

## 抄 録

## —耐火物—

## 複合転炉ライニング法の実施と経済性

(E. HOFFKEN, et al.: Stahl u. Eisen, 94(1974) 6, pp. 218~222)

August Thyssen Hütte Bruckhausen 製鋼工場における 380 トン酸素上吹転炉の Zone lining に関する調査報告である。

使用しているレンガは、ドロマイレンガがタール結合品と焼成品、ドロマイ/マグネサイト混合レンガがマグネサイト混合量 50, 70, 80% のタール結合品と 50% の焼成品、マグネサイトレンガが MgO 含有量 91, 96% のタール結合品と 96% の焼成品の計 9 種である。

与えられた操業条件の下で最も経済的に最高の寿命を達成するために調査が行なわれ、各レンガの損耗に対する適応性を次の 5 つの異なつた内張方法で比較検討している。

- タール結合ドロマイレンガ
- タール結合ドロマイレンガと 50% マグネサイトのタール結合混合レンガ
- タール結合ドロマイレンガと 70% マグネサイトのタール結合混合レンガ
- 80% マグネサイトのタール結合混合レンガと 91% MgO のタール結合マグネサイトレンガ
- 91, 96% MgO のタール結合と 96% MgO の焼成マグネサイトレンガ

内張レンガの損耗速度はスラグラインと装入側両方ともレンガ中の MgO 含有量が増加すると減少してくる。MgO を 91, 96% 含むマグネサイトレンガの価格はタール結合ドロマイレンガと比較すると非常に高く、したがってマグネサイト単味レンガを使用した場合の原単価はより高いものになる。

Bruckhausen における現状の操業条件を考慮するとドロマイとドロマイ/マグネサイト混合レンガ (64% MgO) の内張が最も経済的である。(宮川三郎)

## ドイツ連邦共和国における電気炉の耐火物ライニング

(H. W. KREUTZER, et al.: Stahl u. Eisen, 94(1974) 6, pp. 223~229)

西独における電気炉の耐火物ライニング方法の調査結果である。西独では 93 の電気炉で鋼の生産が行なわれているが、生産の大部分を占める 54 の電気炉について調査した。耐火物ライニングは 1971 年には 91% がドロマイを使用していたが、1972年には 71% に減少し減少傾向は続いている。1972年のドロマイライニングによる炉の平均寿命は 99 回、マグネサイト、クロムマグネサイトライニングでは 223 回であつた。ライニング方法は各プラントの設備、精錬方法、操業条件によつて大幅に異なる。製造方法によつて大別すると、1. シングルスラグによる普通鋼の精錬、2. 5~100 t の 22 基 3. シングルまたはダブルスラグによる構造用鋼、工具鋼の精錬、4~100 t の 23 基、4. ダブルスラグによる高ク

ロム鋼の溶解精錬、10~80 t の 9 基、に分れる。どのグループでも炉壁はドロマイ、マグネサイトが主に使用され、1, 2 グループの耐火物原単位はそれぞれ平均 9 および 8 kg/粗鋼 t と変らない。3 グループでは各炉の吹付材の使用率によつて全耐火物原単位は 6~31 kg/粗鋼 t と大きく異なる。1, 2 グループでも補修工程を維持するために吹付材の使用量は増加の傾向にある。天井は約 90% が珪石、粘土質でライニングされている。電気炉の経済的なライニング方法を確立するには電気炉の操業関係者、耐火物メーカー、プラント製造者の密接な技術的接触が必要であること、また耐火物のコストを最低にするような溶落時の電力負荷の自動制御の例についても述べている。(7 頁, 図 9, 参考文献 5) (内村良治)

## —製 鉄—

成型コークス-鉱石および塊コークス-鉱石方式の装入状況 (H. J. SCHULTY, et al.: Stahl u. Eisen, 94(1974) 7, pp. 287~296)

粒型の異なる 5 種類の成型コークスと、3 種類の塊コークスについて、焼結鉱、ペレットとの組合せ装入において、その落下曲線、装入時の山の型、静止角、局部的な空隙率が調べられた。

試験は、内面の長さ 1.51m, 奥行 0.50m, 長さ 2.50m の長方形のシャフトモデルが用いられ、前面がガラスで装入状況が見えるようになっている。空隙率はコバルト 60 を照射し、透過するときの放射線の減衰率により調べられた。

落下曲線の試験からは、粒子の小さいものほど落下範囲が狭くなることが判明した。

装入時に炉内にできる山は、装入物の塊粒子が大きいほど炉壁側に寄る。また山の傾斜角は、塊が大きくなるほど小さくなる。

総合的な空隙率は、比較されたサイズの塊コークスの装入層中より成型コークスの装入層中の方が 6% 低いことがわかつた。また総体空隙率は、塊コークスの粒度が大きくなるにつれて小さくなり、特にペレットを使う場合は焼結鉱より流れ込みがあるため、さらに低い値となつた。成型コークス-ペレットの装入層中の空隙率は、境界層中で 16% で、成型コークスの単味の空隙率が、装入状態が悪いと 20% しかないことから、局部的にはさらに低い値となる。成型コークスの粒度を大きくすると、特に低い空隙率を示している境界層が増加する。しかし、FK40 型の成型コークスは、類似型のコークスと作用を異にし、総合的空隙率が、塊コークス-鉱石の場合と同様になる。(中野皓一朗)

## —製 鋼—

BHP オキシゲンプロープによる低 Si 鋼の鑄型における脱酸調整

(C. W. P. FINN and G. M. LOJSZCZYK: Iron and Steel International, (1974) 2, pp. 43~45)

Broken Hill Propriety Co. における低 Si セミキルド鋼のオキシゲンプローブによる脱酸調整についての報告である。オキシゲンプローブは、安定化ジルコニアおよび Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用い、Pt-Pt-13%Rh 熱電対を内蔵するもので、プローブの起電力および温度の測定値から溶解酸素を求める際の簡便な計算尺が用意されている。測定値の再現性を O に換算すると、30~90ppm O に対し ±10ppm 以内であり、取鍋内溶鋼中の酸素活量 a<sub>O</sub> C 濃度などから、鋳型内溶鋼への脱酸剤 (Al 50%, Si 30%, Fe 20%) の最適添加量を次式のように与えることが予備試験により明らかにされている。

$$W = K_1 \cdot a_0 + K_2 / [\%C] + K_3 \quad (K \text{ は定数}) \dots\dots (1)$$

試験は、取鍋中へ Fe-Si を添加した 25 ch (0.025~0.075% Si) につき、① 脱酸剤添加量を取鍋内溶鋼中の a<sub>O</sub> のオキシゲンプローブによる測定値および (1) 式で決定した注入前半の鋼塊 (6 t)、② 注入前半の鋼塊の頭部膨脹量を参考に脱酸剤投入量を決定した注入後半の鋼塊、③ オキシゲンプローブの測定を行わずに製造した鋼塊の 3 者の工程歩止を比較する方法で行なった。ブルーム・ミルにおけるパイプによる過剰剪断量は ① 0%、② 0.09%、③ 0.13%、表面欠陥による剪断量は ① 0% ② and ③ 0.04% とオキシゲンプローブの有効性が明示されると同時に、鋼塊頭部の膨脹量は厳密な脱酸調整の指標として適切ではないことが判明した。

オキシゲンプローブによる脱酸調整法では、前述の歩止りの向上のほか、脱酸剤消費量の低減にも見るべきものがある。

さらに脱酸剤を鋳型へ一括投入する場合にも試験を拡張し、オキシゲンプローブによる脱酸調整はこの場合にも可能であり、取鍋で予備脱酸を行なう方式で、とくに高 S 濃度域で問題となる鋼塊圧延時の割れの発生が、この方式では半減することを示した。(鈴木健一郎)

けい素およびマンガンによる溶鉄の脱酸反応の熱力学について

(G. G. MIKHAILOV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1974) 2, pp. 29~33)

Si と Mn が共存するときの溶鉄の脱酸プロセスには次の諸反応を考慮しなければならない。

$$(\text{FeO})_l = [\text{Fe}] + [\text{O}], \quad K(1) = \frac{[\text{O}]}{(a_{\text{FeO}})_l} \dots\dots (1)$$

$$(\text{SiO}_2)_l = [\text{Si}] + 2[\text{O}], \quad K(2) = \frac{[\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2}{(a_{\text{SiO}_2})_l} \dots\dots (2)$$

$$(\text{MnO})_l = [\text{Mn}] + [\text{O}], \quad K(3) = \frac{[\text{Mn}] \cdot [\text{O}]}{(a_{\text{MnO}})_l} \dots\dots (3)$$

$$(\text{SiO}_2)_s = [\text{Si}] + 2[\text{O}], \quad K(4) = [\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2 \dots\dots (4)$$

$$(\text{MnO})_s = [\text{Mn}] + [\text{O}], \quad K(5) = \frac{[\text{Mn}] \cdot [\text{O}]}{(a_{\text{MnO}})_s} \dots\dots (5)$$

$$(\text{FeO})_s = [\text{Fe}] + [\text{O}], \quad K(6) = \frac{[\text{O}]}{(a_{\text{FeO}})_s} \dots\dots (6)$$

酸化物中の Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> および Si<sup>4+</sup> のイオン分率を x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> および x<sub>3</sub> とおき x<sub>1</sub> + x<sub>2</sub> + x<sub>3</sub> = 1 と整理すると、

$$[\text{Si}] = \left\{ 1 - \frac{[\text{O}]}{K(1)} - \left[ 1 - \frac{[\text{O}]}{K(6)} \right] \frac{K(5)}{K(3)} \right\} \frac{K(2)}{[\text{O}]^2} \dots\dots (7)$$

$$[\text{Mn}] = \left\{ 1 - \frac{[\text{O}]}{K(6)} \right\} \frac{K(5)}{[\text{O}]} \dots\dots (8)$$

報告されて各平衡恒数とスラグ成分の活量に近似式を用いて 1600°C における log [%Mn] - log [%Si] - log [%O] の平衡関係を導いた。さらに Fe-Si-Mn-O 系状態図の等温断面図を描いた。

これらの関係から Si と Mn が共存するときの脱酸能力があきらかにされ、Si と Mn の脱酸能力は共存によつて互に増加することが示された。(郡司好喜)

アルミニウムを含む溶鉄の水素溶解度

(E. S. LEVIN, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1974) 2, pp. 43~48)

ジーベルト法により 1480~1580°C における Fe-Al (0~100%) 合金の水素溶解度を測定した。合金の水素溶解度は Fe と Al の原子比が 1:1 付近で最小となり温度上昇とともに増加した。Fe と Al の平衡恒数 (K = [%H]/√P<sub>H<sub>2</sub></sub> (bar)) の温度関数は

$$\log K_{\text{Fe}} = -1570T^{-1} - 17056 \dots\dots (1)$$

$$\log K_{\text{Al}} = -3350T^{-1} - 04308 \dots\dots (2)$$

溶融 Fe-Al 合金に水素が溶解する反応のエンタルピー変化 (ΔH) は Al の増加とともに増加し、エントロピー変化 (ΔS) は Al の増加とともに減少した。

Al の濃度を無限稀薄とした p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1 bar における Fe-Al 合金の相互作用パラメーター e<sub>Al<sup>I</sup>,Fe<sup>I</sup></sub> の温度関数は

$$e_{\text{Al}^{\text{I}},\text{Fe}^{\text{I}}} = 0.1527 - 0.887 \times 10^{-4} t \dots\dots (3)$$

ここで t は温度 (°C) を示す。得られた e<sub>Al<sup>I</sup>,Fe<sup>I</sup></sub> の値は従来報告されている値に近かった。

3 元素合金の水素の原子分率 (x<sub>H</sub>) 計算式として

$$x_{\text{H}} = x_{\text{H}}^{\text{Fe}} + [x_{\text{H}}^{\text{Al}} - x_{\text{H}}^{\text{Fe}} - 2\eta_{\text{Fe}^{\text{I}},\text{Al}^{\text{I}}} (x_{\text{H}}^{\text{Fe}} + x_{\text{H}}^{\text{Al}})] x_{\text{Al}}^{\text{I}} \dots\dots (4)$$

ここで x<sub>H<sup>Fe</sup></sub> と x<sub>H<sup>Al</sup></sub> は 2 元素における原子分率、k<sub>Al</sub> は Al の原子分率、η<sub>Fe<sup>I</sup>,Al<sup>I</sup></sub> は x<sub>Al</sub> = 0.5 における短範囲規則パラメーターである η は実験値から

$$\log (1 + \eta_{\text{Fe}^{\text{I}},\text{Al}^{\text{I}}}) = 58.658T^{-1} + 0.1267 \dots\dots (5)$$

(4) と (5) から

$$x_{\text{H}}, 1480^\circ\text{C} = 0.001394 - 0.002507x_{\text{Al}} + 0.002318x_{\text{Al}}^2 \dots\dots (6)$$

$$x_{\text{H}}, 1535^\circ\text{C} = 0.001488 - 0.002649x_{\text{Al}} + 0.002544x_{\text{Al}}^2 \dots\dots (7)$$

$$x_{\text{H}}, 1580^\circ\text{C} = 0.001555 - 0.002714x_{\text{Al}} + 0.002703x_{\text{Al}}^2 \dots\dots (8)$$

これらの計算値は実験値とよく一致した。(郡司好喜)

定積法による溶融鉄合金の水素溶解度の測定

(W. M. BOORSTEIN and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 5(1974) 2, pp. 399~405)

製鋼温度における溶鉄および溶融鉄合金の水素溶解度を一定体積を有する装置を用い、水素ガス圧の変化を測定することによつて決定した。実験方法は前報 (Trans. AIME, 245(1969), pp. 1843~56) で詳細に述べられているが、概略すれば、装置は試料を入れた反応管とガス溜めから成り、その間は通常ソレノイド・バルブによつて閉じられている。ガス溜めにはストレイン・ゲージが取り付けられ、これによつて系の圧力変化を測定している。実験手順はあらかじめ試料を He 中で溶解し、反応管およびガス溜めを排気した後それぞれに所定の圧ま

で水素ガスを導入し、平衡に達するまで充分放置してからバルブを開け、ガスの吸収あるいは放出による圧力変化をゲージで測定し、ポテンシオメーターによつて連続的に記録するものである。これより水素溶解度は次式で計算して求められた。

$$M = \frac{[(Vsb \times 273 / Tsb) (Psb - Pe)] + \alpha (Prc - Pe)] 100}{(\sqrt{Pe} - \sqrt{Prc}) W}$$

ここで、 $M$  = 試料 100 g 中の水素溶解度 (cc/100 g),  $Vsb$  = ガス溜めの体積 (cc),  $Tsb$  = ガス溜めの中のガスの温度 ( $^{\circ}K$ ),  $Psb$  = ガス溜めの初期圧力 (atm),  $Pe$  = 平衡到達後の圧力 (atm),  $Prc$  = 反応管内の初期圧力 (atm),  $\alpha$  = 反応管のホット・ボリウム (cc),  $W$  = 試料重量 (g), 溶鉄の水素溶解度は  $1600^{\circ}C$  において  $27.70 \pm 1.28$  / cc/100 g, 温度係数は  $2.9 \times 10^{-2}$  cc/ $^{\circ}C$  であった。この溶解度におよぼす 8 成分の影響を調べた結果, Al, B, Si は濃度の増加と共に溶解度を減じ, Cr, Ni, Nb は僅かに増加することを示し, Cu, S は濃度に依存しないことを認めた。またこの測定結果を Sievert 法や Sampling 法を用いて測定した他の研究者達の結果と比較検討している。  
(津 安英)

底吹き転炉におけるエマルジョン製錬と流体力学的解析 (K. S. GOTO and S. EKETORP: Scand. J. Met., 3(1974) 1, pp. 1~10)

ガス、メタル、スラグがよく接触する分散相システム (エマルジョン相) は将来の製鉄、製鋼技術として有用である。ここでは、エマルジョン製錬の特徴をのべ、すでにこの理論が応用されている 4 種の底吹き転炉について還元、脱硫、脱炭、脱酸操業の特性について基礎的に検討し、分散しているガス、酸化鉄滴、粒子の動きについて流体力学的な考察を行なっている。

エマルジョン還元：溶鉄中に石炭と酸化鉄粒子を  $N_2$  ガスで炉底から吹き込み酸化鉄を還元する。この場合分散のメカニズムは二つ考えられる。一つはノズルから気泡が生成する時粒子がメルト中にトラップされる。他の一つは気泡が液表面で気相に移る時粒子は液相に残る。

この系について  $1600^{\circ}C$  で石炭と酸化鉄粒子の相対速度が計算されている。簡単なフローパターンを仮定して安定分散のための臨界流量が推定されている。

エマルジョン脱硫：メタルとスラグを入れた容器の底から  $CaO$ ,  $CaC_2$  粒子を吹き込み脱硫させる。90% 脱硫に要する時間を粒度をパラメータとして推定している。粒度：0.1, 1.0, および 10 mm に対して 10, 102, 1880 sec である。

エマルジョン脱炭：純酸素が溶鉄、溶滓中に吹きこまれた時ノズル先端で酸素は鉄と反応して酸化鉄をつくり酸化鉄と C が反応して脱炭されるという反応機構になる。Fe と  $O_2$  が反応するゾーンは高温になり多くの酸化鉄滴が分散することになるが、この機構によると高炭素含有率の場合脱炭反応は送酸律速になる。この場合について CO ガスの発生と上昇速度を推定している。

エマルジョン脱酸：溶鋼中に容器の底から脱酸材を吹き込み脱酸する。この場合の特徴は①メタリック脱酸材が均一に溶ける。②ガス状の  $CaO$  が脱酸材として使える。③スラグ粉が脱酸材として使える。④キャリアガスによる攪拌などである。  
(八木順一郎)

## 一加 工一

### 工業用鉄粉の活性化焼結の機構

(D. DHINGRA, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974) 1, pp. 1~7)

今までに、数編の論文によつて、特別の処理を行つた粉末の活性化焼結の機構が報告されてきた。活性化焼結とは、たとえば、試料の粉末を薄い酸化被膜のある状態にして、還元性雰囲気中で焼結させるといつたものである。つまり、新たに還元された金属の表面では、欠陥が生じて比表面積が大きくなり、焼結の反応が急速に進行するという訳である。そういう挙動を示す焼結の機構は複雑であり、研究結果の解釈は大変困難である。

この研究に用いた試料は、ヘマタイトのペレットを、98%還元し、粉碎したものを、純  $H_2$  か ( $H_2 + H_2O$ ) 混合ガスで焼なましを行ない、再度、粉碎、焼なまし処理を行つた。粒度分布はふるいで、分級測定し、比表面積は BET 法で測定した。その粉末を、ステアリン酸亜鉛 0.75% を潤滑剤として圧縮成形して試験片を作つた。試験片はまず Ar 中で、温度  $1150^{\circ} \sim 1250^{\circ}C$  に昇温し、純  $H_2$  か ( $H_2 + H_2O$ ) 混合ガスに切り換えて 1 hr 保持して焼結させ、冷却は Ar で行なつた。焼結後の試験片は、その引張り強度、破断伸び、寸法変化を測定した。

その結果、圧縮成形物の焼結で最も望ましい、機械的性質を得た。それは、純  $H_2$  の雰囲気では、粉末の比表面積を変えるために、焼なまし過程を操作した場合に得られ、また水蒸気の添加による焼結でも得られた。水蒸気添加 20% 以上の場合には焼結の自由エネルギーと輸送速度の増加が起り、空孔は安定化する。その理由は、焼結の初期に、特殊な吸着層 ( $FeO$ )' 相が形成されて、ヴスタイト層に達する前に結晶の成長の形態を変化させて、物質の移動層として働き、焼結の過程を活性化する。焼結試料の引張り強度、破断時の伸び、寸法変化については、特に、鉄表面の酸素の濃度の効果について強調した。  
(妹尾義和)

### アルミニウム-ステンレス複合材の組織、安定性、機械特性におよぼす高温加熱効果

(A. PATNAIK and A. LAWLEY: Met. Trans., 5 (1974) 1, pp. 111~122)

この研究はアルミニウムとステンレスワイヤーの複合材について、製造後の高温加熱処理がその後の機械的性質にいかなる影響をもつかを調べたものである。このため降伏、流動、破断などの挙動と界面での組織、母相の下部組織や破断の形態とを結びつけた。

試料は高純度のアルミニウムと  $154 \mu\phi$  の冷間引抜を行なつたステンレスワイヤーを用い、あらかじめ巻いてから  $510^{\circ}C$  で 4 hr の熱間プレスを行なつて複合板を製作した。ワイヤーの容量は 6.5% と 19.6% で引張試験片の断面に最低 200 本のワイヤーが入るようにした。試験片は  $550^{\circ}C$  と  $625^{\circ}C$  で 24hr 加熱し炉冷後、プレスしたままのものと共にインストロンで引張試験を行なつた。

高温加熱は 4% 以下の弾性係数の増加を示し、残留応力が三つの熱処理状態のいずれにも存在する。母材の応力は引張り側であるが、その値は小さく、高温加熱により減少することがわかつた。高温加熱は母材と強化材が

ともに塑性的な第 3 ステージの応力レベルを低下させるが、この低下はワイヤーの強化によるノッチ効果とともに反応帯における早期亀裂の結果である。高温加熱後、アルミニウムとワイヤーの界面域は二つの主要な領域に分けられ、1つはカーケンダール多孔域、1つは反応したワイヤーと母相間の不連続な物理的ギャップである。プレスしたままおよび 550°C で加熱した複合材から抽出したワイヤーは、平均強さの 3% 以下の偏差をもった強度を有すると考えられる。625°C で加熱後抽出したワイヤーは強度において二つの極大値をもつ分布をしており、その結果実際の強さは抽出したワイヤーの平均強さに基づく計算値を 16% 以上もこえている。プレスした状態での被断面は、部分的な剝離と結びついたネッキングを示し、母相はひどく変形している。破断面の形は、550°C に加熱しても変わらないが、625°C では、反応帯が発達し、ネッキングを起こさずに脆性に導くなどのことがわかった。

(渡辺道雄)

### 25Cr-20Ni 鋳鋼の割れ抵抗を改善するための研究

(E. P. SADOWSKI: Welding J., 53(1974) 2, pp. 49 S~58 S)

CK-20 型合金 (25Cr-20Ni 系鋳鋼) の割れ抵抗に及ぼす C, Si, Ni, Ti, Nb と稀土類元素の影響を E310-16 系溶接棒を用いたメタルアークシールド溶接法 (SMAW), および適当な組成の金属を使ったガスタングステンアーク溶接法 (GTAW) により検討した。合金の相対的割れ抵抗は溶接部の観察により行い、フェライト量と関連づけた。溶着金属と熱影響部の割れ抵抗とフェライト量に及ぼす合金元素の影響は YATES の解析により決定した。Nb 量を 0~2.9% まで変化させた場合についても、同様な検討を行なった。結果は次に示すごとくである。

試験したいくつかの合金は普通の CK-20 合金よりも優れた割れ抵抗を示し、これは次に示す二つの系統に分けられる。

(a) 0.06%C, 17%Ni, 26%Cr, 0.6~1.4%Si, 1%Mn, 0.25%Ti または 0.10% 稀土類元素

(b) 0.15%C, 20%Ni, 25%Cr, 0.55%Si, 1%Mn, 2.90%Nb.

Nb を含まない合金 (a) においては、最もよい割れ抵抗を示すが、これは溶接過程中に生じたわずかな  $\delta$  フェライトの存在と関係がある。この関係は SMAW と GTAW の二つの溶接過程により生じた熱影響部や適当な組成の金属を用いて作った GTAW 溶着金属において立証された。適当な組成の金属を用いてガスタングステンアーク溶接した 25Cr-20Ni 溶接部の割れは Nb 含有量の増加にともない減少する。これは溶着金属中の  $N_2$  あるいは  $N_2$  と  $O_2$  量の減少に起因する。フェライト量を考慮すると、これらの合金は明らかに 454~538°C までの溶接物として有効であり、多分組成と溶接過程に依存する。フェライトを含まない合金においても、割れ感受性は組成と溶接過程に強く依存する。C, Si, Ni, Nb, Ti とミッシュメタルの影響を 25%Cr-1%Mn-Fe を基本組成として系統的に調べた。

(山田武海)

### 一 性 質

#### 錫と鋼の性質

(E. T. SLEPHENSON: J. Metals, 26 (1974) 3, pp.

48~51)

都市の固型廃棄物からエネルギーや素材を再生利用することは強い関心を集めているが、ここではそのうちの鉄系廃棄物を再生する場合、製鋼過程で除去することができないため最も問題となる錫の含有量 (サンプルの錫含有量は 0.1~0.4% の間に分布していた) が鋼の性質に与える影響について基本的な事柄を概説した。

相関係と微小組織—錫は純鉄中で置換型固溶体を作りその最大固溶限は 860°C で 18%, 300°C で 9~10%Sn であり、1%以下の濃度範囲では鋼中に比較的によく溶解し、結晶粒界の炭化物生成を促進し、結晶性をわずかに微細化する。

赤熱脆性—銅あるいはイオウの含有量の高い鋼に対して錫は著しい悪影響を与える。しかし表層赤熱脆性については、 $Cu+8Sn < 0.4$  (かつ  $Cn/Sn > 4$ ) の式を満たす軟鋼は実際上さしつかえない。内部赤熱脆性については、低炭素鋼、低合金鋼、普通鋼は錫含有量が 1% 以下の場合、熱間圧延を行なうために必要な延性を持っている。

強度と延性—多くの文献のデータを統計的手法により処理した結果、0.01%Sn 当り、降伏応力は約 1.124 kg/mm<sup>2</sup> 増大し、抗張力は約 1.406 kg/mm<sup>2</sup> 増大し、伸びは 0.07% 減少し、変形範囲は 0.13%,  $R_B$  硬度は 0.4 各々増大する。抗張力と靱性に与える他の元素の影響を調べてみたが明らかな関係は何も見い出されなかった。

靱性—常温での測定結果によれば錫は、0.2~0.5% Mo を含む鋼を除けば靱性を低下させ、その影響は鋼種によつて異なるが微量の錫が軸受け鋼の焼戻し脆性を増大させることは明らかである。錫は遷移温度を上昇させ、衝撃吸収エネルギーを減少させる。

その他の性質—錫は焼入れ性をやや増大するが歪時効再結晶、オーステナイト結晶粒度には影響しない。

錫以外の化学物質と鑄造や圧延の条件などが鋼の性質に影響し、錫の限界含有量は鋼の製造工程によつても異なり一概に決めることはできない。この問題についてより一層の研究が必要であろう。(盛山博一)

高強度鋼における焼もどし脆性と水素脆性との関係について (K. YOSHINO and C. J. McMAHON J. R. Met. Trans., 5(1974) 2, pp. 363~370)

HY 130 の焼もどし脆性が水素脆性に及ぼす影響について検討した。0.11C, 0.88Mn, 4.95Ni, 0.53Cr, 0.50Mo, 0.08V の市販 HY 130 鋼の厚さ 1 in. のクロス圧延材を試料とした。焼もどし脆性の試験は 0.63 in. の丸棒の周囲にノッチをつけたものを試片とし、1200°C または 850°C で氷食塩水中に焼入れし、625°C × 2hr 焼もどした後 480°C で 25, 100, 200hr の等温脆化と Step cool 脆化を行なった。脆化後の強度は  $\sigma_y$  123 ksi,  $\sigma_B$  135 ksi, HRC 32 であつた。曲げ試験におけるこの振れによつて破面遷移温度を求め、そのシフト量によつて脆化特性を検討した。一方水素脆性の試験は焼もどし脆化前後の試料より、縦 0.8 in., 長さ 7 in., 幅 0.12~1.0 in. の試片を作成し、ノッチをつけ、さらに深さ 1 mm の疲労クラックをつけ、0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+AS<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5mg/l) 中で室温または 250°C で曲げ試験により行なった。

破面遷移温度はシャルピー試験による遷移量とほぼ同じ値を示し、480°C × 200hr 脆化で 170°C, Step cool 脆化で 260°C の増加を示した。大気中の非脆化材と Step cool 脆化材の  $K_C$  は Step cool 材の方が板厚の大小に拘らず低く、板厚の増加とともに Step cool 材の  $K_C$  が低下する、 $H_2SO_4$  中では非脆化材は 20 ksi in<sup>1/2</sup> しか低下しないが Step cool 脆化材は 95 ksi in<sup>1/2</sup> も低下する。水素脆性試験における破壊形態は非脆化材より脆化材の方が粒界破壊の領域が広がった。

焼もどし脆性（不純物による脆性）と水素割れとの共同効果については、水素脆化機構における補集された水素が鉄原子の最大吸着力を減少させることに力点を置いた ORIANI の理論を拡張することによって、定性的に説明される。（内堀勝之）

#### ニッケル基高温合金のクリープおよび破断挙動におよぼす大気酸化の影響

(P. N. CHAKU and C. J. McMAHON, *Ir: Met. Trans.*, 5(1974) 2, pp. 441~450)

Ni 基合金では大気中の方が真空中よりもクリープ速度が大きく破断寿命も短い、ある種の鉄基合金および Inconel X では逆に大気中のクリープ速度が小さく破断寿命は長くなるといわれている。また最近の研究によれば、Udimet 500 の高温低サイクル疲れに対して大気ばく露の影響の大きいことが報告され、815°C の大気中での破壊の様式は応力によって加速された粒界酸化のため粒界割れとなり、一方、 $\sim 10^{-8}$  torr の真空中では常温の場合に似て割れがすべり帯に発生して粒内を伝播するとされている。

Ni 基合金のクリープおよび破断試験は一般に大気中で行なわれ、ガスタービンには酸化性雰囲気で使用されるので、大気ばく露の効果は重要であり、これを解明しようとするのが本研究の目的である。

供試材には Ni 基のタービンプレード用合金である Udimet 700 の鍛圧材および鋳造材を用いた。鍛圧材については 1.78 cm  $\phi$  の棒材から切削加工で平行部径 4 mm  $\phi$  の試験片をつくり、鋳造材は鍛圧材素材を真空中で再溶解後、精密鋳造法にて試験片を作製した。

試料は真空石英カプセル中で 1177°C -4hr 空冷の固溶化熱処理を行なった後、第1段時効 (1077°C -4hr 空冷、第2段時効 (843°C -24hr 空冷) および最終時効 (760°C -16hr 空冷) を行なった後、表面を 0.3  $\mu$ m の粗さに研磨した。

クリープ破断試験 (927°C, 応力 15.8 kg/mm<sup>2</sup>, 鍛圧材については比較のため数応力水準) を大気および真空中で行なつたところ、結晶粒の著しく粗大な鋳造試料以外では大気中の方が真空中にくらべて破断寿命も伸びも低下したが、これは応力によって加速された粒界の酸化やクラックの発生によるもので、この結果は応力腐食試験の挙動と類似している。しかし結晶粒の著しく粗大な鋳造材では、逆に破断寿命も伸びも大気中の方が大きく、これはおそらく試験片を横切る粒界が少ないこと、および酸化によるある種の表面硬化によるものと思われる。鋳造材は鍛圧材にくらべて粒界すべりに対する抵抗が大きく、粒界に沿うクラックの発生が少なく破断寿命も伸びも増加するが鋳造材の粒界の形態がより不規則なためであると推定される。（大谷俊司）

#### 高強度鋼における急速なクラックの伝播

(G. T. HAHN et al.: *Met. Trans.*, 5(1974) 2, pp. 475~482)

厚板の試片に圧縮荷重によりくさびを押しこんで破壊を行う DCB (Double-Cantilever-Beam) 試験によつて 4340 鋼の不安定破壊におけるクラックの伝播とエネルギーとの間の関係について検討した。

厚さ 12.7 mm の SAE 4340 鋼を焼入れ後 205°C × 1hr 焼もどしを行つて DCB 試験に供した。試片の強度は  $\sigma_S = 200$  ksi,  $\sigma_B = 282$  ksi,  $\psi = 50\%$  である。クラックの長さおよび速度はクリップゲージおよび電気抵抗の変化によつて測定した。クラック速度は予めつけたノッチ先端の半径によつて変えた。破壊後の試片をクラックの伝播方向とは垂直な面で切断し、切断面に現われるシェアーリップの形状より、シェアーリップにおける破壊エネルギーを計算した。単位面積当りの破壊エネルギー  $R_{SL} = \bar{\sigma}A/S$ , 単位体積当りの破壊エネルギー  $\psi_{SL} = 2\bar{\sigma}A/SL$  である。ここで  $\bar{\sigma}$ : 流動応力, A, S, L はそれぞれ断面におけるシェアーリップの面積、幅および高さを示す。

DCB 試験における破壊の伝播速度は本質的には一定である。4340 鋼の動的な破壊靱性はクラック速度 0~860 mS<sup>-1</sup> の範囲内では 75 MNm<sup>-3/2</sup> から 140 MNm<sup>-3/2</sup> へと増加する。シェアーリップ内の単位体積当りの破壊エネルギーは 0.21 J/mm<sup>2</sup> であり、この値はシェアーリップの大きさおよびクラック速度には本質的には依存しないように思われる。シェアーリップの大きさと単位面積当りに消費された破壊エネルギーはクラック速度とともに増加する。

えられた結果を動的な beam-on-elastic-foundation 理論により解析すれば、一定の伝播速度の存在、初期条件による速度の変化および一定速度と停止長さとの関係はいずれも緊密に理論と一致する。（内堀勝之）

#### 耐食性と延性のある高 Cr フェライトステンレス鋼

(M. COLOMBIÉ: *Rev Mét.*, 70(1973) 12, pp. 949~962)

高 Cr-Fe 合金は耐食性に優れているので利用可能範囲は広い。しかし、普通の方法で製造した鋼は脆く、衝撃値は 0 に近い。過去においてこの原因は、C, N が含有されているため、20~25% Cr 鋼では  $C\% \leq 0.002$ ,  $N\% \leq 0.01$  であれば、靱性を有する、ステンレス鋼が得られ、また Cr の添加量が増加するとともに衝撃遷移温度は上昇するが上記の C, N 濃度であれば 0°C 以下であることなどが明らかにされているが、工業化されなかつた。

ここでは上記の事実を確認し、地の N の作用を抑制または低下させる方法として窒化物を形成する元素の添加を考えた。30% Cr の場合 Al を 0.2% 以上添加すると固溶 N 量は 0.004 以下となり遷移温度は -100°C 近くになる。耐食性の向上を目的として Mo を添加した 21~28 Cr-2~1 Mo 鋼は N が最大 0.7% 含有されていても、遷移温度は -30°C 以下である。この鋼種の機械的性質は 304L, 316L 以上の性能をもつ。

475°C 脆性はフェライトステンレス鋼でみられる一般的現象であり、この低 C, 低 N 鋼でもあらわれるが、かなり減じている。大気溶解と真空溶解を比較すると 900

°C から水冷した場合は差がないが、475°C で焼もどすと伸びが減少する。また大気溶解材の方がその程度が大きい。

耐食性は Cr を増加し、Mo を添加すると向上することが明らかになっている。26Cr-1Mo 鋼は 304L, 316L と比較して、塩酸を除く無機酸、数種の有機酸に対しても、より耐食性がある。粒界腐食は Cr が C, N と結合し、粒界近傍に脱 Cr 域を形成するためであり、C, N が、極めて低ければ鋭敏化処理しても腐食しにくくなる。Mo は抑制する傾向にあるが Al の添加は最も効果があり、これは Al が窒化物を形成する事によると考えられる。孔食は Cr を 25% 以上さらに Mo を添加することによつて向上する。応力腐食割れは、44% および 10% MgCl<sub>2</sub> 水溶液を用いて行なつた。

304L, 316L は短時間で破断したのに対し、26% Cr 以上のフェライトステンレス鋼は破断しなかつた。

溶接性は良好で MIG あるいは TIG による溶接が可能である。(沼田英夫)

#### E.S.R. 法によつて再溶解した 12% Cr 鋼の性質

(H. MASSAUX, et al.: Rev. Mét., 70 (1973), 12, pp. 963~971)

ガスタービンのローターおよびディスク材は、熱的、化学的、機械的に耐えるものでなければならぬ。また稼動が間欠的になることもありこれが疲れの原因となるので、その対策として、ESR 法による鋼の清浄化、クリープ試験、高温腐食、高温疲れ試験などにより鋼の選択を行なつている。

ここでは、ESR 再溶解した X22CrMoV 12.1 鋼を 1050°C から油冷し、600~700°C で 4 hr 焼もどして、上記試験を行なつた。

機械的性質は  $\sigma_{0.2} > 50 \text{ kg/mm}^2$ ,  $\sigma_B > 75 \sim 80 \text{ kg/mm}^2$ , 衝撃値  $> 3.5 \text{ kgm/cm}^2$  で受入試験結果と同じである。

クリープ破断試験は 500, 575 および 600°C で 10000 hr まで行ない 100000hr での破断応力を外挿して求めた。その結果はそれぞれ 16, 11, および 5.8 kg/mm<sup>2</sup> で受入試験結果と同じである。

高温腐食試験は 530°C で硫黄、アルカリの存在する環境で 500hr 暴露し酸化増量を測定し 1Cr-1Mo 鋼と比較した。12%Cr 鋼は 20mg/cm<sup>2</sup> で焼もどし温度の差はなく、Cr-Mo 鋼は 4 倍も腐食した。

高温疲れ試験は M. T. S 試験機を用い、575°C, 12 cycle/min で正弦負荷を与え、エクステンソメーターで径の変化を測定し長さ方向の歪量を計算した。破断までの繰返し数  $N$  と弾性歪量  $d_{el}$  を両対数表示すると焼もどし温度毎に直線にのり、 $d_{el} = BN^{-\beta}$  とあらわされ、 $\beta = 0.12$  とすれば  $B$  は求まる。 $B$  と  $\sigma_B$  は直線的関係にあり、 $B = 0.263 \cdot 10^{-3} \sigma_B$  と表される。1 cycle 当りの塑性変形量  $d_{pl}$  と  $N$  との両対数表示では 700 cycle 近くで折線となる。1000 cycle 以内では Coffin の法則により  $N \cdot d_{pl} = 0.5 \ln(100/100 - RA)$  かなりたつ。 $N$  が大きい範囲を含めても、 $R-A$  が増大すれば  $N$  が増加することはまちがいない。全歪量と  $N$  との関係を文献によるデータ、1Cr-1Mo, 12%Cr 鋼で比較すると、12%Cr 鋼はわずかに上にある。(沼田英夫)

#### 20Cr-35Ni 鋼の三次クリープ速度におよぼす粒界クラックの影響

(R. SÖDERBERG: Scand. J. Met., 3 (1974) 1, pp. 28~32)

本研究では粒界クラック形成によりクリープ速度が増加する機構を 20Cr-35Ni 鋼について検討した。試験条件は試験中の組織変化や雰囲気により生ずる高温腐食が無視できるように選択した。研究方法は高温での低ひずみ速度引張試験の第 3 段階において行なうリラクゼーション試験に基づいている。なお、この状態は三次クリープ状態とほぼ同様であると考えられる。引張り試験は 700°C のアルゴン雰囲気中で  $2 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  のひずみ速度で行なつた。リラクゼーション試験により、真の応力が計算され、三次クリープの機構を解析することを可能にする。供試材の化学組成は 0.046C, 0.46Si, 0.52Mn, 0.010P, 0.008S, 20.3Cr, 35.2Ni, 0.03N である。試験片は 1120°C-30 min, WQ の溶体化処理を行なつたのち、750°C で 100hr 時効処理を行なつた。得られた結論は次に示すごとくである。

三次クリープ速度におよぼす粒界クラック形成の影響は有効断面積の減少にもとづく真の応力の増大にのみ起因するものである。粒界クラックの形成は破断が始まる前に重要な意味をもつ有効割れ面積を作る。これは真の応力の増加の原因となり、これによりひずみ速度を増すことになる。粒界クラックの形成は真の応力の増加によつてのみひずみ速度を増すであろう。この場合、到達した真の応力レベルでは、試験片の体積の増加あるいは回復速度の増加によるひずみ速度の増加はない。有効クラック面積は単位面積当りの全クラック長さに比例し、ひずみに対して指数関数的に増大する。(山田武海)

### —物理冶金—

#### ステンレス鋼単結晶における負荷応力と $\alpha'$ マルテンサイト方位の関係

(Y. Higo, et al.: Acta Met., 22 (1974) 3, pp. 313~323)

ステンレス鋼単結晶において外部負荷応力がマルテンサイト変態におよぼす影響を、電顕観察により詳しく検討した。本研究では従来のこの種の研究に欠けていたあるいは不十分であつた諸観点を考慮して、非対称な外部応力系を利用し、発生した  $\alpha'$  マルテンサイト兄弟晶の  $\gamma$  母相に対する方位関係と発生位置を、外部応力の方向および向きに関して考察した。

単結晶は zone-melting により溶製した。試料の化学組成は Cr=17.7%, Ni=13.6%, C<0.01% である。-74°~-30°C の温度域において引張ならびに圧縮試験をおこなつた。負荷応力と試料表面法線の方位は背面反射ラウエ図により決定した。薄膜の観察には 30° 傾斜装置付 JEOL 150kV 電子顕微鏡を使用した。

本研究においては発生した  $\alpha'$  兄弟晶はいずれも K-S 関係に近い方位を示した。各  $\alpha'$  兄弟晶の相対的発生頻度は負荷応力の方向と向きおよび温度~著しく依存することが明らかとなつた。 $\alpha'$  兄弟晶の数の多いものの結晶方位と外部応力によつて生じた前断応力を関連づけて考察した結果、次の仮説に到達した。すなわち、 $\gamma \rightarrow$

$\alpha'$ 変態を開始させる臨界的な最初の剪断は  $\{111\}_f\langle 211\rangle_f$  系において起こり、そのあとこれに連続する段階の原子の移動が spontaneous に進行する。さらに本研究では、 $\alpha'$  はしばしば双晶関係にある対として形成された。上記の仮説を基にして、一对の  $\alpha'$  の一方はその開始が負荷応力によつて助長されるような方位を持つこと、他の一方は前者の形成にともなう内部応力の作用により発生することが明らかとなつた。2%の塑性歪を与えることにより  $\alpha'$  マルテンサイトが発生する上限温度を Md 点と定義すると、 $\alpha'$  の分布におよぼす負荷応力の影響は Md 点において最も顕著であつた。引張荷重と圧縮荷重のそれぞれに対応する Md 点の違いは、 $\{111\}_f\langle 211\rangle_f$  系に関する双方の Schmidt factor の大きさを考慮することから説明された。(和田 仁)

#### 鉄中における Ni と Mn の表面偏析挙動

(M. L. WAYMAN and J. T. GRAY: Acta Met., 22 (1974) 3, pp. 349~355)

熱処理の結果生ずる表面、結晶粒界への溶質原子の偏析は、平衡偏析、非平衡偏析双方のタイプについて、実験的に種々の方法を用いて、金属、非金属系において観察されている。これらの種々の実験的検証に基づいて、Fe 中での Mn と Ni の表面偏析挙動を、EPMA, electro-sectioning 法を用いて研究し、その偏析機構について検討を加えた。試料として Fe-1%Mn, Fe-1%Ni, Fe-1%Mn-1%Ni の3種の合金がアルゴン雰囲気中、アーク溶解して作成された。インゴットを50%圧延後 Spark erosion により直径10cmの円筒に機械加工し、さらに高さ0.7cmの円板に加工後、水素雰囲気中、760°C, 72hr 均一化焼なましを施し、円板の一端を6 $\mu$ mダイヤモンドで研磨、偏析焼なまし用試料とした。偏析焼なまし条件は、水素雰囲気中、260~760°C, 5~170hr, 冷却速度は2~400°C/minで行つた。

Fe-Mn系では、焼なまし温度590°C以上で、常に表面偏析が起こるが、それ以下の温度では観察されない。空孔の供給源として表面と等価であると考えられる結晶粒界偏析は、粒界が表面と交差した軌跡にそつてのみ観察される。偏析の範囲、量には、焼なましの温度、時間および冷却速度に対する系統的依存性はみられない。electro-sectioning法によりMnの表面偏析は、表面から約1~2 $\mu$ mの深さで、その偏析層直下に10 $\mu$ m程度のMnの潤渇領域が観察された。Fe-Ni系では、同様な焼なまし条件でNiの偏析は観察されない。Fe-Mn-Ni系では、Mnの表面偏析が観察されるが、Niの偏析は観察されない。これらの結果は、平衡、非平衡偏析機構では十分説明できないため、AustとWestbrookにより提供されている偏析モデルを適用した。それによれば表面から試料内部に向かう空孔の流れは、表面に向かつて溶質原子の移動をひき起こし、その結果表面偏析を生ずる。この際、溶質と空孔の結合エネルギー $E_B$ は、熱エネルギー $kT$ に等しいか小さいこと、溶質の拡散能は溶媒の拡散能より大きいという条件を満たさなければならない。鉄中のMnは、拡散係数の実測値、結合エネルギー

に関する経験法則より上記の条件を満たすことがわかる。この場合、空孔源は、焼なまし中に表面に生成される(FeMn)Oであり、570°C以下で偏析が観察されないのは、この表面酸化物が形成されないためである。Niについては、拡散係数、溶質-空孔の結合エネルギーの点で、上記の条件を満足しないという推定からNiの偏析が観察されなかつたことは説明される。

(武田修一)

#### 焼もどし脆性とアンチモンの粒界偏析：高エネルギーイオンの後方散乱を用いた定量分析

(M. GUTTMANN, et al.: Met. Trans., 5 (1974) 1, pp. 167~177)

本報告は、低炭素マンガ鋼の焼もどし脆性と密接な関連があるとされているSbの粒界偏析を、高エネルギーイオン後方散乱を用いて定量的に研究したものである。

2水準のSbを添加した、A:0.20%C, 2.00%Mn, 0.05%Si, 0.0815%Sb, 0.006%P, 0.011%S, およびB:0.21%C, 1.92%Mn, 0.09%Si, 0.1290%Sb, 0.013%P, 0.027%Sの組成の試料を用いた。Sbの $\gamma$ 領域での偏析の可能性、 $\alpha$ 領域で起こる偏析の微細組織依存性、 $\alpha$ 領域での偏析の速度論的挙動、および $\alpha$ 領域での desegregation と再偏析挙動を明らかにするため、大別して5系列の熱処理を行なつた。

後方散乱の実験は1.8MeV, 70nA, 2mm径の $^{12}\text{C}^+$ および $^{14}\text{N}^+$ イオンビームを用いて行なつた。検出角度は150度、エネルギー分解能は75keV。Sbに対する検出感度は $8 \times 10^{12}$  atom/cm<sup>2</sup>(単原子層では0.4%相当)である。分析はシャルピー試験片の破断面について行なつた。

得られた結果を要約すると次のようになる。

- 1) Sbの偏析は $\alpha$ 領域でだけ起こり、 $\gamma$ 領域では起こらない。 $\alpha$ 領域の偏析に対して、 $\gamma$ 化条件、焼入温度 $\gamma$ 粒径などは影響をあたえない。
- 2) Sbの粒界偏析速度は温度が高いほど速く、粒界偏析量の時間依存性はSbの拡散によつて律速されるとして説明できる。また平衡偏析量は温度が低いほど増加する。
- 3) Sbの偏析量は焼入試料を焼もどし脆化温度よりずつと高い650°Cであらかじめ20min以上焼もどしてから、脆化温度で偏析させると、焼入試料を直接脆化温度で偏析させるよりも多くなる。これは粒界の構造が前者の熱処理で“ゆるく”なるためである。
- 4) 偏析量は微細組織が再結晶 $\alpha$ であるか焼もどし $\alpha'$ であるかにはよらずほぼ一定である。しかし脆化した鋼の破壊機構は不純物偏析量だけでは決まらず、鋼の微細組織に依存し、再結晶 $\alpha$ の粒界は焼もどし $\alpha$ のそれよりねばい。
- 5) 偏析量は温度に対して可逆的である。再偏析量は desegregation 処理の時間などには依存せずほぼ一定である。(菊池 実)