

抄 録

—製 鉄—

ELRED 法の化学

(E. BENGTSSON and B. WIDELL: Iron and Steelmaker, 8 (1981) 10, pp. 30~34)

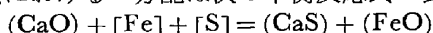
ELRED 法は粉鉱石を過剰な粉炭により流動床で予備還元(金属化率 50~70%)した後, ライムと共に中空炭素電極を備えた直流アーク炉において最終還元して溶銑を得る製鉄法である。必要な電力は排ガスによる発電で賄われ, さらに 300~400 kWh/t-lig. iron の余剰電力を発生する。

石炭は平均粒径 0.2~1 mm, S<1%, 灰分<15% のもの, 鉱石は平均粒径 0.07~0.1 mm, Fe>65%, 脈石<5% のものが望ましい。

予備還元用いる循環流動床(circulating fluidized bed)は通常のものよりガス流速が大きい(~2 m/s, 5 bars)。この高速ガスと過剰炭素により鉱石粒子相互の凝集が防止され, また原料の活発な運動によつて均一な温度分布(970~990°C)が得られる。

最終還元段階での浴温度は約 1450°C と比較的低温, スラグ中 FeO 濃度は 12% と高いため, Si, Mn, P の酸化物は高炉スラグほど還元されていない。スラグの CaO/SiO₂ 値は, スラグ中 Fe の低濃度化, 反応速度を上げるための低粘性化および脱硫率上昇のために約 1.2 に保っている。また耐火物損傷を低減するために, ドロマイトを添加してスラグ中 MgO 濃度を制御している。

最終生成鉄組成は C3~4%, Si0.05%, Mn0.05%, P0.02~0.7%, S0.3~0.5%, NO.003% である。S の大部分は予備還元段階で FeS を形成し, 最終還元段階で溶銑, スラグに分配されるが, 分配比は約 2 である。本法における S 分配は次の平衡反応式で表される。



りんの分配比は約 3 である。

本法によつて得られた溶銑は製鋼の前にライム・インジェクションによる脱硫工程を必要とする。製鋼段階でのスラグ量は 30~100 kg/t と高炉銑を用いた場合よりも少ない。(西岡信一)

焼結過程での燃料を有効に活用する方法

(S. B. TEN, et al.: Steel in USSR, 10 (1980) 10, pp. 528~530)

焼結機の生産性向上, 燃料原単位低減および成品の品質改善を目的に, 融液存在下でのベッドの固体燃料の挙動を検討し, その結果をふまえて, ストランド上原料の上層部の擬似粒子表面に燃料を賦存させる原料事前処理技術を開発した。また, その効果を実機で調査した。

固体燃料の粒径が融液の粒径に比べ小さい場合, 擬似粒子内の燃料は, その比重が融液に比べ小さくまた融液との濡れ性が悪いため, 融液表面に浮上する。この浮上現象が燃料の燃焼プロセスを支配すると仮定すると, 燃料の増配合により焼成温度が上昇し, 燃料の浮上に有効な融液量が増加するため燃料の燃焼速度が速くなり焼結

の焼成速度が上昇すると考えられる。また, 焼結の燃料原単位を低減するためには融液が生成しやすい条件をつくる必要がある。

以上の検討結果をふまえて, 配合原料の新しい事前処理技術を開発した。これは配合原料の造粒工程の後期に燃料の全量もしくはその一部分を添加し擬似粒子表面に燃料を賦存させることにより焼結過程における燃料の燃焼効率を上げる方法であり, 本法は融液量が少なく擬似粒子内の燃料の燃焼が十分行われなため強度が低いストランド上層部の成品の品質改善に特に効果がある。

西シベリア製鉄所 3号焼結機(ストランド有効面積: 312 m², 焼結機装入装置: 二段装入法)に本法を採用して実機試験を行つた。すなわち全長 12.5 m のドラム・ミキサー内の排出側に燃料用のベルト・コンベアを設置して, 従来ミキサー前で配合していたパレット上層原料用燃料のうちの 52% を本設備で切り出すことにより配合原料の擬似表面に燃料を賦存させた。本法により, 細粒の擬似粒子中のカーボン含有量が減少し, 逆に細粒中のカーボン含有量が増加した。また, 成品中残留カーボン含有量は上・下層とも減少した。これは, 本法によりカーボンの燃焼効率が向上したことを示しており, この結果燃料原単位が約 5% 低下した。さらに, 成品の回転強度は上・下層とも好転し, 焼結機の生産性も 1.5~2% 増加した。(畠山恵存)

—製 鋼—

フェローカルワイヤによる溶鋼処理

(D. OELSCHLAGEL, et al.: Iron and Steel Intern., 54 (1981) 6, pp. 323~330)

近年溶鋼中へ Ca を添加することで介在物の形態を制御し, 鋼材の機械特性を大幅に改善する方法が注目されている。しかしながら Ca は沸点が低いこと, 鉄への溶解度が低いことなどにより通常の添加方法では数%の歩留りしか得られない。これらを改善するには Ca 添加時溶鋼中に生成する Ca 気泡の大きさを, 溶鋼表面へ浮上する前に溶解するようなサイズとする必要がある。この考え方のもとに, 取鍋, タンディッシュ内あるいはインゴット製造時に Ca を容易かつ効果的に添加する方法が開発された。

これは Ca, Ca および Al を鉄皮覆ワイヤとして高速で溶鋼中へ添加する方法である。このワイヤはフェローカルワイヤと呼ばれ日本で販売されている。

構造: Ca, Ca および Al を薄鋼板で皮覆しワイヤ状としたもので, 通常のパウダーコアワイヤとの相違は, コアの充填率の高いことである。このためコア内に空気が含まれず, 貯蔵中 Ca が反応しない。コアに Al を含む理由は (1) Ca-Al 合金の Al が増加すると, Ca 蒸気圧が低下する。従つてワイヤ添加時の溶鋼ボイルが少なくなる。(2) 鉄中の Al 分が増すと Ca 溶解度が増す, などによる。

製造法: Ca, Ca および Al 粉末混合物を熱間押し出してワイヤコアに成形し, 軟鋼テープでこれを包み皮

覆ワイヤとする。

フェローカルワイヤの適用：本法の特長は Ca 歩留りの高いことにある。添加量 200 ppm 以下の場合 Ca 歩留りは 15~30% となる。これ以上の添加量では歩留りは多少低下する。

しかしながらこの値はインジェクション法の Ca 歩留り 1.5~2.5% に比べて極めて優れていると言えよう。条件がととのえば鋼中残留 Ca 50 ppm も可能である。

大容量処理に適するインジェクション法に対し、本法は小容量処理に適しており、設備費も安い。

(手塚 誠)

— 鑄 造 —

連続鑄造と圧延工程の連結

(J. A. DOHERTY: Metals Technol., 9 (1982) 1, pp. 34~36)

米国ネブラスカ州ノーフォークにある Nucor Corporation における、ビレット連鑄機と棒鋼圧延ミルの直結作業について紹介されている。

同社は省エネルギーを第一の目的とし、第二にはスケール生成量の減少を目的として、連続鑄造機から4つの誘導加熱コイルを経由した直結圧延プロセスを開発した。

この直結圧延プロセスには誘導加熱装置を除いては、1973年、1974年に稼動した従来設備を活用している。

ノーフォーク I と呼ばれる Nucor の従来製鋼工場は 2 基のエル式電弧炉 (直径 13.5 ft, 電源容量 18/23 MVA) と 2 ストラッド円弧型ビレット連鑄機 (円弧半径 20 ft, 鑄片サイズ 5.25 in) を有していた。ビレット連鑄機の鑄造速度は平均 120 in/min (最大 170 in/min), 鑄造能率は平均 48~50 t/h (最大 80 t/h) である。

製品は、0.5~2.25 in の丸鋼, 1×1×0.125~4×4×0.5 in のアングル, 2, 3, 4 in のチャンネルおよび 0.25×1~1×6 in の平鋼で、製造鋼種は 0.08%~1.0% [C] の合金鋼であり、工具鋼, ばね鋼, 低 Ni, 低 Cr 硫黄快削鋼, 耐熱鋼, 冷間圧造用鋼などである。

直結圧延プロセス化にあたっては、電弧炉, 連鑄機は従来のままで、ビレット搬送設備, 誘導加熱コイルおよびそれに導くローラーテーブルを追加した。

直結圧延化により、連鑄切断機から誘導加熱コイルまでの温度低下は 300°F となり従来の加熱炉装入法の温度低下 1000°F に比べ大幅な向上を示しており、省エネルギー量は 280×10^3 BTU/t に達している。

本プロセスの稼働率は 85%, ビレット鑄片の 85~90% 以上が直結圧延され、ビレット圧延歩留りは 93% を超えている。

(手塚 誠)

— 性 質 —

1Cr-Mo-V 鋼の 565°C におけるクリープ変形

(D. A. MILLER, et al.: Metal Sci., 15 (1981) 9, pp. 413~419)

焼もどしベイナイト組織を有する 0.24C-1.0Cr-0.57Mo-0.29V 鋼のクリープ変形挙動を調べた。3.3×10⁴ h におよぶクリープ試験, レプリカおよび薄膜電子顕微鏡組織観察, 摩擦応力 σ_0 の測定を行いクリープ変形機構を解析した。摩擦応力は応力除去法および応力緩和法

を用いて求めた。

375 MNm⁻² ($t_f=6$ h) クリープ材の炭化物の大きさはクリープ前と変わらない。230 MNm⁻² ($t_f=1000$ h) クリープ材では平行部とネジ部で炭化物の大きさ, 密度に違いはみられず, ともに M₂₃C₆ が粗大化する。92.6 MNm⁻² ($t_f=32333$ h) では M₂₃C₆ が 375, 230 MNm⁻² の場合より粗大化するが, 応力により成長が促進される傾向がみられた。VC 型の炭化物も大きくなりそれらの間かくも広がる。

定常歪み速度 $\dot{\epsilon}$ を負荷応力 σ に対してプロットすると, 負荷応力を下げるにつれて, ~230 MNm⁻² で応力指数が 14 から 4.4 に遷移した。遷移する負荷応力では粒内破壊から粒界破壊へ変化し, 破断時間-応力曲線の傾きも変化した。

$\dot{\epsilon}$ を $(\sigma-\sigma_0)$ に対してプロットすると傾き 4 の 1 本の直線が得られた。また, 応力を除去した際クリープを開始するまでの潜伏期が常に存在する。したがってこの温度でのクリープ過程は負荷応力によらず回復支配であり, $\dot{\epsilon}=A_1(\sigma-\sigma_0)^4 \exp(-Q_c/kT)$ で整理できることがわかった。

σ_0 を σ に対してプロットすると 3 つの領域が得られる。すなわち (a) $\sigma=65\sim 210$ MNm⁻², $\sigma_0 \propto \sigma$ ($\sigma_0=0.846$), (b) $\sigma=210\sim 270$ MNm⁻², σ_0 一定, (c) $\sigma > 270$ MNm⁻², σ の増加とともに σ_0 は減少する, である。従来の理論および本研究で得られた結果を合わせ考察すると, (a) は転位の上昇運動による回復が支配する過程, (b) は転位の上昇運動から Orowan の bowing 機構への遷移段階, (c) は Orowan の bowing 機構が支配する過程であると解釈できた。

(渡辺 久)

Mn-Ni-Mo A533 グレード B 鋼の不可逆高温焼もどし脆化機構

(J. P. NAYLOR and M. GUTTMANN: Metal Sci., 15 (1981) 10, pp. 433~441)

低合金鋼を 625°C のような高温で長時間焼もどしたときにへき開破壊しやすくなる, いわゆる不可逆焼もどし脆化の機構を調べた。組織による脆化感受性の違いをみるため, オーステナイト温度からの冷却速度を変えて主にマルテンサイト (M材), ベイナイト (B材), フェライト (F材) からなる 3 種類の試料を用意した。これらを 670°C で 1 h から 120 h まで焼もどし, 引張り試験および衝撃試験を行い, 破面観察, 破面近傍の組織観察を光顕, SEM, TEM で行った。

脆化感受性は M材 < B材 < F材 の順に大きい。1 h 焼もどし (非脆化) 後の B材, F材 はフェライト+パーライト+ベイナイトの混合組織であり, パーライト, ベイナイト中には球状化したセメンタイトが均一に分布している。M材でも, 細かな球状セメンタイトが分布しているのが観察された。

120 h 焼もどし後 (脆化) の B材, F材 では, ベイナイトの下部組織の回復と Mo₂C とみられる球状炭化物の析出および粗大化した M₂₃C₆ 炭化物の結晶粒界析出が観察された。M材においても, セメンタイトにかわり球状の Mo₂C が析出し, 直径数 μm の球状 M₂₃C₆ 炭化物が粒界上に並んで析出する。破面近傍では, これらの粗大な M₂₃C₆ からへき開き裂が発生しているのが観察された。

焼もどしによる転位密度、析出物間かく、結晶粒径などの微視組織の変化が衝撃吸収エネルギー遷移温度に及ぼす効果を評価すると、遷移温度は下がらなければならない。それにもかかわらず遷移温度が上がるのは粗大な $M_{23}C_6$ が早期に破壊してへき開き裂を発生するためと考えられる。

(岸本康夫)

陰極電位下における鉄の粒界破壊におよぼす粒界化学の影響

(R. H. JONES, et al.: Met. Trans., 12A (1981) 9, pp. 1621~1629)

本研究は粒界の成分偏析と水素脆化との関係を明らかにするために帯域溶製 (ZR) 鉄と真空溶製 (VM) 鉄の二つの純度の鉄を用いて陰極電位条件下における破壊モードと粒界偏析成分の関係を調べたものである。

ZR 鉄 [C: 35, N: 1000, O: 260, S: 5 (ppm)] と VM 鉄 [C: 30, N: 20, O: 1600, S: 30 (ppm)] の両鉄を $800^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{h}$ および $600^{\circ}\text{C} \times 240\text{h}$ の各焼なまし処理によつて粒界成分を変化させた。粒界の成分分析は $8 \times 10^{-8}\text{Torr}$ の高真空中で 170K に冷却して破壊した試験片についてオージェ電子分光により測定した。引張試験は 1N , H_2SO_4 (PH=0.3) 水溶液中で $7 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ のひずみ速度で陰極電位を $-0.6\text{V}_{(\text{SCE})}$ から $-2.0\text{V}_{(\text{SCE})}$ まで変えて行つた。

粒界に偏析した S 濃度は ZR, VM 鉄ともバルクの濃度および熱処理に依存し、 800°C 焼なまし材より 600°C 焼なまし材で両鉄とも S 濃度は増加した。また、ZR 鉄は VM 鉄の両焼なまし材より少なかった。N 濃度は ZR 鉄の方が多いが、両鉄とも熱処理による変化は現れなかった。さらに N は S の偏析に影響を及ぼさなかった。

両鉄とも陰極電位が増加するに従つて延性が低下し、VM 鉄の延性の低下は粒界破壊の割合に依存したが、ZR 鉄は粒界破壊に依存せず、破壊モードは粒界とへき開破壊の混合モードであつた。

粒界の S 濃度と破壊モードの関係は空気中の試験では S 濃度に関係せずすべて延性粒内破壊であつたが、水素侵入雰囲気中では粒界破壊に関連づけられ、S 濃度の増加によつて粒界破壊は増加した。注目すべき点は延性破壊から粒界破壊へ遷移する臨界の S 濃度があり、 $-0.6\text{V}_{(\text{SCE})}$ の陰極電位の条件下においては、この臨界の S 濃度は 0.13 原子層であつた。

N, O, C 等も粒界に偏析していたが粒界破壊モードとの関連はなかつた。しかし、ZR 鉄のようにバルクの N 濃度が高くなるとへき開、ぎへき開破壊が促進された。

(中野恵司)

水素侵食の動力学

(G. SUNDARARAJAN and P. G. SHEWMON: Met. Trans., 12A (1981) 10, pp. 1761~1775)

粒界に独立して存在する個々のメタン気泡の成長機構モデルが提案された。その機構は、まず水素原子と炭化物の分解により生じた炭素原子が気泡に向かつて拡散し、その表面で両者がメタン化反応を起こす。次いで鉄原子が表面拡散により気泡先端 (粒界との交点) まで移動し、引き続き粒界拡散により移動し去ることによる気泡の成長と、転位クリープによる成長の 2 つの機構が平行して起こる。そして気泡成長により誘起された変位が隣接粒のクリープにより緩和される過程からなる。気泡

の成長速度はこれらの過程のうちの最も遅いものに律速される。しかし 2 つの機構が平行して起こる過程では速い方に支配される。実験結果によると気泡の成長は直線関係から指数関数的変化へと 2 段階に変わることが観察された。一方モデルの計算によると、表面拡散機構による成長速度は一定値になるため、気泡の大きさは時間に対し直線的に増加する。これに対し転位クリープ機構による成長速度は気泡の大きさに比例するため、その大きさは指数関数的に増加する。従つて気泡成長の初期段階は表面拡散機構が優先し、次いで転位クリープ機構が支配的になると考えられる。

合金鋼は炭素鋼にくらべて耐水素侵食性が優れている。その第 1 の理由は合金元素の添加により安定な炭化物が生成するため、これと平衡する炭素原子の活量が低下して気泡内に発生するメタン圧が低下するため気泡成長速度が低下するからである。第 2 の理由は合金元素の添加によりクリープ強度が増加するため、表面拡散機構から転位クリープ機構への成長機構の遷移がより大きな気泡サイズのところで起こるため、気泡成長の潜伏時間が長くなるからである。また第 3 の理由としてクリープ強度が増加すると、気泡成長の必要条件である有効駆動力 (メタン圧-逆応力) が低下することが挙げられる。

(宮地博文)

Ti 添加低 C 焼もどし鋼

(E. J. HAYNES and T. N. BAKER: Metals Technol., 8 (1981) 11, pp. 413~419)

真空溶解した 4 種の Ti 添加鋼, Fe-0.14C-1.4Mn-0.04Ti (鋼 1), Fe-0.12C-1.27Mn-0.34Ti (鋼 2), Fe-0.10C-0.01Mn-0.57Ti (鋼 3), Fe-0.11C-1.26Mn-0.53Ti (鋼 4) について、焼もどし後の組織および硬さの変化、再結晶に及ぼす未固溶炭化物の影響、焼もどし過程に及ぼす Mn の影響を調べた。鋼 3 と 4 は Ti/C の比率を TiC の化学量論的組成に一致するように選んだ。溶体化温度は 1300°C 、焼もどし温度は $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ 、焼もどし時間は $0.1\sim 100\text{h}$ とした。鋼 1~4 はすべて二次硬化を示した。鋼 1 と 4 について $550\sim 700^{\circ}\text{C}$ で等温焼もどしを行つたところ、焼入れ時硬さは $390\sim 420\text{HV}$ (300g) であり、最高の二次硬化ピークを示したものは鋼 4 で 470HV (300g) であつた。鋼 1 では焼入れ中や焼もどし中にセメンタイトが析出する。 650°C ではラス組織は消えず、セメンタイトは 700°C で焼もどしても観察された。 650°C , 5h で再結晶粒が観察されるようになるが、 650°C , 16h でも未再結晶領域が残る。このように再結晶が遅れる原因は大きな析出粒子 (直径 $50\sim 300\text{nm}$) が粒界をピン止めするためと考えられる。鋼 4 では焼もどし温度が高くなるにつれて、二次硬化ピークが早く現れ、ピーク硬さは低くなる。二次硬化ピーク近くで、微細に分散した TiC が確認された。また、大きな未固溶 TiC が再結晶粒に隣接して観察され、未固溶粒子が再結晶粒の核生成サイトとなつてることが示唆された。この未固溶粒子近傍では転位密度が増加し、析出物の核生成サイトとなる。この析出物は焼もどし時に粗大化しやすく未固溶粒子が多いものは軟化する。鋼 4 が鋼 2 に比べて軟化しやすいのはこのためである。1.2%Mn 添加によりピーク硬さはほとんど変わらないが、ピークが短時間側に移る。この現象は Mn が

TiC の析出を促進するためと考えられる。同じ析出量では Ti 添加は V 添加より析出硬化量が大きい。

(渡辺 久)

—非鉄金属—

700-1100°C における Fe-Fe₂O₃-TiO₂ 系の相関係と酸化の研究

(K. BOROWIEC and T. ROSENGVIST: Scand. J. Met., 10 (1981) 5, pp. 217~224)

従来, Fe-Fe₂O₃-TiO₂ 三元系については, 1100°C 以上の温度域における研究は数多いが, 低温域では, あまり研究がなされていない。本報では, 700-1100°C における上記三元系の相関係と, 600-1000°C における天然産 ilmenite 精鉱の酸化実験を行つている。

700-1100°C 域の相関係は, 50 種以上の試料について, X線回折および酸素ポテンシャルを測定することによつて決定した。酸素ポテンシャルの測定には, ZrO₂+CaO の固体電解質を用いた。

結果は, 650°C, 700°C, 800°C, 950°C における三元系状態図と, 各相の平衡に関する酸素ポテンシャル-温度の関係式にまとめられた。

Fe₂O₃ と FeTiO₃(α-酸化物) の固溶体は, およそ 780°C 以下で, spinel(この場合 magnetite) と rutile, あるいは, spinel と pseudobrookite の二相混合体に分解するが, そのどちらになるかは, 酸素ポテンシャルによつて決定される。

これからも明らかのように, ilmenite は, かなり低温においても酸化することが判明したので, ノルウェイの Rødsand および Sogndal 産の ilmenite 精鉱二種を用いて, 水蒸気による酸化実験を, 600-1000°C の範囲で行つた。酸化生成物として, ilmenite, hematite, pseudobrookite, crichtonite, rutile の各種の組み合わせから成る混合物が得られたが, 興味あることとして, 前記純物質の相関係からは不安定とされる組み合わせ(例えば, 1000°C における spinel と rutile の組み合わせ)や, 新しい相 (crichtonite) が現れたりする点が挙げられる。

従来, MnO や MgO が pseudobrookite 中に固溶し, これを安定化させるという報告があるが, 本報でとり上げた Sogndal 産の ilmenite 精鉱中には, MgO が 2.73% 含まれており, その影響で, 不安定相の安定化や, 純物質系では見られない相が出現したりするものと考えられる。

(羽田野道春)

編集後記

▶本号の特別講演は, 鉄鋼業におけるエネルギー使用の変遷に関するものである。石油価格の急騰は, 日本経済の屋台骨をゆさぶるような事件であつたが, その原因であつた OPEC の石油カルテルが, 産油国間の意見の不一致により延長できなくなつた, と報道されている。今後どのような動きを示すのかが, 注目される場所である。

▶投稿論文数が多く, 掲載されるまでにかかりの日数を要しており, 編集委員会では何とか迅速に掲載されるよう努力をしている。多数の方の論文を掲載できるようにするために, 制限頁数を 8 頁とすることが, 本年 3 月から行われている。このため執筆しにくくなつた面もあるが, 投稿される方はこの制限を必ず守つていただきたい。また, 類似の内容の論文を 2 報に分割して投稿する場合が出はじめたが, 編集委員会は, 密度の濃い 1 つの論文として掲載する方針であるの

で, ご協力をいただきたい。

▶お手許にすでに, 秋季講演大会の概要集が届いていると思う。今度の大会の講演件数は 844 件の多数にのぼり, プログラムの編成に苦心したが, 鉄鋼技術に関する研究が盛んであることは, よろこばしいことである。件数の増加と共に, 内容の充実した講演大会となることを願つている。

▶各社の新卒業生採用計画が公表されはじめた。全体として採用人員は減少というきびしいものであるが, その中で, 大学卒技術系は微増のようである。この傾向は, 今後ますます技術開発が重要となることを伺わせているが, 鉄鋼業に優秀な人材が集まりにくくなつてきている, というのもいわれている。金属系学科に学生が集まりにくくなつてきている現象と合わせて, 何とかしなければならぬ問題である。

(M.S.)