

抄 録

—耐火物—

Fe₂O₃-Cr₂O₃ 固溶体の低酸素分圧および比較的低温度域でのガス還元過程における液相生成の証明

(U. F. CHINJE and J. H. E. JEFFES: Ironmaking Steelmaking, 13 (1986) 1, pp. 3~8)

Cr₂O₃ を最大 30% まで含有する Fe₂O₃+Cr₂O₃ 固溶体の低酸素分圧でかつ 810~960°C の比較的低温度域における還元過程において液相が生成することが明らかとなった。この液相は高 Fe 含有率のメタルと Cr²⁺ を含有すると考えられる Fe-Cr-O スピネル相とが共存する場合、常に生成することが確認されたが、さらに還元を進行させ得られたメタル相と Cr₂O₃ から成るサンプルには液相の生成は認められなかった。またメタル相が生成しない比較的高酸素分圧下で還元されたサンプルについても液相の生成は認められなかった。なお液相の生成が不純物の影響によるものでないことは高純度の試薬を用いた実験から確認された。

液相が生成する場合の還元の程度は、サンプルの減量率測定から一部 Cr₂O₃ が還元されており、Cr²⁺+Cr⁰ の生成量は原子吸光分析で測定したが、Cr²⁺ と Cr⁰ の分離定量はできなかつた。なお ULMER らは低酸素分圧下で FeCr₂O₄ あるいは FeCr₂O₄-MgCr₂O₄ スピネルとメタル相を接触させた場合、スピネル中に Cr²⁺ が存在することを示しており、本実験結果と一致する。

Fe₂O₃+Cr₂O₃ 固溶体の液相が生成する還元条件下では常にサンプルの膨張劣化が起こることから、この劣化は液相の生成と関係があるように思われる。これまで液相は生成しないと考えられていた比較的低温度域において、鉄酸化物と接触するクロム耐火物が還元・酸化雰囲気さらされた時に膨張破壊を起こす原因の少なくとも一つを理解することは耐火物研究者にとって重要である。Fe-Cr-O システムの更なる理解のために低温度域での液相の生成に関するより広範な研究が望まれる。

(国分春生)

—製 鉄—

チェレポベツ製鉄所の高炉改修

(V. A. ULAKHOVICH et al.: Steel USSR, 15 (1985) 9, pp. 409~414)

チェレポベツ製鉄所最大の第 4 高炉は、2.3 Mt/y の出鉄能力をもつ炉容積 2700 m³ の高炉である。この高炉は 1969 年の火入れ後、15.3 年稼動し累計出鉄量 33 Mt を達成した。途中、1978 年には炉体冷却装置取替え、耐火物の施工、ムーバブルアーマ取替え等の工事を 25 日をかけて行つたが、翌年には鉄皮の劣化と耐火物の膨張により鉄皮き裂が発生した。

吹止め後の調査では炉底の 5 層の高アルミナれんがのうち 1 層が健全であつたが、出鉄口下のカーボンれんがは約 500 mm、部分的には 150 mm となつていた。また、羽口部のれんがは消失しており、かつボッシュ部の侵食が大きく 50~60 mm の付着物が認められた。シャフト上部の非冷却ゾーン部ではまだ 100~150 mm のラ

イニングが残存していた。

この高炉の改修に当たり近代化した主な点は、i) 原料輸送能力と篩分け効率の上昇、ii) 出鉄口 (No. 4 TH) の増設、iii) 羽口数の増加、iv) 鉄皮の強度増加、v) 炉体冷却、ガス清浄設備の近代化、vi) 炉床深さとライニング厚みの増加等である。また、火入れ前に装入物分布実験を行い小ベルホッパー、炉内の原料の堆積状態とガス分布を調査した。改修による設備改善とこの分布調査により第 4 高炉は順調な立上げ操業を行い、火入れ後 3 か月で出鉄量 6652 t/d (改修前に比べ +300 t/d) を達成した。この改修により 1985 年 1 月には製鉄所全体で出鉄能力 0.394 m³/t、コークス比 431 kg/t となり労働生産性も 20% 増加した。(上谷年男)

コークスのガス化に関する研究

(A. BERNARD et al.: Rev. Métall., 82 (1985) 12, pp. 849~860)

IRSID と SEM は粒度 20-30 mm で 400 g のコークス試料を高炉の熱保存帯に近似させた条件 (1200°C, CO=20%, CO₂=10%, H₂=10%, N₂=60%) で重量比で 25% ガス化後、タンブラー強度 (500 回転後の -3 mm 比率で評価) を測定し、コークス熱間性状を評価する試験法を開発した。なお、ガス化率 25% は、高炉内のほぼ平均のガス化率に相当する。この試験法により、コークス製造条件 (乾留条件、装入炭配合等) の選択に対し、次のような有益な示唆を与える結果を得た。

(1) 冶金用コークスのガス化は 950°C で始まり通常の乾留条件下ではほとんど変化しないが、ピッチの配合を上げれば、ガス化開始温度は上昇する。

(2) 1200°C でのガス化速度で評価したコークスの反応性は配合炭品位が低いほど良い。また、炭化室中心が 900°C に達する時間を長くすれば反応性は低下する。更に、炭化室中心部のコークスの方が炉壁部コークスより反応性に富む。これは、熱的要因に起因するマイクロ組織の相違によるものである。

(3) ガス化反応後強度はガス化率が上昇すれば低下する。ガス化コークスの劣化は、初期強度には依存せず、ガス化機構や配合炭組成に影響される。すなわち、低粘結炭の配合比が上昇すれば反応後強度も低下する傾向を示す。また、乾式消火を行う方が全般的に反応後強度も高い。一方、反応ガス組成にも影響され、CO₂ 濃度が高まるほど、また、H₂ 濃度が低下するほど反応後強度は低下する。

一方、高炉炉口部と羽口部で採取したコークスのガス化反応後強度試験を今回の方法で実施し、両者の強度間には正の相関関係があることを確認できた。

今回の試験法と日本で実施している CSR による測定を比較すると、反応性については両者間に強い正相関が成立するが、反応後強度に関しては良い関係が得られなかつた。これは、CSR の場合、強度試験に供するコークス試料のガス化率が一定でないためである。この観点より今回の試験方法が反応後強度試験として適しているといえる。(吉田和彦)

—製 鋼—

プラズマ環境での炭素による酸化物の還元に対する熱

力学のおよび速度論的应用

(K. UPADHYA et al.: Metall. Trans., 17B (1986) 1, pp. 197~207)

金属酸化物の還元に対するプラズマ技術の応用については、従来発表されている論文では、熱力学的な、また速度論的な理論を用いてさまざまな検討が行われている。

本論文では、いくつかの金属酸化物、およびその炭化物と C-CO ガスの反応についてのギブスの標準自由エネルギーと温度との関係を示した。そして、それらの関係から、CO ガスと CO₂ ガスの比が金属および C-CO ガスの酸化還元反応に対して重要な意味をもっていることを明らかにした。また、プラズマ環境における、クロム酸化物を含んだ、タコナイトやクロマイトなどの鉱石の炭素による還元実験を理論的に考察した。その結果から、FeO より安定な金属酸化物は、プラズマ環境では、構成金属に還元されるよりも、むしろ、その炭化物になりやすい傾向があることがわかった。この傾向は、温度や金属酸化物の安定性が増すほど強まる。

同環境での炭素による金属酸化物の還元反応について以下のような提言を行った。この反応は、二つの段階に分かれている。第一段階では、三価の酸化鉄がウスタイトに還元され、第二段階では、ウスタイトが CO ガスによつて純粋な鉄へと還元される。この反応の機構については、第一段階の反応を CO ガスによらない、酸化鉄と純鉄の間の交換反応と仮定している。このとき、第一段階での律速は、プラズマガスとスラグの界面反応にあり、また、第二段階は、CO₂ ガスによる炭素のガス化によつてコントロールされていると考えられる。

(山頭 理)

— 性 質 —

M 42 高速度鋼の焼もどし及び二次硬化

編集後記

素形材の分野における新素材の研究開発が叫ばれて久しいが、現実と理想とのギャップは依然として大きく、多くの研究者・技術者が日夜悪戦苦闘している。研究開発の現場において繰り返し議論される問題点の一つは、ニーズが先かシーズが先かという疑問である。一方には、新素材とは、本質的に特定のニーズを満足する機能を有する材料であるから、最終的な用途と不可分に結びついており、いわゆる一般的な素材、あるいは直接的な用途と切り離して市場に提供される汎用的な素形材とはなり得ない、という主張がある。他方では、さまざまな新しい機能を有する材料が汎用的な素形材として広く市場に提供されることによつて、初めて用途の開発が進むのであり、そのような機会の提供無くしては新素材の広範な発展はあり得ない、という主張がある。いずれの主張にも理がありそうに思われる。が、現実的に研究開発を担当する者にとっては、その基本方針や手法にまで及ぶ本質的な問題であるだけに、いずれを採るか、悩ましい問題である。

だが、この種の問題は単に新素材にのみかかわる問題ではないことは明らかであり、広く我々の研究活動

(A.-M. ELRAKAYBY and B. MILLS: Mat. Sci. Technol., 2 (1986) 2, pp. 175~180)

Mo を含有した高速度鋼の焼もどし時の二次硬化現象について炭化物の結晶構造の解析を行った。従来 Fe-C-M (V, Cr 及び Mo) の単純な系での炭化物の挙動について研究がなされ、その中でも Mo 含有された系では Mo₂C 炭化物が析出するが、この炭化物は析出のピーク硬さより高い温度で見られ結晶構造は稠密六方晶であった。USTINOVSHCHIKOV は析出のピークでは Mo₂C が立方晶になっていることを見出した。一方複雑な炭化物が析出する高速度鋼についても同様な現象が認められるかどうか研究を行った。

実験は、M42 (1.09%C-3.62%Cr-9.82%Mo-8.09%Co-1.3%V-1.66%W) の市販材を 12 mmφ × 25 mm に機械加工し、1180°C から焼入れし 380°C~800°C × 2h を 2 度繰り返した。炭化物の結晶構造は AEI EM6G または PHILLIPS EM 400 の電子顕微鏡を用いエネルギー非分散システムの EDX を併用した。

試験の結果、二次硬化のピークには 0.05 μmφ 以下の粒状の炭化物 M₂C が認められ格子常数 4.17 Å の面心立方晶であった。本炭化物は、650°C では全く消失し、380°C~600°C の範囲では約 55 at%Mo, V は 30 at% から 20 at% に減少する。また Cr は逆に 10 at% から 20 at% に上昇する。その他 W は約 3~4 at%, Co は鋼には約 8 at% 含有されているが炭化物中には 0.3 at% 以下の微量であった。

650°C 以上では二次硬化の炭化物は退跡となるが、針状の M₂C 及び粒状の M₂₃C₆ が析出する。M₂C は六方晶を示し、USTINOVSHCHIKOV が指摘しているように M₂C は立方晶から六方晶に変態する。(本研究では in situ での変態の観察は行っていない。) 本鋼の硬化はこの Mo 炭化物反応に依存し、その他の二次炭化物の析出温度を模式的に示した。

(望月俊男)

に共通する問題でもある。応用研究と基礎研究についても、上述の二つの主張と類似の議論がある。ニーズと直接的に結びついている応用研究は、時としてその効果が汎用性・一般性を欠く場合があるが、多くの分野において技術の高度化はそのような個別的な成果の積み上げにより達成されてきたことは事実である。一方、基礎研究は直ちに直接的な用途や利益に結び付くことは少ないが、その汎用性・一般性を有する成果が有形・無形に応用研究を支え、またその新たな展開を促していることも事実である。いずれを優先させるべきか、個々の研究者にとっては難しい問題である。

ところで、学会誌の編集に際しては、これらの多様な研究成果を適確に評価し広く社会に伝達することが要求される。また、その結果は、目に見えない形で、研究者・技術者の研究開発への取組み方や意欲に影響を与える恐れがある。応用研究、基礎研究、それぞれうまく調和を図りながら、評価し伝達すると言うことは易いが、その理想の姿を求めることは容易ではない。

(M. K.)