

抄 録

—原 料—

還元粉化制御の冶金学的可能性とその実用的方策

(K. GREBE et al.: Stahl Eisen 104 (1984) 20, pp. 1031~1037)

焼結鉄還元粉化機構を提案し、それから考えられる対策を各種検討した。それら方策を総合的に適用することにより、強度一定条件でコークス原単位かつ還元粉化ともに改善することができた。

還元粉化は応力誘起型でマグネタイトが帯状にヘマタイト内部を貫通して生成することにより起こる。これは、低温ではヘマタイト自由表面でのトポケミカルな還元が少なく、スラグを取り囲んだヘマタイト界面で還元がよく進行していること、さらに、還元粉化率が高くなる中塩基度の焼結鉄組織（還元粉化率をヘマタイト含有率で層別して塩基度に対してプロットすると1.5~2.0の塩基度で最大値またはクニックがみられる）にはクラックが多く観察され従って内部応力が高いと推定されること、より証明される。

還元粉化を制御するには、応力の除去、還元抑制あるいはヘマタイト含有量の低減を計ればよいことになる。具体的方策として、i) CaCl_2 添加 [スラグ耐熱強度の改善] ii) スケールカット [高温保持時間の短縮化によるスラグ生成の抑制] iii) 石灰源細粒化と微粉部低 SiO_2 、粗粒部高 SiO_2 鉄石の使用 [溶融部 C/S 増によるカルシウムフェライトの生成促進] iv) MgO 原料細粒化 [マグネタイト安定化によるヘマタイト含有量の低減] を試み、いずれも効果があることを確認した。

以上4つの方策と高層厚化 (400→500 mm) および保熱強化 (+30%) により、強度一定の条件で、粉コークスと総エネルギー原単位の低減 (Cokes: 50→40 kg/tFS, Energy: -15%), 生産性の改善 (32→35 t/m²·D) および成品品質の改善 (FeO: 6.0→4.6%, 還元粉化率: 22→19%, 被還元性: 1.4→1.5%/min at 950°C) を同時に達成した。(中野正則)

—製 鉄—

焼結鉄の軟化挙動におよぼす塩基度および MgO の影響

(B. N. SINGH et al.: Iron Steel Int., 54 (1984) 4, pp. 135~141)

焼結鉄の塩基度と MgO が焼結鉄の軟化挙動—軟化温度、軟化溶融温度幅—に及ぼす影響、及び軟化挙動の改善を図るためそれら2つのパラメータの最適域について調査した。実験は予備還元有無の焼結鉄 (Al_2O_3 : 7%, SiO_2 : 4.5%) を電気炉内、窒素雰囲気中、2 kg/cm² の荷重をかけ 3°C/min で行つた。

C/S=2.25~2.5 の焼結鉄の軟化挙動は、ボンド層として融点の高いダイカルシウムシリケート (融点 2130°C) の生成により改善される。C/S<2.25, C/S>2.5 ではダイカルシウムシリケートより融点の低いそれぞれモノカルシウムシリケート (同 1544°C), カルシウムフェライト (同 1216°C) の生成により軟化温度は低下する。

C/S=2.5 の焼結鉄の場合、 MgO の増加 (MgO =3.3~10%) によりダイカルシウムシリケートの融点は上昇しカルシウムフェライトはカルシウムマグネシウムフェライトに変化するため焼結鉄の軟化挙動は改善される。特に、 MgO 5% 焼結鉄の場合、軟化挙動の変化に及ぼす予備還元率の影響は最も小さい。

焼結鉄の軟化挙動に及ぼすボンド層の効果は脈石の量 ($\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$) が増加するにつれより著しくあらわれる。

この実験で使用した Noamundi, Joda の塊鉄石は一般に軟化温度は低く、軟化溶融温度幅は広い。またペレットは焼結鉄に比べて軟化温度は高いが、予備還元率の高いレベルでは焼結鉄と異なり軟化温度は低下する。Tata Steel のように焼結鉄の軟化温度が塊鉄石のそれよりも著しく高い場合には、焼結鉄と塊鉄石の混合物中焼結鉄比の増加が、高炉内において軟化温度を上昇させ狭い融着帯を形成するのに望ましい。(大塩昭義)

高炉湯溜り状況の診断 (P. J. CAMPBELL and N. STANDISH: Iron Steelmaker, 11 (1984) 9, pp. 39~45)

高炉の湯溜り状況を、流体数式モデル、研究室での模型実験、解体高炉の湯溜り調査知見及び高炉羽口からの RI トレーサー投入測定実験等により解析し診断した。

湯溜りのコークス充填状況と湯流れ状況の関係については、モデル的には、トラベリングタイム理論、滞留時間配分理論 (RTD 理論) を用いて表される。

ポートケンプラ 5 高炉の改修時に発見された湯溜り内壁面下部の異常損耗 (無コークス溝状部) をシミュレートした模型実験と理論考察は、その後に同高炉で測定実験した RI 応答曲線の解析に適用され、湯流れは、無コークス溝状部を通る経路とコークス充填層部を通る経路の2つがあることを把握せしめた。無コークス溝状部の存在は、特に炉底破損につながる危険性を持つているが (1) 低 O/C, (2) 低炉頂圧力, (3) 高シャフトガス流速, (4) 浅い出鉄口深度等の時に助長される可能性がある。

RTD 理論は、湯溜りでのコークス性状 (粒径) の推定にも使用でき、装入コークスと湯溜りコークスの関係を把握することができる。すなわち、装入コークスの安定性と強度が増加する程、湯溜りコークスサイズの減少は小さくなっている。湯溜りの溶鉄と出鉄作業の関係については、コークスサイズが小さくなる程、滞留時間は増加すること、湯溜りの溶鉄残存量は、出鉄比、出鉄速度の上昇と共に増加することからコークス品質と出鉄速度を適合させながら溶鉄の排出を良好に保つ必要がある。

高炉の湯溜りは、その内部状況を定期的に診断すべきであり、安定した稼働と事故防止のために有効な保全がとられるべきである。(大久保正)

冶金容器からの流出時における渦の発生

(P. HAMMERSCHMID et al.: Ironmaking Steelmaking, 11 (1984) 6, pp. 332~339)

製鋼過程で溶鋼は多くの容器を通過する。その間に鋼へのスラグ混入が起こると、製品の純度低下等の弊害が現れる。浮遊しているスラグが鋼中に混入するのは、鋼を容器から流出させる際に生じる渦流のためである。

そこで、本研究では水の入った円筒型モデルの流出実

験により、スラグ混入渦発生条件を検討した。

静止している容器中の液体にも対流や注入による回転流が存在する。その回転径に対し小さい径のノズルから液体の流出が始まると、角運動量が保存されるためにより激しい回転流となる。それは“窪み”“渦”“空気混入渦”の3つの段階で成長していく。液体のみを迅速に次の容器に移動させるには、空気混入渦の発生を遅らせることが必要である。

そのために幾つかの方法が提案されている。その効果をモデルを用いて確認した。初期の回転流がおさまった後に液体の流出を開始する。また、ノズルの近くに障害物を固定し、渦流の発生を妨げる。これらは非常に有効である。それに対し、あまり効果のなかつた方法として、浮遊障害物、流出ノズルの形状、長さ、太さの改良、そして、流出中の一時的なノズルの開閉があげられる。

また、容器のノズル近くにガスインジェクションを設けて空気を射出させると、かなり渦の発生を遅らせることができる。そして、この方法は実操業 BOF においてもスラグの混入を大幅に減少させた。この他にも実操業に適した方法として、流出ノズルを容器の中心外に位置させる方法がある。これは初期の回転流を打ち消す渦が発生するため、流出までの待ち時間に関係なく有効である。電磁誘導による液体の攪拌でも完全に渦を消すことができた。

これらの対策は非常に有効ではあるが、最も重要な実操業の転炉や取鍋での初期流に関するデータが欠如しているので、この方面での研究が望まれる。

(近藤伸彦)

— 製 鋼 —

Strand-Cast 鋼における電磁攪拌時の組織に与える影響と偏析帯の生成

(M. R. BRIDGE and G. D. ROGERS: Metall. Trans., 15B (1984) 9, pp. 581~589)

電磁攪拌によるホワイトバンド生成機構を考察するために、127 mm 平方のピレット連铸機で製造した鋳片の化学分析及び凝固組織の詳細調査を実施し、あわせて Flemings の式に基づいた固液界面の成長速度差による偏析帯生成機構について検討した。

鋳片から切出したサンプルを 450 μm ピッチで化学分析した結果、攪拌時に固液界面であつた部位に符合した負偏析領域(ホワイトバンド)と攪拌終了に対応する部位に正偏析領域が隣接して存在することが確認された。また、シェル厚 10, 18, 36 mm の各時期に同一攪拌力(380 G)を与えた三種のサンプルを比較した結果、シェル厚の薄い位置で攪拌した方が偏析が顕著となることが判明した。

凝固組織調査の結果から、ホワイトバンド部には先端が湾曲した柱状晶があり、ホワイトバンドと等軸晶核の間には、湾曲部から多方向に発達したデンドライトから構成された遷移領域の存在が観察された。

これは、電磁攪拌後も液相線前面の液相内に温度勾配が存在し、溶鋼流により曲げられた柱状晶先端から、その温度勾配に沿って2次アームが成長するために、遷移領域の組織構造が生成するものと推定される。

また、ホワイトバンド部近傍で正負偏析が共存する現象に関して、FLEMINGS の式を用いて考察した。

すなわち、FLEMINGS の式によれば、負偏析は、攪拌によつて液相線の移動速度が減速された時生成し、攪拌領域を出た所で、液相線の速度が加速される時、正偏析が生成する。従つて、電磁攪拌による偏析帯の生成機構としては、従来言われているような攪拌流による washing mechanism の寄与は小さく、攪拌領域で液相線、固相線の移動速度が相対的に変化することによつて生ずる溶質元素の再配分によるものであると考えられる。

(大橋章一)

— 加 工 —

低合金鋼の低延性粒界割れにより発生したクラック先端部への応力集中により誘起された溶質原子の濃縮

(C. A. HIPPSLEY et al.: Acta Metall., 32 (1984) 9, pp. 1381~1394)

低合金鋼を溶接した際に、しばしば低延性粒界割れが生じ、問題となつている。ここでは、純度を各種変えた $2\frac{1}{4}\text{Cr1Mo}$ 鋼について、溶接時の熱影響部を模擬した構造を与えた後 450°C~600°C で加熱したところ、高純度鋼以外の鋼はすべて粒界割れが生じており、クラックの進行速度と加えた応力の間には一定の関係があつた。また、高純度鋼の場合を除いて粒界にはりんが偏析しており、粒界脆化にはりんが最も大きな影響を与えていることがわかつた。しかし、クラック先端部には応力が集中しているため、応力場の影響により、別な偏析現象が生ずると考えられる。そこで、発生したクラック近傍の組成を走査型の AES で分析した。その結果、クラック先端部には硫黄が粒界で観測される量の数倍にも濃縮していることが明らかになつた。このようなクラック先端部への硫黄の濃縮現象はクラック近傍に発生した応力で生じた弾性力により、硫黄が鋼内部よりクラック先端部へ移動させられるとしたモデルで良く説明できることがわかつた。一方、硫黄の供給源としては、硫化物がクラック表面で分解して供給される場合と、高温から急冷されたときに過飽和に固溶した単体の硫黄が供給される場合とが考えられるが、現在の段階では明らかにはできなかった。しかし、硫黄のみが粒界割れに寄与しているわけではなく、例えばりんのような他の粒界脆化に寄与する元素との相乗作用により、鋼材を脆化させていると考えられる。

(吉原一紘)

— 性 質 —

高温における単結晶超合金鋼中のき裂進展

(J. S. CROMPTON and J. W. MARTIN: Metall. Trans., 15A (1984) 9, pp. 1711~1719)

単結晶超合金鋼の疲労き裂進展挙動におよぼす温度と周波数の影響を微視的破壊機構との関連のもとに明らかにした。

供試材は Mar M002 で、一方向性凝固法により単結晶化し、1100°C×1 h の固溶化処理と 860°C×16 h の時効処理を行つた。その組織は、約 60% の立方体 γ' (約 0.5 μm 角) が析出しており、それに加えて微量の球状 γ' 析出物 (半径 15 nm)、約 6% の $\gamma-\gamma'$ 共晶

及びデンドライト間に炭化物が観察された。

疲労き裂進展試験はき裂の進展方向が主として [100] となる中央き裂試験片を用い、600°C、850°C において周波数及び応力比 R を変化させて行つた。き裂長さの測定には直流電位差法を用いた。さらに、破断及び中断試験片の微視的観察を行い、以下のような結論を得た。

1) 応力拡大係数が大きく、破壊靱性値に近づいた時の破壊は、き裂先端前方の炭化物の破壊を伴っている。この破壊様式は低周波数において大きいき裂先端応力緩和の影響をうける。

2) き裂進展速度の小さい領域では、低周波数かつ高温でほどスレッショールド値が大きい。この現象は炭化物によるき裂先端の閉鎖と一致している。

3) 室温でのき裂進展機構はすべり面 {111} での剪断である。それに対して、600 及び 800°C でのき裂はストライエーション型であり、{100} 面上にある。これは温度上昇に伴い {100} 面上に並んでいる γ' 析出物の強度が上昇し、き裂は γ' を取りまく γ 相内を選択的に進行して、巨視的には {100} 面にそつたき裂となるからである。(岸本 哲)

ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃ 固溶体の混合伝導と欠陥構造

(B. CALÉS and J. F. BAUMARD: J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 10, pp. 2407~2413)

(0.9-y)ZrO₂-yCeO₂-0.1Y₂O₃ (0<y<0.9) 固溶体の電気的性質を明らかにするために、電気伝導度測定、磁化率測定、および熱天秤測定との3つの実験を、1273~1673 K の温度範囲において、広い酸素分圧範囲で行つた。そして、各温度において、電気伝導度と、伝導に寄与する各種の点欠陥の濃度を、酸素分圧の関数として表した。また、これらの物質が、高温における酸素ポンプ用透過膜として適しているか否かを評価した。

伝導度の酸素分圧依存性の測定結果は、どの組成のものも3つの酸素分圧範囲に分けて考えることができる。それは、高酸素分圧側から、①イオン伝導が支配的で、伝導度が酸素分圧に依存しない範囲、②電子伝導が支配的で、伝導度が酸素分圧の減少に従つて増加する範囲、③酸素空孔の著しい増加によつて新しい相が析出し、伝導度が酸素分圧の減少に従つて減少する範囲、である。なお、③の新しい相の析出は、X線分析で確認された。

磁化率測定、熱天秤測定から求めた点欠陥の濃度および伝導度の測定結果から、イオン伝導度と電子伝導度を分離して求めた。その両者の値が一致する点、すなわち、輸率とともに 0.5 となる酸素分圧を P^0 で表し、安定化ジルコニアと 0.45ZrO₂-0.45CeO₂-0.1Y₂O₃ の P^0

の値を各温度で計算した。

H₂O や CO₂ を熱分解して生成した酸素を抽出するためには、熱分解反応が起こる温度、約 1873~2073 K、およびその時の酸素分圧、約 10⁻³~10⁻⁷ MPa の条件下で、酸素透過膜にイオンと電子の混合伝導が生ずると良い。なぜなら、局部電池が構成されるからである。安定化ジルコニアの P^0 の値は、この温度範囲では 10⁻¹³~10⁻²⁰ MPa と低いが、0.45ZrO₂-0.45CeO₂-0.1Y₂O₃ の P^0 の実験値をこの温度範囲に外挿すると 10⁻²~10⁻⁴ MPa となり、0.45ZrO₂-0.45CeO₂-0.1Y₂O₃ はこの条件下での酸素透過膜として使用可能な物質であると考えられる。(西野 真)

オージェ電子分光法により調べた市販鋼材の表面偏析の時間及び温度依存性

(C. LEA and M. P. SEAH: Met. Sci., 18 (1984) 11, pp. 521~525)

鋼材の粒界偏析と脆性破壊や SCC などの間には重要な関係があることが最近明らかになってきた。一方、鋼材の表面偏析はクリープや溶接、拡散接合などと関連しているし、また、このような表面偏析現象を解明することは粒界偏析現象を明らかにすることとも結びつく。そこでこの論文では市販のローター材について、450~800°C の温度範囲で、特にりんとすずに関して AES によりその表面偏析現象を調べた。表面偏析現象を真空中で調べると、偏析した原子が表面から蒸発によつて失われるため、それを考慮した偏析理論を導いた。試料を真空中で加熱するとまずりんが偏析する。りんの偏析は 500°C 以上で顕著となり、りんは粒界拡散により表面に供給される。時間が経過するにつれりんの表面濃度は減少するが、これはりんが P または P₂ の形で鋼表面から蒸発していくとすると良く説明できる。この場合、りんの蒸発のエンタルピーは温度が上昇すると減少するため、高温では拡散により供給される量の方が、蒸発により失われる量よりも大きくなり、温度の上昇に伴い、りんの表面偏析量は増大する。すずの場合もりんの場合ほど蒸発の影響は明らかではないが、やはり長時間加熱すると偏析したすず量は減少することが明らかになった。このような表面偏析現象は粒界偏析現象と全く同じというわけではなく、溶質原子が表面に偏析したときに解放されるエネルギーは粒界偏析よりも大きいと、一般に表面偏析現象の方が粒界偏析現象よりも高温側に移行するとか、また表面偏析と粒界偏析とは拡散機構が異なるため、偏析速度も著しく異なるなどの相違点がある。

(吉原一紘)