

抄 録

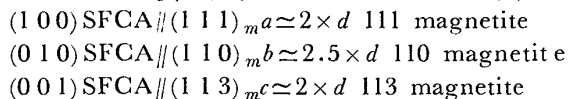
— 原 料 —

自溶性焼結鉱の組織

(T. MUKHERJEE and J. A. WHITEMAN: Ironmaking Steelmaking, 12 (1985) 4, pp. 151~156)

現在、高炉装入物の主体は焼結鉱である。これは高温で低 Si の溶銑を製造するためには良好な被還元性と高い軟化温度を備えた装入物が必要であるが、焼結鉱以外でこれを経済的に実現するのが困難なためである。したがって高炉の適正操業にとって不可欠な原料である焼結鉱の性状解析に対し、大きな努力が払われている。本論文の目的は Tata Iron and Steel 社と Sheffield 大学で行われた焼結鉱性状に関する研究をまとめ、アルミナとシリカを固溶したカルシウムフェライト (SFCA) と、被還元性や還元粉化性を大きく左右する未熔融鉱石について重点的な検討を行った結果を紹介する点にある。その結果は以下のとおりである。

1) 自溶性焼結鉱中に存在するカルシウムフェライトの大部分はアルミナ、シリカを固溶したもの (SFCA) である。SFCA の結晶は $a=0.979$, $b=1.508$, $c=0.530$, $\beta=100^\circ 01'$ の単斜晶系で、注目すべき点はマグネタイトの結晶格子と密接な関係を有し、面間隔も下に示すようにマグネタイトの整数倍となっていることである。また SFCA が安定化するためにアルミナを最低 3



% 必要とする。このような結晶構造上の密接な関係から予期されるように、通常焼結鉱中の SFCA はマグネタイトと共存することが多い。

2) 未熔融鉱石は焼結時の加熱により再結晶と気孔の合体が生じて冷間強度、還元粉化性が改善される。最近の低熱量型焼結では未熔融鉱石の比率が高くなるので、焼結鉱品質向上のためにはヒートパターンの適正管理が必要である。

3) 自溶性焼結鉱の理想的組織は上記の知見をもとに、再結晶した未熔融鉱石が SFCA によつて結合された組織と考えられる。

(栗山和益)

— 製 鋼 —

1873K における溶融スラグ中の酸化鉄の CO による還元速度

(H. A. FINE et al.: Ironmaking Steelmaking, 12 (1985) 4, pp. 157~162)

溶融スラグ中の FeO の CO ガスによる還元速度を測定した。スラグ組成は CaO/MgO/SiO₂ 比が 14.2/12.4/5.7 (wt%) に FeO を 48 wt% あるいは 68 wt% 溶解したものである。タンマン炉で加熱し、温度は 1873 K である。MgO るつぼ (内径 13.35 mm あるいは 16.60 mm) にスラグを 2 g あるいは 1.5 g 入れた。スラグに吹き付けた Ar ガスを CO ガスに切換えて還元反応を開始させた。排ガスをアルミナ製の内径 3 mm

のサンプリング・チューブで吸引し、排ガス中の CO₂ 濃度を赤外線ガス分析計で測定した。

CO₂ ガス発生速度は、最初の約 6 s 間のタイムラグの後、急激に速くなり約 60 s の間一定値を示した。その後、約 200 s の間少し速度が速くなり、さらに 300 から 500 s の間に急に低下し、最後の 1000 から 2000 s でゆつくり零に近づいた。反応量はほぼ 100% であつた。初期の反応速度は CO ガス流量 975 から 1970 ml·min⁻¹ の範囲で 0.100 から 0.136 min⁻¹ 程度であつた。反応後のガス/スラグ界面近傍には小さな粒鉄の分散が肉眼で観察された。るつぼ径を変えるとスラグ表面の曲率が変わり、有効界面積は 294 と 177 mm² となつた。このほか、スラグ層深さの影響も調べた。スラグ中の FeO 濃度が 48% の試料の還元速度は、68% FeO の還元速度がちょうど 48% にまで進行した後の値と一致した。

反応速度は FeO の活量 (a_{FeO}) が 0.75 以下の時、

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{FeO}}}{dt} &= -2.27 \times 10^{-4} A a_{\text{FeO}} \Delta P_{\text{CO}} \text{ mol FeO s}^{-1}, \\ a_{\text{FeO}} > 0.75 \text{ では} \\ \frac{dn_{\text{FeO}}}{dt} &= -2.04 \times 10^{-5} A a_{\text{FeO}} \Delta P_{\text{CO}} \text{ mol FeO s}^{-1} \end{aligned}$$

が実験的に得られた。ここで A は反応界面積、 ΔP_{CO} は CO ガス分圧の平衡値との差である。(永田和宏)

BSC Stockbridge Works におけるエンジニアリング鋼の二次精錬の発展

(J. G. DAVIES and P. C. MORGAN: Ironmaking Steelmaking, 12 (1958) 4, pp. 176~184)

BSC Stockbridge Works では、鋼製造プロセスにおける生産性及び製品品質の改善のため、溶鋼二次精錬を中心とした技術的挑戦がなされている。

設備的変革は、VAD の導入、LF の設置 (既存電炉の改造) 及び連铸機の設置などである。現在では VAD 及び連铸機が順調に稼動している。VAD は電源容量 15 MVA であり、80~100 t の溶鋼処理が可能である。また攪拌用 Ar は側壁下部のプラグから吹き込まれ、到達真空度は 0.7 mbar である。LF は電源容量 35 MVA、処理溶鋼量 150 t、昇温能力 5 K/min の計画である。連铸機は 4 ストランド垂直型であり、電磁攪拌装置も有している。

一方、操業技術上の変革は、VAD による冶金制御技術及び Ca 処理の適用による安定鑄造技術の確立である。VAD の導入により、厳密な成分・温度コントロールが可能となり、電炉~CC 間のフレキシビリティが向上した。また CaO-Al₂O₃ 系フラックスによる脱硫も可能であり、改善されたスラグ共存下での強攪拌によつて介在物除去も図られている。

Ca 処理の目的は TD ノズル詰り防止である。Ca 添加により、ノズル詰りの原因である鋼中 Al₂O₃ は低融点の 12CaO·7Al₂O₃ に形態制御される。しかし過剰の Ca 添加は CaS の生成を促進させ、これが詰り原因になる。それゆえ、溶鋼組成 (Al, S, O, C) 及び温度に応じた Ca 添加量のコントロールが重要である。Ca 処理技術の適用によつて、Al キルド細粒鋼の CC 化が可能となつた。(河内雄二)

レア・アース・メタル添加鋼鑄造時のノズル閉塞機構

(Z. SUOSHENG et al.: Scand. J. Metall., 14 (1985) 4, pp. 175~182)

レア・アース (Rare-Earth; 以下 RE と略) 添加鋼 鑄造時のハイアルミナ浸漬ノズルの詰り状況を詳細に調査し、詰り発生機構を解明した。

詰り部は、ノズル内壁側の大きな介在物層とクラスタ層の2層から形成されている。組成分析結果では、前者は $REAlO_3$ 主体であり一部 RE_2O_2S 及び $RE_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ が検出され、後者は RE_2O_2S が主体である。また使用後のハイアルミナノズルの内壁表面から 1 mm 深さ位置では、 $REAl_2O_3$ がX線組成分析により検出された。更にノズル材質がマグネシア、シリカ質の場合の内壁表面からの RE 検出深さと比較すると、ハイアルミナノズル使用時で 9.5 mm と最も深く、かつ濃度も大であった。

上記詰り部で検出された介在物は、脱酸及び脱硫のために添加された RE が、溶鋼中の [O], [S], Al_2O_3 等との反応により生成したものである。実験結果では、 $REAlO_3$ が最も安定であり、少量の Al_2O_3 が存在する場合にも容易に反応生成する。更に、ノズル材質がハイアルミナの場合には、RE と耐火物 Al_2O_3 との反応により生成した $REAlO_3$ は、 RE_2O_2S 等の介在物との界面エネルギーが小さいため、容易にこれらと付着・合体し、急速にノズル詰りを進行させる。

このノズル詰り防止策としては、脱酸剤種類を Ca-Si 等に一部置換及び添加方法の改善等により介在物の形態・融点及び界面エネルギー等の特性を変更するのが望ましい。また、ノズル材質変更、Ar ガス吹込みも有効な手段である。(松倉 貢)

一 性 質

損傷力学の概念を取り入れた複数クリープき裂の破壊力学

(D. J. SMITH and G. A. WEBSTER: Mater. Sci. Technol., 1 (1985) 5, pp. 366~372)

単軸引張りクリープ試験片中に多数生成する粒界クリープき裂進展挙動を表すため、破壊力学に損傷力学の概念を取り入れた解析を行った。

まず、単一巨視き裂先端の応力状態を示す非線形破壊力学クリープパラメータ C^* は粒界に一樣に分布するポイドにも応用しようとした。

次に、累積損傷モデルを導き出すため、試料断面のき裂の占める割合を示す損傷量 ω を導入し、 C^* を ω の関数で表した。しかし、このモデルは損傷量が少なくなり $\omega=0$ のクラックの無い場合においても C^* が大きな有限値をとるという不合理があつた。このため、ASHBY らの ω とポイドの大きさ及びポイド間の距離との関係式を用い、さらにポイドの形状及び結晶粒度も考慮して、新たに C^* を ω の関数として表現した。このモデルには前述のような不合理性はない。

このようにして得られた C^* と ω との関係からポイドの成長速度 \dot{a} を C^* により表すため、ASHBY らの関係式を基に \dot{a} を ω で表し、 ω を消去することにより \dot{a} と C^* との関係式を導き出した。この関係式より、 \dot{a} はポイドの形状の影響を極めて敏感に受ける、すなわちポイドが円盤状、さらにはクラック状になるに従って \dot{a} が増大することが推定される。

比較のため、従来の破壊力学を用いた巨視き裂の \dot{a} の計算を行った。この \dot{a} は上述した損傷力学モデルにおいてポイドがき裂状になつた場合とほぼ同一の値となつた。これは粒界巨視き裂の進展はき裂先端前方に生成するポイドの成長速度に支配されるからである。

(岸本 哲)

ロータ用 Ni-Cr-Mo-V 鋼の炭化物析出、粒界偏析、及び焼もどし脆化

(N. BANDYOPADHYAY et al.: Metall. Trans., 16A (1985) 5, pp. 721~737)

P, Sn の不純物元素量の異なる Ni-Cr-Mo-V 鋼について、炭化物の析出及び粒界偏析に及ぼす種々の焼もどし及び時効処理の影響を調べ、さらにこれらの鋼の焼もどし脆化について明らかにした。また、Ni-Cr-V 鋼を用い、偏析及び脆化に及ぼす Mo の影響についても検討を行った。

焼もどしは、950°C、4 h のオーステナイト化熱処理後、600°C において 1, 20, 50, 100, 及び 200 h の各条件下で行い、焼もどし後、520°C で 500, 1000, 及び 1500 h の 3 条件の時効処理、あるいは室温まで 8 日間にわたって冷却するステップクーリング処理を施した。析出物の同定及び組成分析には分析電頭を用い、粒界偏析はオージェ電子分光法により調べ、また脆化の程度はシャルピー衝撃試験により評価した。得られた結果は以下に要約される。

1) Ni-Cr-Mo-V 鋼の焼もどしに伴う炭化物の析出は、1 h で Fe リッチな M_3C が、20 h で Cr リッチな M_7C_3 が、そして 50 h の焼もどしで Mo リッチな M_2C がそれぞれ生じる。この焼もどし過程は、Ni-Cr-Mo-V 鋼より Ni-Cr-V 鋼の方がより急速となる。

2) 焼もどし後の時効により、P, Sn, Mo, 及び Ni が粒界に偏析する。P の偏析量は P の添加量にもよるに依存し、また Mo は P の偏析には影響しない。

3) 焼もどし後にステップクーリングを行った場合、焼もどし時間が短いものほど、粒界への P や Sn の偏析量は少なくなる。これは、短時間の焼もどしでは、なお多くの固溶 C が残存しており、この C が容易に粒界に集まり、P や Sn の偏析を抑制するためと考えられた。

4) P あるいは Sn を含有する鋼は、焼もどし後の時効あるいはステップクーリングによりいずれも脆化する。その脆化の程度は P 及び Sn の両者を含む鋼において最も著しい。

5) P の添加による脆化は、Ni-Cr-Mo-V 鋼の方が Ni-Cr-V 鋼より少ない。これは Mo が粒界の結合力を増加させるためである。(田中秀雄)

超高炭素鋼

(O. D. SHERBY et al.: J. Met., 37 (1985) 6, pp. 50~56)

超高炭素鋼 (UHC 鋼) は、1.0~2.1% C を含有する炭素鋼であるが、従来、特性が脆いことで工業的に無視されてきた。しかし、本鋼は、超微細な 0.5~2 μm のフェライト結晶粒と微細な炭化物粒からなり、温間温度で超塑性を示すばかりでなく、室温で強さと靱性を兼ね備えている。また、適当な熱処理により HRC 65~68 の硬度が得られる。以下 UHC 鋼の最近の進歩について

て述べる。

1) UHC 鋼の超塑性

本鋼は、650~800°C の温度範囲で 10^{-5} ~ 10^{-3} s⁻¹ の歪み速度で超塑性を示すが、合金成分を添加することにより、この温度範囲を拡げ、歪み速度が速くなつても超塑性を示す研究が行われた。その結果 Si の添加は、炭化物の析出と固溶に影響し超塑性の生成条件を変える。すなわち Si はフェライトの安定化と A₁ 点を上昇させる。その上、共晶の炭素量を低下させ、亜共晶の炭化物量を増加する。この結果 γ +セメントイト域での結晶粒の生長に対するピンニング効果がある。1.25% C-3% Si-1.5% Cr-0.5% Mn 鋼は、800°C で 1.7×10^{-2} s⁻¹ の高い歪み速度でも約 500% の超塑性が得られている。

2) 超微細なマイクロ組織を得るための加工技術

本鋼の機械的性質を向上させるためには、亜共晶セメントイトの微細化とパーライト中のセメントイトの球状化が必要である。前者は、1200°C~700°C 間の熱・温間加工により γ 粒を微細化させ、粒の内外に微細な亜共晶セメントイトを析出させる。後者は、A₁ 点 (727°C) 直上で約 1 h 程度の短時間保持し空冷することにより未固溶の炭化物を核としてパーライトの球状化が行われる。本法により得られた UHC 鋼の機械的性質は、降伏点 640 Mpa、引張強さ 850 Mpa と商用の HSLA、DUAL PHASE 鋼より強い。しかし破断までの伸びは、約 20% と若干低い。

3) UHC 鋼の積層複合材料

A₁ 点以下の温度で UHC 鋼同志または異材料との固相接合が可能である。本材料は、衝撃値が高く、超塑性を示し、歪み速度感受性指数 m が 0.5 を越え伸びが 800% を越す材料の研究が行われている。(望月俊男)

低合金鋼の高温における脆性粒界破壊

(C. A. HIPPLEY: Mater. Sci. Technol., 1 (1985) 6, pp. 475~479)

粗大結晶粒の HAZ 組織をシミュレートした数種の低合金鋼を用い、応力除去焼なまし割れの支配的な破壊モードとなる高温脆性粒界破壊について、その破壊のメカニズムやき裂成長の理論的モデル等を論証し、さらに今後の研究の指針を提案した。

き裂成長試験は、SEN (Single edge notched) 及び CT (Compact tension) 曲げ試験片を用い、300~600°C の温度範囲にて行つた。破面及び組織観察は走査型及び透過型電顕を用いて行い、また、き裂先端における偏析元素の分析には高分解能 SAM (Scanning Auger microprobe) を用いた。得られた結果を以下に要約する。

1) き裂成長挙動には 3 つの領域が認められる。すなわち、①き裂成長速度 da/dt が 10^{-11} ~ 10^{-10} m/s の小さい値領域、② da/dt が 10^{-10} ~ 10^{-8} m/s で、 da/dt が応力拡大係数 K に依存しない領域、③ da/dt が 10^{-8} ~ 10^{-5} m/s で、 da/dt が K に強い依存性を示す領域。

2) き裂先端には高濃度の S が局部的に偏析し、粒界を脆化させる。また、この S のき裂先端への移動速度がき裂成長速度を支配する。

3) 炭化物の粒界析出は、微小き裂発生の核となり、局部的に破壊経路を変え、さらに固溶元素の平衡量を変えることにより、脆化を生じさせる偏析に影響を与える。

4) 高温脆性粒界破壊におけるき裂成長のプロセスに関していくつかのモデルが提案されているが、これらを比較検討し、適切なモデルを選択するには、さらに次のような知見を得る必要がある。

①き裂伝播の特性

②元素 S の発生源

③き裂先端における溶質元素濃度の分布と温度、応力拡大係数、き裂成長速度、及び材料の組成・組織との関係

④き裂成長挙動を定量的に表す理論的モデルの開発
(田中秀雄)

2.25Cr-1Mo 鋼溶接金属の水素侵食速度論

(T. A. PARTHASARATHY et al.: Metall. Trans., 16A (1985) 6, pp. 1143~1149)

焼入れ焼もどし処理した二種類の 2.25Cr-1Mo 鋼の一方に被覆アーク溶接 (SMAW) を施し、他方にサブマージアーク溶接 (SAW) を施した後試料を切り出し、それぞれの母材と溶接金属の水素侵食初期段階を調べた。

まず高感度膨脹計により試料の膨脹速度 (膨脹の割合の時間的変化) をオートクレーブ内の温度と水素圧を変えて測定した。そして膨脹速度の対数を、水素圧から算出した気泡内のメタン圧に補正を加えた値 (駆動力) の対数に対して、また絶対温度の逆数に対してプロットし、それぞれの勾配から、気泡の成長速度を表す経験式の中の駆動力の項のべき指数と活性化エネルギーを求めた。膨脹速度の測定結果によると、溶接金属は母材よりかなり速く劣化し、また SMAW は SAW より劣っており、その膨脹速度は母材よりほぼ一桁大きかった。またこれらをネルソン線図に表すと、水素圧が 27 MPa のとき、SMAW の使用限界温度は母材より約 100°C 低く、SAW では約 50°C 低かった。

次に SEM 観察によると、気泡の形状は母材、溶接金属のいずれの場合もほぼ球状であつた。それらのほとんどは粒界に集中していたが、SMAW の場合だけは試料全面に分布しており、気泡密度も高かった。

以上の結果から気泡の成長機構は次のように考えられる。まず、気泡が球状であつたので、表面拡散型の成長はあり得ない。次に粒界拡散型か累乗則クリープ型かを判定するには、両機構の活性化エネルギーとべき指数が分つていなければならない。これらを粒内及び粒界の自己拡散の活性化エネルギーの計算値とクリープ試験データから求め、各試料について前述の方法で算出した値と比較した。その結果 SMAW は明らかに累乗則クリープ型である。これは気泡が粒界に偏らず試料全面に分布していることからいえる。一方他の試料はいずれも粒界拡散型であるが、累乗則クリープ機構がこれに重畳していると考えられる試料もある。その程度は、気泡密度が高いほど顕著になると考えられる。(宮地博文)

レーザーにより炭素を添加して表面合金化した Ti-6Al-4V の組織

(H. M. FLOWER et al.: Scr. Metall., 19 (1985) 8, pp. 923~926)

Ti6Al4V の耐摩耗性を改善するために表面硬化を行う。J. D. AYER らはレーザー法によりできたプール中に TiC などを投入した。TiC の固溶を十分に行い炭素量

の濃度を上げ、凝固時に微細な TiC のデンドライトを形成させた。著者らは、鉄系の材料で黒鉛で被覆し繰り返しレーザ溶解を行い、約 6% までの炭素を固溶させた。同様な方法で Ti 合金にも適用し、母材を硬化させ高濃度の炭素を固溶させ、炭化物の組織ならびに形態について二三観察を行った。

実験は、2kW CO₂ レーザを用い ~1.5kW で操作した。供試材は、熱間加工の上グリットのプラストを行い、メタノールで稀釈した黒鉛で被覆した。連続的に 8 回溶解を行い、各処理間には被覆を繰り返した。溶解中の汚染を防止するためアルゴンを用いた。合金化された部分を切断しマイクロ組織、SEM および TEM 観察などを行った。

その結果、溶解した部分に、格子常数 0.4305 nm の TiC の存在が認められ、デンドライトを形成し、また、き裂の発生は観察されなかつた。デンドライト中には、わずかのサブグレインが含まれ、デンドライトの方位は、 $[100]$ であつた。デンドライト間の基地は微細な針状

の α' と残留 β 相が若干認められ、 α' と β 間の結晶方位は BURGERS の関係があり、

$$(011)_{\beta} \parallel (0001)_{\alpha'} \quad \langle 111 \rangle \sim \langle \bar{1}\bar{2}10 \rangle_{\alpha'}$$

で示される。一方、TiC と残留 β 間の一部には K-S 関係があり、残りの部分は K-S 関係から 19° 回転した方位が認められおのおの次のごとく示される。

$$(111)_{\beta} \parallel (011) \text{TiC} \quad [01\bar{1}]_{\beta} \parallel [011] \text{TiC}$$

$$(211)_{\beta} \parallel (011) \text{TiC} \quad [01\bar{1}] \parallel [\bar{1}1\bar{1}] \text{TiC}$$

炭化物は、 $0.5 \pm 0.4\% \text{Al}$, $1.4 \pm 0.3\% \text{V}$ を含有している。また基地は、大部分は $\text{Ti } 7.5 \pm 3\% \text{Al } 6.4 \pm 0.8\% \text{V}$ であり、一部 V が 12% まで濃化した部分があつた。

これらの結果から炭化物のデンドライトに β が雑多に核生成し、一般に fcc と bcc 間に認められる K-S 関係があるのは納得されるが、K-S 関係と 19° 回転している点は明らかでない。 β は一部 V が高濃度になるがマルテンサイト化しているのは炭素が寄与しているであろう。(望月俊男)

編集後記

編集の仕事の一端をお手伝いするようになってから間もなく半年になります。この間自分の浅学をも顧みず、論文の査読、修正依頼を続け、その他投稿依頼記事の選定、論文賞の推薦、講演大会プログラム編成、と自ら体験してみまして、今まで看過しておりました諸先輩と協会編集課の皆様の御尽力に改めて敬服いたしました次第です。

二、三の論文原稿を読みますと、一般的に技術の推論過程、表現での推敲が不足しているように思います。例えば著者の主張する難しい理論に無理にこじつけなくとも、思考領域を広げ検討し推敲を重ねればもつと単純な理論、推論へ展開し得ますし、必然的に回りくどい表現もなくなりスッキリとするように思います。複雑、難解な理屈ではなく、単純明快・普遍性のある現象・理論を見出すように心掛ければ良い論文ができ上ります。

“良い理論、正しい理論は単純で美しく清楚なもの”と信じております。

このような心構えで書かれた論文には校閲も査読も不必要となるでしょう。

通常の論文の場合、投稿から掲載までの間、著者と校閲者、査読者の間を修正原稿が何回か往復します。この間の時間を短縮して 1 号でも早く掲載できるようにするため、質問、意見を系統立てて整理し、解り難いところを直して三者間の意志疎通に御活躍されている協会のお嬢様方を忘れてはなりません。

協会の“美しく有能なお嬢様方”は、この他講演大会、各種記念講座、セミナー、二国間会議を初めとする国際会議、等々の行事とその準備にも御活躍され、鉄鋼技術の一層の発展に貢献されております。

このような最新の技術を一刻も早く掲載したいと編集者一同願つており、特にお嬢様方の理想像は“原稿締切日を守る人”とのことですので論文の投稿は早目に、推敲する余裕を十分持つてお願いいたします。

かくいう編集子も期限に追われてこの記事を書いており、推敲する間もなく出す羽目になってしまいました。校閲、査読が必要のようです。論文も投稿するときはこのようなことの無いようにしたいと反省しております。

(A. O.)