

抄 録

—製 鉄—

鉄-シリコン系の溶融平衡に関する研究

(E. SCHÜRMANN and U. HEUSGEN: Arch. Eisenhüttenw., 51 (1980) 1, pp. 1~4)

1905 年, W. GUERTLER と G. TAMMANN は, はじめて Fe-Si 系状態図に関する研究を行つた. 以後, 数多くの研究者によつて状態図の作成に必要なデータが測定されてきた. しかし, 矛盾した測定結果は, 今日でも説明されていない. 本研究の目的は, Fe-Si 系の熱力学的計算の基礎となる Fe-Fe₃Si 系の液相線を確定して, 過去に提出された数値と厳密に比較することである.

供試料は, 工業用純鉄とシリコンから 0~33.46%Si 組成の Fe-Si 合金を, また電解鉄とシリコンから 15~33.46%Si 組成の Fe-Si 合金を, モリブデン炉で溶解した. その後, 融点の 100°C 直上で, 溶体化処理を行つた. 60 個の試料中から 13 個の試料が, Si, Mn, P, C, S について分析された. 試料重量と Si 濃度との関係から検量線を作成した. 残りの試料の Si 濃度は, 検量線から決定した.

実験では, 熱分析, 示差熱分析そして, EMA を用いた. 微細組織の Si 濃度は, EMA により決定した.

実験結果は次のとおりである. 1279°C まで存在する α 相の液相線と固相線は, 過去の測定値とよい一致を示す. 1279°C, 11.1%Si で包晶反応が存在し α_2 相が晶出する. α_2 相の液相線は, 1205°C, 19.5%Si で, Fe₂Si と共析反応を起こす. 1204°C 21.8%Si で, Fe₂Si は, 1410°C の融点をもつ FeSi と共析反応を起こし, 三相平衡点が成立する. Fe₂Si は, 1044°C で共析分解して, α_2 相となる. 1056°C, 23.3%Si で, Fe₅Si₃ (η 相) が存在する. η 相は, 825°C で, α_1 相と FeSi とに共析分解する.

固体領域では, 過去のデータとほぼよい一致を示した. (小林一彦)

Stelco 社のステープ・クーリングの実験と将来の応用

(W. F. HAYCOCK: Iron and Steel Eng., 57 (1980) 3, pp. 25~30)

Stelco 社 Hilton 工場の D 炉は, ソ連で開発された蒸発ステープ・クーリング方式の, 北アメリカで最初に操業に用いられた炉である. 1974 年 5 月に最初のステープを設置された D 炉は, 炉床半径 8.8m で有効内容積 1500m³ である. ステープ設置後の D 炉は今日までに 570 万 t の溶鉄を生産し, 第一回操業の終わり (1981 年 3 月) までには, 予定された 700 万 t を超過する見込みである.

ステープ設置後の D 炉の生産性は設置前のレベルを保っている. しかしながら, ステープを保護する耐火物ライニングの損失と同時に, 溶鉄 1 t 当たりのエネルギー消費量が增大する. このエネルギー消費量の増大は, 炉の操業変数の変化によるエネルギー損失や, ステープ内でのスチーム発生によるエネルギー損失よりも大きく, 説明することができないので, 完全には理解されていない. しかし, その原因の一つとして, ボッシュの幾何学的構造が

挙げられる. そこで, 改善策としては, ステープを設置したために, 約 79° になつたボッシュの角度を, 冷却盤方式時の約 82° に戻して, 狭くなつた体積を取り戻そうというものである. また, ライニングの寿命を伸ばし, ライニングの損失時の燃料比増大を最小限に抑えるためには, 装入物分布をコントロールして, 炉壁への熱負荷を小さくしなければならない. そのために, ベルなしの単一ホッパー式装入装置が開発された. その他に, ステープの改良, 計測器 (温度計や赤外線カメラなど) の増設, 上部シャフトの耐火物の改良なども考えられている. (小松周作)

鉄鉱石の還元率と操業変数の関係

(I. G. NIXON: Ironmaking and Steelmaking, 7 (1980) 1, pp. 2~12)

実験室規模のロータリーキルンによる鉄鉱石の還元実験を種々の操業変数の組み合わせについて行い, 操業変数と還元率の関係を定量化することにより, 操業変数をさらに変えた場合の還元率への影響を計算により算出する方法について研究を行つた.

調査した操業変数は温度 f_T , 滞在時間 f_t , 粒度 f_M , 還元ガス組成, 添加炭化水素の効果 f_{HC} , 還元ガス中の炭素水素比 f_H , ガスの還元力 f_Q である. y を操業変数, x を還元率の関数とすると実験データは $y = a + bx$ の関係が成り立つ. このとき x は温度に関しては $\log \%R$, 他の変数に対しては $\%R$ にとる. すべての操業変数について実験データの直線回帰により回帰係数 a, b が求められる. 温度以外の変数を一定にしたときに, $\%R = \sum_{T_1}^{T_2} [f_T f_t f_M f_{HC} f_H f_Q] \Delta T$ と書き表せると考える. さ

らに便利のため実験的に決めることのできる比 $F_X \int_{T_1}^{T_2} f'_M / f_M dT$ を用いると, 求める計算還元率 $\%R' = F_M F_t \cdots \times \%R$ となる. 回帰係数 a, b から求められる F_X の値を用いて, 操業変数を変えた場合の還元率が基本となる還元率曲線から計算することができる.

この方法は操業変数と還元率の関数とが直線関係にあるという仮定に基づいているので, 実験データが直線からずれる場合には使えないが, 実際には広い実験範囲において, 直線からのずれを考慮しなくてもよい.

この計算法による操業変数を変化させた結果は, 直接還元プラント設計に関して, 各変数の影響を定量的に評価するために用いられることができる. (月橋文孝)

ベルレスを設置した Italsider Taranto 製鉄所第 1 高炉における装入物分布

(M. GIULI, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 1 (1980) 1, pp. 13~24)

1976 年 6 月に火入れされた Taranto 第 1 高炉は, イタリア最初のベルレス高炉であり, 火入れ以来設備的に大きなトラブルもなく, 順調な操業が続いている.

ベルレスの導入に当たっては, 装入物分布の可変範囲の拡大という新システムの利点を実操業に生かすため, 2 つの数学モデルが開発された. また, モデルに必要な

データを得るため、炉体に多くの測定装置が設けられた。

装入物分布モデルは、装入物分布プロフィールをシミュレートし、いくつかの指数を計算して分布の特徴を定量化する。(中心部、炉壁部での Coke の vol%, Coke 過剰指数など)

ガス流速分布モデルは、炉頂部ガス流速分布をシミュレートし、いくつかの指数を計算して分布の特徴を定量化する。(吹き抜け指数、偏心指数、など)

このように数学モデルから得られた、装入物分布およびガス流速分布を特徴づけるいくつかの指数と、操業実績(燃料比、生産量、炉体レンガ温度)との相関が、統計的手法によつて検討された。このようにして、操業を改善させるための、分布指数の最適範囲が求められた。

その結果、操業成績の改善のためには、炉壁近傍における Coke 量を減少させ、中心近傍での Coke 量を増加させることが有効であることが明らかとなった。

この結果は、実操業に応用され、操業実績は大幅に改善された。

さらに、操業の改善を進めるために、炉内の装入物とガスの温度分布を推定する数学モデルも開発された。このモデルによつて、軟化融着帯の形状および位置も推定することができる。(齊藤典生)

低イオウ鉄の製造における装入物の前処理と高炉操業法

(H. WYSOCKI, et al.: Stahl u. Eisen, 100 (1980) 3, pp. 97~104)

製鉄工場の多くは、鉄鉄に対する高度な品質の要求に応じるため炉外脱硫を行つている。これに反して、Hoesch 製鉄は、高炉中での効率のよい脱硫法を開発し、0.02% S の鉄鉄を作つた。この時望ましくない脱硫スラグは発生しなかつた。

鉄鉄中の S を下げる方法は、装入物中の S とスラグ-金属間の S の分配比を下げることである。S の 90% 以上は、燃料と還元剤から持ち込まれるので、Ruhr Kohle 社の低イオウ炭を使用することで、S の混入量を押さえた。

1950 年から 1980 年にわたり、鉄鉄中の S と Mn の推移を調べた。1950 年では装入物の品質が良好でなかつたにもかかわらず、S は 0.025% であつた。その後経済的理由から高品位鉄の使用に切り換えた。高品位鉄中の Mn は低かつたので S は上昇した。1960 年には、スラグ-金属間の S の分配比を 30 から 50 に改善することができたので、装入物中の Mn の減少にもかかわらず、S を 0.045% から 0.03% に下げることができた。

Hoesch 製鉄は、CaO/SiO₂ のアルカリに及ぼす影響を調べた。CaO/SiO₂ が減少すると、アルカリの蒸発量は、指数関数的に減少した。MgO のかわりに CaO を用いたところ、他の塩基性酸化物の配合量を変えることなく、スラグ中のアルカリを除去できた。

焼結鉄の機械的強度と還元性に及ぼす MgO の影響を調べた。MgO の増加に伴い、焼結鉄の強度と還元性が減少した。しかし、高炉操業には重大な影響を及ぼさなかつた。

1978 年初頭、Westfalen 工場の高炉に、焼結鉄 69.8%, ペレット 20.5%, 生鉄 5.1%, そして循環物質 4.6

% を装入した。燃料比は、480 kg/t で鉄鉄中の S は 0.019% であつた。(小林一彦)

バナジウム、チタン鉄鉄の総合利用—流動化還元法

(郭慕孫: 鋼鉄, 14 (1979) 6, pp. 1~12)

中国科学院化工冶金研究所は 1973 年に含 V, Ti 鉄鉄の流動焙焼還元の任務を与えられ、天然ガスで精鉄を還元し、水力発電を使つて熔融製錬し、スラグ中から Ti と V を回収する方法を行つた。流動還元では天然ガスを水蒸気または還元炉頂ガスで改質し H₂+CO を作るか、工業的水素 (H₂=95%) を作り、750°C 以上に加熱し流動還元を行う。還元後の鉄粉は電気炉で溶解し、Ti, V は基本的に鉄中に入らないので、TiO₂ 58%, V₂O₅ 2% に富化できる。スラグ量は金属重量の 1/4 である。

還元速度式は Fe₂O₃ の還元と Fe₂TiO₄ の還元の合成として $x = \alpha e^{-k_1 \theta} + \beta e^{-k_2 \theta}$ の形に整理できる。計算機を使い多層流動層の計算を行い、生産能力を上げるには H₂+CO₂ を 2.7% 以下に下げることが必要である。

流動層は 200 mm φ 3 段と 500 mm φ 3 段で高さ 5 m のものについて行つた。またガス流速を 0.6 m/s から 5 m/s に上げた快流速流動層を作り、ほぼ全空間に粒子を稀薄に流動化することができた。焼結防止には MgO 細粒を 1~2% 混合することにより良い結果が得られた。

焼結後の V, Ti の分離については 1) 電気炉で金属とスラグに分離する法、2) 焙焼中に 0.5~5 μ の鉄球を成長させ後磁選する方法を行つた。1600°C 近づ中で金属とスラグに分離するとスラグ中の V₂O₅ は低いので、プラズマを使い分離すると鉄中の V は 0.01% 以下でスラグ中の V₂O₅ は 1.8%, TiO₂ は 50% まで高められた。

スラグ中の M₃O₅ 型酸化物の分離に Na₂CO₃+Na₂SO₃ を 20% 加え溶解し、後 90°C の水で抽出すると 88% の V 抽出率を得られた。また 1300~1400°C で炭化、窒化を行い、さらに 450°C で塩化して Ti90%, V87% の分離ができた。(相馬胤和)

—製 鋼—

現在ある溶解現場へのランスインジェクション法の適用

(L. HENRYSON, et al.: Iron and Steel Eng., 57 (1980) 2, pp. 41~45)

ランスインジェクション法とは取鍋中の溶鋼に化学的に活性な粉末を吹き込むことによつて、脱硫、介在物の形態制御、清浄度の向上などの品質の向上と生産コストの削減を計るための炉外精練法の一種である。

スウェーデンにあるスカンジナビアスチールインダストリーと MEFOS の協同開発によるランスインジェクション法の設備と装置の紹介がここにされている。このシステムを構成する装置は粉末の経路順に粉末予備貯蔵槽、粉末コンテナ、ディスペンサー、フィーディング管及びランスであり、このシステムの特徴はディスペンサーがランスから切り離され別の場所に設置できることである。従つてランス及びランスの支柱を小型軽量化することが可能になり、現在ある溶解現場を大改造しなくともこのシステムを導入することができる。また粉末が貯蔵槽からランスまでスムーズに輸送されるように、脈動

のない一定速のガス流を輸送媒体としており、粉末コンテナとディスペンサーの間にフィルターを設け、粉末サイズの制御と異種粉末の除去を行っている。粉末重量、吹き込み速度などのインジェクション条件はコントロールパネルで設定されるが、ディスペンサーにはインジェクション数回分の粉末を蓄えることができるのでタップ時の分析値によつて適宜粉末量を調整することも可能である。

さらに最近、種類の異なつた粉末を蓄えるため複数の粉末コンテナを設置するシステムを開発した。このシステムでは適宜に粉末を選択することによつて、脱硫のみならず脱炭、微量合金元素（例えばボロン）の添加が完全に自動的に行えるようになった。（徳山幸夫）

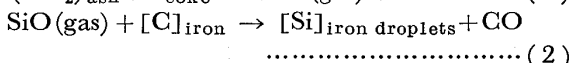
高炉および塩基性転炉におけるシリコン

(W.-K. Lu: Iron and Steelmaker, 6 (1979) 12, pp. 19~24)

最近日本において製鋼側から低 Si 鉄が要求されている事情とそれに応えるための高炉操業法を解説した。

転炉吹錬において溶銑中 Si は、0.1% あたり溶銑温度 12.3°C に相当する熱源となるが、その濃度が増すにつれスラグ量、耐火物溶損、スロッピングが増す不利がある。例えば、KR 法により 0.6% から 0.15% に予備脱珪すると転炉スラグは 110 kg/t-steel から 40 kg/t-steel に低減できると報告された。また、炭酸ソーダによる溶銑脱珪とそれに続く転炉でのスラグなし脱炭吹錬が研究されているが、このプロセスは、炭酸ソーダの利用効率を高めるため脱珪前溶銑 Si を 0.25% 以下にする必要がある。

高炉内で、コークス中の $(\text{SiO}_2)_{\text{ash}}$ が還元され、次の反応式により Si が滴下帯を落下する溶鉄滴に吸収される。



それ故溶銑 Si を下げるには、CO 分圧を上げること（高圧操業）、コークス比を下げる、コークス中の灰分を低減することが有効である。(2)の反応が起こる滴下帯を短くすることも溶銑 Si を低下するのに有効である。高炉軸芯近傍の温度を側壁のそれに近づけ、平均的な滴下帯長さを短くして低 Si 化した例もある。ペレットのフラックスを生石灰からドロマイトに置換すると生産性と溶銑温度が上がり燃料比と Si 濃度が下がる。焼結鉱中のマグネシアを増すと融点が増え滴下帯が短くなるため Si 濃度が下がる。

米国、カナダでは溶銑 Si が 0.8% で日本の 0.4% より高く、逆に出銑温度は 50~100°C 低い。北米製鉄業は、低 Si、高温溶銑使用により効率がよくなるはずである。（坪田 治）

革新的製鋼技術の役割

(J. SZEKELY: Iron and Steelmaker, 6 (1979) 12, pp. 25~30)

米国鉄鋼業はエネルギーコスト、人件費、資本コストの増大や日本のような生産性の高い新鋭設備を持つた外国の競争相手の出現によつて重大な危機に直面している。設備費、建設コストの増大によつて新鋭設備の建設はたとえ有用なものであつても経済的には魅力のないものと

なっている。それゆえ、長い目でみて全く新しい製鋼技術の発展のみがこのジレンマを解決するものとなる。本報では最近の 10~20 年間に商業規模で完成した新技術を紹介した。第一には簡単な技術を相互に結合したものであり次のものがある。石炭ガス化、直接還元および発電の結合、都市の焼却場や農業廃物から得られる燃焼ガスの直接還元や発電への利用、石炭ガス化後の残留物の高炉への吹き込み、製鉄所からの排熱の石炭処理、エネルギー変換や化学プラントへの熱源としての利用である。第二には革新的製鋼技術で次のものがある。コークス製造工程の省略ができ、投下資本を少なくできる直接製鋼法、鉄鉱石を還元して得られる鉄粉から最終製鋼製品を製造する粉末冶金製鋼法、圧延工程や加熱工程を省略できる直接鍛造による薄板製造法などである。第三には革新的技術を組み合わせた技術で次のものがある。鉄鉱石と石炭の混合物を流動層内で反応させ、発生する燃焼ガスで発電し、その電力でプラズマアーク炉を動かし、流動層内で予備還元した鉄石をプラズマアーク炉で最終還元する ELRED プロセス、MHD 発電と直接還元を結合した技術、原子力製鉄法である。これらの新しい技術は 21 世紀の青写真としてではなく、現在おかれている環境下で十分に検討する価値のあるアイデアと考えなければならない。このアイデアが妥当なものであるなら十分な資金をかけてただちにとりかからなければならない。今行動を誤れば米国鉄鋼業は現状以上に悪化することになるであろう。（斎藤健志）

真空中で電場により熔融金属を精錬する可能性の評価

(A. V. KAIBICHEV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1980) 1, pp. 11~15)

表面活性成分は熔融金属の表面に濃縮し、そこに電場が作用するとイオン化し、さらに電場を強めるとその成分は表面から分離する。従つて、真空中で熔融金属に電場をかけると表面活性成分を熔融金属から除去することができる。

熔融金属表面からの粒子の分離しやすさを示す蒸発場の強さ F_n を元素の蒸発熱、原子のイオン化エネルギー、金属からの電子が放出する仕事、原子及びイオンの半径の関数で表した。

この式を利用し、23 種類の元素の F_n を熔融温度及び沸騰温度において計算し比較した。電場によつて分離できるのは正イオンであり、各元素ともイオン価が増加すると F_n はいちじるしく減少して分離しやすくなった。計算された各元素の F_n は Ba^{3+} の 0.51 から B^{3+} の 3.27 (V/Å) の間にあつた。温度上昇とともに F_n は減少して分離しやすくなるが温度の影響はあまり大きくない。

金属から含有元素の分離の可能性を評価するには、バルク金属と元素の相互作用を考慮する必要がある。各元素の溶融熱と部分分子エンタルピーを導入し、1600°C における溶鉄からの元素の分離しやすさを検討した。その結果、Fe より F_n の小さい Cr^{6+} , Mn^{6+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , V^{5+} , Al^{3+} , Ge^{4+} , Y^{3+} , Cu^{2+} , Hf^{4+} , Mo^{6+} の各イオンは真空中で電場により除去できる可能性があり、W, Co, Ni, B は除去できないことがわかつた。

（郡司好喜）

二、三の選択例で示される、製鋼スラグの用途

(G. BLUNK and J. GEISELER: Stahl u. Eisen, 100 (1980) 3, pp. 118~123)

製鋼スラグの用途について、1972~1977年の資料に基づき、西独における現状と将来の開発の重点について述べた。全排出量は、1974年の800万tを最高に、1977年には600万tまで減少したが、資源の有効利用、環境の保護などのため、再利用領域の拡大、開拓の努力が払われている。

1972年には全排出量の約39%が高炉へのリサイクル、31%が肥料として再利用されたが、1977年にはそれぞれ28%、21%に減少した。これはこの期間に、経済的・冶金学的理由から低燐鉱石への転換が進められたためである。

これら二領域での再利用量の減少は、新しい利用領域の開拓を促し、とくに建設資材としての利用が、この期間に8%から35%へ急増した。

高炉へのリサイクルは、スラグ中のFe、Mn分の回収、CaO、MgO分の造滓剤としての再利用を目的としているが、銑鉄中のP、S分の大きな変動、コークス比の増大をひき起こすため、その量は減少しつつある。

肥料としての利用は、前述のごとく高燐銑の使用が減少したため、LD法による石灰スラグの再利用の増加にもかかわらず、大幅に減少した。今後は石灰肥料としての利用が漸次増加するとともに、これにP分を添加した肥料の利用が伸びよう。

建設資材としての利用は、道路建設(林、農道、公園、貯蔵ヤードの敷石など)および河川工事(堤防などの築造)のほか、ごく一部は、より高度な要求を持つ領域、例えばアスファルト舗装などにも使用できる。いまだごく一部に限られる理由は、主として遊離CaO、MgOなどの水和作用による体積膨張で、上限値の設定、時効など種々の対策が研究されている。

全く利用されず廃棄されるスラグ量は、この期間ほぼ横ばいで、これらの再利用が考えられねばならない。また既に利用されているスラグに対しても、より高い価値を持つ利用法が開発されねばならない。(檀 武弘)

— 鑄 造 —

連続鑄造における鑄型と鑄片間の空隙の生成について

(H. FREDRIKSSON and M. THEGERSTRÖM: Scand. J. Met., 8 (1979) 5, pp. 232~240)

連鑄ビレット、ブルーム、スラブの鑄型内凝固殻厚生成状況をブレイクアウト法によつて調べた。凝固殻の内面は、鑄型のオッシレーションに基づく波状パターンがあり、これに重ね合う状態で凝固殻の不均一性が観察された。凝固殻の不均一な発達、低炭素濃度の18-8ステンレス鋼で顕著であつた。この原因を調べるため、凝固殻の厚い部分と薄い部分のミクロ組織を観察した結果、凝固殻形成のはやいところではフェライト、おそいところではオーステナイトが初晶として晶出している。フェライトとオーステナイトの液相線温度差が小さい鋼は、凝固殻の不均一な発達を招く。フェライト凝固でなげはやく凝固殻が発達するかについては不明であるが、これを解明するには、熱膨張係数や強度の違い、相変態にともなう収縮を考慮する必要がある。

凝固殻厚の測定結果を用いて、一次元逐次定常伝熱モデルにより、鑄片と鑄型内壁面間の空隙厚さと鑄片表面温度分布を周方向、鑄込方向について求めた。空隙厚さは、コーナー半径、鑄型のオッシレーション、鑄片サイズに影響され、周方向および鑄込方向で大きく変化する。鑄片表面温度を大きく変動させる。鑄片が鑄型内壁面を離れるとき、表面温度の急激で大きな変動が生じる。鑄型出口では、表面温度の低い部分は復熱して内部割れを招き、ブレイクアウトの危険が増加する。また、表面温度の高い部分は急激な冷却を受けるので引張応力が発生して表面割れが生成する。周方向の表面温度差は、鑄片表面縦割れ生成原因の一つである熱応力発生を助長する。凝固殻が鑄型内壁面を離れる位置まで程度の短い鑄型を採用すれば、表面温度は周方向に均一となり、鑄込み方向の温度降下が周方向に均一で大きな変化をさせることなく冷却できるので、ブレイクアウトの危険を少なくして表面割れの生成を防ぐことが可能である。(中戸 参)

— 性 質 —

室温12MNaOH溶液中におけるNi-Cr-Mo-Vタービンディスク鋼の腐食疲れき裂成長速度に及ぼす負荷電位の影響

(R. RUNGTA and J. BEGLEY: Corrosion, 35 (1979) 12, pp. 544~550)

蒸気タービンシステムにおいて、化学的不純物が濃縮し、静あるいは繰返し荷重のもとで破壊が起きることがよく知られている。本研究は、ASTM A471 Ni-Cr-Mo-Vタービンディスク鋼の室温における疲れき裂成長に及ぼす濃厚水酸化ナトリウム溶液の影響について調べたものである。

1 inのCTS形試験片を用いて、12MNaOH溶液中の不動態、活性ピーク、自然及び陰分極範囲を含む-530~-1280mV_Nの電位で腐食疲れ試験を行つた。主としてサイン波、1Hz、R=0.5の条件で試験し、き裂成長速度はコンプライアンス法によつて測定した。得られた結果はつぎのとおりである。

1. 繰返し速度1Hzにおいて、陰分極電位が最も低く(-1280mV_N)、かつΔKの低い範囲で疲れき裂成長速度が最も促進され、空气中よりも約1けた速くなつた。

2. 疲れき裂成長速度の環境による促進効果は、負荷電位がより貴になると減少した。

3. 陰分極した場合、粒界割れが観察された。電位を低くするに従つて粒界割れの割合が増加した。

4. 負荷電位を自然電位(-830mV_N)から不動態(-530mV_N)範囲まで交互に切り換えると、き裂成長速度も交互に促進と遅滞を繰り返した。

5. 不動態範囲の電位において、疲れき裂成長速度に及ぼす環境効果は認められなかつた。これは、き裂先端に保護的な不動態酸化被膜が生成されるためと考えられる。(青木孝夫)

高温純水中の鋭敏化304ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす酸素と温度の組み合わせの影響

(F. P. FORD and M. J. POVICH: Corrosion, 35 (1979) 12, pp. 569~574)

沸騰水型原子炉の配管に用いられているステンレス鋼の溶接部に、プラント起動時の条件に近い温度と溶存酸素 (D. O.) 濃度の組み合わせのもとで、応力腐食割れが起こる可能性を検討している。

600°C で 24 h 鋭敏化した、0.07% C を含む 304 鋼について、予き裂を入れた試験片を用い、 $2.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の定歪み速度で試験し、割れ伝播速度を求めた。

その結果、炉の運転温度である 288°C では試験した D. O. 濃度範囲 (0.08~8 ppm) で割れが伝播し、伝播速度は D. O. 濃度の対数にほぼ比例して増加した。この結果を報告されている他の結果と比較すると、割れ伝播速度は歪み速度の関数でもあり、動的歪みのない定常運転時の伝播速度は今回の D. O. 濃度 8 ppm での伝播速度 ($8.7 \times 10^{-6} \text{ mm/s}$) より数オーダー低いと推定される。この理由について著者らは各 D. O. 濃度での自然電位を求め、その電位での割れ先端と壁面での金属の溶出量の差から説明している。

一方、100°C においては、D. O. 濃度 0.2 ppm および 8 ppm では割れは伝播せず、中間の 2 ppm 前後でのみ速い割れの伝播が起こった。高い D. O. 濃度が必ずしも割れを加速しない理由をすべりステップの溶解機構で説明している。すなわち、応力腐食割れの進展速度が、歪みによって生じたすべりステップでの裸の金属の溶解速度と不動態化速度に依存すると考えると、高酸素濃度では不動態化速度が大きい電位領域にあり金属の溶出が起こらず割れが進展しないが、中間の D. O. 濃度での自然電位は活性態から不動態へ変化する領域に相当し、高い溶解速度と適当な不動態化速度とのつり合いにより速い割れの伝播が起こると説明することができる。100°C、2 ppm という条件は、炉の起動時に経過する温度と D. O. 濃度の組み合わせに相当するので、起動の初期に脱気し D. O. 濃度を下げて運転をすることは、割れの防止に有効であろう。(松島志延)

鉄鋼技術の動向

(H. E. CHANDLER and D. F. BAXTER: Metal Prog., 117 (1980) 1, pp. 24~32)

最近の新しい材料、すなわち自動車用、プロセス産業用、石油・ガス産業用、エネルギー産業用などの材料の動向について述べている。

(1) 自動車用材料；鉄鋼メーカーあるいは自動車メーカーの立場からみたコメントが述べられ、いずれの場合も重量軽減とコストの低減が重要課題となつている。ここでは 2 相混合組織鋼、低合金高張力鋼、ギア材料、連続鋳造鋼、ステンレス鋼、複合材料などが対象になつている。

(2) プロセス産業用材料；ここで取り上げられているのは耐応力腐食割れ性を持ち、塩素の存在下でも耐食性を示すステンレス鋼であり特殊な材料についても例をあげて詳細に述べている。

(3) 石油・ガス産業用鋼材；今後、厳しい環境においても使用できる材料が必要になる。すなわちパイプラインではその大口径化とともに -60°C でも使用できる性能が要求され、海底油田開発では耐孔食性の面で 2 相混合組織ステンレス鋼が注目されている。また掘削用材料では Mn-Mo 及び Mn-Ni-Mo 鋼が期待されている。

(4) エネルギー産業用材料；核融合炉一次炉壁用材料として 9Cr-1Mo 鋼、及び HT9 (12Cr-1Mo-W-V 鋼) が有望視されており、また非磁性材料の 18-18 Plus (18Cr-18Mn-1Mo-1Cu) にも同様な可能性がある。他に圧力容器用材料、太陽熱利用エネルギー用材料、発電用材料などについて述べている。

(5) 工具鋼；合金元素の不足から工具鋼に Nb 添加が行われるようになった。これらの鋼は主に粉末冶金法によつて製造され、合金設計についても詳しく述べている。

(6) 鋼材選択基準の変化；コンピュータを使つて合金設計が行われ実績も上がつている。

(7) 鉄鋼メーカーとユーザーとの関係；ユーザーの必要から開発された鋼種およびその製造方法について述べている。(河瀬 靖)

高濃度 Si を含有する 2 相鋼の機械的性質と微視組織の解析

(H. K. D. H. BHADSHIA and D. V. EDMONDS: Metal Sci., 14 (1980) 2, pp. 41~49)

フェライトとマルテンサイトを混合した微視組織を有する 2 相鋼は、強度と成形性に関し、すぐれた特性を持つことから、自動車用鋼として、その開発が進められている。

本論文では、高濃度 Si を含有する 2 相鋼 (Fe-0.04C-0.63Mn-2.01Si-0.1V) の機械的性質に関する実験結果と文献によるデータを 2 つの変形モデル (Mileiko 理論, Tomota 理論) を用いて解析し、これらの比較を行っている。一方、この 2 相鋼の微視組織は、透過電子顕微鏡によつて調べられた。

機械的性質の中で、応力とひずみの関係は、近似式 $\sigma = K \epsilon^n$ に従うことがわかつた。ここで、 σ は応力、 ϵ はひずみ、 K は強化係数である。

変形モデルによる詳細な解析から、高濃度 Si 2 相鋼の機械的性質は、2 つの相のひずみ分布に依存することが明らかとなつた。従つて、2 つの相のひずみが均一に分布していると仮定すれば、Mileiko 理論の 2 相鋼への適用は、近似的に可能である。一方、Tomota 理論の場合は、不均一なひずみ分布の状態でも適用され、前者に対し、2 相変形モデルとして一般性を有している。

高濃度 Si 2 相鋼における硬化相の針状組織は、板状マルテンサイトまたは炭化物のない上部ベイナイトのいずれかであり、両方共、残留オーステナイトを含んでいることがわかつた。(矢萩正人)

347 鋼におけるクリープ・キャビティの生成と成長

(N. G. NEEDHAM and T. GLADMAN: Metal Sci., 14 (1980) 2, pp. 64~72)

一般に、低延性クリープ破壊は、粒界でのキャビティやクラックの生成・成長によるものとされている。このキャビティの生成・成長に関してはデータが少なく、特に実用耐熱鋼で少ないため、粒界キャビティによる低延性破壊する傾向のある 347 鋼について研究し、以下の結果を得ている。

550°C と 650°C でクリープ試験をおこなつたところ、応力指数は転位クリープの可能性を示した。キャビティ生成開始までのひずみ量は負荷直後の塑性ひずみ量に関係している。また、各応力下では、粒界キャビティ

体積率は全塑性ひずみ量に比例する。実験範囲内では、各クリープひずみ量の時の、応力や時間変化の付加的効果は少なかった。これらのことから、キャビティの生成は変形と同一の機構により制御されていることがわかる。また、キャビティの容易生成箇所となる粒界析出物の効果を調べるため、あらかじめ時効処理をほどこした試料も試験されたが、単にキャビティ量が増加したに過ぎなかった。

さらに、成長に関して言及すれば、キャビティ径は二次および初期三次クリープで時間とともに直線的に増大する。キャビティ成長速度の応力依存性は、二次クリープから求めた応力指数と比較すると、わずかに小さいものの、かなり近い。以上の結果は、変形を制御している核生成を考慮した拡散成長モデルとよく一致している。このモデルでは、キャビティ成長の時間、応力、温度への依存性をよく説明できる。

この研究の応用として、あるキャビティ体積率(1%)で破断すると仮定して破断時間を予測でき、実験結果と対応させたところ、よい一致を示した。(三宅英徳)

ガス浸炭窒化を行った低炭素鋼の時効による疲労挙動
(D. H. THOMAS and T. BELL: Metal. Sci., 14 (1980) 2, pp. 73~78)

自然および人工時効したガス浸炭窒化低炭素鋼の疲労挙動が、疲労中と疲労後の機械的履歴、残留応力、組織変化の観点から調べられた。

実験用低炭素鋼は、0.18C, 0.6Mn, 0.5Ni, 0.03 Cr, 0.026S, 0.010P を含み、疲労試験試料として、平板状曲げ試験片に加工し、X線測定も行えるようにした。また、浸炭窒化は、 NH_3 (40%)雰囲気中、570°Cで3 h行われた。

自然時効した浸炭窒化鋼は、焼なまし鋼の疲労強度と比較して、疲労限で140%の増加を示した。しかし、人工時効(170°C)すると、その増加が110%に減少する。また、前者は、疲労中に、応力サイクルに対し、塑性の減少を示したが、後者に関しては、この現象が現れなかった。この結果は、表面強化の原因となるサイクル硬化が自然時効鋼より人工時効鋼の方が小さいことに関係したものである。

塑性が生じている時、応力の低いサイクル領域で、人工時効鋼のサイクルひずみ抵抗が大きくなることが明らかになった。また、X線回折によるFe(211) α' ピークの半値幅の測定から、人工時効鋼の残留応力は、疲労の初期の段階で失うために、疲労強度に対し大きな寄与をしないことが明らかになった。

人工時効鋼表面の微小ひずみは、疲労によつて減少する。これは、窒化物整合粒子(Fe_{16}N_2)のミスマッチによつて生じた微小ひずみが、疲労中に生成された転位と析出粒子の結びつきによつて和らげられるためと推定される。(矢萩正人)

連続铸造鋼の内部割れの偏析

(F. WEMBERG, et al.: Met. Trans., 10A (1979) 12, pp. 1923~1928)

連続铸造鋼のビレットやスラブに見られる内部割れについて炭素鋼(ビレットA0.33C%, ビレットB0.35C%)を供試材として、オージェ電子分光(AES)および二次イオン質量分光計(SIMS)で調べた。

AESでは10.2 cm角のビレットより内部割れを含んだ0.28 cm ϕ $\times$ 2.5 cmのピン材を機械加工した。内部割れはピン材に対して垂直の関係にある。ピン材の破面はすべて脆性破壊の様式を示し、滑らかな起伏が特長で低温脆性の破面と容易に区分できる。ビレットAの破面にはFe, S, Cおよび高水準のOがあるが、これをイオン・スパッターで300 nm腐蝕した結果OとS濃度が急激に低下している。これは破面が大気で汚染されていることを示している。偶然に小さな樹間の部分の割れを調べた結果高いSの濃化が認められるがOとCにはこれがない。スパッターをかけながら深さ方向のS濃度を調べると非常に薄く数原子の層であつた。同様にビレットBの試験片の破面は滑らかな表面で多くの介在物を伴い、S, OおよびCが高い。内部割れは液体を伴った樹間破面のある熱間割れである。Sの濃化は破面の表層の数原子層は40原子%のオーダーを示す。Sの濃化は液体が存在する時に開口すると、Sが急速に液体の表面張力を減らして自由な表面に移動するためであろう。

SIMSではビレットBから内部クラックの入った10 mm ϕ の円板を準備した。クラックは円板に垂直に入るようにした。破面の像は表面数原子層からのものであるが、割れの表面にSが濃化しており、これはAESの結果と一致する。Pの検出限界の高いSIMSでは幅広いバンド状の偏析が樹間部と対応していることが確かめられたが、割れと直接の関係はない。(望月俊男)

800°C以上での連続铸造鋼の強度と延性

(F. WEINBERG: Met. Trans., 10B (1979) 12, pp. 513~522)

連続铸造鋼の内部割れの原因を究明するために、800°C以上から融点近傍における強度と延性と予熱温度の関係を調査した。供試材は市販の12種類の連続铸造鋼を用いた。主要な化学成分のCは0.05~1.06%であり、この中には、Mnを2.38%まで含有した低炭素低Mn鋼および304鋼が含まれている。またSの効果を調査するために実験室的にSを0.011~0.025%まで変化させた4種類の鋳鋼片を鋳込んだ。

800°C以上の高温引張強さは、溶融温度に近づくほど減少し、最終的には0になる。これは、残留溶質濃度、铸造組織および予熱とは本質的に無関係である。予熱により1250°C以下の試験温度でほとんどの鋼は延性を減少するが、304ステンレスおよび低炭素低Mnパイプライン用鋼には影響しなかった。予熱による脆化は、粒界の三重点に溶質濃化域ができ、それが予熱により部分的に再溶融するためと思われる。また脆化しない理由は、明らかではないが、Mn鋼の場合は、MnによりSが固定されるのであり、結晶粒の微細化が影響をおよぼしているかもしれない。また、P, Sの水準が共に高くなると、脆性-延性の遷移温度が高くなるが、P, Sいずれかが高い場合は、遷移温度がばらついている。

次にMnを高めるとMn/Sの比が35以上の場合は比が増加すると延性が増加する。Sは引張強さには影響を及ぼさないが、絞り比(引張後の径/引張前の径)は、1460°Cで予熱した場合、1100°C以下の試験温度では、0.025%で低下し、0.015~0.020%で脆性から延性に変化する。しかし初期溶融にはSは影響しない。小結晶粒と等軸晶は遷移温度を低下させる。これは再溶融

が素材の溶質濃化域 (結晶粒界の三重点) での部分的に起こるためであろう。

引張試験を行った試料をミクロ的に調査すると、延性挙動で破壊した鋼には、破壊部分に孔やき裂を生ずる傾向があり、脆性挙動で破壊した鋼には、オーステナイト結晶粒界での破壊を連想させる結果が得られた。

(虎岩 清)

2 相鋼の衝撃特性を支配する金属学的因子

(J. Y. Koo and G. THOMAS: Script. Met., 13(1979) 12, pp. 1141~1145)

フェライト・マルテンサイトから成る Dual Phase 鋼の衝撃特性に及ぼす組織の影響について調べた。

0.07%C 鋼に 0.5%Cr, 0.5%Si, 2.0%Si をそれぞれ添加した 3 鋼種を γ 域からクエンチし 100% マルテンサイトとした後 $\alpha + \gamma$ 域に加熱クエンチし DP 鋼とした。これらの供試材について 3/4 サブサイズ V ノッチシャルピー試片でシャルピー試験を行い組織との関係を調べた。

0.5CrDP 鋼ではマルテンサイトは旧 γ 粒界に沿って連続的に、また旧 γ 粒内にはアシキュラーに現れる。一方 2SiDP 鋼では不連続な繊維状の形態を呈する。0.5CrDP 鋼のエネルギー・温度曲線はマルテンサイト量が 90% の場合明瞭な遷移温度を示すが、35% マルテンサイトでは 90% の場合よりエネルギーが低く、またその曲線上に遷移温度も認められない。0.5SiDP 鋼ではマルテンサイト量が 30% から 60% に増加するに伴いエネルギーが増加すると同時に遷移温度は低下する。一方 2SiDP 鋼ではマルテンサイト量が変化してもエネルギーに差は認められない。

以上の結果はマルテンサイトの形態すなわちマルテンサイト粒が連続につながっているか否かと、マルテンサイトの靱性、すなわち C 量、の両者で説明できる。なおマルテンサイト中の C 量はマルテンサイト量の増加に伴い減少するため後者の靱性はマルテンサイト量とも密接な関係がある。したがって、たとえば 0.5CrDP 鋼のようにマルテンサイトの形態が同じ場合にはマルテンサイト量が多いほど靱性は向上する。(橋口耕一)

— そ の 他 —

鉄鋼製造技術の変化

(H. W. PAXTON: Met. Trans. 10A (1979) 12, pp. 1815~1829)

過去 30 年の間に米国は支配的な鉄鋼生産国の地位から世界のおもな鉄鋼生産国のうちの単なる 1 つの国へと変化した。この原因として、宇宙、防衛、情報産業のかげに隠れて製造技術の発展が軽視されたこと、米国の鉄鋼産業が原料、コークス、エネルギー等の面での恵まれた立場に甘んじたことなどが考えられる。この間の鉄鋼製造技術の変遷を、鉄鉱石の還元、連続鋳造、高張力鋼を例にとり振り返ってみる。鉄鋼石の還元については、高炉の効率を上げることに関して、原料の装入法、装入物の整粒、高圧操業、コークスの強化などに発展がみられた。鉄鋼石表面の還元鉄層の空隙の大きさと還元温度、還元速度との関係に関する研究から、還元速度におよぼす還元温度の重要性が明らかにされた。焼結鉱やペレットへ媒溶剤を混ぜると還元速度が増加することも見出された。鉄鉱石やコークスの機械的性質については今後さらに研究されなくてはならない。鉄鋼の連続鋳造は 1930 年代に実現したが、連続鋳造される鉄鋼の量は年々増加し、1985 年までには粗鋼の約 40% が連続鋳造されるだろうと予想される。今後の研究課題としては、鋳造中のあらゆる場所における局所的な熱移動と凝固および機械的性質との関係をあらわす詳細なモデルをつくること、連続鋳造に特有な凝固組織、マクロ偏析、流体の流れに関する理解を深め、電磁かく拌のような新しい方法を用いて欠陥を最少にすることなどである。高張力鋼はおもに飛行機産業、自動車産業のニーズから生まれ発展してきたが、寒冷地でのラインパイプ材のように苛酷な要求を満足するものも製造されるようになった。制御圧延、微量元素添加の効果およびその機構が明らかにされ、硫化物の形態制御技術も発展した。不安定延性破壊に関する研究が行われ、その対策が明らかにされた。溶接技術、材料の検査技術も発展した。さらに高強度、高靱性の材料が要求されるようになるだろうが、熱処理が重要となる。(柴田浩司)