

ISIJ International 掲載記事概要

ISIJ International, Vol. 31 (1991), No. 11
掲載記事概要

Preparation and Beneficiation

Fluidized Bed Reduction of Iron Ore Fines by Coal Fines

By R. HAQUE *et al.*

Reduction of iron ore fines by coal fines in a bed fluidized by air has been studied. The investigation includes study of the kinetic aspect of reduction and effect of major process variables. The variables used are time, temperature, coal/ore ratio and air flow rate. The kinetic data of reduction fit the first order reaction model. Within the range of variables studied, an increase in reaction temperature and coal/ore ratio of the reduction mixture result in higher reduction rate, whereas, increase in air flow rate adversely affects the reduction rate. The activation energy for the reduction reaction is found to be about 155 kJ/mole.

Permeation Characteristics and Void Structure of Iron Ore Sinter Cake

By E. KASAI *et al.*

原料中のコークス配合率を変化させて作製した焼結ケーキに対して通気試験および空隙構造解析を行い、得られた通気特性と構造パラメーターの関係を調査した。また、シリコンゴムを用いて空隙のレプリカを作製し、その三次元構造を観察した。

通気試験結果を基に、Ergun の式を適用して評価したケーキの空隙率、比表面積は、水置換法、ケーキ断面の画像解析による測定値と一致しなかった。レプリカの構造より、空隙が十分に発達したケーキの通気性は、大空隙間の比較的細い流路の通気性によって決定されている可能性が示唆された。通気試験結果はこのような空隙構造から推定されるものと一致している。ケーキの垂直、水平方向における通気異質性が確認され、これは原料中のコークス配合率増加に伴って増加するものと考えられる。

Smelting and Refining

Phase Equilibria of Liquid Fe-S-C Ternary System

By C. WANG *et al.*

Fe-C-S 三元系融体は溶鉄相と溶融 FeS 相の広い二液相分離領域を持ち、この現象を利用して硫黄との親和力が強い銅を溶鉄相から FeS 相へ移行させることができる。そこで本研究では、最近注目を集めている硫化物系フラックスによる溶鉄からの脱銅反応を熱力学的に理解する上で基本系となる Fe-S-C 三元系融体の相平衡を実測した。すなわち、1473 から 1873 K における融体中への炭素の飽和溶解度、炭素飽和及び未飽和における融体の二液相分離面を実験によって明らかにした。また、本三元系融体の熱力学的性質を定量的に理解するために、侵入型溶体モデルを用いて解析を行った。この際、Fe-C 二元系における相互作用係数を決定するために、銀を用いた分配平衡法によって溶融 Fe-C 二元系融体全域にわたる鉄の活量を実測した。その結果、侵入型溶体モデルは Fe-S-C 三元系融体に対してよい整合性を示した。このモデルを用いて計算された本系融体の平衡状態図は、相平衡の実測値と良い一致を示した。また、融体中の各構成成分の活量を定量化した。

Copper Distribution between Molten FeS-Na₂S_{0.5} Flux and Carbon Saturated Iron MeltBy C. WANG *et al.*

FeS-Na₂S 系フラックスと炭素飽和溶鉄間の銅の分配平衡を主に 1673 K で測定した。FeS を単独でフラックスとして用いた場合、銅分配比、 $L_{Cu} = (\text{mass\%Cu}) / (\text{mass\%Cu})_F$ は約 9 である。FeS 中に Na₂S を添加することによって銅分配比は増加し、Na₂S_{0.5} 濃度が約 40 mol% で最大値、約 24 を示すが、これ以上添加しても分配比は大略一定値を示す。

一方、溶鉄中の硫黄濃度は $X_{Na_2S_{0.5}} = 0$ では 1.9 mass% であるがフラックスへの Na₂S の添加によって著しく減少し、 $X_{Na_2S_{0.5}} = 0.8$ では 0.04 mass% まで低下した。また、フラックス中の Na₂S 濃度が高いほど Cu₂S の増加は銅分配比を減少させることがわかった。このような銅分配に及ぼす Na₂S_{0.5} と CuS_{0.5} の影響を考察するために、フラックス中の CuS_{0.5} の活量係数を求めた。その結果、Na₂S の添加によって系の硫黄ポテンシャルが減少するにもかかわらず銅分配比が増加する原因は、フラックス中の CuS_{0.5} の活量係数が Na₂S_{0.5} の添加によって大きく低下するためであることが明らかになった。

Copper Distribution between FeS-alkaline or Alkaline Earth Metal Sulfide Fluxes and Carbon Saturated Iron Melt

By C. WANG *et al.*

FeS フラックス-炭素飽和溶鉄間の銅分配平衡に及ぼすフラックス中へのアルカリまたはアルカリ土類金属硫化物、すなわち Li₂S, K₂S, MgS, CaS, SrS, BaS 添加の影響を 1673 K で測定した。MgS, CaS は FeS への溶解度が小さいために、銅分配に及ぼす影響は明確にはできなかった。これに対して、FeS への Li₂S, K₂S, SrS, BaS の添加は、前報の Na₂S 添加の場合と同様に銅分配比、 $L_{Cu} = (\text{mass\%Cu})_{flux} / (\text{mass\%Cu})_F$ を増加させ、ある添加硫化物濃度で L_{Cu} は最大値に達した。得られた L_{Cu} の最大値は、FeS-Li₂S, -K₂S, -SrS, -BaS 系でそれぞれ約 30, 20, 22, 19 であった。また、これら硫化物の添加によって溶鉄中硫黄濃度も同時に減少することがわかった。

Nitride Capacities of CaO-Al₂O₃ MeltsBy K. TOMIOKA *et al.*

1723 K の温度範囲で、CaO, Al₂O₃, Mo を用いて、CaO-Al₂O₃ 系スラグのナイトライドキャパシティ ($C_N^{3-} = (\%N) \cdot P_{O_2}^{3/4} / P_{N_2}^{1/2}$) をガス-スラグ間平衡実験により測定した。N₂-H₂-H₂O 混合ガスにより制御した気相中の酸素分圧を固体電解質により測定した。ナイトライドキャパシティは、温度とスラグ中の Al₂O₃ 濃度が増加するにつれて、増加することがわかった。AlN の活量係数は、Al₂O₃ 濃度と温度が減少するにつれて、増加した。

Effect of Stirring Energy, Temperature and Flux Composition on Hot Metal Dephosphorization Kinetics

By S. KITAMURA *et al.*

競合反応モデルの溶鉄脱りんプロセスへの適用性を拡大するため、各種パラメーターの規定方法について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) メタル側物質移動係数は $\varepsilon^{1/2}$ に比例して増加し、その活性化エネルギーは約 125 kJ/mol である。

(2) メタル側物質移動係数とスラグ側物質移動係数の比は、温度、攪拌エネルギー、スラグ組成により明確には変化しなかった。

(3) CO ガス発生に関する現象論的速度パラメーターも、攪拌エネルギーやスラグ組成にはあまり影響を受けないものの、温度の上昇に伴い減少した。

(4) CaF₂, CaCl₂ を含有するスラグにおける FeO, P₂O₅ の活量係数は、正則溶液モデルにおける相互作用パラメーターを、CaF₂, CaCl₂ の濃度の関数として表示することにより推定が可能となった。

この結果を競合反応モデルに適用したところ、溶鉄脱りん試験中の濃度変化を、パラメーターフィッティングすることなしに計算することができた。

Development of Analysis and Control Method for Hot Metal Dephosphorization Process by Computer Simulation

By S. KITAMURA *et al.*

競合反応モデルを実機の溶鉄脱りんプロセスへ適用するために、新しい総合反応解析モデル (MACSIM) を開発した。このモデルは、インジェクションフラックス、及び、鋼浴上のスラグと溶鉄との反応に加えて、酸素ガス上吹き時の

反応をも考慮したものであり、また、名種のパラメーターは前報の結果を適用して決定されている。

本モデルにより、以下の点が明らかになるとともに、溶銑脱りんプロセスの制御が可能になった。

(1) トーピードカーによる溶銑脱りんにおいて、上吹き酸素は、その 50% 程度が酸化鉄と同等の脱りん効果を持ち、残部は脱炭や二次燃焼を通して、熱補償に寄与している。

(2) 脱りん酸素効率、脱りん生石灰効率は、処理前溶銑中 [%P] が高い場合に高い効率を示しているのに対して、大きな温度依存性は認められない。

(3) 脱りん酸素効率、脱りん生石灰効率は、処理時間やフラックス供給速度が大きく変化しても、主に CaO/O と、処理前溶銑成分 ([Si], [P]) に依存する。

Activities of Tin and Antimony in Liquid Fe-S Alloy Saturated with Carbon

By C. WANG *et al.*

1673 K から 1873 K における炭素飽和溶融 Fe-S 合金中の Sn 及び Sb の活量を、溶融銀を用いた分配平衡法によって、溶鉄中の Sn, Sb 濃度が 2 mass% 以下、硫黄濃度が FeS 飽和組成 (1673 K で約 1.9 mass%) 以下の組成範囲で測定した。

測定された溶鉄中の Sn, Sb の活量係数, $\gamma_{\text{Sn}}^{(\text{Fe}-\text{C}_{\text{sat}})}$, $\gamma_{\text{Sb}}^{(\text{Fe}-\text{C}_{\text{sat}})}$, 及び溶鉄の炭素飽和溶解度, $[\text{C}]_{\text{sat}}$ (in mass%) は、温度と溶鉄中の Sn, Sb 硫黄濃度の関数として以下の実験式で表すことができた。

$$\begin{aligned}\log \gamma_{\text{Sn}}^{(\text{Fe}-\text{C}_{\text{sat}})} &= 485/T + 0.777 - 28.33 X_{\text{Sn}} - 4.20 X_{\text{S}} \\ \log \gamma_{\text{Sb}}^{(\text{Fe}-\text{C}_{\text{sat}})} &= -1000/T + 0.314 - 18.34 X_{\text{Sb}} - 2.17 X_{\text{S}} \\ [\text{C}]_{\text{sat}} &= 2.54 \times 10^{-3} T + 0.65 - 0.33 [\text{mass\% S}] + \beta^M [\text{mass\% M}]\end{aligned}$$

$$\beta_{\text{Sn}} = -0.11, \beta_{\text{Sb}} = -0.12$$

$$(1673-1873 \text{ K}, \text{Sn} \leq 1.5 \text{ mass\%}, \text{Sb} \leq 1.9 \text{ mass\%}, \text{S} < 1.9 \text{ mass\% (FeS}_{\text{sat}}))$$

前報で測定した FeS-Na₂S フラックスと炭素飽和溶鉄間の Sn 及び Sb の分配比の測定結果と本研究で実測した活量値を組み合わせてフラックス中の SnS 及び SbS_{1.5} の活量係数を算出し、Sn 及び Sb の分配挙動を熱力学的に考察した。

また、炭素飽和溶鉄中の Sn 及び硫黄の活量値と SnS ガスの生成自由エネルギーを組み合わせて溶鉄の平衡 SnS 分圧を計算し、SnS ガスとしての溶鉄からの脱 Sn 法の可能性を定量的に明らかにした。

Thermodynamics of Phosphorus in CaO-CaF₂-SiO₂ and CaO-CaF₂-CaCl₂ Melts Saturated with CaO

By N. SANO *et al.*

先に測定した CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスのフォスフェイトキャパシティーと最近測定されたサルファイドキャパシティーの間に矛盾があるため、本気フラックスのフォスフェイトキャパシティーを、りん分配比を測定することにより、再検討した。新たに測定した結果は、理論的に予測される両キャパシティー間の関係と良く一致した。

また 1400°C でフラックスと銀を平衡することにより、CaO 飽和 CaO-CaFe₂ 系フラックスの CaF₂ を CaCl₂ に置換したときの、フォスフェイトキャパシティーに対する影響を測定した。熱力学に、脱りんに対して CaF₂ は CaCl₂ より効果があることを確認した。

Some Trials in the Development of a Slopping Prediction Technique in the BOF at Kakogawa Works, Kobe Steel (Note)

By H. TAKEZOE *et al.*

Mechanical Behavior

Influence of C Content and Annealing Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of 400°C Transformed Steels Containing Retained Austenite

By Y. SAKUMA *et al.*

1.2% Si と 1.5% の Mn を含み、C 量が 0.12~0.4 % と

異なる冷延鋼板を二相域焼鈍後 400°C で等温変態させ、残留オーステナイトを含む複合組織鋼板の機械的性質に及ぼす C 量と焼鈍温度の影響を検討した。Ac₁ 点直上で焼鈍後、400°C で 100~300 s 等温変態させた時に強度と延性の組合せは最良となる。引張強度は 0.12 % C 鋼の 590 MPa から 0.4 % C 鋼の 980 MPa まで C 量とともに増加する。一方、全伸びは 39 % から 33 % と、二相域から焼入れ処理した従来型 Dual-Phase 鋼板よりも同一強度で比較すると大きな値を示す。残留オーステナイトの量は 7~20 % で、C 量と直線関係にある。C 量が少なくてもこの残留オーステナイトは従来型 Dual-Phase 鋼板中に存在する残留オーステナイトよりも機械的安定性が優れており、高強度で高延性をもたらす。低 C 鋼でも優れた強度延性バランスが得られているのは、高延性のフェライト量が増えていることも一因である。

The Effect of Ti and Ti-Nb Additions on α Formation and Restoration during Intercritical Rolling and Holding of C-Mn Structural Steels

By D. P. DUNNE *et al.*

Single-pass rolling in the ($\gamma + \alpha$) two-phase region has been carried out to investigate the effect of Ti and Ti-Nb additions on the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation and the restoration characteristics of deformed α in a 0.13% C-1.45% Mn base steel. The microalloyed steels consisted of 0.016% Ti, and 0.019% Ti plus 0.024% Nb.

Experimental results showed that rolling in the ($\gamma + \alpha$) two-phase region accelerated the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation, and the presence of Ti or Ti plus Nb enhanced this accelerative effect. In undeformed and lightly deformed samples, α grains nucleated mainly at γ grain boundaries during and/or after rolling. In samples rolled with reductions higher than a critical value, α grains nucleated at γ grain boundaries as well as interiors, mainly at the boundaries of deformation bands and deformed annealing twins. Depending on the rolling reductions, holding time and alloy composition, deformed α grains developed cell and/or subgrains, or recrystallization occurred resulting in equiaxed grains.

Recovery and recrystallization of deformed α proceeded rapidly in the C-Mn steel, but was sluggish in the Ti and Ti-Nb steels. The incubation time for recrystallization of deformed α was retarded by 1-2 orders of magnitude in the Ti and Ti-Nb steels compared with the base C-Mn steel, because of the presence of alloy carbide/nitride precipitate particles.

Ti and Ti-Nb additions also produced finer initial γ grains after reheating before rolling, and stabilized the dislocation substructures during and after rolling. The substructures resulted in increased nucleation sites for the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation. These effects led to finer α grains and a higher hardness (and strength) in the microalloyed steels than in the C-Mn steel after the same rolling and holding treatments.

Materials Characterization and Analysis

Structural Analysis of Hydrolytic Condensed Zirconium Oxide by the Anomalous X-ray Scattering Method

By K. SUGIYAMA *et al.*

通常の散乱実験によって得られる多成分系非晶質物質の構造関数は、種々の原子相関に対応する部分構造関数も総和として得られる。従って距離の近接する原子相関は分離できず、構造の定量的解釈には困難が伴う。このような場合、特定元素の環境構造を距離の関数として導くことができる異常散乱法は有効である。本研究は、このような点から、ジルコニウムアルコキサイドを加水分解して得られた非晶

質ジルコニウム酸化物の構造解析に X 線異常散乱法を応用した結果である。

高エネルギー物理学研究所放射光実験施設において、ジルコニウム K 吸収端 (17.998 keV) より低エネルギーの 17.973 keV および 17.698 keV の X 線を用いて X 線散乱強度の測定を行い、得られた散乱強度のエネルギー依存性よりジルコニウムの環境構造を導出した。得られた環境動径分布関数より、ジルコニウムの基本構造要素は六つの酸素原子に囲まれた歪んだ八面体である事実が定量的に確認で

きた。また、最近接陽イオン-陽イオンの相関距離を解析することにより、本試料の構造は一部の研究者によって推定されているような正方相ジルコニアよりむしろ単斜相ジルコニアに類似していることが判明した。従って、ジルコニウムアルコキサイドを加水分解して得られた本試料が熱処理によって準安定相である正方相ジルコニアを晶出する原因は、結晶成長環境相である非晶質物質の構造には直接帰属できないと示唆される。

会員には「鉄と鋼」あるいは「ISIJ International」のいずれかを毎号無料で配布いたします。「鉄と鋼」と「ISIJ International」の両誌希望の会員には、特別料金 5 000 円の追加で両誌が配布されます。

● 編集後記 ●

本号の編集後記を書いている 8 月下旬、ソ連で保守派によるクーデターが発生、世界を驚かせました。無謀とも思われたこの政変は、3 日で失敗、ゴルバチョフ、エリツィンの改革路線がいつそう定着するとの見通しが強まっています。政変が長びくと、わが国鉄鋼業界にとっても、鋼管輸出など大きな影響が懸念されただけに、このまま安定に向かってほしいものです。

さて、編集委員としてはや 1 年、とまどいながら月例の委員会に出席、いくつかの論文査読を担当してきました。時には、査読結果に対して、議論が白熱するなど、真摯で、かつ自由闊達な雰囲気の中で、質の高い審査が行われているのに感心するとともに、一方

では投稿される論文の分野がやや片よっているような気もしていました。例えば、設備、操業技術に関するものなど、「材料とプロセス」には、比較的多くの発表があるにもかかわらず、本誌への投稿が少ない分野でしょう。

これに対し、論文としての発表がむずかしくとも、その速報性や内容が、読者に役立つものであれば、誌上に発表する場を設けることが検討されています。これなど、本誌をより開かれた、また、役に立つものにできるものと期待して下さい。

読者の皆様にも、積極的な投稿、また御意見などお寄せ下さるようお願いいたします。
(Y. F.)