

## 抄 録

## — 製 鉄 —

酸素富化送風で鉄鉄を吹製する場合の棚吊について  
(S. K. Triekalo: Stal No. 6 1958 p. 489~495)

ノボ・ツーリス冶金工場の第1高炉(内容積335m<sup>3</sup>)では、1949~1950年に自然湿分の送風を25~28%まで酸素富化して、製鋼用鉄を吹製したが、棚吊が瀕発した(棚落し回数は1日80回に達した)。1952年に改修後は、水分を45~50g/m<sup>3</sup>として、O<sub>2</sub> 25% 富化送風操業を行つたが、これによつて棚吊を著しく減ずることができた。一方1956年にノボ・タギリスク工場の第4高炉(出鉄量2000t/d)で、O<sub>2</sub> 24%の送風で操業したが、この場合には送風水分を普通操業よりやや少くしたのが棚吊は全く起らなかった。そこで酸素富化操業のさいのこうした異つた炉況の原因を調べてみた。

まず二つの炉の原料を比較してみると、前者(以下A)の装入物中の5mm以下の割合は20~30%であるにたいし、後者(以下B)のそれは18%で粉の含有率が高い。その上スラッグ量もAはBより120~220kg/t多いから、品位も低かつた。したがつてAはBより製錬速度を小さくしなければならなかつたのであるが、単位湯溜面積あたりコークス燃焼速度kg/m<sup>2</sup>·hをとると、AはBより10~23%大きく、A炉はかなり無理な操業をしていたものとみられる。このことはA炉で著しい周辺ガス流が発達していたことおよび普通操業のさい、すでに若干の棚吊があつたことで裏付けられる。

そこでA炉の高さ方向での圧力降下を調べてみると、最大圧力降下がシャフトの上半分、すなわちスラッグが少いかあるいは全くないところでみられる。したがつて棚吊の主な原因はガス流による荷の支持作用であつたとみられる。ところでO<sub>2</sub>富化操業においては、単位時間内に燃焼する炭素量は増加するが、鉄鉄単位当り炉内で生成されるガス量は減少するから、普通送風に比べて燃焼帯上で生成されるガス量は、増すことも減ることもある。しかしA炉で自然湿分でO<sub>2</sub>富化したとき、およびB炉でO<sub>2</sub>富化したときは燃焼帯の大きさは変化しなかつた。このためA炉でO<sub>2</sub>富化操業を行つた場合は、普通操業にくらべて、燃焼帯上のガス量は約10%増加したものと計算される。このこととA炉の各部のガス温度分布(O<sub>2</sub>富化により中心部の温度が下る)からみて、A炉では周辺ガス流速が許容限度をこえ、これが棚吊を招いたものと考えられる。ところがB炉では燃焼帯上のガス量は1.8%しか増加しなかつたものと計算されるのである。それ故二つの炉でO<sub>2</sub>富化のさい、異つた炉況を示したのは、O<sub>2</sub>化富前の普通操業条件のとり方の適不適によるものとみられ、一般にO<sub>2</sub>富化により著しい周辺ガス流が発達しないよう注意すれば、送風水分の調整は必ずしも必要でないといえる。

A炉で水分を40~50g/m<sup>3</sup>に添加して棚吊を防ぐことができたのは、これにより燃焼帯が深くなり、したが

つて燃焼帯上でのガス流速の著しい増大を防ぐことができたためであろう。このことは $2H_2+O_2=2H_2O$ の平衡条件からみて、燃焼帯の温度ではH<sub>2</sub>Oが極めて安定であること、また $CO_2+H_2=CO+H_2O$ の平衡条件からみて、H<sub>2</sub>Oの分解が燃焼焦点からCO<sub>2</sub>が完全になくなる点までの間で進行すること、そしてこのさい送風温度による水分分解熱の補償程度に応じてこの反応の完了が早かつたり遅かつたりすることから理論的にも予想されるところである。(東大生研・館 充)

## 高炉のコークス消費量と出鉄量との焼結塩基度への依存性 (I. B. Strashnikov 外3名: Stal No. 5 1958 p. 398~402)

高炉の装入物に自熔焼結を配合すること、ならびにその塩基度を高めることによつて、装入物中の石灰石量を減少させることが可能になる。したがつて石灰石の分解熱および分解により生成されるCO<sub>2</sub>とコークスのCとの反応による吸熱とに相応するコークス消費量の低下が期待される。こうした理論的期待はソ連南部の工場(シエルジンスキー名称工場およびクリヴォイログ工場)での試験ならびに操業実績によつて裏付けられた。すなわちこれらの工場で最高1.54までの種々の塩基度の焼結を使用した成績によれば、若干の場合を除いては、装入物から除かれた石灰石量とコークス節約量とは直線的関係を示し、この直線によつて装入物から70%の石灰石を除いたときは10~11%、80%のときは12.5~13%のコークス節約を期待できることがわかつた。

しかし出鉄量と焼結塩基度との間にはコークス比の場合のように明瞭な関係は認められなかつた。そこでこの原因を確めるため、他の条件が等しいとき出鉄量を規制する主要な因子であるコークス単位量あたりの鉄量すなわち荷の重さと、コークスの燃焼速度(製錬速度)とにおよぼす焼結塩基度の影響を調べてみた。

このうち前者については、コークス比の低下が荷の増加の結果得られるものであるから、コークス比—焼結塩基度と同様な関係が期待される。実際荷の重さに対応する量として、コークス単位量あたりの出鉄量を取り、これの増加率と装入物から除かれた石灰石量との関係は直線的であつた。したがつて自熔焼結により正常な操業が行われている場合には、荷の重さは焼結塩基度が上るほど大きくなるとみられる。

しかしコークス燃焼速度と焼結塩基度との関係を求めてみたところ、燃焼速度の増大は低塩基度焼結(CaO/SiO<sub>2</sub><0.5)の場合だけに起り、高塩基度焼結の場合は、速度は塩基度の上昇に伴い減少することがわかつた。これは焼結塩基度が高くなると装入物柱の通気性が悪くなり、したがつて送風量が減少することによるものとみられる。そして通気性の悪化は粒度分布の変化によるものであろう。事実、P. G. Rubinのドラム試験により、自熔焼結の粒度分布は低塩基度の場合だけ、塩基度上昇と共に改善され(+25mm含有率が大きくなる)。高塩

基礎焼結では急激に悪くなることがわかった。またジェルジンスキー名称工場で高炉貯鉱槽下での焼結粒度分布を調べたところ、塩基度 1.18 の焼結の +40 mm 含有量は 22.6% と普通焼結の約半分であり、塩基度 1.54 の場合は 1.4% にすぎなかつた。それゆえ焼結塩基度を上げたときにコークス燃焼速度が低下する主な原因は +25 ないし +40 mm 含量で表される粒度分布悪化によるものとみられる。

こうして焼結塩基度の変化による出銑量の変化は、荷の重さ(の増大)と燃焼速度(の低下)という二つの因子の釣合によつてきまるため、コークス比のように明瞭な関係を示さないのである。

なお従来焼結の強さを表す基準としては、ドラム試験による 0~5 mm 含有率をとつているが、この試験の実績ではこのような基準は不相当であり、むしろ +25 mm 指数をとるべきである。また高塩基度焼結の強さを改善する処置をとることが必要である。(東大生研・館 充)

#### 放射性同位元素による高炉内原料の運動の研究

(G. G. Luashev 外 3 名: Stal No. 8, 1958 p. 682~687)

1956~1957 年、アゾフスターク工場の第 1 および第 2 高炉(湯溜径 8 m, 炉頂圧 0.8 at. の高圧操業で、1956 年は塩基度 0.9 の自熔焼結 40% と普通焼結 70% の配合、1957 年は塩基度 0.6 の自熔焼結 40% とクリヴォイログ生銑 60% の配合)で、 $P^{32}$  および  $Co^{60}$  を使用して、炉内における石灰石の平均降下速度、降下過程における速度変化および石灰石によるコークスの追いつき程度を調査した。

先ず  $P^{32}$  (30mC までを石灰石塊にあけた径 7~8 mm 深さ 40~50 mm の孔につめたものを、炉頂から 2746 mm 下の高さで、内壁からそれぞれ 110, 460, 860, 1370, 2230, および 3150 mm の位置に挿入し、出銑試料の放射能を測定して石灰石の平均降下速度を測定した。この結果石灰石したがって他の装入物は、どの炉でも壁際で最も速度が小さいこと、1 高炉では中心へ向うにつれて大きくなって中心部で最大になるのたいし、2 高炉では壁から 460~860 mm で最大となり、その後は中心に向うにつれて小さくなること、また平均降下速度は 1 高炉で 84 mm/mn, 2 高炉で 76 mm/mn であることがわかった。

つぎに  $Co^{60}$  または  $P^{32}$  を石灰石塊または鋼製アンブルにつめて、炉頂またはシャフト下段から炉内の各点に挿入し、挿入点より下のレベルで放射能を測定して、降下過程における速度変化を調べた。これによるとストックラインからシャフト中段までの間の平均降下速度は 140 mm/mn 下段までのそれは 93 mm/mn, また中段から下段までのそれは 67.8 mm/mn であり、シャフト下段から羽口までの降下時間は内壁から 100 mm で 3 h で中心に向つて短くなり、3700 mm では 1 h 50 mn であつた。これらの結果からつぎのことが知られた。すなわち、(i) 荷下りが順調な場合には、装入物の降下速度は下へ降るにつれて小さくなる。炉の上部では降下速度最大で、下へゆくにつれて装入物の潰れと炉壁の拡がりに応じて小さくなる。(ii) 上部レベルと下部レベルの断面方向における速度分布は相互に関連している(本文 Fig. 6

参照)。

終りに  $P^{32}$  を石灰石塊とコークス塊とにつめて、ガス試料採取孔から挿入し、出銑試料の放射能を測定して両者の降下速度の差から石灰石によるコークスの追いつき時間を求めた。これにより、追いつきは大したものではなく、10~30 mn にすぎないこと、装入物の降下速度最大のところで追いつきが最も少く、降下速度最小のところで最大追いつきがあることがわかった。

なお、この調査によりつぎのことがわかった。

(i) 普通最大降下速度をとるのは燃焼帯の上方である。  
(ii) 各原料の降下経路はシャフトの振り方向だけでなく、最大速度の方向へもずれる。

(iii) 最も経済的な操業はつぎのような速度分布によつて表される。

炉口内壁からの距離 mm	0~200	400 ~1000	1500 ~2000	中心
平均速度 mm/mn	80	100	95	85

(東大生研・館 充)

#### プログラム制御による溶銑炉装入物の還元試験

(R. Linder: Jernkontorets Annaler, 142, 5, (1958), 246~266)

溶銑炉に装入された銑石はシャフト中を降下するにつれて種々の異つた条件における還元作用、あるいは崩壊作用を受ける。この炉内の条件を試料銑石に逐次連続的に与えて行き、その化学的、物理的挙動を捉える試験は重要な意味がある。

ここに用いた実験装置は主筒内径 130 mm, 長さ 200 mm の耐熱鋼製回転レトルトを主体とし、これに各種ガスの混合送入、加熱、測温、ガス分析装置等の附属した机上実験設備である。レトルトの回転速度は 30 r.p.m. ある。供試銑石は焼結銑も含めた主としてスエーデンの銑石 11 種であつて、これを 1 回 500 g 用い、これにコークス 200 g と共に装入した。装入物の粒度は普通 30~40 mm のものを用いた。還元試験におけるプログラム制御はガス組成と温度であつて、ガス組成は  $H_2$  のみに一定に押えて  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  を変化させた。そのプログラムは Table 1 の通りである。

Table 1.

時間 (h)	$CO_2$	$CO$	$H_2$	$N_2$
0~2	10%	30	0.5	残
2~4	5	31.5	0.5	残
4~5	2	32.5	0.5	残

還元温度は初期 2 h は 350°C/h, その後の 3 h は 100°C/h の上昇速度であつて、5 h 後に 1000°C に達せしめて還元を終了する。還元率は冷却後スエーデン標準分析法により試料銑石の分析を行い酸素率 (oxidationsgrad) を次式によつて求めた。

$$Oxg_{1000^{\circ}C}^{Prov} = 100 \left( 1 - \frac{Fe^{2+}}{3Fe_{tot}} - \frac{Fe_{met}}{Fe_{tot}} \right)$$

この方法による回転レトルト内での還元は溶銑炉内の直接還元率を表わすものとみなした。また、3 mm および 1 mm 以下の粉化率 (Återfinnes i fraktioner) を以て還元過程における銑石の崩壊性を示すものとし、実

際溶銹炉装入の際の適正粒度決定の基準とした。本実験における Oxelösund と Domnarfvet の両焼結銹の還元性と実際溶銹炉における両焼結銹装入時の直接還元率とは満足すべき一致を示した。直接還元率の計算は実際銹のデータより導いた次式を用いた。すなわち、直接還元消費される炭素量 (kg) は  $F_{red}$  を還元鉄量とする

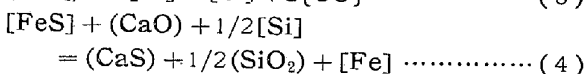
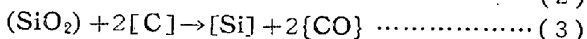
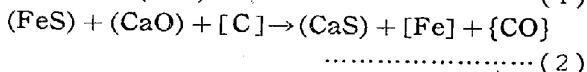
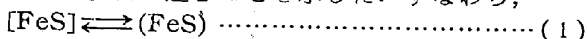
$$C_{dir-red} \cdot Fe = 0.322 \cdot \frac{Oxg_{1000^{\circ}C}^{masugn}}{100} \cdot F_{red}$$

で示した。  $Oxg_{1000^{\circ}C}^{masugn}$  は溶銹炉中銹石の酸素率を示す。(日立; 安来・中村信夫)

還元条件下における CaO-SiO<sub>2</sub> スラッグによる脱硫に及ぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO の影響

(W. Oelsen, E. Schürmann, S. Osman: Archiv Eisenhüttenwes 29 (1958) Apr. s. 205~218)

熔銹と高炉スラッグ間の S の分配についてさきに W. Oelsen & H. Maetz は Si の還元が密接な影響を与えることを示した。すなわち脱硫反応をつぎの (1), (2), (3) 式の組合せとして (4) 式を導くことにより、脱硫指数  $K_{Si,S}$  が CaO/SiO<sub>2</sub> 比の函数であつてこの比の大なる程脱硫が進むことを示した。すなわち、



$$K_{Si,S} = \frac{(S)}{[S] \cdot \sqrt{[Si]}}$$

本論文においては (4) 式による脱硫反応に対し、CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラッグに共存する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO の影響を求めんとした。

実験方法は W. Oelsen, H. Maetz 等のものと同様である。すなわち、タンマン炉で炭素坩堝中で 50g の銹鉄を熔製 (1.5% Mn, 2.1% P, 0.35% V, 0.35% Cr, 0.60% S), 一方スラッグとして焼いた CaO と石英粉を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは MgO と共に混合して 20g を用い、合計 70g を用いて実験を行つた。炉は予め目的温度 (1500°, 1600°C) まで昇温しおき、装入物は熔融状態で絶えず黒鉛棒で攪拌し熔銹とスラッグの接触をよくするようにした。所定時後間メルトは銅鑄型に鑄込み分析に供した。

実験結果: 先づ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加が CaO-SiO<sub>2</sub> スラッグによる脱硫指数  $K_{Si,S}$  におよぼす影響を求めため、CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.6~1.4 の範囲につきそれぞれ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0, 5, 10, 15% 添加し、1500°C: 30分, 60分および1600°C: 30分, 12組, 108 熔解を行つた。1500°C ではスラッグが完全に流動性を持たぬ範囲があり、反応が不完全なるため明らかな傾向が見られなかつたが、1600°C, ではスラッグは全域にわたつて流動性ある状態にあり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加増大と共に  $K_{Si,S}$  の値は上昇し、脱硫によい結果を示す。例えば CaO/SiO<sub>2</sub> 0.9~1.2 の範囲で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 0 から 15% になると  $K_{Si,S}$  の値は約 2 倍になる。また Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15% 添加は CaO 5.2% に相当す

ることになる。つぎに MgO についても同様にして 0~15% 添加した場合の影響を調べたが、やはり MgO の添加により  $K_{Si,S}$  の値は明らかに増大することが認められた。 $K_{Si,S}$  と CaO/SiO<sub>2</sub> の関係は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の場合とほとんど同様の曲線を示す。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは MgO がスラッグ中に存在することによつて、実際に脱硫効果があるか否かは、通例最終的には熔銹中の [S] 値によつて判断されるが、かような点からみると本実験結果は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは MgO は何等満足すべき効果を与えていないことを示している。しかし脱硫反応を (4) 式の如く考え、Si の還元を考慮に入れれば、 $K_{Si,S}$  の値により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO の存在の影響が脱硫に有効に働くと考えて差支ない。

(名大・井上道雄)

— 製 鋼 —

熔銹中酸素の活量 (T. P. Floridis, J. Chipman: Trans. Metal. Soc. AIME 212 (1958) pp. 549~553)

H<sub>2</sub>(g) + O = H<sub>2</sub>O(g) 反応の平衡恒数  $K_1' = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O]$  について従来の研究結果を総合再検討し、 $K_1'$  は一定温度において [%O] が大となるにつれて次第に低下することを確認した。また上式を水成ガス反応の自由エネルギー式と組合せると CO(g) + O = CO<sub>2</sub>(g) 反応の平衡恒数  $K_2' = P_{CO_2}/P_{CO} [\%O]$  が求められるが、この値が CO, CO<sub>2</sub> 混合ガスによつて直接測定した値とやや異なる従来の不一致を除くことができた。

実験装置は Gokcen および Chipman が用いたものと同じであるが、H<sub>2</sub> および A ガスの清浄には特に慎重を期した熱拡散を防止するため A : H<sub>2</sub> = 6 : 1 とし、実験は一部分 Globar 加熱炉によつて行つている。つばは MgO または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で、実験温度は 1550, 1600 °C である。测温、試料の採取、酸素分析にも細心の注意が払われている。

Fe-O 2元合金に関する実験結果を  $P_{H_2O}/P_{H_2} - [\%O]$  関係図および  $\log K_1' - [\%O]$  関係図で示してあるが、これより  $\log f_0 = -0.20 [\%O]$  が得られ  $f_0 = 1$  における平衡恒数  $K_1$  は 1550°C においては 4.68, 1600°C では 3.65 を得た。また  $K_1$  の温度函数あるいは自由エネルギー式はつぎのごとく与えられる。

$$\log K_1 = 7050/T - 3.20 \Delta F^\circ = -32200 + 14.63T$$

$\log K_1$  と 1/T との関係図で示すとこの値は Dastur および Chipman の値より小で、Gokcen および Averin Polyakov および Samarin の値より大である。

つぎに第 3 元素 j を添加した Fe-O-j 3元合金について  $K_1'$  を求め  $\log f_0 = \log f_0' + \log f_0^{(j)}$  の関係を用

第 1 表

j	$e_0^{(j)}$	$e_0^{(j)}$
W	6.4	+0.0085
Pt	3.6	+0.0045
Co	1.7	+0.007
Ni	1.4	+0.006
Mo	1.4	+0.0035
Cu	-2.5	-0.0095
Au	-3.0	-0.005
Cr	-8.8	-0.0041
V	-57.	-0.27

いて相互作用係数  $f_0^{(j)}$  を計算し、 $\log f_0^{(j)}$  と  $[\% j]$  の関係から稀薄溶体における相互作用助係数  $e_0^{(j)}$  あるいは相互作用母係数  $\epsilon_0^{(j)}$  を計算した。その結果は第1表のとおりである。

Oの活量係数におよぼす添加元素の影響はOに対する相対的結合エネルギーに左右されるのみならず、その元素と溶媒たるFe原子との相互作用によつても左右されることが判つた。(京大工学部・盛利貞)

### Fe-Mn-C 熔融合金中の Mn の活量

(H. Schenck, F. Neumann: Archiv. Eisenhüttenwes. 29 (1958) 263)

熔鉄のMnの活量がCによつて如何に影響を受けるかを知ることは鋼の熔製、特に高Mn鋼熔製の場合には極めて重要なことで本研究はこの問題を取りあつたものである。

活量の測定はAg-Fe両相間のMnの分配濃度を調べることにより行つた。両相間に分配平衡が成立する場合はつぎの関係がある。

$$a_{Mn}(Fe, C) = a_{Mn}(Ag) \dots\dots\dots (1a)$$

$$\gamma_{Mn}(Fe, C) \cdot N_{Mn}(Fe, C) = \gamma_{Mn}(Ag) \cdot N_{Mn}(Ag) \dots\dots\dots (1b)$$

Fe-Mn溶液は理想溶液として作用することが三本木大谷両氏により報告されているので、これを適用すればつぎの関係が成立する。

$$\begin{aligned} \gamma_{Mn}(Fe) &= 1 \\ N_{Mn}(Fe) &= a_{Mn}(Ag) = \gamma_{Mn}(Ag) \cdot N_{Mn}(Ag) \dots\dots\dots (1c) \end{aligned}$$

分配平衡実験：熔解はタンマン炉および高周波炉によつたが何れでも同じ結果が得られた。C飽和の場合は黒鉛坩堝、不飽和の場合はアルミナ坩堝を使用し、FeおよびMnのそれぞれ15gを、適当量のMnを添加してアルゴン雰囲気中で熔解し長時間一定温度に保ち平衡達成後急冷する。Fe相とAg相とは概してきれいに分離することができた。

Ag-Mn系におけるMnの活量：1450°、1500°Cおよび1600°Cの測定結果から(1c)式を用いてAg中のMnの活量を求め  $a_{Mn}$ - $N_{Mn}$  曲線をひくとRaoultの法則に対して著しく偏移していることが判つた。実験とは別にAg-Mn系の状態図からHildebrand等による次式を用いて熱力学的に  $a_{Mn}$  を計算することができる。

$$\text{成分1に対して; } \log a_1 = \alpha N_2^2 + \beta N_2^3 + \log N_1 \dots (2a)$$

$$\text{成分2に対して; } \log a_2 = (\alpha + 1.5\beta)$$

$$N_1^2 - \beta N_1^3 + \log N_2 \dots\dots\dots (2b)$$

かくして得られた計算値は実験値よりもやや高い結果を示す。そこで(2a)、(2b)式が実験式になるように  $\alpha$ 、 $\beta$  を決めるとつぎのようになる。

$$\alpha = 33300/T - 14.46 \dots\dots\dots (4a)$$

$$\beta = 39400/T - 16.73 \dots\dots\dots (4b)$$

またAg-Mn系のそれぞれの活量係数は

$$\ln \gamma_{Mn} = \alpha N_{Ag}^2 + \beta N_{Ag}^3 \dots\dots\dots (5a)$$

$$\ln \gamma_{Ag} = (\alpha + 1.5\beta) N_{Mn}^2 - \beta N_{Mn}^3 \dots\dots\dots (5b)$$

これらの式によりAg-Mn合金中の  $\gamma_{Mn}$  を計算する

ことができる。

Fe-Mn-C溶液中のMnの活量：Agに対するCの溶解度はMnが入つても僅かに増加するのみで  $\gamma_{Mn}$  (Ag)に対するCの影響は無視できるので、Fe-Mn-C溶液中の  $a_{Mn}$  はFe-Ag相間のMnの分配濃度から(4a)、(4b)および(5a)式を用いて求めることができる。まづC飽和のFe-Mn-C中の  $a_{Mn}$  を1450°C、1500°Cおよび1600°Cで測定したが、その結果によると  $a_{Mn}$ - $N_{Mn}$ (Fe-C) 曲線はRaoultの法則に対して負に偏移しこの傾向は温度が高くなる程小さくなる。またC不飽和の場合は1500°Cのみで測定し、一定Mn濃度ではC濃度が増加する程  $a_{Mn}$  は小さくなることが判つた。以上の測定結果から各温度における  $\gamma_{Mn}$  と  $N_C$  および  $N_{Mn}$  との関係を図的に求めることができる。その結果を要約するとつぎのようである。

(i) 一定温度、一定Mn濃度ではC濃度が増加する程  $\gamma_{Mn}$  は1より小さくなりその低下の割合はCが増加する程著しくなる。

(ii) 一定温度、一定C濃度ではMn濃度が増加するほど  $\gamma_{Mn}$  は大きくなり1に近づく。

(iii) 一定Mn、C濃度では温度が高い程  $\gamma_{Mn}$  は1に近づく。(名大工・坂尾 弘)

## — 鑄 造 —

### ソ連で使用されている取鍋用高アルミナ煉瓦

(Iron & Steel, vol. 31, (1958) No. 5, 184~185)

鋼の清浄度が要求され真空鑄造技術が応用されるに従つて、取鍋煉瓦は高度のスラグ抵抗性を必要とする。この報告はソ連のPodolski電気製鋼工場で行つた取鍋煉瓦研究の概要である。

取鍋煉瓦にカオリン煉瓦とmullite-corundum成分の高アルミナ煉瓦を使用した処、普通のシャモット耐火煉瓦より40~50%抵抗性高く、消耗度低くかつ鋼中の非金属介在物の減少を見た。しかしカオリン煉瓦は高度のスラグ抵抗を有するが熱衝撃抵抗が少ないため取鍋のライニングにはなお十分でない。そして熱衝撃抵抗の不足でスポーリングや薄皮を生成し早期に破壊することが分つたので取鍋にはスラグ抵抗と共に熱衝撃抵抗の煉瓦を使用することになった。

電気炉工場で試験的に造られたmullite corundum成分の熱衝撃抵抗煉瓦の性質および成分はつぎの如くである。すなわち、耐火度1850°C、密度2.62~2.75g/cc、有孔度15.7~18.0%、冷間粉砕強度900~1000kg/cm<sup>2</sup>、残留収縮1550°Cで0.1~0.2%、水中の熱衝撃抵抗50サイクル、化学成分：SiO<sub>2</sub> 21.08%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75.92%、TiO<sub>2</sub> 0.48%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1%、CaO 0.45% MgO 0.58%、Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.64%、この高アルミナ煉瓦を20t取鍋で試験を行つた。使用された鋼種は最初、ステンレス13回、Si-Ni-Cr鋼4回、平炉鋼2回で、次回はSi-Ni-Crが7回、構造ステンレスが10回であつた。注入温度は1,520~1,650°Cで注入後スラグの粘着性、流動性除去の難易等に関し、各鋼種について調査を行つた。

結論として高アルミナ熱衝撃抵抗煉瓦でライニングせる取鍋は18回の注入耐久度を持ち、(ソ連の1956年上半期中の高グログ耐火粘土(82% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と24%

chasov-yar 粘土) の使用実績は 11.8 回溶解である。) その期間中は、割れもスポーリングも起きずしかも高度のスラグ抵抗を有していることが分つた。高アルミナ煉瓦の消耗時間は熱間加工時で 2.19mm/h, グログ耐火粘土は 11.1mm/h であつた。これらの実績に基いて Podolski 工場は高アルミナ煉瓦の製造を組織化した。

つぎに真空下の鋼の注入は品質を改良するが、反面、耐火材料の消耗著しく、特にストッパーに関しては温度が 40~50°C 増加するのでメタルとスラグの渦巻き作用もかなり活潑でその接触時間も長い。Podolski 工場では高アルミナ衝撃抵抗体から耐火度 1,840~50°C, 密度 2.67~2.70 g/cc, 有孔度 17.4~17.7%, 1,550°C の残留収縮 0.1~0.2%, 2 kg/cm<sup>2</sup> の荷重下の最初の変形 1,570~1,580°C で 4% 沈下, 化学成分: SiO<sub>2</sub> 20.36%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 76.93%, TiO<sub>2</sub> 0.50%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.90% CaO 0.56%, MgO 0.45%, Na<sub>2</sub>O 0.62%, の高アルミナ熱衝撃抵抗のストッパー煉瓦が真空注入用には最適であることを結論づけた。(科学技術センター・谷昌博)

### 一 性 質

#### 脱炭を防止したコイルの大規模な連続焼鈍

(J. D. Armour: Wire and Wire Products, June (1958) p. 655)

普通の焼鈍法においては、鋼材の表面が脱炭して、工業的に用いるには柔かになり過ぎるので、機械加工あるいは表面の研削によつて低炭素含有量の表面を除去することが必要となる。1940年以來、その防止のために適当な炉内雰囲気にするに着手され、始め、天然ガス、木炭ガス、窒素などが用いられ、最後にガス浸炭に用いる内熱型 RX 発生炉ガスが試験された。先づ Toledo の Surface Combustion Corporation により掩蓋車移動式の炉が作られ、棒材の焼鈍に好成績をあげたが、生産増加に従つて、NX 発生炉ガスおよび RX 発生炉ガスに少量の天然ガスを混ぜた雰囲気のローラー移動式の炉が作られた。そして、ここに述べる炉内が 6 区域に分かれた表面燃焼炉 (Surface combustion furnace) が棒材およびコイルのために設計され、その後、要求に応じてコイルだけの連続焼鈍炉として特に設計された。

この炉は、両端に出入口のある Pusher type の炉で長さ 86 フィートである。内側の巾が 10 フィートで、コイルは 2 列に入り、同時に 2 つが押し入れられる。そのコイルは皿のような受け台に乗つて移動するが、1 つに 1500 lbs まで乗り、1 列に 13 個の受け台が並ぶ。全部で大体 4000 lbs の処理が出来、1/8~3/4 inch の丸形のコイル約 1000 t が毎月焼鈍される。この炉は、後に行われる冷間加工および機械加工のために必要な 0.35%~0.50% C の鋼を対称とした 2 種類の基本的焼鈍方式が出来る。その方式の 1 つは、sub-critical annealing で、冷間加工に理想的な組織にするもので、もう 1 つは、over-critical annealing で自動的機械加工のためのものである。調節した雰囲気は、RX 発生炉ガスで行われ、代表的組成は 1.4% CO<sub>2</sub>, 18.7% CO, 0.5% CH<sub>4</sub>, 34.5% H<sub>2</sub> で残りは N<sub>2</sub> である。発生炉ガスの露点は +65~80°F に保たれ、0.35~0.50% C の炭素鋼が対称となる。3600 cfh の RX 発生炉ガスが全

生産に必要で、更に高炭素含有量の材料の時は、天然ガスをこれに加えることが出来る。炉内の 6 つの各区域について自動的に露点検査が実行されている。各区域には循環扇風機が備えられ、温度の均一および還元性雰囲気完全な操業が実施される。各受け台から試料を採取して硬度と組織は常に試験されている。

コイルの炉からの出し入れは、自動的に炉内雰囲気をあまり変えぬように行われる。コイルの炉内通過時間は焼鈍方式によつていろいろ変えられるが、出し入れの最短時間間隔は 3/4 h である。炉内は吸引方式の燃焼管が加熱室全体の上下に備えられ、わづかに大気圧より高い圧力の雰囲気にされている。

以上の如く、月産 1000 t 以上の大量生産にはこの炉は経済的であり、吸引方式の燃焼管を用いているために加熱の際の汚れがなく、炉内の雰囲気が循環して理想的な状態で焼鈍出来るので好結果を得る。

(金材技研・内山 郁)

#### 含鉛—高硫黄鋼の形態と組成について

(J. W. Thurman, E. J. Paliwoda & E. S. Puwell: Trans. A.S.M., 50 (1958), 208~226)

含鉛—高硫黄鋼の鑄造したままのものと、熱間圧延したものととの試験鋼塊をマイクロ・ラジオグラフィ (micro-radiography) の手段によつて形態と組成について調べた結果が報告されている。鋼中に分布している Pb はすべてマイクロ・ラジオグラフィの技術によつて調べ得る。凝固の過程において Pb は MnS や他の非金属介在物が凝集する樹枝状晶の間に集る傾向を有する。そして Pb と MnS は鋼中においてただ単に物理的に結合しているだけである。それで Pb の分布は S やその他の偏析元素と同じ挙動を示す。Pb の粒子の分布の大きさは、Stokes の法則によつて定義される Pb の粒子の沈澱速度に関係した凝固時間の函数としてあらわされる。

圧延によつて硫化物はレンズ状に伸され、そしてその硫化物の両端を Pb が包んだり、あるいは尾のように Pb が附着したりする。介在物と結合しない Pb は薄い紡錘状に変形される。分析による結果ではないが、Pb のほとんどは元素状に存在しているものと思われる。

(金材技研・上野 学)

C と N を含有したフェライトの焼入時効中の相変化とその形態 (G. Lagerberg & B. S. Lement, Trans. A.S.M., 50 (1958), 141~162)

Fe-C 合金 (0.016% C), Fe-N 合金 (0.084% N) と 2 つの Fe-C-N 合金 (0.021% C, 0.028% N と 0.023% C, 0.011% N) との焼入時効が顕微鏡、電子顕微鏡、電子廻折を用いて研究され、その結果が本稿に報告されている。その結果を総括すると、

(1) 比較的低温における時効の初期には、フェライト基地の "Subboundary" に種々の厚さの膜が形成される。そしてその "Subgrain" は 10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup>cm の大きさである。時効を更に続けると、膜の厚さはある特定の方向に生長して、準安定相の板状のものとなる。これは明らかに隣の Subboundary の膜を喰つて生長している。

(2) 中程度の温度における時効では、準安定な析出物から大きな板状形の安定な析出物に変化する現象があらわれる。更に高い温度の時効では、直接に安定な析出があらわれる。

(3) 過飽和のフェライトからつぎのような時効段階があらわれる。

炭素を含有した過飽和フェライト  
 → $\epsilon$ -炭化物→セメンタイト  
 窒素を含有した “ ”  
 → $\alpha'$ -窒化物→ $\gamma'$ -窒化物  
 炭素と窒素を含有した “ ”  
 → $\epsilon$ -窒-炭化物→セメンタイト

(4) Fe-C 合金においては、実際には過飽和フェライトのすべてのCが析出してしまつてから後に、 $\epsilon$ -炭化物からセメンタイトへの変化が行われる。

(5) 明らかに、N含有量の増加により Fe-C-N 合金で形成される $\epsilon$ 相は Fe-C 合金のそれよりも安定である。

(6) Fe-C-N 合金においてセメンタイト中のNの存在は比較的大きな板状析出物の形成を促進する。

(金材技研・上野 学)

#### 高炭素鋼における振り強度と電子顕微鏡組織との関係

(S. T. Ross, R. P. Sernka & W. E. Jominy:

Trans. A.S.M. 50 (1958), 163~183)

SAE 51100 鋼 (C=1.02%, Mn=0.34%, P=0.009%, S=0.018%, Si=0.28%, Cr=1.00%) にオーステンパー処理と油焼入焼戻処理とを実施した場合における振り強度と電子顕微鏡組織との関連について報告している。油焼入した鋼はいずれも 400~550°F で焼戻されている。また、オーステンパー鋼は 400~550°F で恒温変態している。その結果を総括すると、

(1) 油焼入焼戻した 51100 鋼では、振り降伏強度と硬度との関係は Rc 57.5 までは直線的であるが、それ以上の硬度になるとデータのばらつきが多くなる。オーステンパー鋼では Rc 53~60 の硬度範囲では直線関係を示す。

(2) 振り試験結果では、オーステンパー処理した SAE 51100 鋼は油焼入焼戻した鋼よりも高硬度で延性破断面を示す。

(3) 高硬度の油焼入焼戻した SAE 51100 鋼の振り試験のデータのばらつきは、“Percarbide film” とマルテンサイト葉を囲んでいる細長いセメンタイトに帰因する。

(4) オーステンパーした SAE 51100 鋼には “Per-

carbide film” もないし、細長いセメンタイトのような組織的な弱点もない。

(5) 試料にあらわれた “Percarbide” は斜方晶系の Hagg 型の Fe<sub>2</sub>C であることが確認された。

(6) 同じ温度範囲での熱処理、すなわち 400~500°F のオーステンパー鋼と同じ温度で油焼入焼戻した鋼では前者は後者に比して振り試験のデータのばらつきは少ない。(金材技研・上野 学)

#### 種々な割合のガスを含んだ水による鋼の腐蝕

(J. Wade Watkins and G. W. Kincheloe: Corrosion, 14 (1958) No. 7, p. 341~344)

石油工業では種々な塩やガスと多量の水分を含んだ原油を取り扱う関係上装置の腐蝕は大きい問題となつている。本文は蒸留水中に CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S を添加し、それぞれの液の鋼に対する腐蝕を実験的に調べたものである。試料は 35mm×50mm, 厚み 1mm の軟鋼をあらかじめ 10% クエン酸アンモン 10% アンモニア水の混合液中で、55°C 1時間腐蝕させ、水洗乾燥したもので、腐蝕試験は 0.05cm/s の流速で循環されている 80°F の液中で、pH を自記記録させながら行われた。

その結果、遊離の CO<sub>2</sub> が 20~670 ppm, O<sub>2</sub> が 1.6~8.8 ppm pH 4.1~4.8 の範囲の液では、腐蝕速度は CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> の増加に比例して大となる。腐蝕の厚みは 100 ppm CO<sub>2</sub>, 4.3 ppm O<sub>2</sub> を含んだ液中で 15×10<sup>-3</sup>in/年であつた。また CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 系の液では CO<sub>2</sub> が 150 ppm までは急激な腐蝕速度の増加が認められたが、それ以上の CO<sub>2</sub> の濃度では、一定の腐蝕値を示し、黒色の強固に附着形成された被膜が、保護作用をなしていることが認められた。時間的な腐蝕量の増加を 510 ppm CO<sub>2</sub>, 0.5 ppm O<sub>2</sub> の液中で 1,000 時間にわたつて測定した所、70時間後から腐蝕量曲線は徐々に増加の傾向を示し、140 時間後に一定の傾きとなつた。

鋼の種類が異れば耐蝕性も異なつて来る。すなわち、C, Mn, Cr, Ni の含有量の多い鋼は、腐蝕され易く、Cu は H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> 系の腐蝕に対して保護作用が認められた。1例をあげると、0.24% C, 0.03% Cr, 0.06% Ni, 0.17% Cu を含んだ鋼は、0.06% C, 0.01% Cr, 0.025% Ni, 0.55% Cu を含んだ鋼よりも約 3 倍の腐蝕量を示した。

なおこの試験で遊離 CO<sub>2</sub> の測定として最初滴定法を採用したが、H<sub>2</sub>S の存在量が多くなると、その緩衝作用が現われるため、固体吸着剤を用いた。これで 20 ppm CO<sub>2</sub> で誤差 10% 以内のデータを得ることが出来た。

(東洋鋼鉄・下松工場・安藤卓雄)