

抄 録

—製 銑—

カプセル法による CaF_2 , B_2O_3 含有 CaO-SiO_2 スラグのサルファイドカパシティーの決定

(A. BRONSON and G.R.S.T. PIERRE: Met. Trans., 10B (1979) 3, pp. 375~380)

CaF_2 および B_2O_3 を含む CaO-SiO_2 融体のサルファイドカパシティーを石英カプセル内の試料の同時平衡により 1503°C で測定した。この方法においては、凝縮相と静的ガス環境の両者の組成が調節され、相互平衡を確立する。サルファーポテンシャル $P_{\text{S}_2}/P_{\text{O}_2}$ はあらかじめ定められず、また直接の測定はされないが、カプセル内のすべての試料のサルファイドカパシティー C_{S} は次の式で関係づけられる。

$$C_{\text{S}(j)} = \frac{(\text{pct S})_j}{(\text{pct S})_i} \cdot C_{\text{S}(i)}$$

従つてすべての試料のサルファイドカパシティーはそれぞれの試料の最終 S 量および C_{S} が既知の基準スラグ試料の介在物の測定より計算できる。

本研究では、いくつかの基準スラグを含む 50 個程度のスラグ試料を容れた石英カプセルを平衡させた。かなりの困難性を伴つたが、 1503°C におけるカプセル平衡法は容認される手段となつた。数種の CaO-SiO_2 融体のサルファイドカパシティーにおよぼす CaF_2 と B_2O_3 の影響が測定された。

以上の測定により次の結果が得られた。1) 固定 CaO/SiO_2 比の融体に対しては、 CaF_2 の添加はサルファイドカパシティーを増加させ、 B_2O_3 の添加は減少させる。2) CaO に対する CaF_2 の置換はサルファイドカパシティーを大きくは変えない。3) SiO_2 に対する B_2O_3 の置換はサルファイドカパシティーを若干増加させる。これらの結果は CaO/SiO_2 モル比 1.00 から 1.28 およびフラックスが 10 wt% まで添加された融体について得られたものである。(尾崎 太)

鉄鉱石の直接還元と還元ガス

(H. TOPSOE and J. R.-NIELSEN: Scand J. Met., 8 (1979) 4, pp. 168~172)

直接還元プロセスは、第二次大戦中、初めて、スウェーデンに導入された。今日でも、Dr. WIBERG が有名である。スウェーデンでは、水力発電による電気エネルギーを直接還元利用してきた。しかし、電気エネルギーコストの上昇に伴い、鉄鋼業における直接還元プロセスの地位が低下した。近年、直接還元用ユニット価格と総合的な経済条件の変動で、かなりの利益が見込まれるようになった。シャフト炉用の還元ガスは、メタンの水蒸気改質で得られる。改質反応では、ニッケル触媒が好んで用いられる。触媒を、改質炉内の高合金製チューブに充填して、メタンの水蒸気改質反応とシフト反応に必要な熱を供給した。還元ガス製造上、改質用パイプ壁の温度制御と、管内での炭素析出が問題である。この問題に対して TOPSOE は、管壁に、数個のバーナーを配置した radiant wall furnace を使用して、壁内の温度分布を

均一に保ち、材料への熱影響を改善した。また、硫黄を管内に共存させることで、炭素析出を押さえた。Topsoe プロセスでは、ガスと水蒸気を、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1.1$ で混合した。出口ガスの圧力は 3~5 atm、温度は $930\sim 950^\circ\text{C}$ で、酸化度を 7% 以下に押さえることができる。ヘマタイトをメタンで還元するには 1.68 Gcal/t 95%Fe のエネルギーが必要である。シャフト炉ではその 50% 増になり、2.6~3.0 Gcal/t 95%Fe のエネルギーが必要である。鉱石の還元速度は、鉱石の性状、還元ガス組成、あるいは、温度プロフィールに大きな影響を受けるので、炉況を知るためには、この種の情報を与えるコンピュータプログラムを導入することは、有益である。

(小林一彦)

—製 鋼—

酸素 EMF 測定をいかにセミキルド鋼生産に適用したか

(P. J. KREIJGER, et al.: Iron and Steel Inter., (1979) 10, pp. 281~287)

オランダの Hoogovens 社はセミキルド鋼塊製造時の気泡と発生を制御することを目的として、取鍋中の酸素の活量を酸素ブローグで測定している。同社の転炉の 1 回の出鋼は 110 t であり、18 t インゴットケース 6 基に铸造するようになっている。脱酸は転炉からの出鋼中に行い、脱酸終了後ただちに取鍋中の酸素の活量の測定を行う。使用している酸素ブローグは Electro-Nite 社製 Celox である。酸素ブローグは浸漬深さを手でコントロールする機械式ランスに取付けて溶鋼中に浸漬するが、浸漬深さを正確に制御する装置は用いていない。測定の成功率は 95% 以上であるが、作業を標準化しないと精度はあがらない。

同社は Si の入った構造用鋼あるいは厚板向けのセミキルド鋼と Si の入らないホットストリップ向けのセミキルド鋼を生産している。Si の入らないセミキルド鋼では、 $\text{C}(\%) \times \text{O}(\%) = 0.0023$ という関係が得られたが、Si の入っているセミキルド鋼では単純な関係は見出せなかつた。いずれの場合にも凝固後のインゴットの上面が平面かややふくらむようになるための溶鋼中の酸素活量を見出しておき、酸素活量測定値から投入脱酸剤の量を決定する。

得られた結果は次の通りである。Si 入りのセミキルド鋼では、スラグの気泡に起因する欠陥を 50% 減少させることができた。また、インゴットの歩留りを 1% 向上させることができた。Si なしのセミキルド鋼では、同じレベルの鋼にくらべスラグの表面手入れ率を 80% に低下させることができた。また、インゴットの歩留りを 4% 向上させることができた。(雀部 実)

アルゴン吹込みによる取鍋内流動現象、混合および物質移動

(J. SZEKELY, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 6 (1979) 6, pp. 285~293)

実験は 7, 40 および 60 t の溶鋼取鍋で実施。測定量

はアルゴン吹きによつて生じる裸湯面の平均径, トレーサ分散速度, 浸漬した黒鉛丸棒の溶損量などである. 実験結果は乱流循環流れ場での two-equation model の理論解と比較した. トレーサ分散では実測値と理論値が比較的よく一致した. とくに均一混合所要時間の一致がよい. さらに, 浸漬した黒鉛丸棒の溶損量は取鍋内の各位置で測定したが, これも理論からの予測とよい対応を示した.

アルゴンガスの吹込み方法はポーラスプラグ (7 t, 60 t) および浴面からの浸漬ランス (7 t, 40 t) によつた. とくに後者ではランス浸漬率を対鋼浴深さで 10~90% と大幅に変えて混合への影響を調査した. 母鋼は電気炉あるいは転炉から出鋼し, その際, 脱酸剤, 合金材および合成フラックスが添加された.

Ar 吹きにより露出する裸湯面径は, 吹込み位置が深いほど, またガス流量が大ほど増加するが, 増加率はガス流量の増加につれ飽和する. 40 t 鍋に添加したトレーサが自然対流によつて浴中に均一分散するには約 9 min 要した. Ar バブリング下の鋼浴内に深さを変えてトレーサを添加すると, 鍋底に近いほど攪拌の弱いことが知られた. 浸漬ランスで Ar バブリングをする場合ランスが浅いと鍋底での混合が著しく遅れる. 40 t 鍋で鋼浴の 1/2 深さ位置に浸漬したランスによる混合時間が約 6 min であるのに対して, 鍋底まで浸漬したランスによる混合時間は約 1 min と格段の差があつた. 黒鉛丸棒の溶損量の測定はポーラスプラグをつけた 7 t 鍋で実施し, 鋼浴温度は 1570~1600°C, Ar ガス流量は 0.83~5.8 e/s であつた. 黒鉛溶損量は浴面で最大, これより物質移動係数は $(1 \sim 5) \times 10^{-2}$ cm/s と求まつた. 一方理論的にも 3×10^{-2} cm/s と推定され両者は大略等しい.

本論文の理論では吹込みガスの通路となる気液混相流れ部の構造自体のあいまいさ, およびこれを取り囲む溶鋼単相部との境界条件の不明確な与え方が本質的弱点となつており, 今後の課題である. (中西恭二)

弗化物-酸化物スラグの電導度におよぼすアルミニウムとけい素の影響

(V. A. VORONOV, et al.: Izu Akad. Nauk SSSR Metallofiz., (1979) 5, pp. 60~63)

Ae あるいは Si で脱酸した (70%CaF₂+30%Al₂O₃) (A) 及び CaF₂ (B) スラグの 1100°C 以上の温度における電導度を電圧電流計法によつて測定した.

1610°C で 0.7%Al を添加したスラグ A の電導度は 2.1 から 8.0 sim/cm に増し, 1%Si を添加したスラグ A の電導度は 1.7 から 3.05 sim/cm に増加した. スラグ A, B とも脱酸の強いほどまた温度の高いほど電導度は増大した. 1100~1650°C の温度範囲において 0.4% Al で脱酸したスラグ B の電導度は 0.6~6.8 sim/cm に変化した.

脱酸による電導度の増加は, スラグ中に挿入された毛管内部の脱酸剤によるぬれと分流によるか, Al あるいは Si によつて Al₂O₃ あるいは CaF₂ が還元されて生成する, 半導体の亜酸化 (Al₂O, SiO) または亜弗化物 (CaF) の寄点のいずれかによると考えられた.

予想されるこれらの原因のうち, 毛管のぬれ及び分流の寄点が小さいことは確かめられ, 還元によつて生成した

亜酸化物あるいは亜弗化物のスラグへの溶解が原因になると推定された. 亜酸化物あるいは亜弗化物は定量できず, 還元反応の熱力学的数値もないので亜酸化物や亜弗化物の影響を確かめることはできなかった.

アルミナ毛管を使用したために, スラグ中の Al₂O₃ は 0.5~2.5% 増加したが, Al₂O₃ はスラグの電導度を減少させる成分なのでその影響は否定された.

(郡司好喜)

スラブ型三相交流 ESR の熱流

(D. N. POCKLINGTON and B. PATRICK: Met. Trans., 10B (1979) 3, pp. 359~366)

三相交流 ESR によるスラブのセミコマーシャル操業において, モールドとベースプレートを通じる熱流束を測定した. 実験の目的は, i) モールドの設計資料を得る, ii) メタルの凝固様式の調査, iii) スラグの電気的効率の検討 である.

実験に用いた ESR スラブは 660×152 mm 断面で約 0.6 t の重量であり, 電源は 700 kVA である. 使用スラグは CaF₂-CaO-Al₂O₃ 系で, 電極は 2 1/2 Cr-Mo 鋼で電極とスラブの断面積比は 0.4~0.45 である. 熱流束の測定にはモールド中に 15 対, ベースプレート中に 5 対のクロメル-アルメル熱電対を挿入し, 温度の連続測定より求めた. モールド内の温度の経時変化は操業条件に応じて 4 種類のパターンに分類可能であり, それぞれのパターンに対してスラグ浴やメタル浴とモールド間の接触機構を推定した. モールドを通じる熱流束およびモールド温度について, ESR と同様な方法で測定された連続鋳造の値と比較すると ESR の方が小さい. しかし, モールド周方向のこれらの値の変化は ESR の方が大きい. モールドの垂直および水平面の熱流束の分布を均一とし, モールドの変形を防止するには, 80 mm 程度のスラグ浴深さとし 70%CaF₂-30%Al₂O₃ スラグを用いることが有利である. スラグ浴深さの測定値は熱流束や温度の測定値に基づく推定値と良い一致を示し, 熱電対による温度測定により溶解中のスラグ浴深さのコントロールが可能である. しかし, 熱電対の測定値に基づいてメタルプール深さを推定することは不可能で, メタルプール深さは溶解速度から推定可能である. モールドへの熱伝達はおもにスラグ浴からであり, 溶解の消費電力とスラグ浴からモールドへの熱流束間には強い相関がある. 消費電力の少ないスラグは一般に融点が高く, 電気抵抗が大きく, また, 粘性が高い. (藤井徹也)

ニッケルおよびアルミニウム含有溶鉄合金における窒素溶解度と窒化アルミニウムの析出

(H. WADA and P. D. PEHLKE: Met. Trans., 10B (1979) 3, pp. 409~412)

Sieverts 法により鉄基 Fe-Ni-Al 合金の窒素溶解度を窒化アルミニウム生成の溶解限まで測定した. 窒化アルミニウムの溶解度積の決定は“断点”技術を使用した Sieverts 法により行つた. 測定温度範囲は 1843~2023 °K で, Al 濃度は 1.5~3.0 wt% であつた. Ni 添加の効果は 2, 5, 10 wt%Ni について調べた. 鉄中の窒素の活量係数におよぼす Ni と Al の影響を記述する交叉相互作用パラメータを決定した. また Al の活量係数におよぼす Ni の 1 次および 2 次の影響を決定した.

窒化アルミニウムの溶解度積は Al 量および温度の増

加に伴って増加する。低 Al 合金の場合には、Ni の添加により窒化アルミニウムの溶解度積は減少する。しかし、交叉相互作用項 e_{Al}^{NiAl} は Al 量が増加するに伴い意味を持つようになり、1 次および 2 次の Ni-N, Ni-Al 相互作用項の効果を償う。従って高 Al 合金においては、Ni の添加は窒化アルミニウムの溶解度積にほとんど影響を及ぼさない。

本実験で得られた相互作用パラメータを以下に示す。

$$\begin{aligned} 1873^{\circ}\text{K では}, & e_N^{NiAl} = 0.032, \\ & e_{Al}^{Ni} = 0.069, \\ & e_{Al}^{NiNi} = -0.0065, \\ & e_{Al}^{NiAl} = -0.020. \\ 1973^{\circ}\text{K では}, & e_N^{NiAl} = 0.0040, \\ & e_{Al}^{Ni} = 0.087, \\ & e_{Al}^{NiNi} = -0.0053, \\ & e_{Al}^{NiAl} = -0.027. \end{aligned}$$

(尾崎 万)

溶鋼中への粉体吹込技術

(S. KRAUß: Neue Hütte, 24 (1979) 6, pp. 217~222)

取鍋内溶鋼の粉体吹込精錬技術を総説した。Ca 合金あるいは Mg を溶鋼に吹き込んで脱硫・脱酸を行う CAB 法が 1970 年に開発され、1973 年にはさらに洗錬された TN 法が出現した。以来、Mannesmann 法(1976 年: 論文発表年), Klockner 法(1977 年), Scandinavian-Lancers 法(1977 年), ASEA-SKF 炉でミュッシュメタルを吹込む Bofors 法(1970 年)が実用化され、他に仏国、オーストリア、米国、ソ連、日本、チェコからも研究成果が報告されている。

CAB 法と TN 法は、Ca 合金 (CaSi, CaAl, CaC₂, CaCN₂) や Mg を溶鋼中深く(≈3m)吹き込む。CaSi, CaC₂ 中の Si と C はすべて溶鋼中に留る。塩基性鋼を用い、Al キルド鋼に 0.97 kg Ca 純分/t-steel または 0.38 kg Mg/t-steel を吹き込めば、[S]_i=0.040%→[S]_f=0.006% に脱硫し、[O]_f≤20 ppm となる。吹き込み時間は 5~10 min だが全体では 30~40 min を要し、この間 30~50K 溶鋼温度が下る。処理後溶鋼は清浄なので注入温度は 15K 下げられるが、出鋼温度は 15~30 K 高くなる。温度降下を減らし、塩基性鋼を使用するために、鍋の予熱(700°C 以上)、鍋回転の迅速化、処理中の鍋蓋使用が必須である。TN 法は攪拌が良いので加窒 (CaCN₂)、加鉛 (鉛または硫化鉛粉) にも利用できる。

Mannesmann 法は、溶鋼中 Al 濃度を高くかつ取鍋上スラグの CaO/(SiO₂·Al₂O₃) の値を 0.3~0.4 に保って約 3.5 kg/t の CaO 粉を 10%CaF₂ と共に吹き込み [S]_i=0.030%→[S]_f=0.002% の脱硫を得る。Scandinavian-Lancers 法は TN 法と類似しているがシャモット鍋を使用しているため [S]_f=0.005% である。Von der INTECO は、1~3 mm 径のフラックス粉を 5~20 kg/t-steel 吹き込む脱硫法を示している (オーストリア特許)。Bofors 法ではミュッシュメタル 2 kg/t-steel+CaO 8 kg/t-steel を 0.20%C, 12%Cr 鋼に吹き込み [S]_i=0.018%, [O]=0.0453%→[S]_f=0.003%, [O]_f=0.0018% の成績を得ている。

その他、T. LEHNER による反応領域の 7 つの分類と取鍋・吹込装置・ランス・吹込粉体の技術的注意事項を

解説した。

(拜田 治)

空气中へ流出する乱流下の溶鋼-, および水-ジェット の破断距離

(T. A. ENGH and K. LARSEN: Scand. J. Met., 8 (1979) 4, pp. 161~167)

取鍋に保持した融体をノズルから放出する際に、たとえば空気酸化などに関連して問題となる表題を研究した。

溶鋼による実験は Sandvik AB のストッパー付 500 kg 取鍋によつた。ノズル径は 10~25 mm, 溶鋼組成は 0.05%C, 1.4Si, 1.1Mn, 18Cr, 9Ni, 0.07N, 注入開始温度は 1644~1672°C. 注入流は 500 frames/s の高速度カメラで撮影。一方、水モデル実験も上と等倍のモデルで実施。さらに種々の長さ/径比のノズルも実験した。

実験によればジェット流径はノズル径と一致しなかつた。そこで溶鋼静圧の見積りに際してノズル部の静圧項も考慮してベルヌーイ式を適用して有効径を計算したところ実測値とよく一致した。破断長さ、Z (ノズル先端から流れがちぎれるところまでの距離) の実測値には ±5~±15 cm のランダムなふらつきがあつた。ノズル径 d で無次元化した Z/d とノズル Re の関係を調べた。 Z/d は Re 数の増加に伴い増加するが、最大値をへた直後急減して最小値を示し、その後は Re 数と共に緩やかに増加する。またノズル長さを L とした時、 L/d が大きいほど、最大値を与える Re 数は小さくなり、かつ最大値も低下する。これはノズル壁での摩擦により乱れが発生しやすいためである。同様の現象は取鍋内の融体に回転を与えてもおきる。こうして Z/d の最小値を各ノズル条件について求めたところ、溶鋼、水ともに 100 であつた。

こうして Z/d が得られると、あとは Rayleigh-Levich の方程式から得られる $Z/d = k \ln(a/\delta_0)$ なる関係により $\ln(a/\delta_0)$ が算出される。ここに a はジェット半径、 δ_0 はジェット流を最も不安定(すなわち Z/d の最小値)とする乱れの幅 ($\delta_0 = a$ でノズルを出た瞬間にちぎれる)、 k は Weber 数 ($p_g u_g^2 a / \sigma$) の大小に応じて決まる定係数で、 σ は表面張力、 p_g, u_g はガスの密度とジェット流界面でのガスの速度である。

その結果、 Re 数が 31 000~64 000 と高く、かつ $L/d \geq 13$ の領域では $\ln(a/\delta_0) \approx 4$ の成り立つことを確認すると同時に、Rayleigh-Levich 理論の適用できることも立証された。

(中西恭二)

酸素上吹転炉および電気炉溶鋼の品質におよぼす予備処理の効果

(H. MAAS, et al.: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 22, pp. 1221~1227)

本報告は、Thyssen Henrichshütte の製鋼工場 (150 t 転炉, 40, 120 t 電気炉, 月産 12 500 t) における、予備処理のための二、三のプロセスの操業結果と、製品の品質 (酸化物清浄度、硫黄含有量と硫化物、水素含有量、機械的性質) について報告したものである。

脱硫については、とくに厳しい要求がなく溶銑の S 量が 0.035% 以下の場合には、転炉での脱硫で十分である。高 S 銑の場合は、脱硫剤を添加したプロペラ攪拌による溶銑脱硫を前もって行う。品質に対する要求が厳

しい場合には、さらに TN 法も加えた三段階の脱硫処理を行った。

攪拌による溶銑脱硫は、経済性の高い方法であることが明らかにされ、この結果、低 S スクラップを用いる必要はなくなった。TN 法による脱硫は、ドロマイトライニング取鍋と塩気度が高く S をとりこみやすい合成スラグを併用することにより、0.002% 以下の S 量を容易に達成することができる。

なお、鉄被覆 Ca 線による処理が、40 t 電気炉鋼で試験的に行われたが、コストの関係から、ごく少量の Ca の添加で、希望する品質が得られる場合にのみ適用しうることを明らかにした。

真空処理には、150 t の RH 装置が使用され、鍛造用鋼のすべてと鋼板製造のため鋼の大部分に適用され、脱酸生成物の分離による清浄度の向上、低い水素含有量、酸素との親和力のとくに強い元素の含有量調整に極めて有効であった。さらに、真空炭素脱酸、真空脱炭にも使用された。

なお、清浄度の向上および脱酸生成物の分離には、TN 法が単独あるいは RH 法と組み合わせて適用させることもある。

(檀 武弘)

— 性 質 —

応力緩和法による 304 ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす予ひずみの影響

(H. KAMIDE and H. SUGAWRA: Corrosion, 35 (1979) 10, pp. 456~460)

オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 感受性は予ひずみに強く依存し、また塑性変形により鋼中にマルテンサイト (α' , ϵ) が生成することが知られている。本報は、応力緩和法により硫酸一食塩水溶液中での 304 鋼の SCC 感受性と変形組織との関係を調べた。

試料は平行部が $30 \times 4 \times 1$ mm で、溶液は 2.5 mol/l- H_2SO_4 、+0~0.8 mol/l-NaCl、インストロン型引張試験機を用い、 E_{cor} より貴の電位に 20 h 定電位分極した。

36% までの予ひずみを与えた後応力緩和すると、電位および食塩濃度に依存して粒内割れが発生した。予ひずみ量が増すと割れが増加し、予ひずみがなければ割れは発生しない。

27% の予ひずみを空気中で与え、種々の温度と時間で焼なましした後の定応力 SCC 試験では、焼なまし温度と時間の増加により割れが減少した。透磁率から推定される α' マルテンサイト量は焼なましとともに減少して 973 K 以上の焼なましで消失し、この温度は割れが発生しなくなる焼なまし温度と一致した。

割れ数は予ひずみを与える温度にも依存し、低温ほど多く発生する。低温の変形では電子線回折により α' , ϵ マルテンサイトが認められたが、割れが発生しなくなる 413 K 以上での変形では認められなくなる。塑性変形によるマルテンサイトの帯に沿って微小ピットが形成され、これらが素地のオーステナイトより腐食されやすいこと、割れの進行方向がこれらの方向と一致することが観察された。

以上のことより、塑性変形により生成したマルテンサイトが優先的に溶解し、塑性変形とマルテンサイトの生成を助長し、割れの発生と成長の両方に寄与することか

ら、常温の硫酸一食塩水溶液中での 304 鋼の SCC においては、このマルテンサイトの生成と溶解が重要であることがわかった。

(水流 徹)

オーステナイト系 Fe-Cr-Ni 合金の環境脆化における冶金学的変数の影響

(H. E. HINNINEN: International Metals Reviews, 24 (1979) 3, pp. 85~135)

Ryabchenkov (1966) から小若 (1975), Evans (1976) までの 9 件の総説以降の発展を扱い、塩化物水溶液環境の他に軽水炉高温水環境中材料挙動にも力点をおき、以下の構成からなる。「化学組成」では、主要合金元素 (Cr, Ni, Mn, Si) と補助元素 (C, N, Mo, Ti, Nb)・不純物元素 (P, S, 等) とに大別した上で、塩化物水溶液、アルカリ溶液、高温水環境及び水素脆化環境の各項目ごとにその影響をのべている。「金属組織」では、結晶粒径、変形 (応力条件)、変形組織、鋭敏化、偏析、 δ -フェライト及び照射の各項目から成り、「オーステナイト系合金における水素の脆化効果」、「SCC における水素割れの役割」とつづく。「SCC」は HE (水素脆化) と区別される狭義の応力腐食割れ (活性経路割れ) を意味する。はじめに次のように述べている。

環境脆化現象への対処において、冶金学的変数が主要な役割を果たしてきたのは、それが制御可能であることに基づく。応力・環境・温度等の使用条件は通例は制御しえないものである。こうして与えられた状況に応じた材料の改質・開発は意味あるものであり、それにより製品の信頼性向上が達成できた。しかし、沸騰 $MgCl_2$ 中試験のみで測られた合金元素効果がもつと実際の環境では異なってくる (Bednar, 1977) など、環境との相互作用をぬきにしては語れぬ—その意味で興味もある—元素 (Si, Mo, 等) もでてきた。著者の主張は、SCC と HE の両者のき裂成長過程に類似の機構が存在するとの推測にある。 α' マルテンサイトの、少なくとも主要な役割は否定され、脆化は水素により直接に行われ、また高温水環境における偏析元素 (304 鋼における P, 600 合金における S, 等) は水素の侵入促進剤—原子の再結合ガス化を妨げる—とみなされる。視野の広い総説。引用文献 219, 図 56。

(辻川茂男)

鉄におけるニッケルおよびアンチモンの表面偏析

(J. Q. CLAYTON and G. T. BUNSTEIN: Metal Science, 13 (1979) 9, pp. 530~534)

Ni-Cr-Sb 鋼における焼もどし脆化感受性は、合金元素である Ni および Cr と不純物元素である Sb との複合添加によつて著しく顕在化することが示され、粒界に Ni と Sb とが同時に偏析するのは Ni と Sb との化学的相互作用によるものであろうという提案が行われている。

本報告は鉄の自由表面における Ni と Sb との偏析をオージェ電子分光法によつて研究したものである。

試料は高純度の鉄、ニッケルおよびアンチモンから溶製したもので、Fe-0.0087 at% Sb, Fe-4 at% Ni および Fe-4 at% Ni-0.0087 at% Sb の 3 種類の合金を用いた。いずれの試料中にも S の存在が認められた。

Fe-Sb 二元合金における Sb は多層の表面偏析を起こし、その平衡偏析量は 920~1150 K の範囲で温度に依存せず一定で、表面被覆率は 1.3 層である。Sb は S と

競合偏析を起こすが、このSの影響を考慮すると表面被覆率は1.5層となる。Fe-Ni合金におけるNiの平衡偏析量は770~1120Kの範囲で温度の増加とともに減少する。この偏析量の温度依存性から偏析の自由エネルギーを求めると $-15.5 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。Niの偏析はSのそれより著しく速い。Niの偏析量はSの偏析量が増大しても全く変化せず、表面においてもNiとSとの相互作用は存在しないことが明らかとなった。Fe-Ni-Sb三元合金においてはNiおよびSbの表面偏析が認められた。しかし、920K以上の実測を行つた温度範囲においては、Niの表面偏析によつてSbの偏析速度はほとんど影響を受けず、逆にSbの表面偏析によつてもNiの平衡偏析量が増加する傾向も認められなかつた。焼戻し脆化に対するNiおよびSbの複合効果は850K以上で消失する。本研究の自由表面偏析に対する観察は923K以上で行つていたので、高温ではNiとSbの相互作用が観察にかからなかつたとも考えられる。

(菊池 実)

マルテンサイト鋼の回転曲げ疲労試験における寸法効果 (L. VINCENT, et al.: Metal Science, 13 (1979) 10, pp. 580~584)

試験片の直径、あるいは長さの変化の金属材料の疲労限に及ぼす効果は、変動荷重を受ける部材の設計をする上で非常に重要であるにもかかわらず、まだ十分に理解されていない。玉軸受に使用されるマルテンサイト鋼のこの寸法効果を説明するために、直径を変えた試験片を用いて、回転曲げ疲労試験を行つた。この2種類の試験片の疲労限の相違は、炭化物、あるいは非金属介在物近傍のき裂の発生を解析することによつて説明できる。

試料としては、1.0C-1.5Cr軸受鋼(AISI 52100)を用いた。この鋼を830~850°Cでオーステナイト化し、油焼入れ後、180°Cで2h焼もどし処理を行い、約10%の残留オーステナイトと微細な M_3C 炭化物(硬さ61HRC)を含むマルテンサイト組織とした。疲労試験は、室温で、一定モーメントの回転曲げ装置を用い、繰返し速度100Hzで行つた。直径16mmの同じ棒から、直径2mmと5mmの試験片を製作した。また、異状破壊の原因となる周状のきずをつけないように十分に注意して、最終の研削を行つた。疲労限は、ステアケース法を用いて求めた。

実験の結果、直径2mmの試験片の疲労限は5mmのそれより、約10%増加することが知られた。破面を観察すると、直径の異なる2つの試験片の、介在物からのき裂発生の様相には大きな相違があつた。直径5mmの試験片の場合には、介在物はかならずいくつかに割れ、少なくともその破片の一つが破面上に観察される。一方、2mmの試験片の場合には、破壊は主に介在物が母相から完全に剝離した後に起こる。直径の異なる2つの試験片の相違は、このき裂発生相違の解析より説明できる。すなわち直径の減少に伴う疲労限の増加は、欠陥が有害な領域に存在する確率の減少として説明できる。また、ここで定義されたMTIS (minimal true initiating stress) を求めることによつて、単純な計算図表を用いて寸法効果を含む疲労限を計算できる。

(伊藤吉昭)

10wt-%W または 5wt-%Mo を含む高純度鋼および商用鋼の焼もどし

(R. T. TUNNEY and N. RIDLEY: Metal Science, 13 (1979) 10, pp. 585~590)

WとMoを各々含有する高純度鋼の焼もどし効果が、Cr (~3%)とV (~0.3%)の添加によつてどのように変化するかを、硬度測定、X線回折および電子顕微鏡(レプリカ法)によつて研究し、その相違を明らかにしている。

10 wt-%W鋼と5 wt-%Mo鋼における炭化物の溶解温度は、それぞれ1300°C、1250°Cで、焼もどしの温度範囲は、500~700°Cである。

高純度鋼の場合、焼もどし温度550°Cで、Mo鋼(5.6 wt-%Mo)は、W鋼(9.9 wt-%W)より著しい二次硬化ピーク特性を示した。この理由をフェライトにおけるMoの拡散がWより大きいこと、 Mo_2C 析出が W_2C の析出より高密度になるからと説明している。しかし、CrとVを添加した鋼の二次硬化曲線には、顕著なピークが見られず高純度鋼と違う特性を示した。この結果は、 Fe_3C による安定化と M_2C 炭化物によるゆつくりした置換に原因する。

700°Cで焼もどしをした高純度鋼の炭化物析出は、 $M_2C \rightarrow M_6C$ の順で形成されるが、 Fe_3C は検出されなかつた。Mo鋼の非常にゆつくりした $M_2C \rightarrow M_6C$ 析出過程は、in situ変態が生じていることを示唆している。これら鋼(原子比; Mo/C=3.05; W/C=2.23)において、 $M_{23}C_6$ は、全く形成されなかつた。一方、同じ焼もどし温度で、Crを含む商用鋼の炭化物析出順序は、 $M_3C \rightarrow M_2C + M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ である。高純度鋼に見られなかつた $M_{23}C_6$ の形成は、Crの含有のためである。

高純度鋼で析出した M_2C と M_6C の原子式は、Mo鋼で、 $(Fe_{0.07}Mo_{0.93})_2C$ と $Fe_{2.7}Mo_{3.3}C$ 、W鋼で、 $(Fe_{0.57}W_{0.43})_2C$ と $Fe_{4.0}W_{2.0}C$ である。 Mo_2C と W_2C におけるFeの固溶度の相違は、 $M_2C \rightarrow M_6C$ 変態に関係していることを明らかにしている。

(矢萩正人)

フェライト域まで制御圧延したNb鋼の固溶化混度と圧延スケジュールの影響

(T. N. BAKER and N. A. McPHERSON: Metal Science, 13 (1979) 11, pp. 611~618)

供試鋼の化学組成(wt%)は、0.03C, 1.0Mn, 0.05Nb, 0.006Nである。真空溶解した铸塊を30mmに鍛造してから固溶化処理し、断面収縮率30%の圧延を5回くり返して16mmφにした。固溶化温度として1300および1020°C、最終圧延温度として870, 750, 700, 650および600°Cを選んだ。Nb(C, N)は、1300°Cでは完全に固溶し、1020°Cでは3分の2が固溶しているものと考えられる。また、870°Cでの圧延はγ域圧延であるが、750°Cではγ+α域、他の温度ではα域圧延である。最終圧延温度の調整は、1回目の圧延から4回目の圧延までの時間および4回目の圧延開始温度をほぼ等しくそろえ(1300°C固溶化の場合1200°Cあるいは1150°C、1020°C固溶化の場合970°C)、4回目の圧延と最終の圧延との間の待機時間を変えることによつて行つた。機械的性質は降伏点、55J (40 ft lb) シャルピーエネルギー遷移温度で評価し、フェラ

イト粒度測定, 電子顕微鏡による組織観察, 転位密度測定, 析出物の析出形態, 分布状況の観察を行つて以下のような結果を得た。

固溶化温度を下げ最終圧延温度を 700~600°C にすると衝撃遷移温度が 100°C 以上も低下した。この場合, 600°C 最終圧延では低温固溶化材の下降伏点は約 50 MNm⁻² 低いが, 650°C 圧延では固溶化温度による下降伏点の差は見られなくなる。最終圧延温度が低くなると主として転位密度が上がることによつて降伏点が上がることがわかつた。1020°C 固溶化材において微細なフェライト粒が得られたが, これは Nb (C, N) が γ の亜結晶粒を微細にしていることによると考えられる。1300°C で固溶化したのち 1020°C まで冷却し, 1020°C 固溶化材と同じスケジュールで圧延しても, 降伏点, 遷移温度に固溶化温度による差が認められなかつた。したがつて, α 域まで温度を下げて制御圧延した Nb 鋼の良好な機械的性質は, 固溶化温度より圧延スケジュールの選定によつてもたらされたと考えられる。(柴田浩司)

12Cr 鋼と 18Cr-12Ni-Ti 鋼のクリープ破断強度外挿法

(B. IVARSON: Scand. J. Met., 8 (1979) 4, pp. 173~176)

最近, 高温でのプラント操業における 10 万 h をこえるクリープ破断寿命予知のため, 外挿法の必要性が増してきている。外挿法は図式, 解析, パラメータ法の 3 つに大別できる。この論文は外挿法の研究のため, ソ連・スウェーデンが共同で行い, ソ連側は中央機械研究所のボイラ・タービン材料部, スウェーデン側は金属研究所のクリープ委員会が担当した。

研究計画は, 両国で生産された各々の耐熱鋼のクリープ破断特性の比較と外挿に対する異なつた方法の比較である。用いた耐熱鋼は 12%Cr 鋼 (ソ連は 3N 756, スウェーデンは Sandvik HT 9), 18Cr-12NiTi 鋼 (ソ連は OX 18H12T, スウェーデンは SIS 2337) である。

ソ連は $t_k = \exp(a) \cdot T^2 \cdot \sigma^{-3} \exp(b - c \cdot \sigma/T)$, a, b, c は定数, スウェーデンは一定温度では $\log \sigma - \log t_R$ 線図からグラフ的に外挿する方法と $\log \sigma - \log t_R$ 曲線を 4 次の多項式回帰分析によつて得る方法とが用いられた。

多くの場合, 外挿値は数種の因子により影響を受けるため, 両国の外挿法は満足できるものではなかつた。ソ連の外挿法は実験的にあまりあわない。一方等温外挿法は実験データによくあうが, 得られる外挿値の精度は多項式の次数に左右され, また長時間の 1 つの実験値にも影響を受ける。

ISO 法では外挿値が材料強度を過大評価していることはマスター曲線からも明らかである。またこれらの外挿法は使用された材料のクリープ変形挙動にも影響を受ける。(沢田寿郎)

17%Cr ステンレス鋼の鑄造組織に及ぼす合金元素の影響

(A. OSTROWSKI and E. W. LANGER: Scand. J. Met. 8 (1979) 4, pp. 177~184)

17Cr 鋼などのフェライト系ステンレス鋼の鑄造組織には, 粗粒でかつ等軸晶域が極めて狭い欠点がある。これを克服して機械的性質を改善するために, B, Be, Al, Y, Ti, Zr, Nb, Si, Ta および C の微量添加による

鑄造組織の改良を試みた。その結果, Ti, Nb, Zr, B, Y には微細化効果が認められた。

C は, セル幅を減少させるが, セル長さは減少させない。最も有効な結果は, Ti と B の複合添加の場合で得られ, 鑄造組織の 95% が微細な等軸晶となる。偏析については, デンドライト・アームおよび粒界にそつた Ti, Zr のマイクロ偏析が観察され, Ti の偏析は常に S の偏析を伴なつている。なお, Ti 添加の場合デンドライト間に共晶介在物が観察されるが, XMA による元素分析, 生成エネルギー等の検討から, 共晶 TiS と判断される。この種の介在物は機械的性質・耐腐食に対して有害であるので, 除去もしくは形状の変化が望まれる。B を添加すると, 粒界に B 富化相, デンドライト間に B 含有共晶析出物が観察されるが, これらの化学量論的組成は不明である。

0.2%Al を添加して硫化物の形状等を変化させた 17Cr 鋼鑄造材の機械的性質に及ぼす Ti, Y などの合金元素の影響も調べた。Al を加えると, 粒界に互いに連結していない伸長された析出相が観察される。最高の引張強度は, 1%Ti+0.005%B 材で得られたが, これは, 延性・靱性の面でも優れた結果を示した。Y の添加は延性を極端に低下させる。シャルピー試験における破断面は, 室温では粒内割れ, 413K では一部粒界割れを示した。(長井 寿)

—物理冶金—

Cr-Mn 共析鋼におけるパーライト成長速度と分配

(S. A. AL-SALMAN, et al., Met. Trans., 10A (1979) 11, pp. 1703~1709)

合金鋼のパーライト変態においては, 合金元素がフェライトとセメンタイトに平衡分配するオルソ・パーライトと合金元素の分配が全く起こらないパラ・パーライトの二つの形式が存在し, 一般的には部分的な分配が起こるが, 合金元素の種類によつては変態温度がある温度以下に低下すると合金元素の分配が全く起こらなくなるパラ・パーライト温度が存在するとされている。

本報告は 1%Mn および 1%Cr を複合添加した 0.60%C 共析鋼について, パーライト変態時の Mn および Cr の分配を分析電子顕微鏡を用いて研究したものである。

1%Mn および 1%Cr を複合添加するとパーライト変態に対する TTT 図は, Fe-C 二元系に比して長時間側に 1 桁以上移動し, ノーズは高温に移動する。さらに, パーライトの成長速度はすべての温度で 1 桁以上遅くなる。これらの Mn および Cr の複合添加の効果は, Mn および Cr をおのおの単独に添加した場合の加算的效果よりも大きい。パーライト層間隔の逆数と変態温度とはほぼ直線関係にあり, この直線の外挿から求めた共析温度は 736°C であつた。600~700°C の実測を行つた全温度範囲で, パーライト反応界面直後において Mn および Cr の分配が起こつている。分配率は変態温度が低下するにしたがい連続的に減少する。しかし, Mn についても Cr についてもパラ・パーライト温度は観察されなかつた。速度論的に検討すると, 実測の温度範囲でパーライト変態時に Mn および Cr の部分的な分配が起こることは十分可能である。パーライト変態完了後,

変態温度において合金元素の分配がさらに進行し、数時間後には平衡分配に近づく。平衡分配係数は Mn についても Cr についても温度が増加すると減少し、オルソ・パーライトの生成温度は Cr に対しては 700°C 以上、Mn に対しては 720°C 以上となる。なお、分配係数は Cr の方が Mn より常に大きい。(菊池 実)

析出強化オーステナイト Fe-Mn-Ti 合金

(K. M. CHANG and J. W. MORRIS, JR. Met. Trans, 10A (1979) 9, pp. 1377~1387)

機械的性能を損なわずにしかも安価な高マンガンオーステナイト鋼を開発することを目的とした。硬化要素として Ti を含有する Fe-Mn 合金すなわち Fe-20Mn-2Ti 合金および Fe-28Mn-2Ti 合金について、オーステナイト域における析出硬化挙動を 700~900°C の温度範囲で硬さ・光顕・走査電顕ならびに X 線回折実験により調べた。これら合金の溶体化処理後の常温における組織はそれぞれ $\gamma + \epsilon$ 相および γ 相状態であつて、Ti の添加は Fe-Mn 合金の ϵ 相に対する安定性を増す傾向にあることが認められた。これら合金を Af 点以上の温度で時効処理したときに析出する相は最終安定相である C14 (MgZn_2) 型のラーベス相で、その組成は Fe_2Ti の Ti を Mn で一部置換した $\text{Fe}_2(\text{Ti}_1\text{Mn})$ である。この合金では時効初期に準安定相の析出は認められない。

溶体化処理をしたままの状態の時効処理を行った場合、時効初期には主として粒界にフィルム状に析出が生じており、その後粒内にも析出するようになるが、時効硬化量はそれほど大きくなく、また粒界破断によつて破壊する。これに対して時効処理前に冷間加工を行った場合には、加工によつて多量の転位が導入されるだけでなく、20Mn 合金では $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態、28Mn 合金では $\gamma \rightarrow \epsilon$ マルテンサイト変態が誘起され、その後の時効に際しては核生成場所の増加した粒内にラーベス相は微細に分散した粒子となつて析出するようになる。また Mn や Ti の拡散が遅いので析出粒子の粗大化は生じ難い。このために機械的性質は大幅に改善され、冷間加工・加工誘起変態・析出時効の組合せ処理は非常に有効な方法であることを示した。(鈴木朝夫)

再オーステナイト化後にも残存する記憶効果を有するフェライト-パーライトバンド鋼を A_1 と A_3 間で焼なましたときに現われるオーステナイトの特殊な分布について

(A. JOSEFSSON: Scand. J. Met., 8 (1979) 3, pp. 105 111)

Si および Mn を添加した 0.1~0.2%C 鋼の熱間圧延材において、圧延方向に沿つてフェライトとパーライトとが交互に分布したバンドが観察されることがある。これは凝固時における合金元素の偏析によつて引き起こされるものと説明されている。このフェライト-パーライトバンドは新たにオーステナイト化後急冷すると一時的には消失するが、もう一度オーステナイト化後徐冷すると再び現われる。

本報告はフェライト-パーライトバンド組織を A_1 と A_3

の間の温度に加熱した場合の効果について検討を加えたものである。

おもに用いた鋼の組成は 0.24%C-0.33%Si-1.22%Mn 鋼であるが、Si の影響を見るために Si を最大 1% まで添加した 4 種類の鋼をも用いた。 A_1 と A_3 の間に加熱すると、まずパーライトを全く含まないフェライトバンドのフェライト粒界にオーステナイトが形成され、これが成長していく。一方、パーライトバンド部分のオーステナイト形成も続いて起こるが、この部分のオーステナイト中にはフェライトが分散する。この組織を冷却するとオーステナイト部分がパーライトに変態するために、パーライトの分散はより均一になり、フェライト-パーライトバンドは不明確になる。この試料を A_3 以上の温度に再び加熱後徐冷すると、もとのフェライト-パーライトバンドが再現する。この“記憶”効果も A_3 以上のオーステナイト化時間が長くなるにつれて消失する。以上の観察結果はオーステナイトとフェライトの間の Si の分配と粒界拡散によつて説明できる。

(菊池 実)

一分 析一

海綿鉄や予備還元鉄の還元率の決定

(W. DOBNER and H. BOSCH: Arch. Eisenhüttenw., 50 (1979) 9, pp. 385~388)

海綿鉄や予備還元鉄中の 2 価、3 価の鉄は、全鉄量とともに還元状態を特徴付けている。金属鉄分析で通常用いられる臭素メタノール法による分析では、多くの場合、溶解に時間がかかり測定には慎重を要する。また旧 FeCl_3 法では 30 min で溶解し、よりよい値を示すが、本質的には両方法とも選択的に溶解が行われるので不利であり、金属粒が酸化物で覆われると酸化物は溶解せず反応しない。

改良 FeCl_3 法では、試料すべてを溶解して分析が行われる。 FeCl_3 溶液と塩酸により、鉄および酸化鉄は $\text{Fe}_{\text{met}} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2$, $\text{FeO} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ に従つて溶解する。還元率を測定する場合には、試料を FeCl_3 で溶解しさらに塩酸で溶解したのち水で希釈する。これの一部に硫酸リン酸混合物と指示薬を加え重クロム酸カリウム溶液で滴定する。金属鉄および 2 価の鉄の分析では、 FeCl_3 中で溶解し、塩化アンモニウム溶液を加えたのち沈殿をろ過、分離する。ろ液には硫酸リン酸混合物と指示薬を加え、重クロム酸カリウム溶液で滴定を行い金属鉄量を求める。残渣は塩酸中で加熱溶解し同様に滴定を行い 2 価の鉄量を求める。

この方法は臭素メタノール法より良い値を示し、鉄カーバイドを多量含有する試料や表面が酸化物で覆われた試料では、特に改良 FeCl_3 法は他の分析法に比べて還元状態の分析には信頼性がある。改良 FeCl_3 法は還元率の決定のための処理時間は 30~40 min であり、有害な薬品を使用せず、簡単に正確な新しい鉄の分析法である。

(月橋文孝)