

抄 録

—原 料—

自溶性焼結鉄の焼結時における鉄物形成の機構

(D. A. KISSIN and T. I. LITVINOVA: Stal, (1960), No. 5, 397~403)

焼結鉄の品質を改善する方法としては、焼結時における鉄物形成の過程および成品の冶金学的特性を詳細に研究する以外にないが、それらの研究は未だに確定的結論に到達していない。本研究では種々の組成の焼結原料中における鉄物形成の機構とその基本的鉄物の天然ならびに人工状態における冶金学的特性を研究した。

それによると焼結鉄の基本鉄物はヘマタイト、マグネタイト、カルシウムフェライトおよび鉄カルシウムのかんらん石 $\text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$ ($x=0\sim 2$) であると考えられ、これらの純粋鉄物の中ではカルシウムフェライトが還元性、耐圧強度共に最上の特性を有する。 $x=0\sim 1.0$ の鉄カルシウムのかんらん石は高い強度を有するが、還元性は悪く、 $x>1.0$ では強度が著しく低下する。またかんらん石内におけるマグネタイト含有量が4~17%まで増大すると、マグネタイト—かんらん石組織の還元性は6~13%だけ改善され、強度は低下しない。このかんらん石には結晶質と非晶質の2種があり、前者の方が還元性、強度共に優れている。

焼結原料としては、自溶性でヘマタイト質のものは鉄物形成の過程において大量のカルシウムフェライトが現われ、それは1200~1250°C以上で分解するが、塩基度が1.6以上になると最終組織内に残存している。そこで工業的にヘマタイト鉄から、高塩基性でカルシウムフェライト組織を有する焼結鉄を得るためには、特殊な技術的方法すなわち粒度1mm以下、原料の十分な混合および1200°C以下における処理が必要である。

ヘマタイト系原料でも、マグネタイト系原料でも塩基度1.3における焼結鉄の最終組織はマグネタイト—かんらん石であるが、後者の方が鉄物形成の過程が、より完全に進行するから、同一還元性ではマグネタイトの方が強度は2倍近くになる。

原料の粒度は鉄物形成に大きな影響をもっており、粒度が増大すれば、その温度範囲が拡大される結果、鉄物形成は不完全となり、焼結鉄の強度と還元性は低下する。

また原料中の石灰石を石灰で置換すると、各構成物間の相互作用の開始温度が低下し、大量の結晶相が形成される結果、還元性と強度は増大する。以上の鉄物形成過程におよぼす各種要因の影響や、焼結鉄の冶金学的特性に関する知識は、実際に焼結鉄の品質を改善するのに利用出来るものである。(長井 保)

—製 鉄—

高炉用熱風炉の自動制御

(Ie. A. BURLO and V. V. BURTVEIS: Stal, (1960), No. 6, 491~495)

クズネッツコンビナートの熱風炉においては各弁なら

びに駆動装置の改良、燃焼装置の強化およびギッター容積の拡大等により総合的な自動化を行ない、長期にわたる操業試験を実施したが、その結果は極めて成功であった。

従来各種の弁は手で操作され、洩風が多く時間と労力の浪費の原因となっていた。またバーナーにおける送風機の容量も小さくて、高熱衝風に対する高炉の要求を満足出来ず、送風機だけを大きくした場合炎の脈動や炉体の振動を生じた。

そこで全弁を電動式とし、送風機容量を40,000m³/hに上げ、バーナーを可動式の強力型とした。バーナーにおける空気量とガス量の比は電気式調節装置により一定値に保たれると共に、ドーム温度の上下に応じて空気量を一定としたままガス量を減増して過剰空気率を変更することもできる。また冷風中への蒸気吹込とその調節により送風中の湿分を一定に保持できる。

熱風炉の切替えは先ずベルが鳴りタイマーが弁開閉のインパルスを送り、更にコンタクター、コミューテーターを経た指令により弁が作動を開始する。もし事故のため切替が6分以内に終了しない場合は事故標示装置が働らく。

ガスの点火ならびに燃焼状況は光電管により監視され点火しない場合には、ガス調節弁は閉塞され、送風機が停止し、事故が標示される。また加熱時間中に送風機が故障すれば空気圧低下により事故標示装置が働らきガス弁が閉塞される。同様にガス圧が100mmH₂O以下に低下した場合には、メンブラン式信号装置が作動してガス弁を閉じる。

以上各部にわたる改造により、加熱方式は合理化され、弁の開閉における誤操作の解消のみならず、時間の節約によつて熱風炉の熱効率は向上し、しいては高炉における高熱風温度の使用を可能ならしめた。(長井 保)

実験高炉での天然ガスの使用試験

(NORWOOD B. MELCHER: Proc. Blast Furn., (1959), 69~74)

米国の Bureau of Mines は高炉の燃料として天然ガスを利用する実験に成功した。通常羽口のやや上部に設けられた補助羽口を通して、送風の8%位まで熔融帯に天然ガスを入れることによつて、コークス比430kgという記録をたてた。

天然ガス使用試験の前に、100%焼結鉄装入による試験を行ない、この時のコークス比は677kg、平均送風温度830°Cであつた。その後天然ガス添加を行ない、2週間にわたつて8%まで徐々に増加した。炉内のガスの流れを一定にするため送風率を徐々に減じたので、炉の生産率はほぼ一定であつた。

天然ガスの導入は高温を要求するので、添加前の830°Cの送風温度より、7%添加時には1030°Cにまで高められた。しかし実験高炉で熱損失が大きく、大型炉ではもう少し低い送風温度で良いはずである。7%天然ガス添加でコークス比が505kgに達した時、さらにガスを

追加せず送風温度をあげることは効果があるかどうか試験した。その結果 1300°C の送風温度で 440 kg のコークス比が得られ、生産量は 30% 増加した。

天然ガスの使用は炉内の還元ガスの濃度を増し、通常送風温度よりも高温で円滑な作業を可能にした。銑鉄 t 当りの所要全熱量は、7% 天然ガス添加時には 22% 程減少した。

最後に 8% の添加量を維持しつつ送風率上昇の影響を調べたが、もとの 24m³/mn より最高 27m³/mn まで高められた。その時の送風温度は 1325°C、コークス比 430 kg、出銑量は 27.3t/day で、もとの期間に比べ 76% 増加した。

これらの試験から得られた興味ある特徴は銑鉄 t 当りの所要熱量の減少であった。13% の直接製錬熱の低下と 9% のスラグの減少と炉頂ガス顕熱の低下によるものの合計 22% の熱原単位の低下が見られた。(下村泰人)

— 製 鋼 —

真空熔解鋼の製造における脱酸剤としての炭素の役割 (G. H. J. BENNETT, et alii: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 195, (1960), Part 2, 174~180)

炭素による脱酸は $[C] + [O] = CO$ の平衡だけを考えた場合、理論的には CO の分圧が非常に低い条件下、たとえば真空熔解した場合には相当効果的で、1μ で酸素量を 10⁻⁷% まで低めることができる。しかし実際にはこのような低い酸素量は得られないので、本研究ではこの点を解明しようとしている。

実験方法としては、マグネサイトで内張りしたルツボ(内径 4.5 in, 深さ 6 in) に 12 kg のショットブラストした鋼 (0.04 C, 0.04 Mn, 0.065 O, 0.010 N) を装入し、後述の三つの手法に従って高周波炉で真空熔解(真空度 2μ 以下)した。脱酸剤としては高純度グラファイトを用いた。熔解の途中で試料を採取する場合には、ターンテーブル上の 6 コの小鑄型(容量 300 g) に鑄込み、最後の湯は容量 13 kg の鑄型に注入した。炭素は燃焼法、酸素は真空熔融法により分析した。

予備実験で 1580°C に 25 分保てば酸素量が一定になることを確かめた後、

i) 0.1~0.85% C の 9 試料につき、30 分間浴を揺動させながら温度 1580°C 2μ の真空度で熔解し、最後に 10cmHg のアルゴン下で鑄造した。沸騰の終了を準平衡状態と仮定して、計算した平衡一酸化炭素分圧 P_{CO} は 11.8cmHg で、この値は炉内圧 10⁻⁴cmHg に比べてはるかに大きい。

ii) 0.2% C の試料を同様に熔解した所、30 分で (i) に比べてずっと低い一定酸素量 (0.0007%) に達し、その時の P_{CO} 計算値は 3.4cmHg になった。これは試料採取時に起る乱流によつて脱酸が促進されたためと考えられ、(i) は見掛けの平衡を示しているに過ぎない。

iii) できるだけ攪拌した気泡の核を与えるために、20 分沸騰させた後、浴面下 5~5.5 in の所に再結晶アルミナ管でアルゴンを 4μ の圧力で 30 分吹き入れたところ、ii) の場合よりわずかに酸素量は下り (0.0005%), P_{CO} は 2.3cmHg となった。これが真空熔解での炭素による脱酸の限度と考えられる。

以上の実験結果を説明するために、脱酸機構として、(A) 耐火物と浴の界面での気泡の発生および (B) 浴面からの一酸化炭素の離脱が考えられ、ともに酸素量の低下とともに遅くなる。一方マグネシアの炭素による還元または分解で浴中に酸素が入る速度は、マグネシアの蒸発速度によるので、酸素が減つた後も一定または上昇する。従つて、本実験での平衡とは、(A), (B) による全脱酸速度とマグネシアの分解速度が等しい時の事で到達酸素量は、後者の速度に依存する。なおアルゴン気泡で表面積を増しても、マグネシウムの蒸発速度が上昇するので、到達酸素量には変りがない。(佐野信雄)

溶鉄中の Pb の溶解度

(ARTHUR E. LORD & NORMAN A. PARLEE: Trans. Met., Soc. Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 218, (1960), Aug. 644~646)

従来 Pb は溶鉄にほとんど溶解しないものと考えられていたが、僅か溶解するという研究結果も最近発表されている。しかし Fe 浴と Pb 浴を直接接触させて平衡させる「直接法」で実験を行なつているため、Fe 中に Pb が機械的に混入し誤差を与えている。それで著者らはこの欠点を除くため、Fe 浴を Pb 蒸気と平衡させる「蒸気法」で実験を行ない、1550°~1700°C における Fe 中への Pb の溶解度を測定した。また比較のために「直接法」による測定も行なつた。

「蒸気法」は約 9 g の Fe を、縁に V 字形の切りこみのあるアルミナルツボに入れ、ふたをし、これをさらに 20 g の Pb の入つたルツボの中に入れ黒鉛を発熱体として誘導加熱した。测温は Pt-PtRh 熱電対、実験は A と H を 10:1 に混合したガス気流中で行なつた。所定温度に 1 時間保持後電源を切り冷却し、Pb をモリブデン酸鉛法により分析した。この場合 Fe を入れたルツボに Pb が蒸気以外の形態で入つた形跡はなかつた。

「直接法」の装置も「蒸気法」と大体同じであるが、所定温度に 30 分保持した Pb と Fe をいつしよに入れたルツボを、あらかじめしぼりつけてあつた Mo 線で引き上げて油中で急冷した。両者の実験結果はつぎのとおりである。

温度	1550°C		1600°C		1650°C	1700°C		
	直接法	蒸気法	直接法	蒸気法	直接法	蒸気法		
Pb%	0.24	0.17	0.22	0.22	0.19	0.26	0.26	0.33
	0.24	0.19	0.23	0.30	0.21	0.30	0.32	0.38
	0.24	0.19	0.34	0.40	0.24	0.27	0.33	0.39
	0.37	0.19	0.24	0.32	0.25		0.36	
	0.42	0.22	0.25					
平均%	0.30	0.22	0.31	0.25	0.32	0.37		

また試料を縦割りにしてシアン化法により遊離 Pb を調べたところ、多くの場合、非常に小さい粒となつて分散しているのが認められた。

結論として、Pb は溶鉄に僅か溶解することは確からしいが、本実験では、雰囲気ガスの問題や急冷の仕方、分析方法など改良すべき点も多く、遊離 Pb がどうしても存在して、再現性に乏しかつた。しかし溶解度は大体次の範囲にあるものと推定された。

1550°C 0.22~0.26%, 1600°C 0.27~0.33%
 1650°C 0.34~0.40%, 1700°C 0.37~0.43%
 (藤田清比古)

— そ の 他 —

鉄, コバルト, ニッケルおよびこれらの二元合金の硫黄希薄溶液に関する熱力学的研究

(C. B. ALCOCK & L. L. CHENG: J. Iron & Steel Inst. (UK), 195, (1960), Part 2, 169~173)

鉄, ニッケル, コバルトの硫黄希薄溶液については, 未だ熱力学的に不確かな点が多いので, 本研究では1540°Cにおけるこれらの金属およびその合金中における $[S]+H_2=H_2S$ の平衡を調べ, その混合の分子配分自由エネルギー (1% 基準) を求めるとともに, ヘンリーの法則からの偏倚を決定した。

実験方法としては, 金属試料 500~900mg を再結晶アルミナ管に入れ白金抵抗炉で加熱し, 水素に熔融 $Cu+CuS$ から発生する硫化水素の混合ガスを循環させながら約 14 時間保持して平衡状態に置いた。その後, ガス中の硫化水素は酢酸鉛に吸収させ, また金属中の硫黄は燃焼法 (ニッケル, コバルトは予め銅で合金する) に従って定量した。この結果から, Fe-S 系ではヘンリーの法則からわずかに負に偏倚し, また Ni-S, Co-S 系ではヘンリーの法則に非常によく一致し, 1540° での硫黄の混合の分子配分自由エネルギーはそれぞれ -23500,

-26800, -21400 cal 溶解熱は三者とも -30000 cal と計算された。これとともに, Ni, Co, Fe の順で硫黄や珪素, 銀, 銅, マグネシウム, 水素のような正イオン性元素との親和力が小さくなる一方, 酸素, 窒素, 炭素のような負イオン性のものには逆の傾向を示すことが判る。

次に (i) Fe-Co, (ii) Fe-Ni, (iii) Ni-Co 各系につき同様の実験を行なった。この時得られた硫黄の活量係数から, 下記の近似式を用いて各系の過剰自由エネルギー ΔG^{XS} を計算したところ, (i) の全域および (ii), (iii) の Ni 側で負になったが, (ii) の Fe 側では正となった ((iii) の Co 側では 0)。後者の場合は, ZELLARS 等の Fe-Ni 系の直接測定結果が全域で負になると矛盾するので, 近似式が使えないことを意味している。ただし同様の挙動が, Fe-Ni 系での 1200° における γ 相中の水素および熔体での酸素の場合にも見られるので, Ni 側については上記のことから説明がつくとしても, Fe 側の挙動 (ラウールの法則から正に偏倚) については, はつきりしたことが云えない。

$$\log \gamma_{X(A-B)} = N_A \log \gamma_{X(A)} + N_B \log \gamma_{X(B)} - \frac{\Delta G^{XS}_{(A-B)}}{4 \cdot 575 T}$$

ここで $\gamma_{X(A-B)}$, $\gamma_{X(A)}$, $\gamma_{X(B)}$ はそれぞれ A-B 系, 純 A 系, 純 B 系での溶質 X の活量係数, N_A , N_B は A, B 各々のモル分率, $\Delta G^{XS}_{(A-B)}$ は A-B 系の過剰自由エネルギーを意味する。 (佐野信雄)

X線マイクロアナライザー研究発表会開催について

1. 日時: 昭和 36 年 1 月 25 日 (水) 14~18 時
2. 場所: 早稲田大学 19 号館 小野記念講堂
3. 講演題目および講演者

- (1) 走査型 X 線マイクロアナライザーの試作 (益田達之助, 他), (2) 同 (渡辺宏, 他), (3) X 線マイクロアナライザーによる分析精度について (紀本静雄), (4) 軟 X 線に関する諸問題 (清野節男, 他), (5) X 線マイクロアナライザーの応用 (市ノ川竹男), (6) 2 個以上の結晶を用いる X 線マイクロアナライザーについて (高良和武, 他)

世話役: X 線マイクロアナライザー研究発表会 市ノ川竹男 (早大理工)