

抄 録

—原 料—

現行のコークス炉による成形コークスの製造

(W. WENZEL, et al.: Stahl u. Eisen, 97 (1977) 6, pp. 286~290)

現行のコークス炉を使う成形コークスの製造法について実験室的な試験結果を報告している。

石炭を -1 mm に破砕し、ペレタイジングする。石炭ペレットを製造する場合に水が添加されるが、本研究では重油も添加した。重油添加によって、14~32% 揮発成分の石炭から製造したコークスの強度は通常の高炉用コークスと同等の値が得られた。すなわち、劣質炭が使用できコークスの改良となりうる。また、コークス化に伴って発生するガス量は 30% (主にメタン) 増え、熱量も 30~40% 増えた。

石炭ペレットの炭化過程での融着を防ぐために、石炭ペレット表面にヘマタイト鉱石 (6% 添加) または石灰 (20% 添加, 外表面厚さ 2 mm) をコーティングした。ヘマタイト鉱石を利用する場合、表面塗布材として粉炭と混合して使つてもよい。

実験では、内容積 0.115 m³ の実験炉に 11 kg の石炭ペレットを装入し、コークス化を行なつた。石炭ペレットは均一な粒度であり、軟化点近くまでコークス炉廃ガスのガス流によつて有効な加熱および炭化が期待できる。すなわち、炭化時間は 35% 短縮された。したがって、生産量は 35% 増加することになる。

石炭ペレットから製造したコークス外表面の電子顕微鏡観察によれば、鉱石を添加しない場合は均質な溶融相が生成している。鉱石を添加すれば、前者より粘着相が遅れて、高い温度範囲で生じる。

製造した成形コークスは通常コークスの性状と同等であり高炉用として使用できる。(天辰正義)

—製 鉄—

水素-天然ガスプラズマによる鉄鉱石の還元

(R. G. GOLD, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 10 (1977) 1, pp. 10~14)

本報は、Bethlehem Steel Corporation の Homer 研究所で行なわれた 100kW と 1MW の水素-天然ガスプラズマによる粉鉄鉱石の直接還元の試験結果について述べたものである。

プラズマは現在、金属の切断や溶接に利用されているが、製鉄への利用も大いに試みられてきた。Gilles と Clump が行なつた粉鉄鉱石の水素プラズマ還元の研究結果によると、0.01 sec の滞在時間で還元率は 70% に達している。筆者らのプラズマ装置は当初、直流 100kW であつたが、後に 1MW へとスケールアップし、鉄鉱石のみならず Mn, Cr, V, Nb などの鉱石の還元、TiCl₄ から Ti への還元およびメタンの水蒸気改質も可能である。還元を使用した鉱石は Pea Ridge ヘマタイト精鉱、Grace マグネタイト精鉱やミルスケールなどであり、37 μm (400mesh) 以下の細かいものが多いほどエネルギー

効率は高かつた。試験成績は単位重量当たりの鉄を製錬するのに用いるエネルギー (kWh/kg iron) とガスエンタルピー (kWh/m³H₂) によつて評価した。100kW から 1MW へのスケールアップによつて、エネルギー効率は上昇した。(100kW では 4.9~6 kWh/kg iron, 1MW では 4.2~5.3 kWh/kg iron) また、プラズマヒーターの効率も 100 kW は 79% で 1MW は 84% である。エネルギー効率最高のときは 2.6 kWh/kg iron で、製品は 0.01% C, 0.01% S, 0.005% P, 0.01% Cu であつた。

原子力発電の開発とも関連して、プラズマの高エネルギー密度の金属製錬への利用は、今後も一層の発展が望まれる次第である。(加藤公雄)

高炉ボッシュ部についての高温モデル実験の発展と利用 その 1

(C. E. GRIP, et al.: Scand. J. Metallurg, 5 (1976) 5, pp. 229~236)

MEFOS では、高炉ボッシュ部のモデル実験を行ない、酸性ペレットの軟化、通気性とコークス比、コークスサイズとの関係について調査した。

装入物は、高炉内 1000°C レベルでの還元率まで予備還元されたペレットで、高炉内の荷の重さの負荷 49KPa がかけられる。装入物を 200°C/h で加熱し、ボッシュ部のガスと同じ組成のガスで還元し、装入物が所定の温度になるか、圧損が大きくなつたとき実験は終了する。酸性ペレットは予備還元前に組成は T.Fe 66.0%, Fe₂O₃ 91.8%, Fe₃O₄ 2.6%, CaO 0.2%, MgO 0.2%, Al₂O₃ 0.5%, SiO₂ 4.1% であり、予備還元後の還元率は 60.6%、また S を 4~5% 含む。コークスは組成が、灰分 11.3%, SiO₂ 4.2%, S 0.87%, P₂O₄ 0.048%, Al₂O₃ 2.6% でサイズは 12~15 mm と 8~10 mm の 2 種である。コークス比は 0, 100, 300, 600 kg/t 鉄である。

結果は一般に、温度が上昇すると、圧損は大きくなり層高は減少する。またコークス比は圧損に大きく影響する。コークスを加えないと、1150~1200°C で圧損が大へん大きくなる。FeS, FeS+FeO 共晶の低融点相が存在するためである。コークスを加えると、層高の変化、圧損は減少する。低コークス比では低融点相の存在による大きな圧損がおこる。600 kg/t 鉄の高コークス比では 1325°C 以上高温においても、圧損の急激な増加はなかつた。一定コークス比で、コークスサイズが小さくなると圧損は大きくなつた。

酸性ペレットが S の存在下で還元されると、硫化鉄シエルが形成され、FeO と共晶し、低融点相を作り、ペレットの高温性能に悪影響を及ぼす。

商業用高炉のボッシュ部では、コークスはモデル実験で用いたものより大きいと考えられ、炉内の圧損、層高の変化は、このモデル実験より少なくなると考えられる。(月橋文孝)

高炉ボッシュ部についての高温モデル実験の発展と利用 その 2

(C. E. GRIP, et al.: Scand. J. Metallurgy, 5(1976)

5, pp. 237~247)

高炉ボッシュ部のモデル実験として、固定層還元を、950°Cより一定速度で昇温しながら行なつた。試料としては、自溶性焼結鉱(CaO/SiO₂比1.40)と高塩基度焼結鉱(同2.60)、酸性ペレットとドロマイトペレット、各種コールドペレットを用いている。本報では、これら試料の高温還元性状を被還元性、圧力損失、層高の減少および微細構造の観察から述べている。

このモデル実験によれば、自溶性焼結鉱は高温・高還元率になるにつれて、高塩基度焼結鉱にくらべ圧力損失・層高減少が顕著になる。また還元後の構造観察では、自溶性焼結鉱の鉄組織は多孔性の粗い組織であり、スラグ相が溶融したことがわかるが、一方高塩基度焼結鉱では、緻密な鉄組織を持ち、またスラグ相も溶解していない。結論として、高塩基度焼結鉱の方が高温還元特性において秀れていると言える。同様に、酸性ペレットとドロマイトペレットとの比較においては、ドロマイトペレットが秀れ、コールドペレットとしては、マグネタイトを主成分とした加圧養生ペレットが秀れていると結論づけられた。

以上のモデル実験の結果は、高炉操業における実際とよく一致しており、高炉ボッシュ部における原料の高温還元特性を定量的に評価できると考えられる。したがって、高炉の操業能率が高温帯に強く依存していることから、このモデルは今後の研究に重要な意味を持つてくると考えられる。(高本 泰)

—製 鋼—

転炉スラブの粘性および融解性の研究

(V. A. ПЛОКНИКН, et al.: Izv. Akad.Nauk SSSR Metally, (1977) 1, pp. 14~21)

SiO₂(11~42%), CaO(21~62%), MgO(0.5~5.7%), Al₂O₃(0.5~2.0%), FeO(4~26%), Fe₂O₃(0.7~10.0%), MnO(5~25%), CaF₂(<4%)の組成範囲にあり、0.35~4.65の塩基度の多くの転炉スラグについて粘度と融点を測定した。

スラグの粘度はその組成によつていちじるしく異なり活性化エネルギー E はCaO/SiO₂によつて変化した。 E はCaO/SiO₂が1付近で最小となり、それ以上のCaO/SiO₂ではその増加とともに E は増大した。

CaO/SiO₂が1から2.5に増加するとスラグ中の2CaO·SiO₂がいちじるしく増加して融点も上昇した。融点(t_{p1})と組成の関係を統計的に処理し、次のような関係式を得た。

CaO/SiO₂=1.9~2.7:

$$t'_{p1} = 1628 - 4.27(\text{FeO}) - 2.97(\text{MnO}) - 9.77(\text{MgO}) - 32.2(\text{CaF}_2)$$

CaO/SiO₂=2.7~4.85:

$$t''_{p1} = 1706 + 48.9 \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} - 202.9(\text{CaF}_2) - 12.7(\text{MnO}) - 8.25(\text{FeO})$$

スラグ中のMnO含有量は大きな役割を演ずるが、鉄中の[Mn]/[Si]の増加とともにCaO/SiO₂は低下した。

またCaF₂の含有量はいちじるしく影響し、とくに塩基度の高いスラグへの影響が大きい。融点が1519°C、

CaO/SiO₂=3.27のスラグに5, 10, 25%のCaF₂を添加した結果、融点は1490, 1430, 1293°Cに低下しCaO/SiO₂は3.54, 3.67, 4.09に増加した。このようにCaF₂中のCa²⁺イオンは塩基度を高めるが、F⁻イオンはスラグの液化を助長した。(郡司好喜)

鋳型移動式水平連鋳(Watts法)の数学モデル

(V. STANEK and J. SZEKELY: Met. Trans. 7B (1976) 4, pp. 619~630)

鋳型移動式の水平連鋳は、底が閉じた鋳型内に凝固殻が生じた段階で鋳型をタンディッシュから遠くへ移動させ、スプレイ冷却されている凝固殻内部のパイプを通じて溶鋼を鋳型に流入させ、連続的に凝固殻を作っていく方式である。実機を考える際には、パイプの閉塞で決まる。鋳込可能長に興味がある。この点を明らかにするために、数学モデルを展開した。

凝固殻と溶鋼に関する熱収支、物質収支から導いた二次元非定常伝熱に関する非線型微分方程式群を差分法にて計算し、鋳込全長に渡つて、凝固殻の発達を求めた。溶鋼-凝固殻間の熱伝達係数、 h は円管内の液体金属流から得られた相関式で評価する。凝固殻内面温度、 T_W は溶鋼がパイプ全長を乱流状態で流れることにより、固液界面の粘稠層を持ち去り、凝固潜熱の放出の一部が乱流中で生ずる現象を反映するように、パラメータとした。この潜熱は、溶鋼の比熱に繰り込む。 h , T_W はスプレイ帯熱伝達係数、 h_c と共に、鋳込全長にわたり一定とする。

一定の溶鋼流入速度から決まる入熱量に対して、スプレイ冷却帯が増大してゆくことでパイプの閉塞が起こるが、この現象は h/h_c により大きく支配される。 $h=h_c$ の時、閉塞は入口で生じ、 $h=10h_c$ ではタンディッシュから遠い位置に生ずる。鋳込可能長はそれぞれ、約700W(W :スラブ原)と約1000Wとなる。さらに、 T_W が固相線温度に近い時、すなわち、粘稠層の多くが乱流に巻き込まれる条件で閉塞の進行が遅れる。

凝固殻の発達が鋳込方向に変化することは、乱流状態の変化をもたらす。 h および T_W の局所の変動を引き起こす。また、スプレイパターンを変化させることにより実操業を進展させる可能性がある。本モデルは、このような問題の解析の基礎となるものである。(桜谷敏和)

—鋳 造—

遠心鋳造した球状黒鉛鋳鉄製パイプにおける一次炭化物 (E. C. DUERDIN, et al.: The Brit Foundryman, 69 (1976) 12, pp. 316~322)

遠心鋳造法によるパイプの製作ではフェライトの微細組織と炭化物が形成されることがわかっているが、炭化物形成の抑制、熱処理による炭化物の溶解挙動などについての論文は非常に少ない。本論文は炭化物形成におよぼすSi, Mn, Cr, Pの影響と熱処理による炭化物の挙動、機械的性質におよぼす炭化物の影響について研究した。

試料は溶融金属中にSi 2.06~4.08%, Mn 0.34~0.87%, Cr 0.05~0.42%, P 0.04~0.25%を添加しDe Lavard 鋳造法によつて作成した直径150mm, 肉厚7mmのパイプである。900~950°Cで20minオーステナイト化処理し、780~800°Cまで急冷し、5min保

持したのち 400°C まで除冷する熱処理を行なった。

Si と Cr 量は鑄造状態の炭化物に大きく影響し、Si が 4.08% ではチルとはんてん状の領域が減少し、チル炭化物はわずかに粗大になり、マトリックスがパーライトからフェライトに変化した。また高 Cr 鉄は細胞状の炭化物の比率が大きくなった。しかし P や Mn の添加は炭化物の形成にあまり影響しない。900~950°C 20 min の熱処理は高 Cr 鉄を除いてすべてフェライト化が進行し、炭化物は 1% 以下に、パーライトは 10% 以下になった。900~960°C 2 h のオーステナイト化処理では炭化物が減少し、パーライトが増加した。900°C でのオーステナイト化処理は初めに針状炭化物、チル炭化物、ついで共晶型の炭化物が初期の 10 min で急速に溶解した。

機械的性質におよぼす一次炭化物の影響は一次炭化物が増加すると降伏応力と引張強度は直線的に増加し、伸びは減少した。一次炭化物の増加はシャルピー遷移温度を直線的に増加させ、1% の炭化物の増加は 40°C の増加を示した。破面は低炭化物試料では亀裂の入った炭化物がフェライト劈開の起点となり、高炭化物試料ではチル炭化物の長さ方向にそつて破壊が生じ、クラックの伝播は炭化物とフェライトの面にそつて起こつた。

(石川 準)

いくつかのレオキャストした高性能合金の固/液相の特性 (J. M. OBLAK and W. H. RAND: Met. Trans. 7B (1976) 4, pp. 699~703)

レオキャストは液体合金を固/液共存域に冷却し、激しく攪拌してから鑄造される。攪拌することにより“縦の木”状の固相デンドライトを分断し、残液相中に浮遊する固相の球形粒が得られる。このような液相中での固相の浮遊は揺変 (thixotropic) 性を示すが、この揺変性は凝固後に単に再加熱するだけで回復する。最近、ニッケル基合金や特殊な鋼のような高性能合金がレオキャストプロセスにより制御しやすいことがわかつた。2つのニッケル基合金 (Udimet 700 と IN-100) と 2つの鋼 (440C と M2 型鋼) について、体積固相率と固/液相間の化学成分の分配を調べた。

レオキャスト合金をアルミナ坩堝に入れ、再加熱して所定の温度に 30 min 保持した後、水焼き入れした。各合金について体積固相率が温度の関数として得られた。また、固/液相間の化学成分の分配に関し、ニッケル合金では、Ti と Al が液相に偏析し、鋼では、C と Mo が液相に偏析することがわかつた。

レオキャストリングにおいて、揺変過程に先立つ温度に半固液体を保持できる時間が制限されるので、初期の 1 次粒径の粗大化速度が重要である。レオキャストされた Udimet 700 について、1331°C での粒径変化を調べた。粗大化の機構を、指数法則、 $(\bar{d} - \bar{d}_0) = k t^n$ (\bar{d}_0 : 1h 保持後の平均粒径) を用いて解析し、 $k = 64 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1/3}$, $n = 0.32$ を得た。 $1/3$ 則は、通常、液相中での拡散律速を指示し、拡散律速の粗大化論からは、 $k = \sim 35 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1/3}$ が得られる。また、実験結果から、粗大化には粒子の合体も寄与することが推察される。したがつて、液相中の 1 次固相粒の粗大化は、拡散律速の成長と粒の合体により生ずると結論される。しかし、その粗大化速度は十分低いので、揺変プロセスには影響しない。(木下勝雄)

レオキャストした 440C 鉄合金の組織と性質

(J. M. OBLAK and W. H. RAND: Met. Trans. 7B (1976) 4, pp. 705~709)

揺変性 (thixotropic) の合金スラリーを精密部品のダイカスティングに用いることができれば、いくつかの利点がある。鑄造部品を鑄造部品の代わりに用いる場合、特にその部品が高性能性を要求されるときは、その製法と組織と性質の間の関係が重要になつてくる。レオキャストリングのマイクロ組織に及ぼす影響を、特にレオキャストされた 440C 鉄合金の機械的性質について調べた。

レオキャストされた 440C 鋼の凝固組織は、オーステナイトである 1 次粒と、その周囲に共晶反応、 $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$ によつて生じたカーバイド、 M_7C_3 からなるレオキャストされた 440C 鋼を“標準的な熱処理”(1040°C/1h/oil quench+dry ice and acetone at -75°C+315°C/1h/air cool) した後の降伏応力は 934 MPa で、440C 鍛造鋼の 1900 MPa に比較して著しく小さい。マルテンサイト変態は完全であるが、1040°C での処理時間が短かく、粗大な $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ カーバイドの消滅が完全でない。“標準的な熱処理”に先立ち、1150°C × 98 h の均一化処理を行なうと、室温での降伏応力は著しく改善される。均一化処理で $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ はほとんど $(\text{Cr, Fe, Mo})_{23}\text{C}_6$ に変化する。均一化過程ではじめレオキャスト粒の縁にのみ見られる $M_{23}C_6$ は、時間の経過に伴い粒の内部に拡がっていき強度が改善される。1150°C における M_7C_3 の不安定性と $M_{23}C_6$ への変態は、Fe-Cr-C 三元系状態図から説明される。

通常の鑄造合金と異なり、レオキャストプロセスは、凝固偏析のスケールを微細化でき、したがつて適当な時間の拡散過程によつて化学成分の均一化が可能である。ゆえに、機宜に適した熱処理条件を選べば、鍛造合金の機械的性質に近づけることが可能である。

(木下勝雄)

—加工—

P/M 高速度鋼棒の押出し

(J. J. DUNKLEY and R. J. CAUSTON: The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology, 13 (1977) 1, pp. 13~20)

近年高速度鋼圧粉体の焼結や焼結鍛造に進歩がみられたが、あまりひろく用いられていない。ガスアトマイズ HIP法が開発され、高合金鋼の製造が可能になつたが、応用は限られている。ここでは従来の製造法と経済的に競合できる粉末冶金法の開発を目的とした。

高速度鋼粉は水アトマイズによつて製造し、乾燥後、軟化のために、850°C~900°C で 2 h 焼鈍し、50°C/h 以下の速度で冷却し、硬度を 250~300 HV とした。粉砕後 35 メッシュの篩で凝集体を除去した。乾燥時で酸素は 1000~2000 ppm で焼鈍後も変化しない。歩留りは 95% で、粒子の大きさの中心は 100 μ である。従来の熱間押出プレスは非実際的であるので、ここでは静水圧プレスでピレットを製造し、理論密度の 62~65% にすると、適当な強度を持つ。圧粉を 20~30 回/h 行なえば、1 h に数 t の生産ができる。ピレットを 1000~1200°C で非酸化性または還元雰囲気中で加熱し、ガラス潤滑剤を塗布して熱間押出しを行なう。この間特に酸化

防止策はとっていない。これでまず理論密度の 98% まで圧縮して押し出す。それによつて気孔はなくなり酸化膜も破壊される。圧力(P)と押し出し地(R)の関係はパルクと異なり、 $P=A+B \log R$ (A, B は常数) の関係において $10 < R < 80$ のときによい関係があつた。

P/M 高速度鋼は通常のインゴットで熱間加工性を害する低融点の偏析物がないので、広い温度範囲にわたつて押し出すことができる。製品の品質は高酸素量にもかかわらず従来法と同等かそれ以上で、組織は細粒で $1 \sim 2 \mu$ の微細炭化物が分布し、低い焼入れ温度で Hv 900 以上となる。アイゾット衝撃試験による靱性、施盤による切削性、ドリルテストでは従来品とほぼ同等であり、研削性は優れており、フライス盤テストでも高酸素量の悪影響はなかつた。P/M 押し出し法による高速度鋼の製造は従来法より工程数が減り、スクラップ量も減少する。2 200 t/y の設備を仮定すれば P/M ではその 30% 能力で採算が合い、40~45% の生産で償却できる。

(玉井啓三)

450 N/mm² 以上の降伏強さをもつ鋼板の製造

(P. S. MICHELL: Met. Tech., 4 (1977) 1, pp. 17~26)

450 N/mm² 以上の降伏強さを有する鋼の開発の有力なものとして、(a)焼ならし、(b)制御圧延(controlled rolling)、(c)焼入れ焼もどしの 3 つの方法が考えられる。

焼ならし鋼の最大の特徴は、フェライト粒径が非常に微細なことであるが、この微細な粒径は、析出硬化や高パーライト水準 (これは UTS 要求が満足されるのに必要となる。) と関連がある。

interpass time 中にオーステナイト粒が再結晶しないか、たとえしても顕著な粗大化がおこらないような温度域において、全変形の重要な部分が行われるように圧延スケジュールを調節することによつても微細な結晶粒が得られる。再結晶が抑制される場合には、連続パスごとに、オーステナイト粒は、(粒界表面積)/(体積) 比の低い粗大で等軸なものから、その比が高く、薄く引き伸ばされたものになつていく。再結晶がおこつても成長が抑制される場合には、連続パスごとに粒は微細化され、最終では (粒界表面積)/(体積) 比の高い多数の小さなオーステナイト粒を含む組織が得られる。どちらの場合にも、その後の冷却がフェライト粒径を微細にする。この方法を用いると、Nb, V といつた元素の比較的少量の添加でかなり大きな析出硬化の増加を得ることも可能である。

焼入れ焼もどしでは、組成と冷却速度に見合った低炭素マルテンサイトを最大限に含み、できるだけ微細組織を得ることが狙いであるが、ローラクエンチ装置の出現により、炭素当量値 (carbon equivalent value) の比較的低い鋼を焼入れ焼もどしして、上記 2 種の方法によるよりも、高強度水準に達することができた。

(今井嗣郎)

ねずみ鉄の溶接

(A. G. HOGABOOM: Welding J., 56 (1977) 2, pp. 17~21)

鉄の溶接は一般には信頼できないものとみなされて

いる。この理由は溶接にともなう多くの因子が理解されていないこと、信頼できる方法が不便であること、熟練者が不足していること、鉄の溶接の基本に関する資料がまったくないことなどである。この論文の目的は主要な関連ある因子を明らかにし、迅速で経済的で品質の高い方法の概要を示すことである。

鉄の溶接における問題点は鉄が Mn, Si, Cr, Ni などの合金元素をともなつた鉄-炭素合金であり、急冷によつて容易に硬化することである。硬化を防ぐ唯一の方法は硬化を防ぐに十分な温度、例えばアーク溶接の場合の約 310°C 以上に予熱することである。問題点の第 2 は応力である。応力の大きさは温度差や材料の収縮特性などに依存するが、応力蓄積を防ぐには温度差をなくし、収縮の差を減ずることである。

これまでねずみ鉄で考えられた溶接による補修法はニッケル溶接棒の使用、予熱後のガス溶接、ろう付け、機械的なはめ込みなどであるが、それぞれに長所、短所があつた。

あまり知られていないが、鉄の溶接棒を用いた Hot-Arc 法があり、迅速で他の方法より溶接部の強度が高い。さらに機械加工ができ、溶接部もねずみ鉄である。この方法は、部分全体を 482~593°C に予熱し、溶接部を赤熱してからアーク溶接を行なうのである。溶接棒は地金より炭素、珪素の含有量の若干高く、太目の鉄棒であり、10 mm ϕ の場合には 400~450 A で溶接を行なう。

この方法は高電流で鉄の流動性が大きいから平坦部以外には利用できないし、溶接部の端部を炭素板などでせき止める必要がある。この方法の実施にあつてはアンダーカットが大きくなるので溶接後にガス溶接などでフレーク状黒鉛をとけこませることおよび約 900°C で 2.5~3 min 保持し、約 600°C まで 3~4 min 以上で冷却する。

(斧田一郎)

一性 質一

304 ステンレス鋼の低ひずみ速度応力腐食破壊

(F. STALDER and D. J. DUQUETTE: Corrosion, 33 (1977) 2, pp. 67~72)

オーステナイト系ステンレス鋼は、樹枝状粒界に 5~10% の残留フェライトを含む溶接金属によつて接合される。従来 ($\delta + \gamma$) 相の 2 相ステンレス鋼組織の応力腐食破壊挙動についての研究は、球状 δ フェライトを有する鑄造組織についてであり溶接の有無による比較はなされていない。本報は溶接による δ フェライトの細粒化を期待し、溶接部の腐食挙動と応力腐食破壊の関連性を低ひずみ速度と腐食環境の変化のもとに調べ一般の非溶接ステンレス鋼と比較検討したものである。

試料は 304L と 304 ステンレス鋼の 0.18 mm 厚の板材で 1050°C 15 min 熱処理した。試料は 124°C ~ 154°C のパラフィン中性溶液と 35% MgCl₂ 溶液中に浸漬し $1.67 \times 10^{-6} \sim 8.5 \times 10^{-5}$ /s のひずみ速度のもとに腐食電位を測定した。溶接試料は TIG 自動溶接によつて 100% 溶接金属と引張り方向に対し直角な単一溶接ビードをもつた 2 試料についてそれぞれ破面形態、応力ひずみ曲線、腐食電位などを測定した。

MgCl₂ 溶液中での 304L ステンレス鋼は液温上昇により破壊時間は減少し 135°C では粒間破壊を、145°C では粒貫破壊を示し弾性伸び範囲では一定な腐食電位を示すが降伏応力付近でより活性な電位にシフトする急激な低下があり、その後試料が破断すると電位が貴の方向へもどる。

溶接 304L ステンレス鋼でも同様な腐食電位変化がみられたが、中性パラフィン中では溶接熱影響部の破壊がみられ MgCl₂ 中では溶融帯で破壊が起こった。破面は細胞組織を示し破壊は γ - δ 界面にそつて生じ、溶融帯以外での破壊はなかつた。

304L ステンレス鋼の腐食温度による粒間応力腐食破壊と粒貫応力腐食破壊の差違は、液温度による Cl⁻ 濃度の違いと動的荷重による粒界相互間のすべり変位によつて粒界面の不動態挙動と関連性がある。直角な単一ピードをもつた溶接試料での相間様式による破壊は二相ステンレス鋼組織内での溶質元素の非平衡偏析による δ - γ 界面での電気化学的腐食様式を支持するものであつた。(矢崎勝仁)

2 相合金鋼における Cr の拡散

(A. F. SMITH and R. HALES: Metal Sci., 10 (1977) 12, pp. 418~423)

18/8 鋳造耐熱ステンレス鋼には約 10% のフェライト相が残つていて、板状あるいは棒状のフェライト相がオーステナイト相中で三次元格子状の組織をなすように分布している。こうした鋼の特色は、Cr が表面に拡散して保護酸化膜をつくることであり、表面近くでの Cr の拡散速度が速いことが望ましい。また Cr の拡散速度はフェライト相中ではオーステナイト相中よりも 2 桁程度は早い。本論文では Cr の拡散がオーステナイト・フェライト 2 相ステンレス鋼でどうなるかを調べたものである。普通の 321 型の鋳造ステンレス鋼 (18.5Cr-9.5Ni) の表面に Cr⁵¹ のトレーサーを塗布し、これを希ガス中 600°C ~ 1000°C で焼鈍して拡散させ、Cr の拡散状態が表面からの深さでどう変化するかを調べた。Cr 濃度 \bar{C} の対数の表面から S の深さ x 依存性が、表面に近い方から S I, II, III, IV の 4 つの領域に分けて考察された。領域 I, III では $\ln \bar{C}$ と x^2 の関係が直線となり、体積拡散がおこっていることを示している拡散係数 D のアレニウス・プロットから S 領域 I はオーステナイト相中での、また領域 III はフェライト相中での体積拡散をあらわす領域であると結論した。領域 II をむすぶ小さな領域 III においても $\ln \bar{C}$ と x^2 の関係が直線であり、拡散係数 D のアレニウス・プロットは直線になる。この領域の解釈はむずかしいが、転位による Cr の短絡拡散をあらわす領域と考えられる。最後の領域 IV では $\ln \bar{C}$ と x の関係が直線と与えられ、これは結晶粒界あるいはオーステナイト・フェライト相境界による Cr の短絡拡散を示している。ただ相境界による Cr の短絡拡散の可能性は強いが、相境界にそつて Cr の拡散が促進されている証拠は見い出せなかつた

(中村森彦)

焼もどしされた低炭素 5% ニッケルラスマルテンサイトの組織と降伏強さの関係

(L.-A. NORSTRÖM: Metal Sci., 10 (1976) 12, pp. 429~436)

焼入焼もどした低炭素ニッケル鋼の機械的性質を結

晶粒径と下部組織の観点から解析し、また同時に Mo 添加の効果についても調べた。鋼 A は 0.06% C-5% Ni, 鋼 B は 0.08% C-5% Ni-0.3% Mo, 鋼 C は 0.02% C-6% Ni である。鋼 A と B は水冷して完全なマルテンサイト組織とし 600°C, 2h の焼もどしを行なつたが、極低炭素の鋼 C は、比較材として用いるため空冷してフェライト組織とした。

鋼 A と B の焼入組織は典型的なラスマルテンサイトであり、そのポケットサイズはオーステナイト化温度の上昇と共に著しく増大した。またポケットサイズとへき開破面単位との間に非常によい一致がみられた。しかし、両鋼のポケット内部における下部構造は非常に異なり、鋼 A では回復が進行して亜粒界組織がよく発達するのに対し、0.3% Mo を含む鋼 B では焼入時のラス構造が焼もどし後もほとんど影響されずに残つていた。

降伏強さはポケットサイズおよびラスの幅あるいはサブグレインの粒径に対する Petch-Hall の式と、転位密度および Rowan 効果に関する各項の和として表わされるが、この式に実験から求めた値と適当な定数値を代入してポケットサイズに関する係数 k_y の値を求めてみると、鋼 B と C では $\sim 10\text{N/mm}^{3/2}$ となるのに対し、鋼 A では $\sim 2\text{N/mm}^{3/2}$ と非常に低い値を示す。このような焼もどしの進行に伴う k_y の減少は、サブグレインの形成に関連しているものと考えられる。すなわち、十分発達した亜粒界はラス境界より方位差が大きく、すべり運動に対する障害としてより有効に作用する。その結果、サブグレインが発達した鋼 A では降伏強さに及ぼすポケット境界の効果はそれだけ減殺される。

微量の Mo が焼もどしによる回復を著しく遅らせる理由は固溶効果によるものであり、恐らく原子半径の大きな Mo 原子と空孔や刃状転位との吸着作用により、転位の上昇運動が妨げられる結果であろう。

(渡辺 敏)

合金鋼の強度・延性におよぼす温度および歪速度の影響

(J. HARDING: Met. Tech., 4 (1977) 1, pp. 6~16)

塑性変形および破壊の機構を明らかにする目的で、温度、歪速度の機械的性質への影響を調べる研究が多くなされているが、その大部分は純金属あるいは希薄合金を扱っており、工学的に重要である高強度材料にはあまり多くの関心が払われていない。本研究では、実用合金鋼を用い、温度、歪速度を広範囲に変化させて引張試験を行ない、変形挙動、破断伸びへの影響を調べた。

供試材は、C 量 0.14~0.20wt%, 合金元素として少量の Si, Mn, Cr, Mo, Ni, Cu などを含む 4 種の合金鋼—BS968 (BS4360), QT35, HY80, HY100—で、BS968 は焼ならしの状態で、他の 3 つは焼入れ焼もどしの状態で実験に供した。試験温度は 225~77K, 歪速度は 10^{-3} ~ $2.5 \times 10^3\text{S}^{-1}$ の範囲で変化させた。

すべての鋼種において、2.5% 塑性歪時の変形応力は、歪速度が 10S^{-1} 以下では歪速度に依存せずほぼ一定の値をとるが、これ以上の歪速度では歪速度の上昇とともに急激な増大を示す。

HY80 の実験データを熱活性化理論により解析した結果、225K 以下の温度、 100S^{-1} 以上の歪速度における変形挙動は、頻度因子 $2 \times 10^6\text{S}^{-1}$ の単一の律速過程と

してよく説明できる。また、HY80, BS968 について求めた変形の活性化エンタルピー (ΔH) および活性化体積 (U^*) は、応力の増大に伴って減少の傾向を示したが、高応力側での ΔH , U^* の値は、純鉄、軟鋼について求められた値 ($\sim 0.20\text{eV}$, $\sim 13b^3$ ただし b はパーガースペクトル) に比べかなり小さく、それぞれ $\sim 0.05\text{eV}$, $\sim 5b^3$ であつた。

BS968 以下の 3 鋼において、破断伸びの歪速度による変化は、歪速度 $10\sim 100\text{S}^{-1}$ に最小値を持つ U 字型曲線を示した。BS968 は低温高歪速度で変形させた時、劈開破壊を起こし、延性脆性遷移は、温度が 77K の場合約 100S^{-1} の歪速度で、 2500S^{-1} の場合約 110K で起こる。(姫野 誠)

P/M IN-792 での炭化物の形態

(J. M. LARSON: Met. Trans., 74 (1976) 10, pp. 1497~1502)

この研究の目的は主に P/M (粉末冶金) IN-792 の機械的性質に及ぼす C 濃度の影響を検討することである。従来の P/M IN-100 では破断延性はそれほどよくなかつた。これは粉末粒子境界 (以下 PPB) においてもろい炭化物 MC (TIC) が析出するためであつた。これに対し P/M IN-792 では Ta が添加されているため MC は $\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{C}$ として析出し、PPB 上に析出は起こらず延性を向上させた。

使用した P/M IN-792 の組成は C 濃度が 0.01~0.21 wt% であり、この濃度に対して γ' の体積率が一定になるように他の組成を決定した。クリープ試験前の熱処理は以下に示すような 3 段階に分けて行つた。1) 粒度を決める固溶化処理 ($1505\sim 1422\text{K}$) 2) 炭化物及び γ' 分布を決める中間処理 ($1422\sim 1255\text{K}$) 3) 細かい γ' を析出させる時効処理 ($922\sim 1116\text{K}$)。

この試料での析出物は MC, γ , 及び M_{23}C_6 である。破断寿命及び破断延性を向上させるためには、初期 γ' により鋸歯状になつた粒界に球状 M_{23}C_6 が析出することがよい。これはクラックの伝播を妨げるからである。また切欠き破断強さを向上させるには粒度が $76\mu\text{m}$ 以上がよく、そのためにも C 濃度は 0.1wt% 以下でなければならない。ただし粒度が大きくなつても引張強さの低下は見られない。以上より結果をまとめると、1) 機械的性質向上のための熱処理は、a) 切欠き強さを増加するための粒度 ($76\mu\text{m}$ 以上) 調整の固溶化は $1477\sim 1505\text{K}$ 。b) 鋸歯状の粒界を得るために γ' 固溶温度付近を空冷する。c) 鋸歯状粒界を球状 M_{23}C_6 により安定化するための時効処理、の 3 段階である。2) 最適な応力破断性質を得るための C 濃度は平滑試験片で 0.05~0.1wt%, 切欠き試験片で 0.01~0.06wt% である。3) P/M IN-792 では 1422K 焼結の際に、PPB 上に MC は形成されない。4) IN-792 では、MC が微細に分散するほど MC から M_{23}C_6 への反応速度は増加する。

(小倉康嗣)

鉄の粒界脆性におよぼす酸素および硫黄の影響

(C. PICHARD, J. RIEU, and C. GOUX: Met. Trans., 7A (1976) 12, pp. 1811~1815)

鉄の機械的性質は非金属介在物成分に大きく依存しており、これら介在物の鉄の粒界脆性におよぼす影響についてはよく研究されてきた。酸素については、しばしば

重要な脆性化効果を与えられているが、その役割については議論のあるところである。現在まで行なわれた研究はいずれも酸素の粒界偏析の直接的な測定と粒界脆性との厳密な関係については求められていない。本研究では極高純度の鉄を用い、各不純物の役割を明瞭にすることができた。

実験は同一の焼準処理を行つた試片の衝撃試験を、硫黄、炭素で比較することおよび液体窒素温度で引張り試験を行ない、熱処理の影響を調べることにより酸素の役割を求めた。

高純度鉄 ($\text{S} < 3\text{PPM}$) および電解鉄 ($\text{S} = 35\text{PPM}$) について衝撃試験の結果、延性-脆性遷移温度はそれぞれ 20°C , 210°C であるが、酸素濃度は影響しない。これら 2 種の鉄の遷移温度の違いは硫黄濃度の違いに基づく。炭素は酸素濃度に係わりなく、粒界脆性を減少させる。粒界のもろさが合金元素の存在により緩和される場合があるのは、これら元素の (酸素ではなく) 硫黄との親和力によることが示された。

引張り試験の結果、これら 2 種の鉄は一般に同一の挙動を示し、その差異は硫黄濃度の違いによつて説明される。おのおのの鉄について (炭素/酸素) の比と粒界のもろさの間には相関はなかつた。温度の上昇とともに溶解度が減少するとき、固溶限に近づくにつれて粒界偏析が増大するために、以下のような相関があつた。1) 硫黄の固溶限近傍での熱処理→延性の減少、粒界破断の増大。2) 炭素の固溶限近傍での熱処理→延性の増大、粒界破断の減少。

本研究の結果は一般的に、すでに公けにされた結果を硫黄と炭素の役割に基づいて説明すれば、よい一致を見ることができ、著者らは鉄の粒界脆性には酸素は影響しないと結論した。(盛山博一)

結晶粒微細化による 9%Ni 鋼の低温靱性の改善

(C. K. SYN, et al.: Met. Trans., 7A (1976) 12, pp. 1827~1832)

商用の 9%Ni 鋼 (ASTM, A353-72) にくり返し熱処理を施した後少量の残留オーステナイトを含むような焼戻しを行つた場合の低温における強さと靱性を調べた。結晶粒の微細化は低温における強靱性を著しく改善することは周知の事実である。したがつて商用の 9%Ni 鋼の結晶粒を微細化するため 730°C と 650°C の間で加熱冷却をくり返した。通常二重焼なまし処理における結晶粒径 $10\mu\text{m}$ 程度に比べ $1\sim 4\mu\text{m}$ と微細化された。さらにこの微細化鋼を $550^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ で焼戻すと $10\sim 15\%$ の残留オーステナイトが析出する。これは通常の処理における 5%程度と比べ多い。以上の微細化鋼および通常二重焼なまし鋼の強度および靱性を 77K および 6K において比較した。77K における強度は両者においてほとんど差は認められなかつたが、6K においては微細化鋼の降伏、引張強度とも 10%弱上昇していた。シャルピー衝撃値および K_{1c} においては著しい差があらわれた。77K における衝撃値は両者とも遜色ないが 6K では微細化鋼は通常処理鋼の 2 倍近くなつた。 K_{1c} においても 77K で、その差が明瞭となり、前者は後者の 50%強大きい。また 6K では倍以上ともなつた。結論として商用の 9%Ni 鋼においてもオーステナイトおよびオーステナイト・フェライト二相間のくり返し再加熱処理

により得られる微細結晶粒と焼戻しによる安定な残留オーステナイトを有する微細組織を出現すると液体窒素および液体ヘリウム温度においても著しい靱性の改善をはかることが可能となつた。すなわち 9%Ni 鋼の遷移温度を液体ヘリウム温度まで低下させえる。(石川圭介)

焼鈍時における低炭素鋼中のマンガンの表面偏析

(R. M. HUDSON, et al.: Met. Trans., 7A, (1976) 12, pp. 1857~1865)

鋼や合金の表面と内部の化学組成の相違が耐食性や外観などに重要な影響を与えることが知られている。近年表面層の成分濃度を正確に決定する分析技術が進歩しており、本報では低炭素鋼中のマンガンの表面偏析の傾向を評価する技術を開発し、焼鈍時におけるマンガンの表面富化を研究し、鋼中の遊離マンガンの効果と偏析に与える焼鈍中の気体-金属反応の役割について考察した。

供試材は 0.01~0.14% C, 0.105~0.60%Mn の商用低炭素鋼と 0.001% C, 0.31~0.60%Mn の鉄-マンガン 2 元合金の圧延材で、6% H_2 -94% N_2 雰囲気中 730°C で焼鈍後化学研磨により表面層を段階的に除去し、研磨液中の鉄とマンガン原子を原子吸光分光法で定量して表面層のマンガン濃度勾配を求めた。

濃度勾配は表面から 2000Å までの層で最も著しく、焼鈍時間の増加につれて表面にはマンガンが富化していくが 7h 以上の焼鈍ではそれ以上の富化は起こらない。商用の焼鈍処理した鋼ではコイル端部の方が中心部よりも高温に保持され雰囲気にもさらされやすいのでマンガンはコイル端部表面に偏析しやすい。供試材の商用低炭素鋼を通常の焼鈍雰囲気と同組成の雰囲気中で焼鈍した場合は露点が低いほど、マンガンの表面富化の程度は低く、真空もしくは露点の低い水素だけの雰囲気中では表面偏析は検知されず、鋼表面のマンガンの富化は選択酸化機構によるもので、焼鈍雰囲気の酸素ポテンシャルに依存していることがわかる。また供試材に露点を一定にして標準焼鈍処理を施した場合、焼鈍前に鋼中に含まれる遊離マンガン量が商用鋼よりも多い鉄-マンガン 2 元合金や、介在物中に固定されるマンガン量がインゴット材よりも少ない連鑄材では表面のマンガン濃度が高く、焼鈍時のマンガンの表面偏析は鋼中に含まれる遊離マンガン量にも依存することがわかる。(松井建造)

— 物理冶金 —

ステンレス鋼開発における物理冶金学

(F. B. PISKERING: International Metals, 21 (1976) 12, pp. 227~268)

本論文はステンレス鋼の開発における物理冶金学的基础について以下のような内容でわかりやすくまとめたもので、将来の展望についてもふれられている。緒言においてはステンレス鋼設計の際考えなくてはならない重要事項、鋼種の分類が簡単に述べられている。

マルテンサイト系 12%Cr ステンレス鋼の章では、組成と変態挙動すなわち δ フェライト、残留オーステナイトとの関係およびそれらと強度、耐食性との関係が、また焼もどし特性についても強度と靱性との関係が説明されている。

変態制御ステンレス鋼(析出硬化型ステンレス鋼)の章ではこの鋼の開発された経緯と要求される性質、組成

と変態特性との関係が説明されている。

フェライト系ステンレス鋼の章では、まず組成と一般的性質たとえばフェライトの安定化、粒界腐食および炭化物、 σ 相、 λ 相、Cr 富化ゾーンなどの析出挙動との関係が述べられ、製造法についてもふれられている。

オーステナイト系ステンレス鋼の章では、まず Ni, Cr 量と組織との関係、準安定オーステナイトのマルテンサイトへの変態が説明され、厚板、薄板の製造法とその際の問題点が述べられている。ついで脆化現象についてふれられたのち、溶接欠陥、(応力)腐食と防止法、代表的な鋼の組成、性質について述べられ、最後に高強度オーステナイト系ステンレス鋼の開発法および問題点が詳しく論じられている。(柴田浩司)

304L ステンレス鋼粉の焼結

(R. M. GERMAN: Met. Trans., 7A (1976) 12, pp. 1879~1885)

304L ステンレス多孔質体は、フィルター用として広範囲に使用されている。その特性上、多孔質体のポイドの大きさや多孔率、強度、透過度、耐食性などの総合管理が必要であるが、肝心の多孔質体の形成過程の解明が不十分である。304L ステンレス粉末の焼結過程の支配機構を解明するため、微粉末圧粉体を種々の条件下で焼結し、収縮挙動のデータから理論的解析をおこなった。

焼結に用いた粉末は、100 ムッシュ以下の粉末から空気分級によつて得た 5~40 μ の粉末で、球状かつ不規則形状で内部に気孔がみられない粉末である。圧粉体は、直径 0.635 cm, 高さ 0.6 cm の円柱状のものを水圧プレスにより、潤滑材なしで、理論密度に対する密度比が 0.58, 0.61, 0.77 の 3 通りになるように成形して得た。焼結は高純度水素気中、1259~1438K の温度範囲にて、最大 4 h おこなった。加熱速度は 20K/min, 初期冷却速度は 100K/min 以上に制御した。収縮量の測定は、アルミナロッドを試料に接触させておく方法でおこなった。

収縮量と焼結時間の関係および収縮量と収縮速度の関係から、焼結の理論式によつて焼結機構の解析をおこなった。理論式中の時間依存項の指数 n は 2~2.5 であつた。この結果と、密度の異なる圧粉体の焼結挙動とから、初期の焼結機構は、圧粉時に生じた内部歪を駆動力とした体積拡散によつて支配され、粒子間境界を空孔のシンクとし、粒界に沿つた空孔移動で律速されることがわかつた。焼結進行にともない、1330K 以上の高温焼結では、結晶粒成長が収縮の進行をさまたげ、より低温の焼結では、粒界が粒子間ネック部へ移動するため、一時的に収縮が加速される。体積拡散と結晶粒成長の活性化エネルギーはそれぞれ、240KJ/mol, 285KJ/mol であつて、だ当な値であつた。以上の結果は、オーステナイト系ステンレス鋼粉末の焼結に、一般的に適用できる。

(大内啓史)

鉄と黒鉛粉を混合した合金鋼の焼結における反応速度

(N. DAUTZENBERG and J. HEWING: Powder. Met. Internl., 9 (1977) 1, pp. 16~19)

粉末冶金による炭素を含む鋼部品の製造において、C 量をコントロールすることが問題であり、そのために焼結時における鉄マトリックスへの C の溶解について研究する必要がある。C の溶解メカニズムとして C の CO ガ

ス化, それの鉄への吸着, Cの析出, 拡散というガス化説と, 直接Cが鉄へ拡散する固体拡散説の2説がある. 著者らは種々の黒鉛を用いて鉄へのCの溶解について調べた.

用いた鉄粉は酸素を0.25%含む空気アトマイズ粉で, 黒鉛は粗いもので 160μ , 細かいもので 10μ , 純度は99.5~99.9% Cの高純なもの, 96~97%の純度の低いものを用い, その添加量は0.9%であった. 試料は長さ15 mm 直径20 mmの円筒で, 焼結は 1000°C と 1100°C , 60 min, 水素中でFe-Al ゲッター粉に埋め込んで行なった.

鉄と結合したC量を測定したところ, 1000°C で粗い黒鉛は36%しか鉄に溶解しないが, 10μ の細かいものは90%以上溶解した. 1100°C の焼結ではCの拡散が速いため, 黒鉛の種類による相違はほとんどなかった.

またガス化促進触媒として黒鉛に2% K_2CO_3 を添加した試料は他のものとの差がほとんどなく, これはCがCOガスを経て鉄に溶解するのではなく, 直接固体のCが鉄に拡散することを示している. 粗粒黒鉛は3%の SiO_2 を含み, その影響をみるため高純黒鉛に3% SiO_2 を添加したところ, 1000°C の焼結で SiO_2 はCの溶解を抑制する作用を示したが, 1100°C ではその働きは認められなかった. 細粒の黒鉛を用い, Cの拡散を速くすることにより, 低温焼結でもCによる焼結体の強化を図れるはずであるが, $500\text{N}/\text{mm}^2$ 級の強度はやはり 1100°C でなければ得られず, $350\text{N}/\text{mm}^2$ 級の強度なら 1000°C でも可能である. 寸法変化に対し黒鉛の種類は影響せず, ディラトメーターによる測定では, γ 変態温度以上でのCの溶解による膨脹と, 1200°C での急速な焼結の進行による収縮が見られた. (小池一幸)