

抄

録

—製 鉄—

自溶性焼結鉄の使用 (J. S. McMahan, Blast Furnace and Steel Plant, Vol. 47, No. 1 (1959) 51~54)

The Steel Company of Canada, Limited で自溶性焼結鉄についての実験の第一段階を終了しその実験結果を取まとめたものである。実験は焼結工場の能力と丁度一致しており、かつ炉齡の半ばであつたことからB溶鉄炉のみで行なつた。この炉は炉床直徑が 18 ft, bosh 直徑が 22 ft, 高さ約 70 ft である。実験はいくつかの期間に分けて行なつたが、1~5 の期間には溶剤としてはドロマイト粉のみを使用、6~8 の期間にはドロマイトとカルサイト粉の両方を使用し、かつ装入物としてはすべて焼結鉄を使用するようにした。1958年3月以降はすべて自溶性焼結鉄のみで操業している。

鉄石成分の変動などはさげられぬものであるからこれによる影響をさけるため、溶剤の過剰気味のもの、不足気味のものを作り、両者の配合比を変えて成分の変動による影響を除いた。100% 焼結鉄を使用して出鉄量は 43% 増大し、一方コークス比はかなり減少した。

鉄石装入の場合は棚吊りが起るので熱風温度はあまり上げられないが、焼結鉄の時には温度を上げて良くコークス比は低下する。同時に溶鉄炉に装入する溶剤は減少し、そのため炉頂ガス温度は高くなる。

実験中特に末期における装入量の増大は送風量の減少と合わせて興味ある事実である。そのため出鉄量も増大するにいたつた。装入物の降下の早いことは、(1) 気相中の CO₂ の量が少ない。(2) 直接還元、間接還元のバランス。(3) 装入物中の鉄分の増大により反応速度が向上したことなどによるものであろう。

コークス消費速度は増大したが、供給される酸素の総量(鉄石中その他をすべて含む、1分間あたり)は増大しているので、これによつて説明可能であらう。このコークス消費速度の増大および装入物中の鉄の割合の増大

の点から生産量の増大は説明可能である。焼結鉄中には 1 ft³ あたり 27.4% 多く鉄を含有しており、さらに反応速度が増大しているで、この両者を掛け合わせれば生産量は 34.5% の向上を示すことになる。(河合重徳)

—製 鋼—

中炭素酸性平炉鋼中の酸化物非金属介在物の抽出とその検討 (N. A. Horgard; Jernkontorets Annaler, Vol. 142, Nr. 10, (1958) 589~612)

酸性平炉で中炭素鋼の溶製に際して、Al 添加を行つたもの(A試料)と、添加しないもの(O試料)を作つた。その化学組成は、0.68% C, 0.17% Si, 0.60% Mn, 0.019% P, 0.010% S であり、出鋼温度 1610°C, Al 添加量は 80 g/t, A試料の [O] は真空溶融法によると 0.0044~0.0050%, [Al] は 0.0049%, O試料の [O] は 0.0037%, [Al] は 0.001% である。各試料とも 80 mm および 22 mm 角, 11 mm φ に圧延して試験に供した。

介在物の抽出は Klinger-Koch 法により、電解液は 50 g のクエン酸ナトリウムと 20 g の塩化ナトリウムを 1 l の水に溶かして用い、電流密度 0.020 A/cm², 試料溶解量 7~10 g, 塩素処理温度 250~400°C, 処理時間 1~1.5 h, 昇華温度は 900~1000°C であつて、酸化物介在物の収量は 0.1~1.0 mg である。抽出介在物は光学顕微鏡、分光分析、X線回折法によつて検討しているが、各試料の介在物組成を表示すると Table I および II であるが、これを一まとめに示すと、両試料ともガラス状あるいは結晶状の SiO₂ 単体は共通にあるが、A試料にとくに多いものは Al₂O₃, 3Al₂O₃·2SiO₂, FeO·Al₂O₃ である。これら介在物のほとんどすべては内生的(endogenous)なもので、大きさは大部分 5 μ 以下である。そして、圧延によつて変形をうけていないのは興味がある。また、Al は鑄型に投入すると、凝固前に均一に分布することはむづかしいという。(中村信夫)

Table I, II O材料およびA材料の酸素分析

| 試料 | 試料寸法 | 分 析 | | | | 本鋼中の [O] % | |
|----|---------|--------------------|----------------------------------|-------|-------|---------------------------|------------------------|
| | | % SiO ₂ | % Al ₂ O ₃ | % FeO | % MnO | 介在物よりの計算値 | 真空溶融法による値 |
| O | インゴット | 74 | 14 | 6 | 5 | 3 × 10 ⁻³ | 3.7 × 10 ⁻³ |
| | 80 mm φ | (70~79) | (11~17) | (4~8) | (3~8) | 3 × 10 ⁻³ | |
| | 22 mm φ | 75 | 8 | 9 | 5 | 3 × 10 ⁻³ | |
| | 11 mm φ | 78 | 6 | 8 | 5 | 3 × 10 ⁻³ | |
| | | 79 | 4 | 8 | 6 | 3, (1) × 10 ⁻³ | |
| A | インゴット | 20 | 75 | 4 | 2 | 4 × 10 ⁻³ | 5.0 × 10 ⁻³ |
| | 80 mm φ | (16~22) | (70~78) | (3~6) | (1~2) | 4 × 10 ⁻³ | |
| | 22 mm φ | 19 | 72 | 5 | 2 | 4 × 10 ⁻³ | |
| | 11 mm φ | 19 | 77 | 2 | 1 | 4 × 10 ⁻³ | |
| | | 21 | 73 | 3 | 1 | 4, (3) × 10 ⁻³ | |

註: () 内は最大, 最小値を示す。

真空熔解法における純鉄の脱硫と脱酸について

(W. Jäniche und H. Beck: Arch. Eisenhüttenws., 29 (1958) Okt. s. 631~642)

真空熔解で純鉄あるいは合金を製造するには従来の文献によるとCによる還元が最良であるが、脱Sについては適当な方法がまだ知られていないので、この2項目について研究した。40KW, 4KC, 250Vの電動発電機、500 l/sの排気速度を有する真空ポンプを附属した10kg容量の真空炉を用いた。つばは電融MgOである。

原料純鉄を真空中で熔解し、硫化物を蒸発させて脱Sする実験を行なった。まず文献によつて硫化物の生成自由エネルギー、融点、沸点、生成熱、蒸気圧などを調べ図または表に示した。つぎに電解鉄を真空中で熔解し長時間保持すると、1hで5%、2.5hで45%の脱Sが認められたが、いずれにしても処理後のS量は0.01%以上でかなり大である。そこで主として揮発性硫化物を作る17種類の元素を添加して真空脱S実験を行なった。Co, Ni (約0.3%)の添加は効果がない。Cu (0.5, 2.7%)を添加すると1h以内で60~77%脱SするがCuが少量残留する。Zn (0.26%), As (1%)を添加するとそれぞれ47, 69%の脱Sが見られるがAsは約1/3が残留し、Znは全部蒸発した。Cd (0.7%), Sn (0.06~2%), Sb (0.08~1.74%)を添加すると脱Sにはなほ有効であるが、浴中に添加元素が少量残留することがある。Pb, Mnは効果がないが、Bi (0.42%)は脱S率60%でかつ浴中に残留しない。Si (0.4%)では91%脱Sし、しかもほとんど浴中に残留せず有効である。

Al, Ceによる脱Sは再現性がなく脱S率も低い。Snによる脱Sをさらに39熔解行なった結果、その1/3はS, Snともに0.01%以下の純鉄が得られた。真空タンク内壁に附着した蒸着物を分析し、その成分が主としてFeと添加元素とからなり、このほかSや多少のMgあるいはMgSが存在することが判明した。要するに脱Sは硫化物の生成自由エネルギーがたとえFeSのそれより小であつても脱S可能で、硫化物あるいは添加元素の蒸発速度が重要であると述べている。

Cによる脱酸には、まず原料鉄の清浄度を顕微鏡で測定しO含有量を推定してC添加量を決定した。C脱酸実験の結果[C]×[O]の値はPcoに対応する平衡値より大である。とくに低圧の場合はこの傾向がいちじるしい。脱酸には4% C-Fe合金を用いた。熔解例を図示し詳細な解説がなされている。この方法によつて0.003~5% C, 0.003~6% Oの純鉄が得られた。高炭素原料純鉄を酸化鉄で脱炭する純鉄製造方法は困難であつた。なおCを添加し過ぎた場合に、空気を少量導入して脱炭する操作も説明されている。(盛利貞)

平炉法(シーメンス・マルチン法)の100年

(Franz Bartu: Stahl. u. Eisen 1958 pp. 713~733)

蓄熱室法の最初の工業的成功は、フリードリヒにより1857年ウィーンのLiesing工場、水ガラス製造炉として得られた。ルツボ鋼製造炉としては1858年Mayrmeln hot (Böhler) 工場で操業炉として成功した。1850年代には、反射炉の炉床で熔鋼を製造する試みは成

功できないと考えられていた。1862年、英のC. Attwood、ついで仏のMontluçonでLe Chatelierが蓄熱式平炉で平炉鋼を屑鉄と銑鉄から製造しようとしたが、耐火煉瓦がもたず、失敗した。ウィルヘルムは銑石、銑鉄法(ウハチウス法)を蓄熱室平炉でやろうとしたが失敗。1864年、W. シーメンスの設計にもとずき仏のSireuilのE. マルチンが平炉での熔鋼の工業的製造に初めて成功。マルチンの炉は1t(後に2t)で、炉床の長さ1.2m巾1.6m、面積1.92m²であつた。約10年後の1868年米ウエルマンの炉は5t 3.0×2.2=6.6m²となつた。その後、炉容は種々の問題を克服しつつ大きくなり、1893年にはH. Campbellが500t炉の可能性を示唆した。現在では600t平炉も出現している。

1879年トーマスの基塩性耐火材の発明によつて、酸性炉から塩基性炉への移行がはじまつた。ペテルブルグのアレキサンドロフスキー工場で仏人冶金家がタードロマイトで炉床と炉壁をつくつて塩基性作業に成功し、これが詳細に発表されて、塩基性法の普及に大きく寄与した。マグネシア炉床につき、年代の終り、シュタイエルマルクのVeitschで優秀なマグネサイト炉床が発見され、ヨーロッパの平炉法の発展の重要な前提となつた。マグネサイト炉床を最初に使用した工場は1881年Huta Bankowaであつた。

ドイツ最初の塩基性平炉はヘルデのフェニックス工場。アメリカでは1886年Otis-Works、ここはシュタイエルマルクのマグネサイトで。しかし、独と埃で塩基性法が酸性法に完全にとつてかわつてしまつた。1892年米では40~50t平炉81基のうち塩基性炉はたつた3基であつた。英でもロイドと海軍省が造船板への塩基性鋼の使用を拒否していたので、塩基性平炉の普及は緩慢であつた。1880年代に今日普通おこなわれている築炉法が発展した。

熔解室のプロウシル。マルチンの炉では天井と湯面距離は260mmで、湯面に天井を近付けることで、フレームを装入物に押しつけ、熱伝導を良くしようとした。F. シーメンスが1885年フレームの自由展開方式を発表し、フレームをできるだけ装入物と炉壁に接触せず自由に展開できるように熔解室をとおすのがよいとし、決定的な改良の道を拓いた。天井は高くなり、炉の真中で天井を下に突出することがやめられた。上下に重なるガス道(下)と空気道(上)によりガスと空気がほぼ水平に熔解室に入るようになった。

鋼滓室、蓄熱室、切替装置の変遷。

燃料。マルチンの炉もその後の平炉もすべてずつと発生炉ガスによつた。高炉ガスとコークスガスの混合ガスを最初に使用したのは1909年、ルールのみュールハイムのフリードリヒ・ウィルヘルムHütteの15t平炉であつた。混合ガスは両大戦間、大製鉄所で一般に使用されるにいたつたが、その後コークス炉ガスを冷ガスのままで使用するほうが好まれるようになった。コークス炉ガスの平炉への使用の最初の提案者は1877年のOsanの特許である。いくつかの試験的試みの後1909年CockerillのSeraingの7t平炉で1913年Westfalahütteの30t平炉で、蓄熱室をとおさない冷コ

ークス炉ガスだけの作業に移った。独では現在この方法が好まれている。米では重油焚きが発展した。1890年工業炉で使用、20世紀のはじめ、天然ガスの採掘の後退につれて急速に平炉燃料の王座を占めるにいたった。ロシアでも重油焚き平炉の比重がつねに大きかった。欧州では第2次大戦後までなかったが、1945年以後大規模に重油焚きが発展した。ガス蓄熱室とガス道はこれらの炉では不用になった。

炉の冷却。廃熱の利用。傾注式平炉。装入装置。合併法。

酸素の使用。蓄熱室がやられるので、 O_2 を吹込む間廃ガスは蓄熱室をとおさず、直接煙突へ抜く方法が考案された。 O_2 の添加の増加とともに蓄熱室はますます意味を失つてゆく。

理論の寄与。技術の発展には理論が重要な役割を演ずる。F. シーメンスがフレームの自由展開の方式で熱の輻射と対流の検討をしたことは、その後の進歩に大きく寄与した。ところで、1tの鋼をつくるのに1tの発生炉ガス、約1.8tの空気、約2.8tの廃ガスが炉で運動をするわけだが、このガス体の流体力学について最近まであまり研究されなかつたのは奇妙なことである。

今日平炉法の改良として提案されている多くの構造様式はすでに前世紀に着想されたものである。故に、古い文献の研究は、平炉法の発展のために闘つている製鉄人のために、きわめて有意義である。(中沢護人)

Edsken におけるベッセマー法の工業的生産の成功

(Per Carlberg: Journal of the I. & S. Institute, 1958, July pp. 201~204)

1856年のベッセマーの発明が偉大な歴史的な事件であったとすれば、1858年のスウェーデンの Edsken 工場での最初のベッセマー法の工業的生産の成功も記念すべき事件であった。ベッセマー法のスウェーデン特許は1856年7月に官報で発表された。スウェーデンへのこの方法の導入はまずロンドンの Hoare, Buxton and Co. の手で最初の試験がおこなわれ、ついで Daniel Elfstrand and Co. of Gefle によつて成功した。このあとの会社の鍛造工場が Högbo にあり、その付属の高炉工場が Edsken にあつた。会社の経営者 G. F. Göranson は1857年5月ロンドンに行き、特許実施権を買い、設備をマンチエスターの Galloway 商会から買った。転炉2基、ボイラー、送風機が Edsken につき、試験を開始したのは1857年11月3日であつた。転炉は水平軸円筒型で傾注でき、内径2.5ft、長さ4ft、イギリスの耐火煉瓦で内張り。1回装入量23cwt.であつた。作業開始して1カ月もたない12月1日に会社が破産した。しかし、Edsken と Högbo の事業だけは続行してよいことになつた。Göranson は Jern kontoret (鉄鋼連盟) に援助を訴えた。1858年1月5日、同連盟の幹部 C. O. Troillius と技術幹部 P. D. Malquist が Edsken と Högbo に派遣され、転炉作業とインゴットの鍛造の現場に立会い、有利な報告をし、援助金が与えられることになつた。すぐれた冶金家の Andreas Grill と助手が実験指導者に任命された。Troillius たちは、ただちに赤熱脆性をあたえる鉱石を高炉で使用してはならぬこと、羽口が消耗してひろがり、送風量が多くなつたとき

に、熔鋼の流れがよいことなどを把握した。水平軸円筒型回転炉を放棄し、Forsbacka 製鋼工場で作つた固定式転炉が建設され、スウェーデン耐火煉瓦で内張りし、1858年3月4日、第2次操業を開始した。(その間休止期間1カ月)。銑鉄は木炭銑。Mn がきわめてすくなかつた。Mn の多いダネモラの鉱石を使用したとき成績がよく、一般に Mn を含有する鉱石の場合、転炉吹精がうまくいくことが掴まれるにいたつた。化学分析の装置がなく、破面とフレームで判断していた。最初羽口は2列に設けられていた。うまくなかつた。上段羽口をとり去り、風量を多くして7月15日作業したときに、初めて完全に満足のいく好成績が得られ、これより試験的生産を脱して順調な工業的生産に入ることができた。インゴット製造作業も炉から直接でなく、取鍋に湯をうつし鑄型へ注入するようになった。ベッセマー法の正規な工業的生産は1858年7月18日に初まるという通説は正しいものである。

Edsken の作業へのベッセマーの寄与の程度は不明である。C. J. Lefler がベッセマーの派遣した専門家として作業に関与したが、1858年春以来、Göranson は彼を信用しなくなつた。1858年6月21日付でベッセマーは Lefler 経由で Göranson に手紙を書き、羽口の上の列を塞ぐことなど正しい建設的提案をしているが7月の試験の転回の飛躍はベッセマーの助言によるものでなく、Göranson や Grill たちスウェーデン人の独自の努力によるものである。逆にベッセマーがスウェーデンの成功で深い影響をうけた。インゴットがイギリスにおくられ10月2日、ベッセマーとゲランソン立会いのもとで Wostonholm 父子商会によつて剃刀が製造され好成果をおさめ、10月8日には、ベッセマーのシエフィールド会社は Edsken から100tの銑鉄を買つた。彼はこれによつてベッセマー法では、銑鉄にどんな質が要求されるかについて、経験があたえられたのである。

Edsken の作業は休みなくつづき、1859年には Falum の Eggerz によつて P と C の簡単な新分析法が考案された。1866年 Sandvik Steelworks が作業を開始したとき、工場閉鎖となつた。Edsken 工場跡はベッセマーの発明の健全な工業化を実現し、鋼の時代を開始した工場の遺跡として大事に保存されなければならない。(中沢護人)

熔融鉄—窒素平衡におよぼす第三元素の影響 (1)

(H. Schenck, M. G. Froberg und H. Graf. Archiv für das Eisenhüttenwesen, Nov. (1958) s. 673~676)

Jurish を始め鉄および窒素を含む三元系について多くの研究がなされたが、本実験では Sb (~8%), As (~11%), Co (~23%), Cu (~18%), Mo (~18%), Ni (~15%), O (~0.17%), S (~1.2%), Sn (~12%) の各元素の熔融純鉄への窒素の溶解度におよぼす影響を $P_{N_2} = 1$ 気圧の下で調べた。約70gの純電解鉄を純窒素雰囲気の下でセラミック管で CO 雰囲気から隔離したマグネシアルツボ中でタンマン炉で溶解した。測定温度(1600°C, Co, Mo については1550°, 1600°, 1650°C)に達した後合金し45mm間窒素と平衡を保つた。約15gの試料を石英管で吸上げ水中に急冷した。

窒素含有量は Kjeldahl 法により分析した。各試料は一般に約 0.05% [O] を含有していた。

1600°C, $P_{N_2} = 1$ 気圧での純鉄への窒素の溶解度は 0.044% で斎藤および笠松の値とはほぼ一致した。各元素について窒素の溶解度と合金量の関係を図示してある。Ni 添加の場合 Kashyap と Parlee の測定値の方が本実験の値より 0.003% [N] だけ (本実験の合金量の範囲内で) 溶解度が大である。Mo を除き、各実験添加元素はすべて熔融純鉄への窒素の溶解度を低下し、その活量を増加する。酸素の影響が最もいちじるしい。酸素含有量零への窒素溶解度の外挿値は 0.45% [N] を示し、Taylor と Chipman の結果を外挿した 0.05% [N] より小さい。

Wagner と Chipman によれば窒素の活量におよぼす第三元素の効果は“効果係数” Q_N^* で表される。

$$Q_N^* = f_N^*/f_N$$

f_N^* : 多元溶液中の窒素の活量係数

f_N : Fe-N 基本二元溶液中の窒素の活量係数

本実験では $P_{N_2} = 1$ 気圧に保たれ窒素の活量がひとしい場合で

$$Q_N^* [N]/[N]^*$$

が成立する。

各元素について $\log Q_N^*$ と合金量の関係を図示してある。この図の曲線の勾配から、各元素 (i) の効果パラメーター $e_N^{(i)}$ ($= \partial \log f_N^* / \partial \text{wt}\% [i]$) を求めた。この値とこれ迄の文献から得た値をつぎの表に示す。

| 添加元素 (i) | 効果パラメーター $e_N^{(i)}$ ($i = \text{wt}\%$) | 添加元素 i | 効果パラメーター $e_N^{(i)}$ ($i = \text{wt}\%$) |
|-----------------|---|-------------|---|
| O | 1.00 | Co | 0.0072 |
| C | 0.117 | Sn | 0.0023 |
| P | 0.045 | Cu | 0.0023 |
| As | 0.018 | Mo | -0.0023 |
| S | 0.013 | Mn | -0.025 |
| Ni | 0.0095 ¹⁾ | Si | -0.038 |
| Sb | 0.0088 | Cr | -0.045 |
| Ni | 0.0075 ²⁾ | V | -0.090 |

1) 本実験 2) F. C. Langenberg

効果パラメーターの値が (+) の元素の添加は、窒素の溶解度を減じ (-) は増加させる。(小野清雄)

工業用ガス中の微量硫黄の定量

(E. Abel und H. Barth, Archiv für das Eisenhüttenwesen. Nov. (1958) s. 683~684)

工業用ガス中の硫黄の定量法は Doldi などによつて研究されたが、重量法は多くの欠点を有する。ガス分析法は、有効であるが微量ガス量の決定は難しい。

H. Stratmann は大気中の微量 SO_2 を分析した。その方法は SO_2 をシリカゲルに吸着させ、水素で H_2S に還元し Molybdänblau-Komplex となし $10^{-6}\text{g SO}_2/\text{l}$ 以下の微量 SO_2 を定量した。この方法は SO_2 , H_2S , 遊離 S は分離できない。この点を工業ガス中の全硫黄の分析に利用した。

吸着管として $12\text{mm}\phi \times 300\text{mm}$ の両端磨合せの石英管を用い反応管は変圧器を通して加熱される白金スパイラルの封入された中細め部分を中央に有する U 字石英管からなり一端は吸着管、他端は毛細管に連る。毛細管は 50 ml の定量フラスコ中に一端を開放している。吸着剤としては、濃硝酸で純化処理した 2~6 mm 大のシリカゲルを使用した。水素はキップの装置を使用して亜鉛と塩酸から作り、ピロガロールで純化乾燥し使用した。

測定はガス一定量 (50~1000 ml) を乾燥冷却した吸着管に送り込み、これに水素を導入した。水素充満後、白金スパイラルを約 760°C, 吸着管を約 400°C に加熱し発生した H_2S を定量フラスコ中の酢酸亜鉛水溶液 20 ml に導いた。約 20mn 後全硫黄は ZnS の形になる。Dimethyl-P-Phenylendiamin 液 7.5 ml と Fe^{III} -ammoniumsulfat 液 2 ml を添加し Methylenblau を庄せしめ 15mn 後メチルアルコールを添加し、色素を安定した後 50 ml に稀釈し比色計にかけて定量した。本法は、 CO_2 , CO , H_2 , および N_2 ガスに正確に定量した SO_2 を混合して調べた結果 10^{-6}g ほどの微量硫黄を定量するに有効であることがわかった。

また本法は、木炭、コークス、鋼中の微量硫黄の決定に利用できる。(小野清雄)