

抄 録

—燃料および熱—

直流プラズマ溶解炉の浴接触電極について

(D. TREDUP: Neue Hütte, 20 (1975) 2, pp. 97~99)

直流アークプラズマ溶解では溶融金属を陽極にするが、浴と接続する電極に問題が多い。電極は耐熱性、電氣的接触、機械的強度を持つ必要がある。例えば電極が小さければ、これと浴との間にアークを発して溶損する。電極頭部の形状や冷却法を、炉容、電力、温度などの条件によつて適正なものに決める必要がある。

モデル計算によりプラズマ溶解した Al 浴の温度分布を求めた。浴と電極の直径はそれぞれ 60 cm と 10 cm である。等温度線と一致する炉床形状が望ましく、このとき電極の熱的影響は小さい。例によると炉床面温度はほぼ 600°C であり、これより 4 cm 後退した電極表面温度は 500°C であった。電極面を後退させれば、特に高融点金属のとき浴と同材質の電極を用いても溶解しない。

電極の形状、構造、冷却法として種々のものが考案されている。一般に熱伝導と耐熱性のよい材料が用いられるが、複合材でもよい。浴の激しい運動に耐える構造、一部断熱材を用いて電極の抜熱を抑える方法、通気性材料により浴にガスを吹き込み攪拌する、あるいは、電極に孔を設け適当な方法で浴を取り出す構造の電極などがある。黒鉛の炉床を電極とすることもある。

炉容、入力、浴金属と温度、炉材、電極材質、冷却法を考慮し、単純化した伝熱計算法を示した。浴に接する電極頭部、電極周辺の耐火材、電極の冷却部に分けて評価するもので、こうした計算と実際の経験から最適形状を求めることができる。

(小口征男)

—製 鉄—

1400, 1500, 1600°C における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ 系高炉スラグの研究

(K. KOCH, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 3, pp. 165~171)

高炉スラグ組成領域の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ 4 成分系スラグについて、著者らは先に均質スラグ領域は従来の結果よりもさらに狭いことを示したが、この差異はこの系のスラグの過冷しやすい性質と、実験法の急冷法とに原因があると考えられる。粘性などを考える場合、均質スラグ領域を正確に決定しておくことは重要である。本研究は上記 4 成分系スラグの実用高炉スラグ組成領域について、1600, 1500, 1400°C での均質スラグ領域の決定を行ない、また上記温度における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 3 成分系スラグの状態図を従来の研究結果も含めて作製し、さらに著者らが示した 4 成分系スラグの等温断面図の高炉スラグへの適用法を示したものである。実験方法は飽和溶解法であり、スラグからの晶出固相すなわち CaO , $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, MgO , および著者らの開発したゲーレンナイト ($\cong 2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) および

アケルマナイト ($\cong 2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) のるつぽを用いている。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ 4 成分系スラグについて、1600, 1500, 1400°C における固相晶出面すなわち各飽和面を正四面体で表示し、また定量的にみるための部分図を平面図 (等温断面図) として示してある。各飽和面の組成を従来の結果と比較すると多くの場合差異を示し、濃度で 5% ほどの差のある場合もある。また作製した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 3 成分系状態図によると 1600°C における均質スラグ領域は 1500, 1400°C では縮少し、かつ SiO_2 の高濃度と低濃度の 2 つの領域に分割する。

著者らの示した 4 成分系スラグの等温断面図を実用高炉スラグへ適用する方法とは、パラメータとしてスラグの MgO 濃度を選び、等温断面図中のこの MgO 濃度の飽和線を平面三角図中に図示し、さらに 4 成分系に換算した実用高炉スラグ組成を同図中に示すことにより、均質スラグ領域の温度変化から、この実用スラグの均質不均質の変化の状態が判定できるというもので、例を用いて示している。さらにアルカリ酸化物、 FeO_x , MnO , S などの均質領域への影響についても同様に類推できると述べ、これらのうち S の影響が最も大きいと考えられると述べている。

(古川 武)

—酸化炭素の解離

(I. S. KULIKOV: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metall., (1975) 2, pp. 7~15)

C , CO , CO_2 , および O_2 が共存する系の化学反応を熱力学的に検討した。 $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}_g$, $\text{C}_g+1/2\text{O}_2=\text{CO}$ の 298~3000K の標準自由エネルギー、1000~4000K のガス状の炭素の分圧について提出されている熱力学的数値を用いて多くの計算を行なった。

黒鉛の上で解離生成物の中に炭素の飽和蒸気が生ずる CO の臨界圧力 p_{CO}^K は次式で与えられた。

$$\log p_{\text{CO}}^K = \frac{23740}{T} + 9.27 \quad (1000 \sim 2000\text{K}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\log p_{\text{CO}}^K = \frac{24136}{T} + 9.47 \quad (2000 \sim 4000\text{K}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

1000K における p_{CO}^K は $3.7 \times 10^{-15} \text{ atm}$, 4000K における p_{CO}^K は 2700 atm になった。また解離生成物における炭素の活量 a_{C} は

$$\log a_{\text{C}} = \frac{15750}{T} - 6.17 \quad \dots\dots\dots (3)$$

と得られた。

黒鉛-CO 系における O_2 の最小平衡圧力は次式で与えられた。

$$\log p_{\text{O}_2}^K = -\frac{59454}{T} + 9.53 \quad (1000 \sim 2000\text{K}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\log p_{O_2}^K = -\frac{51\,080}{T} + 10.39 (2\,000 \sim 4\,000\text{K}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

この圧力と Al-Al₂O₃ 系の平衡酸素分圧を比較した結果、 $p_{CO}=1\text{ atm}$ の下で Al₂O₃ が C により還元されるのは 2000°C 以上の温度であることが分かった。

ラングミュアの式から計算された Al₂O₃ の還元速度は実際の値に一致するが、そのほかに Al₂O₃ の分解や炭化物の生成を考慮する必要のあることを示した。

(郡司好喜)

CaO-CaF₂-FeC 系スラグと鉄鉄の反応の 2, 3 の特性 (V. N. ZELENOB, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1975) 2, pp. 18~23)

タンマン炉を用いて黒鉛をつぼの中に鉄鉄 150 g を溶融し、FeO^Σ=5~80%, CaO/CaF₂=0.11~9 のスラグと反応させてスラグの脱硫、脱りん試験を行なった。脱硫および脱りん率が 90% に達するスラグは初期濃度が FeO^Σ=30~55% CaO/CaF₂=0.43~1.5 の組成のものであった。

このように高い脱硫率はスラグのサルファ・キャパシティだけでは説明できず、またスラグ中には多くの S が含有されていたことから S ガスとして脱硫されるものも少ないことが分かった。

CaO-CaF₂-FeO^Σ 状態図と脱硫率の関係からこの系の脱硫は FeO の還元によつて析出される固相 CaO, CaO+CaF₂ に関係あることが分かった。液体のスラグと溶融鉄鉄の間には S の分配平衡が成立し、S はイオンとして液体スラグに含まれる。スラグ中の FeO が還元されると固相が析出し S はその固相中に入る。このため鉄鉄から液体スラグに S が移行し、脱硫反応が進行するという機構が提案された。

実験値から鉄鉄中の [%S] およびスラグ中の (%FeO^Σ) の時間 τ (sec) による変化は

$$\begin{aligned} [\%S] &= 0.135 \tau^{-0.36} \\ (\%FeO^{\Sigma}) &= 40 e^{-0.007\tau} \end{aligned}$$

で表わされた。この結果から S の分配係数は非常に短時間で平衡値より大きくなり脱硫反応の進行することが分かった。

(郡司好喜)

—製 鋼—

高温測定セル中の固体電解質としての窒化アルミ

(W. A. FISCHER und B. SCHUH: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 2, pp. 101~104)

本論文は溶鉄中の窒素濃度の電気化学的測定法について述べている。Ir 線をアノード、AlN を固体電解質としたセルを溶鉄中に浸漬し溶鉄上面に窒素ガスを流して Ir|P|N₂(Ref.)|AlN|[N]|Fe の電池を形成して、この起電力を測定する。この場合、起電力 E と溶鉄中の窒素濃度 $[N]$ の関係はネルンストの式 (1) でまとめられる。

$$E = E_0 + (RT/nF) \cdot \ln (P_{N_2}^{1/2}/f \cdot [N]) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで反応 $1/2[N_2] \rightleftharpoons [N]$ より

$$E_0 = -\Delta G^\circ/nF = -(860 + 5.71 \cdot T)/nF$$

また、反応 $Al(l) + 1/2N_2 = AlN(s)$ より

$$\ln P_{N_2}^{1/2} = \Delta G^\circ_{AlN}/(4.575 \cdot T) = 5.70 - 16\,980/T$$

となり、温度 T が決まれば起電力が計算できる。

このようにして熱力学のデータからの理論式と、実験による測定結果とはよく一致を示し、1640°C では、

$$\begin{aligned} E(\text{mV}) &= -(67.2 \pm 8.4) \\ &\quad - (126.9 \pm 3.9) \log \text{ppm } [N] \end{aligned}$$

が得られた。この式の温度による変位は、-0.75 mV/°C である。また、(1) 式の電価 n は、測定値からの回帰式の勾配から求まり、本実験では $n=3$ であった。

さらに、溶鉄中の [O] 濃度が増大すると、[N] 濃度の上昇速度は緩慢になり、実際 400~450 ppm [O] に対し、520~1100 ppm [O] の溶鉄中の [N] が平衡に達するに必要な時間は約 2 倍であった。

(高橋謙治)

RH 真空脱ガス装置における取鍋内鋼浴流動の実験的並びに理論的解析

(K. NAKANISHI, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 2 (1975) 2, pp. 115~124)

150 t の RH 脱ガス装置で、放射性同位元素、¹⁹⁸Au をトレーサに用い、循環流量、均一混合時間などを測定した。溶鋼の循環流量は上昇管からの吹込みガス量が 250Nl/min の時 36 t/min と求まった。また、鍋底に添加したトレーサが浴全体に均一混合するのに 8~10 min を要するのに対し、上昇管直下に添加したトレーサのそれは 4~5 min と短い。

SPALDING より提案された TE-model (Two equation model) として知られる乱流理論を用いて、RH 真空処理中の取鍋内鋼浴流動を理論的に解析した。TE-model では、Navier-Stokes 方程式にくわえて、乱流場の特徴を示すパラメータ、 k と W をそれぞれ従属変数とする 2 つの楕円方程式を同時に解き、それらの値から乱流場の有効粘度を評価する。ここに、 k は乱流エネルギー密度 (erg/g) に、また W は乱流場の局所的加速度的勾配 (sec⁻²) にそれぞれ対応する。

実際の計算では、RH 槽の上昇管と下降管それぞれの中心軸を含む鉛直面を考え、これが切り出す取鍋内 2 次元領域に着目し、この領域での流れの場を明らかにする。上述の微分方程式は、ニューヨーク州大の CDC 6400 電算機を用い、Gauss-Seidel の反復法によつて数値計算した。その結果、取鍋内鋼浴の速度分布、流線、乱流エネルギー密度の分布および乱流拡散係数の分布などが求まった。さらに、これらの情報を用いて、乱流下での拡散方程式を数値計算し、実験と同一条件下でのトレーサ分散の経時変化を推定し実測値と比較した結果は以下のとおりである。(1) 取鍋内鋼浴の乱流拡散係数は溶鋼の循環流量が 36 t/min の時、最大値で 700 cm²/sec、平均値で 130 cm²/sec と推算された。(2) 均一混合所要時間の理論値は実測値とよく一致し、トレーサを上昇管直下に添加した時と、鍋底に添加した時の実測値の違いを定量的に説明しえた。(3) 鋼浴全体のトレーサ分散を問題にする時、真空槽内を完全混合槽と近似することは、十分に妥当である。

(中西恭二)

Al キルド鋼の脱酸特性におよぼす含 CaO スラグ吹き込みの影響

(S. K. SAXENA, et al.: Scand. J. of Met., 4 (1975) 1, pp. 42~48)

Al キルド鋼浴中に予備溶解後粉碎したスラグ (CaO

40, CaF_2 60%, 150~200 メッシュ) を 500Nl/min の Ar とともに 10~15 g//min の速度で吹込み、鋼浴中の O および S 濃度を著しく低下させることを示した報告である。CaO を用いる理由は、Al-Ca 複合脱酸はその到達酸素濃度が、CaO をライニングとして Al 脱酸を行なった場合と同様に、 Al_2O_3 のつぼ中の Al 脱酸の場合より著しく低く、かつ好ましい介在物性状を与えることおよび CaO は Ca 系合金に比べて安くまた取扱いも容易なためである。実験は MgO ラクニングの 30 kg 誘導炉で 1600°C で行なっており、スラグ粉末は炉底部の水冷ランスより吹込まれる。溶鋼中の O は Al 脱酸後 300 ppm から数 min で約 50 ppm まで低下し、これ以降の %O の低下は緩慢であるが、スラグ粉末の吹込みにより脱酸速度は著しく増加し、12~20 min の吹込みで %O は 10 ppm となる。またスラグ粉末に Al を混合して吹込むと到達 O は 5 ppm となる。この理由は Al 脱酸後の鋼浴中に均一に分散、残留している微細な Al_2O_3 粒子がスラグ粉末に吸収され液化し CaO 30~45, Al_2O_3 40~48, S 3~7%, 凝集、浮上しやすくなるためであることを示した。これらの到達 O 濃度は著しく Al-O 平衡に近く、種々の Ca 合金を用いて脱酸した場合のそれと同等ないしは低い。一方、粉末吹込中に S は 0.035% より 0.010% まで低下し、介在物中に CaS が存在することから、脱 S 反応は粉末吹込と同時に起こっていると推測される。さらに、 $\text{CaO} + \text{S} = \text{CaS} + \text{O}$ 反応および Ca アルミネート生成反応の平衡関係より、吹込初期の CaS 生成条件として $a_{\text{O}} \leq 9$ ppm が導かれるが、これは O 分析値から想定される値、 $a_{\text{O}} \approx 50$ ppm より著しく低い。以上の事実から Al 脱酸の機構はつぎのように推定されることを示した。① Al 添加後数 min で溶解酸素は Al-O 平衡に漸近し、② 鋼浴の酸素分析値と溶解酸素濃度の間の差は Al_2O_3 として存在し、③ したがって、[%O] の低下は Al_2O_3 の浮上分離速度に事実上依存する。

(鈴木健一郎)

真空取鍋脱ガスを利用したステンレス鋼および Ni 特殊合金の溶製

(H. BECKER: Stahl u. Eisen, 94 (1974) 26, pp. 1339~1344)

ヨーロッパで最大の Ni および Ni 合金メーカーである Vereinigte Deutsche Metallwerke AG (VDM) は 1972 年 Unna に月産 4500t 規模の製鋼工場を新設した。製鋼プロセスは 30 t アーク炉と VDO 法の組み合わせで、真空高周波炉に匹敵する結果が得られている。

工場には装入原料、鋼塊などが円滑に流れるように原料室、溶解室、造塊室および鋼塊置場の各室が区切られて順序よく配列されている。還境保護のために集塵には直接吸引、電気集塵、建屋集塵が併用されている。Ni 合金の溶解時ダストは最高 40%Ni を含有し再び炉に装入される。防音に関しても建造時に対策がとられている。

溶製の概要は次のとおり、まずアーク炉で 1%C から 0.4%C まで脱炭する。このとき鋼浴温度は 1900°C 以上となる。ドロマイトライニングの取鍋に出鋼し、真空槽へ移し VDO 法により 0.05%C 以下に脱炭し、脱 H, 脱 N, 成分調整および脱酸を行なう。5 段のスチーム・エゼクターによつて真空槽内は 0.3 Torr 以下にまで減

圧される。この設備は電気的な補助加熱装置を設えていないが、C, Si の酸化発熱反応により冷材 2 t の投入を含めて 2.5hr の処理が可能である。

ステンレス鋼の VOD 処理の場合、酸素吹錬および 10 min 間の真空処理により平均 [%C] は 0.035, [%O] は 0.025 となり見かけの p_{CO} は 0.1 気圧程度である。Cr ロスは 0.3% である。軟磁性合金の場合には脱酸材添加前の十分な C-O 脱酸が要求される。この設備では [%C] 0.04 に対し [%O] 0.002 が達成され、優れた磁気特性を持つ素材が溶製される。H 含有量は真空処理によつて 1.4 ppm となりブローホールのない健全な 7.5 t 鋼塊を鑄造するに十分である。Ni 合金でとくにブローホールに対して敏感な高 Cr, Mn, Si 組成の場合でも 15 t 鋼塊まで鑄造可能である。

(矢野修也)

— 鑄 造 —

鉄合金の凝固時ブローホールの形成について

(D. BURNS, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 1 (1974) 4, pp. 239~250)

0.003~0.9% C-Fe 合金を溶解し、所定の N_2 分圧で平衡させた後、88 mm ϕ 鑄型に鑄造した。N 濃度範囲は 0.005~0.03% である。また、0.15% C-Fe 合金を溶解し、CO 分圧を調整して O 濃度を変え同じく鑄型に鑄造した。これらの鋼塊を破断してブローホールの形成を調べた。

ブローホールが形成される臨界濃度範囲は、C および N の両濃度に依存する。C 濃度が増加するとブローホールも急激に増加するが、0.07% C で最大となりそれ以上の C 濃度では減少し、大久保らの結果と一致する。また、ブローホールは鋼塊の up-tilt 面に多発し、down-tilt 面では少ない。

凝固過程 (固相率, $g = 0 \sim 1$) の系の平衡ガス圧を、 $\text{C} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}$, $\text{N} = 1/2\text{N}_2$ の式を用い、TURKDOGAN のモデルを γ 相の晶出する高 C 側に拡張して求めた。系の全圧 $p_{\text{total}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{CO}}$ は g が 0~1 の範囲で、デンドライト樹間にブローホールを作るための最小圧力より小さく、パブルが発生するためには核発生の機構とデンドライト凝固時のマイクロ偏析を考慮しなければならない。また、 $g = 0.9$ での p_{total} は、かならずしもブローホール形成の指標とはならない。

ブローホールが核成生し、成長するためには、エンブリオパブルをブローホールの核に励起するための十分なガス圧を要すると同時に、核生成したブローホールが成長するために十分な量のガス供給がなければならない。

C 濃度が増加すれば p_{CO} は増加するが、CO 濃度は減少し、 $\text{C} > 0.3\%$ ではほぼ一定値になる。 p_{CO} と CO 濃度の両方に依存するブローホールの発生は $\text{C} = 0.07\%$ で最大となる。また、 $\text{C} = 0.3\%$, $\text{N} = 0.02\%$ の場合に p_{N_2} および p_{CO} を求めると、 $0 \leq g < 0.85$ の範囲では $p_{\text{N}_2} > p_{\text{CO}}$ となり、 p_{CO} は凝固の末期に急増する。CO ガスはブローホールの核発生に有効ではあるが、ブローホールの成長過程においては N_2 ガスが有効である。

(木下勝雄)

—性 質—

ホウ素を含む低合金鋼の研究

(D. T. LLEWELLYN and W. T. COOK: Metals Technology, 1 (1974) 12, pp. 517~529)

低合金鋼の焼入性と機械的性質に及ぼすホウ素の影響を明らかにするため以下の項目について調べた。

a) 鋼中のホウ素の存在位置 b) 焼入性に及ぼすホウ素量の影響 c) 焼入性に及ぼす炭素とホウ素の相互作用 d) ホウ素を含む鋼の浸炭処理 e) ホウ素を含む鋼の衝撃性質 f) 高温熱処理によるホウ素を含む鋼の焼入性低下

その結果は次のようになった。

a') 一般にホウ素原子は粒界に偏析しその周辺の歪エネルギーを低下させるため、高温変態生成物(フェライト、ベイナイトなど)の形成を遅らせ焼入性を向上させる。

b') 固溶状態にあるホウ素は約 0.0007% で焼入性を最も向上させる。

c') 一般に炭素量が増すとホウ素の効果は低下し、特に炭素量がある臨界量を越えると、ホウ素は逆に焼入性に悪影響を与える。この臨界量は合金元素量の増加と母材の焼入性の向上にともなつて低くなる。

d') 上述の結果からもわかるように、ホウ素を含む鋼を浸炭処理しても表面の焼入性は、ホウ素を含まない鋼の中央部付近のそれよりも低下してしまう。

e') ホウ素は一般に衝撃性に悪影響を与える。

f') 900°C 以上で溶体化処理するとホウ素が一様に分散するため“boron fade”と呼ばれる焼入性向上効果の低下がみられる。

これは室温まで冷却した後 900°C まで再加熱するなどの方法により回復させることができる。(佐藤隆樹)

フェライト系とマルテンサイト系合金における整合析出と時効硬化の機構

(J. MARANDEL, et al.: Met. Trans., 6A (1974) 3, pp. 449~459)

次の3種類の合金についてその機械的性質を調べ、さらに透過電顕などによる組織観察を行なっている。

1) フェライト系の Fe-Cr 合金 2) マルテンサイト系の Fe-Mn 合金 3) フェライト-マルテンサイト系の Fe-Cr-Mn 合金

その結果、どの場合においても硬化は Fe_3Si と同形で母相と整合な準安定規則相の均一な析出物により生じている。この球状析出物の粗大化は、WAGNER, LIFSHITZ, SLYOZOV らによる拡散機構により律速される。

時効時間が長くなるとこの準安定な析出物は

1) の場合は、Laves 相の Fe_2Ti と同形の六方相に
2) の場合は、Laves 相と逆変態オーステナイトに
3) の場合は、Laves 相ならびに $\alpha\text{-Mn}$ 構造と同形の bcc χ 相に変化する。これらの相はいずれも母相と整合ではない。

準安定相の析出による硬化は、その球状析出物の臨界寸法によつて最大を示す。各合金の機械的性質は以下のように塑性変形機構により説明される。

1) 降伏応力が最大を示すまでの時効時間では、規則析出物は規則格子転位による剪断をうける。有効なすべ

り面は少なく、転位は特定な面に集積する傾向にあるため加工硬化の度合は少なく靱性に乏しい。

2) 前述以後の時効時間では、転位は OROWAN の機構で説明されるように析出物のまわりで湾曲する。そのため降伏応力は粒子間距離に逆比例する。

有効なすべり面の数は多く、変形はより均一におこり可動転位と転位ループの相互作用はより大きい。従つて加工硬化の度合も大きくなり、より延性的な破壊挙動を示す。(佐藤隆樹)

熱サイクルを与えた場合の Udimet のクリープ (I) 最小クリープ速度

(J. WEISS, et al.: Met. Trans., 6A (1975) 4, pp. 761~766)

高温で急速な熱サイクルを与えたときの材料の挙動を定常クリープのデータから評価しようとする試みが行なわれている。本研究の目的は、ニッケル合金 Udimet 500 (18.0% Cr, 19.0% Co, 4.2% Mo, 3.0% Al, 3.0% Ti, 0.07% C, 0.007% B, 0.05% Zr) を用いて、(i) 急速な熱サイクルを与えたときの平均のクリープ速度は、定常クリープ速度から計算したものより小さいという Inconel 718 で見いだされた結果が、この合金でも成り立つものか否かを確かめること、(ii) (i) の主因である、クリープ中に温度を急変させたときの遷移現象を調べることである。

最大破断強度が得られるように熱処理した試料を、厚さ 0.13 mm、幅 2 mm、標点距離 10 mm の試片として試験に用いた。最高試験温度は 890°C、最大温度幅は 65°C、1 サイクルは 40 あるいは 110 s、加熱、冷却速度は 10°C s⁻¹ である。

(i) 10~1508 kg/mm² の応力で定常クリープ速度の温度依存性を求めた。800°C 以上では、クリープの見かけの活性化エネルギーは 78.2 kcal/mol でニッケルの自己拡散の活性化エネルギーよりやや大きく、実測した応力範囲では、この値は応力には依存しない。

(ii) 熱サイクルを与えたときのクリープ速度、 $\dot{\epsilon}$ は定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ から次式で計算した値、 $\dot{\epsilon}_m$ より小さい。

$$\dot{\epsilon}_m = \int_0^{\tau} \{\dot{\epsilon}(t)/\tau\} dt$$

ただし、 τ は熱サイクルの周期、 $\dot{\epsilon}_s(t)$ は時間 t の温度での定常のクリープ速度である。しかし、 $\dot{\epsilon}$ は熱サイクルの平均温度、 T_{av} での定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s(T_{av})$ より大きい。この挙動は Inconel 718 の場合と同じである。

(iii) 温度を急速に低下すると、クリープ速度がゼロである一定の時間(遅滞時間; t_d)が観察される。温度変化幅 ΔT と t_d との間には1次の反応速度式の関係、 $\Delta T \propto 1 - \exp(-t_d/\theta)$ が成り立っている。ただし、 θ は時定数である。この t_d が熱サイクルの周期 τ より長いことが(ii)の現象を惹き起こしている。(菊池 実)

低合金鋼の応力腐食割れ及び水素脆化におよぼす Zn 被覆の影響

(H. E. TOWNSEND, JR.: Met. Trans., 6A (1975) 4, pp. 877~883)

低合金鋼 AISI 4140 棒 (0.41C, 0.92Mn, 0.25Si,

0.17Ni, 0.89Cr, 0.24Mo) の焼戻し材 (R_c 33~49) の破壊に及ぼす電気メッキおよび溶融浸漬 Zn 被覆の影響について研究した。

上記2種類の被覆および浸漬 Al-Zn 合金被覆を行なった場合の割れ成長を見ると, Zn はこの鋼の応力腐食割れ抵抗を減少させることが認められる。この影響は犠牲被覆の電気化学的効果によつて, 割れ先端の表面の平衡水素の活性が増加することに帰因する。応力腐食割れの成長速度は溶融浸漬被覆によつて僅かに増大するが, これは恐らく被覆によつて内部に閉じこめられていた水素に, 割れ内部で水溶液から還元した外部水素が加わるためであろう。これに対し電気メッキ Zn 被覆鋼は内部溶解水素が無いため, 被覆しない鋼と比べて割れ成長速度は大きくない。

割れ成長の潜伏時間は犠牲 Zn 被覆によつて減少する。このことは, これらの被覆があらかじめ存在する疲れ割れ内部の, 空気によつて形成された酸化皮膜の溶解を促進すること, および水素がある臨界距離を拡散するための時間が, 割れ先端表面における水素の活性増加によつて減少することの両方によることを示している。

次に構造用ボルトに対して, 近似的に破壊力学的解析を行ない, 応力腐食割れ感受性に対する臨界硬さを予測したが, その結果, ボルト直径の増大とともにその値は減少し, 犠牲 Zn 被覆を行なうことによつても減少することが予想される。

内部水素による脆化に関しては, 溶融浸漬 Zn 被覆は有害である。この影響は浸漬被覆中にトラップ位置から解放され, 鋼表面に形成される金属間化合物によつて鋼からの放出を妨げられている内部水素によるものである。(鈴木正敏)

北欧における超高压電子顕微鏡

(R. SANDSTRÖM, et al.: Scand. J. Met., 4 (1975), pp. 17~41)

超高压 (1 000kV) 電子顕微鏡の最も大きな利点は, 100kV に比べて透過能が極めて大きいことである。透過能の増大による利点は次の4つに要約される。(1) 厚い試料の観察が可能となるため, 得られる結果は bulk 材のそれに近いものとなり, かつ 100kV より定量的な観察が可能となる。たとえば, クリープ変形の際の転位密度の正確な決定が可能である。(2) 100kV で観察可能な程度まで薄くできない材料, たとえばセメンタイトあるいは粉末冶金材料の観察が可能である。(3) 電頭の中で試料を加熱あるいは引張ることにより試料中の組織変化を直接観察すること (in-situ experiment) は 100kV の電頭中でも行なわれているが, 表面効果のため薄い試料を変形させたときの転位の構造は bulk 材のそれとはまったく異なることがしばしばある。この点 1 000kV では厚い試料を使うことができるため得られる結果は bulk 材のそれに近いものとなる。(4) 特別なステージ (environmental cell) が最近完成され, 試料を種々の腐食性ガス中に露出し, 電頭内で直接観察が可能となつた。

超高压電頭の利点は上記の透過能の増大のほかにもいくつか存在する。反対に 100kV 電頭に比べて不利な点は稼動のための費用が高いこと, および照射損傷が大きいことである。しかし前者は超高压電頭の利用範囲の広

いことからそれほど問題とはならないし, 後者はビーム電流を小さくすることによつて避けることができる。また試料を故意に照射損傷させる研究もある。

本報告は以上の超高压電頭の利点を充分活用して研究された結果を非常に広い範囲にわたつて集録し紹介している。すなわち, 鋼中の相変態, 再結晶, 凝固, 複合材料, 塑性変形, セメンタイト中の転位構造, 転位の回復, クリープの機構, 高分子材料, そのほか多方面にわたっている。(田中 徹)

一物理冶金—

中性子照射された 316 ステンレス鋼におけるフェライト生成 (J. T. STANLEY and K. R. GARR: Met. Trans., 6A (1975) 3, pp. 531~535)

高速中性子を照射されたオーステナイト系ステンレス鋼は諸種の金属組織の変化を受けるが, フェライト生成もその1つである。当論文では諸種の照射前処理 (溶体化, 時効, 冷間加工) を受けた 316 鋼の照射を行ない, 照射後焼鈍 (室温~700°C) におけるフェライト生成の様子と磁化を測定することによつて調べた。照射条件は次の2条件である。i) 照射温度; 425°C, 線量; $1.8 \times 10^{22} \text{n/cm}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$), ii) 照射温度; 500~600°C, 線量; $3.5 \times 10^{22} \text{n/cm}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$)。照射材は非照射材に比べて磁化の増加が認められた。磁化対磁場曲線の形の解析より, 多数の微小な強磁性粒子が生成していることが示された。ここでは, これをフェライトと仮定したが, ほかの可能性も否定できない。フェライト粒子の分散状態は照射前及照射後処理によつて変化した, 生成量 0.08~3.6%, 密度 $0.43 \sim 4.3 \times 10^{18} \text{n/cm}^3$, 平均直径 $15 \sim 30 \text{\AA}$ であった。最大フェライト量 3.6% は照射前処理 760°C, 100hr 焼鈍, 425°C 照射, 照射後焼鈍 500°C, 1hr の条件において得られた。以前に透過電顕観察を行なったとき認められなかつたのは, 粒子が極微小であるためであることが判明した。中性子照射はフェライトの核生成を促進するように思われる。フェライトの生成機構としては, i) マトリクスであるオーステナイトとは異なる組成をもつフェライト粒子の核生成及成長, ii) オーステナイトと同じ組成をもつフェライトのマルテンサイト変態による生成, の2機構が考えられたが, いずれとも結論はできなかった。プロトン照射を受ける場合にもフェライトが形成されることが知られているが, その生成挙動には中性子照射の場合と異なっている面があることが明らかにされた。(白石春樹)

一合 金—

一相凝固する三元系合金のミクロ偏析におよぼす合金成分濃度と凝固速度の影響

(E. SCHÜRMANN, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 2, pp. 91~99)

一相凝固する三元系合金のミクロ偏析におよぼす, 成分濃度と凝固速度の影響を調査した。ここでは, Ni 基および Cu 基の Cu-Ni-Mn 三元系合金を使用し, チョクルスキー法 (引き上げ法) およびブリッジマン法 (降下法) の2方法によつて, 液相が安定して等温に保持される条件下で実験を行ない, 実験値から各三元系合金における溶質2成分の物質移動係数を求めた。まずチ

≡ クラウスキー法により、0.1~5 mm/min の範囲で凝固速度の影響を、ブリッジマン法では、合金成分の濃度の影響および0.1~0.15 mm/min の速度範囲で凝固速度の影響を調査した。これらの実験により、液相の初期濃度 (C_0^L) に対して、凝固速度 (V) 一定の場合の晶出濃度 (C_s^L) の変化の傾きから平衡分配係数 (K_0^L) を算出し、さらに凝固速度を変えた場合の濃度変化から、実効分配係数 $K_E^L = C_s^L / C_0^L$ を求めた。ここで、凝固速度の増大に伴ない晶出濃度が増加することから、 K_E^L の変化は主として物質移動係数 (β^L) の相違によると推定され、この場合は対液支配の凝固におけると同様に拡散係数 (D^L) から決定される。一般に液相中に流動がある場合、 K_E^L は (1) 式で表わされる。

$$K_E^L = \frac{K_0^L}{K_0^L + (1 - K_0^L) \exp(-V/\beta^L)} \dots\dots (1)$$

一方実験の測定結果から、界面の液相濃度を C_L^0 とすれば、 $C_0^L - C_s^L = (C_L^0 - C_s^L) \exp(-V/\beta^L) \dots\dots (2)$ 式が成立する。今 $(C_0^L - C_s^L) / (C_L^0 - C_s^L) = C_s^L$ とおけば、 $V = 0$ のとき $C_s^L = 1$, $C_L^0 = C_0^L$, $V = \infty$ のとき $C_s^L = C_0^L$, $C_s^L = 0$ となる。従つて (2) 式から元素 a , b のについて (3) 式が成立する。

$$\ln \frac{C_s^{(a)}}{C_s^{(b)}} = \frac{-V/\beta^{(a)}}{-V/\beta^{(b)}} = \frac{\beta^{(b)}}{\beta^{(a)}} = \frac{D^{(b)}}{D^{(a)}} \dots\dots (3)$$

かくして Ni 基合金において $\beta^{Cu} = 11.2 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$, $\beta^{Mn} = 17.2 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$, Cu 基合金では $\beta^{Ni} = 8.4 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$, $\beta^{Mn} = 40.1 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ の値を得た。

なお実験結果によれば、凝固前面の濃度におよぼす凝固速度 (V) の影響は、対流支配のモデルで説明され、一方マイクロ偏析に関する合金成分の物質移動係数は、液相濃度および実験方法の両方に依存していることが明らかになった。(土田 裕)

一 溶 接

炭素鋼溶接部におよぼすほう素含有量の影響

(J. H. DEVLETIAN and R. W. HEINE: Welding J., 54 (1975) 2, pp. 45-S~53-S)

溶接部におけるほう素の挙動はあまりよく知られていないが、少量のほう素の存在でかなり硬さを増加することはよく知られている。

この研究は TIG, MIG およびサブマージアーク溶接した軟鋼溶接金属の組織、硬化性および切欠き引張強さにおよぼすほう素の影響を調べたものである。

ほう素量が多くなると、オーステナイト粒界およびセル境界にほう素炭化物 ($\text{Fe}_{23}(\text{BC})_6$) が晶出する。ほう素炭化物晶出量は、ほう素含有量の増加あるいは冷却速度の減少とともに増加し、セル境界よりもオーステナイ

ト粒界に晶出しやすい傾向がある。またほう素炭化物の晶出は、硬さの減少のみならず切欠き引張強さにも大きく影響する。溶接金属中のボロンは冷却時のパーライト上部ベーナイトおよび初析フェライトの析出をおさえ、粒状ベーナイトに類似した組織を析出しやすくする。

溶接金属の硬化性におよぼすほう素の影響は、同じ組成をもつ鋼板の場合と同じである。

溶接金属の切欠き引張強さは、溶解ほう素量に関係し、最適ほう素量は約 0.002% である。これ以上のほう素量になると、ほう素炭化物がオーステナイト粒界およびセル境界に晶出し切欠き引張強さの低下をもたらす。同一ほう素量では、サブマージアーク溶接金属の切欠き引張強さが TIG および MIG 溶接金属よりも小さい。これは溶接金属の冷却速度の違いによるものである。ほう素を含みぬ溶加材よりも、ボロンを含む溶加材は母材中のほう素の有無にかかわらず切欠き引張強さを高くする。(春日井孝昌)

軟鋼溶着金属の切欠きじん性に及ぼす化学成分の影響

(G. DEN OUDEN, et al.: Welding J., 54 (1975) 3, pp. 87-s~94-s)

ガスマタルアーク溶接法によつて単一パスで得られた軟鋼溶着金属の V ノッチシャルピー値に及ぼす化学成分の影響を求めた。電極としては純鉄と、これに Mn, Si, C, N, O, P, S を単独及び組合せ添加したものの合計 24 種を用い、それらの遷移曲線について検討した。

その結果を総括すると、まず 0.1% の C を単独添加すると組織は微細化されるが溶接金属の遷移温度は上昇する。1.1% の Mn の単独添加はほとんど何の影響も示さないが C の存在下で遷移温度を下げる。これは恐らく炭化物の微細化によるものであろう。単独でも組み合わせでも 0.4% の Si 添加は遷移温度を下げる。O, P, 及び S の影響は極めて複雑で、他元素の存在によつて大きく変化する。N は溶接金属のじん性に有害であり、その傾向はおそらく Mn の存在によつて増加する。溶接金属の上部シェルフェネルギは Si および C と共存する Mn によつて増大する。試験した合金の多くのものの遷移曲線は比較的傾斜の急な特徴を有するが、C と O とが共存する場合は平坦化するようである。このように純鉄から出発し、それに合金元素や不純物を添加して行くことが可能であるといえる。すなわち最終的結論として、Mn, Si, および C のみを含む溶接金属は、傾斜の大きい脆性-延性遷移、比較的低い遷移温度、および極端に高い上部シェルフェネルギという特徴がある。C が O と組合つて存在すると遷移曲線を著しく平坦にする。N の添加、そして又 P と S とを添加してやると実用の軟鋼の溶接金属に近い遷移曲線が得られてくる。(鈴木正敏)