

抄 録

一原 料

コークス炉評価のための一提案

(W. M. FARAFONOW: Blast Furn. Steel Pl., 55(1967) 7, p. 603~614)

コークス炉操業の良否を判断する手段として、①熱効率、②生産性の2つがある。熱効率の定義は熱収支から熱効率($T.E.$)=(入熱-廃ガス損失-放散熱損失)/入熱で表現される。生産性の尺度としては、①窯あたりの乾留重量、②単位体積あたりの乾留重量、③単位加熱面積あたりの乾留重量、などがあるがいずれもコークス炉のサイズ、燃焼形式、操業状況などの違いによって同一基準で相互を比較できない。そこでコークス炉生産性を表現する方法として乾留コークスの体積速度($Ov=24\times$ 炭化室のコールラインまでの体積/乾留時間)を定義する。体積を使うことは窯毎の個性を排除する意味で當比重を採用するより普遍性がある。計算の前提として炉幅350~500 mm, 体積 $10\cdot3\sim32\cdot8\text{m}^3$ (DIN 23200), フリュー温度範囲 $1300\sim1350^\circ\text{C}$, を採用すると $Ov=20\sim46\cdot5\text{m}^3/24\text{hr}$ の範囲である。 TE, Ov から熱効率と生産性の両者を総括した評価指數(EN)を次のように定義する。 $EN=Ov+TE-dT\times Kn$ ここで最後の項、 $dT\times Kn$ はコークス炉の均一加熱の程度をあらわす。すなわち、 dT は最大許容温度差、 Kn は炉温のばらつきである。平均的コークス炉サイズで標準操業からえられたENの値は100前後である。このENを数学的に表現するために、直交座標をもちいることができる。横座標を

体積速度(Ov)、縦座標を熱効率(TE)にとつて、基本線 $x+y=100$ をひく。操業状態の良否は操業データからプロットした点と基本線との距離によつてあらわされる。すなわちプロットした点から基本線までの垂線の長さを d とすれば、 $d=(-Ov-TE+100)/(-\sqrt{2})$ の式に任意の Ov, TE の値を代入すれば良い。このときえられた d の数値がマイナスであればグラフでは、基本線の下に位置し水準以下の操業状態にあることを示し、プラスならこの逆である。各個のコークス炉操業データを解析すると一般に大型コークス炉では大きなENがえられるようである。

(名取好昭)

鉄分含有量の高いペレットの還元崩壊

(K. MEYER and H. RAUSCH: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 11, p. 654~660)

高炉装入鉱石のCu, Pなどの有害元素をできるだけ低く抑える必要があることから、選鉱を行なうようになると、必然的に鉄分含有量が高くなり、この精鉱から製造したペレットを高炉原料として使用した場合、機械的強度および耐摩耗性が高いにもかかわらず還元崩壊の問題が起つてくるので、あらかじめこの対策を考えておく必要がある。還元崩壊には2つの機構が作用しており、1つはヘマタイト表層に形成されるマグネタイトへ、最外層で生成する鉄が拡散して膨脹を起こし、楔形亀裂を形成することによる。他の1つはヘマタイト還元速度の方位依存性が原因している。すなわち安定な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は六方晶であることから変態方向に異方性を生じる。ヘマタイト単結晶の顕微鏡中でのCOガスによる還元実験では $(0001)_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}\parallel(111)_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ の関係を保つてヘマタイトのC軸に垂直な方向にマグネタイトの生長が起ることが観察された。このことから、実際のペレットでは、ヘマタイトの方向が任意であるので、還元方向も異なり、隣接結晶粒界に沿つて、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 界面間に張力を生じる。そのため、粒界から割れを生じやすくなり、特に粒径が大きくなると顕著になる。マグネタイト精鉱を高温で酸化焼成するとヘマタイト粒径が大きくなるので、非鐵酸化物を添加してこれを抑制した。たとえば SiO_2 を添加した場合2%以上の添加で還元崩壊は大部分抑制された。 CaCO_3 を1%添加した場合には焼成温度を変えることによつて同様に還元崩壊性が少なくなつた。

(梶永剛啓)

鉄鉱石、還元試験における必要条件

(W. WENZEL and W. THEISGES: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 13, p. 786~788)

鉄鉱石の「完全な(integral)還元試験方法」(SHENCK, et al.: Stahl u. Eisen, 85 (1965), S. 963~970)として、温度、ガス圧、ガス組成等について高炉にできるだけ近似させた変化を与える複雑なプログラムを作り自動化された試験装置で行なう方法があるが、他の試験方法に比べ、装置が嵩ばつており、かつ非常に複雑である。したがつて、できることなら装置の大きさはもちろん、

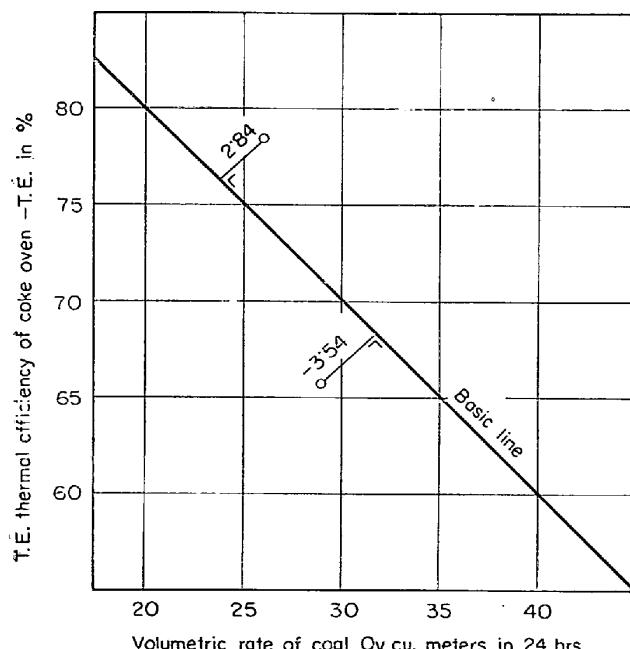


Fig. 1. Evaluating numbers of coke ovens presented in two-coordinate system.

点が低いことと関連して種々の困難に遭遇し脱硫効果は上がらなかつた。

天然ガスの吹込みによつてすばらしい脱硫効果を得たという報告がなされているが、《アゾフスター》工場で行なつた試験ではその効果を確認することはできなかつた。他の工場でみられた天然ガス吹込みによる脱硫効果は、おそらくその吹込みに伴う溶銑の激しい搅拌作用により銑鉄中のMnがSと結合したためと思われる。

石灰による脱硫試験は溶銑中に1.4~1.8mまで浸漬した羽口を通して、1.5~3.0atの圧縮空気110~170m³/hrで、噴霧タンクから50~60kg/minの石灰を溶銑中に吹込んだ。最初の実験では生石灰を多量に含む低品位の石灰粉を使用したが、この場合脱硫率は平均35%であつた。次にIgnition lossが7%以下の良質石灰粉を吹込んだところ、脱硫率は40~45%に向上了した。このときの石灰の粒度構成は-15mmが93%で、吹込み量は6~8kg/t-pigそして吹込み時間は6~9minであつた。この焼石灰吹込みによる脱硫方式は1965年以後一定の地区で実操業の中に採用され、吹込み空気量の減少ならびに吹込み処理時間の3~5min間の短縮を実現し好成績をおさめている。またこの脱硫方式では、銑鉄中のS含有量を考慮した品位向上による割増金額がその処理経費よりも著しく大きいことが注目に値する。

(鈴木吉哉)

焼結鉱のCOによる還元過程における水蒸気とCO₂の影響

(Н. Л. Гольдштейн et al.: Stal', (1967) 7, p. 577~583)

酸化鉄の還元速度におよぼすCOへの水蒸気の添加の影響に関して相異なる報告がなされている。BONおよびM. S. CHELSHEVらは、水蒸気の添加はCOの分解反応を強め還元を促進すると述べている。他の文献には、それとは逆に水蒸気による還元プロセスの抑制について述べられている。これらの実験は一般に、一定温度の条件下純粋な酸化鉄について行なつたものである。

著者らは次の化学組成を有する3種の還元性の異なる造粒鉱石原料を用いて、酸化鉄の還元プロセスにおよぼす水蒸気ならびにCO₂の添加の影響を調査した。なおこれら原料の純CO気流中での還元性はAのペレットが最もよく、Cの焼結が最も悪かつた。

	Fe _{total} , %	FeO%	Fe ²⁺ /Fe _{total}	CaO/SiO ₂
A(ペレット)	60.6	9.4	0.121	0.22
B(焼結)	57.0	17.0	0.232	1.05
C(焼結)	57.8	35.7	0.480	0.66

実験条件は、できるだけ高炉の条件を再現するよう考慮し、400~900°Cの温度区間で、CO+N₂の混合ガスへ水蒸気は10%まで、CO₂は9%まで添加した。いずれの場合もガス中CO濃度が40%になるようそれぞれの添加量に応じてN₂の量を低下させた。

水蒸気の添加はいずれの原料に対してもCOによる還元を抑制することが確認された。この抑制作用は温度の上昇につれて顕著になる。

CO₂の添加も水蒸気の場合と同様、酸化鉄の還元プロセスを抑制する。

これらの還元の進行におよぼす種々の影響を正しく説

明することは非常に困難である。なぜならそれらのプロセスが、COの分解反応および水性ガス反応の副次的反応によつて複雑化されるばかりでなく、kineticの過渡領域でみられるからである。

(鈴木吉哉)

一製 鋼一

塩基性平炉における脱炭速度と酸素量の影響

(H. vom ENDE et al.: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 13, p. 773~776)

平炉製鋼法において鋼の脱炭反応が生産に及ぼす影響は大きいが、この反応は熱力学的に解明できる。H. SCHENCKらは塩基性および酸性平炉での調査で炭素および酸素の濃度から脱炭反応の速度を決定した。本報告の調査はマンネスマン社の150t塩基性平炉で行なわれた。この平炉は重油-酸素バーナーを使用し、挿入量の割合は溶銑35%，スクラップ65%であつた。溶鋼と鋼滓の試料は25チャージからおののおの15~30minの間隔で採取された。溶鋼の試料は鋼浴表面から150~200mm下で、Alで鎮静可能な鋳型を使用して採取し、一方鋼滓の試料は窒素ガスを吹込んだ内径10mmのパイプによつて鋼浴表面から30mmごとに試料を採取した。以上の調査の結果以下の式を算出した。

$$\frac{dC}{dt} = (0.001189 + 0.01125 \cdot a_{FeO}) \cdot \ln(10 \cdot [C] + 1) \\ + 0.00003414 \cdot T - 0.06571 \dots \dots \dots \quad (1)$$

上記の式におけるa_{FeO}を(FeO)量と塩基度に置換えた場合の式は、

$$\frac{dC}{dt} = (0.0046459 + 0.0002522 \cdot (FeO) \\ - 0.001648 CaO/SiO₂) \cdot \ln(10 \cdot [C] + 1) \\ + 0.00004284 \cdot T - 0.08274 \dots \dots \dots \quad (2) \\ [C] \cdot [O] = 0.00122 + 0.00027 \cdot (FeO) \dots \dots \quad (3) \\ [O]_{(0.08 \sim 0.12\%)} = 0.0009(FeO) \\ - 0.275[C] + 0.052 \dots \dots \dots \quad (4)$$

ここにdC/dtの単位は%/min, [O], [C], (FeO), (CaO), (SiO₂)は重量%, Tは絶対温度で(2)および(3)式における(FeO)はスラグの全鉄量から算定した(FeO)%を示す。

以上の式により脱炭速度は溶鋼の炭素量と鋼滓の酸素量および温度に依存し、炭素量が多ければそれだけ脱炭速度は早くなることは明らかである。また溶鋼の酸素量に関しては、計算式からの値と実際の値がよく一致することが確認された。

(岡村光真)

加硫鋼における酸素の効果

(R. B. G. YEO: J. Metals, 19 (1967) 7, p. 23~27)

第1報において、0.1%C-1.0%Mn-0.25%Sを含む低炭素加硫鋼の切削性、顕微鏡組織におよぼす珪素、ボロン、アルミニウム、炭素などによる脱酸の効果を真空溶解について報告した。

本報では圧延鋼板中の硫化物の形態の差が圧延前のインゴットの組織に帰因することから、圧延加硫鋼中に適当な大きさのマンガン硫化物系介在物を存在させる条件について検討してある。

脱酸が強い場合にはマンガン硫化物は小さくしかも細長い樹枝状間共晶硫化物となり切削性は悪くなる。イオウは脱酸剤ではないがCO気泡への炭素および酸素の移

動を妨げ、リミング作用を減少させると考えられる。その結果、融液の流れが小さくなり、インゴット内の硫化物系介在物の分布が均一になる。

酸素が存在する場合、擬2元系 Fe-MnS ではなく擬3元系 Fe-MnS-MnO に従う。その結果、小さな樹枝状晶間共晶硫化物の代りに、巨大なマンガン硫化物が形成されることになる。

酸素の存在は圧延時に硫化物系介在物を硬化させるため、巨大なままで残ることになる。シリケイトやボロン酸化物のような脱酸生成物は酸素の貯蔵所として働き、隣接する硫化物系介在物に酸素を拡散させる。その結果、圧延温度が高いと、それだけ大きい硫化物系介在物が生じ切削性を改善することになる。

加硫・低炭素鋼の製造にあたり、切削性を左右するものとして酸素の役割の大きいことが明らかになつた。

(渡辺靖夫)

一 鋸 造

加圧鋳込みによる鋳造欠陥の除去

(T. S. QUINN: J. Metals, 19 (1967) 7, p. 109~112)

レバノンの Lebanon Steel Foundry では、品質の優れた製品を作るために、2 t の加圧鋳造装置を用いて生産歩留りを向上させ、X線検査などの手間を減少させたのでその経過を報告している。

よごれ、あるいは気泡が存在すると、一般に鋳物の表面欠陥を生じやすく、補修に手間がかかり、製品検査により歩留りの悪いことが知られている。加圧鋳造を行なうとこれらの欠陥を除き、経費を節減できることがわかつた。

加圧鋳造場は深さ 10 ft, 幅 10 ft, 長さ 38 ft の凹みで、その中に加圧鋳込み用取鍋を置く直径 8 ft のタンクが設置されている。圧力は 3500 psi, 水圧式である。

この装置を用いた場合、最も有効な鋳物の形状は、左右対称のものであり、溶湯を均一に連続的に流し込むことができる。2番目の適用例としては、渦巻型の鋳物があげられ、汚れや気泡の全く含まれないことが要求されている。

加圧鋳造により X 線検査を必要としても、少なくとも外観的には鋳物の表面にほとんど介在物のないものが作れる。また、脱ガス鋼の製造においても表面が清浄なだけでなく、X 線的にも欠陥のないものが生産できる見込みである。

この加圧鋳造装置に装置を追加し、cold shot や lap を用いずにチル型に溶鉄を鋳込めるようにした結果、高抗張力低合金鋼に比較しうるようなチル鋳物ができ、しかも収縮のない歩留りの良いものが得られた。

これらその他にビレットの製造にも利用でき、非常に滑らかなものが得られることがわかり、さらに多くの用途があると考えられる。

(渡辺靖夫)

一 性 質

オーステナイトの結晶粒粗大化

(T. GLADMAN and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., 205 (1967) 6, p. 653~664)

鋼の結晶粒微細化元素として広く用いられている Al と Nb のオーステナイト結晶粒粗大化温度におよぼす影響

について研究した。炭素鋼のシリーズ、Al と N または Nb と N のいろいろな組合せの 25 鋼種を溶製し、オーステナイト化温度を 50°C おきに変えてオーステナイト結晶粒度を測定し、AlN と Nb(C, N) の溶解度を求め、さらに抽出レプリカの電顕観察によつて析出物の大きさと分散状態を調べた。

AlN の溶解度積は

$$\log [Al][N] = -\frac{7500}{T} + 1.48$$

で表わされ、AlN 粒子は約 900°C で小さな cube としてネットワーク状に析出する。このネットワークは変態時におけるフェライトとオーステナイトとの境界と考えられる。高温になると粒子は大きくなり、Prismatic となる。Al と AlN 量に対して粗大化温度をプロットすると、0.08%Al で粗大化温度が最も高くなり、それ以上ではやや低下し、AlN に対しては 0.02% 以上ではほぼ一定となつた。

Nb(C, N) のオーステナイト中への溶解度は

$$\log K_S = \frac{6770}{T} + 2.26$$

で表わされ、Nb(C, N) の平均粒子容積を加熱温度に対してプロットすると、AlN とよく似た挙動を示した。これは粒子の成長が空孔拡散支配によるためと考えられる。粗大化温度は Nb を増すと高くなつたが、高 C、高 Nb 鋼では比較的低くなつた。

結晶粒の粗大化現象について理論的に解析し、析出物の容積分率、マトリックスの粒度、およびマトリックス粒の均一性に依存する臨界析出物粒子半径が存在することを示した。もし実際の析出物の粒子半径がこの値をこえると、粒子によるピンニング作用がなくなり、結晶粒の粗大化が起きる。理論値と実験値の良い一致が見られ、結晶粒粗大化の支配的因素は析出物の凝集であつて、析出物の溶け込みは 2 次的な因子である。何となれば、粗大化温度は析出物の溶け込み温度よりかなり低いからである。

(青木孝夫)

鋼の諸性質におよぼす窒化アルミニウムの効果

(M. P. SIDEY: Iron Steel, 40 (1967) 7, p. 269~275)

本文は、本誌 5 月号の結論で、AlN の析出で説明される鋼の諸特性に関して從来の諸研究から現在の定説を述べたものである。おもな内容は次のとおりである。

深絞り等に用いられる Al-キルド低炭素鋼の結晶は、通常伸びた形をしている。これは、冷延ストリップの焼鈍中再結晶に先立つて変形した粒界に AlN が析出し、再結晶後の結晶粒生長の機械的障壁となり、冷延による変形状態を残存させるためである。再結晶が析出に先行するか両者が同時に起これば、上記の現象はなくなる。

炭素鋼や低合金鋼鋳物にみられる Rock-candy 破壊は大きな滑らかな刻面をもつ特有の破壊形式であるが、これはオーステナイト粒界またはその近傍に AlN が析出し冷却中の内部応力によつて発生するものである。この場合の AlN は、樹枝状になつて析出しているという証拠がいくつかある。

AlN の析出は、大部分オーステナイト粒界で行なわれると考えられるが、熱間延性を低下させて鍛造われ等を起こす。このようなわれを防ぐには、AlN が固溶するま

で温度を上げるか、加工温度で存在する AlN 量によつて定められる最適変形速度を選ぶ必要がある。あるいは、Ti, Vを添加して鋼中の窒素を TiN, VN の形で固定し、部分的または全面的に AlN の析出を防げばよい。

Al-キルド鋼はオーステナイト粒の粗大化温度が高いが、これは微細に析出した AlN が粒界の運動を抑制するためであり、AlN の固溶温度を越えると急に粗大化がおこる。この場合の Al 含有量は一研究例では 0.02~0.06% であるが、製鋼法や窒素量によって異なるようである。Al 含有量がたとえば 1.2% と高くなると、AlN が集塊となつて粒界の運動の抑制作用が失われ、AlN の平衡固溶温度に達する前に結晶粒の粗大化がおこる。

(高梨安弘)

鋼のオーステナイト粒度を制御するミクロ的冶金 (物理的性質におよぼす Al の効果-I)

(A. B. CHATTERJEA and B. R. NIJHAWAN: Iron Steel, 40 (1967) 8, p. 288~292)

本論文は残留 Al が 0~1.2%, Al₂O₃ が 0.003~0.013%, 酸溶解性窒素が、0.002~0.0095% を含む数種類の鋼における物理的性質・焼戻脆性・結晶成長抑制等に及ぼす微量 Al 添加の効果について調査した。細粒鋼は粗粒鋼と比べ、引張強度は変わらないが、衡整値が高い。また焼戻脆性を受けやすい Ni-Cr 鋼で調査した結果、焼戻脆性感受性は粗粒鋼が 4.7 であるのに対して、細粒鋼は 3.2 と感受性が小さい。さらに Ms 温度は Al 添加量と共に直線的に増加し、1.0% 添加により 30°C 増加する。

普通鋼のオーステナイト粒度は、温度が上昇すると順次増加するが、Alを添加するとある温度まで粗大化抑制効果が現れる。最大の抑制効果は 0.002~0.005% 残留 Al の範囲で、これ以上でも以下でも効果は減少する。この効果は残留 Al, 硫化 Al, Al₂O₃ でも明確に説明できず、本質的には AlN の効果に関係する。AlN の温度による変化は Beeghly の実験結果と同じく 700°~1100°C の範囲で析出し、それ以上の温度では、再固溶する。このため、適当なサイズの AlN の存在のもとで、AlN が粒界の移動速度を遅らせるために、粒度成長が抑制され、AlN の固溶と共に抑制効果を失う。しかし、最適 Al 量以上では AlN の固溶温度が高くなるにもかかわらず粒度増加が起こることは説明できない。

残留 Al が 1.20% のものでも、光学顕微鏡で AlN をとらえることはできないが、純 N₂ 中で均熱されると

980 倍で針状相が観察できる。しかし残留 Al がこれより少ないと観察できない。また酸溶解性窒素 0.20% の鋼においても針状相がみられた。このため Al と N が一定量以上あると、光学顕微鏡にて針状相が観察できる。この針状相は、X線回折により、AlN と同定できた。

(堀口義弘)

高圧下のオーステナイト分解の形態学と動力学

(T. G. NILAN: Trans. AIME, 239(1967) 6, p. 898~909)

すべての状態変数を考え、反応の現象学的な知識からオーステナイトの分解過程を明白にすること、およびこれらの現象と理論とを関係づけることを目的とした。そして分解機構をより深く理解することにより、合金鋼の発展は促進されるであろう。

0.4, 0.8% C を含む鋼に対して、8000 t のテトラヘドラルアンビルプレスを使用して 34 kbar までの圧力下で恒温変態の実験を行なった。

本実験範囲の圧力下において、反応は遅れるがオーステナイトの分解は 1 気圧のそれと変わりがなかつた。しかしこの分解は相平衡に密接に関係するものであり、高圧下では平衡も変化するため、分解生成物の顕微鏡組織における相平衡と顕微鏡組織との関係は圧力下においても気圧の場合と同様であつた。0.44% C 鋼の場合、1 気圧では亜共析鋼であるが 24 kbar では共析鋼になりそれ以上の圧力下では過共析鋼となり、それぞれ 1 気圧の時の共析鋼、過共析鋼と同様な組織が得られた。また 1 気圧では 1.4% C 以上の鋼にのみ観察される柱状ペーナイトの組織が高圧下で得られた。この組織は下部ペーナイト変態に対する圧力の効果、すなわち合金元素の添加と同様に、圧力下では nucleation process よりも embryo process の起こる温度をより低下するという仮説に関係づけられる。

ペーナイト生成の動力学におよぼす圧力の依存性は絶対反応速度論によつて述べることができる。そして変態に対する活性化体積は 7 cm³/mole であり、反応の律速段階として炭素の拡散を考えると矛盾する。むしろ鉄の自己拡散あるいは置換型の溶質原子の拡散に近い値である。変態のエネルギー論に及ぼす合金元素の効果を見ると、この報告の解析から焼入性におよぼす合金元素の効果を定量的に述べることができる。特に CO による変態速度の増加、Mn による変態速度の減少について説明することができる。

(藤田充苗)