

抄 録

— 原 料 —

焼結鉍の生産性に及ぼすドロマイト等の MgO 含有原料による石灰石置換の影響

(S. C. PONIGRAHY et al.: Ironmaking Steelmaking, 11 (1984) 5, pp. 246~252)

近年、自溶性焼結鉍の品質向上のためにドロマイト等の MgO 含有原料の使用が増加している。本研究では、塩基度が 0.7~1.9 の範囲で石灰石を MgO 含有原料で置換する事により MgO/CaO 比を変化させたときの生産性への影響などについて調べ、その原因について検討した。

実験は 300φ×300H 焼結鍋を用い、コークス 5.0% 一定、水分 7.5% で行つた。配合原料は SiO₂, Al₂O₃ 一定で石灰石、ドロマイト、ドゥナイトの割合を変える事により MgO/CaO 比を 0~1.2 まで 0.2 きざみで変化させた。

置換の程度は、MgO/CaO 比が 0.6 までは石灰石はドロマイトでほとんど置換され、その値以上では一部ドゥナイトによるドロマイトの置換が必要となつた。

生産性への影響は酸性焼結鉍 (B=0.7) と自溶性、超自溶性焼結鉍 (B=1.3~1.9) では正反対の傾向を示す。前者では MgO/CaO 比の増加は有効で、その比が 0.8 で生産性が最大となり、この値以上では低下する。逆に後者では MgO/CaO 比が 0 で最大であり、0.6~0.8 に増加すると最低になる。さらにこの比を増加すると再び上昇する。中間塩基度 (B=1.0) では明瞭な傾向は見られなかつた。

このように自溶性、超自溶性焼結鉍の MgO 源添加による生産性の低下は溶剤原料の結晶粒径の増大 (ドロマイトは石灰石の約 20 倍、ドゥナイトの 4~5 倍) と融液粘性の増大による焼結時間の延長、機械的強度の低下と気孔率の増加による歩留りの低下のためである。これに反し酸性焼結鉍で MgO/CaO 比が増加すると生産性が增大するのは、本質的に溶剤の添加が少ないためと、CaO の MgO への置換が増加すると比較的低温で FeO と SiO₂ が反応し融液生成に寄与するためである。一方、中間塩基度では生産性は MgO/CaO 比が 0.02~0.4 の範囲では高塩基度焼結鉍と同じ傾向を示し、この値以上では融液中の CaO が不足するため酸性焼結鉍の挙動を示す。(沢田峰男)

— 製 鋼 —

酸素転炉浴中の各相の接触面積と形成速度

(K. M. SHAKIROV: Steel USSR, 13 (1983) 12, pp. 531~533)

純酸素上吹転炉内のメタルとスラグ、メタルとガスの界面積と界面形成速度を定量的に計算する式を導出した。それは転炉とランスに関する幾何学的因子と各相の物理的性質の関数である。メタルはガスジェットによりはね飛ばされ液滴となつてスラグ相中を通過する。この時、液滴とスラグ相の界面が次々と更新してゆく。

実験室的規模で行つた溶鉄 0.15 kg を用いた低温での実験、160 kg を用いた高温での実験、および工場での 350 t 転炉の操業結果から、スラグ/メタル界面積は、

$$S_{m/s} = 2.2 \times 10^7 N_{noz} \frac{h_s \eta_s (2\eta_s + 3\eta_m)}{(\rho_m - \rho_s) (\eta_s + \eta_m)} \left[1 - k_n \left(\frac{H}{H_{opt}} - 1 \right)^2 \right] \left(\frac{q_0 - q}{\sigma_m} \right)^{0.66}$$

で与えられる。ここで N_{noz} はランスのノズル数、 q_0 は 1 ノズル当たりのガス流量、 q_2 はメタルの飛散が始まるガス流量、 σ_m はメタルの表面張力、 h_s は静止時のスラグ厚さ、 η_1 は動粘性係数、 ρ_i は密度である。 $k_n \approx 0.5$ である。 $H = h_m/d$ でメタルの深さと反応容器の内径の比である。 $H_{opt} = 0.3 \sim 0.7$ である。350 t 転炉では $S_{m/s}$ は $1 \times 10^5 \text{ m}^2$ となる。

一方、界面の形成速度は次式で与えられる。

$$\dot{S}_{m/s} = 1.6 m_m \theta_s / \tau_{min}^{1.6}$$

ここで $\theta_s = m_s/m_m$ で m_m と m_s はそれぞれメタルとスラグの重量である。 τ_{min} は最大液滴の滞留時間である。

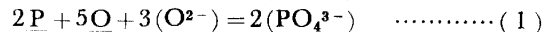
いま、300~350 t 転炉で $\theta_s = 0.1$ 、 $\tau_{min} = 5$ 秒とすると、 $\dot{S}_{m/s} = 4000 \text{ m}^2/\text{s}$ となる。したがつて、スラグ中のメタル液滴の平均滞留時間は約 25 秒となる。また、液滴の半径は計算では $2 \times 10^{-3} \text{ m}$ となつた。

メタル/ガスの界面積も同様に計算でき、350 t 転炉で約 100 m^2 である。界面形成速度はスラグの場合と同様なので、液滴の平均滞留時間は 0.025~0.125 秒となり、非常に小さくなる。(永田和宏)

リン平衡を予測するための新しいモデルとその応用

(D. Guo: Arch Eisenhüttenwes, 55 (1984) 5, pp. 183~188)

厳密に定義された熱力学を用いて、メタルと製鋼スラグ間の平衡を直接的に表す関係をイオン説に基づいて発展させた。リンの分配反応は次式で表される。



この反応の見かけの平衡定数は次式で表される。

$$\log \frac{N^2_{\text{PO}_4^{3-}}}{N^3_{\text{O}^{2-}} \cdot a^2_{\text{P}} \cdot a^5_{\text{O}}} =$$

$$\sum N'_{\text{Mi}} \log K_{\text{Mi}} + \sum N'_{\text{Mi}} \log \frac{\gamma^3_{\text{MiO}}}{\gamma^2_{\text{Mi}_{3/2}\text{PO}_4}} \dots (2)$$

ここで K_{Mi} は (1) 式の (O^{2-}) を MiO に、 (PO_4^{3-}) を $\text{Mi}_{3/2}\text{PO}_4$ に置き換えた式の平衡定数で次式で与えられる。

$$\log K_{\text{Ca}} = 82211/T - 34.21;$$

$$\log K_{\text{Mn}} = 64375/T - 34.42$$

$$\log K_{\text{Mg}} = 72070/T - 34.25;$$

$$\log K_{\text{Fe}} = 44872/T - 24.714$$

(2) 式の第 2 項は次式で計算できる。

$$\begin{aligned} \sum N'_i \ln (\gamma^2_{\text{Mi}_{3/2}\text{PO}_4} / \gamma^3_{\text{MiO}}) = & -0.17796 N_{\text{Ca}^{2+}} \\ & -1.3787 N_{\text{Fe}^{2+}} - 6.6318 N_{\text{PO}_4^{3-}} - 16519/T + 2.0874V \\ & - 0.04336 N_{\text{Ca}^{2+}} V + 0.038261 N_{\text{Fe}^{2+}}/T + 10.905; \end{aligned}$$

$$V = \% \text{P}_2\text{O}_5 / (\% \text{P}_2\text{O}_5 + \% \text{SiO}_2)$$

操業現場分析ではスラグ中の全鉄濃度が得られているので FeO の算出は次式を用いる。

$$(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\% \text{FeO}) = A + B_i (\% i)$$

ここで A は温度の関数であり、 B_i はそれぞれの酸化物

成分により決っている定数である。

溶鋼中の溶解酸素 a_{O} は, $a_{\text{FeO}} = a_{\text{O}}/a_{\text{O sat}}$ の関係から得られる. $a_{\text{O sat}}$ と γ_{FeO} は次式で与えられる.

$$\log a_{\text{O sat}} = -6065.3/T + 2.55239$$

$$\log \gamma_{\text{FeO}} = 1.25(-\log N'_{\text{O}^{2-}}) \\ (\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x)$$

$$\log \gamma_{\text{FeO}} = 2.3468(-\log N'_{\text{O}^{2-}}) \\ -0.3257(\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-FeO}_x)$$

以上の関係を LD-HC, LD, LD-AC, OBM による実操業のデータを用いて検証した. その結果, 計算値と実測値の間の相関は, Scimar, IRSID, Healy のどの方法による計算値よりも高かった. この方法は, 比較的低い温度にも適用でき, また, 少量のスラグを用いた操業の脱りん効率の算出にも用いることができる.

(永田和宏)

一性 質一

Ni 基超合金の γ' 粒子中の β 相の析出

(G. JIANTING et al.: Metall. Trans., 15A (1984) 7, pp. 1331~1334)

Ni 基超合金は, 高温強度が要求される使用条件に多用される. 高温強度は, 不規則相 γ (fcc) マトリックスの中に主として規則相 γ' の析出物の量が増加するにつれて大きくなる. 特に鋳造材は, 時効や過時効の際に角状の γ' 中に微細な析出物が観察される. この析出物は, 研究者の注目を引き, Wlodek らは IN-100, Radavich らは Udimet 700 合金について各々 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ C 炭化物を認めた. IN 738 合金では, Merrick は炭化物が析出するのではなく, γ 相が析出しているとの報告がある.

本論文は, IN738LC 鋳造合金の γ' 中の微細析出物について TEM 観察を行い Merrick の説と違うことを明らかとした. 供試材は, $1120^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 真空または水素雰囲気中で溶体化処理し, $845^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$ アルゴンまたは真空中で時効処理を行った. 析出物の形態と量を観察するため 750 から 850°C , 275 から 307 MPa 荷重のクリープ試験片から薄膜を採取した.

IN738LC 合金は, γ' 相が体積率で $\sim 48\%$ 析出する. 1198°C 直下で冷却する時に, 角状の粗大な γ' 粒子 (約 $0.60 \mu\text{m}$) が析出する. さらに冷却を続けると小さい球状の 2 次の γ' 相 (約 $0.15 \mu\text{m}$) が析出する. 前記の熱処理を施した試験片の粗大な γ' 相の中に微細な析出物が認められる. クリープ試験をすると微細な析出物が生長し, 数が増加する. 粒径は約 $0.2 \mu\text{m}$ であつた. 析出の位置は, γ' 相の中心部に分散している. 一方, 小さい球状の γ' 相には析出物は認められなかつた.

規則格子 γ' の超格子回折像を調査した結果, 微細析出相は多結晶の回折パターンで bcc 相を示し, 格子常数 $\sim 289 \text{ \AA}$ の $\beta\text{-NiAl}$ 相に相当する. γ' 相は化学的に不安定であり, γ , β 及び γ' の平衡相は温度によつて変化する. 鋳造合金は, 平衡状態にあるとは限らない. したがつて共晶または初晶の γ' 相は組成が異なり, 熱処理の結果, 組成が変化し, 特に大粒の γ' 相は, 拡散距離が大きく, 成分の調整が難しい. 逆に γ' 相の中に微細析出物が析出する方が容易のためであろう.

(望月俊男)

パイプライン鋼の水素誘起割れ

(A. BROWN and C. J. JONES: Corrosion 40 (1984) 7, pp. 330~336)

ERS (British Gas Engineering Research Station) では, H_2S ガスを含む環境中で使用される各種のラインパイプ鋼の水素誘起割れ (HIC) の感受性を定量的に評価し, HIC を支配する金属組織的なパラメーターを明らかにした.

適用の 18 種類に及ぶラインパイプ鋼のパイプまたは板から, $40 \times 20 \times 12 \text{ mm}$ の試験片を採取し, PB 溶液 (H_2S 飽和人工海水, pH 5.1~5.3) と NACE 溶液 (H_2S 飽和 0.5% 酢酸 + 5% 食塩水溶液, pH 3.5~3.8) 中に 96 h 浸せきした. HIC の感受性は, 標準的な断面組織観察法に超音波走査法を併用して定量的に評価した. さらに, HIC の発生と成長に及ぼす非金属介在物や成分元素の偏析の影響をマイクロアナライザーを用いて調べた. その結果を要約すると次のとおりである.

- 1) 非金属介在物は, HIC の主要な発生サイトになる.
- 2) 完全キルド鋼は HIC の発生サイトになりやすい伸長した II 型と III 型の MnS 系介在物を含んでいるので, セミキルド鋼より HIC の感受性が大きい.
- 3) S 含有量を減らすことにより HIC 抵抗性を改善することができる.
- 4) Ca や希土類元素添加処理によつて介在物の形を改良し, HIC 抵抗性を高めることができる.
- 5) 焼入れ焼もどし鋼は一般に制御圧延鋼よりも HIC 抵抗性に優れている.
- 6) ラインパイプ鋼の HIC 感受性は, Mn 量とともに増大する傾向がある.
- 7) 少量の Cu, Ni, あるいは Cr の添加は, ある条件下で HIC の抵抗性を増大させると思われるが, さらに詳しい研究が必要である.
- 8) H_2S を含むサワーガスや油中で使用する鋼は, S を 0.005% 以下とし, 希土類元素処理により介在物を改良したものが望ましい.

(青木孝夫)