

抄 錄

一耐火物一

高炉炉壁耐火煉瓦の損耗について

(G. KÖNIG, et al.: Stahl u. Eisen, 91(1971) 2, pp. 63~69)

最近大型高炉の負荷が大きくなるにつれて、ボッシュからシャフト下部にかけての煉瓦の寿命が低下している。高炉煉瓦の損耗は、(a)機械的摩耗、(b)銑鉄への溶解、(c)活性化、(d)酸化、(e)はく離、(f)アルカリ侵食に分けられる。機械的摩耗以外は化学反応であり、温度に依存する。反応速度 = 0 の温度を下部反応温度 θ_u とする。いま炉壁を炉壁煉瓦、スタンプ材、鋼板で構成するとし、総括伝熱の式をたてる。この式に既知の物理定数と鋼板外側の温度を代入すると、炉壁煉瓦の熱伝導度 λ と θ_u の関数として、損耗後の残存煉瓦の厚さが求まる。さらに鋼板外側の冷却方式のちがい（熱伝達率の差）やスタンプ材の熱伝導率の影響について示している。ガス、スラグ、アルカリの侵食時の θ_u を調査した。炉内ガスを CO と CO_2 の 9:1 の混合物とし、ブードアール反応で、800°C 以下でガス侵食はおこらない。ボッシュ部のスラグ中に FeO は 10ないし 20% あり、活量 $a_{\text{FeO}}=0.2$ とすると、Bauer-Glässner 図中で安定な炭素煉瓦は、800°C 以下となる。グラファイトにアルカリが侵食すると、格子定数を増し膨じゆんする。今までの侵食試験法は、一定温度での侵食量を表わしたが各温度ごとの反応速度をもつて、新しい侵食量とすることを提案している。ウーグレーの試験高炉に、炭素煉瓦 4種を試験的に使用し、新しい試験法の正しいことを立証している。

(岡部俠児)

一製 銑一

HyL 法による金属化ペレットの製造

(H. E. GEARHART, et al.: Iron Steel Eng., 48(1971) 3, pp. 53~58)

HyL 社は、1950 年代の初めまではスクラップを電気炉で溶解し鋼板を製造していた。その後、スクラップ価格の高騰と入手難から新しい製鉄法の採用を決めた。しかし從来の高炉法や海綿鉄法は容量と経済性の点で不適当なので独自の製鉄法を開発することにした。新しい製鉄法は、天然ガスの水蒸気改質法で製造した還元ガスを 4基の還元反応器に順次送り、塊鉱石やペレットを金属鉄にする方法である。開発経過は次のとおりである。
 (1) 1955 年にパイロットプラントを建設し、研究に着手。
 (2) 1957 年に 220 t/day の商業プラント、(3) 1960 年には 550 t/day プラントをそれぞれ建設した。
 (4) 1969 年にはさらに 550 t/day プラントを一基増設している。
 (5) 一方 TAM 社でも 1965 年に 550 t/day プラントの操業を開始した。結局、現在までに 4つのプラントが稼動している。その後、1970 年に HyL 社は酸化ペレットプラントを建設し、酸化ペレットをも原料としている。

還元プロセスは次の 4 工程からなり、4 基の還元反応

器は 3 時間ずつそれぞれの工程を経る。すなわち 1 サイクルは 12 時間である。工程は (1) 製品の排出と原料の装入、(2) 原料の加熱と予備還元、(3) 最終還元、(4) 冷却である。装入ガス温度は還元ガスの燃焼により、980°C ~ 1370°C に保持され、還元反応が終了すればただちに不活性ガスでバージされ、スポンジ鉄が排出される。焼結して排出困難な場合にはドリル状の排出設備を活用する。

スポンジ鉄は、磁選、篩分けのあと、電気炉に連続投入され、製品に加工される。

(菅原 実)

Azobstal' 工場の高炉の予熱還元ガスの吹込み操業

(V. N. KOZUB, et al.: Stal' (1971) 1, pp. 12~15)

高炉への天然ガスの吹込みはコークス比の大幅な低下をもたらすことから広く採用されている。ガス吹込みに伴う熱保証には送風の酸素富化もしくは吹込み還元ガスの予熱が考えられる。後者についてアゾフスター工場で 1965~68 年に試験操業を行ない、通常の天然ガスと予熱還元ガスの吹込みを比較した結果を紹介している。

予熱還元ガスは天然ガスを水蒸気により触媒を用いて変成する。この方法は生産規模で採用するには種々の本質的難点があり推奨できないが、予熱還元ガス吹込み法の将来性やより有効なガス変成法開発の方向については有意義な知見が得られた。

吹込み試験には 1300m³ の高炉を用いた。1965 年の最初の試験では、還元ガスは通常羽口の 660 mm 高い位置にある専用の羽口から吹込まれた。この場合、ガスはボッシュガスと十分に混合せず、炉の外周部の狭い領域のみを通過したため燃焼ガスの利用率が悪く、コークス比の低下もみられず失敗であった。1966 年の試験操業では複合羽口を採用した。

試験操業は 2 期間 (A_1, A_2) で行ない、おのおの基準操業 (B_1, B_2) の結果と比較した。予熱還元ガスの吹込量は A_1 で 17~18 000m³/hr, A_2 で 19~20 000m³/hr であった（送風および予熱還元ガスの温度は不明）。 A_2 ではさらに通常の湿天然ガスを 5 000m³/hr 吹込んだ。したがつて吹込みガスを湿天然ガス量に換算すると A_1 は 4 700, A_2 では 10 300m³/hr になる。 B_1, B_2 ではおのおの 4 700 および 8 000m³/hr を吹込んだ。補正出銑量は A_1, A_2 でおのおの B_1, B_2 より 9.2, 6.4% 増加し、補正コークス比は 2.6, 3.5% 低下した。 (A_1, A_2) のコークス比は 626, 601 kg/t). CO の利用率は低く、H₂ の利用率は高いが 29.4~50.9% と大幅に変動した。鉄の直接還元率は H₂ の利用率に強く依存していた。図 3 表 1, 文献 4.

(徳田昌則)

溶鉄中のカルシウムの溶解度と活量

(B. P. BURILEV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1971) 1, pp. 23~25)

金属カルシウムは脱硫、鉄鉱の黒鉛球状化などに使用されており、その熱力学的性質とくに溶鉄中の溶解度、活量を知ることは重要である。溶融 Fe-Ca-Me 系における Ca の溶解度は

$$\Delta H + T \Delta S = RT \ln x_{\text{Ca}} + x_{\text{Fe}} Q_{\text{Fe}-\text{Ca}} + x_{\text{Me}} Q_{\text{Me}-\text{Ca}}$$

$$-x_{\text{Fe}}x_{\text{Me}}Q_{\text{Fe-Me}} - x_{\text{Fe}}x_{\text{Ca}}Q_{\text{Fe-Ca}} \\ -x_{\text{Me}}x_{\text{Ca}}Q_{\text{Me-Ca}} \dots \dots \dots \quad (1)$$

で表わされる。ここで ΔH , ΔS は固体 Ca の溶解熱, 溶解エントロピー, x_i は原子分率, Q_{i-j} は交換エネルギー。Ca の活量におよぼす成分 Me の影響は

$$\log f_{\text{Ca}}^{(\text{Me})} = \log f_{\text{Ca}} / f'_{\text{Ca}} = x_{\text{Me}}(1-x_{\text{Ca}})(Q_{\text{Me-Ca}} - Q_{\text{Fe-Ca}} - Q_{\text{Fe-Me}})/19.15T + x_{\text{Me}}^2 Q_{\text{Fe-Me}}/19.15T \quad \dots \quad (2)$$

で表わされる。 f'_{Ca} , f_{Ca} は Fe-Ca, Fe-Ca-Me 系における Ca の活量係数, $f_{\text{Ca}}^{(\text{Me})}$ は相互作用係数。1600°Cにおいては $\Delta H - T \Delta S = 7190 \text{ cal/g-atom}$, 交換エネルギーは $Q_{\text{Fe}-\text{Ca}} = +21500$, $Q_{\text{Fe}-\text{Si}} = -40000$, $Q_{\text{Fe}-\text{Ni}} = 0$, $Q_{\text{Fe}-\text{C}} = -23400$, $Q_{\text{Fe}-\text{Al}} = -12900$, $Q_{\text{Si}-\text{Ca}} = -56000$, $Q_{\text{Ni}-\text{Ca}} = -14800$, $Q_{\text{Ca}-\text{C}} = -60400$, $Q_{\text{Al}-\text{Ca}} = -15300 \text{ cal/g-atom}$ である。

i) Fe-Ca 系

(1)で $x_{\text{Me}} = 0$ とすれば $-4H + T\Delta S = RT \ln x_{\text{Ca}} + (1-x_{\text{Ca}})^2 Q_{\text{Fe-Ca}}$, よつて $RT \ln f_{\text{Ca}} = (1-x_{\text{Ca}})^2 Q_{\text{Fe-Ca}}$ であるがこの場合の Ca の標準状態は pure liquid である. Henry 基準にとれば $RT \ln f_{\text{Ca}}^* = (-2x_{\text{Ca}} + x^2_{\text{Ca}}) Q_{\text{Fe-Ca}}$ であり $\log f_{\text{Ca}}^* = -5.0x_{\text{Ca}}$

3元系について(1), (2)を用いると以下の結果を得る:

$$\text{ii) Fe-Ca 系: } x_{\text{Si}}^2 + 0.940x_{\text{Si}}(1-x_{\text{Ca}}) - 0.5329(1-x_{\text{Ca}})^2 - 0.2147 \log x_{\text{Ca}} - 0.1796 = 0, \quad \log f_{\text{Ca}}^{(\text{Si})} = -4.38 \\ x_{\text{Si}} = 4.66x_{\text{Si}}^2$$

iii) Fe-C-Ni 系: $x_{Ni} = 0.592(1-x_{Ca}) + 0.2359(\log x_{Ca})/(1-x_{Ca}) + 0.1974/(1-x_{Ca})$, $\log f_{Ca}^{(Ni)} = -4.24 x_{Ni}$

$$\text{iv) Fe-Ca-Al 系 : } x_{\text{Al}}^2 + 1.858x_{\text{Al}}(1-x_{\text{Ca}}) - 1.667(1-x_{\text{Ca}})^2 - 0.6642 \log x_{\text{Ca}} - 0.5556 = 0, \quad \log f_{\text{Ca}}^{(\text{Al})} = -2.8x_{\text{Al}} - 1.5x_{\text{Al}}^2$$

$$v) \text{ Fe-C-C 系: } x_C^2 + 2 \cdot 490 x_C (1 - x_{Ca}) - 0 \cdot 9184 (1 - x_{Ca})^2 - 0 \cdot 3659 \log x_{Ca} - 0 \cdot 3061 = 0, f_{Ca}^{(C)} = -6 \cdot 8 x_C - 2 \cdot 7 x_C^2$$

以上のことから Si, Al, Ni, C は Ca の活量を低下させ、溶解度を増大させることがわかる。溶解度は D.L. SPONSELLER らの実験値とよく一致した。

(小林三郎)

—製鋼—

純鉄のアーク溶解の際の窒素吸収

(P. D. BLAKE and M. F. JORDAN: JISI, 209 (1971)3, pp. 197~200)

アークの存在の下で溶鉄が異常に高いN吸収を示す現象を定量的に検討するために、密閉容器を用いて雰囲気ガス成分を一定に保ちながらボタンアーク溶解を行ないN吸収を測定した。アーク溶解用電源としては300または450Aの直流発生機を用いた。電極には水冷されたタンゲステンアークトーチを負極として使用した。試料はBISRAの純鉄を水冷銅板上におき、あらかじめ密閉容器に高純度アルゴンを15分間流して置換した後1/4~1% N₂+Arの混合ガスを流しながら所定時間アークを発生し、実験後ボタン試料中のN含有量を定量した。

アーケを発生してから約1分以内で溶鉄中のNは500~675 ppmに達し、それ以上Nは増加せず溶鉄中でN₂気泡が発生を続ける飽和状態が得られた。実験条件の中で最もN₂%の低い1/4%N₂+Arガスを使用したときNとアーケ時間は約40秒まで直線関係を示した。また100~300Aの範囲ではアーケ電流とN吸収速度は正比例し、混合ガスのN₂分圧が増加するとN吸収速度は直線的に増加を示した。

本実験温度とみられる $1800\sim2200^{\circ}\text{C}$ における平衡N量は $23.5\sim25 \text{ ppm}$ であり, Sievertsの平方根則による分子状 N_2 と溶鉄の反応平衡を考えてもこのような高いN溶解量は説明できない。アークが存在する場合にはアークの下で分子状 N_2 が原子状に解離して溶鉄表面に到達し吸収される過程をとると考えられる。したがつて原子状Nがアーク雰囲気から溶鉄表面へ拡散する過程の問題となると推測される。 (大井 浩)

溶融 $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{CaF}_2$ 系の物理的、化学的性質

(D. Ya. POVOLOTSKII, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., 13(1970)12, pp. 8~12)

広い組成範囲の $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの $1400 \sim 1800^\circ\text{C}$ における電気伝導度(工業周波数を使用), 粘度(振動粘度計)および表面張力(最大泡圧法)を測定し, 各温度について三元状態図の上に等高線を示した.

比電気伝導度は温度の上昇とともに増加した。各温度における等電気伝導度線は CaF_2 コーナーに向かつて凹になるような形となつた。

1800°Cにおける各スラグは流動性がよく、粘度 η は0.2~0.3 poiseのものが多かつた。CaO-Al₂O₃系に近い組成のスラグは粘度が高かつたが、CaO : Al₂O₃ = 0.7~1.0の組成で CaF₂ の高いスラグは粘度が低く、1400°Cでも 0.7 poise 程度であつた。

最小の表面張力は CaF_2 の高いスラグであり、最大の表面張力は $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグであつた。1700°Cから1550°Cまで温度を下げても表面張力の変化は少ないが、 CaF_2 の少ないスラグのそれは多少増加した。

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系に CaF_2 を増すと電気伝導度が上昇するのは錯イオン $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}$ が減少し、自由イオン F^- の增加することで説明された。また Al_2O_3 の増加は AlO F^- イオンの増加をもたらした。これらの結論は粘度の測定からも証明され、 Al_2O_3 が増加し CaF_2 が減少すると、 AlOF_2^{--} 、 AlO_2^- および $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}$ イオンが増加して粘度は増大した。このように電気伝導度と粘度の変化は、 $\text{AlO}_m\text{F}_n^{z-}$ イオンの影響によって説明された。

CaF_2 の増加によって表面張力が減少する現象は、スラグの表面層に電荷の小さい弗素酸イオンおよび F^- イオンが濃化することで説明された。(郡司好嘉)

弗化カルシウム基ラグの電気伝導度

(A. E. KOVAL', et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., 13(1970)12, pp. 71-74)

CaF_2 が 63~85% の 6 種類のスラグと CaF_2 が 20% 以下で Al_2O_3 と CaO を多く含む 2 種類のスラグの 1,200~1,800°C における電気伝導度を測定した。

各スラグとも電気伝導度は温度上昇とともに増加した。 CaF_2 の多いスラグの Al_2O_3 を 30% まで増加すると 1600°C での電気伝導度は 8.87 から 3.35OM^{-1} に

cm^{-1} と $1/2 \cdot 5$ に減少した。これはスラグの粘性増加による Ca^+ イオンのモビリティーの減少に関連している。たとえば、10% Al_2O_3 , 5% SiO_2 , 75% CaF_2 のスラグで Al_2O_3 を 20% になると 1580°C での粘度は 0.1 から 0.2 poise と 2 倍になる。 CaF_2 の 15% を SiO_2 で置換すると電気伝導度は低下するが、その効果は Al_2O_3 よりも小さい。エレクトロスラグ再溶解法に利用されるこれらのスラグの電気伝導度が、精錬による組成変化でいちじるしく変動することがはつきりした。

チタンを含むステンレス鋼をエレクトロスラグ再溶解しそのスラグと同じような、酸化チタンを含むスラグの電気伝導度は多少低下した。

スラグのイオン構成を特徴づけるインジケーター

$$B = \frac{n\text{CaF}_2 + n\text{CaO} + n\text{MgO} + n\text{FeO} + n\text{Ti}_2\text{O}_3}{n\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{SiO}_2 + n\text{TiO}_2}$$

と電気伝導度の間には直線関係が得られた。ここで n は各成分のモル数を表わす。

$1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ の間では、温度上昇とともに電気伝導度の増加は少ないが、これは $\text{CaF}_2(90\%) - \text{Al}_2\text{O}_3(10\%)$ の共晶組成の存在によって説明された。 1600°C 以上の温度範囲においては、各スラグとも電気伝導度 x と T の間に

$$\log x = a - \frac{b}{T}$$

なる関係が得られた。

(郡司好喜)

一 鋸 造 一

凝固の際に回転および振動を加えた鋳塊のマクロ偏析

(M. J. STEWART, et al.: Met. Trans., 2 (1971) 1, pp. 169~173)

溶融金属の凝固の際の柱状晶および等軸晶発生の挙動を鋳型に回転および振動を与えて検討した。用いた合金は $\text{Al}-3\%\text{Ag}$ で 750°C (90°C 過熱) でステンレス鋼製水冷鋳型に注入した。鋳塊の寸法は直径 $3 \cdot 25$ in, 長さ 6 in である。注入前に少量の放射性 Ag^{110} をメルトに添加した。鋳型には静置, 126 rpm の回転および 126 rpm で 5 sec おきに逆転させる振動の 3 条件を与えた。鋳塊の偏析および組織を腐食法、オートラジオグラフィおよび試料採取法によつて調査した。試料採取はドリルによるものと旋盤によるものを比較検討した結果、旋盤で $0 \cdot 050$ in 宛切削した切粉を全量酸に溶解して放射線量を測定して Ag 濃度を算出する方法に決定した。

静置鋳塊の組織は柱状晶が大部分で中心に少量の等軸晶が存在する。回転鋳塊では柱状晶がほぼ中心まで発達しているが柱状晶の方向が鋳型壁に垂直でなくスパイラル状になつていていた。振動鋳塊では柱状晶が短く等軸晶領域が大になつておらず、柱状晶が屈曲して生長し、逆転運動の効果が顕著であつた。

Ag のマクロ偏析は柱状晶領域にはほとんどなく、振動鋳塊の柱状晶から等軸晶へ転移する位置で明らかな Ag 濃度のピークを示した。振動鋳塊は逆転の際に生ずる固液界面の大きな剪断力によつてデンドライトが切断され、この切断片が生長して等軸晶になつたと見られた。一方静止および回転鋳塊ではこのような界面における応力が働かないで柱状晶が発達し、静置の場合は中心部の自然対流によつて等軸晶が若干生成したと思われ

る。

(大井 浩)

一 加 工 一

深絞り用鋼の急速焼鈍

(R.M.S.B. HORTA, et al.: JISI, 209 (1971) 3, pp. 169~177)

LD リムド鋼、低炭素真空脱ガス鋼、Al スタビライズド鋼および低炭素真空脱ガス Al スタビライズド鋼の 4 種の試料を用いて、プレス加工用冷延鋼板に適した連続焼鈍サイクルの可能性を追求している。模擬連続焼鈍サイクルとして、均熱温度範囲 $700^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 、均熱時間範囲 5 sec ~ 100 sec について試み、加熱($100^\circ\text{C}/\text{sec}$)、冷却(均熱温度より 700°C まで $1 \cdot 5 \sim 2 \cdot 5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 、以後 400°C まで急冷) および過時効条件($400^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$)を一定とした熱履歴を主体として材質変化を求め、箱焼鈍材($700^\circ\text{C} \times 8 \text{ hr}$)の材質特性と比較検討している。

均熱温度変化に対して比較的敏感に変化するのは、結晶粒度、降伏点、および引張り強さ/降伏点比であるが、これらの特性は、均熱時間に対しては、最初の 10 sec 以後の変化は緩慢である。またこれらの特性には、冷延圧下率、成分炭素量もかなり影響する。Al スタビライズド鋼は、結晶粒の成長が困難な傾向を示す。

一軸引張りの一様伸びや、バルジ張出し高さなどは、均熱温度に対し、あまり敏感に変わらないが、一般に 800°C 以上がややよく、Al スタビライズド鋼においては箱焼鈍材と同程度ないしやや良、リムド鋼においては箱焼鈍材に僅かに劣る程度となる。

τ 値は、スタビライズド鋼では箱焼鈍材に比較して非常に低いが($1 \cdot 0$ 以下)、リムド鋼では、均熱温度・時間さらに 700°C までの冷却速度を適当に選べば、箱焼鈍材の水準よりもややすぐれた値が得られる。

結論的に、Al スタビライズド鋼は、急速焼鈍では τ 値が決定的に低く、また結晶粒も成長し難いので、良好な深絞り性を得難いが、張出し性の点では利用できる望みがある。一方リムド鋼では、焼鈍サイクルを適當ならしめることにより($850^\circ\text{C} \sim 890^\circ\text{C}$, 10~20 sec 均熱、あまり速くない冷却、および過時効処理)，箱焼鈍材に匹敵する材質特性が得られる。

(古川 敬)

2-スタンド圧延機による連続铸造ビレットのイン・

ライン圧延 (T. LEJA, et al.: Iron Steel Eng., 48 (1971) 2, pp. 60~64)

米国 North Star Steel 社では、1970 年の初頭に、連続铸造ビレットの in-line 圧延の試験装置を稼動させた。同社には、3 ストランドの湾曲型のビレット連続铸造機(コンキヤスト式)があり、6 in, 5 in および 4 in 角のビレットを鋳込んでいるがそのうち 85% 以上は角 5 in である。この試験装置は、その第 3 ストランドに連続して in-line に組み込まれたものであつて水平ロールおよびたてロールの 2-スタンドから成り、5 in 角の連続铸造ビレットを、4 in 角(圧下率 36%) および $3 \frac{7}{8}$ in 角(圧下率 40%) に圧延することに成功したものである。この装置を開発するに先立つて、連続铸造機の出側の抽出矯正機を利用して必要な機械的データを取り、またビレットの温度プロファイルについての測定も行なつた。この結果、再加熱を行なうことなくかなりの程度までの圧延が可能であるとの結論に達したので、in-line 圧延を採用する

こととした。設置個所は、抽出矯正機以後で、鋳型底部から 47 ft 2 in の所に第1スタンドが置かれるような配置とした。この装置は既製のライン中に当てはめる関係上、狭いスペースに組み込みが可能でまたあまり他を改造しないで済ませるために、“Clamshell”(貝殻)型のスタンドで、ロールペアリングを機外に取付けたものを採用した。試験開始以来約 100 ヒートの圧延を行ない、その他約 3 000 ヒートを空通ししたが、ロールはこれまでのところ非常によく持つている。ただ、ロールの摩耗を調査できるほどの回数は圧延していないので、この点はまだ未知であり、また鋳込速度、ロール径、圧下率、鋼種、ピレット温度など、試圧延の際はほとんど同じ条件で行なつたので、普遍的な結果は得られなかつた。しかしながら、ここまで結果では、in-line 圧延されたピレットは、通常の連続ピレットのような菱形変形は見られず、寸法も均一であり、また中心粗しよう部なども減少または消滅し、圧下率をさらに高めれば中心性状がさらによくなることも期待された。また当然のことながら鋳造組織もかなり改善された。ただし、長手および横方向の割れを除去するまでの技術は、この報告の時点ではまだ確立されなかつた。(図・表 8) (志村一輝)

ランアウトテーブルの工程設計と工程コントロール
(F. HOLLANDER: Iron Steel Eng., 48(1971) 3, pp. 81~92)

Hoogovens の 88-in ホットストリップミルは 10×88-in, 最大 40 ft 長さのスラブを圧延する。仕上スタンドの圧延速度は建設の第1段階で最大 3 600 fpm, 第2段階で最大 4 200 fpm としたがストリップ頭端の巻取速度は実際問題として最大約 2 000 fpm に抑えられる。

仕上スタンド内で長さ方向温度分布が一定になるようオンラインコンピュータコントロールによって加速されたストリップは、つづいてランアウトテーブルに入り、求めようとする機械的性質にもよるが 1 650°F (900°C) から 1 380~930°F (750~500°C) まで 10~30 sec で冷却される。

ランアウトテーブルはその長さ 520 ft (156 m) であつて

- 1) 最終仕上スタンドから最初の冷却セクションに至る部分——20 ft (6 m)
- 2) 冷却域——350 ft (105 m)
- 3) 最終の冷却セクションからコイラーラーに至る部分——150 ft (45 m)

に区分されているがその設計基準は経験と数学モデル、および冶金学的な要求から求めたもの、冷却はラミナージェット方式であり冷却水量 60 000 gpm であつて冷却セクションの数は上部 50, 下部 40 (いずれも第2段階——圧延速度最大 4 000 fpm の場合) である。

最初の 3 カ月間は冷却スプレーを手動操作した。結果はだから幅広く変動しストリップ頭端の巻取温度は《目標値 ±36°F (20°C)》であつたのが一般で、その長さ方向温度分布は頭端巻取温度を基準にして ±27°F (15°C) であつた。

コンピュータコントロールした結果はその初期において手動コントロールの場合と同様だつたが現在、ストリップ頭端の巻取温度はバー換算 80% まで《目標値 ±27

°F (15°C)》に入りその長さ方向温度分布は、頭端の巻取温度を基準にして ±18°F (10°C) に入つてゐる。

(図14, 表 5, ディスカッション付き) (内藤弥太郎)

一性 質一

鋼と鉄中の MnS の共晶および偏晶生成

(H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: JISI, 209(1971) 2, pp. 109~113)

通常、鋼中にみられる種々の型の MnS を SIMS にしたがつて I 型, II 型あるいは III 型に分類しているが、鉄中にもう 1 つの型 (樹枝状晶的型) がしばしば見い出される。指向性凝固法でこの型の生成機構を研究した。γ 相の変態を妨げるため高 Ni を、黒鉛生成を妨げるため Cr を添加した鉄溶湯を薄く内張した内径 1.7 mm のアルミナ管に入れ、その管を加熱炉から一定速度で移動し塩水中に焼入れた。微視的観察で γ 樹枝状晶と樹枝状および等軸晶 MnS の相互関係を調べ、樹枝状 MnS を共晶組織 (IV 型) とみなしている。そして、Fe-C-S 系状態図を 1 350~1 150°C の温度範囲で計算し、さらに MnS と平衡する溶解度線を 0.25 および 0.5% Mn 量で計算した。1 200°C, 0.25% Mn の等温断面の共晶組織中の MnS と γ 相の相対量を予測し、また 1 250°C と 1 150°C の等温断面も大体同一値を示した。これらの結果は共晶集団の組織とよく一致し、提案した機構を確認していると思われる。しかし、1 150°C, 0.5% Mn では非常に低値を示し、共晶集団の組織を表わしていると思えないが、この共晶反応は次のような成長挙動から変質することを示唆している。樹枝状 MnS から多面体の小平面のある MnS への成長挙動の変化を溶湯の過飽和現象などから説明している。

つぎに、MnS に富む相の分離、成長特性などから、滴状の I 型硫化物の生成は一部偏晶反応を含み、棒状の II 型硫化物を偏晶組織と述べている。

従来の文献から得られる結論で、Fe-Mn-S 系および Fe-MnS-MnO 系状態図を考察し、MnS の析出形態におよぼす C, Si, Al および O の影響を液体 MnS と結晶 MnS の相対的安定性におよぼす諸元素の影響の見地から説明している。(平井春彦)

鋼中における炭窒化物の溶解度と組成の計算法

(R. C. HUDD, et al.: JISI, 209(1971) 2, pp. 121~125)

鋼中に析出する Nb 炭窒化物の平衡組成と溶解度を理論的に計算する方法について検討した。

鋼中の Nb, N, C の重量 % を A, N, C, 原子量を W_1, W_2, W_3 , 炭化物と窒化物の溶解度積を K_1, K_2 , 温度 T においてマトリクス中に固溶する Nb の重量 % を M, 析出物中の C の原子分率を x とすれば,

$$K_1x = M[C - x(A - M)W_3/W_1] \dots \dots \dots (1)$$

$$K_2(1-x) = M[N - (1-x)(A - M)W_2/W_1] \dots \dots \dots (2)$$

オーステナイトと平衡する K_1, K_2 の値は,

$$\log K_1 = 2.96 - \frac{7510}{T} \pm 0.2$$

$$\log K_2 = 4.04 - \frac{10230}{T} \pm 0.15$$

となり、鋼の組成、温度に対する、マトリクスの組成

析出物として存在する Nb 量、析出物組成をコンピュータを用いて計算した。またフェライト中のセメンタイトと平衡するマトリクスの固溶炭素量を B とすれば(1)式は

$$K_1 x = M B$$

で表わされ、セメンタイトとして存在する C を計算することができる。フェライト中における K_1 と K_2 は

$$\log K_1 = -\frac{10960}{T} + 5.43$$

$$\log K_2 = -\frac{12230}{T} - 4.96$$

で表わされる。

上式を用いて計算した値と実測値は、オーステナイト中ではほぼ一致した。たとえば、C 0.22%, N 0.005%, Nb 0.035% を含む鋼において、析出物中の C と N の原子分率は 0.77 : 0.23、析出物として存在する Nb は 0.034% と計算される。これに対する実測値はそれぞれ 9:1 と 0.003% である。これに対し 600°C のフェライト中では、原子分率 0.15 = 0.85、析出 Nb 0.035% と計算されるが、実測値は 0.8 = 0.2, 0.005% と一致しない。しかしひずみ時効挙動から計算値の妥当性が推論された。

この計算式を用い、ひずみ時効を抑制するに必要な合金量や、析出物を完全に固溶させるための加熱温度を理論的に求めることができる。
(青木孝夫)

応力-ひずみ曲線とその結晶粒度の依存性から多結晶鉄および炭素鋼に対する摩擦力の決定

(C. T. LIU, et al.: JISI, 209 (1971) 2, pp. 142~146)

巨視的な応力-ひずみ曲線から、体心立方晶中の転位の摩擦力を求める試みは、(A) HALL-PETCH の(1)式を用いる方法と、(B) LÜDWIK の(2)式を利用する方法で行なわれてきた。(A)は結晶粒外挿法、(B)は塑性ひずみ外挿法といえる。このため、(A)で求めた摩擦力は塑性ひずみ量、 ϵ_p の影響が入つており、(B)の値は結晶粒の大きさ、 d の影響が入っている。これらの影響を取りのぞいた、単結晶の $\epsilon_p=0$ のときの摩擦力は、材料に個別の性質であると考えられる。

本報告では、従来から行なわれてきた(A)および(B)を考察し、結晶粒外挿と塑性ひずみ外挿の両者を併用した方法を考案し、多結晶の鉄および炭素鋼の摩擦力を求めた。

第一の方法は

$$\sigma_f(\epsilon_p) = \sigma_{o,f}(\epsilon_p) + K_f d^{-1/2} \quad \dots \dots \dots (1)$$

から、 $d \rightarrow \infty$ の外挿で、下部降伏応力に対するものを含めて、いろいろな ϵ_p に対して $\sigma_{o,f}(\epsilon_p)$ を求める。これらは

$$\sigma = k \epsilon^n = k (\epsilon_l + \epsilon_p)^n \quad \dots \dots \dots (2)$$

の関係を満たし、この式を用いて $\epsilon_p=0$ に外挿すると、求めようとする値が決まる。鉄の場合、この値は 3.66 kg/mm² で、下部降伏応力の $d \rightarrow \infty$ の外挿値 6.47 kg/mm² よりもずっと小さい。

第二の方法は、まず(2)式を用いる方法である。応力-ひずみ曲線は塑性域では(2)式にしたがうので、いろいろな結晶粒度の試料について、 $\epsilon_p=0$ の σ_d を求める。この値を $1/d$ に対してプロットすると直線となり

$$\sigma_d = \sigma_i + \alpha d^{-1} \quad \dots \dots \dots (3)$$

σ_d と d の関係は(3)式のように表わされる。この式から σ_i を求めると、3.52 kg/mm² となる。

2種類の二重外挿法によつて得られた値はほとんど等しい。この値を平均方位因子 2.85 で割ると、臨界せん断応力は 1.27 kg/mm² となる。この値は単結晶について報告されている。最低の臨界せん断応力 1.20 kg/mm² と非常に近い値である。
(菊池 実)

引張強度、靭性、溶接性の優れたホットストリップ用無パーライト-析出硬化型構造用鋼

(H. D. BARTHOLOT, H. J. ENYELL, W.v.d. ESCHEN and K. KAUP: Stahl u. Eisen, 91(1971)4, pp. 204~220)

0.01% C, 0.3% Si, 1.4% Mn, 0.1% Nb, (0.1% V) からなる無パーライト鋼は高張力鋼 St 52-3 に比し、引張強度特性、靭性、溶接性がすぐれている。

予備試験試料は 50 kg 誘導炉により溶製した。鋼塊は一見 25 mm 厚に鍛造し、1100°C あるいは 1250°C × 1 hr 加熱後板厚 11 mm に圧延した。(最終圧延下率 20%，温度 800 および 900°C、コイリング温度 500 600 および 700°C) 圧延加熱温度 1100°C の場合、Nb 添加鋼は Nb を含まない比較鋼とほぼ同じ遷移温度 (-60~-100°C) であるが、降伏点は比較鋼のそれ(270~320N/mm²) より高く、0.04% Nb で 410~470, 0.11% Nb で 450~550N/mm² である。圧延加熱温度が 1250°C の場合、両者の組み合わせ性能は劣る。

実用化試験試料は 1.8 t 炉により溶製、8 mm 厚に圧延した。無パーライト鋼の遷移温度は St 52-3 (0.17% C) のそれ(30~0°C) より低く(-60~-100°C)，降伏点は St 52-3 (350~400N/mm²) より高い(450~600N/mm²)。Mn 量の減少 (~0.4%) は引張強さ、降伏点を減少させ、衝撃値を増加させるが遷移温度(Nb 添加) -30~-50°C, V 添加 -60~-70°C には影響を与えない。引張強さ、降伏点に対しては Nb のほうが V より効果的であるが、衝撃値、遷移温度に対しては V のほうが効果的であり、共存によって最良の組み合わせがえられる。さらに高周波、サブアージアーク、IIW 溶接試験により熱影響部の組織、硬さ分布、引張試験、曲げ試験を行なつたが、St 52-3 よりすぐれた性能がえられた。

(上正原和典)

鉄-ニッケル合金における塑性および合金軟化

(U. HILDEBRANDT and W. DICKENSCHIED: Acta Met., 19(1971)1, pp. 49~55)

Fe-Ni 合金においては室温以下で合金軟化の存在することが一般に知られている。この原因について種々提案されているが、それらは異なる純度、処理および粒度の材料を用いているので、その結果を比較することは困難である。本研究では純鉄の機械的性質におよぼす Ni の影響について系統的に調べ、合金軟化機構について検討した。

鉄母相の Ni 濃度を増加させたときの影響として次のような実験結果が得られた。1. 降伏伸びの増加は低温ほど大きい。2. 合金軟化は 250°K 以下で起こる。3. 2.4 at%Ni 以上では 600°K で P-L 効果が生じる。4. 双晶生成の開始に対応すると認められる歪速度敏感性の最大は低温側へ移る。5. 活性化体積はある応力範囲で

影響を受けない。6. 活性化エネルギーは低温ほど減少する。7. 相対歪速度敏感性の最大は低温側へ移り、転位速度指数の最小と一致している。8. すべり面の数は合金軟化の起こる温度域で増加する。

これらの結果をもとに合金軟化は以下のように説明される。Niを添加すると格子定数、弾性定数などの構造的乱れが生じ、Feの3d準位が満たされ、また熱振動も乱される。低温では熱振動より構造的乱れが重要であり、この構造的乱れのために純鉄より多くのすべり系が動けるようになるなら、純鉄で見られる挙動は合金ではより低温で起こる。これは合金軟化などの実験結果と一致する。また純鉄の3dレベルは満たされていないので共有結合の影響があり、臨界残留せん断応力の温度依存性がすべり面により異なる。低温ではすべり系が制限され流動応力は温度依存性から予想されるより増加する。Niを添加すると3d準位は満たされ共有結合の影響は消え、低温でも多くのすべり系が働き、流動応力は温度依存性から予想される以上には増加しない。すなわちこの流動応力の増加の相違が合金軟化であると認められる。(淀川正進)

鋼の急熱処理

(R. A. GRANGE: Met. Trans., 2(1971)1, pp. 65~78)

鋼を γ 化するとき A_{C_1} と A_{C_3} 間を急熱することにより γ 粒を微細化することができる。AISI 5140, 8742, 1050, 80B20, 4340, 2340, E52100および0.2%C-2.08%Mn-0.032%B, Cutlery (1.2%C鋼)の各種の鋼を鉛浴中で20sec加熱し、食塩水、油あるいは空冷を施して γ 粒の微細化実験を試みた。試料の大きさは0.5×1.2×2.5cmである。

γ 化温度は一般に通常の熱処理温度よりは低い。急熱前の組織がマルテンサイトの場合は γ 化温度が低く、かつ A_{C_1} 以上に加熱するときに γ 核が多いので微細化されやすい。 γ 化温度は5140は810°C, 1050は815°C, 4340および2320は817°Cとした。前 γ 粒が小さくなるにつれて γ 核は多くなるので急熱急冷のサイクルを増せば γ 粒はより微細化するが、一般には3~4サイクルである。粗いフェライト-パーライト組織の場合は一度完全に γ 化し、その後適当なサイクル温度を選ばねばならない。急熱後空冷しても微細な γ 粒がえられる。低C鋼のAlキルド鋼の大部分はサイクル数を多くするより均一に微細化する。通常の γ 化で微細化する鋼種に急熱により微細化しやすい。鋼中のAINがうまく分散していないときは急熱でも微細化し難い。0.9%以上のCを含有する鋼はあらかじめ炭化物を球状化する必要があり、またこの鋼は完全に γ 化する必要がなく、焼入温度は最高硬さがえられる温度を選べばよい。たとえばE52100の通常の焼入温度は845°Cであるが、急熱微細化の場合は865°Cで γ 化した。高C鋼は急熱微細化により、超微粒のマルテンサイト地に非常に細かい未溶解炭化物が均一に分散した組織となつた。(内堀勝之)

0.05%~0.20%Cを含むTRIP鋼の引張性質

(G. R. CHANANI, et al.: Met. Trans., 2(1971)1, pp. 133~139)

ZACKYらは高強度鋼に韌性を積極的に与えるため、塑性誘起変態を利用してTRIP鋼を発表した。本論文

では0.05~0.20%Cを含むTRIP鋼の引張性質における温度加工温度と引張温度の影響を検討した。供試材の化学成分は12%Cr, 8%Ni, 4%Mo, 1.5%Si, 0.75%Mnを基本成分としている。供試材を1100°Cで1hr溶体化処理した後水焼入れを行ない、最終的に250°C, 350°C, 450°C, 550°Cの温度で加工し、試験片を採取し0.04min⁻¹の歪速度で200°C~-196°Cの温度範囲で引張試験を行なつた。試験中に生成するマルテンサイト量は飽和磁化を測定することにより定量的に求めた。0.05%C鋼のMs点は22°C, 0.16%C鋼と0.20%C鋼のマルテンサイト量は-196°Cでも1%以下である。Md点は0.05%C鋼では180°C, 0.16%C鋼では100°C程度である。室温での降伏応力(または0.1%歪)は加工温度とC含有量に依存する。室温での抗張力と伸びは3鋼種とも加工温度に依存しない。3鋼種とも、加工温度に関係なく、降伏応力は-50°Cの引張温度で最小で100°Cで最大となる。250°Cで加工した鋼はその傾向が最も著しい。抗張力は3鋼種ともに引張試験温度に強い依存性を示す。加工硬化率と伸びは、塑性誘起変態に強く依存する。とくに加工材の引張試験で著しい。

Md点以上では、加工硬化率と伸びは小さい。Md点直下では、加工材の加工硬化率と伸びは高く、これは塑性誘起変態マルテンサイトの生成を反映した結果である。

Md点以下の温度では、単位歪あたりに生成するマルテンサイトの量は、炭素含有量の少ない鋼で最大になる。(浜野隆一)

316ステンレス鋼の応力-破壊挙動に及ぼすヘリウムの影響

(K. R. GARR, et al.: Met. Trans., 2(1971)1, pp. 269~275)

液体金属冷却高速増殖炉においてステンレス燃料被覆管は高温において高速中性子フラックスにさらされたとき、ヘリウム脆化に敏感である。ヘリウムは(n, α)反応によって作られ脆化はヘリウムが粒界に偏析して粒界亀裂を促進させるためであるとされている。本論文では、サイクロトロンによつて316ステンレス鋼に α 粒子照射を行ないヘリウムを注入し、応力-破壊強度に対するヘリウムの影響を調べた。試料寸法は厚さ0.009~0.040in, ゲージ長さ0.500in, 照射中の温度は150°C以下に保つた。ヘリウム濃度は質量分析の結果 1.5×10^{-5} と 4.0×10^{-5} at%であった。試料の熱処理は二通り行なわれ、Aとしては982°C × 1hr + 760°C × 8hrとBとして1130°C × 30min + 25%冷間圧延 + 482°C × 24hr + 704°C × 194hrである。前者における組織は、オーステナイト粒径は40μで粒界にM₂₃C₆の炭化物が析出していた。後者においては、結晶粒径は100μで再結晶は起こっていないが、析出は粒内、すべり帯、変形帯、粒界に起きていた。粒内の析出物は σ 相、粒界は σ を含むM₂₃C₆で、 ϵ マルテンサイトが粒内に検出された。すべての応力-破壊試験は700°C, 4×10^6 torrの真空中で行なわれた。破壊寿命は初期応力が低いほどヘリウムの影響が顕著にあらわれA処理材では濃度にあまり影響されないが、B処理材では影響がでた。A処理材ではヘリウムを含む試料の破壊は粒界に沿つて発生し、結晶粒はほとん

ど伸びていない。B処理材では粒界の空洞の連結によつてクラックが形成されている。二段レプリカによると、粒界と粒界析出物の近くにバブルの存在が認められる。歪分布の解析を行なうと、ヘリウムを含まない試料の歪はほとんどすべりによつてまかなわれているのに対してもヘリウムを含む試料の歪は亀裂によるものであつた。結論としては、ヘリウムは破断寿命を $1/2 \sim 1/3$ 低下させ、原因は粒界および粒界析出物に集まつたヘリウムバブルが粒界破断を起こすためである。また試験中に析出が粒界に起り、助長するため長時間に対する破断強さは著しく減少する。

(石川圭介)

20Cr, 5·5Mo, TiAl-Ni 基合金の高温特性におよぼす $\gamma-\gamma'$ mismatch, γ' の体積分率および γ' の形態の効果 (G. N. MANIAR and J. E. BRIDGE, Jr.: Met. Trans., 2(1971)2, pp. 95~102)

本研究はオーステナイト素地(γ)と時効硬化性析出物(γ')との mismatch と coherency strain が Ni 基超耐熱合金の高温特性、とくにクリープ破断強さに顕著な効果をもつという仮説を実験的に実証するためのものである。

試供材は 20 Cr Ni 基合金を基本組成とし、Moを含まないものと、2つの 5·5% Mo を含む合金で、Ti/Al が一定で、Ti+Al が 3·0, 4·5% であるように Ti, Al を加えたものを真空高周波誘導溶解した。溶塊は 2100 °F で均一化処理したのち、2050 °F で鍛造した。1950 °F / 1 hr/Ac および 2050 °F / 1 hr/WQ の熱処理を施した試料を 1350 °F ~ 1650 °F で 15, 50hr 時効した試料の $\gamma-\gamma'$ mismatch を X線解析法により決定し、 γ' の体積分率を電解抽出残査の重量比から換算して求めた。また 1200 °F, 60 K_{Si}, 1400 °F, 55 K_{Si} でクリープ破断試験を、1400 °F で高温短時間引張試験を行ない、試験後 $\gamma-\gamma'$ mismatch, γ' 体積分率を同様な方法で求めた。さらにレプリカ法により電子顕微鏡組織観察を行なつた。得られた結論は以下のとくである。

$\gamma-\gamma'$ mismatch は高温クリープ破断特性に著しい効果を示す。mismatch が 0 に近いほど、すなわち γ と γ' の格子定数が近似しているほど破断時間は著しく改善される。mismatch が等しい場合、破断寿命は γ' の体積分率の増加とともに改善される。本実験程度の Mo 量(5·5%)では Mo は固溶温度を上昇させ、過時効による γ' の再固溶を遅延させる。

(山田武海)

鋼中の帶状組織の影響

(R. A. GRANGE: Met. Trans., 2 (1971) 2, pp. 417 ~426)

鋼中のミクロ的帶状組織を特殊な熱処理によつて除去し、帶状組織および加工方向に延伸した介在物の有無による機械的性質の変化を調査した。

試料の化学成分は 0·25%C, 1·5%Mn を基本とし、重量 15·7 kg を真空溶解後、2 本の鋼塊に真空中で分注した。1 本の鋼塊は 0·005%Si, 0·015%P, 0·006%S と不純物を少なくし、他方は Si, S を添加して 0·22%Si, 0·015%P, 0·019%S と清浄度に差をつけた。鋼塊にはミクロ偏析がみられ、8·4 mm 厚さに熱間圧延した板にはいちじるしい帶状組織が存在した。帶状組織は 1315 ~ 1345 °C × 10 min 空冷という高温、短時間の加

熱により除去できた。いつたん除去された帶状組織はその後の熱処理によつて再現しないが、熱間加工後オーステナイト化すると再び現われる。試料の組織は 900 °C より炉冷したフェライト-パーライト組織と水焼入後 650 °C × 1 hr 烧もどした焼もどしマルテンサイト組織とした。

いずれの組織も引張強さおよび降伏点は帶状組織および介在物の影響をあまり受けなかつたが、絞りは帶状組織の存在により若干減少した。ノッチ衝撃試験における 50% 脆性破面率の温度は帶状組織の有無、介在物の有無および加工方向の影響を受けないが、延性破壊におけるエネルギーは帶状組織のないほうがより大きい。オーステナイトの恒温変態において帶状組織のないほうが変態が少し早く起る。また帶状組織のない場合は微量の未変態のマルテンサイトの細粒が無秩序に分散して存在するので切削性および冷間成形性は改善されるであろう。

帶状組織も介在物も機械的性質の異方性の原因となりうるが、どちらかというと延伸された介在物のほうが帶状組織よりもより有害のようである (内堀勝之)

AISI 304 型ステンレス鋼の高温における疲れ割れ伝播挙動

(L. A. JAMES and E. B. SCHWENK, Jr.: Met. Trans., 2(1971)2, pp. 491~496)

高速増殖炉に用いるような高温材料の一つにオーステナイト系ステンレス鋼がある。本論文ではそのような材料の一つ、AISI 304 型ステンレス鋼(抗張力 77 000 psi : 常温)の高温疲れ伝播特性について述べる。

試験片の型は single-edge-notch(切欠長さ 1/2 in) および wedge-opening-load の 2 種類。疲れ試験は応力比 0~0·05 で一軸引張で行なつた。負荷の際の波形は鋸歯状および sinusoidal の 2 種類を用いたが、波形の割れ伝播速度への影響はなかつた。繰返速度は 4 cpm、試験温度は 75, 600, 1 000 および 1 200 °F の 4 種類である。高温疲れ割れ長さは室温に下げた後で測定し、伝播速度 (da/dN) および応力拡大係数 (ΔK) を計算した。

da/dN と ΔK の間には、いずれの試験温度においても直線関係が成立し、それは $da/dN = c(\Delta K)^n$ で表わされる。c および n は定数。各場合に 17 000 psi > ΔK > 10 000 psi で折曲がり点が存在する。この折曲がり点は 75 °F と 1 200 °F において同一 ΔK で生ずるので、その原因は塑性領域の大きさの相違によるとは思われず、また破面は両者とも flat なので破壊 mode の相違によるとも考えられない。

割れ伝播過程を熱活性化過程(アレニウス型の速度過程)と考えて da/dN と $1/T$ との関係を求めたが、直線関係は成立しなかつた。したがつてステンレス鋼においてはこの過程を单一過程では説明できない。

(角田方衛)

一物理冶金

Fe-8Cr-1C 合金における {225}_f マルテンサイトの透過電子顕微鏡による研究

(K. SHIMIZU, M. OKA, and C. M. WEYMAN: Acta Met., 19(1971)1, pp. 1~6)

鉄合金の {3, 10, 15}_f マルテンサイトについてなされた結晶学的な実測結果は現象論による解析結果とよく一

致しており、かつまたこの理論で仮定されたマルテンサイト晶内の格子不変不均一変形も電子顕微鏡により実際に観察されている。一方、 $\{225\}_f$ マルテンサイト変態については、多くの研究がなされているにもかかわらず、結晶学的な立場から結果を整理できるまでには至つておらず、内部組織に関するさらに詳細な観察が必要である。今回は鉄合金のなかで典型的な $\{225\}_f$ マルテンサイトを生ずる Fe-8Cr-1C 合金を用いて電子顕微鏡観察を行なった結果を報告する。

変態に伴う面欠陥としては、 $(112)_b$ 双晶、 $(011)_b$ 欠陥および $(\bar{1}12)_b$ すべりのトレースが観察された。本合金における $(112)_b$ 双晶は、鉄合金の $\{3, 10, 15\}_f$ マルテンサイトに見られるものとはかなり異なり、通常オーステナイト一マルテンサイト境界の一方の側においてだけ生成し、これが他の側に向かつて伸びているのがわかつた。しかもこの双晶はその先端近くで多少曲がっているのが認められた。またミッドリップをそなえたマルテンサイトプレートはほんのわずかしか存在しなかつたが、この場合にも双晶はミッドリップ域で曲がりを生じていた。このほか $(\bar{1}12)_b$ すべりのために断片化した $(112)_b$ 双晶もいくつか観察された。 $(011)_b$ 欠陥は母晶の $(111)_f$ に対応していたが、これはおそらく双晶欠陥であると考えられる。

これらの面欠陥のほかには転位が観察された。すなわち、マルテンサイトプレート内の untwined region には $(112)_b$ および $(011)_b$ にほぼ平行な長い転位が存在していたが、これらの転位は混合型で、Fe-Ni マルテンサイトに見られるようなラセン型のものではなかつた。またオーステナイト一マルテンサイト境界では $[1\bar{1}2]_f$ に平行な転位がほぼ晶癖面内にあるのがわかつた。

(宮地博文)

Fe-Cr-Ni 合金の積層欠陥エネルギーの温度依存性

(R. M. LATANISION and A. M. RUFF, Jr.: Met. Trans., 2(1971)2, pp. 505~509)

積層欠陥エネルギー、 γ_i の温度依存性に関する実験結果は少なく、材料の高温特性を論ずる場合でも室温の値しか利用できないのが現状である。ステンレス鋼では室温で転位の結合点から測定した γ_i は Ni 濃度の増加とともに大きくなる。しかし γ_i と比例すると考えられている双晶境界エネルギーは、 1090°C で焼鈍した試料では Ni 濃度の増加とともに小さくなる。この一見矛盾する結果は、Ni 濃度の異なる試料の γ_i の温度依存性が、それぞれ異なつていているためであると説明されている。

本研究では、Ni 濃度の異なる 2 種類のステンレス鋼の γ_i を $25, 135, 325^{\circ}\text{C}$ の 3 点で、転位の結合点から測定した。使用した試料は、下表に示すような組成の高純度合金で、炭素の含有量は 0.005 wt\% 程度である。この試料を 1100°C 、1 hr 焼鈍したものを、高温試料保持台をもつ電子顕微鏡で観察した。温度の測定精度は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 程度である。

有効剛性率を $6.7 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ 、有効ボアン比を 0.43 とし、 γ_i を erg/cm^2 であらわすと、結果は次表のようになる。

合金 (wt%)	昇温前 25°C	135°C	325°C	昇温後 25°C
Fe-10.7Ni-18.3	16.4	27.6	30.4	18.2
Cr	± 1.1	± 1.2	± 1.6	± 1.0
Fe-15.9Ni-18.7	23.6	28.8	31.8	24.9
Cr	± 0.9	± 1.1	± 1.4	± 1.0

この温度範囲では、ボアン比はほとんど変化しないが剛性率は変化する。表の値は剛性率の温度依存性を考慮した値である。この表から、Ni 濃度が高いと γ_i は大きいが両合金の γ_i の差は 325°C では室温のときよりも小さく、 γ_i の Ni 濃度依存性および温度依存性は、オーステナイト相の安定性との関連で、つぎのように理解される。この組成のオーステナイトは、温度が低いほど、また Ni 濃度が低いほど不安定となるので、低温ほど、また低 Ni ほど、 γ_i が小さくなると説明される。しかし、ずっと高温ではオーステナイトの安定性は、ふたたび減少するので、 γ_i も減少することが考えられる。

加熱、冷却をくり返し行なうと、第 1 回目のサイクルでは不可逆的変化が起つて、室温での γ_i は大きくなる。しかし、それ以後は可逆的に変化する。不可逆変化は、高温で溶質原子の雰囲気が形成され、これが冷却時の転位の運動を妨げるためであると考えられる。

(菊池 実)

Fe-Cr 合金の 475°C 分解のメスパウラー効果による研究

(D. CHANDRA and L. H. SCHWARTZ: Met. Trans., 2(1971)2, pp. 511~519)

二元 Fe-Cr 合金の 475°C 分解を研究する目的でメスパウラー効果の測定を行なう。用いた試料は 24 at% および 60% Cr 合金であり、これについて固溶化状態とその後の 475°C における最高 2500hr までの時効状態におけるメスパウアースペクトルを常温と 200°C とで求める。60% 合金を分解の初期に相当する 30hr まで時効した場合、常温でのスペクトルは固溶化状態に比べて broad 化するが、平衡析出相にまで分解した場合に期待されるようなエネルギー値での吸収スペクトルは認められない。この結果は初期の分解が平均濃度からの濃度のゆらぎから成つていて、従来この合金の 475°C 分解はスピノダル分解であろうとされていた予想と合致している。このゆらぎによると思われるスペクトルの変化の傾向は 200°C における測定でさらに明白である。すなわち固溶化状態での 60% Cr 合金は 200°C ではキューリー点直上であるため常磁性体に相当する一本のスペクトルのみを示し、30hr までの時効によつても broad 化のみが認められ、115hr 以上の時効によつてはじめてより低 Cr の強磁性分解生成物によるスペクトルが確認される。一方、24% Cr 合金は 475°C におけるスピノダル曲線の外に位置する濃度をもち、時効にともなうスペクトルの変化からは分解が核発生とその後の成長によつて進行することが示される。またこの 24% Cr 合金の一連の時効試料の平均超微細磁場 (hyperfine field) を求めることから 475°C における低 Cr 側の平衡 Cr 量を外挿によつて求めて約 12% の値を得た。以上の実測によつて求められた各スペクトルを

簡単な超微細スペクトルモデルとスピノダル分解の理論とから合成する試みを行なつた結果も比較的よい一致が得られた。
(藤平昭男)

一そ の 他一

MoO₃のイオン伝導について

(Yu. A. PAVLOV and T. G. LENSKAYA: Izv. VUZov, Cher. Met., (1971)1, pp. 5~8)

金属酸化物の電気的性質は冶金の反応機構や速度論の研究に有益であり、とくに重要な特性として Nernst-Einstein の関係 $D = kT/N_i Z_i^2 \cdot \kappa$ (N_i : 電気的移動に関与する単位体積あたりのイオン数, Z_i : イオンの原子価, e : 電子の電荷, k : ポルツマン定数, κ : イオン伝導度) によって拡散係数と結びついたイオン伝導があげられる。この関係は固体電解質として用いられている ZrO₂(+CaO)において酸素の同位元素 (O¹⁸) を用いて立証されているが、半導体的性質を有する酸化物系一般に対しては適用できない。一般に酸化物のイオン伝導は他種の酸化物を添加することによって増大することが知られている。

本論文では、0.5 mol% の酸化第一銅を添加することにより MoO₃ のイオン伝導と電気伝導度におよぼす影響について研究し、NERNST-EINSTEIN の式より酸素の

拡散係数を評価することを試みた。

MoO₃ の不純物: 0.003% Cu, 0.006% Fe, 0.003% Mg, 0.01% Si, 酸化物は、3.5 t/cm² の圧力で成型し、760°C, 20hr 大気中で焼成した。焼結後のタブレットの密度は理論値の 82% であった。電気伝導度は 4 点法により大気中で 773°~873°K の温度範囲で測定した。酸化物のイオン伝導度は $t_i = \kappa/\sigma$ (t_i : イオンの輸率, κ : イオン伝導度, σ : 電気伝導度) より算出し、イオンの輸率はガス濃淡電池の起電力を測定することにより求めた。これらの結果より MoO₃ に Mo より valence の小さい Cu⁺ のカチオンを有する Cu₂O を添加することにより MoO₃ のイオン伝導度は増大することがわかつた。872°C における MoO₃ の輸率と MoO₃+0.5 mol % Cu₂O の輸率の一例を示すとそれぞれ 0.700, 0.825 である。またイオン伝導の活性化エネルギーと温度との関係は、

MoO₃ のイオン伝導度:

$$\kappa = 4.5 \times 10^{-5} \exp(-22500/RT)$$

0.5% Cu₂O 添加した MoO₃ のイオン伝導度:

$$\kappa = 4.9 \times 10^{-5} \exp(-18800/RT)$$

これらの結果より酸素の拡散係数の値として、

$$D = 1.7 \times 10^{-5} \exp(24000/RT)$$

が得られた。

(井上博文)