

抄 録

— 製 鉄 —

E. A. F. R. 炉内における鉄含有物質の還元

C. A. PICKLES et al.: Can. Metall. Quarterly, 24 (1985) 4, pp. 319~333

粉鉄鉱石・精鉱または廃棄物から鉄または鋼を直接製造する E.A.F.R. 法 の概念・基礎実験結果およびその展望について述べている。

本法はアークの放射熱により鉄鉱石の還元反応に必要な熱と溶解熱とを供給し、粉鉄石と炭素質還元剤とから溶鉄を得るものである。還元剤としては劣質非粘結炭・無煙炭・コークブリーズまたは黒鉛など種々の炭素質還元剤が使用できる。鉄石も粉鉄をペレット化およびブリケット化することなしに直接使用できるし、組成的にも広範囲のものが使用できる特徴を有する。また最大の利点はガスの還元ポテンシャルを低下させることなしに温度を上昇できることで、クロム溶鉄・フェロニッケル・フェロバナジウムなどを直接製造することもできる。

熱源はすべてアーク熱によるが、アーク安定化剤としてアルゴンガスやアルミナ粉が中空黒鉛電極から吹き込まれている。電力は原子力の普及により今世紀末には経済的になる期待がもたれており、鉄鋼業のコークス炉再建問題からの解放も可能となるであろう。

実験装置はロータリー予熱機・フラッシュ反応塔・プラズマ帯および炉床の 4 部分から成っており、炉床径 20 cm, 黒鉛電極外径 2.2 cm ϕ ・内径 0.16 cm ϕ , 電力 20~25 kW, 60~80 V, 60 HZ, 150~200 A, 3 相, アーク長 10~15 cm である。粉鉄石と適量の炭素質還元剤とを混合して予熱機に入れ 800°C に加熱後、フラッシュ反応塔内に送り込まれ、ここを落下中に炉床で発生した還元ガスと向流で還元されつつプラズマ帯を通過し溶解され、炉床に溜る。炉床では未還元鉄が炭素と直接還元反応を起こし還元を完了する。本実験では還元メカニズム解明のためにサンプリング・温度計測・検鏡・X 線分析などが行われた。消費電力 400 kWh/short t は小型炉の熱損失と不連続性を考慮すると満足するいく値であり、更に大規模なラボテスト計画がすでに決定している。

(宮崎富夫)

高炉の鉄皮冷却-設備概要と冷却費用

P. HEINRICH et al.: Stahl Eisen, 106 (1986) 5, pp. 205~210

高炉の冷却はその寿命を決定し、操業成績にも影響する。冷却盤またはステープを持つ最近の高炉の設備データを比較検討し、今後の傾向を示した。

すなわち、冷却盤については、冷却水路の改良および鉄皮とのシール部の改良等細部の改良にとどまっているが、ステープについては、材質的には本体のき裂の進展を遅らせるフェライト球状黒鉛鉄の採用、本体隅部の冷却を強化するための U 字型冷却管の設置、 Γ ステープ

における 8 の字冷却管の設置、および Γ 部分を本体ステープ上にボルト固定する方式等大幅な改良が行われている。

冷却盤とステープとの使用上の比較を行うと、次のようになる。すなわち、冷却水量としては、ステープでは、平均 2~6 m³/m² (炉壁) /h と、冷却盤での平均 4~8 m³/m² (炉壁) /h に比して少なく、また、使用する耐火物の品質としてはステープの場合、品質差が大きくあらわれてこないことから安い耐火物で十分である。しかし、ステープは冷却エレメントおよび外部配管の費用が高い。

以上を総合して、炉床径 11 m の高炉を対象として冷却方式の投資コスト比較を行った。その結果、全面ステープ冷却を行った場合を 100 とした時、冷却盤方式ではその 94.6 % となつた。しかし、例えば、ステープ高炉の炉床冷却を外部散水冷却とした場合には、全面ステープ冷却の投資コストの 90 % に減少することから、混合冷却方式をとると、冷却盤方式より安くなる。結局、二つの方式には本質的な差はないと考えられる。

このことから、どちらの冷却方式が良いかの判断は他の要因、すなわち、操業方法、メンテナンス、操業者の経験等、に左右される。
(栗田興一)

— 製 鋼 —

鋼の希土類介在物の生成に関する熱力学

李文超: 鋼鉄, 21 (1986) 3, pp. 7~12

溶鋼中の有害物 O, S, As, Sn, Bi, Sb, Pb, など除去するために、希土類元素がよく使われている。希土類介在物の分析に電子顕微鏡や EPMA や X 線回折などが用いられる。また、熱力学計算結果により希土類介在物の生成の可能性及び生成順序を推定することも有力な方法である。

本文では希土類介在物の生成の熱力学について検討し、実験結果と比較した。希土類介在物の生成反応の自由エネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{(RE)_2(imp)_Y}^{1/X}}{a_{(RE)} \cdot a_{(imp)}^{Y/X}}$$

である。ただし $[RE]$ は溶鋼中の希土類元素, $[Imp]$

は溶鋼中の有害元素, $a_i = f_i [\% i]$, $\log f_i = \sum_{j=1}^n e_i^j [\% j]$

である。 ΔG° と e_i^j は文献値を用い、低炭素鋼の組成に対して、 ΔG を計算した。計算結果により CeN , CeO_2 , $CeAs$, $(CeAs \cdot CeS)_{(s)}$ が溶鋼中で生成することが不可能であることがわかった。そして、希土類介在物間の転換の熱力学的条件がわかった。

$a_O > 0.417$ の時, $Ce_2O_{3(s)}$ から $CeO_{2(s)}$ へ転換する。

$a_O < 0.213 a_s$ の時, $Ce_2O_{3(s)}$ から Ce_2O_2S へ転換する。

$a_s < 0.0055$ の時 $Ce_3S_{4(s)}$ から $CeS_{(s)}$ へ転換する。

$a_s < 0.105$ の時 $Ce_2S_{3(s)}$ から $Ce_3S_{4(s)}$ へ転換する。

この熱力学の結果は実験結果と一致している。また凝固過程における希土類介在物の生成熱力学について検討した。本実験の条件で 90 % の鋼が凝固した時, MnS

と CeN の生成が可能であることがわかった。

(張 力偉)

液体鉄および鉄合金による吸・脱窒過程の速度論

T. P. BUTTLE et al.: Ironmaking Steelmaking, 13 (1986) 4, pp. 176~189

鉄や鋼の性質は微量の窒素によつて大きな影響を受ける。これらの金属において望ましい品質を保証するためには、窒素の含有量を厳密に制御する必要がある。この窒素含量の制御のためには、鋼中の窒素の挙動を熱力学的にも速度論的にもよく理解すべきである。鉄とその合金における吸・脱窒の研究は過去 25 年間にわたつて行われてきた。しかしこれらの研究の結果は定性的には一致しているものの、定量的な値や結論は本質的に異なっている。そこでこの論文は鉄中の窒素の速度論に関する過去の研究を整理・解析し、吸・脱窒過程を説明する最も適切なモデルを提案することを目的とする。

まず実験結果が整理されている。高純度の鉄の吸窒はバルクの窒素濃度に関して 1 次反応であり、高濃度の硫黄や酸素のような表面活性元素を含む場合は 2 次反応となる。脱窒は組成にかかわらず 2 次反応である。

次に得られた結果を説明するために多くの数学的モデルが提唱されている。これらのモデルはすべて気相中の物質移動、界面化学反応、液相中の物質移動あるいはそれらの混合律速のいずれかに分類できる。著者らの解析結果によれば、高純度の鉄における吸窒は液相中の物質移動により律速され、表面活性元素を多量に含む鉄の場合は化学反応律速である。またその濃度が中程度の場合は以上の二つの反応機構の混合律速となり、濃度が非常に高い場合は再び液相中の物質移動が支配的となってくる。

一方放出過程については、窒素を含有する雰囲気中への脱窒は吸窒と同様の機構で進行するが、不活性な雰囲気中への脱窒は用いられた実験条件下においては界面化学反応と気相中の物質移動の混合律速となる。ただし、非常に高純度の鉄の場合は液相中の物質移動も反応速度に影響を与える。

著者らが提案したモデルを今まで公表されたデータに適用したところ、非常によく一致することがわかった。

(須佐匡裕)

不定比二酸化セリウムと平衡する酸素分圧の測定

T. W. DAWICKE et al.: J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 5, pp. 104~909

不定比二酸化セリウム (CeO_{2-x}) の構造、熱力学的性質および電気的性質について、これまでいくつかの研究がなされてきたが、空格子点のイオン化の状態に関してはいまだに異なつた解釈がある。これは定比組成近くでの微小な x の測定ができないために不純物の影響が見極められず、偏倚 (x) と電気伝導度の $1/2$ 乗という酸素分圧依存性を説明できないのが原因であつた。そこで試料と平衡する雰囲気中の酸素分圧を測定すれば x が非常に精度良く決定できることを利用し、主な不純物である CaO の欠陥反応に与える影響について研究した。

測定に使われた圧力計は試料極と参照極の圧力差を隔膜の電気容量の変化として捉える方式で、左右の相対圧力を測定するよう改良したものである。50 ppm と 300 ppm の CaO を不純物として添加した二酸化セリウムの試料について、800 °C で P_{O_2} を変えて x を測定し、他の温度の既存のデータと共に考察した。

データは共に $\log x < -2.4$ の範囲内で次に示す反応式から導いた平衡定数式に良く一致した。この式はライムの侵入と、その電気的中性条件を補償するための二価の酸素空格子点の存在を仮定している。



このことから次の結論が得られた。第 1 に $1/2$ 乗という依存性は、これまでいわれていたように $\log x$ が -2.4 より小さい値を取るよう酸素空格子点が複数の状態にイオン化するためではなく、不定比性による二価の空格子点と Ca 不純物の侵入によつてもたらされる空格子点の原因となつている。第 2 にこの範囲では酸素部分モルエンタルピーは温度と不定比性からのずれの両方に独立して変化する。ただし、 $\log x < -2.4$ と酸素分圧が大きい範囲では、それぞれ欠陥の相互作用とイオン電導の関与を考慮する必要がある。

(西脇亮羽)

一性 質一

1Cr-0.5Mo 鋼の粒界キャビティ損傷とクリープ破壊

N. G. NEEDHAM and I. GLADMAN: Mater. Sci. Technol., 2 (1986) 4, pp. 368~373

高温機器は一般に多軸応力下で使用され、溶接物の場合は、熱影響部を避けられない。1Cr-0.5Mo 鋼の長時間クリープ破壊は粒界キャビティによる粒界破壊であるが、このような破壊に影響を与える因子として、応力状態、熱サイクル及び P, Sn の不純物について検討を行った。

供試材は 1Cr-0.5Mo 鋼を基本鋼として、Sn 添鋼、Sn+P 添加鋼の 3 鋼種を溶製した。熱処理は細粒組織となる 930 °C×1h, A.C., 650 °C×2h 焼もどし材及び溶接熱影響部を模擬し、粗粒組織となる 1300 °C×5min A.C., 650 °C×2h 焼もどし材の 2 種類とした。クリープ破断試験は 550 °C で行い、試験片はクリープ性質に対する応力状態の影響を評価するために、平滑及び円形切欠形状の 2 種類を用いた。切欠材では切欠形状等から計算により最大主応力と平均応力の関係は $\sigma_1 = 0.8856 \sigma_{\text{nom}}$ 、また相当応力 $\bar{\sigma} = 0.5782 \sigma_{\text{nom}}$ となつた。キャビティの定量的評価はおもに SEM によりクリープ中断及び破断した試験片に対して行い、析出物はカーボン抽出レプリカのエネルギー分散分析及び電子線回折により同定した。

1) Sn 及び P の添加は破断寿命を若干低下させるが、破断延性にはほとんど影響はみられなかつた。それに対し 1300 °C でオーステナイト化した粗粒組織は破断寿命及び延性とも著しく低下している。平滑及び切欠試験片の両データは最大主応力により同様に表示できた。

2) キャビティの生成速度は最大主応力に依存し、ま

た粗粒組織は生成速度を増加させる。破断寿命の変化はキャビティ生成の速度論と単純な拡散成長モデルを用いて予測できた。

3) 1300℃までオーステナイト化温度を高めるとMnS粒子が旧オーステナイト粒界に形成されキャビティ生成の核となった。

4) P及びSnの不純物含有量の増加は、キャビティの生成速度を促進させることによつて破断寿命を低下させる。
(京野純郎)

7010 アルミニウム合金における疲労のアコースティックエミッションモニタリング

G. WEATHERLY et al.: Mater. Sci. Technol., 2 (1986) 4, pp. 374~385

アルミニウム合金の疲労き裂進展中に生じるアコースティックエミッション (AE) をモニターし、き裂進展過程との対応関係を調べた。

供試材には市販の通常の成分のものと特に不純物を低くしたものの2種類の7010 Al合金を用い、3種類の時効処理を行った。疲労試験片は円柱状で、試験片中央に放電加工により切欠きを入れ、さらに疲労予き裂を入れた。試験片を完全にし、試験片両端よりAE信号を

測定し、特殊な変換器を用いることなどにより雑音信号を少なくした。実験は応力比 $R=0.1$ および 0.5 で行い、き裂進展速度は $0.1 \sim 3 \mu\text{m}/\text{回}$ の範囲であつた。AE信号測定後は光顕、SEMによる破面観察も行い以下のような知見を得た。

1) 発生するAE信号は試料間の変動が大きい。その原因として、き裂面での摩擦により発生するAE信号が考えられ、このAE信号はき裂面に油をさすことにより除去できた。このAE信号は最大荷重近傍で生じるため、き裂進展に伴うAE信号と重なり、信号処理により区別することは困難である。

2) き裂面の摩擦によるAE信号を除くと、AE信号発生量はき裂先端の塑性域の大きさ、き裂進展速度および介在物量と一致していた。このAE信号発生源として最も有力と考えられるのは、き裂先端の塑性変形に伴う介在物の破壊とはく離である。このことは疲労試験中のAE信号が高純度材よりも介在物を多く含む市販材に多く測定されることと一致している。

3) 破面観察により、2次的な粒界き裂が主き裂に対して垂直に生じていることが示された。これらもAE信号の発生源であると考えられる。
(岸本 哲)

編集後記

本誌投稿規程は毎年12月号巻末に掲載していましたが、現在内容を一部改訂中のため、昨年の分は次3月号に掲載予定です。そこで、本誌編集委員会和文会誌分科会で検討しました改訂の内容について、少し触れてみたいと思います。

今回改訂の要点は、次の3点です。

- 1) 単位系として国際単位系 (SI) の使用
- 2) 原著者によるキーワードの付与
- 3) ワードプロセッサ原稿の公認

この内、1), 2) の内容については、昨年12月号の編集後記で紹介していますので、今月は3) のワープロ原稿について述べてみます。

従来執筆要領では、「原稿は黒インキまたは黒ボールペン書き」と明記していましたが、最近のワープロ機の普及と共に、ワープロの原稿が増えてきました。ワープロ原稿は校閲、査読で読みやすく、著者が加筆、修正しやすいので、原稿受理後掲載までの期間が短縮できる可能性も期待でき、編集委員会としては歓迎す

べきものです。ただし原稿の書き方、修正の仕方について、2, 3注意していただきたい点がありますので、それを次に記します。

① A4版の白紙を横長に使用し、1ページは横25字×18行とし、行間は十分にあける。

② 左の余白の5, 10, 15, 18行目に目印を入れる。

③ 原稿の修正は新旧原稿の比較がしやすくする。

特に修正の場合に、ワープロ原稿はどこを修正したのかが分かりにくいので、短い語句程度からページ全体を書きかえる場合まで、それぞれに応じて分かりやすい配慮が望まれます。

近頃流行の新人類はフリーハンドで書くより、西洋人がしゃべりながらタイプライターを打つように、頭で考えながら直接ワープロを打つ方が早いそうです。時代の流れに応じて、ワープロ原稿が公認になる運びとなり、近い将来に光読み取りで製版ができるようになると、印刷に要する月日の短縮につながるのでは…などと勝手に空想を巡らしています。
(N. G.)