

## 抄 録

## —原料—

## クリーン・コークスプロセス

(K. A. SCHOWALTER and N. S. BOODMAN: Iron Steel, 47 (1974) 4, pp. 277~283)

U. S スチールは、1972年3月に O.C.R (石炭研究局) から3年間の研究契約を受け、U.S.S-O.C.R クリーンコークスプロセスの開発を行なっている。このプロセスの目的は高硫黄、高灰分石炭かつ従来原料炭として不適である石炭(本報告ではイリノイ炭)から冶金用コークス、化学原料、低硫黄液体および気体燃料を製造することにある。本石炭転化プロセスは乾留プロセスと水添液化プロセスの組合せから構成されている。原料は石炭処理工程で粒度調整され更に性状(S灰分)により二つの部分に分けられ、一方は流動層予熱材(400°F)通過後流動層乾留装置(1200~1600°F)でチャー化し、他方はプロセスで得られた油分でスラリー化され水添液化装置(900°F, 3000~4000 lb/cm<sup>2</sup>)に供給される。灰分および未転化石炭は系外へ取り出される。両装置によって得られた液状物は混合されて液体処理装置にて低硫黄液体燃料、化学原料および三留分のプロセス循環油に分けられる。この循環留分はスラリー用、ピッチコークス用、バインダー用でありチャーとピッチコークスの混合物は、バインダーとともにペレット化され次にシャフト炉でコークス化される。このコークスは、通常コークスと同等の機械的強度をもち冶金用コークスとして利用される。チャー製造から最終コークス製造までの工程はクローズドシステムであり、またプロセス全系も同様であり、大気汚染の発生は存在しない。240 t/D 石炭処理のパイロットプラント設計のために、現在400~500 lb/D の装置を稼働させている。ペレットは18 in ディスク・ペレタイザーで製造されている。本プロセスで製造される成型コークス(ペレットコークス)は水平室炉方式のコークスに比してコークス中硫黄分は低い。

(塚田 鋼)

## —耐火物—

## 連铸用耐火物

(K. K. KAPPMEYER: J. Metals, 26 (1974) 7, pp. 29~36)

US スチールにおける連铸設備の建設と操業の経験から得られた情報をもとに、連铸用耐火物の変遷、将来の方向などを概説した。

まず、製鋼炉については、精練条件が苛酷となり寿命の低下が予想されたが、現在では定期的な吹付け補修、ドロミチックライムの装入、ゾーンライニングの適用などにより炉寿命はむしろ延びている。

鍋れんがには、従来、SiO<sub>2</sub> の多い粘土質のフローティングれんがが用いられ連铸の導入とともに一時的に寿命が低下したが、耐火物の使用法の変更によりその改善をはかっている。たとえば、50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のフローティングれんががスラグラインに広く用いられており、また高

アルミナ質れんがの使用、サンドスリンガーや自動れんが積み機の採用なども検討されている。鍋用のストッパーは、一般にロッド径を太くして用いているが、脱ガス過程が入ると条件がさらに苛酷となるので、空冷ストッパー、スライドゲートノズルなどが使用される。また鋼の酸化防止のために今後は耐火物チェーンの使用が増加すると思われる。

タンディッシュについては、湯当り部に緻密なアルミナ質またはアルミナ・クロミア質れんがが用いられているが、今後はさらに熱間強度の大きい大形の耐火物の開発が望まれる。稼働面には通常70~90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の不焼成または焼成れんが、不定形耐火物などが用いられており、スラグの侵食の大きい部分には低気孔率の直接結合塩基性れんがが用いられる。また多連铸の場合、ストッパーロッドの代わりにスライドゲートを用いるとコストの低下に役立つ。タンディッシュノズルは従来の高アルミナ質、ジルコン質に代わってジルコニア質が広く用いられている。また浸漬ノズルには熔融石英質、アルミナ-黒鉛質が用いられているが、前者はマンガン鋼に対する耐食性が小さい。アルミキルド鋼など、ある種の鋼ではノズル材質によらず孔の閉塞が起こるので、新しいノズル系の開発が必要である。

(新谷宏隆)

## 転炉のドロマイト-マグネサイト混合吹付材

(L. A. JOHAUSON Jr.: J. Metals, 26 (1974) 7, pp. 37~39)

U.S. Steel の Edgar Thomson 工場における転炉のドロマイト-マグネサイトによる吹付補修の紹介。当工場の転炉は220 t 2基で、おもに低炭素鋼を生産しており、代表的なスラグ組成は T. Fe 21%, MgO 8%, CaO/SiO<sub>2</sub>: 2.7 である。MgO が多いのは、通常のライム 100 lb/t に対し、50 lb/t のドロミチックライムを使用しているためである。スラグ中の MgO が多く、スラグの融点、粘性が高いのを利用してスラグコーティングを積極的にこなす。初期には 2 lb/t、他の1基が炉修にはいると吹付機会が減少するため 1.4 lb/t、炉修が終了するとドロミチックライム量を増し、MgO 10% のスラグとして 2 lb/t の吹付けを行なう。MgO 10% のスラグでも溶銑の S、P がそれぞれ 0.03、0.13% 以下ならば脱硫、脱リンに影響はない。炉末期には 2.5 lb/t に吹付量を増す。吹付材は当初マグネサイトをおもに使用したが、各種実験の結果ドロマイト-マグネサイト混合物がもつとも寿命延長に効果があつた。この理由としては 1) マグネサイトと比較すると、低い温度で軟化して一体構造となる、2) リバウンドロスが少なく、厚く吹付けることができる、3) スポーリングによる剝落が少ない、ことがあげられる。転炉の寿命延長に重要な点は、1) れんがの品質、2) 吹付けのプログラム、3) 吹錬条件特に送酸速度と圧力、4) スラグコントロール特にドロミチックライムの使用と蛍石量、である。ドロマイト-マグネサイトを用いて吹付けを行なうと、250万 t/年の生産で総額 65 万ドルのコスト低減が可能になり、転炉1基の操業日数も 28~31 日で安定する。吹付けのブ

グラムには造滓条件が特に重要であることと、ドロマイト-マグネサイト吹付材のコスト低減にはたす役割りについて強調して述べている。(内村良治)

— 製 鉄 —

1600°C における CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔融スラグへの炭素溶解度 (H. G. SCHNBERT and K. SCHWERDTFEGER: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974) 7, pp. 437~439)

電気炉, ESR, 高炉スラグの基本系として重要である CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融体への炭素溶解度に関する報告である。主としてタンマン炉での実験であり, 温度は 1600°C ± 3°C とし, スラグは CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 45% から 60% まで変化させ, 雰囲気は Ar-CO 混合ガスで, p<sub>CO</sub> を 0.05 atm から 1.00 atm まで変化させている。熔融スラグへの炭素の溶解は式(1)で表わされる。

$$(m+n/2)\langle C \rangle + n/2\langle O^{2-} \rangle = (C_m^{n-}) + n/2\{CO\} \dots (1)$$

式(1)でスラグ中の炭素の活量 a<sub>C<sub>m</sub><sup>n-</sup></sub> が炭素濃度(C)に比例し, かつ酸素の活量 a<sub>O<sup>2-</sup></sub> がほぼ一定と見なせる条件下では式(2)が成立する。

$$(C) \cdot p_{CO}^{n/2} = K \dots (2)$$

スラグ組成一定の条件下では溶解炭素濃度(C)は p<sub>CO</sub> の増加に対して減少し, 式(3)が成立することが認められた。

$$(C) \cdot p_{CO} = K \dots (3)$$

すなわち式(2)で n = 2 となつた。

しかし炭素濃度の高い領域では式(3)は成立しなくなるが, それは a<sub>C<sub>m</sub><sup>n-</sup></sub> ∞ (C) かつ a<sub>O<sup>2-</sup></sub> = 一定という条件が満たされなくなるからである。式(2), (3)における平衡定数 K はスラグ組成に大きく依存していて, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の増加に対して減少する傾向がある。例えば (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 45% の場合, K = 0.15% · atm であつたのが, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 60% では K = 0.02% · atm に減少する。また実際の炭素溶解度は p<sub>CO</sub> = 1 atm で (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 60% の場合 (C) = 0.02% であり, p<sub>CO</sub> = 0.1 atm で (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 45% の場合 (C) = 1.00% になつている。

凝固後のスラグでは炭素は CaC<sub>2</sub> として存在していても, 熔融スラグ中では C<sub>2</sub><sup>2-</sup> イオンとして介在していたと考えられる。式(1)における m = 2 であり, 従つて熔融スラグへの加炭反応は式(4)で表わされる。

$$3\langle C \rangle + \langle O^{2-} \rangle = (C_2^{2-}) + \{CO\} \dots (4)$$

(山田健三)

高炉の蒸発冷却方式について

(G. SCHNEGELBERG: J. Metals., 26 (1974) 6, pp. 19~24)

本報告は西独における高炉冷却技術に関するもので, その進歩は高炉の大型化, それに伴う冷却コストの上昇および水資源保護の趨勢に負うところが大きい。過去20年の間に非循環冷却方式から大気開放型循環方式に変わったが腐蝕性ガスのため冷却部品の寿命が短く, 炉の寿命も短い。また, 維持コストも高い。冷却方式に帰因する操業停止は閉鎖型循環方式の採用により減少し, 沈殿物の発生が無く被冷却部品の寿命も長くなつたが, サーキット内の冷却水量が少ないため故障時の予備設備を必要とする。蒸発冷却方式は冷却水の蒸発により生じたサーキット内の密度差を利用し自然循環するもので, 奪つた

熱は蒸気として大気中に排出される。したがつて循環動力は冷却水の補給時だけしか必要ない。気水分離ドラムには容量があるので, 1~2時間の水補給停止に対しても支障を来さない。また, 脱気脱炭した処理水を用いるので沈殿物も発生せず腐蝕も起こらない。更に炉壁の付着物の検知も可能である。操業経験によれば連続的かつ十分な循環が保証される。この方式は漏洩の検知が重要で検知装置を備えており漏洩部分にはバイパス配管をすることによつて操業停止が回避できる。この技術の進歩は被冷却部品の設計改良および材料開発と密接に結びついており, 耐熱鑄鋼製二重ジャケット冷却箱は流れの短絡を防ぎ蒸気溜りが生じないように工夫されている。ホッシュ部の冷却はカーボンライニングを使用した散水冷却よりウォータージャケットを用いた蒸発冷却方式の方が優れている。羽口および炉底の冷却には散水冷却が行なわれているが熱負荷が小さいので差支えない。

蒸発冷却方式は開放型循環方式に比べ投資額が少なく操業コストの実績も 1/4 になつている。蒸発冷却は安全かつ信頼における冷却方式である。(寺本豊和)

溶鉄中の S 含有量におよぼす吹込重油中の S 含有量の影響 (C. HUGNER and J. P. RICHTER: Rev. Met., (1974) 4, pp. 321~332)

高炉に吹込まれる重油中の S の挙動については, 種々異論があるが, 著者らはダンケルク製鉄所の第2高炉を使つて, S 含有量が 1% の重油から 3.3% の重油に切換えて試験を行なつた。

ダンケルクの第2高炉は, 炉床径 9.5m, 有効内容積 1600m<sup>3</sup> 出鉄量約 3000 t/d で, コークス比 420 kg, 重油比 70 kg, 炉頂圧 1050°C, 熱風温度 1050°C で操業している。

試験は 1973 年 1 月に約 7 日間行なわれたが重油中の S が 1% の基準期間と 3.3% の試験期間における S 収支は次のようになつた。

表 1 装 入 S 量

	基準期間			
	コークス	重油	鉍石	合計
量 (kg/t・鉄鉄)	420	70	1597	
S (%)	0.68	1.00		
S (kg/t・鉄鉄)	2.86	0.70	0.09	3.65
	試験期間			
	コークス	重油	鉍石	合計
量 (kg/t・鉄鉄)	420	70	1595	
S (%)	0.65	3.30		
S (kg/t・鉄鉄)	2.73	2.31	0.09	5.13

表 2 排 出 S 量

	基準期間			
	鉍滓	鉄鉄	その他	合計
量 (kg/t・鉄鉄)	280	1000		
S (%)	1.15	0.025		
S 量 (kg/t・鉄鉄)	3.22	0.25	0.13	3.60

	試験期間			
	鉍 滓	銑 鉄	その他	合 計
	280	1.000		
	1.52	0.040		
	4.26	0.40	0.16	4.82

以上の結果から、吹込重油中のS含有量を1%から、3.3%にますと、溶銑中のSは平均0.025%から0.040%に上昇すること、高炉の炉頂ガス中、および高炉灰中のS量は変わらないことがわかった。

吹込重油のS含有量が高いものを使用すると、銑鉄中のS量が高くなるので、スラグ量をましたり、熱目の操業をしたり、スラグの塩基度を上げたり、炉外脱硫をしたりする必要があり、これらについて、簡単に比較し、特に炉外脱硫については、ソーダ灰、CaC<sub>2</sub>、マグネシアを使用した例についてのコストの比較を行なっている。結局公害の問題を除いて高S重油を使うかは、トータルコストの問題であるとしている。(満岡正彦)

### — 製 鋼 —

#### 酸素転炉におけるスラグ-メタルエマルジョンの生成について

(A. F. KUZNETSOV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1974) 4, pp. 6~12)

鋼を酸素吹錬するいろいろな製鋼炉においてスラグ中の粒鉄の含有量は脱炭速度の増大とともに増加する。酸素転炉において、発生するCOガスによりスラグに単位時間に運ばれる金属量  $M_V$  は

$$M_V = (m_{CO} \cdot w_{CO} \cdot \rho_1 \cdot V_i) / (2\sigma \cdot S_i) \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $\rho_1$  は金属の密度、 $m_{CO}$  は単位時間に抽出されるCO量、 $w_{CO}$  はCOの浮上速度、 $V_i$  は金属粒滴の平均容積、 $S_i$  は粒滴の平均表面積、 $\sigma$  はスラグ-金属の界面張力を示す。

スラグからCOガスによつて単位時間に還元されるFeの量  $M_{Fe}$  は

$$M_{Fe} = 77.8nv_C \dots \dots \dots (2)$$

ここで  $v_C$  は脱炭速度であり、 $n$  は気泡中におけるCOの反応能力の分率を示す。

COガスでスラグに運ばれる金属の量  $M_r$  は

$$M_r = M_V - M_p \dots \dots \dots (3)$$

で表わされるが、気泡に移る金属の量  $M_p$  は143.5T転炉によつて測定された。

酸素ジェットによつてスラグに飛散する金属量  $M_{ST}$  は

$$M_{ST} = M_0 - (M_V + M_{Fe}) \dots \dots \dots (4)$$

ここで  $M_0$  はスラグ中にある全金属量を示す。

以上の関係を利用し吹錬過程のデータを解析した。金属の飛散におよぼす酸素ジェットの影響は、吹錬の初期および脱炭反応が弱くなる末期においていちじるしいことが分つた。吹錬中期においては脱炭によつて発生するCOガスによつて金属がスラグ中に運ばれ、酸素ジェットの役割は減少する。(郡司好喜)

#### Fe-S-O系融体の1200°Cにおける熱力学

(M. STOFKO, et al.: Scand. J. Met., 3 (1974) 3, pp. 113~118)

Fe-S系およびFe-S-O系融体の気相との平衡実験を

1200°Cで行ない、Fe, FeS, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の活量およびP<sub>O<sub>2</sub></sub>を求めた。融体と平衡するガスは精製したSO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>をニードルバルブで流速調整して混合し、メタルバス内の熔融イオウを通過させてS<sub>2</sub>(g)飽和とし反応炉へ導く。炉はカンタル抵抗加熱で、炉芯管(内径40mm)はテフロン製ガスケットにより上部のパイレックスガラス管とつながれている。S<sub>2</sub>(g)の凝縮防止のためにガラス管部は抵抗加熱、ジョイント部にはアルミニウム棒をホットブリッジとして内挿した。融体は先端をピンホールとした石英管で吸上げる。ガス中のS<sub>2</sub>(g)は凝縮させて秤量し、N<sub>2</sub>は体積測定し、SO<sub>2</sub>はヨード法で定量した。少量のSO(g)は既知の平衡定数を使って補正し、各分圧を理想気体として求めた。るつぼはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ないしMgO質で、試料重量は約35gである。FeSはMerck製電解鉄と再結晶イオウを鉄るつぼで加熱して合成した。S含有量は51.5at%である。Fe-S系におけるP<sub>S<sub>2</sub></sub>とN<sub>S</sub>(N:at%, 49≤N<sub>S</sub>≤51)の測定結果とROSENGVISTの決定したFe飽和時のP<sub>S<sub>2</sub></sub>とN<sub>S</sub>の値を用いてGibbs-Duhem式より $a_{Fe}$ を算出した。この $a_{Fe}$ と化定量論的組成( $a_{FeS}=1$ )におけるP<sub>S<sub>2</sub></sub>を用いて、FeS(l)の標準生成自由エネルギー $\Delta G_{1473}^{\circ} = -17230$  cal/molを得た。次に、Fe-S-O系において融体の酸素含有量とP<sub>O<sub>2</sub></sub>の関係を求めた。P<sub>O<sub>2</sub></sub>はSO<sub>2</sub>(g)生成反応の既知の平衡定数を用いてP<sub>S<sub>2</sub></sub>, P<sub>SO<sub>2</sub></sub>の測定値より計算した。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s)は17at%S, 35~37at%O(P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5×10<sup>-9</sup>)で飽和する。一定のP<sub>S<sub>2</sub></sub>下においてGibbs-Duhem式よりFeの活量を前述の $a_{Fe}$ を用いて算出した。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s)について求められた $\Delta G_{1473}^{\circ} = -155560$  cal/molは既報の値より絶対値においてやや大きい。既知のFeO(l)の平衡定数を援用して、FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の活量を融体組成の函数として算出した。これらの結果をまとめて1200°CにおけるFe-S-O系融体中のFeO, FeS, O<sub>2</sub>の等活量線を、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, Feの飽和限界まで示した。(矢野修也)

### — 鑄 造 —

#### キルド鋼塊のコア部における凝固の研究

(E. GÜNTER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974) 6, pp. 353~359)

本研究の目的は、キルド鋼塊の沈殿晶帯の成長を理論的考察、および実験によつて、定量的に表わすことである。それに先だち、キルド鋼塊の沈殿晶帯の成長に関する文献の概要を紹介している。実験は、1.4t鋼塊について、垂直および水平方向における凝固の進行の測定を目的に行なつた。縦方向の凝固の進行の測定のために凝固中に鋼片を添加した。鋼片は、その大きな比重のため降下し、沈殿晶と残溶鋼との境界に堆積する。縦断面のサルファプリントによつて、添加時間における境界の位置がわかる。これはV形を示していた。側壁からの凝固層の厚さは、バーテストによつて測定した。本実験で測定した水平方向の凝固層の成長における凝固係数(2.6 cm·min<sup>-1/2</sup>)と熱流測定による凝固係数(3.06 cm·min<sup>-1/2</sup>)との比較によつて、単位時間に形成した結晶粒の量を算出することができる。結晶粒の量は、残溶鋼と横方向の凝固層との接触面積および凝固速度に比例

し、比例定数は、0.37 であつた。沈殿晶帯の成長について、モデル式を導出した。この式による計算値と実験値は、よい一致を示した。いままでの文献における R I 添加による測定結果から、先の比例定数を求めると、本実験の値と同じで、この比例定数は、鋼塊の形状にほとんど関係がないことがわかつた。沈殿晶帯の形成機構から、キルド鋼塊のコア部の偏析について、結論が得られた。これにもとづき、コア部のイオウの偏析について、計算値と分析値を比較すると、よい一致が得られた。

(小松政美)

## 一 性 質

### Fe, Ni-Fe および Ni 基非晶質金属の種々の温度における強度と破壊特性

(C. A. PAMPILLO and D. E. POLK: Acta Met., 22 (1974) 6, pp. 741~749)

$Fe_{76}P_{16}C_4Si_2Al_2$ ,  $Ni_{49}Fe_{29}P_{14}B_6Al_2$  および  $Ni_{72}P_{18}B_7Al_3$  の 3 種の非晶質金属の引張強さ (破断荷重を破断面の面積で除したもので評価) と破壊特性を 76°~473°K にわたり調べた。破壊の巨視的および微視的様式は光顕および走査電顕により解析された。また破壊応力の温度依存性をねじり振子によつて測定した剛性率の温度依存性と比較した。さらにこれらの結果を結晶質金属の流動応力の温度依存性と比較検討した。その結果を要約すると、

1) 引張強さは Ni 基のもので一番低く (~200,000psi) であり、Fe および Ni-Fe 基のものでは (300,000~38,5000psi) で試験温度に依存する。

2) この値は剛性率に対してかなり高い比率をもち、3 種の合金の弾性ひずみはともに温度に依存して 0.018~0.023 程度であつた。

3) 剪断破壊応力と剛性率との比の温度依存性は結晶質金属とよく似ており、250~320°K のある温度までは一定 ( $\tau/\mu \approx 0.020$ ) であり、この温度以上で急激に増大する。

4) 3) の比が一定である温度域内において Fe を含む非晶質金属の破壊応力の温度依存性は純鉄単結晶の流動応力の温度依存性より大きい。

5) Ni および Ni-Fe 基のものはすべての温度域で単一の破壊様式を示し、これは Pd-Si 基非晶質金属にみられる塑性流動を若干含む擬へき開破面を呈する。

6) Fe 基のものでは上の破面を呈するのは室温以上であり以下 100~125°K まではわずかな延性破面もみられるが、これ以下ではまったく脆性破面を示す。これは 100°K 以下で破断応力が急激に半分程度に減少することに対応している。

(三島良直)

### 浸炭および浸炭しない低炭素軟鋼の引張性質

(R. G. LUTHER and T. R. G. WILLIAMS: J. Mat. Sci., 9 (1974) 1, pp. 136~144)

軟鋼の降伏強度を増大させる方法として、ひずみ時効処理、浸炭焼入処理などがある。しかし、前者では延性が著しく減少し、後者では芯部で引張りの残留応力が生じており軸方向の引張荷重を受けるような状況で使用される場合では不都合である。一方、浸炭焼入れ後焼もどしを施した状態および浸炭後徐冷した状態では、大きな残留応力を生じさせずかつ延性の低下を小さくしたまま

で表面強化層を得ることができる。本論文では浸炭後焼入れをせず徐冷する処理による単軸引張強度の増大について、焼ならし材と比較して検討している。試料は En1A 型低炭素軟鋼で 920°C のシアン化ナトリウム中で浸炭浸窒処理を施し、浸炭層の最大の厚さは試料直径 (4.06 mm) の 12% まで得られた。結晶粒度の降伏強度におよぼす効果を除くため、すべての試料で粒度が均一かつ等しくなるようにした。浸炭後試料は室温まで徐冷した。焼入れを施さない熱処理により、鋼の降伏強度、引張強度はともに増大する。これらの強度の増大は浸炭層の深さと関係する。すなわち、浸炭層の深さが増すとそれに対応して強度は増大し、深さが試料直径の 10% に達するとそれ以上深さが増しても強度の増大は見られない。一方、焼ならし材と浸炭材とでは降伏および加工硬化の様式が異なる。すなわち焼ならし材では比較的弱い表面の結晶粒で降伏が起こり、ひずみ硬化は表面から芯部へ伝播する。芯部の降伏はまわりを囲む塑性域の面積と関連性を持つ。浸炭材では表面が強化されているため表面での早期降伏はなく、降伏点は上昇し、降伏点において芯部は均一にひずみ硬化を起こす。この浸炭処理により得られた降伏強度は焼ならし材の公称引張強度とほぼ等しく、相対量で 30% 増大し、公称引張強度は 45% 増大した。延性は多少減少するが、最大引張強度を得た場合でも、断面収縮率で 12% という高い延性が維持された。また焼ならし材の破断様式が "Cup and cone" 型であるのに対し、浸炭材では "Slant mode" 型であつた。

(関田貴司)

### マルエージング鋼の溶接熱影響部の破壊靱性と微小組織との関係

(M. C. COLEMAN and M. F. JORDAN: Met. Tech., 1 (1974) 1, pp. 24~30)

18% Ni マルエージング鋼の溶接熱影響部 (HAZ) の破壊靱性と微小組織との関係を調べることを目的とする。溶接方法としては電子ビーム、プラズマ、MIG、TIG およびアーク法を用いた。同時に種々の熱過程をへた試料をうるためにシミュレーション法を用いた。実際の溶接 HAZ とシミュレーションによる HAZ において機械的性質の差はほとんどなかつた。溶接の際の繰返し最高加熱温度として、600°C から 1400°C の範囲で 7 種類を使用した。結果は下記のとおりである。

(1) HAZ の破壊靱性は繰返し最高加熱温度の関数であるが、加熱速度あるいは冷却速度には依存しない。

(2) HAZ の破壊靱性は 650°C および 1200~1400°C で高くなり、それぞれ  $67.8 \text{ KSi}/\sqrt{\text{in}}$  および  $59.6 \sim 70.1 \text{ KSi}/\sqrt{\text{in}}$  である。(母材の破壊靱性は  $54.2 \text{ KSi}/\sqrt{\text{in}}$ ) 前者は逆変態オーステナイトのためであり、後者は針状マルテンサイト組織に沿つて波状に破壊が進行するためである。すべての場合、破壊靱性の増加は引張強さの減少に対応する。なお、破面は両温度の場合とも dimple であり、破壊靱性と微小組織と破面とを関係づけて説明することができる。

(3) 1200~1400°C における繰返し加熱の場合溶離により  $Ti_2S$  あるいは  $Ti(CN)$  介在物が発生するが、それらは破壊靱性を下げず、粒界破壊の原因とはならない。これは本実験に使用した試料が真空溶解材であり、

不純物が少ないためである。

(角田方衛)

### 26%Cr, 低侵入元素フェライト系ステンレス鋼の延性におよぼす Ti の影響

(B. POLLARD: Met. Tech., 1 (1974) 1, pp. 31~36)

耐酸化, 耐食性を増加する目的の高 Cr ステンレス鋼は, C, Nにより延性がそこなわれる。本実験は低 C, Nの高 Cr フェライト系ステンレス鋼における C, Nの延性低下の機構を明らかにすることと, C, Nを固定化する Ti 添加の有効性の働きを明らかにする二つの目的でおこなわれた。0.005% C, 0.025% N を含む 26%Cr を真空溶解して, 0, 0.16, 0.32% Ti を含むものを供試材とした。1316°C~316°C 間の種々の温度から焼入れた時の冷却中に起こる組織変化を, 化学分析, 光学顕微鏡観察, X線回折およびマイクロアナライザーによつて追跡し室温における引張り特性の変化と対応させた。粗大結晶粒化した 26%Cr フェライト・ステンレス鋼の延性低下は 960°C 近傍における粒界炭化物または窒化物の形成による。5(C+N) の Ti の添加は粒界析出を阻止し延性を改善し, その他の引張り特性には何ら影響を及ぼさない。TiN は溶湯中にも凝固中にも形成され, 均一に分散し, 1093°C 以下においてはそれを核として Cr 炭化物の形として析出する。Ti の添加量を 9.4(C+N) に増すと 5(C+N) 添加鋼と比べ著しい延性の低下が起こる。この主因は 760°C 以上から焼入れられた場合には TiC による分散強化であり, 760°C 以下に炉冷された場合には 475°C 脆化により促進されるためである。破面観察によると 0.32 Ti 添加鋼における脆性破壊は TiN の周辺の微小亀裂から開始していた。破壊応力の上昇は TiC の分散による基地の強化によるものといえる。TiN は微小亀裂の起点となるが徐冷することによつて周辺の応力が塑性変形により緩和されるため危険性は除かれる。

(石川圭介)

### 制御圧延した低炭素 N-V 鉄合金

(T. N. BAKER: Met. Tech., 1 (1974) 3, pp. 126~131)

制御圧延した低炭素鋼の引張および衝撃性質に及ぼす Mn, V, N の影響および仕上圧延温度の影響を調べた。試料は C を 0.004~0.069%, Mn を 0.01~0.02 および 1.0~2.06%, V を tr~0.12%, N を 0.002~0.012% に変化させた 7 合金を用いた。制御圧延は, 最初にシェーピングパスを与えた後に, 断面圧縮率約 30% のパスを 4 回加えることによつて, 34 mm 角を 16 mm 丸にするスケジュールで行なつた。圧延前に 1200°C で溶体化処理して V 炭窒化物を固溶させ, 仕上圧延温度は 950 から 750°C の範囲で変化させた。えられた主な結果は次のとおりである。

一般に仕上圧延温度の低下と共に, フェライト結晶粒度は微細になる。そしてそれと共に, 降伏強さは増加し遷移温度は低下する。Hall-Petch の関係を用いた解析によると, 析出による降伏強さの増加は基本の摩擦応力 (53 N/mm<sup>2</sup>) より約 40% 大きい程度であり, 本実験の合金の降伏強さは主として結晶粒度に依存する。仕上圧延温度がフェライト生成域に低下すると, サブ粒界転位網が生成し, 強度は増加するが靱性は低下する。

圧延後の冷却においては, 理論的に可能な V(C, N)

の一部が析出するのみである。残りの炭化物は, Mn を含まない合金ではフェライト粒界にフィルム状のセメンタイトとして析出し, 衝撃性質を劣化させる。一方, Mn を含む合金では, セメンタイトが球状化されることによつて, 衝撃性質は格段に改善される。

多くの試料で双晶が観察された, が双晶は衝撃性質に悪影響を及ぼさないようである。

(中島宏興)

### Fe-Cr-C 合金におけるラスマルテンサイト

(R. ZENKER: Neue Hütte, 19 (1974) 5, pp. 290~294)

本研究は Fe-Cr-C 合金におけるラスマルテンサイトの形成に C および Cr がおよぼす影響を光学ならびに電子顕微鏡を用いて調べたものである。まず Fe-Cr 系においてはラスマルテンサイトのみが発生する。このラスマルテンサイトは元来互に平行に並び, また一つのポケット内ではほぼ同じ幅をもっているが, Cr 含有量が増加すると種々の幅をもち, またラス境界も平行でなくなる。次に C を含む Fe-Cr および Cr 含有量の低い Fe-Cr-C 系においては, ラスマルテンサイトは Fe-Cr 合金の場合よりも不規則になり, ラスは種々の幅をもつことが本実験の範囲内で明らかになった。光学顕微鏡的にはポケット単位でのラスの配列は明瞭に認められるが, ラス境界ははつきりとは見分けられなくなる。0.3 および 0.4% C を含む合金において Cr 含有量が増加すると形態の変化が起こるが, 同時にラスのポケットが小さくなり, またラスが不規則になつてくる。この現象は Fe-0.3% C-Cr 合金の場合 Cr 含有量が約 10% で明瞭に認められるが, 0.4% C を含む合金の場合には Cr 含有量が 5% で既に現われる。多くの合金でもつれ合ったラス組織が観察されたが, これは前オーステナイト結晶粒内のラスポケットが数多くぶつかり合う箇所が発達している。またぶつかり合うラスポケットの数が多し程頻繁に発生する。

(宮地博文)

### 鉄の酸化特性におよぼす少量の Cr および Cu の影響

(B. HAMMAR and N. G. VANNERBERG: Scand. J. Met., 3 (1974) 3, pp. 123~128)

純鉄に 0.07, 1.04, 1.76 wt% の Cr および 0.11, 0.96, 2.0 wt% の Cu を加えた計 6 種類の鉄合金について 500°C および 625°C で純酸素 ( $p_{O_2}=1.02\text{bar}$ ) および 20% 酸素-アルゴン混合ガス ( $p_{O_2}=0.20\text{bar}$ ) による酸化特性をしらべ, P または Cr あるいはこの両者を同時に含む 3 種の耐候性鋼と比較した。

Cr を 0.07 wt% から 1.04 wt% に増加すると 500°C の酸化速度はいずれの雰囲気においても約 2 倍となるが, さらに Cr を 1.76 wt% まで増してもはやあまり変わらない。625°C では酸化速度は Cr 量の増加とともに減少する。Cu 0.96 wt% の添加で 500°C の純酸素中の酸化速度は増加するが, 混合ガス中では変化はなく, 625°C では Cu は常に酸化速度を減少する。これらの結果を耐候性鋼と比較すると, Cr, Cu を少量含む試料の方が酸化速度がおよそ 1 桁大きい。

酸化皮膜の組成と Cr および Cu の分布を調べると, Cr を含む試料では, 570°C 以上で一般に安定なウスタイト相 (FeO) は現われず, 酸化物中の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の比の Cr 量による変化は酸化増量の Cr 量による変化と

よく対応している。

金属-酸化物界面での Cr の濃度分布を調べると Cr は界面近傍の金属相中で減少しており、酸化物相中に濃縮されている。Cu を含む試料では逆に金属-酸化物界面近傍の金属相中に Cu は濃縮され酸化物相の最外層にも Cu の濃縮がみられた。生成された酸化物相を X 線回折法により調べた結果、いくつかの酸化物スケールには方向性が見られ、またひげ結晶を生じているものも見出された。

(武田修一)

#### Ni 基溶接棒を用いて溶接した 2CrMo 鋼継手におよぼす熱処理の効果

(W. K. C. JONES: Welding J., 53 (1974) 5, pp. 225 S ~ 231 S)

Inconel 型の Ni 基溶接棒はオーステナイト鋼およびフェライト鋼の溶接に広く使用されている。しかしながらここで溶接界面における低延性破壊が問題となる。本論文では Ni 基溶接棒で溶接した場合の界面の微細組織と継手の機械的性質とを関連づけた過去の研究を参照しながら、この微細組織を支配する因子、および組織の高温強度におよぼす効果を研究した。2CrMo 耐クリープ鋼と Eshete 1250 とを Ni 基溶接棒 Inco-weld A (AWS ENiCrFe-2) で溶接し、2CrMo 母材と溶着金属との界面の微細組織を観察した。このタイプの継手の溶接境界における複雑な微細組織は予熱条件および溶接後の熱処理により変化する。すなわち、溶接したままの状態でも母材と溶着金属との界面でラメラ状のマルテンサイトが観察された。ひずみ除去のための焼もどし処理により、このマルテンサイトは暗く腐食された組織となった。しかし高温での予熱もしくは適当な熱処理を用いることにより、溶接後の熱処理が終わるまでマルテンサイトの核発生を遅らせることができる。この場合、焼もどしによる暗く腐食された組織は観察できなかつた。このように熱処理により界面の組織は変化するが、溶接面に対して垂直な方向の引張試験およびクリープ破断試験の結果、破断は常に溶接境界で起こるにもかかわらず、この微細組織変化は溶接部分の機械的性質および破断様式に大きな影響はおよぼさない。界面におけるこの低延性破壊は 2CrMo 鋼と Ni 基溶接棒との強度の不均衡のために溶接部分に変形する際界面に高いせん断応力が働くことに起因する。クラックはこのせん断応力が最大となる試料表面で発生し、2CrMo 鋼の HAZ を通って伝播する。以上の結果より、界面でのクラックの発生は熱処理の効果よりむしろ溶接棒の高い強度により促進されることが結論できる。すなわち、母材よりも低い耐クリ

ープ性と高延性を有する溶接部分を形成する Ni 基溶接棒を用いれば、溶接界面に沿ったせん断応力は減少し、クラックの発生率は低下することが予想され、このような Ni 基溶接棒の開発が必要である。(関田貴司)

### 一物理冶金一

#### 鉄-炭素合金の共析分解速度におよぼす亜鉛添加の

影響 (S. BUDUROV, et al.: Z. Metallk. 65 (1974) 6, pp. 432~435)

本論文は Fe-C 合金の共析分解速度におよぼす Zn 添加の影響を光学および電子顕微鏡を用いて研究した結果を述べたものである。Fe-Zn-C 鋼の共析分解については従来から研究がなく、またこの三元系平衡状態図についても、STADELMAIER と HARDY が 850°C および 600°C の等温切断図を明らかにした研究があるのみである。本研究では Fe-4.21 at% Zn-2.8 at% C 鋼を使用した。この組成は、STADELMAIER と HARDY によれば、850°C では  $\gamma$  単相組織を、600°C では  $\alpha + 3$  元炭化物  $Fe_3CZn$  の 2 相組織を示す。上記の鋼を 900°C, 20 min のオーステナイト化処理後、500°C ~ 700°C の各温度で等温変態させ、パーライト粒の成長速度および過冷度とパーライト層間隔との関係をしらべた。正確な共析温度は不明であるので、Fe-Fe<sub>3</sub>C 系の共析温度 723°C を用いて過冷度を計算した。

Fe-Zn-C 系でもパーライト層間隔の過冷度依存性は ZENER の関係に従うが、Fe-C 系の場合よりもパーライト層間隔は大きくなる。また Zn の添加はパーライト粒の成長速度  $G$  をかなり低下させる。 $G$  の実測データは次式によつてよく整理される。

$$G \sim (\Delta T)^2 \cdot \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (1)$$

$$G \sim (\Delta T)^3 \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (2)$$

$$G \cdot S^3 = \text{const} \cdot \exp(-(Q - H_a)/RT) \dots\dots (3)$$

ここで、 $\Delta T$  は過冷度、 $S$  はパーライト層間隔を表わす。 $\log [G/\Delta T^2]$ ,  $\log [G/(\Delta T)^3]$  および  $\log [G \cdot S^3]$  を  $1/T$  に対して直線プロットすると、いずれも 580°C 付近で折点を示す。これらの直線の勾配から活性化エネルギーを見積ると、580°C 以上では約 36.7 kcal/mol, 580°C 以下では約 65.0 kcal/mol となる。前者は Zn 原子の粒界拡散、後者は Zn 原子のオーステナイト中の体積拡散の活性化エネルギーにほぼ相当する。

以上のことから Fe-Zn-C 鋼の共析分解反応は高温側では Zn の先進粒界拡散、低温側では過飽和オーステナイト中の Zn の体積拡散によつてそれぞれ律速されると結論している。(脇田三郎)