

抄

録

—原料—

大型コークス炉と連続式消火設備の操業について

(W. BRÖMMEL: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 8, pp. 335~338)

Ruhrkohle AG の Osterfeld 工場に新設された大型コークス炉 2 炉団 (1 炉団 48 門) の目的は 1) 大型化と乾留時間の短縮による生産性アップ, 2) 窯出時の粉塵対策と連続消火, 3) 省力化・機械化の 3 つである。

1973 年 3 月と 8 月にスタートアップし, 現在平均炉温 1320°C , 乾留時間 18hr である。連続式消火装置のトラブル不安からまだこれ以上の稼働にはいつていない。装炭車・押出機はワン・ポイント式で一部自動化されている。移動機械類は当初若干のトラブルがあつたが現在はいまよく運転されている。

コークスは連続的に消火されるようになっていいる。まずコークスはガイドケージの下の消火車に押出される。消火車は防塵のためシールされており, 2 台の湿式集塵機に接続されている。消火車から赤熱コークスは, 下の階のパンカーに入る。さらに振動篩をへて消火室へ送られ, 上部から 5 つのスプレイノズルにより撒れ消火される。消火されたコークスは, 消火室下の振動篩をへてコンベアにのせられる。

ドアフレーム, ドア, 上昇管の掃除の機械化と同時に装入孔シール法も除塵・ガス洩れ防止に必要である。

市況が上向きとなりペンゾール回収を行なうようにしたので, コークス炉燃料ガス用ノズルピースなどのメンテナンスが容易になった。

環境保全として装炭車にはバッフル・セパレーター式の集塵機を設置してある。連続式消火装置の排煙口からのダストはバッフルを設けて 50 g/t コークス以下にできた。

(渡辺嘉明)

—製鋼—

懸滴法による鉄融体の界面張力の測定

(U. MITTAG et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 4, pp. 249~256)

懸滴法により純鉄とアルゴンガス間の界面張力の温度変化を測定し, この測定法の有効性を検証した。データの解析は, 前報 (U. MITTAG et al., Arch. Eisenhüttenwes., 42 (1971) 385) の方法によつた。すなわち, 懸滴の最大水平半径 R_h と R_h を与える水平面と懸滴先端間の距離 R_v を測定し, (1) 式または (2) 式によつてパラメータ b の値を定め (3) 式により界面張力 σ を求めた。

$$B_{\text{rel}}^2 : h = b^2 / R_h^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$B_{\text{rel}}^2 : v = b^2 / R_v^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\sigma = \Delta \rho g b^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$\Delta \rho$: 鉄と Ar の密度差, g : 重力加速度

$B_{\text{rel}}^2 : h$ と $B_{\text{rel}}^2 : v$ は $Q = R_h / R_v$ の関数として逐次計算によつて与えられる量である。 $Q = 0.9 \sim 0.97$ の間で B_{rel}^2 の Q 依存性をよく再現する 3~6 次の多項式の係

数と標準偏差を最小 2 乗法により計算し, 厳密な逐次計算の代わりにこれらの多項式を用い得る適用限界を示した。次に, Q および Q の測定誤差の関数として B_{rel}^2 の誤差を計算し, σ の測定誤差を小さくするには ①懸滴を大きくして Q を小さくすべきこと, ② Q の測定誤差を 1% 以内にすべきこと, ③ (2) 式よりも (1) 式を使用すべきことを結論した。11 温度で 281 計回の測定を行ない (4) 式の結果を得た。

$$\sigma = 1729 + 1.76(T - T_s) - 2.21 \cdot 10^{-4}(T^2 - T_s^2) \pm 100 \text{ (g/cm}^2\text{)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

T_s : 鉄の融点

(4) 式と熱力学的関係式より界面の熱力学量を計算した。1550°C における界面のヘルムホルツ自由エネルギー, エネルギー, エントロピー, 熱容量はそれぞれ $1.39 \cdot 10^4$, $-1.73 \cdot 10^3$, $-1.57 \cdot 10^4 \text{ cal/mol}$, $-8.6, 6.44 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$ であつた。

(拜田 治)

Ni ベース溶融合合金中の酸素の熱力学的挙動

(D. JANKE et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 5, pp. 297~302)

(1) 式の電池により Ni- j 系溶融合合金 (j : W, Mo, Mn, Cr, V, Ti, Al, Si, C) 中の酸素の活量を測定し, 相互作用助係数, e_o^j を求めた。

$$\textcircled{+} \text{PtRh, Air/ZrO}_2\text{-CaO(87-13)/Ni-}j, \text{ Ni or PtRh} \ominus \quad \dots\dots\dots (1)$$

電池はタンマン炉の焼結アルミナ炉芯管内に構成した。一端閉管状の電解質内に Pt-30%Rh 管を挿入し空気を吹込んで標準極とし, これを焼結アルミナをつぼ中に溶解した Ni 合金へ浸漬する。一方アルミナをつぼ底部に設けた孔に Ni 線を固定し溶融合合金と接触させて (1) 式の電池を構成し, 長時間の測定を行なつた。測定温度は 1600°C , 雰囲気は Ar である。なお Pt-30%Rh/Ni の熱起電力, $40\text{ mV}(1600^{\circ}\text{C})$ を補正した。また, Ni-Al 系の場合のみ $\text{ThO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 電解質を用いた。

純 Ni 浴中の $[\text{O}]$ と (1) 式の電池の起電力, E_1 の関係は (2) 式, 同様に Ni- j 浴の場合の起電力, E_4 と Q の活量係数, f_o の関係は (3) 式で与えられる。

$$E_1 = 0.2819 - 0.1857 \log [\% \text{O}] \quad (1600^{\circ}\text{C}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\log f_o = -5.3836 E_4 - \log [\% \text{O}] + 1.518 \quad (1600^{\circ}\text{C}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

なお (2) 式の導出に際し, $1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{O}(\text{Ni 浴})$ の ΔG° としては著者らが前報で提示した -15910 cal/mol , 1600°C を用いた。(2), (3) 式より f_o は (4) 式で表わされ, $\log f_o$ が (5) 式のように 2 次の Taylor 展開で近似できるとして測定結果を解析した。

$$\log f_o = 5.3836(E_1 - E_4) \quad (1600^{\circ}\text{C}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\log f_o = e_o^{(j)} [\% j] + g_o^{(j)} [\% j]^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

本研究によつて求められた $e_o^{(j)}$, $g_o^{(j)}$ と適用しうる濃度範囲は以下のとおり

$$g_o^{(W)} = -0.004 ([\% \text{W}] \leq 20), \quad e_o^{(Mo)} = -0.024 ([\% \text{Mo}] \leq 19), \quad e_o^{(Mn)} = -0.072 ([\% \text{Mn}] \leq 14), \quad e_o^{(Cr)} = -0.231, \quad g_o^{(Cr)} = 0.009 ([\% \text{Cr}] \leq 11), \quad e_o^{(V)} = -0.394, \quad g_o^{(V)} = 0.037$$

([%V] ≤ 5), $e_0^{Ti} = -0.51$, $g_0^{Ti} = 0.036$ ([%Ti] ≤ 5),
 $e_0^{Al} = -1.06$, $g_0^{Al} = 0.27$ ([%Al] ≤ 2), $e_0^{Si} = -5.38$,
 $g_0^{Si} = 9.32$ ([%Si] ≤ 0.35), $e_0^{C} = -21.6$, $g_0^{C} = 111.8$
 ([%C] ≤ 0.05) (鈴木健一郎)

介在物除去の流体力学的モデル

(T. A. ENGH: Scand. J. Met., 4 (1975) 2, pp. 49 ~ 58)

流体力学的考察に基づいて攪拌浴の脱酸反応モデルを組立て、脱酸反応の半減期を算出し、測定値と比較検討した。

攪拌浴における脱酸反応は、溶鋼と耐火物および溶鋼とスラグ層との界面近傍の乱流境界層にて進行するものと考え、脱酸反応の律速段階は境界層内の介在物の耐火物壁あるいはスラグ層への乱流拡散段階にあるものと仮定し、脱酸速度を渦拡散係数と境界層内の介在物の濃度勾配の積で評価する。渦拡散係数はプラントルの混合長理論から求め、この際に、浴本体の流速はコルモゴロフの法則に基づき浴に供給される攪拌エネルギーの密度から求める。以上から、脱酸反応の半減期 $\tau_{1/2}$ として次式を得た。

$$\tau_{1/2} = \nu^2 \rho_0 b^2 \ln 2 / 5.8 \times 10^{-2} \dot{\epsilon}$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$: 攪拌用に供給されるエネルギー密度、 b : 介在物の粒径分布の傾き、 ρ_0, ν : 溶鋼の密度、動粘性係数。

実験は、Fagesta の 60t ステンレス溶鋼のポーラスプラグによるガス攪拌と電磁誘導攪拌、Oxelösund の 140t 普通鋼における電磁誘導攪拌、および、Domnarvet の 30t ASEA-SKF 炉における普通鋼の電磁誘導攪拌にて行ない、いずれも Al 脱酸を対象にして Al 添加後の酸素濃度の経時変化から脱酸反応の半減期を求めた。また、それぞれの実験条件に応じて溶鋼攪拌のために供給したエネルギー密度を求め、半減期の理論値を算出し、実験値と比較した。その結果、Fagesta と Domnarvet の実験については理論値と測定値間によい一致が得られたが Oxelösund の実験では半減期の理論値が測定値より小となった。この理由は、QTM による介在物の粒径分布の測定法に起因するもので、理論値の算出時に介在物のクラスター化を考慮した粒径分布を用いるとよい一致の得られることがわかった。(藤井徹也)

一性 質一

20Cr-25Ni-Nb 鋼の 750°C の雰囲気疲労におよぼす周波数とひずみ幅の影響

(R. P. SKELTON: Metal Sci., 8 (1974) 2, pp. 56 ~ 62)

改良型ガス冷却原子炉のクラッド材として使用される 20Cr-25Ni-Nb ステンレス鋼について、750°C で真空、CO₂ 雰囲気、空気中などの雰囲気下で高ひずみ低サイクル疲労試験を行ない破断寿命におよぼすひずみ速度、ひずみ幅の影響について調べた。特に真空中のひずみ幅の大きな試験では、試験後および試験途中で材料の密度の変化や組織の変化を調べた。

試験材は 1050°C, 1hr の溶体化処理後 820°C, 20hr の時効を行なっている。試験片表面は電解研磨仕上げである。

疲労試験によつてボイドやクラックが形成され材料の

密度は減少し、ひずみ幅が大きいとき ($\Delta \epsilon_p = 0.08$) に著しく、またひずみ速度には依存しない。密度減少の原因としては表面き裂の生成によるものが大部分を占め、それは試験の後半で著しい。たとえば破断寿命が 60 サイクルのときでは最後の 20 サイクル間に密度が急激に減少しはじめる。

ひずみ幅が 0.01 から 0.003 の範囲で破断寿命におよぼす雰囲気、ひずみ速度、ひずみ幅の影響については、真空、空気中ではひずみ速度の減少にともない寿命は一般に低下するが、CO₂ 雰囲気ではひずみ幅が 0.01 のとき逆のひずみ速度依存性を示して、真空、空気中のデータと交差する結果が得られた。

き裂の形態については、ひずみ速度が 10⁻³/sec では空気、CO₂ 雰囲気下で粒内型と粒界型の両方があり、真空中では粒内型が主であるが枝分れして粒界を通るものもある。また 10⁻⁵/sec ではき裂はすべての雰囲気中で粒界型となる。(山口弘二)

Nb 安定化 20%Cr-25%Ni ステンレス鋼の定常クリープに対する長時間時効の影響

(I. R. McLOUCHLIN: Metal Sci., 8 (1974) 8, pp. 247 ~ 252)

20%Cr-25%Ni-Nb 鋼を 750°C で時効後試験温度 750°C、応力 60-160 N/mm² でクリープ試験を行ない、定常クリープの各パラメータの応力及び温度依存性と時効による影響を微細組織の変化と対応させて検討した。

固溶化処理後時効すると NbC が転位線上に析出する。時効時間が長くなると NbC の周囲に生じていた整合ひずみは失われ、NbC は成長し、分布は疎になってくる。さらに長時間時効すると NbC は溶け込み、新しく M₆C が析出してくる。M₆C の析出は Nb/(C+N) の比が小さいほど遅い。

定常クリープ速度の応力指数 n 及び活性化エネルギー Q_c とも時効時間が長くなるにつれて小さくなり、 Q_c は自己拡散の活性化エネルギー ΔH_{SD} に近づく。また Q_c の応力依存性も時効時間が長くなるにつれて小さくなる。 n の値は内部応力 σ_i に比例し、また n の温度依存性は σ_i が温度依存性を示すことにより生じるが、Stress Dip Test により求めた σ_i は長時間の時効により小さくなり、また温度依存性も小さくなる。これは長時間の時効により細かく分散し転位をピン止めしていた NbC が粗大化することと NbC → M₆C の変化を生じることによる。 Q_c は次式で近似できるが、

$$Q_c = Q_0 - R \ln \sigma_A \cdot dn/d(1/T)$$

Q_0 : 定数、 R : ガス定数、 σ_A : 負荷応力、 T : 温度
 長時間時効により σ_i 及び $d\sigma_i/d(1/T)$ が減少し、その結果 $dn/d(1/T)$ が減少するため Q_c は長時間時効により小さくなり、応力依存性も小さくなる。

この鋼種は析出粒子と転位との強い相互作用により生じる高い内部応力が n 及び Q_c を大きくしているが、定常クリープ速度は内部応力を考慮した次式で表わせる。

$$\dot{\epsilon}_s = K[\sigma_A - \sigma_i(T, t)]^{n_0} \exp(-\Delta H/RT)$$

K, n_0 : 定数、 ΔH : ΔH_{SD} に等しいと予想される活性化エネルギー (新谷紀雄)

チタンを添加したオーステナイトステンレス鋼の高温変形

(L. K. SINGHAL and G. L. MISHRA: Metal Sci., 8 (1974) 12, pp. 427~434)

0.5% Nb によつて安定化させたオーステナイトステンレス鋼は原子炉用燃料被覆管として使用されているが、オーステナイト鋼の高温性質の改善は、Ti や Al を添加し、 Ni_3Ti などを析出させることによつて期待される。また Ti の添加は照射脆化感受性を減少せしめる。本報告は Ni_3Ti を析出させたオーステナイト鋼 (2%Ti) および Ti を固溶させた鋼 (0.27Ti) の高温 (主として 650°C) における引張およびクリープ変形の挙動についての研究を行なつたものである。

引張耐力は時効時間の増加に伴つて増大したが、ある時間からは減少の傾向を示した。クリープ速度は、 Ni_3Ti 粒子径が大きくなるに従つて減少し、直径約 $100\text{\AA}$ で最小値を示したのち増大した。試験後の組織を観察したところ、不十分な時効材 (析出粒子が小さい) の場合には、クリープ試験後のものは単転位 (single dislocation) が引張試験後のものは転位対 (dislocation pair) がみられ一方、過時効材の場合には両試験後ともに Orowan ループがみられた。

過時効材の場合について、有効応力が作用しているもとの析出粒子を囲むループの収縮速度の推定値から、クリープ速度を計算するという動的すべり回復模型を提案した。この理論によつてクリープ速度に対する析出物の大きさ、温度および応力依存性の影響を定性的に説明することができた。

0.034% C を含むオーステナイト鋼に 0.27% Ti を添加した場合に、マトリックス中の M_{23}C_6 が減少するため、クリープ試験後の転位構造は低炭素オーステナイト鋼 ($\sim 0.04\% \text{C}$) でみられるようにセル構造がみられ、セル境界は $a/2 \cdot \langle 110 \rangle$ 型の混合転位よりなつていた。また、オーステナイト鋼への Ti の添加はセレーションの性質および周期、そしてセレーションが観察される温度範囲を変えた。(八木晃一)

機械的性質の方向性の原因

(D. V. WILSON: Metals Technology, 2 (1975) 1, pp. 8~20)

材料の機械的性質の方向性に関する問題は、従来多くの分野で別々に研究され、総合的に追求することはあまり行なわれていない。ここでは個々の分野の研究の概略をまとめて、総合的な物の見方の必要性を説いている。

変形および焼鈍による集合組織は多結晶体の機械的性質に影響を及ぼし、方向性の予測は一般には Taylor のモデルにより行なわれる。実際、集合組織強化によつて流動応力は 20% も上昇することがあるので、とくに薄板材の製造工程は重要である。剛体に加わる応力はその方向によつて非常に異なつた値を示すので SD 効果 (Strength differential) という言葉が使われている。SD 効果は双晶、マルテンサイト変態および非対称の迂りによつて変形する材料に予想される。分散硬化合金におけるバウシinger 効果は析出物の整合性などによつて影響される。2 相材料の疲労と破壊にも方向性は影響する。加工による集合体の形状変化に起因する相、偏析などの強度に関する方向性を示すのにメカニカル ファイバリング (Mechanical fibring) という言葉が使われる。

介在物の分布は材料の加工性に影響し、マトリックスと介在物との強度比と歪比とをそれぞれ σ_i/σ_m および ϵ_i/ϵ_m とすれば $\sigma_i/\sigma_m < 2.0$ のときは介在物の加工性は無視される。 $\sigma_i/\sigma_m < 1.4$ になると加工性は急速によくなる。鋼中の MnS の効果の定量的研究により、介在物が COD 値と密接な関係があることが判明したり、オースフォームド鋼にみられるラメラート破壊により靱性が増加するなど介在物と靱性の方向性などの場題が検討された。

機械的性質に及ぼす方向性の影響についてさらに総合的な分野で検討することにより、合金の応用に対する理解がえられるであろう。(内堀勝之)

構造用鋼のミクロ組織と靱性

(C. G. CHIPPERFIELD and J. F. KNOTT: Metals Technology, 2 (1975) 2, pp. 45~51)

鋼の靱性に及ぼすノッチの鋭さ、介在物および強度レベルの影響について調査した。

試料の化学成分は 0.12~0.18% C, 0.90~2.09% Mn, 0.01~0.54% Si, 0.005~0.26% S, 0.02~0.14% Al の鋼で、この中には低強度鋼として En1A を含み、種々の介在物を生じさせるため成分を調整した。さらに高強度鋼として Ni-Cr-Mo-V 鋼の HY 130 を使用した。降伏点は $266 \sim 906 \text{ MNm}^{-2}$ ($27.1 \sim 92.5 \text{ kg/mm}^2$) である。試片は高さ 20 mm, 幅 13 mm を標準として、3 点および 4 点曲げ試験を行なつた。ノッチの位置は圧延方向に対して、同方向、垂直方向、高さ方向と 3 方向とした。

低強度鋼において、介在物の平均間隔が 42μ 以下の場合、 $\delta_i = \epsilon_f \times l$ が成立する。 δ_i : 破壊開始の際の COD 値, ϵ_f : 材料常数 (限界クラック先端歪), l : ノッチ溝の幅。ノッチ溝の幅またはノッチ先端 R が介在物間隔より小さい場合、 δ_i 値はノッチの鋭さに対して変化しない。高強度鋼および高歪を受けた低強度鋼では COD 値は上述の式と一致しないし、破壊のプロファイルをみると破壊がジグザグに伝播している。 μ 以下の大きさの粒子が存在する鋼では δ_i はノッチの鋭さの影響を受けないが、最終破面上ではこれらの粒子が破壊を促進させるのに必要な局部歪を減少させるため、靱性は減少する。

疲労クラック付の試片の δ_i 値は鋭くないノッチを有する試片を用いた試験から、介在物間隔などのミクロ組織を検討することによつて推測することができるであろう。(内堀勝之)

フェライト系耐熱鋼の 10 000 および 30 000hr のクリープ破断強度からの 100 000hr 破断強度の外挿

(J. GRANACHER: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 8, pp. 367~369)

10 000hr および 30 000hr のクリープ破断強度 ($\sigma_{10\ 000\text{hr}}$ および $\sigma_{30\ 000\text{hr}}$) のデータから外挿によつて 100 000hr の強度 ($\sigma_{100\ 000\text{hr}}$) を推定しなければならないことがある。一般的にはクリープ破断強度と破断時間の関係は両対数グラフで表記され、記入されたデータは上に凸の曲線によつて近似されることが多い。本報告は、フェライト鋼の 500°C および 550°C における 10 000, 30 000 および 100 000hr の広範囲にわたるクリープ破断強度データ (500°C は 122 溶鋼, 550°C は 182 溶鋼で、化学成分

範囲は 0.01~0.37% C, 0~15% Cr, 0~2.08% Mo, 0~0.99% V のものについて) を収集し, これらのデータを
使用して直線外挿法による推定値と, ここで提案する修正
した外挿法による推定値との比較, 検討を行なつたも
のである。

両対数グラフ上でクリープ破断曲線が直線である場合
には, 10 000, 30 000 および 100 000 hr の破断強度は

$$\log \sigma_{100\ 000\text{hr}} = (1 - 1/\log 3) \cdot \log \sigma_{10\ 000\text{hr}} \\ + 1/\log 3 \cdot \log \sigma_{30\ 000\text{hr}} \dots\dots\dots (1)$$

の関係式で表示された。一方, 破断曲線が上に凸である
場合には次のような回帰式を用いた。

$$\log \sigma_{100\ 000\text{hr}} = \alpha_0 + \alpha_1 (\log \sigma_{10\ 000\text{hr}} - \bar{x}_1) \\ + \alpha_2 (\log \sigma_{30\ 000\text{hr}} - \bar{x}_2) \dots\dots\dots (2)$$

しかし, (2) 式の重回帰式による計算は手数が掛り煩雑
なので, 次に示すような回帰計算法を提案した。すなわ
ち, (1) 式の直線回帰式による推定値 $\sigma_{100\ 000\text{hr}}$ と (2)
式の重回帰式による推定値 $\sigma_{k100\ 000\text{hr}}$ との関係が

$$\sigma_{k100\ 000\text{hr}} = \sigma_{100\ 000\text{hr}} (1 - k/100) \dots\dots\dots (3)$$

で表わされるとして, k の値を (1) および (2) 式から計
算した。この方法を用いれば推定値は比較的簡単に直線
回帰式 (1) とあらかじめ求めた k の値とから計算するこ
とができた。各々の鋼種について (3) 式を用いた外挿値
と (1) 式から計算した外挿値とを実験データと比較した
ところ, (3) 式を使用した場合はばらつきは減少しなか
つたが, (1) 式によつて求められた過大評価を避けるこ
とができた。 (八木晃一)