

抄 録

— 製 鉄 —

9 炭素による酸化鉄の還元速度

(M. C. ABRAHAM and A. GHOSH: Ironmaking and Steelmaking, 6 (1979) 1, pp. 14~23)

酸化鉄のグラファイト粉による還元速度に関する実験を行った。実験温度は 1153K から 1280K であり、試料は、(a)酸化鉄ペレットとグラファイト粉、(b)グラファイトと混合した酸化鉄粉、(c)グラファイトと混合した、酸化鉄ペレットを用いた。生成ガスの流量、組成を測定し炭素、酸化鉄の重量減少、還元率を算出した。

結果から、すべての場合、酸化鉄の還元は、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO \rightarrow Fe$ という段階を経て進行することが予想された。酸化鉄とグラファイト粉の混合物の還元率-還元速度曲線は、2つのピークを示し、還元速度はガス化反応によって律速され、また、混合の具合により還元速度が変化した。

酸化鉄ペレットとグラファイト粉を分離した場合には、還元率-還元速度曲線は4つの領域に分けられ、グラファイト粉との混合物の場合に比べて、還元速度は一桁小さくなっている。還元率 20% のところに速度のピークが見られ、30%のあたりから定常に達した。曲線の形はガス成分、温度によるガス化反応速度の変化により説明され、ガス化反応が律速となっていた。

しかし、ペレットとグラファイト粉の距離を離すと、還元速度は遅くなり、また緻密なペレットは、ポーラスなものよりも還元が遅くなっていた。このことから、酸化鉄中、ガス相中、グラファイト層中において、物質移動抵抗が存在すると考えられた。

これらのことから海綿鉄製造のためのロータリーキルンプロセスにおいて、炭素による鉄鉱石の還元挙動を予想することができた。(月橋文孝)

音響測定法に基づく高炉制御の試み

(K. KAESMANN: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 5, pp. 187~192)

高炉において、ガスの吹き抜けは、操業成績及び経済性に悪影響を及ぼす。そこで、これが発生した場合には機敏に察知して対応策を実行できるシステムが必要である。このために、音響測定に基づく検知技術が開発された。これを開発するに当たっては、プレキシガラスで作られた半透明の高炉モデルを使用して、数多くの基礎実験が行われた。充填物としての焼結鉱とコークス中をガスが通過する時、ガス音響を発生するので、外壁を通して、これを音圧レベル測定装置にかけて、dB で定量化することができたとしている。特に、コークスと焼結鉱を用いた場合に、音圧レベルが Re 数の関数として、次のように表現されている。

$$L_{koks, sinter} = 2.47 \cdot 10^{-3} Re + 58.5 \text{ dB}$$

この式を用いた $Re=777$ における値と実高炉での同じ Re 数の値とを比較したところ、各々、60.4 dB, 60.0 dB と非常に良い一致を示したと報告している。

この結果から、実高炉において吹き抜けが発生した場

合、ガス流速や Re 数の増加傾向を、この方法から知ることができ、ガス流れの均一性を評価する可能性を見出せたと述べている。

更に、高炉モデルを使用して、流速を 0.5~3.02 m/s まで変化させ時の充填構造変化が写真で示されている。

この結果から、空洞の存在形態とガスの吹き抜け状況が明確にされている。特に、空洞付近の音圧は、約 5 dB 上昇するとしている。なお実高炉では、音圧レベルが、炉底から炉頂に向かって、61~68 dB と高さ方向に増加しており、分布のあることも報告している。

(小林一彦)

— 製 鋼 —

鉄鋼の気孔生成と凝固組織の相互関係

(D. FÜNDERS and J. PÖTSCHKE: Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978) 12, pp. 569~574)

本研究は、気孔生成のメカニズムと、その凝固組織への影響を、アームコ鉄および Mn 鋼 (0.59%C, 1.05%Mn) での、 N_2 および CO 気泡の生成により明らかにした。

実験は、改良ブリッジマン法により、あらかじめ液相線温度より 5°C 高い温度で、 N_2 あるいは CO_2/CO 混合ガスで飽和させた長さ 100 mm, 直径 15 mm の試料を、炉内で下降させることにより行つた。

一次デンドライトアームスペーシング λ_1 , 平均気孔間距離 (凝固方向に平行および垂直), 平均気孔半径, 試料密度, 溶解窒素, 炭素, 酸素量の凝固速度 R およびガス圧 (1~4 bar) への依存性を調べた。

気泡は、デンドライトアーム間の空間で、直接固/液相境界に、不均質核生成によって生ずる。

なぜなら、計算による気泡内ガス圧は低く、均質核生成は不可能であり、また、気泡はデンドライトアーム間の空間に生成しているため、ルツボ壁の粗さは考慮外である。結晶粒界での生成も、金属の場合表面張力が大きい困難である。固・液相間の接触角も、SEM 観察によれば約 30 度であり、核生成は 2% 容易になるにすぎない。

このため、凝固の際の体積変化に基づく、50000 bar にも達する局所的な減圧のため、溶鋼中にキャビティーが生じ、ここに気付原子が拡散によって集まり、気泡を生成すると考えるのが妥当である。

デンドライトアーム間の空間での気泡の生成により、対流による物質移動が活発になり、窒素, 炭素, 酸素の物質移動係数 β は、気泡生成のない凝固の場合に比べて約 3 倍の大きさを示す。

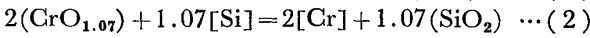
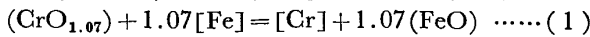
従つて、完全に拡散のみにより物質移動が行われる場合に成立つ $\lambda_1 \sim \theta_f^{0.05}$ (θ_f : 局部凝固時間) は適用できず、 $\lambda_1 \sim \theta_f^{0.1}$ なる関係が見出された。 λ_1 は気泡生成のない場合の 1/10 以下であった。

(檀 武弘)

還元性スラグ-メタル系におけるクロムの挙動

(W. J. RANKIN and A. K. BISWAS: Arch. Eisenhüttenw., 50 (1979) 1, pp. 7~11)

CaO-SiO₂-Al₂O₃ (0~飽和)-CrO_{1.07}-FeOスラグ(CaO/SiO₂ 比 0~約 2, Cr ≤ 10%, Fe ≤ 2%)/Fe-Cr (5~30%) -Si (≤ 2.5%)メタル(合金)系において、反応



の見掛けの平衡定数 K_1' , K_2' を 1600°C で測定した。ここで CrO_{1.07} は CrO 86%, Cr₂O₃ 14% から成るクロム酸化物の平均組成をあらわす。

K_1' , K_2' の値は、各 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 比で、それぞれ一定であつた。このことは、本実験の濃度範囲のCrOとFeOが、スラグ中でヘンリーの法則に従うことを示している。

擬 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元状態図上に、こうして得られた K_1' , K_2' および $c \cdot \gamma(c, \gamma)$ 値 (c : 定数) の等高線を示した。

K_1' の温度依存性はきわめて小さく、 K_2' は温度の上昇により著しく減少することが見出された。

等 $c \cdot \gamma(c, \gamma)$ 線図から、CrO (クロム酸化物の大部分を占める) は、CaO/SiO₂ 比 1 以下の組成では、FeO より弱い、塩基性の挙動をし、CaO/SiO₂ 比 1 以上では Al₂O₃ と同程度の酸性挙動をする両性酸化物であることが推定された。

Fe-Cr-Si 合金と平衡にある還元性スラグ中の Cr 含有量は、一定温度で、CaO/SiO₂ 比 (Al₂O₃ 一定)、Al₂O₃ 量 (CaO/SiO₂ 比一定)、合金中の Si 量 (スラグの CaO/SiO₂ 比、Al₂O₃ 量一定) の増加とともに、また、一定のスラグ・合金組成では、温度の低下とともに減少することを明らかにした。

なかでも、実操業での Cr の鋼浴への還元の最適かつ実効ある対策は、スラグの CaO/SiO₂ 比と、合金中の Si 含有量の増大である。(檀 武弘)

電磁攪拌：連铸々片の品質向上手段

(H. S. MARR: Iron and Steel Intern., 52 (1979) 1, pp. 29~41)

鋼の連続铸造における電磁攪拌法 (EMS) の発展経緯と効果を総説した、凝固過程で流動を与えると、凝固組織が改善され、偏析や介在物が減少することは 1922 年に発見されたが、その後数 10 年間には関心を集めなかつた。1950 年代に Junghans, Bohler などから EMS に関する特許が出はじめ、1961 年 Langenberg が EMS による鋼塊の凝固組織の微細化を発表して以来、連铸機への適用が活発化した。

Bohler, SAFE, USSR, NSC, 住電, 大同, HSW などはブルーム、ピレット連铸機の 2 次冷却帯に EMS を設置し、等軸晶率の増加、センターポロシティ及び中心偏析の減少又は消滅、介在物の均一分散を報告した。各社ともホワイトバンド (負偏析帯) による品質的な問題はないとしている。スラブ連铸機の 2 次冷却帯に EMS を設置するには、誘導コイルを鑄片に近づけるために鑄片支持ロールを除去又は移動する必要がある、パルジング防止への工夫が必要で、NSC, NKK, Mannesmann などが種々の方式を実験又は実用化し、上記ブルーム、ピレット連铸機と同様の効果を報告した。連铸モールドに EMS を設置すると、スラグを巻き込むと報告されたが、近年開発された低周波、偏芯流動を特徴とする

Magnetogry 方式ではこれが解消され、鑄片表面及び表皮下のノロかみや介在物の減少、ピンホール、ブローホール、中心偏析、センターポロシティの減少又は消滅が報告され、Arbed, SESD, Usinor, で試用されている。Bohler, Mannesmann, BSC などでは他のモールド EMS 方式が実験されている。

EMS の適用はこれまで高炭素鋼、高合金鋼など高品質を要求されるピレットやブルームが主体であつたが、今後一般鋼にまで拡大するであろう。(大宮 茂)

海綿鉄を用いた電気炉製鋼

(J. W. BROWN and R. J. REDDY: Ironmaking and Steelmaking, 6 (1979) 1, pp. 24~29)

本論文は海綿鉄を用いた電気炉製鋼法と通常のスクラップ操業を比較検討し、BF-BOF 法と直接還元-電気炉法について論じたものである。

1966 年から 1976 年にかけて世界の粗鋼生産伸び率は平均 3.9% であつたが、そのうち電気炉での伸び率は 7.4% と高い数字を示した。しかし、今後は連铸比率の増大による場内スクラップの減少、自動車スクラップの減少が見込まれており、電気炉製鋼用原料に海綿鉄を使用することが考えられる。

その場合の最大の利点をスクラップと比較すれば連続装入にある。例えば 2.5 t 電気炉でオールスクラップを用いた時のパワーオンからタップまでの時間が 3 h であるのに対し、海綿鉄の連続装入の場合は半分の 1.5 h で済む。これは生産性を上げるとともに熱効率の上昇、冶金反応の促進、電極や電力の消費量削減などの効果を生んでいる。海綿鉄 30%, スクラップ 70% とオールスクラップによる電気炉製鋼のコスト比較ではわずかに海綿鉄使用の方が安い。原料費を生産性 (20% 増)、人件費 (20% 減)、消費エネルギー (5% 減)、副原料原単位 (20% 減) で補っているからである。

次に一貫生産プロセスである BF-BOF 法と直接還元-電気炉法を容量 2.0 Mt の設備で比較すれば後者の方が 1 割程度安くなる。直接還元-電気炉法が経済的である主な理由は設備費 (コークス炉が不要) や消費エネルギーの低下、歩留りの向上にある。

電気炉製鋼法は直接還元法と結びつくことで新しい時期を迎えつつある。1977 年に粗鋼年産 1 Mt を超える電気炉は 8 つであつたが 1980 年代の初期にはそれが 20 を超えるだろう。(加藤 嘉英)

真空-酸素で溶銑を精錬する時のジェット及び融滴中の炭素の酸化

(V. T. TERESCHCHENKO, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metaly, (1979) 1, pp. 17~22)

1 h に 36 t の生産能力をもつ試験炉のデータを利用して、真空-酸素ふん囲気中における溶銑の噴霧精錬過程を研究した。

酸素ジェットで分割された融滴の表面で脱炭反応が進行するが、融滴の表面に酸化膜が生成すると脱炭反応の進行がおくれ、その後は融滴内部で反応が進行する。溶銑粒子のマクロ組織から、融滴内部での脱炭反応は存在する固体粒子が核となる不均質核生成で進行することがわかつた。真空中での脱炭開始からスラグ生成までの時間は、1 気圧での時間の 10~12 分の 1 と短かつた。

融滴表面に酸化膜が生成すると、ガス中の酸素がこの

膜を通して拡散し、溶鉄中の炭素が拡散し反応場所においてCOガスを発生し沸騰する。酸化膜が生成するまでの時間 τ' と沸騰が開始するまでの時間 τ'' の差は

$$\tau'' - \tau' = \frac{V_p}{S\beta_c} \ln \frac{S\beta_c[C]_m/V_p + [C]_0(1 - S\beta_c/V_p)}{S\beta_c[C]_K/V_p + [C]_0(1 - S\beta_c/V_p)} \quad (1)$$

で表わされた。ここで $[C]_m$ は酸化膜生成時の表面の炭素濃度、 $[C]_0$ は沸騰開始時の表面の炭素濃度を示す。溶鉄中の $[C]$ と (FeO) の平衡恒数から $[C]_m$ 、 $[C]$ と $[O]$ の平衡恒数から $[C]_K$ を求めて(1)式より計算すると $(\tau'' - \tau')$ は0.003~0.007sとなつた。融滴が落下する時間は0.23sなので、脱炭反応は十分に進行することがわかつた。

CO気泡の発生機構は必ずしも明らかでないが、実験値で得られた過飽和度220atは、気泡の不均質核生成に必要な理論的過飽和度に近かつた。

溶鉄をよく微細化し、脱炭反応の進行にもつとも都合のよい圧力は約150mmHgであることを明らかにした。(郡司好喜)

溶鋼中へスラグ粉末を吹込むことによる脱硫過程の観察

(E. SCHÜRMANN, et al.: Stahl u. Eisen, 99(1979) 5, pp. 181~186)

0.15% C, 0.40% Si, 1.20% Mn, 0.03% Alの溶鋼120tの表面を石灰と螢石で覆つた後、深さ2.7mの位置にノズルを入れて45.3% CaO-49.3% Al₂O₃-0.4% SiO₂-4.5% MgOあるいは56.0% CaO-20.3% Al₂O₃-10.3% SiO₂-4.9% MgO-6% CaF₂の人工スラグの粉末を60m³/hの流量のアルゴンと共に吹込んだ。鋼中の初期Sとスラグ量を変化させ鋼中のSの変化を測定した。

測定結果の大部分は、

$$[S]_t = [S]_0 \{1 + \eta Y \cdot \exp(-k't)\} / (1 + \eta Y)$$

として整理できる。ここで $[S]_t$ と $[S]_0$ は時間 t と0における鋼中S、 η はスラグ/メタル間のSの分配比、 Y はスラグ量/メタル量である。 η が30から400の間ではいずれの測定も k' がほぼ同一の値となつた。吹込みスラグ量を20kg/tから11kg/tに下げアルゴン流量を変えずに吹錬したところ、初期Sあるいはスラグ量に関係なく同一の脱硫速度を得た。溶鋼表面にスラグが存在する場合としない場合を比較すると、存在する場合の方が脱硫速度がはやい。スラグの種類は脱硫速度に影響を与えない。

以上の結果より脱硫機構は次のように考察される。鋼中のSが高い間は、ノズルより吹込まれたスラグは浮上する途中でS飽和に達するので、溶鋼表面に存在するスラグによる脱硫が無視できない。Sが下がると(本研究では $S \leq 0.015\%$)吹込みスラグはS飽和に達しないうちに浮上するので溶鋼表面に存在するスラグによる脱硫は無視できる。

吹込みスラグのCaO含有量を増加させるよりは、溶鋼表面を覆うスラグ量を増加させた方がよい。

(雀部 実)

一性 質一

1020鋼の水素侵食：硫化水素の影響

(D. ELIEZER and H. G. NELSON: Corrosion, 35(1979) 1, pp. 17~21)

石炭ガス化システムにおける鋼の劣化挙動を明らかにする目的で、高純度水素雰囲気中へ少量の硫化水素を添加した場合の普通炭素鋼の水素浸食について研究した。

商用の1020鋼板より、ゲージ長さ28mm、厚さ2.5mmの引張試験片を採取し、高純度水素ガス、および10%の硫化水素ガスを含む水素-硫化水素混合ガス中で、気圧3.5MN/m²、温度525°Cの条件下で240hまで保持したのち、室温の空気中で引張試験して水素浸食の度合を調べた。

高純度水素雰囲気中に保持した場合、多数のメタン割れと気泡が生成して室温における降伏強さが57%、引張強さが34%も減少し、伸びはわずかに減つて明らかな水素浸食が認められた。しかし、水素-硫化水素雰囲気中では、割れ及び気泡の生成は認められず、室温における引張性質も変化なく、水素浸食の徴候は認められなかつた。それらの試料の表面は、多孔質で不連続なFeSのスケールで覆われていた。このスケールの存在が少なくとも本実験の条件下で水素浸食を減少または防止したものと思われる。表面のスケールが水素の鋼中への浸入に対するバリアーとして働き、鉄格子中の有効平衡溶解度を下げたものと推論された。もしもこの効果が長時間有効ならば、多くの石炭ガス化プロセスで使用される圧力容器において、水素浸食は起きないであろう。しかし、このバリアーの効果が15日以上長時間有効であるかどうかは、さらに実験によつて確かめることが必要である。

(青木孝夫)

低合金Cr-Mo-V鋼の一定温度及び温度サイクル下でのクリープ変形

(B. WALSER: Metal Science, 13(1979) 2, pp. 49~54)

高温で用いられる部品の設計に際しては、通常、一定温度でのクリープ試験結果が用いられる。しかし、実際の使用条件は一定ではないので前述の実験結果でのクリープ寿命の予測がどの程度信頼できるかは疑問である。加えて、低合金耐熱鋼のような複雑な実用合金の高温クリープに対して数学的なモデルを適応できるか否かも考慮する必要がある。本研究では温度サイクル下でクリープ試験を実施し、Dorn因子(θ 因子による有効平均温度を用いて温度補正を行い、一定温度でのクリープ試験結果との比較検討を試みた。さらに、透過電顕観察などによるクリープの律速過程も検討した。

供試鋼にCr-Mo-V 鋼鋼を用い、熱処理により上部ベイナイト及び下部ベイナイト組織とした。クリープ試験の温度サイクルは500 \geq 550°C、300 \geq 550°C、450 \geq 500°C、525 \geq 575°C(台形波)及び525 \geq 575°C(三角波)で、4種類の波形で行つた。なお、熱応力を最小にするため、昇温及び冷却速度は極力小さくした。また薄膜及びカーボンレプリカによる透過電顕観察も行つて、以下の結論を得ている。

1) Cr-Mo-V 鋼鋼のクリープ挙動は次の式で表わすことができる。 $\dot{\epsilon}_s = K \cdot D_I (\sigma/E)^n$ 2) n 値は鋼の初期組

織に依存し、また、クリープ中の組織的な不安定さにも影響をうける。3) クリープ変形にともない、サブグレインを生じる。また、転位組織は析出した炭化物と密接に関連する。4) 転位の上昇運動がクリープの律速過程である。5) 低応力では応力指数を減少させる転位の粘性運動が律速過程と考えられる。6) 異なる温度サイクルの影響は θ 因子を用いて有効平均温度 (effective mean temperature) を算出することにより予測できる。

(近藤義宏)

焼なまし $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼のクリープ及び破断挙動に及ぼす熱処理の影響

(R. L. KLUEH: Met. Trans., 9A (1978) 11, pp. 1591~1598)

高速増殖炉の蒸気発生器用材料として $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼が予定されている。この鋼種について、クリープ及び破断性質への熱処理の違いによる影響を調べた。熱処理は 704°C で恒温変態させたもの (IA)、オーステナイト化後ゆつくり炉冷させたもの (AN-1)、及び、やや速く炉冷させたもの (AN-2) の3種である。クリープ及び破断試験は 454° 、 510° 、及び 566°C で行った。

454° 及び 510°C の短時間側では、熱処理の違いにより破断強さに大きな差異を生じる。破断強さは $\text{AN-2} > \text{AN-1} > \text{IA}$ となる。しかし 510°C の長時間側及び 566

$^\circ\text{C}$ では破断強さの差が減少し、ほぼ同一の強さとなる。

最小クリープ速度についても破断強さと同様で、高温長時間側になると異なった熱処理間の差異は小さくなる。クリープ曲線の一部に定常クリープ域が2か所見られるものがあつた。すなわち、最初に定常クリープ (第1期定常クリープ) に達した後、クリープ曲線が曲がりその後また定常クリープ (第2期定常クリープ) を示すものである。このような現象は 510°C の低応力側と 566°C のある応力範囲に、いずれの熱処理材にも見られた。

本鋼種においては、固溶CやMoが転位の周囲に雰囲気気を形成して転位運動を妨げ、強化する機構が働くことが知られている。第1期定常クリープ域ではこのような強化機構が支配的と考えられる。オーステナイト化後の冷却速度の違いは固溶CやMo量に影響し、これらの固溶量の多少がクリープや破断強さの高低となつて表われる。比較的低温短時間側での異なる熱処理間の強度差はこのために生じる。

高温で長時間加熱されると、固溶CやMoは Mo_2C として析出し、固溶量が減少する。その結果、強化機構として析出強化が主体となる。第2期定常クリープ域はこの領域にある。さらに加熱されると、 Mo_2C は粗大化し、異なる熱処理間の微細組織の差はなくなつて、その結果同一の強さとなる。
(新谷紀雄)