

## 抄 録

## —原 料—

## ヘッシュ社焼結設備における焼結鉍品質、生産性及びエネルギー消費量の改善について

(H. WYSOCKI, et al.: Stahl Eisen, 103 (1983) 14, pp. 703~708)

焼結鉍品質、生産性及びエネルギー消費量を改善する目的で、ヘッシュ社ウェストファーレン製鉄所の第3・第4焼結機(有効焼結面積 150, 174 m<sup>2</sup>)において種々の対策を実施した。

(1) 焼結原料均鉍設備がないため、焼結鉍化学成分安定化対策としてサイロ及びベルトスケールの活用、焼結鉍自動サンプリング装置・自動X線分析装置による焼結鉍化学成分分析頻度の増加をはかった。現在の焼結鉍塩基度の偏差は 0.032 である。

(2) 焼結生産性向上を目的に、MgO系副原料としてのドロマイト粉をカンラン石に変更、同時に焼結鉍MgO含有率を低下させた。カンラン石への変更により、焼結生産率は 3.9 t/m<sup>2</sup>・24 h 増加し 32.2 t/m<sup>2</sup>・24 h となり、粉コークス原単位も 59.2 kg/t から 47.3 kg/t と大幅に低減することができた。

(3) 点火炉には、サイド・バーナーを伴ったディスクを設置し、前半部の空燃比を理論値に近づけ炉内温度を 1200°C 前後に、また後半部の空燃比を 6~7 とし 700°C 前後にて操業している。これにより、点火炉燃料原単位を大幅に削減することができ、同時に焼結鉍の常温強度も改善された。

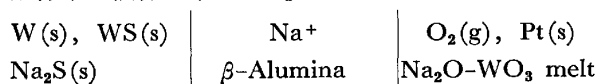
以上の諸改善により、焼結生産率は 5~8 t/m<sup>2</sup>・24 h 増加し 44~47 t/m<sup>2</sup>・24 h、点火炉燃料原単位は 1950 MJ/t から 1350 MJ/t へ低減、ISO タンブラー強度も 6% ほど向上し 73% にまた、焼結鉍 FeO 含有率は 11.5% から 6.5% となった。(畠山恵在)

## —製 鋼—

1065 から 1239 K における Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> 系の熱力学 (R. Y. LIN and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans., 14A (1983) 8, pp. 1713~1720)

本研究は、超合金およびセラミックスの高温腐食において重要なナトリウム塩と WO<sub>3</sub> より生成する Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> 系融体の熱力学的性質を明らかにすることを目的としている。

本研究では、固体電解質ベータ・アルミナを用い以下に示す構成の電池による起電力法を採用し、Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> 系融体中の液体基準の Na<sub>2</sub>O の活量を決定した。



測定は、Po<sub>2</sub>=0.05 または 0.21 atm で行い、電池の起電力の応答性、安定性、可逆性は良好であった。測定は、等温で試料の組成を変化させながら、あるいは同一組成で温度を変化させながら、1065 から 1239K の温度、WO<sub>3</sub> のモル分率 Nw が 0.5 から 0.84 までの組成範囲にわたって行つた。

決定された 1200K における Na<sub>2</sub>O の活量と組成の関係は、Nw≒0.5 付近で 10<sup>-4</sup> から 10<sup>-12</sup> へと急激に変化し、0.5<Nw<0.8 の範囲では 10<sup>-16</sup> まで直線的に低下した。Na<sub>2</sub>O の部分モル自由エネルギー変化は、1200K、0.5<Nw<0.8 において、G<sub>N</sub><sup>0</sup>=95.1-347.2 Nw (kJ/mol) と表わされ、またこの部分モルエンタルピーは 1065 から 1213K の温度、0.5<Nw<0.8 においては、H<sub>N</sub><sup>0</sup>=-709.8+262.58/Nw (kJ/mol) と表わすことができた。これらの結果より固体 WO<sub>3</sub> 飽和組成を始点として Gibbs-Duhem 積分を行い、液体基準の WO<sub>3</sub> の部分モル量、混合の積分量を算出し、組成の関数として表した。また、本測定組成範囲に存在する N<sub>N</sub>/N<sub>W</sub>=1/1, 1/2, 1/4, 1/6 の各固体化合物の生成自由エネルギーを算出し、各化合物の安定性を検討し、1/6 化合物が安定であると推定している。また、他者による熱量計による測定、および熱力学データ等と本結果との比較を行つている。(山口 周)

## 鋼浴中の調整した混合領域を含む反応領域の物理的過程 (Yu. I. SHISH, et al.: Steel USSR, 12 (1983) 12, pp. 547~549)

回転ランスを持つた転炉の反応領域の物理的過程をホットモデルを用いてシミュレーションした。反応容器は透明石英でできており、直接、観察し写真を撮ることができるようになっている。反応容器の大きさは、高さ 0.25 m、内径 0.115 m、壁厚 0.005 m である。ランスは 0.002 m 径の銅管の表面をマグネサイトで被つた。ランスは毎分 200 回転で炉の中心を回り、その回転径は 0.1 m まで変化できる。溶鉄の重量は 10 kg、ガス吹き付け速度は 1.5 から 5.0 m<sup>3</sup>/t・min である。撮映がしやすいようにランスは石英の壁から 0.001 m のところで壁に平行になるように曲げてある。静止ランスでは、全反応領域は酸素ガスジェットを中心線に対称な放物線型をした内側と外側の 2つの領域からなる。顕著なパルス状ジェットと間欠的な発光が観察された。回転ランスではこの領域は非対称にゆがみ、外側の領域はランスの動く方向の前面でほとんどなくなり、後方に片寄る。そのゆがみはガスの吹き付け速度による。ジェットゆがみは不規則に変化し、その曲率はランスのノズルの浴面からの距離と共に増大する。静止ランスでは、内側の領域で溶鉄は下降し、外側の領域で上昇する。回転ランスでは、外側の領域で CO ガスが発生し、ランスの動きの後方に溶鉄の飛散が起こる。ランスの回転速度を上げると、ジェットの曲率が増し、したがって内側の領域の曲率も増す。この場合、ジェット中へ溶鉄が侵入し、ジェットの表面で気泡を形成する。ランスの回転速度を増すと、ジェットの浴への侵入深さが減少し、ジェットは広がって反応領域の直径が増す。さらに反応領域の体積的なパルスの振幅が減少し、その形が安定する。反応領域の直径の波打ちはランスの回転速度を上げると減少し、消滅する。浴の温度は静止ランスの場合よりも回転ランスの方が早く上昇する。(永田和宏)

## —性 質—

2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼のクリープ強度に及ぼす Ti の効果 (J. PILLING, et al.: Metall. Trans., 14A (1983) 7, pp. 1443~1449)

21/4Cr-1Mo 鋼のクリープ特性に及ぼす微量の Ti の効果を C 量 (0.02, 0.06, 0.09%) とオーステナイト化温度を変えて調べた。試験材は水焼入れ後に 700°C × 3 h の焼もどしを施したものをを用い、565°C で 90~160 MPa の応力によりクリープ試験を行った。0.04%Ti の添加により、最小クリープ速度は一桁以上、下がった。一般に最小クリープ速度は C 含有量と共に増加したが、オーステナイト化温度の高いほど破断時間も長くなった。試験後の試料のレプリカ及び透過電顕組織観察によると、クリープ抵抗の増加は微細な TiC 及び M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 炭化物 (50~100Å) と関連がある。通常の Cr-Mo 鋼で報告されている針状の Mo<sub>2</sub>C 炭化物は Ti 入りでは認められなかった。オーステナイト及び TiC 炭化物中の C の固溶度の分配に関する熱力学的検討から、低 C の方が Ti を  $\gamma$  中に固溶しやすいことが示され、上記の実験事実が説明される。しかし、1100°C でオーステナイト化した Ti 入りの 0.09%C の 21/4Cr-1Mo 鋼は、950°C でオーステナイト化した 0.02%C のものより、多量の炭化物析出が認められたものにもかかわらず、クリープ強度は弱くなっていた。この理由を結晶粒度や Mo の固溶量から考察したが、いずれもよく説明できなかった。Ti によるこの鋼のクリープ強化は次のような炭化物の組織安定性から説明される。Ti を含まないものはクリープ時間と共に、前オーステナイト粒界で M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 及び M<sub>6</sub>C 炭化物が粒大化し、しだいにクリープ抵抗を下げる。一方、Ti が入った鋼では微細な Ti を含む炭化物はほとんど成長せずサブグレインの生成も抑制される。その結果、両者のクリープ曲線は共に寿命の 9 割は加速クリープ域で占められるが、Ti 入りの方が圧倒的に大きなクリープ抵抗を示すことになる。

(門馬義雄)

#### 数種類の耐熱合金のクリープき裂成長挙動

(K. SANANANDA and P. SHAHINIAN: Metall. Trans., 14A (1983) 7, pp. 1467~1480)

応力集中部で発生したき裂の成長によって高温構造部材が破壊することから、クリープ条件下での耐熱合金のき裂成長挙動に関する研究に対して関心が高まっている。本研究は耐熱合金 Inconel 600, Inconel 625, Inconel X-750, Hastelloy X, Incoloy 800, Haynes 25 (HS-25), Nimonic PE-16 の時間依存型き裂成長挙動を 540~870°C の温度範囲で調べ、線形弾性応力拡大係数  $K$  で整理し、各耐熱合金のき裂成長速度を比較したものである。また一部の材料についてのき裂成長速度を非線形弾塑性破壊力学パラメータ  $J^*$  積分で解析した。

650°C でき裂成長速度を比較した。材料間に大きな差があり、Inconel X-750 の大気中でのき裂成長速度が最高で、PE-16 が最低であった。本実験条件の範囲内で Inconel 600 及び Hastelloy X はき裂成長せず、クリープ変形した。これはき裂先端を鈍化させる変形及び応力緩和が粒界に微小き裂を発生させ、成長させる速度よりも早い場合に起こると考えられる。き裂成長はき裂発生及び成長条件を満足させる限られた温度範囲で生ずる。

き裂成長挙動と耐力との関連について調べたが、両者間には直接の関係は認められなかった。

$J^*$  積分でき裂成長速度を整理した場合、環境条件 (大気及び真空) に敏感な合金は大気中で成長速度が早

く、温度依存性を示した。他方、環境に敏感でない合金の成長速度は文献から得られた Type 304 ステンレス鋼の成長速度のばらつき幅と重なった。本研究結果はクリープによるき裂成長速度に対して  $J^*$  が有効なパラメータであることを示唆した。

SEM による破面観察に基づいて、き裂の成長は (a) くさび型き裂の発生と成長によるもの、(b) 粒界キャビティの発生と成長によるものの 2 種類に分類された。(a) によるき裂成長は材料が延性的でなく、環境に敏感な場合に起こると考えられた。(b) のき裂成長過程は (a) の場合ほど環境の影響を受けないと考えられた。

(八木晃一)

#### オーステナイト鋼の水素脆化の微視的破壊モデル

(R. E. STOLZ, et al.: Metall. Trans., 14A (1983) 7, pp. 1528~1531)

高圧水素ガス雰囲気中で割れ感受性を有するオーステナイト鋼のき裂先端部の破面を詳細に観察するとともに微視的な力学解析を行った。

各種のオーステナイト鋼を、圧力 200 MPa、温度 298 K の水素ガス中でき裂成長試験すると、降伏強さ  $\sigma_0$  が 779 MPa 以上の鋼種で水素誘起割れの成長が起きることが報告されている。Incoly 903 鋼 (Fe-37.8Ni-15.2Co-3.1Nb-1.3Ti-0.17Si-0.15Mn-0.04C) を時効し、 $\sigma_0$  を 917 MPa (A 鋼) と 1055 MPa (B 鋼) の 2 つのレベルに調質した。ボルトロード WOL 試験により、水素誘起割れ成長が停止する限界応力拡大係数  $K_{th}$  を求めると、A 鋼で 70 MPa · m<sup>1/2</sup>、B 鋼で 30 MPa · m<sup>1/2</sup> となる。水素誘起割れが停止したのち空気中で機械的に破壊し、き裂先端部の破面を SEM で調べた。水素誘起割れによる粒界割れと機械的に破断した延性的なディンプル破面の中間に、部分的に粒界割れが起きている領域が観察された。この領域の幅  $l_{mes}$  を測定すると、平均値として A 鋼が 90  $\mu$ m、B 鋼では 20  $\mu$ m であった。き裂の前方では加工硬化と塑性拘束により降伏強さが上昇するが、オーステナイト鋼では  $\sigma_0$  の 3.1~4.1 倍になると計算されている。いま、上昇率を 3.6 とし、水素誘起割れを生ずる最少降伏強さを 779 MPa と仮定すると、限界破壊応力  $\sigma_f^*$  は 2800 MPa となる。き裂前方の応力分布を応力拡大係数、加工硬化指数及び  $\sigma_0$  から計算し、 $\sigma_f^*$  に相当する点から部分的破壊領域の幅  $l_{calc}$  を求めると、A 鋼で 79  $\mu$ m、B 鋼で 18  $\mu$ m となり、実測値  $l_{mes}$  に対応した値となる。

降伏強さが増加して  $l$  が結晶粒径のオーダーの 10  $\mu$ m になる  $K_{th}$  を計算すると、 $\sigma_0$  が 1100 MPa 以上で 20 MPa · m<sup>1/2</sup> と予測される。同じようにマルテンサイト鋼では  $\sigma_0$  が 1400 MPa 以上で  $K_{th}$  が 10~20 MPa となり、実測されている  $K_{th}$  の降伏強さ依存性の傾向と一致する。

(青木孝夫)

#### 粒界移動形拡散とサイズ効果及び内部応力

(P. G. SHEWMON and Zong-Sen Yu: Metall. Trans., 14A (1983) 8, pp. 1579~1582)

粒界移動によつて駆動される拡散 (DDBM) は、多くの金属系で観測され、そのプロセスが論じられている。しかし、この DDBM が厚い試料中にどの程度の深さまで、また、どのくらいの速さで浸透するかという研究は全く行われていないので、試料の厚さと歪みが境界

移動にどのような効果をもたらすかを、DDBM が容易に生起する Fe-Zn 合金について研究を行った。

脱炭された試料は、厚さが 127  $\mu\text{m}$  と 7mm の薄板で、その組成は、0.0007% C, 0.20% Mn, 0.005% P, 0.015% S, 0.003% Si である。また、この試料中の結晶粒の大きさは、約 1.2mm である。Zn の拡散は、65 Zn/35Cu 合金を試料と共にバイコール製カプセルに入れて真空封入し、600°C で 0.5~24 h のアニールによつて行った。Zn の分析には、エネルギー分析装置を有する SEM を使用した。

1 h のアニールで、DDBM 層が 10~30  $\mu\text{m}$  の深さに形成されたが、4 h のアニールでは、表面が過剰 Zn フェライトの結晶粒によつて置換された。一方、薄い試料 (40  $\mu\text{m}$ ) において見られるような、厚さ全体にわたる粒界移動は、127  $\mu\text{m}$  の試料では観測されなかつた。この結果は、DDBM の生成による体積の変化が薄板の主成分である Fe の塑性歪みによつて調節されるためである。7mm の厚さを有する試料では、DDBM が形成されなかつた。この原因は、表面で核となる多数の固溶体粒子による膨張が表面下の Fe によつて抑制されるためである。固溶体層の厚さがアニール時間の増加とともに直線的に増加するのは通常の拡散プロセスに制約されないためである。一方、長時間のアニールによる合金層の厚さの不規則性は、層の厚さを制限するような、何か別の要因があることを示唆している。(矢萩正人)

#### アルミニウム薄板の連続鑄造の鑄込み用シェル熱疲労

(E. Nes and P. FARTUM: Scand. J. Metall., 12 (1983) 3, pp. 107~111)

熱間作業に使用される多数の部品は、熱疲労が寿命を支配している。本研究はアルミニウムの薄板の連続鑄造の鑄込み用のシェル (熱間工具鋼) について研究した。薄板の品質を維持するためにはシェルの表面のモザ

イク状のき裂を除去するために改削しなければならない。薄板のコストダウンには、シェルの改良が重要であり、ノルウェーとスウェーデンのアミル工業とシェルの製造企業と共同研究を行った。

実験は、現在使用されている 4340 Mod (0.5% C-1% Cr-0.5% Ni-0.5% Mo-0.1% V), ROP 12 (0.1% C-3% Cr-0.8% Mo-0.2% V) および実験室的に選定した供試材を用いた。熱疲労試験は Northcott-Baron 型のくさび状 (テーパ角度 50°, 先端部幅 1.5 mm, 長さ 50mm) の試験片の先端を高周波加熱を行い、試験片の中心の長さ方向に 4mm $\phi$  の孔から水冷を行った。加熱サイクルは実際のシェルは 120 s, 最高加熱温度 600°C, くさび型の試験では、1 サイクル 5.5 s, 上限温度 620°C であつた。試験片に発生する熱応力は、シェルでは 2 軸、試験片では 1 軸と差があるが、予備実験の結果、き裂の発生と伝播が試験中に観察でき、丸型の試験片の結果とも一致するので、本試験法が採用された。

試験の結果、いずれの試験とも、き裂の発生するまで潜伏期間があり、き裂が発生すると、繰り返し数が増すにつれて、き裂の深さがリニアに増加する。

き裂の発生数 ( $N_i$ ) と塑性歪み ( $\Delta\epsilon_p$ ) は Coffin-Manson の式、 $\Delta\epsilon_p = C N_i^{-\beta}$ , ( $C, \beta$ : 定数) … (1), 低サイクル疲労のき裂の伝播は、Solomon の式、 $da/dN = k \cdot (\Delta\epsilon_p)^m$ , ( $k, m$ : 定数) …… (2), 塑性歪みの大きさは、Malm と Norström の式、 $\Delta\epsilon_p = \alpha (T_2 - T_1) - (1 - J_2) \sigma_2 / E_2 - (1 - J_1) \sigma_1 / E_1$ , ( $\alpha$ : 熱膨張係数,  $J$ : ポアソン比,  $E$ : ヤング率, 各インデックスは、1…下限温度, 2…上限温度での値を示す) …… (3) に合致する。したがって、最適なヒート・チェック性は最小の塑性歪みとなるような材料と熱処理の選択が必要で、高温強度が大きく、かつ加熱サイクル内で熱的に安定していることが重要である。(望月俊男)