

## 抄 録

## — 製 鋼 —

## スラグ-メタル間反応の促進に及ぼす界面張力変化の影響

(Ju. A. MINAEV: Can. Metall. Quarterly, 22 (1983) 3, pp. 301~303)

スラグ-メタル間の物質移動速度は拡散層の厚さに依存するが、これは界面張力の変化によつて物質移動が強化されることを意味する。この現象論的記述を非平衡熱力学の方法を用いて行つた。これは拡散層内の移動物質の化学ポテンシャル勾配を駆動力とする拡散流と、界面張力変化を駆動力とする界面流のカップリングを考え、これをオンザーガーの線形方程式で表したものである。界面張力変化を一定とした場合の定常状態の取り扱いを用いると、物質移動係数  $\beta$  は次式で表された。

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\delta + D\delta}{D} = \frac{\delta}{D} \left( 1 + \frac{D\sigma}{B} \cdot \frac{C}{C_p - C} \right)$$

ここで  $B = MRT/\delta$  で、 $M$  は定数、 $R$  はガス定数、 $\delta$  は拡散層の厚さである。 $D\sigma$  は界面張力変化、 $D$  は拡散定数、 $C$  は移動物質の濃度、 $C_p$  はその平衡濃度である。この式より明らかなように、物質移動係数は、 $0 < C < C_p$  の濃度範囲で最大値となる。

以上の理論の検証は、回転するつぼ法を用いた、脱硫、脱りん反応の解析で行われた。その結果、 $1/\beta$  は  $D\sigma \cdot C/(C_p - C)$  の増大と共に、線形に減少することがわかつた。また、セルフ・エマルジョンの効果であるが、FeO 濃度 12% まで、P 含有量約 1% 以下の条件で、界面張力が減少し、それに対応して物質移動係数も減少した。

次に、この理論を、Niznij Tagil 金属工場の 100 トン LD の操業に適用した。実験は 25 ヒート行つた。その結果、吹錬中期には、セルフ・エマルジョン量の増大と同時に、脱バナジウム速度は最大となつた。吹錬終期では、スラグの粘性の増大のため、速度は減少した。

(永田和宏)

## Fe-O-S 溶融合金中液体オキシサルファイド相の溶解度

(M. NDUAGUBA and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans., 14B (1983) 4, pp. 679~683)

液体酸化鉄と平衡する Fe-O 溶融合金中の  $\underline{O}$  の溶解度およびオキシサルファイド融体と平衡する Fe-O-S 溶融合金中の  $\underline{O}$  と  $\underline{S}$  の溶解度を 1378 から 1740°C の範囲でレビテーション法を用いて測定した。

鉄試料は 1.5 から 2g の直径 5mm の棒で、その中央に 2mm の穴を開け、 $Fe_2O_3$  あるいは FeS を詰めた。雰囲気は精製した Ar である。温度測定は二色光高温計で行い、測定ごとに鉄の融点で補正した。誤差は  $\pm 3^\circ C$  である。試料を溶解し、2min 間隔で昇温、降温を繰り返して、非金属相が現れるのを確認した。この飽和温度が  $5^\circ C$  以内で一致したら試料を銅カップ中に急冷した。凝固試料は三分割し、化学分析に供すると共に組織観察に供した。酸素はガス抽出法、硫黄は燃焼法により分析した。分析を行つたのは全試料の半分である

が、配合値と良く一致しており、レビテーション中の試料からの蒸発は無視し得た。Fe-O 合金中の  $\underline{O}$  は 0.05 から 0.40 wt%, Fe-O-S 合金中の  $\underline{O}$  は 0.15 から 0.30 wt%,  $\underline{S}$  は 0.05 から 0.5 wt% であつた。

液体  $Fe_xO$  相と平衡する Fe-O 溶融合金中の  $\underline{O}$  濃度は、 $\log \%O (\pm 0.006) = -6358 (\pm 47)/T + 2.76 (\pm 0.004)$  で表された。1527°C の偏晶点以下の濃度では液体鉄の準安定相で表される。 $xFe(l) + O(\%) = Fe_xO(l)$  の標準生成自由エネルギーは  $\Delta G^\circ = 242.4 - 0.0829T + 166990/T$  (kJ) で表された。特に、1550 から 1650°C の間では  $-117.5 + 0.0496T$  (kJ) となり、従来の結果と良く一致した。

Fe-O-S 合金ではオキシサルファイド融体と平衡する温度は次式で表された。

$$T(K, \text{sat}) = -6358/(\log \%O - 2.76) - \%S[554 + 135(\log \%O - 2.76)]$$

この式は  $\underline{S}$  で  $\underline{O}$  から 0.5 wt%,  $\underline{O}$  で 0.08 から 0.30 wt%, 1480 から 1680°C の間で成立する。

(永田和宏)

化学平衡法を用いた  $CaF_2$  系 ESR スラグ中 MgO の活量の研究

(C. CHONGXI and Z. WENXIANG: Acta Metall. Sinica, 19 (1983) 1, pp. A1~A8)

炭素粉末を用い、溶融スラグ中の MgO を還元すると  $(MgO) + C = [Mg] + CO \uparrow$

という反応が起こる。

化学平衡のとき還元した Mg の量により、MgO の活量を決定する方法を用いて、 $N_{Al_2O_3} \leq 0.16$ ,  $N_{MgO} \leq 0.30$ ,  $N_{CaO} \leq 0.30$  の範囲で、1600°C と 1650°C との温度で、 $CaF_2$  系のエレクトロスラグ再溶解法のスラグ中の MgO の活量を測定した。そして  $Al_2O_3$  と CaO が MgO の活量に対して与える影響を研究した。さらに、 $CaF_2$ -MgO- $Al_2O_3$  三元系と  $CaF_2$ -MgO-CaO- $Al_2O_3$  ( $N_{Al_2O_3} = 0.07$ ) 四元系の MgO の等活量図を描いた。なお活量の基準は純粋な固体 MgO である。

$CaF_2$ -MgO 二元系: MgO の活量は  $N_{MgO}$  の増加に応じ増大する。RAOULT の法則に対して正に偏いすることおよび非正則溶液であることがわかつた。

$CaF_2$ -MgO- $Al_2O_3$  三元系:  $Al_2O_3$  は 1600°C では  $\gamma_{MgO}$  を大きく減少させる成分である。しかし、1650°C では、 $N_{MgO} < 0.15$  の範囲で、 $\gamma_{MgO}$  を増大させる。 $N_{MgO} \leq 0.30$ ,  $N_{Al_2O_3} \leq 0.16$  の範囲で、MgO の活量とスラグ組成の関係は次の式で表される。

$$\begin{aligned} 1600^\circ C \quad a_{MgO} &= 2.889N_{MgO} - 2.072N_{MgO}^2 \\ &\quad + 0.081N_{MgO}^3 - (55.23N_{Al_2O_3} - 644.3 \\ &\quad N_{Al_2O_3}^2 + 2427N_{Al_2O_3}^3)N_{MgO} - 56.12 \\ &\quad N_{Al_2O_3}N_{MgO}^2 + 373.1N_{Al_2O_3}N_{MgO}^3 \\ 1650^\circ C \quad a_{MgO} &= 0.898N_{MgO} + 2.733N_{MgO}^2 - 2.420 \\ &\quad N_{MgO}^3 + (60.78N_{Al_2O_3} - 120.8N_{Al_2O_3}^2 \\ &\quad + 350.7N_{Al_2O_3}^3)N_{MgO} - 477.48N_{Al_2O_3} \\ &\quad N_{MgO}^2 + 1036N_{Al_2O_3}N_{MgO}^3 \end{aligned}$$

$CaF_2$ -MgO- $Al_2O_3$  ( $N_{Al_2O_3} = 0.07$ )-CaO 四元系: CaO は 1600°C で  $\gamma_{MgO}$  を増大させる成分である。その上、 $N_{CaO}$  の増加につれて、 $a_{MgO}$  が大きく増大する。1650°C では CaO が  $a_{MgO}$  に与える影響は  $N_{MgO}$  により、

変化する。  $N_{MgO} < 0.12$  の範囲では  $CaO$  は  $\gamma_{MgO}$  を減じさせ、  $N_{MgO} \geq 0.5$  の範囲では、  $a_{MgO}$  は  $N_{MgO}$  の増加に応じ増大する。

1650°C のとき  $MgO$  の活量とスラグ組成の関係は次の式で表される。

$$a_{MgO} = 4.670N_{MgO} - 30.69N_{MgO}^2 + 70.10N_{MgO}^3 \\ - (17.47N_{MgO} - 208.4N_{MgO}^2 + 521.1N_{MgO}^3)N_{CaO} \quad (\text{張 力偉})$$

### — 性 質 —

#### ステンレス鋼の孔食とすきま腐食における硫化物系介在物の役割

(A. J. SEDRIKS: Int. Met. Rev., 28 (1983) 5, pp. 295~307)

ステンレス鋼の孔食とすきま腐食における硫化物系介在物の役割について広範囲な文献レビューを行い、研究の現状と今後の問題点について解説した。

S は普通のステンレス鋼には最大 0.03% まで、快削ステンレス鋼 (303 タイプ) には 0.3% レベルまで含まれている。S のステンレス鋼中の固溶限は 0.01% 以下であるので、S は一般に  $MnS$  の形で含まれているが、Cr, Fe などの他の元素も含み、さらに酸化物と物理的に複合体となつてることが多い。ステンレス鋼中の硫化物の組成は Mn 含有量に依存し、低 Mn 系のステンレス鋼中の硫化物には Cr が 40~50% 程度含まれている。また Fe は鋼種に関係なく 1~2% 程度含まれている。

$MnS$  は不動態化したステンレス鋼の表面でアノードして働き優先的に溶解するが、特に中心に酸化物を含む場合は孔食の起点となりやすい。複合介在物では、不溶性の酸化物とステンレス鋼マトリックスの間にクレビスができ、すきま腐食作用によつて孔食の成長が促進される。低 Mn ステンレス鋼中の硫化物は Cr を多量含むので、 $MnS$  介在物より耐孔食性を改善する効果がある。耐孔食ステンレス鋼として低 Mn 316 ステンレス鋼が商業的に生産されている。同様に、耐すきま腐食性改善に及ぼす Mn 減少効果も、316 鋼の方が 304 鋼より大きいことが報告されている。しかしながら環境がより苛酷になり溶液の酸化力が増加すると、Cr 硫化物、酸化物、シリケートあるいは表面皮膜自身さえも孔食の起点となり、介在物を調整して耐孔食、耐すきま腐食性を改善する方法には限界がある。さらに耐孔食、耐すきま腐食特性を改善するために、Mo を高めたり、(例えば 6% 程度まで) または N を添加することが行われている。 $MnS$  系介在物における孔食を防止するための Mo 及び Mo+N の役割を調べることは機構の見地からも興味深いことである。(青木孝夫)

#### マイクロ合金鋼におけるオーステナイト結晶粒の粗大化

(L. J. CUDDY and J. C. RALEY: Metall. Trans., 14A (1983) 10, pp. 1989~1995)

高い強度と靱性を達成するには、均一で微細な結晶粒の生成が要求される。しかし、この結晶粒を生成するためには、熱間圧延での再加熱によつて生ずる結晶粒の粗大化挙動を解析することが重要な課題である。

本論では、鋼の組成と粗大化挙動の現象論的關係を析

出物による粒界のピンニングモデルをもとに推論している。

試料は、1.4 Mn, 0.01 P, 0.01 S, 0.25 Si の組成を有する鋼に、C, N, Al, Ti, Nb を添加したものである。この試料を 1250°C で再加熱した後、厚さ 25 mm の板に圧延し、1100°C 以上での加熱の後空冷した。結晶粒粗大化熱処理は、空气中 1150°C までの温度で 30 min と、1150°C~1250°C の範囲で 15 min の加熱が行われた。結晶粒サイズは、線分析によつて決定した。

C-Mn ベース鋼における結晶粒の粗大化は、温度の上昇とともに連続的に進行することが明らかになった。しかし、マイクロ合金鋼では、結晶粒の成長は連続的であり、更に、その温度は低温側に抑制される。このことは、炭化物または窒化物によつて結晶粒界の移動を抑制しているためである。結晶粒粗大化温度は、析出物の固溶化温度の増加に比例して増加する。固溶化温度は、微量元素と C または N との溶解度積によつて定まり、従つて、元素の種類と濃度に関係する。結晶粒成長を抑制するもつとも効果的な元素は、Ti である。この原因を、Ti 鋼が熔融状態から急冷されたとき TiN が形成され、更に、この鋼が再加熱されても、TiN 粒子が結晶粒を直径 20  $\mu m$  の大きさに押さえるからである。(矢萩正人)

#### 高強度低合金鋼の破壊靱性についての顕微鏡組織の効果

(M. T. MIGLIN, et al.: Metall. Trans., 14A (1983) 10, pp. 2055~2061)

本研究の目的は、フェライトの結晶粒、析出 Cu, Nb (C, N) 析出物の各サイズの変化が、Cu 含有 HSLA 鋼の破壊靱性にどのような効果を与えるかを決定することにある。

試料は、結晶粒と組織パラメータを変えるため、900~1095°C で熱処理された後、引張りとシャルピー-V ノッチ衝撃試験が行われた。破壊に対する介在物の影響を最小にするため、試料への負荷は圧延方向に平行に加えられた。脆性及び延性破壊抵抗の測定は、各々 -196°C と室温で行われた。靱性破壊試料の表面は、SEM で観察され、更に、EDSX-線分によつて化学組成が決定された。

-196°C で測定された破壊靱性 ( $K_{IC}$ ) は、熱処理に依存しないことが明らかになった。このことは、破壊を引き起こす析出物は Cu や Nb (C, N) でなく、S のような非金属介在物であることを示している。 $K_{IC}$  がフェライト結晶粒の形状に影響を受けないということは、へき開がクラックの核生成によつてコントロールされることと矛盾しない。引張試料の SEM 観察から、室温での破壊はボイドの核生成→成長→合体の順序で生じることが示された。延性破壊の解析からは、COD 値  $\delta_T \approx 50.8 n^2 \bar{\epsilon}_f$  に従うことが明らかにされた。ただし、 $n$  は加工硬化指数、 $\bar{\epsilon}_f$  は拘束塑性ひずみである。 $\delta_T$  の臨界値は、伸長した硫化物のボイドの大きさを示すものである。延性-脆性の遷移温度は、室温での靱性に関係しないが、せん断破壊に関連した靱性の増加に対して減少する傾向がある。(矢萩正人)

#### 酸化および硫化環境中におけるモデル Fe-Ni-Cr 合金の応力-破断挙動

(R. A. PAGE and J. E. HACK: Metall. Trans., 14A

(1983) 10, pp. 2063~2075)

4種の Fe-Ni-Cr モデル合金 (60Fe 20Ni 20Cr xC ( $x=0.07, 0.003$ )) および 40Fe xNi yCr 0.08C ( $xNi=40, 30, yCr=20, 30$  wt%) を 815°C, 6.9 MPa の CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S および Ar の混合雰囲気中で, P<sub>O<sub>2</sub></sub> 及び P<sub>S<sub>2</sub></sub> を制御した環境 (酸化, 硫化および境界) ガス中で, 一定応力付加による短時間クリープ破断試験を行った. 環境アタックにおよぼす応力の影響を調べるため無付加試験片も加え, 環境アタックとクリープ間の相関性について論じた.

硫化環境では, 厚い硫化物スケールが形成し, 割れおよび多孔性は至る所で認められた. 合金はすべて内部酸化が生じ, 粒界に深く侵食した. 硫化の近傍では炭化物の密度も増した. 境界環境では, 内部酸化, 硫化及び侵食が観察され, 炭化物が内部に非常に深く達しており, 次は硫化物で酸化物は最も浅かった. 酸化環境では, 内部酸化はすべての合金に認められ, わずかな量の内部酸化が Cr を 20% 含んだ 3 合金に認められ, 他のガスの場合と同じく粒界に沿う侵食が最も深かった. すべての環境において, アタック深さは時間と共に直線的にまたは直線的に近く進み, 侵食速度は一定であった. 応力の存在は拡散を増すので, 侵食深さのみが影響されたが, 形態の変化はなかった. これらの侵食深さを体積および粒界拡散の両方を含めた侵食過程のモデルを拡散解析法を用いて試みた.

粒界キャビティの体積と表面割れが関係する硫化環境では, 粒界上に酸素または硫黄が存在すると粒界の結合力が低下するので, 表面割れが増加し, 三期クリープの開始が加速される結果, クリープ破断寿命は減少した. 酸化および境界環境でも粒界に硫化が観察されたが, 表面割れおよび粒界キャビティの生成速度の変化が激しくないため, 破断時間の減少は小さかった. 二期クリープ速度は, いずれの環境でも影響されなかった.

(池田清一)

#### 鋼中の水素のトラップ, リペラーおよびオプスタクルズ: 水素の拡散, 溶解度および脆化に及ぼす影響

(G. M. PRESSOUYRE: Metall. Trans., 14A (1983) 10, pp. 2189~2193)

水素が鋼中のある特定の欠陥に対して可逆的にトラップされることはよく知られているが, ここでは, トラップと反対の作用, すなわち水素を反発する効果を持つ欠陥, リペラーあるいはオプスタクルを提案した. このような欠陥は鋼中に多数あり, それらのあるものはトラップと取り違えられているので, トラップとリペラーの区別も示した.

トラップは, アトラクティブトラップとフィジカルトラップの 2 つに大別されるが, 水素リペラーはアトラクティブトラップと反対の効果, すなわち水素原子が反発力を受けるような格子中の領域を意味する. オプスタクルは, 例えば水素が拡散できない整合な析出物のような物理的な不連続部を指し, フィジカルトラップと反対の効果を持つものをいう. トラップとなるかリペラーとなるかは, 周期率表の位置, 一次の相互作用係数の正負, 原子サイズ, 格子をひずませる粒子, 析出物, 転位などの性質によつて推定される. リペラーやオプスタクルが存在するとトラップと同じように拡散速度を低下させるので, 実験的に拡散係数を測定しただけでは区別できない. リペラーとなると考えられる Co, Sn, Cu, Ni, Si などは, Ti, Zr, Nb, などよく知られたトラップと考えられる元素と同じように拡散係数を低下させる. リペラーやオプスタクルは水素の侵入位置を物理的に減少させる性質を持つので水素の溶解度を減少させるが, トラップの場合は逆に溶解度は増加する. したがつて, 透過法などで水素のトラップ現象を調べる場合は同時に溶解度の測定を行つて判断しなければならない. リペラーやオプスタクルは拡散をおそくし溶解度も減少させるので, 水素脆化に対し有益な効果を持つと考えられる. Si, Al, Co, Pd, Au, Pt, Ag, Cu などの添加は有益であるが, C, S, P, As, Sb などは化合物を作つたり粒界に偏析するので悪影響を与える. (青木孝夫)