

抄 録

—製 鉄—

HYLSA の Puebla 第 2 プラントの成功

(C. J. LABEE: Iron and Steel Engineer, 54 (1977) 10, pp. 25~29)

メキシコ第 2 の製鉄会社の HYLSA は 1977 年 5 月 3 日, 第 5HYL 直接還元プラント (Puebla の Xoxtla で第 2 番目の操業を開始した。最新の設備は HYL プラントの 20 年間の集大成である。

Xoxtla のプロセスは, 直径 17 ft 6 in, 高さ 49 ft 8 in の反応器 4 つからなり, 第 1 反応器-装入, 第 2-初期還元, 第 3-最終還元, 第 4-冷却の 4 ステップで 1 サイクルとなつている。設計生産量は年間 625 000 t であり, 将来 700 000 t に増加する予定である。還元されたペレットは, スクラップの代用として電気炉で用いられる。ガスは, 天然ガス, LNG, LPG などが用いられるが, HYLSA では天然ガスを改質して用いている。

HYL プロセスは, 他のシステムに比べ, いくつかの有利な点がある。それは, 還元鉱石種が自由であること, 設備費, 操業・保守費が安いこと, 操業が容易であること, れんが磨耗の減少, 非可燃性ペレットの生産などである。

Puebla の新プラントでは, DRI 1 t あたり天然ガス 38 ONm³, 電力 48~50 kWh, 水 1.8 m³ が必要である。ペレットの金属化率は 85% で操業されている。Puebla の操業の特色は, 1977 年の終わりまでに, 直接還元設備がコンピュータコントロールされるということである。この新技術の導入は, ガス消費量を減少させ, また長期間にわたり操業を安定させる効果がある。

14 の HYL プラントが, 操業中又は建設中で, 2 年間で完成する予定である。全生産量は 1 100 万 t をこえる。HYL プロセスでは, 各種燃料ガスが利用でき, 現在の世界の天然ガスの状況から見て重要なことである。最近, 直接還元に多くの関心が払われており, 将来 HYL プロセスは, 高炉と競争するようになるであろう。

(月橋文孝)

直接還元: 発展と計画

(U. KALLA and R. STEFFEN: Iron and Steel Intern., 50 (1977) 5, pp. 307~320)

直接製鉄法については, すでに実績のある Midrex, HyL, SL/RN 法から比較的最近の Kinglor Metro process までの各法について報告されている。ここでは, 広い視野から, 各プロセスの原理とその商業規模の操業について述べるとともに, 生産費用の詳細, 現在から未来にわたる生産能力, そしてスポンジアイアン以後の処理法についてまで言及している。

直接製鉄法はその原理から以下の 4 つの方法に大別することができる。固定層において等温還元するレトルト法。移動層における向流還元ガス還元によるシャフト炉法。微粉鉱石の流動層においてガス還元する流動層法。そして回転炉内において固体還元剤を使用して還元するロータリキルン法である。これら直接製鉄法は小規模生

産に適することと, 鉄鉱石・天然ガス・石炭などの原料供給状況のよいことから多くの開発途上国において試みられているが, これら諸国における原料・製品の輸送機能および周辺技術を考慮すると, 1980 年までに 20~25 Mt/y と考えるのが妥当と思われる。

最近, 直接製鉄法は工場の廃ガス清浄装置から発生するダスト, スラリーの処理法として注目されだした。1976 年, 世界におけるこれら発生量は製鉄で 5.0 Mt, 製鋼で 12.5 Mt に達している。二本並列のロータリキルンで, 400 000 t/y の処理能力をもつ場合, そのコストは装入量 1 t あたり約 50 米ドルと計算される。

(高本 泰)

SL/RN 直接還元プロセスの数学モデル

(V. VENKATESWARAN and J. K. BRIMACOMBE: Met. Trans., 8B (1977) 9, 479~487)

SL/RN 直接還元キルンの操業を予測するために, 操業条件を変数として数学モデルにより, シミュレーションを行なつた。モデルでは定常状態における熱・物質の保存を基本として, いくつかの仮定をした。熱・物質移動を伴う装入原料表面での還元, Boudouard 反応, 石炭の燃焼を伴う反応などを定量的に記述することができる。装入物, 壁の軸方向温度分布, ガス, 装入物の濃度分布の結果は, 日産 200 t のパイロットプラントでの実験結果とよく一致していた。

モデルでは, 実際のキルンと同様に, 操業条件の変化に対して敏感に変化した。SL/RN プロセスに用いられる石炭は, 生産性が高いことから, 無煙炭よりも瀝青炭や褐炭のような高反応性炭の方が適していることがわかり, また, 装入物は, 石炭ほど種類による影響はないが, 高還元性ペレットが望ましいことがわかった。

操業に最も影響のある操業条件は, キルン内の空気の流量分布である。吹き込まれる空気量だけでなく, キルン内での空気分布を調節することによつて, 定常な操業を行なうことができる。最適な空気分布は, キルンの還元帯の装入原料表面ではわずかに酸化性であり, 予熱帯では中性の条件を保つことである。これにより, プロセスの律速段階が熱移動であることが示された。

商業規模の大キルンの操業の計算をすることで, SL/RN プロセスのスケールアップ時における, モデルの有用性が試験された。それによると, ガス, 装入原料, キルン内壁の温度は, パイロットキルンよりも大キルンの方が低く, また還元帯の長さは, 大キルンではキルン長の 70% となり, パイロットキルンの 60% に比べ長くなっている。しかし, 還元帯装入原料表面で酸化性雰囲気を保つことは, 大キルンでも同じであることが示された。

(月橋文孝)

—製 鋼—

製鋼温度における酸化物固体電解質の熱的および機械的性質 (D. JANKE und W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977) 9, pp. 46~474)

本研究は MgO, Al₂O₃, CaO, Y₂O₃, ZrO₂, HfO₂

および ThO_2 ならびにいくつかの混合酸化物あるいは化合物酸化物の室温から製鋼温度の範囲での熱的および機械的性質を文献から調査し整理したものである。

熱膨張係数の温度依存性はいずれの酸化物も温度の上昇に対し直線的に増加する。また、 SiO_2 を含有する酸化物は膨張係数が小さい。

熱伝導率は温度と酸化物の気孔率によつて変化する。とくに室温から 1000°C までは温度の影響を強く受ける。 ZrO_2 に CaO を添加すると、熱伝導率は $(\text{CaO})^{-1/3}$ に比例する。一定温度での熱伝導率は $\lambda = \lambda_0(1-p)/(1+0.5p)$ となる。ここで λ_0 は気孔率(体積率) $p=0$ のときの熱伝導度である。 $p=0$ のときの熱伝導度は一般に温度が大となると小さくなる傾向にあるが、 ZrO_2 (CaO) だけは温度が高くなるとわずかに上昇する傾向にある。

引張り強さは $\sigma = \sigma_0 \exp(-b_1 p)$ で示すことができる。ここで σ_0 は $p=0$ における引張り強さ、 b_1 は実験から求められた各酸化物特有の定数である。この式以外に $\sigma = \sigma_0 [1+b_2 p / \{1-(b_2+1)p\}]$ あるいは、 $\sigma = \sigma_0 (1-p)/(1+b_3 p)$ などの式が提案されている。 b_2, b_3 は実験から求められる定数である。結晶粒の大きさと引張り強さの関係は $\sigma = \sigma_0 + k_1 \bar{D}^{-1/2}$ が提案されている。 $\bar{D}$ は平均の結晶粒径である。

弾性係数の気孔率依存性は $E = E_0 \exp(-a_1 p)$, $E = E_0 [1+a_2 p \{1-(a_2+1)p\}]$, $E = E_0(1-ap-bp^2)$ などが提案されている。 a, a_1, a_2, b は定数である。

ポアソン比の気孔率依存性は $\mu = \mu_0 - cp$ である。 c は定数である。

内部と表面の温度差による熱衝撃により破壊をしない最大の温度差は $\Delta T_{\max.} = R_2 / (r_m \cdot h \cdot \text{const} +)$ と書ける。 r_m はロッドの直径、 h は熱伝達係数である。 R_2 は ThO_2 , 安定化 ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 の順に大きくなっている。(雀部 実)

Fe-Mn-O 系の平衡の研究

(F. OETERS, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977) 9, pp. 475~480)

FeO-MnO スラグ 30 g と純鉄 50 g を MgO りつぽに装入し、 N_2 又は $\text{N}_2+2\%\text{H}_2$ 雰囲気でタンマン炉内に実験温度で 30 min 保持した。鉄の融点以下の実験温度では平衡到達を促進するためかなりの量の鉄粉を使用し、更に長時間(4 h)保持した。S の分配係数の測定には、少量の硫化鉄を添加した。

(Fe, Mn)O 固溶体の晶出面決定のための実験では、酸素分圧を調節するため、 CO/CO_2 混合ガスを雰囲気として用いた。凝固試料の組成は EPMA により点分析した。

鉄の共存下で、 FeO-MnO 二元系スラグの液相線および固相線を決定した。実験で得られた液相線には 1520°C , $\text{FeO/MnO}=65/35$ に屈曲点が見出された。この組成の固体酸化物は均一で miscibility gap は認められなかった。

(Fe, Mn)O 固溶体の晶出面を決定し、等酸素分圧線を求めた。純粋の MnO の融点は 1875°C でかつインコングルエントな溶解挙動をとることを明らかにした。

FeO-MnO スラグと共存する溶鉄中の Mn および O 含有量ならびに両相間の S の分配係数を求めた。[Mn]

に関しては、高温になつてようやく、かなりの量還元されて溶鉄中へ含まれる。 MnO の融点直下でその量は約 10 wt% となる。[O] については、鉄の融点直上で 1000 ppm と最高値をとり、温度の上昇とともに減少し 1800°C で 400 ppm となる。(S)/[S] は 1700°C までは 6~8 でほとんど一定値をとり、温度の上昇とともに急激に大きな値をとることが明らかになった。

1200°C から 1600°C までの等温断面図により、約 28 wt% の O 含有量までの Fe-Mn-O 三元平衡状態図を提出した。前述の屈曲点は三元系での三本の三相平衡線の交点を示すことを明らかにした。この組成、温度で 4 つの相、すなわち溶融酸化物相、(Fe, Mn)O 固溶体、溶融鉄、固体鉄(δ)が共存する。(檀 武弘)

溶鉄脱硫

(H. SANDBERG: Ironmaking and Steelmaking, 4 (1977) 5, pp. 280~284)

近年、低硫黄原料炭のコスト上昇と低硫鋼の需要増大に伴い、溶鉄の炉外脱硫の重要性が再認識されている。

本報では、Norrbottens Järnverk AB (NJA) 工場での脱硫実験データに基づき、 CaC_2 吹き込み法とマグ・コーク法(Galag法)のトピード(300 t)脱硫および取鍋内(70 t)脱硫における脱硫効率と脱硫コストを検討している。

CaC_2 吹き込み法は、 CaC_2 粉末を N_2 ガスとともに鋼製のランスを通して溶鉄中に吹き込むものである。Galag 法は Mg とコークスの混合物を釣鐘状の耐火物(ベル)内に充填し、それを溶鉄中に浸漬するものである。著者らは、脱硫効率を論ずるにあたり、次の 2 つのパラメーター α , K 値を採用している。

$$\alpha = 10^2 \times m / (S_0 - S) G$$

$$K = \ln(S/S_0) / m$$

ここに、 S_0 は脱硫前 S 濃度(%), S は脱硫後 S 濃度(%), G は溶鉄重量(t), m は脱硫剤原単位(kg/t)である。

すなわち、 α 値は脱硫剤利用効率の逆数、および K 値は脱硫速度が溶鉄中 S 濃度に比例するとした時の物質移動係数に相当する。本実験の結論を以下にまとめる。

① CaC_2 吹き込み法、Galag 法とも、ランスあるいはベルの浸漬深さを増すほど、脱硫剤の利用効率は向上する。

② CaC_2 吹き込み法では、トピード脱硫と取鍋内脱硫の脱硫効率はほぼ等しいが、コスト面を加味した場合本法はトピード脱硫のような大量溶鉄の脱硫法としてメリットがみられる。

③ Galag 法では、脱硫効率、コスト的に取鍋内脱硫の方がトピード脱硫にくらべて優れ、本法は、転炉前における移動取鍋内脱硫のような、小量かつ選択的な溶鉄脱硫法として期待される。(別所永康)

連続製造スラブの品質におよぼす基礎的パラメーター

(W. R. IRVING and A. PERKINS: Ironmaking and Steelmaking, 4 (1977) 5, pp. 292~299)

1973 年以来、B.S.C. に 4 機の大型スラブ連続機が設置された。機種はすべて円弧型で、1~2 ストランド方式である。スラブ品質上重要な問題である幅中央の縦割れ、中心断面割れ、偏析、清浄度を、組成的要因と操業要因の面から検討した。

まず、幅中央の縦割れは、0.12%C 近傍で多発する傾向にあり、また S 含有量が高く、Mn/S 比が小さくなると発生しやすくなる。スラブ厚が薄くなり、鑄込速度が大きくなるにしたがつて発生しやすくなるが、この 2 要因の寄与の大きさを別個に見積ることはむずかしい。縦割れはモールド内で発生し、2 次冷却方法およびモールド下のスラブ支持方法によつては更に助長される。著者らはモールドパウダーの物性を適正にし、2 次冷却水量を選択し（例えば 1830×180 mm スラブでは、Z1 ゾーンが 0.091 l/kg, Z2 ゾーンが 0.141 l/kg が最適）、更にはクーリングプレート式に替えてクーリンググリッド式のスラブ支持系を採用することで縦割れを大幅に減少させている。

次に中心断面割れは、凝固終点近傍におけるスラブのバルジングにより発生するので、鑄込速度とわん曲点の引抜ロールアライメントを管理したり、2 次冷却水量を増加して No. 45 タンジェントロールでのスラブ温度を適正にするなど、操業要因を厳重に管理することで低減している。

スラブ内の偏析は、溶鋼の過熱度を全鋼種 20°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) と定め、また 2 次冷却水量および鑄込速度を管理してバルジングを最少におさえることにより軽減している。

スラブの清浄度は、出鋼時、鍋内へのスラグ混入防止装置の採用、また酸素プローブを用いた脱酸用 Al 量の適正化、および取鍋とタンディッシュ間の注入流の Ar シール実施、などの一連の対策により向上させている。

(吉井 裕)

エレクトロスラグ再溶融法の弗化物-酸化物フラックスの脱水素の特性の研究

(I. A. NOVOKHATSKII, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1977) 4, pp. 40~46)

ESR 用フラックス ANF-1, ANF-6 ($\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$), ANF-29 ($\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) および ANF-291 ($\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) 中の水素化合物をアルゴン気流中で加熱除去した。発生した H_2 はクロマトグラフ法で定量した。初期水素量に対する時間 τ までの脱水素量の比を脱水素率 η とし、 $2000 \sim 1200^\circ\text{C}$ の各温度において脱水素速度を測定した。

各フラックスの脱水素速度は 800°C 以上での加熱でいちじるしく増加したが、100% の脱水素に要する時間が最小となるのは ANF-1 と ANF-6 では 1200°C , ANF-29 と ANF-291 では 1000°C であった。

毎 min 20°C の速度で昇温したときの脱水素速度と温度との関係を示す曲線には多くのピークが見られ、ピークの現れる温度はフラックスの種類によつて異なつた。低温では $60 \sim 100^\circ\text{C}$ と $160 \sim 180^\circ\text{C}$ の間に二つのピークが現れたが、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ のピークはフラックスの毛管からの脱水であり、 $160 \sim 180^\circ\text{C}$ のピークは表面に吸着した H_2O の脱着を示した。表面に吸着した水分の脱着は $240 \sim 300^\circ\text{C}$ で終了した。

次のピークは $300 \sim 700^\circ\text{C}$ の間に現れるがこれは水素化合物の分解であり、とくに ANF-1 の 530°C のピークは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解と推定された。ANF-6 では $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中の $4.5\text{H}_2\text{O}$ が 340°C で分解し、 $1.5\text{H}_2\text{O}$ が $500 \sim 550^\circ\text{C}$ で分解するピークが現れた。

ANF-29 と ANF-291 はガラス中に結晶が分散する構造であり、 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および MgO 中の水の化合物が分解するためにピークは 500°C と 480°C に広い幅で現れた。また 800°C 以上に現れたピークは MeF_2 と H_2O の反応によつて HF が生成するためと考えられた。
(郡司好喜)

ニッケル基合金の超音波処理

(N. N. DMUTRIEV, et al: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1977) 4, pp. 102~107)

鑄型径 $110 \sim 200\phi$ mm の真空アーク再溶融法により耐熱および耐蝕ニッケル合金を溶製する際、凝固する合金を超音波処理し、組織および偏析への影響を研究した。

超音波処理によつてすべての Ni 合金の鑄造組織は細かくなつたが、比較合金と処理合金の結晶粒の平均寸法の比で表わされる微細化係数 K は普通で $4 \sim 8$ となつた。もつとも細かくなつたのは $80\text{Ni} \sim 20\text{Cr}$ 合金で $K = 35 \sim 40$ の程度に微細化された。

超音波は固液共存相において微細化の効果を示すので固液共存域の広いほど微細化効果が大きくなる。固体と液体の熱伝導方程式を解き、固液共存域が最も広くなる最適の溶融速度を計算した結果 110ϕ mm 鑄型では 1.45 kg/min, 150ϕ mm 鑄型で 2.7 kg/min となつたので実際にはこれに近い溶融速度で再溶解された。

又超音波の出力が大き過ぎると、1) 不均一なマクロ組織、2) 表面割れ、3) ガス気孔、などが発生するので適正な超音波出力が選ばれた。

超音波処理した合金のマイクロ偏析はデンドライト軸の成分濃度に対する最高濃度の比として表わされたが、その比は比較的小さく偏析は少なかった。デンドライトの二次アームスペーシングで評価されたデンドライト組織の分散度は、普通鑄塊に比して良好でしかも鑄塊の位置による差が少なかった。

また Me_6C 型の炭化物および Ni_3B_2 型の硼化物が微細化され、その均一分散性はいちじるしく改善されることが分つた。
(郡司好喜)

酸化性スラグ内での鉄合金ドロップの酸化機構

(H. GAYE and P. V. RIBOUD: Met. Trans. 8B (1977) 3, pp. 409~415)

転炉内では、溶鉄の一部は粒状に分散し、メタルスラグ-ガスのエマルジョンの状態で製錬反応が進行している。そのため反応速度は非常に速い。本研究では、この速い反応を追跡する実験方法を考案し、メタルドロップと酸化性スラグとの間の反応機構を調べることを目的とする。

メタルは $\text{Fe}-(1.0 \sim 4.2\%)\text{C}$, $\text{Ee}-1.5\%\text{P}$, $\text{Fe}-2.5\%\text{C}-1.5\%\text{P}$, $\text{Fe}-2.5\%\text{C}-(0.008 \sim 0.88\%)\text{S}$ 合金である。スラグは主に、 $48\%\text{CaO}-5\%\text{SiO}_2-24\%\text{Al}_2\text{O}_3-17\%\text{Fe}_t$ で、酸化能力は $\text{No}/\text{N}_{\text{Fe}}$ の比として、 $1.17 \sim 1.43$ の間で変化させた。20 g のスラグをアルミナルツボに入れて 1550°C に保存してあるモリブデン炉内にセットする。その直上に、20 g のメタルを別のアルミナルツボ内で溶解し、 $t = 0$ でそれをスラグ中に投入する。反応速度の追跡は、CO ガス発生によるガス圧の変化と、水冷サンプリングの分析の両方で行なつた。しかし、水冷法の場合、反応初期については時間の算定誤差が大きいので、脱炭反応に関しては前者の方法を採用した。

水冷サンプルの観察より、メタルドロップはCO発生反応により、1 min までは細分化が進行し、その後は再び一つの粒に凝集することがわかった。脱炭、脱硫、脱磷、および鉄の酸化反応は同時に進行しており、鉄の酸化は脱炭より多量に起こり、全反応中、最大量の酸素を消費した。脱磷反応はCOガス発生により著しく促進され、10 sで0.006% Pまで下がった。脱硫反応も非常に速く進行し、15 s間に0.2% Sから0.06% Sまで下がった。脱炭反応は、スラグの酸化能力に大きく影響され、 $No/N_{Fe}=1.43$ の場合、2 min後に0.01%C以下になったが、 $No/N_{Fe}=1.17$ では1.0%C以上であった。また、脱炭におよぼすSの影響は、界面反応律速と考えられる初期に著しい。なお、その後、律速段階は酸素の移動、更に0.5%C以下ではCの移動へと移行すると考えられる。(川上 正博)

溶融 Fe-Cr-Ni 合金中への窒素の溶解と窒化チタンの析出 (H. WADA and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 8B (1977) 3, pp. 443~450)

溶融鉄合金の窒素溶解度は非常に多く測定されているが、多元系で高濃度範囲のそれは極めて少ない。そこで本研究では、広い組成範囲のFe-Ni, Fe-Cr, Ni-Cr, Fe-Cr-Ni合金の窒素溶解度と、Fe-Cr-Ni合金中のTiとNの溶解度積を、ジーベルト法により測定した。

Fe-Cr-Niでは、Crは40 wt%, Niは20 wt%を最大とした。測温には、フィラメント消滅型の光高温計を用いた。測定温度は1450~1800°Cであった。合金重量は50~100 gであり、純化アルゴンにより測定したホットヴォリウムは、1600°C, 750 mmHgで58~61 cm³であった。測定した全組成範囲で、ジーベルトの法則は成立っていた。Crは合金の窒素溶解度を著しく増大させた。また、溶解度の温度依存性は、Fe-Cr, Ni-Cr, Fe-Cr-Ni系では正であり、Fe-Ni系では負であった。Fe-Cr-Ni系につき、溶解度を温度と組成の関数として以下に示す。

$$\begin{aligned} \log(\text{wt}\%N) = & (-247/T - 1.22) \\ & - (164/T + 0.0415) (\%Cr) \\ & - (8.33/T + 0.0019) (\%Ni) \\ & - (1.68/T - 0.006) (\%Cr)^2 \\ & - (-1.83/T + 0.0011) (\%Ni)^2 \\ & - (1.60/T - 0.009) (\%Cr) (\%Ni) \end{aligned}$$

この式より、N-Cr, N-Ni間の一次および二次の相互作用助係数が温度の関数として求められる。N-Cr間の相互作用については、二次の係数が一次と逆の符号を持ち、その絶対値も無視できない程大きい。従って、溶解度は、低Cr濃度域では、Cr量の増加に伴い直線的に増加するが、高濃度域では、かなり増加が鈍くなる。

Fe-Cr-Ni合金に微量のTiを添加した場合、TiNが析出することが線解析により確かめられた。CrはNの活量係数を下げるので、TiNの溶解度積を増加させる一方NiはTi, Nの両者の活量係数を上げるので、溶解度積は低下させることがわかった。(川上正博)

溶銑とスラグの向流反応

(E. STEINMETZ, et al.: Stahl u. Eisen, 97 (1977) 22, pp. 1062~1068)

銑鉄とスラグの向流酸素吹錬反応に電磁力誘導を応用した試験結果の報告である。

試験プラントは全長12m、幅35cmの樋型炉を有し、溶銑を電磁力誘導によつてスラグの重力流れと向流で流通させ、酸素吹錬によつて連続して溶鋼を得る。

予備試験で、電磁力誘導による溶銑の流れ特性に関する実験を行なつた。樋型炉中心部の表面流速は誘導コイル端から約2mで一定速度(約1.6m/s)に達した。浴深さ(10~5cm)は出口までの距離に比例して減少した。流出速度(0.3~1.8 t/min)は誘導電圧(66~77 V)に比例したが、コイルと溶銑までの距離、すなわち耐火煉瓦の厚み(7.5~8.8cm)および炉の傾斜(6~10°)に著しく依存した。

毎min約1tの溶銑を注入し、5~6tの前炉で酸素吹錬を製鋼用銑とトーマス銑について行なつた。約30minで、前者はスラグ中FeOが約30~40%と高く、後者ではFeOは10~20%で鋼中C, Pは約0.5%で最終値に到らず、むしろスラグ中MgOが増加し、煉瓦の浸蝕を示した。

電磁力誘導による溶銑流とスラグの反応結果は必ずしも定常状態ではないが、高磷銑の吹錬でPは1.85から0.23%に、Siは0.22から0.03に吹錬時間6min、炉位置6mでそれぞれ減少した。定常操作では、樋型炉内の溶銑流れを基本的にはプラグフローとし、逆混合係数を導入した数学的関係式から鋼中磷は炉出口で0.0026%に低下することが得られた。一方、電磁力誘導を用いないで、樋型炉を水平にした溶銑-スラグの向流反応の試験では溶銑中諸元素は僅かな変動しか見られなかった。(天辰正義)

—加工—

超合金ロータ材の鍛造性についての技術的考察

(N. A. WILKINSON: Metals Technology, 4 (1977) 7, pp. 346~359)

近年ロータ材としての新しい超合金の開発はその費用の点などから衰えつつある。そこで本研究は現在の実用合金系を再評価し、熱処理及び機械加工の最適化をはかり、種々の超合金の機械的性質の改善がはかられた。機械的特性を決定する要因、例えば鍛造による変形度、その温度、溶体化条件、析出条件、使用温度等を検討し、特定の機械的性質を改善するための微細組織を得るという概念が導入された。

試料はWaspaloy, 901, A-286, 718, Astroloyが用いられ、これらに種々の熱処理、鍛造を行ないその微細組織すなわち基組織、粒界状態、粒径、炭化物や金属間化合物の形態、分布を詳細に調べている。さらにこれらが常温及び高温引張特性、クリープ破断特性、延性、低サイクル及び高サイクル疲労、切欠感受性に及ぼす影響が述べられている。特に著者が強調しているのは、これらの特性相互の関係は必ずしも正の相関性をもっているわけではなく、ある特性に有用であつても他のものには逆の効果をもたらすことが多い。例えば901の延性について、中間時効温度を上げてゆくとクリープ破断伸びは大きくなるが常温延性は悪くなる。こうした意味で使用目的を明確にして、それに最適な鍛造条件、熱処理を行なうべきだとしている。

また超合金の場合には鍛造性や偏析の点から粉末冶金(HIP)が用いられることが多く、これと鍛造とを組み

合わせてすぐれた特性を得ることもできる。しかしこれは新しい技術のため将来さらに改善される余地が残されている。(山下幸介)

一 性 質

オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす合金および環境因子の効果

(L. BEDNAR: Corrosion, 33 (1977) 9, pp. 321~328)

塩化物中でのオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ (SCC) 感受性に及ぼす合金および環境因子の影響について、保護皮膜と局部腐食の安定性から検討した。

Mo と P が皮膜の安定性を増すことから、301, 305 鋼を標準に Mo, P を除き、合金元素として Si, Cr, Ni, C の効果を調べた。実験は主に U 字曲げ試験により、500h, 95~154°C の NaCl, LiCl, MgCl₂, ZnCl₂ 溶液に浸漬した。

低 Mo, P 鋼は低 Cl⁻ 濃度 (<2%) では、Cl⁻ 濃度が低いほど局部腐食がおこり、割れ感受性が大きい。15%Cl⁻ (NaCl, LiCl) 以上での 301, 305 鋼では皮膜の安定性が増し、割れ速度が増加するが、Mo, P を除くと割れを生じない。25%Cl⁻ では Si, Ni を増した場合以外すべて割れを生じる。

Mo のように、皮膜の安定性を増す元素は、割れ先端での活性溶解は抑制しないため、腐食が局所化し割れ感受性が増加する。Si は皮膜の安定性を減少させ、Ni は腐食の局所化を妨げるため、ともに割れを生じない。Cr 減少と C の増加は SCC を抑制する効果はほとんどない。

MgCl₂ 中では Mg²⁺ により皮膜の安定性と局部腐食が増加し、割れ速度が増加する。これは MgCl₂ の加水分解で生ずる HCl によるものである。

合金元素により、どれだけ皮膜の安定性が減少し、割れ抵抗性を示すようになるかは、溶液に皮膜安定化剤を入れてみればよい。不動態化剤の添加により、高 Ni を除きすべての試料で割れが発生し、割れはじめる不動態化剤濃度は合金元素により多少異なる。また、有機インヒビターの添加で腐食を局所化させても割れが発生する。

割れを生じない、Mo, P を除いた試料の皮膜をオージェ電子分光分析 (AES) すると、Cr はほとんどなく Fe も減少しており、Ni と Si が濃縮されている。同一条件で不動態化剤または Mo と P を添加して割れが発生する場合は、皮膜が薄くなり、皮膜中の Cr の減少がほとんど起らない。これは Cr や Mo が皮膜の安定性を増すことに対応している。(水流 徹)

高温水中での 304 ステンレス鋼の定歪速度試験

第 1 報-応力腐食割れ感受性の評価

(M. Hishida and H. NAKADA: Corrosion, 33(1977) 9, pp. 332~338)

304 ステンレス鋼の高温水中における応力腐食割れ (SCC) 試験に定歪速度試験が適用できるか否かを検討し、応力~伸び曲線、破断モードに与える溶存酸素の有無、歪速度、熱処理の影響について考察した。

試料は市販 304 ステンレス鋼を 1050°C 溶体化および 650°C 鋭敏化処理し、脱イオン水をオートクレーブ中で 286°C に加熱し $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ の歪速

度で引張試験を行つた。溶存酸素濃度は非脱気水で 70~38ppm, 脱気水で 3.3~0.3ppm である。破面は走査型電子顕微鏡により観察した。

応力~伸び曲線に対し、 $5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ の歪速度では腐食の影響は現れない。 $5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ では N₂ ガス中脱気溶液中ともに溶体化、鋭敏化処理の差はほとんどみられない。また、溶体化により溶存酸素の有無にかかわらず 50% 以上の破断伸びを示し、腐食の影響は極めて小さい。非脱気水では 0.5 h の鋭敏化で高い腐食感受性を示し、破断伸びは約 20% に減少する。

破断伸びが著しく減少する場合の応力~伸び曲線は、最大応力を示した後徐々に、時には段階的に応力が低下する。破面観察から緩慢な応力の低下は粒界割れと試料表面の複数の割れの効果であることがわかる。

破面観察によると、 $5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ の歪速度で脱気水では、溶体化、鋭敏化材ともに延性破面である。非脱気水中では、溶体化材は延性破面であるが、鋭敏化により端部で粒界割れ、中央部では延性破面である。鋭敏化処理時間による差は顕著ではない。また、徐々に応力が低下する場合は、試料表面に開口した割れがいくつか見られ、割れは粒界から始まっている。

結論として、高温水中での SCC 感受性は低速の定歪速度試験により評価でき、 $5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ の歪速度を加速試験として使用できる。304 鋼は溶存酸素濃度が低い場合は SCC 感受性は低い、溶存酸素があり鋭敏化した場合は破断伸びが著しく減少し、粒界割れが起こる。

(水流 徹)

焼なました 0.1%C-1.0%Mn 鋼の機械的性質に及ぼす燐の影響

(W. A. SPITZIG and R. J. SOBER: Met. Trans., 8A (1977) 4, pp. 651~655)

鉄に 0.2% 程度のりんを添加すると、切欠き衝撃試験の遷移温度をほとんど上昇させることなく、常温における降伏強さを 100 MPa 程度増加させることが知られている。このりんの強化作用をさらに明確にすることを目的として、0.1%C-1.0%Mn 鋼に及ぼすりん添加の影響を検討した。

0.2% までのりんを含有する 4 水準の鋼を溶製し、焼なましたフェライトとパーライトの混合組織の 10 mm 厚さの試片を用いて、-196~400°C の温度範囲で引張試験および切欠き衝撃試験を行つた。

衝撃試験による延性からぜい性破壊への遷移は、りん添加により幅広い温度で起こるようになる。50%延性破面遷移温度は 0.05% 添加ではほとんど上昇せず、0.1 および 0.2% 添加では 48 および 90°C 上昇する。吸収エネルギーで遷移温度を評価した場合もほぼ同様な傾向が認められる。常温におけるりん添加による降伏強さの増加は、0.05, 0.1 および 0.2% に対してそれぞれ 24, 48 および 93 MPa である。常温以下になるとりん添加による固溶軟化が認められる。

この鋼のりんによる強化は鉄のりんによる強化とほとんど同様であり、応力-ひずみ関係のひずみ速度依存性を解析することにより、常温以上の温度範囲で認められるりん添加による強化作用は、固溶強化であることが結論できる。このため、りん添加による強化は他の強化効果と加算的に作用するものと考えられる。(菊池 実)

300M 鋼の機械的特性と組織の関連性

(J. L. YOUNGBLOOD and M. RAGHAVAN: Met. Trans., 8A (1977) 9, pp. 1439~1448)

超強力鋼 300M(0.4C, 1.6Si, 0.8Cr, 0.1V, 1.8Ni, 0.4Mo) 鋼について焼入焼もどし処理の引張強さ、破壊靱性、組織及び破面形態に及ぼす影響を調べた。

熱処理は 910°C, 1h 焼ならし試料を 871~1204°C の 4 種類の温度で He 気流中 1h オーステナイト化後油焼入れ、204~538°C で 2h+2h の 2 回焼もどし後油冷している。

871°C 焼入材(A)では焼もどし温度の上昇とともに破壊靱性は単調な増加を示すが、982°C 以上の温度からの焼入材(B)では 316°C までは急激な増加を示し続いて 427°C までは減少、さらに高温では増加する複雑な挙動を示す。引張特性も A と B は同一挙動を示さない。焼入材及び 427°C 焼もどし材の破壊靱性はオーステナイト化温度によつて変化しないが、204°C, 316°C 焼もどし材ではオーステナイト化温度の上昇とともに破壊靱性は増加し、538°C 焼もどしでは逆に低下する。これはオーステナイト化温度と焼もどし温度が破壊靱性に対して互に関連していることを示している。

焼入組織はラス及び板状マルテンサイトと未変態オーステナイトの混合組織で、A 焼入材では 1000~2000Å の fcc 構造の未固溶粒子がラスあるいは板状マルテンサイト界面に存在している。自己焼もどしはすべての焼入材で起こり、ラス及び板状マルテンサイト内部に非常に細かい ϵ 炭化物が析出する。焼もどしによつて ϵ 炭化物は粗大化し、427°C 以上では未変態オーステナイトが Fe_3C とフェライトに分解する。

A, B 両焼入材で靱性破面は異なり、A 焼入材では焼もどし温度に依存して擬へき開及び dimple 破壊の混合形態の粒内破壊で、B 焼入材では擬へき開破壊の割合は幾分減少し、427°C 以上の焼もどしで粒界破壊が現れる。

(武田修一)

Se および Te を添加したステンレス鋼の孔食

(G. S. EKLUND: Scand. J. Met., 6 (1977) 5, pp. 196~201)

MnS を含む快削ステンレス鋼は S 含有量が高いため耐孔食性が劣る。耐孔食性を向上させるには Mn 量を減じて MnS を CrS に変えることが考えられるが、快削性が失われる。もう一つの可能性は S と類似な元素である Se, Te を添加して MnSe, MnTe を形成させて S に置き換えること、さらに Mn 含有量を下げて CrSe, CrTe を形成させることが考えられる。この研究はオーステナイトステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす Se, Te の影響をみたものである。Se は 0.15~0.20%, Te は 0.12, 0.14%, Mn は 0.06, 0.12, 1.3% の 3 水準に変化させた 12 種類のオーステナイトステンレス鋼を溶解し、インゴットからディスク状の試験片を切り出した。耐孔食性は室温、0.1M NaCl 溶液中で 10mV/min のスイープ速度で電位を変化させ孔食電位を求める方法によつて評価した。また 0.1M NaNO₃ 溶液中で定電流法を適用して介在物の反応性を調べた。この方法によると介在物が溶解するとき金属面が現れてもただちに不働態化するので形状を損うことなく介在物のどの相が溶解性であるかを SEM で容易に見わけうる。介在物の組成は EPMA

で調べた。孔食電位を求めた結果、Mn 量を下げて主介在物が CrS となるような鋼種のものが耐孔食性が最もすぐれ、MnSe, MnTe は耐孔食性を改善するに至らなかった。通常、孔食は介在物が溶解したあとに新生金属面があらわれ、そこから腐食がはじまる。介在物に含まれる Cr や Fe が溶解後加水分解を受けて、ある臨界の低い pH 値に達すると孔食にまで進行する。このように耐孔食性は速度論的な条件によつてきまる。したがって介在物の形状やクレビスなども重要な要素になる。電気化学的溶解速度が低い介在物を形成させるか、快削鋼中に含まれる MnS よりも安定な介在物を形成させることはできなかった。

(藤井哲雄)

—物理冶金—

過飽和オーステナイトステンレス鋼の再結晶

(A. R. JONES and B. RALPH: Acta Met., 25 (1977) 8, pp. 939~943)

析出硬化型合金の過飽和固溶体にあらかじめ加工を加えて時効析出を行わせると、回復・再結晶と析出とが競合して、その競合の程度に応じて特徴のある微細組織が形成される。本報告は Nb 安定化オーステナイト鋼における過飽和固溶体の再結晶過程を検討したものである。

用いたオーステナイト鋼の組成は Cr: 20.3%, Ni: 25.5%, Nb: 0.6%, C+N: 0.02% (重量濃度) である。この試料を 1050°C で 0.5h 固溶処理を行い、常温で 25% 変形後、930°C で再結晶を行わせた。この温度では 5 min で再結晶はほぼ完了する。

この場合は、再結晶粒界の通過の前後で析出粒子の分布に大きな変化は認められない。すなわち、析出粒子 NbC は不均一ではあるが規則的な分布をとる。この組織は、析出粒子が密に存在する幅の狭い細長い帯と、帯と帯との間の析出粒子のほとんど認められない領域とからなっている。帯の中では析出粒子は長く伸びて成長しており、これらが一列に連なっている。

再結晶後に観察される析出粒子の分布も帯状となつていのは、変形によつて形成された転位配列上に析出粒子が核生成、成長した結果であつて、析出粒子の分布は再結晶によつて変形による転位組織が取り除かれる以前に決定されている。このようなことが起こるのは、析出過程が再結晶過程よりも先行することのためである。

(菊池 実)

軟鋼の強度と靱性におよぼす微視組織の影響

(M. E. de MORTON: J. of Australasian Inst. of Metals, 22 (1977) 2, pp. 86~99)

市販の軟鋼を熱処理により A 種の混合組織をつくり、引張試験、硬度測定、曲げによる破壊靱性試験を行った。組織 I はフェライト (F, 31% に固定) + パーライト (P) 組織で時効により F の硬度を変化させた。組織 II は F + マルテンサイト (M) 組織で、組織 III は焼入れ焼もどし組織である。組織 I を室温長時間時効して F を強化させたもの、および炭化物を球状化させた組織 III は、熱間圧延材にくらべ降伏点が 30% も上昇するのに延性はあまり劣化しない。P を等量の M に置換すると室温での延性が低下し加工硬化が増大する。延性の低下はより軟い周囲の F が変形し局所的に歪の集中が生じ、加工の初期

にMにき裂が生じることによる。M量が42%から50%に増すと断面収縮率が急激に低下するが、これも同じ理由による。さらにM量をふやすと降伏強度とともに断面収縮率も増加する。後者はMの炭素量が低下し靱性を増すからである。Mが84%にもなるとFに歪が著しく集中しFが破壊する。曲げ試験からは、まず組織Iの時効強化が臨界破断応力も上昇させることが分つた。これは時効によつて生じた微細な粒子が転位を動きにくくしてき裂の生成、伝播に必要な応力集中を減じるからである。一方塑性変形を生じやすい温度域ではこれら粒子のため急速に加工硬化が進み解離が発生しやすくなる。組織IIではとくにM量の少ないものが523Kもの高温まで脆性的で、また強度が上昇するのに破壊靱性値も向上する。これらはMの高い硬度と靱性によるもので、解離はき裂前方でMにより変形を拘束されたF中に発生する。したがって、F量を減らすと強度、靱性が著しく向上する。歪速度を高くすると低温ではCODが低下するが室温では増加する。また組織IIのうちF量が少ないものでは室温より上の温度で破壊靱性値に最小値があらわれる。この最小値およびそれがあらわれる温度は歪速度依存性を有するが、これらは破壊様式の遷移、加工硬化の大きさ、動的歪時効から説明出来る。(柴田 浩司)

316 型ステンレス鋼の高温低サイクル疲労におけるき裂伝播速度とストライエーションの間隔との関係

(J. WAREING and H. G. VAUGHAN: Metal Science, 11 (1977) 10, pp. 439~446)

高温における低サイクル疲労では、きわめて初期に疲労き裂が発生し、寿命の大部分がその伝播に費やされる。一方、破面上に観察されるストライエーションは、き裂伝播速度と密接な関係があり、破断後の破面観察により疲労き裂伝播特性を推察しようとする試みが、近年行われている。

本研究は、316 ステンレス鋼の625°Cにおける低サイクル歪み制御疲労試験を平滑材および切り欠き材について行い、その疲労き裂伝播特性および疲労寿命とS.E.M.による破面観察の結果認められたストライエーション間隔との関係を検討したものである。その結果をまとめると次の通りである。

1) 疲労破断後の破面観察によると、破面は、切り欠き近傍の強く酸化された粒界破壊を起こす領域(き裂伝播第1段階)、き裂進展方向に垂直に明確な延性ストライエーションが存在する領域(第2段階)および最終的に不安定破壊を起こす領域(第3段階)に区別される。2) 第2段階におけるストライエーション間隔と疲労き裂伝播速度とは、塑性歪み振幅が 2×10^{-3} 以上でよく一致する。一方、塑性歪み振幅が 2×10^{-3} 以下では、ストライエーション間隔の方がき裂伝播速度より大きくなるが、 $6 \times 10^{-3} \sim 8.5 \times 10^{-5}$ の範囲においては、両者は直線関係にある。3) 平滑材における疲労寿命はCoffin-Manson則に従い、塑性歪み振幅が大きい方が、その寿命は短くなる。4) 疲労寿命が全てき裂伝播第2段階に費されると仮定した場合、ストライエーションの間隔より計算した疲労寿命は、塑性歪み振幅が 1.6×10^{-3} 以上で測定値と非常によく一致する。しかしながら 1.6×10^{-3} 以下では、計算値より高繰返し数側で破断する。この原因としては、低歪み振幅下では、全寿命のうち初期き

裂発生段階の占める割合が大きいこと、およびその初期き裂の成長が酸化によつて遅れることなどが上げられる。(関 勇一)

高強度鋼における溶接熱影響部溶融割れと高温延性

(R. H. PHILLIPS and M. F. JORDAN: Metals Technology, 4 (1977) 8, pp. 396~405)

高強度鋼の溶接の際、前オーステナイト粒界上の非金属介在物の溶融によりHAZに細かい割れが生じる、熱影響部溶融割れという現象がある。従来から溶接割れの研究手段の1つとして、熱サイクルシミュレーション中に引張試験を行う高温延性試験が行われているが、HAZ溶融割れ感受性の評価法として確立されるには至っていない。本研究では、この高温延性試験のデータをHAZ溶融割れ感受性と関連づけることを目的として、C, P, Sの量を種々に変化させたCr-MoあるいはCr-Mo-Niタイプの高強度鋼について実験を行つている。

加熱途中の各温度で引張試験を行つていくと、ある温度(NDT: nil ductility temp.)で急激な絞りの低下が起こり、さらに高いある温度(NST: nil strength temp.)で引張強さがほぼゼロとなる。また、NDT, NSTあるいは融点(T_m)の12°C下の各温度まで加熱したのち、冷却中の種々の温度での引張試験を行つた。最高加熱温度がNDTの場合はそれほど大きな影響はみられないが、NSTあるいは($T_m - 12$)°Cはまで加熱した場合は、NDTよりかなり低い温度まで絞りがゼロを示す温度範囲(ZDR: zero ductility range)があり、さらに温度が低くなるとしだいに延性が回復する。

このZDRの幅は組成、特にP, Sの量により大きく変化し、最高加熱温度が($T_m - 12$)°Cの場合、 $ZDR = 200.2C + 1190.25S + 2176.54P - 5.37$ という式で表わされる。また、HAZ溶融割れ感受性を示すパラメータとしてすでに報告したBead-on-plate crack indexとZDRは非常によい相関を示し、ZDRにより十分に割れ感受性を評価できることがわかつた。(姫野 誠)

Nb, Ti含有HSLA鋼の制御圧延における強制冷却について

(D. M. FEGREDO: Metals Technology, 4 (1977) 9, pp. 417~424)

HSLA鋼(0.08%Nb鋼, 0.02%Nb鋼, 0.09%Ti鋼)の制御圧延において、二段圧延の中間保持時間(HP)を強制冷却によつて短縮する実験について述べている。大容量スプレーでの強制冷却では板厚方向に激しい温度勾配が生じ、表面温度はひどく低下する。スプレー後の温度均一化時間中に表面は内部の熱で加熱される。表面の急激な温度サイクルは α - γ 変態温度に影響を及ぼすとともに、表面に過度の析出を生じさせることになる。後者はまたそれ自身変態温度や再結晶挙動に影響を及ぼし、鋼の組成、冷却程度によつては表面に変形し伸長した結晶粒を生成するようになる。より穏やかな強制冷却(空気・水混合スプレーや小容量スプレー)では、温度の勾配の程度ははるかに小さく、表面は γ 域に留まり、よつて温度均一化時間も短縮される。最終圧延温度のかなり低い0.08%Nb鋼においてさえも、先のような変形した表面結晶粒は観察されない。加えて温度制御が容易で合金量の比較的多いHSLA鋼に適した冷却法であると思われる。機械的性質はHP中の強制冷却法がどのようであつても、通常の単なる空冷による場合と差異はな

い。ただし圧延後油冷した 0.02%Nb 鋼では強度・靱性ともに顕著な改良がみられた。

普通炭素鋼 (0.18C-1.28%Mn) の二段圧延において最終圧延温度を低下させ、機械的性質を改良するために大容量スプレーによる強制冷却を適用することができる。しかしながら、この際スプレーによる冷却後に温度均一化のための十分な時間を保障せねばならない。この実験でみられた Widsmanstätten 状フェライトは、第一段目の圧下率が大きくできなかったことと最終温度が低かつたために生じたものであろう。

放冷に伴う複雑な圧延計画の解決策として強制冷却は検討に値する。 (長井 寿)

鉄-ニッケル・マルテンサイトに形成される不動態層の電子顕微鏡による研究

(S. H. CHEN and J. W. MORRIS, Jr.: Met. Trans., 8A (1977) 1, pp. 19~26)

Fe-Ni 合金を透過電子顕微鏡法によつて研究しようとすると、薄膜作製に伴い必ず形成される薄い酸化皮膜に悩まされる。特に、この酸化皮膜の構造と形態が規則相あるいは析出相と類似しているために混乱を招きやす

い。一方、この酸化皮膜は不動態皮膜として耐食性にも密接に関係している。本研究では、この酸化皮膜の構造と形態とを透過電子顕微鏡法で観察したものである。おもに Fe-12%Ni 合金を用い、水冷、空冷など 7 種類の熱処理を行つた試片から、5 種類の研摩方法で薄膜試料を作製した。

熱処理法、研摩法の種類によらず、Fe-Ni 固溶体以外の Fe_3O_4 あるいは $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ スピネルに対応する回折斑点が必ず観察される。この表面酸化物 (fcc) と下地母相 (bcc) との方位関係は、下地表面が $(100)_\alpha$ の場合はペインの関係であり、他の低指数面の場合は西山の関係である。このように下地表面の方位によつて、方位関係が変化することは、酸化物と下地母相との不整合ひずみの緩和機構によつて説明できる。なお、 $[100]_\alpha$ 入射の場合などで認められる禁制反射の出現は、逆格子点の伸びによつて説明できる。酸化層は連続的な薄い皮膜とはなつておらず、20 Å 程度の方位のそろつた粒子が分散した形態をとっている。この粒子の大きさと分布密度は母相の表面方位と表面状態などによつて大きく変化する。 (菊池 実)