解が出来、寿命も約 3 倍に伸びるが、cost は約 3 倍となる。しかし長期間を通じて見れば天井寿命の延長は、操業の単純化ということで重要な意味を持つ。補修費が低く、炉の操業度が上る。現在の操業の重要な問題の一つである labor cost の点からしても全塩基性平炉の将来の発展は確かである。

(住友金属・製鋼所 牛島清人)

一 性 質

鋼の新らしい焼入液 (P. E. Cary, E.O. Magnus, W. E. Herring: Metal Progress 37 (1958) No. 3 p. 79~81)

中炭素鋼部品を焼入する場合、焼入液として水を使用するとかなりの硬化深度を得ることができるが、焼割れ発生の危険性が大となる。一方、油を使用するとその冷却作用の緩慢なために目的とする硬化深度を十分に得ることができない。そこで、水と油の中間の冷却能をもつ焼入剤が望まれることになるが、この要求は、International Harvester Co. で使用されている新らしい焼入液、ポリヴィニール・アルコール水溶液 (以下 PVA 液と略記) で満されようとしている。この焼入液は少量の消泡剤などを含む 0.05~0.3 wt% PVA 水溶液である。稀釈状態では不燃焼性で浸漬焼入、噴射焼入のいづれにも使用できる。液との接触面が 180°F を越えないように注意すれば、水焼入用ポンプ、熱交換器などの諸設備をそのまま使用できる。

この焼入液の冷却作用は水、油の場合とはややことなつて、焼入初期の焼入部品周囲における蒸気膜発生のはかに、蒸気膜周囲に粘性あるゲルが作られる。このゲルの生成によつて、冷却速度が水に較べて小さくなると考えられている。この焼入液の特異な焼入冷却機構につい

てはまだ十分に説明できないが、実用焼入に使用して、かなりの効果をあげている。例えば、C 1045 鋼製大型歯車の高周波焼入に使用して、水焼入の場合の3倍の疲労寿命が得られたこと、C 1041 鋼製有溝部品で、水焼入の場合の焼割れを完全に除去し、同時に油焼入では得られない十分な機械的性質が得られたこと、油冷の場合には必要であった C 1053 鋼をより低廉な C 1050 鋼におきかえ得たことなどである。

この PVA 液は焼入液として万能ではないとしても、少なくとも中炭素鋼部品焼入に対しては必要なものと考えられる。(住友金属・製鋼所 岡田隆保)

Si-Fe の冶金学的研究: フェライト中における窒化ケイ素としての2種の結晶構造について

(A. U. Seybolt: Trans. Meta. Soc. AIME 212 (1958) p. 161~167)

Forgeng, Becker の最近の研究によると Si_3N_4 には α , β の2種類が存在するようで、その格子常数は次のとおりである。

α Si_3N_4	β Si_3N_4
$a_0 = 7.758 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$a_0 = 7.603 \pm 0.005 \text{ \AA}$
$c_0 = 5.623 \pm 0.005$	$c_0 = 2.90 \pm 0.005$
$c/a = 0.725$	$c/a = 0.383$

Leslie 等は窒化鋼から抽出した窒化ケイ素は Si_3N_4 で三方晶であるというが、これは α , β の混合物と思われる。著書は 0.44~11.7% Si を含む7種類の Si-Fe 合金を熔製し $0.38 \times 12.7 \times 25.4 \text{ mm}$ の試片を作った。この試片を 700°C において 4% $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 混合ガスと反応させ 0.01~0.1% N を添加し、さらに 24 h 以上種々の PN_2 を有する $\text{N}_2\text{-A}$ 混合ガスと平衡させた。混合ガスはピストン式ポンプで循環させ、試片を真空熔融して N の増減がなくなれば平衡に達したものとした。 PN_2 21~777 mmHg, 温度 750, 800, 900, 1000°C , 保持時間 24~65 h の場合の実験結果 60 種類が表示されている。試片中に生成した窒化物の形態を知るため 900°C において X線廻折を行った。3.3% Si, 2% N および 11.7% Si, 6.4% N の2試料は明らかに α Si_3N_4 の存在を示した。ところが $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液で抽出した窒化物はすべて α と β の両者の存在を示した。700~900 $^\circ\text{C}$ で熱処理した試片を炉冷しても水冷しても、 α と β との割合はほぼ 50% ずつであった。1.9%, 3.3% Si 合金においては 800°C にて2種類の平衡 PN_2 圧が認められる。 1000°C から急冷した場合は平衡圧は小で a_{Si} は大、冷却または熱間加工した場合は平衡圧は大で a_{Si} は小である。前者を準安定、後者を安定平衡と考えた。1~5.5% Si の範囲では安定平衡状態の $\text{PN}_2^{-2/3}$ は一定で、 a_{Si} はそれゆえ一定である。すなわち 1% Si 合金と 5.5% Si 合金とは同一の a_{Si} を有することになり前者は disorder, 後者は order に相当するのである。3.3% Si 合金の準安定平衡状態における PN_2 と $1/T$ ($T:^\circ\text{K}$) との間には直線関係が認められ、この場合の窒化物は α Si_3N_4 のみであることが判った。いかなる機構で β Si_3N_4 を生成するかについては現在のところ不明である。Si の混合分子配分エンタルピーを求めると $-29000 \text{ cal/g}\cdot\text{atom}$ を得た。さらに 3.3% Si

合金の 900°C における活量を計算すると $a_{\text{Si}} = 9 \times 10^{-6}$ となる。Chipman 等のデータから外挿して求めた $a_{\text{Si}} = 7 \times 10^{-6}$ とよく一致する。ordered phase と disordered phase との Si の化学ポテンシャルの差は 3.3% Si 合金について 800°C では $\overline{F}_O - \overline{F}_D = -3860 \text{ cal/mol}$ となる。(京大・盛 利貞)

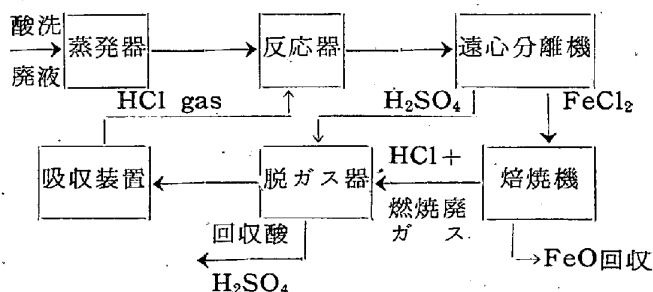
酸洗廃液の新回収法 (J. H. Strassburger: Blast Furnace and Steel Plant, 46, 6 (1958) 578~594)

Blaw-Knox Co. では酸洗廃液の回収に従来の方法と異なり経済的な方法を発明し欧米各国の特許をとった。この方法は酸と共に酸化鉄をも回収してこれを焼結用にするもので、本報では、この方法の大規模の中間試験を米国主要製鉄製鋼所計8社が協同で行ったものの詳細が述べられてある。まず協同態勢として操業委員会、技術的原価委員会、経済的原価委員会、調査委員会、P. R. 委員会の5委員会を作り、その各々の下に小委員会を作つて討論および実際活動を行い、きわめて有効に総合研究の成果が得られた。研究のための出資は総額 \$ 500,000 である。

本 Blaw-Knox Ruthner 法の化学反応過程は次の3式に集約される。

- ① $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (酸洗)
- ② $\text{FeSO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (塩化処理, 硫酸回収)
- ③ $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{FeO}$ (塩酸, 酸化鉄回収)

そして、プロセスのフローシートを示すと次の通りである。



廃液は水蒸気間接加熱の黒鉛熱交換器で過熱され、50 mmHg 絶対圧力のフラッシュチャンバーに放出されて水分の一部を蒸発させる。濃縮スラリーは連続的にガラスライニングの反応器に導かれ HCl と反応する。反応物は遠心分離機にポンプアップされ H_2SO_4 と FeCl_2 に分けられる。濾液 (H_2SO_4) は尚 HCl を飽和しているので脱ガスされる。ケーキ状 FeCl_2 は多段焙焼炉でガス燃料直火で加熱され FeO を生成すると共に、HCl ガスと燃焼廃ガスは脱ガス器に導かれ H_2SO_4 中の HCl を奪う。ここで H_2SO_4 は回収される。HCl は吸収装置に行きガス体と液体となり、HCl ガスは再び反応器に送られる。本法による1ガロンの廃液当りの処理費は約 \$0.129 である。(日立金属・安来 中村信夫)

圧力容器用鋼材の組織および遷移温度におよぼす熱処理の影響 (J. H. Gross and others: Welding Journal, 37 (1958) p. 160~168)

圧力容器の使用圧力が上昇し、かつまた、広い温度範囲で安全に使用されるためには、普通炭素鋼よりも高張力鋼の使用が適当である。米国の圧力容器研究委員会に

おいての研究の結果、良好な高張力鋼が見出されたが、これらの機械的性質、溶接性についての詳細な報告はほとんどない。圧力容器の脆性破壊は、使用鋼材の顕微鏡組織に左右される。普通鋼の場合は、焼入性は少いので基本的な組織は変わらないが、厚板の焼準に際しての結晶粒の成長は冷却速度を大きくすることで防止し得る。それに伴って切欠き靱性も改良される。高張力鋼特にその厚板の場合には、切欠き靱性の良好な組織を得るために、冷却速度に充分注意しなければならないが、現在行われている熱処理では、板厚、焼入性などにより種々の組織に変化する。これらの種々の組織の基本的な機械的性質を工作および実際使用の状態に対応させて考える必要があることが米国の圧力容器研究委員会で指摘され、この報告はそれに関連して行われた実験結果である。

ASTM A-285, 48 S5, ASTM A-212, ASTM-203, HY-65, ASTM A-302, ASTM A-387, T-1 および HY-80 の 9 種の鋼材の 1/2 inch 厚の板を使用して、(A) 4 in 厚の板の焼準時の冷却速度、(B) 4 in 厚の板の噴流焼入時の表面冷却速度、(C) 4 in 厚の板の噴流焼入時の断面中央での冷却速度にそれぞれ類似の冷却速度即ち (A) 箔を内張りした箱中での冷却、(B) 厚板の間にはさんで冷却、(C) 静止油中への焼入でオーステナイト化温度からの冷却を行い、さらにそれぞれについて (1) 応力除去焼鈍、(2) 応力除去焼鈍および 5% 予歪後常温で 1 週間時効、(3) 応力除去焼鈍、5% 予歪時効後応力除去焼鈍を行つた。それらの試験片について、引張試験、V 切欠シャルピー試験、一端焼入試験を行つた。その結果は次の如くである。

(イ) 厚板材の強制冷却は降伏点および引張り強さを増大し、その傾向は適度の合金元素を含有する場合にいちじるしい。

(ロ) 低温における切欠き靱性は低合金鋼を強制冷却後、応力除去焼鈍を行うことによりいちじるしく向上する。

(ハ) 強制冷却の効果は粗大なフェライト粒の生成を防ぎ細かなフェライトと炭化物の集合組織を作ることにある。応力除去焼鈍は、焼入組織を軟化し、球状化するため、切欠き靱性を向上するにはぜひ必要な処理である。(金材技研 中村治方)

17-7 PH ステンレス鋼製の螺旋状圧縮スプリングの高温におけるヘタリ性質

(M. Clogg: Wire and Wire Products, 33(1958) p. 401~405)

Armco の 17-7 PH ステンレス製の螺旋状圧縮スプリングについて高温におけるヘタリ性質を知るために研究を行つた。これと比較するために、18 Cr-8 Ni, Inconel "X" およびピアノ線スプリングに就いても行つた。実験としては、温度、時間、応力を変えてヘタリ試験を行い、ある時は、"Heat loading" (熱間荷重試験)* を用いた。そして 17-7 PH についてはヘタリ性質に対する最後の硬化温度の影響および 18 Cr-8 Ni についてはヘタリ性質に対する Stress relieving temperature (応力除去温度) の影響を調べた。また、17-7 PH, 18 Cr-8 Ni, Inconel "X", ピانو線スプリングの振り係数に対する温度の影響も調べた。

次に結果をまとめる。

(1) Armco の 17-7 PH 螺旋状圧縮スプリングはまず最初に 80,000 psi の応力をかけて 96 h 経た場合、温度が 650°F では約 5%, 700°F では 10%, 750°F では 15% へたる。18 Cr-8 Ni で作つたスプリングはそれよりも 100~150°F 低い温度で同程度へたる。ピアノ線スプリングは、通常 400°F 以上の温度では用いられないが、17-7 PH と比べるとそれより約 300°F 低い温度で同程度の "ヘタリ" がある。Inconel "X" だけは、17-7 PH より約 50°F 高い所で同程度となる。

(2) 試験前に螺旋状圧縮スプリングに対して "heat loading" を行くと、17-7 PH に対しては 15.6% が 2.5% (750°F で)、18 Cr-8 Ni に対しては 650°F で 11.4% が 3.4% にヘタリの値は減少する。

(3) 17-7 PH に対して 850°F で 4 h および 900°F で 1 h の何れかの空冷硬化処理を行つたが、その間にはヘタリ性に本質的な差はみられなかつた。

(4) 18 Cr-8 Ni の場合、Stress relieving 処理はヘタリの点に関しては有効な影響を与えた。

(5) 17-7 PH の振り係数は温度と共に変化する。-105°F では室温の場合の 102.4% に相当する値となり、一方、750°F では、室温の場合の 84.6% に減少する。

(6) Inconel "X" および 18 Cr-8 Ni 合金は 17-7 PH と同様な一般的性質を示し、Inconel "X" は振り係数の変化は最も少い。ピアノ線の振り係数は 450°F 以上では急速に減少する。

(7) 302 型ステンレス鋼より約 100~150°F 高い温度で使用出来、かつ値段の高い Inconel "X" の代りに 17-7 PH は 50°F 低い温度において使用しうる。

(8) 常温に於ける疲労限は、17-7 PH の方が Inconel "X" よりも高いので、高温におけるヘタリ性質と疲労許容限とを組合せて考える時は、17-7 PH の方がより希望に沿い得るスプリング材料である。

* Heat loading は 予め決めた試験応力より 10% 高い応力をかけ、試験温度より 100°F 高い温度に 1 h 保持することにより行つた。(金材技研 内山 郁)

沸騰酸類中におけるステンレス鋼の腐蝕と第 2 鉄塩類による腐蝕の抑制 (M. A. Streicher: Corrosion, 14 (1958) No. 2, p. 19)

ステンレス鋼の各種合金元素の沸騰酸類中における腐蝕におよぼす影響と Fe⁺⁺⁺ イオンの腐蝕抑制作用について、酸濃度に対する試料の重量損失を測定しこの結果に考察を加えた。AISI-300 系統、18-8 Cr-Ni オーステナイト鋼、Ni の挙動を評価するための AISI-400 系統 Cr 鋼および Cr-Mn-Ni 鋼の 3 種類の焼鈍試料を使用し、酢酸、スルファミン酸、硫酸、蟻酸、磷酸、醋酸、ヒドロキシ醋酸、重硫酸ソーダを腐蝕液とした。

(1) 腐蝕量におよぼす酸濃度の影響: 酸濃度を増加させる場合、(a) 腐蝕量が濃度に応じて増加するものと (b) 始めは濃度と共に腐蝕量が増し、ある濃度で極大点があり更に濃度を増すと腐蝕量が逆に減少する 2 種の腐蝕型が観察される。前者は AISI-304 鋼を重硫酸ソーダを浸漬した場合、後者は同種の鋼で醋酸 20% に腐蝕量の極大がある。蟻酸では AISI-300, 400 系統、Cr-Mn-Ni 鋼共極大点が観察された。酸濃度の増加に伴う pH の変化よりもむしろ液の比電導度が腐蝕に対して重

要な因子で、醋酸濃度と比電導度と腐蝕量の関係が相関を示している。蔘酸の場合もこれらの間に相関々係が認められる。

(2) 鋼中の合金元素と腐蝕量の関係: 合金元素の異なる鋼の腐蝕量の比を求め、耐蝕性におよぼす効果を評価した。醋酸、ヒドロキシ醋酸で Cr 12~15% の含有は耐蝕性にいちじるしい効果があるが 15%~25% の範囲の Cr 含有は耐蝕性を更に増加しないから余り意味がない。Ni は Mo と同じように硫酸系に対して良い耐蝕性を示し、Mn は蟻酸に対して効果が大さいが蔘酸、硫酸系には余り耐蝕性を増さない。鋼に対する合金元素の添加は腐蝕における電位差を変化させ、陰極、陽極分極を増大させるが、腐蝕に対して陽極分極の増大は重要である。また金属表面の保護被膜の生成および物理的性質についても効果がある。

(3) Fe^{+++} イオンの腐蝕抑制: ステンレス鋼を全く新しい腐蝕液で腐蝕させる場合よりも Fe^{+++} イオンを含む腐蝕液の方が腐蝕量が少い。前者の腐蝕量と腐蝕抑制に必要な最小 Fe^{+++} 量とは関係がないが、鋼の合金元素と最小 Fe^{+++} 量とは関係がある。スルファミン酸および重硫酸ソーダ液を腐蝕液とし 15% Cr 鋼と 25% Cr 鋼の腐蝕抑制に必要な最小 Fe^{+++} 量を求めた結果は Cr 量の多い鋼が Fe^{+++} 量のはるかに少量で抑制効果があつた。 Fe^{+++} イオンは保護被膜の生成を促進させる効果があるが、更に $Fe^{+++}+e \rightarrow Fe^{++}$ の反応が腐蝕機構におよぼす影響および陰極、陽極分極、電位変化について検討して述べている。

(東洋鋼板・下松工場・安藤卓雄)

平炉鋼と転炉鋼より製造した継目無鋼管の性質について (A. B. Wilder & W. P. Benter: Proceeding American Society for Testing Materials, 57(1957) p. 731~750)

一般にリムド鋼は熔接用パイプの製造に使用され、キルド鋼は継目無鋼管に使用されているが、前者の鋼と後者の鋼を比較するために、前者の鋼より継目無鋼管を製造して後者との性質の相異を追求した。これらの鋼は塩基性の平炉と酸性の転炉にて熔製されたものである。結果を総括すると、

(1) grad B キルド転炉継目無鋼管は、引張・時効・疲労・衝撃・熔接等の試験において、grad B キルド平炉継目無鋼管に比較する。

(2) 1250°F と 1700°F から焼入時効した後もキルド鋼は脆性を呈しない。しかし 1250°F から焼入したリムド鋼では靱性が低下したが、1700°F より焼入した際には衝撃試験の結果では靱性の低下の傾向をみとめない。2% の冷間加工して時効するといづれの鋼も衝撃抗力の低下を示す。リムド転炉鋼は冷間加工前に低い衝撃抗力を示す。

(3) 脱酸した転炉鋼はキルド鋼に比肩する衝撃性を示す。

(4) リムド鋼とキルド鋼との疲労に対する切欠感受性は同程度である。リムド転炉鋼、キルド転炉鋼および grad B キルド平炉鋼の疲労に対する性質は同じであるが、Al-Ti で脱酸したキルド平炉鋼はかなり低い疲労

強度を示す。またリムド平炉鋼は他の鋼に比して低い疲労強度を示す。

(5) いづれの鋼管もガス熔接(円周方向の熔接)に対して同じ性質を示す。grad A と grad B の継目無鋼管の熔接部分の比較をすると機械的性質も組織変化も同じ様である。またキルド転炉鋼とキルド平炉鋼で製造された継目無鋼管も同じような熔接性を示す。grad B キルド平炉鋼のみ切欠感受性試験で割れが発生した。熔接によるリムド鋼の熱影響部の硬度はキルド鋼のそれに比して軟かい(金材技研・上野 学)

耐熱合金の一定応力下における熱衝撃試験について

(F. K. Lampson, T. C. Tsareff & W. F. Green: Proceeding American Society for Testing Materials, 57 (1957) p. 965)

11種の耐熱合金、すなわち Tinidur, A-286, Piscalloy 24, 19-9 DL, Timken 16-25-6, HS-88, N-155 S-590, V-36, WF-31, L 605 について 1200°F, 1350°F, 1500°F, 1600°F, 1800°F の各温度で熱衝撃試験を実施して得られた結果が本稿に報告されている。この熱衝撃試験では板状試験片にあらかじめ一定の応力を加えておいて、急速に上記各温度に加熱し次に急速に 100~200°F に冷却し、破断までの繰返し回数を求める。または一定の繰返し回数までに破断が起るかどうかを試験するのである。次にその結果を総括すると、

(1) いづれの耐熱合金も 1200°F と 1350°F では特にすぐれた熱応力を示す。ある場合には短時間高温強度の 90% 以上の計算応力を加えても約 100 回までの繰返しまで破損しなかつた。

(2) オーステナイト系耐熱合金においては、熱衝撃試験で約 100 回の繰返しで欠陥を生ずる計算応力と短時間高温強度との間には直接的な関係がある。すなわち、ある特定の合金では破断強度が高い程、熱衝撃の繰返しによる破断にいたる応力は高い。

(3) 破断面の組織的検査によると、オーステナイト系耐熱合金においては結晶粒界破損を呈する。

(4) 組織検査によると、多くの耐熱合金は 1200°F 以上の温度で熱衝撃を受けると結晶粒界が選択的に酸化されて破断するように思われる。また耐熱合金で結晶粒界の選択的酸化に対する抵抗が弱いものは、高温で長時間の熱サイクルには耐えることは出来ない。

(金材技研・上野 学)

鋼中酸可溶性 Al の定量法 (E. T. Saxer: Blast Furnace and Steel Plant, 46 (1958) No. 5, p. 489~492)

鋼中の Al 含有量は結晶粒度、高張力鋼、窒化鋼、磁石鋼、Ni 基耐熱鋼などでいよいよ重要なものとなつていいる。酸可溶性 Al は metallic Al, AlN, 非常に微細なアルミナおよびアルミン酸塩、珪酸アルミ、 Al_2S_3 - Al_2O_3 などがあげられる。

従来行われている方法では $NaHCO_3$ によつて Al (OH)₃ を沈澱せしめる。通常 8% 溶液を 38 ml 加え、過剰量として mg Al あたり 0.2 ml の添加が必要とされる。しかしこのことはあまり実際的ではない。NaHCO₃ の代りに NaOH を使用して pH 6.6 以下で鉄か

ら Al を分離する新しい方法がある。終点の決定にはガラス電極 pH メーターを使用する。分析法は、

1. 1.0g の試料に硫酸 (1:9) 110ml を加え、加熱溶解させる。
 2. 濾過し、沈澱を洗滌する。
 3. 濾液を 200ml に稀釈し、加熱沸騰せしめる。ガラス電極 pH メーターを使用して pH が 6.6 になるまで、NaOH を滴下する。
 4. 沈澱を濾過しよく洗滌する。
 5. 濾紙と共に沈澱をビーカーに入れ硝酸で紙を分解する。70% 過塩素酸 18ml を加え、白煙の出るまで加熱、NaCl を 1g 加えさらに加熱する。
 6. 冷却し 50ml に稀釈する。これを濾過する。
 7. NaOH で酸を中和する。液量を 175ml に稀釈したのち加熱、攪拌しながら 100ml の温 NaOH 中に注ぐ。1 分間沸騰後冷却容量フラスコを使用して 500ml にする。
 8. 炉過して 250ml を正確にビーカーに入れる。
 9. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10ml, NaCl 溶液 20ml, 塩酸 (比重 1.19) 10ml を加える。
 10. メチルレッドを数滴加え塩酸を加え赤色を呈せしめたのち、3 分間沸騰させる。ついで弱アンモニアにより黄色にする。
 11. 醋酸アンモン 20ml を加え沸騰させしばらく加熱。
 12. 濾過、十分に洗滌する。
 13. 濾紙、沈澱を灼焼し秤量する。重量 $\times 4.423 = \text{Al}$ % アルミナ、Cu, V は (2) の操作で除かれる。Cr は (5) の操作で、 SiO_2 は (6) で、(7), (8) により Fe, Ni, Ti, Mn, Cr などすべて除かれる。
- 一回の定量の所要時間は試料の溶解時間、分析者によって変化するが約 4 時間である。分光分析ではこの半分の時間でよい。(日立金属・安来 河合重徳)

— 雑 —

レオミュールの鉄と鋼に関するメモアール

(F. C. Thompson Journal of the Iron and Steel Inst. May, 1957)

レオミュールの 1722 年に出版されたメモアールの Anneliese grünhaldt Sisco による英訳と Cyril Stanley Smith の解説からなる新刊書 (シカゴ大学出版会, 1956 年出版) の内容紹介。温度目盛、本能の研究、パルプ産業の祖と多面的に活動したフランス 18 世紀の偉大な学者レオミュール (1683~1757) は滲炭鋼と可鍛鉄の製造法を発明し、これを発表したことで製鉄史上で不朽の功績をあげた。「近代的意味での応用科学者として第一級の文筆家の一人」と評価されている。75 の論文 (メモアール) 中 4 が鉄にかんするもので、滲炭鋼、可鍛鉄のそれぞれの論文のほか錫メッキについての論文もきわめてすぐれたものである。今日の冶金物理はレオミュールの研究と直接結びついており、現在においても彼の研究は重要な意義をもっている。

(東大生研・中沢護人)

イギリス製鉄史 (先史時代から産業革命まで)

(Charles Singer: Journal of Iron and Steel Inst: March 1958)

イギリス鉄鋼協会の歴史調査官の H. R. Schubert 博士の製鉄史にかんする新刊書を Singer 博士が内容紹介したもの。ほぼ 1500 年を劃期として、それ以前の直接製鉄法の時代を追及した後、イギリスで高炉法がどのように取入れられ、間接製鉄法の時代に入ったかを新資料によつて明らかにする。興味あるのは、17世紀、高炉

法の発展に最大の功績をあげ、後アイルランドに製鉄業を起したリチャード・ボイルの子が化学の父ロバート・ボイルであることで、近代化学の発展と製鉄業が深く関連していることを思わせる。また、17世紀から18世紀にかけての木炭高炉法の技術的進歩の跡をたどりながら、当時の高炉法の祖述書として、レオミュール、スエーデンボルグ、ウィリアム・ルイスなどが語られ、フランス百科全書派のデイドローが当時の高炉をどのように記述したかを説明している。(東大生研・中沢護人)

酸素製造法の進歩の歴史 (製鉄への酸素の使用)

(Clark and Harvison: Journal of the Iron and Steel Inst. June, 1957)

60% $\text{O}_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}$, 50% $\text{O}_2 + 50\% \text{CO}_2$ のときに air の場合と同じ熱的条件が得られる。また、平炉で酸素富化空気でもやる場合の N_2 の減量にともなう熱的条件の変化についての Thring 教授 (シエフィールド燃料工学教授) の研究を紹介したのち、酸素製造法の発展と現状を明らかにしている。リンデによる double column の発展、Claude による expansion engine の使用、さらに大きく O_2 製造のコストを引下げた 3 つの要因としてつぎのものが検討されている。(1) Frankl による熱の蓄熱の原理の低温工業への適用 (これから double column と regenerator を利用するリンデ・フレンケル法) (2) expansion turbine の発展 (3) rectification column のオペレーションの熱効率の決定的改良をあげ、さらにアメリカの Oxyton 法と Kollegg circuit を説明し、 O_2 コストの現状と将来をのべている。

(東大生研・中沢護人)

スヴェン・リンマンの現代的意義

(Ernst Hermann Schulz: Stahl u. Eisen: 21 Feb., 1957, p. 221~223)

スヴェン・リンマン (1720~1792) は、18世紀、スエーデンボルグとポールヘムの跡を継いで製鉄業の理論と実際の両面で活動した偉大なスエーデンの人で、その著「鉄の歴史」はドイツのカルステンによつて 19 世紀初頭に独訳されて、ヨーロッパ冶金界に大きな影響をおよぼした。著者はリンマンが鉄の製造法そのものと同時に、当時レオミュールをのぞいてはまったく研究されなかつた材料としての鉄の研究をおこなっていることを高く評価し、この側面からリンマンに新しい照射をあげさせている。シエーレとプリーストラーの酸素の発見は「鉄の歴史」の出版の 10 年前であり、ラヴォアジエの研究はリンマンの死の直前であり、こうして、リンマンは新燃焼理論の誕生しつつある時に生れたのであるが、彼はフロギストン説によつており、この説と自分の正しい実験結果の矛盾につきあたり、この二つを調和させようとして悲劇的な努力をおこなっている。そうであるにもかかわらず彼の鉄についての把握は科学的であつたといふことができる。彼の本で各事項がつぎのような比重で扱われていることも、現代の眼でみて興味がある。つまり、(1) 鉄の製造と加工 (15%) (2) 鉄の化学 (35%), (3) 鉄の物理 (30%) (4) コーティング (20%) である。

(東大生研・中沢護人)