

抄 録

—原料—

BEL 熱間ブリケット製造法の応用範囲と大規模設備の構成

(R. RAMMLER: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 10, pp. 433~442)

Bergbau-Forschung/Lurgi (BFL) 法は、熱間ブリケットの製造法であり、微粉化された非粘結炭はまず上昇ガス流中で乾燥され、700~800°C に加熱された Lurgi-Ruhrgas(LR) 法による脱ガス装置でコークス化される。次に 400~500°C に加熱された特殊な混練機に導入されて、ここで粉状の粘結炭またはタール・石油系のバインダーと混合され、最後にダブルロールにより成形される。

ブリケットのバインダーとしては、当初 30% の強粘結炭が使用されて十分なブリケット強度が得られたが、その後タールピッチなどを併用する事により弱粘結炭をも使用できるようになった。すなわち、10%の弱粘結炭と 10% のタールピッチをコークス粉に混合して作った熱間ブリケットは強度が低かったが、この両者の添加率をともに 15% とする事により満足できる結果を得た。

さらには、熱間ブリケットをシャフト炉で 550~600°C に熱処理する事により、粘結炭を使用しなくとも、15~20%のタール・石油系バインダーとコークス粉とから高強度の成型コークスが得られた。この場合、熱処理後のブリケット強度に関してはタール系よりも石油系バインダーの方が効果は大きく、またタール系バインダーについては軟化点の低いものはよい結果を与えない事がわかった。この設備では、副産物の回収によりタール系バインダーを自給できる。

最近揮発分の高い一般炭と粘結炭とを 3:1 の割合で使用して良好な結果を得た。副産物としても高品位の乾留ガスが得られ、タール回収の点でも利点が確認された。(室屋正広)

—製鉄—

銑鉄中の Si 含有量の制御について

(T. Koorz: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 9, pp. 403~408)

銑鉄中の Si 含有量の制御はこれまで十分には行なわれておらず、またシリカの還元は炉床で行なわれると考えられた。しかし銑鉄中の Si 量は予想と異なり平衡値に近く、さらに Si 還元は Mn 還元より先行することが羽口レベルより上から採取した試料から判明した。羽口レベルより上でのスラグは脈石に近く、ここでの還元 Si 量は脈石の塩基度と関係している。そして炉床でもシリカは還元されるので、銑鉄中の Si 量は溶融帯上部と炉下部の 2 つの部分に分けて考えられる。溶融帯上部でのシリカ還元量は脈石の塩基度との関連から判定できるが、塩基度・ $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1.3$ 以上ではおそらくシリカは還元されず、したがって羽口上部で塩基度が 1.3 となると脈石からのシリカの還元は終わる。炉下部では Si 量は Mn, S と相関があり、この相関を用いて補

正した Si 量は脈石の塩基度とよい相関があつた。溶融帯上部でのシリカの還元は脈石中の酸化鉄が還元された後、融点の上昇した不均一スラグがコークスと長時間接することにより行なわれる。この時の塩基度は 1.2~1.4 になる。この塩基度とスラグ量を知れば、脈石から還元される Si 量が推定できる。最終スラグの塩基度はスラグおよびコークス灰分から還元される Si 量により決まる。Mn, S は最終スラグの塩基度により決まる。このような Si, Mn, S の還元挙動は熱風温度および油添加量の変動に対するこれらの応答の挙動からも確かである。以上よりシリカの還元過程は 1) 脈石からの還元、2) 滴下スラグからの還元および燃焼帯とそれに接するコークス保存帯での SiO ガスを介しての還元、3) 炉床スラグからの滴下銑鉄中への還元、の 3 つに分けられる。そして銑鉄中の Si 量を制御するためには上記 3 つの過程の定量的把握が問題となる。1) は本研究結果から脈石塩基度との関係で e 関数として示され、2) は反応界面、溶融帯の構造、燃焼帯の大きさが関係し、定量的把握は現在のところ難かしい。3) は S, Mn と関連づけて考えられる。銑鉄中の Si 量の制御のためには以上の状況を的確に把握し、数値化して操業で許される範囲で応用することにより、その糸口がつかめるであろう。

(古川 武)

—製鋼—

取鍋中で金属を精錬するためのスラグ組成の選択について (N. M. CHUIKO, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metall., (1975) 3, pp. 18~23)

取鍋中で合成スラグにより溶鋼を処理するときの合成スラグの最適組成を計算と実験によつて検討した。

選択されたスラグの主成分は CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , CaF_2 であり、 CaO/SiO_2 は 3.00~5.20 の範囲にあつた。20 kg の誘導炉により溶鉄とスラグの分配を測定し、 CaF_2 が 12 から 24% に増加すると FeO の活量は減少し、鉄中の酸素は 0.048 から 0.038% に減少することをあきらかにした。

スラグの使用量 (Q , %), スラグの予備加熱温度 (t) および S の分配係数 (L_S) と脱硫率 (θ_S , %) および取鍋中での金属の温度降下 (Δt) の関係を示すノモグラムを計算によつて作製した。

50 t 取鍋により平炉および転炉で溶製した溶鋼を処理する試験を行なつたが、平炉鋼を処理したあとのスラグの平均組成は CaO 57.7%, MgO 8.49%, SiO_2 13.9%, Al_2O_3 6.01%, CaF_2 9.25%, FeO 1.78%, MnO 0.73%, Fe_2O_3 1.03%, P_2O_5 0.1%, S 0.64% となつた。

スラグの精錬効果を高めるために、アルゴン吹込みと Fe-Si, Ca-Si と Al を混合した脱酸剤を 2~2.5 kg/T を添加した。この方法により、溶鋼中の S, O および非金属介在物が 30~50% 減少した。スラグ中の a_{FeO} は N_{CaF_2} の増加とともに直線的に減少したが、脱酸によつてこの効果がいちじるしく増加した。溶鋼中の [O] は

CaF₂ の増加とともに減少したが CaO/SiO₂ ≥ 3.5 の場合にこの傾向が強くなった。

CaF₂ による精錬効果の向上は、 a_{FeO} の減少および流動性の増加による反応速度の増加によつて説明された。

(郡司好喜)

チタンにより鉄を脱酸するときの非金属介在物の生成 (Yu. G. GUREVICH: Izv. Akad. Nauk SSSR Metall., (1975) 3, pp. 48~52)

直径が 5~6 mm の溶鉄の上に Ti を載せて拡散させる方法によつて、Ti 脱酸によつて生成する非金属介在物の性質を研究した。

0.12%[O] と 0.005%[N] を含む溶鉄では TiN は全く生成せず、Ti の少ない溶鉄の下部には球状の $nFeO \cdot mTiO_2$ 、Ti の多い上部には $\alpha-Ti_2O_3$ あるいは TiO が見られた。

0.11%[O] と 0.031%[N] の溶鉄では下部に $nFeO \cdot mTiO_2$ 、上部に Ti_2O_3 が生成した。このほかに、Ti の多い (0.25~0.3%) の上部には 30~40 μ の大型介在物の表面に TiN の析出しているのが観察された。

0.028%[O] と 0.025%[N] の溶鉄では $nFeO \cdot mTiO_2$ は生成せず、顕微鏡では 6~40 μ の窒化物のみが見られ介在物は上部ほど大きかった。酸化物は液体から析出した薄膜状のもののみであった。

0.004%[O] の溶鉄では酸化物は全く生成せず、小型の窒化物のみが見られた。

これらの実験結果から、溶鉄の下部で生成した介在物の上部に浮上して Ti により還元されてその組成が変化し、一方ではこれらの介在物がサプレヤーとなつてその上に介在物の析出することが分つた。

0.9%Ti, 0.027%[N], 0.002%[O] の鉄を 1600°C で溶融し、その表面に酸化鉄を載せて拡散させた試料では、含まれていた窒化物はそのまま変化せず、この窒化物が酸化物析出のサプレヤーになつた。拡散した酸素量に応じ、 Ti_2O_3 および TiO が窒化物の上に析出し、球状の $nFeO \cdot mTiO_2$ はきわめて少なかった。

(郡司好喜)

金属とスラグ間の酸素の平衡分配の計算

(T. G. SABURZANOV: Izv. Akad. Nauk SSSR Metall., (1975) 3, pp. 53~55)

スラグ中の FeO が正則溶液として溶解しているとすれば恒温恒圧自由エネルギー変化 ΔZ° は

$$\Delta Z = RT \ln N + (1-N)^2 Q \quad (1)$$

ここで N は FeO のモル分率、 Q は FeO の見かけの混合エネルギーを示す。したがつて FeO の活量係数 γ は

$$\gamma = \exp \left\{ \frac{Q}{RT} (1-N)^2 \right\} \quad (2)$$

1600°C における酸素の飽和溶解度は $[\%O] = 0.23$ であることから

$$[\%O] = 0.23N \exp \left\{ \frac{Q}{RT} (1-N)^2 \right\} \quad (3)$$

N_{FeO} と $[\%O]$ についての実験値を解析した結果、 $(1-N_{FeO})^2$ と $\log K[\%O]/N_{FeO}$ の間には直線関係が得られた。1600°C において $K(=\gamma N_{FeO}/[\%O]) = 4.35$ なので

$$\log \frac{4.35[\%O]}{N} = 0.644(1-N)^2 \quad (4)$$

が得られる。この結果から混合エネルギーは $Q = 5600$ cal/mol と得られた。

塩基性スラグによる 43 の実験値のうち、この関係から正に偏位するもの 16, 負に偏位するもの 27 となつた。正の平均偏位は 0.083, 負の平均偏位は 0.081 であつた。

酸性スラグについて同じような解析を行なつたが、実験値は $\log [\%O]/0.23N_{FeO} = 0$ なる関係を示し、 $Q = 0$, $\gamma = 1$ であることがわかつた。

(郡司好喜)

溶融 CaF_2 - CaO - Al_2O_3 へのマグネシアスピネルの溶解速度 (V. A. VORONOV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metall. (1975) 3, pp. 62~65)

スラグによる非金属介在物の吹収速度を知る基礎として、マグネシア・スピネルのスラグへの溶解速度を研究した。1900°C で焼成した $MgO \cdot Al_2O_3$ を 1450~1700°C の CaF_2 - CaO - Al_2O_3 スラグ中に浸漬し、回転しながら溶解速度を測定した。溶解速度 v は

$$v = \frac{\Delta P}{S\tau} \quad (2)$$

によつて決めた。 ΔP は溶解前後の試料の重量差、 S は接触面積、 τ は溶解時間を示す。

溶解速度は CaF_2 - CaO - $2Al_2O_3$ の組成のスラグで最大となり、 CaF_2 - $5CaO$ - $3Al_2O_3$ の組成で最小となつた。

溶解速度と回転の角速度の平方根 $\sqrt{\omega}$ の間には直線関係があり、液体の粘度 η と拡散係数 D で書かれるストークス・アインシュタインの関係を満足した。

介在物が R_1 から R_2 まで溶解する時間 τ を理論的に検討し

$$\tau = \frac{2\delta(R_1 - R_2)\sigma_{M-S}}{v(\sigma_{M-S} + \sigma_M + A_{S-i} - \sigma_S - A_{M-i})} \quad (2)$$

を得た。ここで ρ は介在物の密度、 σ_{M-S} は金属とスラグの界面張力、 σ_M と σ_S はそれぞれ金属とスラグの表面張力、 A_{S-i} と A_{M-i} はそれぞれ附着エネルギーを示す。

(2)式を用い、エレクトロスラグ再溶融に使用されるフラックス中での介在物の溶解時間を計算すると、15 μ の介在物は ANF-1P の中で 0.8 sec, ANF-6 の中で 0.28 sec, ANF-7 の中で 0.64 sec, AN ϕ -8 の中で 5.25 sec で溶解することが分つた。

(郡司好喜)

e.m.f 測定による低酸素活量決定の基礎

(P. J. KREYGER, et al.: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 9, pp. 393~397)

E.M.F プローブにて 50ppm 以下の鋼中酸素濃度と Al 濃度の相関性からキルド鋼中の Al 濃度の直接的な決定について述べている。

基準電極としては Cr - Cr_2O_3 あるいは Mo - MoO_2 を使用し、これに固体電解質として ZrO_2 を被覆してプローブを形成する。結線は Mo 線にて行なう。プローブを溶鋼中に浸漬して起電力の経時変化を追っているが、溶鋼の攪拌により起電力は振動するが、 Cr - Cr_2O_3 系の方が Mo - MoO_2 と比較してはるかに安定である。また前者については、この E.M.F. 法により決定された酸素

活量 a'_O とサンプリングから決定された酸素活量 a_O とは比較的よい一致を示している。この場合、測定誤差は $a'_O - a_O = \phi_O / \delta k$ で表わされる。(ただし、 δ は溶鋼密度、 ϕ_O は酸素の流れ密度、 k は総括物質移動係数)

これより、精度よく E.M.F. 法による溶鋼中の酸素濃度を測定するためには、電解質の形状は溶鋼に濡れる部分の面積が小さく、かつ電解質の厚みの大きいものを選択し、電極は鋼中の酸素ポテンシャルと同程度の酸素ポテンシャルをもつものを適用する。また溶鋼に対して不安定な SiO_2 などを含有する場合には、 Al_2O_3 、 ZrO_2 のような安定した酸化物層でプローブを被覆する必要がある。

また $1600^\circ C$ における Al キルド鋼の酸素活量と Al 濃度の関係を、固体電解質として ZrO_2 と ThO_2 の場合の測定結果と熱力平衡との比較においてまとめている。なお、 a_O と a_{Al} の相関性を利用して鋼中の Al 濃度を決定することの可能性が解説されている。

(高橋謙治)

起電力測定法を媒介としたキルド鋼の Al 含有量の測定法 (K. HAGEN, et al.: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 9, pp. 398~402)

Al キルド低 C 鋼の取鍋溶鋼中の Al 含有量を直接測定する方法として、固体電池による $[O]$ の活量 (a_O) 測定から Al 含有量を求める方法について記述している。固体電解質は MgO で安定化した ZrO_2 を用いたが、最初電池の保護剤として SiO_2 系耐火物を使用したため、溶鋼中 Al と保護剤の SiO_2 が反応して、 $0.015\% Al$ 以上では a_O が一定の値を示し、低 $[O]$ の活量が測定できなかったが、 Al_2O_3 の保護剤を使用することにより、 $[O]$ が $50ppm$ 以下、 $[Al]$ が $0.02 \sim 0.10\%$ まで信頼できる a_O の測定値が得られた。この測定値では、 $5ppm [O]$ に対し $[Al]$ 量の標準偏差は 0.010% で、 a_O と Al 含有量とはよい相関が得られた。Al-O の平衡値と比較すると、取鍋中 $[O]$ は高 Al の時には、 Al_2O_3 との平衡に近い値を示すが、 $0.03\% Al$ 以下の時には取鍋 $[O]$ は $FeO \cdot Al_2O_3$ の平衡に近い値を示している。

測定した起電力から a_O は (1) 式により、更に Al 含 $\log(a_O \cdot 10^{-4}) = 8.62 - \{13580 - 10.08(E + 24)\} / T$ (1)

$$\log(\%Al \cdot 10^3) = -0.595 \log(a_O \cdot 10^4) - 7458/T + 6.22 \text{ (2)}$$

有量は (2) 式により求まるが、Al 含有量に及ぼす温度の影響は非常に小さく (例えば $1575^\circ C$ で $\pm 25^\circ C$ の変動は、Al 含有量の $\pm 1.7\%$ の誤差にしかない)、したがって温度の影響はないとして、Al 含有量は (3) 式により起電力から求めることができる。

$$\log(\%Al \cdot 10^3) = 1.32 - 0.0040E_a \text{ (3)}$$

(3) 式による誤差は小さく、起電力が $-100mV$ の時の Al 含有量は標準偏差は $\pm 0.010\%$ である。

以上のような起電力から求めた Al 含有量とサンプリングによる Al の分析値とを比較すると $\pm 0.009\% [Al]$ の範囲でよく一致し、従来のサンプリング法による Al 含有量測定法と比較しても、本法は十分精度のよい溶鋼 $[Al]$ 測定法である。(石田寿秋)

エレクトロスラグ再溶解法による大型鍛造用鋼塊の製

造 (R. JAUCH, et al.: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 9, pp. 408~413)

レヒリング社の大型エレクトロスラグ再溶解設備は、鋼塊移動式で、直径 $2.3m$ 、長さ $5m$ 、 $160t$ までの鋼塊が製造できる。4 本または 1 本の電極を用い、電源周波数は $10Hz$ 以下にしている。この技術的および冶金的問題について述べた。

スラグスキンの厚みが $5mm$ を越えると、水冷モールドへの技熱が小さくなり、凝固が遅れるため鑄型内で湯漏れを生じやすい。これは、スラグ温度を $1700^\circ C$ 以上とし、スキンを薄くすることにより防ぐことができる。しかし、溶解速度が過大にならない、つまり溶鋼プールを浅く保つためには電極径を小さくする必要がある。

鋼中水素含有量は溶解初期に高い。また、 CaO を含まないスラグによつても定常溶解時の水素は $2 \sim 4 ppm$ であつた。しかし、スラグに特殊な処理を施すことにより、初期の水素吸収をなくし、定常時の水素も平均 $2.5 ppm$ に抑えることができた。また、溶解中にスラグを継続的に脱酸し、 FeO 含有量を低く保ち、脱硫力の低下を防ぐので、頸部まで低 S の均一組成が得られた。

直径 $2.3m$ 、 $65t$ の Ni Cr Mo V 合金鋼塊の組織は、ほとんど柱状晶であり、等軸晶は少ない。デンドライト主軸間の距離は通常の $100t$ 鋼塊のそれより小さくこれに対応して Cr のミクロの偏析指数も 1.5 で、通常鋼塊の 1.9 より小さかつた。酸化物の寸法は、最大でもクラス 2 で、清浄であつた。また、密度測定によれば鋼塊中心まで緻密であり、したがって鍛錬化を大きくとる必要がなくなる。(小口征男)

— 鑄 造 —

キルド鋼塊の沈殿偏析の計算式

(Y-K. CHUANG, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 5, pp. 303~310)

凝固時に鉄結晶の沈殿現象がみられるキルド鋼塊の底部粘稠層の成長速度、側面の凝固速度および凝固後の成分偏析のモデル解析を行なつた。凝固初期から溶鋼には過熱がなく、未凝固鋼塊が、側面からの完全凝固層 (ゾーン 1)、これにつづく結晶不動の二相共存層 (ゾーン 2) と結晶可動の二相共存層 (ゾーン 3) および底部粘稠層 (ゾーン 4) の 4 層で構成され、ゾーン 3 内の鉄結晶が密度差で底部に沈積する結果、粘稠層が成長するモデルを考える。各ゾーンにおける熱および物質収支式をもとに、鋼塊内の温度および溶質分布、粘稠層高さを次のような仮定下で計算した。熱流は水平方向のみで、底面は断熱されている。凝固に伴う溶質分配は平衡関係にしたがい、また粘稠層の成長により排出される濃化液はゾーン 3 内に均一に分散されるとともに、粘稠層内溶質濃度の経時変化はない。各層内の固相率は状態図から槓杆関係により、温度ならびに初期、液相および固相点の溶質濃度から求まる。ゾーン 1・2 の境界を 1, 2・3 および 3・4 の境界を 0.2 とし、3・4 の境界近傍の固相率は不連続に変化する。 0.2 の値は NH_4Al 水溶液の凝固観察結果から得た。沈降結晶の大きさ ($r cm$) と密度 ($N 個/cm^3$) は固相率 (f_s) と $f_s = N 4/3 r^3$ の関係にしたがう。 N は 250 と 500 (個/ cm^3) の 2 通りを計算

した。 $N=250(\text{個}/\text{cm}^3)$, $f_s=0.2$ では, $r=0.06(\text{cm})$ 程度である。また, ゾーン3内の熱拡散率は対流による増大効果を考慮し, 液相温度の3倍と10倍の二通りを計算した。

計算結果を厚さ 30cm, 高さ 150cm の4tの0.5% C 鋼塊の底部粘稠層, 側面凝固層, 沈殿晶帯横断面および軸心高さ方向のC偏析の実測値と比較し, 両者が概ね一致することを確認した。なお粘稠層の成長により排出される濃化液が鋼塊頭部に集まり, 頭部偏析を形成する考えについても検討した。(垣生泰弘)

一 性 質

クロム鋼の 474°C 脆性に及ぼすバナジウムの影響

(P. KOUTANIEMI, et al.: Met. Sci. J., 8 (1974) 3, pp. 94~96)

Cr を 13% 以上含有するフェライト系ステンレス鋼の 475°C 脆性は, 強炭化物形成元素である Ti あるいは Nb を添加すると促進されるが, 高濃度の V を添加すると減少するとされている。

本報告は 17%Cr 鋼の 475°C 脆性に及ぼす V の効果を, 上記鋼に 0, 0.7, 1.2 および 2.2%V を添加した4種類の鋼を用いて, 硬さ測定および透過電子顕微鏡観察によって研究したものである。

1000°C, 2min 焼鈍した試料を 400~650°C の温度範囲で 100hr 時効すると最大硬さの時効速度はいずれの鋼でも 475°C 附近にある。V の添加は硬さを増加させるが, 1% 以上添加すると硬化率は鈍化する。475°C での等温時効曲線から, V の添加は時効硬化を遅滞させる効果があることがわかる。4鋼種とも 475°C で時効すると 100hr 時効で粒内析出が認められる。さらに長時間時効すると V を高水準で添加した2鋼種については析出物による回折斑点が認められるようになる。析出物の格子定数はフェライト母相の2倍で DO_3 型の規則構造を有するものである。V 添加によつて時効硬化が大きくなるのは, FeCr_3 と考えられている析出物中の Fe あるいは Cr を原子半径の大きい V が置換することによるものと推察される。(菊池 実)

低炭素鋼板の集合組織発達におよぼす熱延板組織の影響 (S. D. Bhole, et al.: Metal Sci. J., 8 (1974) 9, pp. 277~285)

模擬熱延実験により, 熱延組織の変化が冷延焼鈍後の R 値や再結晶集合組織におよぼす影響を調べた。実験には低炭素リムド鋼 ($C=0.035\sim0.06\text{wt}\%$) を用い, 約 30mm 厚のスラブを 2.5mm の板に熱延(熱延終了温度: 775~925°C) し, 引続き巻取り温度に相当する温度 (500~700°C) までスプレイ冷却(冷却速度: 80°C/sec) し, その後徐冷(100°C まで 16hr で降下)した。これを冷延焼鈍 (70%, 700°C × 6hr) し, 組織観察のほか集合組織と R 値の測定を行なった。その結果, R 値は熱延集合組織にはよらず, 熱延板中の結晶粒の大きさに依存し, 粗粒では小さく, 細粒では大きい値を示した。この理由は, 前者では冷延焼鈍後 {110} 再結晶方位粒が発達するのに対し, 後者では {111} 方位粒が支配的になるからである。一方熱延板中の結晶粒の大きさや集合組織が同一であつても, 模擬熱延材の R 値が現場熱延材より

著しく大きい現象が認められた。この原因として, 現場熱延材は転位密度が高く, 拡散による溶質原子の局部的偏析が促進されるため, 冷延焼鈍後の粒界移動速度が変化することが考えられる。また現場熱延材は巻取り温度からの冷却速度が模擬熱延材よりいくぶん遅く, また転位による析出サイトが多いため, 残存固溶 C 量は模擬熱延材の方が多いと推定される。従つて同材では最終焼鈍の加熱時に微細炭化物が析出し, これが再結晶初期のサブグレインの成長速度に影響を与えることが考えられる。これらの理由により模擬熱延材では {111} 方位粒の選択的核生成と優先成長が起こり, R 値が高い値を示したと考えることができる。(宮地博文)

Nimonic 108 のクリープ中の再結晶

(P. F. MAYES and P. HANCOCK: Metal Sci. J., 9 (1975) 3, pp. 145~148)

主として統計学的解析を基礎としたいまままでの研究で Nimonic 108 は 800°C のような低い温度での一軸クリープのもとで再結晶し, 再結晶粒は材料中に存在する鍛造方向に並んだ塊状炭化物のため, 鍛造方向に垂直な方向に成長するのを妨げられ, 鍛造方向に優先的に成長することが示されている。このように Nimonic 108 が 800°C のクリープ中で再結晶することは予想できなかったことである。なぜなら応力をかけない状態での Nimonic 108 の再結晶温度は 1000°C のあたりであることが一般に考えられているためである。さらに塊状炭化物および γ' が多数存在するとき粒界がどのようにして材料中を移動するのかを説明することも困難である。この論文は, 応力下での再結晶がどのような機構で起こるかを説明することを目的とし, クリープ試験した Nimonic 108 についての光顕観察とレプリカ法および薄膜法による電顕観察の結果を述べている。

試料は 1150°C, 4hr → 空冷 → 1025°C, 16hr → 空冷 → 700°C, 16hr という熱処理を施してある。

破断材の試料を電解研磨した後, 光顕で焦点を少しずらして観察すると再結晶した粒内にクリープ試験をする前の旧粒界の跡がかすかに見える。そのため再結晶が起こつたことを光顕でも確認することができる。引張軸に平行に切出した薄膜の電顕観察で次のような粒界移動の機構が考えられた。すなわち, 最初粒界近傍に亜結晶粒が形成される。もとの粒界はその上に析出している炭化物から離れ粒内に向つて動く。これに続き析出物のない粒界が粒内を動く。最終的に止つた粒界上に炭化物および γ' が析出すると通常の光顕で再結晶粒界が見えるようになる。Nimonic 108 はかなりの粒界上析出物を含むが, これらは 850°C のような低い温度でのクリープ下では粒界移動を阻止しない。粒界は内部エネルギーを最小にするようにもとの位置から移動する。粒界が横方向に移動するのを抑制する効果は最初から合金中に存在する数珠状炭化物が最も大きい。それゆえ, 再結晶粒は長さ方向に優先的に成長するものと思われる。(田中徹)

圧延材の機械的特性に及ぼす試験方向の影響

(W. B. MORRISON: Metals Technology, (1975), pp. 33~41)

熱間圧延鋼板の機械的特性, 特に引張り延性, 切欠き靱性は試験方向に敏感であり, その異方性の主な原因は

介在物の存在にあると考えられる。本研究はこの点に着目し異方性に及ぼす鋼の化学組成や製造履歴からくる介在物の体積率、形態の影響、変形、S含有量の影響とともにしま状組織、集合組織、結晶粒形などの因子の影響について述べている。

実験は圧延鋼板から圧延方向(L)、幅方向(X)、厚さ方向(Z)の3種類の試験片を採取し、主に衝撃靱性、引張り延性の異方性について検討した。介在物(主に硫化物)は熱間圧延に際し多くの場合平らな圧延方向に伸びた形態をなし、歪の集中は介在物-母相界面に起こると考えられる。引張り延性、切欠き靱性は3種類の試験片において $L > X > Z$ の順となる。介在物の体積率が大きくなるほど破壊に要する全歪は小さくなる。介在物の形態は希土類元素あるいは硫化物生成元素の添加により影響をうけ、硫化物自体の組成、強度を改善することにより機械的特性の異方性を低下させることができる。一般に異方性の程度は変形量とともに増加するが、介在物の量が少ない場合には変形量の異方性に及ぼす効果は無視しうる。一方向圧延に対して交差圧延の量を増すと X/L 靱性比は改善されるがZ方向靱性は劣化する。S含有量が増すと一般に異方性が増加し引張り延性、衝撃靱性が低下する。L、X切欠き試験片における破面遷移温度はS量とともに低下する。しま状組織も介在物とともに異方性の増加をもたらす。結晶粒形の効果は伸びた結晶粒がZ方向に応力を受けた場合、粒界破壊を引き起こすことにより異方性に影響を及ぼす。集合組織は変形温度が低いときのみ重要な影響をもち、熱間圧延鋼板の異方性には比較的わずかな効果しか示さない。L、X切欠き試験片の破壊の間に起こる亀裂の生成は破面遷移温度を低下させ、靱性破壊エネルギーを低下させる。

(武田修一)

応力サイクル下での Udimet 500 のクリープ

(A. ROSEN, et al.: Met. Trans., 6A (1975) 7, pp. 1311~1313)

高温において一定応力下で急速な温度サイクルを与えた場合のクリープ挙動については、Inconel 718, α -鉄および Udimet 500 を用いた研究が行われてきた。この場合、平均クリープ速度は等温の定常クリープ速度から計算した値より小さくなる。これは温度の急速な上昇あるいは降下に伴ない遷移クリープが現われること、特に温度を降下したときクリープ速度がゼロとなる期間が存在することによることが明らかにされた。一定温度で応力を変化させた場合も定常クリープに達するまでの遷移期間が存在することが知られている。本研究は Udimet 500 を用いて、応力サイクル下でのクリープを研究したものである。

試料は 1180°C, 2hr の固溶化後、1080°C, 4hr 保持し、845°C, 24hr 時効後、さらに 760°C, 16hr 時効したものを用いた。試験温度は 850°C, 試片の形状は直径 9mm, 標点距離 50mm である。

まず、応力サイクルの低応力 σ_1 , および高応力 σ_2 , の応力範囲で定常クリープ速度を求める。ついで、 σ_1 および σ_2 に保持する時間間隔の割合を変化させて、応力サイクル下での平均クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{AV}$ を測定する。 $\dot{\epsilon}_{AV}$ は定常クリープ速度から計算した値 $\dot{\epsilon}_m$ より常に大きい。

すなわち応力サイクルは合金のクリープ抵抗を減少させる。この割合を $K(= \dot{\epsilon}_{AV}/\dot{\epsilon}_m)$ で表すと、 K は 1 より大きく σ_2 に保持する時間が長いほど大きくなる。応力を σ_2 から σ_1 に低下するとクリープ速度がゼロになる遷移期間があり、逆に σ_1 から σ_2 に上昇するとその応力での定常クリープ速度より大きな速度を示す遷移クリープの期間が存在し、いずれの遷移期間も応力サイクルの時間よりも長い。 $\dot{\epsilon}_{AV}$ に対しては応力を上昇した場合の遷移クリープが重要な役割を演じていることが分かる。さらに、応力サイクルを一定時間加えた後に定常クリープ速度を測定すると、応力 σ_2 に対するそれは初期状態より値が増加している。すなわち、合金のクリープ抵抗が応力サイクルを受けると減少する傾向が認められる。この現象も $\dot{\epsilon}_{AV}$ が $\dot{\epsilon}_m$ より大きくなることに関連していると考えられる。(菊池 実)

18Cr-Mo フェライト系ステンレス鋼の孔食特性におよぼす Ti, Mn および S の影響

B.R.T. ANDERSSON and B. SOLLÝ: Scand. J. Met., 4 (1975) 2, pp. 85~88)

硫化物が孔食の主な起点になることは最近ではよく知られた事実となつている。この研究は Ti 安定化鋼の孔食に及ぼす Mn, S 含有量を低下させたときの効果を電気化学的および金属組織学的に検討した結果である。試料には実験室的に溶製したものと商用鋼を用い、18Cr-2Mo 組成をベースにして Ti, Mn, S 含有量を変化させた。試料は 1100~700°C で鍛造、920°C 焼鈍後、18mm に圧延、最終的に 940°C, 3min 加熱、水冷した。それをエポキシ樹脂に埋込み、研磨後、大気中で 24hr 不働態化した。溶液には 0.5M NaCl (pH~6) 用い、25±2, 60±2, 80±2°C の各温度の酸素飽和条件で求めた。試料を溶液に浸漬後、15min 間保持してから 10mV/min で電位を変化させた。一方、光学顕微鏡, SEM, EPMA を用いて腐食試験前後の介在物の分布、形状、成分を調べた。その結果、ほぼ同じ Ti 量の鋼は S を下げることにより孔食電位 (E_p) を高め、ほぼ同じ Mn および S 濃度では Ti 量とともに E_p を高めた。さらにほぼ同じ S 量に対しては Mn を 0.3 から 0.1% に下げることにより E_p は高くなり、その傾向は高温ほど著しい。そこで Mn 濃度の効果を詳細に検討した結果、60と 80°C では ~0.15%Mn で最も高い E_p を示した。一方、孔食の起点を調べるため、FeCl₃ 溶液中に種々の時間浸漬したのち、SEM を用いて表面を調べた。その結果、浸漬後 5~10min に MnS 内で最初の明瞭な腐食の開始がみとめられた。とくにアルミナ粒を含む硫化物の場合には孔食は硫化物内の酸化物と硫化物界面近くで始まることが明瞭に観察された。Ti を多く含み、Mn が低いものは孔食発生までの時間が長く、Ti 硫化物内で孔食を発生した。(藤井哲雄)

粉末冶金法により製造された高速度鋼の特性

(E. HABERLING: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 10, pp. 454~463)

粉末冶金法で製造した2種類の焼結高速度鋼 (S 6-5-2; 0.84%C, 4%Cr, 5%Mo, 2%V, 6.5%W および S 12-1-4-5; 1.4%C, 4.7%Co, 4%Cr, 1%Mo, 4%V, 12%W) を通常の方法で加工、断面減少率と組織な

らびに諸性質との関係を調べるとともに、同様な方法により加工した溶製材 (S6-5-2) のそれと比較し、焼結高速度鋼にたいする評価を行なった。

焼結材の組織は加工前においても極めて微細でしかもしかも均一であり、溶製材で同様な組織を得るには直径 180 mm 材を直径 8 mm まで加工しなければならないことを示し、焼結材は大型製品に適することを指摘した。また焼もどし後は両材ともほぼ同様な硬さを示すが、曲げ強さは焼結材の方が大であり、特に焼もどし後にこの差は大なることを明らかにした。例えば 1200°C から焼入れを行なったもの、560°C に焼もどした焼結材の曲げ強さは 8000 N/mm² に達するが、溶製材では 5500 N/mm² であった。加工材について熱処理時の寸法変化を調べ、焼結材では加工方向とそれに直角な方向の寸法変化はほぼ等しく、溶製材に比較し極めて少ないことを明らかにした。研削性についても調べ、焼結材が溶製材に比しすぐれた研削性を示すこと、また S を 0.1% 添加することによりさらに改善されることを明らかにし、V 量の多い高速度鋼の場合には研削の観点から焼結材が有利であることを指摘した。さらにほぼ同一硬さの両材の切削性を比較、検討し、多少の相違はみられるがほぼ同等の切削性を示すとし、粉末冶金法で高速度鋼を製造しても切削性はそれほど改善されないとの結論に達した。

(松村祐治)

—物理冶金—

窒化および焼なまし鉄-チタン合金の組織

(D. H. KIRKWOOD, et al.: Metal Sci. J., 8 (1974), pp. 49~55)

Mo, Mn, Nb, V および Ti を含む鉄 2 元合金を窒化し電子顕微鏡組織観察を行なうと {100}_α 面に GP ゾーンに似た置換型-侵入型溶質原子のクラスターといわれる板状のものがみられ、一般に鉄合金の窒化による析出過程は複雑である。

本論文は、窒化後、焼なましされた Fe-Ti 合金の組織変化を、硬さ測定、透過電顕観察、電子線回析および X 線回析を用いて調べたものである。

最大 4.51 wt%Ti を含む種々の Fe-Ti 合金を 600°C で窒化し硬さを測定すると、Fe-3%Ti 合金で特に高い値 (Hv 1300) を示した。これは、窒素によるフェライト格子の Tetragonal な変形、及び {100}_α 面上の薄板状の析出物とマトリックスとの間の整合性に起因している。そして Ti 量-(硬さ)² の関係は 3 wt%Ti まで比例関係を示し、Ti 量増加とともに硬さは増加する。

窒化した Fe-Ti 合金を焼なますと 800°C 以上で軟化が起こり、それは 850°C で著しい。そしてマトリックスと Bain の方位関係をもった板状の TiN が {100}_α 面上にあることが確認された。それについて詳細な電子線回析を行なったが、その板が窒化の初期に形成された極めて薄い TiN 析出物であるか、あるいは窒化されたほかの鉄合金にみられるような GP ゾーンであるか決定できなかった。なぜならば、両方の組織はともに回析像で <100>_α 方向にぼけたストリークを示すからである。

本研究に用いた合金の強化機構については、化学的結合の切断および新しい界面の形成による化学的強化機構

が考えられる。このような強化機構を示す構造に対しては整合ひずみはほとんど影響がなく、またこの強化機構に基づいた計算によると、流れ応力はある析出物の形に対して析出物の体積率の 1/2 乗に比例し、また強度は析出物が大きくなると連続的に減少することを示しており、本研究に用いた合金の硬さ測定の結果はこれらの予想と一致している。

(浜上和久)

フェライト系 Fe-Mn-N 合金中の窒素の活量とマンガ窒化物の溶解度

(R. RAWLINGS and P. G. HATHERLEY: Metal Sci. J., 9 (1975) 3, pp. 97~103)

フェライト鋼中に Mn と窒素が同時に添加されると、単独添加の場合よりも機械的性質により大きな効果を及ぼすことが知られている。これは、析出物の形成あるいは固溶体中での両元素の相互作用によるものである。

本論文は、それらの問題を熱力学的面から検討し、フェライト系 Fe-Mn-N 合金中の窒素の活量および Mn 窒化物の溶解度を調べたものである。

試料は、0~4 wt% の Mn を含む Fe-Mn 合金を用い、450~550°C の温度範囲で H₂-NH₃ 混合ガスによって窒化された。窒化した試料中の窒素濃度測定はケルダール法、析出物の同定は X 線回析および電顕観察により行なった。

その結果、(1) フェライト中の窒素の活量に及ぼす Mn の影響は、次のように表される。

$$\frac{\partial \log \gamma [\text{N}]}{\partial [\text{Mn}]} = -A$$

ここで、 $\gamma[\text{N}]$ は活量係数、 $[\text{Mn}]$ は Mn 濃度を表し、A は 450, 500 および 550°C でそれぞれ 0.22, 0.203, 0.203 である。すなわち、Mn は窒素の溶解度を増加させ、そして固溶体中の窒素の活量を減少させる。(2) また窒化により形成される析出物は、合金中の Mn 量と窒化ポテンシャルに依存する。もし Mn 量が比較的多ければ (4 at%Mn 位) 最初の析出物は ζ -Mn₅N₂ となる。窒化ポテンシャルが十分高ければ、フェライトマトリックス中の Mn 濃度が低下し、 ζ は η -Mn₃N₂ となる。もし窒化ポテンシャルがさらに高ければ η は γ' となる。最初の Mn 濃度が低ければ最初の析出物は η となる (ζ は常に不安定である)。Mn 量がさらに低ければ初めから γ' が析出する。

なお、550°C において、各々の合金マトリックスと平衡する析出物およびマトリックスの窒素濃度は、次のようであった。

合金の種類	析出物	窒素濃度
(a) 0.53%Mn :	Fe ₄ N ₃	0.054%
(b) 0.785%Mn :	η -Mn ₃ N ₂	0.022%
(c) 0.882%Mn :	η -Mn ₃ N ₂	0.017%
(d) 1.18%Mn :	η -Mn ₃ N ₂	0.013%
(e) 2.15%Mn :	ζ -Mn ₅ N ₂	<0.007%

(3) Fe-Mn-N 状態図の鉄隅がおおよそ決定された。
(浜上和久)

17%Cr 鋼中の Cr₂N の析出

(K. A. BYWATER and D. J. DYSON: Metal Sci. J., (1975) 4, pp. 155~162)

窒素を含む Fe-Cr 合金中で六方晶窒化物 Cr₂N が析

出することはすでに報告されている。LAGNEBORGはFe-30%Cr合金で、粒界上およびその近傍、介在物の周囲あるいは転位上に優先的に析出した Cr_2N を観察している。侵入型原子の規則化のため M_2X 型析出物中には異なるいくつかの規則構造が生じ得るが、ERIKSSONは Cr_2N の場合、hcpの $\sqrt{3}$ 倍の格子($a_{\text{規則格子}} = a_{\text{hcp}} \cdot \sqrt{3}$)をもつ規則格子を提案している。 M_2X 型析出物とフェライトとの間の方位関係は、BURGERSあるいはJACKの示した $(00.1)_\epsilon // (011)_\alpha$, $[10.1]_\epsilon // [101]_\alpha$ 型とPITCHとSCHRADERの $(00.1)_\epsilon // (011)_\alpha$, $[11.0]_\epsilon // [100]_\alpha$ 型の2種類が報告されている。また成長方向についてはDYSONが針状の Mo_2C について報告した $\langle 100 \rangle_\alpha$ 説と菊池らが Cr_2N について報告した $\langle 311 \rangle_\alpha$ 説とがある。このように粒子の形状、結晶学的晶癖および方位関係について種々の報告が M_2X 型析出物でなされており、またその解釈も面間隔を考慮する方法と原子間距離を考慮する方法とで異なっている。本報告は Cr_2N 析出物を上記の研究とは独立に解析し、その結果を用いていままでなされた研究結果を理論的に説明したものである。

0.05%C-0.04%N-17%Cr フェライト鋼を1050°Cで固溶化後水冷し、800°Cで0.5hr時効し、薄膜として1000kVの超高圧電顕で観察した。

結果を要約すると、(1) Cr_2N の方位関係はBURGERSあるいはJACKのタイプである(2) Cr_2N の成長方向は $\langle 311 \rangle_\alpha$ 方向であり、この方向は原子間距離のミスマッチおよび弾性歪エネルギー密度が最小の方向である。ここで弾性歪エネルギー密度 W は $W = (1/2) E \epsilon^2$ (E :成長方向のヤング率, ϵ :粒子近傍の局部的歪)で表現されるものである。(3) Mo_2C の $\langle 100 \rangle_\alpha$ 成長方向も(2)の因子で説明できる。 Mo_2C の方位関係はPITCHとSCHRADERタイプであり、 Cr_2N および Mo_2C のいずれの方位関係も成長方向のミスマッチが最小であることに対応している。(4) 制限視野回析像に現れる弱い反射はERIKSSONの提案した規則格子によるものであり、この規則構造は炭素あるいは窒素が八面体侵入位置を満たすことによつて歪エネルギーを最小にするため生じたものである。(田中 徹)

316 オーステナイトステンレス鋼におけるMnの拡散 (A. F. SMITH and R. HALES: Metal Sci. J., 9 (1975) 4, pp. 181~184)

真空焼なましに際してはMn鋼表面から蒸発して低濃度層を生成し、オーステナイトステンレス鋼の酸化挙動に重要な役割を果す。本論文はそのMnの拡散を調べた。

試料は316鋼を用い、実験方法としてトレーサ法と、真空焼なましによるMn蒸発をXMAで調べる方法とを用いている。

トレーサ法では、粗大結晶粒(2~4mm)、微細結晶粒(~200 μm)の2種類の直径15mm、長さ15mmの円柱状試片を用い、その表面に Mn^{54} を水溶液から析着させ、焼なまし後に表面から内部へ向つてのMnの濃度プロファイルを少しずつ切断する方法で決定した。XMAを用いる方法では、20 $\times$ 10 $\times$ 1mmの試片を 10^{-5} torrよりよい真空度に排気した管中で数分加熱後、試料横断面のstep-scanningによりMn濃度と深さの関係を求めている。

Mn^{54} の透過プロファイルは半無限媒体への拡散を仮定したFICKの法則による薄膜の解で解析し、一部のデータは厚膜の解を用いて解析した。750°-1200°Cの温度範囲での格子拡散係数の測定結果はArrhenius式により次のように表される。

$$D_L = \left(4.12^{+5.93}_{-2.86} \right) \times 10^{-5} \exp \left(\frac{-260 \pm 4}{RT} \right) \text{m}^2/\text{s}$$

XMAにより得られた拡散係数はトレーサ法での結果とよい一致を示し、Mnの蒸発による表面欠乏層の存在が確認された。オーステナイト鋼中でのMnの格子拡散係数はMn濃度の増加とともに増加し、真空焼なましの間に起こるMnの流出は拡散律速であることを示している。1050°C以下の温度では、粗大粒、微細粒のいずれの場合も結晶粒界拡散の寄与によると思われる濃度プロファイルが得られている。解析の結果650°-1000°Cの温度範囲における結晶粒界拡散は次式で与えられる。

$$\delta D_B = \left(1.6^{+11.9}_{-0.2} \right) \times 10^{-12} \exp \left(\frac{-187 \pm 18}{RT} \right) \text{m}^3/\text{s}$$

ここで δ は結晶粒界の幅である。

(武田修一)