

抄 録

—燃料および熱—

熱風炉数値計算モデルの発展

(S. IMER und E. E. HOFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 3, pp. 187~193)

本論文は熱風炉の1次元および2次元のモデルを作り、各モデルに応じて炉壁からの熱損失を決める総括熱伝達係数、流体とレンガ間の熱伝達係数、そのほか比熱などの物性値の温度依存性や位置的变化、および流量、ガスと空気のギッターレンガ入口温度の時間的变化を考慮することによって厳密な微分方程式を構成し、それらを数値的に解くことを論じたものである。1次元モデルは、定常状態を表わすものであり、ガス温度、空気温度は高さのみに依存する。従つて、このモデルにおいては、送風および加熱の際のギッターレンガ入口温度を指定することにより、それらは一義的に解析解として求まる。これに対して、2次元モデル(2-D-1, 2-D-2)は非定常モデルであり、ガス温度、空気温度、レンガ温度は高さ(ξ)に加えて時間(τ)の関数でもある。この2次元モデルを構成するに際し、8項目の仮定がなされる。これらの仮定により、熱風炉のギッターレンガは1枚の等価な厚さ、伝熱面積をもつ平らな壁と見なされ、新たに送風と加熱周期の切替の瞬間レンガ温度分布は不変であるという境界条件が付加される。これらの条件のもとに、このモデルから熱損失項を含む、ガス温度とレンガ温度に関する1組の連立1階偏微分方程式が得られる。そして、この方程式を解くに際して2通りの方法が議論されている。1つはモデル2-D-1であり、これは上記の偏微分方程式を(ξ, τ)平面上で台形公式によって数値的に積分する方法であり、他方はモデル2-D-2であり、与えられた偏微分方程式を(ξ, τ)平面上の格子点において常微分方程式に変換し、解析的に積分した後、数値的に最終的な積分を行なう方法である。これらの計算は任意に与えられた初期温度分布から出発して平衡状態になるまで繰返されるが、その際、1次元モデルによって得られたレンガ温度分布を初期値とすることにより計算時間を節約することができる。一般に、数学的处理を行なう場合、可能な限り解析的に処理しその後数値的な計算を行なう方が、微分方程式を最初から、数値計算によって解く場合よりも、計算時間の短縮、誤差評価の容易さおよび不安定現象が現われにくいという利点がある。

(宮崎孝雄)

—製 鉄—

羽口レベルにおいてパラメーターが変化したあとの高炉の遷移挙動についての考察

(E. SCHÜRMANN, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 3, pp. 195~200)

高炉の最適制御を行なうためには、パラメーターに変動があつたあとのプロセスの挙動を知ることが必要である。この目的のために高炉の温度分布、ガス利用率分布

の特徴に着目して、羽口レベルでパラメーターが変化した場合の遷移状態における物質およびエネルギーの計算法が示された。まず、ore/coke一定の条件で装入が続けられることを前提として、非定常の状態で炭素のインプット、アウトプットを各種パラメーターから計算する式が誘導された。両者の差、すなわち炉内に蓄積されるコークスが、過熱帯(コークス層の間を銑鉄とスラグが流れ落ちる領域)に蓄積されるとして、その蓄積量から溶解帯の位置の変化量を求めるめ式が示された。実高炉のデータに基づく計算例によれば、コークス原単位表示で22 kg/tの減少により、2hr後溶解帯位置は0.154m上昇する。このほか、コークス蓄積量の増減と溶解帯位置との関係が3つの異なるケースについてグラフで示されている。次に、パラメーターの変化およびそれによつて生ずる物価収支の各項と高炉のエネルギー状態とを結びつける式が、非定常条件下で導かれている。この中には溶解帯の位置変化による蓄積コークス量の変化の影響が考慮されている。実高炉の2hrにわたる操業データによつて、油吹込量変化による熱量変化、装入されるコークスエネルギーの変化、還元反応熱変化、銑鉄、スラグの顕熱の変化、銑鉄の潜熱の変化、炉頂ガス顕熱の変化の計算が示されている。送風温度、油吹込み量を変化させた場合、エネルギーのインプットおよび全体のエネルギーの分配に影響があらわれる。送風中の湿分あるいは酸素濃度は系全体に対してエネルギー的には2次的意味しかもたない。しかし、銑鉄、スラグの顕熱や炉頂ガスの潜熱のようなパラメーターによるエネルギー変化への影響はかなり大きい。

(西尾浩明)

—製 鋼—

溶融純鉄および酸素含有鉄中での窒素の拡散

(A. G. SVJAZIN und T. E. GAMMAL: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 3, pp. 181~185)

高温の溶融金属中における拡散係数の測定は、(1)対流、(2)溶融金属と耐火物との反応、(3)キャピラリー壁での境界層効果、(4)凝固過程における濃度分布変化などの実験的困難がある。本研究では、これらの点に注意を払つて、1600°Cの溶鉄中における窒素の拡散係数をキャピラリー法で測定し、同時に酸素含有量の影響も調べた。

実験はまず、純鉄中の窒素溶解度の平衡実験を行ない、SIEVERTの法則が成立することから、この実験方法と分析方法が正確であることを確認した。窒素の拡散実験は、2通りの方法で行なわれ、1つは、内径8.5mmのキャピラリー管の中に高さ5.0mmの試料が充填された有限空間での拡散実験で、拡散係数は、板での拡散に対するFICKの第2法則の式を計算して求められる。ほかの1つは、内径1.6~8mmのキャピラリー管の中に高さ40mmの試料を充填した半無限空間での拡散実験で、拡散係数は、半無限空間での拡散に対するFICKの第2法則の式の計算か、あるいは試料の距離-濃度曲線

から求められる。しかし、この実験方法では、試料に生じる引け巣のために、距離および表面積の測定誤差、距離-濃度曲線の変化が生じるので、結局は、第1の実験方法で使った式で計算された。

キャピラリー管壁を通しての窒素の浸透は、確認実験の結果、誤差の範囲内でないことが確かめられた。また対流の影響は、試料に与える温度勾配を変化させて調べた結果、1.6~5.0 mm の内径のキャピラリーでは、負の温度勾配を与えれば、ひじょうに小さいことがわかった。耐火物との反応によって、試料中には酸素が浸入し0.025%O以上では窒素の拡散係数をやや小さくすることがわかった。

以上のように、測定結果に誤差を与えるいくつかの外乱の影響を除去して測定された1600°Cでの窒素の拡散係数 D_N は、 $D_N = (7.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ($O \leq 0.007\%$)、 $D_N = (6.5 \pm 1.9) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ($O = 0.075\%$)であった (山村 稔)

石灰のスラグへの溶解反応におよぼすその反応性と粒度組成の影響について

(A. V. MARININ, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1975) 2, pp. 44~48)

製鋼炉内における CaO のスラグの溶解速度 I は

$$I = \frac{d(\text{CaO})}{d\tau} = \beta [(\text{CaO})_{\text{sat.}} - (\text{CaO})] \frac{S}{V} \quad (1)$$

という拡散速度式で書かれる。ここで β は物質移動係数 S は表面積、 V は容積、 $(\text{CaO})_{\text{sat.}}$ はスラグ中の CaO の飽和濃度、 (CaO) は実際の濃度を示す。半径 R (物質移動係数 β_1) の塊状の CaO が n 個の半径 r の粒子物質移動係数 β_2) から成立っているとすると、溶解速度の比は

$$\frac{I_r}{I_R} = \frac{\beta_2}{\beta_1} n^{1/3} \quad (2)$$

いろいろな大きさの CaO 塊を 4T および 10T をスラグに添加したときに単位時間にスラグに移る CaO 量と塊の半径の関係を計算した。同時に、シャフト炉および回転炉で造った CaO の結果が示され、それぞれの特徴が比較された。

CaO の溶解速度に影響する因子として、鉄鉄中の Si によって生成するオルトけい酸塩の厚さを考慮し、これが 0.1 mm と 0.5 mm のときの溶解速度を計算し、いちじるしく影響することを明らかにした。

実際のスラグの化学的な反応性は $(\text{CaO})' - (\text{SiO}_2)' - (\text{FeO})'$ 2 元状態図においてある一定の組成範囲にあり効果的な合成スラグとしてカルシウム・フェライト基の粉末が提案された。さらに CaO が飽和したスラグと実際のスラグの塩基度の比 p は $0.95 \leq p \leq$ にあることの好ましいことが示された。(郡司好喜)

金属と弗化物-酸化物スラグの間の酸素の分配

(B. M. NIKITIN: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1975) 2, pp. 49~53)

ベアリング鋼および 2, 3 の鋼を $\text{CaF}_2(1)$, $\text{CaF}_2\text{-CaO}(2)$, $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3(3)$, $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2(4)$, $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2(5)$ によつてエレクトロスラグ再溶解し、スラグと金属の間の酸素の分配を測定

した。スラグの温度は 1540~1850°C の間に変動させた。

金属中の $[O]$ とスラグ中の (FeO) の間に直線関係があり、スラグ(3)の場合には

$$[\%O] = 4.573 \times 10^{-3} (\% \text{FeO}) + 4.27 \times 10^{-4}$$

なる関係が得られた。

スラグ中の CaO/SiO_2 が増加するとスラグ中の (FeO) は減少したが、 (FeO) と CaO/SiO_2 の相互関係は鋼種およびスラグの種類によつていちじるしく異なつた。スラグ中の $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ が増加すると金属中の $[O]$ は減少したが、 CaF_2 の増加とともに $[O]$ は増加した。

ベアリング鋼を $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグで再溶解したときに、スラグ温度が 1540°C で $[O]$ は 0.0024%, 1850°C で 0.0070%, $[O]/(\text{FeO})$ はそれぞれ 0.0053, 0.0077 となり、温度上昇とともに増加した。

溶融過程の進行とともにスラグ組成は変化し、 CaO/SiO_2 は多くの系の場合溶融時間とともに増加する傾向にあり、 $\text{CaF}_2/(\text{CaO} + \text{SiO}_2)$ は逆に減少した。

金属中の $[N]$ は $[O]$ の増加とともに減少し、両者の間には $[N] = 0.000282 [O]^{-0.547}$ なる関係が得られた。(郡司好喜)

— 鑄 造 —

一方向凝固合金の平滑界面の安定性におよぼす凝固界面の溶液の組成、温度勾配および凝固速度の影響について (E. SCHÜNNANN et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 3, pp. 173~179)

Cu-Ni-Mn 3 元合金に対して、チョクラルスキー法、およびブリッジマン法によつて溶液の凝固速度と温度勾配が凝固界面の形態におよぼす影響を金属組織学的に調査し、凝固界面における種々の温度勾配 (30~80 deg/cm) をもつ平滑界面の安定条件について議論した。

一相凝固における Cu-Ni-Mn 3 元合金に対する実験結果から、凝固の進行は対流を制御した場合の凝固に類似しており、溶液中の合金元素の質量移動係数に依存することがわかった。質量移動係数は、物質移動の機構を含み、濃度依存性のない拡散係数と、それぞれの実験条件における境界層の厚さを支配する溶液の流動条件に依存しており、合金元素 i の拡散係数を D_i とし、境界層の厚さを δ とするならば、質量移動係数 β_i は、 $\beta_i = D_i/\delta$ と表わせる。

また、合金元素の濃化と凝固組織との関係は次のように考えられることが明らかになった。すなわち、溶液中での温度勾配が小さいときで、凝固界面における合金元素の濃化が組成的に平衡が成立するような場合とか、温度勾配が大きいときには、凝固界面で臨界値まで合金元素の濃化が生じるような場合には凝固界面は凝固速度が増大するにつれて不安定になる。4%Cu-4%Mn-92%Ni 3 合金について考えるならば、溶液の温度勾配が 50deg/cm の場合には、凝固界面の移動速度 (凝固速度) が $1 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ において平滑界面であるのが、 $2 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ でセラー界面となり、 $3 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ でセルラデン□ライト、 $4 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ でデンドライト凝固に変化することが明らかになった。(村上勝彦)

—加 工—

C-Mn 鋼の HAZ 冷間割れに及ぼす Al の影響

(W. P. CAMPBELL: Welding J., 54 (1975) 5, pp. 154 S ~ 161 S)

何人かの研究者によつて、種々の Al 水準を持つ C-Mn 系構造用鋼における HAZ 冷間割れの程度について報告されているが、それらの結果は必ずしも一致していない。この問題を解明するため、炭素当量 ($C\% + Mn/6$) が 0.44 から 0.47% で N を 0.008 から 0.011% 含み、かつ Al sol の水準が、0.002% 以下から 0.14% までの C-Mn 鋼について CTS 試験及びビードオンプレート試験を行なつた。

CTS 試験片は厚さ 1 in. の圧延材から切り出し、試験条件を苛酷なものにするため上板と下板の間に隙間を設けて試験した。それによると実験室で溶製した鋼を、0.5% 水分を含有した低水素系 E7018 溶接棒を用い、3.3 万 J/in. の入熱量で溶接した所、すべての Al 水準についてほとんど割れを的生しなかつた。また、市販鋼の 1 つについても同様な CTS 試験を実施したが、やはり割れは発生しなかつた。この鋼はほかの研究者によれば最高の割れ感受性に近い結果が得られるものに相当する水準の Al を含有している。従来報告されている結果は、主として E6010 系の溶接棒によるビードオンプレート試験によるものであつてアーク雰囲気には比較的多くの水素が存在している。これまでの報告によると、かような試験の結論として、Al sol が 0.002% 以下から 0.005 ないし 0.01% 程度で著しい割れ性の増加がありさらに 0.02% 程度を越えると割れ発生が目に見えて減少するとされている。しかしながら、同様な確認試験を行なつた所、そのような結果は全く得られず、当該鋼において Al sol の範囲が 0.002% 以下から 0.14% の間では Al sol は割れに対して格別顕著な影響を与えていないという結論を得た。

低水素系溶接棒を用いて CTS 試験をするとほとんど割れが出ないということは、前記の鋼種をこのような溶接棒により溶接施工すれば割れの心配はほとんどないことを示すものである。ただし C, Mn 量、板厚、拘束因子などに対し、施工法が適正条件のものでなければならぬことはいうまでもない。

なおビードオンプレート試験については、データの比較を行なう際には試験条件を細部にわたつて充分吟味する必要があることが判つた。

(志村一輝)

構造用高張力鋼の HAZ 靱性に及ぼすニオブの影響

(N. E. HANNERZ: Welding J., 54 (1975) 5, pp. 162 S ~ 168 S)

C-Mn 鋼の溶接熱影響部に対するニオブの影響について調査した。試験用鋼としては C 0.19%, Mn 1.33%, Si 0.34% を含む鋼に Nb を 0 から 0.11% まで変化させて添加したものと、C 0.03%, Mn 2.03%, Si 0.39% を含むパーライトフリーの鋼に Nb を最大 0.30% まで添加したものの、2 種類を準備した。これらの鋼の溶製は実験用高周波炉により行ない、340 kg の鋼塊としたのち、圧延して幅約 200 mm 厚さ 15 mm の鋼帯とし、920°C で焼きならし、その後空冷して試料として供

した。これらの試料から 10.2×10.2×110 mm の熱サイクル再現試験片を切り出し、Gleeble 512 型の溶接熱サイクル再現装置により溶接熱影響部 (HAZ) の再現試験を実施した。シミュレートの対象とされた溶接法はエレクトロガス、潜弧、及び手溶接であつた。これらの試験片から標準の V-シャルピー試験片を切り出し、靱性及び硬度の測定を行なつた。なおこの実験では靱性の評価を遷移温度およびその変化について行なつた。また、前記の鋼について、比較的大入熱で実際の溶接も行ない、その HAZ 部と、シミュレーションにより得られた HAZ について靱性及び硬度の比較を行なつた。その結果、ニオブの影響として HAZ 部の硬度を上げると同時に V-シャルピー靱性を劣化させるような傾向が見られた。すなわち硬度と遷移温度との間にはかなりよい相関が見られ、硬度 Hv が 10 増すと遷移温度が 8 ないし 12°C 移行することがわかつた。このことは、若しマトリックスが析出硬化して、粒径そのものはニオブの添加に影響されていないとするならば想定し得る事実とよく一致する。このことはかなり詳細な金相学的検討により裏付けられた。この場合、Nb を特に多く含有している場合を除き析出物は電子顕微鏡の分解能限度または以下の極めて微細な (60 Å 程度の) 物のごとくであつた。このような脆化現象は、これまでも V と Nb を含有する溶接金属や V を含有する C-Mn 鋼の HAZ について知られている。従つて、Nb をはじめとする細粒化促進元素を過剰に添加するのは考えものといわねばならない。

(志村一輝)

—性 質—

防食用金属被覆の強度と損傷抵抗を決める新しい方法

(R. S. CHAPPELL and P. KENNY: Br. Corros. J., 9 (1974) 4, pp. 244 ~ 249)

薄鋼板上に金属被覆をほどこしたときの被覆層の損傷抵抗を評価する方法として従来は曲げやくぼみをつけるなど薄板に大きな歪をつくる方法がとられてきた。本研究は炭鉱内で使用される機械で大きい断面の、曲げができないような構造材料に下地金属より硬い金属を被覆した場合の金属被覆層の損傷抵抗を評価するための新しい方法をのべている。硬度計を用いると容易に再現性のあるきずを与えうることに注目し、ピッカーズダイヤモンド圧子とある範囲の荷重を用いることによつて被覆層の強度を測定できることをみいだした。また硬度計で圧こんをつけた試料について腐食試験を行なうことにより被覆層の損傷抵抗を評価することができる。

実験は軟鋼板に種々の金属被覆を行なつた試料について荷重を 1 ~ 130 kg に変えて硬度測定を行ない、また種々の荷重で 18 個以上の圧こんをつけたパネルを 15 000 ppm の NaCl 溶液に水平に浸漬し、216 hr 後にとり出し、さびた圧こんの割合をもとめる。ピッカーズダイヤモンドの圧こんの形から圧力子の侵入深さ、P がもたるので単位侵入深さに対する荷重、 L/P を P に対してプロットし直線部分を $P = 0$ に外挿したときの切片から被覆層のくぼみ強さ I が求まる。このようにして求めた I はほぼ被覆層の厚さに比例した。一方、圧こんをつけたパネルの腐食試験から、各荷重に対するさびた圧こ

んの割合からさびが 50% の確率で生ずるに必要な荷重が推定できる。50%腐食を与える荷重と侵入深さから、圧こんを形成するに必要な仕事は計算できる。それを損傷抵抗、 D であらわす。 D は被覆層の防食値があらかじめ定めた一定値に減ずるまでに被覆したパネルが耐える変形仕事を表わす。 D 値が大であるほど損傷抵抗は大きい。 I と D の結果を比較すると両者の間に相関が認められず、それぞれ別個の被覆特性を表わしていることがわかった。

(藤井哲雄)

Fe-Al 基合金の耐海水腐食性におよぼす合金添加の影響 (J. F. NACHMAN and E. R. DUFFY: Corrosion, 30 (1974) 10, pp. 357~365)

Fe に 6~16% Al, $\leq 8\%$ Mo, $\leq 2\%$ Cr, $\leq 3\%$ Cu および $\leq 3\%$ Ni を添加した各種の板状腐食試験片を作製し、室温および沸騰海水中でまずスクリーニング試験を行ない、腐食重量損失量を測定し、AISI-SAE 1008 鋼および Cu-Ni (CDA 706) を基準材料として比較した。さらに有望な合金については、エロージョン-コロージョンに対する耐食性の評価を行なうために、室温および 90°C の海水中で試片を回転させ両者の相対速度を 4.58m/sec とした。保護性の酸化皮膜を持続するには最小限 10% の Al が必要であることが認められた。合金元素の影響を調べた結果、Mo は最も有効であることが明らかになった。しかしながら、高い耐食性を維持するために Al を Mo で置き換えることは不可能である。それは高 Mo 合金は孔食の発生を起こしやすいからである。ある条件の下では 4% まで Mo を添加すると腐食による重量損失は同程度まで減少する。いくつかの Fe-Al-Mo 合金は静的な室温の海水および動的な加熱した海水中では、90Cu-10Ni 合金 (CDA 706) よりも腐食による重量損失が少いことを示した。熱した海水中では保護性の皮膜を形成したためと考えられる。高 Al (14~16%) 合金の溶接部では、静止および運動している高温および低温の海水中での耐食性ははつきりした低下を示さない。Cu を含んだ 4 元合金の溶接熱影響では局部腐食感受性を有することが認められる。Fe-10Al-4Mo 合金は有用な合金といえるが、この材料を海水脱塩に用いる時は、恐らく常温海水の環境のみに制限されるであろう。

(池田清一)

ステンレス鋼中の炭化物の溶解と関連した Cr_{23}C_6 および TiC の溶解挙動

(J. H. PAYER and R. W. STAEBLE: Corrosion, 31 (1975) 1, pp. 30~34)

AISI 304 ステンレス鋼は 450~850°C に加熱されると Cr 炭化物が粒界に析出し、粒界腐食感受性を高める。Ti を添加することにより AISI 321 鋼はマトリックスに小球状 TiC となつて析出するために粒界腐食感受性を減ずることが知られている。本研究は沸とう 2N H_2SO_4 中でアノード分極曲線の測定によつてステンレス鋼中のこれらの炭化物の腐食挙動を求めた。試料には溶体化処理および鋭敏化処理を行なつた AISI 304 および 321 鋼、炭化物として Cr_{23}C_6 および TiC を用いた。 Cr_{23}C_6 は誘導炉で溶製した化学量論組成のもの、Ti 炭化物は浮遊溶融法で調製した $\text{TiC}_{0.97}$ 組成のものを用いた。アノード分極曲線を求めた結果、 Cr_{23}C_6 は活性-

不動態挙動を示し、広い不動態域を与えた。Ti 炭化物は電位を高めるとともに電流は増大し、+1.0 V_H で最大となつた。溶体化および鋭敏化した AISI 304 鋼のアノード分極曲線を比較した結果、鋭敏化による粒界への炭化物析出は分極に差が表われなかつた。AISI 321 では +0.6~1.0 V_H の範囲で TiC の存在により AISI 304 より高い不動態保持電流を示した。したがつて鋭敏化の試験としてアノード分極曲線を用いることはできない。Strauss 試験では炭化物とマトリックス界面が腐食され、炭化物は腐食されずに残る。Huey 試験では炭化物とマトリックスの両方が腐食され溝状の溶解跡を形成する。Cr 炭化物と溶体化処理した AISI 304 鋼の分極曲線を比較するとこの相違が説明できる。沸とう 65% HNO_3 中 (Huey 試験) では電位が炭化物および鋼の両者とも過不動態域にあり、両方が急速に溶解する。Cu を接触させない Strauss 試験の電位は Cr 炭化物および鋼の両者とも不動態域にあり、鋼の不動態保持電流が高いためマトリックスが溶解し、炭化物は溶解しない。Cu を接触させると腐食が増大するのは電位がより卑になり不動態皮膜が不安定な電位域に入るためである。

(藤井哲雄)

自然浸漬および電気化学的制御下の高温水溶液中における鋭敏化オーステナイトステンレス鋼の腐食

(M. E. INDIG and D. A. VERMILYEA: Corrosion, 31 (1975) 2, pp. 51~59)

鋭敏化したオーステナイトステンレス鋼の腐食を、Cr 欠乏層の組成を想定した Fe-10Ni-xCr 合金を用いて、腐食量の測定および電気化学的手段によつて検討した。試験は静水型および流水型のオートクレーブを用いて、298°C, pH 2.5~4 の酸溶液中で行なわれた。

Fe-10Ni-xCr 合金のアノード分極特性は pH および Cr 濃度に依存する。pH 4 では Cr 量に関係なく不動態化するが、pH 3 以下では Cr 量が 12.5% 以下の合金は不動態化せず、わずかな分極によつて高いアノード電流値を示した。このことは粒界の Cr 濃度が 12.5% 以下であると予想される鋭敏化材の粒界が侵食されやすいことを示すものであるから、鋭敏化した 302 鋼を pH 3 以下で 0.0V SHE に分極を行なうと著しい粒界腐食を生じた。

オーステナイトステンレス鋼の全面腐食は電位に依存し不動態領域ではアノード防食が行なわれたが、活性化のピーク電位では厚い酸化皮膜に覆われた。

通常のオーステナイトステンレス鋼と Cr 欠乏層を想定した低 Cr 量の鋼種の腐食量は、Cr 量および pH が低くなると増加するが Cr 濃度が 12.5% 以上では腐食量は著しく減少する。pH 3 において腐食量の時間変化を Cr 濃度をパラメーターとして測定したところ腐食量の対数と腐食時間は直線関係にあることが判明した。腐食の律速段階は Cr 濃度が 12.5% 以下の合金では表面へのプロトンの拡散であり、12.5% 以上の合金では金属と酸化物の界面での化学反応であると考えられる。

試験片表面を走査型および透過型電子顕微鏡を用いて観察した結果、粒界は数 min 間の浸漬により約 500 Å の深さに侵食されるが、時間が長くなると粒界に生じたクレビスは腐食生成物で満され、粒界腐食は停止するこ

とが判明した。

(松島 志延)

熱サイクルを与えた場合の Udimet 500 のクリープ

II. 破断時間

(J. WEISS, et al.: Met. Trans. 6A (1975) 4, pp. 767~772)

同じ表題の第 I 部, 最小クリープ速度(前号抄録参照)に続くものである。

本報告は, 熱サイクルを与えたときの破断時間と定常条件下でのそれとの関係を研究したもので, 前者の破断時間がいかなる因子によつて支配されているかを明らかにすることを試みたものである。

以下では, 第 3 次クリープの開始時間を破断時間としている。まず, 定常条件下でのクリープ試験を応力範囲を $8\sim 13 \text{ kg/mm}^2$ とし, 850° と 890°C で行なつた。熱サイクルを与えた試験は, 最高温度 890°C 温度幅 40°C とし, 周期 τ を 40 および 110 sec で行なつた。試料の平均温度 T_{av} を変化させるために, 最高温度で保持する時間を数種類変化させている。同じ応力下での破断時間は, 定常条件下で行なつた 850°C の場合より短いが 890°C の場合より長い。これは, $850^\circ < T_{av} < 890^\circ\text{C}$ というところのためでもある。

応力を一定として, 熱サイクルを与えた場合の平均のクリープ速度と等しい定常クリープ速度を与える温度で試験を行なうと, 破断時間は熱サイクルを与えた場合と等しくなる。このことから, 破断時間は温度よりもむしろクリープ速度に依存しているといえる。

熱サイクルを与えた場合の破断時間は, この場合の T_{av} に等しい定常条件下での破断時間より, クリープ速度が速いために短くなっている。しかし, 熱サイクルを与えた場合に各時間で材料がさらされた温度で定常クリープ変形をするものと仮定して計算したクリープ速度に対応する破断時間よりは長い。熱サイクルを与えた場合の破断時間に対して, 前者は下限を後者は上限を与えることになる。

(菊池 実)

—物理冶金—

鉄表面上への Fe_3N , Fe_4N , Fe_{16}N_2 の生成

(X. INOKUTI, et al. Met. Trans., 6A (1975), pp. 773~784)

窒化処理で鉄表面に生成する窒化物はそのまま構造, 形態, 生成挙動などの研究が可能である。

真空溶解純鉄を歪み焼鈍法で $5\sim 30 \text{ mm}$ の結晶粒に成長させて, $350\sim 700^\circ\text{C}$ で $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ ($10\sim 90\%$) の気流を用いて窒化し, X線回折, 光顕, 示差干渉顕微鏡, 走査電顕及び高顕微鏡により窒化物を調べた。生成する窒化物には Fe_3N , Fe_4N , Fe_{16}N_2 の 3 種類が観察される。

Fe_3N はほぼ化学量論組成の hcp 構造をもち, $450\sim 550^\circ\text{C}$ の窒化で生成する。 $\{111\}_\alpha$ またはそれに近い表面をもつ結晶粒にのみ 3 本足の形をとり, その 3 本の足は, $\langle 112 \rangle_\alpha$ 方向に成長する。試料断面を観察すると Fe_3N はくさび形に表面から内部へ成長する。

Fe_4N は $350\sim 700^\circ\text{C}$ の窒化で $\{210\}_\alpha$ の表面をもつ結晶粒上に優先的に生成し, $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向に成長する。形態は針状, 木の葉状のものが観察され, 普通の固溶析出処理でバルク試料内に形成される析出物に比べて $5\sim 10$ 倍の大きさをもつ。

Fe_{16}N_2 は $450\sim 500^\circ\text{C}$ の窒化で $\{100\}_\alpha$ の表面をもつ結晶粒上に優先的に生成し, $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向に 2 つのキックを伴つてスピンドル状に成長する。析出物の大きさは, バルク試料内部に形成されるものの $10\sim 15$ 倍である。

結晶表面が $\{111\}_\alpha$, $\{210\}_\alpha$, $\{100\}_\alpha$ からずれるに従い Fe_3N と Fe_4N または Fe_4N と Fe_{16}N_2 の 2 種類の窒化物が同時に生成することが観察されている。

各窒化物と α 鉄母相とは次のような整合関係を満すことが見出されている。

$$\begin{array}{ll} \{002\}_{\text{Fe}_3\text{N}} // \{111\}_\alpha & \langle 100 \rangle_{\text{Fe}_3\text{N}} // \langle 211 \rangle_\alpha \\ \{112\}_{\text{Fe}_4\text{N}} // \{210\}_\alpha & \langle 110 \rangle_{\text{Fe}_4\text{N}} // \langle 001 \rangle_\alpha \\ \{001\}_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2} // \{001\}_\alpha & \langle 100 \rangle_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2} // \langle 100 \rangle_\alpha \end{array}$$

(武田修一)