

抄 録

—耐火物—

現代耐火物の実際

(ANON: Harbison-Walker Refractories Co., U.S.A. (1961), p. 607)

この本は 1950 年に問題の 3 版が出版され、その後の進歩をとりいれて 4 版として、アメリカの一大耐火物会社である Harbison-Walker Refractories Co. が編じたものであり、その会社ならびにカナダ、メキシコなどにある傍系関連会社の全生産物について解説すると共に、各種耐火物の性質 (p. 261~338), 築炉法 (p. 239~260), 築炉法 (p. 239~260), 耐火物の選択と使用 (p. 211~238), 耐火物の応用 (p. 339~458), 耐火物述語 (p. 557~586), などの項目を含んでいる。

特に耐火物の性質は状態図、酸化物の相平衡によつて耐火物中の鉱物組成、溶融関係を説明すると共に、耐火物の他種耐火物との反応、スポーリング、加熱による容積変化、耐摩耗性、通気性、電気抵抗、伝熱性、輻射能などの化学的、物理的性質を含んでいる。また耐火物の応用はアルミニウム精錬炉、溶鉱炉、熱風炉、電力発生炉、蒸気発生装置、炭化炉、真鍮用炉、鋳物用炉、窯業用焼成炉、コークス炉、製鋼用平炉、転炉、酸素製鋼用炉、銅、亜鉛などの非鉄金属精錬炉、アーク炉、フェロアロイ合金炉、キューポラ炉、電気炉、高周波電気炉、低周波電気炉、加熱炉、ガラス工業用炉、造塊用耐火物、石油製精用炉、パルプ製造用炉、回転炉、珪酸ソーダ用炉など用途別に図面にて説明してある。

耐火物使用の実際を具体的に知るのにこの本程適当な書籍はなく、この意味においてこの本は価値のあるものである。(宗宮重行)

CaO-MgO 系の相平衡

(R. C. DOMAN, J. B. BARR, R. N. McNALLY and

A. M. ALPER: J. Am. Cram. Soc. 46 (1963) 7, p. 313~316)

CaO-MgO 系の相平衡は 1916 年 RANKIN and MERWIN が発表したか、この報告はこの系を再検討したものである。直径 1/2 インチ厚さ 1/2 インチ、あるいは 3/8" ϕ \times 1/16" のペレットを作製し、高周波電気炉を使用し N₂ 中で加熱急冷し、顕微鏡、X線廻折法によつて相の同定をした。

CaO の融点は 2625°C、MgO の融点は 2825°C である。これらの値の輻射能の補正は直径：深さ=1：6 の一端封じの黒鉛管戸による Campbell の方法で行ない、Al₂O₃ の融点は 2043°C と測定された。

CaO-MgO 系の共融点は 67% CaO、33% MgO、2370°C であり、この組成のものは 2290°C、2330°C、2350°C において溶融状態を示さなかつた。

MgO の CaO への固溶は 2370°C の 17% MgO が最大で、2430°C において 11.4% MgO、2015°C において 10.0%、1820°C において 4.7% 1620°C において 2.5% であり、他方 CaO の MgO に対する固溶は 2370°C において 7.8 \pm 1.0% の CaO が MgO に固溶し、2630°C : 4.8% CaO、2530°C : 7.0% CaO である。更に 2015°C : 3.5% CaO、1820°C 1.1% CaO、1620°C : 0.9% CaO が固溶することがわかつた。図 5、表 2、文献 10。(宗宮重行)

電弧炉用耐火物

(M. P. FEDOCK & J. J. HAZEL: Electric Furnace Steelmaking 1 (1962), p. 153~174)

電弧炉用耐火物は一般の製鉄、製鋼用耐火物と比較して特にきわだつた差は認められないが、操業条件は非常に苛酷である。

この章は現在発展途上の電気炉製鋼法を記述した 22 章中の一章として記述されたもので、マグネサイト、ドロ

Table 1. Analyses of electric furnace fumes and atmospheres.

Practice and time, percent	Fume atmosphere																
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Total Fe	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	MgO	F ₂	(NaK) ₂ O	CO	CO ₂	O ₂	CH ₄	H ₂	N ₂	CO/CO ₂
Stainless Melting—Lime—Silicon Finishing Slag																	
On meltdown											3.2	22.1	0.0	0.9	0.0	74.0	0.145
During O ₂ blow	3.0		1.3	36.8		5.0	31.0	1.2	0.35		4.35	21.4	0.0	0.5	0.0	73.5	0.203
After Al addition for Cr recovery	21.2	16.9	2.2	6.4		7.9	10.4	15.5									
At slag off	7.6	5.7	12.7	2.6		3.6	3.6	11.1			0.56	12.1	0.27	0.0	0.27	87.0	0.16
1 hr after slag off											1.75	3.50		0.88	0.88		0.50
2 composites 2 week continuous samples	14.4	1.0	2.8	19.8		3.6	7.2	43.1	0.68		0.52	3.10	12.07	1.21	0.34	82.76	0.16
	3.1	0.7	4.3	24.3		1.3	5.2	31.0									

High-Carbon Alloy Melting-Carbide Finishing Slag

1hr before slag off	4.65 1.75	9.0 14.1	61.1					5.2 13.9										
During carbon boil Carbide slag period	14.3	50.0	0.8	2.1	16.1	12.7	0.8	72.52	0.05	0.35	0.00	2.03	25.05	1455				
Up to 1/2 hr Before tap	18.2 32.5 28.3	53.1 37.0 25.6	1.1 1.4 1.3	1.7 1.8 4.3	11.4 19.0 28.2	11.4 4.5 2.9	1.5 1.5 5.0											
1hr before tap 5min before tap	66.4 30.0	8.5 15.6	2.7 5.9	2.3 3.5	17.9 26.4	2.5	3.4	93.8	0.00	1.60	0.00	3.60	1.0	∞				

Low-Carbon Alloy Melting-Carbide Slag

At meltdown		7.7	46.03	59.7	8.1	2.9	5.6											
During O ₂ blow	1.7	4.4	64.1	90.6	1.3	0.7	1.3											
Before slag off																		
Carbide slag made																		
1hr before tap																		
Before tap	13.1	42.1	1.6					34.2	11.1									

マイト、クロム鉄鉱、粘土、珪石、ムライト、アルミナ炭素系などの原料、酸性、塩基性炉内張、天井、その他炉の構造、天井、炉床の補修、造塊用耐火物、操業条件と耐火物の寿命、将来の発展について概説している。

電弧炉の最高温度は 3000°C 以上であるが、大部分の場所はその温度より低いが、アークの高温度のためにスラッグ、金属から蒸気が飛散し、耐火物上に凝縮する。還元性の気体は一般に耐火物に害を与えるが、スラッグ金属の蒸気を含んでいるので、耐火物の寿命に大きな影響を与える。種々の時期における気相の 1 例を Table 1 に示した。将来は炉の構造、設計変更をして塩基性天井の作製、スポーリング抵抗の大きい耐火物の製造、プラスチック、キャストブル耐火物による補修の発展、新しい材料の要求によつてなされる。(図5、文献11表2)
(宗宮重行)

一 製 銑

統計的相関性に基づく高炉プロセスの自動制御の問題について

(N. A. ルイロフ: スターリ, (1963) 7, p. 588~593)

一般に高炉操業の自動化に関する研究は二つの段階に別けられる。第 1 段階は原料配合の自動化、炉の熱的狀態の安定化およびガス流と原料の分布の定常化であり、第 2 は各プロセスの自動制御方式の完成である。

中央自動化研究所では原料降下速度と高炉プロセスにおける出入量との関係を研究するためある高炉を用いて原料降下速度の調節装置のテストを行なった。

長期間にわたる操業データの解析によると高炉プロセスは充分安定したものと考えることができ、短い時間々隔についてはこの考えが拡張できない。すなわちデータの解析に当つてはその定常性と独立性のチェックが必要である。この場合自己相関係数を利用して、独立性を保障する時間々隔を求めその範囲内で考えるべきである。

今一つの問題は各データの対応である。例えば送風中の湿分と全圧力降下量とは同一時期に読取つた場合、その回の相関係数は明確な値を示さないが、300 分だけずらせば約 -0.5 という大きい値が得られ、これが実際の関係に近い。しかもこの係数の絶対値や符号が各要因に

よつて変化することからその静力学特性が極値をもつ関数であることが判る。例えば原料降下速度の最大値に対応する送風量は他の多くの要因にも関連があるため、広い範囲に変動し、このため降下速度の管理はかなり極端な方式でやる必要がある。すなわち炉の操業状態によりこの相関係数が正であれば更に操業の強制が可能であり、負であれば逆に送風量を減ずる必要がある。この関係はまた圧力降下量と降下速度の負の関係に置換えることができる。

以上の極値制御方式を利用して、圧力降下量および原料降下速度の平均値を電気的シグナルとしてコレレータに送つて絶えず相関係数を計算し、一定時間毎にその平均値を求める。それを更に高炉のトラベルすなわち送風量その他の制御機構に行くシグナルにかえて、高炉操業を制御できる。かかる自動操作システムを実施するためには先ず簡単なコレレータを高炉に組み込み、プロセスと同じ速度でその操作を解析することが必要である。
(長井 保)

オーストラリアの溶銑炉での日産 3,000 t の銑鉄の製造 (F. E. CHARKER: Blast Furn. & Steel Plant 51 (1963) 7, p. 541~546)

オーストラリア、Port Kembla 製鉄所の状況および整粒焼結銑を使用し第 4 高炉 (炉床径 29 ft) で好成績の得られていることはすでに紹介されている。

この高炉では、最適装入条件についての実験を行なった後、1962 年 9, 10, 11 月の 3 ヶ月で、1 日当り平均出銑量 3075 t (1 t = 2000 lb) の記録が得られた。コークス比は 0.519 で、自溶性焼結銑を整粒して大量に使用した結果である。本稿はこの操業状況を簡単に述べたものである。

第 4 高炉は炉床径 29 ft、高さ羽口上 84 ft 9 in、内容積 53,764 ft³、羽口数 21、熱風炉は 3 基、加熱面積総計 900,000 ft² である。高圧操業も可能であるが実施しておらず、水蒸気添加以外には、酸素富化、燃料吹込なども別に行なっていない。通常の操業で出銑量 3000 t/day の得られたのは、(1) 装入物の条件を常に一定に保ち、(2) 装入物の大きさを十分に管理、特に微粒を排除し、(3) 最大限に自溶性焼結銑を使用し、(4) 石灰石を

溶剤として装入しなかつた結果である。熱風温度、送風量などの因子の調整も重要であるが、装入物の条件が一定に保たれた場合にはじめて有効になる。

コークスは 3~1 in のものを用い、水分が最低になるように調整する。焼結鉱は、焼結工場の他に貯蔵槽で再篩分し、5/16 in 以下を除く、これにより 3/16 in 以下はほぼ完全に除去される。焼結時には粉碎石灰石を一定量添加して、CaO+MgO が 10.5% になるようにする。これにより出銑量は 450 t/day 増加した。

炉操業条件では、装入割合はこの期間ほとんど一定、送風量 120,000~127,000 ft³、温度は大体 1620°F、水蒸気添加により湿分 8~17 grains/ft³ に調整した。

装入原料の予備処理により、生産量を増し、コークス比を低下させることができたが、送風機、熱風炉、などの補助設備に多少の問題を生じた。これらは設計上余裕を見てあるので解決できた。同様に、鉱滓および銑鉄自体の処理が非常に大きな問題で、出銑口、出銑樋の改造使用後の保守が重要であった。(河合重徳)

一製 鋼—

Ruhrstahl-Heraeus真空循環流脱ガス法

(H. MAAS: Proc Electr. Fur., 19 (1961) p. 386~397)

脱ガス室の下部に接続する 2 本のパイプを取鍋中の溶鋼に突込み、脱ガス室を真空 (0.3~1.0 mmHg) にすると溶鋼は大気圧により湯面から 1450mm の高さまで上昇する。次にパイプの 1 方に Ar ガスを吹込む (溶鋼 t 当り 10~30 l) とガスと溶鋼は混合して 1~2m/s の速度で脱ガス室に噴出し、微粒飛沫となる。ここで脱ガスされた溶鋼は他のパイプを下つて取鍋中に戻る。

R-H 法の処理能力は 10 t/mn (溶鋼循環量)、25~120 t (あるいはそれ以上) の溶鋼 (炭素鋼・合金鋼; 平炉鋼・電炉鋼) で 5~25mn. 取鍋中の溶鋼の温度低下は 30°C (100 t 当り)。合金の添加は脱ガス終了直前に取鍋中に行なう。また脱ガス室中の溶鋼は常時 1~2 t なので排気ポンプは小容量 (100 kg/h) のものである。

R-H 法による脱ガスの効果としては、水素は脱ガス開始前の含有量とは無関係に 1~2 ppm までに低下、酸素は 30~60 ppm までに低下した。一方窒素は 80~120 ppm が 65~85 ppm と約 25% の減少を示した。また偏析は铸造温度の低下、ガス・介在物の減少などにより改善され、伸び、絞り は 10~20% 増加、機械加工性も向上を示したが、これらは介在物の大きさが著しく小さく、しかも均一に分散されているためである。脱ガス末期に Al を添加する場合は残留酸素量が一定なので Al の燃焼は 55~65% (歩留 45~35%)、精度は ±0.005 % に維持できる。(上正原和典)

溶融鉄合金中の窒素の溶解度 II 速度論

Robert D. PEHLKE and John F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Met. & Pét. Eng. 227 (1963) 4, p. 844~855

溶融鉄および Al, Cb, Cr, Ni, O, S, Si, W を含む溶融鉄合金の窒素の反応速度を測定し、反応の律速段階について考察している。Sieverts 型の装置のビューレットを改良し、水銀マンメータ中の水銀と封入された

白金線との間に形成された直列抵抗の両端の電圧を定電流下で連続的に測定し、得られた $P_{N_2}=1$ のもとでの水銀の液面と水銀マンメータ上端の距離の時間的变化から窒素の溶解速度を求めている。

合金元素としての S, O は窒素の吸収速度を著しく下げる。Al, Cb, Ni, Cr, Si, W の窒素吸収速度への影響は Al, Si などの脱酸素元素を除いて著しく少ない。

一定温度、一定合金組成では、窒素の吸収速度は次式により表わされる。

$$\begin{aligned} dc/dt &= 2 \cdot 3k'(\overline{Ce-C}) = k''A(Ce-C) \\ &= k''AK_{11}/\overline{P_{N_2}-C} \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

また次の三点を考慮して、想定される反応機構を比較検討している。a) 窒素の吸収および放出の過程はほぼ同じ速度を持ち (1) 式で表わされる一次反応である。b) S, O などの表面活性元素は反応速度を著しく下げる。c) 攪拌の影響は少ない。この結果 [%O]=0.01 以下では窒素が金属の表面において吸着される過程が [%O]=0.04 以上では金属表面に吸着されている酸素の層に吸着された窒素の活性化位置への移動の過程が律速段階であり、[%O]=0.01~0.04 では上記二過程の混合された過程が律速段階であるとしている。

なお、 k' , k'' に対しては 1600°C で次の値を得た。

[%O]	k' (sec ⁻¹)	k'' (cm ⁻² × sec ⁻¹)
0.009	6 × 10 ⁻¹³	1.8 × 10 ⁻³
0.08	0.9 × 10 ⁻¹³	2.7 × 10 ⁻⁴

(鈴木健一那)

1¹/₂ ニッケル・クロム・モリブデン鋼の層状組織

(J. B. SMITH et alii: J. Iron & Steel Inst. (U. K.) 201 (1963) 8, p. 602~609)

鋼に甚しい層状組織が存在すると機械的性質に方向性が生じたり軟かい部分と硬い部分が生じたりする。

軟かい部分は熱処理仕上げをした部品の性能を低下させ、また硬い部分は半製品の過程で機械加工の際工具破損を招いたりするので層状組織の問題は重要である。

層状組織の原因は鋼に含有された分元素のマイクロ偏析にあることは従来の研究により明らかにされている。しかしマイクロ偏析の強さを化学分析によつて調べるためには層状組織の各層から別々に分けて分析試料を採取する必要があるがこれは技術的に極めて困難である。そこでマイクロラジオグラフを利用してマイクロ偏析の程度を測定する試みも行われ有益な情報が得られているが定量分析値を求めることは難しい。ところが最近エレクトロンプローブマイクロアナライザーの技術が発達し直径 0.5~1.0 μ 範囲の微小部分の分析が可能になった。

本研究は 1¹/₂% Ni-Cr-Mo 鋼を高周波電気炉で溶解し、柱状晶のみの組織、等軸晶のみの組織、両者の混合した組織などを有する 50 kg 銀塊に鑄込み、1200°C で断面減少率 98% まで 9 段階に鍛造した後マイクロアナライザーで偏析の程度を調査したものである。

調査した結果、柱状晶と等軸晶の混合した組織を有する鋼塊では Cr, Ni 共柱状晶 (表層部) の部分よりも等軸晶 (中央部) の部分の方が幾分マイクロ偏析が大きかつた。

また柱状晶だけから成る鋼塊では Cr, Ni 共表層部よりも中央部の方が幾分大きい方が、鍛造した棒では表層部も

中央部もほとんど差がなかった。等軸晶だけの鋼塊のマイクロ偏析程度は表層部も中央部も著しかった。なお鍛造によるマイクロ偏析の減少傾向は Ni より Cr の方が顕著であつた。

結局、今回の研究では層状組織の原因である成分のマイクロ偏析は鋼塊の等軸晶部の方が柱状晶部より強いということが判明したわけである。

なお次の事項も明かとなつた。すなわち、As, P, Mo, Cr, Mn, Cu, Ni の順にマイクロ偏析の程度は弱くなること、市販鋼の偏析の程度は顕微鏡で観察して判定するよりも層状組織の各成分をマイクロアナライザーで分析した方がより確実であることである。(堀川一男)

一 性 質

低炭素ベイナイト鋼の衝撃特性

(K. J. IRVINE & F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 1 (1963) 6, p. 518~531)

本研究は低Cの Mo-B 鋼に Mn と Cr を添加して次のような強度レベルの低炭素ベイナイト鋼を作りその衝撃特性を調査したものである。

45 t/in² (約 70 kg/mm²);

0.1C-0.75Mn-0.5Mo-B

55 t/in² (約 85 kg/mm²);

0.1C-1.0Mn-0.5Cr-0.5Mo-B

65 t/in (約 93 kg/mm²);

0.1C-1.25Mn-1.0Cr-0.5Mo-B

75 t/in² (約 116 kg/mm²);

0.1C-1.5Mn-1.5Cr-0.5Mo-B

45 t/in² の鋼の組織はフェライト・パーライトによく似ており焼戻感受性が僅少で 650°C 以下では組織も硬度も変化が語められない。衝撃特性を向上させるには圧延仕上り温度を低めてオーステナイト粒を細かくすることが有効であり 900~1000°C で仕上げれば溶接構造用

鋼として使用することができる。

55 t/in² の鋼の組織は 45 t/in² の鋼よりも低温で生成するためにフェライト粒が細かく強度は高いが粒界に板状または膜状の炭化物が析出するので衝撃特性は劣る。粒の微細化をはかれば衝撃特性は向上するが圧延仕上り温度を遥かに低める必要があるので実際問題として難しい。

65 t/in² の鋼になるとフェライトが薄くなると共に炭化物が一樣に分布するので強く且つ衝撃特性が向上する。仕上り温度の影響は余り重要ではない。

75 t/in² の鋼ではフェライト、炭化物共更に微細且つ均一分布を呈する。焼戻しに対して敏感であり 500~700°C の焼戻しで 73~40 t/in² に変化し、焼戻温度の高い程衝撃特性は改善され、仕上り温度の調節は効果がない。

成分の影響については、B は衝撃特性に関係なく、C は 0.05~0.25% の範囲で低い方が若干良好であつた。Mn, Cr, Ni は元素の影響より組織の変化を来しその影響の方が大きい。Mo (0.5%以上) と V は固溶した場合にも Ni や Mn より硬化の度が強いが衝撃特性は劣化させる。焼戻しで炭化物の析出による二次硬化を示し衝撃特性を低下させるので高温焼戻しで高強度の要求される場合以外には有効とは思われない。

電子顕微鏡で調査した結果、強度が増加すると脆性破面の単位面は小さくなり劈開面はフェライトの粒界で方向を変える傾向が認められた。特に旧オーステナイト粒界では劈開面の方向変化の程度が大きかつた。強度レベルが高くなるとフェライト粒界に多量に存在する転位や炭化物により亀裂が阻止されるように考えられる。

結局衝撃特性の優れたベイナイト鋼としては 0.1C-0.5Mn-0.4Mo-0.003B と 0.1C-1.5Mn-1.5Cr-0.5Mo-0.003B の系が有望である。(堀川一男)