

抄 録

—耐火物—

ドロマイトと鉄シリケート融体の反応

(P. WILLIAMS, et al.: Ironmaking Steelmaking, 9 (1982) 4, pp. 150~162)

LD 転炉の吹錬初期温度 (1300°C) で生成する溶融ファイアライト中へのドロマイトの溶解に関する研究を行った。ドロマイトライム鉱および石灰岩から切り出して作製した円柱状試料を、溶融ファイアライト温度まで予備加熱して、融体中に 15~540s 浸漬した。反応後、アルゴンジェットで冷却し、顕微鏡観察、電顕観察、表面分析を行った。

その結果、次のような結果を得た。ドロマイトとファイアライト融体との反応により、マグネシオウスタイトとダイカルシウムシリケートの 2 つの固体反応生成物が生成した。両相の分布は仮焼中の結晶配列や気孔率によって決まっていた。融体中へのマグネシアの拡散によって、ドロマイト相の周囲には、マグネシア-鉄オリビン固溶体を形成し、球状ウスタイトに直接続いていた。

円柱状試料を融体中で回転することによりドロマイトの溶解速度は大きくなり、球状のウスタイトの存在する領域の幅は、静止状態の場合に比べて狭くなる。溶解機構は拡散律速であることが示された。回転によりマグネシアの溶解速度は増加したが、ドロマイトからの CaO の溶解速度は、回転するかしないかにかかわらず同じ挙動を示す。

ファイアライトに 5%MgO を添加すると、ドロマイト試料の溶解速度は小さくなった。このマグネシアの性質とドロマイトの溶解機構から、LD 転炉吹錬では、ドロマイトは吹錬の初期のライムの装入の前かまたは同時に装入しなければならない。その結果、塩基性の耐火物ライニングの損耗は少なくなると思われる。(月橋文孝)

—製 鉄—

CO/CO₂ 混合ガス雰囲気～温度 1000°C の反応条件下における室炉ならびに成型コークスの構造変化と反応性

(D. A. ADERIBIGBE and J. SZEKELY: Ironmaking Steelmaking, 9 (1982) 3, pp. 130~135)

室炉コークス (Inland Steel Co. より入手) と成型コークス (FMC 製) の 2 種を上記条件下で反応させ、反応率の変化に伴うコークス物理構造の変化を基礎的に検討している。水銀ポロシメータによる平均気孔径の測定、BET による N₂ 比表面積の測定ならびに走査型電顕による観察を通じて反応前後の構造変化を調べ、両コークス間の反応挙動差を明らかにすることを目的としている。

これらの結果を簡単に記述すると次のようである。

1. 走査型電顕による観察

反応前では両コークスとも類似のスポンジ状微細構造を有するが、成型コークスの方がやや均質である。反応率の増加とともに室炉コークスでは開気孔化が進むが、成型コークスではその程度が小さい。

2. 比表面積

室炉コークスの場合、反応前で 1.48 m²/g が反応率 40% で 12 m²/g と極大値を持ち、それ以上の反応率では減少傾向にあった。成型コークスの場合、反応前で 39.7 m²/g が反応率 60% では 1000 m²/g に達した。

3. 平均気孔径

室炉コークスの場合、反応前で 5.18 μ が反応率 54% で 18 μ となり、反応による気孔率の増加は気孔の粗大化によると考えられる。それに対して成型コークスでは反応前で 1.03 μ が反応率 64% でも 1.34 μ とあまり増加しない。

以上の結果から成型コークスは従来の室炉コークスに比較して異質の挙動を示し、特に大型高炉で使用する場合はこれらの反応挙動を十分考慮する必要があると述べている。(宮川亜夫)

チタニアを含むスラグのサルファイド・キャパシティ

(S. D. BROWN, et al.: Ironmaking Steelmaking, 9 (1982) 4, pp. 163~167)

CaO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO を含む溶融スラグの 1500°C におけるサルファイド・キャパシティ C_S を測定した。実験は、プラチナカプセルに入れたスラグを、1500°C で、CO₂-H₂-SO₂-Ar 混合ガス (P_{O₂} = 10⁻⁸~10⁻⁹) と平衡させて行った。

CaO-MgO-TiO₂ 系では C_S = 1~1.7 × 10⁻⁴ であり、三元共晶組成で最大となる。この値は CaO-SiO₂-MgO 系よりも約 1 桁大きい。

CaO-TiO₂-SiO₂ 系で N_{CaO} をいくつかの濃度で一定にした時、および CaO-MgO-TiO₂-SiO₂ 系で N_{CaO} = 0.2, N_{MgO} = 0.15 の時の C_S の変化を測定した結果、SiO₂ を TiO₂ で置換すると C_S は増加した。

同様に CaO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ 系でも SiO₂ を TiO₂ で置換する事により C_S は増加する。この効果は、カチオンの電気陰性度から予想されるよりも幾分大きい。また、Al₂O₃ を TiO₂ で置換する時にも C_S はわずかに増加するが、この場合には電気陰性度による予想とは逆になる。実験結果は、スラグ中で Ti⁴⁺ の有効イオン半径が大きくなることと、SiO₂ あるいは Al₂O₃ を TiO₂ で置換した時にスラグの CaS の溶解度が増加することによるとしている。

本研究で用いたような鉄酸化物を含まないスラグは、チタニアを含む鉱石から鉄を還元する場合に生成する。H₂-H₂O-H₂S-Ar 混合ガスを用いて低酸素分圧下で行った実験では、ほとんどのチタンは Ti³⁺ で存在すると思われるが、C_S への影響は認められなかつた。高炉でできるような組成の CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグに TiO₂ を加えた場合には C_S は増大したが、その効果はチタニアの添加によつて脱硫をコントロールする程には大きくない。(河原哲郎)

—製 鋼—

溶鋼中介在物の除去に対する電磁攪拌の効果

(P. CREMER and J. DRIOLE: Metall Trans., 13B

(1982) 3, pp. 45~52)

高周波誘導炉内の溶鋼 (0.5, 1 kg) を Al, Si で脱酸する実験により, 脱酸生成物の除去速度およびその集積位置におよぼす電磁攪拌の効果を, 攪拌エネルギー E_C と溶鋼の循環流線から説明した. 実験では周波数 f を 4.7~28.1 kHz, るつぼ半径 R を 20, 25 mm と変えることにより, 無次元数 $R_\omega (= R^2/\delta^2 \delta: \text{渦電流の侵透深さ})$ を 13.5~114 と変化させ, 溶鋼中 ($T=1600^\circ\text{C}$) の Total O の減少速度を半減期 $\tau_{1/2}$ の長短で評価した.

Al 脱酸時の $\tau_{1/2}$ は $R_\omega=30$ で, Si 脱酸時の $\tau_{1/2}$ は $R_\omega=100$ で最小値をとる. $\tau_{1/2}$ が最小値をとる理由は E_C が低周波数領域では $R_\omega^{+1/2}$ に, 高周波領域では $R_\omega^{-1/2}$ に従って変化することによる. また最小値を与える R_ω が異なるのは, Al 脱酸生成物がクラスター (みかけ密度, 電導度が溶鋼に近い) のため E_C のみの影響を受けるのに対し, Si 脱酸生成物は密度, 電導度とも大きく異なる純シリカのため E_C および電磁場の両方の影響を受けるためと説明できる.

放射性元素 Ce^{141} を 10% 含む Al により同様に脱酸を行い, 炉内冷却後鋼塊およびるつぼ壁の Ce^{141} 酸化物分布をオートラジオグラフで観察した. 一方, 溶鋼表面の盛り上がり形状を考慮し, Navier-Stokes の式を解くことにより溶鋼の循環流線を数値計算で求めた. その結果, 酸化物の集積部は ①鋼浴面とるつぼ壁との接触面 ②るつぼ内壁最下端部 ③2方向の循環流が衝突するるつぼ壁近傍のよどみ部である. また分布割合は R_ω に依存し, R_ω が大きいほど (高周波領域) 鋼浴面への集積が大きい. 循環流線の計算で, R_ω が大きい時上部の循環流が下部のそれに比べて大きいことから, 酸化物の浮上分離に対しては浴面に達する単一循環流を形成させることが最適と考えられる. (竹内秀次)

一性 質一

2 種の高強度鋼のき裂停止靱性 (AISI 4140 と AISI 4340)

(E. J. RIPLING, et al.: Metall. Trans., 13A (1982) 4 pp. 657~664)

2 種類の高強度鋼 (AISI 4140 と AISI 4340) を用いて, 初期靱性値 (K_{IC} , K_C) とき裂停止靱性値 (K_a) を測定した.

特に高強度鋼においては, き裂停止特性が, 安価で測定でき, 荷重速度の関数として鋼の最小強度を与えるので, K_a 試験に重点を置いて行つた.

実験は, 降伏強度を 965~1240 MPa の範囲に入るように熱処理した板材を 150×150 , 100×100 , と 64×69 mm の平面状態で 25.4 mm 厚の 3 種の試験片に加工し, $-53 \sim 74^\circ\text{C}$ の試験温度範囲で行つた.

実験結果としては, 同一降伏強度, 同一試験温度では, AISI 4340 鋼の K_a 値が, AISI 4140 鋼の約 2 倍になり, このことは, 前者の欠陥許容値が, 後者の約 4 倍であることを示している. K_a の最高値は, 130~144 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ になり, それ以上になる場合, そのき裂は "pop-in" を生じない. また, K_a 試験では平面歪み状態への要求が, $B \geq 1.25 [K_a / (\sigma_{ys} + \sigma_u)]^2$ であり, 本実験では, すべての停止靱性データがこの仮定を満足しているので平面歪み値で表される. また同一降伏強度では,

K_a は試験温度と鋼種の関数である.

その K_a 値は, K_C 値よりも明確な遷移温度を示し, 試験温度でのへき開から, ディンプル破壊までの破壊機構の変化が拡大されている. 通常靱性が, 試験温度に伴って定常的に増加するため, 遷移温度を超えた場合のき裂停止値が, 予想できないが, 本実験では, 高強度鋼の靱性が中位であるため測定することができた. すなわち, 遷移温度以上で, き裂の "pop-in" を生じることがあるので, き裂停止靱性が, 低エネルギーせん断によって破壊する素材の破壊の評価法として有用である.

(虎岩 清)

下限界近傍における破面形態に起因する疲れき裂閉口の考察

(R. O. RITCHIE and S. SURESH: Metall. Trans., 13A (1982) 5, pp. 937~940)

下限界近傍における疲れき裂伝ばは, 塑性誘起及び酸化物誘起き裂閉口現象の影響を受けて変化することが知られている. 最近このほかに破面形状あるいは粗さに誘起されるき裂閉口現象があることが指摘されている. これは特にき裂先端の開口変位と破面粗さが同程度で, モード II 変形が重要となる低速度領域において, き裂面にそう破面の不連続な接触により, き裂閉口の応力拡大係数 $K_{closure}$ が上昇する. ここでは最近報告されたデータを参照して, 破面粗さ誘起き裂閉口機構について検討した.

き裂先端における最大塑性域寸法 r_y が結晶粒径 d に比べて小さい場合は, 疲れき裂はモード II + I 変形を受け, 単一すべり分離機構により伝ばし, 破面がファセット状あるいは鋸歯状となり, き裂閉口の $K_{closure}$ が上昇するが, r_y が d より大きい場合は, モード I の stage II へ遷移し, 破面は平坦となり $K_{closure}$ は減少すると考えられた.

実際結晶粒径 d を 63 及び 190 μ と変えたアルミニウム合金 2048-T851 を用いて K_{C1} を測定した ASARO の結果は, 両者とも r_y が d と等しくなる K 値の前後において $K_{closure}/K_{max}$ の値は約 0.5 から 0.2 へと急激に変化するが, これは上述した破面粗さに起因するき裂閉口の考えにより説明される. またフラクトグラフィ的特徴は r_y が d と等しくなる K 値の前後において微視的組織敏感な特徴から微視組織不敏感な特徴へと遷移し, 力学的な検討結果と一致する.

応力比 R が小さい場合には上述のようにき裂伝ば速度 da/dn に及ぼす d の影響があるが, R 比が大きくなるともはやその影響はなくなる. しかし粗大結晶粒の場合破面粗さも大きく, 腐食生成物も増すことから, 上下破面間のフレッティング酸化により酸化物誘起き裂閉口が促進されることも考えられた. (増田千利)

インコネル X-750 の高温における疲労とクリープのき裂伝ばに及ぼす環境の影響

(F. GABRIELLI and R. M. PELLOUX: Metall. Trans., 13A (1982) 6, pp. 1083~1090)

高温における疲労き裂の伝ば速度に及ぼす環境の影響を明らかにするため, 本研究ではインコロイ X-750 合金について 650°C の温度で 0.01 Hz から 10 Hz の範囲で周波数を変化させ, 真空中と大気中で疲労き裂の伝

ば速度を測定した。試験片は片側切欠き板状試験片を用いて、荷重制御の疲労試験を実施し、制御波形は三角波、 R 比は 0.5 である。同時に室温の疲労き裂伝ば速度と 650°C のクリープき裂伝ば速度も大気中と真空中あるいはアルゴン雰囲気中で測定した。

大気中の 650°C における疲労き裂の伝ば速度は、周波数が減少するほど増大し、破壊は 10 Hz で粒内破壊、0.01 Hz で完全な粒界破壊となり、中間の領域では粒界の破面率が周波数の減少とともに増加していた。0.01 Hz の疲労き裂の伝ば速度は、クリープき裂の伝ば速度とはほぼ一致し、破壊の様相もほとんど同じであった。

真空中の疲労き裂の伝ば速度は大気中に比べ遅くなり、周波数依存性も少なくなる。0.01 Hz の伝ば速度はアルゴン雰囲気中のクリープのき裂伝ば速度に比べ著しく大きく、破壊の様相は粒内破壊でストライエーションが認められたが、部分的に粒界破壊も見られ、クリープの粒界破壊で認められたと同様な粒界面上のキャビティも見られた。10 Hz のき裂伝ば速度は室温大気、室温真空中の伝ば速度とほとんど一致し、温度の影響は主に酸化に帰因していた。

(山口弘二)

304 ステンレス鋼における時間依存の高温疲労挙動と内部組織の相関

(A. M. ERM and J. MOTEFF: Metall. Trans., 13A (1982) 9, pp. 1577~1588)

高速増殖炉の設計強度の問題から 304 鋼に対してアルゴン国立研究所で実施されたひずみ保持台形波の高温低サイクル疲労試験片について、内部組織を透過電顕で観察した。観察した試験片の試験条件は、温度が 482, 593, 650°C、全ひずみ幅が 0.5, 1, 2%, ひずみ速度が 4×10^{-3} , $4 \times 10^{-5} s^{-1}$ 、引張側の保持時間が 0 min から 600 min までである。

疲労試験後の内部組織は、ほとんどすべての試験条件で転位のセル構造組織となっていたが、一部たとえば 480°C でひずみ幅が小さく保持時間が無い場合は、転位の帯状組織であり、593°C でひずみ幅が 1%, 保持時間が 600 min の場合は、転位の亜境界構造とランダム構造が混在しており、650°C でひずみ幅が 2%, 保持時間が 600 min の場合は、転位の亜境界構造になっていた。ひずみ速度の違いの場合には、純粋なクリープ変形による内部組織に似ていた。 $M_{23}C_6$ 型の析出物の大きさとその分布は、保持時間の長さに強く依存するが、セル構造の形成に対しては防げとなっていない。

セルの大きさは温度が高く、保持時間が長くなるほど、またひずみ幅が小さく、ひずみ速度が遅くなるほど大きくなる傾向があつた。セルの大きさは引張側応力の最大値よりも、保持時間のある場合は応力緩和が生じた後の最小引張応力値とよい相関があり、593°C で両者は逆比例の関係があつた。

さらに加工硬化理論を用いてセルの大きさ、塑性ひずみ幅、応力値との関係についても論じている。

(山口弘二)

二種のクロムステンレス鋼における腐食疲労き裂発生機構の腐食形態に対する依存性

(M. P. MUELLER: Corrosion, 38 (1982) 8, pp. 431~436)

12Cr 焼もどしマルテンサイト鋼及び 18Cr-2Mo フェ

ライト鋼の腐食疲労試験を pH=6.5, 80°C の 0.5 N 及び 4 N の食塩水中で、繰り返し速度 100 Hz、応力比 $R=0$ の条件下で行った。

12Cr 鋼では 0.5 N 及び 4 N 食塩水中において硫黄介在物を起点として孔食が発生し、孔食の成長後腐食疲労き裂の発生が見られた。18Cr-2Mo 鋼では 0.5 N 及び 4 N 食塩水中において不働態の状態にあり、0.5 N 食塩水中ではき裂は常にすべり線にそつて発生した。一方、4 N 食塩水中では、繰り返し降伏強さ以上の応力下で、ニオブ炭化物の割れとそれに伴う局部腐食によりき裂の発生が起こつた。

このように腐食疲労き裂の発生機構は、腐食形態と密接な関係にある。孔食域では、き裂が孔食より発生し、疲労限の存在が認められない。これは腐食疲労き裂の発生が孔食深さに依存すると仮定すると明らかである。また塩素濃度の増加は孔食の発生・成長を促し、腐食疲労強度を下げる。不働態域では疲労限が存在するがそれは不働態皮膜の厚さとすべりステップ高さに関係していると考えられる。すなわち、すべりステップ高さの不働態皮膜の厚さより大きいことがき裂発生条件となる。また応力が繰り返し降伏強さ以下では、塑性変形が起こらないので不働態皮膜の破壊は起こらず、腐食疲労き裂は発生しない。非金属介在物は孔食の起点になるなど腐食疲労き裂発生に重要な役割を果たすことが明らかになつた。

(升田博之)

マルエージ鋼の腐食疲れの初期過程

(R. A. CORTIS and Z. HUSAIN: Metall. Technol., 9 (1982) 3/4, pp. 104~108)

疲労き裂は大部分金属の表面から発生し、その原因として残存すべり帯説 (persistent slip band) と突き出し (extrusion)、入り込み (intrusion) を起点とする説がある。最近の研究では前者の説が強く障害物、双極子などの均一な列がそろつた時に硬さが飽和状態ですべりが発生しミクロ的なき裂の芽ができることが分かつた。疲労損傷は介在物に応力の集中や転位密度が高くなつた時にき裂の核形成に重要な役割をなし、とくに腐食環境下ではき裂の核形成と成長が増大する。

本論文はマルエージ鋼の腐食環境下での腐食疲労の初期過程につき報告する。供試材は、0.16% C-1.5% Mo-17.3% Ni7.7% Co の 1000 MNm⁻² 級の冷間圧延棒鋼を用いた。Avery 動的曲げ疲労試験器で 14 Hz で負荷し、環境は大気中および 3.5% NaCl 溶液中で試験した。SEM により疲労き裂の破面、EPMA で介在物の化学成分の推定、電子顕微鏡で薄膜にて転位組織の観察を行った。

S-N 曲線の結果では、低サイクル高ひずみ域では大気中と NaCl 環境の差は小さいが 10⁷ サイクルの低ひずみ域では疲労限が大気中 410, NaCl 120 MNm⁻² と差が大きくなる。疲労き裂の起点は両条件とも表面の介在物であつた。介在物は (FeO)_x · SiO₂ である。き裂をともなつた介在物は NaCl 環境の方が約 70% 大気中のものより数が多く、もし、き裂をともなつた介在物の数が同じであるとすると両環境下での損傷の発生する繰り返し数とき裂をともなつた介在物の割合 (%) が一致する。また介在物直下の転位組織に両者とも顕著な差がないことが分かつた。

大気中のき裂の発生機構は介在物とマトリックス界面の結合の破壊によるものである。介在物とマトリックス間の局所的な応力を弾性係数を含めた単純な仮定式を導びき NaCl 環境下では大気中での約 2 倍の応力が加わっていることを明らかにした。したがって、NaCl 環境下ではこの界面の結合力が弱められるために結果的に疲労が急速に進むことになる。(望月俊男)

腐食疲労き裂発生の理論的考察

(M. MÜLLER: Metall. Trans. 13A (1892) 4, pp. 694~655)

全面腐食域、孔食域、不働態域の各環境下での腐食疲労の発生を理論的に考察した。

今疲労による損傷がある限界値に達するとき裂が発生するとすると、損傷の蓄積曲線は近似的に大気中の S-N 曲線と等しいとみなせる。全面腐食域の場合、腐食による断面積の減少とそれに伴う応力の増加が重要となる。初期応力が疲れ限度より高いとき、き裂発生までの繰返し数は応力増加を損傷の蓄積に考慮することにより求められる。初期応力が疲れ限度より低いときは応力

が疲れ限度に達するために必要な時間に対応する繰返し数と、損傷の蓄積がある限界値に達する繰返し数との和で表される。

孔食域の場合、孔食深さは試験時間から孔食発生に要する時間を引いた時間の指数関数で表されるから、き裂発生のための臨界孔食深さに到達するまでの時間を計算することによりき裂発生までの繰返し数が求められる。ここで臨界孔食深さは弾塑性破壊力学により求められる。

不働態域の場合、再不働態化中の電流密度は指数関数的に減少する。すべりによる不働態皮膜の破壊が毎サイクルごと起こるとすると、1 サイクル中の溶解による切り欠き深さは、1 サイクル中に流れた総電流をファラデー変換することにより求められる。このときき裂発生に要する繰返し数は臨界切り欠き深さ (= 臨界孔食深さ) を 1 サイクル中の溶解による切り欠き深さで割ることにより求められる。このように不働態域ではすべり高さと皮膜厚さがき裂発生に関して重要な因子となる。

これらの理論は実験値とよく一致した。(升田博之)

コ ラ ム

製管の歴史 (6) — UOE 製管法の進歩 —

石油や天然ガスを輸送する大径ラインパイプは主として UOE 製管法により製造される。厚板を冷間プレスによつて U 型、さらに O 型に成形し、溶接後、溶接部のひずみを除去し製品寸法を向上させるために拡管 (Expand) を行うところから UOE と呼ばれる。

中国では 900 年頃に石炭ガスを輸送するために竹製パイプが使用されたという。1900 年代に入り、石油、ガス輸送のための鉄製パイプの使用が米国で盛んになり、1928 年には API (米国石油協会) 規格にラインパイプが制定され、順次、強度の高い方向に進んで今日に至っている。

1951 年には US Steel National 工場に外径 36 インチまでの大径管を製造するために最大プレス力 18 000 t の設備が建設され、1958 年までに米国各地に 4 台は設置された。1955~56 年頃には西独、仏、英にも設置されたが能力は 15 000 t 程度のものであつたようである。1959 年にはカナダ、さらに、1960 年には日

本、イタリアに設置された。日本の最初の設備は日本鋼管鶴見工場に置かれ、外径 42 インチまで、O プレス力 19 000 t のカイザー社製のものであつた。1965 年までは米国 Kaiser 社の 24 000 t を除外すれば O プレスの能力は 20 000 t 以下であつたが、この頃からラインパイプの強度増加に平行して O プレスの能力も順次、増大の傾向を示し、1968 年には英国に 24 000 t、1969 年には米国に 30 000 t の設備が生れ、さらに、1970 年には日本でも 45 000 t となり、1974 年には 55 000 t の能力へと増大し、同時に外径 64 インチ肉厚 1 インチ、長さ 60 フィートまで可能ということになつた。これら UOE 管の素材としては制御圧延された厚板が多量に使用されている。

最近の問題点としては、強度のみならず厚肉化が進みつつあることであり、エッジ成形がだんだん難しくなつて来ており、また、材質も耐硫化水素鋼のみならず新しくステンレス鋼にまで及ぶようになって来た。

(大阪大学工学部 加藤健三)