

抄 録

—製 鋼—

上吹酸素製鋼法における脱磷動力学と粒鉄の循環に関するモデル概念と計算

(E. SCHÜRMANN, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977) 10, pp. 515~519)

上吹酸素製鋼法における脱磷反応はそのスラグ中に懸濁する粒鉄の量とその膨大な表面積から考えて、第一近似としてはスラグ-粒鉄間反応で進行すると考えられるとしている。その第一近似によつて鋼浴-粒鉄-スラグ間の磷の物質収支モデルが立てられた。そのモデルに従つて、200 t 転炉における LDS 高磷銑吹錬試験結果を解析すると、粒鉄生成速度は吹錬中 0~2 t/秒であり、その時間積分から 1 ヒートの吹錬で計約 1000 t の鉄が粒鉄化され、200 t の鋼浴は計 5 回に亘つて粒鉄精錬されたとしている。又磷の物質収支からスラグ量が計算され、吹き止め時で約 40~50 t、又倒炉採取したスラグサンプル中の粒鉄分布から推定して吹錬中のスラグに懸濁していた粒鉄量は 1~3 t としている。エマルジョン化している粒鉄量と酸素噴流による生成粒鉄量から粒鉄のスラグ層を通過する時間、いわゆる滞留時間は概ね数秒~数 10 秒であると計算している。又吹錬中鋼浴の磷濃度は常に粒鉄のそれより高くスラグと平衡関係にないが、粒鉄のそれはより低く、より平衡関係に近い事が示されている。粒鉄の生成条件と生成速度はともに吹酸の条件（ノズル径、吹酸圧、ランス高さ等）に依存しているが、本論文では噴流衝撃力 $I = 10^4 \cdot F \cdot (12.11 \cdot P - 9.81)$ 、 $[m \cdot kg/sec^2]$ によつて粒鉄生成量が解析されている。ただし F = ノズルの総断面積 $[m^2]$ 、 P = 吹酸圧 $[kg/cm^2]$ 。実際に鋼浴に伝わる噴流衝撃力はランス高さ h によつて異なり、実験結果を整理すると h^2 に反比例するので比噴流衝撃力 $I_h = I/h^2 [kg/m \cdot sec^2]$ が定義された。この比噴流衝撃力 I_h と粒鉄生成速度 M_G とは強い相関があつて次式が成立するとしている。

$$M_G = -151.253 + 55.011 \cdot \log I_h [t/min] \quad (\text{単相関係数 } 0.83).$$

(山田健三)

鋼中の Al 酸化物の成長形態

(E. STEINMETZ, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977) 11, pp. 569~574)

静止および自由対流のある溶鋼（ルツボ径 14~36 mm、溶鋼量 500 g まで、温度 1600°C）を Al 単独または Fe-Al（6% および 0.8% Al）で脱酸し、生成した Al 酸化物の成長ならびに形態を、光学顕微鏡、透過型電顕、走査型電顕および EP-MA により、強エッチング法を併用して観察した。

なお、溶鋼の初期酸素量は 0.003~0.17% まで、また、冷却条件は炉から溶鋼を 2 mm/min の速度で引き出す非常に遅い冷却から、溶融ウッドメタル中への急冷にいたるまで種々変化させ、Al 酸化物の形態におよぼす影響を調べた。

まず、初期酸素量、正確には酸素の活量の影響につい

ては、比較的高い含有量の場合、試料全体にわたつて粗い球状のパーシナイトとデンドライト状アルミナが生成する。0.003~0.006% O の静止浴では、脱酸剤との接触界面で球状およびサンゴ状アルミナが生成し、とくに Al の活量の高い場合は前者が支配的である。さらに酸素が増加し 0.019% まではサンゴ状アルミナが大部分を占める。

0.019% O で初めてデンドライト状アルミナが出現する。この時 Al の活量が高ければ、接触界面から離れた位置に第二の、介在物に富んだ層状の領域があらわれ、ここでは面や稜の明瞭なデンドライト状アルミナが形成される。

つぎに、冷却条件の影響についてみると、溶融ウッドメタル中への急冷によつても Al 酸化物の生成は抑制できなかつた。また、この試料を 1500°C で 10 min 再加熱すると、さらにサンゴ状アルミナが析出した。

本研究で低酸素量の場合観察されたサンゴ状アルミナは、電子線回折により α コランダム単結晶から成っていることを確かめた。このきわめて不規則な形状は、空間的ならびに時間的に変化する Al と O の濃度およびマスマックスのもとで、サンゴ状アルミナが成長したことを示すものである。

(檀 武弘)

溶融 Fe-Ni-Mn 合金の酸素溶解の熱力学

(V. E. SHEVTSOV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1977) 6, pp. 37~41)

1600°C において 60% 以下の Ni を含む Fe-Ni-Mn 合金の飽和酸素溶解度を測定した。Mn が一定の合金では Ni の増加とともに $[O]$ が減少、Ni 一定の合金では 5% Mn に $[O]$ の極小値が生じた。

Fe, Ni および Mn と酸素の反応の平衡定数を次のように定義した。

$$[Fe] + [O] = (FeO), \quad K_1 = N_{FeO} / N_{Fe} a_O \quad (1)$$

$$[Ni] + [O] = (NiO), \quad K_2 = N_{NiO} / N_{Fe} a_O \quad (2)$$

$$[Mn] + [O] = (MnO), \quad K_3 = N_{MnO} / N_{Mn} a_O \quad (3)$$

ここで N は各成分のモル分率を示す。さらに $b_1 = K_2 / K_3$, $b_2 = K_1 / K_3$ とおけば上式から a_O は次式で表わされる。

$$a_O = \frac{1}{K_3 [N_{Mn} + b_1 N_{Ni} + b_2 (1 - N_{Ni} - N_{Mn})]} \quad (4)$$

$$\text{一方酸素の稀薄溶液とすれば, } a_O = \sigma_O^0 \delta_O^{Mn} \delta_O^{Ni} N_O \quad (5)$$

$$\text{これら各金属がそれぞれの純粋な酸化物と平衡する場合には } K_1 = 1/a_O^{Fe}, K_2 = 1/a_O^{Ni}, K_3 = 1/a_O^{Mn} \quad (6)$$

ここで a_O^{Fe} などは純粋な酸化物と平衡する溶融金属中の酸素の活量を示す。

$$\text{従つて, } b_1 = a_O^{Mn} / a_O^{Ni} = Y_{O,Mn}^{FeT} / Y_{O,Ni}^{FeT} \quad (7)$$

ここで $Y_{O,Mn}^{FeT}$ などは純粋な酸化物と平衡する金属中の酸素濃度、 $Y_{O,Mn}^{FeT}$ などは標準状態における酸素濃度を

示す。さらに $K'_{Fe} = Y_{O, Fe} / \sqrt{P_{O_2}}$ と定義し、 K' を 1600°C における各酸化物の分解圧における平衡恒数とすれば、

$$b_1 = Y_{O, Mn} K'_{Ni} / Y_{O, Ni} K'_{Mn}, \quad b_2 = Y_{O, Mn} K'_{Fe} / Y_{O, Fe} K'_{Mn} \cdots (8)$$

$Y_{O, Fe} = 0.229$, $Y_{O, Ni} = 0.825$, $Y_{O, Mn} = 0.038$ および $K'_{Fe} = 2620$, $K'_{Ni} = 111$, $K'_{Mn} = 21000$, $\epsilon_{O^{Mn}} = -15.12$, $\epsilon_{O^{Ni}} = 1.35$ を用いると

$$N_O = \exp(15.15 N_{Mn} - 1.35 N_{Ni}) / 62470 [N_{Mn} + 2.42 \cdot 10^{-5} N_{Ni} + 2.06 \cdot 10^{-3} (1 - N_{Ni} - N_{Mn})] \cdots (9)$$

が得られる。(9)式の計算値は実験値ときわめてよく一致した。(郡司好喜)

— 鑄 造 —

連鑄スラブの表面および内部性状におよぼす操業の制御

(A. WYCKAERT: Ironmaking and Steelmaking, 4 (1977) 6, pp. 340~349)

Usinor 社 Dunkirk 工場 10.5m 半径の湾曲型スラブ C.C.における厚板および深絞り用薄板向けスラブの介在物、表面割れおよび内部欠陥と操業要因との関係を4年間の操業実績を基に報告したものである。

最終製品で特に問題となる介在物起因による欠陥は深絞り用薄板の Al_2O_3 による表面疵である。この Al_2O_3 を低減する手段として、取鍋-タンディッシュ間のシール、堰を含めたタンディッシュ構造、タンディッシュ内被覆剤、耐火物、タンディッシュ湯面制御、タンディッシュノズルおよびモールドパウダーの検討を行なった。その結果深絞り用薄板向スラブは3~4 mmの手入れを実施するためもあり、シール、堰等の効果は顕著でなく、タンディッシュノズルおよびモールドパウダーの効果が著しい。水モデル実験を並行しノズル形状を検討した結果下向き 20° の逆Y型ノズルが凝固シェルの洗浄効果が良い。しかし上向きノズルにおいても最適浸漬深さが確保されれば洗浄効果が期待できる。モールドパウダーは Al_2O_3 の吸収能及びモールドと凝固シェル間の潤滑剤としての2点から、パウダーの粘性、 Al_2O_3 含有量を考慮し薄板用の高速鑄造パウダーは Al_2O_3 10% 以下、 1500°C の粘度が $0.1\text{NS}/\text{m}^2$ が適当である。厚板用パウダーは低速鑄造のため若干粘性の高いものを使用している。

コーナー割れ、スター割れ、縦割れおよび横割れの各々の表面割れ、また U.S.T 欠陥となる内部割れ、大型介在物、中央偏析、および耳割れなどの内部欠陥と、2次冷却、モールド、モールドオシレーション、鑄造速度、ロールアライメント等の各操業要因との対応を試み、その防止法を報告している。(石田寿秋)

— 性 質 —

18Ni 200 マルエージング鋼の環境割れ

(J. B. GILMOUR: Corrosion, 33 (1977) 10, pp. 357~361)

18Ni 200 マルエージング鋼 (降伏強さ 138 MPa) の 3.5%食塩水中における環境割れ感受性について研究し、この鋼の水素脆性にもとづく割れ感受性を明らかにした。

疲労予き裂を付けた片持ち曲げ荷重型の試験片を用い、空気飽和および脱気した食塩水中で、自然及び分極下の応力腐食割れ試験を行った。

空気飽和食塩水中の自然電位下では、応力拡大係数 K_I が $113\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ において 1170h 経過しても破断しなかったが、予き裂の側面、とくにき裂先端近くにバンド組織にそつて粒界腐食によると思われる割れが観察され、き裂が鈍化しているのが認められた。これに対し、脱気した食塩水中では、側面の割れは認められず、予き裂の先端には環境割れと思われる小さなき裂が発生しているのが認められた。

-0.45V と -0.35V (SCE) に陽分極した場合割れは生じなかったが、-1.10V に陰分極すると、きわめて高い割れ感受性を示し、 K_{ISCC} は $26\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ 以下であった。そしてこの場合の割れは著しい枝分かれを起こしていた。つぎに Cd を犠牲陽極として試験片に接続し、空気飽和と脱気食塩水中で試験した。この場合の腐食電位はそれぞれ、-0.75V と -0.80V であったが、脱気した場合は空気飽和の場合と比較して著しく破断時間が短縮され、 K_{ISCC} も $37\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ 以下であった。そしてこの両者の大きな差は、主としてき裂が発生するまでの潜伏時間の差にもとづくことが明らかにされた。陰分極曲線の測定結果から、空気飽和の中性 (pH 6.5) の食塩水中における自然電位と -0.90V の電位範囲の主な陰極反応は溶存酸素の還元反応であり、可逆水素電位以下の電位域では水素イオンの陰極還元反応も同時に起きていると考えられる。き裂発生を遅らせる溶存酸素の効果は、鋼中への水素侵入速度を低下させることにあると思われる。(青木孝夫)

高温水中における Type 304 ステンレス鋼の定歪速度試験第 2 報: 応力腐食割れに及ぼす塩化物の影響に関する研究

(M. HISHIDA and H. NAKADA: Corrosion, 33 (1977) 11, pp. 403~407)

脱気して溶存酸素濃度を 0.3ppm にした脱イオン水 (W_{OL})、および 38ppm の酸素を溶存する脱イオン水 (W_{OH}) に 0~100ppm の NaCl を添加し、304 ステンレス鋼の、平行部 20 mm、断面 $1 \times 5 \text{mm}^2$ の試験片を 1050°C で 15 min 溶体化処理 (A) し、さらに 650°C で $1/4 \text{h}$ (S_1) または 2hr (S_2) 鋭敏化処理して 286°C のオートクレーブ中で $5 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ の定歪速度で引張試験を行なった。

W_{OL} では、塩素イオン (Cl^-) 濃度、熱処理の差異は応力-伸び曲線に影響しなかった。一方、 W_{OH} では、A 材は Cl^- 濃度が 1 ppm までは Ar ガス中での破断伸びと変わらないが、10ppm 以上で Cl^- 濃度の増加とともに破断伸びが低下した。鋭敏化処理材ではこの傾向が強く、すなわち S_1 材では 1 ppm 以上の Cl^- 濃度で破断伸びが極端に低下し、鋭敏化の程度の強い S_2 材では 0.1ppm でさえ著しく低下した。

前報で述べた割れ指数 $I_{CSRT}(I)$ 値を計算し Cl^- 濃度との関係を求めた。 W_{OL} では、試験した範囲の Cl^- 濃度では、熱処理によらず I 値は 0.1 以下で変化がなかった。一方、 W_{OH} では A 材は Cl^- が 1 ppm までは I 値は 0.1 以下であるが、 Cl^- 濃度とともに増加し、100ppm

で0.6になった。また S_1 材は 0.2ppm以上で I 値が増加し、1ppmで0.5になった。 S_2 材は 0.1ppm以下の Cl^- 濃度でも I 値は 0.5であり、それ以上の濃度の増加でも I 値には変化がなかった。

SEM によつて破面を観察すると、 W_{OL} では Cl^- 濃度および熱処理によらず dimple であつた。 W_{OH} では破壊様式は Cl^- 濃度、鋭敏化の程度によつて変り、A材では 1ppm の Cl^- 濃度では dimple であるが 10ppm以上で粒内割れであつた。また S_1 材は 0.1ppm では dimple であるが、 Cl^- 濃度の増大とともに粒界破壊に移行した。 S_2 材は 0.1ppm でも粒界破壊であつた。

以上の結果は溶存酸素が存在しなければ Cl^- による SCC は生じ難く、溶存酸素量が多ければ Cl^- は SCC を助長し、それは鋭敏化の程度にも依存することを示している。定荷重法によつて求めた SCC の生ずる溶存酸素および Cl^- の限界濃度と I 値を比較すると、この境界で I 値が大幅に変化しており、これは定速度試験の SCC 評価の妥当性を示している。(沼田英夫)

S82 鋼の機械的性質におよぼす過熱の影響

(R. W. GARDINER: Metals Technology, 4 (1977) 12, pp. 536~547)

過熱現象の原因はマンガン硫化物が冷却中にオーステナイト粒界へ析出することにより生ずると一般に考えられており、熱間加工前の加熱温度、鋼中の硫黄濃度および冷却速度等が重要な因子となつている。この現象に関する研究は多くなされているが、疲労強度、疲労き裂成長、破壊靱性、応力腐食強さに対する影響を報告したものは比較的少ない。そこで本研究ではわずかな組成の異なる 2 種類の S82 鋼においてそれらの特性について調べた。試料は、無鍛造材で平滑破面率がそれぞれ、0, 5, 25, 45%であつた。1060, 1260, 1300, 1360°C の各温度で 1 h 加熱し、板厚比 0 (無鍛造)、25, 50% の鍛造を行つた後、熱処理によりオーステナイト粒径を揃えた。浸炭はプロパンガスを用い、比較としてアルゴンガス中で同様な熱処理をほどこしたものについても試験した。破壊靱性試験、き裂伝播試験は小型引張試験片を用い、疲労試験は Wöhler 型試験片、応力腐食試験は定荷重前切欠き応力腐食試験片を用いた。試験片の切出し方向は L-S 方向である。得られた結果は、1) 浸炭鋼、無浸炭鋼を問わず 10^8 回における疲労強度に過熱の影響は見られない。また応力比 $R=0.1, 0.5$ における無浸炭鋼の疲労き裂成長速度にも同様の結果が得られ、疲労き裂発生場所、引張強度、破壊靱性においても、決定的な過熱の影響は見られない。2) 過熱により、引張延性・衝撃靱性は低下したが、S82 鋼における規格最低値を下まわるものは見られない。3) 過熱により、 K_{ISCC} は過熱を施さなかつたものに比して、15% 減少する。4) き裂発生に関して、マンガン硫化物の影響は少ないが、大きなマンガン硫化物はき裂生成の核となる可能性がある。また応力腐食に関しては、普通のオーステナイト粒界より過熱材の粒界の方がわずかながら敏感である。

(西脇健一)

0.5Cr-Mo-V 鋼、2Cr-Mo 鋼の HAZ 部の組織と硬さ

(P. J. AIBERRY and W. K. C. JONES: Metals Technology, 4 (1977) 12, pp. 557~566)

高温・高圧用として、広く使用されている 0.5Cr-Mo-V 鋼及び 2Cr-Mo 鋼は、良いクリープ破断強度を有するが、SR 中の HAZ 割れ感受性が大きい。そこで、筆者らは、以前、これらの鋼の実際の溶接で得られる HAZ と同等の組織が得られる熱処理技術を用い、これらの鋼の高温引張特性を調べた。今回も、この技術を用い、粗粒ベイナイト組織から、細粒のフェライト・ベイナイト組織までの組織を生成し、粒径、硬度及び炭化物分散に及ぼす影響について調べた。

得られた結論は次のごとくである。

1) 溶接凝装した熱処理技術により、0.5Cr-Mo-V 鋼及び、2Cr-Mo 鋼の粗粒ベイナイトから細粒のフェライト・ベイナイト混合組織に至るまでの複雑な組織を再生することが可能である。

2) ピーク温度が 1100°C を越えるような典型的な溶接熱サイクルでは、0.5Cr-Mo-V 及び 2Cr-Mo 鋼の HAZ の粒径は、大体、ピーク温度に比例する。

3) 溶接熱サイクルの間に、0.5Cr-Mo-V、2Cr-Mo 鋼とも、HAZ での、加熱中の炭化物の分解は、1100°C までに効果的に終了し、この温度以上では、オーステナイトの粒成長機構が、熱履歴に対して敏感でなくなる。ピーク温度が 1100°C 以下では、炭化物の分解の総量は熱履歴に依存し、粒成長は、残留炭化物量によつて阻害されるかも知れない。

4) 0.5Cr-Mo-V 鋼の HAZ を再生するためには、前オーステナイト粒径、及び、変態温度域での冷却速度が十分に制御されない限りは、炉による熱処理を用いるべきではない。(今井嗣郎)

HSLA 鋼の機械的性質と破壊-第 2 報 (変形中に観察される破壊様式についての考察)

(A. FILIPOVIC, H. HERØ, and J. D. EMBURY: Scand. J. Met., 6 (1977) 6, pp. 289~292)

前報では 4 種の HSLA 鋼において種々の成形性試験を行ない、歪硬化能だけでなく不均一変形性や破断歪などの因子も成形性の判定にとつて欠かせないことを示した。ここではこれらの因子と微視組織、破壊様式との関連についてさらに詳しく考察している。

一般には破断歪は介在物の体積率の単純な関数であるが、今回では S 量と破断歪にはそのような関係が見られなかつた。これは介在物以外の組織がボイドの発生場所となつていてを示唆している。注意深い観察の結果圧延のままの HSLA 鋼には、 C 濃度の高い複雑なオーステナイト+マルテンサイト島状組織が存在することがわかつた。この相が、不均一変形を促進していると思われる。母相フェライトとマルテンサイト界面にボイドの形成が認められた。また、ボイド合体中の歪の局在化は、普通の低炭素鋼よりも顕著であり単軸引張ではなくびれ開始直後に強度のせん断破壊が生じる。塑性的不均一領域を持つ高降伏応力の材料では局在破断を可能にする大きい局在応力が発生し、せん断破壊となるのだろう。さらに引張曲げ試験の際にはく離が観察されることがある。

この原因については従来、非金属介在物の不均一分布やフェライト粒界の炭化物質などの説明がある。別の実験でこのはく離が分離せん断応力のある臨界値で生じることがわかった。降伏応力を上昇させた HSLA 鋼ではこの条件が助長されていると思われる。歪の局在化を緩和するためには変形が極限に達しないうちに硬化速度を上昇させるなんらかの機構が伴わねばならないことは明白である。非フェライト変態生成物での歪の局在化、ポイド形成が、これらの鋼の成形性を限定する主要因と考えられる。

(長井 寿)

—物理冶金—

窒化オーステナイト鋼のクリープ挙動に及ぼす N, Ti 及び前加工の影響

(J.M. SILCOCK, D. RAYHOR, and G. WILLOUGHBY: Metal Science, 11 (1977) 12, pp. 551~562)

25Ni-20Cr 系窒化ステンレス鋼は、NbC 析出によるものよりクリープ速度を数桁低くするといわれている。しかし 1150°C の通常の窒化過程では過剰の固溶窒素が残り、750°C で脆化相 Cr_2N を析出するため窒化後水素中で脱ガス処理を行なう。この処理によりクリープ強度は多少低くなるがそれでも NbC 強化鋼よりはるかに

高強度を保ち得ることが報告されている。本研究ではこの 25Ni-20Cr 系窒化鋼に 0.5~2.4wt% Ti を加え、さらに前加工を行なつてこれらの 750°C におけるクリープ挙動に及ぼす影響を調べることを目的とした。

Ti(Cr,Nb)N を形成するに十分な過剰 N を含有すると高応力のクリープ試験中に析出が起きクリープ強度を高める。また Ti の増加は強度を増すがこれは Orowan 応力に相当する大きさの back stress の増加に起因していると考えられる。前加工による効果は 1 次クリープ伸びを減少させ、定荷重試験では最小クリープ速度を低めるが、定応力試験では 5% までの加工ではほとんど差がなかった。しかし 10% の加工では 1 次クリープ伸び及び最小クリープ速度は 1 桁低くなっている。これらの効果は高転位密度の保持と緻密で樹枝状の析出粒子による回復の遅滞に基づくものと考えられる。他方前加工は延性を低下させるが、この主たる原因は大きな介在物近傍に加工によりクラックが生成しクリープ中に成長してゆくためである。定荷重のクリープ曲線と定応力のクリープ曲線は一次変換が満足されるが、これはクリープ速度が任意のクリープ範囲で定指数をもつ応力の累乗則に従うことから導き出される。

(山下幸介)