

抄 録

—燃料および熱—

K-T Koppers 炉による石炭ならびに 多種燃料のガス化の工業的立証

(J. F. FARNSWORTH, et al.: Iron and Steel Engineer, 51 (1974) 8, pp. 33~37)

微粉炭を酸素と水蒸気でガス化する K-T プロセスは 1949 年, 米国鉱山局のパイロットプラントで始動し約 2 年間操業した。1952 年フィンランドにガス化能力 2000 scfm の工業プラント 1 号炉が建設され, 現在日本を含めカ国で稼動し, 13000scfm の 2 頭ガス化炉が南アフリカに建設中。

ガス化炉本体の構造は円錐台 (12φft×8φft×25ft)×2 頭と円錐台軸内のバーナー (2 対/1 組)×2 組と円錐台外壁の水冷 2 重ジャケットと流動スラグ冷却タンクとからなる。

K-T プロセスの特徴: 1) 全炭種の石炭を回収率 70% で 200mesh に微粉化し乾燥させ固体燃料として, また液体燃料も利用できる。42% 灰分の亜炭をトルコで操業した。2) バーナー直前の微粉炭キャリアーに窒素を用いる。3) 空気で微粉炭をガス化しないので窒素の顕熱を除去でき, 長くガス滞留時間をとれ炭素のガス化率を向上させる。4) 火炎伝播速度以上で微粉炭を噴出しバーナーの火炎の逆進を防止している。設計値の 60% 以上の微粉炭供給速度を維持し, 火炎温度を 2,700°F に保持する。5) 炉熱回収用水冷ジャケットで発生した低圧蒸気を微粉炭と噴出させ火炎温度の調整とガス化原料に使用し, 発生高温ガス顕熱を排熱回収ボイラーで 1,600°F から 350°F まで吸収し, 高圧蒸気を発生させ, 酸素や発生ガスを圧縮するのに利用し, 高熱効率 (石炭エネルギーの 85~90% を回収) を得ることが可能。6) 発生ガスは洗浄塔, 電気収塵器により 0.000/(grains/scf) まで除塵され, 脱硫剤 (Sulfinol など) により H₂S, COS が脱硫され, クリーンガスとなり合成ガス原料として利用できる。7) 1/4 in. 以下のスラグ化。

K-T プロセス制御: 洗浄塔出口の CO₂ 濃度と炉脚部スラグの流動性を監視し吹込酸素量を調整し, 酸素圧の異常や未反応酸素の検出時には, 自動的に遮断弁が作動し, 炉内は N₂ パージされ安全性は確保される。

将来は K-T ガス洗浄システムに, 圧損は高いが安価で効率のよい高炉ガス洗浄システムを考えている。また最適操業を行なうため計算機の導入が計画されている。

(名雪利夫)

—製 鋼—

減圧下における X5 CrNi 189 溶鋼からの Cu, Mn, Cr の蒸発

(W. A. FISCHER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974) 6, pp. 361~365)

溶鋼からの Cu, Mn, Cr および他非金属元素の蒸発研究のため, 真空誘導溶解炉において, 100~10⁻⁴Torr

および 1550~1650°C の範囲で (表面積/浴体積) 比をかえた実験を行なった。るつぽライニング材は粒状電融マグネシアで, 炉雰囲気としてはアルゴンを使用した。溶解母材には X5CrNi 189 鋼を用いた, その化学成分は 0.042%C, 0.41%Si, 0.95%Mn, 0.011%P, 0.011%S, 9.75%Ni, 19.6%Cr, 0.009%Cu, 0.051%N である。Cu 濃度は, 温度上昇および圧力減少とともに急激に減少し, また (表面積/浴体積) 比の増加に伴い減少する。10⁻¹Torr, 1650°C および (表面積/浴体積) 比 0.11 cm⁻¹ の場合, 初期 Cu 濃度 0.1% のものは, 30 分後に約 0.01% まで, また, 1.9% のものは 50 分後に約 0.01% まで Cu 濃度が減少した。1 Torr, 1650°C での合金鋼, 銑鉄および純鉄の比較溶解によれば, Cu 蒸発は合金鋼で最も速く, 銑鉄で最も遅い。Mn の蒸発速度は Cu よりも大きく, Cu 同様温度上昇, 圧力減少および (表面積/浴体積) 比の増加に伴い蒸発が促進される。Cu の場合と同一の条件では, 30 分で 0.95% から 0.001% 以下に Mn 濃度が減少する。Cr 濃度は, Cu および Mn 濃度が急激に減少する初期の 10 分間はほぼ一定にとどまり以後急激に減少する。この初期の挙動は, Cu および Mn による Cr の活量低下に帰因するものである。N は O 濃度に依存するが本実験では 6.5×10⁻³ cm/sec の蒸発係数が得られた。Ni は (活量が 30% Ni までラウール則から負にずれるので) 溶鋼中に濃化する。Si は Fe に比し 6~10 倍高い蒸気圧が見込まれるほど蒸発する。また, 溶鋼ならびにウイニング材から供給される O による脱炭も進行する。(戸村寿孝)

溶融カルシウムの蒸気圧曲線

(E. SCHURMANN, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974) 7, pp. 433~436)

高純度のカルシウム (約 200 g) を高周波炉で溶解し, 真空ポンプでひいて, 種々の圧力での沸点を決め, 溶融カルシウムの蒸気圧を水銀マンオメーターにて測定する。溶解用ルツボには, 純鉄製とアルミナ製を使用した, 測定値は良い一致を示した。

蒸気圧 P (Torr) は (1) 式で示される。ただし ΔC_p は液体から気体への状態変化に伴う比熱差である。

$$\ln P = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\Delta C_p dT}{T^2} + I \quad (1)$$

ΔC_p の値は 4 種類考えられるが, いずれが適当か, 測定結果から考察している。

906°C から 1374°C の温度範囲では, $\Delta C_p = 0$ として (2) 式で表わされる。

$$\lg P = 7.2429 - 7760 \cdot T^{-1} \quad (2)$$

沸点は外挿法により, 1506°C となる。また平均気化熱としては, (2) 式で表わされる勾配が, $d \ln P / d(1/T) = -\Delta H_0/R$ に対応していることより, 35.5 kcal/mol が得られる。測定結果は, 99.91% の精度で (2) 式によりまとめられ, 上記の温度範囲では, この式で十分である。さらに H. HARTMANN らの結果ともよく一致している。

気化熱の温度依存性を考慮に入れた場合 $\Delta C_p = -2.43$ cal/mol を使って $\ln P + (2.43/R) \ln T = -\Delta H_0/RT + I + C/R$ の関係から、測定結果を整理すると、気化熱は、 $\Delta H_0 = 38902 - 2.43T$ と表わせる。沸点は 1511°C となり、この温度での気化熱は、 34.57kcal/mol となる。また蒸気圧は

$$\lg P = -11.6236 - 1.223 \lg T + 8.502 T^{-1}$$

であり、この式は高温域でも精度よく適用可能である。
(高橋謙治)

エレクトロスラグ再溶融における鋼とスラグの間のアルミニウムの分配について

(G. A. BURYAKOVSKII, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1974) 4, pp. 80~81)

エレクトロスラグ再溶融のときのスラグと金属の Al の分配を知るために 3%Si 鋼を P-909 および Y-436 型の炉でエレクトロスラグ再溶融した。CaF₂-Al₂O₃-SiO₂-CaO (CaO:SiO₂=2) 系のスラグを用い、1943~2113 °K の温度範囲で再溶融し、スラグおよび金属の組成を分析して、スラグ組成と金属中の Al 含有量の関係を決めた。

スラグ組成と Al 含有量の定量的関係を得るために Al₂O₃ の活量係数 $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を検討した。スラグ溶液が正規溶液であると仮定し、提案されている熱力学的数値から、CaO-SiO₂ の混合エネルギーは -27000 cal, CaO-Al₂O₃ および Al₂O₃-SiO₂ の混合エネルギーは -13500 cal とした。CaF₂ とスラグ成分との混合エネルギーは 0 としたが、これは CaF₂ との化合物のないことで説明された。

これらの数値から $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ として

$$\log f_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{10^4}{T} [0.295 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} (N_{\text{CaO}} + N_{\text{SiO}_2}) + 0.59 N_{\text{CaO}} N_{\text{SiO}_2}]$$

金属中の Al 含有量は小さいのでその活量 a_{Al} は原子分率で表わすことができる。実験値から a_{Al} と $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{0.5}$ の間に直線関係が得られた。

3% Si 鋼を CaF₂-Al₂O₃-SiO₂-CaO でエレクトロスラグ再溶融したときの Al の分配係数として次式が得られた。

$$\log L = \left(\frac{a_{\text{Al}}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{0.5}} = \frac{f_{\text{Al}} N_{\text{Al}}}{f_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{0.5} N_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{0.5}} \right) = \frac{3530}{T} + 0.6$$

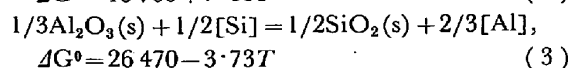
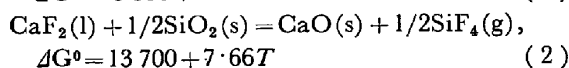
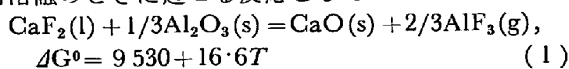
(郡司好喜)

合金鋼のエレクトロスラグ再溶融精錬におけるけい素とアルミニウムの酸化還元反応の熱力学

(V. A. KAMARDIN et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1974) 4, pp. 82~87)

2種類の合金鋼を Al₂O₃, CaO および SiO₂ を添加した CaF₂ のスラグを用いてエレクトロスラグ再溶融しその結果を用いて Al および Si の酸化還元反応を熱力学的に検討した。

再溶融のときに起こる反応として



が利用された。スラグ中の Al₂O₃, CaO および SiO₂ の活量は三元状態図から計算し、金属中の Si と Al の活量係数は

$$\log f_{\text{Si}} = 0.32[\text{Si}] + 0.24[\text{C}] + 0.063[\text{Al}] \quad (4)$$

$$\log f_{\text{Al}} = 0.048[\text{Al}] + 0.11[\text{C}] + 0.06[\text{Si}] \quad (5)$$

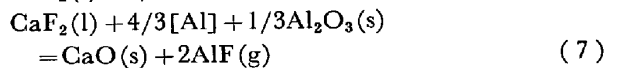
によつて決めた。

スラグの温度は $1600 \sim 1650^\circ\text{C}$ と測定されたが金属の温度はそれより 100°C 低い $1500 \sim 1550^\circ\text{C}$ と仮定した。

これらの数値を用いて計算した値と実測値を比較した結果、スラグの中に Si を添加した以外の系は計算値と実測値はきわめてよく一致することが分かった。

(1) および (2) の反応ではガス相が発生し、非可逆反応で右の方に進むが、反応速度を決める律速段階は不明である。(1) および (2) の反応からそれぞれのガス分圧を計算すると $P_{\text{AlF}_3}^3 = 4 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$, $P_{\text{SiF}_4} = 0.1 \text{ mmHg}$ に達することが分かった。

この他にガス生成反応として



が提案されているが、いろいろなガス生成反応は CaO の添加によつて減少できることを示した。(郡司好喜)

Lorain BOP 工場での装入制御

(J. D. OAKLEY, et al.: J. Metals, 26 (1974) 6, pp. 12~17)

U. S. Steel Lorain では転炉工場 220 t 2 基に計算機による static-control を採用した。モデルはほぼ 90% まで冶金熱化学に基づき、残りは経験式からなっているがスラグ中の酸化鉄、炉の熱損失などの項以外は他の炉にも適用できるものである。

計算は段階よりなる。まず、事前に目標 C 値、温度などに対し混銑炉分析値、温度によつて溶銑、スクラップ造滓材の装入指示を与える。次いで実際の装入量、分析値に合わせて、熱源、冷却材の所要量を out put し、さらにこれらの実績に基づいて、目標 C、もしくは温度に必要な酸素量を与える。

1972 年 2 月から static control を実施し、10 月以降はさらにプログラムを修正してきているが、それ以前の装入 table を用いる方法の実績と比較すると次のようになる。吹止めで出鋼できるヒートの割合は table 使用のとき 52%、初期のプログラムでは 57%、修正後のプログラムで 63% と向上しており、また再吹錬を必要とするヒートも 13.2% まで下つた。目標 C、0.10% 以下は $-0.02 \sim +0.00\%$ 、0.11~0.20% では $-0.03 \sim +0.01\%$ 、C 0.20% 以上では $-0.05 \sim +0.02\%$ の範囲、また温度として目標値の $\pm 20^\circ\text{F}$ 範囲をとると、それぞれの適中率は修正後のプログラムで、65.3、57.2、52.2 および 61.5% であつた。

これらの適中率の向上により、吹錬時間は平均 30 秒短縮され、酸素消費量、加炭コークス、冷却用鉬石の減少、ならびに炉のライニングの寿命の延長などが認められた。(小口征男)

炉の秤量による BOF の吹錬制御

(H. W. GRENFELL and D. J. BOWEN: J. Metals, 26 (1974) 7, pp. 17~24)

転炉内の重要な反応は、吹錬中の炉の重要変化で説明されるとして、B.S.C. において秤量法による吹錬制御技術が開発された。Port Tablot で 1.5 t の試験転炉の台座に transducer が取り付けられ、冶金的な吹錬パターンと装入物の重量変化との相関が研究され、次いで、Llanwern で 160 t 炉に適用された。ロード・セルによつて装入物の重量変化を検出し、重量変化 W 、重量変化速度 dW/dt 、運動エネルギー E_K をアナログシステムにより連続記録させた。これによると、吹錬初期においては、石灰の装入により W は増加し、 E_K もスラグの形成速度に対応して増加する。更に脱炭の開始とともに、 W は減少し、 dW/dt は負となる。 dW/dt が負で停滞する時期は酸化鉄が形成されている。また吹錬後半では、 CO 、 CO_2 量が終点まで定常的に減少する時期には E_K も減少する。

スロッピングの因子として、ランス降下時期の遅れ、石灰の装入時期の遅れが考えられる。前者では脱炭よりも金属の燃焼が速く、スラグは酸化されて重量が連続的に増加する。更に E_K は急激に増加し、スラグは急速に溶解してスロッピングが起こり、重量損失が激しく 20 t 以上にも達する。こうした知見より、 W 、 E_K を連続的に追跡することにより、スロッピングを予測し吹錬を制御することが可能となる。

transducer を装備した転炉では、終点の鋼浴中のカーボンは、 $\pm 0.015\%$ C 内で 80.6% 、終点鋼浴温度は $\pm 10^\circ\text{C}$ 内で 74.2% の的中率を示した。また、吹錬の歩留は、transducer の装備されてない転炉に対し、 1% 以上も向上した。(高橋謙治)

— 加工 —

鋼線の加工熱処理装置

(O. PAWELSKI and J. BECKER: Stahl U. Eisen, 94 (1974) 13, pp. 575~581)

通常のパテンティング工程を変更し、線材の加工熱処理が行なえるように焼入浴中で加工できる設備を開発した。

本設備はオーステナイト化部、昇降式加工装置と焼入浴槽および巻取機からなる。コイル状線材は保護ガスの下にポット形加熱炉で加熱され、頭頂部から引き出されて熱浴中に入れられる。線材の送給に際し、加熱炉と焼入浴は間接的に連絡しているので、この位置からの空気の流入は防がれる。必要とされる送給速度は $150\text{m}/\text{min}$ であり、この場合にも十分なオーステナイト化が可能であるように加熱炉が選択された。オーステナイト化後の冷却条件は特に重要であり、加工までの時間を $0.2\sim 2\text{sec}$ の間で連続的に調節できる。焼入冷却剤には鉛が選ばれたが、これはよい冷却剤であるばかりでなく、引続き加工に対して潤滑性を有するからである。

加工は 2 段階で行なわれ、2 つのダイス間に引抜用円盤ロール、また第 2 のダイスを出た所に貯蔵ロールがある。線材はこのロールを出てから大気中で冷却され、単式巻取機で巻取られる。鋼製のダイスホルダーとダイスとの熱膨張の差により、ダイスがぐらついて破損を起したがこれは熱膨張係数の小さいホルダーの使用によつて防止された。加工度は機械的性質に対する主要な決定因

子なので、可能な最大断面減少率を、工具形状の尺度であるダイス孔傾角と摩擦係数との関数として計算した。その結果潤滑の影響が非常に大きいので、潤滑剤としてグラファイト系とりん酸塩系の 2 つのグループが調べられたが、前者の方が成績がよかった。

本装置によるオーステナイト加工パテンティングの結果については、後日報告する。(渡辺 敏)

— 性 質 —

超塑性合金鋼の設計

(C. I. SMITH and N. RIDLEY: Met. Tech., 1 (1974) 4, pp. 191~198)

結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の微細粒組織を持つ金属材料は高温 ($>0.6 T_m$) で超塑性を有する。高温で安定な微細粒組織として、2 相の微細混合組織が多く用いられるのであるが、2 相の組成の違いが大きいほど、高温での安定性も増すことが考えられる。

ところで、Fe に γ 安定化元素か α 安定化元素をいずれか一方加えただけでは、高温で、期待するような組成の大きく異なる α 相と γ 相は得られない。そこで、 γ 安定化元素である Ni と α 安定化元素である Mo と Ti を同時に添加することにより、 $900^\circ\text{C}\sim 960^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 α 相と γ 相の組成が大きく異なるうに、両相の体積比が 1 に近く、すぐれた超塑性 (歪速度硬化指数 $m=0.5\sim 0.6$ 、のび $>800\%$) を有する鋼を作ることができた。添加量は熱力学的なデータを用いた ANDREWS らの方法により決定し、いずれも数%以内に抑えることができた。これまで、すぐれた超塑性を有する鋼は高合金鋼 (たとえば、 $26\%\text{Cr}-6\%\text{Ni}$ ステンレス鋼) に限られていたが、この方法によれば、低合金鋼で成分の調整により、望みの変形温度に適合させた超塑性を有するものを作ることができる。

細粒化の方法は、2 相領域での熱間圧延および、冷間圧延と相 2 領域での焼鈍と 2 種類行なっているが、前者の方がやや微細な組織が得られ、 m 値、のびとも後者より大きくなっている。また、引張りの途中で結晶粒は $1.5\sim 2$ 倍に粒成長を起こしている。

Ti の量を減らして γ の体積率を増加させたところ、 m 値、のびとも減少した。また、硼素はクリープで微小亀裂の発生を抑制することが知られているが、この場合も、極微量の硼素を加えると、cavity の発生頻度が減り破断面の断面減少率が増大した。(榎本正人)

熱間加工中の鋼中非金属介在物の変形

(B. I. KLEVEBRING: Scand. J. Met., 3 (1974), pp. 102~104)

本論文は鋼中の MnSe 系および MnTe 系介在物の熱間変形挙動を調べ、それを Sundström を用いて検討し、さらに非晶質シリケート系介在物の熱間変形挙動について論じたものである。

対象材料の化学組成は $0.70\%\text{C}$ 、 $0.25\%\text{Si}$ 、 $0.90\%\text{Mn}$ 、 $0.28\%\text{Se}$ 、 $0.10\%\text{Te}$ である。加工は落重ハンマーで行なう (平面ひずみ状態)。加工量は 50% 、加工温度は $600\sim 1200^\circ\text{C}$ である。MnSe 系介在物の EPMA による組成は $37.7\%\text{Mn}$ 、 $4.2\%\text{Fe}$ 、 $58.1\%\text{Se}$ であり、一方 MnTe 系介在物は室温では純 MnTe と純 $\text{Fe}_{0.9}\text{Te}$ の 2

相から成る。なお、介在物の変形量として、介在物および母材の真ひずみの比を用いた。

MnSe 系介在物の変形量は加工温度の上昇とともに減少するが、その傾向は基地鉄のパーライト-オーステナイト変態点 ($700\sim 750^{\circ}\text{C}$) で不連続となる。MnTe 系介在物の変形量は変態点までは加工温度の上昇とともに増加するが、変態点より高い温度では加工温度とともに減少する。これらを任意の温度での介在物変形量をその温度における介在物と基地鉄の硬さから推定しようとする Sundström モデルを用いて検討した結果、実験値とよく一致する。

硬さ測定の不可能な非晶質シリケート系介在物においては、介在物変形量の加工温度依存性は介在物の粘性の温度依存性により説明することができる。(角田方衛)

A-286 合金の溶接性の改良

(J. A. BROOKS and R. W. KRENZER: Welding J., 53 (1974) 6, pp. 242-s~245-s)

時効硬化性オーステナイトステンレス鋼 A-286 には、溶接金属熱間割れ並びに熱影響ミクロ割れが発生しやすく、この原因として結晶粒界での低融点共晶化合物、高温加熱の際の粒界における 2 次相の生成など種々提案されている。本研究では、熱影響部ミクロ割れの原因と考えられる高温での結晶粒界相の化学組成並びに溶接金属割れにおよぼす個々の合金元素の役割を EPMA, SEM を用い詳しく調べ、わずかな化学組成の制御ですぐれた溶接性をもつ合金の得られることを報告している。

試料は、市販の A-286 を標準組成とし、C, Si, Mn, Ni, Al, Ti, B 量を種々変化させた計 9 種の合金を用いた。市販の A-286 を 1350°C で 2 hr 熱処理し、粒界相組成を調べると、Fe, Cr の含有量が少なく Ti の濃縮された相が確認された。一方は冷却時に生成したと考えられる TiC 相 ($a_0=4.33$) 他方は Ti, Ni, Si が濃縮した相で、抽出残渣の X 線回折結果より M_2Ti type の Laves 相 ($a_0=4.76$, $C_0=7.71$) である。Laves 相では普通 Ni は含まれないが、本実験では Ni が多量に濃縮している。電子ビーム溶接を用い溶接金属割れにおよぼす個々の合金元素の影響を調べると、C については 0.06 % から 0.03 % に減少しても有益な効果はないが、Ti, Ni は添加量を増すことにより著しく割れ感受性を改善する。一方 B, Si は Fe, Ni と低融点共晶を生成し、割れ発生を著しく促進する。Ti 量の約 1/2 を Al で置換しても効果は現われず Mn も低い方が望ましい。溶接金属割れのタイプを SEM を用いて調べ、円筒形のデンドライト構造をもつためらかな割れ表面は割れが凝固の最終段階に形成されることを示しており、低融点相の偏析と割れとの関連が明らかとなった。エネルギー分散型 X 線分光器でこの相の組成を調べると Ti, Ni, Si, Mo が濃縮し、Fe, Cr が減少していることから、熱影響部で形成される相と同一相であると思われる。(武田修一)

マルテンサイトの破面について

(V. KAREL, et al.: Z. Metallk.: 65 (1974) 6, pp. 447~452)

本論文は、マルテンサイト組織の早期破壊および遅れ破壊による破面について検討を行なったものである。

供試材として、40 kg 高周波炉で溶製した約 20%Ni-

高炭素鋼を使用した。鍛造後、 1050°C で 2 回オーステナイト化し水冷を行なうことにより均一な試料を得た。オーステナイト結晶粒の大きさは 0.177 mm であつた。また M_s 点は $-25\sim -30^{\circ}\text{C}$ であつた。早期破壊試験材は $-190^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$ のサブゼロ処理直後の焼入れマルテンサイトと 50°C , 100°C , $200^{\circ}\text{C} \times 1\text{ hr}$ の焼もどしマルテンサイトの計 4 種類である。試験はインストロンにより、クロスヘッド速度 0.005 , 0.5 , 5.0 cm/min , 室温で行なつた。さらに、これらの破面と比較を行なうため、焼入れマルテンサイトについて、室温で 120 kg/mm^2 および 70 kg/mm^2 の応力下で遅れ破壊試験を行なつた。破面は走査型電顕と一部 Carbon Replica を用いて観察をし、粒界脆性、粒界ディンプル、粒内脆性および粒内ディンプル破壊の 4 種類に分けて、各々の破面の割合を求めた。その結果、破壊は次のような微視的な機構の順序に従っていることが明らかとなった。すなわち、まず、粒界脆性破壊が発生し、次に粒界脆性破壊の機構により破面は進行する。場合によっては、粒界ディンプルを伴うことである。そして最後に粒内ディンプル破壊がシェアリップの形で発生する。 100°C および 200°C 焼もどし材では粒内ディンプルの割合が増しているがこれは炭化物の析出、残留応力除去などによるものである。遅れ破壊の場合にも、同じ機構が見られたがこれらの種々の機構が破面上に見られる程度は、荷重応力や破断までの時間などに依存していた。(斉藤鉄哉)

— 合 金 —

ニッケル基合金の統計学的デザインについて

(A. LINDER and A. J. PERRY: J. Mat. Sci., 9(1974), pp. 164~167)

最近、COLLINS らは統計学的手法を用いて Ni 基超合金の開発を試み、その結果、現在知られている Ni 基合金のうちでもっとも強度の高い合金 NASA TRW VIA を開発した。彼らは実験を行なうにあたり、Mo, Ta, W, Ti, Al, Nb, V, Ru, Cr, Hf, Co, C, Zr および Re の 14 元素およびそれらの組合せの影響を 5 系列に分けて、2 つの統計学的方法に従って調べた。すなわち、第 1~第 3 系列ではラテン方格法に、また第 4~第 5 系列では fractional factorial 法に従った。実際の試験は、クリープ破断試験 (1093°C , 10.55 kg/mm^2) および引張試験 (760°C) によつた。本文の著者らは、COLLINS らの取扱いを吟味した結果、彼らが行なつたラテン方格法の解析が正しくないことに気づいた。本 letters はこのことを述べるとともに、修正した解析方法およびその結果を COLLINS らの結果と比較して述べたものである。

COLLINS らの解析では melts 間の残余分散しか考慮しなかつたが、著者らは同一 melts 内の bars 間の残余分散をも考慮した。その結果、COLLINS らが有意と認めた合金元素も有意ではなくなつてくることが示された。したがってラテン方格法ではこれ以上の合金開発を進めることはできない。そこで第 4~第 5 系列では、個々の元素およびそれらの相互作用の影響を推定するために fractional factorial 法を採用した。COLLINS らは 99% 有意水準を用いたが、著者らは 95% 有意水準を用いた。前者と後者では C にかかなりの差異が、W に若干の差異が認

められる以外はほとんど差異はなかつた。いずれにしても合金 VIA がもつともすぐれた合金であるという結論は本研究の修正によつても変わるものではなかつた。最後に, COLLINS らによつて採用されたラテン方格法は推奨されるべきものではないことおよびこれに反して fractional factorial 法により, より少ない実測データからより能率的に新しい合金の開発が可能になると結論している。(脇田三郎)

— 分 析 —

酸化および電解研磨中にステンレス鋼に形成された被膜の ESCA による研究

(I. OLEFJORD: Scand. J. Met., 3 (1974) 3, pp. 129 ~136)

18Cr, 10Ni, 1.8Mn ステンレス鋼の表面に形成された酸化被膜を ESCA により調べた。酸化は高温 (800°, 500°C) または低温 (250°, 25°C) で, 酸素または空気中で, 16hr (800°C では 1 hr) 酸化された。

高温酸化による生成物中には Cr と Mn が濃縮される。800°C で酸化した場合には, 酸化物最外層の主な元素は Cr で, Fe, Mn も同時に存在する。これは (Fe, Mn)Cr₂O₄ のような単相の酸化物と考えられる。500°C で酸化した場合には, 酸化物の最外層は (Fe, Cr)₂O₃ か

らなつている。これをイオン衝撃により削つていくと最外層の直下に Mn を含んだ層が現われる。またここでの Fe のピークの形から, Fe は低原子価で存在すると推定される。これらの結果から, ここは Mn を固溶した Fe-Cr スピネル, または Mn-Cr スピネルと Fe-Cr 酸化物が共存している層と考えられる。更に削つていくと, Mn はすぐに消失し, スピネル構造が内層の方まで連続している。

低温酸化においては主として Fe 酸化物が形成される。試料は最初, イオン衝撃により清浄化されるが, 酸素吸着や焼鈍中の酸化物の "island" 形成のため, 酸素ピークはかなり強く残っている。これを 25°C, 酸素中で酸化すると Fe 酸化物が成長する。これは酸素ピークの化学シフトの考察から Fe₂O₃ と推定される。250°C で酸化した場合には, Fe と酸素のピークのみで Cr, Ni, Mn, Si のピークは認められない。また Fe, 酸素のピークはイオン衝撃により変化しないことから, この場合には単相の Fe 酸化物が形成されていることがわかる。

H₂SO₄-H₃PO₄ 溶液中で電解研磨した表面の最外層は硫酸塩, リン酸塩からなつている。この層を取り除くと, Fe と Cr のみを含む酸化層が現われる。さらにイオン衝撃により削ると, Ni, Mn および 2 価の Fe ピークが現われる。2 価金属の量は酸化物/金属界面に近づくにつれて増加する。(新居和嘉)