

## 抄 録

## — 製 鉄 —

## 1:1 規模の装入模型におけるムーバブル・アーマーによる装入実験

(D. BÜLTER und K. FABIAN: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 26, pp. pp. 1272~1279)

炉口径 6.58m, ストックライン以下約 6.5m で大小ベルを有する送風可能な既設の実物大冷間横型に, 5段階に調節可能なアーマーを取付けて, 装入物分布およびガス流れに及ぼすムーバブル・アーマーの効果が調べられた。装入物としてはコークス, 焼結鉱が使用された。その装入量は 5 回の実験を通してそれぞれ 10 t/チャージ, 32 t/チャージに固定された。

ムーバブル・アーマーを使用しない実験 0 および使用する実験 I~III では装入順序 CCOO が選ばれた。実験 I~III では CC のときムーバブル・アーマーは中間位置に固定され, OO のときはそのどちらかにムーバブル・アーマーが使用された。実験 IV では CCOOO が採用され, 2 番目の O を除く 4 パッチにムーバブル・アーマーが使用された。各実験について, コークス, 焼結鉱の層厚分布, 焼結鉱の粒度分布の径方向変化, ガス流速分布が測定された。その結果, 次のことがわかった。

1. 高炉に典型的な広い粒度構成をもつ装入物の粒度偏析は, ムーバブル・アーマーによつては, 非常にわずかしかな影響を受けない。

2. ムーバブル・アーマーを使用すれば, 使用しない場合と違って, 広範囲に焼結鉱/コークス比の分布の調節ができる。

3. シャフト横断面にわたつて焼結鉱の量をうまく分配させることによつて, 装入物の粒度偏析にもとづく不均一ガス流れを防ぐことができる。

ムーバブル・アーマーを有する高炉では, 典型的な装入物分布とかガス流れの分布は存在しない。

(西尾浩明)

## ライン褐炭を用いた回転炉による還元鉄の製造

(W. D. LIESTMANN: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 3, pp. 97~105)

還元鉄は 1100°C 以下で固体またはガス還元剤によつて得られる。この直接還元法は熱源の便利さおよびその価格, さらに高価な屑鉄に代わる鉄原料としての還元鉄を廉価に製造できる条件を満たすことを前提とし, この工業規模試験では, ライン褐炭プリケット (63 mm) をブラジル南部 (Charqueadas) に輸送し, イタピラペレットを SL/RN 法で直接還元し還元鉄を製造した。

プリケット組成は固定炭素 37.7%, 水分 16.0%, 灰分 4.3%, 揮発物 42.0%, ペレットの全鉄 66% で 4 mm 粒度を 6% 含んでいる。C<sub>fix</sub>/Fe=0.44 の装入条件を一定とし, 初期 5 日はペレットを 10 t/hr, 褐炭を 8.5 t/hr 装入, 後期 12 日はそれぞれ 12, 9.5 t/hr を装入した。平均金属化率は 95%, 還元鉄を約 2800 t 製造した。

ロータリーキルンは長さ 50m, 直径 3.6m, 傾斜 1.5

%であり, 炉内ガス温度は 1000~1050°C, 層内温度は 880~940°C であつた。褐炭は反応性が良好であり低温度還元を行なうことができる。送風量は 1630Nm<sup>3</sup>/t-p, 排ガス量 2870m<sup>3</sup>/t-p, ダスト量 40g/m<sup>3</sup>, 鉄損失 6~7%であつた。鉄中の C は 0.2%, S は 0.022% であつた。装入された固定炭素の 71% が還元反応に, 16.6% が燃焼に, 残りが排ガスとなつた。熱エネルギー (5.34 × 10<sup>9</sup> cal/t-還元鉄) は排ガスに 54%, 還元反応に 31% となつており, 排ガスの熱を有効に利用できるならば, SL/RN 法による還元鉄の製造はスクラップのコストを比較しても有効な方法である。(天辰正義)

## ライン褐炭で還元したスポンジ鉄の Röhren werke Bous/Saar GmbH による溶解

(H. OTTMAR, et al.: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 3, pp. 106~112)

60 t 超高出力 Röhrenwerke Bous/Saar GmbH アーク炉によるスポンジ鉄の溶解についての実験的記録で, ライン地方産の褐炭を用いて, ブラジルの Acos Finos Piratini SA プラントで SL/RN 法により製造された 1000 t のスポンジ鉄を溶解したときの報告がなされている。

実験で使用したスポンジ鉄は上記のごとくブラジリアン SL/RN ロータリーキルンで, 還元剤としてライン褐炭を使つて製造したものであるが, 高出力電気アーク炉で使用するには非常に適していることが検証された。それは Röhrenwerke Bous/Saar GmbH アーク炉に装入された最高品質のシャフト炉スポンジ鉄に比肩できるものである。また, 96% 程度の高い金属化率は高い生産量を可能ならしめることができる。それは溶解の最適値である。スクラップを 25% 程含む低カーボンの, 従来の方式では, さほど困難さはなかつた。そしてそれは C キャリア付加によつて期待されるように調節が可能である。しかしながら, 100% スポンジ鉄のプロセスでは最適操業条件の調節はうまくいっていない。低カーボン, シャフト炉スポンジ鉄のいずれにとつても, イオウ量が 0.020% というのは高い値である。鋼材に対して S についての特別な要求があるときは, それに応じた特別な方法が必要となる。脈石含有量の高い鉱石は, ロータリーキルン法には不適である。鉱石の選択が決定的位置をしめてくるのである。これは, 本実験でも各鉱石の, 脈石度 50% 以上のものについて調べて明らかになつている。この鉱石の良否は, 鉄の消費, 品質の劣化, その他消極的効果を, 銑鉄生産高に投げかけているのである。

(加藤公雄)

## — 製 鋼 —

溶鉄中での  $2Cr + 3/2O_2 \rightleftharpoons Cr_2O_3$ ,  $Mo + O_2 \rightleftharpoons MoO_2$  および  $1/2O_2 \rightleftharpoons [O]$  の反応の熱力学的データ

(D. JANKE und W. A. FISCHER: Arch. Eisenhütt-  
enw., 46 (1975) 12, pp. 755~760)

固体電解質を有する酸素濃淡電池の EMF を測定し熱力学的データを求める方法としてゼロ電位法を考案し,

これによつて表記の反応の標準生成自由エネルギー変化ならびに純鉄中の酸素の活量をきめた。ゼロ電位法とは、溶鉄中に3本の固体電解質管を入れ、その1本にCrおよび $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の混合物あるいはMoおよび $\text{MoO}_2$ の混合物をPtRh電極とともに挿入する(この電池をT2と書く)。もう1本には溶銅と黒鉛電極を入れる(DZ)。残りのもう1本はPtRh-空気極としてある(MZ)、DZに電流を通して溶鋼中の酸素量をコントロールしTZのEMFがゼロになるようにし、このときのMZのEMFからTZ中の酸素分圧を求める。使用した固体電解質は $\text{ThO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ である。ゼロ電位法により決定された熱力学データは次の通りである。

Cr- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  平衡： $\log p_{\text{O}_2}(\text{Cr}, \text{Cr}_2\text{O}_3) = -37\,508/T + 8.092$   
 $\Delta G^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -257\,400 + 55\,53T(\text{cal/mol})$  (1550~1725°C)  
 Mo- $\text{MoO}_2$  平衡： $\log p_{\text{O}_2}(\text{Mo}, \text{MoO}_2) = -25\,635/T + 6.181$   
 $\Delta G^\circ_{\text{MoO}_2} = -117\,280 + 28.28T(\text{cal/mol})$  (1460~1660°C)

ゼロ電位法で熱力学データを得る際、溶鋼中の酸素の化学分析も行ない、酸素の溶解反応の標準生成自由エネルギー変化および活量を求めた。

$\Delta G^\circ_{[\text{O}]} = -32\,750 + 1.88T(\text{cal/g}\cdot\text{atom})$  (1530~1705°C)  
 $a_0 = f_0 \cdot \%[\text{O}] = \exp(2.303 \cdot e\%[\text{O}]) \cdot \%[\text{O}]$

1600°CにおいてPtRh-空気、Cr- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Mo- $\text{MoO}_2$ 電極を有する電池のEMFは、3種の固体電解質とも誤差の範囲内でよい一致をみた。ZrO<sub>2</sub>-5 mol% MgO 固体電解質の部分電子伝導性ファクター $p_{e'}$ は、

$\log p_{e'} = -74\,374/T + 24.2$  (1300~1600°C) であつた。(雀部 実)

#### OBM/Q-BOP プロセスの制御

(P. E. NILLES and P. H. DAUBY: Iron Steel Eng., 53 (1976) 3, pp. 42~47)

酸素製鋼プラントにおけるコンピューターの使用方法は、(1)生産管理、(2)スタティックコントロール、(3)操業の手引き、の三つに分類される。

(1) の生産管理では、生産報告のまとめ、簡単な統計処理などに用いられている。

(2) スタティックコントロールでは、製鋼過程におけるチャージ計算に用いられている。C.R.M. のモデルでは、この計算は二段階に分かれている。第一段階では目的とする溶鋼成分含有量と平衡するスラグの組成を決定する。その際、このモデルでは、従来のライムバランスしかとらない方法を改め、CaO、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO、MgO、FeOの量を未知数とおいて、6つの連立方程式を立てる。それを解くことによつて、スラグ組成を決定している。第二段階では、古典的方法にもとづき、鉄、酸素、熱の収支計算を連立して行なう。また、更に、その結果を実際に操作可能な量で表わす。

(3) 操業の手引とは、本来、ダイナミックコントロールというべき、フィードバック回路を持つ自動制御は費用が安定的すぎるために、フィードバックすべき情報を操業者に与え、また、その時点での操業のあるべき状態を示すということである。実際のアクションは操業者が行なう。そのために不可欠なのは、各種の検知器である。C.R.M. は Monceau の 35/40 t パイロットプラントを用いて、Q-BOP に適した検知器の決定のための試

験を行なつた。排ガスの分析からは、脱炭速度の計算やスラグに移行した酸素量、鋼浴組成などを知ることができる。火炎の輝度測定は、定性的に脱炭の進行状態を示すばかりでなく、スラグの溶解時点を正確に示した。音量計は、脱炭に伴うガス放出音の量を測定するが、脱炭の終点時期を鋭敏に示す。また、炉体の振動を測定しても反応の終点を知ることができる。これらの情報が Marcinelle の 150t Q-BOP の建設に利用された。

(川上正博)

#### Q-BOP における数種類のガス-メタル間反応の速度

(R. J. FRUEHAN: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 1, pp. 33~37)

Q-BOP や同様に圧搾気体を用いる製鋼プロセスでは数種類のガス-メタル間反応が起こる。本研究では、30 t の Q-BOP 操作のデータにもとづき、数種の気泡-液体金属間反応の速度と律速段階を決定した。

炉体をサンプリングの位置からタッピングの位置に回転させるとき、維持ガスとしてN<sub>2</sub>を用いるので、溶鋼は窒素を吸収する。その吸収速度は、溶鋼中の酸素量が100 ppm以上(C≤0.2%)では、化学反応により支配されている。この場合、反応速度定数はPEHLKEとELLIOTTにより与えられているので、上記操業データより、0.7m<sup>3</sup>/secで気体を吹き込んだときの総気泡表面積は1.1×10<sup>6</sup>cm<sup>2</sup>と見積もられた。また、鋼中酸素量が100 ppm以下の場合には、吸収速度は溶鋼側境膜中の物質移動により支配されていた。上記の総気泡表面積の値を用いると、物質移動係数は0.03cm/secと見積もられた。

溶鋼のArバブリングによる脱ガスは、通常、取鍋内で行なわれるが、Q-BOP容器で行なえば、短時間で済むなど有利な点が多い。そのとき、COガス生成による脱酸が進行する。その速度は溶鋼中境膜内の酸素の移動により律せられ、物質移動係数は、上記気泡表面積を用いて、0.03cm/secと見積もられた。水素は天然ガスから溶鋼に入る可能性が大きい、これもArバブリングにより除去される。水素の物質移動係数は、窒素や酸素にくらべて非常に大きいはずであるから、気泡は水素で飽和して溶鋼をはなれると考えられる。したがつて、脱水素速度はArガスの供給速度に律せられる。また、脱窒反応も起こるが、その律速段階は、酸素量が多いときは化学反応、酸素量が少なく窒素量の多いときは溶鋼中の物質移動、また、酸素も窒素も少ないときはArガスの供給である。

最後に、主反応である脱炭反応については、0.2%C以上でガス拡散、それ以下では溶鋼側物質移動が律速していた。(川上正博)

#### 鋼の連続鑄造における応力の数学的解析

(A. GRILL, J. K. BRIMACOMBE, and F. WEINBERG: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 1, pp. 38~47)

鋼の連続鑄造で、凝固殻中に発生する応力分布は、内部割れにあるいは表面割れの原因となる。この応力分布の特性を理解し、割れを防止する鑄造条件の最適化をはかる目的で、伝熱および応力-歪解析を結合した数字モデルを展開した。差分法により鑄片の温度履歴を計算し得られた温度勾配とピンチロール圧力を考慮して有限要

素法により応力分布を求めた。応力解析は、弾塑性モデルを採用し、弾性領域では、構造全体の剛性方程式を直接解くことにより、塑性領域では増分法を用いることにより行なつた。応力-歪関係は、ヤング率、 $E$  ( $T$ の関数)、弾性限、 $\epsilon_{e1}$  ( $T$ の関数) および塑性歪硬化率、 $H$  ( $=0.1E$ ) により規定した。割れ発生の臨界応力として既存の文献から、 $1320^{\circ}\text{C}$  以上において  $200\text{ kg/cm}^2$  以上の引張応力が生じた場合、割れが発生すると仮定した。

各種の寸法のピレットが、スプレー帯の出口で完全に応力が緩和されていると仮定し、表面に各種の復熱を生じる場合の3例の応力分布を計算した。このうちの2例については、凝固殻内で臨界応力を越え、1例については、臨界応力に到達しない。計算と同一条件で鑄造されたピレットのSプリントと比較すると、計算は、割れの発生位置、復熱量ともに実測とよく一致する。最終凝固後の中心温度の急激な低下による応力分布を、完全応力緩和の状態から中心温度が低下すると仮定し、中心温度の降下量が異なる3例につき計算した。この場合も、中心割れの実測 (Sプリント) と一致するが、かならずしも実測と対応しない場合もある。この原因は、割れ発生の臨界応力が鋼種成分や凝固組織に依存して変化することを示している。溶鋼プールが残留している状態で、ピンチロールの圧力による応力分布を計算した。計算と同一条件で鑄造されたピレットで“squeeze crack”が認められたが、この場合の計算値は  $100\text{ kg/cm}^2$  の引張応力であり、割れ発生の臨界値以下であつた。(木下勝雄)

#### 酸素濃淡電池による溶鋼中の測定誤差要因

(H. W. den HARTOG and B. SLANGEN: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 2, pp. 64~70)

安定化ジルコニアを用いた酸素濃淡電池を、工業的に、溶鋼中の酸素ポテンシャル測定に応用するときの主な問題は、電解質の耐熱衝撃性と、標準極の選定であつた。第一の問題は、安定化ジルコニア板をシリカ管の先端に封入するか、肉の薄いジルコニアの一端閉管を用いるかによつて解決された。第二の問題は、固体標準極  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , または,  $\text{Mo}$ ,  $\text{MoO}_2$  を用いることにより解決された。本研究では、上記の  $2 \times 2 = 4$  とおりの組合せにより酸素濃淡電池を構成し、溶鋼中の酸素ポテンシャル測定の誤差の原因について検討した。

シリカ管の先端に  $\text{CaO}$  又は  $\text{MgO}$  で安定化したジルコニア板を封入した構造の電池では、標準極に、空気、 $\text{Mo}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $p_{\text{O}_2}$  の異なるものを用いても、測定された起電力は同一傾向のずれを示した。すなわち、酸素量が数  $100\text{ ppm}$  と多い溶鋼中では、起電力は、時間の経過とともに、酸素ポテンシャルが低くなる方向にずれていき、攪拌によりもとにもどつた。これは、溶鋼とジルコニアが反応して  $\text{FeO}$  を含むジルコニア層ができ、界面の酸素ポテンシャルを下げたためと考えられる。一方、 $35\text{ ppm}$  と酸素量の少ない溶鋼では、逆に、起電力は高酸素ポテンシャル方向にずれ、攪拌により元にもどる傾向であつた。これは、シリカが分解して、 $\text{Si}$ ,  $\text{O}$  の形で溶鋼中に入り、ジルコニア界面附近の酸素量を局部的に高めたためと考えられる。

ジルコニア一端閉管を用いた電池では、用いた標準極の種類によつて、起電力のずれの傾向に差が現われた。

すなわち溶鋼中の酸素ポテンシャルより高いポテンシャルの  $\text{Mo}$ ,  $\text{MoO}_2$  を用いると高酸素側に、また、低いポテンシャルの  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を用いると低酸素側に、起電力は時間の経過とともにずれた。このずれは、電解質内の微小クラックを通しての酸素の拡散というより、部分電子電導性による電気化学的分極に帰因すると考えられる。(川上正博)

#### 溶鋼の脱酸に及ぼす脱酸剤の組成の影響

(J. DEFAYS, et al.: Stahl. u. Eisen, 95 (1975) 26, pp. 1279~1285)

組成がほぼ同一の脱酸剤を用いて溶鋼を脱酸した場合でも鋼の清浄度、溶解酸素濃度が異なる例がしばしばある。そこで、フェロアロイの組成および構造と脱酸速度の関係を調べ、清浄鋼を得るためフェロアロイが具備すべき要件について考察した。

実験にはタンマン炉を用い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぼ中で溶解した  $600\text{ g}$  の電解鉄に  $0.4\%$  Si 相当の3種の Si 系脱酸剤 ( $\% \text{Si}$ : 98.5, 74.6, 64.5) あるいは  $0.75\%$  Mn 相当の Mn 系脱酸剤 ( $\% \text{Mn}$ : 99.9, 93.5, 86.4, 76.8) を添加した。脱酸過程は石英管採取試料の酸素分析、QTM分析および  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  電解質を用いた酸素濃淡電池などにより追跡した。炉内は Ar 雰囲気、実験温度は  $1560 \sim 1590^{\circ}\text{C}$  で、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$  以内に調整した。また Ar を吹込んで鋼浴の攪拌の影響を調べた。

Si 脱酸の場合、静止浴の  $t_{0.5}(\text{O})$  (溶解酸素が初期値の  $1/2$  になる時刻)、 $4 \sim 12\text{ min}$  に対し攪拌浴では  $0.2 \sim 1.5\text{ min}$  と脱酸速度は増加し、その理由として表面が酸化した Fe-Si を用いると脱酸の開始が約  $50\text{ sec}$  遅れることも考慮して、脱酸初期に脱酸剤表面に生成した酸化膜により、とくに静止浴では鋼浴バルクへの Si の拡散が遅れることを挙げている。一方、全酸素に対する  $t_{0.5}(\text{O}_i)$  は静止浴で  $19\text{ min}$ , 攪拌浴で  $0.6 \sim 10\text{ min}$  であり、介在物として存在する O は脱酸初期に急激に増加し、時刻  $t_m$  で極大値、 $\text{O}_{i, \text{max}}$  をとり以後減少する。ここで、鋼浴温度を変えても  $t_m$  はほぼ一定であるが、低い場合には  $\text{O}_{i, \text{max}}$  は高くなる。これらの実験結果と、静止浴では初期 O ( $\text{O}_0$ ) が少ないと  $t_{0.5}(\text{O}_i)$  が長くなることから、 $\text{O}_0$  は一次析出物の分離に関係するが脱酸反応自体とは無関係であり、介在物の凝集が一次介在物の増加と分離に本質的な役割を果たしているとしている。

さらに Fe-Si 中の Al, Ti は脱酸剤溶解直後の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  あるいは Hercinite の均質核生成を起こさない程度まで低め、異質核生成サクトを提供する  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  など極力脱酸剤中に混入しないことが脱酸速度を高める上で肝要であることを示している。(鈴木健一郎)

#### — 鑄 造 —

普通鋼中の硫化マンガン介在物の組成におよぼす凝固速度の影響 (E. SCHÜRMAN and H. J. STRÖSSER: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 12, pp. 767~771)

硫化マンガンの析出におよぼす凝固速度の影響をしらべるために、Czochralski 法を使用した。この方法は、溶鉄の中に結晶体を種々の速度で挿入し、所定の凝固速度を得る、という方法である。試料は  $0.4\% \text{Mn} - 0.1\%$

S, 1.9%Mn-0.4%S, 4.4%Mn-0.14%S の3種類のものを使用した。酸素含有量は 0.022 から 0.043% である。溶解の雰囲気は全圧が 350 Torr のアルゴン-水素であり、このうち水素分圧は 10 ないし 20 Torr である。冷却速度を決める結晶の移動速度は 0.1 から 2 mm/min である。析出物は、ビーム径 2 ないし 3  $\mu$  の X 線マイクロアナライザにて分析した。

凝固速度の相違から生ずる組織の相違を観察すると、たとえば 0.4%Mn-0.1%S 合金の場合には、結晶挿入速度を 0.1 mm/min としたときには凝固組織はセル状になり、0.5 mm/min では共晶粒が点状に存在し、1.5 mm/min では残留液中に硫化物をかかえこんだデンドライトとなっている。

生成した硫化物の組成と凝固速度の関係は、マンガン含有量が多い場合には関係がなかったが、マンガン含有量が少い合金では凝固速度が大きいと硫化物中のマンガンの量が少くなる傾向がみられた。また、1.9%Mn-0.4%S 合金では硫化物の周囲の鉄相中でマンガンの減少がみられたが、0.4%Mn-0.1%S 合金ではこのようなことはなかった。凝縮相およびマトリクス中のマンガンの挙動をもとに、純鉄近傍における Fe-Mn-S 系の状態図を推定した。(雀部 実)

#### 速鑄鑄型内の熱抽出速度に及ぼす C 濃度の影響

(A. GRILL and J. K. BRIMACOMBE: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 2, pp. 76~79)

通常の操業条件下で得られた操業データを統計的に解析し、速鑄鑄型内の熱抽出速度に及ぼす C 濃度の影響を  $C=0.1\sim 0.9\%$  の範囲で調べた。他の要因の交絡をさけるため、3 基の速鑄機から時期をかえ、広範囲の C 濃度にわたりより多くのデータを集めて次の条件別に解析した。速鑄機 A は断面寸法 14.0 $\times$ 14.0 cm<sup>2</sup>、引抜速度 2.2 cm/sec、鑄片の鑄型内滞留時間 22 sec、B は 10.1 $\times$ 10.1 cm<sup>2</sup>、5.7 cm/sec、15 sec と 13.3 $\times$ 13.3 cm<sup>2</sup>、3.8 cm/sec、21 sec の 2 条件、C は 26.7 $\times$ 31.8 cm<sup>2</sup>、1.1 cm/sec、67 sec である。A、B の潤滑剤は菜種油であるが、C では菜種油、パウダーの場合がそれぞれ含まれている。

鑄型冷却水の水量と温度上昇から計算した全熱流束  $Q_M$  は調査時期と速鑄機により変動するが、中炭領域 ( $C=0.3\sim 0.4\%$ ) に比べ、低炭領域 ( $C\leq 0.25\%$ ) で平均 13%、高炭領域 ( $C\geq 0.7\%$ ) で平均 15% 減少する。低炭領域の  $Q_M$  は 0.1% C で最も少なく、包晶反応 (1493°C) の起こる低炭側限界と一致している。

鑄型内メニスカス付近で新たに形成される凝固殻は、鑄型壁と接触し、100°C/sec 程度で急冷され、 $\delta\rightarrow\gamma$  変態により表面側が収縮する。縦方向の収縮で空隙が生成し伝熱速度が減少するので、鑄片が鑄型内を下降する際復熱する。復熱はその部分の凝固殻強度を低下させ、増加する溶鋼静圧により凝固殻が鑄型壁側に押され、鑄片表面にしわやくぼみを作る。さらに、空隙部ではその上下より凝固殻成長が遅れ、厚みの変動をもたらす。低炭領域での  $Q_M$  の減少は、鑄型下部で完全な空隙が形成される以前に生ずる断続的な空隙生成による。この機構によれば、最大の変態と収縮がおこる 0.1% C の熱流束が最も少ない。一方、高炭領域は中炭領域の約 2 倍の凝

固範囲があり、粘稠層が厚くなる。中炭領域に比べ、粘稠層の伝熱抵抗が増加するために、高炭領域の  $Q_M$  は減少するものと考えられる。(中戸 参)

#### ヨーロッパで最初の鉄のダイキャスト設備が稼働 (Metals and Materials, 10 (1976) 1, pp. 29~30)

二年前英国 GKN グループによる金型材の技術的成功で、100 000 個以上のステンレス鋼部品がダイキャスト試験装置で造られた。製造は主にオーステナイト系ステンレス鋼であるが、GKN グループ技術センターでは、軟鋼、低合金鋼、Ni と Co 基の合金、肌焼鋼、窒化鋼、工具鋼の試験も行なつた。現時点ではステンレス鋼と高合金鋼についてのダイキャストはコスト上有利である。機械的性質はインベストメント鑄造材や鍛造材と同等であるが、組織はインベストメント鑄造材より微細である。シェルモールド法と比べると、鉄のダイキャストは競合しうるし、精度は高い。

ステンレス鋼での最大ショットサイズは 3 kg で部品重量では 2.6 kg であり、最小は 0.4 kg である。空洞が 1 個の金型による 3 000 個から 10 個の金型による 30 000 個が経済的である。金型の寿命は単純部品で 10 000 ショットであり、複雑なものは若干寿命が短くなるがそれでも経済性はある。機械設備費はプラスチックの押出成形と同等である。製造部品は多種あるが、316 型ステンレス鋼の海洋関係部品に適することがわかつた。ダイキャストによる表面は研磨しやすくまた耐腐食性がある。

部品の最大寸法は重量制限範囲内で 600 $\times$ 180 $\times$ 175 mm であり、厚みは 1 mm までできるが、型寿命から最小半径は 1 mm 以下にできない。部品の取り出しのために約 5% のにげ角が必要で、形状の限定はアルミニウムのダイキャストの場合と同様である。

開発での問題は、鑄込みと型材であつた。前者は単一ショット用るつぽ内で自己誘導加熱による秤量した小形素材をショットスリーブにつぎ、ピストンで型に注入して解決し、現在は棒素材に比べ安価なスクラップが利用できるとりべの技術を開発している。後者は、きびしい高温にも耐える Mo 基合金 TZM の出現で解決された。操業は一貫して行ない、金型を十分に清掃し各ショットごとに離型剤を塗布する事が大切である。

現在能力は 500 t/year であるが、現在の設備で 1 000 t/year まで上げる計画である。まだ実験段階であるが、単重 7 kg のショットが行なわれた。(玉井啓三)

## 一 加 工

### 大型化、複雑化する冷間押出し

(Iron Age, 217 (1976) 9, pp. 44~46)

テトロイト SAE 紙に G. E. FERBER 氏の寄稿したところによると、冷間押出しはこの数年間で非常に発達し冷間押出しによる大きくかつ複雑な鋼部品として、ベベルギヤー、ポンプハウジング、ベアリングレース、ピニオン、水圧ピストン、シリンダー、パルプ部分品などがあり、この技術による材料、エネルギーの節約は大きく、大量生産の場合には非常に低コストで生産できる可能性がある。

より大きく、さらに複雑な形状への移行は冷間成形の

成功の鍵が金属素材(スラグ)にあることが経験的に示されてからであり、大きさ、組織、表面処理はすべて大切な因子である。適当な大きさの素材と組織を得るためにブラウン社はスラグ・ヘッダーで一たん冷間鍛造し、これをさらに毎分 400 個までの速度で冷間鍛造して寸法上の許容誤差の範囲におさめる。パッチ焼鈍は冷間加工したスラグに球状化した組織をもたらす、これはその後の冷間加工に理想的である。開発の要因を決める鍵はより重い棒素材を受け入れることのできる特別な冷間鍛造機にあった。

衝撃を吸収する部品にとりつけるリングは、以前機械加工により大きさを整え、その後熱処理をして強度をもたせるといった方法で作られていた。冷間押しは熱処理のみならず実質的にすべての機械加工をも省き、25%の材料を節約した。月に 10 万個の生産量でこのリングを冷間押しで経済的に生産できることは興味あることである。

小さいギヤはその密度の高いこと、複雑なことから経済的に冷間鍛造することは不可能とされていたが、ある種の型と大きさについては冷間押しが可能となつたように思われる。たとえば自動車の始動用ピニオンは 2 段階の冷間鍛造によつて作られる。歯は完全に成形され単に先端をとがらすだけでよい。次に歯元をアンダーカットし、熱処理し端面を研削する。2 段階の歯切り加工を省くことに加えて冷間加工は 35%の材料を節約した。部品は約 140 g で月に 50 万個生産される。

(盛川博一)

#### 冷延鋼板の加工硬化指数に関する調査

(H. KLUNKER, et al.: Neue Hütte, 20 (1975) 10, pp. 589~592)

冷延鋼板の製造では、圧延速度の上昇に伴う板厚許容差や工程の電算機制御に関連して、材料の機械的性質を特徴づける特性値が必要になつている。このため、強度や破断伸びなど多くの特性値と並んで、加工硬化指数  $n$  値の重要性が増しつつある。

板試料による  $n$  値の測定法には、塑性流動曲線から求める方法と均一伸びから求める方法がある。前者に属する予ひずみ験料引張法、平面圧縮法、Reihle 法などにより、08kp 鋼板の試験結果を比較すると、流動曲線の形状は異なるが、それらから求めた  $n$  値にはほとんど差がない。しかし経験が示すように、予ひずみ法が最も信頼できる結果を与える。後者に対しては、3つの異なる方法によつて求めた  $n$  値が比較された。4点法、3段階付試片引張法、および円弧切欠験片引張法のうちでは 4点法が最も優れ、また 3者間の関係を回帰式で示すと

$$n_{3段} = 0.105 + 1.533n_{4点} \text{ および}$$

$$n_{切欠} = 0.033 + 0.48n_{4点}$$

となる。

$n$  値に対する影響因子のうち、化学成分については炭素が本質的な重要性を持つ。Mn は類似の影響を示す。フェライト粒度については  $n = n_0 - k_n d^{-0.5}$  の式に従い、細粒のものほど  $n$  値は低下する。ただし  $n_0$  と  $k_n$  は材料定数で、 $n_0$  はとりわけ炭素量によつて影響される。析出したセメントライトもまた、その面積率の増加とともに  $n$  値を低下させる。一般に、降伏強さを上昇させる因

子は  $n$  値を低下させると予想される。これは流動曲線といえ、出発点である降伏強さが上昇するにつれて勾配が平らになることを意味している。(渡辺 敏)

### — 性 質 —

#### 水素用圧力容器鋼

(A. W. LOGINOW and E. H. PHELPS: Corrosion-NACE, 31 (1975) 11, pp. 404~412)

本研究の目的は、高圧水素用のシームレス圧力容器に用いられている、あるいは将来用いられるであろう各種鋼の高圧水素中での脆化挙動を明らかにすることである。すなわち、改良型 WOL 試験片を用いた破壊力学的的手法により、高圧水素ガス中における各鋼種の相対的な信頼性および亀裂伝播機構に関する多くの情報を得た。それらをまとめると次のごとくである。

(1) WOL 試験片は、中強度鋼の水素ガス脆化に関する研究に非常に適している。

(2) 疲労亀裂を入れた試験片を、大気中で負荷した後水素ガス中にさらすと、亀裂は潜伏期・伝播期を経た後停止する。

(3) 亀裂が伝播した鋼については、亀裂停止の stress intensity ( $K_H$ ) が、その環境下での材料特性値として求められた。この  $K_H$  値を用いて、曲げ荷重を受けた厚肉部材で亀裂が伝播しないための限界亀裂深さを計算した。

(4) 一般に、亀裂伝播感受性は降伏強さとともに増加する傾向を示し、破壊靱性  $K_{IX}$  との相関は認められなかった。

(5) 中程度の降伏強さ (85~113ksi) の鋼では、水素圧が 3 000 psi から 14 000 psi へと増すに伴い  $K_H$  値は小さくなつたが、降伏強さのより高い (126~153ksi) 鋼では水素圧の影響は顕著でない。

(6) 水素亀裂は鋼中を不連続的に伝播し、その方向もしばしば急激に変化させる。亀裂に沿つて分岐も認められる。微視的にみると、破面は擬へキ開・粒界分離あるいは羽毛状分離となつている。

(7) 高圧水素中にさらされた鋼の亀裂伝播は、水素が鋼中に吸収され、さらに亀裂先端の三軸応力が高い領域へ拡散した結果として生じる。また亀裂の不連続的な伝播および限界 stress intensity に達した時の停止の機構についても提案した。(楠橋 幹雄)

#### 290°C 高温水中における Type 304 ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす電位および塩化物の影響

(R. L. JONES: Corrosion-NACE, 31 (1975) 12, pp. 424~431)

高温水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ(SCC)に及ぼすアノード分極の影響を求めた。試料には Type 304 製一端を閉じた外径 3.2 mm の薄肉中空管を用い、外面を腐食液に暴露した。一方の開放端は真空系に接続することにより管壁を透過した水素ガス量の測定が可能であり、SCC の発生は真空が破れることから知ることができるようになつている。応力の負荷は管の一部を平らに押しつぶすことにより塑性歪を与えた。また照合電極には白金線を、試験液には 0.001~5N NaCl を用いた。

高温の所定温度に達してから 30 min 保持後、動電位

法により 10 mV/min の速度で自然電位から貴な方向にアノード分極を行なった。その結果、いずれの Cl<sup>-</sup>濃度でも孔食による電流の急増を示したのち、SCC を生じ Cl<sup>-</sup>濃度が低いほど孔食および SCC 発生の電位は貴となった。しかし、分極しなければ 290°C、0.1N NaCl 中で 30hr 以上 SCC の発生はなかつた。また、いずれの試料も高温に達するまでは水素透過がみとめられたが、アノード分極によつて増加することはなかつた。もし応力腐食割れに水素が関与しているとするれば、このような方法で求められるマクロな水素ではないだろう。割れモードは主として貫粒的であつた。SEM による観察では分極測定でみとめられた電流の急増は表面皮膜の下で生じた糸状腐食によるものであり、その部分に塩化物が閉じ込められ、閉塞電池を形成し Fe, Ni は塩化物として溶解した結果、Cr 富化相に SCC を生じたものと考えられる。割れが進むにつれて閉じ込められていた濃原液は開放されて破面には塩化物の濃縮は検出されないが、皮膜が残存しているところには明らかに Cl<sup>-</sup>の濃縮がみとめられた。(藤井哲雄)

#### 650°C で低速引張り及びクリープで変形させた AISI 304 ステンレス鋼の微小亀裂挙動に及ぼす双晶境界-結晶粒界交差線の役割

(H. NAHM and J. MOTEFF: J. Mat. Sci., 10 (1975) 10, pp. 1084~1087)

高温で金属中に生成する粒界亀裂では、粒界三重点が優先的に核生成位置を提供するとともに亀裂伝播の障害となり、また粒界三重点で生成した亀裂の成長は双晶境界-結晶粒界交差線 (TIG) で阻止されることが知られているが、オーステナイトステンレス鋼における亀裂伝播過程にこれら交差線がどのように影響するかはわずしか研究されていない。本報告は 650°C で低速引張り及びクリープ破断させた 304 ステンレス鋼の粒界亀裂生成に及ぼす TIG の影響を定量的に調べている。

解析に用いた粒界亀裂の形態は二つに分類される。(i) は粒界三重点を含む亀裂であり、(ii) は粒界三重点とは無関係のものである。また (i) (ii) とともに TIG で止まっているものとそうでないものに分類される。TIG で止まっている (i) (ii) 双方の亀裂の数は変形速度  $\dot{\epsilon}$  に依存し、 $\dot{\epsilon}$  の減少とともに増加する。これは  $\dot{\epsilon}$  の減少により全伸びに対する粒界迂回歪の比が増加することで説明できる。三重点と TIG 間を結ぶ粒界亀裂が多数観察されることより、(i) のタイプの亀裂の伝播は TIG で阻止されると考えられる。(ii) のタイプの亀裂には TIG から発生しているものがしばしば観察され、その頻度は全亀裂数の 1~3% が TIG と TIG の間で、1~4% が TIG と他の粒界の間で発生している。粒界亀裂のほぼ 5% は純粋な (ii) のタイプの亀裂であり、三重点、TIG が必ずしも亀裂生成の核生成位置とならざることを示している。また (i) (ii) 双方のタイプの亀裂の応力方向に対する角度分布の様子は同じような傾向を示す。以上の観察結果から TIG の役割は通常の亀裂生成過程における三重点の役割と同様であり (iii) のタイプの亀裂生成も本質的には (i) のタイプと同一であることが結論される。しかし亀裂生成頻度は界面エネルギーの値を対応して、三重点、TIG、結晶粒界、双晶境界の順となる。なおこの結果は本研究で用いた 210  $\mu$ m 程度の粗

大結晶粒について特に妥当性がある。(武田修一)

#### 18Cr-2Mo フェライト系ステンレス鋼の集合組織と異方性 (R. M. DAVISON: Met. Trans., 6A (1975) 12, pp. 2243~2248)

Nb および Ti で安定化した 18Cr-2Mo ステンレス鋼 (0.014% C, 0.42~0.56% Nb および 0.018% C, 0.32% Ti) を一段 (圧延率: 70~85%) および二段冷延 (圧延率: 30~70% (一段), 85% (二段)) 焼鈍 (980°C × 5 min (Nb 安定化鋼), 845°C (Ti 安定化鋼)) して薄板を作製し、塑性歪比の測定、深絞り試験および極点図測定を行なった。おもな結果は次のとおりである。

(1) 一段冷延焼鈍では、圧延率が 85% のとき塑性歪比が大きく耳発生傾向が小さくなる。二段冷延焼鈍では、塑性歪比は全圧延率が増加すると大きくなる。また耳発生傾向は第二段の圧延率が高いため非常に小さい。

(2) 圧延率が高いと (111)[2 $\bar{1}\bar{1}$ ] 成分が増加し、(001)[1 $\bar{1}0$ ] 成分が減少する。

(3) Nd 安定化鋼 (一段冷延焼鈍) の深絞り性が優れ、耳発生傾向が小さいのは、(111)[2 $\bar{1}\bar{1}$ ] を主成分とする {111}-型集合組織が強く発達し、しかもこれが板面法線まわりに回転した成分を相当含むためである。この傾向は二段冷延焼鈍するとさらに顕著になる。

(4) Ti 安定化鋼 (二段冷延焼鈍) は深絞り性が優れ、また六つ耳が発生する。これは非常に強く鮮鋭な集合組織が発達するためである。

(5) 強圧延した Ti 安定化鋼 (二段冷延焼鈍) の塑性歪比と深絞り挙動に対応が見られないのは、45度方向に単軸引張りしたとき特有の挙動を示す副成分が含まれている (宮地博文)

#### 浸炭鋼の靱性

(J. T. BARNBY, et al.: Metals Technology, 2 (1975) 11, pp. 535~537)

表面浸炭層は硬くて脆くそして圧縮応力を受けているが、浸炭部品の有効な靱性は高強度、低靱性の表面層と低強度、高靱性の心部との組合せの結果である。本研究は浸炭鋼の靱性を測定し、高あるいは低強度の心部の果たす相対的な役割および表面浸炭層から材料の心部に割れが伝ばしていく様子を明らかにすることを目的として行なわれたものである。

本研究で用いた鋼は引張強さの異なる En32A (0.14 C, 0.4Mn; 心部引張強さ, 462MN/m<sup>2</sup>), En33 (0.15 C, 0.6Mn, 0.19Cr, 3.4Ni, 0.11Mo; 693MN/m<sup>2</sup>) および CM70F (0.19C, 1.0Mn, 0.22Cr, 0.13Ni, 0.13Mo; 1078 MN/m<sup>2</sup>) の3種類である。切欠きを鋭くするため浸炭前にあらかじめ疲労により切欠き底に割れをつくつた。まず側面を銅めつきし、固体浸炭法により割れの先端より 0.2~1.3 mm 内部まで浸炭した。続いてガス浸炭により側面を浸炭した。もう1組の試片はガス浸炭により側面のみを浸炭し、それから疲労により割れを導入した。この場合は割れの先端領域は浸炭されていない。

浸炭による全体としての靱性の低下はいずれの鋼においても shear lip が破壊表面で抑えられた結果である。表面割れの先端が心部に伝ばしてゆくとき、靱性の低下は最大となる。割れの先端より内部まで浸炭すると最低



値よりずつと高い靱性が得られ極めて有益である。この高い靱性は割れ先端の材料の強度が高いことおよび割れ先端部が圧縮応力を受けていることのためである。靱性は浸炭層の深さとともに最初急激に低下するが、浸炭層の深さが 0.3 から 0.8 mm に増してもはやそれほど低下しない。また心部の強さが大きい場合はそれが小さい場合より割れ伝ばに対する抵抗は小さい。

(田中 徹)

**工具鋼のエレクトロ・スラグ溶解による機械的性質の改善** (T. V. PHILIP: Metals Technology, 2 (1975) 12, pp. 554~564)

エレクトロスラグ溶解法 (ESR法) と大気溶解法による工具鋼の機械的性質の相違について研究している。試料は AISI 規格の H13, H21, D2, A2, A6 の各種の鋼を使用した。

室温および 482°C の引張試験、室温の疲れ試験および衝撃試験などを行なった。マイクロおよびマクロ組織観察さらに X線マイクロアナライザーによる元素の分布状態を調べた。その結果は次のようである。

(1) 快削性をよくするために S を加えた H13-FM (0.083% S) の ESR 材は、S を加えない H-13 (0.005% S) の ESR 材に比べて長手方向の衝撃値はわずかに低下する。(2) ESR-H13-FM 材の横方向の靱性と衝撃値は大気溶解材の値よりも低い値にまで低下する。(3) すべての鋼の室温における疲れ試験の結果は、ESR 材が大気溶解材にくらべて横方向の強さがかなり高くなっているが、長手方向の強さはわずかしこ上昇しない。また H13-FM のように S を添加すると長手方向の疲れ強さを少し減少させるが、横方向の疲れ強さはかなり低下させる。

以上のように強度、靱性、衝撃値などに差違が生ずるのは、ESR 材と大気溶解材とのマイクロおよびマクロ組織および元素の分布状態の違いに起因しているものと考えられる。例えば両材ともマイクロ組織については明確な相違点は見られなかったが、マクロ組織については大気溶解材は中央部にかなり偏析がおこり、ESR 材と明確な相違を示している。

また X線マイクロアナライザーによる Cr, Mo, V の元素分布は ESR 材の方が大気溶解材にくらべてかなり均一になっている。(土山友博)

#### 加速応力破断試験による残存寿命の検討

(R. V. HART: Met. Tech., 3 (1976) 1, pp. 1~7)

クリープが生ずるような条件で使用されている構造部材の残存寿命は、寿命損傷則を用いて評価される。本報告では、Robinson 則を検証するために行なわれた過去の実験研究報告の結果の検討から、加速試験は有効な残存寿命推定の手法であると考えて、二つの加速クリープ試験方法—応力のみを増加させた加速および温度のみを上昇させた加速—について実験的検討を行なった。

供試材は 33 000hr 使用されたボイラ過熱器管 (1Cr-0.5Mo 鋼, 外径; 57 mm, 肉厚; 7.75 mm) で使用状態での内圧力は 176 bar (周応力; 62.31~66.26 MN/m<sup>2</sup>), 推定使用温度は 557°C であった。加速試験用試験片は管の周方向と軸が一致するように採取した。実験結果から寿命損傷則を用いて推定した本供試材の損傷量は約 0.8 であった。

応力を増加させた加速試験 (66.26~140.75 MN/m<sup>2</sup>, 557°C) の場合、得られた寿命損傷比の和 (使用損傷比と試験損傷比との和) は応力増加に伴って減少し、和の値は 1 より小さく (0.83~0.89), 残存寿命を決めるのに応力増加による加速試験は不適当であることがわかった。

温度を上昇させた加速試験 (66.26 MN/m<sup>2</sup>, 557~610°C) の場合、得られた寿命損傷比の和の値はほぼ 1 であつて、残存寿命は温度上昇による加速試験において短時間加速試験 (432 hr) で十分予測できることがわかった。寿命損傷比に対する応力増加と温度上昇との両加速試験での挙動の相違は、短時間高応力試験の場合に組織の劣化に対してクリープ挙動が敏感であることが原因であると考えられた。

線型寿命損傷則は温度変動の場合に有益であつたが、応力変動の場合には実用的でなかつた。これらの結果は他の程度での損傷状態やその他の金属についてもあてはめられると推測される。(八木晃一)

#### 高温加工熱処理したばね鋼 50CrMn4 の組織

(K. HENSGER: Neue Hütte, 20 (1975) 10, pp. 543 546)

ばね鋼の高温加工熱処理 (HTMB) 後の保持時間による組織変化を光顕で調べ、X線回折半価幅の測定結果と考え合せてその再結晶挙動を考察した。ばねの製造では、熱間加工後さらに付加加工を行なつてから焼入れしなければならぬので、保持時間の影響が特に重要である。

素材は 50CrMn4 鋼 (0.5C-1.4Cr-0.8Mn-0.36Si) で、850°C で焼ならしを行なった幅 45, 厚さ 10.5~7.2 mm の板である。HTMB は 2 とおりである。第 1 法ではオーステナイト化後 (900, 1000, 1100°C) その温度から圧延した。圧下率  $\epsilon$  は 10, 20, 40, 60% である。第 2 法は 1100°C でオーステナイト化後 900° ないし 1000°C に冷却し、10, 20, 40% 圧延した。いずれの場合も圧延速度は 1.4 m/sec, 加工後焼入れまでの保持時間  $\tau$  は、0.2, 2, 4, 10, 100 sec である。

第 1 法の 900°C, 10% 加工では、10 sec 以上の保持後に初めて平均結晶粒径  $\bar{D}$  が小さくなり、結晶粒伸長係数  $\lambda$  は増加して 1 に近づく。一方 X 線の幅ひろがり  $\beta_{(110)\alpha}$  は 2~4 sec の間で著しく増加し、その後多少低下する。これはポリゴンゼーションの過程で亜粒界組織がフラグメント化したためと解釈され、またこの組織は 100 sec 後もなお高い安定性を有している。 $\epsilon$  が 20% に上昇すると再結晶は促進され、加工後直ちに焼入れ ( $\tau = 0.2$  sec) を行なつても粒界の一部に再結晶が起こる。しかし  $\epsilon = 40\%$  になると  $\tau = 0.2$  sec から 100 sec の間で再結晶は全く認められず ( $\bar{D} = 9 \sim 11 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 0.9 \sim 1.0$ ), また  $\beta_{(110)\alpha}$  はすべてのものの中で最大値を示した。これは動的回復によつて安定な亜粒界組織が生じ、しかも  $\tau$  が長くなつてもなお格子欠陥密度が高いことを示している。 $\epsilon = 60\%$  では  $\tau > 10$  sec で再結晶粒の強い成長が認められ、したがつて HTMB の最適条件は 20~40% の間にある。

第 2 法による実験結果の結論としては、オーステナイト化温度が高くなると均質化と結晶粒粗大化によつて転位の可動性が増し、中間の加工度、すなわち 20% の加

工によつて一様な転位分布を生じ、それにより再結晶が抑制される。しかし 40% では応力集中が起こりやすくなり、急速に再結晶化する。(渡辺 敏)

**ばね鋼 50CrMn4 の機械的性質に及ぼす高温加工熱処理の影響** (K. E. HENSGER: *Neue Hütte*, 20(1975) 11, pp. 679~681)

ばね鋼 50CrMn4 の機械的性質に及ぼす高温加工熱処理 (HTMB) の影響を調べた。加工熱処理としては、主として 900°C で 10~40% の加工を加え、0.2~100 sec 保持した後に焼入れた。加工熱処理による最良の性質は再結晶が抑制され微細な下部組織が生成するときにえられた。

機械的性質を、加工終了後から焼入れまでの保持時間に対して示した場合、強度はある保持時間において最高値を示した。最高値を示す保持時間は、加工条件などによつて、若干異なるが、約 2~4 sec であつた。これは下部組織の生成に対応している。保持時間が 10 sec 以上になると、再結晶がおこるために強度は再び低下した。50CrMn4 鋼の機械的性質は、通常の調質処理 (850°C から油焼入れ後に 400°C で 1hr 焼もどし) では引張強さ 1520 N mm<sup>-2</sup>、0.2% 耐力 1370 N mm<sup>-2</sup>、絞り 18%、衝撃値 29 J cm<sup>-2</sup> であつたが、900°C で 40% の加工を加え 2 sec 保持した後に焼入れた場合には引張強さ 1700 N mm<sup>-2</sup>、0.2% 耐力 1530 N mm<sup>-2</sup>、絞り 30%、衝撃値 49 J cm<sup>-2</sup> に向上した。

衝撃試験片の切欠先端に疲労クラックを入れ、これを衝撃的に破壊させるのに要するエネルギー ( $a_p$ ) は、加工熱処理によつて 2 倍近くに増加した。

加工熱処理によつてつかれ寿命は 590 N mm<sup>-2</sup> の応加において約 15 倍になり、つかれ限度は約 50% 以上も増加した。つかれ限度は、引張強さが 1650 N mm<sup>-2</sup> 以下の場合には、定性的に引張強さの変化に対応して変化した。しかし 1650 N mm<sup>-2</sup> 以上の場合には引張強さの変化に対してあまり敏感でなく、可塑性 (絞り) の変化に対応した変化を示した。さらにつかれ強さ ( $N=10^5$  の  $\sigma$ ) は  $a_p$  と密接な関係を示し、 $a_p$  の増加と共に増加した。

加工の温度を 1000 又は 1100°C へ上げることは、機械的性質の改善の点からは好ましくなかつた。

(中島宏興)

**合金元素を少量添加した炭素鋼の再結晶機構の観察** (J. A. GAVÉN, et al.: *Scand. J. Met.*, 4 (1975) 6, pp. 250~254)

0.65% C, 0.1% Si および 0.05% Mn を基本成分とする炭素鋼に少量の Mn, Si, Ni, Mo および W を添加したとき、これらが回復再結晶速度と再結晶粒の細粒化におよぼす影響を調べた。まず熱延板を 1100°C × 1hr 加熱後水冷し、引続き 700°C で軟化焼鈍して球状セメントの分散状態とフェライト粒の大きさを等しくした。次いで円筒状試料 (14 × 8 mm φ) を切り出しプレス加工 (中心部の加工度・約 65%) した。加工は冷間と温間 (600°C) で行ない、焼鈍は 600°C で 10 sec ~ 4hr 行なつた。これらについてかたさ測定、光学および透過電顕観察をした。その結果、

1. 回復再結晶挙動は冷間と温間加工で差異はない。基本材では回復再結晶速度が早い。また Mn, Si, Ni を

添加しても基本材と変わらない。しかし Mo, W は回復再結晶を著しく遅らせる。

2. 再結晶初期段階の粒成長は微細なセメントの分散により阻害される。したがつて再結晶速度は粒成長よりも核生成により支配される。

3. 再結晶に先立ちポリゴン化とサブグレイン形成が起こる。そして再結晶粒内にはサブバウンダリーが残存しており、また未再結晶域のサブグレインにくらべその大きさと隣接粒間の方位差が大きい。したがつて再結晶核はサブグレインの合体機構により生成していると推定される。

4. サブグレインの形成およびその境界移動には空孔を介した転位の運動が必要である。加工率が高いと過剰の空孔が形成されるためそれらが急速に進行する。すなわち基本材や Fe 原子より小さい Mn, Si および Ni 添加材では回復再結晶が早い。しかし Mo や W のようなかなり大きい原子を含むとそれらが空孔と相互作用するためその移動度が減少し、回復再結晶が遅れる。

5. サブグレイン合体機構による核生成においては、再結晶核の大きさはサブグレインの大きさ (約 0.5 μ) と、大傾角境界およびサブバウンダリーの境界エネルギー値から求められる (2~2.5 μ) が、この場合添加元素の効果はみられなかつた。(宮地博文)

**塩化物溶液中におけるステンレス鋼の孔食機構について、発生** (S. BRENNERT and G. EKLUND: *Scand. J. Met.*, 5 (1976) 1, pp. 16~20)

ピットの成長は自触媒機構、すなわち、その反応自体が塩化物に富んだ酸性液を生成するという考えは一般に受け入れられている。しかし、伝播に必要な条件である酸の生成には鋼がまず腐食しなければならない。そこで孔食発生の条件を検討した。H<sub>2</sub>S の存在によつて鋼が活性化するかどうかを 0.1M NaCl およびステンレス鋼を酸に溶かしてつくつた人工アノード液を用い、大気下で不動態化した試料を各電位に保持しガラス片でスクラッチを入れその時の電流変化をしらべた。その結果、再不動態化するときは電流はもとの値にもどり、活性化する場合にはやや高いレベルに落ち着くことから活性化するためには臨界の電位および pH が存在すること、H<sub>2</sub>S の存在によつて活性化は容易になることをみとめた。次に鋼中の S が孔食伝播および孔食再不動態化に与える影響を検討した。その結果 S 濃度によつて活性金属表面が大きく影響を受けること、つまり硫化物系介在物がアノード液中に溶けて H<sub>2</sub>S を生じ、鋼中の S 濃度が高いほどアノード液中の H<sub>2</sub>S が大となり金属表面の再不動態化を妨げる。また孔食電位は低 S の鋼ほど高い電位を与えた。これらの事実から孔食発生機構を次のごとく考えた。マトリックス中の硫化物は電子伝導性を有してマトリックスとともに分極を受け、不動態電位域に分極されると、そこでは硫化物は熱力学的に不安定になり溶解することになる。かくして金属および硫化物イオンはミクロな領域で溶液中に移行し、近傍の金属表面はこのようにして生成した新たな液にさらされる。孔食発生に必要な条件である H<sub>2</sub>S を含む塩化物溶液、低 pH (おそらく 1.5 以下)、および -350 mV 以下の電位が達成される。したがつてマイクロピットのはじまる最適な領域は金属と硫化物界面と考えられる。(藤井哲雄)



## —物理冶金—

## 低炭素マルテンサイト鋼の水素-応力割れ

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

高張力構造用鋼として広く用いられるようになった低炭素マルテンサイト鋼の水素-応力割れ (HSC) 現象について、詳細に調査した。実験は、切欠き引張試験片に水素を電解添加しつつ、定荷重を負荷し、破断までの時間を求める方法によった。

まず、同一強度水準 (200 ksi) にある AISI-1 055 冷間圧延材および AISI-1 074 焼入焼もどし材などの高炭素鋼との比較を行なったが、低炭素マルテンサイト鋼の HSC 感受性は、他の 2 鋼種よりも非常に低いことが明らかとなった。さらに、各鋼種の陰極分極特性および水素透過性を測定することにより、このような鋼種間の HSC 感受性の相違は、鋼表面における水素の還元速度の差というよりはむしろ、鋼中での水素の易動度により説明できるとの結論を得た。

次に、低炭素マルテンサイト鋼の HSC 挙動におよぼす各種因子の影響について調査した。因子としては、強度水準、冷間加工、焼もどし処理、メッキなどを取り上げたが、得られた結論は次のごとくである。

(1) 160~246 ksi の範囲内では、強度とともに HSC 感受性は増加する。すなわち、強度の増大にともなう一定応加水準での破断時間は短くなり、また、それ以下の応加では HSC が起こらない下部臨界応加は低下する。

(2) 冷間加工あるいは焼もどし処理により、HSC 感受性は影響を受けるが、これらの処理で強度および切欠き感度も変化するため、組織変化のみによる効果を取り出すことはできなかつた。

(3) Zn などの active な金属をメッキした場合には、水素を電解添加しなくても、電解により水素が発生し、HSC は促進される。(楠橋幹雄)

低炭素オーステナイト鋼におけるニオブ炭化物析出の速度論 (S. J. HARRIS and N. R. NAG: J. Mat. Sci., 10 (1975) 7, pp. 1137~1148)

オーステナイト系ステンレス鋼の機械的性質あるいは耐食性の向上を目的として、Ti, Nb あるいは V などを添加することが行なわれている。これらの元素は鋼中の炭素などと反応して炭化物などとして析出する。これらの炭化物の析出挙動についてはかなりの研究が行なわれてきている。本報告は、1% Nb を添加した 18%Cr-10% Ni 鋼のニオブ炭化物の析出速度を電気抵抗変化で調べ、同時に時効に伴う析出形態の変化を電子顕微鏡で観察するとともに硬さ変化も測定し、ニオブ炭化物の析出挙動を明らかにすることを試みたものである。時効は 650~750°C の温度範囲で行ない、時効前に塑性変形を加えた試料についての実験も行ない、その影響についても検討を加えた。

電気抵抗測定結果を Johnson-Mehl の式を用いて整理すると、析出過程は 3 段階に分類できる。まず、析出開始に先立つ明確な潜伏期間が存在し、この期間は 650°C で 30hr, 750°C では 30 min である。析出の第 1 期は変態量が 10% までの期間で、炭化物の核生成速度は度時

間とともに増大する。組織上では積層欠陥析出の数が増すとともにその大きさも増加する。第 2 期は変態量が 10% から 70% の期間であり、炭化物の核生成速度は時間とともに減少し、この期間の終わりではほとんどゼロとなる。この期間の活性化エネルギーは 318 kJ mol<sup>-1</sup> であり、この値は析出が拡散律速であることを示唆している。組織観察も積層欠陥析出の核生成が減少し、その成長も遅くなっていることを示している。第 3 期は変態量が 70% から 100% の期間であり、この期間は析出物の成長だけが進行する。電気抵抗変化が認められなくなつた後も、炭化物の粒大化は進行し、時効硬化曲線の極大点は、電気抵抗測定による反応の終了後に起こる。時効前に塑性変形を加えて転位密度を増加させると、転位上析出が圧倒的になり、積層欠陥析出は抑制される。

(菊池 実)

## 軟鋼の劈開破壊における破壊靱性と微視組織の関係

(D. A. CURRY and J. F. KNOTT: Metal Science, 10 (1976) 1, pp. 1~6)

低温での軟鋼の劈開破壊の機構を説明するため、RITCHIE, RICE, KNOTT らは、特性距離 (以下  $X$ , characteristic distance) という値を導入した。これは破壊靱性 ( $K_{IC}$ ), 劈開破壊応力 ( $\sigma_f$ ),  $\sigma_y$  などから計算できる値であり、劈開破壊がおこるには、クラックの前方でこの距離だけ最大引張応力 ( $\sigma_m$ ) が  $\sigma_f$  を越えなければならないとされている。本稿では粒径 ( $d$ ) にともなう  $X$  の変化を、SMITH の理論より組織の面から説明している。熱処理で  $d$  を 12~85  $\mu\text{m}$  にした軟鋼を -120°C で曲げ試験を行ない、各  $d$  での  $X$  を計算し  $d$ - $X$  曲線を得た。その結果 40  $\mu\text{m}$  以上では  $X$  は  $d$  とともに増すが、それ以下では一定又は増加の傾向があることがわかつた。

これは以下のように考えられる。1) 軟鋼では、粒界に層状析出したもろい炭化物が応集中をうけクラックを発生するが、この炭化物の厚さ ( $Co$ ) の臨界値は SMITH の式により計算される。2) 本実験では、粒径 12  $\mu$ , 85  $\mu$  に対しそれぞれ  $Co$  は 2.25  $\mu$ , 6.35  $\mu$  である。3) ここで、フェライトと炭化物の成長は同様の拡散過程により律速されているとすれば  $Co/d$  の値はほぼ一定になるので臨界の  $Co$  の値は、2) からも粗粒において達成され易いと考えられ組織観察もこれを裏づけている。4) もし  $Co$  が臨界値以上の炭化物の数がどの  $d$  の場合も同じなら、 $X$  は  $d$  に比例すると考えられるが、上述の様に  $Co/d$  が一定の場合、SMITH の条件を満たす  $Co$  を有す炭化物を同体積中に見出す確率は、 $d$  が小さいほど小さくなる。すなわちより広範囲にわたり  $\sigma_m > \sigma_f$  なる条件が満たされねばならず、これが  $X$  の増加につながる。

(佐藤隆樹)

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼の脱炭と時効過程の解析

(R. L. KLUEH and J. M. LEITNAKER: Met. Trans., 6A (1975) 11, pp. 2089~2093)

液体金属を冷却剤とする高速増殖炉の蒸気発生器用材料として炭素濃度が 0.07~0.15% の 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼の使用が考えられている。この鋼と中間熱交換器材料として使用される 304 ステンレス鋼との間に液体ナトリウムを通じて炭素などの物質移動が起こり、このための材質劣化が懸念されている。

本報告は  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼を長時間時効したとき、組織がどのように変化するかを調べたものである。1200K 1hr のオーステナイト化の後、977K まで炉冷し、この温度で 2hr 保持した後空冷した 1.6mm 厚の板材を 316 ステンレス鋼で作製したレトルト中で 839K, 26500 hr 時効した。雰囲気は静止したナトリウムおよびヘリウムガスの 2 種類とした。

時効開始前の炭化物は  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_3\text{C}$  および  $\text{Mo}_2\text{C}$  でパーライト状に分布している。ヘリウム中で時効した試料には脱炭は認められず、炭化物は  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  および  $\text{M}_6\text{C}$  に変化しており、形態は塊状となっている。ナトリウム中で時効した試料の炭化物も  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  と  $\text{M}_6\text{C}$  とである。この場合の表面部の炭素濃度は中心部より 80ppm 程度低く脱炭が起こっている。析出炭化物量は時効開始前は 1.4% であるが、ヘリウム中で時効した試料では 2.3% ナトリウム中で時効した試料の表面部では 1.3%、中心部では 1.6% となっている。時効開始前では、析出が完了していないこと、存在する炭化物の  $\text{M}/\text{C}$  が大きいことなどのために析出炭化物量が少ない。ナトリウム中時効試料の析出炭化物量も脱炭の起こっていることを示しているが、表面部では炭化物中に占める  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  の割合が 10% であるが、中心部では 20% となっている。一方、ヘリウム中時効試料では  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  の割合は 50% になっている。フェライト地中の元素濃度の分析結果によれば、長時間時効後は Mo の 70~80% が析出物として析出してしまふことがわかる。この Mo の濃度低下による固溶強化の減少および析出炭化物の粗大化が重なりあつて高温強度の低下を惹き起こすものと考えられる。

(菊池 実)

#### Cr-Mo-V 鋼の焼もどし脆性におよぼす組織の影響

(R. VISWANATHAN and A. JOSHI: Met. Trans., 6A (1975) 12, pp. 2289~2297)

焼もどし脆化は、P, Sn, Sb, As などの不純物元素の粒界偏析によるものであることは明らかである。さらに、鋼の変態生成物や引張強さなども脆化感受性に影響を与えるという報告もある。ところが、これらの研究では、脆化感受性の相違が、組織自体の相違によるものかあるいは組織の相違が不純物元素の偏析傾向に影響を与えた結果によるものかは明らかでない。

本研究では、これらの点を解明するため、P および Sn を多く含む Cr-Mo-V 鋼の脆化感受性に及ぼす変態生成物と強度の影響を V-シャルピー試験により体系的に調査するとともに、破面のオーグジュ分析により不純物元素の偏析傾向を調べた。得られた結論は次のごとくである。

(1) 強度と組織の影響: ロックウェル硬さ (Rc) が 10 以下では、ベイナイト組織とフェライト-パーライト組織はともに同じような  $\Delta\text{FATT}$  を示す。Rc が 10~20 では、焼もどしベイナイトと比較して、焼もどしマルテンサイトの FATT は低い、 $\Delta\text{FATT}$  は大きい。Rc が 40 以上では、マルテンサイトとベイナイトの  $\Delta\text{FATT}$  は同じになる。一般に、脆化していない時の FATT が

高いほど、 $\Delta\text{FATT}$  は小さい傾向を示す。

(2) オーグジュ分析:  $\Delta\text{FATT}$  が同じでも、マルテンサイトの方がベイナイトより大きい P と Sn の偏析傾向を示す。同一組織では、硬くなるほど偏析傾向も増す。このような偏析傾向の相違は、粒界エネルギー (すなわち組織) および不純物元素が分配されるその他の界面の性状の相違で説明できる。

(3) 破面観察: 旧オーステナイト粒界に沿った粒界破壊は、 $\Delta\text{FATT}$  が同じでも、ベイナイトよりマルテンサイトの方が多い。さらに、粒界破壊が観察されなくても、 $\Delta\text{FATT}$  が大きい場合もある。このことは、旧オーステナイト粒界に沿った破断は、焼もどし脆化に大きな影響を与えないことを示している。(楠橋幹雄)

#### —その他—

##### 製鉄所廃水の高勾配の磁気浮遊

(M. J. McNALLAN et al.: Iron Steel Eng., 53 (1976) 1, pp. 40~43)

鉄鋼業にとって比較的低濃度の浮遊固体を含む多量の廃水を処理することは困難な問題であり、能率の悪い方法では非常に大きい施設と多額の経費と広い土地を必要とする。分離器に強磁性繊維を挿入した高勾配の磁気分離法は一般の磁気分離の磁場より大きい磁場がこまかい繊維のエッジにそつて発生し、また繊維は比較的隙間のある構造をしているため、多量の廃水を速い流速で処理することができる。実験に使用した高勾配磁気分離装置は最大流速 18.6 g/min/m<sup>2</sup> で最大磁力 13KG で使用し、分離容器を磁極の間に設置した。容器に挿入した強磁性体繊維は円盤状にひろげたフェライト系ステンレス鋼をつみかさねたもの、30 $\mu$  のリボン状のもの、10 $\mu$  のリボン状のもの 3 種類を使用した。また廃水は高炉ガスを洗滌した水、転炉ダストの蒸発水、冷間圧延の潤滑油の無処理のものと、高炉と焼結装置の洗滌水を混合していつたん清澄装置で浄化した水である。測定した値は濁度 (JTU 値) と固体浮遊濃度であり、浮遊固体はほとんどが鉄でわずかに Al, Mg, Si, Ca を含んでいた。30 $\mu$  のステンレス鋼の布をマトリックスとして 2KG の磁場をかけ、流速 1.7 g/min/m<sup>2</sup> で処理した結果、濁度は高炉ガス洗滌水は 500 から 16、転炉蒸発水は 2000 から 16、清澄装置のオーバーフロー水では 90 から 13 に減少し、また 13KG の磁場ではそれぞれ 20, 6, 7 に減少した。また浮遊固体 (mg/l) もそれぞれ 521 から 3.5, 3650 から 16.9, 45.7 から 6.6 に減少した。しかし磁気分離前の明礬添加はあまり効果がなかつた。浮遊固体を含んだ高炉ガス洗滌水をはじめに 30 $\mu$  のステンレス布で、次いで 10 $\mu$  のステンレス布で高勾配磁気分離した結果、587mg/l から 12.8mg/l に、次に 1.2mg/l に減少した。次に 2~10% 油と 100~200 mg/l の鉄を含んでいる冷間圧延潤滑油を 10 $\mu$  ステンレス布を使つて 1.7 g/min/m<sup>2</sup>, 11.5KG で高勾配磁気分離した結果鉄濃度は 14mg/l に減少し、油濃度は 1.2~1.8% に減少した。(石川 準)