

## 抄 録

## — 原 料 —

各種の新海綿鉄製造法について (M. Wiberg; Jernkontorets Annaler, 142, 6, (1958), 289~355)

スウェーデンにおいては海綿鉄製造法として周知の Wiberg 法と Höganäs 法がかなり以前より工業的に行われているが米国においても近年この方面への関心がとくに高まり研究的に、または一部工業的に行われている。その理由としては (1) スクラップ価格の上昇傾向、(2) 強粘結炭の問題、(3) 豊富な天然ガス、(4) 油類によるコークスの代替、(5) 製鉄分野への酸素利用の拡大 (6) 化学工業との関連性、(7) スクラップ中 Cu, Sn, Ni, Mo 等不純物の富化傾向、などが説明としてとり上げられている。これら海綿鉄製造法の基礎となるものは CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> などによる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の還元反応であつて、まずこれら成分間の平衡関係が大事であるが實際上重要なものは還元機構に関連する速度論的なものである。たとえば Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の H<sub>2</sub> による還元速度曲線は 500~600°C 間に遅延現象を示すピークがある理由、H<sub>2</sub>O 分増加に伴う所要還元温度の上昇現象、H<sub>2</sub> と CO 混合ガスによる還元の挙動等重要である。本論文においては上記の諸現象の実験事実と理論的考察を行い、ついで今日注目されている Höganäs 法、Wiberg 法、Stelling 法、Tanner 法、Jensen 法、Scortecchi 法、Gallusser 法、H-Iron 法、Nu-Iron 法、Esso-Little 法、R-N 法、Madaras 法、Monterry 法、その他の方法について詳述し、主なるものの原価推定も行つている。

Wiberg 法については、その近代化として天然ガス、油+酸素、天然ガス+石炭+酸素を用いる方法を従来のコークス+電力法に代る方法として論じ、さらにペレットをシャフト炉で還元するに当り、その炉をペレット焙焼炉としても兼用する方法を提案している。また、このシャフト炉による還元を廃して移動コンテナによる還元法についても述べている。この本法では 2 箇 1 組のコンテナ単位となつており、これが移動にしたがつてフランジ部で連結され、装入された焼結鉄等を還元排ガスと吹込空気による予熱、次で予備還元、本還元され、最後にやはり 2 箇 1 組で切り放される、還元排ガスの一部は途中より抜き再生炉で CO, H<sub>2</sub> にされ、CaO により脱硫されて循環されるもので、あたかも従来の Wiberg 法を横型移動式にしたようなもので、原理は全く同じである。例としてはエネルギー源として油と酸素を用いる方法を示している。また将来の発展として微粉鉄石のガス還元法について述べている。最後に斯界の諸権威による討論が 22 頁もついでして述べられている。(中村信夫)

## — 酸化炭素による鉄鉱石の還元

## — The Stelling Fluidized-Bed Process —

(Iron & Coal Trade Rev., Nov. 7, 1958, pp. 1111~4)

本稿は、ストックホルム、Royal Inst. of Techno-

logy, 工業無機化学の Otto Stelling 教授の論文の紹介である。(Journal of Metals, April, 1958; "Jernkontorets Annaler" 1957, 141, pp. 237~260, in Sweden). 本法の特許権は、Sweden, Falun の Strakopperbergs Bergslages A/B に所属する。

本法はスポンジアイアン製造法に関するものである。従来、スポンジアイアン製造上の最大の難点は、生成物が Sticking を起すことである。著者は、還元生成物が鉄カーバイドよりなり、金属鉄を含まないならば、Sticking は起らないと考え、この方法を実験室にて確認し、次いで工業化試験を行つた。

実験室では、還元筒として 69.5mm の 25% Cr 鋼の円筒を使用した。還元ガスは CO+CO<sub>2</sub>、試料の原鉄は 400g 使用し粒度 1mm 以下である。まず、原鉄を 700°C で還元したところ、床に Fe<sub>3</sub>C と FeO とが出来、これをさらに、750°C で還元してみると、反応は急速に進むが、金属鉄を生じて Sintering を起してしまつた。そこで、実験方法を変え、まず第 1 段で、原鉄を FeO に還元し、次いで第 2 段で、FeO を鉄カーバイドに還元する。第 1 段は温度 800°C で熱力学上の平衡 CO<sub>2</sub> 濃度は 70%、第 2 段は 600°C で、平衡 CO<sub>2</sub> 濃度は 46% である。反応は 3FeO+3CO→3Fe+3CO<sub>2</sub> (1) と 3Fe+2CO→Fe<sub>3</sub>C+CO<sub>2</sub> (2) が同時に起るが、(1) 反応が非常に遅いので、直接 (2) 反応に移行し、実際の反応は 3FeO+5CO→Fe<sub>3</sub>C+CO<sub>2</sub> となつて、金属鉄は生成しない。そして還元生成物は Sticking を起さなかつた。また、本実験では、冶金反応の一般常識を裏切つて、600°C の温度でも CO ガスの C+CO<sub>2</sub> への分解は起らなかつた。恐らく CO の分解は還元生成物に混在する金属鉄の触媒作用によるものと思われる。

Magnetite は、緻密で反応速度が遅いので、そのまま上記方法を適用すると CO が分解して遊離 C が沈積する。Magnetite は酸化焙焼して Hematite にしておけば、C の沈積は起らなかつた。

以上の結果に基づき、中間工業化試験を行つた。設備は連続操業で 100 kg/24 h の還元鉄製造能力を有する。反応塔は 25% Cr 鋼製、355 mm φ×2500 mm で、カンタル線で電熱加熱する。還元ガス予熱器、サイクロン、熱交換器、収塵器、冷却器、洗滌塔、乾燥塔等を附備する。原鉄は混合鉄で、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 62.4%、FeO 24.3%、Fe 62.5%、SiO<sub>2</sub> 5.6%、CaO 1.8%、MgO 1.8%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.9%、MnO 0.7%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.019%、S 0.22%、Cu 0.019%、灼熱減量 2.1% である。Magnetite から Hematite への酸化焙焼は、900°C (本設備の最高温度) ×40 h で FeO は 1% 以下となる。歩留は 90% で、約 5% が収塵器に入る。ガス流速は 0.166m/s で、圧損失は、390 kg 装入の時、5m 水柱であつた。還元作業は、瓶詰 CO ガスと、石炭の発生炉ガスを別々に使用したが、前者の装入および排出ガスがそれぞれ CO 85%、CO<sub>2</sub> 5% および CO 60%、CO<sub>2</sub> 30% であつたに対し

後者のそれは、CO 65%、CO<sub>2</sub> 2% および CO 50%、CO<sub>2</sub> 20% であつた。H<sub>2</sub> は 10~15% まで、N<sub>2</sub> は 15% まで上つたが、作業に支障はなかつた。

還元生成物は、Fe<sub>3</sub>C 60~90%、全C含有量は 4.3~7.0%、その内 0.1~0.2% は遊離炭素で、残りはカーバイドであつた。金属鉄の含有量は少量であつたが、これが 10~14% に増加しても Sticking は起らなかつた。100% Fe<sub>3</sub>C まで困難なく操業し得るが、反応を極端に進めると、生成物がもろくなり、ダストが増加した。H<sub>2</sub> は 30% までは連続操業上支障がなかつた。したがつて、ある場合には、オイル、または天然ガスの分解ガスの使用が望ましいことになる。 (田島喜久雄)

### —製 鉄—

#### コナクリ鉱石製錬の工業化試験 I. 高炉におけるコナクリ鉱石の製錬

(W. Wolf W. vor dem Esche, H. Wysocki, O. Steinhauer; Stahl u. Eisen 1958, pp. 1020~1027)

西独の粗鋼は 1955 年 2100 万 t から 1970 年 3900 万 t に増加する予定である。これに伴う将来の鉱石需要の増加に対処するため、アフリカのコナクリ鉱石の使用が重視されるにいたつた。(脚註参照)優秀な鉱石でありながら、Cr (1%~2%) を含有すること Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8~10%) が高いことその他ラテライト鉱石共通の性質のために製鉄業で使用されなかつた鉱石である。西独Hoesch-Westfalenhütte 会社は 1954 年 12 月より同鉱石の高炉での製錬および製造された含 Cr 鉄の取鍋での脱 Cr 予備吹精の試験を開始、その後工業化に進んだ。1956 年 9 月より湯溜径 6.85m の 7 号高炉で同鉱石 30% 配合の実際操業に入つた。日産 800~850 t、コークス 850~900 kg/t 鉄、滓 650 kg。鉄鉄は C 3.78%、Si 0.47%、Mn 0.67%、P 1.90%、S 0.048%、Cr 0.65% の含 Cr トーマス鉄である。同鉱石は P が低く、平炉鋼をつくるのに適しているが、工場の作業の必要からトーマス鉄の製造に使用することになつたのである。同鉱石使用の困難の一つは滓の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高くなることであり、配合 35% で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が普通操業の 14% から 20% にあがるが、この限度までなら、滓の流れは良好で作業障害は起きなかつた。実際作業は 30% と定められた。コークス比は増加するが、これは水分の高いこと (結合水 9.1%、湿分 12.0%) 滓の融点の高くなることなどのためである。

1956 年 7 月 3 日~14 日 3 号高炉 (湯溜径 5.5m) でコナクリ鉱石 100% 装入の試験操業がおこなわれた。

問題はスラグ中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 30~35% になることであつた。St. Gobain (Paris) 所有の Seailles-Patent による「アルミナート・スラグ」で操業することが考えられた。CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元系図において、この特許で保護されている領域は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> が 2.5:1 ないし 3:1、CaO/SiO<sub>2</sub> 約 4:1 であり、これによる高炉操業は小型高炉で試験的に操業がおこなわれた例があるのであり、そのうえ、この滓から純度の高いアルミニウムを製造でき、残りはポルトランドセメントの製造に適し、副産物の収益が著大である。また、同鉱石は P が低いか

ら、トーマス鉄より平炉鉄の製造に適し、こうして、アルミナート・スラグで平炉鉄製造の高炉操業が意図された。普通操業から同鉱石 100% への切替えはうまくいき、5 日後に安定炉況を実現できた。鉄鉄は C 4.68%、Si 0.50%、Mn 0.33%、P 0.184%、S 0.0098%、Cr 1.85% で、滓は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30%、CaO 56%、SiO<sub>2</sub> 12%、MgO 1.5% であつた。特徴はコークス比が高いことで 1215 kg/t 鉄であつた。必要以上に鉄と滓を過熱したことなども原因しており、そうした面で、もつと熱を節約できるが、本質的に同鉱石は高いコークス比を要する。水の分解のために普通鉱石より 73 kg 余計のコークスを要し、鉱石装入量も普通より少なく、滓の融点が高いのでコークス消費も高い。コークス消費が高いと珪酸が多く熱的に不利である。アルミナート・スラグでの操業では灰分が 9% を超えず、成分が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> の比に有利なコークスを使用することが必要である。また、同鉱石使用のときは、シャフト部に一そう大きな機能を要求され、したがつて、より高い高炉で製錬する必要がある。同鉱石 100% 装入の高炉操業を実際化しうるかどうかは、アルミナートスラグの販売可能性と合せて、コークス消費その他についての、より高い高炉での今後の試験にまたなければならない。

以上によつて、当面はコナクリ鉱石を 30% 装入原料に配合する方法が作業化した。100% 装入は今後の試験による必要がある。30% 配合で鉄鉄の Cr 含有量は 0.65% (35% で約 0.8%) であつた。この 0.8~0.6% の Cr を取鍋での予備吹精で除去する試験が高炉試験操業と並行して実施され、成果をおさめ作業化した。脱 Cr された鉄鉄は混鉄炉で他のトーマス鉄に配合され、転炉装入重量の増加に導いた。脱 Cr 吹精費は鉄 t 14 マルク、鉄の焼減り損失は 6 マルク、計 20 マルクで、このコスト増は今までルール地方で装入原料に配合する必要のあつた高珪酸の鉱石の使用による高炉操業のコスト増とはほぼ同じである。同鉱石の Ni 含有量は 0.10~0.18% で、30% 配合のとき、製出鋼の Ni は 0.08~0.10% である。

#### 脚註 西アフリカギニアのコナクリ鉱床

(Ernst Albrecht Scheibe; Stahl u. Eisen 1954, Nr. 4 pp. 215~219)

最近、鉱石不足の結果、新鉱床の発見、古い鉱床の一そうの開発が世界的に重要化している。西方世界の鉱山採掘プランは北米、南米、アフリカのいずれでも、例外なしに、赤鉄鉱 (ヘマタイト) を対象としている。これは鉄分含有量が普通以上に高いためであり、また燐と硫黄が少ないためである。赤鉄鉱へのこの愛着は判らないことはないが、長い眼で見ると、なんといつても一面的である。他の大事な鉱床が等閑に付されているからである。すなわち、今日の知識をもつてしても世界鉄鉱床の重要部分を占め、おそらく磁鉄鉱および卵状鉱石以上の埋蔵量をもつラテライト鉱床が放置されたままであるという事態を生んでいるからである。ラテライトは鉄分が高いが Cr を含有し、アルミナが高く、結晶水が多い特殊の鉱石であり、Cr を含有するが故に製鉄業で使用されない鉱石である。

ラテライト鉱床は大規模な塩基性の Dunit 鉱床から発生したものであり、その上層が赤道地帯の特殊な気候条件のもとで鉄ラテライトに変換したものである。ラテライトはこの強い変換を内意したことばである。MgO と SiO<sub>2</sub> が失われ、Fe と Cr は量的に変らず、そのためこれらが大きい富化されたものである。ラテライトは回帰線内にあり、キューバのマヤリー、アフリカのコナクリ、フィリピンのスリガオ、インドネシア、北ローデシア、ニューカレドニア、ギアナなどが有名で、発生的にはすべてだいたい同じであり、成分も大同小異である。今コナクリ、フィリピン、のキューバのラテライト成分の一例をあげればつぎのとおりである。

	Fe	Cr	Ni	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	結晶水
コナクリ	50.5	0.9	0.12	1.3	10.2	12.1
フィリピン	47.0	0.8	?	1.0	10.6	6.6
キューバ	45.1	1.9	1.3	4.2	9.0	12.3

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P, MnO, MgO 湿分などは略。

仏領ギニア(最近ギニア共和国に独立)コナクリ鉱床はラテライト鉱床としてきわめて有名で、50年も前から専門家に知られ、詳しく調査され、最近 Compagnie miniere de Conakry によつて採掘高の増加が努力されている鉱床である。底辺の巾 6km, 長さ 30km の半島の全部が鉱石で、他の岩石は一つもない。鉄道の栗石にも鉱石が使われる。鉱床の深さは他を引きはなしている。フィリピンは 6m, インドネシアは 9~12m であるのにたいし、平均 20m である。鉱床は表面の Harterz (硬い鉱石, 塊鉱が得られる) の層と深部の Weicherz (軟い鉱石, 粉鉱が得られる) の層とに分れている。硬い鉱石の層は平均 8~10m の厚さで、時には 15~18 に達し、Weicherz の層をも加えると厚さが 30m~50m に達するところもある。全鉱石が褐鉄鉱で、結晶水の最高値は下層では 20% 以上に達するが、品位の高いものでは 10% どもりである。鉱石の Fe と Cr の含有量は、Fe 45~55%, Cr 0.25~2% である。

1919年から何度かおこなわれた調査の結果、Harterz 約 30 億 t, Weicherz 50 億 t 計 80 億 t にのぼり、Fe 51% 以上の鉱石が 10 億 t 以上、Fe 47% 以上のものが約 25 億 t 以上あることが判り、1950年に、Tombo の北側に最近代式の港灣をもふくめた採掘設備の建設が着手された。上層の 6m 程度、つまり Harterz の上部だけが露天掘りされ、その下の鉱石の利用は将来に残されることになつている。年 300 万 t 程度のさしあかつの採掘ならば、Harterz の採掘だけで、この先長くまつたく十分である。

すでに 1939 年 30,000 t (Fe 54%, Cr 0.45~0.6%) が採掘され、ヨーロッパに精錬試験のために送られた。1949 年、さらに 10,000 t がイギリスに船でおくられ、製錬試験に好成績をおさめた。1952 年秋からは、恒常的な積出しが主としてイギリス向けにおこなわれ、ウエールス地方の製鉄所で、きわめて限定された配合量で高炉装入物に添加されてきた。Fe 54%, Cr 0.5% の比較的可利なものが利用されている。この鉱山の所有と経営は Compagnie minière de Conakry の手にあり、主

として仏の会社、その他米国の会社、さらに英の海外の製鉄鉱石輸入組合 BISC (33%) がその株式を保有している。(中沢護人)

## コナクリ鉱石製錬の工業化試験 II. 取鍋における純酸素による鉄鉄の脱 Cr

W. Wolf W. vor dem Esche, H. Wysocki, O. Steinhauer; Stahl u. Eisen 1958 pp. 1100~1107)

コナクリ鉱石を高炉で相当量配合することによつて製造される Cr 0.4~0.8% (30% 配合で 0.65%, 35% 配合で 0.8%) のトーマス銑を転炉装入前に中間処理で脱 Cr することが意図された。製出鋼の Cr が 0.06% を超えてはならぬとすれば、転炉装入銑の Cr は 0.15% 以下でなければならぬ。それで、上の 0.4~0.8% の Cr を 0.12% 以下にするのが、この脱 Cr 予備吹精の課題とされた。予備試験で低温において滓の Fe 含量 30% で 0.10% に脱 Cr できることを確認した後、1954 年 12 月作業試験が開始され、1956 年 9 月から建設された本格的予備吹精設備による作業が開始された。シャモット煉瓦で内張した 42 t 熔銑鍋に入れた 35 t~40 t の含 Cr 銑に 30cm ないし 50cm 浸漬させた水冷ランスの先端の反対方向に開口した 2 つのノズルから酸素を吹込んで吹精した。O<sub>2</sub> 吹込みだけでは所期の脱 Cr はできず、熔銑の冷却が必要であり、圧延スケールの添加によつて冷却をおこなつた。また、褐色黒煙の防止のためにランス中に O<sub>2</sub> 1m<sup>3</sup> あたり水 1 l を添加したが、これによる冷却効果はいちじるしく、水を添加しない場合の熔銑温度の上昇 130°C にたいし、温度上昇 20°C ないし 30°C に過ぎなかつた。しかも、ランス先端の O<sub>2</sub> とメタル接触面での温度降下は熔銑の平均温度の降下の 4 倍である。水を添加した場合には冷却剤としての圧延スケールの使用量は約半分がよく、そのさい滓の量は少なく、その Fe 含量は低いのに、同じ脱 Cr が得られた。一例をあげると Table 1 のとおり。

吹込強度は 1 時間 O<sub>2</sub> 300~600m<sup>3</sup>, 水の添加の場合には噴出の傾向があるので 4.5~5 気圧で吹込強度を弱くし、吹精時間が長くなる。上の場合 40 分にたいして 70 分である。冷却剤を使つて低温で大体 1300°C 以下で吹精がおこなわれる。

上例で Cr 以外の鉄鉄成分をみると、C 3.75 (水添加の吹精後 3.30, 水添加せざる場合 3.45) Si 0.49 (両者 tr.) Mn 0.99 (両者 0.06) P 1.97 (1.89 と 1.63) V 0.16 (両者 tr.) 滓の組成は Fe (29.1 と 38.3) Mn (12.2 と 9.8) SiO<sub>2</sub> (17.9 と 15.2) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (7.14 と 9.10), Cr (6.96 と 5.55) V (2.25 と 1.85), 滓量は (73.1 kg/t と 95.6 kg/t) である。

冶金反応について検討された。酸化は Si, Mn, V, Cr の順におこなわれる。十分に脱 Cr するには (0.12 以下に), 珪素は完全に、そして Mn は残りわずかになるまで酸化されなければならぬ。脱 Cr には低温が大事である。圧延スケールの添加が十分でなく、あまり高温で吹精がおこなわれると Cr が酸化しきらず Cr 0.2~0.3% になつたときに強い脱炭が進行して C は約 2.5% まで下り、Cr は 0.2% 以下に下らない。脱炭反応が進んで O<sub>2</sub> が Cr の酸化に廻らないからである。しかし、C は圧延スケールの添加によつて低い温度で吹精しても約

Table 1

吹精重量 (t)	吹精時間 (mn)	O <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /t)	水 (l/t)	圧延スケール (kg/t)	温度 (°C) (初期と最終)	銹鉄 Cr (%)
40.6→38.0	70	11.9	6.2	36.8	1265→1250	0.62→0.12
39.7→38.4	40	12.2	—	66.4	1255→1280	0.62→0.10

15%程度の酸化は不可避である。Pも0.20%ないし0.25%の滓化は不可避である。

取鍋脱 Cr の場合、滓が重要である。Cr 含有滓は粘性が高く、Cr が多くなるほど、ますます粘くなる。こわくなった滓の排出は困難で、かつ金属損失を招き、また添加圧延スケールが滓の上につつまつて機能を發揮できない。したがってスラッグが反応力があり、除滓できるものでなくてはならない。この取鍋脱 Cr 法にはこの点からの限界があり、[Cr+V] が約 1.2% 以上のものには経済的に適用できない。

こうして、約 0.8% Cr のトーマス銹を約 0.1% Cr に取鍋脱 Cr する作業法が確立し、通常作業に入っている。約 25,000 t の銹鉄が毎月脱 Cr 吹精され、要求された Cr 含有量 0.14% 以下の脱 Cr 銹は混銹炉で他のトーマス銹と配合され、トーマス転炉で製鋼されている。転炉吹精で不利はない。脱 Cr 吹精の鉄損失は酸化 2.0~2.5%、粒化・飛散 0.5~1% は不可避であるが、圧延スケールの還元による鉄分増加がある。Fe 30%~40%、Cr 6~9%、V 1.5~2% を含有する脱 Cr 滓の利用はまだ未解決である。(中沢護人)

### — 製 鋼 —

#### 熔鉄中窒素の溶解度におよぼす添加元素の影響 (I)

(H. Schenck, M. G. Froberg und H. Grof: Arch. Eisenhüttenws., 29 (1958) Nov. pp. 673~676)

MgO るつばを用いて電解鉄 (0.02% C, 0.01% Si, 0.01% Mn, 0.02% P, 0.05% S, 0.01% Cu, 0.05~0.07% O) 約 70 g を 1 at の N<sub>2</sub> ガスの下でタンマン管で溶解した。CO ガスの影響を除くためにセラミックタンマン管を黒鉛発熱体の内部に挿入し、N<sub>2</sub> ガスは O<sub>2</sub> および水分を除去したのち 180~200 l/h の割合で湯面に吹付け平衡到達時間を短縮した。保持時間は 90 mn, 保持温度は 1600(±4°C) で Pt/Pt-Rh-18 熱電対で测温し、N の分析は湿式ケルダール法である。

Fe-N 2 元系溶体における N の溶解度は 1600°C, 1 at の P<sub>N2</sub> で 0.044% となつた。添加元素としては O, S, Co, Ni, Cu, As, Mo, Sn, Sb についてそれぞれの 3 元合金における N の溶解度が測定されている。第 3 元素の添加量は S < 1.2%, Cu < 18%, Sn < 12%, Ni < 16%, Sb < 8%, As < 12%, 0.05% ≤ O ≤ 0.17%, Mo < 18%, Co < 24% である。おのおの場合について N 含有量 (%) と第 3 元素の含有量 (%) の関係が図示されている。

X の活量が一定の場合の 2 元合金の活量係数  $f_x$  と多元系合金の活量係数  $f_x^*$  の比  $Q_x^* = f_x^*/f_x$  を考え、

$Q_x^*$  を各溶質成分の相互作用係数に分解すると次式が与えられている。

$$Q_x^* = Q_x^{(1)} Q_x^{(2)} Q_x^{(3)} \dots$$

ここで  $Q_x^{(j)}$  は Turkdogan によるとは成分  $j$  のみの函数である。

本実験の結果から  $\log Q_N^{(j)}$  と %  $j$  との関係を求めて図示した。Mo および Co については 1550, 1600, 1650°C の 3 種の温度で N の溶解度を測定したが、その温度による変化は実験誤差の範囲内であつた。O は N の溶解度をいちじるしく低下させる。すなわち O は N の活量を増加する。本実験では原料純鉄に 0.05% の O が含有されていたので 0% → zero に外挿して N 含有量を求めると 0.045% となり Kerlie, Taylor and Chipman の値より 0.005% だけ高くなつた。O と N とが相反する挙動を示す理由として Naeser の FeO 被膜説および Karwat の NO ガス生成説を紹介したのち、 $f_N^{(O)}$  が大なることもその原因の一つであると述べている。 $\log Q_N^{(j)} - \% j$  の関係図の原点における曲線の傾斜を相互作用助係数  $e_N^{(j)}$  として計算しさらに従来の文献によつて C, P, Ni, Mn, Si, Cr, V を添加した場合の  $e_N^{(j)}$  を求め、それらの値を表示した。

Fe-N-X 3 元合金における相互作用助係数

$j$	$e_N^{(j)}$	$j$	$e_N^{(j)}$
O	1.00	Co	0.0072
C	0.117	Sn	0.0023
P	0.045	Cu	0.0023
As	0.018	Mo	-0.0043
S	0.013	Mn	-0.0025
Ni	0.095 <sup>1)</sup>	Si	-0.038
Sb	0.0088	Cr	-0.045
Ni	0.0075 <sup>2)</sup>	V	-0.090

1): 本実験結果 2): Langenberg の値

$e_N^{(j)}$  が正の元素は N の活量を増大し、負の元素は N の活量を低下するものである。(盛 利貞)

#### トーマス転炉における Cr の挙動

(P. Goldstein, E. Eickworth: Stahl u. Eisen 1958, pp. 1235~1246)

Goldstein (Claustahl の Bergakademie) と Eickworth が同アカデミーの W. Oelsen 教授の示唆を受け、Hoesch-Westfalenhütte の容量 45 t 底吹き塩基性転炉でおこなつた脱 Cr 試験の報告。さきの同会社の脱 Cr は 0.4~0.8% Cr の熔銹を取鍋で長時間 (約

1 時間) の吹精によつて脱 Cr するものであつたが、この研究は約 1.85% の高 Cr の平炉鉄 (コナクリ 100% 装入のときの鉄後の Cr 含有量) を底吹き空気吹精の通常のトーマス転炉できわめて短時間 (約 6 分) で脱 Cr 予備吹精できる方法を見出そうとしたものである。ひきつづいて含 Cr 鉄をトーマス転炉で完全吹精した場合の Cr の挙動が追及された。

脱 Cr 予備吹精については、吹精時間を 6 分ときめ、つぎの 4 系列にわけて 32 回の試験がおこなわれた。

(1) 6 分間の前半で初期温度 (1200°C~1250°C), から急速に温度上昇させ (1350°C~1400°C), 後半で鉄鉱石、圧延スケールなど) 冷却剤の使用によつて温度を押しさげる (1350°C~1390°C). 熔鉄に Fe-Si を添加して鉄鉄の Si 含有量を高め、後、鉄鉄の Si 含有量を高めるかわりに、直接砂を滓に添加して、これによつて Si の酸化によつて生ずると同じ滓の増量を得た。

(2) 全送風時間 (6 分) を通じて温度を低く保ち、初めから終わりまでゆつくりと温度があがつてゆくようにした (1200°C 前後から 1300°C~1350°C). 滓に珪酸造滓剤として砂を添加。

(3) 温度の急速上昇および後半の温度抑圧については (1) と同じ方法を用いたが、Si 含有量の低い鉄鉄を使用し、かつ砂の添加をおこなわない。

(4) 前半で O<sub>2</sub> を 35% に富化し (1) 以上の急速な温度上昇をはかり (1200°C~1300°C から 1400°C~1450°C へ), 後半で O<sub>2</sub> 富化をやめ冷却剤で温度を下げ (1350°C 前後へ) 脱 Cr する, 砂を添加した。

以上の系列の試験からいくつかの結論が出てきた。

(2) の場合、つまり低温 (1200°C 台) で吹精する場合の脱 Cr 成績が最悪であつた。吹精のはじめに急速に高い温度にもつてゆき、あとの半分で温度を下げることによつて脱 Cr が有利におこなわれた。鉄鉄の物理的・化学的熱がこの急速な温度上昇に十分でないとき、(4) のように O<sub>2</sub> 富化で容易にこれが実現でき、かつ送風時間はさらに短縮される。試験によつて、吹精のはじめから早く十分に高い反応速度を保證する温度にもつていかなければならぬことが示されたのである。すくなくとも 1350°C へ、できるだけ 1400°C へ急速温度上昇させることによつて良好な Cr の滓化が得られる。しかし、それだけでは微熱脱 Cr は実現できず、低い最終 Cr 含有量を得るには、この温度を送風期間の後半で冷却剤によつて押し下げる必要があり、溶解物をより強く冷却するほど最終 Cr 量は低くなる。鉄鉄中の Cr を最小にするためには熔鉄の最終温度は 1350°C を超えてはならない。各系列について例示すれば Table 1 のとおり、

系列 (3) でも脱 Cr はうまくいかなかつた。温度では有利な方法をとつたのに成績が悪かつたのは、鉄鉄の Si が低く、砂の添加がなく、けつきよく造滓剤が不足し、スラッグ量がすくなかつたためである。鉄鉄の Cr が 1.85% のとき、滓量は 100 kg/t 鉄以上でなければならぬ。有利な Cr 滓化率を得るには、SiO<sub>2</sub> が経済的な造滓剤として十分な滓量を得るのに必要である。しかし SiO<sub>2</sub> ができるだけ 25% を超えないようにしなければならぬ。

Table 1

	送風時間 (mn)	C %	Cr %	温度 °C
系列 1	0:00	4.55	1.92	1240
	1:58	4.40	1.31	1355
	3:56	3.55	0.43	1410
	6:00	2.60	0.12	1370
系列 2	0:00	4.75	1.86	1225
	2:03	3.85	1.52	1275
	4:05	3.00	0.77	1330
	5:57	2.40	0.50	1365
系列 3	0:00	4.70	1.39	1310
	1:37	3.75	0.56	1440
	3:05	2.50	0.33	1445
	5:00	1.55	0.14	1315

以上のほか、多くの化学反応にかんする解明の結果、1.85% Cr の鉄鉄をトーマス転炉で予備精錬により脱 Cr し、この鉄鉄から Cr 含有からくる何らの危険もない高価値のリムド軟鋼を製造することが工業的に可能となつた。

Cr を含有する鉄鉄および滓の生み出す殻および皮による困難が連続作業でどの程度障害になるかは、何ともいえない。

つぎに含 Cr トーマス鉄をトーマス転炉で吹精する場合の Cr の挙動が研究された。Cr の酸化は精錬初期に早く、急速温度上昇の予備吹精法のとくと同じ。Cr と Mn はよく似ており、Mn より Cr がいくらか貴である。ともに、ブッセルをおこし、P の燃焼が初まり、滓の Fe が増加するとともに両元素の含有量が下る。つぎに、一例として鋼の Cr が 0.06% を超えてはならぬとすれば、トーマス転炉へ装入する鉄鉄の Cr は 0.15% 以下でなくてはならず、したがつて脱 Cr 予備吹精で目安として Cr を 0.15% 以下におとすことが必要である。(中沢護人)

## 一加 工一

真空鍍金への手引 (M. A. Self and John Scharnberg: Metal Finishing Vol. 56, No. 8, pp. 54~57)

この論文で扱っている真空鍍金とは高真空中でアルミを蒸発させ、この蒸気を目的の物品の上に凝縮させる方法である。この方法は最初にベースコートと呼ばれる樹脂塗料の下塗り、次に鍍金、最後にトップコートをかけることの 3 段階から成るのが普通である。

ベースコートは鍍金される物品の表面によく密着して防錆の効果を与えると同時に表面の平滑性を増し、次の真空鍍金層の効果を一層と強調するものである。この処理の後で物品は真空室に入れられる。この真空室のほぼ中央には、表面に接してアルミの織糸をそなえたタングステン線が装置されている。真空室が 0.5 μHg 以下に減圧された後でタングステン線は電流によつて加熱され、その温度が 1200°F に達するとアルミは熔融、1800°F ではついに蒸発し始め物品表面に凝縮、析出する。

この後で適用されるトップコートはアルミ膜の保護あるいは耐磨耗性を向上させるのが目的で多くは透明ニスで塗装されるが用途によつては着色透明塗料が使用されることもある。

ベースコート、トップコートの塗装法としてはスプレー、静電塗装、流し塗り、浸漬塗りのいずれでもよい。流し塗りは普通の方法と少し異なっている。すなわち物品は吊具にとりつけられて、背面に6in間隔に無数のノズルがとりつけられている塗装装置に入る。そのノズルから吹き出る塗料の粒子は吊具とともに回転している物品に衝突し全面に塗装出来る。その後余分の塗料はその物品を急速に回転することによりふりきられる。浸漬塗りは小さい物品に多く用いられる方法で良好な流れと塗装後の均一性を得るためには粘度を17~19s (#2 Zahn Cup) にする必要があるがこれでは概して膜厚が不足しがちである。ハンドスプレーも広く使用されている方法であるが、これはベースコートの微妙な不規則性もアルミ鍍金した後では目立つので非常に熟練が要求される。また真空中でベースコートからガスが発生することがあるので使用する空気は清浄な、油を含まないものでなければならない。静電スプレー法は最近非常に発達しつつある方法でどんな型の物品に対しても応用でき、均一性にすぐれ、塗りすぎも少ない。特に着色トップコートに適した方法である。

焼つけはガス加熱式あるいは電熱式のオープンを用いるのがよい。赤外線式は透明なベースコートには使用できるがトップコートでは輻射エネルギーの大部分がアルミ膜で反射され、さらに色調、光沢によつて効率が変わるので問題が多い。一般には電熱式、間接ガス加熱式がよからう。

真空鍍金によつてトップコートの色調も外觀上重要な因子である。現在これは着色塗料をトップコートに使用するか、あるいはトップコートをかけた後で染料で着色することによつてなされている。

真空アルミ鍍金はクロム鍍金の代用として使われる。この鍍金の耐久力は(1)前処理の如何(2)ベース、トップコートの塗装の良否(3)ベース、トップコートの塗料の形式の3つに依存する。これらが充分吟味されれば真空アルミ鍍金はピンホールも少なく、しばしばクロム鍍金よりもすぐれた耐蝕性を示し、しかもコストは低く応用の範囲もはるかにひろいのでクロム鍍金にかわつて将来急速にのびる分野であろう。(安藤卓雄)

18-8系不銹鋼のクリープ破断性におよぼす冷間加工の影響 (F. B. Cuff and N. J. Grant: J. Iron and Steel Inst., 186 (1957), 188)

組成を適当に選んでそれぞれオーステナイトの安定性が異なるようにした6種類の単純な18-8系不銹鋼のクリープ破断性におよぼす冷間加工の影響をのべている。鋼の組成は約16% CrでNiが8.7, 9.4, 11.0および14.8% (それぞれ steel 1, 2, 3, 5とする)と変えた場合と17% Cr, 10.6% Ni (steel 4), および22% Cr, 13.9% Ni (steel 6) であり、また(C+N<sub>2</sub>)はいずれの試料も0.042~0.075%の間にある。熔解は40lb誘導炉で行い、25lb鋼塊に铸造した。原料は工業用純

鉄、電解Ni、低Cフェロクロムを用い、最後にCa-Mn-Siで脱酸した。熱間鍛造により1/2"のbarとし1010°C、2時間水冷の溶体化処理を行い、これらにswagingによつて、15%、25%、35%の冷間加工を行い、溶体化試料も加えて、4種類の状態について破断時間1000hまでの引張クリープ破断試験を行い、破断時間、靱性、組織、磁性および常温における二、三の機械的性質をしらべた。溶体化状態ではsteel 1のみにマルテンサイト(Ms温度: 38°C)が認められるが、冷間加工するとsteel 1, 2, 3もマルテンサイトが認められ、加工度とともにその量が増加し、steel 1, 2, 3が不安定なオーステナイトであることを示している。steel 4では35%加工の場合にのみ痕跡程度のマルテンサイトが認められたが、steel 5, 6では完全なオーステナイトであつた。これを593°C, 649°Cでクリープ破断試験を行つたところ、steel 4, 5, 6のごとき安定なオーステナイトは加工度が増すにつれてクリープ抵抗の増大が認められ冷間加工の効果が明瞭である。しかしsteel 1, 2, 3の如き不安定な、試験前にマルテンサイトを含む鋼は必ずしも冷間加工によつてクリープ性が改善されない。この理由として、試験前にマルテンサイトが存在するような鋼はそれ自身Ms点が比較的高く、再結晶温度は低く、かつマルテンサイトは分解して全く歪みのないオーステナイトと炭化物とになるからである。またこの炭化物は短時間においては抗クリープ性改良に寄与するが、長時間になると凝集して、鋼の抗クリープ性を劣化させる。安定なオーステナイトの場合は加工歪を有するオーステナイト粒のみから成り、この歪がクリープ変形抵抗を与えるのであり、649°C 1000h以下では再結晶せずまだ冷間加工の効果を保持している。クリープ中の再結晶は単なる時効の場合よりも早くおこることが明らかとなつた。しかしこのような安定なオーステナイト鋼でも(C+N<sub>2</sub>)量が多いと長時間後に炭化物が凝集して鋼の抗クリープ性を劣化させるので(C+N<sub>2</sub>)量は少ない方がよい。Cr量が多すぎると冷間加工によつてσ相の形成が促進され、クリープ抵抗性は減少するので、Cr量は18%以下なることが必要で、それにバランスするNi量も加えねばならない。Niは高温強度にはあまり寄与しないが安定なオーステナイトをつくる作用がある。冷間加工によつてクリープ性が改良されると同時に靱性は低下し、σ相が形成するとさらに低下し、再結晶をおこした場合は反対に靱性は増加する。常温における降伏点、硬度は一般に加工度が増すと高くなるが、特に不安定なオーステナイト鋼の場合はいちじるしい。

(田口喜代美)

## 一 性 質 一

### 高炭素鋼棒および線材の鉛浴パテティング

R. H. Hertzog: Wire and Wire Products, Oct. (1953) p. 1176

高炭素鋼線の製造において、パテティングは冷間引抜き可能な組織を与え、かつ抗張力を増す意味で重要な過程となつている。高炭素鋼棒は、圧延のままでは炭素含有量0.7%の場合に、130,000psiの抗張力となり、65%まで加工し得るが、この延性範囲内で引抜いて作

つた線は均一でないのみならず、最終製品として十分な性質が得られない。一方、同じものを抗張力が 165,000 psi になるようにパテントイング (鉛浴) すると 90% 以上に加工し得る。また、冷間引抜きにより、抗張力は約 250,000 psi にまでなる。

鉛浴パテントイングで与えたい組織は、フェライトとパーライトであるが、フェライトの量とパーライトの細かさは、炭素量および鉛浴の温度により異なる。鉛浴温度が低くなるに従い抗張力は増加し、975°F でやや定常値になり、さらに増加する。これは上部ベイナイトの生成により説明し得る。

鉛浴における基本的なパテントイング法としてつぎの2つがあげられる。

(1) 欲する抗張力を得るために、鉛浴温度を変えて調節する。

(2) 鉛浴を一定温度に保ち、異つた抗張力のものである。ここでは、John A. Roebling's Sons Corporation において前者の方法で実施した結果を報告している。

(i) 0.9% C の鋼材を 975°F ~ 1100°F の間で 25°F おきに鉛浴処理を行つたところが、伸びおよび断面縮率は 1025°F の鉛浴温度の時に最大となり、この範囲では組織は均一であつた。

(ii) 1025°F の鉛浴において各種炭素量の鋼棒を大量に処理すると、炭素量の増加にしたがつて平均抗張力は増し、ある関係をもつように考えられるが、同一炭素量のものについてみると、その抗張力は非常にバラツキ

ている。これは、さらに線材にする時に、同一抗張力のもを集めて行えばある程度、その影響は避け得るが、むずかしく高価なものになる。

(iii) 上記で得た炭素量—平均抗張力の関係をもとにして、鉛浴の温度を変えて行えば、鉛浴温度の保持は 150°F の範囲内のできるの、割合に一定抗張力のもを大量に処理できる。

(iv) 実際的には、鋼材の大きさが問題となつてくる。例えば、0.7% C の鋼は、この工場において

11/32", 5/16", 9/32" の大きさのもの……

975°F ~ 1050°F

1/4", 7/32, 3/16" の大きさのもの……

1000°F ~ 1075°F

0.041" 以下の小さい線材 …… 1075°F ~ 1140°F

で行つて良い結果を得ている。

以上の如く問題は如何に抗張力を一定に保つかにあるのであるが、鉛浴温度を適当に調節することは、次の点からみて標準方式として採用し得る。

(i) 同一炭素量の棒鋼および線についていえば C 以外の元素および大きさの変動を無視すれば、一定強度を得るためにこの方法は好適である。

(ii) パテントイング後の組織は実際に一様となる。

(iii) 鉛浴温度の変動は、割合に少ない。

(iv) 線引き後の強度の上昇も、炭素量が同一であればその割合もほぼ同じになる。

(v) 最終製品の性質の変動が少ない。(内山 郁)

(486 ページよりつづく)

キルド鋼塊偏析部の熱間変形能について。西尾好光、他…293~299

川崎製鉄所中形工場鋼塊加熱炉の改造効果について。武内房則、他…300~309

鋼管の渦流探傷法。赤沢雄二…310~315

ステンレス鋼板溶接接手の疲労試験について。中里治雄…316~323

日立評論 41 (1959) No. 2

熱間工具用 W-Cr-Ni(5-2-1)系鋼におよぼす Cr の影響。小柴定雄、他…308~311

ベアリングエンジニア 7 (1958) No. 2

電子顕微鏡による軸受鋼焼戻組織の観察。室 博…962~967

耐火材料 No. 77-78 (合併号) (1958)

キュポラ用耐火物について。竹内清和…13~18.

— No. 79-80 (1958)

平炉天井用箱型構造について。小刀典司…20~25

新三菱重工技報 1 (1959) No. 1

鑄鉄の組織評価の一考察。矢野 勝、他…84~90

金属物理 5 (1959) No. 1

疲労クラックの生長と軟化現象。永井竜太郎…29~30  
αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 焼結体における析出。野中甲蔵…31~