

抄 録

—耐火物—

“A”溶鋇炉の改修

(P. M. SITTON & W. L. LEWIS: Blast Furn. & Steel Plant, 51 (1963) 10, p. 883~885)

最近の溶鋇炉ライニング補修についての興味ある技術に、キャスト耐火物の採用がある。この方法により非常に短期間の休止のみで溶鋇炉寿命の大巾な延長が可能であり、また炉寿命のわずかな延長により、キャスト耐火物の使用は十分にペイする。本稿は大規模なキャスト耐火物によるライニング補修の実例を、Ford Motor Co. の“A”溶鋇炉について説明したものである。

この炉はマンツルの 3 ft 上部から 18~20 ft の範囲の炉壁が傷んでおり、27~30 in の耐火物の全くない部分も認められ、休風前約 1 年は、炉体を散水冷却して操業していた。炉内について点検した結果、(1) 吹付 (gunning) 補修が可能、(2) 低 Fe 高純度キャスト耐火物 (嵩比重 129~133 lb/ft³) を使用、(3) 補修最下部に棚を作り、内炉に適当な足場を設置、(4) 圧縮空気によるジェットライナー、ミキサーおよび足場と床面の間に電話を用意、(5) 人員約 10 名が作業を行なうことにした。

14 ft³ のミキサーを設置、混合排出物をホッパーに入れ、ジェットライナー 2 基に供給、圧縮空気は近くに 600 C.F.M のコンプレッサーを置き、1 1/2 in ホースで送気した。炉内には 1/2 in ホースを羽口から入れ、足場を上下しながら吹付作業に当った。1 回に 100 lb 袋、10 袋を水分約 4% 添加、混練使用した。吹付速度は 30~35 ton/8hr で、吹付耐火物は急速に固化し、継続的な作業が可能でホース内に吹付材料が詰まる心配はなかった。

ドーム状彎曲部はかなり困難と想像されたが、埋込ボルトを植込み、連続的に吹付け、容易に施工できた。補修終了時には 337 ton の材料を使用、所要時間は 10 シフト、80 hr であつた。反撓 (rebound) ロスは約 20% 以下で、これは再混合、再使用が可能、水分添加が少量のため、乾燥作業も非常に短時間で稼動できた。

(河合重徳)

廃棄溶融スラッグ利用によるレードル耐火物の寿命の延長法 (A. D. GATE: Proc. Electr. Fur., 19(1961) p. 463~470)

スラッグは耐火材として最も合理的なものの一つで、Interlake Iron Corp. においてはスラッグをレードル (反応槽) の内張り用いることを試みているが、この結果マグネシヤ耐火材の消耗量は 60% 低下した。Beverly 工場では Si 還元 Fe-Cr 合金の製造を行なっているが、急激な発熱反応 (固体-液体、液体-液体) を起し、この結果低 C-Fe-Cr とケイ酸 2 カルシウムを高温にし (最終温度は 1871°C をも超える) 攪拌作用を与える。これらは「反応槽」内で行なわれるが耐火材は酷く侵食される。

反応槽の寸法は外径 8 ft (上部)、高さ 7 ft 6 in のバ

ケツ型で 5/8 in の鋼板製である。耐火材の内張りは 84% マグネシヤを搗固め、1204°C にまで加熱したものであるが、この槽の中にマンドレル (鋼製密閉タンク、2 in のパイプを使用し、90~100°F の水を 45 gal/min の割合で循環させて水冷) を挿入する。このとき底・側面共 3 in 位の隙間が残るようにしておき、ここに溶融スラッグを流し込み、冷却・凝固させる。スラッグの使用量は 1 回につき 30~40 ft³、この作業に費される時間は 60~70 min で、毎回スラッグで補修していった場合の耐火材の使用限界は約 20 溶解である。

溶融スラッグ法の採用により、1 溶解毎に要する耐火材の量は約 1000 lb (約 1000 溶解分の平均) から 550 lb (約 3000 溶解分の平均) にまで低下し、最近の数字 (1961 年 10 月) では 400 lb にまで減少している。

(上正原和典)

—製鉄—

ラテンアメリカ諸国における直接製鉄法の現状と将来について (P. W. CHASE & D. L. McBRIDE: Blast Furn. & Steel Plant, 51 (1963) 10, p. 868~878)

約 600 年以前、溶鋇炉による溶鋇製造法が開発されて以来、直接製鉄法について非常に多数の方法が検討され試験操業が行なわれているが、現在高炉に代りうる方法は開発されていない。天然ガス吹込、重油吹込など高炉操業技術の進歩に伴ない、ますます直接製鉄法が競争しにくい状態になつてきている。

一方、鋇石、石炭、石灰石などの主原料が共存する地域は比較的限られているので、代替資源の活用、例えばラテンアメリカには石炭がないが天然ガスがあるので、これを利用する直接製鉄法は好ましいものと考えられる。現在有力と考えられる方法は 4 種類になる。(1) キルンを使用する Krupp-Revu, RN, Stelco-Lurgi 法、(2) レトルトを用いるバッチタイプの HyL 法、(3) 流動層還元を行なう Esso-Little, H-Iron, Nu-Iron 法、(4) 電気製鋇炉を用いる Tysland-Hole, Strategic-Udy 法などである。ベネズエラ、ブラジル、チリーなどの鋇石は RN 法、SL 法などに有利であり、メキシコでは HyL 法が行なわれている。

これら各方法の設備費を比較してみると、同一能力の設備について考えた場合、還元方法間に大差のない結果が得られる。実際の還元反応に関係する容器の内容積利用率を計算すると、HyL 法のみが溶鋇炉より優れている。製造原価を比較する場合、主原料を同一と考えれば、還元剤原価と熱源原価の二つが問題になるのみである。同一熱量で比較すると通常重工業地帯では、重油、天然ガス、石炭などの価格はほぼ等しく、電力が高い。また各方法のエネルギー消費量を比較すると電気製鋇炉が最も少なく、次が高炉である。Strategic-Udy 法はこの観点から興味がある。直接製鉄法の選択に対しては使用燃料価格、使用鋇石が決定的な要因となる。固体還元の場合、製品に脈石分が多い点は製鋼過程で不利であ

る。

今後の方向として、鉱石を完全に還元する代りに部分的に還元し、“Super-ore”として使用する方法が考えられる。これは(1)低価格天然ガス重油により乾燥、部分還元し、(2)輸送費を低減、(3)完全還元時の還元剤、熱源の低減が可能な利点がある。この意味でStrategic-Udy法は有利であり、ロータリーキルン、流動層炉も予備還元で使用可能である。この観点での直接製鉄法の再検討も今後の研究課題の一つになる。 (河合重徳)

一 性 質 一

538°C 使用のマレージング鋼

(S. FLOREED and R. F. DECKER: Trans. Amer. Soc. Metals, 56 (1963) p. 403~411)

482°C で長時間時効した場合、18 Ni マレージング鋼のカタサは徐々に減少する。これは通常の意味の過時効によるものではなく、オーステナイトの生成を伴っているものと思われる。高温での良好な性質をえるためには、基本的にはこのオーステナイトへの還元反応を遅らせる必要がある。この基礎の上になつて、本研究は 538°C 使用のマレージング鋼を開発するために始められたものである。

依試合金はアルゴン被覆のもとでマグネシアるつば中で大気中高周波炉で溶解された。18 Ni マレージング鋼の基本合金元素含有量を変化したもの、および他の合金元素を添加したものの 4 グループ 37 種類の合金について、熱間引張試験、酸化試験およびクリーブ破断試験をおこなつた。

538°C の熱間引張試験における降伏点におよぼす各元素の影響は、フェライト安定化元素は降伏点を高めるが、一方オーステナイト安定化元素は降伏点を低下させる。これはフェライト安定化元素は reversion temperature を高め還元を遅らせるからであると思われる。ただ例外として Ni は僅かに降伏点を高め、Cb は 5% Cr のときには降伏点を低下させるが他のときには高めた。耐酸化性は 0% から 5% までの Cr の増加によつて、かえつて低下することを示した。

熱処理のうち焼ナマシ温度は、538°C における機械的性質におよぼす影響は小さかつたが、クリーブ破断特性に対しては大きな影響があつた。また冷間加工はクリーブ破断時間に対し、焼ナマシ温度の影響を鈍感にさせる。冷間加工その他の影響を減少させるために、焼ナマシ温度は高くする必要がある。現在の熱間圧延合金では 982°C の温度が殆んどの場合に満足すべきものと思われる。

クリーブ破断試験における 538°C クリーブ破断時間に対しては、Al, Ti は有効であるが、V, Cb は殆んど効果がない。そうして、Ni は有害であつた。

種々の性質に対する各成分の影響を検討し、全般的に評価した結果、15% Ni, 9% Co, 5% Mo, 0.7% Ti, 0.7% Al, 残 Fe の合金が選ばれ、この合金は 538°C において 127 kg/mm² の降伏点 70 kg/mm² の 100hr ラプチャー強度、5% Cr 工具鋼に匹敵する良好な耐酸化性をもち、538°C までマルテンサイトの長時間の完定性が期待できる。 (安中 嵩)

—物理冶金—

AM 355 の耐食性の開発

(P. A. BERGMAN and A. E. PALTU: Trans. Amer. Soc. Metals, 56 (1963) 3, p. 728~743)

準オーステナイト系ステンレス鋼である AM 355 は、従来の熱処理法に従つた場合には、塩水噴霧試験(試片は圧延方向に直角にとり、応力 87.5 kg/mm²)によると 2~10 hr 位で粒界腐食を起す傾向があつた。当論文はこの問題を解決するために、組織の耐食性と耐応力腐食性におよぼす影響について論じたものである。

従来は溶体化処理につづいて、炭化物を析出させて Ms 点を調整するいわゆる 732~954°C での「炭化物調整処理」、マルテンサイト変態をより完全に進行させる「深冷処理」、つづいて 454~538°C での「時効処理」などの熱処理段階をへて所望の性能を発揮させていたが、当研究では、調整処理と時効処理条件次第で不整合(インコヒーレント)ならびに整合(コヒーレント)析出物の存在と分布状態がことなり、これが耐食性と強さを大きく決定する主要な因子であることを明らかにしている。

充分溶体化処理を施したものを 732~954°C で調整処理すると、オーステナイト結晶粒界に沿つて連続した状態で不整合析出物である Cr 炭化物が現われ、これが粒界腐食の要因であつた。ところが、調整処理を行なう前に一度深冷処理して地をマルテンサイト組織にしておけば、調整処理の際には Cr 炭化物がそのマルテンサイトへ均一にしかも短時間で析出し、通常の処理による粒界への析出はなく、従つて附属性が著しく向上すると述べている。

一方、時効温度が 454~538°C の間では整合析出物(未確認)が現われ、これが二次硬化をもたらし強さへの寄与はあるが、局部偏析をおこすところから耐食性劣化へ導く恐れがある。

この整合相は調整処理と密接な関係があり、この温度を高く取ればマルテンサイト地には固溶原子が多く含まれ強さは増し、さらに、時効処理の二次硬化も加わり強力な材料になるが孔食が発生する。逆に、調整処理で Cr 炭化物を多く析出させれば時効処理のさいには整合物析出物があまり現われず、強さは若干低下するが耐食性を向上できる。

このような新しい熱処理によつて、強さと耐食性のバランスを適当に備えた材料を得ることができ、これはまた他の準オーステナイト系およびマルテンサイト系ステンレス鋼にも応用でき、現に 17-7 pH 鋼では優れた成果が得られている。 (川原浩司)

18, 20, 25% Ni マレージング鋼の析出物の同定

(B. G. REISDORF: Trans. Amer. Soc. Metals, 56 (1963) 3, p. 783~786)

本稿は 3 種の Ni 含有量のことなるマレージング鋼の析出物を電子回折と X 線マイクロアナライザーの併用によつて同定した論文である。

18% Ni マレージング鋼を 816°C で溶体化処理したときに存在する析出物は、電子回折によれば、Ti(C, N) であると同定している。この鋼種を 482°C で時効する

と微細な粒子が高密度で分布するが、電子回折パターンは Ni_3Mo と一致する。一方、マイクロアナライザーによれば、これは Ni 、 Mo 以外にも Fe 、 Co がかなり高いところから、この析出物は Ni に Fe と Co が固溶しているとみなせる。従つて、 $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})_3\text{Mo}$ として同定している。また、過時効はマルテンサイトの一部がオーステナイトに戻ることを確認している。

20% Ni マレージング鋼を 816°C で溶体化処理し、 482°C で時効した時に現われる析出物は、電子回折によれば Fe_2Ti に相当するが、マイクロアナライザーでは Ni がかなり高く含まれている。やはり Fe の一部が Ni で置換固溶されているもので、結局 $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Ti}$ であると固定している。

25% Ni マレージング鋼を 816°C で溶体化処理を施し、つづいて 704°C で conditioning すると、粒界に小さな球状の粒子が現われる。電子回折によれば、 $a_0 = 3.57 \text{ \AA}$ の面心立方構造の析出物であり、これはこの鋼の残留オーステナイトの構造と符合する。アナライザーでは 70% Ni 、20% Ti 、5% Fe 、5% Al 、2% Si からなる組成の析出物であつた。時効すると地全面に小さな球状粒子が現われる。これの結晶はやはり面心立ちであり、 a_0 は 3.58 \AA 位であつたが規則格子回折線は観察できなかつた。アナライザーによれば、この析出物の成分は 40% Ni 、30% Ti 、15% Cb 、15% Fe 、2% Al 、1% Si であつた。さらに、時効した試料のオーステナイト量を X 線で調べると 19% 位であつた。この析出物はマルテンサイトは勿論であるがオーステナイト地にも現われている。これは地がオーステナイトであるときにもすでに析出するもので、また、マルテンサイト地に現われるのは、時効中に変態が一部起るものと思える。磁気測定でチェックしたところ、オーステナイトとマルテンサイトの両方に析出があることを確認した。

(川原浩司)

一分 析

オキシソ抽出法による原子力材料および鋼中の W の吸光度定量 (A. R. EBERLE: Anal. Chem., 35(1963) 6, p. 669~673)

オキシソクロホルム抽出法による Zr 、 U 、 Be およ

び鋼中の W の吸光度定量法を確立した。

鋼の場合の分析操作の概略はつきのごとくである。試料 0.2 g を HF (28M) で分解し、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 (2%) 10 ml を加える。 H_2O_2 (30%) 1 ml を加え Cr^{6+} を還元したのち、蒸発乾固する。温 HF (0.084 M) 25 ml を加え塩類を溶解する。冷却後、イオン交換樹脂柱 (Dowex 50- $\times 8$) を通す。 HF (0.084 M) で 250 ml とするまで洗う。

この 50 ml を分液ロートに採り、 HF (0.084 M) 50 ml 、オキシソ溶液 (4%) 25 ml 、およびクロホルム 20 ml を加え、 1 min 振りまぜる。水溶液相をとりだし、これに H_3BO_3 2 g および NH_4OH を加え pH を 2.0 に調節する。これを再び分液ロートに入れ、クロホルム 20 ml を加え 4 min 振りまぜる。つぎにクロホルム相をとりだし、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液 50 ml とともに 1 min 振りまぜ洗淨する。

クロホルム相を乾燥濾紙で濾過したのち、クロホルムを対照液として波長 $358 \text{ m}\mu$ における吸光度を測定する。

鋼中に含む成分で、本法の妨害となるのは、 Co 、 Cu 、 Fe 、 Mo 、 Nb 、 Sn 、 Ti および V である。このうち、 Co 、 Cu 、 Fe 、 V などはイオン交換樹脂によつて除去する。 Mo は HF (0.084 M) 溶液においてオキシソクロホルムで抽出すると除去できる。このさい W は若干 Mo とともに抽出されるが、その量は HF の濃度が一定ならば、 W $700 \mu\text{g}$ までは比率が一定であるから、吸光度定量の障害とはならない。 W を抽出するとき、 H_3BO_3 が共存しないと pH 4 以上で抽出が完全となるが、 pH 4 以上では共存成分のフッ化物錯塩よりオキシソ塩のほうが強くなり、抽出されるようになるので都合が悪い。 H_3BO_3 を共存させると pH 2.0 で W が完全に抽出されしかも上記のようなおそれが少なくなる。 Nb 2.5 mg 、 Sn 2 mg 、 Ti 5 mg までは HF の存在においてクロホルムで抽出されないか、あるいは抽出されても、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ による洗淨で除去できる。

本法の再現性とカタヨリを標準試料を用いて調べたところ、良好な結果が得られた。従来の方法に比し、迅速性、精度ともすぐれている。(若松茂雄)