

## 抄 録

## —燃料および熱—

## コークス炉体の補修方法

(D. A. LEVIN and H. J. FISCHER: Iron Steel Eng., 61 (1984) 5, pp. 28~34)

コークス炉体補修は、まず炉体劣化状況を把握して、損傷程度、対象範囲に応じた補修方法が選定されるべきであるが、生産量確保及び補修コストにも留意しなければならない。

補修方法のうち、熱間で実施した場合は冷間に比較して、熱間作業雰囲気及び炉廻り移動機械の干渉による作業能率低下、新旧れんがが接合部対策の必要性にて不利であるが、生産量確保、補修期間、れんがに対する影響では有利であり、局部損傷に対する効率的補修に適している。これに対して、冷間で実施すると、冷却中に未損傷れんがにもき裂、目地開きが発生して、補修再稼働前の手当及び昇温後のれんがが接合部対策の必要性があり、またコスト面、補修期間も不利であるが、広範囲にわたる完全なる補修が可能である。

次に現在一般的に普及している補修方法を紹介する。

(1) 吹付補修…窯口近傍の軽微な損傷が対象で、寿命効果は3カ月以内と短く、繰り返し施工が必要。近年は母材と類似した耐火材料を使用した溶射補修(セラミックウェルディング)が良好な効果をあげ採用されている。

(2) れんが差換(パネルパッチング)…炭化室炉壁、天井部の局部的な損傷を対象とした小規模なれんが差換(熱間補修)

(3) 窯口れんが部分積替…窯口近傍の局部損傷を対象とした熱間積替。近年の新旧れんがが接合方法の改善について紹介している。期待延命効果5~7年、補修コストれんが巻替更新時の約25~35%。

(4) れんが全面積替…広範囲な損傷を対象とした大規模冷間積替補修で、補修中の天井れんがの支持、蓄熱室の保温対策が必要。昇温後のれんがが接合部対策を紹介している。期待延命効果10年以上、補修コストれんが巻替更新時の約50%かかるが、生産ロスの減少、補修期間短縮が利点。(君塚光文)

## —製 鉄—

## ペレットの珪酸塩バインダー中の鉄の原子価

(F. M. ZHURAVLEV et al.: Steel USSR, 13 (1983) 11, pp. 483~485)

ペレット中のスラグ相は加熱処理中に生成し、凝固してガラスとなる。その組成はスラグ構成成分の分量、加熱処理の最高温度、ペレットの冷却速度に依存し、ペレットの強度と被還元性に大きく影響する。そこでペレット中の珪酸塩相中の鉄とその原子価を定量的に分析した。

ペレットは Northern Ore Benefication Combine (Sev GOK) の磁鉄鉱から作製した。その構造の調整では現場の条件を再現すべく熱処理法とガス組成を慎重に選んだ。ペレットの組成は 61.1~62.9%Fe, 8.0~8.7

%SiO<sub>2</sub>, 塩基度 (CaO/SiO<sub>2</sub>)=0.5~0.75 である。試料の調整は、i) ヘマタイトにまで完全に酸化、ii) 高温加熱により部分的にマグネタイトを形成したヘマタイト、iii) マグネタイト、iv) 固体燃料含有、v) 外殻を酸化したマグネタイト、vi) 高温加熱後外殻を酸化したマグネタイト、および vii) 人工スラグとした。

ガラス質の珪酸塩バインダーをペレットから分離し、化学分析、エレクトロン・マイクロプローブ分析、および核ガンマ線共鳴分光分析により鉄の定量分析と原子価の決定を行った。

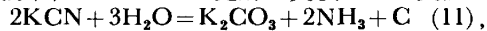
これら三とおりの方法によるガラスバインダー中の全鉄濃度は良く一致した。ガラスバインダー中の2価の鉄イオンはすべての試料中で検出され、その濃度は0.5~4.9%であった。その最小はマグネタイトペレットであり、その核である。最大は酸化されたペレットであり、その外殻である。酸化されたペレットとマグネタイトペレット中で生成する珪酸塩の生成機構を次のように考えた。酸化性雰囲気で加熱冷却すると、ヘマタイト粒は溶体中の3価の鉄から生成するが、中性雰囲気下ではマグネタイトが溶体中の2価と3価の鉄から生成する。しかし、この現象を説明するに十分な研究はない。

(永田和宏)

高炉炉胸部における NH<sub>3</sub> と HCN の生成

(E. T. TURKDOGAN and P. H. JOSEPHIC: Ironmaking Steelmaking, 11 (1984) 4, pp. 192~201)

高炉の排ガス・洗浄水中に NH<sub>3</sub> や気化性シアン化物の存在は知られてきたが、炉胸部でのこれらの生成反応の研究はない。そこで、関連反応の熱力学的考察を行い、炉胸部を一部再現する条件下で“炉内ガス中の気化性アルカリシアン化物が炉胸部で次式の NH<sub>3</sub> と HCN の生成原因となる”との見解を実験により実証した。



実験の装置・方法・結果につき、かなり詳細な記述がなされており、主要な結論は次のとおりである。

(1) 生成する NH<sub>3</sub> と HCN の量は炉胸部ガス中の水蒸気濃度の増加に伴い増加する。炉胸部を一部再現した実験のガス組成では、生成 NH<sub>3</sub> 量は KCN と H<sub>2</sub>O の反応平衡値の約 1/3 であった。しかしながら、600°C で反応後のガス中の HCN/NH<sub>3</sub> 比は(12)式の平衡値に接近し、かつ出側ガスの組成も CO+H<sub>2</sub>O=CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> の平衡値に一致した。

(2) 高塩基度スラグで操業の高炉では、より多くのアルカリシアン化物蒸気が炉胸部に運ばれ、上部でより多くの NH<sub>3</sub> と HCN が生じることになる。鉄高炉よりもフェロマンガ高炉の方が炉胸部へのアルカリシアン化物蒸気が多く、気化物の生成も多くなり、工場観察と一致する。

(3) 炉胸部温度での不利な反応速度のため、磁鉄鉱、赤鉄鉱、マンガンの添加も本実験では NH<sub>3</sub> と HCN の生成を抑制する効果はなかつた。実際的な NH<sub>3</sub> と HCN の生成抑制の一部対策としては、コークスは消火時のシアン汚染をなくし、全装入アルカリ量を最小限に維持すべきであり、かつアルカリシアン化物蒸気の炉胸部への送入を低塩基度スラグによる操業で消滅することが挙げられる。(中村文夫)

## 溶銑の同時脱りん・脱硫反応

(S. Onouchi et al.: Ironmaking Steelmaking, 11 (1984) 4, pp. 202~213)

溶銑の予備処理プロセスに関して、同時脱りん・脱硫反応における初期 Si 濃度の重要性が認識されているが、その反応機構は、まだ十分には解明されていない。そこで、初期 Si 濃度を変化させて、CaO-CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系粉体フラックスを用いた同時脱りん・脱硫反応のつぼ実験を行い、同時反応を考慮したスラグ-メタル間物質移動モデルを作成して、反応機構を研究している。

実験は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> りんぼを用いて、温度 1350°C において溶銑 3 kg を溶解し、粉体フラックス (30%CaO-20%CaCl<sub>2</sub>-20%CaF<sub>2</sub>-30%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を、キャリアガス (Ar) 流量 6 Nl/min で浴表面に吹き付けて反応を開始させた。実験条件としては、初期 Si レベルを三段階 (低 Si 濃度: 0.02%, 中 Si 濃度: 0.13%, 高 Si 濃度: 0.34%) に変化させた。

脱珪反応は、いずれの条件でも、粉体供給開始と共に進行する。脱りん反応は、低 Si 濃度の条件では粉体供給開始当初から進行するが、中 Si 濃度、高 Si 濃度の条件では脱珪反応が進行し銑中 Si レベルが 0.02% 以下に低下した後に進行する。また、いずれも、粉体供給停止後に復りん反応が観察された。なお、脱硫反応は、初期 Si レベルに関係なく、粉体供給開始と共に進行しているが、粉体供給期間の後半には反応が停滞している。

高温反応であるので界面反応は平衡を仮定し、メタルおよびスラグ境膜中の物質移動を考慮したモデルを開発し、これに基づいて反応機構の検討を行い、以下の結論を得ている。中 Si 濃度および高 Si 濃度の条件では、反応初期には粉体から供給される酸素の大半が脱珪反応で消費されるため、スラグ-メタル界面でのメタル中の酸素活量 ( $a_{O^*}$ ) が低く保たれ、脱りん反応は停滞する。反応中期に銑中 Si レベルが低くなり脱珪反応速度が低下すると、酸素活量 ( $a_{O^*}$ ) が上昇して、脱りん反応が開始する。この酸素活量 ( $a_{O^*}$ ) の上昇により、脱硫曲線に平坦な領域が表れる。

また、このモデルを用いて、粉体供給時間の影響についても試算している。(山縣千里)

## — 製 鋼 —

Fe/FeO (CaF<sub>2</sub>) 電極界面の電荷移動

(R. Prange et al.: Metall. Trans., 15B (1984) 2, pp. 281~288)

スラグ-メタル間反応は電気化学的反応であり、界面での電荷の移動を伴う。しかし、界面での電荷の移動は非常に速いため、反応は界面への物質の移動律速となっている。それゆえ、このような界面反応の速度定数の測定には特別の方法を用いる必要がある。本論文では、鉄の溶解反応  $Fe = Fe_{slag}^{2+} + 2e$  について、1450°C においてシングル、及びダブルパルス定電位電解法により、交換電流密度、電気二重層容量、拡散係数の測定を行った。

試料は、少量の酸化鉄を含むフッ化カルシウムを用いた。これに固体鉄で構成した動作電極、及び参照電極を浸漬し、電気分解を行った。試料中の Fe<sup>2+</sup> の定量分析

は、低濃度のため化学分析が困難である。それゆえ、ポーラログラフにより分析した。

ダブルパルス法による交換電流密度の測定結果は、Fe<sup>2+</sup> 濃度の増加とともに増大し、Fe<sup>2+</sup> 濃度が  $2.39 \times 10^{-6}$  で  $3.0 \pm 1.0$ ,  $8.96 \times 10^{-6}$  で  $4.0 \pm 1.0$ ,  $1.63 \times 10^{-5}$  で  $7.0 \pm 1.0$ ,  $2.35 \times 10^{-5}$  で  $8.5 \pm 0.8$  (単位はそれぞれ mol cm<sup>-3</sup>, Acm<sup>-2</sup>) であつた。以上の結果を、横軸に Fe<sup>2+</sup> 濃度の対数、縦軸に交換電流密度の対数をとつてプロットすると傾き 0.6 の直線が得られた。ダブルパルス法により測定した電気二重層容量 ( $C_D$ ) は、Fe<sup>2+</sup> 濃度 ( $\bar{C}$ ) の増加により増大した。両者の間には、 $C_D = 50 + 87000\sqrt{\bar{C}}$  ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ ) なる関係があることがわかつた。シングルパルス法により測定した Fe<sup>2+</sup> の拡散係数は、FeO 濃度が 0.05~0.39 重量パーセントの範囲で、約  $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であつた。また  $\bar{C}$  の増加に伴う  $C_D$  の増大について、スラグ-鉄界面での Fe<sup>n+</sup> イオンの電気化学的吸着モデルにより考察した。

(川島 健)

## 溶銑中の希土類元素と酸素と硫黄の平衡に関する研究

(H. Qiyong et al.: Iron Steel, 19 (1984) 7, pp. 9~17)

多くの場合、溶銑中にある希土類介在物は硫化物あるいは酸化物として存在するよりオキシサルファイドとして存在する。溶銑中に溶解している希土類元素が酸素および硫黄と反応平衡するとき、次の式が成立する。



$$K_{\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}_{(s)}} = a_{\text{RE}}^2 a_{\text{O}}^2 a_{\text{S}}$$

ただし、RE は Ce, Nb, Y をさす。

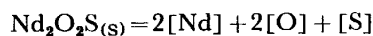
MgO りんぼを用い、1550°C~1710°C の温度範囲で、実験を行った。Ar ガス雰囲気中で、上の反応を平衡させてから、石英管を用い、溶銑のサンプルを採取し、急冷した。低温 (~15°C) で有機電解溶液を用いた電解方法により、溶銑中の希土類介在物を分離した。さらに、溶銑中の希土類元素と平衡する硫黄を感度の高い放射トレーサー法により測定した。また、溶銑中の酸素の活量を ZrO<sub>2</sub> (MgO) 酸素センサーにより測定した。溶銑中にある介在物およびスラグを X 線回折法により同定し、RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S であることを確認した。実験結果より 1550°C~1710°C の温度範囲での平衡定数および Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の生成自由エネルギーと温度の関係を求め、次の式で表した。



$$\log K_{\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}} = -\frac{41300}{T} + 7.46$$



$$\log K_{\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}} = -\frac{51524}{T} + 13.14$$



$$\log K_{\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}} = -\frac{70930}{T} + 23.91$$

および

$$\Delta G^\circ_{\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}_{(s)}} = -381960 + 58.3T \quad \text{cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}_{(s)}} = -372760 + 50.8T \quad \text{cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Ce}_2\text{S}_3_{(s)}} = -335560 + 60.43 \quad \text{cal/mol}$$

(張 力偉)

## — 鑄 造 —

## ブルーム・ピレット連続鑄造用回転型電磁攪拌

(J. A. MULCAHY and L. BEITELMAN: Iron Steel Eng., 61 (1984) 7, pp. 49~57)

連鑄用電磁攪拌 (EMS) には、回転型とリニア型の二種類が適用されている。本報では、回転型 EMS の原理、基本設計条件および鑄片の品質改善効果について考察する。EMS 装置は、電源・電動機・回転子の主要部分で構成される。電源周波数は、磁束減衰の点から鑄型内 EMS の場合に 2~10 Hz、鑄型下 EMS の場合に 10~60 Hz が選定され、鑄片断面サイズの大きなるほど、低周波数のものが採用される。鑄片の幾何学的対称性から、通常 3 相/2 相変圧器が使用され、負荷側の力率として 0.8 以上が用いられる。電圧等は、変圧器で調整される。電動機コアは、鑄型内 EMS の場合にはメニスカスレベルでの攪拌強度を適正に制御するために、その厚み・設置位置を考慮すべきである。また電気装荷の面からコイルの巻線形式は、突極集中巻きよりも Toroidal 巻きの方が大きく、大断面サイズのブルームに適している。EMS における回転子は、鑄片の未凝固溶鋼そのものであるが、攪拌流動は、磁束密度と分布で決定されると共に鑄片サイズや鑄型銅板の厚み・温度にも左右されるので、EMS の設計および EMS 適用による品質改善効果の享受のためには、電磁攪拌原理に基づいた流速と流速分布の決定が必須である。2 極 2 相の EMS では、回転磁界の角速度、磁束密度の 2 乗、溶鋼プールの円相当半径等に比例する攪拌力が与えられる。プール内磁束分布 (磁気レイノルズ数) は、透磁率、周波数、円相当半径の 2 乗に比例する。このことは、120 mm $\phi$  と 240 mm $\phi$  鑄片とで所要周波数に 4 倍の差があることを示す。磁束密度は、鑄型銅板の厚みと温度の増加によつて大幅に低下するので、鑄片サイズ、設置位置、銅板条件、所要攪拌流速およびその他連鑄機の設備条件により、適切に EMS を設計する必要がある。品質改善効果としては、鑄型内 EMS (35~40 cm/s 流速) により、表面ピンホール・スラグ系欠陥の 80~90% 低減および高温鑄造下での高等軸晶率確保が可能である。なお、高炭素鋼や特殊鋼で良好な中心偏析レベルを得るためには、鑄型内と鑄型下の組合せ EMS が最も望ましいであろう。

(菅原 健)

## — 性 質 —

## 分析電顕による Ni-Cr-Mo 系の Ni 隅の等温断面図の決定

(M. RAGHAVAN et al.: Metall. Trans., 15A (1984) 5, pp. 783~792)

従来、熱膨脹測定、光顕観察、熱分析、磁気測定、高温および低温 X 線回折などの方法により多元系状態図が決定されてきた。しかし、これらの方法では、バルク試料を使用するため試料全体にわたる平衡の達成が困難であり、平衡化試料に現れた各相の結晶構造と組成とを同時に決定することが不可能であつた。また、合金系の成分数が増すほど多数の試料を必要とし、三相以上の多相平衡領域を精度よく決定することが困難であつた。本論文では、分析電顕を用い上記の方法の欠点を補うことにより、Ni-Cr-Mo 三元系平衡状態図を精度よく実験的に決定することを試みた。

Cr および Mo をそれぞれ 5~35 および 5~45 wt% 含み、Cr+Mo=40 および 50 wt% となる合計 14 種類の Ni-Cr-Mo 合金を真空アーク溶解法により 50 g のボタン鑄塊として溶製した。鑄塊から 4 mm 厚程度の板状試料を切り出し、これにアルゴン雰囲気中において 1523 K、100 h の平衡化加熱処理を施した。1523 K 平衡化試料にさらに 1123 K、1000 h の加熱処理を施し、1123 K 平衡化試料とした。各平衡化試料に現れた各相の組成と結晶構造とを分析電顕により決定し、1123 および 1523 K における Ni-Cr-Mo 三元系の Ni 隅の等温断面図を作成した。

1523 K では、fcc-Ni 固溶体 ( $\gamma$  相) は、 $\delta$  相 (斜方晶,  $P_{212_12_1}$ )、P 相 (斜方晶,  $P_{bnm}$ ) および  $\sigma$  相 (正方晶,  $P4/mnm$ ) と平衡する。1123 K では、 $\gamma$  相は上記の金属間化合物相のほかに、 $\mu$  相 (菱面体晶,  $R\bar{3}_m$ ) と平衡する。 $\gamma$  相と平衡する相の種類は、1523 K では低 Cr 濃度側から高 Cr 濃度側へ向かつて、 $\delta \rightarrow P \rightarrow \sigma$  へと変化し、1123 K では  $\delta \rightarrow \mu \rightarrow P \rightarrow \sigma$  へと変化する。Ni-Cr-Mo 三元系における  $\mu$  相の存在は、従来報告されていない。 $\gamma$  単相領域の相境界線は、従来の実験結果および PHACOMP による計算結果とよく一致している。

(梶原正憲)