

抄 録

— 製 鋼 —

50kg 酸素上吹き転炉中の溶融 Fe-C の脱炭におよぼす O₂ 供給量, 初期 C 量, 浴の寸法および耐火材の影響 (K. KOCH, et al.: Arch Eisenhüttenw., 49 (1978) 5, pp. 231~234)

比酸素供給量 (装入鉄当り, 毎分当りの送酸量) を増加させると, 脱炭速度は比酸素供給量に比例して増大する. 文献値をも用いると, 産業用転炉, 実験用小型転炉, 誘導加熱炉およびレピテーション炉についてもこの関係で統一的に記述できる.

ノズルの直径を変えることにより, ガスの衝突圧力を変えたが, この効果は比酸素供給量を変えたときのような大きな効果を示さなかった.

溶鉄中の初期炭素量の大小が脱炭速度に与える影響よりも比酸素供給量の大小の方が大きな影響を与えた.

実験炉中に装入する溶鉄の量を変えることにより, 浴の径 D と浴の深さ H の比 H/D を変え, 脱炭速度に与える影響をしらべたが, 比酸素供給量と与える程には大きな影響とはならなかった.

MgO, CaO, SiO₂ のそれぞれを耐火物とする炉を作り, 脱炭速度の差をしらべたが, 差は全く見出せなかった. したがって, 脱炭反応の進行する場所は耐火物と金属浴の界面ではなく, 火点付近であることが推察される.

浴中の炭素量ならびに酸素量と脱炭速度の関係は, 炭素量が 3% までは急激に脱炭速度が大きくなり, 3% から 0.5% までは 0.8% [C]/min の一定脱炭速度であり, 0.5% 以下では脱炭速度は急激に遅くなる. 一方, 浴中の酸素量は脱炭速度が 0.8% [C]/min になるまでは 0.01% 以下でほぼ一定値であり, 脱炭速度がこれより小さくなり始めると脱炭速度と一次の関係を保つて大きくなる.

以上の結果より, 脱炭速度に一番影響を与えるものは比酸素供給量であり, ガスの衝突圧力, 初期炭素量, 浴の形状はそれほど大きな影響を与えず, 耐火物の種類の相違は全く影響を与えないことがわかった.

(雀部 実)

CaF₂-CaO-Al₂O₃ スラッグの電気伝導度

(T. EL GAMMAL and M. HAJDUK: Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978) 5, pp. 235~239)

Mo 製の 1 本の棒状電極をとり囲んだ円筒電極を有する構造の測定セルを開発してスラッグの電気伝導度を測定した. ルツボ Mo 製である. 炉はタンマン炉を用い, 雰囲気はアルゴンとした. 測定温度は 1240 から 1690°C で, PtRh 18-Pt 熱電対を用い測温した. 電圧および電流の測定にはデジタルマルチメータを用いた. 測定に先立ち試料を 1500°C 以上の一定温度に 30 min 保持した後, 測定電極を試料中に挿入した. 使用した CaF₂ の純度は 99.5% である. 測定したスラッグの組成は, 試料 1=100% CaF₂, 試料 2=47.6% CaF₂-23.4% CaO-27.1% Al₂O₃, 試料 3=44.4% CaF₂-28.1% CaO-24.9% Al₂O₃, 試料 4=39.0% CaF₂-24.0% CaO-35.0% Al₂O₃, 試料 5=33.0%

%CaF₂-21.9%CaO-40.1%Al₂O₃, 試料 6=14.0%CaF₂ 52.4%CaO-32.7%Al₂O₃, 試料 7=49.0%CaO-50.3% Al₂O₃, 試料 8=44.2%CaO-50.6%Al₂O₃ である. これらの試料は 0.5 ないし 4% の MgO を含有している.

測定値の周波数依存性を見るため試料 5 を 1300 から 1600°C の間で 10Hz から 1MHz まで周波数を変えて測定した. その結果 5KHz から 80KHz の間が一定値であり, この前後の周波数では電気伝導度は小さくなった. この現象は GERSCHER の等価回路で説明ができた.

測定結果はいずれの試料もほぼアレニウスの関係を満足することを示した. 1600°C での各スラッグの電気伝導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) は, 試料 1=7, 試料 2=3.5, 試料 3=3, 試料 4=2, 試料 5=1.8, 試料 6=0.9, 試料 7 および 8=0.6 である. 1400°C では, 試料 1=3.5, 試料 2=2, 試料 3=1.5, 試料 4=1, 試料 5=0.7, 試料 6=0.5, 試料 7 および 8=0.15 である. 高温では各スラッグ間での電導度の差が小さくなるが, これは CaF₂-CaO あるいは CaF₂-Al₂O₃ 二元素の傾向と同じである.

(雀部 実)

BSC における AOD プロセス操業

(J. C. C. LEACH, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 5 (1978) 3, pp. 107~120)

Panteg(45t), Stocksbridge(15t), Tinsley(110t) 工場の AOD 炉操業経験を踏まえて, ステンレス精錬における 1) 吹錬方式, 2) 冷却材添加法, 3) 羽口形態, 4) 耐火物の溶損等を論じている.

1) AOD 吹錬の脱炭期には, 電炉母溶鋼 ($C: 1.5 \sim 3.5\%$, $Si: 0.20 \sim 0.30\%$) を 0.7~1.0~Nm³/t の O₂, Ar 混合ガスで吹精する. O₂/Ar 比率は 3/1, 2/1, 1/2 と推移し, Stage 1, 2, 3 と区別される. 各 Stage の末期 C 濃度は 0.30%, 0.09~0.12%, 0.02% であり, 脱炭効率は 60~70%, 50% 以下, 30% 以下である. 鋼浴 C 濃度の制御は過去ヒートの経験式に基づき行なわれる. たとえば Stage 1 の脱炭速度式は次式で示される.

$$dC/dO_2 = 1.072 \{1 - \exp(-1.117[\%C])\}$$

(kgc/Nm³O₂)

脱炭終了後は仕上げ期に入り, FeSi, CaO を添加し, Ar 攪拌下で Cr の還元回収, 脱 S 工程を実施する.

2) 溶鋼の温度, 成分調整として, ステンレス鋼スクラップ, マンガン, フェロクロム等の冷却材を添加するが吹錬時間の短縮および耐火物溶損量の低減といった観点からバッチ方式に代わり, 連続投入方式が推奨される.

3) AOD 炉羽口は 2~6 本の横吹き羽口で, 羽口デザインにより鋼浴運動が支配される. 最適な羽口間角度, 吹錬中の炉傾動角度, ボトム-コーン角度は, それぞれ 30°, 7°, 20° である.

4) AOD 炉ライニングは, その溶損程度に応じ, ダイレクトボンドクロマグレンガ, 焼成マグクロレンガ, RFG マグクロレンガを使い分けている. 耐火物寿命はワーキングレンガ厚み 300~350 mm の場合, 約 40 ヒート (80 h) であり, 溶損はスラッグ侵食と共に鋼浴の激しい運動に負う所が大きい. また羽口溶損に関しては,

ナードル成長の適切なコントロールが必要とされる。

(別所永康)

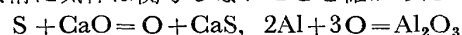
Al または Si を含む溶鋼の CaO による脱硫

(R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 9B (1978) 6, pp. 287~292)

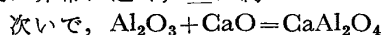
0.04~1.5%Al あるいは 1.1~3.7%Si を含む溶鋼の CaO による脱硫反応の機構を調べた。

実験は、内径 9.6 cm の ZrO₂ ルツボ内で誘導溶解された 5000 g の合金浴面上に、0.1 mm 未満の CaO 粉を 125 g 添加し、Ar 雰囲気下 1600°C で保持し、所定の時間に石英管により採取した試料中の S, Al, Si を分析するものである。

Fe-Al 合金の、CaO による脱硫は Fe-Si 合金のそれよりかなり速い。CaO 無添加で大気圧下および真空下 (10Pa) で行なつた実験では脱硫現象は認められず、反応機構に気体は関与しないことを確かめた。そこで、



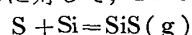
なる反応が進行していると推定した。これらの反応の速度は非常に速く、 \underline{S} は約 20 min で平均値まで減少する。



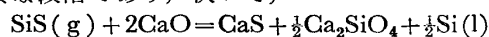
なる反応も進行するが、これは固-固反応でかなり遅い。

物質移動律速の速度式へ、本実験データを入れると極めて良い一致が得られ初期の脱硫速度は、 \underline{S} の溶鋼-CaO 界面への拡散によつて律速されていることを明らかにした。

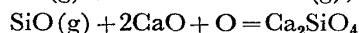
これに対して、Fe-Si 合金では、



なる反応による気体状中間体 SiS(g) の生成がきわめて重要な段階であり、次いで、



または、 $\text{SiS}(\text{g}) + \text{CaO} = \text{CaS} + \text{SiO}(\text{g})$,



なる反応が進行するものと推定した。

この仮定が正しいとすると、脱硫速度は、真空下で観察されるものと同じはずである。先の研究で導出した速度式を使つて、本実験データをプロットすると、両者はきわめて良好な一致をみた。

さらに、 \underline{S} の気体状中間体 SiS および S による CaO への移行を確認する実験結果についても詳細に述べた。

(檀 武弘)

キルド鋼の清浄度におよぼす鋳込み中のフラックス添加の効果

(J. SCHOOP and G. ZIELINSKI: Stahl u. Eisen, 98 (1978) 11, pp. 513~519)

通常、アルミキルド鋼塊の底部には、非金属介在物に富んだ領域がみられる。

5~15 t の鋼塊から作られた圧延製品の超音波探傷試験の結果をまとめてみると、これらの欠陥の発生率は、Al 含有量と鋳込温度に依存していることがわかる。しかし、これらの要因を最適に維持しても、介在物量を決定的に減少せしめることはできない。

本報告では、鋳込み中に、鋳型内溶鋼を 0.2~0.3 kg/t のフラックスで連続的に処理することにより、鋼塊底部の介在物に富んだ領域の生成をきわめて有効に阻止できることを示した。

フラックスとしては、弗化物として NaF、蛍石、水晶石を弗化物を含まないものとして、ほう砂、アルミン酸ナトリウム、高炉滓をテストした。

前者のグループによる結果は、平均欠陥発生率が、非処理の場合の 10.8% から 3.7% に激減し、かつ、Al 含有量に依存しなくなった。

後者のグループでは、アルミン酸ナトリウム処理による欠陥発生率は、非処理と NaF 処理の中間の値を示しているが、強い腐蝕性の蒸気を発生する。ほう砂は作業上の困難は比較的少なく、アルミン酸ナトリウムとほぼ同程度の効果を示す。ただ、両フラックスとも、弗化物系フラックスに比して、鋳込温度に対して敏感である。

高炉滓は、平均欠陥発生率が 0.7% ときわめて優れた効果を示した。その組成は 40%CaO, 34%SiO₂, 11%Al₂O₃, <5%MgO, ~1% アルカリ分, 0.9%S で約 1 mm 未満の大きさに粉碎したものである。

XMA による観察によれば、非処理の鋼塊中のアルミナは直線状であるのに対して、フラックス処理したそれは凝集した形状をしており、かつフラックス中の成分が明瞭に検出され、フラックスが、介在物を凝集させる働きをしていることが明らかである。(檀 武弘)

金属スクラップを精錬するための冶金的な予備処理

(A. P. VARSHAVSKII, et al.: Stal, (1978) 6, pp. 507~511)

転炉で溶製される鋼の品質を向上し、その精錬過程を改善する目的でスクラップを溶解する新しい予備処理法を検討した。

溶解炉は直径 450 mm のシャフトと長さ 3550 mm の前炉で構成され、溶解した金属は容量 3.5 t の耐火物鑄型に注入される。天然ガスと酸素を富化した常温の空気によつて装入スクラップを加熱溶解し、前炉において加熱昇温後 1600~1650°C で出鋼する。金属の損失を減少させるために、少量の炭素材または銑鉄を添加するか酸化力の小さいフレイムで加熱する。

試験炉による溶解の結果、炉の比生産性はシャフトの断面積 1m² 当り 8~10 t/h、歩留 92.5~98.8%、溶鋼 t 当りのガス使用量 87.6~125m³、冷風中の酸素含有量 28.4~37.5%、溶鋼 t 当りの酸素使用量 56~127m³、スラグ量 6.6~13.5%、スラグ中の鉄含有量 25.3~52.7%、溶鋼中の炭素含有量 0.04~1.25%、熱効率 36.1~52.5%などのデータを得た。

溶解による鉄の損失はスクラップ層を通過するガス組成、溶解速度およびスクラップの表面積に依存するが、装入物中の炭素が増加すると鉄の損失はいちじるしく減少した。

これらのデータを基礎にした計算から、工業用炉では熱効率 70~80%、燃料消費量 70~80 kg/t、酸素消費量 50~60m³/t、鉄損失 2~4% になることがわかった。この方法によるスクラップ予備処理の費用は従来の機械的方法に比し 3.5~3.7 倍となるが、転炉に装入されるスクラップ比は 50~60% に増加して転炉生産性は 10% 向上し、生産量は 0.3% も低下することが明らかになった。(郡司好喜)

一 性 質

石油化学工業用材料

(J. F. LANCASTER: International Metals Reviews, 23 (1978) 3, pp. 101~148)

「石油化学」は、天然石油を蒸留する有機化学であったのが、現在では、天然ガスや石油蒸留物を使用することまで適用されている。1920年代、アメリカで石油蒸留や炭化水素分解のエチレン製造が開始され、第2次世界大戦中に生じた工業で非常な進歩をとげ、天然物質の重合体の増加とともに農業肥料、アンモニア、硝酸製造にまで及んでいる。石油精製の変化と同様、石油化学産業は設計、機械操作の点で著しい技術の進歩をとげている。石油工場の配置では、工場とその制御室にわけられ、装置は、圧力容器や熱交換器、パイプの形にわけられる。炉は、高温で Cr-Mo 鋼、低温で炭素鋼を用い、煙炎出口温度が、硫酸の液化温度以下にならないよう、特に必要な材料が用いられ、炉管は、適度の加熱に耐えうる材料が望ましい。耐食性の望まれるパイプには、低合金鋼やオーステナイト鋼、Cr-Ni鋼が用いられ、時に高張力鋼も使われている。材料の面では、一般的に延性のある炭素鋼を用いるが、脆化や疲労に難点がある。アンモニアプラントでは、大型蒸気機関に、高張力鋼を使い、蒸気ドラムの HAZ 部の割れは、Mo, V, B 添加で改善する。2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼は、高压合成容器として使われている。耐腐食鋼として、Cr-Mo 鋼などがあり、12Cr 鋼は圧力容器、ノズル部は 18-8 鋼を使う。18-8鋼は、加熱強度と腐食に耐えうる高温ガス輸送管に使い、それ以上の温度では、25-20 鋼、18-35 鋼を使っているが、長時間使用すると脆化をおこす。低温材料としては、温度の高い順に、Al キルド鋼、2.5Ni 鋼、9Ni 鋼、オーステナイト系 Cr-Ni 鋼が使われ、非鉄では、海水冷却管の Cu 合金、ポンプなどの Ti 合金がある。(沢田寿郎)

粉末冶金および通常法により作製した 316-L ステンレス鋼の腐食挙動

(M. Y. NAZMY, et al.: J. Metals, 30 (1978) 6, pp. 14~19)

粉末冶金 (P/M) 法により複雑な形状の金属および合金を作製できるが、この方法による合金の腐食挙動はほとんど調べられていない。P/M 材と通常法 (圧延材) による 316L 鋼の腐食挙動を調べた。

P/M 材は 150 μ m の 316L 鋼の粉末を加圧、真空焼結したもので、密度は圧延材の 87% であった。試料の一部は 650°C 45h 鋭敏化処理し、ASTM 法による Strauss 液 (CuSO₄/H₂SO₄) と Huey 液 (HNO₃) での腐食試験および人工海水と H₂SO₄ 中での電気化学測定を行った。

焼なましした圧延材は Strauss 液ではほとんど腐食せず、焼なましした P/M 材は粒界が軽く腐食された。鋭敏化により圧延材は粒界が腐食し、粒内にピット様の腐食がみられた。一方、P/M 材は鋭敏化によりひどく腐食された。Huey 液で P/M 材は極めて強く腐食されるが、圧延材は P/M 材に比べ腐食程度は小さい。

人工海水中での腐食電位は焼なまし圧延材、鋭敏化圧延材、焼なまし P/M 材、鋭敏化 P/M 材の順に卑 (less noble) になり、腐食抵抗性も減少する。また、P/M 材

は H₂SO₄ 中での分極曲線が不動態と似た形になるが、有効面積が大きいため不動態電流は大きくなる。

これらのことから、P/M 材は圧延材に比較して腐食性が大きく、鋭敏化処理により一層腐食性を増す。また Cr の線分析により、鋭敏化した P/M 材の粒界付近には Cr の欠乏層を生じる。P/M 材のピット様の腐食に対しては被覆などの表面処理が必要であることがわかった。(水流 徹)

鋼のマルテンサイトの形態に及ぼすオーステナイト強度および積層欠陥エネルギーの影響に関する研究

(M. J. GARR, et al.: Met. Trans., 9A (1978) 6, pp. 857~864)

鋼におけるマルテンサイトの形態は、一般に、ラスマルテンサイト、板状マルテンサイト、 ϵ マルテンサイトの3種に分類される。このマルテンサイトの形態を支配するものとしては、Ms 点、炭素濃度、オーステナイトの降伏強度、オーステナイトの積層欠陥エネルギー (SFE) に絞ることができるが、著者らは、オーステナイトの剪断過程に強く影響を及ぼすのは、オーステナイトの降伏強度及び SFE であると考えた。SFE 及び降伏強度の及ぼす影響に関する研究は従来もあつたが、それぞれ独自の影響を調べたものであり、他の要因については考慮されていなかった。本実験では、Ms 点及び炭素濃度を一定とし、SFE 及び降伏強度を変化させた3鋼種を用い、その影響について調べた。本鋼では、ラスマルテンサイト、板状マルテンサイトが観察されたが、 ϵ マルテンサイトについては、その形成が十分期待できる鋼においてもその存在は認められなかつた。これは、かなりの量の炭素を含むためと考えられる。又、オーステナイトの SFE が減少するにつれて、マルテンサイトの形態は、板状からラス状へと変化し、それと同時に、降伏強度も板状よりもラス状の場合に上昇が見られた。このように、得られた SFE 及び降伏強度の影響は、従来の研究と多くの点で一致しており、オーステナイトの SFE と降伏強度は双方とも、マルテンサイトの形態を決定する要因である。ラス状マルテンサイトが形成された鋼では SFE レベルから見ると、従来の研究と比べ降伏強度が高くなっている。ラス生成機構がすべりにより、板生成機構が双晶化によると考えれば、マルテンサイトの形態は、この2つの機構の結果であり、そのため、従来に比べ強度が上昇しているものと思われる。(今井嗣郎)

0.5Cr-0.5Mo-0.25V 鋼のクリープき裂成長におよぼす微細組織の影響

(C. L. TONES and R. PILKINGTON: Met. Trans., 9A (1978) 6, pp. 865~871)

近年、クリープき裂成長に関する問題が、注目されている。クリープき裂成長速度の整理法としては、応力拡大係数、真応力、クラック先端応力等、種々の方法が提案されている。そこで本研究では、ベイナイト-フェライト混合組織を有する 0.5Cr-0.5Mo-0.25V 鋼を用いて、クリープき裂成長速度におよぼす微細組織の影響を調べることを目的として実験を行った。実験に用いた試料は、熱処理条件を変えることにより前オーステナイト粒径およびベイナイト-フェライト体積率を変えた三種類とした。試験片には、切欠き、疲労き裂を入れ、三点

曲げのクリープ試験を 823K で行なった。そしてき裂成長速度の測定、顕微鏡による組織観察、走査電顕による破面観察などを行ない以下のような結果を得た。5% フェライト材と 25% フェライト材におけるき裂成長速度の相違は、フェライトの増加が、応力を緩和し、空孔の核生成を困難にするためであり、そのため 5% フェライト材の方が、き裂成長速度は大きい。一方、25% フェライト材と細粒材のき裂成長速度の類似性は、大きな空孔の成長速度をもつ細粒材において増加した空孔の選択性として説明できる。また、き裂先端のクリープ歪の蓄積速度 $d\delta/dt$ とき裂成長 da/dt との間に $da/dt = A d\epsilon/dt$ の関係が、存在するならば、 A は 5% フェライト材では 50、細粒材では 5 となる。この値は、aspect-ratio (クラック長さ/C. O. D.) と似ている。この a-r 値は、変形速度とき裂成長速度に関係した本質的な材料定数であり、脆性材料ほど高い値を示す。以上のように、クリープき裂の伝播速度は、1) 金属組織学的因子、2) aspect-ratio、3) き裂成長速度と C. O. D. 速度の関係を基礎としてき裂先端における変位の蓄積によつて調節されると結論している。(沢田寿郎)

鋼の高温延性におよぼす窒化アルミニウムの効果

(G. D. FUNNELL and R. J. DAVIES: Metals Technology, 5 (1978) 5, pp. 150~154)

AIN の析出が鉄鋼の結晶組織に影響を与えることにより、その機械的性質にも効果をおよぼすことは従来から広く知られている。また、AIN が存在する炭素鋼中のオーステナイト相の高温延性の低下は AIN 粒子径に依存するが、この効果を説明するための研究は高温組織を直接観察する問題、すなわち、試験温度から冷却する間に状態してしまうために妨げられている。

本研究は炭素鋼(市販の熱間圧延材)とオーステナイト鋼(35~36%Ni鋼)を用いて、アルゴン雰囲気において 0.024 S^{-1} のひずみ速度で高温引張試験を行なった。各試験温度に対する断面収縮率から高温延性の程度を調べ、AIN 粒子は 100 kV 電顕を用い、抽出レプリカからその大きさを測定し、電子線回折によつて同定した。また炭素鋼のオーステナイト粒径の測定は試験温度に保ち、 10^{-2} Torr の真空中で熱腐食研磨を行ない、AIN としての N 量はエステル-ハロゲン法で定量した。

炭素鋼の場合、延性の低下が認められなかつたのは低 Al および Ti 添加材であつた。延性低下は高 AIN の添加、AIN 粒子径、オーステナイト粒径と深く関連している。

オーステナイト鋼の場合も、AIN 添加によつて延性の低下が認められた。また高ひずみ速度 (0.1 S^{-1}) における試験では再結晶の量を減少させ、延性を改善させた。以下、結論として次のことを得た。

- (1) 炭素鋼のオーステナイト相における高温延性の低下は AIN 量と粒の大きさによつて影響される。
- (2) この現象は低ひずみ速度において、オーステナイト結晶粒界をピンニングする AIN の効果によつて説明される。
- (3) AIN が原因での低延性を避けるために添加された Ti の効果は熱履歴に依存する。(朝倉健太郎)

焼入れた Fe-Mn 系合金の粒界脆性

(B. S. EDWARDS, et al.: Script. Met., 12 (1978) 4, pp. 377~380)

Ni マルエージ鋼に代わる安価な鋼は、Fe-Mn 系であ

る。Fe-Mn 系も Fe-Ni 系も似たような α - γ 変態生成物を生じ、また似たような引張特性を示す。本報告は焼入れたこの Fe-Mn 系合金の特性に関する研究であり、試料としては 1000°C 1h 固溶化後水焼入れた低窒素 8%Mn 合金 (K1525WQ)、 900°C 1/2h 固溶化水塩水中に焼入れた高窒素 8%Mn 合金 (A134IBQ) および 900°C 1/2h 固溶化後空冷した高窒素 8%Mn 合金 (A134AC) を用い (8%Mn 合金の特性は 18% Ni 合金の特性に類似している)、シャルピー試験を行ない、破面をオージェ電子分光法 (AES) を使つて分析している。K1525WQ は高い延性-脆性遷移温度 (115°C) を示し、脆性域では粒界破壊を生じた。これは旧 γ 粒界に沿つての割れであり、ここに N および P が偏析していることが AES によつて確かめられた。K1525 のいくつかの試料で冷却速度の遅いものには、N と Mn の偏析が起きており、これは γ 領域での P と N との site competition process によるものと説明している。A134 の衝撃特性は γ 化温度からの冷却速度に敏感に依存している。A134IBQ は低い遷移温度 (35°C) を示し、脆性域でへき開破壊を起こしているが、A134AC は高い遷移温度 (385°C) を示し、脆性域では粒界破壊を起こし、シェルフエネルギーは低くなつている。この粒界破壊破面には N および Mn が偏析していることが AES によつて検出され、P の偏析は検出されなかつた。これは A134AC が Ms 点 ($\sim 360^\circ\text{C}$) までの冷却に際し、準安定 γ の状態において粒界に Mn および N が偏析してくることによつて生じるものである。(新井智久)

—物理冶金—

Fe-Cr-C 合金におけるフェライト/液相、オーステナイト/液相の平衡分配係数

(B. A. RICKINSON and D. H. KIRKWOOD: Metal Science, 12 (1978) 3, pp. 138~146)

合金の凝固過程で起こる偏析に対し、凝固温度範囲と溶質元素の平衡分配係数とが重要な役割を演ずることはよく知られている。工業的に重要な合金系の液相面に関する研究は一般的によく行われているが、固相面及び分配係数に関する知見は十分でない。本研究では、工業的に重要な Fe-Cr-C 合金における Cr, C の正確な平衡分配係数 (k_0) を測定し、液相面、固相面の組成を決定することによつて Fe 隅の等温平衡状態図を作成した。

高純度の電解 Fe、電解 Cr、黒鉛を原料とし、最大 20 wt%Cr, 2wt% C まで含む試料を真空溶解によつて作成し、アルゴン雰囲気中の電気炉中で平衡化処理を行つた。平衡化温度における固相の体積率が小さい場合には、アルミナるつぼ中の試料を鋼製の冷却板上に滴下し直接焼入れを行つた。固相の体積率が大きい場合は、アルミナるつぼごと塩水中に焼入れた。これらの平衡化試料について組織観察と EPMA による各相の定量分析を行つた。

1400°C で 2h 以上保持した Fe-1.5%Cr-2%C 試料の液相及び固相には、Cr, C 濃度の時間変化は観察されず、平衡が達成されていた。Fe-Cr-C 3 元系における C の $k_0(k_0^{\text{C}})$ は、Fe-C 2 元系における値よりも大きい。また、オーステナイト/液相の Cr の $k_0(k_0^{\text{Cr}})$ は、予想外に大きい。塩水中への焼入法による試料では、固相の

サイズが小さくなるほど、固相中の Cr, C 濃度は大きい。約 3wt% までの Cr を含む低 Cr 領域では、一定 Cr 濃度で C 濃度が増加するほど、 k_{Cr}^{C} の値は小さい。一定 C 濃度で Cr 濃度が増加しても、 k_{Cr}^{C} はそれほど大きく変化しない。フェライト/液相とオーステナイト/液相との k_{Cr}^{C} の値には著しい差が認められたけれども、これに対応する k_{Cr}^{C} にはほとんど差はなかつた。(梶原正憲)

フェライト中の VC, TiC および (V, Ti)C 分散の時効特性

(G. L. DUNLOP and R. W. K. HONEYCOMBE: Metal Science, 12 (1978) 8, pp. 367~371)

V, Mo および W 鋼に少量の Ta, Nb および Ti を添加すると、これらの鋼の二次硬化とさらに高める効果のあることが知られている。これらの組み合わせのうち、V 鋼に対する Ti 添加の効果を明らかにする目的で、VC, (V, Ti)C および TiC の析出と高温における粗大化について研究した。

用いた鋼は 0.40%V-0.08C, 0.18%V-0.13%Ti-0.08%Cr および 0.33%Ti-0.09%Cr 3 種類の組成の合金である。試料を 1300°C, 15 min 固溶化後、725°C の Sn 浴に 5 min, その後は同じ温度のアルゴン雰囲気中で 150 h まで時効した。MC 炭化物粒子の大きさ分布の測定は暗視野電子顕微鏡法で行った。

3 種類の鋼とも $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴い γ/α 界面で MC 炭化物の析出が起こり、時効初期における炭化物粒子は帯状の分布をなしている。このときの分散状態は V-Ti 鋼がもつとも微細で Ti 鋼がもつとも粗い。すなわち、15 min 時効の平均粒径は、前者では 2.1 nm, 後者では 6.2 nm である。時効に伴う硬さ変化をみると、V 鋼および Ti 鋼は V-Ti 鋼よりも時効初期の軟化が著しく速い。すなわち (V, Ti)C は VC や TiC より、初期の分散が微細でその後の粗大化に対する抵抗も大きい。このことは、(V, Ti)C が VC や TiC より化学的に安定で固溶度も小さいことによるものと考えられる。150 h 時効後は 3 種の鋼ともほぼ同じ Hv 200 の硬さとなるが、長時間時効後の軟化速度は Ti 鋼がもつとも遅く、V 鋼および V-Ti 鋼はこれよりも速い。これは V 鋼および V-Ti 鋼では長範囲規則度をもつ V_6C_5 炭化物が塊状に生成するが、Ti 鋼ではこのような炭化物の生成が認められないためである。(菊池 実)

HSLA 鋼における NbCN 析出過程の電気抵抗法による研究

(R. SIMONEAU, et al.: Metal Science, 12 (1978) 8, pp. 381~386)

低合金高張力鋼の強化は炭窒化物の析出、オーステナイトの再結晶およびオーステナイトからフェライトへの変態が絡みあつてもたらされるものであるが、強化を定量的に理解するまでには至っていない。この理解のために重要である炭窒化物の析出挙動についても、その析出量が少ないために十分信頼のおける結果が得られているとはいえない。本報告は、炭窒化物の析出挙動を残留電気抵抗で追跡したもので、この方法が有用であることを明らかにしたものである。

残留抵抗はおもに固溶元素と転位からの寄与による。そこで、種々の熱処理後に残存する固溶炭素および窒素は 300°C, 16 h の時効で固定してしまい、他の不純物

の固溶量が熱処理によつて変化しないと仮定し、さらに転位の寄与を差し引けば、実測した残留抵抗から Nb の固溶量に比例した抵抗値を求めることができる。転位の寄与は、X線回折線の 200 反射の幅広がりによって求められる。

このような原理に基づいて、0.19%C を含む 0.058% Nb (H 鋼) および 0.04% Nb (L 鋼) の 2 種類の鋼を用いて、NbCN のオーステナイト中の固溶度、オーステナイト中での等温析出速度および $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態時の析出の冷却速度依存性を検討した。

NbCN の完全な固溶は H 鋼では 1350°C, L 鋼では 1200°C で起こり、この結果は IRVINE らによる経験的な固溶度曲線とおおよそ一致する。ただし、固溶度の温度依存性は必ずしも溶解度積の関係には従わない。オーステナイト中の NbCN の等温析出はその進行が非常に遅い。初期析出速度は H 鋼が L 鋼より速い、これは H 鋼の Nb 濃度が L 鋼のそれより高いためである。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態時の析出は冷却速度が遅いほど多くなるが、50~2ks⁻¹ の範囲では析出量の変化は少なく、変態後 α 相中で NbCN の析出の進行が進むことがほとんどないことがわかる。(菊池 実)

クロム鋼における粒界フェライト・アロトリオモルフの光電子顕微鏡法による研究

(D. V. EDMONDS and R. W. K. HONEYCOMBE: Metal Science, 12 (1978) 9, pp. 399~405)

オーステナイトから初析フェライトの生成過程は、主に AARONSON らによつて熱電子放射顕微鏡を用いた連続観察の研究が行われ、多くの知見が明らかにされてきた。彼らは熱電子放射を活性化することによつて、0.45 T_m (T_m : 融点) の温度までの観察を行つてきた。本報告はさらに低温 (0.40 T_m) まで観察可能な光電子放射顕微鏡を用いて、Fe-0.2%C-12%Cr 合金の 650°C における初析フェライトの生成の組織変化と速度を研究したものである。

成長に伴う初析フェライトの連続観察による形態変化は、一定時間等温変態させた後焼入れ常温で観察した場合のものも多く類似している。巨視的に凸の曲率をもつフェライト界面が成長していくにつれて、界面上にファセットが形成され、このようなファセットのあるものは非常に安定である。巨視的に平面の界面は低エネルギー界面に平行になつており、この平面の成長は界面上のステップの形成と移動による。フェライト界面はオーステナイト中の双晶境界を乱されることなく越える場合と、成長が双晶境界で乱される場合とがある。後者の場合は双晶境界を越えるときフェライトの方位が変化する。このようなことが起こるとオーステナイト双晶の痕跡がフェライトに持ち込まれることになる。凸の曲率をもつフェライト界面の移動速度はファセットがあつても放物線則に従い、体積拡散律速であることが予想される。この成長の速度定数は炭素の体積拡散律速であるとして説明できる。平面界面の実測された成長速度は界面上のステップの移動速度と対応づけられるが、Fe-0.19%C 二元合金の場合よりも桁程度遅く、Cr の添加が界面における析出をもたらし反応速度を遅らせていると考えられる。(菊池 実)

SIGMA-SAFE: Ni 基超合金における σ 相問題の状態図による解法

(E. S. MACHLIN and J. SHAO: Met. Trans., 9A (1978) 4, pp. 561~568)

多くの超合金では平衡状態で、 γ 相、 γ' 相、 σ 相、炭化物、ほう化物が、またある種の超合金では、 μ 相、 Ni_3Nb , Laves 相がそれぞれ現われる。超合金における σ 相の析出は有害であるので、 σ 相の出現を予想する多くの試みが行われている。PHACOMP 法は、 γ 相 (fcc) の電子空孔数が臨界値を越えた場合に σ 相が γ 相中に析出するという仮定に基づいているが、任意の合金組成における σ 相の析出を予想するためのすぐれた方法ではない。本研究では、超合金における σ 相の析出を評価するために SI-GAM-SAFE 法を開発した。

合金元素は、 γ' 相と σ 相におよぼす効果の違いにより、(Ni, Co, Fe), Cr, (Al, Ti), (Mo, W, Nb, V, Ta, Hf) の 4 種類のグループに分類できる。本研究では、(Ni)-(Mo)-(Al)-Cr 4 元系に対し、この方法による解析を行った。

875°C で σ 相が析出する 10 種類の合金では、SIGMA-SAFE から得られる σ 相析出に関する過飽和度はすべて状態図とよく一致していた。875°C で σ 相が析出しない 14 種類の合金のうち、13 種類については SIGMA-SAFE から平衡状態で σ 相は現われないことがわかったが、1 種類は ($\gamma + \sigma$) 領域の組成であった。SIGMA-SAFE による過飽和度は、PHACOMP による電子空孔数と同様に、析出した σ 相の重量%と定量的な相関関係があつた。IN-100 において σ 相の析出が起るための臨界組成は、SIGMA-SAFE によつて正しく見積ることができると。Ni 基超合金と等価な成分を含む多成分系合金の状態図中で、 γ , $\gamma + \sigma$, $\gamma + \gamma'$, $\gamma + \gamma' + \sigma$ 領域間の相境界線は、SIGMA-SAFE によつて温度の関数として与えられる。4 種類の合金で得られた SIGMA-SAFE による γ' の固溶温度は、実験値に対し 100°C 以内の違いはなかった。(梶原正憲)

マルテンサイトにおける炭素クラスターリングの速度論 (N. DECRISTOFARO, et al.: Met. Trans., 9A (1978) 6, pp. 821~825)

Fe-1.86 wt% C 合金を深冷しマルテンサイト (α') を一部生じさせてから 323K で時効し、80K でのメスバウアー効果測定により時効過程を追つた。スペクトルを解析すると、時効により α 鉄原子は、過飽和の炭素原子にかこまれたものから、炭素に富むクラスター (Fe_4C) を形成するものと隣接の炭素を失なつたものに分離することがわかつた。時効によるクラスター化の割合は、時効前と時効後のスペクトルをオーステナイトのピークで規格化したのち、それらの差をドップラー速度に対してプロットしたスペクトルのピーク高さ、フレッシュ α' におけるピーク高さとの比をとることによつて求めることができる。得られた結果をすでに報告した 295K での結果と合わせてアレニウスの式で整理すると、活性化エネルギー (Q) として $89\,500 \pm 12\,000$ J/mol なる値が得られた。この値は内部摩擦から得られたフェライト (α) 鉄中の炭素の拡散の Q に近い。 α' 中の炭素の拡散の Q については直接比較できるデータは無いが、HILLERT の説、WILSON と OWEN の説などを比較検討すると、 α 中

でも α' 中でも Q はそれほど変わらないものと考えられる。一方、時効しても α' の正方性がなかなか失なわれないことから、 α' 中の炭素の拡散は 3 個の $\langle 100 \rangle$ 格子間位置のうち、炭素の占有位置である 1 個の $\langle 100 \rangle$ 格子間位置 (第 2 近接) へ直接あるいは間接にジャンプすることによつて生じ、ジャンプの頻度が高くなる可能性を有することが考えられる。以上のことから、 α' における炭素のジャンプ頻度は高く、界面の効果は小さいと仮定すると、クラスター形成の律速過程は、クラスターをとりかこむ炭素欠乏層 (α) 中を α' からクラスターへ移動する炭素の拡散であるということが出来る。

(柴田浩司)

高力鋼の延性に及ぼす水素の影響

(D. HARDIE and T. I. MURRAY: Metals Technology, 5 (1978) 5, pp. 145~149)

従来、強度レベルと水素脆性との密接なつながりがあるとされながら、微視組織と強度の相関が複雑である場合には、いかなる組織を持つ強度で水素脆性が促進されるか判然とはしていなかつた。そこで本研究では、C, Mn 量を変えた (A: 0.24C-0.30Mn, B: 0.35C-0.47Mn) 3.5Ni-Cr-Mo-V 鋼を用いて、真空中、水素ガス中において、室温で、 $1.2 \times 10^{-3} s^{-1}$ の歪速度により引張り試験を行い、破壊形態と水素脆性傾向との関連について検討を行った。試料は、A, B 共に 850°C で 30 min オーステナイト化処理後油焼入れし、その後 600°C まで 50°C 間隔の各温度で 30 min 焼もどし処理を施した。A は全焼もどし温度領域において、真空中、水素中の区別がつかなくつたが、B は水素中で、ふたつの脆性温度領域が見られ、150°C 以下の焼もどしでは粒内破壊を、400°C 付近の場合には粒界破壊を示した。また、低倍率により表面き裂 (深さ約 0.03 mm) の測定を行った。得られた結果は、次の様なものである。

1) 3.5Ni-C-Mo-V 鋼において、水素ガス中での脆化がおこる焼もどし温度領域はふたつあり、水素が存在する環境では、脆性破壊の傾向が見られる。2) また、0.2% 耐力が $1\,700$ MN/m² を越える時には、焼入れ焼もどし処理により延性が損なわれ、いわゆるへき開破壊を示す。3) この限界の応力以下で焼もどした時でも、粒界破壊によつて延性は損なわれ、水素による焼もどし脆性の傾向が見られる。4) 単一のき裂の伝播が困難である場合には、き裂先端部の塑性変形によつて、き裂進展が鈍化されるために、表面き裂が増える傾向にある。即ち、脆化領域から焼もどし温度が上がるにつれて、き裂伝播より、き裂発生の方が容易に起こる。5) 試料にノッチを入れることにより表面き裂の増加は抑えられ、き裂伝播に必要な水素圧は減ぜられる。そのために、高温で焼もどした場合でも、延性が損なわれている。

(西脇健一)

Nb および炭素を含有するオーステナイト鋼のスプラット焼入れ

(J. V. WOOD and R. W. K. HONEYCOMBE: Phil Mag., 37 (1978) 4, pp. 501~515)

合金を液体状態から急速に焼入れ (スプラット焼入れ) すると、多くの合金において固体状態で得られる固溶限以上の溶質を固溶した固溶体得られること、純金属にお

いては焼入れ空孔量が増加することなどが知られている。本報告は Ni-Cr オーステナイト鋼をスプラット焼入れしたとき、炭素の固溶限の増加がどの程度起こるか、またこのような過飽和の固溶体を時効するとどのような析出が起こるかを研究したものである。

試料は 20%Cr-25%Ni に炭素を 0.1, 0.25, 0.5 および 1.0% 添加した 4 種類の合金と 0.25%C-2.0%Nb および 0.5%C-4.0%Nb を添加した 2 種類の合金である。Nb を添加した試料は NbC の固溶限を検討するとともに NbC 析出が空孔過飽和度の増加によって著しく促進されることにも着目した。

焼入れのままの状態では、すべての試料は固溶体であった。すなわち、20%Cr-25%Ni 鋼の炭素固溶量は 0.3% (1350°C) から 1.0% まで少なくとも約 3 倍増加し NbC の固溶量は炭素量で 0.1% (1300°C) から 0.5% まで少なくとも 5 倍増加する。これらの結果は X 線回折法による格子定数測定によっても確かめられた。すなわち、格子定数は炭素添加量の増加とともに 1.0% まで直線的に増加する。焼入れ試料を時効すると立方晶である $M_{23}C_6$ および NbC が平行方位関係をもつてオーステナイト母相中に析出する。NbC 析出は著しく速く、500°C 時効でも析出の進行が認められる。粒内に微細に分散した NbC の形成は速いが、その後はほとんど粗大化しない。これは核生成、成長は過剰焼入れ空孔によって促進されるが、過剰空孔が使いつくされると粗大化はほとんど進行しなくなると説明できる。(菊池 実)

— 合 金 —

316 型ステンレス鋼の χ 相および $M_{23}C_6$ 炭化物の析出速度

(J.K.L. LAI and M. MESHKAT: Metal Science, 12 (1978) 9, pp. 415~420)

316 型のオーステナイトステンレス鋼を高温で長時間保持すると、いろいろな種類の炭化物、金属間化合物が析出する。これら第 2 相の存在は、この鋼の機械的性質に大きな影響を与えるので、これらの相の析出に関してはかなりの数の研究が行われてきているが、数多くの相が複雑にからみ合うので未解決の問題も多い。本報告の目的は示差腐食法で χ 相の析出を研究すること、 χ 相と $M_{23}C_6$ の析出速度を定量的に研究することである。

用いた試料の組成は、16.5%Cr-13.0%Ni-2.30%Mo-0.071%C である。1050°C, 1h 固溶化処理を施し、結晶粒径 50 μ m の試料を 625, 750 および 815°C で最長 5000h まで時効した。析出相の種類は 10% 塩酸-メタノール溶液で電解抽出した残渣を X 線回折法で同定

した。

10規定 KOH 水溶液を用い 2V, 0.5s で電解腐食すると、 χ 相が示差腐食され $M_{23}C_6$ と容易に区別できる。815°C および 750°C では χ 相と $M_{23}C_6$ とが析出するが前述の示差腐食法を用いて、 χ 相のみの体積率の時間変化をカンチメット 720 画像処理装置で測定すると、 χ 相は時間とともに増加し 5000h で、815°C および 750°C ではそれぞれ 1.8 および 1.0% に達する。この時効曲線は 750°C の時間を 2.5 で割ると 815°C の時効曲線と一致するようになる。625°C 時効では $M_{23}C_6$ のみが析出する。この温度の時効曲線は抽出残渣重量から求めることができる。時間とともに析出量は増加し、5000h で 1.0 wt% に達する。(菊池 実)

市販の Ni-Cr-Fe-Mo 合金 (Hastelloy Alloy X) の熱的安定性に関する研究

(G. Y. LAY: Met. Trans., 9A (1978) 6, pp. 827~833)

ジェネラルアトミック社で設計された高温ガス炉は、冷却剤として高圧のヘリウムガスを用いるが、そのガス温度は 648~816°C となる。この条件下で金属部品は 40 年の耐用を要求されており、これに用いる耐熱合金の設計には、合金の時効による組織変化および機械的性質の変化を定量化することが必要とされる。そこで本研究では供試材として Hastelloy Alloy X を用い、538, 649, 760 および 871°C における 10000h までの時効による硬さおよび室温での衝撃靱性の変化を調べている。試料の組成は 0.11C, 0.59Mn, 0.022P, 0.006S, 0.52Si, 2.41Cr, 19.28Fe, 8.64Mo, 2.16Co, 0.52W, <0.002B, 残部 Ni であり、粒度は ASTM No. 5 である。なお溶体化は AMS 規格 5536 で行っているが、 M_6C (格子定数: 10.995Å) 炭化物の粗い粒子が圧延方向に配列したまま残留していた。

649°C と 769°C では時効硬化が現れ、871°C では 4000h を過ぎてから、硬さのわずかな増加が観察された。しかし、538°C では 1000h までほとんど時効硬化は現れなかった。いずれ時効温度でも、室温における衝撃靱性は低下した。これは粒界上に広範囲に析出した M_6C' (格子定数: 10.775~10.896Å) 炭化物によるものと考えられる。538°C 以外での時効中に M_6C と M_6C' が析出したが、 M_6C の格子定数は固溶化材に残留する M_6C よりも小さく、10.964~10.995Å であつた。538°C 時効で固溶化材に残留していた M_6C の格子定数は、10000h で 10.992Å にわずかに減少した。また M_6C , M_6C' 以外に、760°C 時効では σ 相、871°C 時効では μ 相が析出した。(新井智久)

正 誤 表

鉄と鋼, 64 (1978)14, 主要目次, 目次, Contents に下記部会活動報告が脱落しておりました。深くおわび申し上げますとともに、ご訂正下さいますようお願い申し上げます。

運輸部会活動報告.....林 俊太...2266

Report of Transportation Committee of the Joint Research Society of ISIJS. HAYASHI...2266