

抄 録

— 原 料 —

550-1070°C における Fe-Fe₂O₃-CaO 系の状態図および還元平衡

(E. SCHÜRMAN, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 9, pp. 637~645)

高炉における還元プロセスについて評価するとき、純酸化鉄の還元特性だけでなく、鉱石中の種々の酸化物の結晶状態の影響についても評価することは重要である。

本論文は、酸化物の相平衡に関する既応の研究結果に基づいて、550-1070°C の温度範囲における Fe-Fe₂O₃-CaO 系の平衡状態図および酸素分圧あるいは CO₂' = CO₂ / (CO + CO₂) と固相平衡の関係を温度関数として図示している。

Fe-Fe₂O₃-CaO 系の組織変化は 550-1070°C において、Fe, "FeO"(w), Fe₃O₄(wF), Fe₂O₃(F), CaO(c) から成る擬三元系で示すことができる。Fe-C₂F-CaO 相はその他の酸化物相を含まず、温度によつて変化しない相である。

Fe-Fe₂O₃-2CaO-Fe₂O₃ 系では、CaO 組成および温度によつて、CWF の生成領域、W の安定領域および CW₃F の分解などによつて著しく変化する。これらの関係を、温度と CaO 成分で図示している。したがつて、Fe₂O₃-CaO-Fe₃O₄ 系では C₄WF₄ および C₄WF₇ 相が現われる。

Fe₂O₃-CaO 系での組織変化は、C₂F からの酸素移動すなわち還元反応に基づいており、これを CaO:Fe₂O₃ = 1:1 および 1:2 において、CO₂' と温度との関係で図示した。C₂F はわずかな温度依存性があり、CO₂' が約 22~30% で存在する。

本論文の Fe-Fe₂O₃-CaO 系の酸素平衡状態図から鉄鉱石の還元過程における平衡固相領域が明確に理解できる。(天辰正義)

— 燃料および熱 —

高炉のコークス消費量ならびに生産性に及ぼす還元ガスと重油の吹込み効果の計算による推定

(Heinz KISTER, et al.: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 22, pp. 997~1004)

高炉への還元ガスと重油吹込によりコークス比と生産性の増減を多帯バランス高炉モデル [{ 炉頂-(20°C ~ 1000°C) 調整帯-(1000°C ~ 1200°C) プルドア反応帯-溶解帯-精錬帯 }] を組立て、Hoogovens Ijmuiden のⅦ高炉 (炉床径 9.5m) のデータをベースに、ガス利用率 μ_{CO,H_2}^{FeO} をパラメーターに検討した。また、境界条件は (1) 各帯におけるガスと装入物の温度関係 (とくに調整帯下端の温度 1000°C, プルドア反応帯下端のガス温度 1250°C, 固体の温度 1200°C を条件) (2) 許容火炎温度を 2040°C, (2) 最大還元ガス吹込量はプルドア反応帯で炭素の反応がない。すなわち、間接還元 0% のとき、(4) 生産性は最大許容流速 (A. MERSMAN, K. POL-

THIER らの溢注図からの推定値) とした。

ガス利用率 $\mu_{CO,H_2}^{FeO} = 0.6$ のとき①還元ガスの吹込み効果は、50 kg·oil/THM の場合、7.30 kg/100Nm³ (Red·Gas) のコークス比炭素換算低下、限界は、直接還元 0% で約 1050Nm³/THM, また②オイルの吹込み効果は、70.5 kg/100 kg·oil のコークス比 (炭素換算) 低下で、限界は炉頂ガス温度 100°C よりきまり約 250 kg/THM となつた。さらに、還元ガスとオイルを組み合わせると、ガス利用率 $\mu_{CO,H_2}^{FeO} = 0.6$ とすると還元ガス約 600Nm³/THM, オイル 250 kg/THM のときに、最低コークス比約 185 kg/THM を得た。また、ガス利用率が $\mu_{CO,H_2}^{FeO} = 0.8$ に上昇した場合は 0.19 kg/Nm³ Red·Gas, 1.03 kg/kg·oil のコークス比低下と改善される。

これらをベースに、送風量、炉頂ガス量の変化、さらに溢注図を用い生産性の変化を推定した。

経済性の検討についても行なつた。還元ガス吹込みの効果はガス利用率により大きく異なり、高炉により異なるといえる。したがつて経済性は μ_{CO,H_2}^{FeO} のパラメーターとして述べるしかないが、コークス 141DM/T, 送風 2.5DM/10³Nm³, 炉頂ガス 6DM/Gcal, O₂ 0.05DM/Nm³, 生産性 10DM/THM とした場合、 $\mu_{CO,H_2}^{FeO} = 0.8$ では、大体 33DM/10³Nm³ Red·Gas が対応する。

(名雪利夫)

高炉の頂ガスの将来の有効利用法について

(Gerd W. HOFFMANN: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 22, pp. 1005~1011)

ここ 10 年間、燃料比の低下に伴い銑鉄トン当たりの有効高炉 (B) ガス発熱量 (kcal/t) は大きく低下し、製鉄所内の熱源としての有効利用が問題となつてきた。今後 10 年間は、O₂ 富化、重油の吹き込みにより 1.5Gcal/t 一定になると考えられるが、コークスと重油の組み合わせにより 1.25 Gcal/t もありうる。また製鉄地区で B ガスを最大限に利用しようとするれば熱風炉の加熱方法によつて大きく左右される。したがつて本検討は、B ガス潜熱 750 kcal/Nm³, 850 kcal/Nm³, 1000 kcal/Nm³ の 3 水準について、熱風炉の加熱方法、ケース A: 従来の C ガス富化による加熱、ケース B: レキュベレーターによる燃焼ガスと空気の予熱、ケース C: リジェネレーターを用いて燃焼空気のみを加熱の 3 ケースの組み合わせについて、6000 t/日の高炉に必要な熱風炉操業についてケーススタディーを行なつた。

ケース A を基準にすると、設備費はいずれのガス潜熱の場合も、ケース B では 18~19% の、ケース C では 30~35% の上昇となる。また燃料費の方はケース B が 8~12%, ケース C が約 2% の上昇となる。さらに B ガスのほかへの供給可能性は、(ケース A) ≫ (ケース C) ≧ (ケース B) となり、またガス潜熱 (kcal/Nm³) が大きいほど供給可能量が大きくなる。ケース A では供給可能量は

0.4~0.6G cal/THM であるが、これを 500 万 t/年の製鉄所全体のエネルギーバランスモデルを用いて検討したところ、200 MW の発電量に相当する量となることがわかった。他のケースでは、B ガスによる発電または売却がほとんど不可能である。

結局現在のように B ガスによる供給熱量が減少してきた時点では、単純に燃焼させて潜熱の回収を計るのみでなく、他の燃料との組合わせや、熱効率の向上に努力をばらうべきである。(大関彰一郎)

— 製 銑 —

CaO と天然ガスによる溶銑の脱硫速度

(F. OETERS, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 10, pp. 727~733)

攪拌浴で CaO 粒と天然ガスによる溶銑の脱硫を行なうと、最終 [S] 量は約 0.005% までにおさえることができる。脱硫処理時間を長くすれば、[S] 量はさらに低くすることも可能である。天然ガスは脱硫反応 (CaO) + [S] → (CaS) + [O] の反応生成物である。[O] を系外に除去し、また [Si] + [O] + (CaO) → 2CaO · SiO₂ の反応を抑制して 4(CaO) + 2[S] + [Si] → 2(CaS) + 2(CaO · SiO₂) の反応を促進する役割を果す。このような取鍋での脱硫処理の操業実績は次の脱硫反応速度式で整理される。[S]_t = [S]₀ exp(-kt) ここで [S]_t は攪拌開始から時間 t における [S] であり、[S]₀ は初期の [S] である。U. NÖLLE らによれば [S]₀ = 0.100%, k = 0.1 min⁻¹ で 90 回の操業実績が整理できている。上記の反応速度式は脱硫速度が [S]_t に比例することを示しているが、[S]₀ が約 0.120% の銑鉄の 1300°C における脱硫速度を検討すると、[S]_t = 0.05% 以下では [S]_t に比例するが、0.05% 近傍で比例関係が崩れる。このように脱硫反応機構が高 [S] 側と低 [S] 側で変化することが考えられるが、脱硫反応に 2 つの律速段階が重要な役割を果していることがわかった。すなわち高 [S] 側では CaS の層が溶銑中の CaO 粒の表面に形成され、CaS 層を通しての S の固体内拡散が脱硫反応を律速する。CaO 粒の溶銑中の滞留時間を 78 sec とすると 1300°C における反応速度式は次式であらわせる。

$$\frac{d[S]_t}{dt} = -2.52 \cdot 10^{-3} \{4.92 + \log [S]_t\}^{1/2} \% \cdot \text{min}^{-1}$$

また低 [S] 側では溶銑中に滞留する CaO 粒の周りに形成される溶銑側の境界層を通しての S の拡散が脱硫反応を律速する。その速度式は次式であらわせる。

$$\frac{d[S]_t}{dt} = -\frac{3B}{\tau} \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{CaO}} \cdot \frac{D_S}{\delta} \cdot t_v \cdot [S]_t$$

ここで B は溶銑重量と CaO 重量の比、 τ は CaO 粒の平均径、 ρ_{Fe} 、 ρ_{CaO} はそれぞれ溶銑と CaO の密度、 D_S は溶銑中の S の拡散係数、 δ は境膜の厚さ、 t_v は CaO 粒の平均滞留時間である。

一連の脱硫反応において、この 2 つの律速段階が遷移する時の [S] 量は温度に依存し、温度が高くなると高 [S] 側に移行し、固体内拡散の速度が著しく大きくなるため 1300°C に比して 1400°C の高 [S] 側での脱硫速度は約 2.14 倍となることが予測される。このため溶銑の取鍋での脱硫処理はできるだけ高温で行なうことが望ましい。(世良田勝彦)

高炉の蒸気ステープ冷却方式について

(Wm. E. PYNE, et al.: Iron Steel Eng., (1973) December, pp. 54~57)

銅板を水冷する従来の高炉冷却の方式にかわる蒸気ステープ冷却方式は、炉壁と保護壁の内側に、冷却用の銑鉄製ステープを配置したものである。水は、ステープの中で蒸発し、冷却装置の温度をかえることなく、大量の熱を吸収する。水蒸気は、上部の分離ドラムに送られ、ここで水にもどつたものが、炉床部付近の多岐管までおろされて、再びステープの中に入る。蒸発潜熱の利用により、従来と同じだけの熱量をとりぞくために必要な水の量は 1/100 ですむので、高圧パイプで大量の水を送る必要もなく、それに付随する装置はすべて小さくてすむ。給水管の直径はわずか 3 インチである。冷却系は自然対流で、外部からの動力を必要とせず、コントロールもほとんど必要がない。ステープは 4 本の独立な給水管をもっているため、一本の故障が全体に影響を与えることもない。水は、ステープで発生した水蒸気の熱を利用して脱気処理したものをを用いるので、サーキットの中の沈殿物を取りぞかれ、また、従来方式における、局所的な冷却水のごれによる影響もない。さらに、炉壁のガスもれがおさえられるので、高い圧力によつて、高炉の生産性を高めることができる上、有害ガスの人体への響影もふせぐことができる。結局、小さい冷却装置で、高い熱伝導率が確保され、炉の寿命を長くできることである。USSR における経験では、これによつて高炉の寿命は 2 倍になつている。(入田俊幸)

スラグのイオン説の重合の変化について

(O. A. ESIN: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1973) 6, pp. 25~31)

溶融けい酸塩は SiO₄⁴⁻ イオンの重合によつて生ずるという 4 つの提案の特徴と問題点を比較検討した。Fe, Mn, Ca のけい酸塩の平衡恒数および生成熱、CaO, PbO, MnO, CoO, SnO-SiO₂ の重合恒数 k_{11} を各提案について比較し、それらの間の差を議論した。

これらの比較を基礎とし、MeO-SiO₂ は Me²⁺, O²⁻ および Si₁O₃²⁻ (1, 1, 1-C) イオンのみから構成されるとして次の近似式を提案した。

$$N_{SiO_2} = \frac{N_{1.4} + x^3(3-2x-y)(1-y)^{-2}}{N_0(1-x)^2 + N_{1.4}(3-x) + x^3(5-4x-3y+yx)(1-y)^{-2}} \dots (1)$$

$$1 - N_0 = \frac{N_{1.4}}{(1-x)(1-y)} \dots (2)$$

$$\Delta H = Q \left[1 + \frac{N_{1.4}(1-x)(1-2y)(1-y)^{-2}}{N_{1.4} + x^3(3-2x-y)(1-y)^{-2}} \dots (3) \right]$$

$$x = k_{11} \frac{N_{1.4}}{N_0}, \quad y = k_{11}^2 \frac{N_{1.4}^2}{N_0^2} \dots (4)$$

ここで N_0 と $N_{1.4}$ は O²⁻ と SiO₄⁴⁻ のイオン分率、Q は SiO₄⁴⁻ の会合がないときに一個の O²⁻ イオンが MeO から SiO₂ に移動する熱効果を示す。これらの式を同時に解けば MeO の活量すなわち (N_0) および N_{SiO_2} を求めることができる。

これらの関係から特殊な場合におけるけい酸塩の生成熱および分岐状リングの割合を推定した。(郡司好喜)

— 製 鋼 —

スラグ中の FeO の活量

(Y. WANIBE, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973) 9, pp. 711~717)

スラグ中の FeO の活量を測定するために、新しいタイプのセルを構成した。Pt, O₂|ZrO₂(CaO)|Ag, Q のセルにおいて Ag 中の Q はスラグ中の FeO と固体の γ-Fe と平衡状態にある。このセルの電池反応は次式であらわされる。

$Fe(\gamma) + 1/2O_2(g) = FeO(l)$ またセルの起電力 E は次式であらわされる。 $-nEF = \Delta G^\circ(FeO) + RT \ln(a_{FeO}/a_{Fe(\gamma)} \cdot P_{O_2}^{1/2})$

Pt の酸素極としてはおもに大気を用いたが、Ni, NiO を使用した場合にも P_{O₂} の差を考慮すれば、求めた a_{FeO} に差はあらわれなかった。測定したスラグ組成は FeO(Fe₂O₃)-SiO₂ 系では FeO が 62~79% の範囲であり、FeO(Fe₂O₃)-SiO₂-CaO 系では 2 組成、FeO(Fe₂O₃)-SiO₂-MnO 系では 2 組成である。測定温度は 1 229~1 342°C である。FeO 100% の測定は 1 441°C で行なったが、これより電池反応の同温度における ΔG° とし次式を得た。ΔG° = -56 750 + 11.2T cal/mol この値は ΔG° にして約 1 kcal/mol 諸家の値より低いが、この理由は測定上の誤差に起因するものと考えられる。使用したスラグ中の Fe₂O₃ は SiO₂ の増加とともに減少し、諸家の求めた値と大きな差は認められなかった。また FeO(Fe₂O₃)-SiO₂ 系の a_{FeO} はほぼ SHUHMAN らの値と一致している。これら測定値と従来諸家によって測定された多元系スラグ中の FeO の活量をまとめるにあたって、MASSON の提案したスラグ構造のモデルを拡張して次式を導入した。すなわち FeO-(CaO, MnO, MgO)-SiO₂ 系で 1 250~1 350°C では

$$a_{FeO} = -0.16(B'_L \cdot x'_{FeO})^2 + 0.76B'_L \cdot x'_{FeO} + 0.07 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで B'_L は MASSON のモデルの拡散によってもたらされる値でスラグの構成々分のモル分率に係数をかけたものの和であり、x'_{FeO} は Fe₂O₃ の存在を考慮した FeO のモル分率である。諸家の求めたスラグ中の a_{FeO} は (1) 式で整理されることがわかる。また、(1) 式を利用して 1 250~1 350°C における CaO-FeO-SiO₂ 系と MnO-FeO-SiO₂ 系の a_{FeO} を算出し、さらに同様の考え方にしたがって 1 550°C における CaO-SiO₂-FeO 系の a_{FeO} を算出して、等活量線図を求めた。

(世良田勝彦)

ハンブルグの製鋼工場、直接還元鉱石による製鋼

Peter KEHL: Iron Steel Eng., 50 (1973) 11, pp. 35~39)

1968 年西ドイツの Korf-Group が Hamburg に、直接還元鉱石を使用した製鋼プラントの建設を決定した。これは従来の製鉄プロセスでは石炭・スクラップへの依存が大きく、将来のコスト高が避けられないという見解による。1969 年に具体化された Korf の方針は次のようであった。1) 製品は構造用鉄棒と鉄線に限る。2) 高品質の製品を生産するため、最新鋭のプロセスを利用する。3) 工場の配置を簡略にして、物の流れの管理を楽にする。4) 無駄な動力は設置しない。

1971 年 8 カ月の建設期間の後、全工程が稼働を始めた。直接還元プロセスは Midrex-Process により年間海綿鉄 400 000 t を生産する。これは天然ガスから得た H₂ と CO を還元ガスとして用い、ペレットをシャフト炉内で向流還元して海綿鉄で回収するものである。製鋼工場では 2 基の UHP 炉によつて 1 tap-85 t、年産 550 000~600 000 t の鋼を産出できる。連鑄装置は 2 基で、それぞれ 10×10, 13×13 のピレットを 4 本ずつさせる。棒鋼圧延ミルは年間 400 000 t の処理能力がある。そして、それら製鉄一貫プロセス全体に投下された資本は 2.5 億マルクで、年間生産能力で割ると 420~450 マルク 1 t と計算され、従来のコークスを使用したプロセスの半以下になつている。

このプラントは実操業 1 年を過ぎ、これまでに還元ペレット(海綿鉄) 250 000 t を生産・熔融したが、本質的な問題はまったく起きていない。投資決定の際の討論は正しく、海綿鉄の使用によつてこの生産率の大幅な増加が可能になつたのである。

結論として、今後は従来の高炉-純酸素転炉プロセスに代つて、この直接還元-UHP 炉プロセスが採用されると予測してさしつかえない。(妹尾義和)

溶鉄内の不純物の拡散

(I. V. GAVRILIN, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1973) 6, pp. 35~41)

溶融金属の擬多結晶モデルによると原子の拡散係数 D は

$$D = \phi_{K1} D_{K1} + \phi_{raz} D_{raz} \dots \dots \dots (1)$$

と表わされる。ここで ϕ_{K1} と D_{K1} はクラスター域の相対分率と部分拡散係数、 ϕ_{raz} と D_{raz} は無秩序域の相対分率と部分拡散係数である。

ストークス: アインシュタインの不純物元素の理論式を利用し、

$$D = D^0 \frac{r_{Me} \phi_{raz} + r_{K1} \phi_{K1}}{r_a \phi_{raz} \frac{C_{raz}}{0.5} + r_{K1} \phi_{K1} \frac{C_{K1}}{0.5}} \dots \dots \dots (2)$$

を導いた。ここで D^0 は自己拡散係数、 r_{Me} は溶融金属の原子半径、 r_a は不純物元素の原子半径、 r_{raz} は無秩序域の半径、 r_{K1} はクラスターの半径、 C_{K1} と C_{raz} はクラスター域と無秩序における不純物の溶解度を示す。

r_{K1} は溶融潜熱と蒸発潜熱から推定し、 ϕ_{raz} は r_{K1} 、弾性モジュール、融点での表面張力および結晶中での原子間の最短距離を利用して推定した。

1 600°C における Fe-Co 合金中の Co の拡散係数 D_{Co} を (2) 式に、 $D^0_{Fe} = 1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $r_{Fe} = 2.48 \text{ \AA}$, $r_{Co} = 1.38 \text{ \AA}$, $r_{K1} = 23 \text{ \AA}$, $\phi_{raz} = 0.047$, $\phi_{K1} = 0.953$, $C_{K1} = C_{raz} = 0.5$ を代入して計算し、 $D_{Co} = 1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を得た。

第 I, II, III 群に属する 36 種の元素について 1 600°C における溶鉄中での拡散係数を計算し、実測値と比較した結果比較的良好一致した。

D の値は $\log C_{K1}$ が約 0.3 以上になると $\log C_{K1}$ に比例して増加した。(郡司好喜)

316 型ステンレス鋼のエレクトロスラグ溶解

(W. E. ANABLE, et al.: J. Met., 25 (1973) 11, pp. 55~61)

液体金属高速増殖炉に用いるため、316 製ステンレス鋼のエレクトロスラグ溶解 (ESR) による性質改善を検討した。

最適スラグ組成および溶解条件を求めるには 3 系列の試料の鋼塊 (直径 7.6 cm) を作製した。それらの試料につきマクロおよびミクロの組織観察, および化学分析を行なった。その後直径 12.7 cm の鋼塊についても検討した。結果は次の通りである。

スラグとしては CaF_2 および $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ 二元系より $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 三元系の方がすぐれている。 CaF_2 スラグを用いた場合には鋼塊の表面状態はよいが球状酸化物系介在物が多く残存し, かつ同一電力についての溶解速度は三元系スラグ ($50\text{CaF}_2\text{-}30\text{CaO}\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$) の場合の約 1/2 である。二元系スラグ ($70\text{CaF}_2\text{-}30\text{CaO}$) を用いた場合は清浄組織が得られるが, 表面状態が粗かった。電源としては直流よりも交流の方が次の点で効果的である。(1) 清浄組織が得られる。(2) Al, S, O 量が減少する。(3) 表面状態が良好となる。直流電源を用いた場合フェライト粒界に見られる MnS は交流電源を用いれば 1900 倍で観察しても見られない。

一般に電力が高いほど表面状態は良好となる。なお直径 7.6 cm の鋼塊の場合, 電力を 30~35 kW とすると熔融金属のプールが浅くなり, ほぼ垂直な柱状晶を生じる。溶解中の合金元素損失はほとんどなく, 歩留りは Cr, Ni, Mn, Mo > 95%, Si ~ 83%, C 90~92%, S 34~66%, P ~ 89% である。

Al_2O_3 系介在物は 20% 以下の Al_2O_3 を含むスラグを用いれば減少できるが, スラグ中の Al_2O_3 が 20% 以上となると逆に残留が多くなり (> 0.05%), 酸素量も ~ 30 ppm から 50~100 ppm へと増加する。N, P, H 量は熔融スラグが金属表面を被覆していればほぼ一定である。10~30% の CaO は脱硫に有効である。

(棚瀬照義)

不均一系相律の Fe-Si-O 三元状態図作製への応用

(R. K. IYENGER and W. O. PHILBROOK: Met. Trans., 4 (1973) 9, pp. 2181~2188)

本報告は不均一系の熱力学を応用して, 脱酸過程あるいはステンレス鋼やフェロアロイの吹錬に関する研究に必要な Fe-Si-O 三元系状態図を, 1200°C~1730°C の温度範囲について詳細に検討した結果である。

脱酸過程に重要な 1530°C 付近からの凝固過程に関する知見を得るため, $\delta\text{-Fe}$, シリカおよび Wüstite, fayalite, tridymite などの酸化物との平衡関係を検討した結果によれば, $\delta\text{-Fe}$ 相とシリカ相の境界より Si 量の多い組成を有するメルトは, 平衡凝固過程においていかなる熔融酸化物の晶出も起こらないが, Si 量の低い組成を有するメルトでは熔融酸化物の晶出が起こること, またこの組成範囲のメルトにおいても, $\delta\text{-Fe}$ 相と fayalite 相の境界より Si 量の低い組成を有するメルトについてのみ, 平衡凝固過程において Wüstite を晶出することが状態図的に確認された。また非平衡凝固過程において, 初期濃度として $\delta\text{-Fe}$ 相とシリカ相の境界より Si 量の多い場合でも偏析により酸素が富化され, シリカの浮上による Si の減少を生ずるので, メルトの組成は $\delta\text{-Fe}$ 相と fayalite 相共存領域に入り, その後の凝固過程におい

てシリカではなく fayalite および Wüstite を晶出する。しかしメルト中にシリカ介在物が存在する限りメルト組成はこの領域に入らず, Wüstite 相は現われないことが予想される。

その他 Fe-rich side における共晶反応や低温において生ずる溶鉄, 熔融酸化物, $\delta\text{-Fe}$ およびシリカによる諸反応など, Fe-Si-O 三元系における詳細な検討結果が, 14 個の図面を用いて報告されている。(早稲田嘉夫)

200 t 塩基性酸素上吹転炉工場の造塊能力向上のための作業標準

(W. REISCH, et al.: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 22, pp. 1011~1018)

製鋼工場の生産力向上には, 製鋼炉操業時間と造塊作業周期の調和が必要で, 転炉工場では, 取鋼や鑄型用貨車の回転時間短縮が重要となる。

Saltgitter では, Thomas 炉をリプレースし, 1968 年, 1969 年に 200 t 純酸素上吹転炉を 1 基ずつ設置した。これにより, 造塊が生産能力のネックとなつた。そこで, LD 出鋼から造塊までの作業を改善し, 1969 年初め月産 15 万 t であつたのを現在月産 27 万 t まで高めた。連続機が設置される 1973 年末には月産 30 万 t になる予定である。この論文では, 採用した改善策, 作業標準を報告する。

まず, 取鋼ノズル径を 50 mm から 120 mm に広げ, 鑄型注入時間を 20 min 短縮した。高速注入によるスラブ表面の横割れ対策として, 基準温度以上のヒートはすべて取鍋中で窒素吹込みを実施した。さらに, 型抜きおよび鑄型工場に作業標準を設置した。この内容は, たとえばクレーン能力の向上, 圧延との連結改善, 鑄型配置の標準化などである。これによつて型抜き, スラブ積み込み, 鑄型用貨車の準備, 鑄型準備時間が合計 80 min 短縮され, 転炉のフル操業が可能となつた。また, 鑄型の使用標準設定, 形式の改善によつて鑄型耐用回数を高め, 鑄型消耗率を 26 kg/t-steel (1967~1968) から現在の 12 kg/t-steel まで減らした。ノズル, ストッパーの材質, 形式の改善, たとえばノズルに含タル耐火物や多孔質耐火物を使用したり, Rotolok ストッパーを採用したりしてストッパー不良を 35% から 5% に低減した。さらに, 修理の間に消耗しやすい部分に補助の内張を打ち込むことなどにより取鍋内張の耐用回数が 19 ヒートであつたのを 30~33 ヒートに延ばした。

これら諸改善により製鋼能力は前述のように著しく向上した。(拝田 治)

— 鑄 造 —

オーステナイト系 Cr-Ni 鋼のミクロ偏析

(U. SIEGEL, et al.: Neue Hütte, 18 (1973) 7, pp. 422~429)

オーステナイト系 Cr-Ni 鋼を対象として, Cr と Ni のミクロ偏析挙動や, これらの偏析挙動に及ぼす Cr, Ni 濃度の影響, ならびに, 凝固組織中のデルタフェライトについて研究した。

まず, Cr と Ni の濃度比が 1.26 である 14.7%Cr-11.7%Ni 鋼についてその凝固組織を観察し, デンドライトの幹と樹間における Cr, Ni のミクロ偏析を EPMA で測定した。その結果, Cr, Ni 濃度はデンドライト主

軸内で最小となり、樹間で最大濃度を示し、Cr と Ni は同一の偏析挙動を示した。ついで、Cr と Ni の濃度比が 2.9 である 19.5%Cr-6.72%Ni 鋼について同様な調査を行なった。この場合には、Cr と Ni の偏析挙動が異なり、Cr 濃度はデンドライト幹内で最小となり、樹間で最大となる。一方、Ni はデンドライト幹内で最大となり、樹間で最小となることが判明した。また、デルタフェライトはおもにデンドライトの幹内に存在し、まれに樹間にみられる。Cr と Ni の偏析挙動について、さらに、Cr 濃度が 1.1~25.5%、Ni 濃度が 4.5~34.55% の範囲で Cr と Ni の偏析挙動の逆転現象を調査した。これらの結果を横軸に Cr と Ni の濃度比を、縦軸に Fe 濃度を目盛ったグラフ上に示し、Ni と Cr が同一偏析挙動を示す領域と偏析挙動の逆転する領域とを区別した。これらの結果は Fe-Ni-Cr 3 元系状態図から説明できることを示した。さらに、18.7%Cr-10.45%Ni 鋼について、デンドライトの成長方向に直角な面での Ni、Cr の等濃度線図を求め、濃度分布とデルタフェライトの存在領域との関係を検討し、デルタフェライトは Cr 濃度が最大で Ni 濃度が最小の領域に存在し、この領域近傍の濃度勾配は非常に大きいことがわかった。さらに Cr と Ni の偏析挙動の逆転現象および Cr と Ni の偏析係数に及ぼす C の影響について検討した。

(藤井徹也)

高速度鋼製造組織に及ぼす Ti の影響

(H. SANDBERG: Scand. J. Met., 2 (1973) 5, pp. 233~241)

6-5-2 型高速度鋼では巨大炭化物ネットワーク (レーデブライト) の晶出が問題となっており、現状では断面減少率 90~95% の強熱間圧延がレーデブライトを消す唯一の方法で、接種、振動、電磁攪拌などの効果はないことがわかっている。今回、Ti を 1% 程度添加することによりレーデブライトの生成を完全に防止することができた。実験材の特殊成分は W 6%~Mo 5%、Cr 4% V 2% である。実験は高周波炉、Ar 雰囲気中で溶解し、焼鈍後切断、検鏡してセルの大きさとレーデブライトの占有面積を求めた。焼鈍後の冷却曲線は各鋼塊について同一となるよう調節した。実験では Ti のほかに N の添加も行ない、同時にその影響を調査した。その結果、Ti、N はセルの大きさにはほとんど無関係であったが、レーデブライトの占有面積に及ぼす Ti の影響は明白であり、Ti 1.2% でレーデブライトは完全に消えることがわかった。さらに Ti 添加により炭化物の分散が観察され、XMA による炭化物組成同定の結果は Ti 30%、W 20%、Mo 5%、V 4% であつた。また Ti 添加により製造組織がデンドライト状から球状化していることがわかった。単純な Ti と C の溶解度積の計算からは液相線温度以上では Ti 炭化物は析出しないが、凝固に伴う溶質の濃化と温度降下を考慮するとレーデブライト生成以前に TiC の析出が十分考えられる。Ti < 0.2% では TiC は析出せずレーデブライトも減少しないことが予測されたが実験結果はこれとよく一致した。以上の結果より Ti の効果は TiC が凝固中に先行生成するためにレーデブライト炭化物の生成量が減少することで説明できる。またデンドライト状が球状化する点から TiC によ

る接種に似た効果があることも考えられる。

(反町健一)

—加工—

ラメラータ感受性判定のための定量的溶接性試験

(R. P. OATES and R. D. STONT: Welding J., 52 (1973) 11, pp. 481 S~491 S)

従来ラメラータの研究で重要な課題とされているのは、材料のラメラータ感受性をいかにして定量的に判定するかという点にある。本報はこれらの諸問題に対処すべく、“リーハイ式ラメラータ試験法”(以下“本法”という)の開発と、その定量的溶接性試験の結果について述べるものである。まず試験装置であるが、一言に言えば、試験片を裏側で拘束したのち表側へ片持梁式の板を溶接してその端部に荷重をかける方式である。さらに詳細に述べれば、片持梁の寸法はすべての試験材に対し同一であり、幅 3 in. 厚さ 2 in. 長さ 10.5 in. で、材質は試験材より高強度のものを用いる。なお試験材と接する側の片持梁板には 45° 開先を鋸断により形成させる。溶接材料はその溶着金属が試験材より高強度となるものを用いる。拘束力は試験片の厚み、強度などにより選択する。試験片の寸法形状は、要するに直方体で 1¹/₁₆ in. 径の孔が、幅 3 in. の板の長手方向中心線上に 3 個あいており、試片端と第 1 孔中心との距離が 1 in.、第 1 孔中心と第 2 孔中心との距離が 2 in.、第 2 孔と第 3 孔との中心距離は 6 in. であり、板厚は任意である。片持梁と試片との継手下面の“ピボット部”は溶接箇所から 1~1¹/₂ in. 下つた所とし、前以つて手溶接で仮付けしておく。本法の試験溶接は入熱量 4 万 J/in. の 2% O₂ 入り Ar ガス MIG 溶接で行ない、溶接に際しては各層ごとに、溶接金属の温度が 200° F に下つたとき荷重をかけ、層が増すに比例して荷重を増加する。(その他さらに試験条件や各種鋼種および他の試験法との対比など詳細なデータが記載されているが紙面の都合上、割愛する。)

本法の結果によると、色々問題もあるが、一応実験室的手法としては再現性も満足であり、Z 方向伸び率や衝撃値などとの関連付けも見られた。

なお、本法で Si キルド鋼と Al-Si キルド鋼とのラメラータ発生機構の違いが判つた。その違いは、存在する介在物のタイプと脆性破壊遷移温度との違いに起因するものであつて、Si キルド鋼の場合は、上記遷移温度以上に予熱することにより、ラメラータ感受性を 35% も向上せしめうる事が明らかとなつた。(志村一輝)

エレクトロスラグ溶接の応用例について

(K. E. DORSCHU, et al.: Welding J., 52 (1973) 11, pp. 710~716)

エレクトロスラグ溶接は、溶着量が多く、高能率で、しかも溶接金属の材質が優れているため、近年とくに盛んに用いられるようになった。エレクトロスラグ溶接法は、通常摺動当金式または消耗ノズル式で実施される。摺動当金式の方は作業者にスラグ浴がよく見えるし、消耗ノズル式を使用しない分だけ経済的である。しかしながら消耗ノズル式の方が装置が簡単なため、その点では前者に勝り、とくに溶接施工のやりがたいような不便な箇所の継手には消耗ノズル式の方が便利である。以下にこれらエレクトロスラグ溶接を有効に応用した例を幾つか

挙げる。まず、非常に厚手の部材から成る構造物を製造するに際し、鍛造で製造すれば非常に費用と時間とを要する所をいくつかの部分にわけておき、これをエレクトロスラグ溶接により一体物とする場合などが典型的なものである。実例として厚さ 15 in. の 1020 鋼で 5000 t 水圧機の、幅 160 in., 高さ 200 in. のサイドフレームを製造するに際し、これを長時間と大金をかけて一体物で鍛造する代りに、これをつ 2 の部分にわけてエレクトロスラグ溶接で継合せた。3 電極水冷銅当金方式を用い、アークタイム 21hr で完成した。このような厚物では、潜弧溶接より本法の方がはるかに優れており、潜弧の場合ではフラックスが本法の 26 倍近く必要な上、2 電極でやつてもアークタイムが 2 倍半にもなる。次の例としては、人造ダイヤモンド製造用プレスの厚さ 10 in. 幅 32 in. の外枠の製造に関するものがあるが、この場合溶接手段として潜弧法を用いるかエレクトロスラグ法を用いるかについて検討した結果、潜弧法では前例と同様溶接材料費とアークタイムが多い上、“ゆがみ”の発生する恐れがあるという問題があり、エレクトロスラグ法を採用した。この他の例としてはたとえば圧延ロールや機関車動輪の肉盛補修の例やセメントキルンのリングの割れ補修などの実例があるが、特殊な例としては、高温硬度のとくに高い高合金鋼や工具鋼のピレット圧延に際し、ロールへの噛み込みを良くし、又はピレット端部の割れを防止するためピレット両端に軟鋼をエレクトロスラグ法により肉盛したのち圧延することによって前記の問題を解決したという応用例もある。(志村一輝)

一 性 質 一

溶融亜鉛皮覆の形成と密着性におよぼす鋼成分の影響 (T. GLADMAN, et al.: JISI, 211 (1973) 11, pp. 765 ~ 777)

鋼中の合金元素が溶融亜鉛皮覆の密着性におよぼす効果を、皮覆の厚さ、組成、形態を通じて、かつ統計的手法によって互いの影響を分離して確かめることを目的としている。試料は 0.1~0.5% C, 0.02~0.9% Si, 0.02~0.1% S, 0.01~0.12% P, 0.004~0.01% N の成分範囲の 5 系列 16 種の軟鋼引き抜き線 (2.41 φ) である。溶融亜鉛皮覆の方法は単純浸漬法 (浸漬時間 10 sec ~ 2 min, 浴温度 430°, 445°, 460°C) および同試験結果の連続プラントでの適用性をみるため、商用設備を用いての連続法を行なった。密着性評価は同径の線への単純巻きつけ試験で高速 (760 rev/min), 低速 (60 rev/min) のおのおのを全鋼種につき実施した。亜鉛皮覆 (合金層, 表面亜鉛層共) 厚さの増大は一般的に密着性を悪くするが、鋼組成が密着性におよぼす影響として、合金層厚さを通じてではない異なった機構が存在することが明らかになった。C, P の増加は合金層厚さの成長を促進するが、一定厚さで比較すると密着性を改善する。これは脆い Γ 相を不連続化するためである。Si の低炭素鋼への添加を浸漬時間の短い場合に行なうとき著しい密着性の改善が見られる。これは第 1 に Si が合金層成長を抑制するためである。第 2 に同じ厚さで比較しても密着性改善効果がみられるのは Si が脆い Γ 相の生成を抑制するからであろう。このような Si の顕著な効果も亜鉛付着量が 0.31 kg/m² をこえると徐々に目立たなくなり、0.43

kg/m² 以上では、最高の Si 添加量によつても密着性試験評価 3 以下 (割れなし) を得ることはできない。S, N は合金層厚さにとくに影響をもたないが、N は密着性を悪くする。ある種の非常に荒れた表面をもつ線材では凸部での ζ 相の偏在成長が亜鉛の機械的付着を増すことで厚い皮膜が得られ、かつ密着性も改善される。

(辻川茂男)

オーステナイト・ステンレス鋼のリラクゼーションと力学的状態方程式

(H. YAMADA and Che-yu LI: Met. Trans., 4 (1973) 9, pp. 2133~2136)

種々の強化機構を有するオーステナイト・ステンレス鋼 (304 および市販の 316) のリラクゼーション試験を行なつて、これらの鋼が Hart によつて提案された力学的状態方程式にあてはまる挙動を示すことを明らかにした。

実験は回復の影響を避けるため、室温 (297°K) で行なわれた。リラクゼーション試験によつて得られた応力-時間関係から種々のかたさ (塑性ひずみ) レベルにおける応力-ひずみ速度関係が得られる。

304 および 316 鋼の種々の塑性ひずみレベルでの応力-ひずみ速度曲線 ($\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ 曲線) の型は下に凸であった。この曲線の傾き ($\nu = d \log \sigma / d \log \dot{\epsilon}$) はニッケルおよび bcc 金属と同様にかたさの増加にともなつて減少していた。供試材が力学的状態方程式の挙動を示すことを試験するために、比例関係 (Scaling relation) が用いられる。比例関係が存在すれば、それぞれ異なるかたさを有する $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ 曲線を一つの曲線へ移動し、重ね合わせることによつて、マスター曲線が得られる。比例関係の傾き ($d \log \sigma / d \log \dot{\epsilon}$) _{ν} : ν は $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ 曲線の傾き) は定常クリープにおいて見られる応力感受性 ($d \log \sigma / d \log \dot{\epsilon}$) と密接な関係がある。本供試材 304 および 316 鋼は、比例関係が存在するので、力学的状態方程式の挙動を示すことが認められた。

オーステナイト鋼の力学的状態方程式に対する内部応力 (σ_i) の役割を検討した。 $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ 曲線の傾きに対する内部応力の影響は次式で与えられる。

$$\nu^* = \nu / (1 - \sigma_i / \sigma)$$

この関係式により σ_i が存在すると、 $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ 曲線は下に凸となる。内部応力は $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ 曲線の形およびかたさの増加にともなうこれらの曲線の傾きの減少を説明し得る。

転位の pile-up の増加により生ずる遷移状態の影響およびリラクゼーション中の回復はオーステナイト鋼では見られなかつた。

(八木晃一)

耐食マルエージング鋼の機械的性質、加工熱処理と組織の関係

(P. HEINRICH: Neue Hütte, 18 (1973) 10, pp. 602 ~ 607)

Ni を Cr で置換して得られた 12Cr 耐食マルエージング鋼は、室温での加工により強化されるが、変形能は低下する。この鋼の降伏点は $\sigma_s = 142 \text{ kg/mm}^2$ であるが、300°C で $\eta = 70\%$ マルフォーミングすることにより、 $\sigma_s = 180 \text{ kg/mm}^2$ と強化することが出来る。伸びはそれぞれ $\delta = 9\%$, $\delta = 8\%$ とほとんど低下していない。

この鋼に時効硬化を起こさせる Nb, Ta を微量添加することにより, 引張り強さを低下させることなく変形能を増大させることができる. 弾性係数 E は, 18 Ni マルエージング鋼より大きく, マルフォーミングによりどちらの鋼においても E は低下する. 降伏点と硬さが最大値をとる時効温度にずれがあり, 高温で短時間時効するよりも低温で長時間時効した方が時効硬化量 ΔH_v は大きくなる. 高温硬さは, Mo 添加により上昇する. また, 高温マルフォーミングにより引張り強さを損うことなく伸びを 100% 上昇させることができる.

Cr マルエージング鋼は準安定残留オーステナイトを多量に含み, 変形途中にこの残留オーステナイトが変態する. したがって, これらの鋼の変形形態や塑性的性質を調査することが TRIP 現象の研究に有効であり, 高温マルフォーミングの塑性も明らかになる. 析出物はマルテンサイト地中の (110) 面上にあり, 転位網上に析出を開始する. (石田二郎)

C-Mn 圧延鋼板の溶接性におよぼす S の影響

(C. M. EVANS, et al.: Scand. J. Met., 2 (1973), pp. 228~232)

本研究は implant weldability test によりアーク溶接した C-Mn 鋼板の熱影響部における硫化物系介在物が水素脆性にどのように影響するを調べたものである. Cr-Mn 鋼 (0.14%C, 1.4%Mn, 0.032%Nb) に S を 0.005~0.03% 添加して試験に供した. 使用した 4 mm の被覆溶接棒は全 H 含有量が約 3 ppm になるように 450°C で 24hr 予備乾燥した. 予ひずみの影響を調べるときは溶接棒を 300°C で 24hr 予備乾燥して H 量は 7 ppm にした. 溶着金属は Kjellberg 型自動溶接機により 1.3 KJ/mm の全入熱量で溶接した.

Implant weldability test における脆性の比較基準は静的疲労限 (σ_{SFL}) と称する臨界破壊応力を用いた. 試験片は母材の圧延方向に平行と垂直方向に採取した溶着金属を用いて溶着金属の表面からのノッチの深さが 1.85 mm になるように作った. 6 mm ϕ , 25 mm 長さの試験片は 1000°C の水素中で加熱し, 室温に焼入れた. Coe らの開発した方法で抽出した H 量を測定し, 見かけの拡散量を DARKEN により得られた実験値を用いて決定した. 得られた結果は次のごとくである.

S 含有量の減少は圧延方向に直角な面における熱影響部の割れを低下させる. これは微細組織と H の拡散性の複合効果に起因する. 厚さ方向に関してはこの関係は逆であり, 介在物の表面で割れが発生し伝播するために, 微細組織と H の拡散性は影響をおよぼさない. 偏析帯は割れの伝播方向に直角のときは有利であるが, 平行のときは不利になる. また圧延方向と直角な性質は圧延方向に平行な鋼性質より劣るため S 含有量を最小にしなければならない. (山田武海)

ベイナイト組織をもつ低合金高張力鋼

(W. E. LAUPRECHT, et al.: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 22, pp. 1041~1056)

0.06%C, 1.8%Mn, 0.3%Mo, 0.05~0.09%Nb を含む鋼は加工熱処理により, 少量のパーライトまたはパーライトのない組織にすることができ, また全部または一部ベイナイト組織にすることもできる. これらの組織

は, 最終圧延温度と 900°C 以下の変形量により決定される. ベイナイト化による転位密度の増加は降伏強さの上昇をもたらしている. 870°C 以下で圧延量を多くするとフェライト変態の核生成が行なわれ, 形成されるポリゴナル・フェライトの結晶粒度番号は 13~14 である.

板厚 13 mm では 700N/mm² の降伏強さを有し, 遷移温度は -25°C 以下になるように作られ, また他の圧延方法では 450N/mm² の降伏強さを有し遷移温度は -125°C になるようにも作られる. 20 mm 以下の板厚に対しては圧延条件を変えることにより圧延状態で少くとも 500N/mm² の降伏強さが得られるが, これを得るためには低温で高変形を行なわねばならない. また板厚 30 mm では 560N/mm² の降伏強さと -60°C の遷移温度をもつものが得られる. さらにこれらの圧延した鋼は 600~625°C で焼なましを行なうことにより, かなりの析出がおこり降伏強さは 80~120N/mm² だけ上昇する.

これらの鋼は低炭素であるため溶接性がすぐれ, -30°C においてもセルローズ含有の電極で容易に多層溶接ができる. また冷間加工性がすぐれ, 焼入後もどし状態においてもすぐれた機械的性質を有する. さらに焼ならし状態の鋼を析出硬化させると降伏強さは 120 N/mm² だけ上昇する. これは Mo, Nb の複炭化物の生成によるものである.

Mn-Mo-Nb を含み少量のパーライトを含む鋼も有望な鋼種と考えられる. 0.08~0.12%C, 1.4%Mn, 0.15%Mo, 0.05%Nb を含む鋼は 13~19 mm の板厚で圧延状態では 490N/mm² の降伏強さを有し, 低 C のためすぐれた靱性を有する. (山田武海)

炭素鋼および低合金鋼の海洋, 内陸, 工場地帯における耐候性についての検討

(K. BOHNENKAMP, et al.: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 22, pp. 1054~1060)

銅含有量および大気汚染程度の差がどのように大気腐食に影響するかを調べるために (0.08~0.15% C, 0.09~0.34% Si, 0.30~1.23% Mn, 0.011~0.133% P, 0.014~0.042% S, 0.03~1.02% Cr, 0.05~0.48% Ni) 鋼に 0.10~0.39% の銅を添加した.

銅量変化の試験片は Luisburg-Huckingen と Gelsen Kirehen のコークス製造工場近くの建物の屋根で 1~8 年間大気暴露させた. 場所による影響をみる試験片は Der Verein Deutscher Eisenhüttenleute にある Cuxhaven (海岸), Mülheim-Rohr (工場), Olpen (陸地) を選び試験片を 45° 傾斜させた試験架台に乗せ 1~4 年間大気暴露させた. 試験片は 200 mm \times 150 mm \times 4.5 mm, 400 mm \times 250 mm \times 3 mm の板状でいずれもサンドブラスト処理した. また浮錆はブラシで落した.

剝離錆発生量の経時変化から $V_i = kt^{-n}$ を仮定し, 指数 n は $0 < n < 1$ 範囲で, $n > 0.5$ の場合は密着性の良い錆が生じ, そのために拡散が困難になり時間とともに腐食速度が減少する. $n \rightarrow 0$ の場合は錆の構造から一定の錆層までなると浮錆は剝離し, 拡散がある決まった値を持つために腐食速度も一定となる. Gelsenkirchen での n 値に銅の添加量に比例して 0.17~0.49 となり錆の密着性が向上したことがわかる. 場所による n 値は工場, 海岸, 陸地地域の順に大きくなる傾向を示す. n 値

から長期間の腐食結果を予測することができる。

短期間での大気腐食は鋼種にかかわらず実験場所が影響しもつと短時間での腐食は錆が腐食性を持つかどうかのみである。長期間での大気腐食は地金の保護作用のある緻密な錆層ができる鋼がよい耐候性を持ち、期間、場所には大きく影響されない。(三橋多美子)

—物理冶金—

中炭素合金鋼の相変態の速度論と焼入性

(W. W. CIAS and D. V. DOANE: Met. Trans., 4 (1973) 10, pp. 2257~2266)

0.4% C 鋼における相変態の速度論と焼入性におよぼす合金元素の単独添加および組み合わせ添加の効果について研究を行なった。試料の鋼は 16 系列あり、1 系列につき Mo をそれぞれ 0%, 0.25%, 0.5%, 0.75% の 4 水準添加している。各系列の基本組成として Mn, Si, Cr, Ni が単独もしくは組み合わせ添加されている。実験により CCT 図を測定し、焼入性図およびベイナイト変態開始時間、フェライト変態開始時間におよぼす合金元素の効果を示す図を作成した。ここで焼入性図とは横軸に half-cooling time (Ac_3 から Ac_1 と 25°C の間の 1/2 の温度に冷却されるまでの時間) をとり、縦軸にかたさ (H_V) をとつて冷却時間によるかたさの変化を表わしたものである。本論文では実験結果をまとめ上げるだけでなく、結果をもとに鋼の組織、性質におよぼす合金元素の効果を把握してさまざまな要求に答える鋼の開発に対する指針を与えている。Mn, Si, Cr, Ni を単独添加および組み合わせ添加した場合、合金元素を含まない 0.4% C 鋼と比較してフェライトまたはパーライトへの反応の遅滞化が起こり、CCT 鋼におけるマルテンサイト変態およびベイナイト+マルテンサイト変態の領域が長時間側に拡大して焼入性は向上する。焼入性向上におよぼす合金元素の組み合わせ添加の効果はそれぞれの合金元素の単独添加の効果から類推することはできない。Mo 添加の効果としてはオーステナイトのフェライトまたはパーライトへの分解の遅滞化、微細で強固なマルテンサイト、ベイナイト+マルテンサイト、ベイナイト組織が得られやすくなること、さらにベイナイト変態線の低温度への移動が挙げられる。これらの Mo 添加の効果は他の合金元素の添加により加算的に増す。1.5% Si-1.4% Mn-1.4% Ni-0.7% Cr-Mo 鋼は CCT 図において最も広いマルテンサイト変態領域を持ち、Ni を含まない同種の鋼も同様の挙動を示す。これらの鋼はさまざまな形状寸法を持つ構造部品の材料として評価される。合金鋼の相変態挙動におよぼす Mo 添加の効果は高い焼入性に反映されており、Mo と Si, Cr, Ni の合金元素との適当な組み合わせ添加により構造用合金鋼に要求される焼入性を容易にかつ安価で得ることができる。

(関田貴司)

オーステナイトの変態におよぼす冷却速度と合金添加の影響

(B. L. BRAMFITT and A. R. MARDER: Met. Trans., 4 (1973) 10, pp. 2291~2301)

高純度 0.8% C 鋼と Mn, Ni, Si, Mo, Co を含む 3 元高純度共析鋼の種々の冷却速度の連続冷却に伴うパーライト形成を焼入性の立場から高温顕微鏡によつて調べ

ている。3 元高純度共析鋼はゾーン精製した各種 2 元合金を急激な温度勾配を持つガス浸炭炉中で低速移動させる方法で得られ、1 例として 1.05% C, 0.46% Ni などの組成を持ち、その御の焼なまし処理によつても共析に先立つフェライト、セメンタイトの析出は見られていない。各試片の冷却は電気的方法あるいは約 -90°C に冷却されたヘリウムガスにより、5°C/min から 1400°C/min を得ている。用いられた高温顕微鏡は熱分析をも同時に行ないうるものであるが、試料表面に凹凸の少ないパーライト変態を観察するために phase-contrast の対物レンズを用いている。パーライト変態の様子は映画撮影され、これにより、高純度 0.8% C 鋼のパーライト成長速度 (2900°C/min で 56 μ /sec)、各合金元素を含む共析鋼の冷却速度に対する変態温度、臨界冷却速度、CCT 曲線などが求められている。これらから焼入性についての結論が導かれ、これによると一定量の添加 (0.45%) に対して、焼入性は最大効果を示す Mo から Si, Ni, Co, Mn の順で効果的であること、添加元素濃度と臨界冷却速度とのグラフは焼入性に強い作用を持つフェライト安定化元素の Mo, Si と、より弱い作用のオーステナイト安定化元素の Ni, Co, Mn とに明白に分けられることなどが示されている。

連続冷却に伴うパーライト成長を示す連続写真などの 29 枚の写真と冷却速度-変態温度曲線などの 12 枚の図面を含む。(藤平昭男)

核形成の限界と焼入性

(R. C. SHARMA and G. R. PURDY: Met. Trans., 4 (1973) 10, pp. 2303~2311)

1972 年 10 月に Cleveland 会議で行なわれた焼入性に関するシンポジウムで報告された論文の内の一編。

次の 5 項目の問題をとりあげている。

1. 焼入性におよぼす核形成の効果を核形成の一般論から概括する。
2. 3 元系における核形成の熱力学を具体的に定式化する。
3. いくつかの合金元素について、それら元素が焼入性におよぼす影響を数値的 (相対的な値) に計算する。
4. 合金元素が核形成時間におよぼす影響について実験的に得られている値と核形成理論によつて計算された値とを比較する。さらにオーステナイト中の初析フェライトの臨界核のモデルを提案する。
5. 簡単な核形成理論では焼入性におよぼす影響を説明できないような合金元素については、別の説明をあたえる。

Fe-C および Fe-Me-C 系における焼入性を考察する場合、最も基本的な量の一つである核形成速度について信頼のおける実験値がほとんどないことが指摘されている。しかし、現段階でも次のことがいえる。

1. Mn, Ni, Co などは、核形成の化学的駆動力を小さくする。このため核形成速度が遅くなり、焼入性が増す。初析フェライト形成の開始時間の実測値と核形成の潜伏期間の計算値とは半定量的に一致する。
2. Cr, Mo のようなフェライト形成元素の焼入性におよぼす影響は、前項の場合と全く異なる。この場

合は、合金元素と産業とのクラスターが形成されることが、核形成を遅滞させる。これが TTT 図中のいわゆる bay の形成の説明ともなる。

(菊池 実)

熱力学と速度論的データからの低合金共析鋼の焼入性の予測

(J. S. KIRKALDY: Met. Trans., 4 (1973) 10, pp. 2327~2333)

低い合金元素濃度の共析鋼の焼入性を求める簡単な計算法が示されている。この計算ではまず、基礎的な熱力学的データおよび速度論的データから、核発生および成長の理論を用いて TTT 曲線の開始点およびパーライト成長速度の算出をおこなう。TTT 開始点から Grange, Kieffer の方法で CCT 開始点を求め、オーステナイト粒を 14 面体近似し、核発生位置は主としてコーナーで飽和していると仮定し、熱伝導方程式から求めた連続冷却曲線に添ってパーライト成長速度を積分することによって CCT 曲線を求める。具体的なジョミニー試験結果との対応を調べるために、粒度などに関して報告の豊富な 4068 鋼 (0.68C, 0.87Mn, 0.26Si, 0.24Mo) の組成についての冷却端からの距離に対するマルテンサイト量を計算した結果、従来の Hバンドと実用的範囲内で比較的良好一致を示した。焼入性に対する添加元素の影響を示す方法に関しては、GROSSMAN による焼入性倍数の考え方を理論的に排除して、一次の多項式にいわゆる相乗効果に対応する相乗項 $C_i C_j$ を加えた式を提唱し、minimax (x_0) に対する焼入性の増分という形で焼入性を次式のように表示している。

$$\Delta v/x_0 = 0.24C_{Mn} + 0.17C_{Ni} + 2.2C_{Cr} + 1.2C_{Mo}$$

添加元素による焼入性向上の原因としては、オーステナイト安定化元素は A_1 を下げることを通じてパーライトの核発生、成長のための有効温度を下げ、これによつて拡散を遅くし、焼入性を向上させる。一方、フェライト安定化元素はフェライト中とセメンタイト中での濃度が異なるため、再配分のための拡散が必要となり、この結果焼入性が向上するとしている。この両者の作用は、前者が後者を強める関係にあり、その結果として、従来の有効な焼入性向上の手段としてのオーステナイト安定化元素とフェライト安定化元素の組合せ添加を説明している。(藤平昭男)

—そ の 他—

鉄の窒化反応速度におよぼすガスの酸素アクティビティの影響

(H. J. GRABKE: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 8, pp. 603~608)

鉄の窒化反応 ($N_2 \rightleftharpoons 2[N]$) 速度におよぼす酸素アクティビティ a_O の影響を $700^\circ \sim 1000^\circ C$ の温度範囲で検討した。試料は $10\mu m$ の鉄箔を用いたが、これは非常に薄いため拡散律速でなく表面反応律速となる。窒化速度は箔の電気抵抗変化から測定し、酸素アクティビティ a_O は P_{H_2O}/P_{H_2} の比で表わした。また別に高温顕微鏡によりファセッティングの観察も行なった。

初期窒化速度 v_0 は a_O の小さい領域では a_O に依存

せず一定であるが、ある限界値 a_{O^*} 以上になると a_O の増加により v_0 は減少するようになる。その依存性は α 鉄の場合 $a_O^{-1/3}$, γ 鉄の場合には a_O^{-1} で表わされる。この限界値 a_{O^*} は温度が高いほど低 a_O 側へ移る。さらにこの a_{O^*} は鉄表面にファセッティングを生じはじめる酸素アクティビティとほぼ一致する。すなわち限界値 a_{O^*} 以上では鉄表面にファセッティングを生じ、同時に窒化速度は a_O の増加とともに減少するようになる。これら 2 つの現象は酸素の吸着によるものである。また v_0 は温度、 a_O のいずれの領域でも P_{N_2} に比例する。

$a_O > a_{O^*}$ の領域で全体の窒化速度は次式で表わされる。

$$v = k_0' a_O^{-m} \frac{1}{1 + K[N]} P_{N_2} - k_0 a_O^{-m} \frac{K[N]^2}{1 + K[N]}$$

$$m = 1/3 (\alpha Fe), m = 1 (\gamma Fe)$$

この式は酸素が存在しない場合の速度式と比較して、 P_{N_2} 依存性、 $[N]$ 依存性は同じであり、また定数 K も等しい。ただ速度定数 k, k' が異なり a_O^{-m} 項が挿入されているだけである。このことは鉄の窒化反応の機構は酸素吸着により変化しないことを示している。すなわち窒化速度は窒素分子の表面での解離に律速され、脱窒速度は窒素原子の再結合に支配される。吸着酸素はただ表面の反応サイトを占有して反応を阻害する。 α 鉄の場合、酸素 1 個の吸着により 3 個の有効な反応サイトを封鎖すると考えれば $a_O^{-1/3}$ という依存性は説明される。

(新居和嘉)

西欧鉄鋼業の現状と将来

(A. BUREAU: JISI, 211 (1973) 11, pp. 749~757)

本論文は仏鉄鋼業の現状と将来について書かれている。過去 20 年間に仏の鉄鋼生産は 2 倍になっているがこれは EC の成立による所が大きい。EC は欧州の共同自由市場を目的として設立されその基本は完全自由競争であり、反独占であった。欧州各国の生産推移より明らかに EC の効果がみられる。現在西欧業界は日本、東欧との市場競争に直面している。これらの競争のためには自由市場を保持すると共に主要な設備投資や巨大プロジェクトでは自由市場諸国間の協調が一層大切であることを著者は指摘している。現状の急速な変化の中で自由市場を守るには品質の向上と価格低減が不可欠の要素である。現在の鉄鋼価格は設備費用 30%、原材料エネルギー費用 25%、労働費用 25%、その他 20% となっている。著者はそれぞれにつき分析を行ない、設備面では日本のようなバランスのとれた巨大施設かミニミルが有利であるとしている。原材料ではコークスが問題であり、直接還元が採算ラインにのらない現状では重油の利用拡大がポイントになりつつある。また天然ガスはエネルギーとしては高価なものとなりつつあり、ソ連のように低廉な価格または原子力利用との結合を除いてはコークスに換わることはないだろう。一方、原子力利用にはまだ多くの研究が必要であり、この開発においても欧州の協調がとくに重要である。この点英国の EC 加盟は歓迎すべきである。重ねて言えば、現在の諸問題の解決には欧州鉄鋼業の協調がなければ一つとして解決は難しく将来も暗いことを指摘している。(反町健一)