

抄 録

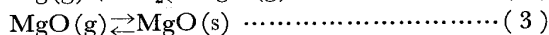
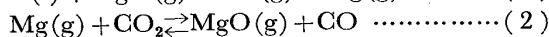
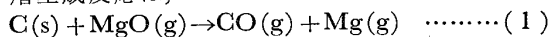
—耐火物—

ピッチ含浸マグネシア煉瓦における稠密 MgO 層生成の機構と動力学

(S. M. KIM and W-K. LU: Met. Trans., 9B(1978)3, pp. 353~364)

本報告はピッチ含浸マグネシア煉瓦の損傷機構におけるいわゆる稠密 MgO 層の役割りに関する実験室的及び理論的研究である。

ピッチ含浸の“OXILINEB”からつぼを切り出し 1600°C と 1650°C で合成製鋼スラグによる損傷試験を行った。スラグと煉瓦の境界に稠密 MgO 層の存在が認められた。(MgO) ないしは塩基度が高い程、その層が厚くかつ均一であった。Al₂O₃ をトレーサーとしてスラグの浸透を調べた結果、その MgO 層がスラグに対して不透過性であると認められた。いわゆる脱炭層における MgO 層生成反応は、



で考えられるが、その層内で気体蓄積がなく、式(3)が常に平衡とする仮定の下に物質移動の数式モデルが立てられた。これより脱炭層を通じての脱炭速度、層内での MgO(s) 生成速度などが計算された。

温度の上昇あるいは酸化鉄活量の減少によつて MgO(s) 生成速度のピーク、すなわち MgO 層生成位置はよりスラグ側へ移行する。

脱炭量に対して MgO(s) 生成量の比を調べた結果、それが極大となる温度と酸化鉄活量の最適なる組み合わせが存在することが示された。これから AO-D 炉と BOF におけるピッチ含浸効果の相違が明確に説明された。すなわち BOF では酸化鉄活量が比較的高く、温度は比較的低いのでその最適組み合わせに近い操作条件があるのに対して AOD 炉ではその逆である事が示された。

結論として(1)ピッチ含浸の効果は主として稠密 MgO 層生成による(2)炭素は CO₂ のみならず MgO により酸化される(3)ピッチ含浸煉瓦は BOF には適しているが、AOD 炉には適さない(4)煉瓦の損傷の律速は稠密 MgO 層の溶解と考えられるのでスラグ塩基度及びドロマイト使用などの重要性が再認識される。(山田健三)

—製 鉄—

ヘマタイト及び脈石を含むヘマタイトの還元中における軟化挙動の研究

(A. SCHNEIDER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 49(1978) 10, pp. 469~472)

高炉装入原料の軟化熔融挙動、それに伴う、初期スラグ生成の研究は、高炉の解体調査などにより、広範囲な研究が行なわれている。本研究では、還元中における純粋ヘマタイト、および脈石を含むヘマタイトの軟化熔融の状態について調査した。

試料は純粋ヘマタイト、脈石成分を 10% 含むヘマタイトであり、脈石成分は CaO のみ、SiO₂ のみ、(CaO + SiO₂) である。実験温度は 1200°C から 1400°C までであり、還元ガスは CO 40%, N₂ 60% で 45 min 間、還元実験を行なった。

純粋ヘマタイトを 1400°C で還元した場合、ウスタイト相となり、試料の端から軟化していき、内部の小さい気孔は消滅する。その後、熔融ウスタイト中に、固体鉄が花飾り状にあらわれる。CaO を混合したものは、1230°C で軟化し、花飾り状の鉄がみられ、また、鉄の分離の傾向を示す。SiO₂ を添加したものは、1270~1300°C の熔融温度である。熔融した部分は冷却後、デンドライト状ウスタイトとファイアライト針状晶が見られる。CaO/SiO₂ が 60/40~35/65 の試料では、熔融温度は 1255~1285°C である。熔融したスラグにより、鉄の分離がおこっているようである。熔融した試料の液滴中には、大量のウスタイトが存在し、また、高炉における初期スラグ中にも大へん高 FeO のものが見出されることから、軟化挙動においては FeO の含有量が問題であり、軟化温度が 1250~1280°C で 70~80% の高 FeO となる。

初期スラグの生成には、試料の還元雰囲気中での保持時間、温度、それに特に、試料の組成が影響し、滴下温度は加えた脈石に大きく依存している。(月橋文孝)

石炭を用いた SL/RN 法による海綿鉄の製造

(G. REUTER, et al.: Stahl u. Eisen, 98(1978)23, pp. 1232~1237)

LURGI は、1950年半ばに北アメリカのメーカーと共同して、石炭を用いて鉄鉱石を還元する SL/RN 法を開発した。原料として、ペレット、生鉱、粉鉱を、また、還元剤と熱源には揮発性炭素質の少ない無煙炭や木炭から、それと水分の多い褐炭まで使用することができる。装入物は同一の入口から装入され、ガスと向流に熱交換を行ない還元と石炭のガス化は、鉱石層中で互いに独立して、同時に行なわれる。石炭中の揮発成分とブドアー反応により生じた CO は、炉の長手方向に設置されたノズルから吹き込まれた空気と一諸になつて燃焼する。還元された鉱石は、一旦冷却された後、石炭灰や残留炭素を取り除いた後に製品にされる。LURGI は、SL/RN 法の発展段階を三つに分けて説明している。第一段階は、1972年までを意味しており、パイロットプラントから成功した操業結果が得られなかつた時期に当たる。第二段階は、工業規模の新しい装置の設計に際して、既存の装置と運転経験が考慮される時期に当たる。日本鋼管福山において、始めて、直径 6 m の炉で、5~25 mm の鉱石を使用して、製品の平均金属化率が、91%, S(%)=0.025, C(%)=0.12 の海綿鉄を何の問題もなく、スムーズに得られたという操業結果は特に興味深いとしている。第三段階は、装置の適用性を拡大することと、海綿鉄の品質を改良することに、努力を払つてきた時期に当たる。廃ガス中の熱をリサイクルすることで、海綿鉄 1 t 当たり 2.5 t の水蒸気を生産することができる。また

海綿鉄を電気炉に、高温で装入することにより鋼 1 t 当たり 150kW/h の電気エネルギーを節約できるとしている。設備費は、年間 40 万 t のプラントに対して、7500 万 D. M を要するとしている。(小林一彦)

Krupp-Codir プロセスによる海綿鉄の製造

(W. JANSSEN, et al.: Stahl u. Eisen, 98(1978) 23, pp. 1237~1242)

スクラップ不足が深刻になるにつれて、海綿鉄の生産能力はやがて大きなものとなつてゆく。また、世界のエネルギー資源の中で、非粘結炭の占める割合はとても大きい。したがって、Krupp-Codir プロセスのような、一般炭を還元剤として用いる直接製鉄プロセスの重要性がよりいつそう認識されるようになるであろう。さらに、環境対策が非常に差し迫った問題であると同時に、鉱石不足による鉱石価格の上昇も考えられる。このとき、廃物の再利用の必要性が増す。Krupp-Recyc プロセスは、製錬過程で生ずる廃物の中から鉄、亜鉛、鉛などを回収するのに役立つものである。

Krupp-Codir 法は Krupp-Renn 法から発展し、ロータリーキルンをもちいている。還元温度は、回転炉内の壁つきを防止するために、900~1100°C であることが望ましい。海綿鉄中の硫黄を 0.03% 以下にするためには、石炭中の硫黄が 1.5% を越えてはならない。南アフリカにおける海綿鉄製造プラントでは、長さ 73.5m、直径 4.6m の回転炉を用い、年産 12~15 万 t に達している。

Krupp-Recyc 法によれば、廃物の大部分を原料として再利用できる。残りは、シリカ主体の灰分である。46%Fe, 2.4%Zn, 0.7%Pb の成分の高炉および転炉ダストから、70%Fe で金属化率 93% のペレットを生産できる。このとき、Zn の 98%、Pb の 99%、K の 85% Na の 77% を揮発分離できる。(高本 泰)

— 製 鋼 —

溶鉄中での Ce, La および Hf の脱酸平衡

(D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978) 9, pp. 425~430)

Ce, La の脱酸定数に関する、従来提出された値には、たがいに矛盾するものが多い。これは、るつぼ材の影響と、非常に低い α_0 値を測定することの難かしさによるものであり、実験方法の再検討が迫られている。

また Hf による脱酸については、これまでに一つの報告もなされていない。

本報告では、1600°C におけるこれらの脱酸平衡を、 α_0 の電気化学的測定 [一端封じの ThO_2 (Y_2O_3) 被覆 ZrO_2 (CaO) チューブ酸素濃淡電池による EMF の連続測定] と、 ZrO_2 被覆石英管により吸引採取し水で急冷した試料の、Ce, La および Hf の化学分析とにより測定した。

このとき、溶鉄 (500~600g の高純度鉄) は、それぞれ平衡酸化物相に対応する Ce_2O_3 (5% ZrO_2)、 La_2O_3 (5% ZrO_2) および HfO_2 (5% CaO) の自家製るつぼ、あるいは、市販の ThO_2 るつぼに入れられ、 ZrO_2 被覆 Al_2O_3 棒でかく拌される。

その結果、1600°C でつぎのような脱酸平衡定数が得られた。

$$K^{-1}_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = [\% \text{Ce}]^2 \cdot \alpha_0^3 = 9.376 \times 10^{-18} \\ (0.026 \sim 0.47\% \text{Ce})$$

$$K^{-1}_{\text{La}_2\text{O}_3} = [\% \text{La}]^2 \cdot \alpha_0^3 = 4.074 \times 10^{-19} \\ (0.010 \sim 0.60\% \text{La})$$

$$K^{-1}_{\text{HfO}_2} = [\% \text{Hf}] \cdot \alpha_0^3 = 8.710 \times 10^{-12} \\ (0.006 \sim 1.20\% \text{Hf})$$

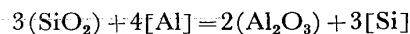
これらの値から、Ce, La, Hf とも、溶鉄中では、Ti, Al, Zr よりも強力な脱酸剤であることがわかる。

さらに、本平衡定数と、文献にみられる熱化学的データをもちいて、Ce, La および Hf の溶鉄への溶解のギブスの自由エネルギーおよび、 Ce_2O_3 , CeO_2 共存下での溶鉄中の α_0 を算出した。(檀 武弘)

SiO_2 を含有するスラグを使用した ESR 操業

(M. ALLIBERT, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 5 (1978) 5, pp. 211~216)

鑄型直径 75 mm の ESR 炉にて 50 Hz で Mumetal および Dilver-P を溶解した。まず最初 70wt% CaF_2 -30wt% Al_2O_3 に 0, 2, 5, 10 および 15wt% SiO_2 、残りは CaO のスラグを用いて溶解した。この結果インゴット中の Si と Al が交換していることがわかった。次に SiO_2 含有量を 15wt% に一定として、電極中に 0.07wt% Al と 0.25wt% Si を添加して溶解を行った。その結果、 SiO_2 は Al に還元され、電極に比較しインゴット中の Si は増加し Al は減少していた。さらに、 SiO_2 を含有しないスラグを用いて、0.006wt% Al と 0.16% Si を含有する電極を溶解した。その結果、インゴット中では Si は減少し Al が増加した。これらの結果は、



の反応に従っていることがわかった。したがって、インゴット中の Si/Al の比とスラグ組成との間に擬平衡が成立している、と考えられる。また、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 3 元ダイアグラム上に等 Si/Al 線をひいてみると、 $\text{CaO} = \text{Al}_2\text{O}_3$ の線に対してほぼ対称になるような線がひけた。また、 CaF_2 は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を単に希釈するだけで不活性である、と仮定し、RICHARDSON のデータを用いてサルファキャパシティと脱硫率の関係を求めたところ HOLZGRUBER が実験で求めた関係と良い一致を見せた。

本研究の組成範囲は、スラグの物理的性質、融点、および凝固挙動が適当な範囲であり、安定した ESR 操業ができた。また、適当な SiO_2 組成でインゴット中の介在物を少なくすることができた。(雀部 実)

酸素転炉による高品質 Cr-Ni-Mo 鋼の試験溶解

(L. F. Kosor, et al.: Stal, (1978) 10, pp. 895~897)

130 t 酸素転炉により、中炭素 Cr-Ni-Mo 鋼を溶製しその性質を検討した。溶銑 (0.75%Mn, 0.95%Si, 0.042%S, 0.15%P) を 80% に炭素鋼スクラップ、Ni および Fe-Mo を加えて酸素吹錬した。吹錬は 300~350m³/min の送酸速度により約 22 min 行つたが、 CaO 100 kg/t, CaF_2 10 kg/t および鉄鉱石ペレット 5 kg/t を初期造滓剤とした。吹錬 13~15 min 後に排滓し、 CaO と CaF_2 で新しいスラグを造つた。吹錬後の溶鋼は 0.07~0.11%C, 0.10~0.17%Mn, 0.013~0.022%S, 0.007~0.010%P の組成となつた。

1660~1700°C の合成スラグ (52% CaO , 42% Al_2O_3 ,

$\text{SiO}_2 < 3\%$, $\text{FeO} < 0.6\%$) と Fe-Cr, Ni, Fe-Mo, Si-Mn および銑鉄で造った $1500 \sim 1560^\circ\text{C}$ の溶融合金をとりべに入れ, 吹錬の終わった溶鋼をその中に出鋼した. 溶鋼は Fe-Mn, Fe-Si, Ca-Si, Al によつて脱酸し, アルゴンガスの吹込みも併用した. 溶鋼は 14 t 鋼塊に鑄造し, 薄板に圧延した.

この方法で精錬された Cr-Ni-Mo 鋼の品質はよく, S および P は 0.010% 以下で, 平炉で精錬された鋼の $S = 0.01 \sim 0.018\%$, $P = 0.01 \sim 0.023\%$ に比して非常に低くなった. 水素, 窒素, 酸素も平炉鋼より低く, 硫化物系介在物は平炉鋼の半分に低下した.

得られた鋼材の絞り, 伸びおよび衝撃値は平炉鋼のそれに比して相当高く, 脆性遷移温度も低くなつて塑性がいちじるしく増加することが明らかになつた.

(郡司好喜)

— 合 金 —

Ni 基合金の 1600°C における酸素活量におよぼす Al と Cr の影響

(V. B. TARE, et al.: Met. Trans., 9B (1978) 3, pp. 399~402)

Ni 基合金は耐熱合金として知られているが, その物理的および機械的性質の向上に重要な影響をおよぼす元素である Cr と Al の溶融 Ni 基合金の酸素活量に対する複合効果を検討した.

基本成分系としては, Ni-15wt.%Co-5wt.%Mo を選択し, Cr は 0~30wt.%, Al は 0~15wt.% の範囲で変

化させた. タニマン炉アルミナルツボ中で, Ar 雰囲気にて, 1600°C に保持された溶融合金の酸素活量が, 固体電解質として, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$ を用いた酸素濃淡電池によつて測定された.

得られた酸素活量の実測値から, Cr, Al 量と酸素活量係数の関係が求められ, それと, 溶質間の相互作用が無視できる希薄溶液を仮定して得た酸素活量係数の計算値とを比較し, 検討した. Cr 量が 0~30wt.% まで変化しても, 酸素活量係数の実測値と計算値は, 良い一致を示し, Cr, Co, Mo 間の相互作用は無視できるか, または, 互いの酸素活量係数に対する影響が相殺されることがわかつた. 一方, Al 量が 0~15wt.% まで変化した場合, 酸素活量係数の実測値は計算値よりも高い値を示し, Co, Mo, Al 間に強い相互作用があることがわかり, 溶質間の相互作用を無視できる希薄溶液の仮定は, 妥当でないことが判つた.

得られた結果から, 1600°C において, 1~10wt.%Al を含む Ni 基合金の酸素活量は, 次式で与えられる.

$$\begin{aligned} \log a_o &= -2/3 \log[\text{pct Al}] - 3.94 \text{ for } 0 \text{ pct Cr} \\ &= -2/3 \log[\text{pct Al}] - 4.21 \text{ for } 10 \text{ pct Cr} \\ &= -2/3 \log[\text{pct Al}] - 4.81 \text{ for } 20 \text{ pct Cr} \\ &= -2/3 \log[\text{pct Al}] - 5.06 \text{ for } 30 \text{ pct Cr} \end{aligned}$$

また, $2[\text{Al}] + 3[\text{O}] \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3$ で示される反応の平衡定数は, 0, 10, 20 および 30 wt.%Cr に対し, それぞれ, 1.48×10^{-12} , 2.33×10^{-13} , 3.74×10^{-15} , および 6.43×10^{-16} で与えられる.

(菊地良輝)