黒鉛電極中の灰分 (III)

アチソン 18'' 電極中の灰分

野田 稲吉*・稲垣 道夫*・吉野 淳二*

Inorganic Impurities of Graphite Electrodes III,
Inorganic Impurities in Acheson 18'' Electrodeby Tokiti Noda, Michio Inagaki and Junji Yoshion
(Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan)

An appreciable amount of inorganic impurities was found in Acheson 18'' electrode, as reported previously (T. Noda, et al., Carbons (Tanso), No. 30, 26 (1961)). The main component of this inorganic impurities was investigated in the present work.

Sulfur content and iron content were about 0.5% and 1.1%, respectively. The impurities in the electrode were found to be dissolved out gradually by dilute sulfuric acid evolving hydrogen sulfide. The mole ratio of sulfur to iron, the evolution of hydrogen sulfide and the development of sulfur print (T. Noda, et al., op. cit.) suggest that the main component of inorganic impurities in Acheson 18'' electrode is iron sulfide (FeS). Also diffraction lines of iron sulfide could be observed in a sample, in which impurities was enriched using bromoform as a heavy liquid.

1. 緒 言

筆者らは前2報^{1),2)}において主として X線透過写真を用いて種々の黒鉛電極中の灰分の分布状態について検討を加えた。その結果アチソン 18'' および 30'' 電極はアチソン 14'' および 国産の 数種の人造黒鉛電極に比べてきわめて多量の灰分を含有しており、その灰分は原料粒の間に繊維状の組織を持って存在していることを知った。そしてアチソン 18'' 電極を燃焼して採取した灰が Fe_2O_3 であることおよびサルファープリントを得ることができたことから、その灰分が鉄と硫黄の化合物であろうと推論した。

本報ではこのアチソン 18'' 電極中の灰分の鉱物組成を知ることを目的として 2~3 の実験を行なった結果を報告する。

2. 実験および考察

2・1. 硫黄分の定量——前報¹⁾からアチソン 18'' 電極中に硫黄分の存在が予想されたので、エシュカ法³⁾によって硫黄分の定量を行なった。前報にも記した如く同じアチソン 18'' 電極中でも灰分の多い部分と少ない部分があるので、あらかじめ灰分の多い部分であることを X

線透過写真によって確かめた後、試料は粗粉碎して一部は後の鉄分の定量に用いた。測定結果を硫黄分として示すと、

0.52%, 0.37%, 0.79%, 0.51%, 0.55%, 0.56%
である。測定値のばらつきは試料中の灰分含量のばらつきと、実験に対する不慣れに原因していると思われる。

山口⁴⁾は硫黄を加えて作ったコークスの熱膨張係数について報告した中で、1200°C 焼成によって硫黄は添加量の約 10% が残り、1800°C ではほとんど残留していないと記している。我国で人造黒鉛電極の原料コークスとして最も多く使用されている石油コークス (GL) 中の硫黄量は 10% 前後である⁵⁾から、黒鉛化処理後、仮りに 10% 残留しているとしても 0.1% であって、上記の如き 0.5% 前後の硫黄量は多量であると云えよう。

2・2 鉄分の定量——前報¹⁾で焼成残渣の灰は赤褐色であり、X線的に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のみしか認められないことを報告した。そこで硫黄分の定量に用いた試料の一部を 750°C で焼成し、その残渣を秤量し、全て Fe_2O_3 であると仮定して鉄分を算出した。残渣はやはり赤褐色で X 線的にも $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のみしか認められなかった。測定結果を鉄分として示すと、

1.22%, 1.05%, 1.11%

であり、平均 1.13% である。

以上硫黄分および鉄分の定量実験から、アチソン 18''

* 名古屋大学工学部応用化学教室

電極中には硫黄および鉄が国産の電極に比べてはるかに多量に含まれていることが解る。そして硫黄分と鉄分のモル比を求めるとほぼ 1.7:2.0 であり、鉄分の定量においては燃焼残渣を全て Fe_2O_3 と仮定したために鉄分が実際よりもいくぶん大きな値となっているであろうことを考慮に入れれば、このモル比は FeS のモル比にきわめて近いと云えよう。

2・3 稀硫酸処理——試料を粗粉碎した後、約 2% の稀硫酸中に浸して放置した。試料からは気泡を発生し、その気体が H_2S であることが確認できた。試料表面には赤錆が生じ鉄の酸化物が生じていることが解る。また厚さ 1mm の板状の試片を稀硫酸中に約 1 ヶ月間浸漬した後、X 線透過写真を撮影した。Fig. 1 は稀硫酸浸漬前後の試片の透過写真である稀硫酸処理によって試料中の灰分が溶出していることが知られる。

a) Before treatment with dilute sulfuric acid.

b) After treatment with dilute sulfuric acid.

Fig. 1. Radiographs of Acheson 18'' electrode. ($\times 1.5$)

以上の実験結果は電極中の灰分が FeS であるとすれば容易に説明しうる。即ち、

なる反応によって H_2S が発生したものであり、 FeSO_4 は水溶性であるから溶出し、Fig. 1b) の如く灰分が少なくなったものであろう。また発生した H_2S が感光紙の AgBr と反応した。

ために感光し、サルファープリントが得られたものである。

アチソン 18'' 電極については、戸外に雨ざらしにしておくとき表面に鉄錆が生ずるといわれているが、これも FeS が酸化、水和されて鉄の酸化物に変わったとして説明しうる。

Fig. 1 の如く稀硫酸への浸漬によって灰分が溶解し去ることはまた、これらの灰分が硫酸が容易に浸入するような位置、即ち原料粒の中ではなく原料粒間の開口気孔中に存在していることを示している。さらにそのような開口気孔中に FeS の如き灰分が黒鉛化後も存在していることは、これらの灰分が加熱後の冷却の際に蒸気相から凝縮生成したものであるとして説明しうるであろう。

2・4 灰分の濃縮——アチソン 18'' 電極中の灰分が FeS であることを X 線的に確認する目的で重液による灰分の濃縮を行なった。鉄と硫黄の化合物の比重は 4~5 であり、黒鉛は 2.2 であるから、重液として比重 2.89 のプロモホルムを用い。試料は 200 メッシュ以下の微粉とした後プロモホルムとよく振とうし、遠心分離器で分離した。灰分が濃縮したと思われる試料の 1 つについて Fig. 2 の如き X 線図が得られた。 FeS の 3 本の最強線は $2\theta = 30.0(110)$, $33.56(112)$ および $43.50(114)$ の位置にある。しかし (114) 回折線は黒鉛の (101) 回折線と重複するので明らかではない。しかし (110) および (112) 回折線は黒鉛とは重複せず Fig. 2 ではこの回折線が明らかに認められる。従って灰分は FeS から成っているものと考えられる。

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the sample, in which impurities were enriched.

3. 結 言

アチソン 18" 電極中には多量の灰分が含まれていることが知られたので、その鉱物組成について検討した。試料としたアチソン 18" 電極中には約 0.5% の硫黄と 1.1% の鉄分が含まれており、稀硫酸に灰分は溶解し、その際に硫化水素を発生する。これらの結果から灰分の主成分は硫化鉄であろうと結論された。また重液を用いて灰分を濃縮し、硫化鉄の回折線を認めることができた。

して行われたものである。

文 献

- 1) 野田, 稲垣, 杉江: 炭素, No. 30, 26 (1961)
- 2) 野田, 稲垣, 杉江: 炭素, No. 31, 9 (1962)
- 3) 日本化学会編: “実験化学講座, 分析化学 下” p. 417, 丸善
- 4) 山口: 工化, **63**, 221 (1960)
- 5) 野田, 稲垣, 藤沢: 工化, **64**, 1370 (1961)

付記 本研究は日本学術振興会第 117 委員会の研究と

市販人造黒鉛電極の引張り強度 I

常温における引張り強度, 曲げ強度およびヤング率

稲垣 道夫*・山中文人*・野田 稲吉*

Tensile Strength of Commercial Graphite Electrodes I,

Tensile Strength, Bending Strength and Young's Modulus at Room Temperature

by Michio Inagaki, Fumihito Yamanaka and Tokiti Noda
(Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan)

For Acheson 30" and 18" electrodes and five kinds of domestic 18" electrode, tensile strength S_T , bending strength S_B , Young's modulus E , thermal expansion coefficient α and specific resistance ρ were measured at room temperature. Direct proportionalities of logarithms of S_T , S_B and E to apparent porosity of the electrodes were fairly well.

Values of S_T/S_B and S_T/E were approximately same for all electrodes, but thermal expansion coefficients of Acheson electrodes were smaller than those of domestic electrodes. *This results in larger values of $S_T/\alpha \cdot E$ of Acheson electrodes than of domestic electrodes.*

1. 緒 言

最近製鋼用電気炉の容量が大型化の傾向にあり、それにもなって使用される黒鉛電極もまた大型化が要求され、すでにアメリカでは 30" 電極が市販されている現状である。このように電極が大型化するといわゆる耐熱衝撃性の問題がきわめて重要となり、電極製造者のみならず使用者側においても種々検討が加えられて来ている。特にこの問題については学術振興会第 117 委員会において種々研究が続けられ多くの成果を挙げている。

筆者らはこれら電極の耐熱衝撃性とも関連して、また一般的に人造黒鉛製品が高温材料として重要なものであ

ることからその高温強度に興味を持ち、真空中において引張り強度の測定しうる装置を製作した。そしてすでに粒度配合を種々に変えた 6 種の試料について常温から 2500°C までの引張り強度の測定を行なった^{1,2)}。また別にアチソン 30" 電極を含む計 15 種の 18" および 14" 電極について X 線透過写真を撮影し、電極中における灰分の分布状態について考察するとともに、X 線透過写真によって電極中のいわゆる組織を知りうることを示した^{3,4)}。また同一試料について X 線の研究を行ない、黒鉛化度および黒鉛結晶子配向の度合を示す配向比には各電極間に差が認め難いことを報告した⁵⁾。

今回はさらにアチソン 30", 18" 電極および 5 種の国産の 18" 電極について高温における引張り強度の測定を行ない、引張り強度の温度に対する挙動と先に測定し

* 名古屋大学工学部応用化学教室