

抄 録

— 製 鋼 —

スラグ、ガス相を介しての酸素供給による溶鉄の脱炭
(K. KOCH, et al: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976)
10, pp. 583~588)

平炉と上吹酸素転炉における脱炭反応の機構について述べている。すなわち平炉においては溶鉄への酸素供給はスラグを介して行なわれるのに対し、転炉ではガス、スラグ層などにより高速脱炭が行なわれる。転炉精錬の場合、 $C_M > C_{CR}$ では脱炭速度が一定となる領域があり、その速度は、 $d[C]/dt = -\eta \cdot W/V$ で示され、 C の反応界面への移動速度は早く、酸素供給律速となる。また脱炭速度と酸素供給速度は直線関係で整理される。 $C_M < C_{CR}$ では、 $d[C]/dt = f[C] - F \cdot \beta \cdot [C]/V$ で整理され、CO ガスの沸騰を生じ、その反応場所も浴内深く、平炉のように炉の底部や壁での不均一核生成となる。また、酸素の直接当る火点は 2000°C 以上の高温であるが、垂直および水平方向に温度勾配をもつため、その火点の外国の相対的に低温部で C に先立つて、鉄あるいはその付随元素と酸素とが結合して FeO_n を含有するスラグを形成する。このスラグ中に、火点で生成された比表面積の大きい粒鉄が飛散して滞留するうちに効果的に脱炭およびその他の精錬反応が進行する。最近の結果では、200 t 級 LD 転炉で装入量の 2.5~10% もの鉄が粒状で吹錬中に浮遊している。また粒鉄のスラグ中での滞留時間を 10 s とすると、吹錬時間中に全装入鉄はスラグ層を 5 回循環したことになる。この精錬法を効果的に使用したのが IRSID 連続製鋼法である。また本報告は特に高合金鋼の溶製に適すると考えられる真空精錬による脱炭について簡単に述べている。

[ただし、文中 C_M : 溶鉄中炭素濃度、 C_{CR} : 臨界炭素濃度、($=0.1\sim 1.0\%$)、 V : 溶鉄量、 W : 送酸量、 η : 酸素効率、 F : 反応界面積、 β : 物質移動係数]

(高橋謙治)

溶融合金鋼中の酸素の活量におよぼす C, Si, Al および Ti の影響 (W. A. FISCHER und D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 10, pp. 589~594)

酸素濃淡電池法で、溶融工具鋼、30CrNiMo8 鋼、X210Cr12 鋼、X8Cr17 鋼、105MnCr4 鋼、X60WCrMoV94 鋼中の酸素の活量係数を測定した。これらの鋼の Cr 含有量は順番に 0, 1, 2, 4, 10 および 18% であり、C と Si の量を変えて測定した。さらに、20% Cr-10% Ni 鋼に Al あるいは Ti を添加し酸素の活量を測定した。電池の構成は PtRh | 空気 | $87\text{ZrO}_2 \cdot 13\text{CaO}$ | 溶鉄: 固体鉄であり、20% Cr-10% Ni 鋼の測定では固体電解質の表面に $\text{ThO}(\text{Y}_2\text{O}_3)$ を被覆した。 $a_0 = 0.0001$ から 0.0050 までは固体電解質の電子導電性の影響があるので、この分は補正している。酸素含有量および合金元素量は化学分析で決めた。

1600°C にて測定された酸素の活量係数 f_0 におよぼす合金元素の影響は次のとおりである。

i) C の影響

工具鋼(0%Cr) $\lg f_0 = -0.13 - 0.38[\%C]$

30CrNiMo8(2%Cr) $\lg f_0 = -0.23 - 0.63[\%C] + 0.13[\%C]^2$

X210Cr12(10%Cr) $\lg f_0 = -0.56 + 0.08[\%C]$

X8Cr17(18%Cr) $\lg f_0 = -0.80 + 0.11[\%C] + 0.13[\%C]^2$

ii) Si の影響

105MnCr4(1.2%) $\lg f_0 = -0.48 - 0.75[\%Si] + 0.49[\%Si]^2$

X60WCrMoV94(4.0%Cr) $\lg f_0 = -0.55 - 0.61[\%Si]$

X210Cr12 鋼および X8Cr17 鋼に C を添加すると酸素の活量は正に偏倚することがわかった。一方、105MnCr4 鋼および X60WCrMoV94 鋼に Si を添加すると負に偏倚することがわかった。

iii) Al の影響 (20%Cr-10%Ni 鋼)

$\log a_0 = -0.661 \lg[\%Al] - 4.715$
($0.0004 \leq \%Al \leq 0.12$)

iv) Ti の影響 (20%Cr-10%Ni 鋼)

$\log a_0 = -0.31 \lg[\%Ti] - 3.63$
($0.001 \leq \%Ti \leq 0.03$)

$\log a_0 = -0.48 \lg[\%Ti] - 3.88$ ($0.03 \leq \%Ti \leq 1.3$)
 $\log a_0 = -0.63 \lg[\%Ti] - 3.86$ ($1.3 \leq \%Ti \leq 3.3$)

(雀部 実)

1600°C 付近におけるジルコンシリケート ZrSiO_4 のセラミック的性質および電解質的性質 (W. A. FISCHER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 10, pp. 607~612)

99.6% ZrSiO_4 粉末を用いて外径 18 mm, 肉厚 3 mm, 底の厚さ 20 mm, 高さ 60 mm のシリンダを作り、酸素濃淡電池用固体電解質となるかどうかをしらべた。使用した粉は粒径 10 から 70μ のもので、不純物の主なものは Al_2O_3 である。シリンダの成型は 2450 bar の静水圧プレスによった。また、焼成は 1650 から 1800°C の酸化性雰囲気でおこなった。 ZrSiO_4 は 1650 から 1680°C にてテトラゴナル ZrO_2 と SiO_2 分の多い溶融相になる。 1700 から 1800°C にて 3 h の焼成で気密性のあるシリンダを作ることができた。気密性は、内側に 1 atm の空気圧をかけながらシリンダを水槽に入れ気泡が発生しないことによつて確認した。 1650 から 1680°C では長時間焼成しても気密性のあるものとはならなかった。テトラゴナル ZrO_2 と溶融相に一度分離したものは 1600°C に長時間放置しておいても ZrSiO_4 には戻らない。

耐熱衝撃性の試験は既報の方法でおこなった。 ZrO_2 と SiO_2 系溶融相に分離したジルコンシリケートの耐熱衝撃性は 3 mol% CaO にて安定化したジルコニアよりわずかに優れていた。相分離が生じていないジルコンシリケートの耐熱衝撃性はかなり優れている。

電気伝導度の測定は、直径 16 mm, 厚さ 10 mm の円板試料の両側に白金薄膜電極をつけて 1 kHz にておこ

なつた。温度は $1200\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 、酸素分圧は $10^{-16}\sim 0.2$ atm である。 1600°C での電導度は $2.3\times 10^{-2}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ で、 $P_{\text{O}_2}\leq 10^{-7}$ atm では P_{O_2} の依存性は $1/n=-1/20$ であり、電導度は P_{O_2} に依存しないことがわかつた。

PtRh: 空気 | ジルコンシリケート | 溶鉄: 固体鉄 という電池を作り、 1600°C にて EMF を測定した。 $t_{\text{ion}}=1$ としたとき、 $\text{EMF}=0.571-0.186\log[\%O]$ と予想されるが、測定値 (約 1000 mV) は $\pm 25\text{ mV}$ のはらいで一致した。

ジルコンシリケートの酸素の透過度、耐熱衝撃性、部分電子導電性のいずれも安定化ジルコニアよりも優れていると判断した。 (雀部 実)

50 kg 酸素上吹き転炉における Fe-C 系融液の脱炭反応に関する研究 (K. Koch, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 11, pp. 659~663)

Clausthal 大学冶金研究所で、Fe-C 系融液の脱炭反応機構を解明するため、50 kg の酸素上吹き転炉を試作し、脱炭実験を行なつた。

吹錬に際しては、溶銑 (1400°C , C 濃度 $3\sim 5\%$) $10\sim 50\text{ kg}$ を実験炉 (容積 0.04 m^3) に装入し、単孔ランス (径 $4\text{ mm}\phi$ または $9\text{ mm}\phi$) で $3\sim 30\text{ Nm}^3/\text{t}\cdot\text{min}$ の酸素を供給する。すなわち、吹錬プロセスの主たる操作変数である装入量 $M(\text{ kg})$ 、単位重量当たりの送酸速度 $O_{\text{SP}}(\text{ m}^3/\text{t}\cdot\text{min})$ および鋼浴高さと径の比 H/D などを変え、各要因の脱炭反応に与える影響を調べた。

実験は次の2つに大別される。

a) 吹錬中の火点、火点以外の鋼浴表面、鋼浴の温度変化を2色高温計、熱電対で測定する。

b) 連続サンプリングにより C、O 濃度の変化を測定する。

11 ヒートの実験より得られた知見は以下のとおりである。

i) 火点温度は吹錬初期に急激に上昇し、中期は最高温度 $1800\sim 2300^{\circ}\text{C}$ を保ち、末期に 1700°C まで降下する。

火点以外の鋼浴表面温度は吹錬初期から中期にかけて $1600\sim 1700^{\circ}\text{C}$ まで上昇し、以降一定である。

鋼浴温度は吹錬全期を通じ徐々に増加し、末期に 1700°C になる。

ii) C、O 濃度、脱炭速度の吹錬中の挙動は、 O_{SP} 値の大きさにより異なる。

C 濃度は O_{SP} 値が大きいほど、その減少速度が速い。

O 濃度は O_{SP} 値が大きいほど、その増加時期は早い、最大濃度の値は小さい。

脱炭速度は O_{SP} 値が大きいほど、脱炭最盛時期が早く、かつ最高脱炭速度は大きい。

iii) 脱炭速度を C 濃度についてプロットすると①脱炭速度増加時期; C 濃度 $> 2.3\%$ ②脱炭最盛期; C 濃度 $2.3\%\sim 0.5\%$ ③脱炭速度減少期; C 濃度 $< 0.5\%$ の3領域に区分される。また、実験炉の脱炭速御の推移傾向を実操業の各種プロセスと比較した結果、トーマス法のそれに類似していることが判明した。 (別所永康)

鉄材料中の硫化物の形態に及ぼす炭素、珪素およびアルミニウムの影響 (E. STEINMETZ, et al.: Arch. Eisen-

hüttenw., 47 (1976) 12, pp. 713~718)

0.6%Mn, 0.1%S, 0.3%Si の溶鉄 C の濃度をしだいに増すと、 $C=0.7\sim 1.9\%$ ではデンドライト状Ⅱ型硫化物がしだいにファセット状になり、 $C\geq 2.5\%$ では完全なⅢ型になつた。0.6%Mn, 0.1%S の溶鉄の Si 濃度を増していくと硫化物は $\text{Si}=0.2\sim 0.5\%$ でⅠ型からⅡ型に変化し、さらに $\text{Si}\geq 4\%$ ではⅢ型になつた。Ⅰ型からⅡ型への移行は次のごとく緩慢に起こつた。 $\text{Si}\leq 0.1\%$ では硫化物中に (Fe·Mn) 酸化物が含まれるが Si 濃度増加とともにこれがしだいに (Fe·Mn) シリケートに置きかわり、さらに (Fe·Mn) シリケートの周囲に硫化物が析出するようになりⅡ型硫化物が出現し始めた。0.7%Mn, 0.1%S, 0.6%Cr 鋼の Al 濃度をしだいに増すと 4.2% Al まではⅡ型硫化物が析出するが $\text{Al}\geq 5.8\%$ では平衡 O の増加に対応して再びⅠ型のみとなつた。さらに、平衡 O が最も低い $\text{Al}=0.6\sim 1.1\%$ ではⅢ型硫化物が析出した。Al や Si を添加後凝固させるまでの時間を各種変化させた実験によれば、上記のごとき組成に応じた硫化物の形態変化は組成変化にすぐ追従した。6%Mn, 10%Si 鋼を金型に注入凝固後、表面から 3 mm 厚さまで硫化物形態を調べた結果によれば、表面から内部に入るに従い硫化物は、Ⅰ型→Ⅱ型→Ⅲ型と変化した。今回の実験結果および従来の報告を総合し、硫化物形態の組成依字性の機構を次のごとく解釈した。Ⅰ型硫化物は、O 活量が高い場合比較的凝固の初期に酸硫化物として析出する。脱酸剤濃度が増すにつれて凝固時析出する酸化物への硫化物の溶解度が減少するため残溶鋼中に S が濃化してデンドライト状あるいは分枝状のⅡ型硫化物が析出する。脱酸剤濃度がさらに増すと鉄の凝固温度が下がることおよび S と Mn の活量が増すため MnS が凝固の比較的初期にⅢ型として析出する。

(拝田 治)

高性能電極について (A. INCE: Ironmaking and steel-making, 3 (1976) 6, pp. 310~314)

本報告の目的は、アーク炉用の黒鉛電極の生産における原料と工程について、何が電極の品質を決めるかをレビューすることである。主たる原料は石油コークスであるが、その組織が電極品質を左右する。大径の黒鉛電極に要求される基本的性質は軸方向の電導度が大きいことと耐熱応力性のよいことである。これらの必要を満たすコークスは「ニードルコークス」と呼ばれ、平板状の黒鉛粒子が一方方向にそろつて積重ねられた組織を持つており、その中の気孔はすべて外界と通じている。また成分的には、後の黒鉛化工程で「ふくれ」を生じさせないため、S の含有量は少ない程よい。このようなニードルコークスは、高位の芳香族を含む石油を、 500°C に加熱した熔融状態から、 H_2 ガスの発生を伴つて生長してくる。もう一つの原料はコールタールピッチであるが、これには、コークスの気孔を充填するものと、バインダーとして作用するものの二種類がある。前者については、その侵入の阻げとなるコロイド状成分の少ないことが望ましい。

次に生産工程においては、まず、コークスの分砕とその後のふるい分けにおいて、原料の方向性を活かすことおよび、最密充填のための粒度分布を得ることに注意す

る。また、ピッチとの混合に当つて、それらをそこなわないことが必要である。押し出し工程ではコークス粒は押し出し方向にそろへる傾向がある。それが最終の電極の異方性につながるが、その程度は押し出し工程で制御される。円周部では剪断流れとなり、中心ではプラグ流れとなるので、異方性や密度に半径方向の差異が生ずる。その程度を制御するために、種々のダイスや潤滑剤が用いられている。ベイキングや黒鉛化の工程では、均一加熱が必須の条件である。最後に、高性能電極に必要な条件は、原料、工程および黒鉛組織の均質性であつて、その一つのくずれは、後の工程では補償することができない。

(川上正博)

アーク炉電極の品質管理について

(A. NICHOLSON, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 6, pp. 315~320)

アーク炉製鋼において、電極コストの増加、および、電極供給事状の悪化より、電極の有効利用が重要となつて来た。また、UHP 操業を可能とするための高級電極の安定供給の必要性もさげばれている。しかしながら、電極性能は、電極自身の性質のみならず、炉の規模や鋼種および操業条件によつても影響を受けるので、電極の物理的性質と電極性能の関係は数週間の操業実績からだけでは求められない。そこで BSC の特殊鋼部門では、12ヶ月前から電極消耗に関するち密なデータ集収を始めた。すなわち、各アーク炉につき、電極棒の各電極への組込み状況を克明に記録し、また、電極の送り方向の消耗(以下、単に消耗)、電極の破断状況などの使用状況も同時に記録する。第30週までのデータを集録解析した結果によれば、消耗は各週ごとに大きく変動していること、また、第二相電極の消耗が第一相に較べて約30程大きいことがわかつた。また、この他、コーティングにより消耗が軽減されることもわかつた。破断は先端ジョイント、連結管部、底部ジョイントにおいて生ずるが、その頻度も週によるバラつきが大きく、特に先端ジョイントについてその傾向が著しかつた。

研究所において電極の物理的性質を調べるに当つては、破断が主にスクラップの溶け落ちショックにより生ずると考えられるので、破壊係数、また、電極先端ロスが電流の二乗に比例することから、電気抵抗、それと見掛け密度の三つの性質を取上げた。試片は各黒鉛棒の先端ソケット部より切り出した。それらの性質と電極性能の関係を求めたところ、破壊係数が5.0~5.5N/mm²以下になると破壊の頻度が著しく増大することがわかつた。消耗については、それ程顕著ではないが、電気抵抗が増すと、消耗も大きくなる傾向が認められた。消耗速度は製鋼プロセス中の諸変数と密接に関連しており、その点についてはもつと検討中である。(川上正博)

電極性能のモニターと改良

(P. SCHROTH: Ironmaking and Steelmaking, 3(1976) 6, pp. 321~332)

アーク炉操業の全コストに占めるグラファイト電極コストの割合は10~15%であるが、他のコストは操業者自身では制御できないので、電極消耗を減らすという観点から種々の試みがなされて来た。しかしいまだに、物理的性質と電極消耗との関係を定量的に把握するには至

っていない。そこで本報では、現場の操業結果と物理的諸性質を結びつける一つの方法を提案する。

まず、一本の電極の種々の箇所より試片を切り出し、それらについて、見掛け密度(AD)、見掛け気孔率(AP)、見掛け比重(ASD)については ASTM, C20-73 の方法で、また、電気抵抗(ER_L 又は ER_T)、冷間壊裂強度(CCS)、破壊係数(MOR)については、それぞれ、ASTM の C611-69, C133-72, C651-70 の方法により調べた。その結果、電極中心部での諸性質は周辺部および1/2半径でのそれらより劣っていること、軸方向には差違のないことがわかつた。したがつて、電極棒端部の中心から試片を切り出してテストすれば、その棒についての最低の性質が求まることになり、しかも、その電極棒を用いて現場テストができる。

432, 457, 508 mmφ の1級電極棒それぞれ100本より試片を切り出し、また610 mmの特級電極棒からは各2本ずつ計250本の試片を切り出して、上記のテストを行なつた。また、その電極棒を用いて、種々の出力の炉で、種々の鋼を製造し、上記諸性質と電極消耗C(kg/t-metal)の関係を調べた。一例として、610 mm特級電極を用い、最大出力45MWの炉で炭素鋼を製造した場合について、その相関関係を示せば次式のようなになる。

$$C = 48.6 - 24.4(AD) - 0.19(AP) + 0.038(ER_L)$$

これらの相関は、操業条件、鋼種により異なるが、例えば、一級電極により主に合金鋼を製造する場合には、ち密で強く、電気抵抗の小さなものがよいなどの傾向をつかむことができた。

(川上正博)

亜共晶熔融 Fe-C 合の構造の特性

(L. M. SOIFER, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metall., (1976) 6, pp. 61~63)

熔融 Fe-C 合金の Short-range order を解明するために合金の粘度と組成および温度の関係を研究した。

回転振動法によりアルミナをつぼ中に熔融した Fe-C 合金の動粘度(ν)をヘリウム気流中、1450~1900°Kの温度範囲で測定した。測定精度を高めるために、測定前に1850~1870°Kの温度で60~80 min 保持してから各温度で30 min 以上測定した。測定の相対誤差は約4%であつた。

動粘度νは、

$$\nu = \nu_{1r} \frac{kT}{hM} e^{\Delta Z/RT} \quad (1)$$

粘性流の恒温-恒圧自由エネルギー変化 ΔZ は

$$\Delta Z = \Delta Z_{Fe} + (\Delta Z^0 + \beta N_{Fe}) N_C \quad (2)$$

で表わされる。ここで ΔZ_{Fe} は溶鉄の粘性流の自由エネルギー変化、ΔZ⁰ は純粋な成分の自由エネルギー変化の差、β は相互作用の係数、N_{Fe} と N_C は Fe および C のモル分率を示す。液体の構造がその組成に無関係であれば、β は 0 となり ln ν と N_C の間に直線関係があるはずであるが、同じ過熱度で N_C と ln ν の間には直線関係のないことが測定から明らかにされた。液相線から140~180°に過熱された11.7~15.3 at% C の溶融合金に構造の転移があり、12.9~13.6 at% C 以上の合金に粘性流の構造ユニットの変化のあることがわかつた。

以上の結果から、12~14 at% の C を含む溶融合金

の Short-range order の構造は γ 固溶体と類似したものであり、12~17 at% C の範囲では γ および ϵ 固溶体類似の構造が共存し、C の多くなるほど ϵ 構造の分率が高くなると考えられた。(郡司好喜)

製錬プロセスにおける電磁流動

(J. SZEKELY and C. W. CHANG : J. Metals, 28(1976) 9, pp. 6~11)

表題の例として誘導炉, ESR, アーク炉, 連続鋳造時の誘導攪拌装置およびアルミ精錬の Hall Process などがある。最近の乱流場の理論の発展により, このような電磁流動場の定量的理論解析が可能となつた。これは反応装置としてより高い効率を追求したり, エネルギー節減のために重要である。上述の乱流場を解くには, 乱流場の流動方程式と電磁場方程式を結びつけて解かねばならない。流動方程式は運動方程式である NS (Navier Stokes) 式と連続の式である。NS 式には有効粘度なる量が含まれており, これは速度場の関数である。Spalding らによつて議論されたように, μ_e の値を知るには複数個の偏微分方程式を解かねばならない。NS 式には, この他体積力が含まれるが, この値を知るためには, MAXWELL の電磁方程式を解かねばならない。実用上から解法は 2 つのカテゴリーに分けられる。すなわち, (a) 誘導炉のごとくコイルが取り巻き, これより誘導電流を生じる場合で, 解析解法と数値解法の両方が可能である。(b) ESR のごとく直接浴中へ通電される場合で, 問題は複雑で解析解は得られず, 数値解しか得られない。

上記手法による解析の数例として, 定常波を利用した誘導炉の流れ, 進行波を用いた ASEA-SKF 炉の流れおよび ESR 炉内プールの流動などを示した。電磁場度の流動に関する初歩的解析結果として, 表皮効果, 流れ場の線速度と電気的諸量の関係, 全供給電磁エネルギーの運動エネルギーと熱エネルギーへの振り分け方と周波数の関係などを示し, 流れ場の大筋をつかむのに有効なことを主張した。最後に理論解をいくつかの実験結果と比較した。まず定常波を利用した誘導炉では誘起電流値の軸方向分布が理論と実測でよく一致することを示し, また流れ場の線速度と電流密度の関係もよい一致が得られた。ASEA-SKF 炉では理論と実測はトレーサ分散について比較され, やはりよい一致を得た。(中西恭二)

再溶解したステンレス鋼中の介在物の再溶解

(J. C. F. CHAN, et al. : Met. Trans., 7B (1976) 1, pp. 135~141)

低炭 Cr-Ni 系 (300 系) ステンレス鋼を ESR 法で精錬すると 1 mm ϕ 以上の介在物の微細化は著しいが, 酸素, 窒素含有量の減少はわずかであつた。この現象は①精錬中に再酸化, 再窒化を受ける, あるいは②電極先端部の高温の鋼中で介在物が再溶解しスラグによる精錬効果を受けない, と考えた。本論文では②に注目して高温固相中での介在物の再溶解機構について実験した。供試材は電炉製 317L 鋼 (18.6Cr14.5Ni-3.0Mo-0.025C), [O] 170 ppm, [N] 200 ppm で, Mn, Al を主成分とするストリンガー状介在物を含む。10 mm ϕ , 300 mm 長さの試片を 1.5°C/mm 強と商用 ESR の電極先端部に近い温度勾配を与えたマルチタップ式抵抗炉の加熱

部に挿入する。試片長さ方向 4 点を AC 熱電対で測温し, 30~180 min の一定時間保持した後, 空冷ついで水冷する。各点の保持温度は 1220~1412K であつた。光学顕微鏡 (400 倍, 0.21 mm²/視野) により介在物の面積率, 粒度分布を各点の横断面, 中心から $r/2$ の 12 の軸対称点において測定した。この調査では鋼の固相線温度のはるか下においてもストリンガーの切断, 球状化, 再溶解を認めた。介在物の面積率は加熱時間とともにほぼ直線的に減少し, 次いで各温度に応じた一定値に到達する。例えば, 1373K では 120 min 後に 600 μ^2 /min² に達し, さらに 60 min 後にも変化せず, 介在物とメタルが平衡状態に達する。介在物の再溶解の反応速度を評価するために直線の勾配を採る。これを Arrhenius 式で整理すると 1220~1373°C の間の 3 点から活性化エネルギーとして 36000 J/mol が求まる。この値は比較的小さく反応は拡散律速ではなく介在物とメタルの界面反応律速であると結論した。さらに, この種のステンレス鋼では ESR によるフラックスの精錬効果は大きくなく, むしろ介在物の微細化に効果があると判断した。

(矢野修也)

CO₂ による溶鉄脱炭時の界面反応速度論

(D. R. SAIN and C. R. BELTON : Met. Trans., 7B (1976) 2, pp. 235~244)

物質移動が律速とならない条件において, 溶鉄の脱炭速度を測定し, 表面での反応律速を推論した。高周波 450 kHz にて十分攪拌された, 1160~1600°C の, C 飽和, もしくは, C \geq 1% の溶鉄約 10 g に, CO₂-CO 系混合ガスを十分大きな流速で吹付ける。脱炭速度 k (g/min) は実験前後の重量差から求めた。

ガス流量が約 18~30 l/min (NTP) を超えると, k は流量によらず一定となる。このとき, k は P_{CO_2} に比例し, 温度に依存するが, 鉄中の C 含有量や P_{CO} には依存しない。また, S や Sn などの界面活性元素が有ると, k は小さくなる。高純度鉄から S が 0.009% に増せば, k は数分の 1 に小さくなる。

ガス, 溶鉄側ともに移動律速になり得ないと検討し, k が一定となる点は溶鉄表面の化学反応律速であると考えた。実験結果より, 素過程のうち CO₂ に関する部分, つまり, 表面への化学吸着, もしくは, 吸着した CO₂ の解離のいずれかであると推定した。

高純度鉄の脱炭速度定数は次のように表わされた。

$$k = k_f \cdot P_{CO_2}$$

$$k_f = 0.62 \exp(-23200/RT)$$

さらに, 気体運動論から求められる分子の表面への衝突頻度が, 上式の preexponential factor に近いことなどから, CO₂ の化学吸着過程が律速になると推定する。分子衝突を考慮すると, 実験的に得た見かけの活性化エネルギーは 19.4 kcal/mol となるが, これは鉄触媒に N₂ が化学吸着される速度の活性化エネルギー 23 kcal/mol に近い。

k に対する S の影響は, S の表面吸着にあるとして, LANGMUIR の吸着式と既存の表面張力データにて整理すると, 次式にてよく説明できる。

$$k = -k_f \cdot P_{CO_2} / (1 + K[\% S])$$

(小口征男)

製鋼における RE の熱力学

(A. VAHED and D. A. R. KAY: Met. Trans., 7B (1976) 3, pp. 375~383)

希土類元素 (RE) の中で代表的な Ce および La の溶鋼中における挙動を多数の熱力学的数値を用いて検討した。

まず Fe-Ce, Fe-La 状態図より無限希薄溶液の活量係数, γ°_{Ce} , γ°_{La} をそれぞれ 15.7, 2.5 と定め, これより溶解反応, $RE(e) = RE$ の ΔG°_s を決める. ついで, 種々の RE 化合物の標準生成自由エネルギー変化, ΔG°_f と ΔG°_s および S_2 あるいは O_2 の溶鉄中への溶解反応の ΔG° を用いて, 溶鉄中の RE , O , S と RE 化合物間の平衡関係を温度の関数として記述した. RE による脱酸の平衡定数, K は $1900^{\circ}C$ において, $K_{Ce_2O_3} = h^2_{Ce} \cdot h^3_{O} = 3 \times 10^{-21}$ (h は Henry 基準の活量) $K_{La_2O_3} = 8.4 \times 10^{-23}$, 同様に脱硫平衡に対しては $K_{CeS} = 4.8 \times 10^{-6}$, $K_{LaS} = 1.0 \times 10^{-5}$, またオキシサルファイドとの平衡は $K_{CO_2O_2S} = 1.3 \times 10^{-20}$, $K_{La_2O_2S} = 7.3 \times 10^{-22}$ と与えられる. このようにして得られた平衡定数は RE 添加鋼において実際に測定された平衡値よりも著しく小さく, その差はいかに平衡測定方法を吟味しても溶鋼中の RE による耐火物製溶鋼容器の還元が起こり, 同時に脱酸あるいは脱硫生成物の浮上分離の不完全さを回避し難いことに基づくと説明した. なお, RE 添加鋼では溶鋼中の RE , O , S 濃度に応じて溶鋼との平衡相が著しく変化する. 著者らは種々の Ce 化合物, Ce_2O_3 , Ce_2O_2S , Ce_2S_3 , Ce_3S_4 , CeS が安定平衡相として存在するための溶鋼側の Ce , O , S の活量を求め, h_{Ce} , h_O , h_S 空間上に図示するとともに, h_O - h_S 平面上で Ce を添加した場合に最終平衡相に到達するまでの h_O , h_S および h_{Ce} の変化の様相を説明した.

さらに, Ce , La の平衡定数の差から溶鋼中へミッシュメタルを添加した場合, オキシサルファイド相中へは La が濃化し, $RE \cdot S$ 硫化物中へは Ce が濃化することを示唆するとともに, 完全な Sulfide Shape Control を行なうために添加すべき RE 量を O および S 濃度をパラメーターとして表示した. (鈴木健一郎)

鑄造中における溶鋼の再酸化と介在物への再酸化の影響 (V. BRABIE: Scand. J. Met., 5 (1976) 5, pp. 185~192)

著者らは先に, 鑄造中の再酸化による大型介在物と, 鋼塊での大型介在物との対応を試みた. しかしその結果では鋼塊の大型介在物と再酸化による介在物との対応は必ずしも明確でなかつた. そこで今回, 500 g の溶鋼に Ar- O_2 混合ガスを流し, その酸化状況から鑄造中の再酸化について, 更に検討を行なった.

実験は, H_2 で十分脱酸した溶融純鉄に $[C]$, $[Si]$ を添加して所定の濃度に調整する. その後 Ar- O_2 混合ガスで酸化雰囲気として, $[C]$ 及び $[Si]$ 濃度の経時変化溶鋼表面上での SiO_2 の主成の有無について調査した.

その結果 i) 溶鋼表面に SiO_2 が生成する時期の $[C]$ 濃度は混合ガスの P_{O_2} 比例する. ii) 混合ガス中の P_{O_2} が減じる程, また浴表面の SiO_2 が増加する程脱炭反応, 脱硅反応は緩慢になる. iii) $[Si]$ で十分脱酸された高炭素鋼は再酸化の過程に, CO が溶鋼-ガス界面で

形成され $[Si]$ の再酸化を防止する. この際, SiO_2 を生成する飽和 $[C]$ 濃度は混合ガスの流速などの気体力学の因子に影響されることが明確になった. これらの結果と鑄造中の再酸化の過程を対応させ再酸化により生成した酸化物と鋼塊中の大型介在物について検討した.

例えば, 2m の高さから鑄造する場合でも, 大気との接触時間は 0.6 s である. 高炭素鋼においては溶鋼-大気界面で CO の発生があり介在物は生成しない. しかし低炭素鋼においては, 大気との接触により SiO_2 が瞬時に生成するが, 接触時間が短く介在物の主たる起源には成なり得ない. しかし溶鋼プール表面では, 接触時間が長く, SiO_2 のスラグ層が生成される. 生成したスラグ層は鑄込流の落下のエネルギーにより溶鋼中に分散され, この分散された大型介在物が浴の流動によつて浮上しきれず溶鋼中に残る. このスラグの巻き込みを鑄造中の大型介在物の主たる原因であると考察した.

(石田寿秋)

連続製鋼の冶金とプロセス技術

(W. DOMRÖSE, et al.: Stahl u. Eisen, 96(1976) 21, pp. 993~997)

連続製鋼法として, 液滴噴射法 (BISRA, VÖEST), エマルジョン法 (IRSID), 樋型法 (Bethlehem, WORCRA, Aachen), 多段法 (NRIM) について冶金学的考察を行なっている. 連続製鋼の場合, 装置的には反応物質の炉内滞留時間が反応効率に大きく影響し, 現状の樋型は 8 つの多槽炉に匹敵する. また冶金学的にはスラグ/メタル相の接触が重要となり, 回分式に対し併流, 向流式は好結果をもたらす. 樋型法においては, 向流式は精錬初期に生成する SiO_2 は生成直後にスラグとして系外に排出されるため, 塩基度調整のための石灰は僅かであり, また溶鋼出口付近で生成する FeO_n は樋全域にわたつて脱磷に有効に寄与し, かつ排出直前に溶銑により還元されるという点で併流式より有利である. このことより WORCRA 法は Bethlehem 法より脱磷, 脱硫能は優れている. また向流の場合でも, 逆流・混合を阻止することにより精錬効果は改善されるが, 溶鉄の電磁輸送によりこの効果を狙つたのが Aachen 法である. 同法において精錬時間 4~6 min 後に生成されるスラグは (FeO_n) が低く, (P_2O_5) は 20% と高く, 転炉法とは著しい差異を示している. BISRA 法では反応速度を高める目的で溶鉄の微細な滴を噴射させるため, 排ガスとともに飛散して歩留は 90% 以下で, WORCRA 法の 99% 以上, IRSID 法の 95% と比較して低い. IRSID 法では LD-AC 法と類似して酸素と同時に造滓剤を吹き付けて高磷銑の精錬も可能であり, 脱硫能も優れている. NRIM 法は 4% 脱炭に消費される酸素量は $50m^3/t$ と比較的少ない.

(高橋謙治)

—加工 工—

加工した溶融亜鉛めつき鋼板に対する塗料の密着性におよぼす結晶学的因子 (H. LEIDHEISER, Jr and D. K. KIM: J. Metals, 28 (1976) 11, pp. 19~25)

コイル塗装工業は急成長している工業の一つであり, 下地としての溶融亜鉛めつき鋼板は好結果を生む実績を持っているが, 時には塗料密着性が加工の要求に合致し

ないような製品も製造されている。この研究はなぜ塗料が常に均一に密着しないかという疑問を解明するために行ったものである。

研究にはつぎの3種類の試料を用いた。1) 8社の連続亜鉛めつき会社の通常の生産ラインから無作為に採取した無塗装板、2) 組成を管理し、生産のパラメーターをかえて製造した無塗装板、3) コイル塗装会社から支給された塗料密着性の異なる塗装パネルで、全体で200の試料を用いた。

塗料密着性は Amchem Co. と Parker Co. の研究所においてそれぞれ異なる前処理、塗料および評価方法で試験を行い、無塗装板の場合は順位を付け、塗装パネルは良、限界、不良の3段階に分けた。研究所間の塗料密着性の順位はかなりよく一致していた。

塗装後加工した鋼板の走査電顕による観察で、亜鉛の破壊は塗料にうつしとられ、ある亜鉛粒は優れた密着性を示していることがわかった。すべての試料について表面亜鉛のX線回折を行ったところ(0002)回折ピークだけが大きな強度を持っている試料は塗料密着性が非常に優れており、(0002)回折ピークが低いかあるいは無視でき、その他の回折面の現れる試料は密着性が劣っていた。これは亜鉛の(0001)面が下地鋼板に対し平行に配位した場合に良好な密着性が得られることを示している。

亜鉛のスパングルに関しては、レギュラスパングル材が順位の劣る方に集中し、ミニマイズドスパングル材が良好な方に集中していた。また調質圧延を行なうと亜鉛の結晶粒が微細化され、塗料密着性が改善された。加工による亜鉛粒の破壊様式について調べた結果、良好な密着性を示す場合は粒内での破壊点の数が多く、亀裂の長さや幅が小さいことがわかった。(斧田一郎)

IMACRO 鋼の制御圧延による高強度構造材の生産

(H. NEVALAINEN, et al.: Scand. J. Met., 5 (1976) 5, pp. 193~199)

IMACRO 鋼は代表的な組成が 0.05%C, 1.08%Mn, 0.030%P 以下, 0.025%S 以下, 4.00%Cr, 0.08%Nb の溶接可能な鋼である。この研究の目的は最適の強度靱性を与える制御熱間圧延プログラムの決定であり、研究室規模と生産規模の実験を行なった。

研究室での実験では試料をオーステナイト化し、熱間圧延後に一定時間放置し、水焼入れまたは空冷した。再結晶線図の決定、オーステナイト化温度と熱間圧延後の冷却速度の影響の決定と制御圧延のシミュレーションを行なった。

その結果、直径 20 mm までの丸棒の場合空冷時でも最低硬度 HV290 を得られる。空冷時の組織は 10~20% の多角形状フェライトを含んでいるが、直径 60~100 mm の丸棒を水焼入れすると全体がラス状のマルテンサイト組織が得られる。加工硬化による強化ができる。最良強度-靱性は熱間圧延前に 1050~1150°C に加熱することで得られ、最終仕上温度には明らかな依存は示さないがその後の冷却速度によつて組合せが変化する。

生産規模での実験では試料の焼戻し(450°C)の有無、直接焼入れと 920°C で焼入れしたものの比較を行なったところ焼戻すと耐力と延性は増加する。直接焼入れと

920°C で焼入れでは特性に明白な差異はないことがわかった。

代表的な組成の IMACRO 鋼で厚み 5~12 mm の試料を空冷すると強度-靱性は、0.2% 耐力 650N/mm², 張力 900~1000 N/mm², 伸び 12%, 遷移温度 -40°C (40 J)。同組成の丸棒(直径 16~100 mm) 試料を水焼入れすると、0.2% 耐力 700 N/mm², 張力 800 N/mm² 伸び 11%, 遷移温度 -30°C (40 J) となる。

このような強度-靱性を持つ溶接可能な構造用鋼は材料の重量を極力おさえて使用しなければならない場合に有用であると考えられる。(高橋恒雄)

一 性 質

中性溶液における抑制皮膜の破壊と補修

(M. COHEN: Corrosion, 32 (1976) 12, pp. 461~465)

従来鉄腐食のアノードインヒビターとして一般に亜硝酸塩やクロム酸塩などの酸化性陰イオンが、緩衝剤として硼酸塩や燐酸塩などが用いられている。本文は燐酸ソーダと亜硝酸ソーダの2つのインヒビターについて従来の研究に対する考察を行ない、新たに塩化物を添加した場合の不働態被膜の生成と破壊について述べたものである。

インゴットを圧延し厚さ 0.025 cm, 4×1 cm の純鉄を H₂O 300 ml, H₂O₂ 32 ml, 100g/l 修酸溶液 155 ml の溶液中で化学研磨し、900°C 2h 真空中で焼鈍した後 15~18°C の 5% 過塩素酸-酢酸浴で全電流 5A 15s 間電解研磨し平滑面を有する試料を作成した。電位はルギン毛細管と飽和甘汞電極を通して pH メータと電圧計で測定し、中性溶液にはそれぞれ 1000 ppm の燐酸ソーダ、亜硝酸ソーダと塩化物としてまたそれぞれ 25 と 100 ppm の NaCl が使用された。金属表面は光学および電子顕微鏡で観察した。

通気溶液中では顕著な腐食は認められなかったが試料の重量減少量は 0.1 mg/cm²/d 以下で燐酸塩溶液中の方が亜硝酸塩溶液中よりも減少量は大きく、鉄のアノード不働態分極曲線から塩化物の存在により電流の急激な上昇がみられた。中性溶液においてこの孔食電位は酸素の還元あるいは生成の平衡電位より低い。不働態被膜は主に Fe₃O₄-γ-Fe₂O₃ であり孔食中には γ-FeOOH, FePO₄ が認められた。

鉄腐食は通気された中性燐酸塩、亜硝酸塩溶液中で抑制されるが、塩化物イオンは被膜に強く吸着され被膜破壊と孔食の要因となり、また局部的カソード還元によつても被膜の破壊がみられる。被膜は酸化剤との直接反応と第2鉄イオンのアノード析出によつて補修される。被膜の表面は酸化性インヒビターあるいは溶存酸素によつて不溶性第2鉄の状態保持される。(矢崎勝仁)

低炭素鋼板の機械的性質におよぼす銅、錫、ニッケルおよびクロムの影響 (C. V. OWEN, et al.: Met. Tech., 3 (1976) 10, pp. 441~445)

自動車スクラップの再利用のため、成形性におよぼす不純物の影響について多くの実験報告があるが、必ずしも実験データは実際の薄鋼板の成形性と合致しない。この研究は低炭素鋼板の機械的性質、とくにランクフォ

ード値と歪硬化指数におよぼす Cu, Ni, Sn, Cr の影響について調べた。

原材料は AISI 1005 の軟鋼を使用し、通常のアーグ溶解炉で溶解し、Cu と Sn は 0.05~1.5%, Cr と Ni は 0.05~5% まで添加した。鋼塊を均熱、熱間圧延、酸洗、および冷間圧延により板厚 0.76 mm とした。圧延方向と 0°, 45°, 90° 方向に切断し、750°C, 1h 真空中で焼なまし、炉冷して試料とした。ランクフォード値と歪硬化指数は引張試験機で 15% 引張後に測定した。

引張強度と降伏強度の比は 2.5%Cr 以上の不純物添加でわずかに低下するが、その他の不純物は添加量を増加しても変化しなかつた。またランクフォード値については Sn は 0.7% までは徐々に増加するが、0.7% 以上では明らかに減少し、Cu は 0.5% まではあまり影響しないが、それ以上では明らかに増加した。しかし Ni と Cu 添加はほとんど影響がなかつた。

通常の変形は引張挙動と絞り挙動の両方を含み、ランクフォードらは平均のランクフォード値 (\bar{r}) と平均歪硬化指数 (\bar{n}) を掛け合せた数値で 0.275 以上はよい成形性を示すと結論づけているが、この数値を基準とするならば、Cu は 1% まで、Ni は 2% まで、Cr は 2% までは成形性に悪影響がない。この不純物濃度以上では ($\bar{r} \times \bar{n}$) 値は低下し、成形性が悪くなり、深絞りで破壊を生ずる。また Sn は ($\bar{r} \times \bar{n}$) 値におよぼす影響が一番大きく、1% 以上で基準値以下になつた。

以上の結果を実際の成形性と比較するために、自動車のスクラップから製造した鋼を測定した結果は $\bar{r} = 1.22$, $\bar{n} = 0.266$, ($\bar{r} \times \bar{n}$) $\parallel 0.325$ であつた。

(石川 準)

高張力フェライト鋼溶接熱影響部の液化割れ

(R. H. PHILLIPS & M. F. JORDAN: Met. Tech., 3 (1976) 12, pp. 571~582)

航空産業に用いられる引張強さ 1500 MN/m² 以上の低合金焼入焼もどし鋼は、溶接熱影響部 (HAZ) の高温割れ感受性が高く、これが水素誘起割れの起点となつて使用中の破壊をもたらす可能性を持つている。したがつて、これまでも多くの研究がなされ、この高温割れは溶着金属部近傍の介在物が液化し粒界侵入することにより発生すること、また母材の C, S 量が割れ感受性に大きな影響を与えることなどが明らかになつているが、母材成分の定量的評価や溶接条件の影響などの研究は必ずしも十分ではない。

本研究では、SAE 4130, En 24, ASTM A387B の 3 種類の鋼の S, P 量を変化させて母材成分と割れ感受性との関係を定量的に評価し、またピード形状、入熱量、拘束、溶接金属層を変えて溶接条件の影響を調査した。得られた結論を次に示す。

1) 低合金高張力鋼溶接部の HAZ の液化割れは、溶着金属部近傍の MnS 型介在物が液化するような領域に発生する。2) 液化割れ感受性は、母材の化学成分および溶接条件に依存する。3) 同一の溶接条件下では、En 24, SAE 4130, ASTM A387B 鋼などの低合金鋼の液化割れ感受性は、母材成分の直線回帰式を用いて定量的に表わすことができる。本研究で用いた MIG 溶接による bead-on-plate 割れ試験ではピード末端から 20 mm

位置の断面内の割れ長さ (mm) の和と母材成分 (wt%) との間に

$$\begin{aligned} \text{割れ長さの和} = & 5.47C + 27.27S + 75.29P \\ & + 2.79Si - 2.77 \end{aligned}$$

なる関係が得られた。4) 割れを促進する元素として、C および S の影響を再確認するとともに、P の影響も著しいことが明らかになつた。5) 同一成分系の鋼においては、MIG 溶接による割れ感受性は、i) 単位長さあたりの入熱量の増加、ii) フィンガー溶け込み深さの増加、iii) 外部からの拘束によつて増大する。

(楠橋幹雄)

焼入れ焼戻しをした低炭素-マンガン-ニオブ鋼の組織と性質 (J. D. BOYD: Met. Trans., 7A (1976) 10, pp. 1577~1586)

552 MPa 以上の降伏強度をもつ鋼管を作るには、制御熱延より焼入れ、焼戻しを行なうのが最良であることが PARRINI らによつて示されたので、ここではその方法で得られた低炭素-マンガン-ニオブ鋼の組織と機械的性質を調べた。

供試材は電解鉄を誘導加熱で溶解し、Si-Al 脱酸し、出鋼前に Al 箔に包んだニオブを投入し、造塊した。熱延は 2 段の粗圧延後 900°C に保持し 800°C で仕上げの制御圧延 (CR) と、直接スラブを最終厚みまで圧延し、仕上げ温度は約 1000°C の熱延 (HC) の二種である。その後板は 1°C/sec で空冷 (AC) または板の両面を水で急冷 (DQ) を行つた。(冷却速度 60°C/sec) 時効処理は 500~700°C で 1 h 行つた。各処理後に引張試験とシャルピー試験を行い、光学顕微鏡と透過電子顕微鏡で組織を調べた。

光学顕微鏡組織では微細な組織が同定できなかつた。電顕によれば AC 材はポリゴナルフェライトよりなり、転位密度も低い。CR-DQ は等軸と延伸フェライトからなり転位密度は中程度から高く、セメンタイトは孤立した炭化物の形で存在している。HR-DQ は上部ベイナイトでフェライトのラス構造で転位密度も高く、セメンタイトはフェライトの粒界にある。微小析出物 (50~200 Å) は全圧延工程に認められ、ニオブ炭窒化物である。時効処理はニオブ炭窒化物の析出とセメンタイトの粗大化が見られ、転位密度は減少して規則的な転位壁が増加した。

衝撃靱性は CR-AC 材のみ典型的遷移現象を示し、他は温度とともに連続に衝撃エネルギーが増加し、-18°C での衝撃エネルギー値で比べると CR-AC > CR-DQ > HR-AC > HR-DQ となる。時効処理は降伏強度と硬度をやや増加させるが、衝撃靱性は低下する (R-DQ の強度-靱性の組合せが良好なのは、微細等軸と延伸したフェライト組織で、パーライトがないこと、移動可能な転位の存在と適当な Nb(C, N) の析出によると思われる)。

(玉井啓三)

粉末鍛造鉄鋼の衝撃強度、疲労強度におよぼすスラグ介在物と気孔の影響 (G. BOCKSTIEGEL and C. A. BLÄNDE: Powder Met. International, 8 (1976) 4, pp. 155~160)

粉末鍛造品の清浄度を高くするほどその性質は優れたものになるが、逆に材料、製造コストが高くなり、その

応用は限られるので、用途拡大のために粉末鍛造品の性質と清浄度についての体系的な研究が必要である。この論文は粉末鍛造品の性質におよぼす介在物や気孔の影響について調べたものである。

用いた粉末はアトマイズ鉄粉 (C 0.01%, Si 0.01%, Mn 0.05%) - 試料 I とアトマイズ低合金鋼粉 (C 0.05%, Mn 0.27%, Ni 1.87%, Mo 0.49%) に 0.5% グラファイトを混合したもの - 試料 II で、これらに塩基性アーク炉のスラグ (Fe_2O_3 30%, SiO_2 12%, CaO 40%) を 1.2 vol% まで添加した。スラグは 60μ 以下の細かいものと $150\sim 180\mu$ の粗いものを用いた。試片は粉末を $30\times 30\times 60\text{mm}$ の大きさに密度 6.5g/cm^3 に圧縮した後、 1100°C で焼結し、直ちに 1050°C で鍛造して作成した。さらに試料 II は 850°C でオーステナイト化し、油焼入れをして 550°C で焼戻した。これらの試片について引張り、シャルピー衝撃、曲げ疲労試験を行なった。

スラグ介在物が増すと衝撃強度は試料 I で細かい介在物の場合 140 J から 1.2 vol% で 40 J に、粗い介在物では 140 J から 0.3 vol% で $110\sim 70\text{J}$ に低下した。試料 II では 21 J から 0.2 vol% で 5 J と急激に減少し、介在物の大きさによる相違はほとんど見られなかった。また伸びも試料 I で 50% から 1.2 vol% で 40% に、試料 II で 8% から 2~4% に減少するが引張り強度や耐久限はほとんど変らなかった。介在物の大きさによる相違は同量で比較すると、これらの機械的性質に同じように影響するが、同数で比較すると粗い方が性質を低下させ、その影響は大きかった。

鍛造時の圧力を変え、気孔を 10% まで含ませた場合、衝撃強度は気孔が増すと急激に低下し、試料 II では 0.2% と少量でも 21 J から 3 J に減少した。伸び、耐久限、引張り強度とも気孔が増すと減少したが、耐久比 (耐久限/引張り強度) は $0.45\sim 0.5$ とほぼ一定であった。

(小池一幸)

圧力容器用鋼の疲労亀裂の成長におよぼす液体ナトリウム環境の影響 (L. A. JAMES: Script. Met., 10(1976) 11, pp. 1039~1042)

液体金属を用いる高速増殖炉の安全性は高温における液体ナトリウム中での炉構造材の疲労亀裂についての性質に関する知識を必要としている。これまでオーステナイトステンレス鋼やニッケル基合金についての研究は行われたが、フェライト鋼についてはなく、これが蒸気発生器、圧力容器や配管材に使われることがあるため研究を行なった。

供試材は $2\frac{1}{4}\%$ Cr-1%Mo 鋼 (0.12%C, 0.50%Mn, 2.3%Cr, 0.98%Mo, 0.1%Ni) の 88.9 mm 厚の板材で 927°C で 3.5 h 均熱し、 56°C/h 以下の速度で 316°C まで冷却し、その後空冷した。疲労試験片は幅 50.8 mm, 厚さ 12.7 mm の ASTM のコンパクト引張試片であり、疲労試験は 427°C の大気中および液体ナトリウム中で 6.67 Hz の彎曲波形を用い、応力比は 0.05 と 0.5 で行なった。液体ナトリウムは試験室に連続的に流動させ、酸素レベルは 1~3 ppm であつた。

実験の結果は有効応力強度因子 (K_{eff}) と疲労亀裂の成長速度の対数の関係で示した。 K_{eff} は $K_{\text{max}}(1-R)^m$ で示され、 R は応力比、 m は材質と温度に依存し、環境

に依存しない因子である。この鋼種と 427°C において R が $0.05\sim 0.5$ の範囲では m を 0.5 とした場合により関係が得られた。 K_{eff} が $15\sim 40\text{MN/m}^{3/2}$ において亀裂成長速度は $0.001\sim 1\mu/\text{cycle}$ であつたが、大気中と液体ナトリウム中での亀裂成長速度をくらべると、大気中のほうが 5 倍も大きいことがわかつた。この結果はオーステナイト鋼やニッケル基合金で得られた結果とほぼ一致している。液体ナトリウム中で有効な効果があるのは酸素レベルが非常に低いことによつており、高真空中や不活性ガス中での試験結果と矛盾していない。

(斧田一郎)

鋼の層状ラメラティア感受性に影響を与える素材の要因 (S. GANESH and R. D. STOUT: Welding. J., 55(1976) 11, pp. 341s~355s)

詳細な研究によると鋼の層状ラメラティアは複雑な現象で、一般的な感受性にあてはまらないことが知られている。この研究は溶解法、脱酸法、組成や厚さの異なる鋼について定量的溶接性試験を行ない、介在物の形と分散状態、酸素含有量、顕微鏡組織の特徴、破断機構などと層状引裂感受性との関連性について調べたものである。

供試材は 18 mm から 400 mm までの厚さのセミキルド鋼、シリコンキルド鋼、アルミキルド鋼、希土類元素処理鋼、鉛-硫化処理鋼を使用した。層状ラメラティア感受性の決定は Lehigh 試験法で行った。鋼はガス金属アーク溶接法で溶接し、ラメラティアが最も多くみられる板表面下 5 mm にある介在物の分率、アスペクト比、数、長さなどを測定した。酸素含有量は真空溶解法で決定し、走査電顕で破面観察を行なった。

層状ラメラティアは金属組織や機械的要因の変化によつて性質が異なり、耐ラメラティア感受性と鋼の品質、板厚、介在物の型とを単に関連づけられない。ラメラティア感受性は主に板表面付近の素材の状態に影響を受け、全厚み特性は誤りやすい。一般的にラメラティアには伸びた非金属介在物が伴うが、細かい介在物に沿った割れやフェライトの縞状組織、脆化した結晶粒界から発生することもある。鋼中の酸素含有量が増加するとラメラティア感受性が高まる傾向があるが、介在物の総数との関連性は明らかではない。介在物の分解や割れにより空孔が形成され隣接した空孔が種々の方式で合体するが、大きな介在物は小さな介在物よりも早期に空孔を形成しやすい。ラメラティア感受性は空孔の形成様式、成長の度合、結合方式にも影響を受ける。より小さな介在物はラメラティア感受性や異方性の効果に重大な影響を与えるが、現状の技法では調べられないために、介在物の総数とラメラティア感受性の十分な相関性は得られない。

(松井建造)

—物理冶金—

炭化物析出におよぼす化学量論の影響

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

炭化物析出を利用した耐熱材料において、C と炭化物生成元素を化学量論的割合 - すなわち、析出相が AB_n の場合、 $(\text{wt}\%A)/(\text{wt}\%B) = a_A/n a_B (a_A, a_B; A, B$ の原

子量)-で添加されたとき、クリープ特性が最も優れているという報告がしばしばある。

本研究は、Nb 安定化ステンレス耐熱鋼において、化学量論的割合からのズレと、析出強化に寄与する炭化物量の関係を計算から求め、化学量論的に添加したとき析出量が最も多くなることを示し、さらに過去に得られている実験データの検討も行なっている。

析出物を構成する 2 元素 A, B を A_T, B_T wt% 含有する合金で、析出物 AB_n が x wt% 存在するとき、マトリクスに固溶している A, B の量 $[A], [B]$ は次式で表わせる。

$$[A] = A_T - p x \dots\dots (1), \quad [B] = B_T - q x \dots\dots (2)$$

$$[\text{ただし}, p = a_A / (a_A + n a_B), q = n a_B / (a_A + n a_B)]$$

$$\text{また, 温度一定の時, } [A] \cdot [B]^n = K (\text{一定}) \dots\dots (3)$$

今、合金の組成及び p, q は決まっているから、溶解度積 K がわかっているれば、 $[A], [B], x$ が求まる。2 つの温度 $T_1, T_2 (T_1 > T_2)$ での溶解度積 K_1, K_2 がわかっている時、これらを代入して得られる解 x_1, x_2 の差 Δx は、温度 T_1 で溶体化処理後、 T_2 時効した時に析出する炭化物の量を表わす。

ここで $r (\equiv p B_T - q A_T)$ という、化学量論的ズレを表わすパラメータ ($r=0$ で化学量論的である。) を導入し r と Δx の関係を求めると、 $r=0$ のところで Δx が最大値をとり、 r が 0 から少しはずれると Δx が急激に減少することがわかり、添加元素の相対量のわずかな変動がクリープ特性を大きく左右する事実をよく説明できる。また、過去に行なわれた 18Cr-12Ni-Nb 鋼, 20Cr-25Ni-Nb 鋼のクリープデータについて計算を行ない、溶体化温度の上昇に伴う析出炭化物量の増大とクリープ強度の向上の関係を定量的に示している。(姫野 誠)

小型試験片より得た J および COD からの K_{IC} の予測 (*J. D. G. SUMPTER: Met. Sci., 10 (1976) 10, pp. 354~356*)

正しい K_{IC} を得るために ASTM では、き裂長さ、試験片の厚さ、リガメントの長さに厳しい条件をもうけており、そのため直接正しい K_{IC} を求めようとすると大きな試験片が必要とされる。本研究は小さな試験片を用いて求められた J, COD から K_{IC} を予測する妥当性について、従来の研究および著者の実験結果を検討し以下のような結果を得ている。ミクロボイドの結合によって破壊する種々の金属材料では、 $Q, B/W$ 比 (B は試験片の厚さ、 W は試験片の幅) を等しくすると定まった J_i (引き裂きによる安定き裂が成長を開始する時の J) が得られ、その値から計算される K_{IC} は正しい K_{IC} とよく一致する。降伏が十分生じる場合には J と COD 間に密接な関係が認められ、 δ_i (J_i に対応する δ) は CTS (小形引張試験片), 3PB (三点曲げ) および 4PB (四点曲げ) 試験片において、厚さを広い範囲変えても一定となる。中強度の压力容器鋼である A533B 鋼において、NDT 上下温度領域で J と K_{IC} を比較すると延性脆性遷移域では J_{IC} はかなりばらつくが正しい K_{IC} より大きくなる。NDT+30°C においては大きな試験片と小さな試験片とで近い J_i を得たが、これは前者の破壊様式が劈開、後者では安定な引き裂きであることを考えると偶然の結果であるように思われる。曲げによる試験

(CTS, 3PB, 4PB) で形状条件が満足されているかぎり、 J_i, δ_i が試験片形状、塑性降伏の量に依存しないことにかんしては、き裂先端の応力の三軸性がある程度より厳しくなると破壊までに必要な歪量が一定値となるということから説明できる。劈開破壊する場合にはそのようなことは起こらず形状効果が重要になってくる。

(柴田浩司)

Fe-25Ni 合金の熱間延性におよぼす介在物の影響

(*M. D. COWARD: Met. Tech., 3 (1976) 12, pp. 550~555*)

熱間試験中、動的に再結晶する Fe-25Ni-0.5Cr 合金において、硬い酸化物介在物の熱間延性におよぼす影響を調べた。4 種の異なった介在物分布状態を得るために 1) 大気溶解後砂型鑄造したもの、2) 金型鑄造したもの、3) 砂型鑄造後、90%CaF₂-10%CaO 組成スラグで ESR したもの、4) 真空誘導溶解後金型鑄造したものをそれぞれ得た。これらの含酸素量は、砂型材、金型材は 0.03 wt%, ESR 材は 0.07 wt%, 真空溶解材は 0.0004 wt% で、ESR 材は予期せぬ高い値となった。介在物の分布状態は、真空溶解材では 1.5 μm 以上のものは観察されず、砂型材では 14 μm の大きさ金型材では 9.5 μm のものまで分布しており、小さいものほど多かった。ESR 材では 6 μm 以下の大きさで、1.5-3.5 μm の大きさの介在物が他と比較して 1 桁以上多く分布していた。

鑄塊を 1200°C で 18 mmφ に熱間引抜き、さらに、熱間圧延で 14.5 mmφ にした後、焼なましして粒径を 250~500 μm にした。これからゲージ部分が 6.35 mmφ × 25.4 mm のねじり試験片および 6.35 mmφ × 4.8 mm 長さの切欠を有する切欠引張試験片を切り出した。ねじり試験は 1100°C (一部 1220°C)、引張試験は 1000°C で行なった。その結果、以下のことがわかった。1) 熱間ねじり試験による Fe-25Ni-0.5Cr 合金の延性は歪速度の増加および粒径の減少につれ、増大する。2) 変形しない酸化物介在物の体積率の増大は、決定的に熱間圧延性を低下させるが、この研究の範囲内では、介在物の大きさや分布状態の延性に及ぼす役割に大きな重要性はみられなかった。3) 破壊の発生に、初期粒径が重要な役割を果たす。それ故、熱間延性を制御する際、初期粒径の制御が重要であることがわかった。(長井 寿)

軟鋼の疲労限におよぼす結晶粒径、冷間加工、繰返し荷重速度、温度などの影響 (*A. PŇSKÁR: Met. Trans., 7A (1976) 10, pp. 1529~1533*)

金属材料の疲労限と熱処理や前加工あるいは試験方法との関係については従来、主に低サイクル疲労において研究が盛んに進められていた。一方高サイクル疲労における報告は数少なく明確な見解は得られていなかった。本研究では供試材として Fe-0.07%C-0.27%Mn-0.03%Si 鋼を用い熱間圧延で 20 mm 径の丸棒に成型し 7% の冷間加工を施した後 870°C, 920°C, 970°C で各々 6 h 加熱保持した。この熱処理により各々 0.041 mm, 0.06 mm, 0.088 mm の粒径を持つ鋼 (以下 G1, G2, G3 鋼) を得た。また G1 鋼にはその後一部 5%, 10% の冷間加工を施した。(以下 G1 5%CW 鋼, G1 10%CW 鋼) 以上 5 鋼種を用いて低サイクル (83.3 Hz) および高サ

イクル (23 kHz) で主に結晶粒径, 前加工の影響を検討した. また高サイクル疲労試験においては試料に発熱が生じ, 水冷による常温試験と水冷を施さない昇温試験を行い, 試験温度の影響を検討した. その結果は以下の通りである. 1) 低サイクルおよび高サイクル疲労ともにその結晶粒径が大きくなるに従い疲労限は減少し次式の関係が成立する. $\sigma_{fi} = \sigma_{ofi} + k_{fi}d^{-1/2}$

σ_{fi} : 疲労限, σ_{ofi} , k_{fi} : 熱処理, 前加工等によつて定まる. d : 定数結晶粒径 2) 高サイクル昇温試験, および低サイクル試験における疲労限は前加工量が増えるにつれ減少するが高サイクル常温試験における疲労限は逆に増加する. 3) 高サイクル試験と低サイクル試験を比較してみると, その疲労限比 σ_{HF}/σ_{LF} は常温試験の場合, 粒径あるいは前加工量が大きくなるにつれ増加し, G1 鋼では 1.40 であるのに対し G2, G3 鋼では各々 1.42, 1.50 また G1 5%CW 鋼, G1 10%CW 鋼では各々 1.57, 1.76 であつた. 一方昇温試験では粒径依存性はほとんどなく約 0.83 であるが前加工量が増すにつれ G1 5%CW 鋼で 0.78, G1 10%CW 鋼で 0.73 と逆に減少する. 4) 疲労強度 σ_{LE}/σ_Y , σ_{HF}/σ_Y (σ_Y : 降伏強度) は粒径への依存性は小さく前加工量が増えるに従い減少する. (関 勇一)

—その他—

エネルギー生産における材料の役割

(I. J. POLMEAR: J. of the Australasian Inst. of Metals, 21 (1976) 2~3, pp. 66~87)

(資料室だより 1228 ページよりつづく)

Welding and Joining

BISI 14738 (K. Thomas)

The effect of build-up welding on the fatigue strength of carbon steel shafts—summary of results obtained by different methods. [Soudage Techn. Connexes, 1975, 29, (3-4), 139-141] (F)

BISI 15034 (D. Uwer, and J. Degenkolbe)

Temperature cycles in arc welding—calculation of cooling times. [Zeitschrift für Schweißtechnik, 1976, (4), 73-88] (C)

Ores and Minerals Handling and Beneficiation

BISI 14985 (B. V. Kachula, et al.)

Influence of basicity of pellets from titanomagnetite concentrates on their physico-chemical and metallurgical properties. [Stal', 1976, (8), 687-691] (R)

BISI 15019 (V. A. Makovskii, and Yu. N. Vlasnyuk)

Digital dynamic model of the sintering process. [Izv. VUZ Chern. Met., 1976, (8), 136-139] (R)

BISI 15079 (P. G. Rusakov, et al.)

Influence of variation of the chemical composition of the mix on the main sintering process parameters. [Izv. VUZ Chern. Met., 1976, (9), 33-36] (R)

Ironmaking and Ferro-Alloys

BISI 14297 (D. Bulter, and K. Fabian)

現代社会は材料とエネルギーという 2 つの資源の上に成り立っている. しかも両者の相互依存性は大きく一方が欠けると他方を生産することはできない. こうした中で材料開発に携わる研究者, 技術者は豊富で公害がなく安価なエネルギーを生産する過程に生ずる材料上の障害を取り除く努力をしなければならない.

本論文はこの様な立場から, エネルギー危機後の世界のエネルギー状況について述べ, さらに現在および将来におけるエネルギーの生産方法ならびに備蓄方法についてまとめている. その際, まず基本的な技術を説明し, さらに効率の向上やある種のエネルギー源の利用を妨げている材料上の問題点に焦点を絞り, 以下の方法について話を進めている.

1) 火力発電 2) 原子力発電 (核分裂); 放射損傷, 高温炉, 増殖炉, 濃縮器などについて 3) MHD 発電; 超伝導材料 4) 地熱利用 5) 燃料電池 6) エネルギー備蓄方法; 電池などによる電力の備蓄, 金属の水素化物による水素の備蓄 7) ガスタービン; それの自動車などへの応用 8) パイプライン 9) 核融合の利用 10) 太陽エネルギー; 直接利用と発電への応用

さらに, 現在および将来いかにしてエネルギーが生産されるかということについて知見を与えてくれるほか, その際重要となる材料上の問題点を述べている. エネルギー問題が論じられている今, 現状の把握と将来への展望 (研究の指針) を得る意味で, 材料開発に携わる人のみでなく一般の人にも一読の価値があると思う.

(佐藤隆樹)

Charging tests with adjustable throat armour using a charging model on the scale of 1:1.

[Stahl Eisen, 1975, 95, (26), 1272-1279] (G)

BISI 14729 (L. I. Kotov, et al.)

Use of converter slags in blast furnace melting. [Met. Gorn. Prom: 1975, (3)] (R)

BISI 14776 (Yu. V. Lapkina, and L. B. Nikulina)

Properties and methods of refining carbon ferrochrome slag.

[Stal', 1976, (6), 522-524] (R)

BISI 15105 (P. S. Soloshenko, et al.)

Smelting ferrosilicon in reconstructed closed electric furnaces.

[Stal', 1976, (9), 815-817] (R)

Steelmaking

BISI 14987 (E. E. Merker, et al.)

Continuous measurement of oxygen content and temperature in steelmaking bath.

[Stal', 1976, (8), 704-708] (R)

BISI 15005 (K. M. Shakirov, et al.)

Certain prerequisites regarding theoretical evaluation of the optimum number of nozzles in oxygen lancing.

[Izv. VUZ Chern. Met., 1976, (8), 21-31] (R)

BISI 15098 (O. V. Yuzov)

Comparison of the effectiveness of different solutions for the reconstruction of open hearth melting shops.

[Izv. VUZ Chern. Met., 1976, (9), 181-186] (R)

(R)