

## 抄 録

## — 原 料 —

## 50% フェロシリコンに含まれる水素について

(T. W. MERRILL & D. W. P. LYNCH: Proc. Electro. Fur., 19 (1961), p. 473~479)

密閉容器中の 50% フェロシリコンは貯蔵中にガスを放出し、相当の圧力を呈することさえある。この場合、合金の崩壊は伴わないが燐化水素臭を呈することがある。

筆者らは 100 メッシュ以下に砕いたフェロシリコン 400 g を密閉容器中に保存し、発生ガスの採集・量の測定・分析を行なった。乾燥した空気を封入した場合は 2 週間経つてもガスの発生は検出されないが、湿った空気の場合は結果は種々で、24 日でも検出されない場合もあり、4 日で多量のガスが発生する場合もある。ガスの大部分は水素で、僅かに 1.5% が燐化水素であった。26 週間にわたって上記の試験を 3 ロットの試料について行なった。結果はロットにより異なるが何れも一旦水蒸気を吸収する現象がみられ (4~15 日間)、26 週間後のガス総量はフェロシリコン 100 g につき 300~800 cc で、95% が水素で 5% が窒素で、燐化水素は検出されなかつた。試験前後のフェロシリコンの分析の結果 Si 量が相当 (1.2~4%) 減少しており、発生した水素が水蒸気とフェロシリコンとの反応に起因するものであることは明らかである。実験の初期において発生ガス量がロットにより相当異なるが、これは破砕したフェロシリコンの粒度に関係すると思われるので以下の実験においてはこれを考慮に入れた。

溶融状態 (タッピングの初期と末期) のフェロシリコンから Taylor-Chipman 試料採取装置により採取した試料 (4 溶解分) をドライアイス中で急冷し、約 1 mm 後に Al 箔で包んで液体窒素中に保存しておき、真空拡散法により水素の分析を行なった。一方グラファイト鑄型に鑄造した合金から分析試料を採取し液体窒素中に保存した。また 4 in 位の大きさの塊を採取し試験に供した。試料の大きさは  $-1/2+1/4$  in. 粉状と 4 in 塊状の 2 種類、雰囲気は 0% と 100% の 2 段階、試験期間は 1 および 8 カ月とした。

溶解フェロシリコン中の水素量は 1.5 ppm (0.8~2.3 ppm) であるが凝固するとやや増えて 2.3 ppm (1.2~3.6 ppm) になる。貯蔵中の増加は乾燥空気中では 8 カ月でもみられないが湿気中ではややある。粉状のものは塊状に比して一般に低い水素量を示すが、何れにしても製鋼上問題となる程度ではない。(上正原和典)

## — 燃料および熱 —

## コークス用石炭の貯蔵

(John MITCHELL: Blast Furn. & Steel plant, 51 (1963) 7, p. 537~540)

コークス用石炭が、堆積貯蔵する間に、風化 (weathering) することにより、コークスにどのような影響を生ずるかは、非常に重要な問題であると考えられる。コークス化性に対する小規模な試験方法は多いが、万能の

方法はない。米国では石炭貯蔵時の変化を調べるには、ASTMD 182-60 T Gieseler plastometer による石炭の塑性変形能調査および、ASTM D720-57, Free Swelling Index の二種類の試験方法を用いる場合が多い。試験用コークスの製造には、実際条件に類似したパイロットスケールの試験炉を用いる。

本稿は Eastern Gas & Fuel Associates が、二種類の石炭 [高揮発分 (35%) Hernshaw Seam (Whar-ton) 炭および低揮発分 (17%) Pocahontas No. 3 (Keystone) 炭] につき 18 カ月間の貯蔵による変化を調査した結果である。Whar-ton 炭を厚さ約 10 ft, Keystone 炭を厚さ 7 ft に堆積し、0, 4, 7, 11, 18 カ月目に試料を採取、それぞれの性質の変化および 7:3 の割合に混合してコークス化した場合の状況を調査した。

Whar-ton 炭の Free Swelling Index は、18 カ月間実際的には同一で 6.0~6.5 であつたが、Keystone 炭は 9 から 6.5 へ大巾に低下した。Gieseler test の結果では、Whar-ton 炭は幾分ばらつきがあるが 7 カ月までは変化がなく、11 カ月、18 カ月後には流動性の低下を示した。Keystone 炭の方は顕著な低下傾向を示した。軟化温度などには特別な傾向は認められない。

各時期のものについてコークス化時間を変えて試験をした結果、貯蔵後のものがコークス化が早かつた。製造したコークスにつき ASTM D141-48, Drop Shatter Test および ASTM D294-50, Tumbler Test を行なった結果、貯蔵後の方がコークスの安定性の向上することが認められた。見掛比重および硬さには変化が認められなかつた。

以上の結果を要約すれば、(a) Pocahontas No. 3 および Hernshaw Seam 炭を、18 カ月間堆積貯蔵したが、コークス製造上に悪影響は認められなかつた。(b) Gieseler および Free Swelling Test の結果は、二種の石炭を混合して製造したコークスの諸性質と関連がなかつた。(c) 堆積貯蔵の石炭への影響を明かにするには、製造したコークスの品質を調べるのが唯一、かつ確実な方法である。(河合重徳)

## — 製 鉄 —

## レーオン工場 (フランス) 第 7 号高炉のスミス式回転炉焼結鉄 40% 重油 No. 2 吹込み操業の結果

L. RONUART: Centre de Documentation Sidérurgique, 20 (1963) 6, p. 1439~1462

第 7 号高炉は、スミス式回転炉の焼結鉄、およびメタリックを銑鉄 t 当り、200~250 kg 利用しているのが特長である。炭化水素の吹込みは、1961 年 5 月軽油を以て始められ 1962 年 5 月には、重油 (No. 2) の吹込みを開始した。

第 7 号高炉は、有効高さ、19.5 m, 有効内容積 703 m<sup>3</sup> 炉床径 5.30 m, 羽口数 10 コの小高炉で、試験期間第 1 期は、40% 焼結、20% メタリック、炭化水素の

吹込なし、第2期は、40% 焼結、25% メタリック、軽油吹込、第3期は、40% 焼結、0% メタリック、No.2 重油吹込で、各期の操業データを比較すると次のようになっている。

操業表 (平均)

	第1期	第2期	第3期
燃料吹込 kg/t	0	36.2	48.0
生産量 t/d	468	480	447
鉄生産量 t/h	19.5	20	18.6
コークス比	752	683	889
スラップ	204	245	0
ダスト kg/t	73	87	128
熱風温度	790	810	819
銑 Si	0.31	0.41	0.59
銑 S	0.127	0.079	0.083
CaO/SiO <sub>2</sub>	1.33	1.37	1.33
炉頂ガス温度 °C	207	235	240
ガス熱量 mth/m <sup>3</sup>	930	955	951
水素含有量 %	2.5	3.9	3.3

焼結銑分析成分, Fe 47.90, Fe<sup>++</sup> 29.63 CaO 13.50 SiO<sub>2</sub> 8.12

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.94, MgO 1.30, Mn 0.57, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.74, C 0.15, S 0.14

焼結銑粒度分析

>50 mm 51.37%, 30-50 mm 9.40%, 20-30mm 9.44%, 15-20 mm 4.70%, 10-15 mm 6.00%, 5-10 mm 10.38%, 3-5mm 3.81% 0.3mm 4.90%

となっており、焼結銑は、高炉装入直前に篩分けられるようになっている。(満岡正彦)

高炉内の気体力学的条件におよぼすコークス比低下の影響について

A. A. ギムメリファリ, A. M. ラバ: スターリ, (1963) 7, p. 593~597

製鉄技術の進歩および高炉の構造の改善に伴ない、コークス比は絶えず低下を続けており、1940年に1014 kg/T 銑であったのに対し、1961年には550 kg/T 銑に達した。而しこれ以上コークス比を下げることは高炉の上部においても下部においてもその通気性を害し操業を強制できないのではないかと懸念が生じている。そこでドニエプロペトロボフスキー冶金研究所では1719 m<sup>3</sup>の高炉の1/25の模型を用いてコークス比低下の際の気体力学的条件の変化を研究した。すなわち空気を吹込みながら装入充填を行ない、各部における静圧を測定し、更にコークス比および空気量を変化して同様の測定を行なった。

空気吹込を行わない場合装入物中のコークスが50%位で焼結銑は漸く炉口全面をカバーしなくなるが、空気吹込を行なうと67%位ですでにカバーしなくなり、中心部は殆んどコークスばかりになる。またコークス量減少に伴ない周辺部のコークス層が薄くなり、炉心部の通気性が著しく増大する。このことはチャージの大きさや装入方式などの変更によりある程度修正できるがその範囲は装入物中のコークス割合で70~40%である。また空気量の変化は原料分布に著しい変化をおよぼす。種々の試験よりしてコークス比低下における圧力損失の増大は本質的にはこの原料分布の変化に起因すると考えら

れ、従つて炉上部の通気性に関しては装入方式、チャージの大きさなどの選択が重要な意義をもつ。また炉下部の通気度を試験するため、同じ模型において澱粉水溶液を滴下し、その濃度に従つて粘性を変化させて圧力損失の変化を測定したが、その結果では最終スラグの通気性に対する影響は少ないが、初期スラグはその量が増加すると共に細いコークスの通気性を害することが判つた。しかし実際の高炉では初期造滓帯の分布は一様でないで、これが決定的影響とはいえないが大きい粒度のコークスの使用はこの害を軽減するであろう。

以上の実験結果をチェックするため、南部の12基の高炉の操業データを調査したが、それによるとガス流に対する装入物柱の抵抗は大抵の場合コークス比とは無関係であるといえる。従つてコークス比の低下は炉内の気体力学的条件を悪化せず、装入物中の含鉄部分の富化は極めて合理的である。(長井保)

溶銑炉への燃料吹込み

C. S. FINNEY: Blast Furn. & Steel Plant, 51 (1963) 9, p. 767~777

最近、天然ガス、コークス炉ガス、液体燃料(重油、軽油)微粉炭などを、溶銑炉へ吹込む技術が確立され、コークス比低減、出銑量の増大などの成果を上げている。本稿は溶銑炉への燃料吹込みに関し、第1部では従来の研究を、第2部で最近の状況を、北アメリカおよびその他の諸国に分け、内容別にそれぞれ概説したものである。

アメリカにおける天然ガス吹込みは1953年に開始され、1957年以降のU. S. Bureau of Mines他の共同研究の結果、1959年に至り良好な結果が得られるようになった。重油吹込みは1960年に成功し、また1960年には微粉炭吹込みの実験が開始されている。

米国以外でも天然ガスなどの利用について1958年にソビエトで研究されており、1959年にはメキシコ、フランス、ベルギーなどで検討されている。液体燃料吹込みにフランス、ベルギー、ソビエトなどで1960年頃から行なわれている。ソビエトでは石炭吹込みの実験が1956年に行なわれているが、固体燃料の吹込みはかなり困難があつたため、アメリカなどと同様、液体燃料吹込みに関する検討が重点になつた。

第2部は最近の状況を述べている。アメリカでは、石炭吹込みについての検討が行なわれ、National Steel, Bethlehem, Armcoなどで技術的にも、経済的にも成功している。石炭と液体燃料を混合したスラリーの吹込みがU. S. Steelなどで行なわれているが、取扱が容易、設備費も安いなどの利点がある。Algoma Steel Co.ではコークス炉ガスを4.2~4.3%吹込み、生産量5.6%増、コークス比7.5%減の結果を得ている。

アメリカ以外では、英国、フランスなどにおける石炭吹込み、この方法でコークス約20%を節減している。フランス、イタリア、オーストリアなどにおける液体燃料吹込み英国におけるスラリー吹込みなどの状況を述べている。

日本については、富士製鉄での実施状況、日本鋼管での状況などが説明されている。富士の結果は重油によるコークス節減量1.4~1.6と発表されており、日本鋼管については45kgのコールタール併用で最良の結果を

得たことが述べられている。(河合重徳)

— 製 鋼 —

溶融 Fe-V 合金の窒素溶解度と窒化物の析出

N. M. ELTAYEB and N. A. D. PARLEE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227(1963) 4, p. 929~934

8~20% V を含む Fe-V 合金の窒素の溶解度を 1604°C, 1661°C および 1704°C において Sieverts 法により測定した。

窒化物の析出は N (%) - V (%) 曲線の折点として求め、さらに肉眼で確認した。著者らはアルミナルツボに溶解した Fe-V 合金に多量のアルゴンと少量の窒素の混合ガスを平衡させ、アルゴンおよび窒素用の二つのビューレットにより所定の時間をおいて、アルゴンならびに窒素を入れかえ、Fe 蒸気の蒸発損失を極力防止し、長時間にわたって P<sub>N2</sub> を数 mmHg 程度に保持した。

1604°C, 1661°C における Fe-V 系 (8~20% V) の窒素溶解度は γ 窒化物析出の P<sub>N2</sub> の臨界値まで Sieverts の法則に従い、1709°C では 12.6% V 以下の合金では P<sub>N2</sub>=1 以下では窒化物の析出は認められなかった。析出した窒化物は X線回折の結果 VN と同定された。

ガス-溶鉄界面では次の反応があり、Pehlke and Elliott により報告された ΔF° は次のとおりである。

1/2N<sub>2</sub>=N ΔF°=860+5.71T cal

また Fe-V 系の N におよぼす V の相互作用助係数は次式の温度関係として表わされる。

e<sup>(V)</sup><sub>N</sub>=0.0750-0.317×10<sup>3</sup>/T .....(1)

Fe-V 系の析出物存在化における窒素の吸収に関しては次の二式の平衡が成立し、平衡定数は 1604°C で K<sub>2</sub>=8, 2, K<sub>3</sub>=0.37 である。

VN(S)=V+1/2N<sub>2</sub>.....(2)

VN(S)=V+N .....(3)

1661°C では K<sub>2</sub>=13, K<sub>3</sub>=0.6 となり、(3) 式の遊離エネルギーとして ΔF°=58,000-29T cal を得た。

(鈴木健一郎)

Kaldo 転炉の操業

R. C. OSWALD: Blast Furn. & Steel Plant, 51 (1963) 9, p. 783~786

1962 年 10 月, Sharon の新しい製鋼工場が操業に入った。2 基の炉を有し、年産 100 万 t、さらに 1 基を増設して年産 200 万 t にする計画である。150 トン炉 2 基は 40 ft×450 ft の建屋に設置されており、装入ヤード、スクラップヤード、造塊ヤードなどが併設されている。炉体は外径 18 ft 6 in. 長さ 26 ft で長軸の周りに 17° 傾斜した状態で回転する。水冷ランス 2 本で炉内へ酸素を吹込む。炉体の回転と酸素吹込み状況により炉内反応、浴湿度を調整する。CO を炉内で燃焼させるため熱効率が非常によく、相当量の屑鉄あるいは鉍石の装入が可能で、出鋼歩留が良い。

実際の操業状況は、まず溶鉄全量 92 t を装入、ついで屑鉄の半分 37.5 t を入れ、酸素吹込み、石灰約 3 t を投入する。8 分間吹精して脱 Si し、高 SiO<sub>2</sub> 滓を排滓する。Fe 分は 3~4% 以下である。ついで屑鉄の残り 37.5 t を装入、さらに石灰 4 t を添加、約 28 分間

吹精を行なう。酸素流速と炉体の回転により炉内状況を調整する。精錬末期には試料を採取、成分および温度の調整を行なった後出鋼する。鋼滓は取鍋をカバーする程度を流出させ、残りは炉内に残留させ、次 Ch の歩留向上に資する。溶鉄 92 t、屑鉄 75 t、計 167 t を装入し、出鋼 155 t、良鋼塊 150 t、歩留 91.8% である。プロセスコントロール用デジタル計算機が設置してあり、近い将来これを使用して製鋼作業を自動化する計画である。

現在までに生産された鋼種は、C が 0.03~1.02%, P は平均 0.009%, S が 0.012% で、炭素鋼の他に 5140, 4130 などである。Cr の歩留は 90% 以上、ガス含有量が低く、特に半分以上の Ch で水素が 2.5 ppm 以下に下つている。非金属介在物は全 Ch とも平炉より少なく、中には電気炉と同程度のものもあつた。当初機械的性質には注意していなかったが調査の結果、非常に優れていることが明らかになつた。

Sharon がこの方法を採用したのは、鋼種構成、溶鉄価格、溶鉄使用量、スクラップ価格、歩留、品質等々を検討して最適と考えたからである。最大の欠点は耐火物使用量の大きいことであるが、この点は現在次第に改善されつつある。(河合重徳)

— 性 質 —

高温ダイス用 W 鋼の高温脆性におよぼす真空溶解処理の影響

W. PETER et H. SPITZER: Rev. Métal, 60 (1963) 4, p. 359~365

高温ダイス用 W-Cr 鋼 (0.30% C, 2.4% Cr, 4.25% W, 0.25% Mo, 0.60% V) の 30 WC 40-12 は 450~500°C での使用により脆性を呈し、この現象は主として固溶し難い炭化物 VC, V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> の生成もしくはベイナイトの生成によると考えられていた。またこの高温脆性は真空溶解処理によつて避け得ると考え、この論文では高温靱性値 (高温引張試験での絞り) に対して影響する痕跡元素を調べるために真空溶解処理がなされた。

一般に大気溶解した材料は焼入温度が 1010°C から 1070°C に高くなるに従つて 600°C での絞りは 60% から 10~20% にまで降下する。これに反して 1mmHg 位で真空溶解した鋼の 600°C での絞り値は焼入温度に関係なく約 60% となつた。

痕跡元素の影響を調べたところ、0.24% N, 0.003% O<sub>2</sub> までは高温靱性は保たれている。金属元素の中では真空溶解中に蒸発する Sn や Zn も 0.01% までの含有量では余り影響はなく、また Cu 0.1% の鋼も影響はなかつた。Sb は 0.01% で高温靱性はやや失われ、Pb の高温靱性値に対する影響は非常に大きく 0.0002% の存在によつても可成り減少し、焼入温度の上昇に伴つて更にこの傾向を増す。

このように鋼中の Pb は高温脆性に関係するが、組織的影響を調べるために Pb 0.0001% と Pb 0.0003% の試片を 1070°C で オーステナイト後同心冷却速度で熱膨脹試験を行なった結果、前者の 0.0001% 以下の場合のベイナイト変態開始点は 365°C で、一方の 0.0003% Pb の場合 440°C となり、このように 0.0003% の痕跡程度でも上部ベイナイト変態を生じさせ、これが高温引

張における絞り値の低下を招いたもので組織的に関係することが明らかとなった。Cr, Si, Cの含有はベイナイト変態開始点を $400^{\circ}\text{C}$ 以下とするのでこの種の高温靱性に好都合である。(星野明彦)

### 一分析

#### 常圧溶融法による金属中の窒素、酸素、水素の定量

B. D. HOLT, H. T. GOODSPEED: Anal. Chem., 35 (1963) 10, p. 1510~1513

鉄鋼および各種金属中の微量の $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ および $\text{H}_2$ を $\text{He}$ キャリアーガスとして使用し、常圧溶融法で抽出したのち、3つのタイプの毛細管マンメーターを用い凝縮気化法で測定し、上記3成分の同時定量を行なった。

試料金属を黒鉛ルツボ中に投入し、 $\text{He}$ ガスを $150\text{cc}/\text{min}$ の速度で通しながら白金 $8\text{g}$ とともに約 $1950^{\circ}\text{C}$ で10分間溶融する。黒鉛ルツボ、石英反応管、試料投入管など抽出部分はSmiley<sup>1)</sup>の用いたものと同じである。

抽出ガスは $420^{\circ}\text{C}$ に加熱した $\text{CuO}$ 炉を通し、 $\text{H}_2$ を $\text{H}_2\text{O}$ に、 $\text{CO}$ を $\text{CO}_2$ に酸化したのち、 $\text{H}_2\text{O}$ はドライアイスアセトンで、 $\text{CO}_2$ は液体 $\text{N}_2$ で、それぞれU字管中に凝縮させ、 $\text{N}_2$ は活性炭トラップ中に捕集する。装置内の $\text{He}$ を排気したのち、活性炭トラップを1分間Fisherバーナーで加熱する。加熱の終りにおいて活性炭は約 $590^{\circ}\text{C}$ に上昇する。つぎに $\text{H}_2\text{O}$ のU字管を $110^{\circ}\text{C}$ に加熱して水蒸気とし $\text{H}_2\text{O}$ マンメーターでその圧力を測定する。さらに $\text{CO}_2$ のU字管を室温まで加熱し $\text{CO}_2$ を気化させ $\text{CO}_2$ マンメーターを用い $\text{CO}_2$

の圧力を測定する。

この2つの測定は約6分間で可能である。この間に活性炭トラップから $\text{N}_2$ が完全に $\text{N}_2$ マンメーターにToeplerポンプによつて移動するから、 $\text{CO}_2$ 測定後ただちに $\text{N}_2$ の測定を行なうことができる。

$\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ および $\text{H}_2$ の空試験値は試料を加えずに定量操作を行なつて求める。本法における空試験値は $\text{N}_2$   $1\sim 3\mu\text{g}$ ,  $\text{O}_2$   $0\sim 2\mu\text{g}$ ,  $\text{H}_2$   $0.0\sim 0.2\mu\text{g}$ の範囲である。空試験値を一定に保つには $\text{He}$ ガスを $0.0\sim 0.2\mu\text{g}$   $600^{\circ}\text{C}$ に加熱したU片の層を通したあと、さらに $-196^{\circ}\text{C}$ に冷却した活性炭トラップを通して清浄にすることが必要である。

活性炭は $\text{He}$ から $\text{N}_2$ を分離させるための唯一の吸着剤である。これを使用することにより平均 $\text{He}$ ガス中に含む $18\mu\text{g}$ の $\text{N}_2$ を $1\mu\text{g}$ まで減少させることができる。

本法では3成分の分析が約25分間ででき、定量下限は $\text{N}_2$ 約 $2\mu\text{g}$ ,  $\text{O}_2$ 約 $2\mu\text{g}$ ,  $\text{H}_2$ 約 $0.1\mu\text{g}$ である。

NBSの鋼試料について $\text{O}_2$ および $\text{N}_2$ を、金属Zr中の $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ および $\text{H}_2$ を、またV, Er, Gd金属中の $\text{H}_2$ を本法で定量し、それぞれ標準値、あるいは従来の方法による分析値と比較した結果、いずれも良好な結果が得られた。

### 文献

- 1) W. G. SMILEY: Anal. Chem., 27 (1955) p. 1098 (若松茂雄)