

抄 録

— 製 鉄 —

鉄鋼技術の進歩を勘案した将来の世界のコークス需要量の予測

(J. ASTIER: Rev. Mét., 72 (1975) 9, pp. 623~635)

最近 15 年間の全世界の鉄鋼統計によると、粗鋼の生産量は年間 5.3%、銑鉄の生産量は年間 5.2%、コークスの消費量は年間 2.4% の割合で増加してきている。IISI の予測では、将来の粗鋼生産量の伸びは、年間 4.8% としているが、将来のコークスの消費量の予測に関しては、コークス比の低減、スクラップの使用や予備還元鉱石を使つた高炉、電気炉プロセスの発達によるコークス消費量の低減などの種々の要因を考慮に入れる必要がある。

伝統的な高炉法によるコークスの需要量を計算する場合、まず粗鋼 1 t 当たり使用される銑鉄の量を考慮しなければならない。日本ではほとんど銑鉄であるが、米国ではスクラップが安いので、最近では銑鉄使用量が下降気味である。また高炉製銑法の技術発達による高炉コークス比の減少については、鉄分 50% の予備還元鉱石を使用した場合、コークス比 396、オイル比 70 の高炉操業が、コークス比 278、オイル比 75 となり、また変成ガスを高炉シャフト下部に 526 Nm<sup>3</sup>/t・銑鉄 吹込んだ場合 (オイル比 152) にはやはりコークス比は 192 と低下する。

さらに強力にコークスをほかの燃料で置換する方法をとると次のようになる。

	規 準 操 業	重 油 吹 込		天 然 ガ ス 吹 込		石 炭 吹 込
		酸素不使用	IRSID 法	酸素不使用	IRSID 法	低品位炭
コークス比	396	369	272	431	401	376
オイル比	70	94	189	0	0	—
天然ガス (Nm <sup>3</sup> /t)	—	—	—	61	114	105
石 炭 (kg/t)	—	—	—	—	—	—

以上に述べた条件を考慮して、1980 年のコークス需要量の予測をまとめると次表の通りになる。(単位百万 t)

製鋼工場での銑鉄使用量 (%)	酸素法による鋼の生産 800 電気炉法による鋼の生産 200						酸素法による鋼の生産 700 電気炉法による鋼の生産 300					
	800		900		800		900					
銑 鉄 使 用 量	640						720					
コ ー ク ス 比	500	400	300	500	400	300	500	400	300	500	400	300
コ ー ク ス 使 用 量	320	256	192	360	288	216	280	224	168	315	252	189

(満岡正彦)

成型コークスの製造

(R. MARCELLINI and S. DELESSARD: Rev Mét., 72 (1975) 9, pp. 637~644)

コークス製造技術者、コークス炉建設技術者は、成型コークスに対する関心を最近とくに高めているが、これは冶金用コークス用石炭の範囲を広げること、建設費を安価にすること、連続操業を可能にすることによつて自動化、省力化をはかること、大気汚染を少なくすること、などの理由による。現在成型コークスプロセスで成功しているもののほとんどは、実験工場規模で商業ペースにのっているものは数少ないがそれをまとめると次表のとおりになる。

FMC 法は、Food Machinery 社と U. S. Steel 社との協力により 1960 年から 200~250 t/d のパイロットプラントでテストを行ない、1972 年には高炉操業試験を行なつている。C.C.C 法は pittsburg に 30 t/d のパイロットプラントを建設し、Bethlehem Steel 社は、Lurgi-Dravo 社に 450 t/d のコークス工場を発注した。ANCIT 法は 1966 年 250 t/d の工場を Aldorf に建設

プロセス名(機関, 会社名)	国 名	生産量	生産量
		(t/d) 現 在	(t/d) 将 来
BFL (Bergbau Forschung)	西独	120	650
ANCIT (Eschweilerv Bergwerks)	西独	250	720
HBNPC (Houilleres du Bassin du Nord)	仏	170	
FMC (Food Machinery Corp.)	米	200-250	300
C.C.C. (Consolidation Coal Corp.)	米	30	450
UKHIN (Institut Ukrainien pour la cokéfaction)	ソ連	300	2 700
DKS (Sumitomo, Didier-Kellogg)	日本	150	2 300 ~13 300
AUSCOKE (BHP)	オーストラリア	3	100
ICEM (Inst. de Recherches Métallurgique)	ルーマニア	80-120	
ICH PW (Inst. pour la valorisation chimique de charbon)	ポーランド	550	1 300

した。高炉での使用試験は、1973年に完了し、将来720 t/dの計画がある。ソ連のUKHIN法は、300 t/dの能力で、1970-1971年高炉でのテストを終り1975年には150万t/年能力のコークス工場を建設する予定である。Auscoke法は、現在Port Kemblaに100 t/dの工場があり1975年10000tの成型コークスの高炉装入試験を完了している。ICEM法は、5万tの成型コークスの高炉装入試験を完了し(1975年) ICH PW法は、1975年には47.5万t/年の成型コークス工場にする予定で、鋳物用コークスとして使用している。(満岡正彦)

#### H.B.N.P.C 成型コークス製造プロセス

(L. SOUBRIER: Rev. Mét., 72 (1975) 9, pp. 645~652)

フランスのH.B.N.P.C.社は1969年春、10 t/dの成型コークスプロセスのパイロットプラントを完成した。このコークス用炉は、1m長さ、0.6m幅、6m高さのシャフト炉でついで1972年秋には最高170 t/dの生産量をあげられる成型コークス製造設備を稼動した。同設備は石炭の混合、乾燥、破碎、粘結剤添加、混合、成型のプロセスよりなり、コークス化用の炉は4室のシャフト炉で、炉の上部には、装入ドラム、炉の下部に排出ドラムがあり、予熱帯、炭化帯、冷却帯の三帯よりなる。

変化帯では1000°Cに加熱される。成品は27mmの筋で分級される。このプロセスの特長は、操業のフレキシビリティが保てること、完全に公害防止ができること完全に冷却した水分のないコークスを製造できることなどである。製造したコークスは、49×40×30mmで、重さは約37gである。4種の石炭について、成型コークスを製造した場合、その成品と従来のコークスの品質の差は次の表の通りである。

石炭の種類	石炭配合率(%)					普通コークス
	配合A	配合B	配合C	配合D	配合E	
貧炭 (VM=10~12)	85	88	0	0	75	
火焰炭 (VM=37)	0	0	88	78	0	
樹脂炭 (VM=24)	15	12	12	22	0	
火焰樹脂炭 (VM=38)	0	0	0	0	25	
コークスの品質						
VM	3	3	2	2	2.5~3	1~1.5
気孔率	1.20	1.26	1.09	0.95	1.09	0.9
M I C U M 10	7	9	8	8	8-9	
I R S I D 10	22	25	22	22	24	17~30
反応性 1000°C	—	3.03	—	—	—	3.23 ~5.25

さらに1973年には、USINOR社Longwy工場の高炉1炉(炉床径5.6m)とDenain社の高炉(炉床径7m)で試験を行なった。前者の場合、試験期間は2週間で、成型炭の配合比は33%までアップした。その結果として高炉の通気性が若干悪くなることと、ガス灰中のC量が上昇したことが観察された。後者の場合、試験は2週間で、成型炭配合率は、43%まで上昇された。その結果として、通気性は低下したが、操業には支障はなかった。(満岡正彦)

#### 高炉に成型コークスの適用

(M. SCHNEIDER: Rev. Met., 72 (1975) 8, pp. 659~673)

成型コークスを高炉に装入した場合の高炉の操業結果を、世界各国の実例について文献のレビューを行なっている。まず実験高炉の場合の例では、U.S. Steelの炉床径1.2mの実験高炉にFMC(コークスを適用したとき、風量は7%まし、生産量は1.69 t/hrから1.8 t/hrに増大した。また米国のU.S. Bureau of Minesの実験炉(炉床径1.2m)では、3日間の操業を行なったが、普通コークスの場合に比較して、送風圧が15%上昇したが操業成績は余り変らなかつた。ベルギーのOugréeの実験炉(炉床径1.4m)では、4種の成型コークス(Carmonoix, BBF, Iniex, Fuvo-Erim)を使用してテストを行なった。BBF成型コークスの場合、操業が順調で生産性が上がったが、ほかの成型コークスの場合、炉況が不安定か、急激に悪化したりした。

つぎに商業高炉の例ではANCIT成型コークスを西独のDuisburger Kupferhütteの高炉(炉床径4m)に100%装入して5日間(1970年)実験を行なったが、羽口破損が相次いで実験を中止した。1971年同じ成型コークスを大きい型(51×48×25mm)のものにしてBurbachの5高炉(炉床径5m)で、100%装入で11日間試験を行なった。とくにトラブルはなかつたが、生産量は14%減少した。FMC成型コークスの試験は、1967年Hamiltonの高炉(ARMCO社、炉床径5.7m)で行なわれ、13日間試験が行なわれたが生産性は35%減少し、コークス比は20%増大した。やはりFMC成型コークスの試験が1971年英国のEast Moorsの高炉(炉床径5.5m)において行なわれ、100%成型コークス装入で6日間テストを続行したが、鉄の生産量は8%増加、コークス比は1.5減少、高炉の通気性は上昇したが、炉頂ダスト量の変化は見られなかつた。BBF成型コークス100%装入試験は、Reinstahl社(炉床径6.8m)の高炉で1970年に行なわれたが、乾留しない豆炭使用の場合3日間安定した操業ができた。フランスのHBPNC成型コークスの使用試験は、Longwyの高炉(炉床径5.6m)で行なわれ、33%、66%成型コークス装入試験も各々10日宛行なったが、炉頂ダスト量が多くなった。Denainの高炉(炉床径7m)では、33%で15日、44%で9日間操業を行ない、炉況は順調であつたがやはり炉頂ダスト量は、やや上昇した。(満岡正彦)

#### —製 鋼—

#### けい素とマンガンの拡散域における鋼からの脱酸生成物の分離

(Yu. I. UTOCHKIN, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metall., (1976) 5, pp. 19~21)

内径5mmのアランダム坩堝に10~12gの鉄を溶融し、SiあるいはMnを0.2~0.3g添加して20~35min保持したのち試料を急冷した。急冷した試料の縦方向におけるSiあるいはMn、非金属介在物および全酸素の分布を決めて脱酸生成物の分離の機構を検討した。

SiおよびMnの溶鉄中の拡散係数を用いて計算した

分布と実際の分布の比較から溶鉄の対流による流動は無視できることが分った。

脱酸剤添加試料では添加しない比較試料にくらべて非金属介在物および酸素量は減少した。このような介在物の減少は表面張力の作用による分離速度の増加に関係があると考えられた。

Mn は Si よりも介在物粒子-メタル界面における表面活性が弱いので、Mn と Si の濃度勾配が同一であれば Mn を含む溶鉄の吸着力は弱いはずである。

Si を添加した試料では全酸素量も少なく、高さ方向における非金属介在物の分布もほぼ均一である。これに対し Mn を添加した試料では、Mn 濃度の高い試料上部において介在物の分離が悪いために堆積が起こり、介在物および酸素が非常に高くなった。

Si の濃度勾配が異なる 2 つの試料では濃度勾配の大きい試料の介在物の浮上速度の大きいことが確認された。

Si および Mn の添加によつて変化する粘度や温度変化を検討した結果、これらの変化はあまり大きくないために非金属介在物の分離に大きく影響しないと推定された。(郡司好喜)

#### 高温質量分析計による Mn-P 合金の蒸発の研究

(D. M. CHIZHKOV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1975) 5, pp. 64~68)

質量分析計を用い Mn-P 合金中の Mn の蒸気圧を測定して Mn-P 合金の熱力学的性質を研究した。

金属 Mn の蒸気圧を 950~1100K で測定した結果 Mn の蒸気圧は

$$\log P_{Mn}^0 = -\frac{11840}{T} + 4.35 \quad (1)$$

$$\Delta G_{T(6)}^0 = 54168 - 19.9T \quad (2)$$

と得られ、これらの値はこれまでの測定値とよく一致した。

Mn-P(3%) 合金の蒸気圧は 950~1130K で測定したが、 $P_{Mn}$  の値は金属 Mn のそれとよく一致し、Mn 中の P は固溶体を生成しないことが確かめられた。

$Mn_3P$  に相当する Mn-P(15%) 合金の蒸気圧は 1200~1380K で測定した。蒸気の大部分は  $Mn^+$  と  $P_2^+$  でありその他に微量の  $P^+$  と  $P_4^+$  が認められた。測定値から

$$Mn_3P = 3Mn(g) + \frac{1}{2}P_2(g) \quad K_p = P_{Mn}^3 P_{P_2}^{1/2} \quad (6)$$

$$\log K_{P(6)} = -\frac{54120}{T} + 23.15 \quad (7)$$

$$\Delta G_{T(6)}^0 = 247594 - 105.9T \quad (8)$$

$Mn_2P$  に相当する Mn-P(24%) 合金の蒸気圧は 680~1417K で測定され、次のような結果が得られた。

$$Mn_2P = 2Mn(g) + \frac{1}{2}P_2(g) \quad K_p = P_{Mn}^2 P_{P_2}^{1/2} \quad (9)$$

$$\log K_{P(9)} = -\frac{41059}{T} + 16.95 \quad (10)$$

$$\Delta G_{T(9)}^0 = 187844 - 77.55T \quad (11)$$

これらのデータから

$$3Mn + \frac{1}{2}P_2(g) = Mn_3P \quad \Delta G_T^0 = -85090 + 46.2T \quad (12)$$

一方、 $Fe_3P$  については

$$3Fe + \frac{1}{2}P_2(g) = Fe_3P \quad \Delta G_T^0 = -51000 + 11.3T \quad (13)$$

が報告されているので、両者の比較から  $Mn_3P$  は  $Fe_3P$  より安定であると結論した。(郡司好喜)

#### バナジウムおよびネオブと鉄の合金の窒素溶解度

Yu. M. POMARIN, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1975) 5, pp. 74~79)

浮游溶解法により Fe-V(<11.14%) と Fe-Nb(<9.70%) の窒素溶解度を 1790~2150°C の範囲で測定した。

Fe-V 系および Fe-Nb 系のいずれにおいても窒素溶解度はジューベルトの法則に従うことが確認された。また Fe-V 系では 1750°C で 11% 以下の V 濃度であれば窒化物は生成しないことが分った。

Fe-Nb 系の N の活量係数は 10% Nb 以下であれば一次の相互作用助係数の関数で表わされ、相互作用助係数の温度係数は

$$e_{N}^{Nb} = -\frac{235}{T} + 0.056 \quad (1)$$

と表わされた。

Fe-V 系の N の活量係数は 4~5% V の濃度で一次の相互作用助係数のみの関数でなくなり、二次の相互作用助係数を利用する必要があつた。しかし二次の相互作用助係数は測定温度範囲ではほぼ一定となり  $\gamma_N^V = 1.42 \times 10^{-3}$  が得られた。この系の一次の相互作用助係数の温度係数は

$$e_{N}^V = -\frac{316}{T} + 0.053 \quad (2)$$

測定された相互作用係数および純鉄の窒素溶解度の式を利用し、Nb および V がそれぞれ 10% 以下の Fe-Nb-V 合金の  $P_{N_2} = 1$  気圧における窒素溶解度の式として次式を提案した。

$$\log K_{N^{Fe-Nb-V}} = -\frac{293}{T} - 1.16 - \left\{ \left( -\frac{316}{T} + 0.053 \right) [\%V] + 1.42 \times 10^{-3} [\%V]^2 + \left( -\frac{235}{T} + 0.056 \right) [\%Nb] \right\} \quad (3)$$

(郡司好喜)

### 一加工

普通鋼の切欠きからの繊維状破断と疲労亀裂の伝播におよぼす厚さの影響

(R. O. RITCHIE et al.: Metal Sci. J., 9(1975) 11, pp. 485~492)

破断-靱性試験片の最も大切な尺度の一つはその厚さであるが、所定の破断方法において十分に拘束された「面一歪」を得るために必要最小限の厚さを決定するための研究はほとんどなされていない。

繊維状破断の試験は 0.90%Mn, 0.24%S を含む焼鈍した軟鋼を用いて 4 点曲げを行ない、疲労試験は 0.021%N を含む焼鈍した軟鋼で、その一部は引張りか 3 点曲げを行なった。

繊維状破断の始まる時の亀裂先端変位 (Si) は硬化した材料において歪が比較的大きな体積にわたつて分布しなければならぬため介在物間の間隔よりも大きい。薄い試片では Si は拘束力が働かないため容易に拡がり、それ故亀裂先端部において歪を集中させることを困難と

することから、さらに加増する。同様な効果が曲げにおける疲労亀裂伝播においてもみられ、この場合薄い試片では成長速度が低かった。与えた交互応力強度の水準  $\Delta K$  に対して、亀裂先端変位 (COD) は薄い試片の方が大きい筈であり、成長速度が低いのは亀裂先端部での厚さによる歪分布の変化に起因している。引張りにおける疲労-亀裂の伝播は厚い試料に対しては、曲げにおける伝播よりも高くなることがわかり、これは亀裂先端塑性がわずかに存在するとき、大きさが異なつた場合の応力-強度因子が生ずる誤差で説明できる。引張りにおいて疲労亀裂は薄い試片においてより速く成長し、これはこの荷重の分布が面外にりと反面様式の破断を起こさせるためと考えられ、このことは破面検査によつて確かめられた。板の中心部で面歪成分を得るために必要最小限の試片の厚さは 3.4 mm となり、これは実験上の観察結果と一致する。(盛山博一)

**$2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$  鋼溶接物の高温疲労性質におよぼす気孔の影響** (R. A. BUCHANAN and D. M. YOUNG: Welding J., 54 (1975) 9, pp. 297~301)

溶接金属の凝固時に気体を取り込むために生ずる気孔が引張り性質や疲労限に与える影響についてこれまで多くの研究が行なわれている。室温での溶接金属に対する気孔の影響は、機械的性質に関して顕著なものではないが、高温では有害な効果が認められた。この文献は溶接金属の気孔と  $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$  鋼溶接物の高温疲労との関連性を実験的に求めたものである。

試料は  $204^\circ\text{C}$  の予備加熱後被覆アーク溶接し、板状に切断し、 $682^\circ\text{C}$  1 hr 応力除去焼鈍を行なつた。試料はすべて溶接金属のみからなり、酸素と空気をアーク雰囲気中に注入し気孔を作製した。疲労試験は一定変位型疲労試験機によつて行ない、繰返し応力サイクルは  $500^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度は  $648\pm 8^\circ\text{C}$ 、応力幅は  $8.4\sim 21\text{ kg}/\text{mm}^2$  であつた。10 000 サイクル毎の荷重調整によつて  $\pm 5\%$  内で一定荷重を与え、気孔率、応力強度と破壊に至るサイクル数から S-N 曲線を求めた。

高温での疲労試験によるクリープ歪はほとんどなく、破壊時の塑性歪は 0.8% 以下で、破壊前の局所的変形やくびれはみられず、高温にもかかわらず脆性疲労型の破壊が顕著にみられた。室温での硬度は Rn 85~100 であることを比較的延性のある溶接金属微組織であることを示している。これらのことから気孔は、金属組織と化学組成を変化させ、亀裂発生過程と伝播過程を変化させることによつて溶接金属の疲労限をかなり減少させる。疲労破壊伝播速度は、応力が集中しやすい気孔とその周囲の脆い組織において増加する。空気の気孔と酸素の気孔試料を比較すると気孔率 4~10% の間で、疲労性質そのものの違いは認められないが、気孔のある試料はすべての応力強度において無気孔試料の疲労限の 2% であつた。疲労限の減少は、気孔による断面積の減少に帰因するものでないことは明らかである。(矢崎勝仁)

## 一 性 質 一

### 構造用鋼の厚み方向の機械的性質

(J. E. CROLL: J. Aus. Inst. Metals, 20 (1975) 3, pp. 171~179)

構造用鋼板の溶接のさい問題となるラメラ-ティア-を改善するために厚み方向の延性を測定し、改善する必要がある。炭素鋼や低合金鋼の引張り、シャルピー衝撃特性に及ぼす非金属介在物の影響について検討した。

供試材は Si キルド鋼、C-Mn セミキルド鋼、Si キルド C-Mn-Nb 鋼、希土類金属を添加した Si キルド C-Mn-Nb 鋼であり、試験片は  $10\times 10\times 55\text{ mm}$  に機械加工し、測定は 3 方向について行ない、とくに板厚方向 (Z) に注目し、延性の尺度として断面収縮率 (RA) を用いた。

Si キルド鋼の RAz は 2~60% で、中央値は 20% であつた。介在物が長いひも状の MnS 介在物であると RAz は最も低く、ひも状の介在物であると約 30% であつた。C-Mn セミキルド鋼は 5~50% で中央値は 30% であり、ひも状の珪酸塩系介在物があると RAz は 15% 以下となる。その他の試料では珪酸塩によつて硫化物相が隋円状につつまれた硫化マンガン-珪酸塩素で、珪酸塩系介在物より長さが短い。希土類金属を添加した Si キルド C-Mn-Nb 鋼は RAz が 8~65% で、中央値は 40% であつた。希土類金属の適当な添加は製鋼のときに鋼を脱酸し、脱硫するため熱的に安定な REM 硫化物とオキソ硫化物が MnS より優先的に形成し、熱間圧延によつても変形しにくく、ほぼ球状を維持し RAz の改善がなされた。すべての試料について、介在物が (1) ひも状珪酸塩系介在物、(2) 珪酸塩の存在しないひも状 MnS 介在物、(3) 珪酸塩にかこまれた複合硫化物系介在物、(4) 隋円形の硫化物系介在物、(5) 球状の硫化物系介在物の順に RAz は大きかつた。

シャルピー衝撃値は鋼中の S の量に関係なく異方性を示すが、0.01% S 以下になると厚み方向の衝撃値が改善され、異方性が小さくなる。そして RAz と衝撃値の間にはつきりした相関関係がある。希土類の添加は硫化物系介在物の形状を改良し、異方性の改善に効果があつた。(石川 準)

### Fe-1.2%Cu 合金の再結晶集合組織

(B. J. DUGGAN and W. T. ROBERTS: Metal Sci. J., 9 (1975) 10, pp. 449~454)

Fe-1.2%Cu 合金 (C: 0.002, Mn: 0.36, Cu: 1.23 wt%) の再結晶集合組織を極点図測定や電顕観察などにより調べ、ベース材 (C: 0.002, Mn: 0.20, Cu: 0.12 wt%) と比較した。実験はまず 50 mm 角のインゴットを 6 mm 厚に熱延 (熱延終了温度: 約  $750^\circ\text{C}$ ) した。そして含 Cu 材は  $1200^\circ\text{C}$  で溶体化処理を行なつた。ついで 90% 冷延し、引続き  $750^\circ\text{C}$  で焼鈍した。焼鈍は加熱速度を変えたときと最終焼鈍前に等温焼鈍 ( $500^\circ\text{C}$  および  $600^\circ\text{C}$ ) を加えた場合の 2 通りについて行なつた。おもな結果はつぎのとおりである。

最終焼鈍後発達する集合組織は加熱速度の影響を強くうける。すなわち、急熱するとほぼランダムな集合組織になるが、これは再結晶後に Cu の微細な析出が起こるため、粒成長過程での集合組織の鮮鋭化が妨げられることによる。

一方徐加熱すると集積の強い {554} <225> 型再結晶集合組織が発達する。

また最終焼鈍に先立ち  $600^\circ\text{C}$  で長時間保持すると、{111} 成分が増加するが、この場合 {100} 近傍の成分も

同時に増加する。一方 500°C で保持すると {100} 近傍の成分が減少する。

これらの結果は, {113} と {100} 方位再結晶粒とで核生成機構が異なり, それぞれの生成頻度を律速している亜粒界移動速度と大幅角粒界移動速度が焼鈍時に発生する Cu の析出により変化するためだと考えられる。

なお Cu を含まないベース材の再結晶集合組織は加熱速度の影響をほとんど受けない。(宮地博文)

### 12%Cr 鋼の焼もどしマルテンサイト脆性

(G. BERRY and R. BROOK: Metal Sci., J, 9 (1975) 10, pp. 467~471)

鋼の焼もどしマルテンサイト脆性に関しては, 従来より多数の研究があるが, 破壊するときの応力条件, フラクトグラフィ, および微視的組織について総合的に考察したものは少ない。本研究は, En 56 C 鋼 (0.2% C -12% Cr) の平面ひずみの応力条件下での焼もどしマルテンサイト脆性について調べたものである。

試料を 1035°C から焼入れし, 100~600°C の各温度で 1hr 焼もどし, かたさ, 降伏強さ, 真破断強さ, および平面ひずみ破壊靱性値  $K_{IC}$  を測定した。かたさと引張性質におよぼす焼もどし温度の影響をみると, 400~500°C で 2 次硬化があきらかに現われ, 500°C 以上で急激に軟化するの認められた。 $K_{IC}$  は焼もどし温度とともに上昇し 300~400°C で最大値を示したが, 450°C をこえると急激に低下し, 540°C で最小となり, 600°C で再びもとの水準にもどつた。走査電顕で破面を調べてみると, 450-500°C 焼もどしでは擬へき開割れが主体であり, 最も脆化した 540°C ではほぼ完全に粒界割れであった。540°C 以上の焼もどしでは, 割れ形態はほぼ粒界であったが, 急速破壊に先行するディンプルラプチャーのスローグロースの量が増加することが認められた。抽出レプリカで組織を調べると, 300~500°C では見るべき変化がなかつたが, 540°C 以上で  $M_{23}C_6$  の粒界析出が認められた。以上の結果を総合して, 焼もどし脆化は 2 次硬化反応中とその後の 2 段階に起きると考えられた。すなわち, 400~500°C では 2 次硬化によつて脆化し擬へき開割れを示し, 500°C 以上では粒界析出によつて粒界割れを示して  $K_{IC}$  が最低となつた。

破壊様式とき裂先端部の塑性域の大きさの間に密接な関係が認められた。この塑性域の大きさは, 試験片の厚さ, 温度, き裂速度, 試験機の剛性などによつて影響される。焼もどし脆化は粒界組織の変化と塑性域の大きさによつて大きく影響されると考えられ, この点を考慮に入れると従来の研究の不一致も説明できると思われる。

(青木孝夫)

### 焼ならし焼もどしした 1.25Cr-0.5Mo 鋼の微細組織とクリープ特性に及ぼす Sb, P, Sn, B の効果 (K. VISWANATHAN: Met Trans., 6A(1975)6, pp. 1135~1141)

低合金鋼において Sb, P, Sn は旧オーステナイト粒界に偏析して焼もどし脆性の原因となり, B はオーステナイト領域のさらに高い温度で粒界に偏析し延性, 特に粒界破壊に大きな影響を及ぼす。本研究では 1.25Cr-0.5Mo 鋼に約 300ppm の P および Sn, 約 1000ppm の約 40ppm の B を単独または複合添加した 4 鋼種のクリープ特性を商用の 1.25Cr-0.5Mo 鋼と比較し, 上

記 4 元素の効果を調べている。前記 4 鋼種は 925°C, 1hr 焼ならし-675°C, 1hr 焼もどし水冷, 商用鋼は 925°C 1hr 焼ならし-704°C, 1hr 焼もどし水冷の熱処理を行ない。引張試験, クリープ試験を行ない, 微細組織観察, クリープおよびクリープ破断試験を行なっている。

溶解 4 鋼種は 100% 上部ベイナイト組織であり, 旧オーステナイト粒とその中のより細かいフェライト粒による 2 種類のネットワークが見られ, それぞれの大きさは 45 $\mu$  と 5 $\mu$  である。商用鋼は 60% 上部ベイナイト+40% 多角形フェライト組織である。クリープ破断強度は少くとも 10<sup>4</sup>hr までは商用鋼が最も低いが, 10<sup>4</sup>hr 以上では互いに接近した値となり, 微細組織の影響は無視しうようになる。

短時間側での破断強度は Sn-B 鋼が最も高いが, ほかの溶解 3 鋼種の間では不純物添加による有意差は認められない。最小クリープ速度  $\dot{\epsilon}$  は, Sn-B 鋼が無添加鋼より小さな値をとるが, ほかの 2 鋼種は無添加鋼に近いクリープ抵抗を示し, クリープ強度への効果にも不純物による有意差は得られない。破断延性は, Sn-B 鋼が最も低い, ほかの 3 鋼種の間では有意差は認められず, 商用鋼が低強度故に一般に高い値を示した。破壊はすべて応力軸を横切る粒界で生じ, 破断絞り約 55% までは粒界割れは認められないが, Sn-B 鋼では絞り 29.7% で観察される。割れのネットワークの大きさは旧オーステナイト粒律とほぼ一致する。文献データも含めて総括すると, 不純物の効果は試験温度と強度レベルに依存し, B は共存する不純物の種類によつてクリープ強度を増減するが, また共存する不純物の種類にかかわらず B は破断延性を急減する。なお, 化学組成と製造履歴によらず近似的に  $t_r \times \dot{\epsilon} = 3.5$  ( $t_r$  は破断時間) の関係が見出された。(武田修一)

### パーライトの形態および速度論的挙動に及ぼす連続冷却の影響 (A. R. MARDER and B. L. BRAMFITT: Met Trans., 6A (1975) 11, pp. 2009~2014)

連続冷却変態によつて生成したパーライトの形態および生成挙動について調べた。そしてその結果を, 等温変態および等速変態における従来の結果と比較検討した。

試料は 0.81% C の高純度 Fe-C 合金を用い, 高温顕微鏡中で 1010°C に 2 min 加熱した後 10000°C/min 以下のいろいろな速度で冷却した。そして各試料についてパーライトのノジュール直径および最小層間隔を測定した。えられた結果を要約すると,

1) 連続冷却では, パーライト変態の開始温度は等温変態の場合よりも低温へ移行する。そして等温変態の場合と同様に, パーライトのノジュール直径および層間隔は変態温度の低下とともに減少した。

2) しかしパーライトの成長速度は連続冷却変態の場合にも変態温度に支配され, 等温変態および等速変態におけるデータとよく一致した。

3) パーライトの層間隔  $S$  はその成長速度  $v$  によつてきまる。そして両者の間には, 等温変態, 等速変態, 連続冷却変態の様式の如何にかかわらず,  $vS^2 = \text{一定}$  の関係が成立した。この結果から, パーライトの成長を律速する過程は, 3 つの変態様式の場合とも体拡散 (この場合には  $vS^2 = \text{一定}$  の関係が成立する) であり, 界面拡散 (この場合には  $vS^2 = \text{一定}$  の関係が成立する) の寄与は

ないと結論された。

4) 層間隔  $S$  と過冷度  $\Delta T$  についても、変態の様式に関係なく  $S \Delta T = 8.02 \times 10^4$  (ÅK) の関係式がえられた。(中島宏興)

#### 鉄(100)面における炭素の平衡表面偏析

(H. J. GRABKE, et al.: Script. Met., 9 (1975) 11, pp. 1181~1184)

金属表面上に化学吸着した非金属原子層は種々の現象に影響を与えるため、高温状態の化学吸着平衡の研究に多くの関心が寄せられている。本報は鉄単結晶上の炭素の表面偏析に関し、表面平衡濃度をオージェ電子分光装置(AES)で測定し、化学吸着の構造を低速電子回折(LEED)で観察した結果をのべている。

鉄単結晶を(100)方位で切断し、研磨した試料を800°Cでメタン-水素混合気体中で溶炭させ、炭素量を0~120ppmに調整した。Ar衝突と熱サイクルで不純物を除いた試料を $10^{-9}$ Torrの高真空チャンパー中の加熱台に装填し、 $\alpha$ 鉄における炭素固溶の安定な温度範囲に加熱した。グラファイトが鉄中へ固溶したかどうかはAESとLEEDで確認した。

炭素と鉄のAugerピークの高さの比 $r$ を温度の逆数に対し対数目盛でプロットすると低温では限界値 $r_s \approx 0.6$ に漸近する。適用範囲を $Q = r/r_s$ で計算すると偏析エントロピー $\Delta H_{segr}$ と過剰エントロピー $\Delta S_{regr}$ が

$$\ln Q / (1 - Q) = - \frac{\Delta H_{segr}}{RT} + \frac{\Delta S_{segr}^{\alpha}}{R} + \ln \frac{X_c}{b}$$

からそれぞれ $\Delta H_{segr} = -20 \pm 1$  kcal/mol C,  $\Delta S_{segr}^{\alpha} = 0 \pm 1$  kcal/mole Cと求まる。ここで $X_c$ は固溶炭素のモル分率、 $b$ は金属原子1個あたりの侵入サイトの数であり、 $\alpha$ 鉄では $b$ は3である。さらにDUNNとMCLELLANの提唱値を用いると化学吸着のエントロピーは

$$C_{(graphite)} = C_{(chemisorbed)} \Delta H = -3 \pm 1 \text{ kcal/mole C}$$

となる。過剰エントロピー変化が少ないことは表面の炭素の化学吸着が局部的で、振動エントロピーの変化が重要ではないことを示している。炭素原子は鉄の表面の八面体空隙に吸着し、満たされると隣接鉄原子の配位数が表面ではバルクよりも1だけ小さくなる。したがって鉄と炭素の化学的相を作用の可能性が減少するが、炭素原子がバルクから表面のサイトに飛び出すときに弾性エネルギーが放出され、弾性エネルギーの放出と化学的相互エネルギーの差が表面偏析の駆動力となる。(松井建造)

### —物理冶金—

#### 粒界上初析フェライトの結晶学

(A. D. KING and T. BHLL: Met. Trans., 6A(1975) 7, pp. 1419~1429)

Fe-C合金において初析 $\alpha$ は $\gamma$ から粒界上にまず析出するが、これに関する結晶学的データは十分ではない。この理由は $\gamma$ が冷却中に $\alpha$ とマルテンサイトに変態し、 $\gamma/\alpha$ 方位関係は直接測定できないためである。本報告は高純度のFe-0.47% C合金を750°C, 20 min等温変態させた後焼入れし、粒界上の $\alpha$ と $\gamma$ の方位関係をKossel法を修正した方法を用い決定し、 $\alpha$ の析出形態と結晶方位の関係を調べたものである。

得られた結果を要約すると、(1)粒界上の $\alpha$ はその析

出形態とは関係なく、少なくとも1方(両方の場合もある)の $\gamma$ 結晶粒とK-Sの関係で近似できる方位関係を有する。このことは $\gamma/\gamma$ 方位関係は無秩序ではなく、 $\alpha$ の方位関係はこの両方の $\gamma$ 結晶粒の影響を受けることを示す。(2) $\gamma$ 結晶粒中に成長した $\alpha$ はそれを固む $\gamma$ との間に特定の方位関係を持たない場合がかなりの頻度で観察された。これはある特定の方位関係は $\alpha$ の核生成にとっては好ましいものであるが、成長にとっては必ずしも必要ではないことを示している。(3) $\alpha$ の方位はほとんど常にRyder-Pitchが指摘したBainの範囲に入っていた。しかし本実験のデータは $\alpha$ が粒界面上に板状として核生成するという彼らの仮定とは一致しないように思われる。(4)粒界上の $\alpha$ と $\gamma$ の方位関係は著者の前報と本質的に同じであった。1つの結晶粒とのみ方位関係を有する粒界上の $\alpha$ の{110}面は $\gamma$ の{111}面と2°以内の角をなし近似的に平行である。またこの面内の方向の西山の関係からのずれは0~6°であった。(5)Widmanstätten状に成長した粒界上の $\alpha$ が観察されるためには、その晶癖面が粒界面と大傾角をなし、しかも $\gamma$ の<110>平行な $\alpha$ の<111>方向は粒界と大傾角をなしている必要がある。(田中 徹)

鉄合金・マルテンサイトの性質と形態に及ぼす焼入れ速度の影響 (S. J. DONACHIE and G. S. ANSELL: Met. Trans., 6A (1975) 10, pp. 1863~1875)

鉄-炭素合金を超高速で焼入れると、 $M_s$ 点、変態量の温度依存性、マルテンサイトの硬さ、形態などが焼入れ速度依存性を示す。

本報告はオーステナイト域での焼入れ速度の変化が、形成されるマルテンサイト特性にどのような影響を与えるかに着目した研究である。このため、 $M_s$ 点が $\sim 40^\circ\text{C}$ である低炭素合金(Fe-24%Ni-0.24% C)と高炭素合金(Fe-14%Ni-0.76% C)および常温で安定なオーステナイト合金(Fe-31%Ni-0.34% C)の3合金を用いて、 $2 \sim 35 \times 10^3 \text{C/sec}$ の焼入れ速度範囲で実験を行なった。

焼入れ速度を増すと $10 \times 10^3 \text{C/sec}$ 以上で $M_s$ 点は上昇をはじめ $20 \times 10^3 \text{C/sec}$ まで上昇を続けるが、それ以上焼入れ速度を増しても $M_s$ 点は一定値となり上昇しない。この $M_s$ 点の上昇は、低炭素および高炭素合金ではそれぞれ $40^\circ\text{C}$ および $73^\circ\text{C}$ であった。オーステナイト硬さは焼入れ速度を増加するとHv 200から150まで減少した。焼入れ直後のマルテンサイト硬さは、オートテンパリングを受けない本実験の試料では、焼入れ速度依存性を示さない。低炭素合金を常温で焼もどすと硬さはいくぶん増加するが、焼入れ速度依存性は認められない。高炭素合金を常温で45 min焼もどすと、焼入れ速度が、 $10 \times 10^3 \text{C/sec}$ 以下の試料は明確な硬化が認められるが、焼入れ速度がこれ以上の試料はごくわずかの硬化が認められるにすぎない。ただし、焼もどし時間を長くして7日後の硬さを測定すると、焼入れ速度の遅い試料はそれ以上の硬化がないが、速い試料では硬化が起こり硬さの焼入れ速度依存性は認められなくなる。マルテンサイトの形態は焼入れ速度を増大すると、lath状から板状に変わる。通常の焼入れ速度ではlath状マルテンサイトのみからなる低炭素合金でも、焼入れ速度が増大すると双晶を含む板状マルテンサイトが混在するようになる。さらに、

低炭素合金の高速焼入試料中には双晶を含む lath が観察された。

これらの焼入速度依存性は、過冷されたオーステナイト中に低温で炭素雰囲気形成されるが、雰囲気形成には時間がかかり十分焼入速度が速いとこの雰囲気の形成が防げられるとすると説明ができる。(菊池 実)

### 2<sup>1</sup>/Cr<sub>4</sub>-1Mo 鋼中の η-炭化物相の組成

(J. M. LEITNAKEL, et al.: Met. Trans., 6A (1975) 10, pp. 1949~1955)

2(1/4)Cr-1Mo 鋼は液体金属高速増殖炉の蒸気発生器の候補材料である。そこで、この材料を高温で長時間使用した場合の組織変化に伴う機械的性質の変化を明らかにしておく必要がある。組織上では、炭化物の量、分布、これに密接な関係のある炭化物の組成などが重要である。

本研究はナトリウム中で 566°C × 26 500hr 加熱した 1.5 mm 厚の上記鋼の析出炭化物と母相との組成を分析し、従来組成が M<sub>6</sub>C であると考えられてきた面心立方晶 η-炭化物は、上記試料中ではむしろ M<sub>4</sub>C に近いことを明らかにしたものである。

まず、電解抽出によつて、0.5 g 程度の抽出残渣をえた。析出物は M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> と η-炭化物とであるが、抽出残渣中に占める両炭化物の体積比を X 線回折法により決定した。さらに、残渣については C, Cr, Mo および Si を抽出液については Cr, Mo および Si を分析した。

残渣を直接分析した結果から、η-炭化物中の M/C を求めると 4.26 となる。他方、鋼中の炭素はすべて炭化物として固定されているものと仮定し、抽出液の分析結果を用いて η-炭化物中の M/C 比を計算すると 3.92 となり、いずれも M<sub>6</sub>C の組成より M/C 比がかなり小さい。

結晶化学的に考えると、単位格子は 96 個の金属原子からなり、炭素原子は 8(a) および 16(c) 位置を占める。8(a) 位置のみが完全に炭素で占められると M<sub>12</sub>C となり、16(c) 位置のみが完全に占められた場合は M<sub>6</sub>C となる。8(a) および 16(c) 両方の位置が占められると M<sub>4</sub>C となる。これらの η-炭化物中の金属原子配列はすべて同じであり、M/C の値はかなり広い範囲で変化し得るものと考えられる。

η-炭化物中の Si 濃度は母相より高くなっている。この Si は η-炭化物中の金属原子位置を占め η-炭化物の安定化の役割をはたしていると考えられる。酸素は η-炭化物の炭素位置を占めると考えられ、鋼中の酸素量が増加すると η-炭化物の析出量も増大するものと予想される。(菊池 実)

## 一 合 金 一

加工熱処理および通常の処理をした René 95 の引張挙動 (M. N. MENON and W. H. REIMANN: Met. Trans., 6A (1975) 5, pp. 1075~1085)

René 95 はガスタービン用の板材として開発された Ni 基耐熱合金であるが、通常の固溶強化および γ' による析出強化以外に、その強度の一部を加工熱処理 (TMP) によつて得ている。Ni 基耐熱合金に TMP 法を適用すると、649°C までの降伏強さ、引張強さ、低および高サイクル疲れ強さやクリープ破断寿命が改善される。

本報告では TMP 処理をしたものと通常の熱処理を行なったものについて引張試験の結果を比較し、それぞれの微細組織をレプリカおよび薄膜による電顕観察と走査電顕による破面観察を行なっている。

TMP 処理としては、均一化した鋳塊を約 1000°C で 25% 鍛造し約 1150°C で再結晶させ、ASTM 粒度番号 3~5 の均一な結晶粒のものを得て、これを再び約 1100°C に加熱し最終的に半分の厚さとなるまで鍛造する。この処理を行なうと温間加工された結晶粒の周囲に小さな再結晶粒がネックレス状に存在する組織のものが得られる。

得られた結果を要約すると、(1)ネックレス状の微細組織をもつ René 95 は通常の処理を行なった同じ合金(極めて小さな再結晶粒をもつ René 95 をも含めて)に比べ、板材としての使用に必要な条件を満たす点で優れている。(2)ネックレス状組織をもつ René 95 の高い延性は、転位のセル構造およびネックレス状の小さな再結晶粒の存在によりすべりが集中しないで分散し、変形が均一となつたためである。(3)ネックレス状組織をもつ René 95 の破断寿命が長いのは、破壊の経路が長く曲りくねっている(この破壊経路の縦横比は約 3:1)ので粒界の微小亀裂と容易に結びつかず、破壊の開始が遅れるためである。(田中 徹)

## — そ の 他 —

### 製鉄所固体廃棄物の再利用

(W. M. MATHIAS and Dr. A. GOKSEL: Iron Steel Eng., 52 (1975) 12, pp. 49~51)

原料価格の高騰、および製鉄、製鋼工程で発生する廃棄物に対する環境規制の強化などから、固形廃棄物を再利用するための種々のプロセスが開発されている。

ミシガン工科大学の研究グループは高炉ダスト、ミルスケール、スラッジなどの廃棄物から強固で還元性にすぐれたペレットの製造に成功した。

その方法は廃棄物の粒度を調整したのち、結合剤として石灰 5%、シリカ 1% を添加し、ペレットを成形し、21 気圧のオートクレープ中で 1hr 硬化するもので、生成したペレットの特性は圧潰強度 347 kg、還元率 67.5% と通常のペレットの 293 kg、48.1% よりすぐれている。この水熱法によるペレット 50 万 t/年のプラントの投資額は約 30 億円で、操業費はペレット当たり 4200 円である。

Fe 55%、C 5% を含むこのペレットを高炉原料として使用した場合、通常のペレットが鉄 1 t 当りに換算して 13900 円であるのに対し、8200 円と 5700 円も原料費を節約できる。またこのペレットは製鋼におけるスクラップの代替にもなり、アーク炉に使用した場合、スクラップに較べ鉄 1 t 当たり 750 kWh の還元のための電力を必要とするが、この電力費 2800 円を加算しても 11000 円であり、スクラップを使用した時の 235000 円よりも 12500 円節約できる。

さらにこのペレットは低シャフト炉やキューボラでの製鉄、あるいはロータリーキルンなどでの固体還元の原料として現在開発研究が行なわれている。55% Fe、15% C を含む 4500 円/t のペレット 1 t、67% Fe を含む 6000 円/t の鉬石 0.79 t、75000 円の石炭 0.19 t よりなる混合物を固体還元して得た 95% Fe 生成物の価格は 23200 円/t で、95% Fe スクラップの 235000 円よりも安く、しかも不純物のコントロールが容易であるから製鋼原料としてスクラップよりもすぐれている。

(小池一幸)