

抄 録

—燃料および熱—

石炭ガス化プロセスの世界的発展の概要

(K. H. van HEER: Stahl u. Eisen, 100 (1980) 7, pp. 363~370)

地球の化石エネルギーの 80% 以上は石炭である。世界的に石油や天然ガスは枯渇してきており、石炭の果たす役割が期待されている。2 次エネルギー媒体としての石炭から製造されたガスは、効率が高く取り扱いが容易で燃焼の際に環境に好都合で、エネルギー媒体、原料として多種の利用ができる。

今日のガス化プロセスは Lurgi, Krupp-Koppers, Davy-Powergas による主に 3 つのプロセスである。Lurgi プロセスは移動層型プロセスで、石炭は上から下へ移動し、一方、蒸気や酸素などのガス化剤は下から上へ向かう向流型である。Davy-Powergas の Winkler プロセスは細粒石炭が、蒸気や酸素とともに流動層内へ装入されガス化するものである。Krupp-Koppers の Koppers-Totzek-ガス化プロセスは輸送層によるガス化である。0.1 mm 以下の微粉炭が酸素、蒸気中でガス化される。3 つのプロセスの操業可能性は、石炭の性質、エネルギー、環境条件などに依存している。

石炭ガス化の将来の課題は世界的傾向を要約すると次のようになる。従来のプロセスを改良しさらに発展させ天然ガスの代替としてのメタンガスの製造を行い、発電のための環境汚染の少ないガス化の応用、高温核反応器からの熱を利用した石炭の節約などである。また、インド、英国、アメリカ合衆国、西ドイツで行われているテストプラントの様子を各国別に示した。現在までのところパイロットプラント段階で、石炭処理量は 10 t/h までであるが、新しいガス化プロセスプラントは 80 年代のおわりには、工業的規模の操業技術の完成に到達するであろう。

(月橋文孝)

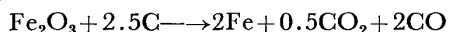
—製 鉄—

鉄鉱石と微粉炭による溶鉄の製造

(J. E. REHDER: Iron Steel Eng., 57 (1980) 5, pp. 31~33)

微粉炭と鉄鉱石から出発して、直接、銑鉄を製造する方法があるように考える。原料コストの安いことは明白であり、初期投資額が妥当であれば、工業的にも経済的にも成立する。

炭素と鉄鉱石の溶融還元反応は、一般に次式で記述されている。



1260°C で、鉄の溶解反応のエンタルピーは、1.43 μm kcal/t である。発生する CO は、完全燃焼した場合、1.21 μmkcal/t になる。また、CO₂ 量は、ガス流速や炭素の反応性、また表面積の利用効率に依存する。ガスの流通性をよくするために、溶解に供した試料の径を、50~100 mm にした。その結果、150 m³/m² を越えるガス量を流すことができる。使用する炭素は、ター

の問題を避けることや、コークスとしての性質が不要であるので、反応性が低く、揮発分が少ない方が好ましい。発生する CO をリサイクルして燃焼させるために、第 2 の羽口を設けた。また、垂直方向の炉内温度分布を改善するために、第 3 の羽口も設けた。

炭素と鉄鉱石の反応は、キューポラを改造した炉で行った。ストックラインは、試料径や風量、または、滞留時間にもよるが、代表的には、760~900 mm である。溶鉄とスラグの排出は、炉内圧力を 0.11~0.15 kg/cm² に設定したので、サイフォンで連続的に行える。銑鉄中の炭素量は 1.35% である。操業は、一週間以上にわたり、4~5 t/h の出銑比で行った。プラントのランニングコストは、ほぼ、120 \$/y·t である。本プロセスは、製鉄所のダスト処理やフェロマンガンの製造にも適している。

(小林一彦)

石炭ガス化からの還元ガスと燃料ガスの鉄鋼業界における利用の可能性

(S. HENKEL and W. V. BREMEN: Stahl u. Eisen, 100 (1980) 7, pp. 358~363)

遠距離ガス網の拡大に伴い、全一次エネルギー需要における天然ガスの占める割合は、この 10 年で 3.2% から 15.6% に上昇し、これからも増え続けるであろう。しかし、鉄鋼業界ではその上昇率に追いつけず、逆に、1968 年で 25% だった天然ガスの割合は、1978 年では 10% に減っている。石油消費量は年々、減少していて、製鉄所内で消費される石油の 61.1% は高炉に、21.1% は平炉に、10.4% はボイラー設備に分配される。今後、平炉の閉鎖により、さらに減るものと思われる。

天然ガスや石油を SNG として供給すれば、天然ガスのすべてが、そして、石油の一部分が現在の設備で簡単に置き換えられる。

羽口を通して高炉に装入される重油は、石炭のガス化による還元ガスによつて、置き換えられねばならない。しかし、還元ガスの利用の可能性（特に、大型高炉では）は、まだ未解決である。ガス化設備と高炉の結合問題の他に、侵入深さの問題や、還元ガスの効率の問題が大規模な実験で明らかにされねばならないからである。この実験のために必要な莫大な資金や、予想できないリスクのため、近い将来、実現することは不可能であろう。

もし、石炭から採算のとれる還元ガスを得ることに成功したなら、直接製鉄への利用が実現する。原理的には鉄鉱石の還元には、SNG から、CH₄/CO/H₂ 混合ガス、CO/H₂ 混合ガス、H₂ まで種々のガスが使用できる。これら種々のガスについて、1 GJ 当たりの経費を比較してみた。

製鉄に必要な燃料ガスと還元ガスを石炭ガス化からのガスにおきかえた場合のガス量は、西ドイツでは、粗鋼 1 t 当たり 5.65 GJ、または、233 PJ/y である。

(小松周作)

Lurgi 加圧式ガス化法の著しい発展

(H. BIERBACH and H. JOCKEL: Stahl u. Eisen, 100

(1980) 7, pp. 371~376)

Lurgi 加圧式ガス化炉は流動床型で、20~30 bar の圧力下で操業される。炉頂から装入された石炭は炉内の予熱乾燥層、乾留層、ガス化層、燃焼層、灰分層を通つてガス化、排出される。ガス化剤（水蒸気と酸素）は約 350°C で回転火格子中のスリットを通つてガス化炉内に入り石炭と反応する。反応の最終温度が 600~800°C の場合には、反応容器内の圧力が生成物の品質に大きな影響を与える。加圧式試験炉 Ruhr 100 は、25~100 bar で操業されるように設計された。25 bar と 100 bar とで、できたガスを比較すると 100 bar のガスの方が H_2 が少なく、 CH_4 が多い。

このガス化炉は反応しにくい石炭や、融点の低い灰分を持つ石炭も使用できる。また、 H_2/CO 比の値が幅広く合成ガスの生産に適している。

現在、開発中のスラグ発生型ガス化炉は、dry ash 型流動床のガス化炉に比べると 2~3 倍の生産性を持つ。

大型プラント建設の傾向がさらに大型化に拍車をかけ現在、南アフリカでは直径約 5m の大型ガス化炉が建設中である。

Lurgi 法は、本来、ドイツの亜炭から都市ガスを製造するために開発されてきたが、鉄鉱石の還元を利用することができる。そのためには、粗ガスから CO_2 と H_2S の除去、冷却が必要となる。天然ガス/Midrex 法と Lurgi 法/Midrex 法を比較すると、エネルギー消費量はスポンジ鉄 1 t 当たり、それぞれ、12.6 GJ と 17.0 GJ である。

(小松周作)

石炭のガス化に関する HTW プロセスの発展状況

(E. PATTAS and W. ADLHOCH: Stahl u. Eisen, 100 (1980) 7, pp. 380~382)

石炭のガス化は、エネルギー供給に対して、また、数多くの工業分野の原料として、将来意味を持つてくる。ガスは、取り扱いが容易で手軽であることや、パイプラインでの輸送費は、他のエネルギーに比べて安価であること、また使用分野の広いことなど、数多くの利点を持っている。例えば、ガスは、化学工業、直接還元プラント、天然ガスの代用、水蒸気発生や蒸気タービン用の低カロリー燃料に使われている。

今日、石炭のガス化には、Lurgi-Druckvergasung プロセス、Winkler プロセス、Koppers-Totzek プロセスが使用されている。ライン褐炭工場は、BMFT (Bohn) の後援で、新しい石炭のガス化プロセスを開発した。開発されたプロセスは、Winkler プロセスの改良型で、Hochtemperatur-Winkler-Verfahren と呼ばれている。HTW プロセスは、Winkler プロセスに比べて、ガスの品質と石炭の変換効率を改善するため、高温・高圧で運転している。また、排ガスをリサイクルして、ガスのグレードの向上も計っている。

HTW ガスは、高炉への吹き込みや還元鉄製造用に利用できる。例えば、HTW プロセスとシャフト炉を結合したプロセスが考えられる。この中の HTW プロセスでは、褐炭が酸素でガス化され、硫黄は、同時に吹き込んだ石灰で除去される。原料ガスの酸化度は、リサイクルガスを混入させることで、5% に維持できる。

1980 年の今日まで、10 atm, 900°C で、570 t の褐炭がガス化に供されてきた。

(小林一彦)

—製 鋼—

溶鉄への窒素溶解度におよぼす元素の影響

I. A. VASHUKOV: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1980) 2, pp. 34~40)

異なる原子間のドナー・アクセプター関係を評価できるエネルギー・バンドについての電子分布を多くの鉄合金について計算し、溶鉄への窒素溶解機構を検討した。

Fe_4N 化合物での電子間作用は Fe の d バンドと N の p バンドの間で起こり、その結果後者が電子アクセプターとなる。しかし、N の s 電子はこの反応に関与しない。Fe と N 以外の原子の間にはそれぞれの電子構造に対応した作用が起こるので、これら第 3 元素を含む溶融 Fe-N 合金ではそれぞれの原子の電子間の相互作用によつて N の溶解度が決まると考えられた。

一方 Fe 原子には基底状態の Fe_I とエネルギーの高い Fe_{II} とがあり、高温では Fe_{II} の d バンドの対電子と N の 3 個の p 電子とが共有結合を作る可能性がある。

たとえば価電子が s^1p^2 の配置を示す 4 族の C が溶鉄に溶解すると、C 原子は Fe_{II} の d バンドに π 電子を放出して Fe_{II} の d バンドの欠陥を減少させ、価電子は s^1p^2 配置となる。 Fe_{II} の d バンドの欠陥が減少して鉄原子と C の共有結合が生ずると N の溶解度は減少し、その活量係数は増加することになる。

P, Si, Ge, Sn, Pb, Al, B, 第 6 族非金属元素, d 遷移金属, 稀土類金属が含まれる溶鉄への N の溶解機構と同じような考え方で説明することができた。

さらに、Ni 及び Co に第 3 元素が含まれる場合の N の溶解機構も全く同じように説明できることを示唆した。

(郡司好喜)

Fe-O-Ca-Al 系に対する介在物析出状態図

G. M. EAULRING and S. RAMALINGAM: Met. Trans., 11B (1980) 1, pp. 125~130)

近年、キルド鋼溶製時に Al の代わりに、Ca-Al 複合物を脱酸剤として使用することが増加している。本研究では、Ca-Al 複合物を溶鋼に添加する際に生ずる脱酸生成物相を推定する目的で、熱力学データを用いて Fe-O-Ca-Al 系に対する 1823°K での介在物析出状態図を作成した。

まず、 $CaO-Al_2O_3$ 系状態図において 1823°K での析出相である $CaO(C)$, $CaO \cdot Al_2O_3(C \cdot A)$, $CaO \cdot 2Al_2O_3(C \cdot 2A)$, $CaO \cdot 6Al_2O_3(C \cdot 6A)$, $Al_2O_3(A)$ の ΔG° より、各相における Ca, Al, O の活量 (ヘンリー基準) h_{Ca} , h_{Al} , h_O を積の形で求めた。次に、 $A-C \cdot 6A$, $C \cdot 6A-C \cdot 2A$, $C \cdot 2A-C \cdot A$, $C \cdot A-Liq.$, $Liq-C$ 各相間の平衡時の $h_{Ca} \times h_O$, $h_{Al}^{2/3} \times h_O$, $h_{Ca}/h_{Al}^{2/3}$ を求め、これらを総合して析出状態図を 3 次元的に示した。

この 3 次元析出状態図、相境界線の Ca-Al, Ca-O, Al-O 面への投影図、および一定の Al 濃度における安定析出相線から、以下の知見を得た。

(1) 鋼中 Ca : Al 濃度比が介在物相を決定する。

(2) 一定 h_O の条件下において、析出相関の h_{Ca} , h_{Al} の差は小さい。A, C·6A, C·2A, C·A, C の各相で $h_{Ca} \times h_O = (0.6 \sim 2.3) \times 10^{-12}$ $h_{Al}^{2/3} \times h_O = (1.89 \sim 2.13) \times 10^{-5}$ の範囲で変化するのみである。

(3) $h_{Al} > 0.01$ の場合には、Ca は脱酸剤としての

効果は小さい。つまり、 $h_{Ca}=1.309 \times 10^{-9}$ の活量の場合、 $h_{Al}=0.01$ の時には h_0 を低下させないが、 $h_{Al}=0.001$ の時には $h_0=1.75 \times 10^{-4}$ まで低下させる。

(4) 介在物の中で、ある特定の相を析出させるためには、Al と Ca 濃度の細かなコントロールが必要である。

鋼中に見出されたアルミナ、Ca アルミネート介在物の同定結果を、 $\%Ca/\%Al$ により整理し本研究における析出状態図と比較すると、次式の f_{Ca}/f_{Al} は、C・6A、C・2A、C・A に対しては 2.3×10^{-6} 、A が C・6A と共に析出する場合は 10×10^{-6} と求められた。

$$h_{Ca}/h_{Al}=f_{Ca}/f_{Al} \times \%Ca/\%Al \quad (f_i: \text{活量係数})$$

(竹内秀次)

鋳型内で溶鋼を攪拌することによる連鋳鋳片の品質の向上

Yu. A. SAMILOVICH, et al.: Stal, (1980) 3, pp. 191~193)

回転鋳造ノズルを利用して連続鋳造鋳型内の溶鋼を攪拌した時の熱物理的現象を、半工業的試験機及びパラフィンを凝固させるモデル実験により研究した。

回転ノズルを用いる半工業的試験機での鋳造試験結果は、引き抜き速度、鋳造温度、一次及び二次冷却水量を同じにした普通鋳造の結果と比較した。

鋳造壁での湿度測定により鋳型での熱流束を測定するとともに、ビレットの表面、中間及び中心部の温度変化を測定した。

直径 140 mm の炭素鋼ビレットを鋳造した結果から、溶鋼の攪拌により鋳型内での熱流束は普通鋳造の場合に比して 20~30% も増加し、最大熱抽出帯の拡大していることが明らかになった。さらに、液相の過熱度は攪拌によつて減少し、ビレット表面の温度は普通鋳造のそれよりも 50~70°C も高いことがわかった。

さらにパラフィンを機械的に攪拌しながら凝固させるとともにいろいろな場所において温度変化を測定した。その結果、攪拌した場合の固体表層の温度は攪拌しない場合のそれより高いことがわかった。ビレット及びパラフィンのいずれの場合も熱流束の密度の高いのは固体表層の厚さの減少によつて説明できた。固体表層の厚さの減少は、流動する液体による熱的エロージョン及びデンドライトの破碎を伴う機械的エロージョンによると考えられた。また固体表層の不均一性は攪拌した場合で 15~20%、攪拌しない場合の 25~30% より低く、鋳片の欠陥発生防止に役立つことを示した。(郡司好喜)

一 性 質

鋼の下限界近傍の疲れき裂伝ば

(R. O. RITCHIE: International Metals Reviews, 24 (1979) 5-6, pp. 205~230)

応力拡大係数範囲 ΔK が下限界応力拡大係数範囲 (ΔK_0) に近い、極めて遅い成長速度 (10^{-6} mm/サイクル以下) に属する疲れき裂伝ばのデータの必要性が、最近急速に高まってきた。これは、基礎的な面から言うともまだ十分に調べられていない分野であり、 10^{10} ~ 10^{12} サイクルの範囲の寿命の高周波数、低振幅の負荷に耐える発電装置、原子炉、石炭転換圧力容器などの部材の設計と

いう実用的関心からも来ている。そこで、鋼の下限界近傍の疲れき裂成長速度に対する力学的因子 (平均応力、試片の形状、き裂寸法、周波数、波形)、材料因子 (強さ、結晶粒度、組織、粒界偏析、溶接組織) および環境因子 (温度、圧力、環境の種類) の影響などについて従来の研究結果をまとめ、問題点の指摘を行った。

パリス則に従う中間領域のき裂伝ば速度に対してはさほど影響を示さない平均応力の増加、材料の繰返し降伏応力の上昇、不純物の粒界偏析によるぜい化などが ΔK_0 の低下とその近傍の低速度領域のき裂伝ば速度の促進をもたらすが、これには環境の作用が少なくとも部分的に寄与している。繰返し軟化は鋼の下限界近傍の疲れき裂成長に対する抵抗の改善に有効である。

下限界近傍のき裂伝ば速度に対する環境の影響に関しては意見が分かれており、環境の影響に対する正確な解決には、一つの材料についての、広範な周波数にわたる真空、高純度 Ar、空気、 H_2O 、 H_2 、 H_2S 等の環境中でのデータを待たねばならない。

ΔK_0 と疲れ限度 ($\Delta \sigma_e$) はともに疲れ損傷の限界を示すパラメータではあるが、鋼の強さの上昇に伴い ΔK_0 (長いき裂からの成長に対する破壊力学的アプローチ) は低下し、 $\Delta \sigma_e$ (大体において短いき裂からの発生を意味する) は上昇する。高周波数で低振幅の繰返し荷重に耐える材料の選択を行う前に、き裂の発生と伝ばの相対的重要性を明確にする必要がある。引用文献 141。

(金尾正雄)

放射線照射により α -Fe に誘起されるスエリングに及ぼす Cr 添加の効果

(E. A. LITTLE and D. A. STOW: Metal Sci., 14 (1980) 3, pp. 89~94)

Cr をベースとしたフェライト合金鋼は、Cr によるスエリング抑制効果を示すために、Na 冷却高速炉の炉材料として注目されているが、その抑制機構は、まだ解明されていない。

本論文では、 α -Fe に固溶している Cr が高速炉から発生する放射線の照射によつて誘起するスエリングにどのような影響を与えるかを議論している。

実験には、ゾーン精製した高純度 Fe と Fe-Cr 合金 (1, 5, 10, 15, wt%Cr) が用いられた。前者は 900°C で 1 h 焼なましされ、後者は 1150°C で 2 h 溶体化処理された。試料には、380, 420, 460, 615°C の照射温度と損傷レベル 30 dpa で放射線が照射された。高純度 Fe については、440~570°C と 23 dpa の条件で、別の照射が行われた。スエリングの測定は液圧浸漬密度測定法を用いて行い、さらに透過電顕によつて確認した。

高純度 Fe の場合、スエリングは、420°C と 510°C の 2 つの照射温度でピークを示した。このスエリングの特徴は、低温では小さな空孔の集合体がボイドとして容易に成長でき、一方高温では臨界核サイズに達する前のボイドの核が転化ヘリウムの累積により気泡となつて大きく成長するためであると説明される。

Cr 含有 $\leq 5\%$ 合金の場合、スエリングのピークは、Cr 含有量の増加とともに減少することがわかった。この原因は、空孔と Cr 原子との弱い結合および点欠陥の再結合がボイドの生成を抑制しているためである。

Cr 含有 $\geq 10\%$ 合金の場合、スエリングのピークは

Cr の添加とともに増大し、回復を示した。これは、 α' (Cr-rich フェライト) が析出するために、固溶体における Cr 原子が少なくなり、点欠陥の捕獲効果が減少するためである。

(矢萩正人)

合金鋼におけるラスマルテンサイトの微視組織と性質に及ぼす冷間圧延の影響

(F. H. SAMUAL and D. S. SARMA: Metal Sci., 14 (1980) 3, pp. 101~106)

ラスマルテンサイト組織を持つ3種類の合金鋼を冷間圧延によつて変形させ、その微視組織と機械的性質を硬度測定、引張試験および光顕と透過電顕により調べた。

実験鋼は、18%Ni マルエージング鋼 (1000°C で1 h のオーステナイト化後、水中で焼入れし液体 N_2 でマルテンサイト化)、Mn-Cr-B 合金鋼と En 24 鋼 (それぞれ 1100°C と 1000°C でオーステナイト化後、氷塩水中で焼入れしマルテンサイト化) の3鋼である。これらの鋼は、表面層を除去した後、室温で冷間圧延された。

マルエージング鋼は、初期段階を除き、冷間圧延によつて強度増加を示さないが、Mn-Cr-B 鋼と En 24 鋼では大きな増加を示す。その値は、90% 圧延率でマルエージング鋼の約3倍である。この結果は、Cおよび合金元素が変形マルテンサイトの強さを決めるのに大きな役割を果たすことを示している。すなわちマルエージング鋼は、極低炭素であるばかりでなく Ms 点も低い (150°C) のでC原子による転位のピンニングが見られないのに対し、他の鋼では、C量も Ms 点も高いので、焼入れ状態でピンニングが起こるものと思われる。

転位構造は、焼入れ状態では3つの鋼とも同じであるが、変形するとマルエージング鋼と他の2鋼との間に違いが生ずる。すなわち変形したマルエージング鋼では低密度の線状転位が生じ、Mn-Cr-B 鋼と En 24 鋼ではセル組織と高転位密度が観測される。これは、マルエージング鋼の転位が他の2鋼よりも移動しやすいためである。

3つの鋼におけるラスマルテンサイトは、すべりにより変形し、双晶による変形ではない。マルテンサイトのパッケージ境界は、すべり転位に対して抵抗を持つと考えられ、またラス組織は高圧延率においても直線的であるが、これはラス境界面 ($\{110\}$ または $\{123\}$) が優先すべり面であることが一因であると思われる。

(矢萩正人)

ラインパイプ用鋼の水素誘起割れにおよぼす硫黄含有量の影響

(M. IINO: Met. Trans., 10A (1979) 11, pp. 1691~1698)

石油化学工業のクラッキングユニットに使用されている軟鋼で水素誘起割れの起こることが知られている。湿った H_2S 環境下におけるラインパイプ用鋼の水素誘起割れは、非金属介在物と母相との界面における水素の析出の結果として起こる。本研究では、鋼中の硫黄含有量が水素誘起割れの広がりにおよぼす影響および鋼に吸収される水素量におよぼす硫黄含有量と負荷応力の影響とについて調べている。

API (American Petroleum Institute) 規準で 5LXX 65級ラインパイプ用鋼と同じ組成のインゴットを用い、

0.001, 0.007, 0.011 および 0.025 wt% の硫黄を含む4種類の試料を準備し、定電流電解法による水素化および定引張荷重法による遅れ破壊試験を行った。用いた負荷応力は、 $0.7\sigma_0$, $0.8\sigma_0$, $0.9\sigma_0$ および $0.95\sigma_0$ (σ_0 は流動応力) の4種類である。

負荷応力が大きくなるほど破壊時間 t_F は短くなる。同一負荷応力では、 t_F は 0.007% S 鋼で最も短く、0.001% S 鋼で最も長くなる。

同一水素化時間では、硫黄含有量の増加とともに水素含有量 N_0 は増加し、同一硫黄含有量では水素化時間 t が長くなるほど N_0 は増加する。0.001% S 鋼では N_0 は t に依存せず約 1 ppm である。硫黄含有量 0.007% 以上の鋼では応力の負荷によつて N_0 が増加する。応力無負荷の場合、 $N_0 = f(S)t^{0.27}$ なる関係が成り立つが、 $0.7\sigma_0$ の応力負荷の場合、 $N_0 = g(S)t^{0.42}$ となる。 $f(S)$ および $g(S)$ は硫黄濃度の関数であり、 $f(S) \cong 12(1 + 290S) \text{ cm}^3/\text{kg steel}$ および $g(S) \cong 83 \log(S/0.0009) \text{ cm}^3/\text{kg steel}$ となる。0.001% S 鋼の N_0 は応力の影響を受けない。

(梶原正憲)

2.25Cr-1Mo 鋼の焼もどし脆化に及ぼす成分および炭化物析出の影響 (I) P および Sn の影響

(J. YU and C. J. McMAHON, Jr.: Met. Trans., 11A (1980) 2, pp. 277~289)

合金鋼の焼もどし脆化は Mo の添加によつて抑制されること、そしてその効果は約 0.5% において最大になり 0.7% をこえるとかえつて減少することが知られている。この研究では上述の Mo の効果を解明した。焼入れ焼もどし後に脆化処理した試験片について、静的曲げ試験による遷移温度の測定、電解分離した炭化物の X 線回折による同定、電解抽出液の化学分析によるフェライト中の Mo, Cr 濃度の測定、SAM による Cr, Mo, P の粒界偏析量の測定などを行った。

0.04% までの P を含有した 2.25Cr-1Mo 鋼を 3 水準の硬さに焼もどした後に 520°C で脆化処理した場合、脆化挙動 (遷移温度、粒界破壊量) は粒界への P の偏析挙動によく対応して変化した。そして粒界への P の偏析量はフェライト中の固溶 Mo 量の増加とともに減少した。

一方、P を含有し Mo を 1.3% まで変化させた 2.25Cr 鋼では、フェライト中の固溶 Mo 量は、0.7% 全 Mo 量までは Mo 量の増加とともに増加したが、0.7% 以上になると Mo 濃度の高い M_2C として析出するためにほぼ一定値になった。そして M_2C の析出とともに、Cr 濃度の高い M_7C_3 が減少し固溶 Cr 量が増加した。

これらの結果から、Mo の効果は次のとおりである。フェライト中に固溶している Mo は、おそらく Mo-P 化合物を生成することによつて、P を捕捉し P の粒界偏析を減少させて脆化を抑制する。Mo の P 捕捉効果は、少なくとも 1% 程度までは固溶 Mo 量の増加とともに増加する。しかし全 Mo 量が 0.7% 以上になると、固溶 Mo 量はほぼ一定値になるとともに固溶 Cr 量が増加する。そこで Cr は P の偏析を増大させるので、Mo 量が 0.7% 以上ではかえつて脆化が促進されるようになる。

0.04% までの Sn は 2.25Cr-1Mo 鋼で脆化を生じさ

せなかつた。

(中島宏興)

2.25Cr-1Mo 鋼の焼もどし脆化に及ぼす成分および炭化物析出の影響 (II) Mn および Si の影響

(J. YU and C. J. McMAHON, Jr.: Met. Trans., 11A (1980) 2, pp. 291~300)

0.04% の P を含有した 2.25Cr-1Mo 鋼の焼もどし脆化に及ぼす 0.7%Mn および/あるいは 0.6%Si 添加の影響を調べた。520°C において 3000 h まで脆化处理した試験片について、静的曲げ試験による遷移温度の測定、電解分離した炭化物の X 線回折による同定、電解抽出液の化学分析、SAM による粒界偏析元素量の測定などを行った。

(1) Mn および/あるいは Si の添加は焼もどし脆化量を増大させ、その効果はほぼ相加的であつた。

(2) 脆化处理中における焼もどし脆化量の変化は、粒界破壊の割合、粒界破面に偏析した P の濃度、炭化物の種類、フェライト中の固溶 Mo 濃度によく対応して変化し、脆化度は固溶 Mo 量の増加によつて減少した。

(3) フェライト中の固溶 Mo 量は、鋼の熱処理および脆化处理中に生成する炭化物の種類によつて大きな影響をうけた。そして固溶 Mo 量の増加とともに粒界の P 濃度は減少した。

(4) Cr, Mo, Mn は粒界に P と共同して偏析した。しかし Si は共同偏析せず粒界ではむしろ低濃度であつた。

(5) Mn あるいは Si の添加によつて粒界の平均 P 濃度はそれほど大きくならなかつたが、粒界破壊の率が増加した。

(6) Mn あるいは Si の添加は P の偏析を増加させることによつて脆化度を増大させる。この場合、粒界における P の濃度自体を増加させることによる効果よりも、破壊しやすい粒界すなわち十分な P を吸着した粒界の量を増加させることによる効果が大きいと考えられる。さらに、P の偏析を促進する機構は Mn と Si において異なる。すなわち、Mn は P と共同して偏析することによつて、そして Si は P の活量を増加させることによつて、偏析を促進する。

(中島宏興)

純鉄、2 種類のオーステナイト鋼及び 1 種類のフェライト鋼の破壊機構

(R. J. FIELDS, et al.: Met. Trans., 11A (1980) 2, pp. 333~347)

純鉄、2 種類のオーステナイト鋼 (304 及び 316 鋼) 及び 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼の破壊機構を研究した。純鉄については 77~400 K の温度範囲で定歪み速度の引張試験を、また、400~973 K では定荷重の真空クリープ試験を行い、破断材の光顕及び走査電顕観察により破壊様式を検討した。さらに液体窒素中で破断材を破壊して SEM 観察を行い、キャビティの形態変化をも調べた。他の 3 鋼種についても同様の試験を行い、これまでの文献によるデータも含め 4 種類の材料について応力-温度及び応力-破断時間の関数として各破壊機構を領域にて示した破壊機構図を作成した。

純鉄では 0.1 T_M 近くでのへき開及び粒界脆性破壊 (fracture), 0.1~0.3 T_M で生じる粒内延性破壊, 0.3~0.7 T_M の高応力側で起こる粒内クリープ破壊及び低応力側での粒界クリープ破壊、そして 0.7 T_M 以上での破

断 (rupture) の計 6 種類の破壊機構が認められた。

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼でも上記の 6 種類の破壊機構が認められるものの、各機構の占める領域は純鉄と比べ合金化によりかなり異なる。

ステンレス鋼ではへき開破壊は認められずオーステナイト域で予想される破壊機構が認められた。

そして、316 及び 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼での長時間クリープデータを短時間での結果より予測することは、クリープ破断が粒内破壊から粒界破壊へ移行して脆化するため、長時間への外挿は危険が伴うことを指摘している。

(松尾 孝)

S6-5-2 (M_2) 高速度鋼における Nb による V の置換

(S. R. KEOWN, et al.: Metals Technology, 7 (1980) 2, pp. 50~57)

現在、最も広く使用されている高速度鋼は AISI- M_2 鋼 (6%W, 5%Mo, 4%Cr, 2%V) であるが、鋼材メーカーでは合金鋼の成分で特に高価な CO, Mo, W, V, の代用として、成分の性能/コスト比を改善し、機械的性質が同等か、それ以上得られる元素を考えている。

今回、 M_2 高速度鋼の基本鋼と V を 1.5%Nb, 2%Nb, 3%Nb 及び 1%Nb-1%V 鋼に置換した 5 種類について、10 kg の鋼塊を高周波で溶製し、20 角に鍛伸後 1200~1280°C で焼入れ、550°C でマルテンパーを行つて諸性質を調べた。

Nb 添加鋼は M_2 鋼に比し 1280°C と高目の焼入れ温度と 520~540°C の低目の焼もどし温度が要求されるが、その他は同じ製法と熱処理が可能である。この Nb 添加鋼は高温からの焼入れに対し、 M_2 鋼の炭化物溶融温度を上昇させる傾向にある。又焼もどしによる二次硬化は Nb 添加鋼では 520~540°C で最高硬度が得られるが、 M_2 鋼では 560°C である。最大の二次硬化は 1%Nb-1%V 鋼であり硬度は HRC 67 である。次に 2%V, 2%Nb, 1.5%Nb の順である。結晶粒度は Nb 添加鋼の方が一般的に小さい傾向である。

X 線エネルギー分散型解析により、5 つの異なつた炭化物が存在していることがわかつた。特に Nb 添加鋼では Nb リッチの炭化物と Nb のない W, Mo, Fe, を含有した炭化物の 2 つが共存している。後者の炭化物は M_2 鋼には見られなかつた。Nb の炭化物粒度とその分布に対しては、有害な影響を与えないで炭化物の化学成分を変える。すなわち、NbC は MC として VC を置換し、 M_6C と $M_{23}C_6$ の化学成分を改良する。Nb 添加鋼は Nb 炭化物の発生により被削性を改善させる。特に靱性においては、ドリル加工性で M_2 より 1%Nb-1%V 鋼は 3 倍優れている。また Nb の効果は炭素のオーステナイトへの固溶の減少と、Nb 炭化物と他の炭化物の形成を促進させ、Ms 点の上昇をもたらす。

以上より、Nb は高価な合金元素である W, Mo, V, と置換ができ、合金添加量を減少させ、安価な高速度鋼の開発が可能である。

(猪子敏明)

—物理冶金—

オーステナイトの分解におよぼす変形の影響 II: 炭化物析出

(D. J. WALKER and R. W. K. HONEYCOMBE: Metal Sci., 14 (1980) 5, pp. 184~188)

オーステナイトにおける炭化物、窒化物析出の研究は常温においても γ の安定な組成の鋼について行われてきた。塑性変形がこれらの析出に及ぼす影響についても同じような鋼を用いて研究が行われてきた。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を起こすような鋼のオーステナイトにおける析出はやや複雑でこれまでほとんど研究が行われていない。本研究は変態を起こす鋼の準安定状態にあるオーステナイトの塑性変形が炭化物の核生成および成長にどのような影響を及ぼすか、さらにこのオーステナイト中の析出がフェライトへの変態にどのような影響を与えるかを検討したものである。

1.5%Ni-1%Cr-0.25%Mo-0.36%C 鋼をオーステナイトが安定である 550°C で変形し、600—700°C の温度で変態させると、微細なパーライト・フェライトの混合組織が得られる。このフェライトの粒界には $M_{23}C_6$ が分布する。この鋼の炭化物は通常の状態ではセメンタイトが析出する。

5%Cr-0.23%C 鋼を加工熱処理すると、 M_7C_3 のほかに $M_{23}C_6$ の析出が認められる。この $M_{23}C_6$ はオーステナイト中で析出するばかりでなく、界面析出も起こす。

1%V-0.18%C 鋼の場合は、オーステナイトの転位などの欠陥上に VC が析出する。このオーステナイト中の析出は析出物の周囲に V 枯渇領域を形成するため、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態時の界面析出の無析出帯を惹起する。塑性変形は界面析出を減少させ、繊維状析出を増大させる効果がある。これは移動する γ/α 界面の性質が塑性変形によつて導入された転位の吸収によつて繊維状析出に有利な界面となるためであろう。(菊池 実)

1143~1253K の Fe-Mo-1%C 合金における相平衡
(L. R. WOODYATT and G. KRAUSS: Met. Trans. 10A (1979) 12, pp. 1893~1900)

975K 以下および 1273K 以上の温度範囲における Fe-Mo-C 合金の研究はかなりよく行われているが、均質化、焼なましおよび市販合金の熱処理にとつて重要な温度範囲である 975~1273K における研究はごく少ない。そこで本研究では、最大 5% までの Mo を含む Fe-Mo-1%C 合金を使用し、1143K、1198K および 1253K における Fe-Mo-C 三元系等温断面図の Fe 隅の再検討を行った。用いた合金組成範囲は工具鋼および耐摩耗鋼の典型的な組成に近いものである。

10 種類の異なる組成を持つ Fe-Mo-C 合金を誘導炉を用い大気中で溶解した。インゴットを 1340~1420K で熱間鍛造し、1410K で 12~14h 均質化した後、10 kPa (0.1 atm) の高純度アルゴン雰囲気中の石英管中に封入し、1143K で 1000h、1198K で 500h、1253K で 500h それぞれ平衡化した。炭化物の種類、量、組成および母相の組成を実験的に決定し、Fe-Mo-C 三元系等温断面図を作成した。

1143K、1198K および 1253K におけるオーステナイト (γ) 中への Mo の固溶度は以前の他の研究者によるものよりも低くなつた。 Fe_2MoC 、 Mo_2C および M_6C 炭化物が観察され、 $M_{23}C_6$ は観察されなかつた。 Fe_2MoC および Mo_2C は γ 相と平衡し、 M_6C は γ 相およびフェライト (α) 相と平衡する。温度が高くなるほど γ 相中への各炭化物の固溶度は増加するが、その程度は

γ 相中の固溶炭素濃度によつてほとんど影響を受けない。4.9%Mo-1%C 鋼では、熱間鍛造中に生成した準安定 M_6C が 1143K における 2500h の平衡化熱処理後もかなり安定に残存する。(梶原正憲)

低合金 Cr-Mo 鋼のベイナイト相境界のアトム・プローブ分析

(P. W. BACH, et al.: Script. Met., 14 (1980) 2, pp. 205~210)

Mo あるいは Cr を含有する鋼は等温変態における TTT 図でパーライトとベイナイトの変態域が完全に分離する場合のあることはよく知られている。これは、不純物のひきずり効果あるいはオーステナイト中に形成された合金元素の小さなクラスターによるフェライト生成の阻害効果によつて説明されている。本報告はベイナイト変態における Mo および Cr の役割を明らかにするために、オーステナイト/ベイナイト界面付近の合金元素濃度分布をアトム・プローブで分析した結果の速報である。

試料は商用の Cr-Mo 鋼で、その組成は原子分率で 1.4%C、2.8%Cr、1.6%Mo、0.6%Si、0.5%V、0.3%Mn である。1100°C、10min オーステナイト化後、435°C に焼入れ、400°C まで徐冷後水焼入れした、ベイナイトとマルテンサイトの混合組織の試料からアトム・プローブ試片を電解研磨法を用いて作成し、おもに C、Cr および Mo に着目して分析を行った。

FIM 像でベイナイトは典型的なリング状模様を示し、マルテンサイトは輝点のある不規則な模様を示し区別ができる。ベイナイト/マルテンサイト界面は高温におけるベイナイト/オーステナイト界面に相当すると考えてよい。炭素はベイナイトからオーステナイトへ掃き出されて、ベイナイト前面のオーステナイトにたい積している。この高炭素オーステナイト領域は安定化されて残留オーステナイトとして常温で観察される。Cr および Mo は界面の両側でやや高く、界面上ではむしろ低くなつており、界面付近の狭い範囲で合金元素の濃度の再分布が起こっていることを示しており、Cr および Mo は変態温度が低いと全く分配は起こさないという考えとは一致していない。また、界面を通じて、オーステナイトとベイナイトとが局所平衡になつているとは観察されない。界面付近で Cr および Mo 濃度が増加しているのは、ひきずり効果の存在を強く示唆するものと考えられる。しかし、界面上でこれらの濃度が低くなっている。これは界面が $\{123\}_\alpha$ 半整合境界であるためと思われる。(菊池 実)

一分 析一

合金鋼の双晶境界におけるセメンタイトの析出

(V. KRASÉVEC, et al.: Acta Met., 28 (1980) 2, pp. 223~229)

焼もどし合金鋼の双晶境界に沿つて析出するセメンタイトとマルテンサイト双晶成分の配向関係を結晶学的観点から検討し、その析出機構を明らかにしている。

電気アーク炉で溶製した試料を 1040°C で 30min オーステナイト化し、油焼入れの後、300°C で 1h 焼もどしを行った。その成分は、1.52%C、0.13%Si、0.31%Mn、11.4%Cr、0.82%Mo、0.92%V (wt%) である。

電顕用試料は、0.15~0.20 mm の厚さに切断研磨し、更に $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{COOH}$ で電解研磨された。

電顕写真から、析出に関する3つの微視組織特性が観察された。(i)析出は、双晶(112)面が連続的にしかも波状に変化している双晶境界に現れるが、比較的变化の少ない平らな双晶境界においては、ほとんど見られない。(ii)析出の位置は、双晶面に関し非対称である。(iii)析出の大きさは、双晶成分の幅より小さい。

電子線回折パターンの解析では、地(M)と双晶(Tw)の両方からの回折パターンにより、その配向の関係を $(\bar{1}01)_c \parallel (11\bar{2})_{\alpha'} \parallel$ 双晶面, $(010)_c \parallel (111)_{\alpha',M} = (111)_{\alpha',Tw}$ と表すことができることを示している。また、セメンタイトが析出する(112)面は、すべり面の1つになつており、このことが析出の特徴である。

これまでに報告された基礎的考えから析出機構を検討すると、合金鋼の双晶境界におけるセメンタイトの析出は、セメンタイトの原子配列と類似した $\alpha\text{-Fe}$ 原子の特別な配列によるものと考えられる。(矢萩正人)

—そ の 他—

回転するロールを非接触法で温度測定する新技術

(D. I. P. KELLER: Iron Steel Eng., 57 (1980) 5, pp. 42~44)

ロールの表面温度の測定はセンサの選択および圧延機に組み入れることが非常に難しいために実用化されていない。このため輻射温度計を使つて非接触の温度計測が試みられたが、ロールが冷却剤で覆われている時など測定が困難である。Brown, Boveri社で渦電流の理論の適用を試みた。渦電流は従来二三の実用化が試みられた

が、非破壊材料試験のコイル・システムの解が得られたために適用への道が開けてきた。

測定原理は、渦電流センサが一つの励磁コイルと二つの検出コイルからなり、励磁コイルによりロール表面に渦電流を生起させ、磁場をつくる。検出コイルはこの磁場を検出する。磁場は温度にも依存する。励磁電流(交流) I と信号電圧(U)は同一周波数を持ち、 I と U は位相角(Ψ)がずれている。 Ψ も電磁特性に依存している。検出コイルと被測定端間の距離を d とすると、 d は U および Ψ と関係があり、 d の変化に対する U の変化は大きい、 Ψ はある一定距離(d_0)をピークとした山形の変化であり、 d_0 近傍にコイルをセットすれば比較的距離の影響を受けないので、後者を採用した。また位相角/周波数変換器を内蔵させ、結局温度測定は周波数を測定することに変換させている。

渦電流温度計の利点は、1)非接触測定、2)広範囲な測定、3)短時間の応答、4)非電導層を通しての測定、5)外乱に対する感受性が低いなど、である。

本器を圧延スタンドに適用する上での注意すべきことは等温状態でのロール周辺の発振周波数が不均質になるために温度測定が困難になる場合がある。この防止法として妨害周波数を取り除く回路を組み込み、 $\pm 1\text{K}$ の温度変化さえも測定が可能となつた。軸方向の温度分布はセンサを数個設定し、これをモニター・スクリーンに一緒にして示される。冷間圧延で7つのセンサを使用した結果では中間部と端部との温度差は約4Kであり、同様な方法が熱間圧延においても成功をおさめた。

(望月俊男)