

抄 録

—製 鉄—

海綿鉄製造プロセスについて

(G. MEYER: Iron and Steel Intern., 49 (1976) 2, pp. 103~112)

今日、世界の海綿鉄生産能力は 5Mt であり全粗鋼生産量の 1% に過ぎないが、電気炉と連続鑄造の普及によるスクラップ不足のために、スクラップの代替品としての重要性が増大しつつあり 1985 年までには 100Mt 以上が期待されている。海綿鉄製造法は固体燃料によるものと、ガス燃料によるものの 2 つに大別できる。前者の場合、燃料・還元剤を選択するときの重要因子は、①反応性②揮発成分量③含有 S 量④灰分量⑤灰分の軟化温度である。②は多い方が好ましく、③は 1% 以下が望まれる。④は 25% 以内がよく、⑥はロータリーキルンの最高 feed 温度の 20°C 以上がよい。クルップ法の最初の商業プラントは 1973 年に南アフリカに建設され、直径 4.6m、長さ 73.5m のロータリーキルンを使用している。次に、ガス還元剤によるものとしてはアームコ法があり、塊鉱またはペレットを 70% H₂、20% CO のガスによりシャフト炉で還元している。炉頂ガスを天然ガスの改質に使用しないのがこの方法の特色である。また、石炭のガス化成分を還元剤とする方法もあり、ガス化方法としては、Koppers-Totzek 法、Winkler 法、Lurgi-high-pressure 法、Rummel 法などがある。Koppers-Totzek 法のプラントは 52 以上もあり、そのガス化成分は 90% CO、H₂、CH₄ などである。この方法とアームコ法を結びつけたプラントも考えられている。海綿鉄の利用としては電気炉が主体であるが、スクラップの有する合金元素がない点では、酸素吹錬転炉にも適している。コークスを必要とせず、溶銑を経ないで鋼を造る海綿鉄技術は、今後とも大きく発展していくであろう。(加藤公雄)

石炭による鉄鉱石の直接還元における硫黄の挙動

(H. RAUSCH, et al.: Stahl u. Eisen, 95 (1976) 26, pp. 1266~1272)

直接還元法による還元鉄には硫黄を含んでいる。製鋼プロセスでは直接的に還元鉄を利用できるために、例えば、0.03% S 以下の還元鉄が歓迎される。しかし、還元鉄への硫黄の移動に関する研究は見当らない。

ロータリーキルン内における石炭中硫黄の還元鉄への移動は、石炭中の硫黄含有量、還元鉄とガス相の平衡関係および脱硫剤によつて決定できる。

これまでの熱力学的研究に基づいて、Fe-S-O 系、Ca-S-O 系および Mg-S-O 系のポテンシャル状態図を表わした。石灰石は効果的な脱硫剤であることがわかった。

ガス相中の硫黄は H₂S、COS、S₂ で存在する。平衡定数から脱硫能力は 1000°C で H₂ が CO の 19.3 倍である。Fe-COS および CaO-COS の平衡定数はそれぞれ次式である。

$$\log K_{\text{COS}}^{\text{Fe}} (\equiv P_{\text{COS}}/P_{\text{CO}}) = 3.308/T - 0.9445$$

$$\log K_{\text{COS}}^{\text{Ca}} (\equiv P_{\text{COS}}/P_{\text{CO}_2}) = -5.022/T + 0.2317$$

一方、報告によれば石炭中硫黄の脱ガス速度は石炭中炭素のガス化速度に比例するとされている。硫黄、炭素のガス化反応の物質バランスおよび CaO による脱硫速度を考慮し、ガス相中の COS 分圧式を表わした。COS 分圧が平衡分圧 $P_{\text{COS}}^{\text{Fe}}$ 以下であれば、還元鉄の硫化を防止できる。またロータリーキルン内の 3~12m における COS 分圧および還元鉄中の硫黄含有量の結果は計算値とよい一致を見た。(天辰正義)

—製 鋼—

1600°C における酸素とクロムおよびマンガンの平衡

(D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 3, pp. 147~151)

酸素の活量が 10⁻⁶ から 10⁻² atm 付近の測定に便利な ThO₂ (Y₂O₃) で被覆した ZrO₂ (CaO) を固体電解質として EMF 法により脱酸された溶鉄中の 1600°C における平衡を測定した。また、サンプリング法により酸素の化学分析も行なつた。電池の構成は PtRh|空気||ZrO₂(CaO)||ThO₂(Y₂O₃)||Fe-O-X|Fe である。

Fe-O-Cr 系の測定ではルツボに Cr₂O₃ を使用した。添加するクロムは 99.92%Cr の電解クロムである。Cr 含有量が 1.5~8.0% では、 $\log a_0 = -0.667 \log \%[\text{Cr}] - 1.320$ となり、 $2[\text{Cr}] + 3[\text{O}] = \text{Cr}_2\text{O}_3$ に対する平衡定数は $K = 9.12 \times 10^3$ となつた。Cr 含有量が 8~45% では $\log a_0 = -0.765 \log \%[\text{Cr}] - 1.253$ となり、 $3[\text{Cr}] + 4[\text{O}] = \text{Cr}_3\text{O}_4$ に対する平衡定数は $K = 9.38 \times 10^4$ となつた。ここで a_{Cr} は文献値を用いている。 a_0 は [Cr] の増加と共に単調に減少するが、[O] は [Cr] の増加に対し極小値を有している。この両者から $\log f_{\text{Cr}}^{\text{O}} = -0.0431\%[\text{Cr}] + 0.0003\%[\text{Cr}]^2$ が得られた。

Fe-O-Mn 系の測定ではルツボに MnO を使用した。添加するマンガンは 99.9%Mn の電解マンガンである。Mn 含有量 0.4~17% では $\log a_0 = -0.962 \log \%[\text{Mn}] - 1.354$ となつた。

$[\text{Mn}] + [\text{O}] = \text{MnO}$ (FeO) 固体の反応に対しては、 $K_{\text{MnO}}/a_{\text{MnO}} = 2.26 \times 10^1$ が得られた。また、 $e_{\text{Mn}}^{\text{O}} = 0.0034$ が得られた。(雀部 実)

1600°C における溶鉄の Ti, Al, Zr による脱酸平衡

(D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 4, pp. 195~198)

PtRh|空気||ZrO₂(CaO)||ThO₂(Y₂O₃)||Fe-O-X|Fe なる電池を組み、Fe-O-Ti、Fe-O-Al、Fe-O-Zr 中の酸素の活量、平衡定数を決め、サンプリング法による酸素の化学分析結果も用いて相互作用係数 e_{X}^{O} を決めた。酸素の活量は EMF から決めたが、固体電解質の電子導電性の項については考慮が払われている。

Fe-O-Ti 系ではルツボは内壁を酸化チタンで被覆したジルコニアを使用した。添加した Ti の純度は 99.4% である。Ti 含有量 0.001 から 0.1% の範囲では $\log a_0 = -0.587 \log \%[\text{Ti}] - 3.774$

となり、 $3[\text{Ti}] + 5[\text{O}] = \text{Ti}_3\text{O}_5$ の反応の平衡定数は $K = 7.41 \times 10^{18}$ であった。Ti 含有量が 0.1% から 8.8% では、 $\log a_0 = -0.652 \log \%[\text{Ti}] - 3.856$ 、となり $2[\text{Ti}] + 3[\text{O}] = \text{Ti}_2\text{O}_3$ の反応の平衡定数は $K = 3.70 \times 10^{11}$ となった。 $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$ (平均値) = 0.048 であり、 e_{O}^{Ti} は -0.30 から -0.50 の間にあるはずである。

Fe-O-Al 系ではルツボは焼成アルミナを使用した。添加した Al の純度は 99.98% である。[Al] が 0.0003 から 1.3% の範囲では、 $\log a_0 = -0.663 \log \%[\text{Al}] - 4.549$ となり、 $2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_3$ の反応の平衡定数は $K = 4.14 \times 10^{13}$ となった。また、 $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0.043$ となり、 e_{O}^{Al} は -0.1 付近にあるはずである。

Fe-O-Zr 系ではルツボは安定化ジルコニアを使用した。添加した Zr の純度は 99.5% である。Zr 含有量 0.0009 から 1.7% の範囲では、 $\log a_0 = -0.509 \log \%[\text{Zr}] - 5.138$ となった。また、 $[\text{Zr}] + 2[\text{O}] = \text{ZrO}_2$ の反応の平衡定数は $K = 1.89 \times 10^{10}$ となり、 $e_{\text{Zr}}^{\text{Zr}} = 0.032$ となった。
(雀部 実)

バナジウムを鋼に直接合金する効率の向上について

(O. S. GORELKIN, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metall., (1976) 2, pp. 16~21)

V を含むブリケットを取鍋中で還元して溶鋼に直接合金化するとき、溶鋼中の非金属介在物を減少させるのに有効なスラグ組織を検討した。ブリケットを造る原料として 10~18% V_2O_5 、35~45% FeO、13~18% SiO_2 、5~7% TiO_2 、6~8% MnO、1.5~18% CaO を主成分とするバナジウムスラグを用い、還元剤として Fe-Si あるいは Ca-Si と複合した Al を用いた。その他に溶剤として CaF_2 、NaF、および $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ を用いた。

70~80 g ブリケットをアルミナするつぼ中で 1600°C に溶解すると V の 96~98% は還元され、スラグ中に 0.2~0.17% の V_2O_5 が残留した。生成したスラグの粘性を測定し、CaO と CaF_2 の多いスラグの粘性の低いことがあきらかにされた。

生成されたスラグの表面張力、界面張力および密度を測定した。表面張力は 260~450 erg/cm²、45 鋼との界面張力は 995~1055 erg/cm²、15×1M1φ 鋼との界面張力は 1160~1230 erg/cm² の範囲に得られた。粘性をも考慮し、もつともよいブリケットは 64% のバナジウムスラグ、8% の Al、13% の Ca-Si と 15% の螢石で造つたものであることがわかった。

このようにして造られたブリケットを、取鍋中に溶融しているアームコ鉄中に投入して試験した。このブリケット中の V は 94~98% 還元され、溶鉄中の [O] および非金属介在物はいちじるしく減少することがわかった。

15×1M1φ 鋼にこのブリケットを投入した試験でも、93%~95% の V の還元と非金属介在物のいちじるしく減少するという結果が得られた。
(郡司好喜)

非金属介在物に対する吹込み溶剤の精錬能

(A. S. ZUBREV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metall., (1976) 2, pp. 22~26)

粉末をアルゴンで溶鋼中に吹込んで非金属介在物を除去する方法の基礎研究として、非金属介在物に対するスラグの拡がり、スラグの密度と表面張力、スラグと LIX

15 鋼の接触角を研究した。介在物モデルとして SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (15%CaO, 15% SiO_2 , 70% Al_2O_3)、スラグとして、1(55%CaO-45% Al_2O_3)、2(40%CaO-39% Al_2O_3 -21% SiO_2)、3(75%CaO-25% CaF_2)、4(50%CaO-5%MgO-15% CaF_2 -15% Al_2O_3 -15% SiO_2) を使用した。スラグの拡がり速度はモデル介在物の上に落としたスラグ滴の接触角の変化を高速撮影によって求め、スラグの密度と表面張力は最大泡圧法、溶鋼とスラグの接触角は静滴法によって測定し、それらの値を計算に使用した。

介在物に対するスラグの拡がり速度はスラグ 4 がもつとも大きく、最大の拡がり速度は $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に対するスラグ 4 の速度であつた。これらの結果は介在物とスラグの引張力およびスラグの粘性によって説明できた。

接触角 (θ) とスラグの表面張力 σ_s の函数 $\sigma_s \cdot \cos \theta$ で表わされる吸収力は、スラグ滴下後 0.04 sec まで急速に増加し、最大値の 70~90% に達する。 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および Al_2O_3 に対する吸収力はスラグ 1 が最大であり、 SiO_2 に対してはスラグ 4 が最大であつた。

粘着力 W_a は各介在物についてスラグ 1 が最大値を有し、スラグ 3 が最小値を有することが分つた。

実際の吹込みによって介在物を減少させるスラグは 1 と 3 である。スラグ 1 は吸収力が大きくまた粘着力の大きいことが主な原因である一方、スラグ 3 は粘着力、接触角が小さくて溶鋼中でエマルジョンになりやすく接触面積の増大することが主な原因であろうと説明された。

(郡司好喜)

— 加 工 —

高電流密度双極潜弧溶接法

(J. E. HINKEL, et al.: Welding J. 55 (1976) 3, pp. 175~180)

双極潜弧溶接法は、通常のタンデム式 (2 電極) 潜弧溶接法と異なり、1 つの溶接ヘッドから共通の 2 孔式給電チップを通じて 2 本の溶接ワイヤを送給するもので、単独のワイヤ送給モータ及び溶接電源で 2 本のワイヤを扱うものである。この方法は 1950 年代半ばに紹介され、浅い溶込みで大きい溶着量を得たいような場合には好適な手段であるとの評価をうけた。実際、単電極の場合に比べ、同じ電流に対して 30~50% の溶着増が見られた。また、2 本の電極から発生する夫々のアークは、相互作用により互に引きあつて、あたかも 1 本の強いアークであるかのように作用する。この結果、溶接速度を速くできることがわかつたので、さらに定電圧電源とワイヤ定速送給装置の開発に伴つてこれらを採用すると共に、給電チップの孔間隔を狭くし、かつワイヤ径そのものも細めのものを用いて見た。この結果、通常の潜弧溶接と比較して電流密度がはるかに高くなつた。すなわち、溶接速度は通常の約 2 倍となり、電流密度は単電極で太めのワイヤを用いる場合の 3 万~4 万 A/in² に対し、6 万~16 万 A/in² という非常に高いものとなつた。(註: 1A/in² = 1.550 × 10⁻³ A/mm²) このように高電流密度で双極潜弧溶接を実施すると、先にのべた大溶着量、高速溶接などの効果の他に入熱量を低めに保つことも可能となつ

た。すなわち特にワイヤの突出し長さを適当に長目に制御するとともに、電極側をマイナス側にするにより、入熱量に制限のあるような被溶接材の施工においても、溶着量、溶接速度を損なうことなく小入熱溶接を行なうことが可能であった。なおこの方法に用いられる溶接電極ワイヤ、潜弧溶接用フラックスなどは、通常のもので適宜選択して用いることができ、さらに同等の能力の単電極溶接機と比較して装置も安価であり、消費電力も低いものとなる。また溶接姿勢としては、通常の潜弧溶接が適用される下向突合わせ、下向隅肉、水平隅肉などに使用することができる。(志村一輝)

フラックスを用いない工業用超音波はんだ付法

(R. L. HUNICKE: Welding J. 55 (1976) 3, pp. 191~194)

アルミニウム、ステンレス鋼など、はんだでぬれにくい材料のはんだ付けを可能にした Alcoa 571 法の紹介である。この方法に用いられた釜は、平底または半円底のステンレス鋼製の長さ約 90cm、幅 20~25cm の容器で、その外底に超音波発振子を取付けるための接続棒をあらかじめ多数溶接しておき、これに発振子として磁歪変換器を銀ろう付する。釜には夫々の被はんだ材料に適したはんだを入れ、ヒーター加熱により熔融状態にしておく。たとえば亜鉛を主体とするはんだでアルミニウムのはんだ付を行なう場合について説明すると、はんだ浴の温度を 427°C 付近に保ち、超音波を与えられた浴中に対象物を数秒間浸漬すると、対象物のはんだによくぬれるので、ただちにはんだ付が完了する。この場合、浴の温度が 800°C をこえると、釜材のステンレス鋼がはんだ浴の亜鉛で侵蝕されるが、427°C 付近であれば、超音波をかけた状態で 400 hr 連続運転しても、浴中への Ni や Fe の溶出は見られなかつた。また、超音波の周波数としては、18.5~21.0 kHz 程度の範囲であれば、1sec の浸漬でも十分なぬれ性が得られた。また超音波源として磁歪変換器を用いたのは、この方がピエゾ素子などと比較して周波数のバンド域が割合に広いので、多くの発振子を取り付けて運転する際、夫々の素子があまりよく共振状態になつていなくとも、浴中の部位によつてぬれ性の極端に良い所と悪い所とが発生したりする事を防ぐことができるからである。この方法は、前記のアルミニウム、ステンレス鋼の他、セラミックなどのはんだにぬれにくい材料についても適用が可能である。また、フラックスをいっさい使用しないので、フラックスの使用に伴う各種工程や弊害を除くことができる。また、被はんだ材料をはんだ前処理する事も、特に必要としない。

なお本法の関連記事が Welding Journal 1975 年 10 月号、同 1976 年 1 月号及び 2 月号にも掲載されている。(志村一輝)

一 性 質

長時間クリープ試験における耐熱フェライト鋼の遷移クリープについて

(A. KRISCH: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 3, pp. 177~180)

0.34%Mo 鋼, 1.1%Cr-0.59%Mo 鋼および 2.37%Cr-0.98%Mo 鋼の 3 種類の鋼を用いて、その約 20 000

hr までのクリープ試験で得られたクリープ曲線を解析し、その結果とこれらの鋼の顕微鏡組織との関連を求めている。

最小クリープ速度に到達する時間を各鋼種および各試験温度について整理すると、この関係は鋼種により異なっており、例えば 0.34% Mo 鋼では試験温度の低い方が長時間を要し、他の 2 鋼種においては逆の関係が得られた。また、最小クリープ速度に到達したときの全クリープ伸びの量についても同様のことが認められた。

このような傾向と著者が以前に調べたこれらの鋼の組織とを関連づけている。それによると、0.34%Mo 鋼の 500°C における試験では 50~200 hr までの遷移クリープの初期の段階では伸び速度が比較的大であるが、この時点から Mo の拡散が始まり微細な針状の炭化物が析出してクリープ速度を遅らせる。このためこの鋼種の 500°C における試験では最小クリープ速度に到達するのに長時間を要する。1.1%Cr-0.59%Mo 鋼ではこの針状の炭化物は試験前から存在し、試験の当初ではその数がわずかに増すがその後は炭化物の凝集によつて伸び速度が増加する。2.37%Cr-0.98%Mo 鋼ではクリープ試験中に M_6C が析出するが、これは前述の針状炭化物のように直ちに伸び速度を減ずるようには作用せず連続して効果があり非常に長時間にわたつてクリープ速度を減ずる。(熊田有宏)

18Cr2Mo Ti ステンレス鋼の耐食性

(L. TROSELIUS, et al.: Br. Corros. J., 10 (1975) 4, pp. 174~180)

Ti 添加により安定化した低 C 低 N 18Cr2Mo フェライト系ステンレス鋼の各種耐食性試験を行ない、他のステンレス鋼と比較した。結果をまとめると次のようである。

各種の酸中での全面腐食試験結果では 18Cr2MoTi 鋼の耐食性は、他のフェライト系ステンレス鋼と同じく、表面処理状態の影響を強く受け、活性化→グラインダー研磨→酸洗の順によくなる。硫酸、リン酸などの強酸中での耐食性は、グラインダー研磨および酸洗の場合には Type 316 よりすぐれているが、活性化すると逆に悪くなる。TIG 溶接部も母材と同じような耐食性を示す。

溶接部の粒界腐食は、溶接条件および腐食環境の影響が強い。完全な溶接部の Strauss 試験では、安定化に必要な Ti 量は 7 (C+N) となつたが、条件が厳しくなると、さらに多くの Ti を必要とする。溶接が良好であれば、いかなる環境下でも 10 (C+N) の Ti 添加で安定化できる。

25~90°C の NaCl 中での陽極分極測定結果によれば耐孔食性は、母材、溶接部ともに Type 316 よりすぐれている。とくに表面を酸洗したものが著しい。また Cl^- を含む水中でのすきま腐食試験では、酸洗状態の耐食性は Type 316 よりよいが、グラインダー研磨では悪い。

100ppm Cl^- と 9ppm O_2 を含む 200°C の水中での腐食試験では、Type 304 と 316 には応力腐食割れが発生したのに対し、Type 430 と 18Cr2MoTi ではすきま腐食しか観察されなかつた。ところが、温度が 330°C になると Type 430 には著しい孔食が、また 18Cr2MoTi には応力腐食割れが発生した。この原因は明らかでない。

3年間の大気曝露試験では、Type 304 や 316 よりすぐれた耐食性を示した。また、耐酸化温度の測定結果は1000°Cであり、Type 310 より低いのが Type 304 や 316 より高い温度となつている。(楠橋幹雄)

低炭素マルテンサイト鋼の水素応力割れ

(J. H. PAYER, et al.: Corrosion, 32 (1976) 2, pp. 52~55)

連続的に加熱、水冷したのち調質圧延され、コイル状で得られる低炭素(0.05~0.23% C)のマルテンサイト薄鋼板は低コストで高い強さを有するので、構造用鋼としての用途が増加している。この鋼(MART-E)の水素-応力割れ(HSC)の挙動を、85%冷間加工したAISI-1055鋼(CR 1055)と焼入焼もどしたばね用のAISI-1074鋼(QT 1074)と比較した。約0.5 mm厚の供試材に機械切欠きを入れた試片を用い、水素を電解でチャージしながら定荷重を掛け、応力-破断時間曲線を求めた。

1400 MN/m²の強度水準で、MART-EはもつともHSC感受性が低く、ついで、QT-1074、CR-1055の順であつた。カソード分極曲線は似ており、水素透過実験からCR-1055、QT-1074、MART-Eの順に水素の移動性は高くなつた。このことから、水素の鋼表面における発生と鋼中への侵入は、3鋼種とも同じ速度で生じHSCの感受性は水素の移動性の相違によると考えた。

さらに、MART-EのHSCの挙動について調査した。ある応力水準下での破断時間が短いこと、下限界応力が低いことで示されるHSCの感受性は、1100から1700 MN/m²へ引張強さが増加するのに従つて増加した。それ以下ではHSCは生じないという下限界応力は、強度水準の増加とともに低下した。冷間加工または焼もどしはHSC感受性に影響したが、この研究によつては、組織の効果に伴う寄与と強度水準および切欠感受性とを分離できなかつた。MART-Eの金属被覆はHSC感受性に著しく影響した。活性な金属の被覆、例えば亜鉛の電気メッキは局部電池作用による水素の生成により、HSCを促進した。(金尾正雄)

347 ステンレス鋼におけるクリープ特性と密度変化におよぼすNbCの効果

(J. WADSWORTH, et al.: Metal Science, 10 (1976) 3, pp. 105~112)

クリープ中の空洞形成による密度変化を精密測定して求めた密度変化から、計算によつて求めた析出による密度変化の値を差し引いて求め、クリープ特性と析出、空洞形成の関係を考察した。用いた試料はNb:C+⁶/₇Nが8.65:1(A鋼)と10.28:1(化学量論的組成比。B鋼)の347、および316(C鋼)オーステナイト系ステンレス鋼である。クリープ試験は650°C、応力166 N/mm²で行ない、密度の測定はRATCLIFFEの方法を用いた。析出による密度変化は従来報告されている容積度積、析出物の格子定数のデータと、X線回折により測定したオーステナイト母相の格子定数変化より計算した。この際、A、B鋼においてはNb₄C₃が、C鋼においてはCr₂₃C₆が析出し、1次および2次クリープにおいてはNbあるいはC(C鋼)固溶量とオーステナイト母相の格子定数に比例関係が成立すると仮定し、3次クリープにおいては母

相の格子定数の変化は無いものとした。主な結果は以下のである。計算によればクリープ中に析出するNbC量はNb量対C量の比(Nb:C比)が化学量論的組成比のとき最大で、それよりわずかなと急速に減少する。しかし、減少の仕方はC富化の場合よりNb富化の場合の方が急激である。クリープ特性はNb:C比が化学量論的組成比の場合に最もすぐれていた。少量の空洞は1次クリープおよび2次クリープの初期にすでに生じており、3次クリープにおいては多量の空洞が生じることが示された。母相の格子定数は1次および2次クリープにおいて連続的に減少し、2次クリープの後期および3次クリープにおいて一定となつた。この結果は実用鋼のあるものはクリープ中の析出がクリープ強度を律速するという考えを支持している。空洞によるクリープ損傷は化学量論的組成比の鋼において最も少く、またその場合最もよいクリープ特性が得られた。これは結晶粒界におけるNbCの析出が粒界迂りを制限し空洞形成を減じるためであることを示唆している。本研究およびGITTINGSの20/25/Nb鋼の結果を解析すると、クリープ寿命はクリープ損傷と関連があるが、クリープ破断のびは必ずしもそうでないことが示された。(柴田浩司)

アルミキルドした絞り鋼板のr値に及ぼすボロンの影響 (D. T. QUINTO and I. E. HUGHES: Met. Trans., 7A (1976) 2, pp. 165~171)

通常アルミキルド鋼は窒化アルミ(AIN)の析出によつて再結晶中に特有の組織が生成し優れた絞り性を示すが、連続鋳造の際に潤滑剤として酸化ボロンを使用すると、鋼中にボロンが不純物元素として入りランクフォード値(r値)を低下させることがある。本研究はアルミキルド鋼のr値と機械的性質に及ぼすボロン添加の影響について調べた。

通常アルミキルド鋼の出鋼中にフェロボロンを添加し、ボロンを含まないアルミキルド鋼(A)とボロン量が9ppm(B)、15~17ppm(C)、21~26ppm(D)、36~42ppm(E)のアルミキルド鋼を作成した。インゴットを熱間圧延し64%の冷間圧延、パッチ焼鈍、1%調質圧延をおこない、化学分析、電顕観察、金顕観察、引張試験、X線試験などにより評価した。

ボロンの添加が8~15ppmではr値が1.7から1.6~1.2に急激に低下し、15~40ppmでは1.2~1.1に低下した。またX線回折の結果Aの{111}面は冷間圧延後ではD、Eにくらべ低いにもかかわらず、焼鈍後には高くなり、また{211}面はD、Eにくらべ高く、{100}面はD、Eにくらべ再結晶の段階で低くなり、{110}面は焼鈍後はほとんど零になり、D、Eは反対に増加した。AでみられるAINは100Åの厚みで4000Å~5000Åの針状か、500~1000Åの厚みの六角形であるが、D、EはAIN析出物の密度は特に低く、Eは1000~2000Åの大きさの六角形でクラスターとなつていた。結局ボロンが15ppm以上になると{111}面を生成する特有の組織を抑制し、再結晶温度が低下し、回復と再結晶中にAINの析出を抑制し、再結晶後は等軸結晶粒となりr値が減少することがわかつた。

引張試験の結果40ppmのボロンの添加でも強度と延性に及ぼす影響はわずかであつた。ボロンがAINの析出を抑制する機構ははつきりせず、ボロンの炭化物も

$\text{Fe}_{23}(\text{CB})_5$ と思われるが Fe_3C との区別がはっきりしなかつた。(石川 準)

球状化した鋼の降伏強さに及ぼす粒界の影響

(L. ANAND and J. GURLAND: Met. Trans., 7A (1976) 2, pp. 191~197)

炭化物を球状化させた鋼の降伏強さは、一般に Orowan のモデルや Ansell-Lenel のモデルによつて説明されている。しかしこれらのモデルの妥当性を説明するために用いられた鋼では、セメンタイトは亜粒界上に存在するために、セメンタイト粒子の役割が不鮮明になっている。この論文は降伏強さに及ぼす結晶粒界、亜粒界、セメンタイト粒子のそれぞれの効果を明確にすることを目的としている。

亜共析から過共析までの炭素鋼を A_3 または A_{cm} 以上 50°C の温度から焼入れた後、 700°C で 1hr~5 day の焼なましによつて、亜粒界がセメンタイトを連結した組織(POB とよぶ)がえられた。一方、フェライト粒内に球状セメンタイトが均一に分散した組織(PIB とよぶ)は、焼入れ後 A_1 点の上下で加熱および冷却をくり返すことによつてえられた。これらの鋼の降伏強さを、Orowan-Ashby の関係および Ansell-Lenel の関係によつて整理したところ、その適合性はよくなかつた。そこでこれらの鋼の降伏強さを支配する組織因子を別々に検討し、次のような結論がえられた。

POB ではセメンタイト粒子の役割は間接的で、サブグレインの大きさ $\lambda_{l,p}$ を微細に保つことによつて降伏強さ σ_y に影響を及ぼす。そして $\sigma_y = 9.5 + 1.33\lambda_{l,p}^{-1/2}$ (kgf/mm^2) がえられた。この場合には、摩擦応力の項はセメンタイト粒子の存在によつてほとんど影響をうけない。そして粒度の項の係数は、軟鋼における結晶粒度による強化の $1.9 \text{ kgf}/\text{mm}^{3/2}$ よりも小さいが、鉄における亜粒界のみによる強化の $1.1 \text{ kgf}/\text{mm}^{2/2}$ よりもやや大きい。

一方、PIB の降伏強さは $\sigma_y = 12.4 + 1.87 \lambda_g^{-1/2}$ (kgf/mm^2) で表われ、主としてフェライト結晶粒度 λ_g によつて支配される。フェライト粒内の炭化物の寄与は、摩擦応力を、粒界による強化のみの場合の $8.8 \pm 0.8 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ から $12.4 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ に増加させるのみである。

(中島宏興)

Ni-20 wt% Cr 合金の耐酸化性におよぼす分散酸化物の影響

(H. T. MICHELS: Met. Trans., 7A (1976) 3, pp. 379~387)

Ni-20 wt% Cr 合金に、 ThO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Al_2O_3 および Li_2O を「機械的合金化法」によつて分散させた試料について、1000、1100、1200 $^\circ\text{C}$ の乾燥空気中で、等温酸化および繰り返し酸化を行なつて耐酸化性を検討した。比較のための試料として、市販の TDNiCr、市販の電熱合金 (Com Ni-20Cr) と研究室で溶解した合金 (Lab Ni-20Cr) を用いた。

Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Al_2O_3 と ThO_2 の分散酸化物を含む合金は、等温酸化および繰り返し酸化ともに、実験温度範囲では Lab Ni-20Cr 合金および Com Ni-20Cr 合金に比較して著しく耐酸化性を増加させた。しかし Li_2O の添加はほとんど効果を示さなかつた。

これらの分散酸化物の添加による Ni-20Cr 合金の耐酸化性の向上の機構について、主要な保護酸化層である Cr_2O_3 の欠陥構造の変化に基づくモデルを提案した。3 価状態が可能である分散酸化の陽イオン (Th も含む) は Cr_2O_3 酸化層中の陽イオン空孔には入り込むことができ空孔を減少させる。その結果 Cr イオンの拡散速度が小さくなり、酸化速度が減少する。 Li_2O は 1 価状態なので、陽イオン空孔を減少させず、耐酸化性に寄与しない。

繰り返し酸化実験では、0.1% 以下の分散酸化物でもスケールの密着性をよくすることがわかつた。その理由としては、分散酸化物の添加がスケールをち密なものにし、あるいはスケールの結晶粒を小さくすることによつて、保護被膜の機械的性質を改良するためか、または酸化物と合金界面の化学結合力を増加させることによると考えられる。(武井 厚)

オーステナイト Cr-Ni ステンレス鋼粉の製造技術と性質 (N. DAUTZENBERG and H. GESELL: Powder Met. Intern'l, 8 (1976) 8, pp. 14~17)

腐食と錆に対する抵抗をもつたオーステナイト系ステンレス鋼の焼結部品が近年重要になつてきた。一般には 18Cr8Ni と 17Cr12Ni3Mo の組成が用いられているが、この種の粉末焼結体が耐腐食性を得るには、十分な高密度を必要とし、圧粉性が重要となる。この研究は圧粉性におよぼす酸化物量の影響と圧粉性が合金元素による結晶の硬化によるのか他の組織現象によるのかを調べたものである。

試料は 50 kg 用誘導加熱炉で溶融した後、水アトマイズで粉とした。最大粒径は 400 μm の不規則な粒子であり、63 μm 以下が 20~40% である。アトマイズ後熱処理をせずに試料に供された。一般には脱酸にアルミニウムが用いられるが、耐食性に影響を与えるので Si-Mn 合金を用いた。Mn および Si 添加量と酸素量の関係から、Mn は 0.25% 以下、Si は 0.8~1.0% がよいことがわかつた。アトマイズ温度は低い程酸素量は少ないが、タンディッシュでの凝固防止から約 1500 $^\circ\text{C}$ とした。

合金元素量と圧粉性の関係は、1% ステアリン酸亜鉛を潤滑剤として添加し、600 MN/m² の圧力で圧粉して密度測定でしらべた。炭素は 0.01%~0.1% の範囲では影響は小さく 0.1 g/cm³ 以内である。0.4%~1.0% の範囲の Si は圧粉性を阻害しないが、それ以上では密度はかなり低下する。Ni は Mo が 2~2.5% の間で Ni 量の増加とともに圧粉性は向上する。Mo は 2~3% の間で圧粉性の向上に大きな効果があるが、 δ フェライトをオーステナイト化するために焼なましが必要である。

18Cr で Ni を 10% と 14%、Mo を 2% と 3% の組成の 4 種類のインゴットと粉末をつくり、インゴット材で変形抵抗の測定を行ない、粉末はアトマイズ後、加圧後、焼なまし後の磁化の量を測定した。この種の粉末の圧粉性はオーステナイトの安定性に強く依存し、安定性の低い低 Ni の粉末は変形によつて、変形抵抗の高い強磁性の α -マルテンサイトが出現し、圧粉性が低下する。(玉井啓三)

—物理冶金—

18Ni マルエージ鋼の水素中におけるき裂成長

(S. J. HUDAK Jr. and R. P. WEI: Met. Trans., 7A (1976) 2, pp. 235~241)

250 ksi 級 18Ni マルエージ鋼の水素ガス中でのき裂の成長機構を、温度、水素分圧を変えて応力拡大係数 (K) を測ることによって研究した。比較材として 300 ksi 級 18Ni マルエージ鋼も用いられた。平面歪条件を満足する形状の試料中央に放電加工により切欠を入れ、さらに疲労によりき裂を導入した。き裂の成長は電気起電力法を用いて測定した。雰囲気の不純物濃度は 30ppm 以下におさえられ、ヘリウムを混合することによって全圧 133kN/m²、水素分圧 12, 28, 57, 133 kN/m² とした。雰囲気温度は、室温より 100°C までは抵抗加熱により、室温より -60°C までは冷却した乾燥窒素ガスにより得、温度変動は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以下におさえられた。得られた結果は以下のようである。250 ksi 級、300 ksi 級ともに、 K 対き裂成長速度曲線にき裂の成長が開始する点 (K_{th})、 K に比例してき裂成長速度が急速に上昇する stage I、および K によらずき裂成長速度が一定になる stage II が明瞭に観察された。300 ksi 級の方が、全体にき裂成長速度が高く K_{th} も小さかつたが、これが、組成の違いによるものなのか、強度水準の違いによるものかは現在のところ明らかでない。250 ksi 級においてある温度以上になるとき裂の成長速度が非常に小さくなるのが観察された。この臨界温度は水素分圧が高くなるとともに上昇する。臨界温度以下では K_{th} および stage I におけるき裂成長は温度によらないが、stage II におけるき裂の成長は熱的に活性化され、 16.7 ± 3.3 kJ/mol なる活性化エネルギーが得られた。この熱活性化によるき裂の成長を示す温度領域は水素分圧に依存するが、活性化エネルギーの値は、28 から 133 kN/m² の範囲で不変であった。この温度領域以下では stage II のき裂成長速度は水素分圧の 1/2 乗に比例する。しかし水素分圧が低くなつたり温度が高くなるとこの関係は成り立たなくなる。水素雰囲気中でのき裂成長機構におよぼすこのような温度と水素分圧の相互作用を理解するにはさらに研究が必要であろう。(柴田浩司)

Fe および Fe-Mo 固溶体合金の疲労き裂伝播

(L. H. BURCK and J. WEERTMAN: Met. Trans., 7A (1976) 2, pp. 257~264)

疲労き裂伝播速度は一般に $da/dn = A(\Delta K)^n$ の形で表わされる。ここで ΔK は応力拡大係数の範囲、 A および n は材料定数である。この A と n は平均応力や環境などの影響あるいは降伏応力、剛性率、破壊靱性値といった材料特性の影響を受けると考えられているが、それらの依存性について統一的な見解はまだ得られていない。この報告では純鉄ならびに Fe-3%Mo, Fe-5%Mo 固溶体合金の延性-脆性両温度域での疲労き裂伝播特性を調べ、他の機械的特性との関係を明らかにした。

疲労試験は、60%冷間加工後 1013K もしくは 1123K にて再結晶させた試験片 (結晶粒径: 84~124 μm) について 0.8×0.25 mm の中央切欠を施し、応力比 $R = \sigma_{min}/\sigma_{max} = 0.05$ 、繰返し速度 40c/sec で行なつた。

なお試験温度は 77K, 198K および 296K である。

得られた主たる結論は以下のとおりである。

(1) Fe および Fe-Mo 固溶体合金の疲労き裂伝播速度は 77~296K の温度範囲で温度の低下とともに低減する。(2) 疲労き裂成長速度の温度依存性は溶質 (Mo) 量の増加に伴って小さくなる。(3) 引張挙動が非常に脆性的な場合を除いて、き裂伝播速度は $da/dN \propto 1/E\gamma\sigma_u^2$ で表わされた。ここで γ は引張試験におけるネッキングまでの応力-歪曲線の下面積に等しい。なお、引張挙動が脆性的な場合には、この式は γ の値を低く見積りすぎるることになった。(4) 繰返しへき開による疲労き裂伝播が Fe-Mo 合金で 77K において観察されたが、き裂伝播速度の加速は明瞭には認められなかった。

(堀部 進)

ステンレス鋼の疲労過程における相変態

(D. HENNESSY, et al.: Met. Trans., 7A (1976) 3, pp. 415, 424)

引張り-圧縮繰返し応力下におけるオーステナイト鋼の相変態に関する研究を AISI 301, 304 および 20Cr-6Ni-9Mn 鋼 (0.3%N 含有) の鋼種に対して行なつた。各々 1227K で焼なまししたもの、1366K で焼なましした後油焼入れした 2 種類の熱処理を行ない、試験温度を 295K, 366K, 389K と変えることによりオーステナイトの安定度を変化させた。試験中における α' -マルテンサイト変態量を知るためにフェライト測定器 (ferrite detector) によって連続的に磁気測定を行なつた。その結果、常温 (295K) においては歪み振幅が 0.4% を越えると準安定オーステナイト鋼 (AISI 301, 304) では、 α' -マルテンサイトを形成し、そのため疲労寿命は低下する。また試験温度が上昇し、オーステナイトの安定度が増すと疲労寿命は増大する。

一方、安定オーステナイト鋼 (20-6-9) においては、前と同じ歪み振幅条件下では試験温度が上昇するにつれてその疲労寿命は低下した。また破断繰返し数が 10^6 以下、すなわち歪み振幅 0.2% 以上の範囲においては安定オーステナイト鋼の方が準安定オーステナイト鋼よりも、その疲労寿命は高いことが判明した。一方 AISI 301 鋼に対して破断に至るまでの繰返し数において、応力-歪みのヒステリシス曲線を描くことにより、歪み振幅 0.5% 以上では繰返し数が増すにつれてやや硬化傾向を、0.5% 以下ではやや軟化傾向を示すことが判明した。以上のような準安定、安定の 2 種類のオーステナイト鋼の疲労挙動の相違はオーステナイトの積層欠陥エネルギー、および α' (bcc), ϵ (hcp), γ (fcc) 相間の相対的自由エネルギーに起因するものである。

(関 勇一)

V および Ti で強化した高張力低合金鋼の歪時効

(M. S. RASHID: Met. Trans., 7A (1976) 4, pp. 497~503)

0.125%C-1.21%Mn 鋼に 0.11% の V を添加、および、0.087%C 鋼に 0.16% の Ti を添加して強化した低合金高張力鋼を用いて歪時効の kinetics を調べている。すなわち、これらの鋼に 2.8% の引張りによる pre-strain を与えた後に室温から 205°C までの 5 種類の温度で最低 5 min から最長 2 年間にわたる時効を行ない、

時効前後の降伏強さの差および降伏伸びを測定して歪時効の程度を調べている。これらの測定値から歪時効に対する活性化エネルギーを求め、高温、短時間での試験からそれと同等の歪時効を生ずるに必要な温度、時間を予測するために次式を導き出した。

$$\log(t_1/t_2) = 7500[1/T_1 - 1/T_2]$$

降伏強さの差および降伏伸びと時効時間との関係を見るとすべての試験条件において潜伏期が存在し、しかもこの期間においても僅かではあるが歪時効の生じている

ことが確認された。このことから歪時効は2つの段階で生じ、第1段階は Snoek 再配列によるもの、第2段階はコットレル雰囲気生成によるものであるとしている。この研究で求めた活性化エネルギーの値は2種の鋼でよく一致しているが、普通炭素鋼における値と比較すると著しく高い。これはこの鋼種ではコットレル雰囲気生成が何らかの理由で遅らされていることを意味し、その理由として侵入原子と微細な析出物との相互作用が存在することを推論している。(熊田有宏)