

抄 録

—原 料—

焼結鉱の崩壊過程の研究

(C. B. БАЗИЛЕВИЧ et al.: Stal, (1968) 3, p.196~198)

著者らは Novotlsk 冶金工場および Kachkanarsk 鉱山選鉱コンビナートの焼結工場で焼結鉱の崩壊の dynamics を実験的に研究した。

Novotlsk 冶金工場の焼結鉱(A)は焼結用鉱石(82%)と Kursk 異常磁化帯の精鉱(12%)の混合物を原料とし、Kachkanarsk 鉱山選鉱コンビナートの焼結鉱(B)は湿り微粉磁化精鉱を原料としているが、それら焼結鉱の化学組成は次のとおりであつた、%:

	Fe	FeO	TiO ₂	CaO	S	MgO
A...	54.46	13.53	9.58	9.36	0.023	2.46
B...	55.4	11.6	5.6	7.26	0.008	—
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	V ₂ O ₅			
A...	2.54	—	—			
B...	—	2.9	0.6			

焼結機から高炉へ運ばれるさいの焼結鉱の粉化度は荷重の強さ、なされた仕事の全量および焼結塊の強度に依存する。

衝撃荷重が作用するさいの焼結鉱の粉化のプロセスを調査するために 50 kg の試料を 1, 2, 3, 4, 5 および 10m の各種高さから鋼板上に落下し、そのときの試料の粒度構成と比表面積の変化を調査した。いずれの高さから落下する場合にも崩壊の大部分は初期の落下のさいに進行し、それ以後繰り返し落下を行なつても、粒度構成の変化はほとんど認められなくなる。つまり焼結鉱にある一定量の仕事を与えるとそれ以上仕事量を増しても粒度構成の変化がなくなり、平均粒度の安定化が得られる。

実験結果から、なされた仕事量と比表面積下 (cm²/kg) との間に次の関係が求められた。

$$F = k A_{\Sigma}^{0.42+C}$$

ここで、 A_{Σ} —落下の仕事, kgm/kg; k —落下高さに依存する比例定数; C —最初の試料の比表面積に等しい定数。

以上の落下試験のほかドラム試験も行ない、実際の輸送行程から採取した試料の粒度構成を調べたところ両者の間にみごと一致が認められた。(鈴木吉哉)

—製 鉄—

高炉装入量が最適になるための計画

(G. L. FRENCH: Blast Furn. Steel Pl., (1968) 4, p. 315~318)

送風温度、送風組成、炉頂圧力、などを改善することにより、ここ10年ないし15年の間に高炉の生産性は非常に向上した。しかし、生産性の向上に寄与する原料面の検討が、いままで十分になされてきたとはいいきれな

い。ここでは、t 当たり鉄鉄を生産するときの装入原料をできるだけ吟味して、高炉の生産性を向上させる方法を検討し、次の 10 項目にわたる結論を得た。

1. 装入物はすべてサイジングすること。
2. 1/4 in 以下、できれば 3/8 in 以下のものを装入しないこと。
3. スラグ量を少なくするため、利用できる機械のあらゆるものを利用すること。新しく篩別機を入れることが好ましいが、古いものを改良してもよい。
4. より経済的に運転することを常に研究すること。
5. 実際に用いている燃料と、理想的な硫黄のない燃料との差を研究すること。
6. 人が行なうエラーをできるだけ少なくすること。とくに焼結プラントと貯蔵建家での作業を注意すること。
7. 生鉱の装入はできるだけ小さくしたものにすること。多くの場合、1~1 1/4 in 以上のものは装入しない。
8. 炉の建てかえの場合には、大型化して能率を向上させること。
9. よりうまく稼動するようにたえず研究すること。今考えているよりもつとよい方法があると思つたほうがよい。
10. 年間計画に安住せず、そのつどそのつど限界値になるように装入量を計画すること。(雀部 実)

—製 鋼—

溶融鉄合金の表面張力におよぼす窒素の影響

(E. K. BORODULIN et al.: Izvestiya Vusshi, (1968) 2, p. 17~20)

実験は静滴法により Fe-Mn-N, Fe-S-N, Fe-P-N, Fe-O-N 各 3 元系について行なつた。結果を図示する。

(i) Fe-Mn-N系: [%Mn] の函数で表わした表面張力 σ の [%N]=0 と 0.01 における差 $\Delta\sigma$ は [%Mn] に無関係に $60\text{m}\delta\text{J}/\text{m}^2$ 。希薄溶液に対して成り立つ吸着式 $\Gamma_N = \Delta\sigma/RT$ ……①を用いて [%N]=0.01 のときの窒素の吸着量 $\Gamma_N = 3.96 \times 10^{-10}\text{mol}/\text{cm}^2$ を得た。Mn, Nともに界面活性物質である。NはMnと複合物を作つて表面に吸着する。[%Mn] に無関係に [%N]=0.008 のとき表面は複合物で飽和する。その飽和量は [%Mn] に依存する。温度上昇とともに複合物は分解するので σ は増大する。温度係数は $0.80\text{m}\delta\psi/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ ($<1700^\circ\text{C}$)。

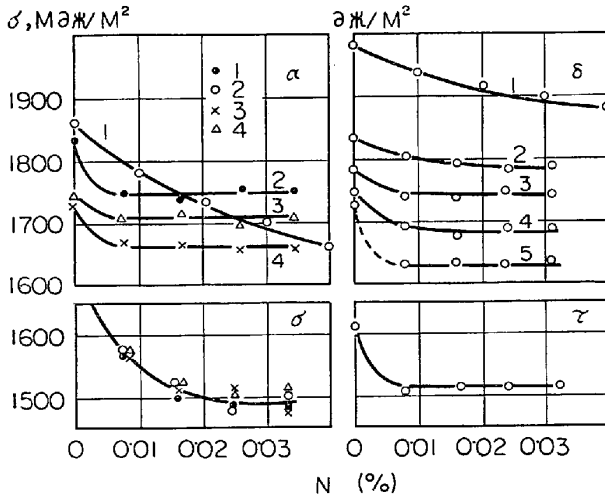
(ii) Fe-S-N系: [%N] の低い領域では [%S] の増大とともにNの表面活性は著しくなる。温度係数は $0.37\text{m}\delta\text{J}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ ($<1700^\circ\text{C}$)。

(iii) Fe-P-N系: [%P]>0.01 で表面はPで飽和し σ は [%P] に依存せず [%N] に依存する。 σ の低下はP, N, Fe から成るある種のグループの吸着による。[%N] \geq 0.025 においては表面はこのグループに飽和して σ は変化しない。[%N]=0.01 \rightarrow 0.02, 0.01 \rightarrow 0.03 に対するNの吸着は①式を用いてそれぞれ $1.5 \times$

$10^{-9}, 1.29 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{atom}/\text{cm}^2$ となる. 温度係数は $0.4 \text{ m} \text{ d} \text{ J}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ ($< 1600^\circ\text{C}$), 1600°C 以上では σ は不変.

(iv) Fe-O-N 系: Fe-Mn-N, Fe-S-N 系と類似している. ①式により $I'_N = 6 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ を得た.

N の溶解度を低める侵入型元素 (C, P) は濃度が低いときのみ σ を低下させる. Fe-Si-N 系の場合は Si 濃度による σ の変化は複雑である.



α-Fe-Mn-N (1-0% Mn; 2-0.21% Mn; 3-1.29% Mn; 4-1.65% Mn); α-Fe-S-N (1-0.001% S; 2-0.01% S; 3-0.03% S; 4-0.06% S; 5-0.12% S); β-Fe-P-N (1-0.01% P; 2-0.03% P; 3-0.07% P; 4-0.20% P); τ-Fe-ON [%O]=0.1% のとき

Fig. 1. 溶融鉄合金の表面張力におよぼす窒素の影響 1500°C

(小林三郎)

気泡の相境界通過, 報告 I

(V. A. GRIGORYAN et al.: Izvestiya Vusshi, (1968) 3, p. 5~11)

Macro element の相境界通過の熱力学的解析と気泡による物質輸送におよぼす表面特性の影響. 液体中の macro element の自由エネルギー F は重力の F_g , bulk の F_b , 表面の F_s , ポテンシャルエネルギー $\sum F_i$ の和 $F = F_g + F_b + F_s + \sum F_i$ で表わされる. $\sum F_i$ は考慮外とすれば状態 1 から 2 へ element が移行する場合の F の変化量 ΔF は $\Delta F = \left\{ \int_{V_2} g \Delta \rho y dV - \int_{V_1} g \Delta \rho y dV \right\} - \left\{ \int_{V_1} P_1 dV \right\} + \left\{ \int_{S_2} \sigma dS - \int_{S_1} \sigma dS \right\}$ である. $V, S = \text{element}$ の容積と表面積, $\rho = \text{圧力}$, $\Delta \rho = \text{element と周囲との密度差}$, $g = \text{重力加速度}$, $y = \text{element の重心の座標}$, $\sigma = \text{element の比表面自由エネルギー}$. element として気泡を考え, 状態 1, 2 として気泡が液相 I-II 界面にそれぞれ相 I, II 側から接した状態を考えると $\Delta F = gV_1 (\Delta \rho_1 r_1 + \Delta \rho_2 r_2) + 4\pi (\sigma_{II} r_2^2 - \sigma_I r_1^2) + (V_1/V_{A1}) RT \ln \{ (P_0 + \rho_{II} g(h-r_2) + 2\sigma_{II}/r_2) / (P_0 + \rho_{II} gh + \rho_I g r_1 + 2\sigma_I/r_1) \}$ を得る. $V_1, V_{A1} = \text{状態 1 における気泡と 1 グラム分子の理想容積}$, $P_0 = \text{外圧}$, $h = \text{上相 II の液柱の高さ}$, $r_1, r_2 = \text{状態 1, 2 における球気泡の半径}$. 最後の項を $P_0 \ll \rho gh + 2\sigma/r$ として簡略化し, さらに級数展開しその第一項のみをとり $\Delta F = 0$ とおくと気泡が相境界を通過するための臨界容積 V^* が得られる: $\sigma_{II} - \sigma_I = 2/5g (3V^*/4\pi)^{2/3} (\rho_I + \rho_{II})$ ただし $\Delta \rho_I \approx -\rho_I, \Delta \rho_{II} = -$

ρ_{II} とした. 気泡の液相間界面通過においては気泡表面膜による下相物質の輸送は重要である. ギ酸+グリセリン (25%) 溶液 (下相) - 4 塩化炭素 + ヨード (0.58%) (上相) 境界の気泡通過と気泡による下相物質の輸送に関する実験結果を示す. 下相で生成した細かい泡は境界で堆積し V^* にまで合体して始めて上相を浮上していく.

- 1) V^* はガス供給速度には無関係.
- 2) 液相間界面強力 $\sigma_{I-II} (=|\sigma_I - \sigma_{II}|, \text{Antonov の関係})$ の減少とともに V^* は減少.
- 3) 輸送物質量は上相中の位置に対して不変.
- 4) 界面での臨界容積形成時間 τ の増大とともに輸送量 M は減少.
- 5) σ_{I-II} の減少は膜でおおわれた気泡の界面通過を容易にする.
- 6) $M = f(\sigma_{I-II})$ の解析によると σ_{I-II} の減少の第一段階では 2) による V^* の減少と関係して M は減少, 第二段階では 5) の因子との関係で M は上昇し最大値をとる, 第三段階では V^* の引き続き減少のため再び M は減少.
- 7) $V (> V^*)$ 一定の気泡では σ_{I-II} の減少とともに M は単調に増大.
- 8) σ_{I-II} 一定のとき V の増大とともに M は単調に増大.

(小林三郎)

一 加 工

アイソフォームング—パーライトへの恒温変態間の変形に関する技術

(J. J. JRANI: J. Iron Steel Inst., 206 (1968) 4, p. 363~374)

0.48C, 0.25Si, 0.86Mn, 0.98Cr, 0.18Ni の鋼を用い, パーライトへの恒温変態中に加工する “アイソフォームング” を行なつた. すなわち $9/8 \text{ in } \phi$ の棒材を 950°C で 1hr オーステナイト化し, 加工温度 ($550 \sim 700^\circ\text{C}$) に保持した鉛浴中に急冷し, 各パスごとに $1 \sim 2 \text{ min}$ の再加熱をはさみながら約 70% の線引加工を行なつて後空冷したものと, オーステナイト化の後, $650 \sim 800^\circ\text{C}$ に急冷し, 再加熱せずに同一加工をしたものとの 2 通りの処理を行なつた. 得られたものを通常の処理で加工したものと比較すると大要次のごとくなる.

(1) アイソフォームング処理を適当な成分の鋼に応用すれば, 耐衝撃性の著しい改善とともにわずかに強さの改善を伴う.

(2) 同一強度水準に焼戻されたベイナイトおよびマルテンサイト組織にくらべると, アイソフォームした材料は著しくすぐれた耐衝撃性を有する.

(3) 機械的性質の改善は, 次の 3 つのマイクロ組織の変化に伴つておこる. すなわち (a) きわめて微細 (1μ 以下) なサブグレインの形成, (b) 微細な球状析出物としての炭化物相の存在, (c) そしてそれがフェライトマトリックス中に均一に分散している, の 3 つである.

(4) アイソフォームング温度, サブ組織の単位大きさの変化, と機械的性質の変化との間には規則正しい連続的な関係が存在する. 600°C 以上でアイソフォームング温度を上昇させるとサブグレインと析出物粒子の大きさを増加し, それは材料の強さと衝撃靱性を減少させる.

(5) 適当な T-T-T 線図を有する低合金鋼ならば, アイソフォームを行なうことができる.

(6) 変形が変態の開始前から行なわれ, 機械的な加工操作を行なっている間に変態が完了するようときに最良の結果が得られる. (鈴木正敏)

—性 質—

炭素含有量の軟鋼の疲労限への影響

(M. HEMPEL und E. HILLNHAGEN: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968) 4, p. 283~298)

大気中および真空中で溶製した、炭素含有量が0.0035%から0.14%までの32種の軟鋼材を用いて疲労性質を調べた。電解研磨した切欠のない板試験片を用いて、 $\sigma_m=0$, $n=1500/\text{min}$ なる条件で、シェンク型試験機で繰り返し曲げ試験を行なった。炭素含有量を脱炭および浸炭処理により調整し、そして粒径と降伏点を加工および焼鈍により調整した。ヴォラー曲線およびほかの機械的性質を求めて、炭素含有量、粒径および降伏点の疲労限への影響について調べた。その際、各試料の引張強さは17~48 kg/mm²であつた。さらに光学および電子顕微鏡により割れ発生および伝播の様子を観察した。以下主なる結果を示す。

1) 疲労限到達までの繰り返し数は大気溶解材で $10 \times 10^6 \sim 20 \times 10^6$, そして真空溶解材で 50×10^6 である。2) 最初のりり変形は全寿命の0.1~5.0%で発生する。疲労限下20~50%の応力では、表面の塑性変形は観察されず、この限界応力は臨界剪断応力($\tau_{\text{krit.}}=0.58\sigma_s$)に対応する。3) 化学組成、粒径および引張強さが同じ場合、真空溶解材と大気溶解材の疲労限はほぼ同一レベルにある。4) 引張強さ(σ_B)と疲労限(σ_{bw})の間には $\sigma_{bw}=0.47 \cdot \sigma_B$ なる関係が成立する。その際平均ばらつきは±9.5%である。疲労限(σ_{bw})と降伏点(σ_s)の間には $\sigma_{bw}=3.7 \cdot \sqrt{\sigma_s}$ なる関係が成立し、平均ばらつきは±9.5%である。炭素含有量と疲労限の間には $\sigma_{bw}=11.5+60.7\%C$ なる関係が成立する。疲労限と粒径の間では化学組成などの制御が困難であるゆえかなりのばらつきがあるが、全般に粒径の減少とともに疲労限は高くなる。(角田方衛)

低炭素マルテンサイトの降伏強さと変態下部組織

(G. R. SPEICH and H. WARLIMONT: J. Iron Steel Inst., 206 (1968) 4, p. 385~392)

Cを0.0004~0.18%含むFe-C合金の薄板を1000°Cから氷食塩水に焼入れし、透過電顕による組織観察、硬さおよび引張試験を行なった。

Cを0.0004~0.013%含む合金を $1.4 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ で焼入れたときの変態組織は、マッソップとマルテンサイトの混合組織で、Cがさらに高くなると完全なマルテンサイト組織を呈した。マッソップ組織は転位密度が低く方向性のない α 粒子よりなり、マルテンサイト組織はセル状をした高密度の転位を含むラスよりなり、Cを0.14と0.18%を含む合金には内部双晶がいくぶん見られた。マッソップ組織の生成はCの少量添加によつて抑制される。 $1.4 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ の冷却速度において、Cを0.004%から0.013%へ増加させることによつてほとんどマッソップのものからほとんど完全なマルテンサイト組織になる。またマルテンサイト状変態組織の存在は、室温における時効に対して欠陥のないフェライト中よりも炭化物の析出速度を低くする。

降伏強さはマルテンサイト量の増加に伴つて急激に増加し、マッソップ組織の18.9 kg/mm²から完全マルテン

サイト組織の63.7 kg/mm²になる。そして完全にマルテンサイトの試料の降伏強さは次式で表わされる。

$$\sigma_y(0.2\%, 1000 \text{ lb/in}^2) = 60 + 250(\text{wt}\%C)^{1/2}$$

この式は0.25 μ の一定のマルテンサイトセルの厚さに対して0.0026と0.18% Cの間のすべてのデータを満足する。外挿法によつて得られたマルテンサイトの純鉄の降伏強さは、マルテンサイトセル厚さが0.25 μ のとき42 kg/mm²になる。

これらのデータとFe-20Niマルテンサイトのデータを比較することによつて、Cを含まないFe-NiマルテンサイトにおけるNiの固溶硬化を評価することができる。Cが0.002%のFe-NiマルテンサイトのNiの固溶硬化は降伏強さの1/3に相当し、これは欠陥のないフェライト中におけるNiの固溶硬化に対する寄与の約1/2である。(青木孝夫)

低炭素アルミキルド鋼の再結晶と集合組織の発達

(J. T. MICHALAK and R. D. SCHOONE: Trans. AIME, 242 (1968) 6, p. 1149~1160)

冷間圧延されたアルミキルド鋼の焼鈍過程における再結晶の遅れ、パンケーキ状結晶粒、および(111)集合組織の発達の原因として、冷間圧延前、または再結晶の間に粒界に析出するAlNによる粒界移動の障害、またサブパンダリーに析出するAlN、あるいはそのクラスターによる核生成、成長の抑制などの諸説が考えられている。

著者らは0.05% C, 0.30% Mn, 0.007% P, 0.019% Si, 0.03% Cu, 0.02% Ni, 0.02% Cr, 0.045% Al, 0.004% Nなる組成の低炭素アルミキルド鋼板を用い、Nが大部分固溶しているものと、熱間圧延後704°C, 3.5hr再加熱し、NをAlNとして析出させた2つの異なる試料について、65%冷間圧延後、2% H₂-98% He 雰囲気中、22°C/hrの加熱速度で、400~704°Cの温度範囲の焼鈍を行ない、再結晶と集合組織の発達について調べた。

その結果、AlNが析出している試料は538~560°Cで再結晶し、等方性の結晶粒を生ずるが、Nが固溶している試料では再結晶温度が574~579°Cと高く、パンケーキ状の結晶を生ずる。また電顕観察によれば、前者では538~560°Cで未再結晶粒中のサブグレインの成長が認められるが、後者では認められず、668°C以上で圧延面に平行に酸列したAlN粒子が観察される。(112)面のX線回折線の広がり前者で538~568°Cで急激に減少するが、後者では538~574°Cでほとんど一定で、574°C以上で急激に減少する。AlNが析出している試料では(100)面の回折強度が564°Cで減少しはじめ、574°C以上で一定になり、(111)の強度は546°Cで減少するのに対しNが固溶している試料では(100)が574°Cで減少しはじめ、585°C以上でも減少しつづけ、(111)は574~585°Cで著しく増加する。

以上からアルミキルド鋼の焼鈍過程における再結晶の遅れ、パンケーキ状結晶の生成はAlNのクラスターが圧延面に平行なサブパンダリーに優先的に生じ、サブグレインの成長を阻止するため、しかも(001)[110]方向の核生成を抑制し、(111)[110]集合組織を発達させるものと考えられる。(小池一幸)

低合金鋼における炭窒化物の析出、特に析出物の列の生成について (J. M. GRAY and R. B. YEO:

Trans. Amer. Soc. Metals, 61 (1968) 2, p. 255~269)

Nb または V を含む低合金高張力鋼によく観察される列状の析出物の生成機構について研究した。0.02% C, 0.5% Mn, 0.10% Nb を含む鋼の圧延材と各種の熱処理をほどこした試料を、主として抽出レプリカにより、薄膜直接観察も加えて析出物の分散状態を調べた。注意深く抽出レプリカを作ると圧延のままの試料でも 100Å 程度の析出物の列が十分に観察でき、観察範囲がきわめて限定される薄膜直接観察よりも、析出物の全体的な分布状態を知るのに便利である。

レプリカで観察される析出物の列は、試料の研磨面と析出物の層の交叉したもので、これらの層はオーステナイトがフェライトに変態する際のフェライト・オーステナイト境界の移動に関係があることが電顕観察の結果から明らかになった。析出物の層の間隔は冷却速度によつて変化し、冷却速度が早くなるとせまくなる。析出物の核生成と生長はオーステナイトとフェライトの境界で生じ、層状に析出物ができることは、オーステナイト→フェライト変態における変態フロントが、小さな、急激なステップで進行すると考えるモデルと一致する。もし変態が析出の起こる前に完了すればマトリックス中に全面析出が生じ、列状の析出物は見られず、より大きな Nb による硬化を示す。

今までの Nb の拡散のデータを用いて計算すると、析出物の列生成における支配的因子は、フェライト中における Nb の拡散定数であると思われる。オーステナイトとフェライト中における Nb 炭窒化物析出の動力学を、恒温および連続冷却変態図を用いて理論的に検討し、冷却速度による層状析出と全面析出の生ずる温度範囲について明らかにした。(青木孝夫)

硝酸塩溶液における軟鋼の応力腐食に関するセメンタイトとフェライトの電気化学的性質

(J.A.S. GREEN and R. N. PARKINS: Corrosion, 24 (1968) 3, p. 66~69)

軟鋼の応力腐食割れを支配するおもな冶金的要因は C 量とその分布であり、脱炭鋼や純鉄では応力腐食割れの感受性は小さいが、少量の C 添加により感受性は大きくなり、0.2% 以下のある濃度で最大値を示す。これは 0.1% C までは C がフェライト粒界にセメンタイト、あるいは固溶体として偏析し、割れの伝播に必要なフェライト→セメンタイトの局部的電気化学反応を起こすためである。

著者らは純鉄とそれを CO 雰囲気中 800°C, 7hr 浸炭し、表面に 127 μ~254 μ の厚さのセメンタイト層を生成させた電極について、1N Ca(NO₃)₂, 1N Ca(NO₃)₂ + 1N HNO₃, 1N NaCl, 1N NaCl + 1N HCl 溶液中で 20°C, 102°C における陽、および陰分極を測定し、硝酸塩と塩化物溶液の相違、酸添加、および温度の影響について調べ、応力腐食割れを起こす硝酸塩溶液中でセメンタイトが陰極的に働くかどうかを検討した。

その結果 20°C 硝酸塩溶液中の陰分極において、1~10 μA/dm² の電流範囲の電位変化は鉄電極で 230mV, 浸炭電極で 20mV と後者のほうが小さい分極を示す。また硝酸添加により両電極とも電位が 200~300mV 陽極側へ移動する。一方陽分極において、硝酸塩溶液中で鉄

電極は著しい不動態化を生じ、その電位は高温、酸添加のほうが高く、しかも交換電流密度も大きい。塩化物溶液では不動態化を生ぜず、高温、酸添加による交換電流密度の変化も大きくない。この結果は硝酸塩溶液中でセメンタイトが陰極放電に有効な場所として働き、フェライト中の割れ伝播を進行させるという考えと一致する。また浸炭電極では -100~50mV の電位で電極表面に非晶質の黒色被膜が生成し、この膜は電極との密着力が弱く、急激な陽分極、攪拌によつて剝離し、熱硝酸浸漬、加熱によつて消失する。これは溶出したセメンタイト中の C が析出したもので応力腐食とは直接関係ないが、不動態化のとき脆弱な地をつくり、不動態膜の安定化を妨げる。(小池一幸)

液体リチウムによる炭素鋼の脱炭と浸透の機構

(F. BENIERE et al.: Corrosion, 24 (1968) 4, p. 83~89)

炭素鋼は液体リチウムによつて脱炭を起こし、ある場合には粒間亀裂を生ずることが知られている。この研究はリチウム浸透について炭素量と炭化物形状の影響やリチウムの流れの動力学、リチウムとセメンタイトの化学反応の本性などについてしらべたものである。

アームコ鉄、亜および過共析鋼の丸棒に孔をあけ、950°C で焼鈍後、この孔にアルゴンガス中でリチウムを充填し、530°C で 50hr 焼鈍してから組織観察によつて調べた。

アームコ鉄はリチウムの浸透でごくわずかの粒間亀裂がみられた。0.47% C 鋼は脱炭し、粒間亀裂をもつたフェライト組織となり、浸透深さは粒度に関係なく約 1.5 mm であつた。0.78% C 鋼は亜共析フェライトの網目が示すオーステナイトの粒界で浸透が起こり、層状セメンタイトは消失した。同じ 1% C 鋼でも球状炭化物のほうが層状パーライトより浸透に 1.5 倍の時間を要した。

リチウムが浸透するに要する時間は加熱温度の増加とともに減少し、鋼中のリチウムの流れの活性化エネルギーは 725~900°C では 6000 cal/gm atm で、共析温度以下ではさらに大きくなり、セメンタイトの再分解が影響している。

1% C 鋼で脱炭面の動きとセメンタイトの再分解の関係、脱炭面と亀裂面の動きの関係を調べたところ、900°C において液体リチウムに近い部分での脱炭速度はセメンタイトの再分解速度を上まわり、また 760°C で 1100 min まで加熱したところ、短時間側では脱炭後に亀裂が起こり、長時間側では脱炭と亀裂が同時に起こつた。

リチウムの浸透によつてリチウム炭化物が生成していれば水との反応でアセチレンを生ずるので質量分析計で合成した純粋なセメンタイトと 1% C 鋼について反応をしらべた。その結果いずれの場合もセメンタイトはすべてリチウム炭化物にかかわることをたしかめた。(2Fe₃C) と (Li₂C₂+6Fe) の間の容積の相違から起こる容積増加が亀裂を生ずる一因となつていることは注目すべきことである。(斧田一郎)

化学反応を伴う二成分系 embryo 生成の熱力学、報告 II

(D. M. LANTEV et al.: Izvestiya Vusshi, (1968) 4, p. 5~9)

2成分系介在物の生成は2種類の一成分系介在物の凝集または安定した fluctuation の生成とその後の成長によつて可能。(i) 2成分 embryo 生成の自由エネルギー変化: 溶鉄中にとけた物質 A, B, C間に反応 $\nu_1A + \nu_2C = A\nu_1C\nu_2$ ……①および $\nu_3B + \nu_4C = B\nu_3C\nu_4$ ……②が進行する場合を考える。生成物は溶鉄に不溶で溶鉄温度で安定な溶液を互いに形成しないとする。A, B, Cからなる hetero fluctuation の生成が物理的に十分考えられる。この性質は溶液 $A\nu_1C\nu_2 - B\nu_3C\nu_4$ のそれに近い。この fluctuation は安定ならば成長し不安定なら消滅する。fluctuation $A\nu_1C\nu_2 - B\nu_3C\nu_4$ を embryo と名づける。均一系を初期状態にとると系の自由エネルギーは $G^0 = n_{Fe}^0 \mu_{Fe} + n_A^0 \mu_A + n_B^0 \mu_B + n_C^0 \mu_C$, $A\nu_1C\nu_2$, $B\nu_3C\nu_4$ が n_1 , n_2 モル生じたときは $G = n_{Fe}^0 \mu_{Fe} + (n_A^0 - \nu_1 n_1) \mu_A + (n_B^0 - \nu_3 n_2) \mu_B + (n_C^0 - \nu_2 n_1 - \nu_4 n_2) \mu_C + n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \alpha \omega$, α は界面張力, ω は界面積。 $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, $\mu_j = \mu_j^* + RT \ln a_j$ (μ_i^0 , μ_j^* はラウール, ヘンリー基準の標準状態における化学ポテンシャル), $\mu_1^0 - \nu_1 \mu_A^* - \nu_2 \mu_C^* = RT \ln K_1$, $\mu_2^0 - \nu_3 \mu_B^* - \nu_4 \mu_C^* = RT \ln K_2$ (K_1 , K_2 は反応①②の平衡定数), $\omega = (36\pi)^{1/3} [(n_1 + n_2) V_m]^{2/3}$ (V_m はモル容積) を用いれば embryo 生成の自由エネルギー変化 $\Delta G = n_1 RT \ln a_1 + n_2 RT \ln a_2 - n_1 RT \ln \xi_1 - n_2 RT \ln \xi_2 + (36\pi \alpha^3)^{1/3} [(n_1 + n_2) V_m]^{2/3}$ ……③を得る。 $\xi_1 = a_A^{\nu_1} \cdot a_C^{\nu_2} / K$, $\xi_2 = a_B^{\nu_3} \cdot a_C^{\nu_4} / K_2$ である。

(ii) ③式の解析: 一成分 i のみから成る embryo の生成自由エネルギー変化は③式で $a_i = 1$ とおいて $\Delta G_i = n_i RT \ln \xi_i + (36\pi \alpha^3 V_{0i}^2)^{1/3} n_i^{2/3}$ 。 $\xi_i \leq 1$ なら embryo の生成は不可能。 $\xi_i > 1$ なら可能。2成分系 embryo の場合は $\xi_i = 1$ のときでも安定で成長能力をもつ。なぜなら $a_i < 1$ なので③式の最初の2項は負となる。よつて embryo の大きさに臨界値がある。臨界値以上に embryo が大きくなれば系の自由エネルギーを減少させるからである。 $\xi_i < 1$ (ξ_i は1に近い) のときでさえ embryo は安定になりうる。よつて一成分系 embryo が生成しえないときでも2成分系 embryo が生成, 成長しうる。あらゆる不能な組成の臨界 embryo の中で ΔG_{crit} が最小となるような embryo 発生の確率は, embryo の臨界大き

さとその組成は③式の ΔG の n_1 , n_2 に関する導関数を零とおくことによつて得られる。

$$\begin{aligned} &-(n_1 + n_2)^{1/3} RT \ln \xi_1 / a_1 + \alpha \bar{V}_1 (32\pi / 3 V_m)^{1/3} \\ &\quad + (36\pi V_m^2)^{1/3} \cdot (n_1 + n_2) (\partial \alpha / \partial n_1) = 0 \\ &-(n_1 + n_2)^{1/3} RT \ln \xi_2 / a_2 + \alpha \bar{V}_2 (32\pi / 3 V_m)^{1/3} \\ &\quad + (36\pi V_m^2)^{1/3} \cdot (n_1 + n_2) (\partial \alpha / \partial n_2) = 0 \end{aligned}$$

を解けばよい。

(小林三郎)

鉄-窒素マルテンサイトの電子顕微鏡的研究

(M.G.A. BISWAS and I. CODD: J. Iron Steel Inst., 206 (1968) 5, p. 494~497)

3×0.5×0.009in の大きさのスエーデン鉄を湿潤水素で脱炭したのち, 乾燥した NH₃ か NH₃/H₂ 雰囲気中で窒化して, 種々の量の窒素を含む Fe-N 合金を作成したオーステナイトから -15°C の氷と塩水中に急冷してマルテンサイト化した試料を用いて電子顕微鏡観察を行なった。薄膜試料を作成するのに最初著しい困難があつたが, 独自の方法によつて成功することができた。

低窒素マルテンサイト組織

約 0.5% N までは低炭素マルテンサイトときわめてよく似た外観を有し, 約 5μ までの長さに対して厚さや幅 (約 0.3μ) が小さいラス (lath) から成り立っている。しばしば隣あつたラスは双晶関係にあつたが, Fe-C マルテンサイトの場合と比較してよりしばしばこの関係にあることが観察された。trace analysis の結果, ラスの長手方向は <111>_M に平行であり, 晶癖面は {110}_M であつた。

高窒素マルテンサイト組織

窒素が 0.2 wt% 位まで低い合金の場合はラスより幅が広く内部が双晶であるマルテンサイト板が, わずかではあるが存在するのが, しばしば観察された。窒素量が増加するとその量は増加した。しかし, ラスマルテンサイトが存在しなくなる窒素量を決定することはできなかった。trace analysis の結果, 双晶面は {112}_M であつた。双晶の幅は非常に小さく, 約 150Å 程度であり, それゆえ交互に双晶になつているこれらの結晶が, 内部に転位を多く含むかいなかの観察は不可能であつた。

(金尾正雄)