

抄 録

— 製 銑 —

着火後の高温排ガス及びプロセスガスを用いた焼結の排熱処理に対する試験とモデル計算

(F. CAPPEL, et al.: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 7, pp. 327~333)

焼結銑の製造に当たって、燃料費の高騰及び工業国における環境保護に対する強い要求もあり、製造価格は、年々増加する傾向にある。このため、着火後、焼結機から発生する高温排ガスをリサイクルすることにより、所要の固体燃料を減らすことができる。しかも、大気に放出する排ガスの絶対量も減らすことができるので、有害ガスの公害対策費も節約できる。これを意図して、モデル実験を行った。試料は、塩基度が1.5の物を用いた。ガス温度としては350°C, 600°C, 800°Cを選んだ。排熱処理は、2~14 min 間行った。この処理時間をパラメータとして返し銑の装入量で無次元化した。その発生量に対する石炭粉の配合率の関係を調べたところ、負の勾配を持つ直線関係のあることがわかった。しかも、処理時間を長くするにつれて、石炭粉の配合量を少なくすることもわかった。これと同様のパラメータを用いて、石炭粉の配合率に対する焼結速度の関係を調べたところ、上述と同様の関係を得た。焼結層断面の温度分布を調べたところ、排熱処理をしない場合に比べて、溶融帯が拡大していることがわかった。ガス温度と固体燃料消費量との関係を、排熱処理時間をパラメータにとつて、調べたところ、温度一定の場合、排熱処理時間が長くなるにつれて消費量は減少することがわかった。実験値と比較できるモデルを作り、エネルギー計算を行った。その結果、400m²の焼結機では、必要なエネルギーを86 Gcal/h にまで下げ得ることがわかった。これは、固定炭素にして26%が節約された。排ガス量も40%にまで下げ得ることもわかった。(小林一彦)

直接還元用鉄粉添加コールドペレット

(侯希倫: 鋼鉄, 14 (1979) 3, pp. 45~53)

鉄粉添加コールドペレットは常温常圧下で少量(約5%)の海綿鉄を使つて粉銑を固結する方法であり、粘土などの粘結剤を必要とせず、回転炉装入に必要な10 kg/個の強度を得るものである。海綿鉄は直接還元で生産された成品を80~100メッシュに磨銑して使用し、自給できる。これは鉄粉がペレタイジングの際に水分により水酸化鉄になる作用を利用したもので、反応により40~60°Cに発熱する。

実験室では磁鉄銑と硫酸滓を使用し、石炭粉を内装したものとしないもので、3種の乾燥を行った。グリーンペレットを(i)24h自然乾燥する。(ii)200°Cに30 min乾燥する。(iii)10h乾燥後200°Cに加熱する。それらのものを600°Cに加熱したが破裂はしなかつた。

半工業化試験は1977年6, 7月に行い、1.1mφ×14mの回転炉で試験した。燃料は高硫黄石炭で硫黄装入量は30 kg/tに達したが、16.5%の石灰を装入し、海綿鉄中の硫黄は0.1%になった。自然乾燥とサイロ乾燥を

行つたが、800 mm φ×2mのサイロの下部より送風乾燥をすると16hで強度は10 kgとなつた。操業は順調で、還元率は95%に達し、石炭内装のものの方が還元性が良く、壁付は無かつた。

以上の結果から、工業生産工程を考えると、コールドペレットはまずサイロで16h乾燥し、回転炉出口温度が還元過程の必要から850°Cに達するので、この廃ガスに空気を混ぜ200°Cに加熱すると、水分は完全に除去され、炉内での爆裂を防ぎ、強度の高いペレットを製造できる。この方法はグレートキルン法に比べ約20%の資本の節約になる。(相馬胤和)

— 製 鋼 —

Röchling-Burbach における直径 2300mm の鍛鋼用エレクトロスラグ再溶解法

(R. JAUCH, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 6 (1979) 2, pp. 75~83)

Röchling-Brubach GmbHでは、1971年に直径2300mm鋼塊用のESR設備を作つた。以来、種々の技術上の問題を解決して、今では160tまでの鋼塊ができる。技術上の主な問題は次の通り。Ni, Cr, Mo, V鋼の例で述べた。

1. 板熱、溶解速度、スラグ組成および温度等の適正条件を選び、鑄型と鋼塊の隙間からのスラグ漏出を防ぐことができた。
2. スラグにAlを添加し、スラグ中の(%Fe)≤0.5%にし、脱酸([O]=20~30ppm)、脱硫([S]≈0.002%)反応を確保する。タービンローター等、クリープ特性が問題のとき、[Al]≤0.01%に管理できる。
3. スラグの乾燥、乾燥空気雰囲気での溶解などにより、水素は消耗電極中の含有量より増さない。約2ppmである。
4. プール深さは1mで浅く、完全な方向性凝固組織となる。偏析線は無い。Cr, Moのマクロ、ミクロ偏析を、通常鋼塊のそれと比べると極く軽微である。酸化物硫化物とも微細で均一に分布している。
5. ホット・トップ時に鋼塊が収縮して、鑄型との間隙ができてスラグが漏れるのが問題であつたが、鋼塊移動を止め、鑄型下端を水冷板で封じ、スラグ流出を防ぐようにした。

鋼塊は鍛造比1.5~2に加工して機械的性質を調べた。内部まで均質良好である。超音波探傷試験でも、検知し得る欠陥は無かつた。(小口征男)

モンテカルロ法を用いた珪酸塩およびアルミノ珪酸塩融体中のイオン種の計算

(C. BORGIANI and P. GRANATI: Met. Trans., 10B (1979) 3, pp. 21~25)

溶融珪酸塩およびアルミノ珪酸塩中のイオン種を、モンテカルロ法を用いて計算した。融体中の酸素イオンが四面体格子を作り、四面体中にSiかAlが入るか、またはなにも入らない(空孔)モデルを想定し、Si-空孔(Si-O⁻に対応)、Al-空孔(Al-O⁻)の生成エネルギー

($\epsilon_{\text{Si-vac}}$, $\epsilon_{\text{Al-vac}}$) には, 前報 (Met. Trans. 8B (1977), p. 148) で求めた値を用いた. また計算規模は 512 (= 8^3) サイトであり, 周期的境界条件により表面効果を除いた. 任意の Si, Al, 空孔の配置の初期条件から出発し, 10^6 オーダーのマルコフ過程配置変化を計算機で行わせ, 平衡状態を得, この平衡状態における各イオン種の割合を求めた.

MeO-SiO₂ (Me=Fe, Mn, Mg, Ca) 2 元系を検討し以下の知見を得た. N_{MeO} が 1.0~0.6 の時, O²⁻ の割合は MASSON 他二, 三の文献の値とよく一致するが, SiO₄⁴⁻ の割合は MeO が高濃度の時, $\epsilon_{\text{Si-vac}}$ が大きい MeO を添加した場合しか一致しない. この差が大きくなるのは, N_{MeO} が 0.6 以下の時にマクロ分子が存在し, SiO₄⁴⁻ モノマーと共存するためである. 計算から得たイオン種は, MASSON の仮説に一致し $\text{SiO}_{3n+1}^{(2n+2)-}$ 型であり, $n=30\sim35$ のものまで見いだされた. また, ポリマーイオンの立体構造は $\epsilon_{\text{Si-vac}}$ によつて決まる. すなわち, Me²⁺ イオンの種類により $\epsilon_{\text{Si-vac}}$ が大きくなるに従つて, 直鎖状構造が減少し分枝構造が増加する.

一方, 製鉄・製鋼過程で最も興味深い CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-FeO-SiO₂ 3 元系についても検討した. 2 元系の場合と同様にイオン種は (SiAl)_nO_{3n+1}⁽²ⁿ⁺²⁾⁻ 型である. SiO₂ が同量の Al₂O₃ で置換されると, SiO₄⁴⁻ が減少しより複雑な型の鎖状イオンが増加する. さらに Al₂O₃ を加えると典型的なアルミン酸塩の構造となる. また, これらのイオン種に対する温度の影響はほとんどない. CaO-FeO-SiO₂ 系においては, SiO₄⁴⁻ 型のイオン種の割合が大きい, FeO の増加に従いより長い鎖状イオンが増加する. (竹内秀次)

鋼の脱酸の冶金学的基礎

(T. OEFERS, et al.: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 8, pp. 389~397)

表記の題目のもとに, 脱酸平衡, 脱酸の動力学, 脱酸生成物の形態, インジェクションメタラジーの重要性, 出鋼・ casting 流の再酸化, 二次脱酸生成物の析出について論じる.

Ce, Ca などの脱酸平衡は, きわめてばらつきが大きい, あるいは未だ測定が行われていない. ルツボ材の高品質化と, 分析技術の進歩に加えて, EMF 測定の実用化により, 低酸素量 (活量) の正確な測定が可能になった現在, これらの脱酸平衡の正確なデータが望まれる.

脱酸生成物の核生成, 成長, 分離については, 既に 1960年に, 脱酸生成物が, 脱酸剤添加直後急速に核生成, 成長し, 溶解酸素量がこれに伴い急速に減少する, 一方全酸素量は, 脱酸生成物の分離浮上につれて次第に減少し, 一定値に達するとする PLÖCKINGER のモデルが提出されている. 今日, その後の研究手法の進歩により, その正しさが再確認されつつある.

脱酸生成物の分離浮上は, その物性値 (界面張力や密度) から推定される状況と異なる結果を示すことが多い. その原因の一つが, 介在物の形態の違いにあることが, 走査電顕による観察で, 明らかにされつつある.

溶解効率の上昇をはかるため, 精錬工程の一部が, 精錬炉から取鍋へ移行しつつある. 取鍋での Ar 吹込みは溶鋼の均一化のほか, 介在物の分離, 合金元素の溶解の

促進などの利点をもつ. 他に, 固体物質 (Ca, Mg および高炉スラグ粉砕物など) の吹込みも有利である.

鑄造流の大気中酸素による再酸化は, 溶鋼滴による吸収, 下降流によるひき込み, 鑄型内鋼浴面での乱れによるまき込みなどによる.

二次脱酸生成物の析出には, マッシーゾーンにおける濃化が決定的な役割を演ずる.

軸受鋼などでは, 二次介在物も疲労強度に悪影響をおよぼすので, 真空処理による C 脱酸の後, Si を添加することにより, その生成を最小限に抑制する.

(檀 武弘)

電気化学的手法による酸素測定技術の現状と開発の問題点

(W. PLUSCHKELL: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 8, pp. 398~404)

電気化学的手法で酸素を測定することが製鋼現場に工業的規模で導入されたのは 1972 年である. 本報は, 測定原理, 通常のゾンデの概況および誤差についてのべている.

酸化物固体電解質の両端に電極を設置し, この電極付近の酸素分圧 p_{O_2}' が既知のとき, 温度 T と発生する起電力 E よりもう一方の電極近傍の p_{O_2}'' を次式により求める, というのが原理である.

$$E = (RT/4F) \int_{p_{\text{O}_2}''}^{p_{\text{O}_2}'} t_{\text{ion}} d \ln p_{\text{O}_2}$$

ここで t_{ion} はイオンの輸率である. $t_{\text{ion}}=1$ のときには NERNST の式 $E = (RT/4F) \ln p_{\text{O}_2}''/p_{\text{O}_2}'$ となる. p_{O_2}' を金属 M とその酸化物 M_xO_y の平衡酸素分圧とすると溶鋼中の酸素の活量 a は $a = \exp\{1/y \Delta G^\circ(M_xO_y) - \Delta G^\circ[\text{O}] - 2EF\}/RT\}$ となる. F はファラデー定数, $\Delta G^\circ(M_xO_y)$ は M_xO_y の標準生成自由エネルギー変化, $\Delta G^\circ[\text{O}]$ は酸素が溶鋼に溶解するときの自由エネルギー変化である.

固体電解質として使用される酸化物は, 安定化 ZrO₂ あるいは固溶物を含有する ThO₂ である. これらに固溶させる酸化物は CaO, MgO, Y₂O₃ あるいは La₂O₃ がある. ZrO₂ は ThO₂ より熱的に安定であり, より多く用いられているが, ThO₂ の方が低酸素濃度まで正確な測定ができる. M_xO_y として, Cr₂O₃ あるいは MoO₂ などが用いられるが, Cr₂O₃ を使用することが多い.

系統的誤差は, 電解質の電子伝導性, 電極付近の分極, 電解質表面の化学変化などに起因する. 確率的誤差は熱ショックによる固体電解質の割れに起因することが多い. 現状のゾンデの測定成功率は約 90% である. 同一取鍋中の溶鋼を測定したときの再現性は ± 5% の変動範囲内で達成されている. (雀部 実)

電気化学的酸素測定法の製鋼工場への応用の数例

(W. PLUSCHKELL: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 8, pp. 404~411)

酸素プローブが製鋼工場で成功裡に最初に使用されたのは LD 転炉で, これにより正確なあと吹きあるいは正確な出鋼後脱酸が行われるようになった. 1976年と 1978年のデータを比較すると, 測定のばらつきが後者では少なくなっているが, その理由はゾンデ形状を改良したこと, ゾンデの挿入を半自動化したこと, ゾンデの品質が向上したこと, にある. O と C の関係がばらつきなく測定されるようになった理由には, 炭素の分光分析精度の

向上も寄与している。

造塊工程への寄与では、セミキルド鋼、キルド鋼の脱酸剤投入量が正確に決められるようになった。リムド鋼への応用ははじまつたばかりであるが、取鍋中で平衡より酸素活量の高いリムド鋼が 11 t 鑄型に注入されると注入終了後約 1 min で $C-O$ の平衡値に達することが測定され、これを応用して、リムド鋼鑄造の際の目標 C %、取鍋内 C %、取鍋内 O %、溶鋼上昇速度、目標ソリッドスキン厚さ、注入温度の関係を示したモノグラフが作られている。また、快削鋼中の硫化物の形態が溶鋼中の酸素量で制御できる、という報告もある。

ガス相の酸素分圧を測定して効果を上げている分野もある。VOD 精錬ではガス相中の酸素分圧を一定に保持することにより、Cr の歩留りを向上させている。焼鈍炉中の酸素分圧を測定し燃焼速度の制御をして、表面からの脱炭を制御する方法も用いられている。

(雀部 実)

溶解・精錬炉から凝固までの製鋼過程における酸素の挙動

(K. SCHÄFER: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 8, pp. 412~420)

取鍋或いは二次精錬法が多用されるにつれ、出鋼から凝固までの酸素の動きを把握することが、プロセスを制御し、鋼の品質を確保するうえで、ますます重要視される。

溶鋼の酸素量は、主要な冶金精錬反応によるだけでなく、耐火物、スラグ、雰囲気との不可避の接触によっても複雑に変化するが、近年実用化された酸素濃淡電池による起電力測定により、酸素の活量を直接知ることが可能となつたため、きわめて詳細に把握できるようになつた。

本論文では、まず各種溶解・精錬炉での $C-O$ 平衡の特徴について述べ、とくに転炉での終点決定のための起電力測定の活用について具体例を挙げて説明する。

つぎに、出鋼時および取鍋内での酸素量と脱酸度の調整について、リムド、セミキルド、キルドの各鋼種別に検討し、起電力測定の重要性に言及する。

また、出鋼時の、溶鋼とスラグとの分離の必要性に鑑み、炉別に考案された多数の方法の特徴を論ずる。

さらに、取鍋脱酸に対するライニングの影響、可溶性 Al の含有量調整、酸化物および硫化物清浄度の改善について考察する。

最後に、こうして処理された溶鋼の、鑄造時における再酸化について、注入流の形状、雰囲気からの遮断の具体例 (浸漬ノズル、パウダーなど) について述べ、その効果について論ずる。

なお、高い応力のかかる工具鋼や、大型鍛造用鋼塊の製造に用いられる真空鑄造法と ESR 法についても検討が加えられる。

(檀 武弘)

— 性 質 —

304 ステンレス鋼の水素割れ

(C. L. BRIANT: Met. Trans., 10A (1979) 2, pp. 181~189)

304 鋼の水素割れについて、低合金フェライト鋼では

水素割れを助長するとされている粒界の不純物の効果と役割を検討した。また、変形により生成するマルテンサイトが粒界に連続して生成する場合には、不純物の影響がほとんどなくなることを明らかにしている。

試料は 304 鋼組成の高純度材料で、高炭素材 (0.069%)、低炭素材 (0.022%) およびそれぞれに 0.06% の P を不純物として添加し、1100°C 固溶化またはその後 650°C 24 h 鋭敏化処理を行つた。破断試験では、水素の陰極チャージを継続し、48 h 内での最小破断荷重を求めた。また、水素気流中でのノッチ付試片の定歪速度試験も行つた。

破断試験の結果では、水素割れに最も敏感なのは高炭素鋭敏化材で P 添加の有無によらず、次は低炭素材で熱処理によらない。最も感受性の低いのは高炭素固溶化材であつた。割れ形態は、高炭素鋭敏化材では粒界割れから始まり、粒界割れの量は低荷重ほど、P 量が多いほど増加する。水素気流中での結果も溶液中と同様で、P 添加の効果は水素割れ感受性が低い材料ほど明瞭となる。

水素による粒界割れについて不純物の粒界への偏析による説明があるが、本実験については説明できない。一般にマルテンサイトは水素割れ感受性が高く、オーステナイトは低いこと、Cr, C, N はマルテンサイト変態を抑制することが知られている。それゆえ、低炭素材は高炭素固溶化材より感受性が高く、また高炭素鋭敏化材は粒界付近の Cr と C の欠乏層により変態が粒界に沿つておこりやすく最も感受性が高くなる。

Ferrofluid 法により、磁化するマルテンサイトとオーステナイト、炭化物の識別を行つた結果、高炭素鋭敏化材では粒界に連続したマルテンサイトがみられた。高炭素固溶化材では強い塑性変形によるすべり線がマルテンサイト化しており、その量は結晶粒により異なる。低炭素材では全体がマルテンサイト化している。また、添加した P の役割は粒界割れを助長するが、それはマルテンサイト化がおこりにくい場合にのみ顕著となる。

(水流 徹)

球状化処理された AISI 1095 鋼の U 切欠曲げ試片の破壊におよぼす水素影響

(T. P. LEE, et al.: Met. Trans., 10A (1979) 2, pp. 199~207)

近年鋼の水素脆化については多くの研究があり、5 つ以上の脆化機構が提案されている。しかしこれらには破壊モード、硬さ、弾性係数などの変化の有無、変形抵抗の増加あるいは減少など多くの定性的な矛盾がみられる。

この研究は Rice 提案に従い、切欠きの曲率、すなわち応力とひずみの状態を変えることによつて水素の役割を明らかにしようと試みている。通常靱性破壊をする球状化処理された炭素鋼のシャルピー相当の切欠付曲げ試験片が用いられた (ただし支点間距離は 44 mm)。引張試験結果によればこの材料の靱性破壊は (ポイドの発生・成長・凝集) の形態をとつている。水素チャージは試片の切欠部 (半径 0.59, 1.19, 1.59 mm および切欠なし) の中心位置におかれた白金線を陽極として 1 規定硫酸 (水素解離防止剤としてチオ尿素 1 g/l を含む) 中で行つた。切欠部以外は完全に被覆絶縁されている。試験は破壊試験を水素チャージ中に行う動的チャージ (DC) と試験 1~2 min 前までの 2.5 h あらかじめチャージす

る方法 (PC) が行われ非チャージ材 (NC) と比較された。曲げ変形速度は主として 0.5 mm/min で行われた。一部は 5 mm/min で行われたが、後者の場合、水素の影響はあまり明りようではない。PC 材は破壊荷重、破壊時ひずみともに NC 材より若干劣るが、破壊のモードは靱性あるボイドの成長によるすべり線にそつたモード II の破壊で NC と同じであつた。低ひずみではボイドは粗大炭化物の割れより起こり、大ひずみでは近接した炭化物間での α とのはく離によつた。PC での水素の役割は塑性不安定性 (引張試験におけるくびれの開始に相当するもの) を助長し、ボイドの発生と成長をうながすことにある。DC の破壊荷重およびひずみは PC, NC に比べてはるかに小さく、表面でのき裂開始が主たる役割を果すため、曲率の効果はみられない。破壊はモード I の開口型で、これは予ひずみに影響されず、チャージ中の変形によつてのみ起こる。(布村成具)

304 ステンレス鋼の高温での繰返し変形挙動

(A. P. L. TURNER: Met. Trans., 10A (1979) 2, pp. 225~234)

単純な塑性変形では、加工硬化によつて、材料に生じた状態を流れ応力で表現することができる。しかし、高温での繰返し変形にともなう状態変数を検討した研究は少ない。実機で繰返し変形を受けた場合、従来の流れ応力を用いた解析は適用できない場合が多い。そこで本研究では 304 鋼の高温疲労試験 (繰返し応力及び歪み幅一定) を行うとともに、引張試験をも行つて、繰返し荷重履歴に対して材料のもつとも本質的な状態変数を検討する。

試験片は 304 鋼より作製し、これをタングステン箔に包み、He 中で 1093°C 、30 min の固溶化後、 800°C 、50 h の時効を行い、以下の実験に供した。疲労試験の温度は 300 及び 560°C とし、応力繰返し試験では最大応力を $150\sim 370 \text{ MPa}$ の範囲で (公称応力速度 500 MPa/s 周波数 $0.4\sim 0.75 \text{ Hz}$)、一方、歪み繰返し試験では最大歪みを $0.26\sim 0.32\%$ の範囲で行つた。(歪み速度 10^{-2} s^{-1})。また、最大応力より大きな応力を予め負荷した試料についても同様の試験を試みた。さらに、疲労試験を中断した試料については引張試験を 10^{-2} s^{-1} の歪み速度で行つた。また、疲労試験中断材、及び同試験後、引張試験を中断した試料について透過電顕組織を観察した。

疲労試験で生じる塑性歪み量は数サイクルまで加工硬化のために減少し、これは流れ応力の増加とよく対応している。しかし、さらに繰返し数が増加すると加工軟化を起こし、塑性歪み量は逆に増加する。この挙動は流れ応力の変化では説明できない。したがつて、疲労試験での変形状態の変数として流れ応力を用いることは不十分と考え、透過電顕観察を行つた結果、数回の繰返しを行うと、塑性歪み量の増加に対応して転位はセル組織へと規則的に再配列し、引張試験での転位組織とは明らかに異なることを見出した。このことより、転位組織は繰返し試験での有用な状態変数となりうることを示唆している。(近藤義宏)

炭素鋼の延性破壊におよぼす水素の影響

(H. CIALONE and R. J. ASARO: Met. Trans., 10A (1979) 3, pp. 367~375)

材料の性質は水素によりさまざまに劣化するが、一般

的に鋼では、(1)水素添加により延性破壊から劈開破壊に形態が変わり劣化する。(2)水素添加により延性破壊の形態を変えずに劣化する。という2つの現象が観察される。高強度鋼では前者の現象により劣化するが、本実験に用いた球状化炭素鋼のような低強度鋼においては、水素添加による延性劣化は後者による。本報告では、球状化炭素鋼の水素により誘起される延性劣化について、歪を与えた時の第2相粒子(セメンタイト)から発生するボイドおよびその成長と結合の状態を、顕微鏡観察することにより検討した。

供試材はC量が $0.30\%\sim 1.05\%$ の炭素鋼で、水素添加材および無添加材について実験を行つた。この試料を焼入れ焼戻し処理した後、円筒状および円周切欠をつけた試験片について、常温で引張応力を与えた。引張後、試験片を縦方向に切断し、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡によりボイドの生成、成長さらに連結について観察した。なお、水素は陰極チャージ法により添加した。また、結晶粒粗大化処理をした試料についても同様の実験を行つた。

実験の結果、水素添加材は無添加材にくらべ、より低い応力および歪でセメンタイト粒子からボイドが発生するようになることが確認された。また、その後のボイドの成長には、その初期において水素は大きな役割を果たさないが、中期および後期のボイド成長段階および連結に大きな役割を果たすようになり、ボイドはセメンタイトが析出した粒界または亜粒界に沿つて伝播する。

(古君 修)

加工熱処理による Fe-12Mn および Fe-8Mn 合金鋼の低温機械的性質の改善

(S. K. HWANG and J. W. MORRIS, Jr.: Met. Trans., 10A (1979) 5, pp. 545~555)

Fe-Ni 合金は $(\alpha+\gamma)$ 2相領域内で熱処理すると結晶粒が微細化し、また残留オーステナイトが生成し、これらが低温靱性の改善に著しく寄与することが知られている。この手法を Fe-Ni 合金と類似の変態挙動を示す Fe-Mn 合金に応用して、その低温における機械的性質を改善し、Ni を含まぬ低温用鋼の開発を試みた。基本組成としては、Fe-12Mn を比較的低い靱性-脆性遷移温度と高い降伏強さをもつものとして、Fe-8Mn を Fe-Ni 合金に最も類似したラス・マルテンサイトを有するものとして選択した。

Fe-12Mn-0.2Ti 鋼の低温における機械的性質の改善には $(\alpha+\gamma)$ 2相領域内での復元焼なまし処理が有効であり、この効果は逆変態オーステナイトの残留と有効粒径の微細化によりもたらされる。冷間加工は低温機械的性質をさらに改善するが、これは ϵ マルテンサイトの分解を促進し α マルテンサイトへの変態を促し、オーステナイトの優先核生成を防ぐためである。この冷間加工と復元焼なまし処理の組み合わせは、Fe-12Mn-0.2Ti 鋼の靱性と降伏強さを同時に改善する。 ϵ マルテンサイトの存在は、Fe-12Mn-0.2Ti 鋼の靱性-脆性遷移温度を低下させるが、降伏強さを著しく減少させる。Fe-8Mn 鋼では、冷間加工を加えなくても繰返し熱処理のみにより結晶粒を微細化し靱性を増加させることができる。しかしこの方法は Fe-12Mn-0.2Ti 鋼には、最初の組織に ϵ マルテンサイトが存在するため効果的ではない。

(淀川正進)

マイクロ2相組織鋼の再結晶

(B. A. COOKE, et al.: Metal Science, 13 (1979) 3-4, pp. 179~186)

Fe-Cr-Ni 3成分からなるマイクロ2相組織鋼は、超塑性挙動を示すことが知られている。この挙動は加工熱処理によるフェライト、オーステナイト結晶粒の微細化に起因していると思われるが、その機構はよくわかっていない。本研究は、フェライト-オーステナイト2相組織を有するステンレス鋼のマイクロ組織の変化を、冷間加工後高温焼鈍することにより調べたものである。その結果、マイクロ組織は最初に存在する α 、 γ の体積比、冷間加工圧下率、焼鈍温度、焼鈍時間に影響されることがわかった。

実験には、26%Cr-6.5%Niに微量のMo, Cを添加した合金1と、28%Cr-10.5%Niの合金2を用いた。合金1はオーステナイトが25%で、5~50%の冷間圧下後、1000°Cで数秒~1h焼鈍を行った。合金2はオーステナイトが50%で15および40%の冷間加工の後、900°C, 1000°Cで数秒~27h焼鈍を行った。両合金とも焼鈍後ただちに水焼入を行った。熱処理後、透過電子顕微鏡を用いてマイクロ組織の観察を行った。さらに焼鈍時間に対する試料の硬度変化を、マイクロピッカース硬度計で調べた。結果を以下に示す。

合金1, 2とも α 相は900°Cおよび1000°Cでの焼鈍の初期にすでに亜結晶構造が形成する。冷間加工で塑性変形を受けた γ 相は、焼鈍により回復転位組織を発達させようとする傾向がほとんど見られない。合金1では25%冷間加工後1000°C焼鈍により α 相の不連続再結晶が起つたのに対し合金2においては、 α 相の連続的な再結晶が起つて、 α 相の分率 n より再結晶の機構が違ふことを示した。両合金とも、ある特定の焼鈍温度、冷間加工の条件下で、 γ 相の不連続的な再結晶が見られた。また、実験条件を変えて硬度の変化を調べた結果、結晶組織の変化と対応することがわかった。(坂田 敬)

低炭素鋼中のNb炭化物の粒度分布におよぼす圧延変形の効果

(J. IRVINE and T. N. BAKER: Metal Science, 13 (1979) 3-4, pp. 228~237)

遷移金属を添加した構造用低合金鋼は熱間圧延における回復と再結晶とが遅れるが、これは遷移金属の微細な炭化物あるいは窒化物による析出効果と遷移金属自身の固溶効果に起因すると考えられている。しかし、この両者が実際にどのような比率で影響しているかは明らかでない。COLADASらは最近、種々のオーステナイト化温度におけるNb炭化物の粒度分布を調べ、析出粒子と結晶粒の大きさに関する一般的な理論から、オーステナイト結晶粒径についての説明を試みている。そこで本研究では、低炭素Nb鋼の制御圧延中の結晶粒径とNb炭化物の粒度分布を調べる。

0.04~0.05%C, 1.6%Mn, 0.06~0.08%Nbを含む鋼を真空溶解法により溶製し、1200°Cで棒状試片に鍛造した後、NbCが完全に固溶化する温度でオーステナイト化した試料と1/2~1/4の過飽和なNbCが残るような温度でオーステナイト化した試料とを準備した。こ

れらを制御圧延し、各々の工程から焼入れた。炭素抽出レプリカ法を用いた制限視野電顕観察による回折パターンから炭化物の同定を行うとともに粒度分布も測定した。

回折パターンによれば試料中の析出物はすべてNbCであり、明視野および暗視野による電顕観察結果とよく一致した。1140~1180°Cで溶体化しただけの試料では、冷却中にオーステナイト母相にNbCが析出しフェライトへの変態によつて粗大化する。連続冷却と圧延+焼入れのいずれの処理でも、試料中のNbCの粒度分布は2つに分離する。平均粒径の大きなNbCはオーステナイト中で核生成し、小さなNbCはフェライト中で核生成したものと考えられる。溶体化温度で50 μ mのオーステナイト粒は圧延によつて変態直前の温度で10 μ mまで小さくなり、3~4 μ mの微細なフェライトに変態する。NbC粒子は元のオーステナイト亜結晶粒界上に析出し、その亜結晶粒径は計算値と適度に一致する。

(梶原正憲)

焼もどしマルテンサイト脆化：残留オーステナイトとセメンタイトの役割

(H. K. D. H. BHADSHIA and D. V. EDMONDS: Metal Science, 13 (1979) 6, pp. 325~334)

焼もどしマルテンサイト脆化(TME)は、通常350°C付近に焼もどしたとき起こる靱性の低下として特徴づけられており、より一般的に問題とされる不純物の粒界偏析による焼もどし脆化とは区別される。最近、McMAHONとTHOMASはこのTMEの機構について、マルテンサイトラス間に存在する残留オーステナイトの分解生成物である薄膜状のセメンタイトが脆化をもたらすという説を提案しているが、これとは異なる説明もあり、なお論議がたたかわされているのが現状である。

本研究はTMEの機構をさらに明らかにするために、2.0Mo-0.2C, 3.9Mo-0.2C, 1.1V-0.25Cおよび3.0Mn-2.0Si-0.43Cの高純度鋼を用いて、脆化挙動と組織との関係を研究したものである。

Mo鋼では残留オーステナイトは2%以下であり、TMEは200°C以上の広い温度範囲の焼もどしで起こる。この場合のTMEはラス内に析出した粗いセメンタイトによるもので、残留オーステナイトあるいはその分解生成物であるラス間のセメンタイトによるものではない。V鋼では残留オーステナイトは5%存在し、350°Cの焼もどしで急激な脆化が起こる。この場合のTMEは残留オーステナイトの分解でラス間に生成した粗いセメンタイトによる。いずれの鋼でも破壊はラスを貫通しており、TMEにおけるセメンタイトはクラックの形成を促進する役割を果している。Mn-Si鋼では残留オーステナイトは存在せず、ラス内にセメンタイトがごく微細に分散している。この鋼は全くTMEを示さない。粗いセメンタイトの分散を微細にする目的でMo鋼あるいはV鋼にSiを添加することは有用であろう。(菊池 実)

高クロムフェライト鋼の475°C脆性に及ぼす窒素の影響

(A. HENDRY, et al.: Metal Science, 13 (1979) 8, pp. 482~486)

高クロムフェライト鋼はオーステナイトステンレス鋼

の代用鋼として広く用いられている。この鋼は 13% 以上のクロムを含有するので、いわゆる 475°C 脆性を示すこの脆化の説明として、 σ 相によるとするもの、規則相によるとするもの、Cr の整合析出によるとするものなどがあるが、必ずしも一致した見解は得られていない。本研究は窒素を添加した Fe-22%Cr フェライト鋼の微細組織と機械的性質との関係を検討し、窒素による脆化促進効果の機構を明らかにしたものである。

窒素を 0.08% まで 4 水準添加した試料を用いた。これらの鋼は 1100°C ですべてフェライト単相となる。焼入れ後 500°C で時効し、時効に伴う硬さ測定、X線回折および透過電子顕微鏡観察を行った。窒素が 0.01% を越えると時効硬化が著しくなり、これに対応して板状の整合析出物が高密度で歪を伴って生成する。この板状析出物は窒素添加量の少ない試料には観察されないものである。このことから、脆化が置換型合金元素 (Cr)-侵入型合金元素 (N) の相互作用に基づくクラスタリングによるという機構が提案できることになる。Fe-Cr 二元合金系における二相分離曲線による Cr 相のクラスタリングは、Cr と引力の相互作用の大きい窒素によつて促進される。形成されるクラスターは窒素を多量に含むため、格子歪は増大し板状の形状を示すようになる。Cr-N のクラスターが形成されると、このクラスター、特に Cr-N 結合をせん断するのに必要な強度増加が生じ、これに付随して脆化が起こる。通常の高 Cr フェライト鋼の脆化は炭素と窒素の合計が 0.01% 以上含む場合について観察されており、本研究で明らかにした Cr-(N, C) のクラスターによるものである可能性が高い。

(菊池 実)

— 合 金 —

低合金鋼の再結晶におよぼす析出の効果

(J. J. JONAS and I. WEISS: Metal Science, 13(1979) 3-4, pp. 238~245)

低合金鋼におけるオーステナイトの再結晶および結晶粒粗大化現象におよぼす析出物の影響については、従来より多くの研究が行われている。しかし、析出する以前の固溶元素が再結晶におよぼす影響については、まだ不明な点が多い。この観点から、著者らは Nb を 0.018% および 0.035% 含有する低炭素鋼の、オーステナイト中における Nb 炭窒化物の析出挙動について等温圧縮試験により評価し、その結果から、Nb を含有しない鋼と比較しながら Nb 含有鋼におけるオーステナイトの回復および再結晶遅滞現象への、固溶 Nb の効果を検討した。

等温圧縮試験による Nb 析出の評価は、一定の真歪比で圧縮した時の最高真応力を与える真歪量の変化を測定

することにより行つた。この方法により、(1)加工を与えていないオーステナイト中の Nb の析出、(2)5% の予歪を与えたオーステナイト中の Nb の析出、(3)歪比を変えた時のオーステナイト中の Nb の析出、について析出-時間-温度図 (P T T 図) を求めた。一方、予歪を与えた試料について、降伏応力により予歪除去後の時間の関数として軟化曲線を求めた。この結果と P T T 図から Nb を含む鋼の静的回復の遅滞現象は、再結晶と同様にその初期にはすべて固溶 Nb によるもので、その後の遅滞現象には Nb の静的析出現象も関与してくることがわかつた。

さらに、A le BON らによつて求められている再結晶-時間-温度図 (R T T 図) と、本実験の Nb の動的析出に関する P T T 図から、動的再結晶の遅滞現象は、950°C ~ 1000°C および 800°C ~ 825°C の温度範囲では固溶 Nb によるものと判定でき、その中間温度では固溶 Nb と Nb の析出によるものと結論できた。(古君 修)

— 分 析 —

溶融金属の直接分析：時間短縮の技術

(A. WITTMANN: Iron and Steel International, 52 (1979) 4, pp. 77~83)

溶融金属の直接分析法の開発によつて IRSID は浴成分測定に伴う分析上の問題点を解消した。本法は、溶融金属と電極との間に電気放電を生じさせ、そこから生じるスペクトルを分光器で測定し、浴成分を分析するものである。

実験装置は、高周波溶解炉中のスパーク室、プラズマからの光を分光器に伝達する光学系、凹面回折格子真空分光器及び励起発生装置から成る。

実験はまず写真分光器で行つたのち、光電測光分光器で行つた。その結果次の条件が必要なることがわかつた。

1. 金属浴との電気的接触が良好なこと—サーメット電極を浸漬して解決、
2. スパーク室の雰囲気は純窒素であること、
3. 浴温が安定していること ($\pm 20^\circ\text{C}$)、
4. 浴表面は完全にスラグがないこと、
5. スパークギャップの距離と位置が一定であること、
6. 一次スリットの照明が均一なこと、
7. 励起は低圧直流であること。

これらの条件を満足させることにより、実験室条件では 1400°C ~ 1600°C で 3 kg 溶解して、銑鉄、炭素鋼及びステンレス鋼中の C, Mn, P, S, Al, Ni, Cr, Mo の分析が可能なることを示した。

本技術は、非連続製鋼法には経済的ではないようだが連続製鋼法に最も適当であり、近い将来その実用化が見込まれている。(尾崎 太)