

抄 録

—耐火物—

シリカ、アルミノ-シリケート耐火物と溶鉄との反応速度 (S. E. FELDMAN, et al.: Met. Trans., 5(1974), pp. 249~254)

本論文は silica, alumino-silicate 耐火物と熔融金属の反応速度に関するもので、使用した耐火物は、a) Fused silica (99.93% SiO₂), b) slip-cast "Shelrock" silica (99.7%), c) 高シリカレンガ(95.7%), d) 耐火レンガ(53.2% SiO₂, 42.8% Al₂O₃), e) 再結晶アルミナ, f) サファイア単結晶の6種類である。実験方法は、静止浴と回転浴にわけられ、さらに回転浴は(i)回転速度が一定で侵食速度が時間の関数としてあらわされる場合、(ii)時間一定(1 hr)で侵食速度が回転速度の関数としてあらわされる場合にわけられる。温度1600°C, 雰囲気はアルゴンとCO₂/COの二種類を採用し、試験棒の重量減と直径の変化を測定した。

実験結果: (i)回転速度が一定の場合、測定時間に対し単位面積当りの重量減は直線関係を示し、初期反応速度は試料回転の際の外周速度に無関係で耐火物の種類によりその大きさはさまる。(ii)侵食速度は、外周速度に比例する、(iii)熔融金属の酸素濃度は75から20ppmに減少し、Si濃度は時間の経過ならびに回転速度の増加とともに増加する。静止、回転浴のいずれにおいても還元性の条件下では侵食は観察されなかつた。Si 2.1%添加した場合も同様であつた。(iv)アルミナ耐火物((e)および(f))は侵食されなかつた。以上のことからつぎの結論を得た。(i)侵食の初期速度は鉄、鉄中の溶解酸素および耐火物中のシリカとの化学反応により律速され、この反応は酸素濃度に依存する。その後は、スラグ相が存在すると、silicate/metal界面から耐火物/silicate界面への酸化鉄の拡散が律速となる。(ii)高シリカ耐火物の侵食速度は同程度であるが、耐火レンガ(d)のそれはきわめてはよい。これは生成スラグの流動性が高いためである。(井上博文)

溶鋼取鍋の耐火物ライニング

(K. H. ABELE, et al.: Stahl u. Eisen, 94(1974) 6, pp. 213~218)

August Thyssen-Hütteの製鋼工場には、容量120, 200, 250, 400tの取鍋があり、ライニングの様式はそれぞれ異なっている。Ruhrort平炉工場にはスリンガーの設備がなく、200t取鍋のライニングは煉瓦積になつている。Beeckerwerth, Ruhrort, Bruckhausenの転炉工場では、スリンガーによる施工が行なわれている。この場合でも取鍋敷部は煉瓦積で、側壁の永久張は煉瓦1層のものと2層のものがある。

ライニングのコストを比較してみると、400t取鍋の場合、煉瓦積で粗鋼t当り1.6 D.M., スタンプ成型で0.95 D.M., スリンガー施工で0.88 D.M.になつている。ライニング作業の所要時間は、煉瓦積で10hr, スタ

ンプ成型で7hr, スリンガー施工で5.5hrである。

使用後のライニングから試料を採取し、スリンガーによるライニングの損傷原因を調べると、溶損が主体になつている。使用時のライニングは融液浸透層、焼結層、不変層の3層で構成され、浸透層の薄いものが高い耐久性を示す傾向にある。

スリンガー施工用の材料には、1)微粒が多いこと、2)アルミナ含有量は8~10%, 3)カオリンが多いこと、4)酸化鉄含有量は1%以下、5)水分は8~10%といった性質が要求される。ボーキサイト、フォルステライト、ジルコンなどを添加してもあまり効果はない。これまでの経験では、天然砂に水ガラスをバインダーとして加えた材料の成績がよい。

最近2年間におけるライニング寿命の推移をみると、Bruckhausenでは長い間平均約30回であつたものが、1973年3月以降約40回にのびている。Beeckerwerthでは、1971年平均約20回から1973年初めに約25回になつている。Ruhrortでは、1972年の初めから1973年の3月まで平均約45回の寿命である。この間、平炉工場における取鍋寿命は平均して約22回であつた。

(川上辰男)

—製鉄—

FIOR法による鉄鉱石の直接還元

R. J. OEHLBERG: Iron Steel Eng., 51(1970) 4, pp. 58~61)

Fior法は1930~1940年初期における試験研究によつて開発された直接還元法である。これは、鉄鉱石粉をガス・固体の向流流動床でガス還元し、還元鉄をブリケットとして製造するプロセスである。本報では、1962~1969年に行なつた試験結果の概略を述べている。

1962年に5t/dのプラントを建設し、試験操業を行なつた。その結果、金属化率が30~98%で制御できることおよび金属鉄のstickingの問題が解決された。

1965年に300t/dのプラントを建設し、試験操業を行なつた。連続操業日数は200日まで伸びた。

鉄石粒度は-4 meshで、-325 meshの粉鉄量は25%以下が望ましい。また脈石成分は3%以下が望ましい。還元ガスは炭化水素(天然ガス, LPG, 重油など)を部分酸化して得られる。反応器は多段流動床であり、特殊な鉄石装入装置が設置されている。第一段は酸化雰囲気である。すなわち、燃料の燃焼と鉄石の加熱が同時に進む。第二段以降は還元雰囲気であり、金属化率が90~95%となる。

還元鉄粉はロールブリケッターでブリケットとして製造される。還元鉄の化学組成は原鉄石に依存するが、炭素は±0.5%である。還元鉄の用途は高炉、転炉および電気炉での溶解が期待できるが、その中でも電気炉による溶解量は2/3になつている。

経済的に適応した規模として40~150万トン/年のプ

ラントを今後開発することができるであろう。

(天辰正義)

直接還元法の概況

(K. FELLCHT: Neue Hütte, 19 (1974) 2, pp. 65~71)

冶金用コークスに代る還元剤・熱源として、天然ガスおよび石油をあげることができる。鉄鉱石のガス還元はこれら燃料の適当な使用条件下では可能である。1972年の直接還元法による海綿鉄製造量は300万トンであり、1980年には3000万トンになると見られている。本報告は以下の直接還元法について概説している。

① SL/RN 法, ② Armco 法, ③ Midland-Ross 法,

④ Purofer 法, ⑤ Hyl 法, ⑥ HIB (Nu-Iron) 法

これら直接還元法の反応炉は、①ロータリーキルン炉, ②~④シャフト炉, ⑤レトルト炉, ⑥流動床炉から成っている。したがって、各プロセスにおいて、還元ガスは H_2 が主成分であるが、天然ガスと空気または水蒸気によつて特殊な反応炉で改質されることによつて得られる。

装入鉱石は、①~⑤では主にペレットであり、⑥では-2mmの粉鉱を用いている。脈石成分 ($SiO_2 + Al_2O_3$) はエネルギー消費量から見て5%が限界である。

製造された海綿鉄の還元率は90~95%であり、炭素を0.8~2%含む。現在の生産規模は、①400t/d, ②1000t/d, ③40~80×10⁴t/y, ④500t/d, ⑤70×10⁻⁴t/y, ⑥1800t/dとされている。また主な還元プロセスの生産比 (t/m³·d) は、①0.8, ⑥1.6, 高炉2.5, ⑥3.5, ③・④9.0である。

直接還元法によつて、日産1000~3000トンの海綿鉄の製造が可能になるとされている。海綿鉄の溶解はUH P電気炉との組合せが最適であると考えている。

(天辰正義)

— 製 鋼 —

酸素上吹き転炉のスロッピング限界の酸素流量およびガス流中の流体粒子径の決定

(K. W. LANGE and H. REES: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 11, pp. 813~821)

酸素上吹き転炉における脱炭時のスラグの forming について流動層とのアナロジーから論じた。また、スラグ中の分散鉄粒の大きさについて検討した。

転炉の脱炭第2期のスラグの forming 高さを定量化するために流動層とのアナロジーから Kozeny の式を用い操業条件や転炉寸法と forming 高さの関係を求め、結果を計算図表にて示した。これらの計算図表によれば、forming 高さがスラグ比、転炉直径、スラグ層中の鉄の含有率、スラグ密度、溶鋼重量、および、酸素流量の関数として求まり、スロッピングの生じない操業条件の決定が可能である。また、スラグ中の分散鉄粒径と CO ガス発生速度との関係について考察を加え、ガス流量が増大するとスラグ中の分散鉄粒径が減少することに基づいて、炉口からのスラグの突発的な流出の発生機構を論じた。すなわち、スラグの forming 高さの急激な増加は、CO ガスの発生速度が何らかの理由で増大すると、その流量の増加量に対応してスラグ中の分散鉄粒の径が小となり反応界面積が増加するためにさらに多量の CO ガス

を発生するといった機構の繰返しによるものである。適当な大きさの粒子径を持つ分散鉄粒を作ることは最適問題の一種であり、もし粒子径が大きすぎると所望の脱炭速度が得られない。また、粒子径が小さすぎる場合には forming 高さが必要以上に大きくなり、鉄粒は反応完了後もスラグ層中に長時間滞留することとなる。最後にガスジェットと浴面との衝突場所においてジェットによつて生成される液滴径について考察を加え、これらの液滴の直径は炉口から排出される褐色のヒュームと同程度であることが明らかとなった。この事実から、褐色のヒュームの生因はジェットの浴面への衝突場所における溶鋼の吹きちぎれであるとの結論を得た。(藤井徹也)

溶鉄中の Al, Si, Mn のスラグへの移行速度

(K. H. KLEIN, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974) 1, pp. 9~16)

①溶鉄中の Al, Si, Mn のスラグへの移行速度の測定から溶鉄中の物質移動係数を求めるとともに、②真空脱ガス (RH), 取鍋ガス吹き込み、鑄込中の取鍋における溶鉄中の Al のスラグへの物質移動係数を求めた。

①: ライムるつぼ中の溶鉄表面に上方から同温に加熱した溶融スラグ (塩基性) を瞬間的に流し込み、溶鉄中の Al, Si あるいは Mn 濃度の時間変化を測定した。実験温度は1600~1780°Cとした。Al, Si の場合平衡濃度に達するのは迅速であるが、Mn の場合はかなり遅い。反応速度は溶鉄中濃度の一次式で表わされる。見かけの活性化エネルギーはスラグ組成によらず、Al: 13, Si: 12.3, Mn: 10.0 kcal/mol であつた。従つて反応の律速段階は溶鉄中の物質移動過程と考えられる。移行速度は Si, Al ではほとんど同じであるが、Mn では6~7倍小さい。一方 Al-Mn, あるいは Si-Mn の同時移行の場合、Al, Si は単独の場合と異ならないが、Mn のそれは単独の場合よりかなり早くなつた。Al, Si の溶鉄-スラグ界面における化学反応の発熱量は Mn より大きい。したがって界面における反応熱による溶鉄の対流の強弱が物質移動係数を左右することがわかる。物質移動係数 ($\times 10^{-2}$ cm/sec) は、Al: 1.1~1.5 (合成スラグ), 0.6~0.7 (実際スラグ), Si: 1.3~2, Mn (単独): 0.2~0.24 であつた。

②: Al の平均物質移動係数 ($\times 10^{-2}$ cm/sec) は以下の通り。真空脱ガス: 35 t, 3.7, 100 t, 2.5, 200 t, 1.3, ガス吹き込み取鍋: 100 t, 6.4, 鑄込中取鍋: 100 t 0.2 (小林三郎)

起電力法による溶鉄の脱酸過程の熱力学的研究

(V. I. YAVOISKII et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1974) 2, pp. 14~21)

固体電解質を用いる起電力測定法により、1550~1600°Cの温度範囲における Mn, Si, Ti, Al, Zr, Nb および Ce による溶鉄の脱酸平衡を測定した。各元素の脱酸平衡恒数および1600°Cにおける相互作用パラメーター γ_0 が次のように決められた。

Mn による脱酸:

$$\log K_{Mn} = -\frac{14068}{T} + 5.687,$$

$$\log \gamma_0^{Mn} = -0.0203 [\%Mn]$$

Si による脱酸:

$$\log K_{\text{Si}} = -\frac{32104}{T} + 12.65, \log \gamma_0^{\text{Si}} = -0.137[\% \text{Si}]$$

Ti による脱酸:

$$[\% \text{Ti}] < 0.2\%, \log K_{\text{Ti}} = \log [\% \text{Ti}]^3 \cdot [a_0]^5 = -\frac{87170}{T} + 31.08,$$

$$[\% \text{Ti}] = 0.2 \sim 2\%, \log K_{\text{Ti}} = \log [\% \text{Ti}]^2 \cdot [a_0]^3 = -\frac{28950}{T} + 7.42,$$

$$\log \gamma_0^{\text{Ti}} = -0.1874[\% \text{Ti}]$$

Al による脱酸:

$$\log K_{\text{Al}} = -\frac{39284}{T} + 11.05,$$

$$\log \gamma_0^{\text{Al}} = -0.943[\% \text{Al}]$$

$$\text{Zr による脱酸: } \log K_{\text{Zr}} = -\frac{43404}{T} + 12.69,$$

$$\text{Nb による脱酸: } \log K_{\text{Nb}} = -\frac{31297}{T} + 14.60,$$

$$\text{Mg による脱酸: } \log K_{\text{Mg}} = -\frac{34475}{T} + 12.91$$

$$\text{Ce による脱酸: } \log K_{\text{Ce}} = -\frac{51220}{T} + 17.08$$

各元素の脱酸能力は Nb, Mn, Si, Al, Ti, Mg, Ce, Zr の順に増大することがわかった。(郡司好喜)

ジルコニウム, チタンおよびセリウムで脱酸するときの溶鉄における酸化物の核生成過程の研究

(G. A. GONGADZE, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally (1974) 2, pp. 22~28)

対向拡散法により溶鉄を Zr, Ti および Ce で脱酸したときの核生成過程を研究した。

Fe-Zr (2.1%) により 1600°C の溶鉄を脱酸すると、脱酸剤と接している第1層には円味のある不定形介在物があり、13 min 後に表面から 3.3 mm の所に生成する第2層にはデンドライト状の介在物が見られた。第2層の厚さは 60 min 後には 1.5 mm にも達した。これらの介在物は ZrO₂ であることが確かめられた。Zr と O の分布を分析によって決め、Zr の脱酸平衡恒数と比較して得られた ZrO₂ の核生成の過飽和度は 2.3 × 10⁴ となり理論的に得られた 10³ より大きかった。

Fe-Ti (3%) で脱酸すると第1層には円味のある不定形介在物があり、その介在物は FeTiO₃ あるいは Ti₂O₃ の組成をもっていた。第2層にはデンドライト状の TiO₂ が生成した。TiO₂ の核生成に必要な過飽和度は 2 × 10³ と測定され、理論的な計算値は 2.5 × 10² と得られた。

Fe-Ce (2.5%) で脱酸すると 2 min 後に表面から 4.5 mm の所に第2層が生成し、その厚さは 1.5 mm にまでも増加した。第1層には平均の大きさが 200 μ の球状介在物があり、その介在物は mFeO · nCeO₂ 型で組成は変化した。第2層にはデンドライト状の CeO₂ が生成した。核生成に必要な過飽和度は 9 × 10⁵ と測定され、理論的計算値は 2 × 10⁵ と得られた。

0.1% の脱酸剤があるときに、CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ および SiO₂ の核が生成するために必要な酸素濃度はそれぞれ 0.0013%, 0.003%, 0.013%, 0.05%, 0.79% と計算された。(郡司好喜)

溶鉄中の酸素溶解度におよぼすジルコニウム, セリウム, ランタンの影響

(R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 5 (1974), pp. 345 347)

溶鉄の強力な脱酸剤として知られている Zr, Ce および La の 1680°C における脱酸限と脱酸定数を測定し、それぞれの合金元素の相互作用係数を推定した。著者らはまず合金元素が鉄中に均一に溶解するか否かを検討した結果、抵抗炉では母合金が酸化物層を形成し、合金元素の融体への拡散を抑制するので不均一となり、誘導加熱炉では均一な融体が得られるが、凝固試料には酸化物粒子が含まれていることがわかった。したがって抵抗炉で平衡実験をする前に誘導加熱炉で合金をつくるのが不可欠である。誘導加熱炉でつくった Fe-Zr 合金 60 kg を ZrO₂ + 4% CaO のポートで 1680 ± 10°C, He (100 ml/min) 中で炭素抵抗炉により 2 hr 溶解した。サンプルは炉中 15°C/min の速度で急冷した。Fe-Ce, Fe-La 合金は ThO₂, Al₂O₃ および ZrO₂ ポートで溶解した。いずれの耐火物も著しい侵食はなく結果に著しい差はなかった。また平衡酸化物相を添加したいずれの実験においても結果は変らなかつた。実験結果を log [O] (ppm) vs log (wt% 合金元素) で整理すると、その勾配は Zr, Ce および La に対しそれぞれ -1/2, -1/2 および -2/3 と与えられる。このことから平衡酸化物相をそれぞれ ZrO₂, CeO₂ および La₂O₃ とした。1680°C において Zr, Ce および La いずれの合金元素も 0.05 から 0.1 % で酸素溶解度は最小値, 10 ppm をとり、Al より強い脱酸剤である。それぞれの元素の溶解度積を合金元素に対し整理し、平衡定数 K_i⁰ が一次の相互作用係数であらわされるとし、さらに e_i⁰ ≫ e_j⁰ を仮定して e_i⁰ を求めた結果を一括して示す。

$$\text{Zr: } K_{\text{Zr}}^0 = [\% \text{Zr}] \cdot [\% \text{O}]^2 = 3.5 \times 10^{-8}, e_{\text{Zr}}^{(0)} = -3,$$

$$\text{Ce: } K_{\text{Ce}}^0 = [\% \text{Ce}] \cdot [\% \text{O}]^2 = 3.5 \times 10^{-8}, e_{\text{Ce}}^{(0)} = -3,$$

$$\text{La: } K_{\text{La}}^0 = [\% \text{La}]^2 \cdot [\% \text{O}]^3 = 2.5 \times 10^{-13}, e_{\text{La}}^{(0)} = -5$$

(井上博文)

るつぼ型誘導加熱炉による鉄および鋼の溶解に関する研究, Limiting power について

(F. NEUMANN and F. HEGEWALDT: Stahl u. Eisen, 94 (1974) 2, pp. 53~63)

本報告は鉄あるいは鋼などの溶解を目的とした工場規模のるつぼ型誘導加熱炉について、電磁誘導炉は試料にもよるが供給電力によつて加熱温度がほぼ決まるので、limiting power (LP) を中心に設計上重要な諸条件に関する検討を行なったものである。

本研究では鑄造用に利用されている生産量 30~50 t/hr で容量 60 t クラス (供給電力 2 × 10⁴ kW) の操業成績を例に、炉容量と LP との関係調べた結果、かならずしも FROMM および JEHN により提案された、強さ H [A/cm] の均一磁場内におかれた半径 d [cm] の試料が吸収する電力 P_i [kW] に関する理論式 P_i = 1.987 × 10⁻⁹ H² F m √ρ μ f に従わないことが明らかになった。

ここで F はコイルなどによつて決まる補正係数, ρ は試料の電気抵抗 [Ω mm²/m], μ_r は誘導率 [Vs/Am], f は電源周波数 [Hz] および m は電流深度を δ [cm] とすれば m = f(d/δ) で表わされる量である。そこで理論式

のずれを検討し、設計上の指針を得るため電磁誘導によつて生ずる攪拌などの力学的条件を force constant K [kg/cm^2] について $K=31.6(P_3/F)\sqrt{\mu_r/(\rho f)}$ なる関係式、および炉壁ライニングを含む設計上重要な因子である電流深度について $\delta=50.3\sqrt{\rho/(\mu_r f)}$ なる関係式を用いて、単相あるいは三相コイルの場合の流動などを検討した結果、容量 70~100 t クラスの誘導加熱炉としては供給電力 $3.5\sim 4.0\times 10^4\text{kW}$ で LP が $1500\text{kW}/\text{cm}^2$ 程度であることが明らかになった。また誘導加熱炉を操業する場合の冶金学的因子として、脱炭過程において発生する CO ガスによる炉壁ライニングの損傷などの重要な問題が考えられるので、溶鉄組成と p_{CO} との関係やライニング材についても検討し合わせて報告している。

(早稲田嘉夫)

LD 転炉用造滓材としてのカルシウムボレートの利用
(P. G. OBERHÄUSER et al.: Stahl u. Eisen, 94 (1974) 4, pp. 136~143)

Rheinhausen 工場の 115 t 転炉においてはコルマナイトを造滓剤として用いる試験を 1971 年に行ない好結果を得、同年よりコルマナイトの大量使用にふみきつている。本報告は、造滓剤としてのコルマナイト (CaO 28, B_2O_3 40, H_2O 18, SiO_2 4%) の特徴をホタル石と比較して述べている。コルマナイトは吸湿 (4.5%) を避けるため微粉を除き、 $10\sim 50\text{mm}$ ϕ のものを乾燥して、フォーミスラグ生成後に添加している。コルマナイトを添加した場合のスラグの流動性、ガスの透過度は通常のスラグに比べて良好であり、したがってスラグのフォーミングが少ないため、吹錬中の操業因子、たとえばランス高さなどの変更回数が少なく、送酸量による吹止めの C%, 温度の適中率が向上する。一方、コルマナイトの使用量は通常のホタル石添加量より 30~40% 少なく (吹止時の C% < 0.2 の場合、ホタル石 5~6 kg/t, コルマナイト 3.5 kg/t), 3~5 DM/t のコストの低減が計れる。このようなコルマナイトの効果は滓化剤として、 B_2O_3 が CaF_2 より秀れている ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 付近のスラグの融点を 1400°C まで低下させるに要する B_2O_3 濃度; 15%, CaF_2 の場合 30%) ことから説明している。

脱 P, 脱 S については、通常の LD 炉の場合、コルマナイト-ホタル石の複合添加の場合のみ脱 P が多少改善されるにとどまるが、LD-AC 炉でホタル石の添加を行わないシングルあるいはダブルスラグ精錬の場合にはコルマナイトはスラグのフォーミング、脱 P, 脱 S を改善すると同時に、クエン酸可溶の P_2O_5 量も所要値に維持することができる。

なお、スラグ中の B_2O_3 から溶鋼中へ還元される B 濃度はコルマナイト添加量によらず 10ppm 以下であり、H も $1.5\sim 2.2\text{cm}^3/100\text{g}$ 程度であり鋼の特性に対する影響はないこと、また転炉ライニングの寿命はホタル石使用の場合と変わらないことを確認している。

(鈴木健一郎)

— 性 質 —

約 18% Cr および 10% Ni を含むオーステナイト鋼のマルテンサイト変態におよぼす Co の影響

(H. SCHUMANN and G. BENKIBER: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 11, pp. 827~835)

ttenw., 44 (1973) 11, pp. 827~835)

低 C (約 0.04% C) の 18Cr-10Ni 鋼の Fe, Cr, および Ni の比率を一定にして Co を 0~90% の範囲で 10% 間隔に添加した 10 鋼種, No 1 (0% Co)~No 10 (90% Co) と, さらに 40%Co-10%Cr-6%Ni 鋼の Ni 量を 0% まで減少させるとともに Cr を 10% から 19% まで増加させた 4 鋼種 (No 11~No 14) の計 14 鋼種を 1050°C から水冷後 $20\sim 196^\circ\text{C}$ で塑性加工を加えてオーステナイトの ϵ -マルテンサイトへの無拡散変態について X 線解析, 組織観察および磁性, ならびに機械的性質などの測定を行なつて検討した。

20°C , -50°C および -196°C で塑性加工すると, 六方晶 ϵ 相は供試鋼 No 1~5 および No 11~14 に認められた。約 18%Cr, 10%Ni を含む Cr-Ni 鋼で見い出される六方晶相は Fe-Mn 系で W. Köster が認めた ϵ 相と同形であり, 本質的に純 Co の低温度での結晶構造と同じとみなすことができる。

また, Co は高温では面心立方構造をとるので 1050°C から水冷した場合には 18%Cr, 10%Ni を含む Cr-Ni 鋼から高 Co 領域までの連続的な固溶体が存在する。

Co 量 (約 40%) を変えずに Ni 量を減少させる (約 6%~0%) と ϵ 相の量は増大し, かつマルテンサイト変態温度も上昇する。

18Cr-10Ni 鋼では常磁性であるが Co 量が約 40~50% に増加すると強磁性に変化し, それによつて格子定数は約 0.02 Å 増大する。

(松尾 孝)

約 1% Cr を含むクロム・モリブデン・バナジウム鋼のクリープ特性におよぼす低サイクル温度変換の影響
(B. WALSER and W. EPPRECHT: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 11, pp. 861~868)

フェライト系耐熱鋼 GS-17CrMoV 511 (0.16% C, 0.43% Si, 0.76% Mn, 1.35% Cr, 1.02% Mo, 0.26% V) を 2 条件 (A: 950°C 6hr/空冷 + 710°C 12hr/炉冷, B: 950°C 6hr/油冷 + 710°C 12hr/油冷) にて熱処理を施した後, 500 および 550°C で約 2 万 hr までの定温度クリープ破断試験と約 1 万 hr までの低サイクル温度変換クリープ破断試験 (変換温度: $450\sim 500^\circ\text{C}$, $500\sim 550^\circ\text{C}$, $525\sim 575^\circ\text{C}$, 周期: 4.5hr) を行ない, クリープ特性におよぼす低サイクル温度変換の影響を検討した。

定温度クリープ破断試験および温度変換クリープ破断試験で求めたクリープ曲線はたがいによく類似している。すなわち温度変換試験で求めたクリープ曲線は低応力側では温度変換の上限温度で行なつた定温度クリープ破断試験のものとはほぼ一致しているが, 高応力側では定温度クリープ破断試験で求めたものよりもわずかに長時間側へ移行している。

温度変換試験における平均クリープ速度 (2 次クリープ) および破断時間と同じ結果を生ずる定温度クリープ破断試験の温度 (仮想) を見かけの試験温度とし, 温度変換の上限および下限の温度での定温度クリープ破断試験の結果から直線内挿または Larson-Miller パラメータ法によつてこの見かけの試験温度を求めている。上限および下限温度での保持時間を考慮して単純に平均して求めた温度 (平均試験温度) と上記の見掛けの試験温度とを比較すると見かけの試験温度は平均試験温度よりもかな

り高い。これは温度変換により素地と析出物との界面領域で生ずる三次元的応力がクリープを加速させることに起因すると推察している。

クリープの見かけの活性化エネルギーについては高応力側での値 (75~104 kcal/mol) の方が低応力側での値 (17.2~42.6 kcal/mol) よりもかなり高い。このことから高応力側では析出粒子間の転位のすべり運動が、また低応力側では交差すべりおよび上昇運動がクリープの律速過程と推論している。(松尾 孝)

低合金鋼の応力腐食割れ

(P. DRODTEN and K. FORCH: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 12, pp. 893~898)

非合金鋼や低合金鋼の粒界応力腐食割れに関する従来の研究によると、炭素が高目の Al キルド鋼を 750°C で焼なましした場合にとくに良好な耐久性を示している。最近、溶接性や強度の観点から次第に Al キルドした細粒鋼が使用されるようになってきている。

本研究は粒界応力腐食割れを起こさないための限界応力と、熱処理ならびに合金元素の影響について調べたものである。実験は 3 種類のボイラー用鋼, HI (0.1C-0.48Mn-0.033Al-0.19Cu-0.16Ni), HIVL (0.26C-0.66Mn-0.065Al-0.16Cu-0.14Ni), 13CrMo44 (0.16C-0.56Mn-0.004Al-0.95Cr-0.22Cu-0.45Mo-0.13Ni) に 3 種類の焼なましを施し、沸騰硝酸ソーダ中でこれら試料に引張荷重を加え、限界応力を測定した。限界応力としては、3 本の同一試料のいずれもが 300hr 後でも割れを生じない応力を取ることにした。

予期されたように HI は非常に弱く、HIVL と 13CrMo44 はよい耐久性を示す結果が得られた。さらに Al キルドの細粒鋼である StE 36 (0.18C-1.46Mn-0.04Al-0.17Cr-0.18Cu-0.12Ni) に関する詳細な研究により応力除去焼なまし温度が耐久性に決定的な意味を持つことが明らかになった。すなわち 630°C までは限界応力値は 920°C 焼ならし材とほとんど同じ程度であるが、Ac₁ 点 (716°C) 近傍の 700°C で極小値を示した後 780°C まで再び耐久性を増す。Ac₁ 点直下の温度で極小値を示す理由は、炭化物の粒界析出によるものである。700°C ではフェライト-フェライト粒界に二次セメンタイトが板状に析出し、割れはほとんどこの種の粒界を通っている。

合金元素の影響に関して、炭素を高めると耐久性が増すのは、フェライト-パーライト粒界を増しフェライト-フェライト粒界を減少させるためと考えられる。N₂ の影響については、V 鋼に対する実験の結果、Al と結合したものは良好な耐久性を有するのに対し、V と結合したものは感受性を高めることが示された。(渡辺 敏)

連続铸造したスラブから製造した高品質の鋼板

(Friedrich E. LISTHUBER et al.: Iron Steel Eng., 51 (1974) 4, pp. 92~98)

オーストリーのリンツにある VOEST 社には 1.7 t/min と 3.3 t/min の铸造速度をもつ二台の連続铸造機が稼動しており、深絞り用アルミキルド鋼、一般構造用鋼、高張力鋼の三種類を製造している。

スラブを高品位に保つて、最終製品の要求を満たすために、インゴット材との比較研究および開発研究が行なわれた。

冷間圧延鋼板用アルミキルド鋼では、品質のばらつきがなく、機械的性質は、インゴット材の場合と同様であり、成形性もよく、ラミネーションも見られない。スラブの表面はスカーフリングを行なつて、表面のマクロ的介在物や欠陥を除去し、インゴット材と同様の高品質が得られる。この場合のロス率は 2% であった。

構造用鋼たとえば Nb 添加の C-Mn 鋼では、インゴット材に比べ、曲げと伸びが大きく、特に衝撃値は 20 も高い。引張強さ、降伏点には差が見られないが、成形性は従来の材料に比べて優れていた。

はじめの開発研究は、深絞りアルミキルド冷延板からミクロ的なアルミ酸化物系介在物の除去に関することである。スラブの横断面の介在物の分布と量を従来の連続铸造のものと比較した。タンディッシュ内の溶鋼レベルの低下による介在物のまき込みを防ぐため、溶鋼レベルを最低位置以上に保ち、また取鍋とタンディッシュ間の溶鋼流の速度を増して酸化を防ぎ、浸漬二又铸造管はできるだけ太くし、かつ出口を上向きにし、タンディッシュ内に介在物の浮上を容易にする溝つき中間壁を設置して、酸化防止と乱流による固化層での介在物の析出防止を行なうことが効果的であることがわかった。

第 2 の開発研究は、C-Mn 構造用鋼における偏析に関するもので、従来のものは炭素および硫黄が 2 倍の偏析をおこし、また Mn は 25% 増の偏析を生じていた。この偏析はタンディッシュ内での溶鋼温度を低くすることによつて防げることがわかった。(玉井啓三)

電気メッキぶりき：熱処理中の皮膜の構造の変化

(J. V. CASTELL-EVANS and S. WACH: JISI, 211 (1974) 12, pp. 880~889)

本論文ははじめに電気メッキぶりき製造工程やその条件などの概略を簡潔に述べ、また α -鉄面上へのすず電着および熱処理中のすず表面とすずと鉄面の界面反応に関する論文の集録を行なっている。

著者らは、すず電着に対する電流密度の影響、熱処理中のぶりき表面の酸化と合金層の成長、および酸洗い-メッキ連続工程の効果などについて、電顕観察を主体とする実験を行ない、すずの電着および合金層生成の際の核生成と成長について考察した。実験に用いた試料は、電気メッキぶりき製造工程に近似した条件で作成し、酸洗い-メッキ連続工程は、希硫酸の酸洗液をメッキ浴に添加してメッキを行なつた。この処理により鉄表面は常に活性な表面を維持できる。

すず電着層表面の核数は、電着層厚さの増加とともに減少し、電流密度および鉄表面上の酸化物の量とともに増加した。 α -SnO はすずの溶融温度以下でプリキ表面上に成長するが、リフロー処理の際に破碎され新たな酸化膜が生長する。リフロー処理の際、すず/鉄界面に生成する合金層の成長速度は加熱速度によつて大きく変化し、合金層が全面を覆つた時低下する。酸洗い-メッキ連続工程によりメッキされた試料は、すず電着層表面の核数が減少し、合金層の被覆率が向上し、耐食性を示す ATC 値 (alloy-tin couple 値) が減少した。また通常の工程によりメッキされた試料の合金層裏面に、酸化物の集合体によると思われる小孔が観察されたが、酸洗い-メッキ連続工程によりメッキされた試料では観察されなかった。

すず電着および合金層成長のための核生成点は共通であり、 FeSn_2 擬結晶であると考えられる。電流密度と表面酸化に関連して核の大きさが変化する現象は、表面における核の凝集機構にもとづくモデルにより説明できる。(箕浦陽一)

DTA-EGA 法による時効処理後の 10Ni マルエージング鋼の析出相の研究

(G. KRAPP et al.: JISI, 211 (1973) 12, pp. 890~894)

マルエージング鋼の時効による強化機構を理解するために、金属間化合物および炭化物の構造、組成、析出量を知ることがきわめて重要である。本研究は、マルエージング鋼の第 2 相化合物の同定と定量化によつて、適切な熱処理と加工条件に対する知見を得ることを目的としている。

試料としては、10Ni-2Cr-1Mo-8Co-0.15C HY-180 マルエージング鋼を 815°C で 1 hr オーステナイト化した後、水焼入れし、205~594°C のさまざまな温度で 5 hr を標準として 1~20hr 時効したものをを用いた。これを 1%硫酸アンモニウム-1%クエン酸溶液中で電解して得た電解残滓に、DTA(示差熱分析)-EGA(吸蔵ガス分析)法と X線回析、微量化学分析法を併用することによつて第 2 相の解析を行なった。

時効した試料で観察された第 2 相はすべて炭化物であり、Ni の金属間化合物は X線、化学分析のいずれによつても認められなかつた。炭化物の型は時効条件によつて著しく変化するが、低い時効温度と短い時効時間で支配的な炭化物はセメントイトで、低い時効温度と長い時効時間ではいくつかの Mo 炭化物(六方晶 Mo_2C , 立方晶 Mo_3C として MoC)と Mo-Cr 炭化物($(\text{Cr}, \text{Mo})\text{C}_x$ と M_xC)が優勢であつた。 M_xC は Cr と Mo の高濃度な炭化物で本実験で得られた $X=2\sim 3$ の値と DYSON と ANDREW によつて報告されている $\text{M}_{2.5}\text{C}$ という結果はよく一致する。時効温度が上昇するにつれて Cr_7C_3 の形成が支配的となるが、観察された炭化物の数はこの鋼において炭化物の形成が非常に複雑であることを示している。このような複雑な析出挙動を示す炭化物の同定と定量に DTA-EGA 法が有効であることが示された。(望月一雄)

ステンレス鋼におけるマルテンサイトのオーステナイトへの逆変態

(H. SMITH and D.R.F. WEST: J. Mat. Sci., 8 (1973) 10, pp. 1413~1420)

マルテンサイトのオーステナイトへの逆変態とそれによつてもたらされる強度増加については主として Fe-Ni 合金で調べられており、逆変態が無拡散変態により起こること、また逆変態オーステナイトが高い欠陥密度を含むことなどが報告されており、強化を目的とした逆変態処理の方法論的提案もなされている。

本研究は、これをステンレス鋼について調べることににより、ステンレス鋼における $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態によるオーステナイト強化の有効性について検討した。

実験は Fe-16%Cr-12%Ni (合金 A) と Fe-15%Cr-8.5%Ni-2% Mo-0.09%C (合金 B) の 2 つのステンレス鋼について行なった。-196°C で 15 min (合金 A) および 1 hr (合金 B) 保持し、それぞれ 15%、12.5% の

α' を形成させた後、As 点の下から Af 点の上までの各温度に急加熱し 2 min (合金 A) および 1 min (合金 B) 保持し、炭化物を析出させないで α' を γ に変態させる。 α' の量は Sucksmith balance を用いて測定するとともに、硬さ測定、熱膨脹測定および組織観察を行ない次の結果を得た。

合金 A では逆変態した γ は変態しない母相 γ と同じ結晶学的方位を持ち、かつ α' 粒の大きさと形をそのまま保つて形成される。この現象は α' の逆変態がせん断により起こることを示す。これに対し、C を含む合金 B では、逆変態中に α' 粒が異なる方位を持ついくつかの γ に変態する。これは C の再分配が起こり、上記のせん断過程が妨害されるためであるとしている。熱膨脹測定からは、加熱速度が小さいと熱活性過程で変態が一部進行することが明らかとなつた。 $\alpha' \rightarrow \gamma$ により達成されたオーステナイトの強度増加は、積層欠陥および双晶のほかに、主として逆変態 γ 中の高い転位密度と関係している。

本実験で用いたステンレス鋼の強度増加を従来報告されている Fe-Ni 合金のものと、初期マルテンサイト量 1% 当りで比較すると、前者は後者よりも優れている。この両者の相違は α' の形態の相違によるとしている。

(脇田三郎)

Fe-1.23 wt%Cu の焼鈍と析出

(B. J. DUGGAN and W. T. ROBERTS: Metal Sci. J.: 7 (1973), pp. 133~137)

冷間加工した Fe-1.23 wt% Cu 合金の焼鈍中に生ずる組織変化と析出について硬さ測定と電子顕微鏡透過観察によつて調べた。試料は真空誘導炉で溶解し 6 mm に熱間圧延した後 1250°C 75 min 塩浴中で溶体化し 950°C まで空冷して室温に水焼入れした材料を 80% と 90% に冷間圧延した。冷延材の焼鈍はアルゴン雰囲気中(徐加熱)または塩浴中(急加熱)で行なつたが、焼鈍前に 850°C 60 min の溶体化処理したのものについても行なつた。

600°C 急加熱焼鈍した場合、硬さは冷延材では 3 min 溶体化処理材では 40 min でピークが生じたがこの時点では析出物はみられなかつた。冷延材は最初の 10 min に著しい回復を示した後に回復速度は減少し、亜結晶は再結晶粒が現われる 1000 min 後以後まで徐々に成長する。冷延材の析出物は 10 min で転位に関連してみられその後の析出物の分布は亜結晶の転位量とともに変化する。一方溶体化処理材は 100 min で粒内に析出物がみられた。750°C 徐加熱した場合、冷延材では 315 min で完全に再結晶したが Cu の析出にむすびつく硬さのピークは生じなかつた。再結晶粒は 25 min 後(710°C)に検出され、120~1000 Å の大きさの析出物が粒内に多数観察された。小傾角粒界にある析出物は高傾角粒界や再結晶粒内にある析出物よりも小さく、縦横比は 1.0~1.3 であつた。750°C 急加熱した場合、再結晶は 20 min で完了し析出物は 500~1500 Å の大きさで、一般に大きな析出物は粒界と関連をもっている。300 min 後には析出物は縦横比 2~10 の棒状となる。

これらの結果、(1)焼鈍材では粒内析出が主であり、冷延材での析出は転位や亜粒界に関連をもつ。(2)亜結

晶粒中の析出物の分布と大きさは亜結晶粒の大きさと転位量に依在する。(3) 750°C 焼鈍の場合徐加熱すると再結晶が低温回復によつて遅れるが、これは線・面欠陥のまわりの Cu 雰囲気形成に起因している。(4) 750°C 徐、急加熱した後にみられる析出物の縦横比の差は徐加熱材の回復の間に生ずる粒子の成長に基づく。

(岡田 毅)

強圧延された AISI 310 ステンレス鋼の再結晶集合組織 (B. F. PETERS and D. C. REID: Met. Trans. 4 (1973) 12, pp. 2851~2854)

最近の研究によると、青銅の再結晶集合組織は、一次再結晶あるいは粒成長段階で双晶が形成されることと密接な関係のあることが示された。

そこで本報告においては、この焼鈍双晶の影響をできるだけ少くし、しかも黄銅型の圧延集合組織が形成されるような積層欠陥エネルギーを持つものとして、強加工されても安定な fcc である AISI 310 ステンレス鋼を用いて、再結晶集合組織の形成過程を調べた。試料は96%冷延して0.01 in. の厚さとし、これを種々の条件で焼なまししたものを用いた。まず電顕観察によると、650°C で焼なましした場合、わずか5 min 後には広範囲にわたつてポリゴン化が起こり、30 min 後にはサブグレインのサイズがかなり大きくなり、またいくつかの双晶が観察され、一次再結晶が進行しているのが認められた。また5 hr 後にはより大きな結晶粒が観察され、それらの多くは双晶と関連していた。つぎに冷延集合組織は黄銅型の鮮明な {110}⟨112⟩ 方位であつた。一方再結晶集合組織 (650°C × 30 min) は {411}⟨271⟩ 方位であつたが、焼なまし過程においてかなりの結晶粒成長がみられたにもかかわらず、その集積の程度はごく弱いものであつた。この点が積層欠陥エネルギーの非常に低い青銅とは異なつており、また焼鈍双晶も青銅にくらべそれ程頻繁には見られなかつた。

以上の結果から青銅における再結晶集合組織は、焼鈍双晶が非常に多く形成されることと密接な関係のあることが確認され、310 ステンレス鋼においてはこの焼鈍双晶が少ないために明りような再結晶集合組織が発達しないものと考えられる。

(宮地博文)

ロータ用 Ni-Cr-Mo-V 鋼の焼きもどし脆性におよぼす中間熱処理の影響

(T. WADA and D. V. DOANE: Met. Trans., 5 (1974) 1, pp. 231~239)

本研究はタービンや発電機のロータ材として使用される 0.25C-3.5Ni-1.7Cr-0.5Mo-0.1V 系鋼に適用される中間熱処理 (inter-critical heat treatment), すなわち A_1 と A_3 変態点の間の温度での熱処理と焼きもどし脆性感受性に対するこの熱処理の影響を明らかにするために行なつた。0.02 および 0.05% P を添加した鋼, 0.02% P を添加し Mo を添加しない鋼, Sn を 0.02% 添加した鋼, Sb を 0.015% 添加した鋼について試験を行なつた。すべての鋼は 1010°C で 2 hr 焼きならししたのち空冷し, 845°C でオーステナイト化処理したのち、油冷または調整冷却して、それぞれマルテンサイトおよびベイナイト組織を得た。このマルテンサイトあるいはベイナイト組織の鋼は普通 635°C 以下の温度で2段階

焼きもどしを行ないロックウェル硬さを 32~35 とした。Mo を含まない鋼については 575°C で焼きもどした。これに対して中間処理は前述の通帯の熱処理と同様の焼きならし、オーステナイト化処理を行なつたのち、 A_{c3} 変態点の約 33°C 下の 750°C で 40hr 保持したのち油冷した。この中間熱処理ののち、必要な硬さを得るために焼きもどしを行なつた。脆くない試料は最終焼きもどし温度から水冷し、脆い試片は段階的冷却により得た。衝撃試験は脆性破面率の測定から遷移曲線が得られるまで行なつた。結果は以下に示すごとくである。

750°C での中間熱処理は脆性を著しく減少させる。0.02% の不純物を含む鋼では、段階的冷却により上昇する遷移温度は中間熱処理により少なくとも 45°C 低下する。Mo は普通の熱処理を行なつた鋼の場合と同様に、中間熱処理を行なつた鋼においても脆性を減少させる。残留フェライトは 750°C で 40hr 加熱した後も微細な板状を保っている。Ni および Cr, Mo はオーステナイト中により多く固溶しており、P はフェライト中に固溶していることが観察された。破面観察の結果、中間熱処理を行なつた鋼は普通の熱処理を行なつた鋼に比べ、粒界破壊が少ない傾向を示すことが明らかとなつた。多分、組織の微細化、不純物のフェライト相への固溶、炭化物の析出機構の変化が中間熱処理による焼きもどし脆性を減少させる機構であると考えられる。(山田武海)

Fe-1.22C 合金のマルテンサイト中のマイクロクラックに及ぼすオーステナイト粒径の影響

(R. P. BROBST and G. KRAUSS: Met. Trans., 5 (1974) 2, pp. 457~462)

高炭素鋼では粗大な旧オーステナイト結晶粒 (以下単に結晶粒, 粒度番号などと書く) はマルテンサイト形成時のマイクロクラック (以下単にクラックと書く) 発生量を著しく増加する。しかしクラック量が粒径にどのように依存しているかについて、従来の研究結果は必ずしも一致してはいない。本報告は粒度を No 4 から 9 まで変化させて、クラックの粒度依存性を系統的に研究したものである。

Fe-1.22% C 合金をまず 950°C, 30 min オーステナイト化後 302°C, 1hr 等温変態させベイナイト組織とする。この試料を粒度を変化させるために A_{cm} 直上の 893°C で 20 sec から 1 hr の間いろいろな時間保持した後帯温の塩水中に焼入れる。単位体積当りのクラック面積を定量組織学手法で粒界上クラックと粒内クラックとに分類して測定する。

おもな結果は次のようになる。

1) クラック総量は粒度番号が大きくなると急激に減少し、粒内クラックは粒度番号が No 3.5 から 9 と大きくなると 11.8 から 1.2 mm^{-1} まで減少する。すなわち粒径を小さくすることはクラックを減少させる非帯に有効な手段であることが確められた。

2) クラックが発生する場所は粒界および粒内の板状マルテンサイトが衝突交差した位置である。

3) 粒径が小さくなり、総クラック量が減少すると粒界クラックが全体に占める割合が多くなる。

4) 粒界クラックは大きな板状マルテンサイトが粒界で成長を止められたとき発生する。微細粒に形成される

最大のマルテンサイトは必ず粒界と衝突する、また小さなマルテンサイトは粒内のクラック発生能が低いということが、微細な粒となると粒界クラックの相対的量が増加する理由である。(菊池 実)

合金鋼の焼もどし脆性機構に関する新しい知見

(H. OHTANI, et al.: Met. Trans., 5 (1974) 2, pp. 516~518)

微量不純物による合金鋼の脆化現象のもつともよく知られている例として焼もどし脆性がある。従来、焼もどし脆性を引き起こす機構は不純物の粒界への平衡偏析であり、Ni, Cr などの合金元素がそれに影響を与えると考えられてきた。そのため、この国題の克服のために有害元素の同定、鋼中の有害元素濃度を減少させる方法の考案および合金元素の効果の把握などがなされてきた。筆者らは最近の研究結果をもとに上記の考えに疑問を持ち、焼もどし脆性を誘発する機構として炭化物析出の際の溶質原子の再分配を示唆している。0.04%Cr 鋼を γ 領域から $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 領域に冷却すると粒界に析出した炭化物と α 母相の界面で脆化が起こる。Sb, Sn, As などの不純物を添加するとこの脆化は著しく増大するが、P では増大しない。これらの鋼を 600°C 以上に加熱すると脆性はなくなり、480°C に再加熱すると P を添加した鋼を含めて、再脆化が起こる。これらの脆化現象は不安定であり、焼もどし脆性温度領域に長時間保持すると脆性はなくなる。以上の現象は粒界に炭化物が形成される際不純物が Fe_3C への低い固溶度のために粒界領域から吐き出されて炭化物- α や界面に蓄積し、その結果、界面で脆化が起こると説明できる。他の要因による脆化は見られないため、界面の不純物の平衡偏析は脆化を誘発するほど大きくはないと考えられる。筆者らは 3.5%Ni-1.7%Cr 鋼に、C, Sb を添加して実験を行ない、遷移温度の 480°C 保持時間に対する変化と破壊表面における Sb, Ni の濃度の変化が一致すること、およびさらに炭化物形成元素 Ti を添加した鋼では、 Fe_3C の析出が抑制され、脆化および Sb の偏析がともに小さくかつ不安定であるという結果を得た。P を添加した場合、Sb 添加にくらべて脆化は小さく、Ti を添加すると脆化はまったく起こらない。以上の実験結果より、焼もどし脆性の主要因である不純物の偏析は平衡偏析ではなく、炭化物析出の際の溶質原子の再分配に起因していると考えられる。以上のことから、焼もどし脆性を抑制する方法として、合金元素の添加および熱処理による炭化物の安定化を示唆している。(関田貴司)

18-8 ステンレス鋼上の酸化皮膜の ESCA および電子顕微鏡による研究

(C. LEYGRAF, et al.: Scand. J. Met. 2 (1973) 6, pp. 313~320)

大気中および沸騰水中で 24hr 酸化した 18-8 ステンレス鋼について ESCA および透過電子線回折により試料表面層の組成を検討した。

ESCA 測定用試料はアルミナとダイヤモンドペーストで研磨したシートを、電頭用薄膜は 13 vol% HClO_4 と 87 vol% H_2O 中で電解研磨したものを用いた。ESCA 測定はアルミアノードにより 1486.6 eV の $\text{Al K}_{\alpha 1,2}$ を利用し、温度を 25°C から 400°C まで上昇させて測定

した。電子線回折は JEM 1000 を用いて 1 MeV で操作し、いずれも真空度は 10^{-6} torr であった。

室温大気中酸化した試料の表面層における酸化膜中における Cr/Fe 比は 0.35 ± 0.04 で母合金の組成比、 0.28 ± 0.01 に近いが、電子線回折のデータがえられなかつたので酸化物の構造は明確でない。100°C 蒸留水中で酸化した試料では Cr:Fe の比は約 1 であり、電子線回折の結果から酸化物は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ないし $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ であった。したがって、ESCA の結果を考慮すると (Cr, Fe) $_2\text{O}_3$ 相と結論される。Fe, Cr は酸化物として存在したが、Ni は大気中および 100°C 水中のいずれの場合も金属状態で存在することを示した。高温の測定ではイオンの易動度が増大し、金属イオンはバルクから表面に移動し、Cr は熱力学的に安定な Cr_2O_3 を生成したが、Fe は金属状態にとどまった。室温では合金表面の金属原子の分布が酸化膜の組成を支配するが、高温では熱力学的条件でさまる。プロムメタノール蒸気処理前後の ESCA 測定から、鉄酸化物は Cr 酸化物より腐食されやすいことがわかり、皮膜剝離法として通常用いられているハロゲンメタノール溶液処理の結果の解釈にはこの点に注意する必要がある。(藤井哲雄)

熱間加工した際の鋼中シリケート系介在物の挙動

(S. EKEROT: Scand. J. Met., 3 (1974) pp. 21~27)

本論文は熱間加工した際の鋼中 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-CaO}$ 系介在物の変形挙動について述べたものである。

アルゴン雰囲気で酸素量 1000ppm の鋼 6 kg を溶解し、1600°C で脱酸後、再酸化を防ぎ均質な介在物組成を得るために、直ちに試験片を石英管で吸い上げた。脱酸剤として Si-Mn, Si-Mn-Al, Si-Al および Si-Mn-Al-Ca の 4 種類を使用した。試験片を 600~1400°C に加熱し、ドロップハンマを用いて 50% の圧縮加工を行なった。介在物の変形量を測定し (変形量として介在物と基地鉄の変形量の比を使用)、介在物組成、加工温度と介在物の変形量との関係を考察した。結果は次の通りである。

大部分の介在物是非晶質シリケートであり、加工温度が低いとほとんど変形しないが、ある温度で急に変形するようになる。その遷移温度は介在物の組成に存依し、700~1200°C の間に存在する。介在物中の SiO_2 成分が増加するとともに、遷移温度は上昇する。

介在物の変形量は最大 2 を示す。一方、介在物 (複合介在物) 中の各相間で成分にへだたりがある場合熱間加工中に相分離を生じ、その際は介在物はほとんど変形しない。

シリケート系介在物中の Ca は一般には介在物の変形量と加工温度との関係を示す曲線の傾向にはほとんど影響を及ぼさない。しかし Ca は非晶質介在物相の安定化を促進させるので、Ca は結果的に加工の際の介在物の変形を助長することとなる。

結晶質介在物はすべての加工温度範囲でほとんど変形しない。(角田方衛)

焼もどし鋼のリラクセーション試験

(J. PELLINEN: Scand. J. Met., 3 (1974) 1, pp. 33~37)

成分および焼入方法の異なる 3 種類の低合金鋼の焼も

どし温度を 450°C ~ 600°C に変えた場合の試料について、試験温度 300°C および 400°C におけるリラクセーション試験を行なった。そして、リラクセーション強さと組織との関係およびリラクセーション曲線における理論式の実測曲線への適合性を検討した。

3種類の鋼の C 量はそれぞれ 0.36%, 0.19%, 0.06% であり、水あるいは注焼入れされたが、C 量が多くなるに従ってマルテンサイトの形が lath → plate になっていた。450°C ~ 600°C で焼もどしたが、高温になるに従って粗いセメントイトの析出が多くなっていた。リラクセーション試験を行なったところ、lath マルテンサイトのものでは C 原子は転位に固着されていて、高温で組織が安定していた。また、組織の安定性は焼もどし温度が高くなると増加していたが、転位の動きに対する抵抗は弱くなっていた。そして、各鋼について適切な焼もどし温度があり、500°C ~ 550°C の温度範囲でリラクセーション強さが最大になることがわかった。0.06% C 鋼においては Nb が 0.1% 添加されていて、この Nb が析出物を細かに分散させて転位の動きを止め、リラクセーション強さを増大させていた。3種類の低合金鋼に関し、C 量が少なく合金成分の多いものほどリラクセーション強さが大きかった。

リラクセーション曲線における理論式の実測曲線への適合性に関しては、1000 min の短時間試験の結果から残留応力は対数試験時間の関数ではなく、長時間側で指数試験時間の関数であることが推定された。

(田中千秋)

局部腐食アタックにおよぼす (Mn, X)S の影響

(G. KARLBERG: Scnd. J. Met., 3 (1974) 1, pp. 46~48)

孔食の発生に関する最近の研究によれば、非金属介在物 (Mn, X)S の重要性が指摘されている。本研究は NbC を核とする (Mn, X)S の孔食発生におよぼす影響について調べたものである。

AISI 3.47 と 316L ステンレス鋼を試料とし、3% NaCl, 1M H₂SO₄ 中で定電位電解試験、および沸とう 65% HNO₃ 中の Huey 試験を行なって局部腐食の発生状況を観察した。

3% NaCl 中で +200mV (SCE) の電位で 1 min 保持した場合、(Mn, X)S/NbC/金属または (Mn, X)S/(Mn, X)S/金属の境界線から孔食が発生し始めているのが観察された。研磨した 347 鋼を動電位分極した場合孔食電位に達するまえに多数の電流の振れが認められた。これに反して、はじめに H₂SO₄ 中で陰極防食して (Mn, X)S だけを完全に溶解しておいた場合、不溶の NbC や酸化物とマトリクス間に隙間ができていながらもかわらず電流の振れは認められず、高い孔食電位を示した。したがって孔食は、(Mn, X)S が部分的に溶解し、不動態化していない露出した領域が Cl⁻ によつてアタックされることにより発生すると考えられる。

316L 鋼を 1M H₂SO₄ 中に 1hr 浸せきしたとき、粒

界よりも介在物のまわりがより強くアタックされた。酸化物が一行に並んでいてその中に (Mn, X)S が混在しているところが深く腐食されているのが認められた。鋭敏化した 347 鋼の Huey 試験においても同様な傾向が認められた。このように局部腐食に対して介在物、とくに (Mn, X)S が大きな影響をおよぼすことが明らかで、このプロセスは硫化物、炭化物、酸化物およびマトリクスの境界から始まるので、複合硫化物系の介在物を含む場合最も孔食が発生しやすい。(青木孝夫)

—物理冶金—

ステンレス鋼の構成元素の部分モル体積および寸法因子のデータ

(J. L. STRAALSUND and J. F. BATES: Met. Trans., 5 (1974) 2, pp. 493~498)

部分モル体積および寸法因子のデータは不純物元素あるいは合金元素と転位や放射線照射により生ずる格子欠陥との相互作用のような現象を検討する上で重要である。本報告では、いまだこれらのデータの少ない市販のステンレス鋼について、放射線照射による特性の変化におよぼす合金元素の影響を解明する手がかりとして、種々の合金元素を添加した一連の 316 系ステンレス鋼の密度測定から各合金元素の部分モル体積および寸法因子を導いたものである。

供試鋼は 316 系ステンレス鋼に 12 種類の合金元素を 3~5 水準で添加した計 45 鋼種である。これらの鋼を真空中にて溶製し、均一化焼なまし、種々の熱間および冷間加工、1052°C × 10 min の固溶化熱処理を施した後直径 5.84 mm, 長さ 12.7 mm の密度測定用試料を作製し、アルキメデス法にて密度を測定した。

得られた結果を列挙すると次のようになる。

(1) B 以外の合金元素を添加すると密接はほぼ直線的に変化し、下記の回帰式で表わされる。

$$\begin{aligned} \text{密度: } \rho \text{ g/cm}^3 = & 8.1145 - 0.1216(\text{C}) - 0.005589(\text{Mn}) \\ & - 0.07597(\text{Si}) - 0.01155(\text{Cr}) + 0.004842(\text{Ni}) \\ & + 0.01516(\text{Mo}) + 0.001612(\text{Cu}) + 0.007548(\text{Co}) \\ & - 0.06538(\text{N}) + 1.333(\text{B}) - 0.1558(\text{P}) \\ & - 0.1933(\text{S}) \end{aligned}$$

ただしカッコ内は各元素の wt% を示す。

(2) 本実験の密度測定結果から得られた置換型固溶元素の部分モル体積と純金属の密度から算出した値とを比較した場合、両者の差はいずれの元素についても 10% 以下となり、ほぼ理想溶体であることが見いだされた。しかし、Si のみは純金属の密度から算出した値よりも 43.4% も小さい。

(3) 置換型固溶元素の中では Mo がもつとも大きな体積寸法因子を示し、また、侵入型固溶元素 C および N もかなり大きな正の体積寸法因子を示した。このことから、Mo および C は放射線照射によるスエリングの減少に関連をもつことが推察されるが、N についてはこの関連は認められない。(松尾 孝)