

抄 録

—製 鉄—

種々の装入物による高炉の挙動

(K. ENGEL, et al.: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 17, pp. 891~896)

近年における高炉の生産性の上昇は、必ずしも炉容積の増大によるだけではなく、鉱石の性状の改良にもよるものである。高炉装入物の性質については、いろいろな観点から調べられ、強度、ふくれ、崩壊、軟化などについて観察されている。本研究では、11種のペレットと、6種の塊鉱で、高炉操業試験、実験室試験を行い、それに基づいて、装入鉱石の性状の評価を行った。

高炉で最低 50 t/m² 24 h の生産性が望まれ、このときペレットでは、還元軟化試験での最大差圧は 15 mmAq である。塊鉱ではペレットの生産性 45~54 t/m² 24 h に比べて、36~43 t/m² 24 h と低く、差圧が 40~140 mm WS であり、ペレットよりも悪い軟化挙動を示した。このことから、高炉の生産性は、還元中の装入物の軟化挙動によつて影響を受ける。また、生産性を高めるためには、1050°C での等温還元軟化試験において、差圧は 15 mmAq 以下、また崩壊強度は、ドラム試験により、0.5 mm 以下のものが 16% 以下でなければならない。

焼結鉱はペレット、塊鉱に比べ、層高の減少に対して差圧の増加はわずかである。しかし、崩壊性については 0.5 mm 以下が 18% となっており、それはヘマタイトの含有量と関係している。

ペレット、焼結鉱の比較は、燃料比を考えると、ペレット 1% を焼結鉱でおきかえると、燃料比が 0.5 kg/t-銑 減少する。焼結鉱とペレットの性状が類似しているとき、この燃料比の結果から、焼結鉱が高炉の生産性を高めるのに適した装入物となる。マンネスマンでは、将来、装入物中の焼結鉱の割合が高くなるであろう。

(月橋文孝)

還元ガス製造プロセス

(F. H. FRANKE and H. WOLT: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 17, pp. 897~903)

従来、還元ガスは、高炉への吹き込みと還元剤として用いられてきた。平衡論によるとシャフト炉で還元する場合、温度と H₂/CO が 800°C で 1 かまたは 900°C で 1.7 の時、吹き込みガス量を最小にできる。500 m³ H₂/t を高炉に吹き込むことで、1200°C では送風量、コークス比を、1130 m³/t, 465 kg/t から 910 m³/t, 330 kg/t にできた報告もある。西ドイツでは、Winkler, Koppers-Totzek, Lurgi プロセスがコマーシャルベースで稼動している。いずれも酸素と水蒸気の混合ガスを用いて石炭のガス化を行っている。Winkler プロセスは、原料ガスと石炭の品位に対する柔軟性が極めて大きいため、灰分が 40% 以下の石炭であれば使用できる。Koppers-Totzek プロセスは、石炭に対する物理・化学的要請が少ない。しかも燃焼温度が高いためガスの冷却に伴う不純物の凝縮は、ほとんどない。Lurgi プロセスは、向流操作を行うので熱効率が低い。このため酸素の

消費量が少ない。その他には、天然ガス、炭化水素、燃料油からガスを製造する試みもある。天然ガスを水蒸気で改質する方法では、初期には、H₂O/CO (モル比) が 2.5 以上、必要であつた。しかし、触媒を改良することにより、H₂O/CO を、1.1~1.2 に下げることができたという報告がある。炭化水素を改質する場合、触媒の崩壊を防ぐ意味から、H₂O/CO が 2 以上必要である。従つて、これを乾燥した後で、還元を使用される。燃料油を原料とする場合には、1.4~1.5% のイオウを原料に含むため、ガス中にも多量のイオウが含まれる。これを 100°C に冷却して除去するため、高温のままで使用できないという問題が残されている。(小林一彦)

直接還元におけるシャフト炉内でのガス浸透問題

(R. JESCHAR, et al.: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 17, pp. 904~908)

直接還元用シャフト炉内のガス流れを、Purofer 法、Armco 法、Midrex 法について、定性的に検討した。Purofer 法では、シャフト炉下部の両側から還元ガスを導入して炉頂からガスを排出する。Armco 法では、シャフト炉下部から水平方向に冷却用ガスを流す。上部からは、還元ガスを導入して炉頂から両者の混合ガスを排出する。Midrex 法では、シャフト炉下部の冷却ゾーンと上部の還元ゾーンに、ガスを独立に流している点に特徴がある。木製の立方体 (10 mm) と球 (10 mm)、ペレット (14.5 mm)、焼結鉱 (10~25 mm)、コークス (10~25 mm)、を充填して、静止時の層に対する運動時の圧力損失の比とガス流速との関係を調べた。木製立方体の時、2 m/s でピークを持つカーブを得たが、他の充填物質を用いた時には、何らの変化も認めることはできなかった。粒子径と空隙率の異なる 2 個の縦割り不均一充填層について、ガス流速を調べた。空隙率が同一で、粒子径の比が 2 である層では、部分層のガスの線速度は、構成粒子径の平方根に比例する。一方粒子径が同一で、空隙率の比が 2 である層では、部分層の速度比は、約 3 であつた。円柱形充填層を用いて、側方からガスを導入した場合、羽口間距離の 1/2 の高さの所で、ガスは鉛直方向に速度を変えることに気付いた。底部から上方に、一樣流があり、途中からガスを抜き、その上方からガスを導入する流れ場を、電気アナログを用いて解いた。排出ガスが、質量速度で、一樣流の 4/3 で排出される時、上部から導入されたガスは、下部から排出される流線を持つた。(小林一彦)

高炉における石炭粉の吹き込み

(廖希貞, et al.: 鋼鉄, 14 (1979) 4, pp. 11~17)

中国では最近十数年来高炉に多種の燃料を吹込んでゐるが、なかでも石炭粒の吹き込みが広く採用されている。一般的に無煙炭を吹込んでゐるが、吹き込み量が増加するにしたがつて質の悪い灰分や硫黄分の多い石炭を吹込まざるを得なくなり、そのため吹き込み量の制限を受けている。

この瀝青炭吹き込み技術の研究を行い、吹き込み量を多くし、燃料比を低下させるため首都製鉄所において高圧石炭粉吹き込み装置を設置し試験を行った。吹き込み量は 123

kg/t となりコークス比は 107 kg/t 減少し、置換比は 0.87 kg コークス/kg 石炭となつた。熱風温度は 800°C で酸素濃度は 24% であつた。

石炭粉吹込み装置はしばしば爆発を起こすので、安全対策として検討を行つた。すなわち貯炭槽温度、揮発分、酸素濃度、懸濁度、粒度、灰分、水分、外界温度などが爆発に影響があることがわかり、その対策を行つた。貯炭槽は N₂ 雰囲気とし、吹込み空気圧は 4.5 kg/cm² 以上に保ち、それ以下になると安全弁が作動するようにした。

小型試験高炉での吹込み試験を行い、基準時 770 kg のコークス比が粒炭 120 kg/t 吹込みにより 660 kg に低下したが吹込み量を増すにしたがつて置換比は悪くなる。

粒炭吹込み後の出鉄比については燃料比は吹込み前のコークス比にほぼ等しく、出鉄比はやや増加した。高炉操業は吹込み後も棚吊やスリップの発生もなく、順調であつた。炉頂ガス中の CO₂% は基準的に比べやや変化し、中心部は減少し、周辺部は上昇した。これより中心流が発達したことが考えられる。(相馬胤和)

— 製 鋼 —

固体酸化物および硫化物相の純鉄ならびにステンレス鋼メルトとの濡れ性に関する研究

(A. STARONKA and W. GOTAS: Arch. Eisenhüttenw., 50 (1979) 6, pp. 237~242)

純鉄の表面張力および固体酸化物・硫化物相に対する接触角、付着仕事に関するデータは、多数発表されているが、研究者によりその値はまちまちで、相互の関係が明らかでない。

これらを体系化するため一連のデータを得ることと、従来からデータの少ないステンレス鋼の表面張力を測定することが、本研究の目的である。

表面張力 σ_{1-g} と接触角 θ を測定すれば

$$W_a = \sigma_{1-g}(1 + \cos \theta)$$

なる関係により、付着仕事 W_a を求めることができ、

$$\Delta G = \sigma_{1-g}(\cos \theta - 1)$$

なる関係より、メルトと固体酸化物相などとの分離、すなわち、メルトからの非金属介在物相の分離浮上に際しての自由エネルギー変化 ΔG を知ることができる。

実験は、0.3~0.8 g の純鉄、X15CrNiSi 25202 および X6CrNiMn 1748 鋼を、CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂, MnO, ZrO₂ および CaS の基板点上におき、融点における液滴の形状から、表面張力と接触角を求める静滴法を用いた。また、その値の妥当性を見るため、最大泡圧法によっても表面張力を測定した。雰囲気として用いた Ar の、精製の有無は、表面張力値にはあまり影響を与えなかつたが、接触角のデータにはかなりの影響を及ぼした。

こうして得た W_a と ΔG のデータに基づくと、いずれの鋼種のメルトに対しても、分離浮上の傾向は、Al₂O₃, MgO, CaO, ZrO₂, MnO, SiO₂, CaS の順に低下することが明らかになつた。もちろん、分離浮上には、それらの形状、大きさ、密度などの要因も無視できない。

なお、表面張力測定値に影響をおよぼす量として、固体酸化物相などの化学組成、表面性状、メルト中の添加元素およびその含有量、ガス雰囲気について考察した。

(壇 武弘)

CaO-SiO₂-FeO スラグへの溶解速度におよぼす石灰の性質の影響

(C. A. NATALIE and J. W. EVANS: Ironmaking and Steelmaking, 6 (1979) 3, pp. 101~109)

ロータリーキリンおよび縦型キルンにより製造された 7 種の実用石灰の溶融 FeO-12SiO₂-10CaO スラグへの溶解速度を回転円盤装置 (回転速度最大 300 rev·min⁻¹) を使用して、BOF に近似した再現性のあるスラグ流れの条件で 1350°C において測定した。さらに 3 種の石灰について 1400°C で 45FeO-18SiO₂-27CaO-10CaF₂ スラグを使用して測定した。石灰の性状は水反応性試験 (ASTM 法 C110)、水銀浸透気孔度測定、走査電顕、BET 表面積測定により評価した。7 種の石灰の気孔度および気孔表面積はそれぞれ 23~53%, 0.38~1.81 m²g⁻¹ の範囲にあつた。

本研究により回転円盤装置は溶融スラグへの石灰の溶解速度の測定には満足すべき手段であることを示した。少なくとも輸送貯蔵中に劣化しなかつた石灰については、石灰が製鋼スラグに溶解する速度と気孔度、気孔表面積および水反応性試験との間には明確な関係があり、多孔性の石灰は高い反応性を示すことを見出した。また円盤の回転数が大きい程石灰の溶解速度は増大する。さらに酸素製鋼温度では石灰の焼結が生じ、それにより石灰のスラグへの溶解能力が落ちることを示した。多孔性の石灰がより急速にスラグ中に溶解することについての仮説を、溶解石灰の表面近傍での固体ニカルシウムシリケートによる溶解プロセスに対する抵抗の見地から提出した。(尾崎 太)

Gary 製鉄所における底吹き転炉と上吹き転炉の操業結果および金属学的結果の比較

(L. W. FRECH: Ironmaking and Steelmaking, 6 (1979) 3, pp. 110~113)

US Steel, Gary 製鉄所に設置されているそれぞれ 3 種の 200 t Q-BOP (底吹き転炉) および 200 t BOP (上吹き転炉) の操業データを解析し、以下の点で Q-BOP の方が優れているという知見を得た。

Q-BOP の重要な特徴は、炉底から吹込む酸素によつて起こる鋼浴のかくはん運動が激しいことである。この運動により、多量のスクラップを短時間で完全に溶解することができるため、スクラップ比率の高い Gary 製鉄所においては大きな利点である。また、スラグ中 (FeO) を比較すると、BOP よりも Q-BOP の方が低い値を示し、特に低炭域でその差が大きく、0.03% C において 10% の差がある。さらに、鋼浴の強かくはんを伴い、石灰石が炉底羽口から吹込まれるので、スロッピングおよびスピitting が少ない。造塊向けヒートの歩留りを 1975~77 年の平均で比較すると、Q-BOP が 1.7% 優れているのは以上の理由による。

スクラップが完全に溶解するため、溶鋼温度・成分のコントロールが BOP に比べて容易であることは、Q-BOP の第 2 の利点である。測温をせずに出鋼した場合でも、取鍋内容鋼の目標温度 $\pm 15^\circ\text{K}$ に 95% が入り、鋼塊の生産性・品質・モールド寿命に有利である。一方、化学成分の適中も BOP に比べて優れており、特に低炭アルミキルド鋼を製造するうえで顕著である。Q-BOP では低炭域においても Q 濃度が低く、0.03% C の

時 BOP が $O=700$ ppm であるのに比較して、450 ppm である。 O 濃度が低いことにより、スラグ中 (FeO) が低く、歩留りの向上につながる。

以上優位性により、低炭アルミキルド鋼製造ベースで考えると、鉄歩留りで 1.5% の向上、Al 添加量で 0.25 kg/t の減少、Mn 添加量で 0.5 kg/t の減少が達成されている。また以前障害となっていた耐火物寿命の短さも、改良され BOP と同等になっている。

(竹内秀次)

BOS：新技術出現か？

(A. R. PARISH and A. E. S. PENGELLY: Ironmaking and Steelmaking, 6 (1979) 3, pp. 114~122)

本論文は 1970 年代初期に稼動を始めた純酸素底吹き転炉を上吹き転炉と比較しながら論じたものである。主な検討項目は設備のレイアウトと投資、冶金的特性、ガスシステム、炉底と耐火物などである。

OBM/Q-BOP プロセスは平炉、トーマス転炉などの既存のプロセスとの代替が可能であり、また新規に導入する場合も上吹き転炉のランス設備が不要なことからコストが安く、かつ柔軟性に富んだレイアウトにすることができる。

冶金的にも、鋼浴の攪拌が良く均一性が保たれるため低炭域での脱炭が容易である。スロッピングはヒュームの発生が少なく、スラグ中の鉄分濃度が上吹き転炉より低いので高歩留りが得られる。ただ、スクラップの溶解能は上吹き転炉に劣る。鉄の酸化発熱が少なく、炉内での一酸化炭素の燃焼が少ないからである。

また、炉傾動時に羽口を保護するために流すガスがヒュームを発生させるという問題がある。これはドッグハウス (転炉のしゃへい壁) のすきまをシールするなどの方法で改善されるだろう。転炉排ガス回収も羽口冷却ガスから発生する水素に注意を払いながら行わなければならない。

耐火物の寿命は上吹き法より短い。しかし川鉄千葉では 1046 ヒートの炉底寿命の記録がつくられており (訳者注：1979 年 12 月現在では 2007 回)、操業の改善によってさらに寿命が長くなるだろう。

新技術としての純酸素底吹き製鋼法は、今後さらに開発され、先進国において増加するであろう。

(加藤嘉英)

バナジウムで鉄を脱酸する時の相平衡の研究

(N. S. ZABEIVOROTA, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1979) 4, pp. 3~8)

純鉄、 V_2O_3 及び V の粉末からタブレットを作製し、1100°C 及び 1600°C で焼成し、 $Me-Fe-V_2O_4-V_2O_3$ と $Me-V_2O_3-VO$ の平衡系の試料を作製した。Fe-V 合金の酸素の活量は ($ZrO_2+7.5\text{ mol}\%Y_2O_3$) を固体電解質とし、($Mo+MoO_3$) あるいは ($Cr+Cr_2O_3$) を比較電極とする酸素濃度電池を用いて測定した。合金と平衡する酸化物相は急冷試料の X 線回折によって確認した。

FeV_2O_4 及び V_2O_3 と平衡する溶融合金の酸素活量は

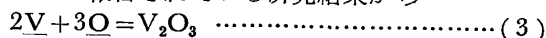
$$\log a'_O = -\frac{13078}{T} + 5.860 \dots \dots \dots (1)$$

V_2O_3 及び VO と平衡する合金の酸素活量は

$$\log a''_O = -\frac{15360}{T} + 5.684 \dots \dots \dots (2)$$

と測定された。1600°C の酸素活量は 0.076 から 0.0032 まで変化した。これと平衡する酸化物は V_2O_3 のみであった。

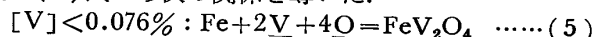
これまでに報告されている研究結果から



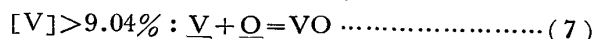
の平衡定数を次のように導いた。

$$\log K_I = \frac{45430}{T} - 18.617 \dots \dots \dots (4)$$

これらの関係から V_2O_3 と平衡する合金の V は 0.076% から 9.04% の範囲にあることがわかった。(1), (2) 及び (4) 式から次の関係を導いた。



$$\log K_{II} = \frac{58508}{T} - 24.477 \dots \dots (6)$$



$$\log K_{III} = \frac{15035}{T} - 6.467 \dots \dots (8)$$

(郡司好喜)

炭素鋼の水素アタックに対する製鋼法の効果

(R. PISHKO, et al.: Met. Trans., 10A (1979) 7, pp. 887~894)

高温高压の水素は鋼の表面と内部で脱炭 (水素アタック・HA) で生じ、鋼中に拡散する原子状の水素は固溶している C と結合してメタンを生成するが、鋼への溶解度が小さいため気泡として内部に残留する。

本報告では四つの異なる製鋼法によつて溶製された炭素鋼を使用して HA に対する微細な介在物の役割について研究している。

試料はそれぞれ Si キルド、Al キルド、Ce 処理 (REM 処理)、ESR 精錬によつて溶製した炭素鋼で、930°C × 1 h A.C の焼ならし処理を行つたのち、450°C (6.5MPaH₂) と 375°C (7.6MPaH₂) で水素処理後体積変化、切欠き引張り (Al キルド鋼と ESR 鋼については平滑引張りも行つた)、破面観察等を行つた。

450°C での水素処理によつて Si キルド鋼、REM 鋼、ESR 鋼においては 88 h 以上の処理によつて HA による膨張が圧延面と直角な方向へ生ずるため急激な体積変化を生じ、これと対応して抗張力は急激に低下するが、Al キルド鋼においては HA による膨張が等方的なため体積変化はほとんど認められずまた抗張力の低下も小さく HA の効果は不明確であるが、ESR 鋼と共に引つた引張り試験の絞りの変化は水素処理時間と共に両者共に低下する傾向が見られた。破面の観察から HA による破面の変化は ESR 鋼では特に顕著で HA の進行により延性・劈開の混合破面から細い気泡の発生による鈍い色の錐状の破面に変化している。このように HA の第一段階は粒界上に気泡の核生成、成長が行われ特にフェライト・パーライト界面に優先し、介在物が核生成の起点となる証拠は何もない。第二段階では気泡が連結し亀裂の成長が生じる。亀裂の進行方向は圧延面あるいは介在物にそつて進行する。製鋼法は亀裂の成長速度に影響し Al キルド鋼は REM 鋼の 2~4 倍の処理時間が必要であるが製鋼法による気泡の核生成と成長に影響するかどうかははつきりしなかつた。

(岡部 功)

塩基性酸素製鋼工場の装入物配合割合の融通性の増加の可能性について

(L. von BOGDANDY, et al.: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 15, pp. 796~800)

原料価格が鉄鋼製品価格に占める割合のうち、スクラップ以外は年々上昇している。しかし、スクラップ価格が相対的に安いときでも、スクラップの利用率は横ばいである。もつと多量にスクラップを利用することができれば原料配合割合に融通性が出るので、このためスクラップ予熱効果の試験を行つた。試験は Klöckner の Bremen 工場の 260 t LD 転炉と Maxhutte 社の 60 t OBM 炉で行つた。

LD 法では上からのランスで化石燃料と酸素を用いてスクラップの予熱を行つた。OBM は底部から燃料と酸素を送つて予熱する方法と、底部からの予熱に加えて側面にもノズルを設けて同時に予熱する方法を試験した。LD 法は 2 回に分けてスクラップ装入を行い、その都度予熱を行つた。予熱時間と 1 回余分の倒炉時間の合計は 19 min であるが、酸素吹錬時間が 1 min 短縮されるので、全体として予熱なしに比べ作業時間は 19 min 延長され 52 min となつた。OBM では装入時間とスクラップの予熱時間とで 4 min の時間増があるが、高リン銑 (2.3% p) 操業では酸素吹錬時間が 2 min 短縮されるので、予熱なし操業にくらべ作業時間は 2 min の延長で 30 min となる。低リン銑 (p=0.16%) 操業では予熱時間が 8 min となる。

予熱により粗鋼 t 当りスクラップ使用量が LD 法では 300 kg から 363 kg へ、高リン銑 OBM 吹錬では 270 kg から 370 kg へ、低リン銑 OBM 吹錬では 250 kg から 460 kg へと増加した。OBM でスクラップ装入量が大きくとれるのは、熱伝達が LD よりも良いからであろう。とくに側面ノズルを使用すると CO の燃焼が十分に行われるのでさらに効率が良くなっている。

デメリットは生産性がやや低下することである。LD 法 2/1 基操業では予熱なしの 62% 以下、大型 OBM と低リン銑操業 OBM では 80% 以下、60 t OBM 3 基操業では 90% 程度に低下した。(雀部 実)

一 性 質

低合金鋼の単軸高サイクル疲労における疲労き裂の発生

(N. M. A. Eid and P. F. THOMASON: Acta Met., 27 (1979) 7, pp. 1239~1249)

鋼は真の高サイクル疲労条件下では、母相の降伏応力が繰返し負荷応力に比べて大きいため、繰返し塑性ひずみは介在物周辺の高応力集中の部分においても初期にはあらわれない。本研究では疲労き裂の発生過程が疲労寿命の 95% 以上をしめる高サイクル疲労条件下における疲労き裂発生機構の正確な機構の解明を試みた。

試料としては、1.59Mn-0.25Mo 低合金鋼 (En 16; BS 970-1955) を用いた。この鋼を 845°C でオーステナイト化し、油焼入れ後 600°C で 1 h 焼もどし処理を行つた。電顕観察の結果、微視組織は、球状化炭化物のある焼もどしマルテンサイトであつた。この En-16 鋼の介在物は、棒材の長手方向に伸びた MnS と直径 2~25 μm の球状化 Al_2O_3 であつた。アルミナ介在物の多

くは、長手方向に伸びた MnS によつておおわれた二重介在物である。疲労試験は、Wholer 回転曲げ試験機により疲労限の 10% 大の応力レベルで行つた。試験中、SEM を用いて試料表面を観察し、疲労き裂発生機構を調べた。また、表面直下にある介在物の効果を調べるために、表面を 80 μm まで除去し同様に観察を行つた。

介在物に局所的な繰返し塑性ひずみが起こらないくらい負荷応力が小さいならば、介在物が損傷を受けず母相と強固に接着しているかぎりにはき裂は発生しない。アルミナ介在物のはく離あるいは局部的疲労損傷のいずれかにより、表面に空孔が形成された後にのみ疲労き裂の発生がみられた。形成された空孔境界の応力集中最大部分が大きい繰返し塑性を受け、き裂は発生する。ゆえに介在物/母相のはく離の機構はき裂発生必須段階ではない。また、MnS、セメンタイトは疲労き裂発生に何の役割も果たしていないことが知られた。これらの介在物は、高荷重下では影響を及ぼすであろう。

(伊藤吉昭)

12%Cr マルテンサイト鋼の焼戻し脆性

(P. LEMBLE, et al.: Metal Science, 13 (1979) 8, pp. 496~502)

本報告はマルテンサイト系の 12%Cr 鋼の焼戻し脆性に関する不純物元素の影響について研究したもので、試料は 0.13% C-12%Cr と Ni, Mo そして V を添加した 0.1% C-3% Ni-12%Cr-1.7% Mo-0.3% V を基本成分とする 2 種類の 12%Cr 鋼でそれぞれ 2 種類の不純物レベル (P: 100 と 250 ppm) を持っている。

試料はオーステナイト化後空冷し 300~725°C で 2 h 焼戻し処理を行いビッカース硬さと室温での V ノッチシャルビ試験を行つた。また焼戻し後の粒界の組成についてはオージェ分析装置によつて調査した。

通常の 12%Cr 鋼については Cr_7C_3 の析出に伴う 2 次硬化が 500°C 付近でわずかに認められ、不純物の少ない試料ではこの温度で衝撃値の最小値が認められる。不純物の多い場合は 450°C 以上ではすべてより低い衝撃値を示し最小値は 550°C に移動し旧オーステナイト粒界にそつて粒界破壊を生ずるが不純物の少ない試料では 550~600°C でのみ粒界破壊が認められ、他は粒内破壊であつた。Ni, Mo そして V を含む試料については不純物による脆化は認められないが 2 次硬化は通常の 12%Cr に比較して著しく、このため衝撃値の落ち込みも大きい。衝撃破面は粒内破壊であつた。脆性の回復は 725°C × 1 h WQ の処理によつて行うことができる。

粒界破壊表面のオージェ分析によつて、粒界には P がかなり偏析しているが Sn Sb 等は認められず、また P の偏析と脆性破壊との間に相関が認められた。P の粒界への偏析量は 540°C 以上で短時間の保持で急激に増加し温度の上昇と共に上限値は次第に低下していく。

P と Cr の粒界への偏析挙動は合金元素と不純物の相互的な平衡偏析の理論に一致し、高合金中の Cr は偏析過程で P の偏析速度を早める一方バルク中の P を除却する二つの効果を示す。(岡部 功)

焼入れした Fe-V-C 低合金鋼のラスマルテンサイトの組織と残留オーステナイト

(N. G. LAW, et al.: Metal Science, 13 (1979) 9,

pp. 507~515)

Fe-0.25C-IV およびそれに Mn または Ni を 2% 程度添加した 3 種の鋼において、焼入れ状態でのラスマルテンサイト組織の特徴、残留オーステナイトの結晶方位、深冷あるいは加工に対する安定性について、主として電顕 (100 kV) 観察により調べた。焼入れ状態の組織はいわゆるバケットマルテンサイト組織であるが、ラスの形態から、①ラス境界が非平行でラスの形も不規則な鳩の尾状 (dovetailed) 組織、②たがいに規則正しく平行にならんだ組織、③自己焼もどしによつて内部にセメントサイトを析出した大きなラス組織、に分類される。すべてのラスは高密度の転位を含んでいるが双晶も時として観察される。同一バケット内の隣あうラス間の方位の違いは多くの場合わずかであるが、大きく異なる場合もある。また互いに双晶関係にある隣接したラスまたはラス集団も観察される。

回折格子の解析、暗視野像の観察からラス境界に薄いオーステナイトが残留していることが確認された。この残留オーステナイトの厚さは、上記①の組織では $80 \pm 30 \text{ \AA}$ 、②の組織では $300 \pm 100 \text{ \AA}$ と両者で大きく異なり、これら組織の違いが形成機構そのものの相違によることを示している。これらの残留オーステナイトはオーステナイトの一つの回折スポットによる暗視野像において、一つ以上のバケット内で同時に明るい部分として観察される。マルテンサイトとの方位関係は K-S あるいは N-W の関係にあり、晶劈面は $\{110\}_{\alpha'} // \{111\}_{\gamma}$ であることを支持する結果が得られた。またこれらの残留オーステナイトは -196°C に深冷しても変化しないが、圧下率約 30% の冷間圧延を与えると電顕では認められなくなるほど量を減少する。ラスの長軸の方位については、一般に $\langle 111 \rangle_{\alpha'}$ であることが認められているが、本研究の結果では単一の方位にはならず、したがって本系鋼におけるラスの形状は $a > b \gg c$ のようなものではなく $a \approx b \gg c$ のようであることが結論される。

(紫田浩司)

高速増殖炉蒸気発生管の材料技術

(C. R. BRINKMAN and M. KATCHER: Metal Prog., 116 (1979) 2, pp. 54~61)

従来の化石燃料や軽水炉の原子カプラントに限界があるため、液体金属冷却高速増殖炉 (LMFBR) システムにおける蒸気発生管は重要な役割を演じるようになってきた。これらの部材は、クリープに関しては 30 年の寿命が信頼されなければならない。溶融 Na は水と爆発的に反応する一方、非常に高い熱伝導度、低密度、高沸騰点、遅い腐食速度などの理由で、より理想的な熱交換媒体として使用されている。

LMFBR 設計は、通常の操業や事故を想定した場合について解析し、腐食、疲労、クリープなどを考慮し、また設計基準は ASME ボイラや圧力容器規格をうわまわらなければならない。さらに構造用材料は、金属学的挙動の特徴をよく研究したものを使用せねばならない。この論文では、材料開発の必要性和各国の LMFBR システムの経験などを紹介している。

LMFBR の過熱器管は、事故を防ぐため、蒸気に接触しないようにしているものの、鋼管などのリーク (漏れ) の問題が多い。長時間使用する蒸気発生管は米国では

$2\frac{1}{2}$ Cr-1Mo 鋼、フランスでは Nb 安定化の $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼、現在は Alloy 800、英国では 9Cr-1Mo 鋼、ソ連や日本では $232 \sim 246^{\circ}\text{C}$ 付近ではフェライト系、高温の過熱器管にはオーステナイト系を用いている。VAR や ESR の溶解は、疲労特性に影響を及ぼさないが大気溶解に比べ、クリープ強さの低下を導くこともある。また、HAZ 部の割れ、脆化を防止するため、溶接後は熱処理を行つている。新しい材料としては米国の国立原子力研究所-Combustion Engineering が開発した低 Si, V, Nb 添加の 9 Cr-1Mo 鋼の高温強度は 316 ステンレス鋼のそれに近づいており、さらに LMFBR システムに対する蒸気発生管の発展が強く望まれている。

(沢田寿郎)

HSLA 鋼における高温変形中の再結晶と析出の相互作用

(J. WEISS and J. J. JONAS: Met. Trans., 10A (1979) 7, pp. 831~840)

高温変形中の再結晶速度を求める方法については、従来の方法で問題はないが、析出挙動については従来法に種々の欠陥がある。ここでは新しい評価法として、高温定歪速度圧縮試験における最大応力までの歪 (以下ピーク歪) を用いる方法について検討している。

供試鋼として、共に 0.05% C の低炭素鋼と 0.035% Nb 鋼を用い、それぞれ 1030°C 、 1100°C で溶体化した後、 $875^{\circ}\text{C} \sim 1025^{\circ}\text{C}$ の所定の温度まで冷却して、i) 所定の時間時効後、変形を加える (歪速度 $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) ii) $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で 5% 予歪を加え、所定の時間時効後変形を加える (歪速度 $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) iii) 直ちに変形を加える (歪速度 $10^{-5} \sim 1 \text{ s}^{-1}$) の三つの場合について実験を行つた。

得られた結果は次のとおりである。1) ピーク歪は変形開始前の析出状態によつて敏感に変化し、この方法が“静的”析出の動力学を求めるのに有効であることを示している。2) ピーク歪は“動的”析出の発生に対しても敏感であり、その動力学を動的析出の起こる歪速度範囲から決定することも可能である。3) この方法から求めた静的および動的析出は、他法で求めたものよりも一般に“速く”なつており、本法が他の方法よりも析出反応を敏感に検出していることが示唆される。4) Nb はオーステナイトの再結晶を二つの異なつた仕方で遅らせている。ひとつは、固溶効果であり、特に析出開始時間-温度曲線の nose をはずれた、より高温、低温において顕著である。5) もうひとつは、nose 近くの温度の場合で、析出が再結晶よりも速く起こる時には、再結晶は析出が、ほぼ完全に終わるまで阻止もしくは遅延せられる。

(長井 寿)

高純度鋼における焼戻しマルテンサイト脆化

(C. L. BRIANT and S. K. BANERJI: Met. Trans., 10A (1979) 8, pp. 1151~1155)

マルテンサイトを焼もどすと硬さが減少するが 350°C 附近の焼もどしでは破壊様式が粒界破壊 (旧オーステナイト粒界) となつて靱性も低下する。この焼もどしマルテンサイト脆化 TME は高純度の実験合金では起こらない。このため、この脆化は板状セメントサイトの析出と不純物の粒界偏析とが組み合わさると顕在化するという説明が提案されている。本研究はこの説明に実験的根拠を

与えるとともに、40 ppm 程度であつても有害な不純物が存在すると脆化が発現することを示したものである。

用いた鋼の組成は 40 ppm の S と P と両方を含む 3.5 %Ni-1.7%Cr-0.3%C である。オーステナイト化温度を変え結晶粒度を 8,2 および 2 番とした 3 種類の試料を実験に用いた。最大粒径の試料にのみ顕著な TME が認められた。この粒界へき開破面は脆性破面であり S の偏析が認められた。一度高温でオーステナイト化した試料を 850°C まで炉冷した後得られたマルテンサイトは元来靱性が低く TME を示さない。この場合の破面は粒界に沿っているが、粘性破面を示し、破面にはクロム硫化物の存在が認められた。以上の観察から、単にセメントタイトの析出が起こつただけでは脆化が顕在化しないこと、また単に偏析が起こっているだけでも脆化が起こらないことが知られる。しかし、40 ppm の S でも粒界偏析が起こり、さらにセメントタイトが粒界上に析出してき裂の源が与えられると脆化が顕在化する。この S の偏析はオーステナイト化温度で起こっているものである。オーステナイト化温度が低いと S はクロム硫化物として存在し、ミクロボイド凝集に対する低エネルギー破壊の道筋を与え、靱性を低下させる。このような TME を防止するには S 含有量を著しく低下させる必要がある。

(菊池 実)

融点近傍における連続鋳造鋼の延性 (熱間破壊試験)

(F. WEINBERG: Met. Trans., 10B (1979) 6, pp. 219 227)

連続鋳造鋼の表面割れ、および内部割れは脆性破壊を起こしやすい融点近傍の温度における引張り応力によつて発生する。この融点直下における鋼の脆化は、凝固途中に生じた樹間および粒界偏析による溶質または不純物の溶融層があることに原因すると考えられる。そこで材料の成分組成、組織、および試験温度の影響を把握するためにインストロンによる高温域での引張り試験を行った。試片は連鋳ビレットおよびスラブを中心にインゴットからも採取し、ことに C 濃度範囲を 0.05~1.09% まで連続的に変えた。粒界溶融温度を、装置のグリップに吊り下げた試料に分離が生じるまで加熱することにより決定した。その結果、0.24% C 以上では、試算固相線より約 23°C 高く推移し、それ以下の C 鋼では固相線より低く、ほぼ 1460°C の一定値を示す。次に融点近傍まで試片を加熱する引張り試験から、脆性破壊が起る温度は、0.05~0.12% C 鋼では固相点下約 40°C から固相点の間にあり、0.16% C 鋼では固相点下 70°C 以内、0.20~1.0% C 鋼では固相点下約 40°C 以内にある。割れ破面の状況は、0.06% C 鋼ではテストの間に成長したと考えられる大きな γ 粒がある。0.2% C までの鋼には幾分小さな粒があり、 γ 粒界割れを生じていた。また粒界には P の偏析が White Band として現れており、割れの原因は γ 粒界における溶質または不純物濃化層の初期溶融であると考えられるが、破面には SEM によつても溶質の濃化は検知できなかった。0.20% C 以上の鋼では、割れ破面にはデンドライトの突起と溶融層の再凝固状態が見られた。割れの原因は樹間における C 濃化層の初期溶融により樹間に沿つて割れが生じたものと考えられる。本実験では C 以外の溶質または不純物の多少の変化または組織のちがいで、粒界溶融および脆性破壊温

度は影響されにくいことがわかつた。(吉井 裕)

衝撃遷移温度におよぼす炭化物層の厚さの影響

(B. MINTZ, et al.: Metals Technology, 6 (1979) 7, pp. 252~260)

フェライト・パーライト鋼で、50% 破面遷移温度などを調べ、それに影響する因子の重回帰分析を行った。従来、50% 破面遷移温度をあらわす式に、IRVINE らの式や BUCHER らの式があるが、これらは、粒径 (d)、パーライト体積率 (p)、析出硬化度 ($\Delta\sigma$) などを変数として用いている。これに対し、新たに、炭化物層の厚さをこれに加えたところ、よりすぐれた式が導出された。

供試材のフェライト・パーライト鋼では、炭化物層の厚さ t (SEM で測定) が 0.16~0.72 μm 、粒径 $d^{1/2}$ が 5.11~14.3 μm 、析出硬化度が 0~225 Nmm^{-2} の範囲で変えられた。シャルピー試験により、これらの 54J 衝撃遷移温度、50% 破面遷移温度、27J 衝撃遷移温度が求められ、 $t^{1/2}$ 、 $d^{-1/2}$ 、 $\Delta\sigma$ を変数とした式を計算した。これらは満足できるものではあるが、粒径と炭化物層の厚さの比較的高い相関が、重回帰分析に好ましくない影響を与えることも考えられる。このため、炭化物層の厚さのみを変化させるパーライトを含めぬ鋼でも同様の関係を独立に求めたところ、パーライトを含む鋼での式とよい一致を示した。また、パーライトを含めぬ鋼では、炭化物層が厚いほど、シュルフエネルギーが低下する傾向が見られる。

以上により、炭化物層の厚さが衝撃特性を決定する重要な因子であることがわかり、この炭化物層の厚さは、Mn 量と、オーステナイト域からの冷却速度への依存性があり、どちらかが増加すると、炭化物が微細化し、衝撃特性が改善される。また、Mn 量が 1% 以下の場合には、微量元素が炭化物層の厚さに影響をおよぼす。これらの結果は、実際の構造用平板やホットコイル製品へ応用できる。(三宅英徳)

—物理冶金—

共析鋼のパーライト成長時における Si の分配

(S. A. AL-SALMAN, et al.: Acta Met., 27 (1979) 8, pp. 1391~1400)

パーライト変態に伴う合金元素のフェライトとセメントタイトへの分配に関しては実験的にも理論的にも研究が行われている。本研究は、共析温度を上昇させるが炭化物形成元素ではない Si を 2 wt% 添加した共析鋼を用いて、Si の分配を分析電子顕微鏡によつてその場分析し、パーライトの成長速度との関係を検討したものである。

2% の Si 添加で共析温度は 765°C まで上昇し、共析変態の起こる温度範囲が拡大する。TTT 曲線のノーズの位置は長時間側に移動する。同じ過冷度で比較すると Si 添加はパーライト成長を遅滞させる。層間隔の逆数と変態温度とは直線関係があり、析出点などは認められない。この直線の勾配は Fe-C 二元系の場合よりも小さく、Si 添加によつて α/θ 界面エネルギーが増大することを示唆している。Si は γ /パーライト界面で α に濃縮する。この時の分配係数は温度の低下とともに連続的に減少し、600°C ではほとんど分配は起こらない。特に分配が全く起こらなくなる温度を認めることはできな

つた。低温側では炭素の拡散がパーライト成長の律速過程となつているが、高温域では Si の分配が重要になる。過冷度の小さい場合には、ほぼ完全な平衡分配が起こる。共析界面で平衡分配まで反応が進まないような温度でも、界面後方で急速な分配が進行し、短時間で平衡分配に到達する。この分配過程は Si の体積拡散で進行すると考えられ、セメンタイト中の Si の体積拡散係数はフェライト中のそれよりもほんの僅か小さいだけにすぎない。(菊池 実)

オーステナイトステンレス鋼に应用可能な 600°C および 650°C における多成分系状態図

(J. SHAO and E. S. MACHLIN: Met. Trans., 10A (1979) 5, pp. 585~590)

MACHLIN は、結晶構造の異なる種々の相の生成エネルギー差を計算するためのモデルを開発し、二元系における立方晶相の生成エネルギーを求めるコンピュータプログラムおよび多元系に应用可能な“Multi-Component Cubic”と呼ばれるプログラムを作成している。GEE は二元系の σ 相の生成エネルギーを求めるプログラムを作成しているがパラメータの選び方に誤りがあり、その正しいプログラムが SHAO によつて、多元系に一般化されたプログラムが CHOW と SHAO によつて作成されている。三元系状態図をこれらのプログラムによつて四元系に外挿することもできる。ペアポテンシャルモデルに基づいたこれらのプログラムの有用性を調べるために好都合な合金は、ステンレス鋼の基本組成である Fe-Ni-Cr-X 系合金である。本研究では Fe-Ni-Cr 三元系状態図をこれらのプログラムに従つて Fe-Ni-Cr-X 四元系に外挿し、 σ 相が析出しないステンレス鋼の組成を見つめる試みを行った。

Fe-Ni-Cr 三元系の fcc 相, bcc 相および σ 相の自由エネルギーを決定するために Kaufman-Nesor による自由エネルギー表現を用いた。これらに、三元系と四元系との組成差に基づくエネルギー差を加え、混合のエントロピをペアポテンシャルモデルに従つて修正した。こうして、600°C および 650°C における第四成分の等濃度面で切断した Fe-Ni-Cr-X 四元系状態図を作成した。

600°C および 650°C の両方の温度で、304 および 321 ステンレス鋼の γ 相および α 相単相領域は Fe-Ni-Cr 三元系とほとんど等しく、316 および 347 ステンレス鋼の γ 相および α 相単相領域は Fe-Ni-Cr 三元系よりも低 Cr 濃度側に狭くなつている。こうして作成した状態図は実験による組織観察結果とよく一致している。

(梶原正憲)

けい素鋼におけるベイナイト変態

(H. K. D. H. BHADRESHIA and D. V. EDMONDS: Met. Trans., 10A (1979) 7, pp. 895~907)

鋼のベイナイト生成機構については、そのフェライト成分は拡散型レッジ機構で成長するという説とせん断型変態で成長するという説とが対立し論争がたたかわされてきている。この論争に関連したいくつかの争点に明確な実験的根拠を与えるために、実験上都合のよい 0.43% C-3.00% Mn-2.12% Si 鋼を用いて、詳細な変態速度測定および組織観察を行った。この鋼で Si はセメンタイトの析出を抑制し、Mn は未変態オーステナイトを室温でも安定化する。

上部ベイナイトと下部ベイナイト反応とを明確に区別する C 曲線が観察された。変態速度から決まる B_s は溶質元素のひきずり効果によるとする説明は、本鋼において観察された TTT 曲線における 3ヶ所の変態極小温度の出現を説明できない。上部ベイナイトはセメンタイト析出を全く伴わずに進行するが、フェライトはレッジ移動で生成するというより、せん断的に生成したと見られる組織的特徴をもっている。下部ベイナイトはフェライト中にセメンタイトの析出が認められる。このフェライトは変態の微小単位が繰り返しせん断的に生成したもので、このときのフェライトは炭素を過飽和に含んでいる。このように、ベイナイト変態に対して炭化物析出は本質的な役割を果しているものではないことがわかる。すべての観察は拡散型レッジ機構とは一致しない結果を与えている。(菊池 実)

高速度鋼における M_2C 炭化物の分解

(H. FREDRIKSSON, et al.: Scand. J. Met., 8 (1979) 3, pp. 115~122)

高速度鋼には凝固時に MC, M_6C , M_2C などが生成する。このうち、 M_2C は準安定な炭化物であり、高温で長時間加熱すると MC と M_6C に分解するといわれている。この分解を利用すれば、共晶 M_2C の粗い分散状態を熱処理によつて改善できる可能性がある。本研究はこの M_2C の分解を詳細に検討したものである。

用いた鋼は M2 高速度鋼 (0.9% C, 4% Cr, 5% Mo, 2% V, 6% W) で、0.125 および 1.25 cm/min で一方向凝固した冷却速度の異なる 2 種類の試料を 1000~1250°C で最長 500 min 加熱処理した。組織は光顕、走査電顕および走査型透過電顕で観察した。各相の組成は EPMA で分析した。

M_2C の分解は次のように進行する。まず、共晶 M_2C の先端部が包析反応のように M_6C に変わり、つぎに、もと M_2C が存在した部分に M_6C とともに MC が認められるようになる。この過程でフェライトの生成も認められた。TTT 図は実測の温度範囲では C 曲線とはならず、分解は高温ほど速く起こる。この分解は冷却速度の速い試料の方が速く進む。これは共晶 M_2C が微細であることによる。分解が進むにつれて M_2C 中の W, Mo および V 濃度はわずかながら減少するが、Cr, Fe は逆に増加する。MC 中の V は時間とともにかなり増大し、W および Mo は逆にわずかながら減少する。また M_6C の組成はほとんど変化しない。さらにフェライトおよび母相の組成と炭化物組成とを比較すると、 M_2C の分解反応は次のように表わされることがわかつた。 $M_2C + \gamma \rightarrow M_6C + MC + \alpha + C$ 。(菊池 実)

加熱時効および照射雰囲気さらされた 316 ステンレス鋼における立方ダイヤモンド型 η 相の形成

(P. J. MAZIASZ: Scripta Met., 13 (1979) 7, pp. 621~626)

高速炉燃料被覆管に使用される 316 型ステンレス鋼の強度、耐食性、耐スレリング性などの性質は析出によつて直接的、間接的な影響を受ける。このため 316 型ステンレス鋼における析出の研究は数多く行われているが、現在まで立方ダイヤモンド型 η 相 (M_6C 炭化物) がこの鋼に析出したという報告はない。本研究は 316 型ステンレス鋼に、この種の η 相が析出することを明らかにし

たものである。

用いた鋼の組成は 18Cr-13Ni-2.6Mo-1.9Mn-0.8Si-0.13P (wt%) である。固溶化試料および 20% 冷間圧延試料を 380~700°C で単純時効および高束アイトソープ炉中時効して、透過電顕で組織観察を行うとともにエネルギー分散型 EPMA で析出相の組成を分析した。

固溶化処理, 20% 冷間圧延処理のいずれの試料も単純時効および照射時効すると格子定数 10.7 Å の η 相が析出する。この相の形態および母相との方位関係 (平行方

位関係) は $M_{23}C_6$ のそれと類似しており簡単には区別がつかない。しかし、 $M_{23}C_6$ とは異なり η 相には Si, Mo, Ni が濃縮される。このように η 相の析出に伴う母相の組成変化は $M_{23}C_6$ 析出の場合と異なり、従来 $M_{23}C_6$ 析出に伴う材質劣化と考えられていた現象のいくつかは元来は η 相析出によるとすべきであるのかもしれない。いずれにしても、 η 相に密着して大きな空洞が形成され耐スエリング性が劣化するので、この相の形成は望ましくない。
(菊池 実)