

抄 録

— 原 料 —

鉄鉱石焼結のためのコークス粉 (事前処理法の進歩)
(E. BURSTLEIN: Steel Times, July 10, (1964) p. 72~76)

最近数年間鉄鉱石を焼結する工場が増え、その結果、コークス粉が不足し、値段が騰貴してきている。そのためコークス粉の焼結鉱あたり比消費量の減少が努力されるようになった。焼結技術者は、コークス粉は約3mmの中間粒度で、1~5mmの粒度に収まるべきものであるとしている。その理由は、5mm以上の粒は燃焼に長い時間がかかり過ぎ、1mm以下の粒子では燃料の効果的な熱的利用が少なくなってしまうからで0.5mm以下の粒子の効果は、ほとんど0といつてよい。普通の伝統的な破碎方法では、0.5mm以下の細粒が多く、例えばローレンスの工場のコークスは、0.5mm以下は、原料中8% 成品中では、49%となつている。

IRSIDの研究では、ロッドミルは、粉碎効率がよく、0-40mmのコークスを1回で5mm以下に破碎できるが粉が多く発生する。また、5mm以上のオーバーサイズが多くコストが高い。

ダブルロールクラッシャーは、過粉碎が少く、5mm以上のオーバーサイズがないなどの利点があるが処理コストは中間で、処理量が少く粉碎率が低く0-40mmのコークスを処理するには、二段必要である。

この点を考慮して、B-L/SOVOCOプロセスが発達した。これはロールクラッシャーと目詰りをしない篩を結びつけたもので、0-40mmのコークスを-5mmに砕き粉の発生は、普通法の1/5で、篩は50m²で目詰りせず必要ならば電気加熱が可能で、3交代では、1日1000t処理可能である。コンパクトな工場で敷地は162m²に収めうる。(満岡正彦)

— 耐 火 物 —

4500°F(2482°C)までのトリア、ハフニアの熱膨脹測定
(B. OHNSTY and F. K. ROSE: J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964) 8, p. 378~400)

直径1 1/2", 長さ6", 壁の厚さ1/8"を有する炭素の発熱体を50kVAの電力でアルゴンガス中で加熱し、試料の熱膨脹を2482°Cまで測定した。加熱スケジュールは1800°F(982°C)までに60min間で到達せしめ、以後15min間に280°C位づつ上昇させ、60min間保持して熱平衡に達せしめてのち逆の過程をとつて冷却した。2482°Cにおいて炭素発熱体に1.4V, 600Aの電流が流れた。

実験に使用した試料はトリア、ハフニア、10wt.%のイトリアを含むハフニア、15wt.%のイトリアを含むハフニアで、1 1/4"×1 1/4"×1 1/4"の大きさの試料を使用した。

HfO₂含有試料は910kg/cm²(13,000psi)の成形圧で成形され、982°C(1800°F)に1hr, つづいて2482°Cにおいて1hrアルゴン気流中で加熱したものであ

る。

24°~2482°C(75°~4500°F)においてThO₂の熱膨脹係数は6.05×10⁻⁶/°F, 10wt.% Y₂O₃で安定化されたHfO₂は6.33×10⁻⁶/°Fであり、15wt.% Y₂O₃で安定化されたHfO₂は6.27×10⁻⁶/°Fであり、24°~1482°C(75°~2700°F)におけるHfO₂(安定化していないもの)は3.92×10⁻⁶/°Fであつた。HfO₂の転移は加熱時には1593°C(2900°F)に始まり1871°C(3400°F)に終了し、冷却時には1649°C(3000°F)に始まり、1288°C(2350°F)に終了する。

(文献 8, 図 3, 表 3)

(宗宮重行)

ペリクレスの微構造

(W. S. TREFFNER: J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964) 8, p. 401~409)

ペリクレスの溶融していない多結晶体について、研磨片を作製し、微構造をしらべた。

緻密な炭酸塩岩、海水から得られたペリクレスは、下記の特徴を持つている。

(1) 不純物量が多いと、ペリクレス粒とペリクレス粒との接触がほとんどない。

(2) ペリクレスの純度が高くなるにつれて、ペリクレス粒の接触が増加し、中間層の耐火度が増加するにつれて二面角が増加する。

(3) 高純度マグネシア粒では、不純物の接触角の影響は減少して行き、高密度、よい結晶の発達には高温焼成あるいは2回焼成が必要である。

また、塩基性耐火物中のマグネシア粒に関しては下記の特徴がみられる。

(1) 不純物の多いマグネサイトは比較的低温度においてよく焼結し、緻密化するが、連続的な珪酸塩相が存在して、高温挙動に欠点を生ずる。

(2) より純粋なペリクレスとペリクレスとの直接結合を得るためには、ペリクレス結晶中に欠陥があることが必要で、その欠陥は高温焼成あるいはMgOと非化学量論的化合物(固溶体)をつくらせることにより得られる。添加剤の適正量は添加剤の性質、添加剤のその温度における固溶性によつてきまる。

(3) R₂O₃型酸化物の固溶性はFe₂O₃>Cr₂O₃>Al₂O₃の順で弱くなる。ペリクレス粒との直接結合は上記の順に弱くなる。過剰の添加剤は第二相の生成をみる。この第二相は焼結を促進させない。

(4) クロマイトの添加は複雑な拡散の原因となる。高温焼成によりペリクレス-ペリクレス結合、ペリクレス-クロムスピネル粒との直接結合がみられる。

(5) 不純物の多い物質間の反応により二次的なペリクレス粒の生成が認められる。(図19, 文献35)

(宗宮重行)

耐火物の強さにおよぼす湿気の影響

(W. J. SMOTHERS, J. R. KREGLO, Jr. and E. MOSCKER: J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964) 8, p. 414~415)

もろい物体の破壊に表面状態が崩潰原因発生のために

重要な役割を演ずる。湿気は特に表面エネルギーを低下させ、珪酸塩物質では Si-O-Si の結合が弱い Si-OH-Si 結合へと変化させる。

湿気が曲げ強さにおよぼす影響を 4000 lb/min の速度で3点荷重法によつて測定すると共に、音によつて弾性率を測定した。

試料は硬泥法によつて製造された市販の high duty fire clay 煉瓦で、① 110°C に2日間乾燥したもの、② 110°C に2日以内乾燥後、室温において水中2日間放置したもの、について試験した。

結果は表1の通りで、弾性率は乾燥物、含湿物とに変化はないが、曲げ強さは可成り変化している。

表 1

	乾燥物	含湿物
曲げ強さ (kg/cm ²)	152	123
弾性率 (kg/cm ²)	0.460	0.457

また水を含むもの、ケロシンを含むものは、それぞれ 132 kg/cm², 172 kg/cm² の曲げ強さを持ち、乾燥物が 148 kg/cm² の曲げ強さを持つているので、水中に浸すことによつて -12.2%, ケロシンに浸すことによつて +14.0% 強さが増加することを述べ、これらの値が統計的に有意差であることを示している。(文献5, 表2, 図なし)

(宗宮重行)

粘土煉瓦の加速された湿分膨脹

(G. V. CULLEN, E. S. KLUCIS, and I. C. McDOWALL: J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 8, p. 415)

この実験は製造工程の最終段階において水蒸気処理をし、耐火物の使用前における容積安定性を期待して実施したものである。試料の大きさは直径 1", 長さ 4" の押し出し品と、普通の煉瓦の大きさの2種で、試料は時間で 950°C または 1025°C に到達せしめ、6 hr 最高温度で加熱保持し、7~16hr で冷却した。その後試料は過熱水蒸気中 150°C, 250°C, 350°C の各温度で 30min ~8hr, あるいは飽和水蒸気中で 50°C, 80°C, 110°C, 150°C にて 30~8 hr 保持して、膨脹を測定した。さらに 2 hr のオートクレーブ中で処置した。一方 15.6~17.8°C で相対湿度 90~95% に 100 日間以上保持し、膨脹を測定している。

結果は飽和水蒸気をもつとも効果的で、110°C 1 気圧下の処理により、その後における膨脹が50%減少した。(表1, 図2)

(宗宮重行)

一製 銑一

燃料吹込と酸素富化

(G. HEYNERT et alii: Blast Furn. & Steel Plant 52 (1964) 5, p. 409~416)

燃料吹込は多数の溶銑炉で採用され、コークス比の低下、出銑量増大などの効果を挙げているが、これに酸素富化を併用するとさらに効果的で、酸素1%富化により生産速度 2~6% の向上が報告されている。

Esso Research & Engineering Co. は、計算機用の溶銑炉モデルを開発、燃料吹込時の状況につき、計算結果と実績の良好な一致を得ているが、本稿はさらに酸素富化を行つた場合にも、この方式によるモデルの有効

なことを述べたものである。

Phoenix-Rheinrohr A. G, Duisburg 第8高炉(炉床経 25.3 ft, 有効内容積 34,000 ft³, 羽口 16 本, 出銑量平均 1650~1750 t/d, 装入物は焼結銑が 50%, 篩分銑石 40% スクラップ 10%, 熱風温度 2200°F) を対象に試験を行なつた。重油量 18~230 lb/thm, 平均熱風温度 1700°F, 1880°F, 2060°F, 酸素量 21%, 23%, 25% のいろいろの組合せで、原料はほぼ一定とし、重油によるコークス置換比、出銑量などの変化を調べた。

得られた結果を解析したところ、酸素量は重油によるコークス置換比に影響を与えず、熱風温度が同一であれば酸素富化にかかわらず、重油 30 lb/thm の時の置換比 1.9 から 240 lb/thm の 1.0 まで次第に低下する。一方、出銑量は酸素量の増加と共に増大し、酸素量 1% 富化で出銑量約 2.5% 増の割合であつた。

計算用モデルの基礎は、比較的簡単な物質収支(出入する酸素、水素、炭素量が等しい)および熱収支(炉の熱の出入および燃焼帯への熱の出入)に関する式である。酸素富化をせぬ場合を基準にしてこれらの式を解き、これを用いて試験時に対する計算を行なう。

この計算の結果では、操業実績と良好な一致を示し、例えば熱風 1908°F, 重油 134 lb/thm, 23% O₂ の場合予想コークス比 1100 lb/thm, 実績 1064 lb/thm であり、予想値と実際値の差は+3.4% であつた。その他の場合の計算結果と実際値の差は+0.4~4.5% の範囲で、一致は良好といえるが、かたよりが見られ、一部の仮説に補正を要する。出銑量についても予想値と実際値の差は -0.7~+2.4% の範囲にあり、かなり良好な一致を示した。Esso のモデルは酸素富化高炉操業の場合にも有効である。これによる計算結果においても、酸素富化はコークス比、重油によるコークス置換比に影響を与えず、出銑量に影響を与えることが明かであつた。

(河合重徳)

一性 質一

炭素鋼線の性質におよぼすオースフォーミングの影響
(B. M. ARMSTRONG: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 202 (1964) Part 8, p. 655~659)

普通の熱処理では得られないような優れた機械的性質を生み出す方法として熱間で機械加工を施すなどの処理が最近合金鋼の分野で発達している。その一つである「オースフォーミング」は周知のように未変態の準安定オーステナイトの状態に塑性加工を施したのちマルテンサイト化をはかる方法であるが、この報文はこの「オースフォーミング」を炭素鋼線の製造に応用した例について述べている。

実験に使用した鋼線の化学成分は次の通りである。

A. 0.42% C, 0.18% Si, 0.70% Mn, 0.06% Cr

B. 0.82% C, 0.24% Si, 0.51% Mn, 0.09% Cr

線の径は 0.056 in で抵抗加熱によつて直接加熱し、950°C でオーステナイト化後 450~550°C の温度範囲に保持された鉛浴中に焼入れ、直ちに 0~30% の伸線加工を行なつて、その温度で変態させた。処理後試料について引張試験と振り試験を行なうと共に金属顕微鏡と電子顕微鏡によつて組織を調べて冶金学的考察を行なつた。またオースフォーミング処理後さらに冷間伸線して伸線

性と伸線後の機械的性質を検討した。

実験の結果次の事柄が明らかになった。

(1) 炭素鋼線の強度は通常行なわれているパテンチング熱処理の代りにオースフォーミングを施すことによつて増加し、この実験で得られた最高の引張強さの上昇は 0.8% C 鋼に対しては 10%、0.4% C 鋼に対しては 25% であつた。

(2) オースフォーミング処理によつて得られた強度の上昇は、そののち冷間伸線を行なつても失われなかつた。

(3) 540°C と 450°C で変態させた炭素鋼線の伸線性はオースフォーミングによつて損われることはなかつた。

(4) オースフォーミング熱処理を施したのち冷間伸線した鋼線の延性はパテンチング処理を施したのち伸線した鋼線の延性に匹敵することがわかつた。

なお、オースフォーミングにより地の組織は均一になり加工度とともに微細化するが 22.5% の加工度でフェライトの地に炭化物が均齊に分散した微細組織となる。

炭素鋼線の製造分野への応用に関しては、炭素鋼のオーステナイト分解速度が早いことと加工によつてさらに分解が促進されることにより新規の伸線圧延装置が開発されない限り小径線の単孔伸線に限定されると考えられる。(堀川一男)

オーステナイト・ステンレス鋼に生成したスケールのマイクロアナライザーによる解析

(G. C. Wood et alii: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 202 (1964) Part. 8, p. 685~695)

ステンレス鋼は高温の酸化性雰囲気中で長時間加熱されると Cr₂O₃ の保護皮膜のほか FeO のような非保護性の皮膜も生じて酸化が進行する。その機構については Fe-Cr 合金の単純な系の場合についてもまだ十分明かにされていない。市販のステンレス鋼は Cr のほか Ni, Si, Mn などの不純物も含まれているので一層複雑でありほとんどわかつていない。

この研究では Cr 17.8%, Ni 8.3%, Si 0.8%, Mn 1.4% の組成をもつた 18-8 系オーステナイト・ステンレス鋼を試料として、酸化雰囲気中で 1200°C に 90min 間加熱して、表面にスケールを生成させ X 線マイクロアナライザーで線分析および点分析を行なつて厚さと組成 (Cr, Fe, Ni, Mn, Si) の分布を調査した。

生成したスケールの状態をみると同一試料内でありながら場所によつて生成程度にかなりの差があつて、故意に加熱時間を変えた試料を作製しなくても生成過程が十分観察できることがわかつた。

酸化の初期に相当すると思われる部分のスケールは 3~4 μ の厚さで、少量の Fe と Ni を含む Cr, Mn, Si の多いもので、特にステンレス鋼側に Cr に富んだ薄い保護層をもつていた。

酸化がこれより進んだと思われる部分のスケールは最外層に Ni を含む Fe に富んだ薄層が認められ、Fe と Ni が表面に拡散していく様子がわかつた。

酸化がかなり進んだと思われる部分のスケールでは最外層に Ni を含む Fe の一層富化した部分があり、その下に Mn と Si を多量に含有する部分があり、最下部に

Cr の富化した部分が存在し、全体として層状のスケールとなつていた。

酸化が極度に進行したと思われる部分のスケールは 17~20 μ の厚さに生長し、最外部に Ni を含んだ Fe に富む層、次に Fe, Ni, Cr を含む Mn, Si の多い中間層、最下部に Cr 富化層と層状化が進展したスケールになつていた。

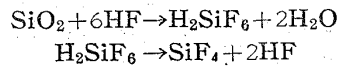
以上のように X 線マイクロアナライザーを用いて分析した結果 FeO·Cr₂O₃ のスピネル層を通つて Fe が拡散して表層に FeO に富むスケールを生成するという機構が鮮やかに証明できた。(堀川一男)

一分 析

拡散法による無機物質中のケイ素の定量

(R. HOUSEHOLDER and R. G. RUSSELL: Anal. Chem., 36 (1964) 12, p. 2279~2282)

本法はつぎの反応を利用し、試料中の Si を HF により SiF₄ として揮散させ、共存物質から分離したのち



SiF₄ を固体 NaOH に吸収させ、これを水に溶解し、以下通常のモリブデン青による吸光光度法で Si を定量するものである。

この方法によれば試料 0.05~2 g を採取した場合、0.003~3% 範囲のいろいろな合金、鉱石中の Si の定量が可能である。試料採取量は最終呈色溶液 250 ml 中 Si として 10~250 g となるように調節する。この範囲の Si 量ならば呈色は Beer の法則にしたがう。

この方法の再現性と正確度をしらべるためにいろいろな種類の標準試料について Si を定量した結果、他の方法と比較して遜色のないことが認められた。

分析操作は鉄鋼、Cu 合金、Al 合金、氷晶石、チタン鉱石、ドロマイトなどについて記述してあるが、これらのうち鉄鋼中の Si 定量操作の概略を紹介する。

試料をプラスチック皿に採り、Hg(NO₃)₂ 溶液 (5%) 1 ml を加え、約 1min 間加熱して Fe をアマルガム化する。つぎに HNO₃ (1+1) 5 ml を加え試料を分解する。試料分解後室温に冷却し HF (2+8) 5 ml を加え、ただちに内面に NaOH をコーティングしたフタ (注 1) をかぶせ、70~72°C の乾燥器中で加熱し SiF₄ を揮散させ、フタの内面の NaOH に吸収させる。約 18hr 後プラスチックビーカー中に Si を含む NaOH を水で洗い落とし、H₃BO₃ 飽和溶液 75~80 ml を加える。これに (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 溶液 (10%) 5 ml を加えたのち、pH を 1.2~1.3 に調節する。8min 後、酒石酸溶液 (20%) 5 ml および還元溶液 (注 2) 4 ml を加える。溶液を 250 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。約 1 hr 後、波長 815m μ 附近における吸光度を測定する。

注 1: プラスチックフタの内面に NaOH アルコール溶液 (4%) 4±0.01 ml を入れ、静かにフタをまわしながら加熱し乾燥させ、フタの内面一ぱいに平均した厚さで NaOH をコーティングしたもの。

注 2: NaHSO₃ 27 g, NaOH 2 g および 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸 0.5 g を水 250 ml に溶かしたもの、1 週間ごとに新しい試薬を調製する。

(若松茂雄)