

抄 録

— 製 鉄 —

硫黄の溶鉄からスラグへの移動に関する速度論

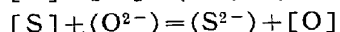
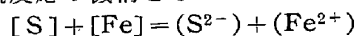
(R. G. WARD & K. A. SALMON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 196 (1960) Part 4 December, 393~403)

脱硫反応の機構を解明するために、スラグの組成 (CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ 系) と温度 (1400~1600 °C) を広範囲に変えてその反応速度を測定した。

実験方法は次の通りである。160g の S³⁵ (平均 0.16%) を含んだ炭素飽和鉄を窒素雰囲気下で、試料採取上特殊な形状をした黒鉛坩堝を用いて溶解し、更に、予め溶製した所定組成スラグを 45g だけその上に設置した坩堝で溶融して、ストッパーにより溶鉄上に落とす。この時から、時間を追って石英管により試料を約 2g 採取し、表面を研削してからガイガー計数管で β 線強度を測定することにより、硫黄量を定量して脱硫速度を求めた。

その結果によれば、一部の試験では、スラグの融点直上の温度のために気泡が発生したりしたが、液相線から 30~40°C 以上の場合には、溶鉄からスラグへの硫黄の移動は、最初一次反応 $d[S]/dt = k_M[S]$ として表わされ、又速度恒数 k_M は Arrhenius の式 $k_M = A \exp(-E/RT)$ に従って、どの場合にも温度の上昇と共に増加する。ここで E は活性化エネルギーで、0~120 kcal/mole であった。又スラグの組成の影響については、SiO₂/Al₂O₃、SiO₂/CaO が大きいほど、 k_M は小さく、三元系の図で (CaO)-(80% SiO₂, 20% Al₂O₃) 線上について云えば SiO₂ 45~50% 以上で k_M はいちじるしく小さく、また活性化エネルギーはいちじるしく大きな値で一定になる。また CaF₂ (4.5%) を添加すると、脱硫速度を大きくする一方、 E の値を減少させる。

脱硫反応の機構として



を挙げ、その律速段階として生成物の拡散と考えるも妥当であるが、メタル-スラグ界面の反応としてつぎのように考えている。

すなわち脱硫と共に、珪素の移動が進んでおり、SiO₂ の多い所で E_S と E_{Si} が等しい所から SiO₄⁴⁻ の Si-O の結合が切れて Si が溶鉄中に移動し、残った O²⁻ と S が置換して脱硫される。従って E_S は Si-O 結合の結合エネルギーになる。((SiO₄⁴⁻) + 4[C] + 2[S] = [Si] + 4CO↑ + 2(S²⁻)) 一方、CaO の増加と共に free の O²⁻ の活量が増加するので、SiO₂ 50% 以上では E_S は低下して $E_S < E_{Si}$ となる。CaF₂ 添加の場合は、全く機構が異なり、S は F⁻ と直接置換するので、 E_S は減少して積極的に脱硫が進むものと考えられ、従来の考え方と異っている。

なお、これらの実験から、普通の溶鉄炉スラグの場合には、塩基度が大きく、Al₂O₃ が最小の時脱硫速度が大きい一方、Perrin 法による脱硫は、攪拌ばかりでなく、速度恒数の大きい高 Al₂O₃ (45%) スラグをうまく利用していることが分る。(佐野信雄)

同時にコークス比を低下して高炉の操業度を高めること (Tszo FENG-I: Stal (1960) No. 9, 780~784)

ベニスキュー冶金コンビナートの第一冶金工場では約 45 年前に建設された内容積 657m³ の高炉 2 基があるが、これらの炉は 1958 年 1 月から翌年 4 月にかけていろいろの技術的改善を強行せる結果、炉の内容積利用率は 0.76 から 0.41 まで、溶解強度 (内容積 1m³, 1 日当りの乾コークス消費量) は 0.996 から 1.487 へ向上し同時にコークス比は 0.766 から 0.656 以下に低下して偉大なる飛躍を遂げた。

その間の技術的改善の経過は第 1~10 期に分けられる。すなわち第 1 期は装入物中の焼結鉄割合の増加、第 2 期は焼結鉄の篩分け実施、第 3 期はコークスの篩分、熱風炉へのコークスガスの添加、焼結鉄篩分の機械化を行なった。第 4 期は原料の品位向上を計るとともに捲揚機のスピードアップ、焼結原料装入の機械化などを行ない、第 5 期はコークス篩分の人員強化、第 6 期は中心部ガスの流れに異常を生じたのでコークスペースの変更、羽口径の拡大によりこれを解決した。

第 7 期は鑄物鉄を吹製したにもかかわらず溶解強度の増大、生産量増加に成功し、第 8 期にはガス流分布の条件に応じて分割装入と合同装入の組合せを実施し、第 9 期はベンチュリー型の羽口を採用して溶解強度並びにコークス比を向上させた。第 10 期にはレービンの薦めにしたが、コークスを粒度別に分類し別々に装入した。

溶解強度増大の場合にはカナルの形成、炉内滞留時間の短縮などの結果コークス比が増加するという従来の説に反し、ラム教授などのいわゆる「溶解強度増大の場合コークス比は増加せず寧ろ若干低下する」ことが本実験によつて立証された。すなわち強度が 1.4t/m³/24h まで増大したときでも直接還元率はほとんど変動しなかつた。

しかし強度増大にさいしては、中心部のガス流がいちじるしく大となるので、上からコークスペース、装入線および装入方法の変更によつて調節し、あるいは下から送風量や羽口速度によつて調整した。

一般的には炉床面積の大きいほど溶解強度増大の可能性があり、また装入物の通気性がよく、羽口径の選択が適当であれば送風量が增大して送風圧力が上昇しても強度は増大する。

その他強度増大に影響するものとしてライニングの損耗、送風熱の上昇など多くの要因があり、たとえばコークスの強度が低下してもいろいろの方法の組合せによつて溶解強度を 1.5 までも上げることが可能である。

この溶解強度を増大する場合、羽口類の焼損、Si の

変動が増加したがこれは冷却方式の改善や原料処理の強化によつて解決できる。

(長井 保)

— 製 鋼 —

塩基性酸素炉に関する討論報告

(Iron & Steel Eng., 37 (1960) No. 10, 73~89)

これは 1960 年 3 月 11 日ピッツバーグで開催された西部ペンシルバニア技術者協会の製鋼部会で Stephen VAJDA, J. REICHMAYR, R. G. GAW, D. W. SMITH 諸氏が発表した塩基性酸素炉に関する報告である。Stephen VAJDA 氏は北アメリカの塩基性酸素炉を持つ主要鉄鋼会社数社について、その設備内容ならびに将来の計画の模様をかなり詳しく述べている。

J. REICHMAYR 氏は初期の L. D 炉は Bessemer 転炉を基礎にして設計された細長い形状のものであったが、噴射酸素量の増加で炉体の侵食がいちじるしくなった。このため、lance と鋼浴面の間隔をいろいろ変え噴射酸素の圧力によって鋼滓および熔鋼表面に生ずる Impact diameter の大きさならびに炉体の侵食状況を水銀を使って実験し、将来の炉は装入される熔銑の量だけでなく酸素の吹き込み量をも考慮して設計されねばならないと述べている。R. G. GAW 氏は L. D. 炉の操業中発生する塵ガスの洗滌について実例を挙げて説明している。普通 L. D. 転炉の収塵には湿式の Venturi scrubber と乾式の precipitator が使われている。前者は処理ガス 1,000 cfm 当り 15HP の fan を必要とする。6,000 cfm の O₂ を吹込む 100 t 炉の収塵には 1 日 348 ドルの動力費を要する。一方 precipitator の場合は 8,000 cfm の O₂ を吹込む 160 t 炉の操業において 7.0 grain/scf の dust を 0.05 grain/scf 迄収塵するのに要する動力費は鋼塊 1 t 当り 3.3セント、1 日当り 125 ドルであるという事実を述べている。

D. W. SMITH 氏は Jones & Langhlin's Aliqrippa の塩基性酸素炉の現況について述べた。これによると J & L Aliq は 1957 年 11 月第 1 号 L. D 炉が操業を開始して以来、現在 5 基が稼働している。

これら塩基性酸素炉によって 1 カ月間に生産される鋼塊は間もなく 85,000 t に達すると述べている。

(安藤卓雄)

鋼中水素のトレーサーエレメントとしての重水素の利用 (G. R. FITTERER, et alii: Proc. Open-Hearth 42 (1959) p. 61~72)

大型鑄鍛造鋼塊の水素の問題は近年注目されて来た。酸性平炉における精錬期、出鋼、鑄込時の水素量の変化の様子を調べた結果、脱炭速度と水素との間には関係がなく、浴温と水素量との間にも直接関係がない。精錬中追加される Ni の持込む水素はカーボンボイルが始まると減少する。取鍋の状態は水素量に影響するが新鍋でも良く乾燥した取鍋なら古い取鍋同様水素の増加はみとめられない。燃料を切りダンバーを閉め脱炭を酸素で行い、出鋼する迄燃料を全く通入しない方法を採用して真空鑄造した鋼に匹敵する水素の低い鋼を得た。しかしこの場合実質的には出鋼中および造塊中に水素量は増加するので水素の問題は完全に解決されない。この出鋼、造塊中の水素源としては出鋼口の状態、取鍋の状態、鑄型の

状態、雰囲気の状態、差物の状態 (以上主として湿り具合) が考えられる。またこの外どんな原因で水素が増すかを研究する必要がある。

ここでトレーサーエレメントの考が取り上げられ重水素を放射性もなく安定で危険もないので採用した。重水素を溶鋼に加え (あらかじめ高周波炉で重水素を含む鋼を熔製しておいてその鋼塊にて添加) 次いで分離し、mass spectrometer で分析した。この方法で 40 t 酸性平炉で精錬中の水素の変化を調べたが結果は余り芳しくなかった。耐火材や合金、鑄型塗装物に重水素を加える時には酸化物の形で添加する。しかし本法が確立されたら水素ピックアップの様子が判明すると共に対策が発達し、酸性平炉で低水素の鋼を熔製出来よう。

(加藤 健)

ケミカルキャップド鋼

(J. S. McNAIRN: Proc. Open-Hearth 42 (1959) p. 85~94)

伸展性の良い冷延材を作るのにケミカルキャップド鋼を採用することは好ましい。Al キルド鋼を使用しなくてもよい場合で伸展性を要求される全てのものに採用出来る。低炭リムド鋼塊のトップスラブは理想的な状態でも深絞りを用いると割が発生する位偏析があるがケミカルキャップド鋼は遙に偏析が少い。キャップド鋼は 3 本目の鋼塊が注ぎ終った時に 1 本目の鋼塊に適量の弗化物と Al を添加してキャップされる。リミングタイムが短くなったためリム層は 3/8~1/2 in でリムド鋼の 3/4~1 in に比べ薄いが表面品質に悪影響をおよぼしてはいない。この鋼塊の静置時間は 30 分は必要である。盛り上りの大きいもの、脱酸過度のもの、キャップ前の除滓が不十分だったもの、リムド鋼になってしまったもの、注入状況の不良なものなどはケミカルキャップド鋼として以後取扱うことは出来ない。ケミカルキャップド鋼の目的は鋼塊頭部の偏析の害をなくしトップスラブの物理的性質を改良すること、パイプをなくし鋼塊からスラブ迄の歩留を約 2% 高めること、トップ、ボトムスラブからの製品硬度のバラツキを少なくすることである。2% 以上の歩留上昇は非金属介在物の多い頭部を利用することになるので不利である。またこの鋼は熔接すると熔けた部分が極部的にリミングアクションを起す傾向があるので熔接には不適當である。リムド鋼もキャップド鋼も熔製法は全く同じであるが、ケミカルキャップド鋼は作業の熟練度が問題で未熟の場合には何等効果が得られないので注意せねばならぬ。

(加藤 健)

— 加 工 —

鍛鋼ロールにおける材料および設計上の欠陥

(A. A. BRADD: Iron & Steel Eng., 38 (1961) No. 1 (85~98))

鋼中の非金属介在物の原因は耐火材料による汚染、水分、空気による酸化によって酸化物の介在物を生ずる。他の原因として固溶度の変化によって生ずる介在物がありこの介在物の発生状態は鋼塊の冷却速度に影響される。大径ロールの場合中心に孔を開けるのは中心偏析を除くためであるというのも一つの理由である。酸化物型介在物は fatigue failure の核となりやすい。硫化物

介在物は表面の清浄性を害する。箔圧延ロールは表面が清浄でなければならず、消耗電極真空熔解法によって製造することがのぞましい。真空鑄造によっても良質の材料が得られる。鍛造加熱速度が急速すぎると内外の温度勾配が急で内部歪が高くなり内部欠陥の原因となる。焼鈍後の冷却速度を注意しないと白点を生じる。また炭化物の形が問題になる。設計上の注意事項としては熱応力の生ずる箇所には鋭角の仕上げを避けて丸味をもたせる。またロール胴とジャーナルの間の丸味は大きな半径を持たせて応力集中を避けることが好ましい。ロール仕様上、研磨作業について考慮すべき点は、ロール表面は使用によって加工硬化を起し、表面に圧縮残留歪が生ずる。従ってロール組替計画を正しくし、研磨量を充分とることが望ましく、定期研磨作業を行うことによりスパーリングを防ぐことも可能である。(安藤卓雄)

一性 質一

Cr-Mn-C-N オーステナイト鋼の性質におよぼす C, N の影響 (C. M. HSIAO & E. J. DULIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), 855~877)

オーステナイト系 Cr-Mn-C-N 不銹鋼の室温および高温における機械的性質に侵入型固溶元素である C や N がいかに影響するかについての実験を行なった。一般にこれらの鋼は溶体化処理した状態では過飽和の固溶体であり、高温へ加熱することによって析出反応が起こると考えられる。

用いた試料の化学成分は 0.09~0.79% C, 10~28% Mn, 12~25% Cr, 0.09~0.84% N である。結論として、

(1) 溶体化処理した状態ではオーステナイト系 Cr-Mn-C-N 鋼の降伏点は、室温でも高温でも ($C\% + 1.2 \times N\%$) に比例する。この原因は主としてこれらの元素によつて生ずる格子歪や価電子効果によると考えられる。

(2) この種の鋼で起こる析出反応について、化学組成、温度、応力、析出物と基地の間の結晶構造などの点から考察した。

(3) 析出反応は鋼に硬化をおこさせるが、この硬化はかならずしも室温および高温における引張り性質やクリープ・ラプチャー性質の向上を意味するものではない。引張り強さにおよぼす顕微鏡組織の影響については、(a) 侵入型固溶元素の減少によつて基地の強度が低下することと析出物によつて強度が上がることで平衡する。(b) 結晶粒界に生ずる析出物は鋼を脆化させる。(c) 基地は加工硬化するなどの点が考えられる。

(4) 層状の結晶粒界析出物は、それが最初の熱処理によつて生じたものであつてもまた試験中に生じたものであつても、クリープおよびクリープラプチャー性質に有害である。

(5) 全体に微細に析出した析出物はクリープおよびクリープ・ラプチャー性質に好影響を与える。

(6) 置換型に固溶する元素である Cr, Mn が引張りおよびクリープ・ラプチャー性質におよぼす効果は二次的なものである。(中島宏興)

一分 析一

TEHPO による Sn の抽出と PV による Sn の吸光光度定量 (W. J. ROSS and I. C. WHITE: Anal. Chem. 33, (1961) No. 3, 424~427)

Pb, Zn, Cu, Fe および Zr 基合金中の Sn を定量するために、特殊な吸光光度法を確立した。本法の概要はつぎの如くである。すなわち Sn を含む HCl-H₂SO₄ 溶液 5ml を分液ロートに採り、TEHPO [Tris (2-ethylhexyl) phosphine oxide] シクロヘキサン溶液 (0.01M) 5ml を加え振りませ、Sn を有機溶媒相に抽出し他成分から分離する。つぎにこの有機溶媒相に PV (ピロカテコールバイオレット) アルコール溶液 (0.05%) 2ml とピリジン 1ml をこの順序で加え、さらにアルコールを加え 10ml に希釈したのち、加熱して Sn-PV の有色錯塩を生成させ、吸光光度法によって Sn を定量する。

HCl 酸性溶液において TEHPO によって 20mg 程度の Sn を完全に抽出できる。H₂SO₄ が共在すると妨害成分の抽出が妨げる。抽出に最も良好な酸の濃度は HCl として 1M, H₂SO₄ と 2~3M である。空実験液を対照として Sn-PV の吸光度を測定した場合、最高吸収波長は 575m μ であり、モル吸光係数は 4.3×10^4 である。Sn-PV の結合比を連続変化法でしらべた結果 Sn1:PV2 であった。検量線は BEER の法則に従わないが再現性が良好だから、10~100 μ g の Sn の定量が可能である。呈色は 55~60°C で 20 分間加熱すると一定となり、25°C で放置した場合 3 時間における吸光度の低下は 1% 以下であった。本法の条件でも Sb, Ga, Fe, Mo などが、TEHPO によって Sn と共に一部抽出されて妨害となるが、1M HCl-2M H₂SO₄ 溶液で抽出後の有機溶媒相を洗浄すれば除去する事ができる。

本法を前記各合金中の Sn の定量に応用して良好な結果が得られたが、鋼に適用する場合は試料を H₂SO₄ と HNO₃ で分解したのち、H₂SO₄ 白煙処理をして HNO₃ を駆除する。適当にうすめ、酸の濃度を HCl として 1M, H₂SO₄ として 2M となるように調節する。そのうちから 5ml を分液ロートに採り、TEHPO 溶液 5ml を加え振りませ、以下前記の方法によって Sn を定量する。(若松茂雄)

一そ の 他一

鑄型材質に関する研究 (1)

J. R. KATTUS: Blast Furn. & Steel Plant., 49 (1961) No. 1, 66~84)

鑄型寿命は鑄型形状、使用条件、使用頻度および鑄型組成などにより決定される。本稿は鋼塊鑄型の寿命に対する鑄型組成、材質の影響について研究したもので、そのため実際使用結果と一致するような試験方法についても検討している。

鑄型は通常ねずみ銹で、一定回数使用するとクレーシングまたは割れにより使用不能になる。これらの現象は溶鋼の注入に伴う繰返し熱応力によって生ずるもので熱疲労によるものである。従来の研究結果は実際の鑄型について行なわれたものが多く、条件が一定でなく、得 (以下 733 ページにつづく)