

抄 録

一 原 料 一

工業原料としての粉状物質の嵩比重，空隙率測定のための SOLLAC 社の装置

(J.-P. DRUET and R. PAOLETTI: Circulaire d'Informations Techniques, 33 (1976) 5, pp. 1091~1100)

フランス SOLLAC 社の研究所では，ボイルの法則を利用して，焼結鉱，ペレット，コークスなどの高炉装入原料，焼結混合原料などの粉状体の嵩比重を，簡便に，十分な精度をもつて，測定出来る装置を開発した。この装置は，試料充填用のコンテナ，ガスタンクより成りそのおのおのは温度，圧力を測定出来，コンテナには圧縮空気または窒素ガスのような乾燥した気体が送れるようになってゐる。両者はパイプで通じており，コックでガスを遮断出来る。測定方法は，まず，試料コンテナ（体積 V_C ）に，試料（質量 M ）を充填し，ガタンク（体積 V_r ）へのコックをしめて，乾燥したガスによつて圧力をかける（ガス圧力 P ，温度 T_{C_1} ）。この場合のガスタンクは大気に通じている（ガス圧力 H_0 ，温度 T_{r_1} ）。ついでガスタンクの大気に通じるコックを閉め，試料コンテナから，ガスをガタンクの方へ導く。このときの，ガタンクのガス圧力（ p ），温度（ T_{r_2} ），コンテナのガス圧力（ p ），温度（ T_{C_2} ）を測定する。今，ガスがコンテナ中で占める体積を V_g とすると，試料の見掛比重（ δ_s ）は， $\delta_s = M / (V_C - V_g)$ で与えられるから， V_g がわかればよい。ボイルの法則を利用すれば， $V_g = V_r \cdot (p/T_{r_2} - H_0/T_{r_1}) / (p/T_{C_1} - p/T_{C_2})$ が得られ，試料の嵩比重を求めることができる。

1970年2月26日のフランスの Hayange 製鉄所の焼結鉱，コークスについて，粒度（mm）ごとに真比重（kg/dm³）を測定した結果は次のとおりである。

焼 結 鉱					
度 度	嵩比重	粒 度	嵩比重	粒 度	嵩比重
>20	3.824	8-10	3.845	1.25-2.5	3.955
	3.797		3.845		3.955
	3.797		3.826		9.947
14-20	3.847	5-8	3.793		
	3.831		3.800		
	3.818		3.786		
10-14	3.784	2.5-5	3.822		
	3.849		3.799		
	3.797		3.799		
コークス					
粒 度	嵩比重	粒 度	嵩比重	粒 度	嵩比重
>82	1.629	40-50	1.577	10-20	1.638
	1.628		1.616		1.662
	1.632		1.622		1.646

60-82	1.630	30-40	1.613	5-10	1.694
	1.604		1.594		1.692
	1.623		1.627		1.681
50-60	1.635	20-30	1.651	0-5	1.716
	1.613		1.640		1.716
	1.631		1.650		1.717

測定精度は，±1% で，充分の再現性が期待でき，高炉内の通気性，焼結原料の通気度測定など，広い範囲に應用が可能であろう。この方法は，国際的な規格とするよう提案したい
(満岡正彦)

鉄屑の再利用について

(N. G. WEST: Iron and Steel Intern., 49 (1976) 3, pp. 173~185)

最近，世界の鉄鋼業界は鉄鋼生産過程から生ずる大量の鉄屑の再利用に努力している。ここでは，鉄屑の発生源，再利用技術，それに関連した多くの問題が述べられている。鉄屑の発生源としては，焼結機ダスト，高炉ダスト，酸素吹塩基性転炉フューム，電気炉フューム，スラグ中の鉄分，ミルスケールなどが挙げられる。このうち，ミルスケールが全体の 40~45% を占めている。鉄屑の性質の 3 大要素としては，①回収方法，②粒径分布③化学成分があるが，①に関しては水分量が問題でありその多少によつて回収方法も異なる。乾式法としては，焼結機ダスト，高炉ダスト，ミルスケールなどがあり，湿式法には転炉フューム，電気炉フュームなどがある。②は再利用に際しての焼結機や高炉の最適粒径（焼結機では，125 μm 以上 5000 μm 以下，高炉では 5 mm 以上 50 mm 以下）に影響される要素である。転炉フュームは 85% が 1 μm 以下，電気炉フュームでは 95% が 0.5 μm 以下なので，ペレット化して上記の粒径にする必要がある。③の化学成分に関しては，Fe, Mn, C は高いほど望ましいが，Zn, Pb, S, P, K₂O, Na₂O, Cu, Sn などは有害である。Zn は 0.05% 以下，Na₂O は 0.2% 以下，K₂O も 0.2% 以下が望ましい。なお，鉄屑から鉄ペレットをつくるには，川鉄法，SL-RN 法が優れているが Waelz 法も有望である。BSC では総鉄屑量の 80% を再利用しているが，今後も各種の試験プラントで新しい再利用技術が開発されてゆくであろう。

(加藤公雄)

マグネタイトの酸化速度およびグレートキルンクラ内の温度分布

P. O. PAPE, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 2, pp. 138~145)

グレートキルン方式によるペレタイジングプロセスにおける酸化反応および冷却過程について述べた。

基礎実験として，内径 32 mm の反応管に一個のマグネタイトペレットを吊し，空気によるヘマタイトへの酸化速度をガス流量（30~90 Nl/min），温度（900~1024 °C）を変えて求めた。酸化反応は 760 °C 以下では極めて遅いことおよび律速段階は反応率 80% までは化学反

応律速であり 80~100% ではガス拡散と化学反応の混合律速であった。

断面積 1 ft² の固定層炉でペレットの冷却特性を調べ温度およびガス流速の関数として伝熱係数を求めた。次にグレートキルンクーラ内の温度分布を数学モデルによつて求めた。

クーラは2つの冷却部から成っている。グレートキルン出口でのペレットには残留マグネタイトが 20~40% 含まれており、クーラ入口ではその酸化反応によつて発熱するために平均排ガス温度は 1110°C となつた。またクーラ出口では 482°C 以下となつた。測定温度は放射の影響を受けていることを考えれば、計算値とよく一致した。

計算誤差は伝熱係数の値よりも残留マグネタイト量に大きく影響される。一方、ペレット層の深さによる排ガス温度に及ぼす影響は少ないことが計算によつて得られた。

(天辰正義)

— 銑 製 —

直接還元の現状と発展

(U. KALLA, et al.: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 14, pp. 645~651)

ガス還元剤や固体還元剤を使用する直接還元の分野における技術的経済的現状や、世界中の種々のプラント、将来の直接還元技術などについて述べられている。ガス還元剤による方式には Wiberg, HyL, Midrex, Purifer, Armco, Allis-Chalmers などがあり、固体還元剤方式には, Höganäs, SL/RN, SPM, SDR, などがあり、生産量は前者が 90% で、後者が 10% である。ガス還元剤方式の内訳は、Midrex を中心とするシャフト炉法が 55%, HyL 法などの固定層炉法が 33%, Allis-Chalmers 法などのロータリーキルン法が 8.5%, H-Iron 法などの流動層炉法が 3.5% である。また、固体還元剤方式ではロータリーキルン法が主流となつている。北海の海底油田から採掘される天然ガスの開発は英国沖が群を抜いているが、ノルウェー、オランダ、デンマークなどがそれに次いでおり、天然ガス利用の一環としてもガス還元剤方式直接還元法の果たす役割は大きい。現在、海綿鉄生産量は 6Mt/y であるが、1980年には 23Mt/y、1985年には 60Mt/y が見込まれている。鉱石から鉄鋼に到る経路としては、高炉-転炉、直接還元炉-電気炉などがあるが、将来的には鉱石-プラズマーク炉も考えられる。シャフト炉法の展望としては原子力を利用した石炭のガス化技術によつて製造されるガスの利用がある。ロータリーキルン法も、生産コストの点石炭のコークス化が不必要な点から有望である。また、多成分系鉱石還元や、鉄鋼プラントの鉄屑利用の点から直接還元法の今後の発展が期待されている。

(加藤公雄)

— 製 鋼 —

ESR における液滴の形成

(B. Koroušič: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 5, pp. 283~288)

液滴ができるときに作用する力のうち、重要なものは

界面張力 F_p 、重力 F_g 、および電気的な力 F_{ed} である。液滴ができる条件は $F_p \leq F_g + F_{ed}$ である。 F_{ed} が他の力にくらべて小さいと、滴の発生直後には $r_k = k\sigma_{ms}/g \cdot \Delta d$ の関係が成立する。ここで r_k は液滴の直径、 σ_{ms} は界面張力、 g は重力加速度、 Δd は金属とスラグの密度差、 k は定数で 2.04 ± 0.02 である。この式が成立することを実験的に確認した。使用した試料は 16MnCr5, X30WCrV93, S6-5-2, X155CrVMo121, Cr-Mo-V 鋼の 5 種である。

実験装置は 140 kVA, 38~54V 交流装置で実験室規模のものを用いた。スラグは $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ の 3 種である。液滴の大きさは、電気的に検出した毎分当りの液滴落下回数と溶解速度から計算した。

たとえば、インゴット高さが 600 mm 程度の 16MnCr5 鋼のインゴットを作るときには、溶解開始後インゴット高さが 50 mm までは液滴の時間当りの落下回数は時間と共に多くなり 130 滴/min 程度になるが、その後インゴット高さが 100 mm 程度までは滴落下数は減少し 90 滴/min 程度にまで減少する。インゴット高さ 100 mm 以上では再び滴落下数は増加してゆき、最後には 200 滴/min 程度になる液滴の大きさは、インゴット高さが 50 mm 程度のところで一度極小値をとり、以後 100 mm 程度までは増加し、100 mm 以上では減少してゆく。液滴 1 個の重量は最大で 6.5 g、最小で 3.5 g 程度である。スラグに脱酸剤を添加すると、滴落下回数も溶解速度も増大するが、滴 1 個の大きさは同じであつた。インゴット高さが増加するにつれて滴の大きさが小さくなるのは浴の温度が上昇するために σ_{ms} が小さくなるためである。

(雀部 実)

ガスと熔融純鉄間の水素および窒素の動力学におよぼす圧力、温度および浴攪拌の影響

(H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 6, pp. 333~338)

O および S を 50ppm 以下しか含有しない熔融純鉄中の H および N の吸収速度および放出速度を Sieverts 法を改良した方法を用いて測定した。加熱は高周波誘導炉を用いた。浴の攪拌の効果をしらべるために、厚さの異なる Mo のしゃへい板を置くことで湯の回転速度を変えた。

吸収速度は、H と N 両者とも気相の分圧の平方根に比例した。反応は一次反応で、その反応速度定数 β は、 $\log \beta_{H,Fe} = (-1,0348 \pm 0,5040) - (1,424 \pm 946)/T$ $\log \beta_{N,Fe} = (-0,8083 \pm 0,3788) - (2,512 \pm 710)/T$ となつた。 β は分圧の影響をうけないことがわかつた。1600°C での β の値は、Mo しゃへいをした場合には無しやへいの場合の 1/4 ないし 1/5 に減少した。また、 β_H/β_N は攪拌により 2, 3 から 2, 8 の間で変動するが、この値は溶鉄中の H と N の拡散係数の比の平方根の値と誤差のはんい内で一致する。したがって、この値は浸透説および表面更新説を支持しており、境界説とは矛盾する。

吸収および放出の β は H の場合も N の場合も変わりがなかつた。H および N の吸収および放出の律速段階は、物質移動律速である。物質移動係数の活性化エネルギーは

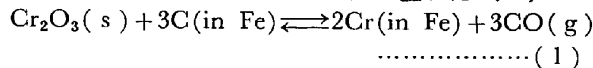
$Q_{\beta,H}=6500 \text{ cal/mol}$, $Q_{\beta,N}=11500 \text{ cal/mol}$ で、この値はそれぞれの元素の溶鉄中の拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。

溶鉄の上に $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグを置いて H の吸収速度を測定したが、乾燥水素は溶鉄中に吸収されなかった。(雀部 実)

AOD プロセスについての反応モデル

(R. J. FRUEHAN: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 3, pp. 153~158)

AOD プロセスにおける脱炭過程の全反応式は、



で表わされる。これまでの研究によれば、上記反応の平衡から期待されるより高い C 濃度で、すでに Cr の酸化が進行している。したがって、AOD プロセスについては平衡論のみならず、速度論的要素が考慮されねばならない。(i) 吹き込まれた酸素はまず、羽口帯で Cr を酸化し、できた Cr_2O_3 が Ar 気泡とともに上昇する間に C を酸化する。(ii) この脱炭反応の律速段階は C の Ar 気泡への移動である、という二つの仮定にもとずき、脱炭速度や、Cr の酸化損量を与えるモデルを導出した。それによれば脱炭速度は(2)式ようになる。

$$\frac{d(\%C)}{dt} = -\alpha \left[(\%C) + \frac{\left(\frac{[\text{a}_{\text{Cr}}]^{2/3} W P}{K^{1/3} M_{\text{Fe}} \gamma_{\text{C}}} \frac{d(\%C)}{dt} \right)}{\left(N_{\text{Ar}} - \frac{10^{-2} W}{M_{\text{C}}} \frac{d(\%C)}{dt} \right)} \right] \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、上記(ii)の仮定のかわりに、C について一次の化学反応により律速される場合にも(2)式は有効である。

このモデルを 11%Cr のステンレス鋼を吹錬する 91 t の AOD 操業データに適用してみた。初期 C 濃度は 0.8~1.2%，総ガス流量は $0.85 \text{ m}^3/\text{s}$ で、 O_2/Ar 比は、初期には 3:1、0.15% C となつたところで 1:1 に変えた。最終 C 濃度は 0.03% であつた。適用した結果、このモデルは操業データとよく一致した。(2)式中のパラメータ α は操業データより求められ、温度やガス組成によらずほぼ一定であることがわかつた。また、 α は総ガス流量にほぼ比例し、AOD 容器の容量によつて異なることが予想された。

したがって、このモデルにより、種々のガス組成をもつて種々の鋼種を吹錬したときの C と Cr の酸化速度を予知することができる。更に、このモデルは AOD プロセスの制御のための数学的モデルの基礎となり、そのモデルによる予想は、操業条件を変化させるときに有効となるであろう。(川上正博)

製鋼への酸素濃淡電池の応用

(W. PLUSCHKELL: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 14, pp. 657~662)

本論文は製鋼現場で酸素濃淡電池を利用し溶鉄中の酸素濃度を測定した従来の研究を紹介し解説したものである。

転炉で酸素濃淡電池を使用するときには、その使用のタイミングが問題である。これは溶鉄内の不均質が問題となるからである。吹錬を中止してから 2 min 以上経過

しないと溶鉄内は均一にはならない。200 t 転炉で炉体を傾倒させる以前に酸素濃度を測定し、一度傾倒させて再び起こして再度測定すると約 100 ppm の差が出る。

また、大型転炉では、溶鋼中の酸素含有量が C-O 平衡値よりも大きくなつてはいるが、小型転炉では平衡値に近くなつてはいる。現在、製鉄所と測定器製造者として酸素含有量が 30~1 ppm の場合に使用するプローブを開発しているが、 ZrO_2 系と ThO_2 系のどちらがよいのかきまつていない。

取鍋中でアルミニウム脱酸した溶鋼中の酸素濃度を測定すると、酸素濃度は Al-O- Al_2O_3 平衡より大きな値となる。この酸素は取鍋のレンガより来るもので、ドロマイトあるいは MgO レンガよりもシャモットあるいは SiO_2 レンガの方が多くの酸素を溶鋼中に放出する。シャモットレンガ鍋の溶鋼をガスなどで攪拌すると、平衡値の近くでバラつくようになる。標準偏差は 0.040% である。Mn/Si/Al/C 系脱酸剤を投入すると 10 sec 程度で酸素濃度は低下するが、最低値は酸素の活量で 0.005% 程度の差でバラつく。

鑄造中に連続的に取鍋中の酸素を測定した結果、アルゴン吹きを行つた後に鑄造する場合には取鍋中の酸素濃度は変化しないこと、Si で脱酸したものは鑄造中に少しずつ酸素濃度が上昇してくること、などがわかつた。また、VOD 精錬中の溶鋼中の酸素の濃度変化測定例もある。(雀部 実)

—加工—

重クロム酸溶液中における錫の陰極処理

(N. SUBRAMANYAN, et al.: Metal Finishing, 74 (1976) 5, pp. 87~90)

錫の酸化皮膜はブリキの塗料密着性を悪くしたり、変色の原因になるので、酸化防止のために種々の化成および電解処理が考えられている。これらの処理法のうち、2~5% 重クロム酸溶液で陰極電解処理する方法が最も広く用いられている。著者らは陰極電解処理皮膜におよぼす陰イオンの影響を調べるため、5% 重クロム酸カリ溶液 (pH 1.5) に 0.02 mol/l 濃度の SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} イオンを添加し、錫箔を用いて陰極電解処理における分極曲線、また陰極処理した試料を陽極酸化したときの分極曲線を定電位法により求めた。

陰極処理の分極曲線は -400mV~-650mV での 3 価クロムの生成、-650mV~-950mV での不動態域、-950mV 以上での金属クロムの析出、あるいは水素発生領域に分けられる。陰イオンを添加することによりクロムの生成、不動態化電位が添加しないものより卑になり、特に Cl^- イオンは電位を最も卑にする。中性りん酸緩衝液中 +100mV~+1450mV で酸化して皮膜組成を調べると、不動態域まで電位を下げて処理したものは 3 価クロムの皮膜が認められる。陰イオンの種類によつて皮膜中の 3 価クロムの量は変わらないが、酸化電位が異なる。したがってこの皮膜は単純な 3 価クロムの酸化物や水酸化物ではなく、陰イオンを含む錯塩であると考えられる。 SO_4^{2-} , Cl^- , F^- イオンを含む液で、-1200mV まで電位を下げて処理した試料の酸化分極曲線には 3 価クロムの酸化による第一のピークと 3 価クロムと金

属クロムの酸化による第二のピークが見られるが、 PO_4^{3-} イオンを含む液で処理した試料には第二のピークは認められず、検出されるクロム量も非常に少ない。第一のピークに対応する3価クロムの量は Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- イオンに関係なく同じであるが、第二のピークに対応するクロム量は $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ の順で、 SO_4^{2-} イオンを含む液で処理した場合最も多くクロムが析出する。

(小池一幸)

広幅鋼板における内部応力分布におよぼす曲げ工程の影響 (W. REITZLE, et al: Sheet metal Ind., 53 (1976) 5, pp. 269~274)

深絞り加工などに使用されている広幅のリムド鋼帯鋼板の板幅方向の内部応力の変化についてはあまり研究が行われていない。この研究では内部応力分布の望ましい効果を得るために、今日まで用いられてきた経験的方法の代りに、曲げ工程のより科学的な適用方法を見出すことを目的とした。

用いた試料は 8~56 日間時効した 0.75 mm 厚の低炭素リムド鋼コイル材から切りとつた板で焼鈍、0.2~1.5% のスキンプラスおよび圧延と同一方向・直角方向にレベラーによつて曲げを行ない、各工程において板幅方向の応力分布・硬度分布を測定した。内部応力を測定するために、非破壊的方法により正確な測定結果を得る事ができるX線写真法を採用した。

実験の結果、帯鋼板を焼鈍し、再結晶化したあとにおいては、金属表面における内部応力分布は均一である。スキンプラス工程を行なつたあとでは、ある場合には高い数値で、幅方向にわたつて内部応力分布に大きな変動がおこる。内部応力の変動は、適切な曲げ工程を加えることによりほぼ完全に除去できる。スキンプラスにより生じる微小表面組織は、深絞り工程におけるその有効さの観点から行なう曲げ工程によつても本質的には変わらない。今日設計されている曲げ機械は最も効果的な曲げにとつてまだ理想的でない。

そして著者は提言として、材料、特に深絞りに適する様な材料を生み出すためには、深絞り加工に先立つて、スキンプラスと曲げ工程とを組合わせた機械が使用されるべきであるという (高橋恒雄)

オーステナイトステンレス鋼溶接部のフェライト量測定法及び標準試料について

(A. W. BREWER and R. L. MOMENT: Welding J., 55 (1976) 6, pp. 159S~164S)

一般にオーステナイトステンレス鋼中のフェライトの定量法には、シェフラーの図表を用いるもの、X線回折やメスパワー効果、光学顕微鏡を用いるもの、あるいはセパングージやマグネゲージによる磁気的方法などが知られているが、米国では、溶接研究評議会(WRC)が推奨の、磁性の基材の上に異なる厚みの非磁性被覆を施した NBS 標準試料を用い、マグネゲージにより測定する手法が、よく知られている。この文献の著者は、これら以外の手法および新規な標準資料について検討を行なつた。すなわち装置としては市販のフェライトメータが用いられた。この装置は、2つの励磁コイルを備えた磁性ピンから成り、先端をフェライトを含む試料に当てる事により生ずる磁場の乱れを検出してフェライト量を測定する構造になつている。また標準試料は、316L

オーステナイトステンレス鋼と、430 フェライトステンレス鋼のそれぞれの 325 メッシュプラスの粉末を、フェライトステンレス粉末を 1.5, 3.5, 5.0, 7.5, 10.0 と色々変えて樹脂と混合し圧縮成形したものをを用いた。その比重は鋼の 78.1~91.1 程度であつた。これらの試料についてフェライトメータの他、前記した光学顕微鏡写真による点算法、セパングージ、およびマグネゲージも用いてこれらの対比を行なつた。この内、点算法は、試料が均一に混合された粉末から成るため、混合比そのものが得られ、一方セパングージは不正確なので、これらを除き、フェライトメータとマグネゲージとの結果を比較した。これら両者は同様な読み取り誤差があり、また点算法で得られた値の半分程度の測定値を示したが、得られた結果の対比は概ね直線的になつた。ただしマグネゲージの場合は、ある大きさの面積での平均値を示すのに対し、フェライトメータではプローブがピン状をしているので、先端が当る狭い個所の測定値を示すため、フェライトメータの方が、個所ごとのフェライト量の変動状態を知ることができるので有利である。なお、粉末標準試料は、粉粒の配列が等方的になるため、必ずしも実際の溶接部のフェライト分布と対比し得る標準試料とはいえないのが難点である。(志村一輝)

一 性 質

Sb を含む低炭素ニッケルクロム鋼の焼戻脆化中の粒界の研究 (C. J. McMAHON, et al.: Acta. Met., 24 (1976) 7, pp. 695~704)

合金鋼の焼もどし脆化は、所定の焼もどし温度以下で熱処理されると、前オーステナイト粒界に残留した金属性不純物が濃縮されて破壊靱性の低下を示す現象である。本研究は、700 ppm の Sb を含む 3.5Ni-1.7Cr-0.008C 鋼の焼もどし脆化現象を、切欠丸棒試験片の曲げ試験を行い走査型電顕、透過型電顕、およびオーグ電子分析を用いて、粒界の組織および成分の変化を中心として調べている。材料は 1200°C 1hr 真空中でオーステナイト化して焼入れし、675°C 100hr の焼なましにより再結晶固溶体処理をした。これを、520°C で種々の時間で時効させた。時効処理は、遷移温度を時効しない場合の -100°C 付近から 400°C 以上も高温側へ移動させ破壊形態は、へき開から粒界へと変つた。透過電顕により、脆化を説明しうる粒界での膜状の第2相は見出されなかつたが、粒界には Cr に富む炭化物の発生と成長が見られた。粒界には、オーグ電子分析により、安定な Ni と Sb の濃化が確認された。過剰の Ni と Sb は分離した粒界相としてよりは、 α 相中に固溶していると考えられている。

Ni の濃化の速度と範囲は、Ni が炭化物から放出され粒界にそつて拡散するというモデルと一致することが明らかになつた。Sb の濃化は、この炭化物からの排出モデルより求めた値より大きいことが認められ、これは Sb が過剰の Ni 濃度により生じた化学ポテンシャルの勾配の低下した母相から拡散されると結論された。Sb がないと Ni の濃化は非平衡であり母相中に拡散されるが、母相からの Sb の放出は過剰の Ni を安定化される。GUTTMANN は Gibbs の方法で、バルク相と表面相を含む

系を考え、化学的効果を考慮した偏析の理論を発表している。粒界中の過剰な Ni と Sb の安定性は、この理論で説明できる。Ni を放出する炭化物は、他の場合より Sb の偏析に対するより大きな初期の駆動力を与え、平衡を速める。(呂 芳一)

高温水中の鋼の腐食に及ぼす水素の影響

(Ph. BERGE, et al.: Corrosion, 32 (1976) 6, pp. 223~228)

今日、加圧水型原子炉などにおける高温の水の中に析出する酸化物の溶解度については多くの研究がある。水によつて生成する鉄の安定酸化物であるマグネタイトは高温水中に溶存する水素によつて還元され、溶解性第1鉄イオンとなる。この溶存水素は、高温水中の鋼の腐食挙動に重要な影響を与える。

軟鋼棒から作成した2種類の筒状カプセルに、脱ガスした13%水酸化ナトリウム溶液を満ちし、溶接した後アルゴン中で290°C、500h均熱後、カプセルの内壁に生成した酸化物層の組織を顕微鏡で観察した。

鋼の腐食によつて発生した水素は、軟鋼壁中を拡散して外部に放出される。このカプセルの酸化物層は、1~2 μm と薄く非常に密に結晶化していた。一方、外壁面を鋼で被覆されたカプセル中に発生した水素は、軟鋼壁中を拡散することができず、逆に溶液側に拡散し、軟鋼表面で水素濃度勾配を生じ、軟鋼が溶出する。このカプセルの酸化物層は30 μm と厚く、多孔質で多くの孔食が生じていた。

さらに、鋼の腐食量と溶存水素濃度との関係を求めるために、ステンレス管から構成される加圧型水路を持つ装置を試作した。ステンレス管に、炭素鋼製線を入れ300°Cで、LiOHを1.85mg(Li)/kgを含む水を循環させ、各pHにおける溶解鉄量と、ガスクロマトグラフによつて溶存水素量を定量した結果、腐食量は、溶存水素量とともに直線的に増加した。

以上のことから、高温水中の鋼の腐食生成物の組織は溶存水素の拡散方向による酸化速度の違いに依存している。(矢崎勝仁)

焼入れままの Fe-C マルテンサイトにおける体膨脹、圧力効果と SD 効果

(G. C. RAUCH, et al.: Met. Trans. 6A (1975) 12, pp. 2279~2287)

マルテンサイト系炭素鋼におけるSD効果(単軸圧縮変形応力が引張りのそれより大きいこと、Strength Differential Effect)が、降伏、変形に伴う異常体積変化と関連性があるか否かを調査するため、焼入れままのAISI 4310, 4320, 4330鋼を用い、変形による密度の永久変化を測定した。

引張試片は平行部直径6.35mm、標点距離25.4mmであるが、12.7mm厚熱間圧延鋼板から1mmの仕上代を残して採取し、900°C×30minオーステナイト化後、水塩水中に急冷、さらに液体窒素で冷却した。試片は-73°Cで保存後、試験時にグラインダー研磨、電解研磨して試験に供した。

密度測定用圧縮試片は熱間圧延鋼板から切り出した12.7mm角棒をスエージして7.87mm ϕ とし、引張試片と同様にオーステナイト化、急冷、貯蔵した。

圧縮試片は4.06mm ϕ ×12.2mmで、センタレスグ

ラインダーによつて加工した。加工ひずみは最大0.043まで、静水圧は約8t/cm²までの範囲で実験を行った。

1) 4300系マルテンサイト鋼の降伏、塑性変形に伴う見掛け密度の減少程度は、他の研究者によつて調査された非マルテンサイト鋼のそれよりかなり大きい。時効処理を施していないマレージング鋼の降伏、変形に伴う密度変化は4300系鋼のそれより非常に小さい。

2) ひずみによる初期密度減少の大部分は少量の残留オーステナイトの変態によつて説明できる。

3) 残留オーステナイトがひずみ変形によつて除去された後、4300系マルテンサイト鋼の密度はオーステナイト系ステンレス鋼の場合の3倍の割合でひずみとともに減少し続ける。

4) 静水圧が重畳された場合、4330の単軸引張、圧縮の降伏点、変形応力は、本実験における最高圧力8t/cm²までは増大し続けるが、この効果は金属としては異常に大きい。

5) 本実験の結果からは体膨脹仮説は裏付けられない。

6) 少量の残留オーステナイトが焼入れままのFe-Cマルテンサイトの降伏の圧力依存性への影響を明らかにするには、さらに調査を行う必要がある。(上正原和典)

1270 から 1670°K での 3% 珪素鋼における硫化マンガンの溶解度積

(H. A. WRIEDT and H. HU: Met. Trans., 7A (1976) 5, pp. 711~718)

金属や合金で要求される集合組織を得るために析出粒系の適切な分散を行ない再結晶の際の粒界移動や粒成長の制御が行なわれる。この論文の目的は3%珪素鋼での硫化マンガンの溶解度積の温度依存を1670°Kまで確立することである。

試料は3種の異なった濃度のマンガンとイオウを含む3%珪素鋼で、溶融後に真空中で鋳込み、熱間圧延-再加熱-熱間圧延-冷間圧延し充分脱脂を行なった。

硫化マンガンの溶解度積は透過電顕およびEPMA法と化学置換法で調べた。透過電顕およびEPMA法では3種の合金試料を溶体化処理後種々の温度で焼鈍し水中で急冷して、硫化マンガンが完全に溶体化する最低温度を決定した。

化学置換法は溶融シリカのカプセルにMnSを含む合金(β 合金)とMnSのほとんどない合金(α 合金)試片を水素ガスとともに密封し、1302~1527°Kで焼鈍後急冷して、MnとSの量を測定した。その結果ははじめの S_α (α 合金の固溶体中のSの濃度)が S_β より大きい場合、SがMnより移動しやすいことにより、 α 合金はMnSを含まず β 合金にMnSが認められた。したがって S_α (合金中の全S濃度)はフェライトに固溶した濃度に等しく、 $S_\beta - S_\alpha$ がMnSのSの濃度に等しい。 $[\text{Mn}_\beta - 1.713\text{N}(S_\beta - S_\alpha)]$ がフェライトに固溶したMn濃度に等しくなる。NはMnSが実際は(Mn·Fe)Sであることによる補正因子である。溶解度積は $K_{sp} = (S_\alpha) \cdot [\text{Mn}_\beta - 1.713\text{N}(S_\beta - S_\alpha)]$ で計算できる。

これらの2方法での溶解度積と温度の関係はよく一致しており、1270~1670°Kで $\log K_{sp} = -10590/T + 4.092$ の直線上にほぼのつている。この式は約0.1%Mn

に対して適用され、それ以上では 20% の誤差が生じ Mn 量がゼロに近くなると使用できない。

硫化マンガン粒子は酸化物とフェライト相の界面に生じる傾向が電顕観察からわかり、硫化マンガンの析出した珪素鋼の組織制御に対する酸素量の影響を示している。(玉井啓三)

マルテンサイト変態におよぼす強磁場の影響

(R. FIELDS and C. D. GRAHAM: Met. Trans., 7A (1976) 5, pp. 719~721)

SATYANARAYANらはオーステナイトから強磁性のマルテンサイトを生成するとき、16K Oe の磁場を使用し、マルテンサイト開始温度 (M_s) が高くなることを見出し M_s 点の増加は磁場の強さに対し、直線的に比例すると仮定した。本研究は高磁場を使用してこの仮定を検討した。

用いた試料はペアリング鋼とフェライトステンレス鋼で直径 12.5 mm, 長さ 25 mm の円筒にし、925°C 1h 加熱してオーステナイト化し、 M_s 温度より約 200°C 高い温度まで冷却し、132 K Oe までの磁場中で冷却しながら試料の磁化力とマルテンサイト量を積分出力とし、試料温度に対して直接記録した。 M_s 温度は試料温度とマルテンサイト量の曲線の直線部分をマルテンサイト量が零まで外挿することによって求めた。

M_s 温度はペアリング鋼、フェライトステンレス鋼とも磁場が 130 K Oe まで増加するとともに直線的に増加した。SATYANARAYAN らは M_s 点が増加 (ΔT) するならば $IH/\Delta T = \partial(\Delta G)/\partial T = \Delta S^{\gamma-\alpha'}$ となり、 $IH/\Delta T$ はほぼ $\Delta G_0/T_0$ に等しくなるとしている。ここで I は飽和磁化、 H は有効磁場、 ΔG は $T=M_s$ でオーステナイトとマルテンサイト間の自由エネルギーの差、 $\Delta S^{\gamma-\alpha'}$ は変態エントロピー、 ΔG_0 は絶対零度におけるオーステナイトとマルテンサイトの自由エネルギーの差である。 $IH/\Delta T$ はペアリング鋼が 0.8、フェライトステンレス鋼が 1.6 cal/mol-K で前者のデータと一致した。またマルテンサイトの量は約 10~50% の間で温度の低下とともに直線的に増加し、マルテンサイトの生成速度は磁場の強さに影響されないことがわかった。変態エントロピーについて得られた値は過去のデータや理論値とよい一致をみた。(石川 準)

純鉄単結晶の表面膜皮軟化

(M. MESHII, et al.: Script. Met., 10 (1976) 4, pp. 347~352)

結晶の塑性変形挙動は、表面皮膜により非常に影響され、f.c.c では流れ応力が、表面皮膜により増加するが、b.c.c では減少すると報告されている。この論文は、表面皮膜軟化現象を特徴づけるため Fe 単結晶の低温変形に対する Ni 皮膜の効果を調べている。ひずみ焼鈍法による単結晶から (001)[100] (A 方位) および (001) で [110] より 15° の方向 (B 方位) の短冊状試験片を切出した。これらを Ni メッキし、77K においてひずみ速度 $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ で引張った。A 方位では、Ni 皮膜のない試験片はほとんど変形せずに破断したが、Ni 皮膜のある場合は破断前に大きな塑性変形を示した。後者の変形も双晶で始まっていたが、変形が進むにつれて、すべりが Ni 皮膜のない試験片の破断応力以下で発生してい

た。流動応力は加工硬化により急に増大し、塑性変形量はメッキ条件に依存していた。B 方位は、Ni 皮膜の有無にかかわらず、試験片はかなりの塑性変形をして破断した。Ni 皮膜のある試験片は、ない場合と比べ、降伏応力は 20% ほど低下するが伸びは増大した。この軟化は常に鋸歯状の応力-ひずみ挙動を伴った。軟化の程度はメッキ条件に依存した。この軟化現象に対する機構として、つぎの 2 つが提案された。1 つは、本質的な抵抗の減少、他の抵抗の減少や除外、または局部的応力場による転位の運動によつて生じる転位の可動性によるもので、他方は、非らせん転位を中心とした可動転位密度の増加によるものである。表面皮膜の存在により 2 つの効果が生じる。1 つは、物質表面付近の転位に生じるイメージ力を変えることで、実質的な内部応力が皮膜中に存在し、対応した内部応力を物質中に発生させる。これらによる転位上の力は、界面付近の転位の発生と運動を助ける。もう 1 つは弾塑性的に均一でない試料が変形をうけるとき発生せねばならない適応ひずみである。塑性ひずみは表面皮膜の存在により物質中に導入され、皮膜のクラック形成により増大する。もし、この塑性ひずみが非らせん転位の実質的密度を決めるならば、降伏応力の減少が予測され、この減少は上述の機構に関して妥当である。(呂 芳一)

ばね鋼の疲労強度に及ぼす脱炭の影響

(P. FUNKE, et al.: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 1, pp. 28~32)

4 種類のばね鋼、65Si7, 55Cr3, 52MnCrB3, 50CrV4 から平行部直径 5.8 mm, 全長 150 mm の両振振り疲労試験片を作成し、750~800°C で焼なますことにより表面から 0.1 mm までの層における平均炭素含有量が素材炭素含有量の 25% 減, 50% 減, 70% 減になるようにした後、あるいは、一たん 70% 減にしてから 50% 減もしくは 25% 減に復炭させた後 (全脱炭層深さはいずれも約 0.4 mm)、焼入れ焼もどしにより引張強さ 1500~1600 N/mm² に調質し、両振振り疲労試験に供し S-N 曲線を求めた。

- 1) 非脱炭試片の疲労限度はいずれの鋼種も 380 N/mm² で、 2×10^6 で無限大寿命を示した。
- 2) 25% 減脱炭試片の疲労限度は非脱炭試片のそれと同じであった。
- 3) 50% 減脱炭試片の場合は非脱炭試片と同じか (50 CrV₄)、4~6 N/mm² 下回る程度であった。
- 4) 70% 減脱炭試片では、50CrV₄ が 345 N/mm² (3×10^6 で無限大に入る)、他は 325~330 未満であった。
- 5) 非脱炭試片における表面粗さ 1.8~7.4 μm R_{max} の範囲では疲労強度に差はみられなかった。
- 6) 復炭処理を行った試片は、脱炭処理を行ったもの (表面から 0.1 mm の範囲の平均炭素含有量はいずれも同じとする) と同じ疲労限度を示した。(上正原和典)

B 鋼溶接 HAZ における炭化ボロンの析出

(J. H. DEVLETIAN: Welding J., 55 (1976) 1, pp. 5S~12S)

B 鋼を溶接する場合、その熱影響部 (HAZ) において炭化ボロンが前オーステナイト粒界に沿って析出し、焼入性、切欠靱性を損う恐れがあることはよく知られてい

る。そこで、10B20 鋼 (0.0017%B: soluble 0.0009%, insoluble 0.0008%, 長さ 250 mm, 幅 200 mm, 厚さ 3.2, 6.35, 9.5, 12.7 mm; 871°C Ar ガス中焼なましに被覆アーク溶接およびガスアーク溶接を施した際 (ワンプス) の溶着金属の 704°C における冷却速度 0.0111 ~ 78°C/s が可溶 B による炭化ボロン $Fe_{23}(B, C)_6$ の相対析出量 (0~10 の階級に分けて判定) に及ぼす影響を調査した。

1) 溶接部冷却の際, HAZ の前オーステナイト粒界に析出する炭化ボロンの量 (B: 相対値) はここで用いた鋼に対し冷却速度 0.02~140°F/s の範囲で次式で表わされる。(dT/dt: 1300°F における冷却速度 F/s)

$$B = -0.74\{\log(dT/dt) + 2\}^3 + 2.85\{\log(dT/dt) + 2\}^2 + 3.74$$

析出量は 3.7°F/s で最高値を示し, それ以上の冷却速度では減少して 140°F/s で Zero になる。3.7°F/s 以下は 0.02°F/s まで析出量が漸減するが析出物は巨大化の傾向を示す。

2) 1149°C 以上の HAZ ピーク温度はかなりな量の粒界炭化物を析出するが, 982°C 以下の HAZ ピーク温度での析出は無視できる量である。前者における量は 1) の式に従う。

3) 溶接方法の差は炭化ボロンの形成に差を及ぼさない。

4) 溶接後に 850~927°C の間で焼なまし, あるいは焼ならしを行えば HAZ に生じた粒界炭化ボロンを完全に除去できる。(上正原和典)

—物理冶金—

γ-Fe-Ni-Al 合金の微視組織と疲労亀裂成長

(E. HORNBOGEN and K. H. ZUM GAHR: Acta Met., 24 (1976) 6, pp. 581~592)

疲労亀裂伝染速度 (da/dN) は一般に応力拡大係数幅 ΔK の関数として $\frac{da}{dN} = A \cdot \Delta K^m$ の形で表わされる。こ

こで A および m は材料定数である。しかし ΔK の低い側や高い側ではこの関係から大きくずれ, その関係を単純に表わすことはできない。この研究では供試材として γ-Fe-Ni-Al 合金を用いその微視組織と疲労亀裂特性との関係を明らかにした。

Fe-36at.%Ni-12at.%Al (0.02%C 含有) 合金を真空溶解の後 1300°C で熱間圧延, さらに 1300°C で 10 min 均一化处理を施し, その後水冷した。この時の平均結晶粒径は 165 μm であった。その後さらに 500°C で 80h 時効し (完全な時効には致つていない) γ'(NiAl₃) 粒が均一に析出した組織 (組織 U), また 72°C で 7.5h 時効し同じく γ' 粒が均一に析出した組織 (組織 A) および 720°C で 75h 時効し (過時効) 菱形あるいは棒状の α''(FeAl), α'(Fe₃Al) が析出した組織 (組織 O) を有する 3 種類の試験片を作った。疲労試験は繰り返し数 8 Hz, 応力比 $\left(R = \frac{\sigma_{\min.}}{\sigma_{\max.}}\right)$ 0.235, 0.350, 試験片厚さ 1.5 mm, 2.5 mm で行なつた。その結果を以下に示す。

1) 試験片 A および U の亀裂伝播速度は試験片 O に比して非常に緩やかであるが, ΔK が高くなるにつれてその差は次第に減少してくる。2) また試験片 U と A とでは亀裂伝播速度はほとんど変わらないが低 ΔK 側では U の方が A よりやや低い。3) 試験片 U および A では $\Delta K = 500 \sim 700 \text{ N/mm}^{3/2}$ 付近で亀裂伝播速度は急激に増大する。4) R を一定にした試験では試験片が薄い方が上述の ΔK の値はやや低 ΔK 側に移行し, 試験片厚さを一定にすると R 値の大きい方が亀裂伝播速度は大きい。5) 組織観察によると亀裂伝播は疲労初期には {111} 面へのすべりによつて進行する。しかしその後, 結晶粒内のすべり機構に変化が生じ, 伝播は荷重方向に変わる。6) また亀裂先端が結晶粒界にさしかかるその部分に大きな塑性加工領域が生じ, 従つて結晶粒界は亀裂の伝播を大きく遅らせる。(関 勇一)