

## 抄 録

## —原 料—

## 自溶性ペレットの生産と利用

(B. BJÖRKVALL and P. A. LLMONI: Revue de Métallurgie, (1976), pp. 583~604)

世界のペレット総生産量は現在 2 億 t/y に達している。その約 95% は酸性ペレットである。酸性ペレットの需要は非常に大きく、その性質が優れているために、ペレットの改善にはあまり関心が持たれなかつた。しかしながら高能率な現在の大型高炉では、被還元性、軟化性、熔融性においてより優れた性質をもつペレットが要求されている。本報告には、自溶性ペレットの塩基性添加物について述べられている。

実験室規模の研究では、石灰石とドロマイトの添加はよい成績を示したが、実操業規模の試験では石灰石よりもドロマイトの方が、高炉上部の状態に相当する低温還元時での強度の点で、優れていることが判明した。当時は低還元温度での強度を決定する方法がなかつたが、今回は BISRA の LTB-test (LOW-Temperature-Break-Down test) を使用した。

ドロマイトペレットでは、CaO 成分が低く、精鉱中の SiO<sub>2</sub> とのシリケートしか形成しないため、崩壊の原因となるカルシウムフェライト結合を避けることができるためと考えられる。CaO 成分が CaO/SiO<sub>2</sub>=0.9 より少ないと、高温 (1050°C) における還元強度が悪く、CaO/SiO<sub>2</sub>=1.8 より多くなると、過剰の CaO 成分がカルシウムフェライトを形成し、低温での還元強度が不十分となる。したがって CaO 成分の限界量は、実際には少しの変化があるが、上記の両者の値の間ということになる。

ペレット生産能力の増大にもかかわらず、需要が供給を大きく上まわつていたため、ペレットの発展は必要とされなかつたが、今日その改善は進んできている。

(高本 泰)

## —製 鉄—

## 回転炉による高炉・転炉ダストの再利用の研究

(G. MEYER, et al.: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 24, pp. 1228~1233)

1974 年西ドイツにおける高炉・転炉ダストは計 86.6 万 t になつている。高炉と転炉のダスト量比は約 1:2 である。本試験では、代表的な組成の高炉ダスト 1 と転炉ダスト 3 の割合で混合した。これらの化学組成は、T. Fe: 46%, Zn: 2.4%, Pb: 0.7%, K<sub>2</sub>O: 0.14%, Na<sub>2</sub>O: 0.19%, C: 9.4%, SiO<sub>2</sub>: 2.15%, (CaO+MgO): 12.6% であつた。将来 100 万 t のダスト処理が見込まれるので、およそ 46 万 t の鉄、2.4 万 t の亜鉛、0.7 万 t の鉛が得られる。

高炉・転炉ダストを混合し、乾燥後ペレタイジングする。グリーンペレット (強度 3 kg/p, 粒度: 10~15mm, 水分: 2~3%) を得る。このペレットと還元剤として 5

~25 mm の破碎褐炭 25% および 75% コークスを、グループ回転炉に装入する。操業立上り期には 5 mm 以下の褐炭を装入した。回転炉には燃焼用として 5 本のノズルおよび炉入口に 1 本のノズルが装備してある。炉内の最高温度は 1050°C で、炉寸法は 14×1.2m である。

得られた還元ペレットの強度は 120 kg/p, -2 mm 粒度は 15% であつた。金属化率は約 94%, 化学組成は T. Fe: 70%, M. Fe: 65.9%, C: 0.28%, P: 0.19%, S: 1.0%, SiO<sub>2</sub>: 4.19%, CaO: 19.4%, MgO: 0.66%, Cl: 0.02% であつた。

Zn, Pb は 900°C 以上で急激に蒸発し、炉出口でのペレット中に平均して、Zn: 0.01%, Pb: 0.003% であつた。アルカリ成分は、平均して K<sub>2</sub>O: 0.04%, Na<sub>2</sub>O: 0.08% であつた。したがって、Pb, Zn, K, Na の揮発率はそれぞれ 99, 98, 85, 77% となつた。

回転炉ダスト中の Zn (35%), Pb (13.9%) は再利用できる。還元ペレットの硫黄の高いものを除けば製鋼用としても利用できる。これらの試験結果から 20 万 t/y のダスト処理データも示した。(天辰正義)

## 製鉄所ダストの直接還元

(K. SUGASAWA, et al.: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 24, pp. 1239~1245)

製鉄所のダストを再利用するために、住友金属工業では、ダストを海綿鉄にする、2 種類のロータリーキルンによる還元法を開発した。和歌山工場の SDR (Sumitomo Dust Reduction) 法と、SPM (Sumitomo Prereduction Method) 法である。

SDR 法は、ダストをスラリーとして混合、ろ過し乾燥する。還元剤のコークスを加え、ペントナイトを添加しペレット化する。これを予熱しロータリーキルンに装入し還元する。処理能力は 20 000 t ダスト/月である。キルンの壁への付着物を防ぐため、滞在時間を長く、予熱速度を遅くし、温度、回転速度を制御する。壁への付着物、棚つりに関する操業上の困難はない。還元に要する熱量は 1 770 Mcal/t 海綿鉄である。

SPM 法は、ダストをろ過、乾燥した後、ロータリーキルン内に無煙炭と共に装入し、キルン内で還元と回転による塊化が同時に起こり海綿鉄となる。処理能力は 18 000 t ダスト/月である。SPM 法は、装置が簡単でダストの無処理が不要である。ダストに添加される無煙炭の量は、塊化や壁への付着に影響を与え、炉内温度も塊化に影響するので、無煙炭量と温度調節が重要である。必要な熱量は 1 610 Mcal/t 海綿鉄である。

生成した海綿鉄は、還元の最終段階での温度が 1 100°C 以上であり、再酸化傾向は低いので、貯蔵には特別の設備は不要である。海綿鉄には 0.3% の S, 10% の脈石が含まれており、製鋼用には使用できない。高炉の装入原料として使用される。ダストには、10~30% の亜鉛が含まれており、海綿鉄生成の際の副産物として、亜鉛が回収される。これらの直接還元法は、製鉄所の環境問題の解決のためのアプローチである。(月橋文孝)

## — 製 鋼 —

弱い攪拌を与えた溶融 Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Ni および Fe-Si 合金とガス相間の水素および窒素の交換反応速度 (H. BESTER und K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw. 47 (1976) 11, pp. 665~670)

弱い攪拌をうけている Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Ni および Fe-Si の各合金と水素あるいは窒素ガスの吸収および放出反応速度を温度および合金濃度をパラメータとして測定した。装置および方法は既報にあるので省略されているが、時間-圧力変化曲線を作ることを基本としている。物質移動係数  $\beta_H$  および  $\beta_N$  を計算するにあたり、合金の密度は文献値の平均値を用いた。

1600°C における  $\beta_H$  および  $\beta_N$  は次の通りである。(X は合金元素のモル分率)

Fe-Cr ( $0 \leq X \leq 0.2$ ),  $\log \beta_H = -1.80170 - 0.22887X$ ,  
 $\log \beta_N = -2.2326 + 0.3358X$

Fe-Mn ( $0 \leq X \leq 0.05$ ),  $\log \beta_H = -1.84777 - 0.96770X$ ,  
 $\log \beta_N = -2.2326 + 0.66960X$

Fe-Ni ( $0 \leq X \leq 1.0$ ),  $\log \beta_H = -1.81021 + 0.31269X - 1.31996X^2 + 1.30350X^3$ ,  $\log \beta_N = -2.13685 - 0.16748X + 0.34663X^2 + 1.0291X^3$

Fe-Si ( $0 \leq X \leq 0.1$ ),  $\log \beta_H = -1.81227 - 1.30196X$ ,  
 $\log \beta_N = -2.18449 - 2.51550X$

Fe-Si ( $0 \leq X \leq 0.3$ ),  $\log \beta_H = -1.79210 - 8.9464X + 154.78X^2 - 672.12X^3 + 913.76X^4$

Cr, Ni, Mn および Si を Fe に添加したとき, Fe の多い側では  $\beta_H$  は減少する。1600°C では Ni, Cr, Mn, Si の順に影響が強く出る。  $0 \leq X_{Ni} \leq 0.6$  では  $\beta_H$  および  $\beta_N$  ともほとんど変化がない。  $0.6 \leq X_{Ni} \leq 1.0$  および  $0.1 \leq X_{Si} \leq 0.3$  では,  $\log \beta_H$  は増加する。濃度の低い方では逆の現象が見られた。低 Ni 合金に Ni を添加すると  $\beta_N$  は大きく変化する。また, Cr の添加も  $\beta_N$  を大きくする。Mn および Si の少量の添加は  $\beta_N$  を減少させる。  $0.4 \leq X_{Ni}$  および  $0.1 \leq X_{Si}$  では  $\beta_N$  はあきらかに増加する。活性化エネルギーおよびひん度因子はいずれの系においても合金元素量が増加すると増大する。(雀部 実)

## 通常イオンを有する溶融 2 元系スラグの活量

(G. M. MEHROTRA, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 12, pp. 719~723)

非ポリマー型溶融スラグ MO-MF<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>O-M<sub>11</sub>O<sub>2</sub> および M<sub>1</sub>O-M<sub>11</sub>2O<sub>3</sub> 系 2 元系スラグの活量を計算するため統計熱力学を用いて一般式を導出した。そして, 計算結果と CaO-CaF<sub>2</sub>, PbO-PbF<sub>2</sub>, FeO-TiO<sub>2</sub> および PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の実験結果との比較を行った。計算は基本的には, イオンは剛体球であると仮定し, x ケの A イオン, y ケの B イオン, z ケの C イオンにとりかこまれた 1 ケの A イオンのエネルギーを求め, それを加え合せる, という方法をとった。まず, コンピネーションターム  $g(E_i)$  を計算し, この  $g(E_i)$  を用いてコンプレクシジョンの数  $\Omega$  を計算する。その結果, モル分率  $N_X$  の A<sub>e</sub> C<sub>j</sub> とモル分率  $N_Y$  の B<sub>5</sub> C<sub>l</sub> の混合溶液中におけるそれぞれの活量は

$$a_{A_e C_j} = \left[ \frac{eN_X}{eN_X + SN_Y} \exp \left\{ \frac{2Z_{1,1} \cdot W}{RT} \left( \frac{SN_Y}{eN_X + SN_Y} \right)^2 \right\} \right]^e$$

$$a_{B_5 C_l} = \left[ \frac{eN_Y}{eN_X + SN_Y} \exp \left\{ \frac{2Z_{1,1} \cdot W}{RT} \left( \frac{eN_X}{eN_X + SN_Y} \right)^2 \right\} \right]^e$$

となつた。ここで  $Z_{1,1}$  はカチオン-カチオン隣接殻の配位数  $W = E_A^{1B} = E_B^{1A}$  であつて,  $E_A^{1B}$  は 1 ケの A イオンと ( $Z_{1,1} - 1$ ) ケの B イオンを有する隣接殻でとりかこまれる A イオンのモル当りのエネルギー,  $E_B^{1A}$  は同じく B イオンのモル当りのエネルギーである。

以上の結果と従来報告されている活量データとの比較を行った。いろいろの値を  $Z_{1,1} \cdot W$  に入れて計算したが 1500°C の CaO-CaF<sub>2</sub> 系では  $Z_{1,1} \cdot W = -400$  cal のとき, 900°C の PbO-PbFe 系では  $Z_{1,1} \cdot W = -200$  cal のとき, 900°C の PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では  $Z_{1,1} \cdot W = -800$  cal のとき, いずれも全濃度域にわたりよい一致をみた。また, 1475°C の FeO-TiO<sub>2</sub> では  $Z_{1,1} \cdot W = -2000$  cal のとき  $N_{FeO} > 0.6$  のときよい一致をみた。(雀部 実)

## BSC におけるアーク炉への連続投入の経験

(D. ENGLENDOW and F. D. WINTER: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 6, pp. 359~365)

BSC の Hallside 工場において, 30MVA, 110 t 電気炉に, Esso-FIOR, SL-RN, HyL, Midrex などの還元鉄の連続投入を行ない, 還元場利用の方法を検討した。それによれば, 最も重要なファクターは C 含有量である。金属化率も重要である。酸化鉄の投入は熱的に不利であつて, 脱炭には酸化性ガスの吹き込みの方が有利であるなどの結論を得た。そして, Midrex, または HyL ペレットを用い, 約 14% の炉性能の向上が得られた。しかし, この規模の炉は電気炉製鋼のすう勢からは小さいので, 上記の結果をふまえて, Templeborough 工場の 80MVA, 160~165 t 炉を用い, 連続投入操業の試験を行なつた。投入原料としては, 還元鉄のみならず, 溶鉄のアトマイズにより得られた 19-20 mm 径の粒状鉄も用いた。1 次投入されたスクラップの溶落後, 原料の 38% に当たる粒状鉄を連続投入した場合, 通常操業に比べ, エネルギー消費は 492 から 461 kWh/t へ減少し, 生産性は 50.95 から 54.72 t/h に増加した。また, 送酸量は 19.0 から 23.4 m<sup>3</sup>/t と増加した。次に, Midrex ペレットを 47% 連続投入した場合, 生産性は約 10% 減少した。エネルギー消費は 539 kWh/t と増加し, 送酸量は 15.1 m<sup>3</sup>/t と減少した。粒状鉄とペレットを併用した場合の操業結果は上記二者の間になつた。以上より, 英国のように, 電力よりも酸素が安い場合には, 粒状鉄の連続投入が最も有利な操業である。また, 還元鉄の使用はむしろ不利であるという小型炉とは反対の結論を得た。その理由は, 第一に, Templeborough の炉はスクラップ溶解専用に適した長いアークが出やすい設計になつているため, 連続投入に適した短いアークでは出力がフルにかけられなかつた。第二に, 溶解時の C 含有量の調整ができず, 操業時間の短縮が計れなかつた。第三に, 還元鉄の吸熱性のため, スクラップや被酸化性成分を多量に含む粒状鉄にくらべ, 溶解熱を多量に必要とした, などが考えられる。(川上正博)

## 還元ペレットを用いたアーク炉製鋼法

(M. RIGAUD, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 6, pp. 366~372)

Contrecoeur 電気炉工場の, オーバーヘッド自動フィ

ーターを備えた、50/56 MVA、110 t レクトロメルト炉を用い、Midrex 還元ペレットを連続投入しながら溶解を行ない、電気炉製鋼への還元鉄使用の功罪を検討した。スポンジ鉄を溶解加熱するに要するエネルギー  $W_u$  は、脈石分の加熱とスラグ化に要する項、金属鉄の溶解加熱の項、および未還元鉄の還元と溶解加熱の項より成っている。これらを計算すると、スクラップ溶解の場合と比べて、かなり大きな値となる。一方、エネルギー収支を考えると、加えた電力  $W_E$  から炉のエネルギー損失  $\alpha W_E + W_l$  を引いたものが  $W_u$  に等しくなる。すなわち、 $W_u = (1 - \alpha) W_E - W_l$ 。ここに、 $K = (1 - \alpha)$  はエネルギー利用率と呼ばれる係数で、経験によれば、100% スクラップ溶解では、0.92、還元鉄の 60% 使用の場合は、0.90、更に還元鉄を 100% とした場合には、0.89 と、還元鉄使用量の増加とともに減少した。しかしながら、スクラップの一次投入、溶解後、還元鉄を連続投入しつつ操作を行なうと次のような多くの利点があることがわかった。

(1) 還元鉄中の C 含有量がわかれば、溶解期に C 調整ができる。(2) 酸化物ペレットの連続投入により、溶解期に同時に脱炭ができるので、通常の脱炭期を省略でき、タップ間隔を短縮でき、生産性が向上する。(3) この連続脱炭の一定なボイルによりアークが覆われ、炉壁の保護および、N 吸収の低減ができる。(4) 電極消耗は、スクラップ溶落時のショックによる破損の減少などによりいくぶん低減された。

その他、スクラップのかわりに還元鉄を使用すると、Ni, Cu, Cr, Mo などが入らないこと、および、上記の低 N により、製品の機械的性質や時効性が著しく改善され、深絞り性もよくなり、平炉鋼とくらべ損色のない鋼を得ることができる。(川上正博)

#### 溶融 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のシフト的な不均一性

(G. I. ZHMOJDIN, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1976) 6, pp. 71~76)

溶融 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の広範囲な組織についての密度、分子容、粘度、音速および電導度の測定結果を用いて、この融液の構造を解析した。

融液の密度  $d$  は 40 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 附近において最小となるが、酸素原子 1 g-atm 当りの分子容  $V_0$  は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の mol% の増加とともに直線的に減少した。

一定組成の CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融液中の音速  $C$  は 2280°C 附近で最大値となる。粘度  $\eta$  は温度上昇とともに減少するが、この温度附近で不連続となり電導度  $\kappa$  は温度上昇とともに増加するが、同じようにこの温度附近で不連続となった。

一定温度において、音速  $C$  は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40 mol% 附近から急激に減少し約 80 mol% 附近で最小となった。これに対応し断熱圧縮係数  $\beta_s$  は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 約 80 mol% で最大となった。 $\eta$  は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の増加とともに増加し、 $\kappa$  は減少したが、両者とも約 45 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において不連続となった。また、 $\beta V_0$  は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 約 40 mol% および約 70 mol% においてそれぞれ極小および極大値をとることが明らかにされた。

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系のミクロ的な不均一性は 40~70 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の範囲にあり、アニオン充填構造が緩くなるにもかかわらず圧縮性は減少する。このことは方位の固定さ

れた複雑なポリマー AlO<sub>4</sub><sup>3-</sup> の増加を意味している。温度上昇とともに不均一構造の範囲は狭くなるが 2100°C までは維持されている。もつとも強固な構造は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40 mol% の融体であり、ここでは圧縮性および電導度が極小になり、粘性は極大となる。(郡司好喜)

スポンジ鉄を使用した ESW 炉による製鋼の可能性について (H. KONIG und G. RATH: Stahl u. Eisen, 97 (1977) 1, pp. 12~17)

低シャフト電気炉におけるスポンジ鉄の、準工業的な溶解テストに関する報告で、100% のスポンジ鉄を装入した ESW 法によつて数週間連続操業し、電力の消費量、電極の消耗、鉄損失および耐火物の溶損など、ESW 法に特有の損失に関する情報を提供している。まず、周囲を保護する最適な条件を確実に分離することによつて、極低炭素鋼および合金元素のきわめて少ない鋼を溶解できる。例えば、各タップの平均鋼成分は、0.02~0.05% C 程度で、Si と Mn が極端に低く 0.01% Si, Mn < 0.01% であり、他成分についても 0.003~0.015% P, 0.004~0.009% S, 0.002% N, 0.087% O と低かった。一方、鋼 1 t 当りの電力が 550 kWh 程度のテストでは、電力の損失はきわめて少なかった。この場合、電極の消耗、鉄のスラグ中への損失、および耐火物の溶損も、極端に悪い状態ではなかった。これら、ESW 法に特有の損失を低くするため、簡単な構造の炉を製作することによつて安価な Söderberg 電極を使用可能にし、実質的に安定した機能を有する炉で操業することが、電力の消費料を低減し、鋼の製造コストを下げる大きな要因となつている。この様に、ほとんど余剰の炭素がなく、しかもきわめて電極の消耗の少ない状態で、炭素濃度が 0.02% 以下又は全鉄分が 99.8% 以上の低炭素の鋼種は、ごく短時間で還元することによつて工業的には生産可能である。なお同型式の炉を使用すれば、困難ではあるが高炭素鋼も溶解できるから、高炭素鋼の一次製造や銑鉄級の溶解が可能になると考えられる。(土田 裕)

#### —加工—

デルタ・フェライトの中程度の歪速度下での塑性変形 (P. J. WRAY: Met. Trans., 7A (1976) 11, pp. 1621~1627)

鉄系材料の高温での挙動のうち、オーステナイトについては研究が完成され、現在  $\delta$  鉄の融点近傍について研究が続けられている。多くの研究者は金属の融点近傍の塑性変形について、直線性またはニュートン領域の粘性挙動に関心を抱いていたが、これは一般には歪速度が  $10^{-7} S^{-1}$  よりも小さい場合に起こる。しかしこのような高温での材料の挙動についての技術上の利益は連続鑄造においてであり、その歪速度は約  $10^{-5} \sim 10^{-1} S^{-1}$  である。それゆえ本報は後者の中程度の歪速度について研究を行ない、歪速度、温度、結晶の配列について特に関心を払つた。

実験に用いた試料は電解鉄、Fe-0.028% C, Fe-0.044% C, Fe-3.0% Si 合金の 4 種である。試片は 3.2 mm  $\phi$  長さ 37 mm の円筒状で両端はボタン状である。試片の加熱は Ar 雰囲気中で行ない、など歪速度装置を用いた。

実験の結果、高温で安定な多結晶組織の引張り試片

を得ることは困難であつた。1425°C (0.94Tm) では不安定な結晶のヘリを表面に持つ試片は安定な竹の節状の結晶の試片よりも12%強い。竹の節状結晶の試片の塑性変形は非直線性の粘性を示すように表わされ、この場合歪に依存しない流動応力は歪速度と温度に関連し次式で表わされる。

$$\sigma = \alpha(\dot{\epsilon})^m \exp(\beta/T)$$

ただし、 $\alpha = 0.145 \text{ MN/m}^2 (\text{s})^m$   $m = 0.265$

$$\beta = 6430 \text{ K} \quad \text{活性化エネルギー} : R\beta/m$$

$$\text{応力依存系数 } 1/m = 3.77$$

鉄の溶融点に外挿して得た歪に依存しない流動応力は次式のように歪速度に依存する。

$$\alpha = B(\dot{\epsilon})^m$$

ただし、 $B = 5.03 \text{ MN/m}^2 (\text{s})^m$   $m = 0.265$

$\delta$  フェライトはオーステナイトよりも弱く、強度比は歪速度が  $2.3 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1}$  での4.4倍から  $2.8 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$  での9.0倍に増大する。さらにオーステナイトにおいて一般的動的再結晶は $\delta$ フェライトの場合中程度の歪速度では起こらない。この研究で用いた純度の材料では破断様式は一点へのくびれ様式であり、貫入状の破断はなかつた。(盛山博一)

#### 焼結鍛造による連結棒のためのプリフォームの設計

(S. CORSO and C. DOWNEY: Powder Met Int'n'l, 8 (1976) 4, pp. 170~173)

フィアット社は焼結鍛造における活況と経済上の利点を認識し、焼結鍛造による連結棒製造の可能性を検討する開発計画を立てた。この計画はプリフォームの開発と熱間成形および機械試験と評価から成っているが、本報は前者についての試験結果である。

この実験に用いた鋼粉末は A. O. スミス社の 46F2 (80メッシュ) であり、0.32% の黒鉛と 0.75% のステアリン酸亜鉛を使用した。比較のため AISI 1030 の棒鋼から通常の鍛造法によつて連結棒を造つたが、切削加工の材料ロスが 35% もあつた。

誘導加熱のしやすさと自動移送が重要であるため、プリフォームの両端部は同じ高さになるように設計し、またクランク部も単純な形状とした。成形は 500 t プレスを使用し、パンチはシャンク部と両端部がおのおのの独立して作動する型を用いた。プリフォームのシャンク部の密度は  $6.4 \text{ g/cm}^3$ 、クランク部は  $6.2 \sim 6.3 \text{ g/cm}^3$ 、ピストン端は  $6.8 \text{ g/cm}^3$  であつた。

焼結鍛造はプリフォームのために設計したコイルを用いた誘導加熱あるいは箱型炉によつて行ない窒素ガスを流した。加熱温度は  $838^\circ \sim 1093^\circ \text{C}$  の間にかえ、最適温度を決定した。鍛造は 800 t 機械プレスによつて行ない、プリフォーム温度、成形荷重、型温を測定した。プリフォームの物質分布が適当でない場合には密度分布は不均一で、シャンク部は高くても両端部が  $7.3 \sim 7.5 \text{ g/cm}^3$  と低かつた。

鍛造中の物質流動をしらべるため、プリフォームを半割りにし、研磨後に正方形の格子状パターンを電解腐蝕してつけ、タック熔接してから鍛造した結果、シャンク部から両端部へのわずかな流動が認められた。

はじめの比較的単純な形状のプリフォームを鍛造した結果、シャンク部や両端部の付け根では密度が  $7.83 \sim 7.84 \text{ g/cm}^3$ 、その他の部分でも  $7.7 \text{ g/cm}^3$  以上であつ

た。また加熱温度は  $904 \sim 954^\circ \text{C}$ 、成形荷重は  $950 \text{ MN/m}^2$  が適当であつた。(斧田一郎)

## —性 質—

### 含硫黄原油中での X65 輸送鋼管の疲労亀裂成長

(O. VOSKOVSKY: Corrosion, 32 (1976) 12, pp. 472~475)

低耐力鋼の含硫化水素溶液中での腐食疲労に関していくつかの文献があるが、原油中での輸送管のくり返し荷重下での亀裂成長速度に対する  $\text{H}_2\text{S}$  の効果に関する資料はない。本報はいくつかの低周波領域での原油中の疲労破壊速度と  $\text{H}_2\text{S}$  濃度との関係を求め  $\text{NaCl}$  溶液中での疲労速度と比較検討したものである。

アメリカ石油協会鋼管規格に準じた X65 鋼を試料として用い、その化学組成は、C 0.16%; Mn 1.34%; Si 0.33%; P 0.006%; S 0.009%; V 0.04%; Nb 0.31%; で抗張力は 570 MPa 降伏点は 458.5 MPa、平均フェライト粒径は  $18 \mu\text{m}$  である。疲労による亀裂の成長を調べる試料は、ピン荷重切欠き型で厚さ 12.7 mm、幅 76.2 mm 長さ 580 mm で、切欠き深さは 9.5 mm 幅 1.6 mm である。試験に先だつて試料は先端部から 2.5 mm の所に 10 Hz で亀裂を入れた。疲労試験機は 450 KN の能力の水圧自動制御型で 225 KN のロードセルを用いた。応力比は 0.2 に一定とし室温で 0.1 10 Hz の低周波をかけた。亀裂長さは電位降下法で測定し破面観察は二段レプリカ法で電子顕微鏡を用いて行なつた。試料は原油中に浸漬し  $\text{H}_2\text{S}$  ガスのバブリングにより  $\text{H}_2\text{S}$  濃度を変えた。原油中には 0.64% の硫黄 0.3% 以下の水が含まれ、また  $\text{H}_2\text{S}$  は 1 ppm 以下であり  $\text{H}_2\text{S}$  のバブリングにより  $\text{H}_2\text{S}$  飽和濃度は 4700 ppm であつた。

$\text{H}_2\text{S}$  濃度が 1 ppm 以下で疲労による亀裂成長速度は空気中よりも3倍となるが 4700 ppm の場合は 20 倍となり、くり返し数の影響は小さい。破面観察の結果 1 ppm の場合、局所的な延性破面がみられたが、4700 ppm では大きな脆性破面がみられフェライト粒径よりも大きい。3.5%  $\text{NaCl}$  溶液中での種々の腐食電位における腐食疲労挙動と比較した結果くり返し数が小さい場合  $\text{NaCl}$  溶液中の方が  $\text{H}_2\text{S}$  含有原油中より腐食による亀裂成長速度が大きく、 $\text{H}_2\text{S}$  の水素供給抑制による亀裂成長抑制がみられた。

以上のことから  $\text{NaCl}$  溶液あるいは  $\text{H}_2\text{S}$  含有原油中の腐食疲労破壊は、亀裂先端部での水素と金属との相互作用が関与すると思われる。(矢崎勝仁)

### 低温用鋼の製造研究

(J. G. WILLIAMS and J. E. CROLL: J. of the Australasian Inst. of Metals, 21 (1976) 2~3, pp. 88~93)

$2\frac{1}{4}$ 、 $3\frac{1}{2}\%$  Ni 鋼と同じ特性を有する経済的な鋼を、制御圧延によつて得ようとする研究をまとめたものである。用いた鋼の組成は、A 鋼 (0.07C-1.04Mn-0.23Si-1.09Ni-0.18Cr) 及び B 鋼 (0.09C-1.04Mn-0.24Si-0.66Ni-0.74Cr) である。A 鋼は F+P、B 鋼は F+微細M、B の組織を有する。以下、実験方法と結果を簡単に述べる。

(1) 制御圧延、圧下率は 30~60% の範囲、圧延仕

上温度は、 $\alpha + \gamma$  共存温度域から  $850^\circ\text{C}$  の範囲でそれぞれ変化させて、その際の機械的性質の変化を求めた。仕上温度  $750^\circ\text{C}$  以下で強度（特に降伏強度）は急激に上昇した。50% 衝撃値遷移温度も仕上温度  $690^\circ\text{C}$  まで低下したが、それ以下では上昇した。しかし最高衝撃値は、仕上温度の低下と共に単調に減少した。これらの機械的性質の変化を説明できる機構は、フェライト中の微細なポリゴナル substructure の生成や加工集合組織の発達を伴う、 $\text{Ar}_3$  点以下での動的回復現象が関連していると考えられる。

(2) 熱処理、仕上温度  $550^\circ\text{C}$  の制御圧延材 (B 鋼) を  $200^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$  で 30 min 加熱後空冷して熱処理の影響についても調べた。400°C 焼もどしでは制御圧延材とほぼ同等の性質がえられ、600°C 焼もどしでも若干劣る程度であった。しかし、 $850^\circ\text{C}$  以上の焼ならしでは、かなりの性質劣下が認められた。これは、粗い上部ベイナイト生成によるもので、ベイナイトの現われない A 鋼の仕上温度  $680^\circ\text{C}$  の焼ならし材は、優れた低温靱性を維持した。

以上、今までのところで、制御圧延によつて Ni 量低減を補うことは可能のように思えるが、衝撃値を改善するための低 S 化及び介在物の形状制御などの検討を進めると共に、最適圧延条件を求めめるために更に研究を重ねる必要がある。

(長井 寿)

#### フェライト鋼の S-N 曲線の形状と組織観察

(R. G. LUTHER and T. R. G. WILLIAMS: Met. Science, 10 (1976) 10, pp. 367~372)

En1A BS970 鋼 ( $C=0.08$ ) について、応力負荷条件を変化させた疲労試験を行い、その S-N 曲線の形状および表面組織変化について検討した。繰り返し振動数は 50Hz および 100Hz であり、応力負荷方法として、応力比  $R$  ( $\sigma_{\min.}/\sigma_{\max.}$ ) = 0 の片振り応力、 $R = -1$  の両振り応力および回転曲げ応力で行った。その結果、繰り返し振動数が 50Hz の試験においては、片振りおよび両振り応力負荷における S-N 曲線に明確な不連続部が 2 点認められた。この不連続点に相当する応力をそれぞれ  $\sigma_{DU}$ 、および  $\sigma_{DL}$  ( $\sigma_{DU} > \sigma_{DL}$ ) とすると、この  $\sigma_{DU}$  は片振り試験においては静的引張り試験での公称引張り強さ ( $448 \text{ MN/m}^2$ ) に等しく、両振り試験においてはリュースダス歪みを生じる応力 (約  $300 \text{ MN/m}^2$ ) に等しかった。また疲労寿命の約 30% の繰り返しを受けた試験片は、負荷応力水準に依存して歪み硬化しており、その歪み硬化は、表面下約 0.1 mm に達するあたりから顕著に増加した。片振り応力を負荷させた試験片を顕微鏡観察すると、疲労限直上の応力 ( $335 \text{ MN/m}^2$ ) では寿命の 20% の繰り返しまで主すべり線のみが 20% を超えると 2 重すべり線が観察された。また疲労限直下 ( $339 \text{ MN/m}^2$ ) においてもすべり線は観察されたがそれらは個々の結晶粒外に進属しなかつた。両振り応力を負荷した場合は、疲労限直上 ( $200 \text{ MN/m}^2$ ) では、寿命の 20% 付近で主すべり線が現われ、それらは 50% 付近まで次第に明確となつていくがその後の変化はあまり認められなかつた。また疲労限直下 ( $185 \text{ MN/m}^2$ ) では、繰り返し数が  $10^7$  においても、すべり線は観察されなかつた。一方、繰り返し振動数が 100Hz の試験においては、50Hz の場合に比べ、その疲労限は上昇し、また 50Hz 試験で観

察された  $\sigma_{DL}$  に相当する不連続点は認められなかつた。また試験片表面には、片振り、両振り試験ともに疲労限直上 (おのおの  $432, 247 \text{ MN/m}^2$ ) では 50Hz の場合と同様な変化が観察されたが、疲労限直下 ( $432, 231 \text{ MN/m}^2$ ) では、両者ともすべり線が観察された。また回転曲げ応力を負荷した場合、繰り返し振動数に関係なくその疲労限は約  $280 \text{ MN/m}^2$  であった。(関 勇一)

#### バナジウム添加オーステナイト鋼のクリープ機構

(K. BORGGREEN and A. R. THÖLÉN: Met. Trans., 7A (1976) 11, 1615~1620)

Cr-Ni オーステナイト鋼に窒素を添加すると、常温のみならず高温強度も向上することが知られている。この窒素の強化作用は、いわゆる窒素の固溶強化であるとされているが、最近 316L 型オーステナイト鋼に窒素とバナジウムを同時に添加して  $\text{VN}_x$  の析出強化を利用した耐熱鋼が開発された。本報告はこの耐熱鋼のクリープ挙動を調査したものである。

用いた鋼は次のような組成である。C < 0.03%, Cr 18%, Ni 12%, Mo 2.7%, N 0.10%, V 0.4%, B 0.004%, Si 0.5%, Mn 1.7%。窒素とバナジウムの添加量は原子比でほぼ 1:1 としてある。この鋼を 19, 60 および  $230 \mu\text{m}$  の結晶粒径とした試料を用いて 550, 650 および  $750^\circ\text{C}$  でクリープ試験を行うとともに、クリープ試験片の内部組織を透過電子顕微鏡によつて観察した。なお、試験はすべて固溶化試料を用いて行つた。

まず、クリープの第一段階では、荷重負荷後数秒間で初期ひずみ  $\epsilon_0$  が生ずるが、この  $\epsilon_0$  は一定の臨界応力以下では殆どゼロであり、この応力を超えると応力が増加するにつれて増加し、その増加の割合は結晶粒が大きいほど大きい。この臨界応力は結晶粒径にはあまり依存せず、 $650^\circ\text{C}$  では  $150 \text{ MN/m}^2$  程度である。1h クリープ後の組織は、臨界応力以下の場合は無荷重のそれと変わらないが、この応力を超えると結晶粒界のレツジから発生したと考えられる転位列が粒界近傍に観察される。

初期ひずみが生じた後は、 $\text{VN}_x$  析出が転位上に起こりこれによつて転位の運動が妨げられる。 $550^\circ\text{C}$  においては  $200 \text{ MN/m}^2$  以下の応力下ではひずみ増加は 2000h まで認められない。 $650^\circ\text{C}$  でも  $150 \text{ MN/m}^2$  以下の応力ではクリープ速度は  $5 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$  と著しく小さい。しかし、 $750^\circ\text{C}$  では析出物の粗大化によりクリープ抵抗は急激に減ずる。クリープの第三段階では、転位は析出物のピン止めからはずれれるが、はずれた後にはその転位上に析出は起こらない。

以上の観察から、この鋼は可動転位上への  $\text{VN}_x$  の析出による転位のピン止めによつて強化されていると結論できる。(菊池 実)

#### 選択吸着と水素脆性

(V. SRIKRISHNAN and P. J. FICALORA: Met. Trans., 7A (1976) 11, pp. 1669~1675)

鋼の水素脆性は、機械的強度の観点からは広く研究されているが、環境化学とくに、ふんい気ガスと鋼表面間の界面反応の観点からは、あまり研究されていない。ここでは、鋼表面への水素吸着におよぼす、ふんい気中添加ガス成分の影響をしらべ、 $\text{H}_2$  によるクラック成長に関する実験を参考にして、水素吸着と水素脆性の関係を考察した。

精度  $0.1\mu\text{g}$  の真空マイクロ天秤を用い、厚さ  $25\mu$  の鉄箔に、ふんい気ガス圧力  $10^{-6}$  Torr から 300 Torr の範囲で、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  などを含むガスを吸着させ、これらの添加ガスが水素吸着に与える影響をしらべた。

$\text{SO}_2$  は吸着力が強く、 $10^{-6}$  Torr に減圧しても脱離せず、水素吸着阻止作用があり、水素クラックの成長を阻止する。 $\text{O}_2$  は、低水素分圧において多少、水素吸着を妨げるけれども、とくに顕著な効果はない。 $\text{CO}_2$  および  $\text{N}_2\text{O}$  は水素吸着に影響しない。 $\text{H}_2\text{S}$  は  $\text{SO}_2$  よりもさらに吸着力が強く、 $\text{SO}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$  を同時に吸着させたのち、 $10^{-6}$  Torr に減圧すると、 $\text{SO}_2$  は脱離して、 $\text{H}_2\text{S}$  のみ残存する。 $\text{H}_2\text{S}$  が吸着した鋼表面は、 $\text{H}_2$  も重ねて吸着する。 $\text{H}_2\text{S}$  は、 $\text{H}_2$  よりも容易に鋼表面で解離して、鋼中に原子状水素を供給し、水素脆性を促進する。これは、 $\text{H}$  と  $\text{S}$  の結合エネルギーが  $346\text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  と、 $\text{H}$  と  $\text{H}$  の結合エネルギー  $434\text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  よりも低いことなどから説明できる。あらかじめ、 $\text{SO}_2$  を吸着させ、水素脆性クラックの成長を遅滞させた試験片も、ふんい気中に  $\text{H}_2\text{S}$  を導入することにより、 $\text{SO}_2$  の効果は消え、急速にクラック成長をおこして破壊に至る。(大内啓史)

#### マルエージング鋼と HY80 鋼の変形挙動に対する静水圧の効果と塑性論との関係

(W. A. SPITZIG, et al.: Met. Trans., 7A (1976), pp. 1703~1710)

HY80鋼(HY鋼と略記)と、非時効および時効したマルエージング鋼(MA鋼)を用いて、引張りおよび圧縮での降伏または流動応力への静水圧の効果および塑性変形中に生じる体積膨張を調べ、前報の焼もどしマルテンサイトの結果と比較した。HY鋼は、 $\gamma$ 化ののち塩水焼入れし、 $700^\circ\text{C}$  1hの焼もどし後、空冷した。MA鋼は、 $\gamma$ 化ののち空冷し、時効処理は  $482^\circ\text{C}$  3h で空冷した。実験は、Harwood型静水圧試験機で行なった。SD効果を  $SD=2(|\sigma_c| - |\sigma_t|) / (|\sigma_c| + |\sigma_t|)$  で評価した。(添字の  $c$  は圧縮、 $t$  は引張り)

大気圧下での引張りおよび圧縮試験の結果、SDは、HY鋼では  $1.5 \pm 0.3$ 、非時効および時効のMA鋼では、それぞれ  $2.7 \pm 0.3$ 、 $7 \pm 0.5\%$  であつた。組合せ引張り圧縮試験でも、ほぼ同じ値であつたが、HY鋼の降伏点以降の変形では  $3.5\%$  であつた。 $14 \sim 110\text{ kg/mm}^2$  の静水圧下での引張りおよび圧縮試験の結果、応力ひずみ曲線は、圧力とともに上昇するが、加工硬化特性には余り影響しない。SD値は、静水圧に依存せず、大きくなるほど、流動応力の圧力依存性は強くなる。流動応力の圧力依存性は、ひずみにより変化しない。SD効果は、塑性変形中に起こる体積膨張の結果であり、体積膨張は、変形中の空孔や転位の発生によるが、その圧力依存性は転位の運動も関係している。降伏条件を、一次、二次の応力不変量  $I_1$  および  $I_2$  で表示すると、 $I_2 = c - aI_1$  となつた。ここに  $a$  は圧力係数でひずみに独立、 $c$  は強度係数でひずみに依存し、互いに強い相関があり、PAMPILLIOら、および DRUCKERの説と一致する。SD値は、 $I_1$  に依存し、 $SD=2a$  とすると、大気圧下での実験結果とよく合つた。

体積膨張の測定結果は、normality flow rule を用いた軸ひずみに対する体積膨張の比  $\gamma = 3a(a \ll 1)$  からの予

測値より十分小さかつた。流動法則から外れることは、金属材料が、ある範囲内で摩擦的挙動をとるためである。よつて、一定密度のまま、八面体せん断応力  $\sqrt{2}/3$  が平均応力  $1/3 I_1$  に対し線形依存であるためには、塑性理論の修正が必要である。(呂芳一)

#### INCO 901 超耐熱合金の微細組織に及ぼす Ce の効果

(D. M. ANLIKER and J. B. NEWKIRK: Met. Trans., 7A (1976) 11, pp. 1711~1718)

超耐熱合金の微細組織を特徴づける種々の minor 相は、その結晶構造、形態、母相との整合性、生成温度及び母相に及ぼす影響について広く研究されているが、これらの化学組成の正確な決定はほとんど行われていない。本研究の目的は  $760^\circ\text{C}$  以上で良好な耐酸化性と強度を有する INCO 901 (40~45%Ni, 30~40%Fe, 11~14%Cr, 5~7%Mo, 2.35~3.1%Ti, 0.35%Al, 0.01~0.02%B, 0.1%C) の析出相組成に及ぼす Ce 添加の影響を明らかにすることである。

試料は真空中で溶解、鑄造後、VAR処理により径  $9.5\text{ cm}$  インゴットを溶製し、 $1150^\circ\text{C}$ 、16h大気中均一化処理後空冷した。金属組織観察のため、Ce無添加材及び  $0.63\%$  Ce 添加材の2試料を用い、電解抽出残渣のX線回折、蛍光X線データ解析、SEM、光顕により析出相組成を定量するとともに析出形態を調べている。

Ce無添加材中に生成する minor 相は個々に分離した硬い等軸性の stringer タイプ粒子であり、分布はランダムである。SEMによるX線分析の結果、これらの粒子には Ti あるいは Mo が濃縮しており、Cr, Ni, Fe はほとんど含まれていない。電解抽出残渣のX線回折結果よりこれらの粒子は  $\text{TiC}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$  である。

$0.63\%$  Ce 添加材中では粒内及び粒界に新しいタイプの多相粒子が生成する。その形態は、粒界上においては網目状、粒内では小さな球状である。これらの粒子には Ce が濃縮しており、Cr, Fe は全く含まれていない。粒内、粒界上粒子の構成相は大部分六方晶  $\text{CeNi}_5$  であるが微量の As, P を含む白色の  $\text{CeNi}$  もしばしば観察される。また粒内球状粒子の一部として  $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$  も観察された。Mo, Ti は  $\text{TiC}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$ 、Mo-Ti 金属間化合物を生成する場合を除けば、これらの粒子中にはほとんど含まれない。(武田修一)

#### Mn/N ステンレス鋼の低サイクル疲労挙動

(G. FRANKE and C. ALTSTETTER: Met. Trans., 7A (1976) 11, pp. 1719~1727)

ニッケルをマンガンと窒素で置換した 200 シリーズのオーステナイト系ステンレス鋼の酸化、腐食およびクリープ特性は、通常的环境下では  $18\text{Cr-8Ni}$  系鋼のそれより優れていることが知られている。今後、経済性などの面から、ステンレス鋼についてもマンガンの利用が増加するすう勢にあることを考慮して、201 および 202 ステンレス鋼を取り上げ、オーステナイト系ステンレス鋼のオーステナイトの安定性と低サイクル疲労挙動との関係を明らかにすることを目的として本研究を行つている。

疲労試験はひずみ振幅を一定とした引張り-圧縮型試験で、周波数は  $0.1 \sim 1.0\text{ Hz}$ 、ひずみ速度は  $7 \times 10^{-4}\text{ S}^{-1}$  程度である。試験中に生成した  $\alpha'$  マルテンサイト量を測定するとともに、破面観察を含めた組織観察を行つた。用いた試料は次のような組成(重量%)である。

	C	Mn	Cr	Ni	N
201	0.08	6.00	16.63	4.25	0.095
202	0.11	8.23	17.14	5.79	0.115

いずれの鋼も 77K まで冷却しただけでは  $\alpha'$  はほとんど形成されない。疲労試験を行うと、201 鋼では  $\alpha'$  が 90% に達するまで形成されるが、202 鋼ではその量は高々 0.4% にすぎない。比較的ひずみ振幅の大きいところでは、201 鋼の疲労寿命は 202 鋼のその 1/10 以下となる。すなわち、多数の  $\alpha'$  の生成は疲労寿命に悪影響を与える。しかし、ひずみ振幅が小さくなるにつれて両鋼の疲労寿命の差は減少し、ついには逆転する傾向を示す。すなわち、適量の  $\alpha'$  形成は疲労寿命を延長する効果があることがわかる。なお、201 鋼はひずみ振幅一定の疲労寿命は 202 鋼より劣るが、応力振幅一定の場合にははるかに優れている。これは 201 鋼の著しい加工硬化性による。202 鋼の破断面は巨視的にも微視的にも平滑であり、平面的な二次疲労き裂が多数観察されるということは、この鋼の積層欠陥エネルギーが低く、 $\alpha'$  より  $\epsilon$  マルテンサイトが形成されやすいことによると考えられる。 $\epsilon$  板はき裂の発生を容易とし、伝播の容易な経路となるので、これを抑制するような少量の  $\alpha'$  の生成は疲労寿命を改善する役割を演ずるものと推察される。

(菊池 実)

#### インコロイ 800 合金のクリープ強さ及び靱性に及ぼす $\gamma'$ 析出の影響

(A. PLUMTREE and N-G. PERSSON: Met. Trans., 7A (1976) 11, pp. 1743~1746)

インコロイ 800 合金の高温応力下での挙動、とくに析出強化を調べた論文である。Ti は Cr 炭化物の形成を抑える安定化元素であるが、この Ti 及び Al を多く添加すると母相と整合な fcc 構造の  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(AlTi) が析出する。 $\gamma'$  の析出は Ni, Al 及び Ti 量に大きく依存するので、本研究では Ti/(C+N) 比、及び (Al+Ti) 量を変化させたとき、 $\gamma'$  の析出がクリープ強度及び靱性に及ぼす影響を調べている。

試料は約 20wt%Cr, 30wt%Ni, 0.04wt%C, 残り Fe に Ti と Al を添加したもので、その Ti/(C+N) 比が 4.7:1 から 9.5:1 までのもの、(Al+Ti) 量が 0.64 から 1.10 wt% までのものである。1150°C 15 min 溶体化水冷却し、600°C, 700°C でのクリープ試験、微小硬さの測定、及び電子顕微鏡観察を行った。

600°C のクリープ試験では Ti/(C+N) 比、及び (Al+Ti) 量が増すと、 $\gamma'$  の析出硬化が起こりやすくなり破断寿命は延びるが靱性は低下する。Ti/(C+N) 比が 9.3:1 の場合は破断時間が長くなるに従って破断伸びは低下するが、4.7:1 の場合は破断時間が長くなっても破断伸びは変化しない。組織観察から破断時間の増加、及び破断後の硬さの増加は、 $\gamma'$  の均一析出によるものである。またクラックは wedge type である。これは  $\gamma'$  が均一析出を起こすことによつて転位の動きが妨げられ粒界で優先的に塑性変形を起こすためと考えられる。700°C では  $\gamma'$  による析出強化が少なく、クリープ強度は Ti/(C+N) 比、及び (Al+Ti) 量に依存しない。

$\gamma'$  析出に重要な動きをする Ni が増加すると  $\gamma'$  形成に必要な臨界 (Al+Ti) 量は減少する。また C は Ti と結合しやすいので  $\gamma'$  形成のための Ti を減少させる。

定量的には C 量が 0.050 wt% 以下、Ni 量が 34~35 wt% の場合、この臨界 (Al+Ti) 量は 0.56 wt% であり、C 量が 0.050~0.080 wt%, Ni 量が 30~32wt% の場合、0.70wt% である (小倉康嗣)

#### 3%CrMo タービンディスク鋼の焼もどし脆性

(B. L. KING and G. W. WIGMORE: Met. Trans., 7A (1976), pp. 1761~1767)

この論文では、3Cr-0.6Mo 鋼の等温および連続冷却での脆化の動力学および再焼もどし処理時効による靱性の改善を目ざし、脆化の回復の可能性を求めている。試料は、920°C 4 h のオーステナイト化のち空冷してベイナイト組織とし、これを 635°C 12 h 焼もどして水焼入れした。ついで、450~580°C 間で等温時効を最高 1000 h まで行ない、水焼入れして標準シャルピー試験片に加工した。脆化を、50%延性破面の遷移温度 (FATT) で評価した。等温脆化による FATT の増分  $\Delta$ FATT が時効温度別に時効時間に対して求められ、脆化の度合いが時間に対して、初め最大であること、および脆化の初期速度は、時効温度とともに増加することがわかり、等温脆化線図より、脆化の増大とともに、C 曲線の鼻が低温側に移り、また、連続冷却による  $\Delta$ FATT の予測が可能である。脆化材の破壊靱性は、再焼もどし (66°C 0.5 h) により、原則的には改善されるが、厚い部材には適用できない。FATT への再焼もどし後の冷却速度の影響は、脆化温度域 (400~600°C) で冷却時間が長くなると急上昇する。また、偏析材の方が脆化しやすく、低靱性となつている。焼もどし脆化機構について、Capus の二重偏析説や McMAHON らの  $\gamma$  化中に不純物元素が予偏析する説を否定し、NAGESWARARAO らの提案した Ni, Cr などにより  $\alpha$  相中の Sn, Sb などの溶解度が減少し粒界偏析への駆動力となる説をとつている。旧  $\gamma$  粒界の破壊への役割として、(i) エネルギー的に組織の間をぬつて伝播しやすい、(ii) 格子のひずみ、炭化物形態などの差により、ベイナイト間の界面より偏析しやすいことが挙げられている。 $\Delta$ FATT は粒界に偏析した溶質原子に比例すると仮定して、実験結果を McLEAN の粒界への平衡偏析理論で解析した。旧  $\gamma$  粒界に P が平衡偏析するモデルを考え、平衡値の 1/2 に等しい粒界濃度に達する時間をパラメーターとすると、各時効温度で極大値の 1/2 になる。 $\Delta$ FATT に要する時効時間とよい一致がえられた。また、脆化元素の拡散の活性化エネルギーが計算され、GRUZIN らの  $\alpha$  相中への P の拡散から求めた値と一致した。(呂 芳一)

#### 新しい Ti 安定化フェライト系ステンレス鋼

(C. ÅSLUND: Scand. J. of Metallurgy, 5 (1976) 5, pp. 200~207)

今回開発された、侵入型固溶元素を少なくした 3 種のフェライト系鋼、1803T (0.015(max. 0.025)%C-17.5%Cr), 1803MoT (0.015(max. 0.025)%C-17.5%Cr-2.4%Mo), 2103MoT (0.015(max. 0.025)%C-21%Cr-28%Mo) は、降伏応力が高く、加工硬化度が低い。好延性を示すなどの機械的性質を有する。一方、化学的性質をみると、一般的な腐食に対しては、AISI 304 鋼、AISI 316 鋼などのオーステナイト系鋼に匹敵する抵抗性を示し、応力腐食割れについても、AISI 304 鋼、AISI 316 鋼及び、17Cr-15Ni-4.5Mo 鋼、25Cr-25Ni-2.3



Mo 鋼よりもはるかに感受性が鈍い。孔食については、従来のオーステナイト系鋼に十分比肩し得る抵抗を有するが、Mo 含有量がこの孔食に対する抵抗性に強く影響し、さらに、Mn 含有量が 0.10~0.20% の範囲で孔食に対する抵抗が最大になることが確認された。粒界腐食については、C, N が微量でも存在すると粒界腐食がおこり、従来のフェライト系ステンレス鋼は溶接後の粒界腐食に非常に敏感であった。これを避けるには、Ti で安定化処理を施すことが最も有効であり、粒界腐食に対する十分な抵抗を得るためには、安定化係数  $K = \%Ti / \%(C+N)$  が 10 以上の値をもつことが必要となる。従つて、 $0.15 + 3.7(C+N)$  以上の Ti 含有量が必要である。高温酸化に対する抵抗性も、AISI 304 鋼, AISI 316 をはるかにしのいでいる。

さらに、これら新種のフェライト系鋼は、溶接性についても、適切な溶接速度、溶接電流が与えられれば申し分なく、又、475°C 脆性についても、従来のフェライト系鋼はもちろん、オーステナイト系鋼よりも優れた抵抗性を有するのである。(今井嗣郎)

## —物理冶金—

### ラス状マルテンサイトの晶癖面および形態

(D. S. SARMA, et al.: Met. Science, 10 (1976) 11, pp. 391~395)

積層欠陥エネルギーの高い鉄合金のマルテンサイト ( $\alpha'$ ) の 2 つの基本的形態である板状  $\alpha'$  ラス状  $\alpha'$  のうち、前者はオーステナイト ( $\gamma$ ) と  $\alpha'$  を共存させることが容易なため晶癖面は明確にわかっているが、後者は変態点が高いため直線  $\gamma$  格子での晶癖面を決定することが困難であり、 $\alpha'$  格子での晶癖面および  $\alpha'$  と  $\gamma$  の結晶方位関係から  $\gamma$  格子での晶癖面を決定する方法や、 $\gamma$  の双晶面を利用する方法が採用されている。 $\alpha'$  格子での晶癖面について、過去の研究者の多くは  $\{110\}_\alpha$  であるとしているが、 $\{123\}_\alpha$  という報告もあり、明確でない。 $\gamma$  格子での晶癖面になるとさらに曖昧で、 $\{111\}_\gamma$ ,  $\{111\}_\gamma$  に近い面、 $\{557\}_\gamma$  に近い面などの報告がなされている。

本研究では、Fe-5Ni-0.5C(wt%), Fe-20Ni-6Ti, Fe-24Ni-2Mn の 3 つの合金における晶癖面を透過電顕および電子線回折により調べ、過去の研究データと比較検討するとともに、ラス状  $\alpha'$  の立体構造をより深く理解するため、パケットとラスの関係についても若干の考察を行った。

解析の結果 3 つの合金全てにおいてラス境界面は  $\{123\}_\alpha$  であると考えられ、多く報告されている  $\{110\}_\alpha$  は認められなかつた。しかし、ここで  $\alpha'$  と  $\gamma$  の結晶方位関係として西山の関係を適用すると、 $\{123\}_\alpha$ ,  $\{110\}_\alpha$  はともに  $\{345\}_\gamma$  に平行で等価な面となり、 $\{123\}_\alpha$ ,  $\{110\}_\alpha$  という 2 通りの報告は相反するとはいえない。この際、 $\{345\}_\gamma$  という面が、WESCHLER ら並びに CROCKER らが理論的に推測した晶癖面と合致していることも興味深い。

また  $\{123\}_\alpha$  は K-S の関係を適用すると  $\{557\}_\gamma$  と平行になり、KRAUSS らの報告した晶癖面  $\{557\}_\gamma$  と一致する。一方、本研究並びに他の研究の組織観察において、ラスの長手方向とパケットの長手方向がいつも一致

することから、ラスというものは、パケットをその最短軸に垂直な平面で切斷したような薄片状のものではないかと提案している。(畑野 誠)

### Fe-Ni 及び Fe-Ni-C 合金におけるオースフォームマルテンサイトの下部組織

(T. MAKI and C. M. WAYMAN: Met. Trans., 7A (1976) 10, pp. 1511~1518)

オースフォームによる鋼の強化は、加工によりオーステナイト中に生成する欠陥 (からみあつた転位及び転位セル) 及び微細炭化物をマルテンサイト組織が受け継ぐことによると考えられている。しかしマルテンサイト組織がオーステナイト中の転位を受け継いだことを示す電子顕微鏡直接観察はほとんどない。本研究では先進マルテンサイト界面がオーステナイト中の転位に Sweep 効果を持つかどうかを明らかにし、オーステナイトの変形による変態双晶密度、双晶幅の変化を電子顕微鏡により調べている。

電顕観察試料は Fe-33%Ni ( $M_S = -105^\circ\text{C}$ ), Fe-31%Ni-0.23%C ( $M_S = -170^\circ\text{C}$ ) 合金をそれぞれ 1100°C 及び 900°C, 1 h オーステナイト化後水冷し、室温で圧延後、液体窒素中に焼入れ、化学研磨、電解研磨により作製した。

Fe-31%Ni-0.23%C マルテンサイトの下部組織は完全に双晶化した厚い板状マルテンサイトから成り、マルテンサイト界面はなめらかな平面で転位はほとんど存在しない。35%, 70% オースフォーム処理によりこれら変態双晶中に多数の転位セルが生成し、その大きさはオーステナイトの変形中に生成する転位セル ( $0.2 \sim 0.5 \mu$ ) と同様である。

Fe-33%Ni マルテンサイトの下部組織は部分的に双晶化したミッドリブを持つレンズ状マルテンサイトから成り、マルテンサイトの非双晶化領域には多くの直線状の転位が認められる。40% オースフォーム処理によりマルテンサイト中の非双晶化領域に多くの転位セル組織が観察される。これらの結果よりオーステナイトの変形中に導入される多くの転位セルは炭化物の有無にかかわらずマルテンサイトに受け継がれ、先進マルテンサイト界面が転位セルを掃いてゆくという効果は存在しないと結論される。マルテンサイト中の変態双晶はオースフォームにより微細化し、Fe-31%Ni-0.23%C 合金の平均双晶幅は  $102 \pm 7 \text{ \AA}$  から  $53 \pm 3 \text{ \AA}$  まで変形量の増加とともに減少する。これはマルテンサイト中の変態双晶幅がオーステナイトの硬さに依存することを示している。しかし相対的双晶幅は結晶学的理論から期待されるように変化しない。(武田修一)

### 1095鋼の表面マルテンサイトに関するメスパワー効果による研究 (L. H. SCHWARTZ and K. J. KIM: Met. Trans., 7A (1976) 10, pp. 1567~1970)

はじめ電子顕微鏡用薄膜試料の作製時にマルテンサイト変態が自発的に進行することが観察されたが、その後マルテンサイト変態量が自由表面付近では試料内部より多くなるということも観察された。マルテンサイト変態量が表面近傍でどの程度変化しているかは、表面状態に敏感な材料特性と関係して重要であるが、この量を定量的に検討した研究はない。

通常の透過電子顕微鏡法、X線回折法および光学顕微



鏡法では、表面近傍と試料内部のマルテンサイト量の両者を測定することができない。そこで、本研究はメスパウアー効果を利用して両者の量を測定することを試みたものである。すなわち、反射法による内部変換電子測定 (MEES) により  $\sim 0.3\mu\text{m}$  深さまでの表面層の変態量を、また反射法による X 線測定 (MEXS) により  $25\mu\text{m}$  程度の深さまでのそれを実測し、比較検討した。

用いた試料は 1095 鋼 (C 1.00, Si 0.33, Mn 1.13, Cr 0.59, Mo 0.15, Ni 0.03%) である。熱処理後、試料表面を 1 mm 程度電解研磨し、その面を分析した。

メスパウアースペクトルが 7 ピークから成るといふ近似で残留オーステナイト量を定量すると、油焼入れ (927°C 2h オーステナイト化後、843°C から油冷) 試料および油焼入れ後サブゼロ処理 (液体窒素中 6h 保持) した試料ともに、MEXS によるオーステナイト量は MEES のそれより多く、マルテンサイト変態量は試料内部より表面では多いことを示している。例えば、油焼入れした試料では MEXS による残留オーステナイト量が 29.5% であるのに対して、MEES によるそれは 17.5% である。ここで得られた結果は、焼入れ試料を電解研磨し新しく自由表面とすると、そこで残留オーステナイトの一定量がマルテンサイトに自発的に変態することを示している。なお、X 線回折法による残留オーステナイト量の定量結果は MEXS の結果とよく一致することも明らかにした。(菊池 実)

## — そ の 他 —

### ロータリーキルン法によるダスト処理

(H. MACZEK, et al.: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 24, pp. 1233~1238)

本報は、低温コークス化褐炭を使つたロータリーキルン法による高炉ダスト、転炉ダストの処理プロセスについて技術的および経済的側面から述べたものである。

1974年から1975年にかけて AG, GmbH, Lurgi 社が共同で 41m のロータリーキルンによる大規模試験を 2 回行なつた。第 1 回目の装入内訳は、高炉ダストが 60% で LD 転炉ダストが 40% であり、第 2 回目は高炉ダストが 12%、LD 転炉湿ダストが 64%、LD 転炉乾ダストが 24% であつた。高炉湿ダストの組成は 12.1% Fe, 17.3% Zn, 12.2% Pb, 24.7% C, 3.4% CaO, 42.4% 水分で、LD 転炉湿ダストでは 54.1% Fe, 2.0% Zn, 0.4% Pb, 1.6% C, 15% CaO, 13.9% 水分で、LD 転炉乾ダストでは 59% Fe, 0.6% Zn, 0.4% Pb, 0.5% C, 5.8% CaO, 1.2% 水分である。

ダスト処理では特に Zn と Pb の除去が重要であり、ロータリーキルン内で揮発除去させて 97.5% まで金属化したときには Zn は 0.9%、Pb は 0.16% になつている。また処理時間内に Zn は 97%、Pb は 94%、S は 30%、 $\text{Na}_2\text{O}$  は 18%、 $\text{K}_2\text{O}$  は 34% が除去される。塩基度は高炉ダストが 0.85、LD 転炉湿ダストが 10.2、乾ダストが 3.8 であるが、塩基度が大きいほど脱 Zn 脱 Pb 速度、金属化速度は大きくなる。

この 2 ラインロータリーキルンプロセスの生産能力は 40 万 t/y であり、良好な結果をおさめている。コストの推定内訳は還元剤 (コークス粉 : ライン褐炭 = 4 : 6) が 43%、燃料が 8% である。還元処理後のペレットは 62% Fe, 0.85% S, 14% CaO, 0.6% MgO, 7%  $\text{SiO}_2$ , 1% アルカリであり、高炉装入が可能である。

(加藤公雄)