

抄 録

—製 鉄—

焼結鉱の低温割れに及ぼす CaO, MgO の影響

(F. W. HILLNHÜTTER, et al.: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 21, pp. 987~993)

焼結鉱の還元粉化は炉内通気性を阻害する恐れがあり、焼結鉱の製造法および装入物のふるい分けによつて炉内通気性を維持しなければならない。500°C 付近での低温還元における粉化現象は既に知られていることである。

焼結鉱中の石灰石、マグネシア、ドロマイト添加における割れ指数と塩基度との関係を調べた。マグネシア、ドロマイトの添加は割れ指数を低下させるが石灰石の添加は割れ指数に悪影響を及ぼす。また、割れ指数と酸素除去量(還元速度に対応)との関係から、石灰石添加の焼結鉱は還元速度がやや早く割れ指数が高い、マグネシア添加の焼結鉱は還元速度がやや遅く割れ指数が低いと見ることができる。顕微鏡観察から還元反応の違いはクラックの発生によると推察される。

状態図から Fe₂O₃-CaO 系では、1358°C 以上ではカルシウムスピネルを生成し、液相がカルシウムスピネルとヘマタイトとの相間に生成する。ガス/液相界面で Fe²⁺ は酸化されてヘマタイト結晶を形成し、液相に Ca²⁺、Fe³⁺ が拡散する。したがって、CaO、Al₂O₃、SiO₂ がマグネタイト/ヘマタイト界面での濃度が増える。一方、Fe₂O₃-MgO 系では、焼結温度(約1400°C)では液相を生成しないので、マグネシアスピネル/ヘマタイト相境界で Mg²⁺、Fe²⁺ が拡散する。したがって、新しく生成したヘマタイト相の MgO 濃度は減少する。この拡散モデルは焼結鉱の粒内を 1μ ごとに測定した濃度分布結果とよい一致を見た。

150m² 焼結機によつて、塩基度 1.3~3.0 の範囲でドロマイト、マグネシアを添加し製造した結果、焼結鉱の割れ指数は改善された。(天辰正義)

—製 鋼—

エレクトロスラグプロセスにおける物質移動：その1 物質移動モデル

(M. E. FRASER and A. MITCHELL: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 5, pp. 279~187)

合金鋼を ESR で処理する場合、スラグの酸化ポテンシャルが高いために、Ti や Al などの含有量が酸化ロスされる。それを補償するには、電極棒の含有量を経験より割出した量だけあらかじめ多くしているのが現状である。したがって、ESR 炉内における物質移動を定量的に予測できるモデルを確立することはきわめて重要と考えられる。従来、平衡モデル、一般反応器モデル、および記述的物質移動解析が展開されている。しかし、いずれも、扱う系の複雑さとあいまって、実験結果を必ずしも満足に説明してはいない。本研究では [Mn] + (Fe²⁺) ⇌ Fe(l) + [Mn²⁺] で示される FeO による [Mn] の酸化のみが起こる、CaF₂-CaO スラグによる AISI

/O18 鋼の ESR を対称とした物質移動モデルを展開した。メタル中の Mn の界面への移動、スラグ中の界面からの Mn²⁺ の移動、界面への Fe²⁺ の移動の三つについて速度式を立てる。界面においては平衡が成立していること、および、定常状態では上記三つのフラックスが等しいことを用いて界面におけるメタル中の Mn 濃度を表わす。更にそれを用いれば、メタル中の Mn 濃度の時間変化として次式を得る。

$$\frac{d[\text{Mn}]}{dt} = -\frac{A}{V_m} k_{\text{Mn}} \left\{ [\text{Mn}]_b - \left[-b \pm (b^2 + 4c)^{1/2} \right] \right\}$$

ここに、*b*, *c* は各成分のスラグ、メタル内のバルク濃度、物質移動係数、平衡定数を含む定数である。上式を、

1) 電極フィルム/スラグ、2) メタルドロップ/スラグ、3) インゴットプール/スラグの三界面について書き下し、 $d(\text{Mn}^{2+})_b = d(\text{Fe}^{2+})_b = -d[\text{Mn}]_b (V_m/V_s)$ の条件のもとに連立して、計算機により解いて、スラグとインゴット中の濃度分布を求める。それを次報の実測結果にあてはめて比較検討する。なお、温度は 1) 界面で 1525°C、2), 3) 界面では 1675°C とし、物質移動係数は拡散係数と、流体力学的に決められた接触時間を用い、浸透説にもとづき推算された。(川上正博)

エレクトロスラグプロセスにおける物質移動：その2 物質移動係数

(M. E. FRASER and A. MITCHELL: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 5, pp. 288~301)

前報で展開された物質移動モデルを検討するために、小型実験炉(モールド径 76 mm φ)により、38 mm φ の AISI 1018 鋼 (0.15~0.2C, 0.6~0.9Mn, 0.04P, 0.05S) を CaF₂-20CaO で溶解した。溶解は dc electrode negative で cold start 1, 溶解が定常状態に達した後 ac に変えた。大部分は He 雰囲気 (4l/min) で溶解した。モールドは live と insulated (BN coating) の二種類を試みた。dc で極性を変えた溶解も行なつた。更に、途中でスラグを Ca メタルにより脱酸し、その影響も調べた。定常溶解に入つた後、メタル、スラグ両相よりサンプルを採取し、Fe²⁺、Mn²⁺、Mn 濃度を分析より求めた。

本実験に先立ち、モデル中の物質移動係数を確認するために、純鉄を同一条件で溶解し、Mn をインゴットプールに添加し、その酸化速度より $k_{\text{Mn}^{2+}\text{pool}}$ を求めた。

実験によれば、Fe²⁺ の生成と消滅速度を定量的に予測できなかつたので、実測された Fe²⁺ の濃度変化をもとに、モデル計算を行ない、Mn²⁺ と Mn 濃度の経時変化を予測し、それらを実測値と比較検討した。溶解条件は上に示したようにいろいろ変えたが、いずれの場合も予測と実測は非常によく一致した。途中で脱酸剤を添加したところ、ある時点まで Fe²⁺ 濃度が急激に増加した後、定常溶解レベルまで徐々に減少した。それに伴う Mn²⁺、Mn の濃度変化の予測と実測もよく一致した。上の現象は live モールドでは同様であつたが、insulated モールドでは Fe²⁺ の異状増加は認められな

かつた。したがって、この増加は電流がモールドへ流れたことによる一時的な整流効果によるものと考えられる。なお、雰囲気は大気とした場合には、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 濃度共に連続的に増加した。モデル計算の副産物としてメタルドロップ界面での物質移動は無視できること、電極フィルム上のそれは溶解条件によらずほぼ一定であり、濃度プロファイルの変化はすべてインゴット界面による物質移動で説明された。(川上正博)

— 加 工 —

高温下での金属板成形および新プレス設計

(D. J. BARRETT: Sheet Metal Ind., 53 (1976) 9, pp. 174~201)

現在金属板で入手できる比較的高強度の合金の多くは常温で成形するのが困難で、高温下で成形する必要が生じる。現在それに適する機械がなく、温度範囲 20~700°C での使用に適するプレスの設計と製作を行なった。

このプレスは諸要求を満足する必要がある、つぎのような特徴をそなえている。パンチ、型板、締めつけ板は別個に 700°C まで加熱、調節することができる。加熱系はミスを起こした際の部品交換は容易で、加熱は電気式カートリッジヒータで行なっている。高温部とプレス本体は耐火性のカオリン綿および中間水冷板により隔てられている。

パンチと型板とが全温度域にわたり同心円である。型板と締めつけ板はプッシュが上下するため中央に穴がいており、このプッシュは全温度域にわたり締めつけ板直下のホットプレートの中心穴に正確に適合し、パンチとも許容誤差内で適合している。高温下ではこの熱いプッシュが型板と締めつけ板とを同心円でかみ合わせるしくみである。

プレスの主要部分は応力、疲れ、摩滅に対して十分な強さを有する。全温度域にわたりパンチ、締めつけシステムで 25 t までの負荷をかけることができ、ホットプレートと中間水冷板には 18-8 ステンレス鋼、パンチ、型板、締めつけ板にはナイモニック合金 80A が選ばれた。

油圧系において流量調節弁により油の流れを 30~1900 cm³/min に調節することにより 0.13~13 cm/min の広範囲にわたるパンチ速度が得られる。電磁ソレノイド直接切替え弁を使用して、ラムの瞬間停止・始動・正逆運動が可能となる。

つぎに予備実験の結果、525~675°C における市販純チタンのストレッチ成形挙動の温度による変化、およびパンチ速度 0.2~5 mm/min での Si-6Al-4V 合金に対するパンチ速度の影響、リムド鋼における室温から 250°C まで昇温中与えたストレッチ成形のひずみ時効への影響が調べられた。(高橋恒雄)

硼弗酸による熱延鋼板の酸洗

(R. M. HUDSON, et al.: Metal Finishing, 74 (1976) 10, pp. 37~43)

この論文は低炭素熱延鋼板の酸洗のコスト低減と効率向上のためおよび将来の廃液処理の制約から硼弗酸 HBF_4 が H_2SO_4 、 HCl の代替として使用可能かどうかについて、酸化膜除去と廃液のクローズ再生系の効率から調べ、 HBF_4 の実用技術の確立について報告したもの

である。

低炭素熱延鋼板 (0.08% C) と珪素鋼熱延鋼板 (3.3% Si) を約 5 cm 角の板に切りとり、トリクロルエチレンで脱脂して試片とした。酸液は市販の 40% HBF_4 溶液から 65, 130 g/l 溶液と 41% $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 溶液から 14, 29, 43, 108 g/l 溶液を作成し、両者を混合して作成した。温度を 65, 80, 95°C にし、5 枚の試片を浸漬し、洗浄して目視で酸化膜の除去性を見た。再生効率は HBF_4 - $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 溶液を電気分解して、陰極への鉄の電着量と陽極側の HBF_4 濃度で評価した。陰極に低炭素鋼板を、陽極に炭素を用い、電気透析性を有する薄膜で両極の電解液を隔離した。

HBF_4 により 60 min 以下で酸洗するには 80°C, 130 g/l の濃度が必要で、3% 調質圧延を加えた熱延鋼板では 65°C, 65 g/l が必要条件で、80°C にすれば充分 H_2SO_4 、 HCl と比較できる。また鉄濃度が増しても効率は変化しなかつた。 HBF_4 は珪酸塩を溶解するので珪素鋼熱延鋼板を 95°C, 139 g/l で実験したが、 H_2SO_4 、 HCl と大差がなかつた。鉄素地の溶解性はインヒビターなしで 95°C, 130 g/l 1 h 浸漬の場合でも H_2SO_4 、 HCl に比べて非常に少なかつた。

廃液 HBF_4 - $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ の電気分解による再生効率は、陽極側を陰極側に比べ体積を大きくした方がよく、4対1の場合、電流密度 19.5~32.5 A/dm² に対して 59~72% の範囲にあり、陽極の HBF_4 濃度も時間とともに一緒に増加した。さらに同じような効率で電流密度を 43.3~65 A/dm² に上げて時間短縮する場合は、80°C 以下になるよう電解槽を冷却し、陽極を炭素よりも不活性な物質にする必要があることがわかつた。(玉井啓三)

— 性 質 —

Fe-Si 合金の異常熱間変形能について

(W. VANOVSEK, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 9, pp. 535~539)

2% Si (2 相) および 5% Si (単相) の Fe-Si 合金は 1000°C 以上における熱間振り試験において異常に高い変形能がえられるが、その近傍の極く狭い温度領域において急激な変形能の低下を示し、その温度は歪速度によって影響される。この延性の低下は転位と Si 原子との交互作用によつて説明でき、青熱脆性における C あるいは N は原子の場合と類似している。

0.05% C, 2.15% Si, 27×10⁻⁴% O₂ および 0.013% C 5.03% Si, 40×10⁻⁴% O₂ の Fe-Si 合金につき約 700~1200°C の間で 1.05, 3.15 および 5.25/s の剪断歪速度で熱間振り試験を行なったところ前者で 100~1200°C の間で、後者で 1000~1100°C の間で 10⁴ オーダの振回値の低下が観察されたが、これは転位の移動速度と Si 原子の拡散速度とが等しいとき降伏点が上昇し脆化が生ずるとして求めた温度に対応している。ただし、変形に追従する転位の割合は 0.004 としているが、これは 34Cr4 鋼 (0.34% C, 0.25% Si, 0.65% Mn, 0.035% S, 1.05% Cr) の青熱脆性温度 400°C が、変形に追従する転位の割合を 0.004 としたとき、転位と原子との交互作用 (N 原子の場合は 400°C, C 原子の場合は 375°C) として説明できたことに基づいている

(上正原和典)

485°C 脆性に及ぼす合金化の影響

(M. COURTNAIK and F. B. PICKERING: Met. Sci., 10(1976) 8, pp. 273~276)

25%Cr フェライト系ステンレス鋼の 485°C 脆性に及ぼす C, N, Mo, Ti および Nb 添加の影響をおもに硬さ, 引張りおよび曲げ試験を行なつて検討した。

(i) 0.036%(C+N), (ii) 0.114%(C+N), (iii) 0.96%Mo, (iv) 0.19%Ti, (v) 0.30%Nb の 5 種類の組成の鋼を用いた。試料は 1000°C, 15 min 水焼入れの固溶化後, 400~650°C で最長 500h 時効した。

すべての鋼は, Cr 富化相 α' の析出に特有な次のような時効硬化挙動を示す。すなわち, 400 および 450°C での硬化は非常にゆつくりとしか起こらないが, 500°C での硬化速度は速い。しかし 550~650°C では時効硬化は認められず, この範囲の高温側では粒界上析出に伴う固溶元素濃度の低下に対応してむしろ軟化が起こる。等時時効 (100 h) の 500°C における硬化は侵入型および置換型元素の添加によつて増大するが, 硬化の度合は (i), (iii), (ii), (iv), (v) の順に大きくなる。また, 500°C における等温時効硬化速度も上の順で大きくなり, 最高硬度も同じ順になるものと考えられる。このような添加元素による時効硬化の促進効果は, これらの添加元素が Cr と親和力が強く Cr とのクラスターを形成していることによつていと推察される。このため α' 相の密度が大きくなり最高到達硬度も高くなる。Ti, Nb 添加の場合には, さらにこれらの元素が α' 中に富化され α' 析出に伴うひずみを増大させる効果もあるものと推察される。

(iv) および (v) の試料では, 500°C 時効で硬化は大きく伸びは著しく減少するが, 結晶粒が微細であるために曲げ試料では 180° 曲げでも破壊することはなく, 一見脆化していないようにみえることは注意すべきことである。(菊池 実)

炭化物形成元素の含有量と炭素含有量との比が炭化物析出に及ぼす影響

(J. WODSWORTH: Met. Sci., 10 (1976) 10, pp. 342~348)

析出硬化系の鋼では析出量がクリープ寿命及びクリープ速度に大きく影響する。本論文では析出物を AB_n とした場合, 鋼中の溶質元素 A, B 濃度の比及び, 固溶化温度と析出量との関係を計算で示した。A, B の濃度を A_T, B_T とし, 析出物 AB_n 中の A, B の重量比を p, q とすると, 上記の濃度の比は $pB_T - qA_T (= r)$ で考えると都合がよい。 A_T, B_T は材料が決まれば, また p, q は析出物の組成が決まればこの r の値は一意的に定まる。ここで $r=0$ では $B_T/A_T = q/p$ となり, 鋼中に A, B 元素が析出物の化学量論比で添加されていることを示している。

析出物が NbC 及び Nb_4C_3 であるとして p, q の値が, また鋼の組成から A_T, B_T がそれぞれ与えられ, これらの値から用いたその鋼の r 値が決定できる。析出物の量は固溶化温度, クリープ温度及び残存母相中の Nb, C 量より計算できる。

一方実験でクリープ寿命及びクリープ速度を求めている。固溶化温度及び試験温度が同じ条件では, $r=0$ のと

きすなわち鋼中の A, B 濃度が析出物の化学量論比で添加されているとき析出量は最大となり, また $r=0$ からのずれに対して析出量は極めて大きく低下する。さらに固溶化状態で溶質元素に飽和している場合は, 固溶化温度の高い方が析出量は多くなる。実験には著者が前に発表した 18/12 Nb 鋼及び 25/20 Nb 鋼を用いている。析出物は前者は Nb_4C_3 , 後者は NbC である。実験の結果, 鋼中の Nb, C 量が化学量論比の場合, 析出量は最大でクリープ強度も大きくなっている。鋼中濃度が $r=0$ より C-rich であれば $M_{23}C_6$ を, Nb-rich であれば Fe_2Nb を形成する。実験結果から C-rich なものよりも Nb-rich なものの方が, 粒界を不安定にする $M_{23}C_6$ の析出を抑制すること及び Nb が固溶強化に働くことによりクリープ強度は大きくなると結論している。

(小倉康嗣)

耐久限の範囲における構造用鋼の切欠き疲労について

(W. H. HARTT, et. al.: Met. Trans., 7A (1976) 9, pp. 1341~1345)

破壊現象は通常クラックの発生, 成長, クラックの再度の成長の三つにわけられている。最近の研究では初めに切欠きを作つた試料で破壊の機構を分析することが試みられている。しかし切欠きを入れた試料を用いての研究では成長しないクラックを生ずることがしばしば見落されている。本論文は切欠きを入れた試料を用い, クラックの成長しない疲労の特徴について研究した。

用いた試料は構造用鋼 (AISI 1018) で約 1 cm 角の棒を 28 cm に切りとり, 機械加工によつて 1.3 mm の切欠きを入れ, 脱脂し, 真空中で 500°C, 1 h 焼きなまし, 5%の硝酸で酸洗し, 試料の表面を 6μ のダイヤモンドペーストで研磨した。疲労試験機は繰り返し曲げ定歪試験機を用い, クラックの長さは顕微鏡で測定した。すべての試料を試験した結果, 破壊は切欠きまたはクラック附近で生じ, 二鋼種は明らかに介在物濃度が異なり, その介在物はひも状の MnS であつた。疲労限界は MnS 介在物によつて影響を受け, 介在物の多い試料は 95 MN/m² で少ない試料は 130 MN/m² であつた。介在物の少ない試料は耐久限界より高い応力での試験では切欠きのところからマイクロクラックが成長して破壊し, 低い応力ではマイクロクラックは成長しなかつた。また介在物の多い試料は耐久限界より高い応力ではクラックの伝播が止まつたが, 低い応力では伝播がつづいた。疲労クラックの成長速度は応力が約 130~138 MN/m² までは初めは急速に成長し, ある有限のところまで成長が止まり, 介在物の多少には関係なく同じであつた。

(石川 準)

低炭素低合金ベイナイト鋼の熱延組織および性質におよぼす合金元素の影響

(P. L. MANGONON: Met. Trans, 7A (1976) 9, pp. 1389~1400)

本研究の目的は, 熱間加工状態で 125 ksi 以上の降伏強度とともに優れた靱性, 溶接性を有する材料を開発することで, ペース合金として Fe-0.2C-2Mn-1Si-0.75Mo-0.003B (wt%) 合金を選び, これに 2%Co, 1%Ni, 1%Cr を, 単独あるいは組み合わせで添加して, その組織並びに機械的性質への影響を調べた。このペース合金

の特徴は、ベイナイト反応促進元素として、Mo、B の他に Si を含んでいることである。

ベース合金は熱間圧延後空冷することにより、ポリゴナルフェライト(Pf)、フッシュフェライト(mf)、マルテンサイト(M)、残留オーステナイト(A)の混合した組織となる3つの添加元素のうち最も効果の大きいのは Cr で、ベイナイト反応をひき起こす。Ni はそれ自身では大きな影響はないが、Cr と共に添加するとベイナイト変態をおこしやすくなる。Co は mf を形成しやすくなる作用がある。機械的試験としては引張試験とシャルピー試験を行なっているが、その結果を統計的に解析し、各元素添加の影響の多少を数量的に示している。また、これをもとにして各性質を次式のように表わして最良の組成を予測する方法を提案している。

$$P = P_1 + (aA + bB + cC + dAB + eAC + fBC + gABC)$$

(P: ある組成をもつ合金の性質, P_1 : ベース合金の性質, $a \sim g$: 定数, $A \sim C$: 合金元素 A~C の含有量)

Co は mf を多くするため強度、靱性とも低下させるが、Cr はベイナイト反応促進により強度、靱性を著しく向上させる。Ni はそれ自身としてはシャルピー遷移温度を下げる効果があるだけであるが、Cr のベイナイト促進作用を強める働きがあるため、Cr と Ni を同時に添加することにより降伏強度 140 ksi、遷移温度 -100°F という当初の目標を上回る材料を得ることに成功している。(姫野 誠)

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼の焼戻し脆性に与える微量元素とモリブデン、および臨界熱処理の影響

(T. WADA and W. C. HAGEL: Met. Trans., 7A (1976) 9, pp. 1419~1426)

鋼の焼戻し脆性は P, Sb, Sn, As などの微量元素と関連があり、Mo の添加が焼戻し脆性の抑制に効果があることが知られている。本研究は 690 N/mm² の同一強度に熱処理した 2.25%Cr-1%Mo 鋼の焼戻し脆性に関する微量元素と Mo の影響、および汎用 Cr-Mo 鋼に施した臨界熱処理の有効性について引張性質と衝撃特性を調べたものである。

供試材は 13 mm 厚板に鍛造圧延したもので、一方は通常の微量元素レベル、他方は極低レベルの2種類で、各鋼種について Mo を 0~1.4% 添加した。試験片は溶体化処理後引張強度 690 N/mm² に焼戻し、さらに 650°C、1.5 h の非脆化処理を施し水冷した。脆化処理は 1000 h 等温処理、あるいは焼戻し温度から4段階の冷却によつた。

臨界熱処理試験には汎用 2.25%Cr-1%Mo 鋼の 13 mm厚板を用いた。試験は通常の溶体化処理と臨界熱処理、および溶体化処理後臨界熱処理したものについて溶体化後の冷却速度と非脆化処理時間を変えた6種類について行なつた。脆化試料は非脆化処理後 480°C で等温処理して得た。

2.25%Cr-1%Mo 鋼の焼戻し脆性は微量元素によつて大きな影響を受け、脆化処理鋼の破断発現遷移温度(FATT)は 33 ppm の微量元素を含む試料で 14°C しか上昇しないのに、400 ppm 含む試料では 65°C も上昇した。非脆化試料においても微量元素を 400 ppm から 33 ppm に減少させると FATT は 25°C 低下した。低微量元素鋼は 1000 h の脆化処理後でも FATT は -90°C

と低かつた。等温処理と段階冷却による脆化の程度におよぼす冷却条件の差異はあまり現われなかつた。この研究における熱処理による焼戻し脆性はほぼ完全に可逆的であつた。

汎用 2.25%Cr-1%Mo 鋼の厚板に臨界熱処理を施すと焼戻し脆性が著しく改善された。(松井建造)

焼入れ低炭素ラスマルテンサイトの降伏強さについて
(L.-A. NORSTRÖM: Scand. J. Met., 5 (1976) 4, pp. 159~165).

フェライト系マルテンサイトの強度とこれに及ぼす炭素および微細組織の役割に関しては多数の研究があるが、これらの役割については必ずしも一致した見解が得られているわけではない。本研究は低炭素合金鋼の焼入れラスマルテンサイトの引張強さに及ぼす微細組織、下部組織および炭素含有量の影響について研究したものである。

用いた試料は、炭素濃度 0.020~0.058% の範囲にある8種類の4%Mn 鋼ならびに5% および9%Ni 鋼である。これらの試料のバケット径(焼入れ温度が高くなると大きくなる)、ラスの大きさ、ラス内の転位密度および0.2% 耐力を測定し、組織と強度の関係を検討した。この結果、耐力は、例えば次式でよく表わされる。

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_i + k_y D^{-1/2} + k_s d^{-1/2} + \alpha G b [\rho_0 + \kappa (\%C)]^{1/2}$$

ここで、 σ_0 は α 鉄の摩擦応力で 50N/mm²; σ_i は Mn および Ni による固溶強化で Mn については 35N/mm²/(%Mn)、5% および 9%Ni については、それぞれ 180 および 250N/mm²; k_y はバケット径 D に対する Hall-Petch の係数で、Mn 鋼および Ni 鋼に対して、それぞれ 28N/mm^{3/2} および 10N/mm^{3/2}; k_s は亜粒界に相当するラスの大きさ d に対する Hall-Petch の係数で、その値は 2.6N/mm^{3/2}、通常ラス幅は 0.3 μm であるので、この微細化による寄与分は 150N/mm^{3/2} に達する; 上式の右辺第5項はラス内の転位による硬化で、 $\alpha=0.7$ 、 $G=80000\text{N/mm}^2$ および $b=2.5\text{\AA}$ である。さらに、Mn 鋼では $\rho_0=1.6 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ 、 $K=94 \times 10^{10}\text{cm}^{-1}$ であり、0.02%C 鋼の転位による寄与分は 300N/mm² に達し、転位密度は炭素濃度の増加により直線的に増加する。

これらの低炭素鋼の炭素濃度増加に伴う著しい降伏強さの増加は、炭素濃度増加による転位密度の増加によるものであり、炭素による直接的固溶強化によるものではない。こういう意味から、焼入れ低炭素ラスマルテンサイトは硬化したフェライトと考えることができる。

(菊池 実)

チタン安定型オーステナイト鋼のクリープによる破壊の様式
(L.-E. SVENSSON, et al.: Scand. J. Met., 5 (1976) 4, pp. 166~173)

クリープ破壊の理論としては、粒界でポイドが成長し、これが合体して破壊に至るといふものが最もすぐれたものである。しかし他方、脆性破壊の基準として、ある臨界のき裂長さあるいは Griffith-Orowan 基準を用いる方法もある。本研究は、Ti 安定型 20Cr-30Ni 鋼について 600~900°C、種々の応力のもとで軸引張りを行ないその破壊様式を研究するとともに、上述の基準がこのような試験条件のもとでも適合するかどうかを調べたものである。

試片は、0.04C-20Cr-30Ni-0.36Ti オーステナイト鋼であり、1つの鑄塊から採取した。クリープ破断試験は大気中、600~900°Cの温度で一定荷重のもとで行なつた。応力は平行部直径を3.72~5.05 mmに変えることで調節した。破断した試片から引張軸に平行に試片を切り出し、光顕および走査電顕観察を行ない、き裂長さ、き裂の縦横比およびき裂の開き(COD)を測定した。また、 $K_c = \sigma_f \sqrt{C_{max}}$ により K_c を求めた。

K_c の応力依存性が大きいという理由により、600~900°Cで試験したTi安定型20Cr-30Ni鋼の標準試片にGriffith-Orowanあるいは線形弾性機構に基づく破壊基準を適用することは不適當である。本研究においては次に示す3つのクリープ破壊様式が認められた。i) 600°C-低応力：直線的で角ばつた粒界き裂の伝ばにより極めて早く、結晶粒はほとんど変形しない。ii) 高温-低応力：長く不規則な形の粒界き裂の伝ばにより延性があり、粒もわずかに変形する。iii) 粒界の丸いポイドの結合および粒の変形によつてii)の場合よりさらに延性が大きくなる。(田中 徹)

21CrMoV511 大形鍛鋼品急冷時の変態挙動に及ぼす圧縮応力の影響

(E. SCHMIDTMANN, et al: Stahl u. Eisen, 96(1976) 23, pp. 1168~1176)

直径930 mm, 長さ1000 mmの21Cr-MoV511(0.19% C, 0.43% Si, 0.38% Mn, 0.009% P, 0.014% S, 1.42% Cr, 0.96% Mo, 0.49% Ni, 0.3% V)の周辺から30 mm, 230 mm, 465 mm(中心)の位置に熱電対を挿入して925°C×8h水冷時の冷却曲線を求めてTTS図における組織検討の基礎とするとともに、400°C焼もどし後の周辺からの各深さにおける引張強さ、0.2%耐力、硬さ分布を求めた。この結果、深さ180 mmの位置をピークとして機械的強度が増大しており、組織も1 barで180 mm位置と同じ冷却条件でえられたものとは異なりペーナイトが多く認められた。

そこで、高圧下(15 kbar, 25 kbar)におけるTTT図に基づいて検討した。この場合、例えば2°C/minの冷却速度(850°C~500°C)において、15 kbarでは40°C, 25 kbarでは130°C, それぞれフェライト析出温度が低下し、マルエンサイト生成開始温度は6.4°C/kbarの割合で低下する。

特に180 mm深さ(冷却速度は6°C/minに対応)に関してはさらに狭い圧力ステップでのシミュレーションを行ない、12~15 Sbar(1200~1500 N/mm²)の圧縮応力下で変態が行なわれたことを組織の判定により推定した。なお中心部は10 kbar(1000 N/mm²)、その他の位置は7 kbar(700 N/mm²)と推定された。冷却時の周辺部と中心部との温度差は最大558°C(冷却開始より45 min後)に達しており、前記の圧縮応力はこの際の熱応力および変態応力によるものである。

(上正原和典)

—物理冶金—

パーライト鋼の強度および靱性におよぼす微視組織の影響 (J. M. HYZAK and I. M. BERNSTEIN: Met. Trans., 7A (1976) 8, pp. 1217~1224)

共析組成に近い高炭素鋼においてはパーライト組織の析出形態の違いがその機械的性質に大きな影響を及ぼすことがよく知られている。しかしながらパーライト層間隔、パーライトコロニーの大きさ、および旧オーステナイト粒径などの個々の影響に関してはまだよく理解されていない。本稿ではFe-0.81wt%C-0.87wt%Mn-0.17wt%Siの共析鋼を用いて1073K~1473Kで1h~3hのオーステナイト化処理を施した後823K~948K塩浴中に急冷することにより、旧オーステナイト粒径(d)、パーライト層間隔(S)、パーライトコロニーの大きさ(P)を達えた試料を作製し、各因子と機械的諸特性との関係を検討した。降伏強さ σ_{ys} と d , S , P との間には次のような実験式が成り立つ。

$$\sigma_{ys}(K_{Si}) = 3.16 \times 10^{-1}(S^{-1/2}) - 5.79 \\ \times 10^{-2}(P^{-1/2}) - 4.17 \times 10^{-1}(d^{-1/2}) + 7.58$$

すなわち降伏強さ σ_{ys} はパーライト層間隔および旧オーステナイト粒径の影響を強く受ける。しかしながらオーステナイト粒径が大きくなるにつれパーライト層間隔は小さくなる傾向がみられるためオーステナイト粒径粗大化による強化はあまり有効的には働かない。したがって降伏強さは主にパーライト層間隔に支配され層間隔が小さい程降伏強さは大きくなる。引張強さ、硬度に関しても同様のことがいえる。一方靱性を表わすパラメーターとして遷移温度($T.T.$)と、延性を表わすパラメーターとして絞り値(R_A)を取り上げるとおのおの次のような実験式が成り立つ。

$$T.T.(^{\circ}F) = -8.25 \times 10^{-2}(S^{-1/2}) - 1.22(P^{-1/2}) \\ - 5.55(d^{-1/2}) + 4.35 \times 10^2$$

$$R_A(\text{pct}) = 1.24 \times 10^{-1}(S^{-1/2}) + 2.66 \times 10^{-1} \\ (P^{-1/2}) - 4.71 \times 10^{-1}$$

すなわち靱性、延性においてはパーライト層間隔の影響は小さく主に旧オーステナイト粒径に支配される。またパーライトコロニーの大きさは強度、靱性、延性ともに大きな影響を与えない。このような強度と靱性との強化機構の違いは今後の材料開発の分野に大きな示唆を与えるものと思われる。(関 勇一)

Fe及びFe-Mo合金のフェライトにおける炭素の固溶度と熱力学

(J. A. LOBO and G. H. GEIGER: Met. Trans., 7A (1976) 9, pp. 1347~1357)

α -Fe領域における炭素の固溶度及び熱力学的特性に関しては、CO/CO₂, CH₄/H₂混合ガスと α -Feとの平衡測定により多くの報告がある。しかし α -Fe中の最大炭素固溶量は0.02wt%と非常に小さく、平衡炭素量の決定が困難なため従来の研究結果にはかなりの不一致がある。本研究はCH₄/H₂混合ガス平衡法を用い682°C~848°Cの温度で α -Fe及びFe-Mo(0.48wt%+Mo, 1.16wt%Mo)合金の平衡炭素固溶量をCahn Electrobalanceにより直接的に重量変化から高精度で決定した。

実験条件は計算できる熱力学関数の誤差を少なくするため、温度の制御及び測定、ガス組成の制御、重量測定について留意しており、それぞれ $\pm 1^{\circ}\text{C}$, $\pm 1\%$, $\pm 2\%$ に抑えた。

得られた結果は次のようである。

α -Fe中の黒鉛固溶度は従来認められている値0.02

wt% (共析温度 738°C) よりわずかに小さく, 0.0176 wt% (共析温度 739°C) である. 熱力学関数は黒鉛の活量を $a_C^r = 1.0$ とし P_{CH_4}/P_{H_2} の値と浸炭脱炭による試料の重量変化から直接計算できる. $\log a_C$ の温度依存性は 727°C と 753°C の間で顕著な不連続性を示しており \bar{H}_C^M , \bar{S}_C^M の値の評価から炭素の溶解の部分モル自由エネルギーは次のように整理できる.

$$\bar{G}_C^M = 26\,800 - 31\,59T \quad (T < 1\,000K)$$

$$\bar{G}_C^M = 25\,200 - 29.13T \quad (T > 1\,026K)$$

Mo は 727°C 以下では α -Fe 中の炭素の部分モル自由エネルギーの値を増し, 753°C 以上で減少させる. そしてこの効果は Mo 濃度に比例し, 磁気変態と関係しているようである.

$$\bar{G}_C^M = 29\,400 - 32.89T \quad (T < 1\,000K)$$

$$\bar{G}_C^M = 22\,000 - 26.44T \quad (T > 1\,026K)$$

また Mo 添加は共析温度以上で炭素の固溶度を増し, 共析温度以下で減少させる. この効果は共析温度を上昇させることを示唆している. 従来の報告との比較検討を行ない, 両者の相関性が評価されている. (武田修一)

Fe 及び Fe-Mo オーステナイト中の炭素の熱力学

(J. A. LOBO and G. H. GEIGER: Met. Trans., 7A (1976) 9, pp. 1359~1364)

オーステナイト (γ) 中の炭素の熱力学的性質及び固溶度に関しては γ 中の炭素固溶量が多いため, 広範な温度で精度の高い多数の報告がある. 本研究は以前研究された温度より低い温度, 特に 783°, 800°, 813°, 848°C の温度で γ -Fe 及び γ -Fe-Mo (0.48wt% Mo, 1.16wt% Mo) 合金の熱力学的性質を調べた.

実験は CH_4/H_2 混合ガスを用いたガス flow 平衡法で γ 中の平衡炭素固溶量を Cahn Electrobalance で測定した. γ -Fe の 800°C での実験結果は SMITH らの結果とよく一致し, γ -Fe 及び γ -Fe-Mo 合金について各温度で 5~8 条件に炭素の活量を変えて行なった実験結果から計算できる炭素の平均の部分モル溶解熱及び溶解の部分モル自由エネルギーは次のようになる.

γ -Fe

$$\bar{H}_C^M = 9\,700 \pm 500 \text{ cal}$$

$$\bar{G}_C^M = RT \ln a_C = 8.396 - 1.83T + 40\,418X_C - 28.77TX_C + RT \ln X_C$$

($a_C^r = 1.0$, X_C : 炭素のモル分率)

γ -Fe-0.48% Mo

$$\bar{H}_C^M = 10\,030 \pm 500 \text{ cal}$$

$$\bar{G}_C^M = 8.099 - 1.62T + 58.732X_C - 45.06TX_C + RT \ln X_C$$

γ -Fe-1.16% Mo

$$\bar{H}_C^M = 10\,150 \pm 500 \text{ cal}$$

$$\bar{G}_C^M = 8\,141 - 1.75T + 59\,222X_C - 45.34TX_C + RT \ln X_C$$

Mo 添加の効果は一次の自由エネルギー相互作用係数

ϵ_C^M として次の関係から評価した.

$$\log \gamma_C = \log \gamma_C^0 + MX_C$$

$$\delta \log \gamma_C^0 / \delta X_{Mo} = \epsilon_C^M = 6.534 - 12\,800/T$$

(γ_C : 炭素の活量係数)

ϵ_C^M の値は 848°, 813°, 783°C の各温度で -11.3, -12.1, -12.9 であり γ -Fe 中で炭素の活量係数を減少させる. (武田修一)

— そ の 他 —

高レベル放射性廃棄物中におけるステンレス鋼の腐食評価 (T. L. HOFFMAN: Mat. Perform., 15(1976) 3, pp. 34~38)

フライドケミカル社のアイダホ化学処理プラントにおいて, 使用済み核燃料からウランの回収が行なわれており, このさい生ずる廃液が約 1 080 m³ のステンレス製タンク 11 基に貯蔵されている. この論文はタンクの使用時に廃液中に浸漬したモニター試片の腐食試験結果をのべたものである.

ウラン回収での廃液には燃料棒の溶解で生ずる 1 次サイクル廃液とウランの有機溶媒抽出で生ずる 2 次, 3 次サイクル廃液 (主成分, Al³⁺ 0.5 mol/l, Na⁺ 1.6~2.3 mol/l, NO₃⁻ 4.6~5.0 mol/l) があり, 1 次サイクル廃液は燃料棒の被覆の種類により, このプラントでは Al 廃液 (Al³⁺ 1.16 mol/l, NO₃⁻ 4.6 mol/l), Al と Zr の混合廃液 (Al³⁺ 0.7 mol/l, Zr⁴⁺ 0.45 mol/l, NO₃⁻ 2.4 mol/l, F⁻ 2.9 mol/l), ステンレス被覆管の廃液 (NO₃⁻ 2.6 mol/l, SO₄²⁻ 0.6 mol/l, Fe³⁺ 0.069 mol/l) などに分けられる. モニター試片の材質は 304L, 348, 316L ステンレス鋼で, その形状は溶接部のあるフープとないフープ (幅 2.5 cm, 外径 2.5 cm, 肉厚 3.4 mm) および溶接タブで, これらを 25°C の廃液中に長いもので 20 年近く浸漬したのち, 重量測定や, 外観組織観察を行なった.

この処理プラントでは 1953 年以来廃液を貯蔵しているが, いずれのタンクとも漏洩事故はなかつた. 最も腐食の大きい試片は Al と Zr の混合廃液中で, 8.3 y 浸漬した. 304L の 2.5 μ /y で, この試片にはわずかに腐食による局所的な粒界やピットが認められた. 最も腐食の小さい試片は Al 廃液中で 13.6 y 浸漬した 348 の 0.025 μ /y で, この時 304L は 0.05 μ /y であつた. 2 次, 3 次サイクルからの中レベルの廃液における腐食速度は 348 が 19.1 y の浸漬で 0.02 μ /y, 304L が 14.3 y の浸漬で 0.0025 μ /y であつた. ステンレス被覆管の廃液中での 316L の腐食速度は 0.2 μ /y であり, いずれの試片にも局所的なアタックは認められなかつた. 結論としてウラン回収のための廃液貯蔵タンク用の材料には 304L, 348, 316L のいずれのステンレス鋼とも適している. (小池一幸)