

抄 錄

一原 料一

焼結プロセス時の水分の分離

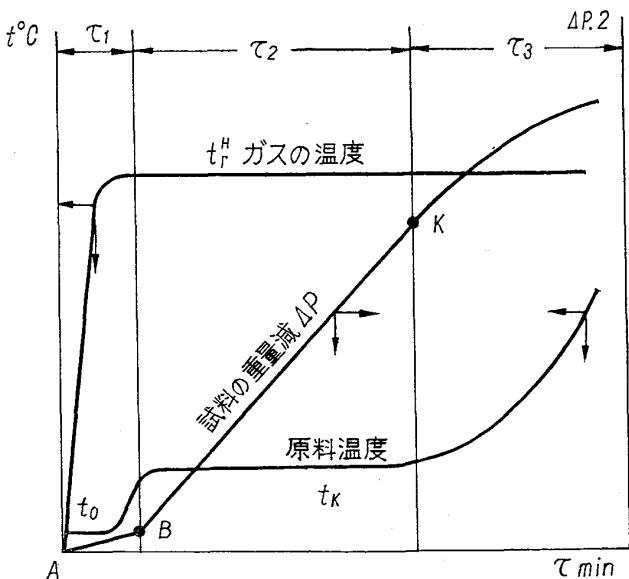
(В. И. Коромид et al.: Чернаф Мемаллурдиф, (1964) 8, p. 28~34)

焼結原料に水分を加えるのはその造粒化を助けそれによつて層の通気性を改良して空気の吸込量を増すことがある。また焼結原料中に水分を加える他の理由は、狭い範囲に熱を集中させることである。すなわち水分によつて少ない燃料で焼結原料の軟化溶融に必要な温度にまで上げることにある。

水の蒸発温度は原料の着火温度より低く、それにより水分蒸発の間は、この層の部分では 100°C 以上に上がらず燃料の着火は行なわれない故である。

層の水分分離の機構を研究するテストが試験鍋とそれに附属する特別な装置で行なわれた。-0.5 mm のマグネタイト精鉱に水分 7~8% を加えて 40×40×10 mm 寸法の箱に入れ、その箱を天秤の一端に吊す。試料重量は 30~35 g で水分の重量減を還元法と同じような装置で測定する。空気の加熱はコイルに電流を流して行なう。

湿った原料の乾燥時期は3つにわけられる。第1の期間は τ_1 minの期間で原料層の温度は t_0 、第2の期間では t_K まで飛躍的に上昇する。 τ_2 minの間一定で変わらない。第3期では徐々に上昇して t_H^L になる。(図参照)最初の短い期間では蒸発プロセスはゆるやかで原料の水分は殆んど変らず温度は変化する。第2期では水分蒸発速度は一定(図でBK)である。一定の限界水分含有量となると乾燥速度は減少し原料は加熱される。



図・原料ガスの温度変化と試料の重量変化

次に熱精算を行なうことによつて原料層からの水分の蒸発プロセスの解析を行なつた。熱精算は次の式によつて行なつた。

$$M_{JCG}(t_g^H - t_K) = M_{WS}(t_K - t_{WS})$$

$$+ M_F(x_{\text{Hsc}}^K - x_0) \delta \dots \dots \dots \quad (1)$$

M_F , M_{III} : ガスと原料の質量, C_F , C_{III} : ガスと装入物の比熱, t_F^H : ガスの初期温度, t_K : 蒸発帶の下限でのガスと装入物の温度, t_{III} : 原料の初の温度, x_0 , x_{Hac}^K : 原料層に入りまた出る時のガスの水分, δ : 水蒸気の比熱.

しかし、装入原料の水分蒸発に必要な熱量は蒸発温度まで原料を加熱するに必要な熱量の6~10倍となることが判つたので(1)式は簡略化されて

$$C_F(t_F^H - t_K) = \delta(x_{H_{ac}}^K - x_0) \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

(2)式と行なつた実験より次の表を得た.

加熱空気 (°C)	吸引空気温度 (°C)		1 g の水の蒸発に 必要な空気量 (dm ³ /g)	蒸発速度 (g/min)
	理論	実際		
100	32	31	28·5	1·07
80	30	27~30	37·3	0·86
60	26	24	55·0	0·64
40	20	20	96·0	0·45

また、実験から蒸発速度は空気の侵入速度に直線的に比例することがわかつた。 (満岡正彦)

252m²の有効表面積を有する焼結機による焼結鉱の生産 (A. E. Лбедев: Смалб 26 (1966) 2, p. 101~107)

1964年ノボリベッキー冶金工場では有効表面積 252m² という強力な焼結機で 2段装入を利用して KMA鉱山のマグネタイト鉱石を焼結している。鉱石はレベジンスカヤ鉱 (T.Fe 57·19, FeO 7·21, SiO₂ 5·96, Al₂O₃ 3·35 CaO 1·28) とミカイロフスカヤ鉱 (T.Fe 57·17, FeO 3·49, SiO₂ 10·40, Al₂O₃ 1·58, CaO 1·47) でその他高炉灰と焼結ダストを若干使用している。粒度組成はレベジンスカヤ鉱 > 15 mm 0·8%, 15~10 mm 7·4%, 10~5 mm 19·4%, 5~3 mm 12·8%, < 3 mm 59·6%; ミカイロフスカヤ鉱 > 15 mm 0·3%, 5~10 mm 9·3%, 10~5 mm 24·5%, 5~3 mm 14·8%, 3~0 mm 51·1%である。パレットの速度は最初 2·5~3·0 m/min であつたが、1964年10月には月平均 5·5 m/min となつた。焼結層の高さは床敷を除くと 240~300 mm で、下層の割合は 56% である。下層のコークスの含有量は 2·9~3·5% で上層は 4·3%~4·8% であつた。両層のコークスの差は約 1·3% で燃料の節約は 10~20% となつた。負圧は 1050~1150 mm 水柱で、返鉱は 20~60% と変化した。最初塩基度は 0·6 であつたが、7月の初めには 1·1 とした。生産比は始め 0·77 t/m²·h であつたが、

10月には $1\cdot42 \text{ t m}^2/\text{h}$ となつた。焼結成品の化学組成は T.Fe 53.56%, FeO 11.72%, SiO₂ 10.24%, Al₂O₃ 2.33%, CaO 11.16%, MgO 0.50%, P 0.06%, Mn 0.05%, S 0.04% であつた。焼結鉱の FeO の変動は 10.0~12.0%, Al₂O₃ の変動は 2.34~2.93% 塩基度の変動は 1.04~1.16 であつた。顕微鏡により鉱物学的組成を調べたところ、塩基度 0.6 の場合、ほとんどファイアライトではなく、また遊離石灰もなくカルシウムシリケートもない。グラス部分は比較的多い。強度もポロシティも十分満足すべきものであつた。塩基度 1.1 の場合には、グラス部は減少しカルシウムフェライトが発生する。ポロシティは、塩基度 0.6 の場合より若干下がつた。焼結原料に加える石灰石中 2~0 mm の割合が増すと焼結鉱中のカルシウムフェライトおよび還元性は増加した。また強度もその割合が増すにつれ上昇した。塩基度 0.6 の場合の軟化開始温度は 1175~1180°C で、1260°C で終了する。塩基度 1.04 の場合には、1190°C で始まり 1245°C で終る。従つて塩基度の上昇により焼結鉱の軟化温度範囲を狭くし高炉操業に好ましい影響を与えることができる。焼結機のクーラーは直線型で生産性 275~500t/hr, 速度 3.54~7.08m/min, 成品焼結鉱厚み 350 mm, 傾斜角度 16°, 50m長×2.5m幅(面積125 m²)である。冷却ファンは 200 mm 水柱のもの 5基で各 240,000 m³/hr の能力である。焼結鉱の最終温度を 100~150°C にできなかつたので将来改善の必要がある。

(満岡正彦)

一製 鋼

De Wendel 社 Saint-Jacques 工場 No.1 高炉の炉床の研究

(S. SAYEGH et al.: Revue de Métallurgie, 62(1965) 12, p. 1181~1186)

De Wendel 社 Saint-Jacques 工場 No.1 高炉(炉床径 4.5m, 炉腹径 7.00m, 有効内容積 592m³, 羽口数 12)で羽口面の高さでゾンデにより原料のサンプリングを行なつた。同高炉の 1963 年 9 月および 10 月の装入物は、石灰質鉱石 (Fe 27~29%) 50%, 烧結鉱 (Fe 42.5%) 50% 鋼鉄 t 当たり鉱滓量 1000kg, コーケス比 0.760 で鋳鉄の平均分析値は C 3.8%, Mn 0.35%, Si 0.5% S 0.04%, P 1.7%, 鉱滓の平均分析値は CaO 43%, SiO₂ 33%, Al₂O₃ 16.5%, MgO 4.8%, P₂O₅ 0.5%, MnO 0.5%, FeO 0.6%, S 0.8% となつてゐる。ゾンデの全長は 5050 mm で 290 mm ごとに原料採取孔が 6 号取付けられている。ゾンデはモノレールに保持され油圧シリンダーにより高炉内に挿入される。ゾンデの水冷は、20 kg/cm² の水圧で 15 m³/hr の水量で行なわれた。採取された試料は、鋳鉄と鉱滓に選別され粉碎後さらに磁選機で選鉱された。採取試料の鋳鉄の平均組成(%) は C 1.56, Mn 0.050, Si 0.25, S 0.336, P 0.70 で鉱滓の平均組成(%) は CaO 34.25, SiO₂ 25.75, Al₂O₃ 12.80, MgO 3.50, P₂O₅ 2.43, MnO 0.82, FeO 20.00, S 0.440 であつた。前述の平均鋳鉄分析値とゾンデ採取試料の平均化学分析値から羽口面と出銑口間の各成分の鋳鉄 t 当たりの重量(kg) が計算された。鋳鉄については羽口面では C 15.1, Mn 0.5, Si 2.4,

S 3.23, P 6.7 (いずれも単位 kg, 以下同様), 出銑口では、C 38.0, Mn 4.5, Si 4.9, S 0.80, P 17.0 であり、鉱滓については羽口面では、CaO 428.6, SiO₂ 32.2, Al₂O₃ 150.1, MgO 43.8, P₂O₅ 30.4, MnO 10.3, FeO 250.2, S 5.5, 出銑口では CaO 430.0 となり SiO₂ 325.0, Al₂O₃ 160.0, MgO 48.0, P₂O₅ 5.0, MnO 5.0, FeO 6.0, S 8.0 kg, 従つて出銑口と羽口レベルの間では、鉱滓については (FeO), (P₂O₅), (MnO) の強力な還元が行なわれ鉱滓中の S が増大する。鋳鉄については、C, Si, P, Mn が多くなり S が除去されることがわかり、羽口面では鋳鉄および鉱滓は完全に精錬されていない。

また高炉羽口面と出銑口間で起る反応について必要な熱量は、180,000 kcal/t 鋼鉄でこれに炉床輻射損失熱を加えると 205,000 kcal/t 鋼鉄が炉床に必要な出熱となる。炉床に入る原料の予熱温度を 1500°C として計算すると、入熱は 60,000 kcal/t 鋼鉄であり、従つて出入熱のバランスは $205,000 \text{ kcal} - 60,000 \text{ kcal} = 145,000 \text{ kcal}$ の不足となる。この不足値は炉床に入る鋳鉄とノロの頭熱により保証される。1500°C を規準にとり $\Delta\theta_L$ $\Delta\theta_F$ をそれぞれ鉱滓および鋳鉄の過剰熱量とし、θ を炉床に入る時の鋳鉄および鉱滓の温度とすると $145 = \Delta\theta_L + \Delta\theta_F$, $\Delta\theta_L = 0.40 \times (\theta - 1500) \times 1.021$, $\Delta\theta_F = 0.165(\theta - 1500)$ となりこの 2 式より $\theta = 1750^\circ\text{C}$ であることが推定された。

(満岡正彦)

一製 鋼

Stelco での双炉床平炉の操業

(A. K. MOORE: Blast Furn. & Steel Plant, 53 (1965) 9, p. 811~818)

Stelco では、酸素利用度の増大による平炉製鋼能力向上を検討、酸素 1,250 ft³/t, 燃料 2,000,000 BTU/t, 天井寿命 500 溶解以上、製鋼能力 500 t 炉で 118t/hr, 300 t 炉で 70 t/hr の操業を可能にしたが、さらに製鋼能率を上げ、混銑率を下げるため、酸素、燃料吹込ランプを用いた双炉床炉について検討を行なつた。予備的検討の結果、耐火物が良好であれば生産性が 30% 程度向上し、1 回出鋼量が少ないが脱ガス、連続铸造などに有利であり、300 t 平炉を双炉床に改造することにした。改造に際し、冷材装入を 10 min で行なうようにし、炉床中央部に仕切を作り、それぞれにタップホールつけ、7 ft × 8 ft の装入口、取鍋受架台、ジブクレーン、それぞれに独立の流滓受などを設置した。

当初天井は通常通り 78% マグネシア低シリカ低アルミナ煉瓦、炉床は 12 in 煉瓦積、12 in 90% マグネシアスタンプ、中央仕切部、天井開口部は水冷し、天井は空気吹付で清掃、冷却を行なつた。

1964年8月に改造が終り溶解を開始、操業条件を検討最低の要求目標達成の見通しを得た。しかし最適条件については現在も検討中である。当時の状況は 1 日 15 溶解 96 t/hr, 週間最高生産量 14,100 t, 84 t/hr, 20 日で 218 溶解、80.7 t/hr に達した。一方欠点となつたのは天井の予想以上の消耗、鋼滓状況の不良、炉端の損耗、混銑率の上昇、歩留低下などであつた。

その後、酸素燃料吹込ランプ、炉壁、炉床補修方法の

検討を行ない、裏壁部に水冷を実施、さらに天井中央部に90%マグネシヤ煉瓦を採用、また炉床上部に98%マグネシヤ耐スボーリング煉瓦を使用するようにした。1965年3月からの操業では特に天井寿命の向上が著しく鋼滓状況、歩留などが改善された。

4月以降の操業ではバーナーを4本に増加、2本は方向を調整しうるようになり、炉床を全部98%マグネシヤ煉瓦に変更した。最近の実績では、1炉床の出鋼一出鋼所要時間は3hrで、生産性は $119 \cdot 9$ t/hr、溶銑率58.5%歩留86.7%，所要酸素 $3037 \text{ ft}^3/\text{t}$ 、燃料1,405,000BTU/t程度であるが、短期間にについてはさらに良好な原単位が得られている。天井についてもすでに600溶解は持続しており、1000溶解程度は可能である。現在までに得られた結果では、所期の目標を達成するまでの障害は克服できたと考えられる。
(河合重徳)

キルド鋼中の巨視的酸化物の研究

(Bruch, J. et al. Arch. Eisenhüttenw. **36** (1965) 11 p. 799~807)

キルド鋼中に生成する巨視的酸化物系介在物の起源や変化を正確に把握するために、実際に巨視的酸化物系介在物に関係のある反応や物質について実験を行なつた。実験結果を要約するとつきのようである。

脱酸剤の量、その添加方法あるいはそのときの溶湯の温度により定まる溶解酸素量と脱酸剤との平衡などに応じて生ずる脱酸生成物の一部が、鋼の冷却凝固時に浮上しきれずに巨視的介在物として鋼中に残存しうる。あるいは鋸込みの際の湯の大気酸化、シャモットレンガの機械的損傷、熱衝撃や侵食による小片の混入などによつても巨視的介在物が生成する。耐火物と溶鋼との間の反応は溶鋼中の[Mn]:[Si]の比によつて変化し、この反応によつて生ずる反応生成物の組成は脱酸生成物の組成によつて影響を受けることが明かになつた。

さらに、脱酸生成物の衝突によつて巨視的介在物が生ずる可能性はあるが、本実験によると、脱酸生成物は、耐火レンガ表面に沈積して、適當な大きさになるまで、または反応生成物と一緒にになつて、溶鋼とともに鋼塊中にまき込まれ巨視的介在物となることが明らかとなつた。

最後に、 ^{140}Ba をトレーサーとして、以上述べたような巨視的酸化物系介在物の起源を確認することができた。しかしながら、この実験に用いたレンガは $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液に浸し、乾燥させて放射性同位元素 ^{140}Ba 溶液をその表面に滴下させレンガ表面に BaSO_4 層を作る処理を行なつた。従つて、その場合の耐火物中の同位元素の分布は、耐火物質と同位元素を混ぜて焼成して作つたレンガの場合ほど一様ではなかつたが、半定量的な実験には十分であつた。
(斎藤鉄哉)

一 加 工 一

オーステナイトステンレス鋼の熱間加工

(David W. McDowell, JR: Blast Furn. & Steel Plant, **53** (1965) 11, 1033~1038)

オーステナイト不銹鋼は高温でも常温でも容易に加工可能であるが、熱間強さの大きいこと、熱間加工温度近くで相変、態析出が起ることなどから特異な問題を生ずる。熱間加工はまず鋼塊から始まるが、熱伝導度が悪く

大きな柱状晶が発達しており、粒界への炭化物の析出、シグマ相の形成などの特長を有する。熱間加工はまず柱状晶の微細化を、ついで中心部の改善を目的とし、加工初期には軽打鍛伸して表面を改善する。熱伝導が悪いので最初は徐熱し急激な温度勾配をつけないようにせねばならぬ。適当な予熱温度で均熱したのち、加熱目標温度に急熱する。還元性および含Sの雰囲気をさけ、微酸化性雰囲気により滲炭をさける。スケールはわずかである。鋼塊をブルーム、ビレットに加工して次の加工に入る前に研削またはチッピングにより完全な表面手入を行なう。ビレット、ブルームの加熱時には鋼塊の場合と同様な注意が必要であるが、さらに、粗大化を生ずるので加熱時間が長くならぬようにせねばならない。通常 $1500 \sim 1600^\circ\text{F}$ まで徐熱し、この温度で均熱、ついで 2100°F 程度まで急熱する。熱間加工はこの温度から 1700°F 程度までの間に行ない、この温度まで低下すれば再加熱を行なう。

オーステナイト不銹鋼の強度を上げるため、オーステナイトに固溶して強度を上昇する元素の添加、時効、析出強化元素の添加、冷間加工などの方法が考えられる。第一の方法は熱間加工性を低下させるので加工温度、初期軽打など特に注意を要する。第二の方法の場合には析出の起る温度に注意し、この温度に保持しないこと、加工後急冷することが重要である。冷間加工による方法は常温での強度を上げる方法として優れている。

オーステナイト不銹鋼では好ましからざる高温相を形成しないことが重要である。まず高温長時間保持による結晶粒粗大化に注意しなければならない。つぎに炭化物析出温度に注意を要する。炭化物析出により脆化、耐蝕性が劣化し、通常 $850 \sim 1500^\circ\text{F}$ の間で生ずる。シグマ相の生成も炭化物析出と同様な現象を生ずるので避けねばならない。これは $1200 \sim 1600^\circ\text{F}$ に長時間保持すると生じ、フェライト相と関係があり、組成による影響が大きい。 1650°F 以上で溶体化すればシグマ相は固溶、消滅する。成分によつては凝固後デルタ相が形成され、熱間加工に悪影響をおよぼす。このような組成の場合 2200°F 以上に加熱しないように注意しなければならない。

(河合重徳)

一 物 理 治 金 一

鉄-クロム-硫黄-酸素系における液相線以下の相関係

(J. M. DAHL and L. H. VAN VLECK: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., **233** (1965) 1, p. 2~7)

この研究の目的はFe-Cr-S-O系のFe rich側の固体Fe-Cr合金と平衡する酸化物-硫化物系介在物の組成を決定することである。

実験方法は種々の割合にSとO₂を含み、かつFe-Cr合金の削屑でみたしたFe-Cr合金(Cr含有量:0~10%)のカプセルを 900°C から 1510°C までの温度で熱処理し、この試片の検鏡を行なうとともに若干の試料についてEPMAを用いて詳細に分析した。カプセルにはFe-Cr合金のほか純鉄および303型不銹鋼も用いた。カプセルの大きさは直径1.2cm、高さ1.2cm、で直径0.63cm深さ0.95cmの穴をあけ、この中をカプセルの削屑と既知重量比の Fe_2O_3 およびFeSでみた

し栓をして He アークで溶接し、一定時間炉中の所定温度に保持後室温あるいはそれ以下の温度に焼入れた。

実験結果は Cr 含有量の函数として表わされている。すなわち 0% Cr 試料のミクロ組織は Fe-S-O 系状態図から説明できる。この試料では 1490°C, 1370°C の各温度で熱処理したときの金属および平衡非金属相について観察している。0~1% Cr 試料は 1490, 1370, 1090°C の各温度で S/O の比の異なる試料の熱処理で析出する金属相および平衡非金属相の観察を検鏡および E PMA を用いて結果の定量を行なつてある。この結果 Cr: 0.2% 以下の試料中で非金属相は Fe-S-O 系から予想した相であり、0.2% 以上では Fe-Cr-S 系と Fe-Cr-O 系から成る相であつた。金属中に約 3% Cr を含む試料は 1% Cr 試料の場合と同一種類の介在物であることが 1490, 1373, 1234°C の熱処理結果からわかつた。また Cr 含有量約 4% のカプセルで 1490°C の熱処理温度のとき Fe Cr₂O₄ から Cr₂O₃ への推移が起ることを示した。含硫ステンレス鋼から作つたカプセルは S/O = 1/3 で装入し、1230 と 1090°C の温度で熱処理を行ない試料中に固体硫化物、Cr₂O₃ および silica を観察した。

以上の実験で金属相およびこれと平衡する非金属相について得た結果を Fe-Cr-S 系、Fe-Cr-O 系状態図に示している。

得た結果を要約すると 0.2% Cr 以下の試料では Fe-Cr-S-O 系は Fe-S-O 系で表わされる。0.2% Cr ではスピネル相は Fe_{1.6}Cr_{1.4}O₄ の組成で表わされる。0.2% Cr 以上では酸化物相は Fe_{1.6}Cr_{1.4}O₄ から FeCr₂O₄ までクロマイト中の Fe 含有量が減少し、硫化物相は一定の温度と組成で Fe-Cr-S 系から得られる相と同様である。Cr₂O₃ は 1490°C で 4% Cr 以上を含む金属と平衡する酸化物である。クロマイトから Cr₂O₃ までの推移に対する上限は 1370°C で 2.5% まで、1230°C で 1.6% までそして 1090°C で約 1% まで減少する。

(平井春彦)

一分析

沈殿剤として m-(Mercaptoacetamido)phenol を用いる銅の重量法による定量

(N. S. POONIA et al.: Anal. Chem., 38 (1966) 1, p. 113~115)

Thioglycollanilide は従来から Co, Ag, Hg, Pb, Cu,

などの沈殿剤として使用されているが、これは水に溶け難い欠点がある。著者らは新しい Thioglycollanilide すなわちチオグリコール酸と m-アミノフェノールの縮合生成物である、m-(mercaptoacetamido)-phenol を提案する。

この物は水溶液において十分な溶解度を持ち、低い pH で Cu に対して特異的に反応する。Cu の沈殿は粒状の緑色がかった黄色の内錯塩で、pH 2においては Cu のほか、わずかに Ag, Sn, Hg, Ce などの貴金属イオンが沈殿するにすぎない。I とは定量的に反応するから I 滴定によつてこの試薬溶液の力価の検定ができる。試薬溶液は 20% アルコールに溶解して調製する。固体の場合は安定だが、水溶液では空気によつて徐々に酸化する。

操作は Cu 溶液をビーカーにとり、約 150 ml にうすめる。酢酸ナトリウム溶液(10%) 10 ml と 1N HCl を用いて pH を 2.0~3.5 に調節する。80~90°C に加熱し試薬溶液(1%) を加えかきませる。15~20 min 後ガラス済過器(G3)を用いて済過し、3~4 回温 5% アルコールで洗浄する。約 125°C で 2 hr 乾燥後秤量する。係数は 0.2588 である。

pH 2.0~3.5 の範囲ではアルカリ土金属、アンモニア、Fe(II), Fe(III), Cr(III), Mn(II), Zn(II), UO₂(II), VO(II), Tl(III), Th(IV), Zr(IV), Al(III), Cd(II), Co(II), Ni(II), タングステン酸は妨害とならない。しかし、モリブデン酸は深青色を呈する。よつてこの場合は pH 5.0~6.0 の範囲で沈殿を生成させる。Pb(II), Bi(III), Sb(III), As(III) はこの試薬によつて沈殿を生じるか、加熱すれば溶解する。Fe(II), B(III), Sb(III) の共存するときは、pH の調節に酢酸ナトリウムの代りに酒石酸カリウムナトリウムを使用する。Sn(IV) の妨害は 5% NaF 溶液 10 ml を加えることによつて除去できる。Sn(II) と Ce(IV) は pH をあげ加熱し水酸化物として除去する。Hg(II) の共存する場合は新鮮な SnCl₂ 溶液を加え、過剰の Sn(II) は上記の方法によつて処理し、HgCl₂ の沈殿とともに除去する。Ag(I) は HCl によつて塩化物として除去する。

従来 Cu の沈殿剤としての有機試薬は数多くあるが、本試薬は、調製の容易なこと、水溶液における溶解性、固体のときの安定性などの点で、既出のものより勝っている。

(若松茂雄)