

鋼塊加熱炉における重油中Sの作業面におよぼす影響*

森 友行**・鎌倉 正司**

Influence of Sulphur in Heavy Oil Used for an Ingot-Reheating Furnace on Rolling.

Tomoyuki Mori and Masashi Kamakura.

Synopsis:

Concerning the influences of sulphur in bunker C-oil the authers made an actual operating test with the continuous ingot-reheating furnace fired by an oil of high sulphur contents.

The results obtained were as follows:

(1) It produced more scale than by the use of an oil of low-sulphur contents.

(2) Scale on ingot surfaces became sticky.

(3) In the stronger oxidizing atmosphere of the furnace the scale on ingots was as much produced as in the oxidizing atmosphere without SO₂, and did not become sticky.

These phenomena abovementioned depended no doubt upon several conditions, such as a character of reheating furnaces, draught schedule of rolling pass, etc.

But it was able to remove these phenomena from actual working by controlling the atmosphere of the furnace.

I. 緒 言

鋼の加熱において燃料中のSは燃焼して SO₂ または SO₃ となつて雰囲気中に存在する。燃料中に含まれる S による鋼材表面疵に対する影響についてはすでに報告^{1,2)}されている。使用重油については低S高純度のものが望ましいことは論を俟たないが、現在の国内における原油入手事情により必ずしもわれわれの要望する重油の入手を期し難いためこの点に関して検討を要することとなつた。

このために実際に作業する加熱炉において高S重油を使用した場合の作業面におよぼす影響および生成スケールの内容を確認するため調査を行なつたわけである。

II. 実 験 方 法

Table 1. Furnace data.

Items	Unit	Furnace A	Furnace B	
Type of furnaces		Continuous, 3 firing zones	Continuous, top firing	とくこの加熱炉は改造前の
Furnace output	t/h	33	10	もので抽出口
Effective hearth length	m	16.52	13.6	付近からの侵入空気が多い
Hearth width	m	3.64	2.0	ため、抽出口付近の排ガス成分中 O ₂ %
No. of oil burners in each zone		Soaking firing (top) 4 each Firing (bottom) 2	2	
Withdrawing temp.	°C	1,250	1,250	
Charging material	mm	(165×225)×(180×240) ×1,500 : 450 kg	100 f × 80 f × 1,500 : 90 kg	

実験に当つては現場での比較的安定した条件での操業同一チャージの使用、圧延サイズの選定を行ない、加熱炉燃焼作業を同一になるごとくし、重油のS%のみの差による影響が現われるよう計画した。

III. 実 験 結 果

1. スケールロス

作業条件が同一になるような時期、方法を考え高S、低S重油をそれぞれ交代作業において使用し調査した。炉、重油、材料の内容を Table 1~3 に示す。

1 操炉状況: Table 4 に示すごとく A炉においては高S低Sの場合のスケールロスに影響をおよぼす因子としての抽出温度、材料在炉時間、排ガスの組成はほとんど同等程度である。

B炉の場合も大体同程度と考えてよいと思われるが、

()で示すご

とくこの加熱炉は改造前のもので抽出口付近からの侵入空気が多いため、抽出口付近の排ガス成分中 O₂%

* 昭和 34 年 11 月本会講演大会にて講演 ** 住友金属工業株式会社小倉製鉄所

がきわめて高い数値を示している。

2) スケール量: スケールロスの算定方法としては秤量器により加熱炉装入前後の重量減をもつて表わした。

A炉の場合 スケールロスについて平均値の差の検定を行なつて見ると Table 5(1) に示すごとく 5% の危険率で両者間には有意差が認められる。すなわち高 S 重油使用によりスケールロスは多くなる傾向が認められる。

B炉の場合 Table 5(2) に示すごとく両者間の差異はほとんどない。

これは前述のごとく抽出口付近の O₂ が 4% 以上であり、しかもこの加熱炉においては材料が高温の部分での在炉時間がきわめて短いため霧囲気中の SO₂ の影響はなく、むしろ O₂ の影響がそのまま表われたものと考えられる。

材料表面に生ずるスケールロスについては加熱炉操業における温度、時間、霧囲気などの要素による影響を受ける訳であるが、今回の実験からすればスケールロスの量、程度は正確には断定を下し兼ねるも、高 S 重油の使用は低 S 重油の使用に比し加熱炉霧囲気が普通程度の場合はスケールロスは増加する傾向のあることが認められる。

しかし加熱炉霧囲気が強い酸化性の場合は、高 S、低 S 重油それぞれの場合においてスケールロスは同程度であることが認められる。これは A. PREECE³⁾

の 4% 以上の O₂ の霧囲気中では SO₂ の存在は影響をおよぼさないと言う報告にある内容と類似している。

2. 圧延作業への影響

Table 2. Chemical composition of bunker C oil.

Furn.	Kinds of oil	H ₂ O (%)	S (%)	Density	Viscosity (R. W)	Net calorific value kcal/kg
Furn. A	High S oil	0.28	3.26	0.951	482	10,440
	Low S oil	0.53	1.14	0.970	630	10,330
Furn. B	High S oil	0.29	3.28	0.985	893	10,150
	Low S oil	0.36	1.23	0.993	437	10,140

Table 3. Rolling materials.

Furn.	Charge	Chemical composition %							Rolling size
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	
Furn. A	a	.19	.15	.42	.023	.044	.23	.09	$\angle 65^{\circ} \times 6$
	b	.20	.17	.46	.020	.041	.19	.07	
Furn. B	c	.18	.14	.45	.015	.029	—	—	19φ
	d	.18	.16	.45	.013	.031	—	—	
	e	.19	.15	.38	.015	.029	—	—	

Table 4. Reheating data.

Furnace	Items	High-S oil	Low-S oil	Remarks
Furnace A	Temp. of wall in firing chamber	Top Soaking Bottom	1170°C 1210 1200	1170°C 1215 1210
	Waste-gas temp. at the material inlet		760°C	780°C
	Withdrawing temp.		1225°C	1256°C
	Heating time (mn)		317	291
	Fuel consumption		6400 l	6500 l
	Chemical composition of waste gas (%)	CO ₂ O ₂ CO	12.7 1.0 1.6	12.1 1.2 1.8
	Temp. of furnace walls		1260°C	1260°C
	Waste-gas temp. at the material inlet		640°C	630°C
	Withdrawing temp.		1210°C	1172°C
	Heating time (mn)		100	98
Furnace B	Fuel consumption		2980 l	3100 l
	Chemical composition of waste gas (%)	CO ₂ O ₂ CO	(7.4) (7.0) (2.9)	(7.0) (8.0) (3.2)
			14.4 3.9 0.2	14.0 1.8 0.5
				Chemical composition of atmosphere at the outlet is shown in ().

A炉において高 S、低 S 重油それぞれを使用し、加熱された材料により圧延作業を行なつた。この場合の圧延機は、一軸三重式圧延機で粗ロール径は 550 mm である。

Table 5. (1) Scale loss with the furnace A.

Charge	High-S oil		Low-S oil	
	Weight loss	%	Weight loss	%
a	5.5 kg	1.25	4.6 kg	1.02
	6.2	1.43	4.2	0.93
	4.3	0.96	4.8	1.10
	5.3	1.25	4.7	1.03
	5.0	1.12	4.2	0.96
b	4.2	0.93	3.5	0.78
	3.9	0.87	2.5	0.55
	4.2	0.92	3.9	0.87
	4.0	0.88	3.5	0.79
	4.4	0.98	3.1	0.68
Average	4.70	1.05	3.90	0.87

Test of scale losses in furnace A. By result of t-test, it was recognized that in both cases of charge a and b, there is a difference between scale loss produced by high-S oil and by low-S oil.

Test result was as follows at 5% on the level of significance:

(1) In case of charge a

$$t_0 = 2.388 > t(8, 0.05) = 2.306$$

(2) In case of charge b

$$t_0 = 3.114 > t(8, 0.05) = 2.306$$

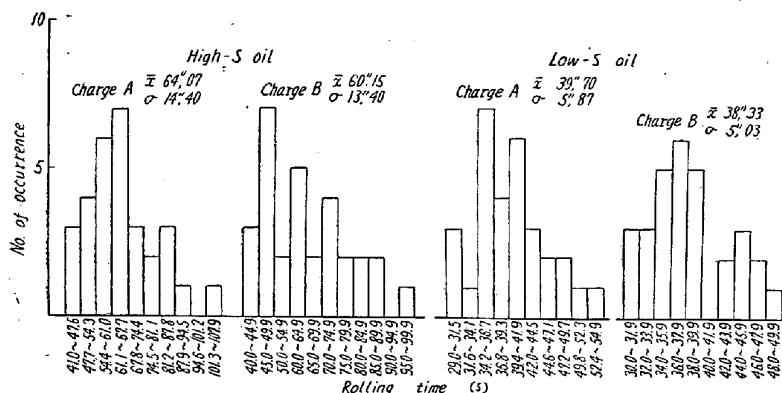


Fig. 1. Histogram of rolling time with the roughing stand (Furn. A).

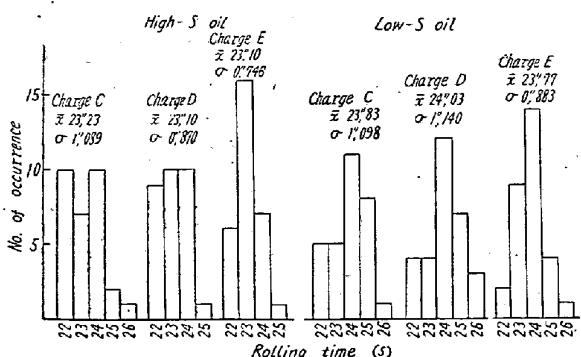


Fig. 2. Histogram of rolling time with the roughing stand (Furn. B).

Table 5. (2) Scale loss with the furnace B.

Charge	High-S oil		low-S oil	
	Weight loss	%	Weight loss	%
c	455 g	0.19	475 g	0.20
	375	0.22	425	0.24
	430	0.24	375	0.21
	440	0.28	325	0.21
	420	0.23	400	0.19
d	475	0.45	200	0.19
	375	0.28	325	0.24
	370	0.15	600	0.25
	600	0.16	570	0.15
	600	0.15	625	0.15
e	550	0.13	710	0.15
	475	0.14	650	0.19
	475	0.28	325	0.19
	525	0.25	350	0.17
	550	0.29	300	0.17
Average	474.3	0.229	443.7	0.193

低S重油の場合は普通作業と変りなく作業が行なわれたが、高S重油の場合、粗ロールにおいて材料がスリップ現象を起し、噛込が不良となり作業能率がいちじるしく低下した。この程度は1時間当たりの抽出本数からすれば32%，粗ロールにおける圧延時間測定のデーターからすれば36.3~38.6%の能率低下となる。

この場合のヒストグラムをFig. 1に示す。

B炉においては二軸三重式で粗ロール径は520mmである。この場合は高S、低Sともに圧延作業への支障は全然認められず順調に作業が行なわれた。

この場合のヒストグラムをFig. 2に示す。

A炉においては高S重油使用の場合、材料が粗ロールに噛込むまいスリップを生じるが、この原因としては後述するごとく、スケールが粘性を帯びることによるものと考えられる。事実ロール表面を見ると高S重油の場合、ラギング底等にスケールの粘着が見られた。

3. スケールの性状

B炉ではスケールロスの増加およびスケールの粘性も認められず圧延作業への影響もなかつたが、これは前述のごとく、B炉の特性すなわち強い酸化性雰囲気のためであると考えられる。したがつてA炉の場合問題となるスケールの性状について観察した。

1) スケールの表面状況：スケール表面の外層と内層をそれぞれ一対にしたものPhoto. 1~2に示す。

高S、低S重油使用によるスケール表面のいちじるし

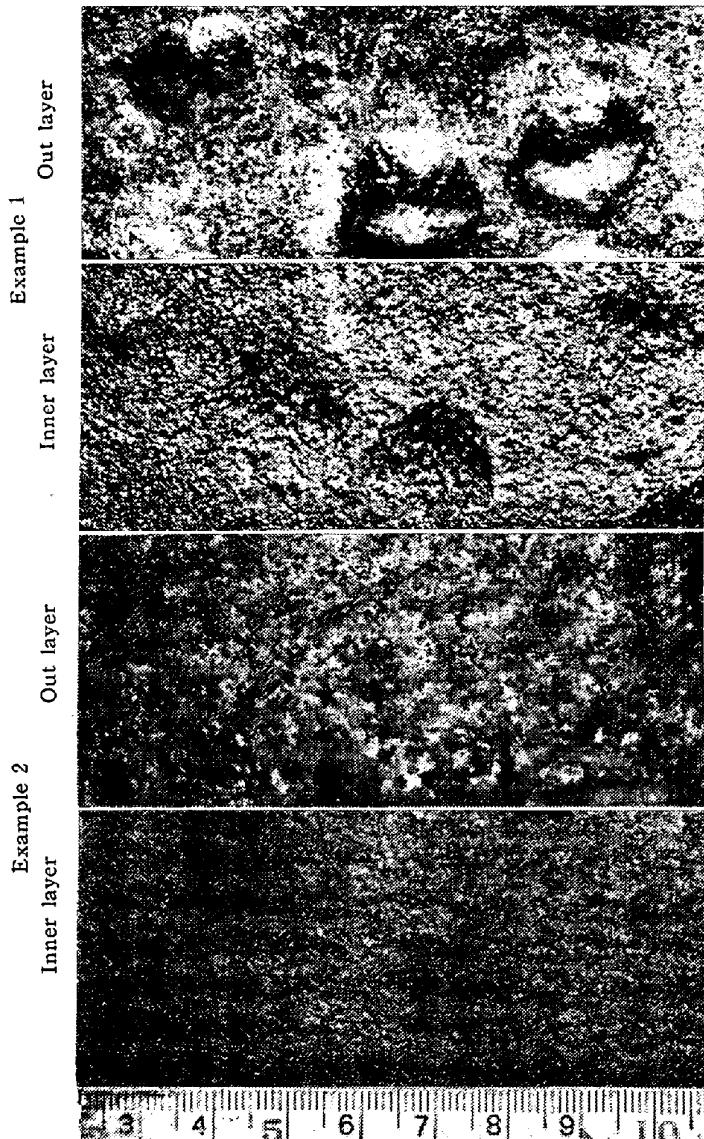


Photo. 1. Example of the surface of scale caused by high-S oil.

く異なる点は内層において前者が多孔質であり、後者が比較的緻密になつていていることが認められる。一般に多孔質は加熱温度が高過ぎて一部融液相を発生し、粘結作用が起つて体積の収縮を來して生ずるものと考えられている。今回の試験においては加熱状況が両者間にほとんど差異が認められないことより考慮すれば、高S重油によるスケールの溶融温度が低S重油使用スケールのそれと比べて低いために生じたものと考える。

さらに Ch. b に高S重油使用の場合スケールの表面にフクレ発生が認められた。

2) スケールのミクロ組織: 高S、低Sスケールのおのおのについて断面ミクロ組織を観察すると Photo. 3 に示すごとく高Sスケールは内層より外層までほとんど Wüstite (FeO) 層から成つており、低Sスケールは内層より順次 Wüstite, $FeO + Fe_3O_4$, Fe_2O_3 と層をな

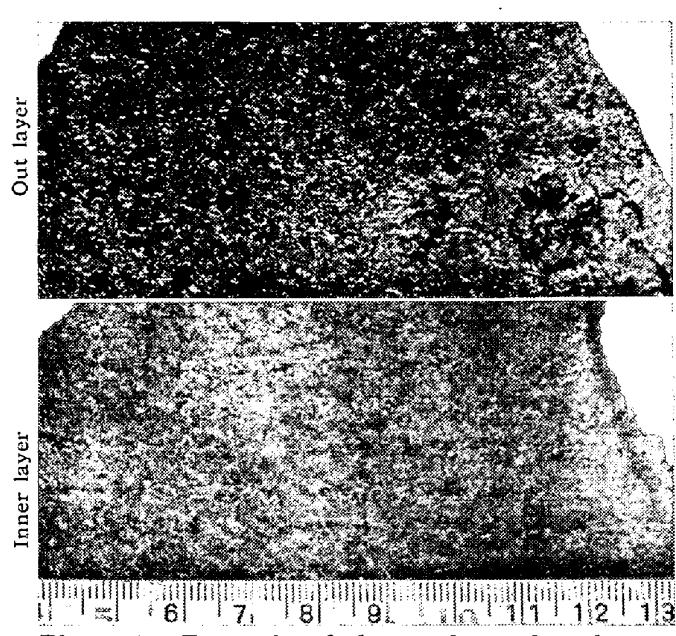


Photo. 2. Example of the surface of scale caused by low-S oil.

しているのが認められる。ミクロ組織では低Sスケールの方は普通のスケール層を形成しており、最外層にきわめて薄く Fe_2O_3 層が認められる。

これに反し高Sスケールは Wüstite のみからなり酸化が大であつたことがうかがわれスケールロス測定結果からしても納得できる結果である。

一般にスケールは鋼材の加熱時に金属面から一部分剝離しやすく、剝離した部分のスケールの FeO 層への Fe の拡散補給が中断されるので、 FeO 層の発達がおくれ酸化度の高い Fe_3O_4 , Fe_2O_3 相へ変化し比較的強固な皮殻を構成する。したがつて剝離部の金属面はこの酸化物の皮殻によつて逆に酸化から保護されるようになり、この部分の酸化量はスケール密着部に比較して少ない。この点高Sスケールは低Sスケールに比し、軟化温度が低いために粘性が大きくスケールの剝離などによる妨害が抑制され FeO 層の発達が順調に促進されたものと考える。

3) スケールの成分: Table 6 に示すごとく、高S重油を使用した場合、低S重油の場合に比し、スケール中の S % は高くなつてゐる。したがつて雰囲気中に S が多く入るとスケール中の S % も増加していることがうかがわれる。

4) スケールの高温軟化試験: 高S、低S両者スケールを粉碎してゼーゲル錐を作りタンマン炉にて高温軟化試験を行なつた結果、Table 7 に示すごとく高Sの方が軟化温度は低い。

5) 材料表面における S の濃化: A炉における材料加熱後の表面における S の濃化状況を示すと Table 8

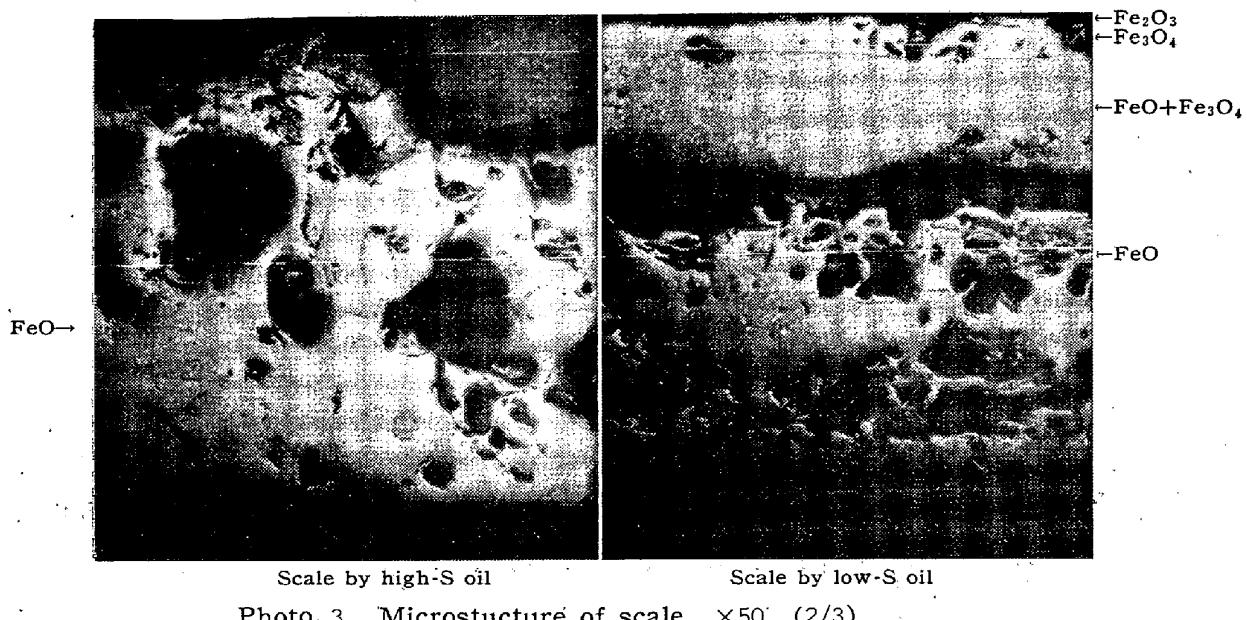
Photo. 3. Microstructure of scale. $\times 50$. (2/3)

Table 6. Chemical composition of scale.

Charge	Oil	FeO%	Fe ₂ O ₃ %	S%	P%	As%	Sn%
a	H. S	76.37	22.05	0.056	0.015	0.002	0.025
	L. S	74.98	24.32	0.043	0.014	0.003	0.024
b	H. S	74.03	24.25	0.167	0.013	0.003	0.025
	L. S	71.34	36.98	0.047	0.014	0.003	0.028

Table 7. Pyrometry softening test of scales.

Kinds of scales	1	2	Remarks
Scale by high-S oil	1220°C	1230°C	Grain size of the sample
Scale by low-S oil	1240	1270	80 mesh

Table 8. Condensation of S% on the ingot surface.

Sample Depth from the surface	High--S		Low-S Measured
	Measured	Calculated	
0.40 mm	0.139%		
0.40	0.058	0.085%	0.055%
0.30	0.050		
0.40	0.046		0.048
0.55	0.047		0.046

に示すごとくである。

両者の表面約 1.1 mm までの S% は高 S 重油の場合が 0.085% であり、低 S 重油使用の場合は 0.055% であるので高 S 重油による場合の方が表面層の S の濃化は大であると言える。

以上のことから炉内雰囲気が普通程度の場合（酸化性でない場合）重油中の S % はスケールの表面から浸透されるものと考えられ、そのスケール性状を見ると表面状況、軟化性などより、高 S 重油によるスケールの方が低 S 重油のスケールに比し融解温度が低く粘着性が大きいため圧延中に剝離したスケールがロールラギング底に粘着し材料表面の粘性あるスケールと相俟つてロールへの嚙込中スリップ現象を呈したものと考えられる。

IV. 総括

重油中に含まれる S の影響について調査した今回の実験結果よりつぎの事項が明らかとなつた。

1. 加熱炉の雰囲気が普通程度の場合、高 S 重油を使用するとスケールロスは増加する傾向が見られる。

2. 高 S 重油使用にさいし、加熱炉雰囲気が普通程度の場合材料表面のスケールは粘性を生じる。

3. 加熱炉雰囲気が強い酸化性の場合、燃料中の S が多くともスケールロスは SO₂ のない酸化性雰囲気と同じになり、スケールの粘性に対する影響もなくなる。

高 S 重油の使用において上記現象が呈せられるがこれらは加熱炉の特性、圧延作業におけるロール圧下条件などによりそれぞれ異なることもちろんである。高 S 重油使用にさいして作業面に生ずるこれら現象については炉操業を検討することによりこれを補うことができると思われる。

最後に本調査の遂行に当り、御指導を戴きました上司ならびに、熱心に協力された研究試験課梶山勝津芳君、

第一圧延課、第二圧延課、技術課関係各位に感謝の意を
表するしだいあります。(昭和35年5月寄稿)

文 献

- 1) 森島: 鉄と鋼, 43 (1957), 3, p. 256
森島: 鉄と鋼, 44 (1958), 3, p. 392

- 森島: 鉄と鋼, 44 (1958), 9, p. 998
2) K. BORN : Stahl u. Eisen., 76 (1956),
Nr. 13, S. 789
3) A. PREECE et al: J. Iron & Steel Inst.
(U.K.), 149 (1944) No. 1, p. 253

軟鋼の歪時効とともに遷移温度の変化について*

(シャルピー衝撃試験における荷重一時間曲線の研究-II)

作井誠太**・中村正久***・大森正信***

On the Transition Temperature of Strain-Aged Mild Steels.

(Studies of load-time relations by Charpy impact tests-II)

Seita Sakai, Tadahisa Nakamura and Masanobu Ohmori.

Synopsis:

Under the impact bending load, an investigation was made on the change of the transition temperatures and fracture modes of the strained and strain-aged specimens, which were of a low-carbon killed steel containing 0.17%C. In this experiment, as described in the previous paper (Tetsu-to-Hagané, Vol. 46 (1960) p. 140), a miniature Charpy impact testing machine, being of 2 kg-m capacity, was used and the load acting on the specimen was measured by the use of piezo-electricity of quartz crystals and a cathode-ray oscilloscope.

The specimens were stretched by 3% and 10%, in static tension after the annealing at 920°C for 1 hour in vacuum. They were strain-aged at room temperature, 100°C and 200°C for various durations.

A new transition temperature, which was the highest testing temperature at which the marked propagation of a crack appeared, was defined in the previous paper. This transition temperature was very sensitive to the internal structures of the specimens. This definition was used also in this report.

The results in this investigation were summarized as follows:

(1) The strain-aging for 3 to 100 days at room temperature after the stretching of 3% and 10% did not change the transition temperature showing 25°C. The transition temperature for the 3%-stretched specimen aged at 100°C for 120 minutes and that for the 10%-stretched one aged at 100°C for 60 minutes remained to be 25°C. On the other hand, both the 3%-stretched specimen aged at 200°C for 60 minutes and the 10%-stretched one aged at 100°C for 120 minutes had the transition temperature of 40°C, which was 15°C higher than that for the other specimens.

(2) The absorbed energy vs. testing temperature curves for the specimens stretched 10%, and for the strain-aged ones were not decreased gradually with the testing temperature but decreased abruptly at two temperatures and there appeared a horizontal part, where the load-time curve of type III was recorded. This phenomenon, however, was not observed so much clearly with the 3%-stretched specimens and with the strain-aged ones.

(3) The more cold-worked the specimen was, the more steeply decreased the load acting on the specimen after the maximum load was reached.

The brittleness introduced by the cold working seemed to be different from that introduced by the quench-aging and strain-aging. The aging raised the transition temperature but the cold working did not raise it.

* 昭和35年4月本会講演大会にて講演 ** 東京工業大学、工博 *** 東京工業大学