

抄 録

—製 鉄—

電気炉還元による製鋼および製鉄

—Electric Direct-Reduction Process Producess Produces Steel or Pig Iron—

(Albert de Sy., "Journal of Metals" April vol. 11 (1959) No. 4, pp. 265~269).

本法は、双室の低周波誘導電気炉を用いる。炉は水冷式一次線輪を有し、装入物自身が二次線輪の役目をするもので、二つの炉室は炉底に設けたアーチ型通路で連絡されている。(抄録者註—従来のアジャックスワイヤット低周波電気炉の一次線輪を堅型とし、それを壁として炉室を二つに分けたものと考えれば良い。)著者の実験に使用したものは、一次電圧調整により入力電氣量を9段階とし、最大 135kW までのものである。二つの炉室をそれぞれ1号炉室、2号炉室とすると、1号炉室では熔湯表面を過剰の炭素で被覆し、また部分的にはプランジャーで炭素を熔湯中に押し込むなどして強還元性雰囲気とする。この場合、炭素だけでなく、炭素と石灰粉との混合物を用いても良い。操業は 2700~2800°F (1482~1538°C) が最適条件である。2号炉室では、予熱もしくは予備還元した鉄鉱石を熔湯中に添加する。もちろん熔湯は1号炉室から2号炉室へと自動的な攪拌作用で回流する。製鋼にあたって、最初の熔湯炭素量は4%程度が最適で、鉄鉱石添加による炭素低下量は約4%/hで平炉の場合の約10倍の速さである。出湯に際しては、全熔湯量の25~30%を炉に残して置き、つぎの操作に備えるものである。以上のような条件で著者は1958年3月、初めて実験をおこない、69%鉄鉱石と還元剤に木炭を用いて4%Cの銑鉄と0.8~0.9%Cの工具鋼を試作した。炉の裏張りについて、2号炉室はとくに酸性滓にさらされるため、側壁はマグネサイト煉瓦を、炉床はマグネサイトの搗き固めが良い。原料鉄鉱石の純度は、この場合67~68%が最低限と思う。また還元剤として、木炭や黒鉛が望ましいが高価であるから工業的には高炭素の無煙炭が良い。ところで原料鉄鉱石の純度などによつては熔銑中の硫黄量は比較的高くなり、燐については還元作業中脱燐をおこなうことが不可能である。そこで二重熔解方式などで脱硫、脱燐をおこなう必要がある。鉄石の予熱、予備還元には回転式トンネル炉を電気炉と連動使用するのが良い。

以上のようなことを冶金学的考察も加えて述べ、最後に著者の意図として——この方法は、現在の熔銑炉生産との競走を目論むものではない。実際には、鉱山で鋼塊をつくるのが可能となり、また工業国で、高純度鉄鉱石の産出を有しながらコークス事情の悪い地域にて利用したならば良いであろう。しかし、もつとも期待し得るものは工業的未開発国における利用である。——と結語している。(飯島史郎)

ドロマイト、FeO スラッグと熔鉄間の平衡

(W. A. Fischer, H. Spitzer; Arch Eisenhütten-

wes 29 (1958) 611~617)

近年にいたり FeO を含むスラッグの下における熔鉄の酸素溶解度はかなり正確に求められるようになったが、本研究はとくにドロマイト坩堝で 1530~1700°C で FeO-スラッグと熔鉄との平衡を求めた。

実験方法: 25kW の中周波炉を用い、坩堝は人工ドロマイト (MgO 35%, SiO₂ 1.86%, Al₂O₃ 0.66%, Fe 0.78% 残り CaO) を使用した。熔解原料は瑞典鉄を真空熔解したもので、Si 0.001, Al 0.003, Mn 0.0015, P 0.005, S 0.011, C 0.001% であつた。本研究ではこれを1.5kg あて使用し、温度測定には Pt-PtRh 熱電対を Silimanit 管で保護して用いたが、スラッグで侵されるのみならず、スラッグに SiO₂ および Al₂O₃ が不純物として入るので一部光高温計によつた。スラッグは熔解後 Fe₂O₃ あるいは CaO-Fe₂O₃ 混合物として添加する。20~30分間温度が一定となつた時 Rotosil 管で熔鉄試料を吸上げ水冷、スラッグは鉄棒で採取する。

実験結果: ドロマイト坩堝で熔鉄の酸素溶解度は 1530→1670°C で 0.11→0.15% に増大する。これは CaO 飽和の FeO スラッグ下における値より高く、FeO のみのスラッグ下のそれより低い。スラッグ中の不純物の影響は全然認められなかつた。結果は次式で示される。

$$\log[\%O] = -\frac{3333}{T} + 0.883$$

またスラッグ中の FeO の活量を

$$(a_{FeO}) = \frac{[\%O]_{測定せんとするスラッグ下}}{[\%O]_{純 FeO スラッグ下}}$$

で表わせば、本実験データからかかるスラッグ中の FeO 活量は Raoult's Law からやや negative deviation を示すことになる。

熔鉄スラッグ間の S の分配を $\eta_s = (\%S)/[\%S]$ で表わすと本実験範囲では温度には無関係に $\eta_s = 7.8 \pm 1$ で文献にみられる数値と比較すると MgO と平衡する。FeO 下における値より大きく、CaO と平衡する FeO スラッグ下のそれより小さい。(井上道雄)

—製 鋼—

真空熔解の現況について

(C. T. Evans: Electric F'ice Steel Proceedings, A.I.M.E. Vol. 15 (1957) 93~132)

本稿には米国における真空熔解の現況が総括的に報告されている。1958年には、米国に真空脱ガス装置6台、真空誘導熔解炉75台、真空アーク熔解炉が44台建設された。最大の容量は真空脱ガス装置では400,000lbs、真空誘導熔解炉では5,000lbs、真空アーク熔解炉では18,000lbs(φ30" 消耗電極)である。また、Fe基、Ni基、Co基合金を各種熔解法で熔製した場合の優劣を論じている。たとえば、真空脱ガス法の利点としては、設備費と操業費が安く、大きさの制限がなく、欠点としては合金添加が不可能、O₂ と N₂ があまり除去されない、鋼塊の形状の問題および原料の品質の問題などがある。

つぎに、真空誘導溶解炉の利点としては、スラグ・空気による汚染がなく、ガス含有量がいちじるしく減少し、Mn と Si の脱酸剤を必要とせず、溶解時に充分制御ができる。また、この方法の欠点としては、操業費が高く溶解量に制限があり、耐火物による汚染があり、鋼塊の形状の問題および原料の制限の問題がある。またその上に設備がかなり高価である。第3番目として、真空アーク溶解炉の利点としては鋼塊の組織が改良できるし、スラグ・空気・耐火物による汚染もなく、かなり脱ガスも可能である。しかし欠点としては、操業費は真空脱ガス法と真空誘導溶解法との中間で、溶解条件に制限があり、消耗電極に使用する材質により性質が影響され、設備費もかなり高価である。

つぎに各種溶解法による単位時間当りの溶解量の比較を次表のように報告している。

各種溶解法	単位時間当りの溶解量 (t/h)	炉の大きさと鋼塊の大きさ
大気溶解	酸性平炉	145 t — 炉
	塩基性平炉	145 t — 炉
	塩基性電気炉	25 t — 炉
	高周波電気炉	1 t — 炉
真空溶解	真空脱ガス法	(100 t 鋼塊の鑄込速度)
	真空誘導溶解炉	1 t 炉
	真空アーク溶解炉	20" 直径の消耗電極

以上の外に本稿には真空溶解によるガス含有量におよぼす影響および機械的性質におよぼす影響について記述されてある。(上野 学)

連続鑄造した低炭素鋼の凝固特性

(M. Tenenbaum, C. F. Schrader, and L. Mair J.I.S.I. Vol. 191 (1959) No.1 p. 20~33)

1956年 Inland Steel Co. で炭素鋼の連続鑄造を開始して以来連続鑄造の種々なる条件について研究をおこなつて来た。本報では、リムド鋼 (C 0.08~0.09%, Mn 0.41~0.25%, S 0.022~0.041%, P 0.008~0.012%) 8種、セシキルド鋼 (C 0.08~0.05%, Mn 0.37~0.31%, S 0.030~0.039%, P 0.011~0.012% Si 0.07~0.05%, V 0.1~0.034) キルド鋼 (C 0.07~0.06%, Mn 0.43~0.27%, S 0.029~0.038%, P 0.012~0.012%, Si 0.01~1.70, Al 0.033~%) の連続鑄造組織について報告している。

実験は Inland Steel Co. の設備によつておこなつた。1チャージの溶解量は6~30tで取鍋または取鍋と鑄型中で脱酸処理した。鋼片鑄型断面は24in×6½inと21in×5½inでありおのおの鑄型長さは20inである。本実験に用いた鑄片の低下速度では、凝固は完全におこなわれ、たんなら支障はなかつた。

組織に関するセミキルド鋼は通常鑄造時にみられる気泡は見出しえずキルド鋼とまったく同様の組織を示した。すなわち連続鑄造組織には脱酸鋼とリムド鋼の差が存在するのみである。

脱酸鋼は非常に単純な組織でありその特徴は表面から断面の中心に達する柱状晶である。柱状晶の様子は連続鑄造の熱の流れの方向を明確に表わしている。また脱酸鋼の場合マクロ偏析はほとんど認められない。

リムド鋼の凝固模様は複雑である。それは普通の鑄造

と同様にガス反応が生ずるゆえである。このガスは脱酸度を変化することによつて防ぐことができる。すなわち Al の添加を 0.55 lb/t から 0.35 lb/t に低下するとリム層は0から2½inの厚さに増大する。しかしこの処理は鋼片の低下速度が大であると非常に困難となりその限界速度は35in/mnである。リムド鋼片は中心部にC, Sの偏析がいちじるしい。リムド鋼はかなりの気泡がみられるが負の偏析の外層部にはトンネル状気泡正の偏析の中心部はまるい気泡の輪に囲まれているのが特徴である。(小野清雄)

— 性 質 —

Ni-Cr 基および Co-Ni-Cr 基耐熱材料における再結晶 (W. Jellinghaus u. W. Wink, Archiv für das Eisenhüttenw., 29 (1958), 559)

一般にその材料の再結晶温度以下でクリープ試験をお

こなう場合、あらかじめその材料に冷間加工を施しておくこととクリープ速度が減少することはよく知られている。耐熱材料としてはなるべく再結晶温度の高いものが必要となるゆえであるが、本論文は Ni-Cr 基および Co-Ni-Cr 基合金の再結晶におよぼす各種合金元素の影響を組織、X線および硬度測定によつてしらべたものである。Cr 量は常に約 20% に一定し、Co をまったく含まないものおよび約 40% の Co を含むものの二系列の合金計 22 種類において、C は最大 0.36%, Fe は約 10% まで、W は約 7% だけ、Mo は約 4% だけ、V は 1% および 2.5%, Nb は 2.3% だけ、Ti は約 2.0% だけ、Al は 2.0% までというように各種合金元素を単独または 2, 3 種類を組合わせて添加している。しかし溶解は合金の種類により大気中、真空中、あるいは小型の酸性坩堝 (5kg) または大型の塩基性 (10~300kg) の高周波溶解というようにならかなり区々である。

溶体化処理は 1200°C × 1h 油または水冷、冷間加工は 30% 圧延により、また焼戻しは 500~1000°C を 50°C または 100°C おきに各 1h づつおこない空冷している。1200°C 溶体化状態では低 C 合金は一相で結晶粒は粗大であるが、高 C 合金では炭化物と思われる第二相が認められる。非加工材でも焼戻しを 700~1000°C の範囲でおこなえば析出がいずれの合金にも起り、これは炭化物の他に、とくに Ti および Al をともに含む合金では γ' : Ni₃(Al, Ti) が析出して 700~800°C でいちじるしい硬化を示すものと考えられる。

冷間加工材を焼戻すと 700°C 以上で粒界および迂り帯上に細かい析出物が観察され、ついで再結晶核が認められるようになる。この再結晶温度の決定には組織および X線によるよりも硬度測定による方が実用的に便利で、加工状態と完全再結晶状態との硬度差の 1/2 だけ減少し

た温度 T_H を求めて比較した。再結晶温度は合金によつて $760\sim 1000^\circ\text{C}$ の間にあり、Co の有無によらず概して C 量の多いほど高くなる。しかし Co は加工材の硬度を高めるが、再結晶温度におよぼす効果は明らかでない。Nb や Ti+Al の添加は再結晶温度を明らかに上昇させ、Al および Si の単独添加はほとんど効果がない。Mo, W および V の添加はかなり再結晶温度を上げ、とくに Mo が C と共存するときはその効果がいちじるしいが、これら各種元素個々の影響については材料の組成、とくに C 含量を厳密に調節できなかつたためあまりはつきりした結論は得られていない。(田中良平)

Fe-Cr-C 系の構成に関する研究

(K. Bungardt, E. Kunze u. E. Horn; Archiv für das Eisenhüttenw., 29 (1958) 193)

38% Cr および 4% C までの Fe-Cr-C 三元系について、組織、熱膨脹測定、X線、電解分離残渣の化学分析などによつて液相面、凝固範囲および固体内の相変化を研究した。その結果を要約すると、

1. 液相に関係しては 4 相面が 3 つあり、いずれも包共晶反応である。それぞれにおいて液相と平衡する 3 相の種類および温度は

- a) α , γ , および $M_{23}C_6$, 1275°C
- b) γ , $M_{23}C_6$ および M_7C_3 , 1255°C
- c) γ , M_7C_3 および M_3C , 1175°C

しかし三元共晶は見い出されず、したがつて系の凝固温度は Fe-Cr 側および Cr-C 側から Fe-C 系のレデライトの方へ段階的に降下していく。

2. 固体内における不変面は 2 つあり、いずれも包析変態である。

- a) α , γ , $M_{23}C_6$ および M_7C_3 : 795°C .
- b) α , γ , M_7C_3 および M_3C : 760°C .

3. Fe-Cr 二元系における γ 範囲の最低は 6.5% Cr 840°C である。

4. 炭化物 $M_{23}C_6$ は融液から直接晶出しないときでも、固体内で γ 相と平衡して析出する場合がある。 γ 相を含む 3 相空間が斜になつて、温度の変化とともに炭化物の組成のみならず種類までも変化し、たとえば低 C 合金で 3 相空間 $\gamma + M_{23}C_6 + M_7C_3$ の濃度範囲にある合金のあるものは、 850°C 付近では炭化物は $M_{23}C_6$ のみ (2 相空間 $\gamma + M_{23}C_6$) 1100°C 以上では M_7C_3 のみ (2 相空間 $\gamma + M_7C_3$) となり、中間的溫度で両炭化物が共存する。

5. 均一 γ 相空間の拡がりはマルテンサイト系不銹鋼などの焼入れに際してとくに重要であり、本研究でもかなり詳細にしらべているが、この γ 単一相空間はこれまで知られていた値よりも低 C、高 Cr 含量の方に拡がっており、 1275°C で約 22% Cr, 0.6% C に達する。

(田中良平)

クリープ試験中のオーステナイト鋼の組織変化

(W. Koch, A. Shrader, A. Krisch, H. Rohde, Stahl u. Eisen, 78 (1958), 1251)

4 種類の高 Cr-Ni オーステナイト鋼について、 $600\sim 700^\circ\text{C}$ で 5 万時間までのクリープ試験中の組織変化、とくに炭化物反応をしらべたものである。試料の中 2 種類は 0.4% および 0.6% の Ti で安定化したもの (16~

18% Cr, 10% Ni), また他の 2 種は Nb+Ta (0.65%) で安定化したもので、その一つは約 2% の Mo を含んでいる。クリープ試験温度は 600, 650 および 700°C , 応力は $40\text{kg}/\text{mm}^2$ まで、時間は 5 万時間までおこなない、各試料の組織の抽出レプリカを作つて電子顕微鏡で観察するとともに炭化物を電解分離して微量分析、X線および電子線回折をおこない、また炭化物残渣の電子顕微鏡による形態観察をおこなつている。

いずれの試料も焼入状態ですでに TiC あるいは NbC などの Monokarbid がオーステナイト粒内に存在し、これらの試料についてクリープ試験をおこなうと時間とともに炭化物の総量を増し、とくにその中の Cr および Fe の含量の増加が認められる。X線によれば Cr 量の増加に対応して立方晶の $M_{23}C_6$ の生成が検知でき、さらに長時間では σ 相が生成して残渣中の Fe 分が増加する。なお加熱中 MC や $M_{23}C_6$ の生成に先立つて電子顕微鏡で粒界に平板状の構造不詳の析出物が認められ、これは両炭化物生成の前段階の遷移相であると思われる。また同様の析出物は σ 相生成の前にも認められる。

電解分離残渣の X線分析から TiC, $M_{23}C_6$, σ などの生成する時間と応力との関係をしらべると、大きな応力では短かい時間で破断し、反応の進行も不充分であるが同じ析出状態を示す時間は小さな応力の場合よりかなり短かい。しかしこの析出が進行するほど破断伸びは小さくなる傾向が認められる。このような反応経過は遲速の差はあるが 4 種の鋼に共通で、いずれもクリープ試験温度の高いほど、また応力の大きいほど反応はすみやかとなる。しかし Nb のみを合金した鋼では炭化物量の増加は他の試料にくらべていちじるしく少なく、反応の進行が遅い。しかしこの鋼はもつともクリープ強度が高いことが確かめられた。(田中良平)

一分 析一

螢光 X線定量分析について (Earl M. Anger & John P. Martin: Electric Force Steel Proceedings, A.I.M.E., (1957) 165~174)

最近急速に機器分析法が進展し、製鋼工場で盛んに利用されるにいたつたものの内の一つである。螢光 X線定量分析法について報告されている。本稿には Norelco 製螢光 X線分析装置でもつて、Duralog Co. で製造している合金鋼の Ni, Cr, Mn, Mo, Co, W などの定量分析した実験結果が報告されている。化学分析では非常に時間がかかつて困難な元素の定量においてこの方法の真価は発揮する。この方法は迅速で正確で、経済的である。その上試料は破壊されず、くりかえしてチェックすることができる。しかし、螢光分析の欠点としては、原子番号 14 以下の元素および C と N_2 が分析できないことである。この外に、0.01% 以下の濃度のものを定量することも不可能である。この螢光分析法は高含有量の元素を定量するときに非常に正確である。たとえば、不銹鋼中の主元素の含有量を定量するには 3 分以下で決定することができる。試料の偏析の問題は X線ビームの大きさを 0.7in^2 程度にすることによつて除くことができる。標準試料の問題では、化学分析により何度もチェックした試料を標準試料とすればよい。なお、このことを完全にするために、上記標準試料を数個所の研究所に送

つて分析してもらつてその実験結果を比較検討すればよい。その化学分析の結果、ばらつきがあれば、蛍光分析によるスペクトル線の強度との関係を求め、それより統計的に処理して直線を引き補正直線を求めればよい。つぎに注意すべきことは、スキヤニングの速度とスペクトル線の強度との関係を求める必要がある。この関係について本稿に実験的な図が記載されている。(上野 学)

搬送ガスを用いた鋼中水素の定量

(C. E. A. Shanahan, and F. Cooke J.I.S.I.
Vol. 190 (1958) No. 4, p. 381~385)

鋼中水素の定量には、図形試料を 600~700°C で加熱し真空抽出する方法がよく一般に用いられている。しかしそれにも拘らず装置の費用が大で、かつ破損しやすく、真空技術者の養成を必要とするなどの難点のため水素の定量を避けようとする鉄鋼メーカーが少なくない。

真空抽出法の原理は、高温に保つことにより鋼中の水素の拡散を早めるとともに試料表面の水素分圧を低下させて抽出を促進することであるゆえ試料を搬送ガス気流中に置き表面の水素分圧を低下することも可能であるこの原理によれば大気圧下での定量操作が可能であり装置も比較的簡単なものとなる。本研究、Roomey & Barr ならびに Heyn はすでに N₂ ガスを搬送ガスとして循環式によつて水素の定量をおこなつた。本法では同ガスで非循環式で定量した。本法と真空抽出法を比較して、その精度について検討した。

定量方法は乾燥した純 N₂ ガスを流速約 2l/h で通してある石英燃焼管 (1 in φ) を 650°C に加熱し約 50 g の試料を挿入する。抽出された水素ガスは N₂ ガスに運ばれ 550~600°C に加熱した反応管 (酸化銅+酸化第二鉄) 中で酸化され、生じた水を約 10 ml の無水メタノールに吸収され、この量を Karl-Fischer 試薬で滴定して求める。(沃度 SO₂ およびピリジンを含む無水メタノール液に水を添加すると遊離沃素の減少を生ずる作用を利用した方法。) 滴定の終結点は、Dead-Stop法 (電位差法) によつて定めている。(滴定方法は Appendix に詳記してある。滴定までに要する時間は、1時間で充分である。空実験値は 0.3mg H₂O/h である。

ガスビューレットで純水素ガス定量を精量し燃焼管に送り込み同様に滴定測定の結果 本法の誤差は ±0.1 ml H₂ である。また搬送ガスの存在が試料からの水素の抽出速度にいかん影響するかを 1/2 in × 1/2 in × 1 1/2 in の低炭素鋼各種の対試片につき、650°C で本法と真空抽出法によつて調べ、抽出時間と抽出量の関係を求めたが、両法ともほぼ同様の傾向を有し Barrer の理論式

$$D = D_0 \exp(-E/RT)$$

$$D_0: 1.65 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$E: 9200 \text{ cal/g-atom}$$

から得た拡散恒数 $D = 1.09 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ (650°C) から求めた抽出速度曲線とよく一致し、本法による曲線のずれは試料が常温から 650°C になるのに時間を要す

るためであり、抽出速度は試料の表面状況よりも拡散速度に大きく影響される。

また本法を Anhydrone を吸収剤として用い直接重量法で測定した場合も有効である。

以下のごとく搬送ガスによる水素の定量法は装置操作の簡単さと、その精度からいつて実際に充分使用できる。(小野清雄)

— 雑 —

燃料電池 (Fuel Cell) について

(Everett Gorin and L. Recht: Blast Furnace and Steel Plant, Vol. 47, No. 2 (1959) 206~209)

燃料電池に対する研究はかなり以前からおこなわれているが、最近とくに興味を持たれている。燃料電池 (fuel cell) とは燃料を酸化させ、燃焼熱を直接電氣的エネルギーに変換する電気化学装置である。これが注目されるようになったのは核分裂とか核融合などのごとき新しいエネルギー源となるものではないが、天然ガスなどを効率良く電気エネルギーに変換しうからである。

現在までに発表されるものはいずれも気体燃料を使用するもののみであるが、石炭などの固体燃料は興味を引いているが、ガス化して使用されている。基本的には二種のものがあり、一つは室温~250°C 程度の比較的低温で用いるもので純度の良い水素、酸素を用いてかなり成功しており、比較的高目の温度高圧力で使用した場合成績が良い。水素の原料としてメタンを用い発効率 32.7% (電流密度 9.3A/ft²) を得ている。第二の形式は 500~850°C 常圧でおこなう方法で酸化剤は空気、燃料用ガスとしては石炭ガス、水性ガスを使用し、6カ月間にわたり安定した操業を継続しているものがある。

電池は二個のフランジにより構成されており、この両者は電子に対しては絶縁体で電解的に良導体となる物質で仕切られているこの材料としては溶融炭酸塩混合物を滲め込ませた多孔質マグネシヤを用い、この両面に電極として半導体多孔質焼結酸化ニッケル、銀線などをつけてあり、燃料ガス、空気はおのおのこの両室に導入される。この装置で CO/CO₂ 混合気体を燃料として良好な結果が得られた。ポテンシャルに影響したのは混合比、湿度、電流密度などであつた。電圧に対する理論値は約 1 V 程度である。Ni を電極として水素—水蒸気を燃料に用いた場合にも良好な結果を得ている。

この方法の経済性を考える場合第一に燃料費—熱効率が問題であり、第二に設備費、操業費が問題となる。現在これを明確にするには多くの要因が作用するので困難であるが、電流の寿命は現在すでに最低6カ月あり、おそらくもつと長期の使用に耐えるであろう。電流密度は 0.75 V で 60A/ft² を得ているが、理論的には 200A/ft² は可能である。これらの他に全体の総合的な熱効率が重要であるが実験的に石炭を用いて約 70%、メタンを用いて 65% の効率が得られている。この程度の効率であれば、時期および地理的条件によつては原子力発電よりも燃料費は安価になることもある。(河合重徳)