

Fig. 4. Ag and Bi contents in relation to temperature of added steel bath (H. F. furnace).

4) HF 炉によるビスマスおよび銀の添加実験
 前述の実験方案に準じて HF 炉により、中炭素鋼に対し細粒の Ag および Bi の添加を行なった。(Fig. 4 参照)

銀は 1550°C 以下では 0.2% の粉添加によつても歩留り零に近く、殆んど溶解せず沈澱してしまふが、図の如く温度上昇とともに、ほぼ比例的に溶解度を増す。常圧下での蒸散は、極めて少いが、若干は炉壁などに散在する。

ビスマスは 0.5% の粒状添加によつて鋼浴中に没入してから溶解するが、1550°C においても可成りの分量が蒸散し去り、溶解度も低く、歩留りは極めて悪い。1600°C 前後に歩留りの折合つた処があり、更に温度が上昇すると瞬間的にボイルする現象がみられて、歩留りは著しく低下して不安定となる。

ミクロの Bi は Pb とよく似た分散状態が見られ、造塊品の被削性や機械的性質におよぼす影響もほぼ等価的である。Ag については相似の点が可成りみられた。

III. 溶解度についての考察

Fe に比較して、Ag の原子直径は約 15% 大きく、Pb, Bi などは 35% 以上隔たり、固体においては置換型に固溶しえないが、 γ -Fe に対する固液界面にはそれぞれ粒界に入り込まない範囲において浸潤現象を示す。これらは、鋼の溶融点の直上においては溶解限はきわめて低いが、粘性と界面張力の適合によつて、比較的粗粒のエマルジョン型分散を生じやすい。さらに温度が高くなるといずれの金属も可成りの溶解限を有するようになり、機械的攪拌が激しければ、分散の度(粒の微粒化)も高度となりうる。

Pb と Bi の場合は分散粒子の受ける内圧 P は、(粒子の直径を d , 界面張力を γ , 密度比 ρ , Bulk の圧 P_0 として)

$$P = P_0 + 4\gamma/d (\rho - 1)$$

のごとく高揚されており、これに応じて粒子の近傍の溶質濃度に従つて蒸気圧は高まる。

この場合粒子 1 ミクロン以下としての蒸気圧は大約 1.1 倍のオーダーに高まる。全体として浴面より蒸発と溶解過飽和のバランスによつて状態が保たれると考えられるが、蒸発面近くの拡散膜を考えに入れても単なる溶液

としてよりも蒸散は速かであると考えられる。

鋼中の C, Gr その他の合金ないし不純元素がこれら金属の溶解と分散におよぼす相互作用についてはなお実証検討の必要があるが、原子の外殻電子構造的性質が鍵となつていられる。

文 献

- 1) 荒木 透, 他: 鉄と鋼, 45 (1959) 3, p. 240
- 2) A. E. LORD, N. A. PARLEE, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960) p. 644

666,763:620,193,93:669,046,58

(72) 耐火煉瓦の耐滓性標示法について

名古屋工業技術試験所 63072

小坂岑雄・加藤 誠・工博○藁輪 晋

Indication of the Resistance of Refractories to Molten Slag. 423~425

Mineo KOSAKA, Makoto KATŌ and Dr. Susumu MINOWA.

I. 緒 言

製鉄, 製鋼用耐火物, 特に取鍋煉瓦類の品質に関してはその耐滓性が特に重視されている。このため、耐滓性の試験法およびその標示の方法については、従来多くの研究がなされ、実用されて来ている。しかるに従来の試験法による測定値は一般に耐火物相互の比較に止まり、明確に定められた次元を示されないことが多かつたと考えられる。このため、例えば使用条件下で標準煉瓦一枚の厚さが溶食されるに要する時間などの試算には困難が感ぜられた。そこで筆者らは従来の浸漬法による耐滓性試験装置を用いて取鍋煉瓦試料のスラグへの溶解速度 v を測定し $[cm/S]$ の次元に整理した。耐火物の耐滓性はその逆数 $1/v [S/cm]$ によつて明確な次元と共に標示することができる。同時にこの標示法によるならば各種の試算にも便利であり、耐滓性の理論的取扱いに資するところが大きいと考えられるので以下報告する。

II. 試料およびスラグ

試料としては取鍋煉瓦原料より 3 種, シリマナイト煉瓦原料より 1 種をとり各々、試料 A, B, C, D とした。成型された試料の形状は長さ 20cm, 直径 2cm, 中心に 0.2cm の孔を持つ円柱型である。

スラグは $SiO_2-CaO-Al_2O_3-MgO$ 系で $CaO/SiO_2=1$ の中性スラグを造滓して使用した。

III. 装置および実験操作

Fig. 1 に示す通り黒鉛ルツボ中に溶融したスラグの中へ耐火物を浸漬し所定の時間後引上げて浸漬部の溶食による重量減少を測定しようとするもので従来の浸漬法と呼ばれる試験法の装置と変りはない。測定は 1390°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C の 4 点で行ない、浸漬時間は 20mn, 40mn, 60mn, 80mn とした。Ar ガスのふき込みはスラグの攪拌とルツボの酸化防止を兼ねて行ない、流速は 400 cm^3/mn で一定とした。

IV. 整理の方法

耐火物~スラグの界面を考えると、拡散溶解の理

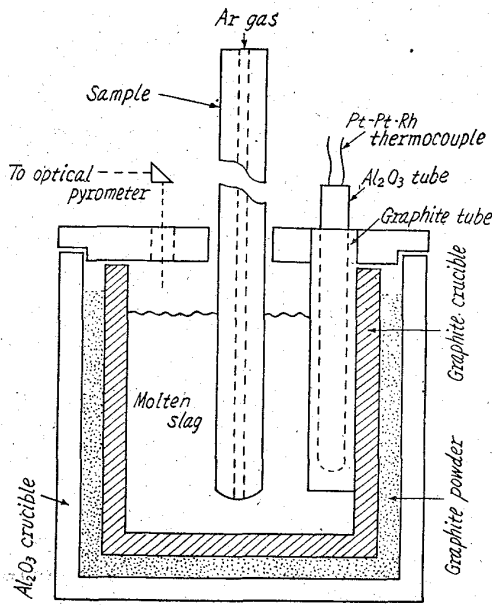


Fig. 1. Experimental apparatus.

論³⁾によれば溶質(耐火物)の溶解による溶媒(スラグ)の成分の変動が無視できるならば,すなわち溶解した耐火物に対してスラグが十分に多量であれば,溶質の溶解速度は一定となる.本実験においてこの条件が保たれており,さらにまた耐火物がブローチング,収縮などの現象を示さないとするならば,試料とした円柱型耐火物の半径減少(溶解)速度も時間に関係なく一定と考えられる.すなわち

$$-dr/dt = v \text{ [cm/S]} \dots\dots\dots (1)$$

積分すれば

$$r = c - vt$$

初期条件により $c = r_0$ として

$$r = r_0 - vt$$

$$\therefore r/r_0 = 1 - v/r_0 \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

r_0 : 試料の最初の半径 [cm]

r : 時間 t に対応する半径 [cm]

t : 時間 [s]

試料は円柱型であるから,末端の溶食を無視すれば

$$G_0 = \pi r_0^2 h \rho$$

$$\Delta G = \pi r^2 h \rho - \pi r_0^2 h \rho$$

G_0 : 試料の浸漬部の重量 [g]

ΔG : t 時間で減少した重量 [g]

h : 浸漬深さ [cm]

ρ : 試料のカサ密度 [g/cm³]

$$\therefore (G - \Delta G)/G_0 = r^2/r_0^2 \dots\dots\dots (3)$$

が成立する.(2)式と(3)式から

$$1 - v/r_0 \cdot t = r/r_0 = \sqrt{(G_0 - \Delta G)/G_0}$$

更に整理する

$$1/2 \cdot r_0/G_0 \cdot \Delta G/t = v - 1/2 \cdot v^2/r_0 \cdot t = y \text{ [cm/S]}$$

$\dots\dots\dots (5)$

を得るが r_0, G_0 は容易に測定できる量であるから実験は時間 t に対して重量減少 ΔG を測定すれば y の値を計算し得る.(5)式は $t \rightarrow 0$ のとき $y \rightarrow v$ なることを示しているため, $t \sim y$ 図上に $t = 0$ の点まで y

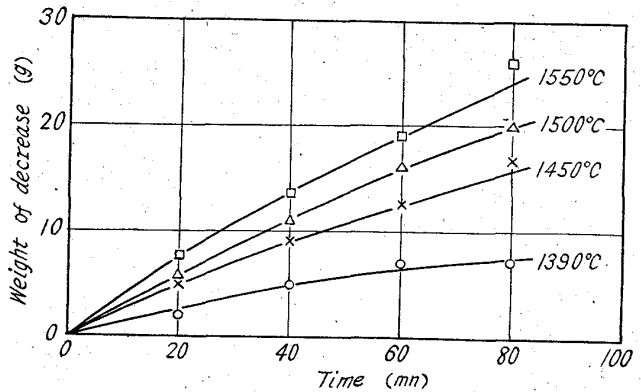
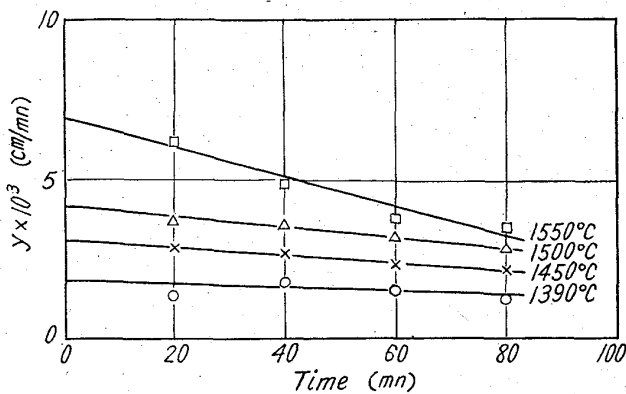


Fig. 2. Change of decreased weight of refractories in molten slag.

Table 1. Rate of corrosion (v) and resistivity ($1/v$).

| Temp. (°C) | | 1390 | 1450 | 1500 | 1550 |
|------------|-------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| A | v | 1.94×10^{-3} (1) | 2.98×10^{-3} (1) | 4.07×10^{-3} (1) | 7.03×10^{-3} (1) |
| | $1/v$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| B | v | 2.13×10^{-3} (1.10) | 2.28×10^{-3} (1.10) | 5.05×10^{-3} (1.25) | 8.31×10^{-3} (1.20) |
| | $1/v$ | 0.91 | 0.91 | 0.80 | 0.84 |
| C | v | 3.18×10^{-3} (1.60) | 4.77×10^{-3} (1.61) | — | — |
| | $1/v$ | 0.61 | 0.62 | — | — |
| D | v | 2.81×10^{-3} (1.42) | 3.67×10^{-3} (1.27) | 5.95×10^{-3} (1.46) | 9.78×10^{-3} (1.36) |
| | $1/v$ | 0.64 | 0.81 | 0.68 | 0.72 |



$y = 1/2 \cdot r_0 / G_0 \cdot \Delta G / t$
 Where, r_0 : Initial radius of refractories.
 G_0 : Initial weight of refractories.
 ΔG : Weight of decrease.
 t : Time

Fig. 3. Change of y value.

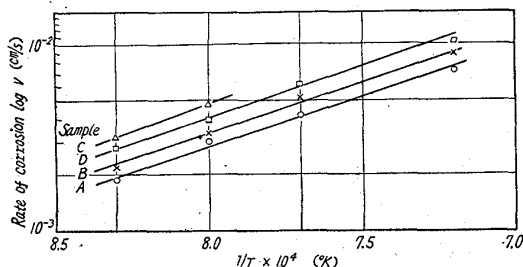


Fig. 4. Relation between corrosion-rate and temperature.

を外挿すれば v の値は容易に与えられることになる。

V. 結果および考察

測定の一例として試料 A の $\Delta G \sim t$ 図, $y \sim t$ 図を Fig. 2, Fig. 3 に示した. 全試料の溶解速度 v とその逆数 $1/v$ を Table 1 にまとめた. カッコ内に示したのは試料 A を基準にとつた場合の比較値で各温度にバラツキはあるがほぼ一定の値となつており, 実用の範囲では任意の温度で測定を行なつても比較のためには大体満足できると考えられる. また, Table 1 の値を $\log v \sim 1/T$ 図上にとると Fig. 4 の如くほぼ平行の直線が得られるがこの傾斜が表わす見かけの活性化エネルギーがこの一群の耐火物ではほぼ同程度であることがスラグの成分, 塩基度の変化とどのように対応するかは興味ある問題と考えられ目下検討を行なつている. なお以上の測定値は FÖRSTER⁴⁾らの値とよく一致した. TOWERS, CHIPMAN⁵⁾らによるスラグ中の Si^{+4} , Ca^{+2} イオンの拡散速度の測定値, KINGERY⁶⁾による拡散膜厚さの計算値を Nernst の拡散速度式にいれて計算すると溶解速度は実測より一桁程小さいことが予想され, この差はスラグの攪拌による影響と考えられる.

文 献

- 1) 大西正義: 電気製鋼, 33 (1962) 1, p. 8~19.
- 2) 大西正義: 同上
- 3) W. JOST: Diffusion in Solid, Liquid, Gases, Academic Press (1952)
- 4) E. FÖRSTER, O. KNAKE: Arch, Eisenhütten-

wesen, 33 (1962) 3, S. 141 u.s.w.

- 5) H. TOWERS, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955) 769
- 6) K. K. KINGERY: Kinetics of High Temperature Process (1959) p. 90~

669,15124-198:669,646,540

(73) Shaking Converter による粗フェ
 ロニッケルの酸化精錬について
 (Shaking Converter による精錬法—I)

太平洋ニッケル

工博 進藤久雄・○奈古屋嘉茂・石井小太郎

Oxidizing Refining of Crude Ferronickel
 by a Shaking Converter. 63073

(Metallurgical uses of a shaking converter—
 I)

425~427
 Dr. Hisao SHINDO, Yoshishige NAGOYA
 and Kotaro IHII.

I. 結 言

前報告において shaking converter の概要を説明し, これを粗フェロニッケルの脱硫に使用して極めて脱硫効果の大きいことを確認した. 本報告においてはこれを粗フェロニッケルの酸化に使用した結果について報告する.

粗フェロニッケルの不純物には S の外 C 2% 前後, Si 2~4%, Cr 1.5~2%, P 0.1% 前後含有するので, これらの不純物を one slag で酸化除去することは困難である. 従つて操業法は脱珪期と脱炭期の 2 期に分け, その間に中間除滓を 1 回行ない, それぞれの操業期における酸化条件を検討した.

1. Shaking converter の概要

Shaking converter の機構は前報に報告した通りであるが, 炉体は脱硫用より大きく, その仕様は次の通りである. (Fig. 1 参照)

- (a) 炉容量 5 t
- (b) 内容積 3.5 m³
- (c) 内張り 焼成ドロマイト煉瓦
- (d) 廻転数 10~66 rpm
- (e) 偏心率 90 mm
- (f) ランス 水冷式, 内径 35.7 mm

II. 操業結果および考察

(a) 脱珪期 (Si 吹き)

脱珪期の造滓剤は生石灰, 石灰石, 砂鉄を用い, スラグの塩基度 (CaO/SiO_2) はほぼ 1.5 になるようにした. ランス先端と浴表面との距離は送酸開始の造滓期に 80 cm, 以後は 60~70 cm とし, 送酸圧は 4 kg/cm² で一定とした. 廻転数は 10~50 rpm に種々変化せしめた. 脱珪期の酸素吹精時間とフェロニッケルの Si% との関係を図 2 に示す. すなわち Si 1% を酸化するのに約 1.3 mn/t を要し, この時の脱珪速度は 0.77% Si/mn である. また脱珪期終了時の C% と脱 Cr 率との関係を図 3 に示す. 図中 I は酸素吹き廻転数