

抄 録

—燃料および熱—

冶金コークスの反応速度に及ぼすアルカリの影響

(H. D. BEYER and W. PETERS: Arch. Eisenhüttenw., 50 (1979) 2, pp. 47~52)

高炉内でアルカリはシリケートの形で装入され、その一部は循環していることが知られている。室炉コークスおよび成型コークスのガス化反応速度に及ぼすアルカリの影響を、化学反応律速領域で重量変化の測定から調べた。試料は、粒度 3~2mm のコークスを 100°C, 1h 真空中で加熱乾燥し、25°C に冷却後真空中で KOH 溶液 (濃度は 0.68n と 2.72n) に 30 min 浸し、乾燥して作製した。

成型コークスは内部気孔表面積が大きく、室炉コークスに比べて、KOH 吸収量もガス化速度も大きくなった。すべてのコークスの反応速度は KOH 濃度と共に増し、3000 mol/m³ で一定になった。反応速度式は Langmuir-Hinshelwood タイプで表わすことができた。アルカリは炭素格子の電子欠陥へのドナーとして、炭素格子では電子のアクセプターとして作用する機構でアルカリによるガス化反応の促進効果を考察した。

アルカリ添加によるガス化速度の促進効果は、反応の活性化エネルギーが各試料でほぼ一定であり、主に頻度因子に顕著に現われている。しかも室炉コークスへの効果が大きく、成型コークスでの変化は少ない。反応速度比の CO₂ 分圧依存性を 850°C で求めた。その結果、CO₂-N₂ 系ではアルカリ添加で反応次数は 0 次への傾向を示し、室炉コークスでその傾向は大きい。CO₂-CO 系では CO による反応抑止効果があり、速度が低下するが、アルカリの添加で速度に大きく影響する。このことは高炉ガス組成においてもアルカリはコークスのガス化速度の促進に著しく影響する。(天辰正義)

—製 鋼—

鋼塊-鑄型鑄造工程中の熱輻射の影響

(J. HLOUSEK, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 6 (1979) 1, pp. 38~43)

金型鑄型の外表面における輻射熱流束分布とそれによる鑄型内温度分布に及ぼす影響を検討した。鑄型表面における総括伝熱係数は対流および輻射伝熱係数の和である。このうち、輻射伝熱係数は形状因子に依存する。形状因子は LAMBERT の法則から求めることができる。形状因子の数値解をデジタルコンピュータを用いて計算した。このようにして求めた輻射伝熱係数と対流伝熱係数を境界条件とし、凝固時の鋼塊ならびに鑄型内温度分布をアナログコンピュータを用いて解析した。解析は FOURIER の方程式であらわされる非定常熱伝導方程式を差分化して行った。

内部寸法、740×740×2500 mm、厚さ 160 mm の鑄鉄鑄型に 1540°C の溶鋼を 215 s の注入時間で鑄込み、132 min 後に型抜きした場合と、さらに上述の条件で鑄型に放熱板を付けた場合の 2 例について解析した、なお

隣接する鑄型間の距離は 350 mm である。

隣接する鑄型の遮蔽効果により鑄型周りの形状因子は変化し、その結果、隣接する鑄型に対抗する面の総括伝熱係数は 21.79 W/m²K であるのに対し、そうでない面のそれは 66.97 W/m²K で、型抜時の鑄型表面温度は対抗面に較べ 100K も低くなる。放熱板を取付けた鑄型では、隣接鑄型に対抗する面の放熱板に隣接した位置で形状因子は最小になり、総括伝熱係数も最小となる。したがってその位置で鑄型の表面温度は最高となり、型抜時で約 700°C となる。

本解析法を用いることにより、新しい金型鑄型の設計に際し、鑄型内の温度勾配を低減して鑄型の寿命の延長を計ることもできるし、与えられた鋼塊形状に対しては鑄型の外面形状を最適化することも可能である。

(木下勝雄)

溶解、脱酸及び非金属介在物の除去速度におよぼすフェロシリコンのけい素濃度の影響

(V. P. NOVOLODSKII, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, (1979) 1, pp. 23~27)

25%、45% 及び 75% の Si を含む Fe-Si 合金の溶鋼への溶解速度、脱酸速度及び非金属介在物の除去速度を研究した。高周波溶融した 0.1% C 鋼を用いた溶解試験から、合金中の Si 含有量の高いほど溶解速度の大きいことがわかったが、これは Si の高いほど熱容量の小さいためと考えられた。

電気抵抗炉で溶融した 300 g の溶鉄に Fe-Si 合金を添加し、酸素濃度電池によつて酸素活量 a_O を連続的に測定するとともに、採取した試料を分析して全酸素量の変化を決めた。

いろいろな Fe-Si 合金を添加して脱酸後の溶鉄の a_O は 3~5 min の間に減少した。75% Si 合金で脱酸した場合には a_O は 3 min で最小となり、25% 合金では 5 min で最小となった。 a_O が最小になったあとでは、0.3% あるいは 0.2% Si を添加した場合には一定となったが、0.1% を添加した場合には増加した。合金を白熱状態まで予熱した場合には、75% Si 合金を 0.18% Si に相当する量を添加した時、25% Si 合金を 0.2% Si に相当する量添加した時にも a_O の増加が見られた。

全酸素量と a_O から求めた非金属介在物としての酸素と光学顕微鏡で決めた介在物量の変化から、介在物の除去速度を比較した。25% Si 合金で脱酸した場合の介在物除去速度がもつとも小さかったが、これは生成する介在物が細かいことに起因することがわかった。

これらの結果から、取鋼脱酸は Si の高い Fe-Si 合金を利用することが有利であると結論した。

(郡司好喜)

電子ビーム再溶融法による鉄-ニッケル合金の蒸発脱酸

(A. S. KALUGIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, (1979) 1, pp. 28~31)

金属を高温の真空中で Si により脱酸した時の
[Si] + [O] = SiO(g)

による蒸発脱酸を Fe, Ni および Co について検討した。熱力学的計算から、0.3~0.5% Si の場合には SiO による蒸発脱酸が効果的に進行することを明らかにした。

電子ビーム溶融法により、Ni-16%Fe 及び Ni-50% Fe 合金を再溶融し、SiO による蒸発脱酸の過程を検討した。鑄型の上部に設置した冷却部分に附着した凝結物を分析した結果、多少酸素の多い SiO 組成をもっていた。この SiO は合金中の Si 含有量に比例して直線的に増加した。合金中の初期酸素が低い場合には再溶融後の Si が多少増加し、初期酸素が高い場合には Si は減少した。このような結果から、SiO の蒸発によつて脱酸の進行することが確認された。

実験値から、次式で表わされる速度常数 k を求めた。

$$\frac{2.303}{[O]_N - [Si]_N} \log \frac{[O]}{[O]_N} = kt$$

ここで $[O]_N$, $[Si]_N$ は初期濃度, $[O]$ は任意時間の濃度を示す。計算の結果、16%Fe と 50%Fe 合金の平均の k は、3.4 及び 2.5 cm³/mol·s となった。

さらに実験値を用い、再溶融速度と脱酸率の関係を計算した。脱酸率は $[O]_N$ に対する $[Si]_N$ の比の大きいほど大きくなった。しかし $[Si]_N$ が 0.5% 以上になると $[O]_N$ の変化は脱酸率に影響しなかつた。さらに、再溶融速度が低下すると脱酸率はいちじるしく増大した。

(郡司好喜)

スラグ層を通して鑄込んだレール鋼々塊の品質の改善
(V. I. BAPTIZMANCKII, et al.: Stal, (1979) 1, pp. 32~34)

4.35 t のレール鋼々塊を、鋼 t 当り 4 kg のスラグ混合物 (Al₂O₃ 8%, マンガン鉱 14%, けい石 12%, 十字石 6%, 石灰 30%, 高炉スラグ 30%) を用いて上注法で鑄込み、その品質を普通造塊の鋼塊と比較した。

収縮孔の深さは試験鋼塊の方が 20% 少なくなった。試験鋼塊の柱状晶帯の広さは高さで異なり普通鋼塊よりも 20~35% 小さく、等軸晶帯は 8~30% 広がった。シェルの厚さは試験鋼塊で 7~8 mm, 普通鋼塊で 10~11 mm となったが、これはスラグ層の存在により試験鋼塊の初期凝固速度が小さいためであった。鑄型の温度測定から、鑄込みから 15~20 min で普通鋼塊の鑄型の温度がもつとも高くなり、55~70 min で両者の鑄型温度は等しくなることがわかった。これはスラグ膜の熱抵抗が原因であると考えられた。

表面から 15 mm 及び 55 mm の位置について、鋼塊の高さ方向における Mn, C, Si, P 及び S の分布を調査した結果、両鋼塊において大きな差は見られなかつた。しかし試験鋼塊の S の平均含有量は普通鋼塊より 12% 低いことがわかった。

試験鋼塊の非金属介在物の分布は普通鋼塊のそれより均一であり、平均の含有量は普通鋼塊より 5% 低くなった。鋼塊底部の非金属介在物は普通鋼塊で 40.5×10⁻³%, 試験鋼塊で 24×10⁻³% であるが、頭部の非金属介在物は逆に試験鋼塊の方が多くなった。普通鋼塊中の硫化物は酸化物中に斑点状に含まれているのに対し、試験鋼塊中の硫化物は主として酸硫化物として存在することがわかった。

(郡司好喜)

— 鑄 造 —

回転凝固された再溶解鑄塊のマクロ偏析

(S. Kou, et al.: Met. Trans., 9B (1978) 12, pp. 711~717)

前報に引き続き、ESR あるいは VAR などの再溶解鑄塊のマクロ偏析の生成機構について、Sn-Pb 合金をモデルとして理論と実験の両面から解析した。

凝固中の鑄塊に 0~119 rpm の回転を与え、デンドライト樹間の融液に求心力あるいは遠心力を作用させてマクロ偏析への影響を調べた。計算モデルは、著者らがすでに報告している固液共存相内の流動を考慮したデンドライト樹間での溶質に関する物質収支式、連続の式、および、回転による外力項を考慮した流動に関する Darcy の式から成り立ち、実験条件から決まる共存相の形状と温度分布を用いれば鑄塊内の濃度分布が算出可能である。実験装置は前報にて詳述した装置を回転可能なように改造して用い、54~119 rpm の回転速度で 5.3×10⁻³~1.36×10⁻² cm/s の凝固速度の 5 個の鑄塊を作った。マクロ偏析に及ぼす回転数の影響は大で、回転数の増大に伴い中心偏析は低減し、フレッケルも消滅する。しかし最大回転数の 119 rpm では外周部の偏析が増大し、フレッケルが再び出現する。これら回転数の影響は低凝固速度の場合に特に大きく、凝固速度の増大につれて減少する。鑄塊横断面内の濃度分布に関する計算結果と測定結果間にはよい一致が得られ、フレッケルの発生についても再溶解の判定条件式、 $v \cdot VT/\epsilon < -1$, により予測可能である。なお、計算モデルでは Permeability, K , は液相率の二乗に比例するものとし、比例定数, γ , をパラメータとして計算値が測定値と一致するように γ の値を選んだ。このようにして得られた γ 値は結果的にはデンドライト二次アーム間隔の二乗に比例する関係にあり、従来の測定値と一致する。

(藤井徹也)

— 性 質 —

3種の316ステンレス鋼におけるクリープ中の組織及び延性の変化

(J. K. LAI and A. WICKENS: Acta Met., 27 (1979) 2, pp. 217~230)

水蒸気発生装置に広く用いられる 316 ステンレス鋼の高温長時間での炭化物及び金属間化合物の複雑な析出過程を調べる目的で、C 量を 0.04~0.07 wt% に変化させた 3 種類の 316 鋼を用いて、550~675°C, 応力 5.5~26.8 kg/mm² で、最長 8 万 h までのクリープ破断試験を行い、破断材の平行部及びネジ部についての光顕、走査電顕及び透過電顕観察により、単純及び応力時効での時間-温度-析出 (TTP) 曲線を求めた。また、これらの組織変化にともなうクリープ破断特性の変化を、主にクリープ破断伸びに着目して検討している。

単純及び応力時効材とも、600~675°C では、まず M₂₃C₆ が析出し、さらに長時間になると σ 相も析出する。なお、高温長時間側では χ 相も認められた。また析出量は単純時効材に比べ応力時効材で多く、塑性変形が析出を加速させるものと推察している。なお、析出量は 10 年を経てもいまだ飽和しない。短時間側でのクリープ破断は 3 鋼種とも w 型割れの発生伝播に起因するが、長

時間側での破断様式はC量の多少によつて異なる。すなわち、C量の高い鋼では σ/γ 相界面での割れの発生伝播、一方、C量の低い鋼では(σ 相は多量に析出するが)主に空泡の連結、あるいは粒内破壊に起因する。このため、前者は脆化の傾向を示し、後者は大きな延性を示す。以上のことより、破壊挙動の差異は σ/γ 相界面の強さの差に起因し、 σ/γ 相界面が弱いとこの界面で割れが発生伝播し、一方、 σ/γ 相界面が強いと空泡の形成、連結あるいは粒内割れにより破壊に至るものと推察している。(近藤義宏)

低合金鋼及び炭素鋼の腐食に及ぼす交流の影響

(D. A. JONES: Corrosion, 34 (1978) 12, pp. 428~433)

パイプラインや、鋼製導管などに迷走電流や誘導電流が流れることがある。従来から交流が鋼の腐食を促進すると言われているが、本研究はその事実を実験的に確認するとともに、その機構を調べることを目的としている。炭素鋼及び低合金耐侯鋼を試料として25°C、0.1N-NaCl溶液中で重量減法及び電気化学測定法によつて腐食試験を行った。60c.p.s, 115VのACトランスに結線することによりAC印加の影響を求めた。重量減を測定した結果、大気開放条件下では腐食量はACの影響を受けなかったが、N₂ガスで脱気した場合は炭素鋼、耐侯鋼のいずれも30mA/cm² AC印加により腐食量が4~6倍、大となった(大気開放条件より腐食量としては小さいが)。等価のDCアノード電流を通じた場合は当然ながら腐食量は著しく大であった。しかし、AC電流が小さいと、その影響も少ない。電位の上昇、減衰挙動を解析した結果、交流の印加により試料電極はアノードサイクル時よりカソードサイクル時の分極が速く、従つてアノード分極後、元に回復する余裕がなく、実質的にはアノード側に活性化されている。またアノード分極曲線に及ぼすAC印加の影響を求めた結果、脱気下ではAC印加によりアノード反応が復極し、アノードターフェル勾配が減じた。大気開放下では腐食電位は単に移りアノード復極がみられたが、この系の腐食を支配している拡散限界電流には変化がなかった。結局、ACによるアノード反応の復極作用はカソード半サイクル時におけるアノードの脱着あるいは表面皮膜の還元によるものと考えられる。(藤井哲雄)

二相ステンレス鋼溶接金属の室温における応力腐食割れに及ぼすフェライト量の影響

(W. A. BAESLACK III et al.: Corrosion, 35 (1979) 2, pp. 45~54)

二相ステンレス鋼溶接金属の応力腐食割れ(SCC)感受性ならびに割れ形態に及ぼすフェライトの量と分布の影響について検討を行った。

供試材は、304L母材の板に310または312溶接棒を用いて、パルスアーク溶接とガスタングステンアーク溶接により、フェライト量を1, 3, 6, 11, 16, 24%にそれぞれ調整した。これらの供試材から機械加工により引張型試片を作製した。SCC試験は、室温の脱気1NHCl中で定ひずみ速度引張試験(CERT)により行った。比較材として304ステンレス鋼の圧延材及び溶接金属の試片を用いて、上記環境中で引張速度 $5.28 \times 10^{-4} \sim 5.08 \times 10^{-3}$ cm/min (ひずみ速度 $1.48 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \sim 1.48 \times 10^{-5}$

s^{-1})により、割れ形態に及ぼす引張速度の影響について予備的に検討した。SCC感受性指数として、CERT試片の破断による断面収縮率と最大応力値を用いて評価した。

304ステンレス鋼圧延材及び溶接金属の両者とも、引張速度の低下とともに機械的性質も劣化し、とくに溶接金属において顕著であった。破面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察から、割れはSCCにより開始し、最終的には延性破壊によつて破断していた。延性破面に対するSCC破面の割合は、引張速度の低下とともに増加する。一方、フェライト1~24%の二相ステンレス鋼溶接金属の $1.48 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度におけるCERT試験結果では、連続したフェライト組織を有するフェライト16%の溶接金属において最も機械的性質の劣化が著しかった。フェライト11%までの溶接金属の割れは、フェライトにおける応力促進型の選択溶解とオーステナイト中のSCCの組合せにより起こるが、フェライト16%ではフェライトの選択溶解だけで割れる。フェライト24%では、フェライト、またはオーステナイト-フェライトの相境界における選択溶解により割れることが、光学顕微鏡及びSEMによつて明らかになった。

(石原只雄)

Type 304 オーステナイトステンレス鋼の溶接熱影響部における鋭敏化の防止

(J. F. Enrietto and R. E. LAWTHOR: J. Metals, 30 (1978) 10, pp. 21~24)

非安定化オーステナイトステンレス鋼の鋭敏化は粒界上のCr炭化物析出に伴う粒界近傍のCr欠乏層によつて引き起こされることはよく知られている。この鋭敏化を避けるために、(1)本来鋭敏化しない合金、すなわち安定化した合金あるいは炭素濃度の低い合金を用いる、(2)鋭敏化する合金であっても、鋭敏化温度範囲にさらす時間を短くする、という二つの方向がある。実用的には第2の方法が望ましい。しかし、溶接のときは熱影響部(HAZ)は必ず鋭敏化温度域に一定時間さらされる。この報告は304型オーステナイトステンレス鋼を用いて溶接継手のHAZ鋭敏化と素材の炭素含有量、溶接時の入熱および溶接方法との関係を明らかにすることを目的としたものである。

素材の炭素濃度は0.035から0.080%までの範囲にあつた。4種類の溶接方法を用い、入熱を5から120kJ/inまで変化させた合計25種類の溶接条件の異なる継手を作成した。これらから採取した試験片を16%硫酸および6%硫酸銅を含む沸騰水溶液中に24h浸し、直径が試験片の厚さの4倍になるまで曲げたときの割れの有無から、粒界腐食感受性の有無を調べた。

25の継手の内、3種類のみが鋭敏化したにすぎず、溶接時の鋭敏化はむしろ例外的な現象であることがわかった。304型オーステナイトステンレス鋼の通常の炭素濃度範囲であれば、炭素濃度の差は鋭敏化に特に重要な影響を与えない。溶接時の鋭敏化を避けるために重要なことは入熱と継手のデザインである。すなわち、入熱が大きすぎたり、薄い継手で伝熱が不十分であつたりするとHAZは鋭敏化する。(菊池 実)

2.25%Cr-1%Mo 鋼の延性-脆性遷移温度に及ぼす結晶粒径の効果

(D. LONSDALE and P. E. J. FLEWITT: Met. Trans., 9A (1978) 11, pp. 1619~1623)

鉄及び鉄基合金の延性-脆性遷移温度 (T) に及ぼす結晶粒径 (d) の効果が $T = A \ln d$ (A : 定数) の関係式で与えられることはよく知られている。しかし、低合金鋼はマルテンサイト、あるいはベイナイト組織であるため、 d の有効値として、いかなる組織因子 (例えば旧オーステナイト (γ), 結晶粒径, ベイナイトのコロニーサイズ, 及び個々のラスサイズなど) を用いるかを検討することは重要である。そこで、本研究では 2.1/4Cr-1Mo 鋼の延性-脆性遷移温度に及ぼすこれら組織因子の効果を系統的に検討した。

0.12C-2.2Cr-0.91Mo 鋼の V ノッチ・アイゾット衝撃試験片を 10^{-5} torr の真空下で 1050~1150°C の熱処理を行い、旧 γ 粒径を 40~150 μm に調整した。組織は上部ベイナイト組織であり、残留オーステナイトは認められなかった。また、半数の試料に 550°C, 8h の熱処理を行って、脆化させた。衝撃試験は -196~200°C で行い、破壊した試験片から引張試験片を作製し、室温での定歪速度引張試験も行い、走査電顕による破面観察なども含めて、以下の結論を得ている。

1) ベイナイトのコロニーサイズと旧 γ 粒径との間に直線関係が得られた。2) 室温の降伏点は旧 γ 粒径により、Hall-Petch の式で整理でき、 σ_y (ねばい鋼) = $382 + 22d^{-1/2}$, σ_y (脆い鋼) = $325 + 22d^{-1/2}$ の実験式を得た。3) 衝撃エネルギー値の変化より求めた延性-脆性遷移温度は、旧 γ 粒径に依存し、脆い鋼では 15Kmm^{1/2}, ねばい鋼では 19Kmm^{1/2} の依存度を示した。4) 低温 (-196°C) での試験で得られた破面観察より、破面の大きさは旧 γ 粒径よりも、むしろベイナイトのコロニーサイズとほぼ同じである。(近藤義宏)

焼もどした 9%Ni 鋼中の残留オーステナイトの機械的安定性

(G. K. SYN, et al.: Met. Trans., 9A (1978) 11, pp. 1635~1640)

適切な焼もどし処理を行つた Fe-5~9% Ni 鋼は、すぐれた低温靱性を持ち冷凍容器用材料として利用されている。この合金中に含まれている 5~10 vol% の残留オーステナイトが、すぐれた低温靱性の原因であると考えられている。低温で破壊試験した Fe-9%Ni 鋼の延性破面に含まれている熱的に安定なオーステナイトの性質をメスバウアー分光の手法と透過型電顕を用いて調べた。

引張試験片の形状にした Fe-9%Ni 鋼を 900°C で 2h 焼なまし、細粒化処理を施した後、575°C で 1h 焼もどし、水焼入れし 77K で低温破壊試験を行つた。破壊した試片の一方をメスバウアー分光の試料とした。もう一方の試片の破面表面に純鉄を電気メッキし、透過型電顕による破面観察に工夫を凝らした。

変形の起つていない試料表面では、8 vol% 程度の残留オーステナイトが含まれているが、破面から深さ 0.1 μm 程度の領域ではオーステナイトはマルテンサイトに変態していることがメスバウアー分光の観察からわかつた。破面を 1mm 程度電解研磨しても、その表面からはオーステナイトは検出できなかった。

破面直下の領域の電子線回折図形から、この領域においてかなりの塑性変形が起つており、オーステナイトの回折図形はこの領域からは得られなかつた。破面から深さ 20 μm 程度の領域の電顕組織は、残留オーステナイトを含んでいる領域の組織と似ているが、この領域からもオーステナイトの回折パターンは観察されず、残留オーステナイトはマルテンサイトに変態していた。この結果は、メスバウアー分光の結果とよく一致し、Fe-9%Ni 鋼に含まれている残留オーステナイトが、変形中に靱性に富んだマルテンサイトに変態することを明らかにして (梶原正憲)

ステンレス鋼における粒界のクリープ抑制

(A. HORSEWELL: Met. Trans., 9A (1978) 12, pp. 1843~1847)

高温で用いられるオーステナイトステンレス鋼の大部分は、粒内を微細な合金炭化物の析出で強化し、粒界を $M_{23}C_6$ の析出で強化している。すなわち、クリープ抵抗を増大させるためには、粒内の析出強化に対応して粒界すべりを抑制する必要がある。本研究は粒内をバナジウム窒化物析出で、粒界を $M_{23}C_6$ 析出で強化した 316L 型オーステナイト鋼を用いて、クリープ試験材の粒界近傍の転位配列を中心とした組織を観察し、従来不明確であつた粒内強化と粒界強化との相互関係を明らかにすることを目的としたものである。

用いた鋼の組成は 18%Cr-12%Ni-2.7%Mo-0.4%V-0.1%N-0.03%C である。この鋼はクリープ試験温度である 650°C で VN_{1-x} を主に転位上に析出する。クリープ試験を中断した試験片から電子顕微鏡用試料を作成し透過法で観察した。

加速クリープ域内にある試料を観察すると、130MPa という臨界応力値があることがわかる。この値を超えると粒界を発生源とする転位の集積が認められるが、臨界値以下では集積転位はほとんど観察されなくなる。発生した転位上には短時間経過後でも VN_{1-x} が析出し、転位を固着している。定常クリープ域では、転位配列は時間に依存せず一定である。粒界上には $M_{23}C_6$ の他に微細な VN_{1-x} が析出し、これが粒界すべりを抑制している。このため、 VN_{1-x} の粒界上析出がない他の鋼では母相と $M_{23}C_6$ との界面が転位発生源となつていのに対して、この鋼では $M_{23}C_6$ 界面は転位発生源とはなつておらず、加速クリープ域でも $M_{23}C_6$ 界面のボイドの発生、はく離は観察されない。このように塊状の $M_{23}C_6$ と微細な VN_{1-x} の粒界上の析出は、粒界すべりを効果的に抑制し、クリープ破断伸びを増大させる。

(菊池 実)

塗装性の優れたならびに劣つた冷間圧延鋼板の表面性状

(J. A. SLANE, et al.: Met. Trans., 9A (1978) 12, pp. 1939~1942)

塗装した良好なおよび劣つた耐食性を有する冷間圧延鋼板表面の性状を検討した。バッチ式焼きもどした市販の低炭素鋼を塗装し、塩水噴霧試験によつて耐食性をふるい分け、鋼の表面性状を調べた。その結果、鋼表面の溶解残渣を X 線回折したところ、一般的には Fe_3O_4 に近いパターンであつた。黒鉛で汚染された試験片の場合には、黒鉛の明らかなパターンが認められた。走査型電

子顕微鏡観察によると、塗装性の優れた鋼表面は溝状になつた粒界、結晶面を横切るストライエーションから知られる粒表面のファセッディング、および直径約 $1\mu\text{m}$ の Mn を含む粒子の分布が認められた。これら三つの特徴ある表面は、全体の約 50% を占めていた。光学顕微鏡観察によると、これらの部分は張り出しており、引つ込んだ部分では、これらエッチングの特徴および粒子分布が認められなかつた。一方、塗装性の劣つた鋼表面は粒界の溝が浅く、しかも全体の 5% 以下でしか認められなかつた。この場合、ファセッディングは認められず、Mn を含んだ粒子は主として浅い溝状になつた粒界に認められた。さらに、全体の 50% 以上を占める張り出し部で特徴ある腐食像を示しており、圧延ロールの痕跡の溝中に不連続な暗色の相が縞状になつて観察された。黒鉛と塗装性の関連はなかつたけれども、これで汚染された鋼表面は、黒鉛が素地金属の表面空孔中に存在し、フェライト上にエピタキシャルに生長して部分的な広がりおよび薄層が各フェライト粒に対応する集まりで並んでいた。鋼表面および近傍の炭素、酸素および鉄をオーグメント電子分光分析で半定量したところ、塗装性の劣る試験片は、優れた塗装性のものと比較して炭素濃度が高かつた。酸素/鉄の比は、いずれの試験片でも同じであつた。また、S, Cl, Ca および N の表面濃度は、耐食性に無関係であつた。ESCA によつて、表面の炭素は過半数のものが有機物であることが示された。

(黒沢勝登志)

細粒のスパッター蒸着した 304 ステンレス鋼の酸化抵抗

(M. D. MERZ: Met. Trans., 10A (1969) 1, pp. 71~77)

スパッター蒸着した 304 ステンレス鋼は、空気中の高温酸化抵抗が異常に大きい。この機構を解明するために $6\times 6\times 1\text{mm}$ のスパッター蒸着試料 (S 試料) を用いて実験を行つた。比較材として同じ大きさの鍛造材 (W 試料) を用いた。

スパッター蒸着で作成後 1000°C 、2h 加熱処理を施した粒径 $3\sim 4\mu\text{m}$ の S 試料を $800, 900$ および 1000°C で最長 1000h 酸化させた。S 試料の酸化増量は W 試料の増量に比べるとはるかに少ない。S 試料ははく離も少なく、酸化皮膜は薄く、合金部との密着性がよい。W 試料の酸化皮膜は厚く、皮膜内で組成が層状に繰り返し変化しているが、S 試料の皮膜にはこのようなものは認められず、皮膜内の組成は均質であつて、W 試料の皮膜に比べて Cr および Mn が高く、Fe 含有量の少ない MnCr_2O_4 が形成されている。

このように S 試料で酸化抵抗が著しく改善されることは、結晶粒が微細であり、この結晶粒径が高温でも安定であることのためである。微細結晶粒では粒界拡散の寄与が増大し、全体としての Cr および Mn の拡散が促進され、表面に均一な Fe 含有量の少ない MnCr_2O_4 が形成されるようになる。この酸化層が薄く、密着性がよく、はく離を起こさないのは、密に分布する結晶粒界が酸化皮膜に対して機械的なキーイング効果を示すことによるものと考えられる。

(菊池 実)

フェライト鋼および二相鋼の機械的性質におよぼす Si と P の影響

(R. G. DAVIES: Met. Trans., 10A (1979) 1, pp. 113~118)

フェライト相にマルテンサイトを分散させた二相鋼が同程度の引張強さを持つ低合金鋼よりも伸びが大きくすぐれた加工性を示すために最近注目を集めているが、本論文では固溶強化によつてフェライト相の引張強さを大きくするのに最も効果的な P と Si の含有量変化が引張強さと靱性におよぼす影響を調べている。

試料は、真空溶解法によつて溶製したものを約 1000°C での熱間圧延とその後の冷間圧延によつて 1.5mm 厚にした後、結晶粒度を調製するため $600\sim 900^\circ\text{C}$ で 1h 再結晶化した。

降伏点 (σ_y) と結晶粒径 (d) との関係は純鉄と Si 鋼で $\sigma_y = 18.0\text{MPa}/d^{-1/2}\text{mm}^{-1/2}$ 、0.2%P 鋼と 0.4%P 鋼で $\sigma_y = 23.5\text{MPa}/d^{-1/2}\text{mm}^{-1/2}$ のように表わすことができる。フェライト相の降伏点は Si、P の含有量が増えるほど大きくなる。均一伸びは純鉄、Si 鋼、P 鋼のいずれも結晶粒が細かいほど小さくなるが、純鉄ではその傾向が小さく、Si および P 量が増すほどその傾向は大きくなる。しかも、Si と P の添加は均一伸びを小さくする。同一含有量の Si 鋼あるいは P 鋼では、引張強さが大きくなるほど均一伸びは減少するが HSLA 鋼よりも大きい。また、Si 鋼の均一伸びは P 鋼よりも大きい。2%Si-0.2%P を含むフェライトは、強靱性の点で最もすぐれ、同一引張強さの HSLA 鋼よりも大きな均一伸びを示した。

(梶原正憲)

—物理冶金—

Fe-Ni-C 平衡状態図の Fe 隅の決定

(A. D. ROMIG Jr. and J. I. GOLDSTEIN: Met. Trans., 9A (1978) 11, pp. 1599~1609)

隕石、月の石や土の中に発見された金属粒子は、主に Fe と Ni とから成り、少量の Co, P, Si および C を含んでいる。隕鉄中に含まれている炭化物は $(\text{FeNi})_3\text{C}$ と $(\text{FeNi})_{23}\text{C}_6$ であり、 $(\text{FeNi})_3\text{C}$ は月の石と土の中にも発見されている。Fe₃C は、元来準安定な炭化物であり、Ni を含むほどますます不安定になる。BRETT は、 $(\text{FeNi})_3\text{C}$ の安定な範囲を記述するために Fe-Ni-C 系の詳細な理論状態図を作成しているが、Fe 隅の完全な実験状態図は未だ報告されていない。本論文では地球外に存在する金属-炭化物集合体の成長機構を理解するのに必要な Fe-Ni-C 系平衡状態図を実験的に決定した。

純粋な Fe, Ni および C をアルミナルツポに入れ、アルゴンおよび水素雰囲気中で誘導溶解法によつて溶製した。試料は、アルミナルツポに入れ Ta 箔を酸素ゲッターとして透明石英管中に真空封入し、 1473K で 10~14 日間均質化した後、水焼入れした。その後各温度で $(\text{FeNi})_3\text{C}$ を安定に成長させるための平衡化時効を行つた。

各相に濃度勾配が存在しない試料では、各相のバルク組成を EPMA で定量分析し、二相共役線および三相三角形を決定した。濃度勾配がある相では、隣接する相との界面組成を外挿法によつて求め二相共役線および三相三角形を決定した。これら両者の結果はよく一致した。

1003K で γ 相は $(\text{FeNi})_3\text{C}$ が α 相と平衡し、三相平

衡は現われない。923K では $\gamma + \alpha + (\text{FeNi})_3\text{C}$ 三相三角形が現われ、 $\gamma + \alpha$, $\alpha + (\text{FeNi})_3\text{C}$, $(\text{FeNi})_3\text{C} + \gamma$ に二相領域がそれ隣接している。873K と 773K で出現する相平衡の種類は 923K と同じである。温度が低くなるほど α 相中の Ni の固溶限は増加し γ 相中の Fe の固溶限は減少する。各温度で出現する $(\text{FeNi})_3\text{C}$ は化学量論組成である。

(梶原正憲)

χ 相によつて強化されたフェライト系ステンレス鋼の平衡に関する研究

(I. C. I. OKAFOR and O. N. CARLSON: Met. Trans., 9A (1978) 11, pp. 1651~1652)

すぐれた高温特性を持つフェライト系ステンレス鋼の広範囲な応用性が注目されている。Cr や Mo を含むフェライト系ステンレス鋼は耐食性がすぐれ、応力腐食割れと焼もどし脆化も起こりにくく、値段はオーステナイト系ステンレス鋼やニッケル基合金よりも安価である。

Huet らは、2%TiO₂ あるいは 1%Y₂O₃ の添加によつて χ 相を安定化した Fe-13%Cr-1.5%Mo-3.5%Ti 鋼を開発した。この鋼 700°C におけるクリープ破断強さは、316 オーステナイトステンレス鋼に匹敵する。本研究では、Fe-Cr-Mo-Ti 系合金の各温度における χ 相と

フェライト相との平衡組成を決定し、異なる Ti/Mo 比の χ 相の性質を調べた。

不活性ガス雰囲気のアーク溶解法により、35g のボタンメルト鋳塊として試料を溶製した。EPMA, 熱分析, 金属組織の観察および X 線回折などの手法を用い、1250°C 以下の温度範囲での擬二元系断面で表わした Fe-Cr-Mo-Ti 系平衡状態図を作成した。この状態図では、温度軸を縦軸にし、(Cr+Mo+Ti) の原子%を横軸にした。

フェライト母相中への χ 相の溶解度は、温度が高くなるほど増加し、1000°C 以上でこの傾向はさらに顕著となる。フェライト相と χ 相の共晶温度は 1325°C である。フェライト相の格子定数は、温度が高くなるほど大きくなり、700~1250°C の範囲で 2.873~2.91 Å のように変化した。700°C ~ 1050°C の温度範囲における χ 相の格子定数は 8.864 Å の一定値を保つが、1050°C 以上では温度増加に伴って大きくなる。 χ 相はかなり広い組成範囲を持つが 1050°C 以下でフェライト相と平衡する組成は Fe₄₂Cr₉Mo₁Ti₆ である。Fe₃₆Cr₁₂Mo_{10-x}Ti_x なる組成の χ 相では、 x が 10 に近づくほど硬さと格子定数が大きくなり、融点が低くなる。Ti を最も多く含む χ 相の組成は Fe₃₆Cr₁₂Mo₃Ti₇ である。(梶原正憲)