

抄 録

—製 鉄—

直接還元と溶解を組み合わせたクルップ法の概念

(J. HARTWIG, et al.: Ironmaking Steelmaking 10 (1983) 3, pp. 124~129)

クルップは将来のエネルギー動向と途上国のニーズに応える COIN (Coal-Oxygen INjection) 法を開発した。本法は微粉炭と酸素が特殊羽口で底面から鉄浴中に吹き込まれ、CO と H₂ になり、この発熱が屑鉄や還元鉄の溶解に使え、高 CO ガスも利用可。二重羽口の中心部から O₂ を環状部から微粉炭を吹き込む。150 kg 規模での予備試験後、3 t 炉で開発を進めた。炭種と C/O 比による大きな自由度が本法適用上重要である。COIN 法は (a) BOF での屑鉄比増の複合吹錬、(b) 屑鉄溶解、(c) 還元と溶解の組み合わせの適用が可能で、適用 (c) のため加圧 (2 bar) 操業用に 3 t 炉改造も行った。直接還元と溶解の組み合わせでは ①CO₂ スクラバー設置の一貫直接還元・溶解炉、②CO₂ スクラバー設置の一貫直接還元・ガス化炉、③CO₂ スクラバーなしの一貫直接還元・溶解炉のプロセスフローと還元鉄 1 t あたりの諸原単位が例示されている。3 t 炉での鉄浴・スラグ・気相間の硫黄分配の試験結果が酸性・中性・塩基性スラグについて示され、log (S)/[S] と塩基度との関係が上吹き・底吹き・複合吹き法別に示される。1% S 含有の石炭使用時には、200 ppmH₂S 以下の熱還元ガスが製造できる。COIN ガスに含有の超微粉ダストは主に金属鉄であり、C, CaO, SiO₂, FeS は 3% 未満である。揮発分 10% 以上の石炭で溶解炉を 1.2 m 以上に満した時に、20~30 g/m³ のダスト量と推定され、溶鉄の約 2% に相当する。MPRD ベレットの付着に及ぼす鉄ダスト被覆の影響試験結果では、ダストの表面付着によりベレット相互の付着傾向は増加するが、シャフト炉の最高温度を 15°C 低下させればダストなしの条件と同じことが判明し、COIN ガスは直接還元用シャフト炉にダスト除去処理なしで使用可能である。(中村文夫)

高炉スラグ融液の Ar-H₂O 混合ガスによる脱硫の速度論と機構

(B. AGRAWAL, et al.: Metall. Trans., 14B (1983) 2, pp. 221~230)

製鉄—製鋼工程での副産物である溶融スラグ廃棄時の問題点は、S 含有ガスの発生である。そこで、AISI および米国環境保護庁の援助で、1400°C における Ar-H₂O 混合ガス雰囲気下での合成高炉スラグ融液からの S 含有ガス発生速度を研究した。

スラガーガス界面の化学反応メカニズムを研究するため、ガス流量、スラグ層厚を適正に選択してガス相、スラグ相内の物質移動律速とならない条件にした。スラグ組成は、42.8%CaO, 15.8%Al₂O₃, 36.8%SiO₂, 4.6%CaS をベースとした。発生する S 含有ガスのうち、H₂S は CuSO₄ 飽和溶液で浸したろ紙で固定し、ろ紙の重量増加を熱天秤で連続測定した。

水蒸気分圧 (P_{H₂O}) ≥ 0.15 atm では、反応速度は、ス

ラグ表面に吸着された S²⁻ イオン濃度 (Γ_{S²⁻}^{ox}) と水蒸気分圧に関する一次式で記述できる。Γ_{S²⁻}^{ox} は、BONI と DERGE の測定データを GIBBS の吸着式に適用して、スラグ中の瞬間 S 濃度の関数で推定した。しかし P_{H₂O} < 0.15 atm では、反応初期 (反応時間 1000 s 以下) には反応速度は Γ_{S²⁻}^{ox} に関する二次式であり、反応後期には反応速度は P_{H₂O} に依存せず、Γ_{S²⁻}^{ox} に関する一次式で記述できた。MgO を 0.6% 添加すると反応速度は 25% 増加したが、2.05%MnO, 0.6%Fe₂O₃ の添加は逆に反応速度をそれぞれ 25%, 30% 低下させた。0.5%MnO, 1.78%CaO の添加は反応速度に影響を与えなかつた。

考えられる素過程を列挙し、律速段階を仮定して得られた反応速度式と実験結果との比較から次のように結論している。P_{H₂O} ≥ 0.15 atm では、平衡論的考察から S 含有ガスは SO₂ であり、スラグ表面での吸着 SO₂ 生成 O-S(ad)+O(ad)=SO₂(ad)+□ が律速段階とした場合に、反応速度は Γ_{S²⁻}^{ox} と P_{H₂O} の一次式となる。P_{H₂O} < 0.15 atm で反応初期の場合、スラグ表面から発生する S 含有ガスは S₂ であり、S₂ の吸着が律速段階で反応速度は Γ_{S²⁻}^{ox} の二次式となる。P_{H₂O} < 0.15 atm で反応後期の場合、発生する S 含有ガスは SO₂ であり、SO₂ の吸着が律速段階と述べているが、反応速度式が Γ_{S²⁻}^{ox} の一次式で記述できることの考察にはふれていない。

(山縣千里)

—製 鋼—

Na₂CO₃-CaCO₃-CaO 製鋼スラグの熱力学

(TASKINEN, et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 54 (1983) 5, pp. 175~180)

Na₂CO₃ は脱流、脱りん剤として有効であり、Na₂CO₃/CaCO₃ 複合炭酸塩フラックスの形で CaO の代わりとして用い得ることが示唆されているが、製鋼温度における Na₂CO₃ に対する CaO, CaCO₃ の溶解度、及び Na₂CO₃-CaCO₃ 混合物の安定性についての有用な定量的データはない。そこで P_{CO₂} = 1 bar 下における Na₂CO₃ への CaO-CaCO₃ の溶解度を重量分析法により 950~1400°C の温度範囲で測定し、得られた結果をもとに 1200°C、及び 1400°C における Na₂CO₃ の安定性について熱力学的計算を行い検討した。

CaO の Na₂CO₃ に対する溶解度は、1400°C 以下ではほとんど溶解せず、1400°C で 1.1 mol%, 1200°C で 0.6 mol% であつた。ところが P_{CO₂} = 1 bar における CaCO₃ の Na₂CO₃ に対する溶解度は比較的大きく、1200°C で 11 mol% であつた。しかしこの溶解度は P_{CO₂} の低下とともに急激に減少し、同じ 1200°C でも P_{CO₂} = 0.1 bar における溶解度はわずかに 1 mol% であつた。

このように Na₂CO₃ への CaO, CaCO₃ の溶解度が非常に小さいことから、純粋な Na₂CO₃ について P_{CO₂} が Na₂CO₃ の解離分圧以上では a_{Na₂CO₃} = 1, またそれ以下では理想溶体を仮定し、1200°C、及び 1400°C について熱力学的計算を行い、その安定性について以下のような見識を得た。Na₂CO₃ は溶融 Fe-C の存在のもとでは非常に不安定であり、Fe-C 中の遊離の C により直

接還元されて Na ガスと炭酸ガスに分離するか、あるいはいつたん $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 混合物に分解し、さらに Na ガスと炭酸ガスに還元される。またこの Na 蒸気圧は Na_2CO_3 と熔融 Fe-C との界面では 1 bar に達する。このようにソーダ系フラックスによる溶銑の脱硫、脱りんに関しては、Na ガス、及び Na_2O が非常に重要な役割を演じている。(川島 健)

— 鑄 造 —

900°C 以上の鋼の熱間延性に及ぼす鑄造組織の影響

(F. WEINBERG: Metall. Trans., 14B (1983) 6,

pp. 285~289)

鋼の鑄造組織と延性-脆性遷移温度との関係を究明するために、柱状デンドライト組織を有する一方向凝固鑄塊を作製して高温引張試験を実施した。鑄塊の化学組成は、0.4%C-0.4%Si-0.6%Mn-0.002%P-0.015~0.025%S とした。鑄塊の組織は、底部冷却用銅板に接しているチル層から上方ではデンドライト状となっており、その一次アームスペーシング (以下 Si と称す) は距離に比例して増加している。この鑄塊を横断面に沿って切断しゲージ長さ 25.4 mm・直径 6.35 mm の試験片を採取して Ar 雰囲気中で固相線温度まで誘導加熱後試験温度まで冷却し、0.017 s⁻¹ の歪み速度で引張試験を実施して絞り値を測定した。

1250°C 以下の温度領域では、延性-脆性遷移温度 (絞り値 50% で定義) は明らかに鑄造組織の影響を受ける。すなわち、Si が 800~70 μm の範囲では、遷移温度は Si の減少と共に比例して大幅に低下する (1220→1020°C)。800 μm 以上の Si を有する等軸晶組織は 1220°C 以上の遷移温度である。本来遷移温度は、デンドライト間の偏析と関連付けて定量的に評価されるべきであるが、本試験法では不可能である。1250°C 以上固相線温度直下の高温領域でも、遷移温度に対する Si の影響が認められた。しかしその影響度は 30~50°C と非常に小さく鑄造組織の影響は無視できる。また鋼中 S の影響も認められなかった。

さらに、湾曲型連鑄機で得られた 223 mm 厚のスラブについて、表面下 13~102 mm の深さから試験片を採取して同様の引張試験を実施した。その結果、遷移温度は前述のように鑄造組織の指標である Si によつて変化することを確認した。すなわち、スラブ表面に近い程 Si が小さいため遷移温度が低く高温変形特性が劣る。なお、スラブ上下面では遷移温度に差はなかった。

(菅原 健)

— 性 質 —

4340 型鋼の水素誘起割れ：組成、降伏強さ及び H₂ 圧力の影響

(N. BANDYOPADHYAY, et al.: Metall. Trans., 14A (1983) 5, pp. 881~888)

高強度の合金鋼は、水素または水素発生環境中で負荷された場合、一般に前オーステナイト粒界にそつた割れを生ずることが知られているが、この種の粒界割れの感受性に対して不純物の粒界偏析が大きな影響を及ぼすといわれている。本研究は水素誘起割れに及ぼす合金と不純物元素の影響を、鋼の降伏強さと H₂ 雰囲気中の圧力を

変えて検討したものである。

商用の 4340 鋼と Mn, Si, P, S 量を変えて実験的に溶製した 4340 型鋼を熱処理し、降伏強さを 1200~1900 MPa の範囲に調整した。ボルト負荷 WOL 形試験片を用いて、空気中の K_{IC} と 0.03~0.22 MPa の H₂ 雰囲気中のき裂生長開始の下限値 K_{th} の測定を行った。成分の影響はパラメータ (Mn+0.5Si+S+P) を用いて整理した。

降伏強さが 1450 MPa, H₂ 圧力が 0.11 MPa の条件下で試験した場合、Mn, Si を添加しない高純度鋼では K_{IC} と K_{th} の差は見られなかったが、Mn, Si を含む鋼は P, S が 0.01% 以下の微量であつても組成パラメータの増加に伴つて K_{th} は急激に低下した。これに対し K_{IC} はほとんど変化しなかった。この K_{th} の低下と粒界破面率の増加傾向は良い一致を示し、Mn と Si は P や S の粒界偏析を促進させる効果を持つていると考えられる。K_{IC} と K_{th} は鋼の降伏強さが増加すると両者とも低下したが、Mn, Si を含む鋼は高純度鋼に比べて K_{th} の降伏強さ依存性が大きく、K_{th} の値は大幅に低下した。き裂先端部の局部平衡水素濃度 C_H を、H₂ 圧力と鋼の降伏強さから熱力学的に計算し、[10⁴C_H]+[Mn+0.5Si+S+P]at% をパラメータとして K_{th} をプロットすると、組成、降伏強さ、H₂ 圧力にかかわらず 1 本の曲線で示された。水素と非金属介在物の偏析による粒界凝集力低下効果は相加的なものであると考えられる。

(青木孝夫)

水素侵食における内部メタン圧の実験的研究

(M. NATAN and H. H. JOHNSON: Metall. Trans., 14A (1983) 5, pp. 963~971)

炭素含有量が 204 ppm の純鉄と二種類の炭素鋼の冷間引き抜き棒材から、スエーピングと機械加工により直径 0.1 および 0.2 インチ、長さ 1.5 インチの円筒状試料を作成した。これらをエメリー研磨したのち真空焼なましを行った。次いで化学研磨したのち、温度、水素圧および時間を変えて水素曝露処理を行った。処理後は試料内に生成したメタンガスの分解が起こらないように、オートクレーブ内の水素圧を保持したまま 200°C まで速やかに冷却し、引き続き脱水素処理するため同温度で真空排気したのち室温まで徐冷した。これらを再度化学研磨したのち、密度変化の測定を行った。測定は Ratcliffe の方法に従つた。次いでこれらを真空中で加熱してメタンガスを水素+炭素に分解し、この水素を試料から抽出した。この水素量を測定して分解前のメタン量を算出した。ガス分析には質量分析器を使用した。メタン圧はこのメタン量と密度変化の測定から求めた全気泡体積を用いて計算された。

おもな結果は次のとおりである。メタン量およびメタン圧は水素曝露条件、炭素量、気泡体積および炭化物形成元素などにより変化する。まずメタン量は気泡体積とともに増加し、最大値に達する。その値は試料寸法や結晶粒径には依存しない。しかし炭化物形成元素がわずかに増加しただけで著しく低下する。また温度が低下すると増加するが、水素圧の影響は小さい。一方メタン圧にもこれと同様な依存性が認められた。気泡体積が小さい時は理論的平衡圧力にはほぼ等しい。これが平衡圧力より高い場合があるのは、材料中に先在ボイドが存在するため

であろう。潜伏期間経過後の急速な水素侵食段階においては、メタン圧は平衡圧力よりかなり低下する。そして水素侵食速度はこの低いメタン圧によっても低下しないが、これらの機構は明確でない。(宮地博文)

合金鋼の焼もどしぜい性に及ぼす焼もどし反応の影響
(Z. QU and C. J. McMAHON, Jr.: Metall. Trans., 14A (1983) 6, pp. 1101~1108)

Ni-Cr-Mo 鋼, Ni-Cr-Mo-V 鋼, Cr-Mo 鋼, Cr-Mo-V 鋼の焼もどしぜい性, 特にPの偏析による焼もどしぜい性に対して, 焼もどし反応によるMo炭化物の生成挙動の影響を展望した。

MoはPやその他のぜい化元素による焼もどしぜい性を抑制する元素として知られている。しかし, その効果は長時間の保持後には消失することがあることが, Ni-Cr-Mo 鋼で報告されている。また, 2.25Cr-1Mo 鋼において, ぜい化の進行速度は, 焼もどし硬さの低い試料で早く, 焼もどし硬さの高い試料で遅い。これらの挙動はMo濃度の高い炭化物の析出と密接な関係がある。すなわち, Moのぜい化抑制は, フェライト基地中に固溶しているMoがPの粒界への偏析を阻止することによって行われる。そして, その作用はMo濃度の高い炭化物の析出によって失われていくためである。

Ni-Cr-Mo-V 鋼, タービンボルト用 2.25Cr-1Mo-0.4V 鋼, タービンロータ用 Cr-Mo-V 鋼のようにVを含有する鋼では, 焼もどしぜい化速度が非常に遅い。たとえば, ボルト鋼では約 50 000 h 後にぜい化し, ロータ鋼では約 17 y の使用後の調査でぜい化していたものとぜい化していないものがあった。そして, ぜい化した鋼では, 粒界破壊とともにPやSnの粒界偏析が観察された。また, Mo濃度の高い炭化物の量は, 高温曝露部では低温部よりも著しく多いことが電解抽出により確認された。さらに, ぜい化した試料を用いて, 脱ぜい化処理した試料と再オーステナイト化した試料を 480°C に保持したときに, 前者では 1 000 h 以内に元のぜい化状態に戻ったのに対して後者のぜい化速度は非常に遅かった。これらのことは, VはMo炭化物の生成を抑制してMoの焼もどしぜい性抑制効果を長時間にわたって持続させること, しかしその効果は無期限ではないことを示している。(中島宏興)

計装シャルピー試験による 4130 鋼の焼もどしマルテンサイト脆化の評価

(F. ZIA-EBRAHIMI and G. KRAUSS: Metall. Trans., 14A (1983) 6, pp. 1109~1119)

低C, 低合金鋼を 250°C~450°C の範囲で焼もどすと室温における切り欠き靱性が低下する。この現象は一般に焼もどしマルテンサイト脆性(TME)と呼ばれている。本研究の一つの目的は計装シャルピー試験によって得られた荷重-時間線図と破面上の破壊モードとの関連を調べることにあり, 他の一つの目的は種々の温度で焼もどした 4130 鋼の TME 挙動とそれにおよぼす不純物元素Pの影響について調べた。

供試材は低P (0.002 wt%) および高P (0.02 wt%) を含む 4130 鋼を用いた。供試材を 1 100°C×10 h の均質化および 900°C の焼ならしを真空炉で行い, バンド組織を微細組織とし試験片を加工した。その後, 900°C×1 h の γ 化処理, 200~400°C×1 h の焼もどしを行

い試験を行った。得られた結果は次の通りである。

1) シャルピー吸収エネルギー E_r はき裂発生(切り欠き底のすべり線に沿ったシェアー破壊)に要するエネルギー E_I , 安定き裂の成長(繊維状破壊)に要するエネルギー E_{II} , その後起こる不安定破壊の停止(繊維状破壊とシェアリップ)に要するエネルギー E_{III} の総計より成る。

2) 低P鋼の TME は 200°C 焼もどしによる $E_r=46\text{ft}\cdot\text{lb}$ から 300°C 焼もどしによる $E_r=35\text{ft}\cdot\text{lb}$ の急激な低下によって示された。これは主に E_I と E_{III} の減少であり, E_I の減少は TME 領域に焼もどした試験片の加工硬化率の減少と関連づけられた。

3) TME は低Pおよび高P 4130 鋼の両者に現れ, 破壊様式は粒内破壊であり, 前オーステナイト粒界へのPの偏析は TME 発生の要素と云えない。高P鋼の E_r は全ての焼もどし温度にわたって低P鋼より低かつた。そして 400°C で焼もどした試験片は典型的な焼もどし脆化を示した。(中野恵司)

中炭素鋼の残留オーステナイトと焼もどしマルテンサイト脆性

(M. SARIKAYA, et al.: Metall. Trans., 14A (1983) 6, pp. 1121~1133)

中炭素低合金鋼を焼もどすと, 350°C と 500°C 付近を中心として2つの靱性が低下する温度範囲が認められる。前者の焼もどしマルテンサイト脆性は残留オーステナイトの分解と関係があり, 後者の高温焼もどし脆性は不純物の粒界偏析によるといわれている。本研究では, 焼もどしマルテンサイト脆性の本質をより詳細に明らかにすることを目的とし各種の状態分析法を用いて研究した。

供試料として, C:0.3%, Cr:3% をベースとし, これに Mn:2% と Mo:0.5%, Ni:2% と Mo:0.5% 及び Mn:2% をそれぞれ添加した3鋼種を用いた。透過電子顕微鏡による微視的組織観察, 電子線回折とマイクロアナリシス, X線回折による残留オーステナイトの定量, オージェ電子分光による破面の元素分析などを行い, シャルピー-Vノッチ試験片の衝撃エネルギーの変化と対応させて検討した。

250°C~400°C の焼もどしに伴うシャルピー衝撃エネルギーの低下は, マルテンサイトラス境界に残留していたオーステナイトが M_3C 型の炭化物に分解する温度と良く一致した。焼もどしマルテン脆性は, 主としてマルテンサイトラス境界に M_3C がフィルム状に析出してミクロ的なすべり変形を拘束する効果によると考えられる。残留オーステナイトの分解は, Mnを含む鋼では 300°C×1 h で完了したが, Niを含む鋼では 400°C×1 h で遅滞効果が認められた。500°C の高温焼もどし脆化は Mnを含む鋼に認められたが, 脆化の原因は前オーステナイト粒界へのSの偏析であり, 前オーステナイト粒界割れを示した。焼もどしマルテンサイト脆性による破面は粒内割れで, 破面に不純物の偏析は認められなかつた。

残留オーステナイト中のCは約1%と平均炭素量に比べ濃縮されていた。したがって, 350°Cの焼もどし温度は上部ベイナイト領域にあり, 不連続のストリンガー状の炭化物が析出し脆化に寄与したと考えられる。

(青木孝夫)