

抄 録

—耐火物—

連続铸造用ジルコン・ノズルの製造と使用—ソ連における進歩
(Ref. J. 38 (1963) 5, p. 188~190, 193~194)

ソ連における連続铸造用ジルコン・ノズルについて解説している。ジルコンを 1650~1700°C に 6 hr 仮焼し 1.5~0.5mm, 0.5mm 以下の粒に粉碎したもの, 0.088mm 以上のジルコン原鉱, 0.088mm 以下のジルコン選鉱物, 粘土などを原料にしてジルコン・ノズルを製造し, ジルコンの粒度分布, 成形圧, ジルコン原鉱の使用, ジルコン選鉱物の使用焼成温度, 粘土添加, 操業時における Al の添加などがおよぼす影響について論じている。

粒度分布, 成分としては 1.5~0.5mm ジルコン仮焼粒 50% 0.088mm 以下の粒 45%, 粘土 5% 位のものがよい。0.088mm 以下の仮焼ジルコン粒の一部をジルコン原鉱, ジルコン選鉱物にとりかえてもよい。焼成温度が高くなると嵩比重は高くなり気孔率は低下するが粘土添加物は 1550°C 以上でブローチング性のため悪くなる。粘土無添加物は 1500~1650°C 間の焼成温度内では 1600~1650°C になるにつれて嵩比重は急激に増大する。500~1250 kg/cm² の成形圧範囲では, 嵩比重, 気孔率は改善されるが寿命には余り効果がなかつた。粘土の添加は成形性を著しく改善し, 焼結温度を低下する。140 t の鋼に対し 48 kg Al を添加して操業するとよいといわれている。(宗宮重行)

粘土質取鍋煉瓦と塩基性スラッグとの反応

(E. A. MONROE: The American Ceramic Society Bulletin, 42 (1963) 7, p. 387~390)

平炉から溶けた鉄を取り出す取鍋の煉瓦が, 塩基性スラッグによつて侵されるといふ現象は, 鉄鋼関係者および耐火物関係者にとつて大きな悩みである。そこで今までこの問題について多くの人々が研究を行つてゐるが, 一致した意見が出ていない。というもこの現象は, その化学的成分はもとより, 気孔率, 耐スポーリング性, 煉瓦の大きさ, 形等の物理的な因子によつて非常に影響されるからである。例えば, ブローチング性の煉瓦は, 煉瓦のつぎ目をシールして溶けたメタルやスラッグの侵入を妨げるが, 緻密な煉瓦は, その耐火度と, 摩耗性の点ですぐれている。この研究では, その化学的成分のみについて行つた。実験方法として, は 11 種類の煉瓦を使用した。そのうち 2 種類は市販品, 9 種類は実験室で作成した。850 kg/cm² で 10 : 2.5 : 2.5 cm に成形した。これら 9 種のうち, 20% 以下のイライトを含む 4 種は, 1010°C で一晚放置し, 1370°C まで上げて 3 hr 保持した。20% 以上のイライトを含む残り 5 種は, 955°C で一晚, 1177°C で 3 hr 保持した。スラッグとしては, 平炉でできるふつうのものを使用した。珪化カルシウム, β-Ca₂SiO₄, (Fe, Mg, Mn) O および少量の Fe がその主成分である。

これらを -220 mesh (62 μ) に粉碎して, 煉瓦: ス

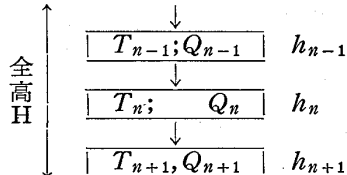
ラッグの比を 80 : 20 および 50 : 50 で混合し, Pt-Rh 炉で 1050°C, 90min 加熱した。この温度は 50 : 50 のサンプルがほんの少し溶けだす温度である。これを水銀中に落して急冷した。これらにはすべて, アノルサイトが含まれていたので, X線で非常に精密に定量を行い, アルミナ, ムライトの含有量とアノルサイトの量との関係を図示した。また原料中のカオリナイトの量との関係を図示した。この結果, アルミナ, ムライト (煉瓦原料中のカオリナイトに比例して生成する) などの量が増加するにつれて, それの量に対応して, アノルサイトの量も増加していた。これが多いということは, 煉瓦が侵蝕されやすいということである。良い煉瓦を作るには, カオリナイトを少なくすることが必要であるが, イライトの量を増すと, 融点が低下するので, カオリナイトイ, ライトの量を少なくし, 石英の量を増加することである。(宗宮重行)

—製 鉄—

吸引焼結の際の熱伝達プロセスの意義

(H. SCHENCK, W. WENGEL and G. DIETRICH: Arch. Eisenhüttenw., (1963) 7, p. 493~496)

焼結層中の熱分布曲線の移動が理論的に追究された。いま焼結層をつぎのように分割すると, (高さ h)



T_{n-1} : $n+1$ 層の温度; Q_{n-1} : $n-1$ 層の熱量
 T_n : n " ; Q_n : n " "
 T_{n+1} : $n+1$ " ; Q_{n+1} : $n+1$ " "

各層の含有する熱量は,

$$Q_{n-1} = [C_g \cdot \epsilon + C_f(1-\epsilon)] F \cdot \Delta h \cdot T_{n-1} \dots\dots (1a)$$

$$Q_n = [C_g \cdot \epsilon + C_f(1-\epsilon)] F \cdot \Delta h \cdot T_n \dots\dots (1b)$$

$$Q_{n+1} = [C_g \cdot \epsilon + C_f(1-\epsilon)] F \cdot \Delta h \cdot T_{n+1} \dots\dots (1c)$$

C_g : ガスの比熱; C_f : 焼結層の比熱, F : 断面積
 T_n : n 層の温度; ϵ : 気孔率

単位時間当り流れる

$$V_g = \epsilon \cdot F \cdot \Delta h / \Delta Z = \epsilon \cdot F \cdot V_g \dots\dots (2)$$

ΔZ : 時間; V_g : ガスの速度

ガス流によつてもたらされる熱量は,

$$W = C_g \cdot T \cdot \epsilon \cdot F \cdot V_g \dots\dots (3)$$

n 層における熱量の変化は, ガスにより持込まれた熱量と, 持ち出された熱量の差であると考えて,

$$\Delta Q_n / \Delta Z = -W_{T_n} + W_{T_{n-1}} \dots\dots (4)$$

(4)に(1)(3)を代入して

$$\frac{C_g \cdot \epsilon + C_f(1-\epsilon)}{C_g \cdot \epsilon \cdot V_g} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta Z} = -\frac{T_n - T_{n-1}}{\Delta h} \dots (5)$$

$$W = C_g \cdot \epsilon \cdot V_g / C_g \cdot \epsilon + C_f(1-\epsilon) \dots\dots (6)$$

とおけば

$$(5)(6)より \quad \frac{1}{W} \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} = -\frac{\partial T}{\partial h} \dots\dots\dots(7)$$

(7)を解いて

$$T(h; Z) = f(h - W \cdot Z) \dots\dots\dots(8)$$

すなわち、温度分布曲線の移動は、温度分布の形をかえることなしに、移動速度Wで移行する。

つぎに、(4)式にn層の温度変化が、温度差に比例して行われると仮定し、その項を導入して見よう。

すなわち、

$$\frac{\Delta Q_n}{\Delta Z} = (-W T_n + W T_{n-1}) - \lambda \frac{T_n - T_{n-1}}{\Delta h} \dots\dots\dots(9)$$

この式を変形して

$$\frac{\partial}{\partial Z} (C_g + C_f) T = -C_g \cdot V_g \cdot \frac{\partial T}{\partial h} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial h^2} \dots\dots\dots(10)$$

ただし $C_g \cdot \epsilon = C_g$, $C_f(1 - \epsilon) = C_f$

この偏微分方程式をとりて、

$$T(h, Z) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(h') \left(\frac{\pi \lambda Z}{C_g + C_f} \right)^{-1/2} \exp \left[\frac{(h' - h + C_a V_g / C_g C_f)^2}{4 \frac{\lambda}{C_g + C_f} Z} \right] dh' \dots\dots\dots(11)$$

いまこの式を VOICE 氏の行つたシリカチップ層の実験にあてはめて見ると、

$$T(h; Z) = \frac{917}{\sqrt{Z + 0.5}} \cdot \exp \left[\frac{[(h + 2.6) - 3(Z + 0.5)]^2}{3 \cdot 1(Z + 0.5)} \right] \dots\dots\dots(12)$$

の式を得て、VOICE 氏の実測値と理論によつて計算した値は、満足した一致を示した。(満岡正彦)

U.S. Steel, Fairless 工場製鉄技術の進歩について

(R. H. WHITE: Blast Furn. & Steel Plant 51 (1963) 11, p. 968~973)

鉄鋼製造法は、過去年50間本質的にはまったく同じ方法であるが、種々の新技術の採用により、炉内容積当り出銑量は著しく増大し、銑滓量、コークス比などは大巾に低下している。本稿は最近10年間に Fairless 工場て実施されるようになった新技術開発の状況を概説したものである。

第一に装入原料の Fe 品位の向上がある。1953 年に従来 SiO₂ 8% であつた銑石を、SiO₂ 7% にし、銑滓量を低減し、出銑量増加、コークス比の低下などの結果がえられた。1956年には整粒設備、焼結装置が完成し、3/8 in 以下の銑石を焼結使用するようになった。その後焼結銑は石灰を添加、自溶性にすることによりコークス比が一段と低下するに至つた。現在は焼結銑粒度その他の安定化が目標となつている。

石灰石、ドロマイトなどの使用量は、自溶性焼結銑の採用により大巾に低下したが、同時に粒度調整を行うことにより通気度、反応性の向上などの効果があつた。コークスについては、化学組成、強度の適正化を計るとともに、燃料吹込を行なうことによりコークス比を低下している。また送風の湿分調整を行い、温度を上げて出銑量を増加している。高温送風を行なうためには、熱風炉

を大型化し、焼結装置を改造した。溶銑炉自体も銑石用から焼結銑用に改修し、温度分布、CO₂分布の改善、出銑量増大などに効果があつた。以上により 1962 年 5 月にはコークス比 1018 lbs/ton (天然ガス 2.4%吹込)、6 月には天然ガス吹込を行わずに 1089 lbs/ton の値が得られている。生産量の増加、コークス比の値下とともに、湯溜温度、銑滓温度を測定して送風温度を制御することにより、銑鉄 S 含有量が低下し品質の向上が得られた。

今後とも出銑量を増大し、コークス比を低減する方法を検討しているが、1/2 in 以下のコークスを除去し、3/8~2in の銑石を使用することにより、出銑量が増加し、焼結銑を 1~1/4 in に調整することも有利である。現在天然ガスの吹込は 1 基のみ実施しているが、Fairless の高炉 3 基全部に対する適用を考慮中であり、また熱風温度の上昇、石炭、重油の吹込も計画中である。この方法を実施すればさらにコークス比が低下できよう。

鉄鋼業では、現在まだつぎつぎに効果的な方法が開発されつつあり、Fairless工場でも新しい方法の完全な活用に注意を払つている。(河合重徳)

一 性 質 一

フェライト・パーライト組織をもつた低炭素鋼

(K. J. IRVINE and F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 201 (1963) p. 944~959)

フェライト・パーライト組織の低炭素鋼の強度に影響する因子はフェライト粒度、侵入型または置換型元素による固溶硬化、パーライト量、パーライトの層間距離、時効硬化(析出硬化)などが挙げられる。これらの因子には冷却速度、変態温度、合金元素の量、析出物などが影響をおよぼす。フェライト粒度はオーステナイト粒度変態温度、析出物などによつて決まり、パーライトの量は C, Mn などの合金元素、冷却速度、変態温度などが影響する。析出硬化には V₄C₃, Mo₂C, NbC, TiC などの炭化物、窒化物が強く影響するが、これらは析出速度が遅くフェライト中に C や N が残留されやすいので時効処理により硬化が顕著に現われる。

C 0.1, Mn 0.5, Si 0.5, N 0.005 の鋼を試料としてフェライト中に固溶した C+N と強度の関係を調べた。固溶量は内部摩擦の測定により決定し、試料を 700 °C 水冷後 300~700 °C に加熱して水冷することにより変化させた。その結果 C+N が 0.01% 当り降伏点が 2.8 t/in² 上昇し最高約 5 t/in² まで上昇させ得ることが判明した。

つぎに C 0.15 の鋼に Mn を 0.2~2.9 添加し Mn の影響を調べた。Mn は変態温度を下げ固溶硬化させるので降伏点は 19.5 から 25 t/in² に上昇した。Si の影響は C 0.15 の鋼に Si を 3% 以下に変えて調べたところ、固溶硬化により降伏点が 22.4 から 38 t/in² に上昇するが変態点が高くなり靱性が低下した。1% 当り降伏点は 3.8~7.9 t/in², 引張強さ約 7.5 t/in² の上昇となる。C 0.1 の鋼で Ni 4% までの効果をみたが 1% 当り降伏点 1.7 t/in² の上昇であつた。Mo も C 0.1 の鋼で調べたがベイナイトを生じやすくフェライト・パ

ーライト系では良い効果が期待できなかつた。Vは降伏点、引張強さとも著しく高めるが溶体化処理温度を高める。Cuは1%当り降伏点を 2.5 t/in^2 上昇させるが赤熱脆性を発生する。Sn, Pも強度は高めるが脆化させる。

結晶粒度を左右する因子としてAlとNを変えた試験を行ないAlはペーナイトを生じにくくすること、粒を細かくして降伏点を高めることを確認した。NbはAlNより細粒化能力は劣るがセミキルド鋼に利用でき粒の微細化ならびに降伏点の向上に有効なことが判つた。Vも0.2%で効果があるが溶体化温度を高める必要があつた。Ti 0.03%も有効でMnの共存はとくに効果があつた。Zr, Vの添加は歩留が悪く細粒化には余り期待できなかつた。(堀川一男)

Al-Siで脱酸した鋼の硫化物系介在物

(R. KISSLING et alii: J. Iron & Steel Inst.

(U.K.) 201 (1963) p. 965~967)

エレクトロン・プローブ・マイクロアナライザーを用いて普通炭素鋼中に存在する非金属介在物について研究を進め、すでに酸化物系(本誌, 1962年, p. 914~921)と珪酸塩系(本誌, 1963年, p. 509~515)について報告したが、今回は硫化物系介在物についての試験結果について報告する。

硫化物系の介在物には3種類の形態のあることが判つている。I型は球状(globular)で、小粒のものも含まれる。II型は鎖状(chainlike)で通常結晶粒界に存在している。III型は不規則で角張り(angular)不均一に分布するものである。

これらの介在物を中性溶液で電解抽出してFeの単色X線を使用してX線回折を行なつたり、抽出物や鋼中に介在する状態でエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザーで組成を検討したり格子常数、結晶構造などを調査した。

抽出試料について測定した結果、これらの硫化物系の介在物はいずれも $\alpha\text{-MnS}$ であつて $a=5.214\sim 5.243 \text{ \AA}$ の等軸晶であることが明らかになつた。一方、抽出しないで鋼中に存在したままの状態でもマイクロ・アナライザーで定量分析した結果、各型の硫化物とも $\text{Mn}=60\%$ $\text{S}=37\%$ $\text{Fe}=1\sim 2\%$ を示し、いずれも低濃度のFeを含有するMnSであることがわかつた。なお硫化物相からAlが検出されるか否か、すなわちAlの有無を確認して硫化物系介在物が酸化物系であるかどうかについてとくに詳しく調査した。その結果Alは全然検出されなかつた。もつともCameca製のマイクロ・アナライザーでは0.3~0.5%以下のAlは検出できないので極く

微量のAlは含まれているのかもしれないが、このように微量ではMnS結晶の形成に影響を与えるものとは考えられない。なおIII型のMnSを顕微鏡で観察したところ Al_2O_3 の分離相が認められたが Al_2O_3 核がMnSの形成に影響してるとは考えられなかつた。

C. E. SIMSとF. B. DAHLEが(Trans. A. F. A. (1938) p. 65~132)鋼中の硫化物系介在物に3種類あつて、これはSの溶解度が鋼中の酸素量によつて影響されるために形態が変化するのだと述べていることは、Alで強力に脱酸した場合にIII型が生ずることなどから推察して正しいものと思われる。(堀川一男)

一分 析一

ガスクロマトグラフィーによる鉄鋼中のCO定量

(J. M. WALKER, C. W. KUO: Anal. Chem. 33 (1963) 13, p. 2017~2019)

ガスクロマトグラフィーによる鉄鋼中のCの高感度、高精度の定量方法を開発した。

試料0.5gおよび助燃剤としてSn 1gをルツボに入れ、高周波炉で O_2 気流中で加熱・燃焼させ、試料中のCを CO_2 として抽出する。燃焼ガスは MnO_2 チューブを通し SO_2 を除去したのち、4ft5Aモレキュラシーブカラムを通過させる。 CO_2 は 100°C のカラムに完全に捕集され、 O_2 は通過する。カラム中に残存する O_2 はHeキャリアガスで駆除しHeと置換する。ついでこの CO_2 をHeキャリアガスとしてガスクロマトグラフ装置に導き熱伝導度法で CO_2 を測定する。 CO_2 は約 275°C でカラムから離れピークをつくる。このピークの面積をチャートより測定する。所要時間は約20minである。

C含有量0.011~3.28%の範囲の8種類のNBS鉄鋼標準試料について、本法によりCを定量した結果、標準値よりの偏差はC量の最も低いNBS 5 e (C: 0.011%)で-0.0008、最も高いNBS 122 d (C: 3.28%)で+0.2866であつた。本法では最高の感度、すなわち0.003% Cをフルスケールに設定した場合、0.0005%のCが容易に定量できる。

助燃剤として加えたLecOのSn 1gよりの空試験値はピークの高さにして約0.5inで、Sn中にはCはtraceであると認められる。

この方法の主たる利益は定量範囲の広いことである。すなわち感度を適当に設定することにより0.0005%から20%範囲のCが定量できる。また、 CO_2 吸収セル、試薬、溶液その他を必要とせず、手数のかかる操作がないから日常の分析作業に適している。(若松茂雄)