

$\bar{R}_0$  の影響をピトリニットだけについて考慮していることについて、また藤井 (関西熱化学) は  $R_{JIS}$  の最小値に対応する  $\bar{R}_0$  が予測式で 1.7%, 従来の報告で 1.4% と相違する事情について、それぞれ角南の見解を尋ねた。角南は前者にたいして、イナーチニット由来コークスの  $L_0$  や比表面積の  $\bar{R}_0$  による変化が小さいことから第一段階としてその影響を無視できると答え、後者については  $\bar{R}_0$  の不一致は  $R_{JIS}$  と小型反応性という実験条件の相違に由来すると述べた。しかし中村が討 3 で報告した反応性の  $\bar{R}_0$  依存性は、これらのいずれとも異なる傾向を示しており、実験条件をも含めた詳細な比較検討によつて、角南の注目すべき研究成果がさらに深められる必要があると思われる。

なお、中村が討 3 で述べたコークス炭素の活性への ESR による微視的アプローチの試みは、宮津・奥山が提起した無機物の役割の究明とともに、反応性とめぐる問題の本質的把握に寄与するものと期待される。

また角南が報告した ASP のコークス (組織の異方性化による) 反応性改良機構は、宮津が討 2 で言及した人造粘結炭の効果とともに、コークス性状の原料因子による制約を緩和する方法として、この方面での研究の今後の発展を約束するものとの印象を与えた。

近藤 (川鉄) は討 5 で、コークスの 1000°C における K の吸収は粒子表面から内部へと進行する拡散過程であり、したがって  $10^{-1} \sim 10 \mu$  の開気孔が第一義的に重要な役割を演じるが、吸収された K とアルミノシリケートを生成する灰分も一定の役割を果たすこと、いわゆるアルカリアタックによる亀裂の発生は 4~5% の K 吸収率でおこるが、マクロ亀裂の発生は、強度が大きく、気孔率の小さいコークスで多く、これによる表層剝離がおこりやすいことなどを報告した。

これに対する大森・小林 (東北大選研) および宮崎 (住金) の討論は、K の吸収の動力学、これへの気孔と灰分の影響の比重、さらには高炉内でのアルカリ循環帯、K 吸収低減策などに及ぶものであり、これらへの近藤の応答とともに、過去数年来製鉄研究の一つの焦点であったこの問題について、認識を深めるのに寄与した。他方コークスの熱間性状という主題とかかわる重要な論点として提起されたのは、高炉内でのコークスの劣化にとつてアルカリアタックが (たとえば反応による劣化と比べて) どのような位置を占めるかということであった。これについての近藤の見解は次のようなものであった。「通常の操業条件では、ソリューションロス反応によるコークス炭素の消費率は 30% 以下であり、しかもこれへのアルカリの触媒作用の寄与を考えれば、反応による劣化はコークス粒子の表層だけでおこり、体積破砕はおこりにくいとみられる。他方アルカリアタックは、その出現をみるアルカリ吸収率の下限が必ずしも低くないということはあつても、これによる劣化は体積破砕をも伴うという意味で無視できない」。しかしアルカリアタックはむしろ良質コークスで甚しいという傾向もあり、この機構による劣化がいかなる条件のもとで重大な意味をもちうるかは、なお解明を求められている問題である。

総じて成型コークスの熱間性状が討論の焦点になつたが、これにはそれが今日的な問題であるということのほか、原料条件の点でも製造条件の点でも、室炉コーク

スとは大きく異なっているこのコークスの熱間性状の研究が、室炉コークスの熱間性状の本質に接近する一つの契機ともなりうるという期待があつてのことでもあろう。

問題を室炉コークスの熱間性状に限れば、結局のところそれが原料炭の性状によつて強く規定されることをあらためて確認したというべきであろうが、依然として残されている問題は原料炭の性状に由来するミクロな性質が、いかにしてマクロな性状を左右しうるかということであろう。

いずれにしてもコークスの熱間性状の本質の究明をめざす研究を前進させるためには、高炉内でのコークスの挙動に関する正確な情報をより多く得ることが必要との感を深くした。今後ともこのための目的意識的な試みが精力的に行なわれることを期待したい。

## II. 溶銑の予備処理

九州大学工学部

座長 川合 保治

新日本製鉄(株)生産技術研究所

副座長 神原健二郎

溶銑の予備処理、とくに炉外脱硫に関しては、以前から種々の方法が提案、実施されてきたが、最近極低硫鋼の需要とともに脱硫剤の選択、環境問題などに関連し再検討されつつある。また脱燐などの問題も含めて、予備処理というよりも予備精錬と呼ぶべき方向が志向されている。

本討論会においては、溶銑予備処理法の問題点を明らかにするとともに新技術開発の手掛りを得るべく討論が行われた。報告された研究論文は下記の 5 件である。

討 6 「溶銑の同時脱燐脱硫について」東北大選製鉄研究所: ○井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康

討 7 「生石灰による溶銑の脱硫について」新日鉄・広畑製鉄所: 東口方也, 本吉 実。○松永 久, 児玉文男, 大矢龍夫 (現大分)

討 8 「千葉製鉄所における取鍋溶銑の脱硫について」川崎製鉄・技術研究所: ○別所永康, 中西恭二, 江島彬夫, 千葉製鉄所: 石坂邦彦, 数土文夫, 香月淳一, 川名昌志

討 9 「溶銑の連続脱硫法について」日本鋼管・技術研究所: 安藤 遼

討 10 「溶銑の炉外脱燐法について」住友金属・小倉製鉄所: 中谷文彦, 川見 明, 中史技術研究所: 池田隆果, ○松尾 亨

討 5 において井上氏は溶鉄-スラグ間反応について電気化学的考察を加えた結果、同時脱燐、脱硫に必要な条件を明確にした。すなわち脱燐反応  $P \rightarrow P^{5+} + 5e$  に対して平衡電位の大きな陰極反応、たとえば  $Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$  反応などを対置させるべきこと、スラグ中の  $P^{5+}$  の活量を低下させ  $E_{ep}$  の増大を抑制すべきことなどを指摘した。そして新しいフラックスとして  $CaO-CaCl_2$  ( $CaO$  10~30%) を用いた実験室のデータより、低温 (1350°C) で短時間 (5 min 以内) に 60% 以上の脱燐

率が得られ、Sは trace になることを示した。さらにフラックス処理法についても言及した。

本報告に対し、江見氏(川鉄・技研)より反応後期における復燐防止のためのフラックス組成、森氏(九大工)より脱燐速度におよぼすフラックス量の影響などについて質問がなされた。フラックスによる脱燐には、フラックス/メタルの量比、フラックスの phosphate capacity および  $P_{O_2}$  が関係し、これらの増大とともに脱燐率が增大する。したがって添加 MnO 量が同じであれば、フラックス量の少ない方が  $p_{O_2}$  が高くなり初期の脱燐にとって好都合であること、復燐防止には高い  $p_{O_2}$  を維持し phosphate capacity の大きいフラックスすなわちフラックス中に CaO が懸濁しているような組成を選べばよいとの答えが述べられた。

討7および討8は溶銑の脱硫に関する実際操作に関する新日本製鉄および川崎製鉄よりの報告であった。

松永氏によれば、広畑製鉄所においてはKR法およびCLDS法による鋼脱硫方式を採用しているが、脱硫剤として  $CaCl_2$  を使用していたのを生石灰に切替え、脱硫率90%の好成績を挙げているとのことである。脱硫剤を生石灰に切替えるに際し、脱硫速度の向上をはかるためと還元性雰囲気を維持するために CaO に  $CaF_2$  およびコークスが添加された。 $CaF_2$  およびコークスの最適配合割合、CaO の最適粒度についての検討結果および脱硫反応速度についての解析結果が報告された。

この報告に対し草川氏(早大理工)より、脱硫効果を高めるため、配合脱硫剤を予め溶融して使用することを試みたかとの質問があったが、溶融処理を行なったものについては実験しなかつたとのことである。脱硫速度が溶銑側のSの移動律速ではないとする解析結果に対しては、中西氏(川鉄技研)から、その妥当性について質問が出された。この点については松永氏も答えているように、基礎的なデータの積み上げが必要であろう。なお高炉スラグの脱硫におよぼす影響に関しての須藤氏(川鉄)の質問に対する答えによれば、KR法の場合、排滓の有無で脱硫率が約10%相違する。

川崎製鉄千葉製鉄所で  $CaCl_2 + CaF_2$  はを使用するNP法および  $CaCl_2 +$  ジアミドライムを使用するATH-SKW法(AS法)による脱硫を実施しているが、その操業成績ならびに脱硫反応の速度論的考察が別所氏により報告された。脱硫処理前の高炉スラグを除去することにより脱硫効率を20%程度、 $CaCl_2$  の利用率を15%程度上げられることを示した。また脱硫反応速度について詳細な検討を加え、溶銑側境膜中のSの拡散律速であると結論している。

本報告に関連し満尾氏(新日鉄堺)より堺製鉄所における混銑車上吹脱硫の脱硫率と脱硫剤の粒度との関係についての調査報告が紹介されるとともに、脱硫実績と真の物質移動係数が、NP法とAS法で逆転している理由についての質問があった。この点については有効反応界面積の大小関係によるのであろうとのことであった。脱硫速度式にBIRDらの式を適用することについての疑問が松本氏(神鋼中研)より出されたが、 $CaCl_2$  粒子の場合はBIRDらの式と係数は僅かに相違するが関数型は同じになることが示された。また脱硫反応には反応生成物(固相)中の拡散の問題を考慮に入れることの必要性が檜

尾氏(東北大工)により述べられた。この点は今後さらに検討すべき問題であろう。

討9において安藤氏は溶銑の連続脱硫法についての研究結果を報告した。攪拌に攪拌棒方式および整流板を併用したインペラー方式を採用し、長円型およびまゆ型の処理槽を用いまず水モデル実験により液体の混合および脱硫剤の巻き込み状況を調査した。水モデルではまゆ型槽で整流板を併用したインペラー方式により良好な結果が得られたが、実際の溶銑について試験したところ、脱硫剤がインペラー周辺に集積するという問題が生じ、攪拌棒方式の方がむしろ良い結果が得られた。槽内の平均滞留時間2minで  $CaCl_2$  3kg/tの使用により約70%の脱硫率が得られている。

本報告に対し松尾氏(住金中研)より水モデル実験における相似条件について考慮することの重要性が指摘された。この点に関連し、安藤氏より水モデルによる多数の実験結果について追加説明があつた。福沢氏(金材技研)は、完全混合槽を複数個直列配置する脱硫方式に賛成するとともに攪拌方式としての機械的攪拌とガス攪拌の優劣について質した。脱硫剤の巻き込みが問題であるので機械的攪拌の方が有利と考えているとの答えであつた。

討10において松尾氏は溶銑の取鍋内脱硫に関する実験室的研究および実炉試験の結果について報告した。脱燐剤として塩基度の低い( $CaO/SiO_2$ , 0.5~1.0) 転炉滓-酸化鉄系および塩基度の高い(1.5~3.0) 生石灰-酸化鉄系の2種類を用い、インペラーにより攪拌するとともに少量の  $O_2$  ガス吹込みを行なった。低塩基度の脱燐剤による処理でもPを0.02~0.06%に低下させることができ、この溶銑を転炉で吹錬した場合の終点Pは0.007%以下であつた。高塩基度の脱燐剤による処理では溶銑Pを0.003~0.02%に低下でき、転炉吹錬終点Pは0.004%であつた。

このような結果にもとづき転炉滓のリサイクルに関するモデルが示された。なお脱燐率におよぼすスラグの塩基度およびT.Feの影響についても報告された。

本報告に対し、徳田氏(東北大選研)はスラグによる脱燐にとっては最適のT.Feが存在するとの見解を述べ  $CaO/SiO_2 < 1$  の場合、T.Feが50%までも増加により脱燐率が向上している理由および最適のT.Feの値について質問した。燐の分配比(%P)/[%P]はT.Feの増加につれ大きくなるが、30%以上ではほとんど変化がないことから脱燐率の向上はスラグ量の増大によるものと考えられる。また  $L_p$  の値を最大にするT.Feの値を最適値と考え、Healyの式より推定すると  $CaO/SiO_2 < 1$  の場合 T.Fe 30~50%、 $CaO/SiO_2 = 2 \sim 3$  で T.Fe 20%であるとの答えであつた。片山氏(新日鉄生産技研)は転炉スラグのリサイクルシステムの問題点についてコメントするとともに、主酸素源として鉄鉱石を用いた場合のヒートバランスおよび転炉での溶銑配合比に及ぼす影響、転炉内での2スラグによるリサイクルシステムとの比較について質問した。酸素源として鉄鉱石のみを使用すると温度低下が大きい(150~180°C)ので補助的に  $O_2$  ガスの使用が必要であるとの答えであつた。また転炉の吹錬を2期に分けるとBlow Iで活潑な脱炭反応が起るた

め脱磷に有利な条件を造るのが困難なこと、完全な除滓が困難なことなどから炉外脱磷の方が有利であるとの意見が述べられた。

森谷氏（日新製鉄）からは脱磷、脱硫処理をした場合の温度降下、作業性の問題ならびに炉外処理後の目標 P % を高めとして Si, Mn の残留をはかることの方が有利ではないかとの質問が出された。脱磷、脱硫に際しての温度降下の点は脱磷処理の際 O<sub>2</sub> 吹き込みで温度をコントロールするので、脱硫時の温度降下だけであり、従来の方法と変わらない。作業性はダブルスラグ法とくらべれば良いのではないかとの意見であった。目標 P を高めにするると転炉での造滓剤の量を増す必要があり、残留 Si による発熱効果が減殺され、熱的には有利にならない。またリサイクルシステムにとつても有利にならないとの答えであった。

本討論会において、炉外脱硫に関してはかなりの技術的水準に達していることがうかがわれた。今後の方向としては、脱磷、脱 Si, 脱炭などの問題も含め最適な予備処理法の開発が期待されるが、本討論会を通じていくつかのアイデアも示唆され有意義であったと思う。

### III. 鋼材品質計測

新日本製鉄(株)

座 長 吉 谷 豊

現在の鋼材の生産工程では、鑄造の後、加熱冷却を繰返し、定まった形状に加工されるため、凝固の立場からも、熱の伝達という面からも、鋼材の全体にわたって均一な性状にすることは原理的にも困難なことである。実際には、実用上問題にならない変動の範囲に、工程条件を一定に保つて、品質を管理しているのが現状である。現在の鋼材の品質管理目標は、それぞれの用途に対応し許容される範囲で、できるだけ欠陥の少ない均質な材質を保つ様管理されているが、鋼材は対象によつては、必ずしも均質である必要はないのである。今日の複合材料も、天然材料に見られる如く、将来鋼材も、硬質と軟質を組合せた材料も、非金属成分を、均質に分散させた様な材料も開発される様になる。

鋼材の品質試験の大部分は、現在破壊試験により行われているため、試験は代表試料を切出し一定形状の試験片を用いて、拡張や降伏点等の機械値、化学成分、等が計測されている。したがって、管理はサンプリングにより行われているのであり、鋼材全体にわたつては、鑄造条件を一定にしたり、鋼材全長にわたる温度分布を管理することにより、間接的に均一性を管理している。条件から外れる、鋼材の端部を切落したり、板端部をトリミングすることにより、均質な鋼材を出荷して来た。これは歩留を犠牲にして、品質を保つて来たわけで、このため鋼塊の大型化、素片の大型化により、歩留の向上ははかられて来たことは過去の技術発展に示されることである。

鋼材の需要が多様化し、使用者技術の向上とともに、品質、価格に対する要求から、次第にサンプリングの頻度も試験項目を増加し、生産において、試験が次第に重要な要素になつて来た。これは技術進歩の必然的な傾向であり、最終的には、試験の on-line 化とすることにな

つてくる。(計測の比較的容易な石油精製では、品質の on-line 計測が産業の中では最も進んでいる。)このことは、試験の on-line 化の技術的可能性と、市場の品質に対する要求度によつて決ってくる。こうした背景から、今回始めて、鋼材品質の on-line 計測についての討論会を取上げられたが、対象が多岐にわたること、品質と言う問題だけに、活潑な討議をすると言うより、関心のあつた人々が集り、一歩ふみ出したと言う段階であつた。

品質の on-line 計測は、性状を非破壊で計測することであり、技術的には非破壊検査 (N.D.I) の分野であるが、NDI はこれまでどちらかと言うと、鋼材の欠陥検出が中心であつた。品質計測への試みはかなり以前から試みられて来たが、簡易試験的要素が強かつた。非破壊でしかも出来るだけ非接触で、鋼材の品質を測るとなるとかなり難しい制約であり、簡単にはゆかない。そもそも鋼材の引張試験法は、実用的におこなわれて来たもので降伏値、伸び、衝撃値と言つた諸量は物理的意味が充分解明されていない。計測は、物理的法則なり、物理化学的物質性状を利用して行はれるものである原理的内容の明確でない量に対しては、それと相関の高いパラメーターを操ぶと言う操作になる。鋼材の性質を左右する変数として、成分値と物理的な性状がある。成分は分析によるが、現在は発光分析、X線蛍光分析の機器分析が行はれているが、前者は on-line 化は未だ普及していないが後者はメッキ厚み計として普及している。機械値に対しては、弾性波に対する性質や電気抵抗や磁氣的性質を利用して計測される。

on-line 計測にするためには、非破壊、非接触での計測が求められるので、原理的に放射線、電磁気、弾性波が有効である。今回は X線蛍光を用いたものと電磁氣的なものが、各々 2 論文提出された。住友金属白岩等は、分析の on-line 化の可能性から、どの原理が有効かを検討し、鋼管の異材検出の目的に、Cr や Mn の分析から材質を判別するものとし、X線蛍光分析を採用した事例についての発表があつた。また、東洋鋼板、藤井から、TFS の Cr 膜原の計測に蛍光 X線が実用化した発表があつた。最近 X線発生装置が、連続使用可能なコンパクトなものが出来たことと、感度の高い半導体検出電子が出て来たこと、コンピューターの利用によるスペクトルスコーピーの精度向上などから、蛍光 X線の on-line での活用の途が開かれて来た。今回は発表はなかつたが、発光分析も、レーザー発光が利用出来ること、光電素子の進歩で、分析の連続化の可能性が近くなつている。住友の場合、かなり環境条件の悪い熱間圧延のライン上での試みであり、今後の発展が期待される。蛍光 X線により結晶粒度の計測、残留応力の計測の可能性もあり、この技術の今後の発展は注目される。

エレクトロニクスの進歩で、電磁氣的的方式は経済的にも実用化の可能性を持つているが、間接的な尺度であるので、万能ではない。日本鋼管森らは、原則的な面から電磁氣的な計測からの機械値の計測の問題を渦流法を中心に述べられた。単一の電磁的な値からでは機械値の推定が困難で、温度とか、成分値と併用して求めることの必要性を示している。電気鉄板の鉄損は、品質の重要な値であるため、この on-line 化は、最も進んでおり、