

## 抄 録

## — 製 鉄 —

ヴェネズエラに建設中の最初の商業 FIOR プラント  
(Iron and Steel Engineer, 50 (1973) 12, p. 75)

FIOR 法による世界で最初の商業プラントが、1975 年完成を目指し、ヴェネズエラの Guayana 地区に建設中であり、年間 40 万トンのブリケットを生産予定である。この FIOR 法は電気炉と結合して、天然ガス、鉄鉱石、電力の豊富な地域では有利な製鉄法である。ブリケットは、 $4 \times 2\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2}$  in. の大きさで、90% 以上の鉄成分を含み、すでにこのプロセスの信頼性は、Nova Scotia で 5 万トンのブリケットが生産され、9 カ国の 51 の製鋼所で立証済みである。

FIOR 法では高品位の天然ヘマタイトを細かく砕き、乾燥して装入する。還元を容易にするため、反応器のシステムは、連続した多くの流動層で構成されている。第一段階では、鉱石は直接、高温の燃焼ガスと接触して還元温度に予備加熱され、水分と鉱石中の硫黄の大部分が除去される。第一の還元用反応器に導かれ、鉱石中の鉄酸化物の 90~95% は金属鉄となる。この還元鉄を、二重ロールによりブリケット化する。還元ガスは炭化水素から作られる。このブリケットは、従来の設備でも、破碎やダストも最低限に抑えられ、再酸化しにくく、運搬・貯蔵に特別な配慮がいらない。また高密度であり、電気炉内でスラグ-鋼の界面で浮いて、急速に溶解し、炉の生産性を高める。

FIOR 法のプラントの規模は適切に決めることができ、同じ生産量の高炉による製鉄法よりは、設備費が低廉である。コークスの需要増による原料炭の高騰が問題となる近年において、FIOR 法は経済的にも、環境保全にも有利となる。電気炉へのブリケットの連続装入は、電極消耗の減少、コンピュータ制御の可能性の増大、有効な熱利用などでコストの低減を図ることができる。

(高橋謙治)

金属からスラグへ硫黄が移動する過程における融体の表面の特性の変化

(A. A. DEPYABIN, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1973) 6, pp. 67~70)

熔融金属、熔融スラグおよびガスの 3 相が接する角度を測定し、それぞれの表面張力と界面張力を決めた。Fe+4.5% C に 0.37% の S を添加し、40% CaO + 40% SiO<sub>2</sub> + 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と 1350°C で接触させた。3 相の接触点における接触角  $\theta$  は上部の  $\alpha$  と下部の  $\beta$  に分けられ金属 ( $\sigma_1$ )、スラグ ( $\sigma_2$ ) の表面張力 ( $\sigma_{12}$ ) の間には次の関係が与えられた。

$$\frac{\sigma_1}{\sin \theta} = \frac{\sigma_2}{\sin \beta} = \frac{\sigma_{12}}{\sin \alpha}$$

接触の初期では  $\alpha = 58^\circ$ ,  $\beta = 17^\circ$ ,  $\theta = 75^\circ$  であり、スラグの表面張力に 470 MJ/m<sup>2</sup> を採用すると金属の表面張力は 1560 MJ/m<sup>2</sup>, 界面張力は 1370 MJ/m<sup>2</sup>, 粘着

の仕事  $W_{12}$  は 660 MJ/m<sup>2</sup> と計算された。

接触時間が経過すると S は金属からスラグに移動して 90 min の測定後におけるスラグの S は 0.35% に達した。S の移動とともに  $\beta$  と  $\theta_2$  はいちじるしく変化し極大値を経て減少したが、それによつて  $\sigma_1$  と  $\sigma_{12}$  は急激に減少してから徐々に増加する傾向を示した、しかしスラグの表面張力  $\sigma_{12}$  は実験誤差の範囲内ではほぼ一定値を示した。

一方表面張力と界面張力から求められる粘着の仕事  $W_{12}$  は界面張力のいちじるしい変化にもかかわらず、わずかな変化しか見られなかった。

各パラメーターの時間変化から  $\beta$  が極大になったときに  $\sigma_1(\tau)$  と  $\sigma_{12}(\tau)$  が極小となり、 $\theta(\tau)$  が極大になったときに  $W_{12}$  の極小になることがあきらかにされた。

(郡司好喜)

## 高炉スラグの水滓処理

(H. Wysocki, et al.: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 26, pp. 1246~1250)

高炉スラグの水滓処理の新しいプロセスについて述べた論文である。

1968 年 Dortmund の Hoesch 工場において、炉床径 8.5m, 出鉄量 2300 t-pig/day, スラグ量 700 t/day の高炉の水滓処理について試験研究を行なった。

新しい水滓処理のプロセスはおよそ次のようになっていた。熔融スラグと加圧水を混合し粒滓をつくる。水とスラグを分離し、脱水工程を経て、貯蔵槽へ送る。

高炉から出滓された熔融スラグに水を 5:1 および 10:1 の割合で散水できる鍋が設置されている。水はおよそ 10 気圧まで加圧できる。一方、散水された後の水蒸気には H<sub>2</sub>S を 104ppm 含んでいたが、60~100m の距離では確認できない量であつた。したがって、このプロセスは環境汚染が少ない点に特長があると言える。

脱水塔 4 基 (内容積 600m<sup>3</sup>) で脱水された粒滓には平均 8% の湿分を含んでいる。粒滓の粒度は 0.1~3 mm であつた。

水は粒滓を脱水し、散水鍋に循環できる。装置は溶銑に侵されないばかりでなく、耐蝕性の材質を必要とする。

粒滓層の水流量を基礎実験によつて求めた結果、粒度 1.0 mm で 10 cm/sec であつた。さらに通水抵抗および粒滓の形状係数 (0.5~0.6) を求めた。

この水滓処理方法で良好な試験結果が得られたので、9.7m 炉床径の高炉において新プロセスの工業化に取組んでいる。

(天辰正義)

## — 製 鋼 —

真空溶融で鋼を精錬するときの酸素と窒素の物質移動

(V. A. KAMARDIN, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1973) 6, pp. 49~56)

鉄基合金を真空アーク溶融あるいは電子ビーム溶融するときの基礎反応を熱力学的に検討した。1600°C にお

いては  $p_{CO}=83.5 \text{ mmHg}$ ,  $p_{SiO}=7.05 \times 10^{-1} \text{ mmHg}$ ,  $p_{Mg}=2.48 \times 10^{-1} \text{ mmHg}$ ,  $p_{Al_2O}=1.48 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$  と計算された。したがって酸素は主として  $[C]+[O]=CO$  なる反応で除去されるが一部分は  $SiO$  や  $Al_2O$  の一酸化物として除去される。窒化物  $AlN$  や  $TiN$  の分解圧から  $1600^\circ\text{C}$  における  $18\%Cr-10\%Ni-Ti$  鋼では  $p_{N_2}=12.1 \text{ mmHg}$  となり、金属-ガス界面において分子状  $N_2$  になりうると推定された。

酸素および窒素の蒸発は金属の拡散膜内における移動速度で律速されるとし最終濃度  $[x]_K$  は

$$[x]_K = [x]_H \exp\left(-\kappa \frac{F\tau}{Q}\right)$$

と表わされた。ここで  $[x]_H$  は初期濃度、 $F$  はガスとの界面積、 $Q$  は金属の量、 $\kappa$  は拡散係数と拡散膜の厚さで表わされる物質移動係数を示す。4種類の鋼種を真空アーク溶融および電子ビーム溶融したときの酸素と窒素の初期濃度および最終濃度の比と  $F\tau/Q$  の関係から物質移動速度を比較した。また  $a_C$  の増加とともに酸素の物質移動係数は増し、 $a_N$  の増加とともに窒素の物質移動係数は増加したが、窒素の場合電子ビーム溶融における脱窒素速度が大きかった。

電極に含まれる窒化物は一部分は金属に溶解するが一部分は分子状の  $N_2$  となつて除去される。酸化物系介在物は電極先端の熔融金属膜ではあまり溶解せず、金属プールに入ってから溶解し大部分は  $CO$  ガスとして除去される。(郡司好喜)

#### 双極型エレクトロスラグ精錬法に対する小型サイズの研究

(D. N. POCKLINGTON: JISI, 211 (1973) 11, pp. 758~764)

小型双極型 ESR における電流密度分布および溶解特性の研究をモデル実験および溶解実験の双方より行なっている。モデル実験はスラグ浴を導電紙で、また、電極および溶鋼プールをその上に塗布した銀箔で表現した二次元モデルであり、直流電圧を印加し等ポテンシャル面を測定して電流密度分布を求めている。一方、溶解実験は断面  $76 \times 56 \text{ mm}$  の水冷銅鑄型に楕円断面積  $28.5 \times 19 \text{ mm}$  を有する電極 (En 1A 鋼) を、 $80 \text{ wt}\% \text{ CaFe}-20 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  または  $90 \text{ wt}\% \text{ CaF}_2-10 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  スラグを使用して鑄込んでいるが、その際、与えられた電極送り速度に対する安定な電流を測定している。なお一部、低抵抗の  $90 \text{ wt}\% \text{ CaF}_2-10 \text{ wt}\% \text{ CaO}$  スラグを用い、電極断面積対鑄型断面積比、いわゆる fill-ratio の大きい溶解条件でも溶解を行なっている。

モデル実験は小型の双極型 ESR の溶解特性をよく予言することができたが、その結果よりさらに大型プラントに対する知見を得るには表皮効果など 2, 3 の考慮すべき点がある。スラグ中の有効電流経路は、電極間隔、浸漬深さ、fill-ratio および使用されたスラグの抵抗値および量に依存する。電極送り速度が同じ場合でもおのおの電極溶解速度が異なることが電極間隔が非常に狭い場合におこり溶解は不安定になる。この場合、より浸漬深さの大きな電極のスラグ表面側で局所的過熱がおこり、未溶解の電極が溶けおちて鋼塊中に未溶解のままで残る。また、電極が鑄型に近い場合にもアーク発生のため溶解が不安定になる。fill-ratio が大きい場合は、スラ

グ中への熱の分配が均一になるため溶解は非常に安定になる。(伊丹俊夫)

#### 状態図による鋼の脱酸過程における生成物に関する研究

(R. K. IYENGAR and W. O. PHILBROOK: Met. Trans., 4 (1973) 9, pp. 2189~2193)

本報告は脱酸過程に伴なつて生ずる種々の非金属介在物に関する知見を得ることを目的として、 $Fe-Al-O$ ,  $Fe-Si-O$ ,  $Fe-Mn-Al-O$  および  $Fe-Mn-Si-O$  系の状態図を用いて検討した結果である。なお各系の Fe-rich side における状態図の詳細については、著者らが以前不均一系に関する熱力学を応用して作製した結果 (R. K. IYENGAR and W. O. PHILBROOK: Met. Trans., 4 (1973), p. 2189) を使用している。

状態図を用いた本研究の特徴の1つは、従来行なわれている非金属介在物の生成と分離に関する物理化学的あるいは速度論的研究においてあまり議論されていない。非平衡状態あるいは擬平衡状態において生成する何種類かの非金属介在物の予測が可能であることである。すなわち冷却凝固過程において生ずる非金属介在物の組成変化に対応する種々の安定相について情報を得ることができ

る。状態図的に検討した結果によれば、冷却凝固過程において共晶反応から偏晶反応への移行が生ずるため、結果的に固体酸化物あるいは液体酸化物相が交互に現われることになり、これが脱酸の実操業例において、種々の非金属介在物の生成が認められる原因の1つと考えられる。この共晶反応から偏晶反応への変化は、セミキルド鋼の脱酸において重要な因子の1つであろう。

一方共晶あるいは偏晶の saddle point 付近の組成を有する溶鉄の凝固過程を検討した結果、saddle point 以下の場合  $CO$  の核生成が生ずる程度まで酸素レベルが増加するのに対して、saddle point 以上の組成を有する場合、酸素レベルはむしろ凝固の進行に伴つて減少するので、 $CO$  の核生成は起こりがたいことなどが明らかにされている。(早稲田嘉夫)

#### 10トン電気炉による海綿鉄の連続溶解

(E. EISERMANN, et al.: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 26, pp. 1251~1255)

10トン電気炉による合金鋼および普通鋼の連続溶解操業において、海綿鉄量を全装入物の  $20\sim 70\%$  装入したときの電力消費量、生産速度および操業コストへの影響について調べた。

海綿鉄を Hamersley など3種の鉄鉱石の粒径  $8\sim 12 \text{ mm}$  のペレットから SL/RN 法によつて得ている。金属化率は  $91\sim 96\%$  であり、脈石成分は3種ともほぼ一致している。

電力消費量は  $100\%$  スクラップ溶解では平均  $600 \text{ (kwh/t-steel)}$  であるが、海綿鉄量が  $45\%$  まではこれより少なくなつた。このことは、海綿鉄の装入によつて溶融浴が容易にできることが考えられる。 $45\%$  以上では、充填率が少なくなることおよびスラグ量が多くなることによつて溶鋼トン当たりの電力量が高くなる。

$100\%$  スクラップの溶解速度は平均  $2.2 \text{ (t/hr)}$  であり、海綿鉄を  $25\%$  装入すれば最大溶解速度 ( $2.95$ ) と

なつた。すなわち、34%の生産速度を高めたことになり、操業コストを11%減らすことができた。

溶鋼温度は平均1580°Cであり、海綿鉄30 kg/min・MWを4.5 t/hrの装入速度で装入すれば温度変化はなく、これより1 t/hr増すことによつて2.5°C低下する結果が得られた。また歩留は100%スクラップ操業時で94.8%であり、海綿鉄の装入量に依らない結果が得られた。

13CrMo44の溶鋼中の酸素と炭素の関係はK. G. SPEITHの結果の下限値に等しくなつた。(天辰正義)

## — 鑄 造 —

### 大型タービン鑄物の硬さと組織に及ぼす冷却速度の影響

(T. ERRINGTON and M. C. MURPLY: British Foundrymen, 66 (1973) 10, pp. 294~304)

大型蒸気タービンのケイシングは、焼ならしを行なつた低合金鑄物で作られる。鑄物を焼ならしときの冷却速度は、顕微鏡組織や機械的性質に影響を及ぼす。高温タービンケイシングに用いる $\frac{1}{2}$ Cr-Mo-V鋼、1Cr-Mo-V鋼、 $2\frac{1}{4}$ Cr-Mo鋼などの組織と硬さを連続冷却変態曲線に関連づけて調べ、実際の鑄物のデータも利用してこれらの関連に役立たせた。

実際の冷却曲線結果から、(1)表面近くの露出部は、断面厚さに関係なく最も早く冷える。(2)中心とシールド部分は最もおそく冷える。(3)中心部の冷却速度は断面厚さに関係する。(4)鑄物を熱処理するときの冷却速度はフランジ下部より上部が速い。(5)フランジ下部の圧力壁は試験された寸法内ではフランジより速く冷えるが、これは材料の連続冷却変態曲線によつて異なる。硬さと組織は実際の鑄物組織と一致するので、冷却速度の結果は鑄物組織を予測できるが、次の制限がつく。

(1) 連続冷却変態曲線は、組成と焼ならし温度で変化する。

(2) データの再現性は完全ではないため特別な場合は連続冷却変態曲線から定量的なデータをとる必要がある。

(3) 予測した冷却速度は現場の値であるため鑄造方法の違いにより変化する。

$\frac{1}{2}$ Cr-Mo-V鋼の組織は大型鑄物から予測されるように90~95%フェライトを含み、冷却速度には関係しない。しかし硬さは約140~180 Hvで、フランジ隅や露出部は高い値を示し、真中に近い部分は低い値を示す。1Cr-Mo-V鋼も類似した傾向を示すが予測組織範囲はずつと広がる。さらに焼もどし後の硬さ範囲も広がり約140~200 Hvを示す。 $2\frac{1}{4}$ Cr-Mo鋼は冷却速度に一番影響をうける。フェライト量は0~90%の範囲で硬さの範囲も約140~350 Hvを示すが、675°Cで10hr焼もどすと約140~220 Hvの範囲になる。(山本 勉)

### オーステナイト系 Cr-Ni 鋼のマイクロ偏析 (第2報)

(U. SIEGEL, et al.: Neue Hütte, 18 (1973) 10, pp. 599~602)

第1報では、オーステナイト系のCr-Ni鋼について、CrとNiの種々の濃度比のもとで合金成分のマイクロ偏析挙動を観察した。第2報の本報告では、第1報の観察

結果について考察を加えた。

CrとNiの濃度比が1.5以下の場合には、CrとNiは同一のマイクロ偏析挙動を示し、CrとNiの分配係数 $K_{Cr}$ 、 $K_{Ni}$ はともに1以下である。また、初晶はオーステナイトであり、デンドライト樹間の残溶鋼中のCrとNiの濃度比は一定値を保つので凝固途中にフェライトは析出しない。一方、CrとNiの濃度比が1.5以上の場合には、初晶はフェライト( $\delta$ )であり、CrとNiのマイクロ偏析挙動は逆転し、 $K_{Cr}>1$ 、 $K_{Ni}<1$ となる。この場合には、デンドライト樹間の残溶鋼中のCr濃度は凝固途中に低下し、逆にNi濃度は上昇するので、最終的にはオーステナイトで凝固が完了する。また、CrとNiの濃度比が1.5の場合には、その凝固形態はCなどの他成分の影響を受けやすいが、初晶はフェライト( $\delta$ )で、フェライト( $\delta$ )とオーステナイトの共晶で凝固が完了する。常温の凝固組織中で観察されるデルタフェライトは、おもに初晶のフェライト( $\delta$ )に相当するデンドライトの幹であり、これらのデルタフェライトをI型と称す。また、デンドライトの樹間の濃化溶鋼中で共晶反応で析出したフェライトに相当するデルタフェライトをII型と称す。I型とII型との区別はその生因から明らかであり、I型と比較してII型ではCrとNiの濃度が高い。NiとCrのマイクロ偏析挙動に及ぼすCの影響は、CrとNiの濃度比が1.5以上の場合には、CrとNiの濃度比を低下させることに相当し、オーステナイト凝固の領域を広げる。また、CrとNiの濃度比が1.5以下の場合にはCrとNiの偏析を助長する。試料の腐食方法とその凝固組織との関係について検討し、Crの低濃度領域を顕化するにはRosenhain液が適当であるとの結論を得た。(藤井徹也)

### キルド鋼塊のA偏析とV偏析

(A. HULTGREN: Scand. J. Met. 2 (1973) 5, pp. 217~227)

キルド鋼塊の逆V偏析、V偏析の生成機構に関する諸説をまとめた後、最近の凝固に関する知見に基づいて、凝固前面の下降流と、その流れに浮遊している結晶片の柱状晶先端への付着が重要な役割を果すとする偏析帯生成機構の新説を提示した。

偏析帯は次の3つに分類される。1. Ghosts(鋼塊軸心止部方向に傾いた逆V偏析帯)。2. A-structure(低温注入鋼に見られる垂直方向に延びた細い偏析帯)。

### 3. V-偏析

Ghostsの生成は次のように説明される; 鑄型内には凝固前面で下降する対流が存在し、鑄型壁からの柱状晶成長に伴う凝固収縮を補うための壁方向への流れと相まつて、鑄型壁に向う下降流が形成される。一方、溶鋼中に浮遊していた結晶片は、対流に乗つて循環する間に肥大成長し、流れの変曲点である鋼塊底部コーナーで、柱状晶先端に付着し始める。付着した結晶片が流れを妨げる結果、付着点近傍の流速を強め、これが結晶片の付着を促進し、さらに流速を加速してゆく。結晶片の付着点が凝固界面に沿つて上方に移行してゆくとともに、加速された流れが柱状晶部を溶解して侵入してゆく結果、軸心上方に傾いたstreakが形成される。これが最終凝固により、Ghostsとなる。

一方、低温注入鋼では、微細な結晶片が多量に存在し、

同時に個々の精子の成長が遅いため、柱状晶先端への付着は広い範囲で生ずる。このために、流速の加速は起こりにくく、傾いた streak が形成されがたいので、垂直方向に伸びた A-structure が生ずる。

V 偏析は、凝固末期の軸心部の凝固面形状が、横凝固の進行により V 型になつており、また鋼塊底部コーナーの結晶片付着点を起点にして存在した。二次対流が消失して、溶鋼の供給が遅れるために形成されると考えられる。(桜谷敏和)

## 一性 質一

### 水素をチャージされた低炭素鋼の塑性変形下の挙動

(H. HIEBER and F. E. JESNITZER: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 9, pp. 685~690)

低炭素鋼に水素をチャージしながらねじり試験を行ない、および、あらかじめ水素をチャージした後ねじり試験を行なっている。また、水素の吸収量と放出量を測定することにより、亀裂の生成と破壊に関する変形中の水素の挙動と水素脆性に関する種々の現象を論じている。

低炭素鋼 ( $<0.002\%C$ ,  $0.002\%Si$ ,  $0.024\%Mo$ ,  $0.005\%P$ ,  $<0.001\%N$ ) のねじり試験片 (直径 1~2 mm, 長さ 150~200 mm) に水素を電解チャージする水溶液は、触媒  $H_2SeO_3$   $10^{-5} g/ml$  を含む  $3.7N H_2SO_4$  水溶液を、電流密度は  $5\sim 900 mA/cm^2$  である。

水素をチャージしながらねじり試験を行なつた結果によると、電流密度が大きくなるにつれて破断歪は小さくなり、ある電流密度以上で破断歪は一定となる。電流密度を一定にすると、結晶精の大きい方より小さい方が、また、高温より低温の方が破断歪は大きい。水素の吸収は変形速度の増加または電流密度が大きくなるにつれて増加する。

あらかじめ水素をチャージした後ねじり試験を行なつた結果によると、水素放出は変形速度の増加または歪の増加とともに加速する。また、大電流で短時間より、小電流で長時間水素をチャージした方の破断歪が大きい。潜在水素の放出に関する exhaustion 仮説と recombination 仮説はいずれも矛盾するものでなく、種々の金属学的過程で同時に起こる現象である。

水素の分離は、変形のあるなしにかかわらず水素の同一挙動であり、外観が異なるだけである。また、一部引張り試験をしているが、ねじり試験中に比べて水素放出量がきわめて大きい。(石田二郎)

### ロバートソン試験における亀裂停止温度への組織と板厚の影響

(K. E. HAGEDORN: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 10, pp. 793~796)

構造用鋼 St 52-3 (降伏強さ  $40 kg/mm^2$ , 引張り強さ  $55 kg/mm^2$ , 伸び 28%) および St E 70 (降伏強さ  $74 kg/mm^2$ , 引張り強さ  $83 kg/mm^2$ , 伸び 21%) を用いて脆性亀裂停止特性を調べるためロバートソン試験を行なつた。脆性亀裂停止温度におよぼす板の採取方向 (熱間圧延方向に平行または垂直に亀裂を走らせるかの差), 結晶精径, 板厚 (20 mm と 38 mm), および化学組成 (Mn と C の比) の影響を検討した。試験は降伏応力の 60% の静的荷重のもとで、温度勾配型および平坦温度型

のものが行なわれた。試験温度は  $-70^{\circ}C \sim 40^{\circ}C$  の間であつた。結晶粒径は焼準後、焼鈍温度を変え、 $13\mu m$ ,  $19\mu m$ ,  $55\mu m$  (St 52-3, 結晶粒の面積の平方根) と変化させた。St E 70 の脆性亀裂停止温度は、St 52-3 より低く、St 52-3 においては板の採取方向による差が認められた。Mn/C の増加は、St 52-3 においては本質的な変化を停止温度に与えていなかった。亀裂停止温度の結晶精径依存性は、 $T_{is} = T_{iso} - k_T \cdot d^{-1/2}$  で与えられ、Hall-Petch の関係に従つた。 $T_{is}$  は平坦温度型において得られた亀裂停止温度である。ここで  $T_{iso}$ ,  $k_T$  は定数でそれぞれ  $380^{\circ}K$ ,  $16.9K \cdot mm^{1/2}$  であつた。この関係は破壊靱性値  $K_{IC}$  の結晶粒径依存性から定性的に理解される。脆性亀裂停止温度は板厚の増加にともない増加し、その割合は  $1.2^{\circ}C/mm$  であつた。停止亀裂近傍を走査型電顕観察すると、へき開破面が停止亀裂直前まで顕著に認められていた。以上の結果から平坦温度型試験における脆性亀裂停止温度は、へき開破壊の不安定亀裂が伝播しうる限界温度といふことができる。(石川圭介)

### 焼入れおよび低温焼もどし鋼におけるバウシinger効果

(R. ŠEJNOHA and F. PALACIOS: JISI, 211 (1973) 11, pp. 778~782)

焼入れした低合金鋼の焼もどしおよび予歪による弾性限の変化を研究した。

A. I. S. I 9840 鋼を  $850^{\circ}C \times 20 min$  油焼入れ後 20, 100, 200 および  $300^{\circ}C$  で各 1hr 焼きもどしたものを試料とした。大きさ  $7.5 \times 7.5 \times 60 mm$  の試片に室温で曲げ荷重を加え、0~4% の歪を予め与えた後で試片を裏返して再び曲げ試験を行なつて弾性限を測定した。

バウシinger係数  $B = \sigma / \sigma_{max,PD}$  ( $\sigma$ : 第2段の荷重によつて得られる弾性限,  $\sigma_{max,PD}$ : 予歪の最高応力) は焼入れままの場合は予歪が小さいと  $B > 1$  となり、異常なバウシinger効果がみられるが、焼きもどし温度が高くなるにつれて  $B$  値はしだいに減少し、 $B < 1$  になる。予歪が大きいときは通常のバウシinger効果により  $B$  値は小さくなり、焼入れままと焼きもどし材との  $B$  値の差は消失する。異常なバウシinger効果は焼入れままおよび低温焼もどし材に変態による応力が存在するため生じる。焼もどし温度が  $300^{\circ}C$  以上では弾性限に及ぼす変態応力の効果が無視でき、また予歪が 1% 以上の場合、通常のバウシinger効果の強度 (弾性限の相対的变化) は焼きもどし温度の高低にかかわらず一定となる。

焼入れまま、および低温焼もどし組織の真の弾性限は次式から求められる。 $\sigma_{ot} = (\sigma_{o,300} / \sigma_{s,300}) \sigma_s$  ただし、 $\sigma_{ot}$ : 変態応力を除外した予歪なしの組織の焼もどし温度  $t^{\circ}C$  の場合の真の弾性限。  $\sigma_{o,300}$ :  $300^{\circ}C$  焼もどし材で予歪なしの場合の弾性限。  $\sigma_{s,300}$ :  $300^{\circ}C$  焼きもどし材で予歪 1% 以上の場合の弾性限。  $\sigma_s$ : 焼きもどし温度  $t^{\circ}C$  材で予歪 1% 以上の場合の弾性限。(内報勝之)

### 過熱と破壊靱性

(T. J. BAKER and R. JOHNSON: JISI, 211 (1973) 11, pp. 783~791)

本論文は破壊靱性に及ぼす過熱の影響を 2 種の低合金高張力鋼について検討している。試料は真空アーク溶解 (VAR) した後、 $1180^{\circ}C$  で分塊圧延を行なつた。さらに

鋼種に応じて所定のオーステナイト化後焼入し、深冷処理(-70°C)を行なった後、各温度で焼もどし軟化して各測定用試料として使用した。

実験は焼入れおよび焼もどし試料について平面歪破壊靱性試験、微細組織観察、引張試験などを行なった。一般に過熱によつて破面は硫化物(MnS)を核とするディンプルからなるファセット状の粒界破壊を示す。全試料の $K_{IC}$ 値(破壊靱性値)は粒界破壊による悪い影響は認められないが、試料の強度(0.2%耐力+引張強さ/2)により一様に減少することがわかった。破壊エネルギーは微小ボイドの生成と塑性域の形成で消費されるエネルギーの和と考えられるが、本実験では均質な塑性変形に要するエネルギーが炭化物(粒内破壊)と硫化物(粒界破壊)に核生成するボイドの生成エネルギーに比し著しく大きいので、粒内または粒界破壊という形式によつて $K_{IC}$ 値の差は生じない。

焼もどし温度の上昇にともなつてファセット状の粒界破壊が多く観察されるが、これは軟化にともなう塑性域の拡大と変化物でボイドの核生成が防止されることによる。介在物が長くのびた形をしているときは、塑性域が広がる前にここで大きなボイドを生成する。このように破壊靱性に対しては介在物の大きさ、形状、分布は重要な因子になる。真空アーク溶解法は粗大な介在物を除去し、熱処理のさい介在物がマトリクスに再溶解しやすいような析出形態を作るので、再加熱時にオーステナイト粒界に介在物の微細な析出をおこし、過熱感受性を増大させる。(望月一雄)

#### Vを含むオーステナイト鋼の析出

(J. M. SILCOCK: JISI, 211 (1973) 11, pp. 792~800)

1~5%V および 0.1~0.5%C を含む 16Cr-16Ni 系オーステナイト鋼における析出挙動を 1275°C で 1 1/2 hr 溶体化処理後 600~800°C で時効して調べた。

高VおよびCを含有する鋼においては  $10^{16}$ ~ $10^{17}/\text{cm}^3$  という粒内分散析出(MDP)により非常に高い硬さ(約 250 Hv)を示す。密なMDPが生じないような上限温度が存在し、この臨界温度  $T_{CMDP}$  はVおよびC含有量が高いときほど高温となる。2%のSi添加はMDPおよびFrank partial dislocation型析出(FPP)の両方を促進する。 $T_{CMDP}$ 以上の時効温度ではcube plane上の粒子集団(C型)が支配的となる。C型析出の粒子は小さいが、この粒子間隔はMDPのそれに比べて著しく大きい。このC型析出により最高硬さは著しく減少する。 $T_{CMDP}$ 付近での時効において、変形を加えるとMDPの生成に影響をおよぼす。析出挙動がMDPと転位上析出であるとき、析出物の成長粗大化は活性化エネルギー(約 300 KJ/mol, 70 kcal/mol)により律速され、これは $\gamma$ -Fe中のFe, Ni, Vなどの拡散エネルギーに近い値である。MDP生成の時間指数は約3であり、この指数は粒子の密度が一定になつているにもかかわらず非常に高い体積分率まで適用できる。転位上析出は一般に転位の上昇により生ずる板状析出物の成長とともに起こり、このときの時間指数は1よりも大きい。

この系統の鋼の延性は高強度の状態ではかなり低いですが、これは明らかに粒界近傍における連続的な $M_{23}C_6$ の

網目状析出と関連がある。粒界への $M_{23}C_6$ の析出は耐食性を低下させるが、NbCにより析出硬化させたEsshete 1250では粒界に多量の $M_{23}C_6$ の析出が認められるにもかかわらず、耐食性はそこなわれない。これはEsshete 1250に他の合金元素が添加されているためである。Vを含む鋼にMo, Mn, B,などを添加すると粒界析出を著しく変化させ、延性を改善する。V含有鋼の最高使用温度は $V_4C_3$ の粗大化挙動に関係し、高強度を必要とするときは、500~600°C付近の中程度の腐食雰囲気中で使用すべきである。(山田武海)

#### 炭素鋼の焼入れ性の推定

(R. A. GRANGE: Met. Trans., 4 (1973) 10, pp. 2231~2244)

焼入れ性の小さい低炭素鋼(~0.2%C)に対する新しい焼入れ性の測定方法を開発し、また、鋼の化学組成とオーステナイト結晶粒度が焼入れ性に及ぼす定量的な効果を実験的に決定し、化学組成とオーステナイト結晶粒度から炭素鋼の焼入れ性を推定する方法を提唱している。本研究では従来焼入れ性の研究に多く用いられている中炭素鋼ではなく、むしろ低炭素鋼に重点を置いている。焼入れ性の小さい低炭素鋼の焼入れ性の測定には熱塩水試験(HB test)が有効である。これは決定寸法の小さな試料を温度制御した塩水中に焼入れる方法で、塩水の温度は水焼入れした円筒の直径に対応づけられる。臨界直径( $D_H$ )は水焼入れした円筒の中心で90%マルテンサイトとなる場合の直径とした。オーステナイト結晶粒径( $d_T$ )の焼入れ性に及ぼす効果として、 $D_H$ は $d_T^{-1/2}$ と直線関係を持つことを明らかにした。炭素の焼入れ性に及ぼす効果は0.8%Cで最大となる。種々の炭素濃度をもつ鋼に0.5%のMnを添加した効果は $D_H$ の増加で表現すると一定であるが、焼入れ性倍数で表現すると異なる。したがって焼入れ性倍数の概念は棄てなければならない。0.2%C鋼におけるMn添加量と $D_H$ の関係、および0.2%C-0.3%Mnもしくは0.2%C-0.5%Mn鋼におけるP, Si, Ni, Cr, Mo, V, Ti, Zr, Cuの単独添加と $D_H$ の関係をASTMオーステナイト結晶粒度番号4の場合について測定した。S, Ti, Zrを除き、これらの元素は添加量の増加とともに焼入れ性を向上させる。炭素鋼の焼入れ性の推定は次式による。 $D_H = \Delta D_C + \Delta D_{Mn} + \Delta D_P + \Delta D_{Si} + \Delta D_{Cu} + \Delta D_{Ni} + \Delta D_{Cr} + \Delta D_{Mo} + \Delta D_V$ ここで $\Delta D$ は個々の元素の添加量に対する臨界直径の増加を示し、 $\Delta D$ の値は実験により得られた図から読み取ることができる。得られた $D_H$ の値はオーステナイト結晶粒度4に対するもので、 $D_H$ と $d_T^{-1/2}$ の関係から他の結晶粒度についても推定できる。この推定値は実験値とかなりよく一致しており、化学組成とオーステナイト結晶粒度から有効な信頼度をもつた炭素鋼の焼入れ性の推定が可能となる。(関田貴司)

#### 鋼の焼入れ性の精密測定、計算と制御

(G. T. BROWN and B. A. JAMES: Met. Trans., 4 (1973) 10, pp. 2245~2256)

あたえられた鋼の焼入れ性の評価のためには、再現性があり精度の高い試験法を確立することが重要である。最終的には、実際に試験を行なわなくとも、鋼の化学組成から焼入れ性を正確に推定できることが望ましい。

本報告では、精度の高い試験法を確立し、この方法を用いて低、中炭素鋼中の微量元素の焼入性に及ぼす影響を定量的に明らかにするとともに、H-バンド幅を従来より限定した鋼の製造の可能性を検討したものである。

試験法はジョミニー試験を次のように改良した。硬さはビッカース硬さによる。硬さ測定位置の精度をあげるとともに、測定間隔を密にする。端面の切りだしに、精密切断機を用いる。オーステナイト化温度は  $860 \pm 10^\circ\text{C}$  とし、時間は 30 min とする。以上の改良をすると、異なる機関で行なつた同一試料の H-バンドの幅は 0.25 mm 以下となる。

高純度の中炭素鋼に含まれる微量元素の焼入性に及ぼす影響を回帰分析によつて単純な表現で表わすと次のようになる。

$$H = -0.172 + 0.681C + 0.126Mn + 0.0875Si + 0.152Ni + 0.258Cr + 0.680Mo + 0.246Cu + Sn - 0.0154G.S.$$

ここで、H は  $H_V = 450$  の位置をインチで表わしたものである。このような単純な加算式は、この式を導出した組成範囲外でもかなり応用範囲がある。同一規格内の鋼について、微量元素の効果を複合添加の影響をも考慮して回帰式をつくると、推定値と実測値の一致はさらによくなるが、このような表現は別の鋼種にはあまりよく当てはまらない。

H-バンド幅を狭めた鋼の製造は必ずしも困難ではない。たとえば、鑄込む直前に溶鋼を分析し、上述の回帰式を用いて作製したチャートにしたがつて、炭素、マンガンの含有量に応じて微量クロムを添加すれば十分目的が達せられる。(菊池 実)

#### 高炭素鋼の焼入れ性

(C. F. JATCZAK: Met. Trans., 4 (1973) 10, pp. 2267~2277)

著者が従事している高品質テーパール軸受材の製造においては高炭素合金鋼あるいは浸炭鋼の焼入れに際して、精密な焼入れの設計が必要であり、この実用的見地から、種々の合金元素を含む高炭素鋼についての焼入れ実験を行ない綿密な焼入性倍数 (MF) の値を求めた結果が述べられている。主な内容は以下のとおりである。

800~927°C のオーステナイト化条件の下での Mn, Si, Cr, Ni, Mo, Al, B および 0.60~1.10% の範囲内での C による MF の変化が求められている。MF の値は各合金元素、濃度、焼入れ温度に対して表あるいはグラフの形で示されており、この一連の MF の値は、従来の著者自身によつて決定された基本組織 C 1.0%, Mn, Si, Cr, Ni 各 0.25% からの変化量として示した MF の値より精密な値である。ここに求めた一連の MF の値からは、均一な高炭素合金鋼ばかりでなく、浸炭した鋼を浸炭温度からいわゆる直接焼入れした場合や、一度空冷あるいは焼入れた後、より低い温度からいわゆる二段焼入れした場合の焼入れ性の予測も可能であり、この予測精度は  $D_1$  が 660 mm 程度でも  $\pm 10\%$  以内である。

MF に対する各元素の影響をみると、焼入れ性を最大に向上させる元素は B を除いて Mo であるが、Mo は炭化物形成元素であるため、その作用は焼入れ温度によつて大きく変化する。他方 Mo につぐ効果を持つ元素は、マ

ルテンサイトに対して生じる相がパーライトである場合やベイナイトであつても焼入れ温度が低く  $855^\circ\text{C}$  までの場合は Mn, Al の順であるが、同じベイナイトであつても焼入れ温度が高く  $927^\circ\text{C}$  では Si が Mn, Al より大きな効果を持つ。Mn, Al, Si につぐ元素は Cr であるが、この作用も焼入れ温度に大きく依存する。Ni の効果は最も小さく、オーステナイト程度の影響も小さい。(藤平昭男)

#### 焼入れ性に対するボロン効果の最適条件

(G. F. MELLOY, et al.: Met. Trans., 4 (1973) 10, pp. 2279~2289)

0.0001 から 0.0110 wt% までのボロンを ASTM A 514-J (C 0.12~0.21, Mn 0.45~0.70, Mo 0.50~0.65) 鋼に添加することによつて、工業的な意味での焼入れ性と強靱性を得るための最適ボロン量を決定し、また過剰のボロンを添加した場合の "boron constituent" (以下 b. c. と略) の形成過程について調べた結果が述べられている。

ボロン量を 0.0025% まで増加することによつて、臨界直径の比で示した焼入れ性の値は徐々に増加し、0.002% 付近で最大値約 3 を示す。この焼入れ性向上にともなつて、 $900^\circ\text{C}$  焼入れ後  $635^\circ\text{C}$  焼もどし材の引張り強さは向上し、シャルピー試験の遷移温度は低下する。これらから最適ボロン量として 0.002% を得ているが、この結果は従来からの理論、すなわち少量のボロンがオーステナイト粒界に濃縮し、焼入れに際してのフェライト形成を抑制するとする理論と一致している。0.0025% 以上のボロン添加によつて焼入れ性の値は徐々に減少し、0.006% で約 2 程度の値となる。それ以上 0.011% までボロン量を増加しても焼入れ性は大きくは減少しないが、シャルピー試験の遷移温度の顕著な上昇を示す。この 0.0025% 以上のボロン添加による焼入れ性と靱性の劣化は、b. c. の大きな粒子が粒界に析出することによると考え、この見地から、平均的な焼入れの場合の連続冷却にともなう b. c. の形成過程をヘリウムによつて連続冷却を中断する方法で調べている。これにより、まず顕微鏡観察から連続冷却が進むに従つて b. c. の量と大きさが増大する傾向および b. c. がフェライトの核発生を助長する様相が、また透過電顕と電子線回折から b. c. が  $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$  であることが確かめられたことなどが述べられている。(藤平昭男)

#### ステンレス鋼の孔食

(S. BRENNERT and G. EKLUND: Scand. J. Met., 2 (1973) 5, pp. 269~272)

孔食を起こしたステンレス鋼のピット中に形成される陽極溶液は、もとの溶液より強酸性であると考えられるが、その pH 値についてはよく知られていない。一方活性化した鋼の表面がこのような溶液中で示す挙動についてもよくわかっていない。そこでこの問題について調べた。

pH の測定に用いた鋼は SIS 1311 (0.15C), SIS 2301 (0.052C-13.8Cr), SIS 2333 (0.046C-1.0Mn-18.1Cr-9.5Ni-0.17Mo) の 3 種である。これらの板に小孔をあけ、その周囲を絶縁し、無酸素の 0.1M NaCl 溶液を Ar ガスで圧力をかけながら流したセル中で電解した。小孔

中に形成された陽極溶液はフィルターを通して外部に抽出した。得られた pH 値はそれぞれ 3.7, 2.3, 2.0 であり、耐食性の高い鋼ほど低値を示した。

活性表面の陽極溶液中における電位-電流図の測定には SIS 2343 (0.037C-1.49Mn-17.0Cr-11.0Ni-2.65Mo) の丸棒が用いられた。陽極溶液は人工的に合成されたもので、同じ鋼の削り屑を Ar 中で 1:1 の HCl 中に溶解し、これを無酸素の 0.1M NaCl 溶液で希釈して所要の pH 値に調整した。試料は熱 HCl で活性化した後直ちに合成陽極溶液中に浸漬し、分極特性を測定した。この際電圧を印加して 1 min 保持し、1 min 休止して再び同じ電圧を印加し、これを 3 回繰返して最終の電流値を採用した。その意味は、これら分極サイクルの間に形成される試料表面の陽極溶液を拡散させ、全体の溶液との間に組成の差を生ぜしめないためである。このような操作を繰返しながらか次第に分極電圧を高めて電位-電流図を作成し、さらに pH 値を変えて同じ測定を行なった。その結果 pH 値が高くなるほど電流は減少し、またフラード効果は小さくなって pH 3 位で消失した。

以上の実験から耐孔食性の鋼はまた良好な耐酸性を示すことがわかる。またピット内部は表面が貴な電位であるにもかかわらず、周辺のオーム降下のために低電位を示すが、その場合上述の電位-電流図によつて、なぜ不動態化しないかという理由を説明することができる。

(渡辺 敏)

#### 構造用鋼の降伏比と脆性破壊挙動との間の関連性

(J. DEGENKOLBE und B. MÜSGEN: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 25, pp. 1218~1221)

同一溶解の、0.17% C, 0.70% Si, 0.95% Mn, 0.92% Cr, 0.37% Mo, 0.08% Zr を含む細粒構造用鋼の、30 mm 厚の板を二つの条件で熱処理した。すなわち、930°C 水冷→700°C 空冷の焼入焼戻しおよび 930°C 空冷の焼ならしがそれである。前者における降伏比は 86%、後者では 66% の値が得られた。これらの降伏強さはほとんど同一であるが、焼ならし処理したものの引張り強さは 916 N/mm<sup>2</sup> で、水冷焼戻し処理をしたものよりも約 180 N/mm<sup>2</sup> 高かった。これら二つの熱処理条件を靱性と破壊挙動とに関して比較した。

室温での引張り試験において、破断の際の断面収縮率は降伏比の高い場合は 64% であるが、低降伏比の場合は僅か 48% であった。ISO-V 試片による切欠棒衝撃試験では、焼入焼戻し材の遷移温度は焼ならし材のそれより約 180°C 低かった。全厚 (30 mm) の平滑引張試験片に内部切欠を入れたもの +100~120°C 間の引張試験から求めた割れ発生温度は、高降伏比を与える熱処理をおこなつたものでは約 -100°C であったが、低降伏比の場合には室温より遙かに高かった。後者の場合、破断までに極めて僅かの塑性変形しか認められなかった。

以上のことから、一軸引張試験から求めた降伏比からは、構造用鋼の脆性破壊に対する安全性に関しては何らの結論をもうることができないということがわかった。すなわち、降伏比が高いことは脆性破壊への安全性を減じることと等価であるとすることはできず、むしろ逆のことが証明された。高い降伏比を示す組織は、より良好な実用性能を有していた。したがって、意識的に低い降

伏比を求めることは、脆性破壊への感受性を高めることとなる。  
(鈴木正敏)

### —物理冶金—

#### ヴェスタイトの欠陥の構造

(J. JANOWSKI, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 10, pp. 721~725)

結晶の物理化学的性質と欠陥との関係の議論である。ここでは、ヴェスタイトの欠陥について実験した結果と、それによつて導かれたモデルについて述べている。試料を、X線回折法と化学分析法で分析し、その酸素比の相違よりモデルを作り、970~1370°K の温度範囲でのヴェスタイトの欠陥の構造を複合欠陥と考え、平衡定数とその温度依存式を得ている。

試料に用いたヴェスタイトは、化学的に純粋なヘマタイトを CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスで平衡に達するまで (16hr) 還元した。実験条件は CO<sub>2</sub> を 27~61% (24 点)、温度を 1000~1350°K (11 点) に変化させ、3g の試料を還元し、±0.5 mg の精度で熱天秤で追跡した。できた全試料は、化学分析を行なつて酸素比  $x_w = n_o/n_{Fe}$  を決定した。温度 1150°K のヴェスタイトは、後に X 線回折用として、Debye-Scherrer 法で分析を行なった。

この 2 つの分析結果が完全に相違したので、W. L. ROTH のモデルと (Acta. crystallogr. 13 (1960) S. 140/49), P. KORSTAD, A. Z. HED の推奨値 (J. Electrochem. Soc. 115 (1968) S. 102/04) を使つて、その複合欠陥の平衡定数を求めた。

$$K \cdot P_{O_2}^{0.5} = \frac{y^2}{(1-3y)(2-7y)} \left( = \frac{[Fe_K']P \cdot [O_o]}{[Fe_{Fe}][V_i]} \right)$$

(Fe<sub>1-y</sub>O として)

また、1000°K~1300°K の温度範囲でこの関数が成立することが確かめられたので、平衡値の温度依存性として次の式を得た。

$$K = 1.01 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(59.3/R \cdot T)$$

これは過去のデータともよく一致したので、970~1370°K で欠陥の構造は複合欠陥となつていと結論した。

(妹尾義和)

#### メスバウア効果による Fe-Cr 合金の高温脆化に伴う変化の研究

(R. B. ROY and B. SOLLY: Scandinavian J. Met., 2 (1973) 5, pp. 243~248)

Fe-Cr 合金 (17~50%Cr) を 475°C 脆性温度およびシグマ相形成温度で時効した際の相変化をメスバウア効果および透過電顕法により調べた。

純鉄および純クロムを高周波溶解し、Fe-17.1, 25.1, 30.8, 44.9, 49.8 wt%Cr 合金を作製した。1200°C の均質化処理後、475°C で 1000hr または 640°C (シグマ相形成温度領域内) で 1000hr の時効をした。

475°C の時効により、Fe-17%Cr を除いたすべての合金中に分散析出粒子が現われることが透過電顕で観察された。この析出粒子は母相と完全整合である。この微視的構造変化に対応してメスバウアスペクトルは (焼入れ状態に比して) 横に広がる。また、高濃度 Cr 合金では中央にピークが現われる。このピークのアイソマーシフトは、試料から抽出した析出物のアイソマーシフトと一

致するが、シグマ相のものとは一致しない。析出物はしたがって Cr-rich の  $\alpha$  相と結論され、475°C 時効で固溶体が、Fe-rich および Cr-rich の相に分離するという説を支持するとともに 475°C 脆化にシグマ相の形成が関与していないことを示す。Cr 含有率の高低に伴って析出機構が変わるということは認められなかつた。

640°C 時効では析出物の分散は観察されない。50%Cr よりも低い合金では時効のため、メスパウアスペクトルが横に広がるがしかし 475°C 時効の際の拡がりほどで

はない。45% および 50%Cr 合金で長範囲規則構造が形成されるという確かな証拠をメスパウアスペクトルおよび透過電顕観察から得られた。50%Cr 合金では外側のピークが二つに分裂して規則化の起きていることを示す。スペクトルの中央にピークが現われるがこのピークのアイソマーシフトはシグマ相のものとは一致する。これらのことは時効がシグマ相形成の中間段階であることを示すと思われる。  
(八木沢孝平)